

公告本

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：97148573

※ 申請日期：97.12.12

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

氮分解觸媒及該觸媒所致含氮排氣之處理方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商日揮世界股份有限公司

NIKKI-UNIVERSAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

武田 英典

TAKEDA, EISUKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都品川區大崎一丁目6番3號

6-3, OHSAKI 1-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO 141-8563, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

B01J	23/4	(2006.01)
B01J	29/46	(2006.01)
B01J	27/4	(2006.01)
B01J	2/6	(2006.01)
B01D	53/58	(2006.01)
B01D	57/86	(2006.01)

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 生駒 知央
IKOMA, TOMOO
2. 櫻井 孝信
SAKURAI, TAKANOBU

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007年12月12日；特願2007-320407

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種將氨分解成無害氮之觸媒及含氮排氣之處理方法。該氨分解觸媒係(a)對含氮排氣進行處理之觸媒；且(b)含有氧化銅(成分1)、沸石(成分2)、貴金屬(成分3)、及磷(成分4)及視情況之無機氧化物(成分5)；(c)相對於氧化銅與上述沸石之總計100重量份，氧化銅含量為2~40重量份；(d)相對於氧化銅與沸石之重量和，磷含量以P計為0.01重量%~5重量%。

六、英文發明摘要：

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種將氨分解成無害氮之觸媒及含氮排氣之處理方法。

【先前技術】

含氮排氣由於例如電子材料製造工業、肥料製造工業、使用脫硝設備之工廠等產生源較多，多數具有惡臭，多數亦對人體有害，故而業界正謀求對其之處理。來自該等排出源之排氣通常為如下組成：除氮以外，主成分為空氣，此外亦含有1~10容量%之水蒸汽。

作為與此完全不同之排出源的排氣，可列舉以水蒸汽為主成分之含氮氣體。即，於污水處理等中開始採用氨氣提製程，該製程中會大量排出含氮水蒸汽。對於處理該排氣之觸媒，於水蒸汽濃度極高之氣體環境之基礎上，需要氮分解活性較高，抑制氮氧化物之生成而將氮轉化為氮與水、即氮選擇性較高，進而亦需要耐受對硫化水素之觸媒毒的耐久性較高。

先前以來介紹有多種氮分解觸媒，並闡述了以下效果：氮分解率較高，不易產生NO_x等氮氧化物副產物，不易引起因硫化合物所致之觸媒劣化等。然而，若觀察該等觸媒之分解活性評價結果，則係使用水蒸汽濃度為2~10容量%之氣體來評價氮分解活性，而未觀察到對水蒸汽濃度更高環境中之氮進行處理的例子。具體有如下之報告。

作為使伴隨排水處理而排出之氮以外的含有機氮化合物

之排氣進行接觸氧化而轉化成 N_2 、 CO_2 以及 H_2O 的觸媒，報告有在二氧化鈦及/或二氧化鈦•二氧化矽上承載 VO_2 、 WO_3 、及鈮之觸媒(參照專利文獻1)。

作為含有如丙烯腈之有機氮化合物之排氣處理觸媒，介紹有：以沸石或 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等金屬氧化物為載體，而承載選自Fe、Cu、Ag、Co中之1種或2種以上而成的觸媒，以高選擇率將丙烯腈轉化成 N_2 (參照專利文獻2)。

作為不使用貴金屬之觸媒，介紹有：在 SiO_2/Al_2O_3 為10以上之沸石上承載或混合有Mn之觸媒，即使在過量氧之存在下，亦可一面抑制NO或 NO_2 之生成，一面將氨轉化成 N_2 (參照專利文獻3及4)。

又，關於限定於分解氨之觸媒，報告有以下技術。

作為氨分解觸媒，介紹有：在 $TiO_2 \cdot SiO_2$ 、或 $TiO_2 \cdot SiO_2 \cdot ZrO_2$ 之複合氧化物上承載V、W、Mo中之任一種、與貴金屬而成的觸媒，其分解活性較高、且由硫化物所致之活性降低較少(參照專利文獻5)。然而，使用水分2%、 NH_3 濃度50~400 ppm、 H_2S 濃度30 ppm之排氣時，該觸媒僅表示出較高之初始活性結果，並未揭示出證明其耐久性之資料。

有文獻介紹有在 TiO_2 上承載V、W中之任一種、與Pt或Ir而成的氨分解觸媒，並揭示其對水蒸汽濃度為10%、 NH_3 濃度為10 ppm、 SO_2 濃度為100 ppm之排氣進行3000小時處理後的氨分解率為88~93%，且具有較高之耐久性(參照專

利文獻6)。

有文獻介紹有在沸石、 γ -氧化鋁、二氧化鈦等上承載第8族金屬(鉑等)而成之氨除去觸媒(參照專利文獻7)。該觸媒在氧與氨氣共存下在常溫 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下將氨除去，但尚不明瞭其是否為將 NH_3 轉化成 N_2 之觸媒。

有文獻介紹有在氧化鋁、二氧化鈦或二氧化矽載體上，將銅、鈷、鐵、鉻、鎳、錳金屬或其氧化物、進而鉑金屬類進行硫酸化之氨分解觸媒，並揭示藉由硫酸化可改善氨分解活性與 N_2 選擇性。然而，該觸媒僅表現出水分濃度為2%時之初始活性(參照專利文獻8)。

本申請人發現，含有氧化銅以及沸石、較好的是除該等以外還含有錳氧化物、或貴金屬，來作為以前新穎的含有機氮化合物或含氮排氣之處理觸媒組成的觸媒，其對氮化合物之分解率較高，且氮選擇性亦較高，從而提出專利申請(參照專利文獻9)。該觸媒係氨分解活性極高且 N_2 產率亦較高的優異觸媒。

然而，存在以下應解決之課題：與水蒸汽濃度為2~10容量%之含氮排氣相比，例如將水蒸汽濃度為20容量%以上、進而30~70容量%之排氣中的氨分解時，即便為相同觸媒，氨分解率亦會降低、且長時間使用時活性會降低等。

另一方面，已知磷在接觸分解反應中會防止沸石之脫氧化鋁現象(參照非專利文獻1)。

[專利文獻1] 日本專利特開2001-293480號公報

[專利文獻2] 日本專利特開2004-58019號公報

[專利文獻3] 日本專利特開2007-21482號公報

[專利文獻4] 日本專利特開2007-216082號公報

[專利文獻5] 日本專利特開平7-289897號公報

[專利文獻6] 日本專利特開平8-131832號公報

[專利文獻7] 日本專利特開平10-249165號公報

[專利文獻8] 日本專利特開平8-173766號公報

[專利文獻9] 國際公開第2006/006702號手冊

[非專利文獻1] J. Catalysis, vol. 248, pp29~37 (2007)

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

因此，本發明之目的在於提供：

(1) 將氨分解，抑制 NO_x 等氮氧化物之生成，將氨轉化成 N_2 ，而使其無害化之觸媒；

(2) 以高效率將氣體中含有水蒸汽濃度為10容量%以上、進而為20~70容量%之高濃度水蒸汽的排氣中之氨分解成氮之觸媒；

(3) 不僅具有初始活性，即使對含硫化合物之排氣進行處理亦具有耐久性的觸媒。

若為將如上所述之水蒸汽濃度較高之排氣或含硫化合物之排氣中之氨分解的觸媒，則勿庸置疑其對該等成分之濃度更低的排氣，亦會發揮有效之作用。

[解決問題之技術手段]

本發明者等為了實現上述目的，而進行努力研究，從而

完成本發明。本發明之氨分解觸媒及含氨排氣之處理方法如下所述：

發明1：

一種氨分解觸媒，其係

- (a) 對含氨排氣進行處理之觸媒，
- (b) 含有氧化銅(成分1)、沸石(成分2)、貴金屬(成分3)、及磷(成分4)，
- (c) 氧化銅含量相對於氧化銅與上述沸石之總計100重量份而為2~40重量份，
- (d) 磷含量(P)相對於氧化銅與沸石之重量和而為0.01重量%~5重量%。

發明2：

一種氨分解觸媒，其係

- (a) 對含氨排氣進行處理之觸媒，
- (b) 含有氧化銅(成分1)、沸石(成分2)、貴金屬(成分3)、磷(成分4)以及選自 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、及 $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 中之至少1種無機氧化物(成分5)，
- (c) 氧化銅含量相對於氧化銅與上述沸石之總計100重量份而為2~40重量份，以及
- (d) 磷含量(P)相對於氧化銅與沸石之重量和而為0.01重量%~5重量%。

