

# 防治技術

## 氮氧化物防治技術及未來發展趨勢

吳榮宗\*

### 一、前　　言

隨著環保意識高漲，空氣品質之管制逐漸嚴苛，而氮氧化物NO<sub>x</sub>及SO<sub>x</sub>排放量卻隨著工業發展逐年增加，此些化合物為酸雨之主要來源。由於NO<sub>x</sub>排放量增加，已造成對人體健康之直接威脅，經由呼吸系統進入人體後，直接滲透到肺細胞中。由實驗結果顯示，長期曝露於過量的NO<sub>x</sub>濃度下，易對人體造成傷害。同時NO<sub>x</sub>亦會抑制蔬菜與植物之生長，對整個生態環境造成極大之影響，因此NO<sub>x</sub>排放量之管制乃是刻不容緩之事<sup>1</sup>。

日本是最先將NO<sub>x</sub>管制之國家，之後西歐國家如德國等亦立法管制，美國則稍落後，但由於空氣逐漸惡化，尤其是酸雨問題，美國對NO<sub>x</sub>管制將逐漸嚴格，新規定是1996年煉油廠之鍋爐及加熱爐超過每小時40百萬Btu者，其排放限制為25ppm，低於此則訂為40ppm。由於日本對NO<sub>x</sub>管制最早而且最嚴格，因此在此方面之技術發展亦較早開始。有關世界各國之NO<sub>x</sub>排放量及排放標準如表1所列<sup>2</sup>。

表1 世界各國NO<sub>x</sub>排放量及排放標準比較(1989)

| 比較國家                                   | 歐洲  | 德國  | 日本      | 美國      |
|----------------------------------------|-----|-----|---------|---------|
| 整體排放量, (10 <sup>6</sup> t/yr)          | 9   | 3   | 3.6     | 19      |
| 工業排放量, (10 <sup>6</sup> t/yr)          | 1.0 | 0.3 | NA      | 4.5     |
| 一般排放標準, (μg/m <sup>3</sup> )<br>(年平均量) | NA  | 80  | 74~112* | 100     |
| 新工場排放限制                                |     |     |         |         |
| ·燃氣                                    | 171 | 97  | 100~130 | 82~164  |
| ·燃油                                    | 219 | 219 | 150     | 233~311 |

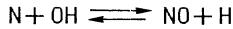
\*：指日平均量

\*中油公司煉製研究所

所謂氮氧化物係指NO及NO<sub>2</sub>，總稱為NO<sub>x</sub>，其最主要來源為發電廠、工業鍋爐及車輛排放等。生成方式可分為三類：

### 1. 熱式氮氧化物(thermal NO<sub>x</sub>)

係空氣中之氮氣受熱氧化而成，其反應機構目前尚未完全清楚，不過較被接受者為Zeldovich反應機構，反應式如下所示：



其中第三式之OH係來自H<sub>2</sub>O分子之分解<sup>2,3</sup>。

實驗結果顯示，在N<sub>2</sub>，O<sub>2</sub>及Ar存在時，NO生成量受溫度影響最大，亦受氮、氧濃度及反應時間影響，因此欲降低NO<sub>x</sub>生成量之方法有降低氮或氧含量，降低最高燃燒溫度，以及減少最高溫度時之滯留時間<sup>4</sup>。一般情況下，氮含量不易調整，因此祇能調整後三項因素，此些因素又受到設備及操作條件之影響。許多燃燒改良技術係基於此些因素而發展出來，例如低過剩空氣法(LEA)及分段燃燒法(SCA)可用來減少氧之濃度，煙道氣循環法(FGR)及低空氣預熱法(RAP)可以減低最高火焰溫度，煙道氣循環法亦可降低在最高溫度之滯留時間。

### 2. 燃料式氮氧化物(fuel NO<sub>x</sub>)

係燃油或燃煤時，燃料中之含氮化合物轉化生成者。對重油而言，其所生成之燃料式NO<sub>x</sub>占所有NO<sub>x</sub>中之一半以上，燃煤時更高達80%。一般燃油中含氮化合物為carbazole、pyridine、quinoline等型式，燃燒時會分解或氧化成N、NH、NH<sub>2</sub>、CN及CNO等分子再進一步氧化成NO。燃料式NO<sub>x</sub>對燃燒區溫度不太敏感，此點與熱式NO<sub>x</sub>不同，但燃料／空氣混合狀況對燃料式NO<sub>x</sub>影響很大。通常混合愈好，生成NO<sub>x</sub>愈多，為減少此種NO<sub>x</sub>生成，可將低過剩空氣法與分段燃燒法合併使用。

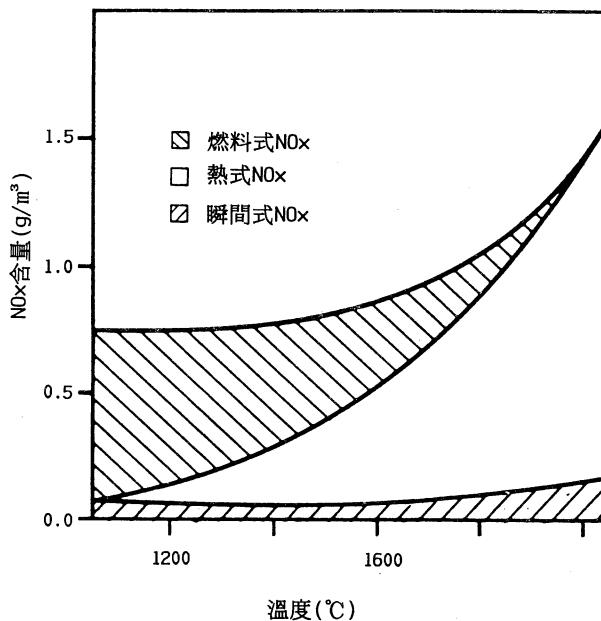
### 3. 瞬間式氮氧化物(prompt NO<sub>x</sub>)

此乃是N自由基與碳氫化合物作用生成HCN後再進行氧化生成NO，此種NO<sub>x</sub>僅在非常富油(fuel-rich)之火焰中產生。有關三種NO<sub>x</sub>之生成量與溫度之關係如圖1所示<sup>5</sup>。

## 二、脫硝技術之介紹

有關脫硝(DeNO<sub>x</sub>)方法依其生成之原理及處理位置，可分為三大類<sup>3</sup>：

1. 燃燒前處理：燃料低氮化，即使用氮含量較低之燃料，以降低燃料式NO<sub>x</sub>之生成。
2. 燃燒中處理：即改良式燃燒法，其中包括低過剩空氣法(LEA)，分段燃燒法(SCA)，煙道氣循環法(FRG)，低空氣預熱法(RAP)，低NO<sub>x</sub>燃燒口(LNB)，以及催化燃燒法(catalytic combustion)等，另外燃料添加劑法亦屬此類。

圖 1 NO<sub>x</sub>來源隨燃燒溫度之變化情形

3. 燃燒後處理：此乃排煙處理，可分成乾式法(dry process)及濕式法(wet process)兩種。乾式法包括SNCR、NSCR、Electron-beam Radiation，及SCR等，濕式法則有氧化吸收法、吸收還原法及氧化吸收還原法等。

