



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I883962 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：113118447

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl.：

B01J37/02 (2006.01)**B01J23/22 (2006.01)****B01J21/06 (2006.01)****B01D53/56 (2006.01)****B01D53/86 (2006.01)****B01D53/94 (2006.01)**

(30)優先權：2019/04/26

歐洲專利局

19171394.0

(71)申請人：丹麥商托普索公司 (丹麥) TOPSOE A/S (DK)

丹麥

(72)發明人：派德森 金 PEDERSEN, KIM HOUGAARD (DK)；索格森 喬金 THOGERSEN, JOAKIM REIMER (DK)；派德森 安德斯 PEDERSEN, ANDERS HJORDT (DK)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201105413A

US 2009/0060810A1

US 2009/0304566A1

WO 2006/037387A1

審查人員：蔡豐欽

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 24 頁

(54)名稱

用於合併微粒移除以及氮氧化物的選擇性催化還原 (S C R) 之催化劑陶瓷燭式過濾器

(57)摘要

用於氮氧化物的選擇性催化還原(SCR)之催化劑

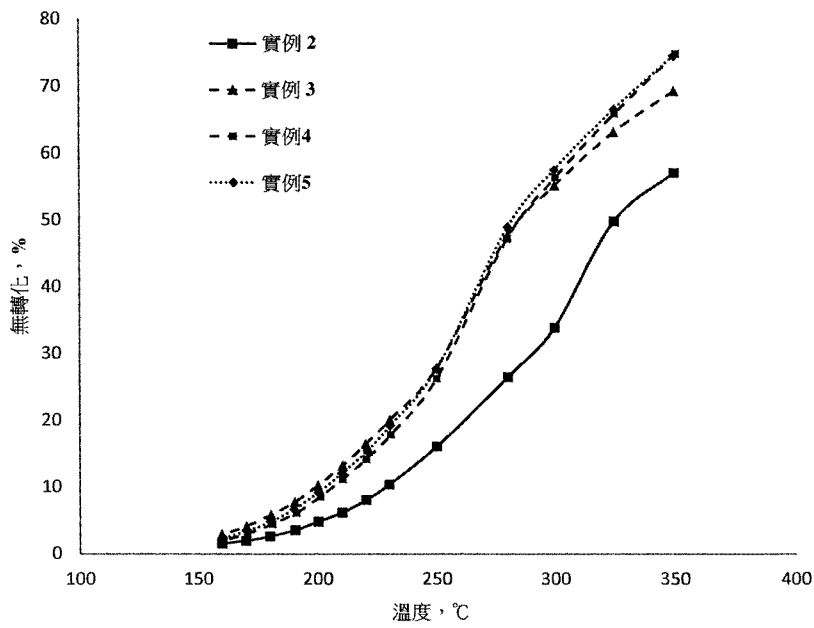
本發明係關於一種用於氮氧化物的選擇性催化還原(SCR)之催化劑，其包含

- 陶瓷燭式過濾器基材，及
- 塗層，其包含有包含鈦的氧化物之氧化金屬載體及包含鈮的氧化物之催化金屬氧化物，其中鈮/鈦質量比係 0.03 至 0.27，
- 其中基於鈮金屬及鈦金屬之質量計算該質量比，且
- 其中該催化劑包含約 1 至約 10 重量%之該催化性活性材料，且
- 其中該催化金屬氧化物係吸附至該氧化金屬載體之表面上。

The present invention pertains to a catalyst for use in the selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides comprising

- a ceramic candle filter substrate and
- a coating which comprises an oxidic metal carrier comprising an oxide of titanium and a catalytic metal oxide which comprises an oxide of vanadium wherein the mass ratio vanadium/titanium is 0.03 to 0.27,
- wherein the mass ratio is calculated based on the mass of vanadium metal and titanium metal, and
- wherein the catalyst comprises from about 1 to about 10 % by weight of the catalytically active material, and
- wherein the catalytic metal oxide is adsorbed onto the surface of the oxidic metal carrier.

指定代表圖：



【圖 1】



I883962

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於合併微粒移除以及氮氧化物的選擇性催化還原（S
C R）之催化劑陶瓷燭式過濾器

【英文發明名稱】 CATALYST CERAMIC CANDLE FILTER FOR
COMBINED PARTICULATE REMOVAL AND THE
SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION (SCR) OF
NITROGEN-OXIDES

【中文】

用於氮氧化物的選擇性催化還原(SCR)之催化劑

本發明係關於一種用於氮氧化物的選擇性催化還原(SCR)之催化劑，其包含

- 陶瓷燭式過濾器基材，及
- 塗層，其包含有包含鈦的氧化物之氧化金屬載體及包含釩的氧化物之催化金屬氧化物，其中釩/鈦質量比係0.03至0.27，
- 其中基於釩金屬及鈦金屬之質量計算該質量比，且
- 其中該催化劑包含約1至約10重量%之該催化性活性材料，且
- 其中該催化金屬氧化物係吸附至該氧化金屬載體之表面上。

【英文】

The present invention pertains to a catalyst for use in the selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides comprising

- a ceramic candle filter substrate and
- a coating which comprises an oxidic metal carrier comprising an oxide of titanium and a catalytic metal oxide which comprises an oxide of vanadium

wherein the mass ratio vanadium/titanium is 0.03 to 0.27,

- wherein the mass ratio is calculated based on the mass of vanadium metal and titanium metal, and
- wherein the catalyst comprises from about 1 to about 10 % by weight of the catalytically active material, and
- wherein the catalytic metal oxide is adsorbed onto the surface of the oxidic metal carrier.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於合併微粒移除以及氮氧化物的選擇性催化還原（S
C R）之催化劑陶瓷燭式過濾器