發明3：

一種排氣處理方法，其包含使含氨排氣與上述觸媒接觸，而將氨分解成氮之步驟。

其他發明在下文中進行明確說明。

如以上所述，本發明之觸媒含有氧化銅、沸石、貴金屬以及磷。再者，如上述「先前技術」之項目中所述，在非專利文獻1中已知磷在接觸分解反應中可防止沸石之脫氧化鋁現象。

[發明之效果]

本發明之觸媒係如下之高活性且耐久性較高之氨分解觸媒：其在用於對尤其是如水蒸汽濃度為10~70容量%之極高的含氨排氣進行處理時，可長期保持高 NH_3 轉化率，可極少產生 NO_x 等氮氧化物副產物而轉化成 N_2 。進而含有磷之本發明之觸媒，與不含磷之觸媒相比，亦可見 NO_x 等氮氧化物之生成降低之意料之外的效果。

【實施方式】

(術語之定義等)

本說明書所用術語之含義，只要無特別說明則如下所述：

分解率：表示與觸媒接觸前與接觸後之排氣中之氨濃度的比率(%)。

NO_x 生成率及 N_2O 生成率：表示與觸媒接觸後之排氣中所生成的 NO_x 濃度或 N_2O 濃度相對於接觸前之排氣中之氨濃度的比率(%)。

氮氧化物：係指 NO_x 與 N_2O 兩者，有時表示為 NO_x 等。

N_2 產率：表示自分解率減去與觸媒接觸後之排氣中 NO_x 等之生成率所得的數值。即為與觸媒接觸前之氨中轉化成

N₂之比例。

新觸媒：表示剛製備後或立即用於排氣處理之階段的觸媒。將新觸媒之活性稱為初始活性。

使用觸媒：表示長期對排氣進行處理後之觸媒。在評價時，測定觸媒之耐久性、使用觸媒之活性等。

以下詳細說明本發明之內容。

本發明之氮分解觸媒包含氧化銅(成分1)、沸石(成分2)、貴金屬(成分3)以及磷(成分4)，較好的是進而含有TiO₂、ZrO₂、SiO₂、CeO₂及CeO₂·ZrO₂中之1種或2種無機氧化物(成分5)而成之組合物，可成型為適合於排氣處理之各種形狀而進行使用，亦可承載於各種形狀之載體(支持體)上而進行使用。

氧化銅

本發明所使用之氧化銅(成分1)係指含銅之氧化物，包括含銅複合氧化物，可列舉以通式CuO_x(0.45 ≤ x ≤ 1.1)之組成式表示之氧化銅，典型的是CuO及Cu₂O，包括Hopcalite(銅錳氧化物)等以含銅複合氧化物之形式存在的氧化銅。

本發明之觸媒中的氧化銅具有較高地維持分解活性以及N₂產率之作用，其含量相對於氧化銅與沸石之總計100重量份為2~40重量份，更好的是5~30重量份，尤其好的是10~30重量份。若氧化銅之比例未滿2重量份，則有NO_x等之生成增加，結果導致N₂產率降低之情形，另一方面，若氧化銅之比例超過40重量份，則相對的沸石之比例變少，

分解率降低。

氧化銅係與以下所述之沸石及無機氧化物一起在觸媒中均勻混合，在與其他成分之粒子的共存下，發揮觸媒作用，因此，就與其他成分均勻分散之方面而言，較好的是使用其平均粒徑為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $100\ \mu\text{m}$ 以下之粒子。

作為使氧化銅包含在觸媒中之方法，特別好的是使用上述氧化銅之固體粒子作為起始原料。作為另一方法，亦可將含有含銅化合物、例如硫酸銅或乙酸銅等銅鹽之水溶液與其他觸媒成分混合，並含浸於觸媒中，在空氣環境下於 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 下進行煅燒，藉此將銅鹽轉換成氧化銅，而使其含有氧化銅。

沸石

至於本發明之觸媒，係將沸石粒子(成分2)與其他成分混合而形成觸媒。本發明中可用之沸石可為天然品亦可為合成品。例如作為天然品之沸石，可列舉：絲光沸石(mordenite)、毛沸石(erionite)、鎂鈉針沸石(ferrierite)、菱沸石(chabazite)。作為合成品，可列舉：X型沸石、Y型沸石、MFI型沸石、 β 型沸石。本發明中可用之沸石除了質子型(H型)外，亦可為銨離子或Na、K等鹼金屬，Mg、Ca等鹼土金屬，Fe等第8族金屬，Co等第9族金屬，Ni等第10族金屬中之任一金屬置換型，可使用該等之1種或多種以上之混合物。本發明中所使用之沸石為了在與其他成分共存下發揮觸媒作用，就均勻分散方面而言，較好的是其平均粒徑為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $100\ \mu\text{m}$ 以下之粒子。

貴金屬

作為本發明中所使用之貴金屬(成分3)，可列舉：Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、該等之合金的1種或2種以上。該等貴金屬中，Pt對分解活性及 N_2 產率之提昇的效果較大，故而尤佳。

至於觸媒中之貴金屬元素的含量，就發揮氨之分解反應方面而言，相對於氧化銅與沸石之重量和較好的是10重量ppm以上、5000重量ppm以下。於氨含量為10容量ppm~1容量%、水蒸汽濃度為1容量%~10容量%之排氣處理中，就氨分解率、 NO_x 及 N_2O 之生成率之抑制、觸媒成本之抑制方面而言，較好的是貴金屬含量為10重量ppm~1000重量ppm之範圍。於氨含量為1~5容量%及水蒸汽濃度為10~70容量%、其中為20~70容量%、尤其是為30~70容量%之排氣處理中，就提昇氨分解率方面而言，貴金屬含量較好的是100重量ppm~5000重量ppm，更好的是500重量ppm~5000重量ppm之範圍。其原因在於：若未滿上述貴金屬含量，則有分解率不充分，未分解之氨增加之情形；另一方面，若超過上述含量，則有亦無法期待與成本相稱之活性提昇之情形。因此，根據所處理之排氣的性狀、反應條件及所使用之時間(耐久性)，來確定貴金屬含量即可。

(含有貴金屬之方法)

作為使觸媒中含有貴金屬之方法，例示有：

(i) 使貴金屬鹽之水溶液含浸氧化銅及沸石之粒子混合物的方法。

(ii) 在含有兩成分之漿料中添加貴金屬鹽之方法。

(iii) 預先製作承載有貴金屬之氧化銅或沸石粒子，再將其與其他成分混合之方法。

(iv) 預先製作承載有貴金屬之無機氧化物粒子、例如承載有鉑之 TiO_2 粒子(以下將其表示為 Pt/TiO_2)，再將其與其他成分混合之方法。

於本發明之氨分解觸媒中，與上述(i)~(iii)之方法相比，(iv)方法中所得之觸媒的活性及耐久性優異，故而尤佳。因此，使用 Pt/TiO_2 、 Pt/ZrO_2 、 Pd/TiO_2 、 Pd/ZrO_2 、 $\text{Pt/CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 等承載有貴金屬之無機氧化物粒子，對觸媒之耐久性的提昇尤其有效。

磷

在本發明之氨分解觸媒中，含有氧化銅、沸石、貴金屬元素，並且含有磷(成分4)，磷(成分4)之量係以氧化銅與沸石之重量和為基準，而選自元素狀磷(P)為0.01重量%以上、較好的是0.05重量%以上、10重量%以下、較好的是5重量%以下之範圍。考慮排氣之組成即氨濃度、硫化化合物之含量、水蒸汽濃度等，以及處理條件即所處理之溫度或觸媒之使用時間等而確定磷含量即可，若含量過低，則有耐久性提昇之效果不充分之情形，另一方面，若磷含量過高，則有初始活性降低之情形。

含氮排氣根據排出源而有所不同，但大體上多數情況是含有硫化化合物，進而係大量地含有水蒸汽之排氣，若於該環境氣體下於反應溫度下長期使用，則容易引起因劣化所

致之活性降低，利用本發明之含磷觸媒會產生以下特別顯著之效果：不易引起活性降低，保持長期之分解活性性能，保持較高之 N_2 產率。含有磷進而亦可有效地防止對含有硫化氫、噻吩、硫化物等硫化合物之氨排氣進行處理時的活性降低。進而含有磷之本發明之觸媒可見如下效果：新觸媒與使用觸媒之氨之分解率均較高，並且可使 NO_x 等副產物之產生減少。

(磷之含有方法)

