



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 604**

51 Int. Cl.:
B01D 53/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03741792 .0**

86 Fecha de presentación : **09.05.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1511552**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54 Título: **Oxidación de los NO_x con dióxido de cloro en combinación con un proceso térmico de eliminación de NO_x.**

30 Prioridad: **05.06.2002 US 386560 P**
05.06.2002 US 386492 P
24.01.2003 US 442268 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

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: **Takacs, Theresa, J.;**
Balmer, Robert, G.;
Hurst, Boyd, E.;
McLaughlin, William, J.;
Knight, David, G.;
Cunic, John, D.;
Shaw, Henry;
Yang, Chen-Lu y
Gu, Pin

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

Oxidación de los NO_x con dióxido de cloro en combinación con un proceso térmico de eliminación de NO_x.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un proceso para reducir las concentraciones de NO_x en corrientes de gas residual. Más particularmente, la presente invención se refiere a un proceso para reducir las concentraciones de NO_x en corrientes de gas residual por contacto de la corriente de gas residual con un agente reductor seleccionado de amoníaco y urea.
 10 El dióxido de cloro se mezcla luego con las corrientes de gas residual de una manera tal que el dióxido de cloro oxida al menos una porción de los NO_x inferiores presentes en las corrientes de gas residual a óxidos superiores.

Antecedentes de la invención

15 Las cada vez más severas normas reguladoras de las emisiones por los gobiernos han obligado a los refinadores a explorar tecnologías mejoradas con objeto de reducir la concentración de óxidos de nitrógeno (NO_x) en las emisiones de las corrientes efluentes de combustión y producción. Se han desarrollado diversas tecnologías a fin de reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno de los efluentes de combustión y producción, tales como, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos Número 3957949 concedida a Senjo, *et al.*, y la Patente de los Estados Unidos Número 6294139
 20 concedida a Vicard *et al.*, las dos cuales se incorporan en esta memoria por referencia. Adicionalmente, se conoce en la técnica la reducción de las concentraciones de NO_x en las corrientes efluentes de combustión por inyección de amoníaco, y una de las patentes que utiliza este tipo de tecnología es la Patente de los Estados Unidos Número 3900554 concedida a Lyon, que se incorpora en esta memoria por referencia. Después de la patente de Lyon, hubo una proliferación de patentes y publicaciones relativas a la inyección de amoníaco en corrientes efluentes de combustión a fin de reducir la concentración de NO_x. Tales patentes incluyen las Patentes de los Estados Unidos Números 4507269,
 25 de Dean *et al.*, y 4115515 de Tenner *et al.*, que se incorporan también en esta memoria por referencia. Otras patentes describen el uso de inyección de amoníaco basado en el uso de modelización cinética a fin de determinar la cantidad de amoníaco inyectada. Tales patentes incluyen las Patentes de los Estados Unidos Números 4636370, 4624840, y 4681468, todas ellas concedidas a Dean *et al.*, y todas las cuales se incorporan también en esta memoria por referencia.
 30 Ha habido también cierto número de patentes y publicaciones relativas a la inyección de urea en corrientes efluentes de combustión a fin de reducir la concentración de NO_x. Una de las patentes que abarca esta tecnología es la Patente de los Estados Unidos Número 4208386 concedida a Arand *et al.*, que se incorpora en esta memoria por referencia. Un estudio realizado por Kim y Lee (1996), incorporado en esta memoria por referencia, publicó en la revista Journal of Chemical Engineering of Japan, "Kinetics of NO_x Reduction by Urea Solution in a Pilot Scale Reactor", Journal of
 35 Chemical Engineering of Japan, Vol. 29, No. 4, 1996, pp. 620-626, demuestra que la urea se disocia en amoníaco y ácido cianúrico (HNCO) y que los dos compuestos citados actúan como agentes reductores para NO en dos cadenas de reacciones de radicales libres interrelacionadas.

Sin embargo, los efluentes liberados de las unidades de combustión y corrientes de producción, tales como el gas
 40 residual del regenerador de una unidad de proceso de craqueo catalítico fluidizado siguen siendo una fuente de NO_x de las refinerías. En la mayor parte de las refinerías, las unidades de proceso de craqueo catalítico fluidizado incorporan lavadores de gases húmedos para eliminar los finos de catalizador producidos por desgaste que tienen la ventaja añadida para el refinador de reducir, en cierto grado, las emisiones de NO_x debido a que los lavadores de gas húmedo lavan también el NO₂ de las corrientes de gas residual de la unidad de proceso de craqueo catalítico fluidizado. Sin
 45 embargo, el uso de estos lavadores no es enteramente eficaz en la reducción de las emisiones de NO_x dado que en los sistemas de gas lavado y/o saturado existentes, tales como los lavadores de gases húmedos en unidades de combustión tales como la unidad de craqueo catalítico fluidizado, los gases residuales contienen típicamente NO y NO₂. El NO₂ puede separarse por lavado, pero no el NO. El hecho de que el NO no pueda ser eliminado por lavado constituye un problema, dado que la mayor parte de los NO_x contenidos en estas corrientes de gases húmedas es NO. Por ejemplo,
 50 el NO_x en el gas residual de una unidad de craqueo catalítico fluidizado enviado al lavador de gases húmedos contiene por regla general aproximadamente 90% de NO.

