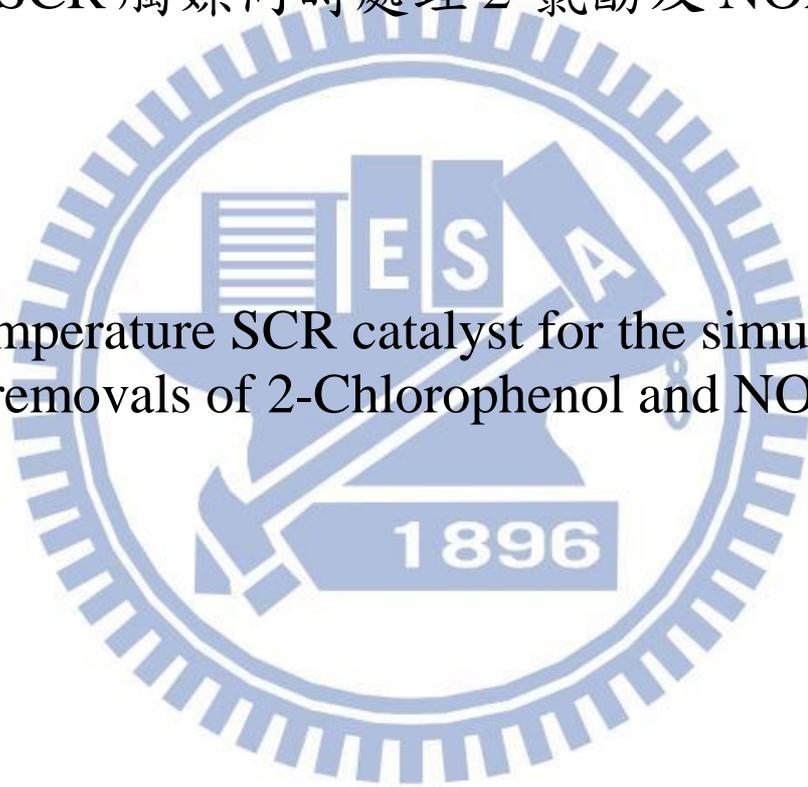


國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

以低溫 SCR 觸媒同時處理 2-氯酚及 NO_x 之研究

Low temperature SCR catalyst for the simultaneous
removals of 2-Chlorophenol and NO_x



研究生：黃國華
指導教授：白曠綾教授

中華民國一百年七月

以低溫 SCR 觸媒同時處理 2-氯酚及 NO_x 之研究

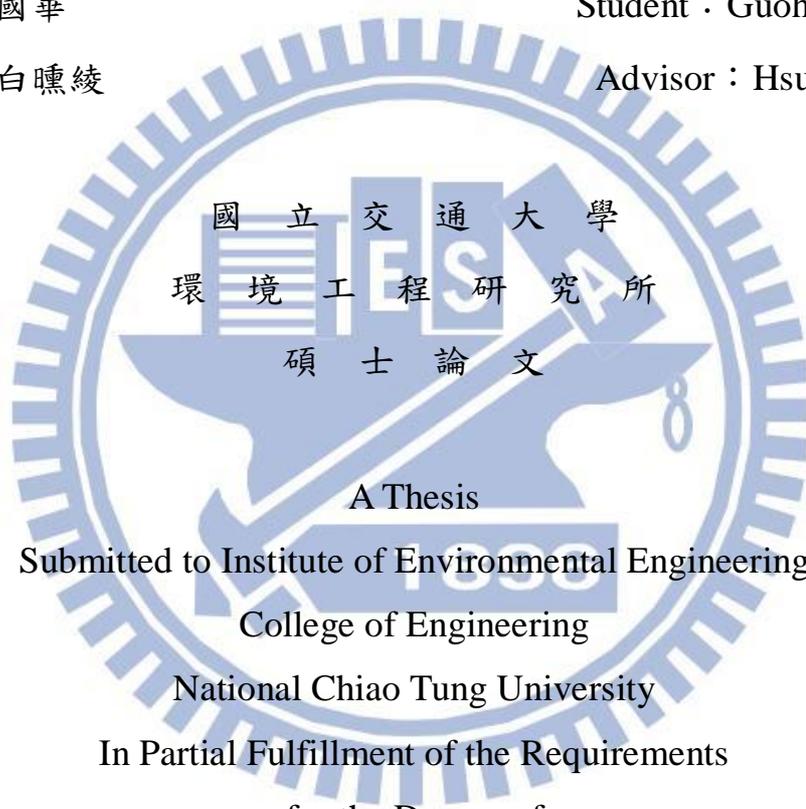
Low temperature SCR catalyst for the simultaneous removals
of 2-Chlorophenol and NO_x

研究生：黃國華

Student : Guohua Huang

指導教授：白曠綾

Advisor : Hsunling Bai



A Thesis

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master In

Environmental Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

摘要

SCR 技術在處理 NO_x 時，需在反應溫度約 250°C~300°C 才能有效進行反應，但大多數的工業製程如鋼鐵廠而言，所排放之廢氣溫度多在 150°C 以下，且廢氣中往往同時含有 NO_x、戴奧辛或其前驅物如 2-氯酚等，因而必須將 SCR 入口之煙道廢氣預熱，造成能源之大量消耗。

本研究旨在開發能在反應溫度 150°C 及空間速度 5000h⁻¹ 下，其 NO 及 2-氯酚個別的催化效率達 80% 以上之低溫 SCR 觸媒，研究成果顯示以 10wt% 錳(Mn)加上 4wt% 鈰(Ce)擔持在 TiO(OH)₂ 所製備的 TiO₂ 擔體經過 450°C 煅燒及使用商用褐煤擔體搭配 10wt% 錳(Mn)和 5wt% 鈰(Ce)在氮氣下 310°C 煅燒，此兩種觸媒其 NO 及 2-氯酚催化效率皆可達 80%。將 TiO(OH)₂ 所製備的 TiO₂ 擔體進行 XRD 分析，其結晶相以銳鈦礦(Anatase)為主，而金屬氧化物為無晶相存在。其 TiO₂ 擔體為非孔洞材，顆粒大小介於 10~20nm，經由錳與鈰改質後，其金屬氧化物大小約在 5nm 以下。在 2-氯酚及 NO 長效性催化效率測試中，一開始可維持在 80% 以上的去除效率，但隨著時間增加去除效率亦下降。

另一方面，具有高比表面積及均勻孔洞排列的中孔洞材亦可作為觸媒擔體，經由金屬改質後亦具有催化 NO 及 2-氯酚之功能，故本研究以簡易省時的氣膠自我組裝排列(aerosol-assisted self-assembly, AASA)一步合成製程，利用噴霧乾燥器(spray dryer)為主要設備，製備中孔洞矽材(Mesoporous Silica Particle, MSP)為觸媒擔體，由金屬錳(Mn)和鈰(Ce)改質，在不同金屬含量下所製備之中孔洞材觸媒，低溫 150°C 下處理 2-氯酚的催化效率最高可達 80%，但 NO 催化效率只有 20%，長效性測試結果顯示兩者之催化效率均會隨著時間增加而減少。

關鍵字：一氧化氮、2-氯酚、二氧化鈦、催化、中孔洞材、選擇性觸媒還原

Abstract

Selective Catalysis Reduction (SCR) is one of the best techniques for NO_x removal efficiency at temperature of 250°C~300°C. However the temperature of waste gas for steel manufactory is always below 150°C and the content of waste gas includes NO_x and the precursor of dioxin such as 2-Chlorophenol. The waste gas has to be reheated before entering the SCR reactor, which increases the energy cost.

In this study, catalysts which can reach 80% removal efficiencies for NO and 2-Chlorophenol at temperature as low as 150°C are investigated. It was found that using the 10wt%Mn and 4wt%Ce doped on the TiO₂ support, then calcined at 450°C, and using the 10wt%Mn and 5wt%Ce doped on lignite then calcined at 310°C with nitrogen can both reach 80% NO and 2-Chlorophenol removal efficiencies. After doped the TiO₂ or lignite with Mn and Ce metals, the metal oxides are amorphous and the particle sizes are below 5nm. However, the long-time tests of NO and 2-Chlorophenol removal efficiencies would decrease with time.

On the other hand, the mesoporous material has high surface area and well order pore structure that might increase the catalyst activity after modifying with metals. In this study, AASA one-step method was used to synthesize Mn and Ce doped Mesoporous Silica Particles (MSP) by a spray dryer. It was demonstrated that the 2-Chlorophenol removal efficiency can reach 80% at 150°C while the NO removal efficiency is only 20%. The long time tests showed that both NO and 2-Chlorophenol removal efficiencies decrease with time.

Keyword: NO、2-Chlorophenol、TiO₂、catalysis、mesoporous materials、Selective catalytic reduction

誌謝

二年的碩士生涯過去了，即將要邁入了另一個人生歷程，真的很感謝我的指導老師白曠綾教授，在白老師的悉心教導下，讓我在處理事情的方法上，有了更周全的思考，讓我更有信心地獨立完成份內的工作，也讓我有機會參與中鋼的研究計畫，使我學習到更多平常學校學習不到的知識，同時也要感謝吳紀聖教授、林育旨副教授於口試期間給予的諸多指教與建議，讓學生的論文內容更加地完善。

在二年的碩士生涯中，我要感謝我們實驗室的大家長亮毅，謝謝他在研究上的教導與解惑，讓我更順利的完成自己的研究，也帶我進入健身和腳踏車的世界，讓我的研究所生活更加的多彩多姿，是你讓我想完成三連霸的夢想單車環島、登玉山、泳渡日月潭，希望我們都能完成這個夢想，衝吧！還有我們實驗室最有成熟男人韻味的承業學長，他教會我許多學校裡學不到的知識，也在實驗上給我許多建議，謝謝你的關心跟教導。還有侑霖、祐菖和劉凱學長，當我剛進實驗室時，給了我許多幫忙與歡樂。還有一起畢業的詩婉、崇瑋、志成、佳錡，我永遠也不會忘記一起打籃球與健身的回憶，我們是交大環工所籃球界的最佳三人組，還有詩婉在實驗室大小事都麻煩她，謝謝妳的幫忙。還有新進的學弟妹，台灣通的智傑、娛樂通的玫華、XX通的世元、一眼就把人看穿的絃宇和永遠掛著笑容的 Huy。

我還要謝謝我的亞玲寶貝，在我受到挫折的時候，你總是不厭其煩的在旁鼓勵我、支持我和擔心我，妳是我不斷奮鬥努力的充電器，還有我的家人，謝謝媽媽和爸爸的辛苦與關心，感謝你們無私的付出，我真的很謝謝你們，未來我會肩負起你們的期盼，繼續努力向前，回饋你們的付出，也回饋這個社會和我愛的臺灣。謝謝大家！

黃國華 謹於

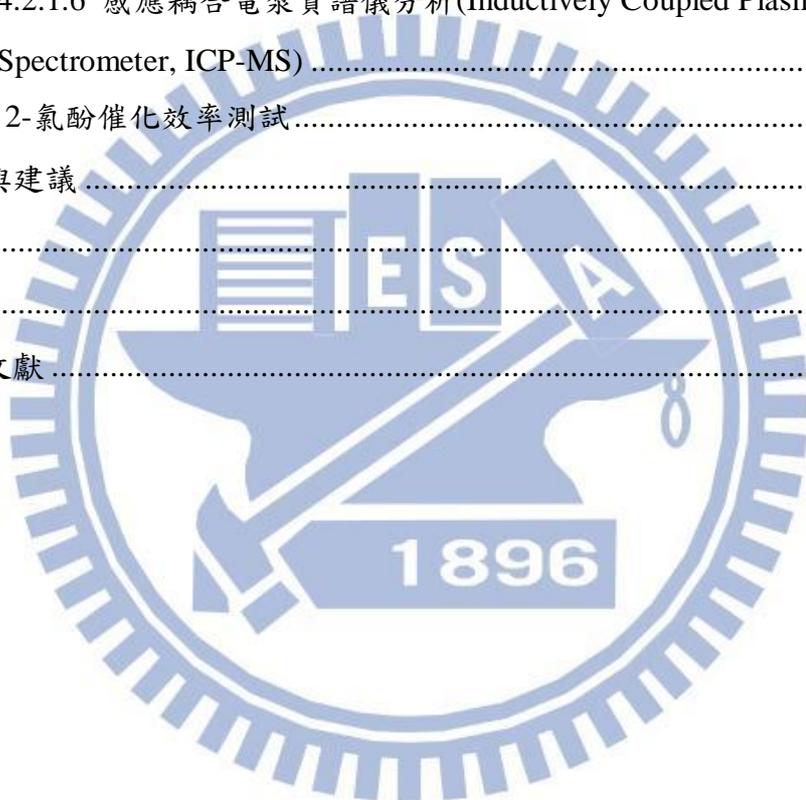
中華民國一百年七月

目錄

摘要	I
Abstract	II
誌謝	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	3
第二章 文獻回顧	4
2.1 SCR 簡介.....	4
2.2 鈳鈦系列 SCR 觸媒.....	6
2.2.1 觸媒表面之酸性基.....	7
2.2.2 鈳鈦觸媒之添加物對觸媒影響.....	9
2.3 低溫 SCR 觸媒.....	9
2.3.1 低溫 deNO _x 觸媒.....	9
2.3.2 低溫處理含氮揮發性有機物及 PCDD/PCDFs 觸媒.....	15
2.4 中孔洞分子篩.....	19
2.4.1 中孔洞分子篩之簡介	19
2.4.2 中孔洞分子篩之形成機制.....	19
2.4.3 中孔洞分子篩的製備方式.....	21
2.4.3.1 氣膠自我組裝(Evaporation Induced Self-Assembly, EISA)	21
2.5 中孔洞材觸媒處理 NO _x 及 VOCs 之研究.....	24
2.5.1 中孔洞材觸媒應用在 SCR 技術.....	24
2.5.2 中孔洞材觸媒催化 VOCs.....	26
第三章 實驗方法與步驟.....	28
3.1 研究流程	28
3.2 實驗藥品、材料及儀器設備.....	31
3.3 實驗方法	33

3.3.1 商用擔體觸媒之製備	33
3.3.2 觸媒效能測試	40
3.3.3 觸媒表面特性分析	44
3.3.4 氣體分析	48
第四章 結果與討論	49
4.1 商用擔體製備金屬氧化物系列之觸媒	49
4.1.1 觸媒物化特性分析	49
4.1.1.1 觸媒比表面積分析	49
4.1.1.2 X 光粉末繞射分析	52
4.1.1.3 穿透式電子顯微鏡分析(Transmission Electron Microscopy, TEM)	53
4.1.1.4 掃描式電子顯微鏡分析(Scanning Electron Microscopy, SEM)	55
4.1.1.5 感應耦合電漿質譜儀 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)	57
4.1.2 NO 催化效率測試	58
4.1.2.1 不同活性金屬(Mn、Ce、Fe、V)之比較	58
4.1.2.2 不同擔體來源之影響	59
4.1.2.3 不同沉澱劑製備之觸媒	62
4.1.2.4 雙金屬觸媒	63
4.1.2.5 雙金屬含量比例之影響	64
4.1.2.6 不同煅燒溫度下之錳、鈰觸媒效能	66
4.1.3.1 單金屬觸媒	68
4.1.3.2 不同觸媒擔體比較	69
4.1.3.3 不同沉澱劑所製備之觸媒	71
4.1.3.4 雙金屬觸媒	72
4.1.3.5 不同雙金屬含量比例之觸媒	73
4.1.3.6 不同煅燒溫度之觸媒	75
4.1.3.7 Sol-gel 法所製備之觸媒	76
4.1.4 觸媒催化效率測試綜合分析	78
4.1.5 不同催化溫度之觸媒催化效率	79
4.1.6 觸媒長效性催化效率測試	80

4.2 自製中孔洞材擔體觸媒	82
4.2.1 觸媒物化特性分析	82
4.2.1.1 觸媒比表面積分析.....	82
4.2.1.2 X 光粉末繞射分析(X-ray diffraction, XRD).....	90
4.2.1.3 紫外光-可見光光譜分析(UV-visible spectrometer, UV-vis).....	92
4.2.1.4 掃描式電子顯微鏡分析(Scanning Electron Microscopy, SEM).....	94
4.2.1.4 穿透式電子顯微鏡分析(Transmission Electron Microscopy, TEM)	95
4.2.1.5 程式溫控還原分析(Temperature Program Reduction, TPR).....	98
4.2.1.6 感應耦合電漿質譜儀分析(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)	99
4.2.2 2-氯酚催化效率測試.....	100
第五章 結論與建議.....	103
5.1 結論.....	103
5.2 建議.....	104
第六章 參考文獻.....	105



表目錄

表 2-1 商業用 SCR 觸媒種類	5
表 2-2 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 的物化特性	6
表 2-3 低溫催化 NO_x 之文獻整理	14
表 2-4 催化含氯揮發性有機物相關文獻	18
表 2-5 孔洞性物質分類	19
表 3-1 商用品 P25 之基本物性資料	36
表 3-2 NO_x 之 SCR 反應實驗操作參數	41
表 3-3 觸媒催化 2-氯酚實驗之操作參數	43
表 4-1 觸媒材料之比表面積、平均孔洞大小及孔洞體積	51
表 4-2 觸媒的 ICP-MS 實際金屬含量分析	57
表 4-3 不同噴霧乾燥器操作條件下所製備之 MSP 之比表面積、孔洞體積及平均孔徑大小	84
表 4-4 金屬改質後之 MSP 之比表面積、孔洞體積及平均孔洞大小	89
表 4-5 觸媒 TPR 分析的氫氣消耗量	98
表 4-6 ICP-MS 之觸媒實際金屬含量分析	100

圖目錄

圖 2-1 自我聚集程序的界面活性劑在溶劑中的相變化示意圖.....	20
圖 2-2 矽膠基質與界面活性劑共組之微胞結構示意圖.....	23
圖 2-3 中孔洞矽材的形成機制 (Hung et al. 2009).....	23
圖 3-1 研究流程圖.....	30
圖 3-2 共沉澱法製備之觸媒流程.....	35
圖 3-3 Sol-gel 法製備之觸媒流程.....	37
圖 3-4 中孔洞觸媒材料製備流程.....	39
圖 3-5 噴霧乾燥器示意圖.....	39
圖 3-6 deNO _x 之 SCR 觸媒反應實驗系統示意圖.....	41
圖 3-7 2-氯酚觸媒催化反應實驗系統示意圖.....	43
圖 4-1 擔體與觸媒的 X 光粉末繞射分析.....	53
圖 4-2 TiO(OH) ₂ 所製備的 TiO ₂ 擔體之 TEM 照相圖.....	54
圖 4-3 觸媒 Mn(10)Ce(4)/TiO ₂ (450)的 TEM 照相圖.....	54
圖 4-4 觸媒 Mn(10)Ce(4)/TiO ₂ 在煅燒溫度 450°C 下的 SEM 分析圖.....	56
圖 4-5 觸媒 Mn(10)Ce(4)/TiO ₂ 在煅燒溫度 550°C 下的 SEM 分析.....	56
圖 4-6 不同單金屬觸媒的 NO 催化效果.....	58
圖 4-7 不同觸媒擔體的 NO 催化效果.....	61
圖 4-8 以褐煤為擔體之觸媒的 NO 催化效率.....	61
圖 4-9 不同沉澱劑製備之觸媒的 NO 催化效果.....	62
圖 4-10 雙金屬觸媒和單金屬觸媒的 NO 催化效果.....	63
圖 4-11 不同雙金屬含量之觸媒的 NO 催化效率.....	65
圖 4-12 不同煅燒溫度下之觸媒的 NO 催化效率.....	67
圖 4-13 不同單金屬觸媒的 2-氯酚催化效果.....	68
圖 4-14 TiO ₂ 擔體與沸石 ZSM-5 的 2-氯酚催化效果.....	70
圖 4-15 以褐煤為擔體所製備之觸媒的 2-氯酚催化效率測試.....	70
圖 4-16 不同沉澱劑製備的觸媒其 2-氯酚催化效果.....	71
圖 4-17 雙金屬與單金屬觸媒的 2-氯酚催化效果.....	73
圖 4-18 不同雙金屬含量之觸媒其 2-氯酚催化效果.....	74

圖 4-19 不同煅燒溫度下的觸媒其 2-氯酚催化效果.....	76
圖 4-20 以 Sol gel 法所製備之觸媒.....	77
圖 4-21 觸媒的 NO 及 2-氯酚催化效率測試綜合分析.....	78
圖 4-22 在不同催化溫度下之 NO 和 2-氯酚的催化效率測試.....	79
圖 4-23 NO 和 2-氯酚長效性催化效率測試.....	81
圖 4-24 不同噴霧乾燥器操作條件下所製備之 MSP 的氮氣吸附曲線.....	83
圖 4-25 不同噴霧乾燥器操作條件下所製備之 MSP 的孔徑分佈圖.....	84
圖 4-26 不同反應溫度下所製備之 MSP.....	85
圖 4-27 單金屬與雙金屬中孔洞觸媒材料之氮氣吸脫附曲線圖.....	87
圖 4-28 單金屬中孔洞觸媒材料之孔徑分佈圖.....	88
圖 4-29 雙金屬中孔洞觸媒材料之孔徑分佈圖.....	88
圖 4-30 中孔洞觸媒材料小角度 XRD 分析圖譜.....	91
圖 4-31 中孔洞觸媒材料大角度 XRD 分析圖譜.....	91
圖 4-32 單金屬中孔洞觸媒材料的 UV-vis 圖譜.....	93
圖 4-33 雙金屬中孔洞觸媒材料的 UV-vis 圖譜.....	93
圖 4-34(a) MSP 的 SEM 照相圖.....	94
圖 4-34(b) MSP 的 SEM 照相圖.....	95
圖 4-35(a) MSP 的 TEM 照相圖.....	96
圖 4-35(b) Ce(25)-MSP 的 TEM 照相圖.....	96
圖 4-35(c) Mn(25)-MSP 的 TEM 照相圖.....	97
圖 4-35(d) Mn(25)Ce(50)-MSP 的 TEM 照相圖.....	97
圖 4-36 中孔洞觸媒材料的 TPR 分析結果圖.....	99
圖 4-37 中孔洞觸媒材料之 2-氯酚催化效率測試.....	101
圖 4-38 中孔洞觸媒材料之 NO 催化效率測試.....	101
圖 4-39 中孔洞觸媒材料 Mn(25)Ce(50)-MSP 長效性測試.....	102

第一章 前言

1.1 研究緣起

大氣中的氮氧化物(NO_x)是造成酸雨、臭氧或人體呼吸道疾病的重要因素之一。在燃燒時，其高溫足以使空氣中的氮氣以及氧氣互相反應形成氮氧化物(NO_x)，而 NO_x 主要由一氧化氮(NO)與二氧化氮(NO_2)所組成，其中一氧化氮佔 90% 以上。除了自然界的火山爆發或閃電等會產生 NO_x 外，人類的活動亦會產生大量的 NO_x ；依產生來源可分為：移動污染源和固定污染源。移動污染源像是飛機、船隻或車輛燃燒燃料放出的廢氣，固定污染源則如工業上使用的加熱鍋爐、火力發電廠或工業製程產生的廢氣。而空氣污染物中的揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)主要源自於化學工業、石化工業、鋼鐵業等，此兩者的排放，在大氣中常伴隨著光化學反應產生臭氧(O_3)，是人體呼吸器官強烈刺激物，因此為現今各地區空氣品質惡化的原因之一。

關於 VOCs 之控制技術，可分為破壞型方法與回收型方法(Khan and Ghoshal, 2000)。前者包括觸媒焚化及生物濾床方法，而後者則包括冷凝、吸收、吸附或薄膜分離等方法。針對 NO_x 的控制，則可分為燃燒改善或燃燒後處理兩大類，現今受到廣泛採用的 SCR 技術屬於後者。

目前工業廢氣脫硝技術中，選擇性觸媒還原法 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 乃處理效率最高，且最為廣泛使用的方法。SCR 的反應原理是利用 NH_3 為還原劑，將其以一定比例注入系統中，與欲處理之廢氣充分混合，在有氧氣之情況下，經觸媒催化，將 NO_x 還原成為 N_2 以及 H_2O 。在 SCR 觸媒中，以鈳鈦系列觸媒為實廠操作中最常使用之觸媒，其具備著可同時催化處理廢氣流中之 NO_x 與戴奧辛 (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, 簡稱 PCDDs) / 呔喃 (Polychlorinated dibenzofurans, 簡稱 PCDFs) 之效果。

但傳統的 V_2O_5 - TiO_2 SCR 觸媒需要在約 $250\sim 300^\circ C$ 以上之溫度才能有效進行反應，但對多數工業製程如鋼鐵廠而言，其所排放之廢氣溫度一般多在 $150^\circ C$ 以下，且廢氣中往往同時含有 NO_x 、戴奧辛或其前驅物如 2-氯酚等，因而必須將 SCR 入口之煙道廢氣加以預熱，造成能源之大量消耗。因此若能開發出可在 $150^\circ C$ 之低溫下即可同步處理這些空氣污染物之觸媒，將可顯著降低 SCR 之耗能與操作成本。

目前文獻中針對低溫 SCR 觸媒研究中，使用 Mn, Ce, Fe 等之金屬氧化物觸媒(Qi and Yang, 2003 ; Ruiben et al. 2010)，其可以在 $120\text{-}200^\circ C$ 下達到 80% 以上 NO 去除效率；儘管 de NO_x 之觸媒似乎以 Mn, Ce 擔持在 TiO_2 上效果較佳，但該類觸媒於低溫處理 PCDDs/PCDFs 或是其前驅物如氯酚類之化合物上之研究較為有限，Inoue et al. 2001 之研究發現，將 Fe/MnOx 擔持在 TiO_2 上，在 $170^\circ C$ 、 $5000h^{-1}$ 之測試條件下，可以得到 92% 之戴奧辛處理效率，但在同樣測試條件下，以 V_2O_5/WO_3 觸媒擔持在 TiO_2 上僅能得到 83% 之處理效率。在低溫 SCR 觸媒製備上，金屬氧化物及觸媒擔體的選擇，對 de NO_x 及 VOCs 去除效率上有極大的影響。

另一方面，自從 1992 年 M41S 問世後，由於其特殊的孔洞結構與大比表面積等性質，使其不論在吸附、催化甚至是生醫與光電方面皆有廣泛的應用(Zhao et al. 1996)。此外利用化學修飾法處理過後之中孔洞材，物化特性受到改變進而使其吸附、催化等能力獲得顯著提升而有更廣泛之應用。透過具大比表面積之中孔洞材做為擔體，使金屬離子與金屬氧化物得到良好的分散性，進而提升其吸附與催化能力；Chen and Lin, 2002 及 Orlov and Klinowski, 2009 指出經過金屬改質後的中孔洞材比純中孔洞矽材有更佳之催化能力。

1.2 研究目的

現今文獻中對於 NO_x 與 VOCs 處理，多半只針對單一污染物去除做探討，鮮少使用同一種觸媒而針對 NO_x 與 VOCs 處理做探討，更缺乏在低溫下同時處理兩者之相關文獻。本研究將比較以單金屬或多金屬氧化物之觸媒與經過金屬改質後的中孔洞矽材，探討其 NO_x 與 2-氯酚的觸媒催化效能。

本研究規劃以 NO 及戴奧辛前驅物 2-氯酚為目標污染物，以 Mn/Ce 之單金屬或多金屬氧化物為基本活性觸媒，擔體則選擇 TiO₂ 或其他成本較低的商用擔體；此外中孔洞矽材利用活性金屬 Mn/Ce 經由適當的化學方法改質後，可提升其催化能力；並建立一套模擬廢氣主要成分之實驗室 SCR 反應測試系統，以了解觸媒對 NO_x 與戴奧辛前驅物 2-氯酚之反應效率。

本研究之目的如下：

1. 以單金屬或多金屬氧化物擔持在商用擔體上，製備出不同成分與合成比例之材料，探討在低溫下分別處理 NO 與 2-氯酚之催化效率。
2. 利用揮發誘導自我組裝(Evaporation Induced Self-Assembly, EISA)方法以氣膠噴霧所引起氣膠自我組裝排列(aerosol-assisted self-assembly, AASA)，製備金屬改質過之中孔洞觸媒材料，並以不同合成比例之觸媒材料，探討在低溫下分別處理 NO 與 2-氯酚之催化效率。
3. 以前述較佳之觸媒，探討 NO 與 2-氯酚處理效率之長效性測試效果。

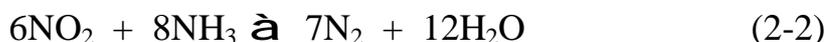
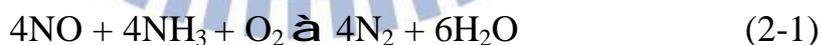
第二章 文獻回顧

2.1 SCR 簡介

SCR 方法自 1959 年由美國 Bore et al.(1990)取得專利以來，已廣被日本、歐洲與澳洲等國使用。SCR 設備使用效率的好壞決定於下列因素(Bore et al. 1990)：

1. 觸媒的形式。
2. 觸媒表面積與氣體的接觸面積。
3. 氣體在反應器內的停留時間。
4. 氨氣在反應器中的注入量。
5. 氨氣與氣體混合的情況。
6. 氣體中硫的含量。
7. 粉塵的含量是否過多。

選擇性觸媒還原法的基本原理，是利用 NH_3 作為還原劑，將其以一定的比例注入系統中，與欲處理之廢氣充分混合，在足夠的氧氣存在之下(約需 1% 以上)，經過觸媒的催化作用，將 NO_x 還原成 N_2 及 H_2O ，因在觸媒作用下 NH_3 主要只選擇與 NO_x 反應，並產生 N_2 與 H_2O ，所以被稱為選擇性觸媒還原法。其主要的化學反應式為(Bore et al. 1990)：



其中又以(2-1)式為最主要的反應式。

使用於 SCR de NO_x 的觸媒有許多組成配方，依其種類可分為貴金屬、金屬氧化物、沸石等，如表 2-1 所示。其中較常見的是由日本所發展出來以鈮及鈦金屬氧化物為主的配方，但是歐美以沸石或貴金屬(Pt、Pd、Rh/ Al_2O_3)為配方(Bore et al. 1990 ; Bauerle et al. 1975)的觸媒也漸漸廣被使用；目前工業上最普遍使用的是以五氧化二鈮為活性體，以氧化鈦為擔體之觸媒。

表 2-1 商業用 SCR 觸媒種類 (Bauerle et al. 1975)

觸媒種類	主要成份
貴金屬	Pt/Al ₂ O ₃ 或 SiO ₂
金屬氧化物	V ₂ O ₅ /TiO ₂ 或 Al ₂ O ₃ 或 SiO ₂ V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂
沸石	Cu zeolites, Pt-, Fe-, Ni, Y-zeolites

曾被用來作 SCR 觸媒的擔體，包括有氧化矽(SiO₂)、氧化鋁(Al₂O₃)及氧化鈦(TiO₂)，其性質列於表 2-2 中(Matsuda and Kato 1983)，由表可看出氧化鈦的表面積最小，氧化矽最大；在熱穩定方面，氧化鈦在 700-800°C 之下會由 anatase 的結構轉變為 rutile 之結構，γ-氧化鋁在 1100-1200°C 才會轉換為表面積較低的 α-氧化鋁；氧化矽則在 600-700°C 時會有燒結的現象發生；而一般工業上之所以青睞 TiO₂ 做為擔體，可以歸納以下兩個原因：

1. TiO₂ 相較於 SiO₂ 或 Al₂O₃，其對硫的毒化有較高的忍耐性(Chen and Yang, 1993)。
2. V₂O₅ 在 TiO₂-anatase 擔體上，相較於其他擔體，亦會產生較好的活性。此乃因為 V₂O₅ 在 TiO₂ 表面有極佳的延展性，由於延展性極好，每個活性基(active site)各自獨立，對於吸附及反應會有較佳的效果，而相對的若氧化鈦聚集在一起，反而會相互鍵結，使得活性降低(Busca et al. 1998)。

表 2-2 TiO₂、Al₂O₃ 和 SiO₂ 的物化特性 (Matsuda and Kato, 1983)

	TiO ₂ (anatase)	Al ₂ O ₃ (γ -alumina)	SiO ₂ (silica)
Density (g/cm ³)	3.9	3.6	2.2
Heat of formation (kcal/mole)	-218	-285	-205
Thermal stability(°C)	700-800 (anatase-rutile)	1100-1200 ($\gamma \rightarrow \alpha$)	600-700 (sintering)
Surface area (m ² /g)	50-120	100-300	300-1000

V₂O₅/TiO₂ 對 SCR 有高的活性，但 TiO₂ 在實際應用上，卻有缺乏耐磨性、價格昂貴及表面積小的缺點(Shikada et al. 1981 ; Wauthoz et al. 1991)，為改善上述缺點，逐有以 TiO₂/SiO₂ 作為觸媒擔體，以期能降低成本，增加觸媒之活性及強度。Beeckman and Hegedus (1991) 即在 V₂O₅/TiO₂ 中加入部分的 SiO₂，據稱可提高 50% 的活性。李氏(1992) 以共沈澱法合成氧化鈦與氧化矽之擔體，固定鈮與鈦的莫耳比皆在 0.38，對所合成之擔體及觸媒作表面積、孔隙體積、孔徑分佈、IR、EDX 及 XRD 等鑑定，由此來確認其性質；而由實驗結果得知，共沈澱法所製得的觸媒擔體，表面積高且組成均勻；此外再依 TiO₂ 與 SiO₂ 不同莫耳數作比較，得到添加量在 TiO₂/SiO₂=1.0 時活性最佳。

2.2 鈮鈦系列 SCR 觸媒

鈮鈦系列觸媒一般常用於 SCR 催化反應，文獻上也較多針對於提升鈮鈦系列觸媒的催化效率和探討其物化特性之研究，本節將介紹觸媒表面之酸性基和常用於提升觸媒催化活性的添加物。

2.2.1 觸媒表面之酸性基

鈳鈦系 SCR 觸媒之表面酸性基包括有 Bronsted 酸性基及 Lewis 酸性基。Bronsted 酸是指酸性基上能夠提供 H^+ 質子；而 Lewis 酸性基則是指能接受未成對電子的受體。然而 Busca et al.(1998)彙整文獻中鈳鈦觸媒上酸性基的相關研究指出，酸性基狀態與相連接的 NH_3 物種尚未有一明確的共識。例如 Topsoe et al.(1991)提出 NH_3 是以離子態的形式吸附在鈳鈦觸媒的 Bronsted 酸性基上。這個結果經由 Schneider et al.(1994)、Centeno et al.(1998)、Amiridis et al.(1999)及 Kamata et al.(1999)以 IR 觀察而獲得證實。Schneider et al.(1994)製備不同 V_2O_5 含量的鈳鈦觸媒來進行 IR 觀察試驗，銨根離子吸附於 Bronsted 酸性基且隨著 V_2O_5 含量增加而尤為明顯，並指出在 $200^\circ C$ 時，SCR 的活性隨著銨根離子強度增加而增加。

但是上述結果卻不同於 Belokopytov et al.(1979), Ramis et al.(1990), Ramis et al.(1996)與 Amores et al.(1997)等人之論點。Ramis et al.(1990)及 Ramis et al.(1996)製備 1~5% V_2O_5 含量的鈳鈦觸媒，並經由 IR 觀察發現， NH_3 主要以 amide (NH_2)共價鍵結於 Lewis 酸性基上，雖然銨根離子也被同時偵測到吸附於 Bronsted 酸性基。但在室溫至 $350^\circ C$ 的溫度範圍內，Lewis 酸性基上的 amide 較銨根離子明顯，並指出 SCR 活性是隨著 Lewis 酸性基上的 amide 成正比。

除了不同的酸性基及其相對應之 NH_3 物種，水氣在脫硝反應中也扮演了重要的角色。Chen and Yang(1990)指出水氣可以提高 SCR 反應速率，因為水氣的添加提供了反應所需的 OH 基。但是相反地，Turco et al.(1994)卻認為水氣會與 NH_3 在鈳鈦觸媒表面上產生競爭性吸附而抑制 SCR 反應。而文獻中則是多認為觸媒表面是共同存在這兩種酸性基，例如 Ramis et al.(1992)指出 Bronsted 酸性基可藉由去除 OH 基而轉變成 Lewis 酸性基。