美國過去大部分用燃燒中處理法來達到NO<sub>x</sub> 排放標準，日本則流行使用FGT(flu gas treatment)，此乃因為日本在NO<sub>x</sub> 排放控制比美國嚴格，因此不易祇由燃燒中處理法達到排放標準。茲將有關DeNO<sub>x</sub>商業製程比較說明於後。

## 2.1 燃燒前處理技術(pre-combustion treatment)

原油中之含氮量一般比含硫量低，隨不同地區油源有不同氮含量，大約在0.1~1.0 wt%之間，經蒸餾分離後，燃料油所含之氮含量相對提高。煤之氮含量亦隨產地不同及煤種類不同而有很大差異，含氮量分別為煙煤1.1~1.2wt%，褐煤0.8~1.7wt%，次煙煤0.6~1.4wt%，無煙煤為0.5wt%左右。其中燃料油之氮含量會隨加氫脫硫處理而減少，但其反應較脫硫反應複雜，因此活性遠低於脫硫活性。一般工業界並未將加氫脫氮(HDN)反應單獨操作，而是與HDS反應一起進行，同時對HDS及HDM有高活性之觸媒，通常對HDN反應亦有好的活性<sup>6,7</sup>。由煤液化反應及由油頁岩所提煉之液態燃料其含氮量比一般原油高很多，如能將其利用HDN方法去除再進行燃燒，則可大大降低NO<sub>x</sub> 排放量。但HDN為一相當昂貴之方法，觸媒壽命短，如何找到更具活性、更耐久之觸媒是今後努力之目標。目前由於技術之困難及投資金額龐大，並非可行之辦法，但未來如必須使用高氮燃料時，HDN將是無可避免之方法，新觸媒開發刻不容緩。

## 2.2 燃燒中處理技術 (combustion modification)

一般而言，在燃燒過程中，改變運轉條件或燃燒方法是最經濟有效之去除NO<sub>x</sub>方法，因此改良式燃燒法在美國列為優先考慮之技術<sup>8</sup>。燃油添加劑法成本低廉操作簡便，對各式加熱爐及鍋爐皆適用，值得進一步開發。有關之技術分別說明如下：

### 2.2.1 改良式燃燒法

#### 1. 低過剩空氣法 (low excess air, LEA)

此方法於1950年代末期，英國已證實其實用性。由於減少燃燒區之氧濃度，因此可以同時減少 thermal 及 fuel NO<sub>x</sub> 之生成。其優點是容易使用，又可提高燃燒效率，同時解決低溫腐蝕、空氣預熱器阻塞及加熱管表面污染等問題。實際操作上必須測煙道氣中之O<sub>2</sub>與CO含量，以ZrO<sub>2</sub>為感應器之氧氣分析儀可在高溫下連續操作，已廣被應用於此技術。由實驗結果顯示，每降低1%過量氧，可減少25ppm NO，提高0.4%燃燒效率，最多可降至2.5%過量氧而不致於冒黑煙<sup>9</sup>。如以含0.2~0.4wt%氮之六號燃油為燃料，其NO<sub>x</sub>排放量為200~350ppm，如欲降至100ppm（美國1985年標準）其脫氮率需達50~65%。LEA技術無法單獨達到此標準，需與其他方法配合使用。LEA技術已廣被工業界所重視，一般可降低5~25% NO<sub>x</sub>。

#### 2. 分段燃燒法 (staged combustion air SCA)

此種方法之原理為第一段燃燒是在氧氣不足情況下進行，其他之空氣則在燃燒區之後段加入，以達到完全燃燒之目的，如圖2所示<sup>3</sup>。此種方式有二項好處：(1)可降低最高燃燒溫度；(2)能減少燃燒區之氧氣濃度<sup>10</sup>。新設計之鍋爐可採用LOW NO<sub>x</sub> burner，還可以在燃燒區之上增加風口，如此可以降低20~50% NO<sub>x</sub>排放量。如以舊有鍋爐改變運轉方式，只能降低10~30% NO<sub>x</sub>。如將SCA與LEA配合使用，可以減少40%以上之NO<sub>x</sub>，另外SCA亦可與其他DeNO<sub>x</sub>方法配合使用。有關分段燃燒法包括有BOOS(burners out of service)，使用於具有多燃燒口(multi-burner)燃燒室；OFA(over fire air)，空氣由火焰上方引入；以及IFNR(Reburning or in-furnace NO<sub>x</sub> reduction)，在第一段火焰中引入額外燃料，使其變成富油帶(fuel-rich zone)<sup>2</sup>。

#### 3. 煙道氣循環法 (flue gas recirculation, FGR)

此方法係將煙道器一部份由廢熱回收器出口迴流至燃燒區，如此可以稀釋燃燒區之氧濃度並降低火焰溫度。如使用低氮燃料（天燃氣或燃油）時，FGR 將是主要降低NO<sub>x</sub>之方法，約可降低50~70%，但對煤及重質油則僅能降低10~30%，因為FGR主要是影響熱式NO<sub>x</sub>而非燃料式NO<sub>x</sub>。FGR設備之增設比改裝之費用便宜，因為鼓風機、風道、檔板及控制系統都需更改，一般循環比控制在25~30%。雖然以天然氣為燃料時，使用FGR技術可減少70~80% NO<sub>x</sub>，即可降至20~50ppm，但其燃燒效率降低0.7~1.9%。

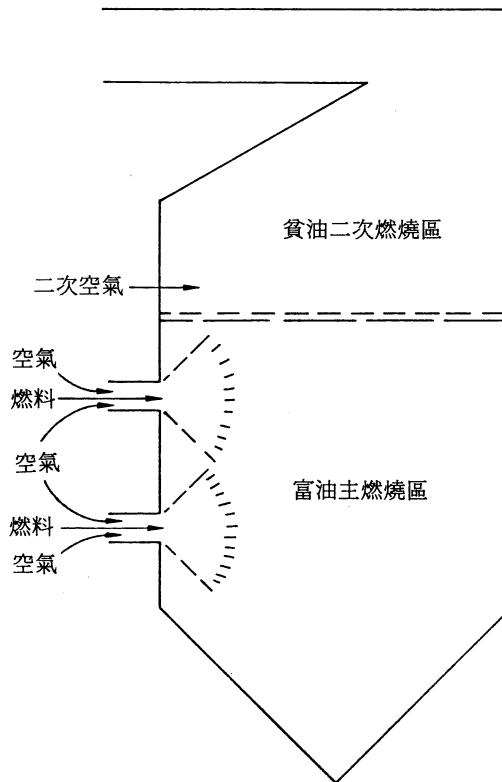


圖 2 分段燃燒法示意圖

#### 4. 低空氣預熱法 (reduced air preheater, RAP)

一般而言，降低空氣預熱程度可以降低火焰溫度，減少NO<sub>x</sub>之生成，但也因此降低熱效率。為了彌補熱的損失，需以節能器 (economizer)來代替空氣預熱器。節能器是將煙道器之餘熱用熱交換方式回收之裝置，通常用來加熱鍋爐水或燃料油。此技術主要是降低熱式NO<sub>x</sub>，因此對天然氣或輕質油較有效，可降低40~70% NO<sub>x</sub>，如使用重質燃料油，則祇能降低5~16% NO<sub>x</sub>，但效率卻降低了1~3%。因此，除新鍋爐以節能器代替空氣預熱器外，工業上較少用此法來降低NO<sub>x</sub>。

