

利用氧化錳觸媒去除氣流中臭氧、一氧化碳與異丙醇 之研究

研究生：劉昱翬

指導教授：白曠綾

張宗良

國立交通大學環境工程研究所

摘要

不同的鍛燒溫度可以製備出不同氧化態的氧化錳，但由於其製備方式的差異，而具有不同的氧化態晶型或比表面積。本研究利用兩種不同程序製造之錳觸媒，分別為氣膠法製備的錳觸媒(Mn_a)，直接鍛燒的錳觸媒(Mn₆₀₀及 Mn₁₀₀₀)，以及商用的二氧化錳(Mn_c)，比較其對臭氧分解的能力，CO 及異丙醇在觸媒上進行熱觸媒焚化(TCO)，以及結合臭氧及錳觸媒進行去除 CO 及異丙醇(OZCO)的比較。

研究結果發現 Mn_a 比表面積為 37m²/g 遠大於 Mn₆₀₀ 之 4.1m²/g、Mn_c 之 3.6m²/g 以及 Mn₁₀₀₀ 之 0.48m²/g。在 TCO 的測試中，四種觸媒對於 CO 的氧化能力依序為 Mn_a> Mn₆₀₀> Mn₁₀₀₀>Mn_c，其中 Mn_a 為其他三種觸媒的 2 至 6 倍，而對於異丙醇的氧化能力依序為 Mn_a> Mn₆₀₀> Mn₁₀₀₀，而 Mn_a 為其他二者的 10 至 14 倍。在 OZCO 的測試亦發現是以 Mn_a 對臭氧分解的能力最佳，高出其他三種觸媒 6 倍。此結果亦使得 CO 與異丙醇可利用在分解臭氧後產生之高活性自由基，於 130°C 下可將原本 CO 熱氧化去除率 9.4% 提升至 56%，異丙醇熱氧化去除率亦可從 41% 提升至 99%，此外，其他三種觸媒也同樣可藉著 OZCO 的方法提高 CO 及異丙醇的去除效率。

關鍵字：錳觸媒、臭氧、一氧化碳、異丙醇

Comparison of Different Manganese Catalysts to Remove Ozone, CO and IPA in Air Streams

Student: Yu Hei Liu

Advisors: Dr. Hsunling Bai

Dr. Chung-Liang Chang

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Manganese oxide catalysts with different oxidation status can be produced by changing their calcination temperatures. And different production methods can lead to different values of catalyst surface area. In this research, the catalytic ability of four types of manganese catalyst is compared. The catalysts being compared include those produced by aerosol method (Mn_a) and direct calcinations (Mn_{600} and Mn_{1000}), as well as the commercial catalyst (Mn_c). The ozone decomposition rate, the thermal catalytic oxidation (TCO) of CO and isopropyl alcohol, and the combining method of ozone and manganese catalyst (OZCO) to remove CO and isopropyl alcohol by the four types of manganese catalysts are compared.

It is found that the surface area of Mn_a is $37\text{m}^2/\text{g}$. It is much larger than those of Mn_{600} ($4.1\text{m}^2/\text{g}$), Mn_c ($3.6\text{m}^2/\text{g}$), and Mn_{1000} ($0.48\text{m}^2/\text{g}$). In the TCO test, the ability of CO oxidation is $Mn_a > Mn_{600} > Mn_{1000} > Mn_c$ and the ability of IPA oxidation is $Mn_a > Mn_{600} > Mn_{1000}$. In the OZCO test, it is found that the ability of ozone decomposition of Mn_a is also the best. When the catalyst oxidation temperature is 130°C , the removal efficiency of CO can be raised to 56%, and the removal efficiency of isopropyl alcohol can be raised to 97% by the OZCO test. Besides, the removal efficiencies of CO and isopropyl alcohol of the other catalysts in OZCO test are also increased as compared to those in TCO test.

Key Words : manganese, ozone, CO, IPA, catalytic incineration

誌謝

時光飛逝，兩年研究所時光，轉眼間就過去了，回想起剛進來的我，從對研究所的陌生，學習，到即將離開，一切都是那麼深刻。碩士的兩年時光，辛苦與歡樂夾雜，學習的過程中學會了許多的新知識及做人處事的方法，也結交的不少的好友，和天天相處的伙伴，如今順利畢業，師長的教誨，同儕的幫忙，除了感謝，還有感激。

最感謝的，莫過於在研究所期間，指導我的兩位老師，張宗良老師及白曠綾老師。張老師對於我論文的方向，實驗中遇到的困難，精髓—「抓重點」，雖然功力還不是很令人滿意，給予我很大的幫助，使我的論文遇到的難題，能夠一一克服，並在我遇到挫折時，能夠給予我鼓勵，使我能夠克服難題，而完成論文。白老師則提點我論文上的不足，使我能夠使論文更為完整，此外，對於做人處事，待人接物上，都讓我學到很多將來需要學會的事情，讓我能夠提早的適應社會，這些難得的經驗，讓我受益良多。而在論文口試期間，承蒙工研院李壽南博士的指導，使得我的論文能夠更益完整，並得到許多實場的寶貴經驗，讓我受益良多。對於師長們的教誨與指導，只能感激再感激。

研究期間，要感謝的人太多太多。實驗室的感謝淑禎學姐引領我進入實驗室的大門，並教導我在實驗室最基本也最重要的事情，使得我在進行實驗時能夠順利。感謝育旨、育豪、建志及錦德等博班的學長，對於我實驗上的問題都能夠提供方向，使我能夠解決問題。感謝欣惠學姐及益凱學長，在平時之餘，提供我這個外地人不少的幫助，使我在陌生的地方，不致亂了手腳。以壯、郁茗、偵紘、文智、民谷及怡君，你們這群陪伴我兩年研究生活的伙伴們，感謝你們不只在研究上互相幫忙，也在平常時帶給我許多的歡樂，謝謝你們，使我兩年的生活，不只是辛苦的研究而已。希望你們在將來的生活中能夠更為順利。此外，也要感謝在環工所其他的伙伴，阿泰、喬丹以及其他的好友們，希望大家都能夠一帆風順。

最後最要感謝的，是一直支持我的家人，有了你們的支持，使我能夠更專注於學業上，也感謝你們對我的包容，我想跟你們說，是因為你們的關心、支持與鼓勵，我才能夠完成論文，謝謝你們。還有其他未提到的幕後英雄，在此一併敬上最誠摯的謝意，多謝了，
各位。

祝福大家

劉昱翬 謹誌交大環工所

民國九十四年八月

總目錄

第一章	前言	1
1.1	研究緣起	1
1.2	研究目的	2
第二章	文獻回顧	3
2.1	CO、VOCs 及臭氧的來源、危害與特性	3
2.1.1	CO	3
2.1.2	VOCs	3
2.1.3	臭氧	4
2.2	觸媒焚化的操作條件	10
2.2.1	觸媒種類的影響	10
2.2.2	溫度的影響	11
2.2.3	OZCO 技術	12
2.3	臭氧分解	13
2.4	觸媒的製備	15
第三章	研究方法與實驗設備	17
3.1	研究方法	17
3.1.1	研究規劃	17
3.2	實驗方法	18
3.2.1	觸媒的製備	18
3.2.2	觸媒特性的分析	19
3.2.3	觸媒焚化與 OZCO 測試	21
3.2.4	實驗步驟與方法	23
3.2.5	效能的計算	24
第四章	實驗結果與討論	30

4.1	自製觸媒之特性分析	30
4.1.1	XRD 圖	30
4.1.2	視密度及比表面積	30
4.1.3	SEM	31
4.2	TCO 法去除 CO 及異丙醇	37
4.2.1	觸媒焚化 CO	37
4.2.2	觸媒焚化異丙醇	39
4.3	觸媒分解臭氧	49
4.4	OZCO 去除 CO 及異丙醇	54
4.4.1	背景實驗	54
4.4.2	OZCO 去除 CO	54
4.4.3	OZCO 去除異丙醇	61
第五章	結論與建議	69
5.1	結論	69
5.2	建議	70
	參考文獻	71

圖目錄

圖 2.1	不同鍛燒溫度形成不同氧化態錳之示意圖。	11
圖 3.1	觸媒製備流程圖	26
圖 3.2	利用 OZCO 的技術去除 CO 的實驗流程	27
圖 3.3	利用 OZCO 的技術去除異丙醇的實驗流程	28
圖 3.4	放電設備圖利用	29
圖 4.1	Mn ₆₀₀ 、Mn ₁₀₀₀ 及 Mn _a 之 XRD 圖譜	32

圖 4.2(a)	Mn _c 之 SEM 圖譜	33
圖 4.2(b)	Mn ₆₀₀ 之 SEM 圖譜	33
圖 4.2(c)	Mn ₁₀₀₀ 之 SEM 圖譜	34
圖 4.2(d)	Mn _a 之 SEM 圖譜	35
圖 4.2(e)	Mn _a 之 SEM 圖譜	35
圖 4.3(a)	異丙醇和丙酮的 FTIR 標準圖譜	43
圖 4.3(b)	異丙醇觸媒焚化前的 FTIR 圖譜(異丙醇濃度為 400ppm， 流量為 700ccm)	43
圖 4.3(c)	在 225°C 時，異丙醇利用 Mn ₁₀₀₀ 觸媒焚化後的 FTIR 圖譜(異 丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm).....	44
圖 4.4	不同溫度下，異丙醇利用(a)Mn ₆₀₀ ，(b)Mn ₁₀₀₀ ，(c)Mn _a 觸媒 進行觸媒氧化後各種物種的濃度變化圖(異丙醇初始濃度 為 400ppm，流量為 700ccm)	45
圖 4.5	利用(a)Mn ₆₀₀ ，(b)Mn ₁₀₀₀ ，(c)Mn _a 觸媒進行觸媒焚化異丙醇 後各種物種的轉化率(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm).....	46
圖 4.6	比較(a)Mn ₆₀₀ ，(b)Mn ₁₀₀₀ ，(c)Mn _a 觸媒進行觸媒焚化異丙醇 後，在相同異丙醇的去除效率時，各種物種的轉化率(異丙 醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)	47
圖 4.7	異丙醇在不同觸媒下進行觸媒焚化的去除速率(異丙醇濃度	

	為 400ppm，流量為 700ccm)	48
圖 4.8	不同 Mn 觸媒分解臭氧效率圖(觸媒溫度為 85°C，流量為 700ccm).....	51
圖 4.9	不同 Mn 觸媒之平均臭氧分解速率圖(觸媒溫度為 85°C，流量為 700ccm)	51
圖 4.10	在 25、50 及 85°C 下，利用 Mn _a 觸媒進行觸媒分解臭氧(流量為 00ccm).....	52
圖 4.11	在有 CO 的存在下，不同觸媒對於臭氧分解的效率(CO 濃度為 446ppm，流量為 700ccm)	52
圖 4.12	在有異丙醇的存在下，不同觸媒對於臭氧分解的效率(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)	53
圖 4.13	CO 的空白實驗(CO 濃度為 446ppm，流量為 700ccm).....	57
圖 4.14	異丙醇的空白實驗(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)	57
圖 4.15	在 85°C 時，不同觸媒結合臭氧進行氧化 CO 的結果(CO 濃度為 450ppm，流量為 700ccm)	58
圖 4.16	在 130°C 時，不同觸媒結合臭氧進行氧化 CO 的結果(CO 濃度為 450ppm，流量為 700ccm)	58
圖 4.17	不同觸媒去除 CO 的速率(觸媒溫度為 85°C，CO 濃度為 450ppm，流量為 700ccm)	59

圖 4.18	在 130°C 時，不同觸媒去除 CO 的速率(CO 濃度為 450ppm， 流量為 700ccm)	59
圖 4.19(a)	臭氧的分解量造成 CO 去除量的結果(觸媒溫度為 85°C)	60
圖 4.19(b)	臭氧的分解量造成 CO 去除量的結果(觸媒溫度為 130°C)	60
圖 4.20(a)	在 85°C 時，在進行 OZCO 去除異丙醇前的 FTIR 圖譜(異 丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)	64
圖 4.20(b)	在 85°C 時，放電產生 1273ppm 臭氧時的 FTIR 圖譜(進 流異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)	64
圖 4.21	在 85°C 時，三種觸媒進行 OZCO 去除異丙醇後的 FTIR 圖 譜(進流異丙醇濃度為 400ppm，進流臭氧濃度為 2700ppm， 流量為 700ccm)	65
圖 4.22	利用(a)Mn ₆₀₀ ，(b)Mn ₁₀₀₀ ，(c)Mn _a 進行 OZCO 去除異丙醇後 各種物種濃度(觸媒溫度為 85°C，異丙醇濃度為 400ppm， 流量為 700ccm)	66
圖 4.23	利用(a)Mn ₆₀₀ ，(b)Mn ₁₀₀₀ ，(c)Mn _a 進行 OZCO 去除異丙醇後 各種物種的轉化率(觸媒溫度為 85°C，異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)	67
圖 4.24	在不同臭氧濃度的存在下，三種觸媒進行 OZCO 去除異丙 醇的去除速率(觸媒溫度為 85°C，異丙醇濃度為 400ppm，	

流量為 700ccm)68

表目錄

表 2.1 血紅素被 CO 結合百分比所對應的影響.....6

表 2.2 各種產業常使用之揮發性有機物7

表 2.3 常用揮發性有機化合物環境容許濃度及其對人體之危害8

表 2.4 CO 及異丙醇之基本特性.....9

表 4.1 不同觸媒的特性分析表36

表 4.2(a) 在不同溫度下，四種觸媒對於 CO 去除效率的結果(CO 濃
度為 450ppm，流量為 700ccm)38

表 4.2(b) 在不同溫度下，觸媒對於 CO 及異丙醇的去除速率(CO 濃
度為 450ppm，異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm).38

第一章 前言

1.1 研究緣起

氧化錳為一常見的過渡金屬觸媒，常用於觸媒焚化中，在觸媒溫度為 300~500°C 時，對於丙酮、氯苯、甲苯、TCE 等揮發性有機物具有很好的去除效率。亦有學者發現，錳觸媒對於分解氣流中的臭氧，也具有很好的分解效率。此外，為了降低氧化揮發性有機物時所需的觸媒溫度，有學者提出利用觸媒結合臭氧之反應系統，簡稱 OZCO (ozone-catalytic oxidation) 技術[1]。主要利用臭氧於觸媒表面分解之同時，產生高反應力的氧自由基，可於低溫條件有效增進觸媒氧化有害的有機物與一氧化碳之效能。所以氧化錳觸媒應用在觸媒焚化、臭氧分解以及 OZCO 技術上，都有不錯的成果。不過，製備的方法及觸媒鍛燒的溫度會影響氧化錳觸媒的晶形，常見的氧化錳包括了 MnO_2 、 Mn_2O_3 及 Mn_3O_4 。過去文獻中，不同晶形對於觸媒活性上的影響並不多見，故實驗將探討不同的氧化錳觸媒在熱觸媒 (thermal catalytic oxidation, 簡稱 TCO) 法去除 CO 及異丙醇，臭氧分解，以及利用 OZCO 去除 CO 及異丙醇上的差異，並比較 OZCO 去除 CO 及異丙醇和觸媒焚化的不同。

1.2 研究目的

1. 利用氣膠法及直接高溫鍛燒法製備錳觸媒，並分析不同觸媒的特性。
2. 比較不同製程錳觸媒進行 TCO 法去除一氧化碳及異丙醇的能力。
3. 比較不同製程錳觸媒對臭氧分解的能力。
4. 比較不同製程錳觸媒進行 OZCO 去除一氧化碳及異丙醇的能力。
5. 比較 TCO 法及 OZCO 法對於去除一氧化碳及異丙醇的能力。



第二章 文獻回顧

2.1 CO、VOCs 及臭氧的來源、危害與特性

2.1.1 CO

CO 為無色無味的氣體，其特性如表 2.4[2]所述。任何有機物的不完全燃燒都會產生一氧化碳，空氣污染中的一氧化碳主要來自於機動車輛的引擎。CO 對健康的影響不同於其他大多數空氣污染物，在美國，每年平約有幾百人是死於暴露在高濃度的 CO 中，由於 CO 與血紅素結合的能力比氧高 220 倍，所以 CO 會和血紅素形成 COHb，而造成血液無法正常傳輸氧氣使身體各部分發生缺氧現象。表 2.1 為血紅素被 CO 結合百分比所對應的影響，等於或大於 70% 的 COHb 是會致命的[3]。除了暴露在高濃度下，會有中毒的危險外，當眼睛及皮膚觸及一氧化碳，會有灼傷危險，另外，CO 極易燃燒，可經由熱，小火花或火焰引燃，且無法察覺其燃燒時之焰色，而且爆炸後的煙霧，無論在室內、室外或下水道內，均會造成毒性危險 [3]。

2.1.2 VOCs

依據環保署公告的之「石化業揮發性有機空氣污染物管制標準」中定義：有機碳氫化合物之總稱，但不包括甲烷、一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳化物、碳酸鹽、碳酸銨等化合物，其碳鍊長度大部分是介於 C2~C6 之間，在常溫、常壓之下，其蒸氣壓大於 0.1mmHg 的有機化合物[4]。目前在一般工業上使用大量的有機溶劑，包括了

電子半導體業、印刷業及製藥業等，表 2.2 為各種產業常使用之揮發性有機物[5]。

大部分的 VOCs 具有高度光化學反應力，經由紫外線的照射，這些排放在大氣中的 VOCs 會被氧化形成游離基，會再與大氣中的氮氧化物及其他化合物反應，形成高濃度的臭氧以及其他過氧化物。此外，部分 VOCs 對於人體具有致癌性，會傷害人體呼吸道、內臟、造血系統及神經系統等，許多國家都有針對有毒的 VOCs 做個別管制[6]。表 2.3 為常用揮發性有機化合物環境容許濃度及其對人體之危害[5]。

本實驗選用之 VOCs 為異丙醇。異丙醇的特性如表 2.4[2]所述。異丙醇為工業上常用的有機溶劑之一，也用於製造丙酮以及其衍生物，製造甘油及醋酸異丙脂，以及做為液體燃料的防凍劑等等[7]。

2.1.3 臭氧

臭氧的特性如表 2.4[2]所述。臭氧為一無色、有刺激性味之氣體，且其化學性質不穩定。

臭氧的來源大致有下列幾項[8]：

1. 在對流層中，大約存在 10~20ppb 的臭氧。
2. 平流層產生的臭氧經由大氣運動被帶至對流層，在經由對流層內的對流作用達到地面，使地面局部臭氧濃度增加[9]。
3. 對流層中，發生閃電時，會使空氣中的氧分子形成臭氧。
4. 經由人為活動而排放出臭氧。目前在半導體業，是以臭氧來替代傳統工業中，以硫酸/雙氧水溶液去除顯影後晶片表面殘餘光阻的製程，故臭氧的使用量增加，也增加臭氧的排放[10]。

Dhandapani & Oyama [11]提到說，在平流層中的臭氧會吸收對人體造成危險的紫外光，所以對人體是有益的，但是在地表的臭氧，卻會造成人體呼吸方面的疾病，而光化學煙霧也是臭氧污染的問題之一，臭氧也是一有毒氣體，吸入對人體的器官會有不良的影響[12]。除此之外，臭氧也會影響農作物，當農作物長期暴露在 50ppb 的臭氧下，會使的農作物的死亡或是收穫量降低[8]。



表 2.1 血紅素被 CO 結合百分比所對應的影響[3]

血紅素轉換為 COHb 的%	影響情形
0.3~0.7	非吸菸者生理正常。
2.5~3.0	受傷的人心臟功能下降，血液流動有變化，若暴露時間延長，則紅血球濃度改變。
4.0~6.0	視覺障礙，警覺性降低，最大工作能力降低。
3.0~8.0	吸菸者的正常值。吸菸者會產生比非吸菸者更多的紅血球以彌補。就像住在海拔高的人血液一樣，以彌補較低的大器壓力。
10.0~20.0	稍感頭痛、倦怠、呼吸吃力、皮膚血球擴大、視覺異常、對胎兒有傷害潛力。
20.0~30.0	嚴重頭痛、作嘔、動作靈敏度異常。
30.0~40.0	肌肉無力、嘔吐、視力昏暗，嚴重頭痛、急躁、判斷力受損。
50.0~60.0	昏倒、痙攣、昏迷。
60.0~70.0	昏迷、心肺活動降低、有時會死亡。
>70.0	死亡。

