



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 327 921**

(51) Int. Cl.:
B01D 53/56 (2006.01)
B01D 53/79 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03816941 .3**
(96) Fecha de presentación : **09.05.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1517739**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

(54) Título: **Reducción no catalítica selectiva de NO_x.**

(30) Prioridad: **05.06.2002 US 386560**
05.06.2002 US 386492
24.01.2003 US 442268

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.11.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.11.2009

(73) Titular/es:
ExxonMobil Research and Engineering Company
1545 Route 22 East, P.O. Box 900
Annandale, New Jersey 08801-0900, US

(72) Inventor/es: **Hurst, Boyd, E.;**
McLaughlin, William, J.;
Knight, David, G. y
Hochhalter Theresa, J.

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Reducción no catalítica selectiva de NO_x.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento no catalítico para reducir las concentraciones de NO_x en corrientes del procedimiento. Más particularmente, la presente invención se refiere a la inyección de un agente reductor en combinación con un gas fácilmente oxidable para reducir las emisiones de NO_x en efluentes de corrientes del procedimiento.

Antecedentes de la invención

Las normas de emisión reguladoras cada vez más restrictivas de los gobiernos han forzado a las refinerías a explorar, y en algunos casos a implementar, tecnologías mejoradas para reducir la concentración de óxidos de nitrógeno (NO_x) en emisiones procedentes de corrientes de efluentes de combustión y de producción. Por ejemplo, se sabe en la técnica cómo reducir las concentraciones de NO_x en corrientes de efluentes de combustión mediante la inyección de amoníaco, y una de tales patentes que abarca esta tecnología es la patente de los Estados Unidos número 3.900.554, de Lyon. Después de esta patente de Lyon, hubo una proliferación de patentes y publicaciones que se referían a la inyección de amoníaco en corrientes de efluentes de combustión, a fin de reducir la concentración de NO_x. Tales patentes incluyen las patentes de los Estados Unidos números 4.507.269, Dean *et al.*, y 4.115.515, Tenner *et al.* Otras patentes describen el uso de una inyección de amoníaco basándose en el uso de una formación de modelos cinéticos para determinar la cantidad de amoníaco a inyectar. Tales patentes incluyen las patentes de Estados Unidos números 4.636.370, 4.624.840, y 4.682.468, todas ellas de Dean *et al.* También ha habido un número de patentes y publicaciones que se refieren a la inyección de urea en las corrientes de efluentes de combustión, a fin de reducir la concentración de NO_x. Una de tales patentes que cubre esta tecnología es la patente de los Estados Unidos número 4.208.386, de Arand *et al.* Un estudio de Kim y Lee (1996), publicado en el Journal of Chemical Engineering of Japan, muestra que la urea se disocia en amoníaco y ácido cianúrico (HNCO), y que ambos actúan como agentes reductores para NO en dos cadenas interrelacionadas de reacciones mediante radicales libres.

Sin embargo, los efluentes liberados de las corrientes del procedimiento siguen siendo una fuente de NO_x. Un contaminante de NO_x particularmente problemático encontrado en muchas corrientes de efluentes del procedimiento es NO₂, un irritante importante en la niebla. Se cree que NO₂ sufre una serie de reacciones, conocidas como formación de niebla fotoquímica, en presencia de luz solar e hidrocarburos.

Los ejemplos de tales corrientes del procedimiento que son una fuente de NO_x incluyen la corriente de efluentes procedente del regenerador de una unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCCU), y una unidad de combustión de monóxido de carbono/recuperación de calor (COHRU) usada conjuntamente con una FCCU. Una fuente importante de NO_x en el efluente del regenerador resulta de la combustión de depósitos de carbón del catalizador gastado. Sin embargo, es difícil quemar los depósitos de carbón de un catalizador gastado sin generar NO_x en el gas de escape. El NO_x producido en el regenerador, y presente en el gas de escape, se hace pasar típicamente a la COHRU, que convierte el CO en el gas de escape del regenerador de FCCU en CO₂ y otros productos, tales como agua y/o vapor de agua. A medida que la COHRU convierte el CO en CO₂ y otros productos, el efluente emitido a la atmósfera también contiene NO_x. Es difícil reducir por medios térmicos las concentraciones de NO_x en estas corrientes, debido en parte a las bajas temperaturas de estas corrientes del procedimiento. También pueden estar presentes en el gas de escape del regenerador algunos finos catalíticos. En la patente U.S. número 4.434.147 se demostró el efecto de los finos catalíticos sobre la reducción de NO_x a temperaturas por debajo de 454°C. La patente 4.434.147 describe un procedimiento en el que se enfrían amoníaco y el gas de escape del regenerador de la FCCU, y después se hacen pasar a través de un lecho de finos catalíticos de la FCCU, creados recogiendo los finos sobre placas de precipitadores electrostáticos especialmente adaptadas.

