



GRACE

Talent | Technology | Trust™

W. R. Grace & Co.

**“Aditivos para Reducir
SOx y NOx en Gases del
Regenerador del FCC”**





Agenda

- **Introducción de los aditivos reductores de emisiones ambientales.**
- **Aditivos para reducir SOx en el “flue gas”.**
 - Procedencia de SOx.
 - Fundamentos de los aditivos para reducir SOx
 - Mecanismos de transferencia de SOx.
 - Variables que afectan la efectividad del aditivo.
 - Aplicaciones exitosas.
- **Aditivos para reducir NOx en el “flue gas”.**
 - Procedencia de NOx.
 - Fundamentos de los aditivos para reducir NOx
 - Mecanismos de reacción en la formación de NOx.
 - Variables que promueven la formación de NOx.
 - Aplicaciones exitosas.

Introducción de los aditivos ambientales

- Cuando el catalizador es regenerado en la unidad de FCC:
 - El carbón es oxidado a CO y CO₂
 - El azufre es oxidado a SO₂ y SO₃
 - El nitrógeno presente en el coque es oxidado a N₂ y otra cantidad a NOx.
- Regulaciones ambientales gubernamentales en todo el mundo están limitando las emisiones de CO, SOx y NOx provenientes de procesos industriales.
- Promotores de combustión de bajo NOx, aditivos para reducción de NOx y aditivos para la reducción de SOx son adicionados al catalizador circulante de las unidades de FCC para disminuir dichas emisiones.
- Estos aditivos representan una forma rápida, flexible y de bajo costo de inversión para controlar las emisiones.

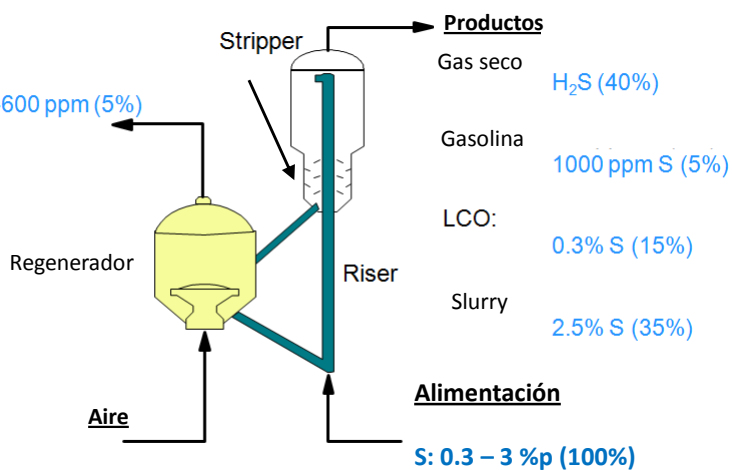
3



Procedencia del SOx

Flue Gas

SO_x: 300-600 ppm (5%)



Balance de azufre - 5%p del azufre en la carga sale como SOx

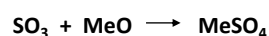
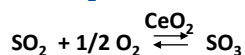
4



Mecanismo de transferencia de SOx

(1) Regenerador

Oxidación del SO₂ y formación del sulfato



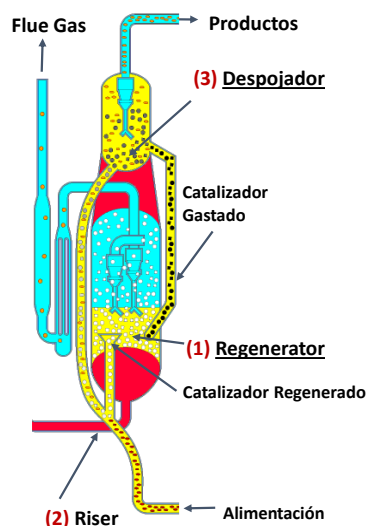
(2) Riser

Reducción del sulfato



(3) Despojador

Hidrolisis del sulfuro



Condiciones favorables en cada paso son fundamentales para alto rendimiento del aditivo



Variables que afectan la efectividad del aditivo

▪ Tipo de Carga.

- Cargas Hidrotratadas → Disminuye emisiones de SOx .
- Cargas aromáticas que tienden a producir alto contenido de azufre en el slurry → tienden a formar alto contenido de azufre en el coque.