表 2.2 各種產業常使用之揮發性有機物[5]

產業別	主要使用揮發性有機化合物
電子半導體業	甲苯、丙酮、異丙醇、三氯乙烯、二甲苯、乙二醇醚、乙酸正丁酯、甲基氯仿等
印刷業	甲苯、甲醇、異丙醇、甲基異丁基酮、醋酸乙酯、四氯化碳、正己烷、本、丁酮等
合成皮革業	甲苯、醋酸乙酯、丙酮、二甲基甲醯胺等
製藥業	異丙醇、甲基異丁基酮、二氯甲烷、丙酮、乙醇、醋酸、丁酯等
洗衣、洗淨業	四氯乙烯、氟氯化物等
塗料油漆業	甲苯、醋酸乙酯、丙酮、二甲苯、甲基乙基酮、二氯甲烷、甲醇、乙醇、異丙醇等
橡膠加工業	苯、丁酮、甲苯等
食用油業	正己烷
農藥工業	甲苯、丙酮等
錄影、錄音帶業	甲苯、環己酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等
粘著膠帶業	甲苯、醋酸乙酯、異丙醇、甲基乙基酮等

表 2.3 常用揮發性有機化合物環境容許濃度及其對人體之危害[5]

VOCs	分子 量	環境容 許濃度 ppm	爆炸界 限濃度 Vol%	健康危害
甲苯	92.1	100	1.27-6.75	頭痛、目眩、貧血、噁心、肺水腫
苯	78.1	5	1.5-8.0	可能之致癌物、白血病、呼吸麻痺
二甲苯	106.5	100	1.1-7.0	貧血、白血病、紅血球減少、皮膚黏膜 刺激
丙酮	58.1	750	2.5-12.8	眼、皮膚的刺激作用、麻醉、頭痛、咳 嗽、噁心、昏迷
甲基乙基酮	72.1	100	1.8-11.5	黏膜刺激症狀、麻醉
環己酮	98.1	25	1.4-9.4	吸入、皮膚接觸中度毒性
甲醇	32.0	200	6.0-36.5	視神經障害、頭痛、嘔吐、痙攣、失明
異丙醇	60.1	400	2.0-12.0	黏膜的刺激、麻醉
乙酸乙酯	88.1	400	2.5-9.0	弱麻醉作用、皮膚黏膜刺激
乙酸丁酯	116.0	150	1.2-15	眼的刺激、麻醉
二氯甲烷	85.0	100	12-22	麻醉性、疑似致癌物
三氯乙烷	133.5	350	8-10.5	頭痛、疲倦、中樞神經系統衰弱
一氯甲烷	50.5	50	10.7-13.4	昏睡、噁心、胃痛、視力障礙
正己烷	86.2	50	1.2-7.5	頭痛、目眩、嘔吐、失神
四氯化碳	153.8	5		腹、噁心、嘔吐、疑似致癌物(肝、腎)
三氯乙烯	131.4	100		流淚、中樞神經刺激、麻醉
四氯乙烯	165.9	50		肝障害、麻醉作用、神經症
乙醛	44.1	10	4.1-55	黏膜腐蝕、視覺模糊、肺水腫
乙醚	74.1	400	1.9-48	麻醉、神經系統傷害、肝、腎
乙腈	41.1	40	4.4-16	頭痛、暈眩、呼吸困難、傷害中樞神經
丙烯腈	53.0	20	3.0-17	噁心、嘔吐、呼吸困難、潛在性致癌物

表 2.4 CO 及異丙醇之基本特性[2]

	CO	異丙醇	臭氧
分子量	28.01	60.09	48.00
外觀	無色無味氣體	透明無色液體	無色刺激性味 氣體
密度	1.2 g/L (0-4°C)	0.785 g/cm ³ (20°C)	2.1g/L(0°C)
沸點(°C)	-191.5	82.5	-111.9
凝固點(°C)	-205	-88.5	-192.7
蒸氣壓(mmHg)	760(20°C)	44(25°C)	X
環境容許濃度 (ppm)	50	400	0.1-0.2

2.2 觸媒焚化的操作條件

觸媒焚化法是一項常見處理 VOCs 的技術，主要是利用熱觸媒在高溫下促進有機物的氧化，以產生二氧化碳和水。由於操作溫度比起直接氧化所需的溫度低，故不會因為太過高溫而產生 thermal NO_x 的問題。

2.2.1 觸媒種類的影響

目前常用於觸媒焚化的觸媒，包括了貴重金屬觸媒以及過渡金屬氧化物。常見貴重金屬觸媒包括了Rh、Pd及Pt等，對於苯、甲苯、醋酸乙酯、甲醛、0-二甲基苯及二甲基異丁酮等有機物，在觸媒溫度為150~300°C，都有100%的轉化率[13-19]。貴重金屬觸媒的優點在於對於揮發性有機物有較好的轉化率，其所需的觸媒溫度比過渡金屬觸媒低，但是卻有價格昂貴及容易毒化的缺點。

常見的過渡金屬氧化物觸媒則包括了Co、Ce、Cu、Fe、Mn、Ni、Cr及Mo等金屬氧化物，對於苯、甲苯、醋酸乙酯、異丙醇及丙酮等有機物，觸媒溫度在200~450°C，其轉化率可達100%[19-25]。過渡金屬觸媒具有價格低廉的優點，但需要較高的觸媒溫度才能達到和貴重金屬觸媒相同的轉化率，另外在高溫下容易因燒結作用使觸媒活性降低。

許[26]曾利用 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三種觸媒進行觸媒焚化處理三氯乙烯，結果顯示，單以焚化效率來看， $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 對三氯乙烯的效率是優於其他兩者，但若是比較每單位成本可處理的量，發現 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒所需成本大於其他二者。本實驗考慮成本因素，故選擇成本較低的過渡金屬觸媒做為實驗所用的觸

媒。

觸媒在製備的過程中，鍛燒溫度為影響觸媒生成的重要因素之一，由於鍛燒溫度的不同，可以得到不同的觸媒，進而對觸媒的活性有所影響。Stobbe[27]等人提到，不同溫度鍛燒下，可得到不同氧化態的錳氧化物，由圖 2.1 得知當溫度達到 500°C 時，可形成 Mn_2O_3 ，當繼續溫度加熱到 900°C 時，則可得到 Mn_3O_4 ，而加熱到 1700°C 的高溫下可得到 MnO 。Gil[28]等人是利用不同的鍛燒溫度來製備出不同的氧化錳觸媒。鍛燒溫度為 673-1273K 之間，實驗結果顯示，由 XRD 圖可看出，673-1073K 間鍛燒出來的觸媒，為 γ - Mn_2O_3 ，而 673K 鍛燒的觸媒多了 α - Mn_2O_3 的 peak，另外 1273 鍛燒的觸媒為 Mn_3O_4 ，將這些觸媒進行對丙酮的轉化，結果顯示是以 673K 鍛燒的觸媒效率最好，能在較低的溫度達到完全轉化丙酮的效率。

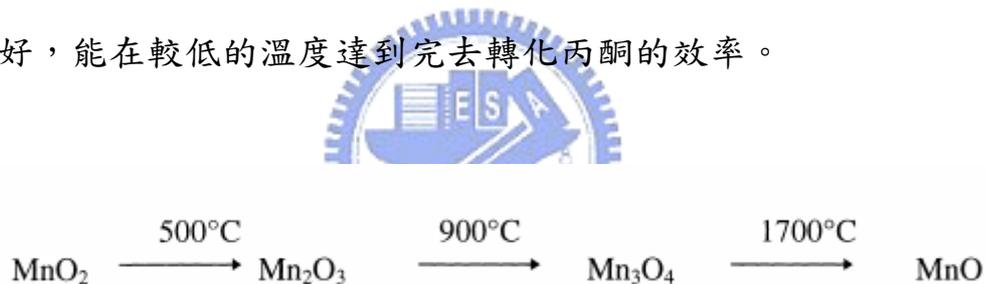


圖 2.1 不同鍛燒溫度形成不同氧化態錳之示意圖。

2.2.2 溫度的影響

觸媒的煆化溫度的不同，會影響觸媒煆化 VOCs 的效率。Chae[20]等人利用 Co_3O_4 觸媒去除醋酸丁酯、異丙醇及二甲苯，結果顯示，要完全去除這些有機物，所需觸媒溫度分別為 350、375 及 475°C。Gandia[24]等人利用自製的氧化錳觸媒進行丙酮的去除，實驗的結果顯示，觸媒溫度在 227-377°C 之間，在此觸媒溫度範圍下，觸媒轉化丙酮的效率隨溫度增加而增加，當觸媒溫度達到 377K 時可以完全轉化丙酮。Gil[28]等人以自製的氧化錳觸媒進行對丙酮的去除，實

驗結果顯示，當觸媒溫度在 327°C 以上時，可以完全的轉化丙酮。Liu[29]等人是利用自製的氧化錳觸媒來進行觸媒焚化去除氯苯，當觸媒溫度升到 450°C 時可以完全去除 1300ppm 的氯苯。Tseng[25]等人則是以 Al₂O₃ 擔體製備出 Mn₂O₃ 觸媒去除三氯乙烯，當觸媒溫度為 365°C 時一開始可以完全去除三氯乙烯，之後在三個小時內效率會降至 45%，之後可以維持 7 個小時。Dobber[30]等人則是以 ZrO₂ 為擔體製備出氧化錳觸媒，來去除甲烷及氯甲烷，實驗結果顯示，當去除效率為 90% 時，去除甲烷溫度需要 600°C，而氯甲烷則需要 500°C。Nowicki[31]等人則是以 Al₂O₃ 做為擔體製備出錳觸媒進行去除己烷、甲苯及丙酮，當去除效率達到 95% 時，去除己烷需要 358°C，去除甲苯需要 326°C，去除丙酮則需要 225°C。

利用過渡金屬氧化物進行觸媒焚化，對於一般的揮發性有機物，觸媒溫度需要 300°C 以上，故本實驗嘗試其他能在較低溫度時進行觸媒焚化處理有機物的方法。

2.2.3 OZCO 技術

由於觸媒氧化法去除 VOCs，仍然需要在高溫下進行，故有學者發展出利用臭氧的分解，所產生的高反應力氧原子，來進行對 CO 及 VOCs 的氧化。Mehandjiev [1] 等人製備了 Ni 及 Mn 混和的觸媒，分別為 NiMnO₃ 以及 NiMn₂O₄，藉著觸媒分解臭氧，來進行對苯及 CO 的氧化。其實驗的結果顯示，反應可在 20-80°C 下進行，對於約 22-24.5g/m³ 的臭氧兩種觸媒均約有 50% 的分解效率，且分解後的臭氧對於 0.5-1.5vol.% 的 CO 及 0.01-0.03vol. % 的甲苯也都有約 40% 的去除效率，顯示出利用臭氧分解可以有能力去氧化 CO 及甲苯。Hao[32] 等人則製備出含有金的氧化鐵觸媒，並利用觸媒分解臭氧，

以達到增進 CO 去除的效率，此外，作者有提到說，臭氧到達 523K 時會達到熱穩定，此時臭氧不亦被分解，故要利用觸媒分解臭氧的話，需要低於此溫度，故採用 OZCO 技術的溫度比一般觸媒氧化法要來的低。Dimitrova[33]等人利用 grulated blast-furnace slag 作為擔體，利用含浸的方式製備出含有 Cu、Co、Mn、及 Ni 的觸媒，利用 OZCO 的技術進行 CO 以及苯的氧化，並和沒有臭氧存在下做比較，實驗結果顯示，不同觸媒活性比較是 Cu>Mn>Co>Ni，而利用 OZCO 的技術可以降低觸媒反應的溫度而達到最大的氧化效率。

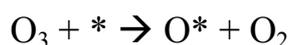
2.3 臭氧分解

臭氧本身就是一項有害的氣體，而利用 OZCO 的技術也需要臭氧的分解，故本實驗需要瞭解有哪些方法可以進行臭氧的分解。分解臭氧的方式有很多，過去有學者利用光分解的方式來分解臭氧，Mills[34]等人即使用了二氧化鈦塗敷在玻璃薄片上來光分解臭氧，實驗結果顯示出，當臭氧濃度較高時(大於 120ppm)，其分解的反應和臭氧初始濃度是零次的反應，也就是說分解速率隨著臭氧濃度而變化，而在低濃度時，其反應則吻合 Langmuir-Hinshelwood 型的動力方程式。Hao[32]等人利用一般的含浸法製備出一系列合成金屬氧化物的觸媒(利用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作為擔體)，以及利用共沉澱法製備出含有金的金屬觸媒，金屬氧化物包括了鐵、鎳、銀、銅、錳等金屬氧化物，實驗結果顯示含有金的氧化鐵觸媒它對臭氧分解的效果最好，在 273k 的溫度下可達到 98% 分解效率，Hao 再用此種觸媒同時對臭氧及一氧化碳反應，結果顯示在室溫下(約 300k)可同時去除一氧化碳及臭氧。鄭[35]利用貴金屬鉑以及二氧化錳來分解臭氧，結果顯示，鉑在 323k 時，觸媒接觸時間約 0.08s 時即可得到 99.8% 的分解

效率，而二氧化錳則需要在 338k 以及 0.1s 的觸媒接觸時間才能得到 99.9%的分解效率，故可看出貴金屬具有較好的臭氧分解效率。

除了光分解以及利用貴金屬來分解外，也有部分文獻提到利用過渡金屬作為觸媒來分解臭氧。Dhandapani & Oyama[9]等人針對了許多不同的觸媒進行對臭氧的分解試驗，包括了 Mn、Co、Ni、Fe、Ag、Cr、Ce、Mg、Cu、V 及 Mo 等過渡金屬氧化物，觸媒是以氧化鋁作為擔體，其中大部分的金屬觸媒是利用含浸法沈積在氧化鋁上，然後於 150°C 乾燥後再於 500°C 下鍛燒 5 小時，另外，釩觸媒是用 ammonium metavanadate，而鉬觸媒則是用 ammonium molybdate tetrahydrate，實驗結果顯示，溫度為 40°C，相對濕度為 40%，氣流流量為 1800cm³/s，臭氧濃度為 2ppm 的狀況下，效率最好的是錳觸媒，約有 42%的分解效率，所有測試金屬觸媒的分解效率比較：
Mn>Co>Ni>Fe>Ag>Cr>Ce>Mg>V>Cu>Mo。

Li[36]等人提到，臭氧在接近 MnO_x 觸媒的時候，臭氧會在觸媒表面迅速的分解，而產生的氧原子會覆蓋在觸媒的表面。下面是臭氧在錳觸媒分解的方程式：



上面的式子中，*代表的是觸媒的表面，也就是臭氧分解都是在觸媒表面上完成，所以當臭氧分解完時，觸媒並未改變其型態及成分。

根據以上的文獻，以及本實驗的需求，選擇了氧化錳作為實驗的觸媒，這是由於氧化錳觸媒原本就適用於觸媒焚化，且具有對臭氧分解的能力，所以本實驗採用氧化錳觸媒來進行實驗。

2.4 觸媒的製備

觸媒製備的方法有多，如常見的含浸法、共沈澱法、沈澱法、sol-gel 法及氣膠法等。過去有學者利用氣膠法製備的方式可以製備出高比表面積的觸媒。Kang[37]等人使用醋酸錳、硝酸鎳、醋酸鎳以及硝酸鎳做為前驅物質，利用噴霧熱解的方式來製備出奈米級的錳、鎳及銅的氧化物。Kang 等人是利用超音波震盪的方式噴霧，並在 800°C 高溫以及 60torr 的低壓下製備。以氧化錳為例，0.1M 的醋酸錳溶液經由超音波震盪方式而形成霧滴，經由高溫爐熱解，高溫爐的溫度為 800°C，在實驗管路的最後端，有一抽器馬達抽氣，使系統維持在負壓，即 60torr 的狀況。實在結果顯示，不同的壓力下，觸媒會有不同的結構，當系統維持一大氣壓，產生的氧化錳為 MnO，而在 70torr 下，產生的結構為 Mn₃O₄，故不同的氣壓會影響產生觸媒的結構，而其觸媒分析的結果，在一大氣壓下製備處來的 MnO，其比表面積為 19m²/g，粒徑大小為 69nm，而在 60torr 下在製備出來的 Mn₃O₄，其比表面積為 58m²/g，而粒徑大小為 22nm。林[38]等人是利用連續式氣膠程序來製備出中孔洞矽質材料，其實驗是將前驅物先置入超音波恆溫水槽，進行超音波振盪及 60°C 之水浴，並用高壓乾燥之清潔空氣作為載流氣體，再利用氣膠產生器將前驅物形成微細霧滴，其進流空間速度最大不超過 2.6 LSTPmin⁻¹，反應霧滴氣流擴散乾燥器之後，隨後進入高溫爐，而後經由濾紙收集，最後置入高溫爐進行 5 小時、500°C 之熱處理去除揮發性物質程序，而得到奈米級的中孔洞矽質材料，其製備出來的材料，比表面積為 872m²/g，而其平均孔徑為 2nm。此外，在不同的溫度下，將前驅物直接於高溫鍛燒可得到不同氧化態的錳觸媒。Stobbe[27]等人

提到說，不同溫度鍛燒下，可得到不同氧化態的錳氧化物，圖 2.1 比較概略的溫度分法。可以大概知道，當溫度達到 500°C 時可形成 Mn_2O_3 ，當溫度繼續加熱到 900°C 時則可得到 Mn_3O_4 ，而加熱到 1700°C 的高溫下可得到 MnO 。而作者製備不同氧化態的錳觸媒方法如下，利用硝酸錳($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)在 145°C 的溫度下，通空氣鍛燒 13 小時而得到。 Mn_3O_4 有兩種製法，高比表面積的 Mn_3O_4 是將氫藉著氮氣通入硝酸錳溶液，使其產生氫氧化錳沈澱，再將此沈澱物於 130°C 下，通空氣鍛燒 72 小時而得。低比表面積的 Mn_3O_4 則是將碳酸錳直接在 1000°C 下鍛燒 8 小時而得。製備出來的錳氧化物，其比表面積分別是， MnO_2 為 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ， Mn_2O_3 為 $26\text{m}^2/\text{g}$ ，高比表面積的 Mn_3O_4 為 $8\text{m}^2/\text{g}$ ，小的為 $1\text{m}^2/\text{g}$ 。

由過去的文獻可知，氧化錳觸媒應用在觸媒焚化、臭氧分解以及 OZCO 技術上，都有很好的效果，故本實驗將採用氣膠法以及高溫鍛燒法進行製備不同的氧化錳觸媒，並改變鍛燒溫度以產生不同氧化態的錳觸媒，來比較這些觸媒應用在觸媒焚化、臭氧分解以及 OZCO 技術上的差異。

第三章 研究方法與實驗設備

3.1 研究方法

本研究是利用自行製備的錳觸媒來進行分解氣流中的臭氧以及去除 CO 與異丙醇。實驗中將探討不同製程產生的錳觸媒在進行觸媒焚化去除 CO 及異丙醇、臭氧的分解以及利用 OZCO 技術去除 CO 及異丙醇效能的差異，以及比較觸媒焚化及 OZCO 對去除 CO 及異丙醇間效能的差異。

3.1.1 研究規劃

- (1) 觸媒焚化 VOCs，臭氧分解，觸媒製備方法及 OZCO 技術相關文獻的蒐集及整理。
- (2) 觸媒的選取及測試。
- (3) 確立實驗設備及實驗流程。
- (4) 實驗前的準備：觸媒的製備與分析，檢量線的製作及實驗設備的架構。
- (5) 觸媒焚化去除 CO 及異丙醇實驗。
- (6) 臭氧分解實驗。
- (7) OZCO 去除 CO 及異丙醇實驗。
- (8) 綜合結果與討論。