Así pues, muchos refinadores han experimentado e implementado técnicas para oxidar los NO_x a óxidos superiores, y estas técnicas han tropezado con resultados mixtos. La mayor parte de las técnicas utilizadas actualmente implican
 55 productos químicos que requieren periodos de reacción prolongados, y otras crean problemas en la propia unidad de proceso. Tales problemas incluyen, por ejemplo, corrosión de los materiales de construcción, problemas con el tratamiento del agua residual de las unidades, así como problemas con la eliminación de los SO_x. Por ejemplo, se conoce en la técnica la adición de clorito de sodio (NaClO₂) al líquido del lavador de gases húmedos para oxidar NO_x a óxidos superiores tales como, por ejemplo, NO₂ y NO₂O₅, que son solubles en agua y pueden separarse del sistema
 60 de proceso, típicamente como nitrato y nitrito, respectivamente. La solubilidad de éstos óxidos superiores en agua ha sido descrita por J.B. Joshi, V.V. Mahajani, y V.A. Juvekar en "Invited Review: Absorption of NO_x Gases", Chemical Engineering Communication, Vol. 33 pp. 1-92; que se incorpora en esta memoria por referencia.

El documento JP 52125462 describe un proceso húmedo de desulfuración-desnitración.

65 El documento EP0 962 247 describe un proceso para la eliminación de emisiones de NO_x y SO_x a partir de efluentes gaseosos.

Sin embargo, la adición de NaClO_2 al líquido del lavador presenta problemas. Por ejemplo, el clorito de sodio es un producto químico caro y es consumido por reacciones secundarias tales como la oxidación de SO_x a óxidos superiores (v.g. SO_2 a SO_3). Así, dado que el clorito de sodio no oxida selectivamente los NO_x a óxidos superiores, los métodos convencionales utilizan altas concentraciones de clorito de sodio en el líquido del lavador a fin de conseguir la reducción deseada de los NO_x . Estos altos niveles de clorito de sodio conducen a niveles elevados de cloruro que causan, entre otros problemas, corrosión de los materiales de construcción del lavador.

Así pues, existe necesidad en la técnica de separar económicamente los NO_x de las corrientes de gas residual.

Sumario de la invención

De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas. En una realización, la invención descrita en este documento proporciona un proceso para eliminar los NO_x contenidos en una corriente de gas residual que contiene SO_x , corriente que contiene a la vez óxidos de nitrógeno inferiores y superiores, proceso que comprende:

- a) formar una mezcla de un agente reductor seleccionado de amoníaco y urea y un gas fácilmente oxidable en una cantidad eficaz que reducirá la concentración de NO_x de dicha corriente de gas residual en una cantidad predeterminada;
- b) inyectar dicha mezcla en dicha corriente de gas residual en un punto en el cual dicha corriente de gas residual que contiene SO_x se encuentra a una temperatura inferior a aproximadamente 870°C (1600°F);
- c) eliminar al menos una porción del SO_x presente en dicha corriente de gas residual;
- d) mezclar una cantidad eficaz de dióxido de cloro con dicha corriente de gas residual en un punto situado aguas abajo del paso c) anterior oxidando con ello al menos una porción de los óxidos inferiores NO_x presentes en dicha corriente de gas residual a óxidos superiores; y
- e) eliminar al menos una porción de dichos óxidos superiores por un medio seleccionado del grupo constituido por absorción en solución alcalina, absorción en solución reductora, lavado con agua, inyección de amoníaco, y conversión catalítica.

En una realización de la presente invención, se utilizan toberas de pulverización procedentes de un tambor separador del lavador de gases húmedos para mezclar el dióxido de cloro con la corriente de gas residual que contiene SO_x .

En otra realización de la presente invención, se inyecta una cantidad eficaz de agente reductor y gas fácilmente oxidable en una tubería situada en cabeza del regenerador existente en un punto situado aguas arriba de un dispositivo de recuperación de calor de una unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCCU).

En otra realización de la presente invención, se inyectan simultáneamente una cantidad eficaz de agente reductor y gas fácilmente oxidable en una tubería de cabeza del regenerador existente en puntos múltiples situados aguas arriba de un dispositivo de recuperación de calor de una unidad de craqueo catalítico fluidizado.

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

Descripción detallada de la presente invención

Tal como se utilizan en esta memoria, los términos NO_x , óxidos de nitrógeno u óxido de nitrógeno hacen referencia a los diversos óxidos de nitrógeno que pueden estar presentes en los gases residuales. Así, los términos hacen referencia a la totalidad de los diversos óxidos de nitrógeno con inclusión, pero sin carácter limitante, de óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2), peróxido de nitrógeno (N_2O_4), peróxido de nitrógeno (N_2O_5), y mezclas de los mismos. Sin embargo, el término se refiere también en términos generales a óxido nítrico (NO), dado que el NO constituye por lo general más de aproximadamente 90% de los óxidos de nitrógeno presentes en los gases residuales de combustión, sobre los cuales se practica la invención reivindicada en este documento. Por esta razón, el proceso reivindicado actualmente se refiere en especial a la reducción y el control de NO . Asimismo, los términos gas de chimenea, gas húmedo, gas residual de combustión, y corriente de gas residual se utilizan intercambiabilmente en esta memoria para hacer referencia a las mismas corrientes de gas lavadas y/o saturadas, y se utilizan intercambiabilmente corrientes de gas residual en esta memoria para hacer referencia a las mismas corrientes de gas lavado y/o saturado. Asimismo, se utilizan intercambiabilmente en esta memoria los términos lavador de gases húmedos, aparato lavador, y lavador. Debe indicarse también que "óxido superior", tal como se utiliza en esta memoria, debe entenderse que se refiere a cualquier NO_x en el cual "x" es dos o mayor.