▪ Conversión

- Mayor conversión → Más coque → Incrementa emisiones de SOx
- Mayor C/O → Más sitios activos para capturar SOx → Disminuyen emisiones de SOx

▪ Mayor Temperatura del Regenerador

- Disminuye relación SO₃/SO₂
- Disminuye la estabilidad del SO₄
- Disminuye eficiencia de captura del SOx



Variables que afectan la efectividad del aditivo

▪ Concentración de Oxígeno

- Incremento de O_2 mejora oxidación de SO_2 a SO_3 → Mayor captura de SO_x
- Buena distribución de aire y de catalizador en la fase densa → Mayor captura de SO_x .

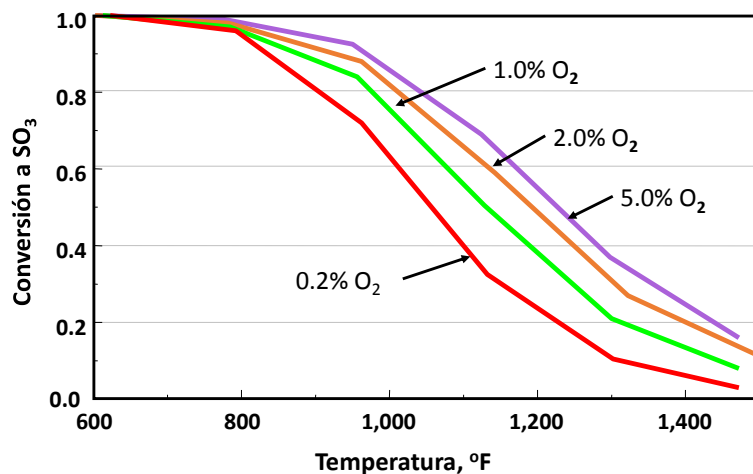
▪ Buena Eficiencia del Despojador

- Distribución de vapor, temperatura y contacto adecuados → Favorecen regeneración del aditivo.

7



Equilibrio $SO_2:SO_3$



Menor temperatura → Mayor conversión a SO_3

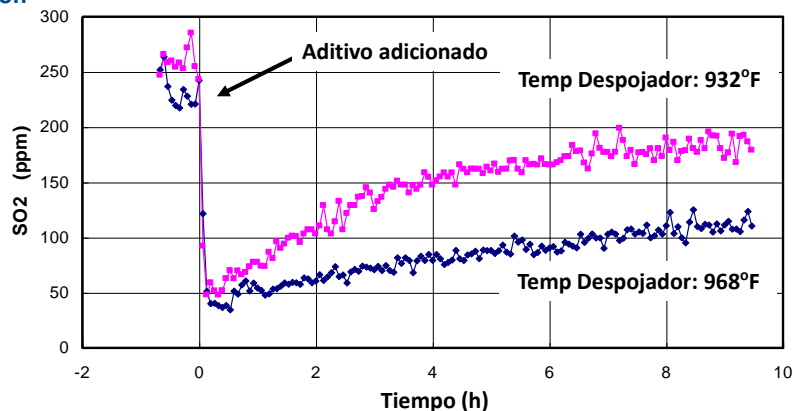
Mayor concentración de O_2 → Mayor conversión a SO_3

8



Efecto de la Temperatura en el Despojador

Resultados de planta piloto – Condición constante: O_2 , Tiempo residencia y Presión



Mayor temp. en el despojador favorece regeneración del aditivo
→ Incrementa efectividad de captura

9



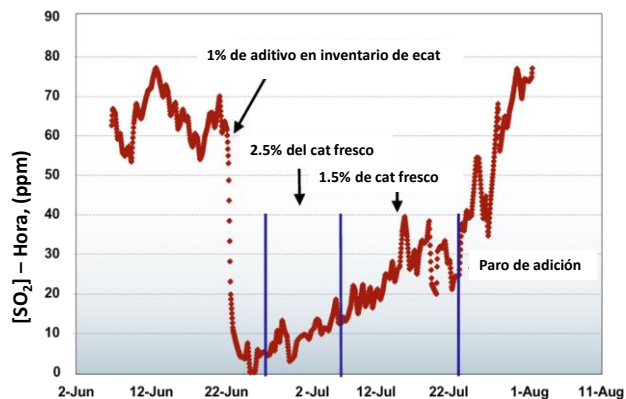
Aplicación – 1 (USA)

Objetivo de la prueba:

Determinar si es posible reducir hasta 25 ppm la concentración de SO_x usando aditivos.

Condiciones:

- UOP Stack, Combustión total: 1.5 – 2.5 %vol O_2
- Carga hidrotratada, 0.09 0.2 %p Azufre
- Emisiones iniciales de SO_2 : 65 ppm



Reducción emisiones de SO_x hasta 25ppm a pocas horas de alcanzar 1% de concentración del aditivo en el inventario de catalizador.

