

申請日期	86.11.14.
案 號	86116989
類 別	3-1D ⁸² /2-117



464531

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	催化還原氮氧化物之方法
	英 文	PROCESS FOR THE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDES
二、發明 人	姓 名	1.漢斯左格 荷登 2.古拉達斯 沙曼 3.傑那 梅爾-史曲維寧
	國 籍	均德國
三、申請人	住、居所	1.德國羅高市胡格街23號 2.德國法羅豪森市史曲邁路1號 3.德國百豪柏市漢森格頓路9號
	姓 名 (名稱)	德商金屬公司
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國法蘭克福D-60323瑞德路14號
	代 表 人 姓 名	亨瑞芝·高斯 博士 哈拉德·雷格 博士

裝

訂

線

464531

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
德 1997.7.4. 19728699.2 ☒

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明乃關於一將燃燒裝置之含氧廢氣中所含之氮氧化物催化還原之方法，其中該廢氣具有150至950°C之溫度，氮以1:0.5至1:1.5之NO對NH₃莫耳比加入，且在反應空間中該廢氣以1至50公尺/秒流過，以懸浮之具有0.1至10重量%之催化活性物質之自然存在之沸石作為催化劑。

在燃燒裝置中會產生氮氧化物，其在日光之影響下會導致對健康與植物有害之煙霧之生成。

在非催化地操作SNCR(選擇性非催化還原方法)方法時，在850至1000°C之溫度下，經由噴嘴系統將水性氨液或尿素溶液飼入燃燒工廠之燃燒室中以作為還原劑。在>80%之高度分離下，此需要NH₃對氮氧化物至少2至3之化學計量上之過量。類似之化學計量上之過量可適用於作為還原劑之氨。必須預期廢氣所承載之氨和亦可能是空飄之灰塵以符合過量之還原劑。氨飄動之路程代表對環境之負荷。空飄灰塵所承載之氨和其他固體-固體反應物，必須藉例如洗灰之裝置以移除。

在催化操作SCR(選擇性催化還原方法)方法時，預先與空氣混合至廢氣中之氨或氨水係對欲分離之氮氧化物量取一約化學計量上之量，且含有氨之廢氣然後係通過排放於數個平板上之催化劑。該催化劑通常由作為主要成份之二氧化鈦以及鈮、鎢與其他可能之金屬氧化物所組成。較佳之操作溫度介於320與380°C間。

EP-B-0 266 807描述一使用氨以催化還原包含於燃燒氣中之氮氧化物之方法。在此方法中，該燃燒氣與氨以1:1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

之莫耳比混合，且該混合物在高溫與常壓下在催化劑上反應。該粒子具有直徑0.1至3毫米之催化劑係由 Al_2O_3 或 Al_2O_3 和 SiO_2 之混合物之載體以及 V_2O_5 、 MnO_2 、 CuO 、 Fe_2O_3 及/或 NiO 催化活性物質所構成。此催化物質曾被以0.5至20重量%之量施加至載體上。氮氧化物之催化還原係在185至500°C之溫度下於流體化床中進行。此催化劑係不穩定的，故氮氧化物之轉化會削弱且會有催化劑之大量損耗。施加至載體上之催化活性物質在流體化床中會被磨落而成爲細微之粉塵進入廢氣中，其會經由煙囪排放而造成環境之傷害。

相似之缺點亦見於催化還原包含於氣體中之氮氧化物之方法中，根據DE-C-36 42 980其係使用氨以作爲還原劑。該氣體與氨以 $\text{NO}:\text{NH}_3$ 爲1:0.7至1:1.3之莫耳比混合，且此混合物在185至500°C之溫度下與懸浮於循環流體化床中之催化劑反應，此催化劑之粒子大小爲0.1至3毫米。該催化劑係由 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或鋁矽酸鹽之載體以及一或數個催化活性物質 CuSO_4 、 MnSO_4 、 FeSO_4 及/或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 所組成，且曾被以0.5至20重量%之量施加至載體上。同樣地在此方法中，配置於載體上之催化活性物質在流體化床中會被磨落且與廢氣一起被排放。此外，亦可能會釋放出 SO_2 與 SO_3 。

