



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

Sin Ecu

PATENTE DE INVENCION

06-42084

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

COMPOSICIONES DE FERRIERITA PARA REDUCIR EMISIONES DE
NOx DURANTE CRAQUEO CATALITICO DE FLUIDO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

W.R. GRACE & CO., -CONN.

DOMICILIO

COLUMBIA, MARYLAND, U.S.A

74. APODERADO

EMILIO FERRERO
C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

 Rad 05-042084-00000-0000 Fec: 2005-05-04 17:39:42 n
 Dep 2020 NUECREACIONES
 Tra 11 PATENTEII Eje 379 FASENACIONALI
 Act 411 PRESENTACION Folios 153

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**
SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Capítulo I.

☒ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

 Nombre **W. R. GRACE & CO.-CONN.**
 sociedad constituida y existente bajo las
 leyes del Estado de Connecticut, Estados
 Unidos de América

 Dirección 7500 Grace Drive,
 Columbia, Maryland 21044-4098,
 Estados Unidos de América

 Domicilio Columbia, Maryland,
 Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

 C C ☐ NIT ☐
 C.E. ☐ Otro ☐
 Cual _____
 Número _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

 Nombre **EMILIO FERRERO**
 Dirección Carrera 4ª No 72-35
 Teléfono 347 36 11
 Fax 211 86 50
 E-mail clientes@camyp.com
 Domicilio Bogotá, Colombia

IDENTIFICACIÓN

 C C ☒ NIT ☐
 C E. ☐ Otro ☐
 Cual _____
 Número 438 019 T P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

 1. **George YALURIS**
 6702 Surrey Lane,
 Columbia, Maryland 21029,
 Estados Unidos de América

 2. **Michael Scott ZIEBARTH**
 12071 Little Patuxent Parkway,
 Columbia, Maryland 21044,
 Estados Unidos de América

 3. **Xinjin ZHAO**
 1731 Cattail Meadows Drive
 Woodbine, Maryland 21797,
 Estados Unidos de América

5

PCT (86)

 Solicitud Internacional No. PCT/US2004/036642

 Fecha: 4 de noviembre de 2004

 Publicación Internacional No. WO 2005/047429 A1

 Fecha: 26 de mayo de 2005

6

TÍTULO (54)
**COMPOSICIONES DE FERRIERITA PARA REDUCIR EMISIONES DE NO_x
DURANTE CRAQUEO CATALITICO DE FLUIDO**

7

Clasificación Internacional (51) C10G 11/18

8

Prioridad

 Si ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US
US

(32) Fecha

6 de noviembre de 2003
2 de agosto de 2004

(31) Número de Solicitud

10/702.240
10/909.706

9

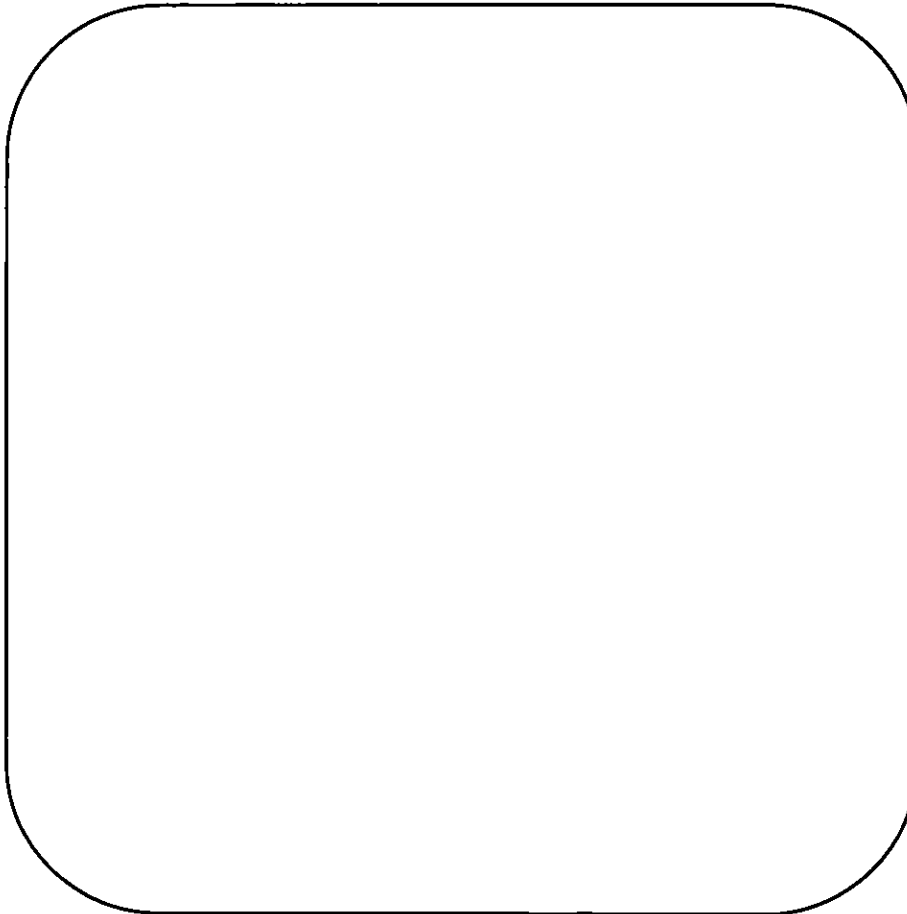
Comprobante de pago No.: 06 – 30.911
Fecha: 24 de abril de 2006

10

Anexos:

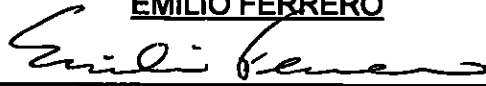
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 463.000 oo
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros. VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA : 
C.C 438.019 de Usaquén T P. 31 929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2005/047429 A1

Descripción:

Páginas 30 en el idioma original

Páginas 40 en español

Reivindicaciones: Número (s) 193

Figuras: Número (s) 1

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ **Forma PCT/ISA/237.** Opinión Escrita de la Autoridad Encargada de la Búsqueda Internacional

4. ☒ Extracto de publicación.



8:25 / 4
06032
6492

The State of Maryland

Office of the Secretary of State

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by **Suzanne Mensh**
3. acting in the capacity of **Clerk of the Circuit Court for Baltimore County**
4. bears the seal/stamp of the **Circuit Court for Baltimore County**

Certified

5. at Annapolis, Maryland
6. the 9th day of October, 2002
7. by The Secretary of State of Maryland
8. Seal

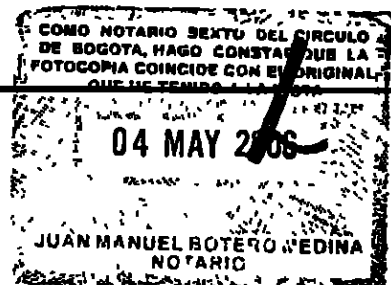


10. Signature

John J. Willis

Secretary of State

No. 86826

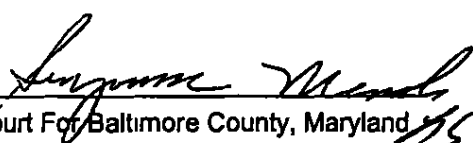


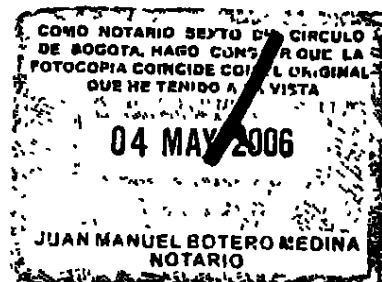
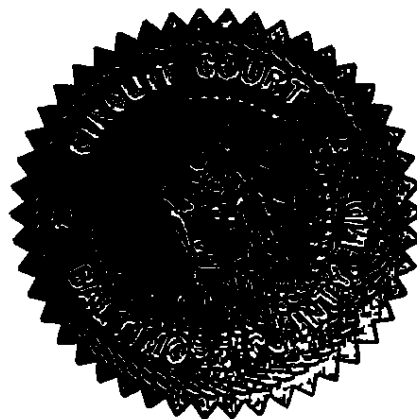


State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

I, **Suzanne C. Mensh**, Clerk of the Circuit Court for Baltimore County, Maryland, a court of record,
do hereby certify that **KIMBERLY A. SAUTER**
was a commissioned/appointed and qualified a Notary Public commencing on **07/31/2002** In Testimony

Whereof, I have hereunto set my hand and affixed the seal of the Court this **9th** day of **October**, **2002**.


Clerk of the Circuit Court For Baltimore County, Maryland



Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

W. R. GRACE & CO.-CONN.

domiciliado (s) en/or 7500 Grace Drive,

Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa 31929, GONZALO PERDOMO, tpa 831, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero, y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos. a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales, el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen, su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos, b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con

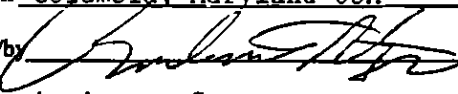
in due compliance with the terms of paragraph 1st of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa 31929, GONZALO PERDOMO, tpa 831, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad, and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again by their successor, by the principal, the first or second alternate or pending on, etc. and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin, its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights, b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits

estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos

instituted by me (us) or against me (us) And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

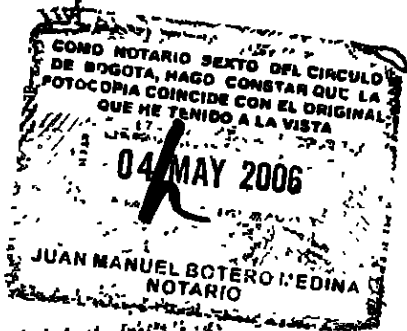
Dado y firmado hoy/Given and signed this October 3, 2002

en/in Columbia, Maryland USA

por/by 

Assistant Secretary

Firma W. R. Grace & Co.-Conn. Signature



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 3 días del mes de Octubre
de 2002 ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado
de Baltimore County, Maryland
compareció(eron) personalmente Robert A. Maggio
a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

Notario Público o Funcionario Autorizado -- Notary Public or Attesting Official

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy 3 de Octubre de 2002
Compareció(eron) ante mí Robert A. Maggio
quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este
documento en representación de la Sociedad/compañía
denominada W. R. GRACE & CO.-CONN.

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos *

Certificado de Constitución
Connecticut, 18 Nov., 1899

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente.

- 2.1. Que W. R. GRACE & CO.-CONN.

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente
de acuerdo con las leyes del Estado de Connecticut,
Estados Unidos de América

- 2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es 7500 Grace Drive,
Columbia, Maryland 21044, E.U.A.

- 2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

- 2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) Robert A. Maggio
está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad Columbia

Estado Maryland

Hoy 3 de Octubre de 2002

Notario Público o Funcionario Autorizado -- Notary Public or Attesting Official

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 3rd day of October
2002 before me, a Notary Public or Attesting Official of
Baltimore County, Maryland
personally appeared Robert A. Maggio
to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have) legal
capacity to execute it.

Kimberly A. Sauter, Notary Public

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 3 day of October 2002
appeared before me Robert A. Maggio
who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company named W. R. GRACE & CO.-CONN.

I certify:

1. That I have seen the following documents:*

CERT. of INCORP.
Connecticut, Nov. 18, 1899

2. That the above documents duly prove the following:

- 2.1. That W. R. GRACE & CO.-CONN.

is a Corporation/Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws of State of Connecticut,
United States of America

- 2.2. That the 7500 Grace Drive,
Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

- 2.3. That the purpose or purposes for which the present Power
of Attorney is granted are comprised within the corporation
purposes set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company.

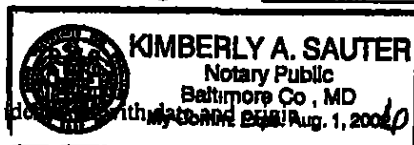
- 2.4. That Mr.(Messrs.) Robert A. Maggio
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney

City Columbia

State Maryland

This 3rd day of October 2002

Kimberly A. Sauter



* Documents must be identified with date and origin

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
This public document

2. has been signed by

3 acting in the capacity of

4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at 6. the

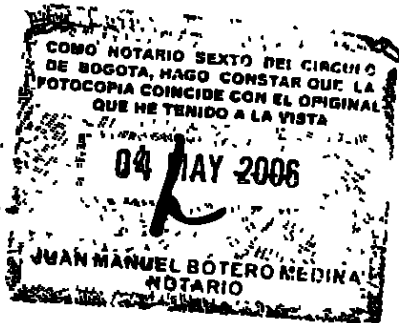
7. by

8. No.

9. Seal/stamp 10. Signature

.....

.....

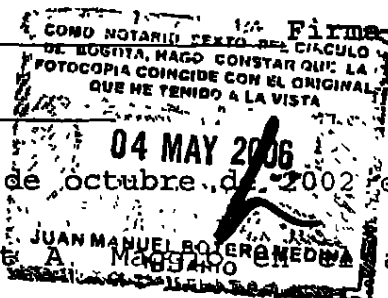


TRADUCCIÓN OFICIAL No. 09.04/03 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de Representación y Poder escrito en inglés y español por medio del cual el W. R. GRACE & CO.-CONN. domiciliado en el 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, Estados Unidos de América otorga derechos de Representación y Poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia.

Dado y firmado hoy 3 de octubre de 2002
 en Columbia, Maryland, Estados Unidos de América
 por Firma Ilegible
Subsecretario

Firma W. R. Grace & Co.-Conn.



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO) del 3 de octubre de 2002 en donde se autentica la firma del Señor Robert A. Maggio en el anterior documento.

Firma Ilegible

Kimberly A. Sauter, Notario Público

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifica la firma anterior del Señor Robert A. Maggio en representación de la compañía

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS
 TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
 ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
 RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
 MINISTERIO DE JUSTICIA

W. R. GRACE & CO.-CONN. y se certifica que la anterior es una compañía legalmente constituida y existente de conformidad con las leyes del Estado de Connecticut, Estados Unidos de América, y que está domiciliada en el 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, Estados Unidos de América. Adicionalmente se certifica que el Señor Robert A. Maggio está autorizado para otorgar el presente Poder. Dado y firmado en Columbia, Estado de Maryland el 3 de octubre de 2002.

Notario Público o Funcionario Autorizado Firma Ilegible

Sello:

KIMBERLY A. SAUTER

Notario Público

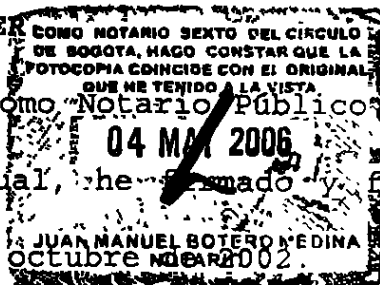
Condado de Baltimore, MD.

Mi Comisión vence el 1 de Agosto de 2004



Estado de Maryland, Ciudad de Baltimore, a saber:

Yo, Suzanne C. Mensh, Secretario del Tribunal de Circuito para el Condado de Baltimore, Maryland, un tribunal de registro, por el presente certifico que KIMBERLY A. SAUTER fue comisionado/nombrado y calificado como Notario Público a partir del 07/31/2002. En Testimonio de lo cual, he firmado y fijado el sello del Tribunal al presente hoy 9 de octubre de 2002.



Firma Ilegible

Secretario del Tribunal de Circuito para el Condado de Baltimore, Maryland



SELLO FACSIMILAR

El Estado de Maryland

Diego F. Vazquez
DIEGO F. VAZQUEZ
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

Oficina del Secretario de Estado

Apostilla

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Suzanne Mensh

3. actuando en calidad de Secretario del Tribunal de Circuito para el Condado de Baltimore

4. lleva el sello/estampilla del Tribunal de Circuito para el Condado de Baltimore

Certificado:

5. en Annapolis, Maryland

6. el 9 de Octubre de 2002

7. por el Secretario de Estado de Maryland

8. Sello:

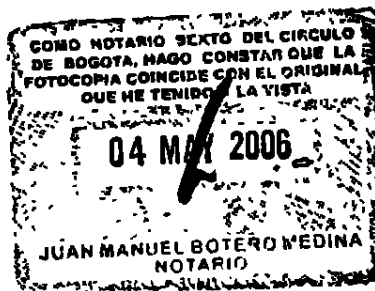


10. Firma:

Firma ilegible

Secretario de Estado

N . 86826



Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4317/WPCL002G/COLO 06032-708-002-8

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SECTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Diego Vargas

CON LA FIRMA REGISTRADA POR
LOS(AS) EN ESTA NOTARIA

09 ABR. 2003

CONJUNTO



PRESENTE
DEL TEXTO

P 1:08

ACCIONES

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

DE VOTACION

CUYA FIRMA PRECEDE EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SECTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

04 MAY 2006

JUAN MANUEL ROTERO MEDINA
NOTARIO

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
26 May 2005 (26.05.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/047429 A1

(51) International Patent Classification⁷: C10G 11/18,
B01J 29/80

(21) International Application Number:
PCT/US2004/036642

(22) International Filing Date:
4 November 2004 (04 11 2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/702,240 6 November 2003 (06.11 2003) US
10/909,706 2 August 2004 (02 08 2004) US

(71) Applicant (for all designated States except US): W. R.
GRACE & CO.- CONN. [US/US], 7500 Grace Drive, Co-
lumbia, MD 21044-4098 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): YALURIS, George
[GR/US], 6702 Surrey Lane, Columbia, MD 21029 (US).
ZIEBARTH, Michael, Scott [US/US], 12071 Little Patux-
ent Parkway, Columbia, MD 21044 (US) ZHAO, Xin-
jin [US/US], 1731 Cattail Meadows Drive, Woodbine, MD
21797 (US).

(74) Agent: ARTALE, Beverly, J., 7500 Grace Drive, Colum-
bia, MD 21044 (US)

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CL, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Declarations under Rule 4.17:

- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4 17(ii)) for all designations
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4 17(iii)) for all designations

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette

(54) Title: FERRIERITE COMPOSITIONS FOR REDUCING NO_x EMISSIONS DURING FLUID CATALYTIC CRACKING

(57) Abstract: Compositions for reduction of NO_x generated during a catalytic cracking process, preferably, a fluid catalytic crack-
ing process, are disclosed. The compositions comprise a fluid catalytic cracking catalyst composition, preferably containing a Y-type
zeolite, and a particulate NO_x reduction composition containing ferric zeolite particles. Preferably, the NO_x reduction composition
contains ferric zeolite particles bound with an inorganic binder. In the alternative, the ferric zeolite particles are incorporated
into the cracking catalyst as an integral component of the catalyst. NO_x reduction compositions in accordance with the invention are
very effective for the reduction of NO_x emissions released from the regenerator of a fluid catalytic cracking unit operating under FCC
process conditions without a substantial change in conversion or yield of cracked products. Processes for the use of the compositions
are also disclosed.

WO 2005/047429 A1

FERRIERITE COMPOSITIONS FOR REDUCING NO_x EMISSIONS DURING FLUID CATALYTIC CRACKING

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] The application is a continuation in part application of U.S. Patent Application Serial No. 10/702,240, filed November 6, 2003.

FIELD OF THE INVENTION

[0002] The present invention relates to NO_x reduction compositions and the method of use thereof to reduce NO_x emissions in refinery processes, and specifically in fluid catalytic cracking (FCC) processes. More particularly, the present invention relates to NO_x reduction compositions and their method of use to reduce the content of NO_x off gases released from a fluid catalytic cracking unit (FCCU) regenerator during the FCC process without a substantial change in hydrocarbon conversion or the yield of valuable cracked products.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0003] In recent years there has been an increased concern in the United States and elsewhere about air pollution from industrial emissions of noxious oxides of nitrogen, sulfur and carbon. In response to such concerns, government agencies have placed limits on allowable emissions of one or more of these pollutants, and the trend is clearly in the direction of increasingly stringent regulations.

[0004] NO_x, or oxides of nitrogen, in flue gas streams exiting from fluid catalytic cracking (FCC) regenerators is a pervasive problem. Fluid catalytic cracking units (FCCU) process heavy hydrocarbon feeds containing nitrogen compounds, a portion of which is contained in the coke on the catalyst as it enters the regenerator. Some of this coke-nitrogen is eventually converted into NO_x emissions, either in the FCC regenerator or in a downstream CO boiler. Thus, all FCCUs processing nitrogen-containing feeds can have a NO_x emissions problem due to catalyst regeneration.

[0005] In the FCC process, catalyst particles (inventory) are continuously circulated between a catalytic cracking zone and a catalyst regeneration zone. During regeneration, coke deposited on the cracking catalyst particles in the cracking zone is removed at elevated temperatures by oxidation with oxygen containing gases such as air. The removal of coke deposits restores the activity of the catalyst particles to the

point where they can be reused in the cracking reaction. In general, when coke is burned with a deficiency of oxygen, the regenerator flue gas has a high CO/CO₂ ratio and a low level of NO_x, but when burned with excess oxygen, the flue gas has a high level of NO_x and a reduced CO content. Thus, CO and NO_x, or mixtures of these pollutants are emitted with the flue gas in varying quantities, depending on such factors as unit feed rate, nitrogen content of the feed, regenerator design, mode of operation of the regenerator, and composition of the catalyst inventory.

[0006] Various attempts have been made to limit the amount of NO_x gases emitted from the FCCU by treating the NO_x gases after their formation, e.g., post-treatment of NO_x containing gas streams as described in U.S. Patent Nos. 4,434,147, 4,778,664, 4,735,927, 4,798,813, 4,855,115, 5,413, 699, and 5,547,648.

[0007] Another approach has been to modify the operation of the regenerator to partial burn and then treat the NO_x precursors in the flue gas before they are converted to NO_x, e.g., U.S. Patent Nos. 5,173,278, 5,240,690, 5,372,706, 5,413,699, 5,705,053, 5,716,514, and 5,830,346.

[0008] Yet another approach has been to modify the operation of the regenerator as to reduce NO_x emissions, e.g., U.S. Patent 5,382,352, or modify the CO combustion promoter used, e.g., U.S. Patents 4,199,435, 4,812,430, and 4,812,431. Enrichment of air with oxygen in a regenerator operating in partial burn mode has also been suggested, e.g., U.S. Patent 5,908,804.

[0009] Additives have also been used in attempts to deal with NO_x emissions. U.S. Patent Nos. 6,379,536, 6,280,607, 6,129,834 and 6,143,167 disclose the use of NO_x removal compositions for reducing NO_x emissions from the FCCU regenerator. U.S. Patent Nos. 6,358,881 and 6,165,933 also disclose a NO_x reduction composition, which promotes CO combustion during the FCC catalyst regeneration process step while simultaneously reducing the level of NO_x emitted during the regeneration step. NO_x reduction compositions disclosed by these patents may be used as an additive which is circulated along with the FCC catalyst inventory, or incorporated as an integral component of the FCC catalyst.

[0010] U.S. Patent Nos. 4,973,399 and 4,980,052 disclose reducing emissions of NO_x from the regenerator of the FCCU by incorporating into the circulating inventory of cracking catalyst separate additive particles containing a copper-loaded zeolite.

[0011] Many additive compositions heretofore used to control NO_x emissions have typically caused a significant decrease in hydrocarbon conversion or the yield of valuable cracked products, e.g., gasoline, light olefins and liquefied petroleum gases (LPGs), while increasing the production of coke. It is a highly desirable characteristic for NO_x additives added to the FCCU not to affect the cracked product yields or change the overall unit conversion. The operation of the FCCU is typically optimized based on the unit design, feed and catalyst, to produce a slate of cracked products, and maximize refinery profitability. This product slate is based on the value model of the specific refinery. For example, during the peak summer driving season many refiners want to maximize gasoline production, while during the winter season refiners may want to maximize heating oil production. In other cases a refinery may find it profitable to produce light olefins products that can be sold in the open market or used in an associated petrochemical plant as feedstocks.

[0012] When a NO_x reduction additive increases coke production, the FCCU may have insufficient air capacity to burn the extra coke and may result in a lower feed throughput in the unit. If the additive increases the production of low value dry gas, the production of more valuable products may decrease. An increase in dry gas may exceed the ability of the unit to handle it, thus forcing a reduction of the amount of feed processed. While an additive that increases light olefins production may be desirable if the refinery values these products and the unit has the equipment necessary to process the extra light hydrocarbons, the additive may, however, reduce profitability if the refinery's goal is to maximize gasoline production. Light olefins are typically made in the FCCU at the expense of gasoline production. Even an additive which increases unit conversion may be undesirable if it affects product yields, causes the unit to reach an equipment limitation, and/or decreases the amount of feed that can be processed.

[0013] Consequently, any change to the FCCU that affects the product slate or changes the ability to process feed at the desired rate can be detrimental to the refinery profitability. Therefore, there exists a need for NO_x control compositions which do not significantly affect product yields and overall unit conversion.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0014] It has now been discovered that the incorporation of a ferrierite zeolite component with a catalytically cracking catalyst inventory, in particular a cracking catalyst inventory containing an active Y-type zeolite, being circulated throughout a fluid catalytic cracking unit (FCCU) during a fluid catalytic cracking (FCC) process provides superior NO_x control performance without substantially changing or affecting the hydrocarbon conversion or the yield of cracked petroleum products produced during the FCC process.

[0015] In accordance with the present invention, novel NO_x reduction compositions are provided. Typically, the NO_x reduction compositions comprise a particulate composition containing particles of ferrierite zeolite. The ferrierite zeolite may be added as a separate additive particle to a circulating inventory of the cracking catalyst or incorporated directly into the Y-type zeolite containing cracking catalyst as an integral component of the catalyst. In a preferred embodiment of the invention, the ferrierite zeolite are separate additive particles bound with an inorganic binder. The binder preferably comprises silica, alumina or silica alumina. Preferably, the ferrierite zeolite is exchanged with hydrogen, ammonium, alkali metal and combinations thereof. The preferred alkali metal is sodium, potassium and combinations thereof.

[0016] In one aspect of the invention, novel ferrierite zeolite-containing NO_x reduction compositions are provided which are added to a circulating inventory of the catalytic cracking catalyst as a separate admixture of particles to reduce NO_x emissions released from the FCCU regenerator during the FCC process.

[0017] In another aspect of the invention, novel NO_x reduction compositions are provided which comprise ferrierite zeolite incorporated as an integral component of the FCC catalyst, preferably containing a Y-type zeolite active component.

[0018] In yet another aspect of the invention, novel NO_x reduction compositions are provided which compositions reduce NO_x emissions from the FCCU regenerator during the FCC process while substantially maintaining hydrocarbon conversion and the yield of cracked petroleum products and minimizing an increase in the production of coke.

[0019] It is another aspect of the present invention to provide a process for the reduction of the content of NO_x in the off gas of the FCCU regenerator during the FCC process using NO_x reduction compositions in accordance with the present invention.

[0020] Another aspect of the invention is to provide improved FCC processes for the reduction of the content of NO_x in the off gases of the FCCU regenerator without substantially affecting hydrocarbon conversion or the yield of petroleum products produced during the FCC process.

[0021] These and other aspects of the present invention are described in further detail below.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0022] The FIGURE is a graphic representation of the effectiveness of Additive A and Additive B, prepared in EXAMPLES 1 and 2, respectively, to reduce NO_x emissions from a DCR regenerator versus time on stream, when the additives are blended with a commercially available cracking catalyst (SUPERNOVA[®]-DMR+, obtained from Grace Davison, Columbia, MD), which contains 0.25 weight percent of a platinum promoter, CP-3[®] (obtained from Grace Davison, Columbia, MD) and which was deactivated using the Cyclic Propylene Steaming procedure as described in EXAMPLE 3.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0023] Although several nitrogen oxides are known which are relatively stable at ambient conditions, for purposes of the present invention, NO_x will be used herein to represent nitric oxide, nitrogen dioxide (the principal noxious oxides of nitrogen) as well as N_2O_4 , N_2O_5 and mixtures thereof.