3.2 實驗方法

3.2.1 觸媒的製備

實驗中使用的觸媒有三類，包括了氣膠法製備的觸媒，直接高溫鍛燒的觸媒，以及商用的二氧化錳(Merck)。

(1) 氣膠法

氣膠法製備觸媒的方法是參考林[38]與 Kang[37]之研究方法，圖 3.1 為觸媒製備的流程圖。氣膠法製備觸媒系統包括了空壓機，擴散乾燥管，HEPA，氣膠產生器，管狀高溫爐，不銹鋼濾紙匣、加熱帶及抽器馬達等。

實驗中使用醋酸錳作為前驅物，取 12.25g 的醋酸錳顆粒加入 200ml 的去離子水，利用電磁加熱攪拌器讓顆粒在水中完全溶解，再加入去離子水使得整個溶液為 500ml，而完成 0.1M 的醋酸錳水溶液。載流氣體由空壓機進入管路，由於氣膠產生器(Model 3076, TSI)的壓力上限值為 $3500\text{g}/\text{cm}^2$ ，所以將空壓機的壓力控制為 $3000\text{g}/\text{cm}^2$ 以將空氣打入管路內。空氣經過擴散乾燥管及 HEPA 後去除水分及微粒後，經由氣膠產生器將 0.1M 的醋酸錳溶液噴霧產生氣膠微粒，再進入兩段式高溫爐，經過高溫熱解而產生氧化錳，前段爐溫為 800°C ，後段則為 500°C 。產生的氧化錳微粒，由後端之不銹鋼濾紙匣收集，濾紙匣以加熱帶包覆，使其溫度維持在 100°C ，以避免水氣的干擾。末端有抽氣馬達控制管路內的壓力，使管路內壓力小於 1atm。利用氣膠法製備出來的觸媒以 Mn_a 表示。

(2) 直接高溫鍛燒法

直接高溫鍛燒法，則是以錳觸媒前驅物，以 600°C 與 1000°C 鍛燒，製備出兩種不同氧化錳，分別以 Mn_{600} 及 Mn_{1000} 表示。

Mn_{600} 製備的方法為，取 4.9g 的醋酸錳顆粒加入 150ml 的去離子水，利用電磁加熱攪拌器讓顆粒在水中完全溶解，再加入去離子水使得整個溶液為 200ml，而完成 0.1M 的前驅物。將 0.1M 的醋酸錳溶液 200ml 先於 105°C 的高溫爐進行乾燥 24 小時後，再置於 600°C 下鍛燒 8 小時得到 Mn_{600} 。

Mn_{1000} 則是利用和 Mn_{600} 製備方法一樣的醋酸錳水溶液，而將鍛燒溫度改為 1000°C 下而得到 Mn_{1000} 。

(3) 商用觸媒

商用觸媒是使用商用二氧化錳粉末，以 Mn_c 表示。



3.2.2 觸媒特性的分析

觸媒製備後，需要進行比表面積的測定，利用 XRD 及 SEM 來測定觸媒的組成結構以及大小，以及測量觸媒的視密度。利用比表面積分析儀來測量比表面積，並和商用的二氧化錳來比較。利用 SEM 來判定製備出的觸媒顆粒的大小。而使用 XRD 來測定製備出來的觸媒是以何種錳氧化物的型態存在。以下為這些分析儀器原理的敘述：

(1) BET

量測觸媒表面積最常用的就是由 Brunauer, Emmett 以及 Teller 三人於 1938 年提出的方法，也就是 BET 法。BET 法是由 Langmuir isotherm 推廣成多層吸附，其表示式為：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (3-1)$$

其中

V：壓力為 P 時的吸附氣體體積

V_m ：與 V 之單位相同，代表單成完全吸附時的氣體體積

P_0 ：實驗溫度下，吸附質飽和壓力

C：常數

將 $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ 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)，可得到 V_m ，即 $V_m = \frac{1}{(S+I)}$ 。利用求出來的 V_m ，和已知吸附

分子的大小，就可以求得觸媒的表面積[39]。

(2)SEM

在掃描是電子顯微鏡中，是利用電子束照射在觸媒上，使其放出電子，經由收集後可對應出觸媒表面的狀況，並可直接觀察到觸媒表面結構、孔徑、及粒徑大小等[39]。

(3)XRD

X 射線繞射分析 (XRD) 可以瞭解結晶物質的結構跟組成。一般常見的化合物可由繞射圖形和參考圖形來比較確認。其基本定律為利用布拉格繞射定律，公式如下：

$$\frac{\lambda}{2} = D \sin \theta \quad (3-2)$$

其中

λ ：光波長、D：晶格間距離、 θ ：入射光角度

X 射線繞射有很多種形式，我們採用的是粉末繞射分析。因為粉末繞射為無數的小晶體組成，小晶體每一面均能受 X 射線照射而反射，也能和入射的 X 射線成任何角度的繞射。故繞射分析儀能記

錄各繞射的角度及強度，並利用上式可求出結晶各面的垂直距離。又因為結晶各面的密度不同，造成繞射強度的不同，故可用來鑑定不同的結晶型態，也可判斷某種結晶物質的存在[39、40]。

(4)視密度

視密度是將製備出來的觸媒，利用電子天平秤取 0.5g 後，將秤取出來的觸媒填充在量筒內，而為了確保觸媒在量筒內有緊密的壓密，在填充量筒後需要反覆將量筒垂直的敲擊桌面，以使得觸媒能夠均勻的壓密，以測得它的視體積，最後將重量除以視體積及得到觸媒的視密度。視密度是決定當觸媒反應區固定時，不同觸媒所需要的克數以及相同克數的觸媒，其所形成的觸媒反應區的大小[40]。

本實驗將製備出來的 Mn_a 、 Mn_{600} 和 Mn_{1000} 觸媒，以及商用二氧化錳 Mn_c ，分別進行以上的分析，其中 SEM 是使用交大貴儀中心的高解析度場放射掃描式電子顯微鏡(SEM-S4700)，XRD 則是使用清大貴儀中心的 X 光粉末繞射儀(XRPD)，BET 是使用本實驗室的高解析度自動物理脫附分析儀(Micromeritics Asap2020)。高解析度自動物理脫附分析儀的操作方式為：先將待測樣本於 120°C 烘乾三小時，並將 BET 分析管秤重並記錄空管重後，將樣本置於管中，並將管插入 degas 埠進行 degas，當 degas 結束後，再將 BET 分析管秤重，將此重量減去空管重即得到待測樣本的重量，接著將 BET 分析管插入分析埠進行分析，並將待測樣本中輸入電腦，待儀器分析完畢後，既可得到比表面積。

3.2.3 觸媒焚化與 OZCO 測試

圖 3.2 及 3.3 為實驗架構圖，分別為 CO 與異丙醇氧化測試系統，設備主要可分為三部分，包括了(1)氣流產生系統、(2)觸媒反應爐系

統、及(3)氣體分析系統，兩者的差異主要在(1)部分，亦即氣流產生系統的差異。以下分述各部分系統。

(1)氣流產生系統

氣體產生系統包括了：氣體鋼瓶、質量流量器與顯示器、氣體混合管、恆溫水槽以及放電系統等，由於實驗中去除的物種包括了CO及異丙醇，故產生氣流的方式也不同。CO是由氣體鋼瓶產生，流經質量流量器後進入混合管，臭氧氣流由空氣鋼瓶產生，流經另外一個質量流量器後進入放電系統產生臭氧，再進入混合管與CO進行混和。

異丙醇是利用曝氣法產生，氣流由空氣鋼瓶產生，進而管路分流為兩路線，分別流經兩個質量流量器，其中一條流經在恆溫水槽的曝氣瓶作為主要氣流，另外一條則進入放電系統以產生臭氧，兩條氣流則進入混合管中進行混和。實驗中藉由質量流量器控制不同管路的流量，以得到所需濃度的CO及異丙醇。

氣流中的臭氧是由介電質放電系統所產生，如圖 3.4 所示，放電管為一玻璃管，內電極為不銹鋼管，外電極為鐵絲網，放電區域為 27cm，放電區域內填充玻璃球。放電管由高電壓交流電供應器來控制放電所需的電壓，用以調整氣流中臭氧的濃度。

(2)觸媒反應爐系統

觸媒反應爐系統包括了：管狀高溫爐，溫差電偶溫度計及觸媒反應管。觸媒反應管的溫度由管狀高溫爐進行加熱，而由溫差電偶溫度計測量反應管內的溫度。反應管是不銹鋼材質，填充高度為 3cm 使得填充觸媒的體積為 1cm^3 。

(3)氣體分析系統

氣體分析系統包括了傅立葉轉換紅外線光譜儀(Bruker Vector)，

CO/CO₂ 偵測儀(TSI model 8762)以及 GC-FID(China Chromatography 9800)。利用這些設備來測量氣流中臭氧，CO，CO₂，及揮發性有機物的濃度，來測量出氣流通過觸媒床前後物種的變化，以計算出污染物的去除效率。CO 濃度是利用 CO/CO₂ 偵測儀於管路末端直接偵測 CO 的濃度，異丙醇等揮發性有機物則是利用 GC-FID 來作定量定性的分析，所使用的偵檢器為火焰式離子偵檢器(FID)。方法為以氣密式注射針抽取定量體積的氣體樣本注射 GC 的注射端，藉由不同物質在層析管柱的停留時間不同，進而分離不同物質，之後再藉由 FID 將不同物質燃燒破壞後，分別得到其電流訊號，經過積分計算得到積分面積，再將積分面積和檢量現對照而得到物種的濃度。

3.2.4 實驗步驟與方法

本實驗分為四大部分：

(1) 自製觸媒的特性分析

1. 以各種輔助實驗來分析觸媒的性質，包括了 XRD、SEM、BET 及視密度等測試。

(2) 觸媒臭氧分解測試

實驗操作參數如下：

氣流流量：700ccm

操作溫度：85°C

操作濃度：900ppm-1600ppm

(3) 觸媒焚化 CO

實驗操作參數如下：

氣流流量：700ccm

操作溫度：100°C-400°C(無臭氧)

85°C-130°C(有臭氧)

操作濃度：200ppm-1600ppm(臭氧)

450ppm(CO)

(4)觸媒焚化異丙醇

實驗操作參數如下：

氣流流量：700ccm

操作溫度：100°C-400°C(無臭氧)

85°C-130°C(有臭氧)

操作濃度：200ppm-1600ppm(臭氧)

400ppm(異丙醇)

此外，在本實驗中所使用的觸媒反應管，其管長為 63cm，內徑為 1.3cm，觸媒填充處距上端進流處為 29cm，觸媒填充體積為 1cm³，由於進流流量為 700ccm，故可得知停留時間為 0.086s。

3.2.5 效能的計算

本實驗效能的評估是以 CO 及異丙醇的去除率，以及去除速率作為評估的依據，公式分別為 3-3 式及 3-4 式。

$$\text{去除效率 } \xi(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (3-3)$$

其中

C_{in} ：進流物種濃度(ppm)

C_{out} ：出流物種濃度(ppm)

$$\text{平均去除速率} (\mu\text{mols}^{-1} \text{g}^{-1}) = \frac{(C_{in} - C_{out}) \times 10^{-6} \times Q \times 10^{-3}}{R \times T \times W} \times 10^6 \quad (3-4)$$

其中

C_{in} ：進流物種濃度(ppm)

C_{out} : 出流物種濃度(ppm)

Q : 氣流流量(ccm)

R : 氣體常數(0.082 atm-l/mole-K)

T : 溫度(K)

W : 觸媒重(g)



