



MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI

B-dul. București nr. 39, 100680 Ploiești - România
www.upg-ploiesti.ro
Telefon +40 244 573 171 Fax +40 244 575 847



INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE DOCTORAT
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

- Rezumat -

Studii și cercetări privind reducerea emisiilor de
NO_x, SO_x și pulberi din gazele de ardere
generate în Instalația Cracare Catalitică

Autor: Ing. Enache Florin

Conducător științific: Prof.univ.habil.dr.ing. Cursaru Diana-Luciana

Ploiești 2022

INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE DOCTORAT
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT - Rezumat -

Studii și cercetări privind reducerea emisiilor de
NO_x, SO_x și pulberi din gazele de ardere
generate în Instalația Cracare Catalitică

Studies and research on the reduction of NO_x, SO_x and
particulate from the flue gases generated in the
Fluid Catalytic Cracking Unit

Autor: Ing. Enache Florin

Conducător științific: Prof.univ.habil.dr.ing. Cursaru Diana-Luciana

Nr. Decizie 365 din 22.06.2022

Comisia de doctorat:

Președinte	Conf.univ.dr.ing. Popovici Daniela	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Conducător științific	Prof.univ.habil.dr.ing. Cursaru Diana-Luciana	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent oficial	Prof.univ.dr.ing. Stanică-Ezeanu Dorin	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent oficial	Prof.univ.dr.ing. Mămaligă Ioan	de la	Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași
Referent oficial	Prof.univ.habil.dr.ing. Voicu Ioan Ștefan	de la	Universitatea Politehnica din București

Ploiești 2022

CUPRINS

Introducere.....	1
1. Aspecte generale privind procesul de cracare catalitică	4
1.1. Prezentarea procesului tehnologic	6
1.2. Catalizatorul de cracare catalitică	8
1.3. Catalizatorul de echilibru	13
1.4. Reacții de cracare catalitică	17
2. Instalația de Cracare Catalitică din cadrul rafinăriei	19
2.1. Configurația instalației tehnologice	19
2.2. Materia primă procesată, parametrii de operare și produsele obținute	21
2.3. Emisiile atmosferice	24
3. Cercetări privind reducerea conținutului de NOx	26
3.1. Producerea oxizilor de azot în regeneratorul de cracare catalitică	26
3.2. Tehnologii de reducere a emisiilor de NOx	27
3.3. Tehnologii implementate în rafinărie pentru reducerea emisiilor de NOx	31
3.3.1. Reducerea fenomenului de afterburning	32
3.3.1.1. Metodologia de evaluare a fenomenului de afterburning	32
3.3.1.2. Efectele fenomenului de afterburning	37
3.3.1.3. Evaluarea configurației regeneratorului FCC	41
3.3.1.4. Optimizarea parametrilor de proces pentru reducerea afterburning-ului.....	46
3.3.1.5. Amplasarea uniformă a cicloanelor în scopul eliminării afterburning-ului.....	59
3.3.2. Reducerea emisiilor de NOx prin eliminarea Pt din sistemul catalitic și dozarea promotorului de combustie cu Pd.....	62
3.4. Concluzii rezultate în urma implementării tehnologiilor de reducere NOx.....	66

4.	Cercetări privind reducerea emisiilor de SO_x.....	68
4.1.	Producerea oxizilor de sulf în regeneratorul de cracare catalitică.....	68
4.2.	Tehnologii de reducere a emisiilor de SO _x	69
4.3.	Tehnologii implementate în Instalația de Cracare Catalitică pentru reducerea SO _x	76
4.3.1.	Implementarea sistemului de tip scrubber pentru tratarea gazelor de ardere.....	77
4.3.2.	Performanțele sistemului de tip scrubber.....	86
4.3.3.	Dozarea aditivilor de reducere SO _x în paralel cu operarea scrubberului umed....	87
4.3.3.1.	Optimizarea procesului tehnologic în scopul maximizării eficienței aditivului SO _x	87
4.3.3.2.	Evaluarea caracteristicilor de calitate a aditivului SO _x	92
4.3.3.3.	Rezultatele industriale obținute pe perioada dozării aditivului SO _x	93
4.3.4.	Efectul economic obținut prin dozarea aditivului de reducere SO _x în paralel cu operarea scrubberului	102
4.4.	Concluzii rezultate în urma implementării tehnologiilor de reducere SO _x	104
5.	Cercetări privind reducerea emisiilor de pulberi	106
5.1.	Generarea emisiilor de pulberi	106
5.2.	Tehnologii de reducere a emisiilor de pulberi	109
5.3.	Integrarea și optimizarea procesului tehnologic FCC și a Sistemului de Tip Scrubber în scopul reducerii emisiilor de pulberi	114
5.3.1.	Reducerea pierderilor de catalizator prin cicloanele FCC.....	114
5.3.2.	Evaluarea capacității scrubberului și a cicloanelor din regenerator de a reține particulele fine de catalizator	130
5.3.3.	Eficientizarea procesului tehnologic de tratare a gazelor de ardere	132
5.3.3.1.	Optimizarea funcționării scrubberului	132
5.3.3.2.	Optimizarea funcționării Instalației de Tratare a Purjei (PTU)	140
5.4.	Concluzii rezultate în urma implementării și integrării tehnologiilor de reducere a emisiilor de pulberi	147

6. Concluzii finale	160
7. Contribuții personale	155
Lucrări prezentate la conferințe internaționale și articole publicate	157
Direcții viitoare de cercetare	158
Bibliografie	163

Rezumat

Prezenta teză de doctorat a avut ca obiectiv evaluarea, implementarea, optimizarea și integrarea celor mai eficiente tehnologii de reducere a emisiilor de NO_x, SO_x și pulberi generate în Instalația Cracare Catalitică (FCCU).

Importanța și unicitatea acestei teze este susținută de faptul că cercetările realizate pe instalația industrială au permis observarea unor interdependențe între diferiți factori (materie primă, parametri de operare, configurație echipamente, etc.) și modul în care acestea afectează emisiile de NO_x, SO_x și pulberi. Rezultatele cercetărilor au permis elaborarea unor soluții tehnice care au fost implementate cu succes în rafinăria Petrotel-Lukoil. Aceste soluții tehnice au condus la reducerea emisiilor atmosferice sub limitele impuse de legislația de mediu, dar au și permis obținerea unor efecte economice favorabile rafinăriei. De asemenea, rezultatele științifice obținute au fost prezentate în cadrul conferințelor internaționale și publicate în literatura de specialitate, fiind astfel disponibile tuturor specialiștilor din domeniul prelucrării petrolului, constituind algoritmi de calcul utili oricărei rafinării care are în schema sa un proces de Cracare Catalitică.

Teza de doctorat este alcătuită din **7 Capitole** în care sunt prezentate următoarele: aspecte generale privind procesul de cracare catalitică, configurația și modul de operare al instalației industriale, cercetările autorului privind reducerea oxizilor de azot, oxizilor de sulf și a particulelor din gazele de ardere și concluziile finale rezultate în urma implementării tehnologiilor propuse în rafinărie.

În **Capitolul 1** sunt prezentate datele din literatură privind procesul de cracare catalitică. Este descrisă evoluția și rolul procesului tehnologic în rafinărie, chimia reacțiilor de cracare catalitică și catalizatorii utilizați.

În **Capitolul 2** sunt prezentate caracteristicile constructive ale instalației tehnologice pe care s-a efectuat prezentul studiu (FCC „Side-by-Side” UOP, capacitate 1 000 000 t/an).

Instalația de Cracare Catalitică procesează o materie primă nehidrofinată (~89 % m VGO + 11 % m. HCGO), grea (915 – 937 kg/m³) cu un conținut ridicat de contaminanți (S ≤1,92 % m, N ≤1900 ppm). Produsele obținute în condițiile menționate (configurație instalație, calitate materie primă, T_{reacție} ~ 530 °C) sunt următoarele: gaze cu H₂S (6,42 % m.), propan (1,17 % m.),

propilenă (4,74 % m.), fr. C4 (10,51 % m.), benzină (45,18 % m.), LCO (17,00 % m.), HCO (9,48 % m.) și cocs (5,51 % m.).

Rolul procesului de cracare catalitică în cadrul rafinării este demonstrat prin importanța și ponderea pe care o au produsele obținute pentru fabricarea combustibililor comerciali. Astfel, benzina FCC reprezintă aproximativ 45 % m. din cantitatea totală de benzină comercială Euro 5. Dacă se ia în considerare faptul că iC4' și iC5' sunt materii prime pentru obținerea de MTBE și TAME putem să concluzionăm că Instalația Cracare Catalitică furnizează aproximativ 59 % m. din componenții benzinei comerciale produse de rafinărie. Motorina ușoară de cracare (LCO) reprezintă aproximativ 13 % m. din cantitatea de motorină comercială Euro 5. Cracarea catalitică este singurul proces din rafinărie care produce propilenă.

Procesarea unei materii prime grele cu un conținut ridicat de contaminanți (N și S) are ca efect formarea oxizilor de azot și sulf în regeneratorul instalației de cracare catalitică (cu până la 800 mg/Nm³ NOx și 2800 mg/Nm³ SOx). Conținutul de pulberi din gazele de ardere este determinat de performanțele cicloanelor din regenerator (≤ 653 mg/Nm³).

