

10



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-55683

21 EXPEDIENTE No

54 TÍTULO

REDUCCION DE EMISORES NOx EN PROCESOS FBC DE QUEMADO

TOTAL

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71 SOLICITANTE

W.R. GRACE & CO.,-CONN

DOMICILIO

MARYLAND ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74 APODERADO

EMILIO FERRERO

C C. 438 099 de Usaquén

22 BOGOTÁ, D C ,

F4 02 06 1007
Cesna, Ate 02

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No 07-055683 -00000-0000

Fecha 2007-06-01 16 31 58 Dep 2020 NUECREACIONE
Tra 11 PATENTEIYII Eve 379 FASENACIONALII
Act 411 PRESENTACION Folios 83**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE****1** ☒ Patente de Invención
☐ Capítulo I☐ Patente de Modelo de Utilidad
☒ 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 AméricaDirección 7500 Grace Drive
Columbia
Maryland 21044
Estados Unidos de AméricaDomicilio Columbia Maryland 21044
Estados Unidos de América**IDENTIFICACIÓN**C C ☐ NIT ☐
C E ☐ Otro ☐
Cual _____
Numero _____**3**
REPRESENTANTE
O APODERADONombre **EMILIO FERRERO**
Dirección Carrera 4ª No 72 35
Teléfono 347 36 11
Fax 211 86 50
E-mail clientes@camvp.com
Domicilio Bogotá, Colombia**IDENTIFICACIÓN**C C ☒ NIT ☐
C E ☐ Otro ☐
Cual _____
Numero 438.019 T.P. 31.929**4**
INVENTOR (ES)
(72)1 **George YALURIS**
6702 Surrey Lane
Clarksville
Maryland 21029
Estados Unidos de América2. **John RUDESILL**
10824 Hilltop Lane
Columbia
Maryland 21044
Estados Unidos de América**5** **PCT (86)**Solicitud Internacional No PCT/US2005/039093Fecha 31 de octubre de 2005Publicación Internacional No WO 2006/050168 A1Fecha 11 de mayo de 2006**6** **Título (54)**
REDUCCIÓN DE EMISIONES NO_x EN PROCESOS FCC DE QUEMADO TOTAL**7** **Clasificación Internacional (51)** C10G 11/04

8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Numero de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>2 de noviembre de 2004</u>	<u>60/624.492</u>

9 **Comprobante de pago No** 07-35.465 **Fecha** Mayo 7 de 2007

10

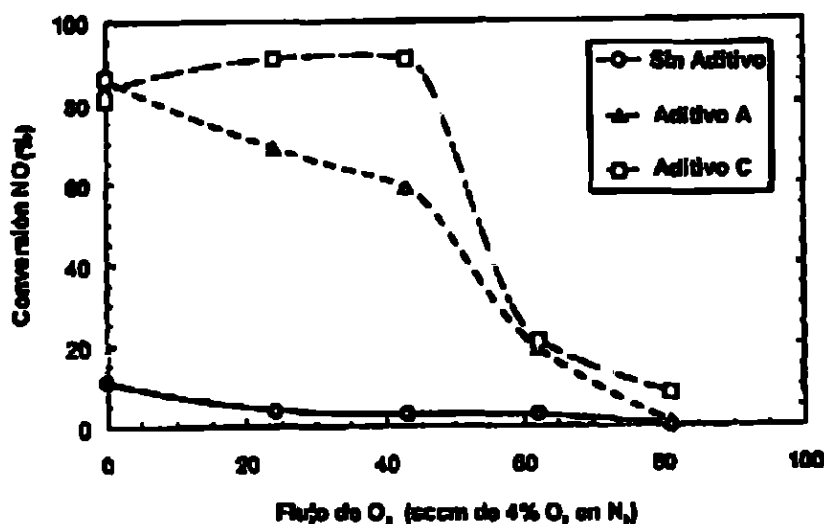
Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482 000 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

Figura 1
Efectos de Aditivos A y C para reducción de emisiones NO al hacer residencia catal con CO en el RTU



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE.

EMILIO FERRERO

FIRMA


 C C 438 019 de Usaquén T P 31 929

MGT

DOCUMENTOS ANEXOS

- 1 ☒ **Publicación Internacional WO 2008/050168 A1**

Descripción

Páginas 23 en el idioma original

Páginas 31 en español

Reivindicaciones Numero (s) 15

Figuras Numero (s)

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

- 3 ☒ **Extracto de publicación**

2.25 ✓
06032
G452



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 F. Kennedy
 SECRETARY OF STATE
 WASHINGTON, D.C. 20520

6 ABR 2007

No 86826

MEMBER BARBARA
TANIGUCHI
STAFF

5

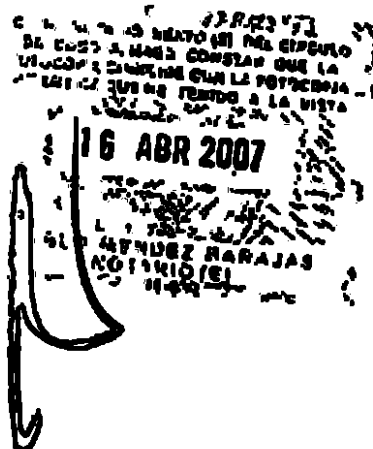
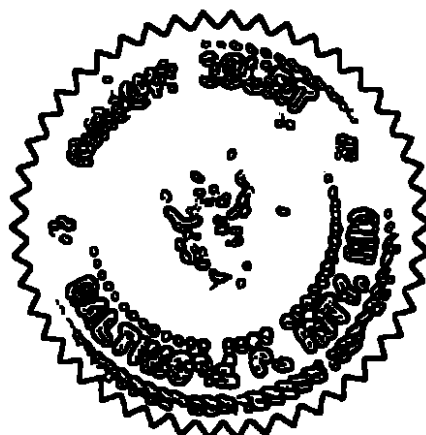


State of Maryland, Baltimore County, to-wit

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 Apostilla para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombre 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.

domicillado (s) en/ur 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 todas las 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, podrá 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 (autoriza) 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 contenciosos 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, tp 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 industrial property matters with faculty to receive notifications and 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 representative 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 in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of 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 (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before all authorities or persons, with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative-contencioso 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, vegetable varieties and denominations of origin, their renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of license of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection of 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

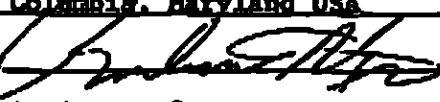
los derechos, acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir conciliar admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar recibir renunciar y ratificar los actos de agentes eficientes.

instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matter 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/



Assistant Secretary

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

Signature

16 ABR 2003
PABLO SPINALE

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) yo 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 firmó(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 UNCOMP
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 domicile of said Corporation/Company is
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

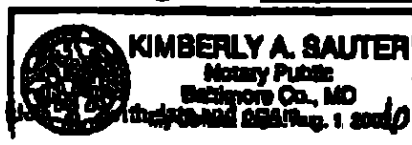
2.4 That Mr.(Messrs.) Robert A. Maggio
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney

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 _____

COMO NOTARIO CERTIFIQUE DEL FOLIO 15
LA BOGOTA, DADO CUANDO SE HIZO LA
FOTOCOPIA ORIGINAL EN LA ALCALDIA
AUTENTICA QUE ME TURNARON A LA 157
16 ABR/2007
PAULO M. RIVERA RAJAS
NO. 157

8

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 -COMM 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 PAEZ, 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 -Comm Firma

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO) del 3 de octubre de 2002 en donde se autentica la firma del Señor Robert A. Maggio en representación del 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
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL INGLÉS - INGLÉS ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA



1
A
1

1

9

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 Publico 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:

MARYLAND

Yo Suzanne C Menah, 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 Firma Ilegible 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 d Maryland

Diego F Vargas
DIEGO F VARGAS

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL INGLÉS - INGLÉS ESPAÑOL
JES 0004 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA



—
22

Oficina d l Secretario de Estad

Apostilla

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

- 1 País Estados Unidos de América
- Este documento público
- 2 ha sido firmado por Susanne Mensh
- 3 actuando en calidad de Secretario del Tribunal de Circuit 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

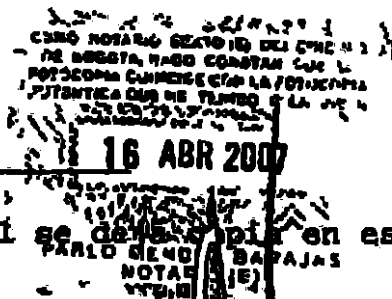
Firma ilegible

Secretario de Estado

N 86826

Es traducción fiel y completa de la cual se da fe en esta
oficina para su confrontación

DVZ/ID-4317/NPCL002G/COLO 06032-708-002-8



DIEGO F. VARGAS

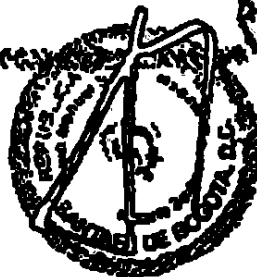
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL INGLÉS - INGLÉS ESPAÑOL
RES 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Diego Vargas

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL(LOS) EN ESTA NOTARIA

SANTA FE DE BOGOTA 09 APR 2003



AL SE AÑADE
FOLIO 10 DEL TEXTO

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

D-214543

2

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA REGISTRADA POR EL(LOS) EN ESTA NOTARIA

16 APR 2007

RENOVE BARRIOS

NOTARIO

(19) World Intellectual Property Organization
Internacional Bureau

PCT

(43) International Publication Date
11 May 2006 (11.05.2006)(10) International Publication Number
WO 2006/050168 A1(51) International Patent Classification: C10G 11/04
11/18, B01J 23/63, 23/78, 23/83, 23/96, 35/00, B01D
53/86(21) International Application Number:
PCT/US2005/039093

(22) International Filing Date: 31 October 2005 (31.10.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60624,492 2 November 2004 (02.11.2004) US(71) Applicant (for all designated States except US): W. R.
GRACE & CO., CONN. (US/US); 7500 Grace Drive, Colum-
bia, MD 21044-4098 (US).

(72) Inventors and

(73) Inventors/Applicants (for US only): YALURIS, George
(US/US); 6702 Sarney Lane, Chicksville, MD 21029 (US);
RUDISILL, John (US/US) 10824 Hilltop Lane, Colum-
bia, MD 21044 (US).(74) Agents: ARTALL, Beverly J., 7500 Grace Drive, Colum-
bia, MD 21044 (US).(51) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AT, 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, EH, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GN, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NU, NL,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SI, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW(54) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, CI, CM,
KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, 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, LI, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, HT, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

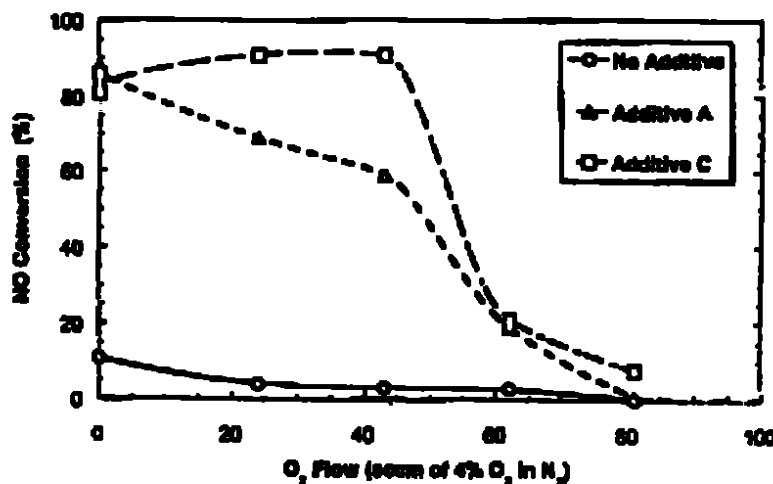
Declaration under Rule 4.17:

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(ii))

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

(Continued on next page)

(54) Title: REDUCTION OF NO_x EMISSIONS IN FULL, RULIN FCC PROCESSESEmissions of Additive A and C for reducing NO_x emissions by reacting it with CO₂ in the RTU(57) Abstract: Compositions for reduction of NO_x emissions generated during catalytic cracking process, preferably, a fluid catalytic cracking process, are disclosed. The compositions comprise (i) an acidic metal oxide containing substantially no zeolite, (ii) an alkali metal, alkaline earth metal, and mixtures thereof, (iii) an oxygen storage component, (iv) palladium and (v) a noble metal component, preferably platinum, rhodium or iridium, and mixtures thereof. Preferably the compositions are used as separate additives particles circulated along with the circulating FCC catalyst inventory. Reduced content of NO_x in an effluent off-gas of a full or complete combustion FCC regenerator are accomplished while simultaneously promoting the combustion of (C₁-C₄)

WO 2006/050168 A1

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

REDUCTION OF NO_x EMISSIONS IN FULL BURN FCC PROCESSES**FIELD OF THE INVENTION**

[0001] The present invention relates to a process for the reduction of NO_x emissions in refinery processes, and specifically in a fluid catalytic cracking (FCC) process. Particularly, the present invention relates to a process for the reduction of NO_x in the off gas emitted from a fluid catalytic cracking unit (FCCU) regenerator operating in a full burn or complete combustion mode.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] 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, governmental agencies have placed limits on allowable emissions of one or more of the pollutants, and the trend is clearly in the direction of increasingly stringent restrictions.

[0003] 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 (FCCUs) 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.

[0004] In an FCC process, catalyst particles (inventory) are repeatedly circulated between a catalytic cracking zone and a catalyst regeneration zone. During regeneration, coke which deposits from the cracking reaction onto the catalyst particles 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. The coke removal step is performed over a wide range of oxygen availability conditions. At the minimum, there is typically at least enough oxygen to convert all the coke made to CO and H₂O. At the maximum, the amount of oxygen available is equal to or greater than the amount necessary to oxidize all the coke to CO₂ and H₂O.

[0005] In an FCC unit operating with sufficient air to convert essentially all of the coke on the catalyst to CO₂ and H₂O, the gas effluent exiting the regenerator will contain "excess oxygen" (typically 0.5 to 4% of total off gas). This combustion mode of operation is usually called "complete" or full burn. When the fluid catalytic

M

cracking unit (FCCU) regenerator is operating in full burn mode, the conditions in the regenerator are for the most part oxidizing. That is there is at least enough oxygen to convert (burn) all reducing gas phase species (e.g. CO, ammonia, HCN, H₂S and COS) regardless of whether this actually happens during the residence time of these species in the regenerator. Under these conditions, essentially all of the nitrogen deposited with coke on the catalyst during the cracking process in the FCCU riser is eventually converted to molecular nitrogen or NO_x and exits the regenerator as such with the off gas.

[0006] Simultaneously with NO_x emissions problems, afterburn and emissions of CO may also be a concern for full burn units. Gases exiting the catalyst bed of an FCCU operating in a full burn combustion mode will consist mainly of CO₂, H₂O, O₂ (typically called excess oxygen), and minor amounts of CO, NO, SO₂, and potentially some reduced nitrogen species. However, depending on the design and mechanical condition of the regenerator, conditions can develop in which sufficient amounts of CO and O₂ escape the catalyst allowing the CO to react with the available O₂. The reaction can occur in the regenerator at any point above the dense catalyst bed, including the area above the dense bed (dilute phase), the cyclones where entrained catalyst is separated from the flue gas, the plenum above the cyclones, or even the flue gas pipe.