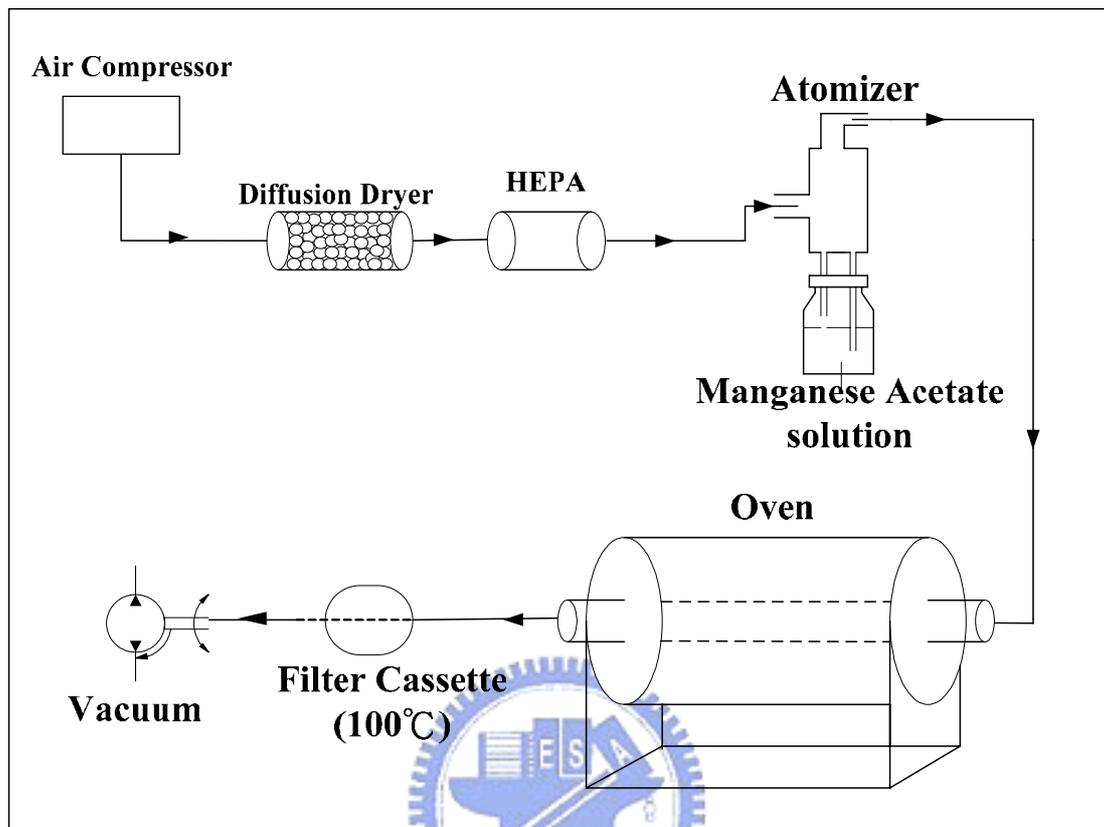


圖 3.1 觸媒製備流程圖

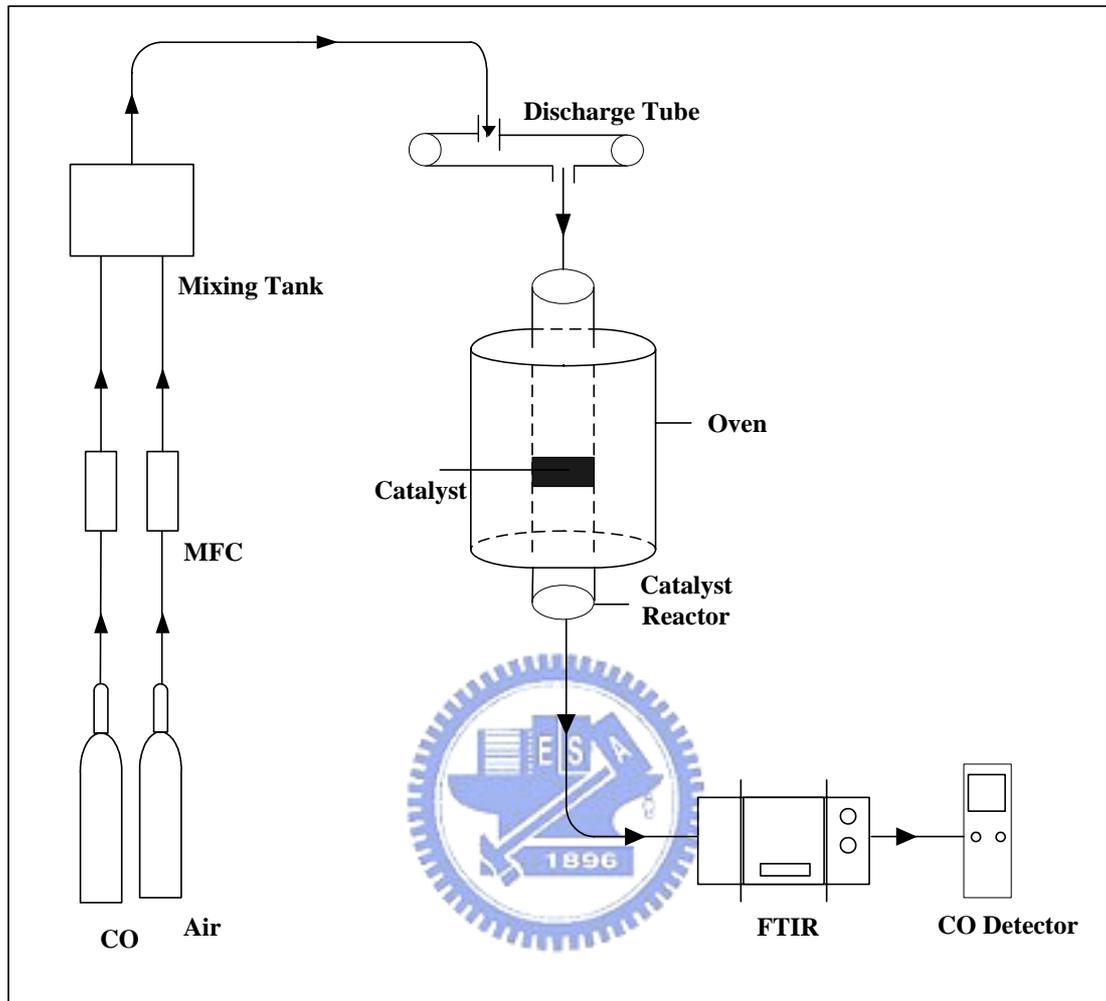


圖 3.2 利用 OZCO 的技術去除 CO 的實驗流程

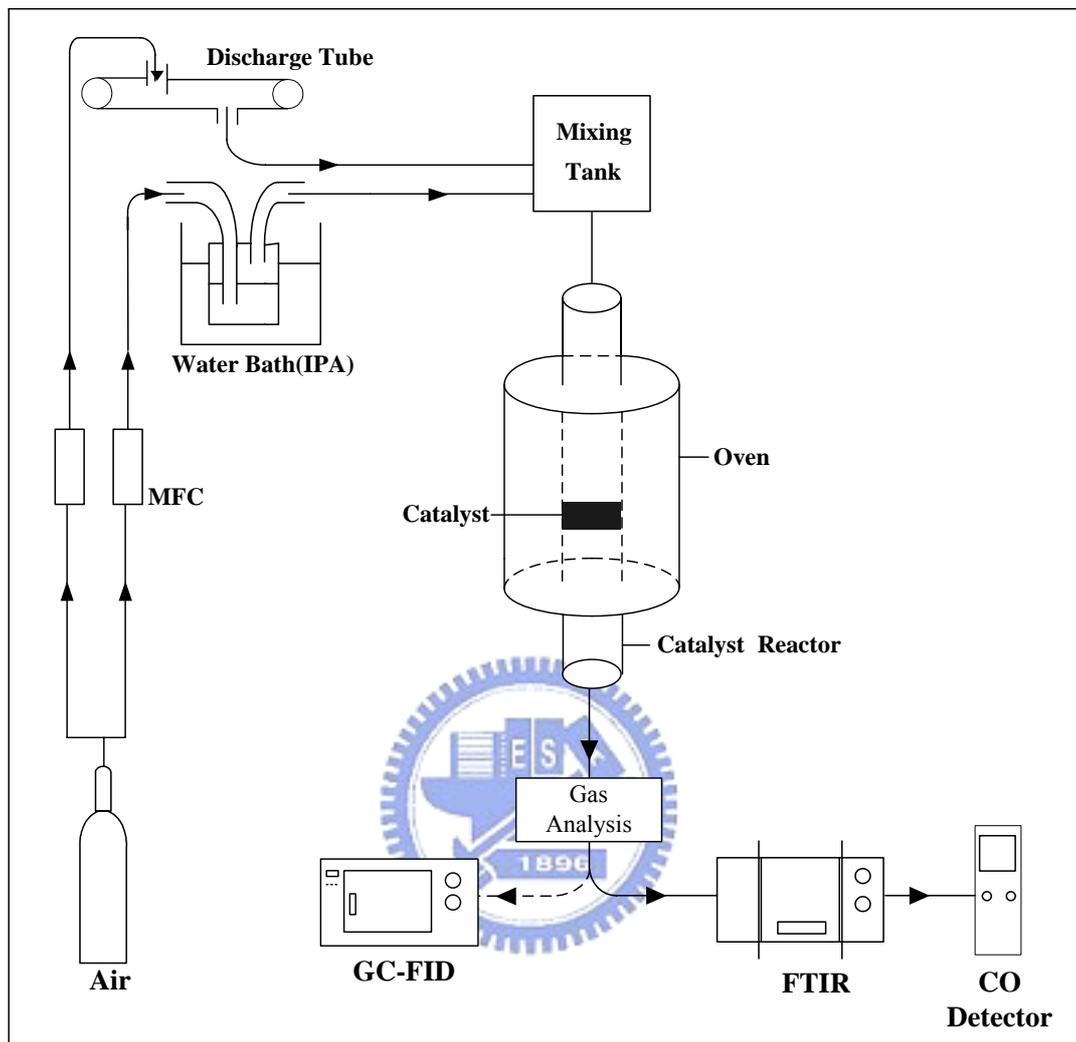


圖 3.3 利用 OZCO 的技術去除異丙醇的實驗流程

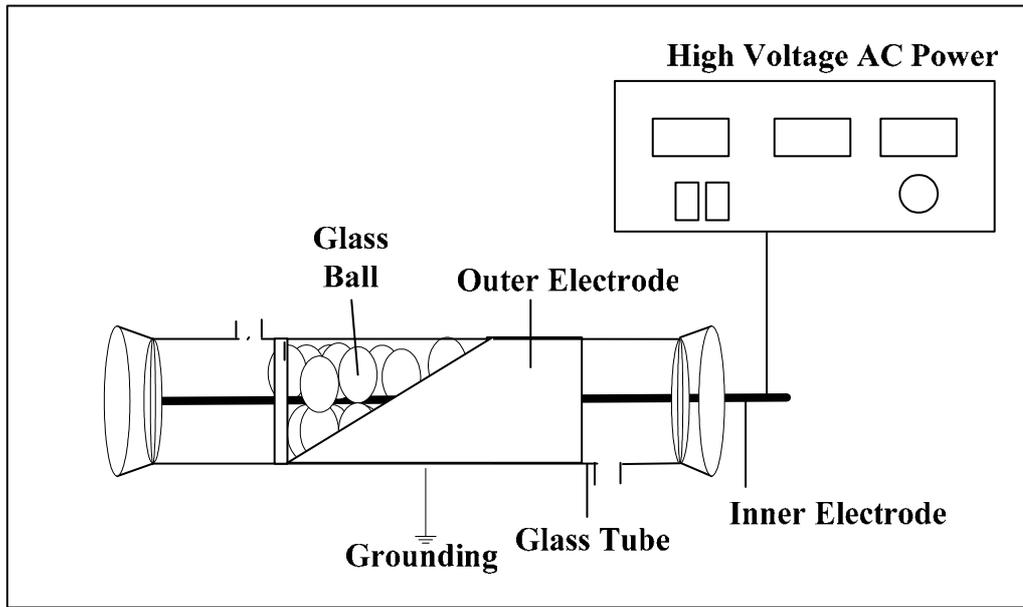


圖 3.4 放電設備圖



第四章 實驗結果與討論

4.1 自製觸媒之特性分析

4.1.1 XRD 圖

圖 4.1 為商用二氧化錳 Mn_c 、高溫鍛燒觸媒 Mn_{600} 及 Mn_{1000} 以及氣膠法觸媒 Mn_a 之圖譜。經由標準圖譜對照後可知，圖 4.1 中 Mn_c 的主要 peak 值出現在 2θ 為 29° 、 41° 、 57° 及 60° 處，經由標準圖譜比對後得知為 MnO_2 。 Mn_{600} 的主要 peak 值出現在 2θ 為 33° 以及 55° 處，經由和標準圖譜比對後得知， Mn_{600} 為 Mn_2O_3 。圖 4.1 中 Mn_{1000} 的主要 peak 值出現在 28° 、 32° 、 36° 、 44° 及 60° 處，經由比對後， Mn_{1000} 為 Mn_3O_4 。而圖 4.1 中 Mn_a 的主要 peak 出現的位置和圖 4.1(c) 相同，不過其 XRD 圖譜較為雜亂，推測這是因為觸媒製程上的不同，使其結晶不完全所導致，不過比對的結果可看出， Mn_a 為 Mn_3O_4 。

4.1.2 視密度及比表面積

表 4.1 為四種觸媒的特性分析表，包括了不同觸媒的視密度及比表面積。由表 4.1 可看出， Mn_a 觸媒的視密度最小，大約只有 0.37g/cm^3 ，比起 Mn_{600} 為 0.91g/cm^3 、 Mn_{1000} 為 1.24g/cm^3 及 Mn_c 為 1.00g/cm^3 要來的小，顯示利用氣膠法製備的觸媒，其材質比起其他三者要輕，也顯示出，當實驗中固定觸媒床體積時， Mn_a 所需觸媒的重量為最小。另外，由表 4.1 也可看出不同觸媒比表面積的大小，是以 Mn_a 的 $37\text{m}^2/\text{g}$ ，遠大於 Mn_{600} 的 $4.1\text{m}^2/\text{g}$ 、 Mn_{1000} 的 $0.48\text{m}^2/\text{g}$ 及 Mn_c 的 $3.6\text{m}^2/\text{g}$ ， Mn_{1000} 觸媒的比表面積小，推測應該是鍛燒溫度

為 1000°C，造成觸媒產生融熔現象所導致的結果。由表 4.1 可顯示出利用氣膠法製備出來的錳觸媒，其比表面積比起直接高溫鍛燒法的觸媒要來的大。所以由表 4.1 可知，利用氣膠法製備的錳觸媒，具有材質輕及比表面積大的特性。

4.1.3 SEM

圖 4.2 為不同觸媒的 SEM 圖，其中圖 4.2(a)為 Mn_c 的 SEM 圖，圖 4.2(b)及圖 4.2(c)分別為 Mn_{600} 及 Mn_{1000} 之 SEM 圖，而圖 4.2(d)及圖 4.2(e)為 Mn_a 的圖。圖 4.2(a)顯示商用之二氧化錳(Mn_c)大部分的顆粒都超過 1 μ m，且呈現片狀的結構。而圖 4.2(b)顯示出 Mn_{600} 大部分是呈現顆粒狀，且顆粒大小分佈較為均勻，大小介於 50~100nm 之間。圖 4.2(c)顯示出 Mn_{1000} 的顆粒較大，且形狀不固定，部分呈現塊狀，顆粒大小在 μ m 的等級。圖 4.2(d)及圖 4.2(e)氣膠法產生之錳觸媒，型態為圓形，但大小分佈較不均於，不過由部分破碎面與較高的比表面積量測值，推測氣膠法產生之錳觸媒應為中空之球體型態。

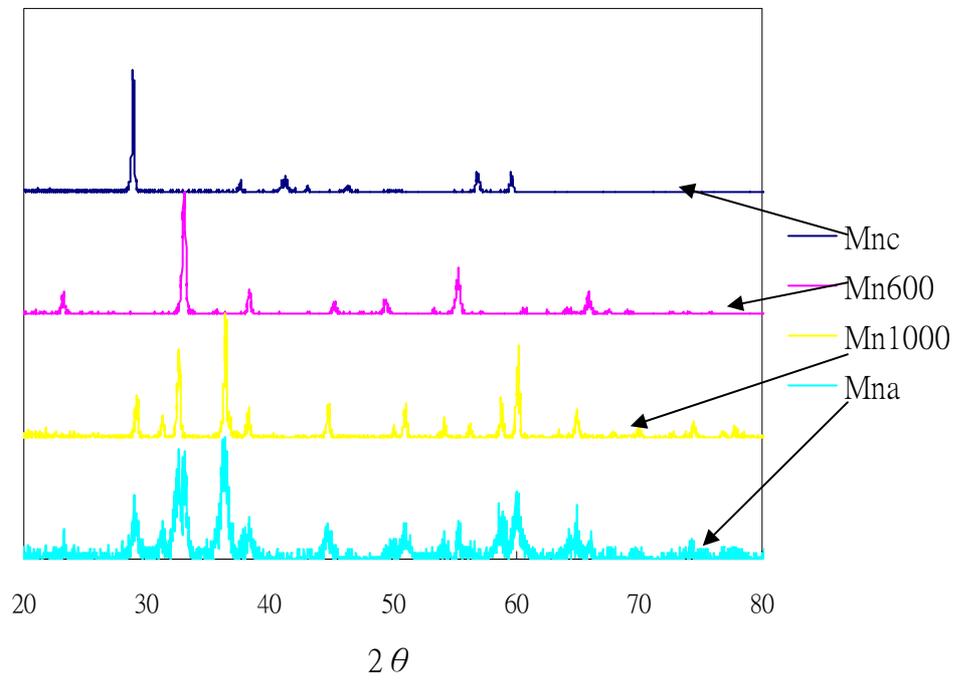


圖 4.1 Mn₆₀₀、Mn₁₀₀₀ 及 Mn_a 之 XRD 圖譜



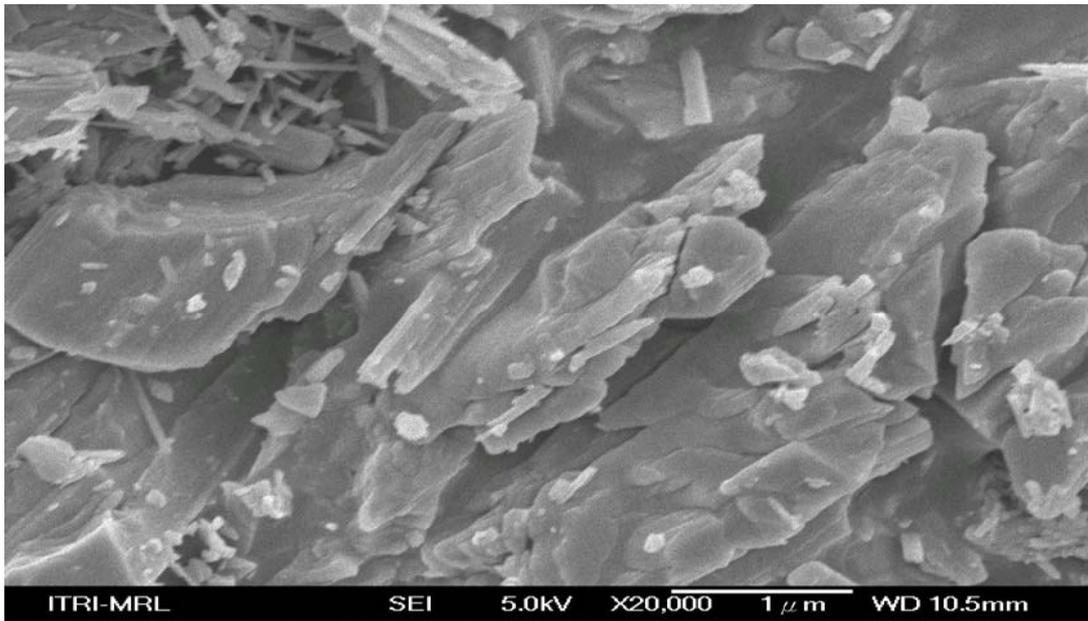


圖 4.2(a) Mn_c之 SEM 圖譜

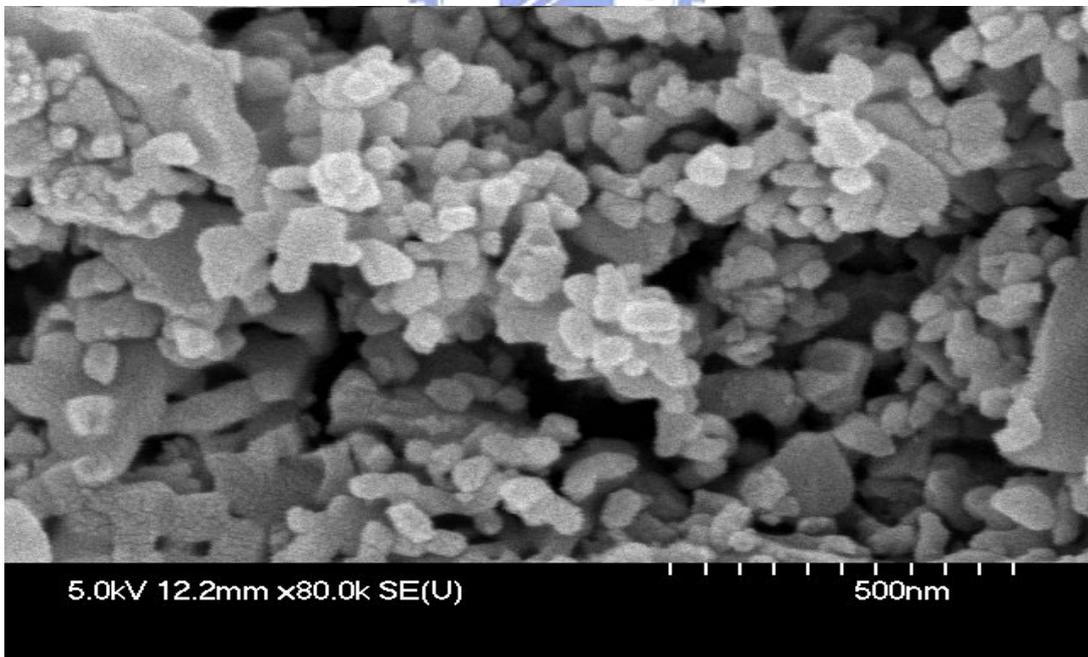


圖 4.2(b) Mn₆₀₀之 SEM 圖譜

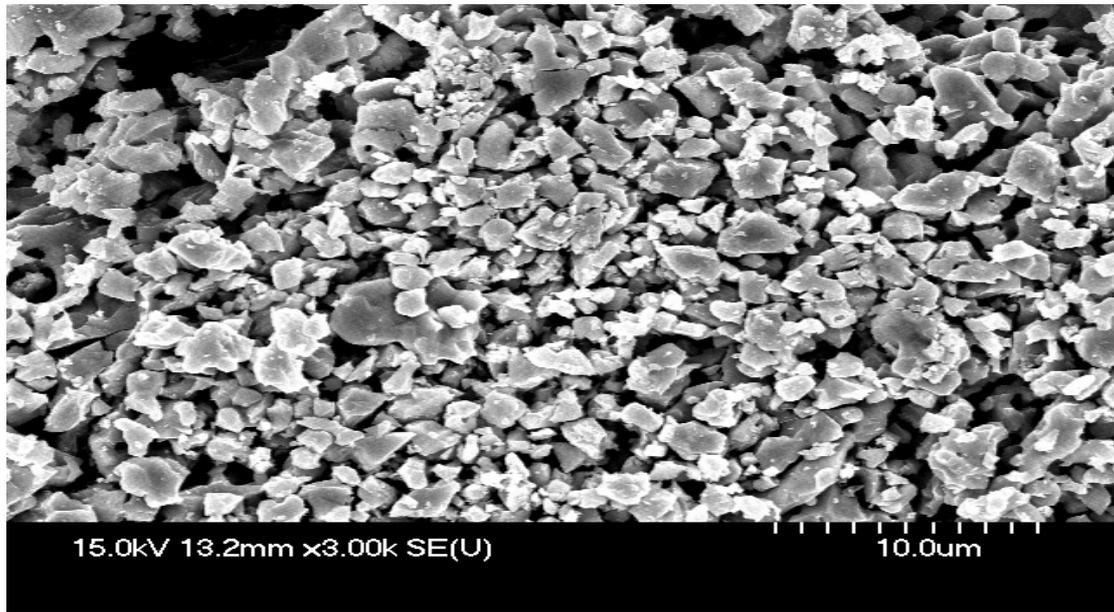


圖 4.2(c) Mn_{1000} 之 SEM 圖譜



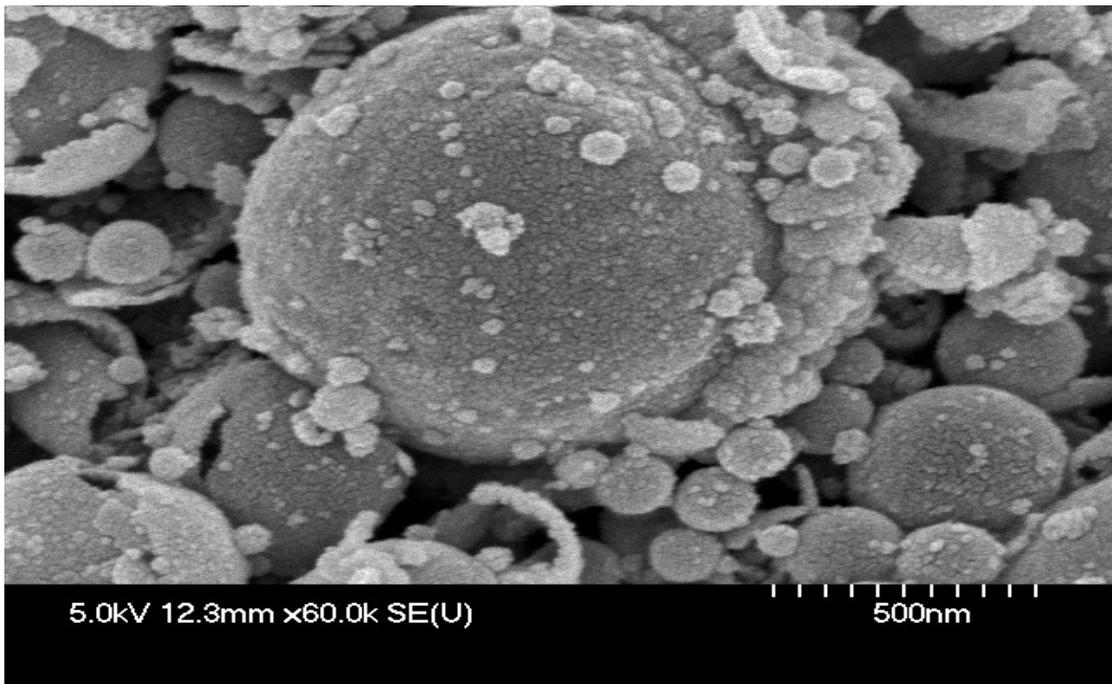


圖 4.2(d) Mn_a 之 SEM 圖譜

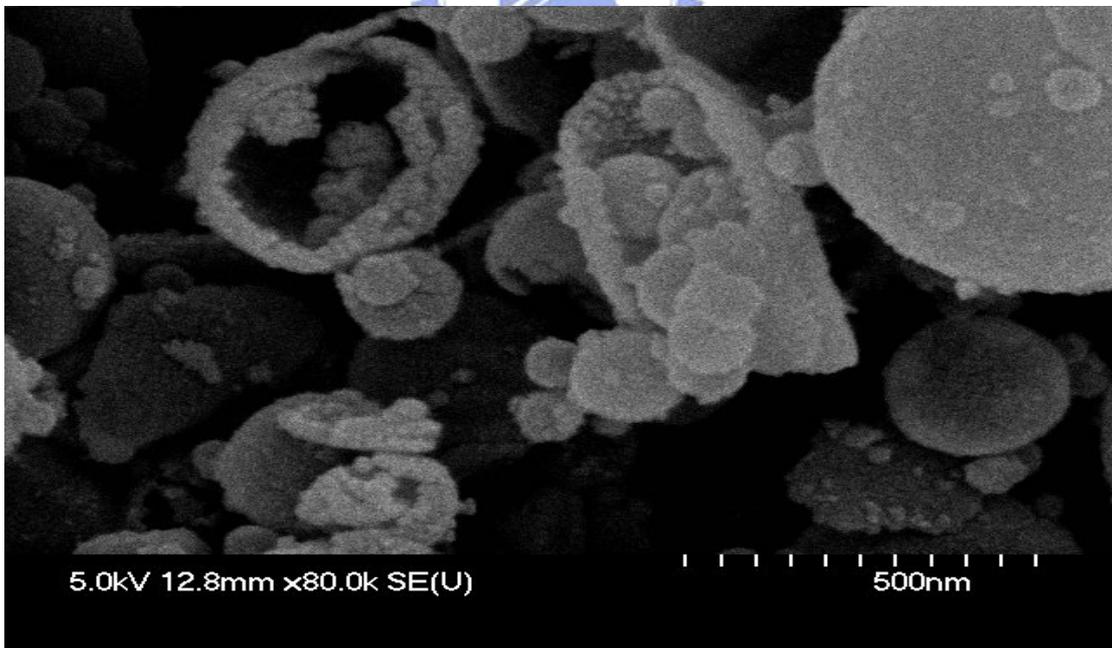


圖 4.2(e) Mn_a 之 SEM 圖譜

表 4.1 不同觸媒的特性分析表

	氧化態	視密度(g/cm ³)	比表面積(m ² /g)
Mn _c	MnO ₂	1.00	3.6
Mn ₆₀₀	Mn ₂ O ₃	0.91	4.1
Mn ₁₀₀₀	Mn ₃ O ₄	1.24	0.48
Mn _a	Mn ₃ O ₄	0.37	37.0