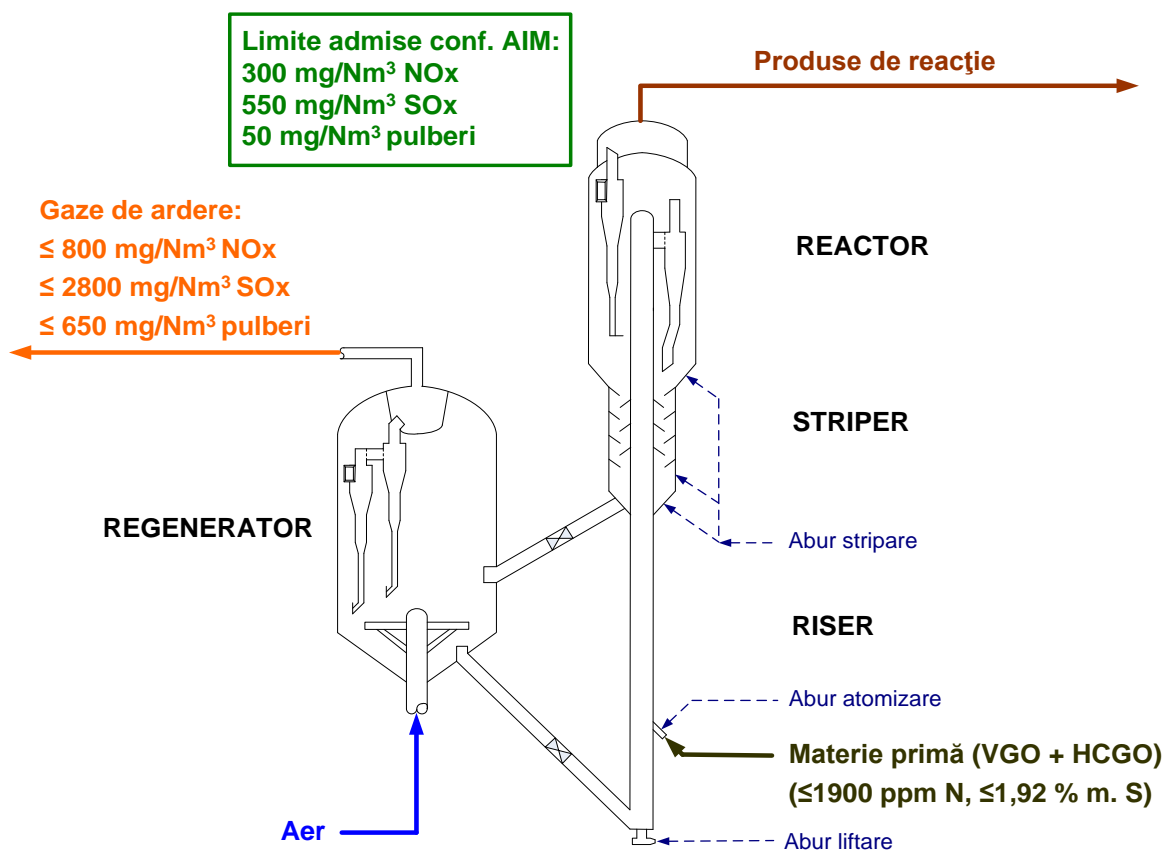


Figura 1. Emisiile atmosferice generate în Instalația de Cracare Catalitică.

Având în vedere normele legislative dar și condițiile de operare existente, se impune necesitatea reducerii emisiilor atmosferice cu 62,5 – 92,3% pentru încadrarea în limitele admise (550 mg/Nm³ SO_x, 300 mg/Nm³ NO_x și 50 mg/Nm³ pulberi) – Figura 1.

În **Capitolul 3** sunt prezentate soluțiile tehnice aplicate în vederea reducerii emisiilor de NO_x în conformitate cu legislația de mediu (Decizia 2014/738/UE și Autorizația Integrată de Mediu eliberată rafinăriei).

În urma evaluării modului de operare a instalației industriale am identificat următoarele cauze responsabile pentru generarea emisiilor de NO_x:

- Procesarea unor materii prime cu un conținut ridicat de azot (≤ 1900 ppm);
- Operarea regeneratoarelor în condiții extreme de afterburning, cu diferențe de temperatură de până la 117 °C între faza densă (stratul de catalizator) și faza gaz. Pentru controlul fenomenului de afterburning, conform practicii internaționale, catalizatorul de cracare catalitică a fost aditivat cu 0,2 % m. promotor de combustie cu Pt. Prezența platinei catalizează formarea oxizilor de azot în regeneratorul de cracare catalitică;
- Distribuția neuniformă a catalizatorului și aerului este factorul principal care conduce la apariția fenomenului de afterburning și producerea emisiilor de NO_x.

Având în vedere constrângerile tehnologice menționate, am propus următoarele măsuri pentru optimizarea procesului tehnologic și reducerea emisiilor de NO_x: (a) Reducerea fenomenului de afterburning prin optimizarea parametrilor de proces și modificarea configurației regeneratoarelor; și (2) Înlocuirea promotorului de combustie clasic pe bază de Pt cu un promotor cu Pd și evaluarea rezultatelor industriale obținute.

Metodologia utilizată în acest studiu pentru investigarea zonelor din regenerator afectate de afterburning constă în:

- a. Identificarea instrumentelor de măsură a temperaturilor din regenerator (12 termocuple montate pe 3 nivele);
- b. Implementarea „Sistemului de monitorizare a procesului tehnologic FCC”. În acest scop am utilizat software-ul „PI System” pentru colectarea și înregistrarea automată a parametrilor de operare a instalației tehnologice. Sistemul de monitorizare a permis crearea unei baze de date, care cuprinde parametrii de proces, analizele de laborator și bilanțul material obținut;
- c. Analiza grafică a parametrilor de operare pe perioada testelor industriale și determinarea factorilor care au influențat procesul tehnologic.

Pentru evaluarea afterburning-ului, a fost monitorizat regimul de operare al instalației pe o perioadă de 1000 zile. Analiza modului de operare a regeneratorului a arătat că diferențele dintre temperaturile înregistrate în faza densă și temperaturile din faza diluată/gaz variază între 30 și 117 °C (Figura 2).

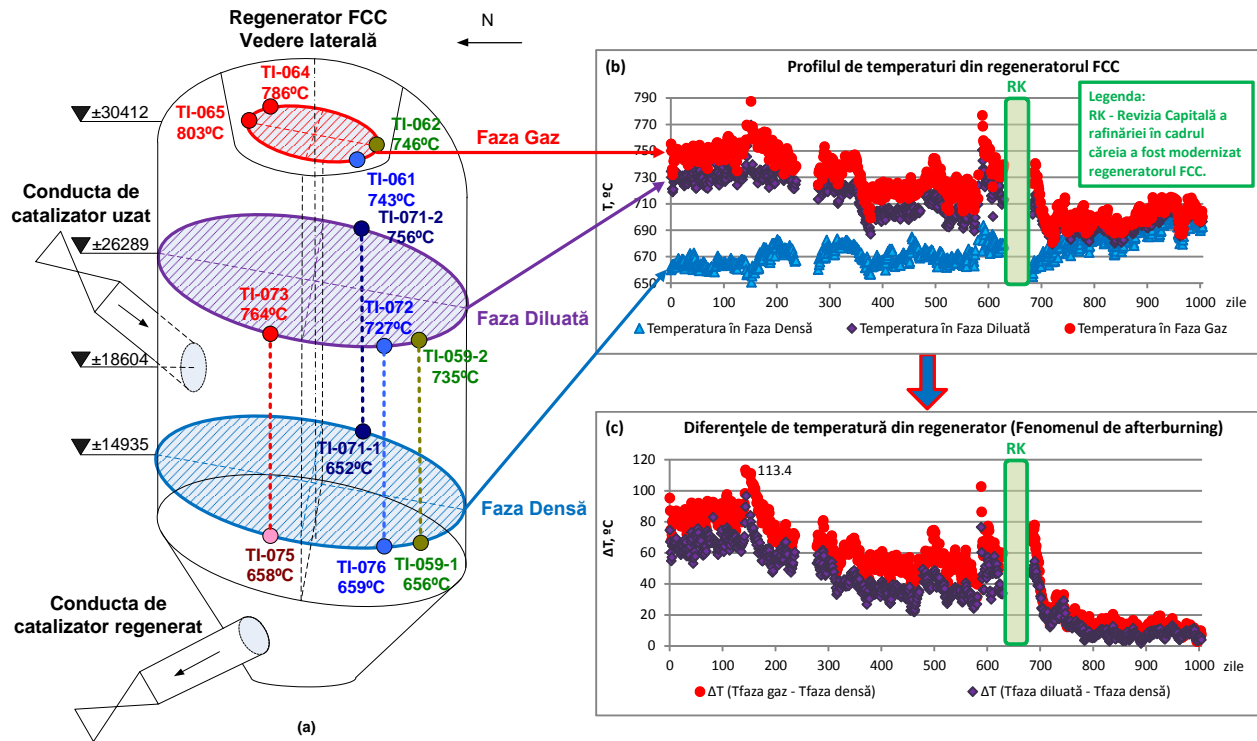


Figura 2. Poziționarea termocuplelor din regenerator și temperaturile înregistrate în ziua de testare nr. 143 (a), temperaturile de operare în fazele densă, diluată și gaz (b) și afterburning-ul înregistrat (c).

De asemenea, s-a constatat că afterburning-ul este neuniform în fazele diluată și gaz, regeneratorul funcționând cu temperaturi mai ridicate în zona aferentă intrării catalizatorului uzat. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că arderea este incompletă, cu formarea de CO în stratul de catalizator din dreptul distribuitorului de catalizator, iar oxidarea CO la CO₂ are loc în faza diluată și în faza gaz. Temperaturile ridicate de operare (>800 °C) au afectat iremediabil metalurgia cicloanelor și a camerei plenum (material constructiv – SS 304H) și au condus la oprirea în regim de avarie a Instalației de Cracare Catalitică.

Evaluarea profilului de temperaturi din regenerator în condiții diferite de operare a demonstrat faptul că fenomenul de afterburning poate fi redus cu 38% (-33 °C) prin creșterea nivelului de catalizator din regenerator (+4%), a aburului de stripare (+0,8 t/h), a temperaturii de reacție (+4 °C) și a activității catalizatorului de echilibru (+4,2 % m.). Optimizarea temperaturii materiei prime, recircularea de slurry și creșterea debitului de aer nu au influențat afterburning-ul din cauza distribuției neuniforme a aerului și a catalizatorului.

Înlocuirea cicloanelor uzate și amplasarea uniformă a cicloanelor noi a avut ca efect reducerea imediată a diferențelor de temperatură din regenerator. Orientarea perechilor de cicloane la 90° a asigurat o distribuție și o contactare uniformă a aerului și a catalizatorului. Efectul final a constat în creșterea temperaturii în faza densă cu 24 °C, scăderea temperaturilor în faza gaz cu 50 °C (la valori de 701 °C) și reducerea afterburning-ului cu 74 °C (-86%) – Figura 3.

