

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

以奈米鈦管及二氧化鈦為擔體製備低溫 SCR 觸
媒處理 NO_x 之 SO₂ 毒化影響研究

Low Temperature SCR Catalysts Using Titanium
Nanotube and Titanium Dioxide as the Supports for
DeNO_x with NH₃ and Their SO₂ Poisoning Effects

研究生：劉思妤

指導教授：白曠綾 教授

中華民國一〇二年七月

以奈米鈦管及二氧化鈦為擔體製備低溫 SCR 觸媒處理 NO_x 之 SO₂ 毒化影響研究

Low Temperature SCR Catalysts Using Titanium Nanotube and Titanium Dioxide as the Supports for DeNO_x with NH₃ and Their SO₂ Poisoning Effects

研究生：劉思妤

Student : Sihyu Liou

指導教授：白曠綾

Advisor : Hsunling Bai



A Thesis

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master in Environmental Engineering

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇二年七月

以奈米鈦管及二氧化鈦為擔體製備低溫 SCR 觸媒處理 NO_x 之 SO₂ 毒化影響研究

研究生：劉思妤

指導教授：白曠綾

國立交通大學環境工程研究所碩士班

摘要

選擇性觸媒還原法(Selective catalytic reduction, 簡稱 SCR) 廣泛用於處理氮氧化物(NO_x)。傳統上以 WO₃/V₂O₅/ TiO₂ 或是 MoO₃/V₂O₅/ TiO₂ 觸媒為主要使用觸媒，然而其操作溫度過於狹窄(300~ 400°C)，若煙道廢氣經除塵及脫硫設備處理後，則 SCR 入口端之廢氣溫度勢必降至 150~160°C，故欲行 SCR 處理，則須消耗大量能源，且煙道廢氣經脫硫設備處理後尚存有低濃度之 SO₂，倘若能發展低溫 SCR 觸媒且具有良好之抗硫化能力，可顯著降低 SCR 之耗能與操作成本。本研究利用共沉澱法製備低溫 SCR 觸媒，活性金屬方面選擇 Mn、Fe 過渡金屬，製備出三種 MnFe/TiO₂ 觸媒與三種 MnFe/TNT 觸媒，其前驅物分別來自於 TiO(OH)、P25 及 ST01，本研究於低溫 SCR 系統下探討各觸媒其 NO 轉化率與受 SO₂ 毒化之影響，反應溫度為 150°C，空間流速為 20,000h⁻¹。研究成果顯示，在無 SO₂ 影響下，各觸媒於低溫脫硝方面可達 90% 以上之 NO 轉化率；於系統內加入 100 ppm SO₂，5 小時後其 NO 轉化率由 90% 衰退至 32~76%，其中以 MnFe/TNT 觸媒抗 SO₂ 毒化能力較 Mn/TiO₂ 觸媒佳。根據 BET 分析結果顯示，觸媒比表面積小於 150m²/g 時，對於 NO 轉化率有顯著之影響，然而當觸媒比表面積大於 150m²/g 時，對於 NO 轉化率則影響不大。另外，由 NH₃-TPD 分析結果顯示，觸媒活性與 Bronsted 酸性基具有正相關性。因 MnFe/TNT 觸媒其比表面積與 Bronsted 酸性基皆高於 Mn/TiO₂ 觸媒，故 MnFe/TNT 具有較佳之觸媒活性且對於 SO₂ 具有較佳之抗硫能力。

關鍵字：低溫 SCR、SO₂ 毒化、NO_x、煙道廢氣、TNT support

Low temperature SCR catalysts using titanium nanotube and titanium dioxide as the supports for deNO_x with NH₃ and their SO₂ poisoning effect

Student : Sih-Yu Liou

Adivisor : Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

The selective catalytic reduction (SCR) is one of the major technologies for reducing NO_x emission from flue gas streams. The WO₃ or MoO₃ with V₂O₅ supported on TiO₂ are currently the most widely employed SCR catalysts. However, it is active within a narrow and higher temperature window of 300~400°C. For some processes which emit NO_x at lower temperatures, this would lead to high energy consumption upon heating up the flue gas to above 300°C. On the other hand, operating the SCR at temperatures lower than 280°C tends to be suffered from SO₂ poisoning effect. Therefore, the development of a superior low temperature SCR catalyst which can have high catalytic activity and good resistance to SO₂ poisoning would significantly improve the cost-effectiveness of the SCR process. In this study, MnFe/TiO₂ and MnFe/TNT catalysts from different precursors of TiO(OH), P25 and ST01 were prepared by the hydrothermal method and co-precipitation method and then tested for their NO removals under simulated flue gas system at low temperatures as low as 150°C. The experimental results showed higher than 90% NO conversion in the absence of SO₂. However, the NO conversion tends to be decreased from 90 to 76-32% in the presence of SO₂. The MnFe/TNT catalysts showed better resistance to SO₂ than that of MnFe/TiO₂ catalysts. The BET result showed that NO conversion was correlated with surface area of catalysts when surface area was lower than 150m²/g. In addition, the NH₃-TPD results indicate that the NO conversion was highly correlated with the Bronsted acid site of catalysts. MnFe/TNT catalysts have high NO conversion in the presence of SO₂ due to their high surface area and Bronsted acid site. Therefore, it could be considered as potential catalyst for low temperature SCR.

Keywords : Low temperature SCR, SO₂ poison, NO_x, Flue gas treatment, TNT support

誌謝

口試完的那一剎那，便感覺如釋重負！心想：身上的大石頭終於落下了！代表著兩年的碩班生活也告一段落了！很感謝我的指導教授 白曠綾老師對於我不論是做人處事方面或是學術論文上的教導，看著老師活得越來越年輕美麗，打從心裡敬佩老師，心想以後也要跟老師看齊！同時感謝口委張宗良老師、林育旨老師以及中鋼公司 楊其偉博士在口試時給予我寶貴的建議，使得本研究更佳完整。

回顧研究所兩年的燦爛時光，先感謝我的師父游老頭帶領我進入SCR的世界，教我如何做實驗以及解決問題，也很感謝你帶給實驗室這麼多歡樂！你說的“笑話”總是令我們笑得花枝亂綻！接著感謝亮毅ANIGI在我迷惘的時候，適時給予我意見；另外，由衷感謝MISAKI姐姐，對我來說你就像是我的親姐姐一樣，總是在我無助的時候安慰我，當我有困難時總是會及時的幫助我，生活上也很照顧我，也常常帶我到處吃香喝辣！感謝實驗室學弟妹，老頭、意雯以及我的徒兒LIKA，謝謝你幫我預熱觸媒、幫我記錄數據等等，也謝謝你那麼貼心，很照顧我這個大姐姐！謝謝詩婉這一年多來的照顧，熱心的你總是幫助我們許多事！另外，感謝陪我出國參加研討會的好夥伴們，宥禎學姐、黃瓜、阿鏡、姥姥、MOMO，大家一起出國玩的感覺真好！

Bai group的大家，跟你們一起生活的這兩年中，我們共同創造了好多美好的回憶，宜蘭的童玩節、內灣打漆彈、大環盃、慶生、實驗室尾牙、烤肉、快炒喝到掛、唱歌、健身、六福村，還有熱血的台東三鐵、高雄三鐵、宜蘭三鐵，一直到最近的阿里山之旅等等，謝謝你們帶來的歡樂與感動，讓我的研究所生活過得如此充實精彩！雖然要離開校園，往下一個里程碑邁進，但我相信我們還是可以如從前般一起完成大大小小的事。

最後，感謝我的家人，謝謝爸爸媽媽含辛茹苦的栽培我念到碩士學位，謝謝我妹和我兩弟弟這麼支持我，沒有你們也就沒有我，謝謝你們，我親愛的家人，這份小小的成就是屬於你們的！未來我會繼續努力，回饋你們、回饋社會！

劉思妤 謹於

中華民國一百零二年七月

目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章、前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	2
第二章、文獻回顧	4
2.1 氮氧化物 (NO _x)之來源與危害	4
2.1.1 NO _x 之來源.....	4
2.1.2 NO _x 對人體健康及生物之影響.....	5
2.1.3 NO _x 對環境之危害.....	6
2.2 選擇性觸媒還原法(SCR)簡介	7
2.2.1 SCR 原理.....	7
2.2.2 SCR 反應機制.....	7
2.2.3 SCR 擔體.....	8
2.3 影響 SCR 反應之因素	9

2.3.1 反應溫度	9
2.3.2 空間流速	10
2.3.3 NH ₃ /NO 注入比	11
2.3.4 氧氣濃度	11
2.3.5 水氣濃度	12
2.3.6 硫銨化物	13
2.3.7 觸媒表面酸性基	14
2.4 常見之觸媒製備方法	15
2.5 低溫 SCR 常用觸媒擔體	18
2.5.1 以氧化鋁與活性碳為觸媒擔體	18
2.5.2 以 TiO ₂ 為觸媒擔體	19
2.5.3 以 TNT 作為觸媒擔體	23
2.6 低溫 SCR 常用觸媒擔體-抗 SO ₂ 毒化	25
2.6.1 以氧化鋁與活性碳為觸媒擔體	25
2.6.2 以 TiO ₂ 為觸媒擔體	25
2.6.3 以 TNT 作為觸媒擔體	29
第三章、實驗方法與步驟	30
3.1 研究步驟與流程	30
3.2 實驗藥品及儀器設備	32
3.2.1 實驗藥品與氣體	32

3.2.2 實驗儀器設備	33
3.3 實驗方法	34
3.3.1 觸媒製備	34
3.3.2 觸媒效能測試 – SO ₂ 存在下之 SCR 脫硝反應.....	37
3.3.3 觸媒表面特性分析	40
3.3.4 氣體分析(NO/SO ₂ 分析儀).....	46
第四章、結果與討論	47
4.1 TiO ₂ 擔體觸媒	47
4.1.1 觸媒特性分析-TiO ₂ 擔體觸媒.....	47
4.1.1.1 BET 比表面積分析	47
4.1.1.2 XRD 晶體結構分析	49
4.1.1.3 SEM 表面型態分析	52
4.1.1.4 ICP 表面元素分析	54
4.1.1.5 NH ₃ -TPD 觸媒表面酸基分析	55
4.1.1.6 H ₂ -TPR 觸媒還原能力分析.....	58
4.1.1.7 FTIR 表面官能基分析.....	61
4.1.2 反應物穩定測試	62
4.1.3 觸媒活性測試-無 SO ₂ 存在下	63
4.1.3.1 未改質之觸媒擔體	63
4.1.3.2 Mn、Fe 金屬含量之影響.....	63

4.1.4	觸媒活性測試-於 SO ₂ 存在下	65
4.1.4.1	擔體之影響	65
4.1.4.2	鍛燒溫度之影響	67
4.1.5	觸媒活性測試	70
4.1.5.1	空間流速之影響	70
4.1.5.2	反應溫度之影響	71
4.1.5.3	[NO]/[NH ₃]注入比之影響	72
4.2	TNT 擔體觸媒	74
4.2.1	TNT 擔體之表面特性	74
4.2.1.1	BET 比表面積分析	74
4.2.1.2	XRD 表面晶相分析	76
4.2.1.3	SEM 表面形態分析	79
4.2.1.4	ICP 表面元素分析	81
4.2.1.5	NH ₃ -TPD 觸媒表面酸基分析	82
4.2.1.6	H ₂ -TPR 觸媒還原能力分析	85
4.2.1.7	FTIR 表面官能基分析	88
4.2.2	觸媒活性測試-於 SO ₂ 存在下	89
4.2.2.1	擔體之影響	89
4.2.2.2	鍛燒溫度之影響	91
4.2.3	觸媒活性測試	94

4.2.3.1	空間流速之影響	94
4.2.3.2	反應溫度之影響	95
4.2.3.3	[NO]/[NH ₃]注入比之影響	96
4.3	影響觸媒活性之原因分析.....	98
4.3.1	比表面積與 NH ₃ 脫附量之關係.....	98
4.3.2	比表面積與 NO 轉化率之關係.....	101
4.3.3	NH ₃ 脫附量與 NO 轉化率之關係.....	103
第五章、結論與建議		105
參考文獻.....		107



表 目 錄

表 2-1 NO _x 對人體健康及生物的影響	5
表 2-2 各觸媒製備方法之優缺點比較	17
表 2-3 以 TiO ₂ 作為擔體之低溫 SCR 相關研究文獻	22
表 2-4 以 TNT 作為擔體之低溫 SCR 相關研究文獻	24
表 2-5 以 TiO ₂ 作為擔體之低溫 SCR 之抗硫毒化相關研究文獻	28
表 3-1 deNO 之 SCR 反應實驗操作參數	38
表 4-1 擔體觸媒改值前後之比表面積特性分析	48
表 4-2 Mn、Fe 金屬氧化物之繞射訊號	50
表 4-3 觸媒表面金屬含量分析	54
表 4-4 各 TiO ₂ 擔體觸媒於各溫度區間之 NH ₃ 脫附量比較	57
表 4-5 三種 TiO ₂ 觸媒之 TPR 分析結果	59
表 4-6 TPR 文獻中金屬還原位置	60
表 4-7 TNT 觸媒改值前後之比表面積特性分析	75
表 4-8 觸媒表面金屬含量分析	81
表 4-9 各 TNT 擔體觸媒於各溫度區間之 NH ₃ 脫附量比較	84
表 4-10 三種 TNT 觸媒之 TPR 分析結果	86

圖目錄

圖 3-1 研究流程圖	31
圖 3-2 水熱法之 TNT 擔體製備流程	35
圖 3-3 共沉澱法之觸媒製備流程	36
圖 3-4 DeNO 之低溫 SCR 觸媒反應實驗系統示意圖	39
圖 4-1 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TiO(OH)觸媒於不同鍛燒溫度之 XRD 分析	50
圖 4-2 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /P25 觸媒於不同鍛燒溫度之 XRD 分析	51
圖 4-3 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /ST01 觸媒於不同鍛燒溫度之 XRD 分析	51
圖 4-4 TiO ₂ 擔體觸媒改質前後之 SEM 照相圖	53
圖 4-5 三種 TiO ₂ 觸媒於不同鍛燒溫度下之 NH ₃ -TPD 結果	56
圖 4-6 TiO ₂ 觸媒測試前後之 H ₂ -TPR 結果	60
圖 4-7 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /ST01 觸媒於不同測試條件下之 FTIR 結果	61
圖 4-8 NO 初始濃度穩定性試驗	62
圖 4-9 TiO(OH)擔體之觸媒活性測試	64
圖 4-10 不同 Mn、Fe 金屬含量之 NO 轉化效率	64
圖 4-11 不同擔體對於 NO 轉化效率之影響	66
圖 4-12 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TiO(OH)觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響	68
圖 4-13 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /P25 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響	68
圖 4-14 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /ST01 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響	69
圖 4-15 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /ST01 觸媒於不同空間流速下其 NO 轉化效率之影響	71

圖 4-16 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /ST01 觸媒於不同反應溫度下其 NO 轉化效率之影響	72
圖 4-17 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /ST01 觸媒於不同[NO]/[NH ₃]注入比下其 NO 轉化率之影響	73
圖 4-18 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-TiO(OH)觸媒於不同鍛燒溫度之 XRD 分析.....	77
圖 4-19 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-P25 觸媒於不同鍛燒溫度之 XRD 分析	77
圖 4-20 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-ST01 觸媒於不同鍛燒溫度之 XRD 分析.....	78
圖 4-21 TNT 擔體觸媒改質前後之 SEM 照相圖	80
圖 4-22 三種 TNT 觸媒於不同鍛燒溫度下之 NH ₃ -TPD 結果	83
圖 4-23 TNT 觸媒測試前後之 H ₂ -TPR 結果.....	87
圖 4-24 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-TO(OH)觸媒於不同測試條件下之 FTIR 結果	88
圖 4-25 不同 TNT 擔體對於 NO 轉化效率之影響.....	90
圖 4-26 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-TiO(OH)觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化率之影響 ..	92
圖 4-27 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-P25 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響.....	92
圖 4-28 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-ST01 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響 .	93
圖 4-29 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-TiO(OH)觸媒於不同空間流速下其 NO 轉化率之影響 ..	95
圖 4-30 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-TO(OH)觸媒於不同反應溫度下其 NO 轉化率之影響 ...	96
圖 4-31 Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-TiO(OH)觸媒於不同[NO]/[NH ₃]注入比下其 NO 轉化率之 影響.....	97
圖 4-32 未經測試之 TiO ₂ 與 TNT 觸媒其比表面積與 NH ₃ 脫附量(於溫度區間為 100-500°C)之相關性	99
圖 4-33 未經測試之 TiO ₂ 與 TNT 觸媒其比表面積與 NH ₃ 脫附量(於溫度區間為 501-900°C)之相關性	99

圖 4-34 未經測試之 TiO_2 與 TNT 觸媒其比表面積與 NH_3 脫附總量(於溫度區間為 100-900°C)之相關性..... 100

圖 4-35 MnFe/TiO_2 與 MnFe/TNT 觸媒其比表面積與 NO 轉化率(未通入 SO_2)之相關性..... 102

圖 4-36 MnFe/TiO_2 與 MnFe/TNT 觸媒其比表面積與 NO 轉化率(通入 SO_2 5 小時後)之相關性..... 102

圖 4-37 MnFe/TiO_2 與 MnFe/TNT 觸媒其 NH_3 脫附量(於溫度區間為 100-500°C) 與 NO 轉化率(未通入 SO_2)之相關性..... 104

圖 4-38 MnFe/TiO_2 與 MnFe/TNT 觸媒其 NH_3 脫附量(於溫度區間為 100-500°C) 與 NO 轉化率(通入 SO_2 5 小時後)之相關性..... 104



第一章、前言

1.1 研究緣起

氮氧化物 (NO_x-NO、NO₂、N₂O) 是造成空氣污染主要來源之一，其中，95% NO_x 中有 49% 來自移動污染源，46% 來自固定污染源(Schneider et al. 1994)，氮氧化物會造成光化學煙霧(Photochemical smog)、酸雨、臭氧層破洞以及溫室效應等環境問題(Bosch et al. 1988)。近年來，觸媒催化技術(catalytic technology)由於低成本及高效率之優點被廣泛應用，而目前最廣泛用於處理氮氧化物方法之一為選擇性觸媒還原法(Selective catalytic reduction, 簡稱 SCR)。SCR 反應是利用 NH₃ 作為還原劑，將其與 NO 以一比一之注入比注入系統中充分混合後，經觸媒催化，於有氧情況下將 NO 還原成 N₂ 以及 H₂O，其反應式為 $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。傳統上以 WO₃/V₂O₅/TiO₂ 或是 MoO₃/V₂O₅/TiO₂ 觸媒為主要使用觸媒，此觸媒雖具有良好之抗硫化能力，然而其操作溫度範圍過於狹窄(300-400°C) (Byrne et al. 1992)，倘若煙道廢氣經除塵及脫硫設備處理後，則 SCR 入口端之廢氣溫度勢必降至 150°C 以下，因此欲行 SCR 處理，則須消耗大量能源使反應溫度提升至最佳處理狀態，且煙道廢氣經脫硫設備處理後尚存有低濃度之 SO₂，易造成觸媒失活(deactivation)。因為觸媒毒化問題仍是不容忽視，故若能發展低溫 SCR 觸媒，並具有良好之抗硫化能力，使 SCR 脫硝還原反應可於 150°C 以下順利發生，可顯著降低 SCR 之耗能與操作成本。

近幾年對於低溫 SCR 觸媒的研發有顯著的發展，低溫 SCR 意指於溫度範圍 80~260°C 下進行選擇性觸媒還原反應(Jiang et al. 2009)，於 SCR 觸媒之擔體研究上，氧化鋁及活性碳因具有金屬表面酸鹼度之特性、高比表面積及高化學穩定性等優點，為常用之 SCR 觸媒擔體(Jin et al. 2010)，以氧化鋁及活性碳為擔體之 SCR 觸媒，雖於無 SO₂ 之影響下具有高 NO 之轉化效率，但對於抵抗 SO₂ 毒化之能力仍嫌不足。TiO₂ 因其表面具有路易斯

酸基及對硫毒化有較高忍耐性等優點，為現今常用之低溫 SCR 觸媒擔體。

錳氧化物因具有不同型態之晶格氧(labile oxygen)，且研究顯示無晶型態(amorphous)之錳氧化物於低溫 SCR 反應下具有良好之活性，因此被廣泛應用於低溫 SCR 觸媒上(Wallin et al. 2004；Kijlstra et al. 1997)。另外，Park et al. (2001)研究指出，煙道廢氣經脫硫設備處理後尚存有低濃度之 SO_2 ， SO_2 會與金屬以及 NH_3 結合形成金屬硫酸鹽類(metal sulfate)與硫銨化物(ammonia sulfate)，此鹽類易佔據觸媒表面活性位置，進而抑制觸媒活性，造成觸媒失活。 Mn/TiO_2 觸媒雖於低溫 SCR 反應下具有良好之 NO 轉化率及 N_2 選擇性，但對於抵抗 SO_2 之能力稍嫌不足；故有學者摻雜 Fe 金屬於 Mn/TiO_2 觸媒上，除了增加觸媒之比表面積外，也提升 Mn 金屬於觸媒表面之分散性，進而提高觸媒表面之活性，降低硫銨化物形成之速率，故可提升觸媒抵抗硫毒化之能力。

現今研究低溫 SCR 脫硝的文獻中，觸媒擔體部分大多研究 TiO_2 ，而關於奈米鈦管(TNT, Titanium nanotube)作為低溫 SCR 擔體部分則較少學者作相關之研究(Wang et al. 2011；Yao et al. 2011)。 TNT 觸媒具有高比表面積及高活性之優點，倘若能將活性金屬擔載於 TNT 表面製成低溫 SCR 觸媒，便可增加觸媒活性，故可獲得較高之 NO 轉化率且觸媒不易受硫銨化物之影響。

1.2 研究目的

綜觀近幾年研究低溫 SCR 脫硝之文獻中，以 TNT 作為 SCR 觸媒擔體且用於脫硝抗 SO_2 毒化之文獻不多，且大多使用 Degussa P25 作為 TNT 前驅物，較少學者探討不同前驅物製成之 TNT 其對於 SCR 反應之影響，於活性金屬部分，文獻大多使用單一金屬(列如： Mn 、 Ce 、 Cu)，較少使用雙金屬觸媒；另一方面，低溫 SCR 反應大多學者探討 SO_2 毒化之機制以及於不同條件下對於 NO 轉化率之影響，較少學者針對不同擔體觸媒其比表面

積與酸性基之間關係作探討。故本研究將比較 TiO_2 及 TNT 兩種擔體觸媒對於低溫 SCR 反應之影響，並將雙金屬擔載於 TiO_2 及 TNT 擔體上，探討其 NO 轉化率之影響以及探討觸媒比表面積與酸性基之間關係。

本研究規劃以 NO 作為主要目標污染物，以 NH_3 作為還原劑，以 Mn、Fe 雙金屬為主要之活性金屬，擔體方面將探討三種不同之 TiO_2 擔體 ($\text{TiO}(\text{OH})$ 、Degussa P25、ST01) 以及三種不同之 TNT 擔體 (TNT- $\text{TiO}(\text{OH})$ 、TNT-P25、TNT-ST01)；並建立一套以實場煙道廢氣濃度條件模擬低溫 SCR 反應系統，以了解觸媒對於 NO 轉化效率之影響。

本研究目的如下：

1. 以水熱法製備 TNT 擔體，再以共沉澱法製備低溫 SCR 觸媒，並將 Mn、Fe 金屬分別擔載於 $\text{TiO}(\text{OH})$ 、Degussa P25、ST01 及自製 TNT 等擔體上，探討 MnFe/ TiO_2 與 MnFe/TNT 觸媒對於低溫 SCR 反應之影響。
2. 本研究以實場煙道廢氣濃度條件模擬低溫 SCR 反應系統，以 NO 為主要污染物，注入固定濃度 NH_3 做為還原劑，反應溫度為 150°C ，探討於低溫 SCR 反應中，MnFe/ TiO_2 與 MnFe/TNT 觸媒於 SO_2 存在下之 NO 轉化效率。
3. 本研究藉由不同分析技術如 XRD、BET、FTIR、ICP、SEM、 NH_3 -TPD、 H_2 -TPR、FTIR 等，探討 MnFe/ TiO_2 與 MnFe/TNT 觸媒其物化特性，並分析低溫 SCR 觸媒脫硝前後之特性。
4. 觸媒活性影響因子探討。本研究將針對 MnFe/ TiO_2 與 MnFe/TNT 觸媒其比表面積與酸性基之間關係作探討；另外，將探討比表面積與酸性基分別對於觸媒活性之影響。

第二章、文獻回顧

2.1 氮氧化物 (NO_x)之來源與危害

2.1.1 NO_x 之來源

氮氧化物(NO_x)為 NO、NO₂ 之總稱，為空氣污染主要來源之一，會造成光化學煙霧(Photochemical smog)、酸雨、臭氧層破洞以及溫室效應等環境問題(Bosch et al. 1988)。其 NO_x 主要來源中有 49% 來自移動污染源，46% 來自固定污染源，固定污染源為石化燃料、天然氣、煤炭燃燒等；移動污染源為汽機車排放等。機動車輛、火力電廠及工廠鍋爐之燃料在高溫燃燒時，由於燃料中氮化物與空氣中過量之氮氣與氧氣反應生成 NO_x，溫度越高時越容易產生。燃燒產生的 NO_x，主要是 NO，只有一部分被氧化為 NO₂，一般假定為燃燒產生的 NO_x 中 NO 佔 90% 以上(Schneider et al. 1994)。

NO_x 於燃燒過程中之形成機制，主要可分為三種：

1. 燃料型(Fuel NO_x)：指燃料中之有機氮反應而形成 HCN，再進一步氧化形成 NO。其受 A/F 值、燃料中之氮濃度以及燃料與氧氣混和情形所影響。
2. 溫度型(Thermal NO_x)：指燃燒過程空氣中的 N₂ 於高溫下與氧氣 反應而形成之 NO_x。
3. 瞬間型(Prompt NO_x)：指燃料中 HCs 與氮氣反應而形成 HCN 與 N，再進一步氧化而形成 NO_x。

2.1.2 NO_x 對人體健康及生物之影響

NO 易與血紅素快速結合，影響其正常的功能，如果吸入濃度過高時，會造成體內缺氧、中樞神經機能減退及中風等影響。NO₂ 比 NO 較具毒性及刺激性，對眼睛、鼻和肺會產生刺激性，降低抵抗力使呼吸道易受感染，且對肝、腎、神經及智力有一定之損害。來自汽機車排放的污染物有氮氧化物(NO、NO₂)、硫氧化物(SO_x)及硫氫化物 (H₂S)，它們在大氣中遇水滴便形成酸雨，酸雨會傷害植物，而且酸雨如果附著在微粒，曾經呼吸進入肺，而刺激呼吸道，導致慢性的肺部疾病。表 2-1 為 NO_x 對人體健康及生物的影響(環保署-空氣品質管理)。

表 2-1 NO_x 對人體健康及生物的影響(環保署-空氣品質管理)

NO _x 濃度(ppm)	影響狀況
0.5	連續 3-12 月，患支氣管炎部位有肺氣腫出現
1.0	聞到臭味
2.5	超過 7 小時，西紅柿、植物等作物葉子變白
5.0	聞到強烈臭味
50	一分鐘之內，人的呼吸異常、鼻子受刺激
80	35 分鐘引起胸痛
100-150	人在 30-60 分鐘就因肺氣腫而死亡

2.1.3 NO_x 對環境之危害

經由石化燃料燃燒、天然氣、煤炭、汽機車排放所產生之 NO_x 會造成光化學煙霧(Photochemical smog)、酸雨及溫室效應等環境問題。溫室效應會使全球氣溫節節上升，其所造成的氣候改變，例如氣溫上升會使冰山融化、海面上升、陸地面積減少。若是溫室效應氣體濃度不斷增加，則將使地表溫度增加，進而導致氣候的變化，使北半球冬季將縮短，並更冷更濕，而夏季則變長且更乾更熱。全球雨量每年將會減少，各地區降水型態將會改變。海水變暖、海平面將於 2100 年上升 15-95 公分，導致低窪地區海水倒灌，全世界三分之一居住於海岸邊緣的人口將遭受威脅。並且改變地區資源分佈，導致糧食、水源、漁獲量等的供應不平衡，引發國際間之經濟、社會問題。

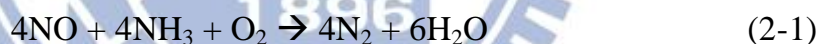
造成雨水酸化之污染物質有 SO₂、NO_x、HCl、有機酸等。二氧化硫(SO₂)主要來源為燃料之燃燒，如燃煤或燃油之火力電廠，其次為工業生產程序之排放，如煉油廠、精煉廠、硫酸工廠等。氮氧化物(NO_x)為高溫燃燒下之產物，其來源有燃料之燃燒，如：燃煤與燃油之火力電廠、交通工具之排氣、工業生產程序以及閃電。酸雨因 pH 小於 5.0 以下，造成土壤、岩石中的有毒金屬元素溶解，流入河川或湖泊，嚴重時使得魚類大量死亡。水生植物和以河川酸化水質灌溉的農作物，因累積有毒金屬，將經由食物鏈進入人體，影響人類的健康。湖泊酸化後，可能使生態系改變，甚至湖中生物死亡，生態系活動因而無法進行，最後變成死湖。酸雨會腐蝕建築物、公共設施、古蹟和金屬物質，造成人類經濟、財物及文化遺產的損失(環保署-空氣品質管理)。

2.2 選擇性觸媒還原法(SCR)簡介

觸媒催化技術(catalytic technology)由於低成本及高效率之優點被廣泛應用，而目前最廣泛用於處理氮氧化物方法之一為選擇性觸媒還原法(Selective catalytic reduction, 簡稱 SCR)，在眾多之 NO_x 處理技術上，其對於 NO_x 有最高的去除效率，理論上可達 85% 以上，目前 SCR 技術已為一商業化脫硝技術，廣為日本、歐洲和澳洲所使用。

2.2.1 SCR 原理

選擇性觸媒還原法(SCR)之基本原理，是利用 NH₃ 為還原劑，將其以一定比例注入至系統當中(通常 NO_x/NH₃=1:1)，與欲處理之廢氣充分混合，於充足之氧氣情況下(約需 1% 以上)，經過觸媒之催化還原作用，將 NO_x 還原成無害之 N₂ 及 H₂O 氣體，因為在觸媒作用之下，NH₃ 主要只選擇與 NO_x 反應，故被稱之為選擇性觸媒還原法，其主要的化學反應式為 (Bore et al.1990)：



其中又以(2-1)式為主要反應式。

2.2.2 SCR 反應機制

SCR 物理化學反應機制多依照下列步驟進行，分別為(Bosch, 1988)：

1. 反應物通過層流邊界層，擴散至催化外表面。
2. 通過微孔，向催化劑內部擴散。
3. 吸附於催化劑表面。

4. 在催化劑表面產生化學反應。
5. 生成物自催化劑表面脫附。
6. 自內部向外表面擴散至流場。

SCR 脫硝反應機制有以下兩種不同的形式(吳東儒, 2000)：

1. Langmuir-Hinshelwood Mechanism：速率限制步驟是化學吸附物質間的反應，而非吸附或脫附的步驟，亦即吸附平衡在任何時間已達到，也就是 NO 分子被吸附到觸媒表面，然後與被吸附的 NH₃ 分子進行反應。
2. Rideal-Eley Mechanism：速率限制步驟為吸附物質與來自流體分子間的反應，亦即一為吸附分子與另一個已吸附的分子發生反應，於 SCR 反應中也就是氣相的 NO 分子與被吸附的 NH₃ 分子產生反應。

Takagi et al. (1976) 認為 NO 先被氧化成 NO₂ 並且吸附在觸媒上，然後再與被吸附的 NH₃/NH₄⁺ 反應形成 N₂ 與 H₂O，此為 Langmuir- Hinshelwood Mechanism；但此種假設已被 Miyamoto et al. (1979) 及 Inomata et al. (1980) 研究認為不能應用於工業程序上之稀濃度反應，而提出應以 Rideal-Eley Mechanism 形式進行。

Inomata et al. (1980) 以 TPD (Temperature program desorption) 對 V₂O₅ 觸媒做測試，由結果顯示 NH₃ 為強吸附而 NO 為弱吸附，故證實在稀濃度及短滯留時間的系統下是屬於 Rideal-Eley Mechanism。

2.2.3 SCR 擔體

傳統常用之觸媒包括金屬類(Pt 等貴金屬)，金屬氧化物(Al₂O₃、TiO₂、V₂O₅)或是沸石，其中又以 WO₃/V₂O₅/ TiO₂ 或是 MoO₃/V₂O₅/ TiO₂ 觸媒為

主要使用觸媒，其具有良好之抗硫化能力，將其塗佈於柱狀式之平板或蜂巢狀結構上，而此形式的反應器有接觸面積大與壓降小之優點，故非常適合在處理大量廢氣時使用，另外此種型式的反應器也有溫度控制容易的優點(Bosch et al. 1988；Boer et al. 1990)。

常用於選擇性還原技術之觸媒，大多需要具備活性高、抗毒化特性佳、強度高、適用溫度範圍廣、價格便宜等特性(賴正昕等, 1996)。而一般工業上大多選擇 TiO_2 做為擔體， TiO_2 因其表面具有路易士酸基、高熱穩定性及對硫毒化有較高忍耐性等優點，為現今常用之低溫 SCR 觸媒擔體(Busca et al. 1998)。

