[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/96 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380107164.4

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100377765C

[22] 申请日 2003.10.21
[21] 申请号 200380107164.4
[30] 优先权
[32] 2002.10.21 [33] US [31] 10/274,621
[86] 国际申请 PCT/US2003/033479 2003.10.21
[87] 国际公布 WO2004/037392 英 2004.5.6
[85] 进入国家阶段日期 2005.6.21
[73] 专利权人 格雷斯公司
地址 美国马里兰州
[72] 发明人 G·雅卢里斯 J·A·鲁德西尔
审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 庞立志

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图 5 页

[54] 发明名称

降低部分燃烧 FCC 工艺中的气相还原态含氮物质

[57] 摘要

通过将废气与能够使气相含氮物质还原成分子氮的氧化催化剂/添加剂组合物接触，可实现减少在部分或不完全燃烧模式下运行的 FCC 再生器的废气中的气相还原态含氮物质。 氧化催化剂/添加剂的可流化颗粒与 FCC 催化剂装料一起在整个部分或不完全燃烧的 FCC 装置中循环。 减少了气相还原态含氮物质和 NO_x 成分的烟气传送至下游的 CO 炉，优选为低 NO_x 的 CO 炉。 在该 CO 炉中，随着 CO 被氧化成 CO_2，减少量的气相还原态含氮物质被氧化为 NO_x，从而促进了排放到环境中的总 NO_x 的降低。

1. 一种用于减少来自于流化床催化裂化装置（FCCU）再生区域的废气中的气相还原态含氮物质含量的方法，所述方法包括，在催化裂化条件下将再生区域废气中包含的气相还原态含氮物质与气相还原态含氮物质氧化催化剂/添加剂组合物接触，其中所述再生区域废气是在FCC 方法中从 FCCU 的再生区域释放出的，所述氧化催化剂/添加剂组合物的量为，相对于没有所述氧化催化剂/添加剂组合物时废气中存在的气相还原态含氮物含量来说，其足以减少存在于废气中的气相还原态含氮物质的含量，所述氧化催化剂/添加剂组合物具有在催化裂化条件下将废气中的气相还原态含氮物质转化成分子氮的能力，所述再生区域在部分燃烧模式下运行或者在不完全燃烧模式下运行。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中所述氧化催化剂/添加剂组合物与裂化催化剂的循环装料一起在整个 FCCU 中循环。

3. 权利要求 2 所述的方法，其中相对于所述裂化催化剂装料的停留时间来说，所述氧化催化剂/添加剂组合物在 FCCU 的再生区域中的停留时间与催化裂化催化剂装料基本相同。

4. 权利要求 3 所述的方法，其中所述氧化催化剂/添加剂组合物在FCCU的再生区域中的停留时间相对于裂化催化剂装料的停留时间相同。

5. 权利要求 1 所述的方法，其中所述氧化催化剂/添加剂组合物的平均颗粒尺寸为约 50 至约 200μm。

6. 权利要求 1 所述的方法，进一步包括将含有降低了气相还原态含氮物质含量的所述再生区域废气传送至 CO 炉，并将具有已降低 NO_x 排放含量的废气释放到大气中。

7. 权利要求 1 所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质包括氨。

8. 权利要求 1 所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质包括氰化氢。

9. 权利要求 6 所述的方法，其中所述 CO 炉为低 NO_x 的 CO 炉。

10. 权利要求 5 所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质氧化催化剂/添加剂组合物的平均颗粒尺寸为约 55 至约 150μm。

11. 权利要求 5 所述的方法，其中所述氧化催化剂/添加剂组合物

与裂化催化剂装料一起同时在整个 FCCU 中循环。

12. 权利要求 11 所述的方法，其中所述氧化催化剂/添加剂组合物在FCCU再生器中的停留时间相对于裂化催化剂装料的停留时间来说基本上相同。

13. 权利要求 11 所述的方法，其中所述氧化催化剂/添加剂组合物在FCCU再生器中的停留时间相对于裂化催化剂装料的停留时间来说相同。

14. 权利要求 5 所述的方法，进一步包括将含有降低了气相还原态含氮物质含量的所述再生区域废气传送至 CO 炉，并将具有已降低 NO_x 排放含量的废气释放到大气中。

15. 权利要求 14 所述的方法，其中所述 CO 炉为低 NO_x 的 CO 炉。

16. 权利要求 5 所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质包括氨。

17. 权利要求 5 所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质包括氰化氢。

18. 一种当催化剂再生区域在部分或不完全燃烧模式下运行时，在将烃进料催化裂化成较低分子量成分的过程中降低 NO_x 排放的方法，所述方法包括（a）将催化裂化装置中循环的催化裂化催化剂装料与气相还原态含氮物质氧化催化剂/添加剂接触，（b）将裂化催化剂装料和氧化催化剂/添加剂组合物在整个流化床催化裂化装置中的烃裂化区域和在部分或不完全燃烧模式下运行的催化剂再生区域之间循环，以接触含有气相还原态含氮物质的废气，从而提供相对于没有所述氧化催化剂/添加剂组合物时再生区域废气中存在的气相还原态含氮物含量来说，具有降低了气相还原态含氮物质含量的再生废气，（c）在所述再生区域下游提供 CO 炉，所述 CO 炉以能有效氧化再生区域废气的方式运行，以及（d）将所述再生区域废气传送到 CO 炉，用以向大气提供具有已降低 NO_x 含量的废气。

19. 权利要求 18 所述的方法，其中将所述再生区域废气传送至分离装置中，其中在通入 CO 炉之前将所述裂化催化剂和氧化催化剂/添加剂组合物在所述分离装置中分离。

20. 权利要求 18 所述的方法，其中与再生区域废气接触的所述氧化催化剂/添加剂组合物的量可有效地减少再生区域废气中的气相还

原态含氮物质的含量。

21. 权利要求 18 所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质氧化催化剂/添加剂组合物包括了颗粒尺寸足够使该催化剂/添加剂组合物与裂化催化剂装料一起同时在整个催化裂化装置中循环的颗粒。

22. 权利要求 18 所述的方法，其中所述氧化催化剂/添加剂组合物在再生区域的停留时间相对于裂化催化剂装料的停留时间来说基本上相同。

23. 权利要求 18 所述的方法，其中所述氧化催化剂/添加剂组合物在再生区域的停留时间相对于裂化催化剂装料的停留时间来说相同。

24. 权利要求 21 所述的方法，其中所述氧化催化剂/添加剂组合物的平均颗粒尺寸为约 50 至约 200μm。

25. 权利要求 18 所述的方法，其中所述催化裂化方法为流化床催化裂化方法。

26. 权利要求 18 所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质包括氨。

27. 权利要求 18 所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质包括氰化氢。

28. 权利要求 18 或 19 所述的方法，其中所述 CO 炉为低 NO_x 的 CO 炉。

29. 权利要求 1、5 或 18 所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质氧化/添加剂组合物包括：（a）以氧化物计，至少 1 wt%的基本上不含沸石的酸性金属氧化物；（b）以氧化物计，至少 0.5 wt%的金属组分，选自碱金属、碱土金属及其混合物；（c）以氧化物计，至少 0.1 wt%的稀土或过渡金属储氧金属氧化物组分；以及（d）以金属计，至少 0.1 ppm 的贵金属组分，选自 Pt，Pd，Rh，Ir，Os，Ru，Re 及其混合物，所有表示的百分比基于氧化催化剂/添加剂组合物的总重量计算。

30. 权利要求 1、5 或 18 所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质氧化/添加剂组合物包括：（1）酸性金属氧化物载体；（2）以金属氧化物计，约 1-10 重量份的碱金属、碱土金属及其混合物中的至少一种；(3)至少 1 重量份的 CeO_2；以及(4)以金属氧化物计，约 0.01-5.0

重量份的Cu或Ag，组分（2）-（4）中所有所述的重量份是以所述酸性金属氧化物载体物质为100重量份来计算的。

31. 权利要求1、5或18所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质氧化/添加剂组合物包括，至少一种含金属的尖晶石，该含金属的尖晶石包括第一金属和化合价高于所述第一金属化合价的第二金属，至少一种不同于所述第一和第二金属的第三金属组分和至少一种不同于所述第一、第二和第三金属的第四金属组分，其中所述第三金属选自Ib族金属、IIB族金属、VIA族金属、稀土金属、铂族金属及其混合物，所述第四金属选自铁、镍、钛、铬、锰、钴、锗、锡、铋、钼、锑、钒及其混合物。

32. 权利要求1、5或18所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质氧化/添加剂组合物包括（1）含至少50 wt%氧化铝的酸性氧化物载体；（2）以金属氧化物计，1-10 wt%的碱金属、碱土金属或其混合物；（3）至少1 wt%的CeO_2；以及（4）0.01-5.0份wt%的钯，组份（2）-（4）中所有的重量百分比是基于所述酸性氧化物载体物质的总重量来计算的。

33. 权利要求1、5或18所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质氧化催化剂/添加剂为与所述催化裂化催化剂分开的添加剂颗粒。

34. 权利要求1、5或18所述的方法，其中所述气相还原态含氮物质氧化催化剂/添加剂加入所述催化裂化催化剂中作为其组分。

降低部分燃烧FCC工艺中的气相还原态含氮物质

发明领域

本发明涉及一种在炼油工艺中，尤其是在流化床催化裂化（FCC）工艺中降低NO_x排放的工艺。更具体地说，本发明涉及一种降低流化床催化裂化装置（FCCU）再生器在部分或不完全燃烧模式下排出的废气中的气相还原态含氮物质（例如NH_3、HCN）的工艺。