在EP-B-0 376 025中亦描述一用於還原存在於含氧廢氣中之氮氧化物之方法，其中該廢氣係與氨混合且此混合物通過一承載有鐵、銅或鈾之耐酸絲光態沸石，其空間速率

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

絲

五、發明說明(3)

對應於催化劑表面承載 0.5 至 $100\text{m}^3 \text{ iN/hm}^2$ 為每小時 1000 至 60000 ，溫度為 200 至 600°C 。在此方法中，該催化劑係在化學鈍性生成之陶磁或金屬載體上使用作為表面塗覆或為整體生成且無法更換之模塑物體。

本發明之目的係去設計上述所提之方法，以得到氮氧化物高量之分解，所使用之催化劑係完全可以更新的，且該催化劑本質上仍停留於製程循環中，該催化活性物質不會磨損與分離。

該催化活性物質由一或多個藉陽離子交換而合併至沸石晶格之金屬離子所組成而達成此目的。

在自然存在之沸石中，鐵、銅、錳、鈮、鉻、鎳、鈷、鋅、鉬、銨和鎢離子可以個別或數個合併以作為催化活性物質，以替代包含於晶格中之氫離子及/或鹼及/或鹼土金屬離子。在此方法中可以確信地是催化活性物質不會被磨掉且因此可以維持其催化效果。

將氮飼入反應空間中係較佳的，其中該廢氣具有 150 至 500°C 之溫度，及/或直接飼入連接至燃燒裝置之廢氣管線中，其中該廢氣具有 800 至 950°C 之溫度。

當自然存在之沸石所用之絲光沸石具有 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 < 10$ 之莫耳比、較佳是 4.0 至 9.5 時可以得到特別好之效果。

本發明進一步之觀念為使用自然存在之沸石混合物，其含有 10 至 20 重量%之絲光沸石、 60 至 70 重量%之斜發沸石、 0 至 5 重量%之蒙脫石，剩下為 SiO_2 與含鐵化合物。

包含於廢氣中例如 SO_2 、 HCl 與 HF 之少量酸污染物可以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

在亦含有10至30重量%之 CaCO_3 、 CaO 及/或 Ca(OH)_2 混合物中個別或數個分離出。

反應空間中氧氣之含量係 >1 體積%，較佳為3至12體積%。

對本發明之應用而言，催化劑之平均粒子大小 $d_{50} < 0.1$ 毫米、較佳為5至50微米係有利的。以此粒子大小，可以達到氮氧化物至少80%之分解。

本發明之方法在具有循環流體化床之流體化床反應器中進行係較佳的，其標準狀態下每立方公尺之廢氣具有廢氣/固體懸浮液為2至10公斤之平均密度、且3至8米/秒、特別是4至5米/秒之廢氣速率。該循環流體化床之特色為與傳統之流體化床相反，後者藉一密度上之劇增將緻密相從配置在其上之氣體空間中分出，而前者為分佈之狀態無明確之界限。在循環流體化床中，緻密相與配置在其上之氣體空間間並不存在密度上之劇增，但在反應器內，固體濃度固定地從底部向頂部漸減。

在夾帶床反應器中進行催化反應亦是可能的，其中標準狀態下每立方公尺之廢氣具有廢氣/固體懸浮液為20至200公克固體之平均密度、且氣體速率為6至20米/秒。夾帶床反應器可以有利地使用於少量廢氣之純化上。

