

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

觸媒物理化學特性對 SCR 除 NO_x 效率之影響(3/3)

Effect of physicochemical characteristic of catalyst on the removal of NO_x in the SCR reaction

計畫編號：NSC 90-2211-E-009-026

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：白曠綾* 國立交通大學環境工程研究所

博士候選人：林家欣 國立交通大學環境工程研究所

*e-mail: hlbai@mail.nctu.edu.tw

中文摘要

本研究以傅利葉轉換紅外線光譜儀來探討五氧化二釩、水氣及溫度變化對鈦鈷觸媒表面酸性在 SCR 反應中的影響。實驗結果顯示在一般 SCR 操作溫度下，布忍斯特酸強度與五氧化二釩的含量成正比；相反的路易士酸則不隨五氧化二釩含量變化而呈現一定值。水氣對於路易士酸的形成沒有影響，但布忍斯特酸的形成卻必須伴隨水氣的吸附。布忍斯特酸的強度隨著溫度提高而減弱；而路易士酸僅些微地隨溫度提高而減弱。布忍斯特酸在高溫環境中消失的原因是由於水氣脫附所造成的。

關鍵詞：傅利葉、布忍斯特酸、路易士酸、五氧化二釩、SCR

Abstract

An in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) study of the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ in the presence of O₂ was carried out over vanadia-based catalysts. Vanadia-based catalysts were prepared by impregnation method. The results indicated that the strength of Bronsted acidity positively increased with V₂O₅ loading, whereas Lewis acidity remained almost constant at a typical SCR operating temperature. Water vapor does not affect the adsorption of Lewis ammonia, but the formation of Bronsted acidity has to be accompanied by water vapor adsorption.

Bronsted acidity is decreased with increasing temperature and disappeared at a temperature of around 500 °C for all testing catalysts, while Lewis acidity slightly decreased with increasing temperature. The disappearance of Bronsted acidity at a high temperature was related to the loss of adsorbed water vapor.

Keywords: Vanadia, Lewis acid, Bronsted acid, SCR, DRIFTS, FTIR

緣由與目的

選擇性觸媒還原法(Selective Catalytic Reduction, SCR)是目前處理煙道氣中氮氧化物(NO_x)之最佳控制方法。藉由注入氨氣在觸媒表面上將 NO_x 還原成氮氣及水氣。觸媒則是此一技術之核心所在。目前國內廠家裝置 SCR 設備所使用之觸媒大多自國外進口，各廠購置觸媒成本高達每立方米 40~60 萬元〔1〕。在目前環保法規日趨嚴格及經濟衰退之際，廠家裝置或更新觸媒之意願將更為低落。因此筆者即著手進行研究影響 SCR 觸媒的物理化學因子，並評估國內除 NO_x 觸媒自製之可行性，以降低觸媒成本。

結果與討論

異相化學反應牽涉到物理及化學兩大因子，因此觸媒製備的研究須由此兩部分分別進行。關於物理部分的研究，由於異相化學反應必須發生在觸媒表面，因此反應物必須經由質傳及孔隙內擴散等步驟到達觸媒表面。先前兩年的計畫已利用效率因子法結合特徵時間的概念來了解物理及

化學反應等各步驟對整體反應進行的影響。結果顯示在一般 SCR 的操作溫度及空間速度下，孔隙內擴散對反應的影響最大，孔隙內之化學反應次之，影響最小的是質傳到外圍表面。若以效率因子來代表反應速率常數受到物理步驟影響及未受影響下的比例而言，通常小於 0.4 以下。氣相中的污染反應物必須克服物理步驟到達觸媒表面來進行反應，這意味著異相化學反應的缺點，不過這是以觸媒整體表面積來計算所得之結果。其實反應主要乃是在觸媒外圍表面及較大孔隙中完成。因此目前在物理結構部分的改良及實場使用上多以蜂巢狀的觸媒為主，在考量合適的壓差範圍內，盡量提高觸媒單位面積下的孔口數，但畢竟仍存在一極限。

