



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106902802 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710208775.1

(22)申请日 2017.03.31

(71)申请人 中石化炼化工程(集团)股份有限公司

地址 100000 北京市朝阳区惠新东街甲6号

(72)发明人 黄延召 齐文义 王懿洛 杨金辉
李小苗

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371

代理人 毕翔宇

(51)Int.Cl.

B01J 23/10(2006.01)

B01J 23/887(2006.01)

B01J 27/24(2006.01)

C10G 11/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种添加剂及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明提供了一种添加剂及其制备方法与应用。本发明添加剂包含特定成分和用量的组分,其制备方法工艺简单,适于大规模生产,并且便于实际使用,可用作FCC过程中的裂化催化剂和/或催化助剂,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NH₃和HCN,其中该气相还原态含氮物质被还原为分子氮,从而防止其转变成NO_x,同时降低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。

1. 一种添加剂,其特征在于,所述添加剂中包含以下组分:

(i) 酸性金属氧化物;

(ii) 占所述添加剂质量0.5%以上的类水滑石氧化物中的一种或多种;

(iii) 占所述添加剂质量0.1%以上的储氧组分;

(iv) 占所述添加剂质量0.1ppm以上的金属氮化物中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的一种添加剂,其特征在于,所述添加剂的平均粒径尺寸为45 μm 以上,优选为50-200 μm ,进一步优选为55-120 μm ;

优选地,所述添加剂的表面积为15 m^2/g 以上,优选为50 m^2/g 以上;

优选地,所述添加剂的磨损指数为50以下,优选为15以下。

3. 根据权利要求1所述的一种添加剂,其特征在于,所述酸性金属氧化物中沸石的含量为所述酸性金属氧化物组分总质量的5%以下;

优选地,所述酸性金属氧化物包括结晶酸性金属氧化物和无定形酸性金属氧化物中的一种或多种,优选包括无定形氧化铝和无定形氧化硅;

进一步优选地,所述无定形氧化铝和无定形氧化硅的摩尔比为1-50:1,优选为2-20:1;

优选地,所述酸性金属氧化物中含有氧化铝,优选含有占所述酸性金属氧化物总质量的1%以上的氧化铝,进一步优选含有占所述酸性金属氧化物总质量的50%以上的氧化铝;

优选地,所述酸性金属氧化物的BET表面积为5 m^2/g 以上,优选为70-250 m^2/g 。

4. 根据权利要求1所述的一种添加剂,其特征在于,所述类水滑石氧化物占所述添加剂总质量的0.5%-40%;

优选地,所述类水滑石氧化物包括二元、三元和四元类水滑石氧化物中的一种或多种,优选包括镁铝二元水滑石复合氧化物、锌镁铝三元水滑石复合氧化物和铜镁铝三元水滑石复合氧化物中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的一种添加剂,其特征在于,所述储氧组分占所述添加剂总质量的5%-30%;

优选地,所述储氧组分包括稀土金属氧化物和过渡金属氧化物中的一种或多种;

进一步优选地,所述稀土金属氧化物包括二氧化铈、氧化钆、氧化镨和氧化铈中的一种或多种;

进一步优选地,所述过渡金属氧化物包括氧化钒、氧化锰、氧化铁、氧化镍、氧化铜、氧化钴、氧化铬、氧化铁、氧化银、氧化钼、氧化铌、氧化金和氧化钨中的一种或多种;

进一步优选地,所述储氧组分中含有二氧化铈。

6. 根据权利要求1所述的一种添加剂,其特征在于,所述金属氮化物占所述添加剂总质量的0.1-5000ppm以上,优选为25-1500ppm;

优选地,所述金属氮化物包括选自元素周期表第三、四周期中副族金属元素的氮化物中的一种或多种。

7. 如权利要求1-6任一所述的一种添加剂的制备方法,其特征在于,采用程序还原法或将包含组分(i)-(iii)的基础材料浸渍到包含组分(iv)或组分(iv)前驱体的溶液中,制备得到所述添加剂。

