

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

沸石吸附型觸媒雙功能材料之吸脫附/觸媒催化  
可行性研究

**Dual functional zeolite catalytic adsorbents for  
VOCs destruction**

研究生：劉凱

指導教授：白曠綾教授

中華民國九十九年三月

沸石吸附型觸媒雙功能材料之吸脫附/觸媒催化可行性研究

**Dual functional zeolite catalytic adsorbents for VOCs destruction**

研究生：劉 凱

**Student: Kai Liu**

指導教授：白曠綾教授

**Advisor: Hsun-Ling Bai**



中華民國九十九年三月

## 誌謝

求學的生涯在此即將結束，在這兩年多的研究生生活學習到很多有關做研究的技巧，感謝指導老師白曠綾教授，老師採取的自發性與具備國際觀的研究方式，使學生培養獨立思考處理問題的能力，另外感謝口試委員林育旨副教授、張宗良副教授、張豐堂助理教授對學生碩士論文的指教及建議，使學生的論文能更加地完善。

在研究室大家彼此相處融洽，相互學習以藉此成長，在此對於屬於實驗室的每個成員說一聲感謝，他們的陪伴度過這段充滿回憶的日子，感謝從印度來的博士後研究員 Karthik 不吝惜的教導，還有承業、錦德學長給予自己實驗遇到困境時的幫助，進而得到啟發完成論文的研究。

在這兩年多不算長也不算短的日子，輕鬆時的嘻笑打鬧、實驗時的嚴肅認真、聊天時的互相吐槽、運動時的激勵扶持，事事表現出實驗室的團結，大一屆的亮毅、學詩、奕岑等學長；同窗的瑋婷、建廷、祈緯等，不管是在實驗上或生活上都有密切的聯繫，還有侑霖、祐菖、Rosa 等，實驗室的氣氛和諧開心，當然也不能忘了新進的崇瑋、佳錡、志成、國華、詩婉等學弟妹，讓這段研究生生活更加多采多姿。

最後感謝家人及朋友的支持才能無後顧地順利完成學業，人生也邁向另一個里程碑，在這時刻以此篇感謝曾經幫助過我的每個人。

劉凱

中華民國九十九年三月

# 沸石吸附型觸媒雙功能材料之吸脫附/觸媒催化之可行性研究

研究生：劉 凱

指導教授：白曠綾教授

國立交通大學環境工程研究所碩士班

## 摘要

近年來園區高科技產業迅速地發展，隨著產業製程產生之揮發性有機物(VOCs)對周遭環境將可能造成污染，沸石吸附濃縮轉輪加焚化系統為廣泛使用的 VOCs 處理方式，其乃採取先以沸石轉輪進行吸附濃縮，後面接上焚化爐進行焚化，達到廢氣氧化分解的目的，但此舉不僅耗費能源且對空間無有效的利用。

利用沸石改質進行吸脫附或觸媒催化之研究已相當廣泛，但大部分都是使用貴金屬(Pt 或 Pd 等)及重金屬(Cr 等)改質，這些觸媒對於 VOCs 處理效果佳，但對於經濟性及環境友善性卻不能與效率兼顧，因此利用成本較便宜的過渡金屬擔持在吸附材料上，使之成為兼具有效吸附及催化之雙功能材料，即為其利基。

本研究經由將金屬銅及鈾以含浸法及離子交換法負載於沸石 ZSM-5 的表面進行改質，以 SEM、TEM、XRD、UV-Vis、ICP、BET 及 ESCA 等儀器分析觸媒之表面形態、結構及特性等，並進行吸脫附及觸媒催化實驗測試，藉以找出較佳之參數。研究結果發現，經由 ICP 測試，當雙金屬銅與鈾的含量分別為 4.73wt% 及 10.5wt% 含浸於 ZSM-5 上時，對於丙酮有較佳的處理效率，推測金屬氧化物能均勻分散於 ZSM-5 的表面，並增加表面活性位置。在進行參數測試時，濃度越高導致催化效率的下降，當濃度為 500ppm 時，可在 200°C 達到 100% 的效果，而在 36 小時長效測試方面，在 260°C、1000ppm 下，能使處理效率維持 95% 以上。

關鍵字：揮發性有機物(VOC)、沸石吸附濃縮轉輪、觸媒催化、ZSM-5 沸石、濕式含浸法

# Dual functional zeolite catalytic adsorbents for the destruction of VOCs

Student: Kai Liu

Advisor: Dr. Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

VOCs are the major contaminants emission from the semiconductor and optoelectronic industries. This study is focused on the treatment of VOCs with acetone as the target species by dual functional adsorption/catalytic oxidation using Cu and Ce-supported on zeolites. The catalysts are characterized by SEM、TEM、XRD、UV-Vis、ICP、BET and ESCA analysis.

The result shows that bimetallic copper and cerium loading at 4.73wt% and 10.5wt%, respectively, on ZSM-5 by impregnation has the best activity for VOCs removal. This could be due to that metal oxide disperses uniformly on ZSM-5 surface and increases the surface's active sites. When the acetone concentration is 500ppm, the conversion reaches about 100% at temperature above 200°C. Under the condition of 260°C and acetone of 1000ppm, the efficiency can remain 95% for 36 hours. The results demonstrated that bimetallic copper and cerium supported on ZSM-5 by impregnation method shows excellent activity for VOCs removal.

*Keywords:* VOC, adsorption, catalytic oxidation, ZSM-5 zeolite, impregnation

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
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.....	3
2.1 沸石之特性及組成.....	3
2.2 ZSM 沸石系列簡介.....	6
2.3 揮發性有機化合物(VOCs)介紹.....	8
2.3.1 VOCs 之定義.....	8
2.3.2 丙酮簡介.....	9
2.3.3 VOCs 之控制技術.....	9
2.4 吸附.....	12
2.4.1 吸附基本簡介.....	12
2.4.2 吸附機制.....	14
2.4.3 吸附影響因子.....	16
2.5 沸石及多孔性吸附材去除 VOCs 之研究.....	17
2.6 沸石吸附濃縮轉輪焚化系統.....	19
2.7 觸媒催化.....	21
2.7.1 觸媒催化基本簡介.....	21
2.7.2 觸媒種類及特性.....	21

2.7.3 觸媒之製備方法.....	22
2.7.4 觸媒之活性衰退現象.....	23
2.8 沸石及多孔性材料觸媒催化去除 VOCs 之研究.....	25
2.9 複合金屬觸媒催化去除 VOCs 之研究.....	28
2.10 吸附及觸媒雙功能材料處理 VOCs.....	30
<b>第三章、研究方法.....</b>	<b>32</b>
3.1 實驗步驟及流程.....	32
3.2 實驗藥品及設備.....	34
3.2.1 實驗藥品、氣體.....	34
3.2.2 實驗儀器設備.....	34
3.3 觸媒材料製備.....	35
3.3.1 觸媒製備方法.....	35
3.3.2 樣品壓錠.....	39
3.4 材料之表面特性分析.....	40
3.4.1 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES).....	40
3.4.2 高解析度比表面積分析儀(Specific Surface area analysis, BET).....	40
3.4.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM).....	40
3.4.4 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM).....	41
3.4.5 X 光粉末繞射分析儀(X-ray Powder Diffraction, XRPD).....	41
3.4.6 紫外/可見光分光光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer).....	43
3.4.7 化學分析電子能譜儀(Electron Spectrometer Chemical Analysis, ESCA).....	43
3.5 氣體分析.....	45
3.5.1 氣相層析儀.....	45



3.5.2 丙酮催化測試.....	45
3.6 複合式吸脫附/觸媒催化系統測試.....	48
3.7 實驗結果之計算.....	51
第四章、結果與討論.....	52
4.1 吸附型觸媒特性分析.....	52
4.1.1 觸媒之表面型態鑑定(SEM 及 TEM).....	52
4.1.2 X 光粉末繞射分析(X-ray Powder Diffraction, XRPD).....	57
4.1.3 比表面積、孔洞大小及體積分析(N <sub>2</sub> adsorption-desorption).....	60
4.1.4 紫外光/可見光分光光譜儀分析(UV-Vis spectrometer).....	63
4.1.5 感應耦合電漿原子發射光譜分析分析 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES).....	65
4.1.6 化學能譜分析(Electron Spectrometer Chemical Analysis, ESCA).....	66
4.2 尋找最佳吸附型觸媒實驗.....	70
4.2.1 觸媒種類與製備方法之影響.....	70
4.2.2 金屬含量對催化效果之影響.....	72
4.3 催化效率測試.....	74
4.3.1 不同空間速度對丙酮轉化率之影響.....	74
4.3.2 不同進流濃度對丙酮轉化率之影響.....	75
4.3.3 不同反應溫度對丙酮轉化率之影響.....	76
4.3.4 長效連續測試 (Endurance test).....	77
4.5 複合式吸脫附/觸媒焚化系統.....	79
第五章、結論與建議.....	84
5.1 結論.....	84
5.2 建議.....	85
第六章、參考文獻.....	86



# 表目錄

表 2-1、孔洞大小分類.....	4
表 2-2、常見的高科技產業排放之有機物.....	8
表 2-3、常見之 VOC 控制技術.....	10
表 2-4、物理吸附與化學吸附之差異.....	14
表 2-5、丙酮之觸媒催化文獻彙整.....	27
表 2-6、複合金屬相關的觸媒催化研究文獻彙整.....	29
表 2-7、吸附/觸媒雙功能材料相關文獻彙整.....	31
表 3-1、商用沸石物性資料.....	35
表 3-2、催化反應之基本操作參數.....	46
表 3-3、結合吸脫附及催化系統之基本操作參數.....	50
表 4-1、不同材料於不同儀器之含量比較.....	53
表 4-2、觸媒材料比表面積、孔洞大小與體積.....	61
表 4-3、以 ICP 分析所得之觸媒金屬含量成分分析.....	65
表 4-4、觸媒製備前驅物濃度與實際金屬含量之關係.....	71

# 圖目錄

圖 2-1、不同組成之沸石結構.....	3
圖 2-2、不同種類與矽鋁比之孔洞體積比較圖.....	5
圖 2-3、Bronsted 酸性點生成示意圖.....	6
圖 2-4、ZSM-5 基本單元連接方式 .....	7
圖 2-5、ZSM-5 結構組成.....	7
圖 2-6、丙酮分子結構.....	9
圖 2-7、沸石吸附濃縮轉輪焚化系統.....	11
圖 2-8、多孔性材料吸附示意圖.....	13
圖 2-9、吸附床貫穿曲線示意圖.....	15
圖 2-10、沸石轉輪.....	20
圖 2-11、燒結現象示意圖.....	24
圖 2-12、阻塞現象示意圖.....	25
圖 3-1、研究流程圖.....	33
圖 3-2、離子交換法製備流程圖.....	37
圖 3-3、濕式含浸法製備流程圖.....	38
圖 3-4、X 射線在結晶面間之繞射示意圖.....	42
圖 3-5、觸媒催化實驗系統配置圖.....	47
圖 3-6、複合式吸脫附/觸媒催化系統配置圖.....	49
圖 4-1、SEM 照相圖 (a) H-ZSM-5 (b) Cu-ZSM-5(ion.) (c) Cu-Ce-ZSM-5(ion.) (d) Cu/ZSM-5(imp.) (e) Ce/ZSM-5(imp.) (f) Cu/Ce/ZSM-5(imp.).....	54
圖 4-2、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)之 EDS 訊號圖譜.....	55
圖 4-3、Cu-Ce-ZSM-5(ion.)之 EDS 訊號圖譜.....	55
圖 4-4、TEM 照相圖 (a)Cu/Ce/ZSM-5(imp.) (b)Cu-Ce-ZSM-5(ion.)	

.....	56
圖 4-5、不同材料之 XRPD 圖譜分析.....	58
圖 4-6、Cu-Ce-ZSM-5(ion.)之 XRD 圖譜.....	59
圖 4-7、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)之 XRD 圖譜.....	59
圖 4-8、氮氣吸脫附等溫曲線.....	61
圖 4-9、觸媒之孔徑大小分布情形.....	62
圖 4-10、不同製備方法所得吸附型觸媒之 UV-Vis 吸收光譜.....	64
圖 4-11、不同改質金屬所得吸附型觸媒之 UV-Vis 吸收光譜.....	64
圖 4-12、含浸法製得觸媒之 ESCA 光譜圖.....	68
圖 4-13、離子交換法製得觸媒之 ESCA 光譜圖.....	68
圖 4-14、(a)Cu/ZSM-5(imp.) (b)Cu/Ce/ZSM-5(imp.)之 Cu(2p)ESCA 圖 譜.....	69
圖 4-15、(a)Ce/ZSM-5(imp.) (b)Cu/Ce/ZSM-5(imp.)之 Ce(3d)ESCA 圖 譜.....	69
圖 4-16、觸媒材料於不同操作溫度下對丙酮轉化率之影響.....	71
圖 4-17、不同金屬含量之 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)對丙酮去除效果.....	73
圖 4-18、空間速度對 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)觸媒之丙酮轉化率影響...74	
圖 4-19、進流濃度對 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)觸媒之丙酮轉化率影響...75	
圖 4-20、反應溫度對 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)觸媒之丙酮轉化率影響...76	
圖 4-21、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)觸媒長效性催化測試與 Hu et al.(2009)結 果比較.....	78
圖 4-22、XRD 圖譜(a) before test and (b) after test for 15h.....	79
圖 4-23、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)吸附型觸媒於反覆吸附之貫穿曲線.....	81
圖 4-24、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)吸附型觸媒循環測試之飽和吸附量變化 圖.....	81

圖 4-25、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)吸附型觸媒脫附濃度隨脫附時間之變化  
曲線.....82

圖 4-26、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)吸附型觸媒催化反應之去除效率隨時間  
之變化.....82

圖 4-27、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)吸附型觸媒連續吸脫附之丙酮濃度關係  
曲線.....83



# 第一章、前言

## 1.1 研究緣起

近年來半導體與光電產業為我國重要的經濟命脈，由於高科技產業製程技術之提昇、產品多樣性及產能需求增加等特點，伴隨而來之揮發性有機物(VOCs)特性及組成更為複雜，相關之法規「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」及「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準」分別施行於 1999 及 2006 年。

對於台灣半導體及光電產業而言，製程排放之 VOCs 主要之成分包括丙酮、異丙醇等。揮發性有機物排放須經由處理才能合乎標準，而目前實場上應用之處理技術包含吸附法、沸石吸附濃縮轉輪焚化系統(Chang et al., 2003)、冷凝及生物處理法等，其中又以沸石濃縮轉輪焚化系統最容易達成法規之要求，為目前業界最常見的處理技術，其去除效率可達到 90% 以上。

由於現行之沸石轉輪只能先將低濃度 VOCs 進行吸脫附濃縮之程序，後續需再連接焚化設備對於 VOCs 進行進一步的處理。但若能將此兩套獨立之系統整合在同一防制系統中，將使高科技廠房之空間進行更有效的利用，故欲達成此一目的，需找出兼具吸脫附與催化雙功能的材料。

沸石吸附轉輪焚化系統處理方式為使污染氣體先吸附於吸附型觸媒上，再經由觸媒催化將污染物轉化為較無害的物質。目前對於吸附及催化雙功能的研究較少，Baek et al.(2004)研究指出利用 Ag 改質在 HY 沸石上相較於其他金屬而言，對於處理甲苯(toluene)及 MEK 能達到最佳效果；Guillmot et al.(2007)則選擇 Pt/HFAU 處理 PCE 及 MEK。目前研究大部分(Greene et al., 1996；Guillmot et al., 2007；

Atwood et al., 1998 ; Baek et al., 2004)都是選用對於環境有害的重金屬 (Cr)或是價格昂貴的 Pt 及 Ag 等，本研究則擬選用便宜且較無害的過渡金屬(Cu、Ce)作為探討對象。

## 1.2 研究目的

若能將商用沸石ZSM-5經由適當的化學修飾方法，使其兼具吸脫附與觸媒兩項功能，不僅具有吸附劑之吸附特性，亦具有觸媒催化之能力，且希望藉由改質及化學製備方法使其具有長效處理之能力，延長吸附型觸媒使用壽命。目前文獻大都只對單功能(單純吸附或單純催化)處理揮發性有機物(VOCs)，而對於雙功能(吸附及觸媒催化)材料較少著墨。因此本研究期望利用適當之化學修飾ZSM-5材料，用以處理氣狀污染物質，達到先行將低濃度空氣污染物進行吸脫附濃縮，而後再以觸媒催化的方式，將VOCs加以氧化分解。

本研究目的如下：

1. 利用改質及不同製備方法，製備出不同的吸附/觸媒雙功能材料，探討其對VOCs的處理效果。
2. 針對最佳的材料進行各項參數測試，找出各參數之影響。
3. 將吸脫附及催化結合成為複合式連續式系統，進行其可行性之探討測試。

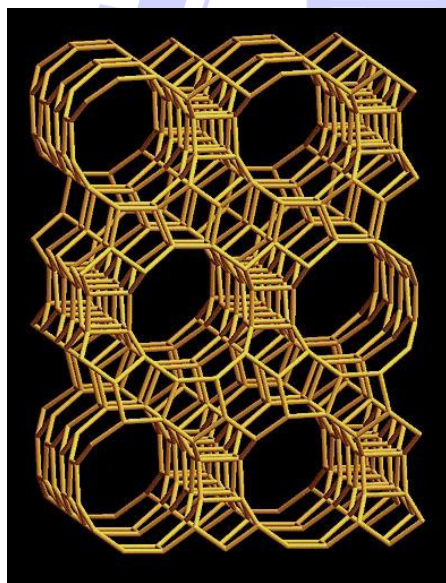


## 第二章、文獻回顧

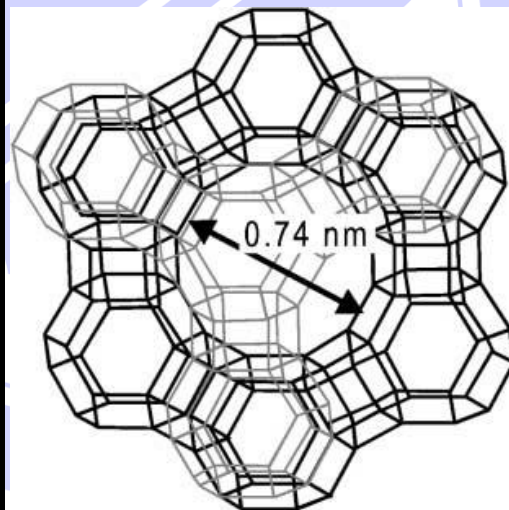
### 2.1 沸石之特性及組成

沸石最早於1756年被瑞典的礦冶家Cronstedt在天然矽酸鹽類的礦石中發現(Colella and Gualtieri, 2007)，沸石為多孔性的物質，因具有較高的比表面積，常用作觸媒、觸媒載體及吸附劑等。

沸石主要是由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  與鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬組成之矽鋁酸鹽類之晶體結構(吳榮宗, 1989)。沸石基本結構是以矽及鋁當作其中心原子，氧為其四個角的原子構成四面體的結構，形成  $\text{SiO}_4$  及  $\text{AlO}_4$ ，一般常見的沸石包含 A 型、X 型、Y 型及 Pentasil(ZSM-5) 等(Breck, 1974)。



Molecular Sieve Type A



Molecular Sieve Type Y

圖 2-1、不同組成的沸石結構(Corma et al., 2001 ; Hollander et al., 2002)



根據IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)將多孔性材料按孔洞直徑大小分成三類，如表2-1所示：

表2-1、孔洞大小分類(Taguchi and Schuth, 2005)

	孔洞直徑(d)
微孔洞(micropores)	< 2 nm
中孔洞(mesopores)	2~50 nm
巨孔洞(macropores)	> 50 nm

依據其定義，可將沸石(zeolite)歸類為微孔洞結構。在1932年，McBain提出分子篩(molecular sieve)的概念，描述分子篩可利用其分子大小與形狀的不同分離物質，而沸石為其中較具代表性物質(McBain, 1932)。

圖2-2為各種不同型態之微孔與中孔洞體積比較(D'iaz et al., 2004 ; Ivanov et al., 1999 ; 李文智, 2006)，若中孔洞所占的體積範圍較微孔洞大，表示為較大孔洞之沸石，由圖2-2看出相較於矽鋁比為80或是150，其中孔洞與微孔洞所占體積相差不大；當矽鋁比為50時，中孔洞所占體積遠高於微孔洞所占體積，表示其孔洞大多是中孔洞(Ivanov et al., 1999)。也有文獻(D'iaz et al., 2004)發現，拿5A與13X沸石來說，由圖2-2看出13X沸石其微孔洞與中孔洞所占體積大致差不多；但5A沸石卻是微孔洞所占體積高於中孔洞所占體積，孔洞都幾乎分布於微孔洞範圍，故13X沸石孔洞較大而能吸附更多的污染物。故要決定其孔洞大小及分布須利用一些儀器BET進行測定，由此得知並不是ZSM-5沸石其孔洞所占體積就相同。

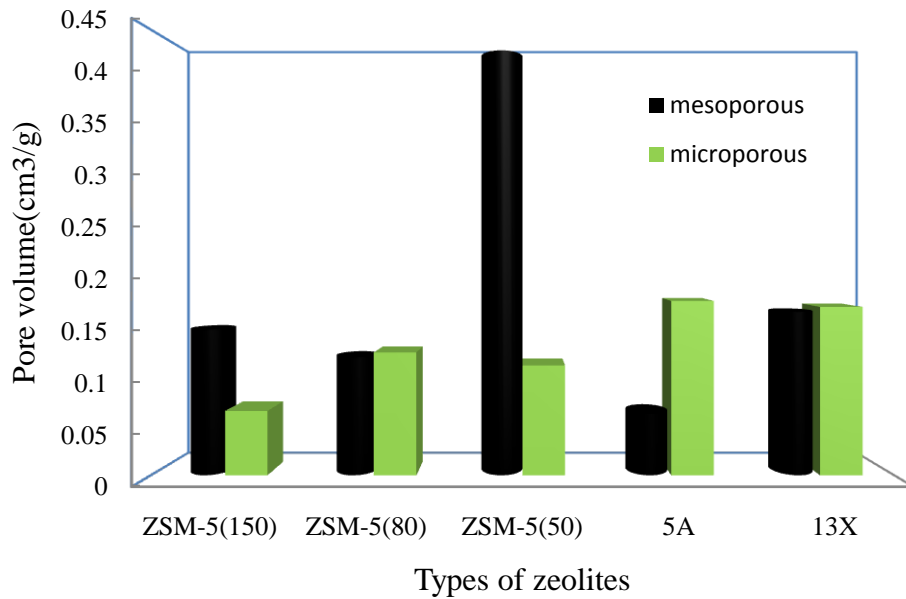


圖2-2、不同種類與矽鋁比沸石之孔洞體積比較圖(D'iaz et al., 2004 ; Ivanov et al., 1999 ; 李文智, 2006)

沸石的特性不只與其組成有關，矽鋁比值( $\text{Si}/\text{Al}=n$ )與酸性位點也是很重要的因素，通常矽鋁比高的沸石具有較佳的穩定性，屬於疏水性沸石(疏水性分子篩)(Clausse et al., 1998)，一般而言欲提高沸石矽鋁比，通常是用脫鋁(dealumination)反應(Oumi et al., 2002)。目前Mobil公司研發的商用沸石ZSM-5矽鋁比可高達500以上，是目前穩定度及用途最廣的一種(Degnan et al., 2000)。以Brønsted 酸性理論解釋沸石中的酸性位點，則酸性位點指沸石表面具有給予質子的位置。在製備沸石的過程中此位點與銨根離子( $\text{NH}_4^+$ )進行離子交換再去氨純化造成Brønsted 酸性點的生成(Woolery et al., 1997)，圖2-3即表示經離子交換產生 $\text{H}^+$ 即為Brønsted 酸性點。

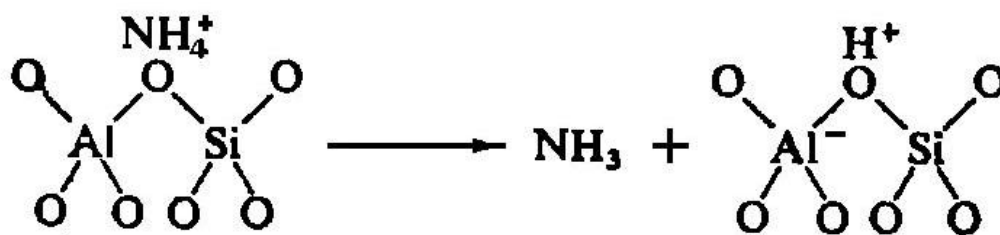


圖2-3、Bronsted酸性點生成示意圖(Woolery et al., 1997)

圖2-3為Bronsted酸性點生成示意圖， $\text{Si}^{4+}$ 之配位數為4，與其周圍的4個氧原子可達成電荷平衡； $\text{Al}^{3+}$ 之配位數為4，與周圍的4個氧原子不能達成電荷平衡。故矽原子不帶電荷，而鋁原子帶-1價而與 $\text{H}^+$ 達成電荷平衡，因此鋁原子位置為Bronsted酸性基的位置(Costa et al., 2000；Woolery et al., 1997)。改質金屬也會影響矽-鋁二元氧化物之酸性基，有文獻(Benenek et al., 1993)指出，鎳負載於矽鋁氧化物上時，使Bronsted酸性基的位置增加，其可利用TPD(熱程控脫附儀)加以測量。

## 2.2 ZSM沸石系列簡介

ZSM為1965年由Argauer和Landolt所發現(Argauer and Landolt, 1972)，美國Mobil公司於1972年推出的其中一類沸石，為人工合成沸石，全名是Zeolite Socony Mobil，其種類包含ZSM-5、ZSM-8、ZSM-35等等，而ZSM-5是最被廣泛使用的。具有疏水性、高熱穩定性及高Si/Al比等特性，主要應用於化學化工的製程上，例如高科技廠所使用的沸石轉輪擔持於其上的材料(Degnan et al, 2000)。ZSM-5主要為五圓環的結構，構成的化合物為 $\text{SiO}_4$ 或 $\text{AlO}_4$ ，圖2-4及圖2-5顯示為ZSM-5之基本組成結構。

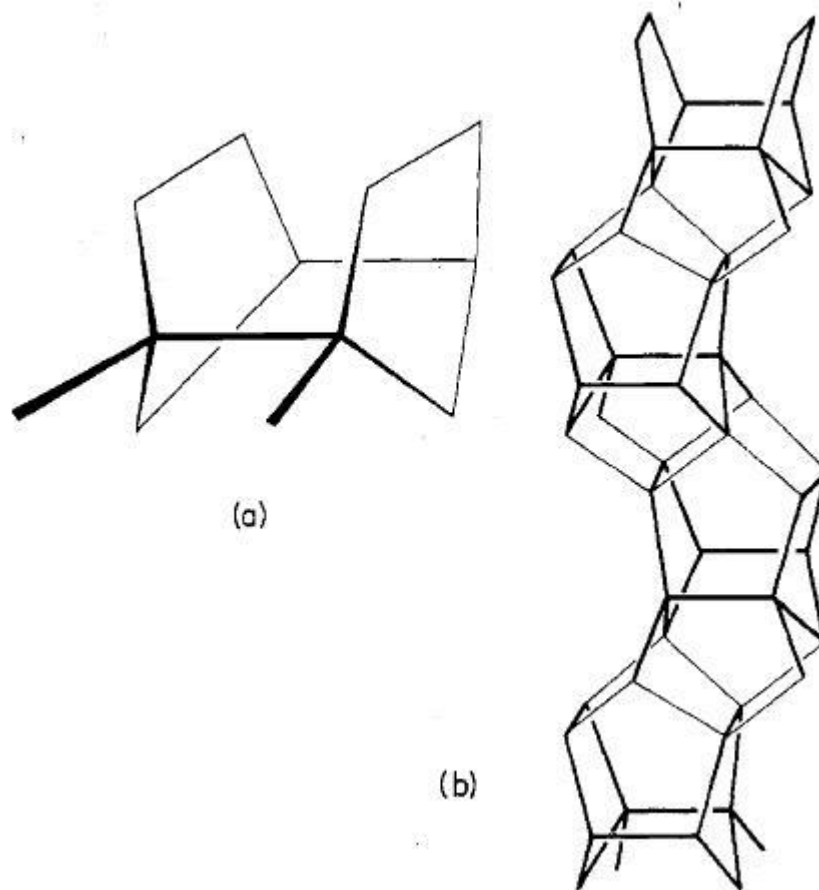


圖 2-4、ZSM-5 基本單元連接方式(Olson et al., 1981)

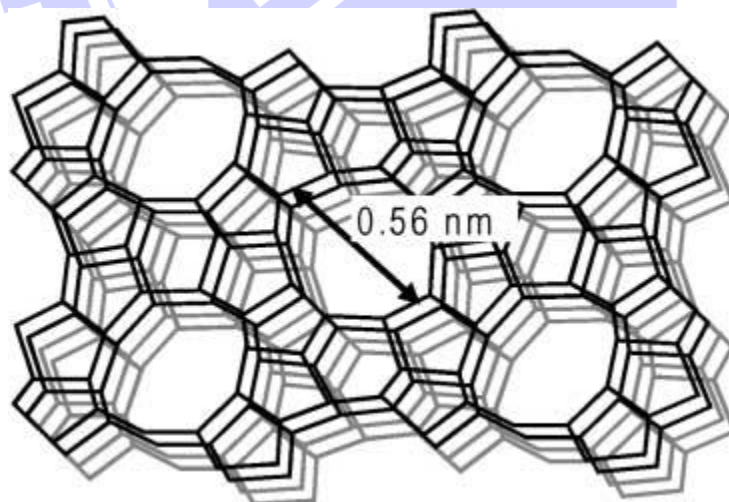


圖 2-5、ZSM-5 結構組成(Hollander et al., 2002)