為了使觸媒中含有磷，可採用下述任一方法：

(i) 預先製備利用磷化合物預先對氧化銅、沸石或後述無機氧化物中任意1種或2種以上之成分進行處理而成的粒子，再將其進行混合，藉此製備觸媒組合物之方法；

(ii) 在將各觸媒成分混合而成之漿料中添加磷化合物，再將該漿料塗佈於支持體上，然後進行加熱處理之方法；

(iii) 將不含磷之觸媒組合物塗佈於支持體等上，而製作觸媒層，然後使含磷之水溶液含浸該觸媒層，繼而進行加熱處理之方法；

該等之中特別是(iii)之方法對耐久性的提昇較為有效。

為了含有磷而使用之含磷化合物可例示：磷酸(H_3PO_4)、偏磷酸、磷酸二氫銨($NH_4H_2PO_4$)、磷酸氫二銨($(NH_4)_2HPO_4$)等水溶性磷酸，該等之Na、K或銨鹽之類的無機鹽，或有機酸酯。

將該等磷化合物之水溶液含浸在沸石或無機氧化物等觸媒成分或觸媒中，在常溫 $\sim 150^\circ C$ 下將其乾燥，繼而在

500~600°C 下進行煅燒，藉此可製成含磷之觸媒。

無機氧化物

在本發明之觸媒中，含有氧化銅(成分1)、沸石(成分2)、貴金屬(成分3)、及磷(成分4)，並且含有選自二氧化鈦(TiO_2)、氧化鋯(ZrO_2)、二氧化矽(SiO_2)、及二氧化鈰·氧化鋯之複合氧化物或固溶體(以 $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 表示、 CeO_2 ： ZrO_2 莫耳比為1:3~3:1)中之至少1種無機氧化物(成分5)，此情況對貴金屬之作用即分解活性之提昇、特別是長期使用中的分解活性之持續性提昇特別有效。其中特別是 TiO_2 及 ZrO_2 會使長期使用中的分解活性之持續效果優異。至於該無機氧化物在觸媒中之含量，相對於氧化銅與沸石之重量和100重量份而為1~50重量份，較好的是5~40重量份，更好的是10~40重量份。若含量超過50重量份，則其他成分之含量之比例會相對降低，從而分解活性降低，又，若未滿1重量份，則無法發揮效果。

特別有效的是如上所述，在觸媒中以承載貴金屬之狀態含有該無機氧化物。例如預先準備預先在 TiO_2 粒子上承載相對於 TiO_2 而為100重量ppm~5重量%ppm之Pt而成的 TiO_2 粒子(將其表示為Pt/ TiO_2)，並將該粒子與其他成分混合，藉此可製備含有貴金屬以及無機氧化物之觸媒組合物。

至於本發明中所使用之無機氧化物粒子之尺寸，為了有效發揮觸媒組合物中之貴金屬成分之功能，較好的是平均粒徑為0.1 μm 以上、100 μm 以下之粒子。

本發明中所用之 TiO_2 可用於製備脫硝觸媒等排氣處理觸媒等。即，較好的是BET比表面積為 $5\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ ，更好的是 $10\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ 。

作為本發明中所使用之 ZrO_2 ，單斜晶系、正方晶系、立方晶系均可，較好地可利用通常市售之 ZrO_2 粉末、特別是比表面積為 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上之多孔粉末。又，亦可利用複合系之 ZrO_2 、例如 $\text{ZrO}_2\cdot n\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\cdot n\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\cdot n\text{TiO}_2$ (此處， n 約為 $0.25\sim 0.75$)等。本發明中所使用之 SiO_2 包括具有沸石結構之高矽沸石、例如絲光沸石。

(觸媒之製備、成形)

本發明之觸媒組合物可為粉體狀，亦可為漿料狀。又，在實用中通常製成粒狀等成形粒子而使用，或者以承載於蜂窩狀載體等支持體之公知的排氣處理觸媒形態而使用。

以下，以蜂窩狀觸媒為例對製備方法進行說明。

在水中添加氧化銅粒子、沸石粒子、貴金屬化合物及磷化合物，並視需要添加黏合劑而製作漿料。作為另一態樣，如已述預先另外製備承載有貴金屬之無機氧化物粒子，可將該承載粒子添加至上述漿料中。又，磷化合物如已述，可預先成蜂窩承載不含磷化合物之觸媒層，然後含浸磷化合物水溶液。具體而言，係藉由包括薄塗或浸塗之公知方法將含有該觸媒組合物之漿料塗佈於例如蜂窩狀支持體上，繼而於 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 下進行乾燥，進而於 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 下進行 $1\sim 10$ 小時之煅燒處理。使含磷化合物之溶液含浸以上述方式而獲得之成形觸媒，並可在相同條件下再次進行

乾燥以及煨燒。

所使用之支持體之形狀並無特別限定，較好的是氣體流通時所產生之差壓較小、且與氣體之接觸面積較大的形狀。較好的形狀包括：蜂窩狀、片狀、網格狀、纖維狀、管狀、濾紙狀。支持體之材質並無特別限定，可列舉：堇青石、氧化鋁等公知之觸媒載體，碳纖維，金屬纖維，玻璃纖維，陶瓷纖維，鈦、鋁、不鏽鋼等金屬。

為了將本發明之觸媒成形或承載於支持體上，可適當混合無機黏合劑或有機黏合劑而使用。作為無機黏合劑之具體例，可列舉：膠體二氧化矽、二氧化矽溶膠、氧化鋁溶膠、矽酸溶膠、二氧化鈦溶膠、水鋁土、白土、高嶺土、海泡石(sepiolite)。

含氮排氣之處理方法

繼而，以下對排氣之處理方法進行說明。

作為使用本發明之氮分解觸媒之含氮排氣，並無特別限定，例如可列舉：來自半導體工場等各工場之含氮排氣，焦炭爐排氣，來自排煙脫硝製程之洩漏含氮氣體，由對污水處理場、污泥處理設施等之含氮排水之汽提所產生排出之排氣。

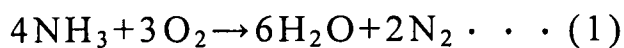
可應用本發明之含氮氣體之氮濃度例如為10容量ppm~5容量%。使含氮氣體以及空氣與本發明之觸媒接觸，將氮轉化成無害之氮以及水，而進行氧化分解。該氧化分解溫度根據排氣中之性狀(水蒸汽濃度或氮濃度)、反應條件(溫度、空間速度)、觸媒劣化程度等而適當決定，較好的是

選自通常為200~500°C、較好的是250~450°C之溫度範圍。

考慮到氣體之性質(氨濃度或水蒸汽濃度)或氨分解率之目標值等，處理對象排氣相對於觸媒之空間速度(SV)自100~100000 hr⁻¹之範圍進行適當選擇即可。

較好的是將供給至觸媒反應器之氣體中的氨濃度調整為3容量%以下，較好的是2容量%以下。若氨濃度超過3容量%，則因反應所致之發熱，觸媒層之溫度會過度上升而容易引起觸媒劣化。

又，在對不含充分的分解反應所必需之氧的排氣進行處理時，在觸媒反應器之入口，自外部混入空氣或含氧之氣體而使氧量/理論必需氧量比達到1.03~10.0，較好的是1.1~5.0即可。此處，理論必需氧量係根據式(1)而得之化學計量氧量，反應器之入口氨濃度為1.0容量%時，氧濃度為0.77~7.5容量%，較好的是0.83~3.8容量%。



以下，介紹污水處理場排氣之例子。

利用脫水機對污水處理場之污泥進行脫水，並藉由蒸餾設備對所產生之排水進行蒸餾。若需要則進而設置自外部吹入蒸汽或蒸汽與氨，以促進水分及氨蒸發的分離裝置。利用分離槽將含有藉由蒸餾而分離之氨的水蒸汽分離為水與氨，在回收排熱後，將含有高濃度水分以及氨之蒸汽(含氨排氣)導入至觸媒反應裝置中，另外自外部導入必需量之空氣，與觸媒接觸而將氨分解成氮與水蒸汽，而進行無害化處理。該製程之概要例如在專利文獻日本特開

2002-28637號公報中作了介紹。

本發明之觸媒可較好地用於處理來自活性污泥處理之排氣。該排氣係利用觸媒並具有過於苛刻之組成：水蒸汽濃度為20~70容量%、硫化合物之S成分為10~200重量ppm、氮為100容量ppm~3容量%、其餘部分為氫。即本發明之觸媒發揮特別有效之作用的排氣，除了氮以外，實質上係以水蒸汽以及氮為主體之氣體。進而，對含有硫化合物之排氣中的氮處理，特別好的是使用本發明之觸媒。由上述活性污泥處理所排出之排氣為一例，但當然並不限定於此，該等以外，當然亦可用於以空氣為主成分之通常的含氮排氣處理。

[實施例]

