

國 籍：(中文/英文)

1. 希臘/Greece

2. 美國/USA

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎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 2002.10.21 10/274,621

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1. 希臘/Greece

2. 美國/USA

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎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 2002.10.21 10/274,621

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

發明所屬之技術領域

本發明係關於一種在精煉法中，而且特別是在流體化催化裂解(FCCU)法中，減少 NO_x 排放之方法。特別地，本發明係關於一種減少來自以部份或不完全燃燒模式操作之流體化催化裂解單元(FCC)再生器之廢氣中氣相還原氮種類（例如， NH_3 、 HCN ）之方法。

先前技術

近年來，在美國及其他國家逐漸顧慮氮、硫與碳之有害氧化物之工業性排放造成之空氣污染。反映此顧慮，主管單位在某些情形已對一或更多種污染物之允許排放設限，而且此趨勢明確地朝向越來越嚴格之限制。

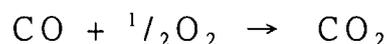
離開流體化催化裂解(FCC)再生器之煙道氣流中之 NO_x ，或氮之氧化物，為普遍之問題。流體化催化裂解單元(FCCU)處理含氮化合物之重烴進料，其中一部份在進入再生器時含於觸媒上之煤焦中。一些此煤焦氮最後在 FCC 再生器中或在下游 CO 鍋爐中轉化成 NO_x 排放。因此所有處理含氮進料之 FCCUs 均具有由於觸媒再生造成之 NO_x 排放問題。

在 FCC 法中，觸媒顆粒（累積）在催化裂解區與觸媒再生區之間重複地循環。在再生時，觸媒顆粒上之煤焦（來自裂解反應）沈積物係在高溫藉由以含氧氣體（如空氣）氧化而去除。煤焦沈積物之去除使觸媒顆粒之活性回復成其可在裂解反應中再使用。煤焦去除步驟係在廣泛範圍之氧可得條件下實行。在最低情況下，一般至少有足以將

所有產生之煤焦轉化成 CO 與 H₂O 之氧。在最高情況下，可得之氧量等於或大於將所有之煤焦氧化成 CO 與 H₂O 所需之量。

在以足夠將觸媒上本質上所有之煤焦轉化成 CO 與 H₂O 之空氣操作之 FCC 單元中，離開再生器之氣體流出物含「過量氧」（一般為全部廢氣之 0.5 至 4%）。此燃燒操作模式通常稱為「完全燃燒」。在流體化催化裂解單元 (FCCU) 再生器以完全燃燒模式操作時，再生器之條件係為了最大氧化。即，至少有足以轉化（燃燒）所有還原氣相種類（例如，CO、氮、HCN）之氧，不論在這些種類於再生器中之停留時間時其實際上是否發生。在這些條件下，最後將觸媒上在 FCCU 立管中之裂解法時隨煤焦沈積之本質上所有氮轉化成分子氮或 NO_x，而且直接隨廢氣離開再生器。轉化成 NO_x 而非分子氮之煤焦氮之量，視 FCCU（特別是再生器）之設計、條件及操作而定，但是一般而言，大部份之煤焦氮係如分子氮而離開再生器。

另一方面，在加入 FCCU 再生器之空氣量不足以將裂解觸媒上之煤焦時完全地氧化成 CO₂ 與 H₂O 時，一些煤焦殘留在觸媒上，同時大部份燃燒之焦炭僅氧化成 CO。在以此方式操作之 FCCUs 中，氧可或不存在於再生器廢氣中。然而，如果有任何氧存在於再生器廢氣中，則其一般不足以將氣流中之所有 CO 依照以下之化學計量論轉化成 CO₂



此操作模式通常稱為「部份燃燒」。在 FCCU 再生器以部

份燃燒模式操作時，產生之 CO（已知之污染物）不可未經處理而排放至大氣。爲了自再生器廢氣去除 CO 且實現回收伴隨其燃燒之熱之益處，精煉器一般在通常稱爲「CO 鍋爐」之燃燒器中，藉附加燃料與空氣之助燃燒再生器廢氣中之 CO。此藉由燃燒 CO 而回收之熱用於產生蒸氣。

在再生器以部份燃燒操作時，再生器（其中隨空氣加入之氧已耗盡且已累積 CO 濃度）之條件係爲了全部還原。即，無足以將所有還原種類轉化/燃燒之氧，不論實際上是或否仍存在一些氧。在這些條件下，將一些煤焦-氮轉化成所謂之「氣相還原氮種類」，其實例爲氨與 HCN。NO_x 有時亦可存在於部份燃燒再生器廢氣中，但是一般僅爲少量。在這些氣相還原氮種類在 CO 鍋爐中隨剩餘之再生器廢氣燃燒時，其可氧化成 NO_x，其然後排放至大氣。此 NO_x 及任何在 CO 鍋爐燃燒器中因將大氣 N₂ 氧化而形成之「熱」組成以部份或不完全燃燒操作之 FCCU 單元之全部排放。

FCCU 再生器亦可設計成介於完全燃燒與部份燃燒模式間之「不完全燃燒」模式及操作。在 FCCU 再生器中產生使用 CO 鍋爐所需之足夠 CO 時，發生此中間體系之實例，但是因爲加入之空氣量大到足以使此單元接近完全燃燒操作模式，在廢氣中可發現大量之氧，而且再生器之大部份實際上在全部氧化條件下操作。在此情形，雖然在廢氣中仍可發現氣相還原氮種類，亦存在大量之 NO_x。在大部份之情形，此 NO_x 大部份在 CO 鍋爐中不轉化，結果排放至大氣。

另一種操作 FCCU 之燃燒模式為使用相當低量之過量氧及 / 或空氣與煤焦化觸媒之不足混合之公稱完全燃燒。在此情形，再生器之大部份係在還原條件下，即使全部再生器為公稱氧化。在這些條件下，在再生器廢氣中可發現還原氮種類及 NO_x 。

已提議各種催化方法以控制離開 FCCU 再生器之煙道氣中之 NO_x 排放。

例如，最近之專利，包括美國專利第 6,280,607、6,129,834 及 6,143,167 號，已提議使用 NO_x 去除組成物以減少來自 FCCU 再生器之 NO_x 排放。美國專利第 6,165,933 號亦揭示一種 NO_x 還原組成物，其在 FCC 觸媒再生法步驟時促進 CO 燃燒，同時減少在再生步驟時排放之 NO_x 含量。這些專利揭示之 NO_x 組成物可作為添加劑，其係隨累積之 FCC 觸媒循環或如 FCC 觸媒之整體部份而加入。

在美國專利第 4,290,878 號中， NO_x 係在完全燃燒再生器中於鉑促進 CO 氧化性促進劑存在下，藉由加入比 Pt 量少之量之銱或銻於燃燒促進劑上而控制。

美國專利第 4,973,399 號揭示載銅沸石添加劑，其係用於減少來自以完全 CO 燃燒模式操作之 FCCU 單元再生器之 NO_x 排放。

美國專利第 4,368,057 號教示，藉由反應 NH_3 與足量 NO 而去除氣態燃料之 NH_3 污染物。

然而，上述先行技藝仍無法獲知使以部份或不完全燃燒模式操作之 FCCU 再生器之煙道氣中之氣相還原氮種類

(例如， NH_3 與 HCN) 之量最少之 FCC 法。

控制在以部份或不完全燃燒模式操作之 FCC 再生器中排放之氮之努力為已知的。

例如，美國專利第 5,021,144 號揭示減少以部份燃燒模式操作之 FCC 再生器中之氮，其係藉由加入足以防止在再生器之稀釋相中後燃之大量過量一氧化碳(CO)氧化性促進劑。

美國專利第 4,755,282 號揭示一種減少以部份或不完全燃燒模式操作之 FCCU 再生器之再生區廢氣中氮含量之方法。此方法需要將細微篩選(即，10 至 40 微米)氮分解觸媒以使得由於細微篩選氮分解觸媒顆粒之快速淘析，造成此分解觸媒在再生器之稠密床之停留時間相對較大 FCC 觸媒顆粒為短之預定組成速率，送至 FCCU 之再生區，或混合來自 FCCU 之再生區之廢氣。此細微篩選淘析分解觸媒顆粒係以第三階段旋風分離器捕捉且再循環至 FCCU 之再生器。此分解觸媒可為分散於無機撐體上之貴重族金屬。

美國專利第 4,744,962 號描述將 FCCU 再生器煙道氣中之氮還原之後處理法。此後處理涉及在氣體已離開 FCCU 再生器後但在送至 CO 鍋爐前，處理再生器煙道氣以減少氮含量。

在精煉工業仍有在使自部份或不完全燃燒 FCCU 再生器排放之氣相還原氮種類及 NO_x 之含量最少之改良 FCC 方法之需求，此組成物須簡單，而且不需要對一般去除再生器廢氣中氣相還原氮種類之先行 FCC 法增加額外之設備、時