4.2 TCO 法去除 CO 及異丙醇

4.2.1 觸媒焚化 CO

表 4.2(a)為在不同溫度下，四種觸媒對於 CO 去除效率的結果。由表 4.2(a)可以看出，當觸媒溫度為 85°C 的時候，四種觸媒對於 CO 的去除效率都很低，最好的為 Mn_a，大約只有 4.4% 的效率，其他的觸媒效率更低。當觸媒溫度升高到 130°C 時，四種觸媒去除 CO 的效率可略微提高，仍以 Mn_a 為最佳，大約有 9.37% 的去除效率。故由表 4.2 可以得知，單純利用觸媒來進行觸媒焚化 CO，在低溫下(85 及 130°C)，其效率都不到 10%。表 4.2(b)則為四種觸媒在 85°C 及在 130°C，去除 CO 的速率。由表可以看出，以 Mn_a 的 CO 去除速率為最快，在 85°C 有 0.026 μmol s⁻¹ g⁻¹，在 130°C 時則有 0.054 μmol s⁻¹ g⁻¹，相對於其他觸媒高出 10 至 14 倍。

表 4.2(a) 在不同溫度下，四種觸媒對於 CO 去除效率的結果(CO 濃度為 450ppm，流量為 700ccm)

	Mn _c	Mn ₆₀₀	Mn ₁₀₀₀	Mn _a
85°C	1.8%	4.13%	3.13%	4.4%
130°C	2.2%	9.35%	8.99%	9.37%

表 4.2(b) 在不同溫度下，觸媒對於 CO 及異丙醇的去除速率(CO 濃度為 450ppm，異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)

		Mn _c	Mn ₆₀₀	Mn ₁₀₀₀	Mn _a
溫度	去除物種	速率($\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$)			
85°C	CO	0.004	0.01	0.005	0.026
130°C	CO	0.005	0.022	0.016	0.054
85°C	異丙醇	X	0.02	0.015	0.21

4.2.2 觸媒焚化異丙醇

圖 4.3(a)為異丙醇和丙酮的標準圖譜，由圖譜可以看出，二者最明顯差異處為 1733cm^{-1} 處，故可以 1733cm^{-1} 處出現的 peak 視為丙酮的 C=O 官能基。圖 4.3(b)為異丙醇進行觸媒焚化前的 FTIR 圖譜，所以圖譜顯示的為異丙醇的圖譜，主要 peak 值出現在 2980cm^{-1} 處。圖 4.3(c)為反應後的圖譜，可以看到原本的異丙醇的 peak 值變的很小，取而代之的是 2358 及 668cm^{-1} 觸媒 CO_2 的 peak 值，以及 1733cm^{-1} 處丙酮的 C=O 官能基，這顯示出當異丙醇進行觸媒焚化後，產生的主要物種為 CO_2 以及丙酮。

由圖 4.4 為異丙醇在不同溫度進行觸媒焚化後，各種物種濃度的變化，其中，圖 4.4(a)為 Mn_{600} 觸媒，圖 4.4(b)為 Mn_{1000} ，圖 4.4(c)為 Mn_a 觸媒。由圖可以看出，異丙醇的濃度隨著觸媒溫度的提高而降低，當溫度達到 360°C 時，異丙醇在三種觸媒上皆可被氧化降至 15ppm 以下。而異丙醇被去除過後的產物，則是以丙酮及 CO_2 為主。由圖可以看出，丙酮的濃度變化會隨著溫度升高，而有先升高而降低的現象，其最高值會因使用的錳觸媒不同而異，例如當觸媒為 Mn_{600} 及 Mn_{1000} 時，丙酮的最大值濃度發生在 223°C ，濃度分別為 147 及 256ppm 。而以 Mn_a 做為觸媒時，則在 177.5°C 時，丙酮濃度達到最大值，此時丙酮濃度為 194ppm 。而隨著溫度的提高，丙酮會在觸媒上進行氧化分解，亦使得丙酮濃度降低。在觸媒溫度為 360°C 時，丙酮濃度會達到最小值，當觸媒為 Mn_{600} 、 Mn_{1000} 及 Mn_a 時，濃度分別為 57 、 58 及 56ppm 。另外一個主要產物 CO_2 ，則隨著氣流中有機物的被氧化， CO_2 的濃度逐漸增加。當觸媒溫度為 360°C ，當觸媒為 Mn_{600} 、 Mn_{1000} 及 Mn_a 時分別會產生 936 、 825 及 869ppm 的 CO_2 。

圖 4.5 為不同觸媒溫度下，觸媒氧化法對異丙醇的去除率。Mn_a 在低溫時即有反應，當觸媒溫度為 130°C 時，大約有 41% 的效率，當觸媒溫度升到 270°C，即可達到 98% 以上的去除效率。Mn₁₀₀₀ 在 130°C 時去除異丙醇的效率並不高，和 Mn₆₀₀ 都只有 10% 以下的效率，而隨著溫度的上升，效率增加得很快，當溫度升至 270°C 時即有 97% 的去除效率，而 Mn₆₀₀ 則需要升溫至 320°C 才有 98% 以上的去除效率。由圖 4.5 另可看出，當異丙醇開始被氧化時，是以轉化成丙酮為主，在觸媒溫度為 177.5°C 以下時，丙酮的生成率都在 80% 以上。而隨著觸媒溫度的提高，轉化成丙酮的比例率也逐漸降低，顯示出，當溫度的提高，有機物的丙酮也會被觸媒焚化而去除，取而代之的是 CO₂ 的生成。當溫度在 270°C 以上時，可看出，三種觸媒的 CO₂ 轉化率都大於丙酮的轉化率，當溫度升到 360°C 時，異丙醇在 Mn₆₀₀、Mn₁₀₀₀ 及 Mn_a 三種觸媒上進行觸媒焚化後，丙酮的轉化率分別降至 14、13 及 14%，而 CO₂ 的轉化率分別升至 79、68 及 73%。

圖 4.6 為三種觸媒在相同的異丙醇去除效率下，產生各種物種的轉化率，來做特性的比較。由圖可以看出，在開始去除異丙醇時，主要產生的物種是丙酮，丙酮的轉化率都在 80% 以上，而觸媒焚化的最終產物 CO₂ 則還未產生。而隨著去除異丙醇的效率增加，丙酮的轉化率也跟著降低，CO₂ 的轉化率則增加。由圖可以看出，利用 Mn₆₀₀ 及 Mn_a 觸媒進行觸媒焚化異丙醇，在異丙醇達到 80% 的去除效率時，丙酮的生成率已經降至 40%，而利用 Mn₁₀₀₀ 觸媒，丙酮則還有 80% 轉化率，比較圖 4.4 和圖 4.5 顯示出 Mn₁₀₀₀ 觸媒雖然可以很快的去除異丙醇，其對丙酮的氧化能力低於其餘兩種觸媒，故要將產物氧化成 CO₂ 則仍需要較高的溫度才能夠達成。

圖 4.7 為異丙醇在三種觸媒上進行觸媒焚化的速率圖。由圖可

以看出，異丙醇在 Mn_a 觸媒上進行觸媒焚化時的速率是優於其他兩種觸媒，在 270°C 時可達到最大去除速率，這時的速率為 $0.51\mu\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ ，由圖 4.4 可得知，此時的溫度為 Mn_a 觸媒可以完全氧化異丙醇時的溫度，當溫度超過 270°C 時，由於去除效率已達 100%，效率不再明顯變動增加。另外， Mn_{600} 觸媒去除異丙醇的速率大於 Mn_{1000} ， Mn_{600} 在 320°C 可以達到最大的去除速率，亦即在 320°C 時， Mn_{600} 觸媒可以完全氧化異丙醇，此時速率為 $0.21\mu\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ ，而 Mn_{1000} 則在 270°C 時有最大的去除速率，此時速率為 $0.15\mu\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ 。雖然由圖 4.4 可看出， Mn_{1000} 可在較低溫度時，達到完全去除異丙醇，但是由表 4.1 可知， Mn_{1000} 觸媒的材質比較重，所以需要填充比較多的觸媒，再由 3-2 式可知，這是導致 Mn_{1000} 的去除速率比 Mn_{600} 還要小的原因。

Gil[28] 等人曾利用鍛燒溫度為 600 及 1000°C 製備出 Mn_2O_3 及 Mn_3O_4 觸媒，並利用觸媒進行丙酮的氧化，結果顯示，對於丙酮的氧化，當去除效率為 50%， Mn_2O_3 可在 485°C 時達成，而 Mn_3O_4 則需要 550°C 時才能達成，顯示出 Mn_2O_3 對於丙酮的氧化能力是優於 Mn_3O_4 ，這是由於作者製備的錳觸媒的比表面積所導致，其中， Mn_2O_3 的比表面積為 $1.7\text{m}^2/\text{g}$ ， Mn_3O_4 的比表面積為 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 。這個結果跟本實驗的趨勢是相符合的。

此外，比較 CO 及異丙醇在觸媒上被氧化的結果。由表 4.2(a) 及圖 4.5 可以看出，在觸媒溫度為 130°C 時，利用不同錳觸媒進行觸媒焚化去除 CO 的效率都不到 10%，顯示出在較低溫度時，CO 是不易被氧化。利用 Mn_{600} 及 Mn_{1000} 觸媒在相同的溫度下，進行觸媒焚化異丙醇的效率也同樣的小於 10%，這應該是這兩種觸媒的比表面積小，所以在低溫時觸媒的活性不高，而造成效率偏低。而 Mn_a 觸

媒在此溫度下對於異丙醇有 41% 的去除效率，顯示出 Mn_a 觸媒因為比表面積高，可以在較低溫度時具有活性，來進行氧化異丙醇。

表 4.2(b) 則可以比較觸媒對於 CO 及異丙醇的去除速率，由表 4.2(b) 可知，利用 Mn_{600} 及 Mn_{1000} 觸媒在 130°C 對於 CO 及異丙醇的去除速率很相近，由於這兩者觸媒在 130°C 時對 CO 及異丙醇的效率很低，造成其去除速率都不高。而 Mn_a 觸媒在 130°C 時對 CO 的去除速率為 $0.054\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ，而對於異丙醇則有 $0.21\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ，顯示出 Mn_a 觸媒在 130°C 時對於異丙醇去除的能力比對 CO 要好。



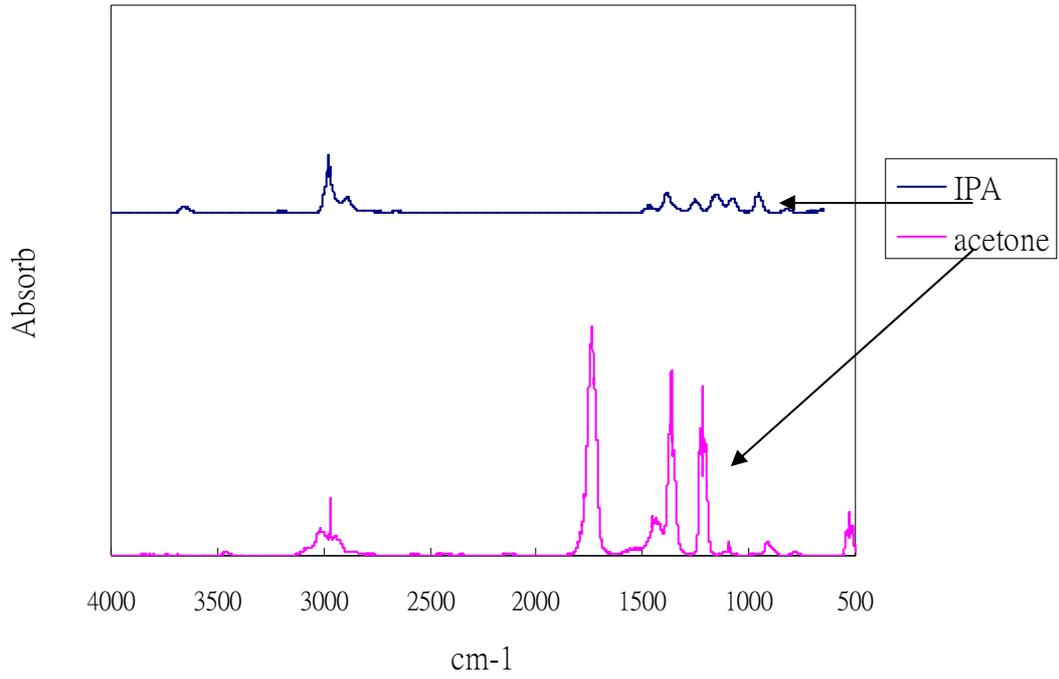


圖 4.3(a) 異丙醇和丙酮的 FTIR 標準圖譜

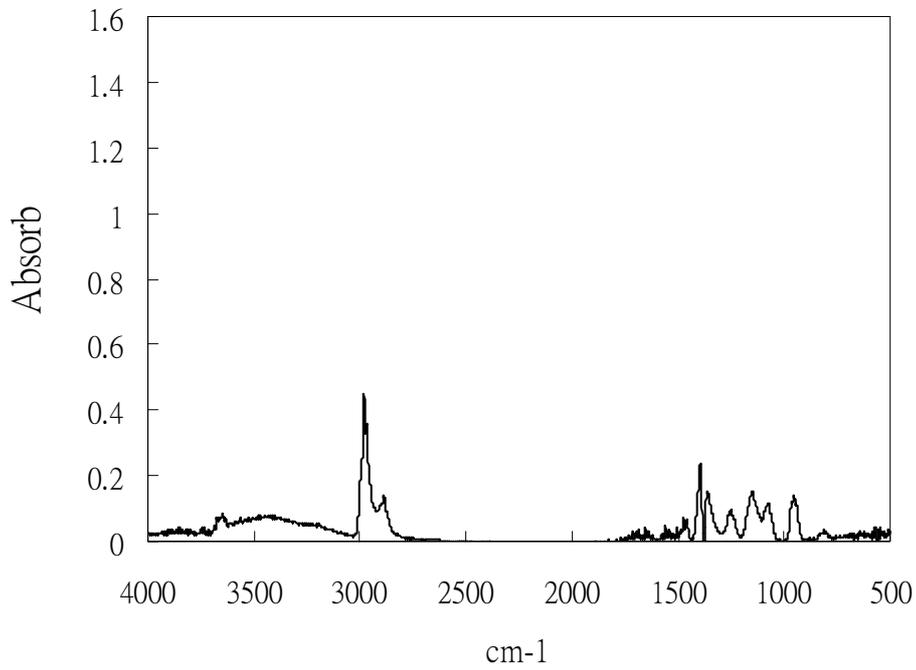


圖 4.3(b) 異丙醇觸媒焚化前的 FTIR 圖譜(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)

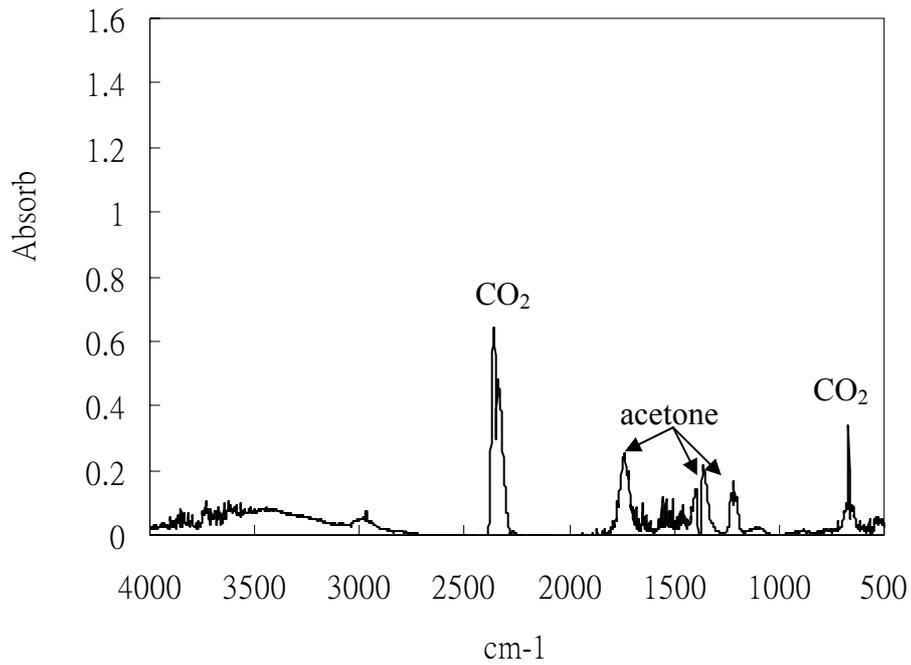
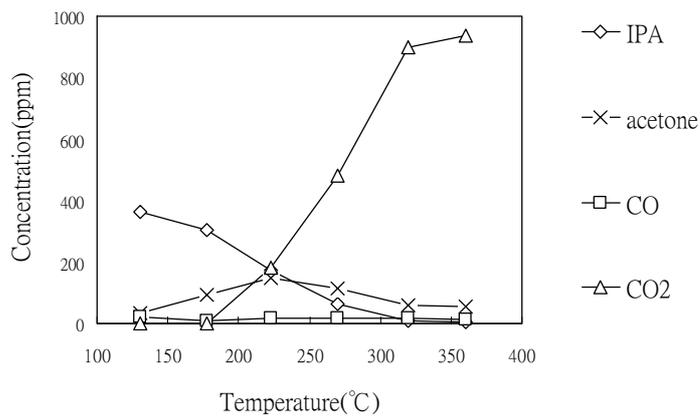
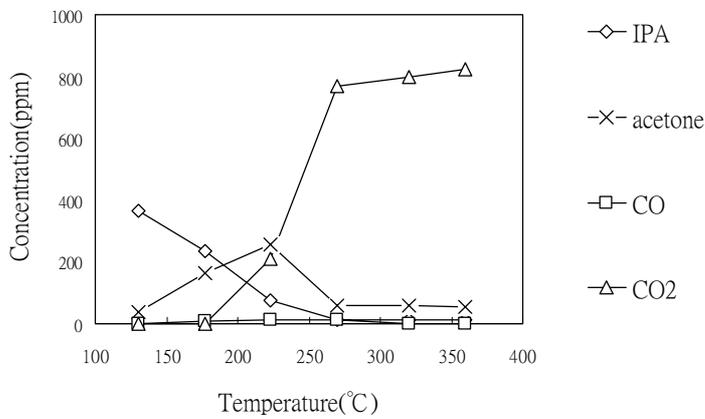


圖 4.3(c) 在 225°C 時，異丙醇利用 Mn₁₀₀₀ 觸媒焚化後的 FTIR 圖譜
(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)