发明背景

近年来在美国以及其它地方，人们越来越关注于工业排放的有害含氮、硫和碳的氧化物引起的大气污染问题．为了对这些问题作出响应，政府机构已在一些方面对可允许排放的一种或多种污染物做出了限制，并且很明显这些限制具有越来越严格化的趋势。

从流化床催化裂化装置（FCCU）再生器排出的烟气流中的NO_x，或称氮氧化物，是一个普遍存在的问题．流化床催化裂化装置（FCCU）可处理含氮化合物的重质烃进料，其中的部分是在其进入再生器时包含在催化剂上的焦炭中的。该焦炭氮中的一些要么在FCC再生器中，要么在下游的CO炉中被最终转变成NO_x排放物．因此，由于催化剂的再生，所有处理含氮原料的FCCU都会存在NO_x排放的问题。

在FCC工艺中，催化剂颗粒（装料（inventory））在催化裂化区域与催化剂再生区域之间反复循环。在再生期间，催化剂颗粒上的焦炭（来自于裂化反应）沉积物在高温下通过含氧气体例如空气的氧化作用而除去。焦炭沉积物的去除将催化剂颗粒的活性恢复到了使其能够在裂化反应中被再利用的程度。该焦炭去除步骤在有氧气的条件下的很大范围内都可实现。处于最小值时，典型的是至少有足够的氧气以将所有的焦炭转变为CO和H_2O。处于最大值时，存在的氧气量等于或大于将所有焦炭氧化成CO_2和H_2O所需要的量。

在用足够的空气将催化剂上基本上全部焦炭转化为CO_2和H_2O的FCC装置中，从再生器排出的废气中会含有“过量氧气”（典型地占废气总量的0.5至4%）。这种燃烧运行模式通常称为“完全燃烧”。当流化床催化裂化装置（FCCU）再生器处于完全燃烧模式下的操作状态

时，再生器中的条件可用于大部分的氧化。也就是说，至少有足够量的氧气可以转化（燃烧）全部的还原态气相物质（例如 CO、氨、HCN），无论这是否实际发生于这些物质在再生器中的停留时间的期间内。在这些条件下，基本上所有在 FCCU 提升管中的裂化工艺过程中与焦炭一起沉积在催化剂上的氮最终都被转化成分子氮或者 NO_x 并同废气一道离开再生器。不同于分子氮，转化成 NO_x 的焦炭氮的量依赖于 FCCU，尤其是再生器的设计、条件和运作，但典型地是大部分的焦炭氮以分子氮的形式离开再生器。

另一方面，当加入 FCCU 再生器的空气量不足以将裂化催化剂上的焦炭完全氧化成 CO_2 和 H_2O 的时候，则该焦炭中的一些残留在催化剂上，此时燃烧的焦炭中的碳大部分仅仅被氧化为 CO。当 FCCU 在这种模式下运行时，氧气可能会也可能不会存在于再生器的废气中。然而，假如再生器废气中有氧气存在，根据化学计算法：

$$CO+1/2O_2 \rightarrow CO_2$$

其通常也不足以将所有气流中的 CO 转化成 CO_2。这种运行模式通常称为“部分燃烧”。当 FCCU 再生器处于部分燃烧模式下的操作状态时，所生成的 CO，一种公知的污染物，就不能不经过处理而释放到大气中。为了将 CO 从再生器废气中去除，并且实现回收其燃烧所产生的热量的益处，炼厂一般在外加燃料和空气帮助下，在通常被称作“CO 炉”的燃烧器中，燃烧再生器废气中的 CO。通过燃烧 CO 所回收的热量用来产生蒸汽。

当再生器在部分燃烧模式下运行时，再生器中的条件全面降低，其中由空气加入的氧气已被消耗而 CO 浓度已经积累。也就是说，没有足够的氧气来转化/燃烧所有的还原物质，不管是否还有一些氧气实际存在。在这些条件下，一些焦炭氮被转化成所说的“气相还原态含氮物质”，例如氨和 HCN。NO_x 有时也会存在于部分燃烧再生器的废气中，但是通常只是少量。当这些气相还原态含氮物质与余下的再生器废气一同在 CO 炉中燃烧时，它们可被氧化成 NO_x，之后排放到大气中。该 NO_x 与在 CO 炉燃烧器中由空气 N_2 氧化形成的任何“热” NO_x 一起构成了 FCCU 装置在部分或者不完全燃烧模式下运行时的总 NO_x 排放。

FCCU 再生器也可以设计并运行一种介于完全燃烧和部分燃烧模式之间的“不完全燃烧”模式。出现这种中间状态的例子有，当 FCCU 再生器中产生了足够的 CO 而需要使用 CO 炉时，但由于加入的空气量足够大以致使装置接近于完全燃烧的运行模式，因而废气中存在大量的氧气并且再生器的大部分实际是在完全氧化性的条件下运行的。在这种情况下，虽然废气中仍然存在气相还原态含氮物质，但也存在大量的 NO_x。大多数情况下，大部分该 NO_x 不会在 CO 炉中被转化，并最终被排放到大气中。

FCCU 运行还有另一种燃烧模式是在与相对少量的过量氧气和/或空气与焦炭化催化剂的混合不充分时的看似完全燃烧的模式。在这种情况下，再生器中的大部分可能处于还原状态下，即使整个再生器看似在氧化。在这些情况下，还原态含氮物质可能在再生器废气中伴随着 NO_x 存在。

人们已经提出多种催化工艺来控制离开 FCCU 再生器的烟气中的 NO_x 排放。

例如，新近专利，包括美国专利 6280607、6129834 和 6143167，已提出使用 NO_x 脱除组合物来减少来自于 FCCU 再生器的 NO_x 排放。美国专利 6165933 也公开了一种 NO_x 还原组合物，其促进了 FCC 催化剂再生工艺步骤中的 CO 燃烧，而同时降低了在再生步骤中所排放的 NO_x 水平。在这些专利中所公开的 NO_x 组合物可用作添加剂，其随着 FCC 催化剂装料而被循环利用或者作为 FCC 催化剂整体的一部分加入。

在美国专利 4290878 中，通过向燃烧促进剂上添加比 Pt 的量更少的铱或铑，在铂促 CO 氧化促进剂存在的情况下，来控制完全燃烧再生器中的 NO_x。

美国专利 4973399 公开了适用于减少完全 CO-燃烧模式下运行的 FCCU 装置再生器中的 NO_x 排放的载铜沸石添加剂。

美国专利 4368057 教导了通过将 NH_3 和足量的 NO_x 反应来除去气体燃料的 NH_3 污染。

然而，上述现有技术没有意识到这样一种 FCC 工艺，其中在部分或不完全燃烧模式下运行的 FCCU 再生器的烟气中的气相还原态含氮物质，例如 NH_3 和 HCN，的量最小化。

在控制部分或不完全燃烧模式下运行的 FCC 再生器中的氮释放方

面的努力是公知的。

例如，美国专利 5021144 公开了通过加入大量过量的一氧化碳（CO）氧化促进剂，足够防止再生器的稀释阶段的二次燃烧，从而减少部分燃烧模式下运行的 FCC 再生器中的氨的工艺。

美国专利 4755282 公开了一种工艺，用于减少在部分或不完全燃烧模式下运行的 FCCU 再生器的再生区废气中的氨含量。该工艺需要以预定的供给速度将微细尺寸，即 10 到 40 微米的氨分解催化剂传送到 FCCU 的再生区，或者与来自 FCCU 再生区的废气的混合物中，这样由于这种微细尺寸的氨分解催化剂颗粒的快速淘析，在紧密的再生器催化剂床上该分解催化剂的停留时间相对于较大的 FCC 催化剂颗粒来说较短。该微细尺寸的被淘析的分解催化剂颗粒被第三阶段的旋风分离器所捕获并回收到 FCCU 的再生器中。该分解催化剂可以是分散在无机载体上的贵金属族。

美国专利 4744962 解释了一种减少 FCCU 再生器烟气中的氨的后处理工艺。该后处理工艺涉及处理再生器烟气以便在该气体离开 FCCU 再生器之后而在通过 CO 炉之前减少氨含量。

在炼油工业中仍需求改善的 FCC 工艺，其使部分或不完全燃烧的 FCCU 再生器所排放的气相还原态含氮物质和 NO_x 含量最小化，该工艺应简单而不需要额外的设备、时间和花费，而这些一般是用于去除再生器废气中气相还原态含氮物质的现有技术 FCC 工艺所拥有的。

发明简述

人们已经开发出一种催化裂化工艺，其可以在离开再生器之前并且通入 CO 炉之前， 减少从催化裂化单元的部分或不完全燃烧再生器区域中释放的烟气中的气相还原态含氮物质，例如 NH_3 和 HCN 的含量。更有利地是，在存在一般在部分燃烧模式下运行的再生区域中发现的 CO 和其它还原剂和氧化剂的催化裂化工艺中，本发明工艺将气相还原态含氮物质转变成了分子氮，从而防止在 CO 炉中还原态含氮物质转化成 NO_x。

尽管在部分或不完全燃烧模式下运行的 FCCU 再生器具有还原性环境，但再生器中会形成一些 NO_x。除了控制气相还原态含氮物质的含量以外，本发明工艺还提高了 FCC 工艺中对部分或不完全燃烧再生器中

