

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

(21) **PI0619396-0 A2**

(22) Data de Depósito: 17/11/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



(51) *Int.Cl.:*

C10G 11/18

B01J 23/00

B01J 23/76

B01J 23/843

(54) **Título:** PROCESSOS PARA REGENERAR CATALISADORES DE FCC EM UM REGENERADOR E PARA CRAQUEAR UMA ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO EM UMA ZONA DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO, E, COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR PARA REDUÇÃO DE EMISSÃO DE NOX

(57) **Resumo:** PROCESSOS PARA REGENERAR CATALISADORES DE FCC EM UM REGENERADOR E PARA CRAQUEAR UMA ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO EM UMA ZONA DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO, E, COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR PARA REDUÇÃO DE EMISSÃO DE NOx. Foi verificado que os catalisadores de amoxidação são efetivos para a redução de emissões de NOx e de precursores de NOx durante a regeneração de catalisador de FCC.

(73) **Titular(es):** Basf Catalysts LLC

(72) **Inventor(es):** David Matheson Stockwell

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006044867 de 17/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/064510 de 07/06/2007

“PROCESSOS PARA REGENERAR CATALISADORES DE FCC EM UM REGENERADOR E PARA CRAQUEAR UMA ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO EM UMA ZONA DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO, E, COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR PARA REDUÇÃO DE EMISSÃO DE NO_x”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma nova composição catalítica para a redução de emissões de NO_x e de precursor de NO_x a partir de um regenerador de craqueamento catalítico fluidizado de queima parcial e total.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Um problema industrial principal envolve o desenvolvimento de métodos eficientes para a redução da concentração de poluentes do ar, tais que monóxido de carbono, óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio em correntes de gás de rejeito a partir do processamento e da combustão de combustíveis contendo enxofre, carbono e nitrogênio. A descarga destas correntes de gás de rejeito na atmosfera é indesejável a partir de um ponto de vista ambiental nas concentrações de óxido de enxofre, monóxido de carbono e óxido de nitrogênio, que são encontradas, de modo freqüente, em operações convencionais. A regeneração do catalisador de craqueamento, que foi desativado através de depósitos de coque no craqueamento catalítico de hidrocarbonetos contendo enxofre e nitrogênio é um exemplo típico de um processo, que pode resultar em uma corrente de gás de rejeito contendo níveis relativamente altos de monóxido de carbono, óxidos de enxofre e de nitrogênio.

O craqueamento catalítico de frações de petróleo pesadas é uma das principais operações de refino empregadas na conversão de óleos de petróleo bruto para produtos úteis, tais que os combustíveis utilizados por motores de combustão interna. Em processos de craqueamento catalítico

fluidizado (FCC), líquidos e vapores de hidrocarboneto de alto peso molecular são colocados em contato com partículas de catalisador sólidas, finamente divididas, quentes, seja em um reator de leito fluidizado ou em um reator de linha de transferência alongada, e mantidas em uma temperatura elevada em um estado fluidizado ou dispersado, durante um período de tempo suficiente para que seja efetuado o grau desejado de craqueamento para hidrocarbonetos de peso molecular mais baixo, do tipo presente, de modo típico, em gasolina para motor e combustíveis destilados.

No craqueamento catalítico de hidrocarbonetos, algum material carbonáceo não – volátil ou coque é depositado sobre as partículas de catalisador. O coque compreende hidrocarbonetos aromáticos altamente condensados. Quando a carga de alimentação de hidrocarboneto contém enxofre orgânico e compostos de nitrogênio, o coque pode também conter enxofre e nitrogênio. À medida em que o coque é acumulado sobre o catalisador de craqueamento, a atividade do catalisador para o craqueamento e a seletividade do catalisador para a produção de materiais de mistura de gasolina é diminuída. O catalisador, que foi desativado, de modo substancial, através do depósito de coque, é retirado, de modo contínuo, a partir da zona de reação. Este catalisador desativado é transportado a uma zona de extração, onde os depósitos voláteis são removidos com um gás inerte em temperaturas elevadas. As partículas de catalisador são então novamente ativadas para as suas capacidades essencialmente originais através da remoção substancial dos depósitos de coque em um processo de regeneração adequado. O catalisador regenerado é então retornado, de modo contínuo, à zona de reação de modo a repetir o ciclo.

A regeneração do catalisador é executada através da queima dos depósitos de coque a partir das superfícies do catalisador com um gás contendo oxigênio, tal que o ar. A combustão destes depósitos de coque pode ser considerada, em um modo simplificado, como a oxidação de carbono. Os

produtos de uma tal combustão são o monóxido de carbono e o dióxido de carbono.

A corrente de gás de rejeito a partir do processo de combustão é denominada gás residual. Altas concentrações residuais de monóxido de carbono nos gases residuais de regeneradores têm constituído um problema desde o início de processos de craqueamento catalítico. A evolução do FCC tem resultado no uso de temperaturas cada vez mais elevadas em regeneradores de FCC, de modo a alcançar os baixos níveis de carbono requeridos nos catalisadores regenerados. De modo típico, os regeneradores atuais operam presentemente em temperaturas na faixa de cerca de 1100 °F a 1400°F (593°C a 760°C). Quando não é usado promotor, os gases residuais possuem uma razão de CO_2/CO na faixa de 36, ou mais alta em uma unidade de queima total, de 0,5. A oxidação de monóxido de carbono é altamente exotérmica e pode resultar na assim denominada “ pós- queima” de monóxido de carbono, que pode ocorrer na fase de catalisador diluída, nos ciclones ou nas linhas de gás residual. A pós- queima tem causado um dano significativo ao equipamento da planta. Por outro lado, o monóxido de carbono não queimado em gases residuais ventilados para a atmosfera representa uma perda do valor do combustível e é indesejável a partir de um ponto de vista ecológico.

As restrições quanto à quantidade de monóxido de carbono, que pode ser exaurido ao interior da atmosfera e as vantagens do processo, que resultam a partir de uma oxidação mais completa do monóxido de carbono, têm estimulado várias abordagens para a provisão de meios para que seja alcançada a combustão completa, também conhecida como a “queima total”, de monóxido de carbono no regenerador.

Dentre os procedimentos sugeridos para uso na obtenção da combustão de monóxido de carbono completa na regeneração de FCC, constaram: (1) o aumento na quantidade de oxigênio introduzida no

regenerador em relação à regeneração padrão; e, ou (2) o aumento da temperatura operacional média n regenerador, ou (3) a inclusão de vários promotores de oxidação de monóxido de carbono no catalisador de craqueamento, de modo a promover a queima de monóxido de carbono.

- 5 Várias soluções foram também sugeridas para o problema da pós- queima de monóxido de carbono, tais que a adição de combustíveis externos ou o uso de água ou de sólidos que aceitam calor, de modo a absorver o calor da combustão de monóxido de carbono.

Exemplos específicos de tratamentos aplicados para a
10 regeneração operada no modo de combustão completo incluem a adição de um metal promotor de combustão de CO ao catalisador ou ao regenerador. Por exemplo, a patente U.S. Nº 2. 647. 860 propôs a adição de 0,1 a 1 por cento, em peso, de óxido crômico a um catalisador de craqueamento, de modo a promover a combustão de CO. A patente U.S. Nº 3. 808.121 ensinou o uso
15 de partículas de tamanho relativamente grande contendo metal de promoção de combustão de CO ao interior de um regenerador. O catalisador de pequeno tamanho é processado em ciclos entre o reator de craqueamento e o regenerador do catalisador, enquanto que as partículas de promoção de combustão permanecem no regenerador. As patentes U. S. de Nºs. 4. 072. 600
20 e 4. 093. 535 ensinam o uso de Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru e Re em catalisadores de craqueamento em concentrações de 0,01 a 50 ppm, com base no inventário de catalisador total, de modo a promover a combustão de CO em uma unidade de queima completa.

O uso de metais preciosos, de modo a catalisar a oxidação de
25 monóxido de carbono nos regeneradores de unidades de FCC obteve ampla aceitação comercial. Alguma história deste desenvolvimento é exposta na patente U. S. Nº. 4.171. 286 e na patente U.S. Nº 4.222. 856. Nos estágios precoces do desenvolvimento, o metal precioso foi depositado sobre as partículas do catalisador de craqueamento. A prática atual é a de suprir, de

modo geral, um promotor sob a forma de partículas fluidizáveis sólidas contendo um metal precioso, tais que as partículas que estão fisicamente separadas a partir das partículas do catalisador de craqueamento. O metal precioso, ou um composto do mesmo, é suportado sobre partículas de um material de veículo de suporte adequado e as partículas do promotor são introduzidas, de modo usual, ao interior do regenerador separadamente das partículas do catalisador de craqueamento. As partículas do promotor não são removidas a partir do sistema como partículas finas e são circuladas, em um modo conjunto com as partículas de catalisador de craqueamento, durante os ciclos de craqueamento/ extração/ regeneração.

O julgamento quanto à eficiência de combustão de CO de um promotor é efetuado através da capacidade para controlar a diferença em temperatura, ΔT , entre a fase diluída (mais quente), ciclones de linha de gás residual, e a fase densa. A maioria das unidades de FCC tem utilizado um promotor de combustão de CO com Pt, mas, mais recentemente, promotores em PT, principalmente à base de Pd, tem encontrado um uso mais amplo.