[0007] This phenomenon, generally referred to as "afterburn" is common in full burn regenerators because by the very nature of this mode of operation there is excess O₂ in the regenerator available to "light up" CO escaping the dense bed. Because afterburn occurs after the dense bed of the cracking catalyst which acts as a heat sink absorbing the heat released from the exothermic reaction of CO with O₂, it can heat up the gases to the point that overheating can occur. The result can be temperatures which approach the metallurgical limit of the materials used to construct the regenerator. High afterburn can limit the useful life of the regenerator equipment, and runaway afterburn can cause catastrophic equipment failure.

[0008] Further, unlike units operating in partial burn, or even in incomplete combustion mode which typically have a CO boiler, full burn units do not generally have a fired boiler on the regenerator flue gas train. As a result, any CO escaping the regenerator will be emitted to the atmosphere. In many FCCUs operating in full burn combustion mode, CO combustion promoters are used to minimize the emission of

CO from the regenerator by promoting the combustion of CO to CO₂. While many CO combustion promoter formulations have been used, conventional CO combustion promoters typically comprise an additive comprised of 300 to 1000 ppm platinum or alumina, or much smaller amounts of platinum, e.g. amounts which typically achieve from about 0.1 to about 10 ppm in the total cracking catalyst inventory are incorporated directly into the cracking catalyst itself. Unfortunately, however, such CO combustion promoter additives or formulations typically cause a dramatic increase (e.g. 300%) in NO_x emissions from the regenerator.

[0009] Consequently, recent approaches for controlling industrial emissions from an FCCU have attempted to reduce the level of NO_x emissions while simultaneously promoting CO combustion during an FCC catalyst regeneration step. For example, U.S. Patents 6,165,933 and 6,358,881 disclose the use of a NO_x reduction composition, which promotes CO combustion during an FCC catalyst regeneration process step while simultaneously reducing the level of NO_x emitted during the regeneration step. NO_x 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 part of the FCC catalyst.

[0010] In U.S. Patent 4,290,878, NO_x is controlled in the presence of a platinum-promoted CO oxidative promoter in a full burn combustion regenerator. This patent requires the addition of iridium or rhodium on the combustion promoter in amounts lesser than the amount of platinum presence in the CO oxidative promoter.

[0011] U.S. Patent 4,973,399 discloses the use of copper-loaded zeolite additives for reducing emissions of NO_x from the regenerator of an FCCU unit operating in full CO-burning mode.

[0012] However, there still remains a need in the refining industry for improved FCC processes which minimize the content of NO_x emitted from an FCC regenerator operating in a full burn or complete burn mode and simultaneously promote the combustion of CO.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0013] A catalytic cracking process has been developed which reduces the content of NO_x emissions released from the flue gas exiting an FCCU regeneration zone operating in a complete or full burn combustion mode. Advantageously, the

processes of the present invention are capable of avoiding significant NO_x formation while simultaneously promoting CO combustion during a catalytic cracking process.

[0014] Catalytic cracking processes of the invention employ a NO_x reduction component comprising (i) an acidic metal oxide support; (ii) an alkali metal, an alkaline earth metal and mixtures thereof, measured as the oxide; (iii) an oxygen storage component; (iv) palladium and (v) at least one noble metal component selected from the group consisting of platinum, rhodium, iridium, osmium, ruthenium, rhenium and mixtures thereof. Catalytic cracking processes of the invention encompass the use of the NO_x reduction compositions either as an integral part of the cracking catalyst particles or as a separate admixture of the particles in the catalyst inventory.

[0015] In a preferred embodiment of the invention, the process is a fluid catalytic cracking (FCC) process wherein the fluid catalytic cracking unit (FCCU) regenerator is operated in a full burn or complete combustion mode.

[0016] Accordingly, it is an advantage of this invention to provide a process for reducing the emissions of NO_x during a catalytic cracking process.

[0017] It is also an advantage of this invention to provide a process for reducing the emissions of NO_x released during an FCC process.

[0018] Another advantage of this invention is to provide a process for reducing the content of NO_x released from the regenerator of a FCCU operating in a full burn or complete combustion mode.

[0019] It is yet another advantage of this invention to provide a process for reducing the content of NO_x released from a full burn or complete burn FCCU regenerator while simultaneously promoting the combustion of CO.

[0020] Another advantage of the invention is to provide improved full burn or complete combustion FCC processes.

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

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0022] Figure 1 is a graphic representation of the comparison of NO conversion in an RTU where NO reacts with CO at various levels of O_2 in a reactor feed in the presence of a catalytic cracking catalyst alone or in combination with Additive A or Additive C.

[0023] Figure 2 is a graphic representation of the comparison of NH_3 conversion in an RTU where NH_3 reacts with NO at various levels of O_2 in the reactor feed in the presence of a catalytic cracking catalyst alone or in combination with Additive B or Additive C.

[0024] Figure 3 is a graphic representation of the comparison of NO conversion in an RTU where NH_3 reacts with NO at various levels of O_2 in the reactor feed in the presence of a catalytic cracking catalyst alone or in combination with Additive B or Additive C.

[0025] Figure 4 is a graphic representation of the NO emissions measured in the DCR regenerator effluent for Additives A and C.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0026] For purposes of this invention the term " NO_x " is used herein to indicate oxides of nitrogen, e.g. nitric oxide, (NO) and nitrogen dioxide (NO_2) the principal noxious oxides of nitrogen, as well as N_2O_4 , N_2O , and mixtures thereof.

[0027] For purposes of this invention the term "afterburn" is used herein to indicate the burning of CO which occurs when CO and O_2 escaping the dense bed of fluidized cracking catalyst being regenerated react at any point above the dense catalyst bed, including the area immediately above the dense bed (dilute phase), the cyclones where entrained catalyst is separated from the flue gas, the plenum, overhead area above the cyclones, or the flue gas pipe. Afterburn is measured as the difference between any of the temperatures measured above the regenerator dense bed or the average of all or any group of temperatures measured above the regenerator dense bed (e.g., dilute phase, cyclone, plenum, overhead, or flue gas temperatures and the like) minus any of the dense bed temperatures or the average of all or any group of dense bed temperatures measured.

[0028] The present invention encompasses the discovery that the use of a certain class of compositions is highly effective for the reduction of NO_x emissions released from a FCCU where the FCCU regenerator is operated in a full burn or complete combustion mode. The compositions of the invention are characterized in that they comprise (i) an acidic metal oxide component; (ii) an alkali metal, alkaline earth metal and mixtures thereof; (iii) an oxygen storage component; (iv) palladium and (v) at

least one noble metal component selected from the group consisting of platinum, rhodium, iridium, osmium, ruthenium, rhenium and mixtures thereof

[0029] The acidic metal oxide useful in the compositions of the invention is any metal oxide component having sufficient acidity to adsorb a base, e.g. pyridine, and the like. In accordance with the present invention, the acidic metal oxide contains no or substantially no, i.e. less than 5 wt %, zeolite. Typically, the acidic metal oxide contains at least some alumina. Preferably, the acidic metal oxide contains at least 1 wt % alumina, more preferably at least 25 wt % alumina, most preferably, at least 50 wt % alumina. It is also within the scope of the invention that the acidic metal oxide may contain other stabilizing metal oxides, such as for example, lanthana, zirconia, yttria, neodymia, samaria, europia, gadolinia and the like. In a preferred embodiment of the invention, the acidic metal oxide is selected from the group consisting of alumina, silica alumina, lanthana alumina and zirconia alumina.

[0030] The acidic metal oxide may be crystalline or amorphous. Amorphous silica aluminas are most preferred. Where an amorphous alumina silica is used, it will have a preferred alumina to silica molar ratio of about 0.6 to 60:1, more preferably 1 to 50:1 and even more preferably about 2 to 20:1.

[0031] The amount of the acidic metal oxide component present in the composition of the invention will typically be at least 5 wt % of the total composition. Preferably, the amount of the acidic metal oxide component ranges from about 5 to about 98 wt %, more preferable from about 15 to about 95 wt % and even more preferable, from about 20 to about 90 wt % of the total composition.

[0032] Further the acidic metal oxide has a sufficient surface area to promote the reduction of NO_x and gas phase reduced nitrogen species formed in the flue gas of an FCCU regenerator operated in a partial or incomplete combustion mode. Typically the acidic metal oxide has a BET surface area of at least $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferably the acidic metal oxide has a BET surface area of at 5 to $500 \text{ m}^2/\text{g}$, more preferably about 50 to $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0033] Alkali metals useful to prepare the compositions of the invention include, but are not limited to, sodium, potassium, cesium, lithium and the like. Preferably, the alkali metal component is sodium, potassium or a mixture thereof. The amount of alkali metal present in the composition of the invention is typically at least 0.5 wt % (on a metal oxide basis). Preferably the amount of alkali metal in the composition

ranges from about 1 to about 20 wt %, most preferably, from about 1 to about 10 wt % (on a metal oxide basis) of the total composition.

[0034] Alkaline earth metals useful to prepare compositions in accordance with the present invention include, but are not limited to, magnesium, calcium, barium, strontium and the like. Preferably, the alkaline earth metal is magnesium. The amount of alkaline earth metal present in the composition of the invention is at least 0.5 wt % (on a metal oxide basis). Preferably the amount of the alkaline earth metal ranges from about 0.5 to 60 wt %, most preferably 5 to 40 wt %, (on a metal oxide basis) of the invention composition. It is within the scope of the invention to use the alkali and alkaline earth metals alone or in combination.

[0035] The oxygen storage component may be any metal oxide having oxygen storage capability. In a preferred embodiment of the invention, the oxygen storage component is a rare earth metal oxide or a transition metal oxide having oxygen storage capability. Suitable rare earth metal oxides include, but are not limited to, ceria, samaria, praseodymia, europia, terbium and mixtures thereof. Suitable transition metals include vanadia, manganese oxide, iron oxide, nickel oxide, copper oxide, cobalt oxide, chromia, titania, silver oxide, molybdena, niobia, gold oxide, tungsten oxide, and mixtures thereof. In a most preferred embodiment of the invention at least a portion of the oxygen storage component is ceria. In this embodiment, the amount of ceria present in the oxygen storage component is at least 1 wt%, preferably at least 10 wt% and most preferred at least 30 wt% of the oxygen storage component. In an even more preferred embodiment, the oxygen storage metal oxide component consists essentially of ceria.

[0036] It is also within the scope of the present invention that the oxygen storage metal oxide component may contain other stabilizing metal oxides such as, for example, zirconia and rare earth metal oxides typically not heretofore known in the art to have oxygen storage capability, e.g., lanthana, neodymia, gadolinia, yttria, scandia, hafnia, and mixtures thereof.

[0037] The oxygen storage metal oxide component is preferably present as a micro dispersed phase as opposed to large bulk oxide particles or ions located at exchange sites in the oxide support. The amount of the oxygen storage metal oxide present in the compositions of the invention may vary considerably relative to the amount of acidic metal oxide. Generally, the oxygen storage component is present in the amount

of at least 0.1 wt %, preferably from about 1 to 50 wt %, most preferably from about 5 to about 30 wt %, of the total composition.

[0038] The amount of palladium useful in the present invention, calculated as the metal, is at least 0.1 parts per million, preferably at least 20 parts per million, most preferably at least 40 parts per million. In a preferred embodiment of the invention, the amount of palladium ranges from about 0.1 to about 5000 parts per million, preferably from about 20 to about 2500 parts per million, most preferably from about 40 to about 1500 parts per million.

[0039] In general, the noble metal component is any metal of the noble group metals including but not limited to, platinum, iridium, rhodium, osmium, ruthenium, rhenium, and mixtures thereof. Preferably, the noble metal component is selected from the group consisting of platinum, rhodium, iridium and mixtures thereof. Typically, the amount of the noble metal component useful in the present invention, calculated as the metal, is at least 0.1 parts per million, preferably at least 10 parts per million, most preferably at least 25 parts per million. In a preferred embodiment of the invention, the amount of the noble metal component ranges from about 0.1 to 5,000 parts per million, preferably from about 10 to 2500 parts per million, most preferably from about 25 to about 1500 parts per million.

[0040] Additional materials optionally present in the compositions useful in the present invention include, but are not limited to, fillers, binders, etc., provided that said materials do not significantly adversely affect the performance of the compositions to reduce the content of NO_x or promote CO combustion under full or complete combustion conditions. It is preferred, however, that the compositions of the invention consist essentially of components (i) through (v).

[0041] The invention process involves circulating an inventory of cracking catalyst and the NO_x reduction composition in a catalytic cracking process, which presently is almost invariably the FCC process. For convenience, the invention will be described with reference to the FCC process although the present cracking process could be used in the older moving bed type (TCC) cracking process with appropriate adjustments in particle size to suit the requirements of the process. Apart from the addition of the oxidative catalyst/additive composition to the catalyst inventory and some possible changes in the product recovery section, the manner of operating the process will remain unchanged. Thus, conventional FCC catalysts may be used, 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 Catalyst*, 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 Typically, the FCC catalysts consist of a binder, usually silica, alumina, or silica alumina, a Y type acidic zeolitic active component, one or more matrix aluminas and/or silica aluminas, and fillers such as kaolin clay The Y 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.

[0042] Somewhat briefly the fluid catalytic cracking process in which a heavy hydrocarbon feedstock will be cracked to lighter products takes place by contact of the feed in a cyclic catalyst recirculation cracking process with a circulating fluidizable catalytic cracking catalyst inventory consisting of particles having a mean particle size of from about 50 to about 150 μm , preferably about 60 to about 100 μm . The significant steps in the cyclic 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 to produce hot, regenerated catalyst which is then recycled to the cracking zone for cracking further quantities of feed.

[0043] 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

[0044] Cracking conditions employed during the conversion of higher molecular weight hydrocarbons to lower molecular weight hydrocarbons include a temperature of 480°C to about 600°C. A catalyst to hydrocarbon weight ratio of about 1 to 100, preferably about 3 to 20 is contemplated for the hydrocarbons conversion. The average amount of coke deposited on the surface of the catalyst is between 0.5 weight percent and 3.0 weight percent depending on the quality of the feed, the catalyst used, and the unit design and operation. Rapid disengagement of the hydrocarbons from the catalyst is accomplished in a quick-stripping zone either intrinsic within the reactor or located in an external vessel. The stripping function is performed in the presence of steam or another inert gas at a temperature of about 480°C to about 600°C.

[0045] The catalyst regeneration zone of the FCC process includes a lower dense bed of catalyst having a temperature of about 600°C to about 800°C and a surmounted dilute phase of catalyst having a temperature of from 600°C to about 800 °C. As it is well known in the art, the catalyst regeneration zone may consist of a single or multiple reactor vessels. In order to remove coke from the catalyst, oxygen is added to the regeneration zone. This is performed by conventional means, such as for example, using a suitable sparging device in the bottom of the regeneration zone or, if desired, additional oxygen is added to other sections of the dense bed or the dilute phase of the regeneration zone.