## 2.3 揮發性有機化合物(VOCs)介紹

### 2.3.1 VOCs 之定義

一般而言VOCs之定義為室溫下蒸氣壓超過大約0.01psia之液體或氣體，沸點最高不超過260°C，即稱為揮發性有機物(Nevers, 2001)，但由我國空氣污染相關法規之揮發性有機物空氣污染管制及排放標準第二條則定義為「揮發性有機物(Volatile Organic Compounds, VOCs)指含有機物化合物之空氣污染物總稱。但不包含甲烷、CO、CO<sub>2</sub>及碳酸鹽等化合物」。VOCs在空氣中為臭氧及煙霧生成之前趨物，其在常溫常壓下會蒸發逸散至大氣中，經過陽光照射後產生光化學反應，在大氣底層形成臭氧及光煙霧之空氣污染，且部分VOCs具有毒性，直接吸入有害人體健康(USEPA,1978)。

高科技產業中的半導體廠及光電廠所排放之 VOCs 為空氣污染源之一，舉例來說面板清洗所要用的 IPA 及 Acetone、光阻劑塗敷所要用的 PGMEA、PGME 或是去光阻使用的 DMSO 等，都是屬於 VOCs 的範疇，如表 2-2 所示。

表 2-2、常見的高科技產業排放之有機物(Nevers, 2001)

種類	英文名	分子式	分子量	沸點
丙酮	Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58.08	56.6
異丙醇	IPA	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.09	88.3
單甲基醚丙二醇	PGME	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	120
單甲基醚丙二醇乙酸酯	PGMEA	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	132	146
二甲基亞砜	DMSO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO	78.13	189
乙醇胺	MEA	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ON	61.08	171
二乙醇單丁醚	BDG	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	162.2	229
六甲基乙矽鉸	HMDS	C <sub>6</sub> H <sub>19</sub> Si	161.4	125



### 2.3.2 丙酮(Acetone)簡介

丙酮(Acetone)也稱為二甲基酮，其分子結構如圖 2-6 所示，化學式為  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ，其分子量為  $58.08\text{g/mol}$ 。丙酮為無色有芳香氣味的可燃性液體，其熔點約為  $-95^\circ\text{C}$  而沸點則為  $56.5^\circ\text{C}$ ，容易揮發且可溶於水，常用於油漆、相片、醫藥上當作有機溶劑。

丙酮之蒸氣與空氣混合可形成爆炸性混合物，爆炸限值為  $2.55\%\sim 12.8\%$ ，一般法規上要求廢氣濃度須小於低爆炸限值的  $25\%$ 。

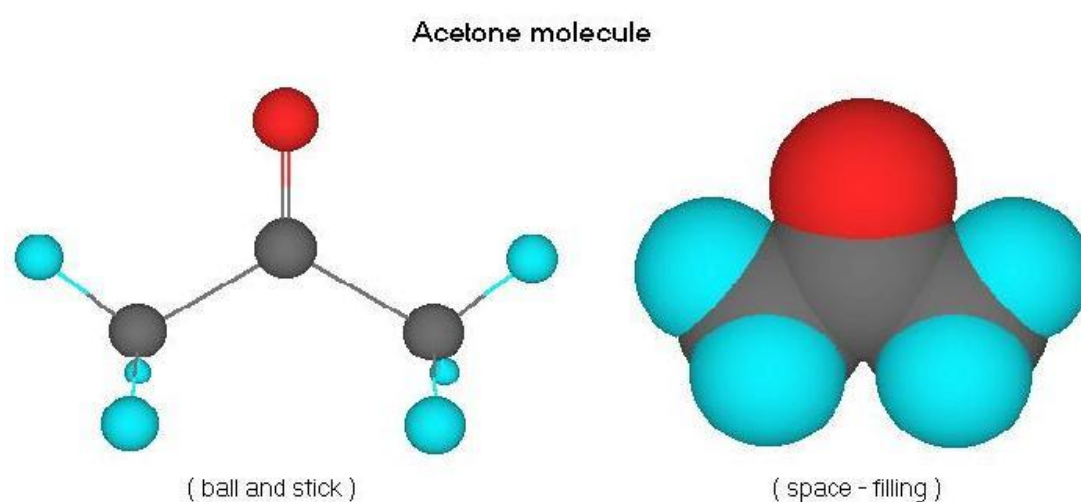


圖 2-6、丙酮分子結構(Likhodii et al., 2003)

### 2.3.3 VOCs 之控制技術

表 2-3 列出一些常見之 VOCs 控制技術，不同條件下適用不同之處理方式，VOCs 控制技術大致上可分為五項，目前實場上常見的包含冷凝、吸附、吸收、生物處理及焚化(燃燒)，有時使用複合功能的方式進行 VOCs 之去除，以期達到更好的效果。首先冷凝是直接冷卻氣流至低溫，利用 VOCs 沸點不同的特性而分別產生冷凝作用，冷凝劑藉由重力的方式來分離液體及氣體的部分，用來去除氣流中的 VOCs(Nevers, 2001)；吸附是將氣體分子與比表面積較高的多孔性固

體粒子(吸附劑)的表面接觸，而後可再進行脫附反應去除 VOCs，其中可分為物理吸附、化學吸附等方式；吸收則是將可溶性空氣污染物溶於吸收液中，將污染物擴散至氣液接觸面，以達到氣液分離效果；生物處理顧名思義就是利用微生物作用分解氧化廢氣或空氣中的 VOCs，變成二氧化碳及水等對環境較無害的物質；焚化為提供足夠的氧氣利用燃燒產生熱能破壞並分解廢氣，高溫的氧化作用亦變成二氧化碳及水等無害物質(Nevers,2001)。

表 2-3 常見之 VOCs 控制技術(Nevers,2001)

處理技術	效率(%)	適用濃度 (ppm)	流量限制 (CMM)	溫度範圍
活性炭吸附	90~95	100~5,000	5~1,700	低
直燃法	90~95	1,000	30~14,000	高
觸媒焚化	90~98	50~1,000	30~3,000	高
生物處理	70~80	10~200	50~1,000	低
冷凝回收	50~95	>5,000	10~1600	露點以下
轉輪濃縮+焚化	90~95	1~600	2300	低

對於高科技廠排放出來的 VOCs，其特性大致為高流量、低濃度及組成成分複雜等，最適合處理的方式為沸石吸附轉輪濃縮焚化系統，經沸石吸附轉輪濃縮焚化系統處理後可達到目前法規要求之排放標準。沸石吸附轉輪濃縮焚化系統原理主要是利用吸附、濃縮脫附及焚化等程序進行連續式反應處理 VOCs。首先廢氣進入沸石吸附轉輪系統後，先經疏水性沸石組成之多通道蜂巢狀轉輪，VOCs 污染物在轉輪上第一階段進行吸附而第二階段進行濃縮脫附，之後導入後端焚化爐直接焚化，將 VOCs 直接分解為較無害的 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O(林育旨,2004)



。根據一些學者經實場的測試(Chang et al., 2003 ; Kuma et al., 1996) , 整體系統對於 VOCs 的去除效率可達到 90% 以上。沸石吸附轉輪濃縮焚化連續式系統如圖 2-7 所示。

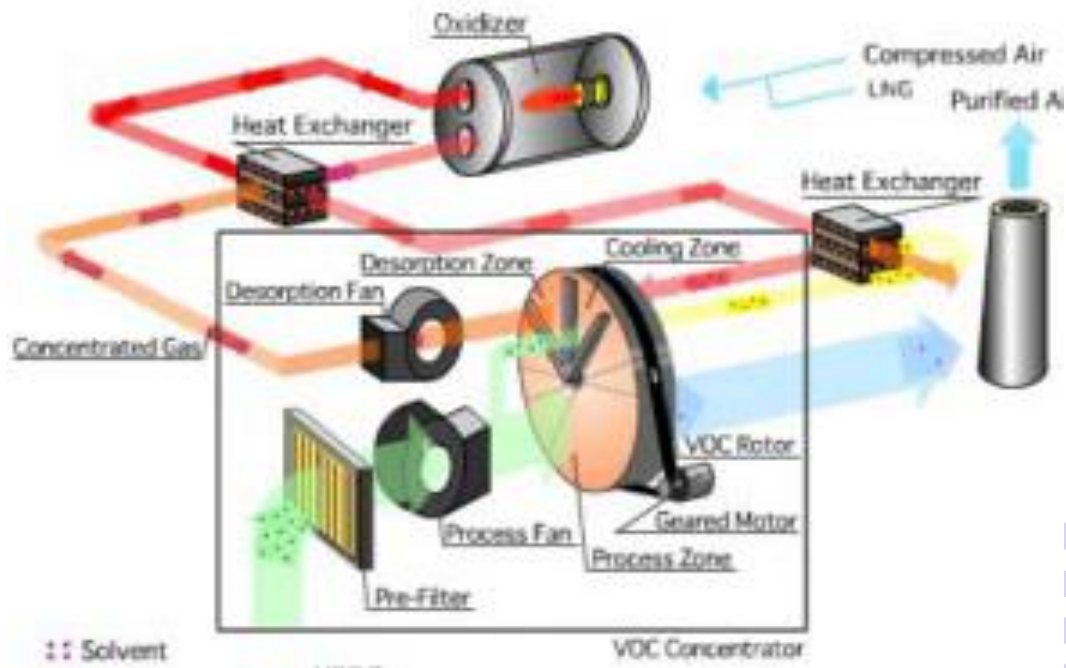


圖2-7、沸石吸附濃縮轉輪焚化系統(日本西部技研公司，2002)

## 2.4 吸附

### 2.4.1 吸附基本簡介

吸附主要將污染物通過多孔固體物質，使其附著於固體之表面，達到去除的效果，如圖 2-8 所示，其中被吸附的污染物稱為吸附質 (Adsorbate)；而多孔固體物質則稱為吸附劑 (Adsorbent)，常見的吸附劑包含傳統吸附劑 (活性碳、Silica gel) 及人工合成吸附劑 (沸石) 等等。沸石吸附劑經整理有以下優點：(Gregg et al., 1982；Cooper and Alley, 1998；Ruthven, 1984)

- 1 孔洞具有較大且較多的面積，可以處理數量大且濃度高的污染物。
- 2 沸石相較於活性碳而言，主要為無機物質，有機物及其他雜質較少，當吸附具有高活性的污染物不易產生氧化或聚合反應，沸石為不可燃物質，對於環境的危害較小；而活性碳本身具可燃性及催化性易與有機物反應，進而可能引發活性碳著火之現象，如氣流中具有酮類，可能產生放熱性之氧化反應，造成溫度異常升高。
- 3 (Si/Al比)元素組成高，具有疏水性而使得對水親和力下降，可降低競爭吸附中水氣造成的影響。
- 4 沸石為非可燃性材料，熱穩定性高，可以耐熱到達 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上，利用吸脫附使其再生可使用高溫，同時可利用此性質去除高沸點之污染物 (MEA、DMSO、BDG 等)。

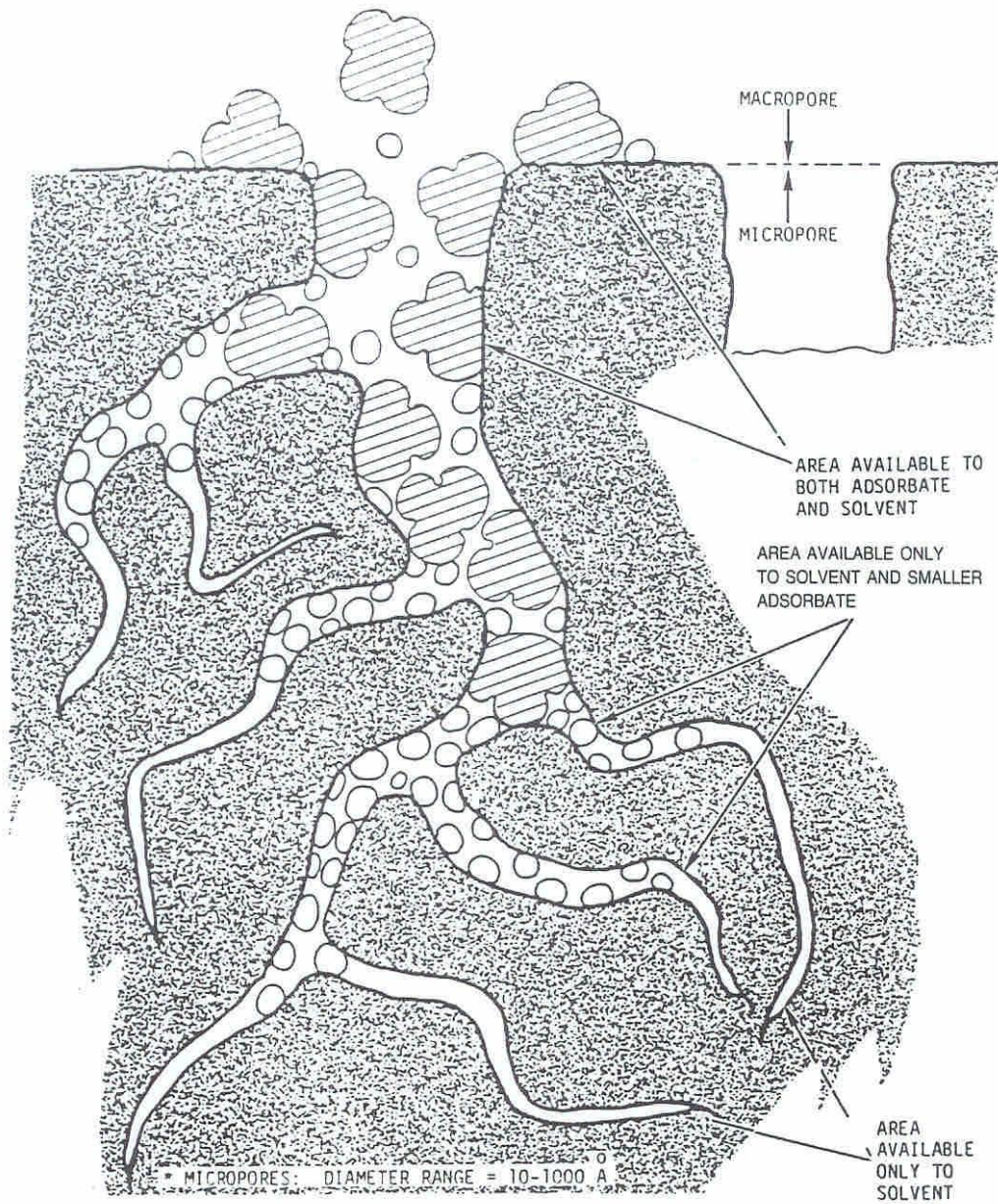


圖 2-8、多孔性材料吸附示意圖(Buonocore and Davis, 1992)



## 2.4.2 吸附機制

吸附機制一般可分為物理吸附及化學吸附 2 種：

### I. 物理吸附(physical adsorption)

物理吸附主要之作用力為凡得瓦力，在吸附質分子(sorbate molecule)與吸附劑表面(surface adsorbent)之間的微弱作用力，其中包括 London-dispersion force(倫敦分散力)和 Electrostatic interactions(靜電作用力)等，為放熱反應且可逆的過程。而物理吸附即為當情況改變時(溫度升高或被吸附物之壓力下降)，分子將從吸附劑表面脫附且逸出，而兩者性質不會改變(Cooper and Alley,1998；Ruthven,1984)。

### II. 化學吸附(chemical adsorption)

共價鍵及離子鍵皆屬於此類，吸附質分子與吸附劑表面產生化學作用，而造成化學鍵的破壞及生成，其中共價鍵屬於較弱的化學吸附而離子鍵則是較強吸附，因化學鍵結產生且為不可逆，在高溫下，反應速率與溫度成正比關係。化學性吸附可利用其具有選擇性而吸附特定氣體(Ruthven,1984)。表 2-4 列出物理吸附和化學吸附之差異，而圖 2-9 為其吸附貫穿曲線示意圖。

表 2-4 物理吸附與化學吸附之差異(Ruthven,1984)

	物理吸附(Physical)	化學吸附(Chemical)
鍵結	凡得瓦力	共價鍵及離子鍵等
污染物選擇性	無	有
反應可逆性	可	不可
吸附質分子	不分解	可能分解(化學反應)
放熱	低	高
電子轉移	無	有，化學鍵生成

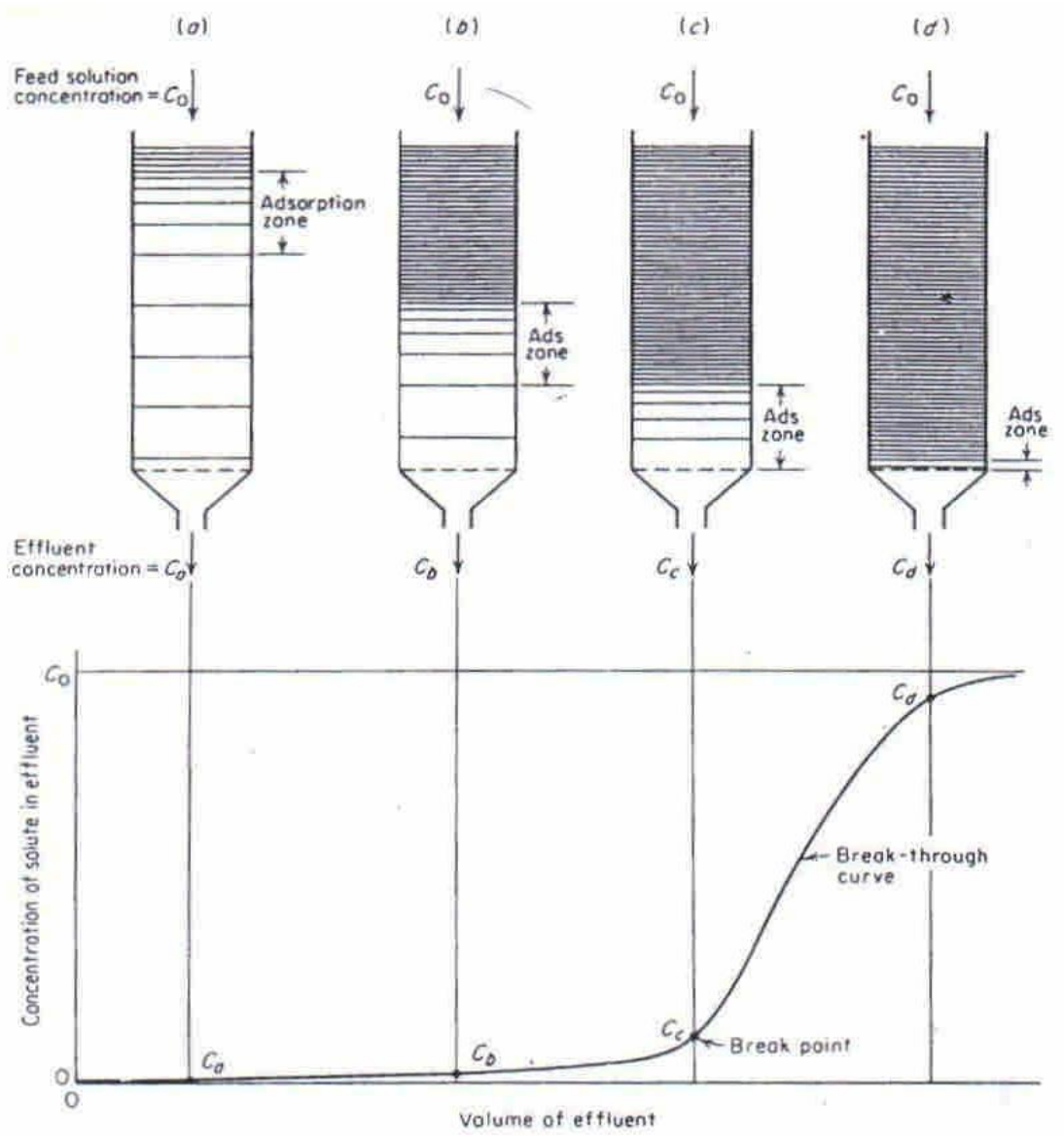


圖 2-9、吸附床貫穿曲線示意圖(Trybel, 1980)

### 2.4.3 吸附影響因子

#### 1. 比表面積：

一般而言，吸附發生在介面之間，吸附劑的比表面積能提供活性位置(active sites)吸附污染物，因此當比表面積越大，吸附劑的吸附量自然越多(Ruthven,1984)。

#### 2. 粒徑：

另外沸石顆粒越小，造成吸附貫穿曲線越陡峭，吸附劑顆粒粒徑越小，其質傳阻力將變小，使得處理效率升高，但也會有壓損造成的影響不可忽略。有文獻指出粉末狀吸附劑吸附能力優於較大尺寸的吸附劑，例如薄片狀(Ichiura et al., 2003)或顆粒狀(Gupta et al. 2004)等，由此得知沸石在粉末狀時吸附能力是較佳的。

#### 3. 溫度及濕度：

濕度可能影響到吸附量的多寡，Chintawar and Greene(1997)發現利用鉻(Cr)負載於沸石 ZSM-5 上在室溫下對於 TCE 進行吸附去除，當矽鋁比增加，會減少對水氣的吸附程度，增加對污染物之吸附量，降低濕度的影響。Calleja et al.(1998)則指出不同矽鋁比在不同溫度下對於污染物進行吸附研究，由於吸附為放熱反應，溫度升高會造成吸附量下降。

#### 4. 孔洞大小：

空氣中的污染物直徑約在 4 到 9Å (Nevers,2001)，而經由學者對於孔隙的分類，歸類小於 20Å 的為微孔隙(Dubinin,1987)，孔洞大小決定污染物是否能進入孔隙內。如孔徑為 6Å 的沸石，大於 6Å 的污染物沒辦法進入孔隙，只能利用表面吸附的方式(Zhao et al.,1998)。

## 2.5 沸石及多孔性材料吸附去除 VOCs 之研究

早期吸附劑大多以活性碳為主，從家用的除臭活性碳到一般高科技廠廢氣處理之活性碳吸附塔，其應用之廣泛可由許多的文獻中得知；但由於活性碳具有可燃性及催化性，故吸附在其上的有機物(如：酮類)容易產生氧化甚至是其他更危險的反應，故有 Jungton et al.(1998)與 Moretti et al.(1993)等學者尋求其他的替代物質如活性碳纖維(Activated carbon fiber, ACF)及疏水性沸石等的研究，Hussey 與 Gupta (1996)發現對於  $\text{CH}_3\text{OH}$  而言，沸石的吸附效果優於活性碳。對於半導體廠或光電廠而言，可能排放多種的揮發性有機物其中含有酮類，而對於活性碳而言，其在處理酮類時，因催化作用使有機物產生聚合或其他反應，可能造成活性碳著火，及易因競爭吸附使水氣降低其處理效能，故近年來實廠都使用沸石取代活性碳當作新的吸附材。

許多利用沸石吸附 VOCs 的文獻探討吸附劑與吸附質兩者及其效率的關係。Chintawar 和 Greene(1997) 利用鉻(Cr)交換於疏水性沸石 ZSM-5 上在室溫約  $23^\circ\text{C}$  下，對工業上常用的溶劑三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)經由吸附去除發現，當  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比(即 Si/Al 比)從 30 到 80 時，沸石對 TCE 的吸附容量增加 50%，此乃當增加 Si/Al 比會減少對水氣的吸附量，因其中的 Al 較有親水的性質，而增加對 TCE 的吸附容量。另外有一些學者如 Smirniotis and Zhang(1996)和 Weber et al.(1996)研究也指出沸石的矽鋁比會直接影響其吸附容量，且去鋁的疏水沸石對 TCE 有較高吸附容量。Farrell et al.(2003)則是直接利用高矽鋁比(Si/Al 比為 80)的疏水性沸石對 TCE 吸附，結果發現在含水的情形下，因競爭吸附而減少大約 80%的吸附量。

不只是矽鋁比造成的水氣影響，Ramirez et al.(2004)研究得到吸附量隨著吸附質分子變大而越大，故污染物的分子越大時較有利於吸



附行為。另外就溫度影響之研究而言，在較低溫的情況下，較有利於吸附，吸附量會隨著溫度升高而降低(USEPA, 1998), Chiang et al.(2001) 利用活性碳對苯( $C_6H_6$ )做出吸附發現溫度從 278K 到 353K，吸附量隨溫度升高而下降；另有 Calleja et al.(1998)藉由不同 Si/Al 比的 ZSM-5 於 281-308K 下，對乙烯、丙烷等其他氣體做吸附研究，結果顯示因吸附為放熱反應，使 ZSM-5 的吸附量隨溫度降低而增加。



## 2.6 沸石吸附濃縮轉輪焚化系統

沸石吸附濃縮轉輪焚化系統利用吸脫附功能的沸石轉輪與後面的焚化爐連接，形成連續處理系統，適合處理高流量、低濃度及多種類的 VOCs，主要用於排放較稀薄且接近周界溫度的工業上，大部分用於處理半導體及光電產業排放的氣體。

轉輪的結構為一中心軸承與軸承周圍之支撐圓形框架支撐轉體，轉體由沸石吸附介質製成。轉輪上包含用來分開流程產生廢氣及處理後釋出乾淨氣體的密封墊，而其材料必須要承受 VOCs 會腐蝕的特性及能承受高溫製成(Silicon 或其他組成)。蜂巢狀平行通道吸附轉輪由外側金屬卡匣分為三個區域，分別為吸附處理區(adsorptive process zone)、再生脫附區(desorption zone or regeneration zone)及隔離冷卻區(purge zone or cooling zone) (林育旨，2004)。

其主要的原理為廢氣進入系統後，第一部分被沸石吸附劑吸附後形成乾淨空氣排出，其中有部分空氣進入冷卻區進行冷卻轉輪的動作，同時也利用熱交換器(約 180-300°C)加溫至脫附所需的溫度再通入脫附區，因轉輪的轉動進入第二部分的脫附區，將污染物脫附再生出來，脫附區出流流量與進流流量的比值為 5 到 30 左右，為高濃度的 VOC 廢氣，最後進入焚化爐進行焚化分解。一般藉由實場及實驗室測試效率可到達 90% 以上。

目前文獻中探討有關沸石吸附濃縮轉輪的研究相當有限，許多都是針對塗敷在轉輪上的材料做改質或對不同的揮發性有機物進行處理效果的探討，Chang et al.(2003)研究沸石轉輪對於 VOCs 的吸脫附特性，利用不同的參數(如：濕度比、轉輪轉速、濃縮比及脫附溫度等)，找出最佳值，藉此使轉輪有最佳的處理效率；Mitauma et al.(1998)則進行低矽鋁比的沸石轉輪對於 Cyclohexanone 及 Butylacetate 等物

質處理。Yoo et al.(2005)利用 Y 沸石與 ZSM-5 沸石以 7：3 的比例含浸在蜂巢狀結構轉輪的表面，對於 Toluene 和 MEK 利用吸附去除，在轉速為 3rph、脫附溫度為 170°C 及焚化溫度超過 500°C 的條件下，其處理效率可高於 95%。圖 2-10 即為實場所應用之沸石轉輪，其直徑為 3950(mm)，而厚度為 400(mm)。



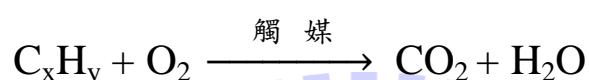
圖 2-10、沸石轉輪 (日本西部技研公司，1988)

1896

## 2.7 觸媒催化

### 2.7.1 觸媒催化基本簡介

基本上觸媒氧化可分為完全氧化及不完全氧化(Spivey, 1987 ; Ferreira et al, 2010 ; Everaert, 2004)，一般而言，觸媒氧化用來處理大部分的有害廢氣，將其完全轉化為對環境較無害的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O，對揮發性有機物(VOCs)而言，其反應式如下：



但若廢氣中含有其他元素(如：硫或氮等)，可能會生成硫氧化物(SO<sub>x</sub>)或氮氧化物(NO<sub>x</sub>)等物質。

### 2.7.2 觸媒種類及特性

一般可當作觸媒的物質包含金屬氧化物(metal oxides)、貴金屬(noble metal) 等。貴金屬觸媒和其他觸媒相比可在較低溫就達到較佳的效率，例如 Li et al. (1997)以混合式的 Pt-Pd 觸媒處理 toluene，在進流濃度為 2000 ppm 及空間流速為 40000 h<sup>-1</sup>的條件下，在較低溫度為 230 °C 下轉化率為 95%，另外 Sungkono et al. (1997) 以 Pt 觸媒處理同樣是 toluene 在進流濃度為 200 (ppm) 及空間流速為 30000 (h<sup>-1</sup>) 下，在 200°C 即擁有 90%的轉化率，甚至在 400°C 時轉化率可達到 100%。

雖然經由實驗證實貴金屬當作觸媒處理有機物確實有非常好的效果，但實際應用上卻有其限制，如易毒化且有燒結(sintering)的問題，此外因為稀有因而價格都十分昂貴，因此我們須另外找尋效果不差且較便宜的金屬氧化物取代之。

### 2.7.3 觸媒之製備方法

一般而言觸媒活性金屬塗敷方式主要包含離子交換法 (Ion-exchange)、乾/濕式含浸法 (Impregnation)、共沉澱法 (Coprecipitation)等(Pinna, 1998)。

#### 1. 含浸法 (Francesco, 1998 ; Baek et al., 2004) :

含浸法可分為乾式含浸法(dry impregnation)及濕式含浸法(wet impregnation)，將欲含浸的擔體與定量之前驅物鹽類攪拌結合，經由乾燥、鍛燒等步驟，即得到所需的觸媒，由於製備方式簡單，所需的儀器設備也較少。