Os produtos de promotor usados em uma base comercial em unidades de FCC incluem um material de veículo de suporte de microesferas porosas secas de pulverização calcinadas de argila de caulim, impregnadas com uma pequena quantidade (por exemplo, de 100 a 1500 ppm) de platina. Os promotores mais usados comercialmente são obtidos através da impregnação de uma fonte de platina sobre microesferas de alumina porosa com alta pureza, de modo típico gama alumina. A seleção de platina como o metal precioso em vários produtos comercial parece refletir uma preferência quanto a este metal, que é consistente com as exposições da técnica antecedente, de que a platina é o metal do grupo VIII mais efetivo para a promoção de oxidação de monóxido de carbono em regeneradores de FCC. Vide, por exemplo, a Figura 3 na Patente U.S. Nº 4.107. 032, e a mesma Figura na Patente U. S. Nº 4.350. 614. A figura ilustra o efeito do aumento da

concentração de várias espécies de promotores de metal precioso de 0,5 a 10 ppm em uma razão de CO_2/CO .

5 A Patente U.S. Nº. 4. 608. 357 ensina que o paládio é notavelmente eficaz na promoção da oxidação de monóxido de carbono para dióxido de carbono, sob condições tais que aquelas que prevalecem nos regeneradores de unidades de FCC, quando o paládio é suportado sobre partículas de uma forma específica de sílica- alumina, ou seja mulita lixiviada. O paládio pode ser o único componente metálico cataliticamente ativo do promotor, ou ele pode ser misturado com outros metais, tais que a platina.

10 As Patentes U.S. Nºs. 5. 164.072 e 5. 110. 780 referem-se a um promotor de CO de FCC tendo Pt sobre alumina estabilizada com La, de modo preferido cerca de 4- 8 por cento, em peso, de La_2O_3 . É exposto que a céria “precisa ser excluída”. Na coluna 3, é exposto que, “ na presença de uma quantidade adequada de La_2O_3 , digamos de 6-8 por cento, 2 por cento de Ce são inúteis. É efetivamente prejudicial se o La_2O_3 for inferior”. Em um exemplo ilustrativo, as patentes citadas demonstram um efeito adverso de 8% de Ce sobre a promoção de CO de platina suportada sobre uma gama alumina e um efeito positivo de La.

20 Embora o uso de promotores de combustão, tais que platina, reduza as emissões de CO, uma tal redução em emissões de CO é acompanhada, de modo usual, por um efeito indesejável - um aumento em óxidos de nitrogênio (NO_x) no gás residual do regenerador. Quanto mais ativos os promotores de combustão, tais que platina e paládio, servem também para promover a formação de óxidos de nitrogênio na zona de regeneração. Foi relatado que o uso de promotores de CO da técnica antecedente pode causar um aumento dramático (por exemplo, > 300 %) em NO_x .

É difícil em um regenerador de catalisador queimar totalmente

o coque e o CO sem aumentar o teor de NOx do gás residual do regenerador. Como a descarga de óxidos de nitrogênio ao interior da atmosfera é indesejável a partir de um ponto de vista ambiental e regulada de um modo estritamente rigoroso, o uso destes promotores apresenta o efeito de substituir
5 uma emissão indesejável por outra. Em resposta a questões ambientais, muito esforço tem sido gasto em encontrar modos de reduzir emissões de NOx.

Várias abordagens têm sido usadas ou para reduzir a formação de NOx, ou para tratá-las após terem sido formadas. De modo mais típico, têm sido usados aditivos ou como uma parte integral das partículas de
10 catalisador de FCC ou como partículas separadas, em mistura com o catalisador de FCC.

Vários aditivos têm sido desenvolvidos, os quais irão executar a promoção de CO, ao mesmo tempo em que controlam as emissões de NOx.

As Patentes N^{os}. 4.350.614, 4.072.600 e 4.088.568 expõe a
15 adição de terra rara a promotores de CO à base de Pt. Um exemplo é 4% de REO, que apresenta alguma vantagem. Não existe ensinamento quanto a qualquer efeito de REO sobre a diminuição de emissões de NOx a partir de FCC.

A Patente U.S. N^o 4.199. 435 ensina um promotor de
20 combustão selecionado a partir de Pt, Pd, Ir, Os, Ru, Rh, Re e cobre, sobre um suporte inorgânico.

A Patente U.S. N^o 4.290. 878 ensina um promotor bimetálico de Pt- Ir e Pt- Rh, que reduz Nox, comparado ao promotor de Pt convencional.

25 A Patente U.S. N^o 4.300. 997 ensina o uso de um promotor de Pd- Ru para a oxidação de CO, que não causa a formação de NOx excessiva.

A Patente U. S. N^o 4.544.645 descreve um bimetálico de Pd, com qualquer outro metal do Grupo VIII, mas sem Ru.

As Patentes U.S. N^{os}. 6.165.933 e 6.358. 881 descrevem

composições, que compreendem um componente contendo (i) um suporte de óxido ácido, (ii), um metal alcalino e/ ou um metal alcalino terroso ou misturas dos mesmos, (iii) um óxido de metal de transição tendo capacidade de armazenamento de oxigênio, e (iv) paládio; de modo a promover a combustão de CO em processos de FCC, ao mesmo tempo em que é minimizada a formação de NOx.

A Patente U.S. Nº 6. 117. 813 ensina um promotor de CO, que consiste de um óxido de metal de transição do Grupo VII, um óxido de metal de transição do Grupo IIIB e um óxido metálico do Grupo IIA.

Em oposição à combustão de CO completa, os regeneradores do catalisador de FCC podem ser operados em um modo de combustão incompleto, e estes são denominados, de modo geral, de unidades de “queima parcial”. A combustão de CO incompleta deixa uma quantidade relativamente grande de coque sobre o catalisador regenerado, que é passado a partir de uma zona de regeneração de FCC a uma zona de reação de FCC. O teor relativo de CO no gás residual do regenerador é relativamente alta, isto é, de cerca de 1 a 10 volumes percentuais. Uma característica chave de um modo de combustão parcial de FCC é a de que o efeito térmico da queima de coque por peso de coque é reduzido, devido ao fato de que a reação de combustão de CO exotérmica é suprimida. Isto possibilita uma vazão mais alta de óleo e temperaturas de regenerador mais baixas, e a preservação destes benefícios é essencial para a economia do processo de FCC. Sob a operação de combustão incompleta, NOx pode não ser observado no gás residual do regenerador, mas quantidades mensuráveis de amônia e de HCN estão normalmente presentes no gás residual. De acordo com a Patente U. S. Nº 4. 744. 962, o gás residual do regenerador formado mediante a combustão incompleta compreende, de modo típico, cerca de 0,1- 0,4 % de O₂, 15% de CO₂, 4% de CO, 12% de H₂O, 200 ppm de SO₂, 500 ppm de NH₃ e 100 ppm de HCN. Se for permitida a introdução de amônia e HCN em uma caldeira de CO, alguma da amônia e

do HCN podem ser convertidos a NOx.

Embora a técnica antecedente tenha sido focalizada quanto ao impacto de aditivos para a formação de NOx em operações de queima total, estes aditivos conhecidos estão se tornando cada vez mais inadequados quando padrões de emissão muito mais baixos são desenvolvidos. Além disso, foi demonstrado que estes aditivos são eficazes em uma operação de queima parcial. Em uma operação de queima parcial, a conversão de CO para CO₂ é pelo menos restrita e, algumas vezes, minimizada. Acredita-se que HCN e NH₃ são os produtos primários da combustão de queima parcial de coque durante o processo de regeneração. Existe uma necessidade quanto a que seja encontrado um novo aditivo, que possa converter HCN e CO e NH₃, e então oxidar, de modo seletivo, N₂ em vez de NOx. Existe também uma necessidade quanto a que sejam encontrados novos aditivos no processo de regeneração de queima total, de modo a satisfazer o padrão de emissão de NOx mais elevado crescente.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida a uma composição catalítica para reduzir as emissões de NOx e de precursor de NOx a partir de um regenerador de craqueamento catalítico fluidizado de queima total e de queima parcial. É provida uma composição de aditivo contendo metal, que possui alta atividade e seletividade para a conversão de NH₃, HCN e NOx para N₂, quando em contexto com a fase gasosa em um regenerador de FCC. A composição de aditivo metálico da presente invenção, por exemplo uma composição à base de FeSb, funciona de modo a reduzir a emissão de NOx final, tanto em operações de regenerador de FCC de queima parcial e de queima total.

A presente invenção também provê um processo de uso de catalisadores de amoxidação na operação de regeneração de catalisador de FCC, de modo a reduzir a emissão de NOx.

Constitui um objeto da presente invenção reduzir as emissões de NOx e de precursor de NOx em regeneradores de FCC de queima parcial, ao mesmo tempo em que é evitada a oxidação de CO concorrente.

Constitui ainda um outro objeto da presente invenção reduzir as emissões de Nox e do precursor de NOx em regeneradores de FCC de queima total.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Como aqui usado:

“WPV” denota o volume de poro da água de umidade incipiente do suporte;

“ABD” denota a densidade de massa de queda ou aparente do suporte;

“BET” denota a área superficial através dos métodos de Brunauer, Emmett e Teller, m²/ g; e

“APS” denota o tamanho de partícula médio através de dispersão a laser, μm.