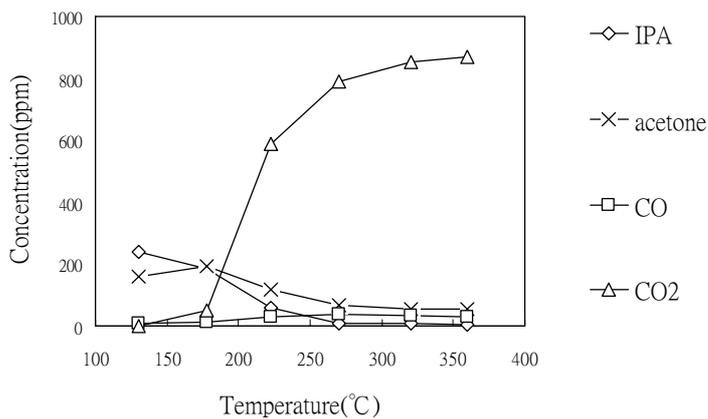




(a)



(b)



(c)

圖 4.4 不同溫度下，異丙醇利用(a) Mn_{600} ，(b) Mn_{1000} ，(c) Mn_a 觸媒進行觸媒氧化後各種物種的濃度變化圖(異丙醇初始濃度為400ppm，流量為700ccm)

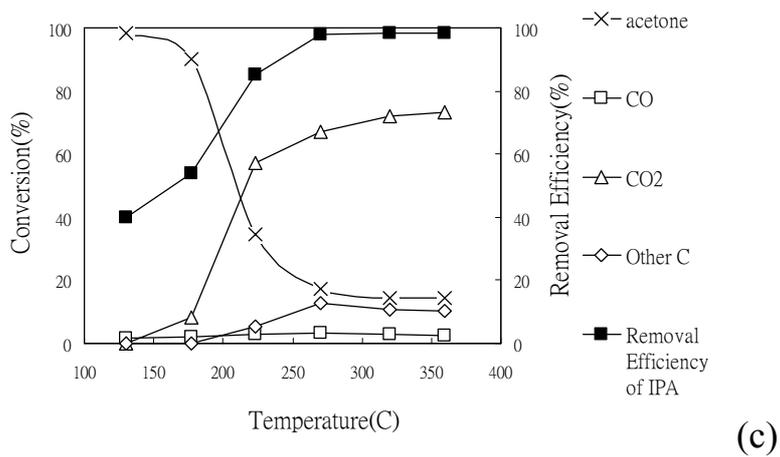
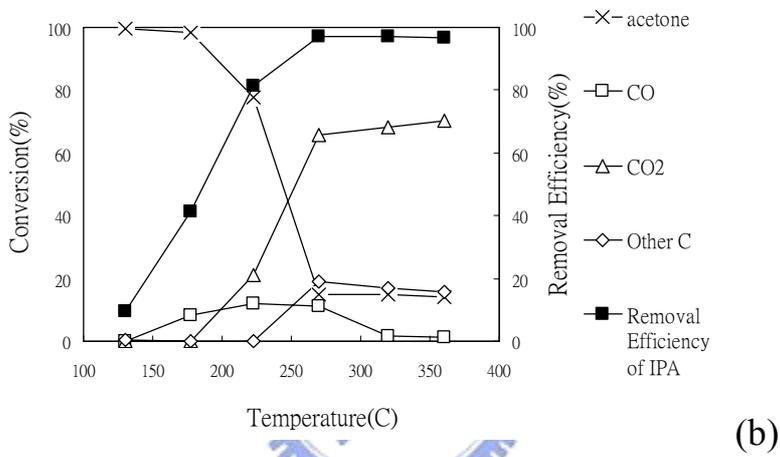
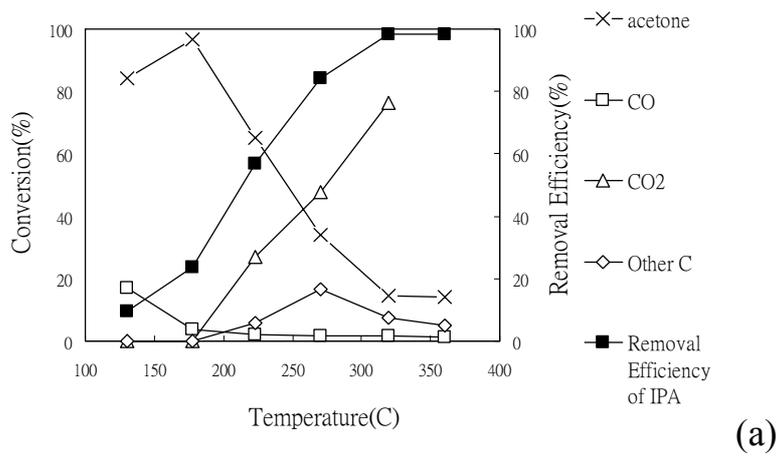
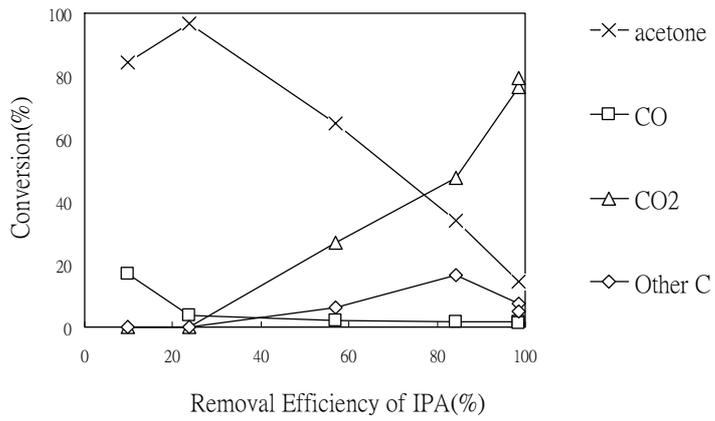
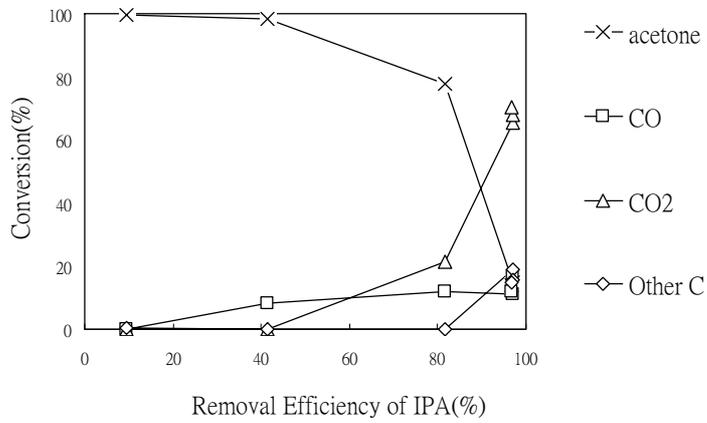


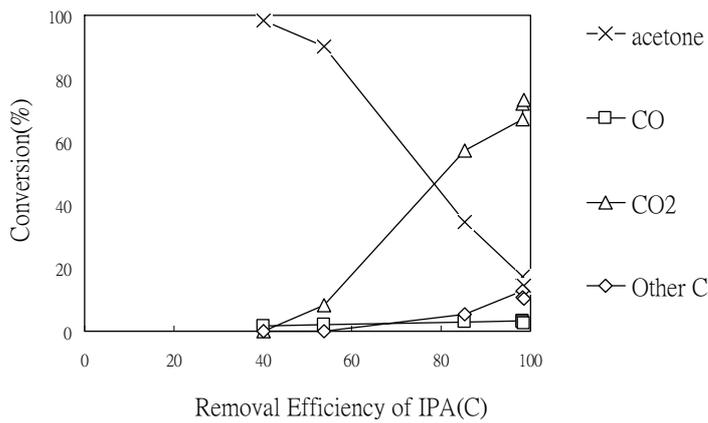
圖 4.5 利用(a) Mn_{600} ，(b) Mn_{1000} ，(c) Mn_a 觸媒進行觸媒焚化異丙醇後各種物種的轉化率(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)



(a)



(b)



(c)

圖 4.6 比較(a)Mn₆₀₀，(b)Mn₁₀₀₀，(c)Mn_a觸媒進行觸媒焚化異丙醇後，在相同異丙醇的去除效率時，各種物種的轉化率(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)

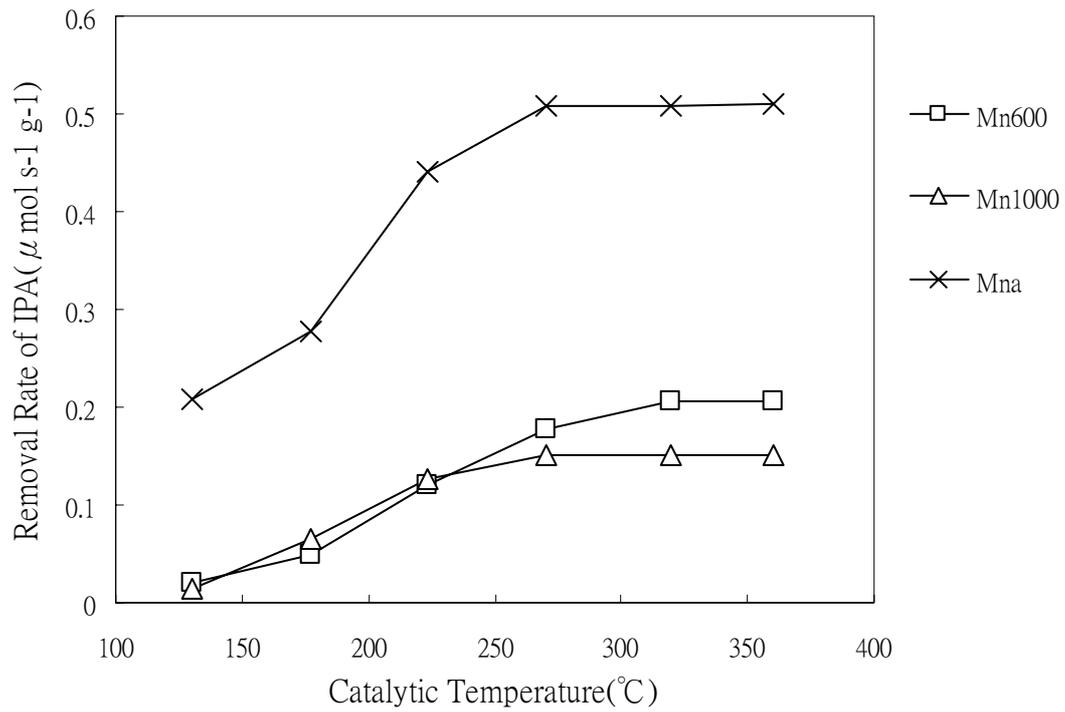
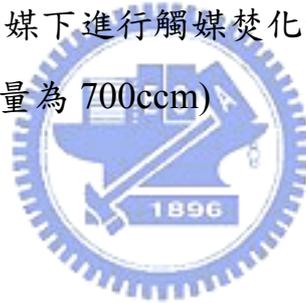


圖 4.7 異丙醇在不同觸媒下進行觸媒焚化的去除速率(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)



4.3 觸媒分解臭氧

實驗中測試不同錳觸媒對臭氧分解的結果，以及在氣流中有 CO 與異丙醇存在時，觸媒對臭氧分解的影響。圖 4.8 為不同觸媒進行臭氧分解的結果。觸媒的溫度為 85°C。由圖 4.8 可以看出對於臭氧分解的能力，是以 Mn_a 為最佳，在進流臭氧濃度為 918ppm 的狀況下，其對臭氧分解的效率可達到 99% 的分解效率，對於一般的觸媒及商用觸媒，是以商用二氧化錳對臭氧分解的能力最差，大約只有 37% 的分解效率，而 Mn₆₀₀ 及 Mn₁₀₀₀ 則有約 59% 的分解效率。此外，由圖 4.8 可看出，四種觸媒對於臭氧分解的效率，除了 Mn_a 仍舊維持 99% 的分解效率以外，其他三者是隨著進流的臭氧濃度增高而降低，而 Mn₆₀₀ 及 Mn₁₀₀₀ 雖然對於較低濃度的臭氧分解效率相近，但是隨著臭氧濃度的增加，Mn₆₀₀ 分解臭氧的效率降低的比 Mn₁₀₀₀ 還來的快，故對於分解臭氧的效率，是 Mn_a > Mn₁₀₀₀ > Mn₆₀₀ > Mn_c。

圖 4.9 則為不同 Mn 觸媒之平均臭氧分解速率圖。由圖 4.9 顯示出，Mn₆₀₀、Mn₁₀₀₀ 及 Mn_c 三種觸媒分解臭氧的速率受到臭氧進流濃度的影像不甚顯著，Mn_a 觸媒因為分解臭氧的效率不隨臭氧進流濃度的增加而降低，故其分解速率是隨著臭氧進流濃度的增加而提高。對於 1000ppm 的臭氧而言，臭氧分解的速率是以 Mn_a 的 1.2 μmol s⁻¹ g⁻¹ 為最大，遠大於 Mn₆₀₀ 的 0.27 μmol s⁻¹ g⁻¹，Mn₁₀₀₀ 的 0.24 μmol s⁻¹ g⁻¹，及 Mn_c 的 0.20 μmol s⁻¹ g⁻¹。和一些文獻上的數據相比，Eigana & Futamura[41] 利用以 Al₂O₃ 為擔體的 MnO₂ 觸媒，其對臭氧分解的速率為 1.08 μmol s⁻¹ g⁻¹，Dhandapani & Oyama[9] 利用 MnO₂，其對臭氧分解的速率為 1.28 μmol s⁻¹ g⁻¹，而 Mehandchiev[1] 等人則製備出兩種鎳錳合成的觸媒 NiMnO₃ 及 NiMn₂O₄，其對臭氧

分解的速率為 2.63 及 $2.09\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ 。由這些數據可知，利用氣膠法製備的 Mn_a 觸媒，其對臭氧分解的速率和有擔體的 MnO_2 相近，而粉末的 MnO_2 觸媒其分解臭氧的速率小於有擔體的 MnO_2 觸媒，可知有擔體的觸媒可以增加對臭氧分解的速率。

圖 4.10 為在 25 、 50 及 85°C 下，利用 Mn_a 觸媒進行觸媒分解 $1700\sim 3300\text{ppm}$ 的臭氧。由圖可以看出， Mn_a 觸媒分解臭氧的效率隨著溫度提高而增加，當觸媒溫度為 25°C 時， Mn_a 觸媒能夠完全分解 1830ppm 的臭氧，在 50°C 時，則可完全分解 2431ppm 的臭氧，當觸媒溫度為 85°C 時， Mn_a 觸媒能夠完全分解 3232ppm 的臭氧，在這個進流臭氧濃度的範圍內，當臭氧進流增加時，在觸媒溫度為 25 及 50°C 時，其效率都會開始降低，故要能夠使觸媒能夠完全分解臭氧，可以使觸媒溫度維持在 85°C 。

圖 4.11 為在有 CO 的存在下，不同觸媒對於臭氧分解的效率。由圖 4.11 和圖 4.8 相比較，可看出有 CO 的存在時，臭氧除了在 Mn_a 觸媒下分解效率變化不明顯外，在其他觸媒上分解的效率都降低，尤其是以 Mn_c 最為明顯，在 973ppm 的臭氧濃度時，二者分解效率可從 43% 降至 26% 。

圖 4.12 為在有異丙醇的存在下，不同觸媒對於臭氧分解的效率。由圖 4.12 和圖 4.8 相比，可以看出有異丙醇的存在時，臭氧在三種觸媒上分解的效率都提高，在 1100ppm 的臭氧時，臭氧在 Mn_{600} 、 Mn_{1000} 及 Mn_a 三種觸媒上分解的效率分別可提高為 30 、 31 及 4% ，由於臭氧在 Mn_a 觸媒上分解的效率很高，所以效率受到異丙醇的影響比另兩者來的小很多。

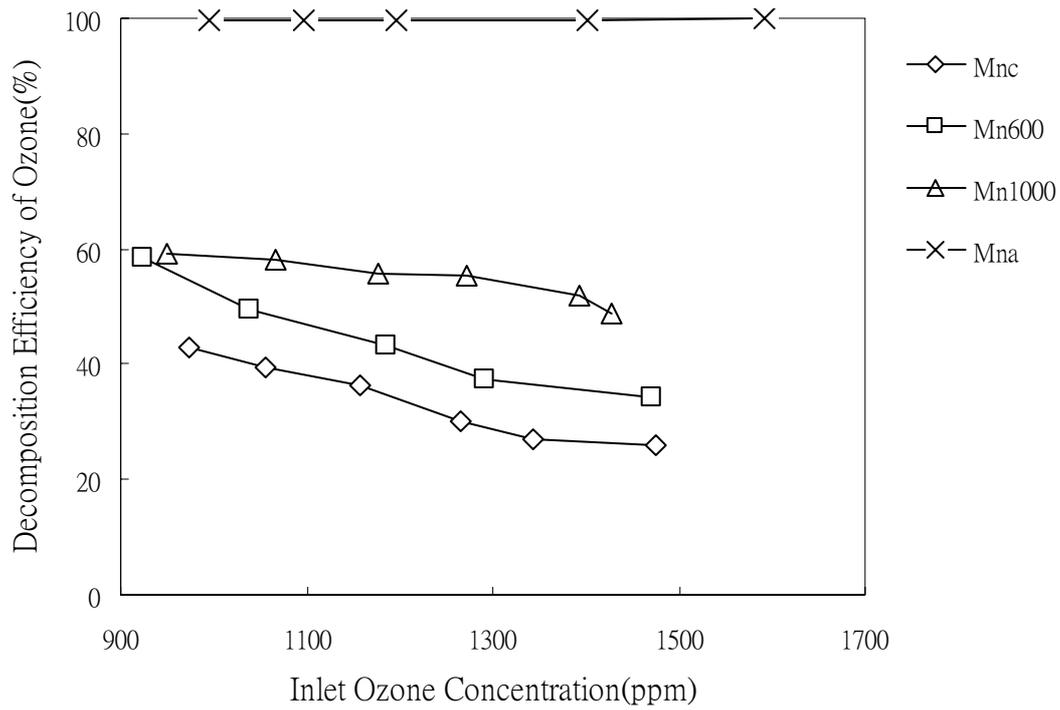


圖 4.8 不同 Mn 觸媒分解臭氧效率圖(觸媒溫度為 85°C，流量為 700ccm)

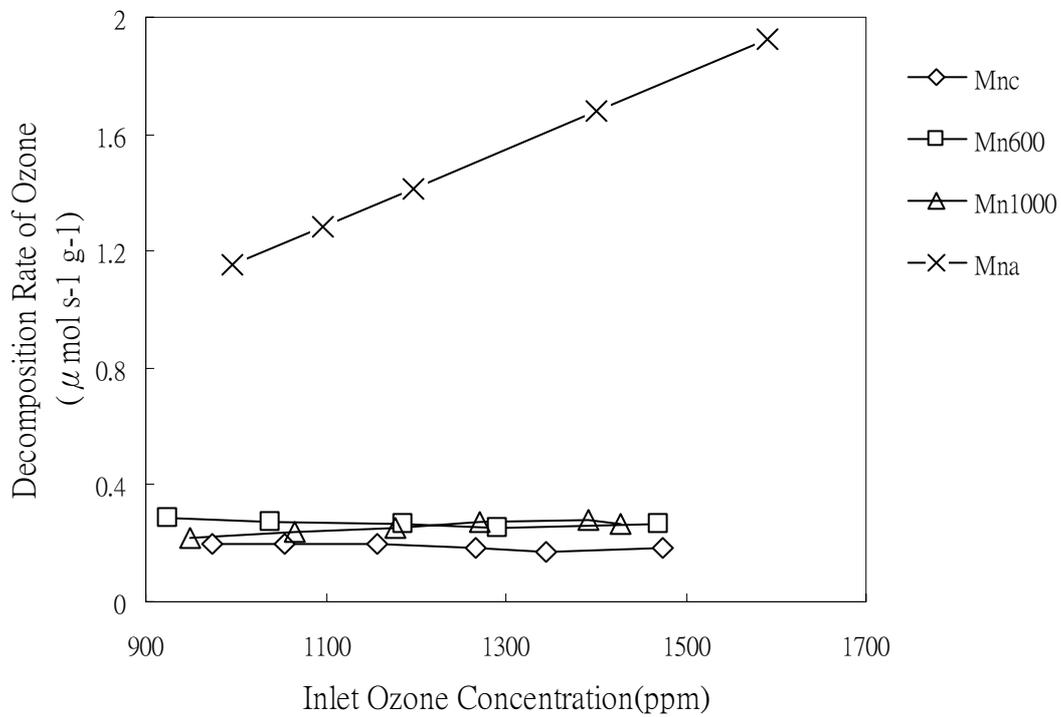


圖 4.9 不同 Mn 觸媒之平均臭氧分解速率圖(觸媒溫度為 85°C，流量為 700ccm)