8. 根据权利要求7所述的一种添加剂的制备方法,其特征在于,在包含组分(i)的浆料中加入组分(ii),陈化后,加入组分(iii),制备得到基础材料;

优选地,在包含组分(i)的浆料中加入酸和组分(ii),陈化后,加入组分(iii),制备得到基础材料;

进一步优选地,所述酸包括盐酸、甲酸、硝酸、柠檬酸、硫酸、磷酸和乙酸中的一种或多种;

进一步优选地,所述酸的用量为每摩尔酸性金属氧化物使用0.01-1.0摩尔的酸,优选使用0.05-0.6摩尔的酸。

9.如权利要求1-6任一所述的一种添加剂的应用,其特征在于,所述添加剂用作FCC过程中的裂化催化剂和/或催化助剂;

优选地,所述添加剂以颗粒形式使用,与FCC催化剂一起在整个FCCU中循环。

10.根据权利要求9所述的一种添加剂的应用,其特征在于,所述添加剂的用量为FCC催化剂质量的0.01%以上,优选为0.01%-50%,进一步优选为0.1%-20%。

一种添加剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及石油化工技术领域,具体而言,涉及一种添加剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着世界环境问题的日益突出,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,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,并且越来越严格。FCC过程中NO_x的排放分别占空气中总排放的10%。

[0003] FCC不完全再生体积下烟道气中CO相对含量相对高,约1-10% (体积)。在不完全燃烧操作下,在烟气中没有发现NO_x,但是在烟气中存在一定量的NH₃和HCN。在不完全再生下所形成的烟气通常含有约0.1-0.4% O₂、15% CO₂、4% CO、12% H₂O、200ppm SO₂、500ppm NH₃和100ppm HCN。如果允许氨和HCN进入到CO锅炉中,大量的氨和HCN将被转化成NO_x。

[0004] 在相关技术中,炼油工业仍在不断改善FCC工艺,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,但这需要复杂的附加设备和更高的金钱和时间成本。

[0005] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0006] 本发明的第一目的在于提供一种添加剂,所述的添加剂能够有效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NH₃和HCN的含量,并且便于实际使用,能够降低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。

[0007] 本发明的第二目的在于提供一种所述的添加剂的制备方法,该方法工艺简单,适于大规模生产。

[0008] 本发明的第三目的在于提供一种所述的添加剂的应用,所述的添加剂可用作FCC过程中的裂化催化剂和/或催化助剂,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NH₃和HCN,其中该气相还原态含氮物质被还原为分子氮,从而防止其转变成NO_x,同时降低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。

[0009] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0010] 一种添加剂,所述添加剂中包含以下组分:

[0011] (i) 酸性金属氧化物;

[0012] (ii) 占所述添加剂质量0.5%以上的类水滑石氧化物中的一种或多种;

[0013] (iii) 占所述添加剂质量0.1%以上的储氧组分;

[0014] (iv) 占所述添加剂质量0.1ppm以上的金属氮化物中的一种或多种。

[0015] 本发明添加剂包含特定成分和用量的组分,能够有效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NH₃和HCN的含量,

并且便于实际使用,能够降低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。

[0016] 可选地,所述添加剂的平均粒径尺寸为 $45\mu\text{m}$ 以上,优选为 $50\text{--}200\mu\text{m}$,进一步优选为 $55\text{--}120\mu\text{m}$ 。

[0017] 可选地,所述添加剂的表面积为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0018] 可选地,所述添加剂的磨损指数为50以下,优选为15以下。

[0019] 可选地,所述酸性金属氧化物中沸石的含量为所述酸性金属氧化物组分总质量的5%以下。

[0020] 可选地,所述酸性金属氧化物包括结晶酸性金属氧化物和无定形酸性金属氧化物中的一种或多种,优选包括无定形氧化铝和无定形氧化硅。

[0021] 优选地,所述无定形氧化铝和无定形氧化硅的摩尔比为 $1\text{--}50:1$,优选为 $2\text{--}20:1$ 。

[0022] 可选地,所述酸性金属氧化物中含有氧化铝,优选含有占所述酸性金属氧化物总质量的1%以上的氧化铝,进一步优选含有占所述酸性金属氧化物总质量的50%以上的氧化铝。

