

公告本

申請日期	88.11.22
案 號	88120371
類 別	B01D53/94, B01J29/06, 9/06

A4
C4

546165

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	催化劑體以及分解氮氧化物之方法
	英 文	Katalysator-body and method to decompose the nitrogen-oxides
二、發明 人創作	姓 名	1. 史蒂芬費雪爾 Stefan Fischer 2. 古恩塞帕尊克 Günther Pajonk 3. 法蘭克威茲爾 Frank Witzel
	國 籍	1.-3. 皆屬德國
三、申請人	住、居所	1. 德國列支坦費斯 D-96215 舒雷西爾街 30 號 2. 德國薩豐村 D96199 赫勒威斯 7 號 3. 德國列支坦費斯 D-96215 康瑞阿丹璫爾街 16 號
	代 表 人 姓 名	庫爾 (Kühl) 諾德曼 (Nordmann)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權
1998年11月25日 19854502.9

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種催化劑體，可在還原劑存在下，以包括沸石和二氧化鈦之活性物質分解氮氧化物。本發明又關於氣流內氮氧化物之分解方法，其中係將含氮氧化物之氣流引導越過催化劑體。尤指於催化劑體，氮氧化物借還原劑之助，並在氧存在下，按照選擇性催化還原，反應成分子氮和水。

前述技藝之催化劑體已見於 GB 2 193 655 $\text{\AA}$ 。該案所提催化劑體之活性物質，包括比表面積較低之二氧化鈦，以及藉離子交換所得之含銅沸石。沸石具有平均 10 $\text{\AA}$ 或以下之胞孔直徑，以及氧化矽對氧化鋁之分子比為 10 或以上。所述催化劑體應具有高度機械強度，及其催化活性之優良抵抗性、對抗砷、硒或碲等揮發性催化劑毒物。較佳沸石有絲光沸石 (Mordenit)，ZSM-5 和 Ferrierit。

又由 EP 0 393 917 A2 已知分解氮氧化物用之催化劑體，其活性物質包括沸石，含有離子交換過的銅和 / 或鐵。沸石具有氧化矽對氧化鋁之分子比至少 10，以及胞孔結構，所有三度空間方向的管道直徑至少 7 $\text{\AA}$ 。催化劑體應能在 250 至 600 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍分解氮氧化物。較佳沸石有 USY (超穩定 Y 型)，其他和 ZSM-20。

迄今催化劑體之特點為具有活性物質，係二氧化鈦並混合氧化鈮、氧化鎢和 / 或氧化鉬，只到約 450 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度才能分解氮氧化物。例如以石油燃料發電之電廠、氣體滑輪機或內燃機等燃燒裝置的含氮氧化物之排氣，不

五、發明說明(²)

少溫度達 500°C，因而在 EP 0 393 917 A2 所述催化劑體具有很大大優點。

另由 US 5,271,913 A 已知氮氧化物分解用催化劑體，其活性物質包括沸石。沸石於此飽浸氧化鈣或氧化鐵。此催化劑體特點是按照選擇性催化還原方法，在 500 至 700°C 溫度範圍分解氮氧化物。上述催化劑體由於排氣內所含硫成份，而具有耐久性。較佳沸石有 ZSM-5 型沸石，其中氧化矽對氧化鋁之分子比為 20 或以上。

本發明之目的，在於提供一種催化劑體，其特點為在還原劑存在下，於 400 至 750°C 溫度範圍仍可分解氮氧化物。因而，催化劑體不但有足夠的機械安定性，而且有充分的催化穩定性。本發明另一目的，在於提供氣流內氮氧化物之分解方法，以此在 400 至 750°C 的氣體溫度，仍能達成減少氮氧化物。

第一項目的按本發明可利用具有包括沸石和二氧化鈦的活性物質之催化劑體達成，該沸石係氫離子交換性之酸性沸石。

須知氫離子交換過之酸性沸石，係指交換性陽離子主要利用氫離子交換之沸石。可例如經由合成沸石所含銨(NH₄⁺)離子熱反應，經由氫離子交換，或經由含有數倍陽離子的沸石在脫氫中水解而得。於此可特別參見 Kirk-Othmer 編《化學科技百科》第 3 版 15 卷 640-669 頁，紐約 John Wiley & Sons, 1981 年。