#### 5. 低NO<sub>x</sub>燃燒口 (low NO<sub>x</sub> burner, LNB)

通常LNB 設計是設法減少火焰之亂流度、燃料與空氣之混合及造成燃燒時燃料局部過剩之狀態，如此可減少火焰溫度，而降低熱式NO<sub>x</sub>之產生，同時因局部氧氣不足而減少燃料式NO<sub>x</sub>之轉化率。如以天然氣為燃料時，LNB可減少20~50% NO<sub>x</sub>，燃煤時可減少40~60%<sup>11</sup>。由於LNB 設備價格比燃燒後處理技術所需設備便宜，因此是燃煤鍋爐減低NO<sub>x</sub>之最佳方法，如欲用於舊有鍋爐，則需慎重考慮因為LNB之火焰較長，所以祇能用在爐膛較深之鍋爐，有關LNB之構造如圖3所示<sup>12</sup>。

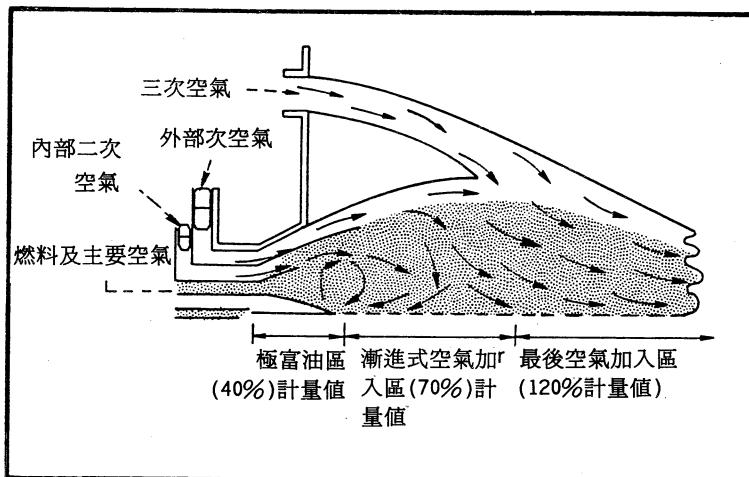


圖 3 LNB構造圖

### 2.2.2 燃油添加劑法 (fuel oil additive)

由NO<sub>x</sub>生成之原理來看，理想之添加劑必須能達到下列幾點要求，(1)促使O或N原子再結合為O<sub>2</sub>及N<sub>2</sub>；(2)抑制O與N之結合；(3)促進有機氮化物之分解；(4)促進NO之還原；其中(1)與(3)不太可能達成。對(2)而言，氯化物是可能之抑制劑，因為會抑制氧原子之生成。而欲達到(4)之方法很多，如NH<sub>3</sub>，CO或碳氫化合物皆可做為添加劑，減少NO之生成。實際上要用添加劑來大量減少NO<sub>x</sub>，似乎不太可能達到。另外，由實驗結果顯示鈷、錳及鋯化合物有降低NO<sub>x</sub>之效果，雖目前仍未能真正商業化，但由於此方法操作費用低，如能配合其他改良式燃燒法使用，應可商業化<sup>13</sup>。有關各種改良式燃燒法之效率比較及經濟效益評估如表 2 所列<sup>2</sup>。

表 2 各種改良式燃燒法比較 (以天然氣為燃料)

| 各式燃燒法                                            | LEA   | RAP   | LEA/SCA | FCR   | LNB   |
|--------------------------------------------------|-------|-------|---------|-------|-------|
| NO <sub>x</sub> 脫除率(%)                           | 17~24 | 25~45 | 15~45   | 30~60 | 30~70 |
| 投資費用<br>(\$ /MMBtu/hr)                           | 180   | 20    | 340     | 340   | 340   |
| 操作費用<br>(\$ /MMBtu output)                       | 0.4   | 5.2   | 3.4     | 3.9   | 2.6   |
| NO <sub>x</sub> 脫除費用<br>(\$ /1bNO <sub>2</sub> ) | 0.09  | 0.63  | 0.43    | 0.47  | 0.32  |

## 2.3 燃燒後處理技術(post combustion removal)

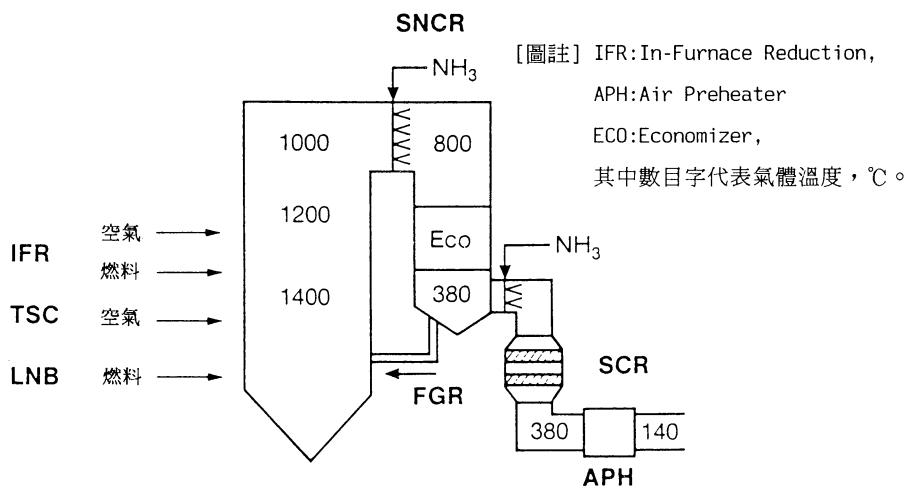
有關燃燒後處理技術種類相當多，大體上可分成兩大類，即乾式法(dry process)與濕式法(wet process)兩種，茲將各種技術說明如下：

### 2.3.1 乾式法

#### 1. SNCR(selective non-catalytic reduction)

此方法簡稱為氨注入法，係將氨由鍋爐中某一適當位置注入，將 $\text{NO}_x$ 還原成 $\text{N}_2$ 。其中 $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ 比值約1.5~2.0，亦可用尿素及氰尿酸(cyanuric acid, RAPRAN $\text{NO}_x$ 技術)。此方法對反應溫度很敏感，使用 $\text{NH}_3$ 時最適宜之操作溫度為926~982°C， $\text{NO}_x$ 可降低40~65%，反應機構為 $\text{NH}_3 + \text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$ 。而使用氰尿酸時， $\text{NO}_x$ 可由500ppm降至1ppm，反應機構為 $(\text{HNCO})_3 + \text{NO}_x \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ，反應溫度為450°C。此種技術操作之困難處為溫度分佈曲線隨蒸汽負荷量大小而異，因此氨之注入位置難以控制，同時添加量大，費用高。如用於燃煤鍋爐，則問題更複雜，由於煤之成份不一致，因此最適反應溫度也不同。雖有此些困難，但 $\text{NH}_3$ 注入法可減少相當量之 $\text{NO}_x$ ，因此仍廣被應用<sup>2</sup>。