Zhang and Schwarz(1992)指出表面積大小及孔洞分布在擔體上為重要的影響因子，其中表面積決定金屬分散程度；孔洞分布使金屬離子進出孔洞的難易程度。由於時間及成本的考慮及製備程序的精簡，為最常被使用的方法。

#### 2. 離子交換法 (Pinna, 1998) :

離子交換法與含浸法類似，較不同的是離子交換有將離子置換的步驟，將擔體與金屬鹽溶液進行攪拌混合，金屬離子在控制時間、溫度的情況下進行置換離子而披覆於擔體上，有文獻 (Ohman et al., 2002)指出，攪拌時間、溫度等因素會影響到離子交換的程度，經攪拌後以去離子水抽氣過濾擔體上置換掉之離子及前驅物，再利用烘箱烘乾去除水分，最後利用鍛燒形成金屬離子之狀態。對於金屬披覆於擔體上相較於含浸法而言，離子交換所得之金屬含量較少。

#### 3. 共沉澱法 (Francesco, 1998 ; Pinna, 1998) :

將各種化合物經由攪拌混合，將前驅物鹽類與擔體結合生成不溶性的物質，再經由加熱轉變為氧化物，一般步驟經由過濾、



乾燥、鍛燒等，過濾去除多餘的前驅物溶液；乾燥去除水分；而鍛燒將金屬前驅物轉成氧化物，且去除多餘的雜質。

以上製程都是為了使負載之活性金屬達到均一性與穩定性，需要經一些較繁瑣的程序如水洗、乾燥及鍛燒等，以期活性金屬能均勻且穩定地分布於材料表面，一般而言觸媒會隨著表面塗敷之活性金屬含量上升而增加，但仍會隨著情況不同而有變化，另外若觸媒氧化的反應時間拉長，可能造成表面活性金屬流失，造成活性消退，此即觸媒之活性衰退現象。

#### 2.7.4 觸媒之活性衰退現象

觸媒經由長時間的使用，或在高溫(Martin, 1981)條件下及一些毒化物(硫化物或氯化物)的處理，使觸媒阻塞或因其他原因使其失去活性，造成活性衰退現象。造成活性衰退的可能情形有以下幾種：

##### 1. 燒結現象(Sintering)(Stassinis et al., 1995、Jin et al., 2000)：

圖 2-11 為觸媒燒結之示意圖。一般而言，金屬在觸媒表面之分散性越好，使觸媒可反應之活性位置(active sites)增加，但觸媒經使用一段時間後，可能因其移動性佳，使得原本分散的金屬粒子慢慢聚集，原本能產生反應之有效表面積下降，觸媒失去原本的活性。

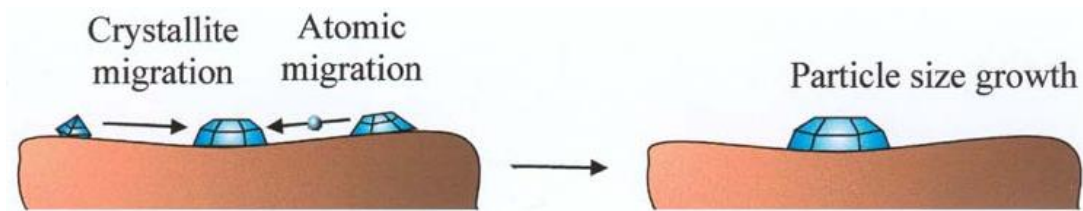


圖 2-11、燒結現象示意圖(Lassi, 2003)

2. 毒化現象(Poisoning)(Forzatti et al., 1999、Bartholomew et al., 2001)

毒化現象為當處理某些廢氣時，會有一些污染物質占據觸媒內的活性位置，如：Cl、S 等，無法從觸媒上面脫附移除時，而使得能夠反應的活性位置減少，造成活性下降，即呈毒化反應，當毒化時可能使觸媒顏色產生改變。其中又可分為暫時性和永久性，當可經由清理將毒化觸媒的物質清除即為暫時性；永久性則無法清除，觸媒需加以更換。

3. 阻塞現象(Fouling) (Li et al., 2009)

圖 2-12 為阻塞現象之示意圖。阻塞現象指一些粒子、灰塵或積碳(Coke)而沉積在觸媒表面上的行為，由於觸媒的孔隙被塞住，活性位置變少使得與有機物反應的有效表面積變少，因而造成活性下降，積碳主要分為內部(Internal Coke)及外部(External Coke)。



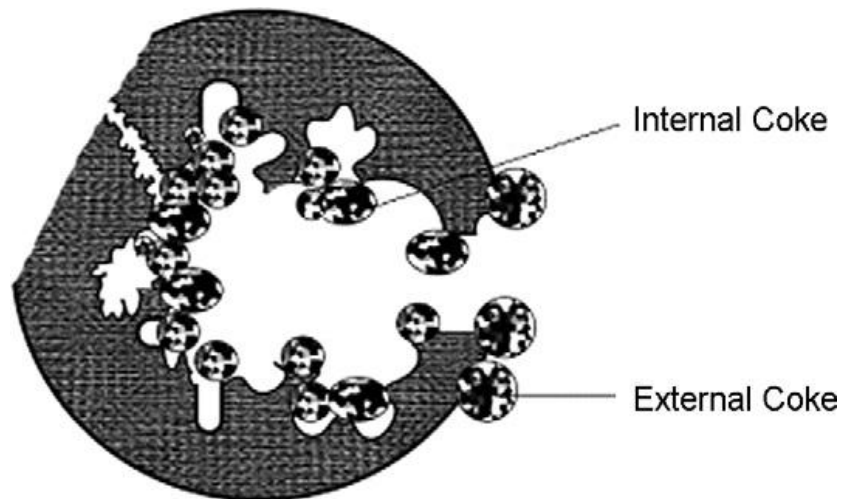


圖 2-12、阻塞現象示意圖(Li et al., 2009)

## 2.8 沸石及多孔性材料觸媒催化去除 VOCs 之研究

許多文獻通常以氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )或沸石當作金屬觸媒的觸媒擔體，尤以前者應用最多。Chu 及 Lee(1998)以 Pt 含量為 1.8(g/l)的 Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  當作觸媒處理進流濃度為 800 ppm 的乙醇，在 space velocity 為  $55000\text{h}^{-1}$  且氧氣含量為 20.8% 的情況下，約在  $270^\circ\text{C}$  時即有接近 100% 的轉化率；Musialik-Piotrowska 及 Syczewska(2002)利用 Pt/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  對 acetone 及 MEK 進行催化，在空間速度為  $10000\text{h}^{-1}$  的條件下，acetone 可在  $375^\circ\text{C}$  而 MEK 可在  $350^\circ\text{C}$  達到 90% 的處理效率；Chintawar 及 Greene(1997)使用 Co/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化 vinyl chloride(VC)，在 1000ppm 和  $2400\text{h}^{-1}$  的情況，在  $350^\circ\text{C}$  破壞效率達到 95%，由以上例子可知，對觸媒而言  $\text{Al}_2\text{O}_3$  當作擔體具有很好的活性。

有文獻(Roth et al., 2000; Wang et al., 1992)指出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  其對含鹵素的物質效果較差， $\text{Al}_2\text{O}_3$  與含氯的有機物反應生成  $\text{AlCl}_3$ ，會占據觸媒的活性位置而減少其壽命。另外含水率也對  $\text{Al}_2\text{O}_3$  造成影響，因會與有機物造成競爭吸附而降低觸媒活性。Papaefthimiou et al.(1998)則發現當濃度為 250 ppm 的 ethylacetate 及空間速度為  $30000\text{h}^{-1}$  下，因受

到水氣的影響，溫度要提升至 375°C 才有較佳的處理效率。

另外氧化鋁當作擔體時受限於其比表面積較小，故所能處理的 VOCs 量小於沸石，故許多研究另外尋找金屬擔持於其他擔體上進行 VOCs 催化去除之測試。Nanba et al.(2005)發現沸石 Cu-ZSM-5 處理高毒性有機物 acrylonitrile(AN)，Cu 在 ZSM-5 中含量越多轉化率越佳，當 Cu 含量為 6.4 wt% 時約在 320°C 即有 100% 之轉化率；Gutierrez-Ortiz et al.(2003)利用含浸法將 Mn 含浸在 H-ZSM-5 上，處理 trichloroethylene(TCE)，當操作條件為 GHSV = 15000h<sup>-1</sup> 且濃度為 1000 ppm 時，當 Mn 含量為 4.3% 時，在 400°C 的破壞效率為 100%；Zhang et al.(2008)利用貴金屬觸媒 Pd-ZSM-5 處理 methane，其空間速度為 36000h<sup>-1</sup>，處理效果可在 350°C 達到 100%。

表 2-5 整理出有關揮發性有機物中丙酮之觸媒催化效果測試，發現使用過渡金屬擔持在擔體上當作觸媒的文獻不少，可用來取代貴金屬，降低成本的需求。

表 2-5、丙酮之觸媒催化文獻彙整

Catalyst	Pollutant	Temperature	Concentration	GHSV	Efficiency	Reference
MnO <sub>2</sub>	Acetone	177-377°C	600ppm	34000h <sup>-1</sup>	352°C (100%)	Gandia et al.(2002)
δ-MnO <sub>2</sub>	Acetone	180-280°C	500ppm	-	220°C (100%)	Paria et al.(1999)
Cu <sub>0.13</sub> Ce <sub>0.87</sub> O <sub>y</sub>	Acetone	100-350°C	1000ppm	15000h <sup>-1</sup>	250°C (100%)	Hu et al.(2009)
Pd-Mn/SSWM	Acetone	220-340°C	2100ppm	10000h <sup>-1</sup>	220°C (98%)	Song et al.(2009)
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3+x</sub>	Acetone	27-227°C	500ppm	20000h <sup>-1</sup>	180°C (99%)	Blasin-Aube et al.(2003)
LaMnO <sub>3</sub>	Acetone	160-300°C	-	14100h <sup>-1</sup>	230°C (100%)	Spinicci et al.(2003)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Acetone	127-377°C	600ppm	-	277°C (100%)	Paulis et al.(2000)
Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acetone	200-500°C	420ppm	10000h <sup>-1</sup>	375°C (90%)	Musialik and Syczewska (2002)
Al <sub>0.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> -PILC	Acetone	167-327°C	200ppm	16800h <sup>-1</sup>	200°C (99.9%)	Gil et al.(1998)

## 2.9 複合金屬觸媒催化去除 VOCs 之研究

後續的研究則針對其對於有機物的高吸附能力同時又能兼具觸媒效果的，近年來有許多文獻(Hu et al., 2008；Kim et al., 2008；Wang et al., 2006)指出相較於貴金屬觸媒而言，銅鉍觸媒亦具有良好的反應性，可用以取代價格較高的貴金屬。複合金屬觸媒研究的相關文獻也逐漸增多，有文獻(Ribero et al.2007)指出當使用複合金屬時，能夠降低催化溫度。

Kim 及 Shim(2008)使用較便宜的金屬 Cu 及 Ce 以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 當載體處理 toluene，在污染物濃度為 1000 ppm 及空間速度為 5000h<sup>-1</sup> 下，其處理溫度在約 300℃ 時效率為 90%；Ribero et al.(2007)研究 Cu/zeolites 處理 toluene 時，發現加入鹼金族元素 Cs 形成複合式觸媒能降低反應溫度，其溫度從 450℃ 降至 400℃ 時，轉化率仍能維持 95% 以上；Li et al.(2006；2007) 亦發現類似的效果，利用銅及錳雙金屬以 MCM-41、ZSM-5 等當作載體，發現對於 MCM-41 而言，轉化能力 CuMn/MCM-41 > Cu/MCM-41 > Mn/MCM-41，複合金屬可能比單一金屬更具催化活性，且可降低反應溫度節省成本。Wang et al.(2006) 更發現不只雙金屬，在處理 CVOCs 時在 GHSV = 15000h<sup>-1</sup> 下，三金屬 Pt/Ce-Si-MCM-41 有最好的效果，在 450℃ 時效率為 95%。相關之複合金屬文獻整理於表 2-6。

表 2-6、複合金屬相關的觸媒催化研究文獻彙整

Catalyst	Pollutant	Temperature	Concentration	Space Velocity	Efficiency	Reference
CuO-CeO <sub>2</sub>	Toluene	200-260°C	4000ppm	3960h <sup>-1</sup>	260°C (100%)	Wang et al.(2006)
Cu <sub>0.13</sub> Ce <sub>0.87</sub> O <sub>y</sub>	Acetone	100-350°C	1000ppm	15000h <sup>-1</sup>	250°C (100%)	Hu et al.(2009)
CuO-CeO <sub>2</sub>	Benzene	100-250°C	5000ppm	31680h <sup>-1</sup>	230°C (100%)	Hu et al.(2008)
Pd-Mn/SSWM	Acetone	220-340°C	2100ppm	10000h <sup>-1</sup>	220°C (98%)	Song et al.(2009)
Ce/Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Toluene	200-350°C	1000ppm	5000h <sup>-1</sup>	290°C (90%)	Kim et al.(2008)
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3+x</sub>	Acetone	27-227°C	500ppm	20000h <sup>-1</sup>	180°C (99%)	Blasin-Aube et al.(2003)
CuV-ZSM-5	Toluene	200-400°C	800ppm	15000h <sup>-1</sup>	320°C (100%)	Palacio et al.(2008)
LaMnO <sub>3</sub>	Acetone	160-300°C	-	14100h <sup>-1</sup>	230°C (100%)	Spinicci et al.(2003)
CuCs-HY	Toluene	250-500°C	1000ppm	24200h <sup>-1</sup>	400°C (95%)	Ribero et al.(2007)
CuMn-ZSM-5	Toluene	200-500°C	-	-	420°C (92%)	Li et al.(2006)
Pt/Ce-Si-MCM-41	TCE	200-550°C	1000ppm	15000h <sup>-1</sup>	450°C (95%)	Wang et al.(2006)



## 2.10 吸附及觸媒雙功能材料處理 VOCs 之研究

許多文獻指出結合金屬或金屬氧化物的吸附及觸媒催化能力所研發出來的雙功能金屬材料，遠比單純吸附方式去除 VOCs 更具有效果(Guillemot et al., 2007、Greene et al., 1996、Baek et al., 2004、Atwood et al., 1998)，獲得良好的 VOCs 破壞效率，可延長觸媒的使用時間，避免更換頻繁。其中 Guillemot et al.(2007)利用 Pt/HFAU 沸石對於 PCE 進行吸附/觸媒雙功能測試在 30°C 進行吸附，450°C 進行催化反應，發現可達到不錯的效果，缺點是使用 Pt 使得觸媒價格提高及較高溫 450°C 對於成本之影響；Baek et al.(2004)以 Y 沸石為載體利用離子交換法交換不同金屬對於甲苯進行去除，結果發現 Ag/HY 在 330°C 可達到最佳效果。

表 2-7 為吸附/觸媒雙功能處理 VOCs 相關文獻之整理，而目前文獻對於吸附和觸媒雙功能沸石及多孔性材料遠少於單一吸附或單一催化的文獻數量，且大部分都是使用價格較昂貴的貴金屬(如：Pt、Pd 等等)以及對環境有害的 Cr 作為觸媒金屬進行雙功能之測試。

本研究將進行尋找吸附及觸媒雙功能的材料測試，基於未來成本及商業化的考量，將使用常見且便宜的金屬，如 Cu、Ce 等，本研究所使用的硝酸銅(500 克約 950 元)、硝酸鈾(500 克約 4000 元)價格遠低於貴金屬中之硝酸銀(25 克 3000 元)以降低觸媒成本，就經濟分析而言較佳，而在觸媒載體的選擇上，則會以現行商業化的沸石材料，另外在進行催化時，也希望能在較低溫達到最佳效果為主要研究方向。



表 2-7、吸附/觸媒雙功能材料相關文獻彙整

Catalysts	VOCs	Temperature	Concentration	GHSV	Efficiency	Reference
Cr-ZSM-5	TCE	200-350°C	1100ppm	2400h <sup>-1</sup>	350°C (99%)	Atwood et al.(1998)
Pt/HFAU	PCE	450-550°C	573ppm	30600h <sup>-1</sup>	450°C (100%)	Guillemot et al.(2007)
Cr-Y	TCE	250-350°C	1000ppm	2200-2400 h <sup>-1</sup>	350°C (98%)	Greene et al.(1996)
Ag/HY	Toluene	220-300°C	1000ppm	6000h <sup>-1</sup>	330°C (100%)	Beak et al.(2004)

## 第三章、研究方法

### 3.1 實驗步驟及流程

圖 3-1 為本研究的實驗流程圖，首先利用 ZSM-5 商用沸石加入銅及鈰金屬，利用不同製備方法(離子交換及濕式含浸法)製備吸附型觸媒，以此觸媒來進行管柱實驗，針對揮發性有機物中的丙酮 (Acetone)進行測試，對於丙酮進行效率探討及比較，另外對於製備出的材料經 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)、SEM(Scanning Electron Microscopy)、TEM(Transmission Electron Microscopy)、XRPD (X-ray powder diffraction)、BET(Specific surface area analysis)、UV-vis (UV-vis spectrophotometer)及 ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis)等儀器對材料之特性進行分析。

實驗探討的因子如下：

1. 不同觸媒種類與製備方法對於丙酮去除效率影響，藉以找出最佳觸媒種類。
2. 不同金屬含量對於催化反應影響，找出最佳金屬含量之比例。
3. 吸附型觸媒之吸附能力測試，計算其飽和吸附量。
4. 以最佳觸媒改變不同實驗條件(不同丙酮進流濃度、不同空間速度、不同反應溫度)對於丙酮進行去除，用以尋找實驗最佳條件。
5. 為了解觸媒之耐用性，對於丙酮之去除進行長時間測試，用以得知其衰退情形。
6. 將實驗條件用於連續式反應，將吸脫附系統與催化雙功能系統結合，探討其實際可行性

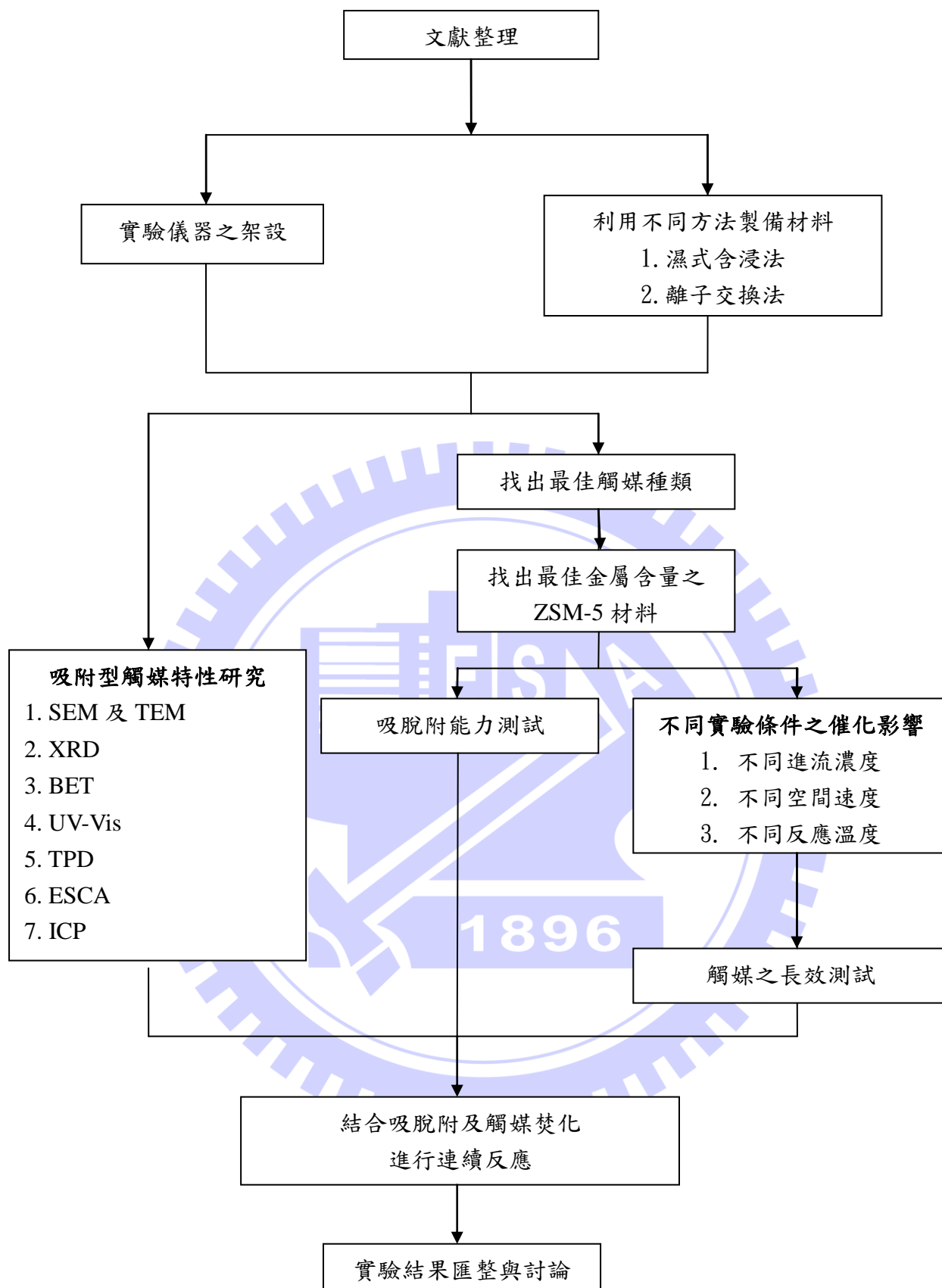


圖 3-1、研究流程圖

## 3.2 實驗藥品及設備

### 3.2.1 實驗藥品、氣體

1. 丙酮(Acetone) : 藥品級 99%, Merck & Co. Inc., Germany
2. 硝酸銅(Cupric nitrate) : Panreac Chemicals Co., Japan
3. 硝酸鈰(Cerium nitrate) : SHOWA Chemicals Inc., Japan
4. 沸石(ZSM-5) : Zeolyst International Co., USA
5. 氫氣(H<sub>2</sub>)氣體供應鋼瓶 : 100% H<sub>2</sub>, 工業級, 洽隆氣體, Taiwan

### 3.2.2 實驗儀器設備

1. 採樣袋 : SKC, Inc., PA, USA. 體積為 1L 及 10L
2. 高效率微粒過濾器(HEPA filter) : Gelman Sciences, MI, USA.  
最大承受壓力為 50 psi
3. 氣相層析儀(GC-FID) : SRI-8610C, CA, USA, 儀器偵測極限為 1 ppm, 方法偵測極限為 5 ppm, 分析管柱為 60 m × 0.32 mm I.D. (Stabilwax)
4. 恆溫水槽與溫度控制器 : D-610, DENG YNG, Taiwan, 水槽容量為 10 L, 溫度控制範圍為 -20°C ~ 100°C
5. 液體注射針 : SGE Co., Australia, 體積為 10 μL
6. 氣密式氣體注射針 : Hamilton Co., Nevada, USA, 體積為 1 mL
7. 泡沫流量計(Bubble meter) : Gilian Instrument Corp., NJ, USA, 流量校正範圍為 20-6000 ccm
8. 質量流量控制器(MFC) : Brooks Instrument, Tokyo, Japan, 流量範圍為 50ccm ; MKS Instrument, 1179A, 流量範圍為 500ccm
9. 浮子流量計(Rotameter) : Dwyer, USA, 流量範圍為 0-500 ccm
10. 高溫爐(Furnace) : A-550, VULCAN, Japan

### 3.3 觸媒材料製備

本研究選用的 ZSM-5 型商用沸石為美國 Zeolyst 公司所製造，其沸石型態為  $\text{NH}_4^+$ -ZSM-5，其型號為 CBV5524G，廠商提供的基本物性資料如表 3-1 所示

表 3-1、商用沸石物性資料

資料	
沸石名稱	ZSM-5
Si/Al mole ratio	50
比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	425
製造商	Zeolyst Co.,USA

#### 3.3.1 觸媒製備方法

##### I. 離子交換法(Ion exchanged method)：

##### 1. 單金屬：

將硝酸銅  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  或硝酸鈾  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  配置 0.05M(其他濃度則依比例調整)之水溶液，加入沸石 1g：20ml 水溶液之比例混合並攪拌，利用油浴及加熱控制器在  $80^\circ\text{C}$  下以磁石攪拌器攪拌 12 小時，使銅離子或鈾離子交換於 ZSM-5 上，利用抽氣過濾法及大量去離子水清洗多餘的前驅物，收集後置於烘箱內以  $120^\circ\text{C}$  烘乾 12 小時，取出磨碎後再將材料放入高溫爐中以  $550^\circ\text{C}$  鍛燒 6 小時。

##### 2. 雙金屬：

同時將金屬硝酸銅  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  及硝酸鈾  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  分別配置



0.05M(其他濃度則依比例調整)之水溶液，加入沸石 1g：20ml：20ml 水溶液之比例混合並攪拌，利用油浴及加熱控制器在 80°C 下攪拌 12 小時，將銅離子及鈾離子交換於 ZSM-5 上，利用抽氣過濾法及大量去離子水清洗多餘的前驅物，收集後置於烘箱內以 120°C 烘乾 12 小時，取出磨碎後再將材料放入高溫爐中以 550°C 鍛燒 6 小時。

## II. 濕式含浸法(Impregnation method)：

### 1. 單金屬：

將硝酸銅  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  或硝酸鈾  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  配置 0.05M(其他濃度則依比例調整)之水溶液，加入沸石 1g：20ml 水溶液之比例混合並攪拌，在常溫下放入超音波震盪水槽震盪 20 到 30 分鐘，使銅離子或鈾離子含浸於沸石上，取出置於烘箱內以 120°C 烘乾 6 小時，取出磨碎後，再將材料放入高溫爐中以 550°C 鍛燒 6 小時。

### 2. 雙金屬：

同時將金屬硝酸銅  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  及硝酸鈾  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  分別配置 0.05M(其他濃度則依比例調整)之水溶液，加入沸石 1g：20ml：20ml 水溶液之比例混合並攪拌，在常溫下放入超音波震盪水槽震盪 20 到 30 分鐘，將銅離子及鈾含浸於沸石上，取出後置於烘箱內以 120°C 烘乾 6 小時，取出磨碎後再將材料放入高溫爐中以 550°C 鍛燒 6 小時。離子交換法及濕式含浸法製備流程分別如下頁之圖 3-2 及圖 3-3 所示。