相對於技術現狀，本發明催化劑體的活性物質中之沸

五、發明說明(³)

石不需經金屬陽離子交換，即沸石之交換性陽離子不需經由例如銅或鐵之金屬陽離子交換。

須知沸石通常是以鋁矽酸鹽為骨架，氧原子對鋁原子加矽原子之比為2：1。利用一些氧化值IV的矽原子經由氧化值III的鋁原子交換，得合計為負電荷之骨架或骨架結構。此負電荷藉骨架結構內存在之陽離子平衡。此陽離子即所謂交換性陽離子，經由離子交換可輕易以其他陽離子，尤其是金屬陽離子取代。

沸石另一特徵為，骨架結構具有貫穿胞孔，具備特性之孔徑。沸石係就氧化矽對氧化鋁的分子比，或基於此比例之特性骨架結構加以分類。分類可參見R. M. Barrer著〈合成和天然沸石之化學命名和組成份配方〉，發表於《純應用化學》51期1091-1100頁，1979年。

天然沸石有例如絲光沸石或菱沸石。合成沸石有例如A型，X型和Y型沸石，代表絲光沸石之合成型，ZSM-5（莫比油公司製造的合成沸石商標名），USY（超穩定Y型），或其他沸石。有關絲光沸石，ZSM-5，和Y型沸石之結構，進一步可參見Frank O. Witzel的研究論文〈做為探索分子之沸石-催化劑-NO中路易氏中心之酸性〉，研究報告VDI，第三輯研究技術292號，1992年。

迄今已有豐碩研究，即具備活性物質之催化體，包含二氧化鈦，和氫離子交換性之酸性沸石，直到溫度750℃，可按照SCR法通於氮氧化物之催化還原。此種催化劑體即迄此高溫仍具有催化活性，此外並具有所必要之溫

五、發明說明(⁴)

度穩定性。再者，催化劑體對溫度有高度安定性，且對被處理的排氣內之含硫成份有高底抵抗性。

經由催化劑體開啓將內燃機或氣體渦輪機之排氣內的氮氧化物加以還原之可能性，此等排氣溫度極高，但不必有額外措施來緩和溫度，以保護催化劑體。

在較佳具體例中，催化劑體之活性物質具有40至60重量%的沸石。以此組成份可達成特佳之溫度安定性，以及高溫時催化活性之特低失活。

另一優點是，活性物質含40至60重量%活性成份時，相對於活性成份重量各包括70-95重量%二氧化鈦，2-30重量%三氧化鎢，0.1-10重量%氧化鋁和0.1-10重量%二氧化矽。因此，催化劑體由於按照SCR法可使氮氧化物還原，即在還原劑存在下分解氮氧化物，即具有高度催化活性。

最好是活性成份包括8-12重量%之三氧化鎢。

又一優點是，沸石使用USY，其他或ZSM-5沸石。此種沸石基於其骨架結構特別有利於所需催化性添加物。

就催化活性而言，又一優點是活性物質具有BET表面積 $30-150\text{ m}^2/\text{g}$ ，以及按照汞滲透法測得胞孔容量為 $100-1000\text{ ml/g}$ 。

於氫離子交換性之酸性沸石預備後，催化劑體之活性物質可按已知技術和方式製造如下。研究沸石，可藉由個別成份或其前驅化合物（對所述金屬氧化物而言，有例如水溶性鹽）混合，研磨和／或混拌，和視要添加常

五、發明說明(5)

用陶瓷助劑和填料和／或玻纖，製成產品。產品不是經完成壓出進一步加工，便是在蜂巢型或板型陶瓷或金屬載體上塗佈一層。然後，產品在20至100℃的溫度乾燥。在乾燥過程後，產品在400至700℃間之溫度煨燒。

再者，煨燒活性物質在煨燒過程後，在較煨燒溫度更高的溫度進行終結熱處理而預熱化。為了預熱化，溫度選用較後來催化劑體的最高添加溫度高約50℃。終結熱處理進行時間20至80小時。