[0023] 可选地,所述酸性金属氧化物的BET表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选为 $70\text{--}250\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0024] 可选地,所述类水滑石氧化物占所述添加剂总质量的0.5%–40%。

[0025] 可选地,所述类水滑石氧化物包括二元、三元和四元类水滑石氧化物中的一种或多种,优选包括镁铝二元水滑石复合氧化物、锌镁铝三元水滑石复合氧化物和铜镁铝三元水滑石复合氧化物中的一种或多种。

[0026] 可选地,所述储氧组分占所述添加剂总质量的5%–30%。

[0027] 可选地,所述储氧组分包括稀土金属氧化物和过渡金属氧化物中的一种或多种。

[0028] 优选地,所述稀土金属氧化物包括二氧化铈、氧化钐、氧化镨和氧化钕中的一种或多种。

[0029] 优选地,所述过渡金属氧化物包括氧化钒、氧化锰、氧化铁、氧化镍、氧化铜、氧化钴、氧化铬、氧化铁、氧化银、氧化钼、氧化铌、氧化金和氧化钨中的一种或多种。

[0030] 优选地,所述储氧组分中含有二氧化铈。

[0031] 可选地,所述金属氮化物占所述添加剂总质量的 $0.1\text{--}5000\text{ppm}$ 以上,优选为 $25\text{--}1500\text{ppm}$ 。

[0032] 可选地,所述金属氮化物包括选自元素周期表第三、四周期中副族金属元素的氮化物中的一种或多种。

[0033] 上述的一种添加剂的制备方法,采用程序还原法或将包含组分(i)–(iii)的基础材料浸渍到包含组分(iv)或组分(iv)前驱体的溶液中,制备得到所述添加剂。

[0034] 本发明添加剂的制备方法工艺简单,适于大规模生产。

[0035] 可选地,在包含组分(i)的浆料中加入组分(ii),陈化后,加入组分(iii),制备得到基础材料。

[0036] 优选地,在包含组分(i)的浆料中加入酸和组分(ii),陈化后,加入组分(iii),制备得到基础材料。

[0037] 进一步优选地,所述酸包括盐酸、甲酸、硝酸、柠檬酸、硫酸、磷酸和乙酸中的一种或多种。

[0038] 进一步优选地,所述酸的用量为每摩尔酸性金属氧化物使用0.01-1.0摩尔的酸,优选使用0.05-0.6摩尔的酸。

[0039] 上述的一种添加剂的应用,所述添加剂用作FCC过程中的裂化催化剂和/或催化助剂。

[0040] 本发明添加剂可用作FCC过程中的裂化催化剂和/或催化助剂,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,从而防止其转变成 NO_x ,同时降低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。

[0041] 优选地,所述添加剂以颗粒形式使用,与FCC催化剂一起在整个FCCU中循环。

[0042] 可选地,所述添加剂的用量为FCC催化剂质量的0.01%以上,优选为0.01%-50%,进一步优选为0.1%-20%。

[0043] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0044] 本发明添加剂包含特定成分和用量的组分,其制备方法工艺简单,适于大规模生产,并且便于实际使用,可用作FCC过程中的裂化催化剂和/或催化助剂,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,从而防止其转变成 NO_x ,同时降低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。

具体实施方式

[0045] 下面将结合具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,但是本领域技术人员将会理解,下列所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0046] 本发明提供了一种添加剂,所述添加剂中包含以下组分:

[0047] (i) 酸性金属氧化物(用量可以为余量);

[0048] (ii) 占所述添加剂质量0.5%以上的类水滑石氧化物中的一种或多种;

[0049] (iii) 占所述添加剂质量0.1%以上的储氧组分;

[0050] (iv) 占所述添加剂质量0.1ppm以上的金属氮化物中的一种或多种。

[0051] 本发明添加剂包含特定成分和用量的组分,能够有效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,并且便于实际使用,能够降低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。

