

申請日期	88.4.27
案 號	88106720
類 別	B2/D 53/34

(以上各欄由本局填註)

(11.2.5 2)

88.11.6

A4
C4

469163

發明專利說明書 (89年11月修正)

一、發明 名稱	中 文	對抗空氣污染之裝置及方法
	英 文	The apparatus for, and a method of, combatting air pollution
二、發明 創作人	姓 名	1. 葛理查德臣德勒 (Guy Richard CHANDLER) 2. 雷饒拉札蘭姆 (Raj Rao RAJARAM) 3. 克勞斯弗萊德理治哥爾斯曼 (Claus Friedrich GOERSMANN) 4. 瓦勒莉安塞爾芙 (Valerie Anne SELF)
	國 籍	1. 英國 2. 毛里塔尼亞 3. 德國 4. 英國
	住、居所	1. 英國劍橋CB3 7HB小艾菲斯登哈爾頓路30號 2. 英國席勞SL3 7PH巴克蘭大道34號 3. 英國劍橋CB1 3EB克龍維爾路39號 4. 英國白金汗州SL8 5UP河端法蘭克魯農克羅斯34號
三、申請人	姓 名 (名稱)	詹森馬西公司 Johnson Matthey Public Limited Company
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦SW1Y 5BQ特瑞法格廣場柯斯伯街2-4 號
	代 表 人 姓 名	艾恩卡邁克爾韋區阿特 (Ian Carmichael, WISHART)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝
訂
線

469163

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

英 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☒無主張優先權
1998年 4月28日 GB9808876.8號

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)

本發明係關於對抗來自燃燒不全引擎之廢氣所造成之空氣污染。尤其，本發明係關於減少此種氣體中，氮之氧化物 (NO_x) 含量的裝置及方法。

燃燒不全之引擎 (其具有大於14.7之空氣／燃料比率，通常在19-50之範圍) 較化學計量方式所操作之引擎顯示較高之燃料節省和較低之烴類散發而日見增加中。來自柴油引擎之散發現正在由立法予以規定，雖然不太難符合對於烴類或CO散發之規定，但是難以符合對於 NO_x 散發之規定。因為來自燃燒不全之引擎例如柴油引擎之廢氣中，氧含量高遍歷引擎循環，所以較在化學計算方式操作之引擎，更難還原 NO_x 成為氮。該困難因為較低之氣體溫度而更複雜。現在考慮各種步驟來減少氧化條件下之 NO_x 。一個步驟是使用烴類進行選擇性催化還原 (SCR)，但是尚未發現具有充分活性和耐久性的催化劑來實現所需要之轉化。另外步驟是，當廢氣貧乏時 (即：當有化學計量過量的氧時)，利用吸附劑來吸附 NO_x 而當廢氣濃時，則放釋和減少所吸附之 NO_x ，周期性使廢氣變成濃縮。在貧乏操作期間，將NO氧化成為 NO_2 ，然後它可與吸附劑表面立即反應而形成硝酸鹽。唯，由於形成 NO_2 之限制能力和吸附劑再生及在高溫下之硫中毒，此步驟受限在低溫下操作。大多數吸附劑在一定溫度範圍內操作且由於硫酸鹽形成而鈍化。本發明的步驟是利用 NH_3 而將 NO_x ，SCR。此步驟已施加至使用 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 型催化劑之靜態柴油引擎。

五、發明說明 (2)

然而，為了各種原因，施加 NH_3 SCR 技術來控制自燃燒不全之車輛的 NO_x 發射需要適當之 NH_3 供應計劃，尤其在低溫下。自引擎放出之 NO_x 隨溫度而不同，因此，所供應之 NH_3 數量必須加以充分控制作為溫度之函數來維持反應之適當化學計量學；不充分供應 NH_3 導致不充分之 NO_x 減少，而過量可能造成 NH_3 滑過催化劑。雖然在充分高溫下，催化劑可選擇性氧化過量 NH_3 成為 N_2 ，但是在低溫下，未起反應之 NH_3 將以原來形狀而散發。即使提供適當化學計量學之 NH_3 ，催化劑在低溫下可能不會具有充分活性而使所有 NH_3 與 NO_x 起反應。舉例而言，第 1 圖顯示： NH_3 與 NO_x 在未經金屬化之沸石上的反應作為溫度之函數，係在 1:1 之化學計量學在 200 ppm 之入口濃度時。自圖中可見：在低於 300°C 之溫度下，還原並未進行至任何顯著程度。另外，據報：在低溫下，過量 NH_3 之存在可導致形成 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。亦有證據：過量氣相 NH_3 之存在，在低溫下可抑制某些催化劑上之 NH_3 SCR 反應。脲通常是儲存 NH_3 在車輛上的較佳形式。脲是迅速可供利用且在水溶液中係穩定。然而，在大於 150°C 之溫度下，它僅迅速水解成 NH_3 且可能不是低溫下之 NH_3 的適當來源。雖然，廢氣溫度隨引擎循環而變更，但就平均輕型柴油車而言，該循環的主要部份是在低溫下。因此，控制在低溫下之 NO_x 就成為一個問題。

本發明提供用以減少 NO_x 含量之改良式裝置和方法。

SP. 11.6

五、發明說明 (3)

因此之故，本發明提供用以減少燃燒不全引擎的廢氣中，氮之氧化物 (NO_x) 含量之裝置，此裝置包括：

- (a) 排氣裝置，廢氣通過它而流出；
- (b) 該排氣裝置中之選擇性催化還原催化劑，該催化劑利用 NH_3 催化還原 NO_x 成為 N_2 ，及在引擎循環期間吸附及解吸 NH_3 ；
- (c) 供應氨至催化劑之設備；及
- (d) 設備，在引擎循環期間，使 NH_3 的供應呈間歇性；

因此，在其供應期間，催化劑吸附氨而未供應氨時，已吸附之氮與 NH_3 起反應。

本發明亦提供減少燃燒不全引擎的廢氣中，氮之氧化物 (NO_x) 含量之方法，此方法包括：使廢氣通過選擇性催化還原催化劑上；利用 NH_3 ，此催化劑催化還原 NO_x 成為 N_2 且在引擎循環期間，它吸附和解吸 NH_3 ，在引擎循環期間，將 NH_3 間歇性供應至催化劑，在其供應期間，催化劑吸附 NH_3 而當未供應 NH_3 時，已經吸附之 NH_3 則與 NO_x 起反應。

余等發現：可將 NH_3 吸附在 SCR 催化劑上，其後，當未供應 NH_3 時，使用於 NO_x 還原中。能實現 NO_x 還原同時間歇性供應 NH_3 係一個優點。尤其，當催化劑的溫度低時，可停止 NH_3 供應但尚發生 NO_x 還原而供應可能具有上文中所述及之各種問題。可使用所儲存之 NH_3 作為 NO_x 之還原劑在相同催化劑上，而無氣相 NH_3 之存在。

五、發明說明 (4)

在沒有廢氣時，可供應 NH_3 以使催化劑吸附 NH_3 ，然後，廢氣通過該催化劑上以便發生 NO_x 還原。然而，宜將廢氣連續通過催化劑上。

本發明使用所需之催化劑的吸附和解吸等特性。如果吸附是在較此等溫度（在此等溫度下，催化劑吸附較少 NH_3 ）為低之溫度下，則可吸附較高數量的 NH_3 而因此可供利用供隨後反應用。宜將 NH_3 在一種溫度下吸附，在此溫度下可吸附大量；該溫度宜低於最大解吸之溫度。然而，該溫度宜高於該溫度，在此溫度下可發生任何顯著形成之銨鹽。第2圖顯示：來自 NH_3 （此 NH_3 在 100°C 下，予以預吸附）的沸石 ZSM-5（未予金屬化）之解吸輪廓。自圖中可見：在假定 300°C 下，較佳假定 400°C 下，保持較多 NH_3 ，予以吸附及最大解吸之溫度是大約 370°C 。記住： NH_3 的解吸是收熱性，亦可見：如果將 NH_3 在假定 300°C 下吸附，然後予以加熱，則 NH_3 可依照圖予以解吸以致較少之 NH_3 可供利用供隨後反應用，而如果將 NH_3 在相同溫度 300°C 下吸附並予以冷卻，則不可能將 NH_3 解吸以致所吸附之 NH_3 可供利用供隨後反應用。在 250°C 下，經儲存在 ZSM-5 催化劑上之 NH_3 ，在模擬輕型柴油車者之廢氣狀況下，在低至 150°C 之溫度下，可有效使用來還原 NO_x 。第3圖顯示：ZSM-5 催化劑（未經金屬化）在 250°C 下，自含有 $4.5\%\text{CO}_2$ ， $12\%\text{O}_2$ ， $4.5\%\text{H}_2\text{O}$ ， 200ppmCO ， $100\text{ppmC}_3\text{H}_8$ ， 200ppmSO_2 和 200ppmNH_3 ，其餘是 N_2 之氣體混合物中吸附

五、發明說明 (5)

NH_3 而第 4 圖顯示：在 150°C 下，所吸附之 NH_3 與 NO_x 之隨後反應。可見：顯著數量的 NO_x 經由所吸附之 NH_3 予以還原歷一段時間及當正在消耗所儲存之 NH_3 時，還原反應隨時間而下降。然而，當在引擎循環中，溫度上昇時，可再供應 NH_3 而因此補充了所吸附之 NH_3 。因此之故，在低溫下，供應 NH_3 的問題可經由停止其供應並使用所吸附之 NH_3 而克服。經吸附在固定重量之催化劑上之 NH_3 數量可經由增加其在氣體混合物中之分壓予以增加。舉例而言，表 1 示出：在 250°C 下，經由沸石自具有不同 NH_3 濃度的模擬氣體混合物中所吸附之 NH_3 的數量。

表 1

NH_3 吸附係 NH_3 濃度的一個函數

NH_3 濃度 (ppm)	所吸附之 NH_3 數量 (mmoles/g)
200	0.63
500	1.22
1000	1.48

本發明裝置中，在引擎循環期間，使 NH_3 間歇供應之設備可能是一只開關，基於 SCR 催化劑上發生之 NO_x 轉化的程度，此開關開啟和關閉 NH_3 供應。然而，使 NH_3

五、發明說明 (b)

間歇供應之設備宜包括一只開關，當在引擎循環期間，催化劑的溫度上昇高於一設定水準(i)時，此開關開啓設備而供應 NH_3 ，而當催化劑的溫度下降低於一設定水準(ii)時，則關閉供應 NH_3 之設備。設定水準(i)宜在250至400°C範圍內，尤其在250至350°C之範圍內。設定水準(ii)宜在200至250°C之範圍內。

可將 NH_3 ，舉例而言，以每分鐘1至30次而供應。

NH_3 之來源及將它自來源供應至催化劑之設備可能是習用者。以成為固體或水中溶液形式之 NH_3 化合物較佳。此等化合物宜是脛或胺基甲酸銨。供應 NH_3 自來源至催化劑之設備可能是一條管線，通過它，將 NH_3 注射入催化劑的廢氣上游。因此，可採用本發明來提供促進在氧化條件下，轉化 NO_x 之方法，係在一條廢氣管（配置有注射 NH_3 之設備及在部份的引擎循環期間吸附 NH_3 之催化劑）中，其中將廢氣充分溫熱以便水解 NH_3 先質和注射 NH_3 ，及在部份的引擎循環期間，其中廢氣較冷， NH_3 經由催化劑予以吸附供使用作為 NO_x 之還原劑，而不須連續注射 NH_3 入廢氣中。

可見：本發明提供適合通常在貧條件下操作之引擎的排氣系統，它顯示較高之廢氣溫度和較低之廢氣溫度，較低之廢氣溫度，對於有效水解 NH_3 先質和注射 NH_3 不充分（通常，溫度低於200°C）及安排與構造 NH_3 SCR催化劑以便在引擎循環的較高之廢氣溫度部份期間，催化劑吸附 NH_3 而在引擎循環的較低之廢氣溫度部份

五、發明說明 (7)

期間，則使用所吸附之 NH_3 作為 NO_x 之還原劑。

該催化劑可能是具有本發明催化劑的所需要特性之任何催化劑。相同材料既可選擇性催化還原而且亦能吸附或解吸 NH_3 ，而以此種材料較佳。然而，催化劑中之不同材料可實踐兩種功能，一種材料催化和一種材料吸附與解吸。當採用不同材料時，可將不同材料實質上分開或宜相互摻合。沸石可實踐兩種功能或可採用實踐一種功能之沸石連同實踐其他功能之一種不同材料（其可能是或可能不是沸石）。催化劑宜包含沸石。可將沸石鍍金屬（即：金屬化）或非金屬化並可具有各種砂石：礬土比率。實例是金屬化或非金屬化之 ZSM5，蒙脫土， γ 沸石和 β 沸石。較佳者是 ZSM5 或離子交換或經金屬浸漬之 ZSM5 例如 Cu/ZSM5 。可能意欲使沸石含有金屬，特別是 Cu, Ce, Fe 或 Pt；此種沸石可改良低溫 SCR 活性。沸石，例如，可含有以重量計 1-10% 的金屬。該催化劑應具有一種適當結構以便吸附和放釋 NH_3 ，例如以孔隙大小或表面酸性位置的觀點。