此外，將從燃燒裝置連接至除塵裝置前之終點之廢氣管線區域使用作為反應空間亦是可能的，其中氣體之速率與廢氣/固體懸浮液之平均密度值與夾帶床反應器者相同。

特別考慮會釋放氮之化合物為 $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

$(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 $(\text{COONH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ 、 HCOONH_4 、 NH_3 、 NH_4OH 、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 、 NH_2CN 、 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 、 CaCN_2 、 NaOCN 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 個別或其之混合物。一OH自由基生成者，例如醇、糖、澱粉、纖維素亦可能可以個別或數個地加入至釋放氮之化合物中。

本方法之一特別觀念係見於從反應空間所排出之催化劑粒子經分離然後循環回反應空間。

其係使用自然之沸石，其中包含於沸石晶格中之氫離子及/或鹼及/或鹼土金屬離子可以全部或部份被鐵、銅、錳、鈮、鉻、鈮、鈷、鋅、鉬、鎳和鎢離子藉在水性懸浮液中所進行之陽離子交換作用所取代，其接觸時間為4至72小時。

本發明隨後將用數個具體實施例和圖示中所示之流程圖以詳細地解釋。

第一具體實施例(圖1)

當經由燃燒褐煤以製造能源時，褐煤經由管線2供應至鍋爐且空氣經由管線3以使燃燒氣含有3至10%之氧氣之量供應。在燃燒過程中，不只 CO_2 與 H_2O 會產生，例如 SO_2 與 No_x 之氣體污染物亦會產生。除了空飄之塵埃外，燃燒氣在標準狀態下每立方公尺含有1470毫克之 No_x (以 No_2 計算)以及68毫克之 SO_2 。燃燒過程中所生成之灰燼經管線4從鍋爐取走。混有 No_x 、 SO_2 與空飄塵埃之燃燒氣經由管線5從鍋爐1送至熱交換器6，其中該燃燒氣由於熱量之減少而被冷卻至約 450°C 。從熱交換器6離開之燃燒氣經由管線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綑

五、發明說明(6)

7流進夾帶床反應器10。在管線7中，40%之 $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 溶液經管線8注入，且經管線9加入藉陽離子交換將鐵以1.8重量%之量合併入晶格之絲光沸石。 No_x 之催化分解作用在管線7中以及在夾帶床反應器10中進行。使用標準狀態下每立方公尺5克之絲光沸石之劑量以及 NH_3-No_x 0.9之化學計量，約90%之 No_x 分解。將燃燒氣經由管線14送至靜電沉澱器15以除塵。將灰塵經由管線16從靜電沉澱器15中取出且經由管線12加入管線7中。該灰塵可以經由管線18部份或全部從製程中移除。在引導至未表示之煙囪之純氣管線19中之燃燒氣之殘留 No_x 含量為標準狀態下每立方公尺176毫克(以 No_2 計算)。在純氣中所帶走之 NH_3 為標準狀態下每立方公尺<1毫克。

第二具體實施例(圖2)

爲了玻璃之製造，熔解爐1、即所謂之玻璃槽以批次之方式經管線2加料且經管線3用天然氣加熱。由於在所謂之玻璃槽操作中須使用過量之空氣，故燃燒氣含有4至12%之氧氣。在燃燒過程中，不只 CO_2 、 H_2O 與灰塵會產生，例如 SO_2 與 No_x 之氣體污染物亦會產生。由於輪流地操作氣體加熱爐，在 O_2 與 No_x 之含量上會有很大之擾動。在原料氣體未純化之前，其平均廢氣值為標準狀態下每立方公尺含有1560毫克之 No_x (以 No_2 計算)、約760毫克之 SO_2 以及8.6%之 O_2 。該廢氣經管線4從熔解爐取出且送至回流換熱器5，在其中回收部份之熱量，故廢氣溫度下降至420至450°C。該廢氣經管線7從回流換熱器5流至脫氧塔11。在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

續一

五、發明說明(7)