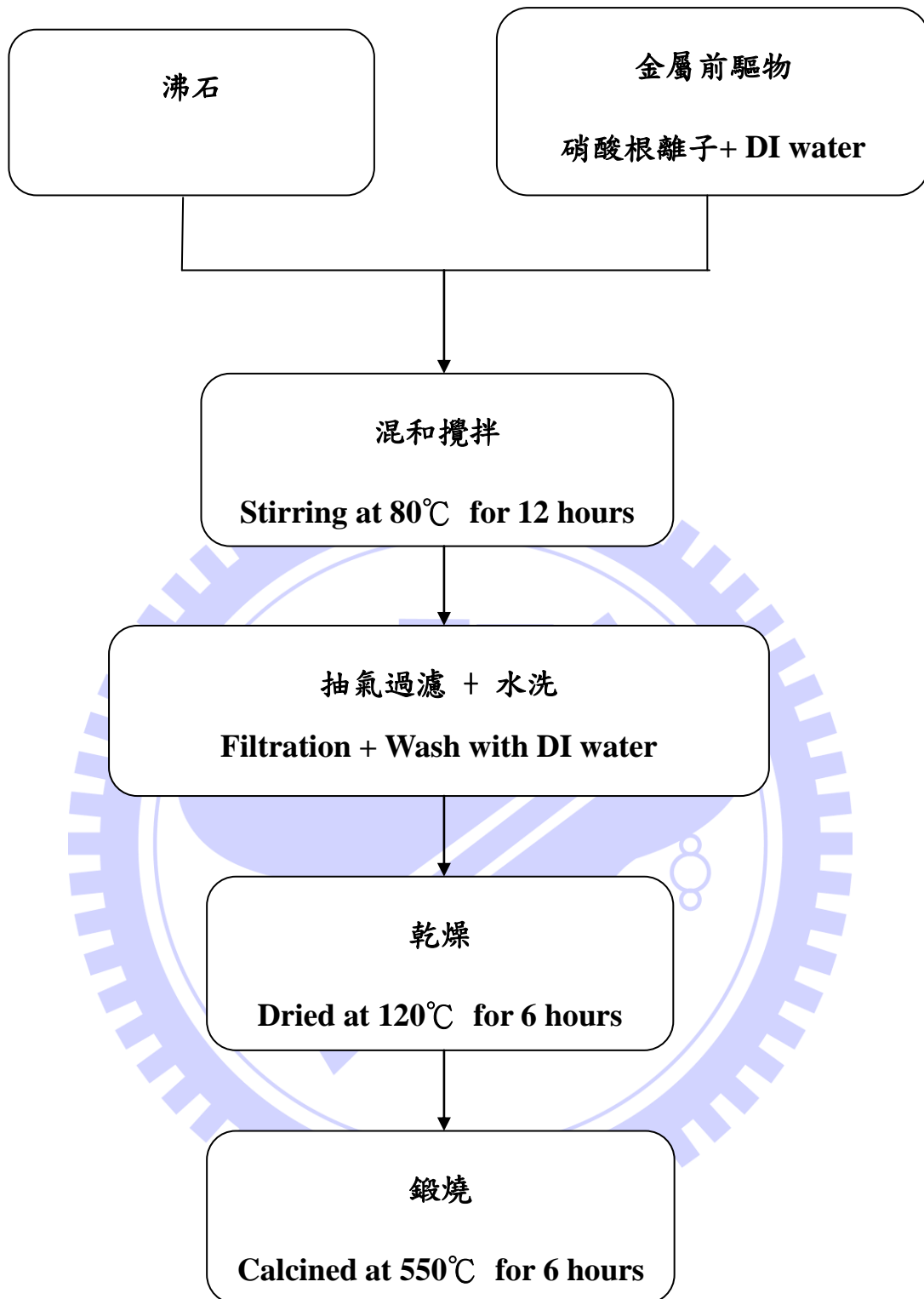


圖 3-2、離子交換法製備流程圖

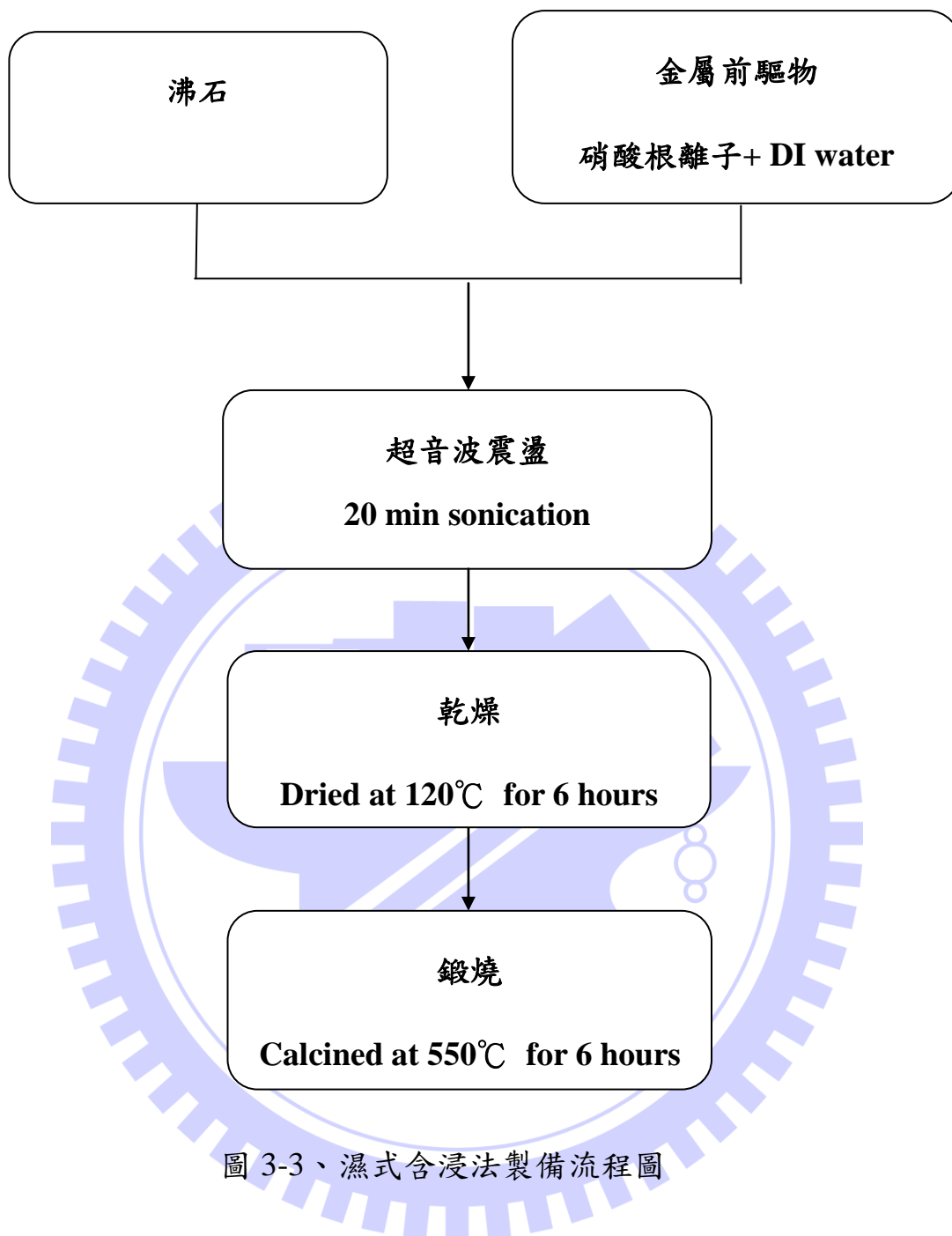


圖 3-3、濕式含浸法製備流程圖

### III. 材料之命名：

當在改質材料的過程中，僅含有單金屬(Cu 或 Ce)時，若製備方法為離子交換法，則表示方法為 Cu-ZSM-5(ion.)及 Ce-ZSM-5(ion.)；若製備方法為濕式含浸法，表示方法則為 Cu/ZSM-5(imp.)及 Ce/ZSM-5(imp.)；但若為雙金屬(Cu 及 Ce)時，離子交換法表示為 Cu-Ce-ZSM-5(ion.)；濕式含浸法則是 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)。

#### 3.3.2 樣品壓錠

壓錠機使用英國 Specac 公司生產，可施壓的最大噸數為 15tons，而所使用之錠為 13mm diameter，為避免產生壓損的情形，需進行壓錠的動作，將製備完成的樣品放入壓錠機中，使用約 5tons 將其壓成圓形塊狀的樣品，接著拿去過篩，以 16mesh(1mm)及 30mesh(0.5mm)的篩網進行過篩，使樣品成為大小均勻(0.5~1mm)的小顆粒。

在實驗進行前將樣品放入烘箱內烘幾個小時，使在空氣中附著於樣品上的有機物或其他雜質去除，避免因空氣中的其他物質影響到實驗的穩定。

但在形狀上的變化，也有可能影響到實驗結果的準確性，顆粒與粉末的熱累積效果不同，可就實驗結果加以探討。

### 3.4 材料之表面特性分析

#### 3.4.1 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)

本研究使用清華大學貴儀中心之 Jarrell-Ash, ICAP 9000 感應耦合電漿原子發射光譜儀分析觸媒表面含有的金屬元素，屬於元素分析技術之一，可分析之元素多達 80 個，偵測極限可低到 ppb。其原理為利用高頻電子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的去溶劑、分解、原子化/離子化及激發等效應。

被激發的待測元素的原子/離子發射出的光譜線，經由光譜線的分光及偵測，可連續對樣品中元素進行定性、定量分析。

#### 3.4.2 高解析度比表面積分析儀(Specific Surface area analysis, BET)

本研究利用 Micromeritics ASAP 2000 (USA)製造之比表面積分析儀可得知比表面積、孔洞的體積及孔徑分布等。在進行分析前須先將要量測的樣品在 350°C 下除氣 6 小時，去除樣品表面吸附的雜質，再於 77K 溫度下吸附氮氣得到等溫吸附曲線圖。

此儀器的原理為利用存在樣品表面與氣體分子之間的作用力(凡得瓦耳力)(van der Waals force)，當達到平衡時，測量吸附氣體含量及氣體的壓力等，根據樣品的單分子層吸附量，可以計算其比表面積，藉由 Brunauer、Emmett 及 Teller 三位學者於 1938 年提出之 BET 方程式，一般用於粉末或多孔性材料之比表面積測定，使用的氣體為氮氣，但若比表面積較小時可使用氬氣做為其吸附氣體。

#### 3.4.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

本研究利用交通大學貴儀中心之 Hitachi S-4700 高解析度場發射掃描電子顯微鏡(HR-SEM)觀察樣品表面型態，且利用能量散布分析儀 Energy Dispersive Spectrometer(EDS)進行局部位置的成分分析。



SEM 的原理為利用加熱燈絲發射電子經由柵極聚焦，形成約幾十毫米大小的點光源，在陽極加速電壓經由 2 到 3 個電磁透鏡組成的電子光學系統匯聚成一細小約幾奈米之電子射束至 sample 表面，在末端透鏡上裝有掃描線圈，使電子射束在樣品上進行掃描，透過高能電子射束與電子交互作用產生各種電子訊號，訊號經由 detector 接收後經由放大器放大，然後送到顯像管成像，可觀察 sample 表面型態。

EDS 的原理是利用逆偏壓(reverse-bias)的 p-i-n 矽偵測系統，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-電洞對的結構，由於外加電壓使電子及電洞產生脈波，利用多頻道分析器(multichannel analyzer；MCA)加以進行計數，能偵測出表面上的所有元素。

#### **3.4.4 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)**

本研究利用中興大學奈米中心之 JEOL JEM 1210 高解析度穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)進行 sample 型態分析，加速電壓為 200kV。

其結構主要可分為三部分，分別為電子槍、真空柱(vacuum column)及攝影室(camera chamber)。其原理為利用電子槍提供陰離子電子束，經高電壓加速後，在真空柱中形成一電子束並經兩個電磁透鏡聚焦(主要是減小電子束的直徑)，使得電子撞擊材料，產生穿透電子束與彈性散射電子束，這些電子束在經由電磁透鏡、放大及聚焦最後在螢光板上形成影像。

#### **3.4.5 X 光粉末繞射分析儀(X-ray Powder Diffraction, XRPD)**

本研究使用清華大學貴儀中心之 Rigaku X-ray diffractometer 進行結構分析；以 Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ ) 為放射源，操作電壓為 30KV，電流為 20mA，掃描角度範圍為 20-80°，掃描速度為 4°/min。

其原理為當粉末樣品受到單色 X 光(其波長為  $\lambda$ )照射，當試樣中

某些粒子之面間距  $d$  中之平行結晶格子面，兩鄰近面在入射及繞射光兩者之波程差為波長的整數倍時，呈現加乘效應而符合布拉格定律 (Bragg's Law)，如圖 3-4 所示，其公式為：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$d$  為鄰近平行結晶面兩平行面間的距離

$\theta$  為入射光與平面的夾角

$\lambda$  為 X 光源的波長

$n$  為任意整數

XRPD 可以用來鑑定結晶性物質存在與否，因粉末某些角度之結晶結構呈現規律的平面排列，當經由 X 光照射後會產生繞射的情形。粉末內部的排列情形影響到繞射角度及強度，藉此觀察出不同樣品的晶格差異，找出結晶性物質的存在。

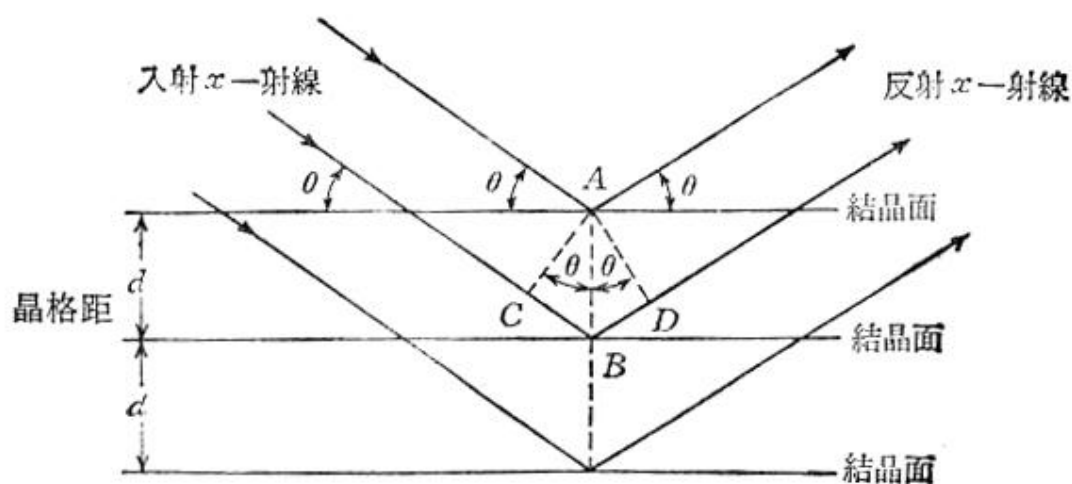


圖 3-4、X 射線在結晶面間之繞射示意圖(林怡君，1998)

### 3.4.6 紫外/可見光分光光譜儀(UV-Vis spectrophotometer)

本研究利用 HITACHI U3010 spectrophotometer 進行樣品之光學特性分析，Baseline 所使用的是氧化鋁的白板，掃描之波長從 800nm 到 200nm，其速度為 60nm/min，而操作的環境在室溫下。

紫外與可見光譜儀(Ultraviolet and visible spectrometer)是用來偵測分子躍遷能量(或頻率)的技術，此技術利用電子躍遷(electronic transition)原理的方式，分子處於基態時受電磁波擾動，導致電子從基態跳到激發態的分子軌域，記錄分子吸收光之後呈電子激發態的振動模式(vibronic modes)，光的強度對波長( $\lambda$ )的圖即為紫外和可見光譜，可用以鑑定分子。

其測定方式包含波長掃描(Wavelength)及吸光度測定(photometry)，用以分析複合材料不同比例的紅移或藍移的現象，透過元素吸收峰之強度，轉換成吸光度面積。利用不同原子結構，所獲得之光譜亦不相同；經由儀器對 800nm 到 200nm 進行掃描得到粉末反射率 R%，將百分比轉換並經由吸光度的換算 ( $Kubelka-Munk\ Abs.=\frac{(1-R)^2}{2 \times R}$ )，可以算出吸收波範圍。

分析 UV-Vis 吸收光譜，可利用雙切線法由吸收峰起始最大斜率處延伸形成之線與基線延長之交叉點決定出吸收波長。

### 3.4.7 化學分析電子能譜儀(Electron Spectroscopy Chemical Analysis, ESCA)

本研究利用清華大學貴儀中心之 PHI 1600 化學分析電子能譜儀進行材料表面元素分析；使用 X 光源為鋁靶( $Al\ K\ \alpha$ ，束縛能為 1486.6eV)，掃描後之數據須利用 C1s(束縛能為 284.6eV)進行校正的動作。

ESCA 其基本原理為當原子受到 X 光之照射將光電子激發出來，

產生光電效應，光電子動能(E)之計算如公式所示：

$$E = h\nu - E_z - \omega$$

各個符號所代表的定義分別為：

E：光電子動能

h：普朗克常數， $6.626 \times 10^{-34} (\text{m}^2 \cdot \text{kg/s})$

$\nu$ ：X 光頻率

$E_z$ ：電子束縛能

$\omega$ ：電子脫離固態表面束縛之功函數

利用光電子動能分辨元素種類，因不同元素具有不同的電子束縛能，故光電子動能隨元素不同而有所變化。ESCA 亦可用來判斷化合物的組成及其化學式，因化合物中的不同原子間利用價電子構成鍵結，使得不同原子之間有電子傳輸，而在圖譜上發現有化學位移的現象。

## 3.5 氣體分析

### 3.5.1 氣相層析儀

本研究以氣相層析儀(Gas Chromatography, GC-FID, SRI8610C)為 VOCs 定量分析的儀器，其偵測極限為 1ppm，其溫度範圍可控制在 5°C 到 400°C 之間，升溫速度為 25°C/min，以 90°C 為其分析溫度而 H<sub>2</sub> 當作其載流氣體用以分析進行反應前後氣體中之 VOC 濃度，進而計算出 VOC 之去除率。氣相層析儀所使用的偵測器為火焰離子偵測器(Flame ionization detector, FID)，每次以氣密式注射針抽取 1mL 之丙酮氣體注入 GC，利用不同物種在毛細層析管柱(60 m × 0.32 mm I.D., Stabilwax)中停留時間不同的特性，將物種分離。FID 將丙酮燃燒離子化後得到電流訊號，經積分得到面積後對照檢量線，即得知丙酮濃度。

在進行實驗前，將儀器進行空白分析(約 38 min)1~2 次藉以保持基線能夠穩定，再以採樣針抽取定量的標準氣體進行分析，待氣體流量及濃度穩定後再分析 VOC 樣品。

### 3.5.2 丙酮催化測試

本實驗主要分為進流氣體、反應器及分析系統三個部分構成，進流氣體乃利用壓縮空氣及揮發性有機氣體混合曝氣提供，實驗所需的丙酮(Acetone)濃度由部分壓縮空氣進入曝氣瓶產生，進入的流量大小由質量流量控制器(MFC)控制，經裝有矽膠球的乾燥器(Dryer)去除水氣，而高效率微粒過濾器(HEPA filter)去除微粒等雜質，另一邊的稀釋用壓縮空氣利用另一個 MFC 進行流量控制，最後丙酮氣體與空氣兩端一起進入混和槽中，成為觸媒床進流氣體。

反應器為玻璃製成的管柱，長 50cm、內徑 0.78cm，用玻璃棉將經壓錠後的樣品放在高溫反應爐中間，利用高溫爐控制反應所需的溫



度，藉此進行催化實驗，操作溫度控制在 200-400°C 之間。

最後將氣相層析儀當作其分析系統，使用氣相層析儀(GC-FID) 在出流的注射口採樣後注入，得到面積的數據經由檢量線換算得知其出流濃度。

進流氣體、反應器及分析系統三個不同的部分構成整個實驗架構，在實驗前要先等待流量及濃度穩定後，才開始進行實驗。圖 3-5 為催化實驗的儀器配置圖，利用表 3-2 之基本操作參數進行測試。

表 3-2、催化反應之基本操作參數

實驗參數	基本操作條件
空間速度(GHSV)	15000-150000h <sup>-1</sup> (at 25°C)
丙酮進流濃度	500-2000ppm
反應溫度	200-400°C
改質方法	含浸法、離子交換法
觸媒量	0.1-1g(填充高度 0.4cm-4cm)
過篩大小	16-30mesh

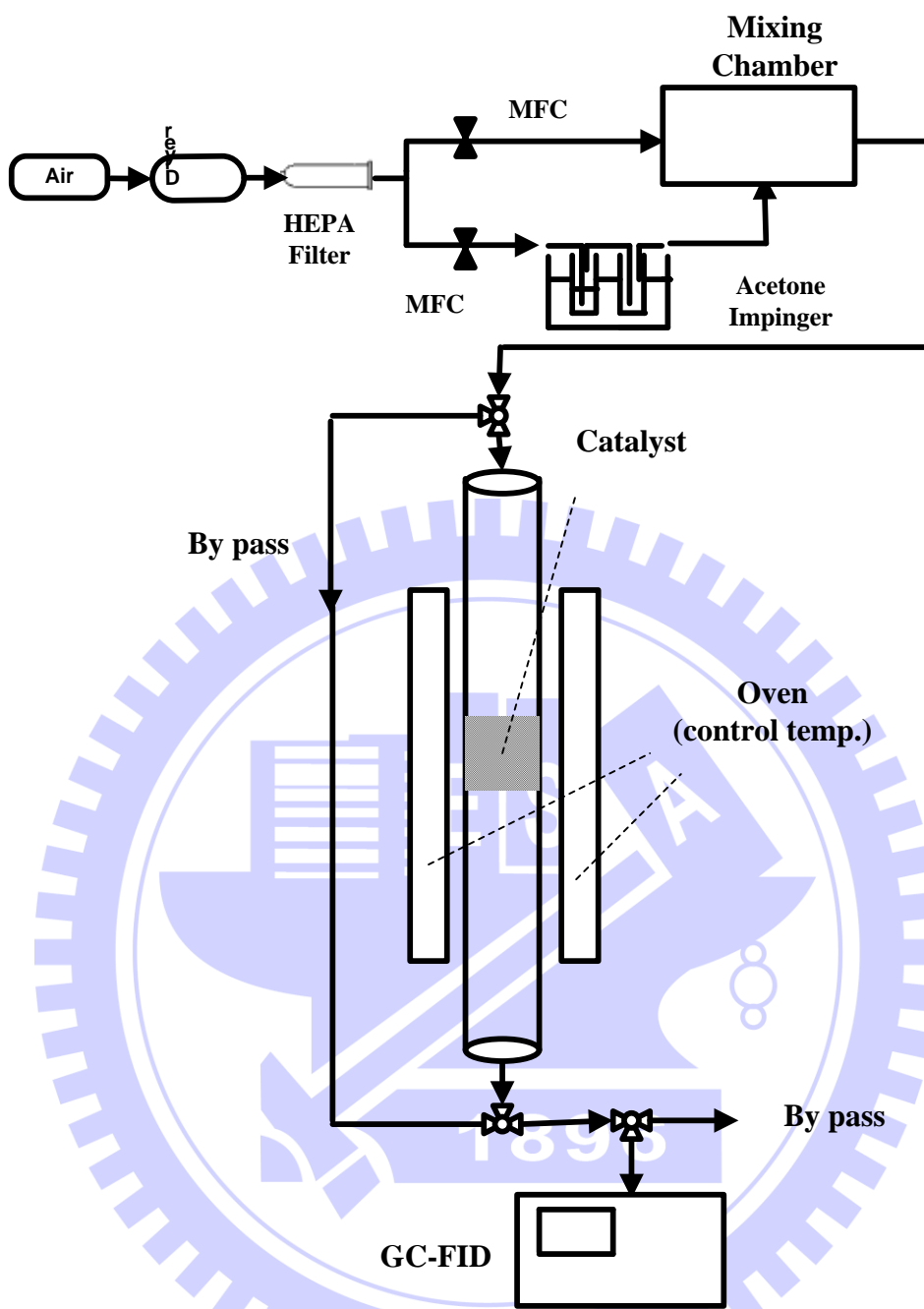


圖 3-5、觸媒催化實驗系統配置圖

### 3.6 複合式吸脫附/觸媒催化系統測試

本實驗主要分為進流氣體、反應器及分析系統三個部分構成，首先是進流氣體利用空壓機及揮發性有機物曝氣提供，實驗所需的丙酮(Acetone)濃度由壓縮空氣部分進入曝氣瓶產生，進入的流量大小由質量流量控制器(MFC)控制，另一邊的壓縮空氣利用另一質量流量控制器控制，經由矽膠球的乾燥器(Dryer)去除水氣的影響、高效率微粒過濾器(HEPA filter)去除微粒等雜質，最後丙酮氣體與空氣一起進入混和槽中，為其進流氣體。

反應器由兩根相同玻璃製成的管柱，長 50cm、內徑 0.78cm，一開始將進流氣體通入第一根玻璃管中，用玻璃棉將樣品包覆於其中間進行常溫吸附，吸附到飽和後，關掉曝氣裝置且利用高溫爐加熱至脫附所需溫度，直接通入較低流量的空氣進行丙酮脫附，後面連接第二根玻璃管柱放入高溫爐中，中間亦有玻璃棉包覆樣品，利用高溫爐控制反應所需的溫度，藉此進行催化實驗，操作溫度控制在 350°C。兩根管柱藉由連接管連接在一起，模擬結合吸脫附及催化的測試。

最後是實驗整體架構，可分為吸脫附和催化兩種：

#### 一、 吸脫附

先在常溫下吸附，吸附到飽和利用氣相層析儀得到其吸附貫穿曲線，由吸附貫穿曲線可計算出飽和吸附量，而後利用脫附得到脫附濃度與時間的關係圖。

#### 二、 催化

使用氣相層析儀(GC-FID)先在要進入第二根管柱前採樣得其進流濃度，而後在出流的注射口採樣後注入，得到面積換算檢量線找出其出流濃度。

圖 3-6 為儀器架設系統配置圖，而表 3-3 為其基本操作參數值。

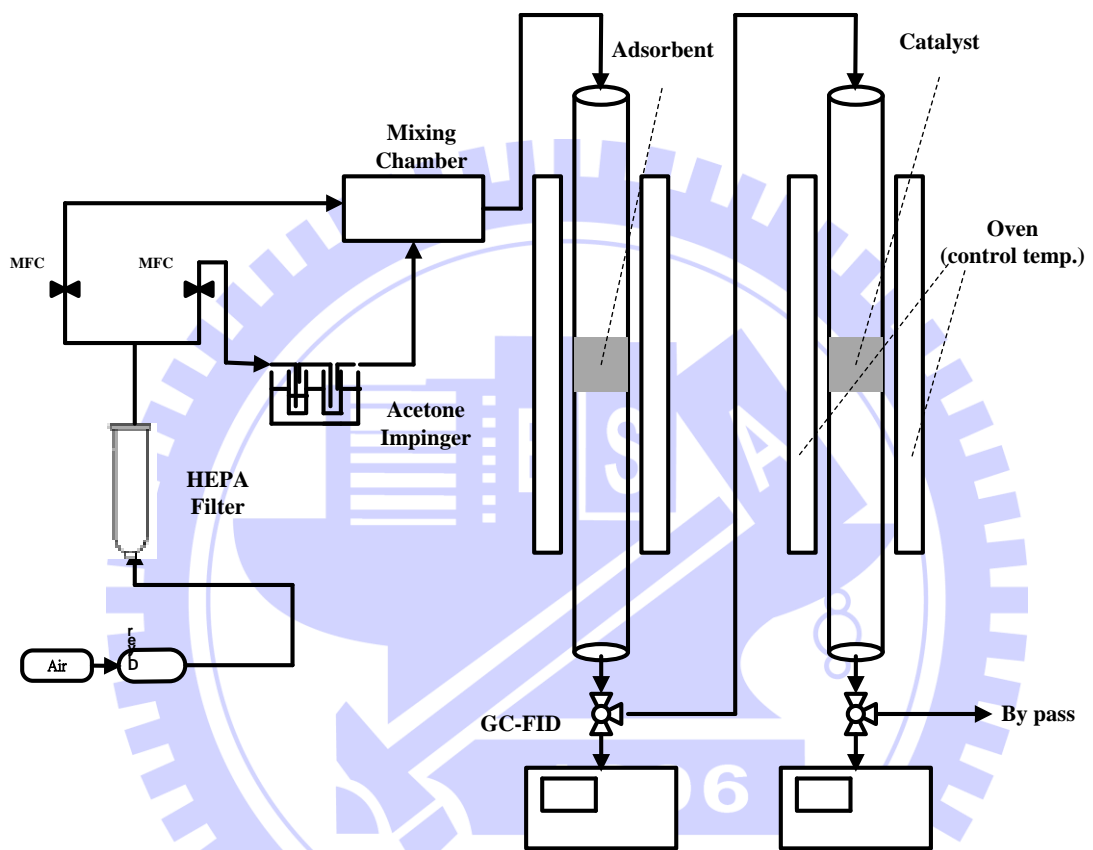


圖 3-6、複合式吸脫附/觸媒催化系統配置圖

表 3-3、結合吸脫附及催化系統之基本操作參數

實驗參數	基本操作條件
吸附溫度	25±3°C
吸附流量	500 ccm
初始濃度	500±10 ppm
空間速度	吸附端 31000h <sup>-1</sup> (at 25°C)、焚化端 6200h <sup>-1</sup>
脫附流量	100 ccm
濃縮比	5
脫附溫度	180°C
催化溫度	350°C
吸附劑重量	0.5 g(2cm)
觸媒重量	0.5 g(2cm)



### 3.7 實驗結果之計算

本研究主要討論含 Cu 及 Ce 之 ZSM-5 材料對於丙酮的吸附與觸媒催化功能。因此吸附量與轉化效率為其重要分析數據，其計算方式如下所示：

A. 轉化效率： $\eta = 1 - C/C_0$

( $C_0$ : Acetone 進流濃度 C: Acetone 出流濃度)

B. 飽和吸附量(mg Acetone/g adsorbent)：代表每克吸附劑所能吸附多少毫克的 Acetone 氣體

Acetone 氣體吸附體積(L)

$$= \text{總流量(L/min)} \times \text{吸附時間(min)} \times \text{Acetone 氣體進流濃度(ppm)} \\ \times 10^{-6}(1/\text{ppm})$$

Acetone 氣體吸附量(mg/g)

$$= \frac{\text{Acetone 氣體被吸附之量 (L)} \div 24.5(\text{L/mole})}{\text{吸附劑填充量 (g)}} \times \text{Acetone 分子量} \\ (\text{g/mole}) \times 1000(\text{mg/g})$$

C. 空間速度：總流量/總體積

0.1g-1g(填充高度 0.4cm-4cm)

管的截面積為  $\pi \times (0.39)^2 \doteq 0.478(\text{cm}^2)$

總流量為  $500(\text{cm}^3/\text{min})$

$$\text{空間速度(GHSV)} = \frac{Q}{V} = \frac{500}{0.478 \times (\text{填充高度})} \times 60(\text{h}^{-1})$$

## 第四章、結果與討論

### 4.1 吸附型觸媒特性分析

#### 4.1.1 觸媒之表面型態鑑定(SEM 及 TEM)

本研究針對吸附型觸媒進行表面分析，用以得知吸附型觸媒的表面特性。利用掃描式電子顯微鏡(SEM)及穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察以濕式含浸法及離子交換法製備不同改質金屬之結構、外觀及粒徑大小，SEM照相結果如圖 4-1 所示。由圖 4-1(a)可觀察到沸石(H-ZSM-5)為粒徑約 100-300nm 的不規則塊狀粉末。而圖 4-1(b)到(f)為金屬負載沸石之 SEM 圖，利用銅及鈰改質，由於 SEM 之解析度受到限制，無法判斷金屬是否真的負載於沸石表面，需使用穿透式電子顯微鏡(TEM)進行進一步的觀察。

