

Industria y Comercio

Organización CSA Ltda

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

DIN
NOV

SOLICITUD

PCT

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

07-123699

54. TÍTULO

COMPOSICIONES Y PROCESOS PARA REDUCIR LAS EMISIONES DE NO

DURANTE CRAQUEO CATALITICO FLUIDO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

W.R. GRACE & CO.-COON.

DOMICILIO

COLUMBIA MARYLAND, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-123699- -00000-0000

Fecha: 2007-11-22 16:40:05 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 119

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL 27 Nov. 2007

SOLICITUD DE:

- 1

☒ Patente de Invención.
☐ Capítulo I.
- ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: W. R. GRACE & CO. – COON.
sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Connecticut, Estados
Unidos de América.

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

Domicilio: Columbia,
Maryland,
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

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

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

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

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. Michael S. ZIEBARTH
12071 Little Patuxent Parkway,
Columbia,
Maryland 21044,
Estados Unidos de América

3. Roger J. LUSSIER
17 Country Walk Drive,
Manchester,
New Hampshire 03109,
Estados Unidos de América

2. Meenakshi Sundaram
KRISHNAMOORTHY
5020 Walking Stick Road,
Ellicott city,
Maryland 21043,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)
Solicitud Internacional No. PCT/US2006/010843 Fecha: 24 de marzo de 2006
Publicación Internacional No. WO 2006/115665 A1 Fecha: 2 de noviembre de 2006

6

Título (54)
COMPOSICIONES Y PROCESOS PARA REDUCIR LAS EMISIONES DE NO_x
DURANTE CRAQUEO CATALITICO FLUIDO

7

Clasificación Internacional (51) B01J 029/065

8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	US	27 de abril de 2005	60/675,150

9

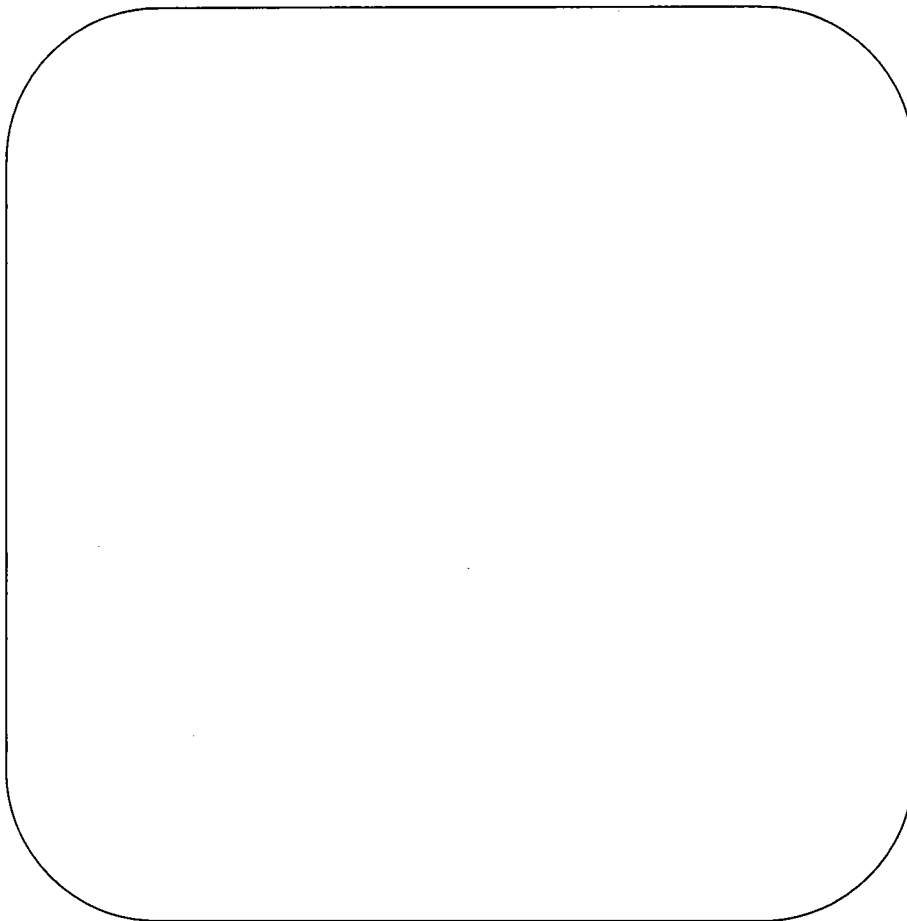
Comprobante de pago No.: 07-91,027 Fecha: 7 de noviembre de 2007

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

3

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/115665 A1

Descripción:

Páginas 38 en el idioma original

Páginas 51 en español

Reivindicaciones: Número (s) 41

Figuras: Número (s)

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

3. ☒ Notificación de la inscripción del cambio de dirección del Inventor **Meenakshi Sundaram KRISHNAMOORTHY.**

4. ☒ Extracto de publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

8:25 /
06032
6452



The State of Maryland

Office of the Secretary of State

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

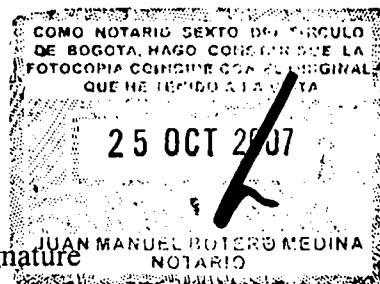
1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by **Suzanne Mensh**
3. acting in the capacity of **Clerk of the Circuit Court for Baltimore County**
4. bears the seal/stamp of the **Circuit Court for Baltimore County**

Certified

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



10. Signature



J. M. Willis

Secretary of State

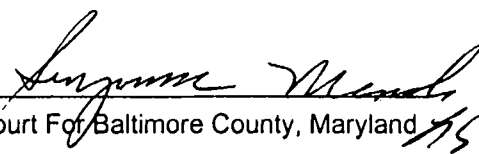
No. 86826

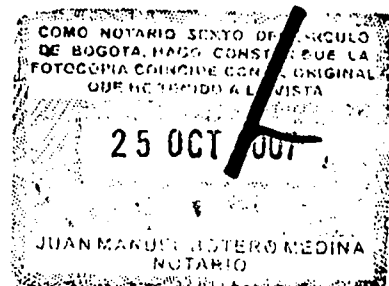


State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

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

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


Clerk of the Circuit Court For Baltimore County, Maryland



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

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

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

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

W. R. GRACE & CO.-CONN.

domiciliado (s) en/or 7500 Grace Drive,

Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GÓNZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 33555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

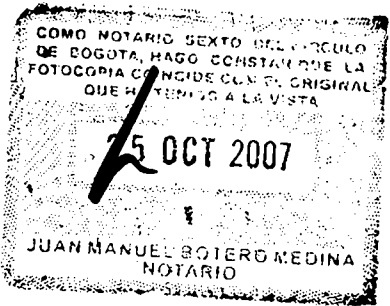
Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no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

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 33555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative-contentious, judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters, concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits

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

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

Dado y firmado hoy/Given and signed this October 3, 2002
en/in Columbia, Maryland USA
por/by [Signature]
Assistant Secretary
Firma W. R. Grace & Co.-Conn. Signature



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 3 días del mes de Octubre
de 2002 ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado
de Baltimore County, Maryland
compareció(eron) personalmente Robert A. Maggio
a quien(es) 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 firma(n) este
documento en representación de la Sociedad/compañía
denominada W. R. GRACE & CO.-CONN.

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

Certificado de Constitución
Connecticut, 18 Nov., 1899

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

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

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

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

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

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) Robert A. Maggio

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad Columbia

Estado Maryland

Hoy 3 de Octubre de 2002

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

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
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 uncorp.
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

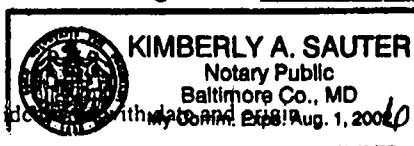
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City Columbia

State Maryland

This 3rd day of October 2002

Kimberly A. Sauter



* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

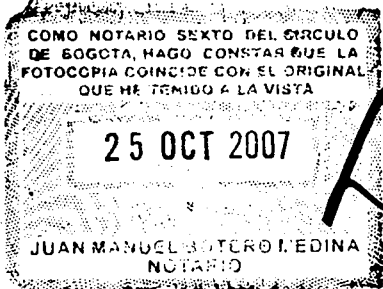
* Documents must be identified with date and origin

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
.....



8

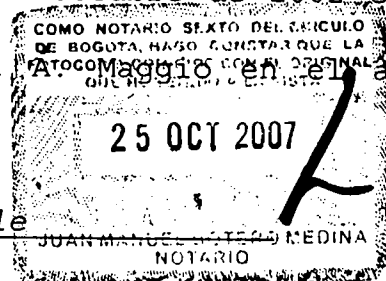
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 09.04/03 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

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.-CONN.** domiciliado en el 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, Estados Unidos de América otorga derechos de Representación y Poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia.

Dado y firmado hoy 3 de octubre de 2002
en Columbia, Maryland, Estados Unidos de América
por Firma Ilegible
Subsecretario
Firma W. R. Grace & Co.-Conn. Firma

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

Firma Ilegible
Kimberly A. Sauter, Notario Público



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

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

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 Público o Funcionario Autorizado Firma Ilegible

Sello:

KIMBERLY A. SAUTER

Notario Público

Condado de Baltimore, MD.

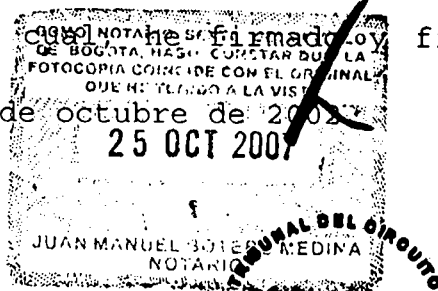
Mi Comisión vence el 1 de Agosto de 2004



Estado de Maryland, Ciudad de Baltimore, a saber:

Yo, Suzanne C. Mensh, Secretario del Tribunal de Circuito para el
Condado de Baltimore, Maryland, un tribunal de registro, por el
presente certifico que **KIMBERLY A. SAUTER**

fue comisionado/nombrado y calificado como Notario Público a partir
del 07/31/2002. En Testimonio de lo **firmado** fijado el
sello del Tribunal al presente hoy 9 de octubre de 2002



Firma Ilegible

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



SELLO FACSIMILAR

El Estado de Maryland

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z

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

10

Oficina del Secretario de Estado

Apostilla

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. País: Estados Unidos de América
Este documento público
2. ha sido firmado por **Suzanne Mensh**
3. actuando en calidad de **Secretario del Tribunal de Circuito para el Condado de Baltimore**
4. lleva el sello/estampilla del **Tribunal de Circuito para el Condado de Baltimore**

Certificado:

5. en Annapolis, Maryland
6. el 9 de Octubre de 2002
7. por el Secretario de Estado de Maryland
8. Sello:

100323
10 OCT 2002
10:08

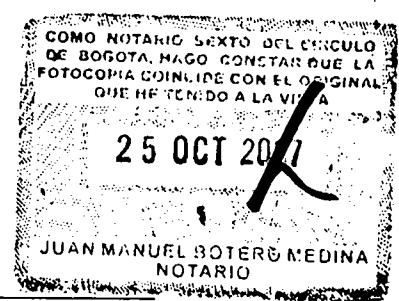
10. Firma:

Firma ilegible

Secretario de Estado



No. 86826



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

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

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

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

Diego Vargas

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR

(S) (SELLOS) EN ESTA NOTARIA

SANTAFE DE BOGOTA, 09 ABR. 2003





NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

P 1:08

[Signature]

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

DE 2003 0002

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPENA LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE VISTO A LA VISTA

25 OCT 2007

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
2 November 2006 (02.11.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/115665 A1

(51) International Patent Classification:

B01J 29/65 (2006.01) *B01J 23/06* (2006.01)
B01J 29/68 (2006.01) *B01J 23/745* (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01) *C10G 11/05* (2006.01)
C10G 11/18 (2006.01) *B01J 29/072* (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2006/010843

(22) International Filing Date: 24 March 2006 (24.03.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

60/675,150 27 April 2005 (27.04.2005) US

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **ZIEBARTH, Michael, S.** [US/US]; 12071 Little Patuxent Parkway, Columbia, Maryland 21044 (US). **KRISHNAMOORTHY, Meenukshi, Sundaram** [IN/US]; 5210 Columbia Lane #112, Columbia, Maryland 21044 (US). **LUSSIER, Roger, J.** [US/US]; 17 Country Walk Dr., Manchester, New Hampshire 03109 (US).

(74) Agent: **ARTALE, Beverly, J.**; W.R. Grace & Co.-Conn., 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Published:

— with international search report

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.

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

(57) Abstract: Compositions for reduction of NO_x generated during a catalytic cracking process, preferably, a fluid catalytic cracking process, are disclosed. The compositions comprise a fluid catalytic cracking catalyst composition, preferably containing a Y-type zeolite, and a NO_x reducing zeolite having a pore size ranging from about 2 to about 7.2 Angstroms and a SiO₂ to Al₂O₃ molar ratio of less than about 500 and being stabilized with a metal or metal ion selected from the group consisting of zinc, iron and mixtures thereof. Preferably, the NO_x reducing zeolite particles are bound with an inorganic binder to form a particulate composition. In the alternative, the NO_x reducing zeolite particles are incorporated into the cracking catalyst as an integral component of the catalyst. Compositions in accordance with the invention exhibit improved effectiveness for the reduction of NO_x emissions released from the regenerator of a fluid catalytic cracking unit operating under FCC process conditions without a substantial change in conversion or yield of cracked products. Processes for the use of the compositions are also disclosed.

WO 2006/115665 A1

12

COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR REDUCING NO_x EMISSIONS
DURING FLUID CATALYTIC CRACKING

CROSS REFERENCES TO RELATED APPLICATIONS

[0001] This application is a continuation in part application of U.S. Patent Application Serial No.10/909,706, filed August 2, 2004 and U.S. Patent Application Serial No. 10/909,709, filed August 2, 2004.

FIELD OF THE INVENTION

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

BACKGROUND OF THE INVENTION

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

[0004] NO_x, or oxides of nitrogen, in flue gas streams exiting from fluid catalytic cracking (FCC) regenerators is a pervasive problem. Fluid catalytic cracking units (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.

[0005] In the FCC process, catalyst particles (inventory) are continuously circulated between a catalytic cracking zone and a catalyst regeneration zone. During regeneration, coke deposited on the cracking catalyst particles in the cracking zone is removed at

13

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

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

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

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

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

14

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

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

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

[0013] Consequently, any change to the FCCU that affects the product slate or changes the ability to process feed at the desired rate can be detrimental to the refinery

15

profitability. Therefore, there exists a need for NO_x control compositions which do not significantly affect product yields and overall unit conversion.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0014] It has now been discovered that certain metal-stabilized zeolites exhibit increased activity and stability to reduce NO_x emissions during a catalytic cracking process. Incorporation of the metal-stabilized zeolite components with an inventory of a catalytic cracking catalyst, in particular a cracking catalyst inventory containing an active Y-type zeolite, being circulated throughout a fluid catalytic cracking unit (FCCU) during a fluid catalytic cracking (FCC) process provides superior NO_x control performance without substantially changing or affecting the hydrocarbon conversion or the yield of cracked petroleum products produced during the FCC process.

[0015] In accordance with the present invention, the NO_x reduction compositions of the invention typically comprise a particulate composition containing particles of a zeolite component which has the ability to reduce NO_x during an FCC process and which has been stabilized with a metal selected from the group consisting of zinc, iron and mixtures thereof. In a preferred embodiment of the invention, the particulate zeolite component is ferrierite. In a even more preferred embodiment of the invention, the zeolite particles are bound with an inorganic binder. The binder preferably comprises silica, alumina or silica-alumina. The zeolite may be exchanged with hydrogen, ammonium, alkali metal and combinations thereof. The preferred alkali metal is sodium, potassium or combinations thereof.

[0016] In one aspect of the invention, NO_x reduction additive compositions based on a metal-stabilized zeolite are provided. The compositions are added to a circulating inventory of the catalytic cracking catalyst as a separate admixture of particles to reduce NO_x emissions released from the FCCU regenerator during the FCC process.

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

[0018] In yet another aspect of the invention, improved NO_x reduction compositions are provided which compositions reduce NO_x emissions from the FCCU regenerator during

26

the FCC process while substantially maintaining hydrocarbon conversion and the yield of cracked petroleum products and minimizing an increase in the production of coke.

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

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

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

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0022] Although several nitrogen oxides are known which are relatively stable at ambient conditions, for purposes of the present invention, NO_x will be used herein to represent nitric oxide, nitrogen dioxide (the principal noxious oxides of nitrogen) as well as N_2O_4 , N_2O_5 and mixtures thereof.

[0023] The present invention encompasses the discovery that the use of certain zeolite containing NO_x reduction compositions in combination with a fluid catalytic cracking (FCC) catalyst, preferably a catalyst comprising an active Y-type zeolite, is very effective for the reduction of NO_x emissions released from the FCCU regenerator under FCC process conditions without a substantial change in hydrocarbon feed conversion or the yield of cracked products. Compositions of the invention generally comprise at least one metal stabilized zeolite component having the ability to reduce NO_x emissions from the regenerator of a FCCU under FCC conditions. The zeolite is stabilized with a metal or (metal ion) selected from the group consisting of zinc, iron and mixtures thereof, to provide a NO_x reducing zeolite. In a preferred embodiment of the invention, the zeolite is bound with an inorganic binder to form a particulate NO_x reduction composition. The particulate NO_x reduction composition may be added to the circulating inventory of the catalytic cracking catalyst as a separate particle additive. In another embodiment of the invention, the zeolite is incorporated as an integral component of the cracking catalyst,

17

wherein the zeolite is stabilized with the desired metal prior to or after incorporation in the cracking catalyst composition.

[0024] For purposes of the present invention, the phrase "a substantial change in hydrocarbon feed conversion or the yield of cracked products" is defined herein to mean in the alternative (i) less than a 30% relative change, preferably less than a 20% relative change and most preferably less than a 10% relative change in the yield of LCO (light cycle oils), bottoms and gasoline in combination with LPG as compared to the baseline yield of the same or substantially the same products; or (ii) less than a 10% relative change, preferably less than a 6.5% relative change and most preferably less than a 5% relative change in the hydrocarbon feed conversion as compared to the baseline conversion. The conversion is defined as 100% times (1 – bottoms yield – LCO yield). When the NO_x reduction composition is used as a separate additive, the baseline is the mean conversion or yield of a product in the FCCU, operating with the same or substantially the same feed and under the same or substantially the same reaction and unit conditions, but before the additive of the present invention is added to the catalyst inventory. When the NO_x reduction composition is integrated or incorporated into the cracking catalyst particles to provide an integral NO_x reduction catalyst system, a significant change in the hydrocarbon conversion or yield of cracked products is determined using a baseline defined as the mean conversion or yield of a product in the same or substantially the same FCCU operating with the same or substantially the same feed, under the same or substantially the same reaction and unit conditions, and with a cracking catalyst inventory comprising the same or substantially the same cracking catalyst composition as that containing the NO_x reduction composition, except that the NO_x reduction composition is replaced in the cracking catalyst with a matrix component such as kaolin or other filler. The percent changes specified above are derived from statistical analysis of operating data obtained from the Davison Circulating Riser (DCR) as described in the following publications: 1) 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; and 2) 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,

18

Jr. Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 76, p. 257, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8.

[0025] Zeolites useful in the present invention include zeolites having that ability to reduce NO_x emissions during a catalytic cracking process under catalytic cracking conditions, in particular, during a FCC process under FCC conditions. In general, the NO_x reducing zeolites include zeolites having a pore size ranging from about 2 to about 7.2 Angstroms with SiO₂ to Al₂O₃ molar ratio of less than about 500, preferably less than 250, most preferably less than 100. Preferably, the zeolite is selected from the group consisting of ferrierite, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, erionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Offretite, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, Cit-1, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, Dachiardite, Merlinoite, Lovdarite, Levyne, Laumontite, Epistilbite, Gmelonite, Gismondine, Cancrinite, Brewsterite, Stilbite, Paulingite, Goosecreekite, Natrolite, omega or mixtures thereof. In a more preferred embodiment of the invention, the NO_x reducing zeolite component is a zeolite selected from the group consisting of ferrierite, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, erionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, Offretite, A, ZSM-12, ZSM-23, omega and mixtures thereof. In the most preferred embodiment of the invention, the zeolite is ferrierite.