【英文發明名稱】 CATALYST CERAMIC CANDLE FILTER FOR
COMBINED PARTICULATE REMOVAL AND THE
SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION (SCR) OF
NITROGEN-OXIDES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於藉由與氨反應而選擇性催化還原 (selective catalytic reduction, SCR) 氮氧化物之催化劑。其另外還關於製備此類催化劑的方法，尤其是基於使用包含分散在氧化金屬載體之奈米粒子上的一或多種催化劑金屬前驅物化合物的浸漬液。催化劑可有利地應用於陶瓷燭式過濾器 (ceramic candle filter)。

【0002】 催化劑（尤其是若應用於陶瓷燭式過濾器）係藉由非均質催化而用於程序氣體的處理，並且廣泛地用於玻璃工業中的發射控制裝置，但亦被研究用於處理來自其他工業的排氣。用於在程序排氣中移除粉塵及微粒物質的催化陶瓷過濾器係眾所周知的。催化陶瓷過濾器尤其可用於清潔涉及燃燒的工業程序之程序氣體或原料氣，像是礦物、玻璃、膠合劑、垃圾焚化、或來自生物質發電廠、以及可選地燃煤鍋爐及引擎的生產。過濾器燭式形狀的陶瓷過濾器係用於許多工業中以從程序氣體移除微粒物質。其等係集塵器中最有效的類型之一，且可實現大於99%的微粒收集效率。過濾器可由各種陶瓷材料製成，該等陶瓷材料包含由鹼矽酸鹽及鹼土矽酸鹽或鋁矽酸鹽所製成的陶瓷纖維。

【0003】 典型的操作溫度係在180至400℃內，且一個單一安裝可含有數千

個過濾器。

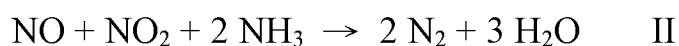
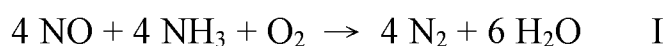
【0004】 本發明提供一種新穎的催化劑以應用在此類陶瓷燭式過濾器上。根據本發明，以催化劑浸漬的陶瓷燭式過濾器提供用於微粒物質之過濾功能及SCR功能兩者。

【0005】 製備它的一種方式係藉由施加载體(一般係包含至少一種無機鹼金屬氧化物的層)而將催化性活性材料支撐在基材中，該載體係沉積在催化劑基材上。合適的無機鹼金屬氧化物係例如TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、CeO₂、ZrO₂、La₂O₃、及其混合物及組合。此等載體材料係所屬技術領域中具有通常知識者所熟知且可應用於本發明中而不偏離申請專利範圍之範疇。載體提供在乾燥後接合至基材表面的多孔高表面積層，及可選地在空氣中於受控氣氛中煅燒。

【0006】 可將催化活性材料或其前驅物沉積在載體上，然後將基材浸漬，並且最後在製造程序中或安裝時藉由在升高的溫度下煅燒來活化如此催化(thus catalyzed)的基材。

【0007】 在本發明中，基材較佳係陶瓷燭式過濾器。

【0008】 當在氮氧化物(NO_x)的移除中操作SCR催化劑時，根據反應I及II藉由選擇性催化還原，在催化劑的存在下，將氮氧化物用還原劑(通常係氨)轉化成游離氮，催化劑係被支撐在整體式基材之壁上或在整體式基材之壁的孔內：



在與氨的SCR反應中具活性之催化劑化合物本身係所屬技術領域中已知的。僅舉出數個例子，一般採用的催化劑係氧化鈮、氧化鎢、及沸石材料，其通常係與例如銅及/或鐵交換，單獨使用或作為其混合物使用。對於從排氣中還原NO_x

最常使用的催化劑係經氧化鈦(titania)支撐的氧化釩，可選地係經氧化鎢、氧化鉬、或氧化銻促進。

【先前技術】

【0009】 WO 2016/058713 A1揭示一種用於製備經催化纖維過濾器之方法，其包含以水性浸漬液浸漬纖維過濾器基材，該水性浸漬液包含分散在氧化金屬載體的奈米粒子上之一或多種催化劑金屬前驅物化合物的水性水溶膠。

【0010】 根據WO 2016/058713 A1之揭露（參見實例1之方法），使用0.58之 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{TiO}_2$ 比，其對應於0.42之V/Ti比。

【0011】 WO 2016/150464 A1揭示經催化陶瓷燭式過濾器以及該過濾器用於將呈煙灰、灰分、金屬及金屬化合物之形式的微粒物質，連同存在於程序排氣或引擎廢氣中之烴及氮氧化物一起移除的用途。過濾器包含經組合SCR及氧化催化劑。催化性活性物種係氧化釩、氧化鈦、及鈀。氧化釩較佳係五氧化二釩。鈀的存在量較佳係過濾器重量之20與1000 ppm之間。氧化鈦上的氧化釩作用為經組合SCR及氧化催化劑，而Pd作為氧化催化劑。

【0012】 然而，WO 2016/150464 A1未提及氧化釩及氧化鈦之總量，並且沒有關於釩鈦比之合適範圍的資訊。本揭露包含兩個實例。實例1係指塗佈有1.26 wt.-%釩及2.36 wt.-%Ti的陶瓷燭式過濾器，其V:Ti比係約1:2。實例2驗證實例1之催化劑的CO氧化性能。沒有關於洗塗料或所使用的溶劑及添加劑的乾質量資訊。

【0013】 WO 2016/150465 A1亦揭示經催化陶瓷燭式過濾器以及將過濾器用於移除微粒物質連同烴及氮氧化物一起的用途。催化性活性物種亦係氧化釩、氧化鈦、及鈀。

【0014】 在WO 2016/150464 A1，經組合SCR及氧化催化劑至少配置在該過濾器之分散側及/或壁內，並且包含鈀的催化劑配置在該過濾器之滲透側。經

組合SCR及氧化催化劑較佳地包含氧化釩及氧化鈦，並且鈰催化劑亦可任選地包含釩氧化物及氧化鈦。

【0015】 相較之下，根據WO 2016/150465 A1之陶瓷燭式過濾器包含經組合SCR及氧化催化劑，其經配置至少在過濾器之分散側及/或在壁內，經組合SCR及氧化催化劑包含鈰、氧化釩、及氧化鈦。