Asimismo, una cantidad eficaz de dióxido de cloro, tal como se utiliza en esta memoria, es una cantidad que oxida al menos una porción, aproximadamente 10% en volumen, de los NO_x presentes en la corriente de gas residual, por ejemplo aproximadamente 10% en volumen a aproximadamente 80% en volumen, con preferencia aproximadamente

40% en volumen a aproximadamente 90% en volumen de los NO_x , de modo más preferible aproximadamente 50% en volumen a aproximadamente 99% en volumen, y de modo muy preferible sustancialmente la totalidad de los NO_x presentes en la corriente de gas residual se oxidan a óxidos superiores.

- 5 Debe indicarse también que la mezcla, tal como se utiliza en esta memoria cuando se describe la mezcla de un agente reductor y un gas fácilmente oxidable, debe entenderse que se refiere al significado más general dado al término. Así, mezcla hace referencia al objetivo de maximizar el contacto local de un agente reductor y un gas fácilmente oxidable con el NO_x en la corriente de gas residual en las relaciones molares deseadas. Cualesquiera técnicas de mezcla adecuadas pueden emplearse para alcanzar este fin. Estas técnicas incluyen, pero sin carácter limitante, utilización de un gas portador con el agente reductor y/o gas fácilmente oxidable a fin de estimular una mezcla más homogénea; inyección de una corriente premezclada de un agente reductor, gas fácilmente oxidable y gas portador en la corriente de gas residual; o bien, inyección de una corriente de agente reductor y gas portador y una corriente de gas fácilmente oxidable y gas portador en la corriente de gas residual por separado. Ejemplos no limitantes de técnicas, procesos o medios de mezcla con pre-inyección adecuados(as), incluyen transportar por tubería el agente reductor, el gas fácilmente oxidable y el gas portador a través de tuberías separadas a un recipiente común o a la tubería de inyección en la corriente de gas residual, permitiendo que los dos reactivos y el vehículo se mezclen a medida que los mismos fluyen hacia el punto de inyección.

La presente invención proporciona una manera eficaz en costes por la cual los refinadores pueden eliminar NO_x de las corrientes de gas residual. La oxidación de los NO_x a óxidos superiores es una manera eficaz de eliminar NO_x de las corrientes de gas de chimenea dado que los óxidos de nitrógeno superiores tales como, por ejemplo, NO_2 y N_2O_5 , son solubles en agua y pueden eliminarse del sistema en forma de nitrato o nitrito. Así pues, el proceso reivindicado en este documento implica formar una mezcla de un agente reductor y gas fácilmente oxidable en cantidades eficaces para reducir la concentración de NO_x de la corriente de gas residual en una cantidad predeterminada, eliminar al menos una porción de los SO_x presentes en la corriente, y añadir una cantidad eficaz de dióxido de cloro a la corriente de gas residual con lo cual una porción de los NO_x contenidos en la corriente de gas residual se oxidan a óxidos superiores (v.g. NO se oxida a NO_2). Los óxidos superiores se separan luego por un método seleccionado de absorción en solución alcalina, absorción en solución reductora, inyección de lavado con amoníaco, conversión catalítica y absorción con agua.

Sin embargo, la presente invención es especialmente adecuada para reducir la concentración de NO_x en el esquema de flujo de proceso de una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado ("FCCU"). El craqueo catalítico fluidizado es un proceso de refinación importante y utilizado en gran escala. El proceso de craqueo catalítico convierte típicamente aceites pesados en productos más ligeros tales como gasolina. En el proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC), un inventario de catalizador constituido por partículas se hace operar cíclicamente de manera continua entre un reactor de craqueo y un regenerador del catalizador. Las temperaturas medias del reactor están comprendidas en el intervalo de aproximadamente 480-540°C (900-1000°F), con temperaturas medias de la alimentación de aproximadamente 260-430°C (500-800°F). El reactor y el regenerador proporcionan juntos los componentes primarios de la unidad de craqueo catalítico. Las unidades de proceso FCC son bien conocidas en la técnica y la Patente de los Estados Unidos Número 5846403, concedida a Swan, *et al.*, incorporada en esta memoria por referencia, proporciona una exposición más detallada de una unidad de este tipo.

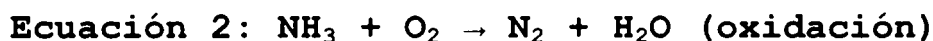
El regenerador es especialmente importante para la vida y eficacia del catalizador, dado que durante el proceso de craqueo catalítico fluidizado, se forman depósitos carbonosos (coque) sobre el catalizador, que reducen sustancialmente su actividad. El catalizador se regenera luego típicamente para recuperar su eficacia eliminando por combustión al menos una porción del coque contenido en el regenerador. Esto se realiza típicamente por inyección de aire, u otro gas que tenga una cantidad de oxígeno combustible, en el regenerador a una tasa suficiente para fluidizar las partículas de catalizador gastado. Una porción del coque contenido en las partículas de catalizador se quema en el regenerador, dando como resultado partículas de catalizador regeneradas. Las temperaturas típicas del regenerador varían desde aproximadamente 560°C (1050°F) a aproximadamente 780°C (450°F) [sic], mientras que las temperaturas de salida del gas residual del regenerador varían usualmente desde aproximadamente 650°C (1200°F) a aproximadamente 820°C (1500°F).