[0052] “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电荷小于零的氮。气相还原态含氮物质包括但不限于,氨(NH_3)、氰化氢(HCN)等。

[0053] 虽然对本发明添加剂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,通过分析推测其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可被分解为 N_2 和 H_2 。当FCCU再生炉处于部分或不完全燃烧的燃烧模式下操作时,本发明添加剂能够非常有效还原FCCU释放的全部 NO_x 排放物。

[0054] 本发明中添加剂可以以颗粒形式存在,并且颗粒大小应足以使得与裂化催化剂一起同时在整个催化裂化装置中循环。

[0055] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述添加剂的平均粒径尺寸为 $45\mu m$ 以上,优选为 $50-200\mu m$,进一步优选为 $55-120\mu m$ 。

[0056] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述添加剂的表面积为 $15m^2/g$ 以上,优选为 $50m^2/g$ 以上。

[0057] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述添加剂的磨损指数为50以下,优选为15以下。

[0058] 所述酸性金属氧化物是具有足以吸附碱(例如吡啶等)的酸度的任何金属氧化物组分。所述酸性金属氧化物优选具有足够的表面积以促进在处于部分或不完全燃烧模式下操作的FCCU再生器的烟道气中形成的气相还原氮类物质的下降。

[0059] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述酸性金属氧化物中不含或基本不含有沸石,可选地,所述酸性金属氧化物中沸石的含量为所述酸性金属氧化物组分总质量的5%以下。

[0060] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述酸性金属氧化物包括结晶酸性金属氧化物和无定形酸性金属氧化物中的一种或多种,优选包括无定形氧化铝和无定形氧化硅。

[0061] 优选地,所述无定形氧化铝和无定形氧化硅的摩尔比为 $1-50:1$,优选为 $2-20:1$ 。

[0062] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述酸性金属氧化物中含有氧化铝,优选含有占所述酸性金属氧化物总质量的1%以上的氧化铝,进一步优选含有占所述酸性金属氧化物总质量的50%以上的氧化铝。

[0063] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述酸性金属氧化物的BET表面积为 $5m^2/g$ 以上,优选为 $70-250m^2/g$ 。

[0064] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述类水滑石氧化物占所述添加剂总质量的0.5%-40%。

[0065] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述类水滑石氧化物包括二元、三元和四元类水滑石氧化物中的一种或多种,优选包括镁铝二元水滑石复合氧化物、锌镁铝三元水滑石复合氧化物和铜镁铝三元水滑石复合氧化物中的一种或多种。

[0066] 所述储氧组分可以是任何具有储氧能力的金属氧化物。

[0067] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述储氧组分占所述添加剂总质量的5%-30%。

[0068] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述储氧组分包括稀土金属氧化物和过渡金属氧化物中的一种或多种。

[0069] 优选地,所述稀土金属氧化物包括二氧化铈、氧化钆、氧化镨和氧化钕中的一种或多种。

[0070] 优选地,所述过渡金属氧化物包括氧化钒、氧化锰、氧化铁、氧化镍、氧化铜、氧化钴、氧化铬、氧化铁、氧化银、氧化钼、氧化铌、氧化金和氧化钨中的一种或多种。

[0071] 优选地,所述储氧组分中含有二氧化铈,所述储氧组分优选基本上仅由二氧化铈组成。

[0072] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述金属氮化物占所述添加剂总质量的0.1-5000ppm以上,优选为25-1500ppm。

[0073] 所述金属氮化物组分是金属族中的任何金属,包括所有金属氮化物和它们的混合物。

[0074] 本发明一种优选的具体实施方式中,所述金属氮化物包括选自元素周期表第三、四周期中副族金属元素的氮化物中的一种或多种。

[0075] 本发明添加剂中还可以包含填料、粘合剂等,但这些材料应不显著地有害影响本发明添加剂的在部分或不完全燃烧条件下降低气相氮类和NO_x的含量的性能。优选的是本发明添加剂基本上仅由组分(i)-(iv)组成。

[0076] 上述的一种添加剂的制备方法,采用程序还原法或将包含组分(i)-(iii)的基础材料浸渍到包含组分(iv)或组分(iv)前驱体的溶液中,制备得到所述添加剂。