La inyección de hidrógeno se ha utilizado en el pasado para permitir que el proceso de reducción no catalítica de NO_x a base de amoníaco fuese más eficaz con corrientes de efluentes de combustión a temperaturas más bajas. Aunque la inyección de hidrógeno se ha usado antes con amoníaco para reducir NO_x en corrientes de combustión a bajas temperaturas, la cantidad de NO_x liberada a la atmósfera es todavía demasiado elevada para las regulaciones medioambientales más restrictivas. Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de métodos mejorados para reducir, por medios no catalíticos, la emisión de NO_x en corrientes de procedimientos de refinerías. De este modo, se propone aquí que se puede lograr una reducción de las emisiones de NO_x reduciendo la concentración de NO_x en las corrientes del procedimiento, tales como, por ejemplo, el gas de escape del regenerador antes de que se lleve a la COHRU.

Sumario de la invención

La invención descrita en la presente proporciona un procedimiento no catalítico para reducir la concentración de NO_x en la corriente del gas de escape del regenerador de una unidad de craqueo catalítico fluidizado, que comprende:

- a) formar una mezcla de un agente reductor, seleccionado de amoníaco, urea y sus mezclas, y un gas fácilmente oxidable, en cantidades eficaces que darán como resultado la reducción de la concentración de NO_x de dicha corriente del gas de escape del regenerador en una cantidad predeterminada; y

- b) inyectar dicha mezcla en dicha corriente del gas de escape en un punto en el que dicha corriente del gas de escape del regenerador está a una temperatura por debajo de alrededor de 871°C.

En otra realización de la presente invención, se inyecta una cantidad eficaz de agente reductor y un gas fácilmente oxidable en una línea de cabeza de un regenerador de una unidad del proceso de FCC existente, en un punto aguas arriba del dispositivo de recuperación de calor de la FCCU.

En otra realización de la presente invención, se inyectan simultáneamente una cantidad eficaz de un agente reductor y un gas fácilmente oxidable en una línea de cabeza de un regenerador de una unidad del proceso de FCC existente, en múltiples localizaciones aguas arriba del dispositivo de recuperación de calor de la FCCU.

En aún otra realización de la presente invención, el gas fácilmente oxidable es hidrógeno, y el agente reductor es amoníaco.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una gráfica de los datos obtenidos como resultado de la aplicación del presente procedimiento con la inyección de amoníaco e hidrógeno en una única localización en el gas de escape del regenerador de una unidad de craqueo catalítico fluidizado comercial.

La Figura 2 muestra una gráfica de los datos obtenidos como resultado de la aplicación del presente procedimiento con la inyección de amoníaco e hidrógeno en múltiples localizaciones al gas de escape del regenerador de una unidad de craqueo catalítico fluidizado comercial.

Descripción detallada de la presente invención

Como se usa aquí, la referencia a NO_x , u óxidos de nitrógeno u óxido de nitrógeno se refiere a los diversos óxidos de nitrógeno que están presentes en el gas de escape del regenerador de una unidad de craqueo catalítico fluidizado. De este modo, los términos se refieren a todos los diversos óxidos de nitrógeno, incluyendo por ejemplo óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2), óxido nitroso (N_2O), y sus mezclas.

Mezclamiento, como se usa aquí cuando se describe el mezclamiento del agente reductor y un gas fácilmente oxidable, se refiere al significado más amplio que se le da al término. De este modo, mezclamiento se refiere al objetivo de maximizar el contacto local del agente reductor y un gas fácilmente oxidable con el NO_x en la corriente del gas de escape en las relaciones molares deseadas. Para lograr este fin, se puede emplear cualquier técnica de mezclamiento adecuada. Estas técnicas incluyen, pero no se limitan a, el uso de un gas portador con el agente reductor y/o el gas fácilmente oxidable, para favorecer un mezclamiento más homogéneo; inyectar una corriente premezclada de un agente reductor, un gas fácilmente oxidable y un gas portador en la corriente del gas de escape; o inyectar una corriente de agente reductor y gas portador y una corriente de gas fácilmente oxidable y gas portador en la corriente del gas de escape, separadamente.

Los ejemplos no limitantes de técnicas, procedimientos o medios de mezclamiento mediante preinyección adecuados incluyen conducir el agente reductor, el gas fácilmente oxidable y el gas portador a través de tuberías separadas a una vasija común o a la línea de inyección hasta la corriente del gas de escape a tratar, permitiendo que los dos reactivos y el portador se mezclen a medida que fluyen hacia el punto de inyección.

La presente invención es un procedimiento no catalítico que usa una cantidad eficaz de un agente reductor inyectado con una cantidad eficaz de un gas fácilmente oxidable para reducir la concentración de NO_x de la corriente del gas de escape en una cantidad predeterminada. Por cantidad predeterminada se quiere decir una reducción de NO_x de más de alrededor de 30% en volumen, preferiblemente más de alrededor de 50% en volumen, y más preferiblemente una reducción de más de alrededor de 70% en volumen, basado en el volumen total de NO_x presente en la corriente del gas de escape. En la realización más preferida, la reducción predeterminada de NO_x es al menos aquella cantidad suficiente para satisfacer las normas de emisión reguladoras gubernativas.