形成的 NO_x 的减少量。本发明工艺中使用的微粒组合物催化了 NO_x 和典型存在于 FCCU 再生器中的还原剂，例如 CO、碳氢混合物和气相还原态含氮物质之间的反应，从而形成分子氮。更有利的是，本发明的工艺提供了在 NO_x 离开再生器和通过 CO 炉并进入环境之前，对再生器中的 NO_x 的还原。

本发明工艺包括，向具有在部分或不完全燃烧模式下运行的再生器区域的催化裂化容器中提供裂化催化剂的循环装料，与具有在催化裂化条件下能够将气相还原态含氮物质排放物氧化成分子氮的氧化催化剂/添加剂组合物，并且在催化裂化工艺中，在整个裂化容器内与裂化催化剂装料同时循环该氧化催化剂/添加剂组合物。

在本发明的一个优选实施方案中，该工艺为流化床催化裂化（FCC）工艺，其中流化床催化裂化装置（FCCU）再生器在部分或不完全燃烧的模式下运行。根据本发明工艺，氧化催化剂/添加剂以如下方式与 FCC 催化剂装料一起在整个 FCCU 内循环，即催化剂/添加剂组合物在 FCCU 再生器中的停留时间相对于 FCC 裂化催化剂的停留时间相同或者基本相同。

有利的是，本发明的工艺降低了在部分或不完全燃烧模式下运行的 FCCU 再生器所释放的烟气中的气相还原态含氮物质含量的工艺。所述还原态含氮物质含量被降低了的烟气被传输到 CO 炉中。在 CO 炉中，随着 CO 被氧化成 CO_2，较少量的气相还原态含氮物质被氧化成 NO_x，因而提高了对来自 FCCU 中的 NO_x 排放物的总减少量。

因而，本发明的一个优点在于提供了一种工艺，用于减少在部分或不完全燃烧模式下运行的 FCC 装置再生器中所排出的烟气中的气相还原态含氮物质如 NH_3 和 HCN 的含量。

本发明的另一个优点在于提供了一种工艺，其通过减少和控制随再生器区域排放物一起排出的气相还原态含氮物质，来减少部分或不完全燃烧的 FCCU 再生器的废气中的 NO_x。

本发明还具有的又一个优点是提供了一种工艺，其通过利用微粒氧化催化剂/添加剂，其颗粒尺寸足够使该催化剂/添加剂与 FCC 催化剂装料同时在整个 FCCU 中循环，从而减少在部分或不完全燃烧模式下运行的 FCCU 再生器中气相还原态含氮物质如 NH_3 和 HCN 的含量。

本发明的另一个优点在于提供了一种工艺，用于减少部分或不完

全燃烧的 FCCU 再生器的废气中的气相还原态含氮物质，例如 NH_3 和 HCN，其中该气相还原态含氮物质被还原为分子氮，因而防止其转变成 NO_x。

本发明还有另一个优点在于提供了一种工艺，用于减少从 FCC 再生器流到 CO 炉的流出气流中的气相还原态含氮物质，从而随着 CO 被氧化为 CO_2，较少量的还原态含氮物质被氧化为 NO_x。

本发明的另一个优点在于提供了一种改进的 FCC 工艺，其特征在于减少了从 FCC 再生器流到 CO 炉的流出气流中的气相还原态含氮物质，其中该工艺取消了在离开 FCCU 再生器之后，对再生器烟气的后处理工艺中的额外处理设备及其步骤的需求和花费。

本发明的另一个优点在于提供了一种改进的 FCC 工艺，其特征在于减少了总 NO_x 的排放，因为减少了从 FCC 再生器流到 CO 炉的流出气流中的气相还原态含氮物质。

还有，本发明的另一个优点在于提供了一种改进的 FCC 工艺，其特征在于减少了总 NO_x 的排放，因为使用了用于减少从 FCC 再生器流到 CO 炉的流出气流中的气相还原态含氮物质的添加剂，再加上“低 NO_x”的 CO 炉（也就是一种设计成用于生成低热 NO_x 的锅炉），从而产生了比单独使用添加剂甚至更少的总 NO_x 排放量。

本发明的另一个优点在于提供了一种改进的 FCC 工艺，其特征在于，通过催化 NO_x 与典型存在于部分或不完全燃烧 FCCU 再生器中的 CO 和其它还原剂之间的反应，从而减少了来自于部分或不完全燃烧模式下运行的 FCCU 再生器的总 NO_x 排放量。

下面进一步详细描述了本发明的这些方面以及其它一些方面。

附图简述

图 1 是 RTU 中的氮转化降低对比图示，其中分别存在添加剂 A、B 和 C，单独的 FCC 催化剂，以及市售燃烧促进剂 CP-3®的情况下，在反应器进料中氨与 CO 在不同水平的氧气下反应。

图 2 是 RTU 中氨转化成 NO_x 的对比图示，其中分别存在添加剂 A、B 和 C，单独的 FCC 催化剂，以及市售燃烧促进剂 CP-3®的情况下，在反应器进料中氨与 CO 在不同水平的氧气中反应。

图 3 是 RTU 中氨转化的对比图示，其中分别存在添加剂 A、B 和 C，

单独的FCC催化剂，以及市售燃烧促进剂CP-3®的情况下，在反应器进料中氨与NO_x在不同水平的O_2中反应。

图4是RTU中NO_x转化的对比图示，其中分别存在添加剂A、B和C，单独的FCC催化剂，以及市售燃烧促进剂CP-3®的情况下，在反应器进料中氨与NO在不同水平的O_2中反应。

图5是RTU中NO_x转变成分子氮的对比图示，其中分别存在添加剂A、B和C，单独的FCC催化剂，以及市售燃烧促进剂CP-3®的情况下，在反应器进料中氨与CO在不同水平的O_2中反应。

发明详述

对本发明来说，在此使用的术语“NO_x”表示氮氧化物，例如，主要的有害氮氧化物一氧化氮（NO）和二氧化氮（NO_2），以及N_2O_4、N_2O_5及其混合物。

术语还原的“气相还原态含氮物质”在此用于表示在流化床催化裂化工艺中形成于流化床催化裂化装置再生器中的任何含氮气相物质，其中该气态物质含有标称电荷（nominal charge）小于零的氮。气相还原态含氮物质的例子包括，但不限于，氨（NH_3）、氰化氢（HCN）等等。

根据本发明工艺，在气体通入CO炉之前通过减少存在于FCCU再生器烟气中的气相还原态含氮物质的量，可将部分或不完全燃烧模式下运行的FCC工艺中释放的NO_x含量有效地降低并达到更易被接受的水平，在CO炉中随着CO被氧化为CO_2，较少量的还原态含氮物质，例如NH_3和HCN，被氧化成NO_x并被释放到大气中。通过将循环裂化催化剂装料与足以减少再生器废气中的还原性含氮物质含量的大量氧化催化剂/添加剂接触，同时使该添加剂与循环催化剂装料同时在整个FCCU中循环，就可以实现减少气相还原态含氮物质。

虽然对本发明工艺中用以去除或最小化气相还原态含氮物质的运行机制还没有确切的理解，但据信该工艺是通过两个不同的机制进行的，其中之一造成了还原态含氮物质转变为分子氮。在这两个机制之一中，气相还原态含氮物质被部分氧化成分子N_2，其根据NH_3的反应：

$$2NH_3+3/2O_2 \rightarrow 2N_2+3H_2O$$

另一选择，气相还原态含氮物质可被氧化成氮氧化物，主要为 NO。然后催化剂/添加剂催化所生成的氮氧化物发生还原，其中通过使其与存在于再生器中的一种还原剂，例如 CO 或者未转化的氨反应。此外，生成的 NO_x 可通过与再生的裂化催化剂上的焦炭进行反应而被还原。对于气相还原态含氮物质 NH_3 来说，该机制是根据以下反应方式进行的：

$$2NH_3+5/2O_2 \rightarrow 2NO+3H_2O$$

$$2NO+CO \rightarrow N_2+CO_2$$

$$2NO+2C \rightarrow N_2+2CO$$

$$2NO+C \rightarrow 2N_2+CO_2$$

$$2NH_3+3NO \rightarrow 5/2N_2+3H_2O$$

本发明工艺涉及在催化裂化工艺中循环裂化催化剂装料和气相还原态含氮物质氧化催化剂/添加剂，目前这是几乎固定不变的 FCC 工艺。为了方便起见，本发明将参照 FCC 工艺来描述，尽管现有裂化工艺也可用于较老式的移动床式（TCC）裂化工艺，只要对颗粒大小加以适当地调整以适于该工艺的需要。除了向催化剂装料中加入氧化催化剂/添加剂组合物，并在产品回收部分作一些可能的改变，如下面所讨论的，操作该工艺的方式仍没有改变。因而，可以使用传统的 FCC 催化剂，例如，具有八面沸石裂化组分的沸石基催化剂，如 seminal review 中 Venuto 和 Habib 的 Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts，Marcel Dekker，New York 1979，ISBN 0-8247-6870-1 中所述，以及许多其它资料所述，例如 Sadeghbeigi 的 Fluid Catalytic Cracking Handbook，Gulf Publ.Co.Houston，1995，ISBN 0-88415-290-1。FCC 催化剂典型地由粘合剂，通常为硅土、氧化铝或者氧化硅铝，Y 型酸性沸石活性组分，单或多基体氧化铝和/或氧化硅铝，以及填料如高岭土所组成。该 Y 型沸石可以以一种或多种形式存在，并且可以用稳定化阳离子如任何稀土元素进行超稳定化和/或处理。