本研究室即曾針對上述酸性基與水氣在 SCR 觸媒上所扮演之角色爭

議進行探討(Lin and Bai, 2003)，研究結果發現，在典型 SCR 操作溫度下，Lewis 酸性基和 Bronsted 酸性基共同存在於鈦鈦觸媒上。其中 Lewis 酸主要存在於 TiO_2 的擔體上，而 Bronsted 酸則是由觸媒表面所添加的 V_2O_5 所貢獻，也因此 Bronsted 酸是隨著 V_2O_5 含量增加而增強。而 H_2O 會與 NH_3 競爭吸附在 TiO_2 上，但 H_2O 吸附在 V_2O_5 上的 $\text{V}=\text{O}$ group 上，卻不是毒化此一反應基，而是形成 $\text{V}-\text{OH}$ ，然後再與 NH_3 結合成 $\text{V}-\text{O}-\text{NH}_4^+$ 而形成 Bronsted 酸性基。因此 Bronsted 酸性基較 Lewis 酸性基更易受水氣及溫度的影響，在溫度增加的情況下，Bronsted 酸性基因為水氣的脫附而急遽遞減。相反地，Lewis 酸只輕微地隨溫度增加而遞減(Lin and Bai, 2004)。

Huang et al. (2006) 以活性碳(AC)做為擔體擔持上 V_2O_5 探討在低溫下水氣對 SCR 觸媒之影響，其水氣會增加 Bronsted 酸的形成，其 NH_3 吸附量也隨之增加，至於吸附於 Bronsted 酸的 NH_4^+ 其熱穩定性低於吸附於 Lewis 酸的 NH_3 物種，且吸附於 Lewis 酸上的 NH_3 ，大部份不會與 NO 進行反應，只有少部份吸附於 Lewis 酸上的 NH_3 會與 NO 進行反應。

而 Jin et al. (2010) 使用 TiO_2 及 Al_2O_3 做為擔體再擔持上活性金屬 Mn 和 Ce，發現在 TiO_2 表面上可提供較多的 Lewis 酸，吸附較多的 NH_3 再與 NO 反應形成中間產物(NH_2NO)再分解形成最終產物 H_2O 和 N_2 ，在低溫($<150^\circ\text{C}$)催化時其效率高於以 Al_2O_3 做為擔體之觸媒；而以 Al_2O_3 做為擔體，其觸媒主要以 Bronsted 酸為主，可氧化 NO 形成 NO_2 與 NH_3 進行反應形成中間產物 NH_4NO_2 再分解形成最終產物 H_2O 和 N_2 ，在高溫($>150^\circ\text{C}$)催化時其效率高於以 TiO_2 做為擔體之觸媒。Zhu et al. (2010) 以二氧化鈾(CeO_2)做為擔體，擔持上不同的活性金屬(Mo、Ni、Cu、Fe)，以 FTIR 分析在不同溫度下吸附 NH_3 及 FTIR 進行 NO 吸附分析，推論在低溫下($<200^\circ\text{C}$)其 Lewis 酸為主要的活性基；在高溫下($200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$)則以 Bronsted 酸為主要的活性基，與前述文獻相互應。

綜合目前的文獻，Lewis 酸和 Bronsted 酸都會吸附 NH_3 ，分別形成 NH_2 及 NH_4^+ ，再跟吸附在觸媒表面的 NO 或反應氣體中的 NO 進行反應形成中間產物(NH_4NO_2 或 NH_4NO_3)，然後分解成 N_2 和 H_2O ，在低催化溫度下，似乎以 Lewis 酸為主要活性基，而在高催化溫度下，似乎以 Bronsted 酸為主要活性基，而 Bronsted 酸較易受到溫度及水氣的影響。

2.2.2 鈳鈦觸媒之添加物對觸媒影響

一般最常加在鈳鈦觸媒上的添加物（或稱輔觸媒）有 WO_3 及 MoO_3 兩種。[Alemany et al. \(1995\)](#)說明 WO_3 本身為具有活性之觸媒，加入 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 中可有效提升觸媒活性，亦可增加觸媒的選擇性，並使觸媒有更廣的適用溫度範圍。[Casagrande et al. \(1999\)](#)在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 中加入 MoO_3 後亦有同樣活性增加的現象，並且認為 Mo-V 之間有著與 W-V 相同的電子相互反應 (electronic interaction)。

[Ramis et al. \(1992\)](#)指出在觸媒中加入 WO_3 可增加觸媒的熱穩定性，因其不僅可抑制 TiO_2 由 anatase 形態轉為 rutile 型態，且可防止其表面積的減少， MoO_3 亦有同樣的功用([Amores et al. 1995](#))。除此之外， WO_3 及 MoO_3 亦可抑制 SCR 反應中 SO_2 的氧化，因為其會與 SO_2 氣體同時競爭搶奪表面的活性基([Busca et al. 1998](#))，進而抑制 SO_2 氧化成 SO_3 。對於煙道中含有砷微粒的廢氣， MoO_3 可以抑制砷對於觸媒的毒化([Lange et al. 1996](#))。

綜合來說， WO_3 及 MoO_3 扮演以下三種角色，(1) 增加活性、選擇性及適用溫度範圍，(2) 增加 TiO_2 之熱穩定性，(3) 防止毒化作用。

2.3 低溫 SCR 觸媒

2.3.1 低溫 deNO_x 觸媒

至目前之文獻研究結果顯示，有兩種方式可以達成低溫 SCR 處理 NO_x 的效果([Busca et al. 2005](#))，其中一種為以 ZSM-5 沸石類加以金屬改質的觸

媒(Li and Li, 2007)，其反應溫度可以更顯著降低至 27-200°C，但是其反應必須先將 NO 氧化為 NO₂，而後才能在如此之低溫下，將 NO₂ 進一步反應；Balle et al.(2009)以 NO/NO₂ 混合氣體探討 Fe/HBEA (Beta Type Zeolite Products) 沸石之低溫 SCR 效應，亦獲致類似之結果。

表 2-3 為低溫催化處理 NO_x 之文獻整理，另一種方式則是使用 Mn, Ce, Fe 等之金屬氧化物觸媒(Qi and Yang, 2003 ; Smirniotis et al. 2006)，其可以在 80-150 °C 下進行 SCR 反應，Sreekanth et al. (2006)使用錳擔持在 TiO₂ 上，可在催化溫度 120°C 下，即達成將近 100%之 NO_x 處理效率。

在提升金屬氧化物觸媒之 N₂ 選擇性上，Smirniotis et al. (2006) 研究結果顯示，以高比表面積之 TiO₂ 為擔體，因為其有較高之 Lewis 酸存在，因此可以獲致較高之 NO_x 處理效率，其在 175°C、50000 hr⁻¹ 之條件下，以 Hombikat TiO₂ (Sachtleben Chemie, 99% anatase, 比表面積 309 m²/g, 孔徑 4.5nm)為擔體，以硝酸錳含浸方式，可以獲致 90%以上之 deNO_x 效率，而其 N₂ 選擇性雖仍為最高，但還是不到 75%。其後 Ettireddy et al. (2007) 研究結果顯示，擔持在 TiO₂ 上之 Mn 金屬氧化物可以在 175°C, SV=50000 hr⁻¹ 下，其 NO_x 效率與 N₂ 選擇性可在 80%以上，其中又以擔持 16.67 wt.% Mn 者之 NO_x 效率可達約 95%與 N₂ 選擇性可達 100%為最佳金屬 Mn 含量，顯示觸媒之金屬含量會影響金屬活性基分散性，故金屬含量對觸媒的催化活性亦相當重要。

在高活性觸媒之選擇上，已有數篇研究證實 Mn 的高金屬活性，如 Wu et al. (2007)研究亦顯示，在 24000 hr⁻¹ 之空間速度、150°C 溫度下，以 MnO_x/TiO₂ 觸媒可以獲致 90%以上之 deNO_x 效率。Roy et al. (2008)以 Mn 或 Pd 貴金屬取代 TiO₂ 中之部分 O 方式，來探討其低溫 SCR 活性，結果發現 Mn 取代之方式(TiO_{2-x}Mn_{0.1})甚至可以獲致比貴金屬 Pd 更佳之 deNO_x 效果。Roy et al.(2008) 研究比較多種金屬化合物，發現以 Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_{2.8} 之

deNO_x 效率最好，其對 NO 之轉化率在 180°C 時可達將近 100%，但 Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_{2.8} 對 N₂ 選擇性為最高可達 100%。

在使用雙金屬的研究中，相對於單金屬的活性，雙金屬可提高觸媒選擇性與活性，如 [Qi and Yang \(2003\)](#) 之研究發現，Mn-Ce 之雙金屬氧化物在 120°C、42000 h⁻¹ 之空間速度下，即可達成將近 100% 之 NO 轉化效率；[Qi and Yang \(2003\)](#) 研究指出，在 30000 h⁻¹ 之空間速度、150°C 溫度下、以 10wt%Mn-10wt%Fe/TiO₂(P25) 觸媒與 10wt%Mn/ TiO₂(P25) 觸媒比較，在加入 Fe 後，其 deNO_x 的效率可提高到 90% 以上，N₂ 選擇性可達 90% 以上，而結合 Mn、Fe 為觸媒成分的 deNO_x 研究中，[Huang et al. \(2008\)](#) 以 mesoporous silica (MPS) 為擔體，結合 Mn、Fe 為觸媒成分，在 GHSV=20000 h⁻¹ 之空間速度下，實驗結果顯示雙金屬 Mn、Fe 的 deNO_x 效率較使用單金屬 Mn 高，雙金屬的 N₂ 選擇性也較單金屬高。

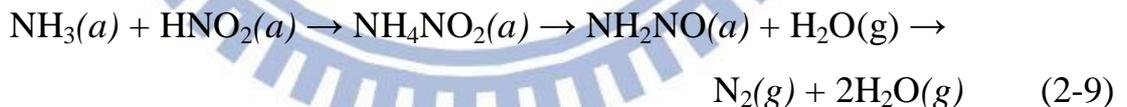
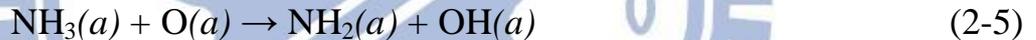
煙道氣中常常會存在微量的 SO₂ 及水氣，會造成觸媒活性的下降，在觸媒去活性的研究中，[Qi and Yang \(2003\)](#) 研究指出在 [NO]=[NH₃]=1000 ppm、15000 h⁻¹ 的空間速度和 150°C 反應溫度下，存在 100 ppm 的 SO₂ 和 2.5% 的 H₂O，加入 Fe 到 Mn 觸媒中，可以減少觸媒的劣化程度。[Qi et al. \(2004\)](#) 亦顯示在 [NO]=[NH₃]=1000 ppm、42000 h⁻¹ 的空間速度和 150°C 反應溫度下，存在 100 ppm 的 SO₂ 和 2.5% 的 H₂O，在 Mn、Ce 觸媒中加入 Fe 亦可減少觸媒的劣化程度。故在 Mn 系列觸媒中，加入不同的添加物可增加觸媒抵抗劣化的能力。

但 [Sreekanth et al. \(2006\)](#) 則發現以 Mn 為觸媒的單金屬 SCR 觸媒反而較以 Mn/Cu 或 Mn/Cr 之雙金屬觸媒表現更佳。而在單金屬或雙金屬之成效比較上，雙金屬可提高其觸媒活性，但不同金屬種類的搭配及金屬的含量對觸媒活性之影響，目前似乎尚未有定論。

此外亦曾有使用活性碳(AC)、奈米碳管(CNTs)等擔體擔持活性金屬，應

用於低溫SCR之測試研究。[Huang et al. \(2007\)](#)以2.35 wt% V₂O₅ 擔載於多壁奈米碳管(MWCNTs)上，其在463 K, NH₃/NO=1, GHSV= 35000 h⁻¹下，NO 處理效率為 92%；[Tang et al. \(2007\)](#)則發現，在500 ppm NO, 550 ppm NH₃, 3% O₂, GHSV = 10600 h⁻¹條件下，以Mn/Ce氧化金屬擔持在AC下，可以獲致和擔持貴金屬Pd/Mn/Ce於AC上之相似效果，其在150°C下可達到約90%之NO處理效果；[Md. Uddin et al\(2009\)](#)使用TiO₂/SiO₂/AC混合觸媒於100°C、SV=12000 hr⁻¹下之低溫下催化NO，其一開始之deNO_x效率可達100%，但隨時間增加則逐漸降低deNO_x效率，最後則只有僅50%不到之催化效率，顯示其初始效率應來自於NO/NO₂吸附於觸媒表面。

而在金屬氧化物於低溫下之可能化學反應至今仍未有明確之定論，[Qi et al. \(2004\)](#)針對 MnO_x-CeO₂觸媒提出之可能反應機制為：



由上述反應來看，似乎NO需先氧化成NO₂，但是[Tang et al. \(2007\)](#)之研究結果，卻無法看出NO氧化成NO₂之數量和deNO_x之效率有直接之關連性，顯示前述反應式仍有商榷之餘地。此外亦需注意在250°C以下，硫酸銨及硝酸銨很容易生成，並且會造成後續觸媒床之毒化([Lange et al. 1996](#))。

表 2-3 低溫催化 NO_x 之文獻整理

Catalyst	Support	Reactant	Condition	Efficiency / N ₂ selectivity	Reference
16.67 wt% Mn	Hombikat TiO ₂	NO = 400 ppm NH ₃ = 400 ppm	Temperature = 175°C GHSV= 50000 h ⁻¹	95 % / 100 %	Ettireddy et al. (2007)
20 wt% Mn	Hombikat TiO ₂	NO = 2.0 % in He NH ₃ = 3.89 % in He	Temperature = 120°C GHSV= 8000 h ⁻¹	90% / 100%	Sreekanth et al. (2006)
20 wt% Mn	Hombikat TiO ₂	NO = 400 ppm NH ₃ = 400 ppm	Temperature = 175°C GHSV= 50000 h ⁻¹	95 % / 74 %	Smirniotis et al. (2006)
The mole ratio of Mn/(Mn+Ce)=0.4	None	NO = 1000 ppm NH ₃ = 1000 ppm	Temperature = 150°C GHSV= 42000 h ⁻¹	92% / 99%	Qi et al. (2004)
The mole ratio of Mn/Ce =0.175	γ-Al ₂ O ₃	NO = 800 ppm NH ₃ = 800 ppm	Temperature = 180°C GHSV= 120000 h ⁻¹	80 % / NA	Jin et al. (2010)
Fe/Mn ratio=1	Mesoporous silica (MPS)	NO = 1200 ppm NH ₃ = 1200 ppm	Temperature = 150°C GHSV= 20000 h ⁻¹	97% / NA	Huang et al. (2008)
Ce(0.7)MnTi The mole ratio of Ce/Ti =0.7	None	NO = 1000 ppm NH ₃ = 1000 ppm	Temperature = 140°C GHSV= 40000 h ⁻¹	100% / NA	Wu et al. (2008)

NA: 無提及

2.3.2 低溫處理含氯揮發性有機物及 PCDD/PCDFs 觸媒

儘管deNO_x金屬活性觸媒之擔持物似乎以Mn, Ce擔持在TiO₂上效果最佳，但該類觸媒於低溫處理PCDDs/PCDFs或是其前驅物如氯酚類之化合物上之研究較為有限，此外利用SCR觸媒同步處理NO_x與PCDDs/PCDFs或其前驅物之研究一般多為使用鈮鈦類觸媒。Wielgosinski et al.(2007)以V₂O₅-WO₃/Al₂O₃-TiO₂ 觸媒處理二氯苯 (1,2-dichlorobenzene)，其顯示在T=250°C, 8200 hr⁻¹之測試條件下，可達成80% 之破壞效率。Yang et al.(2008)利用V₂O₅/TiO₂鈮鈦系觸媒，發現在280°C、5000 hr⁻¹之空間速度下，可以對PCDDs與PCDFs分別達到84%和91%之破壞效率。

Hetrick et al.(2008)以 3.6 wt.% 之 V₂O₅ (前驅物為 Ammonium metavanadate (NH₄VO₃)), 利用含浸法(impregnation)塗敷在預先以500°C煅燒過之TiO₂ (85 m²/g, anatase)上，其在250°C、SV=53,000 cm³ g⁻¹ h⁻¹時，氯酚之轉化率為80%，270°C時則可以達到100%。Taralunga et al.(2007)則是以1.2% PtHY之貴金屬沸石觸媒處理二氯酚，其需在350°C以上，才能得到較佳之破壞效率。Khaleel and Al-Nayli (2008)探討Fe金屬觸媒於處理氯苯之效果，結果顯示以 sol gel 製備之 Fe-Ti-oxide 比直接混合 TiO₂, Fe₂O₃ 粉末或 nano-α-Fe₂O₃好，其在325°C下可以得到約95%之轉化率。

Albonetti et al. (2008)於鈮鈦系之觸媒研究發現，Bronsted 酸是造成二氯酚轉化之主要活性基，但其並無法完全氧化成終產物，相對的，Lewis酸提供吸附主要位置，也因此加強了中間產物進一步生成CO或CO₂。本研究室先前之研究(Lin and Bai, 2003)顯示，Lewis酸主要存在於TiO₂的擔體上，而Bronsted酸則是由觸媒表面所添加的V₂O₅所貢獻，也因此Bronsted酸是隨著V₂O₅含量增加而增強。由此可知，觸媒擔體與金屬觸媒本身於催化戴奧辛與其前驅物上，都扮演著重要之角色。

Wang et al.(2008)研究群之一系列研究、Inoue et al.(2001)以及Liu et

al.(2001)之研究為少數文獻上以Mn金屬觸媒低溫催化含氯揮發性有機化合物者。Wang et al.(2008)以sol-gel方法，混合Ce, Mn之前驅物（硝酸鈾、硝酸錳）製備得CeO₂與MnO_x之混合金屬氧化物，在SV=15000h⁻¹, O₂=10%, CB(氯苯)=1000 ppm之條件下，發現Mn與Ce之混合比對催化效果影響相當大，在Mn/(Ce + Mn) 前驅物混合比為 0.86時，其對 CB有最佳之催化效率(236 °C, 90%)。

Inoue et al.(2001)之研究發現，將Fe/MnO_x擔持在TiO₂上，在170°C、5000h⁻¹之測試條件下，可以得到92%之戴奧辛處理效率，但在同樣測試條件下，以V₂O₅/WO₃觸媒擔持在TiO₂上僅能得到83%之處理效率。但其在9000h⁻¹之條件下時，Fe/MnO_x觸媒對DCB(二氯苯)之處理效率在180°C下之轉化率則僅有不到30%之破壞效率。Liu et al.(2001)比較Mn金屬氧化物擔持在不同之擔體上對氯苯之催化效率，發現在350°C下以MnO_x/TiO₂ - Al₂O₃之催化效果最好，其觸媒可得到95%之氯苯催化氧化效率。但在不同溫度下，不同的擔體效果各異，在350°C時之活性順序為MnO_x/TiO₂ - Al₂O₃ > MnO_x/TiO₂ > MnO_x/Al₂O₃，但在250°C下，則是以MnO_x/TiO₂之效率最好，其活性順序為MnO_x/TiO₂ > MnO_x/Al₂O₃ > MnO_x/TiO₂ - Al₂O₃。

綜合前述文獻研究結果可知，若使用V₂O₅/TiO₂觸媒，戴奧辛之處理效率需在250°C以上，方可達到在5000 hr⁻¹空間速度條件下80%以上之PCDD處理效率(Yang et al. 2008)。Inoue et al.(2001)之研究利用Fe/MnO_x擔持在TiO₂上，在170°C、5000h⁻¹之測試條件下，即可得到92%之戴奧辛處理效率，但在同樣測試條件下，以V₂O₅/WO₃觸媒擔持在TiO₂上僅能得到83%之處理效率，因此Fe/Mn類觸媒在低溫下之功效應該會比V₂O₅/TiO₂觸媒好。而未來如擬探討找出可在低溫下同步處理NO_x與PCDD/Fs或其前驅物如2-氯酚之最佳觸媒，則觸媒擔體與觸媒本身都是重要考量因子。

表2-4為目前催化含氯揮發性有機物相關文獻彙整，在觸媒擔體上我們

發現TiO₂應為最佳之觸媒擔體(Smirniotis et al. 2006 ; Liu et al. 2001)，其提供良好之金屬觸媒分散性(Smirniotis et al. 2006)，且TiO₂表面之Lewis酸(Lin and Bai 2003)提供吸附主要位置，也因此加強了含氯有機化合物在催化氧化時中間產物可進一步生成CO或CO₂終產物(Albonetti et al. 2008)，因此於研究中將直接以TiO₂為擔體，並同時探討使用其他商用擔體之可行性。而在同步處理轉化NO_x與含氯揮發性有機化合物之最佳觸媒至少應包含Mn金屬氧化物，此外亦可考慮加入Fe或是Ce為第二種金屬氧化物(Smirniotis et al. 2006 ; Albonetti et al. 2008)，以更進一步提升其觸媒活性，降低催化溫度，亦不排除在觸媒製備流程中加入鈦(V)的前驅物來合成觸媒與其他活性金屬(Mn、Ce、Fe)做比較。



表 2-4 催化含氯揮發性有機物相關文獻

Catalyst	Support	Pollutant	Condition	Efficiency	Reference
3.2 wt % Mn	TiO ₂	Chlorobenzene =1300 ppm	GHSV=8000h ⁻¹ Temp.=400°C	100 %	Liu et al. (2001)
	Al ₂ O ₃			60 %	
	SiO ₂			50 %	
Mn/(Ce + Mn)= 0.86	None	Chlorobenzene =1000 ppm	GHSV=15000h ⁻¹ Temp.=236°C	90 %	Wang et al.(2008)
Fe-Ti-oxide	TiO ₂	ChlorobenzenePulse (1μL) flow reactor	Temp.=325°C	95 %	Khaleel and Al-Nayli (2008)
0.6% Pt	HY zeolites	1,2-dichlorobenzene = 667 ppmv	GHSV = 18000 h ⁻¹ Temp.= 350°C	100 %	Taralunga et al. (2007)
V ₂ O ₅ -WO ₃	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	1,2-dichlorobenzene	GHSV = 8200 h ⁻¹ Temp.= 250°C	80 %	Wielgosinski et al. (2007)
3.6wt% V ₂ O ₅	TiO ₂	o-chlorophenol = 500 ppm	GHSV = 8200 h ⁻¹ Temp.= 250°C	80 %	Hetrick et al. (2008)
Fe/MnOx	TiO ₂	PCDD	GHSV=5000h ⁻¹ , Temp.=170°C	92%	Inoue et al. (2001)

2.4 中孔洞分子篩

2.4.1 中孔洞分子篩之簡介

根據 IUPAC 之定義，孔洞性材料可藉由其孔徑大小區分為微孔洞材料、中孔洞材料以及巨孔洞材料(如表 2-5 所示)(Taguchi and Schuth 2005)。早期所使用之沸石大都屬於微孔洞，其常應用於工業上石油異構化、裂解等與小分子的催化方面，因而較不易受到孔洞尺寸之限制。然而隨著科技發展，分子篩的應用也隨之開始轉到重油裂解、大分子催化以及許多化學用途上，由於孔徑尺寸的限制，使得微孔洞分子篩在大分子催化上便顯的較為不易。

在 1992 年，美國 Mobil oil 公司研發團隊，首先研發出具有規則結構之孔洞性物質 M41S(Beck et al. 1992)。其後，每年皆有許多關於中孔洞分子的研究陸續發表，正是因為中孔徑分子篩其孔徑大小可調控在 2-50 nm 之間，不論在大分子催化上甚至生醫等化學用途方面皆有極大幫助，因此廣受注目。

表 2-5 孔洞性物質分類 (Taguchi and Schuth, 2005)

名稱	孔徑範圍
微孔洞(microporous)	< 2 nm
中孔洞(mesoporous)	2-50 nm
巨孔洞(macroporous)	> 50 nm

2.4.2 中孔洞分子篩之形成機制

中孔洞分子篩的形成與界面活性劑的分子微胞(micelle)型態變化有很大的關連。界面活性劑的分子結構與組成是以大分子量的有機物所組成的長鏈分子為主，包含了親水性的特性官能基與疏水性的長碳鏈分子。當界面活性劑溶於分散液時(通常為水)，其分子尾巴的長碳鏈分子(tails)會與其他的長碳鏈分子聚集在一起，而使得親水性的特性官能基(heads)暴露於水相

中，藉此達到最低能量之目的。此時的界面活性劑的分子群稱為微胞，微胞群聚之後會自行以某種特定型態進行排列，一般而言，影響排列的因子不外乎有溫度、界面活性劑濃度、溶劑相揮發速率等。微胞群聚可能形成的樣式眾多，有如圖 2-1 的層狀、六角晶型、立方晶型、桿狀及球狀等(Brinker et al. 1999)。成形的微胞群即為孔洞結構的模板，添入的矽源充塞於模板間，經過水解、分子聚合，矽源轉變為二氧化矽，再利用高溫煅燒將模板移除，即得中孔洞分子篩。

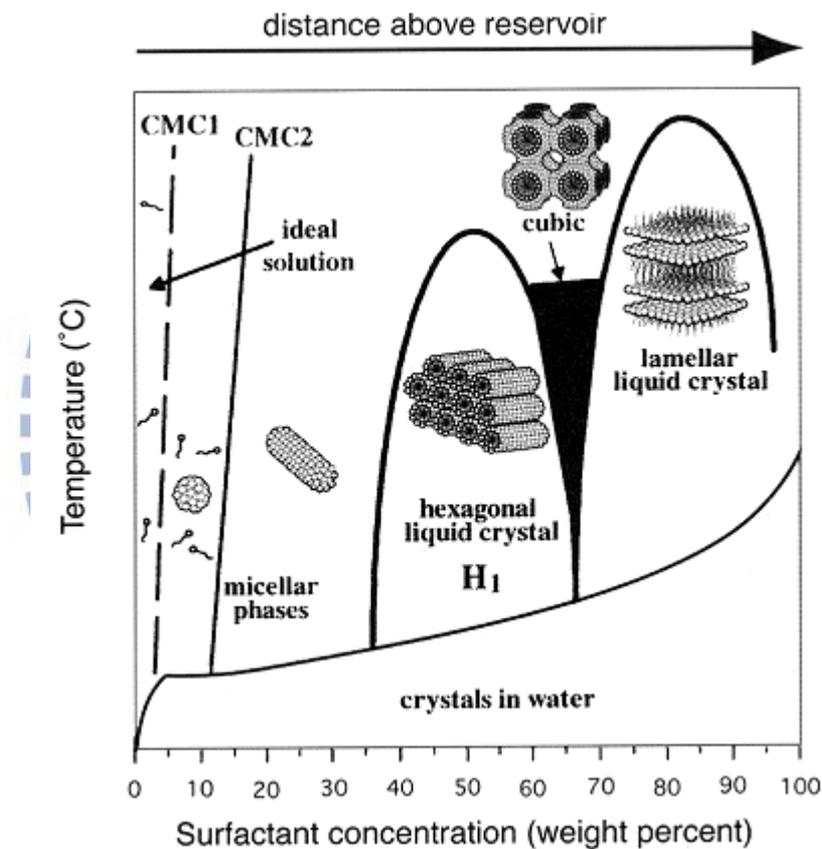


圖 2-1 自我聚集程序的界面活性劑在溶劑中的相變化示意圖 (Brinker et al. 1999)

2.4.3 中孔洞分子篩的製備方式

現今中孔洞分子篩的製備方法主要有溶膠凝膠(Sol-gel)技術液相製程、模板(Template)合成技術及氣膠自我組裝(EISA)程序，前兩者的製備程序相當繁瑣，且製備時間較為冗長，而以氣膠自我組裝程序所製備的中孔洞分子篩，不僅可縮短中孔洞分子篩的製備時間，更增進了在工程上的應用價值。本節主要將介紹氣膠自我組裝程序之原理。

2.4.3.1 氣膠自我組裝(Evaporation Induced Self-Assembly, EISA)

為了改進中孔洞分子篩的製備程序，不少學者投入其它的開發程序，[Brinker et al. \(1999\)](#)、[Bore et al. \(2003\)](#)、[Baccile et al. \(2003\)](#)以四乙基正矽酸鹽(tetraethyl orthosilicate, TEOS)、溴化十六烷基三甲基銨(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)、鹽酸(hydrochloric acid)、乙醇(ethanol)及去離子水等不同比例之溶液，利用揮發誘導自我組裝(Evaporation Induced Self-Assembly, EISA)程序以氣膠噴霧所引起之氣膠促進自我組裝(aerosol-assisted self-assembly, AASA)程序，於6~8秒內便可完成中孔晶型結構成長，再加上高溫煅燒去除有機模板即可製備與MCM-41結構相當類似的中孔洞球狀微粒合成多孔性固體材質。EISA為結合溶膠凝膠技術與氣膠促進技術的製程，應用此方法所得之成品其外型為具良好之規則球狀，並可視合成反應劑之種類與配比不同，得到六方堆積或是立方體結構。

此方法為利用蒸發所引起之介面自發性聚合(自我組裝, self-assembly)，透過非共價交互作用之材料自發性組織化過程，如氫鍵、凡得瓦爾力，靜電力或 π - π 交互作用等，不需要透過任何外力所進行反應之程序；典型之自我組裝就是利用不對稱分子，如兩性界面活性劑分子或是由親水性及疏水性所組成之聚合物，其能夠預先規劃組織成規則結構之多分子聚集體。

蒸發所引起之分子自發性聚合機制可藉由圖2-1界面活性劑分子微胞相變圖加以解釋，當界面活性劑在溶液中之濃度低於其臨界微胞濃度時

(critical micelle concentration, CMC)時，其界面活性劑在溶液中主要是以單體形式存在(如圖 2-1 中界面活性劑濃度低於 CMC 1 時)，而一旦界面活性劑濃度超過 CMC 時，界面活性劑分子中疏水部份將藉由凡得瓦爾力之互相作用，自我聚集成一疏水基在內而親水基在外之微胞結構，如圖 2-1 中濃度介於 CMC1 及 CMC2 之間；當濃度超過 CMC2 時，則微胞會進而形成圓柱形膠束，在膠束結構形成後若持續增加界面活性劑濃度，將使微胞自我聚集成不同之規則結構如六方、立體及層狀堆積之微胞相變。

因此 AASA 利用上述原理，經由噴霧將反應前驅溶液形成氣膠狀液霧滴，剛開始時氣膠霧滴內界面活性劑濃度為小於 CMC，不過霧滴所含之揮發性溶劑如乙醇將會促使霧滴表面之水份揮發，因此在很短的時間內霧滴表面之界面活性劑濃度將首先超出 CMC；當整個液滴所含之水份揮發殆盡後，此時霧滴內之界面活性劑濃度將急速上升，並超過 CMC，隨後界面活性劑與可溶性矽膠基質便自我聚合，共同形成液晶區域(liquid-crystalline domains)，且由液滴表面向圓心成長逐漸組織成為矽膠基質與界面活性劑共同架構之微胞如圖 2-2 (Brinker et al. 1999)。而此微胞亦將聚集成膠束，並依界面活性劑濃度之不同逐漸形成六方、立體或層狀堆積等結構。再經過高溫煅燒後，擔任孔洞模板之界面活性劑被揮發殆盡，此將可得到具有中孔洞結構之矽質骨架材料。此外，在反應前驅溶液中經由調整加入不同之各類型界面活性劑，藉由其所含之碳鏈長度，則可得到範圍在 1 至 10nm 不同孔徑之中孔洞分子篩。

與溶膠凝膠技術及水熱液晶模板技術相比，氣膠自我組裝(EISA)程序使用不同的界面活性劑及其比例，除了將可以控制所需之奈米微粒結構外，同時也可以大幅減少製備中孔洞材質為觸媒擔體的時間。Lin and Bai (2006) 以 AASA 製程製備 Nanostructured zeolite particles (NZP)，探討不同製備溫度對材料的表面型態及物理特性之影響，在製備 550°C 下可製備出孔洞均勻分佈和大比表面積的孔洞材料；Hung and Bai (2008) 以 EISA 製程，再藉由控制界面活性劑與矽源的不同比例，其製得的中孔洞二氧化矽 MSPs 吸附劑材料具有高比表面積、狹窄的孔徑尺寸分佈及結構良好的六角中孔洞晶型，對於丙酮的吸附效果也遠高於商用的 ZSM-5 材料。同時 Hung et al. (2009) 更進一步研究其製備之 MSPs 與 MCM-41、ZSM-5 對於丙酮的吸附能力比較，其結果為 MSPs 每單位體積所能吸附的丙酮量均大於 MCM-41 與 ZSM-5，而其中 MSPs 材料的充填密度(bulk density)更是 MCM-41 的 3~5 倍，如此具有使反應器體積縮小的優點，另外在壓損的比較方面，也是 MSPs 最小，同時 MSPs 與 MCM-41 比起 ZSM-5 具有更好的再生效果。由以上結果可充分顯示，以 EISA 製程所製備的 MSPs，不論在製程的省時簡化以及材料的優勢上，均比 MCM-41 及 ZSM-5 更佳，因此更具備工程上的應用價值。

2.5 中孔洞材觸媒處理 NO_x 及 VOCs 之研究

2.5.1 中孔洞材觸媒應用在 SCR 技術

以 SCR 技術來去除 NO_x，可在 NO_x 處理過程中加入 NH₃ 作為還原劑，使其處理效率得到明顯提升，而在中孔洞矽材去除 NO_x 的研究上，由於單純中孔洞矽材對於 NO_x 之吸附與催化能力無顯著效果，在處理過程中所添加的 NH₃，也因單純中孔洞矽材缺乏可供反應的酸性基，無法提升 NO_x 的去除效率。因此許多相關研究均是以中孔洞矽材作為載體，以各種修飾方法(離子交換法、濕式含浸法、矽氧骨架之部分替代等)來進行改質以提升其

催化活性。

Wan et al. (2004) 利用離子交換法將銅置換到 Al-MCM-41 上作為觸媒，以丙烯為還原劑進行催化 NO_x 之測試，不同的銅含量 0.9~3.2wt% 下，當銅含量為 2.5wt% 時，觸媒有最高的催化活性，在操作溫度約 350°C 下可得到約 80% 的 NO_x 轉化率與 100% 的丙烯轉換率；Segura et al. (2005) 分別將鈦與鈳擔持在 SBA-15 上進行 SCR 測試，以 NH₃ 為還原劑，觸媒在不同的鈦與鈳金屬含量下，催化溫度約 450°C，當鈦含量為 0.55 毫莫耳/克 SBA-15，其 NO 去除效率最高可達 85%，而當鈳含量為 0.45 毫莫耳/克 SBA-15，其 NO 去除效率最高可達 85%。

Segura et al. (2005) 將單金屬鈳與鈦擔持在擔體 SBA-15 上，以 NH₃ 為還原劑，當催化溫度達 450°C 時，其 NO 去除率才可達 80%，但使用雙金屬鈳和鈦擔持在擔體 SBA-15 上，當催化溫度 250°C 時，其 NO 去除效率已可達 85%，其最佳的雙金屬含量為鈳與鈳各為 0.77 毫莫耳/克 SBA-15；Liang et al. (2007) 以 SBA-15 與 Al-SBA-15 為觸媒擔體，利用含浸法將錳擔持在擔體上，以 NH₃ 為還原劑，在催化溫度 177°C 時，雙金屬觸媒 Mn/Al-SBA-15 其 NO 去除效率可達 90% 以上，高於單金屬觸媒 Mn/SBA-15，其可能原因為雙金屬的 Lewis 酸性基強度高於單金屬觸媒，在 SCR 反應中有利於主要中間產物的形成。Huang et al. (2008) 利用含浸法擔持不同含量的錳與鐵在中孔矽材 (mesoporous silica, MPS) 上，當錳與鐵的重量比例為 1 時，以 NH₃ 為還原劑，在催化溫度為 150°C 時，其 NO 去除效率可達 90% 以上，其雙金屬觸媒活性高於單金屬，其可能原因為雙金屬觸媒氧化 NO 為 NO₂ 的轉換效率高於單金屬觸媒，可加速 SCR 反應速率提升觸媒催化活性。

由上述文獻可得知，經金屬改質後的中孔洞矽材可有效提升其催化活性，亦可同時處理兩種不同的空氣污染物，且雙金屬觸媒更可提升觸媒催化活性降低催化溫度，經由金屬改質後的中孔洞矽材，其金屬含量存在一