間及費用。

發明內容

已發展一種催化裂解法，其將自催化裂解單元之部份或不完全燃燒再生區排放之煙道氣，離開再生器前及在送至 CO 鍋爐前，減少氣相還原氮種類（例如， NH_3 與 HCN ）之含量。有利地，本發明之方法在催化裂解法時，在 CO 及在以部份燃燒操作之再生器中一般發現之其他還原劑與氧化劑存在下，將氣相還原氮種類轉化成分子氮，因而在 CO 鍋爐中防止還原氮種類轉化成 NO_x 。

在以部份燃燒或不完全燃燒模式操作之 FCCU 再生器中儘管為還原環境，在再生器中仍可形成一些 NO_x 。除了控制氣相還原氮種類之含量，本發明之方法亦增強在 FCC 法時於部份或不完全燃燒再生器中形成之任何 NO_x 之去除。用於本方法之粒狀組成物催化 NO_x 與一般在 FCCU 再生器中發現之還原劑（例如，CO、烴、及氣相還原氮種類）之反應，而形成分子氮。有利地，本發明之方法在 NO_x 離開再生器且通過 CO 鍋爐送入環境中之前減少再生器中之 NO_x 。

本發明之方法包括在具有以部份或不完全燃燒模式操作之再生區之催化裂解容器中，對循環之累積裂解觸媒提供，在催化裂解條件下具有將氣相還原氮種類排放氧化成分子氮之能力之氧化性觸媒/添加劑組成物，及在催化裂解法時使此氧化性觸媒/添加劑組成物隨累積之裂解觸媒同時在全部裂解容器循環。

在本發明之較佳具體實施例中，此方法為流體化催化裂解(FCC)法，其中流體化催化裂解單元(FCCU)再生器係以部份或不完全燃燒模式操作。依照本發明，此氧化性觸媒/添加劑組成物係以使得氧化性觸媒/添加劑組成物在FCCU再生器中之停留時間，相對於FCC裂解觸媒之停留時間為相同或實質上相同之方式，隨累積之FCC觸媒在全部FCCU循環。

有利地，本發明之方法減少自以部份或不完全燃燒模式操作之FCCU再生器排放之煙道氣中氣相還原氮種類之含量。將具有減少還原氮種類含量之煙道氣送至CO鍋爐。在CO鍋爐中，隨CO氧化成 CO_2 ，低量氣相還原氮種類氧化成 NO_x ，因而使來自FCCU之全部 NO_x 排放大幅減少。

因此，本發明之優點為提供一種減少自在部份或不完全燃燒模式下操作之FCC單元再生器排放之煙道氣中氣相還原氮種類（例如， NH_3 與HCN）之含量之方法。

本發明之另一個優點為一種藉由減少及控制隨再生區流出物排放之氣相還原氮種類，而減少部份或不完全燃燒FCCU再生器之廢氣中 NO_x 之方法。

本發明之另一個優點為提供一種利用具有足以使觸媒/添加劑隨累積之FCC觸媒在全不FCCU同時循環之粒度之粒狀氧化性觸媒/添加劑，減少以部份或不完全燃燒模式操作之FCCU再生器中氣相還原氮種類（例如， NH_3 與HCN）之含量之方法。

本發明之另一個優點為提供一種減少以部份或不完全

燃燒模式操作之 FCCU 再生器之廢氣中氣相還原氮種類（例如， NH_3 與 HCN ）之含量之方法，其中將氣相還原氮種類還原成分子氮，因而防止其轉化成 NO_x 。

本發明之另一個優點為提供一種減少自 FCC 再生器送至 CO 鍋爐之流出物流中之氣相還原氮種類之方法，而隨著 CO 氧化成 CO_2 ，較少量之氣相還原氮種類氧化成 NO_x 。

本發明之另一個優點為提供改良之 FCC 法，其特徵為減少自 FCC 再生器送至 CO 鍋爐之流出氣流中之氣相還原氮種類，此方法排除在再生器煙道氣離開 FCCU 再生器後之後處理提議之額外處理設備及步驟之需求及費用。

本發明之另一個優點為提供改良之 FCC 法，其特徵為由於減少自 FCC 再生器送至 CO 鍋爐之流出氣流中之氣相還原氮種類，造成減少全部 NO_x 排放。

本發明之另一個優點為提供改良之 FCC 法，其特徵為由於使用用於減少自 FCC 再生器送至 CO 鍋爐之流出氣流中之氣相還原氮種類之添加劑，組合「低 NO_x 」CO 鍋爐（即，設計用於低熱 NO_x 產生者），因而造成比僅使用添加劑所得更少之全部 NO_x 排放。

本發明之另一個優點為提供改良之 FCC 法，其特徵為藉由催化 NO_x 與 CO 及一般存在於部份或不完全燃燒 FCCU 再生器之其他還原劑之反應，而減少來自以部份或不完全燃燒模式操作之 FCCU 再生器之全部 NO_x 排放。

本發明之這些及其他態樣進一步詳述於下。

實施方式

爲了本發明之目的，名詞"NO_x"在此用以表示氮之氧化物，例如，氮之主要有害氧化物氧化氮(NO)與二氧化氮(NO₂)、及 N₂O₄、N₂O₅、及其混合物。

在此使用名詞減少「氣相還原氮種類」表示在流體化催化裂解法時，在流體化催化裂解單元之再生器中形成之任何氣相種類，此氣體種類含具有小於零之公稱電荷之氮。氣相還原氮種類之實例包括但不限於氨(NH₃)、氰化氫(HCN)等。

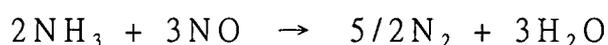
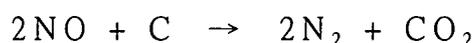
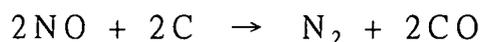
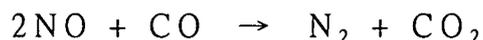
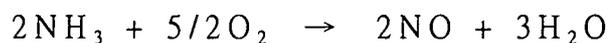
依照本發明之方法，藉由在將氣體送至 CO 鍋爐前，減少存在於 FCCU 再生器煙道氣中之氣相還原氮種類之量，而有效地使在以部份或不完全燃燒模式操作之 FCC 法時排放之 NO_x 含量降至較低且較可接受含量，其中因爲 CO 氧化成 CO₂，較少量之氣相還原氮種類（例如，NH₃ 與 HCN）氧化成 NO_x 且排放至大氣中。氣相還原氮種類之減少係藉由以足以減少再生器廢氣中還原氮種類含量之量之氧化性觸媒/添加劑，在添加劑隨循環之累積觸媒同時在全部 FCCU 循環時接觸循環之累積裂解觸媒而完成。

雖然並未精確地了解本發明之方法作用以去除或使氣相還原氮種類最少之機構，據信此方法係經兩個獨特之機構進行，其中任一均造成還原氮種類轉化成分子氮。在其中一個機構中，依照 NH₃ 之反應將氣相還原氮種類部份地氧化成分子 N₂：



或者，可將氣相還原氮種類氧化成氧化氮，最常爲 NO。觸

媒 / 添加劑然後因將其反應存在於反應器中之還原劑之一，例如 CO 或未轉化氮，而催化所得氧化氮之還原。此外，所得 NO_x 可因與產生之裂解觸媒上之煤焦反應而還原。對於氣相還原氮種類 NH₃，此機構係依照以下之反應系統進行：



本發明涉及在催化裂解法（其為目前最常見之 FCC 法）中循環累積之裂解觸媒及氣相還原氮種類氧化性觸媒 / 添加劑。為了方便起見，本發明係參考 FCC 法而敘述，雖然本裂解法可適當調整粒度以適應方法之需求而用於早期移動床型 (TCC) 裂解法。除了將氧化性觸媒 / 添加劑組成物加入累積觸媒、及以下討論之產物回收部份之一些可能變化，操作此方法之方式並未改變。因此，可使用習知 FCC 觸媒，例如，具八面沸石裂解成分之沸石為主觸媒，如 Venuto 與 Habib 之 Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1 之重要回顧及數份其他來源所述，如 Sadeghbeigi 之 Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1。一般而言，此 FCC 觸媒包括黏合劑（通常為氧化矽、氧化鋁、或氧化矽氧化鋁）、Y 型酸性沸石活性成分、一或多種基質氧化鋁及 / 或氧化矽氧化鋁、及填料（