[0024] The present invention encompasses the discovery that the use of ferrierite zeolite containing NO_x reduction compositions in combination with a fluid catalytic cracking (FCC) catalyst, preferably a catalyst comprising an active Y-type zeolite, is very effective for the reduction of NO_x emissions released from the FCCU regenerator under FCC process conditions without a substantial change in hydrocarbon feed conversion or the yield of cracked products. The NO_x reduction compositions

typically comprise a particulate composition containing particles of ferrierite zeolite. In a preferred embodiment of the invention, the ferrierite particles are bound with an inorganic binder. The novel ferrierite zeolite-containing NO_x reduction compositions may be added to the circulating inventory of the catalytic cracking catalyst as a separate particle additive or incorporated as an integral component into the cracking catalyst.

[0025] For purposes of the present invention, the phrase "a substantial change in hydrocarbon feed conversion or the yield of cracked products" is defined herein to mean in the alternative, (i) less than a 50% relative change, preferably less than a 30% relative change and most preferably less than a 15% relative change in the yield of LPG (liquefied petroleum gas) as compared to the baseline yield of the same or substantially the same product; or (ii) less than a 30% relative change, preferably less than a 20% relative change and most preferably less than a 10% relative change in the yield of LCO (light cycle oils), bottoms and gasoline in combination with LPG as compared to the baseline yield of the same or substantially the same products; or (iii) less than a 10% relative change, preferably less than a 6.5% relative change and most preferably less than a 5% relative change in the hydrocarbon feed conversion as compared to the baseline conversion. The conversion is defined as 100% times (1 - bottoms yield - LCO yield). When the NO_x reduction composition is used as a separate additive, the baseline is the mean conversion or yield of a product in the FCCU, operating with the same or substantially the same feed and under the same or substantially the same reaction and unit conditions, but before the additive of the present invention is added to the catalyst inventory. When the NO_x reduction composition is integrated or incorporated into the cracking catalyst particles to provide an integral NO_x reduction catalyst system, a significant change in the hydrocarbon conversion or yield of cracked products is determined using a baseline defined as the mean conversion or yield of a product in the same or substantially the same FCCU operating with the same or substantially the same feed, under the same or substantially the same reaction and unit conditions, and with a cracking catalyst inventory comprising the same or substantially the same cracking catalyst composition as that containing the NO_x reduction composition, except that the NO_x reduction composition is replaced in the cracking catalyst with a matrix component

such as kaolin or other filler. The percent changes specified above are derived from statistical analysis of DCR operating data.

[0026] Any ferrierite zeolite is useful to prepare the NO_x reduction compositions of the invention. However, it is preferred that the ferrierite zeolite has a surface area of at least 100 m²/g, more preferably at least 200 m²/g and most preferably at least 300 m²/g and a SiO₂ to Al₂O₃ molar ratio of less than 500, preferably less than 250, most preferably, less than 100. In one embodiment of the invention, the ferrierite zeolite is exchanged with a material selected from the group consisting of hydrogen, ammonium, alkali metal and combinations thereof, prior to incorporation into the binder or FCC catalyst. The preferred alkali metal is one selected from the group consisting of sodium, potassium and mixtures thereof.

[0027] Optionally, the ferrierite zeolite may contain stabilizing amounts, e.g., up to about 25 weight percent, of a stabilizing metal (or metal ion), preferably incorporated into the pores of the zeolite. Suitable stabilizing metals include, but are not limited to, metals selected from the group consisting of Groups IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA, the Lanthanide Series of The Periodic Table, Ag and mixtures thereof. Preferably, the stabilizing metals are selected from the group consisting of Groups IIIB, IIA, IIB, IIIA and the Lanthanide Series of the Periodic Table, and mixtures thereof. Most preferably, the stabilizing metals are selected from the group consisting of lanthanum, aluminum, magnesium, zinc, and mixtures thereof. The metal may be incorporated into the pores of the ferrierite zeolite by any method known in the art, e.g., ion exchange, impregnation or the like. For purposes of this invention, the Periodic Table referenced herein above is the Periodic Table as published by the American Chemical Society.

[0028] The amount of ferrierite zeolite used in the NO_x reduction compositions of the invention will vary depending upon several factors, including but not limited to, the mode of combining the ferrierite zeolite with the catalytic cracking catalyst and the type of cracking catalyst used. In one embodiment of the invention, the NO_x reduction compositions of the invention are separate catalyst/additive compositions and comprise a particulate composition formed by binding particles of a ferrierite zeolite with a suitable inorganic binder. Generally, the amount of ferrierite zeolite present in the particulate NO_x reduction compositions is at least 10, preferably at least

30, most preferably at least 40 and even more preferably at least 50, weight percent based on the total weight of the composition. Typically, the particulate catalyst/additive composition of the invention contains from about 10 to about 85, preferably from about 30 to about 80, most preferably, from about 40 to about 75, weight percent of ferrierite zeolite based on the total weight of the catalyst/additive composition.

[0029] Binder materials useful to prepare the particulate compositions of the invention include any inorganic binder which is capable of binding ferrierite zeolite powder to form particles having properties suitable for use in the FCCU under FCC process conditions. Typical inorganic binder materials useful to prepare compositions in accordance with the present invention include, but are not limited to, alumina, silica, silica alumina, aluminum phosphate and the like, and mixtures thereof. Preferably, the binder is selected from the group consisting of alumina, silica, silica alumina. More preferably, the binder comprises alumina. Even more preferably, the binder comprises an acid or base peptized alumina. Most preferably, the binder comprises an alumina sol, e.g., aluminum chlorohydrol. Generally, the amount of binder material present in the particular NO_x reduction compositions comprises from about 5 to about 50 weight percent, preferably from about 10 to about 30 weight percent, most preferably from about 15 to about 25 weight percent, of the NO_x reduction composition of the invention.

[0030] Additional materials optionally present in the compositions of the present invention include, but are not limited to, fillers (e.g., kaolin clay) or matrix materials (e.g., alumina, silica, silica alumina, yttria, lanthana, ceria, neodymia, samaria, europia, gadolinia, titania, zirconia, praseodymia and mixtures thereof). When used, the additional materials are used in an amount which does not significantly adversely affect the performance of the compositions to reduce NO_x emissions released from the FCCU regenerator under FCC conditions, the hydrocarbon feed conversion or the product yield of the cracking catalyst. In general the additional materials will comprise no more than about 70 weight percent of the compositions. It is preferred, however, that the compositions of the invention consist essentially of ferrierite and an inorganic binder.

[0031] Particulate NO_x reduction compositions of the invention should have a particle size sufficient to permit the composition to be circulated throughout the FCCU simultaneously with the inventory of cracking catalyst during the FCC process. Typically the composition of the invention will have a mean particle size of greater than 45 µm. Preferably, the mean particle size is from about 50 to about 200 µm, most preferably from about 55 to about 150 µm, even more preferred from about 60 to about 120 µm. The compositions of the invention typically have a Davison attrition index (DI) value of less than about 50, preferably less than about 20, most preferably less than about 15.

[0032] While the present invention is not limited to any particular process of preparation, typically the particulate NO_x reduction compositions of the invention are prepared by forming an aqueous slurry containing the ferrierite zeolite, optional zeolite components, the inorganic binder and optional matrix materials, in an amount sufficient to provide at least 10.0 weight percent of ferrierite zeolite and at least 5.0 weight percent of binder material in the final NO_x reduction composition and, thereafter, spray drying the aqueous slurry to form particles. The spray-dried particles are optionally dried at a sufficient temperature for a sufficient time to remove volatiles, e.g., at about 90°C to about 320°C for about 0.5 to about 24 hours. In a preferred embodiment of the invention, the ferrierite zeolite containing aqueous slurry is milled prior to spray-drying to reduce the mean particle size of materials contained in the slurry to 10 µm or less, preferably 5 µm or less, most preferably 3 µm or less. The aqueous slurry containing ferrierite zeolite may be milled prior to or after incorporation of the binder and/or matrix materials as desired.

[0033] The spray-dried composition may be calcined at a temperature and for a time sufficient to remove volatiles and provide sufficient hardness to the binder for use in the FCCU under FCC process conditions, preferably from about 320°C to about 900°C from about 0.5 to about 6 hours.

[0034] Optionally, the dried or calcined composition is washed or exchanged with an aqueous solution of ammonia or ammonium salt (e.g., ammonium sulfate, nitrate, chloride, carbonate, phosphate and the like), or an inorganic or organic acid (e.g., sulfuric, nitric, phosphoric, hydrochloric, acetic, formic and the like) to reduce the amount of alkaline metals, e.g. sodium or potassium, in the finished product.

[0035] Particulate NO_x reduction compositions of the invention are circulated in the form of separate particle additives along with the main cracking catalyst throughout the FCCU. Generally, the catalyst/additive composition is used in an amount of at least 0.1 weight percent of the FCC catalyst inventory. Preferably the amount of the catalyst/additive composition used ranges from about 0.1 to about 75 weight percent, most preferably from about 1 to about 50 weight percent of the FCC catalyst inventory. Separate particle catalyst/additive compositions of the invention may be added to the FCCU in the conventional manner, e.g., with make-up catalyst to the regenerator or by any other convenient method.

[0036] In a second embodiment of the invention, the ferrierite zeolite is integrated or incorporated into the cracking catalyst particles themselves to provide an integral NO_x reduction catalyst system. In accordance with this embodiment of the invention, the ferrierite zeolite may be added to the catalyst at any stage during catalyst manufacturing prior to spray drying the cracking catalyst slurry to obtain the fluid cracking catalyst, regardless of any additional optional or required processing steps needed to finish the cracking catalyst preparation. Without intending to limit the incorporation of the ferrierite, and any optional zeolite components, within the cracking catalyst to any specific method of cracking catalyst manufacturing, typically the ferrierite zeolite, any additional zeolites, the cracking catalyst zeolite, usually USY or REUSY-type, and any matrix materials are slurried in water. The slurry is milled to reduce the mean particle size of solids in the slurry to less than 10 μm, preferably to less than 5 μm, most preferably less than 3 μm. The milled slurry is combined with a suitable inorganic binder, i.e., a silica sol binder, and an optional matrix material, e.g., clay. The resulting slurry is mixed and spray-dried to provide a catalyst material. The spray-dried catalyst is optionally washed using an aqueous solution of ammonium hydroxide, an ammonium salt, an inorganic or organic acid, and water to remove the undesirable salts. The washed catalyst may be exchanged with a water soluble rare-earth salt, e.g., rare-earth chlorides, nitrates and the like.

[0037] Alternatively, the ferrierite zeolite, optional additional zeolites, the cracking catalyst zeolite, any matrix materials, a rare-earth water soluble salt, clay and alumina sol binder are slurried in water and blended. The slurry is milled and spray-dried. The spray-dried catalyst is calcined at about 250°C to about 900°C. The spray-dried

catalyst may then optionally be washed using an aqueous solution of ammonium hydroxide, an ammonium salt, an inorganic or organic acid, and water to remove the undesirable salts. Optionally, the catalyst may be exchanged with a water-soluble rare-earth salt after it has been washed, by any of the methods known in the art.

[0038] When integrated into the FCC catalyst particles, the ferrierite zeolite compound typically represents at least about 0.1 weight percent of the FCC catalyst particle. Preferably, the amount of the ferrierite zeolite used ranges from about 0.1 to about 60 weight percent, most preferably from about 1 to about 40 weight percent, of the FCC catalyst particles.

[0039] The integrated FCC catalyst will typically comprise the ferrierite zeolite along with the cracking catalyst zeolite, inorganic binder materials and optionally, matrix, fillers, and other additive components such as metals traps (for example, traps for Ni and V) to make up the cracking catalyst. The cracking catalyst zeolite, usually a Y, USY or REUSY-type, provides the majority of the cracking activity and is typically present in a range from about 10 to about 75, preferably from about 15 to about 60 and most preferably from about 20 to about 50 weight percent based on the total weight of the composition. Inorganic binder materials useful to prepare integrated catalyst compositions in accordance with the present invention include, any inorganic material capable of binding the components of the integrated catalyst to form particles having properties suitable for use in the FCCU under FCC process conditions. Typically, the inorganic binder materials include, but are not limited to, alumina, silica, silica alumina, aluminum phosphate and the like, and mixtures thereof. Preferably, the binder is selected from the group consisting of alumina, silica, silica alumina. Generally, the amount of binder material present in the integrated catalyst composition is less than 50 weight percent, based on the total weight of the catalyst composition. Preferably, the amount of binder material present in the integrated catalyst composition ranges from about 5 to about 45 weight percent, most preferably from about 10 to about 30 weight percent and even more preferably from about 15 to about 25 weight percent, based on the total weight of the composition.

[0040] The matrix materials optionally present in the integrated catalyst compositions of the present invention include, but are not limited to alumina, silica alumina, rare earth oxides such as lanthana, transition metal oxides such as titania, zirconia, and

manganese oxide, Group IIA oxides such as magnesium and barium oxides, clays such as kaolin, and mixtures thereof. The matrix or fillers may be present in the integral catalyst in the amount of less than 50 weight percent based on the total weight of the composition. Preferably, the matrix and fillers, if any, are present in an amount ranging from about 1 to about 45 weight percent based on the total weight of the catalyst composition.

[0041] The particle size and attrition properties of the integral catalyst affect fluidization properties in the unit and determine how well the catalyst is retained in the commercial FCC unit. The integral catalyst composition of the invention typically has a mean particle size of about 45 to about 200 μ m, more preferably from about 50 μ m to about 150 μ m. The attrition properties of the integral catalyst, as measured by the Davison Attrition Index (DI), have a DI value of less than 50, more preferably less than 20 and most preferably less than 15.

[0042] In a preferred embodiment of the invention, the FCC cracking catalyst contains a Y-type zeolite. The ferrierite zeolite may be added as a separate additive particle to a circulating inventory of the cracking catalyst or incorporated directly into the Y-type zeolite containing cracking catalyst as an integral component of the catalyst. In either case, it is preferred that ferrierite zeolite is present in the final composition in an amount sufficient to provide in the total catalyst inventory a ratio of ferrierite zeolite to Y-type zeolite of less than 2, preferably less than 1.

[0043] It is also within the scope of the invention to include additional zeolite components in the ferrierite zeolite containing NO_x reduction compositions of the invention. The additional zeolite component may be any zeolite which does not adversely affect the NO_x reduction performance or cause a substantial change in hydrocarbon conversion or cracked product yields during the FCC process. Preferably, the additional zeolite component is a zeolite having a pore size ranging from about 3 to about 7.2 Angstroms with a SiO_2 to Al_2O_3 molar ratio of less than about 500, preferably less than 250. Preferably, the additional zeolite component is a zeolite selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, erionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Offretite, 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, Dachardite, Merlinoite, Lovdarite, Levyne, Laumontite, Epistulbite, Gmelonite, Gismondine, Cancrinite, Brewsterite, Stilbite, Paulingite, Goosecreekite, Natrolite or mixtures thereof. Most preferably the additional zeolite component is selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, erionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, Offretite, A, ZSM-12 and mixtures thereof. The additional zeolite component is used in any amount that does not significantly adversely affect the performance of the NO_x reduction compositions to reduce NO_x emissions and substantially maintain the hydrocarbon conversion or the product yields of the cracking catalyst relative to the use of the cracking catalyst without the catalyst/additive composition. Typically, the additional zeolite component is used in an amount ranging from about 1 to about 80, preferably from about 10 to about 70, weight percent of the catalyst/additive composition. Where the NO_x reduction composition is used as an integral component of the catalyst, the additional zeolite component is preferably used in an amount ranging from about 0.1 to about 60, most preferably from about 1 to about 40, weight percent of the catalyst composition.

[0044] Somewhat briefly, the FCC process involves the cracking of heavy hydrocarbon feedstocks to lighter products by contact of the feedstock in a cyclic catalyst recirculation cracking process with a circulating fluidizable cracking catalyst inventory consisting of particles having a mean size ranging from about 50 to about 150 μm , preferably from about 60 to about 120 μm . The catalytic cracking of these relatively high molecular weight hydrocarbon feedstocks results in the production of a hydrocarbon product of lower molecular weight. The significant steps in the cyclic FCC process are:

- (i) the feed is catalytically cracked in a catalytic cracking zone, normally a riser cracking zone, operating at catalytic cracking conditions by contacting feed with a source of hot, regenerated cracking catalyst to produce an effluent comprising cracked products and spent catalyst containing coke and strippable hydrocarbons;
- (ii) the effluent is discharged and separated, normally in one or more cyclones, into a vapor phase rich in cracked product and a solids rich phase comprising the spent catalyst;

- (iii) the vapor phase is removed as product and fractionated in the FCC main column and its associated side columns to form gas and liquid cracking products including gasoline;
- (iv) the spent catalyst is stripped, usually with steam, to remove occluded hydrocarbons from the catalyst, after which the stripped catalyst is oxidatively regenerated in a catalyst regeneration zone to produce hot, regenerated catalyst which is then recycled to the cracking zone for cracking further quantities of feed.

[0045] Conventional FCC catalysts include, for example, zeolite based catalysts with a faujasite cracking component as described in the seminal review by Venuto and Habib, *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1, as well as in numerous other sources such as Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1. Preferably, the FCC catalyst is a catalyst comprising a Y-type zeolite active cracking component. In a particularly preferred embodiment of the invention, the FCC catalysts consist of a binder, usually silica, alumina, or silica alumina, a Y-type zeolite active component, one or more matrix aluminas and/or silica aluminas, and fillers such as kaolin clay. The Y-type zeolite may be present in one or more forms and may have been ultra stabilized and/or treated with stabilizing cations such as any of the rare-earths.

[0046] Typical FCC processes are conducted at reaction temperatures of 480°C to 600°C with catalyst regeneration temperatures of 600°C to 800°C. As it is well known in the art, the catalyst regeneration zone may consist of a single or multiple reactor vessels. The compositions of the invention may be used in FCC processing of any typical hydrocarbon feedstock. Suitable feedstocks include petroleum distillates or residuals of crude oils, which when catalytically cracked, provide either a gasoline or a gas oil product. Synthetic feeds having boiling points of about 204°C to about 816°C, such as oil from coal, tar sands or shale oil, can also be included.

[0047] In order to remove coke from the catalyst, oxygen or air is added to the regeneration zone. This is performed by a suitable sparging device in the bottom of

the regeneration zone, or if desired, additional oxygen is added to the dilute or dense phase of the regeneration zone.

[0048] NO_x reduction compositions in accordance with the invention dramatically reduce, i.e., by at least 10%, preferably at least 20%, the emissions of NO_x in the FCCU regenerator effluent during the catalyst regeneration, while substantially maintaining the hydrocarbon feed conversion or the yield of cracked products, e.g., gasoline and light olefins, obtained from the cracking catalyst. In some cases, NO_x reduction of 90% or greater is readily achievable using the compositions and method of the invention without significantly affecting the cracked products yields or feed conversion. However, as will be understood by one skilled in the catalyst art, the extent of NO_x reduction will depend on such factors as, for example, the composition and amount of the additive utilized; the design and the manner in which the catalytic cracking unit is operated, including but not limited to oxygen level and distribution of air in the regenerator, catalyst bed depth in the regenerator, stripper operation and regenerator temperature, the properties of the hydrocarbon feedstock cracked, and the presence of other catalytic additives that may affect the chemistry and operation of the regenerator. Thus, since each FCCU is different in some or all of these respects, the effectiveness of the process of the invention may be expected to vary from unit to unit. NO_x reduction compositions of the invention also prevent a significant increase in the production of coke during the FCC process.

[0049] It is also within the scope of the invention that NO_x reduction compositions of the invention may be used alone or in combination with one or more additional NO_x reduction component to achieve NO_x reduction more efficiently than the use of either of the compositions alone. Preferably, the additional NO_x reduction component is a non-zeolitic material, that is, a material that contains no or substantially no (i.e., less than 5 weight percent, preferably less than 1 weight percent) zeolite.

[0050] One such class of non-zeolitic materials suitable for use in combination with the NO_x reduction compositions of the invention include noble metal containing NO_x reduction compositions such as disclosed and described in U.S. Patent No. 6,660,683 the entire disclosure of which is herein incorporated by reference. Compositions in this class will typically comprise a particulate mixture of (1) an acidic metal oxide containing substantially no zeolite (preferably containing silica and alumina, most

preferably containing at least 1 weight percent alumina); (2) an alkali metal (at least 0.5 weight percent, preferably about 1 to about 15 weight percent), an alkaline earth metal (at least 0.5 weight percent, preferably about 0.5 to about 50 weight percent) and mixtures thereof; (3) at least 0.1 weight percent of an oxygen storage metal oxide component (preferably ceria); and (4) at least 0.1 ppm of a noble metal component (preferably Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, Re and mixtures thereof). Preferred compositions in this class of materials comprise (1) an acidic oxide containing at least 50 weight percent alumina and substantially no zeolite; (2) at least 0.5 weight percent of an alkali metal and/or an alkaline earth metal or mixtures thereof; (3) about 1 to about 25 weight percent of an oxygen storage capable transition metal oxide or a rare-earth (preferably, ceria); and (4) at least 0.1 ppm of a noble metal selected from the group consisting of Pt, Rh, Ir, and a combination thereof, all percentages being based on the total weight of the oxidative catalyst/additive composition.

[0051] Another class of non-zeolitic materials suitable for use in combination with the NO_x reduction compositions of the invention include a low NO_x, CO combustion promoter as disclosed and described in U.S. Patent Nos. 6,165,933 and 6,358,881, the entire disclosure of these patents being herein incorporated by reference. Typically, the low NO_x, CO combustion promoter compositions comprise (1) an acidic oxide support, (2) an alkali metal and/or alkaline earth metal or mixtures thereof; (3) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and (4) palladium. The acidic oxide support preferably contains silica alumina. Ceria is the preferred oxygen storage oxide. Preferably, the NO_x reduction composition comprises (1) an acidic metal oxide support containing at least 50 weight percent alumina; (2) about 1-10 parts by weight, measured as metal oxide, of at least one alkali metal, alkaline earth metal or mixtures thereof; (3) at least 1 part by weight of CeO₂; and (4) about 0.01-5.0 parts by weight of Pd, all of said parts by weight of components (2) - (4) being per 100 parts by weight of said acidic metal oxide support material.

[0052] Yet another class of non-zeolitic materials suitable for use in combination with the NO_x reduction compositions of the invention include NO_x reduction compositions as disclosed and described in U.S. Patent Nos. 6,280,607 B1, 6,143,167, 6,379,536 and 6,129,834, the entire disclosure of these patents being herein incorporated by reference. In general, the NO_x reduction compositions comprise (1)

an acidic oxide support; (2) an alkali metal and/or alkaline earth metal or mixtures thereof; (3) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and (4) a transition metal selected from Groups IB and IIB of the Periodic Table. Preferably, the acidic oxide support contains at least 50 weight percent alumina and preferably contains silica alumina. Ceria is the preferred oxygen storage oxide. In a preferred embodiment of the invention, the NO_x reduction compositions comprise (1) an acidic oxide support containing at least 50 weight percent alumina; (2) 1-10 weight percent, measured as the metal oxide, of an alkali metal, an alkaline earth metal or mixtures thereof; (3) at least 1 weight percent CeO₂, and (4) 0.01-5.0 parts weight percent of a transition metal, measured as metal oxide, of Cu or Ag, all parts by weight of components (2) - (4) being per 100 parts by weight of said acidic oxide support.

[0053] Another class of non-zeolitic NO_x reduction materials suitable for use in combination with the NO_x reduction compositions of the invention include magnesium-aluminum spinel based additives heretofore being useful for the removal of sulfur oxides from a FCC regenerator. Exemplary patents which disclose and describe this type of materials include U.S. Patent Nos. 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 and 4,495,305 the entire disclosure of said patents being herein incorporated by reference. Preferably, compositions in this class comprise at least one metal-containing spinel which includes a first metal and a second metal having a valence higher than the valence of said first metal, at least one component of a third metal other than said first and second metals and at least one component of a fourth metal other than said first, second and third metals, wherein said third metal is selected from the group consisting of Group IB metals, Group IIB metals, Group VIA metals, the rare-earth metals, the Platinum Group metals and mixtures thereof, and said fourth metal is selected from the group consisting of iron, nickel, titanium, chromium, manganese, cobalt, germanium, tin, bismuth, molybdenum, antimony, vanadium and mixtures thereof. Preferably, the metal containing spinel comprises magnesium as said first metal and aluminum as said second metal, and the atomic ratio of magnesium to aluminum in said spinel is at least about 0.17. The third metal in the spinel preferably comprises a metal selected from the group consisting of the

Platinum Group metals, the rare-earth metals and mixtures thereof. The third metal component is preferably present in an amount in the range of about 0.001 to about 20 weight percent, calculated as elemental third metal, and said fourth metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 10 weight percent, calculated as elemental fourth metal.

[0054] Other non-zeolitic materials useful in combination with the NO_x reduction additives of the invention include, but are not limited to, zinc based catalysts such as disclosed and described in U.S. Patent No. 5,002,654; antimony based NO_x reduction additives such as described and disclosed in U.S. Patent No. 4,988,432; perovskite-spinel NO_x reduction additives such as described and disclosed in U.S. Patent Nos. 5,364,517 and 5,565,181; hydrotalcite catalyst and additive compositions such as described and disclosed, for example, in U.S. Patent Nos. 4,889,615, 4,946,581, 4,952,382, 5,114,691, 5,114,898, 6,479,421 B1 and PCT International Publication No. WO 95/03876; and low NO_x promoter additive compositions such as described, for example in U.S. Patent No. 4,290,878; the entire disclosure of each patent being herein incorporated by reference.

[0055] It is also within the scope of the invention to use the NO_x reduction compositions of the invention in combination with NO_x removal compositions as disclosed and described in PCT International Publication Number WO 03/046112 A1 and PCT International Publication No. WO 2004/033091A1, the entire disclosures of which are herein incorporated by reference. Such NO_x removal composition generally comprises (i) an acidic oxide support, (ii) cerium oxide, (iii) a lanthanide oxide other than ceria and (iv) optionally, at least one oxide of a transition metal selected from Groups IB and IIB of the Periodic Table, noble metals, and mixtures thereof.

[0056] When used, the additional non-zeolitic NO_x reduction compositions are used in an amount sufficient to provide increased NO_x reduction when compared to the use of the ferrierite NO_x reduction compositions alone. Typically, the additional non-zeolitic compositions are used in an amount up to about 50 weight percent of the FCC catalyst inventory. Preferably, the non-zeolitic composition is used in an amount up to about 30 weight percent, most preferably up to about 10 weight percent of the FCC catalyst inventory. The additional NO_x reduction composition may be blended with

the FCC catalyst inventory as a separate particle additive. Alternatively, the additional NO_x reduction composition may be incorporated into the FCC catalyst as an integral component of the catalyst.

[0057] It is also contemplated within the scope of the present invention that NO_x reduction compositions in accordance with the present invention may be used in combination with other additives conventionally used in the FCC process, e.g., SO_x reduction additives, gasoline-sulfur reduction additives, CO combustion promoters, additives for the production of light olefins, and the like.

[0058] The scope of the invention is not in any way intended to be limited by the examples set forth below. The examples include the preparation of catalyst/additives useful in the process of the invention and the evaluation of the invention process to reduce NO_x in a catalytic cracking environment. The examples are given as specific illustrations of the claimed invention. It should be understood, however, that the invention is not limited to the specific details set forth in the examples.