较简单地说，将重质烃进料裂解为较轻质产物所采用的流化床催化裂化工艺如下进行，通过将循环式催化剂的再循环裂化工艺中的进

料与循环可流化催化裂化的催化剂装料相接触，其中该催化剂装料是由平均颗粒尺寸为约 50 至约 150μm，优选约 60 至约 100μm 的微粒所构成。所述循环式工艺中的主要步骤有：

(i) 在在催化裂化条件下运行的催化裂化区域，通常为提升管裂化区域中，通过将进料与热的再生的裂化催化剂接触，催化裂化进料原料用以产生流出物，其中流出物包含裂解产物以及含有焦炭和可汽提烃的使用过的催化剂；

(ii) 将该流出物排出并分离，通常在一个或多个旋风分离器中分离成富含裂解产物的蒸汽相和富含使用过的催化剂的固相；

(iii) 取出蒸汽相作为产物，并在 FCC 主塔和其附塔中分馏以形成气态和液态裂解产物，包括汽油；

(iv) 将所使用过的催化剂进行汽提处理，通常使用水蒸汽，以便从该催化剂中去除吸留的烃，之后使该汽提处理后的催化剂氧化再生以产生热的再生催化剂，然后将其循环送至裂化区域用于下一步进料的裂化。

适合的进料包括在催化裂解时能提供汽油或者柴油产品的石油馏分或原油残留物。也可包括沸点在约 204℃至约 816℃的合成进料，例如来源于煤炭、焦油砂或页岩油的油类。

在高分子量的烃向低分子量的烃转化中，所采用的裂化条件包括 480 至约 600℃的温度。用于烃转化的催化剂与烃的重量比预期在约为 1 比 100，优选为约 3 比 20。根据进料质量、所使用的催化剂以及装置的设计和操作，沉积在催化剂表面的焦炭的平均量为 0.5 重量%至 3.0 重量%。在内置于反应器中或者位于外部容器内的快速汽提区中来实现烃从催化剂上的快速脱离。该汽提操作是在存在水蒸气或其它惰性气体的情况下，在约 480℃至约 600℃的温度下进行的。

FCC 工艺的催化剂再生区域包括，温度在约 600℃到约 800℃的下方密相床层催化剂和温度在约 600℃至约 800℃的顶部稀释相催化剂。如本领域所公知的，催化剂再生区域可由单个或多个反应器所构成。为了去除催化剂上的焦炭，要向再生区域加入氧气。这可通过常规工艺进行，例如，在再生区域底部采用适当的喷射装置，或者如果需要的话，向再生区域的密相床层或稀释相的其它部分加入额外的氧

气。

本发明中，优选提供少于化学计量的氧气量以在部分或不完全燃烧模式下操作再生区域。对本发明来说，再生区域会在部分或不完全燃烧模式下运行，其满足下面任何一个条件：（1）没有足够的空气或氧气加入到再生器中以将使用过的裂化催化剂上的焦炭中的所有碳转化成 CO_2；（2）再生器流出物未含有足够的氧气以将再生器流出物中的所有 CO 转化成 CO_2；和/或（3）再生器流出物中存在足够量的 CO，从而在使所述 FCCU 再生器流出物排放到空气中之前，需要使用 CO 炉来处理该再生器流出物，并将包含在流出物中的 CO 转化成 CO_2。

再生区域的下游，即固体催化剂和氧化催化剂/添加剂颗粒和使用过的再生气体，含有少量的氧气，以及一氧化碳加二氧化碳，水和氮氧化物，以及气相还原态含氮物质，被传送至分离装置中。优选地，该分离装置包括一系列旋风分离器，其中颗粒会从该旋风分离器的底部落出，而再生气体将从该旋风分离器的顶部释放。在该分离装置中将该再生废气从固体颗粒中充分分离出之后，将该气体传送到 CO 炉中，其中加入了氧气以将 CO 氧化成 CO_2。CO 炉或燃烧区域典型地利用辅助燃料运行以确保 CO 完全转化为二氧化碳。CO 炉的上游或者下游，可利用静电除尘器来去除夹带在再生废气中的尘粒。也可以使用涤气器来减少该装置中排放的微粒和 SO_x。

本发明工艺中可采用的氧化催化剂/添加剂可以为任何可流化材料，其在催化裂化条件下当该催化剂/添加剂随着裂化催化剂装料一起在整个裂化装置中循环时，具有将气相还原态含氮物质氧化成分子氮的活性，其中所述气相还原态含氮物质存在于部分或不完全燃烧模式下运行的 FCCU 再生区域中所排放的废气中。典型地，催化剂/添加剂包括多孔的、无定型或晶体的、耐火支持材料，例如酸性金属氧化物、尖晶石、水滑石等等，其被至少一种金属成分助催化。适合的金属助催化剂包括但不限于，碱金属和/或碱土金属，过渡金属，稀土金属，铂族金属，Ib 族金属，IIb 族金属，VIA 族金属，锗、锡、铋、锑，及其混合物。特别优选的是铂族金属。也优选具有储氧能力的过渡金属和稀土金属。在催化裂化条件下，金属助催化剂的使用量足够用于助催化氨的氧化，以及经由 NO_x 与典型存在于部分或不完全燃烧模式下的 FCCU 再生器中的气相还原剂，如 CO、烃等之间的反应，将 NO_x 还原。

本发明工艺中适于用作氧化催化剂/添加剂的一类物质包括与本申请一并提交的USSN_____，Grace Docket No.W9556-01中所公开和描述的组合物，在此引入上述申请的全文作为参考。此类氧化催化剂/添加剂组合物典型地包括以下微粒混合物：（a）基本不含沸石的酸性金属氧化物（优选含有硅土和氧化铝，最优选含有至少50 wt%的氧化铝）；（b）碱金属（至少0.5 wt%，优选约1至约20 wt%），碱土金属（至少0.5 wt%，优选约0.5至约60 wt%）及其混合物；（c）至少0.1 wt%的稀土或过渡的金属储氧金属氧化物成分（优选为二氧化铈）；以及（d）至少0.1 ppm的贵金属成分（优选为Pt，Pd，Rh，Ir，Os，Ru，Re及其混合物）。所有表示的百分比基于氧化催化剂/添加剂组合物的总重量计算。

本发明工艺中适于用作氧化催化剂/添加剂的第二类物质包括低NO_x、CO燃烧促进剂，如美国专利6165933和6358881中公开并描述，在此引入这些专利的全文作为参考。典型地，该低NO_x、CO燃烧促进剂组合物包括（1）酸性氧化物载体；（2）碱金属和/或碱土金属或其混合物；（3）具有储氧能力的过渡金属氧化物；以及（4）钯。所述酸性氧化物载体优选含有氧化硅铝。二氧化铈是优选的储氧氧化物。优选地，该氧化催化剂/添加剂包括（1）含有至少50 wt%氧化铝的酸性金属氧化物载体；（2）以碱金属氧化物计，约占1-10重量份的至少一种碱金属、碱土金属或其混合物；（3）占至少1重量份的CeO_2；以及（4）约占0.01-5.0重量份的Pd，组份（2）-（4）的所有重量份是根据每100份所述酸性金属氧化物载体计算的。

本发明工艺中适于用作氧化催化剂/添加剂的第三类物质包括NO_x还原组合物，如美国专利6280607B1、6143167和6129834中所公开并描述，在此引入这些专利的全文作为参考。一般来说，NO_x还原组合物包含（1）酸性氧化物载体；（2）碱金属和/或碱土金属或其混合物；（3）具有储氧能力的过渡金属氧化物；以及（4）选自周期表的Ib族和IIb族的过渡金属。优选地，所述酸性氧化物载体含有至少50 wt%的氧化铝，并优选包含氧化硅铝。二氧化铈为优选储氧氧化物。在本发明的优选实施方案中，所述氧化催化剂/添加剂包括（1）含有至少50 wt%氧化铝的酸性氧化物载体；（2）以金属氧化物计，1-10 wt%的碱金属、碱土金属或其混合物；（3）至少1 wt%的CeO_2；以及（4）

以金属氧化物计，0.01-5.0份wt%选自周期表的Ib族的过渡金属，组份（2）-（4）的所有重量百分数是基于所述酸性金属氧化物载体的总重量计算的。

本发明工艺中适于用作氧化催化剂/添加剂的另一类物质包括含有贵金属的镁-铝尖晶石添加剂组合物，如美国专利4790982中所公开并描述，在此引入所述专利的全文作为参考。一般来说，这类组合物包括至少一种含金属的尖晶石，该含金属的尖晶石包括第一金属和化合价高于所述的第一金属化合价的第二金属，至少一种不同于所述第一金属和第二金属的第三金属和至少一种不同所述第一、第二和第三金属的第四金属组分，其中所述第三金属选自Ib族金属、IIb族金属、VIA族金属、稀土金属、铂族金属及其混合物，所述第四金属选自铁、镍、钛、铬、锰、钴、锗、锡、铋、钼、锑、钒及其混合物。优选地，所述含金属的尖晶石包括镁作为所述第一金属以及铝作为所述第二金属，并且在所述尖晶石中镁与铝的原子比至少为约0.17。尖晶石中的第三金属优选包含铂族金属。以单质第三金属计算，优选该第三金属组分存在的量为约0.001重量%至约20重量%，而以单质第四金属计算，所述第四金属组分存在的量为约0.001重量%至约10重量%。