[0046] In the present invention it is preferable to provide an excess quantity of oxygen to operate the regeneration zone in a full burn or complete combustion mode. For the purposes of this invention, the regeneration zone is operated in a full burn or complete combustion mode, when any one of the following conditions is satisfied. (1) there is sufficient air or oxygen added to the regenerator to convert all the carbon in the coke on the spent cracking catalyst to CO₂ or (2) the effluent from the regenerator contains enough oxygen to convert all CO in the regenerator effluent to CO₂.

[0047] NO_x reduction compositions useful in the process of the invention will typically be in the form of particles and will have a particle size sufficient to permit the compositions to be circulated throughout the catalytic cracking unit

simultaneously with the cracking catalyst. Typically the particles will have a mean particle size of greater than 45 μm . Preferably, the mean particle size is from about 50 to 200 μm , most preferably about 55 to 150 μm , and even more preferred about 60 to 120 μm . The particles have a surface area of at least 5 m^2/g , preferably at least 10 m^2/g , most preferably at least 30 m^2/g , and a Davison Attrition Index (DI) of 50 or less, preferably 20 or less, most preferably, 15 or less.

[0048] The NO_x reduction compositions may be used as separate catalyst/additive particles along with the cracking catalyst or may be incorporated into the cracking catalyst as a component of the catalyst. In a preferred embodiment of the invention, the NO_x reduction catalyst/additives are used as separate particles along with the cracking catalyst inventory to permit optimal conversion of a hydrocarbon feed while minimizing NO_x emissions released from the FCCU regenerator.

[0049] When used as a separate additive, the NO_x reduction compositions are used in any amount sufficient to reduce the content of NO_x present in the FCCU regenerator relative to the amount of NO_x present without the use of the catalyst/additives, as measured by conventional gas analysis methodology, including but not limited to, chemiluminescence, UV spectroscopy and IR spectroscopy, and the like. Since the NO_x reduction compositions of the invention have activity to promote CO oxidation, the compositions are preferably used in an amount necessary to prevent afterburning in the catalytic cracking unit. Typically the compositions are used in an amount of at least 0.01 wt% of the cracking catalyst. Preferably, the compositions are used in an amount ranging from about 0.01 to about 50 wt%, most preferably from about 0.1 to about 20 wt% of the cracking catalyst inventory. Separate particles of the NO_x reduction compositions may be added in the conventional manner, e.g. with make-up catalyst to the regenerator or by any other convenient method.

[0050] When the NO_x reduction composition is incorporated into or onto the cracking catalyst as a separate component thereof, the composition will typically be used in an amount of at least 0.01 weight percent of the cracking catalyst. Preferably, NO_x reduction composition will be used in an amount ranging from about 0.01 to 50 weight percent of the cracking catalyst; most preferably from about 0.1 to about 20 weight percent of the cracking catalyst.

[0051] Other catalytically active components may be present in the circulating inventory of catalytic material in addition to the cracking catalyst and the NO_x reduction catalyst/additive. Examples of such other materials include the octane

enhancing catalysts based on zeolite ZSM-5, conventional CO combustion promoters based on a supported noble metal such as platinum on alumina, stack gas desulfurization additives such as DESOX[®] (magnesium aluminum spinel), vanadium traps and bottom cracking additives, such as those described in Sadeghbeigi, *op cit* and Scherzer *Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts*, Marcel Dekker, New York, 1990, ISBN 0-8247-8399-9. These other components may be used in their conventional amounts.

[0052] The effect of the present process is to minimize the content of NO_x emissions from an FCC process operating in a full burn or complete burn mode. Very significant reduction in NO_x emissions may be achieved by the use of the present process, in some cases up to about 90%. NO_x reduction of 10 to 90% is readily achievable with the process according to the invention, as shown by the Examples below. However, as will be understood by the one skilled in the catalyst art, the extent of NO_x reduction will depend on such factors as, e.g., the composition and amount of the additive utilized, the design and the manner in which the FCCU 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.

[0053] It is further expected that CO combustion will be advantageously enhanced during the full burn FCC process of the invention simultaneously with the reduction of the level of NO_x and the minimization of afterburn.

[0054] 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 NO_x reduction catalyst/additives useful in the process of the invention and the evaluation of the invention process to reduce NO_x and promote CO combustion in a catalytic cracking environment.

[0055] To further illustrate the present invention and the advantages thereof, the following specific examples are given. The examples are given as specific illustrations of the invention. It should be understood, however, that the invention is not limited to the specific details set forth in the examples.

[0056] All parts and percentages in the examples as well as the remainder of the specification referring to solid material composition or concentration are by weight unless otherwise specified. However, all parts and percentages in the examples as well as the remainder of the specification referring to gas composition are molar or by volume unless otherwise specified.

[0057] 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

[0058] The efficiency of the compositions of the invention to reduce NO_x from an FCCU regenerator operating in a full burn mode was evaluated in the Examples using a Regenerator Test Unit (RTU) and model reactions. The RTU is an apparatus specifically designed to simulate the operation of a FCCU regenerator. This apparatus is described in detail in G. Yaluri and A. W. Peters "Studying the Chemistry of the FCCU Regenerator Under Realistic Conditions," *Designing Transportation Fuels for a Cleaner Environment*, J. G. Reynolds and M. R. Khan, eds., p. 151, Taylor & Francis, 1999, ISBN- 1-56032-813-4 which description is herein incorporated by reference.

[0059] The ability of compositions of the invention to convert NO_x in a FCCU regenerator operated in a full burn mode was determined in the RTU by measuring the activity of the composition to catalyze the reaction of NO_x with CO under various O_2 levels. The key performance measurement in this test is the NO_x conversion. It is desirable to have high NO_x conversion to nitrogen for a wide range of O_2 amounts.

[0060] In a regenerator operating in full burn there may be areas where reduced species other than CO (e.g., NH_3 , HCN, hydrocarbons) can be present for a sufficient time to react with NO_x after it is formed. The ability of compositions of the invention to catalyze such reactions was determined by measuring in the RTU the activity of the compositions for reacting NH_3 with NO_x under various O_2 levels, simulating the oxidizing/reducing conditions possible in a regenerator operating in full burn. It is desirable in this experiment to have high NO_x conversion to nitrogen.

EXAMPLE 1

[0061] A microspheroidal particulate support material was prepared as a base material for the preparation of the NO_x composition of the invention using the following procedure. 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., purity 99% Al_2O_3 , 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% CeO_2 , 4% La_2O_3 , 50%

volatiles) 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 exchanged silica sol of Nalco 1140 (obtained from Nalco Chemicals Co., 40% solids) 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 microns. The milled slurry was fed to a 10 ft diameter Bowen Engineering spray drier to form approximately 70 micron microspheres. The spray drier was fitted with a rotary atomizer and operated at 315°C inlet air temperature and 138°C outlet air temperature. The rotational speed of the atomizer was adjusted until ~ 50% of the product microspheres were retained on a No. 200 screen. Thereafter the spray dried product was calcined at approximately 650°C to remove volatiles and provide a final support.

EXAMPLE 2

[0062] Additive A was prepared as follows. A Pd containing solution was prepared by dissolving in 45 lbs of water 549g of a Pd(II) nitrate solution obtained from Johnson-Mathey which contained 8.643% Pd. A support was prepared as described in Example 1, with the exception that the inputs were adjusted to yield a final product having the composition as shown in Table 1 below. One hundred pounds of the support was then placed in an Eirich mixer. With the Eirich mixer in operation, the Pd containing solution was sprayed on the support. The impregnated material was then discharged from the Eirich mixer and flash dried in a Bowen Engineering flash drier with the inlet temperature set at 538°C and the outlet set at 149°C. The final product has the properties shown in Table 1 below.

EXAMPLE 3

[0063] Additive B was prepared following the procedure in Examples 1 and 2, except that inputs were adjusted to make a final product having the composition shown in Table 1 below.

EXAMPLE 4

[0064] Additive C was prepared by placing 80.0g of Additive B as prepared in Example 3 in an inclined beaker on a mechanical rotator. A master Rh solution was prepared by diluting 1.0098g 10% Rh from nitrate salt with 77.48g DI water. A further dilution was prepared by removing 5.83g of the previously made master dilution and adding DI water to 60g total weight. Additive B was then impregnated by gradually spraying on it 60g of the latter dilute Rh solution through an air mist spray nozzle system. The wet impregnated material was dried in an oven at 120°C over night. The dried cake was in the form of large chunks and was first ground in a blender and screened before calcining at 650°C for two hours to decompose the nitrates and remove volatiles. The composition of the final product is shown in Table 1 below

Table 1
Properties of Additives A, B and C

		Additive A	Additive B	Additive C
TV @ 955 °C	wt. %	6.6	9.5	8.2
SiO ₂	wt. %	4.72	7.22	7.15
Al ₂ O ₃	wt. %	59.7	63.0	63.7
La ₂ O ₃	wt. %	0.83	0.63	0.64
CeO ₂	wt. %	21.8	21.3	22.0
Na ₂ O	wt. %	5.64	7.9	7.87
Pd	ppm	970	980	1004
Rh	ppm			104
SA	m ² /g	160	104	98

EXAMPLE 5

[0065] The activity of Additives A and C for reducing NO emissions from the FCCU regenerator was assessed by measuring the activity for catalyzing the NO reduction by CO in the RTU. After calcination for 2 h at 593°C, the additives were blended at 0.5% level with FCC catalyst, OCTACAT®-DCH obtained from Grace Davison, which had been deactivated for 4 h at 816°C in a fluidized bed reactor with 100% steam. The cracking catalyst alone or the blend was then fed to the RTU reactor operating at 700°C. The gas feed to the reactor was a mixture containing 5000-5500 ppm CO, 500-550 ppm NO, various amounts of oxygen added as 4% O₂/N₂, and the balance nitrogen. The total gas feed rate excluding the O₂ containing gas feed was 1000-1100 sccm. The amount of oxygen during this experiment was varied so that the conditions in the RTU reactor would simulate reducing and oxidizing areas of an FCCU regenerator. The results are shown in Figure 1. The data showed that the Pd/Rh containing Additive C is much more effective in reducing NO than Additive A.

EXAMPLE 6

[0066] The activity of Additive B and Additive C for reducing NO emissions from the FCCU regenerator was assessed by reacting NO with NH₃. The experiment was conducted as in Example 5 except that the gas mixture fed to the reactor contained approximately 1000 ppm NH₃ and 500-550 ppm NO as well as various amounts of oxygen with the balance nitrogen. At the high temperatures of this experiment NH₃ reacts with O₂ to form N₂ or NO. To the extent that NH₃ survives it can also react in the gas phase with NO in a non-catalytic process that is often used for NO abatement. Thus, it is not surprising that the data in Figures 2 and 3 show the catalyst alone being effective for converting both NH₃ and NO unless the O₂ levels in the reactor rise. In the latter case some of the NH₃ is converted to NO. However Additives B and C further enhance the conversion of NO with NH₃.

EXAMPLE 7

[0067] The CO oxidation activity of Additives A, B and C was assessed in the RTU using cracking catalyst coked in the FCC pilot plant, 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. The FCC catalyst, OCTACAT®-DS1 obtained from Grace Davison, was first deactivated for 4 h at 816°C in a fluidized bed reactor with 100% steam before being coked by being circulated in the DCR to react with a FCC feed. The properties of the coked catalyst are shown in Table 2^a below. The additives were calcined for 2 h at 593°C and then mixed with the coked cracking catalyst at 0.2% additive level. The coked catalyst or the blend was then fed into the RTU reactor operating at 700 or 710°C respectively, and the coke was burned with a gas mixture of air and nitrogen so that there was 1.1% excess O₂ in the RTU reactor effluent. The CO measured at the reactor effluent is a measure of the CO combustion activity. The lower the CO the higher the combustion activity of the additive. In Table 3 we show the CO emissions measured in the RTU reactor effluent. While the effectiveness for reducing CO emissions may vary, all Additives A, B and C are effective for reducing CO emissions.

Table 2
Properties of coked catalyst used in the RTU experiments

SiO₂		53.4
Al₂O₃	wt. %	43.7
RE₂O₃	wt. %	0.10
Na₂O	wt. %	0.33
SO₄	wt. %	0.56
Fe₂O₃	wt. %	0.7
TiO₂	wt. %	1.0
Carcon	wt. %	1.37
S	wt. %	0.16
SA	m²/g	168
Matrix	m²/g	30
Zeolite	m²/g	138

a

Table 3
CO emissions during coked FCC catalyst regeneration in the RTU with Additives A, B and C
blended in with the coked catalyst.

Additive	Bed Temp (C) (C)	CO (nppm) (nppm)
No Additive (Basecase)	701	3480
Additive A	698	1172
Additive B	699	1890
Additive C	698	1928
No Additive (Basecase)	711	1990
Additive A	708	915
Additive B	709	1477
Additive C	709	1460

EXAMPLE 8

[0068] The ability of Additives A and C to reduce NO emissions as compared with a conventional CO combustion promoter CP-3[®] (obtained from Grace Davison) was tested in the DCR. The DCR was started up by charging the unit with approximately 1900g of equilibrium catalyst, having the properties shown in Table 4. For the purposes of this test, a commercial FCC feed was used having the properties shown in Table 5. 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 SO₂ and NO emissions data were collected using an on-line Lear-Siegler SO₂/NO Analyzer (SME100A). Subsequently 100g of catalyst were injected into the DCR consisting of 10g of the additive, 5g of CP-3[®] combustion promoter and the balance equilibrium catalyst. The results in Figure 4 show that the use of either Additives A or C resulted in lower NO emissions than using a conventional combustion promoter. However, the combination of Pd with Rh in Additive C resulted in lower NO emissions than those of Additive A which did not contain Rh.

Table 4
Properties of equilibrium catalyst used in DCR tests.

SiO₂	wt. %	50.9
Al₂O₃	wt. %	45.5
RE₂O₃	wt. %	0.37
Na₂O	wt. %	0.37
Fe	wt. %	0.6
TiO₂	wt. %	1.2
MgO	wt. %	0.319
Ni	ppm	681
V	ppm	1160
SA	m²/g	188
Zeolite	m²/g	128
Matrix	m²/g	60

Table 5
Properties of FCC feed used in DCR tests.

API Gravity @80 °F	23.2
Sulfur, wt. %	0.023
Total Nitrogen, wt. %	0.13
Basic Nitrogen, wt. %	0.0378
Conradson Carbon, wt. %	0.03
Fe, ppm	0.7
Na, ppm	0.7
K Factor	11.4
Simulated Distillation, vol. %, of	
5	453
20	578
40	660
60	743
80	838
FBP	1159

We Claim.