[0059] All parts and percentages in the examples, as well as the remainder of the specification which refers to solid compositions or concentrations, are by weight unless otherwise specified. Concentrations of gaseous mixtures are by volume unless otherwise specified.

[0060] Further, any range of numbers recited in the specification or claims, such as that representing a particular set of properties, units of measure, conditions, physical states or percentages, is intended to literally incorporate expressly herein by reference or otherwise, any number falling within such range, including any subset of numbers within any range so recited.

EXAMPLES

EXAMPLE 1

[0061] A composition comprising 40% ferrierite, 40% clay and 20% silica sol (Additive A) was prepared as follows. An aqueous slurry containing 29% ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$) was milled in a Drais mill to an average particle size of less than 2.5 μm . The milled ferrierite slurry (4160g) was combined with 1200g Natka clay (dry basis) and 6000g silica sol binder (10% solids). The silica sol binder was

prepared from sodium silicate and acid alum. The catalyst slurry was then spray-dried in a Bowen spray drier. The resulting spray-dried product was washed with ammonium sulfate solution, followed by water to give a catalyst with a Na_2O level of less than 0.1 weight percent. The properties of the additive are shown in Table 1 below.

EXAMPLE 2

[0062] A composition comprising 75% ferrierite and 25% alumina sol (Additive B) was prepared as follows. An aqueous slurry was prepared which contained 2174g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 1500g (dry basis) of ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.2$) and enough additional water to make a slurry which contained about 40% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than $2.5 \mu\text{m}$ and then spray-dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 90 minutes at 1100°F . The properties of the catalyst are shown in Table 1 below.

EXAMPLE 3

[0063] Additives A and B were evaluated for their ability to reduce NO_x emissions from a FCCU using the Davison Circulating Riser (DCR). The description of the DCR has been published in the following papers: G. W. Young, G. D. Weatherbee, and S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU Yields' With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant 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 and 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.

[0064] The DCR was started up by charging the unit with approximately 1800g of a commercially available cracking catalyst, SUPERNOVA[®]-DMR+, obtained from Grace Davison, hydrothermally deactivated in a fluidized bed reactor with 100% steam for 4 hours at 816°C .

Table I
Properties of Additives Made in Example 1 and Example 2

		Additive A	Additive B
TV @ 1750 F		10.78	4.68
SiO ₂	wt. %	-	-
Al ₂ O ₃	wt. %	21.741	29.4
RE ₂ O ₃	wt. %	0.011	<0.025
Na ₂ O	wt. %	0.035	0.10
Fe	wt. %	0.441	0.1
TiO ₂	wt. %	0.913	0.0
	wt. %		
SA	wt. %	245	320
Matrix	wt. %	58	85
Zeolite	wt. %	187	235
Average Particle Size			
	μm	76	83

[0065] For the purposes of the evaluation, a commercial FCC feed was used as described in Table 2 below.

Table 2
Properties of Feed Used in DCR Tests Described in Example 3

API Gravity @ 60°F	21.2
Sulfur, wt. %	0.206
Total Nitrogen, wt. %	0.31
Basic Nitrogen, wt. %	0.0868
Conradson Carbon, wt. %	0.3
Ni, ppm	1.5
V, ppm	2.5
K Factor	11.61
Simulated Distillation, vol. %, of	
5	498
20	682
40	789
60	865
80	943
FBP	1265

[0066] The DCR was operated with 1% excess O₂ in the regenerator, and with the regenerator operating at 705°C. After the unit stabilized the baseline NO_x emissions data were collected using an on-line Lear-Siegler SO₂/NO_x Analyzer (SM8100A). Subsequently, 100g of catalyst were injected into the DCR consisting of 4.75g of a commercial sample of a Pt-based combustion promoter, CP-3[®] (obtained from Grace Davison), which had been deactivated for 20 hours at 788°C without any added Ni or V using the Cyclic Propylene Steaming method (CPS) and 95.25 grams of hydrothermally deactivated SUPERNOVA[®]-DMR+. The description of the CPS method has been published in L.T. Boock, T.F. Petti, and J.A Rudesill, "Contaminant-Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene

Steaming of Fluid Catalytic Cracking Catalysts," Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts, ACS Symposium Series 634, p. 171 (1996), ISBN 0-8412-3411-6.

[0067] After the unit was again stabilized, the NO_x emissions data were collected. Thereafter, 0.525g of the CO promoter with 210g of Additive A, or 105g of the same steamed deactivated cracking catalyst originally loaded into the DCR with 105g of Additive B was added to the DCR. The results are recorded in Table 3 below. TOS is time on stream from the time of adding Pt CO combustion promoter to the unit. As shown in that table and the FIGURE, Additives A and B are effective in reducing NO_x emissions from the DCR regenerator.

[0068] Table 4 shows the conversion and product yields with and without the composition of this invention. In Table 4 the means of conversion and cracked product yields were calculated using a sample of 7 baseline DCR tests. As shown in Table 4, when accounting for the expected variation from experiment to experiment, both Additives A and B are especially effective in decreasing NO_x emissions without significantly affecting the cracked products yields. In particular, both overall conversion and gasoline yield do not change substantially, even though the FCC feedstock used in these experiments is a high nitrogen feed

Table 3

Reduction of NO_x Emissions From the Regenerator of the Davison Circulating Riser (DCR) When Using Ferrierite Zeolite Based Additives A and B

Additive	Amount (%)	TOS (h)	Flue Gas Rate (l/h NPT)	NO _x (nppm)	NO _x Reduction (%)
Catalyst			918	17	
CP-3® CPS	0.25	1.9	928	534	
Additive A	10	3	906	42	92
		4	902	69	87
		24	874	141	74
Catalyst			943	32	
CP-3® CPS	0.25	1.6	937	474	
Additive B	5	3	889	55	88
		4	874	82	83
		24	874	165	65

TABLE 4

Conversion and Cracked Product Yields

Catalyst Name	Cracking Catalyst			
	w/ 0.25% CP-3(CPS) Average of All Tests	w/ 10% Additive A TOS=1 h	w/ 5% Additive B TOS=3 h	w/ 5% Additive E TOS=23 h
Rx Exit Temp, C	521	521	521	521
Conversion, wt%	58.52	57.16	58.14	57.97
C/O RATIO	8.72	8.59	8.69	8.60
H ₂ Yield, wt%	0.05	0.05	0.05	0.05
Dry Gas, wt%	2.00	2.08	2.10	2.03
Total C ₃ , wt%	4.00	4.36	4.48	4.07
C ₃ =, wt%	3.44	3.78	3.90	3.51
Total C ₄ , wt%	7.03	7.04	7.22	7.26
iC ₄ , wt%	1.66	1.53	1.62	1.59
Total C ₄ =, wt%	5.00	5.15	5.24	5.31
iC ₄ =, wt%	1.52	1.59	1.62	1.65
Total LPG	11.03	11.39	11.71	11.33
Gasoline, wt%	42.08	40.46	41.12	41.48
G-Con RON EST	93.21	93.12	93.20	93.12
LCO, wt%	25.93	25.77	25.40	25.51
Bottoms, wt%	15.55	17.07	16.45	16.52
Coke, wt%	3.37	3.17	3.16	3.13

EXAMPLE 4

[0069] A composition comprising 65% ferrierite, 20% Alumina Sol and 15% kaolin clay (ADDITIVE C) was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 40.1 lbs of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 29.3 lbs (dry basis) of ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.2$), 7.9 lbs kaolin clay (as is), and 32.5 lbs additional water, enough to make a slurry which contained about 40% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than 2.5 μm and then spray-dried in a Bowen Engineering spray drier. The spray-dried product was calcined for 60 minutes at 1100°F. The properties of the catalyst are shown in Table 5 below.

Table 5
Properties of Additive Made in Example 4

	Additive C
T.V., %:	4.76
SiO_2 , %:	64.73
Al_2O_3 , %:	33.004
RE_2O_3 , %:	0.049
Na_2O , %:	0.135
Fe_2O_3 , %:	0.295
TiO_2 , %:	0.448
DI:	1.3
APS, microns:	93
Surface Area, m^2/g :	257
ZSA, m^2/g :	205
MSA, m^2/g :	52

EXAMPLE 5

[0070] A particulate NO_x reduction composition (Additive D) was prepared as follows: A slurry was prepared from an aqueous slurry having 20% solids of a peptizable alumina (Versal 700 alumina powder obtained from La Roche Industries Inc., 99% Al₂O₃, 30% moisture). The alumina slurry was prepared using 31.6 lbs of the alumina. To the alumina slurry 3.87 lbs of an aqueous sodium hydroxide solution (50% NaOH) was added. Next, 10.4 lbs of cerium carbonate crystals (obtained from Rhone Poulenc, Inc., 96% CeO₂, 4% La₂O₃, 50% moisture) was added to the slurry. The slurry was diluted with a sufficient amount of water to bring the solids concentration of the slurry to 12%. Finally, 3.38 lbs of ion exchanged silica sol of Nalco 1140 (obtained from Nalco Chemicals Co.) was added to the slurry. The mixture was agitated to assure good mixing and then milled in a stirred media mill to reduce agglomerates to substantially less than 10 μm. The milled mixture was then spray-dried to form approximately 70 μm microspheres and thereafter calcined at approximately 650°C to remove volatiles. The resulting material was impregnated with an aqueous solution of a Cu containing salt (e.g., CuSO₄) to achieve about 2% Cu on the final product, and was flash dried. The final product had the following analysis (dry basis): 7.8% SiO₂, 7.1% Na₂O, 18.5% CeO₂, 60.2% Al₂O₃, 1.9% Cu and BET surface area of 111 m²/g.

EXAMPLE 6

[0071] Additive C and a blend of Additives C and D consisting of 75% Additive C and 25% Additive D were tested in the DCR with a feedstock having the properties shown in Table 6. The unit was loaded with 1995g of an equilibrium cracking catalyst (ECAT) having the properties as shown in Table 7 below, and 5g of the commercially available CO combustion promoter CP-3[®], which had been deactivated for 20 hours at 788°C without any added Ni or V using the CPS method. After the unit was stabilized, the baseline NO_x emissions data were collected. Subsequently, 42g of Additive C or the blend of Additive C and D were injected into the unit along with 0.25g of the combustion promoter, and 157.75g of the equilibrium catalyst. The results are shown in Table 8 below. TOS is time on stream from the time of adding

the Pt CO combustion promoter to the unit. As this Table shows, both Additive C and the blend of Additives C and D are effective in decreasing NO_x emissions in the DCR unit regenerator. However, the blend of Additives C and D when used in the catalyst inventory in the same amount as Additive C alone is more effective in reducing NO_x than Additive C.

Table 6

Properties of Feed Used in DCR Tests Described in Example 6

API Gravity @ 60°F	25.5
Sulfur, wt. %	0.369
Total Nitrogen, wt. %	0.12
Basic Nitrogen, wt. %	0.05
Conradson Carbon, wt. %	0.68
Fe, ppm	4
Na, ppm	1.2
K Factor	11.94
<u>Simulated Distillation, vol. %, °F</u>	
5	513
20	691
40	782
60	859
80	959
FBP	1257

Table 7
Properties of the Equilibrium Catalyst

CHEMICAL ANALYSES:

SiO ₂	· wt %	49.0
Al ₂ O ₃	: wt.%	46.1
RE ₂ O ₃	. wt.%	1.44
Na ₂ O	: wt %	0.32
SO ₄	wt.%	0.10
Fe	: wt.%	0.6
TiO ₂	. wt.%	1.2
Ni	ppm	1060
V	. ppm	1760
SA	: m ² /g	174
Zeolite	: m ² /g	127
Matrix	: m ² /g	47
Unit Cell	Angstroms	24.28

Table 8

Reduction of NO_x Emissions From The Regenerator Of The Davison Circulating Riser (DCR) When Using Additive C Or The Blend Of Additives C and D

Additive	Additive Amount (%)	TOS (h)	Flue Gas Rate (l/h NPT)	NO _x (nppm)	NO _x Reduction (%)
Catalyst + CP-3 [®]	0.25	2	895	152	
Additive C	1.9	7	895	91	40
		12	895	90	41
Catalyst +CP-3 [®]	0.25	2.8	907	169	
Additives C+D	1.9	7.8	918	78	54
		12.3	922	78	54

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process of reducing NO_x emissions from the regeneration zone during fluid catalytic cracking of a hydrocarbon feedstock into lower molecular weight components, said process comprising
 - a. contacting a hydrocarbon feedstock during a fluid catalytic cracking (FCC) process wherein NO_x emissions are released from a regeneration zone of a fluid catalytic cracking unit (FCCU) operating under FCC conditions with a circulating inventory of a cracking catalyst and a particulate NO_x reduction composition having a mean particle size of greater than 45 μm and comprising (i) at least 10 weight percent of ferrierite zeolite, and (ii) from about 5 to about 50 weight percent of an inorganic binder selected from the group consisting of alumina, silica, silica alumina, alumina phosphate and mixtures thereof; and
 - b. reducing the amount of NO_x emissions released from the regeneration zone of the FCCU by at least 10% as compared to the amount of NO_x emissions released in the absence of the particulate NO_x reduction composition.
2. The process of Claim 1 wherein the FCC cracking catalyst comprises a Y-type zeolite.
3. The process of Claim 1 wherein step (b) is accomplished without a substantial change in the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons as compared to the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons obtained from the cracking catalyst alone.
4. The process of Claim 1 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition is at least 30 weight percent of the composition.
5. The process of Claim 4 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition is at least 40 weight percent of the composition.

6. The process of Claim 5 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition is at least 50 weight percent of the composition.
7. The process of Claim 1 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition ranges from about 10 to about 85 weight percent of the composition.
8. The process of Claim 7 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition ranges from about 30 to about 80 weight percent of the composition.
9. The process of Claim 8 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition ranges from about 40 to about 75 weight percent of the composition.
10. The process of Claim 1 or 3 wherein the ferrierite zeolite is exchanged with a cation selected from the group consisting of hydrogen, ammonium, alkali metal and combinations thereof.
11. The process of Claim 1 wherein the ferrierite zeolite further comprises at least one stabilizing metal.
12. The process of Claim 11 wherein the stabilizing metal is a metal selected from the group consisting of Groups IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA, the Lanthanide Series of The Periodic Table, Ag and mixtures thereof.
13. The process of Claim 12 wherein the stabilizing metal is selected from the group consisting of Groups IIIB, IIA, IIB, IIIA and the Lanthanide Series of the Periodic Table, and mixtures thereof.

14. The process of Claim 13 wherein the stabilizing metal is selected from the group consisting of lanthanum, aluminum, magnesium and zinc, and mixtures thereof.
15. The process of Claim 11 wherein the stabilizing metal is incorporated into the pores of the ferrierite zeolite.
16. The process of Claim 1 wherein the inorganic binder is selected from the group consisting of silica, alumina, silica alumina and mixtures thereof.
17. The process of Claim 16 wherein the inorganic binder is alumina.
18. The process of Claim 17 wherein the alumina is an acid or base peptized alumina.
19. The process of Claim 17 wherein the alumina is aluminum chlorohydrate.
20. The process of Claim 1 wherein the amount of inorganic binder present in the particulate NO_x reduction composition ranges from about 10 to about 30 weight percent of the composition.
21. The process of Claim 20 wherein the amount of inorganic binder present in the particulate NO_x reduction composition ranges from about 15 to about 25 weight percent of the composition.
22. The process of Claim 1 wherein the particulate NO_x reduction composition further comprises an additional zeolite other than ferrierite zeolite.
23. The process of Claim 22 wherein the additional zeolite is a zeolite having a pore size ranging from about 3 to about 7.2 Angstroms and a SiO_2 to Al_2O_3 molar ratio less than about 500.

24. The process of Claim 23 wherein the SiO_2 to Al_2O_3 molar ratio is less than 250.
25. The process of Claim 22 wherein the additional zeolite is selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, errionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Offretite, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, Ctt-1, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, Dachiardite, Merlinoite, Loydarite, Levyne, Laumontite, Epistilbite, Gmelonite, Gismondine, Cancrinite, Brewsterite, Stilbite, Paulingite, Goosecreekite, Natrolite and mixtures thereof.
26. The process of Claim 25 wherein the additional zeolite is selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, errionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, Offretite, A, ZSM-12 and mixtures thereof.
27. The process of Claim 22, 23 or 25 wherein the additional zeolite is present in an amount ranging from about 1 to about 80 weight percent of the composition.
28. The process of Claim 27 wherein the additional zeolite is present in an amount ranging from about 10 to about 70 weight percent of the composition.
29. The process of Claim 1 or 3 wherein the NO_x reduction composition further comprises a matrix material selected from the group consisting of alumina, silica, silica alumina, titania, zirconia, yttria, lanthana, ceria, neodymia, samaria, europia, gadolinia, praseodymia, and mixtures thereof.
30. The process of Claim 29 wherein the matrix material is present in an amount less than 70 weight percent.

31. The process of Claim 1 or 3 further comprising recovering the cracking catalyst from said contacting step and treating the used catalyst in a regeneration zone to regenerate said catalyst.
32. The process of Claim 31 wherein the cracking catalyst and the particulate NO_x reduction composition are fluidized during contacting said hydrocarbon feedstock.
33. The process of Claim 1 or 3 further comprising contacting the hydrocarbon feed with at least one additional NO_x reduction composition.
34. The process of Claim 33 wherein the additional NO_x reduction composition is a non-zeolitic composition.
35. The process of Claim 34 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (1) an acidic metal oxide containing substantially no zeolite; (2) a metal component, measured as the oxide, selected from the group consisting of an alkali metal, an alkaline earth metal and mixtures thereof; (3) an oxygen storage metal oxide component; and (4) at least one noble metal component.
36. The process of Claim 33 wherein the additional NO_x reduction composition is a low NO_x, CO combustion promoter composition which comprises (1) an acidic oxide support, (2) an alkali metal and/or alkaline earth metal or mixtures thereof; (3) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and (4) palladium.
37. The process of Claim 33 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (1) an acidic oxide support; (2) an alkali metal and/or alkaline earth metal or mixtures thereof; (3) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and (4) a transition metal selected from Groups IB and IIB of the Periodic Table, and mixtures thereof.

- 38 The process of Claim 33 wherein the additional NO_x reduction composition comprises at least one metal-containing spinel which includes a first metal and a second metal having a valence higher than the valence of said first metal, at least one component of a third metal other than said first and second metals and at least one component of a fourth metal other than said first, second and third metals, wherein said third metal is selected from the group consisting of Group IB metals, Group IIB metals, Group VIA metals, the rare-earth metals, the Platinum Group metals and mixtures thereof, and said fourth metal is selected from the group consisting of iron, nickel, titanium, chromium, manganese, cobalt, germanium, tin, bismuth, molybdenum, antimony, vanadium and mixtures thereof.
39. The process of Claim 38 wherein the metal containing spinel comprises magnesium as said first metal and aluminum as said second metal.
- 40 The process of Claim 39 wherein the third metal component in the metal containing spinel is selected from the group consisting of a Platinum Group metal, the rare-earth metals and mixtures thereof
- 41 The process of Claim 38 wherein the third metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 20 weight percent, calculated as elemental third metal.
42. The process of Claim 38 wherein said fourth metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 10 weight percent, calculated as elemental fourth metal.
43. The process of Claim 33 wherein the additional NO_x reduction additive is a zinc based catalyst.
44. The process of Claim 33 wherein the additional NO_x reduction additive is an antimony based NO_x reduction additive.

45. The process of Claim 33 wherein the additional NO_x reduction additive is a perovskite-spinel NO_x reduction additive
46. The process of Claim 33 wherein the additional NO_x reduction additive is a hydrotalcite containing composition.
47. The process of Claim 1 wherein the particulate NO_x reduction composition has a mean particle size from about 50 to about 200 μm.
48. The process of Claim 47 wherein the particulate NO_x reduction composition has a mean particle size from about 55 to about 150 μm.
49. The process of Claim 1 or 3 wherein the particulate NO_x reduction composition has a Davison attrition index (DI) value of less than 50.
50. The process of Claim 49 wherein the particulate NO_x reduction composition has a DI value of less than 20.
51. The process of Claim 49 wherein the particulate NO_x reduction composition has a DI value of less than 15.
52. The process of Claim 2 wherein the amount of the NO_x reduction composition is that amount sufficient to provide a ratio of ferrierite zeolite to Y-type zeolite in the total catalyst inventory of less than 2.
53. The process of Claim 33 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (i) an acidic metal oxide, (ii) cerium oxide, (iii) a lanthanide oxide other than ceria, and (iv) optionally, at least one oxide of a transition metal selected from Groups IB and IIB of the Periodic Table, noble metals and mixtures thereof.

54. A fluid cracking catalyst (FCC) composition, which composition comprises (a) a FCC cracking component suitable for catalyzing the cracking of hydrocarbons under FCC conditions, and (b) a particulate NO_x reduction composition having a mean particle size of greater than 45 μm and comprising (i) at least 10 weight percent of ferrierite zeolite, and (ii) about 5 to about 50 weight percent of an inorganic binder selected from the group consisting of alumina, silica, silica alumina, alumina phosphate, and mixtures thereof.
55. The catalyst of Claim 54 wherein the FCC cracking component contains a Y-type zeolite.
56. The catalyst of Claim 55 wherein the NO_x reduction composition is present in an amount sufficient to provide a ratio of ferrierite zeolite to Y-type zeolite of less than 2 in the total catalyst composition.
57. The catalyst of Claim 54 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition is at least 30 weight percent of the composition.
58. The catalyst of Claim 57 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition is at least 40 weight percent of the composition.
59. The catalyst of Claim 58 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition is at least 50 weight percent of the composition.
60. The catalyst of Claim 54 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition ranges from about 10 to about 85 weight percent of the composition.
61. The catalyst of Claim 60 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition ranges from about 30 to about 80 weight percent of the composition.

62. The catalyst of Claim 61 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the NO_x reduction composition ranges from about 40 to about 75 weight percent of the composition.
63. The catalyst of Claim 54 wherein the ferrierite zeolite is exchanged with a cation selected from the group consisting of hydrogen, ammonium, alkali metal and combinations thereof.
64. The catalyst of Claim 54 wherein the ferrierite zeolite further comprises at least one stabilizing metal.
65. The catalyst of Claim 64 wherein the stabilizing metal is a metal selected from the group consisting of Groups IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA, the Lanthanide Series of The Periodic Table, Ag and mixtures thereof.
66. The catalyst of Claim 65 wherein the stabilizing metal is selected from the group consisting of Groups IIIB, IIA, IIB, IIIA, the Lanthanide Series of the Periodic Table, and mixtures thereof.
67. The catalyst of Claim 66 wherein the stabilizing metal is selected from the group consisting of lanthanum, aluminum, magnesium and zinc, and mixtures thereof.
68. The catalyst of Claim 64 wherein the stabilizing metal is incorporated into the pores of the ferrierite zeolite.
69. The catalyst of Claim 54 wherein the inorganic binder in the particulate NO_x reduction composition is selected from the group consisting of silica, alumina, silica alumina and mixtures thereof.
70. The catalyst of Claim 69 wherein the inorganic binder is alumina.

71. The catalyst of Claim 70 wherein the inorganic binder is an aluminum chlorohydrol.
72. The catalyst of Claim 70 wherein the alumina is an acid or base peptized alumina.
73. The catalyst of Claim 54 wherein the amount of inorganic binder present in the particulate NO_x reduction composition ranges from about 10 to about 30 weight percent of the composition.
74. The catalyst of Claim 73 wherein the amount of inorganic binder present in the particulate NO_x reduction composition ranges from about 15 to about 25 weight percent of the composition.
75. The catalyst of Claim 54 wherein the particulate NO_x reduction composition further comprises an additional zeolite other than ferrierite zeolite.
76. The catalyst of Claim 75 wherein the additional zeolite is a zeolite having a pore size ranging from about 3 to about 7.2 Angstroms and a SiO₂ to Al₂O₃ molar ratio less than about 500.
77. The catalyst of Claim 76 wherein the SiO₂ to Al₂O₃ molar ratio is less than 250.

78. The catalyst of Claim 75 wherein the additional zeolite is selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, errionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Offretite, 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, Dachiardite, Merlinoite, Lovdante, Levyne, Laumontite, Epistilbite, Gmelonite, Gismondine, Cancrinite, Brewsterite, Stilbite, Paulingite, Goosecreekite, Natrolite and mixtures thereof.
79. The catalyst of Claim 78 wherein the additional zeolite is selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, errionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, Offretite, A, ZSM-12 and mixtures thereof.
80. The catalyst of Claim 75, 76 or 78 wherein the additional zeolite is present in an amount ranging from about 1 to about 80 weight percent of the composition.
81. The catalyst of Claim 80 wherein the additional zeolite is present in an amount ranging from about 10 to about 70 weight percent of the composition.
82. The catalyst of Claim 54 wherein the composition further comprises a matrix material selected from the group consisting of alumina, silica, silica alumina, titania, zirconia, yttria, lanthana, ceria, neodymia, samaria, europia, gadolinia, praseodymia and mixtures thereof.
83. The catalyst of Claim 82 wherein the matrix material is present in an amount less than 70 weight percent.
84. The catalyst of Claim 54 further comprising at least one additional NO_x reduction composition.

85. The catalyst of Claim 84 wherein the additional NO_x reduction composition is a non-zeolitic composition.
86. The catalyst of Claim 85 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (a) an acidic metal oxide containing substantially no zeolite; (b) a metal component, measured as the oxide, selected from the group consisting of an alkali metal, an alkaline earth metal and mixtures thereof; (c) an oxygen storage metal oxide component; and, (d) at least one noble metal component.
87. The catalyst of Claim 84 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (a) an acidic metal oxide support; (b) an alkali metal, alkaline earth metal or mixtures thereof; (c) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and, (d) a transition metal selected from Groups IB and IIB of the Periodic Table, and mixtures thereof.
88. The catalyst of Claim 84 wherein the additional NO_x reduction composition is a low NO_x, CO combustion promoter composition which comprises (a) an acidic oxide support; (b) an alkali metal, an alkaline earth metal or mixtures thereof; (c) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and (d) palladium.

89. The catalyst of Claim 84 wherein the additional NO_x reduction composition comprises at least one metal-containing spinel which includes a first metal and a second metal having a valence higher than the valence of said first metal, at least one component of a third metal other than said first and second metals and at least one component of a fourth metal other than said first, second and third metals, wherein said third metal is selected from the group consisting of Group IB metals, Group IIB metals, Group VIA metals, the rare-earth metals, the Platinum Group metals and mixtures thereof, and said fourth metal is selected from the group consisting of iron, nickel, titanium, chromium, manganese, cobalt, germanium, tin, bismuth, molybdenum, antimony, vanadium and mixtures thereof.
90. The catalyst of Claim 89 wherein the metal containing spinel comprises magnesium as said first metal and aluminum as said second metal.
91. The catalyst of Claim 89 wherein the third metal component in the metal containing spinel is selected from the group consisting of a Platinum Group metal, the rare-earth metals and mixtures thereof.
92. The catalyst of Claim 89 wherein the third metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 20 weight percent, calculated as elemental third metal.
93. The catalyst of Claim 89 wherein said fourth metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 10 weight percent, calculated as elemental fourth metal.
94. The catalyst of Claim 84 wherein the additional NO_x reduction additive is a zinc based catalyst.

