



(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 I423846 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：100112827

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 13 日

(51)Int. Cl. : *B01J21/06 (2006.01)* *B01J23/28 (2006.01)*
B01J23/30 (2006.01) *B01J27/188 (2006.01)*
B01J23/22 (2006.01) *B01D53/86 (2006.01)*
B01J37/02 (2006.01) *B01J37/08 (2006.01)*

(30)優先權：2010/04/13 美國 12/759,392

(71)申請人：克里斯朵美國公司 (美國) CRISTAL USA INC. (US)

美國

(72)發明人：奧古斯汀 史蒂夫 M AUGUSTINE, STEVE M. (US)；艾爾 蕭貝利 莫達瑟 EL-SHOUBARY, MODASSER (US)；克拉克 丹尼斯 CLARK, DENNIS (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

EP 2100664A1

WO 2006/044768A1

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：52 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

以鈮氧化物為主之 D e N O_x 觸媒及觸媒載體VANADIA-BASED DENO_x CATALYSTS AND CATALYST SUPPORTS

(57)摘要

本發明係關於一種用於還原氮氧化物之以鈮氧化物為主之觸媒組合物，其包含以氧化鈦為主之載體材料；沉積於該以氧化鈦為主之載體材料上之鈮氧化物；含氧化鎢、氧化鉬或其組合之主要促進劑；及使得磷對鈮加鉬之莫耳比達約 0.2:1 或更大之量的磷酸鹽。可添加氧化鋯、氧化錫或氧化錳以進一步抑制鉬之揮發性。結果顯示 SO_2 氧化速率低及 NO_x 轉化率及/或鉬安定性極佳。

A vanadia-based catalytic composition for reduction of nitrogen oxides includes a titania-based support material; vanadia deposited on the titania-based support material; a primary promoter comprising tungsten oxide, molybdenum oxide or combinations thereof; and an amount of phosphate to achieve a mole ratio of phosphorus to vanadium plus molybdenum of about 0.2:1 or greater. A zirconia, tin or manganese oxide can be added to further inhibit the volatility of molybdenum. Results show low SO_2 oxidation rates and excellent NO_x conversion and/or molybdenum stability.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100112827

B01J 23/06 (2006.01)

B01J 23/58 (2006.01)

※ 申請日：100. 4. 13

※IPC 分類：B01J 23/30 (2006.01)

B01J 27/188 (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以鈳氧化物為主之DeNO_x觸媒及觸媒載體

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

VANADIA-BASED DeNO_x CATALYSTS AND CATALYST SUPPORTS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於還原氮氧化物之以鈳氧化物為主之觸媒組合物，其包含以氧化鈳為主之載體材料；沉積於該以氧化鈳為主之載體材料上之鈳氧化物；含氧化鎢、氧化鉬或其組合之主要促進劑；及使得磷對鈳加鉬之莫耳比達約0.2:1或更大之量的磷酸鹽。可添加氧化鋯、氧化錫或氧化錳以進一步抑制鉬之揮發性。結果顯示SO₂氧化速率低及NO_x轉化率及/或鉬安定性極佳。

三、英文發明摘要：

A vanadia-based catalytic composition for reduction of nitrogen oxides includes a titania-based support material; vanadia deposited on the titania-based support material; a primary promoter comprising tungsten oxide, molybdenum oxide or combinations thereof; and an amount of phosphate to achieve a mole ratio of phosphorus to vanadium plus molybdenum of about 0.2:1 or greater. A zirconia, tin or manganese oxide can be added to further inhibit the volatility of molybdenum. Results show low SO₂ oxidation rates and excellent NO_x conversion and/or molybdenum stability.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

目前主張及揭示之發明概念大體上係關於觸媒及觸媒之製法，且更具體言之(但非限制性地)關於觸媒及製造適用於淨化燃燒製程之排氣及廢氣之觸媒之方法。

【先前技術】

在氧氣存在下化石燃料或煤高溫燃燒係導致不想要的氮氧化物(NO_x)之產生。許多研究及商業努力曾試圖防止該等悉知污染物之生成，或在其等釋放至空氣中之前移除該等物質。此外，聯邦立法對減小釋放至大氣中之氮氧化物之量的要求日益迫切。

技術中習知移除燃燒排放氣體中所形式之 NO_x 的方法。選擇性催化還原(SCR)法係特別有效。在此方法中，氮氧化物係在氧氣及觸媒存在下藉由氨(或另一種還原劑，諸如存於廢氣排放物中之未燃烴)還原生成氮氣及水。U.S.、Japan及Europe普遍採用SCR法以減少大型公用鍋爐及其他商業應用之排放。SCR法逐漸用以減少行動應用中(諸如(例如)彼等見於船隻、柴油機車、汽車及類似物上之大型柴油發動機中)之排放。

有效之SCR De NO_x 觸媒包括多種混合金屬氧化物觸媒，包括受載於銳鈦礦型之二氧化鈦之鈳氧化物(參見(例如)美國專利第4,048,112號)及含有鈳、鎢、鐵、鈳、鎳、鈷、銅、鉻或鈷之氧化物之氧化鈦(參見(例如)美國專利第4,085,193號)。

受載於氧化鈦之鈮及鎢氧化物自其發現於1970年以來已為用於還原 NO_x 之標準觸媒組合物。事實上，極少替代品比得上受載於該氧化鈦上之鈮及鎢氧化物的觸媒性能。鎢為 DeNO_x 觸媒應用(行動及固定)中用於改良受載於氧化鈦之鈮氧化物觸媒之轉化率及選擇性。然而，國際市場已見到其成本急劇增加，從而產生減少 DeNO_x 觸媒材料中鎢之用量的動機。近來的努力已使得商業觸媒中之鎢自8重量% W減少至4重量% W。然而，低於該等濃度，觸媒性能開始下降至可接受範圍以下。

用於選擇性催化還原 NO_x 之一特別有效之觸媒為含二氧化鈦、五氧化二鈮及三氧化鎢及/或三氧化鉬之金屬氧化物觸媒(美國專利第3,279,884號)。再者，美國專利第7,491,676號教示一種製造由二氧化鈦、氧化鈮及受載金屬氧化物製得之改良觸媒之方法，其中該受載於氧化鈦之金屬氧化物在沉積該氧化鈮之前具有小於或等於pH 3.75之等電點。

技術中亦悉知受載於二氧化鈦之鐵為有效選擇性催化還原 DeNO_x 觸媒(參見(例如)美國專利第4,085,193號)。然而，採用鐵之限制為其較低之相對活性及較高之二氧化硫氧化至三氧化硫之速率(參見(例如)加拿大專利第2,496,861號)。所提出的另一選擇為採用受載於 β 沸石之過渡金屬(參見(例如)美國專利申請公開案第2006/0029535號)。此技術之限制為沸石觸媒之高成本，其可比類似受載於氧化鈦之觸媒高10倍。

先前技術中已詳細記載含鉬觸媒系統；然而，兩項因素阻止使用鉬作為商業觸媒。第一項因素為含水金屬氧化物相較於在商業條件下導致鉬損耗之鎢對應物之相對揮發性。第二項因素為相較於含鎢系統相對較高之 SO_2 氧化速率。由於形成引起製程設備阻塞及過大壓降之硫酸銨， SO_2 氧化為固定 DeNO_x 應用相關之問題。目前主張及揭示之發明概念係有關於一種解決該等問題之經改良之含鉬觸媒。

【發明內容】

目前主張及揭示之發明概念係有關於一種以氧化鈦為主之觸媒載體材料。除了氧化鈦之外，該載體材料包含含氧化鎢及/或氧化鉬之主要促進劑及使得磷對鎢加鉬之莫耳比達為約0.2:1或更大之量的磷酸鹽。在一實施例中，該主要促進劑包含氧化鉬及使得磷對鎢加鉬之莫耳比達為約0.2:1或更大之量的磷酸鹽。