至於化學部分的研究則是此一技術之關鍵所在，亦是第三年計畫研究的重點。許多塗敷在觸媒表面的活性物質常為商業機密而不可一窺究竟。若以文獻中〔2〕所得之主要活性物質來做分類，常見者為貴重金屬如 Pt、Au 等，其次為金屬氧化物。雖然貴重金屬具有良好活性，但用於廢氣處理則無經濟效益。因此活性物質仍是以金屬氧化物為主。各式各樣的金屬氧化物曾被拿來測試，例如 CuO、Fe₂O₃、Al₂O₃、MoO₃、WO₃、MgO、TiO₂、V₂O₅ 等等。在適當操作條件下，這些金屬氧化物絕大部份都具有活性。其中以 V₂O₅/TiO₂ 最具活性，也常見於商業用觸媒中。

去除 NO_x 的反應基本上屬於氧化還原的反應，NH₃ 則扮演還原劑的角色而將氧化態的 NO 還原成 N₂，因此在化學上的探討多以酸鹼反應視之。NH₃ 為鹼，觸媒上的活性物質則視為酸性基，藉由觸媒上的氧化態金屬先行吸附 NH₃ 後再與 NO 結合並還原之。因此觸媒上的活性基與 NH₃ 的結合則是此一反應進行的基礎。而過渡金屬的釩(V)與鈦(Ti)由於氧化價數較高，所以非常容易與 NH₃ 結合，這也是此一鈦釩系列成分的觸媒最常被使用的原因。

在探討觸媒的化學影響因子部份，我們利用了最新儀器---In situ DRIFTS FTIR 來了解觸媒的酸性。基本上觸媒的酸性可分成路易斯酸(Lewis acid, 以下簡稱 L 酸)及布忍斯特酸(Bronsted acid, 以下簡稱

B 酸)。L 酸表示 NH₃ 與觸媒活性基呈共價鍵結(IR 吸收波峰在 1610 及 3350 cm⁻¹〔3〕)，而 B 酸則表示 NH₃ 與觸媒活性基呈離子態鍵結(IR 吸收波峰在 1415、2800、3032 及 3100 cm⁻¹〔4〕)，如圖 1 及圖 2 所示。

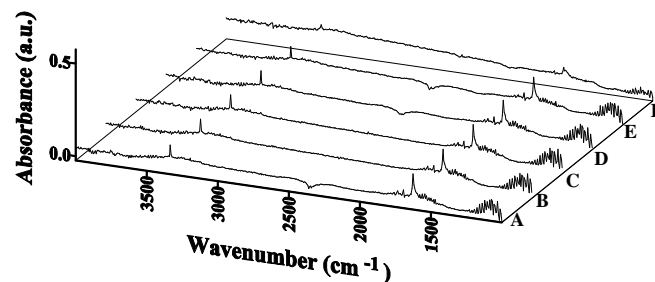


Figure 1. In situ DRIFTS spectra of ammonia adsorption in N₂ at 300°C: (A) pure TiO₂; (B) 1 % V₂O₅; (C) 2 % V₂O₅; (D) 5 % V₂O₅; (E) 10 % V₂O₅; (F) 20 % V₂O₅.

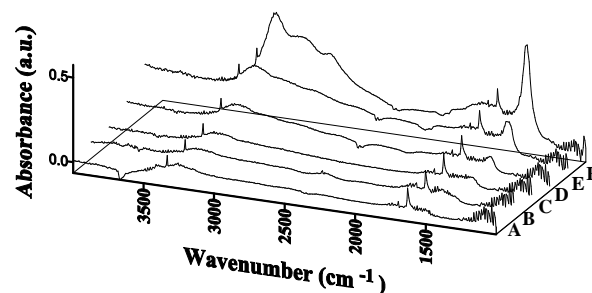


Figure 2. In situ DRIFTS spectra of ammonia adsorption in air at 300°C: (A) pure TiO₂; (B) 1 % V₂O₅; (C) 2 % V₂O₅; (D) 5 % V₂O₅; (E) 10 % V₂O₅; (F) 20 % V₂O₅.