95. The catalyst of Claim 84 wherein the additional NO_x reduction additive is an antimony based NO_x reduction additive.
96. The catalyst of Claim 84 wherein the additional NO_x reduction additive is a perovskite-spinel NO_x reduction additive.
97. The catalyst of Claim 84 wherein the additional NO_x reduction additive is a hydrotalcite containing composition.
98. The catalyst of Claim 54 wherein the particulate NO_x reduction composition has a mean particle size from about 50 to about 200 μm.
99. The catalyst of Claim 98 wherein the particulate NO_x reduction composition has a mean particle size from about 55 to about 150 μm.
100. The catalyst of Claim 54 wherein the particulate NO_x reduction composition has a Davison attrition index (DI) value of less than 50.
101. The catalyst of Claim 100 wherein the particulate NO_x reduction composition has a DI value of less than 20.
102. The catalyst of Claim 101 wherein the particulate NO_x reduction composition has a DI value of less than 15.
103. The catalyst of Claim 84 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (i) an acidic metal oxide, (ii) cerium oxide, (iii) a lanthanide oxide other than ceria, and (iv) optionally, at least one oxide of a transition metal selected from Groups IB and IIB of the Periodic Table, noble metals, and mixtures thereof.

104. A method of reducing NO_x emissions from the regeneration zone during fluid catalytic cracking of a hydrocarbon feedstock into lower molecular weight components, said method comprising contacting a hydrocarbon feedstock with a cracking catalyst at elevated temperature whereby lower molecular weight hydrocarbon components are formed, said cracking catalyst comprising the composition of Claim 54, 56, 64 or 75.
105. The method of Claim 104 further comprising recovering the cracking catalyst from said contacting step and treating the used catalyst in a regeneration zone to regenerate said catalyst.
106. The method of Claim 105 wherein the cracking catalyst is fluidized during contacting said hydrocarbon feedstock.
107. The method of Claim 104 wherein the cracking catalyst further comprises an additional NO_x reduction additive composition.
108. A fluid cracking catalyst comprising (a) a cracking component suitable for catalyzing the cracking of hydrocarbons, (b) at least 0.1 weight percent of ferrierite zeolite and (c) less than 50 weight percent of an inorganic binder material, components (b) and (c) being based on the total weight of the cracking catalyst.
109. The cracking catalyst of Claim 108 wherein said catalyst comprises integral particles which contain components (a), (b) and (c).
110. The cracking catalyst of Claim 108 wherein component (b) comprises from about 0.1 to about 60 wt % of the cracking catalyst.
111. The cracking catalyst of Claim 110 wherein component (b) comprises from about 1 to about 40 wt % of the cracking catalyst.

112. The catalyst of Claim 108 further comprising at least one additional NO_x reduction composition.
113. The catalyst of Claim 112 wherein the additional NO_x reduction composition is a non-zeolitic composition.
114. The catalyst of Claim 113 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (a) an acidic metal oxide containing substantially no zeolite; (b) a metal component, measured as the oxide, selected from the group consisting of an alkali metal, an alkaline earth metal and mixtures thereof; (c) an oxygen storage metal oxide component; and (d) at least one noble metal component.
115. The catalyst of Claim 112 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (a) an acidic metal oxide support; (b) an alkali metal, alkaline earth metal or mixtures thereof; (c) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and, (d) a transition metal selected from Groups IB and IIB of the Periodic Table, and mixtures thereof.
116. The catalyst of Claim 112 wherein the additional NO_x reduction composition is a low NO_x CO combustion promoter composition which comprises (a) an acidic oxide support; (b) an alkali metal, an alkaline earth metal or mixtures thereof; (c) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and (d) palladium.

117. The catalyst of Claim 112 wherein the additional NO_x reduction composition comprises at least one metal-containing spinel which includes a first metal and a second metal having a valence higher than the valence of said first metal, at least one component of a third metal other than said first and second metals and at least one component of a fourth metal other than said first, second and third metals, wherein said third metal is selected from the group consisting of Group IB metals, Group IIB metals, Group VIA metals, the rare-earth metals, the Platinum Group metals and mixtures thereof, and said fourth metal is selected from the group consisting of iron, nickel, titanium, chromium, manganese, cobalt, germanium, tin, bismuth, molybdenum, antimony, vanadium and mixtures thereof.
118. The catalyst of Claim 117 wherein the metal containing spinel comprises magnesium as said first metal and aluminum as said second metal.
119. The catalyst of Claim 117 wherein the third metal component in the metal containing spinel is selected from the group consisting of a Platinum Group metal, the rare-earth metals and mixtures thereof.
120. The catalyst of Claim 117 wherein the third metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 20 weight percent, calculated as elemental third metal.
121. The catalyst of Claim 117 wherein said fourth metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 10 weight percent, calculated as elemental fourth metal.
122. The catalyst of Claim 112 wherein the additional NO_x reduction additive is a zinc based catalyst.

123. The catalyst of Claim 112 wherein the additional NO_x reduction additive is an antimony based NO_x reduction additive.
124. The catalyst of Claim 112 wherein the additional NO_x reduction additive is a perovskite-spinel NO_x reduction additive.
125. The catalyst of Claim 112 wherein the additional NO_x reduction additive is a hydrotalcite containing composition.
126. A method of reducing NO_x emissions from the regeneration zone during fluid catalytic cracking of a hydrocarbon feedstock into lower molecular weight components, said process comprising (a) contacting a hydrocarbon feedstock during a fluid catalytic cracking (FCC) process wherein NO_x emissions are released from a regeneration zone of the FCCU operating under FCC conditions with the cracking catalyst composition of Claim 108; and (b) reducing the amount of NO_x emissions released from the regeneration zone of the FCCU by at least 10 percent as compared to the amount of NO_x emissions released in the absence of the NO_x reduction composition.
127. The method of Claim 126 wherein step (b) is accomplished without a substantial change in the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons obtained during the FCC process as compared to the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons obtained from the cracking catalyst alone.
128. The method of Claim 126 or 127 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the cracking catalyst composition comprises at least about 0.1 wt % of the cracking catalyst composition.
129. The method of Claim 126 or 127 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the cracking catalyst composition ranges from about 0.1 to about 60 wt % of the cracking catalyst composition.

130. The method of Claim 129 wherein the amount of ferrierite zeolite present in the cracking catalyst composition ranges from about 1 to about 40 wt % of the cracking catalyst composition.
131. The method of Claim 126 or 127 wherein the ferrierite zeolite is exchanged with a cation selected from the group consisting of hydrogen, ammonium, alkali metal and combinations thereof.
132. The method of Claim 126 or 127 wherein the ferrierite zeolite further comprises at least one stabilizing metal.
133. The method of Claim 132 wherein the stabilizing metal is a metal selected from the group consisting of Groups IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA the Lanthanide Series of The Periodic Table, Ag and mixtures thereof.
134. The method of Claim 133 wherein the stabilizing metal is selected from the group consisting of Groups IIIB, IIA, IIB, IIIA and the Lanthanide Series of the Periodic Table, and mixtures thereof.
135. The method of Claim 134 wherein the stabilizing metal is selected from the group consisting of lanthanum, aluminum, magnesium and zinc, and mixtures thereof.
136. The method of Claim 132 wherein the stabilizing metal is incorporated into the pores of the ferrierite zeolite.
137. The method of Claim 126 or 127 further comprising recovering the cracking catalyst and treating the used catalyst in a regeneration zone to regenerate said catalyst.

138. The method of Claim 126 or 127 wherein the cracking catalyst is fluidized during contacting said hydrocarbon feedstock.
139. The method of Claim 126 further comprising contacting the hydrocarbon feed with at least one additional NO_x reduction additive composition.
140. The method of Claim 139 wherein the additional NO_x reduction additive composition is a non-zeolitic composition.
141. The method of Claim 140 wherein the additional NO_x reduction additive composition comprises (a) an acidic metal oxide containing substantially no zeolite; (b) a metal component, measured as the oxide, selected from the group consisting of an alkali metal, an alkaline earth metal and mixtures thereof; (c) an oxygen storage metal oxide component; and (d) at least one noble metal component.
142. The method of Claim 139 wherein the NO_x reduction additive composition is a low NO_x, CO combustion promoter composition which comprises (a) an acidic oxide support; (b) an alkali metal and/or alkaline earth metal or mixtures thereof; (c) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and (d) palladium.

143. The method of Claim 139 wherein the additional NO_x reduction additive composition comprises at least one metal-containing spinel which includes a first metal and a second metal having a valence higher than the valence of said first metal, at least one component of a third metal other than said first and second metals and at least one component of a fourth metal other than said first, second and third metals, wherein said third metal is selected from the group consisting of Group IB metals, Group IIB metals, Group VIA metals, the rare-earth metals, the Platinum Group metals, and mixtures thereof, and said fourth metal is selected from the group consisting of iron, nickel, titanium, chromium, manganese, cobalt, germanium, tin, bismuth, molybdenum, antimony, vanadium and mixtures thereof.
144. The method of Claim 143 wherein the metal-containing spinel comprises magnesium as said first metal and aluminum as said second metal.
145. The method of Claim 143 wherein the third metal component in the metal-containing spinel is selected from the group consisting of a Platinum Group metal, the rare-earth metals and mixtures thereof.
146. The method of Claim 143 wherein the third metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 20 weight percent, calculated as elemental third metal.
147. The method of Claim 143 wherein said fourth metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 10 weight percent, calculated as elemental fourth metal.

148. The method of Claim 139 wherein the additional NO_x reduction additive composition comprises (a) an acidic oxide support; (b) an alkali metal and/or alkaline earth metal or mixtures thereof; (c) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and (d) a transition metal selected from the Groups IB and IIB of the Periodic Table.
149. The method of Claim 139 wherein the additional NO_x reduction additive composition is a zinc based catalyst.
150. The method of Claim 139 wherein the additional NO_x reduction additive composition is an antimony based NO_x reduction additive.
151. The method of Claim 139 wherein the additional NO_x reduction additive composition is a perovskite-spinel NO_x reduction additive.
152. The method of Claim 139 wherein the additional NO_x reduction additive composition is a hydrotalcite containing composition.
153. The cracking catalyst of Claim 108 wherein component (a) comprises a Y-type zeolite and component (b) is present in an amount sufficient to provide a ratio of ferrierite to Y-type zeolite of less than 2 in the total catalyst.
154. The cracking catalyst of Claim 108 wherein component (b) further comprises at least one stabilizing metal.
155. The cracking catalyst of Claim 154 wherein the stabilizing metal is a metal selected from the group consisting of Groups IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA, the Lanthanide Series of The Periodic Table, Ag and mixtures thereof.

156. The cracking catalyst of Claim 155 wherein the stabilizing metal is selected from the group consisting of Groups IIIB, IIA, IIB, IIIA, the Lanthanide Series of the Periodic Table, and mixtures thereof.
157. The cracking catalyst of Claim 156 wherein the stabilizing metal is selected from the group consisting of lanthanum, aluminum, magnesium and zinc, and mixtures thereof.
158. The cracking catalyst of Claim 154 wherein the stabilizing metal is incorporated into the pores of component (b).
159. The cracking catalyst of Claim 112 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (i) an acidic metal oxide, (ii) cerium oxide, (iii) a lanthanide oxide other than ceria, and (iv) optionally, at least one oxide of a transition metal selected from Groups IB and IIB of the Periodic Table, noble metals and mixtures thereof.
160. The cracking catalyst of Claim 108 further comprising an additional zeolite other than ferrierite zeolite.
161. The cracking catalyst of Claim 160 wherein the additional zeolite is a zeolite having a pore size ranging from about 3 to about 7.2 Angstroms and a SiO₂ to Al₂O₃ molar ratio less than about 500.
162. The cracking catalyst of Claim 161 wherein the SiO₂ to Al₂O₃ molar ratio is less than 250.

163. The cracking catalyst of Claim 160 wherein the additional zeolite is selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, erionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Offretite, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaI, Nu-87, Cit-1, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, Dachiardite, Merlinoite, Lovdarite, Levyne, Laumontite, Epistilbite, Gmelonite, Gismondine, Cancrinite, Brewsterite, Stilbite, Paulingite, Goosecreekite, Natrolite and mixtures thereof.
164. The cracking catalyst of Claim 163 wherein the additional zeolite is selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, erionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, Offretite, A, ZSM-12 and mixtures thereof.
165. The cracking catalyst of Claim 160, 161 or 163 wherein the additional zeolite is present in an amount ranging from about 1 to about 80 weight percent of the composition.
166. The cracking catalyst of Claim 165 wherein the additional zeolite is present in an amount ranging from about 10 to about 70 weight percent of the composition.
167. The method of Claim 139 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (i) an acidic metal oxide, (ii) cerium oxide, (iii) a lanthanide oxide other than ceria, and (iv) optionally, at least one oxide of a transition metal selected from Groups IB and IIB of the Periodic Table, noble metals and mixtures thereof.

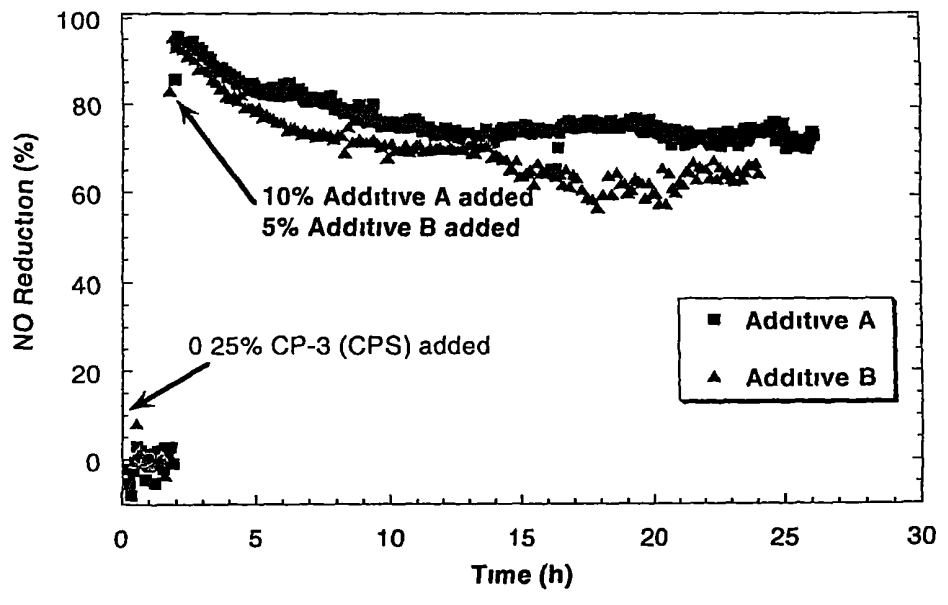
168. The process of Claim 2 wherein step (b) is accomplished without a substantial change in the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons as compared to the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons obtained from the cracking catalyst alone.
169. The cracking catalyst of Claim 108 wherein component (c) comprises from about 1 to about 45 weight percent of the cracking catalyst.
170. The method of Claim 126 wherein the cracking catalyst further comprises an additional zeolite other than ferrierite zeolite.
171. The process of Claim 170 wherein the additional zeolite is a zeolite having a pore size ranging from about 3 to about 7.2 Angstroms and a SiO_2 to Al_2O_3 molar ratio less than about 500.
172. The process of Claim 171 wherein the SiO_2 to Al_2O_3 molar ratio is less than 250.
173. The process of Claim 170 wherein the additional zeolite is selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, errionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Offretite, 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, Dachiardite, Merlinoite, Lovdarite, Levyne, Laumontite, Epistilbite, Gmelonite, Gismondine, Cancrinite, Brewsterite, Stilbite, Paulingite, Goosecreekite, Natrolite and mixtures thereof.
174. The process of Claim 173 wherein the additional zeolite is selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, errionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, Offretite, A, ZSM-12 and mixtures thereof.

175. The process of Claim 170, 171 or 173 wherein the additional zeolite is present in an amount ranging from about 1 to about 80 weight percent of the composition.
176. The process of Claim 175 wherein the additional zeolite is present in an amount ranging from about 10 to about 70 weight percent of the composition
177. The catalyst of Claim 108 wherein the ferrierite zeolite is exchanged with a cation selected from the group consisting of hydrogen, ammonium, alkali metal and combinations thereof.
178. The method of Claim 126 wherein the cracking catalyst composition comprises a Y-type zeolite as component (a) and component (b) is present in an amount sufficient to provide a ratio of ferrierite to Y-type zeolite of less than 2 in the total catalyst composition.
179. The method of Claim 104 wherein the reduction of NO_x emissions is accomplished without a substantial change in the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons as compared to the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons obtained from the cracking catalyst alone.
180. The method of Claim 107 wherein the additional NO_x reduction additive composition is a non-zeolitic composition.
181. The method of Claim 107 wherein the NO_x reduction additive composition is a low NO_x, CO combustion promoter composition which comprises (a) an acidic oxide support; (b) an alkali metal and/or alkaline earth metal or mixtures thereof; (c) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and (d) palladium.

- 60
182. The method of Claim 107 wherein the additional NO_x reduction additive composition comprises at least one metal-containing spinel which includes a first metal and a second metal having a valence higher than the valence of said first metal, at least one component of a third metal other than said first and second metals and at least one component of a fourth metal other than said first, second and third metals, wherein said third metal is selected from the group consisting of Group IB metals, Group IIB metals, Group VIA metals, the rare-earth metals, the Platinum Group metals, and mixtures thereof, and said fourth metal is selected from the group consisting of iron, nickel, titanium, chromium, manganese, cobalt, germanium, tin, bismuth, molybdenum, antimony, vanadium and mixtures thereof.
183. The method of Claim 182 wherein the metal-containing spinel comprises magnesium as said first metal and aluminum as said second metal.
184. The method of Claim 182 wherein the third metal component in the metal-containing spinel is selected from the group consisting of a Platinum Group metal, the rare-earth metals and mixtures thereof.
185. The method of Claim 182 wherein the third metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 20 weight percent, calculated as elemental third metal.
186. The method of Claim 182 wherein said fourth metal component is present in an amount in the range of about 0.001 to about 10 weight percent, calculated as elemental fourth metal.
187. The method of Claim 107 wherein the additional NO_x reduction additive composition comprises (a) an acidic oxide support; (b) an alkali metal and/or alkaline earth metal or mixtures thereof; (c) a transition metal oxide having oxygen storage capability; and (d) a transition metal selected from the Groups IB and IIB of the Periodic Table.

188. The method of Claim 107 wherein the additional NO_x reduction additive composition is a zinc based catalyst.
189. The method of Claim 107 wherein the additional NO_x reduction additive composition is an antimony based NO_x reduction additive.
190. The method of Claim 107 wherein the additional NO_x reduction additive composition is a perovskite-spinel NO_x reduction additive.
191. The method of Claim 107 wherein the additional NO_x reduction additive composition is a hydrotalcite containing composition.
192. The method of Claim 107 wherein the additional NO_x reduction composition comprises (i) an acidic metal oxide, (ii) cerium oxide, (iii) a lanthanide oxide other than ceria, and (iv) optionally, at least one oxide of a transition metal selected from Groups IB and IIB of the Periodic Table, noble metals and mixtures thereof.
193. The method of Claim 180 wherein the additional NO_x reduction additive composition comprises (a) an acidic metal oxide containing substantially no zeolite; (b) a metal component, measured as the oxide, selected from the group consisting of an alkali metal, an alkaline earth metal and mixtures thereof; (c) an oxygen storage metal oxide component; and (d) at least one noble metal component.

FIGURE



COMPOSICIONES DE FERRIERITA PARA REDUCIR EMISIONES DE NO_x
DURANTE CRAQUEO CATALÍTICO DE FLUIDO

Referencia Cruzada a Solicitudes Relacionadas

[0001] La solicitud es una solicitud de continuación en parte de la solicitud de patente U S serie No. 10/702,240, presentada en Noviembre 06, 2003.

CAMPO DE LA INVENCION

[0002] La presente invención se relaciona con composiciones para reducción de NO_x y el método de uso de esta para reducir emisiones de NO_x en procesos de refinería, y específicamente en procesos de craqueo catalítico de fluido (FCC). Más particularmente, la presente invención se relaciona con composiciones para la reducción de NO_x y su método de uso para reducir el contenido de gases desprendidos de NO_x liberados de un regenerador de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCCU) durante los procesos FCC sin un cambio sustancial en la conversión de los hidrocarburos o rendimiento de los valiosos productos craqueados.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0003] En años recientes se ha incrementado la preocupación en los Estados Unidos y en otras partes por la polución del aire proveniente de emisiones industriales de óxidos de nitrógeno, azufre y carbono nocivos. En respuesta a tales preocupaciones, las agencias gubernamentales han puesto límites a las emisiones

permisibles de uno o más de estos polucionantes, y la tendencia va claramente en la dirección de incrementar las regulaciones de exigencia.

[0004] Los NO_x , u óxido de nitrógeno, en corrientes de gas de chimenea que sales de los regeneradores de craqueo catalítico de fluido (FCC) son un problema punzante. Las alimentaciones con hidrocarburo pesado del proceso de las unidades de craqueo catalítico de fluido (FCCU) contienen compuestos de nitrógeno, una porción de los cuales está contenida en el coque sobre el catalizador en la medida en que este ingresa al regenerador. Algo de este coque y el nitrógeno es eventualmente convertido en emisiones de NO_x , bien sea en el regenerador FCC o en una caldera de CO corriente abajo. Así, todas las alimentaciones que contienen nitrógeno que se procesan en los FCCU pueden tener problemas de emisión de NO_x debido a la regeneración del catalizador.

[0005] En el proceso FCC, las partículas del catalizador (inventario) son continuamente circuladas dentro de una zona de craqueo catalítico y una zona de regeneración de catalizador. Durante la regeneración, el coque depositado sobre las partículas del catalizador de craqueo en la zona de craqueo se remueve a temperaturas elevadas mediante la oxidación con oxígeno que contiene gases tales como aire. La remoción de los depósitos de coque restablece la actividad de las partículas de catalizador al punto donde ellas puedan ser reutilizadas en la reacción de craqueo. En general, cuando el coque se quema con una deficiencia de oxígeno, el gas de chimenea del regenerador tiene una alta proporción CO/CO_2 y un bajo nivel de NO_x , pero cuando se quema con exceso de oxígeno, el gas de chimenea tiene un alto nivel de NO_x y un contenido de CO reducido. Así, el CO y el NO_x o mezclas de estos contaminantes son emitidas por el gas de chimenea en cantidades variables, dependiendo de factores tales como la proporción de

alimentación unitaria, el contenido de nitrógeno de la alimentación, el diseño del regenerador, el modo de operación del regenerador, y la composición del inventario del catalizador.

[0006] Se han hecho varios intentos para limitar la cantidad de gases NO_x emitidos del FCCU al tratar los gases NO_x después de su formación, por ejemplo, post tratamiento de corrientes de gas que contienen NO_x como se describió en la patente U S No. 4,434,147, 4,778,664, 4,735,927, 4,798,813, 4,855,115, 5,413,699, y 5,547,648.

[0007] Otra aproximación ha sido modificar la operación del regenerador para la quema parcial y luego tratar los precursores de NO_x en el gas de chimenea antes de que ellos sean convertidos a NO_x , por ejemplo, las patentes U.S. No. 5,173,278, 5,240,690, 5,372,706, 5,413,699, 5,705,053, 5,716,514, y 5,830,346

[0008] Aún otra aproximación ha sido modificar la operación del regenerador con el fin de reducir las emisiones de NO_x , por ejemplo, la patente U.S. 5,382,352, o modificar el promotor de combustión CO utilizado, por ejemplo, en las patentes U S. 4,199,435, 4,812,430, y 4,812,431. El enriquecimiento de aire con oxígeno en un regenerador que opera en un modo de quema parcial también se ha sugerido, por ejemplo, patente U.S. 5,908,804.

[0009] También se han utilizado adhesivos en intentos para tratar las emisiones de NO_x . Las patentes U.S. Nos. 6,379,536, 6,280,607, 6,129,834, y 6,143,167 describen el uso de composiciones de remoción de NO_x para reducir las emisiones de NO_x provenientes del regenerador FCCU. Las patentes U S Nos. 6,358,881 y 6,165,933 también describen una composición de reducción de NO_x que

promueve la combustión de CO durante la etapa del proceso de regeneración del catalizador FCC aunque simultáneamente reduciendo el nivel de NO_x emitido durante la etapa de regeneración. Las composiciones para reducción de NO_x descritas por estas patentes se pueden utilizar como un aditivo el cual se circula junto con el inventario de catalizadores FCC o incorporado como un componente integral del catalizador FCC.

[0010] Las patentes U S Nos. 4,973,399, 4,980,052 describen emisiones reducidas de NO_x provenientes del regenerador del FCCU al incorporar en el inventario circulantes de las partículas aditivas separadas del catalizador de craqueo que contiene una zeolita cargada con cobre.

[0011] Muchas composiciones aditivas hasta el presente utilizadas para controlar las emisiones de NO_x han originado típicamente una disminución significativa de la conversión de hidrocarburo o el rendimiento de productos craqueados valiosos, por ejemplo, gasolina, olefinas livianas y gases de petróleo licuificados (LPG), aunque incrementando la producción de coque. Es una característica altamente deseable para los aditivos NO_x agregados al FCCU no afectar los rendimientos del producto craqueado o cambiar la conversión unitaria total. La operación del FCCU se optimiza típicamente con base en el diseño unitario, la alimentación y el catalizador, para producir una pizarra de productos craqueados, y maximizar la rentabilidad de la refinería. Este producto de pizarra está basado en el modelo valioso de la refinería específica. Por ejemplo, durante la estación pico de manejo en verano muchos refinadores quieren maximizar la producción de gasolina, aunque durante la estación de invierno los refinadores pueden querer maximizar la producción de aceite de calentamiento. En otros casos una refinería puede encontrar rentable producir productos de olefina livianos que se puedan vender en

el mercado abierto o ser utilizados en plantas petroquímicas asociadas como materiales de alimentación.

[0012] Cuando un aditivo de reducción de NO_x incrementa la producción de coque, el FCCU puede tener insuficiente capacidad de aire para quemar el coque extra y puede dar como resultado una alimentación inferior total en la unidad. Si el aditivo incrementa la producción de gas seco de bajo valor, la producción de productos más valiosos puede decrecer. Un incremento en el gas seco puede exceder la capacidad de la unidad para manejarlo, forzando así una reducción de la cantidad del alimento procesado. Aunque un aditivo que incrementa la producción de olefinas livianas puede ser deseable si la refinería valora estos productos y la unidad tiene el equipo necesario para procesar los hidrocarburos livianos extra, el aditivo puede, sin embargo, reducir la rentabilidad si la meta de la refinería es maximizar la producción de gasolina. Las olefinas livianas se hacen típicamente en el FCCU a expensas de la producción de gasolina. Aún un aditivo que incrementa la conversión unitaria puede ser indeseable si este afecta los rendimientos del producto, hace que la unidad alcance el límite del equipo, y/o disminuya la cantidad de alimento que se puede procesar.

[0013] Consecuentemente, cualquier cambio a la FCCU que afecte la pizarra del producto o los cambios en la capacidad de procesar el alimento a la proporción deseada se pueden determinar en la rentabilidad de la refinería. Por lo tanto, subsiste la necesidad de composiciones de control de NO_x que no afectan significativamente los rendimientos del producto y la conversión unitaria total.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0014] Se ha descubierto ahora que la incorporación de un componente de ferrierita zeolita con un inventario de catalizador catalíticamente craqueado, en particular un inventario de catalizador de craqueo que contiene una zeolita tipo Y, es circulado en toda la unidad de craqueo catalítico de fluido (FCCU) durante un proceso de craqueo catalítico de fluido (FCC) que suministra un desempeño de control de NO_x superior sin cambiar o afectar sustancialmente la conversión de hidrocarburo o el rendimiento de los productos de petróleo craqueados producidos durante el proceso FCC.