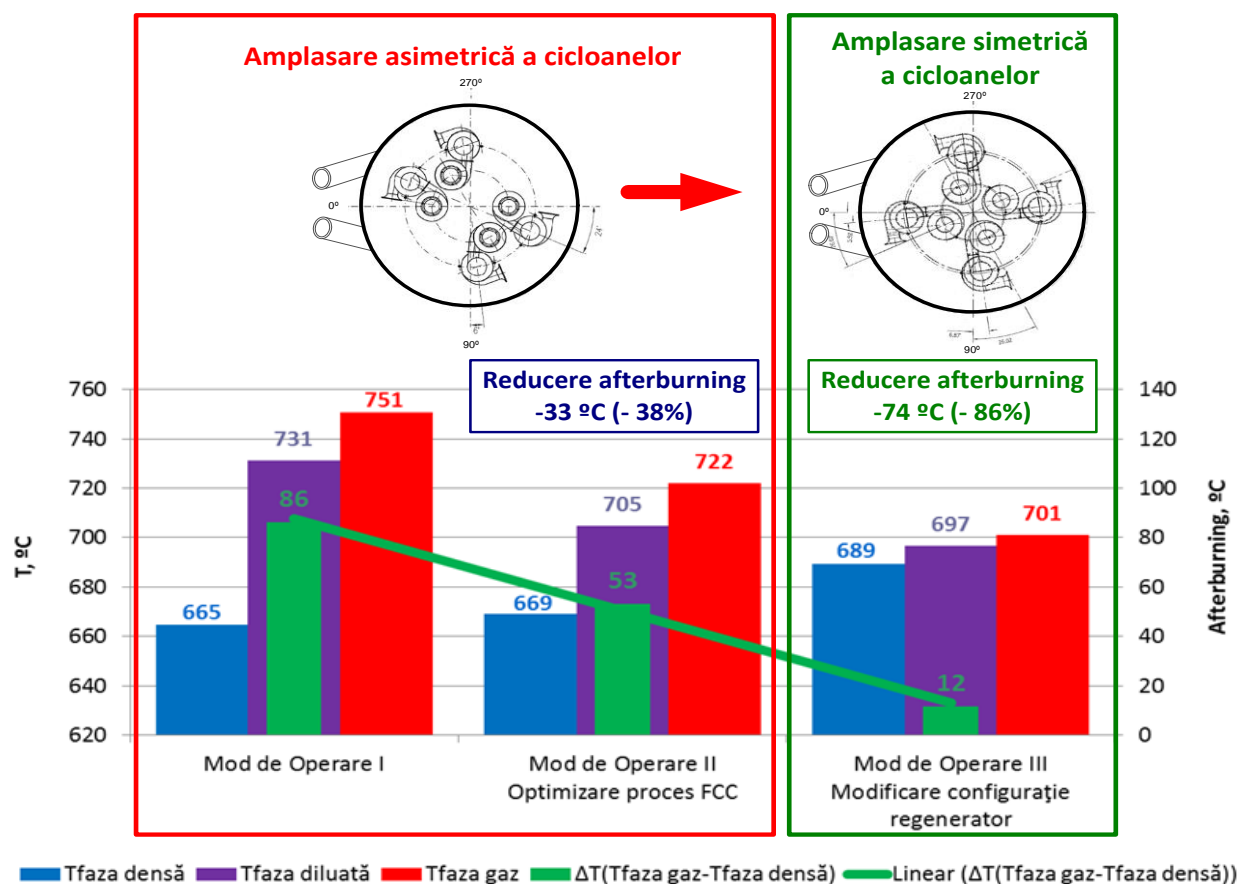


Figura 3. Reducerea afterburning-ului prin optimizarea procesului și modificarea configurației regeneratorului.

Eliminarea fenomenului de afterburning și reducerea temperaturilor de operare a regeneratorului a creat condițiile necesare testării industriale a promotorilor de combustie cu Pd și eliminării platinei din sistemul catalitic, fără a exista riscul depășirii temperaturilor de design pentru echipamentele interioare.

Testarea eficienței promotorilor de combustie cu Pd s-a realizat în două etape, la concentrații diferite ale paladiului în catalizatorul proaspăt dozat (3,2 ppm și 6,4 ppm Pd), iar rezultatele au fost comparate cu cele obținute în urma utilizării promotorului de combustie cu Pt (1,6 ppm Pt).

Rezultatele industriale au demonstrat faptul că înlocuirea promotorului de combustie pe bază de Pt cu un promotor cu Pd a avut ca efect reducerea emisiilor de NOx cu 84%, respectiv 87% (~90 mg/Nm³). În același timp s-a constatat că promotorii cu Pd nu sunt la fel de eficienți în ceea ce privește controlul fenomenului de afterburning:

I. Doparea catalizatorului cu 3,2 ppm Pd a condus la creșterea temperaturii în faza gaz cu 27 °C, respectiv a afterburning-ului cu 32 °C;

II. Doparea catalizatorului cu 6,4 ppm Pd a avut ca efect creșterea temperaturii în faza gaz cu 15 °C, respectiv a afterburning-ului cu 25 °C (Figura 4).

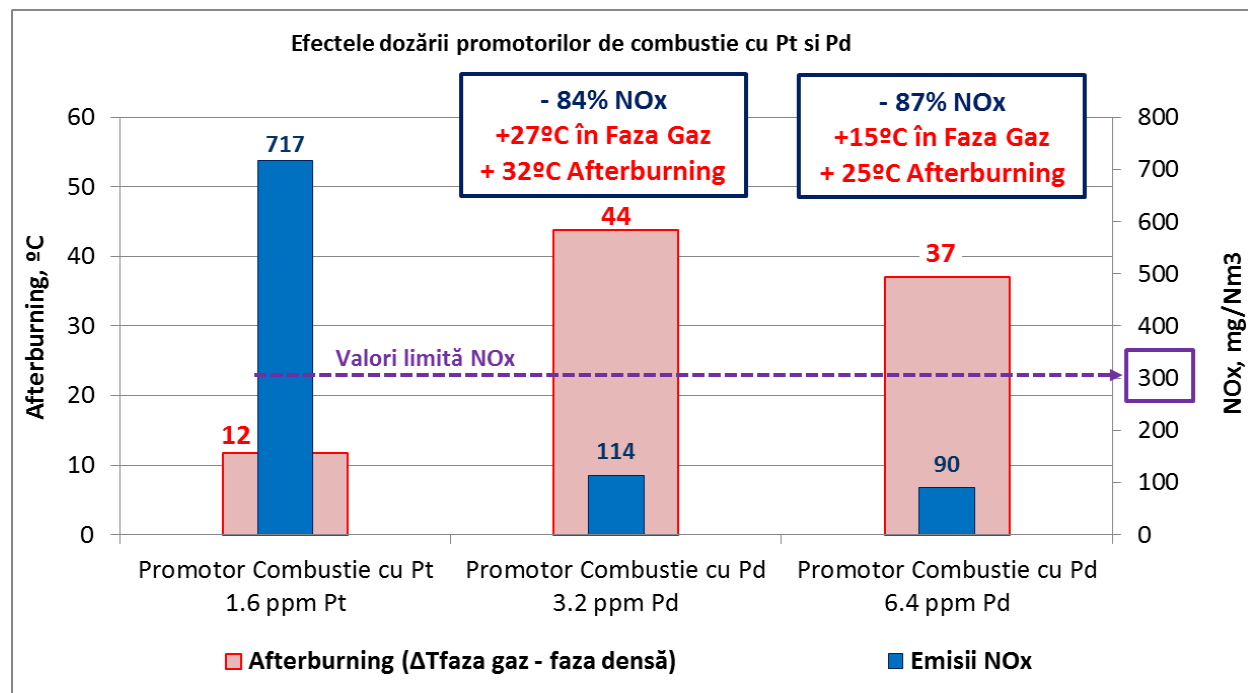


Figura 4. Efectele dozării promotorilor de combustie cu Pt și Pd în Instalația Cracare Catalitică.

Rezultatele obținute în urma aditivării catalizatorului cu 6,4 ppm Pd au fost considerate acceptabile având în vedere faptul că temperaturile înregistrate în faza gaz (~716 °C) sunt sub temperatura de proiect impusă de metalurgia echipamentelor interioare (max. 800 °C).

În concluzie, promotorii de combustie cu Pd pot fi utilizați cu succes pentru reducerea emisiilor de NOx în instalațiile de cracare care nu sunt afectate grav de fenomenul de afterburning. În cazul în care instalația respectivă se confruntă cu valori ridicate ale temperaturilor în faza diluată/gaz este obligatorie eliminarea afterburning-ului, utilizându-se metodologia prezentată în acest studiu, după care se poate trece la dozarea promotorilor de combustie cu Pd.

Capitolul 4 prezintă studiile de analiză, selecție și testare industrială a tehnologiilor de reducere a emisiilor de SOx.

Procesarea țițeiurilor cu un conținut redus de sulf sau hidrofinarea materiei prime nu au fost considerate soluții viabile din cauza condițiilor existente pe piață și/sau a costurilor investiționale mari.

Sistemul de tip scrubber are avantajul de a reduce concomitent emisiile de SOx, pulberi, dar și de NOx (prin integrarea tehnologiei LoTOx cu scrubberul umed). Captarea oxizilor de sulf în scrubber se realizează prin contactarea fluxului de gaze cu o soluție apoasă de NaOH. Apa uzată, încărcată cu sulfiți, bisulfii și sulfați de sodiu este purjată din sistemul de recirculare a scrubberului și tratată în Instalația de Tratare a Purjei (PTU).

Implementarea în rafinărie a sistemului de tip scrubber a avut ca efect captarea a 96,4% din emisiile de SOx, conținutul de oxizi de sulf din gazele de ardere tratate fiind redus la valori de max. 100 mg/Nm³, sub valoarea limită impusă de legislația de mediu (max. 550 mg/Nm³) – Figura 5.

Dezavantajul sistemului de tip scrubber constă în costurile mari necesare pentru implementare și operare (soda caustică, energie electrică, apă, evacuare/tratare deșeuri, etc). Astfel, factorul principal care influențează costurile operaționale este reprezentat de consumurile mari de sodă caustică (Ex: 5284 kg/zi NaOH · 365 zile · 854,48 USD/t ~ 1,6 milioane USD/an).