2.3 影響 SCR 反應之因素

2.3.1 反應溫度

對於 SCR 反應來說，通常觸媒的活性會隨著溫度升高而越佳，而到達效率最高點之後，效率反而會隨溫度升高而降低 (Chen et al. 2010；Yu et al. 2010)。Liu et al. (2012) 探討不同反應溫度對於 SCR 反應之影響，以 Ce/TiO_2 觸媒進行測試，溫度範圍為 $150\sim 500^\circ\text{C}$ ，於無 SO_2 影響下，其結果顯示 NO 轉化率隨著反應溫度的上升而大幅提升至 100%，當溫度超過 350°C 後，NO 轉化率便急速下降，於反應溫度為 500°C 下其 NO 轉化率僅 50%。Tsai et al. (2004) 探討不同擔體於不同反應溫度對於 SCR 反應之影響，以 $\text{Cu}(1\text{wt}\%)/\text{TNT}$ 、 $\text{Cu}(1\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ 觸媒進行測試，溫度範圍為 $100\sim 400^\circ\text{C}$ ，於無 SO_2 影響下，其結果顯示 NO 轉化率隨著反應溫度的上升而大幅提升，於反應溫度為 300°C 時， $\text{Cu}(1\text{wt}\%)/\text{TNT}$ 、 $\text{Cu}(1\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ 觸媒其 NO 轉化率分別為 70% 與 50%，當溫度超過 300°C 後，NO 轉化率便急速下降，於反應溫度為 400°C 下其 NO 轉化率為 50% 與 20%。

SCR 反應之最佳操作溫度在 250°C~400°C，然而近幾年來由於經濟效益等因素考量，逐漸著重於低溫 SCR 反應，低溫 SCR 意指於溫度範圍 80~260°C 下進行選擇性觸媒還原反應(Jiang et al. 2009)，於此溫度區段中觸媒之活性不易提升，且 SO₂ 與 NH₃ 在較低溫下較易形成硫銨化物進而毒化觸媒，故現今大多學者著重於低溫 SCR 觸媒之開發。

2.3.2 空間流速

氣體於觸媒床體停留時間之長短，一般以空間流速 (gas hourly space velocity, GHSV) 或 W/F 比值表示之，其方程式如式 2-3 及 2-4 所示 (Fogler, 1999)。

$$\text{GHSV} = \frac{\text{volumetric flow rate of the gas at STP}}{\text{bed volume}} \quad (2-3)$$

$$\frac{W}{F} \text{ ratio} = \frac{\text{catalyst weight}}{\text{volumetric flow rate of the gas}} \quad (2-4)$$

空間速度值越小或 W/F 比值越大，代表氣體於觸媒床體停留之時間越長，反應越完全，其 NO 之轉化效率越佳。Smirniotis et al.(2001) 探討不同空間流速對 SCR 反應之影響，以 Mn(20wt%)/Hombikat TiO₂ 觸媒進行測試，反應溫度為 140°C，於無 SO₂ 影響下，其結果顯示當空間流速由 12,000 h⁻¹ 上升至 36,000h⁻¹，NO 轉化率由 100% 下降至 60%。Qi et al. (2003) 探討不同空間流速對 SCR 反應之影響，以 Mn(10wt%)Fe(10wt%)/ TiO₂ 觸媒進行測試，反應溫度為 150°C，於無 SO₂ 影響下，其結果顯示當空間流速由 15,000 h⁻¹ 上升至 30,000h⁻¹，NO 轉化率由 100% 下降至 70%。Wu et al. (2007) 探討不同空間流速對 SCR 反應之影響，以 Mn/TiO₂ 觸媒進行測試，反應溫度為 150°C，於無 SO₂ 影響下，其結果顯示當空間流速由 25,000 h⁻¹ 上升至 50,000h⁻¹，NO 轉化率由 95% 下降至 90%。

2.3.3 NH₃/NO 注入比

一般來說 NO 與 NH₃ 之反應莫耳比約為 1:1 為最佳比例，若 NH₃ 量太多會有洩漏(NH₃ slip)的問題，且在較高溫時可能會轉而產生 NO 氣體。Yao et al. (2011) 探討不同[NO]/[NH₃]注入比對於 SCR 反應之影響，以 Mn/TNT 觸媒進行測試，反應溫度為 180°C，氧氣濃度為 3%，於無 SO₂ 影響下，其結果顯示，當[NO]/[NH₃]注入比為 1:0.6 時，NO 轉化率僅有 46%；當[NO]/[NH₃]注入比由 1:1 上升至 1:1.2 時，NO 轉化率由 65% 大幅提升至 95%。另外，Wu et al. (2007) 也探討不同[NO]/[NH₃]注入比對於 SCR 反應之影響，以 Mn/TiO₂ 觸媒進行測試，反應溫度為 150°C，於無 SO₂ 影響下，其結果顯示，NO 轉化率隨著 [NO]/[NH₃]注入比的提高而大幅上升，然而當 NH₃ 濃度過量時(此為 1:1.2 以後)，NO 轉化率則保持不變，並探討 NH₃ 於 SCR 反應中扮演的角色為何，結論為 NH₃ 會先吸附在觸媒表面，爾後轉變為 amine group (R-NH₂)，再與 NO 進行反應，當 NH₃ 濃度太低時，觸媒表面還有多餘的吸附位置可以讓 NH₃ 吸附上去，故此時增加 NH₃ 濃度則有助於 NO 與 NH₃ 反應；然而當 NH₃ 濃度過量時，觸媒表面之吸附位置有限，故此時增加 NH₃ 濃度，再多的 NH₃ 也無法吸附在觸媒表面，故 NO 轉化率便不會隨著 NH₃ 濃度的提高而上升。

2.3.4 氧氣濃度

於 SCR 反應中，不可或缺的便是氧氣，氧氣提供重要的氧化還原作用，Chen et al. (2010) 探討不同濃度氧氣(0-6%)下，脫硝效率之變化，發現從無氧到有氧的樣品效率急遽上升，而到氧氣濃度 2% 以後的效率都維持一致。Wu et al. (2007) 探討不同氧氣濃度對於 SCR 反應之影響，以 Mn/TiO₂ 觸媒進行測試，反應溫度為 150°C，於無 SO₂ 影響下，其結果顯示，在無氧之情況下，僅有 10% 之 NO 轉化率，當氧氣濃度 0% 上升至 1%

時，NO 轉化率由 10% 提升至 78%，NO 轉化率隨著氧氣濃度的上升而大幅提升，當氧氣濃度高於 3%，NO 轉化率則保持不變。

2.3.5 水氣濃度

水分子佔據觸媒表面活性位置(active sites)，使反應之活性位置減少，與 NO、NH₃ 競爭吸附位置，進而抑制觸媒活性，造成觸媒失活。Shen et al. (2010) 探討水氣濃度對於 SCR 反應之影響，以 MnCe/TiO₂、MnCeFe/TiO₂ 觸媒進行測試，GHSV=50,000h⁻¹，反應溫度為 140°C，氧氣濃度為 3%，水氣濃度為 3%，於無 SO₂ 影響下，其結果顯示，未通入水氣前 MnCe/TiO₂、MnCeFe/TiO₂ 觸媒其 NO 轉化率分別為約 85% 與 70%，水氣通入 4 小時後，MnCeFe/TiO₂ 觸媒其 NO 轉化率由 85% 下降至 70%，MnCe/TiO₂ 其 NO 轉化率由 70% 大幅下降至 55%，關掉水氣半小時後，兩種觸媒其 NO 轉化率分別漸漸上升至 80% 與 70%。另外，Yao et al. (2011) 探討水氣濃度對於 SCR 反應之影響，以 Mn(5%)/TNT 觸媒進行測試，GHSV=23613h⁻¹，反應溫度為 180°C，氧氣濃度為 3%，水氣濃度為 4%，於無 SO₂ 影響下，其結果顯示，未通入水氣以前，NO 轉化率約 95%，水氣於反應 4 小時後通入，經過 9 小時測試後，其 NO 轉化率由 95% 大幅下降至 48%，關掉水氣 10 小時後，NO 轉化率漸漸上升至 90%；另一方面，也探討不同溫度下之水氣影響，其結果顯示於高溫下水氣影響較小，根據吸附理論，吸附於觸媒表面之水分子數量會隨著反應溫度的降低而隨之升高，導致觸媒有效之活性位置減少，進而影響觸媒反應活性(Huang et al. 2008)。

2.3.6 硫銨化物

欲行低溫 SCR 反應，勢必考慮煙道廢氣經脫硫設備處理後，仍存在低濃度之 SO_2 會與觸媒金屬以及 NH_3 結合，形成金屬硫酸鹽類(metal sulfate)與硫銨化物(ammonia sulfate)，此鹽類易佔據觸媒表面活性位置，使反應之活性位置減少，進而抑制觸媒活性，造成觸媒失活(Park et al. 2001)，將此現象歸納為觸媒之硫化毒化現象(SO_2 poisoning)。(Bartholomew, 2001；Forzatti et al. 1999)

Yao et al. (2011) 探討 SO_2 對於 SCR 反應之影響，以 MnO_x (5%) /TNT 觸媒進行測試， $\text{GHSV}=23,613\text{h}^{-1}$ ，反應溫度為 180°C ，氧氣濃度為 3%， $[\text{SO}_2]=600\text{ppm}$ ，其結果顯示，經過 1 小時測試後，其 NO 轉化率由 95% 大幅下降至 65%。Tong et al. (2012) 探討 SO_2 對於 SCR 反應之影響，以 Mn-Ce/TNT 觸媒進行測試， $\text{GHSV}=5,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度為 170°C ，氧氣濃度為 6%， $[\text{SO}_2]=200\text{ppm}$ ，其結果顯示，經過 9 小時測試後，其 NO 轉化率由 100% 大幅下降至 45%；並探討水氣與 SO_2 對於 SCR 反應之影響，水氣濃度為 10%，其結果顯示，經過 9 小時測試後，其 NO 轉化率由 100% 大幅下降至 55%。Liu et al. (2011) 曾針對 SO_2 於 SCR 反應中扮演之角色進行探討，使用之觸媒為 Fe/ TiO_x ，發現於 SO_2 存在下，其 NO 轉化效率下降，由 BET 分析結果顯示，比表面積與孔洞體積之下降應為觸媒活性降低之主因，透過 XRD, XPS, FTIR 等進行分析，發現在 Fe 金屬之表面硫銨化物是以二配位的方式鍵結上去，Bronsted 酸性基及 Lewis 酸性基之數量皆增加許多，使得 NH_3 吸附於觸媒表面上的能力增強，但是 NO 吸附能力卻因為表面硫化物造成之強酸基而受到阻斷。

2.3.7 觸媒表面酸性基

SCR 反應效率的好壞取決於觸媒氧化還原之活性，而其活性與觸媒表面活性基多寡有關。表面酸性基(acid side)包括 Lewis 酸性基與 Bronsted 酸性基。Lewis 酸性基定義為：傾向接受一對電子；Bronsted 酸性基定義為：傾向提供一個 H^+ 質子。

本研究群曾針對鈳鈦系觸媒之酸性基於 SCR 觸媒上所扮演之角色進行探討(Lin and Bai, 2003)，其研究結果發現在典型的 SCR 操作溫度下，Bronsted 酸性基和 Lewis 酸性基共同存在於鈳鈦觸媒上，其中 Lewis 酸性基主要呈現在 TiO_2 擔體上，而 Bronsted 酸性基則是由表面金屬 V_2O_5 所貢獻，也因此 Bronsted 酸性基強度隨金屬鈳含量多寡而增強或減弱。

黃國華, (2010) 統整表面酸性基之文獻 (Topsoe, 1991 ; Ramis et al. 1990 ; Jin et al. 2010 ; Zhu et al. 2010)，得出結論如下：

1. 低催化溫度下($< 200^{\circ}C$)，Lewis 酸性基為主要反應之活性基。
2. 高催化溫度下($> 200^{\circ}C$)，Bronsted 酸性基為主要反應之活性基。
3. 表面酸性基主要作用機制，首先吸附 NH_3 ，而因活性基之特性可形成 NH_2 及 NH_4^+ ，再跟吸附在觸媒表面的 NO_2 及 H_2O 形成中間產物 NH_4NO_2/NH_4NO_3 ，最後分解而成 N_2 及 H_2O 。

2.4 常見之觸媒製備方法

1. 含浸法

含浸法為最簡易之觸媒製備方法，首先將均質或非均相之固體觸媒(金屬氧化物)溶於特定溶液中，接續將載體與此溶液進行混合，最後將載體烘乾即可；其中烘乾溫度、溶液濃度及載體接觸過程中溶液的攪拌等條件皆會影響觸媒反應的活性，故其操作條件皆必須加以考量之(游焜竣，2008)。

2. 溶膠凝膠法

溶膠凝膠法廣泛應用於金屬氧化物奈米微粒之製備，前驅物用金屬醇鹽或非醇鹽皆可。溶膠凝膠法是將醇鹽溶解於有機溶劑中，再加入蒸餾水使醇鹽進行水解、縮合反應形成溶膠，而後隨著水的蒸發轉變為凝膠，再於低溫中乾燥得到疏鬆的乾凝膠，或進行高溫鍛燒處理以得到奈米粉體或薄膜之方法。溶膠凝膠法是利用液體般的溶膠流動性成形後，不喪失溶膠之高均質性，固體化後形成凝膠狀態。優點是所製得的粉體粒徑小、純度高且化學均勻性良好；缺點則為前趨物(precursor)原料價格高、有機溶劑有毒性以及高溫熱處理下會使顆粒快速團聚等(楊思明，2005)。

3. 化學沉澱法

化學沉澱法為最常使用之液相製備粉體之方法，此方法可以在工業上大量生產各種粉末，且具有粒子微細且成份均勻之優點。化學沉澱法是先選擇一種或多種適當的溶劑，在適當的溫度、壓力、濃度、氣氛及固定酸鹼性下，將所要的成分溶於溶劑中攪拌均勻，使反應物以離子的型態存在於溶液中，接著再將混合好的溶液加入沉澱劑(例如：氨水)並調整 pH 值，使溶液中的陽離子因為達過飽和的狀態而沉澱下來。若陽離子的數目不只一種，且加入沉澱劑時同時或相近時間內沉澱出來，此種方式謂之為共沉(Coprecipitation)。

在準備溶液時，必須考慮各個離子的溶解度(Solubility)與溶解度積(Solubility product)。酸鹼值(pH 值)在化學共沉法中是一項重要的反應參數。化學沉澱法常藉由提升溶液之 pH 值使溶液中之陽離子濃度與 $[\text{OH}^-]$ 之乘積大於化合物的溶解度積(K_{sp} 值)，藉此使溶液中的陽離子以氫氧化物形式沉澱下來。因此需要將沉澱物經高溫鍛燒使其轉換成氧化物。由於沉澱物為氫氧化物或金屬鹽類，分子間大多以氫鍵鍵結，所以沉澱物的凝聚現象極為嚴重，因此大多利用沉澱後處理來改善沉澱物的凝聚程度(姚王謙，2004)。

4.水熱法

水熱法是指在一密封的壓力容器中，以水作為溶劑，製備奈米材料的一種方法。一般而言，在常溫常壓環境中不易氧化的物質，會因水熱法中高溫-高壓的環境而進行快速的氧化反應。水熱法製備的粉體一般具有：粒徑小、分佈均勻、顆粒團聚輕及可連續生產、原料便宜、易得到適合化學計量比的奈米氧化物粉體之優點，且無須進行高溫鍛燒處理，可避免晶粒的長大及引入雜質、缺陷等困擾，其所製得的粉體一般具有高的燒結活性(楊思明，2005)。

綜合上述 4 種觸媒製備之優缺點比較，如表 2-2 所示，含浸法雖製成簡單，但得到之粉體大小較不均勻；溶膠凝膠法雖可得均勻之粉體，但其製備時間過長以及原料成本過高，而水熱法可大量生產以及免鍛燒之優點，化學沉澱法具有製成簡單且可得到均勻的粉體，故本研究選擇以水熱法製備 TNT 擔體，再以共沉澱法將 Mn、Fe 金屬摻雜於擔體上。

表 2-2 各觸媒製備方法之優缺點比較(楊脩生，2002)

觸媒合成方法	優點	缺點
含浸法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 製成簡單 2. 製造成本低 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 粉體容易聚集 2. 粒徑分布不均
溶膠凝膠法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 均勻性佳 2. 粉末顆粒較細 3. 可於低溫下製倍 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 原料成本高 2. 製備時間較長 3. 容易殘留小孔
化學沉澱法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 製成簡單 2. 製造成本低 3. 獲得粉體均勻 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 可能又有不純物 2. 粒體易團聚
水熱法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 製成簡單 2. 可由水熱溫度控制 粒子大小 3. 不須經過鍛燒過程 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 水熱所需能量過高 2. 製造成本較高 3. 水熱時間過長易造 成粒子聚集

2.5 低溫 SCR 常用觸媒擔體

2.5.1 以氧化鋁與活性碳為觸媒擔體

近幾年，對於低溫 SCR 觸媒的研發有顯著的發展，低溫 SCR 意指於溫度範圍 80~260°C 下進行選擇性觸媒還原反應，於 SCR 觸媒之擔體研究上，氧化鋁(Al_2O_3)及因具有金屬表面酸鹼度之特性、高比表面積及高化學穩定性等優點，為常用之 SCR 觸媒擔體(Jin et al. 2010)。Xie et al. (2004)以含浸法製備 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒進行低溫脫硝測試，於空間流速為 $14,000\text{h}^{-1}$ 下，反應溫度為 200°C 及 250°C，NO 轉化效率分別為 55% 及 90%。Boyano et al. (2009)以含浸法製備 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒進行低溫脫硝測試，於空間流速為 $34,000\text{h}^{-1}$ 下，反應溫度為 150°C 及 250°C，NO 轉化效率分別為 58% 及 68%。也有學者將 Mn、Ce 金屬擔載於 Al_2O_3 擔體上，藉以提升低溫 SCR 脫硝效率，Shen et al. (2009)以含浸法製備 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒進行低溫脫硝測試，於空間流速為 $3,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度為 200°C 下，其 NO 轉化效率為 83%。另外，Jin et al. (2010)以含浸法製備 Mn-Ce/ Al_2O_3 觸媒進行低溫脫硝測試，於空間流速為 $120,000\text{h}^{-1}$ 下，反應溫度為 150°C 及 220°C，其 NO 轉化效率分別為 60% 及 88%。

由上述文獻可得知，雖將 Mn、Ce 金屬擔載於 Al_2O_3 擔體上，確實可提升低溫 SCR 之脫硝效率，但僅適用於較高溫之操作條件下(200°C 以上)，於 150~160°C 較低溫下之觸媒活性仍嫌不足，故有學者添加 Ag 金屬於 Ce/ Al_2O_3 觸媒，藉以提升觸媒於低溫下之活性，進而提升 NO 轉化效率，Zhang et al. (2011)以共沉澱法製備 Ag-Ce/ Al_2O_3 觸媒進行低溫脫硝測試，其 W/F 比為 0.06 (g.s)/ cm^3 ，於反應溫度為 160°C，其 NO 轉化效率可提升至 95%。

另一方面，Reddy et al. (2005)指出活性碳(Activated Carbon, AC)因具有高比表面積、吸附能力強等優點，也為常用之 SCR 觸媒擔體。Boyano et al. (2009)以離子交換法製備 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 觸媒，於空間流速為 $34,000\text{h}^{-1}$ 下，反應溫度為 150°C 及 250°C 下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化效率分別為 45% 及 75%。

另外，本研究群也對 Al_2O_3 與碳類擔體作相關探討，游世元(2012)以共沉澱法製備低溫 SCR 觸媒，將 Mn、Ce、Fe 金屬擔載於 Al_2O_3 與褐煤(Lignite，為碳類之擔體)，探討兩種擔體對於低溫脫硝效率之影響，於空間流速為 $25,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度為 150°C 下進行觸媒活性測試，其 MnCeFe/ Al_2O_3 與 MnCeFe/Lignite 觸媒 NO 轉化效率分別為 88% 及 90%。

2.5.2 以 TiO_2 為觸媒擔體

TiO_2 因其表面具有路易士酸基、高熱穩定性及對硫毒化有較高忍耐性等優點，為現今常用之低溫 SCR 觸媒擔體，表 2-3 整理目前以 TiO_2 作為擔體之相關低溫 SCR 研究文獻。錳氧化物因具有不同型態之晶格氧(labile oxygen)，且研究顯示無晶型態(amorphous)之錳氧化物於低溫 SCR 反應下具有良好之活性，因此被廣泛應用於低溫 SCR 觸媒上(Wallin et al. 2004；Kijlstra et al. 1997)。Qi et al. (2003)以含浸法製備 Mn(10wt%)/ TiO_2 觸媒，於空間流速為 $15,000\text{h}^{-1}$ 下，反應溫度為 150°C 下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化效率為 80%。Wu et al. (2007)以溶膠凝膠法製備 Mn(0.4)/ TiO_2 觸媒(括弧內為莫耳比)，於反應溫度 130°C 下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化效率為 70%。

另外，有學者探討不同製備方法所製成之觸媒對於低溫脫硝之影響，Jiang et al. (2009)分別以溶膠凝膠法、含浸法及共沉澱法三種方法製備 Mn(0.4)/ TiO_2 觸媒(括弧內為莫耳比)，於空間流速為 $40,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度為 150°C 下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化效率分別為 90、88、48%，以溶膠凝膠法製備之觸媒顯示較高之 NO 轉化效率，並以 XPS、XRD 儀器分析之，發現以溶膠凝膠法製備之觸媒其具有較多非結晶之 Mn 金屬，故可提高觸媒活性及 NO 轉化效率。

另一方面，也有學者探討不同 TiO_2 擔體對於觸媒低溫脫硝效率之影響，Ettireddy et al. (2007)以含浸法製備 Mn/ TiO_2 觸媒， TiO_2 擔體分別使用 Hombikat(銳鈦礦相)、Kemira(金紅石相)、P25(80%銳鈦礦相，20%金紅石相)，

於空間流速為 $50,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度為 175°C 下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化效率分別為 94、90、85%，以 Hombikat 擔體製備之觸媒顯示較高之 NO 轉化效率，並利用 XRD 等儀器分析之，發現 Mn 金屬擔載於 Hombikat 上相較於其他擔體具有較佳之分散性，故觸媒具有較佳之活性。

Thirupathi et al. (2011) 研究指出，於 Mn/TiO₂ 觸媒內添加 Ni 金屬可提高 Mn 金屬於觸媒表面之分散性，亦可得到良好之 MnO₂ 晶相，促使觸媒於低溫下具有良好之活性，進而提升 NO 轉化效率及 N₂ 選擇性；以含浸法製備 MnNi/TiO₂ 觸媒，於空間流速為 $50,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度為 180°C 下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化率為 92%。Wu et al. (2007) 以溶膠凝膠法製備 Mn(0.4)/TiO₂ 及 Ni(0.1)Mn(0.4)/TiO₂ 觸媒(括弧內為莫耳比)，於反應溫度 130°C 下進行觸媒活性測試，其研究結果發現添加 Ni 金屬可提高 NO 之轉化效率，NO 轉化率由 70% 大幅提升至 98%。

此外，Casapu et al. (2009) 研究指出 Ce 金屬可提高觸媒儲存氧氣之能力，且具有良好之還原特性，可增加觸媒活性，提升 NO 之轉化效率，故也有學者將 Ce 金屬擔載於 Mn/TiO₂ 觸媒上，Wu et al. (2008) 以溶膠凝膠法製備 Mn/TiO₂ 觸媒，於空間流速為 $40,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度為 140°C 下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化效率為 92%；將 Ce(0.05) 金屬擔載於 Mn/TiO₂ 觸媒上(括弧內為莫耳比)，於相同條件下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化效率由 92% 提升至 100%。Jin et al. (2010) 以溶膠凝膠法製備 MnCe/TiO₂ 觸媒，於空間流速為 $40,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度為 150°C 下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化效率為 90%。另外，Tong et al. (2012) 以含浸法製備 Mn/TiO₂ 與 MnCe/TiO₂ 觸媒，並探討兩種觸媒對於 SCR 脫硝效率之影響，於空間流速為 $5,000\text{h}^{-1}$ 下，反應溫度為 150°C 下進行脫硝測試，經兩小時測試後，MnCe/TiO₂ 與 Mn/TiO₂ 觸媒其 NO 轉化率分別為 95% 及 88%，MnCe/TiO₂ 顯示具有較佳之觸媒活性。

Shen et al. (2010) 研究指出，擔載 Fe 金屬於 Mn/TiO₂ 觸媒上，除了增加觸媒之比表面積外，也提升 Mn 金屬於觸媒表面之分散性，進而提高觸媒表

面之活性，提升 NO 轉化之效率。故也有學者將 Fe 金屬擔載於 Mn/TiO₂ 觸媒上，Qi et al. (2003) 以含浸法製備 Mn(10wt%)/TiO₂ 與 Mn(10wt%)Fe(10wt%)/TiO₂ 觸媒，於空間流速為 15,000h⁻¹，反應溫度為 150°C 下進行低溫脫硝測試。其研究結果發現，添加 Fe 金屬後其 NO 轉化效率由 80% 提升至 100%。Wu et al. (2007) 也得到相同之研究結果，將 Fe 金屬擔載於 Mn/TiO₂ 觸媒上，製成 Fe(0.1)Mn(0.4)/TiO₂ 觸媒(括弧內為莫耳比)，於反應溫度為 130°C 下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化效率由 70% 大幅提升至 100%。

另外，也有學者探討不同過渡金屬擔載於 Mn/TiO₂ 觸媒上，Wu et al. (2007) 以溶膠凝膠法製備低溫 SCR 觸媒，將 Fe、Cu、Ni、Cr 等過渡金屬擔載於 Mn/TiO₂ 觸媒，製備成 Fe(0.1)Mn(0.4)/TiO₂、Cu(0.1)Mn(0.4)/TiO₂、Ni(0.1)Mn(0.4)/TiO₂、Cr(0.1)Mn(0.4)/TiO₂ 觸媒(括弧內為莫耳比)，於反應溫度為 130°C 下進行低溫脫硝測試，其 NO 轉化效率分別為 100%、95%、98%、92%，以 Fe(0.1)Mn(0.4)/TiO₂ 觸媒具有較高之觸媒活性。

另一方面，除了雙金屬之探討外，也有學者探討 Mn、Ce、Fe 三金屬擔載於 TiO₂ 擔體上對 NO 轉化效率，Shen et al. (2010) 以溶膠凝膠法製備低溫 SCR 觸媒，探討 MnCe/TiO₂ 及 Fe(0.1)-MnCe/TiO₂ 觸媒對於 NO 轉化效率之影響(括弧內為莫耳比)，於空間流速為 50,000h⁻¹，反應溫度為 180°C 下進行低溫脫硝測試，其研究結果發現，添加 Fe 金屬可提升 NO 轉化效率，由 92% 提升至 95%。另外，本研究群也對 Mn、Ce、Fe 金屬擔載於 TiO₂ 擔體上作相關探討，游世元(2012) 以共沉澱法製備 MnCeFe/TiO₂ 低溫 SCR 觸媒，於空間流速為 25,000h⁻¹，反應溫度為 150°C 下進行觸媒活性測試，其 NO 轉化效率為 90%。

表 2-3 以 TiO₂ 作為擔體之低溫 SCR 相關研究文獻

觸媒種類	實驗條件	DeNO(%)	參考文獻
Mn(10wt%)/ TiO ₂ Mn(10)Fe(10)/TiO ₂ (含浸法)	T =150°C GHSV= 15,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=1,000ppm	80% 100%	Qi et al. (2003)
Mn(16.7%)/ TiO ₂ (Hombikat) Mn(7.5%)/ TiO ₂ (Kemira) Mn(10%)/ TiO ₂ (P25) (含浸法)	T =175°C GHSV= 50,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=400ppm	94% 90% 85%	Ettireddy et al. (2007)
Mn(0.4)/ TiO ₂ Fe(0.1)Mn (0.4)/ TiO ₂ Cu(0.1)Mn (0.4)/ TiO ₂ Ni(0.1)Mn (0.4)/ TiO ₂ Cr(0.1)Mn (0.4)/ TiO ₂ (溶膠凝膠法)	T =130°C GHSV= 40,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=1,000ppm	70% 100% 95% 98% 92%	Wu et al. (2007)
Mn/ TiO ₂ MnCe(0.05)/ TiO ₂ (溶膠凝膠法)	T =140°C GHSV= 40,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=1,000ppm	92% 100%	Wu et al. (2008)
MnCe/ TiO ₂ Fe(0.1)-MnCe/ TiO ₂ (溶膠凝膠法)	T =180°C GHSV= 50,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=600ppm	92% 95%	Shen et al. (2010)
Fe(0.9)Ce(0.1)/ TiO ₂ Fe(0.9)Mn(0.1)/ TiO ₂ Fe(0.9)La(0.1)/ TiO ₂ (共沉澱法)	T =150°C GHSV= 50,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=500ppm	50% 68% 45%	Liu et al. (2009)
Mn(15%)/ TiO ₂ (含浸法)	T =180°C GHSV= 23,613h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=500ppm	60%	Yao et al. (2011)
Mn(5wt%)Ni(2wt%) / TiO ₂ (含浸法)	T =180°C GHSV= 50,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=400ppm	92%	Thirupathi et al. (2011)

2.5.3 以 TNT 作為觸媒擔體

由上述文獻整理可得知，現今研究低溫 SCR 脫硝文獻中，觸媒擔體部分大多使用 TiO_2 ，其因具有高觸媒活性、化學穩定性、抗硫化能力之優點，故為常用之 SCR 觸媒擔體。奈米鈦管(Titanium nanotube, TNT)觸媒具有高比表面積與高活性等優點，大多學者將 TNT 應用於光催化技術，然而對於作為低溫 SCR 擔體部分則較少學者作相關之研究。表 2-4 整理目前以 TNT 作為擔體之低溫 SCR 脫硝相關研究文獻，Tsai et al. (2004) 探討不同擔體於不同反應溫度對於 SCR 反應之影響，以 $\text{Cu}(1\text{wt}\%)/\text{TNT}$ 、 $\text{Cu}(1\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ 觸媒進行測試，溫度範圍為 $100\sim 400^\circ\text{C}$ ，於無 SO_2 影響下，其結果顯示 NO 轉化率隨著反應溫度的上升而大幅提升，於反應溫度為 300°C 時， $\text{Cu}(1\text{wt}\%)/\text{TNT}$ 、 $\text{Cu}(1\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ 觸媒其 NO 轉化率分別為 70% 與 50%，當溫度超過 300°C 後，NO 轉化率便急速下降，於反應溫度為 400°C 下其 NO 轉化率分別 50% 與 20%， $\text{Cu}(1\text{wt}\%)/\text{TNT}$ 觸媒顯示具有較佳之活性。

Wang et al. (2011) 探討不同擔體於不同操作溫度下對於 SCR 脫硝效率之影響，以水熱法製備奈米鈦管(TNT)擔體，再以含浸法將 Ce 金屬擔載於 TNT 擔體上，Ce/ TNT 與 Ce/P25 觸媒於空間流速為 $100,000\text{h}^{-1}$ 下，反應溫度為 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 下進行脫硝測試，Ce/ TNT 與 Ce/ P25 觸媒於反應溫度 225°C 下，其 NO 轉化率分別為 70% 及 35%，Ce/TNT 顯示具有較佳之觸媒活性；且於研究結果得知兩種觸媒其 NO 轉化效率皆隨著溫度的升高而提升，而溫度超過 350°C 時，NO 轉化率則隨之下降。Yao et al. (2011) 探討 TiO_2 與 TNT 擔體觸媒對於 SCR 脫硝效率之影響，以水熱法製備奈米鈦管(TNT)擔體，再以含浸法將 Mn 金屬擔載於 TNT 擔體上， $\text{Mn}(15\text{wt}\%)/\text{TNT}$ 與 $\text{Mn}(15\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ 觸媒於空間流速為 $23,613\text{h}^{-1}$ 下，反應溫度為 150°C 下進行脫硝測試， $\text{Mn}(15\text{wt}\%)/\text{TNT}$ 與 $\text{Mn}(15\text{wt}\%)/\text{TiO}_2$ 觸媒其 NO 轉化率分別為 95% 及 38%， $\text{Mn}(15\text{wt}\%)/\text{TNT}$ 顯示具有較佳之觸媒活性。

表 2-4 以 TNT 作為擔體之低溫 SCR 相關研究文獻

觸媒種類	實驗條件	DeNO(%)	參考文獻
Cu(1wt%)/TNT Cu(1wt%)/TiO ₂ (水熱法/含浸法)	T =200°C GHSV= 10,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=640ppm	45% 30%	Tsai et al. (2004)
Ce/TNT Ce/P25 (水熱法/含浸法)	T =225°C GHSV= 100,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=600ppm	70% 35%	Wang et al. (2011)
Mn(15wt%)/TNT Mn (15wt%)/TiO ₂ (水熱法/含浸法)	T =150°C GHSV= 23,613h ⁻¹ [NO]= 600ppm, [NH ₃]=720ppm [O ₂]=3%	95% 38%	Yao et al. (2011)
Cu(2wt%)/TNT Cu(2wt%)/ST01 Cu(2wt%)/UV100 (水熱法/含浸法)	T =200°C GHSV= 10,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=640ppm [O ₂]=1%	70% 30% 38%	Chen et al. (2012)

2.6 低溫 SCR 常用觸媒擔體-抗 SO₂ 毒化

2.6.1 以氧化鋁與活性碳為觸媒擔體

前述文獻提到以氧化鋁(Al₂O₃)與活性碳(AC)為擔體製成之 SCR 觸媒，雖於無 SO₂ 存在下具有不錯之 NO 轉化效率，然而對於 SO₂ 存在下之影響則較少學者作探討，Xie et al. (2004)以含浸法製備 CuO(8wt%)/Al₂O₃ 觸媒，探討有無 SO₂ 存在下之低溫脫硝效率之影響，於空間流速為 14,000h⁻¹，反應溫度為 250°C 下進行觸媒活性測試，1600ppm SO₂ 於反應 2 小時後通入，觸媒經 7 小時測試後其 NO 轉化效率由 92% 下降至 50%。本研究群也對 Al₂O₃ 與碳類擔體作相關探討，游世元 (2012) 以共沉澱法製備 Mn(10wt%)Ce(4wt%)Fe(6wt%)/Al₂O₃ 觸媒進行低溫脫硝測試，於空間流速為 25,000h⁻¹，反應溫度為 150°C 下進行低溫脫硝測試，150ppm SO₂ 於反應 3 小時後通入，觸媒經 8 小時測試後其 NO 轉化效率由 88% 下降至 55%；另外，也探討將活性金屬擔載於褐煤(Lignite)，褐煤為碳類之擔體，以共沉澱法製備 MnCeFe/Lignte 觸媒，於相同條件下進行低溫脫硝測試，觸媒經 8 小時測試後其 NO 轉化效率由 90% 大幅衰退至 35%。