如高嶺土黏土)。Y 沸石可以一或多種形式存在，而且可以安定化陽離子（如任何稀土族）超安定化及/或處理。

略微簡言之，其中將重烴進料裂解成較輕產物之流體化催化裂解法係藉由在循環性觸媒再循環裂解法中，以循環之累積可流動催化裂解觸媒（由具有範圍為約 50 至約 150 微米，較佳為約 60 至約 100 微米之平均粒度之顆粒組成）接觸進料而發生。循環性方法中之重要步驟為：

- (i) 進料在以循環性裂解條件操作之催化裂解區（通常為立管裂解區）中催化地裂解，其係藉由使進料接觸熱再生裂解觸媒之來源，而產生含裂解產物及使用後觸媒（含煤焦與可汽提烴）之流出物；
- (ii) 將此流出物排放及分離（通常在一或多個旋風爐中）成為富裂解產物之蒸氣相及含使用後觸媒之富固體相；
- (iii) 將蒸氣相作為產物而去除且在 FCC 主管柱及其附帶副管柱中分餾，而形成氣體與液體裂解產物（包括汽油）；
- (iv) 將使用後觸媒汽提（通常使用蒸氣）而自觸媒去除吸收之烴，然後在觸媒再生區中將經汽提觸媒氧化地再生而產生熱再生觸媒，然後將其循環至裂解區以裂解更多量之進料。

適當之進料包括石油蒸餾物或粗油殘渣，其在催化地裂解時提供汽油或氣態油產物。亦可包括具有約 204°C 至約

816°C之沸點之合成進料，如得自煤、焦油砂或頁岩油之油。

在將高分子量烴轉化成低分子量烴時使用之裂解條件包括 480 至約 600°C之溫度。烴轉化意圖使用約 1 至 100，較佳為約 3 至 20 之觸媒對烴重量比例。視進料品質、使用之觸媒、及單元設計與操作而定，沈積於觸媒表面上之煤焦平均量為 0.5 重量%至 3.0 重量%之間。自觸媒快速除烴係在反應器內固有或位於外部容器之快速汽提區完成。此汽提功能係在約 480°C至約 600°C之溫度於蒸氣或其他惰氣存在下實行。

FCC 法之觸媒再生區包括具有約 600°C至約 800°C之溫度之觸媒低稠密床，及置於其上，具有約 600°C至約 800°C之溫度之觸媒稀釋相。如此技藝所已知，觸媒再生區可包括單一或多個反應器容器。為了自觸媒去除煤焦，將氧加入再生區。其係藉習知方法實行，例如，在再生區底部使用適當之換氣裝置，或者如果需要，將額外之氧加入再生區稠密床或稀釋相之其他部份。

在本發明中，較佳為提供低於化學計量之量之氧操作部份或不完全燃燒模式之再生區。為了本發明之目的，在滿足以下任何之一時，再生區為以部份或不完全燃燒模式操作：(1)將不足以將使用後裂解觸媒上之煤焦中所有碳轉化成 CO_2 之空氣或氧加入再生器；(2)來自再生器之流出物不含足以將再生器流出物中之所有 CO 轉化成 CO_2 之氧；及/或(3)在再生器流出物中存在滿足使用 CO 鍋爐處理再生器流出物，及在將該 FCCU 再生器流出物排放至大氣前將流

出物中所含之 CO 轉化成 CO₂ 所需之足量 CO。

在再生區下游，將固態觸媒及氧化性觸媒/添加劑顆粒及使用後之再生氣體，包括少量氧、及一氧化碳加二氧化碳、水、及氧化氮、及氣相還原氮種類，送至分離裝置。較佳為，此分離裝置包括一系列旋風分離器，其中顆粒落於旋風分離器底部而再生氣體在旋風分離器塔頂排出。在分離裝置中再生廢氣已充分地與固態顆粒分離後，將此氣體送至 CO 鍋爐，在此提供附加之氧以將 CO 氧化成 CO₂。CO 鍋爐或燃燒區一般以輔助燃料操作以確保 CO 完全轉化成二氧化碳。在 CO 鍋爐之上游或下游可利用靜電沈澱器去除再生廢氣帶來之塵粒。亦可使用洗滌器減少來自此單元之顆粒及 SO_x 排放。

本發明方法中之氧化性觸媒/添加劑可為在催化裂解條件下，在觸媒/添加劑隨累積之裂解觸媒在全部裂解單元循環時，具有將存在於自以部份或不完全燃燒模式操作之 FCCU 再生區排放之廢氣中氣相還原氮種類，氧化成分子氮之活性之任何可流動材料。一般而言，此觸媒/添加劑包括多孔性、非晶或結晶耐火撐體材料，例如，酸性金屬氧化物、尖晶石、水滑石等，其可藉至少一種金屬成分增強。適當之金屬成分包括但不限於鹼及/或鹼土金屬、過渡金屬、稀土金屬、鉑族金屬、第 Ib 族金屬、第 IIb 族金屬、第 VIA 族金屬、鎳、錫、鉍、銻、及其混合物。鉑族金屬特佳。亦較佳為具儲氧力之過渡金屬及稀土金屬。金屬促進劑係以在催化裂解條件下，經 NO_x 與一般在以部份或不

全燃燒操作之 FCCU 再生器中發現之氣相還原劑（如 CO、 H_2 等）之反應，足以促進氨氧化及 NO_x 還原之量使用。

一類適合在本發明之方法作為氧化性觸媒/添加劑之材料包括在同時提出之優惠期申請案 W9556-01（其為 USSN 註：尚未公告）中揭示及敘述之組成物，該申請案在此全部併入作為參考。此類氧化性觸媒/添加劑組成物一般包括以下之粒狀混合物：(a)實質上不含沸石之酸性金屬氧化物（較佳為含氧化矽與氧化鋁，最佳為含至少 50 重量%之氧化鋁）；(b)鹼金屬（至少 0.5 重量%，較佳為約 1 至約 20 重量%）、鹼土金屬（至少 0.5 重量%，較佳為約 0.5 至約 60 重量%）、及其混合物；(c)至少 0.1 重量%之稀土金屬或過渡金屬儲氧金屬氧化物成分（較佳為氧化鈾）；及(d)至少 0.1 ppm 之貴重金屬成分（較佳為 Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Re、及其混合物）。所有之百分比均以氧化性觸媒/添加劑組成物之總重量計。

第二類可在本發明之方法中作為氧化性觸媒/添加劑之材料包括美國專利第 6,165,933 及 6,358,881 號所揭示及敘述之低 NO_x CO 燃燒促進劑，這些專利之全部揭示在此併入作為參考。一般而言，此低 NO_x CO 燃燒促進劑組成物包括(1)酸性氧化物撐體；(2)鹼金屬及/或鹼土金屬或其混合物；(3)具儲氧力之過渡金屬氧化物；及(4)鈦。酸性氧化物撐體較佳為含氧化矽氧化鋁。氧化鈾為較佳之儲氧氧化物。較佳為，此氧化性觸媒/添加劑包括(1)含至少 50 重量%氧化鋁之酸性氧化物撐體；(2)約 1-10 重量份（測為鹼金屬氧化物

)之至少一種鹼金屬、鹼土金屬或其混合物；(3)至少 1 重量份之 CeO_2 ；及(4)約 0.01-5.0 重量份之 Pd，成分(2)-(4)之所有該重量份為以每 100 重量份該酸性金屬氧化物撐體材料計。

第三類可在本發明之方法中作為氧化性觸媒/添加劑之材料包括美國專利第 6,280,607 B1、6,143,167、及 6,129,834 號所揭示及敘述之 NO_x 還原組成物，這些專利之全部揭示在此併入作為參考。此 NO_x 還原組成物通常包括(1)酸性氧化物撐體；(2)鹼金屬及/或鹼土金屬或其混合物；(3)具儲氧力之過渡金屬氧化物；及(4)選自週期表第 Ib 與 IIb 族之過渡金屬氧化物。較佳為，此酸性氧化物撐體含至少 50 重量%之氧化鋁，而且較佳為含氧化矽氧化鋁。氧化鈾為較佳之儲氧氧化物。在本發明之較佳具體實施例中，氧化性觸媒/添加劑包括(1)含至少 50 重量%氧化鋁之酸性氧化物撐體；(2) 1-10 重量% (測為金屬氧化物)之鹼金屬、鹼土金屬或其混合物；(3)至少 1 重量份之 CeO_2 ；及(4) 0.01-5.0 重量份之選自週期表第 Ib 族之過渡金屬 (測為金屬氧化物)，成分(2)-(4)之所有重量百分比為以酸性撐體材料之總重量計。

另一類可在本發明之方法中作為氧化性觸媒/添加劑之材料包括美國專利第 4,790,982 號所揭示及敘述之含貴重金屬鎂-鋁尖晶石添加劑組成物，該專利在此全部併入作為參考。此類組成物通常包括至少一種含金屬尖晶石，其包括第一金屬及具有高於該第一金屬價數之價數之第二金屬、