以下，基於實施例對本發明進行詳細說明。但本發明並不限定於該等實施例。

觸媒之製備

<承載有貴金屬之無機氧化物粒子之製備>

<Pt(0.7)/TiO₂粒子及Pt(2.1)/TiO₂粒子>

在蒸發皿中，向二硝基二胺鉑之水溶液(Pt濃度：4.5重量%)添加TiO₂粉末(Millennium公司製造、平均粒徑：1 μm、BET比表面積：60 m²/g)，充分含浸後，在溫度80~90℃下一面攪拌一面使水分蒸發，並進行乾燥，然後，進而在乾燥機中加熱至150℃，並將所得粉末在空氣中、500℃之溫度下煅燒1小時，而獲得承載有0.7重量%之Pt(金屬成分)的TiO₂粒子(將其表示為Pt(0.7)/TiO₂)。

藉由相同之方法獲得承載有 2.1 重量%之鉑的 TiO_2 粒子 ($\text{Pt}(2.1)/\text{TiO}_2$)。

< $\text{Pt}(0.7)/\text{ZrO}_2$ >

使用 ZrO_2 粒子 (Millennium 公司製造、平均粒徑：1 μm 、BET 比表面積：100 m^2/g)，藉由相同之操作，而獲得承載有 0.7 重量%之鉑的 ZrO_2 粒子 ($\text{Pt}(0.7)/\text{ZrO}_2$)。

< $\text{Pd}(3.5)/\text{TiO}_2$ >

於硝酸鈰之水溶液 (Pd 濃度：10 重量%) 中添加上述 TiO_2 粉末，藉由相同之操作，而獲得承載有 3.5 重量%之 Pd 的 TiO_2 粒子 ($\text{Pd}(3.5)/\text{TiO}_2$)。

< $\text{Pt}(0.35)/\text{SiO}_2$ >

於二硝基二胺鉑水溶液中添加二氧化矽粉末 (日產化學公司製造、CARIACT 10、平均粒子徑：10 μm)，藉由相同之操作，而獲得承載有 0.35 wt% 之 Pt 的二氧化矽粒子 ($\text{Pt}(0.35)/\text{SiO}_2$)。

< $\text{Pd}(5.0)/\text{Al}_2\text{O}_3$ >

於硝酸鈰之水溶液 (Pd 濃度：10 重量%) 中添加 Al_2O_3 粉末，藉由與 $\text{Pt}(0.7)/\text{TiO}_2$ 粒子相同之操作，而獲得承載有 5.0 重量%之 Pd 的 Al_2O_3 粒子 ($\text{Pd}(5.0)/\text{Al}_2\text{O}_3$)。

< $\text{Pt}(2.1)/\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ >

使用 $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 複合氧化物 (第一希元素公司製造、Ce : Zr 莫耳比 4 : 6、平均粒徑：1 μm 、BET 比表面積：77 m^2/g) 以及二硝基二胺鉑水溶液，藉由相同之操作，而獲得承載 2.1 重量%之 Pt 的 $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 粒子 ($\text{Pt}(2.1)/\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$)。

<Pd(5)/Mor>

使用H型絲光沸石(東曹(Tosoh)製造：SiO₂/Al₂O₃莫耳比18)以及硝酸鈮之水溶液，藉由相同之操作，而獲得承載有5重量%之Pd的絲光沸石粒子(Pd(5)/Mor)。

<觸媒之製備>

以下，對實施例及比較例之觸媒的製備方法進行說明。再者，將所得各觸媒之組成匯總示於表1。

觸媒E-1及觸媒C-1之製備

<觸媒C-1>

於去離子水68 g中添加H型絲光沸石(東曹製造：SiO₂/Al₂O₃莫耳比為18、下述表1中以「(Mor.)表示」105 g、氧化銅粉末(Chemirite製造)18 g及上述Pt(0.7)/TiO₂粒子18 g，並添加作為黏合劑的二氧化矽溶膠(日產化學公司製造、含有20重量%之SiO₂)187 g，充分攪拌而製作觸媒漿料。繼而，於堇青石製之蜂窩載體(微孔數：200微孔/平方英吋、長50 mm×寬50 mm×高50 mm、容積：0.125 L)上，藉由薄塗法塗佈觸媒漿料，於150°C下乾燥2小時，於500°C下煅燒1小時，而獲得每1 L蜂窩承載有120 g觸媒層之觸媒C-1。

<觸媒E-1a>

將上述觸媒C-1浸漬於磷酸水溶液(P濃度為2.2重量%)中，使磷酸水溶液滲入觸媒層中後再取出，吹空氣將附著於觸媒層之外部的溶液去除後，進行稱量，以觸媒層中之磷酸溶液的吸水量達到每1 L蜂窩為135 g的方式，視需要

重複該操作，而使其含浸磷酸。繼而於150°C下乾燥2小時，繼而利用馬弗爐在空氣環境下，於500°C下煅燒1小時，而獲得磷含量之元素(P)為3.0重量%的觸媒E-1a(本發明之觸媒)。

<觸媒E-1b>

除了使用上述Pt(0.07)/TiO₂粒子代替Pt(0.7)/TiO₂粒子以外，以與觸媒C-1之製備條件相同之條件，製備蜂窩型觸媒，繼而將該觸媒浸漬於磷酸水溶液(P濃度為0.7重量%)中，另外以與觸媒E-1a相同之方法進行處理，而獲得磷含量(P)為1.0重量%的觸媒E-1b(本發明之觸媒)。

<觸媒C-2>

除了使用ZSM-5沸石(SiO₂/Al₂O₃莫耳比為38)代替H型絲光沸石以外，以與觸媒C-1相同之方法製備觸媒C-2。

<觸媒E-2>

除了使用磷酸水溶液(P濃度為0.7 wt%)以外，以與觸媒E-1b相同之方法對觸媒C-2進行磷酸處理，而獲得含磷(P)為1.0%的觸媒E-2(本發明之觸媒)。

<觸媒C-3>

除了使用上述Pd(3.5)/TiO₂粒子代替Pt(0.7)/TiO₂粒子以外，以與觸媒C-1相同之方法獲得觸媒C-3。

<觸媒E-3>

以與觸媒E-1b相同之方法對觸媒C-3進行磷酸處理，而獲得含磷(P)為1.0%的觸媒E-3(本發明之觸媒)。

<觸媒C-4>

除了使用上述Pt(0.7)/ZrO₂粒子代替Pt(0.7)/TiO₂粒子以外，以與觸媒C-1相同之方法製備觸媒C-4。

<觸媒E-4>

以與觸媒E-1b相同之方法對觸媒C-4進行磷酸處理，而製備含磷(P)為1.0%的觸媒E-4(本發明之觸媒)。

<觸媒C-5>

使用於去離子水68 g中混合上述H型絲光沸石117 g、氧化銅粉末6 g及上述Pt(0.7)/TiO₂粒子18 g及上述二氧化矽溶膠187 g而製作的觸媒漿料，以與觸媒C-1相同之方法獲得觸媒C-5。

<觸媒E-5>

使用觸媒C-5，以與觸媒E-1b相同之方法進行磷酸處理，而製備含磷(P)為1.0重量%的觸媒E-5(本發明之觸媒)。

<觸媒E-6>

除了使用上述H型絲光沸石87 g、上述氧化銅粉末36 g及上述Pt(0.7)/TiO₂粒子36 g以外，以與觸媒C-1及觸媒E-1b相同之方法獲得含磷(P)為1.0%的觸媒E-6(本發明之觸媒)。

<觸媒E-7>

於去離子水68.5 g中添加H型絲光沸石87 g、氧化銅36 g、二硝基二胺鉑水溶液(Pt濃度2.0%)3 g及作為黏合劑的二氧化矽溶膠(含有20%之二氧化矽)，進行充分攪拌而製作漿料。以與觸媒C-1相同之方法將該漿料承載為蜂窩狀。繼

而以與觸媒E-1b相同之方法進行磷酸處理，而製備含磷(P)為1.0 wt%的觸媒E-7(本發明之觸媒)。如表1所示，該觸媒E-7係不含無機氧化物，且將Pt添加至漿料中而製備者。

<觸媒C-6>

於去離子水68.7 g中添加H型絲光沸石(東曹製造：SiO₂/Al₂O₃=18)123 g、上述Pt(0.7)/TiO₂粒子18 g及上述二氧化矽溶膠187 g，進行充分攪拌而製作漿料。以與觸媒C-1相同之方法利用該漿料獲得觸媒C-6。進而以與觸媒E-1b相同之方法而獲得含磷(P)為1%的觸媒C-6。觸媒C-6係不含氧化銅之觸媒。