圖 1 與圖 2 的差別主要在於水氣的影響，由圖可知 B 酸的形成本必須伴隨著水氣的存在而且 B 酸強度隨著 V₂O₅ 含量增加而增加；相反地 L 酸則不受水氣及 V₂O₅ 含量的影響。另一方面若比對圖 1 與圖 2 的吸收峰位置，可以確信 L 酸主要存在於擔體 TiO₂ 上，而 B 酸主要由 V₂O₅ 所貢獻。而 B 酸形成的機制則是由 V₂O₅ 上的 V=O 與水氣先行結合成 V-OH(由 V₂O₅ 含量較高觸媒上的負波峰 2050cm⁻¹ 可知)再與氣相中的 ammonia 結合。

然而文獻中〔2-14〕對於 B 酸及 L 酸在 SCR 反應中扮演的角色卻有所爭議。由圖 3 中去除活性與溫度及 V₂O₅ 含量的關係可知在典型的 SCR 操作溫度(約 300°C)下，觸媒活性大致上與 V₂O₅ 含量成正比。

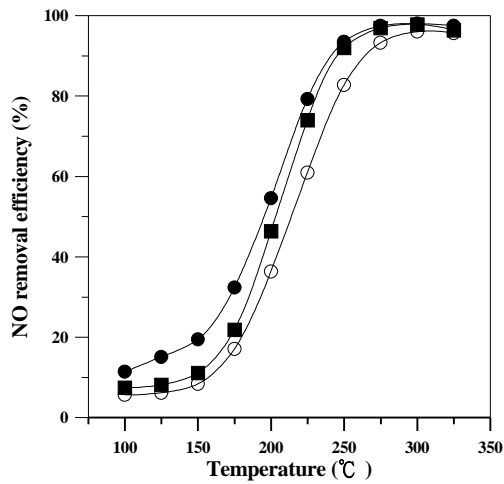


Figure 3. NO removal efficiency as functions of V_2O_5 content and temperature: (A) pure TiO_2 ; (B) 1 % V_2O_5 ; (C) 2 % V_2O_5 ; (D) 5 % V_2O_5 ; (E) 10 % V_2O_5 ; (F) 20 % V_2O_5 . Operational conditions : NO, $NH_3=550ppm$ in air, $SV=22500hr^{-1}$.

由於 B 酸的形成牽涉到水氣與操作溫度的影響，我們根據 FTIR 找出觸媒酸性隨溫度及 V_2O_5 含量變化的關係。圖 4(A)~(F) 則是不同 V_2O_5 含量觸媒之表面酸性隨溫度變化的 IR 圖譜。由此一系列的實驗可以明顯看出觸媒表面酸性隨溫度及 V_2O_5 含量的演化。B 酸主要分布在 V_2O_5 含量高的觸媒上且低於 $300^\circ C$ 。而 L 酸主要存在於擔體 TiO_2 上且不隨溫度變化。

