



(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 I655962 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：104104517

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 11 日

(51)Int. Cl. : **B01D39/08 (2006.01)****B01J32/00 (2006.01)**

(30)優先權：2014/10/14 丹麥

PA2014 00587

(71)申請人：丹麥商托普索公司 (丹麥) HALDOR TOPSOEE A/S (DK)

丹麥

(72)發明人：卡斯特林諾 法蘭西斯寇 CASTELLINO, FRANCESCO (IT)；柯林 托馬士 胡爾特 KOLLIN, THOMAS HOLTEN (DK)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 402515

TW I364491

CN 1220917A

CN 1771088A

WO 2012/059211A1

WO 2013/182255A1

審查人員：周永泰

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 12 頁

(54)名稱

製備催化織物過濾器之方法及催化織物過濾器

METHOD FOR PREPARING A CATALYZED FABRIC FILTER AND A CATALYZED FABRIC FILTER

(57)摘要

本發明提供一種催化織物過濾器基板及一種製備該基板之方法，該方法包含以下步驟：a)提供織物過濾器基板 b)提供水性浸漬液體，其包含：分散於氧化金屬載體之奈米粒子上的一或多種催化劑金屬前驅化合物之水性水溶膠；表面活性劑；及分散劑，其選自一級胺之群組；c)用該浸漬液體浸漬該織物過濾器基板；及 d)在低於 300°C 之溫度下乾燥且熱活化該經浸漬之織物過濾器基板以將該催化劑前驅體之該一或多種金屬化合物轉化成其催化活性形式。

A catalyzed fabric filter substrate and a method of preparing the substrate comprising the steps of a) providing a fabric filter substrate b) providing an aqueous impregnation liquid comprising an aqueous hydrosol of one or more catalyst metal precursor compounds dispersed on nanoparticles of an oxidic metal carrier, a surfactant and a dispersing agent selected from the group of primary amines; c) impregnating the fabric filter substrate with the impregnation liquid; and d) drying and thermal activating the impregnated fabric filter substrate at a temperature below 300°C to convert the one or more metal compounds of the catalyst precursor to their catalytically active form.

I655962

發明摘要

※ 申請案號： 104104517

※ 申請日： 104/02/11

※IPC 分類：

B01D 39/08 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製備催化織物過濾器之方法及催化織物過濾器

Method for Preparing a Catalyzed Fabric Filter and a Catalyzed Fabric Filter

【中文】

本發明提供一種催化織物過濾器基板及一種製備該基板之方法，該方法包含以下步驟：

- a) 提供織物過濾器基板
- b) 提供水性浸漬液體，其包含：分散於氧化金屬載體之奈米粒子上的一或多種催化劑金屬前驅化合物之水性水溶膠；表面活性劑；及分散劑，其選自一級胺之群組；
- c) 用該浸漬液體浸漬該織物過濾器基板；及
- d) 在低於 300°C 之溫度下乾燥且熱活化該經浸漬之織物過濾器基板以將該催化劑前驅體之該一或多種金屬化合物轉化成其催化活性形式。

【英文】

A catalyzed fabric filter substrate and a method of preparing the substrate comprising the steps of

- a) providing a fabric filter substrate
- b) providing an aqueous impregnation liquid comprising an aqueous hydrosol of one or more catalyst metal precursor compounds dispersed on nanoparticles of an oxidic metal carrier, a surfactant and a dispersing agent selected from the group of primary amines;
- c) impregnating the fabric filter substrate with the impregnation liquid; and

d) drying and thermal activating the impregnated fabric filter substrate at a temperature below 300°C to convert the one or more metal compounds of the catalyst precursor to their catalytically active form.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

製備催化織物過濾器之方法及催化織物過濾器

Method for preparing a catalyzed fabric filter and a catalyzed fabric filter

【技術領域】

【0001】 本發明係關於催化織物過濾器之製備及使用此方法製備之催化織物過濾器。

【先前技術】

【0002】 織物過濾器通常用於自藉由工業製程及燃燒製程產生的煙道氣移除微粒材料。

【0003】 此等過濾器係藉由編織或非編織織物纖維材料製作，該材料提供用於捕獲精細微粒物質而不導致通過介質之氣體之非所要高壓降的多孔過濾介質。

【0004】 尾氣及煙道氣常常含有額外氣體化合物，其造成環境或健康危害。

【0005】 因此，需要同時減少或移除尾氣及煙道氣中之微粒物質及有害化合物兩種內含物。

【0006】 出於此目的，藉由在有害化合物轉化成較少危害或無害化合物中為活性之催化劑催化的過濾介質已在工業及汽車應用中用於清潔系統中。

【0007】 呈(例如)過濾袋形式的織物過濾器廣泛地用於許多行業中以自處理氣體移除微粒物質。該等織物過濾器為最有效類型的可用集塵器中之一者且可達成對於微粒的超過 99%之收集效率。過濾器可由包含天然纖維、合成纖維或其他纖維(諸如，玻璃纖維、陶瓷或金屬纖維)的各種