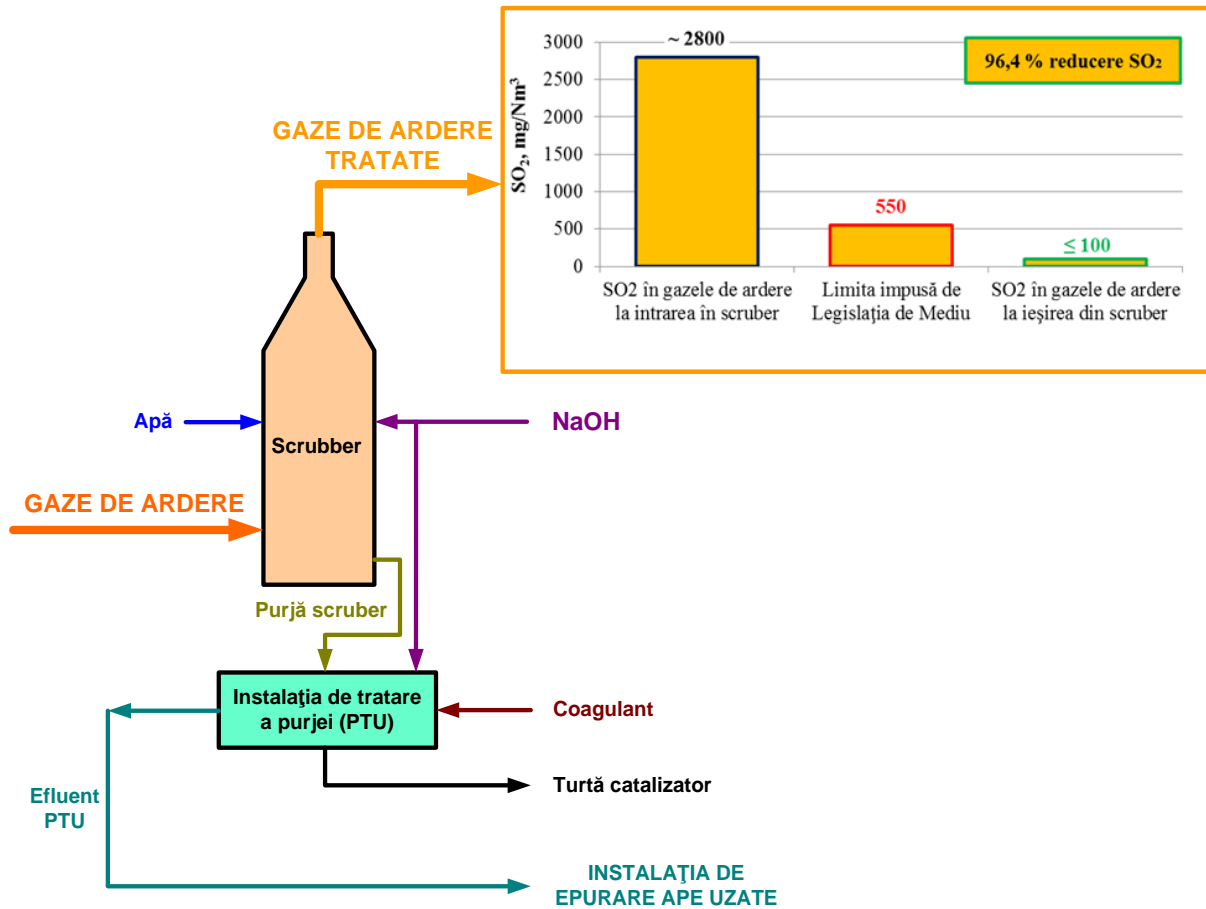


Figura 5. Schema sistemului de tip scrubber și performanțele obținute.

Pentru reducerea costurilor operaționale necesare tratării gazelor de ardere am propus dozarea aditivilor de reducere SO_x în paralel cu operarea sistemului de tip scrubber umed.

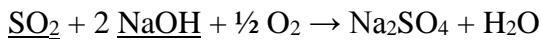
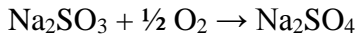
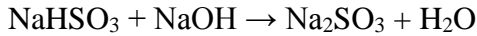
Aditivii de reducere SO_x pot fi utilizați pentru captarea oxizilor de sulf în regenerator și eliberarea sulfului sub formă de H₂S în reactor. Gazele cu H₂S produse în Instalația de Cracare Catalitică sunt dirijate către Instalația DGRS în scopul recuperării sulfului.

Dozarea aditivilor SO_x nu presupune costuri investiționale suplimentare dar pentru maximizarea performanțelor obținute este obligatorie asigurarea funcționării corespunzătoare a echipamentelor din sistemul de reacție-regenerare FCC (striper, cicloane, distribuitor aer/catalizator, contactare uniformă a aerului și catalizatorului și eliminarea afterburning-ului).

Având în vedere dotările rafinăriei (prezența unui singur unui analizor on-line pe linia de gaze) am propus calcularea stoichiometrică a emisiilor de SO_x produse în regenerator în funcție

de cantitatea de NaOH consumată în sistemul de tip scrubber și a emisiilor determinate de analizorul on-line la ieșirea din scrubber:

I. Cantitatea de SO₂ reținută în Sistemul de Tratare a Gazelor de Ardere



$$A = \frac{64}{80} \cdot B; \text{ kg/zi SO}_2$$

$$\rightarrow A = \frac{64}{80} \cdot \frac{B}{24} \cdot \frac{10^6}{Q_{\text{gaze arse}}}; \text{ mg/Nm}^3 \text{ SO}_2$$

Unde: A = cantitatea de SO₂ reținută în scrubber și PTU; kg/zi;

B = cantitatea de NaOH consumată în scrubber și PTU; kg/zi;

Q_{gaze de ardere} = debitul de gaze de ardere; Nm³/h.

II. Cantitatea de SO₂ produsă în regeneratorul FCC

$$\text{SO}_2 (\text{intrare scrubber}) = \text{SO}_2 (\text{absorbită în scrubber}) + \text{SO}_2 (\text{ieșire scrubber})$$

Pentru a elimina factorii operaționali care pot influența performanțele aditivului, am elaborat un model de corelare a conținutului de sulf din materia primă cu emisiile de SO₂ produse în regenerador (în condiții normale de operare ale instalației FCC). Astfel, conținutul de SO₂ din gazele de ardere au fost estimate pe baza ecuației liniarității dintre sulful din materia primă și emisiile de SO₂ generate anterior:

$$\text{SO}_2 = 1732,6 \cdot S_{\text{m.p.}} - 596,35$$

Unde: SO₂ = Emisiile de SO₂ necontrolate (pe perioada în care nu este dozat aditivul de reducere SO_x);

S_{m.p.} = Conținutul de sulf din materia primă în Instalația Cracare Catalitică.

Rezultatele industriale au demonstrat că dozarea a 5,3 % m. aditiv SOx are ca efect reducerea emisiilor de oxizi de sulf produse în regenerator cu 45% (Figura 6).

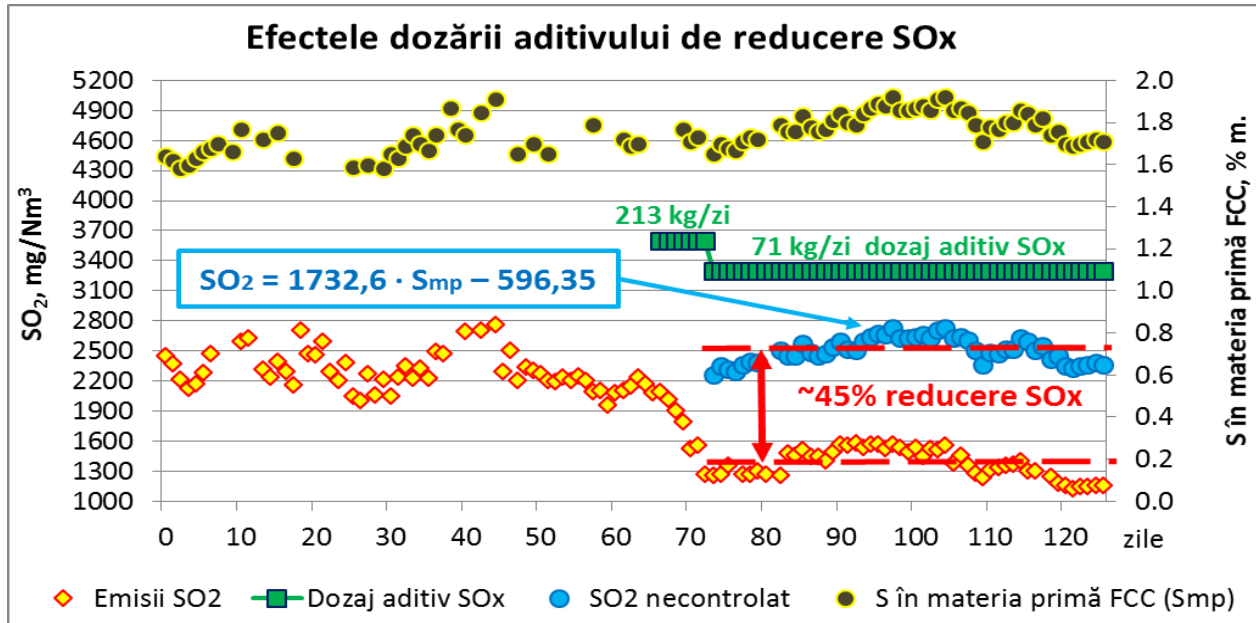


Figura 6. Efectele dozării aditivului asupra emisiilor de SO₂.

Implicit, reducerea conținutului de SO₂ din gazele de ardere procesate în scrubler conduce la reducerea consumului de NaOH cu 45% (-2390 kg/zi).

Pentru estimarea efectului economic obținut am dezvoltat un algoritm de calcul care ia în considerare performanțele și prețul aditivului, costul de achiziționare al sodiei caustice și prețul de vânzare a sulfului recuperat în instalația DGRS (Tabelul 1).

Tabelul 1. Calcularea efectului economic obținut în urma dozării aditivului de reducere SOx

Nr. Crt.	Consumuri operaționale	Cantitate kg/zi	Preț achiziție/vânzare		OPEX, USD/an
1	Dozaj aditiv SOx	Q_a	P_a	USD/kg	$OPEX_a = (Q_a \cdot 358 + Q_a \cdot 3 \cdot 7) \cdot P_a$
2	Reducere consum NaOH	Q_{NaOH}	P_{NaOH}	USD/t	$OPEX_{NaOH} = \frac{Q_{NaOH}}{1000} \cdot P_{NaOH} \cdot 365$
3	Sulf produs suplimentar în RS	Q_s	P_s	USD/t	$EE_s = \frac{Q_s}{1000} \cdot P_s \cdot 365$
4	Efect Economic Total				$EE = (OPEX_{NaOH} - OPEX_a) + EE_s$

Evaluările efectuate au demonstrat că dozarea aditivului de reducere SOx în paralel cu operarea sistemului de tip scrubber are ca efect reducerea costurilor operaționale (OPEX) necesare tratării gazelor de ardere cu aproximativ 495 000 USD, efectul economic obținut fiind direct proporțional cu costul de achiziție al sodei caustice (Figura 7).