2.6.2 以 TiO₂ 為觸媒擔體

由上述文獻整理可得知，以氧化鋁及活性碳為擔體之 SCR 觸媒，雖於無 SO₂ 之影響下具有高 NO 之轉化效率，但對於抵抗 SO₂ 毒化之能力仍嫌不足，其因氧化鋁(Al₂O₃)易與 SO₂ 結合而產生硫酸鋁鹽類物質(aluminum sulfate)，此鹽類易佔據觸媒表面之活性位置，導致觸媒比表面積下降，進而造成觸媒失活(Nam et al. 1986)。TiO₂ 因其表面具有路易士酸基、高熱穩定性及對硫毒化有較高忍耐性等優點，為現今常用之抗硫毒化之低溫 SCR 觸媒擔體。

表 2-5 整理目前以 TiO₂ 作為擔體之低溫 SCR 抗硫毒化相關研究文獻，Jiang et al. (2009)分別以溶膠凝膠法、含浸法及共沉澱法三種方法製備

Mn/TiO₂觸媒，於空間流速為 40,000h⁻¹，SO₂濃度為 200ppm，反應溫度為 150℃下進行低溫脫硝測試，經測試 5 小時後其 NO 轉化效率分別為 90%下降至 65%，88%下降至 50%，48%下降至 15%，以溶膠凝膠法製備之觸媒顯示較其他兩種方法具有較高之 NO 轉化率。

另外，Park et al. (2001)研究指出，煙道廢氣經脫硫設備處理後尚存有低濃度之 SO₂，SO₂會與金屬以及 NH₃ 結合形成金屬硫酸鹽類 (metal sulfate) 與硫銨化物 (ammonia sulfate)，此鹽類易佔據觸媒表面活性位置，進而抑制觸媒活性，造成觸媒失活 (deactivation)，故有學者將 Ce、Fe 金屬擔載於 Mn/TiO₂觸媒上，由前述文獻整理可得知，Ce 金屬可提高觸媒儲存氧之能力，且具有良好之還原特性，可增加觸媒活性，提升 NO 之轉化效率；添加 Fe 金屬除了增加觸媒之比表面積外，也提升 Mn 金屬於觸媒表面之分散性，進而提高觸媒表面之活性，降低硫銨化物形成之速率，故可提升觸媒抵抗硫毒化之能力。

於 MnCe 及 MnFe 雙金屬文獻中，Jin et al. (2010)以溶膠凝膠法製備 MnCe/TiO₂觸媒，於空間流速為 40,000h⁻¹，SO₂濃度為 100ppm，反應溫度為 150℃下進行低溫脫硝測試，經測試 5 小時後其 NO 轉化效率由 90%率退至 68%。Wu et al. (2008)以溶膠凝膠法製備 Mn/TiO₂觸媒，於空間流速為 40,000h⁻¹下，SO₂濃度為 100ppm，反應溫度為 150℃下進行低溫脫硝測試，經測試 7 小時後其 NO 轉化效率由 92%大幅衰退至 30%；另外，將 Ce 擔載於 Mn/TiO₂觸媒上，於相同條件下進行觸媒活性測試，經 7 小時測試後其 NO 轉化效率仍維持 84%。Tong et al. (2012) 探討 SO₂對於 SCR 反應之影響，以含浸法製備 Mn-Ce/TiO₂觸媒，於空間流速為 5,000h⁻¹，反應溫度為 170℃，氧氣濃度為 6%，[SO₂]=200ppm 條件下進行測試，其結果顯示，經過 9 小時測試後其 NO 轉化率由 100%大幅下降至 45%；並探討水氣與 SO₂對於 SCR 反應之影響，水氣濃度為 10%，其結果顯示，經過 9 小時測試後，其 NO 轉化率由 100%大幅下降至 55%。Qi et al. (2003) 以含浸法製備

Mn(10wt%)Fe(10wt%)/TiO₂ 觸媒，於空間流速為 15,000h⁻¹，SO₂ 濃度為 100ppm，反應溫度為 150°C 下進行低溫脫硝測試，經 5 小時測試後其 NO 轉化效率由 100% 衰退至 85%。Liu et al. (2010) 以共沉澱法製備 Fe_{0.75}Mn_{0.25}/TiO₂ 觸媒，於空間流速為 50,000h⁻¹，SO₂ 濃度為 100ppm，反應溫度為 150°C 下進行觸媒活性長效測試，經 48 小時測試後其 NO 轉化效率由 100% 衰退至 60%。

另一方面，於 MnCeFe 三金屬文獻中，Shen et al. (2010) 以溶膠凝膠法製備 MnCe/TiO₂ 觸媒，於空間流速為 50,000h⁻¹，SO₂ 濃度為 100ppm，反應溫度為 180°C 下進行低溫脫硝測試，經測試 5 小時後其 NO 轉化效率由 92% 衰退至 49%；將 Fe 金屬擔載於 MnCe/TiO₂ 觸媒上，以相同條件進行低溫 SCR 測試，經測試 5 小時後發現其 NO 轉化率由 95% 稍微下降至 80%，其研究結果可得知，添加 Fe 金屬於 MnCe/TiO₂ 觸媒可大幅提升觸媒抗硫毒化之能力。另外，本研究群也對 Mn、Ce、Fe 金屬擔載於 TiO₂ 擔體上作相關探討，游世元，(2012) 以共沉澱法製備 MnCeFe/TiO₂ 低溫 SCR 觸媒，於空間流速為 25,000h⁻¹，反應溫度為 150°C 下進行觸媒活性測試，150ppm SO₂ 於反應 3 小時後通入，經 8 小時測試後，其 NO 轉化效率為 90% 下降至 58%。

表 2-5 以 TiO₂ 作為擔體之低溫 SCR 之抗硫毒化相關研究文獻

觸媒種類	實驗條件	DeNO(%)	參考文獻
Mn(10%)Fe(10%)/TiO ₂ (含浸法)	T =150°C GHSV= 15,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=1,000ppm [SO ₂]=100ppm	100%-85% (5h)	Qi et al. (2003)
Mn(0.4)/ TiO ₂ (溶膠凝膠法) (含浸法) (共沉澱法)	T =150°C GHSV= 40,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=1,000ppm [SO ₂]=200ppm	90%-65% 88%-50% 48%-15% (5h)	Jiang et al. (2009)
Mn/ TiO ₂ MnCe/ TiO ₂ (溶膠凝膠法)	T =150°C GHSV= 40,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=1,000ppm [SO ₂]=100ppm	92%-30% 100%-84% (7h)	Wu et al. (2008)
MnCe/ TiO ₂ Fe(0.1)-MnCe/ TiO ₂ (溶膠凝膠法)	T =180°C GHSV= 50,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=600ppm [SO ₂]=100ppm	92%-49% 95%-80% (5h)	Shen et al. (2010)
MnCe/ TiO ₂ (溶膠凝膠法)	T =150°C GHSV= 40,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=800ppm [SO ₂]=100ppm	90%-68% (5h)	Jin et al. (2010)
Fe(0.75)Mn(0.25)/TiO ₂ (共沉澱法)	T =150°C GHSV= 50,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=500ppm [SO ₂]=100ppm	100%-60% (48h)	Liu et al. (2010)
Mn(10%)Ce(4%)Fe(6%)/ TiO ₂ (共沉澱法)	T =150°C GHSV= 25,000h ⁻¹ [NO]=[NH ₃]=200ppm [SO ₂]=150ppm	90%-58% (8h)	游世元 (2012)

2.6.3 以 TNT 作為觸媒擔體

奈米鈦管(Titanium nanotube, TNT)觸媒因具有高比表面積與高活性等優點，但作為低溫 SCR 擔體部分則較少學者作相關之研究。Yao et al. (2011)以水熱法製備 TNT 擔體，並以含浸法將 Mn 金屬擔載於 TNT 擔體上，探討 Mn(15wt%)/ TNT 與 Mn(15wt%)/ TiO₂ 觸媒對於低溫脫硝之影響，於空間流速為 23,613h⁻¹ 下，反應溫度為 180°C 下進行觸媒活性測試，其 NO 轉化效率分別為 97% 及 60%，Mn(15wt%)/ TNT 觸媒顯示具有較佳之觸媒活性，並以 BET、XRD 儀器分析之，發現 Mn(15wt%)/ TNT 觸媒其具有較大之比表面積且 Mn 金屬具有良好之分散性，故可提高觸媒活性及 NO 轉化效率；另外探討 Mn/TNT 於 SO₂ 存在下其 NO 轉化效率之影響，於相同條件下進行觸媒脫硝測試，600ppm 之 SO₂ 於反應 30 分鐘後通入，經 2 小時測試後其 NO 轉化率由 95% 衰退至 67%。

由上述文獻整理可得知，以 TNT 作為 SCR 觸媒擔體且用於脫硝抗 SO₂ 毒化之文獻不多，且大多使用 Degussa P25 作為 TNT 前驅物，較少學者探討不同前驅物製成之 TNT 其對於 SCR 反應之影響，另外，於活性金屬部分，文獻大多使用單一金屬(列如：Mn、Ce、Cu)，較少使用雙金屬觸媒，故本研究使用雙金屬(Mn、Fe)作為 SCR 觸媒之活性金屬，將其擔載於三種不同之 TiO₂ 擔體(TiO(OH)、Degussa P25、ST01)及自製之三種 TNT 擔體上(TNT-TiO(OH)、TNT-P25、TNT-ST01)，製備出不同 Mn/Fe 金屬比例之觸媒，並探討於低溫 SCR 反應中，有無 SO₂ 存在下之 NO 轉化效率。

第三章、實驗方法與步驟

3.1 研究步驟與流程

本研究之研究流程如圖 3-1 所示，以共沉澱法製備低溫 SCR 觸媒，將過渡金屬 Mn、Fe 擔載於 TiO(OH)、Degussa P25、ST01 及自製之 TNT 等擔體上，於架設好之煙道廢氣模擬系統中進行觸媒活性測試，實驗條件為： $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 200\text{ppm}$ ， $[\text{SO}_2] = 100\text{ppm}$ ，空間流速(GHSV)= $20,000\text{h}^{-1}$ ，操作溫度為 150°C ，探討低溫 SCR 反應中，MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒於有無 SO₂ 存在下其 NO 轉化效率之影響。

測試前後之觸媒將利用 BET(Specific surface area analysis)、XRD(X-ray Diffraction)、SEM(Scanning Electron Microscopy)、ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)、TPD(Temperature Programming Desorption)、TPR(Temperature Programming Reduction)、FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 等儀器進行觸媒特性分析，探討 MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒其物化特性，並探討於 SO₂ 存在下，MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒受硫銨化物毒化之情形，探討活性金屬與不同擔體於低溫 SCR 反應中扮演之角色。

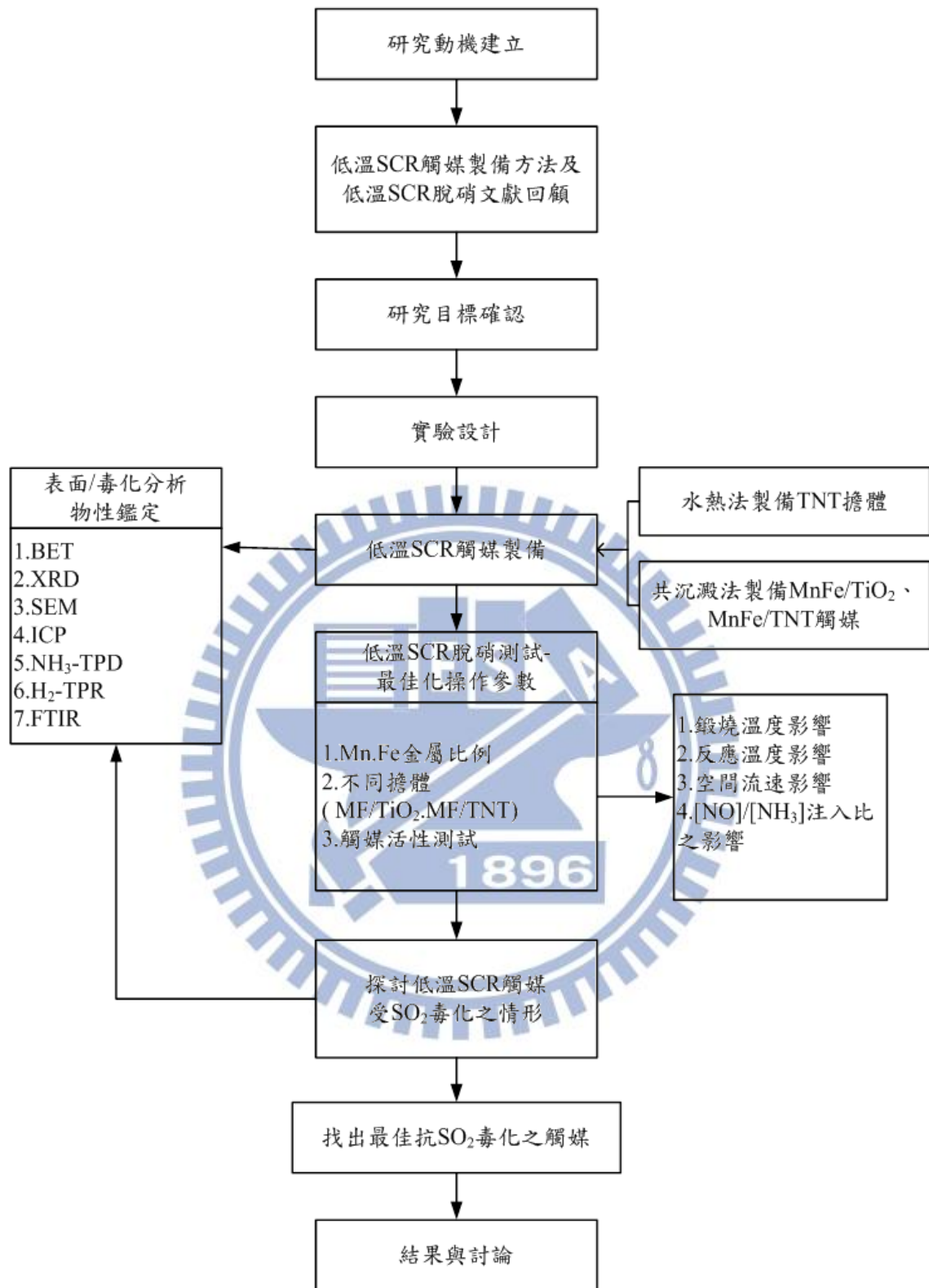


圖 3-1 研究流程圖

3.2 實驗藥品及儀器設備

3.2.1 實驗藥品與氣體

1. 醋酸亞錳(Manganese(II) acetate tetrahydrate, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)：純度 99%，MERCK，默克
2. 硝酸鐵(Ferric Nitrate 9-Hydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)：純度 99%，JT Baker，友和
3. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide)：純度 99%，JT Baker，友和
4. 氨水(Ammonia water, NH_4OH)：純度 30%，JT Baker，友和
5. $\text{TiO}(\text{OH})$ ：由某公司所提供之 TiO_2 粉末。
6. Degussa P25(Titanium dioxide, TiO_2)：為市售之 TiO_2 粉末，鼎好
7. ST01：Ishihara Sangyo Co. Tokyo Japan
8. 一氧化氮(NO) 氣體供應鋼瓶：1000ppm $\text{NO} + \text{N}_2$ ，工業級，新大氣體，Taiwan
9. 氨氣(NH_3) 氣體供應鋼瓶：1000ppm $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ ，工業級，新大氣體，Taiwan
10. 二氧化硫(SO_2)氣體供應鋼瓶：1000ppm $\text{SO}_2 + \text{N}_2$ ，工業級，新大氣體，Taiwan

3.2.2 實驗儀器設備

1. 高效率微粒過濾器(HEPA filter) : Gelman Sciences, MI, USA. 最大承受壓力為 50psi
2. 泡沫流量計(Bubble meter) : Gilian Instrument Corp., NJ, USA, 流量校正範圍為 20-6000ccm
3. 質量流量控制器(MFC) : Brooks Instrument, 5850E, 流量為規格為 500ccm, Japan.
4. 浮子流量計(Rotameter) : Dwyer, USA, 流量範圍為 0-1000 ccm
5. 高溫爐(Furnace) : Thermolyne, 48000, USA
6. 酸鹼度計(pH meter) : inoLab pH 730, HP3458A, WTW, German
7. 電磁攪拌器 : Cimares2, Thermolyne, Iowa, USA.
8. NO/SO₂ 分析儀 : Ultramat 23, 0~2500ppm , SIEMENS.
9. 程式溫控分析儀(Temperature Program Analyzer, TPA) : Micromeritics Autochem II 2920, USA

3.3 實驗方法

3.3.1 觸媒製備

本研究已探討或將探討之觸媒配方與觸媒製備方法如下:

1. 活性觸媒配方: 以 Mn、Fe 之過渡金屬為主要活性金屬。
2. 擔體: 使用 TiO(OH)、Degussa P25 與 ST01 之 TiO₂ 粉末及自製之二氧化鈦奈米管(TNT) 粉末。
3. 觸媒製備方法: TNT 擔體部分以水熱法製備，低溫 SCR 觸媒以化學共沉澱法製備之。
4. 觸媒活性測試條件之調控: 活性金屬種類及含量、鍛燒溫度、反應溫度、[NO]/[NH₃]注入比、空間流速(GHSV) 等。

本研究以水熱法製備 TNT 擔體，其製備流程如圖 3-2 所示，將 TiO₂ 粉末溶於 10N 之氫氧化鈉溶液中，均勻攪拌後，將 TiO₂ 溶液放入高壓釜 (Autoclave) 中，於 135°C 烘箱放置 24h，爾後以去離子水清洗過濾，將清洗過之擔體以 0.1N 硝酸調整其 pH 值，經超音波震盪機振盪 30 分鐘後，再以去離子水清洗過濾，將收集到的固體置於烘箱內以 120°C 烘乾 12 小時，即可獲得 TNT 擔體。

本研究以金屬氧化物(Metal oxides) 之前驅物為活性觸媒，TiO₂ 與 TNT 為主要擔體，再以化學共沉澱法將金屬摻雜於擔體上，其製備流程如圖 3-3 所示。依不同金屬觸媒含量將金屬前趨物配製成水溶液與 TiO₂ 粉末均勻攪拌後，將配製好的氨水緩慢滴入，合成期間水溶液溫度必須維持 60°C，並以 pH 計監測水溶液的 pH 變化至所需 pH 值後，將水溶液以大量去離子水清洗多餘的前驅物及雜質，將收集到的固體置於烘箱內以 120°C 烘乾 12 小時，取出磨碎後再將粉末置入高溫爐，以高溫鍛燒 6 小時。製備好的觸媒以 M(x)/TiO₂ 代表，其中 M 代表金屬觸媒種類，x 代表理論金屬含量(以 wt% 表示)。



圖 3-2 水熱法之 TNT 擔體製備流程



圖 3-3 共沉澱法之觸媒製備流程

3.3.2 觸媒效能測試 – SO₂ 存在下之 SCR 脫硝反應

完成觸媒之製備後，本研究建立一套模擬煙道廢氣主要成分之實驗室 SCR 反應測試系統，以了解觸媒對 NO 之轉化效率。針對 deNO 反應實驗設備之整體架構，如圖 3-4 所示，本研究實驗裝置主要由進流氣體、反應器、分析系統三部份組成。表 3-1 則為 NO 催化測試操作參數。

1. 氣體系統主要由四道氣體(NO, SO₂, NH₃ 與稀釋空氣)構成，NO、SO₂ 與 NH₃ 之氣體來源為氣體鋼瓶，而稀釋空氣來源則為壓縮空氣，其依序流經裝有矽膠球的乾燥管(Dryer)與高效率微粒過濾器(HEPA filter) 以過濾空氣中的水分及微粒等雜質，所有氣流經由質量流量控制器調整不同比例的氣體流量，以獲得實驗所需之污染物濃度。
2. 觸媒反應器中之玻璃管(內徑為 0.8 公分)裝填所需之觸媒量，裝填之觸媒顆粒是經由觸媒粉末壓錠，再經由 16-30 mesh 過篩後而得，進行觸媒效率測試前，觸媒須於 150°C 下預熱一小時以上，以除去觸媒表面之雜質及水份。
3. 通過觸媒反應器後之尾氣，連接兩個曝氣瓶，第一個曝氣瓶為流動之自來水，主要是去除尾氣中殘餘的 NH₃ 以減少對 NO 分析儀之干擾，第二個曝氣瓶裝有矽膠球以減少尾氣中之水氣對 NO 分析儀之干擾。

表 3-1 DeNO 之 SCR 反應實驗操作參數

實驗操作參數	
觸媒填充	4.8、2.4、1.2g
總流量	1200 ccm
反應溫度	150、200、250、300°C
空間速度(GHSV)	10,000、20,000、40,000 h ⁻¹
NO 操作濃度	200 ppmv
NH ₃ 操作濃度	200、240、300、400 ppmv
SO ₂ 操作濃度(when used)	100 ppmv

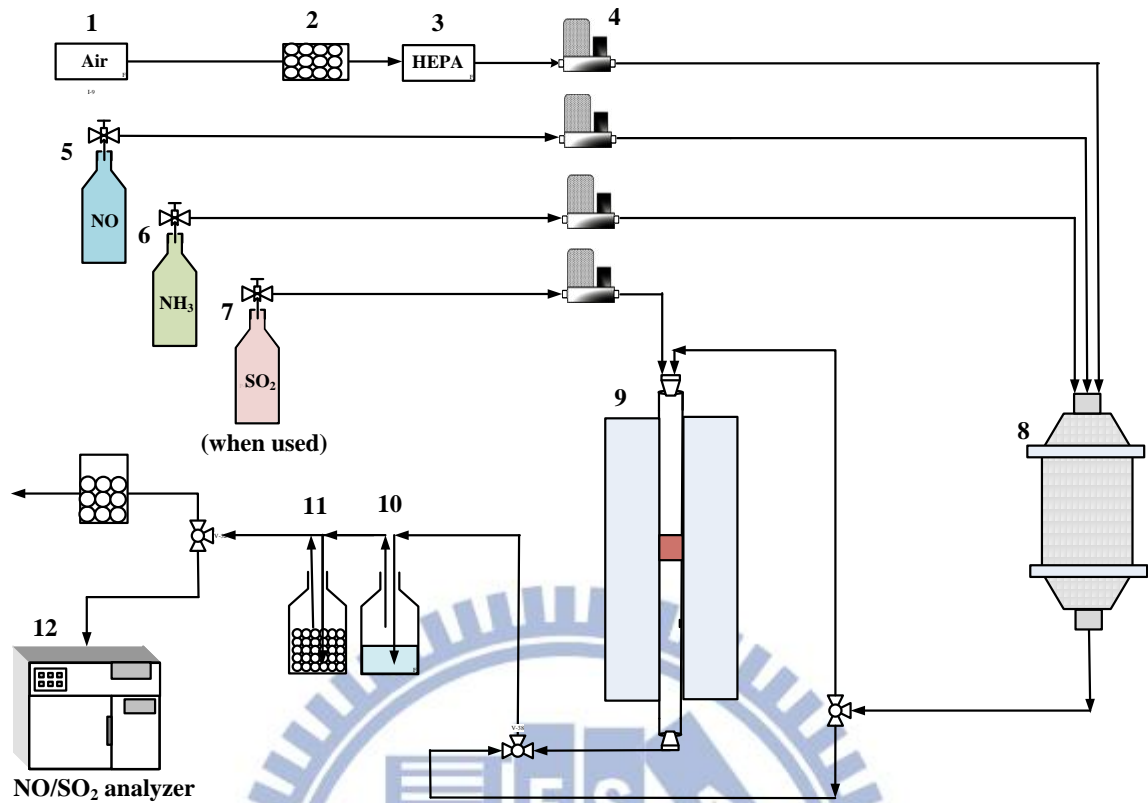


圖 3-4 DeNO 之低溫 SCR 觸媒反應實驗系統示意圖

1. 壓縮空氣 2. 矽膠球乾燥管 3. 高效率微粒過濾器 4. MFC(質量流量控制器)
5. NO 鋼瓶 6. NH₃ 鋼瓶 7. SO₂ 鋼瓶 (when used) 8. 氣體混和槽 9. 低溫 SCR 反應系統
10. 曝氣瓶(自來水) 11. 曝氣瓶(矽膠球) 12. NO 分析儀

3.3.3 觸媒表面特性分析

本研究將進行觸媒物理化學特性分析，藉以探討了解反應機制，並找出最佳觸媒配方。以下敘述擬進行之各項觸媒物化分析：

1. 氮氣等溫吸附/脫附儀

利用氮氣等溫吸附/脫附儀(N₂ adsorption/desorption isotherm)，求出各中孔洞產物的表面積、孔洞大小與孔洞體積。此分析使用本實驗室中自有之 Micromeritics ASAP2020 分析儀器，樣品需事先壓碎成粉末狀，並於 393K 溫度下烘乾至少 24 小時，秤取約 0.25g 之粉末，於 573K 溫度下進行 12 小時之除氣程序(degas)至壓力小於 2×10⁻⁵ Torr。除氣程序完畢後，再進行比表面積分析，分析過程中以液態氮作為冷卻與吸脫附氣體媒介，分析儀於 77K 溫度下自動調整不同分壓進行氮氣吸脫附，並根據 Brunauer、Emmett 及 Teller 三位學者於 1938 年提出之 BET 方程式，可求出樣品單分子層吸附量，並由此計算出樣品之比表面積。

在適當的 P/P₀ 的範圍中，可以根據方程式(3-1)作圖，便可求出樣品的表面積。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C P_0} \quad (3-1)$$

其中，V：壓力為 P 時氮氣的吸附量(cm³-STP/g)

V_m：單層吸附時氮氣的吸附量(cm³-STP /g)

P：吸附時氮氣的壓力(mmHg)

P₀：氮氣在吸附溫度下的飽和蒸氣壓(mmHg)

C :與氣體吸附熱和凝結熱有關之常數

利用(3-2)式，以 $P/[V(P_0-P)]$ 對 P/P_0 (範圍為 0.05~0.3) 作圖，可得一直線，其斜率為 $(C-1)/V_m C$ ，截距為 $1/V_m C$ ，由斜率及截距可求得 V_m 及 C ，將 V_m 代入下式即可得觸媒總表面積(徐聖揚，2009)：

$$S = \frac{V_m N_{av} \alpha}{v} \quad (3-2)$$

其中， S : 觸媒表面積(m^2/g)

N_{av} : 亞佛加厥數(6.023×10^{23} molecule/mol)

α : 氮氣分子覆蓋的面積(16.2×10^{-20} m^2 /molecule)

v : 標準狀態下的莫耳體積(2.24×10^4 cm^3 /mol)



2. X 光粉末繞射分析

此分析使用中興大學貴儀中心之Rigaku D/MAX-2500X射線繞射分析儀(XRD, X-ray Diffraction), 藉由XRD了解觸媒擔體本身之晶體結構及觀測擔體之金屬結晶形態。X射線之向量與樣品因交互作用而造成散射, 當樣品為規則晶體時, 散射之X射線間會發生干涉, 當散射中心之空間分佈具高度規則, 且原子層間之距離與輻射之波長大致相同時, 則會產生X射線繞射現象。

X射線可判定不同固體化合物之晶體結構, 並在適當範圍內測出材質上金屬粉粒之顆粒大小與分佈, 同時可判定材質本身之晶相及觀測結晶形態, 進行X射線繞射對比後, 探討各晶態對觸媒活性之影響。

因於製備觸媒操作條件(如鍛燒溫度、鍛燒時間、溶液濃度、鈦前驅物及攪拌時間等)皆會造成觸媒晶相及觸媒表面結構之改變, 亦造成觸媒活性之差異, 故可利用XRD進行單位晶胞(Unit cell)鑑定及晶格參數(Lattice parameters)分析, 其中繞射峰強度可做晶體微結構分析, 亦可利用繞射峰進行晶粒尺寸(Crystallite size)分析, 以利於往後觸媒性能評估之相關性進行分析。其晶粒尺寸分析可利用Debye-Scherrer equation計算, 如3-3式所示(Chandra et al. 2010)。

$$d=0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (3-3)$$

其中, λ : X-ray光波長 ((CuK α) = 1.5405 Å)

β : 最大繞射峰之半峰寬 (Full Width at Half Maximum; FWHM)

3. 掃描式電子顯微鏡

本研究使用交通大學貴儀中心之 Hitachi S-4700I 高解析度場射掃描電子顯微鏡 (HR-SEM) 進行樣品表面型態分析，並利用能量散佈分析儀 (EDS) 進行特定位置表面材料成分分析。

SEM (Scanning electron microscopy) 之原理係利用加熱燈絲所發射出來的電子束經柵極聚焦，形成約幾十毫米大小之點光源，在陽極之加速電壓的作用下，經過 2 至 3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統匯聚成一細小約幾個奈米之電子束再聚焦至試樣表面，由於在末端透鏡上裝有掃描線圈，使電子束在試樣上掃描，而透過高能電子束與物質交互作用產生各種電子訊號，訊號經檢測器接收後經放大器放大，然後送到顯像管成像，可觀察試樣表面型態。

而 EDS 之原理則是利用逆偏壓的 p-i-n 矽偵測器，此偵測器含有鋰(Li)雜質，每一入射 X 光會產生光電子，放出大部分能量形成電子-電洞對，由於外加電壓使得電子及電洞移動產生脈波，此電壓脈波以多頻道分析器加以計數，因此能同時偵測出偵測面上之所有元素。

4. 觸媒之金屬含量分析

此分析使用本所自有之 700 series ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) 分析儀器，其原理係利用高頻電磁感應產生的高溫氫氣電漿，使導入電漿中之樣品溶液受熱而產生一系列之去溶劑、分解、原子化、離子化及激發等反應。被激發的待測元素之原子離子所發射出的光譜線經光柵分光後，可得知元素之實際含量，本研究將測試觸媒表面含有之 Mn、Fe 金屬元素含量。因本研究使用之樣品觸媒為固體型態，若欲行 ICP 分析則需先將樣品進行前處理，前處理的方法為微波硝化，其操作步驟及參數條件如下：

- (1) 稱取 0.2 克的觸媒粉末放入微波硝化管中，並添加 3ml 之濃 HNO_3 及 9ml 之濃 HCl ，靜置 15min，套入瓶蓋鎖緊後再將微波硝化管以對稱之方式製入圓形轉盤內，爾後進行微波硝化之程序。
- (2) 完成微波硝化之程序後，因待測樣品濃度過高，故需先將硝化後之液體稀釋，另一方面，配置含有待測金屬 Mn 、 Fe 之檢量線，本研究之檢量線濃度範圍為 0-20ppm，爾後便可進行 ICP 分析。

5. 熱程式脫附分析儀及還原分析儀

此分析使用本實驗室自有之廠牌型號為 Micromeritics AutoChem II 2920 之熱程式控溫脫附儀，其主要是利用升溫速率與惰性氣體的控制方式，對觸媒進行吸脫附反應，藉由熱導偵測器(Thermal Conductivity Detector, TCD) 測量氣體的變化，以求得觸媒的熱力學性質，並搭配氧化、還原性氣體，可做觸媒的氧化還原反應探討。

TPD (Temperature programming desorption) 模式下，透過升溫梯度過程中，觸媒上的酸性或鹼性氣體 (CO_2 或 NH_3) 脫附出來氣體量的多寡，而可分析觸媒表面活性基的強度、數量與形態，原理即，由於酸、鹼氣體分別吸附在觸媒的鹼、酸性基上，於升溫過程中鍵結力較弱的物理性吸附首先脫附，而後化學性脫附於較高溫下發生，經熱導偵測器記錄此一連串之脫附行為，方可得知觸媒表面酸鹼性基的強弱與多寡。

TPR (Temperature programming reduction) 模式下，以氫氣為反應氣體，於觸媒升溫過程中某特定溫度下，氧化還原反應發生，消耗氫氣生成水，以熱導偵測器量測氫氣的消耗量，進而得知觸媒表面還原性基之數量。

TPD 操作步驟及參數條件如下：

- (3) 稱取 0.1 克的觸媒放入 U 型石英管中，通以 25ml/min 的氫氣，在升溫速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 下，將觸媒從常溫升至 250°C 維持 30min 以除去觸

媒內部與表面所附著之雜質及水氣，再從 250°C 下降至 50°C 維持 10min。

- (4) 通入 1 hr 反應氣體 15% 氫氣-氮氣使觸媒吸附，而後通入氮氣使吸附氣體脫附，待 TCD 訊號穩定後，於升溫速率 10°C/ min 下，將觸媒從 50°C 升至 900°C，同時儀器記錄脫附量訊號之變化。

TPR 操作步驟及參數條件如下：

- (1) 稱取 0.1 克的觸媒放入 U 型石英管中，通以 25ml/ min 的氮氣，在升溫速率 10°C/ min 下，將觸媒從常溫升至 250°C 維持 30min 以除去觸媒內部與表面所附著之雜質及水氣，再從 250°C 下降至 50°C 維持 10min。
- (2) 以異丙醇與液態氮使用比例 1：1 調配成膠狀冷凝液，以去除氫氣被觸媒還原後產生之水，降低 TCD 偵測器之訊號干擾。
- (3) 通入反應氣體 10% 氫氣-氮氣，待 TCD 訊號穩定後，於升溫速率 10°C/ min 下，將觸媒從 50°C 升至 800°C，經過反應觸媒床之尾氣須先通過冷凝液，將尾氣中水氣去除，再以 TCD 偵測記錄不同溫度範圍下氫氣之消耗量。