Después de la regeneración, las partículas del catalizador se reciclan al reactor. El gas residual del regenerador se hace pasar usualmente a procesos ulteriores 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 previamente, están diseñadas para convertir CO en CO_2 y recuperar la energía disponible como combustible, y dispositivos de eliminación de SO_x .

En esta realización preferida de la presente invención, el paso inicial de eliminación de NO_x elimina al menos una porción de los NO_x presentes en la corriente de gas residual, reduciendo así la cantidad de dióxido de cloro necesaria para oxidar los NO_x restantes presentes en la corriente de gas residual. En este primer paso de eliminación, se elimina de la corriente de gas residual una cantidad predeterminada de los NO_x . Esta cantidad predeterminada es por regla general al menos aproximadamente 10% en volumen, con preferencia más de aproximadamente 30% en volumen, de modo más preferible más de aproximadamente 50% en volumen, y de modo muy preferible una reducción mayor que aproximadamente 70% en volumen, basada en el volumen total de NO_x presente en la corriente de proceso.

Los NO_x se eliminan por el uso de una cantidad eficaz de un agente reductor seleccionado de urea y amoníaco. Se prefiere el amoníaco. Una cantidad eficaz de agente reductor debe considerarse que es aquella cantidad de agente reductor que reducirá la concentración de NO_x en la cantidad predeterminada. Una cantidad eficaz de agente reductor oscilará por lo general desde aproximadamente 0,5-12 moles de agente reductor por mol de NO_x, con preferencia aproximadamente 0,5-8 moles de agente reductor por mol de NO_x. Es sumamente preferido utilizar 1-4 moles de agente reductor por mol de NO_x. Debe indicarse que el agente reductor se utiliza en asociación con un gas fácilmente oxidable para los propósitos de esta invención.

Se cree que una cadena compleja de reacciones de radicales libres realiza la reducción no catalítica de NO_x con el presente agente reductor y el gas fácilmente oxidable. Sin desear quedar limitados por la teoría, los autores de la presente invención creen que el efecto global puede ilustrarse por las dos reacciones competitivas siguientes:



El uso de urea como el agente reductor introduce ácido cianúrico (HNCO) así como amoníaco en el proceso. Como se demuestra en el trabajo de Lee y Kim (1996), el ácido cianúrico actúa como agente reductor para NO e interacciona también con la química NO-NH₃-O₂ resumida en las Ecuaciones 1 y 2. Aunque el proceso de reducción con ácido cianúrico no está comprendido totalmente, y sin desear quedar limitados por la teoría, los autores de la presente invención creen que la disociación de un mol de urea libera un mol de amoníaco y un mol de ácido cianúrico. Datos experimentales del estudio de Kim y Lee (1996) sugieren que el ácido cianúrico reduce estequiométricamente NO a nitrógeno elemental y agua en una relación molar con NO de 1:1. Así pues, la urea debería utilizarse generalmente en una relación molar a NO que es aproximadamente la mitad de la relación molar eficaz para amoníaco.

La reacción de reducción de la Ecuación 1 domina en el intervalo de temperaturas de 870°C-1100°C (1600°F-2000°F). Por encima de 1100°C (2000°F), la reacción de la Ecuación 2 llega a ser predominante. Así, en la práctica de la presente invención, es deseable operar a temperaturas inferiores a aproximadamente 1100°C (2000°F). Sin embargo, pueden alcanzarse temperaturas de operación inferiores a aproximadamente 870°C (1600°F) estando dominada todavía la reacción de reducción por la Ecuación 1 por el uso de la presente invención. Los autores de la presente invención han encontrado inesperadamente que, a temperaturas inferiores a aproximadamente 870°C (1600°F), la reacción de reducción de la Ecuación 1 no reducirá eficazmente NO_x sin la inyección de un gas fácilmente oxidable, tal como hidrógeno. Debe indicarse que a medida que disminuye la temperatura de la corriente de proceso, la cantidad de gas fácilmente oxidable necesaria para impulsar la reacción de reducción aumenta. Sin embargo, los autores de la presente invención han comprobado que las relaciones molares de gas fácilmente oxidable descritas en esta memoria pueden utilizarse en un intervalo eficaz de temperatura de operación inferior a aproximadamente 870°C (1600°F), incluso por debajo de aproximadamente 700°C (1300°F), estando dominada todavía la reacción de reducción por la Ecuación 1. Esto hace que la presente invención sea especialmente adecuada para reducir las concentraciones de NO_x en el gas residual de un regenerador de unidad de craqueo catalítico fluidizado, dado que la temperatura de la corriente de gas residual del regenerador es típicamente baja, inferior a aproximadamente 870°C (1600°F). Debe indicarse, sin embargo, que la presente invención puede operar también eficazmente en cualquier intervalo de temperatura comprendido entre aproximadamente 650°C (1200°F) y aproximadamente (870°C (1600°F)).