A presente invenção é usada em conexão com um processo de craqueamento catalítico fluido para o craqueamento de alimentações de hidrocarboneto. As mesmas alimentações de hidrocarboneto normalmente processadas em sistemas de FCC comerciais podem ser processadas em um sistema de craqueamento, que emprega a presente invenção. Cargas de alimentação adequadas incluem, por exemplo, destilados de petróleo ou resíduos, sejam virgens ou parcialmente refinados. Alimentações sintéticas, tais que óleo de carvão e óleo de xisto, são também adequadas. Cargas de alimentação adequadas entram em ebulição na faixa de cerca de 200- 600 °C, ou mais altas. Uma alimentação adequada pode incluir hidrocarbonetos reciclados, que já foram submetidos ao craqueamento.

O craqueamento catalítico destes destilados de petróleo, que são hidrocarbonetos de peso molecular relativamente alto, resulta na produção

de produtos de hidrocarboneto de peso molecular mais baixo. O craqueamento é efetuado em um reator de craqueamento catalítico, que é separado e distinto da zona de regeneração do catalisador. O craqueamento é executado em um modo em comunicação cíclica com uma zona de regeneração de catalisador, usualmente denominada um regenerador. Catalisadores adequados neste tipo de sistema de craqueamento catalítico incluem óxidos inorgânicos silícicos, tais que sílica, alumina, ou catalisadores de craqueamento contendo sílica. O catalisador pode, por exemplo, ser um catalisador de craqueamento não- zeolítico convencional contendo pelo menos um óxido inorgânico poroso, tal que sílica, alumina, magnésia, zircônia, etc., ou uma mistura de sílica e alumina ou de sílica e magnésia, etc., ou uma argila natural ou sintética. O catalisador pode ser também um catalisador de craqueamento contendo zeólito convencional, que inclui um zeólito de aluminossilicato cristalino, associado com uma matriz refratária poroso, que pode ser sílica- alumina, argila, ou os similares. A matriz constitui, de modo geral, de 50-95 por cento, em peso, do catalisador de craqueamento, com os restantes 5-50 por cento, em peso, sendo constituído por um componente de zeólito dispersado sobre ou embutido na matriz. O zeólito pode ser constituído por terras raras com troca, por exemplo com de 0,1 a 10 %, em peso, de RE, ou com troca de hidrogênio. Os catalisadores de craqueamento contendo zeólito convencionais incluem, de modo freqüente, um zeólito do tipo X ou um zeólito do tipo Y. Zeólito do tipo Y com teor de sódio baixo (inferior a 1%) são, de modo muito particular, úteis. Todos os teores de zeólito aqui discutidos referem-se ao teor de zeólito do catalisador de completamento, de modo preferido a que ao teor de zeólito do catalisador de equilíbrio, ou E- Cat. Muito da cristalinidade é perdida nas semanas e meses que o catalisador gasta no ambiente enchido com vapor, severo, dos modernos regeneradores de FCC, de tal modo que o catalisador de equilíbrio irá conter um teor de zeólito muito mais baixo através de métodos analíticos

clássicos. A maior parte dos refinadores referem-se, de modo usual, ao teor de zeólito de seu catalisador de completamento. Como será evidente para aqueles versados na técnica, a composição das partículas de catalisador empregadas no sistema não constitui uma característica crítica do presente método e, de modo correspondente, qualquer catalisador conhecido ou útil é aceitável nesta invenção.

O inventário do catalisador pode conter um ou mais aditivos, presentes com partículas de aditivo separadas ou misturados com cada partícula do catalisador de craqueamento. Os aditivos são algumas vezes usados para aumentar a octana (zeólitos de tamanho de poro médio, algumas vezes referidos como zeólitos seletivos para a forma, isto é, aqueles tendo um Índice de Restrição de 1-12, e tipificados por ZSM -5, e outros materiais tendo uma estrutura de cristal similar).

É desejável separar os produtos de hidrocarboneto a partir do catalisador imediatamente após o craqueamento. Devido a esta razão, a zona de extração é usualmente colocada de um modo intermediário ao reator de craqueamento e ao regenerador, de modo a causar o desengate rápido ou imediato dos produtos de hidrocarboneto a partir do catalisador. A zona de extração é mantida em uma temperatura de cerca de 300°C a cerca de 600°C e contém, de modo usual, um gás inerte, tal que vapor ou nitrogênio, de modo a auxiliar à extração.

As condições de craqueamento empregadas, de modo geral, durante a conversão de hidrocarbonetos de peso molecular mais alto para hidrocarbonetos de peso molecular mais baixo incluem uma temperatura de cerca de 425°C a cerca de 600°C. A quantidade média de coque depositada sobre a superfície do catalisador está entre 0,5 por cento, em peso, e 2,5 por cento, em peso, dependendo da composição do material de alimentação. O desengate rápido após o craqueamento é novamente alcançado através da zona de extração. De novo, as condições para o craqueamento podem variar

dependendo do refinador, da composição de alimentação, e dos produtos desejados. Os parâmetros de craqueamento particulares não são críticos para a presente invenção, que contempla a remoção bem sucedida de NO_x, NH₃ e HCN a partir do regenerador em uma faixa amplamente variável de condições de craqueamento.

O catalisador passado a partir da zona de extração para a zona de regeneração irá ser submetido à regeneração na presença de oxigênio na zona de regeneração do catalisador. Esta zona inclui, de modo usual, um leito denso inferior de catalisador tendo uma temperatura de cerca de 500°C a 750°C e uma fase diluída sobreposta de catalisador, tendo uma temperatura de a partir de cerca de 500°C a cerca de 800°C. De modo a remover o coque a partir do catalisador, o oxigênio é suprido em uma relação estequiométrica ou sub-estequiométrica ao coque sobre o catalisador gasto. Este oxigênio pode ser adicionado através de qualquer dispositivo de espargir adequado, no fundo da zona de regeneração ou, se desejado, oxigênio adicional pode ser adicionado na fase diluída da zona de regeneração sobreposta à fase densa de catalisador. Nesta invenção, ou uma quantidade estequiométrica de oxigênio para operar a zona de regeneração em um modo de combustão completo, ou um modo de queima total pode ser usado, como está correntemente em uso em muitas unidades de FCC, ou a zona de regeneração pode ser operada em um modo de operação padrão, que compreende um modo de combustão parcial, ou queima parcial, ou algumas vezes referido como a um modo de redução, em que a quantidade de monóxido de carbono na zona de regeneração é mantida em um nível de cerca de 1 a cerca de 10 por cento, em volume, do gás residual do regenerador.

Embora a maioria dos regeneradores seja controlada primariamente através do ajuste da quantidade de ar de regeneração adicionada, outros esquemas de controle equivalentes estão disponíveis, os quais mantêm o ar constante e alteram alguma outra condição. A taxa de ar

constante, com alterações na taxa de alimentação, que alteram o rendimento de coque, é um modo aceitável de modificar a operação do regenerador. O ar constante com aquecimento prévio da alimentação variável, ou aquecimento prévio do ar do regenerador variável, são também aceitáveis. Finalmente, os resfriadores de catalisador pode ser usados para remover o calor a partir de uma unidade. Se uma unidade não estiver gerando coque suficiente para permanecer em equilíbrio térmico, óleo de lamparina, ou algum outro combustível pode ser queimado no regenerador.

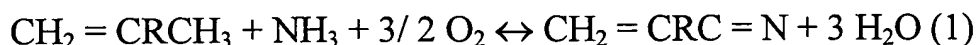
Quando a zona de regeneração é operada em um modo de queima parcial, a corrente de gás fora do circuito contém uma quantidade mensurável de amônia (NH_3) e HCN. A quantidade de amônia, por exemplo, pode estar na faixa de 10 partes por milhão a 1000 partes por milhão, dependendo da composição do material de alimentação. Após a separação requerida a partir do catalisador regenerado, a corrente de gás residual é passada a uma caldeira de CO, onde o CO é convertido em CO_2 , na presença de oxigênio. Se a amônia e o HCN forem introduzidos na caldeira de CO, uma porção ou todo o mesmo podem ser convertidos a NO_x durante a oxidação para CO_2 .

De acordo com uma modalidade da presente invenção, um aditivo metálico é provido no regenerador, de modo a remover a amônia e o gás de HCN, que é formado, de modo a evitar a formação de NO_x na caldeira de CO a jusante. Nesta modalidade, o aditivo da presente invenção é, de modo muito particular, útil em unidades de regeneração, que são operadas sob condições de combustão parciais.

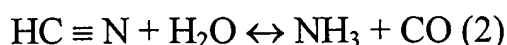
Foi agora verificado que muitos catalisadores de amoxidação pode ser usados como um aditivo metálico em uma operação de regeneração de catalisador de FCC, de modo a reduzir a emissão de NO_x , e de precursores do mesmo. A presente invenção é dirigida ao provimento de uma composição de catalisador, que compreende um catalisador de amoxidação como o aditivo

metálico sobre um veículo de suporte, e o uso da mesma na redução de emissões de NO_x e de precursor de NO_x, no gás combustível de um regenerador de FCC.