[0077] 本发明添加剂的制备方法工艺简单,适于大规模生产。

[0078] 本发明一种优选的具体实施方式中,在包含组分(i)的浆料中加入组分(ii),陈化后,加入组分(iii),制备得到基础材料。

[0079] 可以通过以下步骤制备用于制备基础材料:采用酸性金属氧化物含水浆料,所述酸性金属氧化物含水浆料中具有约10wt%-30wt%、优选具有20wt%-25wt%的固体;向该浆料中加入类水滑石氧化物,该量足以使该酸性金属氧化物胶溶。此后,在足以使浆料中所含的酸性金属氧化物完全胶溶并获得Davison指数(DI)为50以下、优选为15以下的高耐磨材料的温度和时间下陈化该浆料,优选同时连续搅拌。进一步优选在室温至90℃下陈化该浆料约0.5-4小时。通过使水溶液与胶溶酸性金属氧化物接触来制备含胶溶酸性金属氧化物的浆料。

[0080] 优选地,在包含组分(i)的浆料中加入酸和组分(ii),陈化后,加入组分(iii),制备得到基础材料。

[0081] 可选地,使用酸而使酸性金属氧化物胶溶来形成含胶溶酸性金属氧化物的浆料。在这种情况下,将酸加入到含酸性金属氧化物的浆料中,该量足以使酸性金属氧化物胶溶并获得Davison指数(DI)为50以下、优选为15以下的高耐磨材料。

[0082] 进一步优选地,所述酸包括盐酸、甲酸、硝酸、柠檬酸、硫酸、磷酸和乙酸中的一种或多种。

[0083] 进一步优选地,所述酸的用量为每摩尔酸性金属氧化物使用0.01-1.0摩尔的酸,优选使用0.05-0.6摩尔的酸。

[0084] 本发明一种优选的具体实施方式中,通过以下步骤制备所述添加剂:

[0085] (1) 制备具有约10%-30%固体的酸性金属氧化物含水浆料;

[0086] (2) 向步骤(1)所得含水浆料中加入足够量的水滑石复合氧化物或类水滑石复合氧化物,优选同时搅拌,该量足以使酸性金属氧化物胶溶并提供至少0.5wt%的碱金属和/或碱土金属;

[0087] (3) 在足以使步骤(2)所得浆料中的酸性金属氧化物完全胶溶的温度和时间下陈化含碱胶溶酸性金属氧化物的浆料;

[0088] (4) 向步骤(3)所得胶溶的浆料中加入以下量的储氧金属盐,该量足以在最终基础材料组合物中提供至少0.1wt%的至少一种储氧金属氧化物;

[0089] (5) 可选地,向步骤(4)所得浆料中加入另外的酸性金属氧化物源,例如提供氧化硅的硅酸钠,从而提供另外的酸性金属氧化物;

[0090] (6) 用水稀释步骤(4)或(5)得到的浆料,从而提供固含量为5wt%-25wt%、优选为10wt%-20wt%的浆料;

[0091] (7) 搅拌、研磨步骤(6)所得浆料以将该浆料中所含的材料的粒度降低至10 μ m以下,优选降至5 μ m以下;

[0092] (8) 喷雾干燥该步骤(7)所得浆料以获得平均粒径为45 μ m为、优选为60-120 μ m的颗粒;

[0093] (9) 任选地,在足以除去挥发物的温度和时间下干燥步骤(8)所得喷雾干燥的颗粒,例如在约100-250 $^{\circ}$ C下干燥约1-4小时;

[0094] (10) 将含有金属氮化物和/或金属氮化物前驱体的溶液浸渍在步骤(9)所得颗粒上,放置2-20h后,优选8-15h;

[0095] (11) 在烘箱中干燥步骤(10)所得颗粒,烘箱温度在90-140 $^{\circ}$ C,优选110-130 $^{\circ}$ C, (12) 烘箱中的时间为2-20h后,优选8-15h;