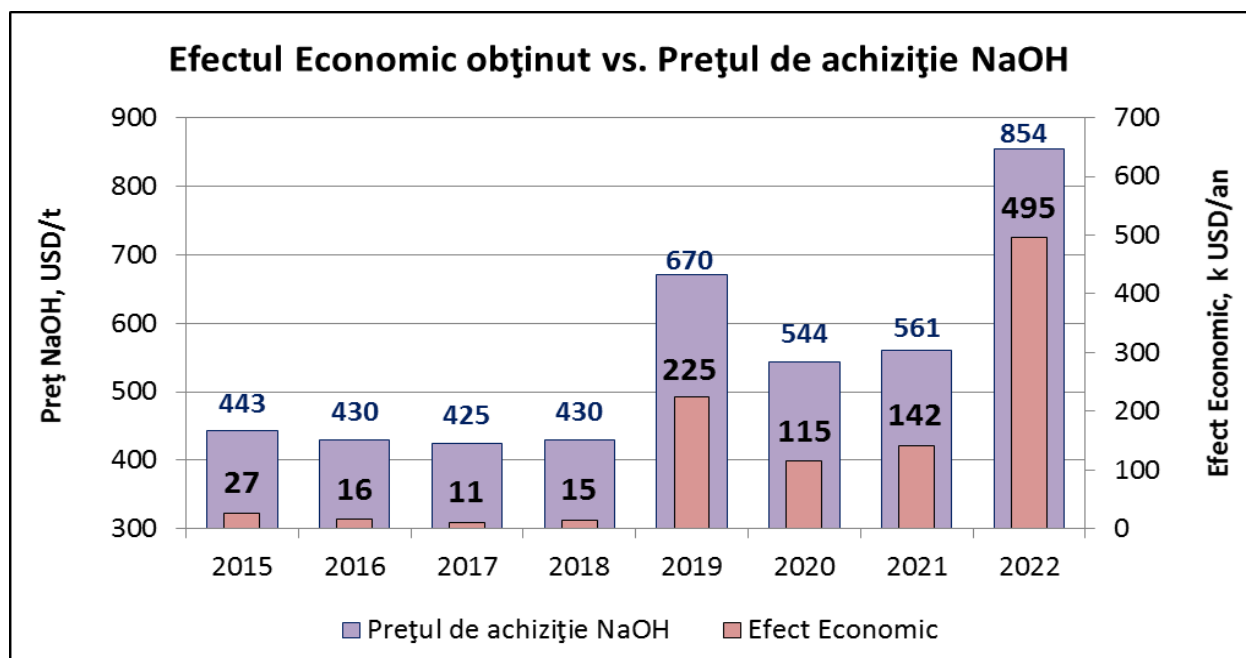


Figura 7. Evoluția efectului economic obținut prin dozarea aditivilor SOx în funcție de costul de achiziție al sodei caustice.

Capitolul 5 cuprinde soluțiile tehnice propuse și implementate pentru reducerea conținutului de particule fine de catalizator din gazele de ardere.

În scopul evaluării eficienței cicloanelor din regenerador de a reține particulele fine de catalizator am determinat conținutul de pulberi din gazele de ardere în funcție de emisiile de pulberi înregistrate de analizorul on-line amplasat pe coșul scrubberului, cantitatea de catalizator colectată în PTU și concentrația suspensiilor solide din efluentul tratat:

$$EP_R = EP_S + Cat_{PTU} + CP_{PTU};$$

$$Cat_{PTU} = \frac{0,35 Q_{Cat} \cdot 10^3}{L \cdot 24} \cdot \frac{10^6}{Q_{Gaze\ de\ ardere}}$$

$$CP_{PTU} = CS_{Efluent\ PTU} \cdot \frac{Q_{Efluent\ PTU}}{10^3} \cdot \frac{10^6}{Q_{Gaze\ de\ ardere}}$$

$$\rightarrow EP_R = EP_S + \left(\frac{0,35 Q_{Cat} \cdot 10^3}{30 \cdot 24} + CS_{Efluent\ PTU} \cdot \frac{Q_{Efluent\ PTU}}{10^3} \right) \cdot \frac{10^6}{Q_{Gaze\ de\ ardere}}$$

- unde: EP_R = Emisiile de pulberi la ieșirea din regenerator, mg/Nm^3 .
 EP_S = Emisiile de pulberi la ieșirea din scruber, mg/Nm^3 . Emisiile de pulberi sunt determinate de analizorul Durag D-R820F, amplasat pe coșul scruberului;
 Cat_{PTU} = Cantitatea de catalizator colectată în PTU;
 Q_{Cat} = Turta de catalizator colectată în PTU (35 % m. conținut catalizator), t/lună;
 L = Numărul de zile din perioada în care a fost colectată cantitatea Q_{Cat} ;
 $Q_{Gaze\ de\ ardere}$ = Debitul de gaze de ardere la ieșirea din regenerator, Nm^3/h .
 CP_{PTU} = Conținutul de particule de catalizator din efluentul PTU;
 $CS_{Efluent\ PTU}$ = Conținutul de suspensii solide din efluentul PTU, mg/l ;
 $Q_{Efluent\ PTU}$ = Debitul efluentului PTU, m^3/h .

Utilizând metodologia menționată am demonstrat faptul ca emisiile de pulberi pot fluctua între 158 și 653 mg/Nm^3 , în funcție de starea de uzură a cicloanelor și modul de operare a procesului tehnologic (Figura 8). Eroziunea și coroziunea la temperaturi înalte au un impact negativ asupra metalurgiei echipamentelor interioare ale regeneratorului și reactorului. Afectarea integrității cicloanelor (fisuri, găuri, pierderea clapetului, deteriorarea sistemului de protecție antiabrazivă și înfundarea ciclonului cu bucăți de beton antiabraziv și refractar, etc) au ca rezultat pierderea masivă de particule fine de catalizator din regenerator.

Având în vedere datele prezentate, în acest studiu a fost luată în considerare necesitatea optimizării și integrării procesului de cracare catalitică cu sistemul de tip scruber.

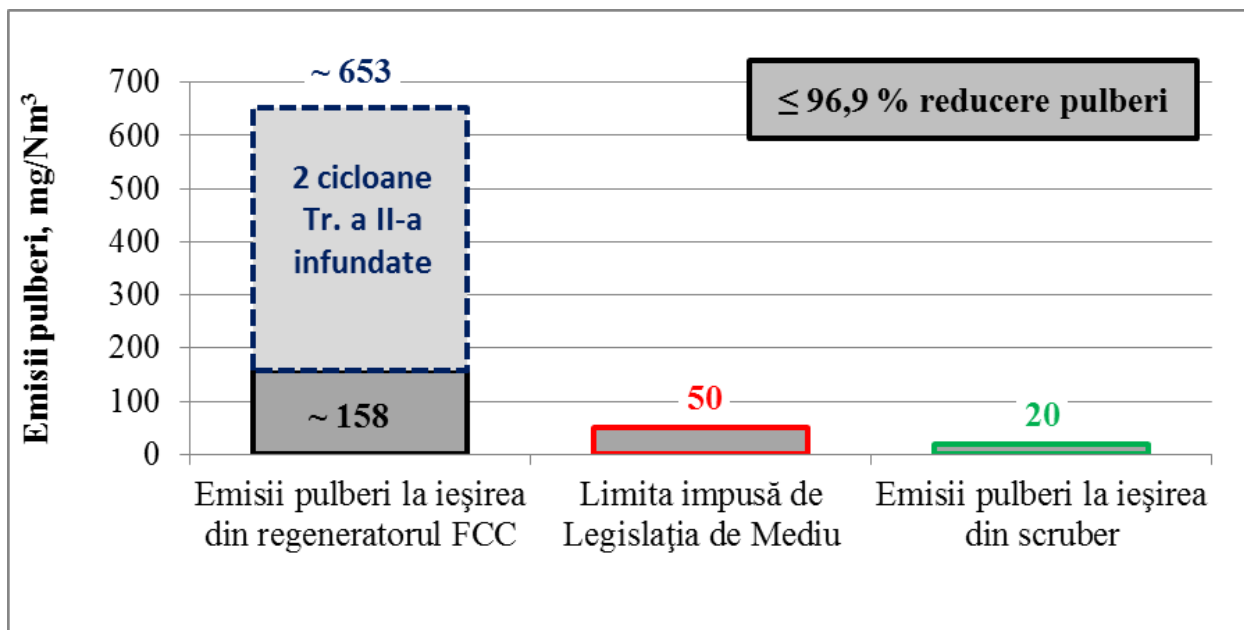


Figura 8. Valorile emisiilor de pulberi în condiții diferite de operare a regeneratorului (înainte și după desfundarea a 2 cicloane Tr. a II-a) și după tratarea gazelor de ardere în scrubler.

Testele industriale au demonstrat că scrublerul umed are capacitatea de a reduce cu până la 96,9% emisiile de pulberi (20 mg/Nm^3 în gazele tratate, la ieșirea din scrubler), în condițiile procesării unui flux de gaze de ardere cu un conținut de pulberi de până la 653 mg/Nm^3 .

Situațiile de avarie ale cicloanelor afectează și integritatea echipamentelor din cadrul scrublerului. Astfel, operarea regeneratorului timp de 4 luni cu 2 cicloane Treapta a II-a înfundate, a avut ca efect accelerarea fenomenului de eroziune a rotorului pompelor de recirculare aferente scrublerului și reducerea duratei de viață a acestor echipamente cu 3,8 ani.

Pentru reducerea pierderilor de catalizator prin cicloanele regeneratorului și protejarea sistemului de tratare a gazelor de ardere din aval este obligatorie efectuarea activităților de inspecție și mentenanță a echipamentelor interioare ale regeneratorului. În acest sens am identificat principalele cauze care pot afecta integritatea cicloanelor și am asigurat inspecția și controlul activităților necesare pentru montarea corespunzătoare a sistemului de protecție antiabrazivă (sudura suportului hexagonal/flexibil, aplicarea și uscarea betonului antiabraziv).

Instalația de tratare a gazelor de ardere (Scrubler – PTU) a fost optimizată prin implementarea următoarelor măsuri tehnice: înlocuirea materialului constructiv al rotorului pompelor de recirculare (cu un material rezistent la eroziune – ASTM A532 Clasa III Tip A),

asigurarea condițiilor necesare operării pe perioada de iarnă (izolarea platformei de colectare a turtei de catalizator și izolarea containerului de coagulant), înlocuirea și amplasarea înălțată a pompei de dozare coagulant, testarea industrială a eficienței coagulanților propuși de diferiți furnizori și modificarea izometriei conductelor de efluent.