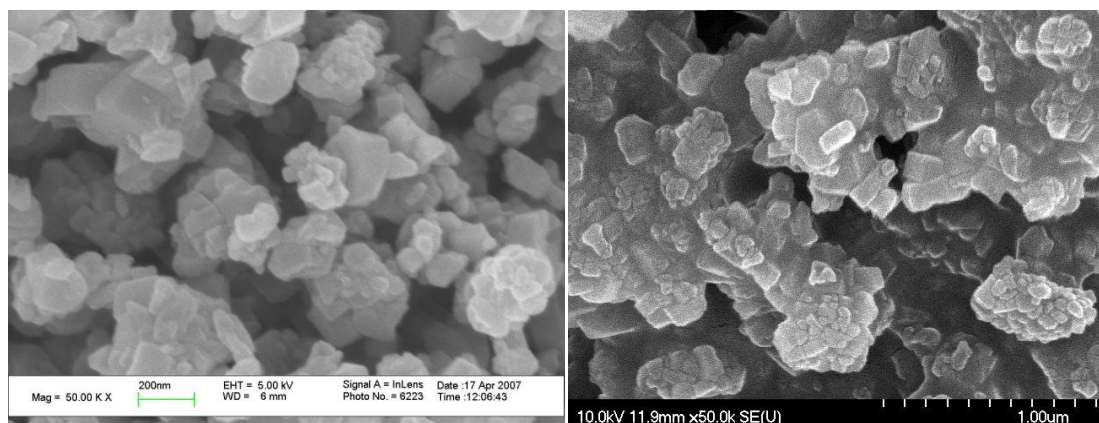
因在 SEM 圖上無法看出金屬是否分散於材料表面，因此進行 EDS 之成分分析來觀察是否有添加改質金屬於樣品上的訊號產生。圖 4-2 及圖 4-3 分別為 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)及 Cu-Ce-ZSM-5(ion.)的 EDS 圖譜訊號，由圖譜上可以看出除了金屬 Cu 及 Ce 的訊號外，同時又出現 Si、Al、O 及 C 等波峰訊號，此乃因 ZSM-5 沸石組成成份為 Si、Al、O 等，由 EDS 圖譜上看出主要以 Si 為主，而出現 C 的訊號則可能是吸附到空氣中的有機物或是背景的碳膠影響。表 4-1 為不同材料對於不同儀器之含量比較，由結果可知經由離子交換法改質之金屬含量低於含浸法，由於 ICP 對於金屬含量是對於表面進行整體地分析；而 SEM-EDS 只對於部分區域進行掃描，若金屬於材料表面分布不均勻，將可能造成分析結果不準確，因此本研究以 ICP-AES 之分析結果當作實際金屬含量值。

圖 4-4 分別為(a) Cu/Ce/ZSM-5(imp.)及(b) Cu-Ce-ZSM-5(ion.)之

TEM 照相圖(使用倍率為 80000X)，欲藉由 TEM 看出表面分布之金屬粒子。由圖 4-4(a)結果顯示，利用含浸法製備之鈰分散於材料的表面(圖上的黑點)，其粒徑約 8-10nm 左右，證明使用含浸法製備可使金屬分散於樣品表面；但是由於欲使用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察樣品所使用的基材是銅網，故銅需當作其背景值，無法直接從圖上觀察到銅金屬顆粒；但在圖 4-4(b)以離子交換法所製得的樣品無法觀察到任何金屬顆粒，顯示離子交換法應該直接將金屬植入樣品中，因此無法經由 TEM 圖譜看到金屬顆粒的存在，若要觀測到金屬需要輔以其他儀器(如 ICP-AES)進行銅含量的檢測。

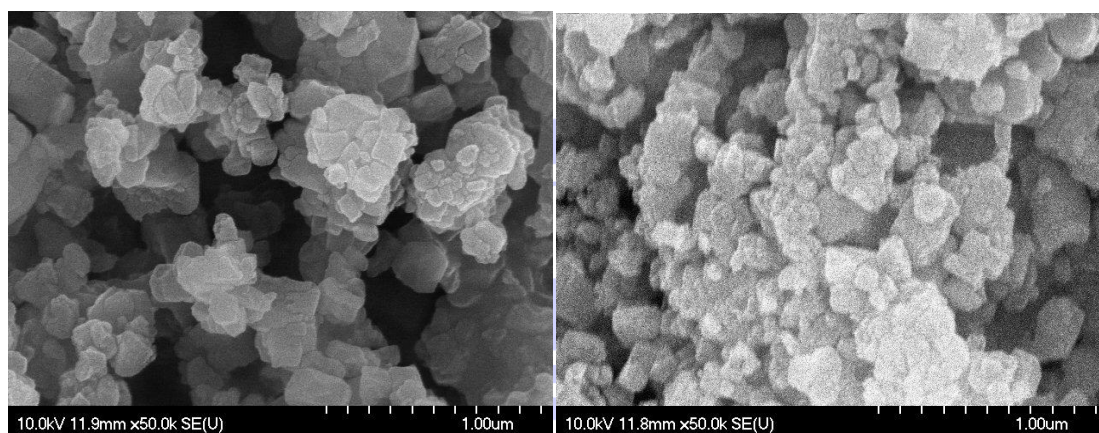
表 4-1、不同材料於不同儀器之含量比較

不同材料之含量比較	ICP-AES		SEM-EDX	
	Cu(%)	Ce(%)	Cu(%)	Ce(%)
Cu/Ce/ZSM-5(imp.)	4.73	10.5	8.55	19.22
Cu-Ce-ZSM-5(ion.)	0.618	0.08	3.08	0.89
Cu/ZSM-5(imp.)	5.77	-	5.91	-
Cu-ZSM-5(ion.)	0.624	-	3.11	-
Ce/ZSM-5(imp.)	-	11.5	-	5.74
Ce-ZSM-5(ion.)	-	0.1	-	0.76



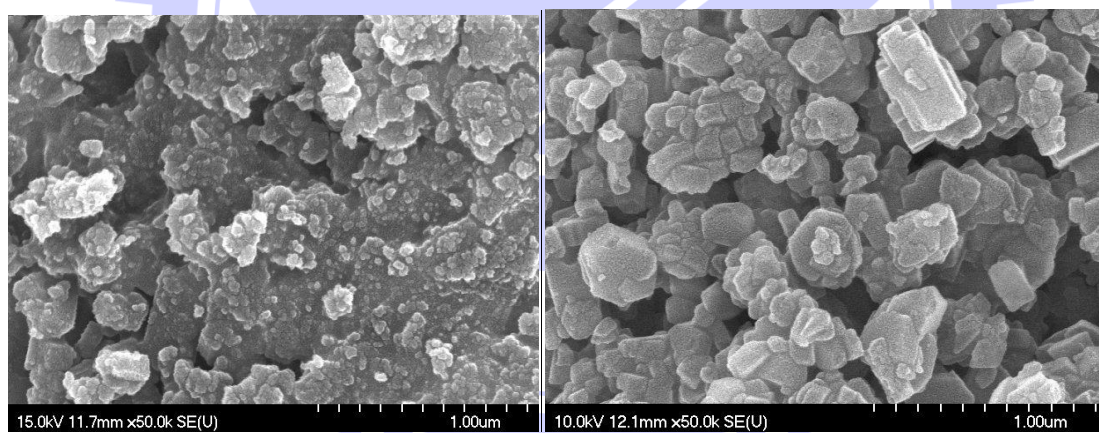
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

圖 4-1、SEM 照相圖

(a) H-ZSM-5 (b) Cu-ZSM-5(ion.) (c) Cu-Ce-ZSM-5(ion.)

(d) Cu/ZSM-5(imp.) (e) Ce/ZSM-5(imp.)

(f) Cu/Ce/ZSM-5(imp.)





圖 4-2、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)之 EDS 訊號圖譜

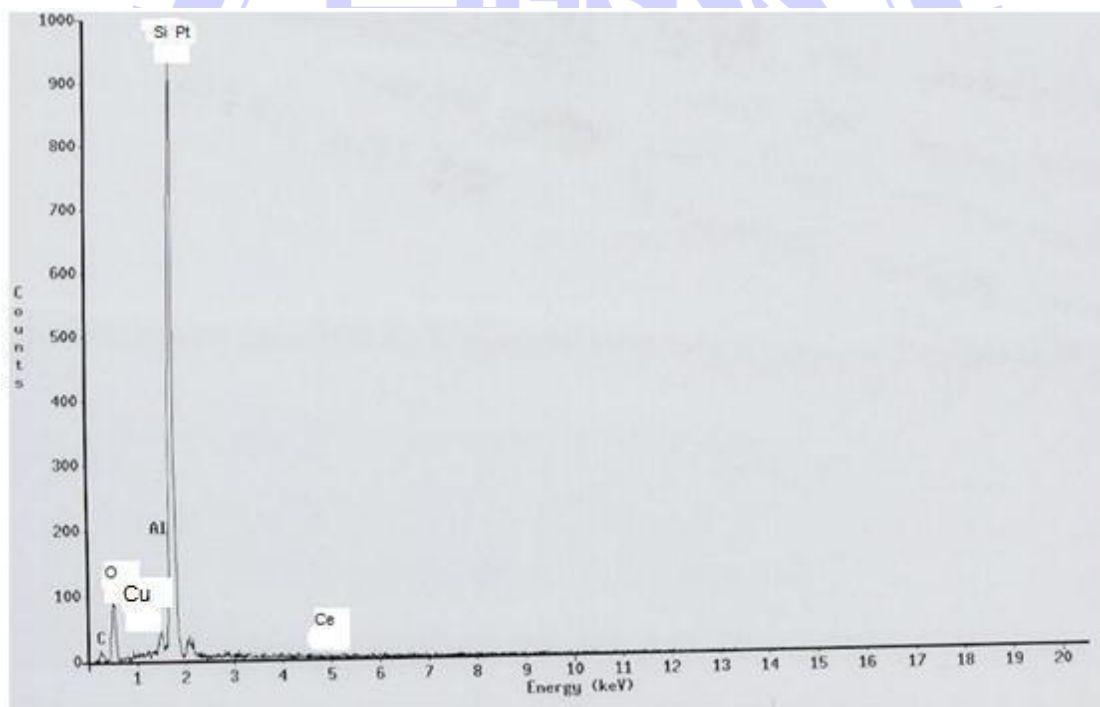
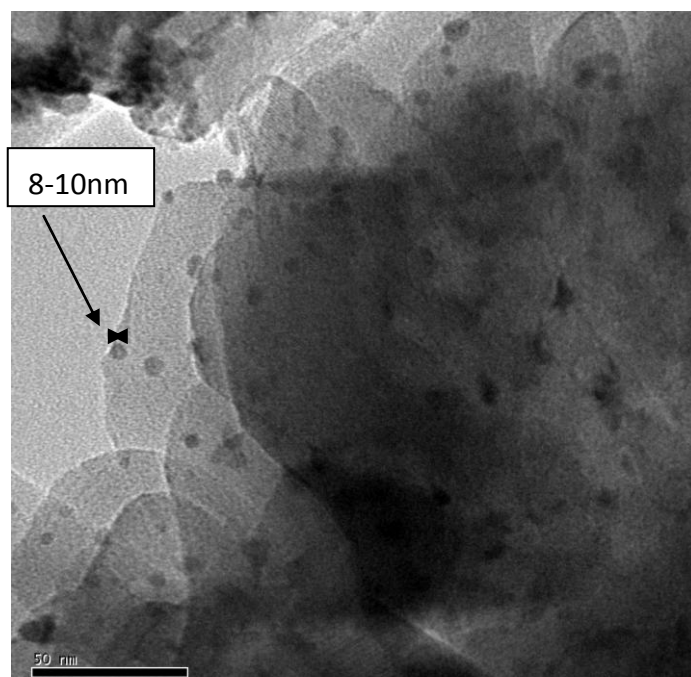
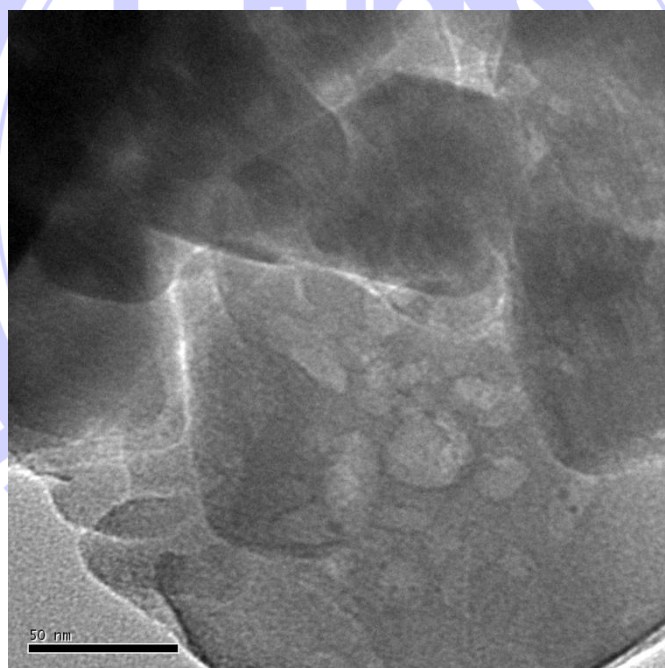


圖 4-3、Cu-Ce-ZSM-5(ion.)之 EDS 訊號圖譜





(a)



(b)

圖 4-4、TEM 照相圖

(a)Cu/Ce/ZSM-5(imp.) (b)Cu-Ce-ZSM-5(ion.)

#### 4.1.2 X 光粉末繞射分析(X-ray Powder Diffraction, XRPD)

X 光粉末繞射分析為目前普遍使用的晶型結構鑑定方式，由樣品之 XRPD 圖譜可以看出，在主繞射波峰  $2\theta$  值約在  $23^\circ$  發現訊號的產生，經由文獻的比對後發現為 ZSM-5 沸石的特徵波峰  $2\theta$  角度可能出現在  $22^\circ\sim 26^\circ$  之間，圖 4-5 為不同材料之 XRPD 圖譜，可在  $23^\circ$  左右發現主峰的位置，與文獻吻合(Woolery et al., 1997)。

而以 Cu 及 Ce 金屬負載於 ZSM-5 上，當金屬植入 ZSM-5 中，主峰的繞射強度會下降，由圖 4-5 可看出植入雙金屬之 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)及 Cu-Ce-ZSM-5(ion.)時，在  $23^\circ$  的  $\text{SiO}_2$  主峰明顯比單金屬為弱，推測由於金屬進入 ZSM-5 的結構中，破壞了原本結構的均勻度，使得結構上產生缺陷，而造成波峰繞射強度下降。

由 JCPDS 資料庫找出  $\text{CeO}_2$ (JCPDS Code : 34-0394)之主要特徵波峰分別在  $28.6^\circ$  (111)、 $33.1^\circ$  (200)、 $47.6^\circ$  (220)、 $56.3^\circ$  (311)與圖 4-5 之 XRD 圖譜中 Ce 所占的位置大致相同，由此可知負載於 ZSM-5 沸石上的氧化鈰屬於  $\text{CeO}_2$ ；而由 JCPDS 資料庫(JCPDS Code : 05-0661)及許多文獻(Muhamad et al., 2007；Ramaswamy et al., 2008)指出  $\text{CuO}$  之波峰典型出現的位置可能會落在約  $35.5^\circ$ 、 $38.7^\circ$ 、 $48.7^\circ$  及  $61.5^\circ$  處，在圖 4-5 看出利用雙金屬 Cu 及 Ce 製備出的樣品其訊號都較微弱，因此選擇這兩組進行放大分析，分別為圖 4-6 的 Cu-Ce-ZSM-5(ion.)及圖 4-7 的 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)，圖上標明 \* 號代表  $\text{CeO}_2$  的位置，而 + 號則為  $\text{CuO}$  的位置，結果顯示與 JCPDS 資料庫及文獻相符。

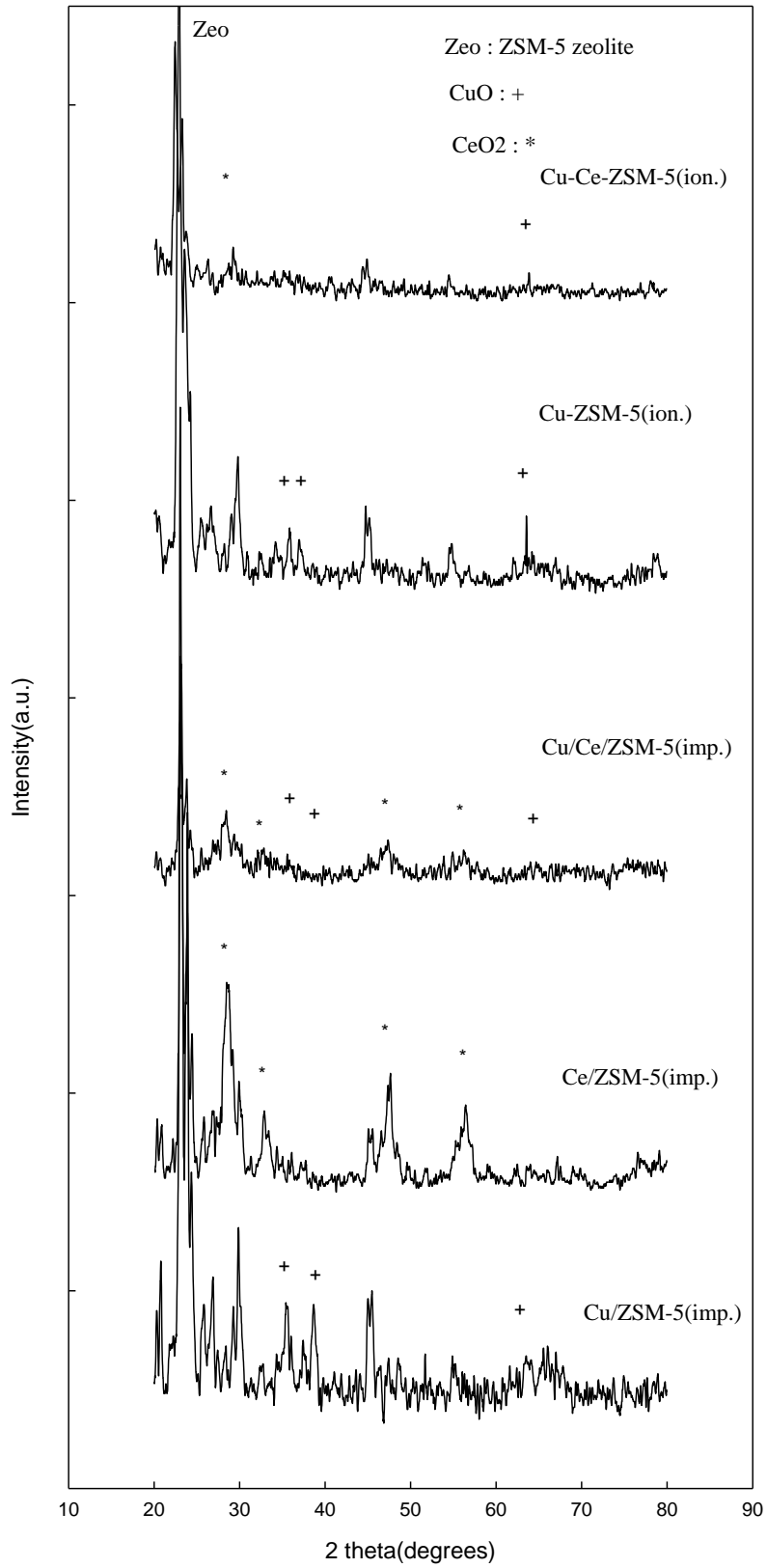


圖 4-5、不同材料之 XRPD 圖譜分析

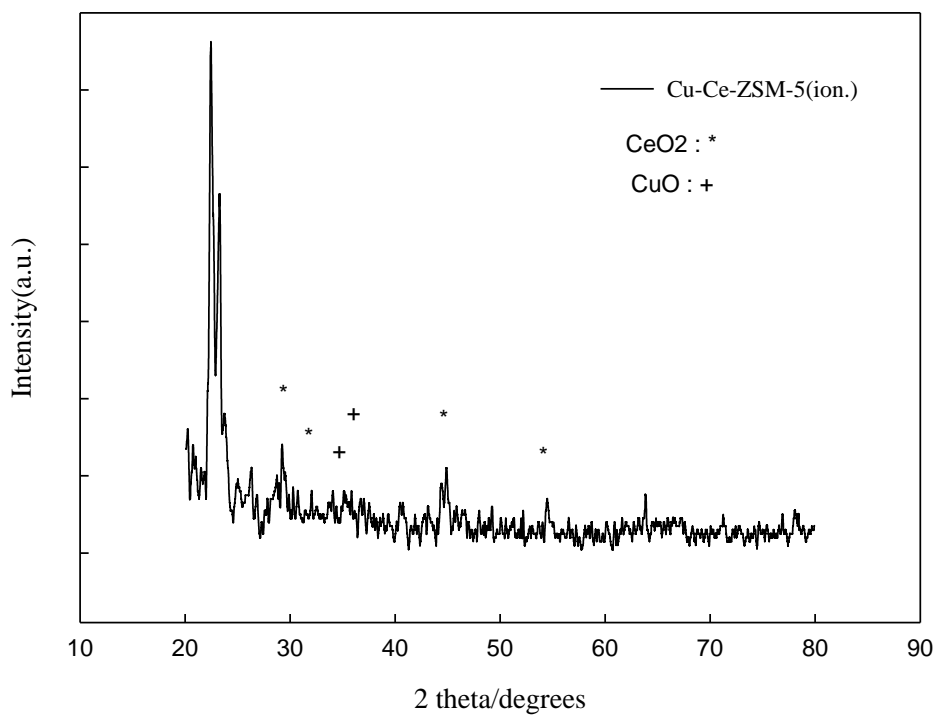


圖 4-6、Cu-Ce-ZSM-5(ion.)之 XRPD 圖譜

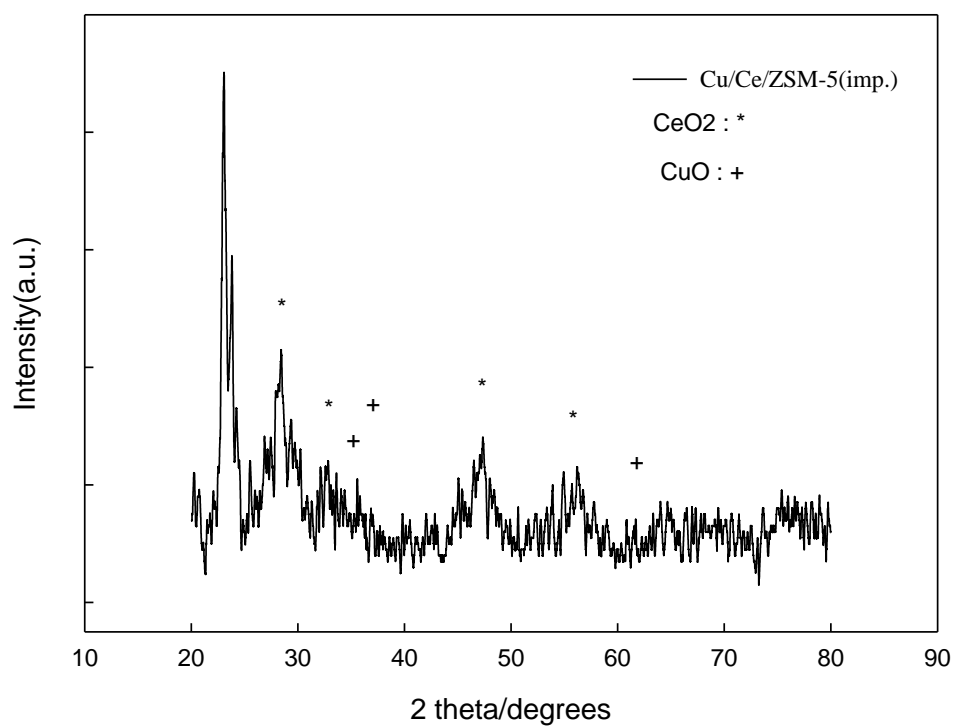


圖 4-7、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)之 XRPD 圖譜

### 4.1.3 比表面積、孔洞大小及體積分析(N<sub>2</sub> adsorption-desorption)

圖 4-8 為經由金屬改質及純的 H-ZSM-5 之氮氣等溫吸脫附曲線圖；由結果發現所有樣品在某一壓力範圍有劇烈上升的陡峭區，由於在此壓力範圍內有大量氮氣吸附在孔洞內並產生毛細現象，根據 IUPAC 之化學分類得知屬於第四型的氣體吸附型態，可用於估計吸附劑之比表面積和孔洞大小分布。

將比表面積、孔洞大小及體積整理於表 4-2，ZSM-5 沸石的比表面積為 404m<sup>2</sup>/g，而經由金屬改質後，比表面積均下降，其中以雙金屬的 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)比表面積為 316(m<sup>2</sup>/g)下降最多，推測原因為金屬氧化物均勻分布阻塞孔洞，使比表面積下降，經由離子交換法製備的材料其比表面積與改值前比較差異較小，而經由含浸法披覆金屬其差異較大，推測可能是金屬前驅物沒有很均勻地進入材料結構中或在外生成了氧化物阻塞孔洞，導致比表面積下降。而由圖 4-9 可以看出其孔徑大小之分布，由於實驗之 BET 儀器最低測到孔徑約 2nm 左右，因此無法測得 ZSM-5 沸石之微孔徑，但有部分孔洞體積落於約 3.84 到 3.9nm，如表 4-2 中之 D<sub>p</sub> 表示中孔洞的孔洞大小，因此得知材料屬於部分中孔與部分微孔的結構，此與文獻吻合(Wang et al., 2007; Song et al., 2009；李文智，2006)。

藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)分析，由圖 4.1 節之圖 4-4 可得到證實，當使用濕式含浸法製備材料時，可以看出金屬顆粒散布在表面；而使用離子交換法製備，則看不到任何顆粒，表示金屬顆粒植入材料中，而無法由 TEM 圖上看出，而 BET 結果表示離子交換法製備比表面積大致維持與改值前相差不大，表示金屬粒子植入 ZSM-5 結構中。



表 4-2、觸媒材料比表面積、孔洞大小與體積

	$S_{BET}(m^2/g)$	Pore volume( $cm^3/g$ )	$D_p, BJH(nm)$ (中孔洞)
H-ZSM-5	404	0.24	3.84
Cu/ZSM-5(imp.)(Cu5.77%)	355	0.22	3.86
Ce/ZSM-5(imp.)(Ce11.5%)	360	0.26	3.9
Cu/Ce/ZSM-5(imp.) (Cu4.73%Ce10.5%)	316	0.19	3.9
Cu-ZSM-5(ion.)(Cu0.62%)	403	0.25	3.85
Cu-Ce-ZSM-5(ion.) (Cu0.62%Ce0.1%)	378	0.26	3.86

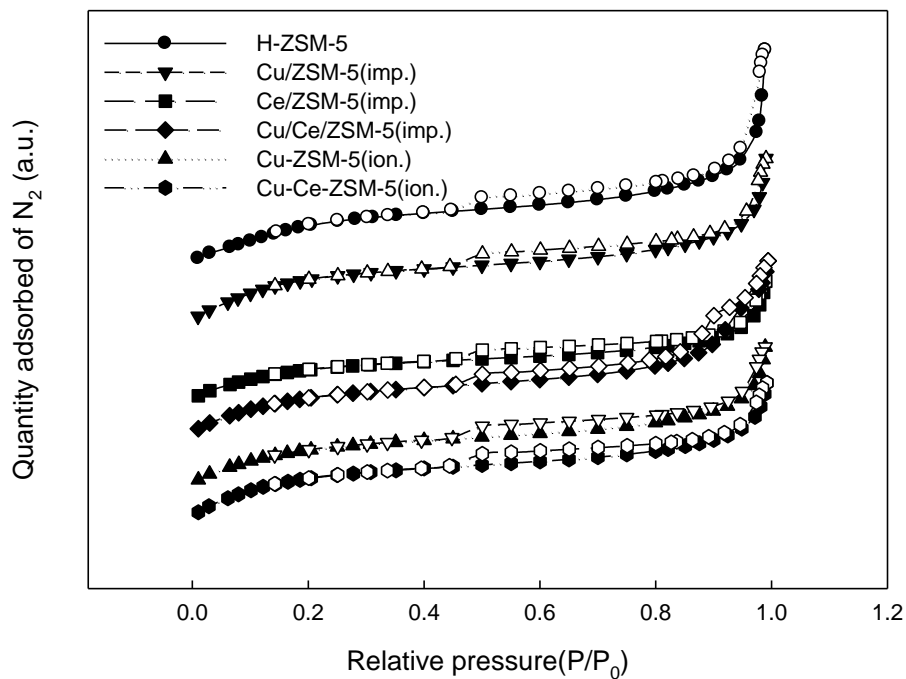


圖 4-8、氮氣吸脫附等溫曲線

(實心為吸附、空心曲線為脫附)

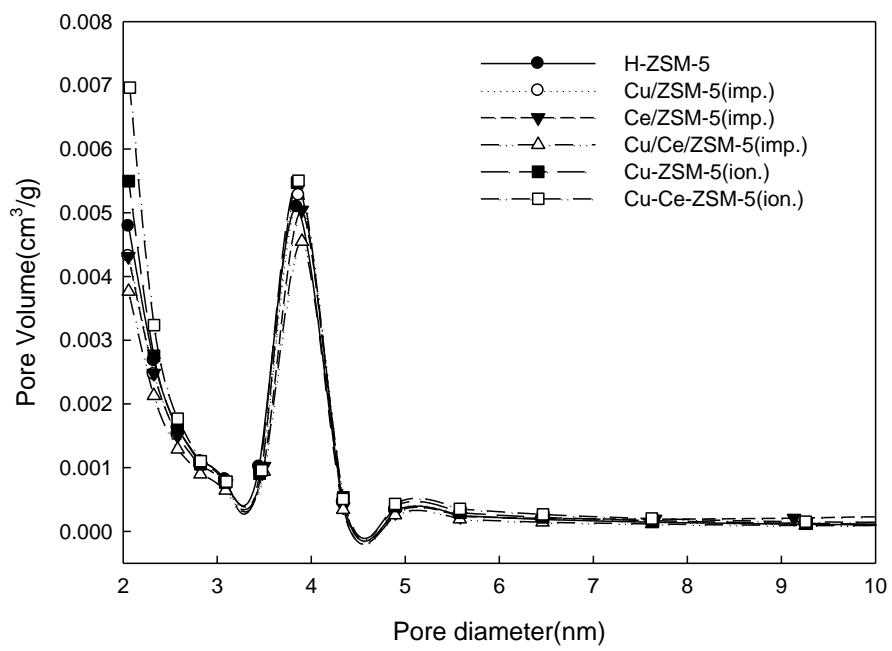


圖 4-9、觸媒之孔徑大小分布情形

#### 4.1.4 紫外光/可見光分光光譜儀分析(UV-vis spectroscopy)

圖 4-10 及圖 4-11 分別為不同製備方法及不同金屬之 UV-Vis 吸收光譜。由圖 4-10 看出，純的 H-ZSM-5 無明顯的吸收波峰，代表其對光源無反應性；而由圖 4-10 及 4-11 得知當將銅及鈾金屬改質到材料上時，都有明顯的吸收訊號，表示金屬成功進到 ZSM-5 結構中或均勻分散在其表面。