El presente procedimiento es adecuado para tratar el gas de escape del regenerador de una unidad de craqueo catalítico fluidizado que contiene NO_x y más de alrededor de 0,1% en volumen de oxígeno, basado en el volumen de la corriente. Preferiblemente, la corriente del gas de escape contendrá alrededor de 0,4 a alrededor de 1,5% en volumen de oxígeno.

El craqueo catalítico fluidizado es un proceso de refinería importante y ampliamente usado. El proceso de craqueo catalítico convierte típicamente aceites pesados en productos más ligeros, tales como gasolina. En el proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC), se hace circular de forma continua un inventario de catalizador en partículas entre un reactor de craqueo y un regenerador del catalizador. Las temperaturas medias del reactor están en el intervalo de alrededor de 482-538°C, con temperaturas medias de alimentación de alrededor de 260-427°C. El reactor y el regenerador juntos proporcionan los componentes principales de la unidad de craqueo catalítico. Las unidades del proceso de FCC son bien conocidas en la técnica, y la patente de los Estados Unidos número 5.846.403, Swan, *et al.*, proporciona una explicación más detallada de tal unidad.

ES 2 327 921 T3

El regenerador es especialmente importante para la eficacia y vida del catalizador, debido a que durante el proceso de craqueo catalítico fluidizado se forman sobre el catalizador depósitos carbonosos (coque), que disminuyen sustancialmente su actividad. El catalizador se regenera entonces típicamente para volver a ganar su eficacia, quemando al menos una parte del coque en el regenerador. Esto se realiza típicamente inyectando aire, u otro gas que tenga una cantidad combustible de oxígeno, en el regenerador, a una velocidad suficiente para fluidizar las partículas del catalizador gastado. Una parte del coque contenido en las partículas del catalizador se quema en el regenerador, dando como resultado partículas de catalizador regeneradas. Las temperaturas típicas del regenerador oscilan desde 566-788°C, mientras que las temperaturas de salida del gas de escape del regenerador oscilan habitualmente desde 649-816°C.

Tras la regeneración, las partículas del catalizador se reciclan nuevamente al reactor. El gas de escape del regenerador se hace pasar habitualmente a procesos posteriores tales como dispositivos de recuperación de calor, dispositivos de eliminación de partículas, unidades de combustión de monóxido de carbono/recuperación de calor (COHRU), que, como se ha mencionado anteriormente, se diseñan para convertir CO en CO₂ y recuperar la energía combustible disponible.

Desafortunadamente, es difícil quemar una cantidad sustancial de coque procedente del catalizador en el regenerador sin aumentar el contenido de NO_x del gas de escape resultante. Por lo tanto, el gas de escape del regenerador contendrá típicamente óxidos de nitrógeno (NO_x), finos catalíticos, óxidos de azufre (SO_x), dióxido de carbono, monóxido de carbono, y otros compuestos formados durante la combustión de al menos una parte del coque procedente de las partículas del catalizador. De los óxidos de nitrógeno presentes en el gas de escape del regenerador, el óxido nítrico (NO) constituye típicamente la mayor parte de todo el NO_x presente. El NO representará habitualmente alrededor del 90% del gas de escape del regenerador. Por lo tanto, el procedimiento actualmente reivindicado se refiere especialmente a la reducción y control de NO.

Se prefiere hacer funcionar el regenerador en modo de combustión completa, para quemar el coque del catalizador. Durante el modo de combustión completa, la composición del gas de escape del regenerador tiene generalmente alrededor de 0,6-1,5% en volumen de oxígeno, alrededor de 15-20% en volumen de agua, alrededor de 50 a alrededor de 200 partes por millón en volumen (vppm) de NO, alrededor de 20-50 vppm de CO, alrededor de 500-1000 vppm de SO₂, siendo el resto N₂ y CO₂.

Las concentraciones de NO_x en las corrientes del procedimiento se pueden reducir hasta alrededor de 90% en volumen o más mediante el uso del procedimiento no catalítico de reducción de NO_x. Esto está aceptablemente dentro del intervalo de reducción deseado descrito anteriormente. La única tecnología comercialmente disponible para lograr tal nivel de reducción es la tecnología basada en el uso de un procedimiento catalítico, que es significativamente más cara cuando se compara con el presente procedimiento no catalítico.

Sin embargo, la presente invención logra reducciones de NO_x en las corrientes del gas de escape a bajas temperaturas comparables con las logradas mediante los procedimientos catalíticos mediante la inyección de un agente reductor. Las corrientes del gas de escape tratadas con el procedimiento actualmente reivindicado también tienen típicamente concentraciones bajas de oxígeno, necesitando el uso de un gas fácilmente oxidable que se inyecta con el agente reductor.