最佳值，太高或太低的金屬含量皆會影響觸媒的催化活性。

2.5.2 中孔洞材觸媒催化 VOCs

由於中孔洞材具有高孔隙度以及大比表面積的特性，因此常被用以作為吸附材，但利用化學改質過後之中孔洞材進行污染物催化亦為現今常見之處理技術。

Xia et al. (2001) 以水熱法先製成 MCM-41，再以含浸法將鉑(Pt)擔持在 MCM-41 上，然後比較 2wt%Pt/MCM-41 及 2wt%Pt/ZSM-5 觸媒之活性，進行氧化甲苯及苯等芳香族 VOCs 之催化測試，結果發現以 MCM-41 為擔體之觸媒活性優於沸石，當操作溫度在 300°C 下，VOCs 濃度 4340~45000ppm，進氣空間速度 15000h⁻¹ 時，對於苯(Benzene)、甲苯(Toluene)、乙苯(Ethylbenzene)、異丙基苯(Cumene)催化效率可達 100%，均三甲苯(Mesitylene)催化效率可達到 90% 以上。

Li et al. (2006) 以離子交換法 (ion-exchange) 將銅 (Cu)、錳 (Mn) 與 MCM-41、 β -zeolite、ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=25,38) 及 porous silica 等不同的擔體製成 Cu/Mn 觸媒，發現具有中孔洞的 MCM-41 擔體配合雙金屬 Cu-Mn 對於甲苯的氧化去除效率最好，且能降低反應所需溫度，其優劣順序為 Cu-Mn-MCM-41>Mn-MCM-41>Cu-MCM-41。

而 Lee et al. (2000) 亦發現利用 V-MCM-41 以及 V-MCM-48 進行 benzene 與 acetic acid 之催化反應，其效能亦高於微孔材料 VS-1。探究其緣由。由於 V-MCM-41 以及 V-MCM-48 具有大比表面積，提供了更高含量 V 的活性位置以及高的分散性，因此使得其催化效能優於微孔材 VS-1。

Wang and Bai (2011) 以 EISA 製程來製備金屬改質過之中孔洞觸媒材料，應用在觸媒焚化去除丙酮之研究，所使用的金屬種類包括錳、銅、鐵、鋁和鈾，在同理論金屬含量下，經由金屬鈾改質後的 MSP 有最高的丙酮去除效率，在不同的金屬鈾含量下，Ce(25)-MSP 有最高的催化活性在 200°C

下可達到 80% 以上的丙酮去除效率，是因為 Ce(25)-MSP 具有高比表面積、規則中孔洞結構和均勻分佈的 CeO₂；Wang and Bai (2011) 以 EISA 製程來製備金屬改質過之中孔洞觸媒材料，應用在低溫觸媒焚化去除丙酮之研究，使用鈾搭配鋁製備成雙金屬中孔洞觸媒材料，在 1 小時催化效率測試時間和低溫 150°C 下，其丙酮催化效率可達 80%，高於前述文獻所製備之單金屬中孔洞觸媒材料 Ce(25)-MSP(丙酮催化效率低於 20%)，雙金屬鈾和鋁因為有相互的加乘效應可維持高的比表面積、規則的中孔洞結構和較小的 CeO₂ 顆粒，所以有較高的催化活性。

由以上文獻可得知，中孔洞材料具有大比表面積以及規則排列的孔洞結構等特性，經由金屬改質後，金屬含量存在一最佳值，使中孔洞觸媒材料可維持其孔洞結構的規則性及比表面積，可提升金屬的分散度，作為觸媒之擔體有利於提升催化效能。



第三章 實驗方法與步驟

3.1 研究流程

綜合前述文獻研究結果可知，未來如擬探討找出可在低溫下同步處理 NO_x 與 PCDD/PCDFs 或其前驅物如 2-氯酚之最佳觸媒，則觸媒擔體、活性金屬與製備條件本身都是重要考量因子，因此我們參考文獻方法，再予精進之，所製備的觸媒類型分為商用擔體金屬氧化物系列之觸媒與自製中孔洞材系列之觸媒。以下為商用擔體金屬氧化物系列之觸媒：

1. TiO₂ 擔體應為最佳之觸媒擔體，其提供良好之觸媒分散性，且 TiO₂ 表面之 Lewis 酸提供吸附主要位置，也因此加強了含氯揮發性有機化合物在催化氧化時之中間產物可進一步生成 CO 或 CO₂ 終產物。此外考量高比表面積與經濟性，因此本研究同時探討比較以 TiO₂、沸石 ZSM-5、褐煤為擔體之可能性。
2. 在同步處理轉化 NO_x 與含氯揮發性有機化合物之最佳活性觸媒至少應包含 Mn 金屬氧化物，此外亦可考慮加入 Fe、Ce、V 為次要之金屬氧化物。
3. 在觸媒之製備上，考量實際可行性與觸媒之高活性，以共沉澱法為主要製備方法，並與 sol gel 法比較之。

本研究之研究流程如圖 3-1 所示，本研究將所選擇之金屬氧化物擔載於商用擔體上，並同步進行 NO_x 與 2-氯酚反應物之反應器架設工作，將製備好之觸媒進行 NO_x 與 2-氯酚催化效率測試，並依測試結果逐步調整觸媒配方，配合觸媒物理化學特性分析。如此反覆進行觸媒活性測試工作，直到找到最佳之觸媒配方為止，並進行長效性觸媒催化測試。

此外，由文獻中可知中孔洞矽材具有大的比表面積及規則的孔洞排列，可提高金屬的分散度，經由金屬改質後，亦可提高其催化能力，但中孔洞矽材的製程繁瑣且耗時。故本研究以簡易省時的揮發誘導自我組裝

(Evaporation Induced Self-Assembly, EISA)製程，以噴霧乾燥器為主要設備，製備中孔洞矽材(Mesoporous Silica Particle, MSP)，再以一步合成的方式將金屬擔持在中孔洞材擔體上，自製中孔洞材系列之觸媒其研究流程如圖 3-1 所示：

1. 探討噴霧乾燥器在不同的操作參數下，包括不同反應溫度及不同載流氣體風速，對中孔洞矽材比表面積及孔洞規則性的影響。
2. 以一步合成的方式，將金屬錳(Mn)與鈰(Ce)前驅物與中孔洞材前驅物溶液同時配製，將金屬植入中孔洞矽材擔體之結構中，提高中孔洞材的催化活性，並加入不同的金屬含量，探討其中孔洞觸媒材料之物化特性及催化活性的變化。

完成上述的觸媒製備與催化效率測試後，各挑選一最適之觸媒進行長效性催化效率測試，並探討其觸媒之物化特性，以 X 光粉末繞射分析儀(X-ray, XRD)鑑定觸媒擔體與金屬的晶體結構；BET 探討其比表面積與結構規則性；以程式溫控分析儀(Temperature Program Analysis, TPA)及紫外光-可見光光譜儀(UV-visible spectrometer)探討觸媒擔體上的金屬價態與配位方式；感應耦合電漿質譜分析儀(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)分析金屬實際含量；穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)及掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)探討其觸媒表面形態及孔洞結構。

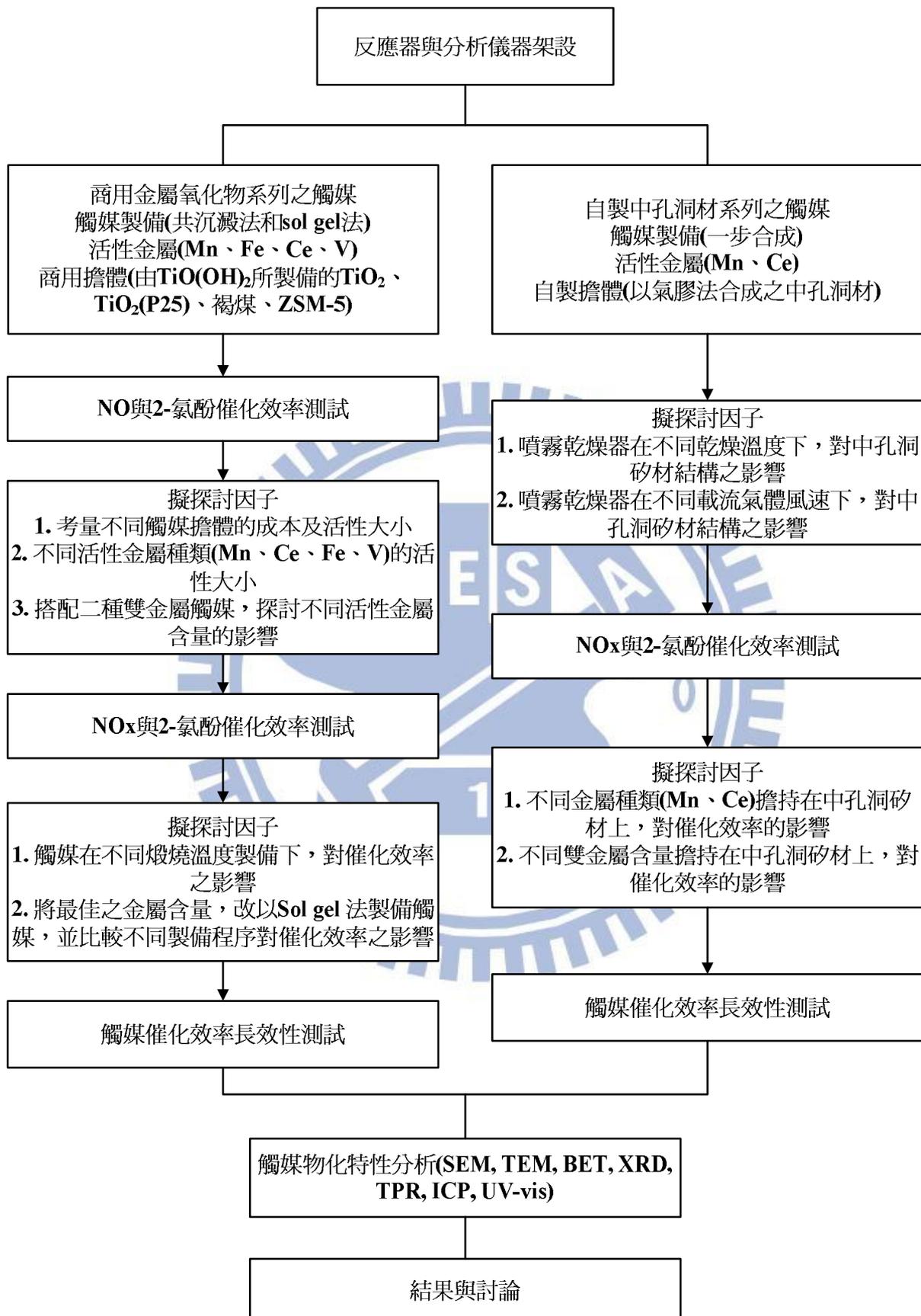


圖 3-1 研究流程圖

3.2 實驗藥品、材料及儀器設備

實驗藥品與氣體

1. 2-氯酚(2-chlorophenol, C_6H_5OCl) : ALDRICH Chemistry, 純度 99.9%, USA.
2. 硝酸鈾(Cerium nitrate, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) : SHOWA Chemicals Co., Japan
3. 硝酸鐵(Ferric nitrate, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) : SHOWA Chemicals Co., Japan
4. 硝酸錳(Manganese nitrate, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) : PANREAC QUIMICA SAU., Spain.
5. 釩酸銨(Ammonium meta-vanadate, NH_4VO_3) : J.T. Baker., USA
6. 二氧化鈦(TiO_2) : Degussa, VP Aeroperl. P25;80% anatase, 20% rutile, BET area $\sim 50m^2/g$, primary size $\sim 25-30nm$, agglomerate size $\sim 100nm$
7. 氨氣(NH_3)氣體供應鋼瓶：洽隆氣體，工業級，1016ppm NH_3+N_2 ，Taiwan
8. 一氧化氮(NO)氣體供應鋼瓶：洽隆氣體，工業級，1000ppm $NO+N_2$ ，Taiwan
9. 氫氣(H_2)氣體供應鋼瓶：洽隆氣體，工業級，99.99% H_2 ，Taiwan
10. 氮氣(N_2)氣體供應鋼瓶：洽隆氣體，工業級，99.99% N_2 ，Taiwan
11. 氦氣(He)氣體供應鋼瓶：洽隆氣體，工業級，99.99% He ，Taiwan
12. 空氣(Air)氣體供應鋼瓶：洽隆氣體，工業級，20.5% O_2+N_2 ，Taiwan
13. 氨水(Ammonia water, NH_4OH) : WAKO PURE CHEMICAL., 純度 35% 以上, Japan
14. 碳酸鈉(Sodium carbonate, Na_2CO_3) : Fisons scientific equipment., Canada
15. 四乙氧基矽烷(Tetraethoxysilane, TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$) : 台灣默克, 合成試藥級，純度 98%, Germany

16. 乙醇(Ethanol, EtOH, C₂H₆O)：島久藥品，試藥級，純度 95%，Japan
17. 十六烷基三甲基溴化銨(Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, C₁₉H₄₂BrN)：台灣默克，分析級，純度 99%，Germany
18. 氯化氫(Hydrochloric acid, HCl)：島久藥品，試藥級純度 35%，Japan

實驗儀器設備

1. 採樣袋：SKC, Inc., PA, 體積為 1L 及 10L, USA.
2. 高效率微粒過濾器(HEPA filter)：Gelman Sciences, MI, 最大承受壓力為 50psi, USA.
3. 氣相層析儀：Agilent Technologies 7890A GC system., USA.
4. 恆溫水槽與溫度控制器：DENG YNG, D-610, 水槽容量為 10L，溫度控制範圍為-20°C~100°C, Taiwan
5. 液體注射針：SGE Co., 體積為 10ml, Australia
6. 泡沫流量計(Bubble meter)：Gilian Instrument Corp., NJ, 流量校正範圍為 20-6000ccm, USA
7. 質量流量控制器(MFC)：MKS Instrument, 1179A, 流量範圍為 20 及 500 ccm, USA
8. 浮子流量計(Rotameter)：Dwyer, 流量範圍為 0-2000 ccm, USA
9. 高溫爐(Furnace)：Thermolyne, 48000, USA
10. NO/SO₂ 氣體分析儀：SIEMENS ULTRAMAT23, 一氧化氮偵測極限 1~2500ppm, Germany
11. 酸鹼度計(pH meter)：inoLab pH 730, HP3458A, WTW, German
12. 電磁攪拌器：Thermolyne, Iowa, Cimares2, USA.

13. NO/NO₂ 化學激光分析儀(NO/NO₂ analyzer)：SIR model-S5012, Spain.
14. 比表面積分析儀：Micromeritics ASAP 2020, USA
15. 程式溫控分析儀(Temperature Program Analyzer, TPA)：Micromeritics AutoChem II 2920, USA
16. 紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible spectrometer, UV-Vis)：HITACHI U-3010, Japan

3.3 實驗方法

3.3.1 商用擔體觸媒之製備

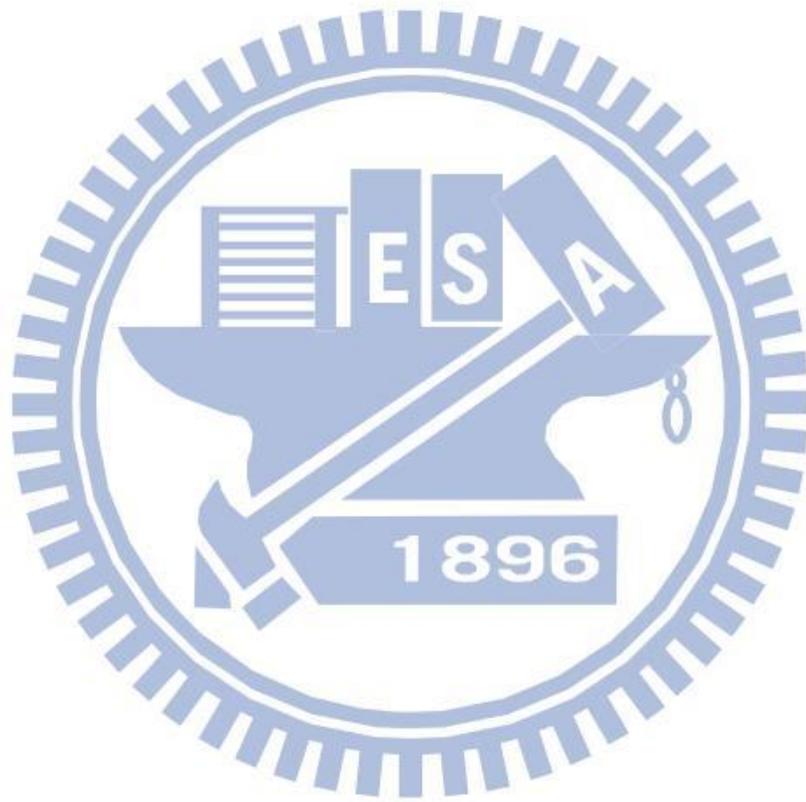
本研究將探討之觸媒配方、擔體與觸媒製備方式如下：

1. 活性觸媒配方：
 - (1). 以 Mn 之金屬氧化物為主要活性觸媒
 - (2). 以 Fe、Ce、V 為輔助觸媒
2. 擔體: TiO₂(P25), 以 Titanium oxyhydrate 所製備的 TiO₂, 褐煤, 沸石 ZSM-5
3. 觸媒之製備方式: 共沉澱法為主, sol gel 法為輔。
4. 觸媒製備條件之調控: 觸媒成分、觸媒含量、煅燒溫度

本研究以硝酸根化合物為金屬前驅物，擔體則使用 TiO₂、褐煤和沸石 ZSM-5，本研究所使用的 TiO₂ 粉末有二種，其中一種為 Degussa 公司的商用品在文中以 P25 表示，另一種為 TiO(OH)₂(Titanium oxyhydrate)經由 450°C 下煅燒 3 小時而得，在文中以 TiO₂ 表示，其商用品 P25 基本物性資料如表 3-1 所示。

本研究以共沉澱法(圖 3-2)將金屬擔持在擔體上，依不同金屬含量將金屬前驅物配製成水溶液再加入粉末狀擔體，混合並攪拌後，將配製好的沉

澱劑(氨水)緩慢滴入，並以 pH 計監測水溶液的 pH 變化，等滴定到所需的 pH 值再攪拌一段時間後，將混合液利用抽氣過濾法及大量去離子水清洗多餘的前驅物及雜質，將收集到的固體物置於烘箱內以 120°C 烘乾，取出磨碎後再將粉末放入高溫爐中煅燒。製備好的觸媒以 M(x)/擔體(z)代表，其中 M 代表金屬種類，x 代表理論金屬含量以 wt% 表示，z 代表煅燒溫度以攝氏°C 表示。



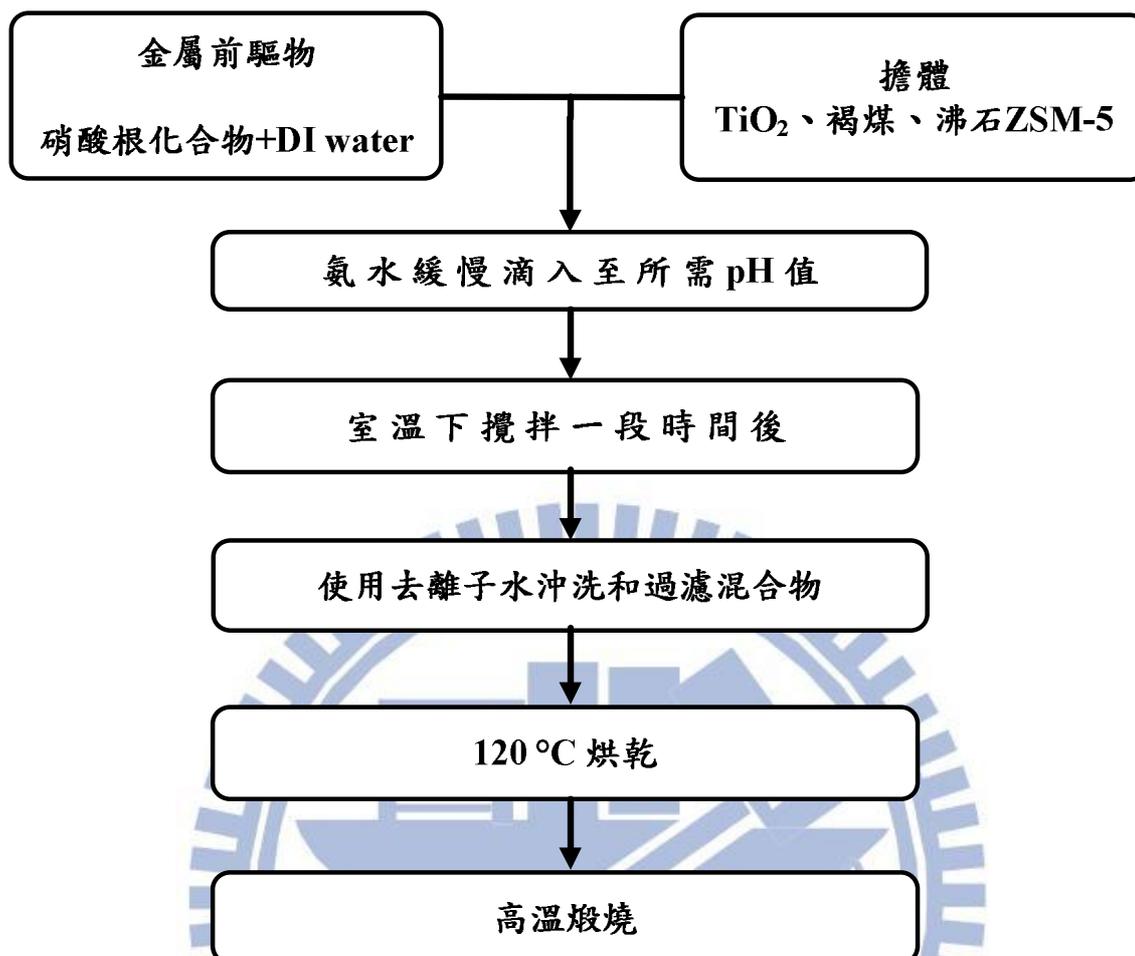


圖 3-2 共沉澱法製備之觸媒流程

表 3-1 商用品 P25 之基本物性資料

項目	資料
晶相	80% anatase, 20% rutile
BET surface area	~50 m ² /g
Primary size	~25-30 nm
Agglomerate size	~100 nm

本研究另以 Sol-gel 法(圖 3-3)為輔自製觸媒與其擔體，將共沉澱法所得之最佳金屬觸媒含量改以 Sol-gel 法製備觸媒，將金屬前驅物硝酸錳及硝酸鈰混合醋酸及水，滴定至鈦前驅物四異丙烷氧化鈦及乙醇之混合物，至前驅物溶液均勻混合完畢，而後在室溫下攪拌，確保各前驅物混合反應完整，再靜置於室溫下，使觸媒結構熟化，最後經 120°C 乾燥後再經煅燒等過程即得到觸媒粉末。製備好的觸媒以 M(x)-TiO₂(y)代表，其中 M 代表金屬觸媒種類，x 代表理論金屬含量以 wt% 表示，y 代表觸媒煅燒溫度以攝氏°C 表示。

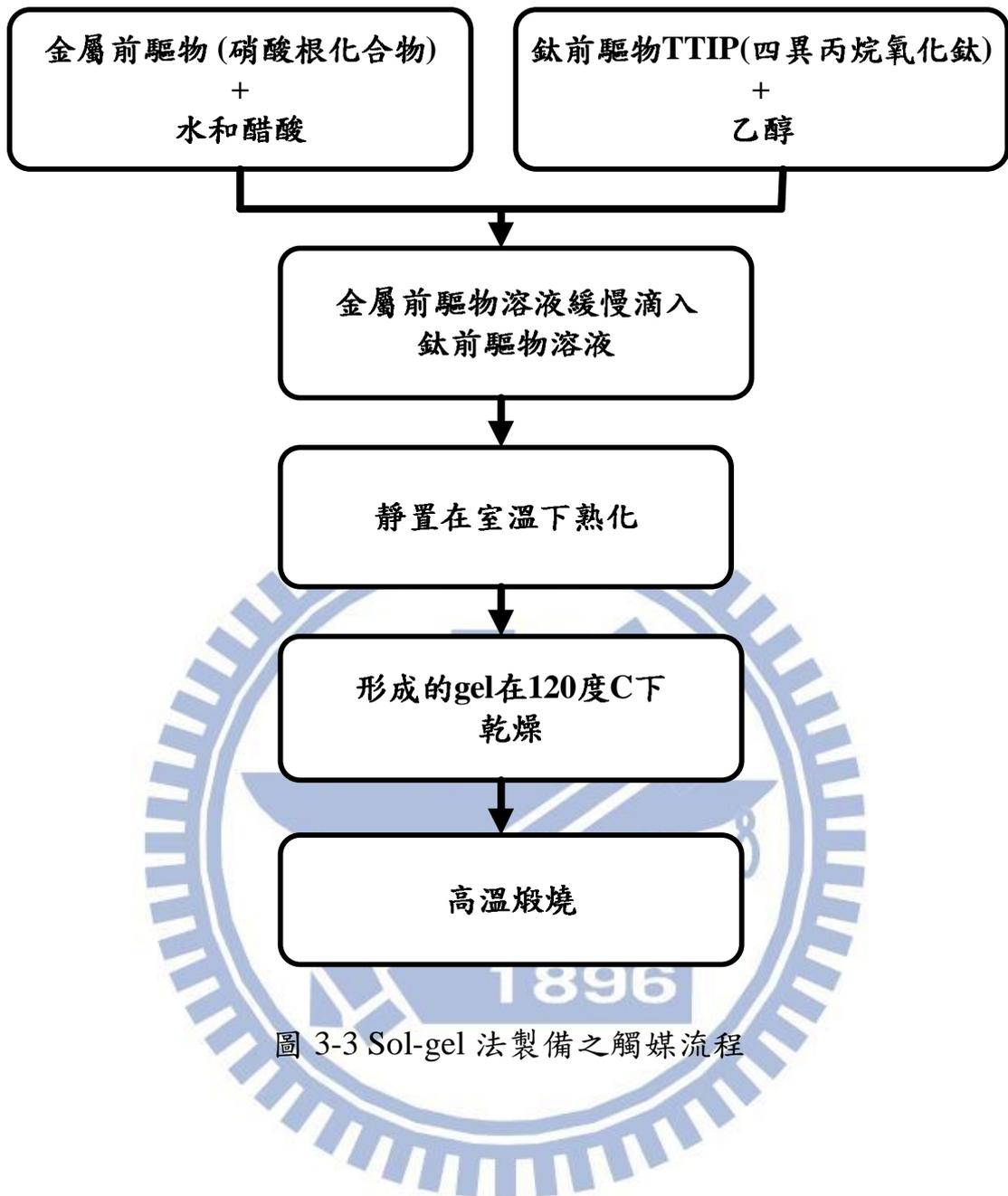


圖 3-3 Sol-gel 法製備之觸媒流程

本研究以 EISA 製程並以噴霧乾燥器為主要設備，製備中孔洞觸媒材料，圖 3-4 和圖 3-5 分別為中孔洞觸媒材料配製流程及噴霧乾燥器示意圖，本研究參考本實驗室先前之研究，所製備出之最佳中孔洞矽材配製配方 (Hung and Bai, 2008)，配製製備中孔洞材所需的前驅物，先將 72 毫升的去離子水加上 29 毫升的乙醇，再加入 11 毫升的四乙氧基矽烷(tetraethoxysilane, TEOS) 攪拌均勻後，秤取 3.28 克之十六烷基三甲基溴化銨 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)加入上述混合溶液，再加入 12 μ l 之氯化氫(Hydrochloric Acid, HCl)，攪拌 30 分鐘後，前驅物溶液呈透明無色溶液。前驅物溶液的組成莫耳比為 TEOS:CTAB:乙醇:去離子水:HCl=1:0.18:10:40:0.008。將前驅物溶液在固定頻率與流量下，經由噴嘴霧化並以空氣做為載流氣體，將前驅物溶液噴入反應區腔體內，載流氣體經由加熱後通入反應區，在反應區內提供 EISA 製程所需的高溫能量，經反應區反應過後所產出的材料則利用旋風集塵器收集在下方的不鏽鋼容器中，所收集的材料再放入高溫爐中以 550 $^{\circ}$ C 煅燒 4 小時，去除界面活性劑後，即可得具孔洞結構的材料。將探討在不同噴霧乾燥器操作參數下製備中孔洞矽材，包括不同反應區溫度與不同載流氣體風速，其樣品表示方式為 MSP(a.b)，其中 a 代表為載流氣體風速(單位為 Hz/rpm)；b 代表為反應區溫度(單位為攝氏 $^{\circ}$ C)。

而金屬植入中孔洞矽材是以一步合成的方式，在合成中孔洞矽材的前驅物溶液中加入金屬前驅物後，其製備流程如圖 3-4。金屬前驅物是利用硝酸錳(Manganese nitrate)及硝酸鈾(Cerium nitrate)，所製備之中孔洞觸媒材料，以 X(y)-MSP 表示，其中 X 代表金屬種類；y 代表 Si/X 莫耳比。

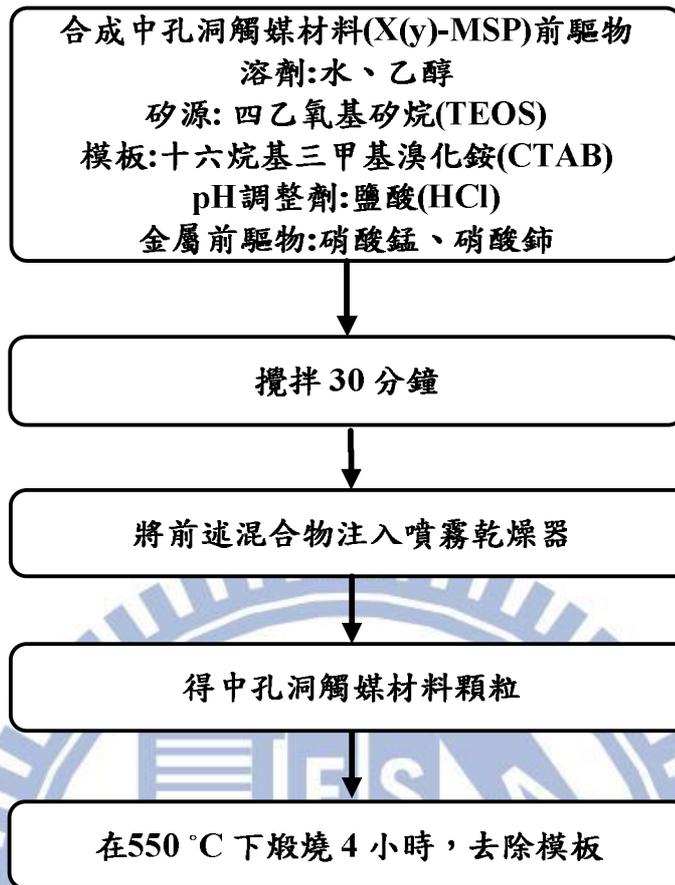


圖 3-4 中孔洞觸媒材料製備流程

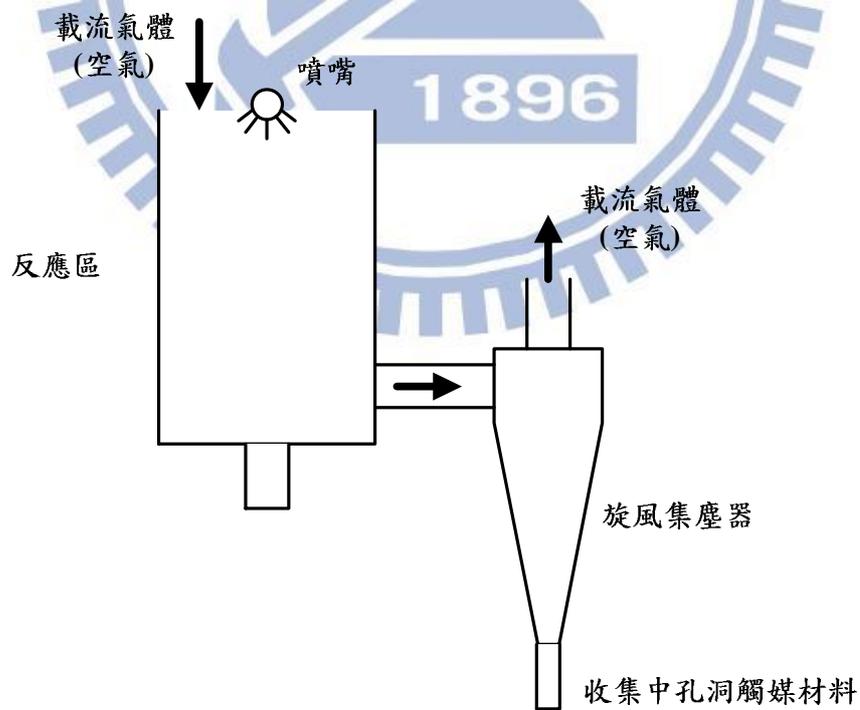


圖 3-5 噴霧乾燥器示意圖

3.3.2 觸媒效能測試

完成觸媒製備後，本研究將建立一套模擬廢氣主要成分之實驗室 SCR 反應測試系統，以了解觸媒對 NO 與 2-氯酚之反應效率。NO 之催化反應實驗設備之整體架構如圖 3-6 所示，本研究實驗裝置主要由進流氣體、反應器、分析系統三部份組成，表 3-2 為 NO 催化測試操作參數。NO 催化效率測試系統如下：

1. 進流氣體主要由三道氣體(NO, NH₃ 與空氣)構成，NO 與 NH₃ 之氣體來源為氣體鋼瓶，而空氣來源則為壓縮空氣，空氣流經裝有矽膠球的乾燥管(Dryer)與高效率微粒過濾器(HEPA filter)以過濾空氣中的水分及微粒等雜質，所有氣流均經由浮子流量計調整不同比例的氣體流量，以獲得實驗所需濃度。所有氣體在混合器內充分混合後流向觸媒反應器。
2. 觸媒反應器中之玻璃管(內徑 2.5 公分)裝填所需之觸媒量再混合適量的玻璃珠，以減少反應過程中的壓損，裝填的觸媒顆粒是經由觸媒粉末壓錠後，16-30 mech 過篩後而得，進行催化效率測試前，觸媒會先於 250°C 下靜置一小時，以去除觸媒表面的雜質。
3. 通過觸媒反應器後的尾氣，連接有二個曝氣瓶，第一個曝氣瓶為流動的自來水，主要是去除尾氣中殘餘的 NH₃ 以減少對 NO 分析儀的干擾，第二個曝氣瓶裝有矽膠球，主要是去除尾氣中的水氣以減少對 NO 分析儀的干擾，之後再通入 NO 分析儀偵測 NO 的濃度變化。

觸媒反應器達到所需反應溫度後，通入反應氣體，採樣時間分別為 30 及 60 分鐘，取一最大值為觸媒催化效率測試結果。

表 3-2 NO_x 之 SCR 反應實驗操作參數

實驗操作參數	
觸媒填充量(g)	6 ± 0.1
玻璃珠填充量(g)	16 ± 0.1
反應氣體總流量(CCM)	1500 ± 50
反應溫度(°C)	150
空間速度 GHSV (h ⁻¹)	5000
NO 濃度 (ppm)	200 ± 10
NH ₃ 濃度 (ppm)	200