當使用鉬主要促進劑時，可添加揮發性抑制劑以進一步改良觸媒之性能。合適之揮發性抑制劑包括(但不限於)氧化鋯、氧化錫、氧化錳、氧化釧、氧化鈷、氧化鈮、氧化鋅、氧化鈹、氧化鋁、氧化鎳、氧化鉻、氧化鐵、氧化鈮、氧化鎳、氧化鋳、氧化鎢及其組合。

一種製造以氧化鈦為主之觸媒載體材料之方法包括以下步驟。提供一水性氧化鈦漿液並使其暴露於可溶性促進劑化合物中。該可溶性促進劑化合物可包含鎢、鉬或鎢與鉬之組合。添加適量的磷酸鹽化合物以使得磷對鎢加鉬之莫

耳比為約0.2:1或更大，繼而調節pH至一使得促進劑及磷酸鹽沉積以產生磷酸化促進劑-氧化鈦混合物之值。自該磷酸化促進劑-氧化鈦混合物中移除水以製造促進劑-氧化鈦混合物固體，煅燒之以製造一具有約0.2:1或更大之磷對鎢加鉬之莫耳比之以氧化鈦為主之觸媒載體材料。

亦體現一種用於還原氮氧化物之以鈮氧化物為主之觸媒組合物。該觸媒組合物具有以氧化鈦為主之載體材料，且該以氧化鈦為主之載體材料上沉積有鈮氧化物。該組合物包含含氧化鎢及/或氧化鉬之主要促進劑及使得磷對鎢加鉬之莫耳比為約0.2:1或更大之量的磷酸鹽。在一實施例中，該主要促進劑為氧化鉬且該磷酸鹽係以使得磷對鉬之莫耳比為約0.2:1或更大之量存在。當磷酸鹽及揮發性抑制劑與氧化鉬促進劑一起使用時，在該磷酸鹽於約0.2:1或更大之磷對鉬之莫耳比下，鉬保留率獲得極大改善且SO₂氧化減小。

一種製造用於還原氮氧化物之以鈮氧化物為主之觸媒組合物之方法包括以下步驟。提供水性氧化鈦漿液並使其暴露於可溶性促進劑化合物，其中該促進劑可為鉬、鎢或鉬與鎢之組合。使pH調節至一使得鉬促進劑沉積以獲得經水解之促進劑-氧化鈦混合物之值。視情況藉由過濾及乾燥自該經水解之促進劑-氧化鈦混合物移除水以製得促進劑-氧化鈦混合物固體。然後，煅燒將該促進劑-氧化鈦混合物固體以製造載體材料，將其添加至氧化鈮水溶液中以製得產物漿液。添加足量之磷酸鹽化合物以使得該產物漿液

中磷對促進劑(鎢加鉬)之莫耳比為約0.2:1或更大。可在載體製造期間移除水之前將磷酸鹽化合物添加(諸如)至經水解之促進劑-氧化鈦混合物中。視情況，可在沉積活性相期間，諸如直接於將氧化鈦水溶液添加至載體材料之後，加入磷酸鹽。在任一種情況下，自產物漿液移除水以製得經煅燒形成用於還原氮氧化物之以鈦氧化物為主之觸媒組合物之產物固體，該以鈦氧化物為主之觸媒組合物具有約0.2:1或更大之磷對鎢加鉬之莫耳比。

在又另一實施例中，上述方法使用鉬促進劑且使水性氧化鈦漿液暴露於可溶性揮發性抑制劑以使揮發性抑制劑沉積於該氧化鈦上。合適之揮發性抑制劑包括鋇、錫、錳、鎳、鈷、鈮、鋅、鈹、鋁、鎳、鉻、鐵、鈮、鎳、鎢、鎢及其混合物之可溶性化合物，且其等可於使用期間改善觸媒之鉬保留率。

在另一實施例中，提供一種藉由氮選擇性還原氮氧化物之方法，其中該等氮氧化物係以氣流形式存在。此等方法包括使氣體或液體與上述以鈦氧化物為主之觸媒組合物接觸一段足以減小該氣體或液體中 NO_x 化合物濃度之時間。

因此，利用(1)相關技術中悉知之技術；(2)目前主張及揭示之發明概念之以上提及的一般描述；及(3)隨後本發明之詳細描述，熟習此項相關技術者可輕易明瞭目前主張及揭示之發明概念之優點及新穎性。

【實施方式】

在詳細說明本發明之至少一個實施例之前，應瞭解本發

明在其應用上不限於以下描述中所闡述之構造、實驗、例示性數據、及/或組件配置之細節。本發明可包括其他實施例或可以多種方式實踐或完成。此外，應瞭解文中所用之術語係爲了描述之目的且不應視為限制。

在固定及移動 DeNO_x 應用中，皆希望以較廉價及更易取得之替代品(諸如鉬)代替用於選擇性催化還原 DeNO_x 觸媒中之鎢。使用鉬令吾人可使用分子量亦為鎢之一半之更具活性的組分。此可減小組分之用量並同時維持所需轉化率。

然而，相較於鎢對應物，含水氧化鉬之相對揮發性部分阻礙將鉬用於商業選擇性催化還原(SCR)觸媒中。在水及高溫之存在下，鉬汽化，導致鉬於商業條件下損耗。因此，鉬於SCR觸媒中之用途已因考量揮發性將造成觸媒活性最終喪失及觸媒選擇性由於促進劑隨時間損耗而下降而受限。

在某種程度上可藉於觸媒材料中採用較高濃度之鉬補償鉬汽化。然而，含鉬觸媒導致相較於固定 DeNO_x 應用中含鎢系統較高之 SO_2 氧化速率。 SO_2 氧化成 SO_3 為非所需的，因為 SO_3 傾向與水及氨反應生成固態硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。硫酸銨於固定源之典型排放物溫度下為固體。因此，其易阻塞製程管道而使發電設備之 DeNO_x 設備下游中產生壓降。其他顧慮係源於下列事實：相對於 SO_2 ， SO_3 為較強之酸，且其釋放至大氣中而使酸雨形成速率較高。

儘管最初研究係集中於將選用之金屬氧化物揮發性抑制

劑用於減小鉬之揮發性，然發現僅將磷酸鹽添加至活性觸媒相及/或添加至觸媒載體，均可減小 SO_2 氧化之速率且進一步安定鉬以防昇華。明確言之，發現藉由添加使磷對鉬之莫耳比為約0.2:1或更大之濃度的磷酸鹽，可使保留於觸媒上之鉬的量加倍。此外，藉由添加該等濃度之磷酸鹽，可抑制 SO_2 氧化速率，且於高溫下 NO_x 轉化率無明顯變化，然於低溫下之 NO_x 轉化率實際上增加。亦發現當使用鉬或鎢中之任一者作為主要促進劑時，磷酸鹽具有於高煅燒溫度下幫助保持氧化鈦表面積之意外效應。亦令人驚訝地注意到磷酸鹽之添加抑制二氧化鈦於劇烈煅燒條件下之燒結。

就 NO_x 轉化率及 SO_2 氧化率兩者言之，此係頗令人驚訝的，因為先前將磷酸鹽視為採用標準鎢促進劑之 DeNO_x 觸媒的「毒物」。例如，Walker等人[1]教示柴油車輛之潤滑油系統中之磷有SCR觸媒之中毒問題。Chen等人[2]教示磷(P)為SCR觸媒之弱毒物且僅0.8之磷對鈳(P/V)之比使 DeNO_x 觸媒活性減小30%。Blanco等人[3]教示磷會鈍化含鈳氧化物SCR觸媒且磷之存在性使觸媒之孔結構瓦解且使觸媒加速燒結。最後，Soria等人[4]顯示在使含鈳觸媒暴露於磷之後，需要 700°C 之極高煅燒溫度再生活性。

因此，目前主張及揭示之發明概念提供一種用於還原氮氧化物之以鈳氧化物為主之觸媒組合物，該組合物係採用該以氧化鈦為主之載體材料上沉積有鈳氧化物之以氧化鈦為主之載體材料，含氧化鉬之主要促進劑；及使得磷對鉬