[0015] De acuerdo con la presente invención, se suministran composiciones novedosas para la reducción de NO_x . Típicamente, las composiciones de reducción de NO_x comprenden una composición en partícula que contiene partículas de ferrierita zeolita. La ferrierita Zeolita se puede agregar como una partícula aditiva separada a un inventario circulante del catalizador de craqueo o incorporada directamente a la zeolita tipo Y que contiene catalizador de craqueo como un componente integral del catalizador. En una modalidad preferida de la invención, la ferrierita zeolita son partículas aditivas separadas unidas con un ligador inorgánico. El ligador comprende preferiblemente sílice, alúmina, o sílice alúmina. Preferiblemente, la ferrierita zeolita se intercambia con el hidrógeno, amonio, metal alcalino, o combinaciones de ésta. El metal alcalino preferido es sodio, potasio, y combinaciones de este.

[0016] En un aspecto de la invención, se suministran las composiciones novedosas de reducción de NO_x que contienen ferrierita zeolita las cuales se agregan a un inventario circulante del catalizador de craqueo catalítico como una

mezcla separada de partículas para reducir las emisiones de NO_x liberadas del regenerador FCCU durante el proceso FCC.

[0017] En otro aspecto de la invención, se suministran las composiciones novedosas para la reducción de NO_x que comprenden ferrientea zeolita incorporadas como un componente integral del catalizador FCC, que contienen preferiblemente un componente activo de zeolita tipo Y

[0018] En aún otro aspecto de la invención, se suministran las composiciones novedosas para reducción de NO_x cuyas composiciones reducen las emisiones de NO_x provenientes del regenerador FCCU durante el proceso FCC aunque manteniendo sustancialmente la conversión de hidrocarburo y el rendimiento de productos de petróleo craqueados minimizando un incremento en la producción de coque.

[0019] Es otro aspecto de la presente invención suministrar un proceso para la reducción de contenido de NO_x en el gas desprendido del regenerador FCCU durante el proceso FCC utilizando composiciones de reducción de NO_x de acuerdo con la presente invención.

[0020] Otro aspecto de la invención es suministrar procesos FCC mejorados para la reducción del contenido de NO_x en gases desprendidos del regenerador FCCU sin afectar sustancialmente la conversión de hidrocarburo o el rendimiento de los productos de petróleo producidos durante el proceso FCC.

[0021] Estos y otros aspectos de la presente invención se describen en detalle adicional adelante

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0022] La figura es una representación gráfica de la efectividad del aditivo A y del aditivo B, preparados en los ejemplos 1 y 2, respectivamente, para reducir las emisiones de NO_x provenientes del regenerador DCR versus el tiempo sobre la corriente, cuando se mezclan los aditivos con un catalizador de craqueo comercialmente disponible (SUPERNOVA®-DMR+, obtenido de Grace Davison, Columbia, MD), que contiene 0,25 por ciento en peso de un promotor de platino, CP-3® (obtenido de Grace Davison, Columbia, MD) y que se desactiva utilizando un procedimiento de Vaporizado de Propileno Cíclico como se describió en el ejemplo 3.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0023] Aunque se conocen varios óxidos de nitrógeno que son relativamente estables a condiciones ambientales, para los propósitos de la presente invención, el NO_x será utilizado aquí para representar óxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno (óxidos de nitrógeno nocivos principales) así como también N₂O₄, N₂O₅ y mezclas de estos.

[0024] La presente invención comprende el descubrimiento que el uso de zeolita ferrierita contiene composiciones para la reducción de NO_x en combinación con un catalizador de craqueo catalítico de fluido (FCC), preferiblemente un catalizador que comprende una zeolita tipo Y, es muy efectivo para la reducción de emisiones NO_x liberadas del regenerador FCCU bajo las condiciones de procesos FCC sin un cambio sustancial en la conversión de alimentación de hidrocarburo o el

rendimiento de los productos craqueados. Las composiciones para la reducción de NO_x típicamente comprenden una composición en partículas que contienen partículas de ferrierita zeolita. En una modalidad preferida de la invención, las partículas de ferrierita están unidas con un ligador inorgánico. Las composiciones para la reducción de NO_x que contienen ferrierita zeolita se pueden agregar al inventario circulante de catalizador de craqueo catalítico como un aditivo de partícula separada o incorporado como un componente integral en el catalizador de craqueo.

[0025] Para los propósitos de la presente invención, la frase "un cambio substancial en la conversión de alimentación de hidrocarburo o el rendimiento de los productos craqueados" se define aquí para significar en la alternativa, (i) menos de un 50% de cambio relativo, preferiblemente menos de un 30% de cambio relativo y más preferiblemente menos de un 15% de cambio relativo en el rendimiento del LPG (gas de petróleo licuificado) comparado con el rendimiento de línea base del mismo o substancialmente el mismo producto; o (ii) menos del 30% del cambio relativo, preferiblemente menos de un 20% y más preferiblemente menos de un 10% de cambio relativo en el rendimiento de LCO (aceites de ciclo ligero), sedimento y gasolina en combinación con LPG comparada con el rendimiento de línea base del mismo o substancialmente los mismos productos; o (iii) menos del 10% de cambio relativo, preferiblemente menos del 6.5% de cambio relativo y más preferiblemente menos de un 5% de cambio relativo en la conversión de alimentación de un hidrocarburo comparado con la conversión de línea base. La conversión se define como $100\% \times (1 - \text{rendimiento de sedimentos} / \text{rendimiento LCO})$. Cuando la composición para la reducción de NO_x se utiliza como un aditivo separado, la línea base es la conversión media o el rendimiento de un producto en el FCCU, que opera con el mismo o

substancialmente la misma alimentación y bajo al misma o substancialmente la misma reacción y condiciones unitarias, pero antes de que el aditivo de la presente invención se agregue al inventario de catalizador. Cuando la composición de reducción de NO_x está integrado en las partículas de catalizador de craqueo para suministrar un sistema de catalizador de reducción de NO_x integral, un cambio significativo en la conversión o rendimiento del hidrocarburo en los productos craqueados se determina utilizando una línea base definida como la conversión media o el rendimiento de un producto en el mismo o substancialmente la misma FCCU que opera con la misma o substancialmente la misma alimentación, bajo la misma o substancialmente la misma reacción y condiciones unitarias, y con un inventario de catalizador de craqueo que comprende la misma o substancialmente la misma composición de catalizador de craqueo que la que contiene la composición de reducción de NO_x , excepto que la composición para reducción de NO_x se reemplaza en el catalizador de craqueo con un componente de matriz tal como caolín u otro llenador. Los cambios porcentuales especificados anteriormente son derivados de análisis estadístico de los datos de operación DCR.

[0026] Cualquier ferrierita zeolita se utiliza para prepara las composiciones para reducción de NO_x de la invención. Sin embargo, se prefiere que la ferrierita zeolita tenga un área de superficie de al menos $100 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente al menos $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y más preferiblemente al menos $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y un radio molar SiO_2 a Al_2O_3 de menos de 500, preferiblemente menos de 250, más preferiblemente, menos de 100. en una modalidad de la invención, la ferrierita zeolita es intercambiada con un material seleccionado que consiste de hidrógeno, amonio, metal alcalino y combinaciones de estos, antes de la incorporación en el ligador o el catalizador

FCC. El metal alcalino preferido es aquel seleccionado del grupo que consiste de sodio, potasio y mezclas de estos.

[0027] Opcionalmente, la ferrierita zeolita puede contener cantidades estabilizantes, por ejemplo, hacia aproximadamente 25% en peso, de un metal estabilizante (o ión de metal), preferiblemente incorporado en los poros de la zeolita. Los metales estabilizantes adecuados incluyen, pero no están limitadas a metales seleccionados que consisten de los Grupos IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA, las Series de Lantánido de la Tabla Periódica, Ag y mezclas de estos. Preferiblemente, los metales estabilizantes son seleccionados del grupo que contiene los Grupos IIIB, IIA, IIB, IIIA y las Series de Lantánido de la Tabla Periódica, y mezclas de estos. Más preferiblemente, los metales estabilizantes son seleccionados del grupo que consiste de lantano, aluminio, magnesio, zinc, y mezclas de estos. El metal se puede incorporar en los poros de la ferrierita zeolita mediante cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, intercambio de ión impregnación o similar. Para los propósitos de esta invención la Tabla Periódica referenciada aquí anteriormente es la Tabla Periódica según fue publicada por el American Chemical Society.

[0028] La cantidad de la ferrierita zeolita utilizada en las composiciones para red de NO_x de la invención variará dependiendo de varios factores, que incluyen pero no están limitados a, el modo de combinar la ferrierita zeolita con el catalizador de craqueo catalítico y el tipo de catalizador de craqueo utilizado. En una modalidad de la invención, las composiciones para reducción de NO_x son composiciones de catalizador/aditivo separadas y comprenden una composición de partícula formada por partículas ligantes de ferrierita zeolita con un ligador inorgánico adecuado. De manera general, la cantidad de ferrierita zeolita presente en las copos para

reducción de NO_x , en particular es al menos 10, preferiblemente al menos 30, más preferiblemente al menos 40 y aun más preferiblemente al menos 50, por ciento en peso con base en el peso total de la composición. Típicamente, la composición de catalizador/aditivo en partícula de la invención contiene desde aproximadamente 10 a aproximadamente 85, preferiblemente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 80, más preferiblemente, desde aproximadamente 40 a aproximadamente 75, por ciento en peso de ferrierita zeolita con base en el peso total de la composición de catalizador/aditivo.

[0029] Los materiales ligadores útiles para preparar las composiciones en partículas de la invención incluyen cualquier ligador inorgánico que es capaz de unir polvos de ferrierita zeolita para formar partículas que tengan propiedades adecuadas para el uso en el FCCU bajo condiciones de proceso FCC. Los materiales ligadores inorgánicos típicos útiles para preparar composiciones de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no están limitados a, alúmina, sílice, sílice alúmina, fosfato de aluminio y similares, y mezclas de estos. Preferiblemente, el ligador se selecciona del grupo que consiste de, alúmina, sílice, sílice alúmina. Más preferiblemente el ligador comprende alúmina. Aun más preferiblemente, el ligador comprende un ácido o una base de alúmina peptizada. Más preferiblemente el ligador comprende un sol de alúmina, por ejemplo, clorohidrol aluminio. Generalmente, la cantidad de material de ligador presente en las composiciones para reducción de NO_x , en partículas comprende desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso, de la composición para reducción de NO_x , de la invención.

[0030] Los materiales adicionales opcionalmente presentes en las composiciones de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, llenadores (arcilla de caolín) o materiales de matriz (por ejemplo, alúmina, sílice, sílice alúmina, itria, lantana, cerio, neodimio, samaria, europio, gadolinio, titanio, zirconio, praseodimio y mezclas de estos). Cuando se utilizan, los materiales adicionales son utilizados en una cantidad que no afecta significativamente de manera contraria el desempeño de las composiciones para reducir las emisiones de NO_x relacionadas desde el regenerador FCCU bajo las condiciones FCC, la conversión de alimentación del hidrocarburo o el rendimiento del producto del catalizador de craqueo. En general los materiales adicionales comprenderán no más de aproximadamente 70% en peso de las composiciones. Se prefiere, sin embargo, que las composiciones de la invención consistan esencialmente de ferriente y un ligador inorgánico.

[0031] Las composiciones para reducción de NO_x en partículas de la invención deben tener un tamaño de partículas suficiente para permitirle a la composición ser circuladas en la totalidad del FCCU simultáneamente con el inventario del catalizador de craqueo durante el proceso FCC. Típicamente la composición de la invención tendrá un tamaño de partícula medio mayor de 45 µm. Preferiblemente, el tamaño de partícula medio es de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 µm, más preferiblemente, desde aproximadamente 55 a aproximadamente 150 µm, aun más preferiblemente desde aproximadamente 60 a aproximadamente 120 µm. Las composiciones de la invención típicamente tienen un valor de índice de desgaste Davison (DI) de menos de aproximadamente, 50, preferiblemente menos de aproximadamente 20, más preferiblemente menos de aproximadamente 15,.

[0032] Aunque la presente invención no está limitada a ningún proceso particular de preparación, típicamente las composiciones para reducción de NO_x en partículas de la invención se preparan al formar una suspensión acuosa que contiene la ferrierita zeolita, componentes de zeolita opcionales, el ligador inorgánico y los materiales de matriz opcionales, en una cantidad suficiente para suministrar al menos 10.0% en peso de ferrierita zeolita y al menos 5.0% en peso del material ligador en la composición para reducción de NO_x y, posteriormente, secar por rociado la suspensión acuosa para formar partículas. Las partículas secadas por rociado son opcionalmente secadas a una temperatura suficiente durante un tiempo suficiente para removerlos volátiles, por ejemplo, a aproximadamente 90° C a aproximadamente 320° C durante aproximadamente 0.5 a aproximadamente 24 horas. En una modalidad preferida de la invención, la suspensión acuosa que contiene ferrierita zeolita es molida antes del secado por rociado para reducir el tamaño de partícula medio de los materiales contenidos en la suspensión a 10 µm o menos, preferiblemente 5 µm o menos, más preferiblemente 3 µm o menos. La suspensión acuosa que contiene ferrierita zeolita se puede moler antes de o después de la incorporación del ligador y/o los materiales de matriz según se desee.

[0033] La composición secada por rociado se puede calcinar a una temperatura y durante un tiempo suficiente para remover los volátiles y suministrar dureza suficiente al ligador para uso en el FCCU bajo las condiciones de proceso FCC, preferiblemente desde aproximadamente 320° C a aproximadamente 900° C desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 6 horas.

[0034] Opcionalmente, la composición secada o calcinada es lavada intercambiada con una solución acuosa de amonio o sal de amonio (por ejemplo, sulfato de

amonio, nitrato, cloruro, carbonato, fosfato y similares) o un ácido inorgánico u orgánico (sulfúrico, nítrico, fosfórico, clorhídrico, acético, fórmico y similares) para reducir la cantidad de metales alcalinos, por ejemplo, sodio o potasio, en el producto terminado.

[0035] Las composiciones para reducción de NO_x en partículas de la invención son circuladas en la forma de aditivos de partículas separados junto con el catalizador de craqueo principal en la totalidad del FCCU. De manera general, la composición de catalizador/aditivo se utiliza en una cantidad de al menos 0.1% en peso del inventario de catalizador FCC. Preferiblemente la cantidad de la composición de catalizador/aditivo utilizada varía desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 75% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso del inventario del catalizador FCC. La composición de catalizador/aditivo de partícula separada de la invención se pueden agregar al FCCU de manera convencional, por ejemplo, catalizador conjunto al regenerador o mediante cualquier otro método conveniente

[0036] En una segunda modalidad de la invención, la ferrierita zeolita se integra o se incorporan en las mismas partículas de catalizador de craqueo para suministrar un sistema de catalizador de reducción de NO_x integral. De acuerdo con esta modalidad de la invención, la ferrierita zeolita se puede agrega al catalizador en cualquier etapa durante la elaboración del catalizador antes del secado por rociado antes de secar por rociado la suspensión de catalizador de craqueo para obtener el catalizador de craqueo fluido, sin importar cualquiera etapas de procesamiento opcionales o requeridas adicionales necesarias para terminar la preparación del catalizador de craqueo Sin intentar limitar la incorporación de la ferrierita, y cualquier componente de zeolita opcional, dentro del catalizador de

craqueo a cualquier método específico de la elaboración del catalizador de craqueo, típicamente la ferrierita zeolita, cualquier zeolita adicional, la zeolita catalizadora de craqueo, usualmente del tipo USY o REUSY, y cualquiera material de matriz son suspendidos en agua. La suspensión es molida para reducir el tamaño de partícula medio de los sólidos en la suspensión de al menos de 10 μm , preferiblemente a menos de 5 μm , mas preferiblemente menos de 3 μm la suspensión molida es combinada con un ligador inorgánico adecuado, es decir un ligador de sol se sílice, y un material de matriz opcional, por ejemplo, arcilla. La suspensión resultante se mezcla y se seca por rociado para suministrar un material catalizador. El catalizador secado por rociado es opcionalmente lavado utilizando una solución acuosa de hidróxido de amonio, una sal de amonio, un ácido inorgánico u orgánico, y agua para remover las sales indeseables. El catalizador lavado se puede intercambiar con sales de tierras raras solubles en agua, por ejemplo, cloruros de tierras raras, nitratos y similares.

[0037] Alternativamente, la ferrierita zeolita, las zeolitas adicionales opcionales, la zeolita catalizadora de craqueo, cualquier material de matriz, una sal soluble en agua de tierra rara, el ligador de sol de arcilla y alúmina son suspendidos en agua y mezclados. La suspensión es molida y secada por rociado. El catalizador secado por rociado se calcina entre aproximadamente 250° C a aproximadamente 900° C. El catalizador secado por rociado puede entonces opcionalmente ser lavado utilizando una solución acuosa de hidróxido de amonio, una sal de amonio, un ácido inorgánico u orgánico, y agua para remover las sales indeseables. Opcionalmente, el catalizador puede ser intercambiado con una sal de tierra rara soluble en agua después de que esta ha sido lavada, por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica.

[0038] Cuando se integra en las partículas de catalizador FCC el compuesto de ferrierita zeolita típicamente representa al menos aproximadamente 0.1% en peso de la partícula de catalizador FCC. Preferiblemente, la cantidad de ferrierita zeolita utilizada varía desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 60% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 0% en peso, de las partículas del catalizador FCC.

[0039] El catalizador FCC integrado comprenderá típicamente la ferrierita zeolita junto con la zeolita catalizador de craqueo, los materiales unidores inorgánicos, y opcionalmente, la matriz, llenadores, y otros componentes aditivos tales como trampas de metales (por ejemplo para Ni y V) para componer el catalizador de craqueo. La zeolita catalizadora de craqueo, usualmente del tipo Y, USY, REUSY, suministra la mayoría de la actividad de craqueo y está típicamente presente en el rango de aproximadamente 10 a aproximadamente 75, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 y más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 50% en peso con base en el peso total de la composición. El material ligador inorgánico útil para preparar las composiciones catalizadoras integradas de acuerdo con la presente invención incluye, cualquier material inorgánico capaz de unir el componente del catalizador integrado para formar partículas que tengan propiedades adecuadas para uso en el FCCU bajo las condiciones del proceso FCC. Típicamente, los materiales ligadores inorgánicos incluyen, pero no están limitados a, alúmina, sílice, sílice alúmina, fosfato de aluminio y similares, y mezclas de estos. Preferiblemente, el ligador se selecciona del grupo que consiste de, alúmina, sílice, sílice alúmina. Generalmente, la cantidad de material ligador presente en la composición de catalizador integrada es menos de 50% en peso, con base en el peso total de la composición catalizadora. Preferiblemente, la cantidad de material ligador

presente en las composiciones catalizadoras integradas varían desde aproximadamente 5 a aproximadamente 45% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso y aún más preferiblemente desde aproximadamente 15 a aproximadamente 25%, con base en el peso total de la composición

[0040] Los materiales de la matriz opcionalmente presentes en las composiciones catalizadoras integradas de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, alúmina, sílice, sílice alúmina, óxidos de tierras raras tales como lantana, óxidos de metales de transición tales como titanio, zirconio, y óxido de manganeso, óxidos del grupo IIA tales como óxidos de magnesio y bario, arcillas tales como caolín, y mezclas de estos. La matriz o los llenadores pueden estar presentes en el catalizador integral en la cantidad de menos de 50% en peso con base en el peso total de la composición. Preferiblemente, la matriz y los llenadores si es que hay alguno, están presentes en una cantidad que varía desde aproximadamente 1 a aproximadamente 45 por ciento en peso con base en el peso total de la composición de catalizador.

[0041] Las propiedades de tamaño y desgaste de la partícula del catalizador integral afectan las propiedades de fluidización en la unidad y determinan que también retenido es el catalizador en la unidad FCC comercial. La composición de catalizador integral de la invención típicamente tiene un tamaño de partícula media de aproximadamente 45 a aproximadamente 200 μm más preferiblemente desde aproximadamente 50 μm a aproximadamente 150 μm . Las propiedades de desgaste del catalizador integral, medida mediante el Índice de Desgaste Davinson (DI), tienen un valor DI de menos de 50 más preferiblemente menos de 20 y más preferiblemente menos de 15.

[0042] En una modalidad preferida de la invención, el catalizador de craqueo FCC contiene una zeolita tipo Y. la ferrierita zeolita se puede agregar como un partícula de aditivo separada a un inventario circulante del catalizador de craqueo o ser incorporada directamente en la zeolita tipo Y que contiene el catalizador de craqueo como un componente integral del catalizador. En cualquier caso se prefiere que la ferrierita zeolita este presente en la composición final en una cantidad suficiente para suministrar en el inventario de catalizador total una proporción de ferrierita zeolita de la zeolita tipo Y de menos de 2, preferiblemente menos de 1.

[0043] Está también dentro del alcance de la invención incluir componentes de zeolita adicionales en la ferrierita zeolita que contenga composiciones de reducción de NO_x de la invención. Los componentes de zeolita adicionales pueden ser cualquier zeolita que no afecte adversamente el desempeño de reducción del NO_x u origine un cambio substancial en la conversión de hidrocarburo o el producto craqueado produzca durante el proceso FCC. Preferiblemente, el componente de zeolita adicional es una zeolita que tiene un tamaño de poro que varía desde aproximadamente 3 a aproximadamente 7.2 Ångstrom con una proporción molar de SiO₂ a Al₂O₃ de menos de aproximadamente 500, preferiblemente menos 250. preferiblemente, el componente de zeolita adicional es una zeolita seleccionada del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, zeolita L, zeolita Rho, erronita, 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, Merlinita, Lovdarita, Levina, Laumontita, Epistilbita, Melonita, Gismondina, Cancrinita, Brewsterita, Estilbita, Paulingita, Goosecreekita,

Natrolita o mezclas de estos. Más preferiblemente, el componente de zeolita adicional se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, zeolita L, zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, Ofretita, A, ZSM-12 y mezclas de estos. El componente de zeolita adicional se utiliza en cualquier cantidad que no afecte significativamente de manera adversa el desempeño de las composiciones de reducción de NO_x para reducir las emisiones de NO_x y mantenga substancialmente la conversión de hidrocarburo o el rendimiento del producto del catalizador de craqueo con relación al uso del catalizador de craqueo sin la composición de catalizador/aditiva. Típicamente, el componente de zeolita adicional se utiliza en una cantidad que varía desde aproximadamente 1 a aproximadamente 80, preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 70, por ciento en peso de la composición de catalizador/aditivo. Donde la composición de reducción de NO_x se utiliza como un componente integral del catalizador, el componente de zeolita adicional se utiliza preferiblemente en una cantidad que varía desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 60, más preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 40, por ciento en peso de la composición catalizadora.

[0044] En un corto resumen, el proceso FCC involucra el craqueo de fuentes de alimentación de hidrocarburo pesada hasta productos más ligeros mediante el contacto de la fuente de alimentación en un proceso de craqueo de recirculación de catalizador cíclico con un inventar de catalizador de craqueo fluidizable circulante que consiste de partículas que tengan un tamaño medio que varíe desde aproximadamente 50 a aproximadamente 150 μm , preferiblemente desde aproximadamente 60 a aproximadamente 120 μm . EL craqueo catalítico de estas fuentes de alimentación de hidrocarburo con peso molecular relativamente alto

dan como resultado la producción de un producto de hidrocarburo de peso molecular mas bajo. Las etapas significativas en el proceso FCC cíclico son:

- (i). La alimentación es catalíticamente craqueada en una zona de craqueo catalítico, normalmente una zona de craqueo elevadora, que opera a unas condiciones de craqueo catalíticas al conectar la alimentación con una fuente de catalizador de craqueo regenerado caliente para producir un efluente que comprende productos de craqueo y gastar el coque que contiene catalizador y los hidrocarburos;
- (ii). El efluente se descarga y se separa, normalmente en uno o más ciclones, en una fase de vapor rica en el producto craqueado y una fase rica en sólidos que comprende el catalizador gastado;
- (iii). La fase de vapor se remueve como producto y fraccionada en la columna principal FCC y sus columnas laterales asociadas para formar productos de craqueo de gas y líquidos que incluyen gasolina;
- (iv). El catalizador gastado es pelado, usualmente, con vapor para remover los hidrocarburos ocluidos, provenientes del catalizador, después de lo cual el catalizador pelado es oxidativamente regenerado en una zona de regeneración de catalizador para producir catalizador caliente, regenerado que es entonces reciclado a la zona de craqueo para craquear cantidades adicionales de la alimentación.

[0045] El catalizador FCC convencional incluye, por ejemplo, catalizadores basados en zeolita con un componente de craqueo de faujasita como se describe

en la revisión seminal de Venuto y Habib, *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1, así como también numerosas otras fuentes tales como Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1. Preferiblemente, el catalizador FCC es un catalizador que comprende un componente de craqueo activo de zeolita tipo Y. en una modalidad particularmente preferida de la invención, el catalizador FCC consiste de un ligador, usualmente sílice, alúmina, o sílice alúmina, un componente activo de zeolita tipo Y, una o más alúminas de matriz y/o alúminas de sílice, y llenadores tal como la arcilla caolín. La zeolita tipo Y puede estar presente en una o más formas y puede haber sido ultra estabilizada y/o tratada con cationes estabilizantes tales como cualquiera de las tierras raras.

[0046] Los procesos FCC típicos son conducidos a temperatura de reacción de 480° C a 600° C con temperaturas de regeneración de catalizador de 600° C a 800° c. como es bien conocido en la técnica, la zona de regeneración del catalizador puede consistir de un simple o múltiples recipientes de reactor. Las composiciones de la invención pueden ser utilizadas en el procesamiento FCC de cualquiera de las fuentes de alimentación de hidrocarburo típicas. Las fuentes de alimentación adecuadas incluyen destilados de petróleo o residuales de aceites crudos, los cuales cuando se craquean catalíticamente, suministran bien sea gasolina o un producto de aceite de gas. Las alimentaciones sintéticas que tiene punto de ebullición por encima de 204° C a aproximadamente 816° C, tales como aceite proveniente de carbón, arenas de alquitrán o aceites de pizarra, también se pueden incluir.

[0047] Con el fin de remover el coque del catalizador se agrega oxígeno o aire a la zona de regeneración. Esto se desarrolla mediante un dispositivo de rociado

adecuado en el fondo de la zona de regeneración, o si se desea, se agrega oxígeno adicional a la fase diluida o densa de la zona de regeneración

[0048] Las composiciones para reducción de NO_x de acuerdo con la invención se reducen dramáticamente, es decir, por al menos 10%, preferiblemente al menos 20%, a las emisiones de NO_x en el efluente regenerador FCCU durante la regeneración del catalizador, aunque manteniendo substancialmente la conversión de alimentación del hidrocarburo o el rendimiento de los producto craqueados, por ejemplo, gasolina y olefinas ligeras, obtenidas del catalizador de craqueo. En algunos casos la reducción del NO_x del 90% o más es fácilmente logable utilizando las composiciones y el método de la invención sin afectar significativamente la conversión de producción o de alimentación de los productos craqueados. Sin embargo, como se entenderá por un experto en la técnica de catalizador, la proporción der. De NO_x dependerá de factores tales como, por ejemplo, la composición en la cantidad de aditivo utilizada, el diseño y la manera en la cual la unidad de craqueo catalítico es operada, incluyendo pero no limitado al nivel de oxígeno y la distribución del aire en el regenerador, la profundidad del lecho de catalizador en el regenerador, la operación de pelado y la temperatura de regenerador, las propiedades de la fuente de alimentación de hidrocarburo craqueada, y la presencia de otros aditivos catalíticos que pueden afectar la química y la operación del regenerador. Así, en razón a que cada FCCU es diferente en algunos o todos estos aspectos, la efectividad del proceso de la invención se puede esperar que varíe de unidad a unidad. Las composiciones de reducción de NO_x de la invención también evitan un incremento significativo en la producción de coque durante el proceso FCC.