[0096] (12) 在马弗炉中焙烧步骤(11)所得颗粒,焙烧温度在400-650 $^{\circ}$ C,优选450-550 $^{\circ}$ C, 焙烧时间1-6h,优选2-4h,制得前驱体;

[0097] (13) 将步骤(12)所得前驱体置于纯NH₃气中,在10-60min,优选20-40min内升温到200-500 $^{\circ}$ C,优选240-340 $^{\circ}$ C;

[0098] (14) 再以0.2-1.5 $^{\circ}$ C/min,优选0.4-1.0 $^{\circ}$ C/min的升温速率升到350-600 $^{\circ}$ C,优选400-500 $^{\circ}$ C;

[0099] (15) 再以1-3 $^{\circ}$ C/min,优选1.5-2.5 $^{\circ}$ C/min的升温速率升到600-850 $^{\circ}$ C,优选650-750 $^{\circ}$ C,并在该温度区域保持0.5-4h,优选1.5-3.5h;

[0100] (16) 在NH₃气氛中降至室温;

[0101] (17) 用含有微量氧的O₂-N₂混合气钝化步骤(16)所得颗粒,氧含量为0.1%-3%,优选0.5%-1.5%,可制得所述添加剂。

[0102] 上述的一种添加剂的应用,所述添加剂用作FCC过程中的裂化催化剂和/或催化助剂。

[0103] 本发明添加剂可用作FCC过程中的裂化催化剂和/或催化助剂,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NH₃和HCN,其中该气相还原态含氮物质被还原为分子氮,从而防止其转变成NO_x,同时降低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。

[0104] 可以使用本发明添加剂作为FCC过程中的裂化催化剂的一种组分以降低气相还原氮类物质,由此减少总的NO_x排放物。在本发明的一个优选实施方案中,所述添加剂以颗粒形式使用,与FCC催化剂一起在整个FCCU中循环。或者,为提供一体化的裂化-NO_x还原催化剂体系,本发明添加剂作为裂化催化剂的催化剂组分的一部分。

[0105] 优选地,本发明一种优选的具体实施方式中,所述添加剂的用量为FCC催化剂质量的0.01%以上,优选为0.01%-50%,进一步优选为0.1%-20%。

[0106] 作为单独的颗粒助剂,可以以常规的方式将本发明的组合物加入到FCCU中,例如通过向再生炉中补给催化剂或通过任何其它便利的方法。在将本发明添加剂集成到FCC催化剂颗粒本身中的情况下(作为FCC催化剂组分的一部分),任何常规的FCC催化剂颗粒组分都可以与本发明添加剂组合使用。

[0107] 本发明添加剂可以在任何典型烃原料的FCC处理中使用。使用的本发明添加剂的量可以依具体的FCC过程而改变。优选地,使用本发明添加剂的量是足以降低处于部分或不完全燃烧模式下操作的FCCU再生器的烟道气中气相还原氮类物质含量的数量。

[0108] 在催化剂再生步骤中,本发明添加剂的存在显著降低了FCCU再生器排出物中气相还原氮类物质排放物。通过从FCCU再生器的流出物中除去气相还原氮类物质,实现来自CO锅炉中的NO_x排放物明显减少。在一些情况下,使用本发明添加剂和方法可容易获得高达90%的NO_x还原。

[0109] 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添加剂的制备工艺,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添加剂的评价。

[0110] 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其体细节。

[0111] 除非另有规定,否则实施例以及涉及固体组成或浓度的说明书其余部分中的所有份和百分比都以重量计。然而,除非另有规定,否则实施例以及涉及到气体组成的说明书其余部分中的所有份和百分比都为摩尔浓度或以体积计。

[0112] 另外,说明书或权利要求书中列举的任何数量范围,如表示性能、测量装置、条件、物理状态或百分比的特定集合的数量范围,或相反,任何落入该范围的数量,包括在这样列举的任何范围内的数量的任何子集合,均是用来照字义特意引入本文中作为参考的。