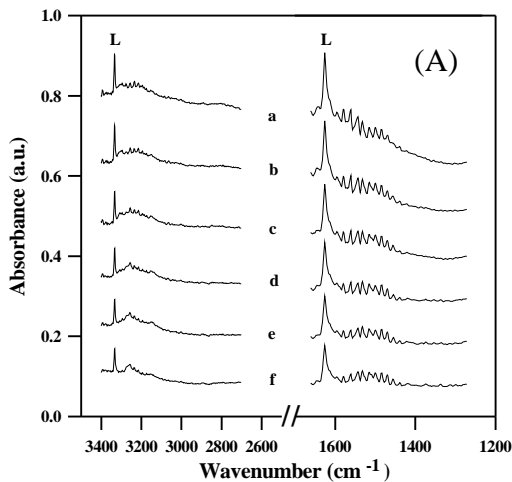
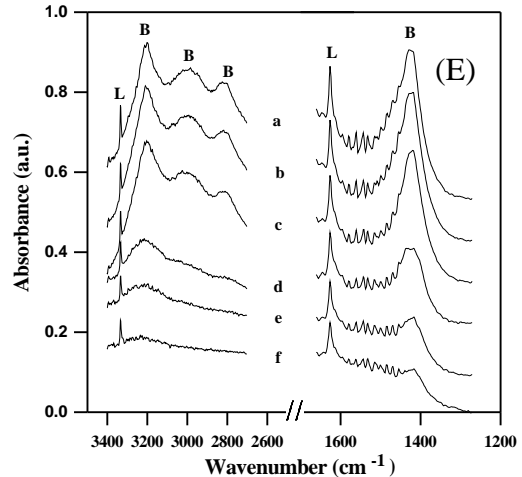
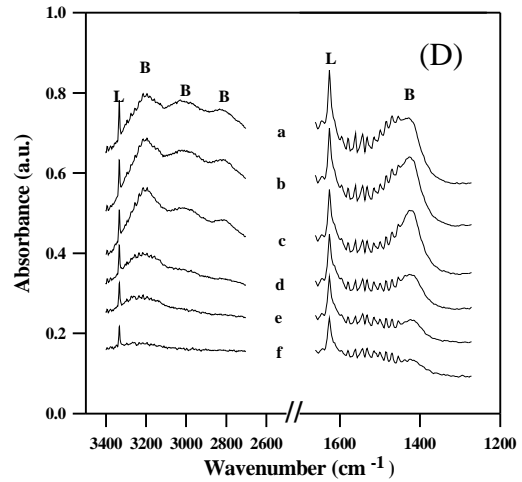
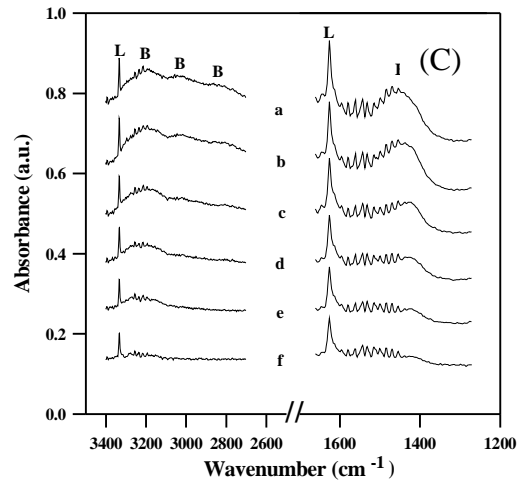
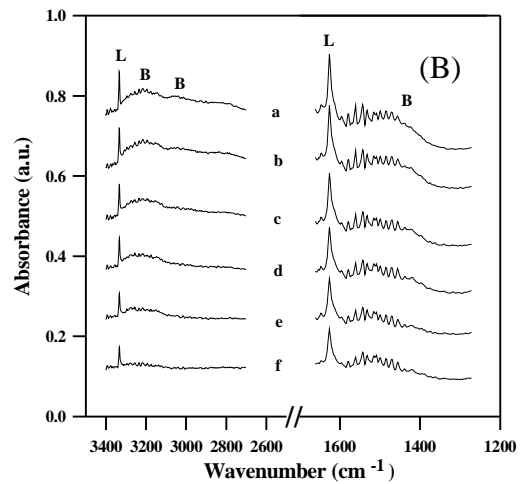


Figure 4. Evolution of Bronsted acid and Lewis acid over (A) pure TiO_2 ; (B) 1 % V_2O_5 ; (C) 2 % V_2O_5 ; (D) 5 % V_2O_5 ; (E) 10 % V_2O_5 ; (F) 20 % V_2O_5 . Operational conditions: NO, $NH_3=550ppm$ in air.



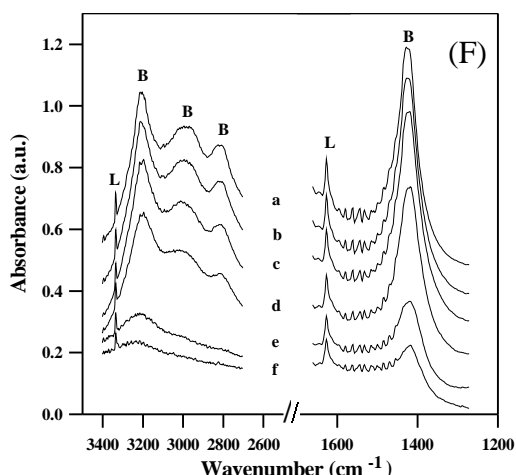


圖 4 結果顯示 B 酸受溫度的影響極大，而 L 酸幾乎不受溫度變化的影響。然而 B 酸主要扮演了觸媒活性的角色，其最佳操作溫度約在 300°C，若超過此臨界溫度時，一來 B 酸的活性基因水氣脫附而減少，再者溫度過高而使 NH₃ 直接氧化的旁枝反應產生。因此操作條件的控制(尤其操作溫度)也是影響此一技術的重要因素。