【0016】 因此，WO 2016/150464 A1與WO 2016/150465 A1之間的差異在於，前者在經組合SCR及氧化催化劑中不包含鈰，而後者則包含鈰。

【0017】 用語「分散側(dispersion side)」及「滲透側(permeate side)」係分別指過濾器面向未經過濾之廢氣的流動側及面向經過濾之排氣或廢氣的流動側。

【0018】 WO 2017/055344 A1揭示一種用於排氣或廢氣清潔之含催化劑陶瓷粉塵過濾器。其包含至少一種催化性活性金屬及氧化物撐體以形成催化性活性金屬氧化物撐體。較佳地，該至少一種催化性活性金屬包含經組合SCR及氧化催化劑、以及包含催化劑之貴金屬。該經組合SCR及氧化催化劑較佳地包含釩、鎢、或鉬的氧化物及氧化鈦，並且包含催化劑之貴金屬較佳係鈰催化劑。最佳地，經組合SCR及氧化催化劑包含釩氧化物及氧化鈦。鈰的存在量應係過濾器重量的20與1,000 ppm之間。然而，WO 2017/055344 a1對於較佳的V/Ti比或對於洗塗料中或在過濾器上的催化性活性材料之總量並未提及。

【0019】 在R Barthos, A Hegyessy, G Novodárfzski, Z Pászti and J Valyon: 「Structure and activity of Pd/V₂O₅/TiO₂ catalysts in Wacker oxidation of ethylene」, Appl Catal A 2017, 531, 96-105中，研究了具有不同Pd、Ti、及V量之Pd/V₂O₅/TiO₂催化劑的催化活性。V₂O₅/TiO₂的製備分別包含2.2或4.6或8.6 wt.-%的釩。

【0020】 釩及釩化合物在氧化鈦上的沉積係所屬技術領域中所熟知的。例如，其描述於K Bourikas, I Georgiadou, C Kordulis and A Lycourghiotis:

「Mechanism of deposition of vanadium-oxo species on the 「anatase/electrolytic solution」 interface, J Phys Chem B 1997, 101, 8499-8506。在這篇科學文章中，作者顯示釩氧化物分別在相對較低及相對較高的pH值下透過吸附反應沉積在由單一 TiOH_2^+ 或 TiOH 基團產生的位點上。

【0021】 US 2014/0271435 A1揭示一種用包含釩及鈦的氧化物之催化劑所催化的生物可溶性纖維之經催化過濾器本體，其中在過濾器本體中的鹼金屬總濃度以重量計係小於3000 ppm及/或在過濾器本體中的鹼土金屬總濃度係小於20重量%。然而，US 2014/0271435 A1並未提及欲應用之洗塗料的量、在該洗塗料中之釩及鈦的量、及釩與鈦之比。

【0022】 WO 2018/018406 A1揭示一種用於移除 NO_x 之支撐型催化劑、整體式選擇性催化還原(SCR)催化劑、其製備方法、及用於移除 NO_x 之方法。支撐型催化劑包含撐體及支撐於該撐體上之催化性活性組分，撐體及催化活性組分包含釩、銻及至少一種選自由矽、鋁、及鋯所組成之群組的進一步組分。較佳地，釩的含量係1至10重量%，以 V_2O_5 計算；銻的含量係1至20重量%，以 Sb_2O_3 計算；以及至少一種進一步組分的含量係0.5至20重量%，分別以 SiO_2 、 Al_2O_3 、或 ZrO_2 計算。

【發明內容】

【0023】 本發明之發明人現在已驚奇地發現了此比可降低，即，可使用較少的釩，而不會影響催化劑之 DeNO_x 活性。同時， SO_2 氧化減少，其隨後將導致較少的硫酸氫銨(ammonium bisulphate, ABS)之形成。

【0024】 因此，本發明係關於一種用於氮氧化物的選擇性催化還原(SCR)的催化劑，其包含

- 陶瓷燭式過濾器基材，及

- 塗層，其包含有包含鈦的氧化物之氧化金屬載體及包含釩的氧化物之催化金屬氧化物，其中釩/鈦質量比係0.03至0.27，
- 其中基於釩金屬及鈦金屬之質量計算該質量比，且
- 其中該催化劑包含1至20重量%之該催化性活性材料，及
- 其中該催化金屬氧化物係吸附至該氧化金屬載體之表面上。

【0025】 根據本發明之用於氮氧化物的選擇性催化還原(SCR)之新穎的催化劑以及用於製備該催化劑之程序說明如下，其中本發明同時個別地及彼此組合地涵蓋下文指示的所有實施例。

【0026】 該基材係陶瓷燭式過濾器。如上文所提及，過濾器燭式形狀之陶瓷過濾器係用於許多工業中以從程序氣體移除微粒物質。其等係集塵器中最有效的類型之一。根據本發明之催化劑可應用於此類集塵器中。在本發明之一實施例中，包含陶瓷燭式過濾器基材的許多催化劑係與塗層並行使用，該塗層包含有包含鈦的氧化物之氧化金屬載體及包含釩的氧化物之催化金屬氧化物，其中釩/鈦質量比係0.03至0.27。此等配置係所屬技術領域中具有通常知識者所熟知且可在不偏離申請專利範圍之範疇下使用。

【0027】 包含釩的氧化物的塗層之催化金屬氧化物較佳地包含五氧化二釩(V_2O_5)。除此之外，其可選性地包含其他金屬的氧化物，尤其是鎢及/或鉬及/或銻的氧化物。較佳的鎢、鉬、及銻的氧化物分別係三氧化鎢(WO_3)、三氧化鉬(MoO_3)、及五氧化銻(Sb_2O_5)。