如此一來，催化劑體便具有改進之溫度耐久性。

關於氣流內氮氧化物之分解方法目的，按照本發明可如此解決，即令含氮氧化物之氣流在還原劑存在下，引導越過所述催化劑體，於是氮氧化物即轉變成氮和水。

此法之優點是，當對氣流添加氨或尿素水溶液為還原劑時，特具成本效益。

較佳方式是把溫度250至750℃的氣流引導越過催化劑體。在此溫度範圍內，氮氧化物可有效發生反應成氮和水。催化劑體的活性物質不期待會失活。

本發明具體例由附圖所示實施例會更為明白。

第1圖為柴油引擎的排氣淨化裝置中之蜂巢型催化劑體；

第2圖為NO轉化為N₂過程中不同組成份的催化劑體做為排氣流溫度函數之第一曲線圖；

第3圖為NO轉化為N₂過程中新催化劑體和經溫度負載過的催化劑體做為排氣流溫度函數之第二曲線圖。

五、發明說明 (6)

第 1 圖表示按照 SCR 法，由圖上未詳示的柴油引擎 1 排氣藉催化除去氮氧化物之排氣淨化裝置。於此，柴油引擎 1 的排氣呈氣流 2 流程排氣管 3，以及配置在排氣管 3 內之催化劑體 4。催化劑體 4 構成可流通之蜂巢體，具有許多平行之流通溝道 5。流過催化劑體 4 後，從氮氧化物釋除的氣流 2 即經出口 6 排到周圍環境。

催化劑體 4 是由活性物質製成的完成壓出物。活性物包括 50 重量 % ZSM-5 沸石和 50 重量 % 活性成份。此活性成份包括 90 重量 % 二氧化鈦和 10 重量 % 三氧化鎢。常用助劑和填料之重量份未計在內。

催化劑體 4 係由二氧化鈦／三氧化鎢共沈析物，與經氫離子交換過的 ZSM-5 沸石混合製成。此種沸石 Alsi-Penta 有售。係所謂呈 H 型之 ZSM-5 沸石。由混合加水製成可混拌之凝質，藉壓出而進一步加工成蜂巢體。蜂巢體在 80℃ 乾燥，然後在 600℃ 煅燒。

為了根據 SCR 法分解氮氧化物，在按流動方向，在催化劑體 4 前的排氣管 3 內配置還原劑引進裝置 7。引進裝置 7 於此包括還原劑容器 8，有連接排氣管 3 之還原劑管 9。還原劑管 9 以噴嘴 10 通入排氣管 3 內。為了把還原劑引入氣流 2 內，尿素水溶液 11 藉壓縮器 12 經由控制閥 13 視需要引入排氣管 3 內。在熱氣流 2 內，尿素利用熱解轉化成還原劑氨。然後根據 SCR 法，氣流 2 內所含氮氧化物在催化劑體 4，於氨存在下，轉化為分子氮和

五、發明說明 (7)

水。

茲由下列實施例說明本發明催化劑體的高溫活性和高溫安定性。

實施例 A

製造時先把 90 重量 % 二氧化鈦和 10 重量 % 三氧化鎢共沈析物，與 H 型 ZSM-5 沸石，添加常用陶瓷助劑和填料，加以混合，研磨，並加水製成所謂淤泥，即流動性陶瓷物質。淤泥隨即以噴塗過程塗佈在藍青石（組成份為 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ 之鋁矽酸鎂，具有菱形光暈結構之蜂巢形載體上成為塗層。藍青石載體具有 $150 \times 150 mm^2$ 1225 貫穿溝道之流動面。在溫度 $90^\circ C$ 乾燥，隨後在 $600^\circ C$ 煨燒，塗佈過的藍青石載體進一步加工成具有所需活性物質之催化劑體。產品材料的份量經選擇使完成的催化劑體之活性物質，其包括二氧化鈦和三氧化鎢及沸石的活性成份與沸石份量相同。

實施例 B

以實施例 A 同樣方式製成經塗佈之藍青石載體，使完成的催化劑體之活性物質，其包括二氧化鈦和三氧化鎢之活性成份，對沸石之重量比例為 75 : 25。

實施例 C

按照實施例 A 製成加塗之藍青石載體，使完成的催化劑體之活性物質，其包括二氧化鈦和三氧化鎢之活性成份，對沸石之重量比例為 25 : 75。

實施例 D

五、發明說明(8)