[0026] In a preferred embodiment of the invention, the zeolite comprising the NO_x reduction composition of the invention has a surface area of at least 100 m²/g, preferably at least 200 m²/g and most preferably at least 300 m²/g. In another embodiment of the invention, the zeolite is exchanged with a material selected from the group consisting of hydrogen, ammonium, alkali metal and combinations thereof, prior to incorporation into the binder to form a particulate NO_x reduction composition, or FCC catalyst or stabilization with the metal or metal ion. The preferred alkali metal is one selected from the group consisting of sodium, potassium and mixtures thereof.

[0027] The NO_x reduction composition comprises at least one NO_x reducing zeolite stabilized with a stabilizing amount, e.g., from about 1.0 to about 25 weight percent, preferably from about 5 to about 15 weight percent, most preferably from about 8 to about 12 weight percent, measured as the metal oxide, based on total weight of the NO_x

19

reduction composition, of a metal or metal ion selected from the group consisting of zinc, iron and mixtures thereof.

[0028] Typically, the stabilization of the zeolite is accomplished in any manner sufficient to deposit the desired stabilizing metal or metal ion in or on the zeolite component. It is preferred that the stabilizing metal or metal ion is deposited in such a manner such that the metal or metal ions reside in the pores of the zeolite or are incorporated within the framework of the zeolite. As will be understood by one skilled in the art, this may be accomplished by various methods.

[0029] The metal or metal ions may be incorporated within the framework of the zeolite by synthesizing the zeolite in the presence of the metal or metal ion. For example, the metal component may also be added to the synthesis gel during preparation of the zeolite. In the alternative, the metal or metal ion component may be added along with other reactants as a component used to synthesize the zeolite or partially substituted or exchanged for one of the other reactants, such as aluminum ion, used to synthesize the zeolite. The stabilizing metal or metal ion may also be incorporated into the pores of the zeolite using conventional methods such as, e.g. ion exchange, impregnation or the like, to form the NO_x reduction composition of the invention.

[0030] A typical solid-state exchange may be accomplished by blending a finely ground metal salt with the zeolite and heating the two components together at a time and temperature sufficient to allow the exchange to occur. The blend may then be water-washed to remove any unexchanged metal ion and/or any remaining salt to provide the metal exchanged zeolite.

[0031] The stabilizing metal or metal ion component may also be impregnated or exchanged, typically by solution exchange, on a particulate NO_x reduction composition formed by binding the NO_x reducing zeolite with an inorganic binder to form particles. While the present invention is not limited to any particular process of preparation of the particulate composition, typically the particulate NO_x reduction compositions of the invention are prepared by forming an aqueous slurry containing the NO_x reducing zeolite, inorganic binder, and optional matrix materials, in an amount sufficient to provide at least 10.0 weight percent of NO_x reducing zeolite component and at least 5.0 weight percent of binder material in the final composition and, thereafter, spray drying the aqueous slurry

to form particles. The spray-dried particles are optionally dried at a sufficient temperature for a sufficient time to remove volatiles, e.g., at about 90°C to about 320°C for about 0.5 to about 24 hours. In a preferred embodiment of the invention, the zeolite containing aqueous slurry is milled prior to spray-drying to reduce the mean particle size of materials contained in the slurry to 10 µm or less, preferably 5 µm or less, most preferably 3 µm or less. The aqueous slurry may be milled prior to or after incorporation of the binder and/or matrix materials as desired.

[0032] The spray-dried composition may be calcined at a temperature and for a time sufficient to remove volatiles and provide sufficient hardness to the binder for use in the FCCU under FCC process conditions, preferably from about 320°C to about 900°C from about 0.5 to about 6 hours.

[0033] Optionally, the dried or calcined composition is washed or exchanged with an aqueous solution of ammonia or ammonium salt (e.g., ammonium sulfate, nitrate, chloride, carbonate, phosphate and the like), or an inorganic or organic acid (e.g., sulfuric, nitric, phosphoric, hydrochloric, acetic, formic and the like) to reduce the amount of alkaline metals, e.g. sodium or potassium, in the finished product.

[0034] Impregnation of the particulate NO_x reduction composition may typically be accomplished by dissolving a soluble metal salt in water and thereafter impregnating the particulate composition with the solution.

[0035] It is also within the scope of the present invention that the stabilizing metal or metal ion component may added to the feed slurry during preparation of the particulate NO_x reduction composition. That is, the NO_x reducing zeolite, binder and any matrix components may be combined with the stabilizing metal component to form the feed slurry followed by formation of a particulate composition, typically by spray drying as described hereinabove. It is further within the scope of the present invention that the stabilizing metal or metal ion component may be impregnated or exchanged, typically by solution exchange, on the NO_x reducing zeolite prior to binding the NO_x reducing zeolite particle with an inorganic binder to form the particulate NO_x reduction composition as described herein above.

[0036] Where the NO_x reduction composition is used as an integral component of the cracking catalyst, the stabilizing metal or metal ion may be exchanged or impregnated

onto the NO_x reducing zeolite before or after incorporation of the zeolite as a component of the catalyst. Without intending to limit the incorporation of the NO_x reducing zeolite component within the cracking catalyst to any specific method of cracking catalyst manufacturing, typically, the zeolite component, any additional zeolites, the cracking catalyst zeolite, usually USY or REUSY-type, and any matrix materials are slurried in water. The slurry is milled to reduce the mean particle size of solids in the slurry to less than 10 μm, preferably to less than 5 μm, most preferably less than 3 μm. The milled slurry is combined with a suitable binder, i.e., a silica sol binder, and optional matrix material, e.g. clay. The slurry is then mixed and spray-dried to form a catalyst. The spray-dried catalyst is optionally washed using an aqueous solution of ammonium hydroxide, an ammonium salt, an inorganic or organic acid, and water to remove the undesirable salts. The washed catalyst may be exchanged with a water soluble rare-earth salt, e.g., rare-earth chlorides, nitrates and the like.

[0037] Alternatively, the NO_x reducing zeolite component, optional additional zeolites, the cracking catalyst zeolite, any matrix materials, a rare-earth water soluble salt, clay and alumina sol binder are slurried in water and blended. The slurry is milled and spray-dried. The spray-dried catalyst is calcined at about 250°C to about 900°C. The spray-dried catalyst may then optionally be washed using an aqueous solution of ammonium hydroxide, an ammonium salt, an inorganic or organic acid, and water to remove the undesirable salts. Optionally, the catalyst may be exchanged with a water-soluble rare-earth salt after it has been washed, by any of the methods known in the art. It is within the scope of the invention that the stabilizing metal component may be added to the catalyst feed slurry at any step before formation of the final catalyst composition.

[0038] Typically, the stabilizing metal or metal ion will be exchanged or impregnated on the NO_x reducing zeolite or a final catalyst composition containing the NO_x reducing zeolite using solution exchange, solid-state exchange or any other conventional methods. In a typical solution phase exchange, the zeolite is slurried up in an aqueous solution containing the desired metal component. The pH and temperature of the solution are controlled to maximize the exchange of the metal component on the zeolite. The material may then be filtered and water-washed to remove any unexchanged metal ion and/or any remaining salt. If the metal is added by impregnation, a soluble metal salt would be

dissolved in water and the zeolite impregnated with the solution. Additionally, the exchange or impregnation may be carried out on a NO_x reducing zeolite that contains alkali metal or alkaline earth metal ions or on a zeolite that has been converted to its hydrogen form.

[0039] The amount of NO_x reducing zeolite used in the NO_x reduction compositions of the invention will vary depending upon several factors, including but not limited to, the mode of combining the NO_x reducing zeolite with the catalytic cracking catalyst and the type of cracking catalyst used. Where the compositions of the invention are separate additive compositions and comprise a particulate composition formed by binding particles of the NO_x reducing zeolite with a suitable inorganic binder, generally the amount of the NO_x reducing zeolite component present in the particulate compositions is at least 10, preferably at least 30, most preferably at least 40 and even more preferably at least 50, weight percent based on the total weight of the composition. Typically, the particulate additive composition contains from about 10 to about 85, preferably from about 30 to about 80, most preferably, from about 40 to about 75, weight percent of the NO_x reducing zeolite component based on the total weight of the additive composition.

[0040] Binder materials useful to prepare the particulate NO_x reduction compositions of the invention include any inorganic binder which is capable of binding a zeolite powder to form particles having properties suitable for use in the FCCU under FCC process conditions. Typical inorganic binder materials useful to prepare compositions in accordance with the present invention include, but are not limited to, alumina, silica, silica-alumina, aluminum phosphate and the like, and mixtures thereof. Preferably, the binder is selected from the group consisting of alumina, silica, silica-alumina and mixtures thereof. More preferably, the binder comprises alumina. Even more preferably, the binder comprises an acid or base peptized alumina. Most preferably, the binder comprises an alumina sol, e.g., aluminum chlorohydrol. Generally, the amount of binder material present in the particular additive compositions comprises from about 5 to about 50 weight percent, preferably from about 10 to about 30 weight percent, most preferably from about 15 to about 25 weight percent, of the additive composition of the invention.

[0041] Additional materials optionally present in the particulate compositions of the present invention include, but are not limited to, fillers (e.g., kaolin clay) or matrix

23

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

[0042] Particulate additive compositions of the invention should have a particle size sufficient to permit the composition to be circulated throughout the FCCU simultaneously with the inventory of cracking catalyst during the FCC process. Typically the composition of the invention will have a mean particle size of greater than 45 μm. Preferably, the mean particle size is from about 50 to about 200 μm, most preferably from about 55 to about 150 μm, even more preferred from about 60 to about 120 μm. The compositions of the invention typically have a Davison attrition index (DI) value of less than about 50, preferably less than about 20, most preferably less than about 15.

[0043] Particulate compositions of the invention may be circulated in the form of separate particle additives along with the main cracking catalyst throughout the FCCU. Generally, the particulate additive composition is used in an amount of at least 0.1 weight percent of the FCC catalyst inventory. Preferably the amount of the additive composition used ranges from about 0.1 to about 80 weight percent, most preferably from about 1 to about 75 weight percent of the FCC catalyst inventory. Advantageously, when used in combination with specially formulated high activity cracking catalyst, e.g. the high activity cracking catalyst such as described and disclosed in U.S. Patent Application Serial No. 09/833,603, filed April 13, 2001, said document herein incorporated by reference, the use of additive levels as high as 80 weight percent of the FCC catalyst inventory allows for the effective reduction of NO_x emissions from the FCCU regenerator without a loss of cracking activity due to dilution of the cracking catalyst inventory.

[0044] As will be understood by one skilled in the art, separate particulate compositions of the invention may be added to the FCCU in the conventional manner, e.g., with make-up catalyst to the regenerator or by any other convenient method.

[0045] When integrated into the FCC catalyst particles, the NO_x reduction component typically represents at least 0.1 weight percent of the FCC catalyst particle. Preferably, the amount of the NO_x reduction component used ranges from about 0.1 to about 70 weight percent, most preferably from about 1 to about 50 weight percent, of the FCC catalyst particles.

[0046] As stated herein above, the integrated FCC catalyst will typically comprise the NO_x reducing zeolite component along with the cracking catalyst zeolite, inorganic binder materials and optionally, matrix, fillers, and other additive components such as metals traps (for example, traps for Ni and V) to make up the cracking catalyst. The cracking catalyst zeolite, usually a Y, USY or REUSY-type, provides the majority of the cracking activity and is typically present in a range from about 10 to about 75, preferably from about 15 to about 60 and most preferably from about 20 to about 50 weight percent based on the total weight of the composition. Inorganic binder materials useful to prepare integrated catalyst compositions in accordance with the present invention include any inorganic material capable of binding the components of the integrated catalyst to form particles having properties suitable for use in the FCCU under FCC process conditions. Typically, the inorganic binder materials include, but are not limited to, alumina, silica, silica-alumina, aluminum phosphate and the like, and mixtures thereof. Preferably, the binder is selected from the group consisting of alumina, silica, silica-alumina. Generally, the amount of binder material present in the integrated catalyst composition is less than 50 weight percent based on the total weight of the catalyst composition. Preferably, the inorganic binder materials is present in the integrated catalyst in an amount ranging from about 5 to about 45 weight percent, more preferably from about 10 to about 30 weight percent and most preferably from about 15 to about 25 weight percent, based on the total weight of the composition.

[0047] The matrix materials optionally present in the integrated catalyst compositions of the present invention include, but are not limited to alumina, silica-alumina, rare earth oxides such as lanthana, transition metal oxides such as titania, zirconia, and manganese

25

oxide, group 2A oxides such as magnesium and barium oxides, clays such as kaolin, and mixtures thereof. The matrix and/or fillers are typically present in the integral catalyst in an amount of less than 50 weight percent based on the total weight of the catalyst composition. Preferably, the matrix and/or fillers are present in an amount ranging from about 1 to about 45 weight percent based on the total weight of the catalyst composition.

[0048] The particle size and attrition properties of the integral catalyst affect fluidization properties in the unit and determine how well the catalyst is retained in the commercial FCC unit. The integral catalyst composition of the invention typically has a mean particle size of about 45 to about 200 μm , more preferably from about 50 μm to about 150 μm . The attrition properties of the integral catalyst, as measured by the Davison Attrition Index (DI), have a DI value of less than 50, more preferably less than 20 and most preferably less than 15.

[0049] In a preferred embodiment of the invention, the FCC cracking catalyst contains a Y-type zeolite. The NO_x reducing zeolite may be added as a separate additive particle to a circulating inventory of the cracking catalyst or incorporated directly into the Y-type zeolite containing cracking catalyst as an integral component of the catalyst. In either case, the Y-type zeolite is present in an amount sufficient to provide adequate cracking activity in the FCCU, as will be readily determined by one skilled in the art. Preferably, the Y-type zeolite is present in an amount sufficient to provide a ratio of NO_x reducing zeolite to Y-type zeolite of less than 2, preferably less than 1, in the total catalyst inventory.

[0050] Somewhat briefly, the FCC process involves the cracking of heavy hydrocarbon feedstocks to lighter products by contact of the feedstock in a cyclic catalyst recirculation cracking process with a circulating fluidizable cracking catalyst inventory consisting of particles having a mean size ranging from about 50 to about 150 μm , preferably from about 60 to about 120 μm . The catalytic cracking of these relatively high molecular weight hydrocarbon feedstocks results in the production of a hydrocarbon product of lower molecular weight. The significant steps in the cyclic FCC process are:

- (i) the feed is catalytically cracked in a catalytic cracking zone, normally a riser cracking zone, operating at catalytic cracking conditions by contacting feed with a source of hot, regenerated

cracking catalyst to produce an effluent comprising cracked products and spent catalyst containing coke and strippable hydrocarbons;

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

[0051] Conventional FCC catalysts include, for example, zeolite based catalysts with a faujasite cracking component as described in the seminal review by Venuto and Habib, *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1, as well as in numerous other sources such as Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1. Preferably, the FCC catalyst is a catalyst comprising a Y-type zeolite active cracking component. In a particularly preferred embodiment of the invention, the FCC catalysts consist of a binder, usually silica, alumina, or silica-alumina, a Y-type zeolite active component, one or more matrix aluminas and/or silica-aluminas, and fillers such as kaolin clay. The Y-type zeolite may be present in one or more forms and may have been ultra stabilized and/or treated with stabilizing cations such as any of the rare-earths.

[0052] Typical FCC processes are conducted at reaction temperatures of 480°C to 600°C with catalyst regeneration temperatures of 600°C to 800°C. As it is well known in the art, the catalyst regeneration zone may consist of a single or multiple reactor vessels. The compositions of the invention may be used in FCC processing of any typical hydrocarbon feedstock. Suitable feedstocks include petroleum distillates or residuals of crude oils having a boiling point range of about 150°C to about 900°C, preferably, about 200°C to

27

about 800°C, which when catalytically cracked provide a gasoline or other petroleum product. Synthetic feeds having boiling points of about 200°C to about 800°C, such as oil from coal, tar sands or shale oil, can also be included.

[0053] In order to remove coke from the catalyst, oxygen or air is added to the regeneration zone. This is performed by a suitable sparging device in the bottom of the regeneration zone, or if desired, additional oxygen is added to the dilute or dense phase of the regeneration zone.

[0054] Additive compositions in accordance with the invention dramatically reduce, i.e., by at least 10%, preferably, at least 20%, the emissions of NO_x in the FCCU regenerator effluent during the catalyst regeneration, while substantially maintaining the hydrocarbon feed conversion or the yield of cracked products, e.g., gasoline and light olefins, obtained from the cracking catalyst. In some cases, NO_x reduction of 70% or greater is readily achievable using the compositions and method of the invention without significantly affecting the cracked products yields or feed conversion. However, as will be understood by one skilled in the FCC art, the extent of NO_x reduction will depend on such factors as, for example, the composition and amount of the additive utilized; the design and the manner in which the catalytic cracking unit is operated, including but not limited to oxygen level and distribution of air in the regenerator, catalyst bed depth in the regenerator, stripper operation and regenerator temperature, the properties of the hydrocarbon feedstock cracked, and the presence of other catalytic additives that may affect the chemistry and operation of the regenerator. Thus, since each FCCU is different in some or all of these respects, the effectiveness of the process of the invention may be expected to vary from unit to unit. NO_x reduction compositions of the invention also prevent a significant increase in the production of coke during the FCC process.

[0055] It is also within the scope of the invention that NO_x reduction compositions of the invention may be used alone or in combination with one or more additional NO_x reduction component to achieve NO_x reduction more efficiently than the use of either of the compositions alone. Preferably, the additional NO_x reduction component is a non-zeolitic material, that is, a material that contains no or substantially no (i.e., less than 5 weight percent, preferably less than 1 weight percent) zeolite.

28

[0056] It is also contemplated within the scope of the present invention that additive compositions in accordance with the present invention may be used in combination with other additives conventionally used in the FCC process, e.g., SO_x reduction additives, gasoline-sulfur reduction additives, CO combustion promoters, additives for the production of light olefins, and the like.

[0057] 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 additives useful in the process of the invention and the evaluation of the invention process to reduce NO_x in a catalytic cracking environment. The examples are given as specific illustrations of the claimed invention. It should be understood, however, that the invention is not limited to the specific details set forth in the examples.

[0058] All parts and percentages in the examples, as well as the remainder of the specification which refers to solid compositions or concentrations, are by weight unless otherwise specified. Concentrations of gaseous mixtures are by volume unless otherwise specified.

[0059] 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

[0063] The performance evaluation of Additives A through H for the reduction of NO emissions from an FCC unit was conducted by using the DCR. In each of the experiments, the DCR was operated under "full burn" regeneration conditions, where "full burn" is defined as the condition wherein the amount of air added to the regenerator is sufficient to convert all the coke species on the spent FCC catalyst to CO₂ before leaving the regenerator. The testing was performed with 1% excess O₂ in the regenerator, and with the regenerator operating at 705°C.

EXAMPLE 1

[0064] A composition comprising 75% ferrierite and 25% Alumina Sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 25% Al₂O₃ from aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 75% ferrierite (SiO₂/Al₂O₃ = 20, Na₂O + K₂O = 6-10wt%), and enough additional water to make a slurry that contained about 42-44% solids. The slurry was milled to an average particle size of less than 3.0 µm and then spray dried. The spray-dried product was calcined for 20 to 40 minutes at 400 to 450 °C. The calcined catalyst was washed with an ammonium sulfate solution, followed by water, to decrease the K₂O level to less than 1.0 wt%. The catalyst was designated as Additive A, the properties of which are shown in Table 1 below.

EXAMPLE 2

[0065] A composition comprising 73% ferrierite, 2.5% ZnO and 24.5% Alumina Sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 6520 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 4500 g (dry basis) of ferrierite (SiO₂/Al₂O₃ = 20, Na₂O + K₂O < 0.5wt%), 250 g of ZnCl₂ and enough additional water to make a slurry that contained about 44% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than 2.5 µm and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593°C. The catalyst was designated as Additive B, the properties of which are shown in Table 1 below.

30

EXAMPLE 3

[0066] A composition comprising 72.1% ferrierite, 3.9% ZnO and 24% Alumina Sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 6520 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 4500 g (dry basis) of ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\text{wt}\%$), 400 g of ZnCl_2 and enough additional water to make a slurry that contained about 44% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than $2.5 \mu\text{m}$ and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593°C . This catalyst was designated as Additive C, the properties of which are shown in Table 1 below.