- 1** 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 (a) a cracking component suitable for catalyzing the cracking of hydrocarbons, and (b) a NO_x reduction component comprising (i) at least about 5.0 wt % of acidic metal oxide containing substantially no zeolite, (ii) at least 0.5 wt %, measured as metal oxide, of a metal component selected from the group consisting of alkali metals, alkaline earth metals, and mixtures thereof; (iii) at least 0.1 wt %, measured as metal oxide, of an oxygen storage metal oxide (iv) at least 0.1 ppm palladium, and (v) at least 0.1 ppm of a noble metal component selected from the group consisting of platinum, iridium, rhodium, osmium, ruthenium, rhenium and mixtures thereof, all percentages being based on the total weight of the NO_x reduction component.
- 2** The method of Claim 1 further comprising recovering the cracking catalyst from said contacting step and treating the used catalyst in a regeneration zone to regenerate said catalyst.
- 3** The method of Claim 2 wherein the regeneration zone is operated in a full mode of combustion.
- 4** The method of Claim 1 wherein components (a) and component (b) are fluidized during contacting said hydrocarbon feedstock.
- 5** The method of Claim 2 wherein the regeneration zone is operated in a complete mode of combustion.

- 6 The method of claim 1 wherein the process promotes CO combustion simultaneously with reducing NO_x emissions from the regeneration zone of a fluid catalytic cracking unit during a fluid catalytic cracking process
- 7 The method of Claim 6 wherein the process reduces afterburn in the regeneration zone of a fluid catalytic cracking unit during a fluid catalytic cracking process
- 8 The method of Claim 6 wherein the regeneration zone is operated in a full burn mode of combustion.
- 9 The method of Claim 6 wherein components (a) and component (b) are fluidized during contacting said hydrocarbon feedstock.
- 10 The method of Claim 6 wherein the regeneration zone is operated in a complete mode of combustion.
- 11 The method of Claim 1 wherein the NO_x reduction component is a separate particle additive.
- 12 The method of Claim 11 wherein the NO_x reduction component has a mean particle size of about 50 to about 200 μm .
- 13 The method of Claim 1 wherein the NO_x reduction component is an integral component of the cracking catalyst.
- 14 The method of Claim 1 wherein the NO_x reduction component is used in an amount sufficient to prevent afterburning in the catalytic cracking unit.
- 15 The method of Claim 1 wherein the NO_x reduction component is present in an amount of at least 0.01 wt % of the cracking catalyst.

Figure 1
Effectiveness of Additives A and C for reducing NO emissions by reacting it with CO in the RTU

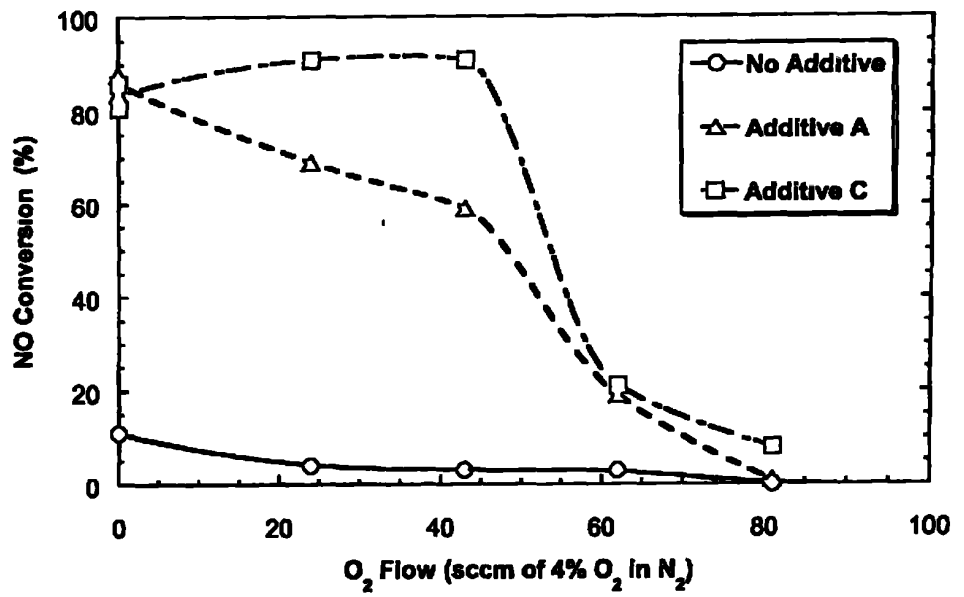


Figure 2
 NH_3 conversion in the RTU when NH_3 reacts with NO and various levels of O_2 in the reactor feed in the presence of the Additives B and C.

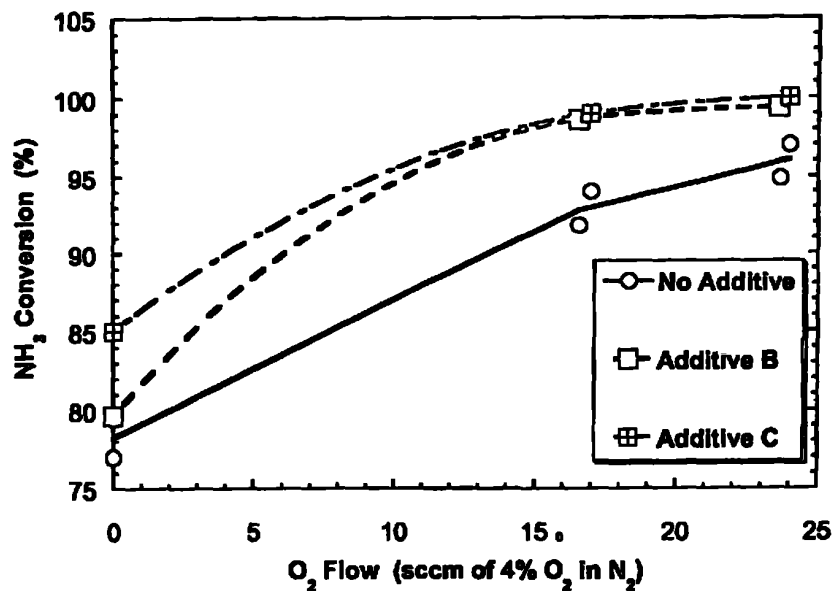


Figure 3
NO conversion in the RTU when NH_3 reacts with NO and various levels of O_2 in the reactor feed in the presence of Additives B and C.
Negative NO conversions indicate net formation of NO from NH_3 oxidation.

W/O 2006/050168

3/4

PCT/US2006/007092

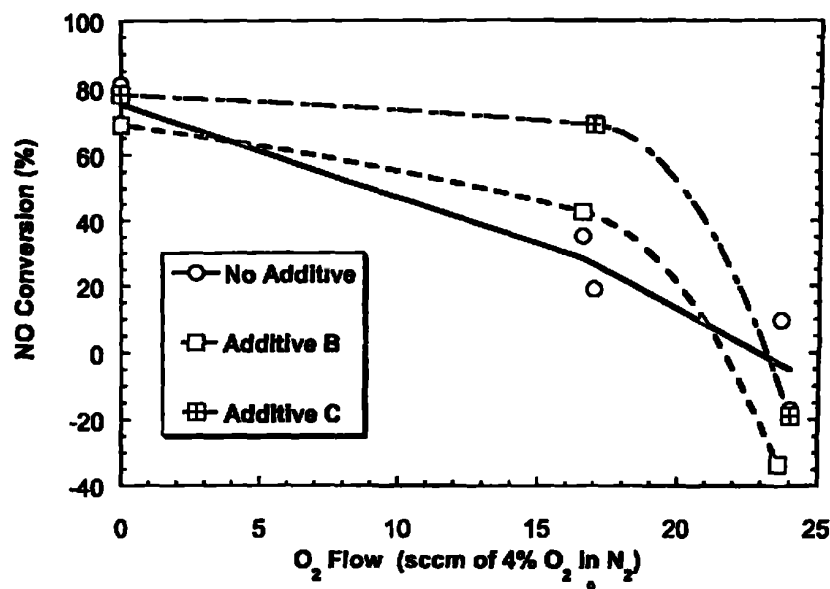
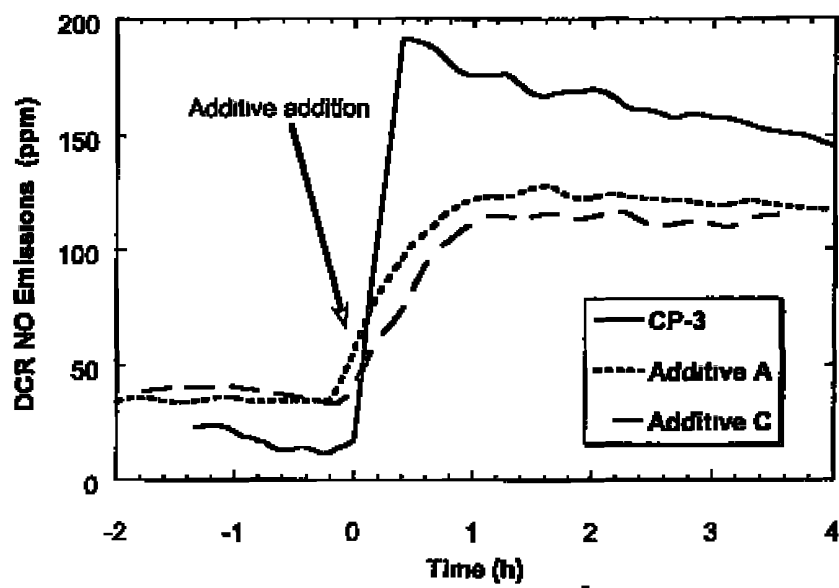


Figure 4
NO emissions measured in the DCR regenerator effluent during testing of Additives A and C



REDUCCIÓN DE EMISIONES NO_x EN PROCESOS FCC DE QUEMADO TOTAL

CAMPO DE LA INVENCION

5 [0001] La presente invención se relaciona con un proceso de reducción de emisiones NO_x en procesos de refinería y específicamente en un proceso de craqueo catalítico de fluido (FCC) Particularmente, la presente invención se relaciona con un proceso para la reducción de NO_x en el gas separado emitido de un regenerador de unidad de craqueo catalítico de fluido (FCCU) que opera en un

10 modo de combustión de quemado total o completo

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] En años recientes se ha incrementado la preocupación en los Estados Unidos y en otras partes a cerca de la polución del aire proveniente de las emisiones industriales de óxidos nocivos de nitrógeno azufre y carbono En respuesta a tales preocupaciones las agencias gubernamentales han puesto límites a las emisiones permisibles de uno o más de los contaminantes, y la

15 tendencia es claramente en la dirección de incrementar restricciones estrictas

20

[0003] el NO_x u óxidos de nitrógeno en las corrientes de gas de chimenea que salen de los regeneradores de craqueo catalítico de fluido (FCC) es un problema preocupante Las unidades de craqueo catalítico de fluido (FCCU) procesan las alimentaciones de hidrocarburo pesado que contienen compuestos de nitrógeno una porción de la cual esta contenida en el coque sobre el catalizador en la

25 medida en que éste ingresa al regenerador Algo de este nitrógeno del coque es eventualmente convertido en emisiones NO_x o en el regenerador FCC o en un

hervidor de CO corriente abajo. Así todas las alimentaciones que contienen nitrógeno que procesan los FCCU pueden tener problemas de emisiones de NO_x debido a la regeneración del catalizador.

5 [0004] En un proceso FCC, las partículas del catalizador (inventario) son repetidamente circuladas entre una zona de craqueo catalítico y una zona de regeneración del catalizador. Durante la regeneración, el coque que se deposita de la reacción de craqueo sobre las partículas del catalizador se remueve a temperaturas elevadas mediante oxidación con gases que contienen oxígeno tal

10 como aire. La remoción de los depósitos de coque restablece la actividad de las partículas del catalizador al punto donde ellas puedan ser reutilizadas en la reacción de craqueo. La etapa de remoción de coque se desarrolla sobre un amplio rango de condiciones de disponibilidad de oxígeno. Como mínimo, existe típicamente al menos oxígeno suficiente para convertir todo el coque hecho a CO

15 y H_2O . Como máximo, la cantidad de oxígeno disponible es igual a o mayor que la cantidad necesaria para oxidar todo el coque a CO_2 y H_2O .

20 [0005] En una unidad FCC que opera con suficiente aire para convertir esencialmente todo el coque sobre el catalizador a CO_2 y H_2O , el efuente de gas que sale del regenerador contendrá "exceso de oxígeno" (típicamente 0.5 a 4% del total de gas separado). Este modo de combustión de operación es denominado usualmente "completo" o "quemado total". Cuando el regenerador de la unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) está operando en modo de quemado total, las condiciones en el regenerador son en su mayor parte oxidante. Esto es, existe al

25 menos oxígeno suficiente para convertir (quemar) todas las especies de fase de gas reductoras (por ejemplo, CO, amoníaco, HCN , H_2S y COS) sin importar si esto pasa de hecho durante el tiempo de residencia de estas especies en el

regenerador. Bajo estas condiciones, esencialmente todo el nitrógeno depositado con el coque sobre el catalizador durante el proceso de craqueo en el elevador FCCU es eventualmente convertido a nitrógeno molecular o NO_x y sale del regenerador como tal con el gas separado.

5

[0006] Simultáneamente con los problemas de emisión de NO_x , las postcombustiones y emisiones de CO también pueden ser una preocupación para las unidades de quemado total. Los gases que salen del lecho del catalizador de un FCCU que operan en un modo de combustión de quemado completo consistirán principalmente de CO_2 , H_2O , O_2 (típicamente denominado exceso de oxígeno), y cantidades menores de CO, NO , SO_2 y potencialmente algunas de las especies reducidas de nitrógeno. Sin embargo, dependiendo del diseño y de la condición mecánica del regenerador, se pueden desarrollar condiciones en las cuales suficientes cantidades de CO y O_2 escapen del catalizador lo que le permite al CO reaccionar con el O_2 disponible. La reacción puede ocurrir en el regenerador en cualquier punto por encima del lecho del catalizador denso, incluyendo el área por encima del lecho denso (fase diluida), los ciclones donde el catalizador arrastrado se separa del gas de chimenea, el plenum por encima de los ciclones o aun el tubo de gas de chimenea.

20

[0007] Este fenómeno generalmente denominado como "postquemado" es común en los regeneradores de quemado total porque por la propia naturaleza de este modo de operación existe un exceso de O_2 en el regenerador disponible para "encender" el CO que escapa del lecho denso. En razón a que el postquemado ocurre después del lecho denso del catalizador de craqueo que actúa como un disipador de calor que absorbe el calor liberado de la reacción exotérmica de CO con O_2 , éste puede calentar los gases al punto de que ocurre un

25

sobrecalentamiento El resultado pueden ser temperaturas que se aproximan al límite metalúrgico de los materiales utilizados para construir el regenerador Los postquemados altos pueden limitar la vida útil del equipo regenerador y el cause del postquemado puede originar falla catastrófica del equipo

5

[0008] Además a diferencia de las unidades que operan con quemado parcial o aun en modo de combustión incompleto que típicamente tienen un hervidor de CO, las unidades de quemado total no tienen generalmente un hervidor de fuego sobre el tren del gas de chimenea del regenerador Como resultado cualquier CO que escape del regenerador será emitido a la atmósfera En muchas FCCU que operan en modo de combustión de quemado total, los promotores de la combustión de CO se utilizan para minimizar la emisión del CO proveniente del regenerador al promover la combustión de CO a CO₂ Aunque muchas de las formulaciones del promotor de combustión de CO han sido utilizadas los promotores de combustión del CO convencional típicamente comprenden un aditivo comprendido de 300 a 1000 ppm de platino o alúmina o cantidades mucho más pequeñas de platino por ejemplo, cantidades que típicamente logran desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 ppm en el inventario del catalizador de craqueo total, son incorporadas directamente en el catalizador de craqueo mismo Desafortunadamente sin embargo, tales aditivos promotores o formulaciones de combustión de CO típicamente originan un incremento dramático (por ejemplo 300%) de las emisiones de NO_x provenientes del regenerador

[0009] Consecuentemente recientes aproximaciones para controlar las emisiones industriales de un FCCU han intentado reducir el nivel de las emisiones de NO_x aunque promoviendo simultáneamente la combustión de CO durante una etapa de regeneración del catalizador FCC Por ejemplo las Patentes U.S. 6,165,933 y

6 358 881 describen el uso de una composición de reducción de NO_x que promueve la combustión de CO durante la etapa del proceso de regeneración del catalizador FCC aunque reduciendo simultáneamente el nivel de NO_x emitido durante la etapa de regeneración. Las composiciones de NO_x descritas por estas
5 patentes se pueden utilizar como un aditivo que es circulado junto con el inventario de catalizador FCC o incorporado como una parte integral del catalizador FCC.

