

發明專利說明書

200400080

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92114312

※申請日期：92年05月27日

※IPC分類：B01D53/56

壹、發明名稱：

(中) 利用亞氯酸鈉來減低廢氣流中NO_x濃度的方法

(外) Process for reducing the level of NO_x in waste gas streams using sodium chlorite

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 艾克頌美孚研究工程公司

(外) ExxonMobil Research and Engineering Co.

代表人：(中) 1. 潔西嘉·奈其曼

(外) 1. Nacheman, Jessica R.

地 址：(中) 美國新澤西州安南達二十二路東一五四五號

(外) 1545 Route 22 East, Annandale, NJ 08801-0900, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 6 人)

1. 姓 名：(中) 特莉莎·泰克斯

(外) Takacs, Theresa J.

地 址：(中) 美國維吉尼亞州亞歷山卓舊布蘭佛特廣場六一〇九號

(外) 6109 Old Brentford Court, Alexandria, VA 22310, U. S. A.

2. 姓 名：(中) 羅伯特·貝莫

(外) Balmer, Robert G.

地 址：(中) 美國新澤西州格倫卡頓納史利克路六十八號

(外) 68 Sliker Road, Glen Gardner, NJ 08826, U. S. A.

3. 姓 名：(中) 約翰·科尼克

(外) Cunic, John D.

地 址：(中) 美國新澤西州丹維爾舊米爾大道十三號

(外) 13 Old Mill Drive, Denville, NJ 07834-9532, U. S. A.

4. 姓 名：(中) 亨利·蕭

(外) Shaw, Henry

地 址：(中) 美國新澤西州史考奇平原蓋瑞廣場二號
(外) 2 Gary Court, Scotch Plains, NJ 07076, U. S. A.

5. 姓 名：(中) 楊禎祿
(外) Yang, Chen-Lu

地 址：(中) 美國新澤西州密爾伯恩瑞克特街四十三號
(外) 43 Rector Street, Millburn, NJ 07041, U. S. A.

6. 姓 名：(中) 顧頻
(外) Gu, Pin

地 址：(中) 美國新澤西州柏維亥克爾街七十八號
(外) 78 Heckel Street, Belleville, NJ 07109, U. S. A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國	； 2002/06/05	； 60/386,492	☒ 有主張優先權
2. 美國	； 2002/06/05	； 60/386,560	☒ 有主張優先權
3. 美國	； 2003/01/24	； 60/442,268	☒ 有主張優先權

地 址：(中) 美國新澤西州史考奇平原蓋瑞廣場二號
(外) 2 Gary Court, Scotch Plains, NJ 07076, U. S. A.

5. 姓 名：(中) 楊禎祿
(外) Yang, Chen-Lu

地 址：(中) 美國新澤西州密爾伯恩瑞克特街四十三號
(外) 43 Rector Street, Millburn, NJ 07041, U. S. A.

6. 姓 名：(中) 顧頻
(外) Gu, Pin

地 址：(中) 美國新澤西州柏維亥克爾街七十八號
(外) 78 Heckel Street, Belleville, NJ 07109, U. S. A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國	； 2002/06/05	； 60/386,492	☒ 有主張優先權
2. 美國	； 2002/06/05	； 60/386,560	☒ 有主張優先權
3. 美國	； 2003/01/24	； 60/442,268	☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於減低廢氣流中 NO_x 濃度的方法。更特別地，本發明係關於使含 NO_x 的廢氣流與有效量亞氯酸鈉於使得存在於廢氣流中之至少一部分可氧化的 NO_x 被氧化成高階氮氧化物的條件下接觸。