【0028】 包含鈦的氧化物的塗層之氧化金屬載體通常包含二氧化鈦。二氧化鈦可選自於銳鈦礦、金紅石(rutil)、板鈦礦(brookit)、及其混合物。較佳地，二氧化鈦包含至少95 wt.%的銳鈦礦，較佳地至少98 wt.%的銳鈦礦，其中添加至多100 wt.%由金紅石、板鈦礦、或金紅石與板鈦礦的混合物所組成的其餘物。除此之外，其可選地包含另一金屬的氧化物，尤其是鋁、矽、銻、銨或混合物的氧

化物、混合氧化物、或包含這些氧化物之至少一者的化合物。

【0029】 較佳地，該氧化金屬載體係由單一的或黏聚的二氧化鈦之奈米粒子所組成，該二氧化鈦之奈米粒子具有1 nm與1000 nm（較佳地20至200 nm）之間的一次粒徑(primary particle size) D_{50} ，係由雷射繞射粒徑分析儀測量。一次粒子係微粒系統中之最小可識別分割(subdivision)。一次粒子亦可係聚合體的次單元。

【0030】 根據本發明，鈮/鈦質量比係0.03至0.27，較佳為0.7至0.27，且最佳為0.12至0.21。為避免疑義，基於鈮金屬及鈦金屬之質量計算質量比。較佳地，本發明之催化劑不含鉑族金屬，尤其是不含鈮。

【0031】 催化金屬氧化物被吸附或沉積至表面上，或透過浸漬接著乾燥而沉積，或藉由pH調節而沉積，即藉由改變pH值而沉積至氧化金屬載體之表面上。

【0032】 在本發明之另一實施例中，該氧化金屬載體不僅包含鈦的氧化物（尤其是二氧化鈦），亦另外包含鈮的氧化物（尤其是五氧化二鈮），以及可選地鎢及/或鉬及/或銻的氧化物（尤其是三氧化鎢及/或三氧化鉬及/或五氧化二銻）。

【0033】 如果重複使用包含五氧化二鈮(V_2O_5)及二氧化鈦 TiO_2 、以及可選地三氧化鎢(WO_3)及/或三氧化鉬(MoO_3)及/或五氧化二銻(Sb_2O_5)之回收的或新鮮的SCR催化劑，則尤其如此。

【0034】 在氧化金屬載體包含鈮的氧化物的情況下，當如上所述計算鈮與鈦的質量比時，必須考慮這種鈮的氧化物。

【0035】 本發明之催化劑包含1至20重量%的塗層，較佳地2至10%。如本發明中所使用之用語「催化劑(catalyst)」包含陶瓷燭式過濾器基材及塗層。

【0036】 本發明亦關於一種用於製備用於氮氧化物的選擇性催化還原(SCR)之催化劑的程序，其包含下列步驟：

- a) 提供陶瓷燭式過濾器基材

- b) 提供包含一或多種催化劑金屬前驅物化合物之水性浸漬液，該一或多種催化劑金屬前驅物化合物包含釩化合物，該釩化合物係分散在包含氧化鈦之氧化金屬載體的粒子上；
- c) 以浸漬液浸漬該陶瓷燭式過濾器基材；及
- d) 在150至600℃的溫度下乾燥及熱活化該經浸漬之陶瓷燭式過濾器基材，以將該一或多種金屬前驅物化合物轉化成其等之催化性活性形式。

【0037】 關於步驟b)，包含釩化合物之催化劑金屬前驅物化合物係偏釩酸銨。在本發明催化劑包含鎢及/或鉬之氧化物的情況下，該浸漬液較佳地包含有包含偏鎢酸銨及/或七鉬酸銨。

【0038】 在根據本發明之程序的一些應用中，該陶瓷燭式過濾器基材係在該陶瓷燭式過濾器基材浸漬之前預塗佈，以提供較大表面積之該基材。

【0039】 因此，在本發明之實施例中，在步驟(c)中浸漬陶瓷燭式過濾器之前，以氧化金屬載體浸漬該陶瓷燭式過濾器基材，該氧化金屬載體包含鈦的氧化物、以及可選地鋁、銻、銨或混合物的氧化物、混合氧化物、或包含這些氧化物之至少一者的化合物。

【0040】 根據步驟d)之經浸漬陶瓷燭式過濾器基材的熱活化可在安裝該經浸漬基材之前或在SCR單元中安裝經浸漬基材之後進行。較佳地，熱活化溫度係在200與450℃之間。

【0041】 如本發明中所使用之用語「熱活化(thermal activation)」意指在適合將一或多種催化劑金屬前驅物化合物轉化為其等之催化性活性形式的溫度下處理該一或多種催化劑金屬前驅物化合物。所屬技術領域中具有通常知識者知道哪個溫度範圍適合於將一或多種給定催化劑金屬前驅物化合物轉化成其等對應之催化性活性形式。可應用此知識而不偏離申請專利範圍之範疇。

【0042】 在本發明程序包含在步驟a)中提供回收的催化劑的情況下，該催

化劑已經包含五氧化二釩(V_2O_5)及二氧化鈦 TiO_2 、以及可選地三氧化鎢(WO_3)及/或三氧化鉬(MoO_3)，可因此減少在該水性浸漬液中該等氧化物之前驅物的量，以獲得最終塗層A中各別金屬之預期量。所屬技術領域中具有通常知識者可計算該金屬氧化物及金屬前驅物之各別量，例如來自回收的催化劑之五氧化二釩(V_2O_5)的量及偏釩酸銨的量，這是在最終浸漬液中達到釩之預期量所必需的。這同樣分別適用於一方面使用來自回收的催化劑的二氧化鈦、三氧化鎢、三氧化鉬、及五氧化二銻，另一方面使用新鮮的二氧化鈦、偏鎢酸銨、及/或七鉬酸銨、及/或草酸銻、及/或乙酸銻。在不偏離申請專利範圍之範疇的情況下，可使用此知識來計算回收的催化劑的量及欲使用的前驅物化合物的量。