本发明工艺中所使用的氧化催化剂/添加剂结合物典型地以颗粒形式存在，并且颗粒大小应足以使得组合物与裂化催化剂一起同时在整个催化裂化装置中循环。典型地，该催化剂/添加剂具有的平均尺寸为大于45□m。优选地，其平均尺寸为约50至200□m，最优选约55到150，而甚至更优选约60到120□m。该催化剂/添加剂具有的表面积为至少5 m^2/g，优选至少10 m^2/g，最优选至少30 m^2/g，而戴维逊（Davison）摩损指数（DI）为50或更小，优选20或更小，最优选15或更小。

氧化催化剂/添加剂可以作为单独的催化剂/添加剂颗粒与裂解催化剂一起使用，或者加入该裂解催化剂作为催化剂组分。在本发明的优选实施方案中，氧化催化剂/添加剂作为单独的颗粒与裂解催化剂装料一起使用，使得实现气相还原态含氮物质到氮气的最佳转化，同时保持了能接受的裂化催化剂产物的产量。

当作为单独的添加剂使用时，可以以相对于未使用催化剂/添加剂时存在的含氮物质的量来说，足以减少存在于FCCU再生器中的所述气

相还原态含氮物质含量的任何量使用氧化催化剂/添加剂，其由常规的气体分析工艺测量，包括但不限于，化学发光、UV 光谱分析以 IR 光谱分析等等。典型地，该催化剂/添加剂的用量至少为 0.01 wt%。优选地，该催化剂/添加剂的用量为约 0.01 至约 50 wt%，最优选占裂化催化装料的约 0.01 到约 20 wt%。在氧化催化剂/添加剂具有促进 CO 氧化的活性时，优选使用催化剂/添加剂的量需要防止在催化裂化装置中发生二次燃烧。氧化催化剂/添加剂的单独颗粒可通过常规的工艺加入，例如通过补充催化剂到再生器或通过其它的便利工艺。

当该氧化催化剂/添加剂组合物加入到裂化催化剂上面或当中作为其单独成分时，典型地该催化剂/添加剂的用量至少占该裂化催化剂的 0.01 重量%。优选地，催化剂/添加剂的用量占裂化催化剂的约 0.01 至 50 重量%；最优选占裂化催化剂的约 0.1 至约 20 的重量%。

除了裂化催化剂和除氨添加剂之外，催化物质的循环装料中可能存在其它的催化活性成分。这些其它物质的实例包括基于 ZSM-5 沸石的辛烷助催化剂，基于被负载的贵金属如铂的一氧化碳燃烧促进剂，烟气脱硫添加剂如 DESOX®（镁铝尖晶石），带钒底裂化添加剂，如 Krishna, Sadeghbeigi, op cit 和 Scherzer, Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts, Marcel Dekker, New York, 1990, ISSN 0-8247-8399-9 中所述。这些其它成分可以根据它们的常规量来使用。

用以最小化气相还原态含氮物质含量的本工艺的效果是减少了在部分或不完全燃烧模式下运行的 FCC 工艺中排放的 NO_x 总量。通过使用本工艺可实现 NO_x 排放的显著降低，在使用上述催化剂的优选形式的情况下持续转化，与使用常规裂化催化剂的基本情况相比，有时能降低多达约 90%。根据本发明的工艺，很容易实现 NO_x 降低 10 到 90%，如以下实施例所示。然而，正如催化剂领域的普通技术人员所知，NO_x 降低的程度依赖于这样一些因素，例如所采用的添加剂的组分和用量；FCCU 操作的设计和方式，包括但不仅限于再生器中的氧气水平和空气分布，再生器中的催化剂床深度，汽提塔操作和再生器温度；所裂解的烃进料性质；以及是否存在可能影响再生器化学反应和运行的其它催化添加剂。这样，由于每个 FCCU 的这些方面中有一些或全部不同，所以预计本发明工艺的效果在不同的装置上也会有所差异。

当本发明工艺与设计成使热 NO_x 的量降到最低的 CO 炉结合使用时，可以预计更为有利地是，总 NO_x 排放甚至将更少。典型的 FCC CO 炉是较早的技术，并且没有针对最小化热 NO_x 排放进行优化。由于来自于部分燃烧再生器废气中的 NO_x 前体，所以预计升级至低 NO_x 设计的现有水平也没什么效果。低 NO_x 燃烧器设计的工艺和特征在例如，“The John Zink Combustion Handbook”，编辑 Charles E. Baulkal, Jr., CRC 出版社 2001 年发行的恰当章节中有所描述。采用回火混合（flame back mixing）、废气循环至燃烧器补偿空气、阶段性燃料注入、空气与燃料强涡旋混合、较长冷火焰（longer cooler flames），以及这些工艺中部分或全部的组合，可避免形成高温和高度过量的氧气区域，从而使 NO_x 的形成最少化。通过最少化其中存在的可被氧化成 NO_x 的还原性含氮物质，本发明可通过改造的 FCC CO 炉来实现低 NO_x 燃烧器技术的优点。得到的结果是一种新型的低 NO_x 部分燃烧 FCC 系统，其可取消对资本和操作成本密集型系统如 SCR、SNCR、涤气器和本领域其它已知工艺的需要。

总之，以下列出的实施例并不意在限制本发明的范围。实施例包括可用于本发明工艺的氧化添加剂的制备，以及减少催化裂化环境中 NO_x 和气相还原态含氮物质对本发明工艺的评价。

为了进一步阐明本发明及其优点，给出了以下的具体实施例。所给出实施例作为本发明的具体说明。然而应该理解的是，本发明并不仅限于实施例中所列出的具体细节。

除非另有说明，实施例以及说明书其余部分中所涉及的固态物质组成或浓度的所有份额和百分比都以重量计。然而，除非另外说明，实施例以及说明书其余部分中所涉及的气态组成的所有份额和百分比都为摩尔量或以体积计。

此外，说明书或权利要求中所引用的数值范围，例如表示一组特殊特性的数值范围、度量单位、条件、物理状态或百分比的数值范围，在此意在清楚地字面引用作为参考任何落入此范围内的数值，包括如此引用的任何范围内的任何数值的子集。

实施例

实施例中利用再生器测试单元（RTU）和模型反应来评价本发明工

艺用于将在部分或不完全燃烧模式下运行的FCCU再生器中所释放的气相还原态含氮物质转化为分子氮的效率。RTU是一种特别设计的用于模拟FCCU再生器运行的设备。G. Yaluris 和 A. W. Peters "Studing the Chemistry of the FCCU Regenerator Under Realistic Condition, " Designing Transportation Fuels for a Cleaner Environment, J. G. Reynolds 和 M. R. Khan 编，第 151 页，Taylor & Francis, 1999, ISBN: 1-56032-813-4 中详细描述了 RTU，在此引入其说明作为参考。

用于测定本发明工艺转化气相还原态含氮物质但不将该物质转化成 NO_x 的效率的 RTU 中的模型反应是，在存在 CO 和不同量 O_2 的情况下测试在含有添加剂的裂化催化剂装料上进行的 NH_3 反应。在这个试验中，NH_3 代表气相还原态含氮物质，CO 和 O_2 代表在部分燃烧模式下运行的 FCC 装置再生器中典型存在的其它还原剂和氧化剂。随着反应器中氧气水平的改变，可以模拟不同再生器之间或同一再生器内部遇到的各种还原/氧化条件。除 NH_3 转化外，该试验中的测试关键度量是，有多少 NH_3 被转化成了 NO_x，如果有的话。人们期望在反应器中，对于较大范围的 O_2 量来说后者的转化尽可能的少。

在部分燃烧模式下运行的 FCCU 再生器中形成 NO_x 之后，本发明工艺转化 NO_x 的效率是通过在 RTU 中测量利用 CO 还原 NO_x 的添加剂活性来测定的，其中 CO 是在每个 FCCU 再生器中使用的普通还原剂。该测试中的关键性能度量是 NO_x 的转化。对于较大范围的 O_2 量来说，将 NO_x 转化成氮气的高转化率是理想的。

气相还原态含氮物质是一种当 NO_x 形成后可将它还原的还原剂。通过测量 RTU 中不同氧气水平下利用 NO_x 来转化 NH_3 的添加剂活性，模拟部分燃烧模式下运行的再生器中可能的还原/氧化条件，可测定添加剂催化该反应并同时将气相还原态含氮物质转化成分子氮的能力。本试验中，将 NO_x 转化成氮气的高转化率是想要的。

实施例 1

制备具有下列分析结果的微球颗粒载体物质：2.3%的总挥发物，约 4.5% 的 SiO_2，5%的 Na_2O，16.8 %的 CeO_2，73%的 Al_2O_3，以及 140m^2/g 的 BET 表面积，作为制备本发明的 NO_x 组合物的基体材料。用含有 20%

的可胶溶氧化铝固体（Versal 700 氧化铝粉，来自 La Roche Industries Inc.，99% Al_2O_3，湿度 30%）的含水氧化铝浆料制备浆料。该氧化铝浆料用 31.6 lbs 的氧化铝粉制备。向该氧化铝浆料中加入 3.871bs 的氢氧化钠水溶液（50% NaOH）。然后，向该浆料中加入 10.41bs 的碳酸铈晶体(来自 Rhone Poulenc, Inc.，96% CeO_2，4%La_2O_3，湿度 50%)。用足够的水稀释该浆料使得该浆料的固体浓度为 12%。最后，向浆料中加入 3.38 lbs 的 Nalco 1140 离子交换硅溶胶(来自 Nalco chemicals Co.)。搅拌该混合物使之混合均匀，之后在搅拌介质磨料机中研磨以便使凝集团减小到基本上小于 10μm。然后将该研磨后的混合物喷雾干燥以形成约 70 μm 的微球，之后在约 650℃下焙烧除去挥发物。