Se utiliza un gas fácilmente oxidable para impulsar la reacción de reducción de NO_x, seleccionándose dicho gas fácilmente oxidable del grupo constituido por hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos y mezclas de los mismos, gasolina, fuel-oil, hidrocarburos oxigenados, ácidos fórmico y oxálico, hidrocarburos nitrogenados, hidrocarburos sulfonados, monóxido de carbono, e hidrógeno. Una cantidad eficaz de gas fácilmente oxidable es aquella cantidad que permite que los agentes reductores de la presente invención reduzcan eficazmente la concentración de NO_x en la cantidad predeterminada. Una relación molar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1 moles de gas fácilmente oxidable por mol de agente reductor se considera una cantidad eficaz de gas fácilmente oxidable, con preferencia mayor que aproximadamente 10:1 a aproximadamente 40:1, de modo más preferible aproximadamente 11:1 a aproximadamente 40:1, y de modo muy preferible aproximadamente 15:1 a aproximadamente 30:1. La relación molar actual empleada dependerá de factores tales como la temperatura de la corriente de gas residual; la composición de la corriente de gas residual; la eficacia de los medios de inyección utilizados para mezclar el gas fácilmente oxidable con el gas portador, el agente reductor y la corriente portadora de NO_x; y el agente reductor utilizado. Así, para una corriente de gas residual dada, la relación molar más eficaz de gas fácilmente oxidable a agente reductor estará comprendida en el intervalo de 1:1 a 50:1. La inyección de gas fácilmente oxidable a tasas que proporcionen relaciones molares de gas fácilmente oxidable a agente reductor mayores que 10:1 se hace necesaria, en parte, por la baja concentración de oxígeno encontrada en corrientes de gas residual tales como el gas residual del regenerador. Por ejemplo, tales corrientes contienen por lo general menos de aproximadamente 1,5% en volumen de oxígeno.

El agente reductor y el gas fácilmente oxidable se introducen en o se conducen a la corriente de gas residual en un punto situado antes que se elimine al menos una porción de los SO_x presentes en la corriente. En este punto, la corriente de gas residual que fluye desde el regenerador a la pieza de equipo siguiente, típicamente una COHRU, tiene una concentración mayor que aproximadamente 0,1% en volumen de oxígeno, basada en el volumen de la corriente. Preferiblemente, la corriente de proceso contiene al menos aproximadamente 0,4, de modo más preferible aproxima-

damente 0,4 a aproximadamente 1,5% en volumen. Así pues, esta etapa del proceso es especialmente adecuada para tratar el gas residual del regenerador de una unidad de craqueo catalítico fluidizado. Se prefiere que el agente reductor y el gas fácilmente oxidable se introduzcan directamente en una tubería de cabeza del regenerador de una unidad de craqueo catalítico fluidizado ("FCCU") antes de la unidad de combustión de monóxido de carbono/recuperación de calor asociada con la unidad de craqueo catalítico fluidizado. Es más preferido que el agente reductor y el gas fácilmente oxidable se introduzcan directamente en la tubería de cabeza del regenerador tan cerca de la salida del regenerador como sea posible. Se contempla también en esta realización que el agente reductor y el gas fácilmente oxidable se conduzcan simultáneamente a o se introduzcan en la tubería de cabeza del regenerador en puntos múltiples localizados a lo largo de la tubería de cabeza del regenerador.

Dado que la cantidad de gas fácilmente oxidable y agente reductor utilizada son típicamente un pequeño porcentaje del flujo de gas residual del regenerador, por regla general menos de aproximadamente 0,5% en volumen, basado en el volumen de la corriente, se prefiere utilizar solamente una cantidad eficaz de un material vehículo fácilmente disponible y relativamente económico. Ejemplos no limitantes de materiales vehículo incluyen aire y vapor de agua; sin embargo, puede utilizarse cualquier material vehículo que no exhiba un efecto deletéreo sobre la reducción de NO_x , o que contribuya en sí mismo a emisiones indeseables [sic]. Así pues, se contempla mezclar cantidades eficaces de agente reductor y/o gas fácilmente oxidable antes de mezclarlos con un material vehículo, o dentro de la tubería que contiene el material vehículo. Se prefiere que la mezcla agente reductor/gas fácilmente oxidable se inyecte en la tubería que transporta el material vehículo.

Por una cantidad eficaz de material vehículo se entiende una cantidad de material vehículo que sea capaz de mezclar adecuadamente el agente reductor y el gas fácilmente oxidable con la corriente de proceso, es decir, que maximice el contacto de los dos reactivos con el NO_x que se trata de reducir.

El gas residual del regenerador contiene también típicamente finos de catalizador. Estas partículas de catalizador pueden eliminarse del gas residual del regenerador por cualquier medio adecuado conocido en la técnica. No obstante, se cree que la presencia de finos del catalizador en el gas residual del regenerador favorece la reacción de reducción del NO_x . Así pues, se prefiere la presencia de cierta cantidad de finos del catalizador, aunque no es necesaria para la práctica de la presente invención, a fin de ayudar a la reacción de reducción de NO_x y reducir la cantidad de gas fácilmente oxidable que se necesita.

En una realización preferida de la presente invención, se inyectan directamente cantidades eficaces de un agente reductor y un gas fácilmente oxidable, preferiblemente con una cantidad eficaz de material vehículo, en la tubería de cabeza existente del regenerador. Así pues, la tubería de cabeza existente funciona como la zona de reacción para la reacción de reducción de NO_x , eliminando con ello la necesidad de añadir equipo de proceso caro para efectuar el presente proceso. La mezcla de inyección se inyecta preferiblemente en un punto situado entre la COHRU y el regenerador. Se prefiere que la inyección tenga lugar lo más cerca posible de la salida de gas residual del regenerador a fin de que puedan utilizarse las temperaturas más altas próximas a la salida del regenerador, reduciendo con ello la cantidad de gas fácilmente oxidable necesaria para un nivel de reducción de NO_x deseado. Es también ventajoso maximizar el tiempo de residencia del agente reductor y el gas fácilmente oxidable en la reacción de reducción de NO_x .