<觸媒E-8>

除了使用Pt(0.35)/SiO₂粒子18 g代替Pt(0.7)/TiO₂粒子18 g以外，將以與觸媒C-1相同之條件而製作的漿料承載為蜂窩狀。繼而以與觸媒E-1b相同之方法製備觸媒E-8(本發明之觸媒)。

<觸媒X>

於去離子水233 g中添加市售之脫硝觸媒(觸媒化成公司製造、NRU-5)(藉由研鉢將其製成粉末、採集60網篩下者。)131 g，添加上述Pt(0.7)/TiO₂粒子18.5 g，並添加二氧化矽溶膠黏合劑117 g，進行充分攪拌而製作漿料，以與觸媒C-1相同之方法利用該漿料製備觸媒X。

<觸媒Y>

於 γ -氧化鋁粉(Nikki-Universal(股)製造、粒徑：50~100 μm 、比表面積150 m^2/g)中添加二硝基二胺鉑硝酸水溶液

(田中貴金屬製造)使Pd以重量比例計達到5.0%，並蒸發乾固後，於500°C下煅燒2小時而獲得Pt(5.0)/Al₂O₃粒子。

將該200 g之Pt(5.0)/Al₂O₃粒子及50 g水鋁土進行混合，於其中添加60%硝酸25 g、離子交換水725 g而製成漿料。將其薄塗於成形支持體上，用壓縮空氣吹散其餘漿料，藉由乾燥器於150°C下將其乾燥3小時，再於500°C下煅燒2小時，而獲得含Pd為2.0%的觸媒Y。

[表 1]

表1

觸媒名	觸媒組成							
	氧化銅	沸石		貴金屬		無機氧化物		磷
觸媒E-1a	15	Mor.,	85	Pt	0.1	TiO ₂	15	3
觸媒E-1b	15	Mor.,	85	Pt	0.01	TiO ₂	15	1
觸媒E-2	15	MFI.	85	Pt	0.1	TiO ₂	15	1
觸媒E-3	15	Mor.,	85	Pd	0.5	TiO ₂	15	1
觸媒E-4	15	Mor.,	85	Pt	0.1	ZrO ₂	15	1
觸媒E-5	5	Mor.,	95	Pt	0.1	TiO ₂	15	1
觸媒E-6	30	Mor.,	70	Pt	0.2	TiO ₂	30	1
觸媒E-7	15	Mor.,	85	Pt 註1	0.05	* * *	0	1
觸媒E-8	15	Mor.,	85	Pt	0.05	SiO ₂	0	1
觸媒C-1	15	Mor.,	85	Pt	0.1	TiO ₂	15	0
觸媒C-2	15	MFI.	85	Pt	0.1	TiO ₂	15	0
觸媒C-3	15	Mor.,	85	Pd	0.5	TiO ₂	15	0
觸媒C-4	15	Mor.,	85	Pt	0.1	ZrO ₂	15	0
觸媒C-5	5	Mor.,	95	Pt	0.1	TiO ₂	15	0
觸媒C-6	0	Mor.,	100	Pt	0.1	TiO ₂	15	1
觸媒X	V-W			Pt	0.1	TiO ₂	100	0
觸媒Y				Pd	2.0	Al ₂ O ₃	100	0

註1：於漿料中添加Pt化合物而進行承載

<活性評價試驗>

自上述各蜂窩型觸媒採集圓柱狀(直徑21 mm、長度50 mm)之蜂窩型觸媒，將其填充至流通式反應裝置中，藉由表2

所示之評價條件1或評價條件2對氨分解活性進行評價。

[表 2]

表 2 活性評價條件

		評價條件1	評價條件2
試驗裝置		流通式反應裝置	
供試氣體之組成		供試氣體1	供試氣體2
	NH ₃	5000 ppm	10,000 ppm
	水蒸汽	2容量%	50容量%
	氧	10容量%	2容量%
	氮	剩餘部分	剩餘部分
反應條件	觸媒	蜂窩之尺寸：直徑21 mm×長度50 mm	
	反應溫度	300°C、350°C、400°C	
	空間速度、SV	10,000 hr ⁻¹	

<氣體分析方法>

氨：氣相層析法(TCD檢測器)

NO_x：Chemiluminescence(化學發光式)分析裝置

N₂O：氣相層析法(TCD檢測器)

<計算>

NH₃ 分解率 (%)：100-{(出口 NH₃ 濃度)/(入口 NH₃ 濃度)×100}

NO_x 生成率 (%)：(出口 NO_x 濃度)/(入口 NO_x 濃度)×100

N₂O 生成率 (%)：{(出口 N₂O 濃度)×2/(入口 NH₃ 濃度)}×100

N₂ 產率 (%)：100-{(100-NH₃ 分解率)+NO_x 生成率+N₂O 生成率}

<耐久試驗>

在污水處理場之活性污泥排水之處理設備(含氨之水的汽提設備)的觸媒反應器中填充本發明之觸媒，如以下所述，進行約1年時間的實際排氣處理，藉此實施耐久試

驗。

在上述觸媒反應器中裝填總計1648個市售之氨分解觸媒(1個蜂窩之尺寸：長150 mm、寬150 mm、高50 mm，容積：1.1 L)，而形成總容積為190 L之觸媒層。

於本實施例之耐久性試驗中，將觸媒之一部分置換成本發明之觸媒及比較例之觸媒(上述尺寸的蜂窩狀觸媒)，並裝填至觸媒反應器中，藉由表3所示之污水處理場排氣之組成及設備運轉條件，進行5000小時之耐久試驗。再者，在本耐久試驗中，使用1.1 L之堇青石製蜂窩狀載體代替上述0.125 L之堇青石製蜂窩狀載體，各觸媒之原料成分係利用使用與蜂窩之容積成比例之量，並根據上述各觸媒之製備條件而製作的1.1 L之蜂窩狀觸媒。

[表3]

表3 污水處理場排氣處理條件

處理氣體之組成	水蒸汽	平均、50容量%
	氨	平均、1容量%
	氧(自外部供給)	平均、2容量%
	硫化氫	平均、100 ppm
	氮	剩餘部分
運轉條件	排氣之處理量	每小時270000 L
	反應溫度	350°C
	空間速度、SV	10000 hr ⁻¹
	處理時間	1800小時、5000小時

於耐久性評價中，將所填充之2個觸媒塊在處理1800小時及5000小時之時刻各抽出1個，藉由表2所示之評價條件進行活性評價，並調查耐久性。

測定結果

<參考例1>排氣中之水蒸汽而對分解活性所造成的影響
使用觸媒E-1b，藉由表2所示之評價條件1及評價條件2，進行氨分解試驗。結果示於表4。

[表4]

表4

評價條件	溫度、°C	觸媒E-1b			
		NH ₃ 分解率、 %	NO _x 生成率、 %	N ₂ O生成率、 %	N ₂ 產率、 %
條件1	300	45	0.2	1.3	43.5
	350	100	0	1.6	98.4
	400	100	0	3.2	96.4
條件2	300	4.5	0	0	4.5
	350	63	0	0	63
	400	98.5	0.2	0.4	97.9

說明

觸媒E-1b在評價條件1、於350°C下之NH₃分解率為100%，在條件2下表現出63%之活性。即，可認為水蒸汽濃度較高之排氣處理與水蒸汽濃度較低之排氣處理相比，需要高活性之觸媒。

<參考例2>

觸媒X及觸媒Y與先前作為氨分解觸媒而介紹之觸媒類似。將觸媒X及觸媒Y裝填至污水處理場排氣處理設備中，藉由表2所示之條件2測定處理1800小時後之觸媒的活性(耐久性)，結果示於表5A及表5B。

[表 5A]

表 5A 觸媒 X 之活性

	溫度、°C	觸媒X			
		NH ₃ 分解率、%	NO _x 生成率、%	N ₂ O生成率、%	N ₂ 產率、%
新觸媒	300	7	0	0.5	6.5
	350	93.4	1.7	16.6	75.1
	400	100	2.5	15.4	82.1
處理 1800 小時後	300	4.4	0	0	4.4
	350	23.1	0	0.3	22.8
	400	40.8	0.1	0.7	40

[表 5B]

表 5B 觸媒 Y 之活性

	溫度、°C	觸媒Y			
		NH ₃ 分解率、%	NO _x 生成率、%	N ₂ O生成率、%	N ₂ 產率、%
新觸媒	300	100	6	27.3	66.7
	350	100	21.3	40.3	38.4
	400	100	40.4	39	20.6
處理1800 小時後	300	95.5	0.4	7.6	87.4
	350	99.9	4.4	16.7	78.8
	400	100	18.4	14.3	67.3