Nalco Fuel Tech開發成功之SNCR-Urea技術，即所謂 $\text{NO}_x$ OUT技術<sup>2</sup>，係用尿素取代氨，由於有好的電腦模式可以準確控制尿素之注入點及其用量，使其達最大之 $\text{NO}_x$ 還原，同時減少 $\text{NH}_3$  slip現象，可用於燃煤系統(由500ppm降至200ppm)。如與SCR配合使用，則可達到更低之 $\text{NO}_x$ 排放，因此SNCR/SCR混用法技術為未來之發展趨勢，尤其對大型鍋爐更為理想，將煙道氣先以SNCR處理，達60%左右去除率，再由SCR處理可達70~80% $\text{NO}_x$ 脫除率，如此不需要太大之空間來安置SCR反應器，即可達到高脫除效果，其中SCR觸媒可置於節能器或空氣加熱器中。有關SNCR/SCR混用方式如圖4所示<sup>14</sup>。



## 2. NSCR(non-selective catalytic reduction)

此技術發展於德國，使用過量之還原劑如甲烷等，與煙道氣中過量之氧作用，之後NO與過量之甲烷在貴重金屬觸媒上反應，反應溫度450°C。SO<sub>2</sub>則於另一種觸媒上在400°C氧化成SO<sub>3</sub>，以H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>型態移除<sup>1</sup>。

## 3. EB(electron-beam radiation)

此為近年來日本開發成功之新技術，可同時去除SO<sub>2</sub>及NO。其方法係將不含塵粒之煙道氣冷至70~120°C，導入NH<sub>3</sub>，混合後用1~3Mrad之電子束照射，如圖5所示<sup>15</sup>。由實驗結果顯示，SO<sub>2</sub>存在時有助於NO之去除，加入NH<sub>3</sub>亦有助於SO<sub>2</sub>與NO同時去除。

- N<sup>-</sup>, O<sup>-</sup>生成並與O<sub>2</sub>及H<sub>2</sub>O作用生成自由基
- SO<sub>2</sub>與NO氧化生成H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及HNO<sub>3</sub>，係在有H<sub>2</sub>O存在下與O、OH及HO<sub>2</sub>自由基反應
- 酸性中和成NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>及(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

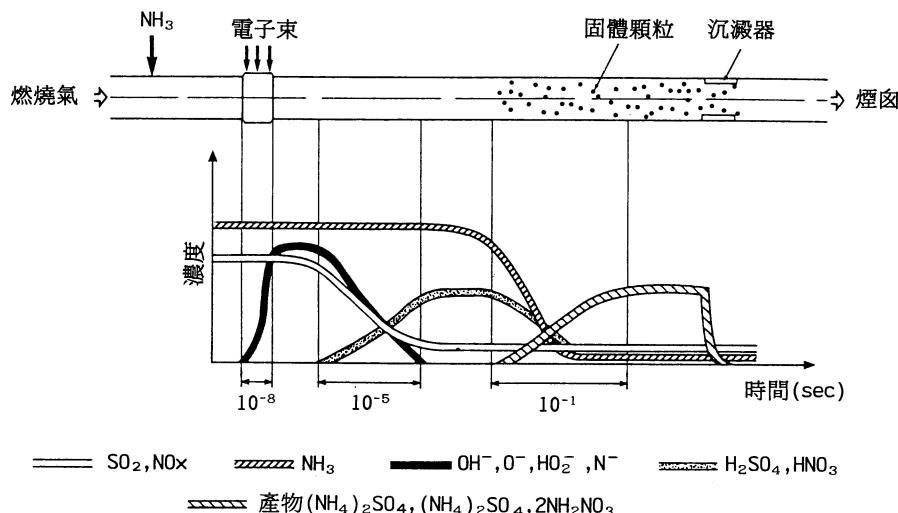
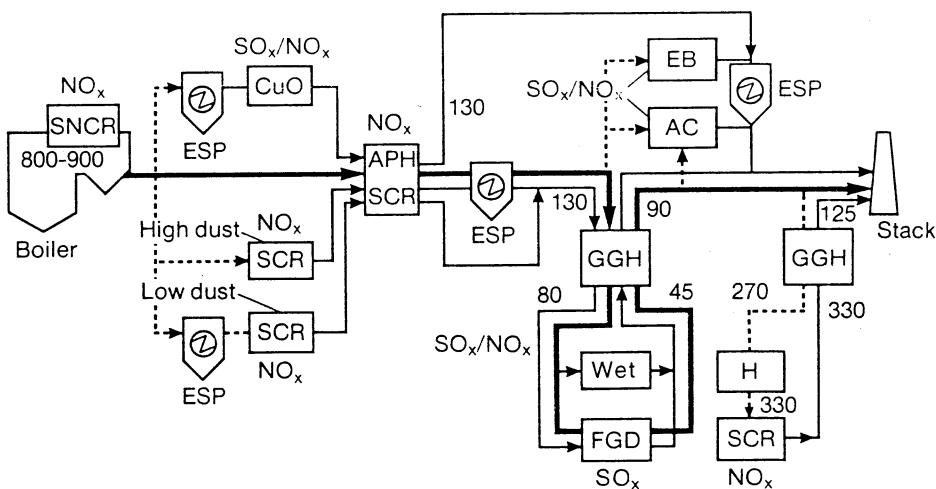


圖5 Electron beam技術之反應情形

## 4. SCR (selective catalytic reaction)

此為脫除效率最高之DeNOx技術，係利用還原劑如NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO及碳氫化合物等，在適宜之觸媒上將NOx選擇性地還原成N<sub>2</sub>，使用之觸媒可為金屬、金屬氧化物及沸石等，NOx脫除率可達80~90%，有關此技術之發展過程將於下一節詳加介紹。

以上所提之各種煙道氣DeNOx技術可相互配合使用，使其達到理想之脫NOx效率，有關配合情形如圖6所示<sup>17</sup>。



[圖註] CuO=Shell process, GGH=Gas/Gas Heater

FGD=Flue-Gas Desulfurization, EB=Electron Beam Process.

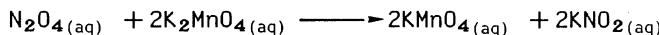
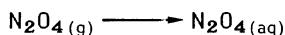
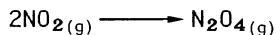
AC=Activated.Coke, 數字代表氣體溫度, °C

圖 6 煙道氣脫硝技術之配合方式

### 2.3.2 濕式法

#### 1. 氧化吸收法 (oxidation/absorption)<sup>16</sup>

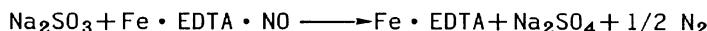
由於NO本身在水溶液中溶解度低，因此必須利用強氧化劑將其氧化成 $\text{NO}_2$ 或 $\text{N}_2\text{O}_4$ ，再加以吸收。常用之氧化劑有過錳酸根( $\text{MnO}_4^{2-}$ )，亦可使用 $\text{ClO}_2$ ，而液態吸附劑通常用含有 $\text{KMnO}_4$ 之KOH溶液，其反應式如下：