【先前技術】

政府法令對於排放標準日趨嚴格使得精煉者發展出降低燃燒排放物和產製流出物或廢氣流中之氮氧化物 (NO_x) 濃度的改良技術。例如，Senjo 等人的美國專利案第 3,957,949 號 (茲將其中揭示者列入參考) 中提出的技術提出一種自廢氣流移除低溶解度污染物 (如：汞和 NO) 的方法，其使用自化合物 (如：亞氯酸鈉) 釋出的氧化劑，其注入循環流中。同樣地，Vicard 等人的美國專利案第 6,294,139 號 (茲將其中揭示者列入參考) 提出一種自廢氣流移除氮氧化物的方法，其以二氧化氯或臭氧將氮氧化物予以氧化，之後使經氧化的氣體與亞氯酸鈉於水溶液中接觸。此外，此技術已經知道藉注入氨而降低燃燒流出物中之 NO_x 濃度的方法，此請參考 Lyon 的美國專利案第 3,900,554 號，茲將其中揭示者列入參考。Lyon 專利案之後，有許多專利案和著作係關於將氨注入燃燒流中以減低 NO_x 濃度。這樣的專利案包括美國專利案第 4,507,269 和 4,115,515 號，茲將其中揭示者列入參考。

(2)

即使如此，自燃燒單元釋出的流出物和產製流(如：流化催化裂解("FCC")單元的再生器廢氣)來自精煉器的仍有 NO_x 來源散逸。許多流化催化裂解程序單元配備濕氣體滌氣器以移除磨損的觸媒細粒，這些濕氣體滌氣器有助於減少 NO_2 。滌氣能夠有效地減少 NO_2 散逸，卻無法有效地減少 NO 散逸。因為 FCC 單元的廢氣流中所含的 NO_x 大部分是 NO ，所以對於降低 FCC 單元廢氣之 NO 散逸以進一步降低 NO_x 總散逸量的方法仍有需求存在。

一個減少 NO 散逸的方式包含將低階氧化物 NO_x 物種氧化成高階氮氧化物。但習用方法包含化學品須較長反應期間或者它們在處理單元中引發問題。這樣的問題包括，如，構築材料腐蝕，處理來自單元之廢水的問題，及與移除基本上亦存在之 SO_x 物種有關的問題。例如，此技術中，已經知道添加亞氯酸鈉(NaClO_2)至濕氣體滌氣液中以使 NO_x 物種氧化成高階氧化物(如：成為 NO_2 和 N_2O_5 ，其為水溶性且可自處理系統移除，基本上分別是硝酸鹽和亞硝酸鹽)。

但在滌氣液體中添加亞氯酸鈉有其缺點。例如，亞氯酸鈉是昂貴的化學品且會被副反應所消耗，例如， SO_x 物種氧化成高階硫氧化物(如： SO_2 至 SO_3)。因此，因為亞氯酸鈉無法選擇性地將低階氧化物 NO_x 物種氧化成高階氮氧化物，所以習用方法所使用亞氯酸鈉於滌氣液體中之濃度必須相當高，以達到所欲之減低可氧化的 NO_x 物種的效果。這些高濃度亞氯酸鈉導致氯化物含量高，此會導

(3)

致滌氣器構築材料腐蝕。

因此，此技術對於減低廢氣流中之 NO_x 物種含量之經濟且有效的方法仍有需求存在。

【發明內容】

根據本發明，提出一種用以減低廢氣流中的 NO_x 濃度之方法，此廢氣流含有 NO_x 物種和 SO_x 物種，此方法包含：

a) 自該廢氣流移除至少一部分 SO_x 物種，藉此製造 SO_x 減少的廢氣流；

b) 使該 SO_x 減少的廢氣流與有效量的亞氯酸鈉於會將至少一部分可氧化的 NO_x 物種氧化成高階氮氧化物的有效氧化條件接觸；及

c) 自經處理的廢氣流移除至少一部分該高階氮氧化物。

一個較佳實施例中，使用與濕氣體滌氣分離滾筒成一體的噴嘴，使亞氯酸鈉與廢氣流接觸。

另一較佳實施例中，藉選自鹼溶液吸收、還原溶液吸收、滌氣、氨注射、催化性轉化和以水吸收的方法，自廢氣流移除所得 NO_x 物種的高階氮氧化物。

另一較佳實施例中，在前述步驟 a) 之前移除至少一部分原存在於廢氣流中的 NO_x 物種。

【實施方式】

(4)