在實施例 A 內所述二氧化鈦和三氧化鎢之共沈析物，與 H 型 ZSM-5 沸石加陶瓷助劑和填料相混，研製，並加水處理成可混拌之板型物質。可混拌物再壓出成蜂巢型催化劑體。製成完全壓出物之蜂巢型催化劑體亦具有 $150 \times 150 \text{ mm}^2$ 1225 平行流動溝道之流動面。催化劑體在 90°C 乾燥，隨即在 600°C 煨燒。經由此後續製程，催化劑體獲得其催化活性。

實施例 E

按照實施例 D，製成完全壓出物之催化劑體呈蜂巢型，在 700°C 的恆常溫度負載下，經 500 小時即失效。

試驗

排氣樣品以空間速度 15500/h 引導越過實施例 A 至 E 之催化劑體。排氣樣品為氮，包括 200ppm，氮氧化物 NO，200ppm 還原劑氨 NH_3 ，11 容量 % 氧 O_2 和 10 容量 % 由 H_2O 。

在排氣樣品溫度 450°C ， 500°C ， 540°C ， 570°C ， 600°C ， 650°C ， 750°C 先後測量在催化劑體，由一氧化氮 NO 催化轉變成分子氮 N_2 。於此測量催化劑體前後之一氧化氮 NO 含量，以及催化劑體後的排氣樣品內之氮 N_2 含量。

測量結果綜合於第 2 和 3 圖內。

第 2 圖表示就實施例 A，B，C 之催化劑體而言，所測得 NO / N_2 轉化百分比對排氣樣品溫度之依移性。

第 3 圖表示就實施例 D 和 E 之催化劑體而言，所測得 NO / N_2 轉化百分比對排氣樣品溫度之依移性。

五、發明說明 (9)

由第 2 圖可知，實施例 A，B，C 的催化劑體在 450 和 650°C 之較高溫度範圍內，催化轉換率在 40 和 60% 之間。意即排氣樣品內所含 NO 有 40 至 60% 轉換成 N_2 。實施例 A 之催化劑體顯示在 450 至 650°C 的全部溫度範圍內，其催化轉換率 50% 或以上。實施例 C 的催化劑體所測得轉換率在較高溫度甚至還上升。

一到溫度 650°C，催化劑體的催化活性才下降。在溫度 700°C 時，實施例 A 和 C 之催化劑轉換率還有約 43%。

此項結果明白顯示實施例 A 至 C 的催化劑體適用於在 450 至 700°C 以上的高溫範圍，根據 SCR 法分解氮氧化物。具有基於二氧化鈦混合三氧化錫和 / 或五氧化釩的活性物質之比較性催化劑體，顯示根據 SCR 與只到 450°C，氮氧化物的轉換率已可忽略。

催化劑體的溫度耐久性由第 3 圖可知。如上所述，排氣樣品也引導越過實施例 D 和 E 之催化劑體。於溫度 450°C，500°C，540°C，570°C，600°C，650°C 和 700°C，先後測定一氧化氮 NO 經催化轉換成分子氮 N_2 。第 3 圖所示結果是，測得 NO / N_2 轉換率百分比為溫度之函數。明顯可知，實施例 E 之催化劑體在高溫負載即失效。經此負載後，其高度催化活性約損失 10%。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 催化劑體以及分解氮氧化物之方法)

含氮氧化物之氣流(2)，在還原劑存在下，帶動越過包括沸石和二氧化鈦之活性物質的催化劑體(4)。按照本發明，所用沸石是氫離子交換過之酸性沸石。在超過450℃溫度時，所含氮氧化物還可有效反應成氮和水。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