生成之亞硝酸鹽及硝酸鹽之處理是一問題。 $\text{NO}_x$ 之去除率可達85%，商業製程有KHI及UBE等。

#### 2. 吸收還原法 (absorption/reduction)<sup>18</sup>

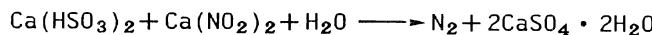
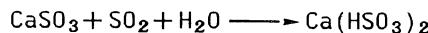
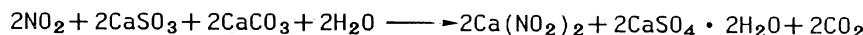
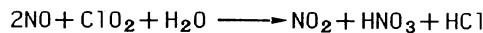
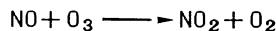
此方法可用來同時去除 $\text{NO}_x$ 及 $\text{SO}_2$ ，洗滌液用EDTA與Fe之錯離子，避免氣相氧化之發生，其反應式如下：



此方法之NOx脫除率可達60~70%，脫SO<sub>2</sub>則高達90%，商用製程如Chisso Process 及Asahi Process等。

### 3. 氧化／吸收／還原法 (oxidation/absorption/reduction)

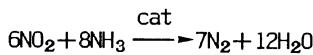
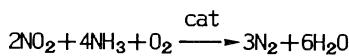
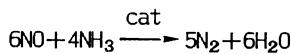
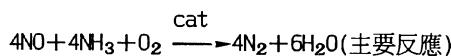
此方法基本上為煙道氣之脫硫製程，係用O<sub>3</sub>或ClO<sub>2</sub>為氣態氧化劑，先將NO氧化成NO<sub>2</sub>，再以CaCO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或NaOH為吸附劑加以吸收。其中O<sub>3</sub>用量很大，O<sub>3</sub>/NO=1，費用相當貴，而且O<sub>3</sub>與ClO<sub>2</sub>不易儲存，需就地生產使用，投資極大，生成之硝酸鈣，硝酸鉀及硫酸鈣不易處理。其反應過程如下：



此方法之NOx脫除率達90%，SO<sub>2</sub>則達95%，商業製程有Chiyoda, KHI及HHI等。

## 三、SCR脫硝技術介紹

當NOx 排放標準要求很高，或在有效之thermal DeNOx溫度範圍內不易注入NH<sub>3</sub>時，可考慮利用SCR 技術來去除NOx，由於有觸媒之作用，故可在較低溫下進行，以NH<sub>3</sub>為還原劑時其主要反應如下<sup>19</sup>：



SCR 技術最早祇用於硝酸工廠之污染排放控制，其在工業上應用之第一波高潮為日本於1970年將SCR技術應用於電力工廠<sup>20</sup>，使用之觸媒型態有球狀、管狀與洗覆式(wash-coated)，陶瓷蜂巢式(ceramic honeycomb)，金屬平面式(metal plate) 及金屬蜂巢式(metal honeycomb)等，其中以後三者為主流<sup>21</sup>。有關SCR技術使用之平行狀流動(parallel flow)觸媒形狀如圖7所示<sup>22</sup>。

第二波高潮則於1985年在德國展開，由於德國對排放管制較嚴格，二倍於日本，四倍於美國之要求，因此引進日本技術加以改良<sup>20</sup>。另外由於過去十餘年來，觸媒不斷改進，操作成本降低，加上環保法規逐漸嚴格，使SCR 技術廣被應用，在日本及歐洲有不少舊有工廠加裝SCR(retrofit)之經驗，頗具經濟效益及實用性。

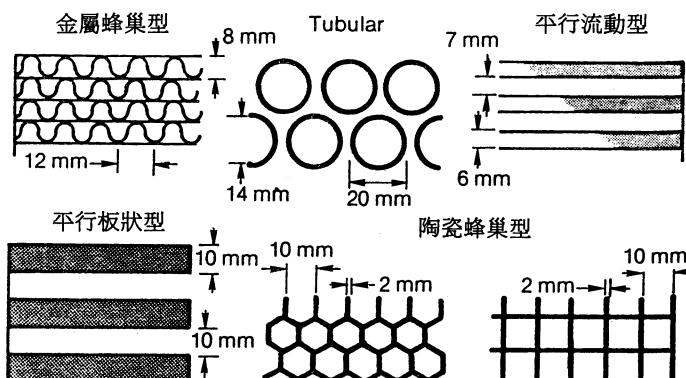
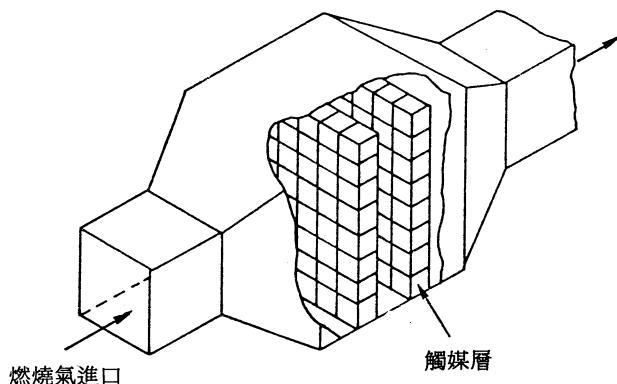
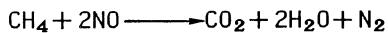


圖 7 parallel flow 之各種SCR觸媒形狀

理論上， $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$  的直接分解在低溫下可進行。但實際上，此反應在低於 2,000°F 之溫度下無法進行，同時在煙道氣之溫度範圍內 (250~1,000°F) 沒有適宜之觸媒來加速此反應之進行。因此必須使用還原劑，並利用觸媒方能有效地去除  $\text{NO}_x$ ，其中還原製程可依還原劑不同而分成兩大類<sup>23</sup>：

### 1. 非選擇性製程

可以使用任何可氧化之燃料，如甲烷、丙烷、丁烷、石油腦及其他有機物質，其反應如下：



為了使  $\text{NO}$  完全被還原，在煙道氣中必須將氧去除，因此非選擇性製程僅能使用於燃燒氣。

### 2. 選擇性還原製程

使用  $\text{NH}_3$  為還原劑， $\text{Pt}$  為觸媒。最早於 1963 年由 Engelhard Mineral & Chemical

公司開發成功，可以降低操作溫度及所需之還原物質，其操作範圍很窄，約在 500°F 附近，以防止  $\text{NH}_3$  在有氧存在下，被 Pt 催化生成  $\text{NO}$  ( $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ )。由於  $\text{NH}_3$  與  $\text{NO}$  之反應為放熱反應，因此以 Pt 為觸媒時， $\text{NO}_x$  含量必須在 100~200 ppm 以下，如  $\text{NO}_x$  含量太高，則溫度升高，使  $\text{NH}_3$  與  $\text{O}_2$  作用產生  $\text{NO}_x$ 。另外，使用 Pt 觸媒時亦容易被毒化，因此大大減低其在  $\text{NO}$  還原上之應用性。