之莫耳比為約0.2:1或更大之量的磷酸鹽。

定義

除非另外提供，否則文中所用之所有術語意欲具有其等之一般含義。

術語「觸媒載體」、「載體微粒」或「載體材料」意欲具有其等於技術中之標準含義且係指於其表面上沉積有觸媒金屬或金屬氧化物組分之含TiO₂微粒。

術語「活性金屬觸媒」或「活性組分」係指沉積於催化還原NO_x化合物之載體材料表面上之觸媒組分。

術語「觸媒」及「觸媒組合物」意欲具有其等於技術中之標準含義且係指受載觸媒組分與以氧化鈦為主之觸媒載體微粒之組合。

除非另外規定，否則文中提及之所有百分比(%)係指重量%。術語「百分比」及「負載率」係指特定組分於整體觸媒組合物上之負載率。例如，氧化鈮於觸媒上之負載率為氧化鈮重量對觸媒總重量(包括以氧化鈦為主之載體材料、氧化鈮及任何其他受載金屬氧化物)之比率。類似地，單位為莫耳%之負載率係指所負載特定組分之莫耳數對整體觸媒組合物之莫耳數之比率。

術語「磷酸鹽」係用以指含有結合氧之磷之任何化合物。

商業含鈮SCR觸媒一般採用以氧化鈦為主之載體材料。氧化鈦為較佳之金屬氧化物載體，然而可採用其他金屬氧化物作為載體，其實例包括氧化鋁、氧化矽、氧化鋁-氧

化矽、氧化鋯、氧化鎂、氧化鉛、氧化鋁及類似物。熟習此項相關技術者悉知此等以氧化鈦為主之載體材料及其製法及用途。氧化鈦可包括銳鈦礦型二氧化鈦及/或金紅石型二氧化鈦。

鈮氧化物或五氧化鈮(V_2O_5)(活性材料)係沉積於二氧化鈦載體上或係與二氧化鈦載體合併。根據應用，鈮氧化物一般為0.5至5重量%。添加氧化鎢或氧化鉬作為促進劑以獲得額外觸媒活性及經改善之觸媒選擇性。當促進劑為氧化鉬時，氧化鉬一般係以使最終觸媒中鉬對鈮之莫耳比為約0.5:1至約20:1之量添加至氧化鈦載體材料中。通常，氧化鉬係以使最終觸媒中鉬對鈮之莫耳比為約1:1至約10:1之量添加至氧化鈦載體材料中。

先前鈮氧化物觸媒組合物係採用氧化鉬促進劑，然無法組合足量磷酸鹽以安定鉬以防昇華。目前主張及揭示之發明概念之以鈮氧化物為主之觸媒組合物係採用添加至活性觸媒相及/或添加至觸媒載體之磷酸鹽以減小 SO_2 氧化速率及安定鉬以防昇華。磷酸鹽的添加濃度一般係使磷對鉬之莫耳比為約0.2:1或更大。在一些實施例中，磷酸鹽的添加量係使磷對鉬之莫耳比在約0.2:1至約4:1之範圍內。

在測試鉬之安定性時，發現當磷酸鹽以使得磷對鎢之莫耳比為約0.2:1或更大之濃度添加至經鎢促進之以鈮氧化物為主之觸媒組合物中時，所得觸媒顯示 SO_2 氧化率減小然 NO_x 轉化率無明顯降低。在一些實施例中，磷酸鹽之添加量係使磷對鎢之莫耳比為約0.2:1至約4:1。類似地，當鎢

及鉬促進劑皆存在時，磷酸鹽之添加濃度係使得磷對鎢加鉬之莫耳比為約0.2:1或更大，且在一些實施例中，其添加濃度係使得磷對鎢加鉬之莫耳比在約0.2:1至約4:1之範圍內。

合適之含磷酸鹽化合物包括(但不限於)有機磷酸鹽、有機磷酸鹽、磷氧化物、 $H_4P_2O_7$ 、 H_3PO_4 、聚磷酸、 $(NH_4)H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 及 $(NH_4)_3PO_4$ 。磷酸鹽可存於載體材料中，或其可存於載體材料之表面上。

在特定實施例中，亦將揮發性抑制劑添加至以鈮氧化物為主之觸媒組合物中。揮發性抑制劑可為氧化錫、氧化錳、氧化釧、氧化鋯、氧化鈹、氧化鋅、氧化鈮、氧化鈷、氧化鋁、氧化鎳、氧化鉻、氧化鐵、氧化鈮、氧化鎳、氧化鋅、氧化鈮或其組合。可添加足量之揮發性抑制劑以使揮發性抑制劑對鉬之莫耳比在約0.05:1至約5:1之範圍。當磷酸鹽及揮發性抑制劑與氧化鉬促進劑一起使用時，該磷酸鹽於約0.2:1或更大之磷對鉬莫耳比下，鉬保留率獲得極大改善且 SO_2 氧化率明顯減小。磷酸鹽與所選用金屬氧化物揮發性抑制劑之組合協同地提供鉬安定性及低 SO_2 氧化速率之最佳組合。

在一實施例中，揮發性抑制劑為以使得錫對鉬之莫耳比在約0.1:1至約2:1之範圍內之量存在之氧化錫。在另一實施例中，揮發性抑制劑為以使得鋯對鉬之莫耳比在約0.1:1至約1.5:1之範圍內之量存在之氧化鋯。

其他者係採用鉬、錳及錫之促進劑，然尚未發現或識別

磷酸鹽於其調配物中之協同效應。例如，美國專利第4,966,882號揭示一種具有V、Cu、Fe及Mn中之至少一者與氧化Mo、W及Sn氧化物中之至少一者之觸媒組合物，其中該第二組係經由氣相沉積加入以得到具有改善之耐毒物性之觸媒。為了使觸媒製法有效，此氣相沉積步驟實際上需要高度之Mo揮發性，而不係減小之Mo揮發性。再者，美國專利第4,929,586號揭示一種含Mo、Sn及Mn組分且具有特定孔隙體積之成型氧化鈦載體。此外，然而，不欲於調配物中組合P以改良Mo安定性及觸媒性能。

美國專利第5,198,403號中所揭示之觸媒組合物教示藉由組合下列各者形成觸媒：A) TiO_2 ，B1) W、Si、B、Al、P、Zr、Ba、Y、La及Ce中之至少一者，及B2) V、Nb、Mo、Fe及Cu中之至少一者。觸媒係藉由使A與B1預先捏合，然後與B2捏合形成均質體，擠壓，乾燥繼而煅燒形成。再者，可能因為所用磷之濃度極低，本發明者無法識別P對Mo揮發性之安定效應或其對減小 SO_2 氧化率及表面積燒結上有影響。亦無識別因採用揮發性抑制劑(諸如錫或錳)所致之改善。

在另一實施例中，提供一種方法以製造用於還原氮氧化物之上述以鈮氧化物為主之觸媒組合物。該方法包括以下步驟。提供水性氧化鈦漿液(有時稱為經水解之氧化鈦凝膠)並暴露於可溶性促進劑化合物中，其中該促進劑包含鎢及/或鉬。將pH調節至一使得促進劑沉積以得到經水解之促進劑-氧化鈦混合物之值。視情況藉由過濾及乾燥自

該經水解之促進劑-氧化鈦混合物移除水，以製得促進劑-氧化鈦混合物固體。然後，煅燒該促進劑-氧化鈦混合物固體以製得載體材料，將其添加至氧化鈮水溶液中以製得產物漿液。加入足量之磷酸鹽化合物以使得該產物漿液中磷對鎢加鉬之莫耳比為約0.2:1或更大。可在載體製造期間移除水之前將磷酸鹽化合物添加(諸如)至經水解之促進劑-氧化鈦混合物中。視情況，可在活性相沉積期間，諸如直接於將氧化鈮水溶液添加至載體材料之後添加磷酸鹽。在任一種情況下，自產物漿液移除水以製得產物固體，其經煅燒以形成用於還原氮氧化物之以鈮氧化物為主之觸媒組合物，該以鈮氧化物為主之觸媒組合物具有約0.2:1或更大之磷對鎢加鉬之莫耳比。