對於 Cu 而言，有文獻(Feng and Hall, 1997；Gomes et al., 2005)指出當吸收光波長在 210 到 260nm 之間有一電子傳遞現象( $O \rightarrow Cu^{2+}$ )，單獨  $Cu^{2+}$  離子被周圍 O 原子包圍，由圖 4-10 及 4-11 發現有一較微小的吸收峰與文獻吻合；對於 Ce 而言，有文獻指出(Laha et al., 2003)當波長範圍落在 300 或 400nm 左右為兩種不同型態的配位數，當波長出現在 300nm 時為四配位的  $Ce^{4+}$ ；當波長為 400nm 時則為六配位的  $Ce^{4+}$ 。另有文獻(Dai et al., 2007；Bensalem, et al., 1992)說明當 Ce 金屬在 UV-Vis 光譜儀之吸收波峰在 265nm 左右，為 O 到  $Ce^{3+}$  的電子轉移現象；而當吸收波峰為 300nm 時，則為 O 到  $Ce^{4+}$  的電子轉移。Yuliati et al.(2005)亦指出  $CeO_2$  具有半導體之特性，在 UV-vis 光譜儀上低於 420nm 處可以發現其吸收波峰。由圖 4-11 結果發現，含有鈾的樣品在波長為 300nm 處出現波峰，表示其為四配位的  $Ce^{4+}$ 。

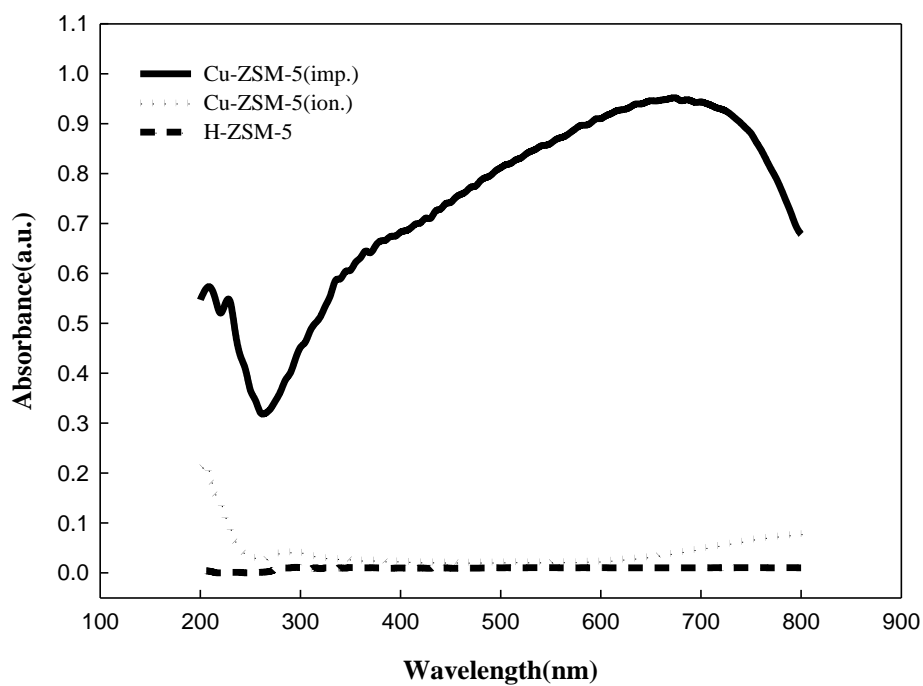


圖 4-10、不同製備方法所得吸附型觸媒之 UV-vis 吸收光譜

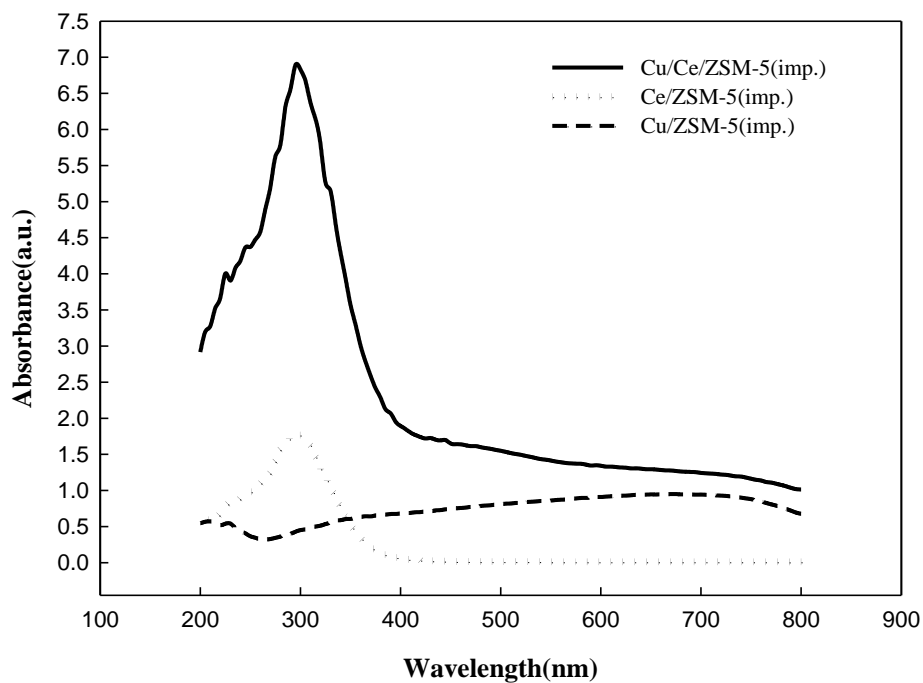


圖 4-11、不同改質金屬所得吸附型觸媒之 UV-vis 吸收光譜

#### 4.1.5 感應耦合電漿原子發射光譜分析(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)

表 4-3 為 ZSM-5 分別以濕式含浸法及離子交換法披覆金屬銅及銻於 ZSM-5 沸石上以 ICP-AES 金屬元素分析之結果。由分析結果可看出當經由離子交換法及濕式含浸法改質後，其 ZSM-5 之主要元素為 Si，矽原子與鋁原子在不同金屬及不同製備方式下可能會有不同的含量，而 Si/Al 比大致上在 24~27 之間，而 Cu 及 Ce 金屬含浸法相較於離子交換法明顯金屬含量較多，原因為離子交換法中的抽氣過濾可能會洗去過多的金屬離子而造成金屬含量較少，此外 ICP 儀器本身誤差範圍約在 3%，另外考慮在進行分析時需加酸消化，有些元素可能無法完全溶解。

表 4-3、以 ICP 分析所得之觸媒金屬含量成分分析

樣品名稱	Al(%)	Si(%)	Cu(%)	Ce(%)	Si/Al 比
H-ZSM-5	1.31	35.92	-	-	26
Cu/Ce/ZSM-5(imp.)	1.09	30.48	4.73	10.5	27
Ce/ZSM-5(imp.)	1.2	32.97	-	11.5	27
Cu/ZSM-5(imp.)	1.41	35.39	5.77	-	24
Cu-Ce-ZSM-5(ion.)	1.33	37.51	0.62	0.08	27
Ce-ZSM-5(ion.)	1.3	36.84	-	0.1	27
Cu-ZSM-5(ion.)	1.4	38.98	0.62	-	27



#### 4.1.6 化學能譜分析(Electron Spectrometer Chemical Analysis, ESCA)

本研究利用 ESCA 分析材料表面元素之化學狀態，所使用的 X 光源為鋁靶，掃描後藉由 C 1s 進行校正。圖 4-12 及圖 4-13 為以含浸法及離子交換法製備觸媒之 ESCA 全元素掃描的結果，從圖譜上可以清楚看到 Si、Al、O 及 C 元素。因沸石 ZSM-5 之主體由 Si、Al、O 等元素組成，與 SEM-EDS 驗證其元素組成大致相同，在圖譜上都可發現其訊號，另外在 C 元素出現的部分，理由可能為吸附部分空氣中的有機物或是其進行實驗的背景為碳膠而在圖譜上發現 C 的訊號。

圖 4-13 為離子交換法製備的材料，在全元素圖譜上沒有發現 Cu 及 Ce 之訊號，推測由於大部分 Cu、Ce 植入 ZSM-5 骨架中或是其相對於 Si、Al 及 O 元素而言含量為較少的，由圖 4-4 之 TEM 圖譜發現，離子交換法無法偵測到 Cu 及 Ce，而從表 4-2 之金屬含量分析發現，離子交換法之金屬含量遠低於含浸法，由以上的原因可能造成 ESCA 元素掃描偵測不到 Cu 及 Ce 之存在。

圖 4-12 為進行 ESCA 之全元素掃描，希望單對 Cu 及 Ce 元素進行分析，故圖 4-14 及圖 4-15 為進行含浸法後，對於 Cu 及 Ce 進行局部掃描的結果。將觸媒進行 ESCA 分析，所得之 Cu(2p)的局部掃描光譜為顯示於圖 4-14，圖上顯示 Cu/ZSM-5(imp.)之  $2p_{1/2}$  及  $2p_{3/2}$  分裂波峰分別為 953.1 (eV)及 933 (eV)；Cu/Ce/ZSM-5(imp.)中之 Cu 其  $2p_{1/2}$  及  $2p_{3/2}$  分裂波峰分別為 953.6 (eV)及 933.6 (eV)，經一些文獻(Wu and Lee, 2004；M'Ramadj et al., 2007；Jeon et al., 2007)指出 Cu( $2p_{3/2}$ )不同型態之束縛能分別為金屬銅：932.4-932.6 (eV)；CuO 及 Cu<sub>2</sub>O：932.8-933.8 (eV)，另由文獻(Windawi, 1982；李文智, 2006)得知當 Cu( $2p_{3/2}$ )光譜之 BE peak 約出現在 933.1eV，代表的是 CuO，與我們

之結果對照大致相同，由圖 4-14 上可以看到，由此證明硝酸銅前驅物經鍛燒後是以氧化物形式存在。

圖 4-15 為 Ce(3d)的 ESCA 局部掃描圖譜，Ce/ZSM-5(imp.)之  $3d_{3/2}$  及  $3d_{5/2}$  分裂波峰分別為 898-903 (eV) 及 883-887 (eV)；Cu/Ce/ZSM-5(imp.)中的 Ce 其  $3d_{3/2}$  及  $3d_{5/2}$  分裂波峰分別為 898-903 (eV)及 883-887 (eV)，另一特徵波峰出現在 915-920 (eV)之間，對照文獻(Reddy et al., 2009；Carja et al., 2007；Korsvik et al., 2007)得知，Ce 分裂波峰之束縛能分別為  $3d_{5/2}$ ：880-895 (eV)及  $3d_{3/2}$ ：895-910 (eV)，且  $Ce^{4+}$  有一特徵波峰之束縛能為 916 (eV) (Korsvik et al., 2007)，以結果推論 Ce/ZSM-5(imp.)及 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)都是以  $CeO_2$  存在。



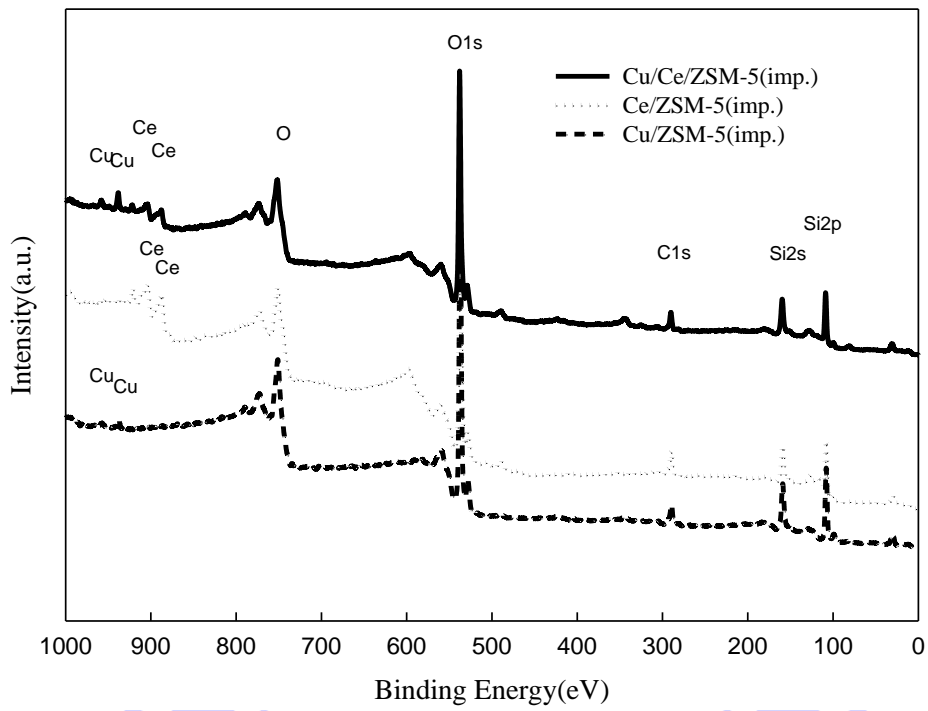


圖 4-12、含浸法之 ESCA 光譜圖

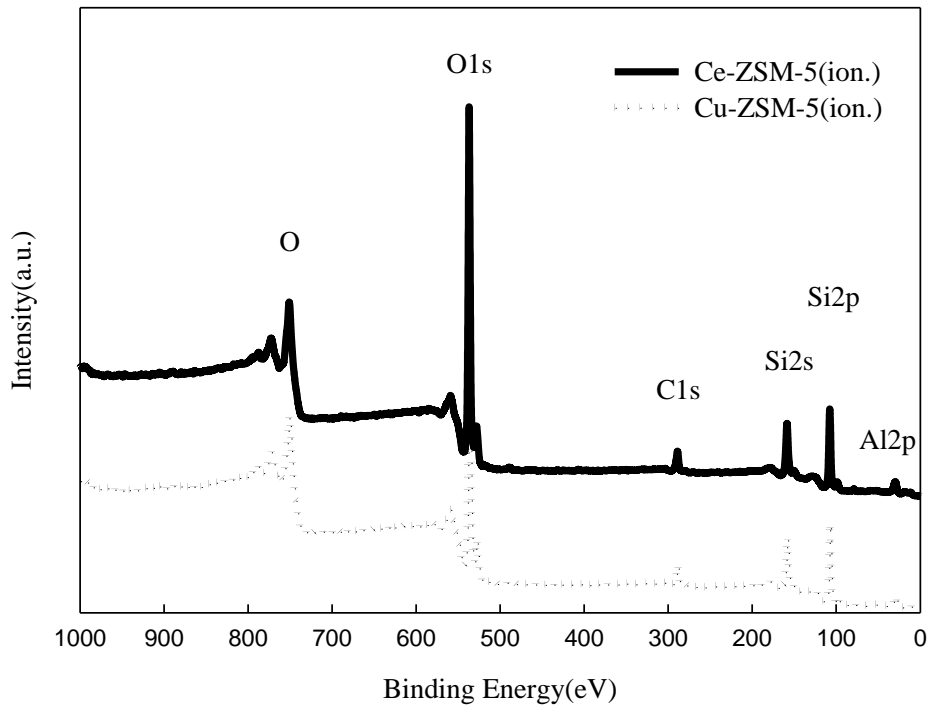


圖 4-13、離子交換法之 ESCA 光譜圖

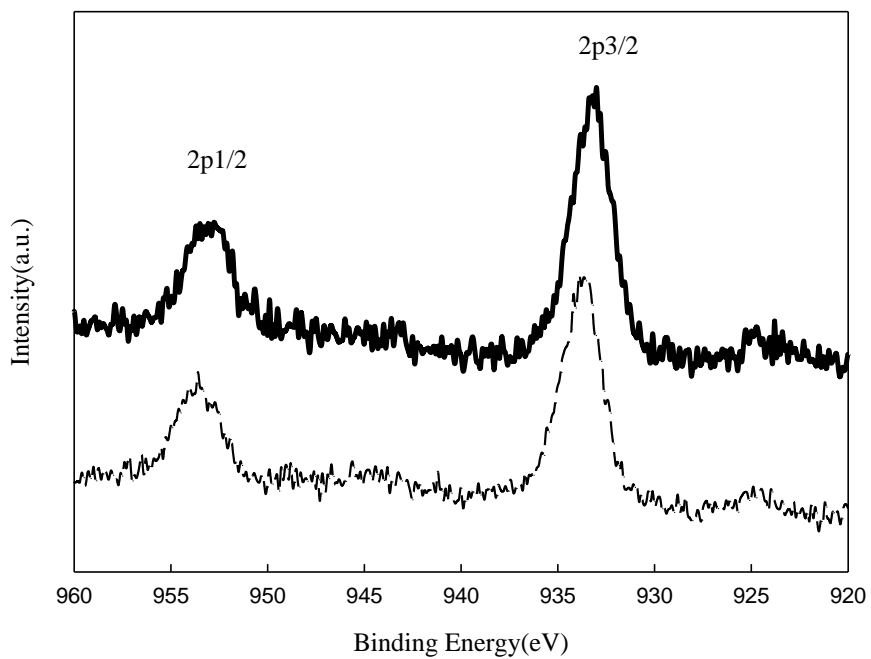


圖 4-14、(a)Cu/ZSM-5(imp.) (b)Cu/Ce/ZSM-5(imp.)之 Cu(2p)ESCA 圖

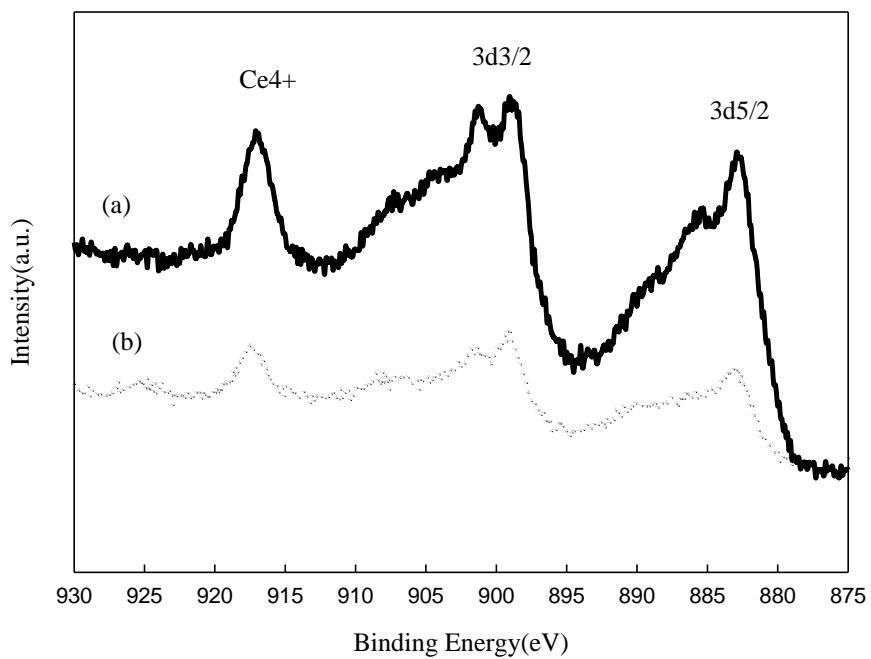


圖 4-15、(a)Ce/ZSM-5(imp.) (b)Cu/Ce/ZSM-5(imp.)之 Ce(3d)ESCA 圖

譜

## 4.2 尋找最佳吸附型觸媒實驗

### 4.2.1 觸媒種類與製備方法之影響

本研究進行丙酮催化實驗，進流丙酮濃度為  $500 \pm 10$  (ppm)，以 Cu 及 Ce 為改質金屬，而 H-ZSM-5 為擔體，利用濕式含浸及離子交換法進行觸媒催化實驗，在實驗前所使用的樣品需經由壓錠而呈現顆粒狀，以降低實驗壓損的影響。表 4-4 列出前驅物濃度與實際金屬含量之關係。

圖 4-16 是藉由不同製備方法的沸石對於丙酮(acetone) 在不同溫度下進行催化反應之小時平均值比較，各點為經由 1 小時所得之轉化率。在實驗進行時將空間速度  $150000(\text{h}^{-1})$ 、濃度 500(ppm)維持固定，只改變溫度(200-400°C)和觸媒種類用以比較其差別。由圖 4-16 可看出，經由兩次濕式含浸法的雙金屬觸媒 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)優於其他的樣品，在 350°C 時對丙酮的轉化率可到達 100%。由圖 4-4 之 TEM 圖看出金屬粒子分布廣泛；而由表 4-4 之 ICP 分析後發現含浸法之金屬含量皆高於離子交換法。另外可加以討論的是填裝的變動性，填充高度是否每次實驗都能維持相同，使空間速度能穩定，若是每次填充高度有所差異時，可能造成對於丙酮轉化率有所不同，需加以考量。

表 4-4、觸媒製備前驅物濃度與實際金屬含量之關係

樣品名稱	硝酸銅 (負載濃度)	Cu(%) (實際含量)	硝酸鈰 (負載濃度)	Ce(%) (實際含量)
Cu/Ce/ZSM-5(imp.)	0.25M	2.78	0.25M	4.82
Cu/Ce/ZSM-5(imp.)	0.5M	4.73	0.5M	10.5
Cu/Ce/ZSM-5(imp.)	0.75M	8.4	0.75M	15.1
Cu/Ce/ZSM-5(imp.)	1M	12.1	1M	20.92
Ce/ZSM-5(imp.)	-	-	0.5M	11.5
Cu/ZSM-5(imp.)	0.5M	5.77	-	-
Cu-Ce-ZSM-5(ion.)	0.5M	0.62	0.5M	0.08
Ce-ZSM-5(ion.)	-	-	0.5M	0.1
Cu-ZSM-5(ion.)	0.5M	0.62	-	-

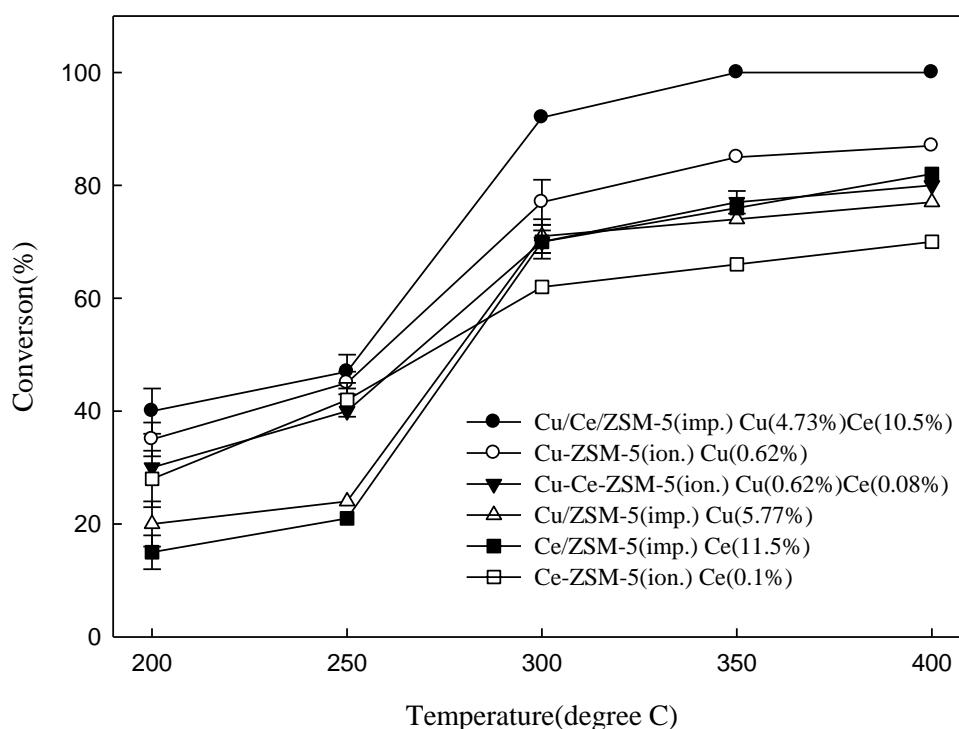


圖 4-16、觸媒材料於不同操作溫度下對丙酮轉化率的影響

(SV = 150000 h<sup>-1</sup>、conc. = 500ppm、t = 1hour)



#### 4.2.2 金屬含量對催化效果之影響

圖 4-17 為不同金屬含量之觸媒在操作時間為 1 小時之效率比較。在進行不同金屬改質之觸媒催化測試找出效果較佳的雙金屬吸附型觸媒 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)後，改變不同前驅物金屬含量來進行測試，以 H-ZSM-5 為擔體，金屬披覆進行改質，在進流濃度為 500ppm、空間速度約  $31000\text{h}^{-1}$  的情況下對丙酮進行效率之測試。由圖 4-17 研究結果顯示，效果最差的為銅含量 2.78% 及鈰含量 4.82%，顯示活性金屬量不足，而當銅及鈰金屬含量分別提升到 4.73% 及 10.5% 時，其效率有顯著的上升，最佳效率在  $350^{\circ}\text{C}$  即可達到 100%，但是當金屬含量逐漸提高時，效率卻變差。

推測原因可能是當使用濕式含浸法製備材料，在鍛燒的程序氧化物生成，產生了氧化銅及氧化鈰，過量的氧化銅及氧化鈰可能會有團聚現象(cluster)發生，使金屬顆粒於材料表面聚集，造成活性位址減少，因而不利於丙酮的去除，且造成材料的比表面積下降(Lin and Wang, 2000)，因此當金屬含量增加效率卻下降。

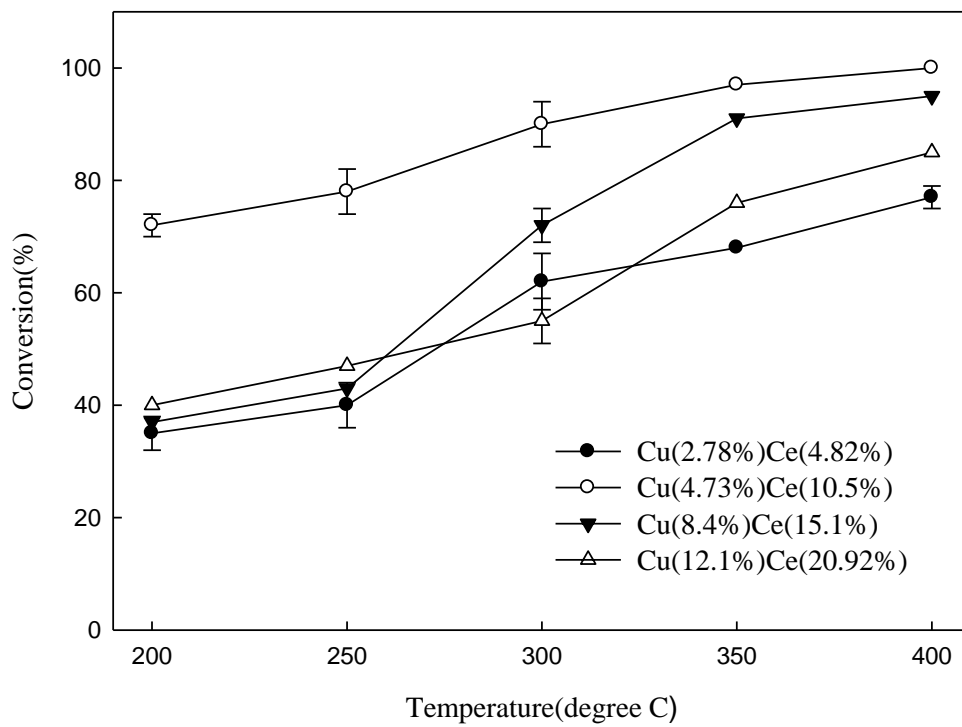


圖 4-17、不同金屬含量之 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)對丙酮去除效果  
( $t = 1\text{hour}$ 、 $SV = 31000\text{h}^{-1}$ 、 $\text{conc.} = 500\text{ppm}$ )

### 4.3 催化效率測試

#### 4.3.1 不同空間速度對丙酮轉化率之影響

經由不同金屬含量對丙酮之效率測試，選擇銅含量為 4.73% 及鈰金屬含量為 10.5% 之雙金屬觸媒 Cu/Ce/ZSM-5(imp.) 進行參數測試。圖 4-18 為不同空間速度在不同溫度下對丙酮轉化率的影響，實驗之操作時間為 1 小時，空間速度與氣體停留時間成反比。而氣體的進流濃度保持為 500ppm，由圖 4-18 可看出，在實驗的操作條件內，轉化率隨空間流速的增加，而呈現下降的趨勢。而溫度在 200°C 時，在空間速度約為 15000h<sup>-1</sup> 時，其轉化率為 100%。