催化宜在載體基質上進行，尤其流經型的蜂窩狀整料。該整料可能是金屬或陶瓷。基質可能是習用之基質。

一氧化氮 (NO) 通常是引擎廢氣流中最多之氮的氧化物，但是在較低之溫度下，沸石催化劑上所吸附之 NH_3 與 NO_2 起反應較與 NO 起反應更迅速發生。因此之故，時常需要氧化 NO 成為 SCR 催化劑的 NO_2 上游，尤其在低溫下。

本發明中所指之引擎可能是柴油或石油（汽油）引擎

五、發明說明 (8)

。柴油引擎可能是輕型或重型柴油引擎。該引擎宜係車輛的引擎。

本發明經由附隨之圖式 (彼等是圖表) 予以舉例說明，其中：

第 1 圖顯示：在經由沸石 ZSM5 處理後，模擬之廢氣中 NO_x 和 NH_3 濃度對溫度所繪之圖表， NH_3 係連續予以供應；

第 2 圖顯示：自 ZSM5 (其業已在 100°C 下預吸附)， NH_3 的溫度程式規劃之解吸 (TPD)，該圖 (以任意單位) 顯示：氣體中 NH_3 之濃度對溫度；

第 3 圖顯示：在 250°C 下，通過 ZSM5 上後，完全模擬之廢氣混合物 (其中含有 $4.5\%\text{CO}_2$ ， $12\%\text{O}_2$ ， $4.5\%\text{H}_2\text{O}$ ， 200ppmCO ， $100\text{ppmC}_3\text{H}_8$ ， 20ppmSO_2 和 200ppmNH_3 而其餘是 N_2) 中 NH_3 濃度對時間，而因此顯示：經由沸石之 NH_3 吸收；

第 4 圖顯示：在通過沸石 (其上含有自第 3 圖中所示之吸附所產生之經吸附 NH_3) 上後，經留在模擬之廢氣中的 NO_x 濃度對時間所繪之圖表；

第 5 圖顯示：在通過沸石 ZSM5 (具有及沒有 NH_3 之預吸附) 上後，經留在模擬廢氣 (含有 200ppmNO ， 200ppmCO ， $12\%\text{O}_2$ 和 $14\%\text{CO}_2$ 和其餘是 N_2) 中的 NH_3 濃度對溫度所繪之圖表；

第 6 圖顯示：與 NH_3 預吸附之連續循環，接著歷經模擬之廢氣的第 5 圖中所示者相對應之效果；

五、發明說明(9)

第7圖相當於第5圖但是具有之模擬廢氣中亦含有煙類；

第8圖相當於第7圖但是具有之模擬廢氣中亦含有 H_2O 和 SO_2 ；

第9圖相當於第5圖但是具有之模擬廢氣中含有 NO_2 代替 NO ；

第10圖相當於第9圖但是具有之模擬廢氣中亦含有煙類；

第11圖相當於第10圖但是具有之模擬廢氣中亦含有 H_2O 和 SO_2 ；

第12圖顯示：在部份的引擎循環期間， NO_x 濃度和溫度對時間所繪之圖表；

第13圖相當於第12圖，但是顯示間歇供應 NH_3 的效果；

第14圖顯示：在通過 $Cu/ZSM5$ （具有和沒有預吸附之 NH_3 ）上後，殘留在模擬廢氣中之 NO_x 濃度對溫度所繪之圖表；及

第15圖顯示：在通過 $Cu/ZSM5$ （具有預吸附之 NH_3 ）上後，殘留在模擬廢氣中之 NO_x 濃度（此模擬廢氣是關於第14圖所使用者但是亦含有煙類， H_2O 和 SO_2 ）對溫度所繪之圖表。

第1至4圖在上文中已另外討論而第5至15圖則在下文中討論。

本發明亦經由下列實例予以舉例說明。

實例1

五、發明說明(10)

在未經金屬化之ZSM5上，NO與經預吸附之NH₃的反應

此實例顯示：在自室溫至400℃之熄火試驗期間，在250℃下，預吸附之NH₃在含有NO_x，CO，CO₂和O₂之簡單氣體混合物中，在未經金屬化之沸石上，NH₃對於NO_x轉化的效果。首先在自室溫至400℃下，以每分鐘50℃的加熱速率，使含有NO(200ppm)，CO(200ppm)，O₂(12%)，CO₂(14%)其餘是N₂之氣流以每分鐘2升之流速通過未經金屬化之沸石(0.4克)上並量計出口處之NO_x。在隨後實驗中，首先將催化劑溫度升至250℃及將200ppmNH₃加至氣流中，使沸石暴露於該氣流中歷5分鐘，然後關閉NH₃，將催化劑冷卻至室溫及重複快速熄火。第5圖顯示：此等實驗之NO_x濃度的出口。自圖中可見：在未將NH₃預吸附在催化劑上之情況下，在低溫下，可將一些NO_x吸附在沸石上，然後隨後在150℃至350℃間放釋，但是當將NH₃預吸附在沸石上時，則該沸石在低溫下不能吸附顯著數量的NO_x。另外，可見：由於NO_x與經預吸附之NH₃起反應，自150℃至450℃，發生出口NO_x濃度降低。可將所吸附之NH₃與NO_x起反應的此種效果。隨著在250℃下，在每一循環期間之注射NH₃而可重複歷連續循環，如第6圖中所示。

余等亦顯示：甚至於有其他氣態組份例如烴類，H₂O和SO₂之存在下，NH₃之吸附可迅速發生在沸石上且可使用來還原NO_x。舉例而言，第7圖顯示：在與上述者相似試驗中，添加200ppmC₃H₆至氣體混合物中的效果

五、發明說明 (11)

而第 8 圖顯示：另外添加 H_2O (10%) 和 SO_2 (20ppm) 之效果。可見：在兩種情況下， NO_x 經由所吸附之 NH_3 予以還原。

實例 2

在未經金屬化之 ZSM5 上， NO_2 與經預吸附之 NH_3 的反應

如果 NO_2 代替 NO 存在，則在氧化條件下，經由 NH_3 選擇性催化還原 NO_x 在低溫下進行較速。本實例顯示：可使用經預吸附在沸石催化劑上之 NH_3 來還原 NO_2 甚至在低至 $100^\circ C$ 之溫度下。此操作係由類似於實例 1 中所述者之快速熄火試驗予以證實。在第一實驗中，在自室溫至 $400^\circ C$ 下，以 $50^\circ C / \text{分鐘}$ 之加熱速率，使一種簡單氣體混合物（其中含有 NO_2 (200ppm)， CO (200ppm)， O_2 (12%)， CO_2 (14%) 其餘是 N_2 ）以 $2.0 / \text{min}$ 之流速通過未經金屬化之沸石 (0.4g) 上。在隨後實驗中，首先將催化劑溫度昇至 $250^\circ C$ 及將 200ppm NH_3 加至氣流中，將沸石曝露於該氣流中歷 5 分鐘，然後關閉 NH_3 ，將催化劑冷卻至室溫及重複迅速熄火。第 9 圖顯示：來自此等實驗之輸出 NO_x 濃度。可見：於無經預吸附之 NH_3 存在下，在低溫下將 NO_2 吸附在沸石上並在 $100^\circ C$ 至 $300^\circ C$ 間放釋，但當將 NH_3 預吸附在催化劑上時，則顯示顯著 NO_x 減少歷整個溫度窗直至 $400^\circ C$ 。

余等亦顯示：甚至在有煙類， H_2O 和 SO_2 之存在下，所吸附之 NH_3 可與 NO_2 迅速起反應。第 10 圖顯示：於經預吸附之 NH_3 與 NO_x 起反應時，添加 C_3H_6 之效果而第

五、發明說明 (12)

11圖顯示：隨著添加 H_2O 和 SO_2 之效果。

實例 3

於循環試驗中， NO_x 與經吸附之 NH_3 在未經金屬化之
ZSM5 上的反應

在大多數情況中，在引擎循環期間，廢氣溫度變更而就甚大部份的該段時間而言，溫度可能低。余等顯示：在循環期間，經由注射 NH_3 歷一設定溫度，則在低溫和高溫下，隨後可利用所吸附之 NH_3 來還原 NO_x 。在實驗中，將含有 CO_2 (14%)， O_2 (12%)， H_2O (10%)， CO (200 ppm)， C_3H_8 (200 ppm)， SO_2 (20 ppm) 和 NO_2 (200 ppm) 之廢氣在 $150^\circ C$ 至 $350^\circ C$ 間之溫度下循環，在該循環的冷卻部份期間，具有在 $250^\circ C$ 下，大概 5 分鐘之停頓。當溫度在 $350^\circ C$ 時，開放 NH_3 注射而當溫度降至 $250^\circ C$ 時，則關閉 NH_3 之供應。第 12 圖顯示：無任何 NH_3 注射時，出口之 NO_x 濃度和溫度對時間所繪之圖表而第 13 圖顯示：使用間歇性注射 NH_3 時循環的效果。在兩圖中，縱坐標尺度指示圖中溫度 ($^\circ C$) 及 NO_x 圖之 ppm。

實例 4

在 $Cu/ZSM5$ 上， NO 與經預吸附之 NH_3 的反應

此實例顯示：在自室溫至 $400^\circ C$ 之熄火試驗期間，在含有 NO_x ， CO ， CO_2 和 O_2 之簡單氣體混合物中，在 $250^\circ C$ 下，預吸附之 NH_3 在經 Cu 浸漬之 ZSM5 (含有 5WT% 銅) 上，對於 NO_x 轉化的效果。首先，以 2 L/min 之流速，使含有 NO (200 ppm)， CO (200 ppm)， O_2 (12%)， CO_2

五、發明說明 (13)

(14%)和其餘是 N_2 之氣流，在自室溫至 $400^\circ C$ 下，以 $50^\circ C/min$ 之加熱速率通過 $Cu/ZSM5$ (0.4 克) 之上並量計在出口處之 NO_x 。在隨後實驗中，首先將催化劑溫度昇至 $250^\circ C$ 及添加 $200 ppm NH_3$ 至該氣流中，將 $Cu/ZSM5$ 暴露於此氣流中歷 5 分鐘，然後關閉 NH_3 ，將催化劑迅速冷卻至室溫並重複熄火。第 14 圖顯示此等實驗之出口 NO_x 濃度。自圖中可見：在未將 NH_3 預吸附在催化劑上之情況下，在低溫下，可吸附一些 NO_x 在沸石上，然後隨後在較高之溫度下予以釋出，但是在 $250^\circ C$ 下，預吸附 NH_3 則抑制在低溫下所吸附之 NO_x 的數量，而在大於 $125^\circ C$ 之溫度下，則具有經由所預吸附之 NH_3 而顯著減少了 NO_x 。

相似情形，甚至在有其他氣態組份例如烴類， H_2O 和 SO_2 之存在下， NH_3 之吸附可在 $Cu/ZSM5$ 上快速發生而可使用來還原 NO_x ，舉例而言：第 15 圖顯示：在 $250^\circ C$ 下，自含有 NO ， H_2O ， CO_2 ， CO ， C_3H_6 ， SO_2 與 O_2 之氣體混合物中，預吸附之 NH_3 在 $Cu/ZSM5$ 上的效果及在熄火試驗期間，經由所吸附之 NH_3 還原 NO_x 。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

對抗空氣污染之裝置及方法

本發明係關於使用一種選擇性還原催化劑及一種氨之來源來減少燃燒不全引擎例如柴油引擎的廢氣中 NO_x 的數量，本發明經由間歇性供應氨或先質而改良經轉化(率)以便在引擎操作循環期間，將它吸附和解吸。

英文發明摘要 (發明之名稱： The apparatus for, and a method of, combatting air pollution)

In the reduction of quantities of NO_x in the exhaust gases of lean burn engines such as diesel engines, using a selective reduction catalyst and a source of ammonia, the present invention improves overall conversion by supplying ammonia or a precursor intermittently so that it is adsorbed and desorbed during the engine operating cycle.