至少一種該第一與第二金屬以外之第三金屬成分、及至少一種該第一、第二與第三金屬以外之第四金屬成分，其中該第三金屬係選自第 Ib 族金屬、第 IIb 族金屬、第 VIA 族金屬、稀土金屬、鉑族金屬、及其混合物，而且該第四金屬係選自鐵、鎳、鈦、鉻、錳、鈷、鎳、錫、鉍、鉬、鎵、釩、及其混合物。較佳為，含金屬尖晶石包括鎂作為該第一金屬，及鋁作為該第二金屬，而且該尖晶石中鎂對鋁之原子比例為至少約 0.17。尖晶石中之第三金屬較佳為包括鉑族金屬之金屬。第三金屬成分較佳為以約 0.001% 至約 20% 重量比（以第三金屬元素計）範圍之量存在，及該第四金屬成分以約 0.001% 至約 10% 重量比（以第四金屬元素計）範圍之量存在。

用於本發明方法之氧化性觸媒/添加劑組成物一般為顆粒之形式，而且具有足以使組成物隨裂解觸媒在全部催化裂解單元同時循環之粒度。一般而言，此觸媒/添加劑具有大於 45 微米之平均粒度。較佳為，此平均粒度為約 50 至 200 微米，最佳為約 55 至 150，而且甚至更佳為約 60 至 120 微米。此觸媒/添加劑具有至少 5 平方米/克，較佳為至少 10 平方米/克，最佳為至少 30 平方米/克之表面積，及 50 或更小，較佳為 20 或更小，最佳為 15 或更小之 Davison 磨碎指數 (DI)。

氧化性觸媒/添加劑可如裂解觸媒之分離觸媒/添加劑顆粒而使用，或可加入裂解觸媒中成為觸媒之成分。在本發明之較佳具體實施例中，此氧化性觸媒/添加劑係如累積裂

解觸媒之分離顆粒而使用，以將氣相還原氮種類最適地轉化成氮，同時維持裂解觸媒之可接受產物產率。

在如分離添加劑而使用時，此氧化性觸媒/添加劑係以相對於不使用觸媒/添加劑而存在之該氮種類之量，足以減少存在於 FCCU 再生器中氣相還原氮種類之含量之量而使用，如習知氣相分析方法所測量，其包括但不限於化學發光、UV 光譜測定術、及 IR 光譜測定術等。一般而言，此觸媒/添加劑係以至少 0.01 重量%之量使用。較佳為，此觸媒/添加劑係以範圍為累積裂解觸媒之約 0.01 至約 50 重量%，最佳為約 0.1 至約 20 重量%之量使用。在氧化性觸媒/添加劑具有促進 CO 氧化之能力之處，所使用觸媒/添加劑之量較佳為防止在催化裂解單元後燃所需之量。氧化性觸媒/添加劑之分離顆粒可以習知方式（例如，隨再生器之組成觸媒）或任何方便之方法加入。

在將氧化性觸媒/添加劑如其分離成分加入裂解觸媒之中或之上時，此觸媒/添加劑一般以裂解觸媒之至少 0.01 重量%之量使用。較佳為，此觸媒/添加劑係以範圍為累積裂解觸媒之約 0.01 至 50 重量%，最佳為裂解觸媒之約 0.1 至約 20 重量%之量使用。

除了裂解觸媒及除氮添加劑，其他之催化活性成分可存在於循環之累積催化材料中。此種其他材料之實例包括沸石 ZSM-5 為主之辛烷強化觸媒、支撐貴重金屬（如鉑）為主之 CO 燃燒促進劑、如 DESOX[®]（鎂鋁尖晶石）之煙道氣脫硫添加劑、鈳阱與塔底裂解添加劑，如已引用之 Krishna

、Sadeghbeigi 資料、及 Scherzer 之 Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts, Marcel Dekker, New York, 1990, ISBN 0-8247-8399-9 所述者。這些其他成分可以其習知量使用。

本方法使氣相還原氮種類之含量最少之效果為減少來自以部份或不完全燃燒模式操作之 FCC 法之全部 NO_x 排放之含量。使用較佳形式之上述觸媒，在固定之轉化率 NO_x 排放之非常顯著減少可藉由使用本方法而得，在某些情形相對使用習知裂解觸媒之鹼情形為至多約 90%。10 至 90% 之 NO_x 減少易由依照本發明之方法達成，如以下之實例所示。然而，如熟悉觸媒技藝者所了解， NO_x 減少之程度視以下之因素而定，例如，所使用添加劑之組成物及量；操作 FCCU 之設計及方式，其包括但不限於再生器中之氧含量及空氣分布、再生器中之觸媒床深度、汽提器操作、及再生器溫度；所裂解烴進料之性質；及可影響再生器之化學及操作之其他催化添加劑之存在。因此，由於各 FCCU 在這些態樣之一部份或全部有所不同，可預期本發明方法之效果隨各單元而改變。

在本發明之方法組合設計以實行最低量熱 NO_x 之 CO 鍋爐而使用時，進一步預期全部 NO_x 排放有利地甚至更低。典型 FCC CO 鍋爐為早期技術而且不適合最低量熱 NO_x 排放。由於來自部份燃燒再生器廢氣中之 NO_x 先質，升級至最新技藝之低 NO_x 設計並不預期有效。低 NO_x 燃燒設計方法及特點敘述於，例如，CRC Press 在 2001 年出版之 "The John Zink Combustion Handbook" 之適當章節，編者 Charles E.

Baulkal, Jr. NO_x 之形成因使用火燄反混避免高溫與高過量氧區、再循環至燃燒器組成空氣之廢氣、分段燃料注射、空氣與燃料之強力渦流混合、較長期冷卻器火燄、及任何或所有這些設計策略之各種組合而最少。本發明藉由使可在其中氧化成 NO_x 之還原氮種類最少，而造成由如此修改之 FCC CO 鍋爐實現低 NO_x 燃燒器技術。結果為新穎之低 NO_x 部份燃燒 FCC 系統，其可排除資金與操作成本密集系統（如 SCR、SNCR、洗滌器、及此技藝已知之其他方法）之需求。

本發明之範圍絕不意圖受下述之實例限制。此實例包括可用於本發明之氧化性添加劑之製備，及本發明之方法在催化裂解環境中減少 NO_x 與氣相還原氮種類之評估。

爲了進一步描述本發明及其優點，提出以下之特定實例。此實例係提出作爲本發明之特定描述。然而應了解，本發明不限於實例中所述之特定細節。

實例及說明書其餘部份中關於固體材料組成物或濃度之所有份及百分比均爲重量比，除非另有指定。然而，實例及說明書其餘部份中關於氣體組成物之所有份及百分比爲莫耳比或體積比，除非另有指定。

此外，說明書或申請專利範圍中所列數字之任何範圍，如表示性質、測量單位、條件、物理狀態、或百分比之特定組合，係意圖按字面明確地在此加入作爲參考，或爲在此範圍內之任何數字，包括如此所列任何範圍內之數字之任何次組。

實例

在實例中，使用再生器測試單元 (RTU) 及典型反應評估本發明之方法將自以部份或不完全燃燒模式操作之 FCCU 再生器排放之氣相還原氮種類轉化成分子氮之效率。RTU 為一種特別地設計模擬 FCCU 再生器操作之裝置。RTU 詳述於 G. Yaluris 與 A.W. Peters 之 "Studying the Chemistry of the FCCU Regenerator Under Realistic Conditions," Designing Transportation Fuels for a Cleaner Environment, 編者 J.G. Reynolds 與 M.R. Khan, 第 151 頁, Taylor & Francis, 1999, ISBN: 1-56032-813-4, 其在此併入作為參考。

測定本發明之方法轉化氣相還原氮種類而不將此種類轉化成 NO_x 之 RTU 中典型反應為，在 CO 及各種量之 O_2 存在下，關於測試添加劑之累積裂解觸媒之 NH_3 反應。在此實驗中， NH_3 代表氣相還原氮種類，及 CO 與 O_2 代表一般在以部份燃燒操作之 FCC 單元再生器中發現之其他還原劑與氧化劑。隨著反應器中之 O_2 含量改變，可模擬在再生器至再生器或相同再生器內部可能遭遇之各種還原/氧化條件。除了 NH_3 轉化率，此實驗之主要測量為有多少 NH_3 轉化成 NO_x (如果有)。希望後者轉化在反應器中最廣泛範圍之 O_2 量儘可能低。

本發明之方法在以部份燃燒模式操作之 FCCU 再生器中轉化 NO_x 之效率係在 RTU 中，藉由測量添加劑以 CO (在每種 FCCU 再生器中常見之還原劑) 還原 NO_x 之活性而測定。此測試之主要測量為 NO_x 轉化率。希望在廣泛範圍之 O_2