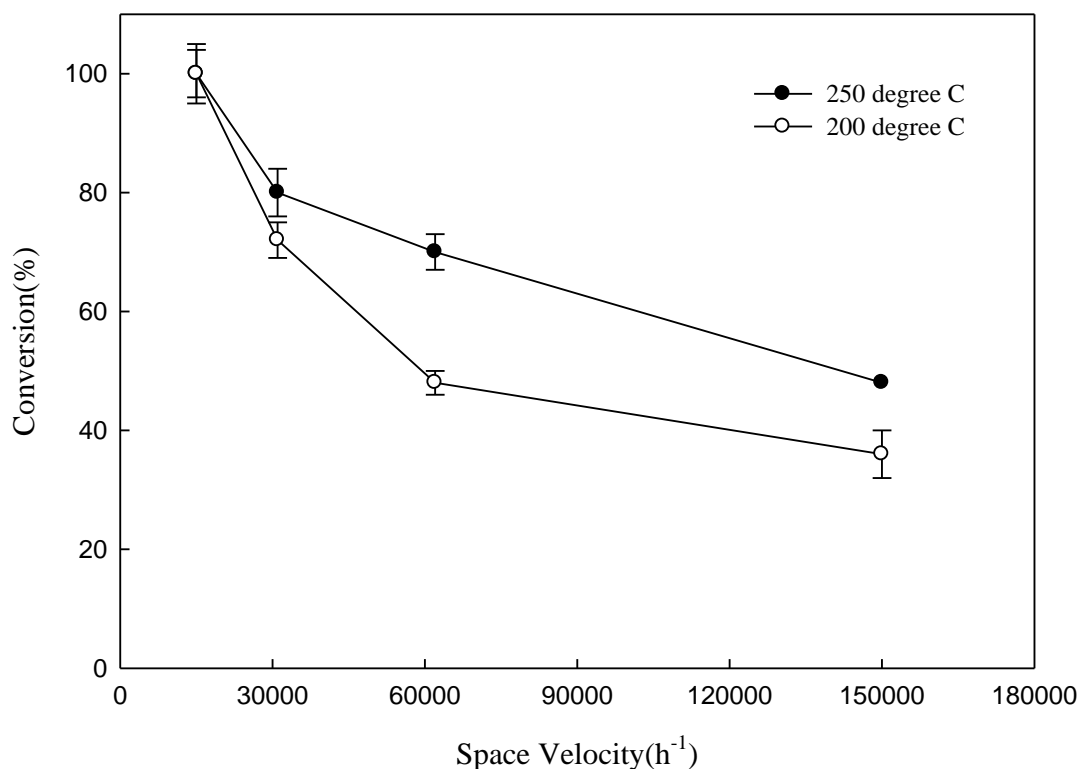


圖 4-18、空間速度對 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)觸媒之丙酮轉化率影響

(Conc. = 500ppm、t = 1hour)

### 4.3.2 不同進流濃度對丙酮轉化率之影響

圖 4-19 為不同進流濃度在不同溫度下對丙酮轉化率的影響，各點皆為在操作時間為 1 小時下之效率比較，空間速度為  $15000\text{h}^{-1}$ 。由圖 4-19 可看出在溫度為  $300^\circ\text{C}$  時均能將轉化率維持在 95% 以上，在 500ppm 之較低濃度時只要溫度為  $200^\circ\text{C}$  就可維持很好的觸媒催化效果；但在高濃度約 2000ppm 時其效率只能降到約 40%，明顯隨著濃度的上升，轉化率隨之明顯下降，進流濃度越高下降越多。

當進行催化反應時，所使用的觸媒會由原本的灰色漸漸地變黑，進流濃度越高時，這種情況越明顯，且其變色的面積與丙酮的處理效率呈相反，推測原因可能是有較多的丙酮分子存在時，觸媒本身遭受焦炭毒化導致孔洞阻塞，而使得轉化率下降。

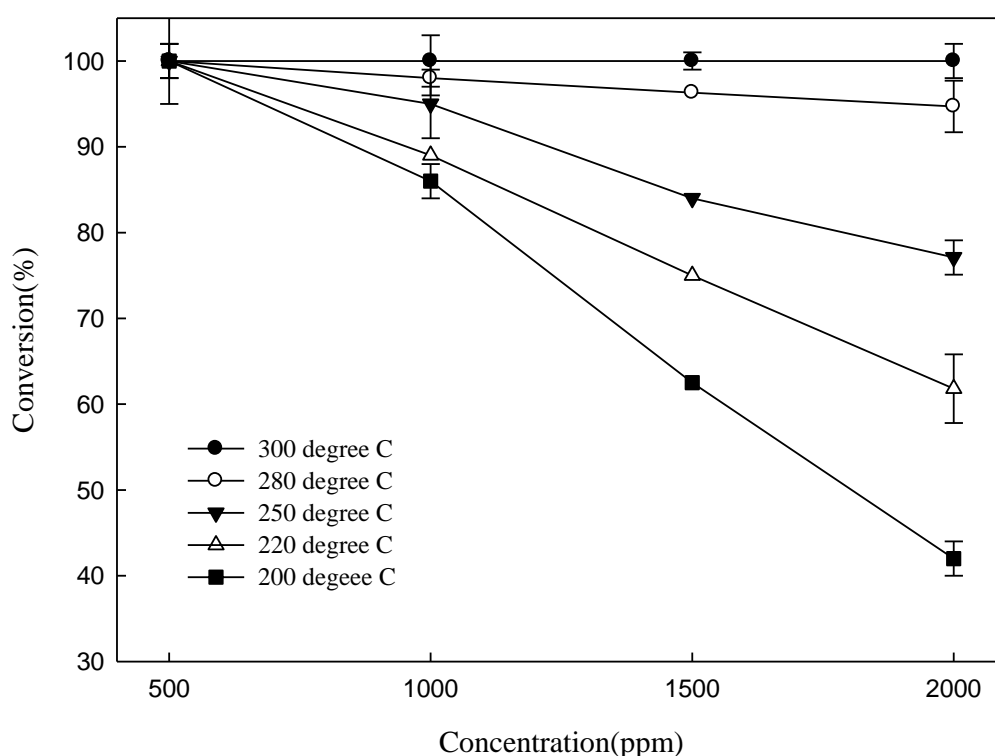


圖 4-19、進流濃度對 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)觸媒之丙酮轉化率影響  
( $\text{SV} = 15000\text{h}^{-1}$ 、 $t = 1\text{hour}$ )

### 4.3.3 不同反應溫度對丙酮轉化率之影響

圖 4-20 為對不同溫度(200-300°C)進行催化實驗的比較，對於不同濃度(500-2000ppm)進行效率的測試，在 2000ppm 之較高濃度時，280°C 之觸媒催化溫度可使效率達到約 95%；而在空間速度為 15000 h<sup>-1</sup>、進流濃度為 500ppm、溫度為 200°C 的情況下，對於丙酮之處理效果可達 100%。

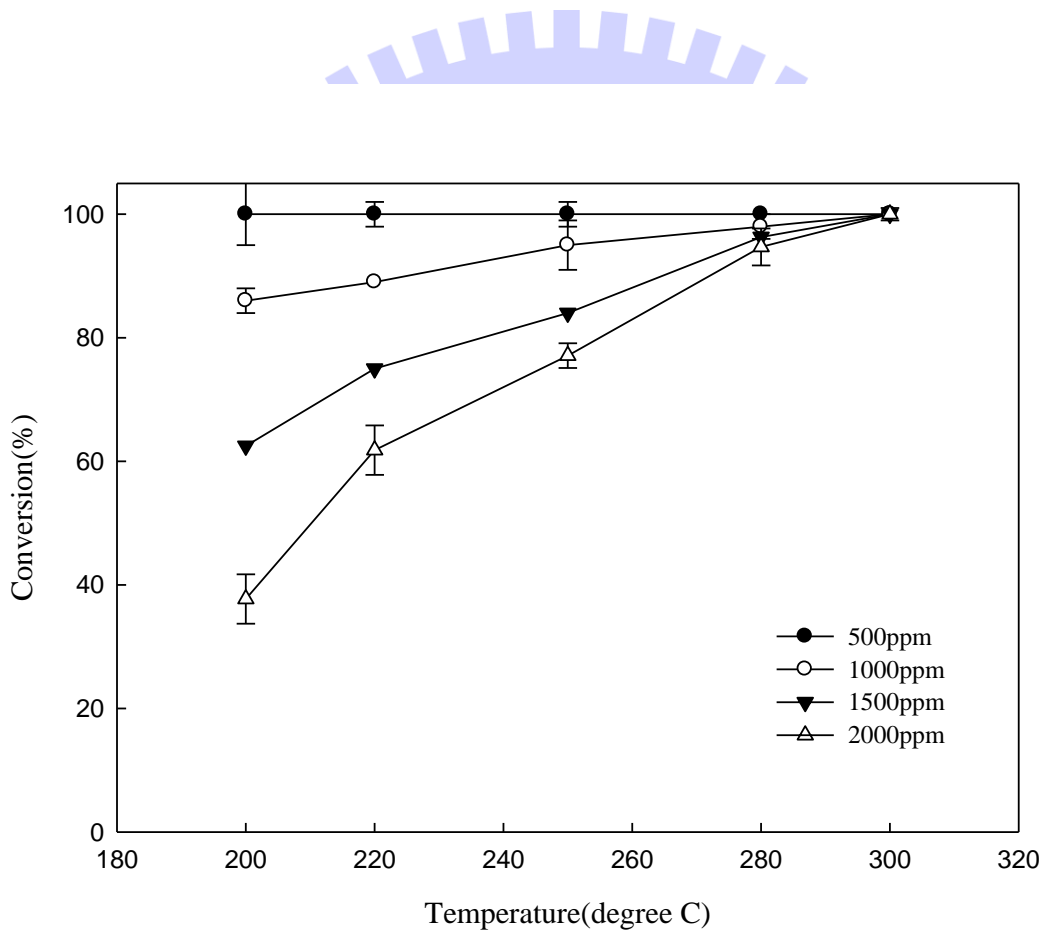


圖 4-20、反應溫度對 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)觸媒之丙酮轉化率影響  
(SV = 15000h<sup>-1</sup>、t = 1hour)

#### 4.3.4 長效連續測試(Endurance test)

圖 4-21 為本研究之長效測試與文獻(Hu et al., 2009)比較之結果，在溫度為 260°C、濃度為 1000ppm、GHSV=15000h<sup>-1</sup> 的相同條件下與文獻之結果進行測試比較，Hu et al.(2009)使用焚化法(Combustion method)進行材料製備，形成雙金屬 Cu 及 Ce 之氧化物，並進行 36 小時的長時間催化反應，由 Hu et al.(2009)文獻結果發現，其所使用之觸媒在前 12 小時還能維持在 95% 以上之效率，但到 30 小時之後，對於丙酮的處理效果急速下降，實驗進行到 36 小時只剩下約 67% 左右，推測原因可能是觸媒經由 36 小時後，其觸媒活性急劇地衰退，其經由 XRD 的偵測後發現，氧化銅的訊號增加而經由 XRD 圖譜上發現明顯的波峰，形成燒結現象(Sintering)使活性喪失。

本研究所使用之觸媒 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)觸媒催化效果在同樣測試條件下，在一開始可達到 100% 轉化率，但接下來丙酮轉化率隨時間的增加而略微降低，但轉化率大致上可穩定維持在 96% 左右，即使經由 36 小時後仍沒有明顯的下降，由此可知本研究所使用之觸媒穩定性較文獻高。

另外再進行較低溫度(200°C)與較低濃度(500ppm)、GHSV 維持在 15000h<sup>-1</sup> 的條件下之 15 小時長效測試，發現在一開始可維持 100% 之丙酮轉化效率，之後轉化率逐漸下降，在 15 小時後下降到約 70%，而觀察長效測試後觸媒的顏色也比原本觸媒的深灰色更黑，推測原因可能是未完全反應之有機分子焦碳化阻塞材料孔洞造成轉化率下降。將劣化觸媒進行 XRD 圖譜分析，結果如圖 4-22。將實驗前之圖譜與實驗後之圖譜相比，發現 CuO 之含量增加，與文獻(Hu et al., 2009)對照，推測經由長效測試後，確實因 CuO 聚集後，分布較不均勻，而易被 XRD 偵測到。



根據文獻(Spivey, 1987)指出，在較高溫度能迅速提供所需之能量給欲處理之污染物，使得附著在觸媒表面的 VOCs 進行催化反應，使得原本觸媒暫時失活(deactive)現象消失，因此催化效果可維持高且穩定；相反地，當使用較低的溫度時，占據於觸媒活性位置之 VOCs 反應速率較慢而使觸媒暫時失活現象明顯，造成觸媒衰退現象，因此 VOCs 轉化率經長效測試即逐漸下降。

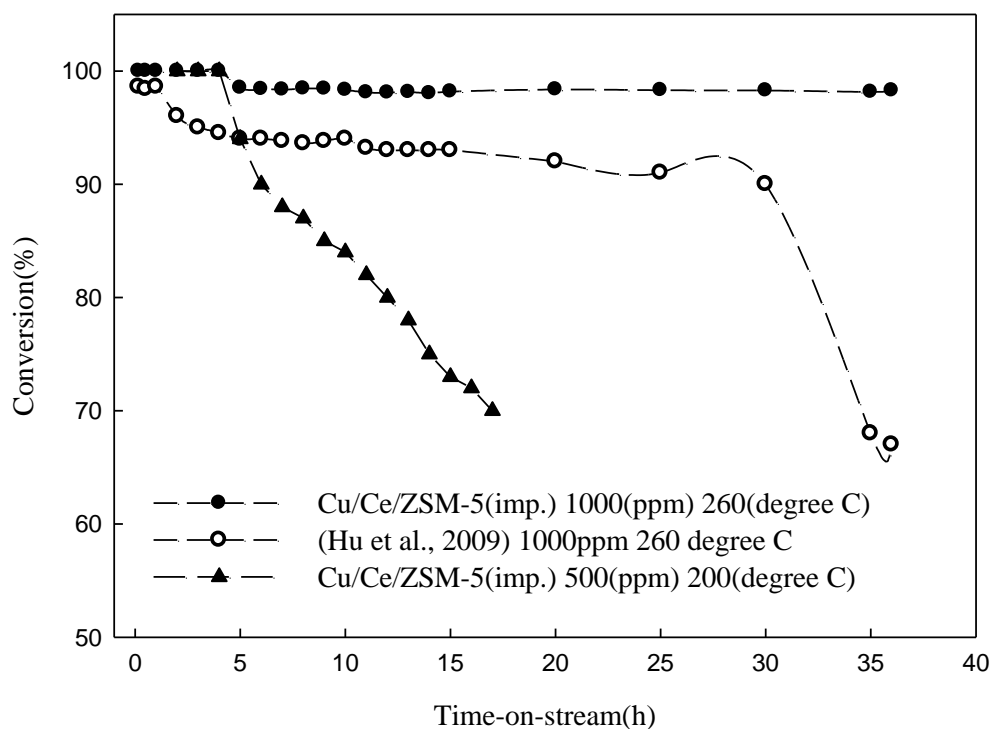


圖 4-21、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)觸媒長效性催化測試與 Hu et al.(2009)結

果比較(Hu et al.(2009)所使用之觸媒為 Cu/Ce 之雙金屬氧化物)

(SV=15000h<sup>-1</sup>)

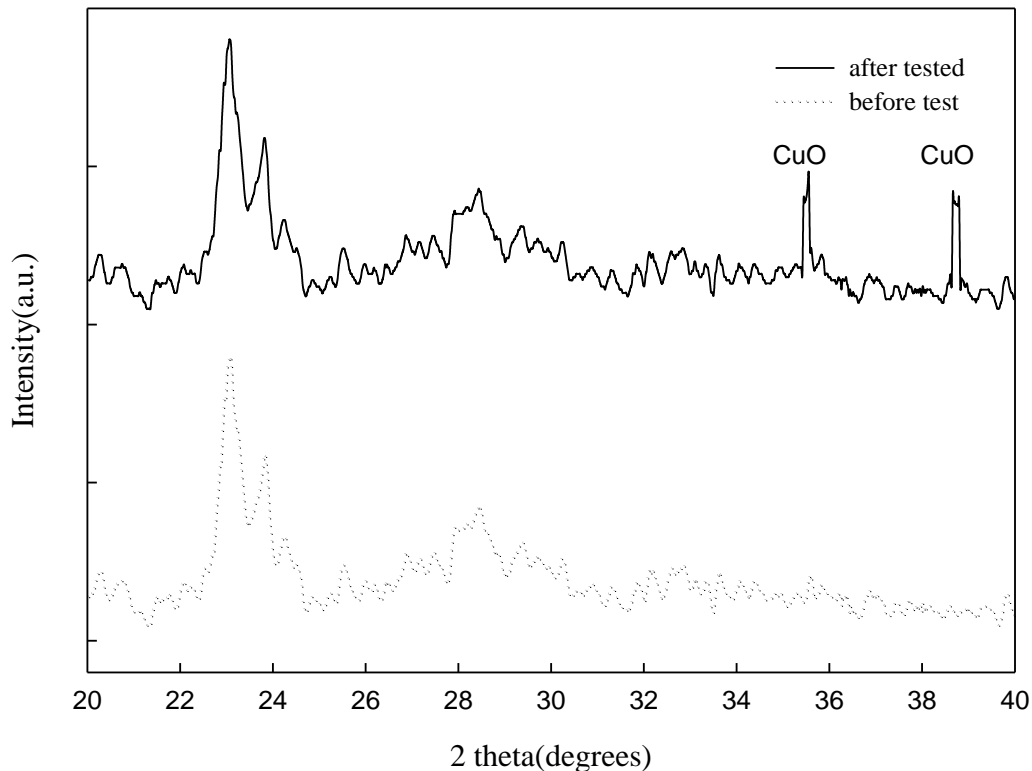


圖 4-22、XRD 圖譜(a) before test and (b) after test for 15h  
(SV = 15000h<sup>-1</sup>、conc. = 500ppm、temp. = 200°C)

#### 4.5 複合式吸脫附/觸媒催化系統

本系統為複合式吸脫附/觸媒催化的連續式反應，選擇雙金屬含浸法之 Cu/Ce/ZSM-5(imp.)作為吸附型觸媒進行連續吸脫附及催化反應，而反應首先在常溫約 25°C 吸附到飽和後，再經由 180°C 之脫附溫度進行脫附，接著再將脫附出來的丙酮氣體通入後端位於高溫爐內之觸媒催化系統，此高溫爐以 350°C 進行持續不斷地加熱，形成連續吸脫附與觸媒催化連續反應，如此反覆測試 5 次，進流的丙酮濃度保持在 500ppm，空間速度為 31000h<sup>-1</sup>。

圖 4-23 為在吸附實驗下反覆五次之吸附曲線，圖 4-24 則列出經由吸附曲線計算之飽和吸附量。由反覆吸附量曲線可以看出乾淨的材

料能吸附 110mg/g，而當經由五次複合式吸脫附/催化反應後，其吸附量到第五次下降至約 60mg/g，剩下約原本之 55%左右，但其吸附量下降只在第一次反覆時較顯著，在第 2~5 次時即逐漸趨緩。

圖 4-25 為脫附濃度隨時間之變化關係，所使用之濃縮比(吸附流量/脫附流量)為 5，即當吸附進流流量使用 500ccm 時，則脫附流量為 100ccm (GHSV 為  $6200\text{h}^{-1}$ )。以乾淨空氣通入管柱作為攜帶氣體，而利用高溫爐加熱到  $180^{\circ}\text{C}$  當作脫附溫度，脫附時間維持在 50 分鐘左右。由圖 4-25 看出脫附濃度之大小不易控制維持，利用手動抽針注入 GC 的方式可能造成誤差，由圖上看出脫附濃度下降迅速，只需幾分鐘濃度差距就會有所不同，以上的原因都可能造成實驗不精確。

圖 4-26 為催化反應之去除效率曲線，此處使用到兩組高溫爐，一組用於溫度為  $180^{\circ}\text{C}$  脫附，加熱速率為  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；一組用於同時對丙酮進行催化反應，再量測催化反應前後端之丙酮濃度變化，以得知其轉化率。由結果可知，儘管如前面圖 4-26 所示，丙酮脫附出來之濃度不易量測並控制，但整體來說還是能達到不錯的效果，其處理效果即使在瞬間進流濃度高達 20000ppm 以上時，仍可維持在 90% 以上之轉化率。

圖 4-27 為連續式吸脫附加入催化反應之丙酮濃度變化，其在  $25^{\circ}\text{C}$  下進行吸附，第一次吸附時間約 135min，在達到吸附飽和後，後以溫度  $180^{\circ}\text{C}$  進行脫附，脫附時間為 50min。本研究連續進行六次吸脫附，但由於是在吸附至飽和後才進行後續之脫附及催化，未來在實際應用時，不能做到吸附飽和才進行脫附，因此在未來實際應用時，吸附時間須縮短至約 10min，維持約 95% 以上之吸附效率，而連續式之脫附與催化時間則可縮短至 30min 左右，將整體一次連續反應之循環程序在 40min 之內，延長吸附型觸媒之壽命。

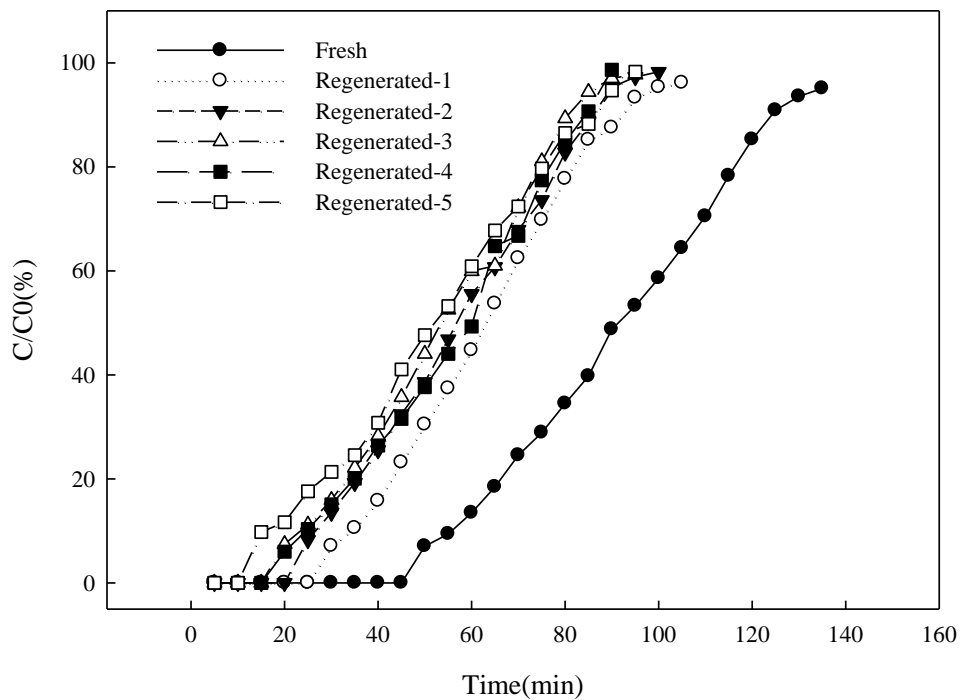


圖 4-23、Cu/Ce/ZSM-5(imp.) 吸附型觸媒於反覆吸附之貫穿曲線  
(Temp. = 25°C , Conc. = 500ppm)

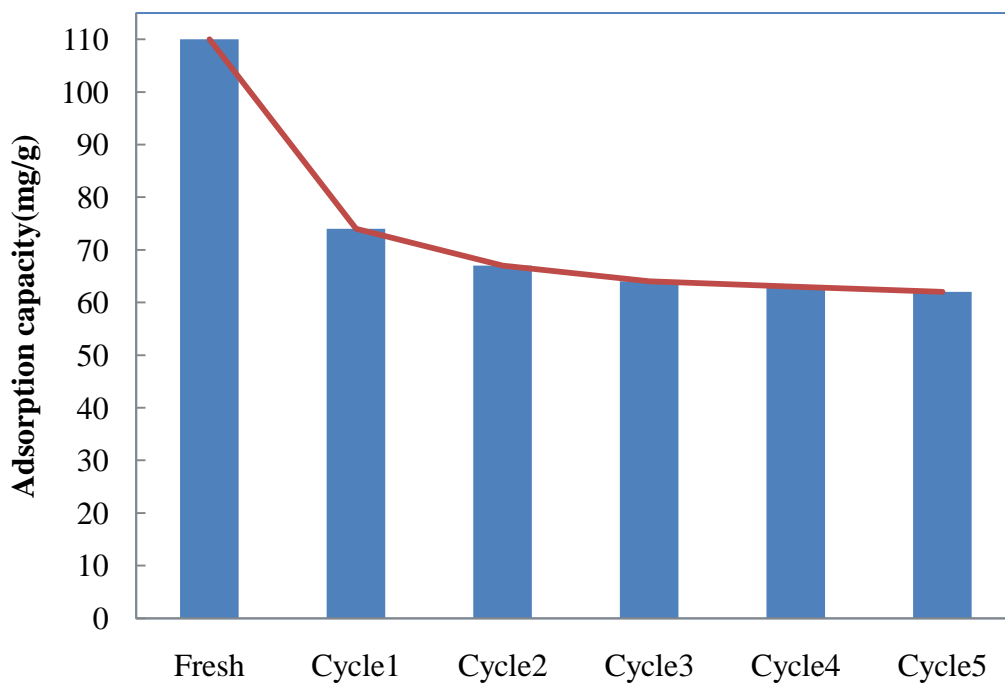


圖 4-24、Cu/Ce/ZSM-5(imp.) 吸附型觸媒循環測試飽和吸附量變化圖

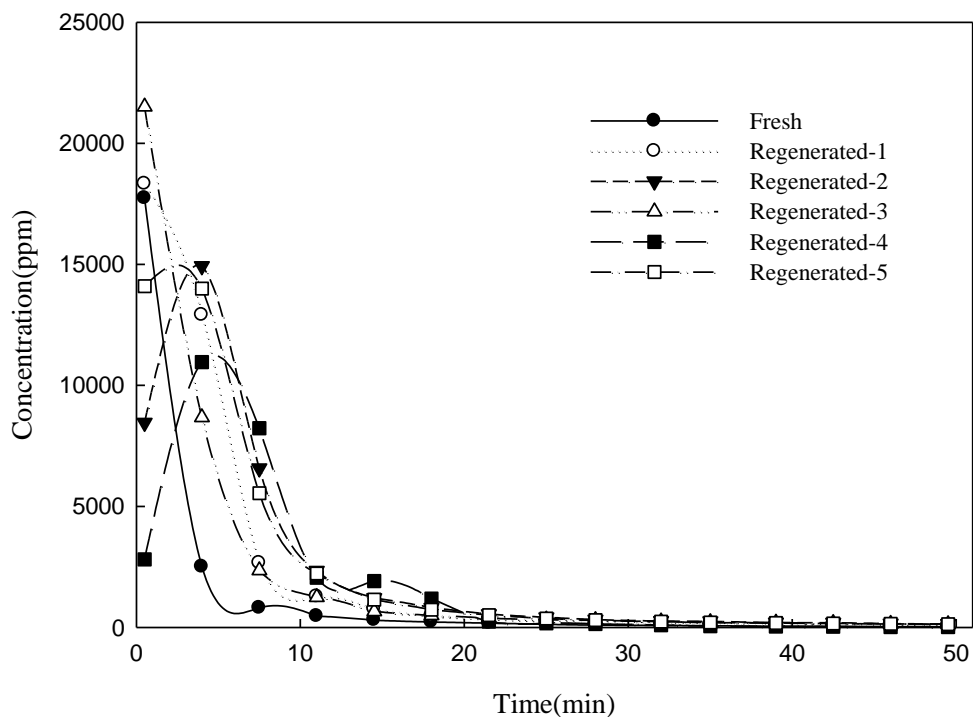


圖 4-25、Cu/Ce/ZSM-5(imp.) 吸附型觸媒脫附濃度隨脫附時間之變化  
曲線

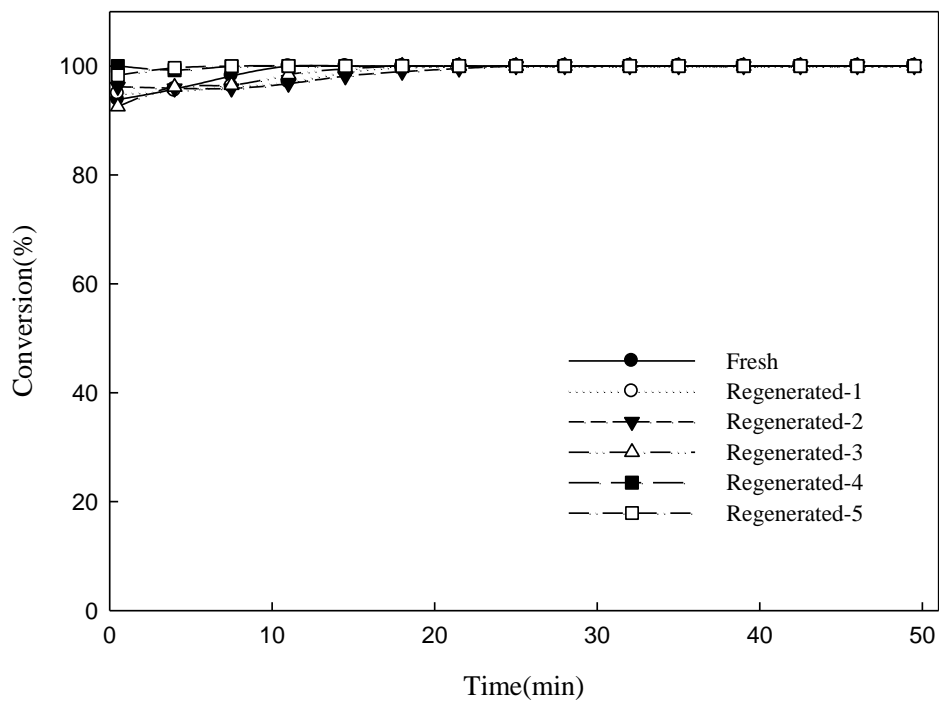


圖 4-26、Cu/Ce/ZSM-5(imp.) 吸附型觸媒催化反應之去除效率

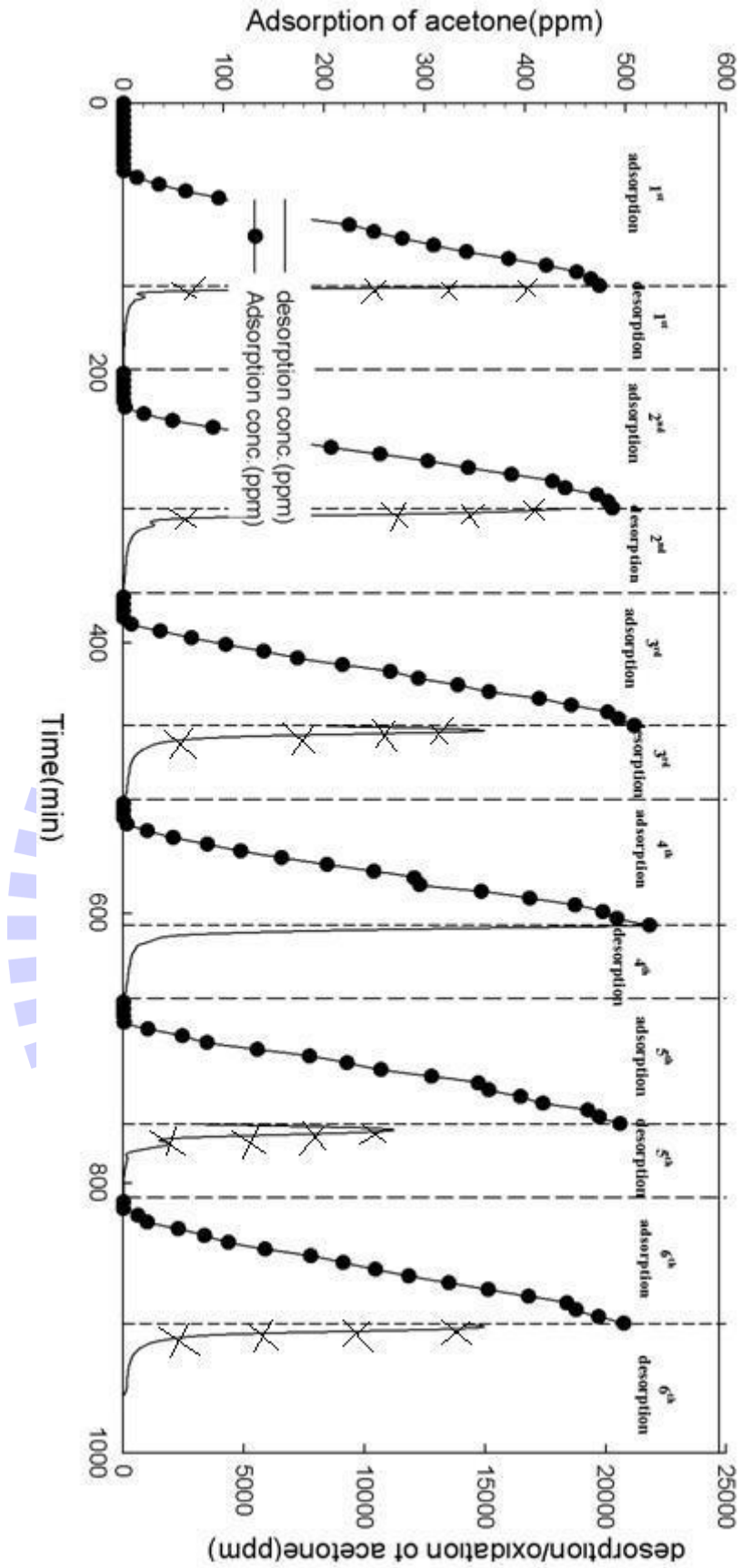


圖 4-27、Cu/Ce/ZSM-5(imp.)吸附型觸媒連續吸脫附之丙酮濃度關係



# 第五章、結論與建議

## 5.1 結論

本研究主要以負載金屬及不同製備方法，以吸脫附及觸媒催化進行對丙酮濃度的處理效率測試，並以 SEM、TEM、XRD、BET、UV-Vis 光譜、ICP 及 ESCA 光譜對吸附型觸媒進行各項鑑定，根據實驗得出之結論如下：