習此相關技術者習知經水解之氧化鈦凝膠之製法，其等為添加鎢促進劑之方法。鉬促進劑係以鹽水溶液形式(諸如鉬酸銨)製得。其他合適之含鉬鹽包括(但不限於)四溴化鉬、氫氧化鉬、鉬酸、氯氧化鉬、硫化鉬。當使用鉬作為促進劑時，使鉬鹽溶液與經水解之氧化鈦溶膠混合且將pH調節至於約2至約10之範圍內。

若採用揮發性抑制劑，則製備含該揮發性抑制劑之鹽之水溶液且將該鉬鹽溶液添加至經水解之氧化鈦溶膠中。可添加銨、錫、錳、鋁、鈷、鈮、鋅、鋁、鎳、鉻、鐵、鈮、鎳、鎢、鈮及/或鈮之任何可溶性鹽以減小使用所得觸媒期間鉬之揮發性。例如，合適之錫鹽包括(但不限於)硫酸錫、乙酸錫、氯化錫、硝酸錫、溴化錫、酒石酸錫。

合適之鋇鹽包括(但不限於)硫酸鋇、硝酸鋇及氯化鋇。合適之錳鹽包括(但不限於)硫酸錳、硝酸錳、氯化錳、乳酸錳、偏磷酸錳、二硫磺酸錳。攪拌混合物且將pH調節至於約2至約10之範圍內。

視情況地，此時將pH進一步調節至約7，繼而將磷酸鹽化合物添加至漿液中。合適之磷酸鹽化合物包括(但不限於)有機磷酸鹽、有機磷酸鹽、磷氧化物、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 H_3PO_4 、聚磷酸、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 。該漿液係經由技術中悉知之方法(諸如離心、過濾等)去水。然後，再採用習此相關技術者習知之程序及設備來乾燥並煅燒混合物。煅燒溫度一般為約 500°C ，然可自 250°C 變化至約 650°C 。

將活性鈮氧化物相沉積於所製得之載體上，繼而以20 ml水將其漿液化。其中加入五氧化鈮 V_2O_5 及諸如單乙醇胺(C_2ONH_2)之溶劑且使混合物之溫度上升至約30至約 90°C 之範圍。其他合適之溶劑包括胺、醇、羧酸、酮、單-、二-及三醇胺。然後，使水自該混合物蒸發，繼而收集固體，乾燥並於 600°C 下煅燒之。煅燒溫度一般為約 600°C ，然可自 300°C 變化至約 700°C 。

視情況地，可於活性相沉積期間而非載體製造期間添加磷酸鹽。此舉係藉由將pH增加達約9及在添加鈮氧化物之後添加磷酸鹽化合物(諸如 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)完成。再者，經由蒸發移除溶劑。乾燥固體，然後如上所述於約 600°C 下煅燒之。

發現於製造觸媒期間P與Mo安定劑氧化鋯、氧化錫及氧化錳之組合添加可協同減小使用期間Mo自觸媒揮發。發現P與其他Mo安定劑之組合添加可減少SO₂氧化量，然無降低NO_x轉化率。

觸媒性能之進一步改善可藉由添加多種其他過渡或主族金屬實現。可在載體製造步驟期間或在氧化鈦活性相沉積期間以可溶性鹽形式添加該金屬。合適過渡或主族金屬之非限制性實例包括鎳、鈷、鋅、銅、鈮、銀、鈹、鋁、鎳、鉻、鐵、鈮、鎳、鎢、鈾及其組合。

為進一步說明目前主張及揭示之發明概念，提供以下實例。然而，應瞭解該等實例僅係用於說明目的，而不應視為本發明範圍之限制。

實例 1

以兩個步驟製得觸媒。第一個步驟係製造載體及第二個步驟係施用活性相。載體製法中之第一個步驟係製備兩種金屬鹽溶液。一種溶液為1.47 g硫酸錫(SnSO₄)溶於100 mL水中。另一種溶液包含鉬且係藉由使4.74 g鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]溶於100 mL水中製得。將該等溶液添加至氧化鈦凝膠之水性漿液(440 g 27.7%氧化鈦水解產物，由坐落於Thann, France之Cristal Global's titania plant生產)中。或者，可使用諸如Cristal Global's DT51™之煅燒氧化鈦粉末作為二氧化鈦起始材料。至於後者，利用320 g去離子水漿液化120 g粉末。然後，兩種情況均係使用氫氧化銨將pH調節至5。使漿液混合10分鐘。此時，將

pH進一步調節至7，繼而將磷酸鹽化合物(1.57 g $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)添加至該漿液中。另持續混合15分鐘，然後過濾該混合物，於100°C下乾燥6小時，繼而於500°C下空氣中煅燒6小時。

經取10 g所製得之載體及以20 ml水漿液化之來沉積活性相。於其中加入0.133 g五氧化釩(V_2O_5)及0.267 g單乙醇胺(C_2ONH_5)且使混合物之溫度升高至60°C。攪拌該混合物10分鐘。然後，使水自該混合物中蒸發，繼而收集固體，於100°C下乾燥6小時，接著於600°C下在空氣中煅燒6小時。除非另外指明，否則所有觸媒均係以1.3重量%(0.57莫耳%)之標稱釩氧化物負載率製得。

作為上述製法之替代方法，可在活性相沉積期間而非載體製造期間添加磷酸鹽。此舉可藉由將pH增加達9，繼而在添加釩氧化物之後添加磷酸鹽化合物(例如0.109 g $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)完成。再者，經由蒸發移除溶劑水。於100°C下乾燥固體，然後如上所述，於600°C下煅燒。

採用呈粉末狀而未經進一步成型之觸媒測定 DeNO_x 轉化率。3/8"石英反應器容納有負載於玻璃棉上之0.1 g觸媒。進料氣體組成為500 ppm之NO、500 ppm之 NH_3 、5% O_2 、5% H_2O 及其餘為 N_2 。NO轉化率係在大氣壓下於250°C、350°C及450°C下測得。利用紅外線偵測器分析反應器排放物以測得NO轉化率及 NH_3 選擇性。

利用呈粉末狀而未經進一步成型之觸媒測定 SO_2 氧化率。3/8"石英反應器容納有負載於玻璃棉上之0.2 g觸媒。進料氣體組成為500 ppm之 SO_2 、20% O_2 及其餘為 N_2 。於環

境條件下，計算得空間速度為29.5 L/(g cat)(hr)。記錄於500℃、525℃及550℃下之轉化率數據，且報告525℃與550℃之讀數或僅報告550℃之讀數。

Mo揮發性係藉由先在馬弗爐(muffle furnace)中於700℃下水熱處理經煅燒之觸媒樣本16小時，同時使其暴露於空氣中之10%水蒸汽流測定。最終Mo負載率係在蒸餾該樣本及採用ICP-OES(感應耦合電漿光學發射光譜法)測定濃度後測得。