說明

使用觸媒 X 之結果表示如下：NH₃ 分解率較高為 93.4%(@ 350°C)，但 N₂O 之生成率較高為 16.6%，因此 N₂ 產率較低為 75.1%。又，在處理 1800 小時後，分解率大幅度降低至 23.1%(@ 350°C)。(參照表 5A、圖 3 及圖 4)

觸媒 Y 係氨分解率為 100%，就分解活性方面而言，具有優異之耐久性，但 NO_x 等之生成率較高，結果 N₂ 產率較低之觸媒，而不適於本發明之目的。(參照表 5B、圖 3 及圖 4)

<實施例 1>

將觸媒 C-1(比較例)及觸媒 E-1(本發明之觸媒)的初始活性及耐久性評價結果、以及藉由表 2 所示之評價條件 2 所測定的結果示於表 6A(比較例之觸媒 C-1)及表 6B(實施例之觸媒 E-1a)。

[表 6A]

表 6A 觸媒 C-1 之活性

	溫度、°C	比較例：觸媒 C-1			
		NH ₃ 分解率、%	NO _x 生成率、%	N ₂ O生成率、%	N ₂ 產率、%
新觸媒	300	100.0	1.4	3.3	95.3
	350	100.0	2.3	3.0	94.7
	400	100.0	4.1	4.1	91.8
處理1800 小時後	300	4.0	0.0	0.0	4
	350	4.1	0.0	0.0	4.1
	400	14.2	0.1	0.0	14.1
處理5000 小時後	300	10.1	0.0	0.0	10.1
	350	10.2	0.0	0.0	10.2
	400	21.1	0.0	0.0	21.1

[表 6B]

表 6B 觸媒 E-1a 之活性

	溫度、°C	實施例：觸媒 E-1a			
		NH ₃ 分解率、%	NO _x 生成率、%	N ₂ O生成率、%	N ₂ 產率、%
新觸媒	300	58.9	0.0	0.2	58.7
	350	100.0	2.2	2.3	95.5
	400	100.0	3.2	2.3	94.5
處理1800 小時後	300	59.0	0	0.4	58.6
	350	100	0.8	2	97.2
	400	100	2.3	2.8	94.9
處理5000 小時後	300	7.8	0.0	0.0	7.8
	350	70.3	0.1	0.7	69.5
	400	100.0	3.3	3.0	93.7

說明：

<觸媒 C-1 之活性>

參照表 6A、圖 1、圖 3 及圖 4：

(初始活性) NH_3 分解率在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 下發揮出 100% 之活性。

(耐久性) 藉由實用設備使用 1800 小時後， NH_3 分解率降低至 4.1%(@ 350°C)、14.2%(@ 400°C)。

<觸媒 E-1a 之活性>

參照表 6B、圖 2、圖 3 及圖 4 參照：

(初始活性) NH_3 分解率較高為 100%(@ 350°C 及 400°C)， NO 等之生成率較小，結果 N_2 產率較高為 94~95%，而表現出優異之活性。

(耐久性) 藉由實用設備對水蒸汽濃度為 50 容量% 之含氮排氣進行長時間處理後， NH_3 分解率在 350°C 下亦維持較高為 100%(@ 1800 小時後) 之活性。即與觸媒 C-1 相比，含 P 之觸媒 E-1a 即使在過於苛刻之條件下使用，活性之降低亦極少，並發揮出較高之耐久性。

(NO_x 及 N_2O 之生成率)

含磷之觸媒 E-1a 與不含磷之觸媒 C-1 相比，分解率如以下所示，可見到 NO_x 及 N_2O 之生成率(以 NO_x 與 N_2O 之總計表示)減少之效果。

	350°C	400°C
觸媒 E-1a：	4.5%	5.5%
觸媒 C-1：	5.3%	8.2%

<實施例 2>

對於不含磷之觸媒以及含磷之觸媒，藉由表 2 所示之評

價條件2評價初始活性以及處理1800小時後之活性，結果示於表7。

[表7]

表7

觸媒名	是否含磷	除磷以外之觸媒組成(註2)	活性(註1)	
			新觸媒 @350°C	處理1800 小時後 @350°C
觸媒C-2 (比較例)	無	CuO (15)、ZSM-5(85)、 Pt(0.1)、TiO ₂ (15)	100 6.5	*** (註3)
觸媒E-2 (實施例)	有		100 4.9	100 3.9
觸媒C-3 (比較例)	無	CuO (15)、Mor.(85)、 Pt(0.5)、TiO ₂ (15)	100 1.6	52 0.2
觸媒E-3 (實施例)	有		100 2.1	92.5 1.6
觸媒C-4 (比較例)	無	CuO (15)、Mor.(85)、 Pt(0.1)、ZrO ₂ (15)	100 19.9	35.9 0.3
觸媒E-4 (實施例)	有		100 13.8	95 5.9
觸媒C-5 (比較例)	無	CuO (5)、Mor.(95)、 Pt(0.1)、TiO ₂ (15)	100 17.7	***
觸媒E-5 (實施例)	有		100 11.6	***
觸媒C-6 (比較例)	有	CuO (0)、Mor.(100)、 Pt(0.1)、TiO ₂ (15)	100 48.5	***
觸媒E-6 (實施例)	有	CuO (30)、Mor.(70)、 Pt(0.2)、TiO ₂ (30)	100 4.3	***

註1：上欄：分解率(%)；下欄：NO_x與N₂O之生成率總計(%)

註2：Mor.表示絲光沸石。

註3：*** 表示由於未實施耐久試驗故而無測定值。

說明：

(1) 不含磷之觸媒(例如觸媒C-3及觸媒C-4)雖然初始活性較高，但使用1800小時後之分解活性大幅度降低。

(2) 相對於此，含磷之本發明之觸媒(例如觸媒E-3、觸

媒 E-4) 之初始活性較高，且處理 1800 小時後分解率之降低亦極少，並持續較高活性。

(3) 不含氧化銅之觸媒 C-6 雖然氮分解率較高，但 NO_x 等 (特別是 N_2O) 之生成率較高，因此 N_2 之產率較低，而無法實現本發明之目的。

(4) 整體而言，含磷之觸媒 (例如觸媒 E-2) 與不含磷之觸媒 (例如觸媒 C-2) 相比， NO_x 及 N_2O 之生成率較低，且結果 N_2 產率較高。

<實施例 3>

對將鉑化合物直接添加至漿料中而製備之觸媒 E-7 及 Pt/ SiO_2 粒子進行混合，使用混合而製備之觸媒 E-8，藉由表 2 之評價條件 1 對活性進行評價，結果示於表 8。

[表 8]

表 8

觸媒名	是否含磷	除磷以外之觸媒組成	新觸媒 @350°C	活性(註1) 處理1800 小時後 @350°C
觸媒E-7 (實施例)	有	CuO(15)、Mor..(85)、 Pt(0.05)	99.8 3.4	71.9 1.3
觸媒E-8 (實施例)	有	CuO(15)、Mor..(85)、 Pt(0.05)、 SiO_2 (15)	100 3.9	84.5 1.5
觸媒E-1a (實施例)	有	CuO(15)、Mor..(85)、 Pt(0.1)	100 4.5	100 3.8
觸媒E-2 (實施例)	有	CuO(15)、ZSM5(85)、 Pt(0.1)	100 5.0	100 3.9

註1：上欄：分解率(%)；下欄： NO_x 與 N_2O 之生成率總計(%)

說明

藉由在漿料中添加 Pt 化合物而製備之觸媒 E-7 具有充分

高之初始活性。然而，若長期使用，則與承載於無機氧化物粒子上、含有Pt而製備使用的觸媒(例如觸媒E-1a)相比，活性降低稍大。

使用承載有Pt之TiO₂粒子的觸媒(例如觸媒E-1a、觸媒E-2)與使用承載有Pt之SiO₂粒子而製備的觸媒E-8相比，活性降低較少。

藉由選擇觸媒E-7及觸媒E-8，同時選擇適用之排氣的組成或處理條件，而具有可充分令人滿意之活性。

<實施例4>

觸媒E-9之製備

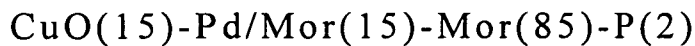
在去離子水中分散上述(觸媒C-1之製備)H型絲光沸石105 g、上述氧化銅粉末18 g、上述Pt(2.1)/CeO₂·ZrO₂粒子18 g以及作為黏合劑的二氧化矽溶膠，而製作漿料，與在觸媒C-1下使用該漿料之情況相同，薄塗於堇青石製蜂窩載體上，繼而進行乾燥以及煅燒，而製備每1 L蜂窩承載120 g觸媒層之蜂窩狀觸媒C-9。繼而，將其浸漬於磷酸水溶液中，以與上述觸媒E-1相同之條件進行乾燥以及煅燒，而獲得磷含量(P)為2.0重量%的蜂窩狀觸媒E-9(本發明之觸媒)。該觸媒E-9具有以下組成：