編織、非編織或氈製材料或其混合物製成。

【0008】 織物過濾器之高微粒移除效率係部分歸因於形成於過濾袋之表面上的濾塵餅且部分歸因於過濾袋組成物及生產品質以及織物過濾器構造自身之品質。織物提供上面收集灰塵微粒之表面。歸因於構成過濾器的纖維之組成物，此等過濾器通常在低於 280℃ 之溫度下操作，其造成對於將催化劑應用至織物過濾器材料上的方法之若干要求及限制。

【0009】 在製備類似於織物材料之催化材料中，由於環境及健康原因，水性浸漬液體係較佳的。

【0010】 為此目的，用於製造織物過濾器的許多纖維由拒水性材料組成，此在採用藉由水性浸漬液體實行之浸漬方法時添加對將催化材料應用至纖維上的額外要求。

【0011】 當製備催化織物過濾器時，在織物過濾器基板之整個厚度上以提供最佳催化效率的量分散催化材料且藉由塗佈於過濾器基板上的大量催化材料防止形成過度壓降係重要的。除引起操作期間之高壓降外，過濾器基板上之厚催化材料層在藉由移除所捕獲微粒物質再生過濾器期間亦係有問題的，此移除具有催化材料剝落從而導致後續操作循環期間之較低催化效率的風險。

【0012】 因此，有必要將催化材料以足夠薄以防止織物過濾器之操作及再生期間的過度壓降及催化劑剝離的層應用於織物過濾器壁內之織物纖維上及/或過濾器表面上。

【0013】 在催化技術中，通常認為有效支撐催化劑需要催化活性材料作為單層覆蓋在催化劑支撐粒子之表面上。藉此，有可能限制織物基板上需要的支撐催化劑之量。

【0014】 另外，需要催化劑支撐粒子在浸漬液體之製備及儲存期間不形成大的聚結物。

【0015】 如上文所提及，在製備織物過濾器中使用之數種纖維材料為拒水性的，且通常在（例如）催化陶瓷表面中使用的水性浸漬液體具有有限潤濕或無潤濕能力，從而容易且均勻地散佈於纖維之表面上以形成薄且連續的催化劑層。

【0016】 因此，本發明的一般目標係提供一種用於藉由用含有符合以上所提及要求之催化活性材料的水性浸漬液體浸漬織物材料來製備催化織物過濾器的方法。

【發明內容】

【0017】 吾人已發現此等要求可藉由採用包含以下各者的水性浸漬溶液而滿足：分散於氧化金屬載體水溶膠之奈米粒子上的一或多種催化劑金屬前驅化合物之水性溶膠；表面活性劑；及分散劑，其選自一級胺之群組。

【0018】 藉由在上文及以下描述中使用的術語「奈米粒子」，吾人理解大小高達 1000 奈米之粒子。奈米粒子經定義為就輸送及性質而言表現為一個整體單元的小物件。

【0019】 依據上述發現，本發明提供一種用於製備催化織物過濾器之方法，其包含以下步驟：

- a) 提供織物過濾器基板
- b) 提供水性浸漬液體，其包含：分散於氧化金屬載體之奈米粒子上的一或多種催化劑金屬前驅化合物之水性水溶膠；分散劑，其包含一或多種一級胺；及表面活性劑；
- c) 用浸漬液體浸漬該織物過濾器基板；及
- d) 在低於 300°C 的溫度下乾燥且熱活化經浸漬之織物過濾器基板以將催化劑前驅體之一或多種金屬化合物轉化成其催化活性形式。