量得到成爲氮之高 NO_x 轉化率。

氣相還原氮種類爲用於將 NO_x 還原（在其形成後）之還原劑。添加劑催化此反應同時將還原之氮種類轉化成分子氮之能力係藉由在 RTU 中，測量其在模擬以部份燃燒操作之再生器中可能之還原/氧化條件之各種 O_2 含量下，轉化 NH_3 與 NO_x 之活性而測定。在此實驗中希望得到成爲氮之高 NO_x 轉化率。

實例 1

製備具以下分析值之微球形粒狀撐體材料：2.3%之全部揮發物，及約 4.5% SiO_2 、5% Na_2O 、16.8% CeO_2 、與 73% Al_2O_3 ，及 140 平方米/克之 BET 表面積，作爲用於製備本發明之 NO_x 組成物之鹼材料。由具有 20 固體%可膠溶氧化鋁（Versal-700 氧化鋁粉末，得自 LaRoche Industries, Inc.，99% Al_2O_3 、30%水分）之水性氧化鋁漿液製備漿液。使用 31.6 磅氧化鋁粉末製備氧化鋁漿液。將 3.87 磅氫氧化鈉水溶液（50% NaOH ）加入此氧化鋁漿液。其次將 10.4 磅碳酸鈾結晶（得自 Rhone Poulenc, Inc.，96% CeO_2 、4% La_2O_3 、50%水分）加入此漿液。將此漿液以足以使漿液之固體濃度爲 12% 之量之水稀釋。最後將 3.38 磅 Nalco 1140 離子交換矽膠（得自 Nalco Chemicals Co.）加入此漿液。將混合物攪拌以確保良好之混合，然後在攪拌之介質研磨機中研磨以將黏聚物降至實質上小於 10 微米。然後將研磨混合物噴灑乾燥，而形成約 70 微米微球，然後在約 650°C 煨燒以去除揮發物。

實例 2

依照在實例 1 製備之鹼材料製備添加劑 A。將 80.0 克鹼材料置於機械轉動器上之傾斜燒杯中。藉由稱重 0.1715 克含 22.79% 鉑之二氫氧化鉑四胺水溶液且以 DI 水稀釋成總共 100 克，而製備鉑浸漬溶液。然後經霧氣噴灑噴嘴系統逐漸噴灑 50 克稀 Pt 溶液而將鹼材料而浸漬。此濕浸漬鹼材料在 120°C 烤箱中乾燥過夜。乾燥團塊為大塊之形式，而且在 650°C 煨燒 2 小時前首先在摻合器中研磨及篩選，以使硝酸鹽分解及去除揮發物。所得材料含：72.5% Al_2O_3 、4.4% SiO_2 、5% Na_2O 、18.8% CeO_2 、331 ppm Pt，而且具有 135 平方米/克之 BET 表面積及 58 微米之平均粒度。

實例 3

如實例 2 所述製備添加劑 B，除了將製備之鉑浸漬溶液以 DI 水稀釋至總共 50 克，然後經霧氣噴灑噴嘴系統逐漸噴灑全部之後者稀 Pt 溶液而將鹼材料浸漬。所得材料含：72.8% Al_2O_3 、4.4% SiO_2 、5.1% Na_2O 、17% CeO_2 、688 ppm Pt，而且具有 141 平方米/克之 BET 表面積及 58 微米之平均粒度。

實例 4

依照美國專利第 6,280,601 B1 號製備添加劑 C。此添加劑具有以下之分析值：5.8% 之全部揮發物，及約 4.9% SiO_2 、4.9% Na_2O 、21.2% CeO_2 、68.7% Al_2O_3 、970 ppm Pd，而且具有 167 平方米/克之 BET 表面積及 90 微米之平均粒度。

實例 5

比較各在實例 2、3 與 4 製備之添加劑 A、B 與 C、及僅裂解觸媒、與馬里蘭州 Columbia 之 Grace Davison 銷售之商業含鉑燃燒促進劑 CP-3[®]（鉑於氧化鋁上），在各種氧含量自以部份燃燒操作之 FCCU 再生器去除 N₂ 以外之氣相還原氮種類之效率。

此實驗係藉由在 595°C 煅燒添加劑 2 小時而進行。在煅燒後，將添加劑以 0.5% 之含量摻合已在具 100% 蒸氣之流體化化床反應器中以 816°C 鈍化 4 小時之 FCC 觸媒。然後在 700°C 將單獨或摻合添加劑之裂解觸媒進料至 RTU 反應器。反應器之氣體進料為 NH₃ 與 CO 之混合物，其含 5000 至 5500 ppm CO、約 600 ppm NH₃、以 4% O₂ 於 N₂ 中加入之各種量之 O₂，其餘為氮。含 O₂ 氣體進料以外之全部氣體進料速率為 1000-1100 sccm。CO 燃燒促進劑 CP-3[®] 係以 0.25% 之添加劑含量測試。結果記錄於以下之第 1 圖及第 2 圖。

第 1 圖顯示，在模擬部份燃燒之低氧含量，相較於僅裂解觸媒或含鉑燃燒促進劑 CP-3[®] 時，使用含鉑與鈀之添加劑 A、B 與 C 對於還原氮非常有效。此外，第 2 圖顯示，在部份燃燒條件下，此添加劑對於將氨還原成分子氮因而防止氨轉化成 NO_x 呈現增加之活性。未偵測到其他之氧化氮（例如，NO₂ 或 N₂O），表示 NH₃ 轉化成分子氮。

實例 6

比較各在實例 2、3 與 4 製備之添加劑 A、B 與 C、及僅裂解觸媒與商業含鉑燃燒促進劑 CP-3[®]，在各種氧含量反

應 NH_3 與 NO_x 而減少來自以部份燃燒模式操作之 FCCU 再生器之 NH 排放之活性。

此實驗係如實例 5 而進行，除了進料至反應器之氣體混合物含約 1000 ppm NH_3 與 500-550 ppm NO_x 、及各種量之氧，其餘為氮。結果記錄於以下之第 3 圖及第 4 圖。

在高溫時， NH_3 與 O_2 反應形成 N_2 或 NO_x 。在經常用於減少 NO_x 之非催化法中， NH_3 亦可在氣相與 NO_x 反應。然而，第 3 圖及第 4 圖之資料顯示，依照本發明之方法，添加劑 A、B、與 C（程度較低）在低氧含量顯示增強之氮成為 NO_x 之轉化。未偵測到其他之氧化氮，如， NO_2 或 N_2O ，表示 NH_3 轉化成分子氮。

實例 7

藉由在各種氧含量測量觸媒及添加劑在 CO 存在下將 NO_x 轉化成 N_2 之活性，比較添加劑 A、B 與 C 在以部份燃燒操作之 FCC 單元再生器中形成後、及僅裂解觸媒與商業含鉑燃燒促進劑 CP-3®之活性。

此實驗係在實例 5 與 6 所述之 RTU 中進行，除了進料至 RTU 反應器之氣體為含 500-550 ppm NO_x 及 5000-5500 CO、以 4% O_2/N_2 加入之各種量之氧，其餘為氮之混合物。結果記錄於以下之第 5 圖。

第 5 圖顯示，在模擬部份燃燒之低氧含量，添加劑 A、B 與 C 對於去除 NO_x 比僅觸媒或鉑為主燃燒促進劑 CP-3®更有效。

實例 8

比較添加劑 C、及僅裂解觸媒、與 Grace Davison (馬里蘭州 Columbia 之 W.R. Grace & Co.-Conn. 之事業單位) 銷售之商業含鉑燃燒促進劑 CP-5[®] (鉑於氧化鋁上)，自 FCCU 再生器去除 HCN 之活性。

裂解觸媒在具 100% 蒸氣之流體化化床反應器中於 816°C 鈍化 4 小時，及在 DCR 中焦化。DCR 之說明詳述於 G.W. Young 之 "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory"，其在 Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology 一書中，編者 J. S. Magee 與 M. M. Mitchell, Jr.，Studies in Surface Science and Catalysis 第 76 卷，第 257 頁，Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8，該參考資料在此併入作為參考。

在 DCR 中焦化後，觸媒具有 1.2-1.5 重量%之煤焦。將約 20 克之單獨或加入 0.5 重量%添加劑 C 或燃燒促進劑之焦化裂解觸媒裝入 RTU。至 RTU 反應器之氣流為約 800 sccm，其含約 5% O₂，其餘為氮。依照熟悉此技藝者已知之實驗步驟，如溫度設計氧化或 TPO，及由室溫開始，以約 9°C/分鐘之速率升溫而將反應器加熱至約 780°C，同時使上述氣體連續地流入 RTU 反應器中。在此實驗時，將含碳、氫、氮、及硫煤焦種類逐漸地燃燒而排放 CO₂、CO、SO₂、還原氮種類 (如 HCN、NO、及一些 N₂O)。藉由在 TPO 實驗期間將偵測器信號積分，而可測量各種氣相種類之量。結果記錄於以下表 I:

表 I

在 RTU 反應器流出物中偵測到之種類之總量 (a.u.)