10



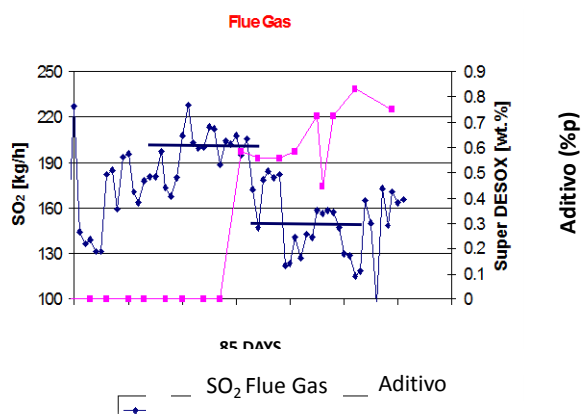
Aplicación – 2 (EU)

Objetivo de la prueba:

Determinar la capacidad de reducción de SOx en combustión parcial.

Condiciones:

- UOP Side-by-Side, combustión parcial
- Aditivo, 0.7 %p de la adición de catalizador



El refinador logró disminuir 25% de las emisiones de SO_x, en regenerador de combustión parcial.

11



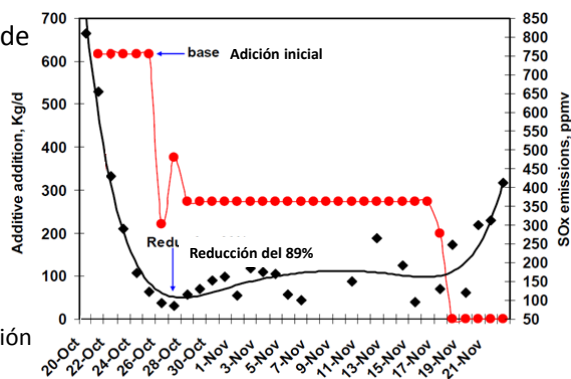
Aplicación – 3 (Latino América)

Objetivo de la prueba:

Disminuir emisiones de SOx para cumplir regulaciones ambientales.

Condiciones:

- Shell BERRE.
- Combustión total.
- Aditivo, 8 %p de la adición de catalizador



El refinador logró disminuir 89% de las emisiones de SO_x y cumplir con regulaciones ambientales.

12



Aplicación de los aditivos reductores de SOx

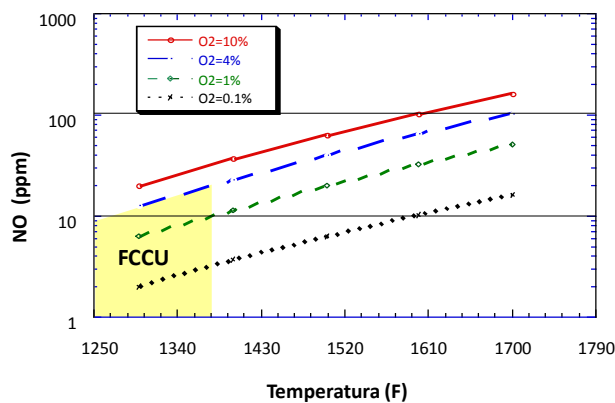
- Cumplir con regulaciones ambientales Locales/Federales.
- Disminuir el consumo de cáustico en los Wet Gas Scrubbers.
- Procesamiento de cargas con mayor contenido de azufre.
- Hidrotratadora de VGO F/S.
- Rápido tiempo de respuesta permite obtener resultados en corto tiempo.
- Altamente efectivos - Emisiones de SOx en el flue gas menores a 25ppm.

13



Formación de NOx

Termodinámica de las reacciones de NOx – Planta Piloto.



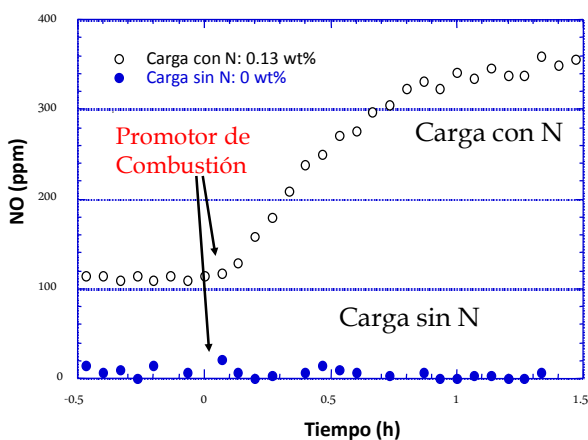
Concentraciones del equilibrio del NO son menores a 10ppm para unidades de FCC bajo condiciones típicas de operación.