6. 傅立葉紅外線吸收光譜儀

此分析使用本所自有之廠牌型號為 Thermo Scientific Nicolet iS10 之傅立葉紅外線吸收光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)，其原理是由於分子中的原子產生振動和轉動模式時吸收了適當的能量而產生的光譜，為鑑定有機物官能基初步判定的儀器，特定官能基有特定的吸收光譜帶，一般分子振動所吸收的能量較小，大致上屬於紅外光區的範圍，依波長大小不同可分為三個部分：12800 ~ 4000 cm^{-1} 為遠紅外光區，4000 ~ 200 cm^{-1} 為中紅外光區，200 ~ 10 cm^{-1} 為近紅外光區，其中最常用的範圍是泛指中紅外光區的部分，專門提供有關分子振動的訊息，而有機物的重要吸收區均位於

此區；一般分子的每一個振動皆會吸收某特定波長的紅外光，通常一個分子的 IR 吸收光譜大致可分為彎曲 (bending) 和拉伸 (stretching) 兩種震動產生之特性峰，其中 bending 是原子依兩鍵結的夾角做運動，藉由不同官能基及不同原子所產生的特定吸收峰，而 stretching 則為兩原子沿其軸向做伸縮運動，有對稱性 (ν_s) 及非對稱性振動 (ν_{as})，可作為鑑定有機分子之重要依據(楊淑雯，2004)。

FTIR 依照由物體表面反射出來的情況不同又可分為正反射(Specular)及 散射反射(Diffuse Reflection)及全反射(ATR)，本研究使用之 FTIR 方法為 散射反射，散射反射可應用於表面粗糙面之樣品，經由散射可得到粉末樣品的反射及繞射(scattering)光譜，可作定性定量之分析，故本研藉由 FTIR 進行 MnFe/TiO₂、MnFe/TNT 觸媒經活性測試反前後之官能基分析。

3.3.4 氣體分析(NO/SO₂分析儀)

此分析使用本實驗室自有之廠牌型號為 ULTRAMAT 23, SIEMENS 之氮氧化物分析儀，本研究以氮氧化物分析儀分析反應前後氣體中之 NO/SO₂ 濃度，進而計算出 NO 之轉化率。儀器內使用紅外光光束搭配雙層偵測器與光聯結器 (optical coupler) 進行分析，儀器的最小偵測極限為 1 ppm，偵測上限為 1100 ppm。

第四章、結果與討論

4.1 TiO₂ 擔體觸媒

本節主要探討三種 TiO₂ 擔體，分別為 TiO(OH)、Deggusa P25 及 ST01，以共沉澱法製備成低溫 SCR 觸媒之物化特性，找出較適合之觸媒鍛燒溫度進行低溫 SCR 效率測試，並探討 SO₂ 對於觸媒活性之影響。

4.1.1 觸媒特性分析-TiO₂ 擔體觸媒

首先探討三種 TiO₂ 擔體之物化特性，分別將新鮮未經測試之觸媒以及經低溫 SCR 測試之觸媒，利用 BET 儀器探討其觸媒比表面積、孔洞體積與孔洞直徑，XRD 儀器分析觸媒之晶體結構，SEM 儀器觀察觸媒粒徑大小與表面形態，ICP 儀器分析經改質後之觸媒其表面金屬實際含量，NH₃-TPD 儀器分析觸媒氨氣脫附量，H₂-TPR 分析觸媒還原能力，FTIR 分析觸媒表面官能基之型態等。

4.1.1.1 BET 比表面積分析

針對研究使用之三種 TiO₂ 擔體 (TiO(OH)、Deggusa P25、ST01)，分析擔體改質前與經 Mn、Fe 金屬改質後其比表面積、孔洞體積與平均孔徑之差異，表 4-1 整理不同鍛燒溫度下三種擔體觸媒展現之比表面積特性。以 TiO(OH)與 P25 擔體來說，經 Mn、Fe 金屬改質之觸媒的確可提升觸媒之比表面積，即是增加觸媒之活性位置，提高觸媒之活性。然而，以 ST01 擔體觸媒來說，改質後之觸媒比表面積下降，推測可能原因為 Mn、Fe 金屬占據觸媒表面活性位置，導致觸媒比表面積下降。另外，由 BET 分析結果得知，鍛燒溫度愈高相對比表面積愈低，推測原因為高溫促使表面金屬氧化物之團聚(aggregation)與燒結(sintering)現象發生。

表 4-1 擔體觸媒改質前後之比表面積特性分析

觸媒種類	比表面積 (m ² /g)	孔洞體積 (cm ³ /g)	平均孔徑 (nm)
TiO(OH)	73	0.22	9.8
Mn20Fe20/TiO(OH) (350°C)	100	0.21	6.7
Mn20Fe20/TiO(OH) (450°C)	87	0.21	7.8
Mn20Fe20/TiO(OH) (550°C)	66	0.19	17.3
P25	52	0.13	9.6
Mn20Fe20/P25 (350°C)	70	0.43	20.8
Mn20Fe20/P25 (450°C)	73	0.43	19.6
Mn20Fe20/P25 (550°C)	52	0.50	32.2
ST01	246	0.67	9.2
Mn20Fe20/ST01 (350°C)	140	0.38	8.8
Mn20Fe20/ST01 (450°C)	123	0.38	10.0
Mn20Fe20/ST01 (550°C)	78	0.50	20.0

註：觸媒金屬含量皆為 Mn(20wt%)、Fe(20wt%)；括弧內為觸媒鍛燒溫度

4.1.1.2 XRD 晶體結構分析

本小節研究透過 X 光粉末繞射儀 (XRD) 分析擔體本身晶體結構，並探討經 Mn、Fe 金屬改質之觸媒於不同鍛燒溫度下其晶相變化之情形，如圖 4-1 至 4-3 所示，並將 Mn、Fe 金屬氧化物之繞射訊號整理成表 4-2。利用粉末繞射標準聯合委員會(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 資料庫比對的結果顯示研究使用之三種 TiO_2 擔體主要晶相為銳鈦礦相 (Anatase -JCPDS : 21-1272)，繞射角度為 25.2° 、 38.0° 、 48.1° 、 54.5° 、 62.8° 、 70.3° 、 75.3° ，其次為金紅石相(JCPDS -卡號：21-1276)，繞射角度為 27.4° 、 36.0° 、 41.2° 、 55° (Shen et al. 2010)。

XRD 結果顯示， $\text{TiO}(\text{OH})$ 與 P25 擔體未經金屬改質前均以 Anatase 晶相為主，並以 Rutile 為輔，而 ST01 擔體則以 Anatase 為主要晶相。對照表 4-2 可得知，三種 TiO_2 擔體觸媒經金屬改質後其結晶形態於 350°C 鍛燒溫度下並無 Mn、Fe 金屬氧化物繞射峰之形成，表示金屬氧化物是以無晶相(amorphous) 之方式或是較小之顆粒附著於擔體表面，文獻指出 Mn 金屬若以無晶相存在於觸媒表面，代表具有較佳之分散性，且被證實可以增加氧空缺(Oxygen vacancy)與增強觸媒活性(Thirupathi et al. 2011)；然而當鍛燒溫度為 450°C ，Mn20Fe20/P25 觸媒有 Mn_2O_3 與 Mn_3O_4 之晶相產生；當鍛燒溫度為 550°C ，三種 TiO_2 擔體除了發生晶相轉變(Anatase \rightarrow Rutile)，且均有 Mn_2O_3 之晶相產生。以上結果顯示各觸媒於鍛燒溫度為 350°C 時具有較佳之活性。

表 4-2 Mn、Fe 金屬氧化物之繞射訊號(Pena et al. 2004 ; Chen et al. 2012)

金屬氧化物	繞射訊號($^{\circ}$)
MnO ₂	28.9、37.7、57.1
Mn ₂ O ₃	32.9、55.1、65.8
Mn ₃ O ₄	32.3、36.1、59.9
Fe ₂ O ₃	33.6、54.9、36.3

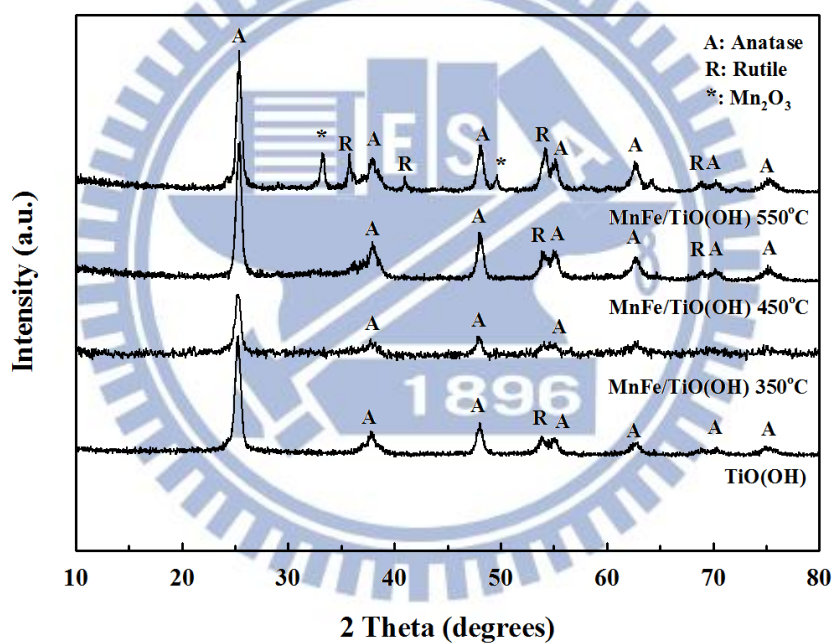


圖 4-1 MnFe/TiO(OH)觸媒於不同鍛燒溫度下之 XRD 分析結果；觸媒金屬含量為 Mn(20wt%)Fe(20wt%)

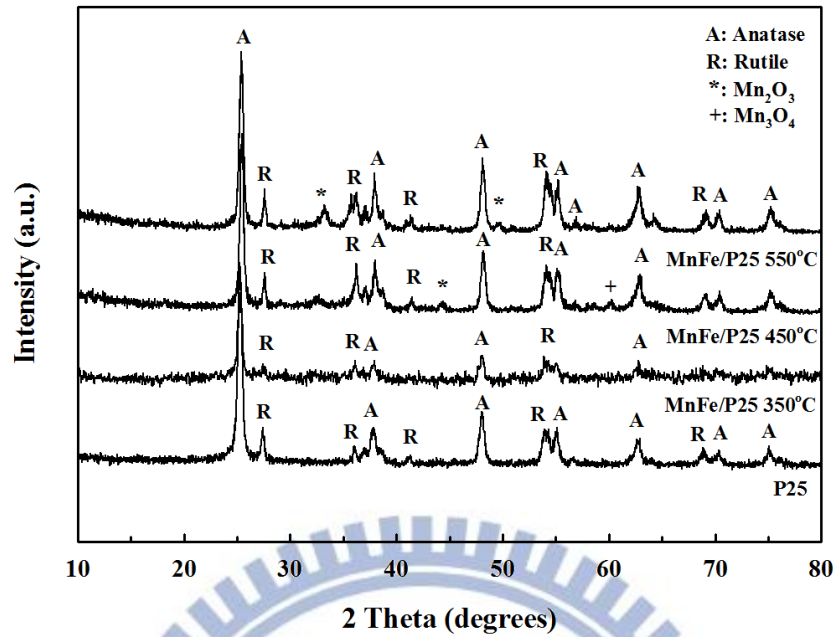


圖 4-2 MnFe/P25 觸媒於不同鍛燒溫度下之 XRD 分析結果；觸媒金屬含量為 Mn(20wt%)Fe(20wt%)

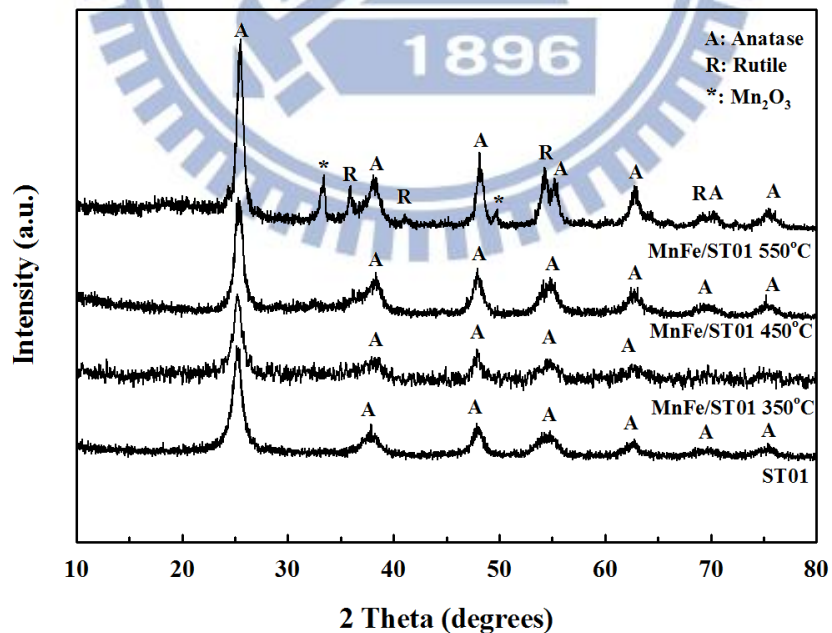


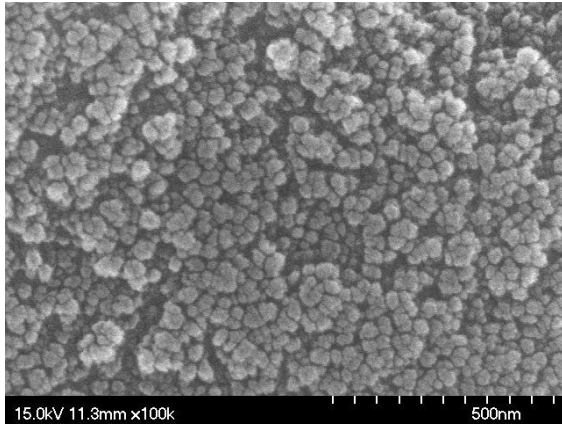
圖 4-3 MnFe/ST01 觸媒於不同鍛燒溫度下之 XRD 分析結果；觸媒金屬含量為 Mn(20wt%)Fe(20wt%)

4.1.1.3 SEM 表面型態分析

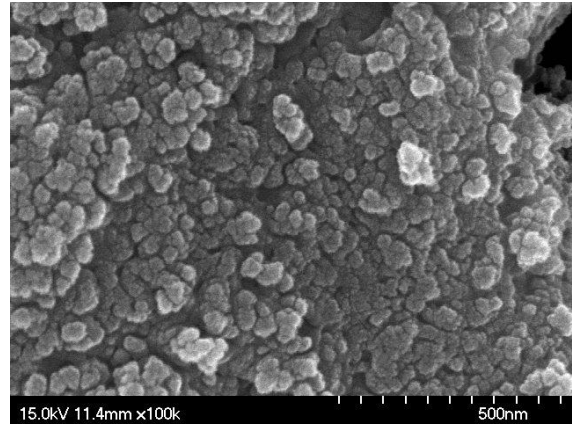
本小節研究透過掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察擔體外觀形貌，並觀察經改質後之觸媒其表面金屬氧化物附著於擔體之情形，如圖 4-4 所示。圖 A-1、B-1 及 C-1 為未經改質擔體之電子顯微鏡結果，從比例尺及外型之判讀可發現 TiO(OH)、P25、ST01 擔體皆為球型顆粒，TiO(OH)擔體其粒徑大小約 10-15 nm；P25 擔體其粒徑大小約 10 nm；ST01 擔體其粒徑大小約 5-10 nm。

圖 A-2、B-2 及 C-2 為各擔體經 Mn、Fe 改質之電子顯微鏡照相圖，其 SEM 分析結果發現，經改質之觸媒團聚現象較為明顯，Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH)、Mn₂₀Fe₂₀/P25 及 Mn₂₀Fe₂₀/ST01 觸媒粒徑皆變大，其中又以 Mn₂₀Fe₂₀/P25 觸媒團聚現象較其他兩種觸媒更為明顯，粒徑大小由原本 10 nm 上升至 50 nm。另一方面，由 SEM 分析結果並不能看出 Mn、Fe 金屬是否附著於擔體上，因此，金屬附著之含量則要透過下一小節 ICP 分析結果作相關探討。

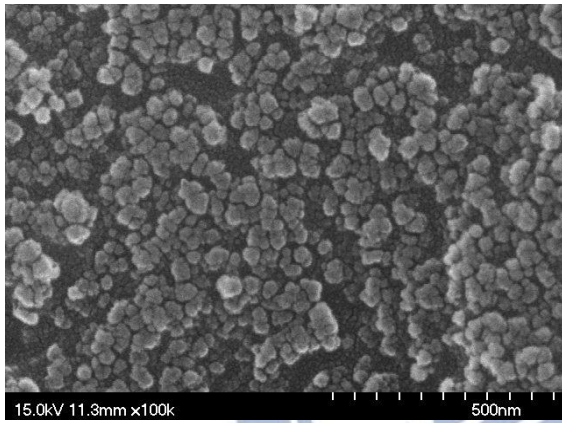




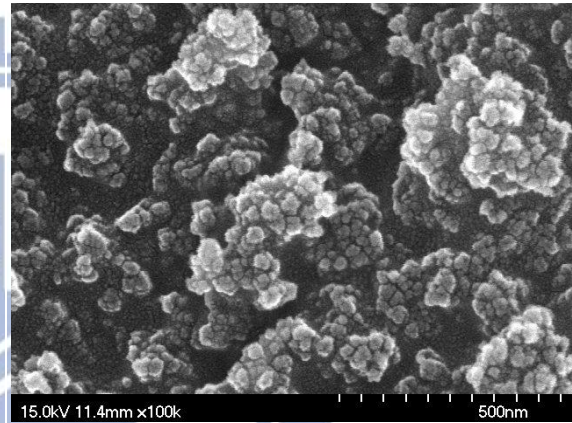
A-1:TiO(OH) 未鍛燒



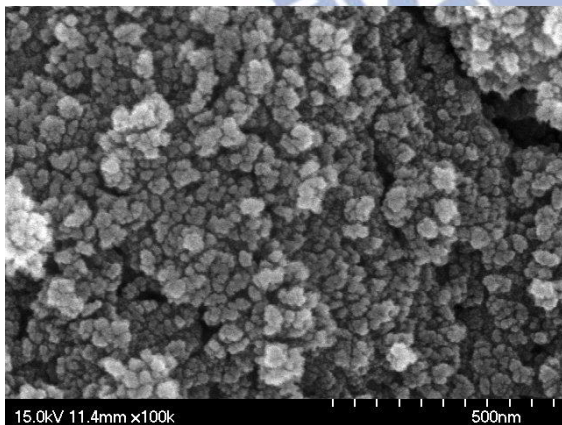
A-2:Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH) 350°C



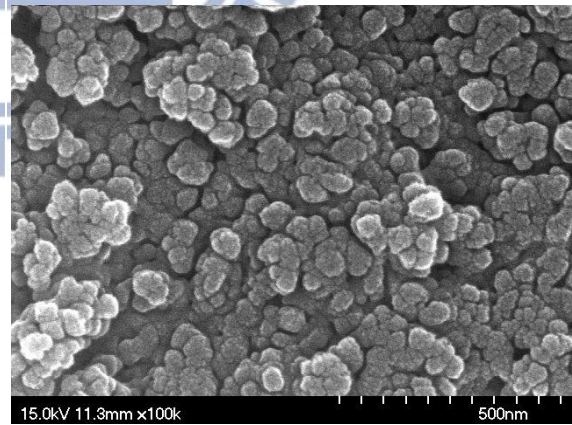
B-1:P25 未鍛燒



B-2:Mn₂₀Fe₂₀/P25 350°C



C-1:ST01 未鍛燒



C-2:Mn₂₀Fe₂₀/ST01 350°C

圖 4-4 TiO₂ 擔體觸媒改質前後之 SEM 照相圖

4.1.1.4 ICP 表面元素分析

本小節研究利用感應耦合電漿光譜儀 (ICP-OES) 分析以共沉澱法製備不同 Mn、Fe 金屬含量與不同擔體之觸媒，探討金屬擔載於擔體上其理論金屬含量與實際金屬含量之差異，ICP 分析結果如表 4-3 所示。分析結果顯示，各觸媒實際金屬含量皆低於理論值，推測原因為金屬前驅物於合成時未完整附著於擔體上，故造成清洗觸媒時金屬成分之流失。另外，比較 Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH)、Mn₂₀Fe₂₀/P25 與 Mn₂₀Fe₂₀/ST01 三者觸媒其實際金屬含量，其結果顯示 Mn₂₀Fe₂₀/ST01 觸媒擔載之金屬含量較其他兩者觸媒高，推測可能原因為 ST01 擔體比表面積(246 m²/g)高於其他兩者擔體，故實際擔載金屬含量較高。

表 4-3 觸媒表面金屬含量分析

觸媒種類	Mn (wt%)		Fe (wt%)	
	理論值	實際值	理論值	實際值
Mn ₁₀ /TiO(OH)	10	9.6	X	X
Mn ₁₀ Fe ₁₀ /TiO(OH)	10	8.7	10	8.3
Mn ₁₅ Fe ₁₅ /TiO(OH)	15	13.1	15	11.5
Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TiO(OH)	20	11.1	20	13.4
Mn ₂₅ Fe ₂₅ /TiO(OH)	25	13.6	25	16.2
Mn ₂₀ Fe ₂₀ /P25	20	11.4	20	12.0
Mn ₂₀ Fe ₂₀ /ST01	20	12.0	20	12.7

註：金屬含量：M(x)，M=金屬種類，x=wt%；各觸媒鍛燒溫度皆為 350°C

4.1.1.5 NH₃-TPD 觸媒表面酸基分析

本小節透過 NH₃-TPD 分析各擔體觸媒經不同鍛燒溫度其酸基變化量之情形，如圖 4-5 所示。表 4-4 比較三種擔體觸媒於不同鍛燒溫度下其 NH₃ 脫附量變化之情形，並分別探討不同擔體觸媒其 NH₃ 脫附量之差異與不同鍛燒溫度對 NH₃ 脫附量之影響。

1. 不同擔體觸媒其 NH₃ 脫附量之差異

根據 Jin et al. (2010)指出 100~250°C 表示物理性脫附，250~450°C 時之 NH₃ 脫附量則表示布忍斯特酸性基(Bronsted acid site)，600°C 左右則代表路易斯酸性基(Lewis acid site)，參照表 4-4 可得知各觸媒於鍛燒溫度 350°C 下其低溫區間(100~500 °C)與高溫區間(501~900 °C)之 NH₃ 脫附量(mmol/g)分別為：
Mn20Fe20/TiO(OH) = 0.9133/0.9694；Mn20Fe20/P25 = 0.6404/0.5607；
Mn20Fe20/ST01 = 1.1705/0.6620；Mn20Fe20/ST01 觸媒擁有較多之布忍斯特酸性基，而 Mn20Fe20/TiO(OH)觸媒則以路易斯酸性基為主。

2. 不同鍛燒溫度對 NH₃ 脫附量之影響

根據文獻指出 NH₃ 脫附量愈多表示其觸媒活性愈高，將有助於 SCR 反應之進行(Lietti et al. 1999；Wu et al. 2008；Shen et al. 2010)，表 4-4 比較三種 TiO₂ 擔體觸媒於不同鍛燒溫度下之 NH₃ 脫附量變化情形，由結果可得知 MnFe/TiO(OH) 與 MnFe/ST01 觸媒於鍛燒溫度 350°C 下具有較高之 NH₃ 脫附量，隨鍛燒溫度上升其 NH₃ 脫附量也隨之下降；而 MnFe/P25 觸媒則於鍛燒溫度 450°C 下具有較高之 NH₃ 脫附量，而於鍛燒溫度 550°C 下其脫附量則明顯下降；與 4.1.1.1 小節 BET 結果相對照，可發現 MnFe/TiO(OH)與 MnFe/ST01 觸媒於鍛燒溫度 350 °C 下擁有較高比表面積，故可推斷 NH₃ 脫附量與比表面積成正相關，較高之比表面積其 NH₃ 脫附量愈高，表示觸媒活性愈佳。

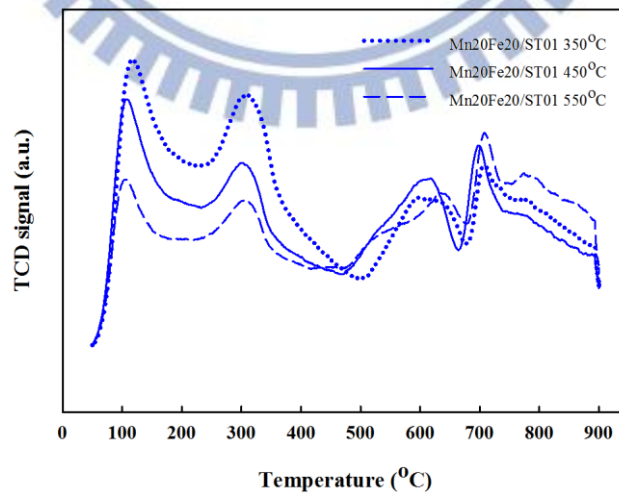
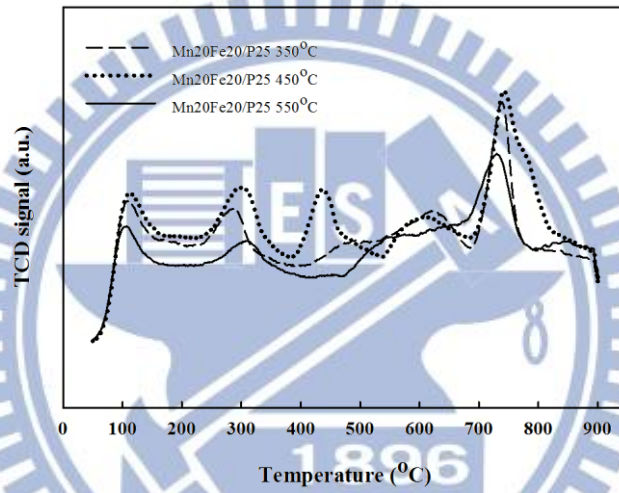
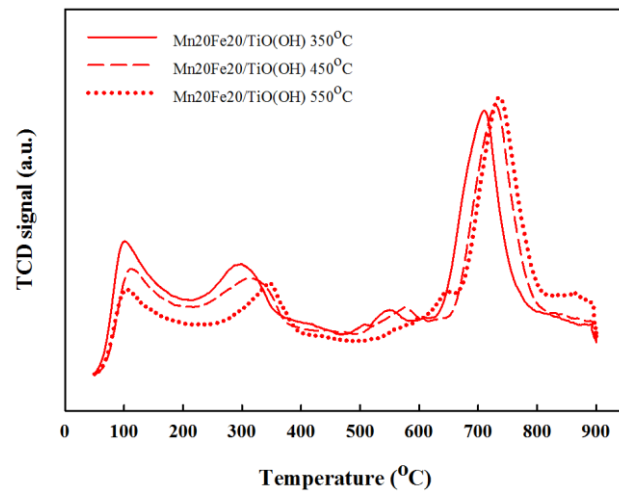


圖 4-5 三種 TiO₂ 觸媒於不同鍛燒溫度下之 NH₃-TPD 結果

表 4-4 各擔體觸媒於各溫度區間之 NH₃ 脫附量比較

觸媒種類	不同溫度區間氨氣脫附量 (mmol/g)		氨氣脫附總量 (mmol/g)
	100~500°C	501~900°C	
Mn20Fe20/TiO(OH) (350°C)	0.9133	0.9694	1.8827
Mn20Fe20/TiO(OH) (450°C)	0.8022	0.9586	1.7608
Mn20Fe20/TiO(OH) (550°C)	0.5923	0.9369	1.5292
Mn20Fe20/P25 (350°C)	0.6404	0.5607	1.2011
Mn20Fe20/P25 (450°C)	0.7667	0.5888	1.3555
Mn20Fe20/P25 (550°C)	0.4319	0.5130	0.9449
Mn20Fe20/ST01 (350°C)	1.1705	0.6620	1.8325
Mn20Fe20/ST01 (450°C)	0.8910	0.7057	1.5967
Mn20Fe20/ST01 (550°C)	0.6156	0.7118	1.3274

註：觸媒金屬含量為 Mn(20wt%)Fe(20wt%)；括弧內為觸媒鍛燒溫度

4.1.1.6 H₂-TPR 觸媒還原能力分析

本小節透過 H₂-TPR 分析三種擔體觸媒經測試前後其還原能力之情形，如圖 4-6 所示。並將 TPR 圖中之尖峰還原溫度與氫氣消耗量值整理成表 4-5，並分別探討不同鍛燒溫度下觸媒氧化還原之特性與 SO₂ 試驗過後對觸媒氧化還原能力之影響。

1. 不同鍛燒溫度下觸媒氧化還原之特性

由表 4-5 可得知三種 TiO₂ 觸媒皆於較低之鍛燒溫度下(350°C)其還原峰出現之位置較前面，表示觸媒氧化還原能力較強，意即觸媒活性較佳；然而隨著鍛燒溫度提高至 550°C 時，其還原峰出現之位置往高溫區域移動，即表示完成還原反應所需要能量較大，代表觸媒活性下降，此結果與 4.1.1.2 XRD 分析結果相符；並對照表 4-6 之金屬還原峰位置，可得知 350°C 之樣品皆呈現較高之活性，推測原因為較低之鍛燒溫度金屬氧化物以較高價態存在於觸媒表面，故觸媒具有較佳之反應活性。另一方面，氫氣消耗量愈大則表示觸媒進行反應時需要之能量較大，比較各觸媒於 350°C 鍛燒溫度下之氫氣總消耗量 (mmol/g)：Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH) = 0.0882，Mn₂₀Fe₂₀/P25 = 0.0739，Mn₂₀Fe₂₀/ST01 = 0.0076，以 Mn₂₀Fe₂₀/ST01 觸媒之氫氣消耗量為最小，即表示其觸媒活性較高。

2. 經 SO₂ 測試後對觸媒氧化還原能力之影響

三種擔體觸媒經 SO₂ 測試前後其還原能力之情形，如圖 4-6 所示。新鮮未使用之觸媒保有較高價態之 Mn、Fe 還原波峰(Mn⁴⁺: MnO₂、Fe³⁺: Fe₂O₃)，然而，經 SO₂ 測試後之觸媒其還原峰往高溫區域移動，代表觸媒之氧化還原能力下降，亦表示金屬氧化物以低價態型態存在於觸媒表面，即反應之活性下降。以 Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH)、Mn₂₀Fe₂₀/P25 觸媒來說，經測試後之觸媒其仍存在高價態之 Fe 金屬氧化物(Fe₂O₃)，但高價態之 Mn 金屬氧化物(MnO₂) 已不復存在，僅剩低價態之 Mn 金屬氧化物(Mn₃O₄→MnO)；另一方面，對

於 Mn20Fe20/ST01 觸媒來說，經測試後之觸媒其仍存在高價態之 Fe 金屬氧化物(Fe_2O_3)與 Mn 金屬氧化物(MnO_2)，意即 MnFe/ST01 觸媒經測試後仍保持一定之活性。

表 4-5 三種 TiO_2 觸媒之 TPR 分析結果

觸媒種類	還原峰(°C)	氫氣總消耗量(mmol/g)
Mn20Fe20/TiO(OH) (350°C)	300/392/510	0.0882
Mn20Fe20/TiO(OH) (450°C)	315/400/520	0.0242
Mn20Fe20/TiO(OH) (550°C)	340/435/550	0.0350
Mn20Fe20/P25 (350°C)	261/335/382/547	0.0739
Mn20Fe20/P25 (450°C)	300/350/427/555	0.0262
Mn20Fe20/P25 (550°C)	305/390/545	0.0658
Mn20Fe20/ST01 (350°C)	310/400/515	0.0076
Mn20Fe20/ST01 (450°C)	325/405/530	0.0901
Mn20Fe20/ST01 (550°C)	330/412/600	0.0449

註：各觸媒金屬含量皆為 Mn(20wt%) Fe(20wt%)；括弧內為觸媒鍛燒溫度

表 4-6 TPR 文獻中金屬還原位置(Chen et al. 2012 ; Ettireddy et al. 2007)

金屬氧化物還原反應	還原溫度
$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$	280~320°C
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$	400~420°C
$\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$	450~550°C
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	320~362°C
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$	610~638°C