实施例 2

使用实施例 1 中制备的基体材料来制备添加剂 A。将 80g 基体材料放入机械转子上的倾斜的烧杯中。称量 0.1715g 含 22.79%铂的二羟基四胺铂水溶液并用 DI 水稀释至总量为 100g，从而制备出铂饱和溶液。然后通过空气喷雾嘴系统逐渐喷射 50g 稀释的 Pt 溶液来使基体材料被浸渍。在 120℃的烘箱中使该湿的浸渍过的基体材料干燥过夜。该干燥的结块以大块形状存在，并首先将其放在搅拌机上捣碎并筛分，之后在 650℃下焙烧两个小时以分解硝酸盐并去除挥发物。所得到的物质含有：72.5%的 Al_2O_3，4.4%的 SiO_2，5%的 Na_2O，18.8%的 CeO_2，331 ppm 的 Pt，并且 BET 表面积为 135m^2/g，平均粒度为 58 μm。

实施例 3

添加剂 B 的制备如实施例 2 中所述，除了其中所制备的铂饱和溶液是用 DI 水稀释至 50g 的总量，以及之后通过空气喷雾嘴系统逐渐喷射全部的后一种稀释 Pt 溶液来使基体材料被浸渍。所得到的物质含有：72.8%的 Al_2O_3，4.4%的 SiO_2，5.1%的 Na_2O，17%的 CeO_2，688 ppm 的 Pt，并且具有的 BET 表面积大小为 141m^2/g，平均粒度为 58 μm。

实施例 4

添加剂 C 是根据美国专利 6280601B1 的制备。该添加剂具有以下

的分析结果：5.8%的总挥发物，和约 4.9%的 SiO_2，4.9%的 Na_2O，21.2%的 CeO_2，68.7%的 Al_2O_3，970ppm 的 Pd，以及 BET 表面积大小为 167 m^2/g，平均粒度为 90 μm。

实施例 5

在不同的氧气水平下，比较了实施例 2、3 和 4 中分别制备的添加剂 A、B 和 C，与单独的裂解催化剂，以及由 Grace Davison，Columbia，MD 销售的市售含铂燃烧促进剂 CP-3®（氧化铝基铂），对去除部分燃烧模式下运行的 FCCU 再生器中除 N_2 以外的气相还原态含氮物质的效率。

该试验是通过在 595℃下焙烧添加剂 2 hrs 来实施的。焙烧之后，将添加剂以 0.5%水平与 FCC 催化剂混合，其中该催化剂已在 816℃下的流化床反应器中用 100%的蒸汽惰化了 4 小时。之后将单独的或者与添加剂混合的裂化催化剂填入 700℃温度下运行的 RTU 反应器中。供给反应器的气体为 NH_3 和 CO 的混合物，其中含有 5000 到 5500 ppm 的 CO，约 600ppm 的 NH_3，以 N_2 中含 4% O_2 加入不同量 O_2，以及余量 N_2。除含 O_2 气体供给以外所有的气体供给率都在 1000-1100 sccm。氧化铝载铂 CO 燃烧促进剂 CP-3®在 0.25%的添加量下测试。结果记录在下面的图 1 和图 2 中。

图 1 表明在模拟部分燃烧的低氧气水平下，与单独的催化剂或者含铂燃烧促进剂 CP-3®的活性相比，使用含有添加剂，即添加剂 A、B 和 C 的铂和钯，对减少氨较为高效。此外，图 2 表明在部分燃烧的条件下，添加剂显示出将氨还原为分子氮的活性提高，从而防止了氨转化成 NO_x。没有检测到其它的氮氧化物，例如 NO_2 或 N_2O，表明 NH_3 转变成了分子氮。

实施例 6

通过在不同氧气水平下 NH_3 与 NO_x 反应，比较了实施例 2、3 和 4 中分别制备的添加剂 A、B 和 C，与单独的裂解催化剂，以及市售含铂的燃烧促进剂 CP-3®，对减少来自于部分燃烧模式下运行的 FCCU 再生器中的 NO_x 的活性。

该试验的实施如同实施例 5，除了供给反应器的气体混合物含有约

1000 ppm 的 NH_3 和 500-550 ppm 的 NO_x，以及不同量的氧气与余量 N_2。结果记录在以下的图 3 和图 4 中。

在高温下 NH_3 与 O_2 反应生成 N_2 或 NO_x。NH_3 也可以在气相中与 NO_x 在无催化的工艺发生反应，其经常用于消除 NO_x。然而，图 3 和图 4 中的数据表明，根据本发明的工艺，添加剂 A，B 以及 C（其程度较低）显示出了在较低氧气水平下将氨和 NO_x 转化成分子氮的转化能力的提高。没有检测到其它的氮氧化物，例如 NO_2 或 N_2O，表明 NH_3 转化成了分子氮。

实施例 7

通过存在 CO 的情况下在不同氧气水平测量催化剂和添加剂将 NO_x 转化成 N_2 的活性，比较了 NO_x 在部分燃烧模式下运行的 FCC 装置再生器中生成后，实施例 2、3 和 4 中分别制备的添加剂 A、B 和 C，与单独的裂解催化剂，以及市售含铂的燃烧促进剂 CP-3® 在减少 NO_x 方面的活性。

该试验在如实施例 5 和 6 所述的 RTU 中进行，除了供给 RTU 反应器的气体为含有 500-550 ppm 的 NO 和 5000-5500 的 CO 的混合物，在不同氧气水平下和余量的 N_2。结果记录在图 5 中。

图 5 表明在模拟部分燃烧的低氧气水平下，添加剂 A，B 和 C 比单独的催化剂或者铂基燃烧促进剂 CP-3® 能更有效地在去除 NO_x。

实施例 8

比较了用于从 FCCU 再生器中去除 HCN 的添加剂 C 的活性与单独的裂解催化剂以及由 W. R. Grace & Co-Conn.， Columbia，MD 的一个商业机构（Grace Davison）所销售的含铂燃烧促进剂 CP-5®（氧化铝载铂）的活性。

该裂化催化剂已在 816℃下的流化床反应器中用 100%的蒸汽惰化了 4 小时，并在 DCR 中焦化。DCR 在 G. W. Young，的 “Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory，” in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology，J. S. Magee 和 M. M. Mitchell，Jr.编，Studies in Surface Science and Catalysis 卷 76，第 257 页，Elsevier Science Publishers B. V.

Amsterdam 1993, ISBN0-444-89037-8 中有详细的描述，在此引入所述参考资料作为参考。

在 DCR 中被焦化之后，该催化剂含有约 1.2-1.5 wt%的焦炭。将约 20g 焦化的裂化催化剂单独地或者与添加了 0.5 wt%的添加剂 C 或燃烧促进剂一起加载到 RTU 中。加到 RTU 反应器中的气流约为 800sccm，含有约 5%的 O_2 与余量的 N_2。接着用本领域的技术人员所公知的试验步骤如程序化升温氧化法或 TPO，并从室温开始，通过升温将反应器以约 9℃/min 的速度加热至 780℃，同时连续地向 RTU 反应器吹入前述的气体。在该试验中，焦炭中所含的碳、氢、氮和硫被逐渐燃烧释放出 CO_2、CO、SO_2、还原性含氮物质如 HCN、NO 以及一些 N_2O。通过在 TPO 试验过程中汇总检测器信号，我们能够测出所生成的各种气相物质。结果记录在下表中：