[0010] En la Patente U S 4 290 878, el NO_x se controla en la presencia de un
10 promotor oxidativo de CO promovido por platino en un regenerador de combustión de quemado total. Esta patente requiere la adición de indio o rodio al promotor de combustión en cantidades menores que la cantidad de presencia de platino en el promotor oxidativo de CO.

15 [0011] La Patente U S 4 973 399 describe el uso de aditivos de zeolita cargados con cobre para reducir las emisiones de NO_x provenientes del regenerador en una unidad FCCU que opera en un modo de quemado de CO total.

[0012] Sin embargo subsiste la necesidad en la industria de refinación de
20 procesos FCC mejorados que minimicen el contenido de NO_x emitido de un regenerador FCC que opera en un modo de quemado total o quemado completo y simultáneamente promueva la combustión del CO.

RESUMEN DE LA INVENCION

25

[0013] Se ha desarrollado un proceso de craqueo catalítico que reduce el contenido de emisiones de NO_x liberadas del gas de chimenea que sale de una

zona de regeneración FCCU que opera en un modo de combustión de quemado completo o total. Ventajosamente, los procesos de la presente invención son capaces de evitar la formación significativa de NO_x aunque promoviendo simultáneamente la combustión de CO durante el proceso de craqueo catalítico.

5

[0014] Los procesos de craqueo catalítico de la invención emplean un componente de reducción de NO_x que comprende (i) un apoyo de óxido de metal ácido (ii) un metal alcalino, un metal alcalino terreo y mezclas de éstos medidos como el óxido, (iii) un componente de almacenamiento de oxígeno (iv) paladio y

10 (v) al menos un componente de metal novedoso seleccionado del grupo que consiste de paladio, rodio, iridio, osmio, rutenio, renio y mezclas de éstos. Los procesos de craqueo catalítico de la invención comprenden el uso de composiciones de reducción de NO_x o como parte integral de las partículas del catalizador de craqueo o como una mezcla separada de las partículas en el

15 inventario del catalizador.

[0015] En una modalidad preferida de la invención, el proceso es un proceso de craqueo catalítico de fluido (FCC) en donde el regenerador de la unidad de craqueo catalítico de fluido (FCCU) es operado en un modo de combustión de

20 quemado total o completo.

[0016] De acuerdo con esto, es una ventaja de esta invención suministrar un proceso para reducir las emisiones de NO_x durante el proceso de craqueo catalítico.

25

[0017] También es una ventaja de esta invención suministrar un proceso para reducir las emisiones de NO_x liberadas durante un proceso FCC.

[0018] Otra ventaja de esta invención es suministrar un proceso para reducir el contenido de NO_x liberado del regenerador de un FCCU que opera en un modo de combustión de quemado total o completo

5 [0019] Es aún otra ventaja de esta invención suministrar un proceso para reducir el contenido de NO_x liberado de un regenerador FCCU de quemado total o de quemado completo aunque promoviendo simultáneamente la combustión de CO

[0020] Otra ventaja de la invención es suministrar procesos FCC de combustión
10 de quemado total o completo mejorado

[0021] Estas y otras ventajas de la presente invención se describen en detalles adicionales adelante

15 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

[0022] La Figura 1 es una representación gráfica de la comparación de la
20 conversión de NO en un RTU donde el NO reacciona con el CO a varios niveles de O_2 en una alimentación del reactor en la presencia de un catalizador de craqueo catalítico solo o en combinación con el Aditivo A o el Aditivo C

[0023] La Figura 2 es una representación gráfica de la comparación de la
25 conversión de NH_3 en un RTU donde el NH_3 reacciona con el NO a varios niveles de O_2 en la alimentación del reactor en la presencia de un catalizador de craqueo catalítico solo o en combinación con el Aditivo B o el Aditivo C

[0024] La Figura 3 es una representación gráfica de la comparación de la conversión de NO en un RTU donde el NH_3 reacciona con el NO a varios niveles de O_2 en la alimentación del reactor en la presencia de un catalizador de craqueo catalítico solo o en combinación con el Aditivo B o el Aditivo C

5

[0025] La Figura 4 es una representación gráfica de las emisiones de NO medidas en el efluente del regenerador DCR para los Aditivos A y C

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10

[0026] Para los propósitos de esta invención el término " NO_x " se utiliza aquí para indicar óxidos de nitrógeno por ejemplo óxido nítrico, (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2) los principales óxidos nocivos del nitrógeno así como también N_2O_4 , N_2O_5 y mezclas de éstos

15

[0027] Para los propósitos de esta invención el término "postquemado" se utiliza aquí para indicar el quemado de CO que ocurre cuando el CO y el O_2 que escapan del lecho denso del catalizador de craqueo fluidizado que son regenerados reaccionan en cualquier punto por encima del lecho del catalizador

20

denso incluyendo el área inmediatamente por encima del lecho denso (fase diluida) los ciclones donde el catalizador arrastrado se separa del gas de chimenea el plenum, el área de sobre cabeza por encima de los ciclones o el tubo de gas de chimenea El postquemado se mide como la diferencia entre

25

cualquiera de las temperaturas medidas por encima del lecho denso del regenerador o el promedio de todos o cualquier grupo de temperaturas medidas por encima del lecho denso del regenerador (por ejemplo fase diluida ciclón plenum sobre cabeza, o temperaturas de gas de chimenea y similares) menos

cualquiera de las temperaturas del lecho denso o el promedio de todos o cualquier grupo de las temperaturas del lecho denso medidas

[0028] La presente invención comprende el descubrimiento de que el uso de una
5 cierta clase de composiciones es altamente efectiva para la reducción de las
emisiones NO_x liberadas del FCCU donde el regenerador FCCU es operado en un
modo de combustión de quemado total o completo. Las composiciones de la
invención están caracterizadas en que ellas comprenden (i) un componente de
óxido de metal ácido, (ii) un metal alcalino un metal alcalino terreo y mezclas de
10 éstos, (iii) un componente de almacenamiento de oxígeno (vi) paladio o (v) al
menos un componente de metal noble seleccionado del grupo que consiste de
platino rodio, iridio osmio, rutenio renio y mezclas de éstos

[0029] El óxido de metal ácido útil en las composiciones de la invención es
15 cualquier componente de óxido de metal que tiene suficiente acidez para absorber
una base por ejemplo pirdina y similar. De acuerdo con la presente invención, el
óxido de metal ácido no contiene o sustancialmente no contiene zeolita, es decir,
menos del 5% en peso. Típicamente, el óxido de metal ácido contiene al menos
algo de alumina. Preferiblemente el óxido de metal ácido contiene al menos un
20 1% en peso de alumina más preferiblemente al menos 25% en peso de alumina
más preferiblemente al menos 50% en peso de alumina. También está dentro del
alcance de la invención que el óxido de metal ácido pueda contener otros óxidos
de metal estabilizantes tales como por ejemplo, lantana zirconia itria neodimia
samaria europia gadolinia y similares. En una modalidad prefenda de la
25 invención el óxido de metal ácido se selecciona del grupo que consiste de
alumina, sílica alumina, lantana alumina y zirconia alumina

[0030] El óxido de metal ácido puede ser cristalino o amorfo. La silica alúmina amorfas son las más preferidas. Donde se utiliza una silica alúmina amorfa tendrá una proporción molar de alumina a sílice preferido de aproximadamente 0.8 a 80:1 más preferiblemente 1 a 50:1, y aun mas preferiblemente aproximadamente 2 a 20:1

[0031] La cantidad de componente de óxido de metal ácido presente en la composición de la invención típicamente será al menos 5% en peso del total de la composición. Preferiblemente la cantidad del componente de óxido de metal ácido varia desde aproximadamente 5 a aproximadamente 98 % en peso más preferiblemente desde aproximadamente 15 a aproximadamente 95% en peso y aun más preferible desde aproximadamente 20 a aproximadamente 90% en peso de la composición total

[0032] Además, el óxido de metal ácido tiene un área de superficie suficiente para promover la reducción del NO_x y las especies de nitrógeno reducido de fase de gas formadas en el gas de chimenea de un regenerador FCCU operado en un modo de combustión parcial o incompleto. Típicamente el óxido de metal ácido tiene un área de superficie BET de al menos $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferiblemente el óxido de metal ácido tiene un área de superficie BET de 5 a $500 \text{ m}^2/\text{g}$ mas preferiblemente aproximadamente 50 a $250 \text{ m}^2/\text{g}$

[0033] Los metales alcalinos útiles para preparar las composiciones de la invención incluyen pero no están limitados a sodio, potasio, cesio, litio y similares. Preferiblemente el componente de metal alcalino es sodio, potasio o una mezcla de éstos. La cantidad del metal alcalino presente en la composición de la invención es típicamente al menos 0.5% en peso (sobre una base de óxido de

metal) Preferiblemente la cantidad de metal alcalino en la composición varía desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso más preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso (sobre una base de óxido de metal) de la composición total

5

[0034] Los metales alcalinotérreos útiles para preparar las composiciones de acuerdo con la presente invención incluyen pero no están limitados a magnesio calcio bario estroncio y similares Preferiblemente el metal alcalino terreo es magnesio La cantidad de metal alcalino terreo presente en la composición de la

10 invención es al menos 0.5% en peso (sobre una base de óxido de metal) Preferiblemente, la cantidad de metal alcalino terreo varía desde aproximadamente 0.5 a 60% en peso más preferiblemente 5 a 40% en peso (sobre una base de óxido de metal) de la composición de la invención Está dentro del alcance de la invención utilizar los metales alcalinos y alcalinotérreos solos o
15 en combinación

[0035] El componente de almacenamiento de oxígeno puede ser cualquier óxido de metal que tenga capacidad de almacenamiento de oxígeno En una modalidad

20 prefenda de la invención el componente de almacenamiento de oxígeno es un óxido de metal de tierra rara o un óxido de metal de transición que tiene capacidad de almacenamiento de oxígeno Los óxidos de metal de tierra rara adecuados incluyen pero no están limitados a ceria samaria praseodimia europia terbia y mezclas de éstos Los metales de transición adecuados incluyen vanadio, óxido de manganeso óxido de hierro, óxido de níquel, óxido de cobre óxido de cobalto
25 cromia titania óxido de plata molibdena, niobia óxido de oro óxido de tungsteno y mezclas de éstos En una modalidad más prefenda de la invención al menos una porción del componente de almacenamiento de oxígeno es ceria En

esta modalidad la cantidad de ceniza presente en el componente de almacenamiento de oxígeno es al menos 1% en peso preferiblemente al menos 10% en peso y mas prefendo al menos 30% en peso del componente de almacenamiento de oxígeno. En una modalidad aun más preferida el componente de óxido de metal de almacenamiento de oxígeno consiste esencialmente de ceniza

[0036] También esta dentro del alcance de la presente invención que el componente de óxido de metal de almacenamiento de oxígeno pueda contener otros óxidos de metal estabilizantes tales como por ejemplo zirconia y óxidos de metal de tierra rara típicamente no hasta aquí conocido en la técnica por tener capacidad de almacenamiento de oxígeno por ejemplo lantana neodimia gadolinia itria escandia, hafnia y mezclas de estos.

[0037] El componente de óxido de metal de almacenamiento de oxígeno esta preferiblemente presente como una fase micro dispersada opuesta a partículas de óxido de masa grandes o iones localizados en sitios de intercambio en el soporte de óxido. La cantidad del óxido de metal de almacenamiento de oxígeno presente en las composiciones de la invención pueda variar considerablemente con relación a la cantidad del óxido de metal ácido. En general el componente de almacenamiento de oxígeno está presente en una cantidad de al menos 0.1% en peso preferiblemente desde aproximadamente 1 a 50% en peso más preferiblemente desde aproximadamente 5 a aproximadamente 30% en peso de la composición total

25

[0038] La cantidad de paladio útil en la presente invención calculada como el metal, es al menos un 0.1 partes por millón preferiblemente al menos 20 partes

por millón más preferiblemente al menos 40 partes por millón. En una modalidad preferida de la invención, la cantidad de paladio varía desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5000 partes por millón, preferiblemente desde aproximadamente 20 a aproximadamente 2500 partes por millón más preferiblemente desde aproximadamente 40 a aproximadamente 1500 partes por millón.

[0039] En general, el componente de metal noble es cualquier metal del grupo de metales nobles que incluyen pero no están limitados a, platino, iridio, rodio, osmio, rutenio, renio, y mezclas de éstos. Preferiblemente, el componente de metal noble se selecciona del grupo que consiste de platino, rodio, iridio y mezclas de éstos. Típicamente, la cantidad del componente de metal noble útil en la presente invención, calculado como el metal, es al menos 0.1 partes por millón, preferiblemente al menos 10 partes por millón más preferiblemente al menos 25 partes por millón. En una modalidad preferida de la invención, la cantidad del componente de metal noble varía desde aproximadamente 0.1 a 5000 partes por millón, preferiblemente desde aproximadamente 10 a 2500 partes por millón más preferiblemente desde aproximadamente 25 a aproximadamente 1500 partes por millón.

20

[0040] Los materiales adicionales opcionalmente presentes en las composiciones útiles en la presente invención incluyen pero no están limitados a, llenadores, ligadores, etc., siempre y cuando dichos materiales no afecten significativamente de manera adversa el desempeño de las composiciones para reducir el contenido de NO_x o promover la combustión de CO bajo condiciones de combustión totales o completas. Se prefiere sin embargo que las composiciones de la invención consistan esencialmente de los componentes (i) a (v).