14



Procedencia de NOx

¿De donde proviene el nitrógeno para la formación de NOx?



PLANTA PILOTO

- Regenerador suplido con oxígeno + argón.
- Cargas con y sin nitrógeno.
- Temperatura y presión controlada.

La mayoría de las emisiones de NOx en unidades de FCC provienen del nitrógeno contenido en la carga.

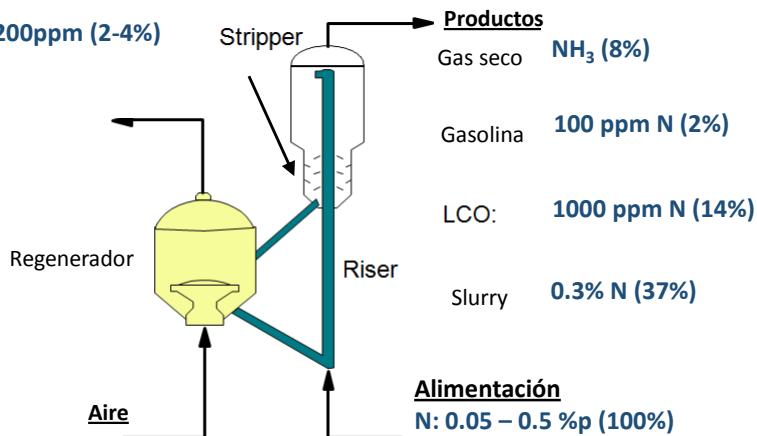
15



Procedencia del NOx

Flue Gas

NO_x: 50-200ppm (2-4%)
N₂: 35%

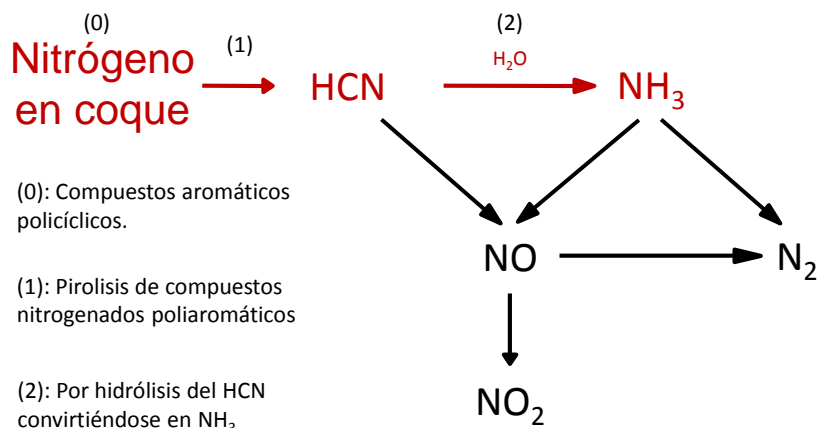


Balance de Nitrógeno – menos del 5%p del nitrógeno es liberado como NOx

16



Mecanismos de reacción del NOx

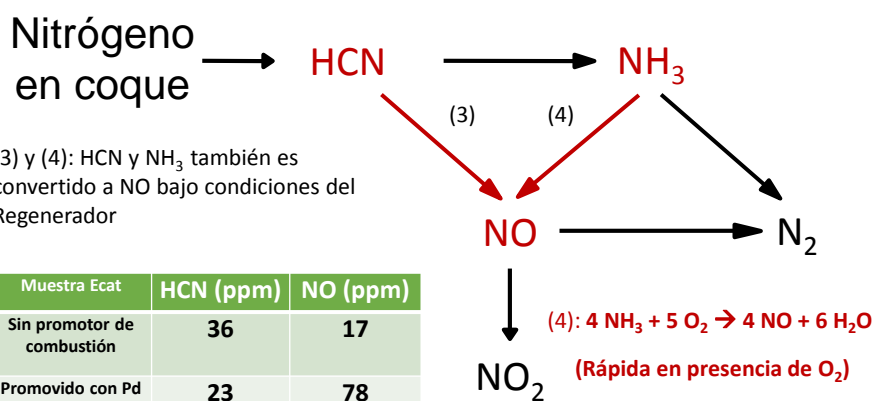


40% del nitrógeno de la carga entra al regenerador a través del coque en el catalizador.