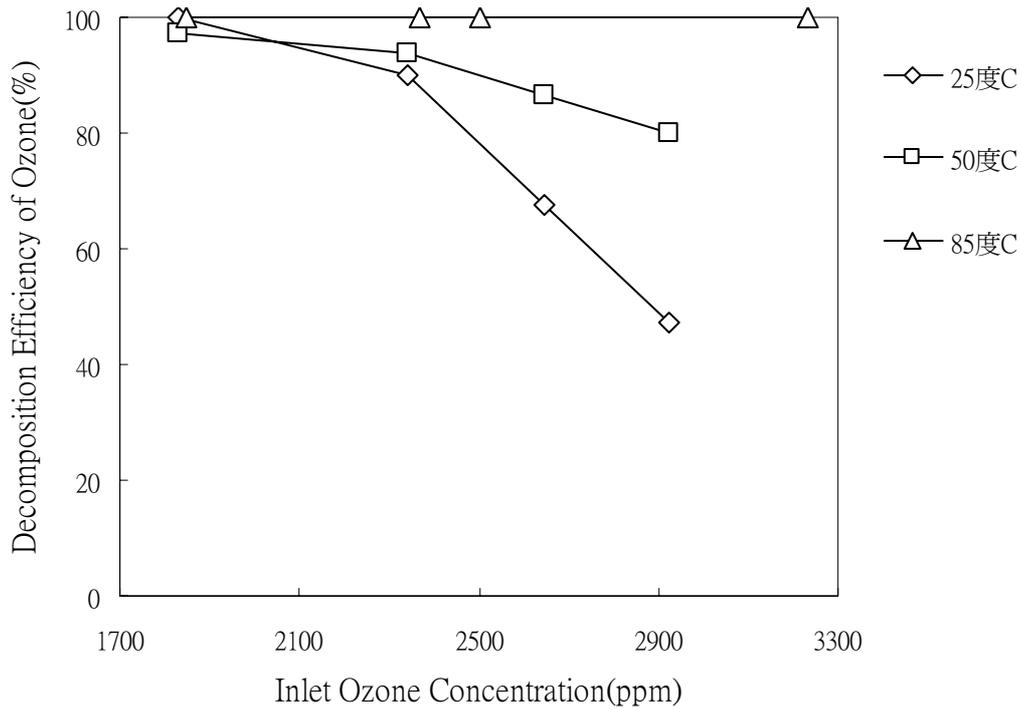


圖 4.10 在 25、50 及 85°C 下，利用 Mn_a 觸媒進行觸媒分解臭氧(流量為 700ccm)

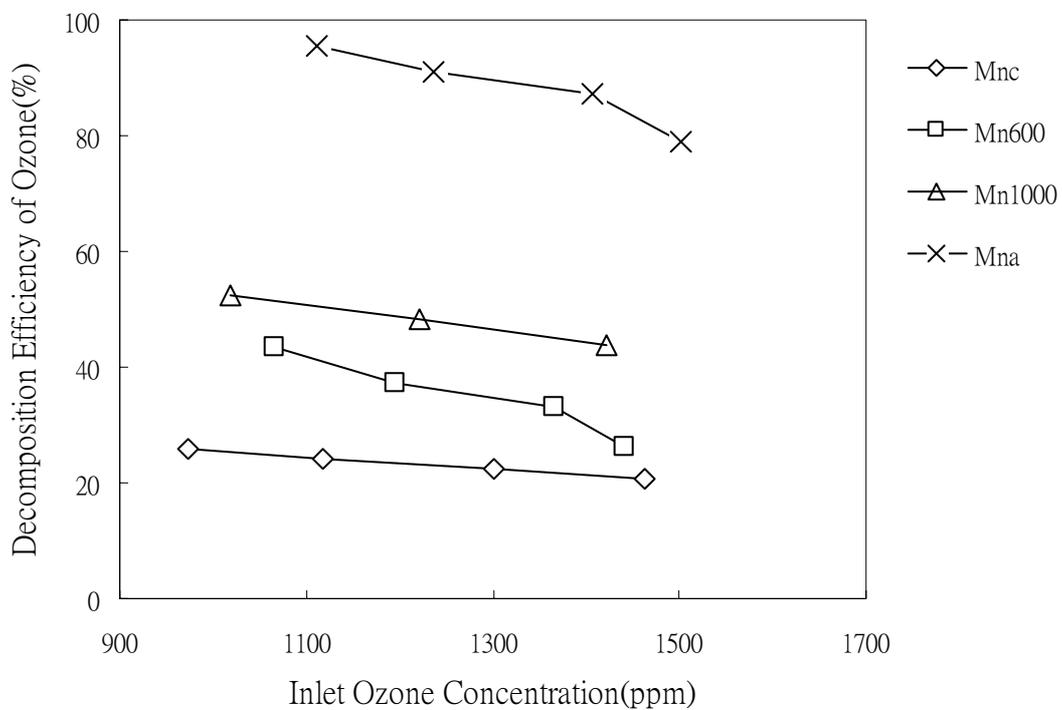


圖 4.11 在有 CO 的存在下，不同觸媒對於臭氧分解的效率(CO 濃度為 446ppm，流量為 700ccm)

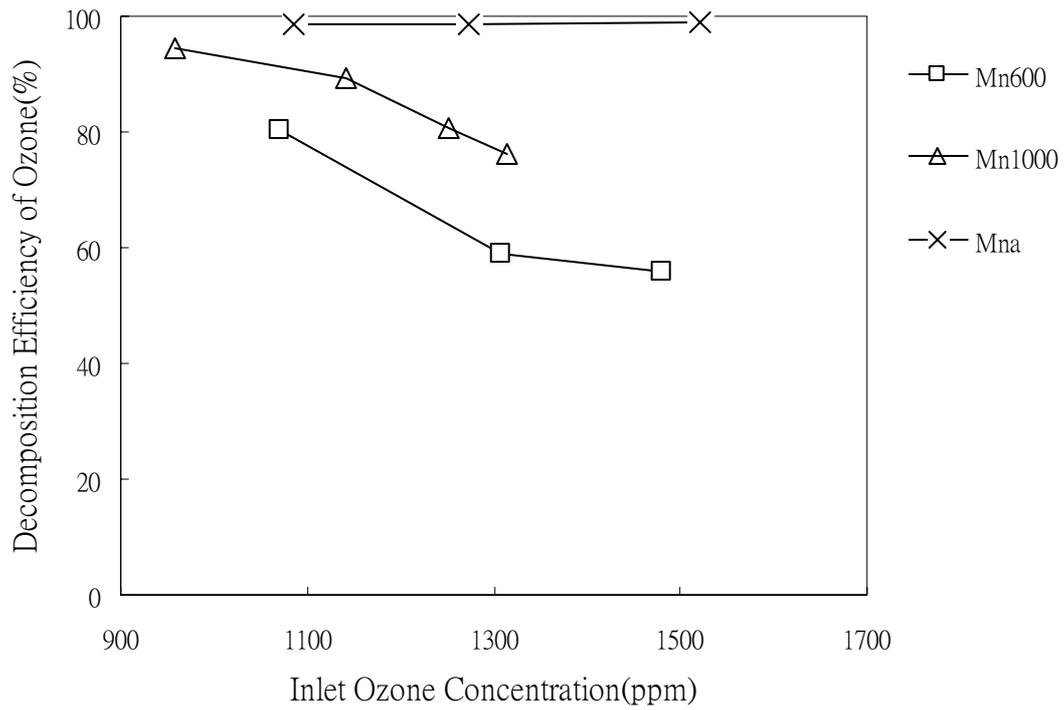


圖 4.12 在有異丙醇的存在下，不同觸媒對於臭氧分解的效率(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)



4.4 OZCO 去除 CO 及異丙醇

4.4.1 背景實驗

實驗主要測試，在無觸媒的條件下，臭氧與 CO、異丙醇在氣相中的反應特性。圖 4.13 為進行去除 CO 的空白實驗，CO 的進流濃度為 446ppm，圖 4.14 為進行異丙醇的空白實驗，異丙醇的進流濃度為 400ppm。在臭氧濃度為 900~1500ppm。由圖 4.13 可以看出，在此臭氧濃度的範圍下，CO 的濃度幾乎不受臭氧的添加而改變，結果代表臭氧和 CO 是不會相互作用影響。由圖 4.14 可以看出，在此臭氧濃度的範圍下，異丙醇的濃度幾乎不受臭氧的添加而改變，結果代表臭氧和異丙醇是不會相互作用影響。

4.4.2 OZCO 去除 CO

圖 4.15 為在 85°C 時，不同觸媒結合臭氧進行氧化 CO 的結果。由表 4.2 及圖 4.15 顯示四種觸媒在有臭氧的存在下，都能夠提高去除 CO 的效率，且效率是隨著臭氧的濃度提高而增加。其中，效率最好的為 Mn_a 觸媒，對於進流濃度為 450ppm 的 CO，去除效率最高可達 60%。Mn₁₀₀₀ 次之，有 27% 的去除效率，Mn₆₀₀ 為 24% 的去除效率，而商用二氧化錳最差，只有 10% 的去除效率，但和表 4.2(a) 相比，皆比 TCO 法為佳。故結合臭氧可幫助在低溫時進行觸媒焚化 CO。圖 4.16 為當觸媒溫度提高至 130°C 時，不同觸媒結合臭氧進行氧化 CO 的結果。由圖 4.16 可以看出，四種觸媒去除 CO 的效率都有上升，效率最好的是 Mn_a，可提升到 70% 的去除效率，Mn₁₀₀₀ 次之，約有 50% 的效率，Mn₆₀₀ 再次之，約有 40% 的效率，Mn_c 最差，

只有 22% 的去除效率。

圖 4.17 為在 85°C 時，不同觸媒去除 CO 的速率。Mn 觸媒去除 CO 的速率會隨著臭氧濃度的增加而提高，以 Mn_a 的速率最大，隨著臭氧濃度的增加，可達到 0.35 μmols⁻¹ g⁻¹，大於 Mn₆₀₀ 約為 0.06 μmols⁻¹ g⁻¹，Mn₁₀₀₀ 約為 0.05 μmols⁻¹ g⁻¹ 及 Mn_c 約為 0.02 μmols⁻¹ g⁻¹，其中 Mn₆₀₀ 雖然去除 CO 的效率略低於 Mn₁₀₀₀，但由表 4.1 中可知，Mn₆₀₀ 的材質比 Mn₁₀₀₀ 還輕，所需的觸媒重量比 Mn₁₀₀₀ 要來的小，所以 Mn₆₀₀ 的去除速率仍大於 Mn₁₀₀₀。圖 4.18 為在 130°C 時，不同觸媒去除 CO 的速率。由圖 4.18 可以看出，觸媒去除 CO 的效率隨著溫度的增加而增加，以 Mn_a 的速率最大，隨著臭氧濃度的增加，可達到 0.41 μmols⁻¹ g⁻¹，大於 Mn₆₀₀ 約為 0.10 μmols⁻¹ g⁻¹，Mn₁₀₀₀ 約為 0.08 μmols⁻¹ g⁻¹ 及 Mn_c 約為 0.05 μmols⁻¹ g⁻¹。將圖 4.17 及 4.18 和表 4.2 相比顯示出在 85°C 時，CO 的去除速率可以提高 5 至 13.5 倍，在 130°C，CO 的去除速率則可以提高 5 至 10 倍，所以利用 OZCO 法明顯的比利用 TCO 法具有更好的氧化 CO 的能力。

圖 4.19(a)則是在溫度為 85°C 時，不同臭氧的分解量造成 CO 去除量的結果，由圖可以看出，CO 的去除量和臭氧的分解量大致上是成比例，也就是說，每 ppm 臭氧能夠去除的 CO 是固定的，亦即每單位 ppm 的臭氧分解濃度可以去除 0.1~0.2 ppm 的 CO。因為 Mn_a 可以分解臭氧的量遠大於其他觸媒，所以能夠進一步去除 CO 的效果也就比其他觸媒來的佳，故去除 CO 的效率是受到分解臭氧的量所影響，圖 4.19(b)則為在 130°C，不同臭氧的分解量造成 CO 去除量的結果，由圖可以看出，每 ppm 分解的臭氧可以去除 0.1~0.2 ppm 的 CO，這個值和在 85°C 時的結果相近，顯示出，每 ppm 分解臭氧能夠去除 CO 的量是固定的，而 CO 被去除的效率則取決於臭氧被分

解的量。這個結果也和文獻提到的，CO 可藉由分解臭氧來進一步的被去除相符合。



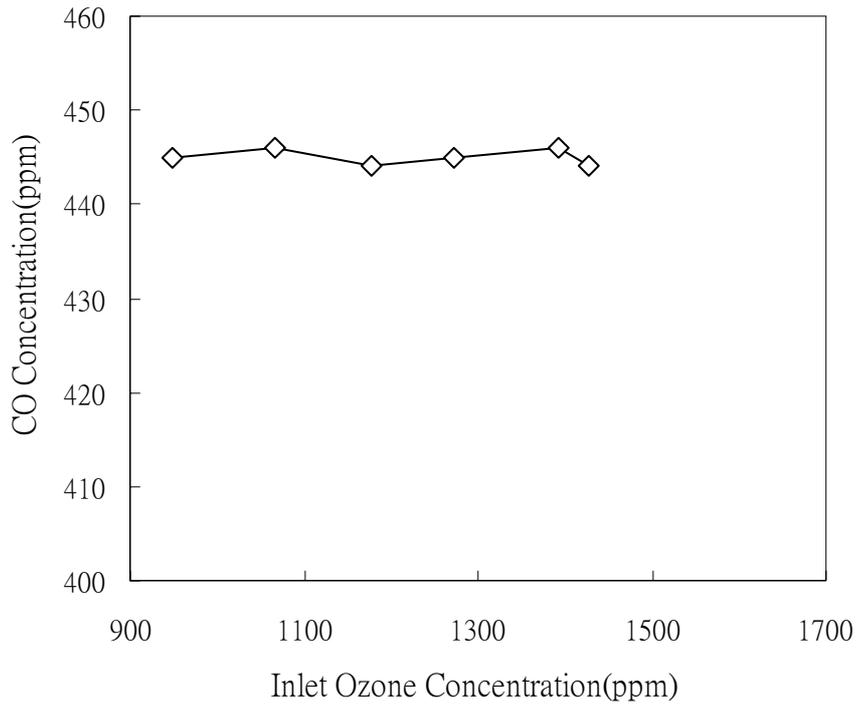


圖 4.13 CO 的空白實驗(CO 濃度為 446ppm，流量為 700ccm)

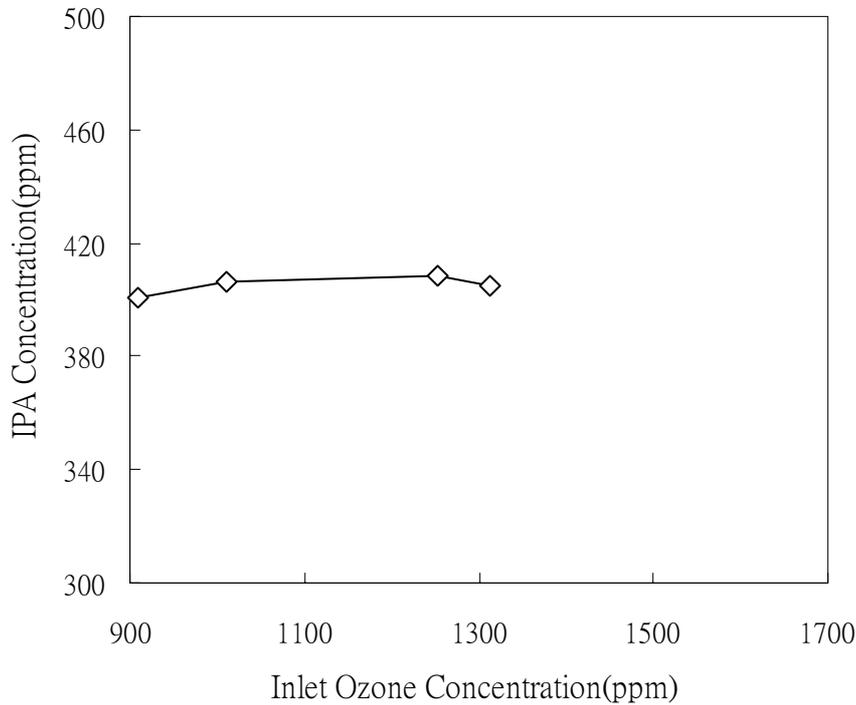


圖 4.14 異丙醇的空白實驗(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)

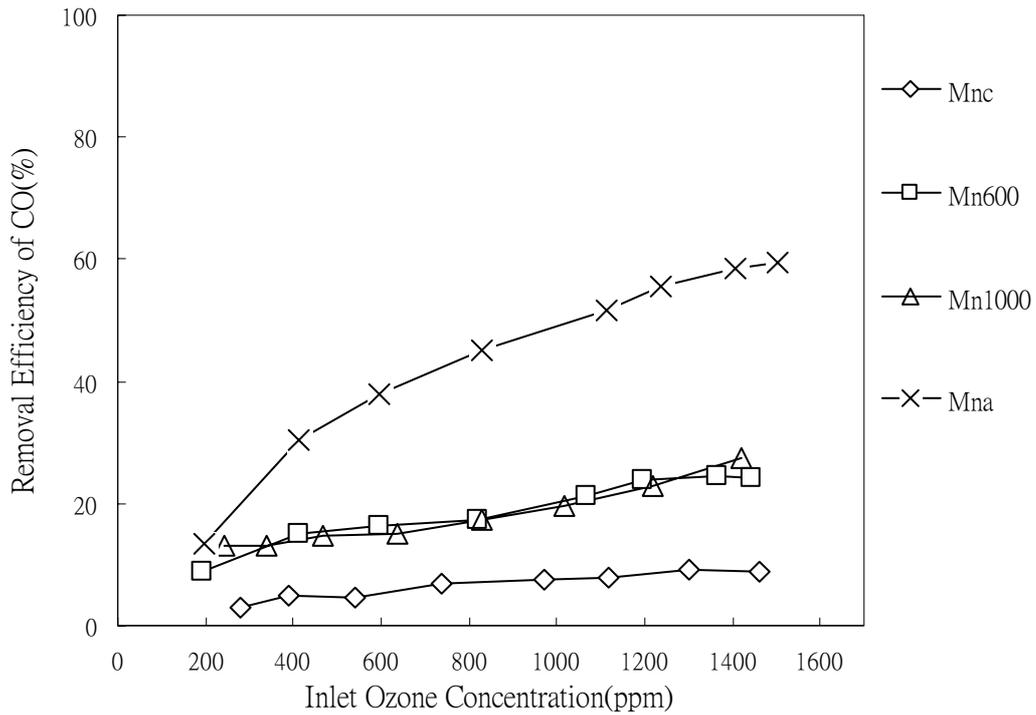


圖 4.15 在 85°C 時，不同觸媒結合臭氧進行氧化 CO 的結果(CO 濃度為 450ppm，流量為 700ccm)