六、申請專利範圍

第 88106730 號「對抗空氣污染之裝置及方法」專利案

(89 年 11 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種減少燃燒不全引擎的廢氣中氮之氧化物(NO_x)含量之裝置，此裝置包括：
 - (a) 排氣裝置，廢氣通過它而流出；
 - (b) 該排氣裝置中之選擇性催化還原催化劑，該催化劑利用 NH_3 催化還原 NO_x 成為 N_2 ，並在引擎循環期間吸附和解吸 NH_3 ；
 - (c) 供應氨至催化劑之設備；及
 - (d) 設備，在引擎循環期間，使 NH_3 的供應呈間歇性；因此，在其供應期間，催化劑吸附 NH_3 而當未供應 NH_3 時，已吸附之 NH_3 與 NO_x 起反應。
2. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，適合使廢氣連續通過催化劑之上。
3. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之裝置，其中在引擎循環期間使 NH_3 之供應呈間歇性之設備(d)包括一只開關，當在引擎循環期間，催化劑的溫度上昇高於一設定水準(i)時，此開關開啓供應設備(c)而當催化劑的溫度下降低於一設定水準(ii)時，則關閉該供應設備(c)。
4. 如申請專利範圍第 3 項之裝置，其中設定水準(i)係在 $250-400^\circ\text{C}$ 之範圍內而設定水準(ii)係在 $200-250^\circ\text{C}$ 之範圍。

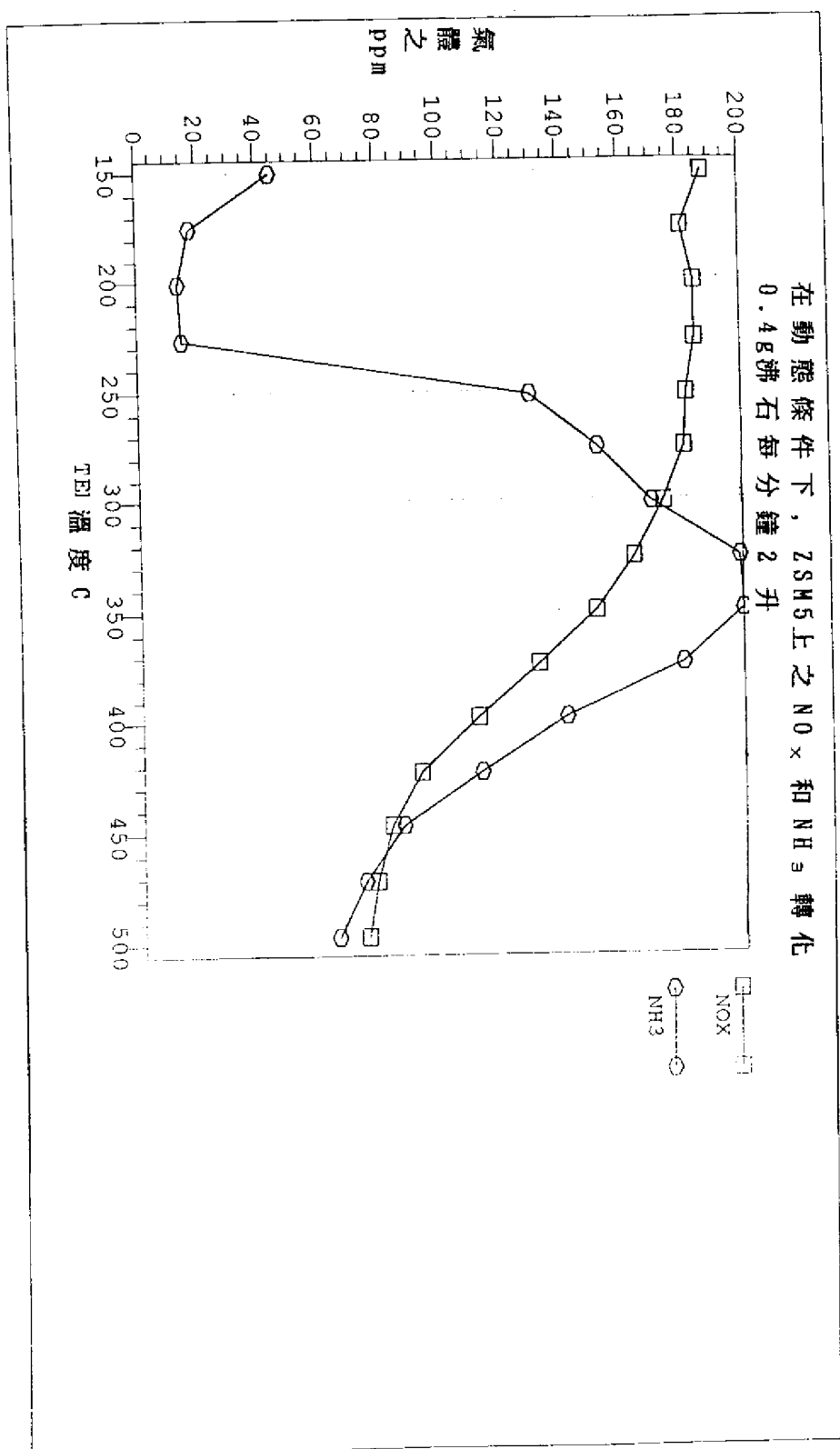
A. 11.6

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項之裝置，其中催化劑包含相同材料，此材料能選擇性催化劑還原同時亦能吸附和解吸 NH_3 。
6. 如申請專利範圍第1項之裝置，其中催化劑包含一種沸石。
7. 如申請專利範圍第6項之裝置，其中沸石係未經金屬化者。
8. 如申請專利範圍第7項之裝置，其中沸石是 ZSM5。
9. 如申請專利範圍第6項之裝置，其中沸石含有金屬，
10. 如申請專利範圍第9項之裝置，其中沸石是 Cu/ZSM5 。
11. 一種減少燃燒不全引擎的廢氣中氮之氧化物 (NO_x) 含量之方法，此方法包括使廢氣通過選擇性催化還原催化劑之上，此催化劑，利用 NH_3 催化還原 No_x 成為 N_2 ，且在引擎循環期間，它吸附和解吸 NH_3 ， NH_3 係在引擎循環期間，間歇性供應至催化劑，在其供應期間，催化劑吸附 NH_3 ，而當未供應 NH_3 時，已予以吸附之 NH_3 則與 NO_x 起反應：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