CuO(15)-Pt/CeO₂(15)-Mor(85)-P(2)

觸媒E-10之製備

於去離子水中分散上述氧化銅粉末15 g、H型絲光沸石粉末85 g、上述Pd(5)/Mor粒子20 g以及作為黏合劑的二氧化矽溶膠，而製作漿料，與在觸媒C-1下使用該漿料之情

況相同，薄塗於堇青石製蜂窩載體上，繼而進行乾燥以及煅燒，而製備每1 L蜂窩承載120 g觸媒層之蜂窩狀觸媒C-10。繼而，將其浸漬於磷酸水溶液中，以與上述觸媒E-1相同之條件進行乾燥以及煅燒，而獲得磷含量(P)為2.0重量%的蜂窩狀觸媒E-10(本發明之觸媒)。該觸媒E-10具有以下之組成：



註：該觸媒E-1係使用絲光沸石作為無機氧化物，包含於其上承載鈀之粒子，進而使用絲光沸石作為沸石而獲得之觸媒。

<實施例5>

使用觸媒E-9以及E-10，藉由上述評價條件2(參照表2)評價對氨之分解活性。評價結果示於表9。

[表9]

表9

觸媒	溫度、°C	NH ₃ 分解率、%	NO _x 生成率、%	N ₂ O生成率、%	N ₂ 產率、%
E-9	300	99.9	0.8	2.7	96.5
	350	100	1.8	4.3	93.9
	400	100	3.8	4.8	91.4
E-10	300	99.9	0.6	1.3	98.1
	350	100	0.9	1.9	97.2
	400	100	1.8	2.0	96.2

如表9所示可明確：本發明之觸媒E-9及E-10即使在水蒸汽濃度為50容量%之過度苛刻之條件下，亦發揮出對氨之分解率為100%，且N₂選擇性亦極高之性能。

【圖式簡單說明】

圖 1 表示觸媒 C-1(比較例)之新觸媒及處理 1800 小時後之分解活性。

圖 2 表示觸媒 E-1a(本發明)之新觸媒及處理 1800 小時後之分解活性。

圖 3 表示於 300°C、350°C、400°C 下新觸媒之活性。

圖 4 表示於 300°C、350°C、400°C 下使用 1800 小時後之活性。

102年1月7日修正本
R.1-3第 097148573 號專利申請案
中文申請專利範圍替換本(102年1月)

十、申請專利範圍：

1. 一種氨分解觸媒，其係
 - (a) 對含氨排氣進行處理之觸媒，
 - (b) 含有氧化銅(成分1)、沸石(成分2)、貴金屬(成分3)、及磷(成分4)，
 - (c) 相對於氧化銅與上述沸石之總計100重量份，氧化銅之含量為2~40重量份，
 - (d) 相對於氧化銅與沸石之重量和，磷含量以P計為0.01重量%~5重量%。
2. 如請求項1之氨分解觸媒，其中相對於氧化銅與沸石之重量和，磷含量以P計為0.05~5重量%。
3. 如請求項1或2之氨分解觸媒，其中相對於氧化銅與沸石之重量和，貴金屬含量為10重量ppm~5000重量ppm。
4. 如請求項1或2之氨分解觸媒，其中貴金屬係選自Pt及Pd中之至少1種。
5. 如請求項1或2之氨分解觸媒，其相對於上述氧化銅與沸石之總計100重量份，以1~50重量份之比例進而含有選自TiO₂、ZrO₂、SiO₂、及CeO₂·ZrO₂中之至少1種無機氧化物(成分5)。
6. 如請求項1或2之氨分解觸媒，其含有預先承載有Pt及Pd中之至少1種的選自由TiO₂、ZrO₂、SiO₂及CeO₂·ZrO₂所組成群中之至少1種無機氧化物粒子。
7. 一種氨分解觸媒，其係
 - (a) 對含氨排氣進行處理之觸媒，

(b) 含有氧化銅(成分1)、沸石(成分2)、貴金屬(成分3)、磷(成分4)、以及選自 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 及 $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 中之至少1種無機氧化物(成分5)，

(c) 相對於氧化銅與上述沸石之總計100重量份，氧化銅含量為2~40重量份，以及

(d) 相對於氧化銅與沸石之重量和，磷含量以P計為0.01重量%~5重量%。

8. 如請求項7之氨分解觸媒，其相對於上述氧化銅與沸石之總計100重量份，以1~50重量份之比例含有無機氧化物。
9. 如請求項7或8之氨分解觸媒，其中相對於氧化銅與沸石之重量和，磷含量以P計為0.05重量%~5重量%。
10. 如請求項7或8之氨分解觸媒，其中相對於氧化銅與沸石之重量和，貴金屬含量為10重量ppm~5000重量ppm。
11. 如請求項7或8之氨分解觸媒，其係混合預先承載有Pt及Pd中之至少1種的選自由 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 及 $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 所組成群中之至少1種而成。
12. 如請求項7或8之氨分解觸媒，其含有預先承載有Pt之 TiO_2 粒子、或預先承載有Pt之 ZrO_2 粒子、或預先承載有Pd之絲光沸石(Mordenite)粒子、或預先承載有Pt之 $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 粒子。
13. 如請求項7或8之氨分解觸媒，其中作為處理對象之含氮排氣係實質上由氮、水蒸汽以及氫所構成，並視需要自外部供給氧或含氧氣體而成的氣體。

14. 一種排氣處理方法，其包括：使如請求項1至13中任一項之氨分解觸媒與含氨排氣接觸，而將氨分解成氮與水之步驟。
15. 如請求項14之排氣處理方法，其中含氨排氣係水蒸汽濃度為10~70容量%之氣體。
16. 如請求項15之排氣處理方法，其中含氨排氣係水蒸汽濃度為20~70容量%之氣體。

