

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

以選擇性觸媒還原技術同時去除 NO 及 VOCs

之效率測試研究

Study on Simultaneous Removals of NO and VOCs
with HC-SCR Technology

The logo of National Tsing Hua University is a circular emblem with a blue border. Inside the circle, there is a stylized representation of a building or a gear-like structure with the letters 'NTHU' integrated into it.

研究生：吳以壯

指導教授：白曠綾

民國九十四年九月

以選擇性觸媒還原技術同時去除 NO 及 VOCs
之效率測試研究

Study on Simultaneous Removals of NO and VOCs with
HC-SCR Technology

研究生：吳以壯

Student: Yi-Chuang Wu

指導教授：白曠綾

Advisor: Dr. Hsunling Bai

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文



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

September 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年九月

誌謝

為期兩年的研究生涯將告結束，首先要感謝恩師 白曠綾教授給予我的指導與鼓勵，也許我不是白老師教過最出色的學生，但老師實是我此生的貴人。感謝張木彬教授與鄧宗禹教授的指教，為我點出論文中不足之處，在此致上十二分感激與敬意。另外也感謝國科會補助經費，讓我的實驗得以順利完成。

研究室的各位同仁們，謝謝你們！育旨、育豪、建志、益凱以及錦德學長，還有淑禎與欣惠學姐，感謝你們的幫助，學習你們的研究精神，使我獲益良多。郁茗、偵紘、昱翬、文智、怡君以及民谷，謝謝你們平日對我的包容和關心，你們讓研究室變成了我的第二個家。環工所的老師和同學們，謝謝你們讓我見識了很多、學了很多。

感謝我的父親、母親、弟弟以及女友雅雯，謝謝你們的愛護與關懷，更謝謝你們一直信任我、支持我，你們期盼的人即將要畢業了。

再次感謝以上的每一位，因為有你們，所以我做到了。祝福大家。

吳以壯 謹誌於交通大學環境工程研究所

2005年9月

以選擇性觸媒還原技術同時去除 NO 及 VOCs 之效率測試研究

研究生：吳以壯

指導教授：白曠綾

國立交通大學環境工程研究所

摘要

利用碳氫化合物為還原劑之選擇性觸媒還原(即 Hydrocarbon-Selective Catalytic Reduction, HC-SCR)除硝技術近來逐漸受到重視，但是目前之研究多著重在探討燃料中既有之烷類及烯類等碳氫化合物作為還原劑，若能利用揮發性有機化合物(VOCs)作為還原劑，則可同時處理 NO_x 及 VOCs 廢氣，進一步擴展 HC-SCR 之應用領域。研究中選用之 VOCs 物種包括半導體產業常見之丙酮與異丙醇溶劑，以及汽油中常見之揮發性物質如甲苯等。

本研究利用離子交換法將銅植入 HiSiv 3000 沸石，並探討溫度、還原劑濃度、觸媒之 Cu 含量以及空間速度等參數對測試結果之影響。研究結果發現，以銅進行植入改質後之觸媒對於丙酮及 NO 的去除率明顯優於未經處理之 HiSiv 3000 沸石，且 NO 的去除率與觸媒中 Cu 之含量成正相關。而當丙酮濃度為 5000 ppm 時，Cu 含量達 0.563 % 之觸媒對於丙酮的去除率可達 95 % 以上，對於 NO 則有 41 % 之處理效率。另一方面，甲苯與異丙醇也被用來測試去除 NO 及 VOC 的效能：當甲苯濃度為 3000 ppm、NO 濃度為 500 ppm、空間速度為 10000 h⁻¹ 及溫度為 400°C 的條件下，NO 去除率為 33 %；而當 IPA 濃度為 5000 ppm、NO 濃度為 500 ppm、空間速度為 10000 h⁻¹ 及溫度為 400°C 的條件下，NO 去除率為 29 %。

關鍵詞：一氧化氮、選擇性觸媒還原、含銅觸媒、揮發性有機物、富氧燃燒

Study on Simultaneous Removals of NO and VOCs with HC-SCR Technology

Student: Yi-Chuang Wu

Advisor: Dr. Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

The Selective Catalytic Reduction with hydrocarbons as the reductants (HC-SCR) has gained increased attention for NO_x control. If the volatile organic compounds (VOCs) could be used in HC-SCR, NO_x and VOCs might be removed simultaneously. In this study, acetone, isopropyl alcohol (IPA) and toluene are investigated as the HC sources of HC-SCR technology.

The copper-coated zeolite was prepared by the ion-exchange method. The effects of parameters such as operation temperature, the concentration of VOCs, the quantity of Cu on the catalysts, and space velocity on the catalyst performance were discussed. The performance of copper-coated zeolite was better than that without Cu on the removals of NO and Acetone. The NO removal efficiency was increased as the quantity of Cu on the zeolite was increased. When the concentration of acetone was 5000 ppm and the zeolite contained 0.563 wt. % of Cu, the removal efficiencies of acetone and NO were over 95 % and 41 %, respectively at a space velocity of 10000 h⁻¹. When the concentrations of toluene and NO were 3000 ppm and 500 ppm, respectively, the NO removal efficiency was 33 % at 400°C. When the concentrations of IPA and NO were 5000 ppm and 500 ppm, respectively, the NO removal efficiency was 29 % at 400°C.

Keywords: NO, HC-SCR, Cu-zeolite, VOCs, fuel lean

目 錄

摘要.....	i
ABSTRACT.....	ii
目錄.....	iii
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 選擇性觸媒還原技術簡介.....	3
2.2 選擇性觸媒還原技術之觸媒種選擇.....	5
2.2.1 貴金屬觸媒.....	5
2.2.2 金屬氧化物觸媒.....	7
2.2.3 沸石型觸媒.....	7
2.3 HC-SCR 反應操作因子.....	8
2.3.1 還原劑的種類以及還原劑/NO 之濃度比.....	8
2.3.2 觸媒的種類以及空間速度.....	11
2.3.3 反應溫度.....	12
2.4 HCs 或 VOCs 之來源.....	12
2.5 VOCs 之觸媒焚化研究.....	14
第三章 實驗步驟與方法.....	18
3.1 實驗藥品、材料與儀器設備.....	18

3.1.1 實驗藥品.....	18
3.1.2 實驗材料.....	18
3.1.3 實驗儀器設備.....	18
3.2 實驗方法.....	19
3.2.1 觸媒改質.....	19
3.2.1-1 V ₂ O ₅ /TiO ₂ 之製備.....	19
3.2.1-2 Cu/Zeolite 之製備.....	21
3.2.2 觸媒的表面特性分析.....	23
3.2.2-1 觸媒表面 Cu 含量之分析.....	23
3.2.2-2 觸媒之比表面積分析.....	23
3.2.3 氣體分析.....	24
3.2.3-1 氣相層析儀.....	24
3.2.3-2 一氧化氮分析儀.....	25
3.2.4 NO 與 VOCs 觸媒反應之實驗流程.....	25
第四章 結果與討論.....	29
4.1 觸媒之基本特性分析結果.....	29
4.2 以丙酮作為還原劑之測試.....	31
4.2.1 空白實驗測試.....	31
4.2.2 反應溫度變化對 NO 及丙酮去除率的影響.....	35
4.2.3 使用傳統 SCR 觸媒測試 NO 及丙酮的去除率.....	35
4.2.4 丙酮濃度變化對 NO 及丙酮去除率的影響.....	38
4.2.5 Cu/Zeolite 中 Cu 含量對 NO 及丙酮去除率的影響.....	40
4.3 以其他溶劑作為還原劑之測試.....	43
4.3.1 以甲苯作為還原劑之測試.....	43
4.3.2 以 IPA 作為還原劑之測試.....	47

4.4 以丙酮、甲苯及 IPA 為還原劑之綜合評比.....	49
4.4.1 三種還原劑之性質與用途比較.....	49
4.4.2 丙酮與甲苯在 HC-SCR 測試之比較.....	49
4.4.3 丙酮與 IPA 在 HC-SCR 測試之比較.....	56
4.5 NO 對有機溶劑於觸媒焚化之效應.....	60
第五章 結論與建議.....	66
5.1 結論.....	66
5.2 建議.....	66
參考文獻.....	68



表目錄

表 2.1	商用 SCR 觸媒種類.....	6
表 2.2	使用烷類為還原劑進行 HC-SCR 反應之文獻彙整.....	9
表 2.3	使用非烷類物質為還原劑進行 HC-SCR 反應之文獻彙整.....	10
表 2.4	使用中汽車引擎排氣的 HCs 主要成份.....	13
表 2.5	機車引擎排氣的 HCs 主要成份.....	13
表 2.6	觸媒焚化之研究結果.....	15
表 2.7	HC-SCR 研究中 NO 存在與否對 HCs 去除率之影響.....	17
表 3.1	質量流量控制系統設備規格.....	20
表 3.2	HiSiv 3000 的物性資料.....	22
表 3.3	改質前後之觸媒名稱與使用之溶液中 Cu^{2+} 濃度.....	22
表 3.4	主要操作參數、操作範圍與基本操作值.....	28
表 3.5	NO、VOCs 以及稀釋氣流在基本操作條件下使用之流量.....	28
表 4.1	觸媒中的主要元素含量.....	30
表 4.2	觸媒之表面分析結果.....	30
表 4.3	丙酮、甲苯與 IPA 的基本特性.....	50
表 4.4	VOCs 常見的化學鍵以及其鍵能強度.....	59

圖目錄

圖 3.1	NO 與 VOCs 觸媒反應實驗系統示意圖.....	27
圖 4.1	空白實驗測試: 丙酮存在與否對 NO 去除率之影響.....	32
圖 4.2	空白實驗測試: NO 存在與否對丙酮去除率之影響.....	33
圖 4.3	空白實驗測試: 觸媒存在與否對 NO 及丙酮去除率之影響...34	
圖 4.4	溫度變化對 NO 及丙酮去除率的影響.....	36
圖 4.5	V ₂ O ₅ /TiO ₂ 與 Cu/Zeolit 2 兩種觸媒之比較.....	37
圖 4.6	丙酮濃度變化對 NO 及丙酮去除率的影響.....	39
圖 4.7	觸媒中 Cu 的含量對 NO 去除率的影響.....	41
圖 4.8	觸媒中 Cu 的含量對丙酮去除率的影響.....	42
圖 4.9	不同空間速對 NO 及甲苯去除率的影響.....	44
圖 4.10	溫度變化對 NO 及甲苯去除率的影響.....	45
圖 4.11	甲苯濃度變化對 NO 及丙酮去除率的影響.....	46
圖 4.12	溫度變化對 NO 及 IPA 去除率的影響.....	48
圖 4.13 (a)	丙酮與甲苯在 NO 去除率方面之比較.....	51
圖 4.13 (b)	丙酮與甲苯本身去除率方面之比較.....	52
圖 4.14 (a)	丙酮與甲苯於最佳操作溫度下在去除 NO 方面之比較...54	
圖 4.14 (b)	丙酮與甲苯於最佳操作溫度下在自身去除方面之比較...55	
圖 4.15	以丙酮與 IPA 為還原劑之 NO 去除率比較.....	57
圖 4.16	丙酮與 IPA 本身去除率之比較.....	58
圖 4.17	有無 NO 參與反應對丙酮去除率之影響.....	61
圖 4.18	有無 NO 參與反應對甲苯去除率之影響.....	62
圖 4.19	有無 NO 參與反應對 IPA 去除率之影響.....	63
圖 4.20	不同甲苯濃度下 NO 參與反應與否對甲苯去除率之影響....65	

第一章 前言

1.1 研究背景

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排放出的廢氣，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。

依據國家環境保護計畫修正專案工作計畫[1]，未來空氣污染物排放量仍須進一步削減。以 1991 年污染量為計算基準，2006 年的目標為： NO_x 削減 55 %、總碳氫化合物 (THC) 削減 55 %、總懸浮微粒 (TSP) 削減 40 %、硫氧化物削減 45 %、一氧化碳削減 75 % 以及鉛削減 70 %。 NO_x 與 HCs 之排放與目前造成各地區空氣品質惡化的臭氧 (O_3) 問題有最直接的相關性，因此將來 NO_x 與 HCs 或 VOCs 控制勢必更受重視。

關於 VOCs 之控制技術，可分為破壞型方法與回收型方法[2]。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 SCR 技術在國外已相當普遍且成熟，頗適合國內發展。然而 SCR 除硝裝置的初設維護成本高，且傳統 SCR 除硝技術受限於必須額外添加如 NH_3 之類的反應劑，使其不僅操作成本高(NH_3 之消耗

費用約佔總年度均攤成本之 30-40 % [3])，而且無法應用於移動污染源之排放控制。因此新觸媒的開發，以及其他還原劑如烷類[4]、烯類[5]或醇類[6]等物質在富氧 (fuel lean) 狀態下之應用性，亦為現今 SCR 技術的研發目標。

此外，若能同時去除 VOCs 與 NO_x ，亦可擴展 SCR 技術之應用領域。從還原劑的性質來看，除了以上三類有機物之外，酮類 (如丙酮)、第二級醇類 (如異丙醇) 或芳香族物質 (如甲苯) 等物種於 SCR 技術上之研究十分罕見，而丙酮、甲苯或異丙醇 (isopropyl alcohol, IPA) 在化學結構上與烷類同樣帶有 CH_3 -基團，相當有研究價值。若從污染物排放減量的角度來看，如果能利用廢溶劑作為選擇性觸媒還原技術之還原劑，則應有其應用潛力。丙酮與 IPA 為半導體業、光電業常用之溶劑；甲苯除了在汽油油品佔了 5.54 % [7]，也常用作油漆、黏著劑之溶劑。基於以上兩項因素，本研究決定以丙酮、甲苯與 IPA 作為測試對象。



1.2 研究目的

本研究擬以丙酮、甲苯與 IPA 作為還原劑，與 NO 進行反應。希望一方面能將 NO 還原去除，另一方面也能靠 NO 或觸媒幫助去除 VOCs。

本研究擬完成下列目標：

1. 研究丙酮、甲苯與 IPA 三種物質對去除 NO 之可行性。
2. 探討溫度、濃度、觸媒特性或空間速度等參數對 NO 及 VOCs 去除效率的影響。
3. 研究 NO 存在與否對 VOCs 去除率之影響。

第二章 文獻回顧

2.1 選擇性觸媒還原技術簡介

針對 NO_x 的控制，可藉由燃燒改善或燃燒後之廢氣增設處理設備來進行[8]：

◎燃燒改良：廢氣再循環(flue gas recirculation, FGR)

低氮氧化物燃燒器(low- NO_x burners)

分段燃燒(staged-air combustion)

◎燃燒後之廢氣增設處理設備：如選擇性觸媒還原法(selective catalytic reduction, SCR)或選擇性非觸媒還原法(selective non-catalytic reduction, SNCR)等等。

其中，選擇性觸媒還原法(SCR)最著名，也最被廣泛使用。SCR 技術自 1959 年由美國取得專利以來[9]，已廣被歐洲、日本及澳洲等國使用，SCR 技術具有的優點有[10]：

1. 方法簡單、故障少、信賴度高
2. 運轉操作單純、易與煙氣產生源均勻混合
3. 乾式法，不須排水
4. 煙氣之排放不須加熱
5. 幾乎沒有二次污染的問題

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，在氧氣足夠之情況下(約需要 1%)，經觸媒催化，將 NO_x 還原成為 N_2 以及 H_2O 。由於觸媒之作用， NH_3 主要只選擇與 NO_x 反應，因此才被稱為「選擇性」觸媒還原法。其主要化學反應式如下[11]：

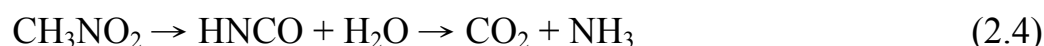


其中 (2.1) 式為主要的反應式。

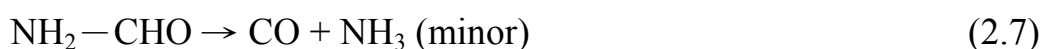
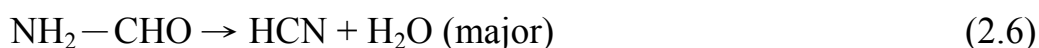
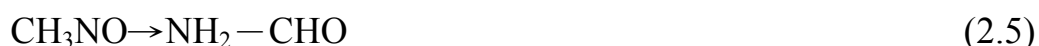
然而，由於傳統 SCR 系統必須額外添加 NH_3 等還原劑進行反應，不僅成本偏高，且污染源若同時含有 HCs 或 VOCs，傳統 SCR 技術並未必能夠同時將其去除，因此在應用至移動性污染源之控制上即受到限制。

利用碳氫化合物 (Hydrocarbons, HCs) 當作 SCR 還原劑的技術通稱為“HC-SCR”。此技術利用 HCs 為還原劑，其優點為不必使用氨或尿素等額外添加劑，因此可以有更廣泛的應用。此外，為節省燃料之使用並降低 CO_2 之排放，富氧 (fuel lean) 燃燒引擎之使用已成為世界潮流，加上三相貴金屬觸媒易受 SO_x 毒化，因此 HC-SCR 技術自 1990 年起逐漸受到重視[12]。而 HCs 的來源可能是燃料，甚至是廢氣中之 HCs [13]。

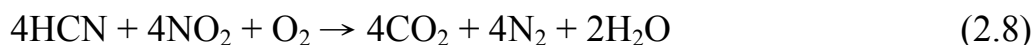
無論是鍋爐或交通工具引擎燃料燃燒後產生的飽和以及未飽和 HCs，應該都可以被當作 HC-SCR 的還原劑。文獻資料顯示 NO_x 與碳氫化合物進行化學吸附 (chemisorption) 和電子配對，產生具有自分解性之 CH_3NO_2 ，進一步分解成 CO_2 及 NH_3 [14]，如此即可再利用此 NH_3 進行傳統之 NH_3 -SCR 反應來去除 NO_x 。



然而，HC-SCR 也有可能形成副產物—HCN。 CH_3NO 中氮氧雙鍵，容易轉變為含有較穩定的碳氧雙鍵之 NH_2CHO 化合物，進而分解出 HCN [14]。



欲除去 HCN，溫度須達到 300°C 方能將其燒盡[14]：



2.2 選擇性觸媒還原技術之觸媒選擇

常用於選擇性觸媒還原技術之觸媒，大多塗佈在柱狀式平板或蜂巢結構上[15]，而這些觸媒必須具備以下特性[10]：

1. 活性高：能在特定溫度下具有良好活性。
2. 抗毒化特性佳：不易受廢氣中鉛、硫的含量影響效率。
3. 強度高：避免粉塵摩擦損害觸媒結構。
4. 適用溫度範圍廣：因燃料進料不同，煙道氣溫度的變化極大；因此，目前急切需要在較廣溫度範圍仍能維持高度活性的觸媒。
5. 價格便宜。

選擇性觸媒還原技術使用的觸媒有許多組成配方，依種類可分為貴金屬、金屬氧化物[15]或沸石[16]等，如表 2.1 所示。其形式可能為粉體顆粒或負載於擔體上。

2.2.1 貴金屬觸媒

1980 年代中期，Pt、Pd 或 Rh 等貴金屬逐漸被開發、應用於汽車的觸媒反應器之上。這類反應器的主要構造為蜂巢狀之陶瓷材料，表面披覆上貴金屬之微粒。其優點為接觸面積大、壓損小，適合處理大量之廢氣。由於此類觸媒宣稱能同時進行 CO 之氧化、HCs 之氧化與 NO_x 之還原等三種反應，故有 ”三相觸媒” (three-way catalyst) 之名稱 [17]。基於能同時去除 HCs 與 NO_x 之特性，貴金屬

表 2.1 商用 SCR 觸媒種類[10]