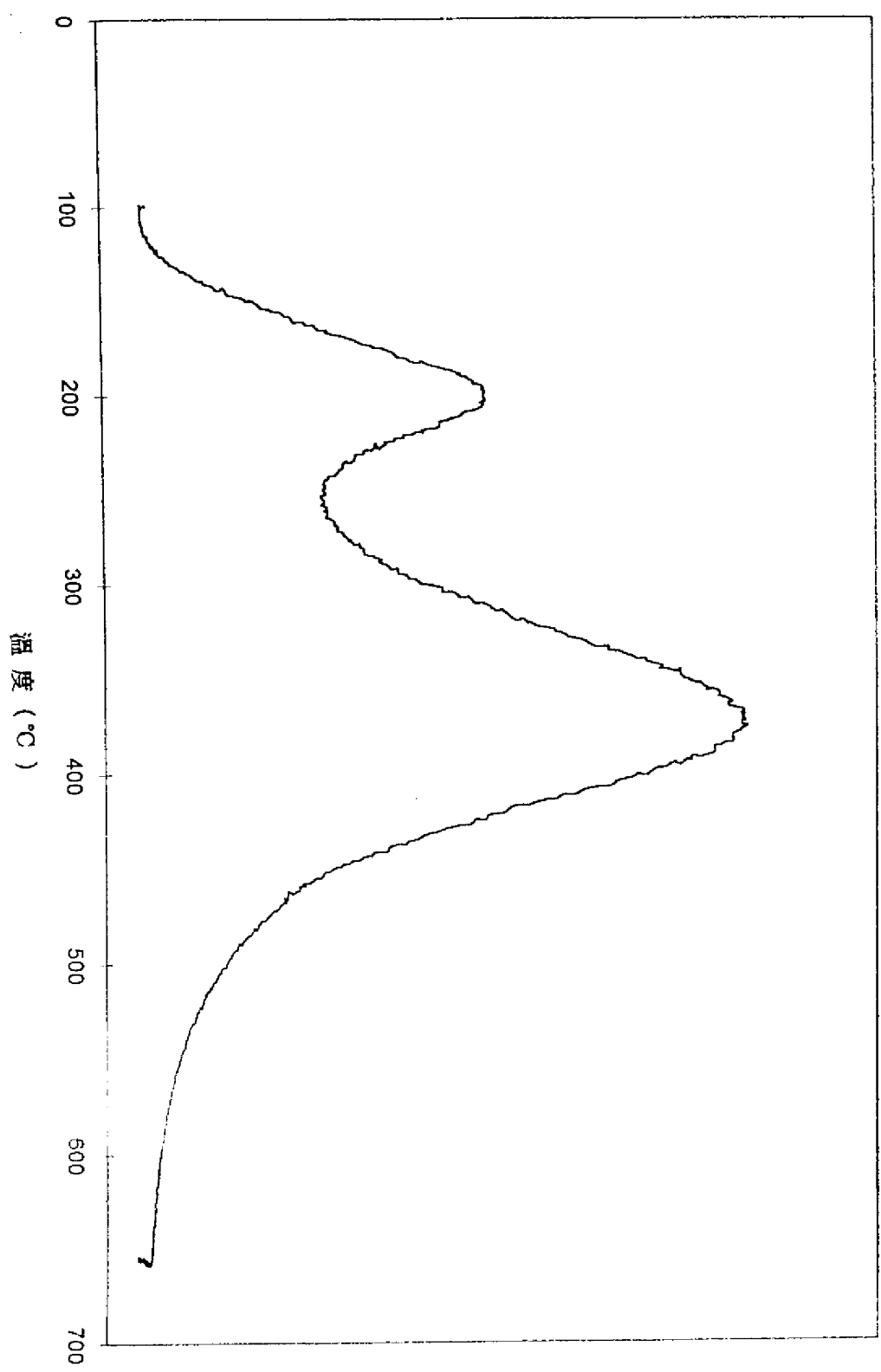


第1圖

1/15

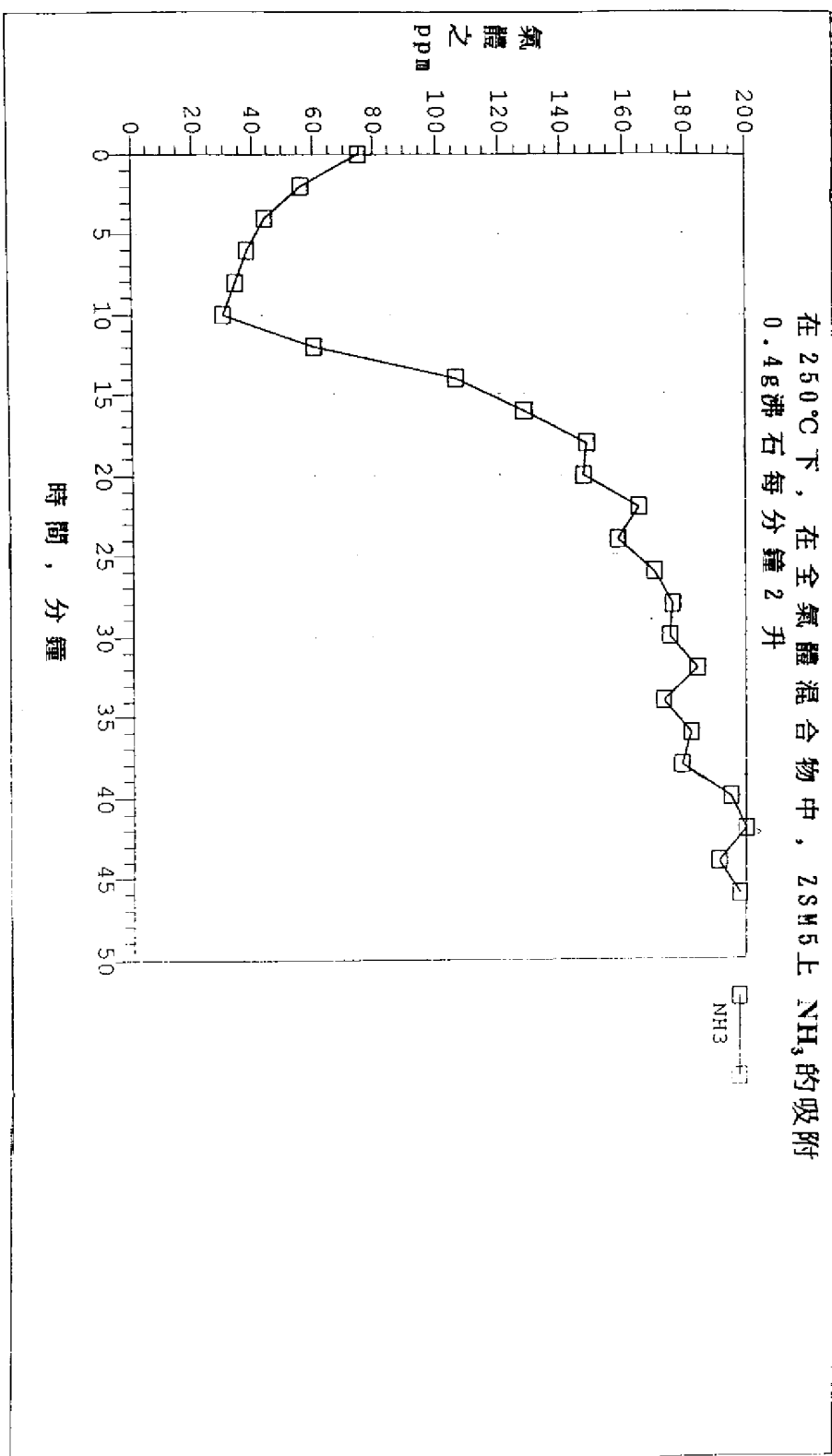
88106730

自 ZSM5 之 NH_3 的 TPD

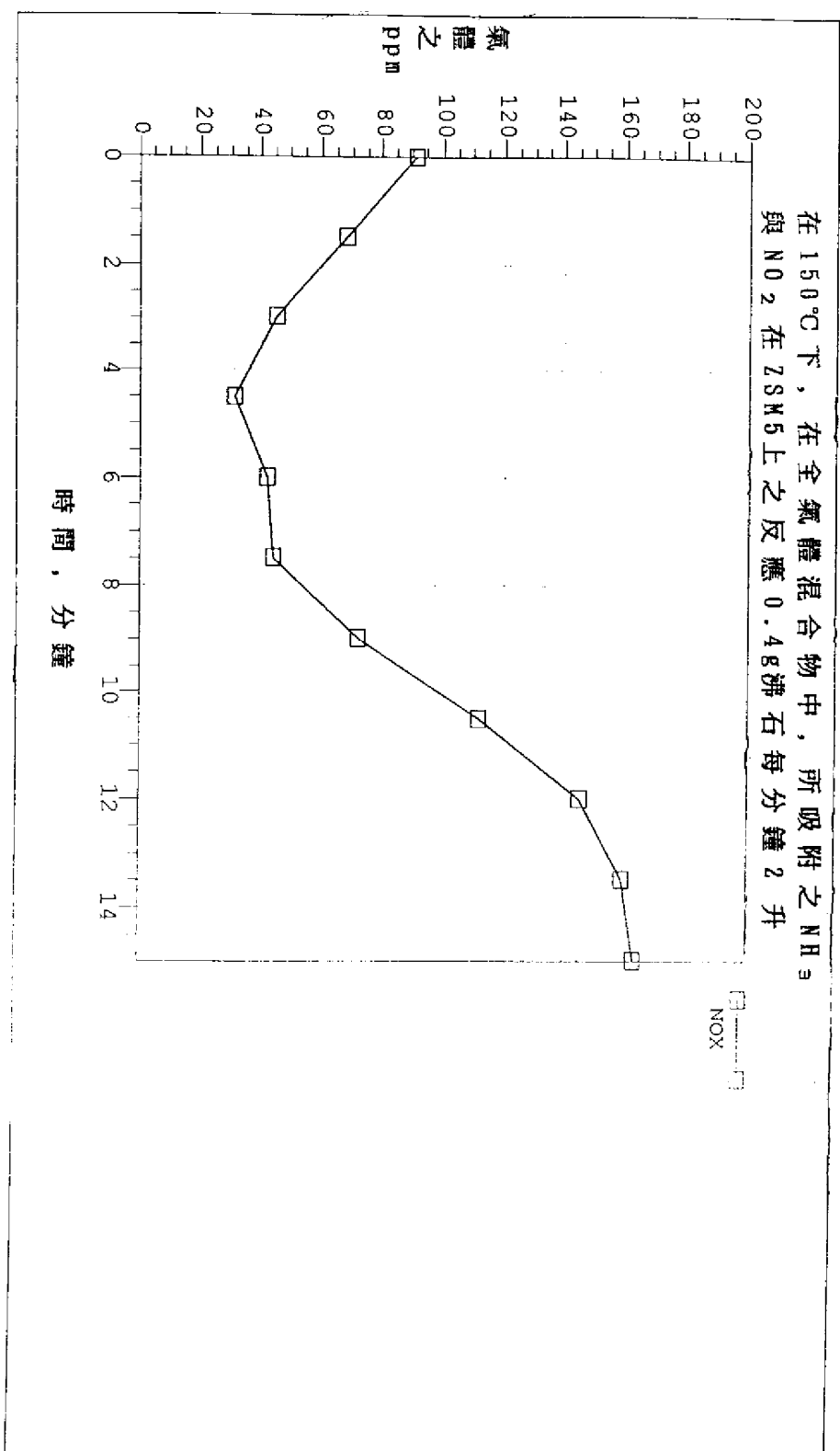


2/15

第 2 圖

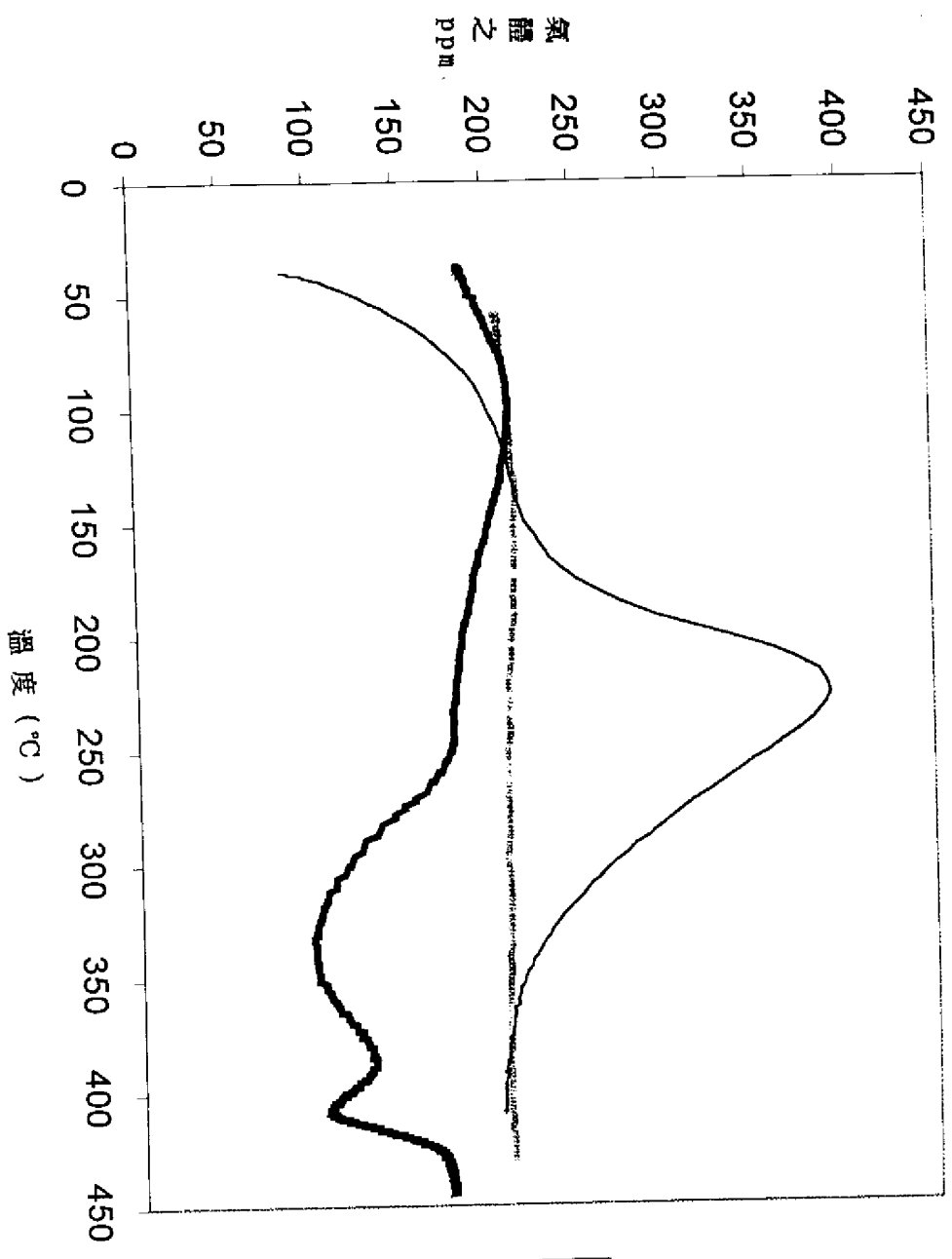


第 3 圖



第4圖

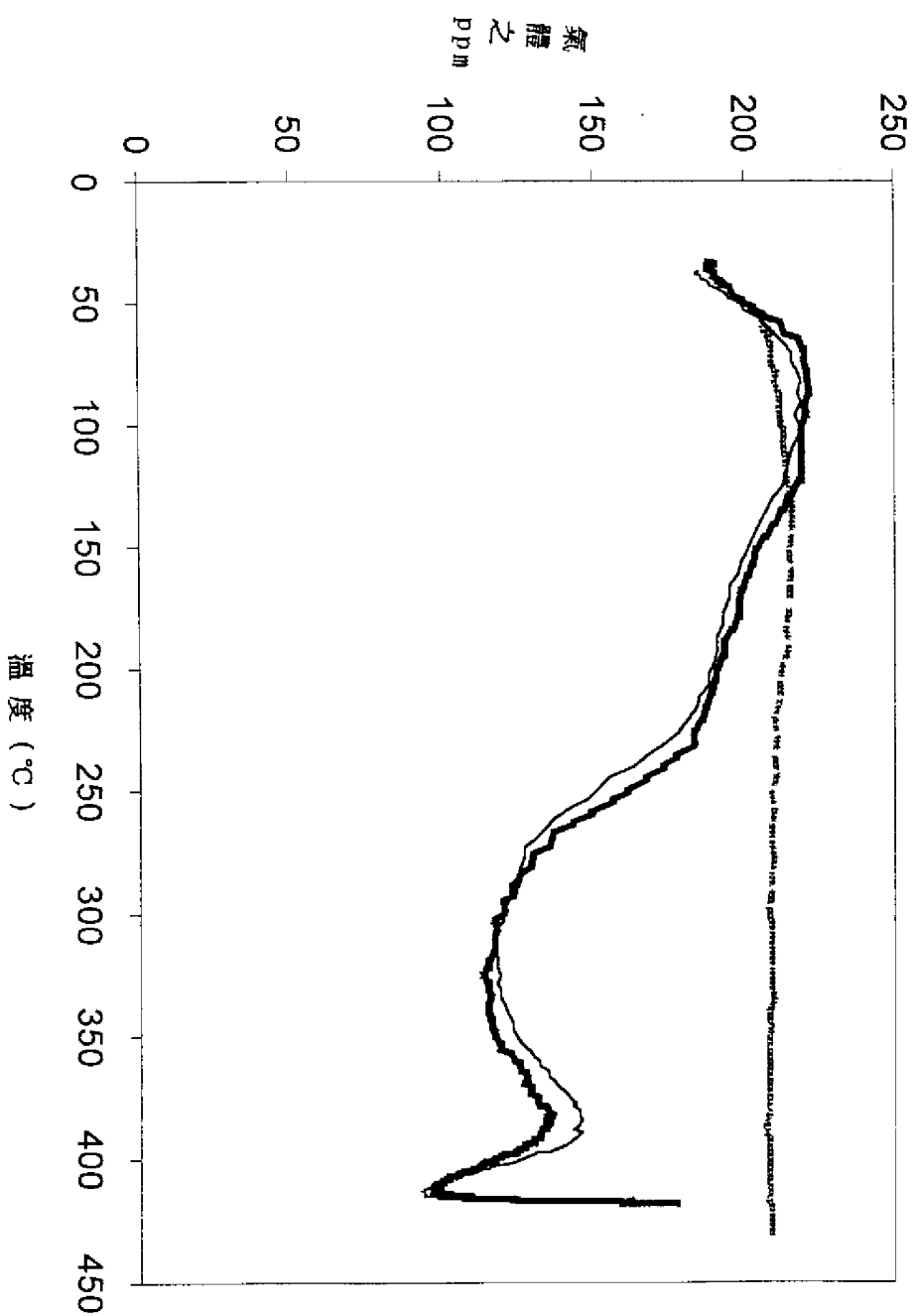
經預吸附之 NH_3 對於 25M5 之 NO_x 活性的效果
 200 ppm NO , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO



無 NH_3 預吸附
 有 NH_3 預吸附

第 5 圖

使用經預吸附之 NH_3 ，對於 ZSM5 的 NO_x 活性之重複循環的效果
 200 ppm NO , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO

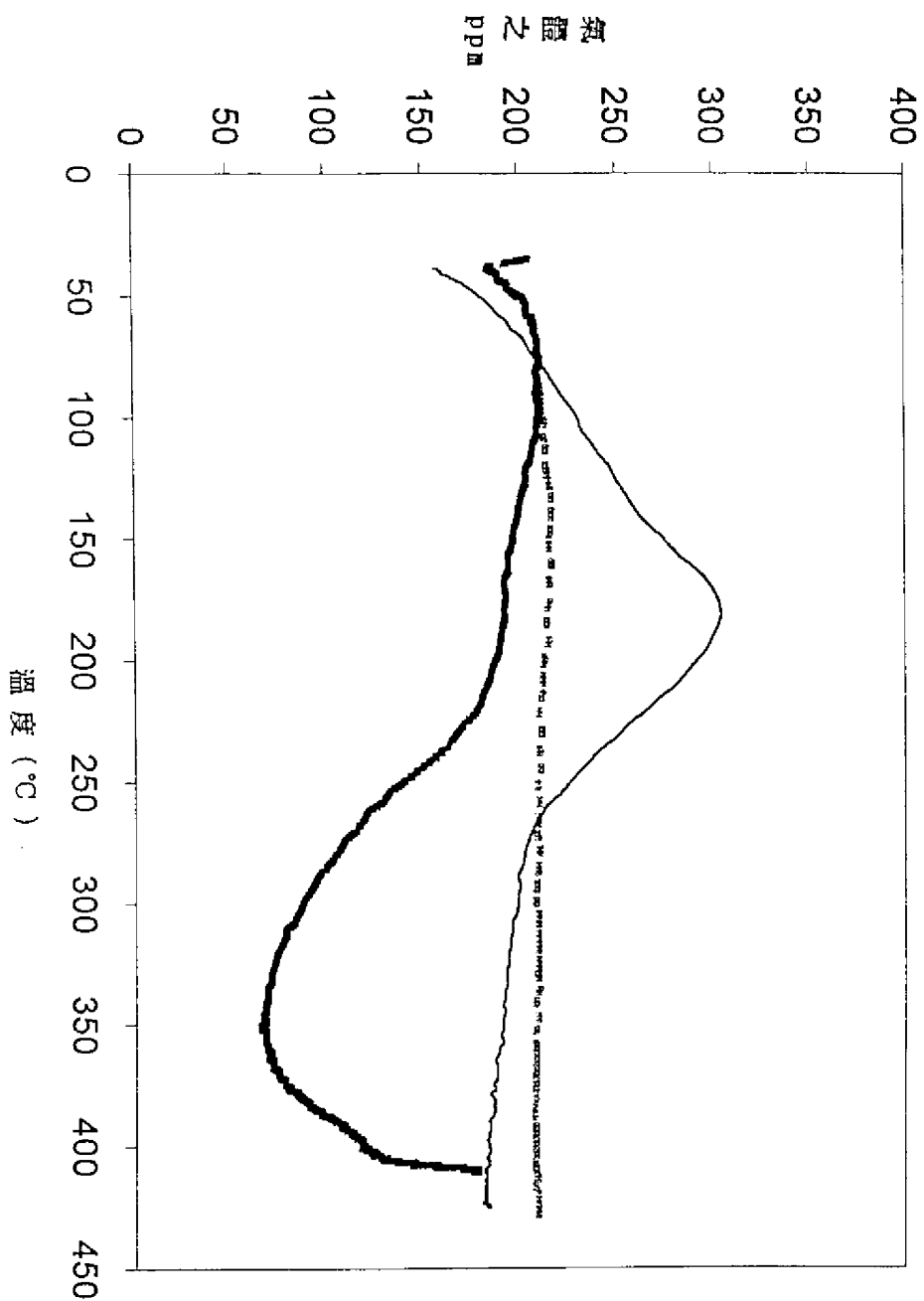


無
 第三周期
 第五周期

6/15

圖 6

於有煙類存在下，所吸附之 NH_3 對於 ZSM5 的 NO_x 活性的效果
 200 ppm NO , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO , 200 ppm C_3H_6