【0043】 在如下更詳細揭示的水性浸漬液的製備中，氧化金屬載體以小粒子的形式存在於該浸漬溶液中，其一部分可聚集成比較佳的尺寸更大的粒徑。

【0044】 已顯示一級胺可防止聚集或打破已經形成之聚集物。因此較佳地將分散劑添加至選自一或多種一級胺之浸漬液。

【0045】 當添加一定量的一級胺時，該一級胺較佳地係可溶於水性浸漬液中，從而得到上述所揭示之目的。具有少於七個碳原子的一級胺係水溶性的，而用於本發明之較佳的一級胺因此係單-甲基胺、單-乙基胺、單-丙基胺、單-丁基胺、或其混合物。其中，最佳的分散劑係單-乙基胺。

【0046】 當將一級胺分散劑添加至浸漬液中時，其量使得浸漬液之pH值高於7、較佳地pH 8.5至10，可獲得良好的結果。

【0047】 如所屬技術領域中所知，有效催化劑在氧化金屬載體上需要單層覆蓋催化性活性材料。應避免在載體上形成過量的結晶催化性活性材料。

【0048】 當單獨使用所謂的平衡沉積方法或與一級胺分散劑組合使用時，在低溫下熱活化之後催化性活性材料的高分散係可能的。在該方法中，利用帶相反電荷的金屬化合物之間的靜電吸引力將一種金屬化合物以精細分散的形式結

合在帶相反電荷的金屬化合物之表面上。

【0049】 TiO_2 及 V_xO_y^z 在4至6之pH區間內具有相反的表面電荷。因此，靜電吸引力有助於將 V_xO_y^z 沉積至 TiO_2 上。

【0050】 勒沙特列原理規避 V_xO_y^z 之有限溶解度。當 V_xO_y^z 結合至 Ti-OH_2^+ 位點時，新的 V_xO_y^z 離子被溶解。此連續程序在室溫下發生，除了攪拌及pH調節之外什麼都不需要。

【0051】 所屬技術領域中具有通常知識者知道各種釩氧化物共存於水溶液中。如上文給定之下標「x」代表在釩-氧化物中釩原子的數目，「y」代表氧原子的數目，而「z」表示該等釩-氧化物之電荷。這些共存的釩-氧化物之各者的性質及這些物種之各者的相對量取決於水溶液之pH值以及各個別的釩-氧化物相較於標準氫電極之電壓電位。

【0052】 在電化學中，波貝克斯圖(Pourbaix diagram) (亦稱為電位/pH圖、 E_H -pH圖、或pE/pH圖)繪製出水性電化學系統之可能的穩定(平衡)相。主要的離子邊界由線表示。波貝克斯圖係所屬技術領域中具有通常知識者所知，且其等係揭示於M Pourbaix: 「Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions」, National Association of Corrosion Engineers, 1974, ISBN 0-915567-98-9。此外，關於釩-氧化物之波貝克斯圖描述於K Post, RG Robins: 「Thermodynamic diagram for the vanadium-water system at 298.15 K」, Electrochim Acta 1976, 21, 401-405，以及BM Weckhuysen, DE Keller: 「Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis」, Catal Today 2003, 78, 25-46。

【0053】 因此，該水性浸漬液較佳地係藉由下列步驟製備：

- i. 將該一或多種催化劑金屬前驅物化合物及該氧化金屬載體添加至水中，並將酸連續添加至該如此獲得(thus obtained)的混合物中，以將該混合物之pH維持在其中該一或多種催化劑前驅物金屬化合物之表面電荷

為負且該氧化金屬載體之 ζ 電位為正的值；

- ii. 將該一或多種催化劑金屬前驅物化合物吸附至該氧化金屬載體之表面上；及可選地
- iii. 以為了獲得pH值高於7之如此製備(thus prepared)的漿料之量，將該分散劑添加至該如此製備的混合物中；
- iv. 可選地碾磨該混合物。

【0054】 一些市售可得之氧化金屬載體諸如市售可得之TiO₂具有約1 μ m的平均粒徑D50，例如在800 nm與1200 nm之間。在此情況下，藉由將該一或多種催化劑金屬前驅物化合物及該氧化金屬載體添加至水中所獲得的混合物係所謂的「漿料(slurry)」。在本發明之實施例中，步驟iii)後所獲得的混合物係如以上步驟iv)中所述碾磨。

【0055】 如本發明中所使用之用語「漿料」係指至少一種液體及固體之非均質混合物，其係精細地分散於該液體中。該至少一液體係水，但其可額外地包含其他諸如胺之液體，如上文所述。根據本發明之漿料的固體包含該氧化金屬載體該催化金屬氧化物。將該氧化金屬載體及該催化金屬氧化物懸浮或分散於該至少一液體中。根據常見定義，「懸浮液(suspension)」包含具有1 μ m至100 μ m之平均粒徑D50的固體粒子，而「分散體(dispersion)」包含具有1 nm至1 μ m之平均粒徑D50的固體粒子。本發明之意義上的「漿料」可因此係懸浮液或分散液，取決於平均粒徑D50而定，但其總是涉及非均質混合物，其中如果不受干擾，該等固體粒子將隨時間而沉降。

【0056】 如果將固體（即，分別為該氧化金屬載體及該催化金屬氧化物）催化劑前驅物金屬化合物添加至水中，接著添加分散劑，接著將pH調整至高於7、較佳地8至10之值，接著如上所述碾磨，則固體粒子變得更小。在碾磨期間，取決於初始平均粒徑D50，水、氧化物、及分散劑的混合物從懸浮液或分散液變

成膠體系統。膠體系統係一種其中懸浮粒子小於分散液或懸浮液之系統，而粒子如果不受干擾不會隨著時間而沉降。從分散液到膠體的轉變不僅取決於粒徑，亦取決於液體及固體的性質，並且在某種程度上係很順暢的。在本發明中，若平均粒徑D50係在90至110 nm的範圍內，則水、氧化物、及分散劑的混合物變成膠體。此膠體系統就如同液態溶液，即，像是至少一液體與至少一固體之均質混合物，其中該至少一固體如果不受干擾不會隨著時間而沉降。在本發明的上下文中，此膠體系統稱為「浸漬液(impregnation liquid)」。可使用該浸漬液以施加該氧化金屬載體及該催化金屬氧化物至該基材上。