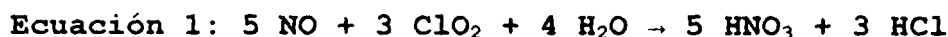
En otra realización, se utilizan al menos dos, preferiblemente una pluralidad de puntos de inyección a lo largo de la tubería de cabeza del regenerador. Se inyectan cantidades eficaces de un agente reductor y un gas fácilmente oxidable, preferiblemente con una cantidad eficaz de material vehículo, en estos puntos de inyección múltiples, los cuales se encontrarán típicamente entre la COHRU y el regenerador. Con preferencia, todas las inyecciones tienen lugar simultáneamente. Así, la tubería de cabeza del regenerador existente funciona además como la zona de reacción para la reacción de reducción de NO_x , eliminando con ello la necesidad de añadir equipo de proceso caro para efectuar el presente proceso. Preferiblemente, las inyecciones simultáneas tienen lugar lo más cerca posible de la salida del gas residual del regenerador. Sin embargo, las localizaciones de inyección múltiples están también preferiblemente espaciadas a fin de que se alcance el tiempo de residencia apropiado entre los distintos puntos de tal manera que se consiga el efecto deseado del uso de puntos de inyección múltiples. Como se ha mencionado previamente, es ventajoso maximizar el tiempo de residencia del agente reductor y el gas fácilmente oxidable en la tubería de cabeza para completar la reacción.

La adición de clorito de sodio al líquido del lavador es bien conocida y se describe en la Patente U.S. Número 6294139, que se ha incorporado ya por referencia en esta memoria. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el reactivo que oxida los NO_x a óxidos superiores (v.g. NO a NO_2 y/o NO_2O_5) es realmente dióxido de cloro, no clorito de sodio. Así pues, el clorito de sodio se inyecta usualmente en la corriente de gas residual con un componente ácido que es capaz de desproporcionar los iones sodio y el dióxido de cloro.

El dióxido de cloro, después que se ha producido el mismo por desproporción a partir de la molécula de clorito de sodio, oxida también los SO_x a óxidos superiores. Esta reacción de oxidación no preferente ha obligado a los refinadores a inyectar niveles relativamente altos de clorito de sodio en la corriente de gas residual a fin de reducir los NO_x presentes en la corriente de gas residual en una proporción satisfactoria. Como se ha expuesto previamente, estos altos niveles de clorito de sodio tienen los efectos indeseables de corrosión del equipo metálico de la unidad de proceso, tales como lavadores, problemas con el tratamiento del agua residual así como gastos incrementados en reactivos.

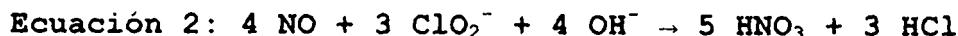
Sin embargo, el dióxido de cloro, tal como se utiliza en el proceso reivindicado actualmente, se mezcla con la corriente de gas residual en un punto situado después que se ha eliminado una porción de los SO_x presentes en la corriente de gas residual. El método por el cual se eliminan los SO_x no es esencial para la presente invención y puede ser cualquier método conocido en la técnica. No obstante, el método seleccionado por los expertos de la invención aquí reivindicada debería reducir los niveles de SO_x en la corriente de gas residual hasta por debajo de aproximadamente 100 ppm, con preferencia por debajo de aproximadamente 50 ppm, y de modo más preferible por debajo de aproximadamente 10 ppm antes de mezclar el dióxido de cloro con la corriente de gas residual. Es muy preferido eliminar sustancialmente la totalidad de los SO_x presentes en la corriente de gas residual antes de mezclar el dióxido de cloro con la corriente de gas residual. Ejemplos no limitantes de procesos de eliminación de SO_x adecuados para uso en esta memoria incluyen métodos de desulfuración húmedos tales como lavado con agua, lavado con álcali, lavado con magnesita, y lavado con amonio; así como métodos de desulfuración secos tales como la utilización de óxido de manganeso o carbono activado. Preferiblemente, los SO_x se eliminan por un método de desulfuración húmedo, muy preferiblemente por el uso de un lavador de gases húmedos.

Por la mezcladura del dióxido de cloro con la corriente de gas residual después de la eliminación de los SO_x , los refinadores utilizan cantidades de dióxido de cloro sólo ligeramente superiores a las cantidades estequiométricas. En general, el cálculo de la cantidad estequiométrica es complicado, dado que el método por el cual el dióxido de cloro convierte los NO_x en óxidos superiores es complejo. Sin embargo, aun cuando no se desea quedar limitados por la teoría, los autores de la presente invención creen que la reacción de oxidación general por la cual el dióxido de cloro oxida los NO_x puede representarse por la ecuación siguiente:



Generalmente, la cantidad de dióxido de cloro utilizada en la práctica de la presente invención es aproximadamente 3 a aproximadamente 8 moles de ClO_2 para aproximadamente 5 moles de NO . El refinador puede practicar también la presente invención utilizando aproximadamente 4 a aproximadamente 7 moles de ClO_2 para aproximadamente 5 moles de NO . El experto utiliza preferiblemente una cantidad ligeramente mayor que las cantidades estequiométricas de dióxido de cloro, lo que es aproximadamente 3 a aproximadamente 4 moles de ClO_2 para aproximadamente 5 moles de NO_x .