[0113] 实施例1

[0114] 通过向已装有加热到38℃的2.6公斤水的不锈钢容器中加入1.2公斤氧化硅-氧化铝粉来制备氧化硅-氧化铝浆料(6%SiO₂,94%Al₂O₃,水含量为33%)。在配备有电动搅拌器的电加热套中制备该浆料。将0.3公斤盐酸水溶液(35%HCl)、0.3公斤聚合铝水溶液(22%Al₂O₃)和0.5公斤的镁铝水滑石的复合氧化物(40%Al₂O₃)加入到该氧化硅-氧化铝浆料中。将该混合物加热到55℃,并在连续搅拌下使该混合物在此温度下陈化4小时。陈化后,将0.7公斤96%碳酸铈晶体(96%CeO₂、4%La₂O₃、50%H₂O)加入到该槽中,并将1.4公斤水加入到该容器中以将浆料的固含量降至20wt%。然后用高速剪切机进行搅拌,使浆料中所含材料的平均粒度降低至小于10微米,打浆,成胶,进行喷雾干燥。在入口空气温度315℃、出口空气温度130℃下操作该喷雾干燥器。使用浆料进料速度来控制出口空气温度。调整喷雾器的转速直至使-50%的产物微球体保持在200目。将喷雾干燥的产物装入不锈钢托盘中,并在120℃下热处理2小时,然后继续在600℃下热处理2小时。在120℃的烘箱中干燥该浸渍的材料一夜,并在675℃下锻烧2小时。所得基础材料具有以下分析结果66.2%Al₂O₃、3.9%SiO₂、23.9%CeO₂、1%La₂O₃、5%MgO。

[0115] 实施例2

[0116] 通过在室温下、在充分搅拌的槽中将1.3公斤氧化铝粉(99%Al₂O₃、水份30%)与2.4公斤水混合来制备胶溶氧化铝的含水浆料。在混合的同时,在室温下陈化该混合物20分

钟。在陈化阶段结束时,将0.5公斤锌镁铝水滑石的复合氧化物(40%Al₂O₃)、0.2公斤硅酸钠溶液(27.3%SiO₂、5.7%Na₂O)和0.62公斤碳酸铈晶体加入到该浆料中。向该浆料中加入额外的水以使固体含量为12%。使用实施例1中描述的方法研磨、喷雾干燥并锻烧该材料。所得基础材料具有以下分析结果:67.4%Al₂O₃、4.3%SiO₂、22.9%CeO₂、0.9%La₂O₃、2.5%MgO和2%ZnO。

[0117] 实施例3

[0118] 在室温下制备由在8.2公斤水中的0.14公斤分散剂CMN组成的水溶液。将1.2公斤氧化铝粉(99%Al₂O₃,水分30%)、0.5公斤锌镁铝水滑石的复合氧化物(40%Al₂O₃)和1.3公斤甲酸水溶液(45%HCOOH)加入到有分散剂的溶液中。使该浆料陈化10分钟,同时进行连续搅拌,然后在连续搅拌下缓慢加入0.54公斤碳酸铈晶体。与上述实施例1一样研磨、喷雾干燥并锻烧该浆料。在120℃的烘箱中干燥该浸渍的材料一夜,并在600℃下锻烧2小时。随后与实施例1一样干燥并锻烧。

[0119] 实施例4

[0120] 制备微球状颗粒载体材料作为制备本发明NO_x组合物用基础材料。用具有20%胶溶氧化铝(99%Al₂O₃,30%H₂O)团体的含水浆料制备浆料。使用1.43公斤氧化铝制备氧化铝浆料。向该氧化铝浆料中加入0.5公斤的镁铝水滑石的复合氧化物(40%Al₂O₃)。然后,将0.47公斤碳酸铈晶体(96%CeO₂、4%La₂O₃,50%H₂O)加入到该浆料中。用足够量的水稀释放浆料以使该浆料的团体含量为12%。最后,将0.15公斤硅溶胶加入到该浆料中。搅拌该混合物以保证良好混合,然后在搅拌的介质磨中研磨以将团聚物降低至基本小于10微米。然后,与实施例1中描述的一样喷雾干燥该混合物,从而形成约60微米的微球,此后在约600℃下锻烧以除去挥发物。所得基础材料具有以下分析结果:2.3%总挥发物以及约4.5%SiO₂、5%MgO、17%CeO₂和73%Al₂O₃,BET表面积为110m²/g。