此處所謂的 NO_x 、 NO_x 物種和氮氧化物是指可能存在於燃燒廢氣中之氮的各式各樣氧化物。因此，所謂氮的所有各式各樣氧化物包括，但不限於，一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、過氧化氮(N_2O_4)、五氧化氮(N_2O_5)及它們的混合物。同樣地，所謂"低階氧化氮"是指可被氧化成高階氧化物的氮氧化物。一氧化氮(NO)是欲被氧化的最佳氮氧化物，這是因為藉本發明處理之在典型 FCC 單元廢氣流中之高至 90 重量%的氮氧化物是 NO 之故。因此，一個實施例中，此方法特別係關於 NO 之減少和控制。

煙道氣、濕氣體、燃燒流出物、燃燒廢氣流出物、廢氣和廢氣流名稱交替使用。同樣地，濕氣體滌氣器、滌氣設備和滌氣器名稱有時也交替使用。

本發明提出一種成本有效方式，用以自燃燒單元製得的廢氣流(如：流化催化裂解程序單元產生的廢氣)移除 NO_x 物種。本方法包含在將廢氣流中所含有之至少一部分低階氮氧化物(以 NO 為佳)予以氧化成高階氧化物(如： NO_2 和更高階)的有效條件下，添加有效量的亞氯酸鈉至廢氣流。此處，有效量亞氯酸鈉是將存在於廢氣流中之至少一部分可氧化的 NO_x 物種予以氧化的量。至少"一部分"是指至少 20 體積%，如：20 體積%至 80 體積%，以 40 體積%至 90 體積%為佳，50 體積%至 99 體積%為佳，最佳情況是指實質上所有存在於廢氣流中的低階氧化物 NO_x 物種被氧化成高階氮氧化物。

因此，使用亞氯酸鈉將低階 NO_x 物種氧化成氮的高

(5)

階氧化物，高階氮氧化物(如： NO_2 和 N_2O_5)比低階氮氧化物更容易被移除，藉此可減少自煙道氣流散逸的 NO_x 量。

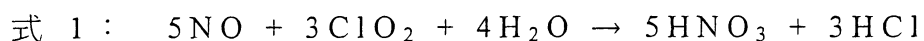
如所討論者，亞氯酸鈉添加至滌氣液述於美國專利案第 6,294,139 號。亞氯酸鈉添加至滌氣液的缺點在於：亞氯酸鈉也會將 SO_x 物種氧化成高階硫氧化物。此非所欲氧化反應會導致將相當高量的亞氯酸鈉注入廢氣流中，以使廢氣流的 NO_x 物種量減低至令人滿意的程度。如所討論者，這些高量亞氯酸鈉具有引發滌氣器硬體腐蝕的所不欲效應，引發與廢水處理有關的問題，也會提高物劑成本。此外，使用二氧化氯將 NO_x 物種氧化成高階氮氧化物，並以亞氯酸鈉吸收以移除高階氮氧化物有著成本較高的額外缺點。

藉由使廢氣流直接與亞氯酸鈉於 SO_x 移除步驟下游接觸，本發明解決至少一些問題。所用 SO_x 移除法非本發明之基礎，可以是任何有效方法。一個實施例中， SO_x 移除法以在亞氯酸鈉與廢氣流混合之前，將廢氣流中的 SO_x 物種量降至低於 100ppm 為佳，低於 50ppm 較佳，低於 10ppm 更佳。最佳情況是在亞氯酸鈉與廢氣流混合之前，移除實質上所有存在於廢氣流中的 SO_x 物種。適用於此處之 SO_x 移除法的非限制例包括濕脫硫法(如：水滌氣、鹼滌氣、氧化鎂滌氣和氨滌氣)及乾脫硫法(如：使用氧化錳或活性碳)。 SO_x 物種藉濕脫硫法移除為佳，使用濕氣體滌氣器最佳。

(6)