1. 研究金屬負載劑量，以含浸法改質披覆銅及銻金屬於擔體上時，負載量過少與負載量過多都會造成 VOCs 處理效果不佳，測試結果得知以銅含量為 4.73% 與銻含量為 10.5%，利用含浸法所得之 Cu/Ce/ZSM-5(imp.) 對於丙酮之處理效率可達到最佳效果。
2. 分別於不同溫度、不同空間速度、不同進流濃度之條件下進行測試，發現丙酮濃度在 500ppm、空間速度為  $15000\text{h}^{-1}$  的情況下，只要溫度在  $200^{\circ}\text{C}$ ，觸媒配方為銅含量為 4.73% 與銻含量為 10.5% 之 Cu/Ce/ZSM-5(imp.) 觸媒對於丙酮能達到 100% 之轉化率，但其長效試驗結果顯示可能造成觸媒逐漸劣化之現象，經由 XRD 的觀察得知其可能因 CuO 聚集而造成孔洞阻塞，導致觸媒活性位置減少，而使得對於丙酮處理效果下降隨著時間的增加而下降。
3. 在與文獻(Hu et al., 2009) 同樣測試條件 ( $260^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\text{ppm}$ 、 $15000\text{h}^{-1}$ ) 下，本研究所使用之 Cu/Ce/ZSM-5(imp.) 觸媒可以在 36 小時後，仍可維持 96% 以上之丙酮轉化率，相較於文獻使用 Cu/Ce 之雙金屬但不同製備方法之觸媒在 30 小時以後即顯著劣化，本研究所製備之觸媒有較佳之穩定性。
4. 在吸脫附接觸媒催化之連續式反應結果發現，在 5 次反覆吸脫附下之飽和吸附量，僅第一次與第二次之飽和吸附量差異較大，後續雖然吸附量仍逐漸下降，但能維持一定之吸附效果，而其經由

脫附及 350°C 之催化反應後，各次循環實驗結果顯示即使在 20000ppm 以上之丙酮瞬間濃度下，仍可維持在 90% 以上之轉化效率。

## 5.2 建議

1. 本研究所使用之擔體為以商用的沸石 ZSM-5 加以金屬改質，使用雙金屬 Cu 及 Ce 負載於其上當作實驗測試之吸附型觸媒，然由許多文獻中得知使用 Mn 及 Cs 等金屬對於處理 VOCs 亦有不錯的效果，而中孔洞吸附材因為比表面積高以及孔洞均勻化等優點，亦逐漸受到重視。未來可使用比表面積較大的中孔洞 MCM-41 及 MSP 等材料進行改良，或使用其他經濟性及反應性都較佳的過渡金屬進行測試，以獲致更完整之資訊。
2. 本研究目前是選用丙酮作為污染物之處理物種，但高科技廠製程所排放之污染物亦可能含有其他種類(如異丙醇等)，並可能同時排放多種污染物，彼此之間產生協同或競爭效應，未來可加以討論多種污染物之處理效果。
3. 本研究受限於時間因而未探討濕度或氧氣濃度之影響，但實際上水氣或氧氣可能會影響到污染物之處理效果，另外對於銅及鈾雙金屬之間的交互作用未能深入了解，建議未來可加以探討。
4. 目前進行連續式吸脫附接催化反應時，在於吸附到飽合後才進行後續之脫附接催化，而於未來探討時，可將吸附時間縮短至約 10min，使其維持較佳的吸附效率，後續的脫附接催化反應時間也能下降到約 30min，使連續式反應整體循環一次約 40min，較符合實場上的要求。

## 第六章、參考文獻

- Argauer, R. J., and Landolt, G. R., "Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same" , U.S. Pat. 3,702,889, 1972
- Atwood, G. A., Greene, H. L., Chintawar, P., Rachapudi, R., Ramachandran, B., Vogel, C. A., "Trichloroethylene sorption and oxidation using a dual function sorbent/catalyst in a falling furnace reactor" , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 18, 51-61, 1998
- Baek, S. W., Kim, J. R., Ihm, S. K., "Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites" , *Catalysis Today*, Vol. 93-95, 575-581, 2004
- Bartholomew, C. H., "Mechanisms of catalyst deactivation" , *Applied Catalysis A: General*, Vol. 212 17-60, 2001
- Benenek, S. ,E. Fedorynska, and P. Winiarek, "Investigation of the Acidity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts" , *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 51, 189-195, 1993
- Bensalem, A., Muller, J.C., and Bozon-Verduraz, F., "From Bulk CeO<sub>2</sub> to Supported Cerium-Oxygen Clusters : A Diffuse Reflectance Approach" , *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 88, 153-154, 1992
- Breck, D.W., "Zeolite molecular sieves" ,Wiley, New York, 1974
- Calleja, G., Pau, J., and Calles, J. A., "Pure and Multicomponent Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide, Ethylene and Propane on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios" , *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 43, 994-1003, 1998

- Carja, G., Kameshima, Y., Okada, K., Madhusoodana, C.D.,  
“Mn-Ce/ZSM-5 as a new superior catalyst for NO reduction with  
NH<sub>3</sub>” , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 73, 60-64, 2007
- Chang, F. T., Lin, Y. C., Bai, H., and Pei, B. S., ”Adsorption and  
Desorption Characteristics of the Semiconductor Volatile Organic  
Compounds on the Thermal Swing Honeycomb Zeolite Concentrator” ,  
*Journal of Air & Waste Management Association* ,Vol. 53, 1384-1390,  
2003
- Chiang, Y. C., Chiang, P. C., Huang, C. P., “Effects of pore structure and  
temperature on VOC adsorption on activated carbon” , *Carbon*, Vol. 39,  
523-534, 2001
- Chintawar, P. S., Greene, H. L., “Adsorption and catalytic destruction of  
trichloroethylene in hydrophobic zeolites” , *Applied Catalysis B:  
Environmental*, Vol. 14, 37-47, 1997
- Chintawar, P. S., Greene, H. L., “Decomposition characteristics of  
chloroated ethylenes on metal loaded zeolite Y and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” , *Applied  
Catalysis B: Environmental*, Vol. 13, 81-92. 1997
- Chu, H., Lee, W. T., “The effect of sulfur poisoning of disulfide on the  
catalytic incineration over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst” , *The Science of Total  
Environment*, Vol. 209, 217-224, 1998
- Clause, B., Garrot, B., Cornier, C., Paulin, C., Simonnot-Grange, M.H.  
and Boutros, F., “ Adsorption of chlorinated volatile organic  
compounds hydrophobic faujasite- correlation between the  
thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air  
clraning ” , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 25,

- 169-177, 1998
- Colella, C. and Gualtieri A.F., “Cronstedt’s zeolite” , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 105, 213-221, 2007
- Cooper, C.D., Alley, F. C., “AIR POLLUTION CONTROL : A Design Approach” , *Second Edition*, 1994
- Corma, A., Nemeth, L.T., Renz, M. and Valencia, S., “Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations”, *Nature*, Vol. 412, 423-425, 2001
- Costa, C., Dzikh, I.P., Lopes J. M., Lemos F., Ribeiro F.R., “Acidity-activity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Bronsted-type equations” , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 154, 193-201, 2000
- Csicsery, S. M., “Shape-selective catalysis in zeolites” , *Zeolites*, Vol. 4, 202-213, 1984
- Dai, Q., Wang, X., Chen, G., Zheng. Y., Lu, G., “Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method” , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 100, 268-275, 2007
- Degnan, T.F., Chitnis, G.K., Schipper, P.H., “History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil” , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 35-36, 245-252, 2000
- Díaz E., Ordóñez S., Vega A. and Coca J., “Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography”, *Journal of Chromatography A.*, **1049**, 139-146, 2004



- Dubin, M. M., “Adsorption Properties and Microporous Structure of Carbonaceous Adsorbents”, *Carbon*, Vol. 25, 593-598, 1987
- Evaraert, E., Baeyens, J., “Catalytic combustion of volatile organic compounds” , *Journal of Hazardous Materials B*, Vol. 109, 113-139, 2004
- Farrell, J., C. Manspeaker, and J. Luo, “Understanding Competitive Adsorption of Water and Trichloroethylene in a High-Silica Y Zeolite” , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 59, 205-214, 2003
- Feng, X. and Hall W.K., “FeZSM-5 : A Durable SCR Catalyst for NO<sub>x</sub> Removal from Combustion Streams” , *Journal of Catalysis*, Vol. 166, 368-376, 1997
- Ferreira A.C., Ferraria A.M. and Branco J.B., “Partial oxidation of methane over bimetallic copper-cerium oxide catalyst” , *Journal of Molecular Catalysts A: Chemical*, Vol. 320, 47-55, 2010
- Forzatti, P., Lietti, L., “Catalyst deactivation” , *Catalysis Today*, Vol. 52, 165-181, 1999
- Francesco, P., “Supported metal catalysts preparation” , *Catalysis Today*, Vol. 41, 129-137, 1998
- Gomes, H.T., Selvam, P., Dapurkar, S.E., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., “Transition metal(Cu, Cr, and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline” , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 86, 287-294, 2005
- Greene H. L., Prakash, D. S., Athota K. V., “Combined sorbent/catalyst media for destruction of Halogenated VOCs” , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 7, 213-224, 1996



- Greene, H., Prakash, D., Athota K., Atwood, G., Vogel C., “Energy efficient dual-functional sorbent/catalyst media for chlorinated VOC destruction” , *Catalysis Today*, Vol. 27, 289-296, 1996
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2<sup>nd</sup> ed., New York: Academic Press, NY, 1982
- Guillemot, M., Mijoin, J., Mignard, S., Magnoux, P., “Volatile organic compounds(VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system” , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 75,249-255
- Gupta, A., Gaur, V., Verma, N., “Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites” , *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 43, 9-22, 2004
- Gutierrez-Ortiz J. I., Lopez-Fonseca R., Aurrekoetxea U., and Gonzalez-Velasco J. R., “Low-temperature deep oxidation of dichloromethane and trichloroethylene by H-ZSM-5-supported manganese oxide catalysts” , *Journal of Catalysis*, Vol. 218, 148-154, 2003
- Hollander, M.A. den, Wissink, M., Makkee, M., Moulijn, J.A., “Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts” , *Applied Catalysis A:General*, Vol. 223, 85-102, 2002
- Hu, C., Zhu, Q., Jiang, Z., Chen, L., Wu, R., “Catalytic combustion of dilute acetone over Cu-doped ceria catalysts” , *Chemical Engineering Journal*, Vol. 152, 583-590, 2009
- Hu, C., Zhu, Q., Jiang, Z., Zhang, Y., Wang, Y., “Preparation and formation mechanism of mesoporous CuO-CeO mixed oxides with

- excellent catalytic performance for removal of VOCs” , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 113, 427-434, 2008
- Hu, Y., Dong, L., Shen, M., Liu, D., Wang, J., Ding, W., Chen, Y., “Influence of supported on the activities of copper oxide species in the low-temperature NO+CO reaction” , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 31, 61-69, 2001
- Hussey, F., Gupta, A., *In Proceeding of 89<sup>th</sup> A&WMA Annual Meeting*, USA. : Nashville, Tennessee, 1996
- Ichiura, H., Nozaki, M., Kitaoka, T., Tanaka, H., “Influence of uniformly of zeolite sheets prepared using a papermaking technique on VOC adsorptivity” , *Advances in Environmental Research*, Vol. 7 975-979, 2003
- Ivanov, A.V., Graham, G.W. and Shelef, M. “Adsorption of hydrocarbons by ZSM-5 zeolites with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios: a combined FTIR and gravimetric study”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 21, 243-258, 1999
- Jin, Y. and Datye, A. K., “Phase Transformations in Iron Fischer-Tropsch Catalysts during Temperature-Programmed Reduction” , *Journal of Catalysis*, Vol. 196, 8-17, 2000
- Juntgen, H., “New Application for Carbonaceous Adsorbents” , *Carbon*, Vol. 15, 273-283, 1987
- Kim, S. C. and Shim, W. G., “Complete oxidation of volatile organic compounds over Ce/Cu/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst” , *Environment Technology*, Vol. 29, 535-542, 2008
- Korsvik, C., Patil, S., Seal, S., and Self, W.T., “Superoxide dismutase

- mimetic properties exhibited by vacancy engineered ceria nanoparticles” , *Chemical Communications*, Vol. 10, 1056-1058, 2007
- Kuma, T., Hirose, T., Mitsuma, Y., and Ota, Y., “Removal Efficiency of Volatile Organic Compounds(VOCs) by Ceramic Honeycomb Rotor Adsorber” , *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Fundamentals of Adsorption*, 465-472, 1996
- Laha, S.C., Mukherjee, P., Sainkar, S.R., Kumar, R., “Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties”, *Journal of catalysis*, Vol. 207, 213-223, 2002
- Lassi, U, “Deactivation correlations of Pd/Rh three-way catalysts designs for Euro IV emission limits” , Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time, 2003
- Li, S.Y., Li, S.L. and Li, B. L., ”Reactions of Organic Exhausts and the thermal Stability of catalysts”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 62, No. 1, 89-95, 1997
- Li, W. B., Wang, J. X., Gong, H., “Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts” , *Catalyst Today*, Vol. 148, 81-87, 2009
- Li, W. B., Zhuang, M., Wang, J. X., “Catalytic combustion of toluene on Cu-Mn/MCM-41 catalysts: Influence of calcination temperature and operating conditions on the catalytic activity” , *Catalysis Today*, Vol. 137, 340-344, 2007
- Li, W. B., Zhuang, M., Xiao, T. C., and Green, M. L. H., “MCM-41 Supported Cu-Mn Catalysts for Catalytic Oxidation of Toluene at Low Temperatures” , *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110,

- 21568-21571, 2006
- Likhodii, S.S., Serbanescu, I., Cortez, M.A., Murphy, P., Snead OC 3rd, Burnham W.M., “Anticonvulsant properties of acetone, a brain ketone elevated by the ketogenic diet” , *Annals of Neurology*, Vol. 54, 219-226, 2003
- Martin, N. A., “Final Report for EPA Contract” 68-02-3133, EPA-600/S2-81-017, EPA, Washington, DC, 1981
- McBain, J.W., “The Sorption of Gases and Vapors by Solids” ,Rultedge and Sons, London, Chapter 5, 1932
- Meininghaus, C. K. W., Prins, R., “Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites” , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 35-36, 349-365, 2000
- Mitsuma, Y., Yamauchi, H., Hirose, T., “Performance of thermal Swing Honeycomb VOC Concentrator” , *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 31, 482-484, 1998
- Moretti, E., Storaro, L., Talon, A., Riello, P., Frattini, R., Lenarda, M., “Effect of the synthetic parameters on the textural properties of one-pot mesoporous Al-Ce-Cu systems ” , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 116, 575-580, 2008
- Moretti, E.C., Mukhopadhyay, N., ”VOC Control: Current Practices and Future Trends” , *Chemical Engineering Progress*, Vol. 89, No. 7, 20-27, 1993
- M’Ramadj, O., Li, D., Wang , X., Lu, G., “Catalytic Combustion of Methane over High Copper-Loading ZSM-5 Catalysts” , *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 16, 258-265, 2007

- Muhamad, E.N., Irmawati, R., Abdullah, A.H., Taufip-Yap, Y.H., and Abdul Hamid, S.B., “Effect of number of washing on the characteristics of copper oxide nanopowders” , *The Malaaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol. 11, 294-301, 2007
- Musialik-Piotrowska, A, Syczewska, K. A., “Catalytic oxidation of trichloroethylene in two-component mixtures with selected volatile organic compounds” , *Catalysis Today* ,Vol. 73, 333-342, 2002
- Nanba, T., Masukawa S., Ogata A., Nchisawa J., Obuchi A., “Active sites of Cu-ZSM-5 for the decomposition of acrylonitrile” , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 61, 288-296, 2005
- Nevers, N. D., “Air Pollution Control Engineering” , *McGraw-Hill*, 2<sup>nd</sup> ed., 2001
- Neyestanaki, A. K., Kumar, N., Lindfors L. E., “Catalytic combustion of propane and natural gas over Cu and Pd modified ZSM zeolite catalysts” , *Applied Catalysis B:Environmental*, Vol. 7, 95-111, 1995
- Ohman, L.O., Ganemi, B., Bjornbom, E., K., Keiski, R.L., Paul, J., “Catalytic preparation through ion-exchange of zeolite Cu-, Ni-, Pd-, CuNi-, and CuPd-ZSM-5” , *Materials Chemistry and Physics*, Vol.73, 263-267, 2002
- Olson, D.H., Kokotallo, G.T., Lawton, S.L., “Crystal Structure and Structure-Related Propertues of ZSM-5 ” , *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 85, 2238-2243, 1981
- Oumi, Y., Nemoto, S., Nawata, S., “Effect of the framework structure on the dealumination-realumination behavior of zeolite” , *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, 551-557, 2002

- Palacio, L. A., Silva, E. R., Catalao, R., Silva, J. M., Hoyos, D. A., Ribeiro, F. R., Ribeiro, M. F., “Performance of supported catalysts based on a new copper vanadate-type precursor for catalytic oxidation of toluene” , *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 153, 628-634, 2008
- Papaefthimiou, P., Ioannides, T., Verykios, X. E., “Catalytic incineration of volatile organic compounds Present industrial waste streams” , *Applied Thermal Engineering*, Vol. 18, 1005-1012, 1998
- Parida, K.M.and Rath, D. “Structural properties and catalytic oxidation of benzene to phenol over CuO-impregnated mesoporous silica” , *Applied Catalysis A: General*, Vol. 321, 101-108, 2007
- Penchev, V., Minchev, C., Kanazirev, V., Pencheva, O., Borisova, L., Lechert, H., Kacirek, H., “Thermochemical and acidic properties of the zeolites offretite, omega and ZSM-5 ” , *Zeolites*, Vol. 3, 249-254, 1983
- Pinna, F., “Supported metal catalysts preparation” , *Catalysis Today*, Vol. 41, 129-137, 1998
- Ramaswamy, V., Malwadkar, S., Chilukuri, S., “Cu-Ce mixed oxides supported on Al-pillared clay: Effect of method of preparation on catalytic activity in the preferential oxidation of carbon monoxide” , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 84, 21-29, 2008
- Ramirez, D., P. D. Sullivan, M. J. Rood, and K. J. Hay, “Equilibrium Adsorption of Phenol-, Tire-, and Coal-Derived Activated Carbons for Organic Vapors”, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 130, 231-241, 2004



- Reddy, J.K., Suresh, G., Hymavathi, C.H., Kumari, V.D., Subrahmanyam, M., “Ce species supported zeolites as novel photocatalysts for hydrogen” , *Catalysis Today*, Vol. 141, 89-93, 2009
- Ribero, M. F., Silva, J. M., Brimaud, S., Antunes, A. P., Silva, E. R., Fernandes, A., Magnoux, P., Murphy, D. M., “Improvement of Toluene catalytic combustion by addition of cesium in copper exchanged zeolites” , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 70, 384-392, 2007
- Roth, D., Gelin, P., Primet, M., Tena, E., “Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the total oxidation of methane at low temperature” , *Applied Catalysis A: General*, Vol. 203, 37-45, 2000
- Rouquerol, F., Rouquerol, Sing, J. K., “Adsorption by powders & porous solids” , Academic Press. , 1999
- Ruthven, D. M., “Principles of adsorption and adsorption process” , *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 1984
- Saaid, I.M., Mohamed, A.R., Bhatia, S., “Activity and characterization of bimetallic ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>” , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 189, 241-250, 2002
- Salker, A.V., Weisweiler, W., “Catalytic behavior of metal based ZSM-5 catalysts for NO<sub>x</sub> reductions with NH<sub>3</sub> in dry and humid conditions” , *Applied Catalysis A: General*, Vol. 203, 221-229, 2000
- Sang, S., Chang, F., Liu, Z., He, C., He, Y., Xu, L., “Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates” , *Catalysis Today*, Vol. 93-95, 729-734, 2004

- Smirniotis, P. G. and Zhang, W., "Effect of the Si/Al Ratio and of the Zeolite Structure on the Performance of Dealuminated Zeolites for the Reforming of Hydrocarbon Mixtures" , *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 35, 3055-3066, 1996
- Song, Y.Q., Feng, Y.L., Liu, F., Kang, C.L., Zhou, X.L., "Effect of variations in pore structure and acidity of alkali treated ZSM-5 on the isomerization performance" , *Journal of molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 310, 130-137, 2009
- Spivey, J. J., "Complete catalytic oxidation of volatile organics" , *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 26, 2166-2180, 1987
- Stassinou, E. C. and Lee, H. H., "Kinetics of Initial Catalyst Sintering in Supported Catalysts" , *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, No. 8, 1337-1345, 1995
- Sungkono, I. E., Kameyama, H. and Koya, T., "Development of Catalytic Combustion of VOC Materials by Anodic Oxidation Catalysts" , *Applied Surface Science*, Vol. 121-122, 425-428, 1997
- Taguchi, A. and Schuth, F., "Ordered mesoporous materials in catalysis" , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 77, 1-45, 2005
- Trybal, R. E., "Mass Transfer operation" , *McGraw-Hill, 3rd ed.*, 624, 1980
- USEPA, "TECHNICAL BULLETIN Zeolite : A Versatile Air Pollutant Adsorber" , EPA-456/F98-004, 1998
- Vedrine, J. C., Auroux, A., Bolis, V., Dejaifve, P., Naccache, C.,

- Wierzchowski, P., Derouane, E. G., Nagy, J. B., Gilson, J. P., Wolthuizen J., “Infrared, microcalorimetric, and electron spin resonance investigations of the acidic properties of the H-ZSM-5 zeolite”, *Journal of Catalysis*, Vol. 59, 248-262, 1979
- Wang, C. H., Lin, S. S., Chen, C. L., Weng, H. S., “Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons” , *Chemosphere*, Vol. 64, 503-509, 2006
- Wang, P., Shen, B., Gao, J., “Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite and its catalytic performance in FCC gasoline aromatization” , *Catalysis Today*, Vol. 125, 155-162, 2007
- Wang, X., Qiguang, D., Yi, Z., “Low-Temperature Catalytic Combustion of Trichloroethylene over La, Ce, and Pt Catalysts Supported on MCM-41” , *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 27, 468-470, 2006
- Wang, Y.; Shaw, H.; and Farrauto, R.J., Mobile and Stationary Source, Silver, R.G.; and Summers, J.C., Eds., ACS Symposium Series 495, American Chemical Society: Washington DC, 125-140, 1992
- Weber, G., Bertrand, O., Fromont, E., Bourg, S., Bouvier, F., Bissinger, D., and Grange M. S., “TCE Adsorption on Hydrophobic Y and MFI Zeolites. Possibilities of Using Such Materials for Solven Recovery” , *Journal of Chemical Physics*, Vol. 93, 1412-1425, 1996
- Windawi, H. and Ho, F.F.-L., “Applied electron spectroscopy for chemical analysis” , John Wiley & Sons, New York, 1982
- Woolery, G.L., Kuehl, G.H., Timken, H.C., Chester, A.W., and Vartuli, J.C., “On the nature of framework Bronsted and Lewis acid sites in ZSM-5” , *Zeolites*, Vol.19, 288-296, 1997

- Yoo, Y. J., Kim, H. S., Han, M. H., “Toluene and MEK Adsorption Behavior of the Adsorption System Using Honeycomb Adsorption Rotor” , *Separation Science and Technology*, Vol. 40, 1635-1651, 2005
- Yu, T., Shaw, H., and Farrauto, R.J., Mobile and Stationary Source; Silver, R.G., Sawyer, J.E., Summers, J.C., Eds., ACS Symposium Series 495, American Chemical Society: Washington DC, 141-152, 1992
- Yuliati, L., Hamajima, T., Hattori, T., Yoshida, H., “Higher dispersed Ce(III) species on silica and alumina as new photocatalysts for non-oxidative direct methane coupling” , *Chemical Communications*, 4824-4826, 2005
- Zhang, B., Wang, X., M’Ramadj O., Li, D., Zhang, H., Guanzhong L., ”Effect of water on the performance of Pd-ZSM-5 catalysts for the combustion of methane” , *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 17, 87-92, 2008
- Zhang, R. and Schwarz, T. A., “Design of Inhomogeneous Metal Distribution Within Catalyst Particles” , *Applied Catalysis A: General*, Vol. 91, 57, 1992
- Zhao, X. S., Ma, Q. and Lu, G. Q., “VOC Removal: Comparison MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon” , *Energy & Fuels*, Vol. 12, 1051-1054, 1998
- 日本西部技研公司網頁 , <http://zzb.bz/aRULG> , 1988
- 日 本 西 部 技 研 公 司 網 頁 ,  
[http://www.seibu-giken.co.jp/corru/purosave\\_e.html](http://www.seibu-giken.co.jp/corru/purosave_e.html) , 2002
- 李文智, 以沸石擔持金屬氧化物製備吸附劑以進行磷化氫氣體吸附之

- 研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，2006
- 吳榮宗，工業觸媒概論，國興出版社，新竹市，1989 年 8 月增訂版。
- 林育旨，沸石轉輪吸附材改良與結合冷凝器效能提升研究，國立交通大學環境工程研究所博士論文，2004
- 林怡君，液相法製造程序對中孔洞沸石型吸附材特性及其丙酮吸附量影響之研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，2006