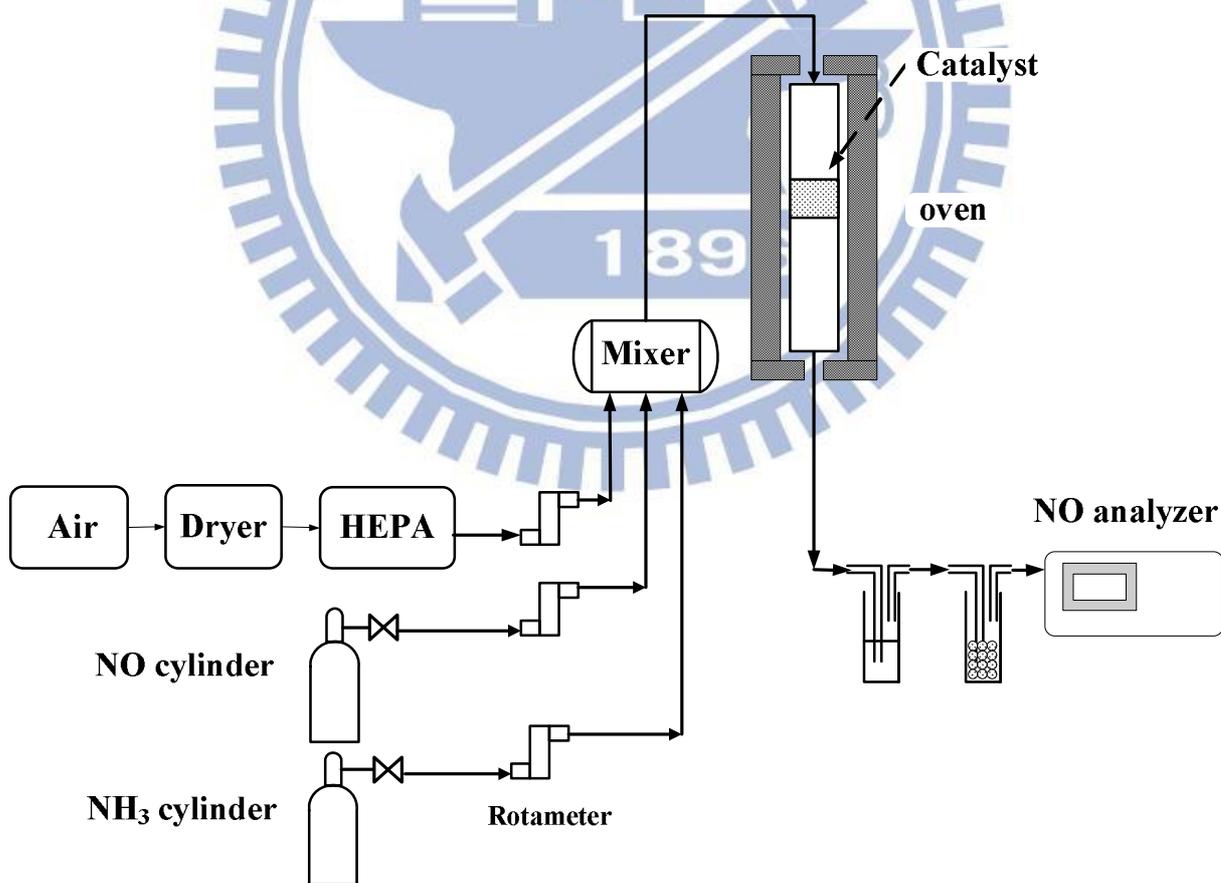


圖 3-6 deNO_x 之 SCR 觸媒反應實驗系統示意圖

2-氯酚催化反應實驗設備之整體架構如圖 3-7 所示，本研究實驗裝置主要由進流氣體、反應器、分析系統三部份組成，表 3-3 為 2-氯酚催化效率測試操作參數。2-氯酚催化效率測試系統如下：

1. 其進流氣體使用壓縮空氣依序流經裝有矽膠球的乾燥管 (Dryer) 與高效率微粒過濾器 (HEPA filter) 以過濾空氣中的水分及微粒等雜質，其後分為兩道氣流，其中一道氣流流經質量流量控制器後通過裝有 2-氯酚液體的曝氣瓶 (曝氣瓶放置於 15°C 的水浴中)，產生帶有 2-氯酚之氣流後，流入混合器，另一道則為稀釋氣流以質量流量控制器控制流量。
2. 觸媒反應器中之玻璃管 (內徑 2.5 公分) 裝填所需之觸媒量，裝填的觸媒顆粒是經由觸媒粉末壓錠後，16-30 mech 過篩後而得，進行測試前，觸媒會先於 250°C 下靜置一小時，以去除觸媒表面的雜質。
3. 通過觸媒反應器之尾氣通入氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC) 的採樣口，以火焰離子化偵測器 (Flame Ionization Detector, FID) 分析反應前後氣體中之 2-氯酚濃度。

待觸媒反應器達反應所需溫度後，通入反應氣體一小時後，開始每十分鐘記錄一次數據，持續一小時後，再取 30~60 分鐘的催化效率平均值，即為觸媒催化效率測試結果。

表 3-3 觸媒催化 2-氯酚實驗之操作參數

實驗操作參數	
觸媒填充量(g)	1 ± 0.1
反應氣體總流量(CCM)	100 ± 2
反應溫度($^{\circ}\text{C}$)	150
空間速度 GHSV (h^{-1})	5000
2-氯酚濃度 (ppm)	100 ± 5

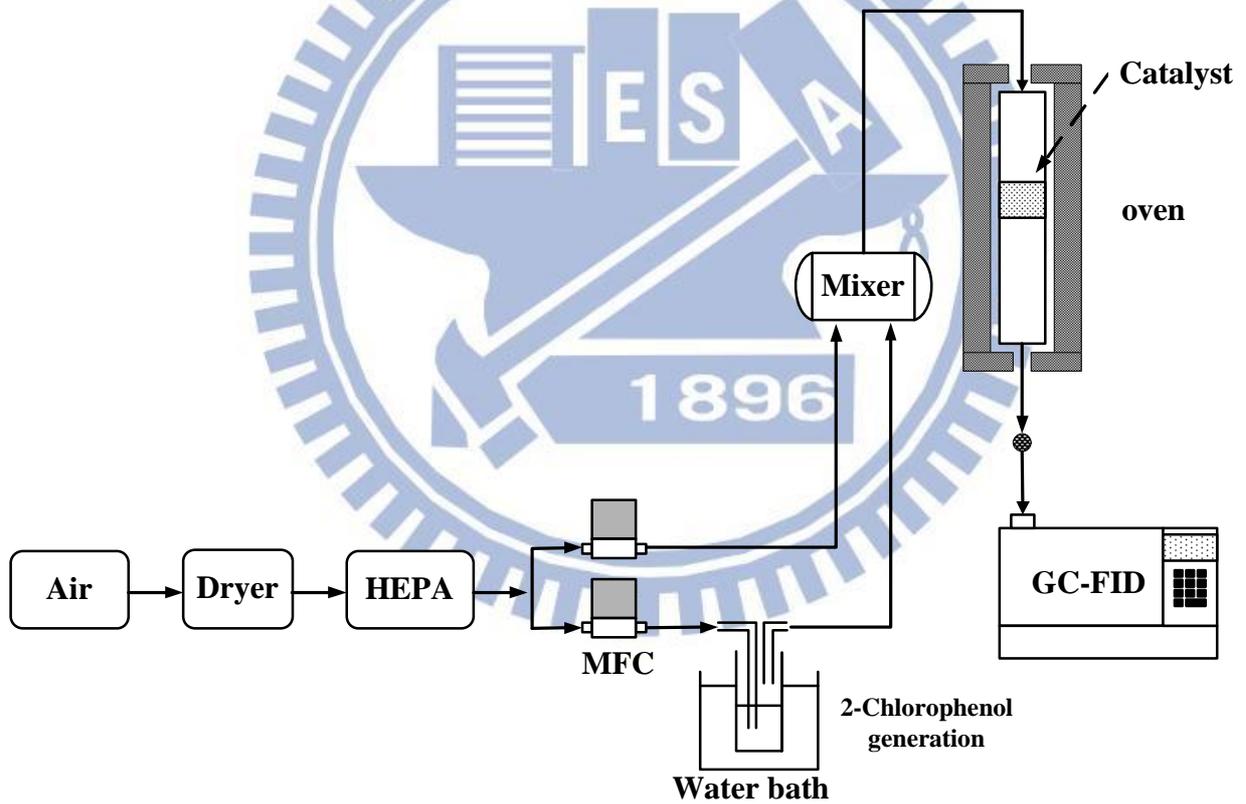


圖 3-7 2-氯酚觸媒催化反應實驗系統示意圖

3.3.3 觸媒表面特性分析

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

1. 觸媒之金屬含量分析

欲分析之樣品為固態粉末，其固態粉末委託清華大學貴重儀器中心進行前處理，將固態粉末溶於溶劑中，再利用清華大學貴重儀器中心之感應耦合電漿質譜儀(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)係利用高頻電磁感應產生的高溫氬氣電漿，使導入電漿中之樣品溶液受熱而產生一系列之去溶劑、分解、原子化、離子化及激發等反應。被激發的待測元素之原子離子所發射出的光譜線，經由光譜線的分光及偵測，可連續對樣品中的元素進行定性及定量分析，本研究將委託測試觸媒含有的 Mn、Ce、Ti 等元素含量。

2. 觸媒孔洞尺寸、孔洞分佈及比表面積

使用實驗室中自有之 Micromeritics ASAP2020 分析儀器，經由前處理後，在 77K 溫度進行氮氣物理吸附，再於溫度 573K 下，加熱 24 小時除去氣體至壓力為 2×10^{-5} Torr。利用所得數據，可以 Kelvin 公式計算平均孔洞尺寸；而觸媒上之孔洞分佈可用 Barrett, Joyner 及 Halenda (BJH) 所提出之理論分析而得，由 dV/dR_p 對 R_p 之關係式可計算孔洞分佈，而固體表面積及孔徑分析之量測可應用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法。前處理步驟如下：

- (1) 將樣品置於 120°C 之烘箱中，放置約 8 小時，去除樣品吸附之水氣。
- (2) 將烘箱乾燥後之樣品取約 0.2 克，置入 BET 分析管中，利用抽真空再升溫至 350°C 進行除氣程序，避免因樣品內部及表面吸附其他雜

質而干擾分析結果

3. X 光粉末繞射分析(X-Ray Diffraction, XRD)

為了解觸媒擔體本身之晶體結構及觀測擔體上之金屬結晶型態，通常藉由 X 射線繞射分析。X 射線之向量與樣品，因交互作用而造成散射，當樣品為規則晶體時，散射之 X 射線間會發生干涉。當散射中心之空間分佈具高度規則，且原子層間之距離與輻射之波長大致相同時，則會產生 X 射線繞射現象。

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

觸媒樣品則是委託中興大學貴儀中心之 PANalytical X'Pert Pro MRD X-ray diffractometer 進行觸媒粉末樣品的結構分析；以 Cu K α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) 為放射源，操作電壓為 30KV，電流為 20mA，掃描範圍 0~70°，掃描速度 4°/min，每 0.02 度即記錄一次數據。

4. 程式溫控分析儀(Temperature Program Analyzer, TPA)

程式溫控分析儀 AutoChem II 2920 為本實驗室自有之分析儀器，其主要是透過電腦控制分析儀之觸媒反應管在不同的加熱速率及不同的反應溫度下，通入不同的反應氣體，藉此探討觸媒的物化特性。本研究將進行程式溫控還原分析(Temperature Program Reduction, TPR)，來鑑定所製備之觸媒，以下為 TPR 之分析步驟：

以氫氣做為反應氣體通入觸媒反應器後，隨著反應溫度的變化，氫氣被觸媒還原為水，利用異丙醇加上液態氮配製成冷凝液(Cold trap)，將反應過程中所生成的水去除，減少對偵測器的干擾，再藉由熱導偵測器(Thermal

Conductivity Detector, TCD)測量氫氣的消耗量，探討其觸媒還原能力、活性金屬的價態及金屬分散度。其操作步驟及參數如下：

- (1) 先稱取約 0.1 克的觸媒，放入 U 型石英管中，通以 25ml/min 的氫氣，在升溫速率 10°C/min 下，將觸媒從常溫升至 250°C 維持 30 分鐘後，再從 250°C 升至 350°C 維持 30 分鐘，以除去觸媒內部及表面所吸附的雜質。
- (2) 觸媒在氫氣存在下降至 50°C，再改通以 30ml/min 之還原氣體氫氣(10% H₂/He)，待 TCD 訊號穩定後，在升溫速率 10°C/min 下，將觸媒從 50°C 升至 700°C。
- (3) 經過反應觸媒床之尾氣經由冷凝液，將尾氣中的水氣去除，再以 TCD 偵測在不同溫度範圍下氫氣的消耗量。

5. 穿透式電子顯微鏡分析(Transmission electron microscopy, TEM)

本研究利用中興大學奈米中心之 JEOL JEM 1210 進行樣品之型態分析。取約 5~10 毫克樣品置於 20ml 乙醇中以超音波震盪 60 分鐘，使樣品均勻分散在乙醇中，再以 Pipe 吸取少量滴於 200mech 的銅網上。待樣品乾燥後，將其置於 JEOL JEM 1210 下進行樣品型態分析。

高解析度穿透式電子顯微鏡的基本構造分為電子槍、真空柱及攝影室三個主要部分。其基本原理利用電子槍提供陰離子電子束，經過高電壓加速後，在真空柱中形成一條電子束並經過兩個電磁透鏡聚焦，使得電子撞擊材料，產生穿透電子束與彈性散射電子束，這些電子束在經過電磁透鏡放大及聚焦，最後在燭光板上形成影像。

6. 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)

本研究使用交通大學貴儀中心之 Hitachi S-4700I 高解析度場發射掃描電子顯微鏡(HR-SEM)，進行樣品表面形態分析。先將樣品均勻塗抹於碳膠上，然後以濺渡的方式將鉑(Pt)渡在樣品上，再將載台置於儀器腔體內抽真空進行分析。

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

7. 紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible spectrometer, UV-Vis)

本研究利用紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible spectrometer, UV-Vis)來分析觸媒上活性金屬的價數(oxidation state)及配位形式(coordination)。紫外光-可見光光譜儀可分為反射式及穿透式，一般固體粉末用反射式來做分析，為利用每種化合物特定之吸收光譜，即在特定的光波長範圍內，分子軌域上的電荷會吸收光的能量而產生電荷轉移的現象，進而得知分析樣品的價態及配位形式。

本次實驗的波長範圍為 200nm~800nm，掃描速度為 300nm/min，每 2nm 即記錄一次數據，所用的參考樣品為氧化鋁來校正背景值，所得之數據再以 $(1-R)^2/2R$ 的公式轉換成吸收強度值，其中 R 值為所測得之反射波強度百分比值。

3.3.4 氣體分析

1. 氣相層析儀

本研究以氣相層析儀 (Agilent Technologies 7890A Gas Chromatography, GC) 搭配火焰離子化偵測器 (Flame ionization detector, FID)，其分析管柱為 J&W Scientific, 19091J-413, HP-5，長度為 30 公尺，管徑為 0.32 公厘，厚度為 $0.25\mu\text{m}$ ，最高承受溫度為 325°C ；進行分析前，會將管柱溫度升至 250°C 維持 12 小時以去除分析管柱中的雜質；進行分析時，分析管柱的升溫程式設定為恆溫 200°C 。經由 GC-FID 的反應訊號，對照以標準品所製作的檢量線進而計算出反應前後氣體中之 2-氯酚濃度。

2. NO/SO₂ 氣體分析儀

本研究以 NO/SO₂ 氣體分析儀 (ULTRAMAT 23, SIEMENS) 分析反應前後氣體中之 NO 濃度，進而計算出 NO 之去除效率。儀器內使用紅外光光束搭配雙層偵測器與光聯結器 (optical coupler) 進行分析，儀器的最小偵測極限為 1 ppm，偵測上限為 2500 ppm。

3. NO/NO₂ 化學激光分析儀 (NO/NO₂ analyzer)

本研究以 NO/NO₂ 化學激光分析儀 (SIR model-S5012, Spain) 分析 NH₃ 鋼瓶中之確切濃度，以了解 NH₃ 於鋼瓶中的實際濃度。其原理為利用一 NH₃ 觸媒轉換器將 NH₃ 轉換為 NO₂ 再經由 NO₂ 轉換器轉換為 NO，儀器使用光學氣體偵測器中的比色原理進行分析，NH₃ 的偵測極限為 500ppb-20 ppm。

第四章 結果與討論

4.1 商用擔體製備金屬氧化物系列之觸媒

本研究所製備的觸媒類型分為商用擔體金屬氧化物系列之觸媒與自製中孔洞材系列之觸媒。本節將探討商用擔體金屬氧化物系列之觸媒的物化特性及低溫下 NO 催化效率和 2-氯酚催化效率。

4.1.1 觸媒物化特性分析

本節將探討商用擔體金屬氧化物系列之觸媒的物化特性，使用的分析方法包括 BET、X-ray 粉末繞射分析、TEM、SEM、ICP-MS。

4.1.1.1 觸媒比表面積分析

針對不同擔體包括 P25、由 Titanium oxyhydrate, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製備的 TiO_2 、褐煤及經由共沉澱法擔持金屬製備後的觸媒，並與 Sol gel 法製備之金屬- TiO_2 之觸媒，進行觸媒比表面積、孔洞體積與平均孔洞大小等基本特性分析，表 4-1 為已完成之觸媒與擔體的比表面積、平均孔洞大小及孔洞體積。由分析結果可知以 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製備的 TiO_2 擔體，其比表面積較商用 P25 擔體之比表面積略高，而在與活性金屬結合後，比表面積則略為下降。當金屬觸媒含量越多時，其比表面積也隨之下降。其 Ce 金屬顆粒之大小，應該略小於 Mn 金屬顆粒之大小，所以不同的金屬擔持在擔體上，其比表面積下降程度有所差異。而在同理論金屬含量下，不同的煅燒溫度下，亦會造成比表面積的不同，太高的煅燒溫度可能會造成擔體表面的金屬氧化物產生燒結現象，導致比表面積下降，而比較 450°C 與 550°C 煅燒溫度下，則前者所製備的觸媒比表面積略大於後者所製備之觸媒。

由 Sol gel 法所製備的觸媒，在同樣金屬含量下，其比表面積大於由共沉澱法所製備的觸媒，可能是因為 Sol gel 法所製備的觸媒顆粒較小或具有孔洞結構，所以可得到較大的比表面積。而商用擔體褐煤本身因為屬多孔性材料，因此以褐煤為擔體所製備之觸媒，在已完成的觸媒中，其比表面積為最高，甚至在將金屬擔持在褐煤擔體後，其比表面積較褐煤擔體本身之比表面積更有些微提升，此可能是因為再將金屬擔載在褐煤擔體後再經過煅燒時，將褐煤擔體之孔洞內雜質清除的更乾淨所致。

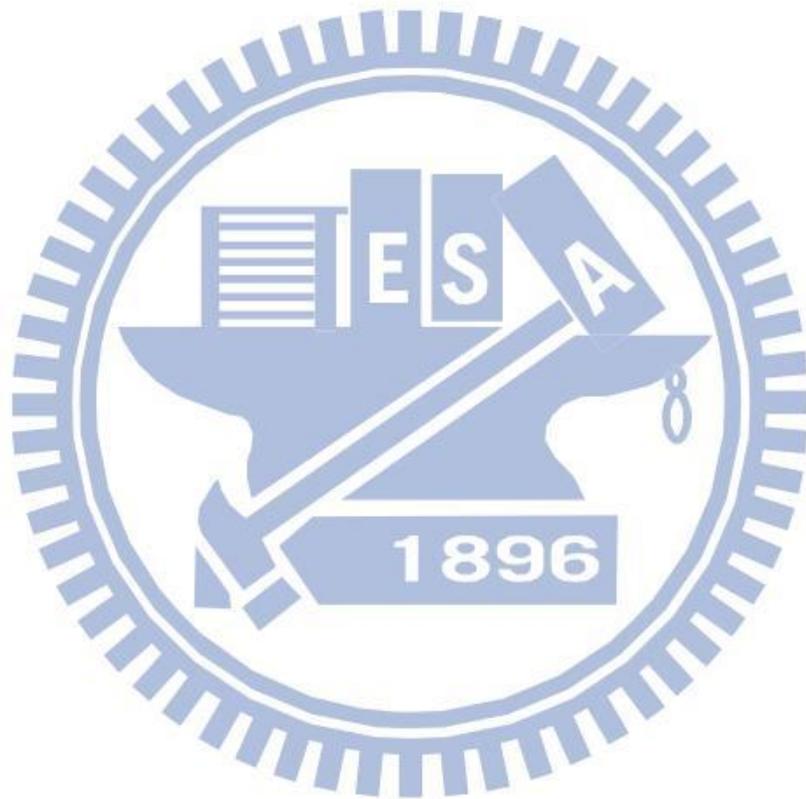


表 4-1 觸媒材料之比表面積、平均孔洞大小及孔洞體積

觸媒種類	比表面積 (m ² /g)	孔洞體積 (cm ³ /g)	平均孔徑 (nm)
P25	48	-	-
TiO ₂ ^a	72	0.22	9.8
Mn(10)/TiO ₂ ^a (550) ^b	56	0.17	11.3
Ce(10)/TiO ₂ ^a (550) ^b	60	0.16	9.5
Mn(10)Ce(3)/TiO ₂ ^a (550) ^b	63	0.16	9.5
Mn(10)Ce(4)/TiO ₂ ^a (550) ^b	59	0.16	9.5
Mn(10)Ce(5)/TiO ₂ ^a (550) ^b	60	0.16	9.4
Mn(10)Ce(4)/TiO ₂ ^a (450) ^b	69	0.20	9.2
Mn(10)Ce(4)-TiO ₂ (500) ^c	108	0.22	5.6
Mn(10)Ce(4)-TiO ₂ (450) ^c	137	0.22	4.8
Mn(10)Ce(4)-TiO ₂ (400) ^c	128	0.22	4.5
Mn(10)Fe(10)/TiO ₂ ^a (550) ^b	52	0.15	11.4
Mn(2)Ce(10)/TiO ₂ ^a (550) ^b	57	0.16	10.2
褐煤	274	0.14	4.2
Mn(10)Ce(5)/褐煤(550) ^b	314	0.15	5.1

註：^a表示擔體由 TiO(OH)₂ 製備而成；^b表示以共沉澱法製備；^c表示以 Sol gel 法製備；括號內為煅燒溫度(°C)

4.1.1.2 X 光粉末繞射分析

圖 4-1 為 TiO_2 擔體、不同金屬含量及不同煅燒溫度的觸媒之 XRD 分析圖譜，其 TiO_2 擔體是以 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製備。由分析結果中， TiO_2 擔體的繞射訊號在 25.4 、 37.8 、 48.2 、 55.2 及 62.8° 代表銳鈦礦(Anatase)，而在 54.2° 出現金紅石(Rutile)繞射訊號。故由 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製備的 TiO_2 擔體以銳鈦礦(Anatase)為主。

將錳(Mn)、鈰(Ce)金屬擔持在擔體 TiO_2 上後，在圖 4-1 的分析結果中，不同的金屬含量及不同的煅燒溫度下，仍只有呈現出 TiO_2 的銳鈦礦晶相繞射訊號，並沒有發現錳(Mn)、鈰(Ce)金屬氧化物的繞射訊號， $\gamma\text{-MnO}_2$ 的繞射訊號在 22 、 37 、 38 、 42 和 56° ， $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的繞射訊號在 23.1 、 32.9 、 38.2 、 45.1 、 49.3 和 55.1° ，而 CeO_2 的繞射訊號在 28.6 、 33.3 、 47.5 、 56.5 和 59.2° ，推測錳(Mn)、鈰(Ce)金屬氧化物因為無晶相、顆粒小且均勻分佈在 TiO_2 擔體上，無法在 XRD 的偵測範圍中被偵測到，故 XRD 分析無法偵測到錳(Mn)、鈰(Ce)金屬氧化物的繞射訊號。而觸媒 $\text{Mn}(10)/\text{TiO}_2(550)$ 、 $\text{Mn}(10)\text{Ce}(4)/\text{TiO}_2(550)$ 的 XRD 訊號皆向右移動約 1° ，如果擔體是因為金屬的改質而造成晶相的變化，其不同晶面的位移角度應不相同，但結果中其不同晶面的位移角度皆相同，所以推測可能是因為儀器造成的誤差。

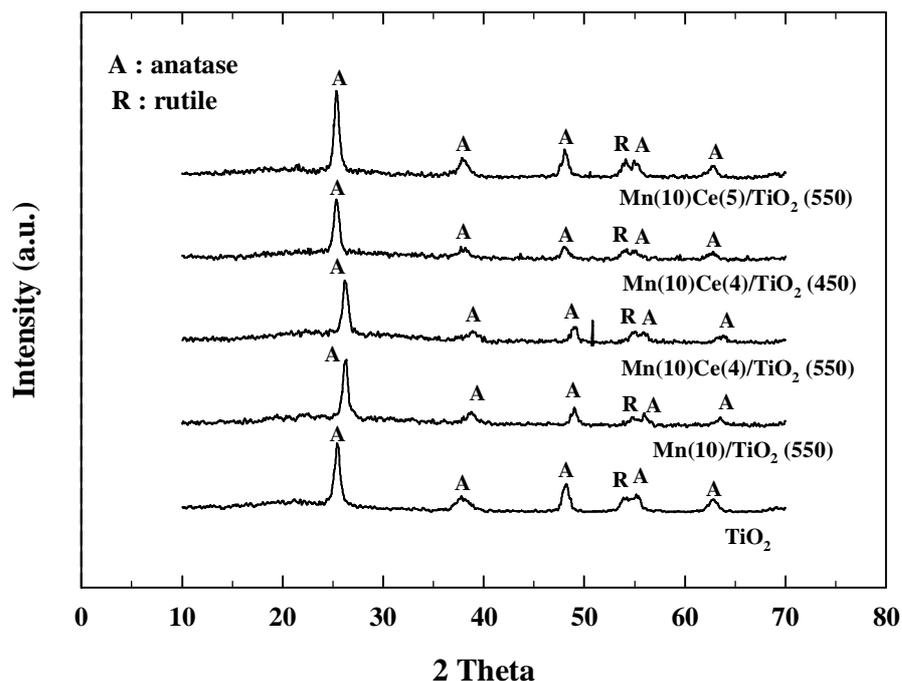


圖 4-1 擔體與觸媒的 X 光粉末繞射分析

4.1.1.3 穿透式電子顯微鏡分析(Transmission Electron Microscopy, TEM)

本節利用穿透式電子顯微鏡來鑑定 TiO_2 擔體的大小與形狀及所製備之觸媒的金屬氧化物大小。圖 4-2 及圖 4-3 分別為 TiO_2 擔體與觸媒 Mn(10)Ce(4)/TiO_2 (450) 的照相圖，由分析結果圖 4-2 可知 TiO_2 擔體為非孔洞材呈現近似橢圓狀的顆粒，顆粒大小介於 10~20nm。

在分析結果圖 4-3 中，由於觸媒擔體為 TiO_2 ，所製備之觸媒較易團聚，於前處理過程中的超音波震盪時間不夠長，使觸媒無法在乙醇中得到良好的分散性，造成分析圖中出現較大塊的團聚體，如圖 4-3 所示，但仍可清楚看到部分一顆顆的金屬氧化物(小黑點)，但無法分辨出錳(Mn)或鈰(Ce)金屬氧化物，背景中有形狀較大的團聚物，為觸媒團聚而形成，其金屬氧化物為近似圓形之顆粒，由分析結果中所觀察到的顆粒最大為 5nm，其餘皆小於 5nm。

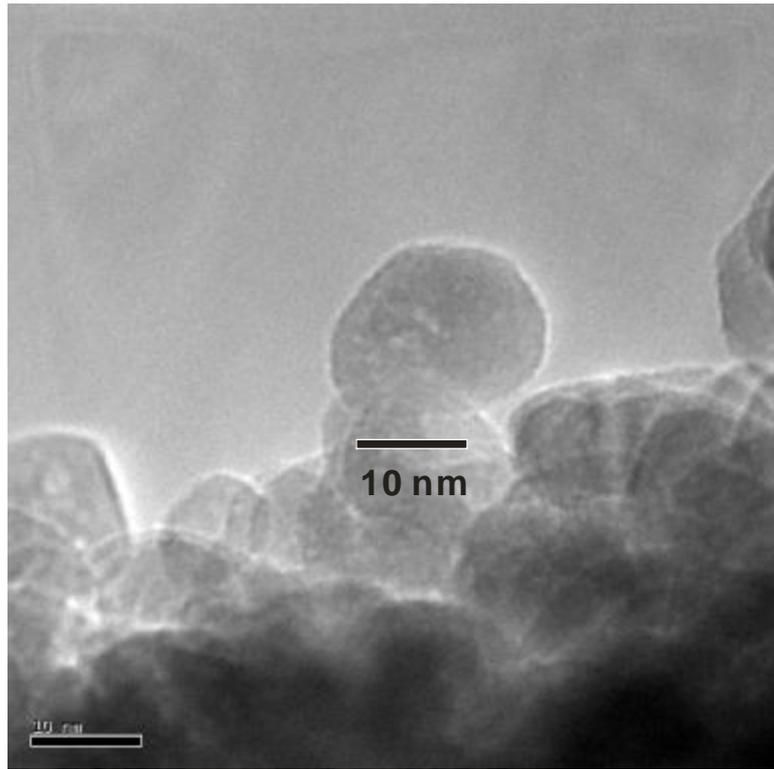


圖 4-2 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製備的 TiO_2 擔體之 TEM 照相圖

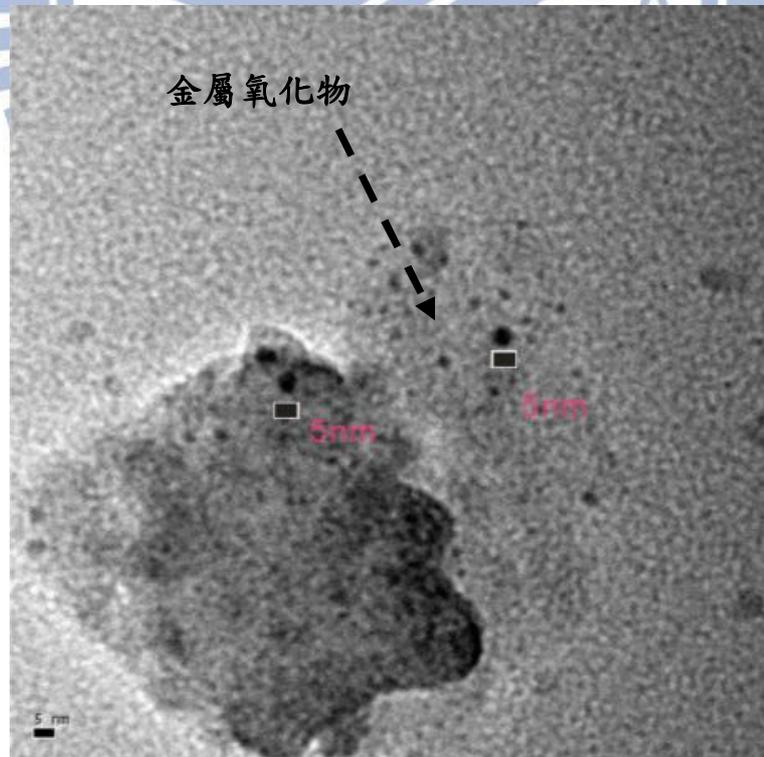
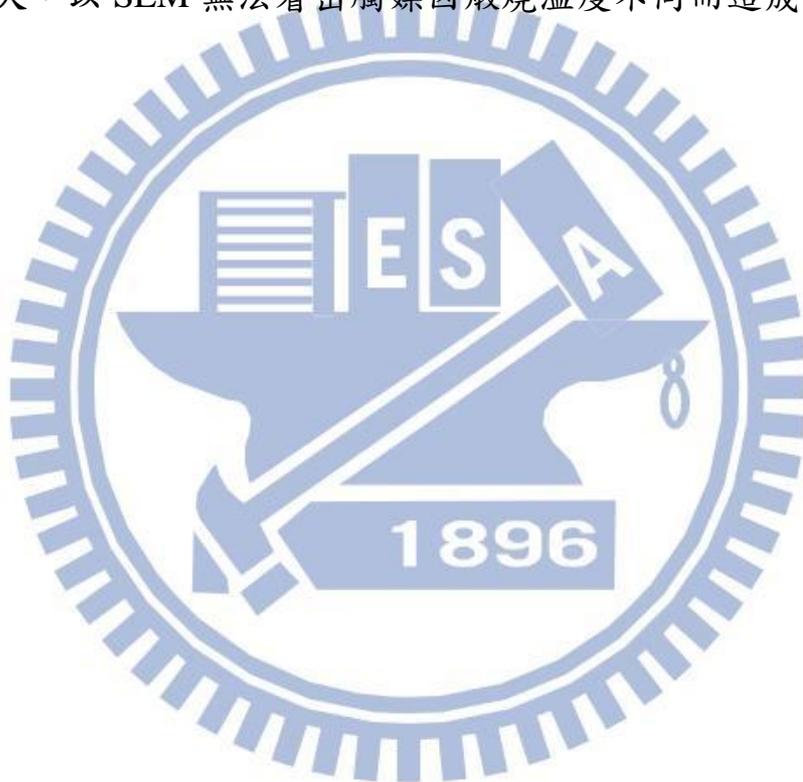


圖 4-3 觸媒 $\text{Mn}(10)\text{Ce}(4)/\text{TiO}_2(450)$ 的 TEM 照相圖

4.1.1.4 掃描式電子顯微鏡分析(Scanning Electron Microscopy, SEM)

圖 4-4 和圖 4-5 分別為觸媒 Mn(10)Ce(4)/TiO₂ 在 450°C 與 550°C 不同煅燒溫度下的 SEM 分析結果圖，由分析結果可知其觸媒顆粒大小介於 10~30nm。在同理論金屬含量下，不同煅燒溫度可能會造成觸媒的顆粒大小不同，高煅燒溫度使觸媒顆粒間產生燒結作用，而形成較大的顆粒。

比較圖 4-4 與圖 4-5 的分析結果，無法明顯看出因煅燒溫度不同而造成顆粒大小的差異，可能是因為觸媒本身較易團聚或煅燒溫度 450°C 和 550°C 的差距不夠大，以 SEM 無法看出觸媒因煅燒溫度不同而造成的些微差異。



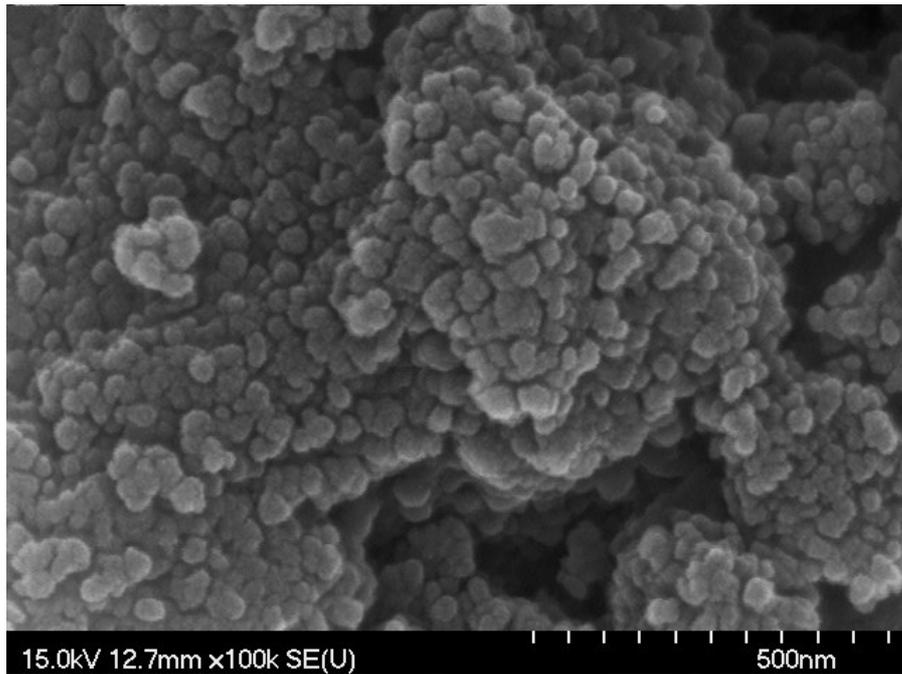


圖 4-4 觸媒 Mn(10)Ce(4)/TiO₂ 在煅燒溫度 450°C 下的 SEM 分析圖

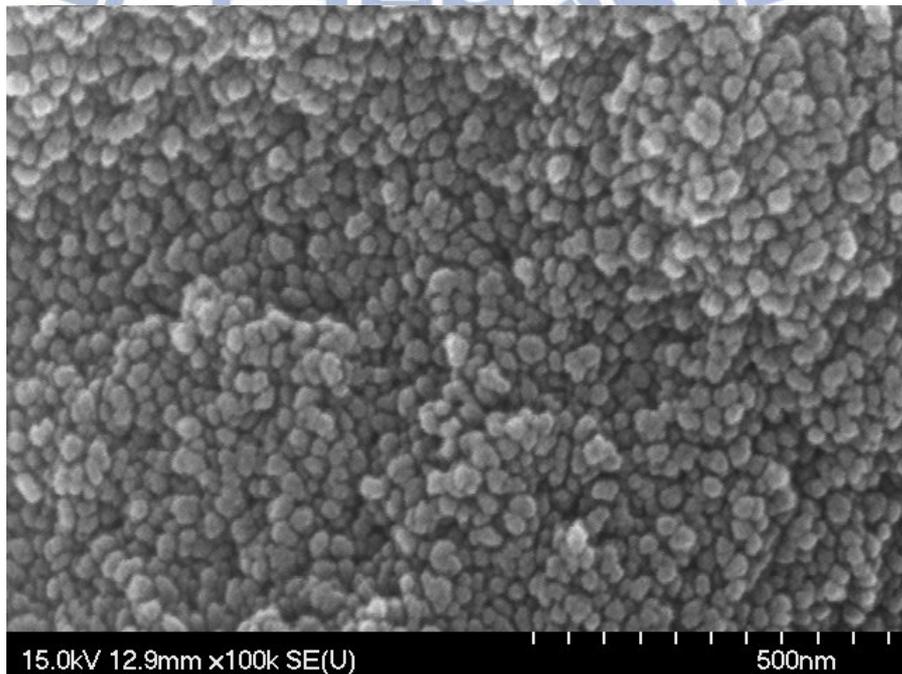


圖 4-5 觸媒 Mn(10)Ce(4)/TiO₂ 在煅燒溫度 550°C 下的 SEM 分析圖

4.1.1.5 感應耦合電漿質譜儀 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)