毫無疑問地，若煙道氣中只存在 NO 此一污染物時，V₂O₅/TiO₂ 此一鈮鈦系列觸媒將是最理想的 deNO_x 觸媒。在實驗室的操作中將空間速度提高至一般 SCR 實場的 3~4 倍時仍然有超過 90% 的去除率，顯見其優越之活性。然而實驗為操作在理想的狀態下，並無考慮其他污染物的影響。然而 SO₂ 則是實廠煙道氣中常見的其他污染物之一，若以鈮鈦觸媒同時處理 SO₂ 及 NO 時，則觸媒效能將減低，因為 V₂O₅ 會優先將 SO₂ 轉化為 SO₃。若水氣存在時，則 SO₃ 與水氣及氨氣形成亞硫酸氫鹽而使觸媒毒化。因此 NO_x 的去除必須同時考量其他煙道氣中的污染物。

成果自評

本研究關於化學部分的探討已釐清表面化學反應所需之理論，此一部份研究成果即將發表於國際最著名之觸媒期刊“Applied Catalysis B: Environmental” --- “Surface Acidity over Vanadia / Titania Catalyst in the Selective Catalytic Reduction for NO Removal---In-situ DRIFTS Study”。

其次本實驗室研究群 [18,19] 亦曾與國內某觸媒製造廠合作，利用其所提供之本土觸媒進行模廠試驗。該模廠試驗工廠

的煙道氣中存在少量 SO₂，因此毒化的現象可能會發生在 V₂O₅/TiO₂ 觸媒上。我們以減少 B 酸(V₂O₅)含量而增加 L 酸(Nb₂O₅)含量的方式來配製適合煙道氣中含微量 SO₂ 的觸媒 [20]。研究結果顯示對去除 NO 而言，該觸媒仍然具有良好去除效能，沒有產生 SO₂ 的毒化現象。結合模廠試驗的結果，本研究已完整建立 SCR 觸媒製備所須之技術，可視廠家使用燃料種類(例如含硫柴油或天然氣)來調整觸媒上之 B 酸及 L 酸的比例以設計不同之適用觸媒成分，可以有效解決 SO₂ 的毒化問題。

參考文獻

1. 林育旨，「選擇性觸媒還原法脫硝技術應用於台灣地區經濟可行性之研究」，碩士論文，國立交通大學，民國 87 年 6 月。
2. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis and F. Berti, Appl. Catal. B, 18 (1998) 1.
3. N. Y. Topsoe, J. Catal., 128 (1991) 499.
4. H. Schneider, S. Tschudin, M. Schneider, A. Wokaun and A. Baiker, J. Catal., 147 (1994) 5.
5. N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic and H. Topsoe, J. Catal., 151 (1995) 241.
6. G. Ramis, L. Yi and G. Busca, Catal. Today, 28 (1996) 373.
7. J. M. G. Amores, V. S. Escribano, G. Ramis and G. Busca, Appl. Catal. B, 13 (1997) 45.
8. M. A. Centeno, I. Carrizosa and J. A. Odriozola, Appl. Catal. B, 19 (1998) 67.
9. M. D. Amirids, R. V. Duevel and I. E. Wachs, Appl. Catal. B, 20 (1999) 111.
10. M. A. Centeno, I. Carrizosa and J. A. Odriozola, Appl. Catal. B, 29 (2001) 307.
11. M. A. Larrubia, G. Ramis and G. Busca, Appl. Catal. B, 30 (2001) 101.
12. H. Kamata, K. Takahashi and C. U. I. Odenbrand, J. Mol. Catal. A, 139 (1999) 189.
13. M. D. Amirids, I. E. Wachs, G. Deo, J. M. Jehng and D. S. Kim, J. Catal., 161 (1996) 247.
14. M. Inomata, A. Miymoto and Y. Murakami, J. Catal., 62 (1980) 140.
15. J. P. Chen and R. T. Yang, J. Catal., 125 (1990) 411.
16. M. Turco, L. Lisi, R. Pirone and P. Ciambelli, Appl. Catal. B, 3 (1994) 133.
17. F. P. Boer, L. L. Hegedus, T. R. Gouker and K. P. Zak, CHEMTECH, (1990) 312.
18. 李尚修，「選擇性觸媒還原脫硝法之模廠實驗及其觸媒成本評估」，碩士論文，國立交通大學，民國 88 年 6 月。
19. H. Bai, S. H. Lee, C. H. Lin, J. F. Hwang and C. L. Hsieh, J. Envir. Engrg., ASCE, 127(8) (2001) 735.
20. R. Y. Weng and J. F. Lee, Appl. Catal. A, 105 (1993) 41.