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



觸媒也被應用於選擇性觸媒還原技術。

貴金屬如 Pt、Pd 或 Rh 不論是以單一物種、雙物種混合或是與其他擔體結合，皆具有較佳的催化活性，可在較低溫度及較高空間速度等條件下操作。其他優點還有在高溫時較不易燒結、揮發損失或發生不可逆氧化等[18]，然其缺點為價格昂貴，且易受氣膠或含氯、磷、硫之化合物毒化而降低活性 [17]。

2.2.2 金屬氧化物觸媒

金屬氧化物觸媒的優點為活性高，而與貴金屬觸媒相比，金屬氧化物觸媒的成本則較為低廉。金屬氧化物觸媒種類繁多，其中較常見的是日本開發出以 V 和 Ti 之氧化物為主要配方者。目前工業上之 de-NO_x 裝置普遍使用以 V₂O₅ 為活性體，以 TiO₂ 為擔體之觸媒。V₂O₅/TiO₂ 之缺點為不耐磨損、表面積小[19]，李氏 [20]以共沉澱法合成 TiO₂/ SiO₂ 之擔體，發現在 TiO₂/ SiO₂ = 1.0 時觸媒活性最佳，表面積高且組成均勻。

2.2.3 沸石型觸媒

沸石 (zeolites) 是一種具有高孔隙率、高表面積等特性之物質。近年來，許多研究證明沸石型觸媒具有利用 HCs 還原 NO 的功效。另外，添加了其他物質的複合式沸石型觸媒如 Cu-ZSM-5、Fe-ZSM-5、Co-ZSM-5[21]、Cu-MFI[22]、Pt-ZSM-5、Pd-ZSM-5、Rh-ZSM-5[23]和 Fe-MFI[24]等，均被廣泛研究。

目前以沸石型觸媒利用 HCs 還原 NO 的研究中，針對 Si/Al 比對於 NO 去除效率與觸媒耐久性的影響有所探討。Ohtsuka 與 Tabata 的研究[25]提到，Si/Al 比偏低，其活性金屬相(Pd)仍可以元素形式被覆在觸媒擔體的表面，此時觸媒活性較佳；提高 Si/Al 比時，活性

金屬相(Pd)則多數會以 PdO 的形式被覆於觸媒擔體表面。另一方面，Kim and Nam[26] 則針對了沸石 Si/Al 比與水氣進行了相關性評估，研究結果指出 Si/Al 比高，對酸的忍受度以及熱穩定性都較佳；因為 Al 極易與水氣中的 OH 結合，而 Si 含量增加則有助於提升觸媒的疏水性，使其較不易受水氣影響，熱穩定性和觸媒耐久性亦得到改善。

將金屬植入沸石中，可使沸石成為兼具高反應活性與高表面積的觸媒。比起價格昂貴的貴金屬，成本較為低廉但同樣能提升反應活性的過渡金屬如 Cu 亦具有研究的價值。在 Nachtigall et al. [27] 進行去除 NO 的研究中指出，披覆在沸石表面的 Cu 在與 NO 反應時形成具有較低能階的 zeolite-Cu⁺-NO 形態，反應速率較高。Pérez-Remírez et al. [21][23]將貴金屬 Pt、Pd、Rh 以及過渡金屬 Cu、Co 及 Fe 披覆在 ZSM-5 沸石上，進行去除 NO 的研究，雖然在 NO 去除效率方面以 Pt-ZSM-5 為最好，但 Cu-ZSM-5 的效率也達到了 60%。顯示雖然含貴金屬的觸媒確實成效優異，但含過渡金屬的觸媒也只略遜一分，而後者更符合經濟效益。

2.3 HC-SCR 反應操作因子之影響

2.3.1 還原劑的種類以及還原劑/NO 之濃度比

表 2.2 與 2.3 分別為文獻中以烷類與非烷類物質作為 HC-SCR 還原劑的研究結果。由 (2.3) 式來看，如果還原劑帶有 -CH₃ 基團，似乎會是不錯的選擇。表 2.2 與 2.3 所列出之還原劑共有甲烷 (CH₄)、丙烷 (C₃H₈)、乙烯 (C₂H₄)、丙烯 (C₃H₆)、甲醇 (CH₃OH) 與甲苯 (CH₃C₆H₅) 等，皆具有 -CH₃ 基團。

表 2.2 使用烷類為還原劑進行 HC-SCR 反應之文獻彙整

研究者	還原劑與 濃度	觸媒與 空間速度	NO 之初濃度、 去除率與 當時溫度	氧氣或水氣 濃度
Desai et al. [4]	CH ₄ , 2000 ppm	Cu/ZSM-5, 42000 h ⁻¹	2000 ppm , 20 % , 450 ~ 500°C 40 % , 600°C	[O ₂] = 2.5 %
Ohtsuka and Tabata [25]	CH ₄ , 2000 ppm	Pd/ZSM-5,	150 ppm , 80 % , 500°C	[O ₂] = 10 % [H ₂ O] = 9 %
Ohtsuka and Tabata [28]	CH ₄ , 2000 ppm	Pd/Pt-sulfated zirconia, 15000 h ⁻¹	150 ppm , 50 % , 450°C	[O ₂] = 10 % [H ₂ O] = 9 %
Headon and Zhang [29]	CH ₄ , 2000 ppm	Cu/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , W/F = 0.9 gs/cc	1000 ppm , 35 % , 600°C	[O ₂] = 2 %
Chen et al. [30]	C ₃ H ₈ , 1000 ppm	Co-MFI, 15000 h ⁻¹	1000 ppm, 60 % , 450°C	[O ₂] = 15 %
Satsuma et al. [31]	C ₃ H ₈ , 1000 ppm	Ag-MFI, 19000 h ⁻¹	1000 ppm, 50 % , 300°C	[O ₂] = 10 %
Papp et al. [32]	C ₃ H ₈ , 827 ppm	Cu/sulfated ZrO ₂ , 15000 h ⁻¹	1000 ppm, 48 % , 550°C	[O ₂] = 10 %

表2.3 使用非烷類物質為還原劑進行HC-SCR反應之文獻彙整

研究者	還原劑 與濃度	觸媒 與空間速度	NO 之初濃度、 去除率與 當時溫度	氧氣或水氣 濃度
Sullivan and Cunningham [5]	C ₂ H ₄ , 6000 ppm	Cu/ZSM-5, 36000 h ⁻¹	6000 ppm , 70 % , 400°C	[O ₂] = 5 %
Jeon et al.[33]	C ₃ H ₆ , 2700 ppm	Pt/V/MCM-41, 42000 h ⁻¹	2000 ppm , 40 % , 350 ~ 400 °C	[O ₂] = 3 %
Nikolopoulos et al. [34]	C ₃ H ₆ , 1000 ppm	Rh/alumina, W/F = 0.018gs/cc.	1000 ppm , 30 % , 330°C	[O ₂] = 5 %
Giroir-Fendler et al. [35]	C ₃ H ₆ , 2000 ppm	Pt/SiO ₂ , 101 h ⁻¹	2000 ppm , 25 % , 210°C	[O ₂] = 5 %
Petunchi et al. [6]	CH ₃ OH, 1000 ppm	H-mordenite, W/F = 0.2 g s/cc.	1000 ppm , 40 % , 350 °C 30 % , 450 °C 45 % , 600 °C	[O ₂] = 10 %
Burch and Ottery [36]	Toluene, 1000 ppm	Pt/Al ₂ O ₃ , 60000 h ⁻¹	500 ppm , 55 % , 230°C	[O ₂] = 5 %

由兩表的內容可發現，作為還原劑的 HCs 或 VOCs，其濃度皆大於或者等於 NO 之濃度。唯一例外的是 Papp et al. [32] 的研究，該篇文獻中 NO 之去除率達 48 %，然而丙烷的濃度為 827 ppm，小於 NO 之濃度 (1000 ppm)。雖然如此，兩者濃度的差距其實並不大。整體來說，還原劑濃度有高於 NO 濃度的傾向，然而還原劑的濃度是否有一個最佳值，將在第四章作探討。

2.3.2 觸媒的種類以及空間速度

表 2.2 與 2.3 舉出之文獻，其所採用的觸媒大多為 ”金屬+擔體” 的複合式觸媒，其中的金屬包括了貴金屬與過渡金屬，而擔體則包括了沸石與金屬氧化物等。

2.2.3 節當中曾提及擔體表面的活性金屬可幫助降低反應活化能 [27]，一般咸信含有活性金屬的複合型觸媒對於 NO 或 HCs 的去除效能優於不含活性金屬之材料，本研究將於第四章就觸媒當中活性金屬含量之影響作探討。

氣體在觸媒床停留的時間長短，一般以空間速度 (gas hourly space velocity, GHSV) 或 W/F 比值表示之[37]。

$$GHSV = \frac{\text{volumetric flow rate of the gas at STP}}{\text{bed volume}} \quad (\text{h}^{-1}) \quad (2.9)$$

$$W/F \text{ ratio} = \frac{\text{catalyst weight}}{\text{volumetric flow rate of the gas}} \quad (\text{g s cm}^{-3}) \quad (2.10)$$

空間速度值越小或 W/F 比值越大，都代表氣體在觸媒床停留的時間越長。一般 HC-SCR 研究採用的空間速度大部分介於 10000~45000 h⁻¹，對於相同的觸媒而言，空間速度越小，NO 或 HCs 的去除率通常越佳。

2.3.3 反應溫度

溫度對於 HC-SCR 反應而言是相當重要的指標，因此許多文獻皆探討溫度之效應。在去除 NO 方面，溫度越高並不一定保證 NO 去除率越高；NO 去除率往往在某一特定溫度下有最佳值，此溫度可能須視觸媒以及還原劑的性質而定。在去除 HCs 或 VOCs 方面，其去除率通常與溫度變化成正相關，且當溫度夠高時，去除率可接近 100 %。

由表 2.2 來看，以烷類作為 HC-SCR 還原劑的研究中，NO 的最佳去除率大多出現在 450°C 以上。而在表 2.3 當中，使用乙烯、丙烯、甲醇甚至甲苯為還原劑時，NO 的最佳去除率則多出現在 450°C 以下。

2.4 HCs 或 VOCs 之來源

表 2.4 與 2.5 為汽、機車排放特徵及其濃度。以排放量的角度來看，選擇 HC-SCR 還原劑時，除了烷類與烯類之外，芳香族碳氫化合物 (如甲苯) 也可能是不錯的選擇 [38][39]。

以甲苯為例，在怠速的汽油引擎排放的 HCs 中佔 6.0 %，而在運轉中汽油引擎 (使用 95 無鉛汽油) 排放的 HCs 中，甲苯的含量達 8.7 % [40]。以台灣地區現行法規 [41] 來看，HCs 在汽油引擎汽車的排放上限 (控制後) 為 220 ppm (1999~2008 車型年之車輛)，因此甲苯的排放上限約為 20 ppm。

除了車輛廢氣外，HC-SCR 亦可利用至廢溶劑處理上。台灣地區廢溶劑的產生源，涵蓋行業主要包括半導體業、電機製造業、汽車製造業及合成皮、油漆塗料製造業等。依行政院環保署事業廢棄

表 2.4 使用中汽車引擎排氣的 HCs 主要成份[38]

物種	控制前最大排放濃度 (ppm)	控制後最大排放濃度 (ppm)
Methane	110	95
Ethylene	180	120
Hexane	22	12
Acetaldehyde	33	20
Acetone	8	7
Benzene	25	9
Toluene	30	9



表2.5 機車引擎排氣的HCs主要成份[39]

物種	最大排放濃度 (ppm) (控制前)			
	二行程引擎		四行程引擎	
	新車	使用中	新車	使用中
<i>n</i> -Pentane	255.1	271.0	4.1	115.7
Isopentane	287.4	631.2	8.1	229.3
Benzene	35.0	101.6	1.7	39.6
Ethylbenzene	9.4	25.7	0.3	29.8
Toluene	84.6	227.0	7.2	154.4
<i>m, p</i> -Xylene	20.8	109.4	1.4	96.1
<i>o</i> -Xylene	13.0	44.7	0.3	46.1

物管制中心統計，我國廢溶劑每年約產生十三萬六千公噸，其中有害廢溶劑約五萬八千公噸，占我國有害事廢總量的百分之四，光是高雄縣、台北縣、新竹縣市的產生量便佔了百分之九十左右。

根據新竹科學園區歷年工廠採樣檢測結果顯示[42][43]，IC 產業及光電產業所排放之主要空氣污染物成份，大多以丙酮及 IPA 為主；其用途主要為顯影製程使用之光阻劑及去光阻劑，或是清洗基板之溶劑[44]。丙酮及 IPA 對於排放總量的貢獻程度大約在 50~80%，其餘則依各工廠製程差異，而產生不同的污染物，如 2-丁酮、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、Propylene glycol monomethylethyl acetate (PGMEA) 及三氯乙烷等。這些廢溶劑有的具有相當高之濃度，故有業者申請開放廢溶劑再利用為焚化爐燃料。此外，若能開發廢溶劑應用於選擇性觸媒還原技術之還原性，應也不失為另一種再利用的方法。此時 VOCs 本身除了作為 NO_x 之還原劑外，亦可能在觸媒上達到觸媒焚化之效果。



2.5 VOCs 之觸媒焚化研究

熱處理和觸媒焚化 (catalytic oxidation or catalytic combustion) 是現今最常用來分解 VOCs 的方法，而後者的優點在於反應所需的溫度較低 (熱處理之溫度需達 750~1150°C，觸媒焚化僅需 250~400°C) [45]。觸媒焚化的基本原理即利用活性金屬相使 VOCs 得以在較低的溫度氧化為 CO₂ 與 H₂O，而烷類、醇類、酮類甚至芳香族物質皆可為處理對象。

表 2.6 為文獻中觸媒焚化之相關研究結果。與表 2.2 及 2.3 不同之處是，表 2.6 的相關研究採用的空間速度大多較小，而 VOCs 的濃度也普遍較低。若本研究的空間速度採用較大的空間速度 (如 10000

表2.6 觸媒焚化之研究結果

研究者	觸媒與 空間速度	處理之 VOC 與濃度	VOC 去除率及當時溫度
Chae et al. [45]	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ , W/F = 0.12 g s/cc	IPA, 100 ppm	90 %, 450°C
Ihm et al. [46]	Pd/Al ₂ O ₃ , W/F = 0.03 g s/cc	正己烷, 250 ppm	95 %, 330°C
Gil et al. [47]	Sm/Mn 氧化物, 17000 h ⁻¹	丙酮, 600 ppm	95 %, 200°C
Gandía et al. [48]	MnO ₂ /Al-Zr pillars, 34000 h ⁻¹	丙酮, 600 ppm	95 %, 330°C
Maldonado- Hödar et al. [49]	Activated carbon, 4000 h ⁻¹	甲苯, 500 ppm	83 %, 350°C
Ihm et al. [50]	Pd/Y-zeolite, 6000 h ⁻¹	甲苯, 1000 ppm	95 %, 200°C
Gaigneaux et al. [51]	VO _x -WO _x /TiO ₂ , W/F = 0.06 g s/cc	氯苯, 100 ppm	91.7 % ([NO]=0), 99.3 % ([NO]=1000ppm), 250°C

~40000 h⁻¹)，則可能必須在較高之溫度方能使 VOCs 去除率達 95 % 以上。關於空間速度之影響將在第四章探討。

Gaigneaux et al. [51] 在以 VO_x-WO_x/TiO₂ 系列觸媒進行氯苯 (chlorobenzene) 之焚化研究時，加入 NO 參與反應，並觀察此舉對氯苯去除率的影響。其研究結果發現，在 250°C 下，當 NO 未參與反應時，氯苯的去除率為 91.7 %；加入濃度為 1000 ppm 之 NO 以後，氯苯的去除率提升為 99.3 %。該研究發現，NO 之存在對 VOCs 之觸媒焚化應具有正面效益。

表 2.7 為 HC-SCR 研究中 NO 存在與否對 HCs 去除率之影響。Nikolopoulos et al. [34] 的研究則顯示了與 Gaigneaux et al. [51] 不同的結果。在 NO 未參與反應的狀況下，丙烯的去除率在 280°C 即可達到 95 %；而當 NO 的濃度為 1000 ppm 時，丙烯的去除率必須在 320°C 方能達到 95 %。類似的結果也出現在 Amiridis et al. [52] 的研究中：NO 參與反應時，丙烯去除率達到 95 % 之溫度比 NO 未參與反應時高出約 40°C。

在 Resasco et al. [53] 的研究中，NO 存在與否對於丙烯去除率的影響則視觸媒中之鎢含量而定。當鎢的含量為 0 或 13.2 % 時，NO 之存在對於丙烯之去除具有正面效益；而當鎢的含量為 20.5 % 時，NO 之存在對於丙烯之去除反而有負面影響。

表2.7 HC-SCR研究中NO存在與否對HCs去除率之影響

研究者	觸媒與 空間速度	處理之 VOC 與濃度	VOC 去除率及當時溫 度	NO 對 觸媒焚化 之影響
Gaigneaux et al. [51]	VO _x -WO _x /TiO ₂ , W/F = 0.06gs/cc	氯苯, 100 ppm	91.7 %, 250 for [NO] = 0 99.3 %, 250°C for [NO] = 1000 ppm	正面
Nikolopoulos et al. [34]	Rh/alumina, W/F = 0.018gs/cc	C ₃ H ₆ , 1000 ppm	95 %, 280 for [NO] = 0 95 %, 320°C for [NO] = 1000 ppm	負面
Amiridis et al. [52]	Pt/SiO ₂ , W/F = 0.03gs/cc	C ₃ H ₆ , 1000 ppm	95 %, 250 for [NO] = 0 95 %, 290°C for [NO] = 1000 ppm	負面
Resasco et al. [53]	Pt/zirconia (W = 0 %) 4000 h ⁻¹	C ₃ H ₆ , 2400 ppm	95 %, 400 for [NO] = 0 95 %, 350°C for [NO] = 3600 ppm	正面
	Pt/W/zirconia (W = 13.2 %) 4000 h ⁻¹	C ₃ H ₆ , 2400 ppm	95 %, 475 for [NO] = 0 95 %, 400°C for [NO] = 3600 ppm	正面
	Pt/W/zirconia (W = 20.5 %) 4000 h ⁻¹	C ₃ H ₆ , 2400 ppm	95 %, 475 for [NO] = 0 95 %, 500°C for [NO] = 3600 ppm	負面

第三章 實驗步驟與方法

3.1 實驗藥品、材料與儀器設備

3.1.1 實驗藥品

1. 丙酮：藥品級 99 %，Fisher Scientific Co., London, UK.
2. 甲苯：藥品級 99 %，聯工化學，台灣。
3. 異丙醇 (isopropyl alcohol, IPA)：藥品級 99 %，J. T. Baker, USA.
4. 硝酸銅： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，SHIMAKYU, Osaka, Japan.
5. 五氧化二釩：藥品級 99.5 %，Riedel-de Haën, Germany.
6. 草酸： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，藥品級 99.5 %，Merck Co. Inc., Germany.
7. 沸石型吸附劑：HiSiv 3000, UOP Co., USA.
8. 二氧化鈦：100 % Anatase, ST-01, Ishihara Sangyo Kaisha, Osaka, Japan.



3.1.2 實驗材料

1. 採樣袋：SKC, Inc., PA, USA. 體積為 1 L.
2. 液體注射針：SGE Co., Australia, 體積為 10 μL .
3. 一氧化氮鋼瓶：內含 N_2 99 % + NO 1 %，三福化工製。
4. 高效率微粒過濾器 (HEPA filter)：Gelman Sciences, MI, USA.
最大承受壓力為 50 psi.

3.1.3 實驗儀器設備

1. 去離子水製造機：Progard 2, MILLIPORE, USA.
2. 電磁攪拌器：Cimarec 2, Thermolyne, Iowa, USA.
3. 高溫爐：A-550, VULCAN, Japan.