Los agentes reductores adecuados para uso en la invención actualmente reivindicada incluyen urea, amoníaco, y sus mezclas. El agente reductor preferido es amoníaco. Los gases fácilmente oxidables adecuados para uso en el presente procedimiento incluyen hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos, y sus mezclas, tales como, por ejemplo, gasolina y fueloil, hidrocarburos oxigenados, incluyendo ácidos fórmico y oxálico, hidrocarburos nitrogenados, hidrocarburos sulfonados, monóxido de carbono, e hidrógeno. El hidrógeno es el gas fácilmente oxidable preferido, puesto que no es en sí mismo un contaminante del aire, y no puede producir un contaminante del aire por oxidación incompleta.

Por inyección se quiere decir que la mezcla del gas fácilmente oxidable y del agente reductor se conduce o se introduce en la corriente del gas de escape que contiene NO_x a tratar. La inyección del agente reductor y del gas fácilmente oxidable se puede hacer por cualquier medio conocido en la técnica. El medio de inyección escogido no es crítico para la presente invención, en tanto que sea uno que introduzca eficazmente el agente reductor y el gas fácilmente oxidable en la corriente del gas de escape.

Una cantidad eficaz de agente reductor usada aquí se basa en la cantidad de NO_x que se va a reducir. La cantidad de agente reductor usada oscilará típicamente desde alrededor de 0,5 hasta 12 moles de agente reductor por mol de NO_x, preferiblemente alrededor de 0,5-8 moles de agente reductor por mol de NO_x. Es más preferido usar alrededor de 1-4 moles de agente reductor por mol de NO_x. La medida de la concentración de NO_x en los gases de escape del regenerador se puede lograr mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica, y el método escogido no es crítico para el procedimiento actualmente reivindicado.

Se cree que una cadena compleja de reacciones mediante radicales libres logra la reducción no catalítica de NO_x con el agente reductor y el gas fácilmente oxidable presentes. Sin desear estar limitados por la teoría, se cree aquí que el efecto global se puede ilustrar mediante las siguientes dos reacciones competitivas:

ES 2 327 921 T3

Ecuación 1: $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (reducción)

Ecuación 2: $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (oxidación)

El uso de urea como agente reductor introduce en el proceso ácido cianúrico (HNCO) así como también amoníaco. Como se demostró en el trabajo de Lee y Kim (1996), el ácido cianúrico actúa como un agente reductor para NO, y también interactúa con la química de $\text{NO-NH}_3\text{-O}_2$ resumida en las Ecuaciones 1 y 2. Aunque el proceso de reducción mediante ácido cianúrico no está comprendido a conciencia, y sin desear estar limitados por la teoría, se cree que la disociación de un mol de urea libera un mol de amoníaco y un mol de ácido cianúrico. Los datos experimentales del estudio de Kim y Lee (1996) sugieren que el ácido cianúrico reduce estequiométricamente NO hasta nitrógeno elemental y agua en una relación molar con NO de 1:1. De este modo, la urea se debería de usar generalmente en una relación molar a NO que es aproximadamente la mitad de la relación molar eficaz para el amoníaco.

La reacción de reducción de la Ecuación 1 domina en el intervalo de temperaturas de 871°C a 1093°C. Por encima de 1093°C, la reacción de la Ecuación 2 se hace más prevalente. De este modo, en la práctica de la presente invención, es deseable operar a temperaturas por debajo de alrededor de 1093°C. Sin embargo, mediante el uso de la presente invención, se pueden lograr temperaturas de funcionamiento por debajo de alrededor de 871°C, estando aún la reacción de reducción dominada por la Ecuación 1. Se ha encontrado inesperadamente que, a temperaturas por debajo de alrededor de 871°C, la reacción de reducción de la Ecuación 1 no reducirá eficazmente NO_x sin la inyección de un gas fácilmente oxidable, tal como hidrógeno. Se debería observar que, puesto que la temperatura de la corriente del procedimiento disminuye, aumenta la cantidad de gas fácilmente oxidable necesaria para llevar a cabo la reacción de reducción. Sin embargo, se ha determinado que las relaciones molares de gas fácilmente oxidable descritas aquí se pueden usar en un intervalo de temperaturas de funcionamiento eficaz por debajo de alrededor de 871°C, incluso por debajo de alrededor de 704°C, estando aún la reacción de reducción dominada por la Ecuación 1. Esto hace a la presente invención especialmente adecuada para reducir concentraciones de NO_x en el gas de escape de un regenerador de FCCU, debido a que la temperatura de la corriente del gas de escape del regenerador es típicamente baja, por debajo de alrededor de 871°C. Sin embargo, se debería observar que la presente invención también puede funcionar eficazmente a lo largo de cualquier intervalo de temperaturas entre 649°C y 871°C.