EXAMPLE 4

[0067] A composition comprising 70.7% ferrierite, 5.8% ZnO and 23.5% Alumina Sol was prepared as follows. An aqueous slurry was prepared which contained 6520 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 4500 g (dry basis) of ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\text{wt}\%$), 600 g of ZnCl_2 and enough additional water to make a slurry that contained about 44% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than $2.5 \mu\text{m}$ and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593°C . The catalyst was designated as Additive D, the properties of which are shown in Table 1 below.

EXAMPLE 5

[0068] A composition comprising 69.5% ferrierite, 7.4% ZnO and 23.1% Alumina Sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 6520 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 4500 g (dry basis) of ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\text{wt}\%$), 800 g of ZnCl_2 and enough additional water to make a slurry that contained about 44% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than $2.5 \mu\text{m}$ and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593°C . The catalyst was designated as Additive E, the properties of which are shown in Table 1 below.

31

EXAMPLE 6

[0069] A composition comprising 67% ferrierite, 10.7% ZnO and 22.3% Alumina Sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 6520 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 4500 g (dry basis) of ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\text{wt}\%$), 1200 g of ZnCl_2 and enough additional water to make a slurry that contained about 44% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than $2.5 \mu\text{m}$ and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593°C . The catalyst was designated as Additive F, the properties of which are shown in Table 1 below.

EXAMPLE 7

[0070] An Additive G was prepared as follows: A sample of 732.2 gms dry basis of Additive D, prepared as shown in Example 4, was impregnated with a solution prepared with 172.9 g $\text{Zn}(\text{Acetate})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 281 ml H_2O and 209.4 ml of a 30% NH_4OH solution. It was oven dried for 4 hours at 287°C , reimpregnated with a solution of the same composition, and dried for 4 hours at 287°C . The sample was then calcined for 2 hours at 593°C . Additive G had the properties as shown in Table 1 below.

32

Table 1
Properties of Additives A through G

	Additive A	Additive B	Additive C	Additive D	Additive E	Additive F	Additive G
SiO ₂	63.07	68.20	65.64	64.57	63.55	61.71	
Al ₂ O ₃	33.59	28.85	29.98	29.21	28.57	27.11	24.5
RE ₂ O ₃	0.41	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005
Na ₂ O	0.17	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07	0.06
SO ₄	1.59	-	-	0.04	0.03	0.03	-
ZnO	0.05	2.28	3.85	5.76	7.35	10.73	19.42
K ₂ O	0.77	0.09	0.09	0.10	0.10	0.09	
SA	299	289	268	174	122	67	86
Zeolite	226	222	214	113	56	61	86
Steam deactivation: 24h/1400/20% steam							
SA	276	276	271	265	254	245	154
Zeolite	218	223	216	203	200	181	84

33

EXAMPLE 8

[0071] A composition comprising 62.5% ferrierite, 10.7% ZnO, 4.5% Catapal C alumina and 22.3% Alumina Sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 6520 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 4200 g (dry basis) of ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\text{wt}\%$), 300 g (dry basis) Catapal C alumina, 1200 g of ZnCl_2 and enough additional water to make a slurry that contained about 44% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than 2.5 μm and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593 °C. The catalyst is designated as Additive H, the properties of which are shown in Table 2 below.

EXAMPLE 9

[0072] A composition comprising 65% ferrierite, 15% Clay and 20% Alumina Sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 4344 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 3250 g (dry basis) of ferrierite, 650 g (dry basis) clay and enough additional water to make a slurry which contained about 40% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than 2.5 μm and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593°C. The catalyst, with the properties as shown in Table 2, was designated as Additive I.

EXAMPLE 10

[0073] Ferrierite was exchanged with zinc ions using a solid-state exchange procedure as follows: Zinc chloride (228 g) was ground into a fine powder and then blended with 2500 g of ferrierite powder. The blend was calcined for 2 hours at 325°C. The calcined blend was slurried into 9000 g of water maintained at 80°C, mixed for 0.16 hours and then filtered. The filter cake was then washed three times with water maintained at 80°C, dried and then calcined at 593°C for 1.5 hours. The final zinc solid-state exchanged product contained 2.80% ZnO.

[0074] A composition comprising 65% Zn/ferrierite, 15% Clay and 20% Alumina Sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 2608 g of

34

aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 1950 g (dry basis) of zinc solid state exchanged ferrierite and enough additional water to make a slurry which contained about 40% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than 2.5 μm and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593°C. The catalyst was designated as Additive J and had the properties shown in Table 2 below.

EXAMPLE 11

[0075] A Ferrierite catalyst bound with silica sol was prepared using the following procedure: An aqueous slurry containing 29% Ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$) was milled in a Drais mill. The milled Ferrierite slurry (4160 g) was combined with 1200 g Natka clay (dry basis) and 6000 g silica sol binder (10% solids). The silica sol binder was prepared from sodium silicate and acid alum. The catalyst slurry was then spray dried in a Bowen spray dryer. The resulting spray dried product was washed with ammonium sulfate solution, followed by water to give a catalyst with a Na_2O level of less than 0.1 wt%. The catalyst was designated as Additive K and had the properties as shown in Table 2 below.

EXAMPLE 12

[0076] Additive K, prepared in Example 11, was exchanged with zinc ions by the following process: The Zn-exchange was carried out by adding 150 g of the spray dried catalyst to a zinc nitrate solution containing 12.4 g of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1500 g water. The mixture was stirred for 0.5 hours at 70°C. The slurry was then filtered and the catalyst washed three times with water maintained at 70°C to remove the excess zinc nitrate. The catalyst was designated as Additive L and had the properties as shown in Table 2 below.

39

Table 2
Properties of Additives H through L

		Additive H	Additive I	Additive J	Additive K	Additive L
SiO ₂	%	54.90	65.82	65.31	76.24	76.00
Al ₂ O ₃	%	33.79	32.97	31.82	21.68	21.55
ZnO	%	10.7	-	1.86	-	0.59
Na ₂ O	%	0.09	0.08	0.05	0.05	0.03
RE ₂ O ₃	%	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02
SO ₄	%	0.093	0.13	0.02	0.23	0.16
Surface Area	m ² /g	86	265	233	206	209
Zeolite	m ² /g	68	206	184	161	155

EXAMPLE 13

[0077] Additives A through H were evaluated in the DCR to determine the effectiveness of the additives for the reduction of NO emissions released from an FCC unit. In each of the experiments, the DCR was operated under "full burn" regeneration conditions, where "full burn" is defined as the condition wherein the amount of air added to the regenerator is sufficient to convert all the coke species on the spent FCC catalyst to CO₂. The testing was performed with 1% excess O₂ in the regenerator, and with the regenerator operating at 705°C.

[0078] A commercial FCC feed having the properties as shown in Table 3 below was used for testing. The DCR was charged initially with a blend of approximately 1596 g of an equilibrium cracking catalyst having the properties as shown in Table 4 and 4 g of a commercial sample of a Pt-based combustion promoter (CP[®]-3, obtained from Grace Davison), which had been deactivated for 20 hours at 788°C without any added Ni or V using the Cyclic Propylene Steaming method (CPS). The description of the CPS method has been published in L. T. Boock, T. F. Petti, and J. A. Rudesill, "Contaminant-Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene Steaming of

36

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

[0079] After stabilization of the unit, the baseline NO emissions data were collected using an on-line Multigas 2030 FTIR gas analyzer. Subsequently a second blend containing the additive was injected into the DCR. For Additives A, E, F, G and H, this blend contained approximately 86 g of the additive that had been hydrothermally deactivated in a fluidized bed reactor with 20% steam in N₂ for 24 hours at 760°C without the addition of Ni or V and 0.215 g of the CPS-deactivated CP[®]-3. For Additives B, C and D, this blend contained approximately 90 g of the additive that had been hydrothermally deactivated in a fluidized bed reactor with 20% steam in N₂ for 24 hours at 760°C without the addition of Ni or V, 109.5 g of the equilibrium cracking catalyst and 0.25 g of the CPS-deactivated CP[®]-3. As observed in Table 5, Additives B through H show better NO_x reduction performance in the DCR than Additive A at similar amounts. This confirms that the addition of Zn to ferrierite improves its NO_x reduction performance after deactivation. The NO_x reduction performance increases with increasing Zn levels until a maximum is reached in the 10% ZnO range.

[0080] The yields for the runs with Additives A, E and F are shown in Table 6 below to illustrate the point that none of these NO_x reduction additives affect FCC yields.

37

Table 3
Properties of Feed Used in DCR Tests for the Evaluation of Additives A-J

API Gravity @60 F	25.5
Sulfur, wt. %	0.369
Total Nitrogen, wt. %	0.12
Basic Nitrogen, wt. %	0.05
Conradson Carbon, wt. %	0.68
K Factor	11.94
Refractive Index	1.503
Simulated Distillation, vol. %, °F	
10	607
20	691
40	782
60	859
80	959
FBP	1257

Table 4
Properties of equilibrium cracking catalyst used in DCR
evaluation of Additives A-J and M-T

SiO ₂	wt%	49.01
Al ₂ O ₃	wt%	46.05
RE ₂ O ₃	wt%	1.44
Na ₂ O	wt%	0.32
TiO ₂	wt%	1.16
CaO	wt%	0.14
Ni	ppm	1060
V	ppm	1760
Sb	ppm	270
SA	m ² /g	174
Zeolite	m ² /g	127

Table 5
NO_x reduction performance of Additives A-H

Sample	Additive level (wt.%)	NO emissions with equilibrium catalyst/ 0.25% CP®-3 ppm	NO emissions with Additive after 2 hours on-stream ppm	NO reduction (%)
Additive A	5.1	169	144	15
Additive B	5.0	248	154	38
Additive C	5.0	241	123	49
Additive D	5.0	265	128	52
Additive E	5.1	181	65	64
Additive F	5.1	187	57	70
Additive G	5.1	178	111	38
Additive H	5.1	184	58	68

39

Table 6
Hydrocarbon Yields for Additives A, E and F

	<u>E-Cat + CP-3</u>		Additive F	Additive E	Additive A
	Average	Stdev			
Conversion wt%	75.14	0.53	74.85	75.26	75.64
Cat./Oil Ratio	9.31	0.11	9.15	9.22	9.34
H ₂ Yield wt%	0.11	0.01	0.12	0.12	0.11
C1 + C2's wt%	2.09	0.08	2.15	2.10	2.17
Total C3 wt%	5.82	0.19	6.00	5.83	5.92
C3 wt%	0.77	0.03	0.76	0.76	0.78
C3= wt%	5.05	0.16	5.23	5.07	5.14
Total C4 wt%	9.91	0.37	10.01	10.25	10.38
Total C4= wt%	6.48	0.28	6.71	6.85	6.93
Gasoline wt%	53.13	0.40	52.54	53.06	52.96
Gasoline Paraffins wt%	3.61	0.05	3.57	3.59	3.62
Gasoline IsoParaffins wt%	24.58	0.62	23.61	24.98	24.59
Gasoline Aromatics wt%	30.88	0.68	31.28	29.96	30.12
Gasoline Naphthenes wt%	11.01	0.24	10.73	10.68	10.89
Gasoline Olefins wt%	29.92	0.43	30.81	30.78	30.79
Research Octane Number	92.07	0.16	92.38	92.19	92.25
Motor Octane Number	79.51	0.13	79.55	79.54	79.60
LCO wt%	19.41	0.39	19.50	19.28	19.03
Bottoms wt%	5.45	0.16	5.65	5.46	5.34
Coke wt%	3.99	0.10	3.91	3.77	3.97

EXAMPLE 14

[0081] Additives I and J were evaluated for the reduction of NO_x emissions from an FCC unit in the DCR. The testing was performed with the DCR operating under the same conditions, equilibrium catalyst and feed as in Example 13. The DCR was charged initially with a blend of approximately 1895.25 g of the equilibrium cracking catalyst and 4.75 g of CPS-deactivated CP®-3. After stabilization of the unit, the baseline NO emissions data were collected using an on-line Multigas 2030 FTIR gas analyzer. Subsequently a blend of approximately 105 g of Additive I or J, 94.5 g of the equilibrium catalyst and 0.5 g of the CPS-deactivated CP®-3 was injected into the DCR and the run was continued for approximately 10 hours on the additive. As shown in Table 7, Additive J was only slightly more effective in reducing NO_x emissions than Additive I after 1 hour but shows a bigger NO_x reduction performance advantage after 7 hours. From this data, it can be concluded that the addition of pre-exchanged Zn to ferrierite stabilizes the NO_x reduction activity and provides improved NO_x reduction performance as compared to the non stabilized additive.

Table 7
NO reduction performance
of Additives I and J in the DCR

Sample	Additive level (wt.%)	NO emissions with equilibrium catalyst/0.25% CP®-3 (ppm)	NO emissions with Additive after 1 hour on-stream (ppm)	1 hour on-stream NO Reduction (%)	NO emissions with Additive after 7 hours on-stream (ppm)	7 hour on-stream NO Reduction (%)
Additive I	5	173	36	79	75	57
Additive J	5	180	34	81	59	67

41

EXAMPLE 15

[0082] Additives K and L were evaluated for their NO_x reduction performance in the DCR using the same operating conditions as in Examples 13 and 14. A commercial FCC feed was used for testing and its properties are shown in Table 8 below. The DCR was charged initially with a blend of approximately 1800 g of a commercially available cracking catalyst, SUPERNOVA[®] DMR+ obtained from Grace Davison hydrothermally deactivated in a fluidized bed reactor with 100% steam for 4 hours at 816°C without the addition of Ni or V. After stabilization of the unit, the baseline NO emissions data were collected using an on-line Lear-Siegler SO₂/NO Analyzer (SM8100A). Subsequently, a blend of 100 g of catalyst was added to the DCR consisting of 95.25 g of the hydrothermally deactivated SuperNova[®] DMR+ catalyst and 4.75 g of the CPS- CP[®]-3. NO emissions were continuously collected through out this time frame and once the unit was again stabilized, a blend containing 0.525 g of the deactivated CP-3[®] with 105 g of Additive K or L and 105 g of the deactivated SuperNova[®] DMR+ catalyst was added to the DCR. As observed in Table 9, Additive L is better at reducing NO emissions from the DCR than the Additive K. This shows that post-exchange of Zn onto ferrierite contained in a particle with a silica sol binder improves the NO reduction performance of ferrierite.

42

Table 8
Properties of the feed used in DCR tests for the
evaluation of Additives K and L.

API Gravity @ 60°F	23.2
Sulfur, wt. %	0.023
Total Nitrogen, wt. %	0.13
Basic Nitrogen, wt. %	0.04
Conradson Carbon, wt. %	0.03
K Factor	11.4
Simulated Distillation, vol. %, °F	
5	453
20	576
40	660
60	743
80	838
FBP	1153

Table 9
NO reduction performance of Additives K and L in the DCR.

Sample	Additive level	Average NO emissions with catalyst/CP-3 added	NO emissions after 2 hours on stream	NO reduction
	(wt. %)	(ppm)	(ppm)	(%)
Additive K	5.0	276	114	59
Additive L	5.0	279	84	70

U3

EXAMPE 16

[0083] A composition comprising 75% clay and 25% alumina sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared that contained 2174 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 1500 g (dry basis) of clay and enough additional water to make a slurry which contained about 40% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than 2.5 μm and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593°C. The catalyst was designated as Additive M and had the properties as shown in Table 10 below.

EXAMPLE 17

[0084] A composition comprising 71% clay, 6% ZnO and 23% alumina sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared that contained 6520 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 4500 g (dry basis) of clay, 620 g ZnCl_2 and enough additional water to make a slurry which contained about 45% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than 2.5 μm and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593°C. The catalyst was designated as Additive N and had the properties as shown in Table 10 below.

EXAMPLE 18

[0085] ZnO supported on alumina was prepared as follows: 1000 g (dry basis) of HiQ alumina (obtained from Alcoa) was impregnated, to incipient wetness, with 165 g ZnCl_2 dissolved in water. The material was then calcined for 2 hours at 593°C. The catalyst was designated Additive O and had the properties as shown in Table 10 below.

EXAMPLE 19

[0086] In order to simulate the pick-up of SiO_2 and sodium ions of the ZnO/alumina catalyst during deactivation in an FCC unit, the catalyst was impregnated first with a SiO_2 compound and then with sodium salt. 500 g (dry basis) Additive O was impregnated, to incipient wetness, with 85 g tetraethylorthosilicate dissolved in ethanol.

44

The catalyst was dried at room temperature overnight and then impregnated with an aqueous solution containing 4.3 g of sodium carbonate. The material was then calcined for 2 hours at 593°C. Subsequently, this sample was subjected to hydrothermal deactivation in a fluidized bed reactor for 4 hours at 816°C with 100% steam. The catalyst was designated Additive P and had the properties as shown in Table 10 below.

Table 10
Properties of Additives M through P

		Additive M	Additive N	Additive O	Additive P
Al ₂ O ₃	wt. %	56.18	54.00	87.90	82.5
SiO ₂	wt. %	42.07	40.97	0.34	5.1
ZnO	wt. %	0.04	5.11	11.77	10.79
Na ₂ O	wt. %	0.08	0.10	0.02	0.44
Fe ₂ O ₃	wt. %	1.40	1.31	-	0.03
SO ₄	wt. %	-	0.02	0.14	-
Surface Area	m ² /g	52	60	142	117

EXAMPLE 20

[0087] The performance of HiQ Al₂O₃ and Additives M through P for reduction of NO emissions were evaluated in the DCR using the same conditions, feed and catalyst as shown in Examples 13 and 14. The DCR was initially charged with a blend of 1596 g of the equilibrium cracking catalyst and 4 g of CPS-deactivated CP[®]-3. Upon stabilization of the unit, a blend of 85.12 g of the additive and 0.215 g of deactivated CP[®]-3 was charged to the DCR and the run was continued for approximately 2 hours on each additive. Results were recorded in Table 11 below.

[0088] As shown in Table 11, it can be inferred that addition of ZnO to different supports does not improve their NO_x reduction activity in the DCR, meaning that the intrinsic NO_x reduction activity of Zn is very low under realistic FCC conditions. This data shows that the increased NO_x reduction activity observed with the addition of Zn to ferrierite in Examples 13 and 14 is primarily due to the stabilizing effect of Zn on ferrierite.

Table 11
NO reduction performance of Additives M through P in the DCR

Sample	Additive level (wt.%)	NO emissions with equilibrium catalyst/ 0.25% CP-3 ppm	NO emissions with Additive after 2 hours on-stream ppm	NO reduction (%)
Additive M	5.1	199	156	22
Additive N	5.1	257	198	23
Additive O	5.1	186	56	70
Additive P	5.1	157	139	11
HiQ Al ₂ O ₃	5.1	194	59	70

EXAMPLE 21

[0089] A composition comprising 75% ferrierite, 25% Alumina sol was prepared as described in Example 1. The spray dried product was calcined 1.5 hours at 593 °C. About 125 g of this material was subsequently impregnated with 17.7 g of YCl₃·6 H₂O dissolved in 100 ml deionized water, oven dried at 287 °C overnight and then calcined

46

for 2 hours at 538 °C. The resulting sample was designated as Additive Q and had the properties as shown in Table 12 below.

EXAMPLE 22

[0090] A composition comprising 75% Ferrierite, 25% Alumina sol was prepared as described in Example 1. The spray dried product was calcined 1.5 hours at 593 °C. About 125 g of this material was subsequently impregnated with 33.2 g of $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dissolved in 87 ml deionized water; oven dried at 287 °C overnight, and then calcined for 2 hours at 593 °C. The resulting sample was designated as Additive R and had the properties as shown in Table 12 below.

EXAMPLE 23

[0091] A composition comprising 73% ferrierite, 3% Fe_2O_3 and 24% Alumina Sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 6520 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 4500 g (dry basis) of ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\text{wt}\%$), 445 g of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and enough additional water to make a slurry that contained about 44% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than 2.5 μm and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593 °C. The catalyst was designated as Additive S and had the properties as shown in Table 12 below.

EXAMPLE 24

[0092] A composition comprising 67% ferrierite, 11% Fe_2O_3 and 22% Alumina Sol was prepared as follows: An aqueous slurry was prepared which contained 6520 g of aluminum chlorohydrol solution (23% solids), 4500 g (dry basis) of ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\text{wt}\%$), 1782 g of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and enough additional water to make a slurry that contained about 44% solids. The slurry was milled in a Drais mill to an average particle size of less than 2.5 μm and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray-dried product was calcined for 1.5 hours at 593 °C. The catalyst was designated as Additive T and had the properties as shown in Table 12 below.