4. 質量流量控制系統：Brooks Instrument, Tokyo, Japan, 設備規格如表 3.1 所示.
5. 泡沫流量計：Gilian Instrument Corp., NJ, USA, 流量校正範圍為 20~6000 mL/min.
6. 氣密式氣體注射針：Hamilton Co., Nevada, USA, 體積為 1 mL.
7. 氣相層析儀 (GC-FID)：SRI-8610C, CA, USA, 儀器偵測極限為 1 ppm，方法偵測極限為 5 ppm.
8. 恆溫水槽與溫度控制器：D-610, DENG YNG, Taiwan, 水槽容量為 10 L，溫度控制範圍為 -20°C ~ 100°C.
9. 浮子流量計 (rotameter)：Dwyer, USA, 流量範圍為 0~5 L/min.
10. 一氧化氮分析儀：ULTRAMAT 23, SIEMENS, Germany, 偵測範圍為 0~1100 ppm.
11. 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES)：OPTIMA 3000DV, PERKIN ELMER, USA. (國家科學委員會清華大學貴重儀器中心儀器)
12. 比表面積分析儀：ASAP 2020, Micromeritics, USA.

3.2 實驗方法

3.2.1 觸媒製備

3.2.1-1 V_2O_5/TiO_2 之製備

V_2O_5/TiO_2 之製備方法乃是參考林氏 [54] 及 Lin and Bai [55][56] 之研究中使用的共沉澱法。首先將 31.50 g 之 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 與 250 mL 的去離子水置於燒杯當中，以電磁攪拌器攪拌至完全溶解，其後分別將 1 g 的 V_2O_5 以及 10 g 的 TiO_2 加入燒杯中。接著將燒杯置於振盪槽內於常溫下振盪一小時，再將燒杯置

表 3.1 質量流量控制系統設備規格

設備名稱	型號規格	用途
質量流量控制器	Brooks mass flow controller (MFC) Range : 1000 sccm	控制 NO 氣體流量
質量流量控制器	Brooks mass flow controller Range : 500 sccm	控制 VOCs 氣體流量
質量流量控制儀	Brooks model 5850E, 4 channel control readout	設定與顯示 氣體流量



入烘箱內以 110°C 烘烤 12 小時，將水分蒸發。確認水分完全蒸發後，刮下固體物並放入高溫爐內鍛燒，當爐內溫度達 550°C 後開始計時，5 小時後關閉高溫爐之電源。觸媒粉末靜置於爐中，待其回復至室溫即收集並保存於乾燥箱內。

3.2.1-2 Cu/Zeolite 之製備

本研究選用的 HiSiv 3000 型商用沸石，它的基本物性資料如表 3.2 所示。HiSiv 3000 具有高 Si/Al 莫耳比，而 Si/Al 比高的沸石常用於 VOCs 之吸附。在本研究中，參考 Pérez-Remírez et al. 的做法 [21]，利用含有 Cu^{2+} 的水溶液對 HiSiv 3000 型沸石進行離子交換 (conventional ion exchange, CIE) 將 Cu 植入沸石內，得到含有過渡金屬 Cu 的觸媒。

首先配置含 Cu^{2+} 水溶液：分別將 0.58, 5.80 及 58.0 g 之 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 與 1000 mL 的去離子水置於燒杯當中，以電磁攪拌器攪拌至完全溶解，再倒入量瓶內並稀釋至 2000 mL，即可獲得水溶液中之 Cu^{2+} 濃度分別為 1.2×10^{-4} M、 1.2×10^{-3} M 與 1.2×10^{-2} M，如表 3.3 所示。

接下來將 4g 的沸石加入水溶液中 (固/液比為 2g/L)，在常溫下 (25°C) 利用電磁攪拌器攪拌 18 小時。停止攪拌後，以抽濾法收集固體物，連同濾紙置入烘箱內以 90°C 乾燥之；40 分鐘後將固體物取出，刮下濾紙上之粉末並放進高溫爐鍛燒，當爐內溫度達 550°C 後開始計時，5 小時後關閉高溫爐之電源。觸媒粉末靜置於爐中，待其回復至室溫即收集並保存於乾燥箱內。

表 3.2 HiSiv 3000 的物性資料

沸石名稱	HiSiv 3000
Si/Al mole ratio	184.2
Cu 含量 (wt. %)	ND
比表面積 (m ² /g)	360
製造商	UOP Co., USA



表 3.3 改質前後之觸媒名稱與使用之溶液中 Cu²⁺濃度

觸媒名稱	水溶液中之 Cu ²⁺ 濃度
Zeolite (HiSiv 3000)	—
Cu/Zeolite 1	1.2×10 ⁻⁴ M
Cu/Zeolite 2	1.2×10 ⁻³ M
Cu/Zeolite 3	1.2×10 ⁻² M

3.2.2 觸媒的表面特性分析

3.2.2-1 觸媒表面之 Cu 含量分析

感應耦合電漿原子發射光譜法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 屬於元素分析技術之一，主要的分析對象為金屬元素。其原理係利用高頻電子感應產生的高溫氫氣電漿，使導入電漿中之樣品溶液受熱而產生一系列的去溶劑、分解、原子化/離子化以及激發等效應。被激發的待測元素的原子/離子發射出的光譜線，經由光譜儀的分光及偵測，可連續對樣品中的元素進行定性、定量分析[57]。本研究委託國科會位於清華大學之貴儀中心以感應耦合電漿原子發射光譜儀分析觸媒表面含有的 Cu、Si、Al、Na 等元素，其分析結果可用於探討不同之改質操作參數對觸媒之 Cu 含量的影響，分析結果詳如附錄一。

3.2.2-2 觸媒之比表面積分析

Brunauer, Emmett 以及 Teller 於 1938 年提出了由 Langmuir isotherm 推廣成多層吸附來測量多孔性材料表面積的方法，簡稱為 BET 法。其原理如下[57]：

在第一層吸附時，如同 Langmuir isotherm 的敘述，假設氣體的揮發速率等於凝結速率，而且該層內吸附熱與表面覆蓋率無關。到了下一層吸附時，則假設吸附速率與前一層未吸附分率成正比，而脫附速率則與該層的已吸附量成正比 (為了數學上處理方便故如此假設)。同時，假設除了第一層的吸附熱為不同之值外，其他各層的吸附熱都相同，而且都等於該吸附氣體的凝結熱 (heat of liquefaction)。考慮無限多層吸附分子並加以總和後，可歸納成以下的方程式：

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)P}{n_m C P_0} \quad (3.1)$$

其中， n ：壓力為 P 時的氣體吸附量 (單位：mole/g)。

n_m ：單層完全吸附時的氣體吸附量，與 n 之單位相同。

P_0 ：實驗溫度下，吸附質 (氣體) 的飽和壓力。

C ：常數，與氣體的吸附熱和凝結熱有關。

以 $\frac{P}{n(P_0 - P)}$ 對 $\frac{P}{P_0}$ 做圖，可得到一條直線由直線的斜率 (S) 及截

距 (I)，由 (3.1) 式可導出：

$$n_m = \frac{1}{(S+I)} \quad (3.2)$$

利用求出來的 n_m 值，並配合已知吸附分子的大小，就可以求得樣品的表面積：

$$a_s = n_m a_m L \quad (3.3)$$

其中， a_s ：樣品的比表面積 (單位：m²/g)

a_m ：吸附氣體的分子截面積 (單位：m²)

L ：Avogadro constant ($L = 6.02 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$)

本研究以比表面積分析儀分別分析 Zeolite、Cu/Zeolite 1、Cu/Zeolite 2 以及 Cu/Zeolite 3 之比表面積、孔洞體積與孔徑，分析之 N₂ 氣體等溫吸附線詳如附錄二。

3.2.3 氣體分析

3.2.3-1 氣相層析儀

本研究以氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC) 分析反應前後氣體中之 VOC 濃度，進而計算出該 VOC 之去除率。氣相層析儀所使用的偵測器為火焰離子化偵測器 (Flame ionization detector, FID)，儀器之最小偵測極限為 1 ppm，方法偵測極限為 5 ppm。

每次以氣密式注射針抽取 1 mL 之出流氣體注入 GC 的注射端，利用不同物種在毛細層析管柱 (60 m × 0.32 mm I.D., Stabilwax) 中停留時間不同之特性，將物種分離。之後 FID 將 VOC 燃燒離子化後得到電流訊號大小，經積分計算出積分值再對照檢量線，即可得知 VOC 之濃度。本實驗以 GC 進行丙酮、甲苯與 IPA 之濃度分析，三種物質的檢量線如附錄三所示。

氣相層析儀的操作設定完成後，先將儀器進行空白分析以確定基線穩定；再以採樣針抽取定量的標準氣體進行分析，以確定層析儀之感度正常。待氣體流量穩定後再分析 VOC 樣品，若仍不穩定，可能會有 VOC 殘留在層析管柱內，則讓 GC 繼續運作，將干擾物質排出管柱。

3.2.3-2 一氧化氮分析儀

本研究以一氧化氮分析儀 (ULTRAMAT 23, SIEMENS) 分析反應前後氣體中之 NO 濃度，進而計算出 NO 之去除率。儀器內使用紅外光光束搭配雙層偵測器與光聯結器 (optical coupler) 進行分析，儀器的最小偵測極限為 1 ppm，偵測上限為 1100 ppm。

一氧化氮分析儀所利用的原理在於每種化學分子對於紅外光皆有特定的吸收波長範圍，此範圍稱為「吸收帶」(absorption band)。首先分析儀產生某波長之紅外光，而該波長恰於 NO 氣體的吸收帶之內；當 NO 氣體通過儀器時，由偵測器量得其吸收度。接著與校正資料比對、換算後得到 NO 之即時濃度。

3.2.4 NO 與 VOCs 觸媒反應之實驗流程

實驗設備之整體架構如圖 3.1 所示。氣體系統來源之一為高壓空氣，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，因此系統中不含水氣及微粒。其後分為兩道氣流：其中一道氣流流經質量流量控制器 (MFC) 後通過裝有 VOC 的曝氣瓶，產生帶有 VOC 蒸氣之空氣後，再流入混合器，利用質量流量控制器調整氣體流量大小可改變 VOC 蒸氣之濃度 (VOC 之濃度由 GC 分析確認)。第二道為實驗主要氣流，其作用在於稀釋高濃度的 VOC 蒸氣，其流量由浮子流量計調整，並以泡沫流量計量測、校正。曝氣瓶的組合為兩瓶串聯置於恆溫水槽內，第一瓶裝有液態 VOC 而第二瓶是空瓶，確保 VOC 蒸氣濃度穩定。另一氣體來源為 NO，其氣體儲存於鋼瓶內，成分為 99% 的 N₂ 與 1% 的 NO。

所有氣體在混合器內充分混合後流向觸媒床，觸媒為粉末狀，填充於玻璃管內；玻璃管長 47 cm，內徑 2.0 cm，外徑 2.5 cm，當總流量為 2000 ccm 之氣流通過觸媒床，而觸媒床的厚度為 3.6 cm，觸媒重量為 6.0 g 時，則空間速度為 10000 h⁻¹。玻璃管置於直立式管狀高溫爐中，調整高溫爐的溫度控制器可改變實驗之溫度。為使觸媒床的溫度與設定溫度之誤差在正負 10°C 內，其位置處於高溫爐的中段反應管後端的管線上設有一採樣口，採樣針可由此抽取流出觸媒床的氣體，再注入氣相層析儀分析 VOC 的濃度。氣體接下來通過 NO 分析儀，該分析儀可量測出反應過後之 NO 濃度。

本研究使用的各項操作參數如表 3.4 所示。NO 之濃度一律維持在 500 ppm，VOC 濃度、溫度、觸媒之 Cu 含量與空間速度等參數之變化對實驗結果的影響將在第四章探討。表 3.5 為 NO、三種 VOCs 以及稀釋氣流在基本操作條件下所使用之流量。

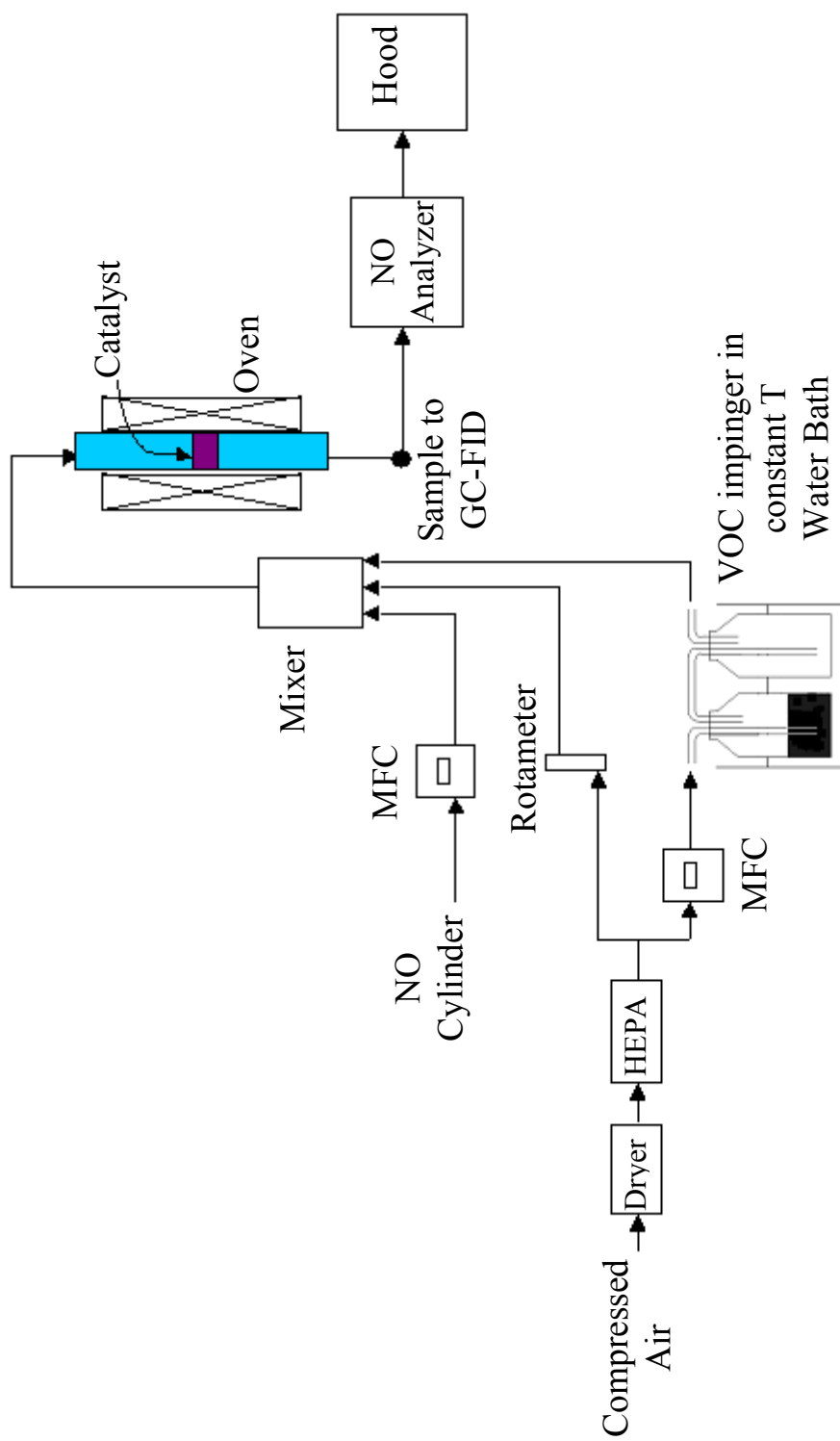


圖 3.1 NO 與 VOCs 觸媒反應實驗系統示意圖

表 3.4 主要操作參數、操作範圍與基本操作值

操作參數	操作範圍	基本操作值
NO 之濃度	—	500 ppm
VOC 之 濃度	1000 ~ 10000 ppm (丙酮、IPA) 1000 ~ 5000 ppm (甲苯)	5000 ppm (丙酮、IPA) 1000 ppm (甲苯)
反應溫度	200 ~ 550°C (丙酮) 300 ~ 550°C (甲苯) 200 ~ 450°C (IPA)	350°C (丙酮) 400°C (IPA、甲苯)
觸媒之 Cu 含量	0.182、0.563 與 0.701 % wt.	0.563 % wt.
觸媒填充 重量/體積	6.0 g / 11.3 cm ³ 2.0 g / 3.8 cm ³	6.0 g / 11.3 cm ³
GHSV (STP, 0°C and 1 atm)	10000 h ⁻¹ 與 30000 h ⁻¹	10000 h ⁻¹
W/F 值	0.06 g s/cm ³ 與 0.18 g s/cm ³	0.18 g s/cm ³

表 3.5 NO、VOCs 以及稀釋氣流在基本操作條件下使用之流量

VOCs 與濃度 氣體流量	丙酮 (5000 ppm)	甲苯 (1000 ppm)	IPA (5000 ppm)
VOC 曝氣流量 與水槽溫度	60 ccm, 4°C	142 ccm, 7°C	290 ccm, 15°C
NO 之流量	100 ccm	100 ccm	100 ccm
稀釋氣體流量	1860 ccm	1758 ccm	1765 ccm

第四章 結果與討論

4.1 觸媒之基本特性分析結果

進行去除 NO 及 VOC 的測試前，先針對改質前與改質後共四種觸媒分析，探討其特性差異之影響。在 3.2.1 節的觸媒改質方法中，分別使用三種不同濃度 (1.2×10^{-4} M、 1.2×10^{-3} M 與 1.2×10^{-2} M) 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液以離子交換法處理 Zeolite 觸媒，改質作業完成後，對觸媒的特性進行了以下的分析：

1. 以 ICP-AES 分析觸媒的元素成份，結果如表 4.1。
2. 以 BET 法分析觸媒的比表面積，結果如表 4.2。

由表 4.1 之結果看來，使用濃度越大的 Cu^{2+} 水溶液製備觸媒，大致上其所得觸媒的 Cu 含量越高，而 Na 含量則越低，因此可推測 Na 即為離子交換程序中被置換的對象；然而 Cu 含量是否確實隨溶液濃度增高而遞增，或者觸媒的 Cu 含量有其極大值，此論點尚須作後續確認。另外，在觸媒的 Si/Al 比方面，Zeolite、Cu/ Zeolite 1、Cu/ Zeolite 2、Cu/ Zeolite 3 及分別為 184、630、228 及 317。雖然四者之間的差異頗大，但仍屬同一數量級，四者皆為高 Si/Al 比之物質。

在表 4.2 中，Zeolite、Cu/ Zeolite 1、Cu/ Zeolite 2、Cu/ Zeolite 3 及四種觸媒比表面積分別為 360、380、385 及 365 m^2/g ，相差不大。Cu 含量的多寡並未影響表面積大小。而從孔洞體積或孔洞大小兩方面來看，四種觸媒的值幾乎相同。

整體來說，Zeolite 觸媒經離子交換與否，對比表面積、孔洞體積及孔徑特性之影響並不大，並可作出以下之假設：由於四者的表

表 4.1 觸媒中的主要元素含量 (單位：% wt.)