濕氣體滌氣器移除，如：磨損的觸媒細粒和 SO_x 物種。因此，藉由使廢氣流與亞氯酸鈉於滌氣器之後接觸，於與亞氯酸鈉混合處，廢氣流中的 SO_x 物種含量低。因此，較少量的亞氯酸鈉便能達到所欲 NO_x 物種減低結果。此外，此亞氯酸鈉的使用比例較低也會緩和前述問題，如：硬體腐蝕和廢水處理。

亞氯酸鈉將可氧化的 NO_x 物種氧化成高階氮氧化物的機構複雜，咸信亞氯酸鈉可以與 NO_x 物種反應，或者於酸性條件(此處以 pH 低於 6 為佳)下形成二氧化氯。不希望限於任何理論或模式，爰信在這樣的酸性條件下，亞氯酸鈉化合物不對稱成為鈉離子和二氧化氯。藉此形成的二氧化氯氣體將低階 NO_x 物種氧化成高階氧化物。不希望受限的同時，咸信二氧化氯氧將 NO_x 物種氧化成高階氧化物的一般氧化反應可以下列式表示：

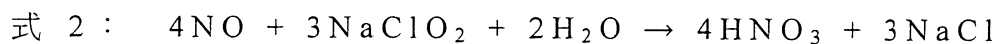


在酸性環境(以 pH 低於 6 為佳)中使用亞氯酸鈉時，必須將低階 NO_x 物種氧化成高階氧化物所須的二氧化氯量列入考慮，以確保有足量的亞氯酸鈉存在。據此，亞氯酸鈉進行不對稱反應時，須有足量二氧化氯濃度存在以將低階 NO_x 氧化成高階氧化物。一個實施例中，二氧化氯用量由 3 至 8 莫耳 ClO_2 / 5 莫耳 NO 。或者，此量由 4 至 7 莫耳 ClO_2 / 5 莫耳 NO 。較佳情況是略高於亞氯酸鈉化

(7)

學計量，如：3 至 4 莫耳 ClO_2 / 5 莫耳 NO 。

如所討論者，亞氯酸鈉亦可直接將 NO_x 物種予以氧化。此氧化反應可以於略酸性環境(如：pH6 至 7)、中性環境(pH7)或鹼性環境(pH 高於 7)條件下發生。但隨著 pH 提高至 10， NO_x 物種的吸收降低。不希望受限的同時，咸信亞氯酸鈉與 NO_x 物種直接反應的機構可以下面的式 2 表示。



亞氯酸鈉用量是用以將至少一部分低階氮氧化物氧化成高階氧化物所須之化學計量的 3 至 10 倍，以減少 NO_x 物種，以 2-8 倍化學計量為佳，略高於亞氯酸鈉化學計量最佳，如：1.1 至 2.5 倍化學計量。

至少一部分可氧化的 NO_x 物種被氧化成高階氮氧化物之後，可移除至少一部分高階氮氧化物。這些高階氮氧化物之移除可藉任何有效方法達成。這樣的方法包括，但不限於，使用鹼性溶液(如：苛性鈉水溶液)或還原溶液(如：硫代硫酸鈉水溶液)、亞氯酸鈉吸收、催化性轉化及氨和氫注射，此如美國專利案第 3,900,554 號中所描述者。最佳情況中，經氧化的 NO_x 化合物藉以水滌氣而移除，這是因為高階氧化物(如： NO_2 和 N_2O_5)比低階氧化物易溶於水之故。實施所提出的本發明之時，氧化反應之後移除 20 體積%至 100 體積%高階氧化物為佳，氧化反應之後

(8)