種類	裂解觸媒	CP-5	添加劑 C
HCN	29066	8475	7038
NO	3966	36165	24476
N ₂ O	3583		

圖式簡單說明

第 1 圖為比較 RTU 中氮轉化率降低之圖表，其中氮與 CO 係在添加劑 A、B 與 C、僅 FCC 觸媒、及商業燃燒促進劑 CP-3[®]存在下，在各種反應器進料中氧含量反應。

第 2 圖為比較 RTU 中氮成爲 NO_x 之轉化率之圖表，其中氮與 CO 係在添加劑 A、B 與 C、僅 FCC 觸媒、及商業燃燒促進劑 CP-3[®]存在下，在各種反應器進料中氧含量反應。

第 3 圖為比較 RTU 中之氮轉化率之圖表，其中氮與 NO_x 係在添加劑 A、B 與 C、僅 FCC 觸媒、及商業燃燒促進劑 CP-3[®]存在下，在各種反應器進料中 O₂ 含量反應。

第 4 圖為比較 RTU 中之 NO_x 轉化率之圖表，其中氮與 NO_x 係在添加劑 A、B 與 C、僅 FCC 觸媒、及商業燃燒促進劑 CP-3[®]存在下，在各種反應器進料中 O₂ 含量反應。

第 5 圖為比較 RTU 中之 NO_x 成爲分子氮之轉化率之圖表，其中氮與 CO 係在添加劑 A、B 與 C、僅 FCC 觸媒、及商業燃燒促進劑 CP-3[®]存在下，在各種反應器進料中 O₂ 含量反應。

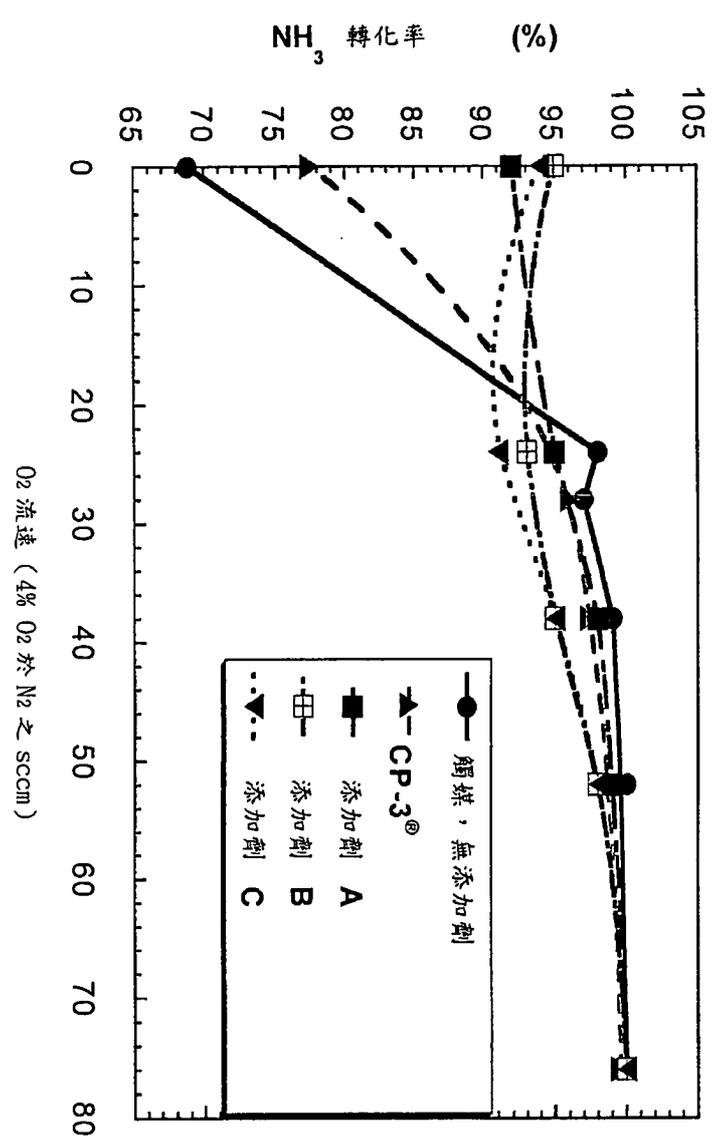
伍、中文發明摘要：

減少以部份或不完全燃燒模式操作之 FCC 再生器之廢氣中氣相還原氮種類之排放，係藉由以具有將氣相氮種類還原成分子氮之能力之氧化性觸媒 / 添加劑接觸廢氣而完成。氧化性觸媒 / 添加劑之可流體化顆粒係隨累積之 FCC 觸媒在全部之部份或不完全燃燒 FCC 單元中循環。將具有減少氣相還原氮種類與 NO_x 含量之煙道氣送至下游 CO 鍋爐，較佳為低 NO_x CO 鍋爐。在 CO 鍋爐中，隨 CO 氧化成 CO_2 ，降低量之氣相還原氮種類為氧化成 NO_x ，因而使排放至環境中之總 NO_x 量減少。