本節用 ICP-MS 分析所製備的觸媒，其理論金屬含量與實際金屬含量的差異，表 4-2 為三種觸媒的 ICP-MS 分析結果，分別為單金屬的 Mn(10)/TiO₂(550)，雙金屬的 Mn(10)Ce(5)/TiO₂(550) 以及不同煅燒溫度的 Mn(10)Ce(4)/TiO₂(450)。由分析結果可知，理論金屬含量與實際金屬含量約有 30~40% 的差異，可能是在共沉澱法合成過程中，其金屬前驅物並未完全沉澱出來，導致部分金屬前驅物在過濾時流失，所以實際金屬含量會小於理論金屬含量。

表 4-2 觸媒的 ICP-MS 實際金屬含量分析

觸媒	錳(Mn)含量 (wt%)	鈰(Ce)含量 (wt%)
Mn(10)/TiO ₂ (550)	7.8	—
Mn(10)Ce(5)/TiO ₂ (550)	7.2	3.0
Mn(10)Ce(4)/TiO ₂ (450)	7.9	2.2

4.1.2 NO 催化效率測試

4.1.2.1 不同活性金屬(Mn、Ce、Fe、V)之比較

本節以共沉澱法將 Mn、V、Fe、Ce 氧化物擔持於 P25 上，比較不同金屬種類的 NO 催化效果如圖 4-6，其中以 Mn 為活性金屬觸媒之 deNO_x 效率最佳可達 82%，其他觸媒如 Ce, Fe, V 金屬之活性則最高不到 23%。這些觸媒之 deNO_x 活性大小為 Mn(10)/P25 > Ce(10)/P25 > Fe(10)/P25 > V(10)/P25，其趨勢與 Pena et al. (2004) 之研究結果相似，其利用 TiO₂ (Hombikat UV 100) 為擔體，發現各種觸媒之 deNO_x 活性大小為 Mn > Cr > Cu > Co > Fe > V > Ni。故在 NO 催化實驗中，Mn 應為主要的活性金屬觸媒。

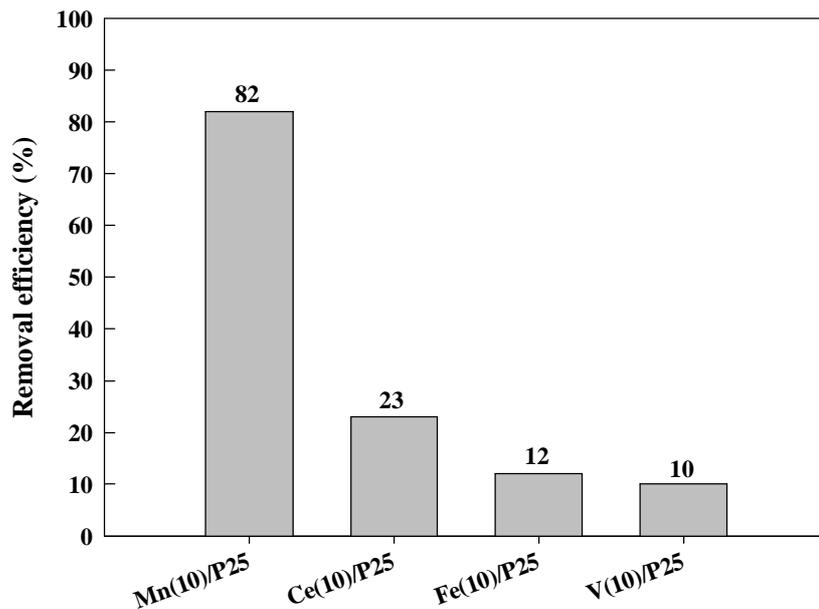


圖 4-6 不同單金屬觸媒的 NO 催化效果；[NO]=[NH₃]=200ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/TiO₂(P25), M=金屬種類, x=理論金屬含量(wt%), 煅燒溫度=550°C

4.1.2.2 不同擔體來源之影響

本研究中所使用的 TiO_2 擔體有二種，一種為商用品 P25，另一種則是由 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 製備而來。不同的 TiO_2 擔體因為其晶相組成的差異，在製備成觸媒後，其 deNO_x 的催化效率亦會不同，圖 4-7 為使用不同 TiO_2 擔體，加上 Mn 和 Mn、Fe 等活性金屬，其 deNO_x 催化效率的差異。

使用商用品 P25 為擔體的觸媒，無論單金屬 Mn 或雙金屬 Mn、Fe 其 deNO_x 催化效率在 150°C 下即可達 80% 以上。而若使用成本較低的 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製得之 TiO_2 擔體，在使用單金屬 Mn 觸媒時，其 deNO_x 催化效率可達到 80% 之 deNO_x 效率，但若以含量各為 10 wt% 之雙金屬 Mn、Fe 為觸媒時，其觸媒效率則略低，為 79%。研究結果顯示，使用不同擔體來源時，其催化活性大小順序為 $\text{Mn}(10)\text{Fe}(10)/\text{P25} > \text{Mn}(10)/\text{P25} > \text{Mn}(10)/\text{TiO}_2 > \text{Mn}(10)\text{Fe}(10)/\text{TiO}_2 > \text{Mn}(10)/\text{ZSM5}$ 。

本研究群過去曾以沸石 ZSM5 為擔體，並以含浸法製備觸媒，應用於丙酮的催化反應，研究結果顯示沸石亦為一可行之觸媒擔體，因此本節比較 ZSM5 沸石和以 TiO_2 為擔體之 deNO_x 催化效率之差異，前者乃以含浸法將金屬塗敷在擔體上，而後者則經由共沉澱法製備，所使用之活性金屬為 Mn 觸媒。實驗結果顯示如圖 4-7，在相同實驗條件下，相同的理論活性金屬含量以 TiO_2 為擔體經由共沉澱法所製備之觸媒，其 NO_x 催化效率明顯優於以沸石 ZSM5 為擔體經由含浸法所製備之觸媒。當使用 TiO_2 為擔體時，其 NO_x 效率可達 80%，但若以沸石為擔體時，其 deNO_x 效率僅有約 50%。

以較便宜之 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製得之 TiO_2 擔體之 NO_x 催化效率雖然略低於以商用品 P25 為擔體之觸媒，但兩者的 NO_x 催化效率差異不大，而使用 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製得之 TiO_2 做為擔體，其 NO_x 催化效率亦遠高於以沸石 ZSM-5 為擔體之觸媒，因此後續將持續使用由 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製備之 TiO_2 為觸媒擔體。

褐煤屬於煤的一種，其含碳量約為 70% 左右介於泥煤與煙煤之間，富含

揮發分與水分，褐煤的開採成本低於煙煤，主要用於發電廠的燃料，也可作化工原料、催化劑載體、吸附劑、淨化污水和回收金屬等，通常有二種：(1)土狀褐煤(brown coal)，質地疏鬆而較軟。(2)暗色褐煤(lignite)，質地致密而較硬，可直接用作家庭燃料、工業熱源燃料及發電的燃料，也可用作氣化、低溫乾餾等的原料。本研究將會探討使用暗色褐煤做為觸媒擔體之可行性。

本節將探討利用褐煤為觸媒擔體之可能性，以共沉澱法將錳(Mn)和鈰(Ce)擔持在褐煤擔體上之 NO 催化活性。由於褐煤無法在高溫有氧的環境下煅燒，故在高溫煅燒時通入氮氣，防止褐煤結構受到破壞，製備完成後之觸媒再進行 NO 催化效率測試。由圖 4-8 的結果中，使用褐煤為擔體之觸媒，其 NO 催化效率可達 90%，在同理論金屬含量下，使用褐煤為擔體之觸媒，其 NO 催化效率相同於以 TiO_2 為擔體之觸媒(90%)。



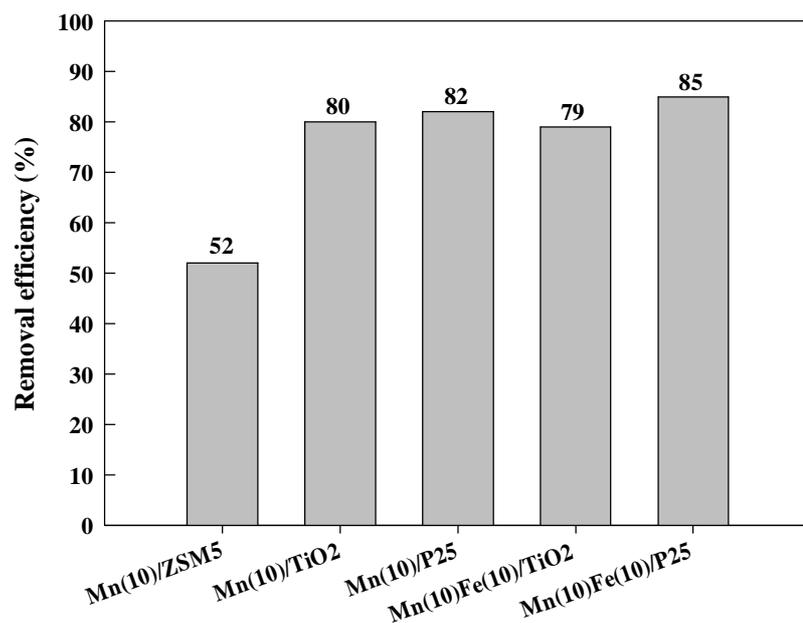


圖 4-7 不同觸媒擔體的 NO 催化效果；[NO]=[NH₃]=200ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/擔體, M=金屬種類, x=理論金屬含量(wt%), 煅燒溫度=550°C

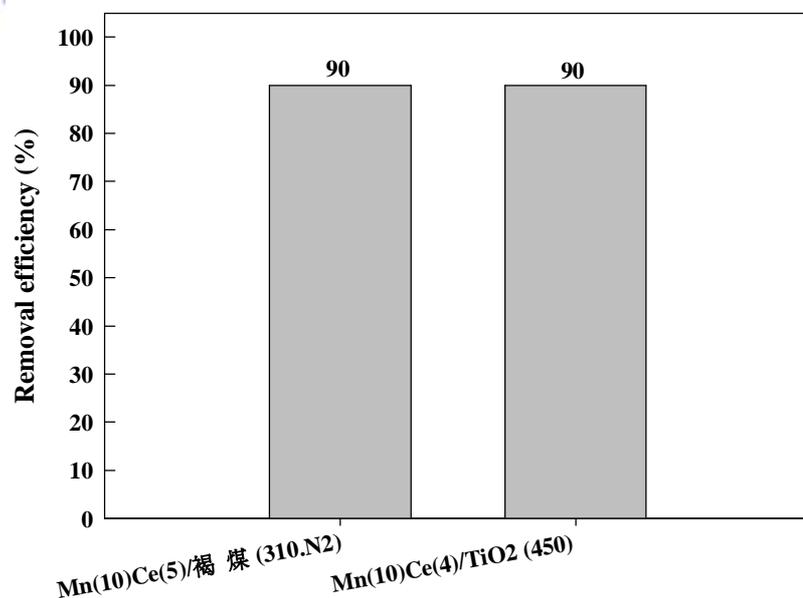


圖 4-8 以褐煤為擔體之觸媒的 NO 催化效率；[NO]=[NH₃]=200ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/TiO₂ (z.g), M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), z=煅燒溫度(°C), g=煅燒氣體

4.1.2.3 不同沉澱劑製備之觸媒

本節探討以 Na_2CO_3 或 NH_4OH 為沉澱劑合成之觸媒對 deNO_x 催化效率之差異。不同沉澱劑所造成的差異如下(1)兩種不同的沉澱劑分別帶有 Na^+ 及 NH_4^+ 離子，存在於觸媒表面上，對其催化活性皆有不同的影響。(2)製備過程的 pH 會影響金屬前驅物及金屬氧化物的形成。(3)不同沉澱劑所製備的觸媒，其最適的煅燒溫度會因為 CO_3^{2-} 及 OH^- 離子的不同，而有所差異。

圖 4-9 為使用不同沉澱劑所製備之觸媒其 deNO_x 催化效率結果，在相同製備程序和煅燒溫度下，測試結果發現，使用 10wt% 的單金屬 Mn 結合由 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 製備的 TiO_2 擔體，在共沉澱法製備程序中，以 NH_4OH 為沉澱劑製備時，此觸媒之 deNO_x 催化效率可達 80%，明顯優於使用 Na_2CO_3 為沉澱劑所製備之觸媒的處理效率 (48%)。因此後續本研究在以共沉澱法合成觸媒時，在製備過程中仍以 NH_4OH 為沉澱劑來源。

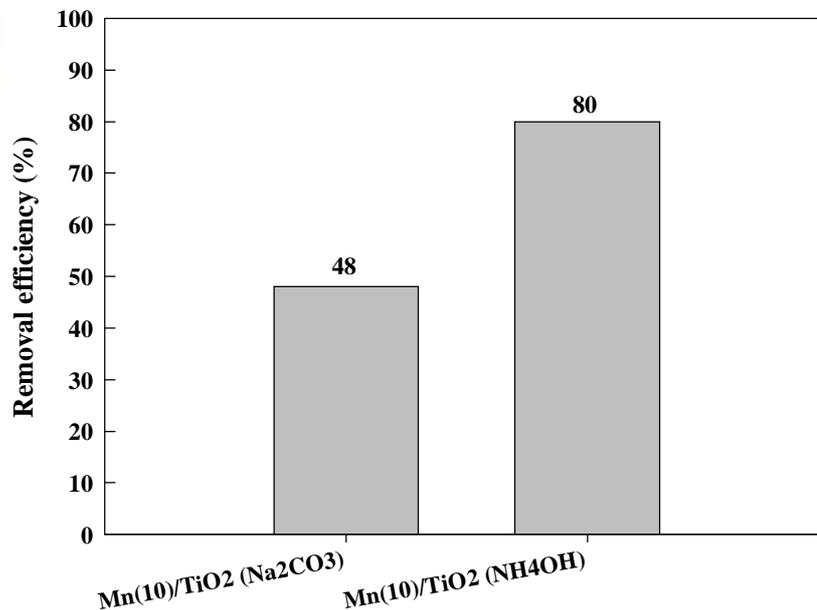


圖 4-9 不同沉澱劑製備之觸媒的 NO 催化效果； $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=200\text{ppm}$, $\text{GHSV}=5000\text{h}^{-1}$, 反應溫度=150°C, $\text{M}(\text{x})/\text{TiO}_2(\text{y})$, M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), y=沉澱劑種類, 煅燒溫度=550°C

4.1.2.4 雙金屬觸媒

為了提升觸媒的 NO 轉化效率，以 Fe 和 Ce 搭配 Mn 結合以 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 煅燒後的 TiO_2 作為擔體，比較兩者之間的 NO 去除效率如圖 4-10。結果發現其催化活性大小為： $\text{Mn}(10)\text{Ce}(10)/\text{TiO}_2 > \text{Mn}(10)/\text{TiO}_2 > \text{Mn}(10)\text{Fe}(10)/\text{TiO}_2 > \text{Ce}(10)/\text{TiO}_2$ ，由此 deNO_x 實驗結果可知，雙金屬觸媒可能是因為雙金屬含量過多，尚未能有效提升 NO 的催化效率，如 10 wt% Mn 含量加上 10 wt% Fe 含量混合為雙金屬觸媒時，總計達 20 wt% 之雙金屬觸媒可能造成活性金屬團聚，因而 NO 轉化效率不僅未能有效提升，反而由原本只含 10 wt% 單金屬 Mn 之 80% deNO_x 效率略降至 79%。

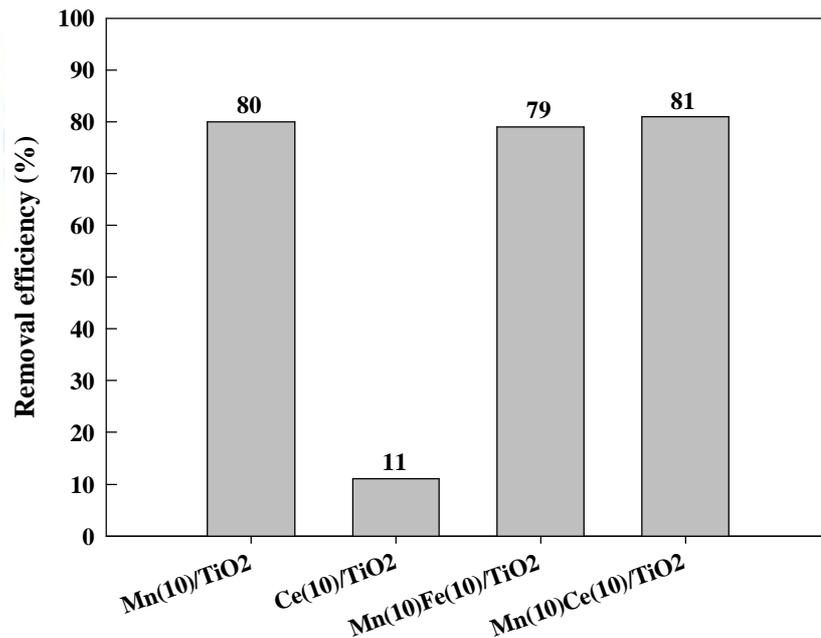


圖 4-10 雙金屬觸媒和單金屬觸媒的 NO 催化效果；
[NO]=[NH₃]=200ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C,
M(x)/TiO₂, M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), 煅燒溫度=550°C

4.1.2.5 雙金屬含量比例之影響

現存的文獻中，錳(Mn)和鈰(Ce)金屬觸媒常被用來開發低溫 SCR 觸媒，亦可在低溫下得到 80% 以上的催化效率，故本節將以錳(Mn)和鈰(Ce)為主要金屬觸媒，TiO₂ 為觸媒擔體，並調整不同的雙金屬含量，以達最佳觸媒配方。除此之外，本研究群曾以金屬觸媒鋁(Al)擔持在中孔洞矽材擔體上，應用於低溫下催化處理丙酮可得到高處理效率，故本節亦考慮以鋁(Al)取代鈰(Ce)搭配主要活性金屬錳(Mn)，探討其在低溫下 NO_x 催化效率，本節所製備之觸媒皆在煅燒溫度 550°C 下製備而成。

圖 4-11 為 NO_x 催化效率結果，固定錳(Mn)的理論含量在 10wt%，而加入不同的理論含量的鈰(Ce)，隨著不同理論含量的鈰(Ce)加入，其 NO_x 催化效率也有所不同，最高 NO 催化效率為 Mn(10)Ce(5)/TiO₂ 觸媒，次高為 Mn(10)Ce(4)/TiO₂，後續將以此二種金屬含量做為主要觸媒配方，再將製程與組成略為調整，以提升其催化效率。

當加入不同理論含量錳(Mn)之觸媒再搭配鈰(Ce)，由圖 4-11 的結果中，當錳(Mn)理論含量下降，其 NO_x 催化效率下降，可知其錳(Mn)為主要的活性金屬，將固定錳之理論含量在 10wt%。使用鋁(Al)取代鈰(Ce)搭配錳(Mn)，以 TiO₂ 為觸媒擔體，在同金屬觸媒含量下，錳(Mn)和鋁(Al)之觸媒的 NO_x 催化效率低於以錳(Mn)和鈰(Ce)之觸媒，因此後續仍以錳(Mn)和鈰(Ce)為主要觸媒配方。

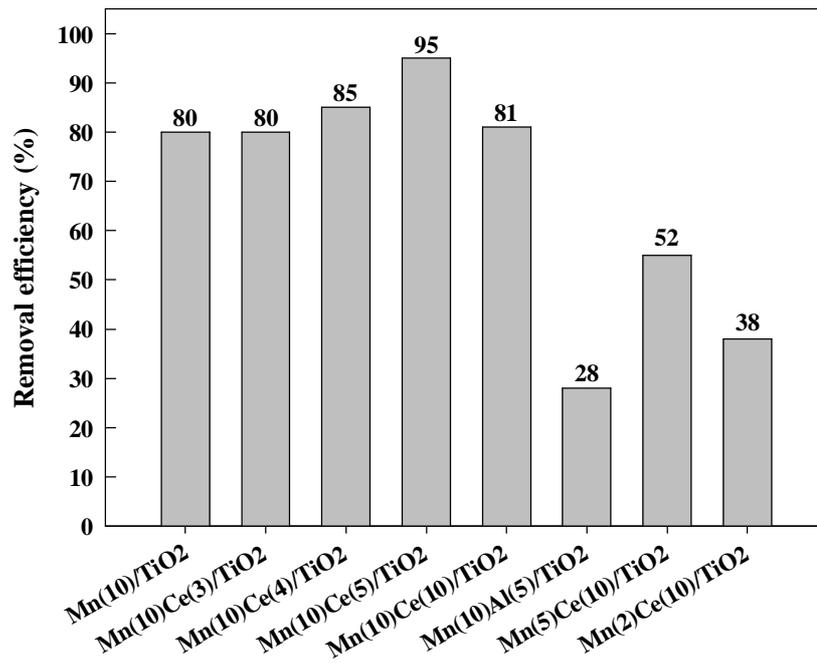


圖 4-11 不同雙金屬含量之觸媒的 NO 催化效率; [NO]=[NH₃]=200ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/TiO₂, M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), 煅燒溫度=550°C



4.1.2.6 不同煅燒溫度下之錳、鈰觸媒效能

如能降低觸媒製備過程中的煅燒溫度且能維持高觸媒催化活性，則實廠化後將能減少成本及能源的消耗。文獻中 [Huang et al. \(2008\)](#) 以 Mn 和 Fe 搭配中孔洞矽材比較在不同煅燒溫度(400、500、600、700°C)下的 NO 催化效率，發現其在 400°C 時能得到最好的 NO 催化效率。

本研究以 Mn 和 Fe 搭配 TiO₂ 擔體，比較不同煅燒溫度(400、550°C)下的 NO 催化效率結果如 [圖 4-12](#)。由測試結果發現此次實驗結果和 [Huang et al. \(2008\)](#) 不同，不論是單金屬或雙金屬，在 550°C 煅燒溫度下的觸媒其 NO 催化活性可達到約 80% 之 deNO_x 效率，較 400°C 煅燒溫度下的觸媒之 deNO_x 效率(~63%) 明顯高出許多，推測可能是因為煅燒溫度不夠高，使製備過程中所沉澱出的金屬前驅物經由煅燒後，無法形成金屬氧化物，造成其觸媒催化活性降低。

將上述得到的最佳錳、鈰雙觸媒配方，再改變其煅燒溫度，測試其 NO 催化效率的變化。由 [圖 4-12](#) 的結果中，當煅燒溫度從 550°C 降低到 450°C 時，其 NO_x 催化效率從 85% 提升至 90%。降低 Mn、Ce 雙金屬觸媒之煅燒溫度至 450°C 可使 NO 催化效率提升，推測可能是因為較高的煅燒溫度使活性基產生燒結作用，降低活性基的數量，進而使觸媒活性下降，而在未來實廠觸媒製備過程中，因製備溫度降低，可減少能源消耗和成本的支出。

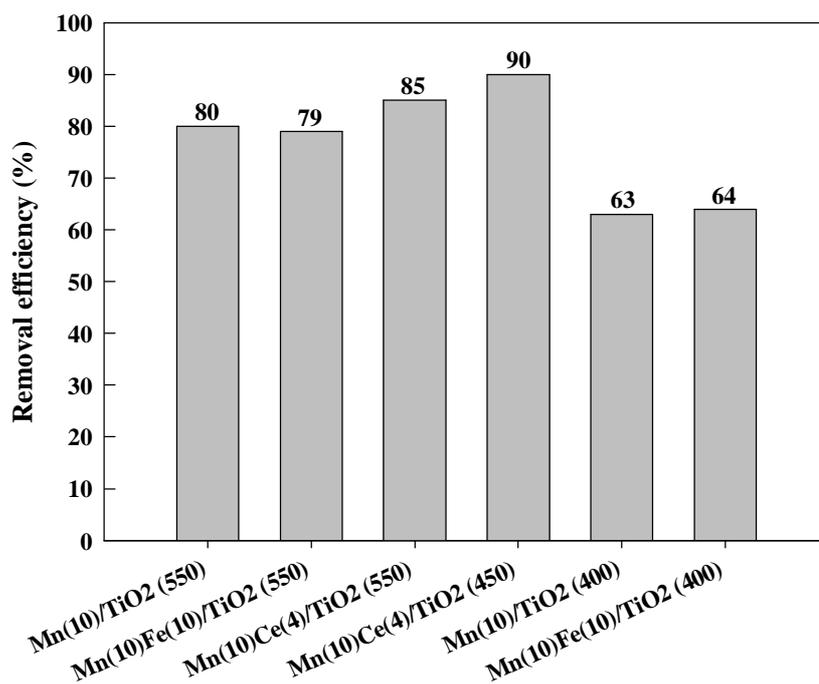


圖 4-12 不同煅燒溫度下之觸媒的 NO 催化效率；
 $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 200 \text{ ppm}$, $\text{GHSV} = 5000 \text{ h}^{-1}$, 反應溫度 = 150°C ,
 $\text{M}(x)/\text{TiO}_2(z)$, M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), z=煅燒
 溫度 ($^\circ\text{C}$)

4.1.3 2-氯酚催化效率

4.1.3.1 單金屬觸媒

在探討金屬觸媒之影響時，本研究以文獻上最具催化揮發性有機物效能之 Mn 與 Ce 兩種金屬進行測試比較。在觸媒之製備上，採用共沉澱法將單金屬 Mn 或 Ce 擔持在 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製備的 TiO_2 擔體上，再測試其對 2-氯酚催化效果的差異如圖 4-13 所示。由圖 4-13 可得知在相同理論金屬含量之單金屬觸媒條件下，Mn 單金屬觸媒的 2-氯酚催化效果(41%)明顯優於以 Ce 單金屬為觸媒之 2-氯酚催化效率(25%)。

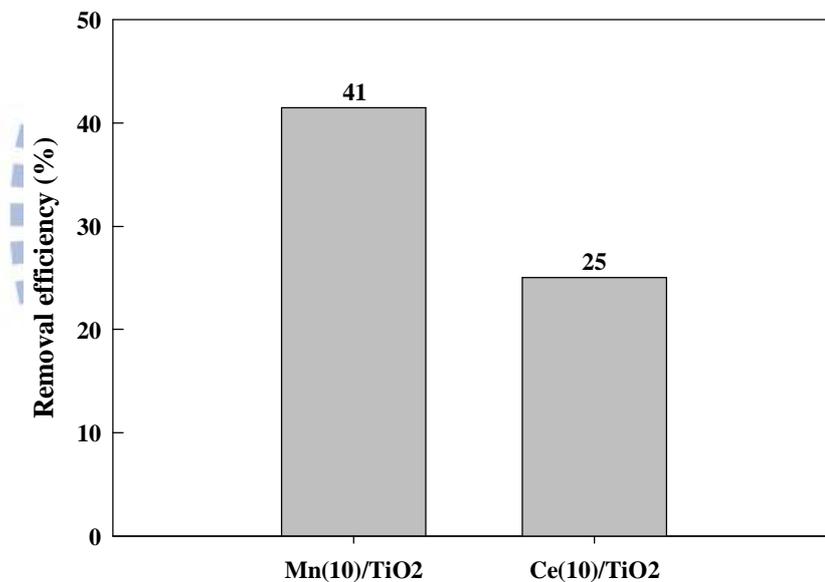


圖 4-13 不同單金屬觸媒的 2-氯酚催化效果；[2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/TiO₂, M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), 煅燒溫度=550°C

4.1.3.2 不同觸媒擔體比較

本研究群曾測試發現 ZSM5 沸石為吸附揮發性有機物之良好材料，預期其可以作為 2-氯酚催化之觸媒擔體，進行相關測試時，乃以含浸法將活性金屬觸媒 Mn 擔載於 ZSM5 沸石上，並比較和 TiO_2 為擔體經由共沉澱法所製備之觸媒的 2-氯酚催化活性差異。

ZSM5 沸石與 TiO_2 擔體對 2-氯酚催化實驗結果如圖 4-14，在相同實驗參數條件下，以單金屬 Mn 擔載在此兩種擔體時，發現以 ZSM5 沸石為擔體經由含浸法所製備之觸媒，其 2-氯酚催化效率(44%)優於以 TiO_2 為擔體經由共沉澱法所製備之觸媒效率(41%)，此結果與前面進行 deNO_x 之測試趨勢恰好相反。由於以 TiO_2 為擔體時之 deNO_x 效率遠高於以 ZSM5 沸石為擔體之 deNO_x 效率，而兩種擔體對 2-氯酚之催化效率相差不大，因此後續以 TiO_2 為觸媒擔體，以便同時兼顧 NO 與 2-氯酚之催化效率。

本研究亦探討以褐煤為擔體，並以共沉澱法將錳(Mn)和鈾(Ce)擔持在擔體上，由於褐煤無法在高溫有氧的環境下煅燒，故在高溫煅燒時通入氮氣，防止褐煤結構受到破壞，完成後之觸媒再進行 2-氯酚催化效率測試，由圖 4-15 結果中，以褐煤為擔體所製備之觸媒，其 2-氯酚催化效率可達 80% 以上，略優於以 TiO_2 為擔體所製備之觸媒。

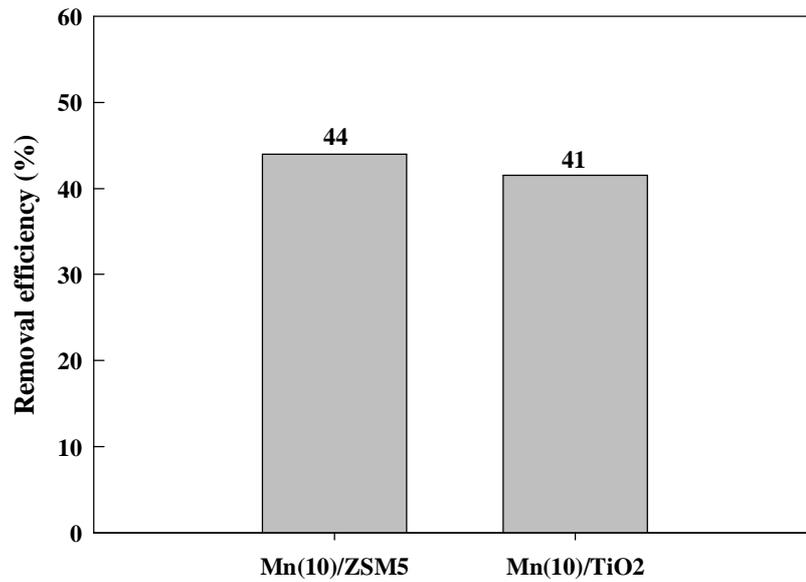


圖 4-14 TiO₂ 擔體與沸石 ZSM-5 的 2-氯酚催化效果；[2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/擔體種類, M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), 煅燒溫度=550°C

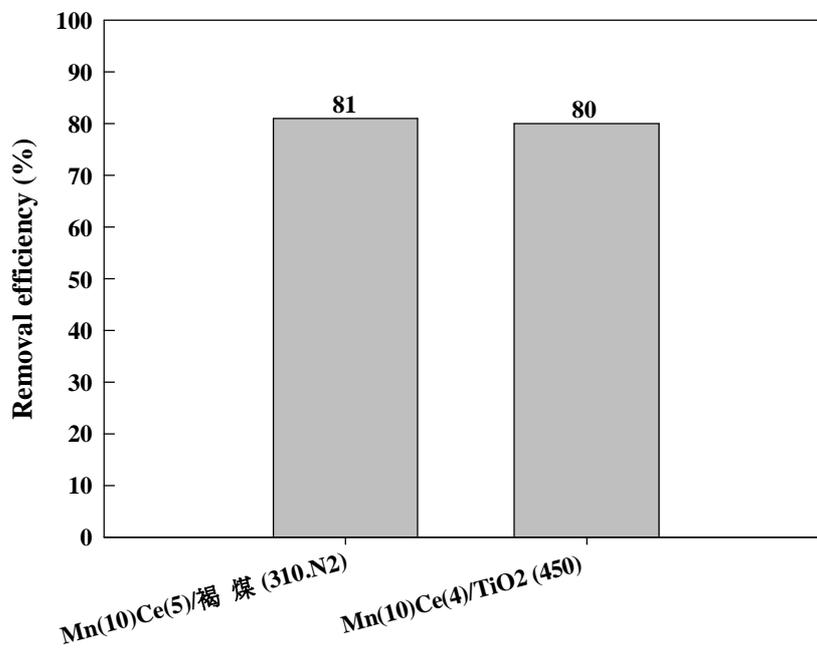


圖 4-15 以褐煤為擔體所製備之觸媒的 2-氯酚催化效率測試；[2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/TiO₂ (y.z), M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), y=煅燒溫度(°C), z=煅燒氣體

4.1.3.3 不同沉澱劑所製備之觸媒

本研究以共沉澱法合成 SCR 低溫觸媒，在製備過程中發現，以 NH_4OH 為沉澱劑比以 Na_2CO_3 為沉澱劑所得到之 deNO_x 效率為佳。而在本節中，則探討以 Na_2CO_3 或 NH_4OH 為沉澱劑合成之觸媒對 2-氯酚催化效率之差異。

圖 4-16 為不同沉澱劑所製備之觸媒的 2-氯酚催化效率，在相同製備程序和煅燒溫度下，使用 Na_2CO_3 為沉澱劑所製備之觸媒，其 2-氯酚催化效率 (45%) 略高於使用 NH_4OH 為沉澱劑所製備之觸媒的催化效率 (41%)。此結果恰好與 deNO_x 效率相反，可知不同沉澱劑對 deNO_x 與 2-氯酚之催化影響並不相同。考量到以 NH_4OH 為沉澱劑之 deNO_x 效率高於以 Na_2CO_3 為沉澱劑之 deNO_x 效率，而對 2-氯酚之催化效率相差不大，因此後續建議優先採用以 NH_4OH 為沉澱劑，來作為同時處理 NO 與 2-氯酚之觸媒製備配方。

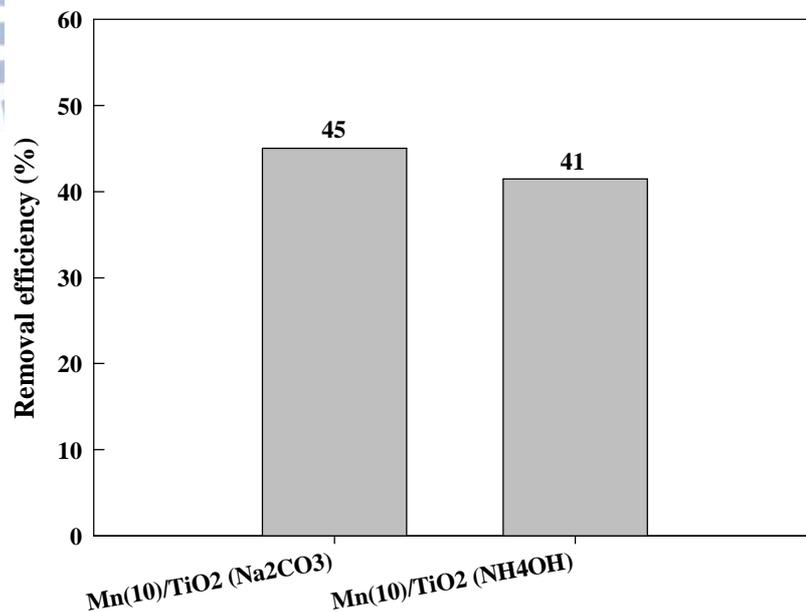


圖 4-16 不同沉澱劑製備的觸媒其 2-氯酚催化效果；[2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/TiO₂(y), M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), y=沉澱劑種類, 煅燒溫度=550°C