	觸媒名稱及浸泡溶液中 Cu^{2+} 之濃度			
	Zeolite (0)	Cu/Zeolite 1 (1.2×10^{-4} M)	Cu/Zeolite 2 (1.2×10^{-3} M)	Cu/Zeolite 3 (1.2×10^{-2} M)
Cu	ND	0.182	0.563	0.701
Na	0.764	0.551	0.046	0.052
Si	14.9	44.0	17.0	39.5
Al	0.078	0.068	0.072	0.120
Si/Al ratio	184	630	228	317



表 4.2 觸媒之表面分析結果

	Zeolite	Cu/Zeolite 1	Cu/Zeolite 2	Cu/Zeolite 3
比表面積 (m^2/g)	360	380	385	365
孔洞體積 (cm^3/g)	0.19	0.20	0.20	0.19
平均孔徑 (nm)	2.1	2.1	2.2	2.2

面特性相近，因此對於 VOCs 或 NO 之去除能力將取決於 Cu 的含量多寡。

4.2 以丙酮作為還原劑之測試

4.2.1 空白實驗測試

空白實驗測試分為三部分探討，包括 (1) 丙酮存在與否對 NO 去除率之影響、(2) NO 存在與否對丙酮去除率之影響、(3) 觸媒存在與否對 NO 及丙酮去除率之影響。

圖 4.1 為丙酮存在與否對 NO 去除率之影響，分別在丙酮濃度為 0 以及 5000 ppm 之情況進行測試。研究結果發現，即使有觸媒存在，但丙酮未參與反應時，NO 的去除率相當低，顯示去除 NO 確實需要還原劑的幫助。

圖 4.2 為 NO 存在與否對丙酮去除率之影響，分別在 NO 濃度為 0 及 500 ppm 之情況進行測試。研究結果發現，NO 未參與反應時，丙酮的去除靠的是足夠的溫度以及含 Cu 觸媒的催化，其反應似屬於觸媒焚化，去除率達到 92 %。

圖 4.3 為觸媒存在與否對 NO 及丙酮去除率之影響，分別在沒有使用觸媒及使用 Cu/Zelite 2 的條件下進行測試 (空間速度為 30000 h⁻¹)。研究結果發現，沒有使用觸媒時，丙酮與 NO 去除率皆非常低——丙酮去除率僅 18 %，NO 去除率則趨近零；而在觸媒存在的狀況下，丙酮去除率達 96 %，NO 去除率達 31 %。此結果顯示，對 NO 而言，必須在觸媒上與丙酮進行反應，因此觸媒的存在十分重要。而對丙酮而言，在 350°C 下觸媒的存在有助於提升去除效率；然而即使沒有觸媒，丙酮仍有機會與氣體中的氧氣直接進行氧化反應，唯丙酮的去除率有限。

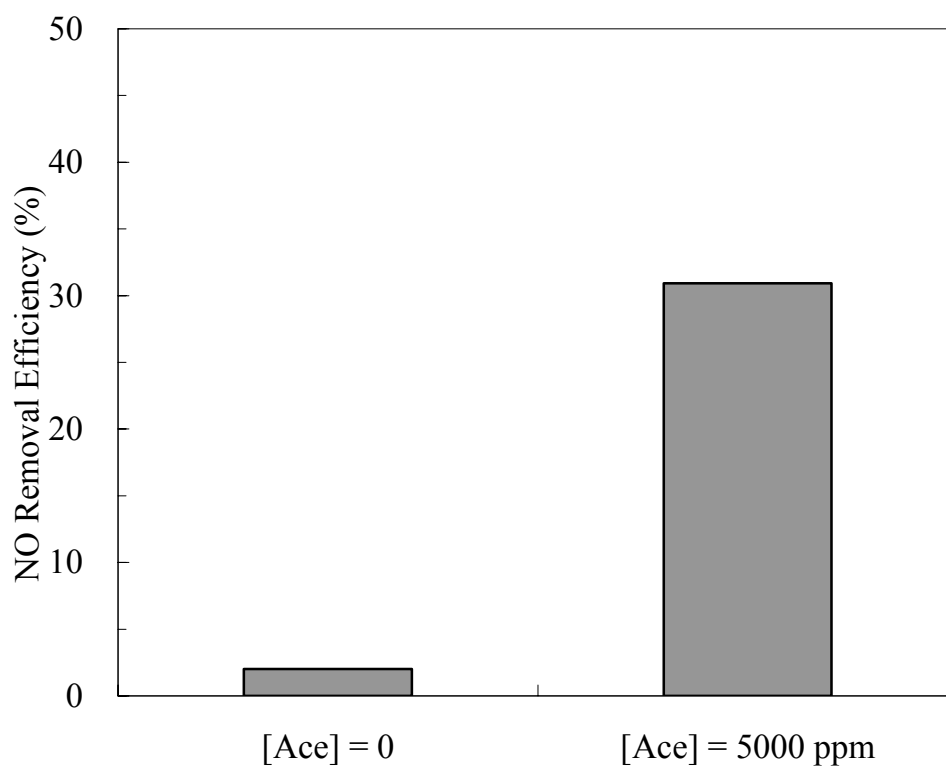


圖 4.1 空白實驗測試：丙酮存在與否對 NO 去除率之影響
(溫度為 350°C，NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 30000 h⁻¹)

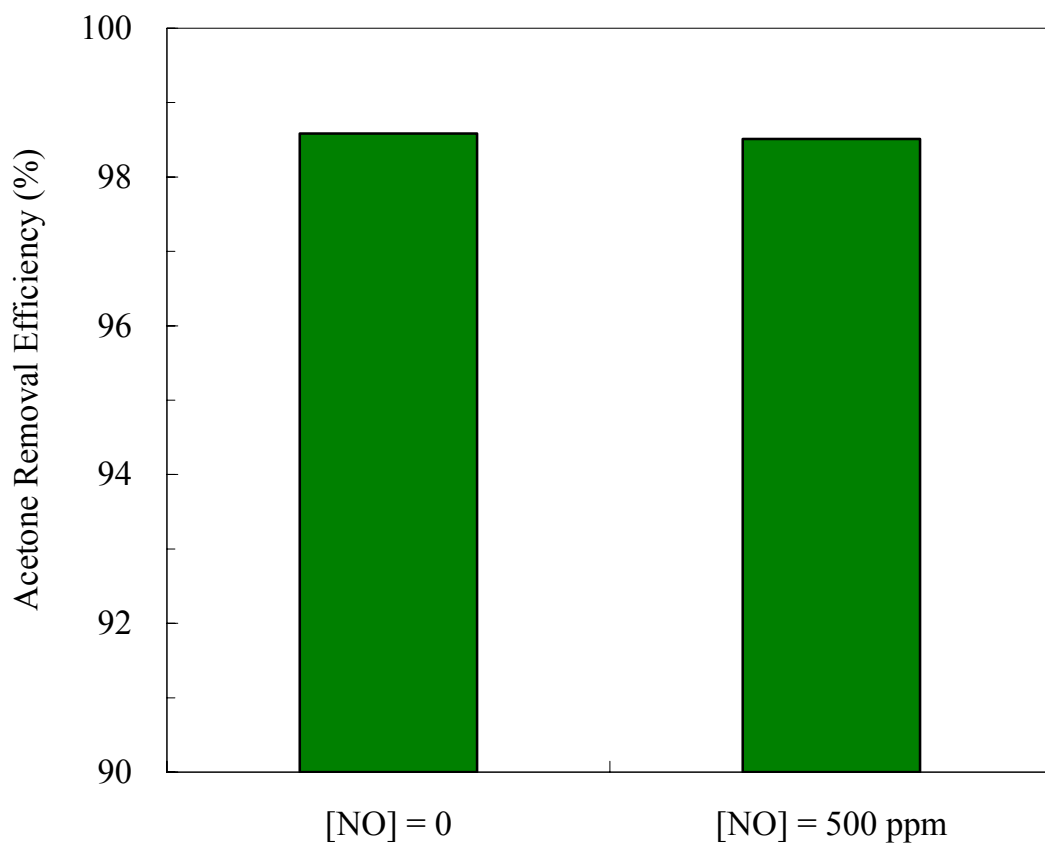


圖 4.2 空白實驗測試：NO 存在與否對丙酮去除率之影響
(溫度為 350°C，丙酮濃度為 5000 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

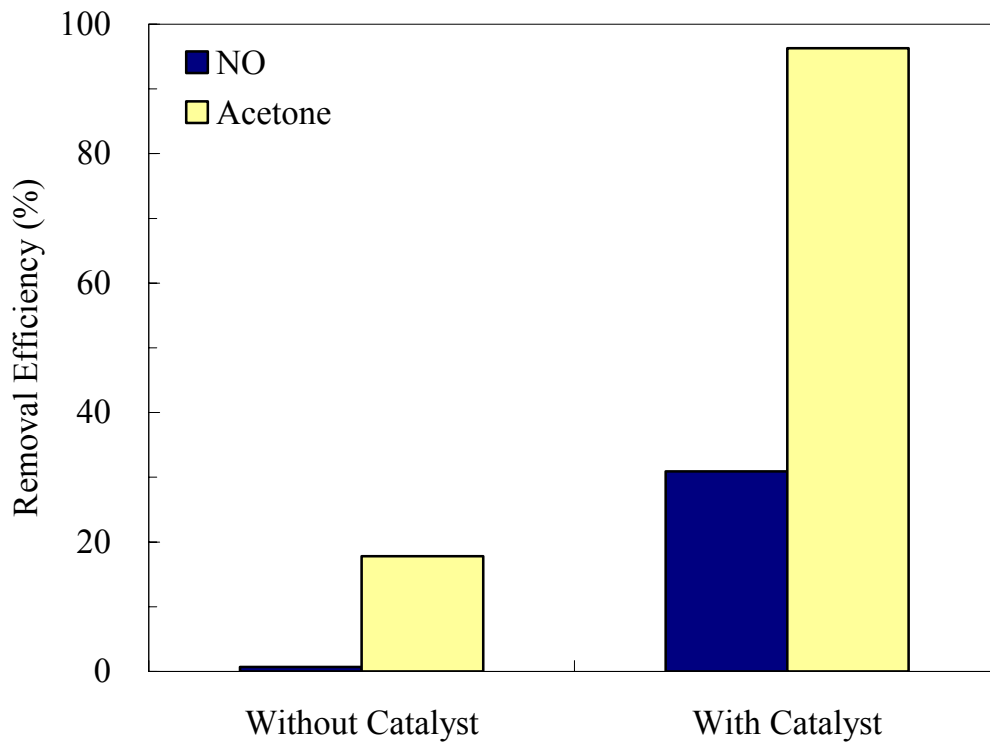


圖 4.3 空白實驗測試：觸媒存在與否對 NO 及丙酮去除率之影響
(溫度為 350°C，丙酮濃度為 5000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，使用
之觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 30000 h⁻¹)

4.2.2 反應溫度變化對 NO 及丙酮去除率的影響

分別針對 Zeolite 與 Cu/Zeolite 2 兩種觸媒測試反應溫度變化對丙酮與 NO 去除效率的影響，其結果如圖 4.4。不論對於去除丙酮或去除 NO，含有銅的觸媒表現出的優勢主要有二：(1) 無論在哪一個溫度下，其去除 NO 的效率明顯優於不含銅之觸媒。(2) 若以 95 % 以上之丙酮去除率為目標時，含有 Cu 的觸媒在較低之溫度即可達成。

以 Cu/Zeolite 2 而言，NO 的去除效率並不完全與反應溫度變化呈正相關，而是以「火山形」的走勢呈現，其中 NO 的最佳去除率為 30 %，反應溫度為 350°C。而 350°C 恰為 NO 去除率最佳以及丙酮去除率達 95 % 以上之溫度。

當反應溫度超過 350°C，NO 的去除率開始降低，雖然在溫度為 500°C 時稍微提升，然而整體上仍為下降之趨勢。推測是由於溫度越高，丙酮越容易與氣體中的氧氣反應；相對地，能夠在觸媒表面上與 NO 進行反應的丙酮數量便減少，導致丙酮對 NO 的還原力降低，使得 NO 去除率開始走下坡。

4.2.3 使用傳統 SCR 觸媒測試 NO 及丙酮的去除率

圖 4.5 為兩種不同觸媒對 NO、丙酮去除率的影響。 V_2O_5/TiO_2 為傳統 SCR 常用之觸媒，在使用 NH_3 之除硝程序中，最佳之操作溫度為 300~350°C。但從圖 4.5 來看，在以丙酮取代 NH_3 進行 HC-SCR 測試時， V_2O_5/TiO_2 觸媒對於 NO 去除率達最佳值的溫度為 200°C，比傳統操作溫度低出甚多，但相對地其處理效率也低很多。不過以丙酮為還原劑之 NO 去除效率雖不如以 NH_3 為還原劑之效率，然而若能採用廢溶劑或廢氣中既有之 VOCs (如丙酮) 進行反應，則

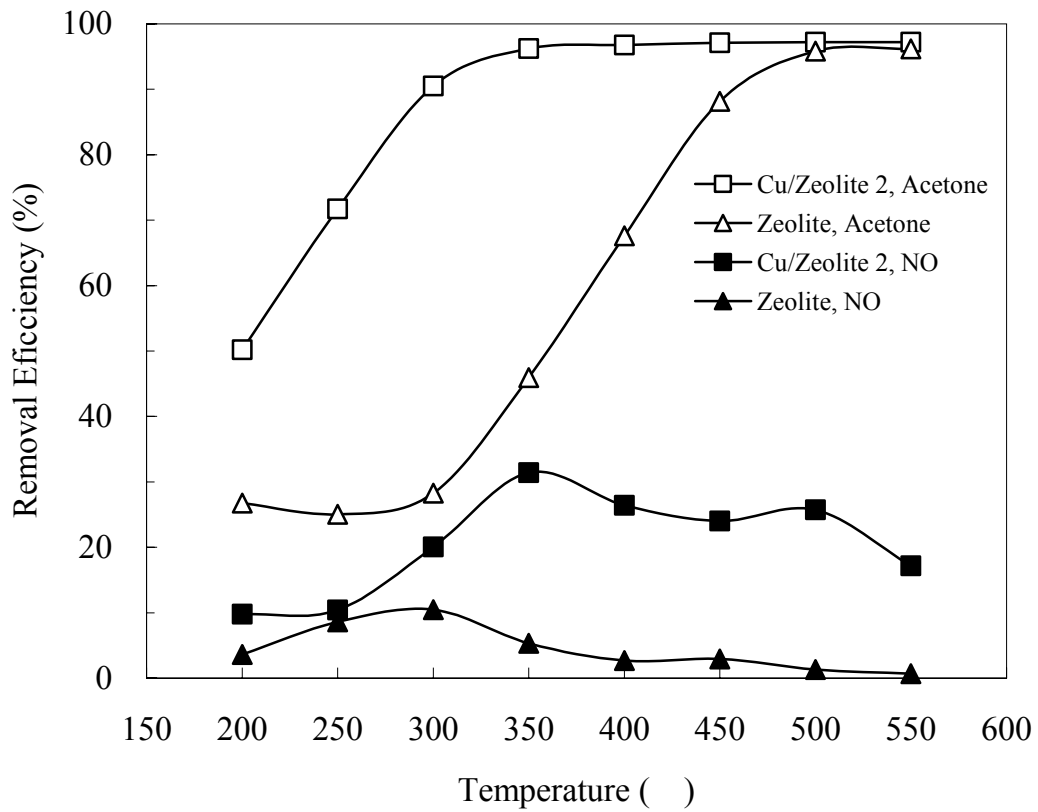


圖 4.4 溫度變化對 NO 及丙酮去除率的影響

(丙酮濃度為 1000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，空間速度為 10000 h⁻¹)

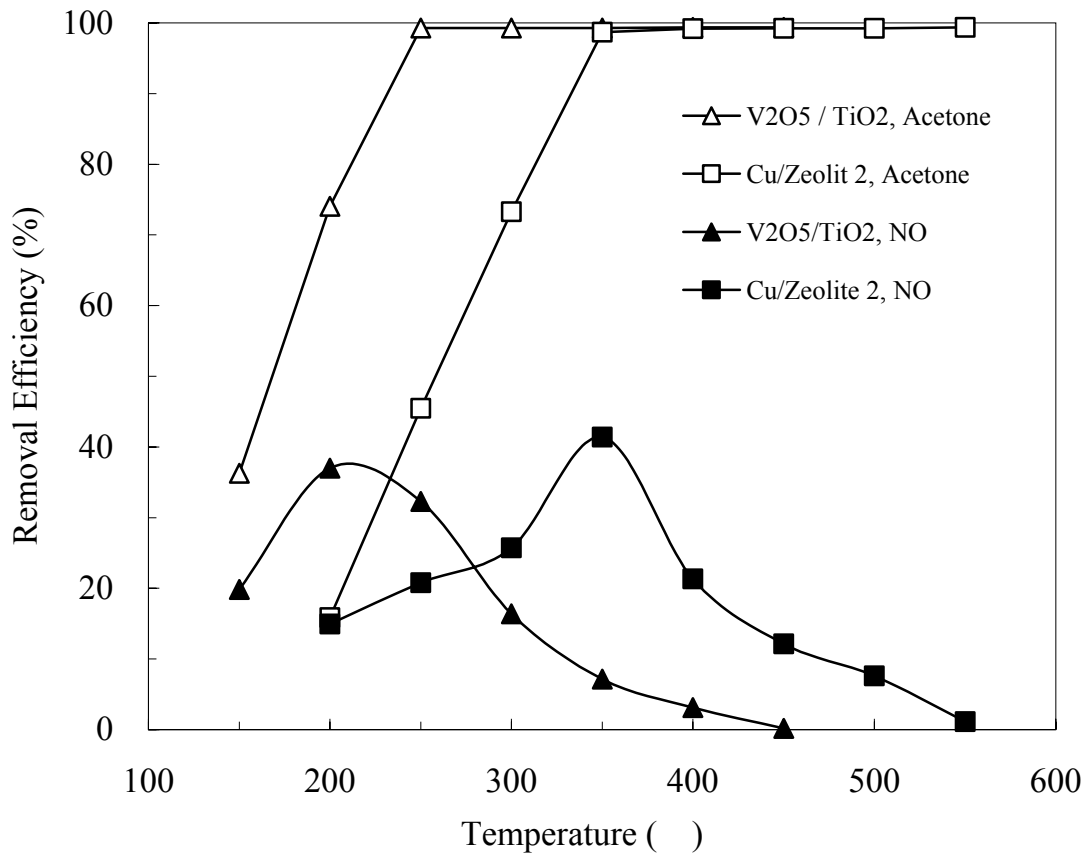


圖 4.5 V_2O_5/TiO_2 與 Cu/Zeolit 2 兩種觸媒之比較

(丙酮濃度為 5000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，空間速度為 10000 h^{-1})

不須支付額外的還原劑 (如 NH_3) 費用 [3]，且其所需溫度較低，得以節省能源費用，並可達到同時處理廢溶劑之目的。

將 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 與 $\text{Cu}/\text{Zeolite 2}$ 相比，使用 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 為觸媒，丙酮去除率達到 95 % 以上的溫度為 250°C ，NO 達最佳去除率時的溫度為 200°C ；而使用 $\text{Cu}/\text{Zeolite 2}$ 為觸媒，欲令丙酮去除率達到 95 % 以上，或 NO 達最佳去除率，溫度必須達到 350°C 。雖然在 NO 的去除率方面， $\text{Cu}/\text{Zeolite 2}$ 優於 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (前者為 45 %，後者為 37 %)，但必須在較高之溫度方能發揮功效。

4.2.4 丙酮濃度變化對 NO 及丙酮去除率之影響

圖 4.6 為丙酮濃度變化對 NO 及丙酮去除率之影響。測試結果顯示，當丙酮的濃度在 5000 ppm 時有一最佳值，過高或過低濃度時對 NO 處理效率均變差，而丙酮之處理效率則隨著濃度增加而增加，但其變化並不大。

從物理吸附的觀點來看，隨著丙酮濃度提高，對於 NO 的去除效率有正面幫助；但若丙酮濃度過高時，其在吸附至觸媒時將可能與 NO 形成競爭吸附，導致可被還原的 NO 量因此降低。

圖 4.6 還顯示出空間速度對丙酮及 NO 去除率的影響，例如丙酮濃度為 5000 ppm、空間速度為 30000 h^{-1} 時，NO 的去除率為 31 %，丙酮的去除率為 96 %；而空間速度為 10000 h^{-1} 時，NO 的去除率達 38 %，丙酮的去除率達 99 %。理論上，空間速度減為 $\frac{1}{3}$ 代表氣體在觸媒床的停留時間增為 3 倍，因此越能充分反應。但值得注意的是，3 倍大的停留時間同時意味著觸媒的填充量或者反應器體積必須增為 3 倍，因此在設計反應器時必須將成本效益列入考量。