5 Catalisadores de amoxidação são usados em um processo de amoxidação para a produção de nitrilas a partir de olefinas e de amônia, como se segue:



Propileno é a alimentação de hidrocarboneto típica, mas isobutileno, produtos aromáticos substituídos, alcanos e hidrocarbonetos substituídos têm sido também usados. Temperaturas de amoxidação estão, de modo geral, entre 400°C e 500°C, com ar como alimentação. As pressões são de 1, 5- 3 bar em um processo de leito fluido, usando um tamanho de partícula de catalisador fluidizado de entre 40 e 100 µm, similar a FCC. Foi inicialmente suspeitado que alguns catalisadores, que formam ligações triplas carbono- nitrogênio a partir de amônia e uma fonte de carbono poderiam catalisar a reação de hidrólise reversa, de um modo similar. Por analogia, estes catalisadores podem então estar aptos a hidrolisar a ligação tripla carbono- nitrogênio em HCN, sob alta temperatura e sob o ambiente de um regenerador de FCC de leito fluido. Isto ocorre se a hidrólise de HCN para NH₃ e CO através de água é considerada a forma mais simples daquele tipo de reação.



De modo desejável, NH₃ é então oxidado, de modo seletivo, para N₂, no regenerador, deste modo evitando a produção indesejável de NO_x.

25 Os resultados de nossas investigações indicam que esta reação de hidrólise (2) é, com freqüência, fácil de ser alcançada, mas que a oxidação seletiva subsequente de NH₃ para N₂ é um estágio mais difícil. De modo importante, a oxidação de NH₃ para N₂ é desejada, de modo a reduzi a emissão de NO_x na presente invenção. Em um processo de amoxidação

típico, no entanto, a oxidação de NH_3 deve ser evitada, sendo surpreendente que rendimentos elevados de N_2 podem ser formados durante a regeneração de FCC a partir de catalisadores, normalmente ajustados para eliminar a produção de N_2 no processamento de amoxidação.

5 A. Aditivo Metálico

Existem muitos catalisadores de amoxidação conhecidos. Um exemplo de uma revisão útil da técnica de catalisadores de amoxidação pode ser encontrada no capítulo por R. K. Grasselli no Handbook of Heterogeneous Catalysis, que foi publicado em 1997 por Wiley- VCH, Weinheim. Tais catalisadores úteis nesta invenção podem incluir molibdatos metálicos mistos complexos ou antimoniatos, em que as resistência de ligação metal- oxigênio foram otimizadas, de modo a fornecer a seletividade requerida. De acordo com Grasselli, esta otimização provê o oxigênio da treliça, que é um oxidante mais seletivo do que o oxigênio molecular. Um sistema Bi- Mo é um catalisador de amoxidação conhecido. O complexo Bi- MO de vários componentes pode também conter elementos de redox, tais que Fe, Ce e Cr, com potenciais de redução abaixo de Bi, cuja função é a de dissociar e serem oxidados pelo oxigênio molecular, e a de reoxidar, de modo contínuo, o Bi-Mo, que pode ser reduzido durante a amoxidação. Deste modo, a função destes elementos de redox é essencial para a obtenção da alta atividade e seletividade. Outros promotores conhecidos incluem Ni, Co, Mg, e/ ou Mn, de acordo com Grasselli. Os primeiros catalisadores comercializados são os fosfomolibdatos, que empregam promotores de Cu, Sn, Sb e Bi e os posteriormente contidos K, Fe, Ni, Co, Cs, Mn, Mg e Cr, estas formulações compreendendo cinco gerações de aperfeiçoamento no sistema de Bi- Mo. Catalisadores de antimonita bem sucedidos continham pelo menos um dos pares de redox $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Ce}^{3+/4+}$, $\text{Cr}^{2+/3+}$, $\text{U}^{5+/6+}$, ou Sn, V, ou Mn, cuja função, mais uma vez, é a de produzir o oxigênio da treliça a partir de O_2 e então preencher os sítios ativos de $\text{Sb}^{3+/5+}$ com o oxigênio da treliça, cada um dos

quais é adicionalmente aperfeiçoado pela adição de certos elementos selecionados. Estes promotores incluem várias variações de Na, Cu, Mg, Zn, Ni, V, W, Te, Mo. Embora muitas permutações sejam possíveis, as formulações, que são otimizadas para reações de amoxidação são bastante específicas, tal como observado na técnica de catalisador de amoxidação. Nem todos os catalisadores de amoxidação superiores podem encontrar aplicação na presente invenção. Por exemplo, embora BiMoOx seja um catalisador de amoxidação superior de acordo com Grasselli, Bi é um líquido e Mo é um vapor em condições de FCC. Portanto, BiMOx pode não ser prontamente incorporado ou estável em um regenerador de FCC. Aquele de habilidade ordinária na técnica desta invenção poderá prontamente avaliar os catalisadores de amoxidação conhecidos, quanto à utilidade dos mesmos sob condições de regeneração de FCC.

A revisão de Grasselli descreve catalisadores à base de Fe- Sb, compostos com SiO₂ coloidal, que possuem boa atividade e seletividade no processo de amoxidação de leito fluido. Conforme observado, os elementos de transição e um outro terceiro e talvez quarto elementos sejam adicionados, de modo a alterar ou a aperfeiçoar os resultados catalíticos. As razões de Fe para Sb e o promotor podem ser significativos para os resultados, embora a volatilização e a perda de Sb a partir do catalisador e do processo possua, aparentemente, uma influência de equalizadora sobre os catalisadores contendo mais do que um certo mínimo de Sb. Sb em excesso no catalisador ou a adição ao vivo de Sb durante a operação é usada para manter o teor de Sb mínimo durante a amoxidação.

De modo geral, foi verificado que um aditivo metálico de um sistema de FeSbM é eficaz na presente invenção. M, um promotor opcional, pode ser qualquer metal do Grupo II ao Grupo VII, incluindo, mas não limitado a, Mg, Mn, Mo, Ni, Sn, V ou Cu. Em uma modalidade preferida, M é Cu. Foi verificado que uma terceira combinação de FeSbM é mais eficaz na

redução de NOx e de precursores de Nx, do que as combinações binárias de Fe, Sb e M, nas mesmas cargas. A razão atômica de Fe para Sb para Cu pode ser de 0,1-10 a 0, 1-10 a 0-10, respectivamente. A razão preferida de 0,5 -2 a 1- 5 a 0,5 – 2 e a razão mais preferida é de 1 a 2,5 a 1. De modo geral, os metais estarão presentes em cerca de 5-15 %, em peso, de carga total como os óxidos metálicos, sobre um material de suporte preparados separadamente. De modo preferido, o aditivo metálico está presente nas quantidades de cerca de 8-12 %, em peso, como óxidos do peso total da composição e, de modo mais preferido, cerca de 10%, em peso. Em 10%, em peso, como óxidos, este importa em cerca de 1,5 %, em peso de Fe₂O₃, 1, 5%, em peso, de CuO, e 7%, em peso, de Sb₂O₄, para a modalidade mais preferida. Como um contraste, deve ser observado que um catalisador de amoxidação típico contém mais do que 40%, em peso, até mais do que 80%, em peso, de um óxido metálico típico.

15 B. Veículo de Suporte

Muitos materiais de suporte de veículo podem ser suados para transportar a composição de aditivo metálico da presente invenção. Por exemplo, tais materiais de suporte de veículo podem incluir: (i) zeólitos contendo FCC *in situ*, (ii) caulins calcinados, (iii) alumina ou (iv) sílica. Se sílica for usada, zircônio pode ser adicionado, de modo a prover a estabilidade térmica. Um veículo de suporte de sílica estabilizado com Zr foi considerado como sendo útil. Outros veículos de suporte de óxido metálico conhecidos podem ser usados.

C. Preparação da composição da presente invenção

25 Os catalisadores contendo o sistema FeSbM podem ser preparados como se segue. Microesferas de veículo podem ser primeiramente impregnadas com soluções co- dissolvidas de nitrato de ferro- cloreto de antimônio, cujas soluções podem também conter os sais dissolvidos de quaisquer elementos metálicos ácidos. É útil projetar a impregnação para

preencher pelo menos uma porção do volume de poro da microesfera do veículo. A porção remanescente do volume de poro pode ser então enchida com solução de hidróxido de amônio concentrada. A quantidade de amônio usada é, de modo geral, igual aos equivalentes dos nitratos acrescidos de cloretos. Isto provê um pH neutro e a precipitação dos metais dissolvidos no interior das microesferas em volume de umidade incipiente. De modo óbvio, para outros catalisadores de amoxidação, podem ser usados sais diferentes, embora o procedimento possa ser seguido.

Os sais de nitrato de amônio transportados podem ser explosivos, se secados. Portanto, as microesferas impregnadas devem ser deixadas reagir durante cerca de 30 minutos, e então suspensas com água deionizada, filtradas e lavadas para remover os sais, deixando os hidrogéis de FeSbM nas microesferas. A mistura de hidróxido pode ser então calcinada. Se metais de promotor básicos forem usados, o promotor pode ser combinado com a solução de amônio na segunda impregnação, os equivalentes totais sendo ajustados de modo a prover a neutralidade, após ambas as soluções básica e ácida serem impregnadas.

D. Aplicação

O aditivo metálico da presente invenção pode ser adicionado à unidade de FCC através de um carregador de aditivo, do mesmo modo que promotores de CO e outros aditivos. De modo alternativo, o aditivo da invenção pode ser previamente misturado com o catalisador de FCC, que é suprido à unidade de FCC. De modo preferido, a composição de aditivo metálico da presente invenção é usada com os catalisadores de FCC convencionais, em uma dose de cerca de menos do que 10%, de modo preferido de menos do que 5%, e de modo mais preferido de cerca de 2% das adições de catalisador de FCC regeneradas. Deste modo, o aditivo pode ser circulado entre o agente de aumento e o regenerador da unidade de FCC com o catalisador operacional.