有關 SCR 觸媒之發展過程，第一代觸媒係使用貴重金属及金屬氧化物，其中貴重金属觸媒如 Pt, Pd, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等不適用於燃煤或燃油系統，祇適用於燃氣之設備，金屬氧化物則廣被應用，尤其在日本以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 系觸媒最普遍<sup>20</sup>。直到 1980 年代，德國由於市場上之需求，開始投入研究，尋求觸媒性能之改進，期能比日本早期開發之觸媒更便宜，壽命更長。Grace 公司更為此投入人力進行基礎性研究，探討 SCR 觸媒在操作上之限制，並導出一數學模式，描述觸媒操作性能（如 CO 及  $\text{NH}_3$  轉化率， $\text{SO}_2$  氧化，壓力降及毒化敏感性等）與製程操作條件（溫度、流速、進料組成份）及觸媒性質之間關聯性，可用來做為觸媒設計之參考<sup>24</sup>。其中考慮之因素包括：(1) 觸媒組成；(2) 擠體 (monolith) 之通道形狀與大小；(3) 擠體之壁厚度；(4) 孔洞結構及(5) 整體體積等。由結果發現，改變觸媒孔洞結構可以提高 50%  $\text{NO}_x$  轉化活性，同時增加耐毒性，因而延長觸媒壽命，亦即  $\text{SO}_2$  之氧化不會因為孔洞結構之改變而提高，此可能是因為  $\text{NO}_x$  之還原為擴散控制，而  $\text{SO}_2$  氧化反應為動力與控制所致。此數學模式更顯示如欲在表面催化活性與擴散性之間求得最佳平衡，必須有適宜之雙孔洞 (bimodel) 結構（其中含有相當量之大孔洞），但此種由數學模式得到之最適孔洞結構，不易以現有技術得到穩定狀態之控制。二氧化矽 (silica) 最有可能調整成接近計算之孔洞結構需求。但活性成份 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 由於與 TiO<sub>2</sub> 之間晶體結構作用力較強，故可將 TiO<sub>2</sub> 附於 SiO<sub>2</sub> 上，經過擠條成型後，煅燒成適宜之孔洞結構<sup>25</sup>。如此設計可以提高 50% 活性，同時有良好之水熱穩定性，此種觸媒之商業名稱為 SYNOX (Grace 公司)，可將 DeNO<sub>x</sub> 費用由第一代之 600~700\$/ton 降為 400\$/ton<sup>20</sup>。

SCR 技術依所使用之還原劑不同，所使用之觸媒系統亦不同，譬如  $\text{NH}_3$  之觸媒為 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 Cu 或 Fe/zeolite，H<sub>2</sub> 為 Pt, Pd, Rh 等，CO 為 Pt, Pd, Rh, Ru 等，若以碳氫化合物 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 等) 則使用 H-ZSM-5, H-mordenite, Cu-ZSM-5 及 Fe-mordenite 等。目前使用之 SCR 商業製程如表 3 所列<sup>1</sup>。

一般 SCR 觸媒最低溫度範圍為 200~350°C，最高為 400~425°C，但沸石觸媒之溫度較高，如用於加熱爐或鍋爐則 SCR 觸媒床位於對流區或節能器附近。溫度太低，活性不足，同時可能生成沉積物造成活性衰退，溫度太高則  $\text{NH}_3$  會氧化，造成  $\text{NO}_x$  轉化率降低，同時會造成燒結現象 (> 450°C 時)<sup>19,26</sup>。另外，大部分之 SCR 技術皆需使用稍為過量之  $\text{NH}_3$ ，以達到  $\text{NO}_x$  之去除效果，但太多之未反應  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3$  slip) 會造成另一惡臭之環保問題。一般  $\text{NH}_3$  slip 控制在 10~20ppm (環保署規定 < 30ppm)。

在煙道氣中如含有 S，則未反應  $\text{NH}_3$  與  $\text{SO}_3$  在低溫下反應生成鹽類沉積在觸媒上。同時 SCR 觸媒亦會加速  $\text{SO}_2$  生成  $\text{SO}_3$  之反應<sup>27</sup>。生成之  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  附在熱交換器管壁上造成腐

蝕及低熱交換率。此點可以利用觸媒之改良加以改善，但此亦會降低DeNO<sub>x</sub>活性，因此欲達到理想之NO<sub>x</sub>脫除率需增加觸媒用量。另一方法是先將燃料中之硫去除，此雖花費較多，但比起由於SO<sub>3</sub>之生成造成之NO<sub>x</sub>活性衰退、熱交換器更換以及停工清理所造成之損失仍屬有利之方法。另外，Shell公司於1964年發現CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒可用來同時去除SO<sub>2</sub>及NO<sub>x</sub><sup>4,22</sup>。SO<sub>2</sub>與O<sub>2</sub>作用並生成CuSO<sub>4</sub>，此物質可用來催化NO<sub>x</sub>與NH<sub>3</sub>之反應，最後CuSO<sub>4</sub>再用H<sub>2</sub>還原成CuO。Mitsui Mining公司與Haldor-Topsoe公司亦開發可同時處理NO<sub>x</sub>及SO<sub>x</sub>之技術<sup>28</sup>，其中NO<sub>x</sub>及SO<sub>x</sub>脫除率可達95%。美國NOXSO公司開發之技術亦可同時去除90%SO<sub>x</sub>及90%NO<sub>x</sub>，係利用低溫吸附及高溫脫附過程，將SO<sub>x</sub>及NO<sub>x</sub>分出，SO<sub>x</sub>以天然氣轉化成硫，而NO<sub>x</sub>則注入火焰中抑制NO<sub>x</sub>之生成<sup>29</sup>。

表3 SCR商業製程

| 製程名稱            | 觸媒種類                        | 最適反應溫度(°C) |
|-----------------|-----------------------------|------------|
| Babcock Hitachi | Base metal/metalllic plate  | 249–415°C  |
| Hitachi Zosen   | Base metal/Ceramic monolith | 329–421°C  |
| HII             | Base metal/Ceramic monolith | 204–398°C  |
| KHI             | Base metal/Ceramic monolith | 298–398°C  |
| MHI             | Base metal/Ceramic monolith | 204–398°C  |
| UBE             | Base metal/Ceramic monolith | 249–398°C  |
| Steuler         | Zeolite                     | 300–521°C  |
| Camet/Grace     | Noble metal/metalllic plate | 225–275°C  |
| Engelhard       | Base metal/ceramic monolith | 301–398°C  |
| Johnson Matthey | Base metal/metalllic plate  | 343–426°C  |
| Norton          | Zeolite                     | 221–521°C  |
| Engelhard       | Zeolite                     | 300–600°C  |

#### 四、沸石觸媒在SCR技術上之應用

有關沸石在SCR技術上之應用情形可分以下三方面加以說明。

##### 4.1 NO在沸石觸媒上直接分解技術

由熱力學觀點而言，在較低溫時，NO比N<sub>2</sub>及O<sub>2</sub>不穩定，因此去除NO最簡單及最經濟方法為NO直接分解，但需較高溫度，不易直接加熱分解，必須找適宜之觸媒方有可能使反應順利進行。多年來科學家嘗試各種不同金屬及金屬氧化物，但仍未能找到具有商業價值之觸媒系統。其中觸媒活性較低之主要原因是由NO分解產生之氧與煙道器中之氧會強吸附在觸媒表面上，因此造成自身毒化(self-poison)現象<sup>30</sup>。