4.1.3.4 雙金屬觸媒

為提升觸媒對 2-氯酚的催化效果，參考文獻上 Huang et al. (2008) 配製雙金屬觸媒進行 SCR 低溫測試，其雙金屬觸媒 Mn 和 Fe 的最佳比例為 1：1，故本節參考文獻之配方，配製雙金屬觸媒，以活性金屬 Mn 為主要成分，再加入次要的活性金屬 Ce 或 Fe 搭配由 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製備的 TiO_2 擔體，進行 2-氯酚催化實驗結果如圖 4-17 所示。由結果可知，Mn/Fe 或 Mn/Ce 雙金屬觸媒對 2-氯酚催化效率(37%，38%)均略低於 Mn 單金屬觸媒之催化效率(41%)，此顯示觸媒量可能過多，造成觸媒群聚現象，使雙金屬的 2-氯酚催化效率未能提升。而 Mn/Ce 雙金屬觸媒之 2-氯酚催化效率(38%)較 Ce 單金屬觸媒之催化效率(25%)為高，此再一次證實 Mn 為主要之活性金屬。

在比較 deNO_x 與 2-氯酚催化效率之活性金屬時發現，兩者均以 Mn 為最主要之活性金屬，因此後續以 Mn 為活性金屬，輔以微量之第二金屬，而後測試其 NO 與 2-氯酚之催化效率。

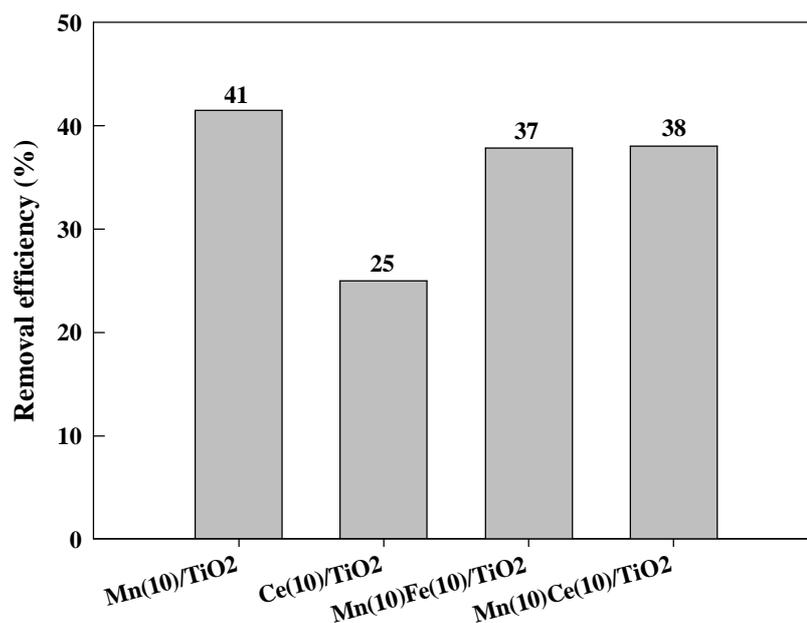


圖 4-17 雙金屬與單金屬觸媒的 2-氯酚催化效果；[2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/TiO₂, M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), 煅燒溫度=550°C

4.1.3.5 不同雙金屬含量比例之觸媒

本節將以錳(Mn)和鈰(Ce)為主要金屬觸媒來源，TiO₂為觸媒擔體，並調整不同的雙金屬含量，以達最佳觸媒配方。除此之外，本研究群曾以鋁(Al)為金屬觸媒來源，以中孔洞矽材為擔體，以此種觸媒催化處理丙酮，在低溫下可得到高處理效率，故本節亦考慮以鋁(Al)取代鈰(Ce)搭配主要活性金屬錳(Mn)，探討其在低溫下的 2-氯酚催化效率，本節所製備之觸媒皆在煅燒溫度 550°C 下製備而成。

由圖 4-18 的 2-氯酚催化效率測試結果中，最高的 2-氯酚催化效率為觸媒 Mn(10)Ce(4)/TiO₂ 和 Mn(10)Al(5)/TiO₂，其催化活性大小順序為 Mn(10)Ce(4)/TiO₂ = Mn(10)Al(5)/TiO₂ > Mn(10)Ce(3)/TiO₂ >

$\text{Mn}(10)\text{Ce}(5)/\text{TiO}_2 > \text{Mn}(10)/\text{TiO}_2 > \text{Mn}(10)\text{Ce}(10)/\text{TiO}_2$ ，在雙金屬觸媒 Mn 和 Ce 的測試結果，Ce 的含量略為減少，其 2-氯酚的催化效率可略為提升，說明先前的雙金屬含量過多，造成觸媒團聚現象，所以催化效率無法提升，最高 2-氯酚催化效率為 $\text{Mn}(10)\text{Ce}(4)/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Mn}(10)\text{Al}(5)/\text{TiO}_2$ 觸媒，但以 Al 取代 Ce 後，其 2-氯酚催化效率可達到最高，但其 NO 催化效率仍遠小於 Mn 和 Ce 雙金屬觸媒，因此後續仍以 Mn 和 Ce 雙金屬觸媒為提升催化效率之主要觸媒配方，再加以改善其製備條件，以提升其催化效率。

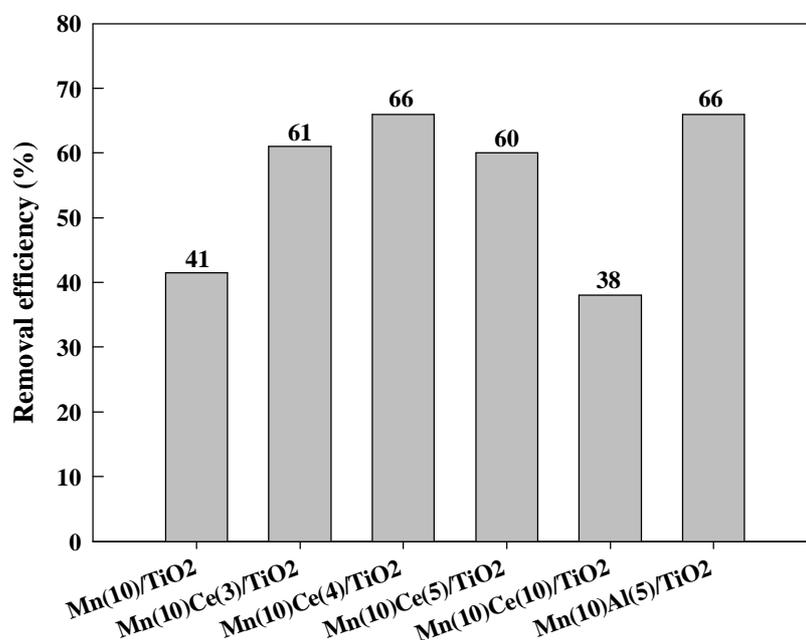


圖 4-18 不同雙金屬含量之觸媒其 2-氯酚催化效果；[2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/TiO₂, M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), 觸媒煅燒溫度皆在 550°C

4.1.3.6 不同煅燒溫度之觸媒

觸媒的催化效率受到不同的煅燒溫度而有所差異，本節探討以 Mn 和 Fe 搭配由 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 所製備的 TiO_2 擔體和上述得到的最佳 Mn、Ce 雙金屬觸媒配方，測試其不同煅燒溫度下之 2-氯酚催化效率的變化。由圖 4-19 的結果中，當煅燒溫度從 550°C 降低到 450°C 時，其 2-氯酚催化效率可提升至 80%，降低煅燒溫度可提升催化效率，推測可能是因為較高的煅燒溫度使活性基產生燒結作用，降低活性基的數量，進而使觸媒活性下降。而當煅燒溫度降低至 400°C ，相較於 550°C 所製備之 Mn、Fe 觸媒，其 Mn、Fe 觸媒的 2-氯酚催化活性略為降低，推測可能是因為煅燒溫度不夠高，使製備過程中所沉澱出的金屬前驅物經由煅燒後，無法形成金屬氧化物，造成其觸媒活性降低，此結果與 deNO 結果一致。

因此預期此低溫 SCR 觸媒實廠化後，觸媒的製備溫度由 550°C 降低至 450°C 時，將可同時提升 NO 與 2-氯酚催化效率，並減少能源及成本的支出。

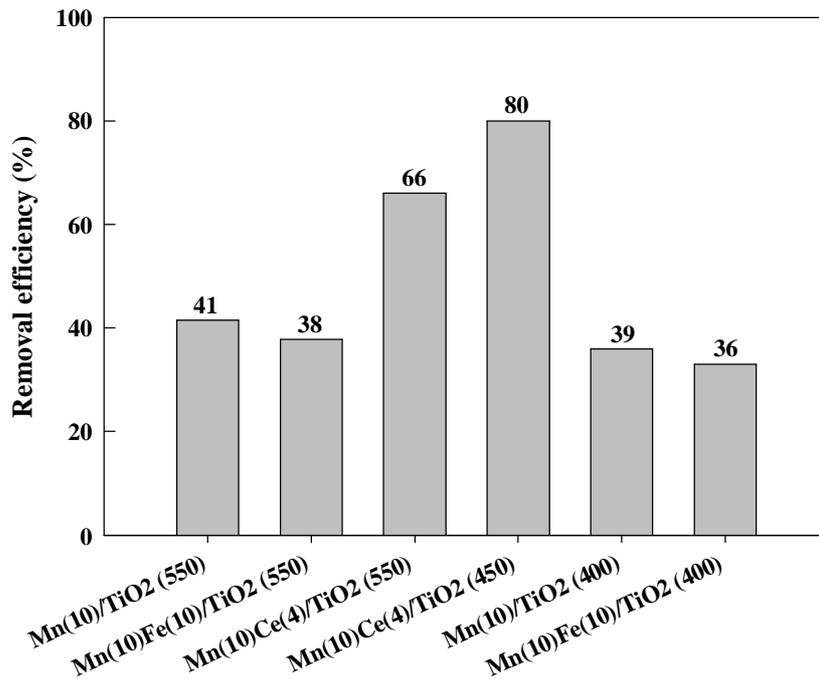


圖 4-19 不同煅燒溫度下的觸媒其 2-氯酚催化效果；
 [2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C,
 M(x)/TiO₂ (y), M=金屬種類, x=理論金屬含量(wt%), y=煅燒溫度 (°C)

4.1.3.7 Sol-gel 法所製備之觸媒

將上述所得之最佳觸媒配方，以 Sol gel 法製備觸媒，將所製備之觸媒進行 2-氯酚催化效率測試，由圖 4-20 結果中，以 Sol gel 法所製備之觸媒，其 2-氯酚催化效率略優於以共沉澱法所製備之觸媒，且在一個小時的記錄時間內，Sol gel 法所製備之觸媒的 2-氯酚催化效率仍有緩慢上升的趨勢，此二種觸媒之 BET 比表面積測試結果中，推測可能是因為以 Sol gel 法所製備之觸媒比表面積，明顯高於以共沉澱法所製備之觸媒，故 Sol gel 法所製備之觸媒的 2-氯酚催化效率會略高於以共沉澱法所製備之觸媒。

但 Sol gel 法製程繁瑣，所需製備時間較長，且催化效率增加並不顯著，故建議觸媒製備方法仍以共沉澱法為主。

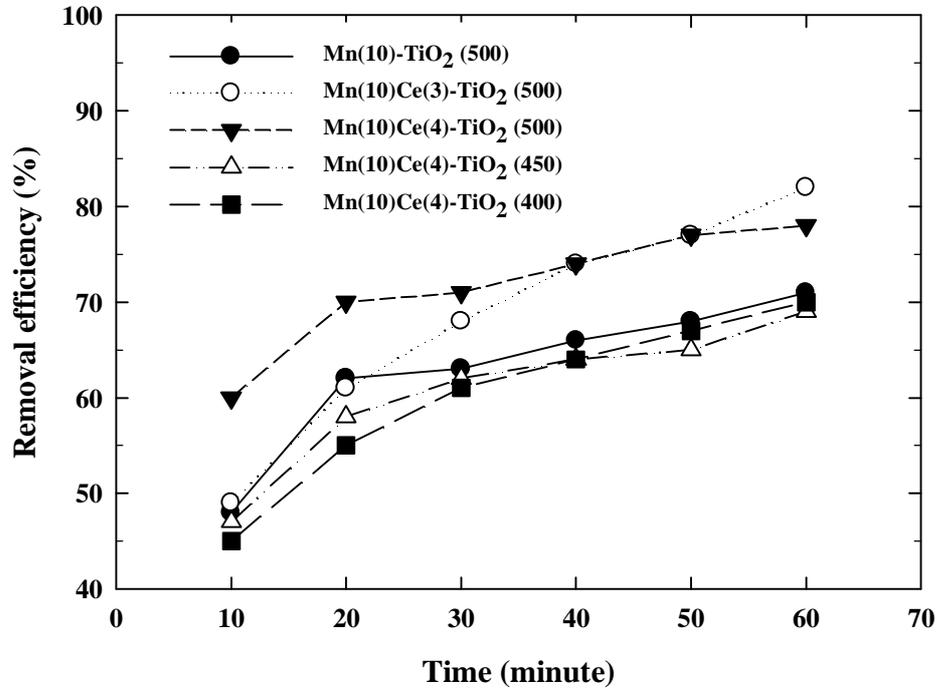


圖 4-20 以 Sol gel 法所製備之觸媒；[2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/TiO₂(y), M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), y=煅燒溫度 (°C)

4.1.4 觸媒催化效率測試綜合分析

圖 4-21 為綜合上述 NO 與 2-氯酚催化效率結果，包含不同擔體 TiO₂ 與褐煤和不同雙金屬觸媒 Mn、Ce 與 Mn、Fe，由結果圖中可知不論是以 TiO₂ 與褐煤為觸媒擔體，皆可達到 80%NO 與 2-氯酚催化效率，而 Mn、Fe 雙金屬觸媒，由於受限於研究時間，其觸媒製程參數包括煅燒溫度與金屬含量並未達最佳化，因此後續如持續調整 Mn、Fe 雙金屬觸媒的製程參數，其催化效率應該仍有再提升的空間。

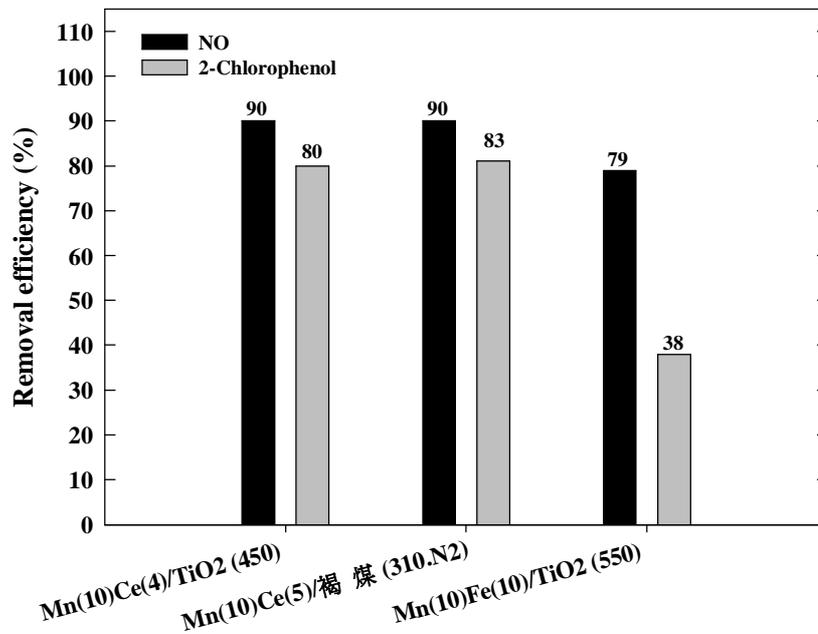


圖 4-21 觸媒的 NO 及 2-氯酚催化效率測試綜合分析；

[NO]=[NH₃]=200ppm, [2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C, M(x)/TiO₂ (y.z), M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), y=煅燒溫度(°C), z=煅燒氣體

4.1.5 不同催化溫度之觸媒催化效率

在觸媒催化效率測試中，皆使用 150°C 為催化溫度，本節將探討在不同催化溫度下的 NO 與 2-氯酚催化效率變化，所測試之催化溫度包括 120°C、150°C 與 200°C，由圖 4-22 結果中，在催化溫度 150°C 下，其 NO 及 2-氯酚的催化效率，皆高於在較低的催化溫度 120°C 下，其中 NO 催化效率受到催化溫度影響較大，其 NO 催化效率約下降 15%，2-氯酚催化效率約下降 5%。而在較高的催化溫度 200°C，NO 催化效率則有些微的提升，但 2-氯酚的催化效率並未能得到提升，顯示在 120-200°C 之溫度測試範圍下，對 2-氯酚催化效率沒有很大之影響。

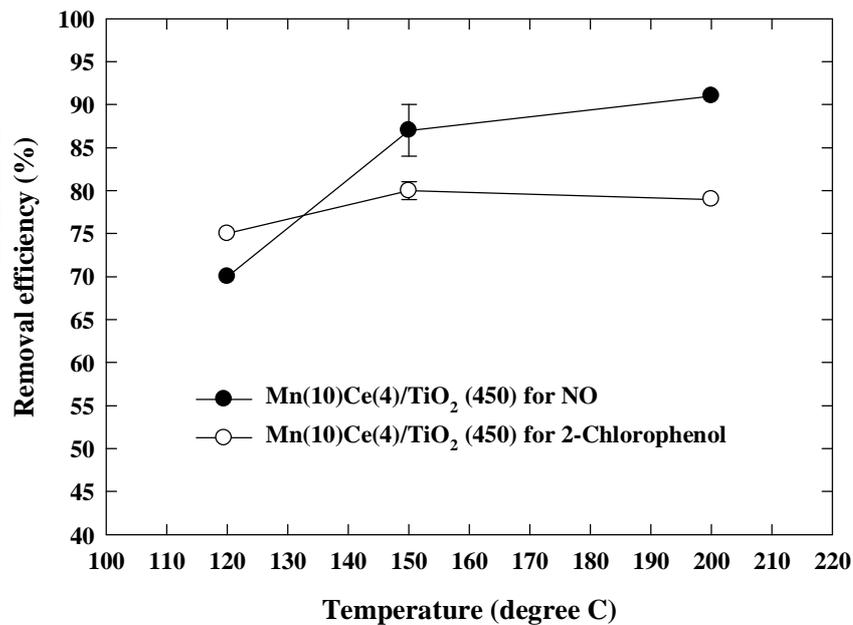


圖 4-22 在不同催化溫度下之 NO 和 2-氯酚的催化效率測試；
[NO]=[NH₃]=200ppm, [2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度= 150°C, M(x)/TiO₂ (y), M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), y=煅燒溫度(°C)

4.1.6 觸媒長效性催化效率測試

在本節將使用已可達到 80% 的 NO 及 2-氯酚催化效率之觸媒，分別以褐煤和 TiO₂ 為擔體所製備之觸媒，進行 36 小時的長效催化效率測試，由圖 4-23 的結果中，無論是以 TiO₂ 或是褐煤為擔體所製備之觸媒，其 NO 催化效率皆會隨著時間增加而減少，而 TiO₂ 為擔體之觸媒的 NO 催化效率下降幅度較大，推測其劣化原因可能是因為在較低的催化溫度，反應過程中所吸附的反應物和中間產物較不易脫附或分解成終產物，易佔據反應位置，使得催化效率下降，而褐煤因具有較大的比表面積，故可提供較多的吸附位置，使得催化效率下降程度較小。

而在 2-氯酚催化測試結果中，無論是以 TiO₂ 或是褐煤為擔體所製備之觸媒，其 2-氯酚催化效率亦會隨著時間增加而減少，其劣化原因可能是因為反應終產物有 HCl 及 Cl₂ 會吸附於反應位置上或是其他中間產物佔據反應物的反應位置，使得反應效率下降。

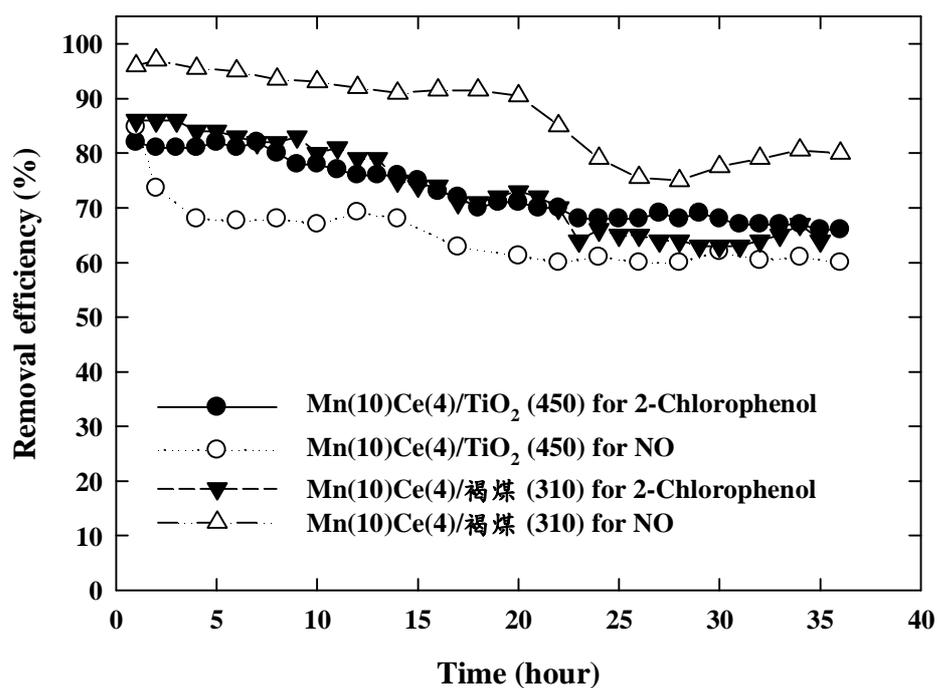


圖 4-23 NO 和 2-氯酚長效性催化效率測試； [NO]=[NH₃]=200ppm, [2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度= 150°C, M(x)/TiO₂ (y), M=金屬種類, x=理論金屬含量 (wt%), y=煅燒溫度(°C)



4.2 自製中孔洞材擔體觸媒

本研究所製備的觸媒類型分為商用擔體金屬氧化物系列之觸媒與自製中孔洞材系列之觸媒。本節將探討自製中孔洞材系列之觸媒的物化特性及低溫下 NO 催化效率和 2-氯酚催化效率。

4.2.1 觸媒物化特性分析

本節將探討自製中孔洞材系列之觸媒的物化特性，使用的分析方法包括 BET、X-ray 粉末繞射分析、UV-Vis、SEM、TEM、TPR。

4.2.1.1 觸媒比表面積分析

本實驗室先前利用 EISA 製程製備 MSP(Hung and Bai, 2008)，探討在不同的界面活性劑/矽源莫耳比所製備之 MSP 的孔洞結構與比表面積等物理特性，在一最佳的界面活性劑/矽源莫耳比例下可製備出高比表面積與高規則性孔洞排列之 MSP。本研究將前述文獻之最佳的前驅物配製比例改以噴霧乾燥器為主要設備，利用相同的製程原理來製備 MSP；將探討噴霧乾燥器在不同的操作參數對 MSP 孔洞結構及比表面積的影響，所探討的操作參數分別為載流氣體風速與反應溫度，不同的風速會影響前驅物的停留時間及產物的收集量，而反應溫度則會影響前驅物溶劑的揮發速度。

圖 4-24 為在不同的噴霧乾燥器操作條件下，MSP 的氮氣吸脫附曲線，根據 IUPAC(Internation Union of Pure and Applied Chemistry)所定義物理等溫吸附曲線之形式，在不同風速及反應溫度所製備出的 MSP 皆屬於第四型之等溫吸附曲線，為中孔洞物質之吸附型態。圖 4-25 為在不同的噴霧乾燥器操作條件下，MSP 的孔徑分佈圖。在不同風速下所製備的 MSP，無法看出對孔洞分佈的影響；但在不同反應溫度下，較高的反應溫度使孔徑分佈往小孔徑位移且相較於低的反應溫度其孔洞規則性明顯提升。表 4-3 為不同的噴霧乾燥器操作條件下，MSP 的比表面積、孔洞體積及平均孔洞大小。

在不同的噴霧乾燥器操作條件下，平均孔洞大小皆為 2.5nm，較慢的風速下 (25Hz/rpm) 所製備之 MSP 其比表面積和孔洞體積皆略高於高風速下 (30Hz/rpm) 所製備的 MSP；而較高的反應溫度(200°C)大大的提升了所製備之 MSP 的比表面積達 1000m²/g，孔洞體積亦略為上升。

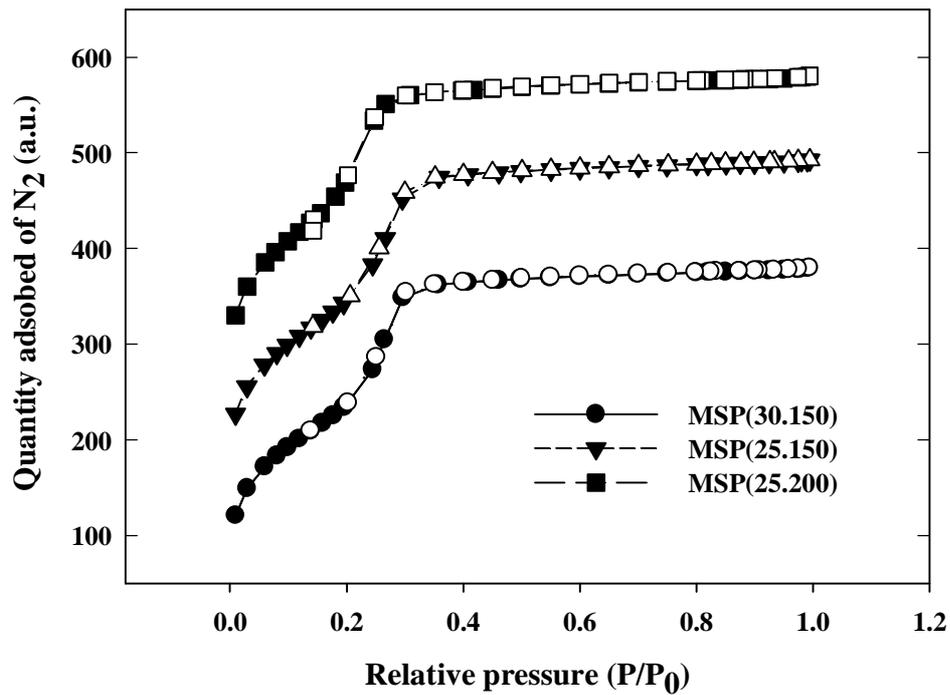


圖 4-24 不同噴霧乾燥器操作條件下所製備之 MSP 的氮氣吸附曲線；MSP(a,b), a=風速(Hz/rpm), b=反應溫度(°C)

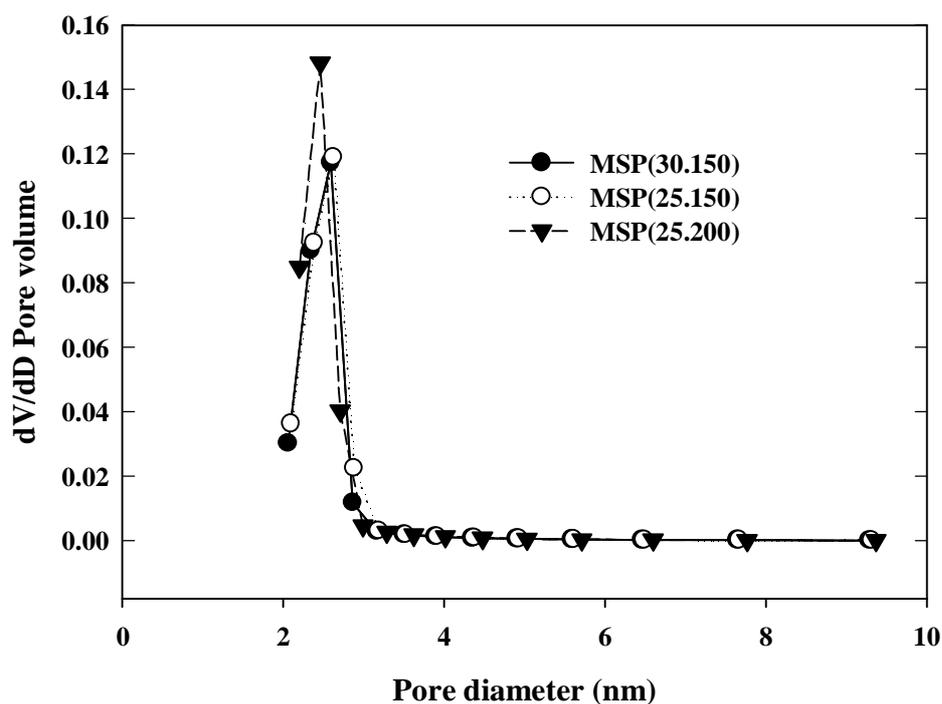


圖 4-25 不同噴霧乾燥器操作條件下所製備之 MSP 的孔徑分佈圖；
MSP(a.b), a=風速(Hz/rpm), b=反應溫度(°C)

表 4-3 不同噴霧乾燥器操作條件下所製備之 MSP 的比表面積、孔洞體積及
平均孔徑大小

樣品	比表面積 (m ² /g)	孔洞體積 (cm ³ /g)	平均孔洞大 小(nm)	CTAB/Si 莫 耳比
MSP(30.150)	867	0.69	2.5	0.18
MSP(25.150)	899	0.72	2.5	0.18
MSP(25.200)	1009	0.74	2.5	0.18

註：MSP(a.b), a=風速(Hz/rpm), b=反應溫度(°C)

由上述的結果中可得知不同風速下對 MSP 的孔洞特性及結構規則性並無太大影響，可能是因為實驗設計參數的風速差距小，所以無法看出之間的差異；相對於反應溫度卻明顯影響 MSP 的孔洞特性及結構規則性。由於不同反應溫度下所製備之 MSP 的平均孔洞大小不變而比表面積卻明顯提升，可能是因為反應溫度較高時所製備之 MSP 的孔洞數量會多於以較低的反應溫度所製備之 MSP(如圖 4-26)，而較高的反應溫度可形成較多的孔洞是因為在進行 EISA 反應過程時，溫度會影響前驅物溶劑的揮發速度而隨著溶劑的揮發，界面活性劑的濃度亦上升，在較低的反應溫度下，使霧滴內部的溶劑揮發速度較慢，導致界面活性劑的濃度無法高於臨界微胞濃度 (CMC) 而無法形成圓柱形的微胞，造成孔洞規則性與比表面積低於高的反應溫度下所製備之 MSP；在較高的反應溫度下，可使霧滴的溶劑揮發速度較快，使界面活性劑的濃度高於臨界微胞濃度而形成圓柱形的微胞，所製備之 MSP 其孔洞規則性、孔洞數量與比表面積皆高於低的反應溫度下所製備之 MSP。(Lin and Bai, 2006, Boissiere et al. 2003)

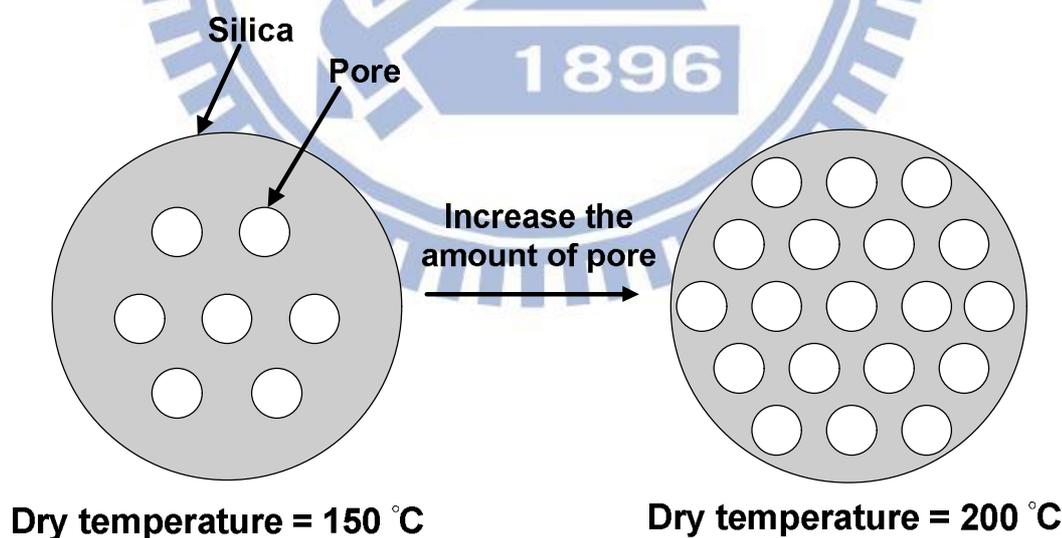


圖 4-26 不同反應溫度下所製備之 MSP

圖 4-27 為單金屬與雙金屬中孔洞材觸媒的氮氣吸脫附曲線圖，根據 IUPAC 所定義物理等溫吸附曲線之形式，皆屬於第四型等溫吸脫附曲線，

經由金屬改質後的 MSP 為中孔洞物質之吸附形態。由於壓力增加時，氣體分子會在孔洞中開始凝結而有毛細現象產生，使得吸附量快速上升並伴隨著一些遲滯迴圈現象(hysteresis loop)，而所製備之 MSP 在分壓 0.2-0.3 之間無明顯的遲滯迴圈現象，根據本實驗室洪氏(2009)先前之研究，可能是因為 MSP 的製備程序尚未最佳化，由 SEM 照相圖亦可發現其 MSP 的表面型態仍有改善空間；相對於經由金屬改質後的 MSP，其陡峭曲線變緩且位移至較高的分壓範圍，當提高 MSP 金屬含量時更明顯，代表 MSP 的孔洞規則性隨著金屬的改質而降低。圖 4-28 及圖 4-29 分別為單金屬及雙金屬中孔洞材觸媒的孔徑分佈曲線圖，從孔徑分佈圖中，經由金屬改質後的 MSP，孔洞規則性明顯降低且形成一些較大的孔洞。

表 4-4 為經由金屬改質後的 MSP 之比表面積、孔洞體積及平均孔洞大小，其結果亦顯示其 MSP 孔洞規則性降低，比表面積因而減少，金屬改質後的 MSP，其孔洞規則性降低可能為下列三個原因：

- (1)金屬前驅物改變 MSP 前驅物溶液的 pH 值，使前驅物溶液矽酸的水解速率和二氧化矽的縮合速率改變，造成其 MSP 的孔洞結構變差。(Bore et al. 2003, Baccile et al. 2003)
- (2)MSP 表面形成的金屬氧化物阻塞孔洞，導致其孔洞數量減少而結構規則性下降。
- (3)金屬原子植入 MSP 結構當中並取代矽原子，但金屬原子的原子半徑大於矽原子，會造成 MSP 的二氧化矽結構排列變化，孔洞大小變大。