[0121] 实施例5

[0122] 使用实施例3中制备的基础材料制备添加剂A。将含有0.97克六水硝酸钴晶体的50克溶液和80.0克基础材料放入位于机械旋转器的倾斜烧杯中,均匀搅拌,放置12小时;在120℃烘箱中干燥12小时;接着在550℃马弗炉中焙烧2小时;将焙烧物放置在容器中,通入纯NH₃气,在30分钟内升温到300℃,再以0.6℃/min的升温速率升到450℃,再以2℃/min,的升温速率升到750℃,并在该温度区域保持2小时,在NH₃气氛中降至室温,用含有微量氧的1%O₂/N₂混合气钝化,可制得含金属氮化物的脱氮催化剂。所得添加剂A中含73%Al₂O₃、4.5%SiO₂、5%MgO、17%CeO₂、330ppm氮化钴,BET表面积为105m²/g。

[0123] 实施例6

[0124] 使用实施例4中制备的基础材料制备添加剂B。通过浸渍法,将含有0.47克六水硝酸钴晶体、0.45克五水硝酸钼晶体和50克去离子水的溶液与80.0克基础材料放入位于机械旋转器的倾斜烧杯中均匀搅拌,放置12小时;在120℃烘箱中干燥12小时;接着在600℃马弗炉中焙烧2小时;将焙烧物放置在容器中,通入纯NH₃气,在30分钟内升温到300℃,再以0.6℃/min的升温速率升到450℃,再以2℃/min,的升温速率升到750℃,并在该温度区域保持2小时,在NH₃气氛中降至室温,用含有微量氧的1%O₂/N₂混合气钝化,可制得含金属氮化物的脱氮催化剂。所得添加剂B中含73.2%Al₂O₃、4.5%SiO₂、5.1%Na₂O、17.5%CeO₂、150ppm Co和120ppm Mo,BET表面积为107m²/g。

[0125] 实验例

[0126] 测试所得添加剂A和添加剂B还原处于部分燃烧或不完全燃烧下操作的FCC装置再生炉中NH₃的分解性能。通过模拟部分燃烧,在微型反应器通入模拟气(500ppm NH₃和100ppmHCN其它气体为O₂、SO₂、CO、CO₂和N₂)进行实验。先进行添加剂的老化试验,将分别将0.5%、1%和1.5%的用量添加剂与FCC催化剂混合,在800℃用100%蒸气钝化4小时。结果记录在表1-表3中。

[0127] 表1 含0.5%助剂时降低还原态氮物质氨的效果

[0128]

添加剂	NH ₃ , ppm	脱除率, %	HCN, ppm	脱除率, %
A	483.5	96.7	86.2	86.2
B	486.5	97.3	88.1	88.1

[0129] 表2 含1.0%助剂时降低还原态氮物质氨的效果

[0130]

添加剂	NH ₃ , ppm	脱除率, %	HCN, ppm	脱除率, %
A	491	98.2	90.2	90.2
B	494.5	98.9	91.4	91.4

[0131]

A	491	98.2	90.2	90.2
B	494.5	98.9	91.4	91.4

[0132] 表3 含1.5%助剂时降低还原态氮物质氨的效果

[0133]

添加剂	NH ₃ , ppm	脱除率, %	HCN, ppm	脱除率, %
A	492	98.4	89.6	89.6
B	493	98.6	88.7	88.7

[0134] 通过表1-表3可以看出,添加剂A和添加剂B对NH₃分解、并防止其转化为NO_x非常有效。没有检测到其它氮氧化物(例如NO₂或N₂O),这表明NH₃转化为分子氮。还原态氮物质的降低效率并没有随添加剂的含量增大而显著提高。

[0135] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;本领域的普通技术人员应当理解:在不背离本发明的精神和范围的情况下,可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质的脱离本发明各实施例技术方案的范围;因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些替换和修改。