由反應情形判斷，欲成為有效觸媒之條件有二：

1. 具有足夠活性來斷裂N—O鍵。
2. 產生之surface—O鍵必須足夠弱，使其能在<600°C溫度下脫除吸附之氧。

Iwamoto等人在此領域鑽研十多年，測試過不少沸石及base-exchanged cation，其中以Cu<sup>2+</sup>最具潛力，而Cu<sup>2+</sup>-ZSM-5觸媒對NO分解有較佳之活性(>90%)<sup>31~36</sup>。

一般而言，NO分解所使用之觸媒可分四大類，即Noble Metal, Metal Oxide, Perovskite oxide 及 Cu-zeolite等，其中貴重金屬最常用者為Pt。金屬氧化物皆為過渡金屬(3d)，其活性與M—O鍵強弱有關，活性點為表面之氧原子缺陷。Perovskite oxide具有易脫除氧及高溫結構穩定性之優點，但由於其製備時需高溫處理，因此其表面積較低，如何製備高表面積之Perovskite oxide為今後探討之重點。在Cu-zeolite方面，最早由Iwamoto發現，尤其是Cu-ZSM-5具有高活性，此乃四類觸媒中最具商業化潛力者。其中ZSM-5活性優於X,Y,mordenite,ferrierite及L等沸石<sup>37</sup>。

#### 4.2 NO在沸石上利用NH<sub>3</sub>進行選擇性還原技術

利用觸媒進行NO之分解，雖為最上策，但至目前為止仍存在O<sub>2</sub>及SO<sub>2</sub>之毒化問題，無法商業化。為突破此困難乃退而求其次，使用另一種還原劑，亦即所謂SCR技術，其中還原劑可用NH<sub>3</sub>或碳氫化合物及含氧有機化合物等。NH<sub>3</sub>為最佳之選擇性還原劑，而目前SCR商業化製程不論是V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>觸媒或沸石觸媒，皆使用NH<sub>3</sub>系統。

在V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>系統中，使用NH<sub>3</sub>之缺點是SO<sub>x</sub>毒化問題，當反應溫度<300°C時，有NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>沉積在觸媒上，如<250°C則NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>沉積在空氣預熱器上。另外，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>會催化SO<sub>2</sub>氧化。溫度太高則NH<sub>3</sub>會氧化，降低活性<sup>38</sup>。為改善此些缺點，乃嘗試使用沸石觸媒，如Cu或Fe-zeolite。系統之反應溫度一般在300~600°C，其中Eagelhard技術於1992年開發成功之ZNMTM SCR觸媒為Fe-zeolite，反應溫度375~550°C。雖然溫度>500°C時，活性會因為NH<sub>3</sub>氧化而稍為下降，但縱使發生，亦選擇性地生成N<sub>2</sub>而不先生成N<sub>2</sub>O，此種差異可能是沸石之獨特結構所造成，使沸石觸媒可以在較高溫下進行SCR反應，有效去除NO<sub>x</sub><sup>39</sup>。

#### 4.3 NO<sub>x</sub>在沸石上利用碳氫化合物進行選擇性還原

如上所述，目前SCR技術仍以NH<sub>3</sub>為最常用之還原劑，但仍有些問題存在，如較高之操作及設備費用，以及未反應之NH<sub>3</sub>造成二次公害問題，而O<sub>2</sub>及SO<sub>2</sub>之毒化亦有改善空間。為突破此些困難，科學家乃開始嘗試另一途徑。亦即使用碳氫化合物來進行SCR反應。Iwamoto及Held等人發現利用Cu-ZSM-5為觸媒，以碳氫化合物為還原劑時，其活性會由於O<sub>2</sub>之存在而增加，亦可允許有SO<sub>x</sub>存在，因此克服了目前系統所遭遇之困難。一般而言，此類系統之還原劑分成二類，其一為選擇性還原劑，如C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等

，其二為非選擇性還原劑，如 $H_2$ 、CO、CH<sub>4</sub>及C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等。對選擇性還原劑而言，O<sub>2</sub>之存在有助於生成N<sub>2</sub>，但對非選擇性還原劑則O<sub>2</sub>之存在不利於反應活性<sup>37</sup>。

Iwamoto及Inui等人認為利用碳氫化合物進行SCR所使用之觸媒有兩種功能，即酸性(acidity)與還原性(reducibility)，其中酸性用來裂解碳氫化合物，而還原性則扮演碳氫化合物燃燒角色。H-Fe-silicate對兩種性質皆具相當特性，故可得到最佳之SCR活性(即屬於雙功能觸媒)<sup>40</sup>。另外，不同金屬離子需配合不同之沸石方能達到理想之效果，較佳之配合如Fe-mordenite,Cu-ZSM-5,Ga-ZSM-5及Cu-Ga-ZSM-5等。

Ansell等人認為沸石在整個SCR反應過程中扮演兩個主要角色，其結構可以用來穩定Cu site，而酸性點則有助於積碳沉積，此沉積之積碳被認為是活性中間體，可由碳氫化合物或含氧有機化合物得到。良好之觸媒必須能提供此兩種功能者。Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之活性不如Cu-ZSM-5即是因為其酸性不夠，故積碳生成速率較小所致<sup>41</sup>。

有關利用碳氫化合物為還原劑在Cu-ZSM-5上之SCR反應，至目前為止，有四種不同反應機構被提出，即：

1. 碳氫化合物係用來移除表面上吸附之氧，以再生活性點。
2. 形成碳化物沉積(carbonaceous deposit)，此為活性表面。
3. NO先氧化成NO<sub>2</sub>，之後再與碳氫化合物進行還原反應。
4. 碳氫化合物先部分氧化成中間體，之後NO再與中間體作用生成NO<sub>2</sub>。

其中以第一種反應機構較被接受<sup>42</sup>。

## 五、結語

由以上之DeNOx技術比較，LEA法為最不需消耗能源之技術，可以用在任何型式之鍋爐，又可與其他防治技術配合，但NOx脫除率不高。其他之改良式燃燒技術會增加能源消耗，平均約增加0.5%，而燃燒後處理技術約增加1%左右之能源消耗。燃燒後處理技術，由於設備投資大，原料及能源消耗多，故相當昂貴，如NH<sub>3</sub>還原法可能比改良燃燒法貴好幾倍，而FGT技術則貴十倍以上，但FGT技術可能是唯一可以減少NOx達90%以上之途徑。

雖然短期內可利用改良式燃燒法達到目前之NOx排放標準，但長久之計則是利用SCR技術處理，方能達到有效之脫除率。目前廣被應用之SCR技術為NH<sub>3</sub>還原劑及V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>觸媒，雖可達到理想之脫除率，但仍有觸媒毒化及二次公害等問題不易克服。利用碳氫化合物取代NH<sub>3</sub>，並使用沸石為觸媒為一可行途徑，近年來已有不少研究成果，雖離商業化尚有一段距離，但以目前科學家們投入之程度來看，此技術之商業化應是指日可待，其中考慮之因素包括碳氫化合物、金屬陽離子及沸石種類之有效配合。