【0057】 在氧化金屬載體諸如市售之TiO₂具有90 nm至110 nm之範圍內的平均粒徑D50的情況下，藉由添加一或多種催化劑金屬前驅物化合物及氧化金屬載體所獲得之混合物將已經是膠體，並因此為如上文所定義之液體溶液。在這種情況下，根據步驟iv)碾磨該混合物係非必需的。

【0058】 如以上步驟i)、ii)及iv)中所使用之用語「混合物(mixture)」因此係指如上文所定義之漿料及膠體系統，其取決於步驟i)所施用的氧化金屬載體之平均粒徑D50。

【0059】 較佳地，步驟(i)及(ii)中之pH值維持在2.5與5.5之間。

【0060】 步驟a)中所使用的酸以將液體之pH維持在其中該一或多種催化劑前驅物金屬化合物的表面電荷為負且該氧化金屬載體之 ζ 電位為正的值較佳地係選自硝酸、甲酸、乙酸、檸檬酸、及其混合物。更佳地，該酸係選自硝酸及下列中之至少一者的混合物：甲酸、乙酸、及檸檬酸，並且甚至更佳地，該酸係硝酸。

【0061】 在步驟(iv)中，碾磨該漿料以調整包含該氧化金屬載體及該催化金屬前驅物之粒子的尺寸。在一實施例中，碾磨後的平均粒徑D₅₀係在1 nm與1000 nm之間，較佳地在40至300 nm之間，其係藉由雷射繞射粒徑分析儀及/或動態光

散射所測得。

【0062】 合適的碾磨機係例如珠磨機及球磨機。所屬技術領域中具有通常知識者知道何種碾磨機適用於碾磨包含粒子之漿料。可在不偏離申請專利範圍之範疇下應用該等方法。

【0063】 本發明之催化劑適用於處理來自汽車及固定源之排氣並選擇性減少該排氣中所含的氮氧化物。

【0064】 因此，本發明進一步關於一種用於處理來自汽車及固定源之排氣並選擇性減少該排氣中所含的氮氧化物之方法，其特徵在於該排氣係通過本發明的催化劑。

【0065】 在本發明之實施例中，本發明的催化劑係用於玻璃工業、生質發電廠、垃圾處理廠、水泥廠、以及化學工業中其他種類的工廠之發射控制裝置中程序氣體的處理。

【圖式簡單說明】

【0066】

[圖1]顯示實例2至5在各種溫度下的NO_x轉化。

[圖2]顯示粒徑分布。

【實施方式】

實例1

【0067】

a) 含有浸漬液之釩酸銨/氧化鈦之製備

1. 將160 kg的去礦質水與70.4 kg TiO₂混合。
2. 在連續攪拌下添加14.5 kg的偏釩酸氨(AMV)。NH₄VO₃/TiO₂比係0.23。

3. 監測pH並將其持續增加。
4. 用濃縮硝酸將pH調整在4.0至4.5之區間內。
5. 數小時後，液體的pH維持恆定，並且使漿料保持在恆定攪拌下至少5至10小時。然而，pH需要每3小時調整。

所得漿料具有黃色顏色，並且添加5.58 kg乙胺（68%於水中）（或直到pH ~ 9.2至9.5）。

該漿料變成淡黃色，且隨後將其碾磨成90至110 nm之粒徑(D50)，其中該漿料獲得液態行為。

6. 將液體用575 L的0.12%乙胺溶液稀釋成大約9 wt%的乾燥物質。
7. 可選地添加流變改質劑及/或表面張力改質劑以改變液體性質

【0068】 合適的流變改質劑係非離子性或離子性分散劑或增稠劑。分散劑可選自分子量為2,000至多100,000之聚合物及聚電解質。用於這些分散劑的典型官能基包括羥基(-OH)、羧基(-COOH)、磺酸鹽(-SO₃H)、硫酸鹽(-OSO₃-)、銨(-NH₄⁺)、胺基(-NH₂)、亞胺基(-NH-)、及聚氧乙烯(-CH₂CH₂O-)基團。

【0069】 合適的界面活性劑亦可係非離子性或離子性。陰離子界面活性劑係例如硫酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽、及磷酸酯。取決於pH值，陽離子界面活性劑係一級、二級、或三級胺、以及四級有機銨鹽。非離子性界面活性劑可選自：

- 乙氧基化物：脂肪醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物(APE)、脂肪酸乙氧基化物、乙氧基化脂肪酸酯及油、乙氧基化胺及/或脂肪酸醯胺、末端封端乙氧基化物
- 多羥基化合物之脂肪酸酯：甘油之脂肪酸酯、山梨糖醇之脂肪酸酯、蔗糖之脂肪酸酯、烷基聚糖苷，
- 胺氧化物
- 亞砷

- 磷氧化物

【0070】 從上述列表顯而易見的是，上述一些物質可作為流變改質劑及作為表面張力改質劑兩者。此係所屬技術領域中具有通常知識者所熟知的。

【0071】

- b) 用水性浸漬液浸漬陶瓷燭式過濾器基材。如此獲得之催化劑之V/Ti比係0.17。

實例2

【0072】 重複實例1之方法，不同之處在於所獲得之催化劑具有0.12之V/Ti比。

實例3

【0073】 重複實例1之方法，不同之處在於所獲得之催化劑具有0.21之V/Ti比。

實例4

【0074】 重複實例1之方法，不同之處在於所獲得之催化劑具有0.24之V/Ti比。

實例5

【0075】 重複實例1之方法，不同之處在於所獲得之催化劑具有0.27之V/Ti比。

測試

【0076】 將根據實例2至5所獲得之水性漿體之各者的一部分乾燥，並在NO的氨SCR中用含有500 ppm NO、533 ppm NH₃、10 vol% O₂、4% H₂O及餘量N₂之氣體組成物測試如此獲得之粉末。測試結果總結於下表1且顯示於圖1。