A composição de redução de NO_x pode ser usada como uma partícula de aditivo separada ou como uma parte integral de uma partícula de catalisador de FCC. Se usado como um aditivo, o componente de redução de NO_x pode, em si mesmo, ser formado como partículas adequadas para o uso em um processo de FCC. De modo alternativo, o componente de redução de NO_x pode ser combinado com aglutinantes, cargas, etc. através de qualquer técnica convencional. Vide, por exemplo, o processo descrito na Patente U. S. Nº 5. 194. 413, cuja exposição é incorporada a esta a título referencial.

Quando o aditivo de redução de NO_x da invenção é integrado em uma partícula de catalisador de FCC, de modo preferido o componente do aditivo metálico é formado e então combinado com os outros constituintes, que produzem a partícula de catalisador de FCC. A incorporação da composição de redução de NO_x diretamente ao interior das partículas de catalisador de FCC pode ser executada através de qualquer técnica conhecida. Exemplos de técnicas adequadas para este propósito são expostas nas Patentes U.S. Nºs. 3.957.689; 4.499.197; 4.542.188 e 4.458. 623, cuja exposição das mesmas é incorporada a este, a título referencial.

Sem elaboração adicional, acredita-se que aquele versado na técnica pode, usando a descrição precedente, utilizar a presente invenção em sua extensão completa.

As modalidades específicas que se seguem devem, portanto, ser construídas como simplesmente ilustrativas, e não são limitativas do restante da exposição em qualquer modo possível. Nos exemplos que se seguem, todas as partes e percentuais estão em peso, a não ser que indicado de outro modo.

Exemplo 1: $\text{Fe}_1\text{Sb}_{2,5}\text{Cu}_1$ sobre microesferas de sílica – argila estabilizadas com Zr

O material de veículo de suporte foi preparado como se segue. 35 partes de pó de SiO_2 precipitado, 45 partes de caulim hidroso ASP- 200 ®

de Engelhard Corporation, e 20 partes de SiO_2 sob a forma de sílica coloidal Ludox® HS40 foram misturados em um misturador Cowles, em 40% de sólidos e $\text{pH} > 9$, a suspensão final sendo misturada em um $\text{pH} = 10,6$ através do uso de hidróxido de amônio. Este foi então secado por pulverização, sendo submetido à troca de amônio uma vez usando: 1:1 em peso de catalisador: 54 %, em peso, de solução de NH_4NO_3 em água em $\text{pH} = 3$ e a 180°F (82°C), filtrada e lavada, secada e calcinada a 1400°F (760°C), durante 2 horas, em bandejas abertas. A área superficial BET foi de $155 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{Na}_2\text{O} = 0,16 \%$, em peso, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19\%$, em peso, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,42 \%$, em peso, $\text{APS} = 125 \mu\text{m}$.

O material de veículo de suporte foi então impregnado com nitrato de zirconila, objetivando 2% de ZrO_2 , através do método de umidade incipiente e então calcinado a 1400°F (760°C) durante 2 horas. A análise do material de suporte preparado apresentou 1,7 %, em peso, de ZrO_2 e BET foi de $136 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para preparar o sistema de aditivo metálico, 30 gramas do suporte estabilizado com Zr foram impregnados com uma solução mista de sais de Fe, Sb, e Cu. 2,48 gramas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 3,50 gramas de SbCl_3 e 1,43 gramas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em água, de modo a formar uma solução inteiramente dissolvida, que era maior do que a metade do volume de poro do suporte. Em separado, 7,29 gramas de 28%, em peso, de NH_4OH foram diluídos a um volume tal, que os volumes das duas soluções eram um múltiplo integral do volume de poro do suporte de 30 gramas de suporte. O suporte foi impregnado com a solução de FeSbCu, de modo a encher cerca da metade do volume de poro do suporte e o equilíbrio do volume de poro foi enchido com solução de hidróxido de amônio. De modo geral, dois passes dos estágios de impregnação podem ser requeridos, embora mais possam ser usados. 30 minutos de tempo de reação foram proporcionados aos metais impregnados, e então os materiais foram suspensos em $\text{pH} = 8$, filtrados, e lavados com água em $\text{pH} = 8$. O material lavado foi

então secado, e, se necessário, novamente impregnado, até que toda de cada solução tivesse sido usada.

Os materiais foram então calcinados durante 24 horas a 800 °F (426°C) e então 8 horas a 1400°F (760 °C).

5 Exemplos 2 e 3: Fe/ Sb/ Mg e Fe/ Sb/ Mn

Duas outras amostras foram produzidas usando sais de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como as razões atômicas $\text{Fe}_1\text{Sb}_{2,5}\text{Mg}_{0,35}$ e $\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}$. O Zr/ SiO_2 e o suporte de argila foram preparados do mesmo modo que no Exemplo 1. Os componentes detalhados dos Exemplos 2 e 3 estão relacionados abaixo:

Exemplo	2	3
Fe/Sb/Mg ou Fe/ Sb/ Mn	1/ 2,5/ 0,35	0,5/2,5/ 0,5
Material de Suporte	Zr/ SiO_2 + Argila	Zr/ SiO_2 + Argila
Gramas de Suporte	50	50
Carga de MOx Total, % em peso	10	10
Carga de Fe_2O_3	1,67	0,85
Fórmula do Sal	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Gramas de Sal	4,69	2,40
% em peso de Carga de Sb_2O_4	8,04	8,22
Fórmula de Sal	SbCl_3	SbCl_3
Gramas de Sal	6,6	6,8
% em peso de MgO ou Mn_2O_4	0,29	0,93
Fórmula do Sal	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Gramas de Sal	1,0	1,1
Gramas de 28% de NH_4OH usado	16,3	14,9

Misturas contendo 20% dos aditivos metálicos da presente invenção e 80% de um catalisador de FCC zeolítico padrão foram produzidas e vaporizadas a 1500°F (815°C) durante 2 horas. Esta mistura vaporizada foi então misturada como 50% da mistura de aditivo vaporizada, 40% do catalisador de FCC vaporizado sem qualquer aditivo, e 10% de aditivo fresco não- diluído. Cada mistura recombina continha, portanto, 10% de aditivo vaporizado e 10% de aditivo não – vaporizado, sem qualquer catalisador de FCC zeolítico não – vaporizado, 2 gramas das misturas resultante a 50- 40- 10 foram então adicionalmente diluída com 18 gramas de catalisador de FCC vaporizado, e colocadas em um aparelho de teste de leito fluidizado, com a

zona de reação a 1300 °F (704°C). os gases que continham quantidades representativas de CO₂, CO, H₂O, O₂, SO₂, NO, HCN, NH₃ e diluente inerte foram admitidos às misturas de catalisador no reator, em uma velocidade espacial com relação ao aditivo, que foi representativa de um regenerador de FCC operando com um catalisador de equilíbrio (E-cat) contendo 2% de aditivo. Após cerca de 30-60 minutos em corrente, o efluente do reator foi analisado e os rendimentos molares estão coletados na Tabela 1.

Uma corrida neutra, produzida com 20 gramas de microesferas de catalisador de FCC vaporizadas forneceram 1812 μmol de CO₂ e 1491 μmol de CO, consistente com um processo de combustão parcial, assim como 14,2 μmol de HCN, 22, 6 μmol de NH₃, 3, 1 μmol de NO_x, 0,1 μmol de N₂O, e (91/ 2) μmol de N₂, em que, no último caso, o dobro da quantidade determinada foi relatado na Tabela 1, de modo a colocar o rendimento de N₂ em uma base de átomo de N.

Resultados comparativos foram também apresentados para um catalisador de equilíbrio (E-cat) totalmente promovido, tomado a partir de uma refinaria usando um aditivo contendo cerca de 500 ppm de PT. Não haviam outros aditivos em uso. Menos CO e muito mais NO_x foram produzidos usando este material de Pt, junto com algum aumento em N₂, como esperado. A taxa relativa de oxidação de CO, k (COP), foi de 3, 69, mas os testes sob condições de queima parcial conduziram a um rendimento de CO considerável.

Os aditivos metálicos da invenção (Exemplos 1-3) produzem mais N₂ do que o teste comparativo usando o aditivo de PT e muito menos NO_x. De modo particular, o exemplo 1 forneceu 124 μmol de átomos de nitrogênio a partir de um total de 131 μmol de átomos de nitrogênio totais, ou 95% de rendimento de N₂. O outros dois aditivos foram menos ativos, mas a seletividade para NO_x foi favoravelmente baixas. A atividade de oxidação de CO relativa destes materiais foi também favoravelmente baixa, apenas de

0,5% a 2% de atividade do promotor de CO de equilíbrio. Os altos rendimentos de N₂, os baixos rendimentos de NO_x e a baixa atividade de oxidação de CO tornaram os aditivos metálicos da presente invenção úteis para operações de FCC de queima parcial.