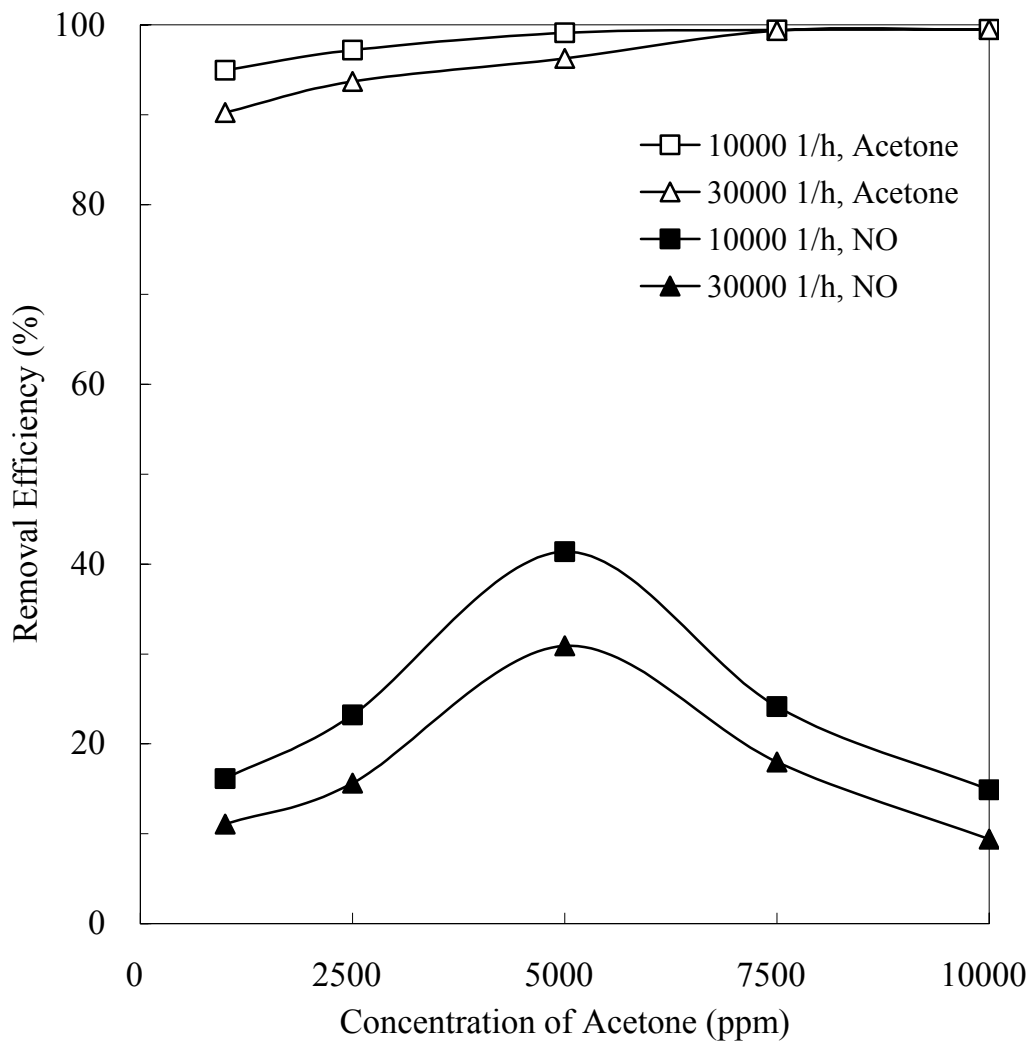


圖 4.6 丙酮濃度變化對 NO 及丙酮去除率的影響

(溫度為 350°C，NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2)

4.2.5 Cu/Zeolite 中 Cu 含量對 NO 及丙酮去除率的影響

圖 4.7 與圖 4.8 分別為觸媒中 Cu 的含量對 NO 與丙酮去除率的影響。在 350°C 下，Cu 含量達 0.701 % 的觸媒 (Cu/Zeolite 3) 對 NO 去除率高達 50 %；且 Cu 含量越多的觸媒對 NO 的去除率越高，與 Sullivan 與 Cunningham[5]的實驗結果相似。其原因應在於觸媒上的 Cu 能與 NO 形成 $\text{Cu}^+\text{-NO}$ 之鍵結[27]，而觸媒含有越多 Cu，即可對越多 NO 分子形成鍵結，一方面降低能階，另一方面增加 NO 的化學吸附量，使 NO 的去除率上升。

在 Sullivan 與 Cunningham [5] 的研究中，改質觸媒的 Cu 含量分別為 1.8 %、2.1 %與 2.4 %，均高於本研究之觸媒；他們將改質後的觸媒再投入新的 Cu^{2+} 水溶液，重複離子交換程序，藉以增加 Cu 之含量。其中，Cu 含量分別為 2.1 %與 2.4 %的觸媒可令 NO 去除率達 80 %。因此若能提升研究使用觸媒中之 Cu 含量，則 NO 去除率亦有可能更高；然而由表 4.1 之結果看來，原始 Zeolite 中的 Na 含量僅有 0.764 %，即使被完全交換，所獲得的 Cu 含量仍然有限，因此若要更進一步提升 NO 處理效率，則原始之沸石必須帶有更多的陽離子 (如 $\text{NH}_4/\text{ZSM-5}$ 或 $\text{NH}_4/\text{Y-Zeolite}$)，建議未來可選用此類物質進行離子交換，或是改用其他製備方式增加觸媒中 Cu 之負載量。

在 Cu 含量不同對丙酮去除率之影響方面，由圖 4.4 的結果看來，含 Cu 的 Cu/Zeolite 2 效能明顯優於不含 Cu 的 Zeolite。而在圖 4.8 的結果當中，溫度達 350°C 以上後，三種觸媒都能使丙酮去除率達到 95 % 以上，觸媒中 Cu 含量多寡的影響並不明顯，其原因可能在於丙酮的焚化極為迅速，Cu 的含量並非限制因子。

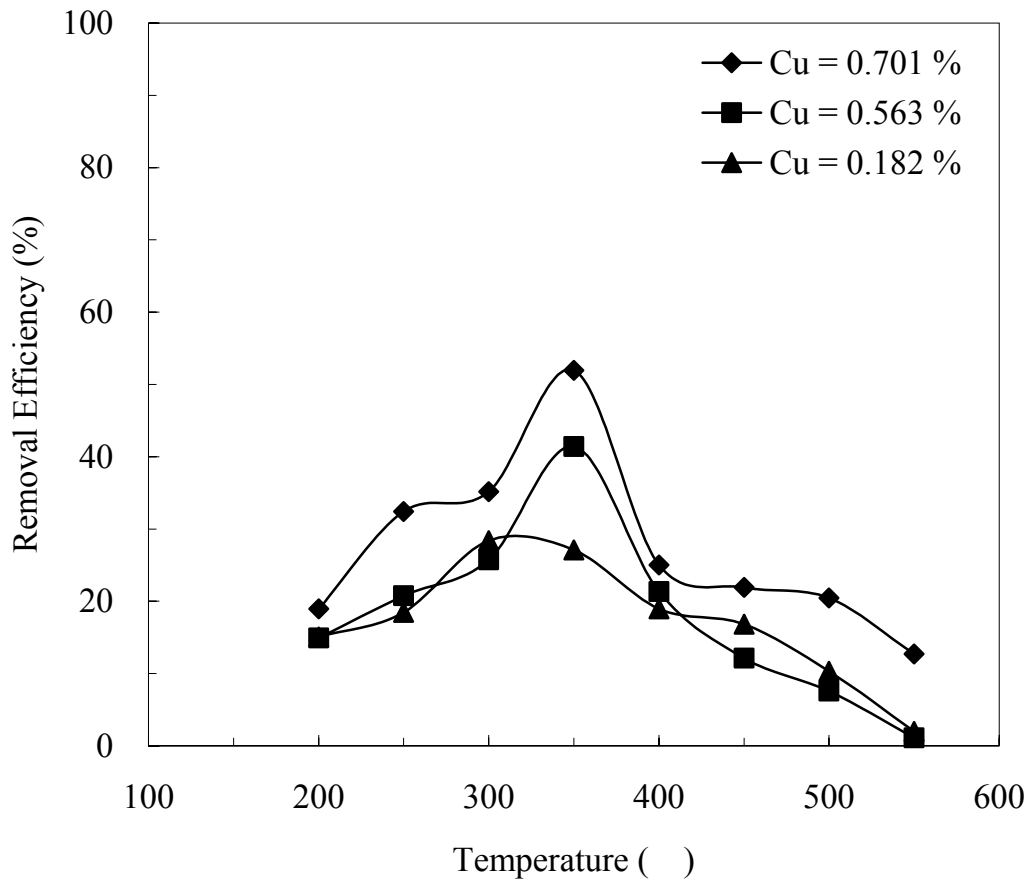


圖 4.7 觸媒中 Cu 的含量對 NO 去除率的影響

(丙酮濃度為 5000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，空間速度為 10000 h⁻¹)

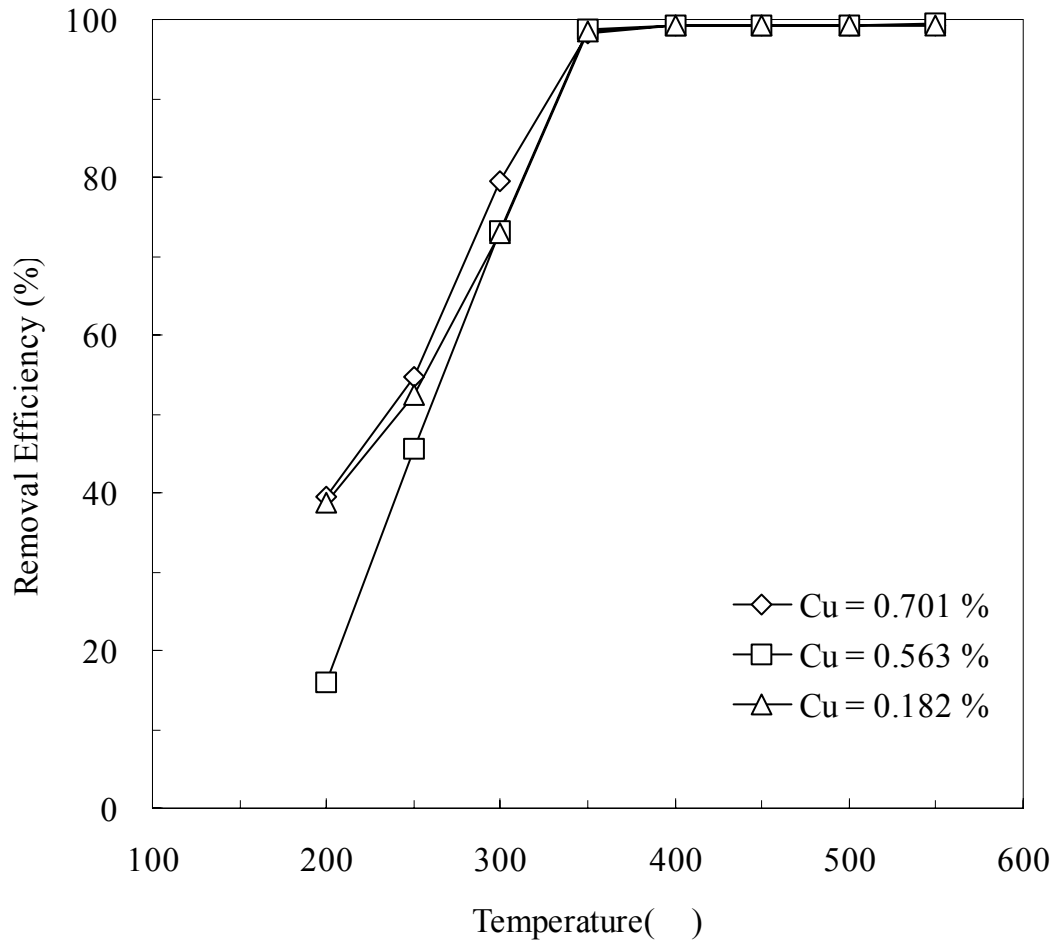


圖 4.8 觸媒中 Cu 的含量對丙酮去除率的影響

(丙酮濃度為 5000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，空間速度為 10000 h⁻¹)

4.3 以其他溶劑作為還原劑之測試

4.3.1 以甲苯作為還原劑之測試

除了丙酮以外，甲苯與 IPA 也被用來測試對於 NO 及本身的去除效率。

圖 4.9 為不同空間速度對 NO 及甲苯去除率的影響。對甲苯而言，當空間速度為 10000 h^{-1} 時，甲苯之去除率在 450°C 即可達到 95% 以上；而當空間速度為 30000 h^{-1} 時，甲苯之去除率在 500°C 才達到 95% 以上。也就是說，在空間速度較大的測試條件下，需要較高的溫度方能使該 VOC 的去除率達到相同的標準。對 NO 而言，不同空間速度對其去除率造成的影響並不明顯，可能是空間速度必須更小方可使其有更足夠之反應時間。

圖 4.10 為溫度變化對 NO 及甲苯去除率的影響。甲苯的去除率顯然隨溫度上升而增加，並且在 400°C 達 95% 以上；然而 NO 在溫度為 400°C 時的最佳去除率亦僅有約 15%。

以甲苯作為還原劑，NO 的最佳去除率略為遜色，可能原因為：
(1) 甲苯分子結構較大且複雜，較不利於孔隙內擴散。(2) 當甲苯與丙酮濃度皆為 1000 ppm 時，在 NO 有最佳去除率的溫度下，甲苯的去除率略低於丙酮，也就是說該溫度下甲苯被利用的比率較低。然而當甲苯濃度為 5000 ppm 時，NO 之去除率反不如甲苯濃度為 1000 ppm 之結果，故本研究持續針對甲苯濃度變化對 NO 及甲苯去除率之影響作進一步探討，以求得甲苯最適濃度。

圖 4.11 為甲苯濃度變化對 NO 及甲苯去除率之影響。與圖 4.6 的趨勢相似的是，NO 去除率在甲苯的濃度為 3000 ppm 時最佳，較高或較低之甲苯濃度時對 NO 處理效率均較差；而甲苯之去除率則隨著本身濃度增加而上升，且甲苯去除率從濃度為 2000 ppm 開始即

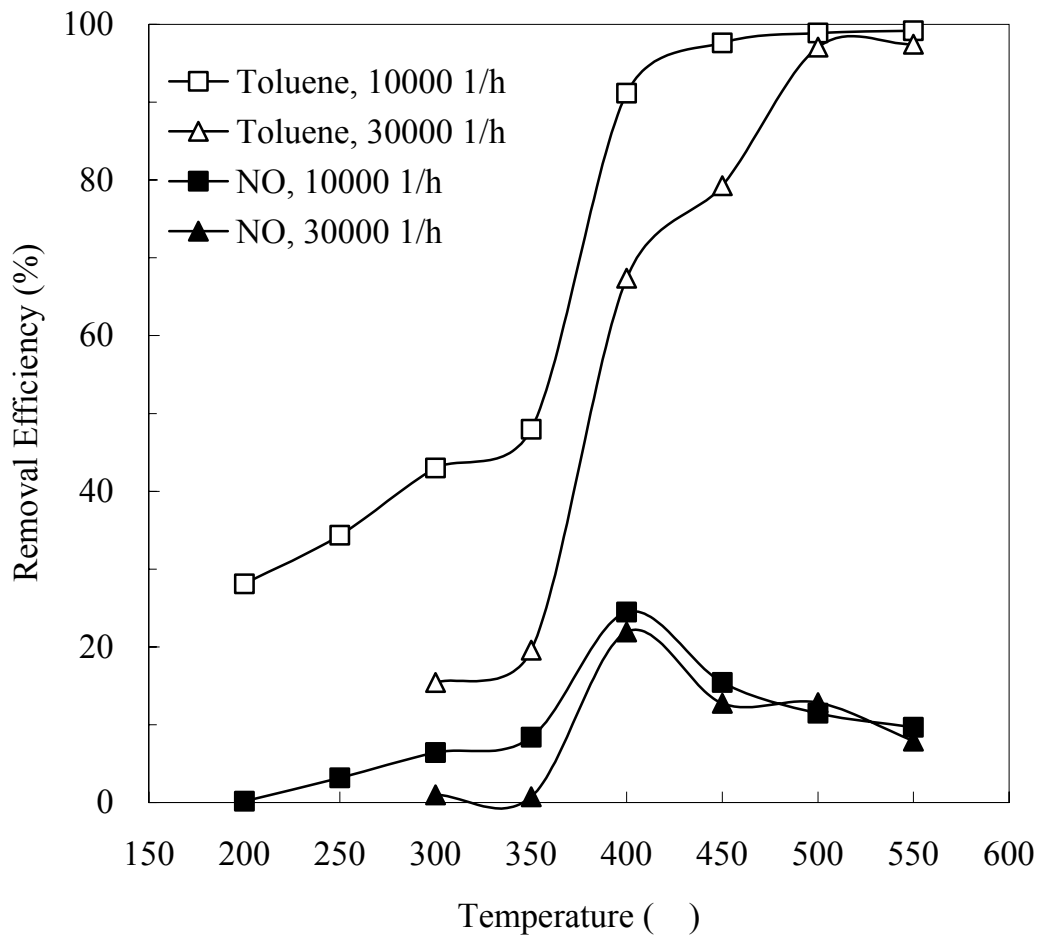


圖 4.9 不同空間速度對 NO 及甲苯去除率的影響

(甲苯濃度為 1000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2)