25

[0041] El proceso de la invención involucra circular un inventano de catalizador de craqueo y la composición de reducción de NO_x en un proceso de craqueo catalítico que actualmente es casi invariablemente el proceso FCC. Por conveniencia, la invención será descrita con referencia al proceso FCC aunque el presente proceso de craqueo podría ser utilizado en el proceso de craqueo tipo lecho móvil más viejo (TCC) con los ajustes apropiados en el tamaño de partícula para adecuar los requisitos del proceso. Aparte de la adición de la composición de catalizador/aditivo oxidativo al inventano de catalizador y algunos cambios posibles en la sección de recuperación del producto, la manera de operar el proceso permanecerá sin cambio. Así, los catalizadores FCC convencionales se pueden utilizar, por ejemplo, catalizador basado en zeolita con un componente de craqueo de faujasita como se describe en la revisión elemental de Venuto y Habib, *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalyst*, Marcel Dekker, New York, 1979, ISBN 0-8247-6870-1, así como también en otras numerosas fuentes tal como Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Gulf Publ. Co., Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1. Típicamente, los catalizadores FCC consisten de un ligador usualmente sílica, alumina o sílica-alumina, un componente activo zeolítico ácido tipo Y, una o más alúminas de matriz y/o sílica-alúminas, y llenadores tales como arcilla de caolín. La zeolita 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.

[0042] Un poco en resumen, el proceso de craqueo catalítico de fluido en el cual una fuente de alimentación de hidrocarburo pesado será craqueado a productos más ligeros tiene lugar por contacto de la alimentación en un proceso cíclico de craqueo de recirculación de catalizador con un inventario de catalizador de craqueo catalítico fluidizable circulante que consiste de partículas que tienen un

tamaño de partícula media de desde aproximadamente 50 a aproximadamente 150 μm preferiblemente aproximadamente 60 a aproximadamente 100 μm . Las etapas significativas en el proceso cíclico son

- 5 (i) La alimentación es catalíticamente craqueada en una zona de craqueo catalítico normalmente una zona de craqueo elevadora que opera a condiciones de craqueo catalítico al contactar la alimentación con una fuente de calor, el catalizador de craqueo regenerado para producir un efluente que comprende los productos craqueados y gastar el catalizador que contiene coque y los hidrocarburos descortezables.
- 10 (ii) El efluente se descarga y se separa normalmente en uno o más fracciones en una fase de vapor rica en producto craqueado y una fase rica en sólidos que comprende el catalizador gastado.
- 15 (iii) La fase de vapor se remueve como producto y se fracciona en la columna principal FCC y sus columnas laterales asociadas para formar productos de craqueo de gas y líquido que incluyen gasolina.
- 20 (iv) El catalizador gastado es descortezado usualmente con vapor para remover los hidrocarburos ocultos provenientes del catalizador después de lo cual el catalizador descortezado es regenerado oxidativamente para producir calor, el catalizador regenerado que es luego reciclado a la zona de craqueo para craquear cantidades adicionales de alimentación.
- 25 [0043] Las fuentes de alimentación adecuadas incluyen destilados de petróleo o residuales de petróleo crudos, los cuales cuando se craquean catalíticamente suministran gasolina o un producto de aceite de gas.

Las alimentaciones sintéticas que tienen puntos de ebullición de aproximadamente 204°C a aproximadamente 816°C tales como aceites de carbono arenas de alquitrán o aceite de lutita también pueden estar incluidas.

- 5 [0044] Las condiciones de craqueo empleadas durante la conversión de hidrocarburos de mas alto peso molecular a hidrocarburos de mas bajo peso molecular incluyen una temperatura de 480°C a aproximadamente 600 C. Una proporción en peso de catalizador a hidrocarburo de aproximadamente 1 a 100 preferiblemente aproximadamente 3 a 20 se contempla para la conversión de
- 10 hidrocarburos. La cantidad promedio de coque depositada sobre la superficie del catalizador esta entre 0.5 por ciento en peso y 3.0 por ciento en peso dependiendo de la calidad de la alimentación, el catalizador utilizado y el diseño de la unidad y la operación. El desacoplamiento rápido de los hidrocarburos provenientes del catalizador se logra en una zona de pelado o descortezado rápida intrínseca
- 15 dentro del reactor o localizada en un recipiente externo. La función del descortezado se desarrolla en la presencia de vapor u otro gas inerte a una temperatura de aproximadamente 480°C a aproximadamente 600 C.

- [0045] La zona de regeneración del catalizador del proceso FCC incluye un lecho
- 20 denso inferior del catalizador que tiene una temperatura de aproximadamente 600 C a aproximadamente 800°C y una fase diluida pasada de catalizador que tiene una temperatura de desde 600°C a aproximadamente 800°C. Como es bien conocido en la técnica, la zona de regeneración del catalizador puede consistir de unos recipientes de reactor simples o múltiples. Con el fin de remover el coque
- 25 del catalizador se agrega oxígeno a la zona de regeneración. Esto se desarrolla por medios convencionales tales como por ejemplo utilizando un dispositivo de rociado adecuado en el fondo de la zona de regeneración o si se desea se

agrega oxígeno adicional a otras secciones del lecho denso o de la fase diluida de la zona de regeneración

[0046] En la presente invención es preferible suministrar una cantidad en exceso de oxígeno para operar la zona de regeneración en un modo de combustión de quemado total o completo. Para los propósitos de esta invención, la zona de regeneración se opera en un modo de combustión de quemado total o completo cuando una cualquiera de las siguientes condiciones se satisface: (1) existe aire suficiente u oxígeno agregado al regenerador para convertir todo el carbón en coque sobre el catalizador de craqueo gastado a CO_2 o (2) el efluente del regenerador contiene suficiente oxígeno para convertir todo el CO en el efluente regenerador a CO_2 .

[0047] Las composiciones de reducción de NO_x útiles en el proceso de la invención típicamente estarán en la forma de partículas y tendrán un tamaño de partícula suficiente para permitir a las composiciones ser circuladas a través de la unidad de craqueo catalítico simultáneamente con el catalizador de craqueo. Típicamente las partículas tendrán un tamaño de partícula medio mayor de $45 \mu\text{m}$. Preferiblemente el tamaño de partícula medio es de aproximadamente 50 a $200 \mu\text{m}$, más preferiblemente aproximadamente 55 a $150 \mu\text{m}$ y aun más prefendo aproximadamente 60 a $120 \mu\text{m}$. Las partículas tienen un área de superficie de al menos $5 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente al menos $10 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente al menos $30 \text{ m}^2/\text{g}$ y un Índice de Desgaste de Davison (DI) de 50 o menos preferiblemente 20 o menos más preferiblemente, 15 o menos.

25

[0048] Las composiciones de reducción de NO_x se pueden utilizar como partículas de catalizador/aditivo separadas junto con el catalizador de craqueo o se pueden

incorporar en el catalizador de craqueo como un componente del catalizador. En una modalidad preferida de la invención, el catalizador/aditivos de reducción de NO_x se utiliza como partículas separadas junto con el inventario de catalizador de craqueo para permitir la conversión óptima de una alimentación de hidrocarburo mientras se minimizan las emisiones de NO_x liberadas del regenerador FCCU.

[0049] Cuando se utilizan como un aditivo separado, las composiciones de reducción de NO_x se utilizan en cualquier cantidad suficiente para reducir el contenido de NO_x presente en el regenerador FCCU con relación a la cantidad del NO_x presente sin el uso del catalizador/aditivos, medido mediante la metodología de análisis de gas convencional que incluye pero no está limitada a quimioluminiscencia, espectroscopia UV y espectroscopia IR y similares. En razón a que las composiciones de reducción del NO_x de la invención tienen actividad para promover la oxidación de CO, las composiciones son preferiblemente utilizadas en una cantidad necesaria para evitar el postquemado en la unidad de craqueo catalítico. Típicamente, las composiciones se utilizan en una cantidad de al menos 0.01% en peso del catalizador de craqueo. Preferiblemente, las composiciones se utilizan en una cantidad que varía desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 50% en peso, mas preferiblemente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 20% en peso del inventario de catalizador de craqueo. Las partículas separadas de las composiciones de reducción del NO_x se pueden agregar de la manera convencional, por ejemplo con el catalizador de repuesto al regenerador o por cualquier otro método conveniente.

[0050] Cuando la composición de reducción de NO_x se incorpora dentro o sobre el catalizador de craqueo como un componente separado de éste, la composición

tipicamente se utilizará en una cantidad de al menos 0.01 por ciento en peso del catalizador de craqueo. Preferiblemente la composición de reducción de NO_x será utilizada en una cantidad que varía desde aproximadamente 0.01 a 50 por ciento en peso del catalizador de craqueo, más preferiblemente desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 20 por ciento en peso del catalizador de craqueo.

[0051] Otros componentes catalíticamente activos pueden estar presentes en el inventario circulante del material catalítico además del catalizador de craqueo y el catalizador/aditivo de reducción de NO_x. Ejemplos de tales otros materiales incluyen el catalizador que mejora el octano con base en zeolita ZSM-5, los promotores de combustión CO basados en metal noble soportado tal como platino o alúmina, aditivos de des-sulfuración de gas de chimenea tal como DESOX[®] (espuela de magnesio-aluminio), trampas de vanadio y aditivos de craqueo de fondo tales como aquellos descritos en Sadeghbaigi *op cit* y Scherzer, *Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts*, Marcel Dekker, New York, 1990, ISBN 0-8247-8389-9. Estos otros componentes se pueden utilizar en sus cantidades convencionales.

[0052] El efecto del presente proceso es minimizar el contenido de las emisiones de NO_x de un proceso FCC que opera en un modo de quemado total o quemado completo. La reducción muy significativa en las emisiones de NO_x se puede lograr mediante el uso del presente proceso en algunos casos hasta de aproximadamente el 90%. La reducción de NO_x del 10 al 90% es fácilmente lograda con el proceso de acuerdo con la invención como se muestra mediante los Ejemplos de adelante. Sin embargo, como se entenderá por un experto en la técnica de catalizadores, la proporción de reducción del NO_x dependerá de tales factores como por ejemplo la composición y la cantidad de aditivo utilizada, el

diseño y la manera en la cual el FCCU se opera incluyendo pero no limitado al nivel de oxígeno y la distribución de aire en el regenerador la profundidad del lecho del catalizador en el regenerador la operación de descascarado y la temperatura del regenerador las propiedades de la alimentación del hidrocarburo craqueado 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 en todos estos aspectos, la efectividad del proceso de la invención se puede esperar que varíe de unidad a unidad

10 [0053] Se espera adicionalmente que la combustión de CO será ventajosamente mejorada durante el proceso FCC de quemado total de la invención simultáneamente con la reducción del nivel de NO_x y la minimización del postquemado

15 [0054] El alcance de la invención no pretende ser de ninguna manera limitado a los ejemplos establecidos adelante. Los ejemplos incluyen la preparación del catalizador/aditivos de reducción de NO_x útiles en el proceso de la invención y la evaluación del proceso para reducir el NO_x y promover la combustión de CO en el ambiente de craqueo catalítico

20

[0055] Para ilustrar adicionalmente la presente invención y las ventajas de esta se dan los siguientes ejemplos específicos. Los ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención. Se debe entender sin embargo que la invención no está limitada a los detalles específicos establecidos en los ejemplos.

25

[0056] Todas las partes y porcentajes en los ejemplos así como también el resto de la especificación se refiere a la composición o concentración de material sólido

son en peso a menos que se especifique otra cosa Sin embargo todas las partes y porcentajes en los ejemplos así como también el resto de la especificación que se refieren a la composición de gas son molares o en volumen a menos que se especifique otra cosa

5

[0057] Además cualquier rango de numeros citados en la especificación o reivindicaciones tal como aquella que representa un conjunto particular de propiedades unidades de medida condiciones estados o porcentajes físicos, pretende incorporarse literalmente expresamente aquí como referencia o de otra
10 forma cualquier numero que caiga dentro de tal rango incluyendo cualquier subconjunto de numeros dentro de cualquier rango así citado

EJEMPLOS

15 [0058] La eficiencia de las composiciones de la invención para reducir el NO_x proveniente de un regenerador FCCU que opera en un modo de quemado total se evaluó en los Ejemplos que utilizan una Unidad de Ensayo del Regenerador (RTU) y las reacciones modelo El RTU es un aparato específicamente diseñado para simular la operación de un regenerador FCCU Este aparato se describe en detalle
20 en G Yalunis y A W Peters "Studying the Chemistry of the FCCU Regenerator Under Realistic Conditions" Designing Transportation Fuels for a Cleaner Environment J G Reynolds y M R Khan eds. p 151 Taylor & Francis 1999, ISBN 1-56032-813-4 cuya descripción se incorpora aquí como referencia

25 [0059] La capacidad de las composiciones de la invención a convertir el NO_x en un regenerador FCCU operado en un modo de quemado total se determinó en el RTU al medir la actividad de la composición para catalizar la reacción del NO_x con

CO bajo varios niveles de O₂. La medición de desempeño clave en este ensayo es la conversión de NO_x. Es deseable tener una alta conversión de NO_x a nitrógeno para un amplio rango de cantidades de O₂.

- 5 [0060] En un regenerador que opera en un quemado total puede haber áreas donde especies reducidas diferentes de CO (por ejemplo NH₃, HCN, hidrocarburos) pueden estar presentes durante un tiempo suficiente para reaccionar con el NO_x después de que éste se forma. La capacidad de las composiciones de la invención a catalizar tales reacciones se determinó al medir
- 10 en el RTU la actividad de las composiciones para hacer reaccionar el NH₃ con el NO_x bajo varios niveles de O₂ simultáneamente las condiciones de oxidación/reducción posibles en un regenerador que opera en quemado total. Es deseable en este experimento tener una alta conversión de NO_x a nitrógeno.

15

EJEMPLO 1

- [0061] Un material de soporte de partícula microesferoidal se preparó como un material base para la preparación de la composición NO_x de la invención utilizando el siguiente procedimiento. Se preparó una suspensión de la suspensión acuosa
- 20 que tiene 20% de sólidos de una alumina peptidizable (Versal 700 polvo de alumina obtenido de La Roche Industries Inc. pureza 99% Al₂O₃, 30% de humedad). La suspensión de alumina se preparó utilizando 31.6 libras de alumina. A la suspensión de alumina se agregaron 3.87 libras de una solución de hidróxido de sodio acuoso (50% de NaOH). Luego, 10.4 libras de cristales de carbonato de
- 25 ceno (obtenido de Rhone Poulenc, Inc. 98% de CeO₂, 4% de La₂O₃, 50% volátiles) se agregaron a la suspensión. La suspensión se diluyó con suficiente cantidad de agua para llevar la concentración de sólidos de la suspensión al 12%.

Finalmente, 3.38 libras de sol de sílica Intercambiada de Nalco 1140 (obtenida de Nalco Chemicals Co. 40% de sólido) se agregó a la suspensión. La mezcla se agitó para asegurar la buena mezcla y luego se molió en un molino con medio agitado para reducir los aglomerados a sustancialmente menos de 10 micrómetros. La suspensión molida se alimentó a un secador por pulverizado de Bowen Engineering con un diámetro de 10 pies para formar microesferas de aproximadamente 70 micrómetros. El secador por pulverizado se ajustó con un atomizador rotatorio y se operó a una temperatura de aire de entrada de 315°C y una temperatura de aire de salida de 138°C. La velocidad rotacional del atomizador se ajustó hasta que ~ 50% de las microesferas de producto se retuvieron sobre un tamiz No. 200. Posteriormente el producto secado por pulverizado se calcinó a aproximadamente 650°C para remover los volátiles y suministrar un soporte final.