În **Capitolul 6** sunt prezentate concluziile finale privind studiile efectuate în scopul reducerii emisiilor de NO_x, SO_x și pulberi generate în Instalația de Cracare Catalitică.

În **Capitolul 7** sunt specificate contribuțiile autorului în ceea ce privește optimizarea procesului tehnologic de cracare catalitică și reducerea emisiilor atmosferice.

Tinând cont de disponibilitatea și tipul materiilor prime ce sunt prognozate a fi procesate în rafinăriile europene în urmatorul deceniu dar și de noile impuneri legislative cu privire la reducerea emisiilor atmosferice, consider că studiile de cercetare viitoare vor fi axate pe următoarele direcții:

- Procesarea de reziduuri grele în instalația de cracare catalitică ca urmare obligativității reducerii conținutului de sulf din combustibilii grei (combustibili vapoare), în conformitate cu condițiile impuse de IMO 2020;
- Co-procesarea materiilor prime regenerabile și reciclabile în instalația de cracare catalitică. Acest subiect este foarte actual având în vedere necesitatea reducerii emisiilor cu efect de seră rezultate în urma procesării combustibililor fosili, dar și necesitatea identificării unor materii prime alternative pentru producerea de bio-combustibili;
- Captarea conținutului de CO₂ din gazele de ardere produse în regeneratorul instalației de cracare catalitică.

Bibliografie

- [1] Letzsch W., *Fluid catalytic cracking*. In: Jones D. S. J., Pujado P. R. (Ed.), *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, The Netherlands, p. 239-286, 2006.
- [2] Directiva 2014/738/UE, *Decizia de punere în aplicare a comisiei din 9 octombrie 2014 de stabilire a concluziilor privind cele mai bune tehnici disponibile (BAT) în temeiul Directivei 2010/75/UE a Parlamentului European și a Consiliului privind emisiile industriale, pentru rafinarea petrolului mineral și a gazului*, https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/?uri=CELEX%3A32014D0738#ntr2-L_2014307RO.01004001-E0002.
[Accesat în 22.04.2022].
- [3] Ionescu C., Roșca P., *Cracare Catalitică*, În: Suciu G. C., Ionescu C., Ionescu S. F. (Coord.), *Ingineria prelucrării hidrocarburilor. Volumul IV*, Editura Tehnică, România, p. 237-287, 1993.
- [4] Sadeghbeigi R., *Fluid Catalytic Cracking Handbook. Third Edition*, Elsevier Inc, 2012. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-67291-9>.
- [5] Bai P., Etim U. J., Yan Z., Mintova S., Zhang Z., Gao X., *Fluid catalytic cracking technology: current status and recent discoveries on catalyst contamination*, *Catalysis Reviews* 61 (3), p. 335-405, 2018. <https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1549011>.
- [6] García G. J., López R. A., Yescas R. M., *The fluidized-bed catalytic cracking unit building its future environment*, *Fuel* 90 (12), p. 3531-3541, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.045>.
- [7] Cheng W. C., Kim G., Peters A. W., Zhao X., Rajagopalan K., Ziebarth M. S., Pereira C. J., *Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology*, *Catalysis Reviews – Science and Engineering* 40 (1-2), p. 39-79, 1998. <https://doi.org/10.1080/01614949808007105>.
- [8] Grace Davison, *Guide to Fluid Catalytic Cracking. Part One*, W. R. Grace & Co.-Conn, USA, 1993.

- [9] Jarullah A. T., Awad N. A., Mujtaba I. M., *Optimal Design and Operation of an Industrial Fluidized Catalytic Cracking Reactor*, Fuel 206, p. 657-674, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.092>.
- [10] IFP Training, *Fluid Catalytic Cracking – Detailed Plant Analysis*, Paris, France, 2011. <https://www.ifptraining.com/>.
- [11] Komvokis V., Tan L. X. L., Clough M., Pan S. S., Yilmaz B., *Zeolites in Fluid Catalytic Cracking (FCC)*, In: Xiao F. S., Meng X. (Ed.), *Zeolites in Sustainable Chemistry. Green Chemistry and Sustainable Technology*, Springer-Verlag Heidelberg, p. 271-297, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-662-47395-5_8.
- [12] Clough M., Pope J. C., Tan L., Lin X., Komvokis V., Pan S. S., Yilmaz B. *Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking*. Microporous and Mesoporous Materials 254, p. 45-58, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.063>.
- [13] Grace Davison, *Guide to Fluid Catalytic Cracking. Part Two*, W. R. Grace & Co.-Conn, USA, 1996.
- [14] Grace Davison Refining Technologies, *FCC Technology Workshop*, Heidelberg, Germany, 16 – 18 November 2011.
- [15] Vogt C., Weckhuysen B. M., *Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis*, Chemical Society Reviews 44, 2015, p. 7342-7370. <https://dx.doi.org/10.1039/c5cs00376h>.
- [16] Shackelford A., *Interpreting FCC equilibrium catalyst data*, PTQ Catalysis 23 (2), p. 31-37, 2018. <https://www.digitalrefining.com/article/1001489/interpreting-fcc-equilibrium-catalyst-data#.YdbHX9JByM8>.
- [17] O’Berry B., *FCC Ecat Analysis & Interpretation*, BASF FCC European Seminar, Lake Orta, Italy, 30 Sept. – 2 Oct. 2015.

- [18] Riley B., *Evaluating Equilibrium Catalyst (Ecat) Data*, Cat Cracker Seminar, American Fuel & Petrochemical Manufacturers, Houston, USA, 19 – 20 August 2014. <https://www2.afpm.org/forms/uploadFiles/1039A100000098.toc.CAT-14-102-Evaluating Ecat - Bob Riley - Grace.pdf>
- [19] Cerqueira H. S., Caeiro G., Costac L., Ribeiro R. F., *Deactivation of FCC catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 292, p. 1-13, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.06.014>.
- [20] Escobar A. S., Pinto F. V., Cerqueira H. S., Pereira M. M., *Role of nickel and vanadium over USY and RE-USY coke formation*, Applied Catalysis A: General 315, p. 68-73, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.004>.
- [21] Escobar A. S., Pereira M. M., Pimenta R. D.M., Lau L. Y., Cerqueira H. S., *Interaction between Ni and V with USHY and rare earth HY zeolite during hydrothermal deactivation*, Applied Catalysis A: General 286, p. 196-201, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.002>.
- [22] Xu M., Liu X., Madon R. J., *Pathways for Y Zeolite Destruction: The Role of Sodium and Vanadium*, Journal of Catalysis 207, p. 237-246, 2002. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3517>.
- [23] Wolschlag L. M., Couch K. A., Zhu F. X., Alves J, *UOP FCC design advancements to reduce energy consumption and CO₂ emissions*, UOP LLC, AM-09-35, 2009. <https://www.honeywell-uop.cn/wp-content/uploads/2011/02/UOP-FCC-Energy-Optimization-tech-paper1.pdf>.
- [24] Hemler C. L., Smith L. F., *UOP Fluid Catalytic Cracking Process*, In: Meyer R. A. (Ed.), *Handbook Of Petroleum Refining Processes. Third Edition*, McGraw-Hill Education LLC, p. 3.46-3.69, 2004.
- [25] Rajesh J., Gupta P., Madhavan R., Yadav S., *Debottlenecking an FCC gas concentration unit*, PTQ Q4, 2017. <https://koch-glitsch.com/technical-documents/articles/debottlenecking-an-fcc-gas-concentration-unit>.

- [26] Barth J. O., Jentys A., Lercher J. A., *On the Nature of Nitrogen-Containing Carbonaceous Deposits on Coked Fluid Catalytic Cracking Catalysts*, Industrial & Engineering Chemistry Research 43, p. 2368-2375, 2004. <https://doi.org/10.1021/ie034163i>.
- [27] Zhao X., Peters A. W., Weatherbee G. W., *Nitrogen Chemistry and NO_x Control in a Fluid Catalytic Cracking Regenerator*, Industrial & Engineering Chemistry Research 36, p. 4535-4542, 1997. <https://doi.org/10.1021/ie970130p>.
- [28] Cerqueira H. S., Caeiro G. Costa L., Ramôa F., Ribeiro F. R., *Deactivation of FCC catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 292, p. 1-13, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.06.014>.
- [29] Shi J., Guan J., Guan D., Zhang J., France L. J., Wang L., Li X., *Nitrogen Chemistry and Coke Transformation of FCC Coked Catalyst during the Regeneration Process*, Scientific Reports 6, 27309, 2016. <https://www.nature.com/articles/srep27309.pdf>.
- [30] Sexton J. A., *FCC Emission Reduction Technologies through Consent Decree Implementation: FCC NO_x Emissions and Control*, In: Ocelli M. L. (Ed.), *Advances in Fluid Catalytic Cracking*, Vol. 129, CRC Press, SUA, p. 315 – 350, 2010.
- [31] Luan H., Lin J., Xiu G., Ju F., Ling H., *Study on compositions of FCC flue gas and pollutant precursors from FCC catalysts*, Chemosphere 245, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125528>.
- [32] Barth J., Jentys A., Lercher J.A., *Development of novel catalytic additives for the in situ reduction of NO_x from fluid catalytic cracking units*, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 154, p. 2441 – 2448, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80509-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80509-3).
- [33] Babich I. V., Seshan K., Lefferts L., *Nature of nitrogen specie in coke and their role in NO_x formation during FCC catalyst regeneration*, Applied Catalysis B: Environmental 59, p. 205-211, 2005,. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.02.008>.
- [34] Fletcher R., Evans M., *Preventing environmental excursions of the FCC unit*, PTQ Q3, 16 (4), p. 119-123, 2011. <https://www.digitalrefining.com/article/1000315/preventing-environmental-excursions-on-the-fcc-unit#.YfL5NepBxPY>.