Para llevar a cabo la reacción de reducción de NO_x , se usa un gas fácilmente oxidable. Una cantidad eficaz de gas fácilmente oxidable es aquella cantidad que permita que los agentes reductores de la presente invención reduzcan eficazmente la concentración de NO_x en una cantidad predeterminada. Una relación molar de alrededor de 1:1 a alrededor de 50:1 moles de gas fácilmente oxidable por mol de agente reductor se considera una cantidad eficaz de gas fácilmente oxidable, preferiblemente mayor que alrededor de 10:1 a alrededor de 40:1, más preferiblemente alrededor de 11:1 a alrededor de 40:1, y lo más preferible alrededor de 15:1 a alrededor de 30:1. La relación molar real empleada dependerá de factores tales como la temperatura de la corriente del gas de escape; la composición de la corriente del gas de escape; la eficacia del medio de inyección usado para mezclar el gas fácilmente oxidable con el gas portador, el agente reductor y la corriente que lleva el NO_x ; y el agente reductor utilizado. De este modo, para una corriente del gas de escape dada, la relación molar más eficaz de gas fácilmente oxidable a agente reductor estará en el intervalo de 1:1 a 50:1. La inyección de gas fácilmente oxidable a velocidades que produzcan relaciones molares de gas fácilmente oxidable a agente reductor mayores que 10:1 es necesario, en parte, por la baja concentración de oxígeno encontrada en las corrientes del procedimiento, tales como el gas de escape del regenerador. Por ejemplo, tales corrientes contienen típicamente menos de alrededor de 1,5% en volumen de O_2 . Se debería observar que el gas de escape del regenerador se denomina corriente del gas de escape, en lugar de corriente de combustión, debido a las bajas concentraciones de oxígeno. Las corrientes de combustión contienen típicamente más de 1,5% en volumen de oxígeno.

Puesto que la cantidad de gas fácilmente oxidable y de agente reductor usada es típicamente un porcentaje pequeño del flujo del gas de escape del regenerador, típicamente menos de 0,5% en volumen, basado en el volumen de la corriente, se prefiere usar sólo una cantidad eficaz de un material portador fácilmente disponible y relativamente barato. Los ejemplos no limitantes de materiales portadores incluyen aire y vapor de agua; sin embargo, se puede usar cualquier material portador que no tenga ningún efecto perjudicial sobre la reducción de NO_x , o que contribuya por sí mismo a emisiones indeseables. De este modo, se contempla mezclar cantidades eficaces de agente reductor y/o gas fácilmente oxidable antes de mezclarlas con un material portador, o dentro de la línea que contiene el material portador. Se prefiere que la mezcla de agente reductor/gas fácilmente oxidable se inyecte en la línea que conduce el material portador.

Mediante una cantidad eficaz de material portador se quiere decir una cantidad de material portador que mezclará de forma adecuada el agente reductor y el gas fácilmente oxidable con la corriente del gas de escape, es decir, maximizará el contacto de los dos reactivos con el NO_x que se pretende reducir.

Como se ha señalado previamente, el gas de escape del regenerador también contiene típicamente finos catalíticos. Estas partículas catalíticas se pueden eliminar del gas de escape del regenerador por cualquier medio adecuado conocido en la técnica. Sin embargo, se cree que la presencia de finos catalíticos en el gas de escape del regenerador ayuda a la reacción de reducción del NO_x . De este modo, la presencia de algunos finos catalíticos, aunque no es necesaria para

la práctica de la presente invención, se prefiere para ayudar a la reacción de reducción de NO_x y reducir la cantidad de gas fácilmente oxidable que se necesita.

En una realización de la presente invención, se inyectan directamente, en la línea de cabeza que existe en el regenerador, cantidades de un agente reductor y de un gas fácilmente oxidable, preferiblemente con una cantidad eficaz de material portador. De este modo, la línea de cabeza existente funciona como la zona de reacción para la reacción de reducción del NO_x , eliminando de ese modo la necesidad de añadir un equipo costoso de procesamiento para efectuar el presente procedimiento. La mezcla de inyección se inyecta preferiblemente en un punto entre la COHRU y el regenerador. Se prefiere que la inyección se produzca tan próxima a la salida del gas de escape del regenerador como sea posible, de forma que se puedan utilizar las mayores temperaturas próximas a la salida del regenerador, reduciendo de ese modo la cantidad de gas fácilmente oxidable necesaria para un nivel deseado de reducción de NO_x . También es ventajoso maximizar el tiempo de residencia del agente reductor y del gas fácilmente oxidable en la reacción de reducción del NO_x .

En otra realización, al menos se usan dos, preferiblemente una pluralidad de, puntos de inyección a lo largo de la línea de cabeza del regenerador. A través de estos múltiples puntos de inyección, que estarán típicamente entre la COHRU y el regenerador, se inyectan cantidades eficaces de un agente reductor y un gas fácilmente oxidable, preferiblemente con una cantidad eficaz de material portador. Preferiblemente, todas las inyecciones se producen simultáneamente. De este modo, la línea de cabeza del regenerador existente funciona nuevamente como la zona de reacción para la reacción de reducción del NO_x , eliminando de ese modo la necesidad de añadir un equipo costoso de procesamiento para efectuar el presente procedimiento. Preferiblemente, las inyecciones simultáneas se producen tan cerca de la salida del gas de escape del regenerador como sea posible. Sin embargo, las múltiples localizaciones de inyección también se colocan preferiblemente de forma espaciada, de forma que se logre el tiempo de residencia apropiado entre localizaciones, de forma que se obtenga el efecto deseado a partir del uso de múltiples localizaciones de inyección. Como se ha mencionado previamente, es ventajoso maximizar el tiempo de residencia del agente reductor y del gas fácilmente oxidable en la línea de cabeza, para completar la reacción.