17



Mecanismos de reacción del NOx



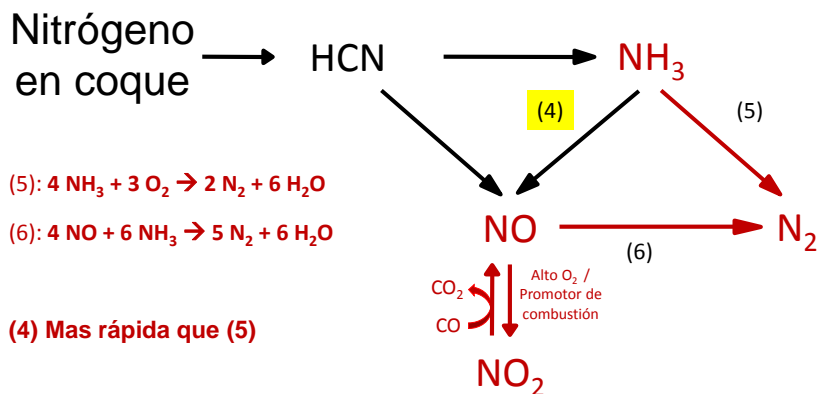
| Muestra Ecat | HCN (ppm) | NO (ppm) |
|----------------------------|-----------|----------|
| Sin promotor de combustión | 36 | 17 |
| Promovido con Pd | 23 | 78 |
| Promovido con Pt | 20 | 149 |

Promotores de combustión a base Pt producen mas NOx.

18



Mecanismos de reacción del NOx



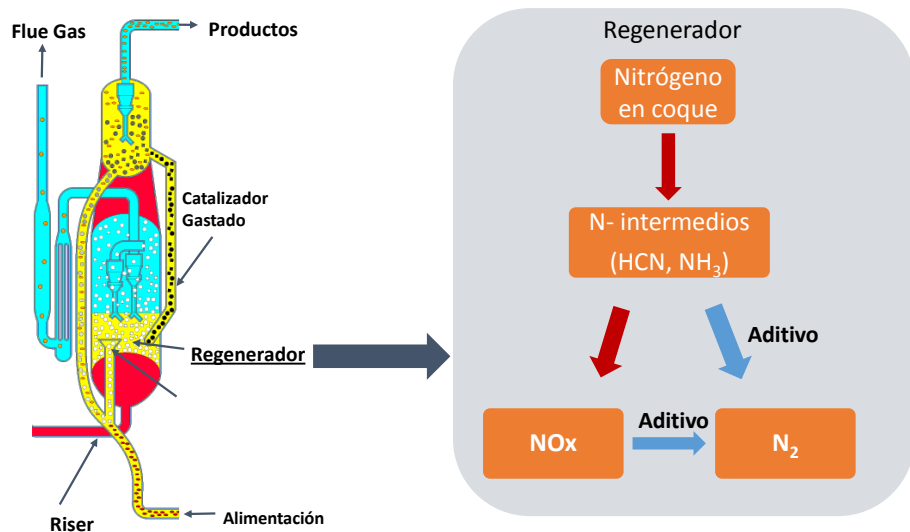
Alta concentración de O₂ – incrementan los NOx.

Condiciones del Regenerador favorecen equilibrio hacia NO.

19



Mecanismos de reacción del NOx



Los aditivos reductores de NOx promueven formación de N₂.

20



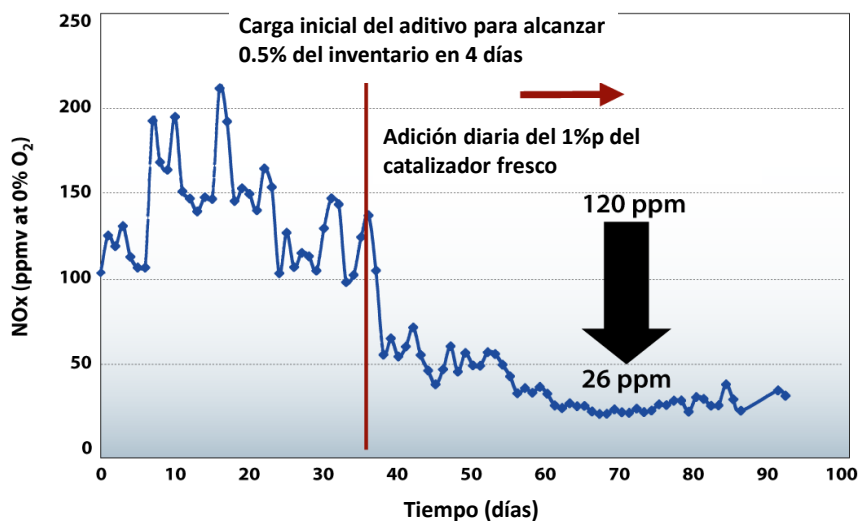
Variables que afectan la formación de NOx