移除 40 體積 %至 80 體積 %高階氧化物較佳，氧化反應之後移除 60 體積 %至 90 體積 % NO_x 物種的高階氧化物最佳。

如所討論者，移除廢氣流中的至少一部分 SO_x 物種，以藉濕氣體滌氣進行為佳。因此，一個實施例中，亞氯酸鈉與廢氣流於基本上與濕氣體滌氣器連接之已有的分離滾筒中混合。慣用分離滾筒可以含有硬體(如：噴嘴)位於分離滾筒中。一個實施例中，被污染的廢氣流被導至分離滾筒，亞氯酸鈉由噴嘴噴灑，使得流體與亞氯酸鈉接觸。此亞氯酸鈉可以先與水(以去離水為佳)混合，水作為承載流體以使亞氯酸鈉達較佳分散狀態。額外量的去離子水可由噴嘴噴灑。所謂額外量的去離水是指去離子水的量足以吸收至少一部分高階氮氧化物。

另一實施例中，在 SO_x 移除步驟之後，以將存在於廢氣流中之選定比例的 NO_x 物種予以氧化所須量來得多的亞氯酸鈉與廢氣流混合。此額外量的亞氯酸鈉將至少一部分仍留在廢氣流中的任何 SO_x 物種氧化成高階硫氧化物。這些 SO_x 物種高階氧化物可藉任何有效方法移除。

另一實施例中，廢水流通過 NO_x 移除步驟以移除至少一部分原存在於廢水流中的 NO_x ，以降低將仍留在廢氣流中之可氧化的 NO_x 物種予以氧化所須的亞氯酸鈉量。此第一個 NO_x 移除步驟中，原存在於廢氣流中之至少 10 體積%(以 10 體積 %至 30 體積 %為佳，20 體積 %至 60 體積 %更佳，30 體積 %至 90 體積 %最佳)被移除，之後廢氣流

(9)

與亞氯酸鈉混合。未嚴格限制在廢氣流與亞氯酸鈉混合之前移除 NO_x 物種的方式，其可為任何有效方法。

前述描述針對實施本發明的一個較佳方式。關於此技術者瞭解其他方式亦能有效地達成本發明之精神。

實例

下列實例說明本方法的有效性，但不欲限制本發明。

實例 1

在實驗室規模環境中測試亞氯酸鈉於廢氣流中之添加。在開始實驗之前，測定廢氣流和模擬滌氣液體中的 SO_x 物種和 NO_x 物種濃度，其數據示於下面的附表 1。使用熱偶裝置測知流體初溫為 68°F 。亦測知廢氣流中的氧初濃度是 3.0 體積 % O_2 。

使此廢氣流通過 5 公分實驗室規模的細腰滌氣器，亞氯酸鈉自滌氣器下游加至此廢氣流中。亦偵測系統的 pH 和亞氯酸鈉濃度及輸出的 SO_x 物種和 NO_x 物種濃度。此實驗移除原存在於廢氣流中之超過 95% SO_x 物種和超過 90% NO_x 物種。所有參數及此實驗結果列於下面的附表 1。

(10)

附表 1

NO _x 輸出	50-60ppmv
SO _x 輸出	50-500ppmv
廢氣溫度	68°F
O ₂ 體積 %	3
滌氣液	模擬
NaClO ₂ 濃度	0.01-0.1M
系統 pH	4.05-9.10
NO _x 輸出(移除 %)	>90%
SO _x 輸出(移除 %)	>95%

實例 2

一個實施例亦以全規模操作流體催化裂解程序單元測試。未修飾已有的分離滾筒和相連之流化催化裂解程序單元的濕氣體滌氣器地進行此實驗。

此實驗中，流化催化裂解程序單元的濕氣體滌氣分離滾筒用以混合亞氯酸鈉和廢氣流。亞氯酸鈉先與去離子水混合，之後使用噴嘴噴入分離滾筒中。額外量的去離子水用於此實驗以藉水吸收方式移除一部分所得高階氮氧化物。

此實驗於流化催化裂解程序單元上實施本發明的一個實施例達 3 天，此期間內，偵測並記錄 NO 氧化反應、NO_x 總移除、亞氯酸鈉流率和去離子水流率。NO 氧化反

(11)

應和 NO_x 移除以 % 表示，其定義為 $[(\text{輸入濃度} - \text{輸出濃度}) / \text{輸入濃度}] \times 100$ 。此數據列於下面的附表 2。