La descripción anterior está dirigida a varios medios preferidos para llevar a cabo la presente invención. Los expertos en la técnica reconocerán que otros medios, que son igualmente eficaces, caen dentro del alcance de las reivindicaciones anejas.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustrarán la eficacia del presente procedimiento, pero no pretenden limitar la presente invención.

Ejemplo 1

El presente procedimiento de reducción de NO_x se ensayó en una FCCU comercial, y los resultados se muestran en la Figura 1 aquí. Los ensayos iniciales muestran que la inyección de amoníaco e hidrógeno en un entorno no catalítico puede ser eficaz para reducir la concentración de NO_x en una cantidad de hasta alrededor de 50% en volumen. Sin embargo, teóricamente se pueden lograr reducciones de NO_x de hasta 90%.

Se ensayó un gas de escape, procedente de un regenerador de una FCCU comercial, para determinar su composición química. Estos ensayos revelaron que la composición del gas de escape del regenerador, según se ensayó, era aproximadamente 0,8% de O_2 en volumen, 18% de H_2O en volumen, 165 vppm de NO , 700 vppm de SO_2 , y 25 vppm de CO , siendo el resto N_2 y CO_2 . La temperatura del gas de escape en el punto de inyección fue aproximadamente 721°C. Se inyectaron amoníaco e hidrógeno con vapor de agua en diversas relaciones en un punto tan próximo a la salida del regenerador como fuese práctico. Entonces se midió la reducción en la concentración de NO_x . En la Figura 1 se pueden ver los resultados de este experimento. La reducción en NO_x de 55% en volumen se logró con una relación en volumen de $\text{NH}_3:\text{NO}$ de aproximadamente 1,5, y una relación en volumen de $\text{H}_2:\text{NH}_3$ de 15.

Ejemplo 2

El presente procedimiento de reducción de NO_x se ensayó en una FCCU comercial, inyectándose amoníaco e hidrógeno en dos localizaciones. En la Figura 2 aquí se muestran los resultados. Los ensayos iniciales muestran que la inyección de amoníaco e hidrógeno en múltiples localizaciones en un entorno no catalítico puede ser eficaz para reducir la concentración de NO_x en una cantidad de hasta alrededor de 60% en volumen. Sin embargo, teóricamente se pueden lograr reducciones de NO_x de hasta 90%. Para determinar su composición química, se ensayó un gas de escape procedente de un regenerador de una FCCU comercial. Estos ensayos revelaron que la composición del gas de escape del regenerador, según se ensayó, fue aproximadamente 0,8% de O_2 en volumen, 18% de H_2O en volumen, 100 vppm de NO , 700 vppm de SO_2 , y 25 vppm de CO , siendo el resto N_2 y CO_2 . La temperatura del gas de escape en el punto de inyección fue aproximadamente 743°C. Se inyectaron amoníaco e hidrógeno con vapor de agua en diversas relaciones en un punto tan próximo a la salida del gas de escape del regenerador como fuese práctico, y en un segundo punto a aproximadamente un segundo aguas abajo del primer punto de inyección, en términos de tiempo de residencia. Entonces se midió la reducción en la concentración de NO_x . El NO_x aguas arriba del primer punto de inyección se estimó promediando el NO_x medido en la línea de cabeza del regenerador, cuando no se inyectó amoníaco ni hidrógeno. En la Figura 2 se pueden ver los resultados de este experimento. La reducción en NO_x de 60%