十一、圖式：

觸媒C-1之NH₃分解活性

▣ 新觸媒 □ 處理1800小時後

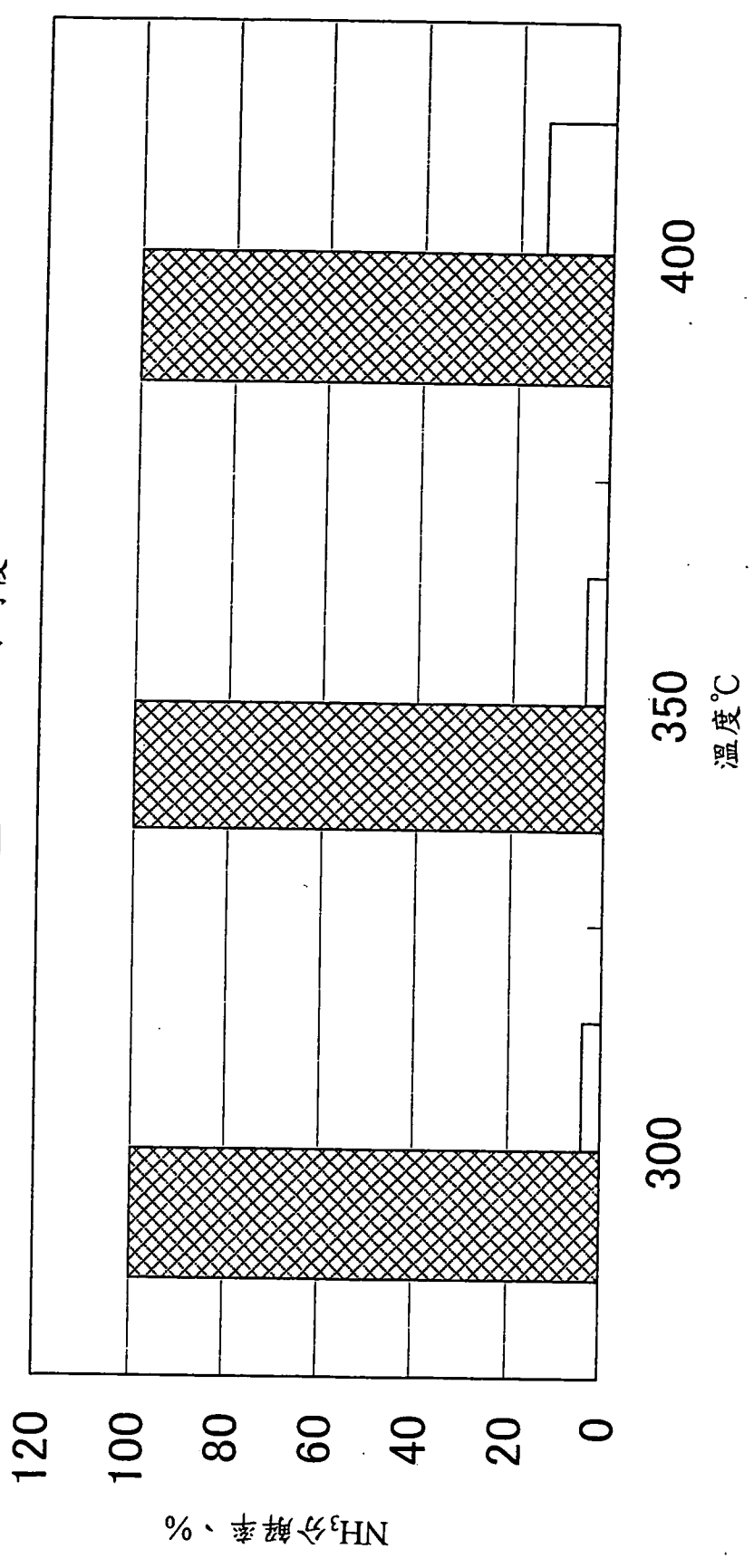


圖1

觸媒E-1a之NH₃分解活性

▣ 新觸媒 □ 處理1800小時後

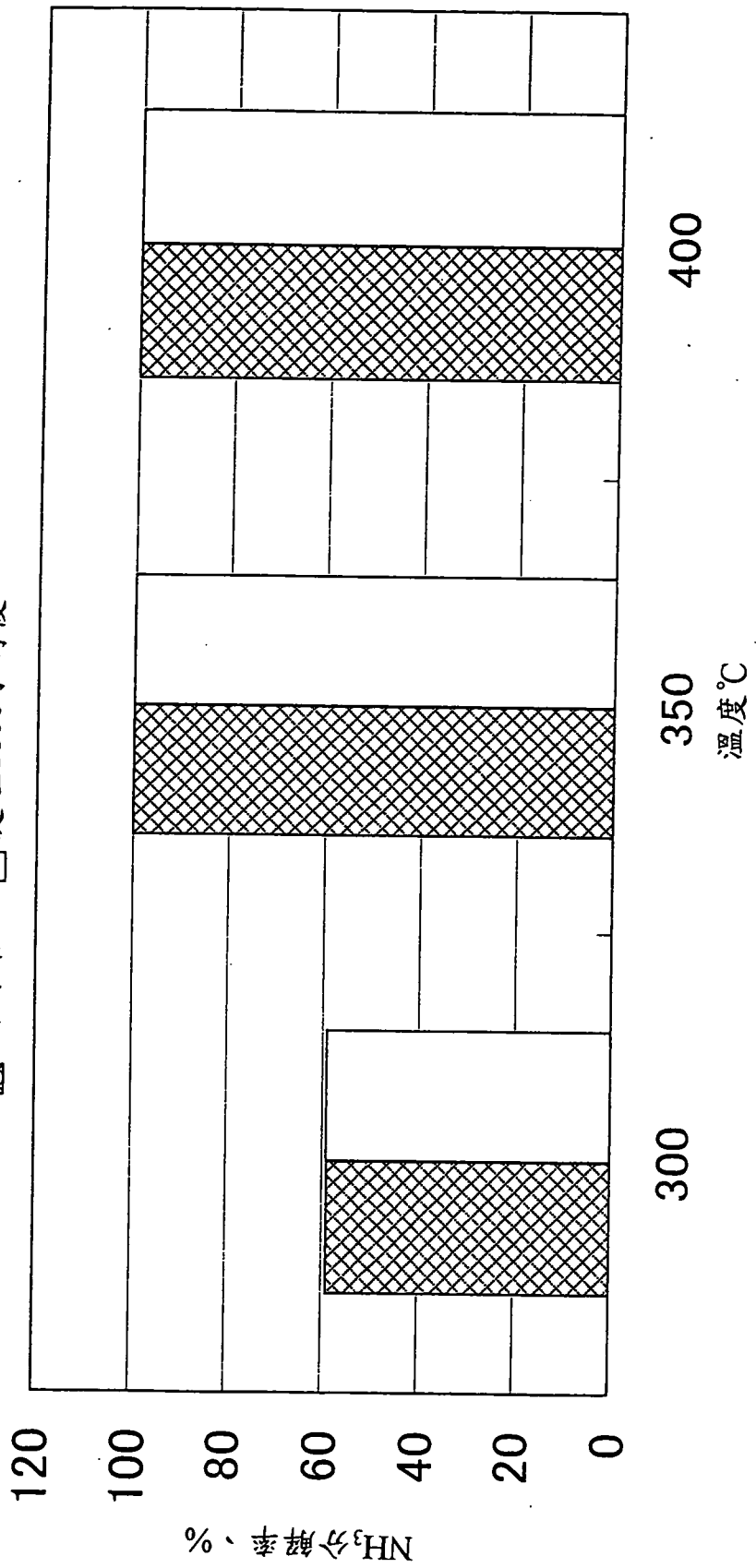


圖2

新觸媒之活性

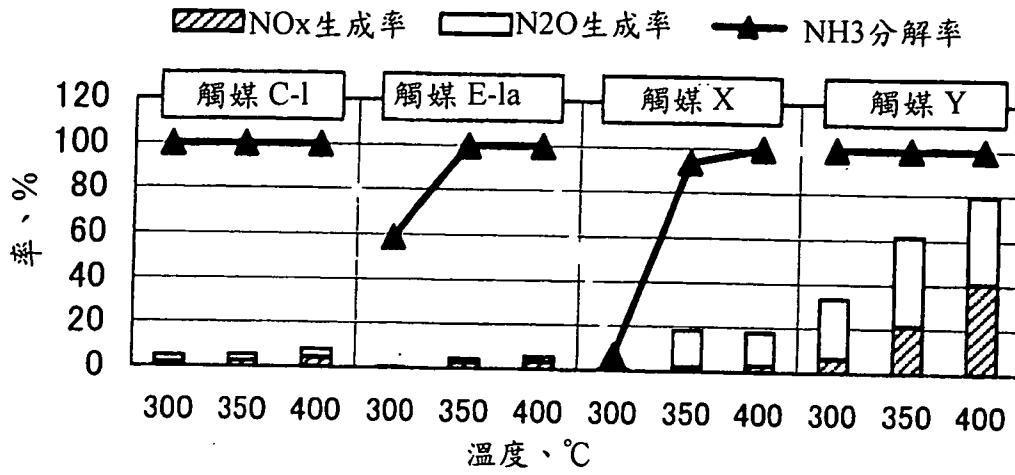


圖 3

處理 1800 小時後之活性

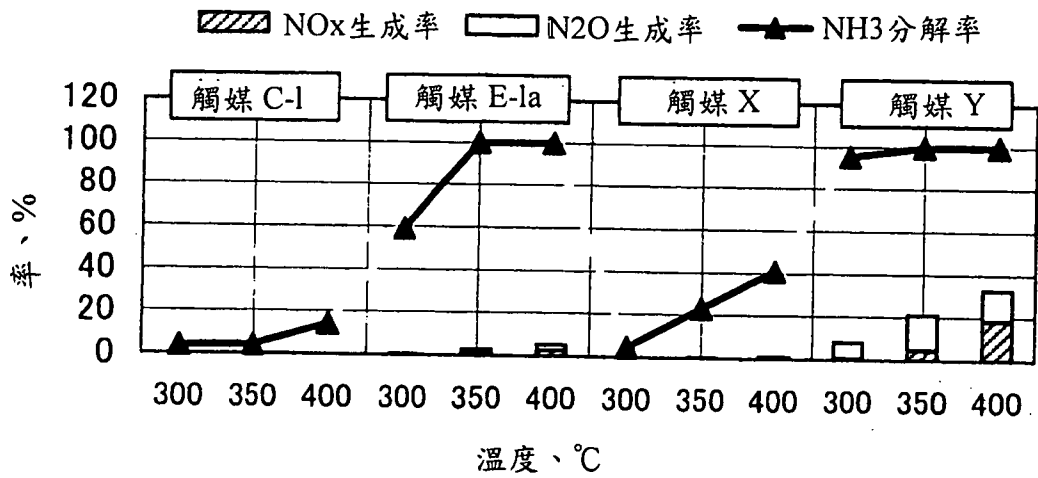


圖 4