(12)

附表 2

天	水流率 (gpm)	NaClO ₂ 流率 (gpm)	NO 氧化反應 %	NO _x 移除 %
	80-90	0	0	0
	90	1	42	15
	200	2.3	94	49
	300	2.3	99	57
1	0	0	0	0
	465	2	99	55
2	465	2	99	46
	465	1.8	99	44
	465	1.5	99	42
	465	1.25	99	40
	465	1.1	99	39
	465	0.7	93	39
	465	0	0	0
3	170	1	51	9
	170	1.8	63	13
	170	2	67	13
	170	2.3	76	15
	350	2.3	98	43
	465	2.2	97	45
	350	1.8	99	44
	350	2	97	38

(13)

此實驗中，與分離滾筒之噴嘴相關的最大水流率是 465 gpm。因此，由收集的數據相信，使用流率能力較高的噴嘴或修飾此處所用的噴嘴而使得它們的流率能力提高，會提高 NO_x 的移除速率。

同樣的，也相信，提高氣 / 液接觸面積， NO_x 移除率也會提高。此實驗中使用填充材料，其限於 5 英呎分離滾筒。可以藉，如，提高填充材料體積或使用能夠提高氣 / 液接觸面積的填充材料，而有利地提高氣 / 液接觸面積。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：利用亞氯酸鈉來減低廢氣流中 NO_x 濃度的方法

一種減低廢氣流中之 NO_x 濃度的方法。更特別地，本發明係關於使含 NO_x 的廢氣流與有效量亞氯酸鈉於使得存在於廢氣流中之至少一部分可氧化的 NO_x 被氧化成高階氮氧化物的條件下接觸。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

**PROCESS FOR REDUCING THE LEVEL OF NO_x
IN WASTE GAS STREAMS USING SODIUM CHLORITE**

A process for reducing NO_x concentrations in waste gas streams. More particularly, the present invention relates to contacting a NO_x -containing waste gas stream with an effective amount of sodium chlorite under conditions such that at least a fraction of the oxidizable NO_x species present in the waste gas stream is oxidized to higher nitrogen oxides.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種用以減低廢氣流中之 NO_x 濃度之方法，該廢氣流含有 NO_x 和 SO_x 物種，此方法包含：

a) 自該廢氣流移除至少一部分 SO_x 物種，藉此製造 SO_x 減少的廢氣流；

b) 使該 SO_x 減少的廢氣流與有效量的亞氯酸鈉於會將至少一部分可氧化的 NO_x 物種氧化成高階氮氧化物的條件下接觸；及

c) 移除至少一部分該高階氮氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該廢氣流來自流體化催化裂解程序單元。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 a) 藉濕脫硫法(如：水滌氣、鹼滌氣、氧化鎂滌氣和氨滌氣)進行。

4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 a) 藉使用選自氧化錳和活性碳的乾脫硫法進行。

5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該 SO_x 物種藉濕氣體滌氣法移除。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該亞氯酸鈉與該廢氣流係於燃燒單元的濕氣體滌氣器之下游處接觸。

7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該亞氯酸鈉與該廢氣流係於與濕氣體滌氣單元連接的分離滾筒中接觸。

8. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該亞氯酸鈉

(2)

與該廢氣流係於濕氣體滌氣單元的分離滾筒中透過至少一個噴嘴而接觸。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中亞氯酸鈉與該廢氣流接觸之前先與水混合。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一部分該高階氮氧化物係藉由選自下列之方法移除：鹼溶液吸收、還原溶液吸收、滌氣、氨注射、以水吸收和催化性轉化。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中藉氨注射而移除至少一部分高階氮氧化物，其中此氨以與氫之摻合物形式注射。

12. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中將其量足以吸收至少一部分該高階氧化物的去離子水與該亞氯酸鈉一併注射。

13. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中在如申請專利範圍第 1 項的該步驟 a) 之前，移除至少一部分原存在於該廢氣流中的 NO_x 物種。

柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無