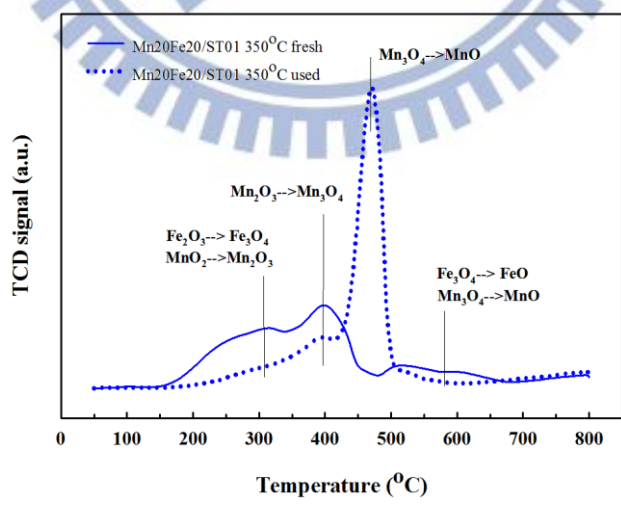
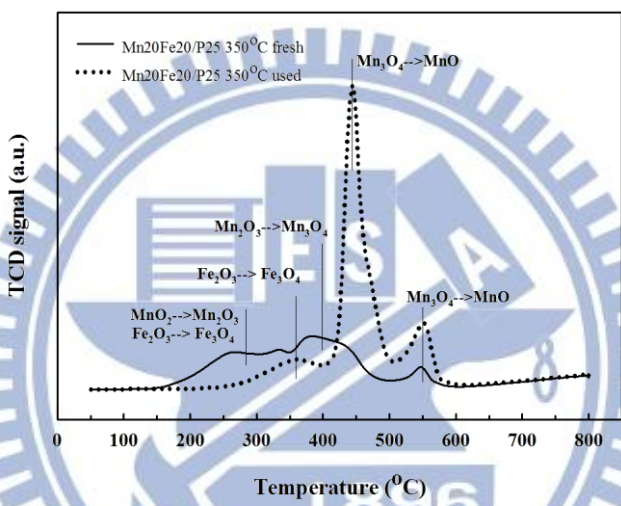
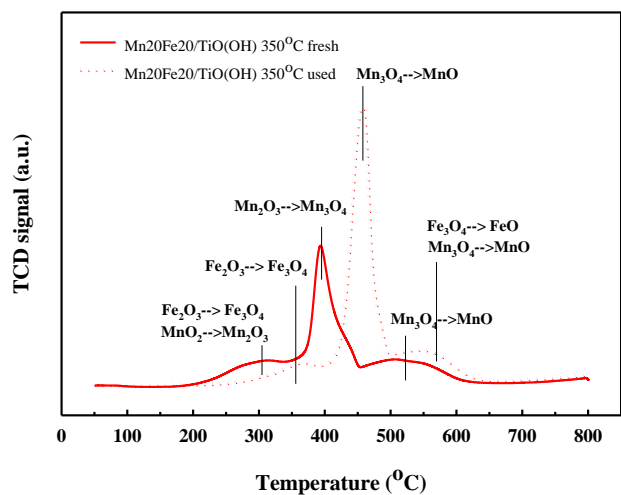


圖 4-6 TiO_2 擔體觸媒測試前後之 H_2 -TPR 結果

4.1.1.7 FTIR 表面官能基分析

本小節透過 FTIR 分析 Mn20Fe20/ST01 350°C 觸媒於不同測試條件下其官能基變化之情形，如圖 4-7 所示。對照 FTIR 相關文獻 (Zhang et al. 2011 ; Liu et al. 2010 ; Pena et al. 2004 ; Tong et al. 2012) , NH_4^+ (Bronsted 酸性基) : 1640、1460 cm^{-1} , NH_3 (Lewis 酸性基) : 1604、1242、1175 cm^{-1} , SO_4^{2-} : 1200、1130、1050 cm^{-1} , HSO_4^{2-} : 1200、1040 cm^{-1} , NH_2 : 1505~1580 cm^{-1} , 弱吸附 NH_3 : 1750 cm^{-1} 。

由圖 4-7 結果可得知新鮮之 Mn20Fe20/ST01 觸媒只有在 1633、1385 cm^{-1} 位置上出現波峰，對照文獻可得知兩波峰為 NH_4^+ 、 NH_3 官能基，意即 Bronsted 酸性基及 Lewis 酸性基，以 Bronsted 酸性基為主，此與 4.1.1.5 小節 NH_3 -TPD 結果相符；經 SO_2 測試後，在 1510、1460、1130 cm^{-1} 位置上出現波峰，對照文獻可得知 1510、1460 cm^{-1} 波峰為 NH_2 與 NH_4^+ 官能基，1130 cm^{-1} 波峰為 SO_4^{2-} 官能基，故可推斷觸媒經 SO_2 測試後，觸媒表面存在硫酸化物($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)，易佔據觸媒表面之活性位置，促使觸媒失去活性。

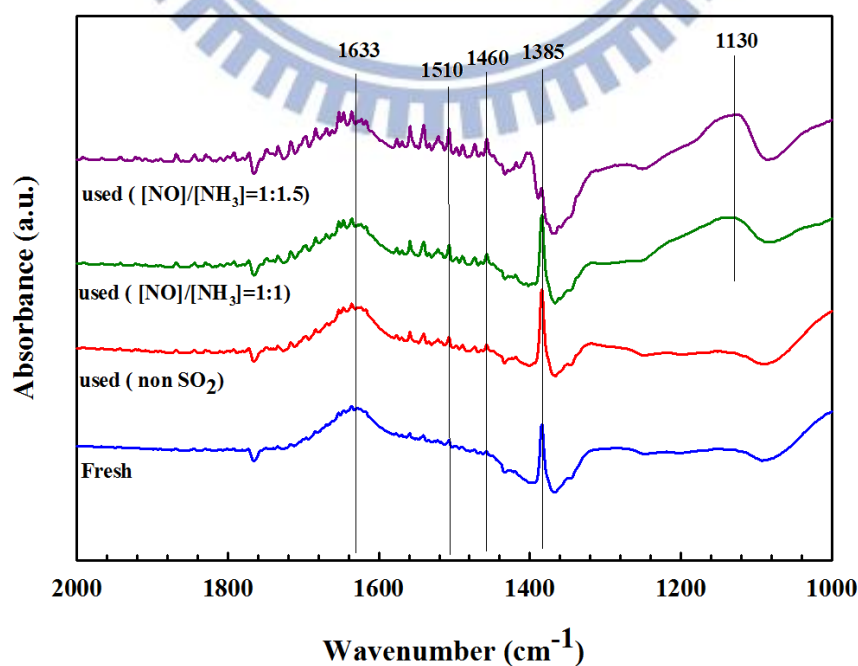


圖 4-7 Mn20Fe20/ST01 350°C 觸媒於不同測試條件之 FTIR 結果

4.1.2 反應物穩定測試

為瞭解反應物濃度 (NO) 於連續式反應系統之穩定性，以利於掌握反應物之性質及反應系統之特性，同時亦可做為往後實驗之推論依據，故本研究進行系統及反應物穩定性測試。

本實驗以壓縮空氣做為載流氣體 (Carrier gas)，NO 氣體來源為氣體鋼瓶，將 NO 氣體與空氣充分混和，調整為所需之濃度 200ppm 後，爾後將 NO 氣體連續導入未裝載觸媒之 SCR 反應系統中，並利用 NO 分析儀偵測反應物濃度變化，如圖 4-8 所示。實驗結果得知，NO 氣體濃度隨著時間的增加，5 小時後皆未造成濃度上變化，呈現穩定之狀態。

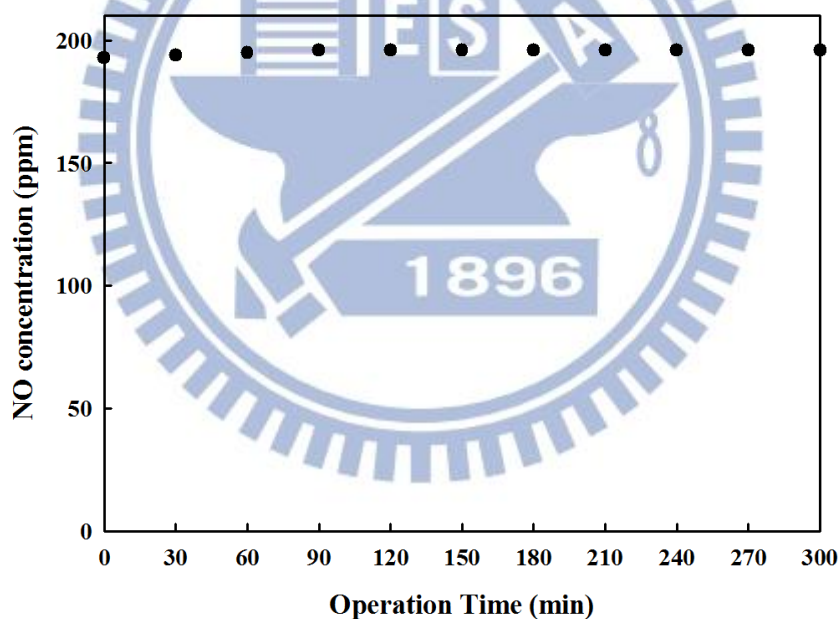


圖 4-8 NO 初始濃度穩定性試驗。操作條件: [NO]=200ppm, 反應溫度=150 °C

4.1.3 觸媒活性測試-無 SO₂ 存在下

4.1.3.1 未改質之觸媒擔體

為瞭解未經改質之擔體活性，本研究將觸媒擔體-TiO(OH)粉末以高溫鍛燒 6 小時，再經壓錠及過篩等程序，將獲得之 TiO(OH)觸媒進行觸媒活性測試，其測試結果如圖 4-9 所示。操作條件如下：[NO]=[NH₃]=200ppm，反應溫度為 150°C，其空間流速為 20,000h⁻¹。實驗結果顯示，在無 SO₂ 影響下，未經改質之 TiO(OH)擔體於低溫脫硝方面只有 15% 之 NO 轉化效率。

4.1.3.2 Mn、Fe 金屬含量之影響

文獻指出，添加 Fe 金屬於 Mn/TiO₂ 觸媒表面可提升觸媒表面活性進而提高 NO 之轉化率，也可降低 SO₂ 與 NH₃ 結合之速率，提高觸媒抵抗 SO₂ 毒化之能力(Qi et al. 2003)，故本研究以共沉澱法製備低溫 SCR 觸媒，將 Mn、Fe 過渡金屬摻雜於 TiO(OH) 擔體上，製備出 Mn10/TiO(OH)、Mn10Fe10/TiO(OH)、Mn15Fe15/TiO(OH)、Mn20Fe20/TiO(OH) 及 Mn25Fe25/TiO(OH) 觸媒，並比較純 TiO(OH) 擔體與不同 Mn、Fe 金屬含量之觸媒對於 NO 轉化率之影響，如圖 4-10 所示。研究成果顯示，在無 SO₂ 影響下，反應溫度為 150°C，其空間流速為 20,000h⁻¹ 下，純 TiO(OH) 擔體於低溫脫硝方面只有 15% 之 NO 轉化效率，倘若於擔體中擔載 Mn、Fe 過渡金屬，則 NO 轉化率可達 90% 以上，其中又以 Mn20Fe20/TiO(OH) 觸媒具有最高之 NO 轉化率，推估原因可能為金屬增加觸媒表面之活性，倘若添加過多金屬則導致孔洞堵塞，進而降低觸媒之活性。

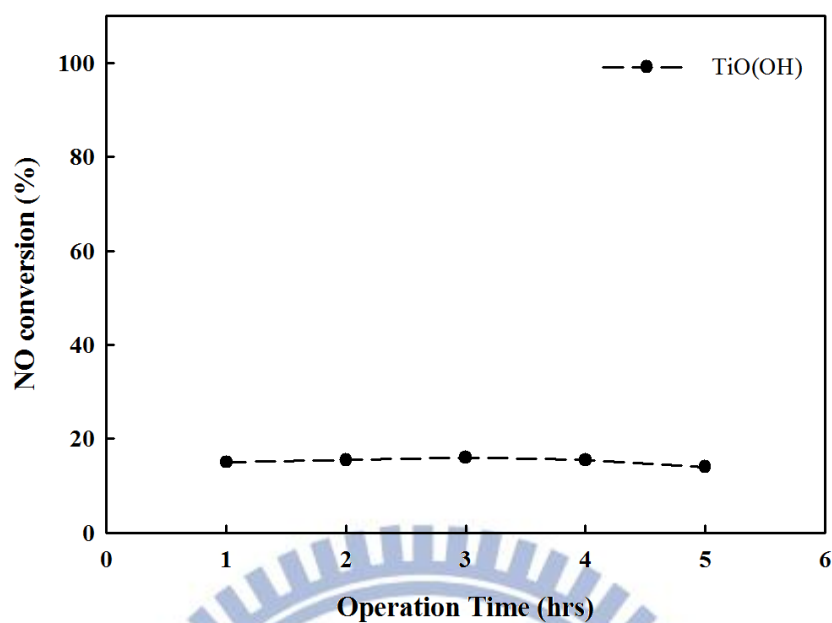


圖 4-9 TiO(OH)擔體之觸媒活性測試。操作條件： $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=200\text{ppm}$ ， $\text{GHSV}=20,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度= 150°C

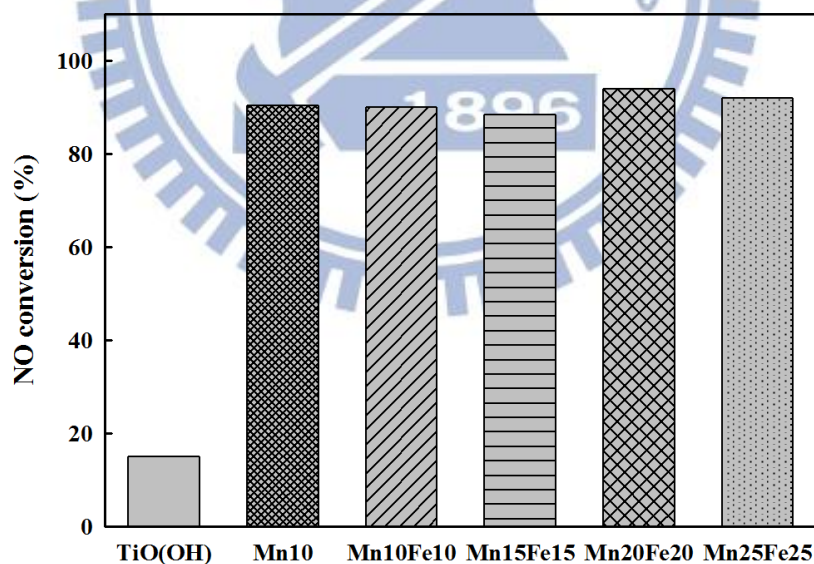


圖 4-10 不同 Mn、Fe 金屬含量之 NO 轉化效率。操作條件： $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=200\text{ppm}$ ， $\text{GHSV}=20,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度= 150°C ， $\text{M}(\text{x})/\text{TiO}(\text{OH})$ ， M =金屬種類， x = wt%

4.1.4 觸媒活性測試-於 SO₂ 存在下

4.1.4.1 擔體之影響

本研究欲瞭解不同擔體對於低溫 SCR 脫硝反應之影響，將 Mn、Fe 金屬摻雜於 TiO(OH)、市售之 Degussa P25 及 ST01 擔體上，並以前一小節最佳 Mn (20wt%) Fe (20wt%) 配比製備出 Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH)、Mn₂₀Fe₂₀/P25 及 Mn₂₀Fe₂₀/ST01 觸媒，探討觸媒於 SO₂ 有無存在下其 NO 轉化效率之影響，如圖 4-11 所示。實驗操作條件如下：[NO]=[NH₃]=200ppm，[SO₂]=100ppm (SO₂ 於反應 3 小時後通入低溫 SCR 反應系統)，反應溫度為 150°C，其空間流速為 20,000h⁻¹。三種不同擔體之 MnFe 觸媒，於 350°C 溫度下鍛燒後進行觸媒活性測試，發現於未通入 SO₂ 氣體前 3 小時，其 NO 轉化率皆高於 90%，其中以 Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH) 觸媒具有較高之 NO 轉化率，約為 97%；爾後，於反應 3 小時後通入 SO₂ 氣體，並觀察通入 SO₂ 氣體後 NO 濃度之變化，研究結果顯示，Mn₂₀Fe₂₀/ST01 具有較高之觸媒活性，其毒化現象較不明顯，經 8 小時之觸媒活性測試，其 NO 轉化率由 88% 衰退至 58%，相較於其他觸媒具有較高之抗硫毒化能力。另一方面，則以 Mn₂₀Fe₂₀/P25 觸媒毒化現象較為明顯，經 8 小時之活性測試，其 NO 轉化率由 87% 大幅下降至 22%，相較於其他觸媒較易被 SO₂ 毒化。推測可能原因為 NH₃ 與 SO₂ 結合形成之硫銨鹽類佔據 Mn₂₀Fe₂₀/P25 觸媒表面之活性位置，促使比表面積下降，導致觸媒活性降低。綜合上述之結果，可得知三種觸媒活性能力大小為：Mn₂₀Fe₂₀/ST01 > Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH) > Mn₂₀Fe₂₀/P25，此結果與 4.1.1.1 節 BET 比表面積結果相符，發現以 Mn₂₀Fe₂₀/ST01 觸媒具有較高之比表面積 (約 140 m²/g)，顯示較高之 NO 轉化率；Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH) 觸媒次之，其比表面積約 100 m²/g；Mn₂₀Fe₂₀/P25 則擁有較低之比表面積，約 70 m²/g，由此可得知觸媒比表面積為影響觸媒活性因子之一。

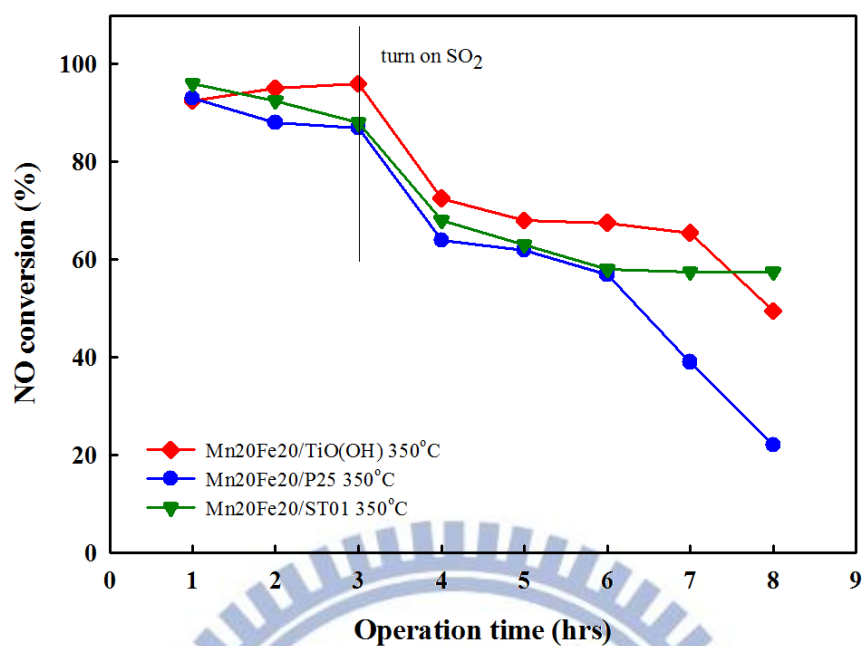


圖 4-11 不同擔體對於 NO 轉化效率之影響。操作條件為：
 $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 200 \text{ ppm}$, $[\text{SO}_2] = 100 \text{ ppm}$ (於反應 3 小時後通入),
 $\text{GHSV} = 20,000 \text{ h}^{-1}$, 反應溫度 = 150°C , 觸媒鍛燒溫度為 350°C

4.1.4.2 鍛燒溫度之影響

本研究欲探討不同鍛燒溫度對各擔體觸媒其 NO 轉化效率之影響，因此將 Mn20Fe20/TiO(OH)、Mn20Fe20/P25 及 Mn20Fe20/ST01 觸媒分別於 350、450 及 550°C 高溫下進行鍛燒，爾後進行觸媒活性測試，探討觸媒於 SO₂ 有無存在下其 NO 轉化效率之影響，如圖 4-12 至 4-14 所示。實驗操作條件如前一小節所述，研究結果顯示，Mn20Fe20/TiO(OH) 觸媒以 350°C 鍛燒之觸媒活性最佳，經 8 小時測試後其 NO 轉化率由 96% 衰退至 50%；以 550°C 鍛燒之觸媒活性最差，未通入 SO₂ 以前，其 NO 轉化率便已不佳，經 8 小時測試後其轉化率由 67% 衰退至 17%，如圖 4-12 所示。Mn20Fe20/P25 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化率之影響，如圖 4-13 所示，以 450°C 鍛燒之觸媒活性最佳，經 8 小時測試後其 NO 轉化率由 91% 衰退至 34%；以 550°C 鍛燒之觸媒活性最差，經 8 小時測試其 NO 轉化率由 90% 大幅衰退至 17%，此結果與 4.1.1.1 節 BET 及 4.1.1.5 節 NH₃-TPD 結果相符，顯示 Mn20Fe20/P25 觸媒於 450°C 鍛燒溫度下具有較高之比表面積與 NH₃ 脫附量。Mn20Fe20/ST01 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化率之影響，如圖 4-14 所示，研究結果顯示，經 350、450°C、550°C 鍛燒之觸媒活性並無太大之差異，經 8 小時測試後其 NO 轉化率皆由 88% 衰退至 52~58%。綜合上述實驗結果，Mn20Fe20/TiO(OH)、Mn20Fe20/ST01 觸媒最佳鍛燒溫度為 350°C，Mn20Fe20/P25 觸媒最佳鍛燒溫度為 450°C，相同的是，三者觸媒皆以 550°C 鍛燒之觸媒活性表現最差，對照 4.1.1.1 節 BET 結果可得知三者觸媒皆以 550°C 鍛燒溫度下其觸媒比表面積最低，推測可能原因為鍛燒溫度太高易造成觸媒表面金屬氧化物產生團聚與燒結現象，導致觸媒比表面積下降，進而影響觸媒活性能力。

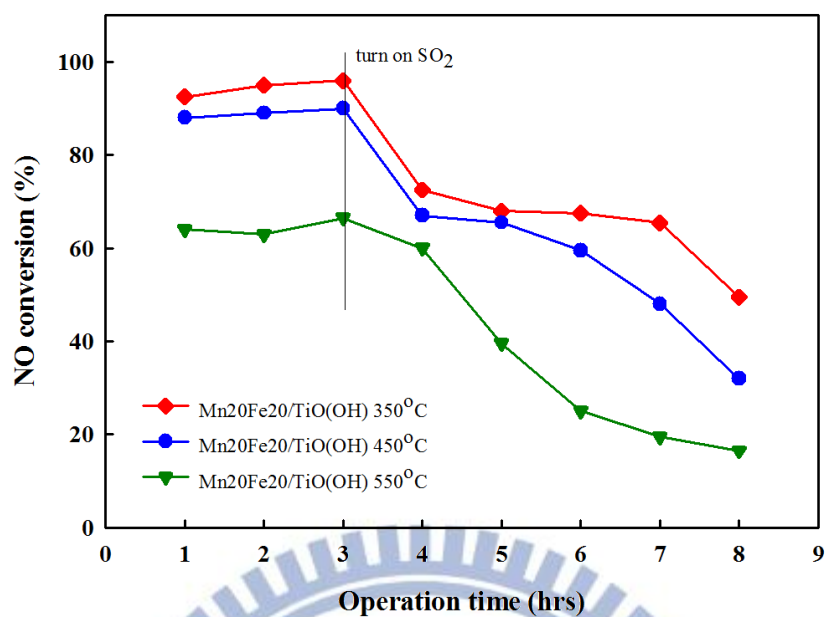


圖 4-12 Mn20Fe20/TiO(OH) 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為： $[NO]=[NH_3]=200\text{ppm}$, $[SO_2]=100\text{ppm}$ (於反應 3 小時後通入), $GHSV=20,000\text{h}^{-1}$, 反應溫度= 150°C

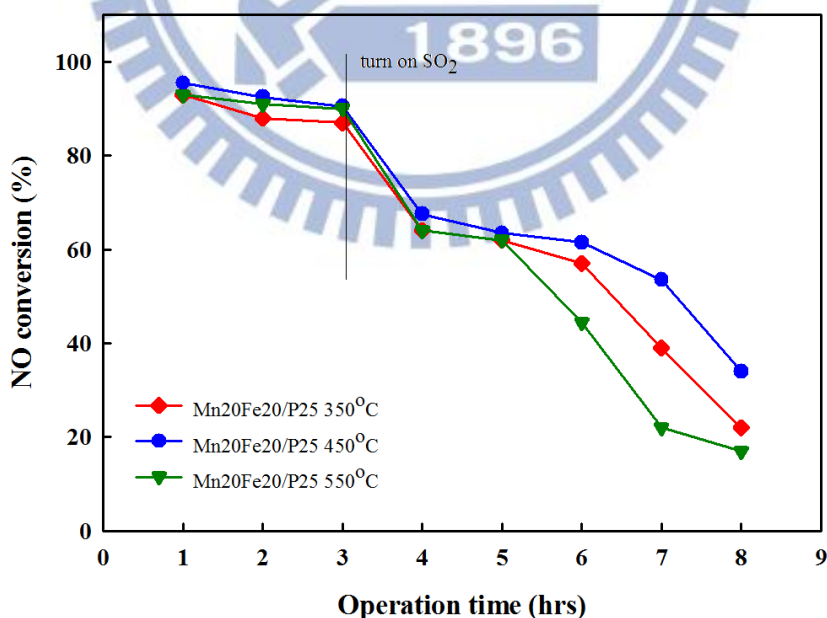


圖 4-13 Mn20Fe20/P25 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為： $[NO]=[NH_3]=200\text{ppm}$, $[SO_2]=100\text{ppm}$ (於反應 3 小時後通入), 反應溫度= 150°C , $GHSV=20,000\text{h}^{-1}$

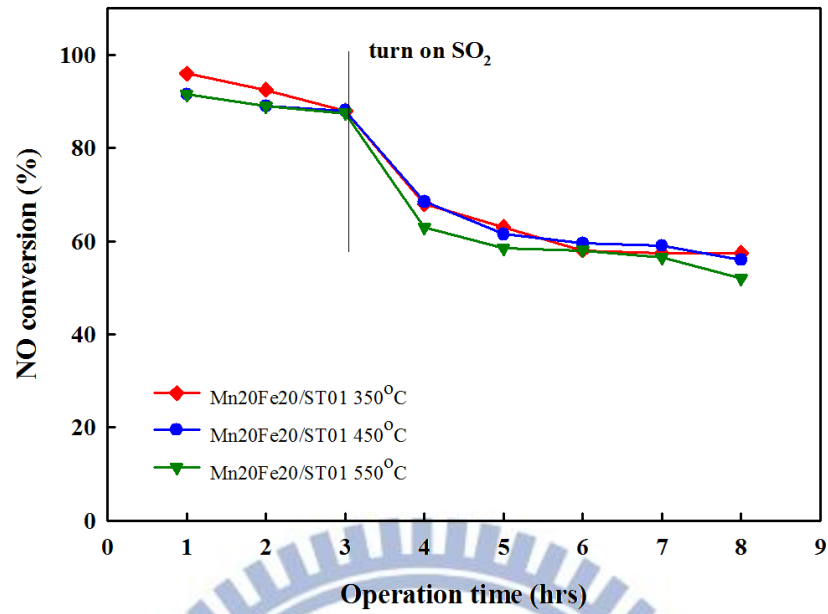


圖 4-14 Mn₂₀Fe₂₀/ST01 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為：[NO]=[NH₃]=200ppm, [SO₂]= 100ppm (於反應 3 小時後通入), 反應溫度= 150°C, GHSV=20,000h⁻¹

4.1.5 觸媒活性測試

本研究欲探討不同空間流速、不同反應溫度與不同 $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]$ 注入比下對於低溫 SCR 脫硝反應之影響，選擇觸媒活性方面表現最佳之 Mn20Fe20/ST01 (350°C)觸媒進行試驗。

4.1.5.1 空間流速之影響

本研究欲觀察不同空間流速下對低溫 SCR 脫硝反應之影響，以 Mn20Fe20/ST01 觸媒進行試驗，其實驗結果如圖 4-15 所示。實驗操作條件如下： $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=200\text{ppm}$ ， $[\text{SO}_2]=100\text{ppm}$ (SO_2 於反應 3 小時後通入反應系統)，反應溫度為 150°C，於空間流速分別為 10,000, 20,000 及 40,000 h^{-1} 下進行觸媒活性測試。未通入 SO_2 氣體前 3 小時，於空間流速為 10,000, 20,000 h^{-1} 下其 NO 轉化率皆高於 90%，而當提高空間流速至 40,000 h^{-1} 時，未通入 SO_2 前其 NO 轉化率便已不佳，僅約 80%，可能原因為於高空間流速下時，觸媒體積相對減少，氣體流速快使得 NO 與還原劑 NH_3 反應不完全，導致 NO 轉化率下降。

另一方面，於反應 3 小時後通入 SO_2 氣體，並觀察通入 SO_2 氣體後 NO 濃度變化之情形，研究結果顯示，於低空間流速下(10,000 h^{-1})測試條件下，經 8 小時測試後其 NO 轉化率由 90%下降至 63%；而於高空間流速下(40,000 h^{-1})，經 8 小時測試後其 NO 轉化率由 80%大幅下降至 40%，推測可能原因為於低空間流速下時，觸媒體積相對增加，氣體於觸媒床體停留時間增加，促使 NO 與還原劑 NH_3 反應得以完全，故 NO 轉化率還可維持在 63%；另一方面，於高空間流速下，觸媒體積相對減少，氣體流速快使得 NO 與還原劑 NH_3 反應不完全，且 SO_2 與 NO 同時競爭 NH_3 ，故導致 NO 轉化率急速下降。

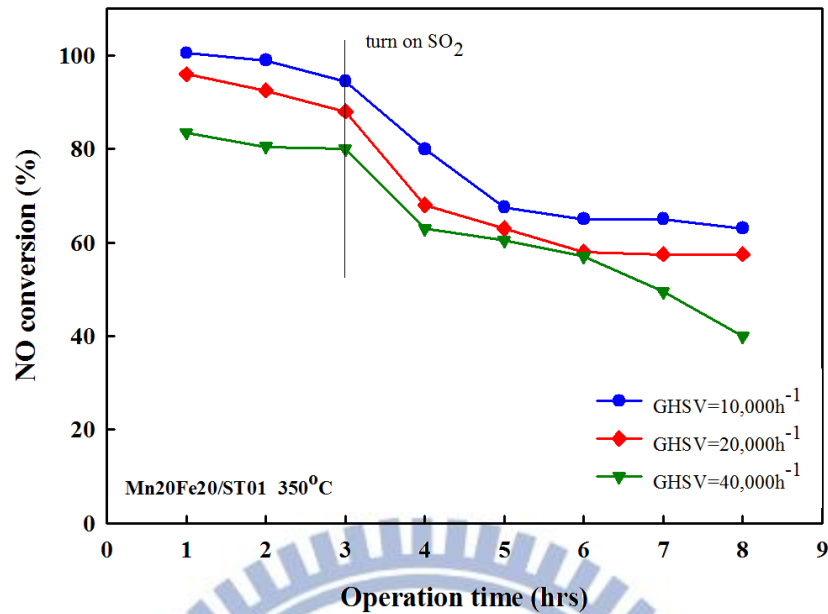


圖 4-15 Mn20Fe20/ST01 觸媒於不同空間流速下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為： $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=200\text{ppm}$ ， $[\text{SO}_2]=100\text{ppm}$ (於反應 3 小時後通入)， $\text{GHSV}=10,000, 20,000\text{h}^{-1}, 40,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度= 150°C

4.1.5.2 反應溫度之影響

本研究欲觀察不同反應溫度對低溫 SCR 脫硝反應之影響，以 Mn20Fe20/ST01 觸媒進行試驗，其實驗結果如圖 4-16 所示。實驗操作條件如下： $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=200\text{ppm}$ ， $[\text{SO}_2]=100\text{ppm}$ (SO_2 於反應 3 小時後通入反應系統)，空間流速為 $20,000\text{h}^{-1}$ ，於反應溫度為 $150, 200, 250$ 及 300°C 下進行觸媒活性測試。未通入 SO_2 氣體前 3 小時，於各操作溫度下 NO 轉化率約 90%；爾後，於反應 3 小時後通入 SO_2 氣體，並觀察通入 SO_2 氣體後 NO 濃度之變化，研究結果顯示，以反應溫度為 150°C 時其 NO 轉化率最差，觸媒毒化現象較為明顯，經 8 小時之活性測試，其 NO 轉化率由 90% 大幅下降至 58%，推測可能原因為低溫 NH_3 易與 SO_2 結合形成硫酸銨化物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，此鹽類會佔據觸媒表面之活性位置，導致觸媒活性降低。另一方面，NO 轉化率隨著反應溫度的上升而大幅上升，於反應溫度為 300°C 下進行測試其 NO

轉化率最佳，經 8 小時測試後其 NO 轉化率仍有 86%，似乎無觸媒毒化之現象產生，推測可能原因為硫銨鹽類的熔點為 235~280°C，故於 300°C 下進行反應不易形成硫銨化物，故 NO 轉化率無下降之趨勢。

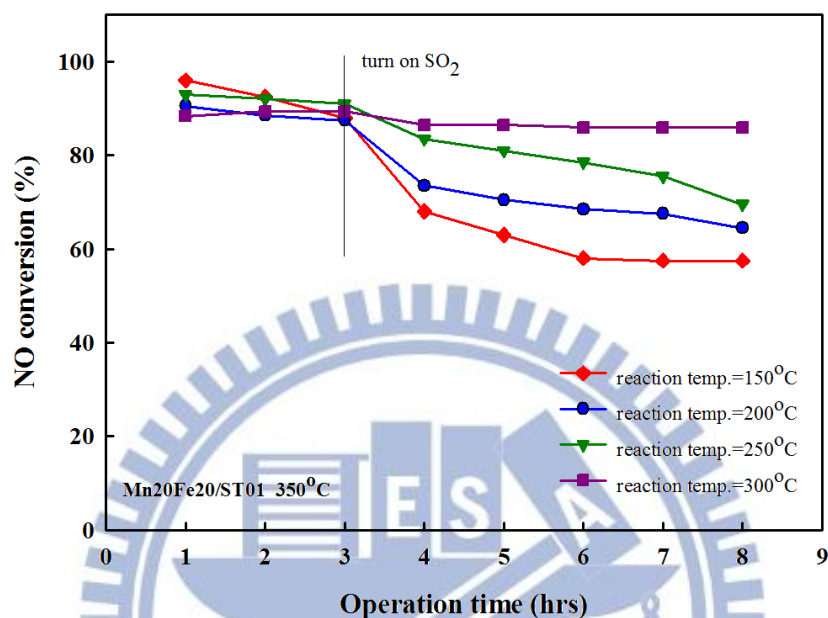


圖 4-16 Mn20Fe20/ST01 觸媒於不同反應溫度下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為：[NO]=[NH₃]=200ppm, [SO₂]=100ppm (於反應 3 小時後通入), GHSV=20,000h⁻¹, 反應溫度= 150, 200, 250, 300°C