無
 — 無經 NH_3 預吸附
 - - 經 NH_3 預吸附

7/15

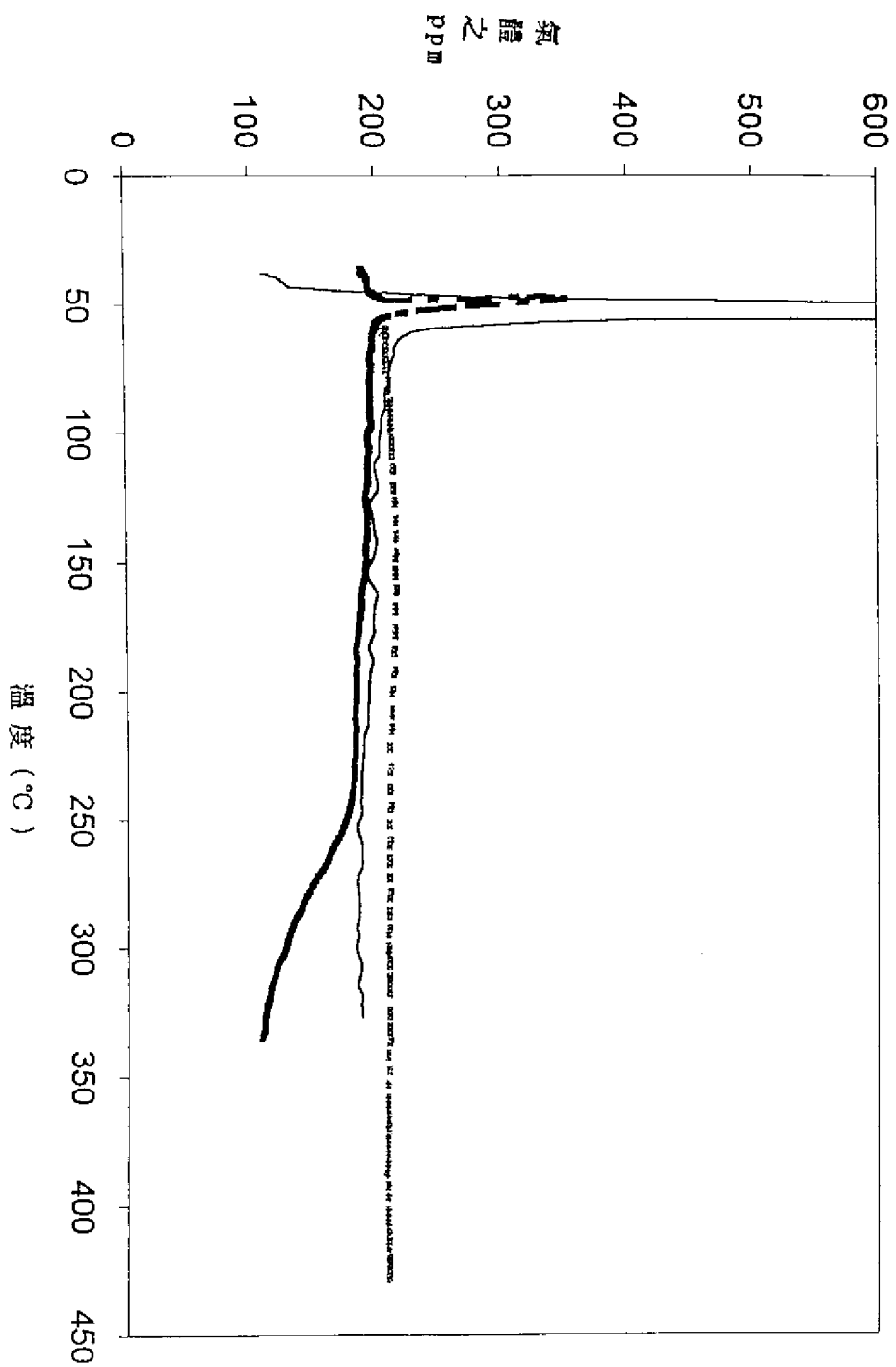
第7圖

469163

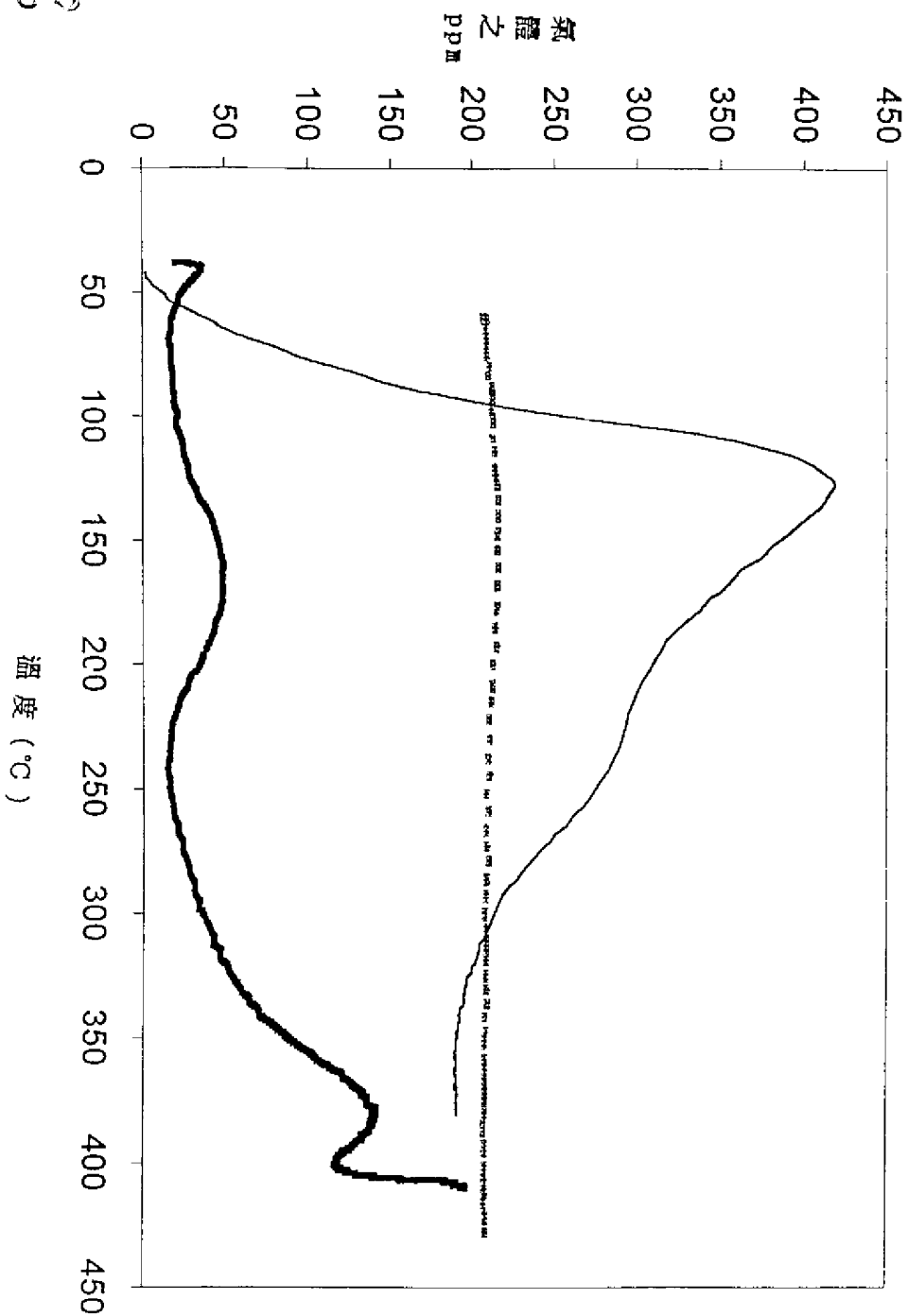
pp-11.6

88106730
 87.8.9.10.11.14.15(9)

在全氣體混合物，所吸附之 NH_3 對於 ZSM-5 的 NO_x 活性的效果
 200 ppm NO , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO , 200 ppm C_3H_6 , 10% H_2O , 20 ppm SO_2



所吸附之 NH_3 對於 7.5M5 的 NO_2 活性的效果
 200 ppm NO_2 , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO



無
 — 無經 NH_3 預吸附
 - - 經 NH_3 預吸附

9/15

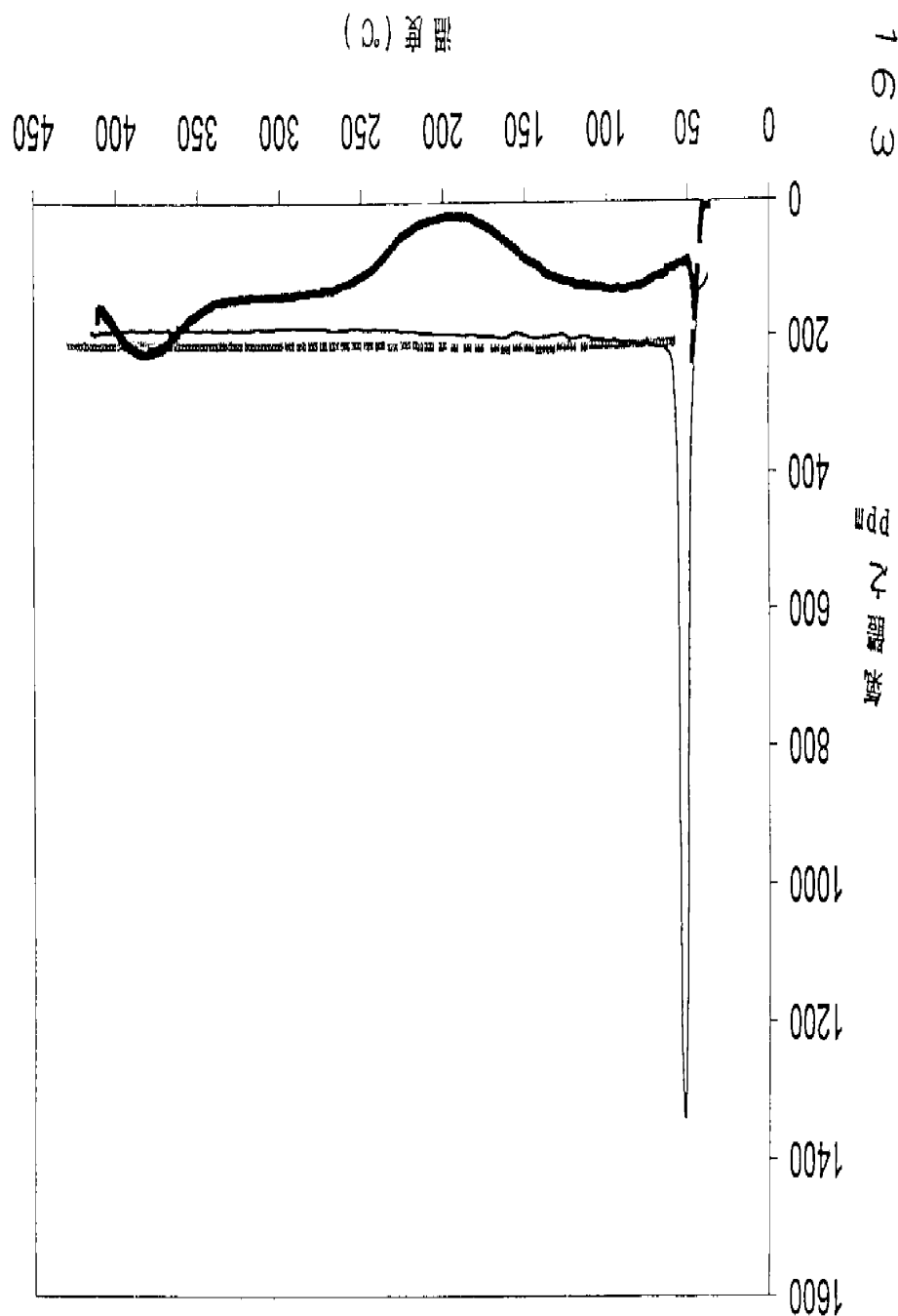
Sp. 11.6
 469163

第 9 圖

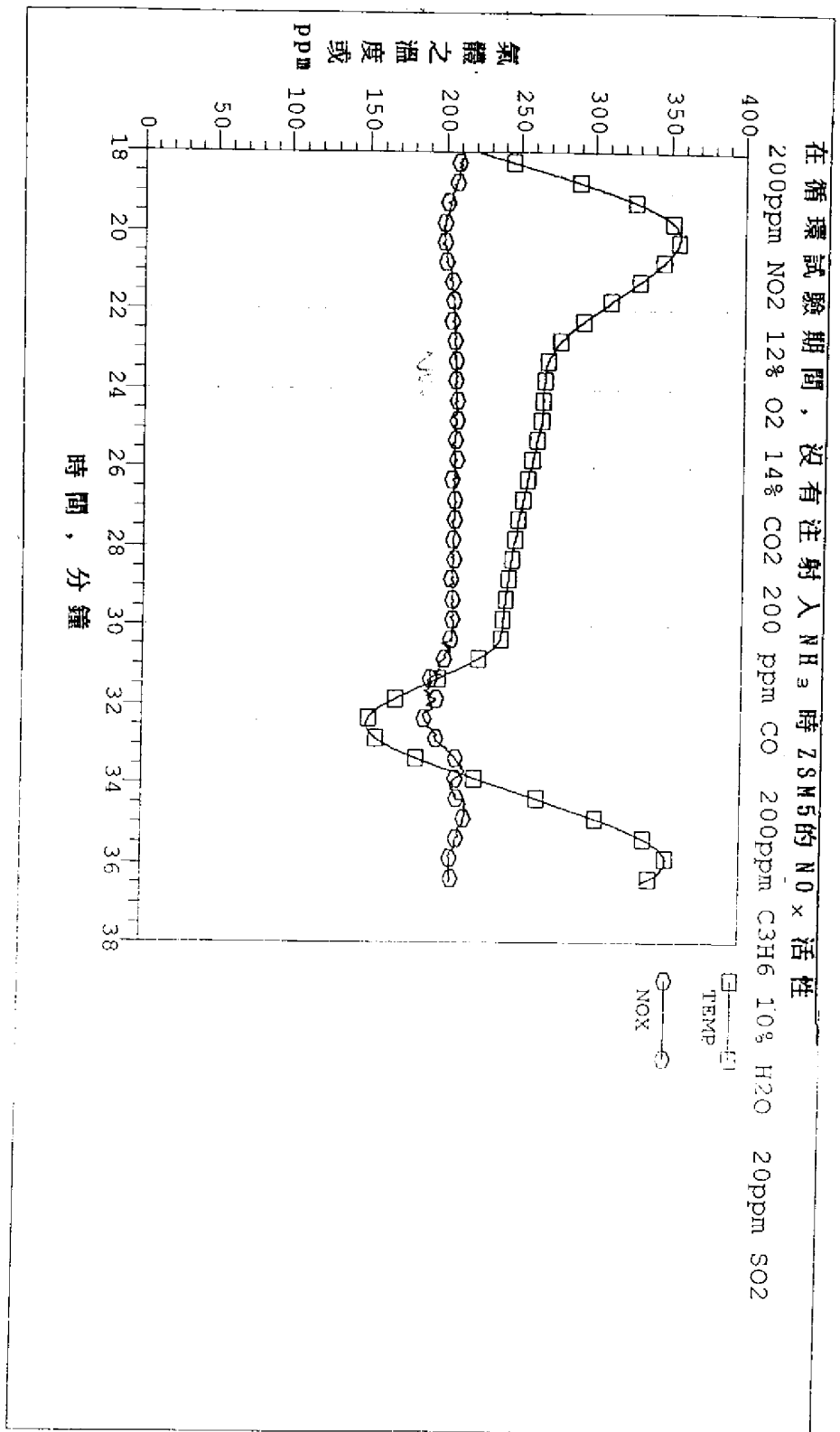
88.11.6

469163

第11圖

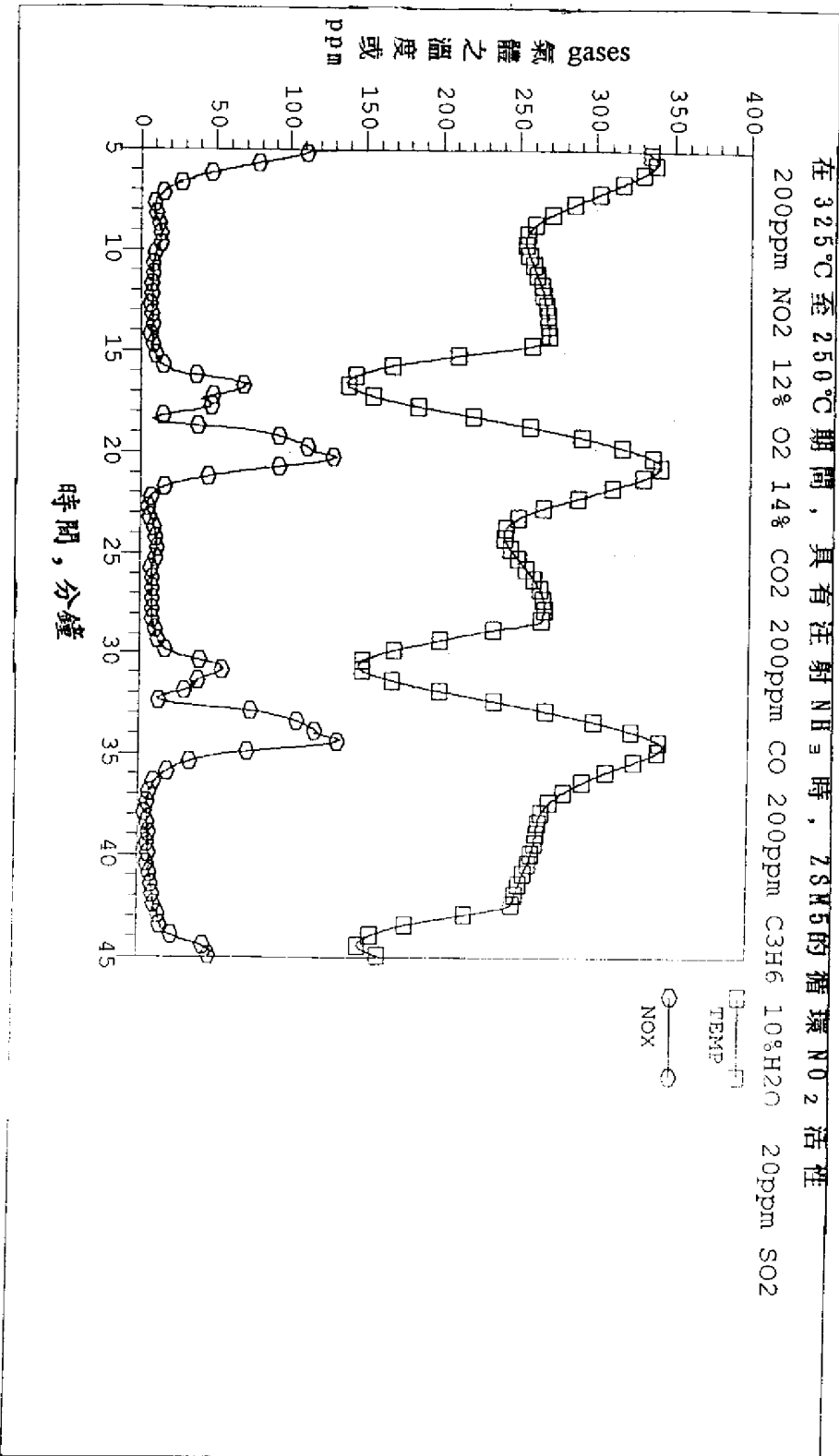


在全氣體混合物中，所吸附之 NH_3 對於 ZSM-5 的 NO_x 活性的效果
 200 ppm NO_2 , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO , 200 ppm C_3H_6 , 10% H_2O , 20 ppm SO_2