【0020】 在下文中揭示且論述本發明的較佳具體實例。此等具體實例

可各自單獨地加以採用或以其組合加以採用。

【0021】 經浸漬之織物過濾器基板之熱活化可在安裝催化織物過濾器基板之前或在將催化織物過濾器基板安裝於過濾單元中之後執行。

【0022】 較佳地，熱活化溫度介於 250°C 與 280°C 之間。

【0023】 已發現數個織物過濾器基板具有低熱穩定性，而其他材料使催化材料去活化。

【0024】 因此，較佳的織物過濾器基板由塗佈有聚合材料（詳言之，聚四氟乙烯）之編織或非編織玻璃纖維組成。此基板可耐受住高達 280°C 之溫度。

【0025】 含有粒子之尾氣或煙道氣經常以取決於地方法規而必須減小的濃度含有氮氧化物（ NO_x ）、揮發性有機化合物（VOC）、 SO_2 、CO、Hg、 NH_3 、二氧雜環己烯及呋喃。類似於 NO_x 、VOC、二氧雜環己烯及呋喃之氣體污染物的減少可藉由與催化劑接觸而有效進行。

【0026】 在本發明的較佳具體實例中，一或多種催化劑金屬前驅化合物包含偏鈮酸鉍、偏鎢酸鉍、四水合七鉬酸鉍、硝酸鉍、四氨基鉍（II）碳酸氫或其混合物，且催化劑金屬前驅體化合物之催化活性形式包含氧化鈮、氧化鎢、氧化鉬、呈氧化及/或金屬形式的鉍及鉍中之一或多者。

【0027】 詳言之，支撐於二氧化鈦或氧化鋁上的基於氧化鈮之催化劑為在固定及汽車應用中用於藉由用 NH_3 選擇性地還原 NO_x 來還原 NO_x 的常用催化劑。有效氧化催化劑為呈氧化及/或金屬形式之鉍或鉍。

【0028】 因此，進一步較佳地，一或多種催化劑前驅體金屬化合物由偏鈮酸鉍及硝酸鉍組成，且催化劑金屬前驅化合物之催化活性形式由五氧化二鈮及鉍組成。

【0029】 此等催化劑在移除烴（VOC）及一氧化碳中及在藉由與 NH_3 之 SCR 反應移除 NO_x 中皆係活性的。

【0030】 氧化金屬載體較佳地包含鈦、鋁、鈾、鋳之氧化物或其混合物及化合物。

【0031】 進一步較佳地，氧化金屬載體由具有介於 10 nm 與 150 nm 之間的粒徑的氧化鈦奈米粒子組成。

【0032】 由支撐於二氧化鈦 (TiO_2) 上的鈀及五氧化二釩組成的催化劑因以下原因而為較佳的。Pd/ V_2O_5 / TiO_2 催化劑具有 i) 雙重功能性 (移除 NO_x 及移除揮發性有機化合物 (VOC)); ii) S 耐受性; 及 iii) 與其他催化劑組成物相比較低的 SO_2 氧化活性。

【0033】 在如下文更詳細地揭示之浸漬液體的製備中，浸漬溶液中的氧化金屬載體水溶膠之一部分在儲存期間膠凝且聚結至比較佳大小大的粒徑。一級胺分散劑防止聚結或分解已形成之聚結物。

【0034】 一級胺在已以實現上文所揭示之目的之量添加時較佳可溶於水性浸漬液體中。具有少於七個碳原子的一級胺可溶於水，用於本發明中之較佳一級胺為單甲胺、單乙胺、單丙胺、單丁胺或其混合物。在此等一級胺當中，最佳分散劑為單乙胺。

【0035】 當一級胺分散劑以導致浸漬液體的 pH 值高於 7 之量添加至浸漬液體時獲得良好結果。

【0036】 在本發明之所有上述具體實例中，進一步較佳地，所製備之催化織物過濾器包含約 5 至約 8 wt% 之催化活性材料。

【0037】 如上文已提及，有效催化劑需要催化活性材料在氧化金屬載體上之單層覆蓋。應避免在載體上形成過量的結晶催化活性材料。此情形常常藉由將 TiO_2 載體粒子熱分散 (例如，浸漬) 於乙酸釩溶液中，其後接著將溶液加熱至 420°C 而獲得。然而，此方法歸因於溫度限制 ($T \leq 300^\circ\text{C}$) 而不適合於織物過濾器。

【0038】 當結合一級胺分散劑採用所謂的平衡沈積過濾 (EDF) 方法

時，在低溫下實行熱活化之後催化活性材料之高度分散係可能的。在此方法中，電性相反的金屬化合物之間的靜電吸引力用於以精細分散形式將一種金屬化合物結合於電性相反之金屬化合物之表面上。

【0039】 舉例而言， TiO_2 及 V_xO_y^z 在 4 至 6 之 pH 區間中具有相反表面電荷。因此，靜電吸引力促進 V_xO_y^z 沈積至 TiO_2 上。藉由勒夏特列（Le Chatelier）原理避過 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。此連續製程在室溫下發生且僅需要攪拌及 pH 調節。