- [35] Fletcher R., Evans M., *Optimizing the FCC regenerator for reduced emissions*, Revamps, 2010, <https://www.digitalrefining.com/article/1000308/optimising-the-fcc-regenerator-for-reduced-emissions#.YfMB5upBxPY>.
- [36] Rosser F., Schnaith M., Walker P. W., *Integrated View to Understanding the FCC NOx Puzzle*, AIChE Symposium, Austin, Texas, 2004.
- [37] Nnabalu C. R., Falcone G., Bortone I., *The Role of Fluid Catalytic Cracking in Process Optimization for Petroleum Refineries*, International Journal of Chemical and Molecular Engineering 13 (7), 2019. <https://eprints.gla.ac.uk/190463/7/190463.pdf>.
- [38] Fernandes J. L., Pinheiro C. I. C., Oliveira N. M. C., Neto A. I., Ribeiro F. R., *Steady state multiplicity in an UOP FCC unit with high-efficiency regenerator*, Chemical Engineering Science 62 (22), p. 6308-6322, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.07.033>.
- [39] Dishman K. L., Doolin Patricia K., Tullock L. D., *NOx Emissions in Fluid Catalytic Cracking Catalyst Regeneration*, Industrial & Engineering Chemistry Research 37, p. 4631-4636, 1998.
- [40] Stockwell D. M., Kelkar C. P., *Reduction of emissions from FCCU regenerators with additives*, In: Ocelli M. (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 149, Elsevier B. V., 2004.
- [41] Harding R. H., Peters A. W., Nee J. R. D., *New developments in FCC catalyst technology*, Applied Catalysis A: General 221 (1-2), p. 389-396, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00814-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00814-6).
- [42] Efthimiadis E. A., Iliopoulou E. F., Lappas A. A., Iatridis D. K., Vasalos I. A., *NO Reduction Studies in the FCC Process. Evaluation of NO Reduction Additives for FCCU in Bench-and Pilot Plant-Scale Reactors*, Industrial & Engineering Chemistry Research 41, p. 5401-5409, 2002. <https://doi.org/10.1021/ie020265h>.

- [43] Bahrami B., Komvokis V. G., Singh U. G., Ziebarth M. S., Alexeev O. S., Amiridis M.D., *In situ FTIR characterization of NH₃ adsorption and reaction with O₂ and CO on Pd-based FCC emission control additives*, Applied Catalysis A: General 391, p. 11-21, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.009>.
- [44] Alexeev O. S., Krishnamoorthy S., Ziebarth M. S., Yaluris G., Roberie T. G., Amiridis M. D., *Characterization of Pd-based FCC CO/NO_x control additives by in situ FTIR and extended X-ray absorption fine structure spectroscopies*, Catalysis Today 127, p. 176-188, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.016>.
- [45] Bahrami B., Komvokis V. G., Ziebarth M. S., Alexeev O. S., Amiridis M. D., *NH₃ decomposition and oxidation over noble metal-based FCC CO combustion promoters*, Applied Catalysis B: Environmental 130-131, p. 25-35, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.057>.
- [46] Iliopoulou E. F., Efthimiadis E. A., Vasalos I. A., *Ag-Based Catalytic Additives for the Simultaneous Reduction of NO and CO Emissions from the Regenerator of a FCC Unit*, Industrial & Engineering Chemistry Research 43, p. 1388-1394, 2004. <https://doi.org/10.1021/ie0305519>.
- [47] Iliopoulou E. F., Efthimiadis E. A., Vasalos I.A., Barth J. O., Lercher J. A., *Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental 47, p. 165–175, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.08.003>.
- [48] Iliopoulou E. F., Efthimiadis E. A., Lappas A. A., Vasalos I. A., *Effect of Ru-Based Catalytic Additives on NO and CO Formed during Regeneration of Spent FCC Catalyst*, Industrial & Engineering Chemistry Research 44, p. 4922-4930, 2005. <https://doi.org/10.1021/ie049192n>.
- [49] Iliopoulou E. F., Efthimiadis E. A., Lappas A. A., Iatridis D. K., Vasalos I. A., *Development and Evaluation of Ir-Based Catalytic Additives for the Reduction of NO Emissions from the Regenerator of a Fluid Catalytic Cracking Unit*, Industrial & Engineering Chemistry Research 43, p. 7476-7483, 2004. <https://doi.org/10.1021/ie040022k>.

- [50] Komvokis V. G., Iliopoulou E. F., Vasalos I. A., Triantafyllidis K. S., Marshall C. L., *Development of optimized Cu–ZSM-5 deNO_x catalytic materials both for HC-SCR applications and as FCC catalytic additives*, *Applied Catalysis A: General* 325, p. 345–352, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.035>.
- [51] Chester A. W., *CO Combustion Promoters: Past and Present*, In: Ocelli M. (Ed.), *Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations*, Elsevier B. V., 2007.
- [52] Butterfield R., Ventham T., Diddams P., Evans M., *Afterburn relief*, *Hydrocarbon Engineering* 22, p. 55-60, 2017. <https://matthey.com/-/media/files/products/chemical-processes/fcc-additives/reprint-afterburn-relief-web.pdf>.
- [53] Genç M., Gül A., Eda D. B., Tüpraş Ş. A., Ventham T., *Taking steps to reduce FCC NO_x emissions*, *Hydrocarbon Engineering*, July 2018. <https://matthey.com/-/media/files/products/chemical-processes/fcc-additives/reprint-taking-steps-to-reduce-nox-emissions-web.pdf>.
- [54] Kuehler C., Van Gender P., Ramachandran S., *Reducing FCC regenerator emissions*, *PTQ Q1*, 2009. https://cdn.digitalrefining.com/data/digital_magazines/file/1430011333.pdf.
- [55] <https://catalysts.basf.com/products/conquernox> [Accesat în 20.06.2022].
- [56] Evans M., *Evaluating FCC flue gas emission-control technologies*, *PTQ Q1*, 2008, <https://www.digitalrefining.com/article/1000300/evaluating-fcc-flue-gas-emission-control-technologies#.YgEqPepBxPY>.
- [57] Weaver E., Confuorto N., *Wet scrubbing modifications to reduce emissions*, *Revamps*, 2013, <https://www.digitalrefining.com/article/1000856/wet-scrubbing-modifications-to-reduce-emissions#.YgE9pupBxPY>.
- [58] Sexton J. A., *FCC Emission Reduction Technologies through Consent Decree Implementation: Heat Balance Effects on Emissions*, In: Ocelli M. L. (Ed.), *Advances in Fluid Catalytic Cracking*, Chapter 15, CRC Press, p. 271 – 289, 2010.
- [59] Wilcox J. R., *Troubleshooting Complex FCCU Issues*, In: Ocelli M. L. (Ed.), *Advances in Fluid Catalytic Cracking*, Chapter 7, CRC Press, p. 101 – 118, 2010.

- [60] Grace Davison, *Guide to Fluid Catalytic Cracking. Part Three*, W.R. Grace & Co.-Conn, USA, p. 255-284, 1999.
- [61] Enache F., Danulescu D., Bolocan I., Cursaru D., *The reduction of FCCU afterburning through process optimization and regenerator revamping*, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly 28 (2) p. 115–126, 2022. <https://doi.org/10.2298/CICEQ210430023E>.
- [62] <https://www.osisoft.com/pi-system> [Accesat în 20.06.2022].
- [63] Wilson J. W., Clark S., Parker J., Blaser P., *Identifying the Root Cause of Afterburn in Fluidized Catalytic Crackers*, AM-16-15, American Fuel & Petrochemical Manufacturer Annual Meeting, San Francisco, USA, 13 – 15 March, 2016. [https://cpfd-software.com/wp-content/uploads/2021/04/Identifying the Root Cause of Afterburn in Fluidized Catalytic Cr ackers_1.pdf](https://cpfd-software.com/wp-content/uploads/2021/04/Identifying_the_Root_Cause_of_Afterburn_in_Fluidized_Catalytic_Crackers_1.pdf).
- [64] Sexton J. A., *FCC Emission Reduction Technologies through Consent Decree Implementation: FCC SOx Emissions and Controls*, In: Ocelli M. L. (Ed.), *Advances in Fluid Catalytic Cracking*, Vol. 129, Chapter 16, p. 291 – 314, CRC Press, USA, 2010.
- [65] Fletcher R., *Best practice for SOx emissions control*, PTQ Catalysis, 2013, <https://www.digitalrefining.com/article/1000722/best-practices-for-sox-emissions-control#.YhYkz09ByM8>
- [66] Sawyer J., Lakhani H., Schuttenberg K., McRae L., Fletcher R., Evans, M., *FCC flue gas scrubber alternatives: part I*, PTQ Q3, 2009. <https://www.digitalrefining.com/article/1000314/fcc-flue-gas-scrubber-alternatives-part-i#.Ybrv8DNByM8>
- [67] <https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx>. [Accesat în 20.06.2022].
- [68] Meikap B. C., Kundu G., Biswas M. N. *Modeling of a novel multi-stage bubble column scrubber for flue gas desulfurization*. Chemical Engineering Journal 86, p. 331–342, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00226-1](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00226-1).

- [69] Kang M. S., Shin J., Yu T. U., Hwang J., *Simultaneous removal of gaseous NO_x and SO₂ by gas-phase oxidation with ozone and wet scrubbing with sodium hydroxide*, Chemical Engineering Journal 381, 122601, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122601>.
- [70] <https://eessentct.com/technologies/belco/belcor-wet-scrubbing-for-sox-nox-particulate-reduction/> [Accessed in 20.06.2022].
- [71] <https://www.hamon.com/solutions/acid-gas-removal/wet-gas-scrubbers-exxon-process-1/>. [Accessed in 20.06.2022].
- [72] Maholland M. K., Evans M., *SO_x away!*, Hydrocarbon Engineering, March 2004.
- [73] Magnabosco L. M., *Principles of the SO_x Reduction Technology in Fluid Catalytic Cracking Units (FCCUs)*. In: Ocelli M. L. (Ed.), *Fluid Catalytic Cracking VII: Materials Methods and Process Innovations*, Elsevier, p. 253-305, 2007.
- [74] Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M., *Adsorption of SO_x by oxide materials: A review*, Fuel Processing Technology 114, p. 81-100, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>.
- [75] Yoo J. S., Bhattacharyya A. A., Radlowski C. A., Karch J. A., *Advanced De-SO_x catalyst: Mixed solid solution spinels with cerium oxide*, Applied Catalysis B: Environmental 1 (3), p. 169-189, 1992. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(92\)80022-R](https://doi.org/10.1016/0926-3373(92)80022-R).
- [76] Polato C. M. S., Rodrigues A. C. C., Monteiro J. L. F., Henriques C. A., *High Surface Area Mn,Mg,Al-Spinels as Catalyst Additives for SO_x Abatement in Fluid Catalytic Cracking Units*, Industrial & Engineering Chemistry Research 49, p. 1252–1258, 2010. <https://doi.org/10.1021/ie900931t>.
- [77] Jiang L., Wei M., Xu X., Lin Y., Lu Z., Song J., Duan X., *SO_x Oxidation and Adsorption by CeO₂/MgO: Synergistic Effect between CeO₂ and MgO in the Fluid Catalytic Cracking Process*, Industrial & Engineering Chemistry Research 50, p. 4398–4404, 2011. <https://doi.org/10.1021/ie102243y>.