表 I

RTU 反应器流出物中测得的物质总量（a.u.）

物质	裂化催化剂	CP-5	添加剂 C
HCN	29066	8475	7038
NO	3966	36165	24476
N_2O	3583		

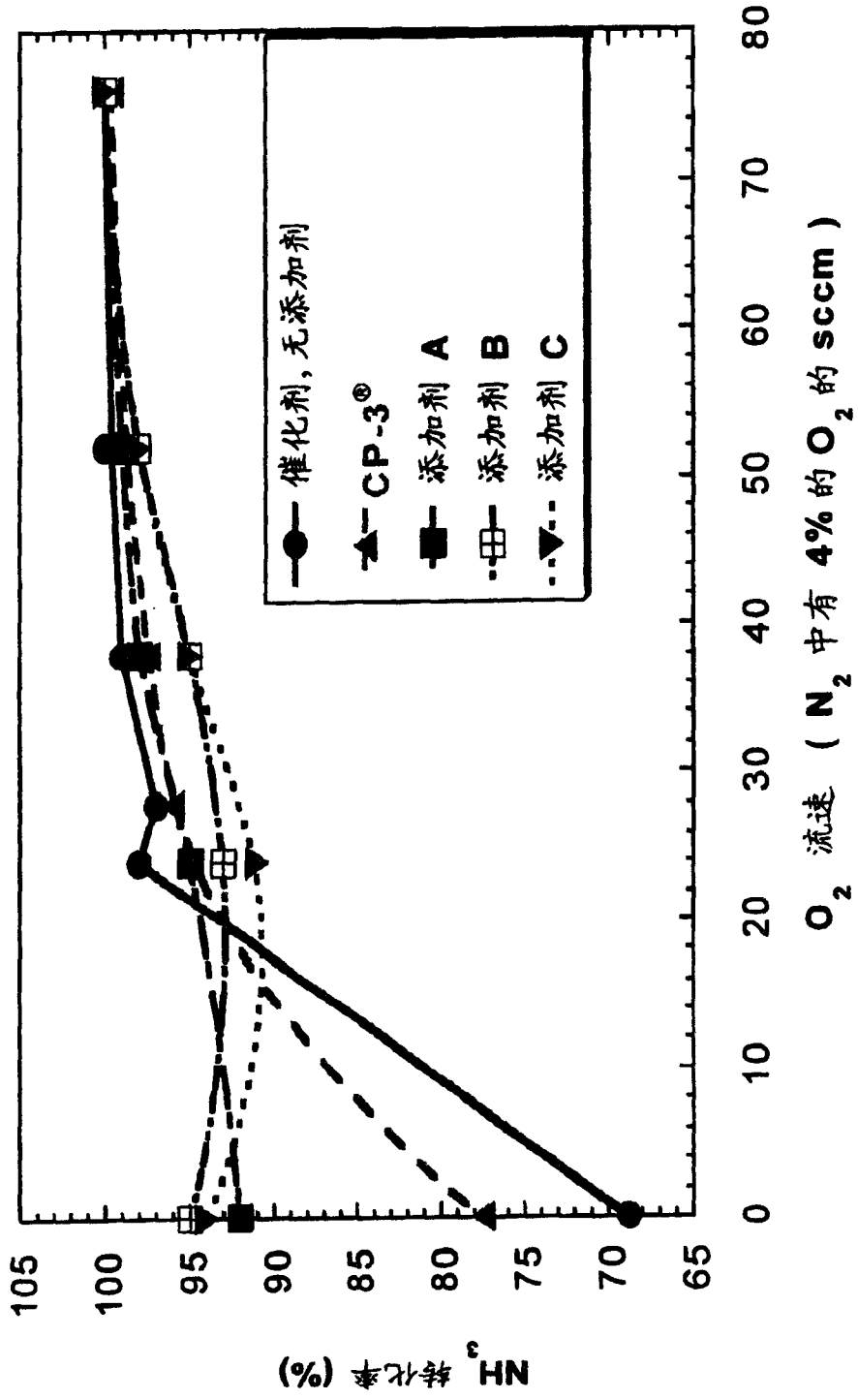

催化剂，无添加剂
CP-3®
添加剂 A
添加剂 B
添加剂 C
NH3 转化率 (%)
105
100
95
90
85
80
75
70
65
0
10
20
30
40
50
60
70
80
O2 流速（N2 中有 4% 的 O2 的 sccm）

图 1

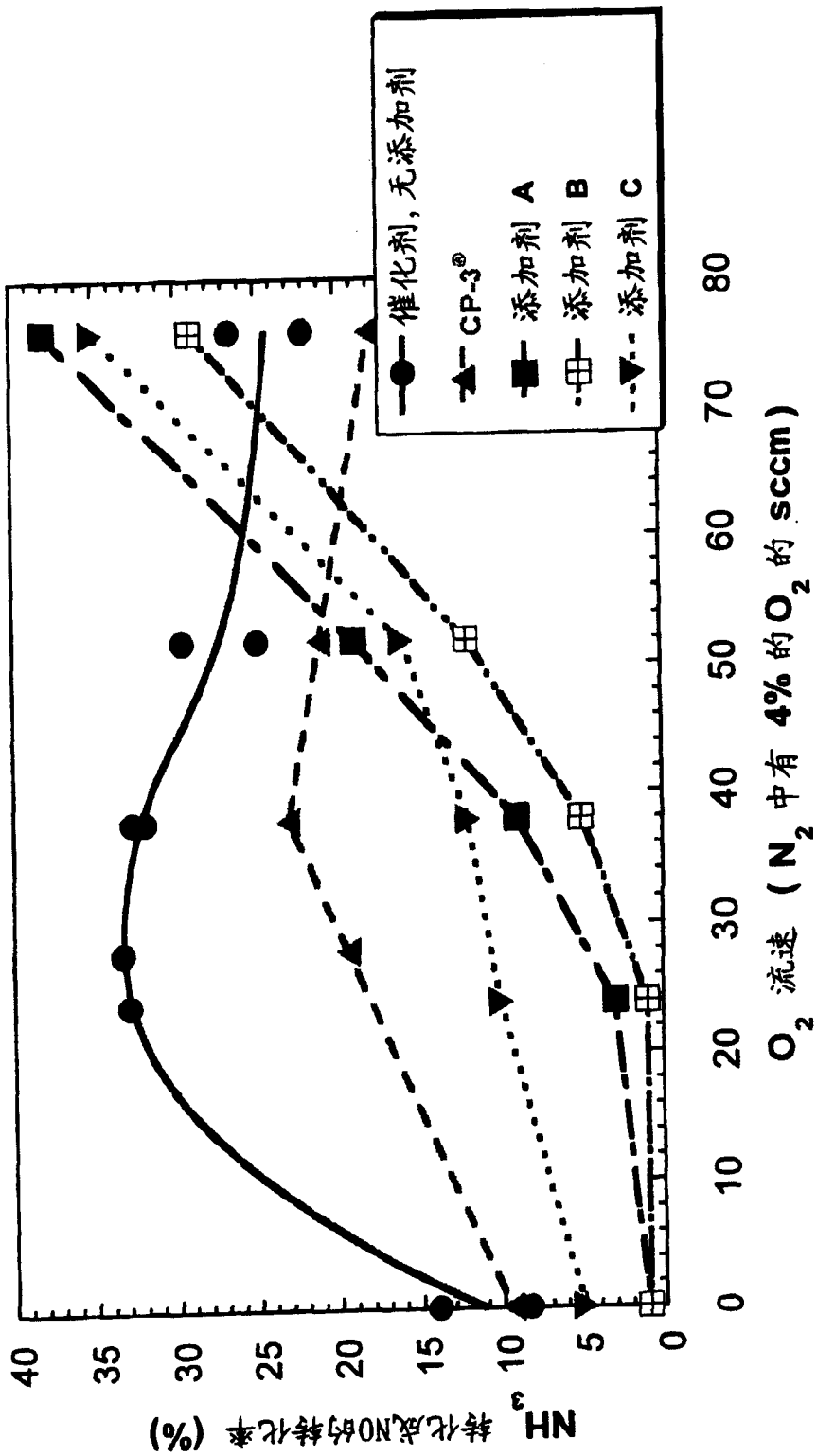

催化剂，无添加剂
CP-3®
添加剂 A
添加剂 B
添加剂 C
NH3 转化成NO的转化率 (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
0
10
20
30
40
50
60
70
80
O2 流速（N2 中有 4% 的O2 的 sccm）

图 2

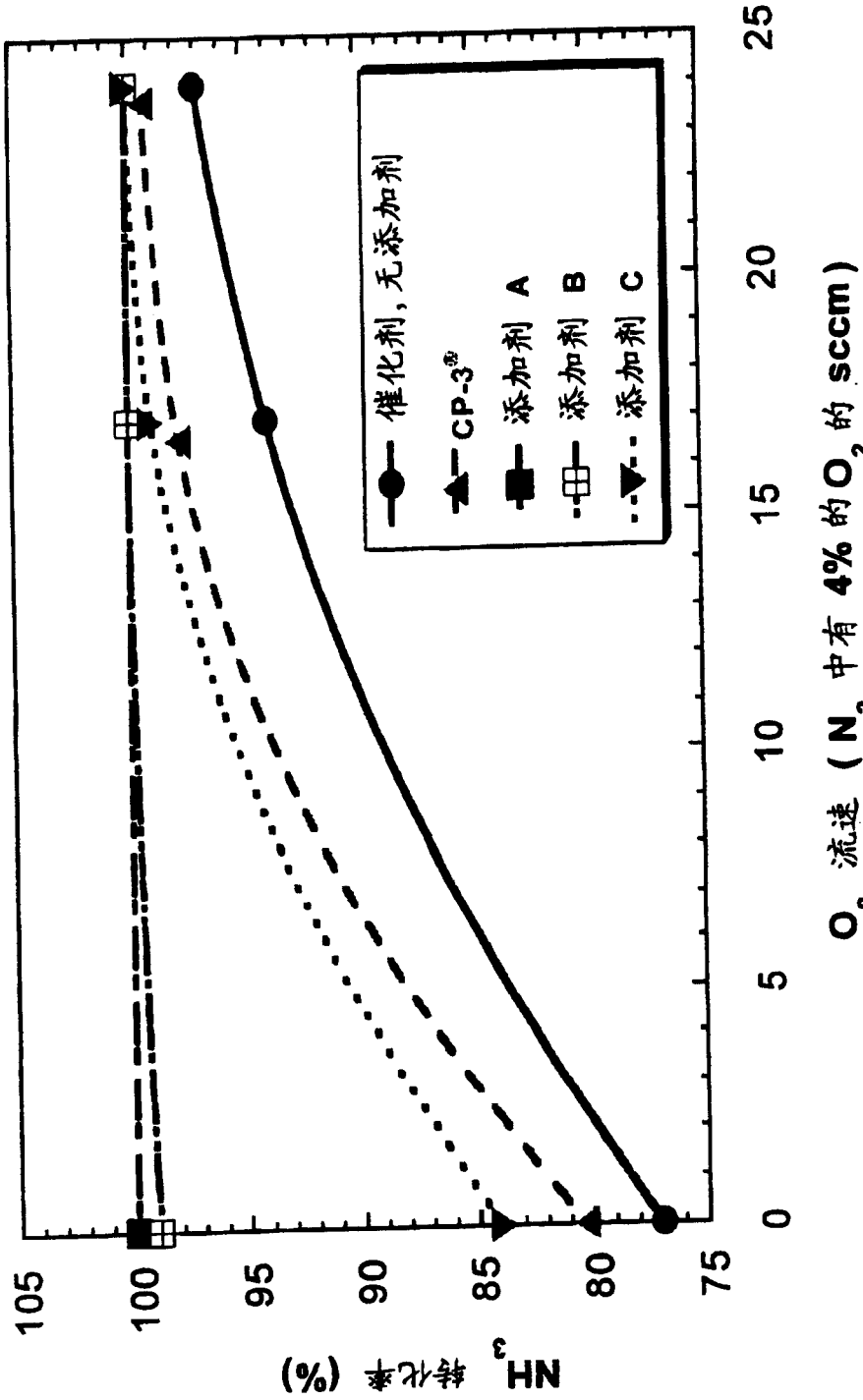

催化剂，无添加剂
CP-3®
添加剂 A
添加剂 B
添加剂 C
NH3 转化率 (%)
105
100
95
90
85
80
75
0
5
10
15
20
25
O2 流速（N2 中有 4% 的 O2 的 sccm）