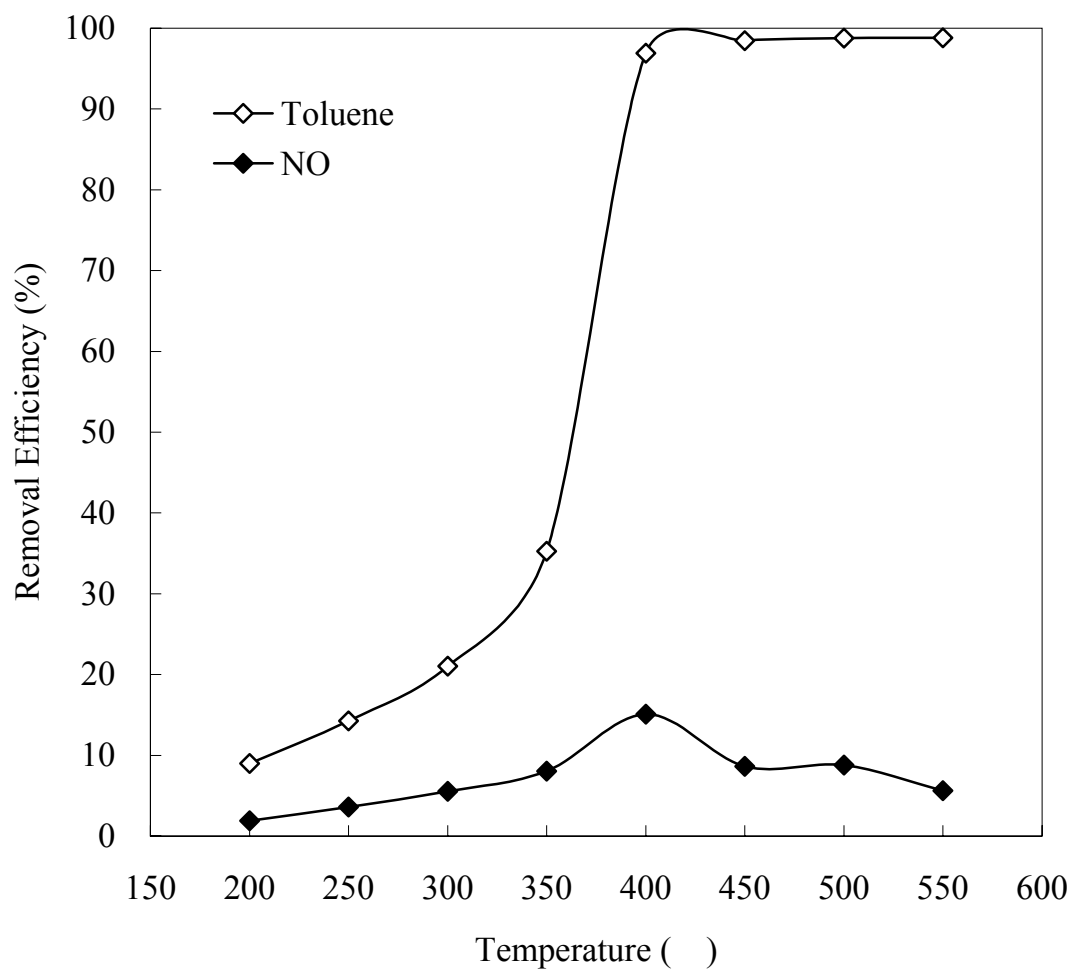


圖 4.10 溫度變化對 NO 及甲苯去除率的影響

(甲苯濃度為 5000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

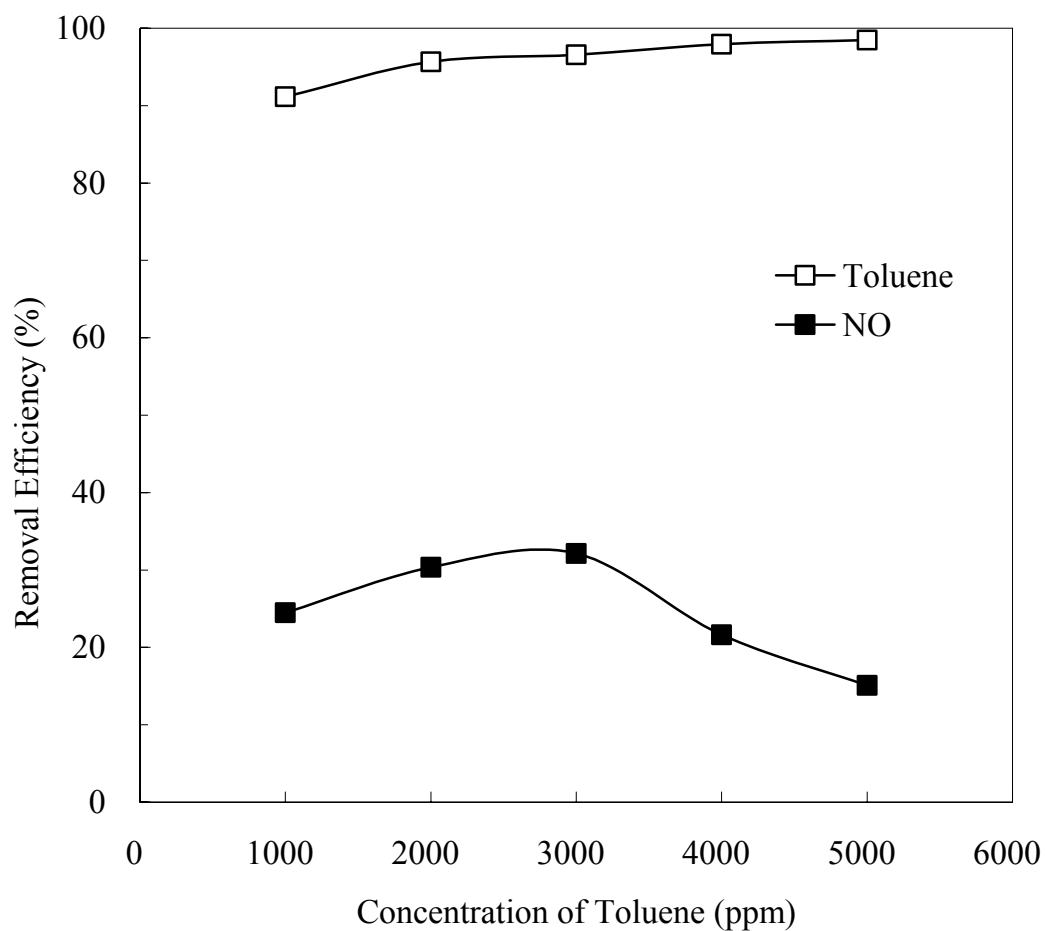


圖 4.11 甲苯濃度變化對 NO 及甲苯去除率的影響

(溫度為 400°C，NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

超過 95 %。從圖 4.6 與圖 4.11 看來，VOCs 一方面促使 NO 還原，另一方面卻也與 NO 競爭吸附，因此每種 VOC 應有一特定濃度，可使 NO 去除率最佳。

4.3.2 以 IPA 作為還原劑之測試

IPA 與丙酮都是半導體業常用的溶劑，兩者在分子量與化學結構上十分相近，因此使用 IPA 作測試時，其濃度之基本條件選擇與丙酮相同的 5000 ppm。圖 4.12 即為溫度變化對 NO 及 IPA 去除效率的影響。當溫度為 400°C 時，NO 的最佳去除率為 29 %，而 IPA 本身的去除率在溫度為 450°C 時達到 95 % 以上。將此數據與圖 4.5 的結果相比，在丙酮與 IPA 兩種 VOC 的濃度皆為 5000 ppm，觸媒皆為 Cu/Zeolite 2 時，可發現 IPA 對 NO 之去除效率不如丙酮，可能原因為 (1) IPA 之最佳濃度並不是 5000 ppm。(2) 在化學性質上，IPA 對 NO 的還原能力不如丙酮。

Xu and Raftery [58] 發現，IPA 吸附於觸媒表面時，其吸附型態分為異丙醇氧吸附與氫鍵吸附。前者反應十分快速，而後者會先形成丙酮。雖然 4.2 節之研究結果發現以丙酮作為還原劑時，NO 之去除率約為 40 %。然而 IPA 會與丙酮進行醇醛縮合反應 (aldol condensation) 形成異亞丙基丙酮 (mesty oxide)；此物質的反應速率緩慢，可能導致 NO 去除率不佳。

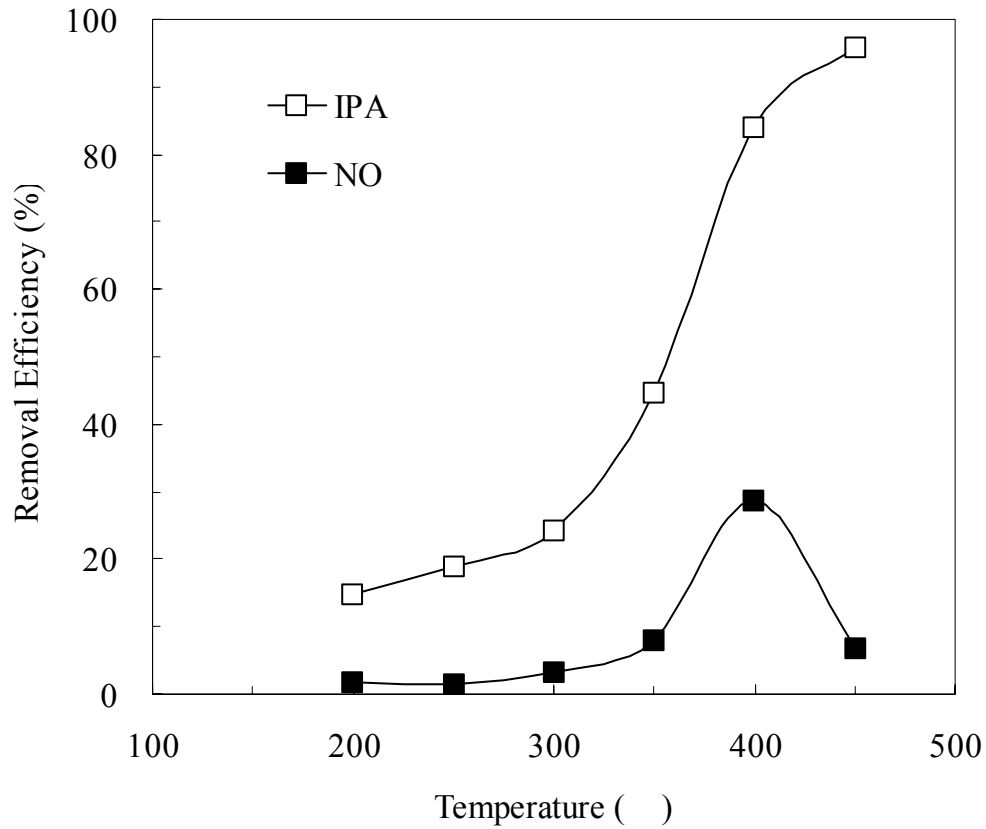


圖 4.12 溫度變化對 NO 及 IPA 去除率的影響

(IPA 濃度為 5000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，
空間速度為 10000 h⁻¹)

4.4 以丙酮、甲苯及 IPA 為還原劑之綜合評比

4.4.1 三種還原劑之性質與用途比較

表 4.3 為丙酮、甲苯以及 IPA 的基本物理特性，丙酮與 IPA 在分子式、分子量與比重方面的性質相近，但液態的 IPA 具有分子間氫鍵，因此其沸點高於丙酮，常溫下之蒸氣壓亦較低。甲苯的分子量高於丙酮與 IPA 甚多，分子間凡得瓦爾力的作用最強，因此在三者當中，甲苯的比重最大、沸點最高、蒸氣壓最低。在化學結構上，丙酮、甲苯與 IPA 皆帶有 $-CH_3$ 基團，可與 NO 作電子配對，進而產生反應。

丙酮與 IPA 為半導體及光電業常用之溶劑，主要應用於蝕刻、顯影製程及機板清洗等方面。甲苯雖然亦為半導體業使用溶劑之一，但為數甚少。從傳統產業來看，甲苯使用於多元醇酸、美臘明、酚甲醛、尿素與甲醛等各類樹脂之溶劑，或是洋乾漆、油漆、瓷漆、凡立水、黏著劑等之溶劑、稀釋劑及稀薄劑 [44]。

4.4.2 丙酮與甲苯在 HC-SCR 測試之比較

圖 4.13 (a) 與 4.13 (b) 分別為以丙酮與甲苯為還原劑時之 NO 及自身去除之比較。在兩者的濃度皆為 5000 ppm 時，丙酮相較於甲苯的優勢包括：

- (1) 以丙酮為還原劑時，NO 的最佳去除效率出現在 350°C ，低於以甲苯處理 NO 所需溫度 (400°C)。
- (2) 以丙酮為還原劑時，NO 的最佳去除效率達 45 %；以甲苯為還原劑時，NO 的最佳去除效率僅 21 %。
- (3) VOC 去除率達 95 % 的溫度在時丙酮為 343°C ，而甲苯則為 398°C 。

表 4.3 丙酮、甲苯與 IPA 的基本特性

	丙酮	甲苯	IPA
分子式	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ C ₆ H ₅	CH ₃ CH(OH)CH ₃
分子量	58.08	92.14	60.09
比重 (水=1)	0.791	0.860	0.785
常壓下之沸點	56.2°C	110.6°C	82.3°C
常溫下之蒸氣壓	180 mmHg	22 mmHg	33 mmHg
作為溶劑 之主要應用	半導體業、 光電業之溶劑	石化業油漆、 黏著劑之溶劑	半導體業、 光電業之溶劑

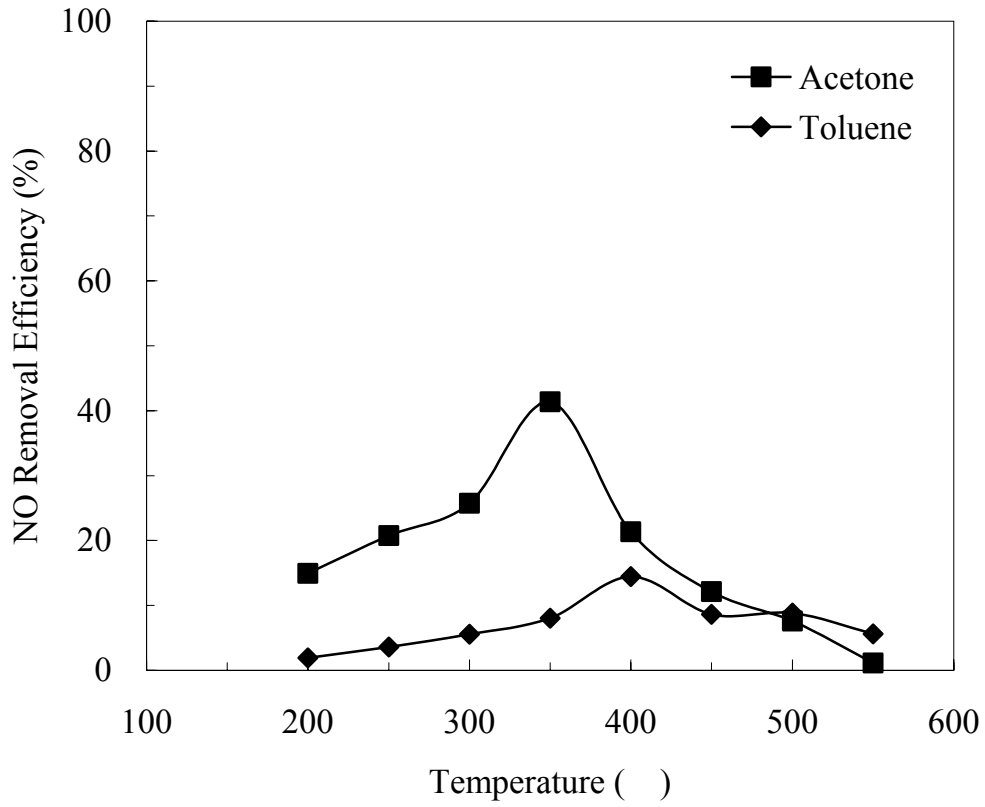


圖 4.13 (a) 丙酮與甲苯在 NO 去除率方面之比較

(丙酮與甲苯濃度皆為 5000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h^{-1})

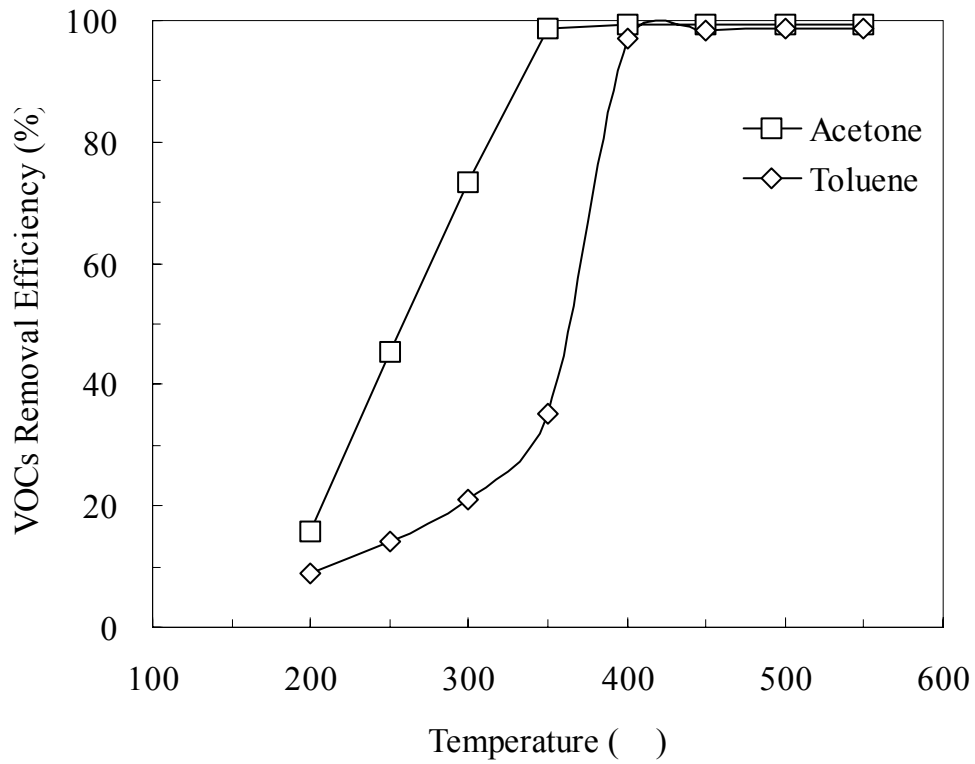


圖 4.13 (b) 丙酮與甲苯本身去除率方面之比較

(丙酮與甲苯濃度皆為 5000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

針對以上的現象，可能是丙酮比甲苯容易被分解出 CH_3 基團。甲苯因分子結構中帶有苯環，而 CH_3 與苯環間的共振導致其鍵結必須在較高溫被打斷。而在 4.3.1 節的討論中曾提及，甲苯的分子比丙酮大，結構亦較複雜，使得甲苯在孔洞內的擴散速率不如丙酮。

圖 4.14 (a) 與 4.14 (b) 分別為丙酮與甲苯於各自的最佳操作溫度下 (丙酮為 350°C ，甲苯為 400°C)，在 NO 及自身去除率方面之比較。 NO 之去除率在甲苯濃度為 3000 ppm 時達到 33 %，而在丙酮濃度為 5000 ppm 時達到 40 %，顯示丙酮對 NO 之去除效能略優於甲苯。甲苯的最佳濃度小於丙酮，可能原因在於甲苯的分子較大，在吸附至觸媒表面時以較小之濃度即可佔去同等之觸媒面積。另一方面，甲苯之結構比丙酮大且複雜，較不利於孔隙內擴散，故 NO 之最佳去除率不如丙酮。

在 VOCs 之去除方面，雖然在 1000~5000 ppm 的範圍內，丙酮的去除率略優於甲苯，但兩者的去除率皆有隨濃度增加而上升之趨勢，此現象可分為兩部分探討。在 NO 未達到最佳去除率的情況下，VOCs 的濃度越高，可使越多 NO 分子參與反應，有助於提升 NO 去除率。然而 4.2.4 節曾提及，當 VOCs 濃度太高時，其在吸附至觸媒時將可能與 NO 形成競爭吸附；且 VOCs 濃度越高，在此競爭當中越顯得強勢，導致 VOCs 去除率越高，而 NO 去除率越加低落。

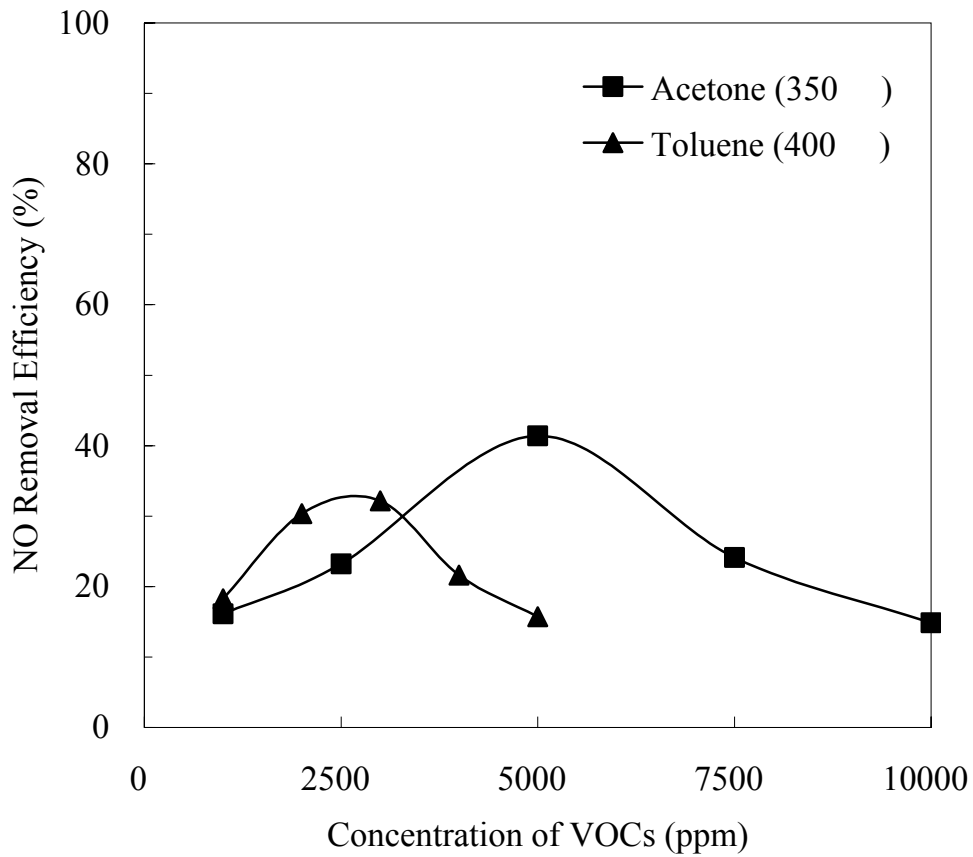


圖 4.14 (a) 丙酮與甲苯於最佳操作溫度下在去除 NO 方面之比較
(NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