下表I中包括吾等研究之結果。

表1.磷酸鹽及揮發性抑制劑對觸媒性能之效應

實例編號	載體	主要促進劑		揮發性抑制劑		PO ₄ 負載率(莫耳%)	於700℃處理後之Mo負載率(莫耳%)	Mo保留率(%)	NO _x 轉化率(%)			SO ₂ 氧化率(%)	
		元素	負載率(莫耳%)	元素	負載率(莫耳%)				250℃	350℃	450℃	525℃	550℃
1-1	DTW5	W	1.74				NA	NA	8.4	43.9	63.0	12.20	17.54
	DTW5	W	1.74			1.15	NA	NA	14.2	40.7	52.3	8.34	9.72
1-2	G1	Mo	1.67				0.52	31%	10.0	52.3	66.7	13.37	21.28
	DT51	Mo	1.67				0.70	42%	12.8	63.2	70.9	12.04	18.04
1-3	G1	Mo	1.67			1.15	1.22	73%	17.9	58.1	63.8	11.68	14.82
	DT51	Mo	1.67			2.53	1.20	72%	21.0	61.5	61.2	7.08	10.13
1-4	G1	Mo	1.67	Sn	0.43		0.79	48%	9.5	54.1	65.2	13.07	18.87
	G1	Mo	1.67	Sn	0.22		0.62	37%	9.3	42.0	58.0	13.44	18.73
	G1	Mo	1.67	Sn	0.22	2.53	1.43	86%	16.9	35.9	41.6	8.24	11.37
1-5	G1	Mo	1.67	Mn	0.42		0.76	46%	9.6	59.9	72.3		
	G1	Mo	1.67	Mn	0.22		0.45	27%	9.2	53.9	64.2		
	G1	Mo	1.67	Mn	0.22	2.53	1.00	60%					
1-6	G1	Mo	0.93	Mn	0.42	1.15	10.93	101%		37.8			
	G1	Mo	0.93	Sn	0.43	1.15	0.89	96%		37.7		8.83	15.80

測試1-1為習知之含W觸媒，其係以商標DTW5™購自坐

落於 Thann, France 之 Cristal Global's titania plant。測試 1-1 結果顯示 P 可在含 W 觸媒中減小 SO_2 氧化率。亦應注意此 SO_2 氧化率之減小並非係在顯著損耗 350°C 下 NO_x 轉化率之代價下產生。

測試 1-2 顯示採用使用商品載體 G1™ 或 DT51™ 作為起始材料之可比較負載率之 Mo 製得之觸媒的結果，該等載體係購自坐落於 Thann, France 之 Cristal Global's titania plant。自該等結果可見， NO_x 轉化率明顯較高及相對於相同莫耳負載率之 W 可比較之經 Mo 促進之觸媒的 SO_2 氧化速率。吾等可觀察到採用無目前所揭示發明概念之 Mo 觸媒之缺點為水熱老化期間損耗約 2/3 之促進劑。

藉將磷酸鹽添加至根據配方(測試 1-3)之調配物中使 Mo 保留量加倍。此外，抑制 SO_2 氧化速率，於 250°C 下之 NO_x 轉化率增加，然高溫下之 NO_x 轉化率無明顯變化。

亦藉由 Sn 或 Mn 氧化物(分別為測試 1-4 及 1-5)中之任何一者的添加抑制 Mo 揮發性。該等兩個實例顯示對於二次金屬氧化物之最高負載率為可比較之 Mo 保留率。然而，於所研究之較低負載率下，Mn 並未顯示抑制 Mo 揮發性，然而，Sn 顯示抑制 Mo 揮發性。另外於兩個實例中，添加磷酸鹽改善 Mo 安定性。然而，此外，至於 Mn，此種改善不優於單獨磷酸鹽者，然對於 Sn，顯示兩種組分之組合效應使 Mo 保留率比單獨 Sn 或單獨磷酸鹽所觀察到者高。亦於測試 1-4 中可見，磷酸鹽同樣具有抑制 SO_2 氧化之新增優點。

測試1-6顯示於特定組成下事實上可忽略該等條件下之Mo揮發性。在此種情況下，Mo負載率標稱上為1重量%(測得為0.93莫耳%)

實例2

如下表2所示，磷酸鹽亦於漸增煅燒程度下幫助保持氧化鈦表面積具有出人意料之效應。測試2-1之表面積測定顯示將磷酸鹽添加至具有0.55莫耳% V_2O_5 之鎢觸媒上在600°C煅燒之後使表面積增加約15 m^2/g 。測試2-2a顯示表面積隨著煅燒程度以50°C之增量自600°C增加至700°C而減小之預期結果。表2-2b顯示磷酸鹽幫助限制此等損耗。測試2-3至2-6之表面積及孔隙體積測定顯示在Mo代替W作為主要促進劑之情況下可觀察到此相同行為。此等實例間之差異為漸增之Mo及 V_2O_5 負載率。

表2.磷酸鹽對觸媒BET表面積及孔隙體積之效應

實例	Stat	V_2O_5 負載率 (莫耳%)	主要促進劑		PO_4 負載率 (莫耳%)	煅燒溫度 (C)	BET(m^2/g)	PV cm^3/g
			元素	負載率 (莫耳%)				
2-1	392	0.40	W	1.74	0.00	600	59.14	0.25
	396	0.40	W	1.74	0.37	600	73.93	0.26
2-2a	394	0.57	W	1.74	0.00	600	56.84	0.25
	394	0.57	W	1.74	0.00	650	49.67	0.23
	394	0.57	W	1.74	0.00	700	37.63	0.19
2-2b	395	0.57	W	1.74	0.52	600	74.92	0.26
	395	0.57	W	1.74	0.52	650	71.96	0.24
	395	0.57	W	1.74	0.52	700	45.62	0.21
2-3a	321	0.40	Mo	0.42	0.00	600	59.51	0.25
2-3b	323	0.40	Mo	0.42	0.37	600	69.06	0.26

2-4a	320	0.40	Mo	0.83	0.00	600	57.39	0.25
	346	0.40	Mo	0.83	0.00	600	58.68	0.26
	346	0.40	Mo	0.83	0.00	650	43.45	0.20
	346	0.40	Mo	0.83	0.00	700	35.50	0.18
2-4b	335	0.40	Mo	0.83	0.37	600	68.08	0.25
	335	0.40	Mo	0.83	0.37	650	56.19	0.24
	335	0.40	Mo	0.83	0.37	700	43.76	0.20
2-5	347	0.57	Mo	0.83	0.00	600	60.78	0.26
	337	0.57	Mo	0.83	0.52	600	79.18	0.25
2-6a	404	0.57	Mo	1.25	0.00	600	55.10	0.25
	404	0.57	Mo	1.25	0.00	650	40.97	0.20
2-6b	406	0.57	Mo	1.25	0.52	600	68.29	0.26
	406	0.57	Mo	1.25	0.52	650	55.63	0.25

實例 3

其他測試係在改變鉬、磷及錫之負載率下進行。遵循彼等實例 1 中所述之測試程序及結果係示於下表 3 中。吾等發現必需平衡負載率以最優化系統。例如，於高 Sn/Mo 比率下，較多 Sn 會鈍化觸媒，然而，於較低比率下，較多 Sn 使得活性增加。吾等發現於所有三種組分之中間負載率下，NO_x轉化率、Mo 保留率及低 SO₂ 氧化率之間具最佳平衡。

表 3. 改變 Mo、P 及 Sn 之效應

測試 編號	Mo (莫耳%)	P (莫耳%)	Sn (莫耳%)	於 700°C HT 之後 之 Mo (莫耳%)	Mo 保留率	NO _x 轉化率(%)			
						250°C	350°C	450°C	550°C 下 之 SO ₂ 氧化率 (%)
3a	1.67	2.58	0.86	1.42	85%	13.6	37.6	42.8	10.44
	1.67	1.29	0.86	1.36	82%	14.6	47.6	52.5	13.85
	1.67	2.58	0.43	1.23	74%	11.8	42.1	50.0	13.43
	1.67	1.29	0.43	0.74	45%	10.5	53.6	67.4	20.61

3b	3.33	2.58	0.43	1.68	50%	18.3	53.4	55.4	14.14
	3.33	2.58	0.86	1.56	47%	25.5	56.0	58.1	13.57
	3.33	1.29	0.86	1.26	38%	19.4	66.9	71.1	14.23
	3.33	1.29	0.43	0.93	28%	20.9	54.6	60.5	16.33
3c	2.50	1.94	0.65	1.83	73%	18.9	52.4	60.4	10.65
	2.50	1.94	0.65	2.00	80%	17.4	53.9	56.4	11.45