4.1.5.3 [NO]/[NH₃]注入比之影響

本研究欲觀察不同[NO]/[NH₃]注入比對低溫 SCR 脫硝反應之影響，以 Mn20Fe20/ST01 觸媒進行試驗，其實驗結果如圖 4-17 所示。實驗操作條件如下：固定[NO]=200ppm，調整[NH₃]=200, 240, 300, 400ppm，[SO₂]=100ppm (SO₂於反應 3 小時後進入反應系統)，空間流速為 20,000 h⁻¹，反應溫度為 150°C。實驗結果顯示，未通入 SO₂ 氣體前 3 小時，於[NO]與[NH₃]注入比為 1:1 條件下，其 NO 轉化率僅約 88%，其他[NO] [NH₃]注入比則是顯示較高之 NO 轉化率，約 95~100%；爾後，SO₂ 氣體於反應 3 小時後進入系統，並觀察通

入 SO_2 氣體後 NO 濃度之變化，研究結果顯示，以 $[\text{NO}]$ 與 $[\text{NH}_3]$ 注入比為 1:1 時其 NO 轉化率最差，經 8 小時之活性測試，其 NO 轉化率由 88% 大幅下降至 58%；以 $[\text{NO}]$ 與 $[\text{NH}_3]$ 注入比為 1:2 時其 NO 轉化率為最佳，經 8 小時測試後，觸媒仍保持活性，其 NO 轉化率為 94%。此結果顯示，觸媒於 $[\text{NO}]$ 與 $[\text{NH}_3]$ 注入比為 1:1 條件下，其 NO 轉化率不佳之原因主要來自於 SO_2 與 NO 同時競爭 NH_3 ， SO_2 易與 NH_3 結合形成硫銨化物，導致沒有足夠的 NH_3 可與 NO 反應，故 NO 轉化率不佳。另一方面， NO 轉化率隨著 NH_3 濃度的增加而大幅提升，即使 SO_2 會與 NO 競爭 NH_3 ，但仍有足夠的 NH_3 可以與 NO 進行反應，故 NO 轉化率無下降之趨勢。

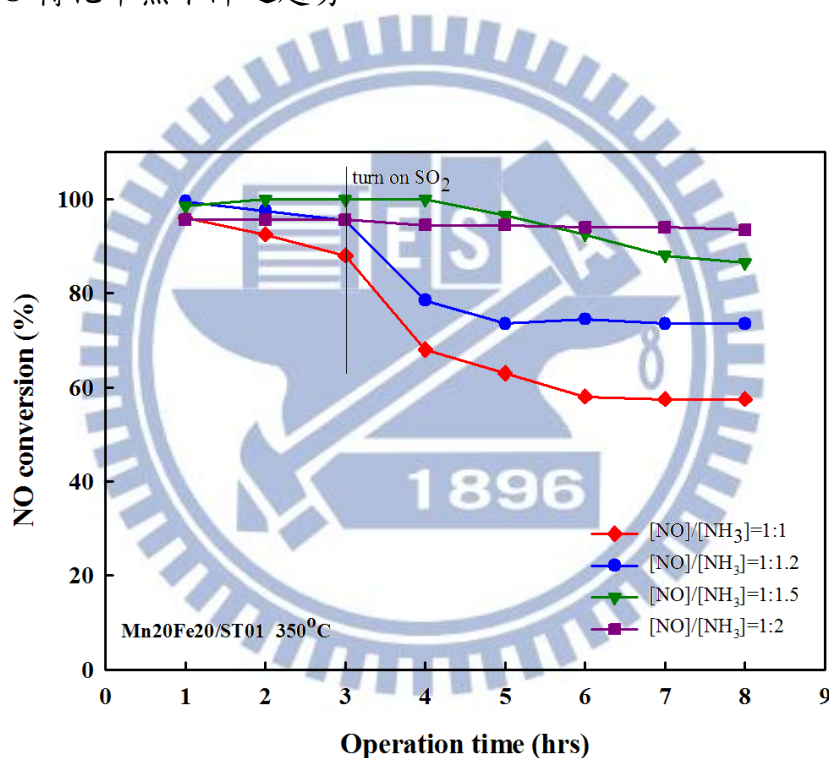


圖 4-17 Mn20Fe20/ST01 觸媒於不同 $[\text{NO}]/[\text{NH}_3]$ 注入比下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為： $[\text{NO}] = 200\text{ppm}$ ， $[\text{NH}_3] = 200, 240, 300, 400\text{ppm}$ ， $[\text{SO}_2] = 100\text{ppm}$ (於反應 3 小時後通入)， $\text{GHSV} = 20,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度 = 150°C

4.2 TNT 擔體觸媒

本節研究將探討分別以 TiO(OH)、Degussa P25 及 ST01 三種 TiO₂ 製成之 TNT 擔體 (TNT-TiO(OH)、TNT-P25、TNT-ST01) 及經共沉澱法製備之低溫 SCR 觸媒其物化特性，並找出較合適之觸媒鍛燒溫度，進行低溫 SCR 效率測試，最後探討 SO₂ 對於觸媒活性之影響。

4.2.1 TNT 擔體之表面特性

探討三種未經改質之 TNT 擔體與經 Mn、Fe 金屬改質之 TNT 觸媒其物化特性，分別探討新鮮未經測試之觸媒及經脫硝測試之觸媒，利用 BET 儀器探討其觸媒比表面積、孔洞體積與孔洞直徑，XRD 儀器分析觸媒之晶體結構，SEM 儀器觀察觸媒粒徑大小與表面形態，ICP 儀器分析經改質後之觸媒其表面金屬實際含量，NH₃-TPD 儀器分析觸媒氨氣脫附量，H₂-TPR 分析觸媒還原能力，FTIR 分析觸媒表面官能基之型態等。

4.2.1.1 BET 比表面積分析

針對初步實驗使用之 TiO₂ 擔體以水熱法製成之 TNT 擔體，分析 TNT 擔體經 Mn、Fe 金屬改質前後其比表面積、孔洞體積與平均孔徑之差異，表 4-7 整理不同鍛燒溫度下三種 TNT 擔體觸媒展現之比表面積特性。BET 分析結果顯示，TiO(OH)、P25 與 ST01 擔體經水熱法製成之 TNT 擔體 (TNT-TiO(OH)、TNT-P25 與 TNT-ST01) 其比表面積皆大幅提升，以 P25 擔體之比表面積上升幅度最大，由 52 m²/g 提升至 391 m²/g。另一方面，由 BET 結果顯示，經 Mn、Fe 金屬改質之觸媒其比表面積皆下降 100 m²/g 不等，推測可能原因為金屬佔據觸媒表面活性位置，導致觸媒比表面積下降。另外，由 BET 分析結果得知，於 350°C 鍛燒溫度下可提供較大之比表面積：
Mn20Fe20/TNT-TiO(OH)=243m²/g ， Mn20Fe20/TNT-P25=391m²/g ，
Mn20Fe20/TNT-ST01=425 m²/g，觸媒比表面積隨著鍛燒溫度升高而下降，推測原因為高溫促使表面金屬氧化物之團聚與燒結現象發生，導致觸媒比表面

積與孔洞體積下降、平均孔徑上升，其原因與 4.1.1.1 節討論相似。

表 4-7 TNT 觸媒改質前後之比表面積特性分析

觸媒種類	比表面積 (m ² /g)	孔洞體積 (cm ³ /g)	平均孔徑 (nm)
TiO(OH)	73	0.22	9.8
TNT-TiO(OH)	358	0.82	6.7
Mn20Fe20/TNT-TiO(OH)(350°C)	243	0.49	5.9
Mn20Fe20/TNT-TiO(OH)(450°C)	136	0.39	8.8
Mn20Fe20/TNT-TiO(OH)(550°C)	122	0.44	11.1
P25	52	0.13	9.6
TNT-P25	391	1.48	12.1
Mn20Fe20/TNT-P25 (350°C)	305	1.04	10.6
Mn20Fe20/TNT-P25 (450°C)	220	0.85	11.8
Mn20Fe20/TNT-P25 (550°C)	112	0.75	22.4
ST01	246	0.67	9.2
TNT-ST01	425	0.72	5.1
Mn20Fe20/TNT-ST01(350°C)	281	0.50	5.1
Mn20Fe20/TNT-ST01(450°C)	247	0.49	5.8
Mn20Fe20/TNT-ST01(550°C)	182	0.47	15.7

註： Mn、Fe 含量皆為 20wt%；括弧內為觸媒鍛燒溫度

4.2.1.2 XRD 表面晶相分析

本小節研究透過 X 光粉末繞射儀 (XRD) 分析擔體本身晶體結構，並探討經 Mn、Fe 金屬改質之觸媒於不同鍛燒溫度下其晶相變化之情形，如圖 4-18 至 4-20 所示。並利用粉末繞射標準聯合委員會 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 資料庫比對其晶相，Anatase 繞射角度為 25.2° 、 38.0° 、 48.1° 、 54.5° 、 62.8° 、 70.4° 、 75.3° ；Rutile 繞射角度為與 27.4° 、 36.0° 、 41.2° 、 55° ；Titanate ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, JCPDS: 47-0124) 繞射角度為 24.5° 、 28.3° 、 48.5° 。(Shen et al. 2010; Yao et al. 2011)

XRD 結果顯示，三種 TNT 擔體 (TNT-TO(OH)、TNT-P25、TNT-ST01) 未經金屬改質前皆以 Titanate 晶相為主，經 Mn、Fe 金屬改質之觸媒對照 4.1.1.2 小節之表 4-2，發現其結晶形態於 350°C 、 450°C 鍛燒溫度下並無 Mn、Fe 金屬氧化物繞射峰之形成，即表示金屬氧化物是以無晶相 (amorphous) 之方式或是較小之顆粒附著於擔體表面，文獻指出 Mn 金屬若以無晶相存在於觸媒表面代表具有較佳之分散性，且被證實可以增加氧空缺 (Oxygen vacancy) 與增強觸媒活性 (Thirupathi et al. 2011)。

Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TO(OH)、Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01 觸媒於鍛燒溫度 350°C 時仍以 Titanate 晶相為主，而當鍛燒溫度為 450°C 時，有 Anatase 晶相產生，當鍛燒溫度為 550°C ，除了發生晶相轉變 (Anatase \rightarrow Rutile)，並有 Mn₂O₃、Mn₃O₄ 之晶相產生。另一方面，Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25 觸媒於 350°C 鍛燒溫度下，主要晶相由 Titanate 轉變為以 Anatase 與 Rutile 晶相為主，當鍛燒溫度為 550°C ，Mn₂O₃ 與 Mn₃O₄ 之晶相產生。

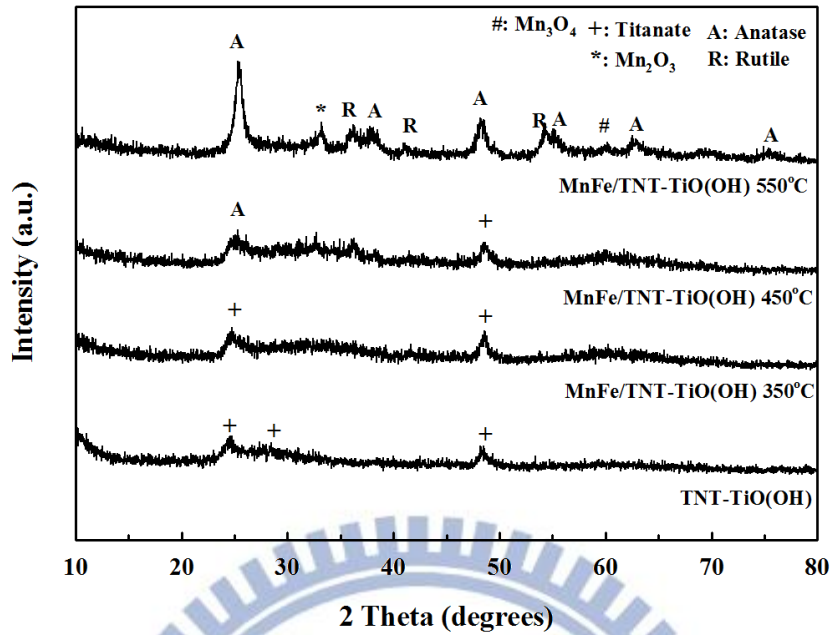


圖 4-18 MnFe/TNT-TiO(OH)觸媒於不同鍛燒溫度下之 XRD 分析結果；觸媒金屬含量為 Mn(20wt%)Fe(20wt%)

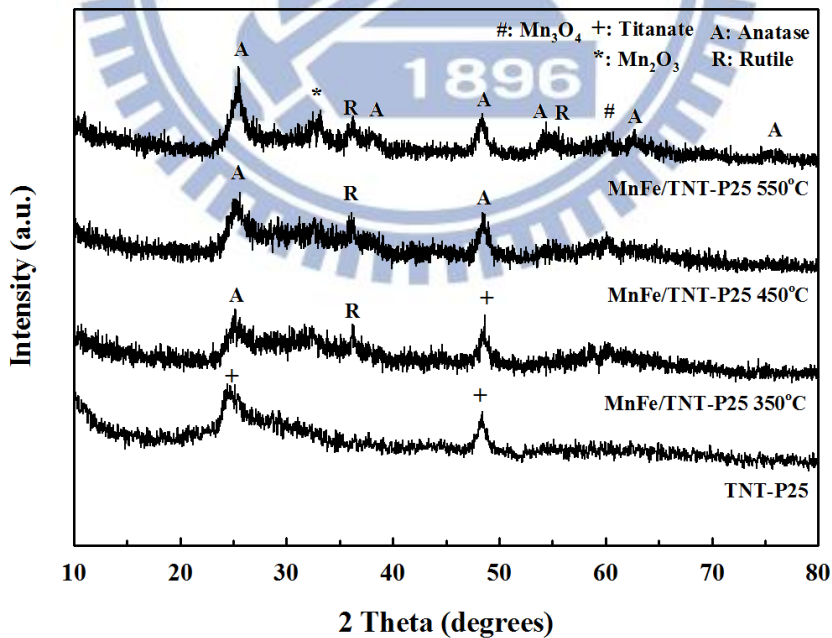


圖 4-19 MnFe/TNT-P25 觸媒於不同鍛燒溫度下之 XRD 分析結果；觸媒金屬含量為 Mn(20wt%)Fe(20wt%)

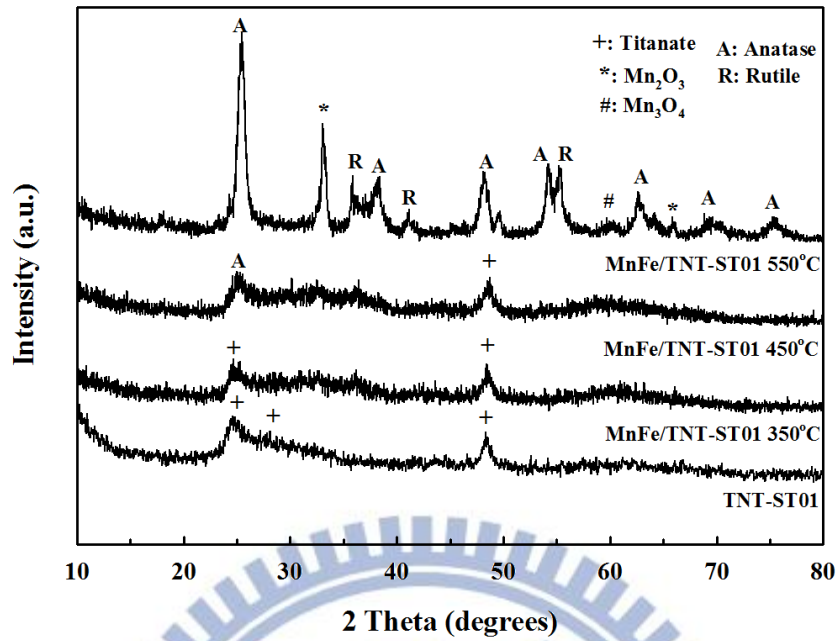
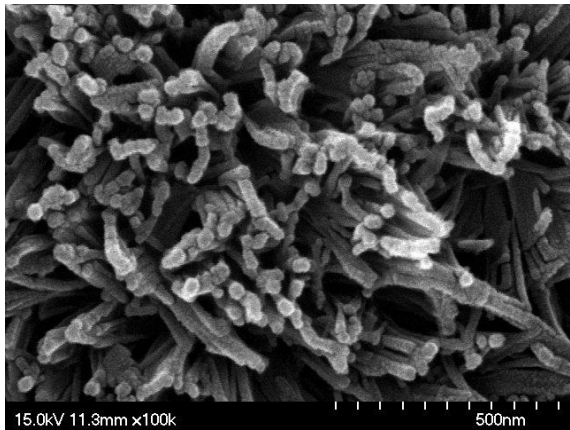


圖 4-20 MnFe/TNT-ST01 觸媒於不同鍛燒溫度下之 XRD 分析結果；觸媒金屬含量為 Mn(20wt%)Fe(20wt%)

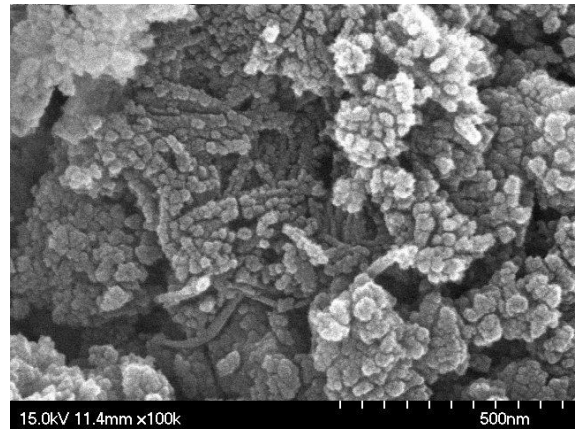
4.2.1.3 SEM 表面形態分析

本小節研究透過掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察 TNT 擔體之表面型態，並觀察經金屬改質之 TNT 觸媒其表面金屬氧化物附著於擔體之情形，如圖 4-21 所示。圖 A-1、B-1、C-1 為未改質之 TNT 擔體之電子顯微鏡結果，與 4.1.1.2 節 SEM 分析結果對照，可得知 TiO(OH)、P25、ST01 三種擔體經水熱法製成之 TNT 擔體 (TNT-TiO(OH)、TNT-P25、TNT-ST01) 其表面形態皆從球狀結構變成管狀結構，TNT-TiO(OH) 與 TNT-P25 其管徑約為 25~30 nm，且管狀結構較為完整；而 TNT-ST01 其管徑較其他兩者略小，約為 15~20 nm。

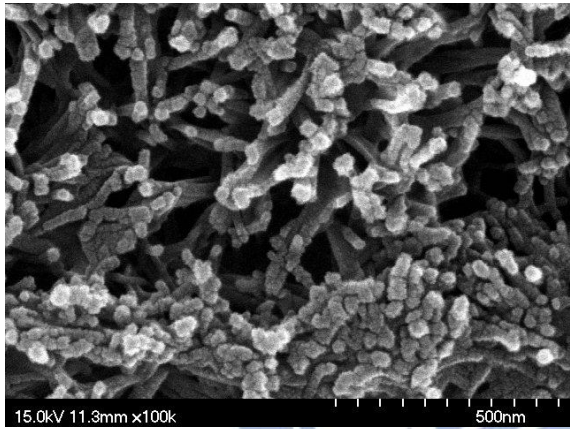
圖 A-2、B-2、C-2 為各 TNT 擔體經 Mn、Fe 金屬改質之電子顯微鏡照相圖，其 SEM 分析結果發現，經改質後之各觸媒其管狀結構皆被破壞，除了 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH) 觸媒還可看到破碎之管狀結構，其他兩種觸媒管狀結構皆已破碎，且團聚現象相當嚴重，其中又以 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01 觸媒團聚現象最為嚴重，管徑大小由原本 25 nm 上升至 55nm，推測可能原因為添加金屬含量過多而導致其孔洞阻塞。另一方面，由 SEM 分析結果並不能看出 Mn、Fe 金屬是否附著於擔體上，因此，金屬附著之含量則要透過下一小節 ICP 分析結果作相關探討。



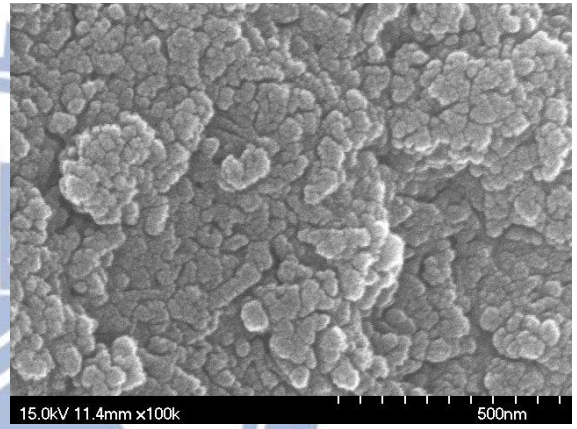
A-1:TNT-TiO(OH) 未煅燒



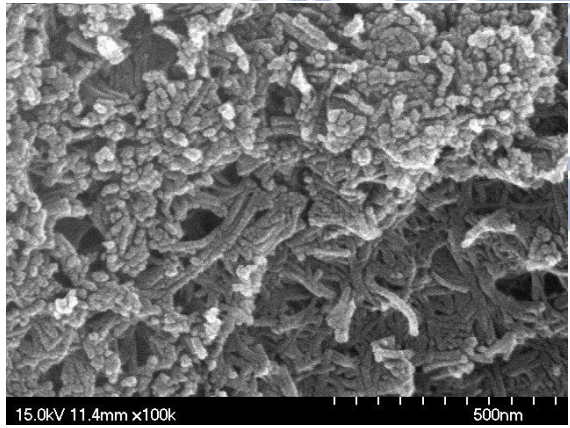
A-2:Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) 350°C



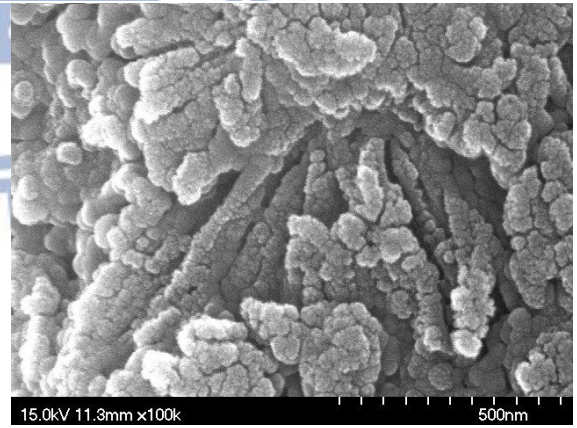
B-1:TNT-P25 未煅燒



B-2:Mn20Fe20/TNT-P25 350°C



C-1:TNT-ST01 未煅燒



C-2:Mn20Fe20/TNT-ST01 350°C

圖 4-21 TNT 擔體觸媒改質前後之 SEM 照相圖

4.2.1.4 ICP 表面元素分析

本小節研究利用感應耦合電漿光譜儀 (ICP-OES) 分析經 Mn、Fe 金屬改質之 TNT 觸媒，其理論金屬含量與實際金屬含量之差異，並與 4.1.1.3 節三者 MnFe/TiO₂ 觸媒之金屬含量作比較，ICP 分析結果如表 4-8 所示。分析結果顯示，三者 MnFe/TNT 觸媒其實際 Mn、Fe 金屬含量皆低於理論值，並與 MnFe/TiO₂ 觸媒之金屬含量相比較，其結果顯示 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH) 與 Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH) 觸媒之金屬含量相差不大，Mn 金屬含量由 11.1% 小幅上升至 11.9%，Fe 金屬含量則是由 13.4% 小幅下降至 12.5%；另一方面，Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25 與 Mn₂₀Fe₂₀/P25 觸媒之金屬含量比例相似，皆約為 12%；而 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01 則與 Mn₂₀Fe₂₀/ST01 觸媒之實際 Mn、Fe 金屬含量比例差異較大，Mn 金屬含量由 12.0% 下降至 9.6%，Fe 金屬含量也由 12.7% 下降至 9.6%，推測原因為金屬前驅物於合成時未完整附著於擔體上，故造成清洗觸媒時金屬成分之流失。

表 4-8 觸媒表面金屬含量分析

觸媒種類	Mn (wt%)		Fe (wt%)	
	理論值	實際值	理論值	實際值
Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TiO(OH)	20	11.1	20	13.4
Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-TiO(OH)	20	11.9	20	12.5
Mn ₂₀ Fe ₂₀ /P25	20	11.4	20	12.0
Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-P25	20	11.7	20	12.0
Mn ₂₀ Fe ₂₀ /ST01	20	12.0	20	12.7
Mn ₂₀ Fe ₂₀ /TNT-ST01	20	9.6	20	9.6

註：觸媒金屬含量皆為 Mn(20%)Fe(20wt%)；觸媒鍛燒溫度皆為 350°C

4.2.1.5 NH₃-TPD 觸媒表面酸基分析

本小節透過 NH₃-TPD 分析各擔體觸媒經不同鍛燒溫度其酸基變化量之情形，如圖 4-22 所示。表 4-9 比較三種擔體觸媒於不同鍛燒溫度下其 NH₃ 脫附總量變化之情形。並分別探討不同擔體觸媒其 NH₃ 脫附量之差異與不同鍛燒溫度對 NH₃ 脫附量之影響。

1. 不同擔體觸媒其 NH₃ 脫附量之差異

根據 Jin et al. (2010) 指出 100~250°C 表示物理性脫附，250~450°C 時之 NH₃ 脫附量則表示布忍斯特酸基(Bronsted acid site)，600°C 左右則代表路易斯酸基(Lewis acid site)，參照表 4-9 可得知各觸媒於鍛燒溫度 350°C 下其低溫區間(100~500°C)與高溫區間(501~900°C)之 NH₃ 脫附量(mmol/g)分別為：Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) = 1.5467/0.6680，Mn20Fe20/TNT-P25 = 1.4922/0.4708，Mn20Fe20/TNT-ST01 = 1.3914/0.4054，可得知三種 TNT 擔體觸媒皆以布忍斯特酸基為主。並比較各觸媒於 350°C 鍛燒溫度下之 NH₃ 脫附總量，結果顯示 Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) 觸媒具有最高之 NH₃ 脫附量，根據 Lietti et al. (1999) 指出 NH₃ 脫附量愈高則有助於 SCR 反應之進行，故可推斷 Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) 觸媒相較於其他觸媒應更具有活性。

2. 不同鍛燒溫度對 NH₃ 脫附量之影響

經由上述結果得知三種 TNT 觸媒皆以布忍斯特酸基為主，對照表 4-9 可得知布忍斯特酸基數量會隨著鍛燒溫度上升而減少，路易斯酸性基則保持不變，NH₃ 脫附總量亦隨鍛燒溫度的提升而下降，各觸媒於 350°C 及 550°C 鍛燒溫度下之 NH₃ 脫附總量如下：Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) = 2.2147 / 1.5727 mmol/g，Mn20Fe20/TNT-P25 = 1.9630/1.3321 mmol/g，Mn20Fe20/TNT-ST01 = 1.7968/1.3791 mmol/g，此結果與 4.2.1.1 節 BET 結果相似。綜合上述結果可得知觸媒 NH₃ 脫附量與觸媒比表面積成正比之關係，比表面積愈大其 NH₃ 脫附量就愈高。

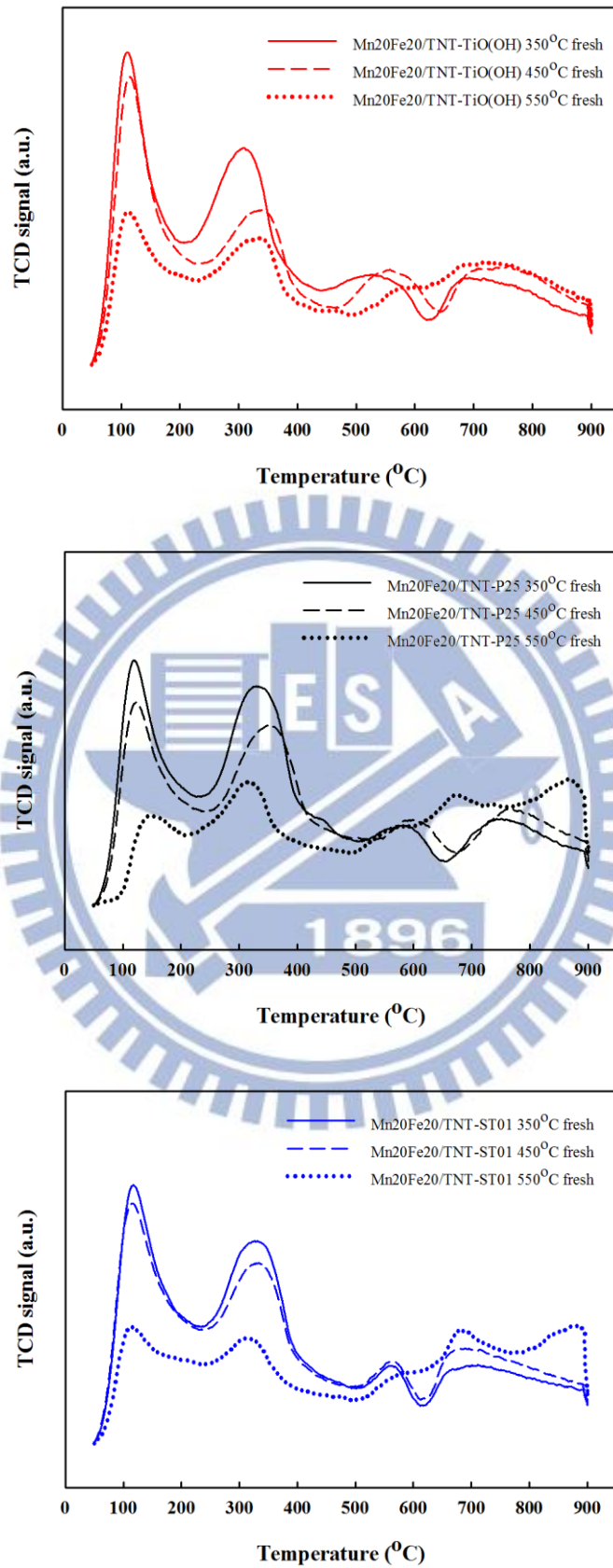


圖 4-22 比較三種擔體觸媒於不同鍛燒溫度下之 NH_3 -TPD 結果

表 4-9 各擔體觸媒於各溫度區間之 NH₃ 脫附量比較

觸媒種類	不同溫度區間氨氣脫附量 (mmol/g)		氨氣脫附總量 (mmol/g)
	100~500°C	501~900°C	
Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) (350°C)	1.5467	0.668	2.2147
Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) (450°C)	1.1753	0.5989	1.7742
Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) (550°C)	0.9381	0.6346	1.5727
Mn20Fe20/TNT-P25 (350°C)	1.4922	0.4708	1.9630
Mn20Fe20/TNT-P25 (450°C)	1.2326	0.5041	1.7367
Mn20Fe20/TNT-P25 (550°C)	0.6478	0.6843	1.3321
Mn20Fe20/TNT-ST01 (350°C)	1.3914	0.4054	1.7968
Mn20Fe20/TNT-ST01 (450°C)	1.2569	0.4932	1.7501
Mn20Fe20/TNT-ST01 (550°C)	0.7278	0.6513	1.3791

註： Mn、Fe 含量皆為 20wt%；括弧內為觸媒鍛燒溫度

4.2.1.6 H₂-TPR 觸媒還原能力分析

本小節透過 H₂-TPR 分析各擔體觸媒經測試前後其還原能力之情形，如圖 4-23 所示。並將 TPR 圖中之尖峰還原溫度與氫氣消耗量值整理成表 4-10，並分別探討不同鍛燒溫度下觸媒氧化還原之特性與 SO₂ 試驗過後對觸媒氧化還原能力之影響。

1. 不同鍛燒溫度下觸媒氧化還原之特性

由表 4-10 可得知三種 TNT 觸媒皆於較低之鍛燒溫度下(350°C)其還原峰出現之位置較前面，表示觸媒其氧化還原能力較強，意即觸媒活性較佳；然而隨著鍛燒溫度提高其還原峰出現之位置往高溫區域移動，即表示完成還原反應所需要能量較大，代表觸媒活性下降；並對照 4.1.1.6 小節表 4-6 之金屬還原峰位置，顯示觸媒於鍛燒溫度 350°C 下具有較高之活性，推測原因為較低之鍛燒溫度金屬氧化物以較高價態存在於觸媒表面，故觸媒具有較佳之反應活性。

2. 經 SO₂ 測試後對觸媒氧化還原能力之影響

三種擔體觸媒經 SO₂ 測試前後其還原能力之情形，如圖 4-23 所示。新鮮未使用之觸媒保有較高價態之 Mn、Fe 還原波峰(Mn⁴⁺:MnO₂、Fe³⁺:Fe₂O₃)，然而，經 SO₂ 測試後之觸媒其還原峰往高溫區域移動，代表完成還原反應所需之溫度與能量上升，亦表示金屬氧化物以低價數型態存在於觸媒表面，即反應之活性下降。Mn20Fe20/TNT-TiO(OH)、Mn20Fe20/TNT-P25 觸媒來說，經測試後之觸媒其仍存在高價態之 Fe 金屬氧化物(Fe₂O₃)，但高價態之 Mn 金屬氧化物(MnO₂)已不復存在，僅剩低價態之 Mn 金屬氧化物(Mn₃O₄)；另一方面，對於 Mn20Fe20/TNT-ST01 觸媒來說，經測試後之觸媒其仍存在高價態之 Fe 金屬氧化物(Fe₂O₃)與 Mn 金屬氧化物(MnO₂)，意即觸媒仍保持一定之活性。