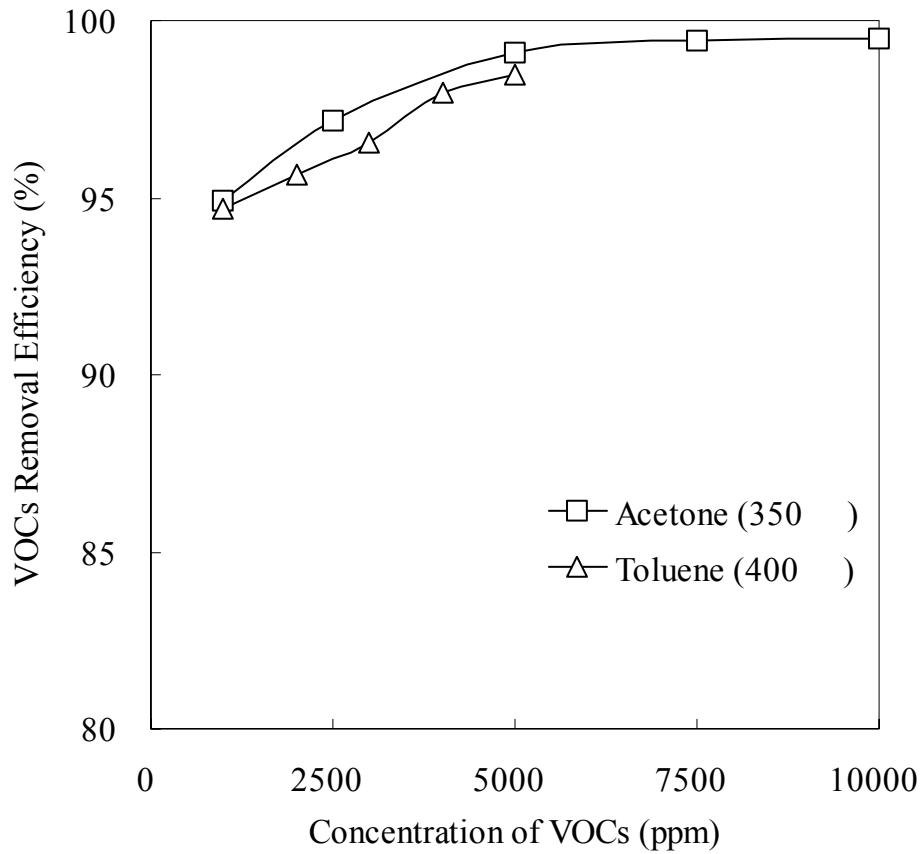


圖 4.14 (b) 丙酮與甲苯於最佳操作溫度下在自身去除方面之比較
(NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

4.4.3 丙酮與 IPA 在 HC-SCR 測試之比較

圖 4.15 與 4.16 為丙酮與 IPA 在 NO 及自身去除之比較。在兩者的濃度皆為 5000 ppm 時，相較於 IPA，丙酮之優勢為：

- (1) 在 350°C 之前丙酮對 NO 的去除率明顯優於 IPA。
- (2) 以丙酮為還原劑時，NO 的最佳去除效率出現在 350°C，低於以 IPA 處理 NO 所需溫度 (400°C)。
- (3) 以丙酮為還原劑時，NO 的最佳去除效率達 45 %；以 IPA 為還原劑時，NO 的最佳去除效率略低，為 29 %。
- (4) VOC 去除率達 95 % 的溫度：丙酮為 343°C，IPA 為 450°C。

丙酮與 IPA 在結構上的不同之處在於：丙酮在中間位置的 C 原子以雙鍵與一個 O 原子鍵結；而 IPA 在中間位置的 C 原子以單鍵與一個 OH 基團鍵結。表 4.4 為 VOCs 常見的化學鍵以及鍵能強度，從化學反應來推論，當丙酮與 NO 反應時，由於 C=O 的鍵結相當穩定 [59]，NO 以奪取兩側 C 上的電子為優先，利於反應進行。IPA 與 NO 反應時，OH 基團上的 O 原子吸引電子的傾向甚強，可能干擾 NO 與 CH₃ 基團之反應，因而使 IPA 對 NO 之去除率不如丙酮。

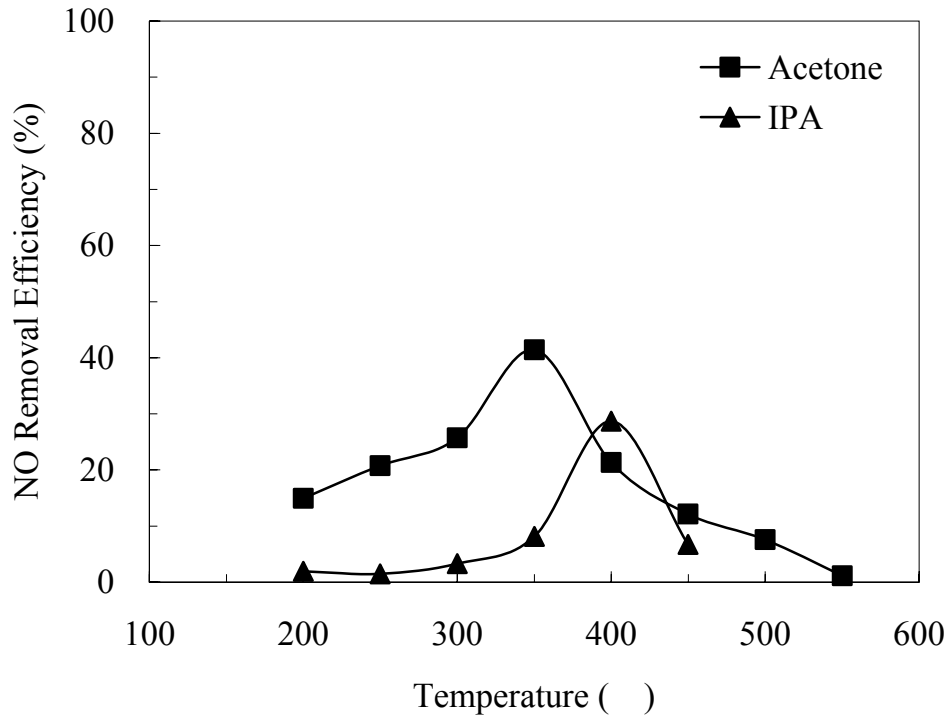


圖 4.15 以丙酮與 IPA 為還原劑之 NO 去除率比較

(丙酮與 IPA 濃度皆為 5000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zelite 2，空間速度為 10000 h^{-1})

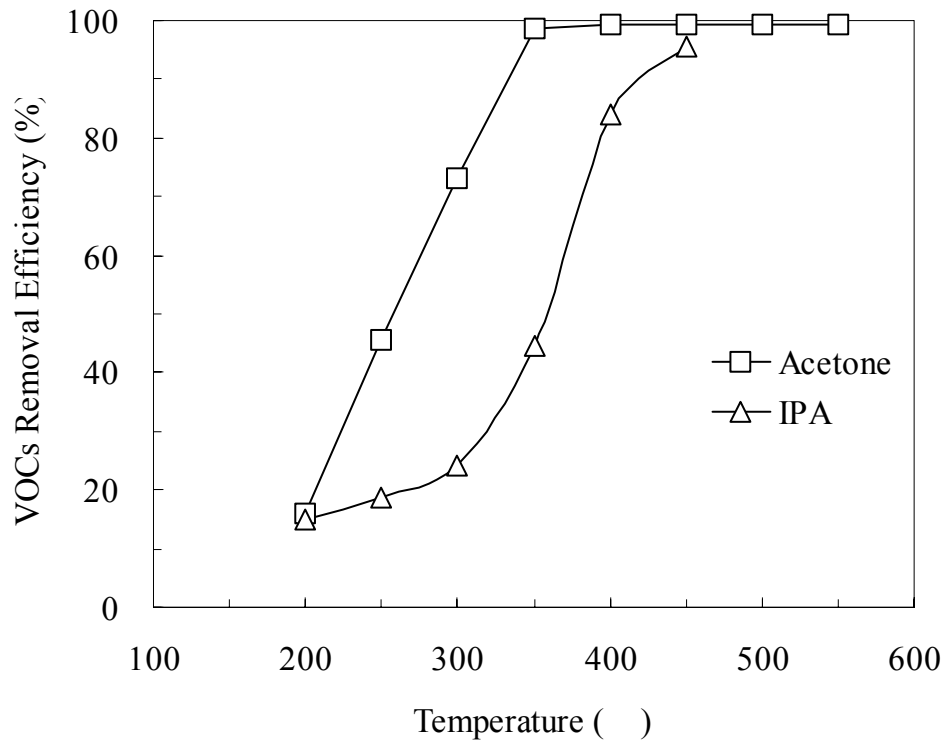
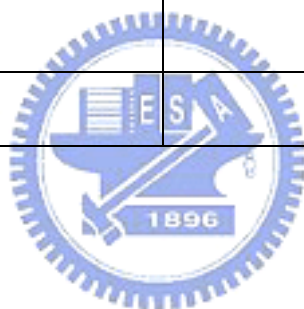


圖 4.16 丙酮與 IPA 本身去除率之比較

(丙酮與 IPA 濃度皆為 5000 ppm，NO 濃度為 500 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

表 4.4 VOCs 常見的化學鍵以及其鍵能強度 [59]

Bond	Bond Energy (kJ/mole)
H-H	436
C-C	348
C-H	413
C=C	682
O-H	463
C-O	351
C=O	732



4.5 NO 對有機溶劑之觸媒焚化影響

先前各項測試中以丙酮作為 NO 的還原劑，相對地 NO 即為丙酮的氧化劑，因此理論上 NO 的存在對去除丙酮應有正面幫助。在本研究進行當中亦曾有 Gaigneaux et al. (2005) [51] 新近發表了在氯苯焚化的情形下加入 NO 之研究結果，發現 NO 確實提高了氯苯的去除率，但前提是氣流必須要含有適量的氧氣 (20 %)。本研究使用高壓空氣作為主要氣體來源 (請參考表 3.5)，當 NO 參與反應時，氧氣濃度約為 18 %。

NO 分子內 N 原子有搶奪 VOC 中 C 原子之電子以破壞 C—C 鍵結的傾向，對 VOCs 而言，NO 屬於氧化劑。圖 4.17、4.18 與 4.19 分別為 NO 有否參與反應對丙酮、甲苯與 IPA 去除率之影響，圖中之誤差範圍代表各次實驗數據之最大值與最小值。此三圖的共通點是：NO 未參與反應時，VOCs 的去除效率比 NO 參與反應時高。在本系列實驗中，丙酮、甲苯與 IPA 的濃度皆為 5000 ppm，而 NO 濃度為 500 ppm，因此 VOCs 之去除主要在於與空氣中的氧氣反應。當 NO 參與反應時，氧氣濃度約為 18 %；而 NO 未參與反應時，氧氣濃度約為 20 %。雖然 NO 亦具有氧化 VOCs 之功效，但是 VOCs 在氧氣較充足的條件下，其去除率較佳。

在圖 4.17 當中，丙酮之去除率在前 5 分鐘有逐漸上升的趨勢，且在 NO 不參與反應時較佳。15 分鐘後，丙酮去除率趨於穩定，此後 NO 參與反應與否並無明顯的影響。圖 4.18 與 4.19 的趨勢較為相似，甲苯或 IPA 之去除率在 NO 濃度為 0 時，一直穩定維持在 95 % 以上；而在 NO 濃度為 500 ppm 時，VOCs 的去除率在一開始的瞬間並不高，其後逐漸上升，甲苯的去除率在 25 分鐘時達 95 %，而 IPA 去除率在 5 分鐘時達到 95 %。

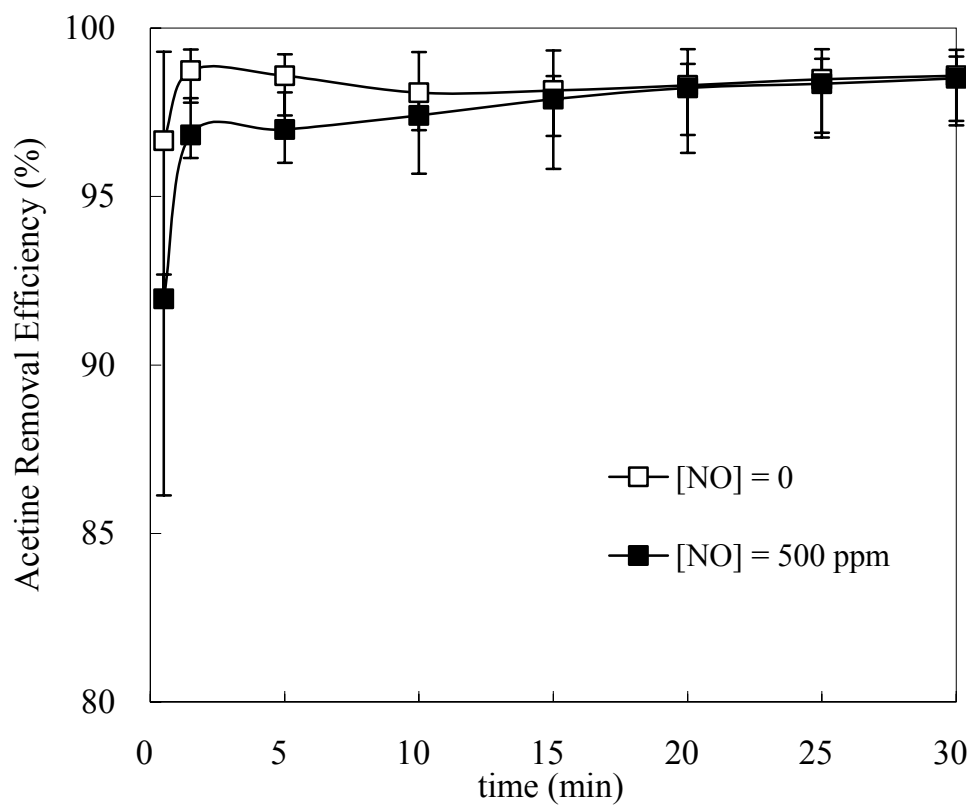


圖 4.17 有無 NO 參與反應對丙酮去除率之影響

(溫度為 350°C，丙酮濃度為 5000 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

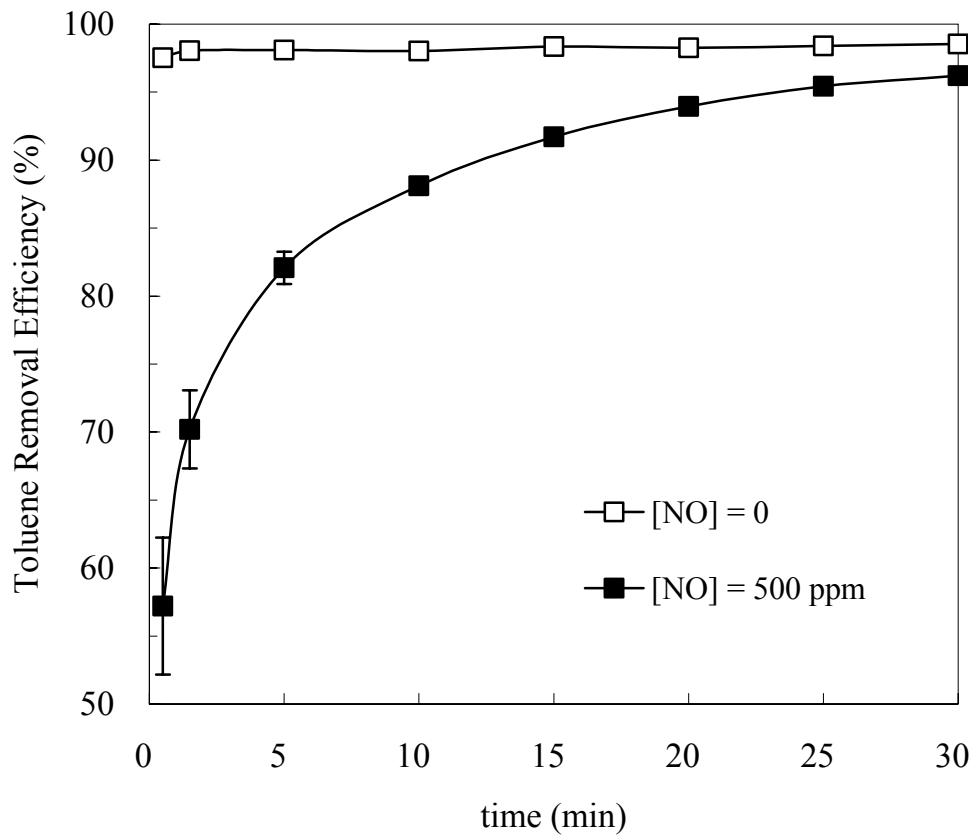


圖 4.18 有無 NO 參與反應對甲苯去除率之影響

(溫度為 400°C，甲苯濃度為 1000 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

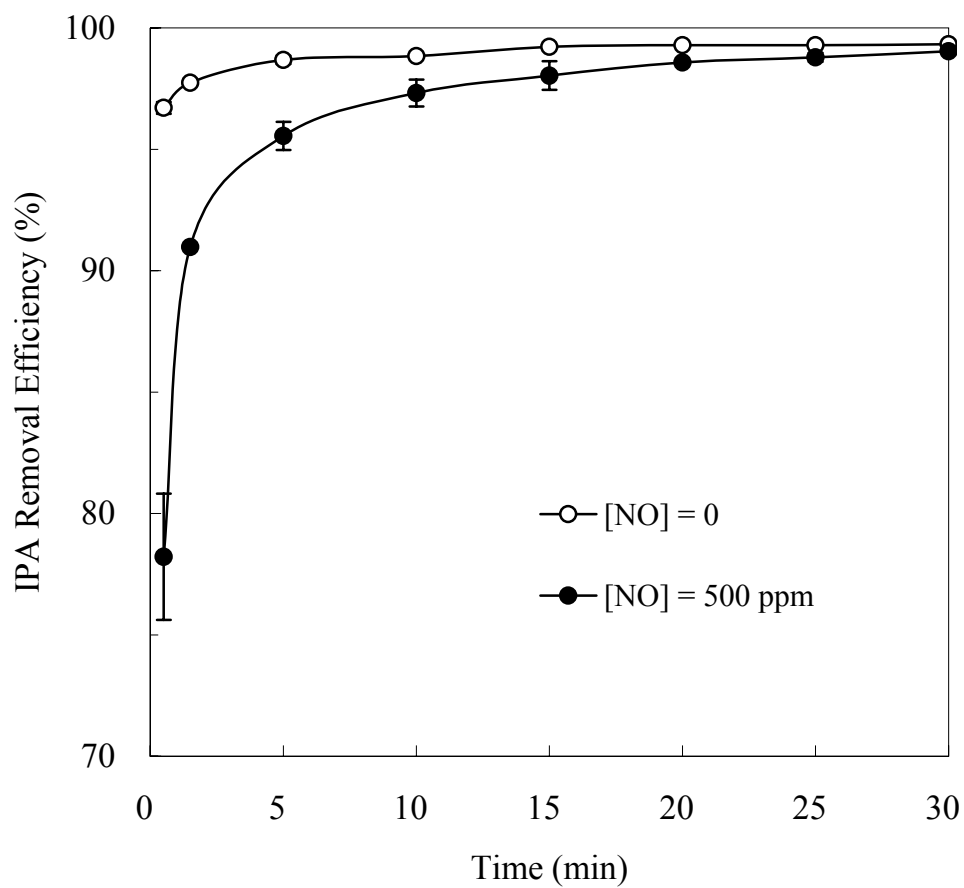


圖 4.19 有無 NO 參與反應對 IPA 去除率之影響

(溫度為 450°C，IPA 濃度為 5000 ppm，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