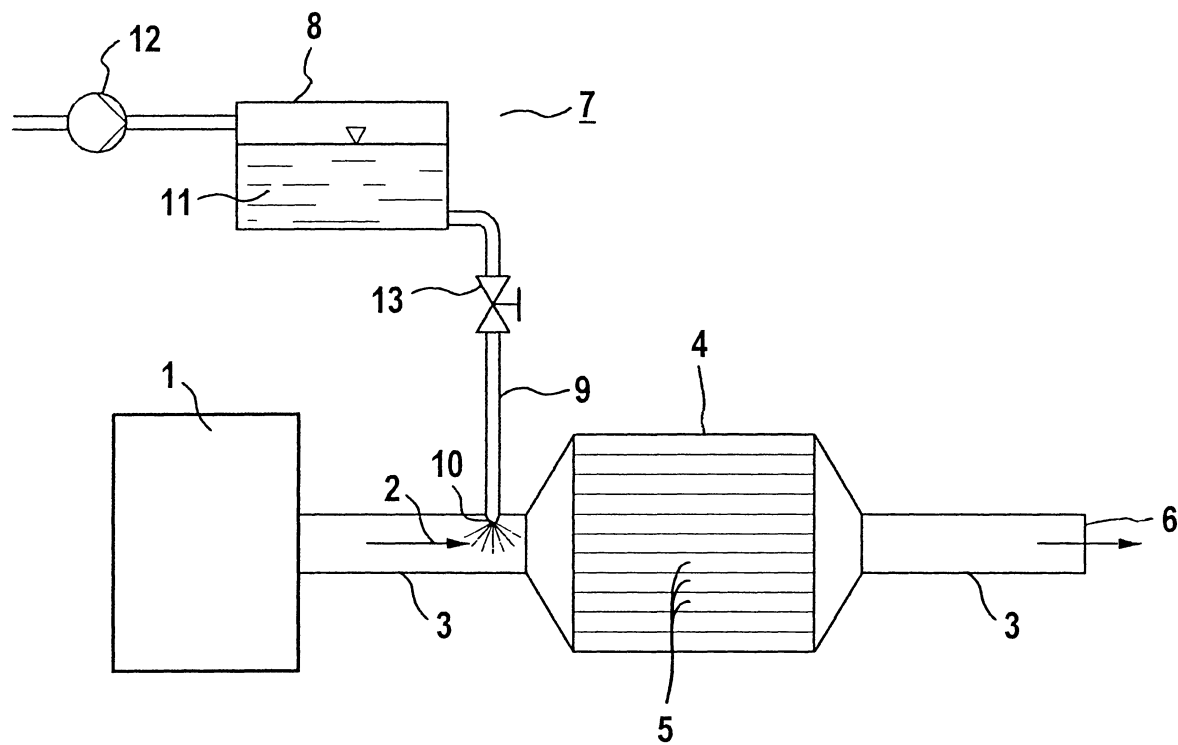
裝

英文發明摘要 (發明之名稱： Katalysator-body and method to decompose the nitrogen-oxides)

A gas-flow (2) containing a nitrogen-oxide is in the existence of a reduction-medium directed through a katalysator-body (4) with an active mass, which includes Zeolite and titanium-dioxide. According to this invention, the Zeolite is a hydrogen-ion of exchanged sour Zeolite. At the temperatures above 450°C, the contained nitrogen-oxides are still effectively converted to nitrogen and water.