表 4-10 三種 TiO₂ 觸媒之 TPR 分析結果

觸媒種類	還原波峰(°C)	氫氣總消耗量(mmol/g)
Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) (350°C)	320/400/525	0.1170
Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) (450°C)	340/415/525	0.0939
Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) (550°C)	345/420/600	0.0190
Mn20Fe20/TNT-P25 (350°C)	305/400/540/630	0.0972
Mn20Fe20/TNT-P25 (450°C)	290/350/435/630	0.0142
Mn20Fe20/TNT-P25 (550°C)	320/400/540/630	0.0214
Mn20Fe20/TNT-ST01 (350°C)	330/410/600	0.0150
Mn20Fe20/TNT-ST01 (450°C)	340/414/602	0.0058
Mn20Fe20/TNT-ST01 (550°C)	352/438/656	0.0080

註：觸媒金屬含量為 Mn20wt% Fe20wt%；括弧內為觸媒鍛燒溫度

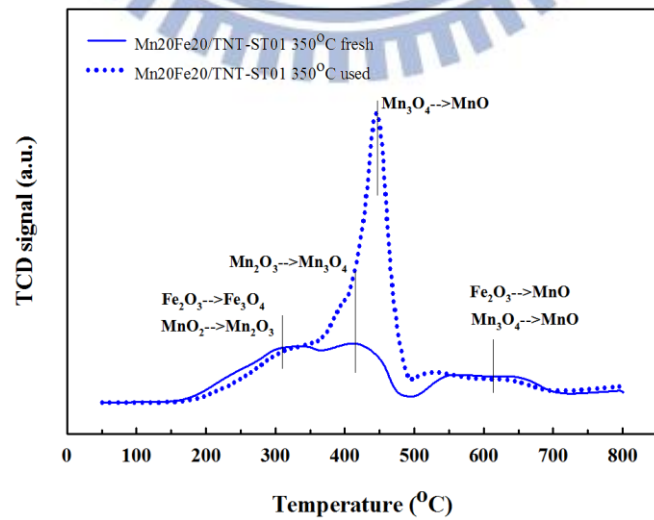
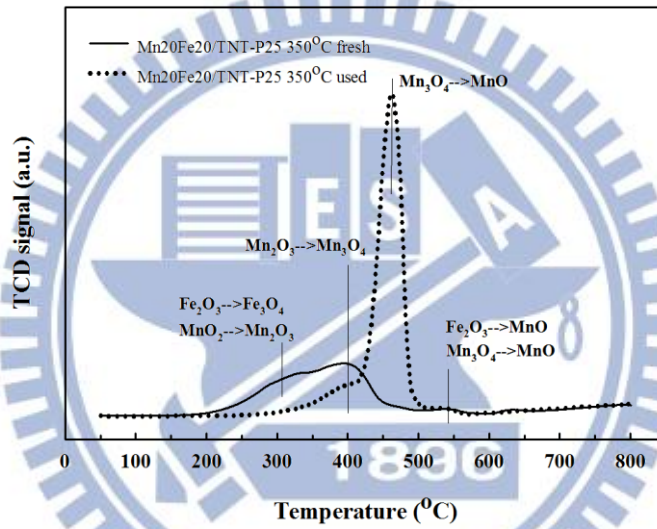
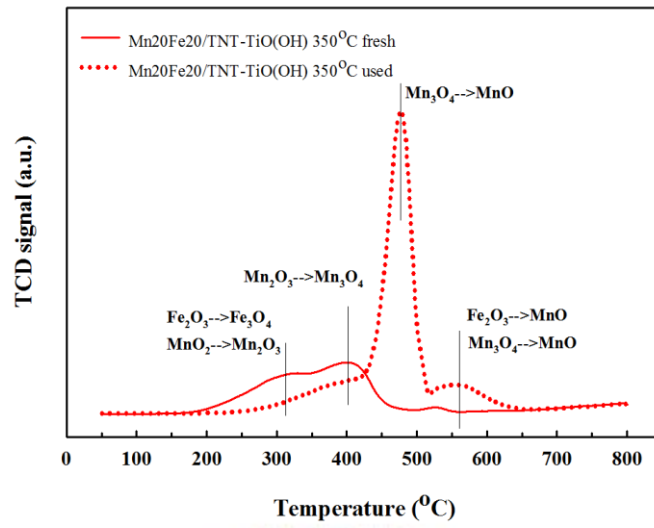


圖 4-23 各觸媒測試前後之 H₂-TPR 結果

4.2.1.7 FTIR 表面官能基分析

本小節透過 FTIR 分析 Mn20Fe20/ST01 350°C 觸媒於不同測試條件下其官能基變化之情形，如圖 4-24 所示。對照文獻 FTIR 官能基(Zhang et al. 2011；Liu et al. 2010；Pena et al. 2004；Tong et al. 2012)， NH_4^+ (Bronsted 酸性基)：1640、1460 cm^{-1} ， NH_3 (Lewis 酸性基)：1604、1242、1175 cm^{-1} ， SO_4^{2-} ：1200、1130、1050 cm^{-1} ， HSO_4^{2-} ：1200、1040 cm^{-1} ， NH_2 ：1505~1580 cm^{-1} ，弱吸附 NH_3 ：1750 cm^{-1} 。

由圖 4-24 結果可得知新鮮觸媒 Mn20Fe20/TNT-TO(OH)只有 1636 cm^{-1} 波峰出現 NH_4^+ ，表示觸媒以 Bronsted 酸性基為主，此與 4.2.1.5 小節 NH_3 -TPD 結果相符合；觸媒經 SO_2 測試後，於 1130 cm^{-1} 位置上出現波峰，對照文獻可得知此波峰為 SO_4^{2-} 官能基，故可推斷觸媒經 SO_2 測試後，觸媒表面存在硫酸銨化物($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)，也可得知當 $[\text{NO}]$ 與 $[\text{NH}_3]$ 注入比為 1:1.5 時，1130 cm^{-1} 波峰會變小，代表觸媒於此條件下較不易形成硫酸銨化物。

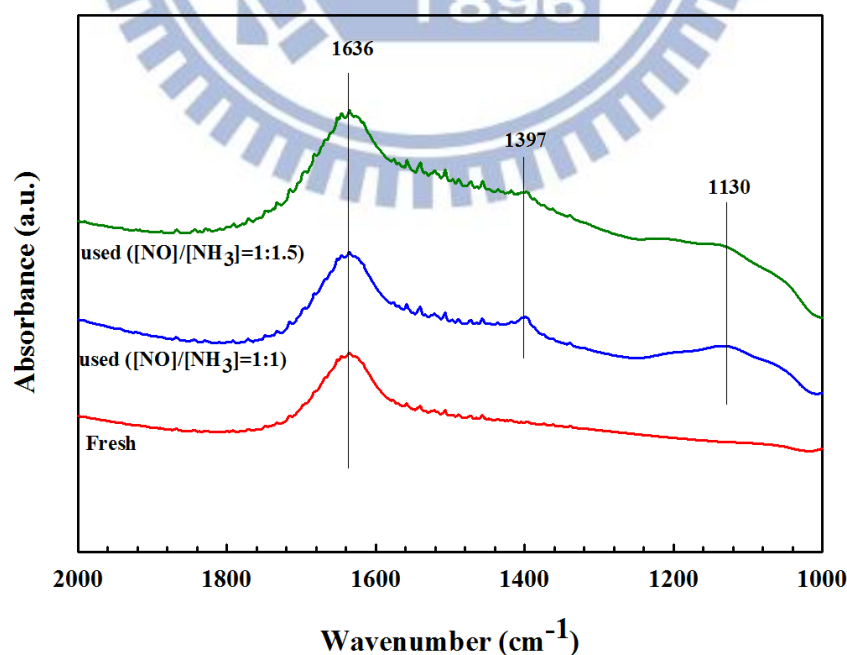


圖 4-25 Mn20Fe20/TNT-TO(OH) 350°C 觸媒於不同測試條件之 FTIR 結果

4.2.2 觸媒活性測試-於 SO₂ 存在下

4.2.2.1 擔體之影響

本研究欲瞭解不同 TNT 擔體對於低溫 SCR 脫硝反應之影響，故將 Mn、Fe 過渡金屬擔載於自製之 TNT-TiO(OH)、TNT-P25 及 TNT-ST01 擔體上，並以 4.1.3.2 小節最佳 Mn (20wt%) Fe (20wt%) 配比製備出 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH)、Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25、Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01 觸媒，探討低溫 SCR 觸媒於 SO₂ 有無存在下其 NO 轉化效率之影響，如圖 4-25 所示。實驗操作條件如下：[NO]=[NH₃]=200ppm，[SO₂]=100ppm (SO₂ 於反應 3 小時後通入低溫 SCR 反應系統)，反應溫度為 150°C，其空間流速為 20,000h⁻¹。三種不同 TNT 擔體之 MnFe 觸媒經觸媒活性測試後，發現於未通入 SO₂ 氣體前 3 小時，其 NO 轉化率皆高於 90%，其中以 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH) 觸媒具有較高之 NO 轉化率，約為 98%；爾後，於反應 3 小時後通入 SO₂ 氣體，並觀察其 NO 轉化率之變化，實驗結果顯示，Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH) 觸媒具有較高之觸媒活性，其毒化現象較不明顯，經 8 小時之觸媒活性測試，其 NO 轉化率仍有 76%，相較於其他觸媒具有較高之抗硫毒化能力。另一方面，Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25 與 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01 觸媒被毒化程度相似，經 8 小時之活性測試，其 NO 轉化率皆由 95% 下降至 60%，由 4.2.1.1 小節 BET 分析結果可得知，三種觸媒其於鍛燒溫度 350°C 下之比表面積分別為：Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH)=243m²/g；Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25=305m²/g；Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01=281m²/g，Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH) 觸媒其比表面積雖不是最高，但其觸媒活性為最佳，表示於 TNT 觸媒方面其活性與比表面積關係不大，此與 4.1 章節 TiO₂ 觸媒結果不同。另外，由 4.2.1.5 小節 NH₃-TPD 分析結果可得知，三種觸媒其於鍛燒溫度 350°C 下之 NH₃ 脫附量 (mmol/g) 分別為：Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH)=2.2147 mmol/g；Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25=1.9630 mmol/g；Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01=1.7968 mmol/g，顯示 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH) 觸媒具有較高之 NH₃ 脫附量。根據 Lietti et al. (1999) 指出，NH₃ 脫附量愈高則有助於 SCR 反應之進行，意即觸媒活性愈佳，故由此可推斷觸媒活性與

NH₃ 脫附量成正相關，脫附量愈高其觸媒活性愈佳，NO 轉化率愈高。

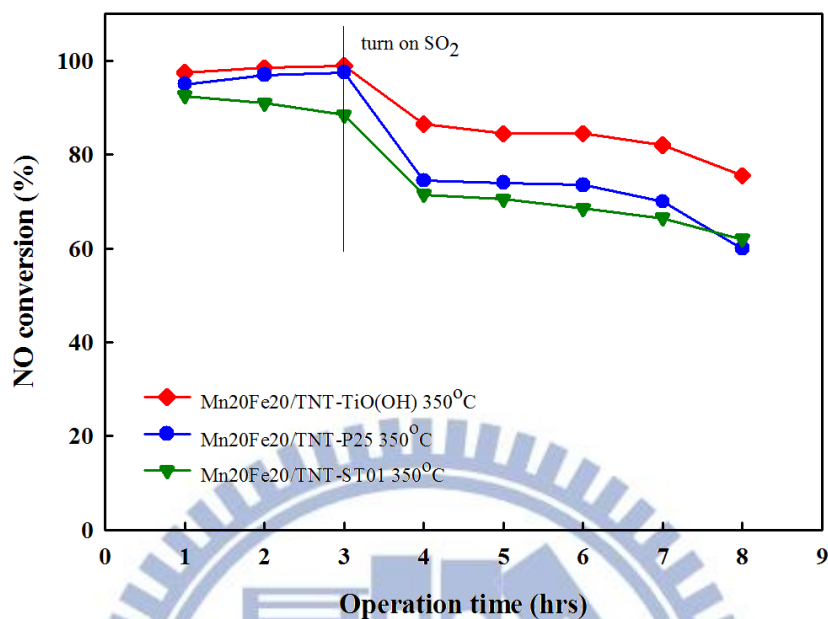


圖 4-25 不同 TNT 擔體對於 NO 轉化效率之影響。操作條件為：
[NO]=[NH₃]=200ppm, [SO₂]=100ppm (於反應 3 小時後通入),
GHSV=20,000h⁻¹, 反應溫度=150°C, 觸媒鍛燒溫度皆為 350°C

4.2.2.2 鍛燒溫度之影響

本研究欲探討不同鍛燒溫度對各擔體觸媒其 NO 轉化效率之影響，將 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH)、Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25、Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01 觸媒分別於 350、450 及 550°C 高溫下進行鍛燒，爾後進行觸媒活性測試，探討觸媒於 SO₂ 有無存在下其 NO 轉化效率之影響，如圖 4-26 至 4-28 所示。實驗操作條件如前小節所敘述，實驗結果顯示，Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH) 觸媒以 350°C 鍛燒之觸媒活性最佳，經 8 小時測試後其 NO 轉化率仍維持 76%；以 550°C 鍛燒之觸媒活性最差，經 8 小時測試後其 NO 轉化率由 90% 衰退至 55%，如圖 4-26 所示。Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25 觸媒未通入 SO₂ 氣體前，以 350°C 鍛燒之觸媒活性最佳，其 NO 轉化率約為 98%，於反應 3 小時後通入 SO₂，以 350°C、450°C 鍛燒之觸媒其 NO 轉化率並無太大之差異，經 8 小時測試後其 NO 轉化率約為 60%，如圖 4-27 所示。Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化率之影響，如圖 4-28 所示，實驗結果顯示，各鍛燒溫度之觸媒其 NO 轉化率並無太大之差異，經 8 小時測試後其 NO 轉化率皆由 88% 衰退至 65%。綜合上述實驗結果，三者觸媒最佳鍛燒溫度皆為 350°C，且三者觸媒皆以 550°C 鍛燒之觸媒活性表現最差，推測可能原因為鍛燒溫度太高可能會造成觸媒表面金屬氧化物發生團聚與燒結現象，導致比表面積下降，觸媒活性變差，其結果與 4.2.1.1 節 BET 比表面積、4.2.1.5 節 NH₃-TPD 結果相符，觸媒比表面積與 NH₃ 脫附量隨著鍛燒溫度上升而隨之下降，其可能原因為 550°C 鍛燒之觸媒擁有較低之比表面積與較少之 NH₃ 脫附量，故觸媒於鍛燒溫度 550°C 下具有較差之觸媒活性。各觸媒於鍛燒溫度 350°C/550°C 之比表面積如下：Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH) 觸媒 = 243/122 (m²/g)，Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25=305/112 (m²/g)，Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01=281/182 (m²/g)。各觸媒於鍛燒溫度 350°C /550°C 之 NH₃ 脫附量 (mmol/g) 分別為：Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH)= 2.2147/1.5727 (mmol/g)，Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25 =1.9630/1.3321 (mmol/g)，Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01=1.7968/1.3791 (mmol/g)。

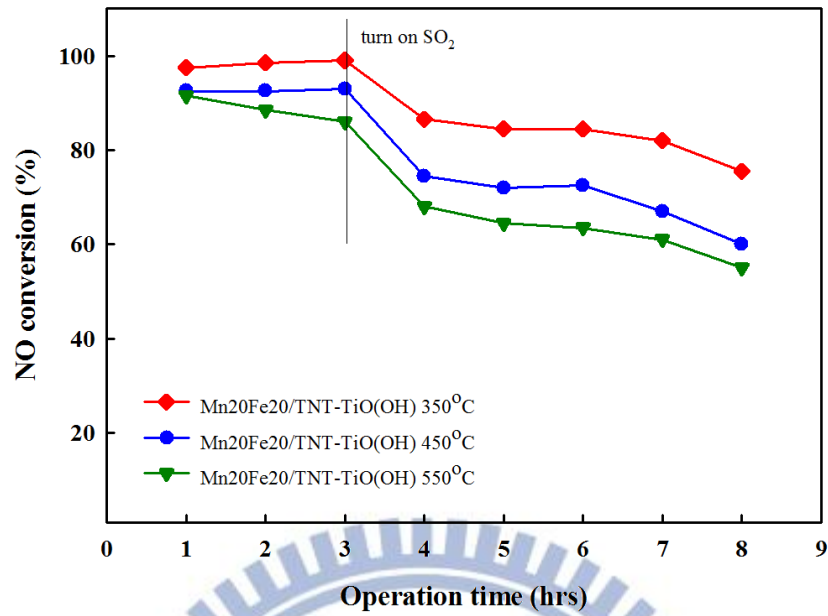


圖 4-26 Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為： $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=200\text{ppm}$, $[\text{SO}_2]=100\text{ppm}$ (於反應 3 小時後通入), $\text{GHSV}=20,000\text{h}^{-1}$, 反應溫度= 150°C

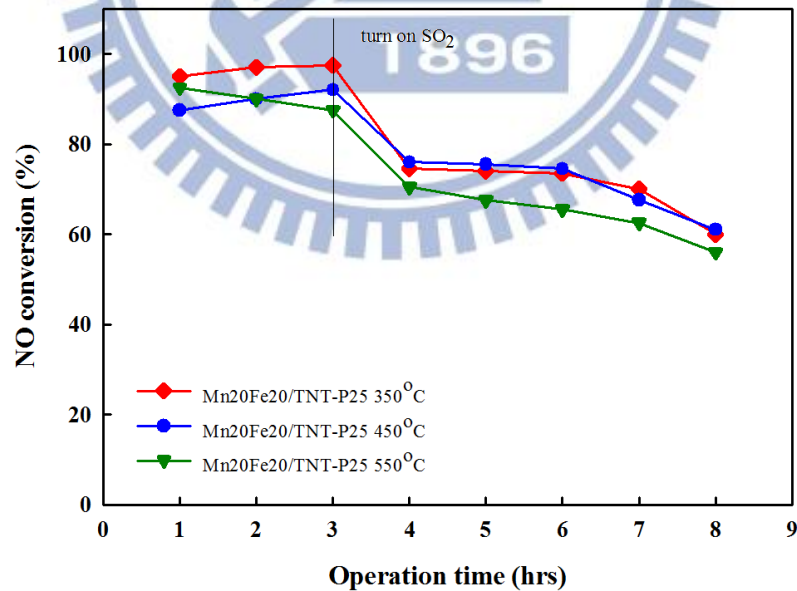


圖 4-27 Mn20Fe20/TNT-P25 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為： $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=200\text{ppm}$, $[\text{SO}_2]=100\text{ppm}$ (於反應 3 小時後通入), $\text{GHSV}=20,000\text{h}^{-1}$, 反應溫度= 150°C

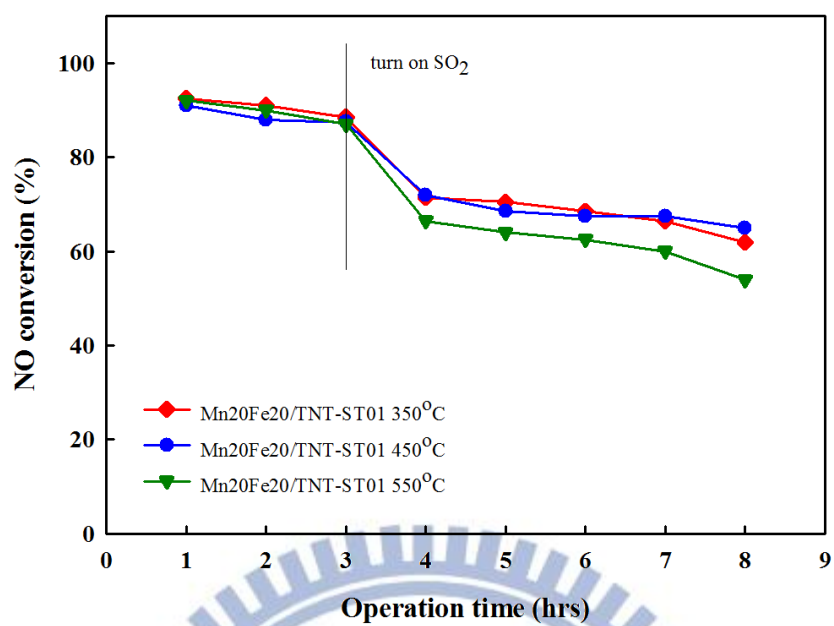


圖 4-28 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01 觸媒於不同鍛燒溫度下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為：[NO]=[NH₃]=200ppm, [SO₂]= 100ppm (於反應 3 小時後通入), GHSV=20,000h⁻¹, 反應溫度= 150°C

4.2.3 觸媒活性測試

本研究欲探討不同空間流速、不同反應溫度與不同 $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]$ 注入比下對於低溫 SCR 脫硝反應之影響，選擇於前小節中觸媒活性方面表現最佳之 Mn20Fe20/TNT-TiO(OH) (350°C)觸媒進行試驗。

4.2.3.1 空間流速之影響

本研究欲觀察不同空間流速下對低溫 SCR 脫硝反應之影響，以 Mn20Fe20/TNT-TiO(OH)觸媒進行試驗，其實驗結果如圖 4-29 所示。實驗操作條件如下： $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=200\text{ppm}$ ， $[\text{SO}_2]=100\text{ppm}$ (SO_2 於反應 3 小時後通入反應系統)，反應溫度為 150°C ，於空間流速分別為 10,000、20,000 及 $40,000\text{h}^{-1}$ 下進行觸媒活性測試。未通入 SO_2 氣體前 3 小時，於各空間流速其 NO 轉化率皆高於 90%；爾後，於反應 3 小時後通入 SO_2 氣體，並觀察通入 SO_2 氣體後 NO 濃度之變化，研究結果顯示，於低空間流速下($10,000\text{h}^{-1}$)測試條件下，經 8 小時測試後其 NO 轉化率仍有 90%；另一方面，於高空間流速下($40,000\text{h}^{-1}$)，經 8 小時測試後其 NO 轉化率大幅下降至 24%，其觸媒毒化現象較為明顯，推測可能原因為觸媒於高空間流速下時，觸媒體積相對減少，氣體停留觸媒床體時間較短，使得 NO 與還原劑 NH_3 反應不完全，導致 NO 轉化率下降。

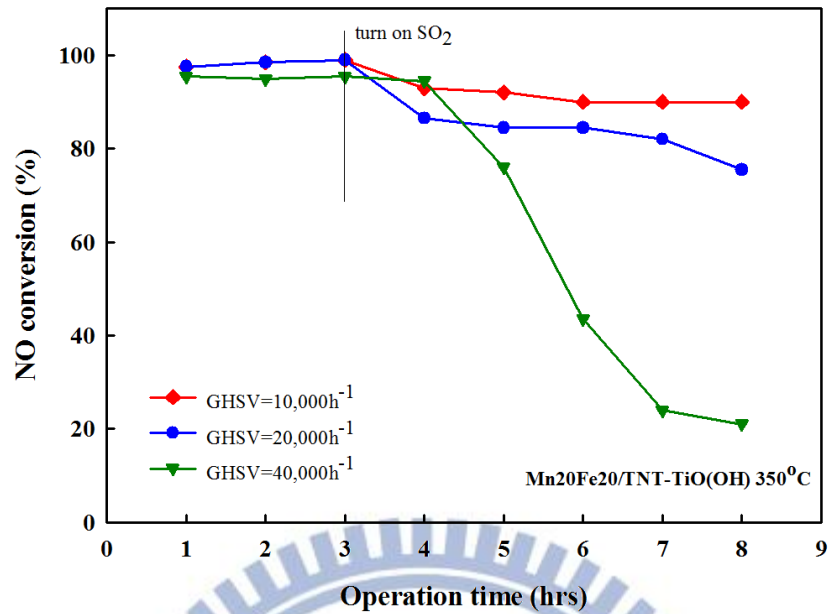


圖 4-29 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH) 觸媒於不同空間流速下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為：[NO]=[NH₃]=200ppm, [SO₂]= 100ppm (於反應 3 小時後通入), GHSV=10,000, 20,000h, 40,000⁻¹, 反應溫度= 150°C

4.2.3.2 反應溫度之影響

本研究欲觀察不同反應溫度對低溫 SCR 脫硝反應之影響，以 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH)觸媒進行試驗，其實驗結果如圖 4-30 所示。實驗操作條件如下：[NO]=[NH₃]=200ppm，[SO₂]=100ppm (SO₂於反應 3 小時後通入反應系統)，空間流速為 20,000 h⁻¹，於反應溫度為 150、200、250 及 300°C 下進行觸媒活性測試。未通入 SO₂ 氣體前 3 小時，於各操作溫度下 NO 轉化率為 97% 以上；爾後，於反應 3 小時後通入 SO₂ 氣體，並觀察通入 SO₂ 氣體後 NO 濃度之變化，研究結果顯示，以反應溫度為 150°C 時其 NO 轉化率最差，觸媒毒化現象較為明顯，經 8 小時之活性測試，其 NO 轉化率由 98% 大幅下降至 76%，推測可能原因為低溫 NH₃ 與 SO₂ 結合形成硫酸銨化物 ((NH₄)₂SO₄)，此鹽類佔據觸媒表面之活性位置，導致觸媒活性降低。另一方面，隨著反應溫度的提高，NO 轉化率也隨之提升，顯示觸媒於高溫下具有較佳之活性，經 8 小時

測試後其 NO 轉化率高於 90%，似乎無觸媒毒化之現象產生，推測可能原因為硫銨鹽類的熔點為 235~280°C，於 250°C 以上進行反應不易形成硫銨化物，故 NO 轉化率無下降之趨勢。

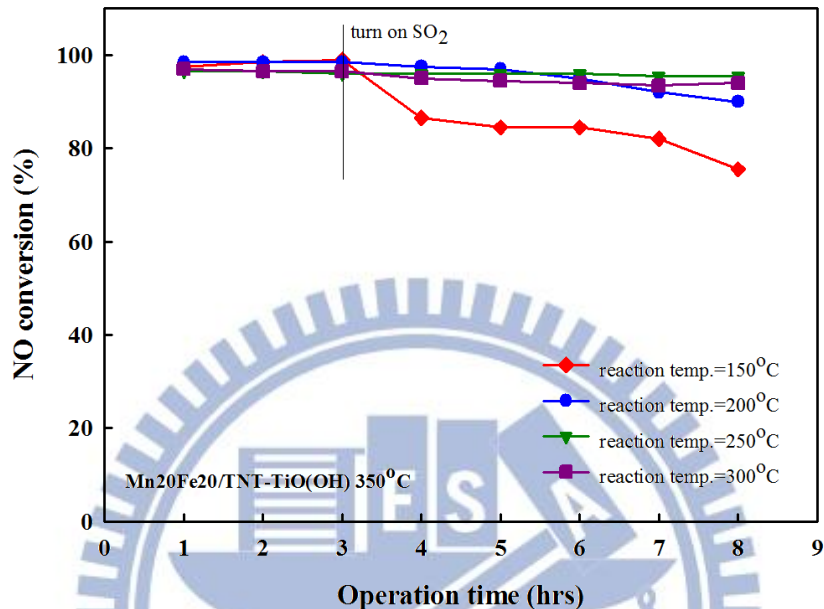


圖 4-30 Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH) 觸媒於不同反應溫度下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為：[NO]=[NH₃]=200ppm, [SO₂]= 100ppm (於反應 3 小時後通入), GHSV=20,000h⁻¹, 反應溫度= 150, 200, 250, 300°C

4.2.3.3 [NO]/[NH₃]注入比之影響

本研究欲觀察不同[NO]/[NH₃]注入比對低溫 SCR 脫硝反應之影響，以 Mn₂₀Fe₂₀/ TNT-TiO(OH)觸媒進行試驗，其實驗結果如圖 4-31 所示。實驗操作條件如下：固定 [NO]=200ppm，調整 [NH₃]=200, 300, 400ppm，[SO₂]=100ppm (SO₂ 於反應 3 小時後通入低溫 SCR 反應系統)，反應溫度為 150°C，其空間流速為 20,000h⁻¹。實驗結果顯示，經觸媒活性測試後，發現於未通入 SO₂ 氣體前 3 小時，其 NO 轉化率皆高於 90%，其中以[NO]/[NH₃]注入比為 1:2 下其具有最高之 NO 轉化率，約為 100%；爾後，於反應 3 小時

後通入 SO_2 氣體，並觀察其 NO 轉化率之變化，實驗結果顯示，經 8 小時之觸媒活性測試，於注入比 $[\text{NO}]/[\text{NH}_3]=1:1$ 條件下， NO 轉化率由 98%下降至 76%；於注入比 $[\text{NO}]/[\text{NH}_3]=1:1.5$ 條件下， NO 轉化率小幅下降至 89%；於注入比 $[\text{NO}]/[\text{NH}_3]=1:2$ 條件下， NO 轉化率無明顯下降之趨勢，轉化率仍維持 98%。由上述結果可得知，觸媒於 $[\text{NO}]$ 與 $[\text{NH}_3]$ 注入比為 1:1 條件下，再通入 SO_2 後其 NO 轉化率不佳之原因推測主要來自於 SO_2 與 NO 同時競爭 NH_3 ，故沒有足夠的 NH_3 可與 NO 反應，導致 NO 轉化率下降。另一方面， NO 轉化率隨著 NH_3 濃度的提升而大幅上升，主要原因為足夠的 NH_3 可以與 NO 進行反應，故 NO 轉化率無下降之趨勢。

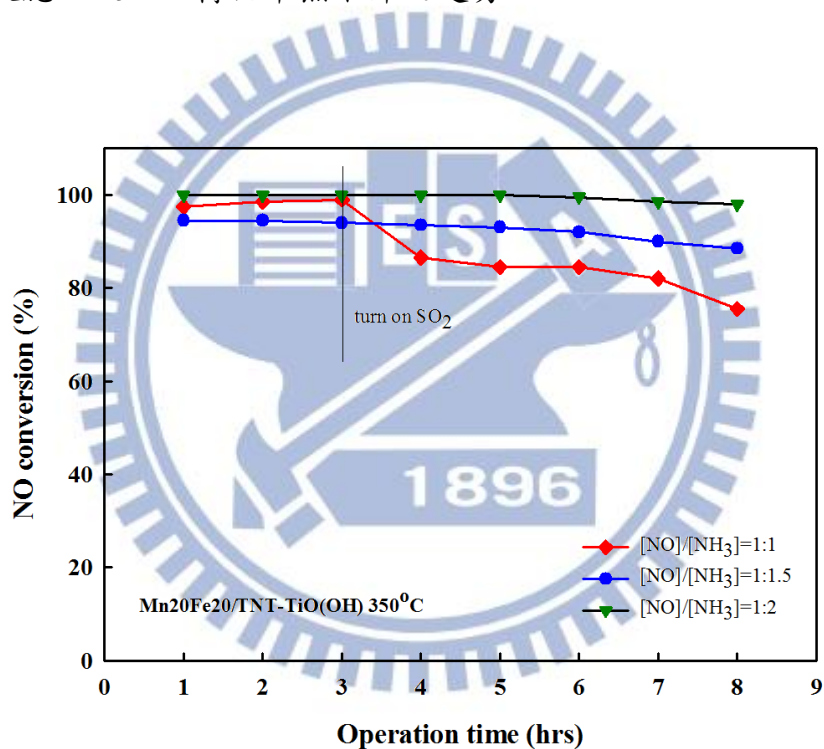


圖 4-31 $\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}/\text{TNT}-\text{TiO}(\text{OH})$ 觸媒於不同 $[\text{NO}]/[\text{NH}_3]$ 注入比下其 NO 轉化效率之影響。操作條件為： $[\text{NO}]=200\text{ppm}$ ， $[\text{NH}_3]=200, 300, 400\text{ppm}$ ， $[\text{SO}_2]=100\text{ppm}$ (於反應 3 小時後通入)， $\text{GHSV}=20,000\text{h}^{-1}$ ，反應溫度= 150°C

4.3 影響觸媒活性之原因分析

4.3.1 比表面積與 NH_3 脫附量之關係

本小節探討觸媒比表面積與 NH_3 脫附量之關係，針對 MnFe/TiO_2 與 MnFe/TNT 觸媒其比表面積於不同溫度區間下之 NH_3 脫附量作探討，如圖 4-32 至圖 4-34 所示。

觸媒比表面積與低溫區間之 NH_3 脫附量($100\text{-}500^\circ\text{C}$)之間關係，如圖 4-32 所示。研究結果可得知觸媒比表面積與低溫區間之 NH_3 脫附量($100\text{-}500^\circ\text{C}$)之間呈現正相關性，其 R^2 值為 0.78，表示觸媒比表面積愈大其低溫度區間之 NH_3 脫附量就愈多。另外，根據文獻指出低溫區域之 NH_3 脫附量表示 Bronsted 酸性基，高溫區域則表示 Lewis 酸性基(Jin et al. 2010)，故由此可得知 Bronsted 酸性基數量會隨著比表面積的上升而上升。

另一方面，針對觸媒比表面積與高溫區間之 NH_3 脫附量($501\text{-}900^\circ\text{C}$)其相關性作探討，如圖 4-33 所示。研究結果可得知觸媒比表面積與高溫區間之 NH_3 脫附量($501\text{-}900^\circ\text{C}$)之間呈現負相關性，其 R^2 值為 0.31，表示觸媒比表面積愈大其高溫度區間之 NH_3 脫附量就愈少。高溫區間之 NH_3 脫附量則表示 Lewis 酸性基，故可得知 Lewis 酸性基會隨著比表面積的上升而下降。

最後，針對觸媒比表面積與 NH_3 脫附總量($100\text{-}900^\circ\text{C}$)其相關性作探討，如圖 4-34 所示。研究結果可得知觸媒比表面積與 NH_3 脫附總量之間其 R^2 值為 0.44，意即比表面積與 NH_3 脫附總量關係不大，表示比表面積大之觸媒其 NH_3 脫附總量不一定會是最大。

綜合上述結果可得知觸媒比表面積與低溫度區間之 NH_3 脫附量其相關性最大，表示比表面積愈大其 Bronsted 酸性基就愈多。 MnFe/TNT 觸媒因其比表面積皆高於 MnFe/TiO_2 觸媒，故 MnFe/TNT 觸媒具有較多之 Bronsted 酸性基數量。