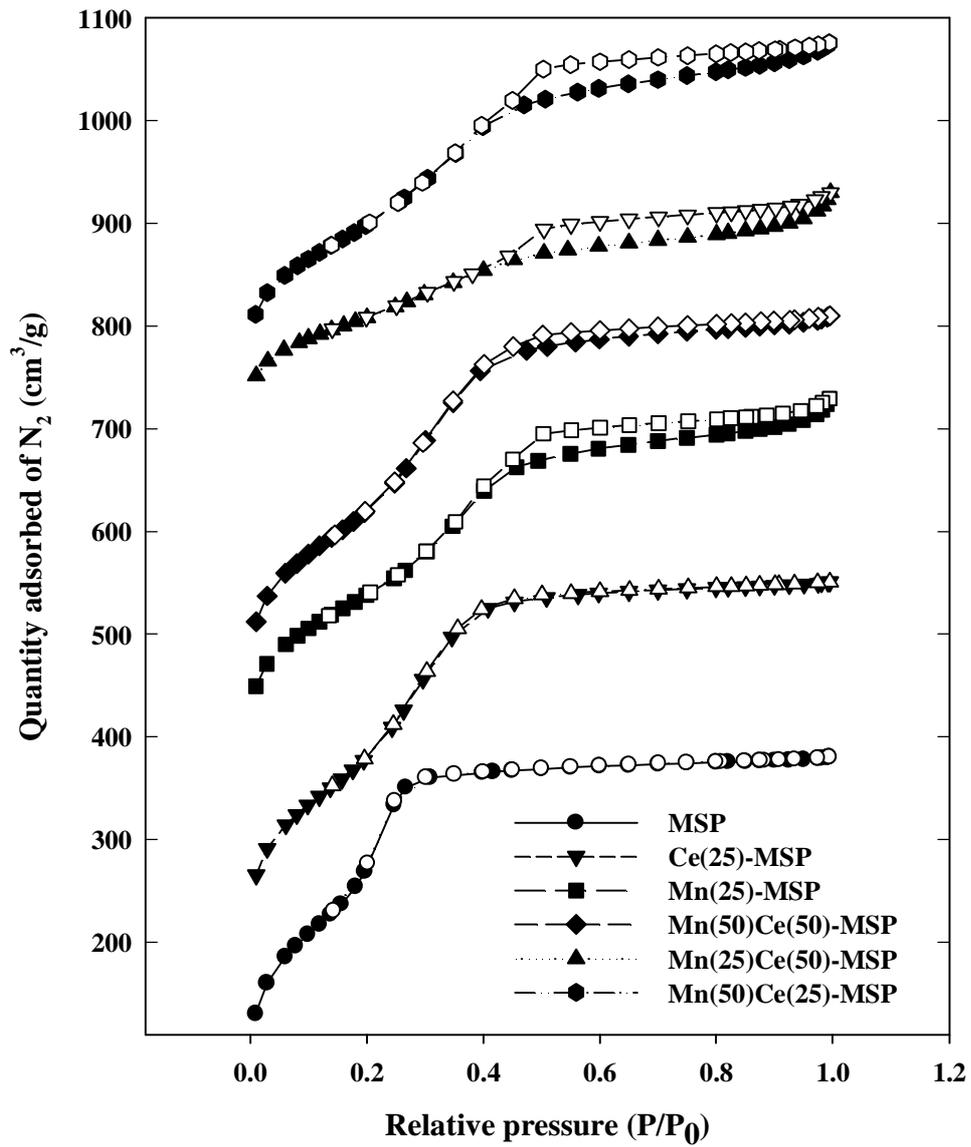


圖 4-27 單金屬與雙金屬中孔洞觸媒材料之氮氣吸脫附曲線圖；
 $X(y)$ -MSP, X =金屬種類, y =Si/ X 莫耳比

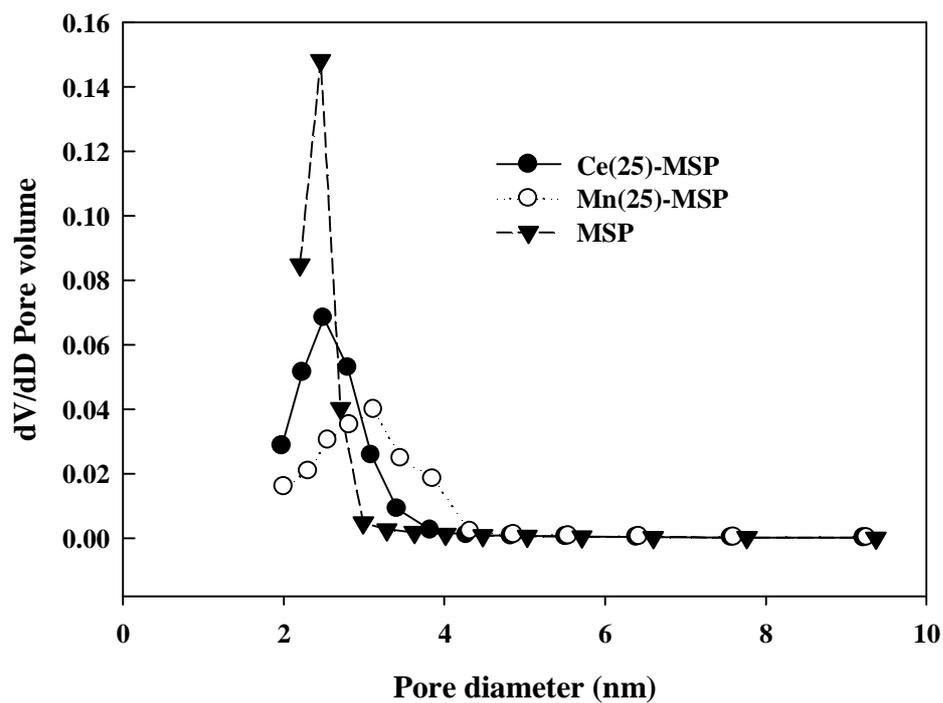


圖 4-28 單金屬中孔洞觸媒材料之孔徑分佈圖；X(y)-MSP, X=金屬種類, y=Si/X 莫耳比

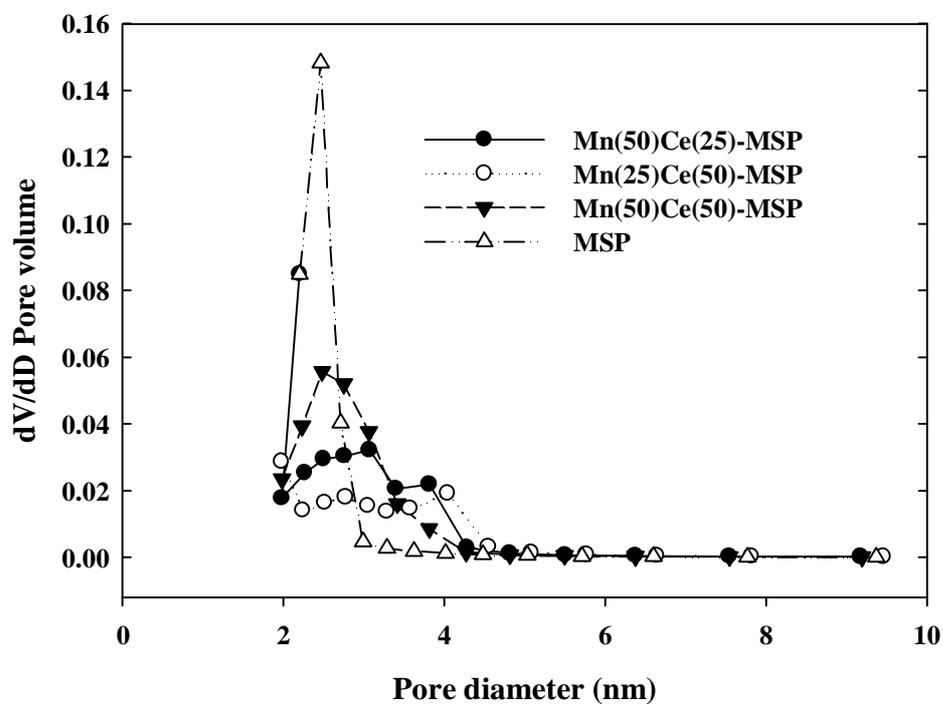


圖 4-29 雙金屬中孔洞觸媒材料之孔徑分佈圖；X(y)-MSP, X=金屬種類, y=Si/X 莫耳比

表 4-4 金屬改質後之 MSP 的比表面積、孔洞體積及平均孔洞大小

中孔洞觸媒材料	比表面積 (m ² /g)	孔洞體積 (cm ³ /g)	平均孔洞大 小(nm)	CTAB/Si 莫耳比
MSP	1009	0.74	2.5	0.18
Ce(25)-MSP	848	0.71	2.6	0.18
Mn(25)-MSP	690	0.65	3.1	0.18
Mn(50)Ce(50)-MSP	811	0.71	2.7	0.18
Mn(50)Ce(25)-MSP	660	0.44	3.5	0.18
Mn(25)Ce(50)-MSP	466	0.61	3.0	0.18

註：X(y)-MSP, X=金屬種類, y=Si/X 莫耳比

4.2.1.2 X 光粉末繞射分析(X-ray diffraction, XRD)

圖 4-30 為中孔洞觸媒材料之小角度的 XRD 分析圖譜，MSP 在 $2\theta=2.3-2.7^\circ$ 的位置有一明顯的繞射波峰，屬於(100)晶面之繞射光譜，為規則性中孔洞材結構(Hung and Bai, 2008)；相對於 MSP 的 XRD 結果，單金屬中孔洞觸媒材料 Mn(25)-MSP 的繞射波峰往低角度的位置位移，根據 Bragg's 公式($2d_{100}\sin\theta=\lambda$, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ 以 Cu $K\alpha$ 為放射源)當 2θ 變小即 d-spacing(d_{100})變大伴隨著波峰強度變小，表示錳進入到 MSP 的結構當中且 MSP 孔洞規則性降低(Santhanaraj et al.2010, Gac et al.2008)；而單金屬中孔洞觸媒材料 Ce(25)-MSP 的繞射波峰往低角度的位置位移且波峰強度變小，亦表示鈰進入 MSP 結構當中並使 MSP 孔洞規則性降低，其他雙金屬也有相同的情形出現。

圖 4-31 為大角度的 XRD 分析圖譜，無論是單金屬或是雙金屬中孔洞觸媒材料皆約在 $2\theta=23^\circ$ 存在一繞射波峰屬於無晶相的二氧化矽(Hampsey et al.2005)，並無偵測到其他金屬氧化物的繞射波峰，可能是金屬氧化物皆為無晶相、顆粒小且均勻分佈在 MSP 上，所以無法在 XRD 偵測範圍中偵測出金屬氧化物。

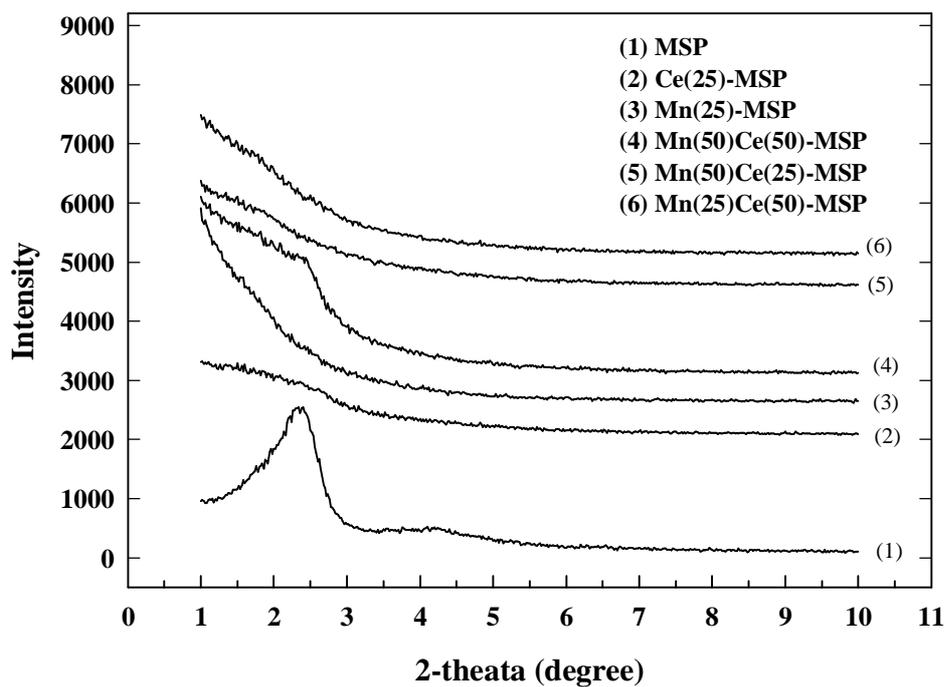


圖 4-30 中孔洞觸媒材料小角度 XRD 分析圖譜

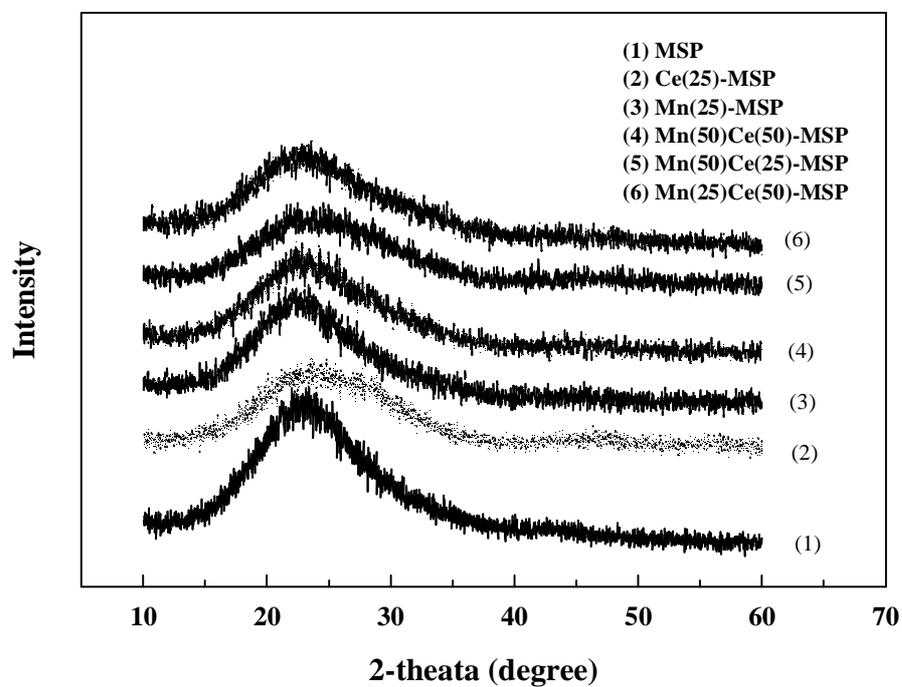


圖 4-31 中孔洞觸媒材料大角度 XRD 分析圖譜

4.2.1.3 紫外光-可見光光譜分析(UV-visible spectrometer, UV-vis)

本節利用 UV-vis 分析儀探討擔持在 MSP 上的金屬之價態及配位方式，圖 4-32 及圖 4-33 分別為單金屬及雙金屬中孔洞觸媒材料的 UV-vis 圖譜，MSP 的 UV-vis 圖譜中只有在低波長範圍才有吸收光的反應為 Si-O⁻鍵 (Santhanaraj et al. 2010)，並無其他明顯吸收光反應，單金屬 Ce(25)-MSP 在波長約 300nm 左右有一明顯的吸收波峰，這個吸收波的位置代表氧和鈾之間的電荷轉移現象(O²⁻→Ce⁴⁺)且鈾為四配位狀態並鍵結於二氧化矽的骨架結構當中 (Selvaraj et al. 2011)，單金屬 Mn(25)-MSP 在小於波長 400nm 的波長範圍中有較明顯的吸收波峰，而大於波長 400nm 的波長範圍則是較寬的吸光反應，根據文獻 Santhanaraj et al. 2010，在約 220nm 的吸光波是因為 Si-O⁻鍵而 270nm 和 500nm 分別代表氧和錳之間的電荷轉移現象 (O²⁻→Mn³⁺)，且錳為四面體配位狀態並鍵結於二氧化矽的骨架結構中，較大的吸收光波長則代表氧和錳之間的電荷轉移現象(O²⁻→Mn²⁺)，且存在於二氧化矽的表面 (Selvaraj et al. 2005, Parida et al. 2008)。

圖 4-33 為雙金屬中孔洞觸媒材料的 UV-vis 圖譜，鈾和錳結合成雙金屬中孔洞觸媒材料後，在大於 400nm 的波長範圍則出現了較寬的吸光反應，應為錳金屬氧化物形成在二氧化矽表面，而小於 400nm 的吸收波峰應為錳和鈾進入二氧化矽的骨架結構中所產生的吸收光反應，錳和鈾應為四配位方式鍵結於二氧化矽骨架結構中。

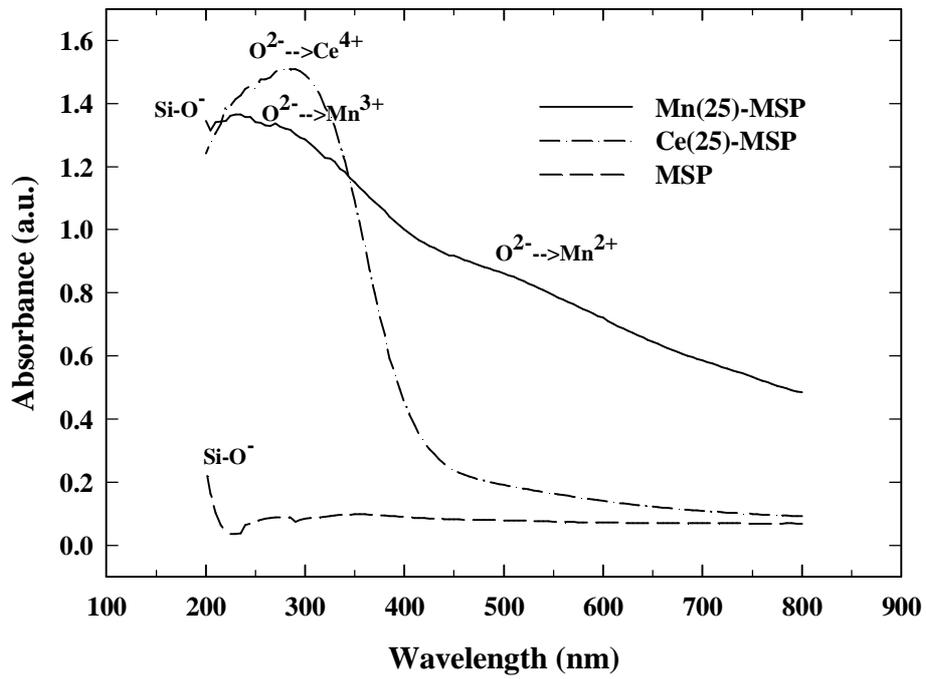


圖 4-32 單金屬中孔洞觸媒材料的 UV-vis 圖譜

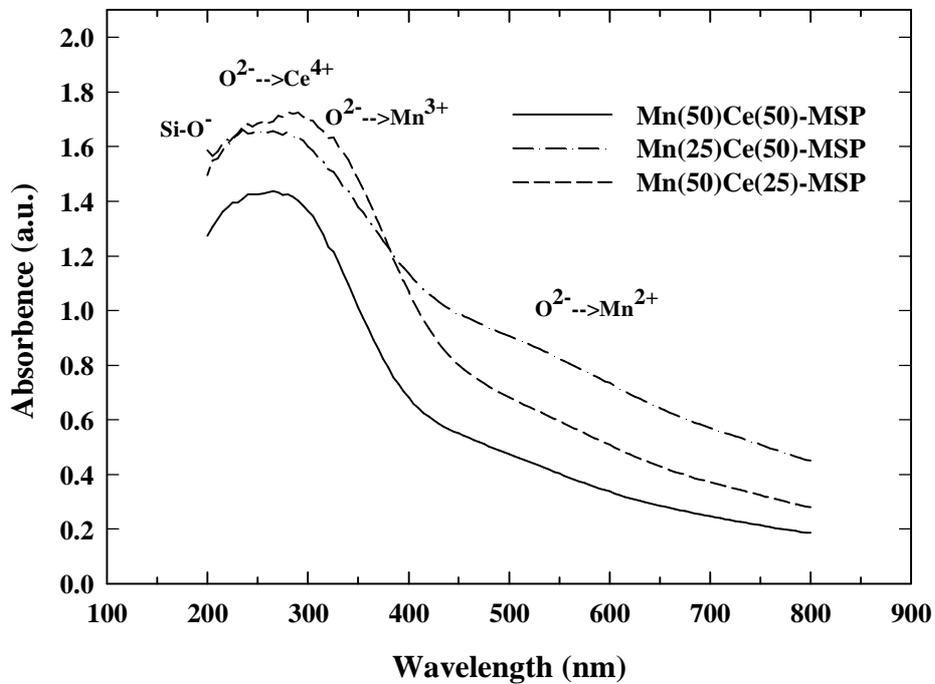


圖 4-33 雙金屬中孔洞觸媒材料的 UV-vis 圖譜

4.2.1.4 掃描式電子顯微鏡分析(Scanning Electron Microscopy, SEM)

圖 4-34(a)和(b)為 MSP 的 SEM 照相圖，由 SEM 的照相圖中其 MSP 的大小介於 2~10 μm ，圖(a)中的 MSP 形狀為球體但顆粒大小不一且有些為破碎和表面凹陷的球體，造成顆粒粒徑較廣的原因為噴霧乾燥器之噴嘴所噴出的前驅物霧滴粒徑較廣，所以其產物為顆粒粒徑較廣的固體；破碎和表面凹陷的球體可能是因為前驅物霧滴在反應區的停留時間太短，霧滴內部的界面活性劑濃度無法達到 CMC 濃度因而無法形成微胞，在高溫煅燒去除界面活性劑後，造成產物表面的塌陷甚至是破碎，而無法形成完整的球體。

[Kim et al. 2010]

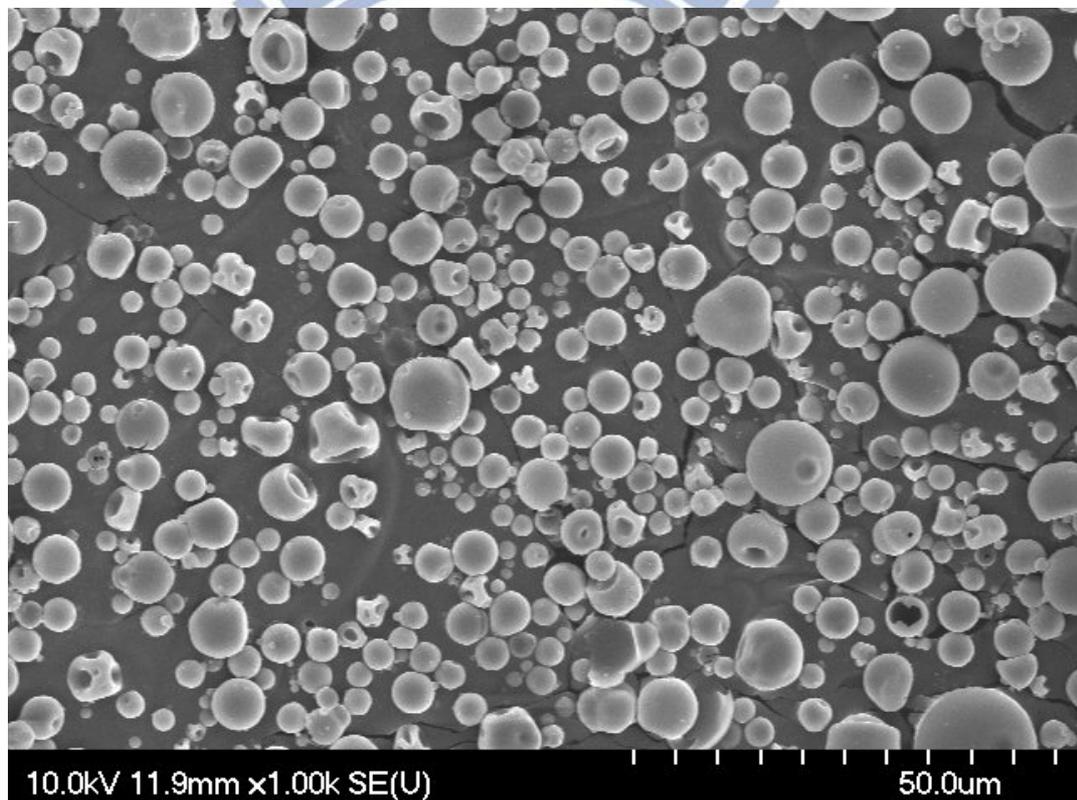


圖 4-34(a) MSP 的 SEM 照相圖

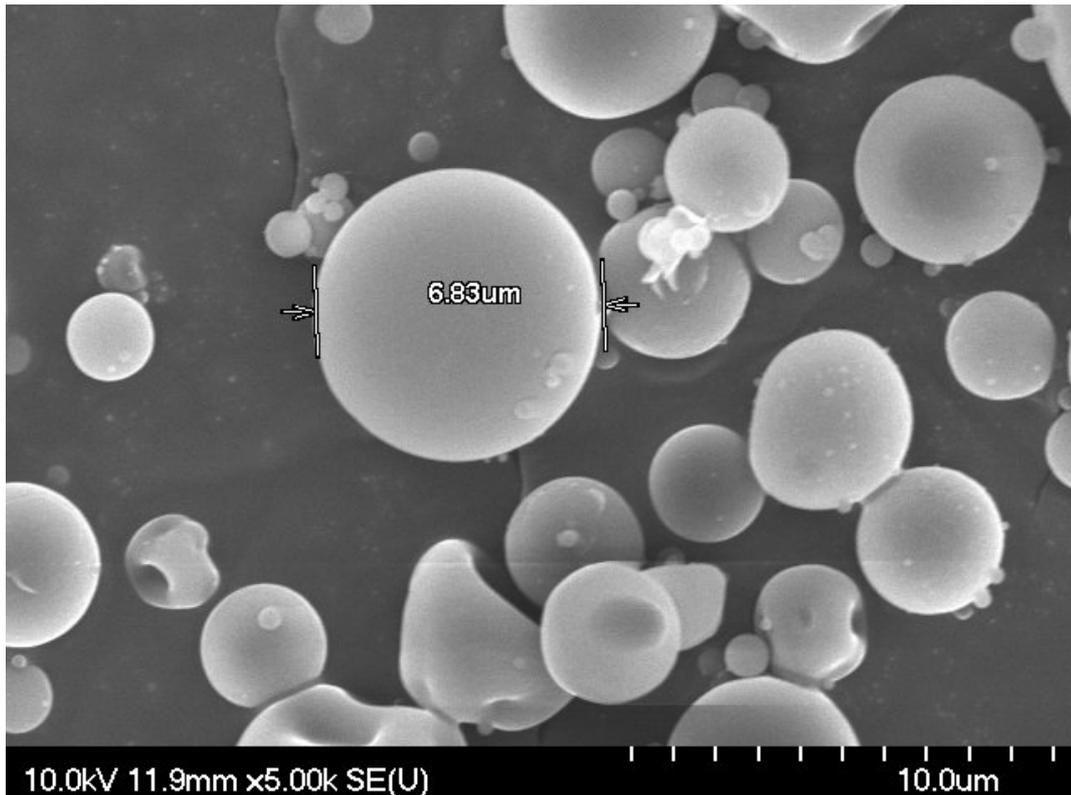


圖 4-34(b) MSP 的 SEM 照相圖

4.2.1.4 穿透式電子顯微鏡分析(Transmission Electron Microscopy, TEM)

圖 4-35(a)為 MSP 的 TEM 照相圖，其孔洞口主要為圓形，孔洞排列為六角晶型(hexagonal phase, $p6m$)排列，而圖 4-35(b)為經由鈰改質後的 MSP，仍可清楚看到孔洞為六角晶型排列，有少許的黑色圓點為金屬氧化物形成而阻塞孔洞，圖 4-35(c)為經由錳改質後的 MSP，其孔洞排列散亂，相對於鈰改質後的 MSP，形成較多的金屬氧化物阻塞孔洞，圖 4-35(d)為雙金屬錳和鈰改質後的 MSP，加入金屬改質後造成孔洞排列規則性降低，亦可明顯發現不規則的黑色圓點為金屬氧化物的形成。與前述 TEM 結果相比，MSP 經由錳改質後，會造成 MSP 的孔洞規則性大大的降低，亦形成較多的金屬氧化物阻塞孔洞造成比表面積下降和 BET 及 UV-vis 結果相互應；而經由鈰改質後的 MSP，較少金屬氧化物的形成，仍可看到圓形的孔洞結構排列。

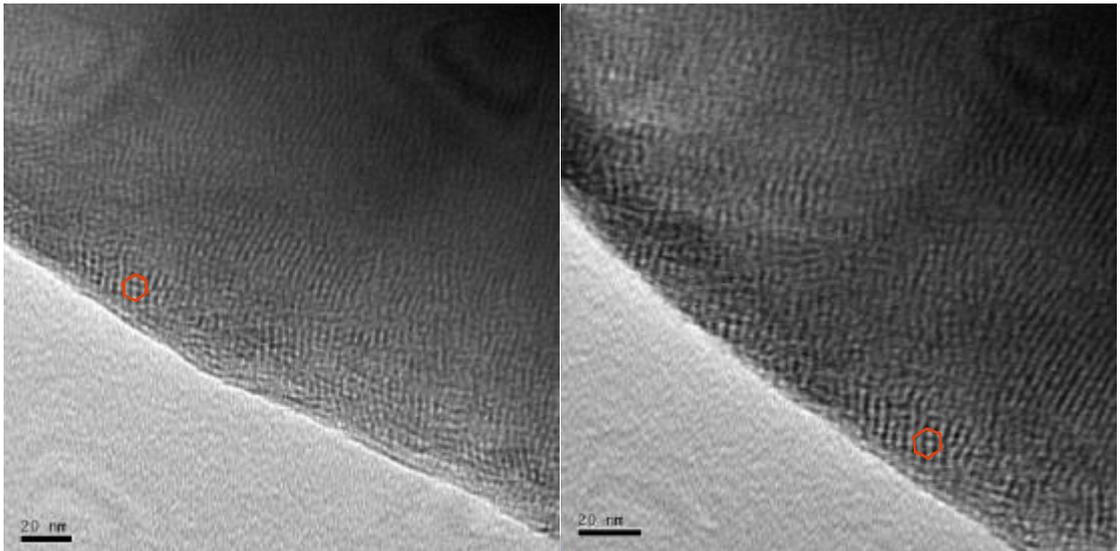


圖 4-35(a) MSP 的 TEM 照相圖

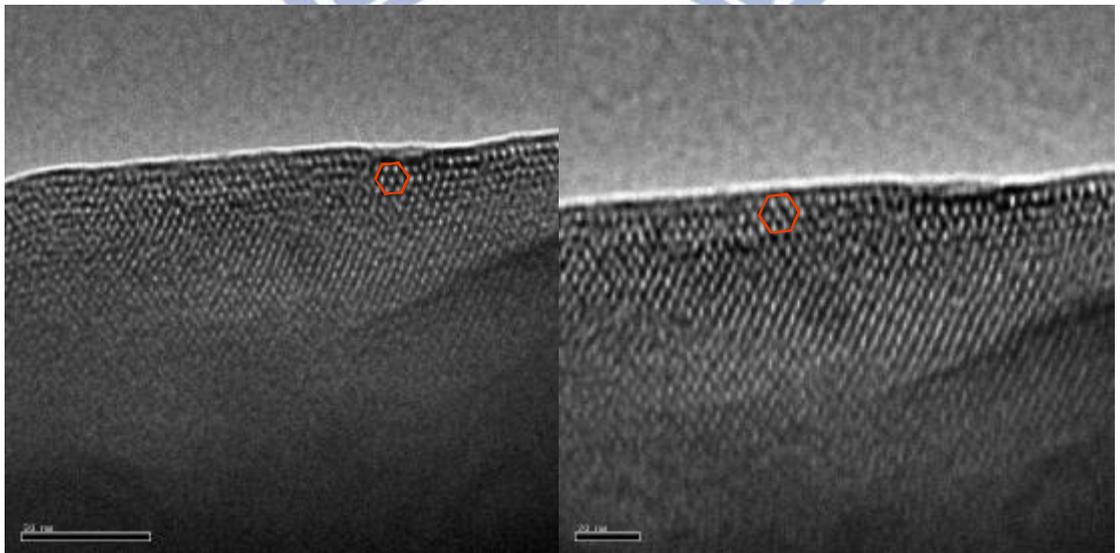


圖 4-35(b) Ce(25)-MSP 的 TEM 照相圖

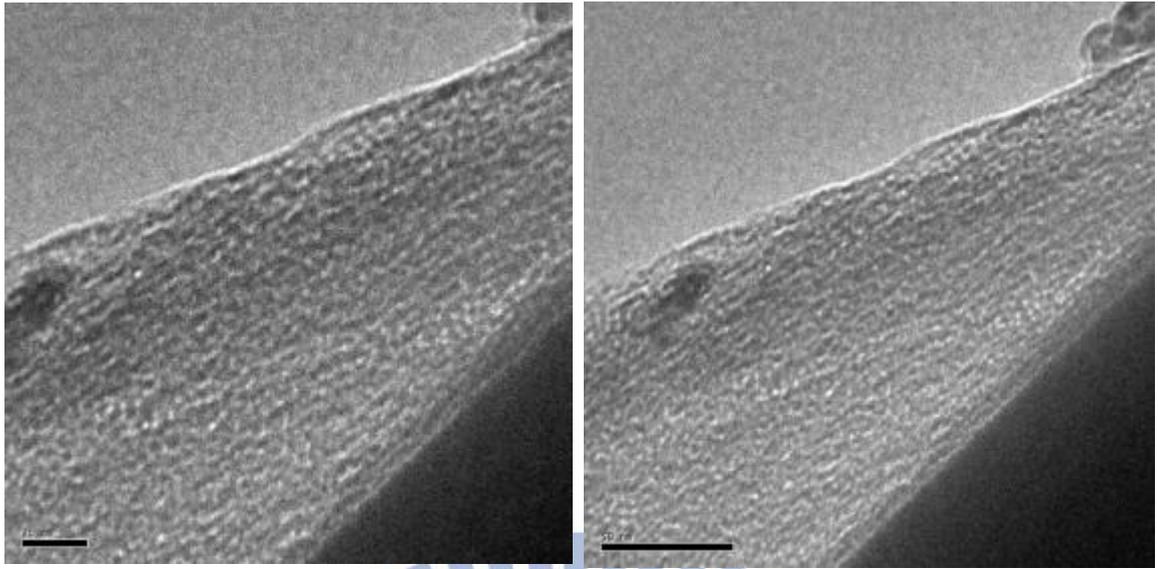


圖 4-35(c) Mn(25)-MSP 的 TEM 照相圖

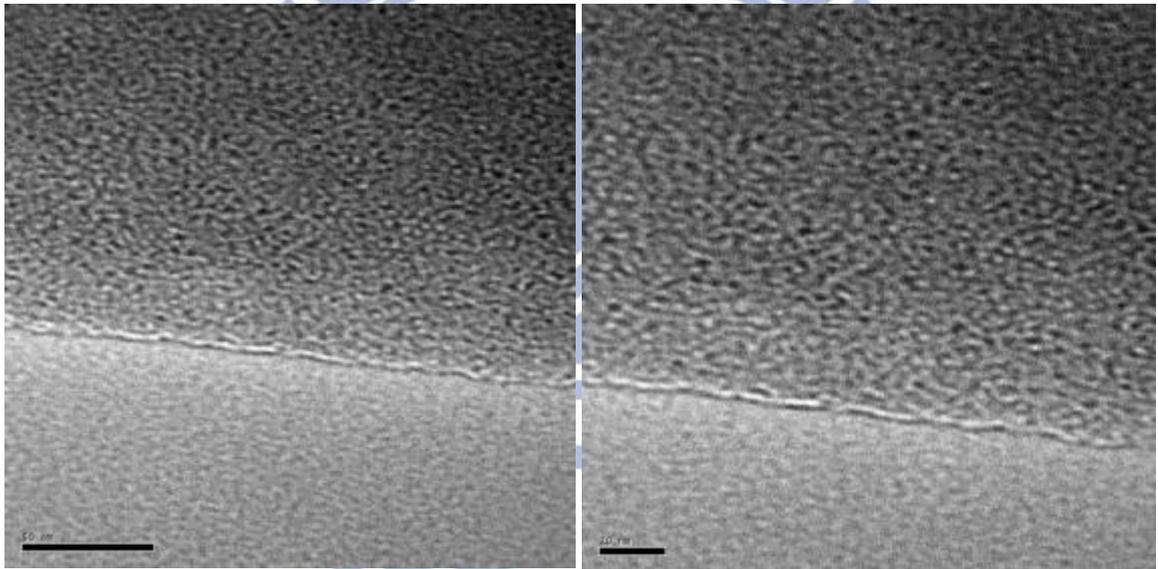


圖 4-35(d) Mn(25)Ce(50)-MSP 的 TEM 照相圖

4.2.1.5 程式溫控還原分析(Temperature Program Reduction, TPR)

本節利用程式溫控還原分析方法，以氫氣做為分析氣體，來探討所製備之中孔洞觸媒材料的金屬氧化物價數，圖 4-36 為中孔洞觸媒材料之分析結果圖，觸媒 Ce(25)-MSP 有一較寬的還原反應波峰出現在約 550°C 的位置，根據文獻上指出為 $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ ($CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3$) 的還原反應(Chen et al.2001)，相對應 UV-vis 的結果亦顯示觸媒 Ce(25)-MSP 有 Ce^{4+} 存在；觸媒 Mn(25)-MSP 有二個還原反應波峰分別為 390°C 及 650°C 的位置，根據文獻上分別指出為 $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ 及 $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ 的還原反應(Carno et al.1997)，相對應 UV-vis 的結果亦顯示觸媒 Mn(25)-MSP 同時存在 Mn^{3+} 及 Mn^{2+} 。