【0040】 因此，在本發明的又一較佳具體實例中，浸漬液體係藉由以下步驟製備：

i) 將一或多種催化劑前驅體金屬化合物及氧化金屬載體添加至水中且將酸持續添加至液體以將液體之 pH 維持在導致一或多種催化劑前驅體金屬化合物之表面電荷為負且氧化金屬載體之 ζ 電位為正的值；

ii) 將一或多種催化劑前驅體金屬化合物吸附至氧化金屬載體之表面上；

iii) 以導致獲得由此製備之浸漬液體的高於 7 的 pH 值之量將分散劑添加至由此製備之溶液；及隨後

iv) 若存在於浸漬液體中，則將鈀及/或鉑之鹽添加至如步驟 (iii) 中所製備之浸漬液體。

【0041】 較佳地，步驟 (i) 及 (ii) 中的 pH 值維持在 4.0 與 4.3 之間。

【0042】 另外，本發明提供藉由根據上文所揭示之特徵及具體實例中的任一者的方法製備之催化織物過濾器基板。

【0043】 催化織物過濾器基板較佳呈過濾袋形式。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

申請專利範圍

1. 一種用於製備催化織物過濾器之方法，其包含以下步驟
 - a) 提供織物過濾器基板
 - b) 提供水性浸漬液體，其包含：分散於氧化金屬載體之奈米粒子上之一或多種催化劑金屬前驅化合物之水性水溶膠；分散劑，其包含一或多種一級胺；及表面活性劑；
 - c) 用該浸漬液體浸漬該織物過濾器基板；及
 - d) 在低於 300°C 之溫度下乾燥且熱活化該經浸漬之織物過濾器基板以將該催化劑前驅體之該一或多種金屬化合物轉化成其催化活性形式。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經浸漬之織物過濾器基板之該熱活化係在將該經浸漬之織物基板安裝於過濾單元中之前或之後執行。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該織物過濾器基板由塗佈有聚合材料之編織或非編織玻璃纖維組成。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該聚合材料由聚四氟乙烯組成。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一或多種催化劑金屬前驅化合物包含偏鈳酸鉍、偏鎢酸鉍、七鉬酸鉍、硝酸鉍、四氨基鉍(II)碳酸氫或其混合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一或多種催化劑金屬前驅化合物之該催化活性形式包含氧化鈳、氧化鎢、氧化鉬、呈氧化及/或金屬形式的鉍及鉍中之一或多者。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該一或多種催化劑金屬前驅化合物之該催化活性形式由五氧化二鈳及呈金屬及/或氧化形式之鉍組成。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化金屬載體包含鈦、鋁、鈷、鎢之氧化物或其混合物及化合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該氧化金屬載體由具有介於 10 nm 與 150 nm 之間的粒徑的氧化鈦奈米粒子組成。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散劑包含一選自由以下各者組成的群組中之一或多者的一級胺：單甲胺、單乙胺、單丙胺及單丁胺。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該分散劑由單乙胺組成。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散劑係以導致該浸漬液體之 pH 值高於 7 之量添加至該浸漬液體。
13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化織物基板包含 5 至 8 wt% 的催化活性材料。
14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水性浸漬液體係藉由以下步驟製備
 - i) 將該一或多種催化劑金屬前驅化合物及該氧化金屬載體添加至水且將酸持續添加至該水性浸漬液體以將該水性浸漬液體之該 pH 維持在導致該一或多種催化劑前驅體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體化合物吸附至該氧化金屬載體之表面上；
 - iii) 以導致獲得該由此製備之水性浸漬液體的高於 7 之 pH 值的量將該分散劑添加至該由此製備之水性浸漬液體；及隨後
 - iv) 若鈮及/或鉑存在於該水性浸漬液體中，則將包含鈮及/或鉑之鹽的溶液添加至在步驟 (iii) 中製備的該水性浸漬液體。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中步驟 (i) 及 (ii) 中之該 pH 值維持在 4.0 與 4.3 之間。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一或多種催化劑前驅體金屬化

合物為偏釩酸銨及硝酸鈮。

17. 一種催化織物過濾器基板，其藉由如申請專利範圍第 1 項至第 16 項中任一項之方法製備。
18. 如申請專利範圍第 17 項之催化織物過濾器基板，其中該織物過濾器基板呈過濾袋之形式。