15

EJEMPLO 2

[0062] El Aditivo A se preparó como sigue. Una solución que contiene Pd se preparó al disolver en 45 libras de agua 549g de una solución de nitrato de Pd(II) obtenida de Johnson-Matthey que contenía 8.643% de Pd. Se preparó un soporte como se describió en el Ejemplo 1 con la excepción de que las entradas fueron ajustadas para producir un producto final que tiene la composición como se muestra en la Tabla 1 adelante. Cien libras del soporte fueron entonces colocadas en un mezclador Eirich. Con el mezclador Eirich en operación, la solución que contenía Pd se pulverizó sobre el soporte. El material impregnado fue entonces descargado del mezclador Eirich y secado por destello en un secador por destello de Bowen Engineering con una temperatura de entrada ajustada a 538 °C y la

20

25

salida ajustada a 149°C El producto final tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 adelante

EJEMPLO 3

- 5 [0063] El Aditivo B se preparó siguiendo el procedimiento en los Ejemplos 1 y 2 excepto que esas entradas se ajustaron para hacer un producto final que tenía la composición mostrada en la Tabla 1 de adelante

EJEMPLO 4

10

- [0064] El Aditivo C se preparó al colocar 80 0g del Aditivo B como se preparó en el Ejemplo 3 en un beaker inclinado sobre un rotador mecánico Una solución Rh maestra se preparó al diluir 1 0098g 10% Rh de sal de nitrato con 77 48g de agua DI Se preparó una dilucion adicional al remover 5 83g de la dilución maestra
- 15 previamente hecha y agregar agua DI a 60g de peso total El Aditivo B fue entonces impregnado al rociar gradualmente sobre éste 60g de la solución de Rh última diluida a través de un sistema de boquilla de pulverizado de niebla El material impregnado húmedo se secó en un horno a 120°C durante toda la noche La torta de secado estaba en la forma de pedazos grandes y se molió primero en
- 20 un mezclador y se seleccionó antes de calcinar a 650°C durante dos horas para descomponer los nitratos y remover los volátiles La composición del producto final se muestra en la Tabla 1 de adelante

25

Tabla 1
Propiedades de los Aditivos A B y C

		Aditivo A	Aditivo B	Aditivo C
--	--	------------------	------------------	------------------

TV @ 955 °C	% en peso	6 6	9 5	8 2
SiO₂	% en peso	4 72	7 22	7 15
Al₂O₃	% en peso	69 7	63 0	63 7
La₂O₃	% en peso	0 93	0 63	0 64
CeO₂	% en peso	21 8	21 3	22 0
Na₂O	% en peso	5 64	7 9	7 87
Pd	ppm	970	990	1004
Ph	Ppm			104
SA	m²/g	160	104	96

EJEMPLO 5

- 5 [0065] La actividad de los Aditivos A y C para reducir las emisiones de NO
provenientes del regenerador FCCU se evaluaron al medir la actividad para
catalizar la reducción de NO mediante CO en el RTU. Después de calcinación
durante 2 h a 593°C los aditivos se combinaron a un nivel de 0.5% con el
catalizador FCC, OCTACAT® -DCH obtenido de Grace Davison que se había
10 desactivado durante 4 h a 816°C en un reactor de lecho fluidizado con 100% de
vapor. El catalizador de craqueo solo o la mezcla entonces alimenta el reactor
RTU que opera a 700°C. La alimentación de gas al reactor fue una mezcla que
contiene 5000-5500 ppm de CO, 500-550 ppm de NO, varias cantidades de
oxígeno agregadas como al 4% de O₂/N₂ y el nitrógeno de balance. La tasa de
15 alimentación de gas total que excluye la alimentación de gas que contiene O₂ fue

63
62

de 1000-1100 sccm La cantidad de oxígeno durante este experimento se varió de tal forma que las condiciones en el reactor RTU estimularían la reducción y oxidarían las áreas de un regenerador FCCU Los resultados se muestran en la Figura 1 Los datos mostraron que el Aditivo C que contiene Pd/Rh es mucho más efectivo para reducir el No que el Aditivo A

EJEMPLO 6

[0066] La actividad del Aditivo B y el Aditivo C para reducir las emisiones de NO provenientes del regenerador FCCU se evaluaron al hacer reaccionar NO con NH₃ El experimento se condujo como en el Ejemplo 5 excepto que la alimentación de mezcla de gas al reactor contenía aproximadamente 1000 ppm de NH₃ y 500-550 ppm de NO así como también varias cantidades de oxígeno con el balance de nitrógeno A las temperaturas altas de este experimento el NH₃ reacciona con el O₂ para formar N₂ o NO En la proporción en que el NH₃ sobrevive éste también puede reaccionar en la fase de gas con NO en un proceso no catalítico que es a menudo utilizado para la eliminación de NO Así no es sorprendente que los datos en las Figuras 2 y 3 muestren el catalizador solo que está siendo efectivo para convertir tanto el NH₃ como el NO a menos que los niveles de O₂ se eleven en el reactor En el último caso algo del NH₃ se convierte a NO Sin embargo los Aditivos B y C mejoran adicionalmente la conversión de NO con NH₃

EJEMPLO 7

[0067] La actividad de oxidación del CO de los Aditivos A, B y C se evaluó en el RTU utilizando el catalizador de craqueo coqueado en la planta piloto FCC el Elevador Circulante Davison (DCR) La descripción del DCR ha sido publicada en

64
68

los siguientes documentos G W Young G D Weatherbee y S W Davey
"Simulating Commercial FCCY 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
5 Laboratory " in Fluid Catalytic Cracking Science and Technology, J S Magee y 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 El
catalizador FCC OCTACAT®-DST obtenido de Grace Davison fue primero
desactivado durante 4 h a 816°C en un reactor de lecho fluidizado con 100% de
10 vapor antes de ser coqueado al ser recirculado en el DCR para reaccionar con una
alimentación FCC Las propiedades del catalizador coqueado se muestran en la
Tabla 2 de adelante Los aditivos se calcinaron durante 2 h a 593°C y luego
mezclados con el catalizador de craqueo coqueado a un nivel de aditivo de 0.2%
El catalizador de coque o la mezcla fue entonces alimentada en un reactor RTU
15 que opera a 700 o 710°C respectivamente y el coque fue quemado con una
mezcla de gas de aire y nitrógeno de tal forma que hubo un exceso de 1.1% de O₂
en el efluente reactor de RTU El CO medido en el efluente del reactor es una
medida de la actividad de combustión del CO Entre más bajo sea el CO más alta
será la actividad de la combustión del aditivo En la Tabla 3 mostramos las
20 emisiones de CO medidas en el efluente del reactor RTU Aunque la efectividad
para reducir las emisiones de CO puede variar todos los Aditivos A, B y C son
efectivos para reducir las emisiones de CO

65
69

Tabla 2
Propiedades del catalizador coqueado utilizadas en los
experimentos RTU

SiO₂		53.4
Al₂O₃	% en peso	43.7
RE₂O₃	% en peso	0.10
Na₂O	% en peso	0.33
SO₄	% en peso	0.56
Fe₂O₃	% en peso	0.7
TiO₂	% en peso	1.0
Carbon	% en peso	1.37
S	% en peso	0.16
SA	m²/g	168
Matnz	m²/g	30
Zeolita	m²/g	138

Tabla 3
Emisiones de CO durante la regeneración del catalizador FCC coqueado en el
RTU con los Aditivos A, B y C combinados con el catalizador coqueado

Aditivo	Temperatura de lecho (C) (C)	CO (nppm) (nppm)
Sin Aditivo (Caso base)	701	3480
Aditivo A	698	1172
Aditivo B	699	1890
Aditivo C	698	1928
Sin Aditivo (Caso base)	711	1990
Aditivo A	708	915
Aditiv B	709	1477
Aditivo C	709	1460

66
70**EJEMPLO 8**

[0068] La capacidad de los Aditivos A y C para reducir las emisiones de NO comparada con un promotor de combustión de CO convencional CP-3[®] (obtenido de Grace Davison) se ensayó en el DCR. El DCR se inició al cargar la unidad con aproximadamente 1900g del catalizador de equilibrio que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 4. Para los propósitos de este ensayo, una alimentación FCC comercial fue utilizada que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 5. El DCR se operó con 1% de exceso de O₂ en el regenerador y con el regenerador operando a 705°C. Después de que la unidad se estabilizó, los datos de emisión de SO₂ y NO de línea base se recolectaron utilizando un Analizador de SO₂/NO Lear-Siegler en línea (SM8100A). Subsecuentemente, 100g del catalizador se inyectaron en el DCR que consiste de 10g del aditivo, 5g del promotor de combustión CP 3[®] y el catalizador de equilibrio de balance. Los resultados en la Figura 4 muestran que el uso de cualquiera de los Aditivos A o C dio como resultado emisiones inferiores de NO que utilizan un promotor de combustión convencional. Sin embargo, la combinación de Pd con Rh en el Aditivo C resultó en emisiones inferiores de NO de aquellas del Aditivo A que no contenía Rh.

67
71

Tabla 4
Propiedades del catalizador en equilibrio utilizado en los
ensayos DCR

SiO₂	% en peso	50.9
Al₂O₃	% en peso	45.5
RE₂O₃	% en peso	0.37
Na₂O	% en peso	0.37
Fe	% en peso	0.6
TiO₂	% en peso	1.2
MgO	% en peso	0.319
Ni	ppm	681
V	ppm	1160
SA	m²/g	188
Zeolita	m²/g	128
Matriz	m²/g	60

Tabla 5

Propiedades de la alimentación FCC utilizada en los ensayos DCR

Gravedad API @60° F	23.2
Azufre, % en peso	0.023
Nitrógeno Total, % en peso	0.13
Nitrógeno Básico, % en peso	0.0378
Carbono Conradson, % en peso	0.03
Fe, ppm	0.7
Na, ppm	0.7
Factor K	11.4
Destilación Simulada, vol %, °F	
5	453
20	576
40	660
60	743
80	838
FBP	1153

REIVINDICACIONES

- 1 Un método para reducir las emisiones de NO_x provenientes de la zona
de regeneración durante el craqueo catalítico de fluido de una fuente de
5 alimentación de hidrocarburo en componentes de más bajo peso
molecular, dicho método comprende poner en contacto una fuente de
alimentación de hidrocarburo con un catalizador de craqueo a un
temperatura elevada por medio del cual se forman los componentes de
hidrocarburo de más bajo peso molecular dicho catalizador de craqueo
10 comprende (a) un componente de craqueo adecuado para catalizar el
craqueo de los hidrocarburos y (b) un componente de reducción de NO_x
que comprende (i) al menos aproximadamente 5 0% en peso de óxido
de metal ácido que no contiene sustancialmente zeolita (ii) al menos
0 5% en peso, medido como el óxido de metal de un componente de
15 metal seleccionado del grupo que consiste de metales alcalinos metales
alcalinotérreos y mezclas de éstos (iii) al menos 0 1 % en peso medido
como óxido de metal de un óxido de metal de almacenamiento de
oxígeno, (vi) al menos 0 1 ppm de paladio y (v) al menos 0 1 ppm de un
componente de metal noble seleccionado del grupo que consiste de
20 platino iridio rodio, osmio rutenio, renio y mezclas de éstos estando
todos los porcentajes basados en el peso total del componente de
reducción de NO_x
- 2 El método de la Reivindicación 1 que comprende además recubrir el
25 catalizador de craqueo de dicho paso de contacto y tratar el catalizador
utilizado en una zona de regeneración para regenerar dicho catalizador

70
74

- 3 El método de la Reivindicación 2 en donde la zona de regeneración se opera en un modo total de combustión
- 5 4 El método de la Reivindicación 1 en donde los componentes (a) y el componente (b) son fluidizados durante el contacto de dicha fuente de alimentación de hidrocarburo
- 10 5 El método de la Reivindicación 2 en donde la zona de regeneración se opera en un modo completo de combustión
- 6 El método de la Reivindicación 1 en donde el proceso promueve la combustión de CO simultáneamente con la reducción de emisiones NO_x provenientes de la zona de regeneración de una unidad de craqueo catalítico de fluido durante un proceso de craqueo catalítico de fluido
- 15 7 El método de la Reivindicación 8 en donde el proceso reduce el postquemado en la zona de regeneración de una unidad de craqueo catalítico de fluido durante un proceso de craqueo catalítico de fluido
- 20 8 El método de la Reivindicación 8 en donde la zona de regeneración se opera en un modo de quemado total de combustión
- 25 9 El método de la Reivindicación 6 en donde los componentes (a) y el componente (b) son fluidizados durante la puesta en contacto de dicha fuente de alimentación de hidrocarburo

7/5

10 El método de la Reivindicación 6 en donde la zona de regeneración se opera en un modo completo de combustión

5 11 El método de la Reivindicación 1 en donde el componente de reducción de NO_x es un aditivo de partícula separado

10 12 El método de la Reivindicación 11 en donde el componente de reducción de NO_x tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 µm

13. El método de la Reivindicación 1 en donde el componente de reducción de NO_x es un componente integral del catalizador de craqueo

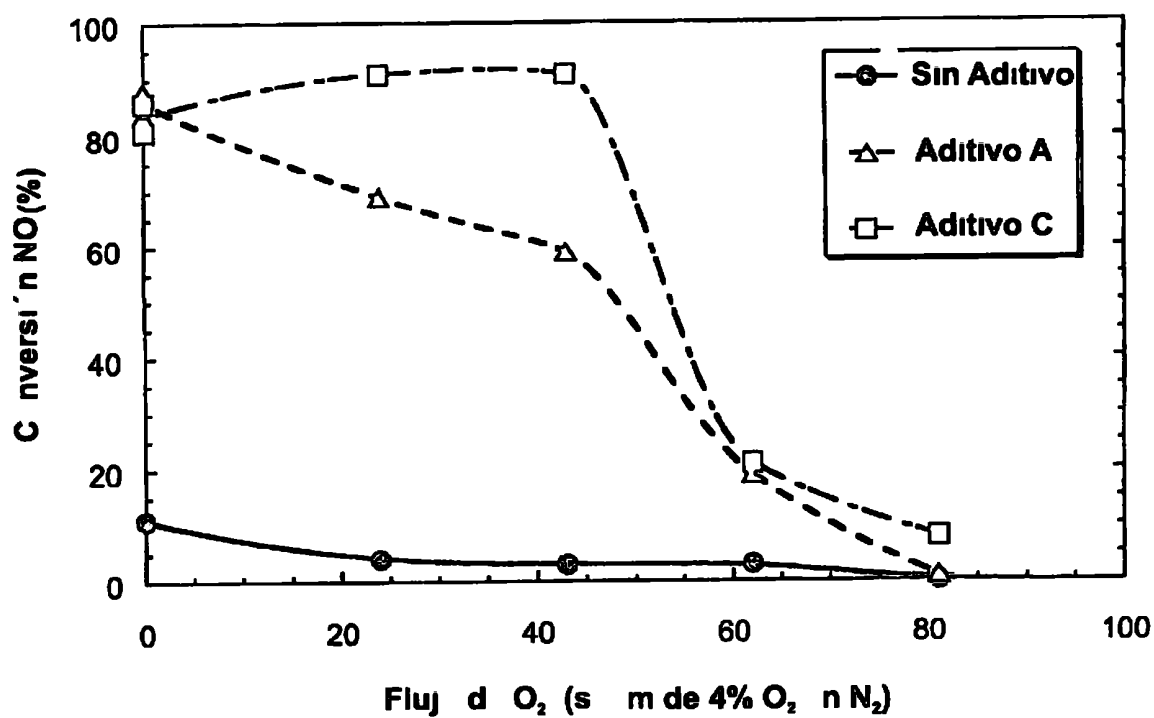
15 14 El método de la Reivindicación 1 en donde el componente de reducción de NO_x se utiliza en una cantidad suficiente para evitar el postquemado en la unidad de craqueo catalítico