自表3中之測試編號3a及3b可見，Sn及P均增加Mo保留率及Sn及P亦均減小SO₂氧化率(測試3a)。Sn顯示NO_x轉化率於低Mo負載率下減小(測試3a)，及亦顯示NO_x轉化率於高Mo負載率下增加(測試3b)。測試3a及3b顯示P於高及低負載率下均減小NO_x轉化率。所有測試均顯示Mo增加NO_x轉化率及SO₂氧化率。因此，重要的係平衡P、Sn與Mo之負載率以最優化NO_x轉化率、Mo保留率及最小化如測試編號3c中之SO₂氧化率。

實例4

其他測試係在採用實例1之程序下進行以測定Mo、P及Sn之添加順序對NO_x轉化率之效應。自表4中所示結果可見，添加順序極為重要，此違背先前技術中之教示。

表4.添加順序之效應

測試編號	添加順序	Mo 莫耳%	P 莫耳%	Sn 莫耳%	NO _x 轉化率(%)		
					250°C	350°C	450°C
4a	1) 3% Mo 2) 0.96% Sn 3) 0.75% P	2.50	1.94	0.65	13.9	58.8	64.9
4b	1) 3% Mo 2) 0.75% P 3) 0.96% Sn	2.50	1.94	0.65	16.0	55.7	55.0
4c	1) 0.96% Sn 2) 0.75% P 3) 3% Mo	2.50	1.94	0.65	12.6	54.2	61.3
4d	1) 0.96% Sn 2) 3% Mo 3) 0.75% P	2.50	1.94	0.65	12.8	51.2	57.9
4e	1) 0.75% P 2) 0.96% Sn 3) 3% Mo	2.50	1.94	0.65	13.3	47.8	49.1
4f	1) 0.75% P 2) 3% Mo 3) 0.96% Sn	2.50	1.94	0.65	19.1	47.2	49.1

先添加Mo提供最高的 NO_x 轉化率。先添加Sn可得到略微較低的 NO_x 轉化率；然而，該等結果頗為接近且可於正常實驗可變性範圍內。先添加P明顯得到最低的 NO_x 轉化率。第2個及第3個添加該元素顯示重要性較低。

在P之前添加Mo之重要性為出人意料之結果且違背Brand等人著之美國專利第5,198,403號(其陳述應在Mo之前添加P)中之教示。Brand等人亦無顯示如本文所證實P可能減小 NO_x 轉化率。在Brand等人報告之反應器測試及可能尚不允許看見此等效應之實例中，此可歸因於極低的P負載率之故。此論點係進一步由實例6證明於後文中。

實例5

審查其他過渡金屬對 NO_x 轉化率及Mo保留率之效應。明確言之，採用前面實例中所述之一般觸媒製程測試鐳、鈷、鋅、銨、鈹、銀、鈮及銅。鐳係以 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 形式添加；鈷係以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式添加；鋅係以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 形式添加；銨係以 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形式添加；鈹係以檸檬酸鈹形式添加；銀係以 AgNO_3 形式添加；鈮係以 $\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式添加；及銅係以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 形式添加。先使各鹽溶於50 ml水中且在Mo溶液之後及在添加磷(當添加時)之前添加。實例5a包括4種不含任何額外磷之金屬之結果。實例5b包括過渡金屬揮發性抑制劑及磷之效應。

過渡金屬係以逐漸降低Mo揮發性抑制劑效力之順序例示於下表5中。結果顯示過渡金屬影響所保留之Mo量及

NO_x轉化率。在所測試之8種金屬中，依據：Cu<Nb<Ag<Bi<Zr<Zn<Co<La，Mo安定性獲改善，然依據：Ag<La<Bi<Zr<Zn<Nb<Co<Cu，NO_x轉化率獲改善。此等不同順序顯示自相對NO_x轉化率無法推斷對Mo保留率之效應，此為另一令人驚訝的結果。

下表5中之結果清楚地顯示Mo保留率於觸媒性能上並非獲平行改善。NO_x轉化率對經Cu及Co改質之觸媒係最好的，然當Ag及La為促進劑時係最差；然而，Mo保留率對La及Zr係最好，然對Cu及Ag係最差。因此，吾等無法假設改善NO_x轉化率之材料亦須改善Mo保留率，進一步區別目前主張及揭示之發明概念與先前技術係僅集中於觸媒性能之NO_x轉化率。

表5.過渡金屬對Mo保留率及NO_x轉化率之效應

實例	Mo(莫耳%)	P(莫耳%)	促進劑	促進劑負載率 (莫耳%)	於700 HT之 後之Mo (莫耳%)	所保留之 Mo	於350°C下之 NO _x 轉化率(%)
5a	1.67	0	La	0.40	1.63	98%	49.4
	1.67	0	Zr	0.44	1.54	93%	54.9
	1.67	0	Ag	0.44	0.74	45%	53.5
	1.67	0	Cu	0.43	0.66	40%	62.2
5b	0.97	1.24	La	0.50	0.91	94%	33.2
	1.02	1.24	Co	0.53	0.92	90%	40.4
	1.02	1.24	Zn	0.53	0.92	90%	35.1
	1.02	1.24	Zr	0.52	0.91	89%	34.3
	1.07	1.24	Bi	0.55	0.93	87%	34.0
	0.95	1.24	Ag	0.49	0.82	86%	31.4
	0.99	1.24	Nb	0.51	0.84	85%	37.8
	1.04	1.24	Cu	0.54	0.74	71%	43.0

實例 6

此實例之目的係顯示由於P負載率相對於Mo為低之事實，組合磷鉬酸鹽顯示些微效力。在實例6a及6c中，觸媒係如前面實例中所述般製得。然而，在實例6b中，磷鉬酸鉍係用作Mo及P兩者之來源。

以下所識別之化合物中1:12之P對Mo比係可與Brand等人在美國專利第5,198,403號中所採用之化合物相比擬，且因此證實吾等陳述為何無法觀察到源自其等之磷負載率之效應。此外，證實0.2至1之P:Mo莫耳比為添加磷得到令人想要結果之下限。

在表6所報告之實例測試6a至6c中之各者中，Mo為主要促進劑且負載濃度為1.25莫耳%。值得注意的係，相對於未將磷添加至系統中之測試(實例6a)，實例6b之組合磷-鉬化合物 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 無顯著影響 SO_2 氧化率及Mo保留率。然而，當P及Mo係以兩種單獨化合物(如實例6c中之 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)形式添加時，其具有獨立改變負載率以實現所期效應之額外自由度。

表 6. 低 P/Mo 比率之結果

實例 編號	Mo來源	P來源	PO ₄ 負載率 (莫耳%)	於 700°C HT之後 之Mo (mol%)	Mo保留率 (%)	NO _x 轉化率(%)			SO ₂ 氧化率	
						250°C	350°C	450°C	525°C	550°C
6a	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NA	0	0.51	41%	10.1	46.2	60.6	14.85	24.45
6b	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		0.10	0.57	46%	3.4	43.2	70.1	13.65	19.42
6c	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1.12	1.22	97%	11.6	45.3	55.0	9.58	12.58

實例 7

以下實例證實 Zr 對 Mo 保留率之效應。此係具工業重要性，因為相較於 Sn，Zr 係較廉價且更普遍(且更易)用於觸媒系統中。在以下測試中，Zr 負載率係自 0 莫耳% 增加至 0.25 莫耳%。自此實例明瞭 0.08 莫耳% Zr 負載率(測試 7b)改良 Mo 保留率，然並非係吾等所想要之 100% 目標。然而，0.16 莫耳% 及 0.25 莫耳% 之負載率(分別係測試 7c 及 7d)的確使 Mo 保留率增加達約 100%。自測試 7a 之 NO_x 轉化率結果與包含 Zr 之其等者的比較亦可明瞭此保留率係在損失少量 NO_x 轉化率下獲得。或者，Zr 之存在性無影響 SO₂ 氧化速率。