ES 2 327 921 T3

en volumen se logró con una relación en volumen de $\text{NH}_3:\text{NO}$ de aproximadamente 3,5 en ambos puntos de inyección, y una relación en volumen de $\text{H}_2:\text{NH}_3$ de 3 en el primer punto de inyección, y de 15 en el segundo punto. Se cree que la baja relación de $\text{H}_2:\text{NH}_3$ utilizada en el primer punto de inyección durante este ensayo es eficaz a tal baja temperatura de 743°C, debido a una promoción significativa de la reacción de reducción de NO_x por la concentración elevada de finos catalíticos a la salida del regenerador.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento no catalítico para reducir la concentración de NO_x en la corriente del gas de escape del regenerador de una unidad de craqueo catalítico fluidizado, que comprende:
 - a) formar una mezcla de un agente reductor, seleccionado de amoníaco, urea y sus mezclas, y un gas fácilmente oxidable, en cantidades eficaces que darán como resultado la reducción de la concentración de NO_x de dicha corriente del gas de escape del regenerador en una cantidad predeterminada; y
 - 10 b) inyectar dicha mezcla en dicha corriente del gas de escape en un punto en el que dicha corriente del gas de escape del regenerador está a una temperatura por debajo de alrededor de 871°C .
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho gas fácilmente oxidable se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos, y sus mezclas, tales como, por ejemplo, gasolina y fueloil, hidrocarburos oxigenados, ácidos fórmico y oxálico, hidrocarburos nitrogenados, hidrocarburos sulfonados, monóxido de carbono, e hidrógeno.
- 20 3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho agente reductor es amoníaco.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente reductor se inyecta en una relación molar de alrededor de 0,5 a alrededor de 12 moles por mol de NO_x .
- 25 5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha mezcla comprende dicho gas fácilmente oxidable y dicho agente reductor en una relación molar de alrededor de 1:1 a alrededor de 50:1 moles de gas fácilmente oxidable por mol de agente reductor.
6. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho agente reductor y gas fácilmente oxidable se inyectan con un material portador tal como vapor de agua o aire.
- 30 7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que están presentes finos catalíticos procedentes del regenerador en el gas de escape del regenerador.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicha mezcla se inyecta en dicho gas de escape del regenerador en un punto entre el regenerador y la unidad de combustión de monóxido de carbono/recuperación de calor (COHRU).
- 35 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha cantidad predeterminada es una reducción de NO_x en dicha corriente de gas de escape en más de alrededor de 30% en volumen.
- 40 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar del gas fácilmente oxidable al agente reductor es 11:1 a 40:1.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la relación molar del gas fácilmente oxidable al agente reductor es 15:1 a 30:1.
- 45 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se reduce la concentración de NO_x en el efluente de dicha corriente de gas de escape del regenerador.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicha mezcla se inyecta a través de dichos al menos dos puntos de inyección simultáneamente.
- 50 14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicha mezcla se inyecta en dicha corriente de gas de escape a través de una pluralidad de puntos de inyección.