20 15 El método de la Reivindicación 1 en donde el componente de reducción de NO_x está presente en una cantidad de al menos 0.01% en peso del catalizador de craqueo

12
76**REDUCCIÓN DE EMISIONES NOX EN PROCESOS FCC DE QUEMADO TOTAL**

Resumen Se describen composiciones para reducción de emisiones NO_x generadas durante el proceso de craqueo catalítico preferiblemente un proceso de craqueo catalítico de fluido. Las composiciones comprenden (i) un óxido de metal ácido que no contiene sustancialmente zeolita (ii) un metal alcalino, un metal alcalino terreo y mezclas de éstos (iii) un componente de almacenamiento de oxígeno (iv) paladio y (v) un componente de metal noble preferiblemente platino, rodio o iridio y mezclas de éstos. Preferiblemente, las composiciones se utilizan como partículas aditivas separadas circuladas junto con el inventario de catalizador FCC circulante. El contenido reducido de NO_x en un efluente de gas separado de un regenerador FCC de combustión total o completo se logra aunque promoviendo simultáneamente la combustión del CO

Figura 1
Efectividad de Aditivos A y C para reducción de emisiones NO al hacer reaccionar éste con CO en el RTU



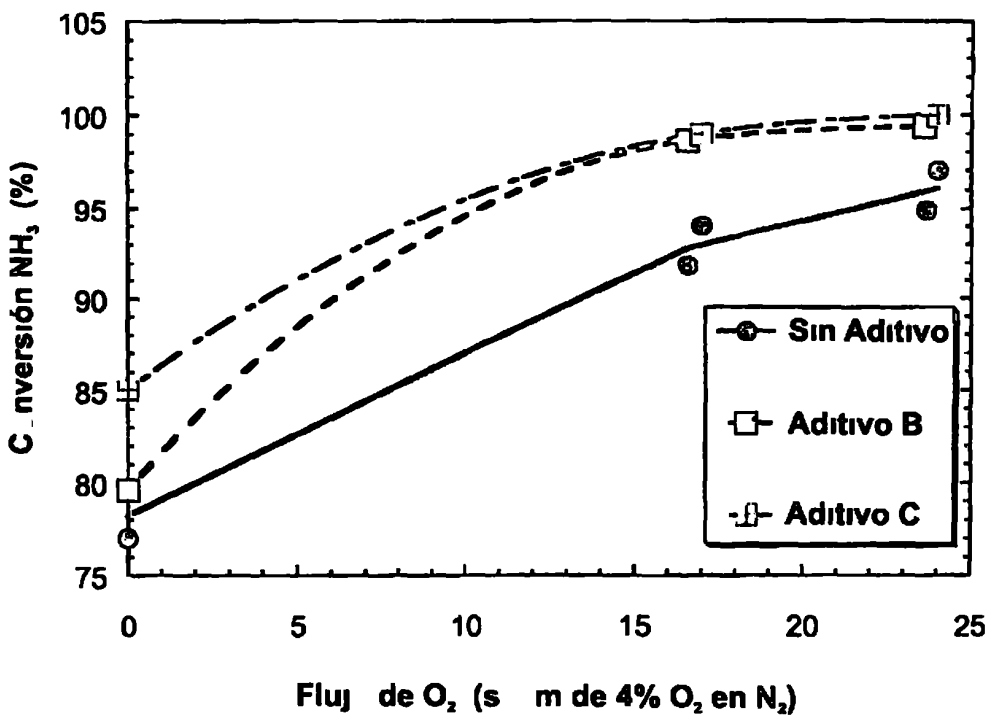
NO 2006/05/01/168

1/4

PCT/US2006/039903

Get

Figura 2
Conversión NH_3 en el RTU cuando NH_3 reacciona con NO y varios niveles de O_2 en la alimentación del reactor en la presencia de los Aditivos B y C



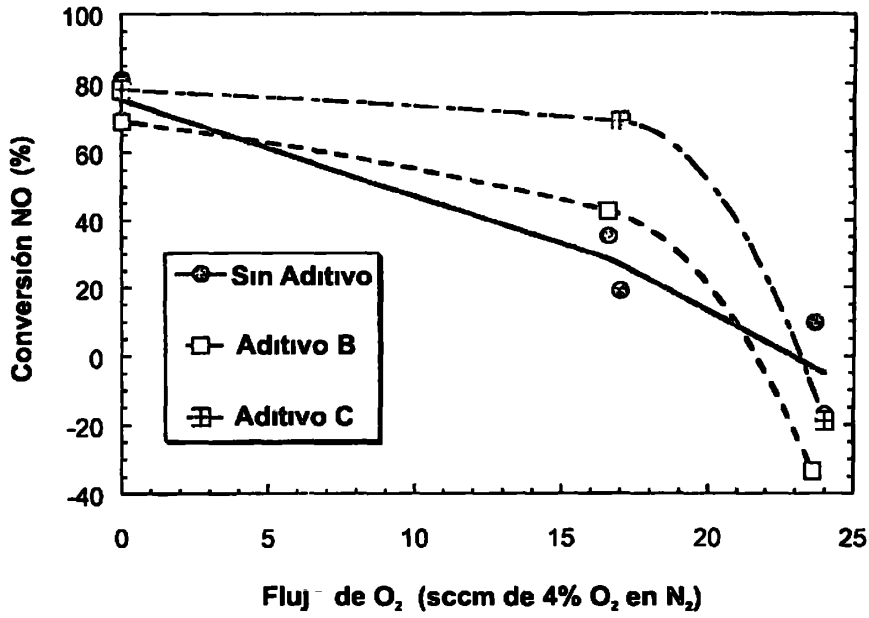
W O 2006/15016X

7/2

PC7/L52006/15016X

b-t

Figura 3
Conversión NO en el RTU cuando NH_3 reacciona con NO y varios niveles de O_2 en la alimentación del reactor en la presencia de los Aditivos B y C
Conversiones NO Negativas indican formación neta de NO d oxidación NH_3



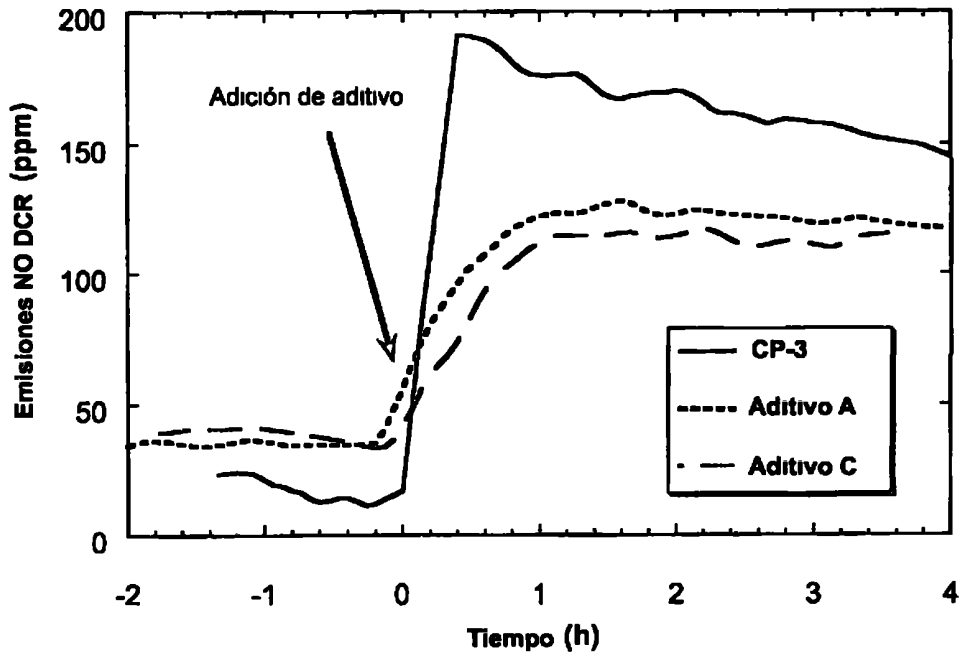
WU 2016/05/16

3/4

PC7/US 2016/05/16

CA

Figura 4
Medición de emisiones NO en el regenerador DCR efuyente durante el ensayo de Aditivos A y C



WFO ZM051168

1/r

PCT/ES2005/0013

OK

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference W 9558-01	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US2005/039093	International filing date (day/month/year) 31/10/2005	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 02/11/2004
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 4 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
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 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 No. II)

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box No. 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. 1
☒ 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/US2005/039093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G11/04 C10G11/18 B01J23/63 B01J23/78 B01J23/83
B01J23/96 B01J35/00 B01D53/86

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)
C10G B01J B01D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/074809 A1 (YALURIS GEORGE ET AL) 22 Apr11 2004 (2004-04-22) claims 1,2,18,19,35,38-40; figure 5; examples 4,6,7 page 1, paragraph 5-9 page 5, paragraph 59-61	1-15
Y	US 6 165 933 A (PETERS ET AL) 26 December 2000 (2000-12-26) cited in the application claim 1 claim 1 column 1, lines 61-65 column 2, lines 12-61	1-15
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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 February 2006

Date of mailing of the international search report

28/02/2006

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

Harf, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2005/039093

83

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 290 878 A (BLANTON, JR. ET AL) 22 September 1981 (1981-09-22) cited in the application column 2, lines 22-37 column 3, lines 3-7 column 4, lines 7-37 column 5, line 59 - column 6, line 6 -----	1-15
Y	US 4 300 997 A (MEGUERIAN ET AL) 17 November 1981 (1981-11-17) claims 1-7 column 7, lines 45-66 column 8, line 64 - column 9, line 8 column 12, lines 3-29 -----	1-15
A	US 5 492 878 A (FUJII ET AL) 20 February 1996 (1996-02-20) claims 1-5,7 column 1, lines 58-64 column 2, lines 60-64 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/039093

80

84

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004074809	A1	22-04-2004	
		AU 2003277459 A1	13-05-2004
		CA 2502985 A1	06-05-2004
		EP 1558367 A1	03-08-2005
		WO 2004037392 A1	06-05-2004
		US 2006006100 A1	12-01-2006
		US 2006021910 A1	02-02-2006
US 6165933	A	26-12-2000	NONE
US 4290878	A	22-09-1981	NONE
US 4300997	A	17-11-1981	NONE
US 5492878	A	20-02-1996	NONE

85 85

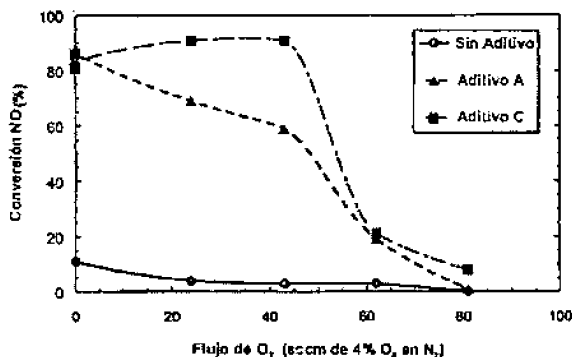
PC Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C10G 11/04	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) W.R. GRACE & CO.-CONN.	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 60/624,492	(32) Fecha 2 /11/2004	(33) País US
		(72) Inventor(es) GEORGE YALURIS Y RUDESILL JOHN	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 02/06/2007		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 11/05/2006
	Fecha de presentación de la solicitud: 31/10/2005		N° publicación: WO 2006/050168 A1
	No. de solicitud PCT/US2005/039093		
(54) Titulo: REDUCCIÓN DE EMISIONES NOx EN PROCESOS FCC DE QUEMADO TOTAL.			

Reivindicación(es):

1. Un método para reducir las emisiones de NO_x provenientes de la zona de regeneración durante el craqueo catalítico de fluido de una fuente de alimentación de hidrocarburo en componentes de más bajo peso molecular, dicho método comprende poner en contacto una fuente de alimentación de hidrocarburo con un catalizador de craqueo a un temperatura elevada por medio del cual se forman los componentes de hidrocarburo de más bajo peso molecular, dicho catalizador de craqueo comprende (a) un componente de craqueo adecuado para catalizar el craqueo de los hidrocarburos, y (b) un componente de reducción de NO_x que comprende (i) al menos aproximadamente 5.0% en peso de óxido de metal ácido que no contiene sustancialmente zeolita; (ii) al menos 0.5% en peso, medido como el óxido de metal, de un componente de metal seleccionado del grupo que consiste de metales alcalinos,

metales alcalinotérreos, y mezclas de éstos; (iii) al menos 0.1 % en peso, medido como óxido de metal, de un óxido de metal de almacenamiento de oxígeno; (vi) al menos 0.1 ppm de paladio; y (v) al menos 0.1 ppm de un componente de metal noble seleccionado del grupo que consiste de platino, iridio, rodio, osmio, rutenio, renio y mezclas de éstos, estando todos los porcentajes basados en el peso total del componente de reducción de NO_x.

Figura 1
Efectividad de Aditivos A y C para reducción de emisiones NO al hacer reaccionar ésta con CO en el RTU





FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



Royal
Technologies S.A.
Desarrollamos Soluciones de Gestión y Datos

Expediente No		No de Folio
07-055683		
Item	No de unidades	
1	CD	
2	DVD	
3	REVISTA	
4	LIBRO	
5	PERIODICO	
6	DISQUETES	
7	SOBRE DE MANILA	
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA X	✓
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO	
10	OTROS:	

Observaciones:
CONTIENE ANEXO FINAL

83
87

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 35,465
FECHA : MAYO 7 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-055683- -00000-0000

Fecha: 2007-06-01 16:31:58 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Evs: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 83

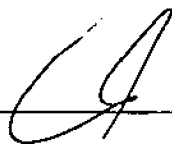
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55800353	07/05/2007	43,849,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

6060 06032 841 0109

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-055683- -00000-0000

Fecha: 2007-06-01 16:31:58 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 83



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION



MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [✓]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [✓]
- ◆ Descripción de la invención [✓]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes [✓]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [✓]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Claudia M Neixa
Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: *3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

89

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
W.R. GRACE & CO. -CONN.

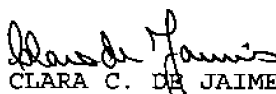
REFERENCIA	Radicación No.	07 55683
	Solicitud internacional	PCT/US2005/039093
	Fecha inicio fase nacional	02/06/2007
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	07969

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, deben legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


CLARA C. DE JAIMES
Jefe de la División de Nuevas Creaciones (E)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 6 JUL 2007
adpa11

22