因此，根據 Mo 保留率，相較於 Sn 及 Mn，Zr 顯示較好的性能。再者，揮發性抑制劑對 Mo 負載率之比率可減小至低為約 0.05 至 1 及有利結果。

表 7. 採用 Zr 揮發性抑制劑之結果

測試 編號	Mo (莫耳%)	Zr (莫耳%)	於 700°C HT 處理 之後之 Mo 負載率 (mol%)	Mo 保留率 (%)	NO _x 轉化率(%)			SO ₂ 氧化率(%)	
					250°C	350°C	450°C	525°C	550°C
7a	1.25	0	0.51	41	10.1	46.2	60.6	14.85	24.45
7b	1.25	0.08	1.01	81	6.6	36.5	53.8	14.96	21.40
7c	1.25	0.16	1.21	97	7.7	37.2	54.2	15.20	20.89
7d	1.25	0.25	1.20	96	6.0	38.9	59.4	15.13	22.27

由以上實例及描述可明瞭本發明製程、方法、裝置及組合物係極適用於實現目標且獲得文中提及之優點及目前所提供揭示內容中之固有其等者。然而，已針對本揭示內容

之目的描述本發明之目前較佳實施例，應瞭解可進行眾多變化，其等本身為熟習此項相關技術者可輕易明瞭且在文中所述之目前主張及揭示之發明概念的精神範圍內完成。

所引用之參考文獻

1. A.P. Walker, P.G. Blakeman, I. Ilkenhans, B. Mangusson, A.C. McDonald, P. Kleijwegt, F. Stunnerberg, & M. Sanchez, 「The Development and In Field Demonstration of Highly Durable SCR Catalysts Systems」, SAE 2004-01-1289, Detroit, 2004，教示柴油汽車之潤滑油系統中的P對SCR觸媒呈現毒化問題。

2. J.P. Chen, M.A. Buzanowski, R.T. Yang, J. E. Cichanowicz, 「Deactivation of the Vanadium Catalysts in the Selective Catalytic Reduction Process」, J. Air Waste Manage. Assoc., Vol. 40, p. 1403, (1990)，教示P係SCR觸媒之弱毒物且僅0.8之所加P/V比使DeNO_x觸媒活性減低30%。

3. J. Blanco, P. Avila, C. Barthelemey, A. Bahamonde, J.A. Ordriozola, J.F. Gacia de la Banda, H. Heinemann, 「Influence of P in V-Containing Catalysts for NO_x Removal」, 教示P將鈍化含V之SCR觸媒，其亦教示P之存在性瓦解觸媒之孔結構並使觸媒加速燒結。

4. J. Soria, J.C. Conesa, M. Lopez-Granados, J.L.G Fierro, J.F. Garcia de la Banda, H. Heinemann, 「Effect of Calcination of V-O-Ti-P Catalysts」, p. 2717 in 「New

Frontiers in Catalysis」, L. Guzci, F. Solymosi, P. Tetenyi, eds., Elsevier, 1993, 顯示在使含V觸媒暴露於磷之後, 其需要700°C之極高煅燒溫度以再生活性。

七、申請專利範圍：

102年9月17日修正製線 (本) P1-9

1. 一種以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其包含氧化鈦、含氧化鎢、氧化鉬或氧化鎢及氧化鉬之組合之主要促進劑；及使得磷對鎢加鉬之莫耳比為約 0.2:1 或更大之量的磷酸鹽。
2. 如請求項 1 之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其中該磷酸鹽係以使得磷對鎢加鉬之莫耳比在約 0.2:1 至約 4:1 之範圍內之量存在。
3. 一種用於還原氮氧化物之以鈮氧化物為主之觸媒組合物，該觸媒組合物包含如請求項 2 之以氧化鈦為主之觸媒載體材料及沉積於該以氧化鈦為主之載體材料上之鈮氧化物。
4. 一種以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其包含氧化鈦、含氧化鉬之主要促進劑及使得磷對鉬之莫耳比為約 0.2:1 或更大之量的磷酸鹽。
5. 如請求項 4 之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其中該觸媒組合物基本上不含鎢。
6. 如請求項 4 之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其中該磷酸鹽係以使得磷對鉬之莫耳比在約 0.2:1 至約 4:1 之範圍內之量存在。
7. 如請求項 4 之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其進一步包含選自由以下組成之群之揮發性抑制劑：氧化鋅、氧化錫、氧化錳、氧化釧、氧化鈷、氧化鈮、氧化鋅、氧化鈹、氧化鋁、氧化鎳、氧化鉻、氧化鐵、氧化鈮、氧

化鎳、氧化鋅、氧化銻及其組合。

8. 如請求項7之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其中該揮發性抑制劑係以使得揮發性抑制劑對鉬之莫耳比在約0.05:1至約5:1之範圍內之量存在。
9. 如請求項8之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其中該揮發性抑制劑係選自由氧化鋅、氧化錫及其組合組成之群。
10. 如請求項9之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其進一步包含選自由以下各者組成之群之過渡或主族金屬：鎳、鈷、鋅、銅、鈮、銀、鈹、鋁、鎳、鉻、鐵、鈮、鎳、鋅、銻及其組合。
11. 如請求項10之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其中該過渡或主族金屬係選自由鎳、鈷、鋅及其組合組成之群。
12. 如請求項8之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其中該揮發性抑制劑為氧化鋅。
13. 如請求項8之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其中該揮發性抑制劑及該磷酸鹽係以經平衡以獲得該載體材料與鈳組合製得用於還原氮氧化物之以鈳氧化物為主之觸媒組合物的應用中之 NO_x 轉化率及 SO_2 氧化率之最佳組合之濃度存在。
14. 如請求項4之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其中該磷酸鹽係以使得磷對鉬之莫耳比在約0.2:1至約4:1之範圍內之量存在；及

其中該主要促進劑包含以使得鉬對鈳之莫耳比在約

0.5:1至約20:1之範圍內之量存在之鉬；及

其中該觸媒材料進一步包含選自由氧化鋯、氧化錫及其組合組成之群之揮發性抑制劑，該揮發性抑制劑係以使得揮發性抑制劑對鉬之莫耳比在約0.05:1至約5:1之範圍內之量存在。

15. 如請求項14之以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其中該以氧化鈦為主之觸媒載體材料進一步包含選自由鎳、鈷、鋅及其組合組成之群之過渡或主族金屬。
16. 一種用於還原氮氧化物之以鈳氧化物為主之觸媒組合物，該觸媒組合物包含以氧化鈦為主之載體材料、沉積於該以氧化鈦為主之載體材料上之鈳氧化物、含氧化鉬之主要促進劑及使得磷對鉬之莫耳比為約0.2:1或更大之量的磷酸鹽。
17. 如請求項16之以鈳氧化物為主之觸媒組合物，其中該觸媒組合物基本上不含鎢。
18. 如請求項16之以鈳氧化物為主之觸媒組合物，其中該磷酸鹽係以使得磷對鉬之莫耳比在約0.2:1至約4:1之範圍內之量存在。
19. 如請求項16之以鈳氧化物為主之觸媒組合物，其中該主要促進劑包含以使得鉬對鈳之莫耳比為約0.5:1至約20:1之量存在之氧化鉬。
20. 如請求項16之以鈳氧化物為主之觸媒組合物，其中該鉬係以使得鉬對鈳之莫耳比在約1:1至約10:1之範圍內之量存在。