47

Table 12
Properties of Additives Q through T.

		Additive Q	Additive R	Additive S	Additive T
SiO ₂ by difference	Wt.%	62.42	61.88	66.74	58.24
Al ₂ O ₃	Wt.%	30.20	30.60	29.57	30.20
Fe ₂ O ₃	Wt.%	-		2.99	10.92
MgO	Wt.%	-	4.78	-	0.06
Y ₂ O ₃	Wt.%	4.79	-	-	-
Na ₂ O	Wt.%	0.08	0.08	0.06	0.09
K ₂ O	Wt.%	0.37	0.33	0.16	0.09
SO ₄	Wt.%	1.86	1.75	0.29	0.16
Total Surface area	m ² /g	307	256	277	228
Zeolite Surface area	m ² /g	226	174	22	139
Deactivated properties: (24 hours/ 760 °C/ 20% steam)					
Total Surface area	m ² /g	284	244	278	256
Zeolite Surface area	m ² /g	197	171	210	184

EXAMPLE 25

[0092] The performance of Additives Q through T was evaluated for the reduction of NO emissions in the DCR using the same conditions, feed and catalyst as shown in Example 13. The DCR was initially charged with a blend of 1596 g of the equilibrium cracking catalyst, and 4 g of CPS-deactivated CP[®]-3. Upon stabilization of the unit, a blend of 85.12 g of Additive Q or R or S that had been hydrothermally deactivated in a fluidized bed reactor with 20% steam in N₂ for 24 hours at 760°C without the addition of Ni or V, and 0.215 g of deactivated CP-3[®] was charged to the DCR and the run was continued for approximately 2 h on each on additive. For the evaluation of Additive T, the second blend contained 85 g of the hydrothermally deactivated additive, 14.75 g of the

48

equilibrium catalyst and 0.25 g of deactivated CP-3[®]. As can be inferred from Table 13, at constant moles of the stabilizing metal, Zn and Fe exhibited similar NO_x reduction performance on ferrierite and showed improved NO_x reduction performance over either Mg or Y in stabilized ferrierite.

49

Table 13
NO reduction performance of Additives C, F, R, S, T
and V in the DCR at constant moles of stabilizing metal ion

Sample	Additive level (wt.%)	Stabilizing cation	Mole % of metal ion	NO emissions with equilibrium catalyst/ 0.25% CP-3		Steady state NO emissions with Additive		NO reduction (%)
				ppm	ppm	ppm	ppm	
Additive C	5.1	Zn	0.05	241	123		49	
Additive Q	5.1	Y	0.04	172	136		21	
Additive S	5.1	Fe	0.04	182	98		46	
Additive F	5.1	Zn	0.13	187	57		70	
Additive R	5.1	Mg	0.13	203	178		13	
Additive T	5.0	Fe	0.13	233	104		55	

50

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An improved process of reducing NO_x emissions from the regeneration zone of a fluid catalytic cracking unit (FCCU) during fluid catalytic cracking (FCC) of a hydrocarbon feedstock into lower molecular weight components, said process comprising
 - a) contacting a hydrocarbon feedstock with a circulating inventory of an FCC cracking catalyst in a FCCU in the presence of an effective NO_x reducing amount of a NO_x reduction composition comprising a NO_x reducing zeolite having a pore size ranging from about 2 to about 7.2 Angstroms and a SiO₂ to Al₂O₃ molar ratio of less than about 500, said zeolite being stabilized with a stabilizing amount of a metal or metal ion selected from the group consisting of zinc, iron and mixtures thereof and having the ability to reduce NO_x emissions during a FCC process and said FCCU having a regeneration zone and being operated under FCC process conditions; and
 - b) reducing the amount of NO_x emissions released from the regeneration zone of the FCCU as compared to the amount of NO_x emissions released in the absence of the NO_x reduction composition.
2. The process of Claim 1 wherein the FCC cracking catalyst comprises a Y-type zeolite.
3. The process of Claim 1 wherein step (b) is accomplished without a substantial change in the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons as compared to the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons obtained from the cracking catalyst alone.
4. The process of Claim 1 wherein the NO_x reducing zeolite is selected from the group consisting of ferrierite, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, errionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Offretite, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, Cit-1, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, Dachiardite, Merlinoite, Lovdarite, Levyne, Laumontite, Epistilbite, Gmelonite, Gismondine, Cancrinite, Brewsterite, Stilbite, Paulingite, Goosecreekite, Natrolite, omega or mixtures thereof.

51

5. The process of Claim 4 wherein the NO_x reducing zeolite is ferrierite, beta, MCM-49, mordenite, MCM-56, Zeolite-L, zeolite Rho, errionite, chabazite, clinoptilolite, MCM-22, Offretite, A, ZSM-12, ZSM-23, omega and mixtures thereof.
6. The process of Claim 5 wherein the NO_x reducing zeolite is ferrierite.
7. The process of Claim 1 wherein the NO_x reduction composition is present as a separate particulate additive.
8. The process of Claim 7 wherein the particulate NO_x reduction composition has a mean particle size of greater than 45 μm.
9. The process of Claim 8 wherein the NO_x reduction composition further comprises from about 5 to about 50 weight percent of an inorganic binder selected from the group consisting of alumina, silica, silica-alumina, alumina phosphate and mixtures thereof.
10. The process of Claim 9 wherein the amount of NO_x reducing zeolite present in the particulate NO_x reduction composition is at least 30 weight percent of the composition.
11. The process of Claim 10 wherein the amount of the NO_x reducing zeolite present in the NO_x reduction composition is at least 40 weight percent of the composition.
12. The process of Claim 11 wherein the amount of the NO_x reducing zeolite present in the NO_x reduction composition is at least 50 weight percent of the composition.
13. The process of Claim 9 wherein the amount of the NO_x reducing zeolite present in the NO_x reduction composition ranges from about 10 to about 85 weight percent of the composition.

52

14. The process of Claim 13 wherein the amount of the NO_x reducing zeolite present in the NO_x reduction composition ranges from about 30 to about 80 weight percent of the composition.
15. The process of Claim 14 wherein the amount of the NO_x reducing zeolite present in the NO_x reduction composition ranges from about 40 to about 75 weight percent of the composition.
16. The process of Claim 9 wherein the inorganic binder is alumina.
17. The process of Claim 16 wherein the alumina is an acid or base peptized alumina.
18. The process of Claim 17 wherein the alumina is aluminum chlorohydrol.
19. The process of Claim 9 wherein the amount of inorganic binder present in the NO_x reduction composition ranges from about 10 to about 30 weight percent of the composition.
20. The process of Claim 19 wherein the amount of inorganic binder present in the NO_x reduction composition ranges from about 15 to about 25 weight percent of the composition.
21. The process of Claim 1 wherein the NO_x reducing zeolite component has a SiO₂ to Al₂O₃ molar ratio of less than 250.
22. The process of Claim 9 wherein the NO_x reduction composition further comprises a matrix material selected from the group consisting of alumina, silica, silica-alumina, titania, zirconia, yttria, lanthana, ceria, neodymia, samaria, europia, gadolinia, praseodymia, and mixtures thereof.
23. The process of Claim 22 wherein the matrix material is present in an amount less than 70 weight percent.

53

24. The process of Claim 1 or 3 further comprising recovering the cracking catalyst from said contacting step and treating the used catalyst in a regeneration zone to regenerate said catalyst.
25. The process of Claim 1 or 3 wherein the cracking catalyst and the particulate additive composition are fluidized during contacting said hydrocarbon feedstock.
26. The process of Claim 1 or 3 further comprising contacting the hydrocarbon feed with at least one additional NO_x reduction composition.
27. The process of Claim 8 wherein the NO_x reduction composition has a mean particle size from about 50 to about 200 μm.
28. The process of Claim 27 wherein the particulate NO_x reduction composition has a mean particle size from about 55 to about 150 μm.
29. The process of Claim 8 wherein the particulate NO_x reduction composition has a Davison attrition index (DI) value of less than 50.
30. The process of Claim 29 wherein the particulate NO_x reduction composition has a DI value of less than 20.
31. The process of Claim 30 wherein the particulate NO_x reduction composition has a DI value of less than 15.
32. The process of Claim 7 wherein the FCC cracking catalyst comprises a Y-type zeolite and the amount of the NO_x reduction composition in the catalyst inventory is that amount sufficient to provide a ratio of NO_x reducing zeolite component to Y-type zeolite in the total catalyst inventory of less than 2.

54

33. The process of Claim 32 wherein the ratio of NO_x reducing zeolite component to Y-type zeolite in the total catalyst inventory is less than 1.
34. The process of Claim 33 wherein step (b) is accomplished without a substantial change in the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons as compared to the hydrocarbon feedstock conversion or yield of cracked hydrocarbons obtained from the cracking catalyst alone.
35. The process of Claim 1 wherein the NO_x reduction composition is incorporated into the FCC cracking catalyst as a component of the cracking catalyst.
36. The process of Claim 35 wherein the amount of the NO_x reduction composition present in the FCC cracking catalyst is at least 0.1 weight percent of the cracking catalyst.
37. The process of Claim 36 wherein the amount of the NO_x reduction composition present in the FCC cracking catalyst ranges from about 0.1 to about 70 wt% of the cracking catalyst.
38. The process of Claim 37 wherein the amount of the NO_x reduction composition ranges from about 1 to about 50 wt% of the cracking catalyst.
39. The process of Claim 35 further comprising contacting the hydrocarbon feed with at least one additional NO_x reduction composition.
40. The process of Claim 7 or 35 wherein the NO_x reducing zeolite is stabilized with zinc metal or zinc ions.
41. The process of Claim 6 wherein the NO_x reducing zeolite is stabilized with zinc metal or zinc ions.

55

COMPOSICIONES Y PROCESOS PARA REDUCIR LAS EMISIONES DE NO_x
DURANTE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDO

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

5

[0001] La presente invención es una continuación en parte de la Solicitud de Patente Estadounidense No. de serie 10/909,706, presentada en Agosto, 2004 y Solicitud de Patente Estadounidense No de serie 10/909,709, presentada en Agosto 2, 2004.

10

CAMPO DE LA INVENCION

15

[0002] La presente invención se relaciona con composiciones para la reducción NO_x y el método de uso de éstos para reducir las emisiones de NO_x en procesos de refinería, y específicamente en procesos de craqueo catalítico fluido (FCC). Más particularmente, la presente invención se relaciona con composiciones para la reducción de NO_x y el método de uso de este para reducir el contenido de gases NO_x liberados de un regenerador de unidad de craqueo catalítico fluido (FCCU) durante los procesos FCC sin un cambio sustancial en la conversión de

20

hidrocarburos o el rendimiento de productos craqueados valiosos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25

[0003] Ha surgido en años recientes una preocupación creciente en los Estados Unidos y en cualquier parte a cerca de la polución del aire de emisiones industriales de óxidos nocivos de nitrógeno, azufre y carbono. En respuesta a tales preocupaciones, las agencias gubernamentales han colocado límites sobre las

56

emisiones permisibles de uno o más de estos polulantes, y la tendencia está claramente en la dirección de incrementar regulaciones estrictas.

5 [0004] EL NO_x , u óxidos de nitrógeno, en las corrientes de gas de combustible que salen de los regeneradores de craqueo catalítico fluido (FCC) es un problema penetrante. Las unidades de craqueo catalítico (FCCU) procesan cargas de hidrocarburo pesado, que contienen compuestos de nitrógeno, una porción de los cuales está contenido en el coque en el catalizador cuando este
10 entra al regenerador. Algo de este coque-nitrógeno se convierte eventualmente en emisiones NO_x , en el regenerador FCC o en una caldera CO corriente abajo. Así, todos los FCCU que procesan cargas que contienen nitrógeno pueden tener un problema de emisiones NO_x debido a la regeneración del catalizador.

15 [0005] En el proceso FCC, las partículas de catalizador (inventario) se hacen circular continuamente entre una zona de craqueo catalítico y una zona de regeneración de catalizador. Durante la regeneración, el coque depositado sobre las partículas de catalizador de craqueo en la zona de craqueo se remueve a temperaturas elevadas por oxidación con gases que contienen oxígeno tal
20 compuesto aire. La remoción de los depósitos restablece la actividad de las partículas de catalizador al punto en donde ellas se pueden reutilizar en la reacción de craqueo. En general, cuando se quema el coque con una deficiencia de oxígeno, el regenerador de gas de combustible tiene una alta proporción CO/CO_2 y un bajo nivel de NO_x , pero cuando se quema con exceso de oxígeno, el
25 gas combustible tiene un alto nivel de NO_x y un contenido reducido de CO. Así, el CO y el NO_x , o mezclas de estos polulantes se emiten con el gas combustible en cantidades variantes, que dependen de tales factores como la proporción de carga

SA

unitaria, contenido de nitrógeno de la carga, diseño del regenerador, forma de operación del regenerador, y composición del inventario de catalizador.

[0006] Se han hecho varios intentos para limitar la cantidad de gases NO_x emitidos del FCCU al tratar los gases NO_x después de su formación, por ejemplo el post tratamiento de vapores de gas que contiene NO_x como se describe en la Patente Estadounidense Nos. 4,434,147, 4,778,664, 4,735,927, 4,798,813, 4,855,115, 5,413, 699, y 5,547,648.

[0007] Otro enfoque ha sido modificar la operación del regenerador para quemar parcialmente y luego tratar los precursores NO_x en el gas de combustible antes que ellos se conviertan a NO_x, por ejemplo, patentes Estadounidenses Nos. 5,173,278, 5,240,690, 5,372,706, 5,413,699, 5,705,053, 5,716,514, y 5,830,346.

[0008] Aún otro enfoque ha sido modificar la operación del regenerador para reducir las emisiones NO_x, por ejemplo, Patente Estadounidense 5,382,352, o modificar el promotor de combustión CO utilizado, por ejemplo, Patentes Estadounidenses 4,199,435, 4,812,430, y 4,812,431. También se ha sugerido el enriquecimiento de aire con oxígeno en un regenerador que opera en un modo de quema parcial, por ejemplo, Patente Estadounidense 5,908,804.

[0009] También se han utilizado aditivos en intentos por tratar las emisiones NO_x. Las Patentes estadounidenses Nos. 6,379,536, 6,280,607, 6,129,834 y 6,143,167 describen el uso de composiciones de remoción de NO_x para reducir las emisiones NO_x del regenerador FCCU. ± Nos. 6,165,933 y 6,358,881 también describen una composición para reducción de NO_x, que promueve la combustión de CO durante la etapa de proceso de regeneración de catalizador FCC mientras

58

que reduce simultáneamente el nivel de NO_x emitido durante la etapa de regeneración. Las composiciones de reducción NO_x descritas por estas patentes se pueden utilizar como un aditivo que se hace circular junto con la materia prima de catalizador FCC o incorporado como una parte integral del catalizador FCC.

5

[0010] Las Patentes Estadounidenses Nos. 4,973,399 y 4,980,052 describen emisiones para reducción de NO_x del regenerador del FCCU al incorporar en la materia prima circulante de las partículas de aditivo separadas de catalizador de craqueo que contienen una zeolita cargada con cobre

10

[0011] Muchas composiciones aditivas se utilizan aquí para controlar las emisiones NO_x que han originado típicamente una reducción significativa de la conversión de hidrocarburos o el rendimiento de los productos valiosos craqueados, por ejemplo, gasolina, olefinas livianas y gas de petróleo licuificado (LPG), mientras se incrementa la producción de coque. Es una característica altamente deseable para los aditivos NO_x agregados al FCCU no afectar los rendimientos del producto craqueado o cambiar la conversión de la unidad general. La operación del FCCU se optimiza típicamente con base en diseño de la unidad, carga y catalizador para producir una pizarra de productos craqueados y maximizar la utilidad de la refinería. Este producto de pizarra se basa en el modelo de valor de la refinería específica. Por ejemplo, durante el pico de conducción del verano muchas refinerías desean maximizar la producción de gasolina, mientras que durante la estación de invierno las refinerías pueden desear maximizar la producción de combustible para calefacción. En otros casos una refinería puede encontrar rentable producir productos de olefina livianos que se pueden vender en el mercado abierto o utilizar en plantas petroquímicas asociadas como materias primas.

15

20

25

59

[0012] Cuando un incremento de aditivo por la reducción del NO_x incrementa la producción de coque, el FCCU puede tener una capacidad insuficiente de aire para quemar el coque extra y puede resultar en un rendimiento de carga inferior en la unidad. Si el aditivo incrementa la producción de gas seco de valor bajo, la producción de más productos valiosos se puede reducir. Un incremento en el gas seco puede exceder la capacidad de la unidad para manejarlo, forzando así una reducción de la cantidad de carga procesada. Mientras un aditivo que incrementa la producción de olefinas livianas puede ser deseable si la refinería valora estos productos y la unidad tiene el equipo necesario para procesar los hidrocarburos livianos extra, el aditivo puede reducir el rendimiento si la meta de la refinería es maximizar la producción de gasolina. Las olefinas livianas se hacen típicamente en el FCCU a expensas de la producción de gasolina. Incluso un aditivo que incrementa la conversión de unidad puede ser deseable si esta afecta los rendimientos de producto, que origina que la unidad alcance el límite del equipo, y/o reduce la cantidad de carga que se puede procesar.

[0013] Por consiguiente, cualquier cambio del FCCU que afecta la pizarra de producto o cambia la capacidad para procesar carga en la proporción deseada puede ser perjudicial para el rendimiento de la refinería. Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones de control NO_x que no afecten significativamente los rendimientos de producto y la conversión unitaria general.

60

RESUMEN DE LA INVENCION.

[0014] Se ha descubierto ahora que ciertas zeolitas estabilizadas con metal exhiben incremento en la actividad y estabilidad para reducir las emisiones NO_x durante un proceso de craqueo catalítico. La incorporación de componentes de zeolita estabilizados con metal con una materia primar de un catalizador de craqueo catalítico, en particular una materia primar de catalizador de craqueo que contiene una zeolita tipo Y activa, se hace circular a través de una unidad de craqueo catalítico fluido (FCCU) durante un proceso de craqueo catalítico (FCC) proporciona desempeño superior del control NO_x si cambiar sustancialmente o afectar la conversión de hidrocarburo o el rendimiento de productos de petróleo craqueados producidos durante los procesos FCC.

[0015] De acuerdo con la presente invención, las composiciones para reducción de NO_x de la invención comprenden típicamente una composición particulada que contiene partículas de un componente zeolita que tiene la capacidad de reducir el NO_x durante un proceso FCC y que se ha estabilizado con un metal seleccionado del grupo que consiste de zinc, hierro y mezclas de ellos. En una modalidad preferida de la invención el componente de zeolita particulado es ferrierita. En aún una modalidad más preferida de la invención, la partícula de zeolita se une con un ligador inorgánico. El ligador comprende preferiblemente sílice, alúmina o sílice-alúmina. La zeolita se puede intercambiar con hidrógeno, amonio, metal alcali y combinaciones de estos. El metal alcali preferido es sdio, potasio o combinaciones de estos.

[0016] En un aspecto de la invención, se proporcionan composiciones aditivas para reducción del NO_x basadas en una zeolita estabilizada con metal.

61

Las composiciones se agregan a una materia prima circulante del catalizador de craqueo catalítico como una mezcla separada de partículas para reducir las emisiones NO_x liberadas del regenerador FCCU durante el proceso FCC.

5 [0017] En otro aspecto de la invención, se proporcionan composiciones catalizadoras para la reducción del NO_x que comprende zeolita estabilizada con metal incorporada como un componente integral de un catalizador FCC, preferiblemente, que contiene un componente de craqueo activo de zeolita tipo Y.

10 [0018] En aún otro aspecto de la invención, se proporcionan composiciones para la reducción del NO_x mejoradas cuyas composiciones reducen las emisiones NO_x del regenerador FCCU durante los procesos FCC mientras que mantiene sustancialmente la conversión de hidrocarburos y el rendimiento de los productos de petróleo craqueado y minimiza un incremento en la producción de coque.

15

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

20

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

25

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

62

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0022] Aunque se conocen varios óxidos de nitrógeno que son relativamente estables a temperatura ambiente, para propósitos de la presente invención, el NO_x se utilizará aquí para representar óxido nítrico, dióxido de nitrógeno (óxidos nocivos principales de nitrógeno) así como también N₂O₄, N₂O₅ y mezclas de estos.