[0049] También está dentro del alcance de la invención que las composiciones de reducción de NO_x de la invención puedan ser utilizadas solas o en combinación con uno o más componentes de reducción NO_x adicionales, para lograr la reducción de NO_x más eficientemente que el uso de cualquiera de las composiciones solas. Preferiblemente, el componente de reducción de NO_x adicional es un material no zeolítico, esto es, un material que no contiene ninguna o substancialmente ninguna zeolita (es decir menos de 5 por ciento en peso, preferiblemente menos de 1 por ciento en peso).

[0050] Una de tales clases de materiales no zeolíticos adecuados para el uso en combinación con las composiciones de reducción de NO_x de la invención incluyen metales nobles que contienen composiciones de reducción de NO_x tales como las mostradas y descritas en la Patente U.S: No 6,660,683 cuya descripción completa se incorpora aquí como referencia. Las composiciones en esta clase comprenderán típicamente una mezcla de partículas de (1) un óxido de metal ácido que no contiene substancialmente zeolita (preferiblemente que consiste de sílice y alúmina, más preferiblemente que contiene al menos 1 por ciento en peso de alúmina); (2) un metal alcalino (al menos 0.5 por ciento en peso, preferiblemente 1 a aproximadamente 15 por ciento en peso), un metal alcalino terreo (al menos 0.5 por ciento en peso, preferiblemente 0.5 a aproximadamente 50 por ciento en peso) y mezclas de estos; (3) al menos 0.1 por ciento en peso de un componente de óxido de metal de almacenamiento de oxígeno (preferiblemente cerio); y (4) al menos 0.1 ppm de un componente de metal noble (preferiblemente Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, Re y mezclas de estos). La composición preferida en esta clase de materiales comprende (1) un óxido ácido que contiene el menos 50 por ciento en peso de alúmina y substancialmente ninguna zeolita; (2) al menos 0.5% en peso de un metal alcalino y/o un metal alcalino terreo mezclas

de estos; (3) aproximadamente 1 a aproximadamente 25 por ciento en peso de un óxido de metal de transición capaz de almacenamiento de oxígeno o una tierra rara (preferiblemente cerio); y (4) al menos 0.1 ppm de un metal noble seleccionado del grupo que consiste de Pt, Rh, Ir, y una combinación de estos, todos los porcentajes estando basados en el peso total de la composición de catalizador/aditivo oxidativa.

[0051] Otra clase de materiales no zeolíticos adecuados para uso en combinaciones con las composiciones para reducción de NO_x de la invención incluyen un promotor de combustión de CO de NO_x bajo, como se muestra y se describe en la Patentes U.S. No. 6,165,933 y 6,358,881, cuya descripción completa se incorporan aquí como referencia. Típicamente, las composiciones promotoras de combustión de NO_x CO bajo comprenden (1) un soporte de óxido ácido; (2) un metal alcalino y/o un metal alcalino térreo o mezclas de estos; (3) un óxido de metal de transición que tiene una capacidad de almacenamiento de oxígeno y (4) paladio. El soporte de óxido ácido preferiblemente contiene sílice alúmina. Cerio es el óxido de almacenamiento de oxígeno preferido. Preferiblemente, la composiciones para reducción de NO_x comprende (1) un soporte de óxido de metal ácido que contenga al menos 50 por ciento en peso de alúmina; (2) aproximadamente 1-10 partes en peso, medidas como óxido de metal, de al menos un metal alcalino, metal alcalino térreo o mezclas de estos; (3) al menos una parte en peso de CeO_2 ; y (4) aproximadamente 0.01-5.0 partes en peso de Pd, todas las dichas partes en peso de los componentes (2) y (4) siendo por 100 partes en peso de dicho material de soporte de óxido de metal ácido.

[0052] Aun otra clase de materiales no zeolíticos adecuados para uso en combinación con las composiciones para reducción de NO_x de la invención

incluyen composiciones de reducción de NO_x como se demuestra y se describe en las patentes U.S. No. 6,280,607 B1, 6,143,167, 6,379, 536 y 6,129, 834, la descripción completa de estas patentes se incorpora aquí como referencia. En general, las composiciones para reducción de NO_x comprenden comprende (1) un soporte de óxido ácido; (2) un metal alcalino, y/o metal alcalino térreo o mezclas de estos, (3) un óxido de metal de transición que tenga capacidad de almacenamiento de oxígeno; y (4) un metal de transición seleccionado del grupo IB y IIB de la Tabla Periódica. Preferiblemente, el soporte de óxido ácido contiene al menos 50 por ciento en peso de alúmina, y preferiblemente contiene sílice alúmina. La Cerio es el óxido de almacenamiento de oxígeno preferido. En una modalidad preferida de la invención la composición para reducción de NO_x comprende (1) un soporte de óxido ácido que contiene al menos 50 por ciento en peso de alúmina; (2) 1-10 por ciento en peso, medido como óxido de metal, un metal alcalino, un metal alcalino térreo o mezclas de estos, (3) al menos 1 por ciento en peso de CeO_2 ; y (4) 0.01-5.0 partes de por ciento en peso de un metal de transición, medido como de metal de Cu o Ag, todas las partes en peso de los componentes (2) –(4) siendo por 100 partes en peso de dicho de soporte de óxido ácido.

[0053] Otra clase de materiales de reducción de NO_x no zeolíticos adecuados para uso en combinación con las composiciones para reducción de NO_x de la invención incluyen aditivos basados en espinel de magnesio-aluminio que hasta el momento son útiles para la remoción de óxidos de azufre provenientes de un regenerador FCC. Las patentes de ejemplo que muestran y describen este tipo de materiales incluyen las Patentes U.S. No. 4,963,520, 4,957,892, 4,957,718, 4,790, 982, 4,471,070, 4,472,532, 4,476,245, 4,728,635, 4,830,840, 4,904,627, 4,428,827, 5,371,055, 4,495,304, 4,642,178, 4,469,589, 4,758,418, 4,522,937, 4,472,267 y

4,495,305 la descripción completa de dichas patentes se incorpora aquí como referencia. Preferiblemente, las composiciones en esta clase comprenden al menos un espinel que contiene metal que incluye un primer metal y un segundo metal que tiene una valencia mayor que la valencia de dicho primer metal, al menos un componente de un tercer metal diferente de dicho primero y segundo metales y al menos un componente de un cuarto metal diferente de dicho primero, segundo y tercero metales, en donde dicho tercer metal se selecciona del grupo que consiste de los metales del grupo IB, los metales del grupo IIB, los metales del grupo VIA, los metales de tierras raras los metales del grupo de platino y mezclas de estas y dicho cuarto metal se selecciona del grupo que consiste de hierro, níquel, titanio, cromo, manganeso, cobalto, germanio, estaño, bismuto, molibdeno, antimonio, vanadio y mezclas de estos. Preferiblemente, el espinel que contiene metal comprende magnesio como dicho primer metal y aluminio como dicho segundo metal, y la proporción atómica del magnesio al aluminio en dicho espinel es al menos aproximadamente 0.17. el tercer metal en el espinel preferiblemente comprende un metal seleccionado del grupo que consiste de los metales del grupo del platino, y metales de tierras raras y mezclas de estos. El tercer metal componente está preferiblemente presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 20 por ciento en peso, calculado como el tercer metal elemental, y dicho cuarto componente de metal está presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 10 por ciento en peso, calculado como el metal cuarto elemental.

[0054] Otros materiales no zeolíticos útiles en la combinación con los aditivos para reducción de NO_x de la invención, incluyen, pero no están limitados a, catalizador basado en zinc tal como el mostrado y el descrito en la Patente U.S. No. 5,002,654; antimonio basado en aditivos de reducción de NO_x tal como el

mostrado y el descrito en la Patente U S No 4,988,432; aditivos para reducción de NO_x perovskita-espinel tales como los mostrados y los descritos en las Patentes U.S. Nos. 5,364,517 y 5,565,181; catalizadores de hidrotalcita y composiciones aditivas tales como las mostradas y las descritas en las Patentes U S. Nos 4,889,615 4,946,581, 4,952,382, 5,114,691, 5,114,898, 6,479,421 B1 y la Publicación Internacional PCT No WO 95/03876; y las composiciones aditivas y promotoras de NO_x bajo tales como se describieron, por ejemplo en la Patente U S. No. 4,290,878; la descripción completa de cada patente se incorpora aquí como referencia.

[0055] También está dentro del alcance de la invención utilizar las composiciones para reducción de NO_x de la invención en combinación en composiciones para remoción de NO_x como se mostraron y se describieron en la Publicación Internacional PCT No. WO 03/046112 A1 y la Publicación Internacional PCT No. WO 2004/033091 A1, las descripciones completa las cuales se incorporan aquí como referencia. Tal composición para remoción de NO_x generalmente comprende (i) un soporte de óxido ácido (ii) óxido de cerio (iii) un óxido de Lantánido diferente de cerio y (iv) opcionalmente, al menos un óxido de un metal de transición seleccionado del grupo IB y IIB de la Tabla Periódica, metales nobles, y mezclas de estos.

[0056] Cuando se utilizan, las composiciones para reducción de NO_x no zeolíticas adicionales son utilizadas en una cantidad suficiente para suministrar la reducción de NO_x cuando se compara con el uso de las composiciones para reducción de NO_x de ferrierita solas. Típicamente, las composiciones no zeolíticas adicionales son utilizadas en cantidades hasta de aproximadamente 50 por ciento en peso del inventario del catalizador FCC. Preferiblemente, la composición no zeolítica se

utiliza en una cantidad hasta de aproximadamente 30 por ciento en peso, más preferiblemente hasta aproximadamente 10 por ciento en peso del inventario del catalizador FCC. Las composiciones para reducción de NO_x adicional se puede mezclar con el inventario de catalizador FCC como un aditivo de partícula separada. Alternativamente, las composiciones para reducción de NO_x adicionales se pueden incorporar en el catalizador FCC como un componente integral del catalizador.

[0057] También se contempla dentro del alcance de la presente invención que la composición para reducción de NO_x de acuerdo con la presente invención se puede utilizar en combinación con otros aditivos convencionalmente utilizados en el proceso FCC, por ejemplo, aditivos de reducción de SO_x , aditivos de reducción de azufre de gasolina, promotores de combustión de CO, aditivos para la producción de olefinas ligeras, y similares.

[0058] El alcance de la invención no está de ninguna manera destinado a ser limitado por los ejemplos establecidos adelante. Los ejemplos incluyen la preparación de catalizadores/aditivos útiles en el proceso de la invención y la evaluación del proceso de la invención para reducir NO_x en un ambiente de craqueo catalítico. Los ejemplos son dados como ilustraciones específicas de la invención reivindicada. Se debe entender, sin embargo, que la invención no está limitada a los detalles específicos establecidos en los ejemplos.

[0059] Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como también el resto de la especificación que se refiere a las composiciones sólidas o concentraciones, son en peso a menos que se especifique otra cosa. Las concentraciones de mezclas gaseosas están en volumen a menos que se especifique otra cosa.

[0060] Además, cualquier rango de números citado en especificación o reivindicaciones, tal como aquella que representa un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, está destinado a incorporar literalmente de manera expresa aquí mediante referencia o cualquier otra forma, como cualquier número que caiga dentro de tal rango, que incluya cualquier subconjuntos de números dentro de cualquier rango aquí citado

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

[0061] Una composición que comprende 40% de ferrierita, 40% de arcilla y 20% de sol de sílice (Aditivo A) se prepara como sigue. Una suspensión acuosa que contiene 29% de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$) se muele en un molino Drais a un tamaño de partícula promedio de menos de 2.5 μm . La suspensión de ferrierita molida (4160 g) se combina con 1200g de arcilla Natka (base seca) y 6000 g de ligador de sol de sílice (10% de sólidos). El ligador de sol de sílice se prepara de silicato de sodio y alumbre ácido. La suspensión catalítica luego se seca por rociado en un Secador de rociado Bowen. El producto secado por rociado resultante se lava con solución de sulfato de amonio, seguida por agua para dar un catalizador con un nivel de Na_2O de menos de 0.1 por ciento en peso. Las propiedades del Aditivo son mostradas en la Tabla 1 adelante.

[0062] Una composición que comprende 75% de ferrierita y 25% de sol de alúmina (Aditivo B) se prepara como sigue. Una suspensión acuosa se prepara la cual contiene 2174 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólido), 1500 g (base

seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{AlO}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.2$) y suficiente agua adicional para hacer una suspensión la cual contiene aproximadamente 40% de sólidos. La suspensión se muele en un molino Drais a un tamaño de partícula promedio de menos de $2.5 \mu\text{m}$ y luego se seca por rociado en un secador de rociado Bowen. El producto que se seca por rociado se calcina durante 90 minutos a 1100°F . Las propiedades del catalizador son mostradas en la Tabla 1 adelante.

[0063] Los Aditivos A y B se evalúan por su capacidad para reducir las emisiones de NO_x de un FCCU utilizando un Elevador Circulante Davison (DCR). La descripción del DCR se ha publicado en los siguientes documentos: W. Young, G. D. Weatherbee, y S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU Yields' With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant 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 and M. M. Mitchell, Jr. Eds. Studies in Surface Science and Catalysis Volume 76, p. 257, Publishers B. V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89034-7-8.

[0064] El DCR se inicia al cargar la unidad con aproximadamente 1800 g de un catalizador de craqueo disponible comercialmente, SUPERNOVA[®]-DMR+, obtenido de Grace Davison, hidrotérmicamente desactivado en un reactor de lecho fluidizado con 100% de vapor durante 4 horas a 816°C .

Tabla 1

Propiedades de Aditivos Hechos en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2

		Aditivo A	Aditivo B
TV @ 1750 F		10.78	4.68
SiO ₂	% en peso	-	-
Al ₂ O ₃	% en peso	21.741	29.4
Re ₂ O ₃	% en peso	0.011	<0.025
Na ₂ O	% en peso	0.035	0.10
Fe	% en peso	0.441	0.1
TiO ₂	% en peso	0.913	0.0
	% en peso		
SA	% en peso	245	320
Matriz	% en peso	58	85
Zeolita	% en peso	187	235
Tamaño de			
partícula	µm	76	83
promedio			

[0065] Para los propósitos de la evaluación, se utiliza una alimentación FCC comercial como se describe en la Tabla 2 adelante.

Tabla 2

Propiedades de Alimentación Utilizada en Ensayos DCR Descritos en el Ejemplo 3

Gravedad API @ 60° F	21.2
Azufre, % en peso	0.206
Nitrógeno total % en peso	0.31
Nitrógeno básico % en peso	0.0868
Carbono Conradson % en peso	0.3
Ni, ppm	1.5

V, ppm	2 5
Factor K	11.61
Destilación Simulada % en Vol de	
5	498
20	682
40	789
60	865
80	943
FBP	1265

[0066] El DCR se abre con 1% de exceso en el regenerador, y con el regenerador operando a 705 C. Después la unidad estabiliza las emisiones NO_x de línea base se recolectan datos utilizando un Analizador de SO₂/NO_x Lear-Siegler en línea (SM8100A). Subsecuentemente, se inyectan 100 g de catalizador en el DCR que consiste de 4.75 g de una muestra comercial de un promotor de combustión basado en Pt CP-3[®] (obtenido de Grace Davison), que había sido desactivado durante 20 horas a 788° C sin ningún Ni o V agregado utilizando el método de evaporación de Propileno Cíclico (CPS) y 95.25 gramos de SUPERNOVA[®]-DMR+ hidrotérmicamente desactivado. La descripción del método CPS se ha publicado en el L.T. Boock T.F. Petti, y J. A. Rudesill; "Contaminant Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene Steaming of Fluid Catalytic Cracking Catalysts", Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts, ACS Symposium Series 634, p 171 (1996), ISBN 0-8412-3411-6.

[0067] Después de que la unidad se estabiliza de nuevo, se recolectan los datos de las emisiones de NO_x. Posteriormente, 0.525 g del promotor CO con 210 g del Aditivo A, o 105 g del mismo catalizador de craqueo desactivado vaporizado originalmente cargado en el DCR con 105 g de Aditivo B se agrega al DCR. Los resultados se registran en la Tabla 3 de adelante. El TOS es el tiempo de

vaporizado desde el momento de agregar el promotor de combustión Pt CO a la unidad. Como se muestra en la tabla y en la FIGURA, los Aditivos A y B son efectivos para reducir las emisiones NO_x desde el regenerador DCR.

[0068] La Tabla 4 muestra los rendimientos de conversión y los productos con y sin la composición de esta invención. En la Tabla 4 los significados de la conversión y el rendimiento de los productos craqueados se calcula utilizando una muestra de 7 ensayos DCR de línea base. Como se muestra en la Tabla 4, cuando se hace conteo de la variación esperada de experimento a experimento, ambos aditivos A y B son especialmente efectivos para disminuir las emisiones de NO_x sin afectar significativamente los rendimientos de los productos craqueados. En particular, tanto la conversión total como el rendimiento y la gasolina no cambia substancialmente, aunque la fuente de alimentación FCC utilizada en estos experimentos es una alimentación de nitrógeno alta.

Tabla 3

Reducción de Emisiones de NO_x del Regenerador del Elevador Circulante Davison
(DCR) Cuando se Utilizan Aditivos A y B Basados en Ferrierta Zeolita

Aditivo	Cantidad (%)	TOS (h)	Proporción de		Reducción de NO _x
			Gas de Chimenea (l/h NPT)	NO _x (nppm)	
Catalizador			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

Catalizador			943	32	
CP-3® CPS	0 25	1.6	937	474	
Aditivo B	10	3	889	55	88
		4	874	82	83
		24	874	165	65

Tabla 4

Conversión y Rendimientos de Productos Craqueados

Nombre del catalizador	Catalizador de			
	Craqueo w/ 0.25% CÇP-3 (CPS) Promedio de Todos los Ensayos	w/ 10%	w/ 5%	
		Aditivo	Aditivo	w/ 5%
		A	B	Aditivo E
		TOS=1h	TOS=3h	TOS=23h
Temperatura de Salida Rx, C	521	521	521	521
Conversión, % en peso	58.52	57.16	58.14	57.97
Proporción C/O	8 72	8.59	9.69	8.60
Rendimiento de H2, % en peso	0.05	0.05	0.05	0.05
Gas Seco, % en peso	2.00	2.08	2.10	2.03
Total C3 % en peso	4 00	4.36	4 48	.07
C3=, % en peso	3.44	3.78	3.90	3 51
Total C4 % en peso	7 03	7.04	7.22	7.26
iC4, % en peso	1.66	1.53	1 62	1.59
Total C4=, % en peso	5 00	5.15	5.24	5 31
iC4=, % en peso	1.52	1.59	1 62	1.65
Total LPG	11.03	11.39	11.71	11.33
Gasolina, % en peso	42.08	40.46	41.12	41.48
G-Con RON EST	93.21	93.12	93.20	93.12
LCO, % en peso	25.93	25.77	25.40	25.51
Sedimentos, % en peso	15.55	17.07	16.45	16.52
Coque % en peso	3.37	3.17	3.16	3.13

EJEMPLO 4

[0069] Una composición que comprende 65% de ferrierita, 20% de sol de alúmina y 15% de arcilla caolín (ADITIVO C) se prepara como sigue. se prepara una suspensión acuosa la cual contiene 40.1 libras de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 29,3 libras (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.2$) 7.9 libras de arcilla caolín (como es), y 32.5 libras agua adicional, suficiente para hacer una suspensión la cual contiene aproximadamente 40% de sólidos. La suspensión se muele en un molino Drais a un tamaño de partícula promedio de menos de 2.5 μm y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 60 minutos a 1100° F. Las propiedades del catalizador son mostradas en la Tabla 5 adelante.

Tabla 5**Propiedades del Aditivo Hecho en el Ejemplo 4**

	Aditivo C
TV., %	4.76
SiO_2 %	64.73
Al_2O_3 %	33.004
Fe_2O_3 %	0.049
Na_2O %	0.135
Fe %	0.295
TiO_2 %	0.448
D1:	1.3
APS, micrones	93
Área de Superficie, m^2/g :	257
ZSA m^2/g .	205
MSA m^2/g .	52

EJEMPLO 5

[0070] Una composición en partículas para reducción de NO_x (Aditivo D) se prepara como sigue: se prepara una suspensión de una suspensión acuosa que tiene 20% de sólidos alúmina peptizable (polvo de alúmina Versal 700 obtenido de La Roche Industries Inc, 99% Al_2O_3 30% de humedad). La suspensión de alúmina se prepara utilizando 31.6 libras de alúmina. A la suspensión de alúmina se agregan 3.87 libras de una solución de hidróxido sodio acuoso (NaOH 50%). Luego, 10.4 libras de cristales de carbonato cerio (obtenidos de Rhone Poulenc, Inc., 96% CeO_2 , 4% La_2O_3 , 50% de humedad) se agregan a la suspensión. La suspensión se diluye con una cantidad suficiente de agua para llevar la concentración de sólidos de la suspensión al 12%. Finalmente, se agregaron 3.38 libras de sol de sílice de intercambio de Nalco 1140 (obtenido de Nalco Chemicals Co) a la suspensión. La mezcla se agita para asegurar la buena mezcla y luego se muele en un molino con medio agitado para reducir los aglomerados a substancialmente menos de 10 μm . La mezcla de molido luego se seca por rociado para formar aproximadamente 70 μm de micro esferas y posteriormente calcinada aproximadamente 650° C para remover los volátiles. El material se impregna con una solución acuosa de una sal que contiene Cu (por ejemplo, CuSO_4) para lograr aproximadamente 2% de Cu sobre el producto final, luego se seca por destello. El producto final tuvo el siguiente análisis (base seca): 7.8% SiO_2 , 7.1% Na_2O , 18.5% CeO_2 , 60.2% Al_2O_3 , 1.9% Cu y área de superficie BET de 111 m^2/g .

EJEMPLO 6

100

[0071] El Aditivo C y una mezcla de Aditivos C y D que consisten de 75% de Aditivo C y 25% de Aditivo D se ensayaron en el DCR con una materia prima que tenía las propiedades mostradas en la Tabla 6. La unidad se carga con 1995 g de un catalizador de craqueo en equilibrio (ECAT) que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 7 adelante, y 5 g del promotor de combustión CO comercialmente disponible CP-3®, que había sido desactivado durante 20 horas a 788° C sin ningún Ni o V agregado utilizando el método CPS. Después la unidad se estabiliza, se recolectaron los datos de emisiones de NO_x de línea base. Subsecuentemente, 42 g del Aditivo C o la mezcla del Aditivo C y D se inyectan en la unidad junto con 0.25 g del promotor de combustión, y 157.75 g del catalizador de equilibrio. Los resultados son mostrados en la Tabla 8 de adelante. El TOS es el momento en la corriente desde el momento de agregar el promotor de combustión Pt CO a la unidad. Como lo muestra esta Tabla, tanto el Aditivo A como el Aditivo C y la mezcla de los Aditivos C y D son efectivos para disminuir las emisiones de NO_x en el regenerador de la unidad de DCR. Sin embargo, la mezcla de Aditivos C y D cuando se utilizan en el inventario del catalizador que en la misma cantidad del Aditivo C solo es más efectivo para reducir el NO_x que el Aditivo C.

Tabla 6

Propiedades de Alimentación Utilizada en Ensayos DCR Descritos en el Ejemplo 6

Gravedad API @ 60° F	25.5
Azufre, % en peso	0.369
Nitrógeno total % en peso	0.12
Nitrógeno básico % en peso	0.05
Carbono Conradson % en peso	0.68
Fe, ppm	4

Na, ppm	1.2
Factor K	11.94
<u>Destilación Simulada % en Volumen ° F</u>	
5	513
20	691
40	782
60	859
80	959
FBP	1257

Tabla 7

Propiedades del Catalizador en Equilibrio

ANALIZADOR QUÍMICO

SiO₂	% en peso	49 0
Al₂O₃	% en peso	46.1
Re₂O₃	% en peso	1 44
Na₂O	% en peso	0.32
SO₄		0.10
Fe	% en peso	0 6
TiO₂	% en peso	1.2
Ni	% en peso	1060
V	% en peso	1760
SA	% en peso	174
Matriz	% en peso	127
Zeolita	% en peso	47
Celda Unitaria	Ångstrom	24 28

Tabla 8**Reducción de Emisiones de NO_x Provenientes el Regenerador del Elevador****Circulante Davison (DCR) Cuando se Utilizan Aditivo C o la Mezcla de Aditivo C y****D**

Aditivo	Cantidad de Aditivo (%)	TOS (h)	Proporción de Gas de Chimenea (1/h NPT)	NO_x (nppm)	Reducción de NO_x
Catalizador+ CP-3®	0.25	2	895	152	
Aditivo C	1.9	7	895	91	40
		12	895	90	41
Catalizador+ CP-3®	0.25	2.8	907	169	
Aditivo C+D	1.9	7.8	918	78	54
		12.3	922	78	54

REIVINDICACIONES

- 1 Un proceso para reducir las emisiones de NO_x proveniente de la zona de regeneración durante el craqueo catalítico fluido de una materia prima de hidrocarburo en componentes de pesos molecular inferior, dicho proceso comprende
 - a. poner en contacto una materia prima durante un craqueo catalítico de fluido (FCC) en donde las emisiones NO_x son liberadas de una zona de regeneración de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCCU) que opera bajo condiciones FCC con un inventario circulante de un catalizador de craqueo y un composición en partícula para reducción de NO_x que tiene un tamaño de partícula media de más de 45 µm y que comprende (i) al menos 10 por ciento en peso de ferrierita zeolita, y (ii) desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de un ligador inorgánico seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice alúmina, fosfato de alúmina y mezclas de estos; y
 - b. reducir la cantidad de emisiones NO_x liberadas de la zona de regeneración del FCCU por al menos en 10% comparada con la cantidad de emisiones NO_x liberada en ausencia de la composición en partícula para reducción de NO_x.
2. El proceso de la reivindicación 1 en donde el catalizador de craqueo FCC comprende una zeolita tipo Y.

- 3 El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa (b) es cumplida sin un cambio substancial en la conversión de materia prima de hidrocarburo o el rendimiento de los hidrocarburos craqueados comparados con la conversión de materia prima de hidrocarburo o el rendimiento de los hidrocarburos craqueados obtenidos del catalizador de craqueo solo.
- 4 El proceso de la reivindicación 1 en donde la cantidad de ferrierita zeolita presente en la composición para reducción de NO_x es al menos 30 por ciento en peso de la composición.
- 5 El proceso de la reivindicación 4 en donde la cantidad de ferrierita zeolita presente en la composición para reducción de NO_x es al menos 40 por ciento en peso de la composición.
- 6 El proceso de la reivindicación 5 en donde la cantidad de ferrierita zeolita presente en la composición para reducción de NO_x es al menos 50 por ciento en peso de la composición.
7. El proceso de la reivindicación 1 en donde la cantidad de ferrierita zeolita presente en la composición para reducción de NO_x varía desde aproximadamente 10 a aproximadamente 85 por ciento en peso de la composición.
- 8 El proceso de la reivindicación 7 en donde la cantidad de ferrierita zeolita presente en la composición para reducción de NO_x varía desde

aproximadamente 30 a aproximadamente 80 por ciento en peso de la composición

- 9 El proceso de la reivindicación 8 en donde la cantidad de ferrierita zeolita presente en la composición para reducción de NO_x varía desde aproximadamente 40 a aproximadamente 75 por ciento en peso de la composición.
10. El proceso de la reivindicación 1 o 3 en donde la ferrierita zeolita es intercambiada con un catión seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno, amonio, metal alcalino y combinaciones de estos.
11. El proceso de la reivindicación 1 en donde la ferrierita zeolita comprende además al menos un metal estabilizante.
12. El proceso de la reivindicación 11 en donde el metal estabilizante es un metal seleccionado de los grupos que consisten de los Grupos IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA, las Serie de Lantánido de la Tabla Periódica, Ag y mezclas de estos.
- 13 El proceso de la reivindicación 13 en donde el metal estabilizante se selecciona del grupo que consiste de los Grupos IIIB, IIA, IIB, IIIA y las Series de Lantánidos de la Tabla Periódica, y mezclas de estos.
14. El proceso de la reivindicación 13 en donde el metal estabilizante se selecciona del grupo que consiste de de lantano, aluminio, magnesio, zinc, y mezclas de esto.