No obstante, en algunos casos, el álcali contenido en el lavador puede neutralizar una porción del HCl en la Ecuación 1. En tales casos, en los cuales el pH del sistema es básico, una vez más sin desear quedar limitados por la teoría, los autores de la presente invención creen que la reacción de oxidación general por la cual el dióxido de cloro oxida los NO_x inferiores a óxidos superiores puede representarse por la ecuación siguiente:



Así, en un ambiente básico, la cantidad de dióxido de cloro utilizada en la práctica de la presente invención es aproximadamente 3 a aproximadamente 8 moles de ClO_2 para aproximadamente 4 moles de NO . El refinador puede practicar también la presente invención utilizando aproximadamente 4 a aproximadamente 7 moles de ClO_2 para aproximadamente 4 moles de NO . Preferiblemente, el experto utiliza cantidades ligeramente mayores que las estequiométricas de dióxido de cloro, aproximadamente 3 a aproximadamente 4 moles de ClO_2 para aproximadamente 4 moles de NO_x .

Después de la oxidación de los NO_x inferiores a óxidos de nitrógeno superiores, al menos una porción de los NO_x oxidados se elimina de la corriente de gas residual. En la práctica de la invención aquí reivindicada, aproximadamente 20% en volumen a aproximadamente 100% en volumen de los óxidos superiores se eliminarán después de la oxidación, eliminándose con preferencia aproximadamente 40% en volumen a aproximadamente 80% en volumen de los óxidos superiores después de la oxidación, y eliminándose de modo más preferible aproximadamente 60% en volumen a aproximadamente 90% en volumen de los óxidos superiores de los NO_x después de la oxidación.

La eliminación de al menos una porción de los óxidos superiores se realiza por cualquier proceso conocido en la técnica, excepto por absorción con clorito de sodio. Estos procesos incluyen, pero sin carácter limitante, el uso de una solución alcalina tal como una solución acuosa de sosa cáustica o una solución reductora tal como una solución acuosa de tiosulfato de sodio; conversión catalítica, e inyección de amoníaco e hidrógeno, como se describe en la Patente de los Estados Unidos Número 3900554 otorgada a Lyon, que se ha incorporado ya en esta memoria por referencia. Asimismo, es bien sabido en la técnica que los compuestos oxidados NO_x tales como NO_2 y N_2O_5 son solubles en agua. La solubilidad de estos óxidos superiores en agua ha sido descrita por J.B. Joshi, V.V. Mahajani, y V.A. Juvekar en "Invited Review: Absorption of NO_x Gases", Chemical Engineering Communication, Vol. 33, pp. 1-92; que se incorpora en esta memoria por referencia. Así pues, otro ejemplo no limitante de un paso de eliminación de NO_x , y la realización más preferida de la presente invención, implica absorción de los compuestos NO_x oxidados con agua.

Como se ha expuesto previamente, al menos una porción de los SO_x presentes en la corriente de gas residual puede eliminarse por el uso de un lavador de gases húmedos. Estos lavadores eliminan, entre otras cosas, finos de catalizador producidos por desgaste y SO_x . Así, en una realización de la presente invención, el gas lavado y/o saturado, al que se

ES 2 295 604 T3

hace referencia algunas veces en esta memoria como gas de chimenea, se pone directamente en contacto con dióxido de cloro (ClO_2) en un punto situado aguas abajo de un lavador de gases húmedos. Por el contacto del gas de chimenea después del lavador, el dióxido de cloro puede oxidar una cantidad incrementada de NO_x dado que existen cantidades menores de SO_x para competir con la reacción de oxidación. Adicionalmente, las bajas tasas de adición de ClO_2 que son necesarias para oxidar los NO_x inferiores a óxidos superiores ayudan al refinador en la resolución de una gran parte de los problemas, tales como, por ejemplo, corrosión y tratamiento de las aguas residuales.

En otra realización de la invención aquí reivindicada, el dióxido de cloro se mezcla con el gas residual en el tambor separador asociado con un lavador de gases húmedos. Un tambor separador contiene típicamente componentes metálicos tales como toberas de pulverización. En esta realización, el dióxido de cloro se pulveriza a través de las toberas de pulverización de tal manera que cuando la corriente de gas de chimenea contaminada se alimenta al tambor separador de gas húmedo, se pone primeramente en contacto con el dióxido de cloro. El dióxido de cloro puede mezclarse primeramente con agua desionizada que actúa como fluido portador para el dióxido de cloro. Asimismo, pueden pulverizarse cantidades adicionales de agua desionizada a través de las toberas de pulverización. Por cantidades adicionales de agua desionizada se entienden cantidades de agua desionizada suficientes para absorber al menos una porción de los óxidos superiores.

En otra realización de la invención aquí reivindicada, una cantidad mayor de dióxido de cloro necesaria para oxidar una porción de los NO_x presentes en la corriente de gas residual se mezcla con la corriente de gas residual después del paso de eliminación de SO_x . Esta cantidad adicional de dióxido de cloro ofrece al refinador la posibilidad de oxidar cualesquiera SO_x remanentes en la corriente de gas residual después del paso de eliminación de SO_x a óxidos superiores. Estos óxidos superiores de SO_x pueden eliminarse luego por cualquier método conocido en la técnica.

La descripción que antecede está dirigida a varios medios para realización de la presente invención. Los expertos en la técnica reconocerán que podrían idearse otros medios que sean igualmente eficaces para realización del espíritu de esta invención.