[0023] La presente invención abarca del descubrimiento de que el uso de cierta zeolita que contiene composiciones para reducción NO_x en combinación con un catalizador de craqueo catalítico fluido (FCC). Preferiblemente un catalizador que comprende una zeolita tipo Y activa, es muy efectiva para la reducción de emisiones NO_x liberadas del regenerador FCCU bajo las condiciones de proceso FCC sin un cambio sustancial en la conversión de carga de hidrocarburo o el rendimiento de los productos craqueados. Las composiciones de la invención comprende generalmente por lo menos un componente de zeolita estabilizada con metal que tiene la capacidad de reducir las emisiones NO_x del regenerador de un FCCU bajo condiciones FCC. La zeolita se estabiliza con un metal o (ión de metal) seleccionado del grupo que consiste de zinc, hierro y mezclas de estos, para proporcionar una zeolita que reduce el NO_x. En una modalidad preferida de la invención, la zeolita se une con un ligador inorgánico para formar una composición para reducción del NO_x particulada. La composición del NO_x particulada se puede agregar a la materia prima circulante del catalizador de craqueo catalítico como un aditivo de partículas separado. En otra modalidad de la invención, la zeolita se incorpora como un componente integral del catalizador de craqueo, en donde la

63

zeolita se estabiliza con el metal deseado antes de o después de la incorporación en la composición de catalizador de craqueo.

[0024] Para propósitos de la presente invención, la frase "un cambio sustancial en la conversión de carga de hidrocarburo o el rendimiento de productos craqueados" se define aquí como en la alternativa (i) menor que un cambio relativo del 30%, preferiblemente menor de un cambio relativo del 20% y más preferiblemente menor de un cambio relativo del 10% en el rendimiento de LCO (combustibles de ciclo liviano), fondos y gasolina en combinación con LPG según se compara con el rendimiento de línea base de los mismos o sustancialmente los mismos productos; o (ii) menos de un cambio relativo del 10%, preferiblemente menos de un cambio relativo del 6.5% y más preferiblemente menos de un cambio relativo del 5% en la conversión de carga de hidrocarburo según se compara con la conversión de línea base. La conversión se define como 100% de veces (rendimiento LCO-rendimiento de fondos-1). Cuando se utiliza la composición para reducción del NO_x como un aditivo separado, la línea base es la conversión media o rendimiento de un producto en el FCCU, que opera con el mismo o sustancialmente la misma carga y bajo la misma o sustancialmente la misma reacción y condiciones de unidad, pero antes el aditivo de la presente invención se agrega a la materia prima del catalizador. Cuando se integra la composición para reducción de NO_x o se incorpora en las partículas de catalizador de craqueo para proporcionar un sistema de catalizador de reducción NO_x integral, un cambio significativo en la conversión del hidrocarburo o rendimiento de productos craqueados se determina utilizando una línea base definida como la conversión media o rendimiento de un producto en la misma o sustancialmente la misma operación FCCU con el mismo o sustancialmente la misma carga, o la misma o sustancialmente la misma reacción y condiciones de

64

unidad, y con una materia prima de catalizador de craqueo que comprende la misma o sustancialmente la misma composición de catalizador de craqueo como aquella que contiene la composición para reducción NO_x excepto que la composición para reducción NO_x se reemplaza en el catalizador de craqueo con un componente de matriz tal como caolín u otro material de relleno. El porcentaje de cambios específico anterior se deriva del análisis estadístico de los datos de operación obtenidos del Davison Circulating Riser (DCR) como se describe en las siguientes publicaciones: 1) G. W. Young, G. D. Weatherbee, y S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU productos con the Davison Circulating Riser (DCR) pilot plant unit," National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; y 2) 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.

[0025] Las zeolitas útiles en la presente invención incluyen zeolitas que tienen la capacidad para reducir las emisiones NO_x durante un proceso de craqueo catalítico bajo condiciones de craqueo catalítico, en particular, durante un proceso FCC bajo condiciones FCC. En general, las zeolitas que reducen el NO_x incluyen zeolitas que tienen un tamaño de poro que varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 7.2 Angstroms con una proporción molar de SiO_2 a Al_2O_3 de menos de un cambio relativo de aproximadamente 500, preferiblemente menos de 250, más preferiblemente menos de 100. Preferiblemente, la zeolita se selecciona del grupo que consiste de ferrierita, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, zeolitaRho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Offretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, Cit-1, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, Dachiardita, Merlinoita,

Lovdarita, Levina, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondinae, Cancrinita, Brewsterita, Stilbita, Paulingita, Goosecreekita, Natrolita, omega o mezclas de estos. En una modalidad más preferida de la invención, el componente de zeolita para reducción de NO_x es una zeolita seleccionada del grupo que consiste de ferrierita, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, Zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, Offretita, A, ZSM-12, ZSM-23, omega y mezclas de estos. En la modalidad más preferida de la invención, la zeolita es ferrierita.

[0026] En una modalidad preferida de la invención, la zeolita que comprende la composición para reducción de NO_x de la invención tiene un área de superficie de por lo menos $100 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente por lo menos $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y más preferiblemente por lo menos $300 \text{ m}^2/\text{g}$. En otra modalidad de la invención, la zeolita se intercambia con un material seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno, amonio, metal alcali y combinaciones de estos, antes de la incorporación en el ligador para formar una composición para reducción del NO_x particulada, o un catalizador FCC o estabilización con metal o ión metálico. El metal alcali preferido se selecciona del grupo que consiste de sodio, potasio y mezclas de estos.

[0027] La composición para la reducción del NO_x comprende por lo menos una zeolita para reducción del NO_x estabilizada con una cantidad de estabilizante, por ejemplo, de aproximadamente 1.0 a aproximadamente 25 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 % en peso, medido como el óxido de metal, basado en el peso total de la composición para reducción del NO_x , de un metal o un ión metálico seleccionado del grupo que consiste de zinc, hierro y mezclas de estos.

66

[0028] Típicamente, la estabilización de la zeolita se logra en cualquier forma suficiente para depositar el metal de estabilización deseado o ión metálico en o sobre el componente de zeolita. Se prefiere que el metal estabilizante o iones metálicos se depositen en tal una forma que el metal o iones metálicos residen en los poros de la zeolita o se incorporan dentro de la estructura de la zeolita. Como se entenderá por un experto en la técnica, esto se puede lograr por varios métodos.

[0029] El metal o los iones metálicos se pueden incorporar dentro de la estructura de la zeolita al sintetizar la zeolita en la presencia de un metal o ión metálico. Por ejemplo, el componente de metal también se puede agregar al gel de síntesis durante la preparación de la zeolita. En la alternativa, el componente de ión metálico o metal se pueden agregar junto con otros reactivos como un componente utilizado para sintetizar la zeolita o sustituir parcialmente o intercambiar con uno u otros reactivos, tal como ión de aluminio, utilizado para sintetizar la zeolita. El metal estabilizante o ión metálico también se puede incorporar en los poros de la zeolita utilizando métodos convencionales tal como, por ejemplo, intercambio de ión, impregnación o similar, para formar la composición para reducción de NO_x de la invención.

[0030] Un intercambio de estado sólido se puede lograr al mezclar una sal de metal finamente molida con Zeolita y calentar los dos componentes al mismo tiempo y temperatura suficiente para permitir que ocurra el intercambio. La mezcla luego se puede lavar con agua para remover cualquier ión de metal no intercambiado y/o cualquier sal restante para proporcionar la Zeolita intercambiada con metal.

6A

[0031] El metal de estabilización o componente de ión metálico también se puede impregnar o intercambiar, típicamente mediante intercambio de solución, sobre una composición para reducción NO_x particulada formada al mezclar la zeolita para reducción NO_x con un mezclador inorgánico para formar partículas. Mientras la presente invención no se limita a cualquier proceso particular de preparación de la composición particulada, típicamente las composiciones para reducción NO_x particuladas de la invención se preparan al formar una suspensión acuosa que contiene la zeolita para reducción NO_x, ligador inorgánico, y materiales opcionales de matriz, en una cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 10.0 % en peso del componente de Zeolita para reducción NO_x y por lo menos 5.0 % en peso de material ligador en la composición final y, después de eso, secar por rociado la suspensión acuosa para formar partículas. Las partículas secadas por rociado se secan opcionalmente a una temperatura suficiente durante un tiempo suficiente para remover los volátiles, por ejemplo, de aproximadamente 90°C a aproximadamente 320°C a aproximadamente 0.5 a aproximadamente 24 horas. En una modalidad preferida de la invención, la zeolita que contiene suspensión acuosa se muele antes de secar por rociado para reducir el tamaño medio de partícula de los materiales contenidos en la suspensión a 10 µm o menos, preferiblemente 5 µm o menos, más preferiblemente 3 µm o menos. La suspensión acuosa se puede moler antes de o después de la incorporación del ligador y/o materiales de matriz según se desee.

[0032] La composición secada por rociado se puede calcinar a una temperatura y durante un tiempo suficiente para remover los volátiles y proporcionar suficiente dureza al ligador para uso en el FCCU bajo las condiciones

68

de proceso FCC, preferiblemente de aproximadamente 320°C a aproximadamente 900°C de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 6 horas.

[0033] Opcionalmente, la composición seca o calcinada se lava o intercambia con una solución acuosa de sal de amonio o amoniaco (por ejemplo, sulfato de amonio, nitrato, cloruro, carbonato, fosfato y similares), o un ácido orgánico o inorgánico (por ejemplo, sulfúrico, nítrico, fosfórico, clorhídrico, acético, fórmico, y similares) para reducir la cantidad de metales alcalinos, por ejemplo, sodio o potasio, en el producto terminado.

[0034] La impregnación de la composición para reducción NO_x particulado se puede lograr típicamente al disolver una sal de metal soluble en agua y después impregnar la composición particulada con la solución.

[0035] También está dentro del alcance de la presente invención que el metal de estabilización o componente de ión metálico se puede agregar a la suspensión de carga durante la preparación de la composición para reducción de NO_x particulado. Esto es, la zeolita para reducción de NO_x, el ligador y cualquier componente de matriz se pueden combinar con el componente de estabilización metálico para formar la suspensión de carga seguido por la formación de una composición particulada, típicamente al secar por rociado como se describió aquí anteriormente. Está dentro del alcance de la presente invención que el componente de ión metálico o metal estabilizante se puede impregnar o intercambiar, típicamente mediante intercambio de solución, en la zeolita de reducción NO_x al unir la partícula de zeolita de reducción NO_x con un ligador inorgánico para formar la composición de reducción NO_x particulada como se describió aquí anteriormente.

69

[0036] Cuando se utiliza la composición para reducción NO_x como un componente integral del catalizador de craqueo, el ión metálico o metal de estabilización se puede intercambiar o impregnar sobre la zeolita para la reducción del NO_x antes o después de la incorporación de la zeolita como un componente del catalizador. Sin pretender limitar la incorporación del componente de zeolita para reducción del NO_x dentro del catalizador de craqueo con cualquier método específico de fabricación de catalizador de craqueo, típicamente, el componente de zeolita, cualquier zeolita adicional, la zeolita de catalizador de craqueo, usualmente del tipo REUSY o USY, y cualquier material de matriz se colocan en suspensión en agua. La suspensión se muele para reducir el tamaño de partícula medio de los sólidos en la suspensión a menos de 10 μm , preferiblemente a menos de 5 μm , más preferiblemente menos de 3 μm . La suspensión molida se combina con un ligador adecuado, es decir, un ligador de sol sílice, y opcionalmente material de matriz, por ejemplo arcilla. La suspensión se mezcla luego y se seca por rociado para formar un catalizador. El catalizador secado por rociado se lava opcionalmente utilizando una solución acuosa de hidróxido de amonio, una sal de amonio, un ácido orgánico o inorgánico, y agua para remover las sales indeseadas. El catalizador de lavado se puede intercambiar con una sal de tierras raras solubles en agua, por ejemplo, cloruros de tierras raras, nitratos y similares.

[0037] Alternativamente, el componente de zeolita para reducción del NO_x opcionalmente zeolitas adicionales, la zeolita de catalizador de craqueo, cualquier material de matriz, una sal soluble en agua de tierras raras, arcilla y ligador de sol alúmina se colocan en suspensión en agua y se mezclan. La suspensión se muele y se seca por rociado. El catalizador seco por rociado se calcina de aproximadamente 250 C a aproximadamente 900 C. El catalizador secado por

70

rociado se puede lavar opcionalmente utilizando una solución acuosa de hidróxido de amonio, una sal de amonio, un ácido orgánico o inorgánico, y agua para remover sales indeseadas. Opcionalmente, el catalizador se puede intercambiar con una sal de tierras raras solubles en agua después que este se ha lavado, mediante cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. Está dentro del alcance de la invención que el componente de metal estabilizante se puede agregar a la suspensión de carga de catalizador en cualquier etapa antes de la formación de la composición final de catalizador.

10 [0038] Típicamente, el metal estabilizante o ión metálico se intercambiará o impregnará en la zeolita para reducción del NO_x o una composición de catalizador final que contiene la zeolita para reducción del NO_x que utiliza el intercambio de solución, intercambio de estado sólido o cualquier otro método convencional. En una fase de solución típica de intercambio, la zeolita se coloca en suspensión en una solución acuosa que contiene el componente de metal deseado. El pH y la temperatura de la solución se controlan para maximizar el intercambio del componente de metal en la zeolita. El material se puede luego filtrar y lavar con agua para remover el ión metálico no intercambiado y/o cualquier sal restante. Si se agrega el metal por impregnación, una sal de metal soluble se disolvería en agua y la zeolita se impregnará con la solución. Adicionalmente, el intercambio o impregnación se puede llevar a cabo en una zeolita para reducción del NO_x que contiene metal alcali o iones de metal alcalinotérreo o en una zeolita que se ha convertido a su forma de hidrógeno.

25 [0039] La cantidad de zeolita para reducción del NO_x en las composiciones para reducción NO_x de la invención variara dependiendo de varios factores, que incluyen pero no se limitan a, la forma de combinar la zeolita para reducción del



NO_x con un catalizador de craqueo catalítico y el tipo de catalizador de craqueo utilizado. Cuando las composiciones de la invención son composiciones de aditivos separadas y comprenden una composición de particulado formado por partículas de unión de la zeolita para reducción NO_x con un ligador inorgánico

5 adecuado, generalmente la cantidad de componente de zeolita para reducción NO_x presente en la composición terapéutica es por lo menos 10, preferiblemente por lo menos 30, más preferiblemente por lo menos 40 y aun más preferiblemente por lo menos 50, por ciento en peso basado en el peso total de la composición. Típicamente, la composición de aditivo particulada contiene de aproximadamente

10 10 a aproximadamente 85, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 80, más preferiblemente, de aproximadamente 40 a aproximadamente 75, por ciento en peso del componente de zeolita de reducción NO_x basado en el peso total de la composición de aditivo.

15 [0040] Los materiales de ligador útiles para preparar las composiciones para reducción NO_x particuladas de la invención incluyen cualquier ligador inorgánico que es capaz de unir un polvo de zeolita para formar partículas que tienen propiedades adecuadas para uso en las condiciones de proceso FCCU bajo FCC. Los materiales ligadores inorgánicos típicos útiles para preparar composiciones de

20 acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, alúmina, sílice, sílice-alúmina, fosfato de aluminio y similares, y mezclas de estos. Preferiblemente, el ligador se selecciona del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice-alúmina, y mezclas de estos. Más preferiblemente, el ligador comprende alúmina. Aún más preferiblemente, el ligador comprende un ácido o base de

25 alúmina peptidizada. Más preferiblemente, el ligador comprende un sol alúmina, por ejemplo, clorhidrol aluminio. De forma general, la cantidad de material ligador presente en las composiciones aditivas particulares comprende de

aproximadamente 5 a aproximadamente 50 % en peso, preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 % en peso, de la composición de aditivo de la invención.

5

[0041] Materiales adicionales presentes opcionalmente en las composiciones de particulado de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, llenadotes (por ejemplo, arcilla de caolín) ó materiales de matriz (por ejemplo, alúmina, sílice, sílice- alúmina, itria, lantana, ceria, neodimia, samaria, europia, gadolinia, titania, zirconia, praseodimia y mezclas de estos). Cuando se utiliza, los materiales adicionales se usan en una cantidad que no afecta significativamente y adversamente el desempeño de las composiciones para reducir las emisiones NO_x liberadas del regenerador FCCU bajo condiciones FCC, la conversión de carga de hidrocarburo o el rendimiento de producto del catalizador de craqueo. En general los materiales adicionales comprenderán no mas de aproximadamente el 70% en peso de las composiciones. Se prefiere, sin embargo, que las composiciones de la invención consistan esencialmente de la zeolita para reducción del NO_x y un ligador inorgánico.

[0042] Las composiciones de aditivo particulado de la invención deben tener un tamaño de partícula suficiente para permitir que la composición se circule a través del FCCU simultáneamente con la materia prima de catalizador de craqueo durante el proceso FCC. Típicamente la composición de la invención tendrá un tamaño de partícula medio mayor de 45 µm. Preferiblemente, el tamaño de partícula medio es de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 µm, más preferiblemente de aproximadamente 55 a aproximadamente 150 µm, aun mas preferible de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 µm. Las

73

composiciones de la invención tendrán un valor de índice de desgaste Davison (DI) de menos de aproximadamente 50, preferiblemente menor de aproximadamente 20, más preferiblemente menor de aproximadamente 15.

5 [0043] Las composiciones particuladas de la invención se pueden hacer circular en la forma de aditivos de partículas separadas junto con el catalizador de craqueo principal a través del FCCU. Generalmente, las composiciones de aditivo particuladas se utilizan en una cantidad de por lo menos 0,1 % en peso de materia prima de catalizador FCC. Preferiblemente la cantidad de composición de aditivo
10 utilizada varía de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 80% en peso, mas preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 75% en peso de la materia prima del catalizador FCC. Ventajosamente, cuando se utiliza en combinación con catalizadores de craqueo de alta actividad especialmente formulados, por ejemplo el catalizador de craqueo de alta actividad tal como el
15 descrito en la solicitud de patente Estadounidense No.de serie 09/833,603, presentada en abril 3 de 2001, dicho documento incorporado aquí como referencia, el uso de niveles de aditivo tan altos como el 80% en peso de materia prima de catalizador FCC permite la reducción efectiva de emisiones NO_x del regenerador FCCU sin una perdida de actividad de craqueo debida a la dilución de
20 la materia prima de catalizador de craqueo .

[0044] Como se entenderá por un experto en la técnica, las composiciones de particulado separadas de la invención se pueden agregar al FCCU en la forma convencional, por ejemplo, con catalizadores de construcción para el regenerador
25 o con mediante cualquier otro método conveniente.

74

[0045] Cuando se integra en las partículas de catalizador FCC, el componente para reducción de NO_x representa típicamente por lo menos 0.1% en peso de la partícula de catalizador FCC. Preferiblemente, la cantidad del componente para reducción NO_x utilizada varia de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 70% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, de las partículas de catalizador FCC.

[0046] Como se estableció aquí anteriormente, el catalizador FCC integrado comprenderá típicamente el componente de zeolita para reducción NO_x junto con la zeolita de catalizador de craqueo, materiales ligadores inorgánicos y opcionalmente, matrices, llenadotes, y otros componentes aditivos tal como trampas metálicas (por ejemplo, trampas para Ni y V) para construir el catalizador de craqueo. La zeolita de catalizador de craqueo, usualmente una de I tipo Y, USY ó REUSY, proporciona la mayoría de actividad de craqueo y está típicamente presente en un rango de aproximadamente 10 a aproximadamente 75, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 y mas preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 50% en peso con base en el peso total de la composición. Materiales ligadores inorgánicos útiles para preparar las composiciones de catalizador integradas de acuerdo con la presente invención incluyen cualquier material inorgánico capaz de unir los componentes del catalizador integrado para formar partículas que tienen propiedades adecuadas para uso en las condiciones de procesos FCCU bajo FCC. Típicamente, los materiales ligadores inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, alúmina, sílice, sílice-alúmina, fosfato de aluminio y similares, y mezclas de estos. Preferiblemente, el ligador se selecciona del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice- alúmina. Generalmente, la cantidad de material ligador presente en la composición de catalizador integrada es menor del 50% en peso

75

con base en el peso total de la composición catalizadora. Preferiblemente, los materiales ligadores inorgánicos están presentes en el catalizador integrado en una cantidad que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 45% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso y
5 más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 25% en peso, basado en el peso total de la composición.