5 Foram executados mais foi exemplos comparativos, que podem ser também adequados para operações de queima parcial, tendo baixa atividade de oxidação de CO. O primeiro consistiu de 2% de cobre, 21% de aditivo de terras raras, com base em céria. Foi verificado que este aditivo era mais ativo do que os aditivos metálicos dos Exemplos 2 e 3, mas apresentava
10 seletividade mais elevada para NO_x. Um aditivo de Ce- V- Mg- Al SO_x foi também testado, por razões comparativas. Foi verificado que este aditivo apresentava mais atividade do que os aditivos metálicos dos Exemplos 2 e 3, assim como seletividade mais elevada para NO_x. A composição preferida da invenção, tal como ilustrado no Exemplo 1, excede em desempenho todos os
15 materiais testados em rendimento e seletividade de N₂.

Exemplo 4

 Neste exemplo, a razão atômica de Fe/ Sb/ Cu no Exemplo 1 foi alterada para 1/ 2, 5/ 0,35. Todos os outros componentes foram os mesmos que no Exemplo 1. Detalhes dos sais e pesos empregados neste exemplo estão
20 relacionados na Tabela 2.

Exemplos 5-12

 Em vez de usar CuO como nos exemplos acima, outros metais de transição foram usados nos Exemplos 5-12. Por exemplo, MO_x foi representado por BI₂O₃, Ce₂O₃, CoO, MoO₃, NiO, SnO₂, V₂O₅, e ZnO nos
25 Exemplos 5-12, respectivamente. Detalhes dos sais e pesos empregados para estes exemplos estão relacionados na Tabela 2.

Exemplos 13-18

 Nestas preparações, Fe/ Sb/ Cu com razões atômicas de 1/ 2,5/1 a uma carga de óxido metálico total de 10%, em peso, foi aplicado a

vários materiais de suporte. Os métodos de preparação dos suportes microesféricos são descritos abaixo e algumas das propriedades do suporte estão relacionadas nas Tabelas 3 e 4.

O Exemplo 13 empregou a pulverização do suporte de SiO_2 + caulim seca para o Exemplo 1, exceto que havia sido carregada com 9%, em peso de ZrO_2 . Ela foi então carregada com FeSbCu. A tabela 4 relaciona todas estas preparações de catalisador. Porções deste material preparado foram impregnadas com Pt ou Pd, mas o desempenho relativo dos materiais não foi aperfeiçoado para NO_x .

O Exemplo 14 empregou microesferas contendo apenas caulim calcinado.

O Exemplo 15 empregou o catalisador de FCC descrito na Patente U. S N° 6.656. 347, incorporada a este a título referencial, com a exceção de que o material contém 5%, em peso, de REO.

O Exemplo 16 empregou uma alumina microesférica vendida como “Puralox” por Sasol North America. Este suporte microesférico possui uma área superficial fresca de $95 \text{ m}^2/\text{grama}$.

O Exemplo 17 empregou um aditivo de SO_x de espinélio de MgAl_2O_4 promovido com Ce-V.

O Exemplo 18 empregou um suporte preparado a partir de 57 partes de um pó de suporte de 10%, em peso, de WO_3/TiO_2 SCR, que foi suspenso com 29 partes de caulim hidroso e 14 partes de SiO_2 coloidal Ludox, secado por pulverização sob a forma de microesferas, submetido à troca iônica para a remoção de quaisquer contaminantes e então calcinado a 1400°F (760°C) durante 2 horas.

Exemplos 19-16:

Os Exemplos 19- 26 estudaram a influência da carga de óxido metálico total para Fe/ Sb/ Cu, na razão de 1/ 2,5/ 1, se Fe/ Sb sem um promotor apresentava atividade em várias razões, e as funções dos metais

individuais no sistema de Fe/ Sb/ Cu. Quanto ao último aspecto do estudo, se ou Fe ou Sb havia sido removido a partir da formulação base de 1/ 2,5/ 1 (em 10% de carga), ao mesmo tempo em que o %, em peso, de carga dos minerais remanescentes permaneceu inalterado. O suporte com alta carga de zircônia foi usado. A tabela 5 expõe os detalhes referentes aos catalisadores.

Exemplos 27-32:

O Exemplo 27 estudou a média de 8 corrida do experimento neutro ou de controle, em que o diluente catalisador de FCC foi usado sem quaisquer aditivos metálicos da presente invenção, Tabela 6.

O Exemplo 28 estudou os resultados de outro teste de desempenho quanto ao Exemplo 1, um aditivo preferido da presente invenção. Embora Nox fosse mais alto do que o controle, a maior parte de HCN e NH₃ foram convertidos para N₂, que foi formado em 94% de rendimento. Houve também um efeito mínimo sobre CO₂CO. Um catalisador de equilíbrio promovido com Pt típico fornece apenas 76% de rendimento de N₂, o equilíbrio sendo principalmente NO_x, em adição aos altos níveis de CO₂ (Exemplo 28 na Tabela 6).

Os Exemplos 29-32 na Tabela 6 mostram que FeSb promovido com Mo, Ni, Sn e V rendeu mais N₂ do que sem nenhum promotor, mas pelo menos nas cargas do presente processo eles foram menos ativos do que um aditivo com cobre como um promotor.

Exemplos 33-38:

Os Exemplos 33-38 na Tabela 7 ilustram o desempenho da formulação base Fe₁Sb_{2,5}Cu₁ sobre vários suportes, o Exemplo 33 sendo uma repetição da preparação do Exemplo 1, exceto quanto à carga mais alta de zircônia sobre o suporte. Os resultados para ZrSiO₂, caulim e suportes de catalisador de FCC foram favoráveis. Os rendimentos de NO_x, e a oxidação de CO foram algo mais elevados para o suporte de alumina e significativamente mais elevados para o aditivo de SO_x e o suporte de

W/TiO₂ SCR.

Exemplos 39- 47:

Os Exemplos 39-47 na Tabela 8 ilustram os resultados de experimentos, que definem as funções dos diferentes óxidos metálicos e a faixa operável de acordo com a invenção.

O Exemplo 39 foi conduzido com padrão de 0,4 gramas de aditivo em uma carga de 20 gramas ao leito de fluido, mas este aditivo possuía cargas zero de Fe, Sb e Cu. O rendimento de nitrogênio foi algo mais elevado do que as corridas de controle acima citadas, indicando que o FeSbM era essencial para a obtenção de rendimentos de N₂ muito elevados.

Dois testes foram conduzidos com relação ao Exemplo 20 de FeSbCu executado em 1 % de carga, mas a carga de aditivo ao reator foi 10 vezes mais alta do que a dos testes normais, de tal modo que a quantidade de óxido de FeSbCu no reator fosse a mesma que em 10% de carga de Mox total no caso do Exemplo 28. De modo surpreendente, o rendimento de N₂ foi essencialmente o mesmo que o do suporte neutro, em que não havia FeSbCu presente. O material do Exemplo 21 com 3% de carga de MOx forneceu o mesmo resultado surpreendente. Três razões de Fe/Sb sem qualquer cobre apresentaram, do mesmo modo, baixos rendimentos de N₂, mas ainda mais elevados do que o Exemplo 27 de controle.

Os Exemplos 46 e 47 mediram desempenho de aditivos metálicos na dosagem normal de 0,4 gramas no reator e da formulação de Fe₁Sb₂Cu₁, exceto que ou o Sb (Exemplo 46 e 25) ou o Fe (Exemplo 47 ou 26) havia sido deixado fora da preparação. O rendimento de N₂ no caso sem antimônio foi razoável, mas não tão elevado do que quando Sb foi incluído, pelo menos nos resultados de teste para a amostra original, Exemplo 1. Não houve débitos de seletividade óbvios para o Exemplo 46, e o desempenho foi praticamente o mesmo, ainda melhor do que o do Teste 33 da formulação de FeSbCu principal nesta batelada de suporte. Isto conduziu a uma questão de

se o Sb havia desempenhado um papel e de se FeCu em si mesmo era valioso e suficiente. O Exemplo 33 foi repetido, agora como o Exemplo 48 ilustrado seguindo-se ao Exemplo 33 na Tabela 7. Os resultados quando aos rendimentos do Exemplo 48 foram comparáveis a Exemplo 28.

5 Exemplos 49-60:

Finalmente, foram executados experimentos, que comparam 2% de aditivo fresco e 2% de aditivo vaporizado contra uma mistura de 1% de aditivo fresco -1 % de aditivo vaporizado. Como a operação de refinaria era complexa e os catalisadores são curados com o tempo, estes experimentos
10 podem auxiliar a indicar como os aditivos obteriam desempenho sob cenários comerciais diferentes. Foram comparados catalisadores a partir dos Exemplos 13- 16, pois estes forneceram resultados favoráveis como misturas. Cada qual contém 10%, em peso, de carga total de 1/ 2,5/ 1 de Fe/ Sb/ Cu.

A Tabela 9 relaciona vários resultados de teste com relação
15 aos Exemplos 13-16, (Exemplos 49-

O Exemplo 13 (9% de ZrO_2 / suporte (SiO_2 + caulim), uma modalidade preferida, forneceu NO_x e N_2 mais baixos, e CO mais elevado para o material vaporizado, de modo consistente com a desativação sem a degradação da seletividade.

20 O Exemplo 14, produzido com microesferas de caulim, apresenta, de modo surpreendente seletividade para NO_x fresco elevada. Se a vida útil do aditivo fosse curta, NO_x poderia então elevá-la quando do uso deste material. Se a seletividade inicial fraca desaparecesse rapidamente, a seletividade inicial poderia não contribuir muito para o total, no entanto. Este
25 material de suporte foi preferido devido a seu baixo custo e baixa interferência com reações de craqueamento.