圖 4.20 為改變甲苯濃度以及 NO 有否參與反應對甲苯去除率之影響 (甲苯去除率之值為第 30 分鐘之數據)。在 NO 濃度為 500 ppm 的情況下，甲苯的去除率與濃度變化成正相關。在 NO 不參與反應的情況下，甲苯去除率在其濃度為 1000~2000 ppm 之範圍內接近持平，在濃度為 2000~3000 ppm 之間略為上升，而在 3000~5000 ppm 之間亦為持平 (約 99%)。甲苯的濃度為 1000、2000 與 3000 ppm 時，NO 不參與反應之情況對於甲苯的去除率優於有 NO 存在之情況，可能原因在於甲苯與 NO 會形成競爭吸附，若 NO 不存在時，甲苯能夠吸附於觸媒表面的量將增加，並藉由觸媒焚化程序去除。當甲苯濃度較高，例如在 4000 與 5000 ppm 時，NO 是否參與反應對去除甲苯之影響並無明顯差距，可能的原因在於當甲苯濃度太高時，觸媒焚化機制所能去除的甲苯數量趨近飽和，此時 NO 可扮演氧化劑的角色，幫助甲苯進一步氧化。



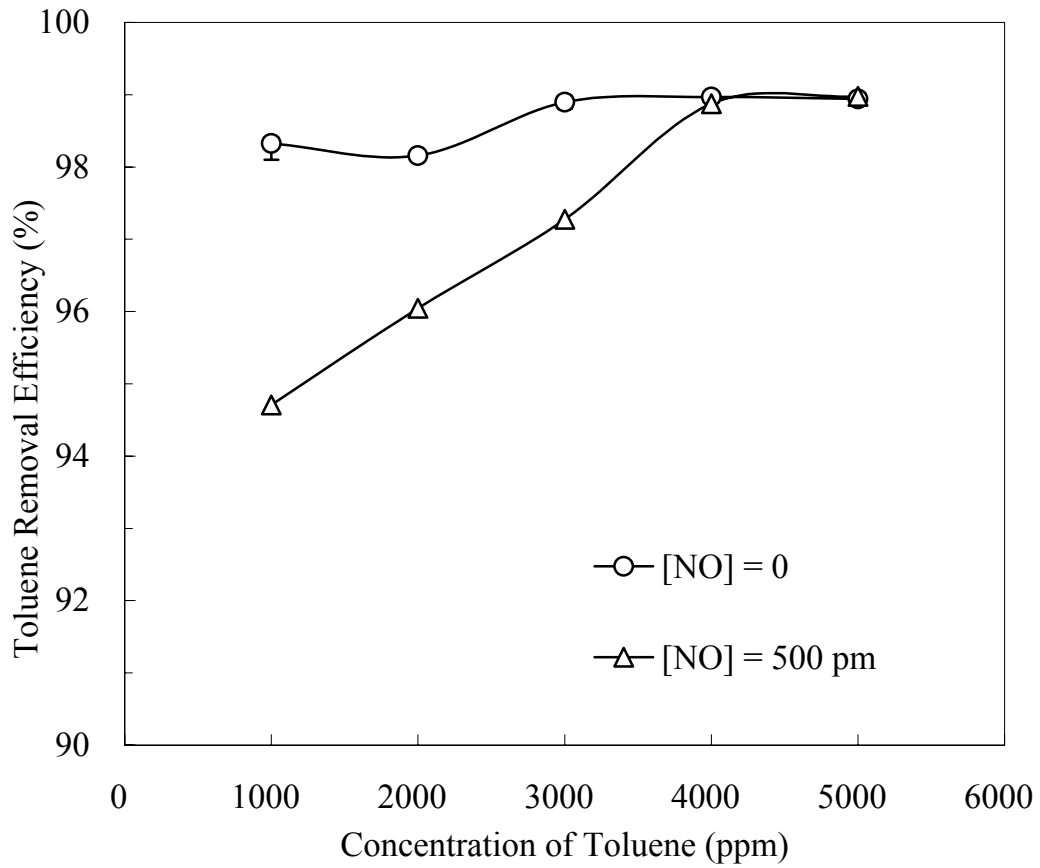


圖 4.20 不同甲苯濃度下 NO 參與反應與否對甲苯去除率之影響
(溫度為 400°C，觸媒為 Cu/Zeolite 2，空間速度為 10000 h⁻¹)

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. HC-SCR 反應中之還原劑通常為烷類、烯類等碳氫化合物，本研究發現丙酮、甲苯以及 IPA 等常見之 VOCs 亦具有去除 NO 之功效。
2. NO 之去除率主要與溫度、VOC 濃度以及觸媒之 Cu 含量有關。無論在溫度或 VOC 濃度上均存在一可達 NO 最佳處理效率之值；而 Cu 含量越高，NO 之去除率越佳。
3. 本研究中三種 VOCs 之去除率亦與溫度、還原劑濃度以及觸媒是否含有 Cu 有關。丙酮、甲苯與 IPA 達到 95 % 去除率之溫度要求為 IPA > 甲苯 > 丙酮。在 HC-SCR 測試中，丙酮之去除率與本身濃度成正相關。含有銅之觸媒，其去除丙酮的功效略優於原始之 Zeolite，但銅含量之多寡對丙酮處理效率之影響並不大。
4. 在富氧狀態 ($[O_2] = 18\%$) 下，NO 之存在對於本研究之三種 VOCs 之去除並無明顯之正面效益，但其去除率仍可達 95 % 以上。
5. NO 參與反應時，甲苯之去除率與本身濃度成正相關。但在甲苯濃度為 1000~3000 ppm 且系統中無 NO 存在時，甲苯去除率較 NO 參與反應時為佳。

5.2 建議

1. 本研究以離子交換法將 Cu 植入沸石中，並藉由 ICP-AES 分析觸媒內之金屬元素，發現 Cu 的交換對象應為沸石中的 Na。然而，原始 Zeolite 內之 Na 含量僅約 0.764 %，難以製備出 Cu 含量更高之觸媒。未來之研究可採用含有更多的陽離子之物質（如

NH₄/ZSM-5 或 NH₄/Y-Zeolite) 進行改質，冀能製備出 Cu 含量更高之觸媒。

2. Si/Al 比高之沸石型觸媒，其優點在於疏水性強，然而本研究並未針對水氣存在的狀態下作測試。未來之研究可探討水氣濃度對 NO 與 VOCs 去除率的影響。
3. 4.5 節當中曾介紹在 NO 濃度為 0 與 500 ppm 時，甲苯濃度變化對其自身去除率之影響。然而在 2.5 節亦提及 NO 之存在可能令 VOC 必須在較高之溫度方能達到 95 % 之去除率，因此建議未來可嘗試探討在 NO 參與反應或者不存在時，溫度變化對 VOCs 去除率之影響。



參考文獻

1. 行政院環境保護署 (2004), 「國家環境保護計畫修正專案工作計畫」。
2. F. I. Khan and A. Kr. Ghoshal (2000), "Removal of Volatile Organic Compounds from Polluted Air", *J. Loss. Prevent. Proc. Ind.*, vol. 13, 527-545.
3. Y. Lin and H. Bai (2002), "Evaluation of the Economic Instruments on Nitrogen Oxides Removals: An Example of the Implementation of the Selective Catalytic Reduction Process." *J. Chi. Ins. Env. Eng.*, vol. 12, 113-121.
4. A. J. Desai, V. I. Kovalchuk, E. A. Lombardo and J. L. d'Itri (1999), "CoZSM-5: Why This Catalyst Selectively Reduces NO_x with Methane", *J. Catal.*, vol. 184, 396-405.
5. J. A. Sullivan and J. Cunningham (1998), "Selective Catalytic Reduction of NO with C₂H₄ over Cu/ZSM-5: Influence of Oxygen Partial Pressure and Incorporated Rhodia", *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 15, 275-289.
6. E. E. Miró, G. Imoberdorf, J. Vassallo and J. O. Petunchi (1999), "SCR of NO_x with CH₃OH on H-mordenite: mechanism and reaction intermediates", *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 22, 305-318.
7. J. E. Sigsby Jr., S. Tejada and W. Ray (1987), "Volatile Organic Compound Emissions from 46 In-Use Passenger Cars", *Env. Sci. Tech.*, vol. 21, 466-475.
8. P. N. Cheremisinoff (1993), "Air Pollution Control and Design for Industry", Dekker, NY, USA.

9. F. P. Boer, L. L. Hegedus, T. R. Gouker and K. P. Zak (1990), "Controlling Power Plant NO_x Emissions", *CHEMTECH*, May, 312-319.
10. 賴正昕, 劉國棟, 黃自立 (1996), "選擇性觸媒還原法排煙脫硝系統控制實務", 工業污染防治, 第 57 期, 110-126.
11. S. Cho (1994), "Properly Apply Selective Catalytic Reduction for NO_x Removal", *Chem. Eng. Prog.*, Jan., 39-45.
12. H. Yahiro and M. Iwamoto (2001), "Copper Ion-exchanged Zeolite Catalysts in DeNO_x reaction", *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 222, 163-181.
13. M. Shelef and R. W. McCabe (2000), "Twenty-five Years after Introduction of Automotive Catalysis: What Next?", *Catal. Today*, vol. 62, 35-50.
14. N. W. Cant and I. Liu (2000), "The mechanism of the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons on zeolite catalysis", *Catal. Today*, vol. 63, 133-146.
15. H. Bosch and F. Janssen (1988), "De NO_x Catalyst Review", *Catal. Today*, vol. 2, 369-532.
16. J. R. Kiovsky, P. B. Koradia and C. T. Lin (1980), "Evaluation of a New Zeolitic Catalyst for NO_x Reduction with NH₃", *Eng. Chem. Pro. Res. Dev.*, vol. 19, 218-225.
17. H.S. Gandhi, G.W. Graham, and R.W. McCabe (2003), "Automotive Exhaust Catalysis", *J. Catal.*, vol. 216, 433-442.
18. J. Corella, J. M. Toledo and A. M. Padilla (2000), "On the Selection of the Catalyst among the Commercial Platinum-based Ones for Total Oxidation of Some Chlorinated Hydrocarbons", *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 27, 243-256.

19. P. Wauthoz, M. Ruwet, T. Machej and P. Grange (1991), "Influence of Preparation Method on the $V_2O_5/ TiO_2/ SiO_2$ Catalysts in Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia", *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 69, 149-167.
20. 李允賢 (1992), 「 $V_2O_5/ TiO_2/ SiO_2$ 觸媒作為氮氧化物排放之控制」, 國立台灣科技大學工程技術研究所碩士論文.
21. J. M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, M. J. Illán-Gómez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn and C. Salinas-Martínez de Lecea (2000), "Effect of the Support in De- NO_x HC-SCR over Transition Metal Catalysts", *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 70, 199-206.
22. A. Shichi, A. Satsuma and T. Hattori (2001), "Influence of Geometry-limited Diffusion on the Selective Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbons over Cu-exchanged Zeolite", *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 30, 1-2.
23. J. Pérez-Ramírez, J. M. García-Cortés, M. J. Illán-Gómez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn and C. Salinas-Martínez de Lecea (2000), "Reduction of NO by Propene over, Pt, Pd and Rh-based ZSM-5 under Lean-burn Conditions", *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 69, 385-392.
24. H. Chen, X. Wang and W. Sachtler (2000), "Reduction of NO_x over Various Fe/zeolite Catalysts", *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 194, 159-168.
25. H. Ohtsuka and T. Tabata (2000), "Influence of Si/Al Ratio on the Activity and Durability of Pd-ZSM-5 Catalysts for Nitrogen Oxide Reduction by Methane", *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 26, 275-284.

- 26.M. Kim and I. Nam (2001), “Water Tolerance of De NO_x SCR Catalysts Using Hydrocarbons: Findings, Improvements and Challenges”, *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 18, 725-740.
- 27.M. Davidová, D. Nachtigallová and P. Nachtigall (2004), “Nature of the Cu⁺-NO Bond in the Gas Phase and at Different Types of Cu⁺ Sites in Zeolite Catalysts”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, 13674-13682.
- 28.H. Ohtsuka and T. Tabata (2001), “Roles of Palladium and Platinum in the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Methane on Palladium-platinum-loaded Sulfated Zirconia”, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 29, 177-183.
- 29.K. A. Headon and D. Zhang (1997), “Performance of Zeolite-Supported Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide and Oxidation of Methane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, 4595-4599.
- 30.X. Chen, S. Shen, H. Chen and S. Kawi (2004), ” SCR of Lean NO_x with C₃H₈ over Co/MFI Catalysts: Dependence on Synthesis Condition of MFI and Co Location”, *J. Catal.*, vol. 221, 137-147.
- 31.J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma and T. Hattori (2004), “Ag cluster as active species for SCR of NO by propane in the presence of hydrogen over Ag-MFI”, *J. Catal.*, vol. 222, 368-376.
- 32.J. Pasel, V. Speer, C. Albrecht, F. Richter, H. Papp (2000), “Metal Doped Sulfated ZrO₂ as Catalyst for the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with Propane”, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 25, 105-113.
- 33.J. Jeon, H. Kim and S. Woo (2003), “Mechanistic study on the SCR of NO by C₃H₆ over Pt/V/MCM-41”, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 44, 301-310.

- 34.A. A. Nikolopoulos, E.S. Stergioula, E.A. Efthimiadis and I.A. Vasalos (1999), "Selective Catalytic Reduction of NO by Propene in Excess Oxygen on Pt- and Rh-supported Alumina Catalysts", *Catal. Today*, vol. 54, 439-450.
- 35.P. Denton, A. Giroir-Fendler, Y. Schuurma, H. Praliaud, C. Mirodatos, M. Primet (2001), "A Redox Pathway for Selective NO_x Reduction: Stationary and Transient Experiments Performed on a Supported Pt Catalyst", *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 220, 141-152.
- 36.R. Burch and D. Ottery (1996), "Selective Catalytic Reduction of NO_x by Hydrocarbons on Pt/Al₂O₃ Catalysts at Low Temperatures without the Formation of NO", *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 9, 19-24.
- 37.H. S. Fogler (1999), "Elements of Chemical Reaction Engineering", 3rd ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, USA.
- 38.S. G. Pouloupoulos, D. P. Samaras and C. J. Philippopoulos (2001), "Regulated and Speciated Hydrocarbon Emissions from a Catalyst Equipped Internal Combustion Engine", *Atmos. Environ.*, vol. 35, 4443-4450.
- 39.J. Tsai, Y. Hsu, H. Weng, W. Lin and F. Jeng (2000), "Air Pollutant Emission Factors from New and In-use Motorcycles", *Atmos. Environ.*, vol. 34, 4747-4754.
- 40.N. V. Heeb, A. Forss, C. Bach, S. Reimann, A. Herzog and W. Jäkle (2000), "A Comparison of Benzene, Toluene and C₂-benzenes Mixing Ratios in Automotive Exhaust and in the Suburban Atmosphere during the Introduction of Catalytic Converter Technology to the Swiss Car Fleet", *Atmos. Environ.*, vol. 34, 3103-3116.

41. 行政院環境保護署 (2003), 「交通工具空氣污染物排放標準」。
42. 行政院環境保護署 (2002), 「特定行業揮發性有機物污染檢測及污染物特性分析計畫」, EPA-91-FA12-03-A220。
43. 張書豪, 張木彬 (1999), 「科學園區空氣污染排放特性之探討」, 國立中央大學環境工程學刊, 第六期, 215-228。
44. 蘇茂豐 (2003), 「國內半導體製造業及光電業之產業現況、製程廢氣污染來源與排放特性」。經濟部環境技術 e 報第 3 期。
45. J. Chae, R. Pyagai, V. Demidiouk, S. Moon, D. Lee and I. Choi (2004), “Influence of Cobalt Precursors on the Catalytic Activity of the Cobalt Oxide/ Al_2O_3 Catalysts”, *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 83, 369-375.
46. S. Ihm, Y. Jun, D. Kim and K. Jeong (2004), “Low-Temperature Deactivation and Oxidation State of Pd/ γ - Al_2O_3 Catalysts for Total Oxidation of *n*-hexane”, *Catal. Today*, vol. 93-95, 149-154.
47. A. Gil, L.M. Gandía and S. A. Korili (2004), “Effect of the Temperature of Calcination on the Catalytic Performance of Manganese- and Samarium-manganese-based Oxides in the Complete Oxidation of Acetone”, *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 274, 229-235.
48. L. M. Gandía, M. A. Vicente and A. Gil (2002), “Complete Oxidation of Acetone over Manganese Oxide Catalysts Supported on Alumina- and Zirconia-pillared Clays”, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 38, 295-307.
49. M. A. Alvarez-Merino, M. F. Ribeiro, J. M. Silva, F. Carrasco-MarRín and F. J. Maldonado-Hödar (2004), “Activated Carbon and Tungsten Oxide Supported on Activated Carbon Catalysts for

- Toluene Catalytic Combustion”, *Env. Sci. Tech.*, vol. 38, 4664-4670.
- 50.S. Baek, J. Kim and S. Ihm (2004), “Design of Dual Functional Adsorbent/catalyst System for the Control of VOC’s by Using Metal-loaded Hydrophobic Y-zeolites”, *Catal. Today*, vol. 93-95, 575-581.
- 51.F. Bertinchamps, M. Treinen, N. Blangenois, E. Mariage and E. M. Gaigneaux (2005), “Positive Effect of NO_x on the Performances of VO_x/TiO₂-based Catalysts in the Total Oxidation Abatement of Chlorobenzene”, *J. Catal.*, vol. 230, 493-498.
- 52.D. K. Captain, K. L. Roberts and M. D. Amiridis (1998), “The Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Propylene over Pt/SiO₂”, *Catal. Today*, vol. 42, 93-100.
- 53.Y. Chin, W. E. Alvarez and D. E. Resasco (2000), “Comparison between Methane and Propylene as Reducing Agents in the SCR of NO over Pd Supported on Tungstated Zirconia”, *Catal. Today*, vol. 62, 291-302.
- 54.林家欣 (2003), 「鈮鈦觸媒孔隙擴散限制及表面酸性之研究」, 國立交通大學環境工程研究所博士論文。
- 55.C. Lin and H. Bai (2003), “Surface Acidity over Vanadia/titania Catalyst in the Selective Catalytic Reduction for NO Removal—in Situ DRIFTS Study”, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 42, 279-287.
- 56.C. Lin and H. Bai (2004), “Adsorption Behavior of Moisture over a Vanadia/Titania Catalyst: A Study for the Selective Catalytic Reduction Process”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, 5983-5988.
- 57.王明光、王敏昭 (2003), 「實用儀器分析」, 初版, 合記圖書, 台北, 台灣。

- 58.W. Xu and D. Raftery (2001), “Photocatalytic Oxidation of 2-propanol on TiO₂ powder and TiO₂ Monolayer Catalysts Studied by Solid-state NMR”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, 4343-4349.
- 59.K. J. Laidler and J. H. Meiser (1999), “Physical Chemistry”, 3rd ed., Houghton Mifflin Co., Boston, USA.