第12圖

12/15

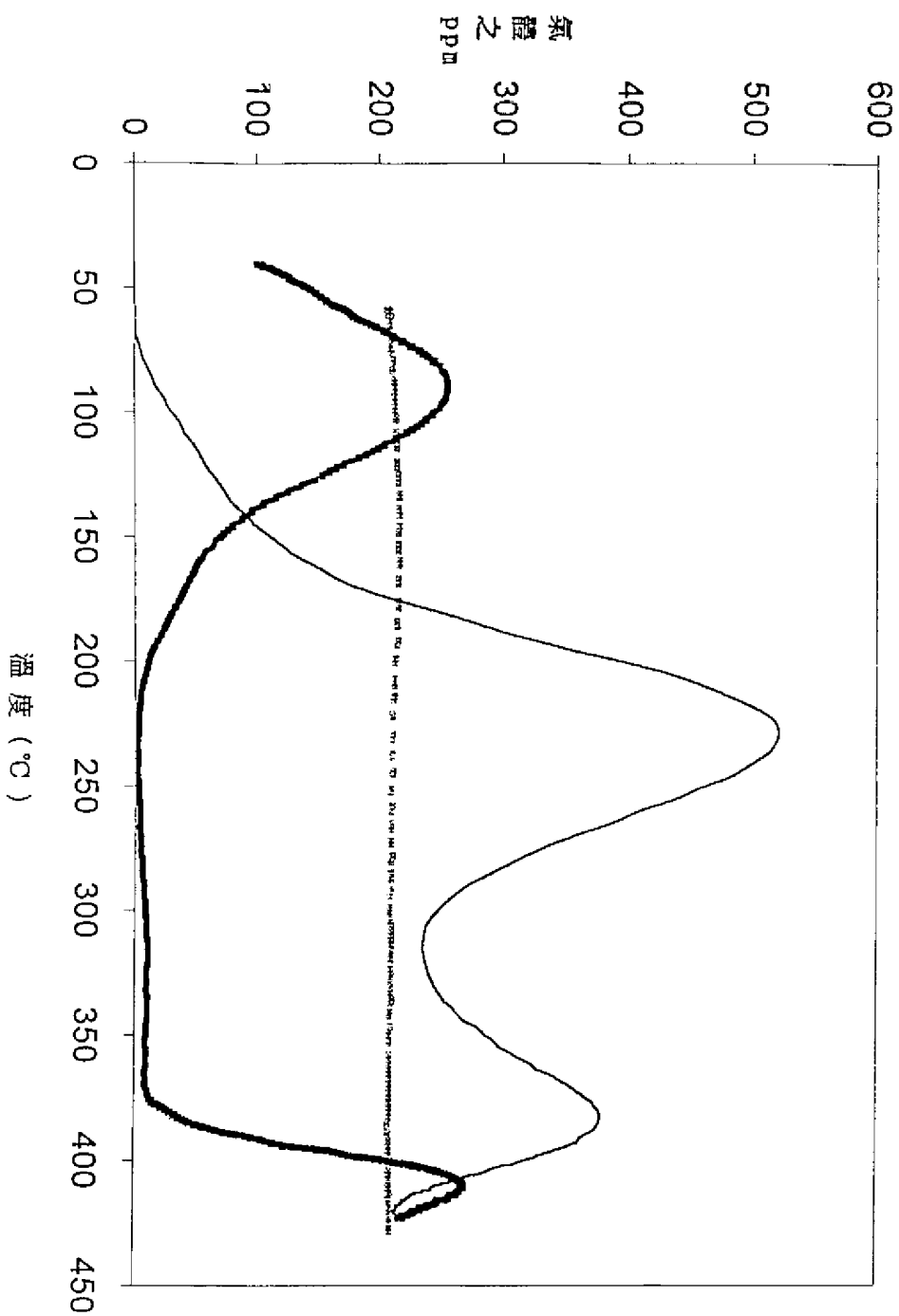


第13圖

Sp. 11.6

469163

所吸附之 NH_3 對於 Cu/ZSM5 的 NO_x 活性之效果
200 ppm NO , 12% O_2 , 4% CO_2 , 200 ppm CO

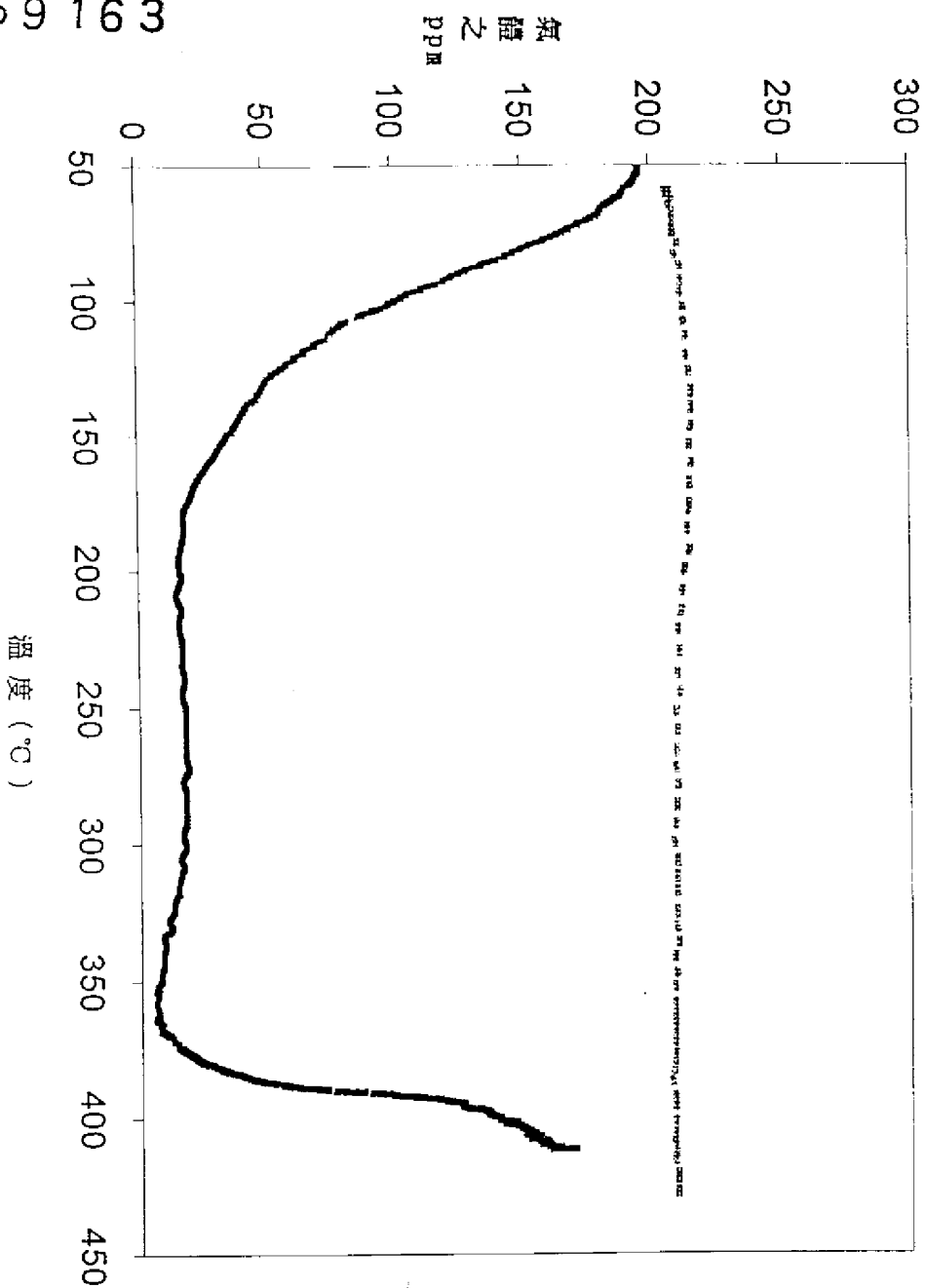


無
— 無經 NH_3 預吸附
— 經 NH_3 預吸附

14/15

第14圖

在全氣混合物中，所吸附之 NH_3 對於 Cu/ZSM5 的 NO_x 活性之效果
 200 ppm NO , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO , 200 ppm C_3H_6 , 10% H_2O , 20 ppm SO_2



— 無
 — 在 Cu/ZSM5 下經 NH_3 預吸附

15/15

第15圖

PP. 11.6

469163

申請日期	88.4.27
案 號	88106720
類 別	B21D 53/34

(以上各欄由本局填註)

(11.2.5 2)

88.11.6

A4
C4

469163

發明專利說明書 (89年11月修正)

一、發明 名稱	中 文	對抗空氣污染之裝置及方法
	英 文	The apparatus for, and a method of, combatting air pollution
二、發明 創作人	姓 名	1. 葛理查德臣德勒 (Guy Richard CHANDLER) 2. 雷饒拉札蘭姆 (Raj Rao RAJARAM) 3. 克勞斯弗萊德理治哥爾斯曼 (Claus Friedrich GOERSMANN) 4. 瓦勒莉安塞爾芙 (Valerie Anne SELF)
	國 籍	1. 英國 2. 毛里塔尼亞 3. 德國 4. 英國
	住、居所	1. 英國劍橋CB3 7HB小艾菲斯登哈爾頓路30號 2. 英國席勞SL3 7PH巴克蘭大道34號 3. 英國劍橋CB1 3EB克龍維爾路39號 4. 英國白金汗州SL8 5UP河端法蘭克魯農克羅斯34號
三、申請人	姓 名 (名稱)	詹森馬西公司 Johnson Matthey Public Limited Company
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦SW1Y 5BQ特瑞法格廣場柯斯伯街2-4 號
	代 表 人 姓 名	艾恩卡邁克爾韋區阿特 (Ian Carmichael, WISHART)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝
訂
線

SP. 11.6

五、發明說明 (3)

因此之故，本發明提供用以減少燃燒不全引擎的廢氣中，氮之氧化物 (NO_x) 含量之裝置，此裝置包括：

- (a) 排氣裝置，廢氣通過它而流出；
- (b) 該排氣裝置中之選擇性催化還原催化劑，該催化劑利用 NH_3 催化還原 NO_x 成為 N_2 ，及在引擎循環期間吸附及解吸 NH_3 ；
- (c) 供應氨至催化劑之設備；及
- (d) 設備，在引擎循環期間，使 NH_3 的供應呈間歇性；

因此，在其供應期間，催化劑吸附氨而未供應氨時，已吸附之氮與 NH_3 起反應。

本發明亦提供減少燃燒不全引擎的廢氣中，氮之氧化物 (NO_x) 含量之方法，此方法包括：使廢氣通過選擇性催化還原催化劑上；利用 NH_3 ，此催化劑催化還原 NO_x 成為 N_2 且在引擎循環期間，它吸附和解吸 NH_3 ，在引擎循環期間，將 NH_3 間歇性供應至催化劑，在其供應期間，催化劑吸附 NH_3 而當未供應 NH_3 時，已經吸附之 NH_3 則與 NO_x 起反應。

余等發現：可將 NH_3 吸附在 SCR 催化劑上，其後，當未供應 NH_3 時，使用於 NO_x 還原中。能實現 NO_x 還原同時間歇性供應 NH_3 係一個優點。尤其，當催化劑的溫度低時，可停止 NH_3 供應但尚發生 NO_x 還原而供應可能具有上文中所述及之各種問題。可使用所儲存之 NH_3 作為 NO_x 之還原劑在相同催化劑上，而無氣相 NH_3 之存在。

四、中文發明摘要（發明之名稱：

對抗空氣污染之裝置及方法

本發明係關於使用一種選擇性還原催化劑及一種氨之來源來減少燃燒不全引擎例如柴油引擎的廢氣中 NO_x 的數量，本發明經由間歇性供應氨或先質而改良經轉化（率）以便在引擎操作循環期間，將它吸附和解吸。

英文發明摘要（發明之名稱： The apparatus for, and a method of, combatting air pollution)

In the reduction of quantities of NO_x in the exhaust gases of lean burn engines such as diesel engines, using a selective reduction catalyst and a source of ammonia, the present invention improves overall conversion by supplying ammonia or a precursor intermittently so that it is adsorbed and desorbed during the engine operating cycle.

六、申請專利範圍

第 88106730 號「對抗空氣污染之裝置及方法」專利案

(89 年 11 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種減少燃燒不全引擎的廢氣中氮之氧化物(NO_x)含量之裝置，此裝置包括：
 - (a) 排氣裝置，廢氣通過它而流出；
 - (b) 該排氣裝置中之選擇性催化還原催化劑，該催化劑利用 NH_3 催化還原 NO_x 成為 N_2 ，並在引擎循環期間吸附和解吸 NH_3 ；
 - (c) 供應氨至催化劑之設備；及
 - (d) 設備，在引擎循環期間，使 NH_3 的供應呈間歇性；因此，在其供應期間，催化劑吸附 NH_3 而當未供應 NH_3 時，已吸附之 NH_3 與 NO_x 起反應。
2. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，適合使廢氣連續通過催化劑之上。
3. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之裝置，其中在引擎循環期間使 NH_3 之供應呈間歇性之設備(d)包括一只開關，當在引擎循環期間，催化劑的溫度上昇高於一設定水準(i)時，此開關開啓供應設備(c)而當催化劑的溫度下降低於一設定水準(ii)時，則關閉該供應設備(c)。
4. 如申請專利範圍第 3 項之裝置，其中設定水準(i)係在 $250-400^\circ\text{C}$ 之範圍內而設定水準(ii)係在 $200-250^\circ\text{C}$ 之範圍。

A. 11.6

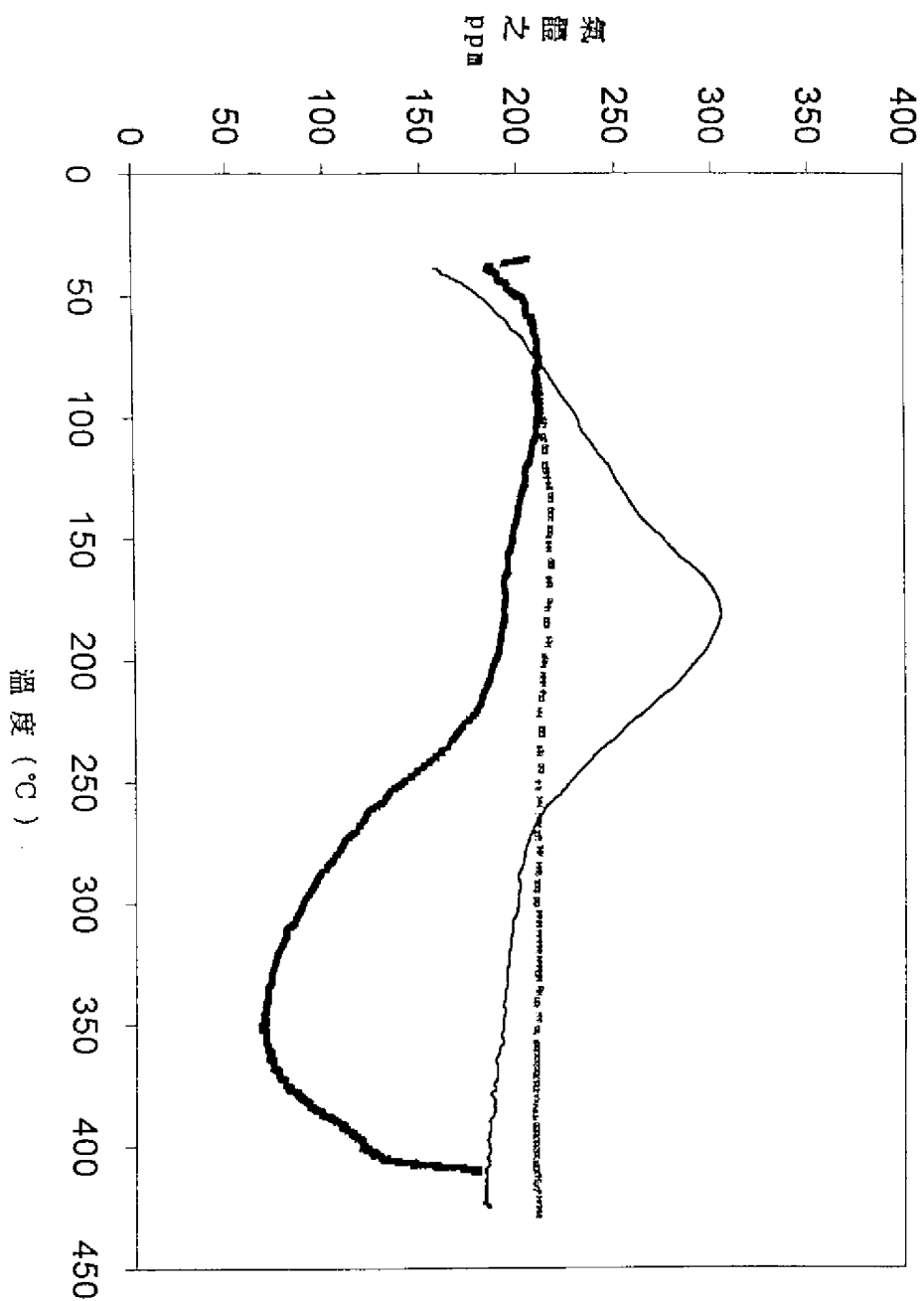
六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項之裝置，其中催化劑包含相同材料，此材料能選擇性催化劑還原同時亦能吸附和解吸 NH_3 。
6. 如申請專利範圍第1項之裝置，其中催化劑包含一種沸石。
7. 如申請專利範圍第6項之裝置，其中沸石係未經金屬化者。
8. 如申請專利範圍第7項之裝置，其中沸石是 ZSM5。
9. 如申請專利範圍第6項之裝置，其中沸石含有金屬，
10. 如申請專利範圍第9項之裝置，其中沸石是 Cu/ZSM5 。
11. 一種減少燃燒不全引擎的廢氣中氮之氧化物 (NO_x) 含量之方法，此方法包括使廢氣通過選擇性催化還原催化劑之上，此催化劑，利用 NH_3 催化還原 NO_x 成為 N_2 ，且在引擎循環期間，它吸附和解吸 NH_3 ， NH_3 係在引擎循環期間，間歇性供應至催化劑，在其供應期間，催化劑吸附 NH_3 ，而當未供應 NH_3 時，已予以吸附之 NH_3 則與 NO_x 起反應：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