目前國內環保法規中，對NOx管制較不嚴格，燃煤排放標準為350ppm，燃油為250ppm，燃氣則為150ppm。未來將逐漸提高排放管制標準，以確保空氣品質不再進一步惡化。

SO<sub>x</sub>的問題可由燃料低硫化加以解決，而NO<sub>x</sub>之防治則較複雜，尤其thermal NO<sub>x</sub>之產生無法避免，如何經濟有效地加以去除，宜及早加以規劃。

## 六、參考文獻

- 1.Bosch H. and Jannsen F.,Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide, Catal. Today, 2(4), 375 1987.
- 2.Oliver, E.D., NO<sub>x</sub> Removal, SRI Report, No.200, May.1989.
- 3.Siddiqi, A.A. and Tenini, J.W., NO<sub>x</sub> Control in Review, Hydroc. Proc., P.115, Oct 1981.
- 4.Mackinnon, D.J., Nitric Oxide Formation at High Temperature. J.Air Pollution Control Assoc. 24(3), 1974.
- 5.Sigal,I.Y.,The Development and Aims of Investigation to Study the Conditions of Formation of Nitrogen Oxide in Furnace Process, Thermal Engineering, 30, 499. 1983.
- 6.Gajardo,P., et al.,Comments on the HDS, HDM and HDN Activities of Commercial Catalysts in the Hydrotreating of Heavy Crude Oil, Appl. Catal., 2,303,1982.
- 7.Satterfield, G.N. and Wilkins, J.A., Ind. Eng.Chem. Proc. Des. Dev.,19,1980.
- 8.Hall, R. E. and Bowen, J.S., State-of-the-art Combustion Modification NO<sub>x</sub> Control for Stationary Combustion Modification, EPA-600/D-82-326, 1982.
- 9.Lim, K.J., et al., NO<sub>x</sub> Combustion Modification, EPA-600/7-79-199, 1979.
- 10Barnhart, D.H. and Dehl, E, K., Control of NO<sub>x</sub> in Boiler Flue Gases by Two-staged Combustion, J.Air Pollution Control Assoc.10, 397, 1960.
- 11Lim, K.J.,et al., A Promising NO<sub>x</sub> Control Technology, Enviro. Prog., 1(3), 167, 1982.
- 12Parkinson,G.,NO<sub>x</sub> Controls: Many New Systems Undergo Trials, Chem.Engineering , P.39, March 9, 1981.
- 13Altwicker, E.R., et al., Pollutants from Fuel Oil Combustion and The Effect of Additives, Air Pollution Control Assoc., 64th Annual Meeting, Paper No. 71-14, 1971.
- 14Ando, J. Recent Developments in SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> Abatement Technology for Stationary Sources in Japan, EPA-600/7-85-040, Sept. 1985.
- 15Baumann, W., et al., Simultaneous Desulfurization and Denitrification by The Electron Beam Method, KFK-Nachr, 17, 191. 1985.

- 16 Suzuki, N. et al., Radiation Treatment of Waste Gases, Part VI II , J. Nucl., Sci. Technol., 17, 822 1980.
- 17 Schrod, M., et al., Process for Lowering NO<sub>x</sub> Emissions in Flue-Gas, Chem.-Ing.-Tech., 57, 717, 1985.
- 18 Maxwell, J.D. and Burnett, T.A., Technical and Economic Evaluations for NO<sub>x</sub> Control Technology, Air Pollution Control Assoc., 73rd Annual Meeting, Paper No. 80-60.1, June, 1980.
- 19 Cobb, D., et al., Application of SCR Technology for NO<sub>x</sub> Reduction from Refinery Combustion Sources, Environ. Prog., 10(1), 49. 1991.
- 20 Boer, F.P., et al., Controlling Power Plant NO<sub>x</sub> Emissions, CHEMTECH, P.312, May. 1990.
- 21 Ando, J. Proceeding of The 10th Symposium on Flue Gas Desulfurization, EPRI /EPA. 1986.
- 22 Mobley, J.D., Assessment of NO<sub>x</sub> Flue Gas Treatment Technology, U.S. EPA, Research Triangle Park, N.C. 27711.
- 23 Hardison, L.C., et al., NO<sub>x</sub> Reduction by the Econ-NO<sub>x</sub> SCR Process, Environ. Prog., 10 (4), 314, Nov. 1991.
- 24 Beeckman, J.W. and Hegedus, L.L., Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, Paper 72e, Washington D.C., 1988,
- 25 Solar, J.P., 11th North American Meeting of the Catalysis Society, Dearborn, 1989.
- 26 Damon, J., et al., Proceeding of the 1987 Symposium on Stationary Combustion NO<sub>x</sub> Control, Vol.2, 1987.
- 27 Aoki, H., et al., Proceeding of 1985 Symposium on Stationary Combustion Control, Vol.1, 1985.
- 28 Anderson, J. et al., Catalytic SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> Removal, Hydrocarbon Proc., P.80, Aug, 1993.
- 29 Haslbeck, J.L., et al., Modern Power System, July. 1988.
- 30 Hall, W.K. and Li, Y., Stoichiometric Catalytic Decomposition of Nitric Oxide over Cu-ZSM-5 Catalysts, J. phys. Chem., 94(16), Letters, 6145. 1990.
- 31 Iwamoto, M. et al., Activity of Copper (II)- Exchanged Y-Type Zeolites in the Catalytic Decomposition of NO, J. Chem. Soc. Chem. Commun., P.1058. 1978.
- 32 Iwamoto, M., et al., Catalytic Decomposition of Nitric Oxide over Copper (II) -exchanged Y-Type Zeolites, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 77, 1629. 1981.

- 33 Iwamoto, M., et al., Evidence for the Presence of Extraframework Oxygen Species in Partially Metal-Ion-Exchanged Y Zeolites, J.Phys. Chem., 86, 153, 1982.
- 34 Iwamoto, M., et al., Study of Metal Oxide Catalysts by TPR, J. Phys Chem., 81 (7), 622, 1977.
- 35 Iwamoto, M. et al., Removal of NO through a Novel Catalytic Process, J. Phys. Chem. 95, 3727. 1991.
- 36 Iwamoto, M. et al., Chem. Lett., P.213. 1989.
- 37 Iwamoto, M. and Hamada, H., Removal of NO from Exhaust Gases through Novel Catalytic Processes, Catal. Today, 10, 57. 1991.
- 38 Garcin, E., et al., Optimal NO<sub>x</sub> Removal in Chemical Plants with the HEA-DCN Process, Catal. Today, 17, 311, 1993.
- 39 Byrne, J.W., et al., Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> Using Zeolitic catalysts for High Temperature Applications, Catal. Today, 13, 33. 1992.
- 40 Inui, T., et al., Decomposition of NO on Metallosilicates under a large Excess Oxygen Conditions with Coexistene of a Low Concentration Cetane, Catal. Lett., 13, 87, 1992.
- 41 Ansell, G.P., et al., Mechanism of the Lean NO<sub>x</sub> Reaction over Cu/ZSM-5, Appl. Catal. B:Environmental, 2, 81, 1993.
- 42 Burch, R. and Millington, P.J., Role of Propene in the Selective Reduction of NO in Copper- exchanged Zeolites, Appl. Catal. B: Environmental, 2, 101, 1993.