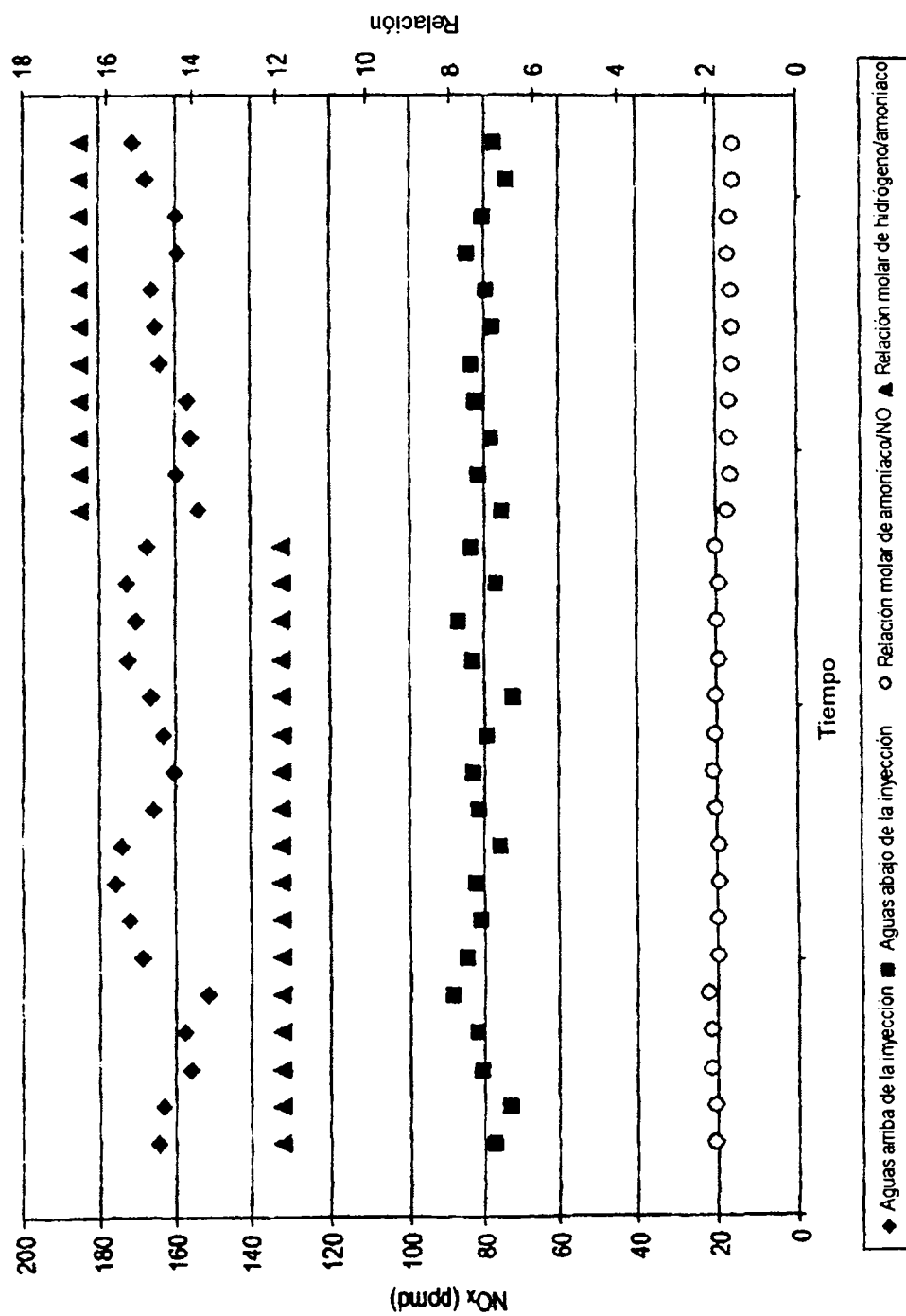


FIG. 1

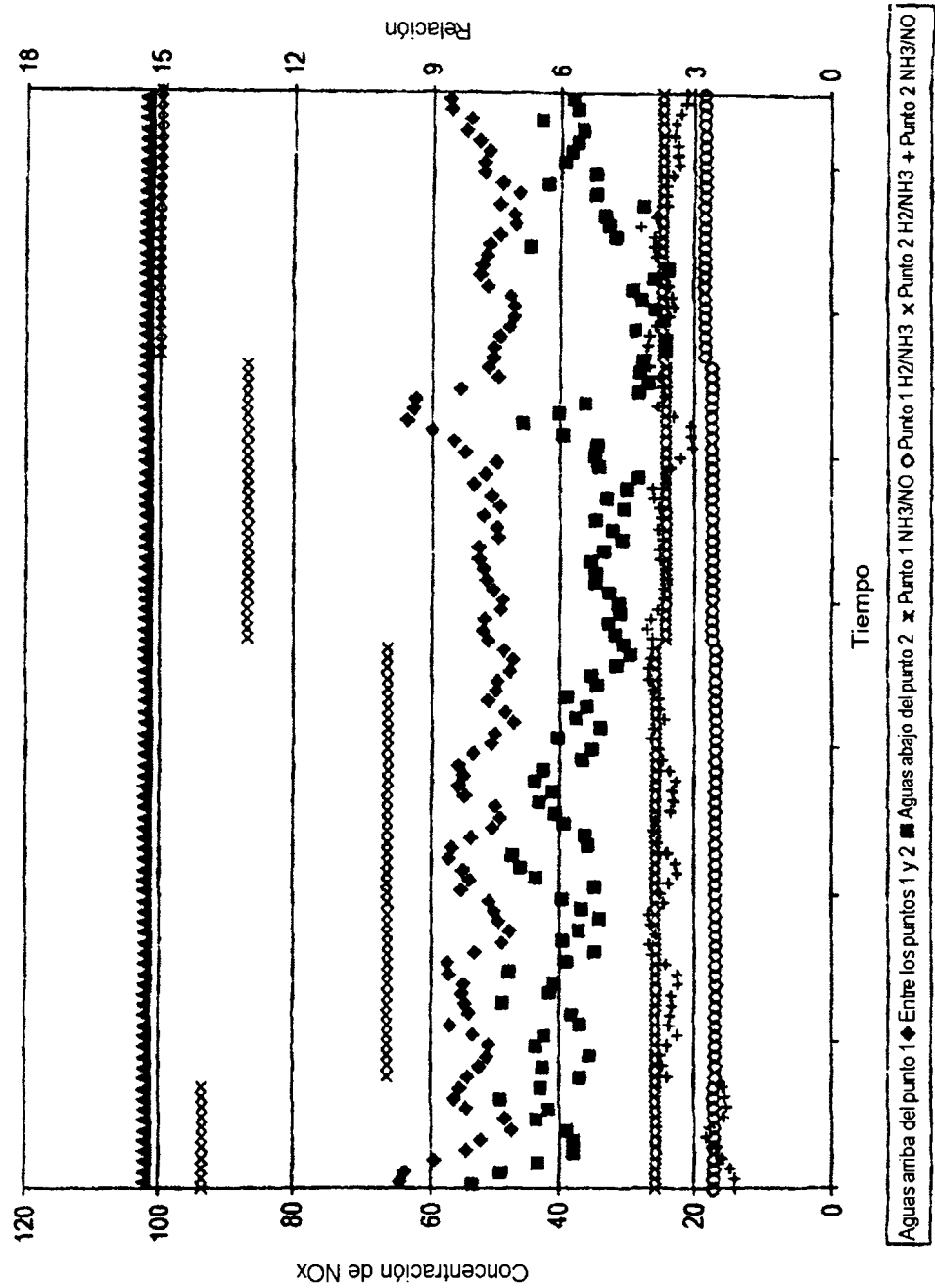


FIG. 2