15. El proceso de la reivindicación 11 en donde el metal estabilizante se incorpora en los poros de la ferrierita zeolita.
16. El proceso de la reivindicación 1 en donde el ligador inorgánico se selecciona del grupo que consiste de sílice, alúmina, sílice alúmina, y mezclas de estos
17. El proceso de la reivindicación 16 en donde el ligador inorgánico es alúmina.
18. El proceso de la reivindicación 17 en donde la alúmina es alúmina peptizada ácida o básica.
19. El proceso de la reivindicación 17 en donde la alúmina es clorohidrol aluminio.
20. El proceso de la reivindicación 1 en donde la cantidad de ligador inorgánico presente en la composición en partícula para la reducción de NO_x varía desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30 por ciento en peso de la composición.
21. El proceso de la reivindicación 20 en donde la cantidad de ligador inorgánico presente en la composición en partícula para la reducción de NO_x varía desde aproximadamente 15 a aproximadamente 25 por ciento en peso de la composición.

22. El proceso de la reivindicación 1 en donde la composición en partícula para reducción de NO_x comprende además una zeolita adicional diferente de ferrierita zeolita.
23. El proceso de la reivindicación 22 en donde la zeolita adicional es una zeolita que tiene un tamaño de poro que varía desde aproximadamente 3 a aproximadamente 7.2 Ångstrom y una proporción molar SiO_2 a Al_2O_3 de menos de aproximadamente 500.
24. El proceso de la reivindicación 23 en donde la proporción molar SiO_2 a Al_2O_3 de menos de aproximadamente 250.
25. El proceso de la reivindicación 22 en donde la zeolita adicional se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, zeolita L, zeolita 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, Levina, Laumontita, Epistilbita, Melonita, Gismondina, Cancrinita, Brewsterita, Estilbita, Paulingita, Goosecreekita, Natrolita o mezclas de estos.
26. El proceso de la reivindicación 25 en donde la zeolita adicional se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, zeolita L, zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM- 35, Ofretita, A, ZSM-12 y mezclas de estos

27. El proceso de la reivindicación 22, 23 o 25 en donde la zeolita adicional está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 1 a aproximadamente 80 por ciento en peso de la composición.
28. El proceso de la reivindicación 27 en donde la zeolita adicional está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso de la composición.
29. El proceso de la reivindicación 1 a 3 en donde la composición para reducción de NO_x comprende además un material de matriz seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice alúmina, titanio, zirconio, itria, lantana, cerio, neodimio, samaria, europio, gadolinio, praseodimio y mezclas de estos.
30. El proceso de la reivindicación 29 en donde el material de matriz está presente en una cantidad de menos de 70 por ciento en peso.
31. El proceso de la reivindicación 1 o 3 que comprende además recuperar el catalizador de craqueo de dicha etapa de poner en contacto y tratar el catalizador utilizado en una zona de regeneración para regenerar dicho catalizador.
32. El proceso de la reivindicación 31 en donde el catalizador de craqueo y la composición en partícula para reducción de NO_x son fluidizados durante la puesta en contacto de dicha materia prima de hidrocarburo

- 33 El proceso de la reivindicación 1 a 3 que comprende además poner en contacto la alimentación de hidrocarburo con almacenamiento menos una composición para reducción adicional de NO_x.
- 34 El proceso de la reivindicación 33 en donde la composición para reducción adicional de NO_x es una composición no zeolítica.
- 35 El proceso de la reivindicación 34 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende (1) un óxido de metal ácido que no contiene substancialmente zeolita, (2) un componente de metal, medido como el óxido, seleccionado del grupo consiste de un metal alcalino, un metal alcalino terreo y una mezcla de estos, (3) un componente de óxido de metal que almacena oxígeno, y (4) al menos un componente de metal noble.
- 36 El proceso de la reivindicación 33 en donde la composición para reducción adicional de NO_x es una composición promotora de combustión con NO_x CO bajo que comprende (1) un soporte de óxido ácido, (2) un metal alcalino y/o un metal alcalino térreo o mezclas de estos, (3) un óxido metálico de transición que tiene capacidad de almacenamiento de oxígeno y (4) paladio.
37. El proceso de la reivindicación 33 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende (1) un soporte de óxido ácido, (2) un metal alcalino, y/o un metal alcalino térreo o mezclas de estos; (3) un óxido de metal de transición que tiene capacidad de almacenamiento

de oxígeno; y (4) un metal de transición seleccionado de los grupos IB y IIB de la Tabla Periódica y mezclas de estos.

- 38 El proceso de la reivindicación 33 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende al menos un espinel que contiene metal que incluye un primer metal y un segundo metal que tiene una valencia mayor que la valencia de dicho primer metal, al menos un componente de un tercer metal diferente de dicho primero y segundo metales y al menos un componente de un cuarto metal diferente de dicho primero, segundo y tercero metales, en donde dicho tercer metal se selecciona del grupo que consiste de los metales del grupo IB, los metales del grupo IIB, los metales del grupo VIA, los metales de tierras raras, los metales del grupo de platino y mezclas de estas y dicho cuarto metal se selecciona del grupo que consiste de hierro, níquel, titanio, cromo, manganeso, cobalto, germanio, estaño, bismuto, molibdeno, antimonio, vanadio y mezclas de estos
- 39 El proceso de la reivindicación 38 en donde el metal que contiene espinel comprende magnesio como dicho primer metal y aluminio como dicho segundo metal.
40. El proceso de la reivindicación 39 en donde el tercer componente de metal en el espinel que contiene metal se selecciona del grupo que consiste de un metal del grupo de platino, metales de tierras raras y mezclas de estos.

41. El proceso de la reivindicación 38 en donde el tercer componente de metal está presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 20 por ciento en peso, calculado como el tercer metal elemental.
42. El proceso de la reivindicación 38 en donde dicho cuarto componente de metal está presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 10 por ciento en peso, calculado como el cuarto metal elemental.
43. El proceso de la reivindicación 33 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x es un catalizador basado en zinc
44. El proceso de la reivindicación 33 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x es un aditivo para reducción de NO_x basado en antimonio.
45. El proceso de la reivindicación 33 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x de perovskita-espín.
46. El proceso de la reivindicación 33 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x es una composición que contiene hidrotalcita.
47. El proceso de la reivindicación 1 en donde la composición en partícula para reducción de NO_x tiene un tamaño de partícula media de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 µm.

48. El proceso de la reivindicación 47 en donde la composición en partícula para reducción de NO_x tiene un tamaño de partícula media de aproximadamente 55 a aproximadamente 150 μm .
49. El proceso de la reivindicación 1 o 3 en donde la composición en partícula para reducción de NO_x tiene un valor de índice de desgaste Davison (DI) de menos de 50,
50. El proceso de la reivindicación 49 en donde la composición en partícula para reducción de NO_x tiene un valor de DI de menos de 20.
- 51 El proceso de la reivindicación 49 en donde la composición en partícula para reducción de NO_x tiene un valor de DI de menos de 15.
52. El proceso de la reivindicación 2 en donde la cantidad de composición para reducción de NO_x es aquella cantidad suficiente para suministrar una proporción de ferrierita zeolita a zeolita tipo Y en el inventario de catalizador total de menos de 2
- 53 El proceso de la reivindicación 33 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende (i) un óxido metálico ácido (ii) óxido de cerio (iii) un óxido de lantano diferente de cerio y (iv) opcionalmente, al menos un óxido de un metal de transición seleccionado del grupo IB y IIB de la Tabla Periódica, los metales nobles, y mezclas de estos

54. Una composición para catalizador de craqueo de fluido (FCC), cuya composición comprende (a) un componente de craqueo FCC adecuado para catalizar el craqueo de hidrocarburos bajo condiciones FCC, y (b) una composición en partícula para reducción de NO_x que tiene un tamaño de partícula medio mayor de $45\ \mu\text{m}$ y que comprende (i) al menos 10 por ciento en peso de ferriente zeolita, y (ii) aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de un ligador inorgánico seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice alúmina, fosfato de alúmina y mezclas de estos
55. El catalizador de la reivindicación 54 en donde el componente de craqueo FCC contiene una zeolita tipo Y.
56. El catalizador de la reivindicación 55 en donde la composición para reducción de NO_x está presente en una cantidad suficiente para suministrar una proporción de ferriente zeolita a zeolita tipo Y de menos de 2 en la composición de catalizador total.
- 57 El catalizador de la reivindicación 54 en donde la cantidad de ferriente zeolita presente en la composición para reducción de NO_x es al menos 30 por ciento en peso de la composición.
- 58 El catalizador de la reivindicación 57 en donde la cantidad de ferriente zeolita presente en la composición para reducción de NO_x 40 por ciento en peso de la composición.

59. El catalizador de la reivindicación 58 en donde la cantidad de ferrierita zeolita presente en la composición para reducción de NO_x es al menos 50 por ciento en peso de la composición.
60. El catalizador de la reivindicación 54 en donde la cantidad de ferrierita zeolita presente en la composición para reducción de NO_x varía desde aproximadamente 10 a aproximadamente 85 por ciento en peso de la composición
61. El catalizador de la reivindicación 60 en donde la cantidad de ferrierita zeolita presente en la composición para reducción de NO_x varía desde aproximadamente 30 a aproximadamente 80 por ciento en peso de la composición.
62. El catalizador de la reivindicación 61 en donde la cantidad de ferrierita zeolita presente en la composición para reducción de NO_x varía desde aproximadamente 40 a aproximadamente 75 por ciento en peso de la composición.
63. El catalizador de la reivindicación 54 en donde la ferrierita zeolita es intercambiada con un catión seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno, amonio, metal alcalino y combinaciones de estos.
64. El catalizador de la reivindicación 54 en donde la ferrierita zeolita comprende además al menos un metal estabilizante.

- 65 El catalizador de la reivindicación 64 en donde el metal estabilizante es un metal seleccionado del grupo que consiste de los Grupos IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA, las Serie de Lantánido de la Tabla Periódica, Ag y mezclas de estos
66. El catalizador de la reivindicación 65 en donde el metal estabilizante se selecciona del grupo que consiste de los Grupos IIIB, IIA, IIB, IIIA, las Series de Lantánidos de la Tabla Periódica, y mezclas de estos
67. El catalizador de la reivindicación 66 en donde el metal estabilizante se selecciona del grupo que consiste de de lantano, aluminio, magnesio, y zinc, y mezclas de estos
68. El catalizador de la reivindicación 64 en donde el metal estabilizante se incorpora en los poros de la ferrierita zeolita
69. El catalizador de la reivindicación 54 en donde el ligador inorgánico en la composición en partícula para reducción de NO_x se selecciona del grupo que consiste de sílice, alúmina, sílice alúmina, y mezclas de estos
- 70 El catalizador de la reivindicación 66 en donde el ligador inorgánico es alúmina.
- 71 El catalizador de la reivindicación 70 en donde la alúmina es un clorohidrol aluminio.

- 72 El catalizador de la reivindicación 70 en donde la alúmina es una alúmina peptidizada ácida o básica
- 73 El catalizador de la reivindicación 54 en donde la cantidad de ligador inorgánico presente en la composición en partícula para la reducción de NO_x varía desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30 por ciento en peso de la composición
74. El catalizador de la reivindicación 73 en donde la cantidad de ligador inorgánico presente en la composición en partícula para la reducción de NO_x varía desde aproximadamente 15 a aproximadamente 25 por ciento en peso de la composición
- 75 El catalizador de la reivindicación 54 en donde la composición en partícula para reducción de NO_x comprende además una zeolita adicional diferente de ferrierita zeolita.
- 76 El catalizador de la reivindicación 75 en donde la zeolita adicional es una zeolita que tiene un tamaño de poro que varía desde aproximadamente 3 a aproximadamente 7.2 Ångstrom y una proporción molar SiO_2 a Al_2O_3 de menos de aproximadamente 500.
- 77 El catalizador de la reivindicación 76 en donde la proporción molar SiO_2 a Al_2O_3 de menos de aproximadamente 250.
78. El catalizador de la reivindicación 75 en donde la zeolita adicional se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49,

mordenita, MCM-56, Zeolita-L, zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, CMC-35, MCM-61, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-57, ZSM-61, ZX-5, Naj, Un-87, Cit-1, SSZ35, SSZ48, SSZ-44, SSZ-23, Daquiradita, Merlinita, Lovdarita, Levine, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondine, Cancrinita, Brewsterita, Stilbita, Paulingita, Goosecreekita, Natrolita y mezclas de éstos

79. El catalizador de la reivindicación 78 en donde la zeolita adicional se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilonita, MCM-22, MCM-35, Ofretita, A, ZSM-12 y mezclas de éstos.

80 El catalizador de la reivindicación 75, 76 o 78 en donde la zeolita adicional está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 1 a aproximadamente 80% en peso de la composición.

81 El catalizador de la reivindicación 80 en donde la zeolita adicional está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 10 a aproximadamente 70% en peso de la composición.

82 El catalizador de la reivindicación 54 en donde la composición comprende además un material de matriz seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice alúmina, titanio, zirconio, itrio, lantano,

lantano, cerio, neodimio, samario, europio, gadolinio, praseodimio y mezclas de éstos

83. El catalizador de la reivindicación 82 en donde el material de matriz está presente en una cantidad de menos de 70% en peso

84. El catalizador de la reivindicación 54 que comprende además al menos una composición de reducción adicional NO_x.

85. El catalizador de la reivindicación 84 en donde la composición para reducción adicional de NO_x es una composición no zeolítica

86. El catalizador de la reivindicación 85 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende (a) un óxido de metal ácido que no contiene sustancialmente zeolita; (b) un componente de metal, medido como el óxido, seleccionado del grupo que consiste de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, y mezclas de éstos; (c) un componente de óxido de metal para almacenamiento de oxígeno; y (d) al menos un componente de metal noble.

87. El catalizador de la reivindicación 84 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende (a) un soporte de óxido de metal ácido; (b) un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o mezclas de éstos, (c) un óxido de metal de transición que tiene capacidad de almacenar oxígeno, y (d) un metal de transición seleccionado de los grupos IB y IIB de la Tabla Periódica, y mezclas de éstos.

88. El catalizador de la reivindicación 84 en donde la composición para reducción adicional de NO_x es una composición promotor de combustión CO de NO_x bajo que comprende (a) un soporte de óxido ácido; (b) un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o mezclas de éstos; (c) un óxido de metal de transición que tiene capacidad de almacenamiento de oxígeno; y (d) paladio.
89. El catalizador de la reivindicación 84 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende al menos un espinelo que contiene metal el cual incluye un primer metal y un segundo metal que tiene una valencia mayor que la valencia de dicho primer metal, al menos un componente de un tercer metal diferente de dicho primero y segundo metales y al menos un componente de un cuarto metal diferente de dicho primero, segundo y tercero metales, en donde dicho tercer metal se selecciona del grupo que consiste de los metales del grupo IB, metales del Grupo IIB, los metales del grupo VIA, los metales de tierras raras, metales del grupo de platino y mezclas de éstos, y dicho cuarto metal se selecciona del grupo que consiste de hierro, níquel, titanio, cromo, manganeso, cobalto, germanio, estaño, bismuto, molibdeno, antimonio, vanadio, y mezclas de éstos.
- 90 El catalizador de la reivindicación 89 en donde el espinelo que contiene metal comprende magnesio como dicho tercer metal y aluminio como dicho segundo metal.
- 91 El catalizador de la reivindicación 89 en donde el tercer complemento de metal en el espinelo que contiene metal se selecciona del grupo que

consiste de un metal del grupo de platino, los metales de tierras raras y mezclas de éstos.

92. El catalizador de la reivindicación 89 en donde el tercer componente metálico está presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 20% en peso, calculado como tercer metal elemental.
- 93 El catalizador de la reivindicación 89 en donde dicho cuarto componente metálico está presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 10% en peso, calculado como cuarto metal elemental.
94. El catalizador de la reivindicación 84 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x es un catalizador basado en zinc.
- 95 El catalizador de la reivindicación 84 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x es un aditivo para reducción de NO_x basado en antimonio
96. El catalizador de la reivindicación 84 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x es un aditivo para de NO_x de espinelo-perovskita.
97. El catalizador de la reivindicación 84 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x es una composición que contiene hidrotalcita.

98. El catalizador de la reivindicación 54 en donde la composición de partícula para reducción de NO_x tiene un tamaño de partícula medio desde aproximadamente 50 a aproximadamente 200 μm .
- 99 El catalizador de la reivindicación 98 en donde la composición en partícula para reducción de NO_x tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 55 a aproximadamente 150 μm
- 100 El catalizador de la reivindicación 54 en donde la composición en partícula para reducción de NO_x tiene un valor de índice de desgaste Davison (DI) de menos de 50.
- 101 El catalizador de la reivindicación 100 en donde la composición en partícula para reducción de NO_x tiene un valor de DI de menos de 20
102. El catalizador de la reivindicación 101 en donde la composición de partícula para reducción NO_x tiene un valor DI de menos de 15.
- 103 El catalizador de la reivindicación 84 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende (i) un óxido de metal ácido, (ii) un óxido de serie, (iii) un óxido de lantánido diferente de cerio, y (iv) opcionalmente, al menos un óxido de un metal de transición seleccionado de los grupos IB, IIB de la Tabla Periódica, metales nobles, y mezclas de éstos
- 104 Un método para reducir las emisiones de NO_x provenientes de la zona de regeneración durante el craqueo catalítico fluido de una materia

prima de hidrocarburo en componentes de peso molecular inferior, dicho método comprende poner en contacto la materia prima de hidrocarburo con un catalizador de craqueo a temperatura elevada por medio del cual se forman los componentes de hidrocarburo de peso molecular inferior, dicho catalizador de craqueo comprende la composición de la reivindicación 54, 56, 64 o 75.

105. El método de la reivindicación 104 que comprende además recuperar el catalizador de craqueo de dicha etapa de poner en contacto y tratar el catalizador utilizado en una zona de regeneración para regenerar dicho catalizador.

106 El método de la reivindicación 105 en donde el catalizador de craqueo es fluidizado durante la puesta en contacto de dicha materia prima de hidrocarburo.

107 El método de la reivindicación 104 en donde el catalizador de craqueo comprende además una composición aditiva para la reducción adicional de NO_x.

108 Un catalizador de craqueo fluido que comprende (a) un componente de craqueo adecuado para catalizar el craqueo de hidrocarburos, (b) al menos 0,1% en peso de ferrerita y zeolita y (c) menos de 50% en peso de un material ligador inorgánico, los componentes (b) y (c) se basan en el peso total del catalizador de craqueo

109. El catalizador de craqueo de la reivindicación 108 en donde dicho catalizador comprende partículas integrales que contienen los componentes (a), (b) y (c).
- 110 El catalizador de craqueo de la reivindicación 108 en donde el componente (d) comprende desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 60% en peso del catalizador de craqueo.
111. El catalizador de craqueo de la reivindicación 110 y en donde el componente (b) comprende desde aproximadamente 1 a aproximadamente 40% en peso del catalizador de craqueo.
112. El catalizador de la reivindicación 108 que comprende además al menos una composición para reducción adicional de NO_x.
113. El catalizador de la reivindicación 112 en donde la composición para la reducción adicional de NO_x es una composición no zeolítica
- 114 El catalizador de la reivindicación 113 en donde la composición para la reducción adicional de NO_x comprende (a) un óxido de metal ácido que no contiene sustancialmente zeolita, (b) un componente de metal, medido como el óxido, seleccionado del grupo que consiste de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo y mezclas de éstos, (c) un componente de óxido de metal para almacenamiento de oxígeno; y (d) al menos un componente de metal noble

115 El catalizador de la reivindicación 112 en donde la composición para la reducción adicional de NO_x comprende (a) un soporte de óxido de metal ácido; (b) un metal alcalino, metal alcalinotérreo o mezclas de éstos, (c) un óxido de metal de transición que tiene capacidad de almacenamiento de oxígeno; y (d) un metal de transición seleccionado de los Grupo IB y IIB de la Tabla Periódica, y mezclas de éstos

116. El catalizador de la reivindicación 112 en donde la composición para reducción adicional de NO_x es una composición promotora de combustión de CO con NO_x que comprende (a) un soporte de óxido ácido; (b) un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o mezclas de estos; (c) un óxido de metal de transición que tiene capacidad de almacenamiento de oxígeno y (d) paladio.

117 El catalizador de la reivindicación 112 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende al menos un espínelo que contiene metal el cual incluye un primer metal y un segundo metal que tiene una valencia mayor que la valencia de dicho primer metal, al menos un componente de un tercer metal diferente de dicho primero y segundo metales y al menos un componente de un cuarto metal diferente de dicho primero, segundo y tercero metales, en donde dicho tercer metal se selecciona del grupo que consiste de los metales del grupo IB, metales del Grupo IIB, los metales del grupo VIA, los metales de tierras raras, metales del grupo de platino y mezclas de éstos, y , dicho cuarto metal se selecciona del grupo que consiste de hierro, níquel, titanio, cromo, manganeso, cobalto, germanio, estaño, bismuto, molibdeno, antimonio, vanadio, y mezclas de éstos

118. El catalizador de la reivindicación 117 en donde el espinelo que contiene metal comprende magnesio como dicho primer metal y aluminio como dicho segundo metal.
119. El catalizador de la reivindicación 117 en donde el tercer componente de metal en el espinelo que contiene metal se selecciona del grupo que consiste de un metal del grupo de platino, metales de tierras raras y mezclas de éstos
- 120 El catalizador de la reivindicación 117 en donde el tercer componente de metal está presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 20% en peso, calculado como el tercer metal elemental.
121. El catalizador de la reivindicación 117 en donde cuarto componente de metal está presente en una cantidad en el rango de 0.001 a aproximadamente 10% en peso, calculado como cuarto metal elemental.
122. El catalizador de la reivindicación 112 en donde el aditivo para la reducción adicional de NO_x es un catalizador basado en zinc.
123. El catalizador de la reivindicación 112 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x es un aditivo para reducción de NO_x basado en antimonio.

124. El catalizador de la reivindicación 112 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x es un aditivo para reducción de NO_x de espinel o – perovskita
125. El catalizador de la reivindicación 112 en donde el aditivo para reducción adicional de NO_x es una composición que contiene hidrotalcita
126. Un método para reducir las emisiones de NO_x proveniente de la zona de regeneración durante el craqueo catalítico de fluido de una materia prima de hidrocarburo en componentes de peso molecular inferior, dicho proceso comprende (a) poner en contacto una materia prima de hidrocarburo durante un proceso de craqueo catalítico fluido (FCC) en donde las emisiones de NO_x son liberadas de una zona de regeneración de la FCCU que opera bajo condiciones FCC con la composición de catalizador de craqueo de la reivindicación 108; (b) reducir la cantidad de emisiones de NO_x liberadas en la zona de regeneración de FCCU por al menos 10% comparado con la cantidad de emisiones de NO_x liberadas en ausencia de la composición para reducción de NO_x.
127. El método de la reivindicación 126 en donde la etapa (b) se logra sin un cambio sustancial en la conversión de materia prima de hidrocarburo o rendimiento de los hidrocarburos craqueados obtenidos durante el proceso FCC comparados con la conversión de materia prima de hidrocarburos o el rendimiento de los hidrocarburos craqueados obtenidos del catalizador de craqueo solo.

128. El método de la reivindicación 126 o 127 en donde la cantidad de ferrerita zeolita presentes en la composición de catalizador de craqueo comprende al menos aproximadamente 0.1% en peso de la composición de catalizador de craqueo.
129. El método de la reivindicación 126 o 127 en donde la cantidad de ferrerita zeolita presente en la composición de catalizador de craqueo varía desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 60% en peso de la composición de catalizador de craqueo.
130. El método de la reivindicación 129 en donde la cantidad de ferrerita zeolita presentes en la composición de catalizador de craqueo varía desde aproximadamente 1 a aproximadamente 40% en peso de la composición de catalizador de craqueo.
131. El método de la reivindicación 126 o 127 en donde la ferrerita zeolita se intercambia con un catión seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno, amonio, metal alcalino y combinaciones de éstos.
132. El método de la reivindicación 126 o 127 en donde la ferrerita zeolita comprende además al menos un metal estabilizante.
133. El método de la reivindicación 132 en donde el metal estabilizante es un metal seleccionado de un grupo que consiste de los Grupos IIA, IIIB, IVB, VB, VIIB, IIB, IIIA, IVA, VA las Series de Lantánidos de la Tabla Periódica, Ag y mezclas de éstos.

134. El método de la reivindicación 133 en donde el metal estabilizante se selecciona del grupo que consiste de los grupos IIIB, IIA, IIB, IIIA y las Series de Lantánidos de la Tabla Periódica, y mezclas de éstos.
- 135 El método de la reivindicación 134 en donde el metal estabilizante se selecciona del grupo que consiste de lantano, aluminio, magnesio y zinc, y mezclas de éstos.
- 136 El método de la reivindicación 132 en donde el metal estabilizante se incorpora en los poros de la ferrenta zeolita
137. El método de la reivindicación 126 o 127 que comprende además recuperar el catalizador de craqueo y tratar el catalizador utilizado en una zona de regeneración para regenerar dicho catalizador
138. El método de la reivindicación 126 o 127 en donde el catalizador de craqueo se fluidiza durante la puesta en contacto de dicha materia prima de hidrocarburo
- 139 El método de la reivindicación 126 que comprende además poner en contacto la alimentación de hidrocarburo con al menos una composición aditiva para la reducción adicional de NO_x.
140. El método de la reivindicación 139 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x es una composición sin zeolita.

141 El método de la reivindicación 140 en donde la composición aditiva para reducción adicional NO_x comprende (a) un óxido de metal ácido que no contiene sustancialmente zeolita; (b) un componente de metal, medido como un óxido, seleccionado del grupo que consiste de metal alcalino, metal alcalinotérreo y mezclas de éstos; (c) un componente de óxido de metal para almacenamiento de oxígeno; (d) al menos un componente de metal noble.

142. El método de la reivindicación 139 en donde la composición aditiva para reducción de NO_x es una composición promotora de combustión CO NO_x bajo que comprende (a) un soporte de óxido ácido, (b) un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo o mezclas de éstos; (c) un óxido de metal de transición que tiene capacidad de almacenamiento de oxígeno, y (b) paladio.