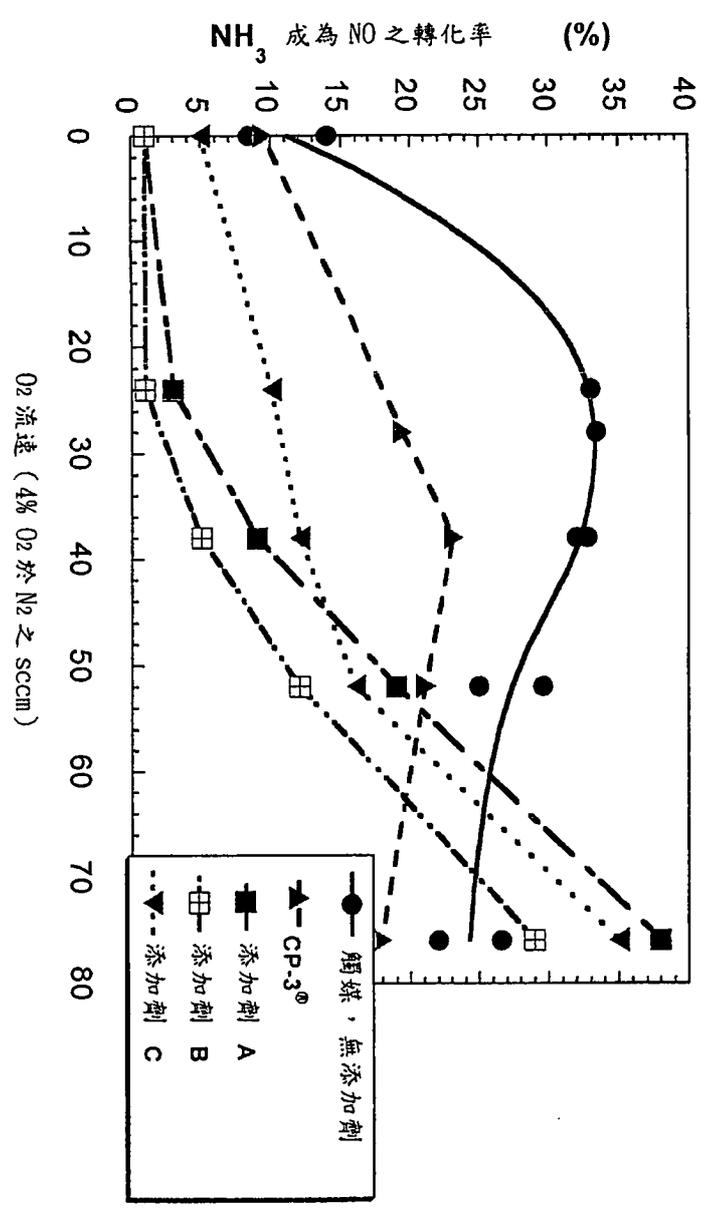
陸、英文發明摘要：

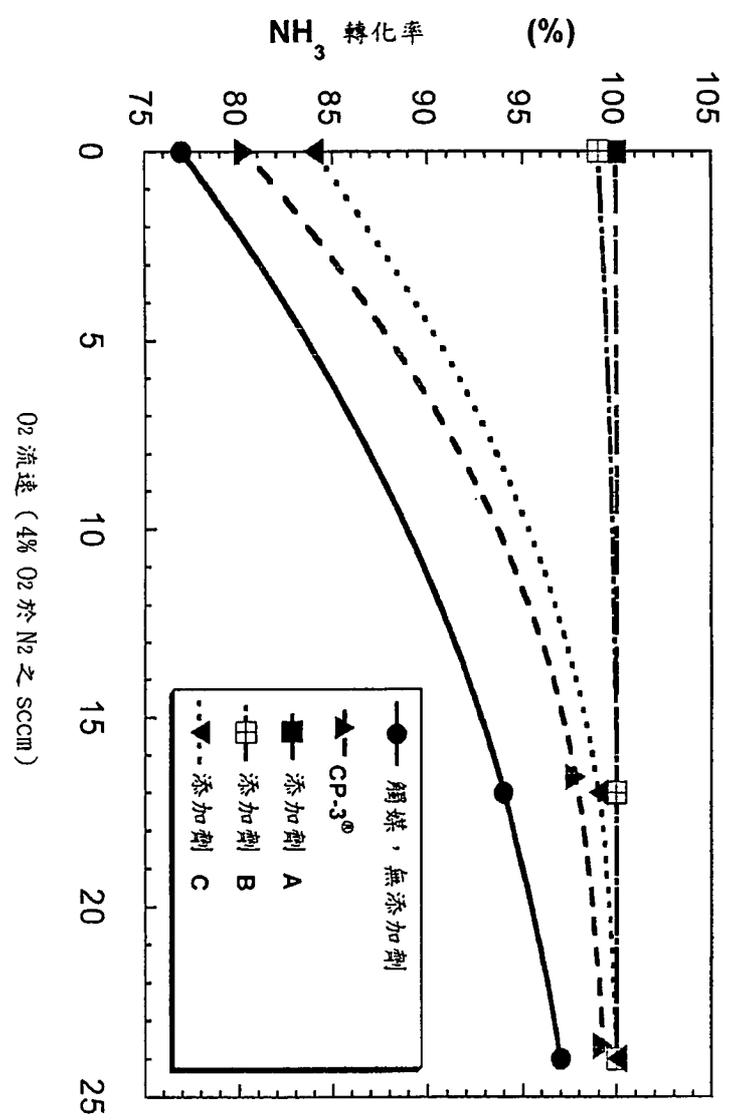
Reduced emissions of gas phase reduced nitrogen species in the off gas of an FCC regenerator operated in a partial or incomplete mode of combustion is achieved by contacting the off gas with an oxidative catalyst/additive composition having the ability to reduce gas phase nitrogen species to molecular nitrogen. Fluidizable particles of the oxidative catalyst/additives are circulated throughout the partial or incomplete burn FCC unit along with the FCC catalyst inventory. The flue gas having a reduced content of gas phase reduced nitrogen species and NO_x is passed to a downstream CO boiler, preferably a low NO_x CO boiler. In the CO boiler, as CO is oxidized to CO_2 , a reduced amount of gas phase reduced nitrogen species is oxidized to NO_x , thereby providing an increase in the overall reduction of NO_x emitted into the environment.

第 1 圖

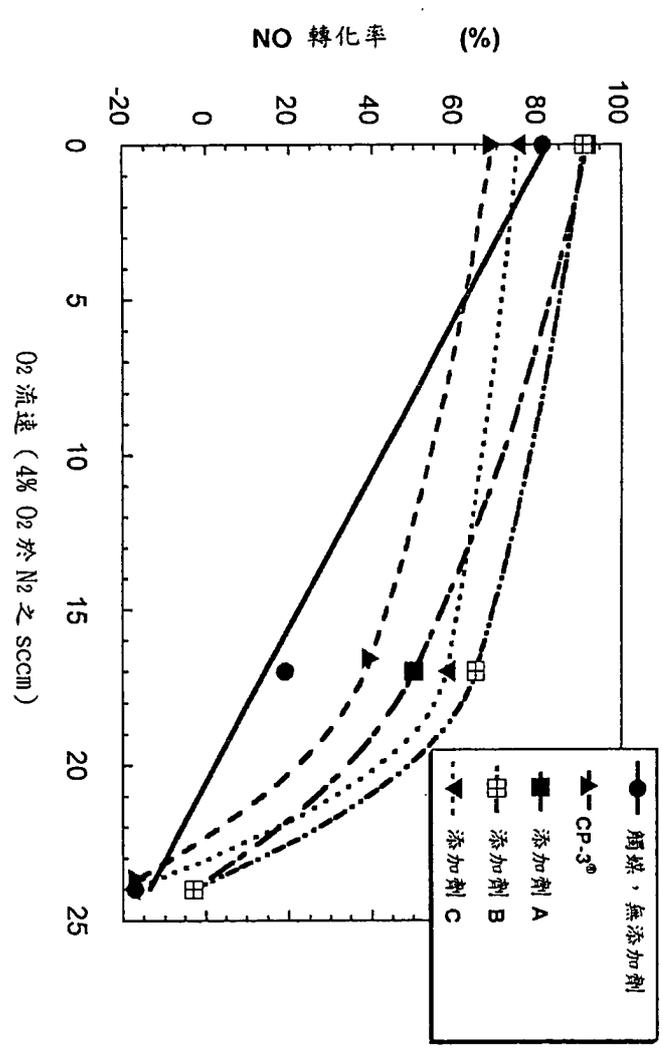


第 2 圖

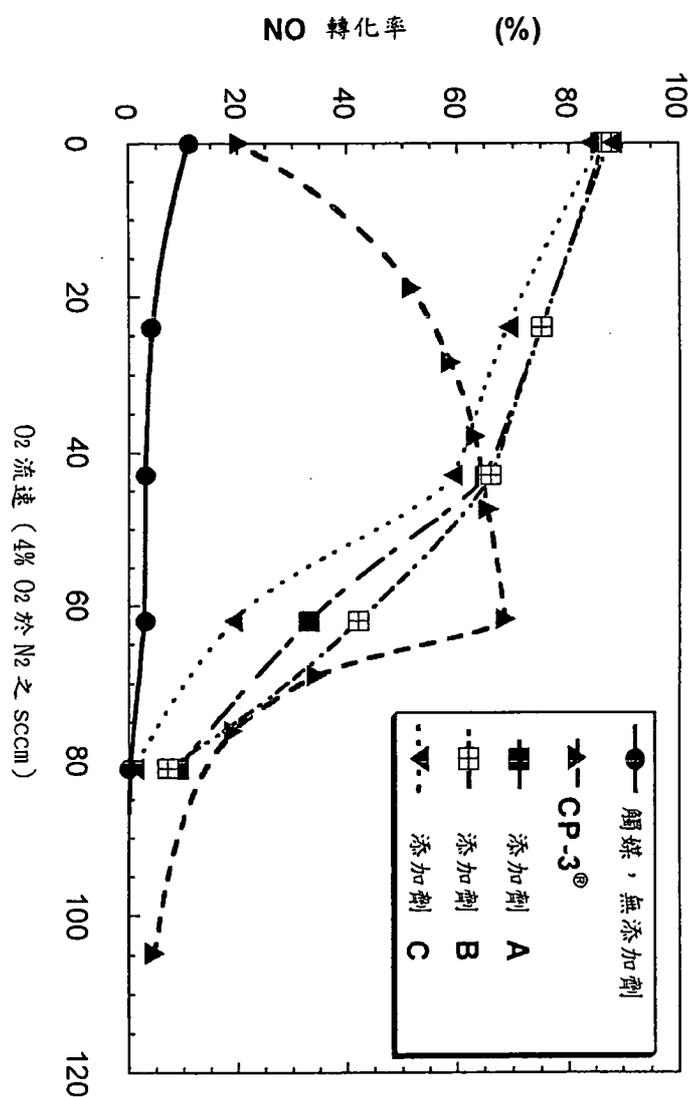




第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

發明專利說明書

(2010年9月17日修正)

※ 申請案號： 92129005

※ 申請日期：

※IPC 分類：

壹、發明名稱：(中文/英文)

部分焚燒 FCC 法中氣相還原氮種類之還原

REDUCTION OF GAS PHASE REDUCED NITROGEN SPECIES IN PARTIAL BURN

FCC PROCESSES

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

W.R.康格雷氏公司

W.R. GRACE & CO. - CONN.