管線7中， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 經管線10直接加入脫氧塔11之前。在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入管線7點之前， $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 溶液經管線8注入，且經管線9加入藉陽離子交換將鐵(III)以1.2重量%之量合併入晶格之絲光沸石。在意外之情況下，在回流換熱器5後之廢氣溫度可以經由裝置在管線7之冷空氣擋板6以調整。在脫氧塔11中進行 SO_2 的集成。在同一時間， NO_x 的分解在管線7中以及在裝置於脫氧塔11後之管線12中與熱空氣靜電沉澱器13中進行。在除塵過程中，純氣體經管線17送至煙囪。含有鐵(III)離子之絲光沸石之粉塵經管線14從熱空氣靜電沉澱器13中取出且部份經管線15循環至管線7。剩餘部份之粉塵則經管線16從製程迴路中移除且使用於玻璃之製造上。在純氣管線17中連續廢氣測量之結果顯示在廢氣中， NO_x 之含量為標準狀態下每立方公尺250毫克，相當於 NO_x 84%之分解率(以 NO_2 計算)、以及標準狀態下每立方公尺228毫克之 SO_2 含量，相當於 SO_2 70%之分解率。在純氣中所帶走之 NH_3 為標準狀態下每立方公尺<1毫克。

第三具體實施例(圖3)

爲了水泥之製造，來自磨坊1之水泥原料粗粉經管線2飼入，其之一部份經管線3飼入旋風分離器4，另一部份則經管線5飼入旋風分離器6。從旋風分離器4取出之水泥原料粗粉之大部份經管線7、8飼入旋風分離器9中，以及經管線7、10飼入旋風分離器11中。旋風分離器9之下流物經管線12、13流至旋風分離器11中，其之下流物經管線14飼入旋轉窯中。旋轉窯15之熱廢氣經管線16、12流進旋風分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綑

五、發明說明(8)

離器9中，其之上流物經管線17、18供應至旋風分離器4中。由於水泥原料粗粉在廢氣流中之懸浮作用，以及藉旋轉窯15之熱廢氣，使水泥原料粗粉在旋風分離器11、9、4中加熱。從旋風分離器11所取出之水泥原料粗粉具有800至900°C之溫度，旋轉窯15在管線16中之廢氣溫度為1100至1200°C。在其穿過旋風分離器11、9、4之過程中，該廢氣由於傳熱給水泥原料粗粉之結果而冷卻，其係使在管線3中具有500至600°C之溫度之廢氣在管線5與旋風分離器6中冷卻到350至450°C之溫度。該廢氣從旋風分離器6經管線19流至蒸發冷卻器20，在其中藉注水將廢氣冷卻至160°C之溫度且部份除塵。累積於蒸發冷卻器20中之塵埃經管線21移除，且其一部份經管線22、23循環至管線5、另一部份則經管線22、24循環至管線19。從管線21來之塵埃經由管線25間斷地從製程中移除。從蒸發冷卻器20中所逸散之廢氣經管線26飼入靜電沉澱器場27、28、29中。從靜電沉澱器場27、28來之塵埃經管線30與31取出且部份經管線32、22、24飼入管線19中。從靜電沉澱器場29來之塵埃經管線33取出且根據污染物之程度(鹼/重金屬)由管線34處置或經管線34、25再循環至製程中。在除塵後，純氣體經管線35供應至煙囪。經管線36加入藉陽離子交換將鐵(III)離子以3.8重量%之量合併之絲光沸石，且經管線37將NH₃加入。No_x之分解係在廢氣途徑、即管線19、20與26中以及在靜電沉澱器場27、28、29中進行。在標準狀態下每立方公尺含有10克新鮮鐵(III)之絲光沸石與迴路中標準狀態

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

絲

五、發明說明(9)

下每立方公尺40克之塵埃以及 NH_3/NO 為0.9之化學計量下，80%之 No_x 解離。從旋風分離器6所逸散之原料氣體標準狀態下每立方公尺含有1800毫克之 No_x (以 No_2 計算)。在引導至煙囪之管線35中所測得之 No_x 殘留量為標準狀態下每立方公尺約360毫克(以 No_2 計算)。在純氣中所帶走之 NH_3 為標準狀態下每立方公尺1毫克。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綳