[0047] Los materiales de matriz opcionalmente presentes en las composiciones catalizadoras integradas de la presente invención incluyen, pero no
10 se limitan a alúmina, sílice-alúmina, óxidos de tierras raras tal como lantana, óxidos de metales de transición tal como titania, zirconia, y óxidos de manganeso, óxidos del grupo 2A tal como óxido de Bario y Magnesio, arcillas tales como caolín, y mezclas de estos. La matriz y/o llenadores están típicamente presentes en el catalizador integral en una cantidad menor del 50% en peso con base en el
15 peso total de la composición catalizadora. Preferiblemente, la matriz y/o llenadores están presentes en una cantidad que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 45% en peso con base en el peso total de la composición catalizadora.

[0048] Las propiedades de desgaste y tamaño de partícula del catalizador integral afectan las propiedades de fluidización en la unidad y determinan que tan
20 bien se retiene el catalizador en la unidad FCC comercial. La composición de catalizador integral de la invención tiene típicamente un tamaño medio de partícula de aproximadamente 45 a aproximadamente 200 μm , mas preferiblemente de
25 aproximadamente 50 μm a aproximadamente 150 μm . Las propiedades del desgaste del catalizador integral, según se mide por el índice de desgaste Davison

76

(DI), tiene un valor DI menor de 50, mas preferiblemente menor de 20 y mas preferiblemente menor de 15.

[0049] En una modalidad preferida de la invención, el catalizador de craqueo FCC contiene una zeolita del tipo Y. La zeolita para reducción del NO_x se puede agregar como un particulado aditivo separado para una materia prima circulante del catalizador de craqueo o se incorpora directamente en la zeolita tipo Y que contiene catalizador de craqueo como un componente integral del catalizador. En cualquier caso, la zeolita tipo Y esta presente en una cantidad suficiente para proporcionar una actividad de craqueo adecuada en el FCCU, como lo determinara fácilmente el experto en la técnica. Preferiblemente, la zeolita tipo Y esta presente en una cantidad suficiente para suministrar una proporción de zeolita que reduce NO_x con zeolita tipo Y con menos de 2, preferiblemente menos de 1, en la materia prima de catalizador total.

[0050] Brevemente, el proceso FCC involucra el craqueo de materia prima de hidrocarburo para productos livianos por contacto de la materia prima en un proceso de craqueo de recirculación de catalizador cíclico con una materia prima de catalizador de craqueo fluidizable circulante que consiste de partículas que tienen un tamaño medio que varia de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 μm, preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente a 120 μm. El craqueo catalítico de estas materias de hidrocarburo de relativamente alto peso molecular resulta en la producción de un producto de hidrocarburo de bajo peso molecular. Las etapas significativas en el proceso FCC cíclico son:

- (i) La carga se craquea catalítica mente en una zona de craqueo catalítico, normalmente una zona de craqueo de reactor en el

montante espejo, que opera en condiciones de craqueo catalítico al poner en contacto la carga con una fuente de calor, generada por el catalizador de craqueo para producir un efluente que comprende productos craqueados y catalizador gastado que contiene coque e hidrocarburos estabilizables;

(ii) el efluente se descarga y se para, normalmente uno o mas ciclones, en una fase de vapor rica en productos craqueados y una fase rica en sólidos que comprende el catalizador gastado;

(iii) la fase de vapor se remueve como producto y se fracciona en la columna principal FCC y se asocia con columnas laterales para formar productos de craqueo líquido y gas que incluyen gasolina;

(iv) el catalizador gastado se estabiliza, usualmente con vapor, para remover los hidrocarburos ocluidos del catalizador, después de lo cual el catalizador estabilizado se regenera oxidativamente en una zona de regeneración de catalizador para producir calor, catalizador regenerado que luego se recicla a la zona de craqueo para craquear cantidades adicionales de carga.

[0051] Los catalizadores FCC convencionales incluyen, por ejemplo, catalizadores basados en zeolita con un componente de craqueo de faujacita como se describió en la revista semanal por Venuto y Habib, Fluid Catalytic Cracking with Zeolita Catalysts, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0.8247-6870-1, así como también en numerosas otras fuentes como Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gula Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-

1. Preferiblemente, el catalizador FCC es un catalizador que comprende un componente de craqueo activo de zeolita del tipo Y. En una modalidad particularmente preferida de la invención, el catalizador FCC consiste de un ligador, usualmente sílice, alúmina, o sílice-alúmina, un componente activo de zeolita tipo Y, una o más matrices de alúmina y/o sílice-alúmina, y llenadores tal como arcilla caolín. La zeolita tipo Y puede estar presente en una o mas formas y puede haber sido ultra estabilizada y/o tratada con cationes de estabilización tal como cualquiera de las tierras raras.

[0052] Los procesos FCC típicos se conducen a temperaturas de reacción de 480°C a 600°C con temperaturas de regeneración de catalizador de 600°C a 800°C: Como se conoce bien en la técnica, la zona de regeneración de catalizador puede consistir de un único recipiente reactor o múltiples recipientes reactores. Las composiciones de la invención se pueden utilizar en procesos FCC de cualquier materia prima de hidrocarburo típica. La materia prima adecuada incluye destilados de petróleo o residuos de combustibles crudos que tienen un rango de punto de ebullición de aproximadamente 150°C a aproximadamente 900°C, preferiblemente, a aproximadamente a 200 °C a aproximadamente 800°C, que cuando se craquea catalíticamente suministra una gasolina u otro producto del petróleo. Las cargas sintéticas que tienen puntos de ebullición de aproximadamente 200° C a aproximadamente 800°C, tal como combustible de carbón, arenas impregnadas con brea o aceite de lulita, también se pueden incluir.

[0053] Con el fin de remover el coque del catalizador, se agrega oxígeno o aire a la zona de regeneración. Esto se desarrolla mediante un dispositivo adecuado para esparcir en el fondo de la zona de regeneración, o si se desea, se agrega oxígeno adicional para la fase densa o diluida de la zona de regeneración.



[0054] Composiciones aditivas de acuerdo con la invención reducen dramáticamente, es decir, por lo menos 10%, preferiblemente, por lo menos 20%, las emisiones de NO_x en el efluente de regenerador FCCU durante la regeneración de catalizador, mientras que mantiene sustancialmente la conversión de carga de hidrocarburo o el rendimiento de productos craqueados, por ejemplo, gasolina y olefinas livianas, obtenidas del catalizador de craqueo. En algunos casos, la reducción NO_x de 70% se alcanza fácilmente utilizando las composiciones y un método de la invención sin afectar significativamente los rendimientos de los productos craqueados o la conversión de carga. Sin embargo, como lo entenderá el experto en la técnica FCC, el alcance de la reducción NO_x dependerá de factores tales como, por ejemplo, la composición y cantidad del aditivo utilizado; el diseño y la forma en que se opera la unidad de craqueo catalítico, que incluye pero no se limita al nivel de oxígeno y distribución de aire en el regenerador, profundidad del lecho del catalizador en el regenerador, operación de estabilización y temperatura de regenerador, las propiedades de la materia prima de hidrocarburo craqueada, y la presencia de otros aditivos catalíticos que pueden afectar la química y operación del regenerador. Así, en razón a que cada FCCU es diferente en algo o todo de estos aspectos, la efectividad del proceso de la invención se puede esperar que varíen de unidad a unidad. Las composiciones para reducción NO_x de la invención también evitan un incremento significativo en la producción de coque durante el proceso FCC.

[0055] También está dentro del alcance de la invención que las composiciones para la reducción del NO_x de la invención se pueden utilizar solas o en combinación con uno o más componentes para reducción NO_x para alcanzar reducción NO_x más efectivamente que el uso de las composiciones solas.



Preferiblemente, el componente para la reducción NO_x adicional es un material no zeolítico, que es, un material que contiene o sustancialmente no contiene, es decir, menos de 5 % en peso, preferiblemente menos de 1 % en peso) Zeolita.

5 [0056] También se contempla dentro del alcance de la presente invención que las composiciones de aditivo de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar en combinación con otros aditivos utilizados convencionalmente en los procesos FCC, por ejemplo, SO_x aditivos para la reducción del SO_x, aditivos para la reducción de azufre- gasolina, promotores de combustión CO; aditivos para la
10 producción de olefinas livianas, y similares.

[0057] El alcance de la invención no se limita de ninguna forma por los ejemplos establecidos adelante. Los ejemplos incluyen la preparación de aditivos útiles en los procesos de la invención y la evaluación del proceso de la invención
15 para reducir NO_x en un ambiente de craqueo catalítico. Los ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención reivindicada. Se debe entender, sin embargo, que la invención no se limita a los detalles específicos establecidos en los ejemplos.

20 [0058] Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como también lo restante de la especificación que se refiere a concentraciones o composiciones sólidas, son por peso a menos que se especifique otra cosa. Las concentraciones de mezclas gaseosas son por volumen a menos que se especifique otra cosa.

25 [0059] Adicionalmente, cualquier rango de números mencionados en la especificación o reivindicaciones; tal como aquella que representa un conjunto particular de propiedades. Unidades de medición, condiciones, estados físicos o

81

porcentajes, está destinado a incorporar literalmente y expresamente aquí por referencia o de otra forma, cualquier número que cae dentro de tal rango, que incluye cualquier subconjunto de números dentro de cualquier rango así mencionado.

5

EJEMPLOS

[0063] La evaluación del desempeño de los aditivos A a H para la reducción de las emisiones NO de una unidad FCC se conduce al utilizar el DCR. En cada uno de los experimentos, el DCR se opera bajo las condiciones de regeneración "quemado completo", en donde el "quemado completo" se define como la condición en donde la cantidad de aire agregado al regenerador es suficiente para convertir toda las especie de coque en catalizador FCC gastado para CO₂ antes de dejar el regenerador. Se desarrollan las pruebas con 1% de exceso de O₂ en el regenerador, y con el regenerador que opera a 705°C.

EJEMPLO 1

[0064] Una composición que comprende 75% ferrierita y 25% Sol Alúmina se prepara como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 25% de Al₂O₃ de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 75% de ferrierita (SiO₂/Al₂O₃ = 20, Na₂O + K₂O = 6-10% en peso), y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 42-44% de sólidos. La suspensión se muele a un tamaño promedio de partícula de menos de 3.0 µm y luego se seca por rociado. El producto secado por rociado se calcina durante 20 a 40 minutos de 400 a 450 °C. El catalizador calcinado se lava con solución de sulfato de amonio, seguido por agua, para reducir el nivel de K₂O a menos de 1.0

82

% en peso. El catalizador se designa como Aditivo A, las propiedades se muestran en la tabla 1 adelante.

EJEMPLO 2

5

[0065] Una composición que comprende 73% ferrierita, 2.5% ZnO y 24.5% de Sol Alúmina se prepara como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 6520 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\%$ en peso), 250 g de ZnCl_2 y

10 suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 44% de sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais para un tamaño promedio de partícula de menos de $2.5 \mu\text{m}$ y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 1.5 horas a 593°C . El catalizador se designa como Aditivo B, las

15 propiedades se muestran en la tabla 1 adelante.

EJEMPLO 3

[0066] Una composición que comprende 72.1% de ferrierita, 3.9% ZnO y

20 24% de Sol Alúmina se prepara como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 6520 g de solución de clorhidrol aluminio (23% sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\%$ en peso), 400 g de ZnCl_2 y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 44% sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais a un

25 tamaño promedio de partícula de menos de $2.5 \mu\text{m}$ y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante

83

1.5 horas a 593°C. Este catalizador se designa como Aditivo C, las propiedades se muestran en la tabla 1 adelante.

EJEMPLO 4

5

[0067] Una composición que comprende 70.7% ferrierita, 5.8% ZnO y 23.5% Sol Alúmina se prepara como sigue. Se prepara una suspensión acuosa que contiene 6520 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\%$ en peso), 600 g de ZnCl_2 y
10 suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 44% de sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais para un tamaño promedio de partícula de menos de 2.5 μm y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 1.5 horas a 593°C. El catalizador se designa como Aditivo D, las
15 propiedades se muestran en la tabla 1 adelante.

EJEMPLO 5

[0068] Una composición que comprende 69.5% de ferrierita, 7.4% ZnO y
20 23.1% de Sol Alúmina se preparan como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 6520 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\%$ en peso), 800 g de ZnCl_2 y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 44% de sólidos. La suspensión se muele en molinos
25 Drais para un tamaño promedio de partícula de menos de 2.5 μm y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se

84

calcina durante 1.5 horas a 593°C. El catalizador se designa como Aditivo E, las propiedades se muestran en la tabla 1 adelante.

EJEMPLO 6

5

[0069] Una composición que comprende 67% de ferrierita, 10.7% ZnO y 22.3% de Sol Alúmina se preparan como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 6520 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\%$ en peso), 10 1200 g de ZnCl_2 y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 44% sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais a un tamaño promedio de partícula de menos de 2.5 μm y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 1.5 horas a 593°C. El catalizador se designa como Aditivo F, las 15 propiedades se muestran en la tabla 1 adelante.

EJEMPLO 7

[0070] Un Aditivo G se prepara como sigue: Una muestra de 732.2 gm de 20 base seca de Aditivo D, preparado como se muestra en el Ejemplo 4, se impregna con una solución preparada con 172.9 g $\text{Zn}(\text{Acetato})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 281 ml H_2O y 209.4 ml de 30% de solución NH_4OH . Este se seca en horno durante 4 horas a 287°C, se reimpregna con una solución de la misma composición, y se seca durante 4 horas a 287°C. La muestra luego se calcina durante 2 horas a 593°C. El Aditivo G 25 tiene las propiedades como se muestra en la tabla 1 adelante.

Tabla 1

Propiedades de Aditivos A a G

	Aditivo A	Aditivo B	Aditivo C	Aditivo D	Aditivo E	Aditivo F	Aditivo G
SiO ₂	wt% 63.07	wt% 68.20	wt% 65.64	wt% 64.57	wt% 63.55	wt% 61.71	
Al ₂ O ₃	wt% 33.59	wt% 28.85	wt% 29.98	wt% 29.21	wt% 28.57	wt% 27.11	wt% 24.5
RE ₂ O ₃	wt% 0.41	wt% 0.03	wt% 0.01	wt% 0.01	wt% 0.01	wt% 0.01	wt% 0.005
Na ₂ O	wt% 0.17	wt% 0.07	wt% 0.08	wt% 0.07	wt% 0.08	wt% 0.07	wt% 0.06
SO ₄	wt% 1.59	wt% -	wt% -	wt% 0.04	wt% 0.03	wt% 0.03	wt% -
ZnO	wt% 0.05	wt% 2.28	wt% 3.85	wt% 5.76	wt% 7.35	wt% 10.73	wt% 19.42
K ₂ O	wt% 0.77	wt% 0.09	wt% 0.09	wt% 0.10	wt% 0.10	wt% 0.09	
SA	m ² /g 299	m ² /g 289	m ² /g 268	m ² /g 174	m ² /g 122	m ² /g 67	m ² /g 86
Zeolita	m ² /g 226	m ² /g 222	m ² /g 214	m ² /g 113	m ² /g 56	m ² /g 61	m ² /g 86
Desactivación de vapor: 24h/1400/20% vapor							
SA	m ² /g 276	m ² /g 276	m ² /g 271	m ² /g 265	m ² /g 254	m ² /g 245	m ² /g 154
Zeolita	m ² /g 218	m ² /g 223	m ² /g 216	m ² /g 203	m ² /g 200	m ² /g 181	m ² /g 84

89

86

EJEMPLO 8

[0071] Una composición que comprende 62.5% ferrierita, 10.7% ZnO, 4.5% Alúmina Catapal C y 22.3% de Sol Alúmina se preparan como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 6520 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 4200 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\%$ en peso), 300 g (base seca) Alúmina Catapal C, 1200 g de ZnCl_2 y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 44% de sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais para un tamaño promedio de partícula de menos de $2.5 \mu\text{m}$ y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 1.5 horas a 593°C . El catalizador se designa como Aditivo H, las propiedades se muestran en la tabla 2 adelante.

EJEMPLO 9

[0072] Una composición que comprende 65% de ferrierita, 15% de Arcilla y 20% de Sol Alúmina se preparan como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 4344 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 3250 g (base seca) de ferrierita, 650 g (base seca) arcilla y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 40% de sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais para un tamaño promedio de partícula de menos de $2.5 \mu\text{m}$ y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 1.5 horas a 593°C . El catalizador, con las propiedades como se muestra en la tabla 2, se designa como Aditivo I.

87

EJEMPLO 10

[0073] La Ferrierita se intercambia con iones de zinc utilizando un procedimiento de intercambio de estado sólido como sigue: Cloruro de zinc (228 g) se muele en un polvo fino y luego se mezcla t con 2500 g del polvo ferrierita. La mezcla se calcina durante 2 horas a 325°C. La mezcla calcinada se convierte en suspensión 9000 g de agua mantenida a 80°C, mezclada durante 0.16 horas y luego filtrada. La torta de filtro se lava luego tres veces con agua mantenida a 80°C, se seca y luego se calcina a 593°C durante 1.5 horas. El producto intercambiado de estado sólido de zinc final contiene 2.80% ZnO.

[0074] Una composición que comprende 65% de Zn/ferrierita, 15% de Arcilla y 20% de Sol Alúmina se prepara como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 2608 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 1950 g (base seca) de ferrierita de zinc intercambiada en estado sólido y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 40% de sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais para un tamaño promedio de partícula de menos de 2.5 μm y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 1.5 horas a 593°C. El catalizador se designa como Aditivo J y tiene las propiedades que se muestran en la tabla 2 adelante.

EJEMPLO 11

[0075] Un catalizador de Ferrierita unido con sol sílice se prepara utilizando el siguiente procedimiento: Una suspensión acuosa que contiene 29% Ferrierita ($\text{SiO}_2\text{ZAl}_2\text{O}_3 = 20$) se muele un molino Drais. La suspensión de Ferrierita molida



(4160 g) se combina con 1200 g de Arcilla Natka (base seca) y 6000 g de ligador sol de sílice (10% sólidos). El ligador sol de sílice se prepara de siliceto de sodio y ácido alum. La suspensión de catalizador luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado resultante se lava con solución de sulfato de amonio, seguido por agua para dar un catalizador con un nivel de Na_2O de menos de 0.1 % en peso. El catalizador se designa como Aditivo K y tiene las propiedades como se muestra en la tabla 2 adelante.

EJEMPLO 12

[0076] El Aditivo K, preparado en el Ejemplo 11, se intercambia con iones de zinc por el siguiente proceso: El intercambio de Zn se lleva a cabo al agregar 150 g del catalizador secado por rociado para una solución de nitrato de zinc que contiene 12.4 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 1500 g agua. La mezcla se agita durante 0.5 horas a 70°C. La suspensión luego se filtra y el catalizador se lava tres veces con agua mantenida a 70°C para remover el exceso de nitrato de zinc. El catalizador se designa como Aditivo L y tiene las propiedades como se muestra en la tabla 2 adelante.

Tabla 2

Propiedades de Aditivos H a L

		Aditivo H	Aditivo I	Aditivo J	Aditivo K	Aditivo L
SiO ₂	%	54.90	65.82	65.31	76.24	76.00
Al ₂ O ₃	%	33.79	32.97	31.82	21.68	21.55
ZnO	%	10.7	-	1.86	-	0.59
Na ₂ O	%	0.09	0.08	0.05	0.05	0.03
RE ₂ O ₃	%	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02
SO ₄	%	0.093	0.13	0.02	0.23	0.16
Superficie	m ² /g	86	265	233	206	209
Área Zeolita	m ² /g	68	206	184	161	155

EJEMPLO 13

[0077] Los Aditivos A a H se evalúan en el DCR para determinar la efectividad de los aditivos para la reducción de las emisiones NO liberadas de una unidad FCC. En cada uno de los experimentos, el DCR se opera bajo "condiciones de regeneración de "quema completa", cuando la "quema completa" se define como la condición en donde la cantidad de aire agregada al regenerador es suficiente para convertir todas las especies de coque en el catalizador FCC gastado para CO₂. La prueba se desarrolla con 1% de exceso de O₂ en el regenerador, y con el regenerador operando a 705°C.