102年9月17日修正頁(本)
劃線

21. 如請求項16之以鈮氧化物為主之觸媒組合物，其進一步包含選自由以下各者組成之群之揮發性抑制劑：氧化鋯、氧化錫、氧化錳、氧化鎳、氧化鈷、氧化鈮、氧化鋅、氧化鈹、氧化鋁、氧化鎳、氧化鉻、氧化鐵、氧化鈮、氧化鎳、氧化鋯、氧化鈮及其組合。
22. 如請求項21之以鈮氧化物為主之觸媒組合物，其中該揮發性抑制劑係以使得揮發性抑制劑對鉬之莫耳比在約0.05:1至約5:1之範圍內之量存在。
23. 如請求項22之以鈮氧化物為主之觸媒組合物，其中該揮發性抑制劑係選自由氧化鋯、氧化錫及其組合組成之群。
24. 如請求項22之以鈮氧化物為主之觸媒組合物，其中該揮發性抑制劑為氧化鋯。
25. 如請求項22之以鈮氧化物為主之觸媒組合物，其中該揮發性抑制劑及該磷酸鹽係以經平衡以獲得 NO_x 轉化率及 SO_2 氧化率之最佳組合的濃度存在。
26. 如請求項22之以鈮氧化物為主之觸媒組合物，其中該揮發性抑制劑係選自由氧化鋯、氧化錫及其組合組成之群，該以鈮氧化物為主之觸媒組合物進一步包含選自由鎳、鈷、鋅及其組合組成之群之過渡或主族金屬。
27. 一種製造用於還原氮氧化物之以鈮氧化物為主之觸媒組合物之方法，該方法包括以下步驟：
 - (a) 提供水性氧化鈦漿液；
 - (b) 使該水性氧化鈦漿液暴露於選自由鎢、鉬及其組合



2012年9月17日修正
劃線頁(本)

組成之群之可溶性促進劑化合物，繼而將pH調節至一得到經水解之促進劑-氧化鈦混合物之值；

(c) 移除步驟(b)之該經水解之促進劑-氧化鈦混合物中之水以製得促進劑-氧化鈦混合物固體，繼而煅燒該促進劑-氧化鈦混合物固體以製得載體材料；

(d) 提供氧化釩之水溶液；

(e) 將步驟(c)之該載體材料添加至該氧化釩溶液中以製得產物漿液；

(f) 在步驟(b)或步驟(e)中添加足量之磷酸鹽化合物，以使得該產物漿液中磷對鎢加鉬之莫耳比為約0.2:1或更大；然後

(g) 移除步驟(f)之該產物漿液中之水以製得產物固體，繼而煅燒該產物固體以製得用於還原氮氧化物之以釩氧化物為主之觸媒組合物，該以釩氧化物為主之觸媒組合物具有約0.2:1或更大之磷對鎢加鉬之莫耳比。

28. 如請求項27之方法，其中加入足量之該可溶性磷酸鹽化合物，以使得該產物漿液中磷對促進劑之莫耳比在約0.2:1至約4:1之範圍內。

29. 如請求項27之方法，其中該可溶性促進劑為可溶性鎢化合物。

30. 如請求項27之方法，其中該可溶性促進劑化合物為可溶性鉬化合物。

31. 如請求項30之方法，其中添加足量之該磷酸鹽化合物，

以使得該產物漿液中磷對鉬之莫耳比在約0.2:1至約4:1之範圍內。

32. 如請求項30之方法，其中在添加可溶性鉬化合物之後及在步驟(g)中移除水之前，將該磷酸鹽化合物添加至步驟(e)之產物漿液中。
33. 如請求項30之方法，其中添加足量之該可溶性促進劑化合物，以使得以鈮氧化物為主之觸媒組合物中鉬對鈮之莫耳比在約0.5:1至約20:1之範圍內。
34. 如請求項30之方法，其中添加足量之該可溶性促進劑化合物，以使得以鈮氧化物為主之觸媒組合物中鉬對鈮之莫耳比在約1:1至約10:1之範圍內。
35. 如請求項30之方法，其進一步包括在步驟(a)中使該水性氧化鈦漿液暴露於可溶性揮發性抑制劑化合物，其中該可溶性揮發性抑制劑化合物係選自由以下組成之群：可溶性鋇化合物、可溶性錫化合物、可溶性錳化合物、可溶性釧化合物、可溶性鈷化合物、可溶性鈮化合物、可溶性鋅化合物、可溶性鈹化合物、可溶性鋁化合物、可溶性鎳化合物、可溶性鉻化合物、可溶性鐵化合物、可溶性鈮化合物、可溶性鎳化合物、可溶性鋁化合物、可溶性鈹化合物、可溶性鈷化合物、可溶性錳化合物、可溶性錫化合物及其混合物。
36. 如請求項35之方法，其中該可溶性揮發性抑制劑化合物係選自由可溶性錫化合物、可溶性鋇化合物及其混合物組成之群。
37. 如請求項36之方法，其進一步包括在步驟(b)或步驟(e)中

添加過渡或主族金屬，該過渡或主族金屬係選自由鎢、鈷、鋅、銅、鈮、銀、鉍、鉛、鋁、鎳、鉻、鐵、鈇、鎳、鍺、銻及其組合組成之群。

38. 如請求項35之方法，其中該可溶性揮發性抑制劑係以水溶液形式添加。
39. 如請求項35之方法，其中該揮發性抑制劑係以使得以鈳氧化物為主之觸媒組合物中揮發性抑制劑對鉬之莫耳比在約0.05:1至約5:1之範圍內之量存在。
40. 一種製造以氧化鈳為主之觸媒載體材料之方法，該方法包括以下步驟：
- (a) 提供水性氧化鈳漿液；
 - (b) 使該水性氧化鈳漿液暴露於選自由鎢、鉬及其組合組成之群之可溶性促進劑化合物，及暴露於使得磷對鎢加鉬之莫耳比為約0.2:1或更大之足量的磷酸鹽化合物，將pH調節至一得到磷酸化促進劑-氧化鈳混合物之值；然後
 - (c) 移除步驟(b)之該磷酸化促進劑-氧化鈳混合物中之水以製得促進劑-氧化鈳混合物固體，繼而煅燒該促進劑-氧化鈳混合物固體以製得具有約0.2:1或更大之磷對鎢加鉬之莫耳比之以氧化鈳為主之觸媒載體材料。
41. 如請求項40之方法，其中添加足量之該可溶性磷酸鹽化合物，使得以氧化鈳為主之觸媒載體材料中磷對促進劑之莫耳比在約0.2:1至約4:1之範圍內。

- 

溶液形式添加。

49. 如請求項45之方法，其中該揮發性抑制劑係以使得以氧化鈦為主之觸媒載體材料中揮發性抑制劑對鉬之莫耳比在約0.05:1至約5:1之範圍內之量存在。
50. 一種於氣體或液體中還原 NO_x 化合物之方法，其包括使該氣體或液體與以鈮氧化物為主之觸媒組合物接觸一段足以減小該氣體或液體中 NO_x 化合物之濃度之時間，其中該以鈮氧化物為主之觸媒組合物包含以氧化鈦為主之載體材料；沉積於該以氧化鈦為主之載體材料上之鈮氧化物；含氧化鎢、氧化鉬或氧化鎢及氧化鉬之組合之主要促進劑；及使得磷對鎢加鉬之莫耳比為約0.2:1或更大之量的磷酸鹽。
51. 如請求項50之方法，其中該主要促進劑包含氧化鉬，及其中該以鈮氧化物為主之觸媒組合物進一步包含選自由以下各者組成之群之揮發性抑制劑：氧化鋇、氧化錫、氧化錳、氧化釧、氧化鈷、氧化鈮、氧化鋅、氧化鈹、氧化鋁、氧化鎳、氧化鉻、氧化鐵、氧化鈮、氧化鎳、氧化鋇、氧化鈮及其組合，該揮發性抑制劑係以使得揮發性抑制劑對鉬之莫耳比在約0.05:1至約5:1之範圍內之量存在。
52. 一種以氧化鈦為主之觸媒載體材料，其包含氧化鈦、含氧化鎢、氧化鉬或氧化鎢及氧化鉬之組合之主要促進劑；及使得磷對鎢加鉬之莫耳比為約0.2:1或更大之量的磷酸鹽；其中該主要促進劑係呈現小於2 mol%的量。