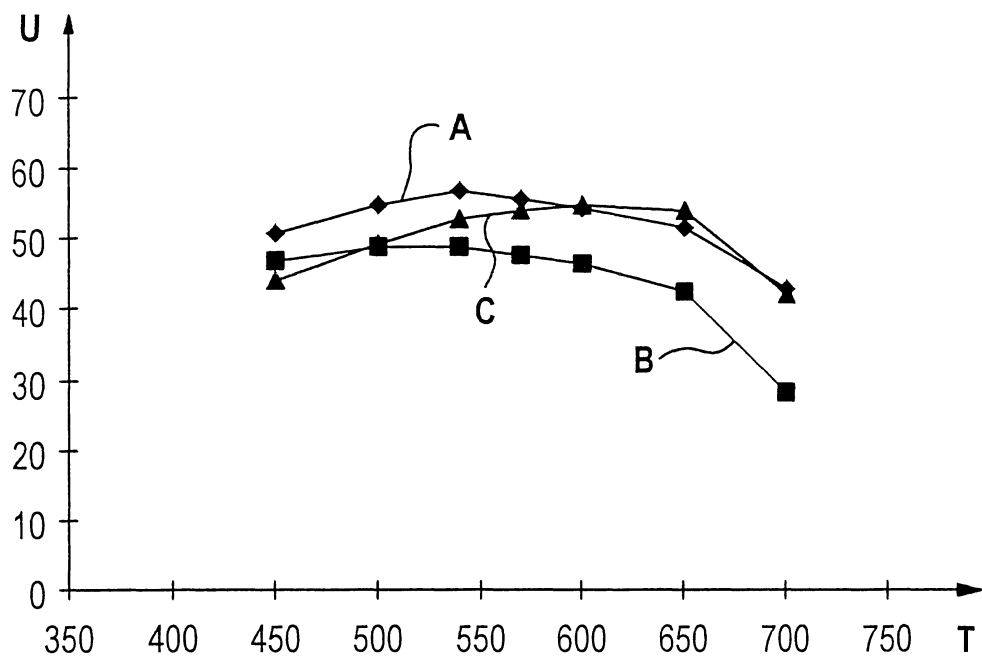
訂

線

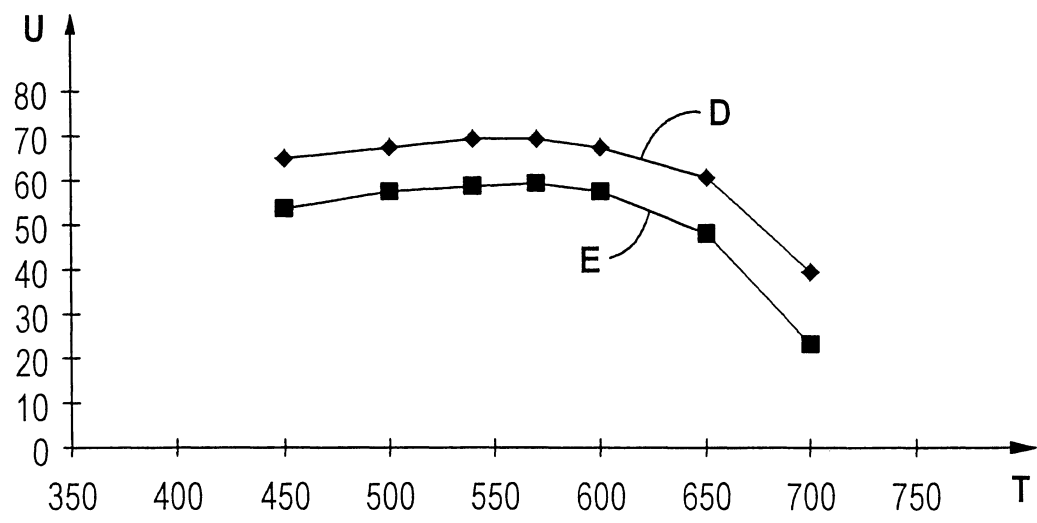


第 1 圖

2/2



第 2 圖



第 3 圖

六、申請專利範圍

第 88120371 號「催化劑體以及分解氮氧化物之方法」專利案

(91 年 5 月修正)

六 申請專利範圍

1. 一種催化劑體(4)，可在還原劑存在下分解氮氧化物，具有包括沸石和二氧化鈦之活性物質，其特徵在於沸石係氫離子交換過之酸性沸石；其中活性物質係含 40-60 重量%之沸石，BET 表面積為 $70-150\text{m}^2/\text{g}$ ，而按汞滲透法測得胞孔容積為 $100-1000\text{ml/g}$ 。
2. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑體(4)，其中活性物質含 40-60 重量%之沸石，可視需要相對於活性成份的重量，包括 70-95 重量%二氧化鈦，2-30 重量%三氧化鎢，0.1-10 重量%氧化鋁，和 0.1-10 重量%二氧化矽。
3. 如申請專利範圍第 2 項之催化劑體(4)，其中活性成份包括 8-12 重量%三氧化鎢。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之催化劑體(4)，其中沸石為 USY，其他或 ZSM-5 沸石。
5. 一種氣流(1)內氮氧化物之分解方法，其係在含氮氧化物之氣流(1)在還原劑存在下，引導越過如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之催化劑體(4)，於此將氮氧化物為氮和水，其中該氣流(1)內係添加尿素水溶液(11)以做為還原劑；且係將溫度 $250-750^\circ\text{C}$ 之氣流(1)引導越過催化劑體(4)。