[0078] Una carga FCC comercial que tiene las propiedades como se muestra en la tabla 3 adelante se utiliza para ensayo. El DCR se carga



inicialmente con una mezcla de aproximadamente 1596 g de un catalizador de craqueo en equilibrio que tiene las propiedades como se muestra en la tabla 4 y 4 g de una muestra comercial de un promotor de combustión basado en Pt - (CP®-3, obtenido de Grace Davison), que ha sido desactivando durante 20 horas a 788°C sin ninguna adición de Ni o V utilizando el método de Vaporización de Propileno Cíclico (CPS). La descripción del método CPS se ha publicado en L. T. Boock, T. F. Petti, y J. A. Rudesill, "Contaminant-Metal Deactivation y Metal-Dehidrógenoation Effects During Cyclic Propylene Steaming of Fluid Catalytic Cracking Catalizators," Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalizadors, ACS Symposium Series 634, p. 171 (1996), ISBN 0-8412-341 1 -6.

[0079] Después de estabilización de las unidad, los datos de las emisiones de NO de línea base se recolectan utilizando un alisador de gas FTIR Multigas 2030 en línea. Posteriormente se inyecta una segunda mezcla que contiene el aditivo en el DCR. Para los Aditivos A, E, F, G y H, esta mezcla contiene aproximadamente 86 g del activo que se ha desactivado hidrotérmicamente en un reactor de lecho fluidizado con 20% de vapor en N₂ durante 24 horas a 760°C sin la adición de Ni o V y 0.215 g del CPS desactivado CP®-3. Para los Aditivos B, C y D, esta mezcla contiene aproximadamente 90 g del aditivo que se ha desactivado hidrotérmicamente en un reactor de lecho fluidizado con 20% en N₂ durante 24 horas a 760°C sin la adición de Ni o V, 109.5 g del catalizador de craqueo en equilibrio y 0.25 g del CPS desactivado CP®-3. Como se observó en la tabla 5, los Aditivos B a H muestran mejor desempeño de la reducción NO_x en el DCR que el Aditivo A en similares cantidades. Esto confirma que la adición de Zn a la ferrierita mejora su desempeño en la reducción NO_x después de desactivación. El desempeño de la reducción NO_x aumenta con los incrementos de niveles Zn hasta que se alcanza un máximo en el rango del 10% ZnO.

[0080] Los rendimientos de las series con Aditivos A, E y F se muestran en la tabla 6 adelante para ilustrar el punto que ninguno de estos aditivos de reducción NO_x afecta los rendimientos FCC.

Tabla 3

Propiedades de la carga utilizada en Pruebas DCR para la evaluación de aditivos A-J

Gravedad API @ 60°F	25.5
Azufre, % en peso	0.369
Total nitrógeno, % en peso	0.12
Nitrógeno básico, % en peso	0.05
Carbón Conradson, % en peso	0.68
Factor K	11.94
Destilación simulada, % de volumen, °F	
5	307
20	691
40	782
60	859
80	959
FBP	1257

Tabla 4

Propiedades de catalizador de craqueo en equilibrio utilizado en Pruebas DCR para la evaluación de aditivos A-J y M-T

SiO ₂	:% en peso	49.01
------------------	------------	-------

92

Al ₂ O ₃	: % en peso	46.05
RE ₂ O ₃	: % en peso	1.44
Na ₂ O Wt.	: % en peso	0.32
TiO ₂	: % en peso	1.16
CaO	: % en peso	0.14
Ni	: ppm	1060
V	: ppm	1760
Sb	: ppm	270
SA	: m2lg	174
Zeolita	: m2/g	127

Tabla 5

Desempeño de la Reducción NO_x de Aditivos A-H

Muestra	Nivel del Aditivo (% en peso)	Emisiones NO con catalizador en equilibrio/0.25% CP®3 ppm	Emisiones NO con Aditivo después de 2 horas en vapor ppm	Reducción NO (%)
Aditivo A	5.1	169	144	15
Aditivo B	5.0	248	154	38
Aditivo C	5.0	241	123	49
Aditivo D	5.0	265	128	52
Aditivo E	5.1	181	65	64
Aditivo F	5.1	187	57	70
Aditivo G	5.1	178	111	38
Aditivo H	5.1	184	58	68

93

Tabla 6

Producción de hidrocarburos para Aditivos A, E y F

	<u>E-Cat + CP-3</u>		Aditivo F	Aditivo E	Aditivo A
	Promedio	Desv. Est.			
% en peso de conversión	75.14	0.53	74.85	75.26	75.64
Cat./proporción aceite	9.31	0.11	9.15	9.22	9.34
% en peso rendimiento H2	0.11	0.01	0.12	0.12	0.11
% en peso C1+C2's	2.09	0.08	2.15	2.10	2.17
% en peso C3 total	5.82	0.19	6.00	5.83	5.92
% en peso C3	0.77	0.03	0.76	0.76	0.78
% en peso = C3	5.05	0.16	5.23	5.07	5.14
% en peso C4 total	9.91	0.37	10.01	10.25	10.38
% en peso = C4	6.48	0.28	6.71	6.85	6.93
% en peso Gasolina	53.13	0.40	52.54	53.06	52.96
% en peso Gasolina Parafina	3.61	0.05	3.57	3.59	3.62
% en peso Gasolina IsoParafina	24.58	0.62	23.61	24.98	24.59
% en peso Gasolina Aromática	30.88	0.68	31.28	29.96	30.12
% en peso Gasolina Nafteno	11.01	0.24	10.73	10.68	10.89
% en peso Gasolina Olefina	29.92	0.43	30.81	30.78	30.79
Índice de Octano de Laboratorio	92.07	0.16	92.38	92.19	92.25
Índice de Octano para motor	79.51	0.13	79.55	79.54	79.60
% en peso LCO	19.41	0.39	19.50	19.28	19.03
% en peso Fondos	5.45	0.16	5.65	5.46	5.34
% en peso Coke	3.99	0.10	3.91	3.77	3.97

EJEMPLO 14

[0081] Los Aditivos I y J se evalúan para la reducción de las emisiones NO_x de una unidad FCC en el DCR. La prueba se desarrolla con el DCR que opera bajo las mismas condiciones, catalizador de equilibrio y carga como en el Ejemplo 13. El DCR se carga inicialmente con una mezcla de aproximadamente 1895.25 g del catalizador de craqueo en equilibrio y 4.75 g de CPS-desactivado CP®-3. Después de estabilización de la unidad, los datos de emisiones NO de línea base se recolectan utilizando un analizador de gas FTIR Multigas 2030 en línea. Posteriormente una mezcla de aproximadamente 105 g de Aditivo I o J, 94.5 g de catalizador en equilibrio y 0.5 g del CP®-3 CPS-desactivado se inyectan en el DCR y la serie se continua durante aproximadamente 10 horas en el aditivo. Como se muestra en la tabla 7, el Aditivo J es solo ligeramente más efectivo en reducir las emisiones NO_x que el Aditivo I después de 1 hora pero muestra una mayor ventaja en el desempeño de la reducción de NO_x después de 7 horas. A partir de estos datos, se puede concluir que la adición del Zn preintercambiado con ferrierita estabiliza la actividad de reducción NO_x y proporciona desempeño de reducción NO_x mejorado según se compara con los aditivos no estabilizados.



Tabla 7

Desempeño de la reducción NO de Aditivos I y J en el DCR

Muestra	Additive level	Emisiones NO con catalizador en equilibrio/0.25% CP®-3	Emisiones NO Aditivo después de 1 hora en vapor	Reducción NO 1 hora en vapor	Emisiones NO Aditivo después de 7 horas en vapor	Reducción NO 7 horas en vapor
	(wt.%)	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)
Aditivo I	5	173	36	79	75	57
Aditivo J	5	180	34	81	59	67

EJEMPLO 15

[0082] Los Aditivos K y L se evalúan para su desempeño en la reducción de NO_x en el DCR utilizando las mismas condiciones de operación como en los Ejemplos 13 y 14. Se utiliza una carga FCC comercial para ensayo y sus propiedades se muestran en la tabla 8 adelante. El DCR se carga inicialmente con una mezcla de aproximadamente 1800 g de un catalizador de craqueo disponible comercialmente, SUPERNOVA® DMR+ obtenido de Grace Davison hidrotérmicamente desactivada en un reactor de lecho fluidizado con 100% de vapor durante 4 horas a 816°C sin la adición de Ni o V. Después de estabilización de la unidad, se recolectan los datos de las emisiones NO de línea base utilizando un analizador SO₂/NO Lear-Siegler en línea (SM8100A). Posteriormente, una mezcla de 100 g de catalizador se agrega al DCR que consiste de 95.25 g de the catalizador SuperNova® DMR+ desactivado hidrotérmicamente y 4.75 g del CPS-

CP®-3. Se recolectan continuamente las emisiones NO durante este intervalo de tiempo y una vez se estabiliza de nuevo la unidad, se agrega una mezcla que contiene 0.525 g del CP-3® desactivado con 105 g de Aditivo K o L y 105 g del catalizador SuperNova® DMR+ desactivado al DCR. Como se observa en la tabla 9, el Aditivo L es mejor para reducir las emisiones NO del DCR que el Aditivo K. esto muestra que el post intercambio de Zn en la ferrierita contenida en una partícula con ligador de sol de sílice mejora el desempeño de la reducción NO de la ferrierita.

Tabla 8

Propiedades de la carga utilizada en Pruebas DCR para la evaluación de aditivos K y L

Gravedad API @ 60°F	23.2
Azufre, % en peso	0.023
Total nitrógeno, % en peso	0.13
Nitrógeno básico, % en peso	0.04
Carbón Conradson, % en peso	0.03
Factor K	11.4
Destilación simulada, % de volumen, °F	
5	453
20	576
40	660
60	743
80	838
FBP	1153

9A

Tabla 9

Desempeño de la reducción NO de aditivos K y L en el DCR

Muestra	Nivel del aditivo	Promedio Emisiones NO catalizador en /adición CP-3	Emisiones NO después de 2 horas en vapor	Reducción NO
	(% en peso)	(ppm)	(ppm)	(%)
Aditivo K	5.0	276	114	59
Aditivo L	5.0	279	84	70

EJEMPLO 16

[0083] Una composición que comprende 75% de arcilla y 25% de Sol Alúmina se prepara como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 2174 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 1500 g (base seca) de arcilla y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 40% de sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais para un tamaño promedio de partícula de menos de 2.5 µm y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 1.5 horas a 593°C. El catalizador se designa como Aditivo M y tiene las propiedades como se muestra en la tabla 10 adelante.

EJEMPLO 17

[0084] Una composición que comprende 71% de arcilla, 6% ZnO y 23% de Sol Alúmina se prepara como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que

contiene 6520 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de arcilla, 620 g ZnCl_2 y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 45% de sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais para un tamaño promedio de partícula de menos de 2.5 μm y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 1.5 horas a 593°C. El catalizador se designa como Aditivo N y tiene las propiedades como se muestra en la tabla 10 adelante.

EJEMPLO 18

[0085] El ZnO soportado en alúmina se prepara como sigue: 1000 g (base seca) de alúmina HiQ (obtenido de Alcoa) se impregna, para humectación incipiente, con 165 g de ZnCl_2 disuelto en agua. El material luego se calcina durante 2 horas a 593°C. El catalizador se designa Aditivo O y tiene las propiedades como se muestra en la tabla 10 adelante.

EJEMPLO 19

[0086] Con el fin de simular la recogida de SiO_2 y los iones de sodio del catalizador de ZnO/alúmina durante desactivación en una unidad FCC, el catalizador se impregna primero con un compuesto SiO_2 y luego con sal de sodio. 500 g (base seca) de Aditivo O se impregna, para humectación incipiente, con 85 g tetraetilortosilicato disuelto en etanol. El catalizador se seca a temperatura ambiente durante la noche y luego se impregna con una solución acuosa que contiene 4.3 g de carbonato de sodio. El material luego se calcina durante 2 horas a 593°C. Posteriormente, esta muestra se somete a desactivación hidrotérmica en

un reactor de lecho fluidizado durante 4 horas a 816°C con 100% de vapor. El catalizador se designa Aditivo P y tiene las propiedades como se muestra en la tabla 10 adelante.

Tabla 10

Propiedades de Aditivos M a P

		Aditivo M	Aditivo N	Aditivo O	Aditivo P
Al ₂ O ₃	wt.%	56.18	54.00	87.90	82.5
SiO ₂	wt.%	42.07	40.97	0.34	5.1
ZnO	wt.%	0.04	5.11	11.77	10.79
Na ₂ O	wt.%	0.08	0.10	0.02	0.44
Fe ₂ O ₃	wt.%	1.40	1.31	-	0.03
SO ₄	wt.%	-	0.02	0.14	-
Área de superficie	m ² /g	52	60	142	117

EJEMPLO 20

[0087] El desempeño del HiQ Al₂O₃ y los Aditivos M a P para la reducción de las emisiones NO se evalúa en DCR utilizando las mismas condiciones, carga y catalizadores como se muestra en los Ejemplos 13 y 14. El DCR se carga inicialmente con una mezcla de 1596 g de catalizador de craqueo en equilibrio y 4 g de CP® -3. CPS-desactivado. Luego de la estabilización de la unidad, una mezcla de 85.12 g del aditivo y 0.215 g de CP®-3 desactivado se cargan al DCR y la serie se continua durante aproximadamente 2 horas en cada aditivo. Los resultados se registran en la tabla 11 adelante.

100

[0088] Como se muestra en la tabla 11, se puede inferir que la adición del ZnO para diferentes soportes no mejora su actividad de reducción NO_x en el DCR, significa que la actividad intrínseca de reducción NO_x de Zn es muy baja bajo condiciones FCC realistas. Estos datos muestran que la actividad de la reducción NO_x incrementada observada con la adición de Zn para la ferrierita en los Ejemplos 13 y 14 se debe principalmente al efecto estabilizador del Zn sobre la ferrierita.

Tabla 11

Desempeño de la reducción NO de aditivos M a P en el DCR

Muestra	Nivel de Aditivo	Emisiones NO con Catalizador en equilibrio/ 0.25% CP-3	Emisiones NO con Aditivo después de 2 horas en vapor	Reducción NO
	(% en peso)	ppm	ppm	(%)
Aditivo M	5.1	199	156	22
Aditivo N	5.1	257	198	23
Aditivo O	5.1	186	56	70
Aditivo P	5.1	157	139	11
HiQ Al ₂ O ₃	5.1	194	59	70

EJEMPLO 21

[0089] Una composición que comprende 75% de ferrierita, 25% de Sol Alúmina se prepara como se describe en el Ejemplo 1. El producto secado por rociado se calcina 1.5 horas a 593 °C. Aproximadamente 125 g de este material

101

posteriormente se impregna con 17.7 g de $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se disuelto en 100 ml de agua desionizada, se seca al horno a 287 °C durante la noche y luego se calcina durante 2 horas a 538 °C. La muestra resultante se designa como Aditivo Q y tiene las propiedades como se muestra en la tabla 12 adelante.

EJEMPLO 22

[0090] Una composición que comprende 75% de Ferrierita, 25% de Sol Alúmina se prepara como se describe en el Ejemplo 1. El producto secado por rociado se calcina 1.5 horas a 593 °C. Aproximadamente 125 g de este material posteriormente se impregna con 33.2 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ disuelto en 87 ml agua desionizada; se seca al horno a 287 °C durante la noche, y luego se calcina durante 2 horas a 593 °C. La muestra resultante se designa como Aditivo R y tiene las propiedades como se muestra en la tabla 12 adelante.

EJEMPLO 23

[0091] Una composición que comprende 73% de ferrierita, 3% Fe_2O_3 y 24% de Sol Alúmina se prepara como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 6520 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\%$ en peso), 445 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 44% de sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais para un tamaño promedio de partícula de menos de 2.5 μm y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 1.5 horas a 593 °C. El catalizador se designa como Aditivo S y tiene las propiedades como se muestra en la tabla 12 adelante.

EJEMPLO 24

[0092] Una composición que comprende 67% de ferrierita, 11% Fe_2O_3 y 22% de Sol Alúmina se prepara como sigue: Se prepara una suspensión acuosa que contiene 6520 g de solución de clorhidrol aluminio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5\%$ en peso), 1782 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y suficiente agua adicional para hacer una suspensión que contiene aproximadamente 44% de sólidos. La suspensión se muele en molinos Drais para un tamaño promedio de partícula de menos de $2.5\ \mu\text{m}$ y luego se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 1.5 horas a $593\ ^\circ\text{C}$. El catalizador se designa como Aditivo T y tiene las propiedades como se muestra en la tabla 12 adelante.

103

Tabla 12

Propiedades de aditivos Q a T.

		Aditivo Q	Aditivo R	Aditivo S	Aditivo T
SiO ₂ Por diferencia	Wt.%	62.42	61.88	66.74	58.24
Al ₂ O ₃	Wt.%	30.20	30.60	29.57	30.20
Fe ₂ O ₃	Wt.%	-		2.99	10.92
MgO	Wt.%	-	4.78	-	0.06
Y ₂ O ₃	Wt.%	4.79	-	-	-
Na ₂ O	Wt.%	0.08	0.08	0.06	0.09
K ₂ O	Wt.%	0.37	0.33	0.16	0.09
SO ₄	Wt.%	1.86	1.75	0.29	0.16
Área de superficieTotal	m ² /g	307	256	277	228
Área de superficie Zeolita	m ² /g	226	174	22	139
Propiedades desactivadas: (24Horas/ 760 °C/ 20% de Vapor)					
Área de superficieTotal	m ² /g	284	244	278	256
Área de superficie Zeolita	m ² /g	197	171	210	184

EJEMPLO 25

[0092] El desempeño de los Aditivos Q a T se evalúa para la reducción de emisiones NO en el DCR utilizando las mismas condiciones, carga y catalizadores como se muestra en el Ejemplo 13. El DCR se carga inicialmente con una mezcla de 1596 g de catalizador de craqueo en equilibrio, y 4 g de CP®-3 CPS-desactivado. Luego de la estabilización de la unidad, una mezcla de 85.12 g de Aditivo Q o R o S que se han hidrotérmicamente desactivado en un reactor de lecho fluidizado con 20% de vapor en N₂ durante 24 horas a 760°C sin la adición de Ni o V, y 0.215 g de CP-3® desactivado se carga al DCR y la serie se continua durante aproximadamente 2 h en cada uno de los aditivos. Para la evaluación del

Aditivo T, la segunda mezcla contiene 85 g del aditivo desactivado hidrotérmicamente, 14.75 g del catalizador en equilibrio y 0.25 g del CP-3®. Desactivado. Como se puede inferir de la tabla 13, en moles constantes del metal de estabilizante, Zn y Fe exhiben desempeño de reducción NO_x similar en ferrierita y muestran desempeño de reducción NO_x mejorado sobre el Mg o Y en ferrierita estabilizada.

Tabla 13

Desempeño de reducción NO de Aditivos C, F, R, S, T y V en el DCR en moles constantes de ión metálico estabilizante

Muestra	Nivel de Estabilización		% Mol de ión metálico	% Mol de Emisiones NO con catalizador en equilibrio/ 0.25% CP-3		Régimen estacionario de emisiones NO con Aditivo		Reducción NO
	aditivo	cación		(% en peso)	ppm	ppm	(%)	
Aditivo C	5.1	Zn	0.05	241	123	49		
Aditivo Q	5.1	Y	0.04	172	136	21		
Aditivo S	5.1	Fe	0.04	182	98	46		
Aditivo F	5.1	Zn	0.13	187	57	70		
Aditivo R	5.1	Mg	0.13	203	178	13		
Aditivo T	5.0	Fe	0.13	233	104	55		

105

106

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es

1. Un proceso mejorado para reducir las emisiones de NO_x de la zona de regeneración de una unidad de craqueo catalítica (FCCU) durante el craqueo catalítico fluido (FCC) de una materia prima de hidrocarburo dentro de los componentes de bajo peso molecular, dicho proceso comprende:
 - a) poner en contacto una materia prima de hidrocarburo con una materia prima circulante de un catalizador de craqueo (FCC) en un (FCCU) en la presencia de una cantidad de reducción NO_x efectiva de una composición para reducción NO_x que comprende una zeolita para reducción NO_x que tiene un tamaño de poro que varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 7.2 Angstroms y una proporción molar SiO_2 a Al_2O_3 de menos de aproximadamente 500, dicha zeolita se estabiliza con una cantidad de estabilizante de un metal o ión metálico seleccionado del grupo que consiste de hierro y mezclas de estos y que tiene la capacidad de reducir las emisiones NO_x durante un proceso FCC y dicho FCCU tiene una zona de regeneración y se opera bajo condiciones de proceso FCC; y b) reducir la cantidad de emisiones NO_x liberadas de la zona de regeneración del FCCU según se compara con la cantidad de emisiones NO_x liberadas en la ausencia de la composición para reducción NO_x .
2. El proceso de La reivindicación 1 en donde el catalizador de craqueo FCC comprende una Zeolita del tipo Y.