- [78] Silva T. C., Pereira E. B., Santos R. P., Louis B., Tessonier J. P., Pereira M. M., *Synthesis and characterization of vanadium species coated on alumina, magnesium oxide and hydrotalcite supports to SO_x removal*, *Applied Catalysis A: General* 462–463, p. 46-55, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.028>.
- [79] Polato C. M. S., Henriques C. A., Neto A. A., Monteiro J. L. F., *Synthesis, characterization and evaluation of CeO₂/Mg,Al-mixed oxides as catalysts for SO_x removal*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 241, p. 184–193, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.006>.
- [80] Hovey K., Fisher R., *SO_x and NO_x emission abatement in the FCC*, PTQ Q1, 2018, <https://www.digitalrefining.com/article/1001464/sox-and-nox-emission-abatement-in-the-fcc#.Yh5IJE9ByM8>.
- [81] Baillie C., *FCC additive technology for SO_x reduction*, PTQ Q4, 2019, https://www.digitalrefining.com/article/1002360/fcc-additive-technology-for-sox-reduction#.Yh5I_k9ByM8.
- [82] Baillie C., Kieffer R., Sargenti M. L., *Reducing sulphur oxide emissions from the FCC unit*, *Catalysis*, 2010, <https://www.digitalrefining.com/article/1000139/reducing-sulphur-oxide-emissions-from-the-fcc-unit#.Yh5Jd09ByM8>.
- [83] Sargenti M. L., OBerry B., Salgado H., Riva S. C., Lödden J., BASF, *EnviroSO_x enables full FCC operation through turnaround*, November 2019, https://www.digitalrefining.com/article_1002372.pdf.
- [84] <https://gwaru.com/announcing-development-of-non-hazardous-and-improved-performance-fcc-sox-reduction-additives/>. [Accesat în 01.03.2022].
- [85] Enache F., Bothsa J., Eagleson S., *FCC Flue Gas Treatment by implementing BELCO Wet Scrubbing Technology*, Refcomm Valencia, Spain, 1 – 5 October 2018, <https://refiningcommunity.com/presentation/fcc-flue-gas-treatment-by-implementing-belco-wet-scrubbing-technology/>.

- [86] Enache F., *Utilization of e-cat flushing to control metal contamination and/or in emergency situation caused by cyclones failure*, Refcomm Rotterdam, Netherlands, 30.09. – 03.10.2019, <https://refiningcommunity.com/presentation/utilization-of-fcc-e-cat-flushing-to-control-metal-contamination-and-or-in-emergency-situations-caused-by-cyclone-failure/>.
- [87] R. Boerefijn, N. J. Gudde, M. Ghadiri, A review of attrition of fluid cracking catalyst particles, *Advanced Powder Technology* 11 (2), p. 145-174, 2000. <https://doi.org/10.1163/156855200750172286>.
- [88] Reppenhagen J., Werther J., *Catalyst attrition in cyclones*, *Powder Technology* 113 (1-2), p. 55-69, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00290-9](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00290-9).
- [89] Goodson J., McLean J., *Catalyst Losses and Troubleshooting*, Refcomm Galveston, USA, May 2019, <https://refiningcommunity.com/presentation/troubleshooting-catalyst-losses-workshop-2/>.
- [90] Fulchini F., Ghadiri M., Borissova A., Amblard B., Bertholin S., Cloupet A., Yazdanpanah M., *Development of a methodology for predicting particle attrition in a cyclone by CFD-DEM*, *Powder Technology* 357, p. 21-321, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.08.101>.
- [91] Tamjid S., Hashemabadi S. H., Shirvani M., *Prediction of catalyst attrition in a regeneration cyclone*, *Filtration & Separation* 47 (5), p. 29-33, 2010. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(10\)70212-3](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(10)70212-3).
- [92] Freireich B., Kodam M., Jacob K., *Exploring the interplay between abrasive attrition and separation in cyclones*, *Powder Technology* 273, p. 210-219, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.038>.
- [93] Rosa L. M., Offeney L., Kastelic B., Cardoso C. A., Decker R. K., Meier H. F., *Development of a kinetic model for particles size reduction in cyclones*, *Powder Technology* 364, p. 664-672, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.088>,

- [94] Kukade S., Kumar P., Rao P. V. C., Choudary N. V., *Comparative study of attrition measurements of commercial FCC catalysts by ASTM fluidized bed and jet cup test methods*, Powder Technology 301, p. 472-477, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.040>.
- [95] Sexton A., *FCC Emission Reduction Technologies through Consent Decree Implementation: FCC PM Emissions and Controls*. In: Ocelli M. L. (Ed.), *Advances in Fluid Catalytic Cracking*, Vol. 129, Chapter 15, p. 271-289, CRC Press, USA, 2010.
- [96] Kuo R., *Troubleshooting Catalyst Losses in the FCC Unit*, Refcomm Galveston, USA, 2 - 6 May 2016. <https://refiningcommunity.com/presentation/troubleshooting-catalyst-losses-in-the-fcc-unit/>.
- [97] Agranovski I. E., Whitcombe J. M., *Study of Emission Rates from Fluidized Catalytic Crackers During Start Up Situations*, Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, Institut Français du Pétrole (IFP), 2002, 57 (6), p. 665-670, <https://doi.org/10.2516/ogst:2002046>.
- [98] Niccum P. K., Gbordzoe E., Lang S., KBR, *FCC Flue Gas Emission Control Options*, AM-02-27, NPRA Annual Meeting, San Antonio, USA, 17 – 19 March 2002. https://www.researchgate.net/publication/287745378_FCC_flue_gas_emission_control_options.
- [99] Chen Y. M., *Recent advances in FCC technology*, Powder Technology 163, p. 2–8, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.01.001>.
- [100] U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, *Animation of 2015 Explosion at ExxonMobil Refinery in Torrance, CA*, <https://www.youtube.com/watch?v=JplAKJrgyew>, 2017.
- [101] Zhang Z., Wua Z., Rincona D., Christofides P. D., *Operational safety via model predictive control: The Torrance refinery accident revisited*, Chemical Engineering Research and Design 149, p. 138-146, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.07.002>.
- [102] Sawyer J., Lakhani H., Schuttenberg K., McRae L., Fletcher R., Evans M., *FCC flue gas scrubber alternatives: part II*, PTQ Q4, 14 (5), p. 121-125, 2009. <https://www.digitalrefining.com/article/1000305/fcc-flue-gas-scrubber-alternatives-part-ii#.YjhQD9JByM8>.

- [103] Heidenreich S., *Hot gas filtration – A review*, Fuel 104, p. 83–94, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.059>.
- [104] [https://www.rescoproducts.co.uk/refractory-industries-applications/applications-details//petrochemical/fluidized-catalytic-cracking-unit-\(fccu\)](https://www.rescoproducts.co.uk/refractory-industries-applications/applications-details//petrochemical/fluidized-catalytic-cracking-unit-(fccu)). [Accesat în 23.03.2022].
- [105] Chen Y. M., Shell Global Solutions, *Evolution of FCC – Past Present and Future and The Challenges of Operating a High Temperature CFB System*, 10th International Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology – CFB 10, T. Knowlton, PSRI Eds, ECI Symposium Series, 2013, <http://dc.engconfintl.org/cfb10/72>.
- [106] American Petroleum Institute, *API Recommended Practice 571. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry*, API Publishing Services, Washington DC, USA, 2020, <https://www.api.org/products-and-services/standards/important-standards-announcements/recommendedpractice571>.
- [107] Roberge P. R., *Corrosion Engineering. Principles and Practice*, The McGraw-Hill Companies, Inc., USA, 2008, DOI: 10.1036/0071482431.
- [108] Revie R. W., Uhlig H. H., *Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey, Canada, 2008.
- [109] <https://www.americanspecialmetals.com/hastelloyc276alloy.html>. [Accesat în data de 20.06.2022].
- [110] Salgado H., Gan W. S., Mastry M., Kornicki J., BASF, *Catalytic Solutions to the IMO Challenge: The Resid FCC Alternative*, June 2019. https://catalysts.basf.com/files/pdf/Catalytic-Solutions-for-the-IMO-Challenge-Technical-Note-06_06_2019.pdf.
- [111] DIRECTIVE (EU) 2018/2001 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 11 December 2018, on the promotion of the use of energy from renewable sources. https://www.energy-community.org/dam/jcr:78fd6b72-436f-45e7-aef5-5ade1d53f92a/Directive_2018-2001.pdf.

- [112] Dorazio L., Shi J., Fu J., Ail S. S, Castaldi M. J., Chowdhury G. S., *Co-processing renewable and recyclable feedstocks in the FCC unit*, Catalysis PTQ 27 (2), p. 50-53, 2022. <https://ptqmagazines.digitalrefining.com/view/139356738/54/>.
- [113] Riley B., Bryden K., Grace, *Co-processing of bio-based feedstocks in the FCC*, Hydrocarbon Processing IRPC Rewind, 10.06.2021, <https://www.youtube.com/watch?v=3E1outysEEU>.
- [114] Eschenbacher A., Myrstad T., Bech N., Thi H. D., Auersvald M., Van Geem K. M., Jensen A. D., *Fluid catalytic co-processing of bio-oils with petroleum intermediates: Comparison of vapour phase low pressure hydrotreating and catalytic cracking as pretreatment*, Fuel 302, 121198, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121198>.
- [115] Brady M. P., Keiser J. R., Leonarda D. N., Zacher A. H., Bryden K. J., Weatherbee G. D., *Corrosion of stainless steels in the riser during co-processing of bio-oils in a fluid catalytic cracking pilot plant*, Fuel Processing Technology 159, p. 187–199, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.041>.
- [116] EU Carbon Permits, <https://tradingeconomics.com/commodity/carbon>. [Accesat în data de 20.06.2022].
- [117] Güleç F., Meredith W., Snape C. E., *Progress in the CO₂ Capture Technologies for Fluid Catalytic Cracking (FCC) Units—A Review*, Frontiers in Energy Research 8 (62), 2020. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00062>.