O Exemplo 15, uma outra modalidade preferida da presente invenção, produzido com catalisador de FCC como um suporte havia apresentado boa seletividade e atividade para fresco. O material desativado

também permanece seletivo. Isto sugere que doses relativamente altas poderiam ser rapidamente adicionados a uma unidade de FCC e os resultados observados de modo rápido e sem complicação.

5 O Exemplo 16, produzido com suporte de alumina apresenta alta seletividade para NOx fresco, embora a seletividade para NOx vaporizado e o rendimento de N₂ total tenham sido grandemente aperfeiçoados. Foi também constatada a conversão de CO mais alta, o que não era desejável.

10 A partir da descrição precedente, aquele versado na técnica pode facilmente determinar as características essenciais da invenção, e sem que haja afastamento do espírito e do escopo da mesma, pode introduzir várias alterações e modificações da invenção e adaptá-la a vários usos e condições. Por exemplo, em todos os exemplos, os produtos foram secados sob vácuo. Mas o produto pode ser também secado sob pressão atmosférica.

Tabela 1. Resultados de desempenho para a invenção e exemplos comparativos. Rendimentos em μmol de cada gás.

Exemplo de Preparação	Neutro	Comparativo	Comparativo	Comparativo	1	2	3
Razões (% em peso)	FCC vaporizado	Pt E-cat FCC	2% CuO, 21% REO	SOx aditivo	Preferido da Invenção	Invenção	Invenção
CO ₂	1812	2703	2838	2198	1,5Fe/7,1Sb/1,5Cu	1,7Fe/8,0Sb/0,3Mg	0,9Fe/8,0Sb/0,9Mn
CO	1494	652	368	1137	2132	1896	1904
H ₂ O	3285	3834	3055	3357	1139	1387	1411
002 ⁺ CO	3306	3354	3206	3335	3133	3248	3344
2*N ₂	91	100	107	109	3271	3283	3315
HCN	14,2	3,2	0,9	5,8	124	104	103
NH ₃	22,6	2,8	9,5	6,1	0,1	6,0	6,6
NO	1,8	24,7	11,6	8,7	1,0	16,6	16,9
NO ₂	1,3	1,3	1,1	1,2	4,4	3,0	3,5
N ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,0	1,1	0,9	1,0
Total N	131	132	130	131	0,0	0,0	0,1
SO ₂	18,0	18,7	16,4	7,2	131	131	131
COS	0,0	0,1	0,0	0,0	15,2	17,8	17,9
					0,0	0,0	0,3
k(COP)		3,69	---	0,09	0,07	0,03	0,02

Tabela 2. Detalhes para os Exemplos 4-12

Exemplo	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Promotor MOx	CuO	[31203	Ce2O3	CoO	MoO3	NiO	SnO2	V2O5	ZnO
Razão molar do átomo metálico Fe/ Sb/M	1/2,5/ 0,35	1 / 2,5 / 0,35	0,5/ 2,5/ 0,5	1 / 2,5 / 0,35	1 / 2,5 / 0,35	1 / 2,5 / 1	1 / 2,5 / 0,35	0,5 / 2,5 / 0,5	1 / 2,5 / 0,35
Suporte	2% ZrO2 / (SiO2 + caulim)								
WPV do suporte, ml/g	0,6								
Grãos do Suporte	30	30	50	50	30	50	30	50	50
Carga de MOx Total, % em peso	10								
Fe2O3, % em peso	1,62	1,46	0,78	1,63	0,89	1,48	1,54	0,85	1,62
Fe(NO3)3 *9H2O, g	2,74	2,47	2,20	4,58	1,50	4,16	2,60	2,39	4,56
Sb2O4, % em peso	7,81	7,04	7,53	7,84	8,55	7,13	7,44	8,18	7,80
SbCl3, g	3,86	3,48	6,21	6,46	2,11	5,88	3,68	6,74	6,43
Promotor, % em peso como óxido	0,57	1,49	1,69	0,53	0,56	1,39	1,02	0,97	0,58
Fórmula do Sal	Cu(NO3)2* 2,5 H2O	Bi(NO3)3*5 H2O	Ce(NO3)3*5 6H2O	Ca(NO3)3* 6H2O	H24Mo7N6 024* 4H2O	Ni(NO3)2* 6H2O	SnCl2	NH4 VO3	Zn (NO3)2*6H 2O
Gramas de Sal	0,55	1,04	2,36	1,40	0,23	3,00	0,43	0,69	1,17
28% NH4OH, g	9,50	8,56	14,31	16,38	4,92	17,42	9,04	12,58	15,81

Tabela 3. Suportes de microesfera e sua propriedades

Usados para os Exemplos	1-12	13, 19-26	14	15	18
Descrição	SiO2 + Caulim +SiO2	SiO2 + Caulim +SiO2	Caulim Calcinado	FCC: U. S. 6,656,347	VV/TiO2 + Caulim +SiO2
Estabilizador	2% ZrO2	9% ZrO2		5% REO	10% WO3
Suporte incorporado, % em peso	35 % em peso de SiO2		0		57 % em peso de W/TiO2
% em peso de caulim	45		100		29
Aglutinante SiO ₂ , % em peso	20		0		14
WPV, g/g	0,60	0,53	0,29	0,39	0,50
ABD, g/g	0,55	0,56			0,8
BET, m2/gm	136	138	8		80
APS, um			74		
Na2O, VF % em peso		0,09	0,1		0
Al2O3	21	20	45		13
SiO2	76	69	52		34
TiO2		0,6			47
Fe2O3		0,37	1		0,24
ZrO2	1,7	9,2			0,01
WO3					5,1

Tabela 4. Preparação de $\text{Fe}_1\text{Sb}_{2,5}\text{Cu}_1$ sobre vários suportes.

Exemplo	13	14	15	16	17	18
Constituintes	Fe/Sb/Cu	Fe/Sb/Cu	Fe/Sb/Cu	Fe/Sb/Cu	Fe/Sb/Cu	Fe/Sb/Cu
Razões Atômicas	1 / 2,5 / 1	1 / 2,5 / 1	1 / 2,5 / 1	1 / 2,5 / 1	1 / 2,5 / 1	1 / 2,5 / 1
Suporte	9% ZrO ₂ / (SiO ₂ - caulim)	Caulim Calcinado	FCC	Alumina	SO _x aditiva	WO ₃ TiO ₂ + caulim +SiO ₂
WPV, g/g	0,60	0,29	0,34	0,50	0,40	0,50
g de suporte	200	50	50	50	50	50
MOx total, % em peso	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Fe ₂ O ₃ % em peso	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47
Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O, g	16,51	4,13	4,13	4,13	4,13	4,13
Sb ₂ O ₄ % em peso	7,07	7,07	7,07	7,07	7,07	7,07
SbCl ₃ , g	23,31	5,83	5,83	5,83	5,83	5,83
CuO, % em peso	1,46	1,46	1,46	1,46	1,46	1,46
Cu(NO ₃) ₂ *2,5H ₂ O, g	9,51	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38
28% NH ₄ OH, g	63,94	15,99	15,99	15,99	17,26	15,99

Tabela 5. Detalhes de Preparação para várias cargas de Fe/ Sb /Cu

Exemplo	19	20	21	22	23	24	25	26
Constituintes	Neutro	Fe/Sb/Cu	Fe/Sb/Cu	Fe/Sb/-	Fe/Sb/-	Fe/Sb/-	Fe/- /Cu	- /Sb/Cu
Razões Atômicas	0/0/0	1 / 2,5 / 1	1 / 2,5 / 1	1 / 0,5/0	1 / 2,5/0	1 / 10/0	1 / 0 /1	0/2,5/1
Catalisador NB#	19732- 1-1c	19984- 48-4	19984- 48-3	19524- 50-1c	19524- 50-3c	19524- 50-5c	19984- 48-1	19984- 48-2
Suporte	9% ZrO ₂ / (SiO ₂ - Caulim)							
WPV, g/g	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Suporte, g		50	50,00	50,00	50,0	50	50,00	50,00
Total MOx, % em peso	0,00	1,00	3,00	10,00	10,0	10	2,93	8,53
Fe ₂ O ₄ , Wt%	0	0,15	0,44	5,09	1,72	0,49	1,47	0,00
Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O, g	0	0,38	1,15	14,32	4,83	1,39	3,83	0,00
Sb ₂ O ₄ , % em peso	0	0,71	2,12	4,91	8,28	9,51	0,00	7,07
SbCl ₃ , g	0	0,53	1,62	4,04	6,82	7,84	0,00	5,73
CuO, % em peso	0	0,15	0,44	0,00	0,00	0,00	1,46	1,46
Cu(NO ₃) ₂ *2,5H ₂ O, g		0,22	0,66	0,00	0,00	0,00	2,20	2,34
28% NH ₄ OH, g		1,10	3,38	19,97	15,73	14,19	5,93	8,18

Tabela 6. Desempenho de FeSb com vários promotores usando o suporte de 2% de ZrO₂/ (SiO₂ + Caulim)

Exemplo de teste	27	28	29	30	31	32
Exemplo de Preparação	19	1	8	9	10	11
Carga de óxido metálico, % em peso	Sem aditivo	1,5Fe/ 7,1Sb/ 1,5Cu	0,9Fe/ 8,6Sb/ 0,6Mo	01,5Fe/ 7,1Sb/ 1,4Ni	1,5Fe/ 7,4Sb/ 1,0Sn	0,9Fe/ 8,2Sb/ 1,0V
Descrição do suporte	Média de 8 corridas	2% ZrO ₂ / (SiO ₂ +caulim)				
CO ₂	1820	2144	1948	1886	2149	1940
CO	1328	1151	1355	1349	1043	1231
H ₂ O	3584	3340	3175	2946	3173	2723
O ₂	1233	1235	1285	1257	1149	1244
CO ₂ +CO	3148	3295	3303	3234	3192	3170
2*N ₂	99,8	122,7	109,3	107,0	111,9	109,3
HCN	15,8	0,8	13,0	11,4	5,9	12,3
NH ₃	11,0	0,1	5,9	8,4	1,8	0,8
NO	2,7	5,8	3,4	2,1	7,7	6,0
NO ₂	1,0	0,9	1,2	1,2	1,0	1,1
N ₂ O	0,8	0,4	0,5	1,0	1,4	1,1
N total	132	131	133	132	131	131
SO ₂	18,1	17,3	16,8	16,7	16,5	15,9
COS	0,2	0,1	0,4	0,5	0,3	0,3
K(COP)		0,09	0,07	0,06	0,12	0,08

Tabela 7. Desempenho da formulação de Fe₁Sb_{2,5}Cu₁ sobre vários suportes.