107

3. El proceso de La reivindicación 1 en donde la etapa (b) se logra sin un cambio sustancial en la conversión de materia prima de hidrocarburo o producto de hidrocarburos craqueados según se compara con la conversión de materia prima de hidrocarburo o producto de hidrocarburos craqueados obtenidos de catalizador de craqueo solo.
4. El proceso de La reivindicación 1 en donde la zeolita para reducción de NO_x se selecciona del grupo que consiste de ferrierita, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, Zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Offretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, CiM, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, Dachiardita, Merlinoita, Lovdarita, Levina, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondina, Cancrinita, Brewsterita, Stilbita, Paulingita, Goosecreekita, Natrolita, omega o mezclas de estos.
5. El proceso de La reivindicación 4 en donde la zeolita para reducción de NO_x es ferrierita, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, Zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, Offretita, A, ZSM-12, ZSM-23, omega y mezclas de estos.
6. El proceso de La reivindicación 5 en donde la zeolita para reducción de NO_x es ferrierita.
7. El proceso de La reivindicación 1 en donde la composición para reducción de NO_x está presente como un aditivo particulado separado.

108

8. El proceso de La reivindicación 7 en donde la composición para reducción de NO_x particulada tiene un tamaño de partícula medio mayor de 45 µm.
9. El proceso de La reivindicación 8 en donde la composición para reducción de NO_x adicionalmente comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 % en peso de un ligador inorgánico seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice-alúmina, alúmino fosfato y mezclas de estos.
10. El proceso de La reivindicación 9 en donde la cantidad de Zeolita para reducción de NO_x presente en la composición para reducción de NO_x particulada es por lo menos 30 % en peso de la composición.
11. El proceso de La reivindicación 10 en donde la cantidad de la zeolita para reducción de NO_x presente en la composición para reducción de NO_x es por lo menos 40 % en peso de la composición.
12. El proceso de La reivindicación 11 en donde la cantidad de la zeolita para reducción de NO_x presente en la composición para reducción de NO_x es por lo menos 50 % en peso de la composición.
13. El proceso de La reivindicación 9 en donde la cantidad de la zeolita para reducción de NO_x presente en la composición para reducción de NO_x varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 85 % en peso de la composición.

109

14. El proceso de La reivindicación 13 en donde la cantidad de la zeolita para reducción de NO_x presente en la composición para reducción de NO_x varía de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 % en peso de la composición.
15. El proceso de La reivindicación 14 en donde la cantidad de la zeolita para reducción de NO_x presente en la composición para reducción de NO_x varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 75 % en peso de la composición.
16. El proceso de La reivindicación 9 en donde el ligador inorgánico es alúmina.
17. El proceso de La reivindicación 16 en donde la alúmina peptizada ácida o básica.
18. El proceso de La reivindicación 17 en donde la alúmina es clorhidrol aluminio.
19. El proceso de La reivindicación 9 en donde la cantidad de ligador inorgánico presente en la composición para reducción de NO_x varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 % en peso de la composición.
20. El proceso de La reivindicación 19 en donde la cantidad de ligador inorgánico presente en la composición para reducción de NO_x varía de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 % en peso de la composición.

110

21. El proceso de La reivindicación 1 en donde el componente de zeolita para reducción de NO_x tiene una proporción molar SiO_2 a Al_2O_3 de menos de 250.
22. El proceso de La reivindicación 9 en donde la composición para reducción de NO_x adicionalmente comprende un material seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice-alúmina, titania, zirconia, ittria, lantana, ceria, neodimia, samaria, europia, gadolinia, praseodimia, y mezclas de estas.
23. El proceso de La reivindicación 22 en donde el material de matriz está presente en una cantidad de menos de 70 % en peso.
24. El proceso de La reivindicación 1 o 3 que comprende adicionalmente recuperar el catalizador de craqueo de dicha etapa de contacto y tratar el catalizador utilizado en una zona de regeneración para regenerar dicho catalizador.
25. El proceso de La reivindicación 1 o 3 en donde el catalizador de craqueo y la composición de aditivo particulada se fluidizan durante el contacto de dicha materia prima de hidrocarburo.
26. El proceso de La reivindicación 1 o 3 que comprende adicionalmente el contacto de la carga de hidrocarburo con por lo menos una composición para reducción de NO_x adicional.

111

27. El proceso de La reivindicación 8 en donde la composición para reducción de NO_x tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 μm .
28. El proceso de La reivindicación 27 en donde la composición para reducción de NO_x particulada tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 55 a aproximadamente 150 μm .
29. El proceso de La reivindicación 8 en donde la composición para reducción de NO_x particulada tiene un valor de índice de desgaste Davison (DI) de menos de 50.
30. El proceso de La reivindicación 29 en donde la composición para reducción de NO_x particulada tiene un valor DI de menos de 20.
31. El proceso de La reivindicación 30 en donde la composición para reducción de NO_x particulada tiene un valor DI de menos de 15.
32. El proceso de La reivindicación 7 en donde el catalizador de craqueo FCC comprende una Zeolita tipo Y y la cantidad de la composición para reducción de NO_x en la materia prima de catalizador es aquella cantidad suficiente para suministrar una proporción de componente de Zeolita para reducción de NO_x a Zeolita tipo Y en la materia prima de catalizador total de menos de 2.

33. El proceso de La reivindicación 32 en donde la proporción de componente de Zeolita para reducción de NO_x a Zeolita tipo Y en la materia prima de catalizador total es menos de 1.
34. El proceso de La reivindicación 33 en donde la etapa (b) se logra sin un cambio sustancial en la conversión de materia prima de hidrocarburo o producto de hidrocarburos craqueados según se compara con la conversión de materia prima de hidrocarburo o producto de hidrocarburos craqueados obtenido del catalizador de craqueo solo.
35. El proceso de La reivindicación 1 en donde la composición para reducción de NO_x se incorpora en el catalizador de craqueo FCC como un componente del catalizador de craqueo.
36. El proceso de La reivindicación 35 en donde la cantidad de la composición para reducción de NO_x presente en el catalizador de craqueo FCC es por lo menos 0.1 % en peso de el catalizador de craqueo.
37. El proceso de La reivindicación 36 en donde la cantidad de la composición para reducción de NO_x presente en el catalizador de craqueo FCC varía de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 70 % en peso del catalizador de craqueo.
38. El proceso de La reivindicación 37 en donde la cantidad de la composición para reducción de NO_x varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso del catalizador de craqueo.

113

39. El proceso de La reivindicación 35 que comprende adicionalmente el contacto de la carga de hidrocarburo con por lo menos una composición para la reducción de NO_x adicional.
40. El proceso de La reivindicación 7 o 35 en donde la zeolita para reducción de NO_x se estabiliza con metal de zinc o iones de zinc.
41. El proceso de La reivindicación 6 en donde la zeolita para reducción de NO_x se estabiliza con metal de zinc o iones de zinc.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/010843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J29/65 B01J29/68 B01J29/80 C10G11/18 B01J23/06 B01J23/745 C10G11/05 B01J29/072		
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) B01J C10G		
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, API Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 355 928 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V) 28 February 1990 (1990-02-28) claims 1-15 column 2, lines 16-33, 42-45 column 3, lines 15-19, 24-29, 56-58 column 4, lines 7-19, 25-33	1-41
X	WO 2005/005578 A (EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 20 January 2005 (2005-01-20) claims 1-3, 6, 7, 10-13 page 7, paragraph 10-12 page 8, paragraph 12 page 9, paragraph 14 page 10, paragraph 16 page 11, paragraph 18 page 12, paragraph 19	1-41
-/-		
☒ 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 July 2006		Date of mailing of the international search report 08/08/2006
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. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Harf, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/010843

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2005/047429 A (W. R. GRACE & CO.- CONN; YALURIS, GEORGE; ZIEBARTH, MICHAEL, SCOTT; ZH) 26 May 2005 (2005-05-26) claims 1-33,38,43,49-52 page 7, paragraph 26-28 page 8, paragraphs 29,30 page 9, paragraph 31 -----	1-41
P,X	WO 2005/099898 A (W. R. GRACE & CO.- CONN; YALURIS, GEORGE; ZIEBARTH, MICHAEL SCOTT; ZHA) 27 October 2005 (2005-10-27) claims 1-31 page 7, paragraph 26 - page 10, paragraph 31 -----	1-41
A	US 3 804 780 A (WILSON R,US) 16 April 1974 (1974-04-16) claim 1 column 2, lines 36-53 column 3, lines 25-43,64-66 column 4, lines 16-26 column 5, lines 35-50 column 6, lines 36-39 -----	1-41
A	US 6 538 169 B1 (PITTMAN RUSTY M ET AL) 25 March 2003 (2003-03-25) claims 1-3 column 6, lines 26-32 -----	1-41
A	US 4 973 399 A (GREEN ET AL) 27 November 1990 (1990-11-27) claims 1-3 column 4, lines 10-25,64-67 column 5, lines 9-16 column 6, lines 34-39 -----	1-41

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/010843

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0355928	A	28-02-1990	AU 616791 B2 07-11-1991
		AU 4021289 A	01-03-1990
		BR 8904248 A	10-04-1990
		CA 1333576 C	20-12-1994
		CN 1040609 A	21-03-1990
		DE 68901960 D1	06-08-1992
		DE 68901960 T2	10-12-1992
		ES 2033079 T3	01-03-1993
		GR 3005150 T3	24-05-1993
		IN 174290 A1	29-10-1994
		JP 2113090 A	25-04-1990
		JP 2707140 B2	28-01-1998
		KR 137029 B1	24-04-1998
		SG 45193 G	25-06-1993
		US 4976847 A	11-12-1990
WO 2005005578	A	20-01-2005	CA 2527706 A1 20-01-2005
		EP 1654340 A1	10-05-2006
WO 2005047429	A	26-05-2005	AU 2004288928 A1 26-05-2005
		EP 1680484 A1	19-07-2006
WO 2005099898	A	27-10-2005	US 2005232839 A1 20-10-2005
US 3804780	A	16-04-1974	AU 468386 B2 08-01-1976
		AU 5319773 A	12-09-1974
		CA 1004212 A1	25-01-1977
		GB 1393501 A	07-05-1975
		JP 48102790 A	24-12-1973
		NL 7303666 A	18-09-1973
US 6538169	B1	25-03-2003	AU 2880302 A 21-05-2002
		CA 2428147 A1	16-05-2002
		CN 1527874 A	08-09-2004
		EP 1414930 A2	06-05-2004
		WO 0238700 A2	16-05-2002
		US 2003121825 A1	03-07-2003
US 4973399	A	27-11-1990	NONE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of : Date: November 16, 2006
Ziebarth, et al. : RO/US
PCT/US2006/010843 : International Division
Filed: March 24, 2006 (24.03.2006) : Docket No.: W9660-01
For: **COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR REDUCING NO_x
EMISSIONS DURING FLUID CATALYTIC CRACKING**

MAIL STOP PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

REQUEST FOR ADDRESS CHANGE IN THE REQUEST
AND/OR DEMAND UNDER PCT RULE 92bis

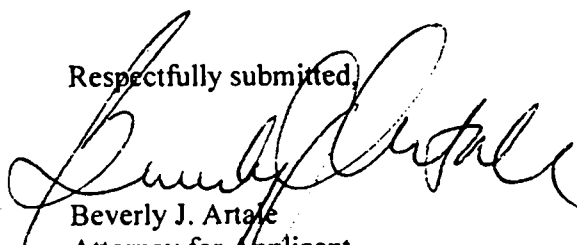
It is hereby requested that the International Bureau/Receiving Office record the following address change for the herein named inventor/applicant in the subject PCT International Application:

Inventor/Applicant: KRISHNAMOORTHY, Meenakshi Sundaram

Previous Address: 5210 Columbia Lane #112
Columbia, Maryland 21044
United States of America

Current Address: 5020 Walking Stick Road
Ellicott city, Maryland 21043
United States of America

Respectfully submitted,

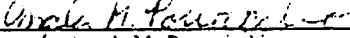

Beverly J. Artale
Attorney for Applicant
Reg. No. 32,366

Tel: (410) 531-4769
W. R. Grace & Co.-Conn.
7500 Grace Drive
Columbia, Maryland 21044

CERTIFICATE OF MAILING UNDER 37 C.F.R. §1.8

I hereby certify that this paper is being deposited with the U.S. Postal Service on the date shown below with sufficient postage as First Class Mail, in an envelope addressed to: MAIL STOP PCT, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Dated: November 16, 2006

Signature: 

Angela M. Porrovecchio

(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) Prioridad (32) Fecha (33) País 60/675,150 27/04/2005 US	(51) Int Cl: B01J 029/065 (71) Solicitante(s) W.R. GRACE & CO. – CONN. (72) Inventor(es) MICHAEL S. ZIEBARTH Y OTROS (74) Apoderado: EMILIO FERRERO
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 27/11/2007 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 24/03/2006 No. de solicitud PCT/US2006/010843	(87) Publicación internacional Fecha: 02/11/2006 N° publicación: WO 2006/115665 A1
(54) Título: COMPOSICIONES Y PROCESOS PARA REDUCIR LAS EMISIONES DE NO_x DURANTE CRAQUEO CATALITICO FLUIDO	

Reivindicación(es):

1. Un proceso mejorado para reducir las emisiones de NO_x de la zona de regeneración de una unidad de craqueo catalítica (FCCU) durante el craqueo catalítico fluido (FCC) de una materia prima de hidrocarburo dentro de los componentes de bajo peso molecular, dicho proceso comprende:

a) poner en contacto una materia prima de hidrocarburo con una materia prima circulante de un catalizador de craqueo (FCC) en un (FCCU) en la presencia de una cantidad de reducción NO_x efectiva de una composición para reducción NO_x que comprende una zeolita para reducción NO_x que tiene un tamaño de poro que varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 7.2 Angstroms y una proporción molar SiO_2 a Al_2O_3 de menos de aproximadamente 500, dicha zeolita se estabiliza con una cantidad de estabilizante de un metal o ión metálico seleccionado del grupo que consiste de hierro y mezclas de estos y que tiene la capacidad de reducir las emisiones NO_x durante un proceso FCC y dicho FCCU tiene una zona de regeneración y se opera bajo condiciones de proceso FCC; y b) reducir la cantidad de emisiones NO_x liberadas de la zona de regeneración del FCCU según se compara con la cantidad de emisiones NO_x liberadas en la ausencia de la composición para reducción NO_x .

2. El proceso de La reivindicación 1 en donde el catalizador de craqueo FCC comprende una Zeolita del tipo Y.

3. El proceso de La reivindicación 1 en donde la etapa (b) se logra sin un cambio sustancial en la conversión de materia prima de hidrocarburo o producto de hidrocarburos craqueados según se compara con la conversión de materia prima de hidrocarburo o producto de hidrocarburos craqueados obtenidos de catalizador de craqueo solo.

4. El proceso de La reivindicación 1 en donde la zeolita para reducción de NO_x se selecciona del grupo que consiste de ferrierita, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, Zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Offretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, CiM, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, Dachiardita,

Merlinoita, Lovdarita, Levina, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondina, Cancrinita, Brewsterita, Stilbita, Paulingita, Goosecreekita, Natrolita, omega o mezclas de estos.

5. El proceso de La reivindicación 4 en donde la zeolita para reducción de NO_x es ferrierita, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeolita-L, Zeolita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, Offretita, A, ZSM- 12, ZSM-23, omega y mezclas de estos.

6. El proceso de La reivindicación 5 en donde la zeolita para reducción de NO_x es ferrierita.

7. El proceso de La reivindicación 1 en donde la composición para reducción de NO_x está presente como un aditivo particulado separado.

8. El proceso de La reivindicación 7 en donde la composición para reducción de NO_x particulada tiene un tamaño de partícula medio mayor de 45 μm.

9. El proceso de La reivindicación 8 en donde la composición para reducción de NO_x adicionalmente comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 % en peso de un ligador inorgánico seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice-alúmina, alúmino fosfato y mezclas de estos.

10. El proceso de La reivindicación 9 en donde la cantidad de Zeolita para reducción de NO_x presente en la composición para reducción de NO_x particulada es por lo menos 30 % en peso de la composición.

11. El proceso de La reivindicación 10 en donde la cantidad de la zeolita para reducción de NO_x presente en la composición para reducción de NO_x es por lo menos 40 % en peso de la composición.

12. El proceso de La reivindicación 11 en donde la cantidad de la zeolita para reducción de NO_x presente en la composición para reducción de NO_x es por lo menos 50 % en peso de la composición.

119

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-123699- -00000-0000

Fecha 2007-11-22 16:40:05 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 119

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 91,027
FECHA : NOVIEMBRE 7 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	48825373	07/11/2007	48,438,000.00

***** 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. _____

CORPO: 06032-841-015-8

1. *Chlorophyll a* (Chl *a*)

• • • • •

1. *Chrysomelidae* (100%)

[illegible]

1. *Phragmites* (1990)

1. *Journal of the American Medical Association*, 1997; 277: 1001-1005.

1. *Chlorophyll a* and *Chlorophyll b* were determined by the method of Lichtenthaler and Whistler (1973). The *Chlorophyll a* and *Chlorophyll b* contents were expressed as $\mu\text{g g}^{-1}$ of dry weight.

	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040	2041	2042	2043	2044	2045	2046	2047	2048	2049	2050	2051	2052	2053	2054	2055	2056	2057	2058	2059	2060	2061	2062	2063	2064	2065	2066	2067	2068	2069	2070	2071	2072	2073	2074	2075	2076	2077	2078	2079	2080	2081	2082	2083	2084	2085	2086	2087	2088	2089	2090	2091	2092	2093	2094	2095	2096	2097	2098	2099	2100	2101	2102	2103	2104	2105	2106	2107	2108	2109	2110	2111	2112	2113	2114	2115	2116	2117	2118	2119	2120	2121	2122	2123	2124	2125	2126	2127	2128	2129	2130	2131	2132	2133	2134	2135	2136	2137	2138	2139	2140	2141	2142	2143	2144	2145	2146	2147	2148	2149	2150	2151	2152	2153	2154	2155	2156	2157	2158	2159	2160	2161	2162	2163	2164	2165	2166	2167	2168	2169	2170	2171	2172	2173	2174	2175	2176	2177	2178	2179	2180	2181	2182	2183	2184	2185	2186	2187	2188	2189	2190	2191	2192	2193	2194	2195	2196	2197	2198	2199	2200	2201	2202	2203	2204	2205	2206	2207	2208	2209	2210	2211	2212	2213	2214	2215	2216	2217	2218	2219	2220	2221	2222	2223	2224	2225	2226	2227	2228	2229	2230	2231	2232	2233	2234	2235	2236	2237	2238	2239	2240	2241	2242	2243	2244	2245	2246	2247	2248	2249	2250	2251	2252	2253	2254	2255	2256	2257	2258	2259	2260	2261	2262	2263	2264	2265	2266	2267	2268	2269	2270	2271	2272	2273	2274	2275	2276	2277	2278	2279	2280	2281	2282	2283	2284	2285	2286	2287	2288	2289	2290	2291	2292	2293	2294	2295	2296	2297	2298	2299	2300	2301	2302	2303	2304	2305	2306	2307	2308	2309	2310	2311	2312	2313	2314	2315	2316	2317	2318	2319	2320	2321	2322	2323	2324	2325	2326	2327	2328	2329	2330	2331	2332	2333	2334	2335	2336	2337	2338	2339	2340	2341	2342	2343	2344	2345	2346	2347	2348	2349	2350	2351	2352	2353	2354	2355	2356	2357	2358	2359	2360	2361	2362	2363	2364	2365	2366	2367	2368	2369	2370	2371	2372	2373	2374	2375	2376	2377	2378	2379	2380	2381	2382	2383	2384	2385	2386	2387	2388	2389	2390	2391	2392	2393	2394	2395	2396	2397	2398	2399	2400	2401	2402	2403	2404	2405	2406	2407	2408	2409	2410	2411	2412	2413	2414	2415	2416	2417	2418	2419	2420	2421	2422	2423	2424	2425	2426	2427	2428	2429	2430	2431	2432	2
--	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	---



No. 07-123699- -00000-0000

Fecha: 2007-11-22 16:40:05 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 119



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. Nueva Cortes
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