雙金屬中孔洞觸媒材料 Mn(25)Ce(50)-MSP 亦有二個還原反應波峰分別為 410°C 及大於 700°C 的位置，表 4-5 為各觸媒在 TPR 分析時的氫氣消耗量，雙金屬觸媒 Mn(25)Ce(50)-MSP 在較低溫還原反應的氫氣消耗量明顯高於單金屬觸媒 Mn(25)-MSP，推測可能較低溫還原反應的波峰主要是高價數的錳氧化物還原或是表面的氧空缺增加，因為錳和鈰的搭配且鈰為良好的氧攜帶者，可增加高價數的錳氧化物存在於觸媒上(Chen et al.2001)；故以鈰搭配錳製備雙金屬中孔洞觸媒材料，可增加高價數的錳氧化物存在於中孔洞觸媒材料上。

表 4-5 觸媒 TPR 分析的氫氣消耗量

中孔洞材觸媒	還原溫度(°C)	氫消耗量(mmol/g)
Ce(25)-MSP	550	0.13
Mn(25)-MSP	390	0.08
Mn(25)Ce(50)-MSP	410	0.18

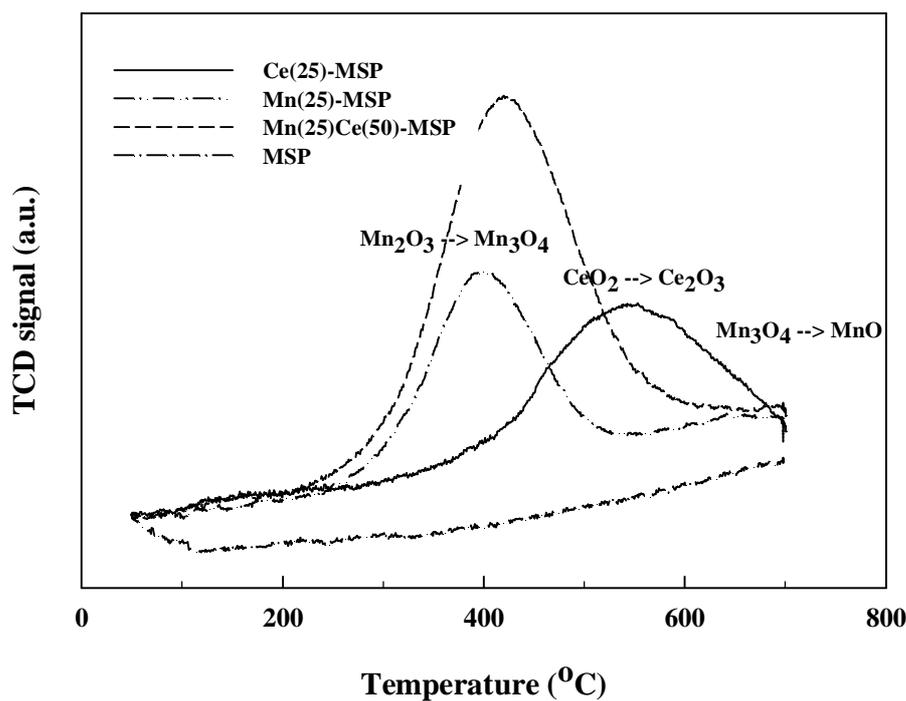


圖 4-36 中孔洞觸媒材料的 TPR 分析結果圖

4.2.1.6 感應耦合電漿質譜儀分析(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)

表 4-6 為 ICP-MS 之觸媒實際金屬含量分析結果，Ce 的實際添加量介於 1.8~3.9wt%，而 Mn 的實際添加量介於 0.9~2.3wt%。其實際金屬含量小於理論金屬含量，可能是因為合成過程中，其實驗參數的設計會影響金屬前驅物的實際金屬含量。對單金屬鈰或是錳中孔洞觸媒材料的實際金屬含量，加入了第二種金屬後，二種金屬對於彼此的實際金屬含量並無明顯的影響。而與商用金屬氧化物觸媒的實際金屬含量比較，中孔洞觸媒材料的金屬添加量明顯少於商用金屬氧化物觸媒的金屬添加量。

表 4-6 ICP-MS 之觸媒實際金屬含量分析

觸媒	Mn 含量 (wt%)	Ce 含量 (wt%)	實際 Si/Mn 莫耳比	實際 Si/Ce 莫耳比
Mn(25)-MSP	2.3	-	39	-
Ce(25)-MSP	-	3.9	-	44
Mn(50)Ce(50)-MSP	1.0	2.0	80	108
Mn(25)Ce(50)-MSP	2.1	1.8	20	59
Mn(50)Ce(25)-MSP	0.9	3.3	-	93

4.2.2 2-氯酚催化效率測試

圖 4-37 為單金屬及雙金屬中孔洞觸媒材料之 2-氯酚催化效率測試結果，由結果中可知未經由金屬改質的 MSP，2-氯酚催化活性較差，但經由錳或鈰改質後的 MSP，2-氯酚催化活性大大提升；雙金屬中孔洞觸媒材料 Mn(50)Ce(50)-MSP 和 Mn(50)Ce(25)-MSP 的 2-氯酚催化活性未能得到大幅度的提升，可能是雙金屬含量並未得到最佳化，所以催化活性無法提升，而 Mn(25)Ce(50)-MSP 相較於單金屬 Mn(25)-MSP 的 2-氯酚催化活性，可提升至 80% 的 2-氯酚去除效率，推測可能是因為錳和鈰的搭配，使高價數的錳含量提升，高價數的錳有助於提升觸媒之 VOC 催化活性(Qi et al. 2004)。

圖 4-38 為中孔洞觸媒材料的 NO 催化效率測試結果，本節將取其 2-氯酚催化效率最高的觸媒 Mn(25)Ce(50)-MSP 進行 NO 催化效率測試，雖然其 2-氯酚催化效率可達 80%，但其 NO 催化效率僅 20%；和前述的商用金屬氧化物系列之觸媒相比，其中孔洞觸媒材料的 NO 催化效率明顯較低，可能是因為製備程序的不同，所製備之觸媒的金屬氧化物價數不同或是其他物化特性的差異，造成中孔洞觸媒材料與商用金屬氧化物系列之觸媒的 NO 催化效率有較大的差距。

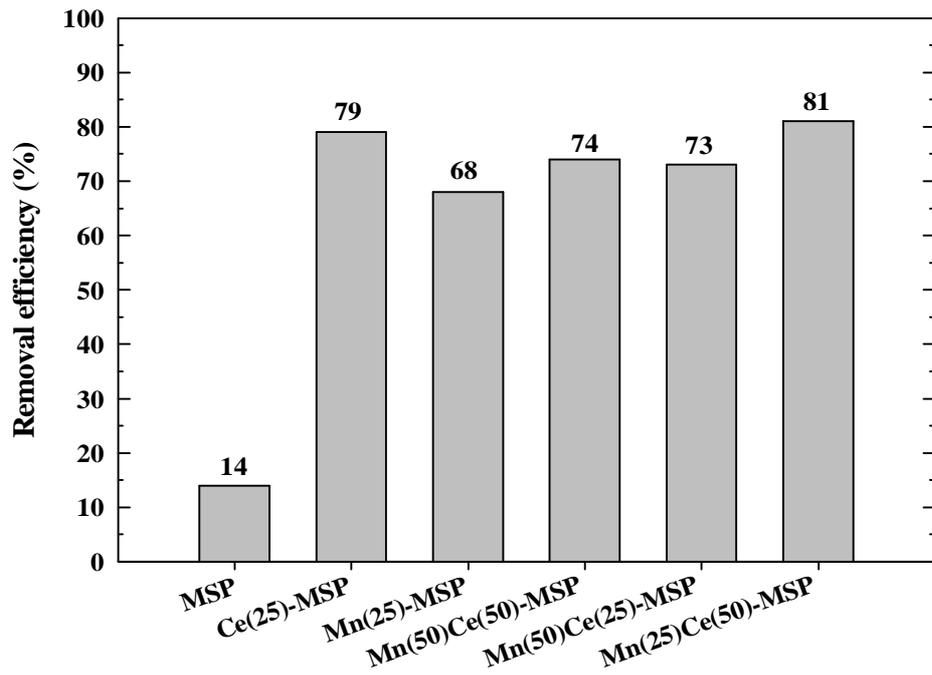


圖 4-37 中孔洞觸媒材料之 2-氯酚催化效率測試；[2-氯酚]=100ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度= 150°C, X(y)-MSP, X=金屬種類, y=Si/X 莫耳比

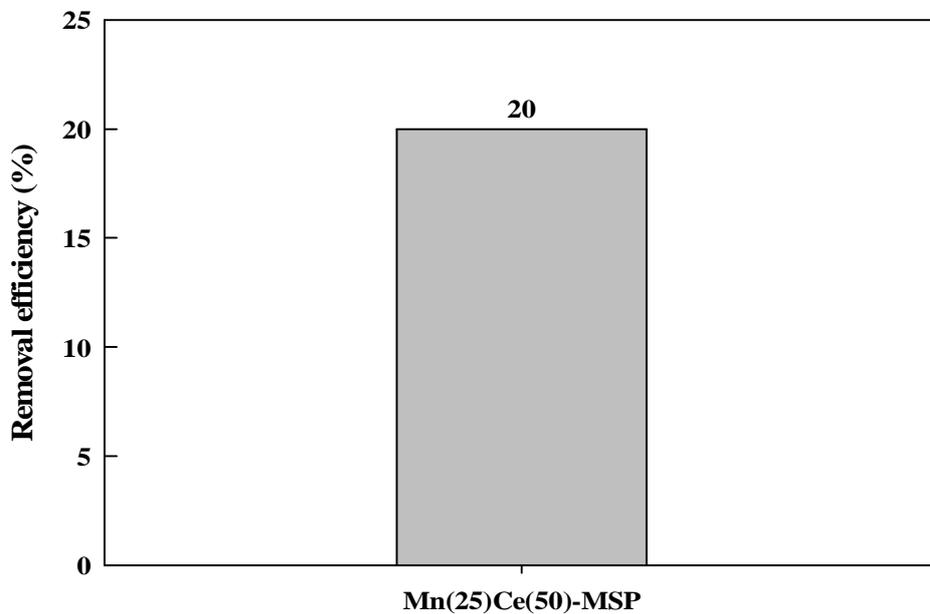


圖 4-38 中孔洞觸媒材料之 NO 催化效率測試；
[NO]=[NH₃]=200ppm, GHSV=5000h⁻¹, 反應溫度=150°C,
X(y)-MSP, X=金屬種類, y= Si/X 莫耳比

4.2.3 2-氯酚及 NO 長效性催化測試

圖 4-39 為中孔洞觸媒材料 2-氯酚及 NO 長效性催化測試結果，本次實驗乃將其 2-氯酚催化效率最高的觸媒 Mn(25)Ce(50)-MSP 進行長效性催化效率測試，在 2-氯酚長效性測試結果中，中孔洞觸媒材料之催化效率在最初的 3 小時記錄時間內可維持 80% 以上之催化效率，隨著時間增加而 2-氯酚催化效率降低，和商用金屬氧化物系列之觸媒比較，中孔洞觸媒材料可能受到副產物 HCl 及氯的影響較大，導致其 2-氯酚催化效率降到約 30% 左右；而 NO 長效性測試結果中，中孔洞觸媒材料在最初 20 小時內可維持約 15% 的催化效率，但隨著時間增加而 NO 催化效率降低，推測其劣化原因可能是因為在較低的催化溫度，反應過程中所吸附的反應物和中間產物較不易脫附或分解成終產物，易佔據反應位置，使得催化效率下降。

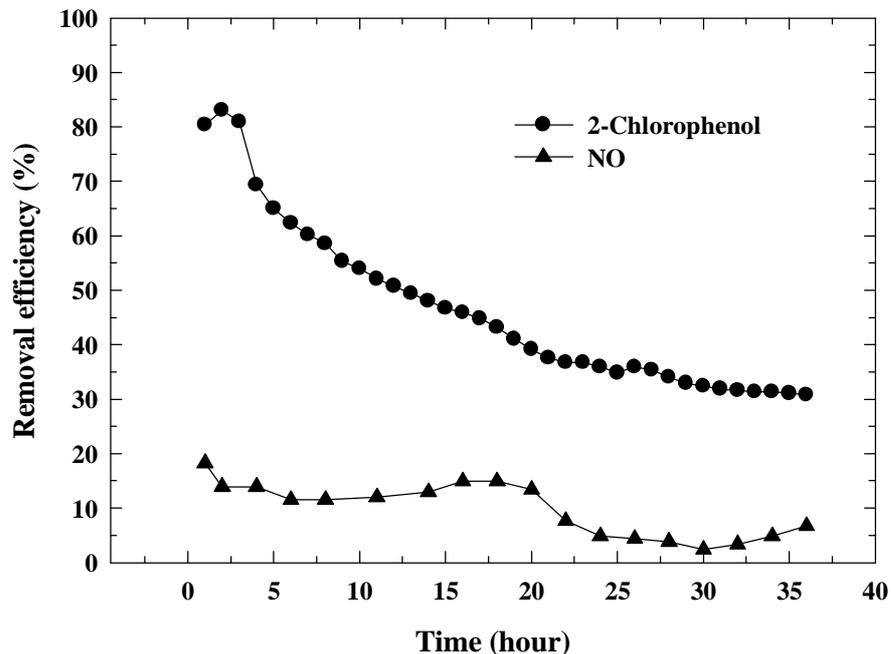


圖 4-39 中孔洞觸媒材料 Mn(25)Ce(50)-MSP 長效性測試；
[2-氯酚]=100ppm, [NO]=[NH₃]=200ppm, GHSV=5000h⁻¹,
反應溫度= 150°C, X(y)-MSP, X=金屬種類, y=Si/X 莫耳比

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究無論是以 TiO_2 或是褐煤做為觸媒擔體，所製備之觸媒已可達到 80% 的 NO 及 2-氯酚催化效率，以 EISA 製程並利用噴霧乾燥器所製備之中孔洞材，具有高比表面積可達 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 和高孔洞排列規則性之中孔洞矽材，經由金屬改質後之中孔洞觸媒材料可提高其催化活性，並應用於 2-氯酚與 NO 催化反應，將研究成果條列於下列結論：

1. 研究結果顯示，確實可以將 SCR 反應溫度從 300°C 降至 150°C ，因此預期將可顯著節省能源及成本的支出。
2. 目前最佳之金屬觸媒配方為 10 wt% 的 Mn 和 4~5 wt% 的 Ce，無論是以褐煤或以 TiO_2 作為觸媒擔體，均可在 150°C 達到 80% 以上之 NO 去除效率和戴奧辛前驅物 2-氯酚去除效率。其中 Mn(10)Ce(4)/ $\text{TiO}_2(450)$ 之 NO 處理效率為 90%，2-氯酚催化效率為 80%；而 Mn(10)Ce(5)/褐煤(310, N_2) 之 NO 處理效率為 90%，2-氯酚催化效率為 83%。
3. 在 450°C 煅燒溫度下，其 NO 和 2-氯酚之催化效率皆優於在 550°C 煅燒溫度下所製備之觸媒。此時之觸媒製備方式為以 NH_4OH 為沉澱劑，以共沉澱法製備 Mn、Ce 觸媒擔載在 TiO_2 擔體上。
4. 將最佳之觸媒配方以 Sol gel 法重新進行觸媒製備，發現其 NO 和 2-氯酚之催化效率只有略微提升，且製備程序較繁瑣耗時較長，故如需實廠化，考慮到催化活性與可行性，仍以共沉澱法為最適之觸媒製備方法。
5. 以 EISA 製程並利用噴霧乾燥器製備中孔洞矽材，在載流氣體風速 $30\text{Hz}/\text{rpm}$ 和反應溫度 200°C ，可製備出具有高比表面積 ($>1000\text{m}^2/\text{g}$) 與高孔洞排列規則性之中孔洞矽材。
6. 以金屬錳與鈾改質中孔洞矽材，錳和鈾可進入到中孔洞矽材的骨架結構中亦會形成金屬氧化物在中孔洞矽材的表面，經由金屬改質後的中孔洞

矽材，在 1 小時催化效率測試時間下，其 2-氯酚催化效率可提升至 80% 以上，但 NO 催化效率僅約 20%。

5.2 建議

1. 無論對 NO 和 2-氯酚之催化效率而言，Mn 均為最主要之活性金屬，目前 Mn、Ce 雙金屬觸媒製備已達最佳化，但 Mn、Fe 雙金屬觸媒仍有改進的空間，由於 Fe 為一較便宜之觸媒，後續應可更進一步進行細部製備參數調整，以提升其催化活性。
2. 以 TiO₂、褐煤為擔體之觸媒，其 NO、2-氯酚之去除效率雖已可達 80%，中孔洞觸媒材料之 2-氯酚催化效率可達 80%，但 2-氯酚與 NO 長效測試結果發現觸媒有持續劣化之現象，其原因有待進一步探討與改善。
3. 未來應可探討 NO 與 2-氯酚同時存在時之交互影響。
4. 在煙道廢氣中硫氧化物之存在為造成觸媒劣化之重要原因，後續應探討其影響。
5. 所製備之中孔洞矽材的表面型態部分為破碎的球體與表面塌陷的球體，後續可持續探討其噴霧乾燥器製備參數或前驅物配方，以得到完整球體的中孔洞矽材更進一步提升其比表面積與孔洞規則性。
6. 噴霧乾燥器製備中孔洞矽材時，以旋風集塵器收集產物，但實際產率與理論產率有 50% 的落差，產物回收率仍有待提升。
7. 中孔洞觸媒材料的金屬含量及金屬種類之配製配方仍未最佳化，未來可藉由中孔洞觸媒材料的物化特性，持續調整中孔洞觸媒材料的配製配方與製備方式或是嘗試使用其他種類之金屬如鐵、錳之搭配。

第六章 參考文獻

- Amirids M.D., Duevel R.V., Wachs I.E., “The effect of metal oxide additives on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia” *Applied Catalysis B: Environmental.*, 1999, Vol.20, pp.111-122
- Amores J.M.G., Escribano V.S., Ramis G., Busca G., “An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides”, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 1997, Vol.13, pp. 45-48
- Aleman L.J., Lietti L., Ferlazzo N., Forzatti P., Busca G., Giamello E. Bregani F., “Reactivity and Physicochemical Characterization of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x Catalysts”, *Journal of Catalysis.*, 1995, Vol.155, pp.117-130
- Aleman L.J., Lietti L., Ferlazzo N., Forzatti P., Busca G., Giamello E. Bregani F., “Reactivity and Physicochemical Characterization of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x Catalysts”, *Journal of Catalysis.*, 1995, Vol.155, pp.117-130
- Amores J.M.G., Escribano V.S., Busca G., “Anatase Crystal and Phase Transformation to Rutile in High-area TiO₂, MoO₃-TiO₂ and Other TiO₂-supported Oxide Catalytic System”, *Journal of Materials Chemistry.*, 1995, Vol.5, pp.1245-1249
- Albonetti S., Blasioli S., Bonelli R., Mengou J.E., Scire S., Trifiro F., “The role of acidity in the decomposition of 1,2-dichlorobenzene

over TiO₂-based V₂O₅/WO₃ catalysts”, *Applied Catalysis A: General.*, 2008, Vol.341, pp.18-25

Boer F.P., Hegedus L.L., Gouker T.R., Zak K.P., “Controlling Power-Plant NO_x Emissions-Catalytic Technology, Economics, and Prospects”, *CHEMTECH.*, 1990, Vol.20, pp. 312-319

Bauerle G.L., Wu S.C., Nobe K., “Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Vanadium Oxide and Iron-Chromium Oxide”, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development.*, 1975, Vol.14, pp.268-273

Busca, G., Lietti L., Ramis G., Berti F., “Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review”, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 1998, Vol.18, pp.1-36

Beeckman J.W. and Hegedus L.L., “Design of Monolith Catalysts for Power NO_x Emission Control”, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 1991, Vol.30, pp. 969-978

Belokopytov Y.V., Kholyavenko K.M., Gerei S.V., “An infrared study of the surface properties of metal oxides : 2. The interaction of ammonia with the surface of Fe₂O₃, ZnO, MoO₃, and V₂O₅”, *Journal of Catalysis.*, 1979, Vol.60, pp.1-7

Busca G., Larrubia M.A., Arrighi L., Ramis G., “Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects”, *Catalysis Today.*, 2005, Vol.107-108, pp.139-148

- Balle P., Geiger B., Kureti S., "Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ on Fe/HBEA zeolite catalysts in oxygen-rich exhaust", *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2009, Vol.85, pp. 109-119
- Beck, J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., Mccullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., "A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates.", *Journal of the American Chemical Society.*, 1992, Vol.114, pp.10834-10843
- Brinker C.J., Lu Y., Sellinger A., Fan H., "Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy" *Advanced Materials.*, 1999, Vol.7, pp.579-585
- Bore M.T., Rathod S.B., Ward T.L. Datye A.K., "Hexagonal Mesostructure in Powders Produced by Evaporation-Induced Self-Assembly of Aerosols from Aqueous Tetraethoxysilane Solutions" *Langmuir.*, 2003, Vol.19, pp.256-264
- Baccile N., Grosso D., Sanchez C., "Aerosol generated mesoporous silica particles" *Journal of Materials Chemistry.*, 2003, Vol.13, pp. 3011-3016
- Boissiere C., Grosso D., Amenitsch H., Gibaud A., Coupe A., Baccile N., Sanchez C., "First in-situ SAXS studies of the mesostructuration of spherical silica and titania particles during spray-drying process" *Chemical Communications.*, 2003, 22, pp.2798-2799
- Chen Y. W. and Lin H. Y., "Characteristics of Ti-MCM-41 and its catalytic properties in oxidation of benzene" *Journal of Porous*

Materials., 2002, Vol.9, pp.175-184

Chen J.P. and Yang R.T., “Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on SO₄⁻²/TiO₂ Superacid Catalyst”, *Journal of Catalysis.*, 1993, Vol.139, pp.277-288

Centeno M.A., Carrizosa I., Odriozola J.A., “In situ DRIFTS study of the SCR reaction of NO with NH₃ in the presence of O₂ over lanthanide doped V₂O₅/Al₂O₃ catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 1998, Vol.19, pp.67-73

Chen J.P., Yang R.T. “Mechanism of Poisoning of the V₂O₅/TiO₂ Catalyst for the Reduction of NO by NH₃” *Journal of Catalysis.*, 1990, Vol.125, pp. 411-420

Casagrande L., Lietti L., Nova I., Forzatti P., Baiker A., “SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior”, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 1999, Vol.22, pp. 63-77

Chen H., Sayari A., Adnot A., Larachi F., “Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic wet oxidation”, *Applied Catalysis B : Environmental.*, 2001, Vol.32, pp.195-204

Carno J., Ferrandon M., Bjornbom E., Jaras S., “Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of mode gas from wood boilers”, *Applied Catalysis A : General.*, 1997, Vol.155, pp.265-281

Ettireddy P.R., Ettireddy N., Mamedov S., Boolchand P., Smirniotis P.G. "Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide

catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃", *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2007, Vol.76, pp.123-134

Gac W., Goworek J., Wojcik G., Kepinski L., "The properties of gold catalysts precursors adsorbed on the MCM-41 materials modified with Mn and Fe oxides", *Adsorption.*, 2008, Vol.14, pp.247-256

Huang Z., Liu Z., Zhang Z., Liu Q., "Inhibition effect of H₂O on V₂O₅/AC catalyst for catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature", *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2006, Vol.63, pp.260-265

Huang J., Tong Z., Huang Y., Zhang J., "Selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica", *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2008, Vol.78, pp.309-314

Huang B., Huang R., Jin D., Ye D., "Low temperature SCR of NO with NH₃ over carbon nanotubes supported vanadium oxides", *Catalysis Today.*, 2007, Vol.126, pp.279-283

Hetrick C.E. , Lichtenberger J., Amiridis M.D., "Catalytic oxidation of chlorophenol over V₂O₅/TiO₂ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2008, Vol.77, pp.255-263

Hung C.T., Bai H.L., Karthik M., "Ordered mesoporous silica particles and Si-MCM-41 for the adsorption of acetone: A comparative study", *Separation and Purification Technology.*, 2009, Vol.64, pp. 265-272

Hung C.T. and Bai H.L., "Adsorption behaviors of organic vapors using mesoporous silica particles made by evaporation induced

self-assembly method”, *Chemical Engineering Science.*, 2008, Vol.63, pp. 1997-2005

Hampsey J.E., Arsenault S., Hu Q., Lu Y., “One-step synthesis of Mesoporous Metal-SiO₂ Particles by an Aerosol-Assisted Self-assembly Process”, *Chemistry of Materials.*, 2005, Vol.17, pp.2475-2480

Inoue T., Iijima K., Horii Y., “Catalytic Decomposition of Dioxins over Manganese Oxide”, *Organohalogen Compounds.*, 2001, Vol.54, pp. 102-105

Jin R., Liu Y., Wu Z., Wang H., Gu T., “Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study” *Chemosphere.*, 2010, Vol.78, pp.1160-1166

Khan F.I. and Ghoshal A.Kr., “Removal of Volatile Organic Compounds from Polluted Air”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries.*, 2000, Vol.13, pp. 527-545

Kamata H., Takahashi K., Odenbrand C.U.I., “The role of K₂O in the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial selective catalytic reduction catalyst”, *Journal Molecular Catalysis A: Chemical.*, 1999, Vol.139, pp.189-198

Khaleel A. and Al-Nayli A., “Supported and mixed oxide catalysts based on iron and titanium for the oxidative decomposition of chlorobenzene”, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2008, Vol.80, pp.176-184

- Kim J.H., Jung K.Y., Park K.Y., “Effect of CTAC concentration and Al precursor type on texture properties and microstructure of mesoporous alumina particles prepared by aerosol-assisted self-assembly”, *Journal of the Ceramic Society of Japan.*, 2010, Vol.118, pp.805-809
- Lin C.H. and Bai H. “Surface Acidity over Vanadia/Titania Catalyst in the Selective Catalytic Reduction for NO Removal - In-situ DRIFTS study”, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2003, Vol.42, pp. 279-287
- Lin C.H. and Bai H., ”The Adsorption Behaviors of Moisture Over Vanadia-Titania Catalyst — A Study for the Selective Catalytic Reduction Process”, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 2004, Vol.43, pp. 5983-5988
- Lange, F.C., Schmelz H., Knozinger H., “Infrared-spectroscopic investigations of selective catalytic reduction catalysts poisoned with arsenic oxide”, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 1996, Vol.8, pp. 245-265
- Li J. and Li S., “New insight into selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over H-form zeolites: a theoretical study” *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 2007, Vol.9, pp.3304-3311
- Liu Y., Wei Z., Feng Z., Luo M., Ying P., Li C., “Oxidative Destruction of Chlorobenzene and o -Dichlorobenzene on a Highly Active Catalyst: $MnO_x/TiO_2-Al_2O_3$ ”, *Journal of Catalysis.*, 2001 Vol.202, pp.200–204

- Lin Y.C. and Bai H., “Temperature Effect on Pore Structure of Nanostructured Zeolite Particles Synthesized by Aerosol Spray Method”, *Aerosol and Air Quality Research.*, 2006, Vol.6, NO.1, pp. 43-53
- Liang X., Li J., Lin Q., Sun K., “Synthesis and characterization of mesoporous Mn/Al-SBA-15 and its catalytic activity for NO reduction with ammonia”, *Catalysis Communications.*, 2007, Vol.8, pp.1901-1904
- Li W.B., Zhuang M., Xiao T.C., Green M.L.H., “MCM-41 supported Cu-Mn catalysts for catalytic oxidation of Toluene at low temperatures”, *Journal of Physical Chemistry B.*, 2006, Vol.110, pp. 21568-21571
- Lee C.W., Lee W.J., Park Y.K., Park S.E., “Catalytic hydroxylation of benzene over vanadium-containing molecular sieves”, *Catalysis Today.*, 2000, Vol.61, pp.137-141
- Matsuda S. and Kato A., “Titanium Oxide Based Catalyst-A Review”, *Applied Catalysis.*, 1983, Vol.8, pp. 149-165
- Md. Uddin A., Shimizu K., Ishibe K., Sasaoka E., “Characteristics of the low temperature SCR of NO_x with NH₃ over TiO₂”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, 2009, Vol.309, pp.178-183
- Orlov A. and Klinowski J., “Oxidation of volatile organic compounds on SBA-15 mesoporous molecular sieves modified with manganese”, *Chemosphere.*, 2009, Vol.74, pp.344-348

- Pena D.A., Uphade B.S., Smirniotis P.G., “TiO₂-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ I. Evaluation and characterization of first row transition metals” *Journal of Catalysis.*, 2004, Vol.221, pp.421-431
- Parida K.M., Dash S.S., Singha S., “Structural properties and catalytic activity of Mn-MCM-41 mesoporous molecular sieves for single-step amination of benzene to aniline”, *Applied Catalysis A : General.*, 2008, Vol.351, pp.59-67
- Qi G. and Yang R.T., “Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania ” *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2003, Vol.44, pp.217-225
- Qi G. and Yang R.T., “Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnO_x-CeO₂ catalyst”, *Journal of Catalysis.*, 2003, Vol.217, pp.434-441
- Qi G., Yang R.T., Chang R., “MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures”, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2004, Vol.51, pp.93-106
- Ramis G., Busca G., Lorenzelli V., Forzatti P., “Fourier Transform infrared study of the adsorption and coadsorption of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide and Ammonia on TiO₂ anatase”, *Applied Catalysis.*, 1990, Vol.64, pp.243-257
- Ramis G., Yi L., Busca G., “Ammonia activation over catalysts for the

selective catalytic reduction of NO_x and the selective catalytic oxidation of NH₃. An FT-IR study”, *Catalysis Today.*, 1996, Vol.28, pp. 373-380

Ramis G., Busca G., Forzatti P., “Spectroscopic Analysis of Titanua-Tungsta-Vanadia DeNO_xing Catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 1992, Vol.1, L9-L13

Roy S., Marimuthu A., Deshpande P.A., Hegde M.S., Madras G. “Selective Catalytic Reduction of NO_x: Mechanistic Perspectives on the Role of Base Metal and Noble Metal Ion Substitution”, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 2008, Vol.47, pp.9240-9247

Roy S., Viswanath B., Hegde M. S., and Madras G. “Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Ti_{0.9}M_{0.1}O_{2-delta} (M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu)”, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, Vol.112, pp. 6002-601

Shikada, T., Fujimoto K., Kunugi T., Tominaga H., Kubo Y., “Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Vanadium Oxide Catalysts Supported on Homogeneously Precipitated Silica-Titania” *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development.*, 1981 Vol.20, pp.91-95

Schneider H., Tschudin S., Schneider M., Wokaun A., Baiker A., “In situ Diffuse reflectance FTIR study of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over Vanadia-Titania aerogels”, *Journal of Catalysis.*, 1994, Vol.147, pp.5-14

Smirniotis P.G., Sreekanth P.M., Pena D.A., and Jenkins R.G.,

“Manganese Oxide Catalysts Supported on TiO₂, Al₂O₃, and SiO₂: A Comparison for Low-Temperature SCR of NO with NH₃”, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 2006, Vol.45, pp.6436-6443

Sreekanth P. M., Pena D. A., Smirniotis P. G., “Titania Supported Bimetallic Transition Metal Oxides for Low-Temperature SCR of NO with NH₃”, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 2006, Vol.45, pp. 6444-6449

Segura Y., Cool P., Kustrowski P., Chmielarz L., Dziembaj R., Vansant E.F., “Characterization of Vanadium and Titanium Oxide Supported SBA-15”, *Journal of Physical and Chemistry B.*, 2005, Vol.109, pp.12071-12079

Segura Y., Chmielarz L., Kustrowski P., Cool P., Dziembaj R., Vansant E.F., “Characterization and reactivity of vanadia-titania Supported SBA-15 in the SCR of NO with ammonia”, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2005, Vol.61, pp.69-78

Selvaraj M., Park D.W., Ha C.S., “Well ordered two-dimensional mesoporous CeSBA-15 synthesized with improved hydrothermal stability and catalytic activity”, *Microporous and Mesoporous Materials.*, 2011, Vol.138, pp.94-101

Santhanaraj D., Suresh C., Vijayan P., Venkatathri N., Shanthi K., “Mn-MCM-41 molecular sieves : a selective gas-phase cyclohexanol oxidation catalyst”, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis.*, 2010, Vol.99, pp.439-446

- Selvaraj M., Sinha P.K., Lee K., Ahn I., Pandurangan A., Lee T.G.,
“Synthesis and characterization of Mn-MCM-41 and
Zr-Mn-MCM-41”, *Microporous and Mesoporous Materials.*, 2005,
Vol.78, pp.139-149
- Topsoe N.Y., “Characterization of the nature of surface sites on
vanadia-titania catalysts by FTIR”, *Journal of Catalysis.*, 1991,
Vol.128, pp.499-511
- Turco M., Lisi L., Pirone R., Ciambelli P., “Effect of water on the kinetics
of nitric oxide reduction over a high-surface-area V₂O₅/TiO₂ catalyst”,
Applied Catalysis B: Environmental., 1994, Vol.3, pp.133-149
- Tang X., Hao J., Yi H., Li J., “Low-temperature SCR of NO with NH₃
over AC/C supported manganese-based monolithic catalysts”,
Catalysis Today., 2007, Vol.126, pp.406-411
- Taralunga M., Innocent B., Mijoin J., Magnoux P., “Catalytic combustion
of benzofuran and of a benzofuran/1,2-dichlorobenzene binary
mixture over zeolite catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental.*,
2007, Vol.75, pp.139-146
- Taguchi A. and Schuth F., “Ordered mesoporous materials in catalysis”,
Microporous and Mesoporous Materials., 2005, Vol.77, pp.1-45
- Wauthoz P., Ruwet M., Machej T., Grange P., “Influence of Preparation
Method on the V₂O₅/TiO₂/SiO₂ Catalysts in Selective Catalysts
Reduction of Nitric Oxide with Ammonia”, *Applied Catalysis.*, 1991,
Vol.69, pp. 149-167

- Wu Z., Jiang B., Liu Y., Zhao W., Guan B., “Experimental study on a low-temperature SCR catalyst based on $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ prepared by sol-gel method”, *Journal of Hazardous Materials.*, 2007, Vol.145, pp.488-494
- Wielgosinski G., Grochowalski A., Machej T., Pajak T., Cwiakalski W., “Catalytic destruction of 1,2-dichlorobenzene on $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalyst”, *Chemosphere.* 2007, Vol.67, pp.S150-S154
- Wang X., Kang Q., Li D., “Low-temperature catalytic combustion of chlorobenzene over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxide catalysts”, *Catalysis Communications.*, 2008, Vol.9, pp.2158–2162
- Wan Y., Ma J., Wang Z., Zhou W., Kaliaguine S., “Selective catalytic reduction of NO over Cu-Al-MCM-41”, *Journal of catalysis.*, 2004, Vol.227, pp.242-252
- Wang C.T. and Bai H., “Catalytic Incineration of Acetone on Mesoporous Silica Supported Metal Oxides Prepared by One-Step Aerosol Method”, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 2011, Vol.50, pp.3842-3848
- Wang C.T. and Bai H., “Aerosol processing of mesoporous silica supported bimetallic catalysts for low temperature acetone oxidation”, *Catalysis Today.*, 2011, doi : 10.1016/j.cattod.2011.02.025
- Xia, Q. H., Hidajat, K., Kawi, S. “Adsorption and catalytic combustion of aromatics on platinum-supported MCM-41 materials”, *Catalysis*

Today., 2001, Vol.68, pp. 255-262

Yang C.C., Chang S.H., Hong B.Z., Chi K.H., Chang M.B. “Innovative PCDD/F-containing gas stream generating system applied in catalytic decomposition of gaseous dioxins over V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 -based catalysts”, *Chemosphere.*, 2008, Vol.73, pp.890-895

Yunfeng Lu., Hongyou Fan., Aaron S., Timothy L., Thomas R., Brinker C.,”Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles” *Nature.*, 1999, Vol.398, pp. 223-226

Zhao X. S., Lu G. Q. M., Millar G. J., “Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41.” *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 1996, Vol. 35, pp. 2075-2090

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

李允賢「 $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$ 觸媒作為氮氧化物排放之控制」，國立台灣工業技術學院碩士論文(1992).