Exemplo de teste	33	48	34	35	36	37	38
Exemplo de Preparação	13		14	15	16	17	18
Cargas de óxido metálico, % em peso	1,5Fe/7,1Sb/1,5Cu						
Descrição do suporte	9% ZrO ₂ / (SiO ₂ + Caulim)		Caulim	6,656,347 FCC	Alumina	Aditivo SOx	W03/TiO ₂ + Caulim +SiO ₂
CO ₂	1988	1964	1899	1911	2084	2415	2191
CO	1224	1060	1329	1212	904	550	779
H ₂ O	3399	3223	3189	3108	3191	3090	3456
O ₂	1343	1211	1295	1265	1174	1154	1159
CO ₂ +CO	3212	3024	3227	3123	2988	2964	2969
2*N ₂	118	121	114	118	115	98	82
HCN	1,1	0,5	1,5	0,3	0,2	0,7	0,3
NH ₃	6,0	1,6	8,4	6,1	7,7	0,0	0,0
NO	6,1	8,0	3,0	3,1	4,9	29,9	45,4
NO ₂	1,1	0,2	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0
N ₂ O	1,8	(17	1,3	0,9	0,7	0,4	0,9
N total	136	131	131	131	131	131	131
SO ₂	17,7	17,8	18,2	17,7	17,3	16,0	17,0
COS	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,1	0,4
K(COP)	0,08	0,11	0,05	0,08	0,13	0,27	0,16

Tabela 8. Resultados de Teste para FeSbCu em várias combinações de carga

Exemplo de Teste	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Exemplo de Preparação	19	20	20	21	22	23	24	25	26
Cargas de óxido metálico, % em peso	0 Fe/ 0 Sb/ 0 Cu	0,15Fe/ 0,71Sb/ 0,15Cu	0,15Fe/ 0,71Sb/ 0,15Cu	0,4Fe/ 2,1Sb/ 0,4Cu	5,0Fe/ 5,0Sb	2Fe/ 9 Sb	0,5Fe/ 9Sb	1,5Fe/ 1,5Cu	7,1Sb/ 1,5Cu
Descrição do suporte	9% ZrO ₂ /(SiO ₂ +caulim)								
quanto a gramas de aditivo	0,4	4	4	1,32	0,4	0,36	0,4	0,4	0,4
CO ₂	1824	1863	1820	1804	1904	1836	1703	1917	2025
CO	1266	1257	1284	1291	1225	1298	1450	1194	1114
H ₂ O	3490	3522	3066	3476	3572	3523	3110	3496	3287
O ₂	1267	1236	1296	1287	1269	1218	1277	1645	1167
CO ₂ +CO	3089	3120	3104	3095	3129	3133	3153	3111	3139
2*N ₂	106,3	106,6	106,6	107,3	105,8	106,2	95,4	114,8	94,1
HCN	6,3	10,0	10,9	6,1	8,9	9,5	16,5	5,4	0,8
NH ₃	11,2	9,0	8,4	12,9	6,2	7,1	12,3	7,1	0,0
NO	3,5	2,5	2,5	3,2	5,8	3,9	2,7	3,4	33,6
NO ₂	0,5	0,9	0,6	0,9	1,1	0,8	0,6	0,9	0,6
N ₂ O	1,8	1,1	1,4	1,2	2,1	1,9	2,0	1,3	1,0
N total	131	131	131	132	131	131	131	134	131
SO ₂	18,5	18,8	17,6	18,4	18,3	18,1	18,2	18,3	16,5
COS	0,6	0,2	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
K(COP)	0,07	0,01	0,01	0,02	0,08	0,08	0,02	0,09	0,12

Tabela 9. Resultados de Teste para os Exemplos 13-16

Exemplo de Teste	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Exemplo de Preparação	13			14			15			16		
cargas de óxido, %	1,5Fe/7,1Sb/1,5Cu											
em peso												
Suporte	9% ZrO ₂ /(SiO ₂ + Caulim)			Caulim			da Patente No, 6,656,347			Alumina		
Pré- tratamento	Fresco	Mistura	Vaporiza do	Fresco	Mistura	Vaporiza do	Fresco	Mistura	Vaporizado	Fresco	Mistura	Vaporizado
CO ₂	2043	1964	1752	2029	1856	1857	2014	1809	1792	2378	2084	2227
CO	951	1060	1115	862	1074	1043	978	1118	1165	387	904	638
H2O	3344	3223	2875	2972	2828	2970	2975	2972	3364	2758	3191	3407
O ₂	1195	1211	2477	1172	1214	1172	1200	1207	1224	1194	1174	1310
CO ₂ +CO	2994	3024	2868	2891	2930	2900	2992	2927	2957	2765	2989	2865
2*N ₂	119,5	121,4	110,8	106,6	125,9	116,0	124,4	124,1	111,4	101,0	115,8	121,1
HCN	0,3	0,5	9,3	0,6	1,0	3,0	0,6	0,9	7,2	1,0	0,2	0,4
NH ₃	1,7	1,6	6,1	0,0	0,1	5,0	0,0	0,5	8,9	0,0	7,7	2,8
NO	8,9	6,0	4,0	22,8	2,8	4,6	4,9	3,9	3,0	28,7	4,9	7,8
NO ₂	0,3	0,2	0,4	0,4	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,9	0,3
N ₂ O	0,5	0,7	0,6	0,2	0,3	1,0	0,4	0,5	0,4	0,3	0,7	0,2
N total	132	131	132	131	131	131	131	131	132	132	131	133
SO ₂	18,3	17,8	16,9	17,0	16,3	17,1	17,4	16,9	18,1	17,1	17,3	17,9
COS	0,2	0,1	0,0	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,0
k(COP)	0,13	0,11	0,08	0,13	0,09	0,12	0,09	0,07	0,07	0,66	0,13	0,22

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para regenerar catalisadores de FCC em um regenerador para reduzir o teor de coque do catalisador de FCC com uma quantidade reduzida de emissões de NOx, ou de precursor de NOx no gás residual do regenerador, caracterizado pelo fato de que compreende direcionar uma composição de catalisador de amoxidação ao referido regenerador de FCC.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de catalisador compreende: um aditivo metálico de FeSbM, em que M é opcional e selecionado a partir de um metal do Grupo II ao Grupo VII e um veículo de suporte para o referido aditivo metálico.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que M é Cu.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição do catalisador de amoxidação é misturada com catalisador de FCC fresco e/ ou regenerado.

5. Processo para craquear uma alimentação de hidrocarboneto em uma zona de craqueamento catalítico, na presença de um catalisador de FCC e regenerar o referido catalisador de craqueamento de FCC em um regenerador, caracterizado pelo fato de que compreende regenerar o referido catalisador de FCC no referido regenerador com quantidades reduzidas de emissões de NOx ou de precursor de NOx no gás residual do regenerador, dirigindo uma composição do catalisador de amoxidação ao referido regenerador.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o referido teor do catalisador de amoxidação compreende:

- um aditivo metálico de FeSbM, em que M é opcional e selecionado a partir de um metal do Grupo II ao Grupo VII.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que M é Cu.

8. Composição de catalisador para redução de emissão de NOx, caracterizada pelo fato de que compreende um aditivo metálico de FeSbM, em que M é selecionado a partir de um metal do Grupo II ao Grupo VII e um veículo de suporte de óxido metálico contendo o referido aditivo metálico.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que M é Cu.

10. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o aditivo metálico compreende de 5 a 15%, em peso como óxido do referido catalisador.

RESUMO

“PROCESSOS PARA REGENERAR CATALISADORES DE FCC EM UM
REGENERADOR E PARA CRAQUEAR UMA ALIMENTAÇÃO DE
HIDROCARBONETO EM UMA ZONA DE CRAQUEAMENTO
5 CATALÍTICO, E, COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR PARA REDUÇÃO
DE EMISSÃO DE NO_x”

Foi verificado que os catalisadores de amoxidação são efetivos
para a redução de emissões de NO_x e de precursores de NO_x durante a
regeneração de catalisador de FCC.