四、中文發明摘要(發明之名稱：催化還原氮氧化物之方法)

本發明係關於一種用以將燃燒裝置之含氧廢氣中所含之氮氧化物催化還原之方法，其係將氨加入具有150至950°C之溫度之廢氣中，該廢氣流過反應空間，其中具有催化活性物質之自然存在之沸石係懸浮以作為催化劑。為改善其催化還原作用，由金屬離子所組成之催化活性物質藉陽離子交換而合併至沸石晶格中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR THE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDES)

In a process for the catalytic reduction of nitrogen oxides contained in oxygen-containing exhaust gases of combustion means ammonia is added to the exhaust gases having a temperature of 150 to 950°C, where the exhaust gases flow through a reaction space in which naturally occurring zeolite with a catalytically active substance is suspended as catalyst. To improve the catalytic reduction, the catalytically active substance consists of metal ions incorporated in the zeolite lattice by cation exchange.

六、申請專利範圍

d0 2 ✓

1. 一種用以將燃燒裝置之含氧廢氣中所含之氮氧化物催化還原之方法，其中該廢氣具有150至950℃之溫度，氮以1:0.5至1:1.5之NO對NH₃莫耳比加入，且在反應空間中該廢氣以1至50公尺/秒流過，以懸浮之具有0.1至10重量%之催化活性物質之自然存在之沸石作為催化劑，其特徵為該催化活性物質由一或多個藉陽離子交換而合併至沸石晶格之金屬離子所組成，且其係使用自然存在之沸石混合物，其含有10至20重量%之絲光沸石、60至70重量%之斜發沸石、0至5重量%之蒙脫石，剩下為SiO₂與含鐵化合物，其中催化劑之平均粒子大小d₅₀係小於0.1毫米。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該混合物亦含有單個或數個10至30重量%之CaCO₃、CaO及Ca(OH)₂。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中將氮飼入反應空間中，其中該廢氣具有150至500℃之溫度。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中將氮直接飼入連接至燃燒裝置後之廢氣管線中，其中該廢氣具有800至950℃之溫度。
5. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中自然存在之沸石其所用之絲光沸石具有SiO₂:Al₂O₃ < 10之莫耳比。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中SiO₂:Al₂O₃之莫耳比是4.0至9.5。
7. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中在反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

應空間中氧含量係 >1 體積%。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中氧含量為3至12體積%。
9. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中該催化劑之平均粒子大小 d_{50} 為5至50微米。
10. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中使用具有循環流體化床之流體化床反應器，其標準狀態下每立方公尺之廢氣具有廢氣/固體懸浮液為2至10公斤之平均密度以及3至8米/秒之廢氣速率。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中廢氣速率為4至5米/秒。
12. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中使用夾帶床反應器，其標準狀態下每立方公尺之廢氣具有廢氣/固體懸浮液為10至200公克固體之平均密度與6至20米/秒之氣體速率。
13. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中使用從燃燒裝置連接至除塵裝置前之終點之廢氣管線區域以作為反應空間。
14. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中所使用會釋放氮之化合物為 $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 $(\text{COONH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ 、 HCOONH_4 、 NH_3 、 NH_4OH 、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 、 NH_2CN 、 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 、 NaOCN 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$ 與 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 之個別或其混合物。
15. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中從反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

應空間所排出之催化劑粒子經分離然後循環回反應空間。

16. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中包含於自然存在沸石之沸石晶格中之氫離子及/或鹼及/或鹼土金屬離子可以全部或部份被鐵或鐵(III)藉在水性懸浮液中所進行之陽離子交換作用所取代，其接觸時間為4至72小時。
17. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其係應用於廢物焚燒工廠、熱力發電廠、水泥廠、玻璃製造工廠等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