143. El catalizador de la reivindicación 139 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x comprende al menos un espinelo que contiene metal el cual incluye un primer metal y un segundo metal que tiene una valencia mayor que la valencia de dicho primer metal, al menos un componente de un tercer metal diferente de dicho primero y segundo metales y al menos un componente de un cuarto metal diferente de dicho primero, segundo y tercero metales, en donde dicho tercer metal se selecciona del grupo que consiste de los metales del grupo IB, metales del Grupo IIB, los metales del grupo VIA, los metales de tierras raras, metales del grupo de platino y mezclas de éstos, y dicho cuarto metal se selecciona del grupo que consiste de hierro,

níquel, titanio, cromo, manganeso, cobalto, germanio, estaño, bismuto, molibdeno, antimonio, vanadio, y mezclas de éstos.

144. El método de la reivindicación 143 en donde el espinelo que contiene metal comprende magnesio como dicho primer metal y aluminio como dicho segundo metal.

145. El método de la reivindicación 143 en donde el tercer componente de metal en el espinelo que contiene metal se selecciona del grupo que consiste de un metal del grupo de platino, los metales de tierras raras y mezclas de éstos.

146. El método de la reivindicación 143 en donde el tercer componente de metal está presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 20% en peso, calculado como el tercer metal elemental

147 El método de la reivindicación 143 en donde dicho cuarto componente metálico está presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 10% en peso, calculado como el cuarto metal elemental

148 El método de la reivindicación 139 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x comprende (a) un soporte de óxido ácido; (b) un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo o mezclas de éstos; (c) un óxido de metal de transición que tiene capacidad de almacenar

oxígeno; y (d) un metal de transición seleccionado de los grupos IB y IIB de la Tabla Periódica, y mezclas de éstos

149. El método de la reivindicación 139 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x es un catalizador basado en zinc.

150 El método de la reivindicación 139 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x es un aditivo para reducción de NO_x basado en antimonio.

151 El método de la reivindicación 139 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x es un aditivo para reducción de NO_x de espinel – perovskita.

152. El método de la reivindicación 139 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x es una composición que contiene hidrotalcita.

153 El catalizador de craqueo de la reivindicación 108 en donde el componente (a) comprende una zeolita tipo Y y el componente (b) está presente en una cantidad suficiente para suministrar una proporción de ferrierita a zeolita tipo Y de menos de 2 en el catalizador total

154. El catalizador de craqueo de la reivindicación 108 en donde el componente (b) comprende al menos un metal estabilizante.

- 155 El catalizador de craqueo de la reivindicación 154 en donde el metal estabilizante es un metal seleccionado del grupo que consiste de IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA, las Series de Lantánidos de la Tabla Periódica, Ag y mezclas de éstos.
- 156 El catalizador de craqueo de la reivindicación 155 en donde el metal estabilizante se selecciona del grupo que consiste de los grupos IIIB, IIA, IIB, IIIA, las Series de Lantánidos de la Tabla Periódica, y mezclas de éstos.
157. El catalizador de craqueo de la reivindicación 156 en donde el metal estabilizante se selecciona del grupo que consiste de lantano, aluminio, magnesio y zinc, y mezclas de éstos
158. El catalizador de craqueo de la reivindicación 154 en donde el metal estabilizante se incorporan los poros del componente (b).
159. El catalizador de craqueo de la reivindicación 112 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende (i) un óxido de metal ácido, (ii) un óxido de serie, (iii) un óxido de lantánido diferente de cerio, y (iv) opcionalmente, al menos un óxido de un metal de transición seleccionado de los grupos IB, IIB de la Tabla Periódica, metales nobles, y mezclas de éstos
160. El catalizador de craqueo de la reivindicación 108 que comprende además una zeolita adicional diferente de ferrerita zeolita.

- 161 El catalizador de craqueo de la reivindicación 160 en donde la zeolita adicional es una zeolita que tiene un tamaño de poro que varía desde aproximadamente 3 a aproximadamente 7.2 Angstroms y una proporción molar SiO_2 a Al_2O_3 de menos de aproximadamente 500.
- 162 El catalizador de craqueo de la reivindicación 161 en donde la proporción molar es SiO_2 a Al_2O_3 es de menos de 250.
- 163 El catalizador de craqueo de la reivindicación 160 en donde la zeolita adicional se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, CMC-35, MCM-61, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-57, ZSM-61, ZX-5, NaJ, Un-87, Cit-1, SSZ35, SSZ48, SSZ-44, SSZ-23, Daquiradita, Merlinita, Lovdarita, Levine, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondine, Cancrinita, Brewsterita, Stilbita, Paulingita, Goosecreekita, Natrolita y mezclas de éstos.
- 164 El catalizador de craqueo 163 en donde la zeolita adicional se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, Ofretita, A, ZSM-12 y mezclas de éstos
- 165 El catalizador de la reivindicación 160, 161 o 163 en donde la zeolita adicional está presente en una cantidad que varía desde

aproximadamente 1 a aproximadamente 80% en peso de la composición

166 El catalizador de la reivindicación 165 en donde la zeolita adicional está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 10 a aproximadamente 70% en peso de la composición.

167. El método de la reivindicación 139 en donde la composición para reducción adicional de NO_x comprende (i) un óxido de metal ácido, (ii) un óxido de serie, (iii) un óxido de lantánido diferente de cerio, y (iv) opcionalmente, al menos un óxido de un metal de transición seleccionado de los grupos IB, IIB de la Tabla Periódica, metales nobles, y mezclas de éstos.

168 El proceso de la reivindicación 2 en donde la etapa (b) se logra sin un cambio sustancial en la conversión de materia prima de hidrocarburo o rendimiento de los hidrocarburos craqueados comparados con la conversión de materia prima de hidrocarburos o el rendimiento de los hidrocarburos craqueados obtenidos del catalizador de craqueo solo.

169. El catalizador de craqueo de la reivindicación 108 en donde el componente (c) comprende desde aproximadamente 1 a aproximadamente 45% en peso del catalizador de craqueo.

170. El método de la reivindicación 126 en donde el catalizador de craqueo comprende además una zeolita diferente de zeolita ferrerita

171 el proceso de la reivindicación 170 en donde la zeolita adicional es una zeolita que tiene un tamaño de poro que varía entre aproximadamente 3 a aproximadamente 7.2 Angstroms y una proporción molar SiO_2 a Al_2O_3 de menos de aproximadamente 500.

172 El catalizador de craqueo de la reivindicación 171 en donde la proporción molar es SiO_2 a Al_2O_3 es de menos de 250.

173. El catalizador de craqueo de la reivindicación 170 en donde la zeolita adicional se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, CMC-35, MCM-61, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-57, ZSM-61, ZX-5, NaJ, Un-87, Cit-1, SSZ35, SSZ48, SSZ-44, SSZ-23, Daquiradita, Merlinita, Lovdanta, Levine, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondine, Cancrinita, Brewsterita, Stilbita, Paulingita, Goosecreekita, Natrolita y mezclas de éstos.

174. El catalizador de craqueo 173 en donde la zeolita adicional se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, Ofretita, A, ZSM-12 y mezclas de éstos.

175 El proceso de la reivindicación 170, 171 o 173 en donde la zeolita adicional está presente en una cantidad que varía desde

aproximadamente 1 a aproximadamente 80 por ciento en peso de la composición.

176.El proceso de la reivindicación 175 en donde la zeolita adicional está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso de la composición.

177 El catalizador de la reivindicación 108 en donde la ferrierita zeolita se intercambia con un catión seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno, amonio; metal alcalino y combinaciones de estos.

178 El método de la reivindicación 126 en donde la composición catalizador de craqueo comprende una zeolita tipo Y como componente (a) y el componente (b) está presente en una cantidad suficiente para suministrar una proporción de ferrierita zeolita de la zeolita tipo Y de menos de 2 en la composición catalizadora total.

179 El método de la reivindicación 104 en donde la reducción de las emisiones NO_x se logra sin un cambio substancial en la conversión de materia prima de hidrocarburo o rendimiento de los hidrocarburos craqueados o comparados con la conversión de materia prima de hidrocarburo o el rendimiento de los hidrocarburos craqueados obtenidos del catalizador de craqueo solo.

180.El método de la reivindicación 107 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x es una composición sin zeolita.

181.El método de la reivindicación 107 en donde la composición aditiva para reducción de NO_x es una composición promotora de combustión de NO_x CO bajo que comprende (a) un soporte de óxido ácido; (b) un metal alcalino y/o un metal alcalino térreo o mezclas de estos; (c) un óxido de metal de transición que tiene una capacidad de almacenamiento de oxígeno y (d) paladio

182.El método de la reivindicación 107 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x comprende al menos un metal que contiene espinel que incluye un primer metal y un segundo metal que tiene una valencia mayor que la valencia de dicho primer metal, al menos un componente de un tercer metal diferente de dicho primero y segundo metales y al menos un componente de un cuarto metal diferente de dicho primero, segundo y tercero metales, en donde dicho tercer metal se selecciona del grupo que consiste de los metales del grupo IB, los metales del grupo IIB, los metales del grupo VIA, los metales de tierras raras, los metales del grupo de platino y mezclas de estos y dicho cuarto metal se selecciona del grupo que consiste de hierro, níquel, titanio, cromo, manganeso, cobalto, germanio, estaño, bismuto, molibdeno, antimonio, vanadio y mezclas de estos

183.El método de la reivindicación 182 en donde el espinel que contiene metal comprende magnesio como dicho primer metal y aluminio como dicho segundo metal.

184.El método de la reivindicación 182 en donde el tercer componente de metal en el espinel que contiene metal se selecciona del grupo que

consiste de un metal del grupo de platino, metales de tierras raras y mezclas de estos

185.El método de la reivindicación 182 en donde el tercer componente de metal está presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 20 por ciento en peso, calculado como el tercer metal elemental.

186.El método de la reivindicación 182 en donde dicho cuarto componente de metal está presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 10 por ciento en peso, calculado como el cuarto metal elemental

187.El método de la reivindicación 107 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x comprende (a) un soporte de óxido ácido; (b) un metal alcalino, y/o metal alcalino térreo o mezclas de estos; (c) un óxido de metal de transición que tiene capacidad de almacenamiento de oxígeno; y (d) un metal de transición seleccionado de los grupos IB y IIB de la Tabla Periódica.

188.El método de la reivindicación 107 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x es un catalizador basado en zinc

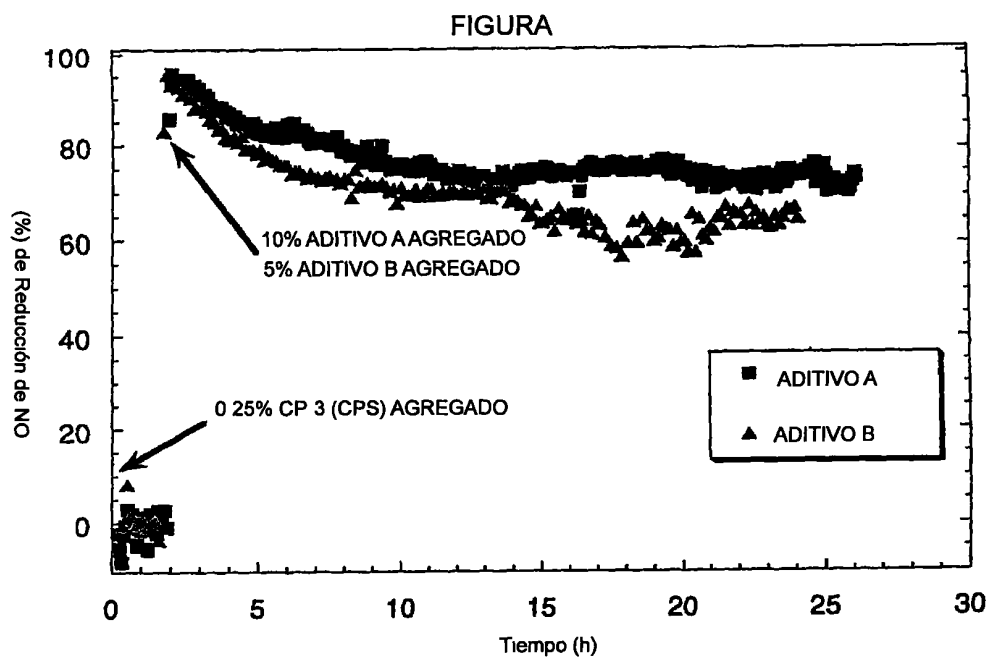
189 El método de la reivindicación 107 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x es un aditivo para reducción de NO_x basado en antimonio.

190 El método de la reivindicación 107 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x de perovskita-espinel.

191 El método de la reivindicación 107 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x es una composición que contiene hidrotalcita

192 El método de la reivindicación 107 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x comprende (i) un óxido de metal ácido (ii) óxido de cerio (iii) óxido de lantano diferente de cerio y (iv) opcionalmente, al menos un óxido de un metal de transición seleccionado del grupo IB y IIB de la Tabla Periódica, los metales nobles, y mezclas de estos

193. El método de la reivindicación 180 en donde la composición aditiva para reducción adicional de NO_x comprende (a) un óxido de metal ácido que no contiene substancialmente zeolita; (b) un componente de metal, medido como el óxido, seleccionado del grupo consiste de un metal alcalino, un metal alcalino terreo y una mezcla de estos; (c) un componente de óxido de metal para almacenamiento de oxígeno, y (d) al menos un componente de metal noble.



48

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference W-9561-02	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, Item 5 below.	
International application No PCT/US2004/036642	International filing date (day/month/year) 04/11/2004	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 06/11/2003
Applicant W. R. GRACE & CO. - CONN.		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 5 sheets.



It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1 Basis of the report

- a With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.



The international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23 1(b)).

- b ☐

With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I

2.

Certain claims were found unsearchable (See Box II).

3

Unity of invention is lacking (see Box III)

4 With regard to the title,

the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established by this Authority to read as follows

5. With regard to the abstract,

the text is approved as submitted by the applicant



the text has been established, according to Rule 38 2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6 With regard to the drawings,

- a the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No _____



as suggested by the applicant



as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure



as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

- b. ☐

none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US2004/036642

150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10G11/18 B01J29/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	√ US 6 538 169 B1 (PITTMAN RUSTY M ET AL) 25 March 2003 (2003-03-25)	1-32, 47-52, 54-83, 98-106, 108-111, 126-138, 153-158, 160-166, 168-179
Y	column 5, line 65 - column 6, line 68; claims 1,3	33-46, 53, 84-97, 107, 112-125, 139-152, 159,167, 180-193
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2005

Date of mailing of the international search report

29/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deurinck, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US2004/036642

51

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	✓US 4 880 521 A (SCHERZER ET AL) 14 November 1989 (1989-11-14) claims 1,20	1,54, 104,108, 126
X	✓US 4 810 369 A (SCHERZER ET AL) 7 March 1989 (1989-03-07) claims 1,7,16	1,54, 104,108, 126
X	✓EP 0 355 928 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V) 28 February 1990 (1990-02-28) claims 1,9-12	1,54, 104,108, 126
X	✓US 3 894 940 A (SCHERZER ET AL) 15 July 1975 (1975-07-15) the whole document	1,54, 104,108, 126
Y	✓US 6 379 536 B1 (PETERS ALAN W ET AL) 30 April 2002 (2002-04-30) the whole document	33-46, 53, 84-97, 107, 112-125, 139-152, 159,167, 180-193
A	✓WO 03/045547 A (ATOFINA RESEARCH; PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILE S.A; RHODIA ELECTRONICS A) 5 June 2003 (2003-06-05) the whole document	1-193
E	✗ WO 2005/005578 A (EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 20 January 2005 (2005-01-20) the whole document US 2004 262197	1-193

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/036642

152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
✓ US 6538169	B1	25-03-2003	AU 2880302 A 21-05-2002
		CA 2428147 A1 16-05-2002	
		EP 1414930 A2 06-05-2004	
		WO 0238700 A2 16-05-2002	
		US 2003121825 A1 03-07-2003	
✓ US 4880521	A	14-11-1989	US 4810369 A 07-03-1989
			US 4987110 A 22-01-1991
			US 5298153 A 29-03-1994
			CA 1310930 C 01-12-1992
			EP 0292114 A1 23-11-1988
			EP 0536815 A2 14-04-1993
			JP 1038492 A 08-02-1989
			JP 2554706 B2 13-11-1996
✓ US 4810369	A	07-03-1989	CA 1310930 C 01-12-1992
			EP 0292114 A1 23-11-1988
			EP 0536815 A2 14-04-1993
			JP 1038492 A 08-02-1989
			JP 2554706 B2 13-11-1996
			US 4880521 A 14-11-1989
			US 4987110 A 22-01-1991
			US 5298153 A 29-03-1994
✓ EP 0355928	A	28-02-1990	AU 616791 B2 07-11-1991
			AU 4021289 A 01-03-1990
			BR 8904248 A 10-04-1990
			CA 1333576 C 20-12-1994
			CN 1040609 A ,C 21-03-1990
			DE 68901960 D1 06-08-1992
			DE 68901960 T2 10-12-1992
			EP 0355928 A1 28-02-1990
			ES 2033079 T3 01-03-1993
			GR 3005150 T3 24-05-1993
			IN 174290 A1 29-10-1994
			JP 2113090 A 25-04-1990
			JP 2707140 B2 28-01-1998
			KR 137029 B1 24-04-1998
			SG 45193 G 25-06-1993
			US 4976847 A 11-12-1990
✓ US 3894940	A	15-07-1975	CA 1039216 A1 26-09-1978
✓ US 6379536	B1	30-04-2002	US 6143167 A 07-11-2000
			US 2002092795 A1 18-07-2002
			AU 718321 B2 13-04-2000
			AU 4800796 A 14-11-1996
			CA 2175774 A1 06-11-1996
			DE 69624028 D1 07-11-2002
			DE 69624028 T2 14-08-2003
			EP 0741180 A2 06-11-1996
			ES 2181844 T3 01-03-2003
			JP 8299794 A 19-11-1996
			US 6280607 B1 28-08-2001
			US 6129834 A 10-10-2000
✓ WO 03045547	A	05-06-2003	EP 1314476 A1 28-05-2003
			EP 1316359 A1 04-06-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/036642

153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
✓ WO 03045547 A		EP 1316358 A1	04-06-2003
		AU 2002361338 A1	10-06-2003
		WO 03045547 A2	05-06-2003
✓ WO 2005005578 A	20-01-2005	US 2004262197 A1	30-12-2004
		WO 2005005578 A1	20-01-2005

all info. at file
in 11/25/05
env 8/12

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)

To

see form PCT/ISA/220

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220**FOR FURTHER ACTION**
See paragraph 2 belowInternational application No
PCT/US2004/036642International filing date (day/month/year)
04.11.2004Priority date (day/month/year)
06.11.2003International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C10G11/18, B01J29/80Applicant
W. R. GRACE & CO - CONN

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2 FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66 1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of three months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220

Name and mailing address of the ISA



European Patent Office - P. B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tx 31 651 epo nl
Fax +31 70 340 - 3016

Authorized Officer

Deurinck, P

Telephone No. +31 70 340-2404



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No
PCT/US2004/036642

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item
 - ☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of
 - a type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b format of material:
 - ☐ in written format
 - ☐ in computer readable form
 - c time of filing/furnishing
 - ☐ contained in the international application as filed
 - ☐ filed together with the international application in computer readable form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
- 3 ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished
4. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No
PCT/US2004/036642

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(I) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes	Claims	3- 6,8- 15,18- 21,23, 24,27,28, 33-48, 53,57- 59,61-68, 71-74, 76,77, 80,81,84- 99,103, 107, 112- 125,127, 131-136, 139-152, 154-159,161,162,165-168,171,172,175,176,177,179-193
	No	Claims	1, 2,7,16, 17,22, 25,26, 29,30, 31,32, 49-51,52, 54,55, 56,60, 69,70,75, 78,79, 82,83, 100-102, 104-106, 108,109, 110,111, 126,128, 129, 130,137,138,153,160,163,164,169,170,173,174,1788
Inventive step (IS)	Yes	Claims	
	No	Claims	1-193
Industrial applicability (IA)	Yes	Claims	1-193
	No	Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made

see separate sheet

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No

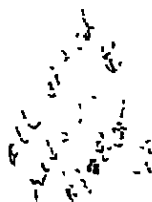
PCT/US2004/036642

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

Reference is made to the following documents:

D1: US 6 538 169 ✓
D2: US 4 880 521 ✓
D3: US 4 810 369 ✓
D4: EP 0 355 928 ✓
D5: US 3 894 940 ✓
D6: US 6 379 536 ✓



1. Novelty

1.1

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of independent **Claims 1, 54, 104, 108 and 126** is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Document D1 discloses a process for the fluidized catalytic cracking of a hydrocarbon feedstock which comprises contacting the feedstock with a blended catalyst comprising a cracking catalyst and a composition comprising ferrierite and an inorganic binder (see D1: claim 1; column 5, line 65 - column 6, line 46).

Document D1 discloses a process comprising the same process steps and the same catalyst as disclosed in the present application. It therefore implicitly discloses a process for reducing NOx emissions from the regeneration zone during fluid catalytic cracking.

Similar novelty objections can be made based on documents D2 (claims 1 and 20), D3 (claims 1 and 16), D4 (claims 1, 8 and 11) and D5 (claim 1; column 1, line 53 - column 2, line 68).

1.2

The following dependent Claims are also not new:

- **Claims 2 and 55:** see D1: claim 3; see D2: claim 1; see D3: claim 1; see D4: claim 9; see D5: column 1, lines 53-62;
- **Claims 7 and 60:** see D1: column 6, lines 26-46;
- **Claims 16, 17, 69 and 70:** see D1: column 5, line 65 - column 6, line 11,
- **Claims 22, 25, 26, 75, 78, 79, 160, 163, 164, 170, 173 and 174:** see D1: column 6, lines 26-46;
- **Claims 29, 30, 82 and 83:** see D1: column 6, lines 26-46;
- **Claims 31, 32, 105, 106, 137 and 138:** see D1: Figure 1;
- **Claims 49-51 and 100-102:** see D1: column 6, lines 26-46;
- **Claims 52, 56, 153 and 178:** see D1: claims 2 and 11;
- **Claim 109:** see D1: column 5, lines 65-67;
- **Claim 110:** see D1: claims 2 and 11;
- **Claims 111 and 169:** see D1: column 5, line 65 - column 6, line 67;
- **Claims 128, 129 and 130:** see D1: column 5, line 65 - column 6, line 67,

2. Inventive Step

2.1

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of dependent **Claims 33-46, 53, 84-97, 107, 112-125, 139-152, 159, 167 and 180-193** does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

Document D1 is considered to represent the most relevant state of the art.

The subject-matter of Claims 33-46, 53, 84-97, 107, 112-125, 139-152, 159, 167 and 180-193 differs from D1 in that the hydrocarbon feed is contacted with at least one additional NO_x reduction composition (*distinguishing feature*).

The *technical effect* that is achieved with this distinguishing feature is to further reduce the NO_x emissions (see description par. 49).

The *problem to be solved* by the present invention may be regarded as: "To provide an improved process resulting in lower NO_x emissions"

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No

PCT/US2004/036642

Document D6 discloses a method for reducing the NOx emissions by adding the same NOx reduction component as disclosed in Claims 33-46, 53, 84-97, 107, 112-125, 139-152, 159, 167 and 180-193 of the present application (see D6: claims 1 and 8).

Starting from the disclosure of D1 and intending to solve the above-mentioned problem, a person skilled in the art had an incentive from D6 to use an additional NOx reduction component.

Thus the subject-matter of Claims 33-46, 53, 84-97, 107, 112-125, 139-152, 159, 167 and 180-193 does not involve an inventive step.

2.2

There is no evidence on file that the additional technical features of dependent Claims 3-6, 8-15, 18-21, 23, 24, 27, 28, 47, 48, 57-59, 61-68, 71-74, 76, 77, 80, 81, 98, 99, 103, 127, 131-136, 154-158, 161, 162, 165, 166, 168, 171, 172, 175, 176, 177 and 179 might cause a technical effect. Consequently, it cannot be seen which technical problem is solved. Therefore, an inventive step cannot be acknowledged.

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No

PCT/US2004/036642

Re Item VIII

The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because Claims 1, 3, 31, 54, 104, 108, 126, 127, 137, 142, 168, 179 and 181 are not clear.

1. Although **Claims 1, 104 and 126** (process) and **Claims 54 and 108** (catalyst) have been drafted as separate independent Claims, they appear to relate effectively to the same subject-matter. The aforementioned claims therefore lack conciseness and as such do not meet the requirements of Article 6 PCT.
2. **Claims 1, 3, 126, 127, 168 and 179** do not meet the requirements of Article 6 PCT in that the matter for which protection is sought is not clearly defined:
 - **Claims 1 and 126**: "b. reducing the amount of NO_x emissions released from the regeneration zone of the FCCU by at least 10% ..."; and
 - **Claims 3, 127, 168 and 179**: "wherein step (b) is accomplished without a substantial change in the hydrocarbon feedstock ...";

The Claims attempt to define the subject-matter in terms of the result to be achieved, which merely amounts to a statement of the underlying problem, without providing the technical features necessary for achieving this result.

3. **Claims 31 and 137** do not contain additional technical features.
4. **Claims 142 and 181** should read: "*the additional NO_x reduction additive composition*".

 SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCTd3	
(21) N° de solicitud 22) Fecha de solicitud (30) Pnondad (31) No. Pnrioridad 10/702,240 10/909,706 (32) Fecha 06/11/03 02/08/04 (33) País US US (51) Int Cl' C10G 11/18 (71)Solicitante(s) W.R. GRACE & CO.- CONN (72) Inventor(es) GEORGE YALURIS MICHAEL SCOTT ZIEBARTH XINJIN ZHAO (74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional. 05/05/2006 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud 04/11/2004 No de solicitud PCT/US2004/036642 (87) Publicación internacional Fecha 26/05/2005 N° publicación WO 2005/047429 A1	
(54) Título' COMPOSICIONES DE FERRIERITA PARA REDUCIR EMISIONES DE NOx DURANTE CRAQUEO CATALITICO DE FLUIDO.	

REIVINDICACIONES

1 Un proceso para reducir las emisiones de NO_x proveniente de la zona de regeneración durante el craqueo catalítico fluido de una matena prima de hidrocarburo en componentes de pesos molecular inferior, dicho proceso comprende

a poner en contacto una matena prima durante un craqueo catalítico de fluido (FCC) en donde las emisiones NO_x son liberadas de una zona de regeneración de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCCU) que opera bajo condiciones FCC con un inventario circulante de un catalizador de craqueo y un composición en partícula para reducción de NO_x que tiene un tamaño de partícula media de más de 45 µm y que comprende (i) al menos 10 por ciento en peso de fermenta zeolita, y (ii) desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de un ligador inorgánico seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice alúmina, fosfato de alúmina y mezclas de estos, y

b reducir la cantidad de emisiones NO_x liberadas de la zona de regeneración del FCCU por al menos en 10% comparada con la cantidad de emisiones NO_x liberada en ausencia de la composición en partícula para reducción de NO_x

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde el catalizador de craqueo FCC comprende una zeolita tipo Y

3. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa (b) es cumplida sin un cambio substancial en la conversión de matena prima de hidrocarburo o el rendimiento de los hidrocarburos craqueados comparados con la conversión de matena prima de hidrocarburo o el rendimiento de los hidrocarburos craqueados obtenidos del catalizador de craqueo solo

4 El proceso de la reivindicación 1 en donde la cantidad de fermenta zeolita presente en la composición para reducción de NO_x es al menos 30 por ciento en peso de la composición.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 30,911
FECHA : ABRIL 24 DE 2006

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 06-042084-00000-0000 Fec 2006-05-04 17:39:42
Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra 11 PATENTE/MI Eje 379 FASE NACIONAL II
Act 411 PRESENTACION Folio 153

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	54929894	24/04/2006	29,522,500.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRANITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 06032-841-005-9