表1：實例2至5在各種溫度下的NO_x轉化

	X NO [%]			
T [°C]	實例2	實例3	實例4	實例5
350	57	69	75	74
325	50	63	66	67
300	34	55	56	57
280	26	48	47	49
250	16	28	26	28
230	10	20	18	19
220	8	16	14	15
210	6	13	11	12
200	5	10	9	9
190	4	8	6	7
180	3	6	4	5
170	2	4	3	3
160	2	3	2	2

$$X NO [\%] = NO_x \text{轉化百分比}$$

【0077】 如從圖1顯而易見的，根據本發明之對應於實例2至5之催化劑的粉末在較高溫度下具有非常良好的轉化活性。亦顯而易見的是，將Ti/V比增加至

高於0.20之值，尤其是高於0.24並不會造成更高的活性，活性係持平的。

【0078】 另一方面，SO₂的（非所欲）氧化隨著Ti/V比增加而增加（參見例如Applied Catalysis b: Environmental 19 (1998) 103-117）係在氮氧化物的選擇性催化還原之技術領域中具有通常知識者之一般知識。

【0079】 因此，本發明在將非所欲之SO₂氧化限制至最小值的同時允許獲得最佳的NO轉化。

粒徑分布

【0080】 將實例2至5中所獲得之粒子珠磨8.75 h。然後，使用雷射繞射分析判定粒徑(D50)。

【0081】 結果顯示於圖2。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於製備催化劑的程序，該催化劑係用於氮氧化物的選擇性催化還原(SCR)，

該催化劑包含

陶瓷燭式過濾器基材，及

塗層，其包含：包含鈦的氧化物之氧化金屬載體及包含釩的氧化物之催化金屬氧化物，其中釩/鈦質量比係0.03至0.27，

其中該質量比係基於釩金屬及鈦金屬之質量計算，且

其中該催化劑包含1至20重量%之該塗層，且

其中該催化金屬氧化物係吸附至該氧化金屬載體之表面上，

該程序包含下列步驟：

- a) 提供陶瓷燭式過濾器基材；
- b) 提供包含一或多種催化劑金屬前驅物化合物之水性浸漬液，該一或多種催化劑金屬前驅物化合物包含釩化合物，該釩化合物係分散在包含氧化鈦之氧化金屬載體的粒子上；

其中該浸漬液係藉由下列步驟製備：

- i. 將該一或多種催化劑金屬前驅物化合物及該氧化金屬載體添加至水中，並將酸連續添加至如此獲得的混合物中，以將該混合物之pH維持在其中該一或多種催化劑前驅物金屬化合物之表面電荷為負且該氧化金屬載體之 ζ 電位為正的值；
- ii. 將該一或多種催化劑金屬前驅物化合物吸附至該氧化金屬載體之表面上；及可選地
- iii. 以為了獲得pH值高於7之如此製備的洗塗(washcoat)漿料之量，將

分散劑添加至如此製備的混合物中；

- iv. 可選地碾磨該混合物；
- c) 以所得的浸漬液浸漬該陶瓷燭式過濾器基材；及
- d) 在150至600°C的溫度下乾燥及熱活化經浸漬之陶瓷燭式過濾器基材，以將該一或多種金屬前驅物化合物轉化成其等之催化性活性形式。