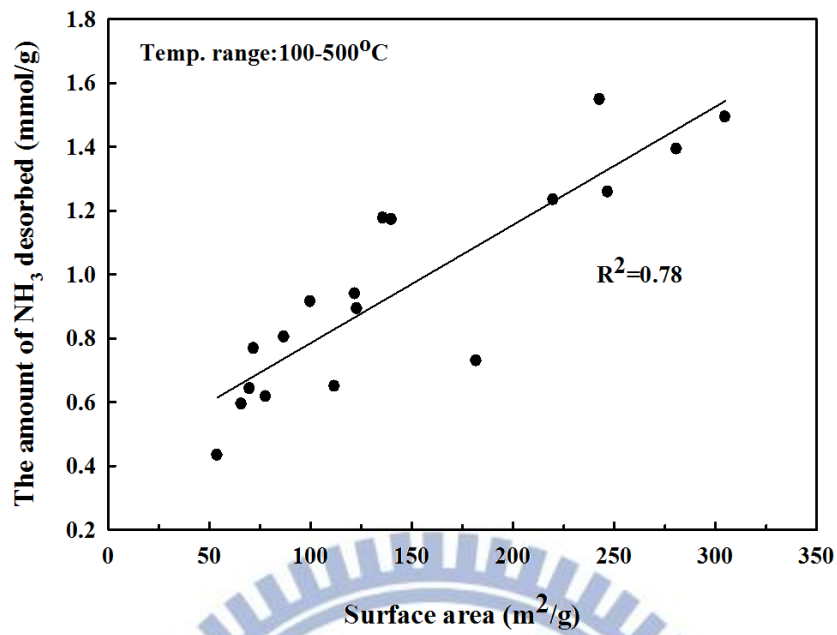


圖 4-32 未經測試之 TiO₂ 與 TNT 觸媒其比表面積與 NH₃ 脫附量(於溫度區間為 100-500°C)之相關性

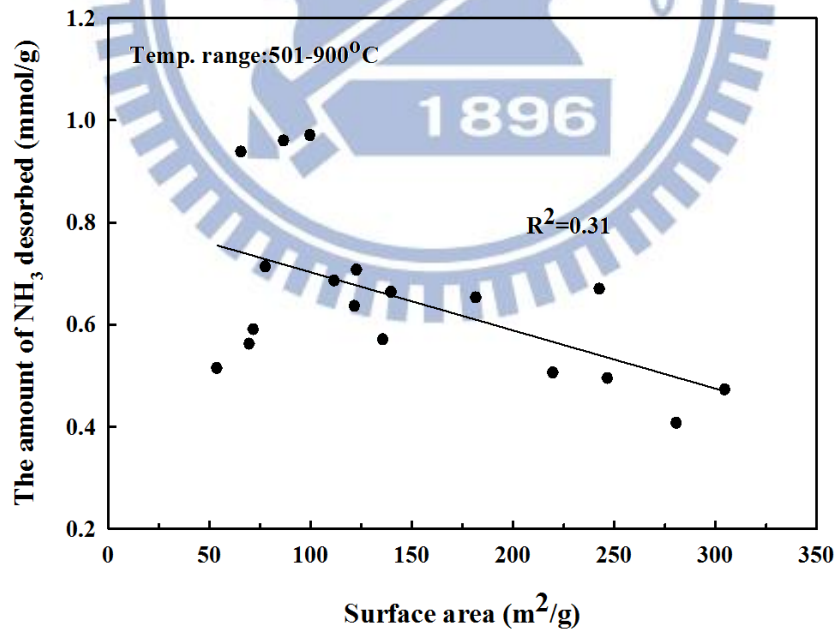


圖 4-33 未經測試之 TiO₂ 與 TNT 觸媒其比表面積與 NH₃ 脫附量(於溫度區間為 501-900°C)之相關性

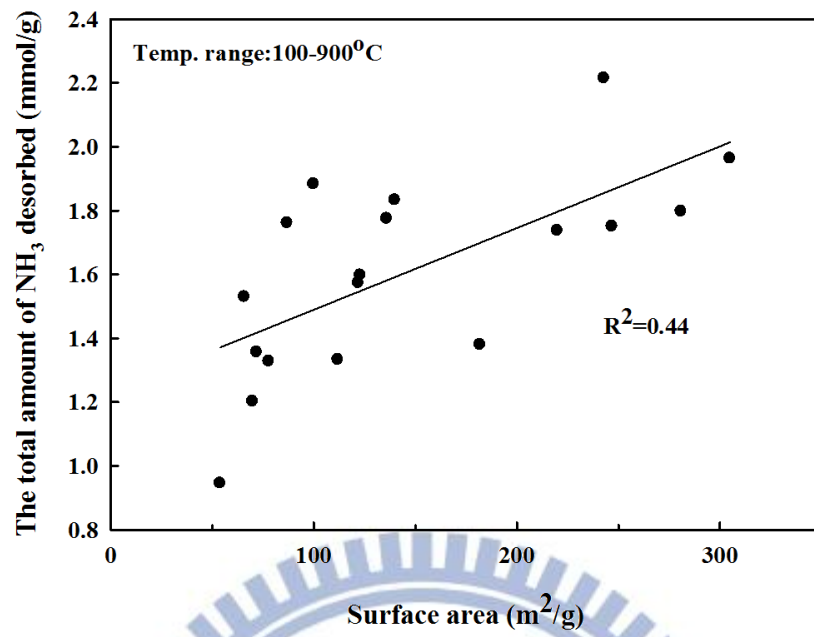


圖 4-34 未經測試之 TiO₂ 與 TNT 觸媒其比表面積與 NH₃ 脫附總量(於溫度區間為 100-900°C)之相關性



4.3.2 比表面積與 NO 轉化率之關係

本小節探討觸媒比表面積對於觸媒活性之影響，針對 MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒其比表面積與經 SO₂ 測試前後之 NO 轉化率其相關性作探討，如圖 4-35 與圖 4-36 所示。

MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒其比表面積與 NO 轉化率(未通入 SO₂)之相關性，如圖 4-35 所示。研究結果可得知於無 SO₂ 影響下，NO 轉化率與觸媒比表面積之間關係性不大，其 R² 值僅為 0.19，表示比表面積對於 NO 轉化率(於無 SO₂ 影響下)無太大之影響，NO 轉化率不會隨著觸媒比表面積的上升而提升，推測原因為於無 SO₂ 影響下，各觸媒仍具有活性，故 NO 轉化率差異不大所致。

另一方面，探討 MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒其比表面積與 NO 轉化率(通入 SO₂)之相關性，如圖 4-36 所示。研究結果顯示，當觸媒比表面積小於 150m²/g 時，NO 轉化率與觸媒比表面積呈現正相關性，其 R² 值為 0.83，表示於此狀況下 NO 轉化率會隨著觸媒比表面積的上升而提升；然而，當觸媒比表面積大於 150m²/g 時，NO 轉化率與觸媒比表面積並無關係性，表示即使觸媒增加比表面積至 300m²/g，對於 NO 轉化率也無任何影響。

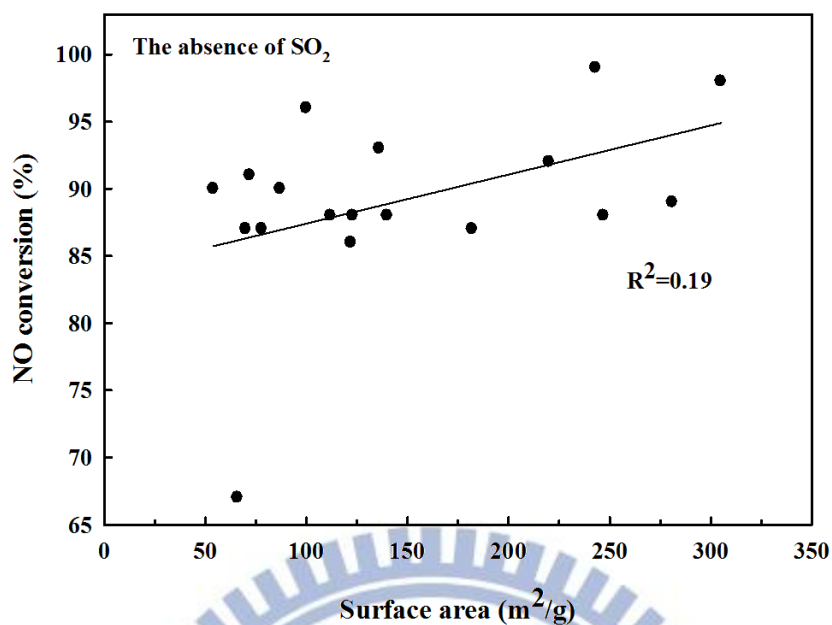


圖 4-35 MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒其比表面積與 NO 轉化率(未通入 SO₂) 之相關性。觸媒測試條件為：[NO]=[NH₃]=200ppm, GHSV=20,000h⁻¹, 反應溫度= 150°C

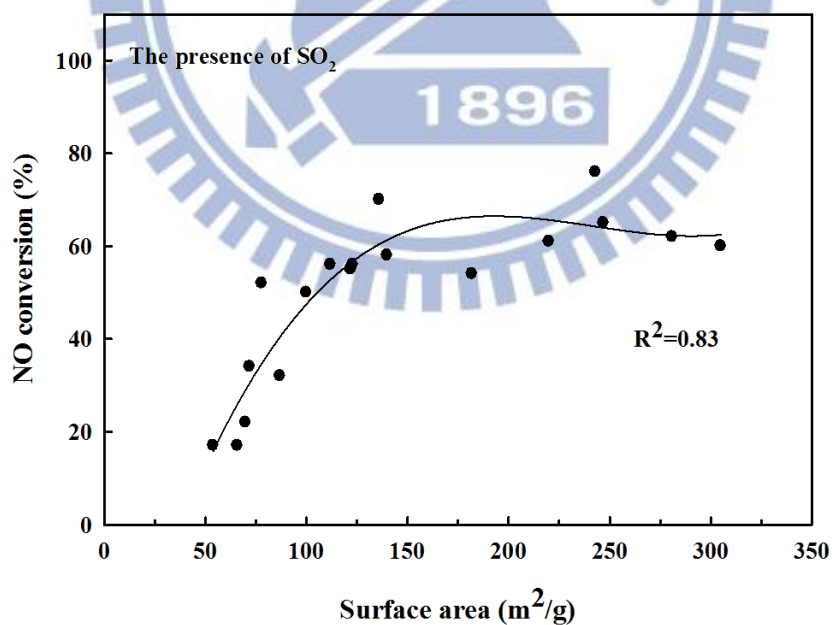


圖 4-36 MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒其比表面積與 NO 轉化率(通入 SO₂ 5 小時後)之相關性。操作條件為：[NO]=[NH₃]=200ppm, [SO₂]= 100ppm, GHSV=20,000h⁻¹, 反應溫度= 150°C

4.3.3 NH₃ 脫附量與 NO 轉化率之關係

由 4.3.1 節結果可得知觸媒比表面積與低溫區間之 NH₃ 脫附量(100-500 °C)呈現正相關性，由文獻可得知低溫區間之 NH₃ 脫附量代表 Bronsted 酸性基，即表示觸媒活性與 Bronsted 酸性基數量有關，Bronsted 酸性基數量愈多代表觸媒活性愈佳，將有助 SCR 反應之進行。因此，於本小節將探討觸媒於低溫區間之 NH₃ 脫附量對於 NO 轉化率之影響，分別針對有無 SO₂ 影響下作探討，如圖 4-37 與圖 4-38 所示。

MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒於低溫區間之 NH₃ 脫附量與 NO 轉化率(未通入 SO₂)之相關性，如圖 4-37 所示。研究結果可得知於無 SO₂ 影響下，其 R² 值為 0.30，表示低溫區間之 NH₃ 脫附量對於觸媒於無 SO₂ 影響下之 NO 轉化率影響不大，NO 轉化率不會隨著 NH₃ 脫附量之增加而提升，推測原因為於無 SO₂ 影響下，各觸媒仍具有活性，故 NO 轉化率差異不大所致。

另一方面，針對 MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒於低溫區間之 NH₃ 脫附量與經 SO₂ 測試後之 NO 轉化率其相關性作探討，如圖 4-38 所示。研究結果可得知於 SO₂ 影響下，NO 轉化率與低溫區間之 NH₃ 脫附量呈現正相關性，其 R² 值為 0.66，表示觸媒低溫區間之 NH₃ 脫附量愈多其 NO 轉化率就愈高，意即 Bronsted 酸性基數量愈多其 NO 轉化率愈高，觸媒活性愈好。MnFe/TNT 觸媒因其比表面積與 Bronsted 酸性基皆高於 MnFe/TiO₂ 觸媒，故 MnFe/TNT 觸媒具有較佳之觸媒活性。

綜合 4.3.1 至 4.3.3 小節結果可得知，觸媒比表面積與 Bronsted 酸性基呈現正相關性，觸媒比表面積愈大其 Bronsted 酸性基就愈多，而 Bronsted 酸性基又會影響 NO 轉化率，Bronsted 酸性基數量愈多其 NO 轉化率愈高，觸媒活性愈好。最後總結以上之結果，推論影響觸媒活性之關鍵因子(Key factor)應為 Bronsted 酸性基之數量，Bronsted 酸性基數量愈多其觸媒活性愈好。

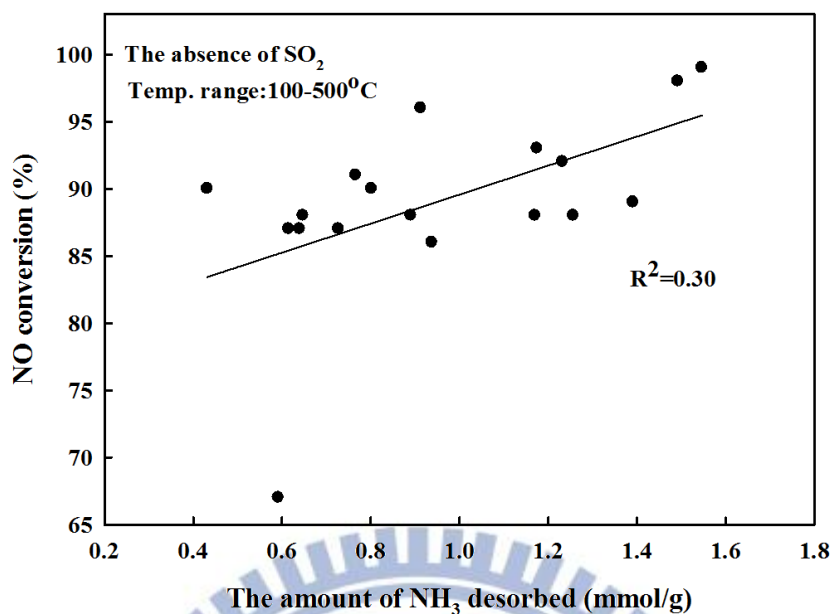


圖 4-37 MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒其 NH₃ 脫附量(於溫度區間為 100-500 °C) 與 NO 轉化率(未通入 SO₂) 之相關性。觸媒測試條件為：
[NO]=[NH₃]=200ppm, GHSV=20,000h⁻¹, 反應溫度=150°C

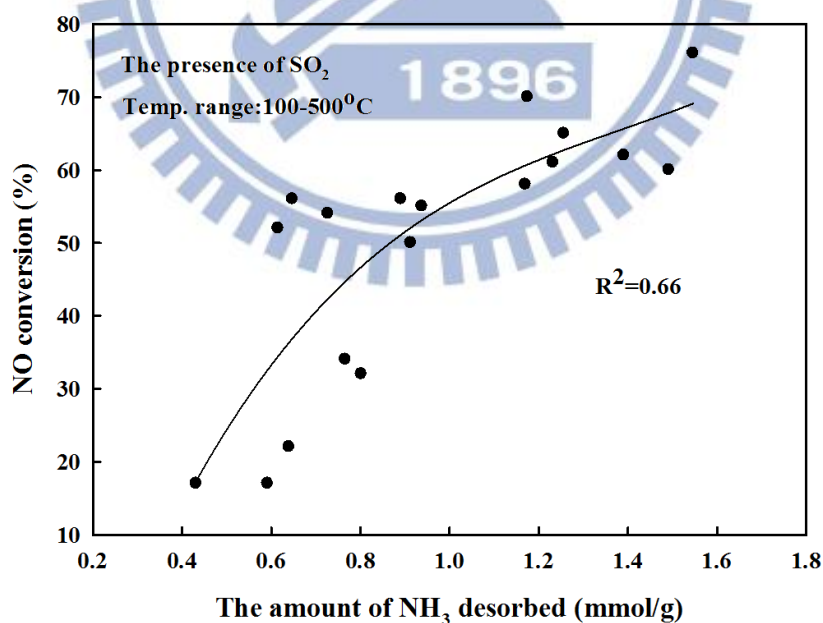


圖 4-38 MnFe/TiO₂ 與 MnFe/TNT 觸媒其 NH₃ 脫附量(於溫度區間為 100-500 °C) 與 NO 轉化率(通入 SO₂ 5 小時後) 之相關性。操作條件為：
[NO]=[NH₃]=200ppm, [SO₂]=100ppm, GHSV=20,000h⁻¹, 反應溫度=150°C

第五章、結論與建議

本研究藉由共沉澱法製備MnFe/TiO₂與MnFe/TNT觸媒，並透過低溫SCR模擬反應系統了解觸媒於SO₂存在時之NO轉化率，透過分析技術了解觸媒試驗前後之特性變化，研究成果可歸納出以下結論：

5.1 結論

1. 於MnFe/TiO₂觸媒方面，Mn₂₀Fe₂₀/TiO(OH)、Mn₂₀Fe₂₀/ST01觸媒皆隨鍛燒溫度愈高其比表面積愈低，相對低溫區間之NH₃脫附量愈低；而Mn₂₀Fe₂₀/P25觸媒以鍛燒溫度為450 °C時具有較高之比表面積與低溫區間之NH₃脫附量。觸媒活性測試方面，以Mn₂₀Fe₂₀/ST01觸媒具有較高之抗硫毒化之能力。
2. 於MnFe/TNT觸媒方面，三種MnFe/TNT(Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH)、Mn₂₀Fe₂₀/TNT-P25、Mn₂₀Fe₂₀/TNT-ST01)觸媒皆隨鍛燒溫度愈高其比表面積愈低，相對低溫區間之NH₃脫附量愈低。觸媒活性測試方面，以Mn₂₀Fe₂₀/TNT-TiO(OH)觸媒具有較高之抗硫毒化之能力。
3. MnFe/TNT觸媒因具有較高之比表面積與較多之Bronsted酸性基，故總體而言，MnFe/TNT觸媒比MnFe/TiO₂觸媒具有較高之抗硫毒化之能力。
4. 將觸媒比表面積與Bronsted酸性基作迴歸分析，可發現比表面積與Bronsted酸性基之間呈正相關性，表示觸媒比表面積愈大其Bronsted酸性基就愈多；另外，Bronsted酸性基又會影響NO轉化率，Bronsted酸性基數量愈多其NO轉化率愈高，觸媒活性愈好。
5. 影響觸媒活性之關鍵因子(Key factor)應為Bronsted酸性基之數量，而與觸媒比表面積較無太大關係，比表面積之影響指限於150m²/g以下，比表面積大於150m²/g以上則對於NO轉化率無太大之影響。

5.2 建議

1. 本研究金屬含量之配比(Mn20wt%Fe20wt%)，乃參照MnFe/TiO(OH)觸媒經實驗後得到之最佳值，不同擔體其最佳金屬配比應不相同，後續應可針對不同擔體其最佳金屬含量配比作一系列之探討。
2. 實場煙道廢氣中除了SO₂外，另存有大量之水氣，後續應探討SO₂與水氣同時存在之影響，較能較符合實場之情況。
3. 於SCR反應中，氧氣也是影響因子之一，本研究只針對一般大氣情況下作探討，實場氧氣濃度應低於一般大氣之情況，後續應探討不同氧氣量存在下對於NO轉化率之影響，較能較符合實場之情況。
4. 對於低溫SCR觸媒製備方面，應著重於Bronsted酸性基，倘若能製備出高Bronsted酸性基數量且比表面積大於150m²/g以上之觸媒，便能有具於低溫SCR反應之進行。



參考文獻

- 中華民國行政院環保署，空氣品質管理，<http://www.epa.gov.tw/>。
- 吳東儒，「選擇性催化還原除硝技術之觸媒孔隙內擴散以及最佳孔隙結構研究」，2000，碩士論文，國立交通大學環境工程研究所。
- 汪建民，「材料分析」，1998，中國材料科學學會，全民書局。
- 姚壬謙，「化學共沉法製備 Co₂Z 鐵氧磁體粉末之生成機構研究」，2004，碩士論文，國立成功大學資源工程所。
- 徐聖揚，「中孔洞分子篩SBA-15之表面修飾」，2008，碩士論文，國立台灣科技大學化學工程研究所。
- 黃國華，「以低溫SCR觸媒同時處理2-氯酚及NO_x之研究」，2010，碩士論文，國立交通大學環境工程研究所。
- 游焜竣，「Au/MgxAlO-hydrotalcite 觸媒於不飽和醛選擇性氫化反應之研究」，2008，碩士論文，國立中央大學化學工程與材料工程研究所。
- 游世元，「低溫SCR觸媒處理NO之效率與SO₂毒化影響研究-擔體效應」，2012，碩士論文，國立交通大學環境工程研究所。
- 楊脩生，「具再分散性之奈米級氧化鋇結晶粒子之合成研究」，2002，碩士論文，國立中央大學化學工程與材料工程研究所。
- 楊淑雯，「苯與過氧化氫氧化製酚的研究」，2004，碩士論文，國立中央大學化學研究所。
- 楊思明，「二氧化鈦的合成與光催化性質之研究」，2005，博士論文，國立中央大學化學工程與材料工程研究所。
- 賴正昕，劉國棟，黃自立，「選擇性觸媒還原法排煙脫硝系統控制實務」1996，工業污染防治，第57期，pp. 110-126。
- Bartholomew, C.H., (2001) “Mechanisms of Catalyst Deactivation” *Applied Catalysis A: General*, vol. 212, pp. 17-60.
- Boer, F.P., Hegedus, L.L., Gouker, T.R., and Zak, K.P. (1990) “Controlling Power Plant NO_x Emissions” *CHEMTECH*, May, pp. 312-319.
- Bosch, H., and Janssen, F. (1988) “DeNO_x Catalyst Review” *Catalyst Today*, vol. 2, pp. 369-532.

- Boyano, A., Lazaro, M.J., Cristiani, C., Maldonado, F.J., Forzatti, P., and Moliner, R. (2009) "A Comparative Study of V_2O_5/AC and V_2O_5/Al_2O_3 Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 " *Chemical Engineering Journal*, vol. 149, pp. 173-182.
- Busca, G., Lietti, L., Ramis, G., and Berti, F. (1998) "Chemical and Mechanistic Aspects of the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia over Oxide Catalysts: A Review" *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 18, pp. 1-36.
- Byrne, J.W., Chen, J.M., and Speronello, B.K. (1992) "Selective Catalytic Reduction of NO_x using Zeolitic Catalysts for High Temperature Applications" *Catalysis Today*, vol. 13, pp. 33-42.
- Chandra, N., Singh D.K., Shamma, M., Upadhyay, R.K, Amritphale, S.S., and Sanghi, S.K. (2010) "Synthesis and Characterization of Nano-sized Airconia Powder Synthesized by Single Emulsion-Assisted Direct Precipitation", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 342, pp. 327–332.
- Chen, L., Li, J., Ge, M., and Zhu, R. (2010) "Enhanced Activity of Tungsten Modified CeO_2/TiO_2 for Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia" *Catalysis Today*, vol. 153, pp. 77-83.
- Chen, Z., Wang, F., Li, H., Yang, Q., Wang, L., and Li, X. (2012) "Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 over Fe-Mn Mixed-Oxide Catalysts Containing $Fe_3Mn_3O_8$ Phase" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, pp. 202-212.
- Ettireddy, P.R., Ettireddy, N., Mamedov, S., Boolchand, P., and Smirniotis, P.G. (2007) "Surface Characterization Studies of TiO_2 Supported Manganese Oxide Catalysts for Low Temperature SCR of NO with NH_3 " *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 76, pp. 123-134.
- Fogler, H. S., "Elements of Chemical Reaction Engineering" 3rd., Prentice-Hall Inc., New Jersey, USA.
- Forzatti, P., Lietti, L., (1999) "Catalyst deactivation" *Catalysis Today*, vol. 52, pp. 165-181.
- Huang, J.H., Tong, H., Tong, Z.Q., Zhang, J.F., and Huang, Y.(2008) "Effect of H_2O and SO_2 on Mn-Fe/MPS Catalyst for NO Reduction by NH_3 at Low Temperature" *Chinese Journal of Process Engineering*, vol. 8, pp.

517-522.

- Inomata, M., Miyamoto, A., and Murakami, Y. (1980) "Mechanism of the Reaction between NO and NH₃ on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen under the Dilute Gas condition" *Journal of Catalysis*, vol. 62, pp. 140-148.
- Jiang, B., Liu, Y., and Wu, Z. (2009) "Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO on MnOx/TiO₂ Prepared by Different Methods" *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, pp. 1249-1254.
- Jin, R., Liu, Y., Wu, Z., Wang, H., and Gu, T. (2010) "Relationship between SO₂ Poisoning Effects and Reaction Temperature for Selective Catalytic Reduction of NO over Mn-Ce/ TiO₂ Catalyst" *Catalysis Today*, vol. 153, pp. 84-89.
- Jin, R., Liu, Y., Wu, Z., Wang, H., and Gu, T. (2010) "Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce Oxides Supported on TiO₂ and Al₂O₃ : A Comparative Study" *Chemosphere*, vol. 78, pp. 1160-1166.
- Kijlstra, W.S., Brands, D.S., Smit, H.I., Poels, E.K., and Bliet, A. (1997) "Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over MnOx/Al₂O₃. II. Reactivity of Adsorbed NH₃ and NO Complexes" *Journal of Catalysis*, vol. 171, pp. 219-230.
- Liu, C., Chen, L., Li, J., Ma, L., Arandiyan, H., Du, Y., Xu, J., and Hao, J. (2012) "Enhancement of Activity and Sulfur Resistance of CeO₂ Supported on TiO₂-SiO₂ for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃" *Journal of Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 6182-6189.
- Lin, C.H., Bai, H. (2003) "Surface Acidity over Vanadia/Titania Catalyst in the Selective Catalytic Reduction for NO Removal - In-situ DRIFTS study" *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 42, pp. 279-287.
- Liu, F., He, H., Ding, Y., and Zhang, C. (2009) "Effect of Manganese Substitution on the Structure and Activity of Iron Titanate Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃" *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, pp. 194-204.
- Liu, F., He, H. (2010) "Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Manganese Substituted Iron Titanate Catalyst: Reaction Mechanism and H₂O/SO₂ Inhibition Mechanism Study" *Catalysis Today*, Vol. 153, pp.

70-76.

- Liu, F., He, H., Zhang, C., Shan, W., and Shi, X. (2011) “Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Environmental-friendly Iron Titanate Catalyst” *Catalysis Today*, vol. 175, pp. 18-25.
- Liu, F., Asakura, K., He, H., Shan, W., Shi, X., and Zhang, C. (2011) “Influence of Sulfation on Iron Titanate Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 103, pp. 369-377.
- Marbán, G., Valdés-Solís, T., and Fuertes, A.B. (2004) “Mechanism of Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Carbon-supported Mn₃O₄ Role of Surface NH₃ Species: SCR Mechanism” *Journal of Catalysis*, vol. 226, pp. 138-155.
- Miyamoto, A., Inomata, M., Yamazaki, Y., and Murakami, Y. (1979) “Mechanism of the Reaction between NO and NH₃ on V₂O₅ in the Presence of Oxygen” *Journal of Catalysis*, vol. 57, pp. 526-527.
- Park, T.S., Jeong, S.K., Hong, S.H., and Hong, S.C. (2001) “Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with NH₃ over Natural Manganese Ore at Low Temperature” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, pp. 4491-4495.
- Pena, D.A., Uphade, B.S., and Smirniotis, P.G. (2004) “TiO₂-supported Metal Oxide Catalysts for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ I. Evaluation and Characterization of First Row Transition Metals” *Journal of Catalysis*, vol. 221, pp. 421-431.
- Qi, G., and Yang, R.T. (2003) “Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Iron and Manganese Oxides Supported on Titania” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 44, pp. 217-225.
- Ramis, G., Busca, G., Lorenzenzelli, V., and Forzatti, P., (1990) “ Fourier Transform Infrared Study of the Adsorption and Co-adsorption of Nitric Oxides” *Applied Catalysis*, vol. 64, pp. 243-257.
- Schneider, H., Scharf, U., Wokaun, A., and Baiker, A. (1994) “Chromia on Titania IV. Nature of Active Sites for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃” *Journal of Catalysis*, vol. 147, pp. 545-556.
- Shen, B., Liu, T., Zhao, N., Yang, X., and Deng, L. (2010) “Iron-doped

- Mn-Ce/TiO₂ Catalyst for Low Temperature Selective Catalytic Reduction” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 22, pp. 1447-1454.
- Shen, Y., Zhu, S., Qiu, T., and Shen, S. (2009) “A Novel catalyst of CeO₂/Al₂O₃ for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃” *Catalysis Communication*, vol. 11, pp. 20-23.
- Takagi, M., Kawai, T., Soma, M., Onishi, T., and Tamaru, K. (1976) “Mechanism of Catalytic Reaction between NO and NH₃ on V₂O₅ in the Presence of Oxygen” *The Journal of physical Chemistry*, vol. 80, pp. 430-431.
- Thirupathi, B., Smirniotis, P.G. (2011) “Co-doping a Metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO₂ Catalyst and Its Effect on the Selective Reduction of NO with NH₃ at Low-temperatures” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 110, pp. 195-206.
- Thirupathi, B., Smirniotis, P.G. (2011) “Effect of Nickel as Dopant in Mn/TiO₂ Catalysts for the Low-temperature Selective Reduction of NO with NH₃” *Catalyst Lett.*, vol. 141, pp. 1399-1404.
- Thirupathi, B., Smirniotis, P.G. (2012) “Nickel-doped Mn/TiO₂ as an Efficient Catalyst for the Low-temperature SCR of NO with NH₃: Catalytic Evaluation and Characterizations” *Journal of Catalysis*, vol. 288, pp. 74-83.
- Tong, H., Huang, Y. (2012) “The Effect of Manganese Precursors on Mn-based/TiO₂ Catalysts for Catalytic Reduction of NO with NH₃” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 62, pp. 271-277.
- Topsoe, N.Y., (1991) “Characterization of the Nature of Surface Sites on Vanadia-titania Catalysts by FTIR” *Journal of Catalysis*, vol. 128, pp. 499-511.
- Tsai, C.C., Teng, H. (2004) “Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment” *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 4352-4358.
- Wallin, M., Forser, S., Thormahlen, P., and Skoglundh, M. (2004) “Screening of TiO₂-supported Catalysts for Selective NO_x Reduction with Ammonia” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp. 7723-7731.
- Wang, H., Chen, X., Weng, X., Liu, Y., Gao, S., and Wu, Z. (2011) “Enhanced Catalytic Activity for Selective Catalytic Reduction of NO over Titanium Nanotube-confined CeO₂ Catalyst” *Catalysis Communications*, vol. 12, pp.

1042-1045.

- Wu, Z., Jiang, B., Liu, Y., Zhao, W., and Guan, B. (2007) “Experimental Study on Low-temperature SCR Catalyst Based on MnOx/TiO₂ Prepared by Sol-gel Method” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 145, pp. 488-494.
- Wu, Z., Jiang, B., and Liu, G. (2008) “Effects of Transition Metals Addition on the Catalyst of Manganese/titania for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 79, pp. 347-355.
- Wu, Z., Jin, R., Liu, Y., and Wang, H. (2008) “Ceria Modified MnOx/ TiO₂ as a Superior Catalyst for NO Reduction with NH₃ at Low-temperature” *Catalysis Communications*, vol. 9, pp. 2217-2220.
- Wu, Z., Jin, R., Wang, H., and Liu, Y. (2009) “Effect of Ceria Doping on SO₂ Resistance of Mn/ TiO₂ for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ at Low Temperature” *Catalysis Communications*, vol. 10, pp. 935-939.
- Xie, G., Liu, Z., Zhu, Z., Liu, Q., Ge, J., and Huang, Z. (2004) “Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x from Flue Gas Using a CuO/Al₂O₃ Catalyst Sorbent I. Deactivation of SCR Activity by SO₂ at Low Temperature” *Journal of Catalysis*, vol. 224, pp. 36-41.
- Yao, Y., Zhang, S.L., Zhong, Q., and Liu, X.X. (2011) “Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO over Manganese Supported on TiO₂ Nanotubes” *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 39, pp. 694-701.
- Yu, J., Guo, F., Wang, Y., Zhu, J., Liu, Y., Su, F., Gao, S., and Xu, G. (2010) “Sulfur Poisoning Resistant Mesoporous Mn-base Catalyst for Low-temperature SCR of NO with NH₃” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 95, pp. 160-168.
- Zhang, L., Liu, F., Yu, Y., Liu, Y., Zhang, C., and He, H. (2011) “Effect of Adding CeO₂ to Ag/Al₂O₃ Catalyst for Ammonia Oxidation at Low Temperatures” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 32, pp. 727-735.
- Zhang, Y., Zhao, X., Xu, H., Shen, K., Zhou, C., Jin, B., and Sun, K. (2011) “Novel Ultrasonic-modified MnOx/TiO₂ for Low-temperatures Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with Ammonia” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 361, pp. 212-218.

Zhu, J., Gao, F., Dong, L., Yu, W., Qi, L., Wang, Z., Dong, L., and Chen, Y. (2010)
“Studies on Surface Structure of $MxOy/MoO_3/CeO_2$ System (M=Ni, Cu, Fe)
and Its Influence on SCR of NO by NH_3 ” *Applied Catalysis B:
Environmental*, vol. 95, pp. 144-152.