- Contenido de nitrógeno en la carga.
- Condiciones de operación en el regenerador.
 - Exceso de oxígeno.
 - Promotores de combustión – Pt.
 - Distribución de aire.
 - Nivel del lecho.
 - Temperatura de operación.
 - Pasivadores de níquel – Antimonio.

21



Aplicación – 1

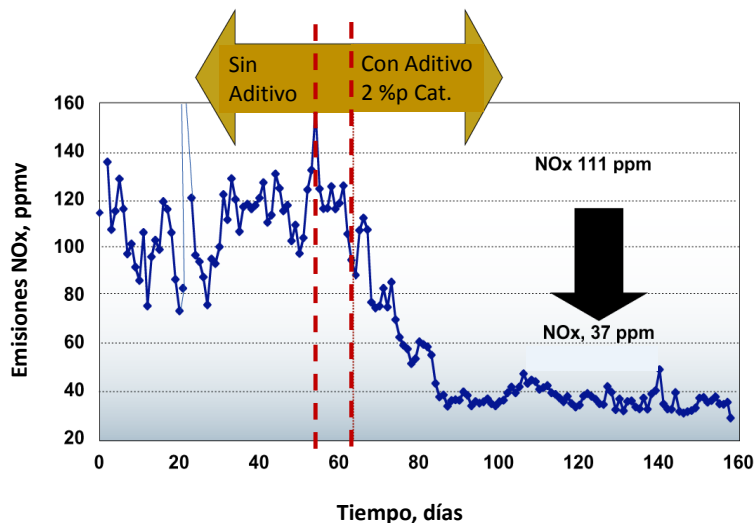


El uso de aditivo logró disminuir las emisiones de NOx en un 75 %vol.
Kellogg Side-by-Side

22



Aplicación - 2

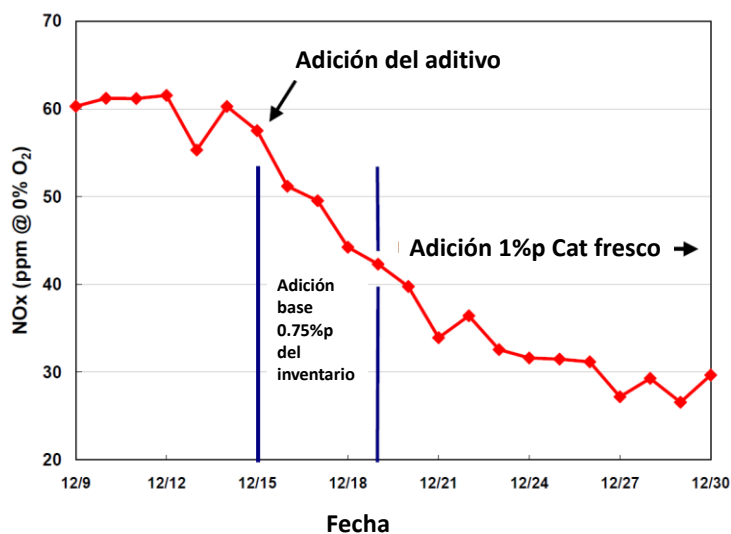


El aditivo permitió disminuir las emisiones de NOx en un 67 %vol.
Exxon FlexiCrackerx

23



Aplicación - 3



Remoción de NOx en un 55 %vol. Manteniendo niveles de NOx por debajo de 30 ppmv.

24



Aplicación de los aditivos reductores de NOx

Aditivos para reducir NOx

- Alcanzar regulaciones ambientales.
- Balancear emisiones de NOx en refinería.
- Pueden disminuir emisiones en un 75%vol.

Guías para su uso:

- Adición: 0.5 – 2 %p adición de catalizador fresco.
- Pueden ser usados en combinación con promotores de combustión.
- Para máxima reducción de NOx se pueden usar con promotores de combustión de bajo NOx.
- Altas concentraciones de promotores de combustión pueden incrementar emisiones de NOx.

25



Gracias !!!

GRACE

Talent | Technology | Trust™