【請求項2】

如請求項1之程序，其中該包含鈮化合物之催化劑金屬前驅物化合物係偏鈮酸銨。

【請求項3】

如請求項1或2之程序，其中該水性浸漬液包含可溶於該液體之一級胺。

【請求項4】

如請求項3之程序，其中該一級胺係單乙基胺。

【請求項5】

如請求項1或2之程序，其中該塗層之包含鈮的氧化物之催化金屬氧化物包含五氧化二鈮(V_2O_5)。

【請求項6】

如請求項5之程序，其中該塗層之包含鈮的氧化物之催化金屬氧化物另外包含鎢及/或鉬及/或銻的氧化物。

【請求項7】

如請求項1或2之程序，其中該塗層之包含鈦的氧化物之氧化金屬載體包含二氧化鈦。

【請求項8】

如請求項7之程序，其中該塗層之包含鈦的氧化物之氧化金屬載體另外包含鋁、銻、銨或混合物的氧化物、混合氧化物、或包含這些氧化物之至少一者的化

合物。

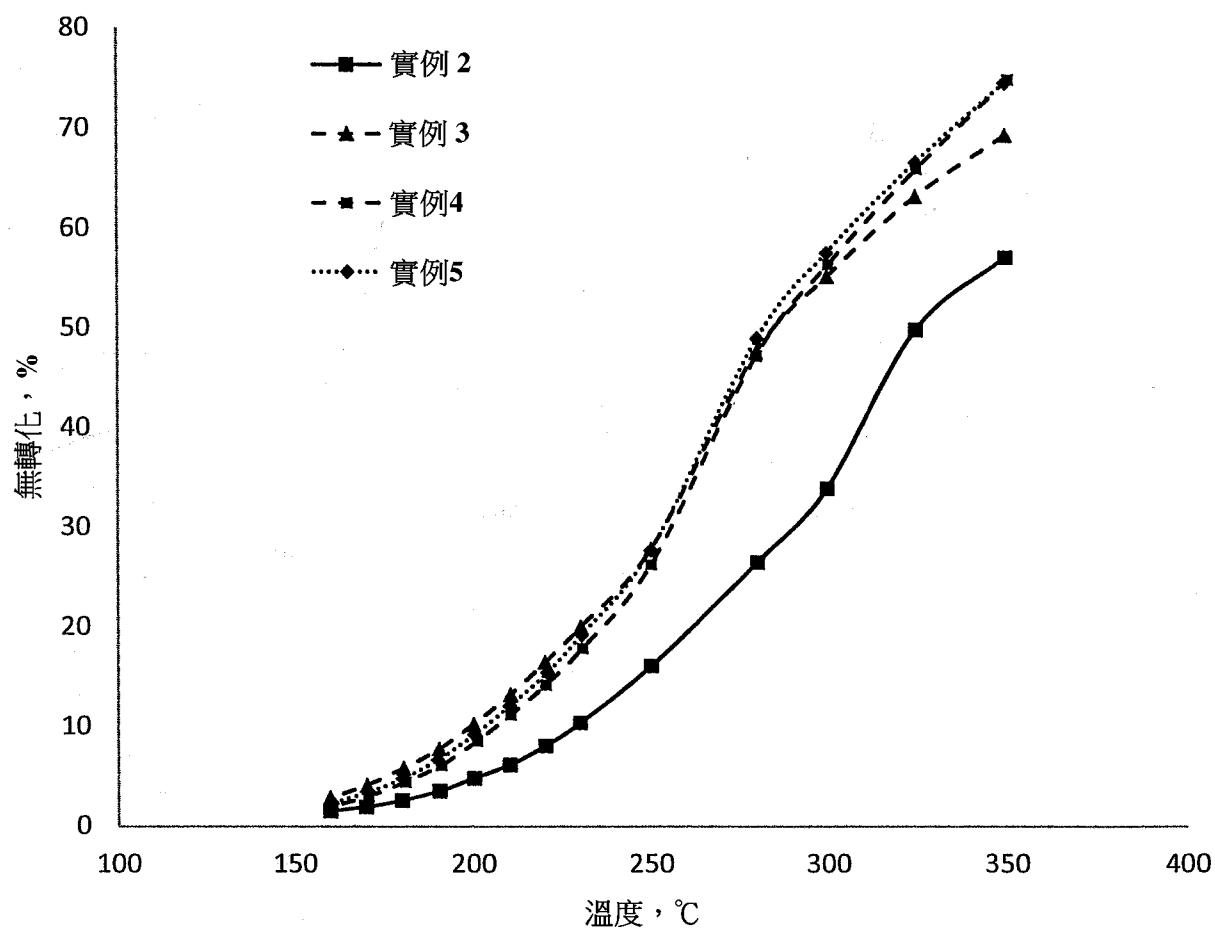
【請求項9】

如請求項1或2之程序，其中該氧化金屬載體係由單一的或黏聚的二氧化鈦之奈米粒子所組成，其一次粒徑(primary particle size)係在1與1000 nm之間。

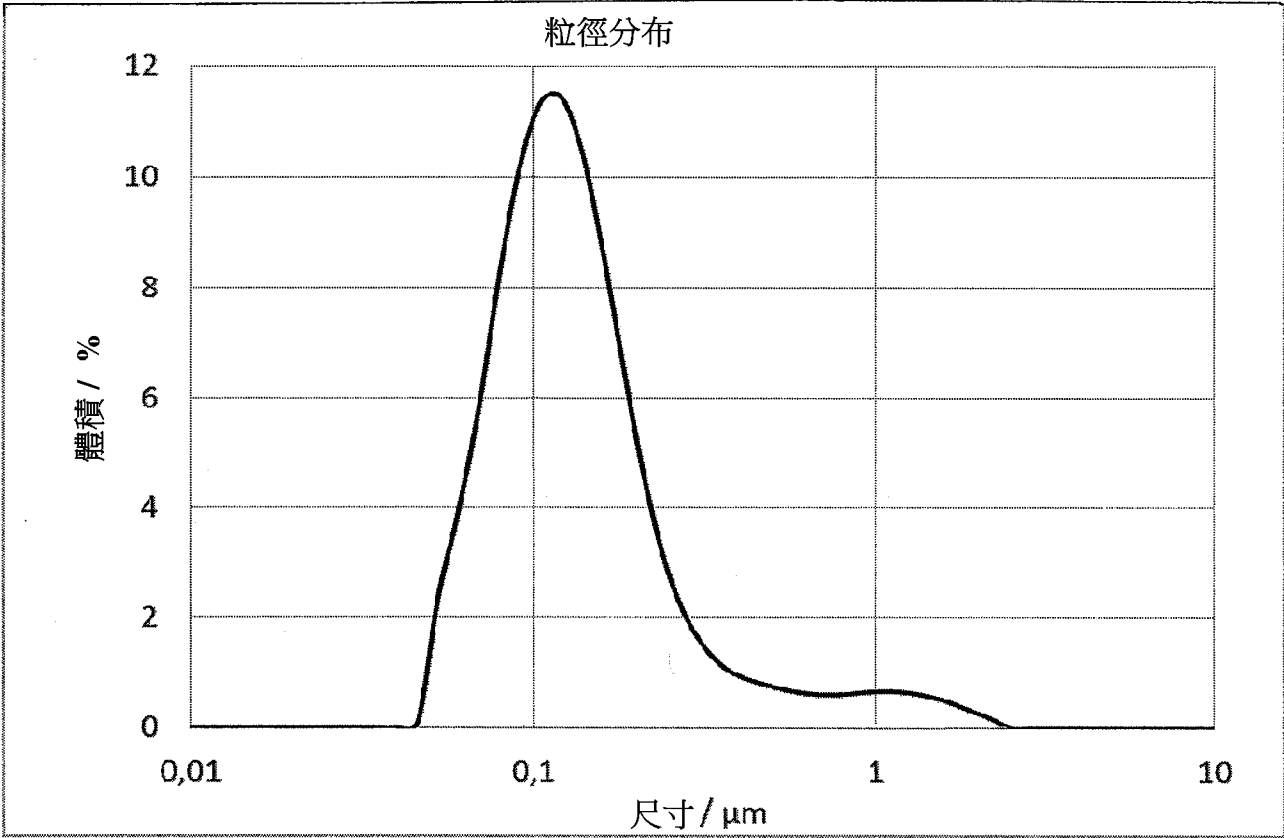
【請求項10】

如請求項1或2之程序，其不含鉑族金屬。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】