Ejemplo

El ejemplo siguiente ilustrará la eficacia del presente proceso, pero no debe entenderse que limite la presente invención.

Ejemplo 1

El efecto del dióxido de cloro sobre la oxidación de NO_x se ensayó en una columna de borboteo. Se mezcló dióxido de cloro con un líquido de lavador simulado que contenía 1002 ppm de NO_x . En este experimento, el líquido del lavador simulado se dejó fluir a una tasa de 2 l/min en la columna de borboteo en la que se mezcló con 1,5 dm³ de una solución oxidante agua/dióxido de cloro que contenía 107 ppm de ClO_2 . La temperatura de la columna de borboteo durante el experimento se monitorizó utilizando un termopar, y se observó que la temperatura era 18°C.

Se realizó un balance de NO_x en la columna de borboteo midiendo la concentración de óxidos de nitrógeno en el líquido del lavador simulado antes y después de la mezclado con solución oxidante. Los resultados de este balance se contienen en la Tabla 1 siguiente.

TABLA 1

Fuente	Compuesto	Concentración Inicial (Moles)	Concentración Final (Moles)	Porcentaje de la Concentración Total Final en la Concentración Total Inicial (%)
Gas	NO	0,0017	-	
Gas	NO ₂	0,0004	0,0002	
Acuosa	NO ₂ -	-	-	
Acuosa	NO ₃ -	-	0,0019	
	Total	0,0021	0,0021	100%

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar NO_x contenidos en una corriente de gas residual que contiene SO_x , corriente que
5 contiene a la vez óxidos de nitrógeno inferiores y superiores, comprendiendo dicho proceso:
 - a) eliminar al menos una porción del SO_x presente en dicha corriente de gas residual;
 - 10 b) mezclar una cantidad eficaz de dióxido de cloro con dicha corriente de gas residual en un punto situado aguas abajo del paso a) anterior, oxidando de este modo al menos una porción de los óxidos inferiores NO_x presentes en dicha corriente de gas residual a óxidos superiores; y
 - 15 c) eliminar al menos una porción de dichos óxidos superiores por un medio seleccionado del grupo constituido por absorción en solución alcalina, absorción en solución reductora, lavado con agua, inyección de amoníaco, y conversión catalítica, **caracterizado** porque los pasos a), b) y c) están precedidos por
 - d) formar una mezcla de un agente reductor seleccionado de amoníaco y urea y un gas fácilmente oxidable en una cantidad eficaz que reducirá la concentración de NO_x de dicha corriente de gas residual en una cantidad
20 predeterminada;
 - e) inyectar dicha mezcla en dicha corriente de gas residual en un punto en el que dicha corriente de gas residual que contiene SO_x se encuentra a una temperatura inferior a 870°C (1600°F).
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicha corriente de gas residual es generada por una
25 unidad de proceso de craqueo catalítico fluidizado ("FCCU"), teniendo dicha FCCU un regenerador.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual dicha mezcla se inyecta en el gas residual del regenerador generado por dicha FCCU.
- 30 4. El proceso de la reivindicación 3, en el cual dicho gas fácilmente oxidable se selecciona del grupo constituido por hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos y mezclas de los mismos, gasolina, fuel-oil, hidrocarburos oxigenados, ácidos fórmico y oxálico, hidrocarburos nitrogenados, hidrocarburos sulfonados, monóxido de carbono, e hidrógeno.
- 35 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual dicho gas fácilmente oxidable es hidrógeno.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual dicho agente reductor es amoníaco.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el cual dicho agente reductor se inyecta en una relación molar
40 de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12 moles por mol de NO_x .
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual dicho agente reductor se inyecta en una relación molar de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 moles por mol de NO_x .
- 45 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual dicho agente reductor se inyecta en una relación molar de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 moles por mol de NO_x .
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual dicha mezcla comprende dicho gas fácilmente oxidable y dicho agente reductor en una relación molar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1 moles de gas
50 fácilmente oxidable por mol de agente reductor.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual dicha mezcla comprende dicho gas fácilmente oxidable y dicho agente reductor en una relación molar de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 40:1 moles de gas fácilmente oxidable por mol de agente reductor.
- 55 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual dicha mezcla comprende dicho gas fácilmente oxidable y dicho agente reductor en una relación molar de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 30:1 moles de gas fácilmente oxidable por mol de agente reductor.
- 60 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual dichos agente reductor y gas fácilmente oxidable se inyectan con un material vehículo tal como vapor o aire.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el cual están presentes en el gas residual del regenerador finos de catalizador procedentes del regenerador.
- 65 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el cual dicha mezcla se inyecta en dicho gas residual del regenerador en un punto situado entre el regenerador y una unidad de combustión de monóxido de carbono/recuperación de calor (COHRU).

ES 2 295 604 T3

16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el cual dicha mezcla se inyecta en dicho gas residual del regenerador en un punto en el que el gas residual del regenerador se encuentra a una temperatura comprendida en el intervalo de aproximadamente 650°C (1200°F) a aproximadamente 870°C (1600°F).

5 17. El proceso de la reivindicación 1, en el cual dicha cantidad predeterminada es una reducción de NO_x en dicha corriente de proceso en más de aproximadamente 30% en volumen.

10 18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el cual dicha cantidad predeterminada es una reducción de NO_x en dicha corriente de proceso en aproximadamente 90% en volumen.

19. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende utilizar un gas vehículo con el agente reductor y/o el gas fácilmente oxidable.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65