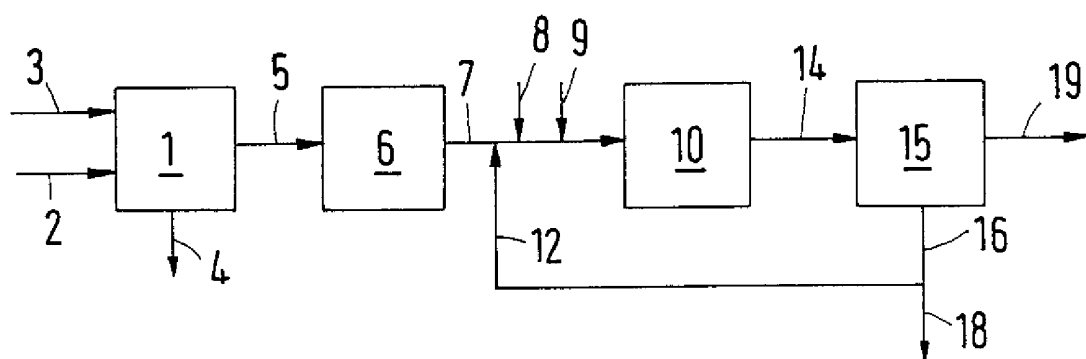


圖 1

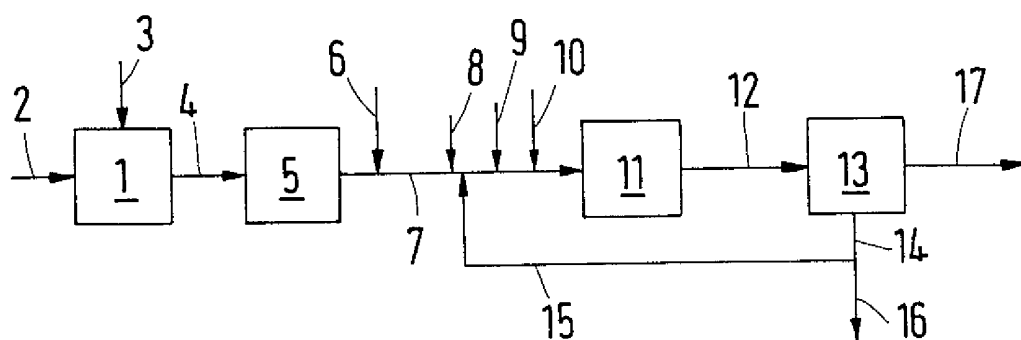


圖 2

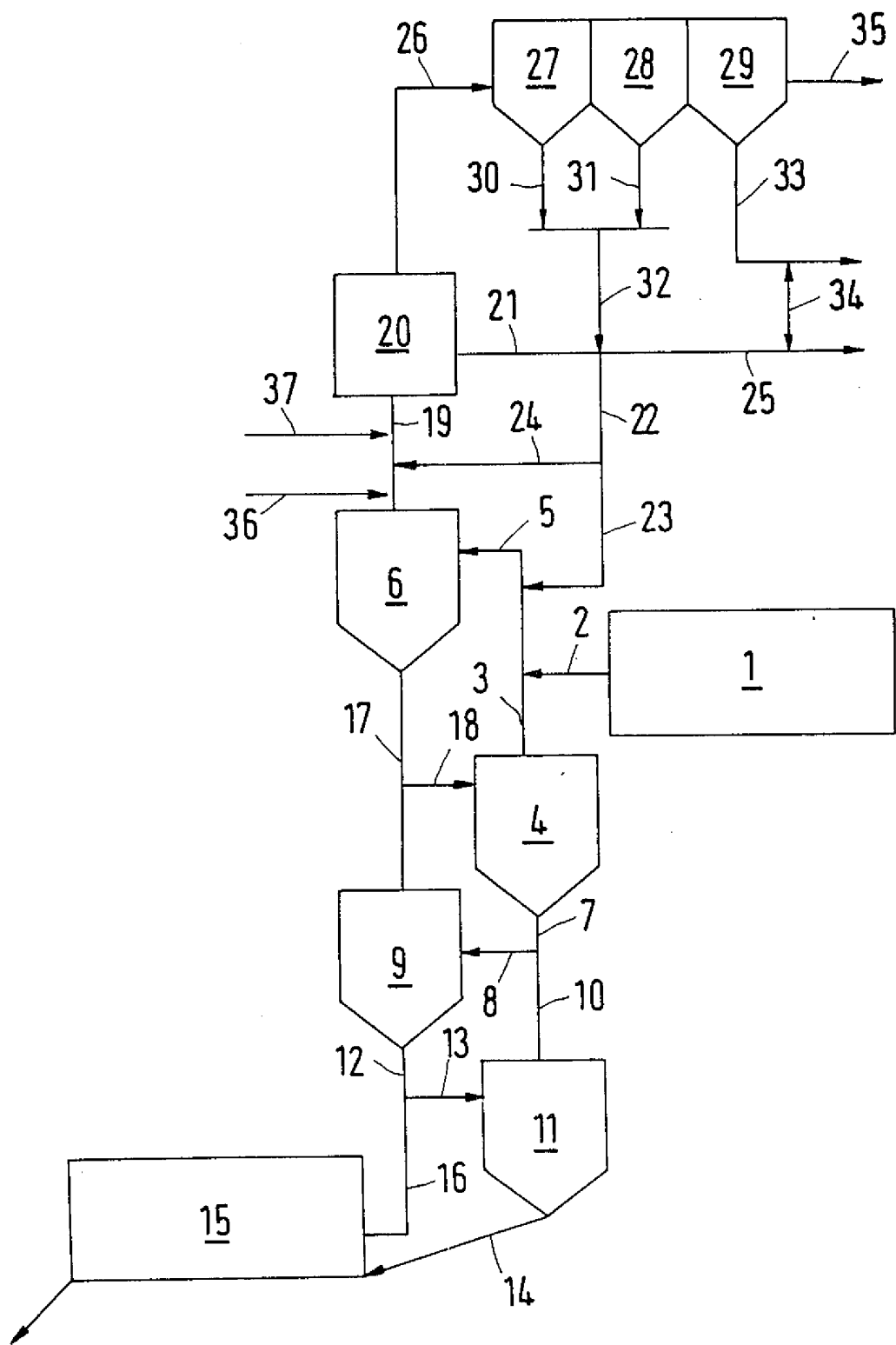


圖 3

六、申請專利範圍

d0 2 ✓

1. 一種用以將燃燒裝置之含氧廢氣中所含之氮氧化物催化還原之方法，其中該廢氣具有150至950℃之溫度，氮以1:0.5至1:1.5之NO對NH₃莫耳比加入，且在反應空間中該廢氣以1至50公尺/秒流過，以懸浮之具有0.1至10重量%之催化活性物質之自然存在之沸石作為催化劑，其特徵為該催化活性物質由一或多個藉陽離子交換而合併至沸石晶格之金屬離子所組成，且其係使用自然存在之沸石混合物，其含有10至20重量%之絲光沸石、60至70重量%之斜發沸石、0至5重量%之蒙脫石，剩下為SiO₂與含鐵化合物，其中催化劑之平均粒子大小d₅₀係小於0.1毫米。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該混合物亦含有單個或數個10至30重量%之CaCO₃、CaO及Ca(OH)₂。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中將氮飼入反應空間中，其中該廢氣具有150至500℃之溫度。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中將氮直接飼入連接至燃燒裝置後之廢氣管線中，其中該廢氣具有800至950℃之溫度。
5. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中自然存在之沸石其所用之絲光沸石具有SiO₂:Al₂O₃ <10之莫耳比。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中SiO₂:Al₂O₃之莫耳比是4.0至9.5。
7. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中在反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線