代表人：(中文/英文)

羅伯特 A.馬基歐/MAGGIO, ROBERT A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國馬里蘭州 21044-4098 哥倫比亞格雷氏道 7500 號

7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044-4098, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/USA

參、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1.喬治耶魯里斯/YALURIS, GEORGE

2.約翰艾倫盧迪斯/RUDESILL, JOHN ALLEN

住居所地址：(中文/英文)

1.美國馬里蘭州 21029 哥倫比亞薩里巷 6702 號

6702 Surrey Lane, Columbia, Maryland 21029, U.S.A.

2.美國馬里蘭州 21044 哥倫比亞山頂巷 10824 號

10824 Hilltop Lane, Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

年 月 日 (頁) 正本
99. 9. 17

第 92129005 號 「 部分 焚 燒 FCC 法 中 氣 相 還 原 氮 種 類 之 還 原 」 專 利 案

(2010年9月17日修正)

拾、申請專利範圍：

1. 一種降低源自流體化催化裂解單元 (FCCU) 再生區之廢氣中氣相還原氮種類含量之方法，該方法包括在催化裂解條件下，將氣相還原氮種類氧化性觸媒/添加劑組成物以足以降低存在於廢氣中之氣相還原氮種類含量（相對於存在於無氧化性觸媒/添加劑組成物之廢氣中之氣相還原氮種類之含量）之量，接觸在 FCC 法時自部份或不完全燃燒模式操作之 FCCU 再生區所排放之再生區廢氣所含之氣相還原氮種類，其中該氧化性觸媒/添加劑組成物具有約 50 至 200 微米之平均粒度，及具有在催化裂解條件下將廢氣中之氣相還原氮種類氧化成分子氮之能力，及該氧化性觸媒/添加劑組成物係隨循環之累積催化裂解觸媒，在全部 FCCU 循環。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氧化性觸媒/添加劑組成物在 FCCU 再生區中之停留時間相對於其在累積裂解觸媒之停留時間，係與累積催化裂解觸媒為實質上相同的。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中氧化性觸媒/添加劑組成物在 FCCU 再生區中之停留時間相對於其在累積裂解觸媒之停留時間為相同。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括將該具有降

低氣相還原氮種類含量之再生區廢氣送至CO鍋爐，及將具有降低NO_x排放含量之廢氣排放至大氣中。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中氣相還原氮種類包括氨。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中氣相還原氮種類包括氰化氫。
7. 如申請專利範圍第4項之方法，其中CO鍋爐為低NO_x CO鍋爐。
8. 一種降低源自流體化催化裂解單元(FCCU)再生區之廢氣中氣相還原氮種類含量之方法，該方法包括將氣相還原氮種類氧化性觸媒/添加劑組成物以足以降低存在於廢氣中之氣相還原氮種類含量（相對於存在於無氧化性觸媒/添加劑組成物之廢氣中之氣相還原氮種類之含量）之量，接觸來自FCCU再生器之含氣相還原氮種類之廢氣，該氧化性觸媒/添加劑組成物係隨累積之裂解觸媒在全部FCCU循環，而且具有在催化裂解條件下將廢氣中之氣相還原氮種類氧化成分子氮之能力。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中氧化性觸媒/添加劑組成物係隨在全部FCCU同時累積之裂解觸媒循環。
10. 如申請專利範圍第8項之方法，其中氧化性觸媒/添加劑組成物在FCCU再生器中之停留時間相對於其在累積裂解觸媒之停留時間係實質上相同。
11. 如申請專利範圍第8項之方法，其中氧化性觸媒/添加劑組成物在FCCU再生器中之停留時間相對於其在累積裂

解觸媒之停留時間係相同。

12. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其進一步包括將該具有降低氣相還原氮種類含量之再生區廢氣送至 CO 鍋爐，及將具有降低 NO_x 排放含量之廢氣排放至大氣中。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中 CO 鍋爐為低 NO_x CO 鍋爐。
14. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中氣相還原氮種類包括氨。
15. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中氣相還原氮種類包括氰化氫。
16. 一種在以部份或不完全燃燒模式下操作觸媒再生區時在煙進料成為低分子量成分之催化裂解時降低 NO_x 排放之方法，該方法包括 (a) 以氣相還原氮種類氧化性觸媒 / 添加劑組成物接觸在催化裂解單元中循環之累積裂解觸媒，(b) 使累積裂解觸媒與氧化性觸媒 / 添加劑組成物在全部流體化催化裂解單元，於以部份或不完全燃燒模式下操作之煙裂解區與觸媒再生區之間循環，以接觸含氣相還原氮種類之再生區廢氣，而提供具有降低之氣相還原氮種類含量之再生區廢氣（相對於存在於無氧化性觸媒 / 添加劑組成物之再生區廢氣），(c) 在該再生區下游提供 CO 鍋爐，該 CO 鍋爐係以有效地氧化再生區廢氣之方式操作，及 (d) 將再生區廢氣送至 CO 鍋爐而將具降低 NO_x 含量之廢氣送至大氣中。
17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中將該再生區廢氣送

至分離裝置，其中該裂解觸媒及氧化性觸媒/添加劑組成物在通過CO鍋爐前於該分離裝置中分離。

18. 如申請專利範圍第16項之方法，其中氧化性觸媒/添加劑組成物以有效地減少再生區廢氣中之氣相還原氮種類含量之量，接觸再生區廢氣。
19. 如申請專利範圍第16項之方法，其中氣相還原氮種類氧化性觸媒/添加劑組成物包括具有足以使觸媒/添加劑組成物隨累積之裂解觸媒同時在全部催化裂解單元循環之粒度之顆粒。
20. 如申請專利範圍第16項之方法，其中氧化性觸媒/添加劑組成物在再生區中之停留時間相對於累積裂解觸媒在再生區中之停留時間，為實質上相同。
21. 如申請專利範圍第16項之方法，其中氧化性觸媒/添加劑組成物在再生區中之停留時間相對於裂解觸媒在再生區中之停留時間為相同。
22. 如申請專利範圍第19項之方法，其中氧化性觸媒/添加劑組成物具有約50至約200微米之平均粒度。
23. 如申請專利範圍第16項之方法，其中催化裂解法為流體化催化裂解法。
24. 如申請專利範圍第16項之方法，其中氣相還原氮種類包括氨。
25. 如申請專利範圍第16項之方法，其中氣相還原氮種類包括氰化氫。
26. 如申請專利範圍第16或17項之方法，其中CO鍋爐為低NO_x

CO鍋爐。

27. 如申請專利範圍第 1、8 或 16 項中任一項之方法，其中氣相還原氮種類氧化性觸媒/添加劑組成物包括 (a) 至少 1 重量%之實質上不含沸石之酸性金屬氧化物（測為氧化物）；(b) 至少 0.5 重量%之金屬成分（測為氧化物），其係選自鹼金屬、鹼土金屬、及其混合物；(c) 至少 0.1 重量%之稀土或過渡金屬儲氧金屬氧化物成分（測為氧化物）；及 (d) 至少 0.1 ppm 之貴重金屬成分（測為金屬），其係選自 Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Re、及其混合物，所有之百分比均以氧化性觸媒/添加劑組成物之總重量計。
28. 如申請專利範圍第 1、8 或 16 項中任一項之方法，其中氣相還原氮種類氧化性觸媒/添加劑組成物包括 (1) 酸性氧化物撐體；(2) 約 1-10 重量份（測為金屬氧化物）之至少一種鹼金屬、鹼土金屬或其混合物；(3) 至少 1 重量份之 CeO_2 ；及 (4) 約 0.01-5.0 重量份（測為金屬氧化物）之 Cu 或 Ag，成分 (2)-(4) 之所有該重量份係以每 100 重量份該酸性金屬氧化物撐體材料計。
29. 如申請專利範圍第 1、8 或 16 項中任一項之方法，其中氣相還原氮種類氧化性觸媒/添加劑組成物包括至少一種含金屬尖晶石，其包括第一金屬及具有高於該第一金屬價數之價數之第二金屬、至少一種該第一與第二金屬以外之第三金屬成分、及至少一種該第一、第二與第三金屬以外之第四金屬成分，其中該第三金屬係選自第 Ib 族金屬、第 IIB 族金屬、第 VIA 族金屬、稀土金屬、鉑族金屬

- 、及其混合物，而且該第四金屬係選自鐵、鎳、鈦、鉻、錳、鈷、鎳、錫、鉍、鉬、銻、釩、及其混合物。
30. 如申請專利範圍第 1、8 或 16 項中任一項之方法，其中氣相還原氮種類氧化性觸媒/添加劑組成物包括 (1) 含至少 50 重量% 氧化鋁之酸性氧化物撐體； (2) 1-10 重量% (測為金屬氧化物) 之鹼金屬、鹼土金屬或其混合物； (3) 至少 1 重量% 之 CeO_2 ； 及 (4) 0.01-5.0 重量% 之鈀，成分 (2)-(4) 之所有該重量份係以每 100 重量份該酸性金屬氧化物撐體材料計。
31. 如申請專利範圍第 1、8 或 16 項中任一項之方法，其中氣相還原氮種類氧化性觸媒/添加劑組成物為與催化裂解觸媒分離之添加劑顆粒。
32. 如申請專利範圍第 1、8 或 16 項中任一項之方法，其中氣相還原氮種類氧化性觸媒/添加劑組成物係整合至催化裂解觸媒中成為其成分。