於有煙類存在下，所吸附之 NH_3 對於 ZSM5 的 NO_x 活性的效果
 200 ppm NO , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO , 200 ppm C_3H_6

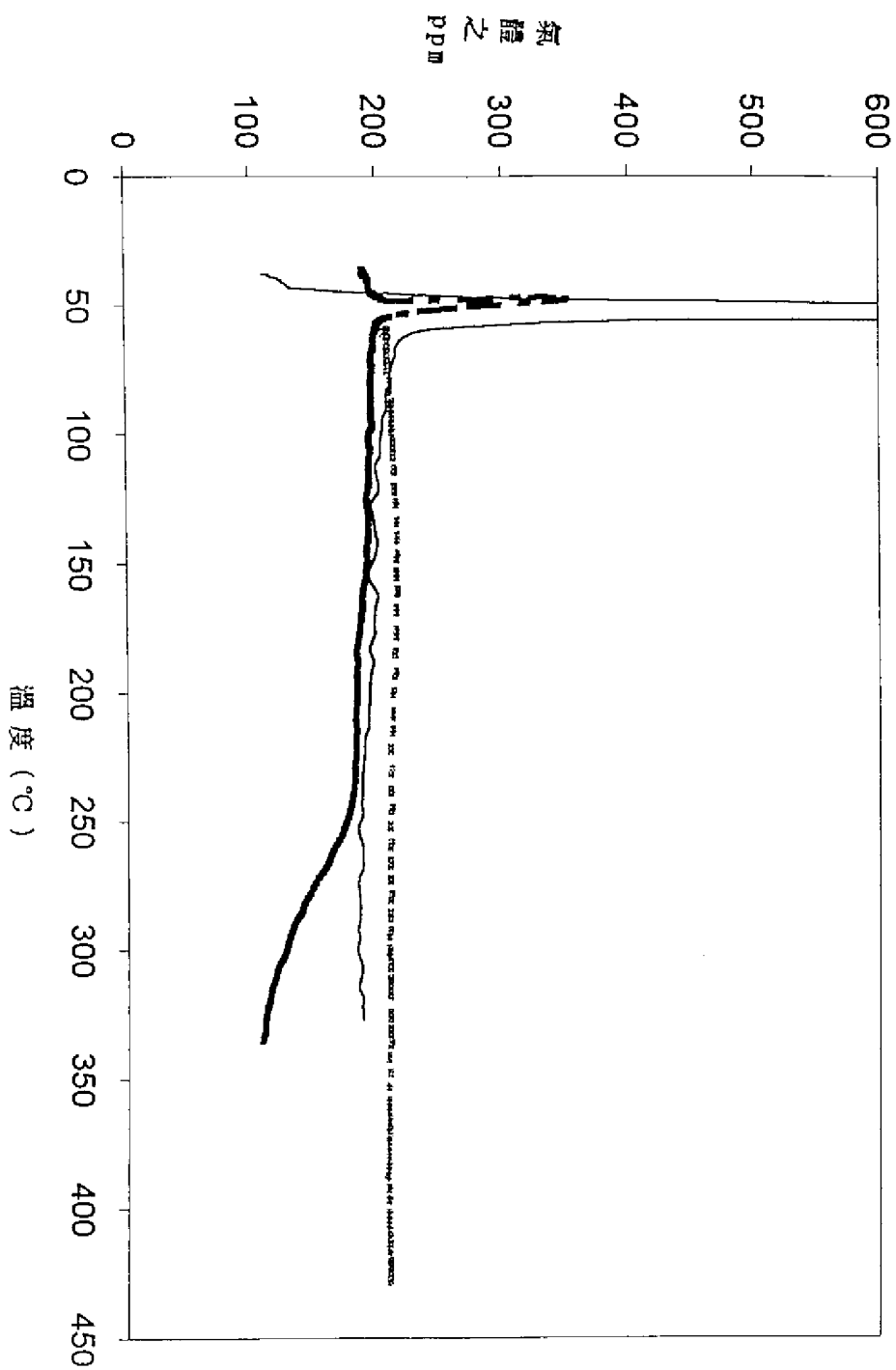


無
 — 無經 NH_3 預吸附
 - - 經 NH_3 預吸附

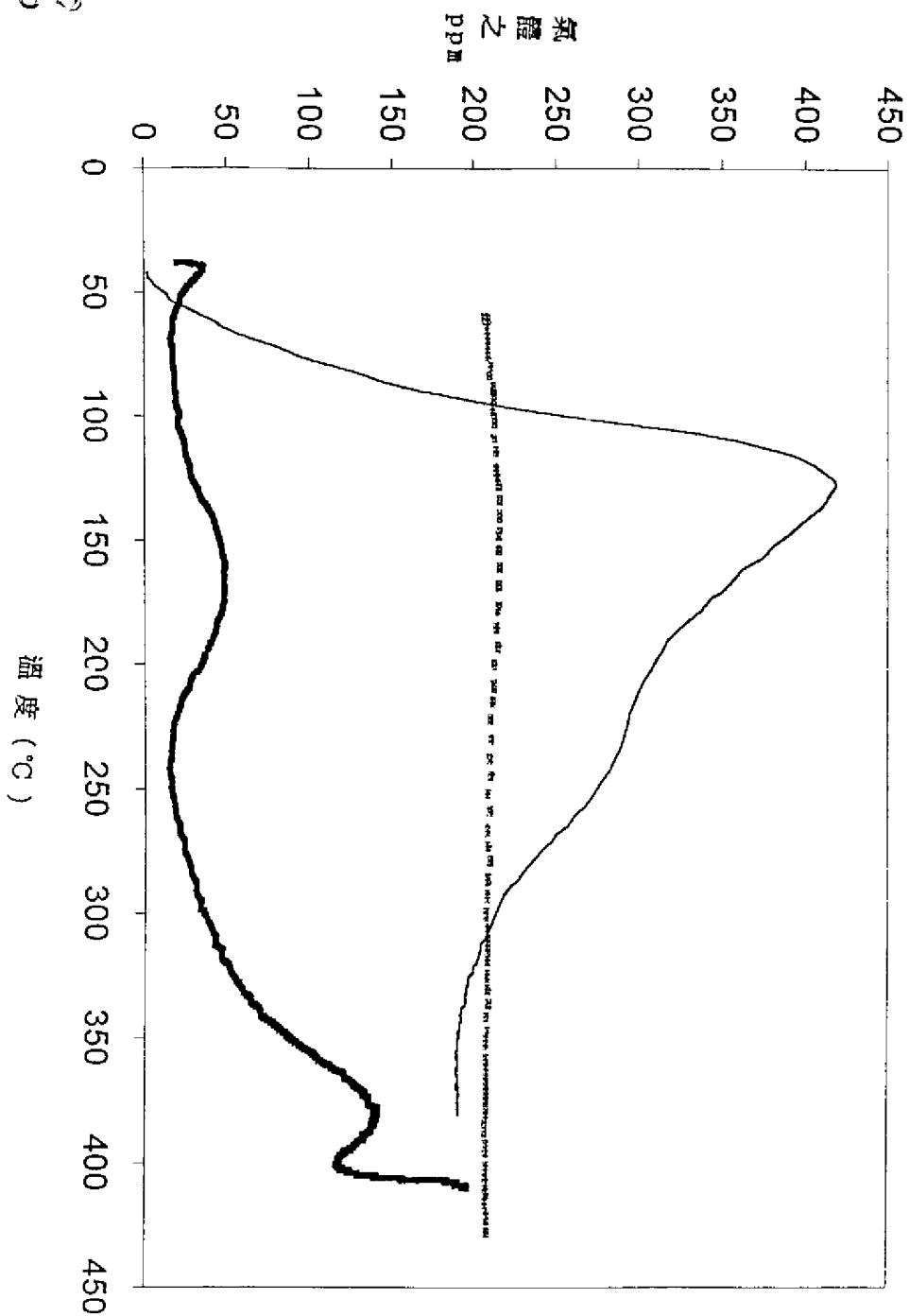
7/15

第7圖

在全氣體混合物，所吸附之 NH_3 對於 ZSM-5 的 NO_x 活性的效果
 200 ppm NO , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO , 200 ppm C_3H_6 , 10% H_2O , 20 ppm SO_2



所吸附之 NH_3 對於 7.5M5 的 NO_2 活性的效果
 200 ppm NO_2 , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO



無
 — 無經 NH_3 預吸附
 - - 經 NH_3 預吸附

9/15

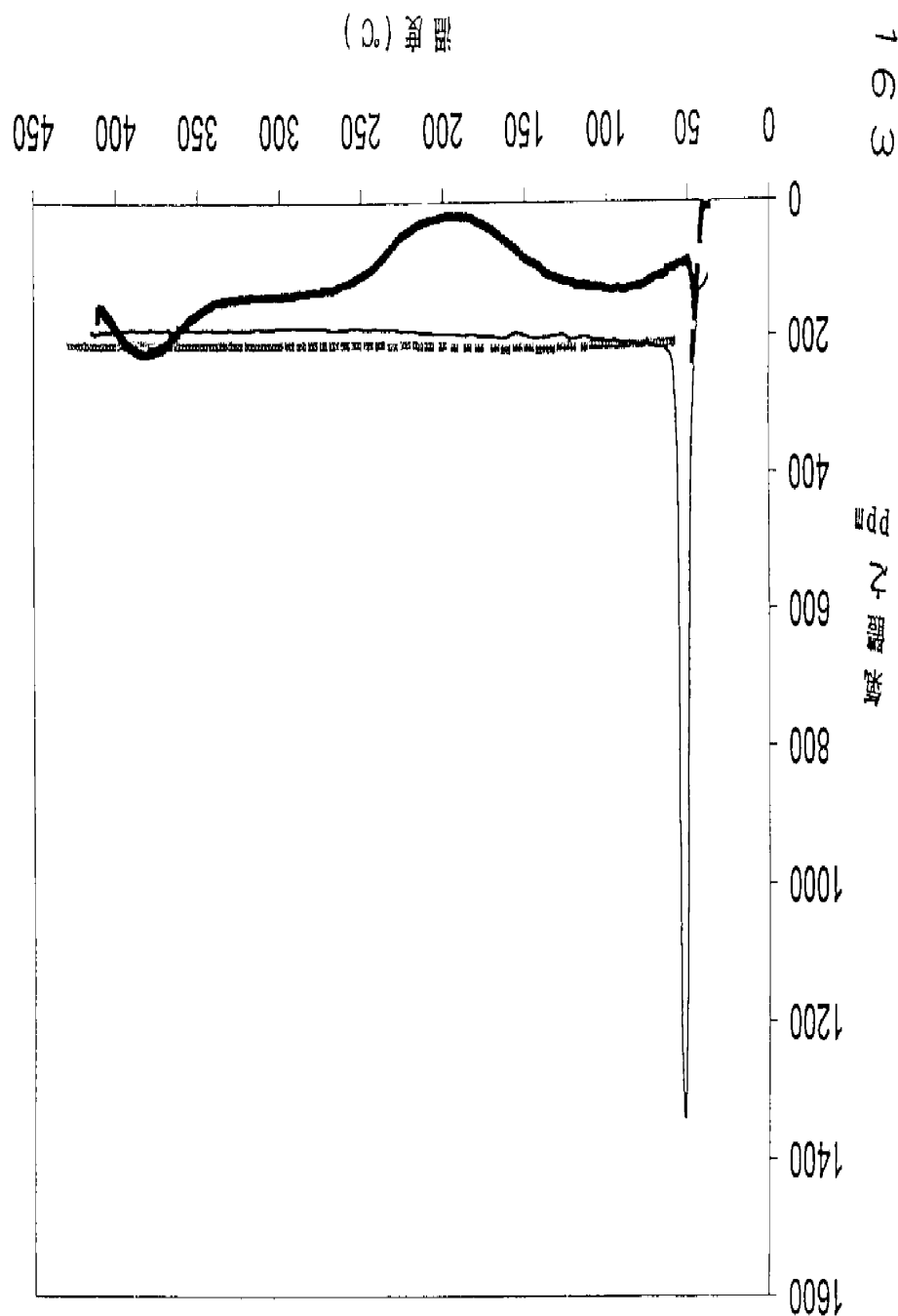
Sp. 11.6
 469163

第 9 圖

88.11.6

469163

第11圖



在全氣體混合物中，所吸附之 NH_3 對於 ZSM-5 的 NO_x 活性的效果
 200 ppm NO_2 , $12\% \text{ O}_2$, $14\% \text{ CO}_2$, 200 ppm CO , $200 \text{ ppm C}_3\text{H}_6$, $10\% \text{ H}_2\text{O}$, 20 ppm SO_2