图 3

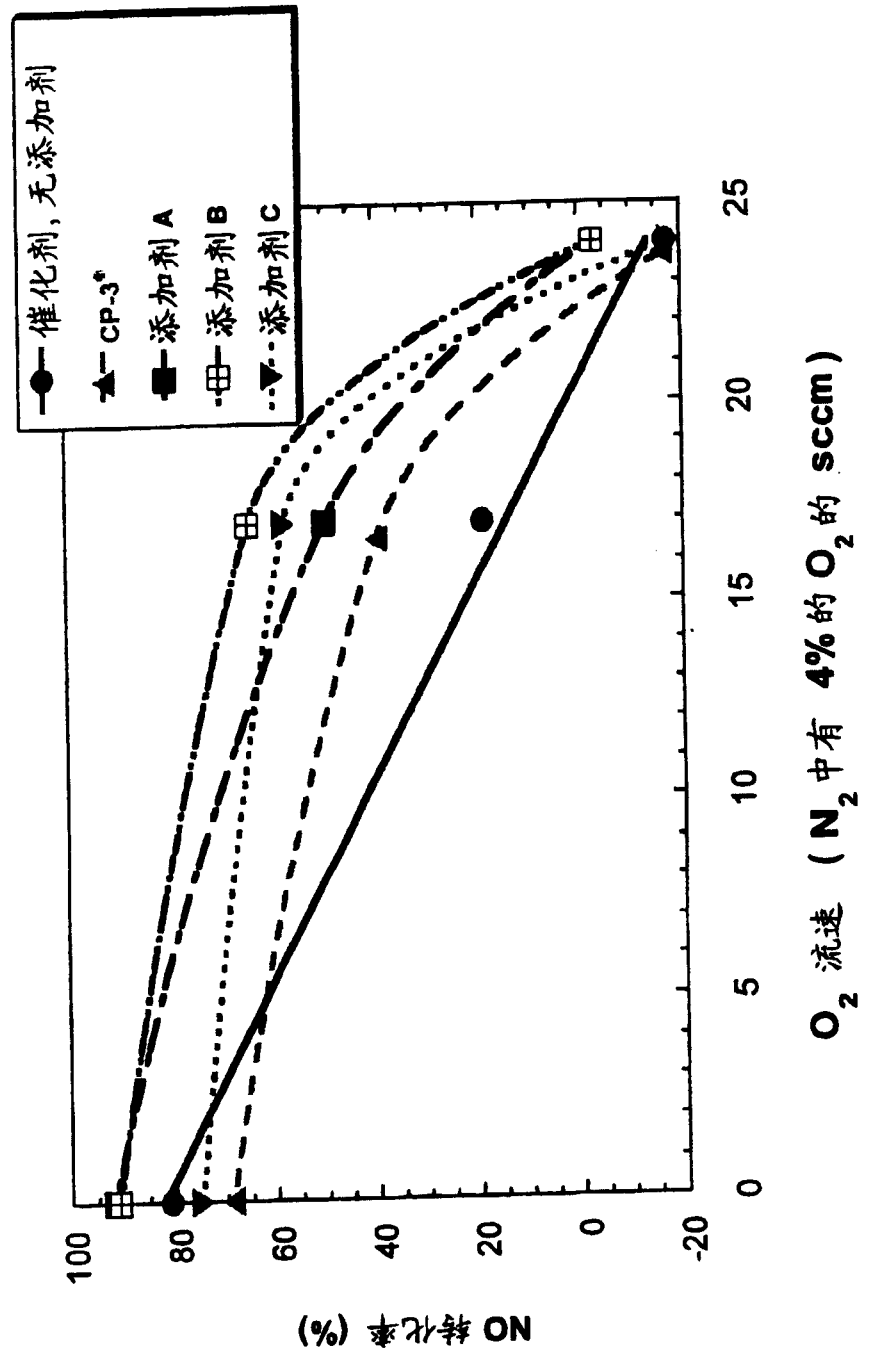

催化剂，无添加剂
CP-3*
添加剂 A
添加剂 B
添加剂 C
NO 转化率 (%)
100
80
60
40
20
0
-20
0
5
10
15
20
25
O2 流速 (N2中有 4% 的 O2 的 sccm)

图 4

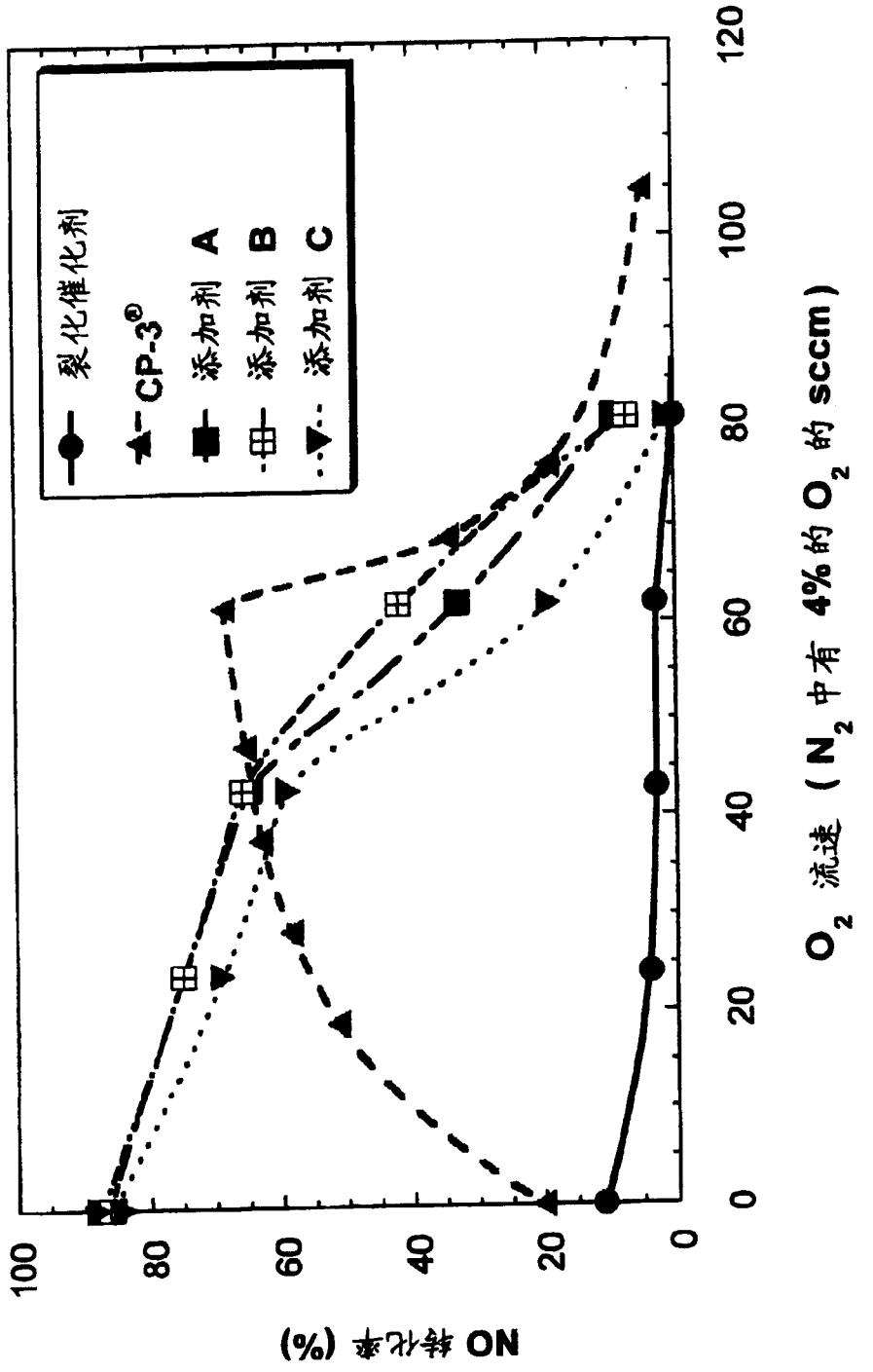

裂化催化剂
CP-3®
添加剂 A
添加剂 B
添加剂 C
NO 转化率 (%)
0
20
40
60
80
100
O2 流速 (N2 中有 4% 的 O2 的 sccm)
0
20
40
60
80
100
120

图 5