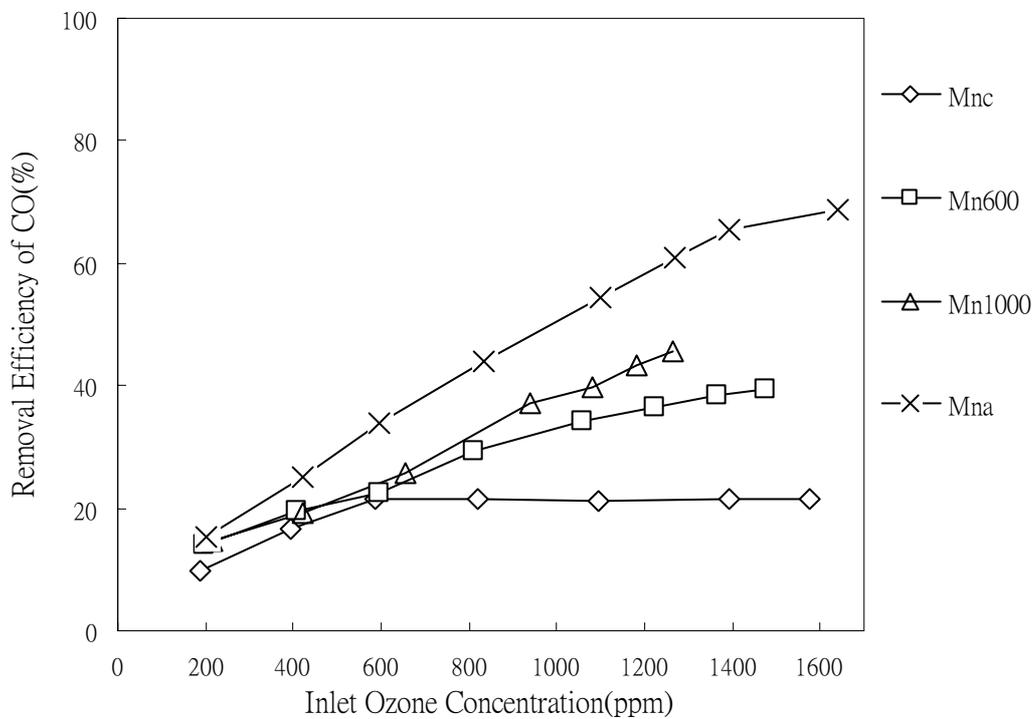


圖 4.16 在 130°C 時，不同觸媒結合臭氧進行氧化 CO 的結果(CO 濃度為 450ppm，流量為 700ccm)

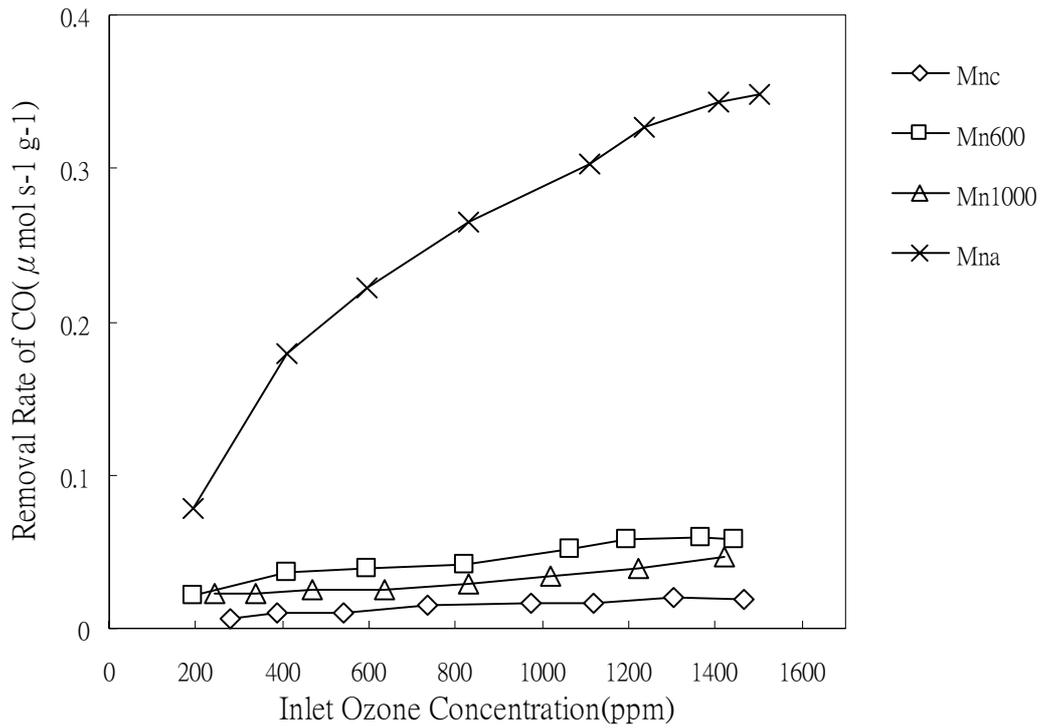


圖 4.17 不同觸媒去除 CO 的速率(觸媒溫度為 85°C，CO 濃度為 450ppm，流量為 700ccm)

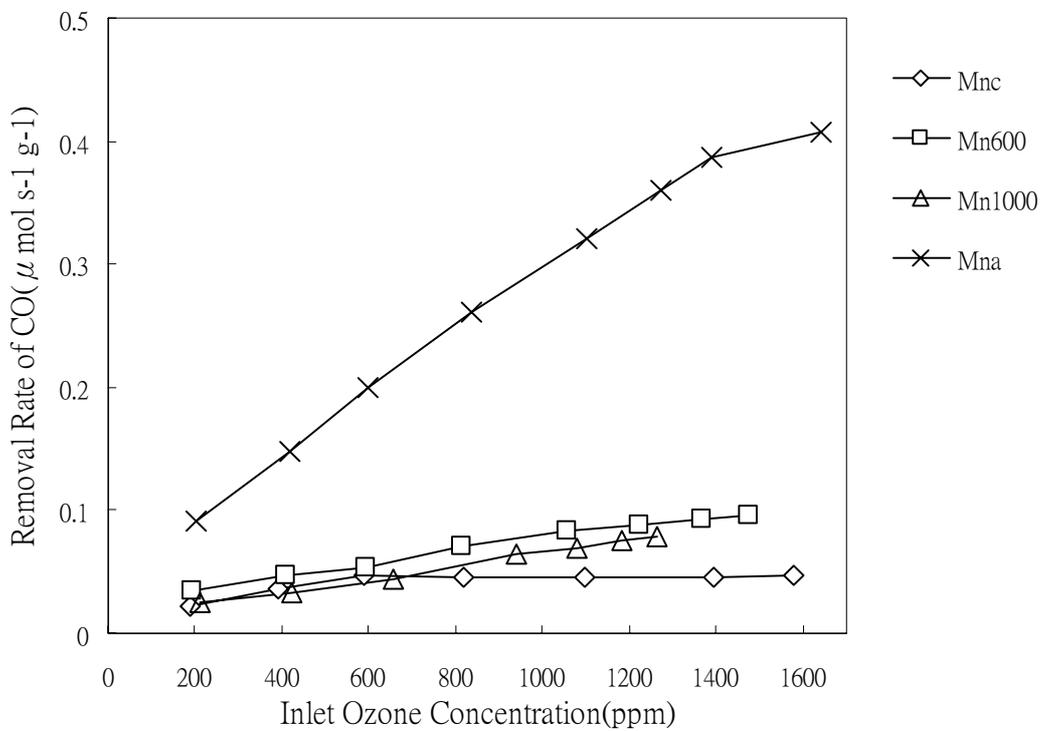


圖 4.18 在 130°C 時，不同觸媒去除 CO 的速率(CO 濃度為 450ppm，流量為 700ccm)

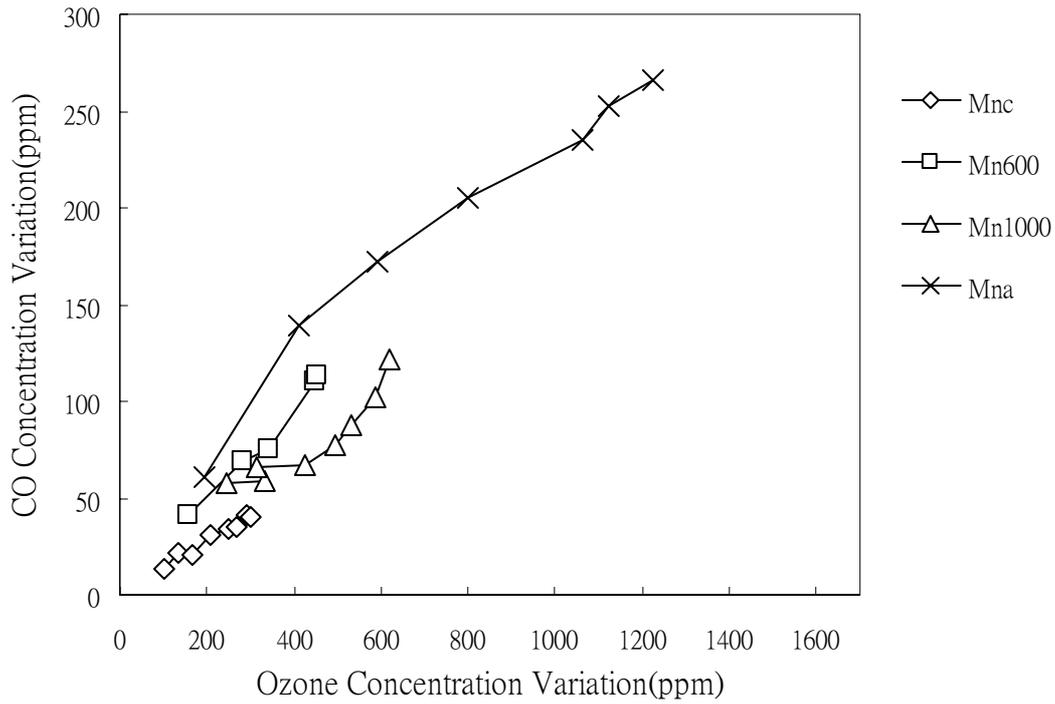


圖 4.19(a) 臭氧的分解量造成 CO 去除量的結果(觸媒溫度為 85°C)

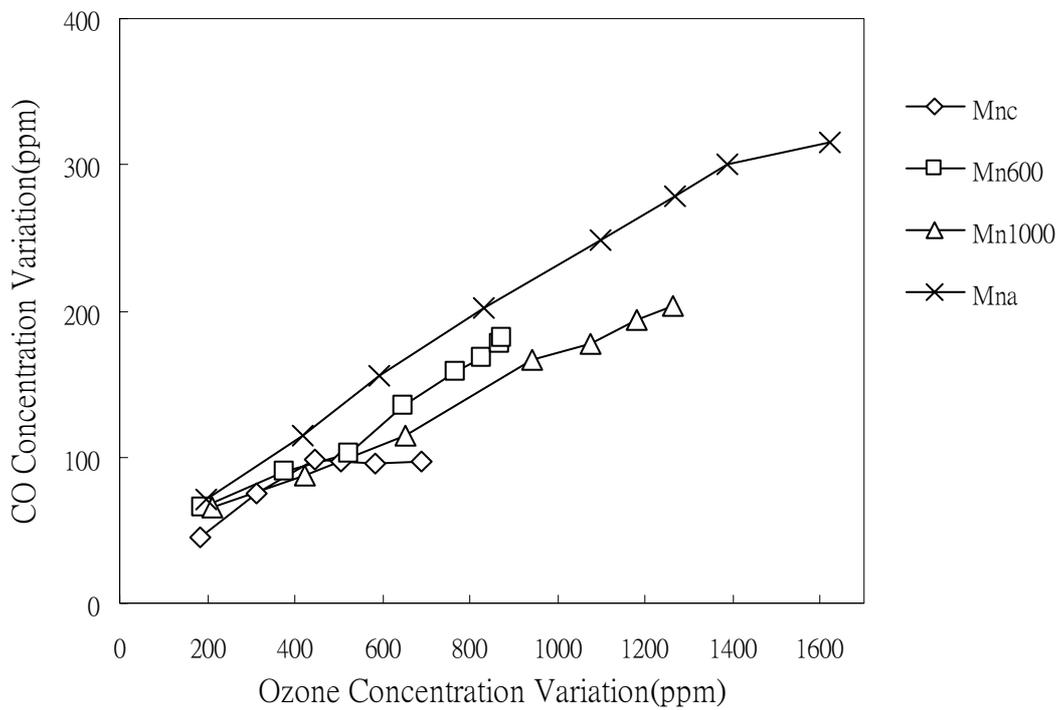


圖 4.19(b) 臭氧的分解量造成 CO 去除量的結果(觸媒溫度為 130°C)

4.4.3 OZCO 去除異丙醇

圖 4.20 為各種觸媒在 85°C 時進行 OZCO 去除異丙醇前後的 FTIR 圖譜。圖 4.20(a) 為還未進行放電產生臭氧前的 FTIR 圖譜，亦即氣流中僅有待去除之異丙醇。圖 4.20(b) 為 Mn₁₀₀₀ 觸媒在反應前的圖譜，所以圖譜顯示的為異丙醇的圖譜，主要 peak 值出現在 2980cm⁻¹ 處，以及臭氧的 peak 值，出現在 1052cm⁻¹ 處。圖 4.21(a)、(b) 及 (c) 分別為 Mn₆₀₀、Mn₁₀₀₀ 及 Mn_a 觸媒在不同臭氧濃度下，進行 OZCO 去除異丙醇後的 FTIR 圖。由圖 4.21(a)、(b) 及 (c) 可以看出，三種觸媒在反應過後，可看到異丙醇以及臭氧的 peak 明顯的降低，尤其是 Mn_a 觸媒，其異丙醇及臭氧的 peak 都沒出現，顯示出 Mn_a 可以完全去除異丙醇及分解臭氧。反應過後的主要產物則是出現在 2359 及 668cm⁻¹ 處的 CO₂，此外，Mn₆₀₀ 及 Mn₁₀₀₀ 對於另外一個負產物丙酮並未能氧化完全，所以會出現在 1733cm⁻¹ 處丙酮的 peak，而 Mn_a 對於丙酮可以氧化完全，所以並未出現丙酮的 peak。

圖 4.22 為不同觸媒在 85°C 下，進行 OZCO 去除異丙醇後各種物種濃度。其中，圖 4.22(a) 為 Mn₆₀₀ 觸媒，圖 4.22(b) 為 Mn₁₀₀₀，圖 4.22(c) 為 Mn_a 觸媒。由圖可以看出，隨著臭氧濃度的增加，丙酮的濃度會逐漸降低，當進流臭氧濃度從 970ppm 升到 2700ppm 時，利用 Mn_a 觸媒進行 OZCO 去除異丙醇所產生的丙酮濃度從 230ppm 降至 6ppm，而當觸媒為 Mn₆₀₀ 及 Mn₁₀₀₀ 時，丙酮濃度分別從 319 及 314ppm 降至 180 及 211ppm，亦即這三種觸媒利用 OZCO 去除異丙醇，產生的副產物丙酮是以 Mn_a 最少。另外一個主要的產物 CO₂，其濃度是隨著進流臭氧濃度增加而提高，而三種觸媒是以 Mn_a 做為觸媒時可以產生較多的 CO₂，在臭氧濃度為 2700ppm 時，產生的

CO₂ 濃度為 843ppm，大於以 Mn₆₀₀ 做為觸媒時的 433ppm，及以 Mn₁₀₀₀ 做為觸媒時的 297ppm，顯示利用 Mn_a 做為觸媒可以產生較多的 CO₂，代表 Mn_a 對 VOCs 之氧化較為完全。

圖 4.23 為不同觸媒在 85°C 下，結合臭氧進行觸媒焚化異丙醇的結果。其中，圖 4.23(a) 為 Mn₆₀₀ 觸媒，圖 4.23(b) 為 Mn₁₀₀₀，圖 4.23(c) 為 Mn_a 觸媒。由圖 4.23 可看出，當異丙醇初始濃度為 400ppm，氣流中臭氧濃度為 900~3000ppm 時，三種觸媒對於異丙醇的去除效率都在 95% 以上，以 Mn_a 為最佳，都有在 98% 以上的去除效率，Mn₆₀₀ 及 Mn₁₀₀₀ 觸媒也都在 95% 以上。和圖 4.10 相比，可發現在有臭氧的存在下，錳觸媒可在較低的溫度達到相同的異丙醇去除效率。顯示說結合臭氧可以有效的提升觸媒焚化異丙醇的效率。

由圖 4.23 另可看出不同觸媒進行 OZCO 去除異丙醇後的各種物種轉化率。由圖可以看出，利用 OZCO 去除異丙醇後，會先轉化成丙酮，在臭氧濃度為 970ppm 時，Mn₆₀₀、Mn₁₀₀₀ 及 Mn_a 三種觸媒對於丙酮的轉化率分別為 85、84 及 60%，此時 CO₂ 的轉化率則分別為 8.7、8.8 及 17%，顯示出臭氧分解後產生的氧原子是以將異丙醇轉化成丙酮為主，當臭氧濃度提高至 2700ppm 時，三種觸媒對於丙酮的轉化率分別降至 47、55 及 1.5%，此時 CO₂ 的轉化率分別提高至 38、26 及 75% 顯示出提高臭氧的進流濃度可以幫助完全氧化異丙醇。三種觸媒則則是以 Mn_a 將有機物轉化成 CO₂ 為最佳。

圖 4.24 為不同觸媒在 85°C 下，結合臭氧進行觸媒焚化異丙醇的去除速率。由圖可以看出，去除速率隨著臭氧濃度的變化很不顯著，和圖 4.23 相對比，可知這是因為異丙醇的去除效率變化不大所導致。去除速率是以 Mn_a 為最好，在臭氧濃度為 2700ppm 時，其去除效率可達 0.50 μmol s⁻¹ g⁻¹，其次為 Mn₆₀₀ 的 0.20 μmol s⁻¹ g⁻¹ 及 Mn₁₀₀₀

的 $0.15\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ 。

利用 OZCO 去除異丙醇的結果和 TCO 法相比可發現，當觸媒為 Mn_a 時，利用 OZCO 法可於 85°C 時即達到在 270°C 時，利用 TCO 法的效率，且副產物丙酮也能夠被氧化，顯示出 OZCO 法可降低 TCO 法所需的觸媒溫度。此外，在 OZCO 法所需的臭氧濃的下， Mn_a 對於臭氧分解效率也都在 99% 以上，顯示出當我們使用 OZCO 法去除異丙醇時，觸媒同時可有效分解臭氧，而不會使臭氧變成新的污染物而排放，故 OZCO 法是可以被利用在去除異丙醇。



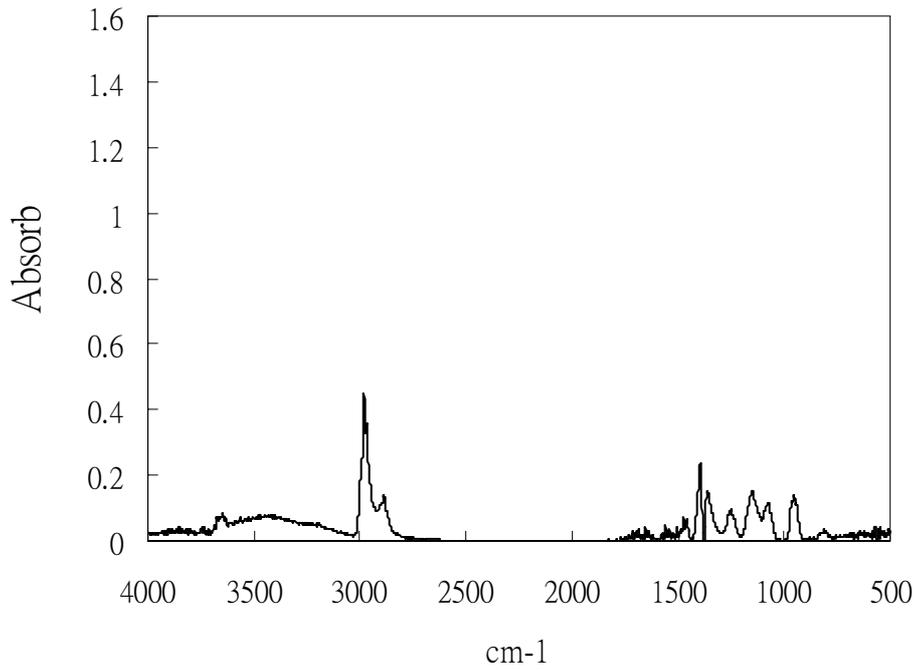


圖 4.20(a) 在 85°C 時，在進行 OZCO 去除異丙醇前的 FTIR 圖譜(異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)

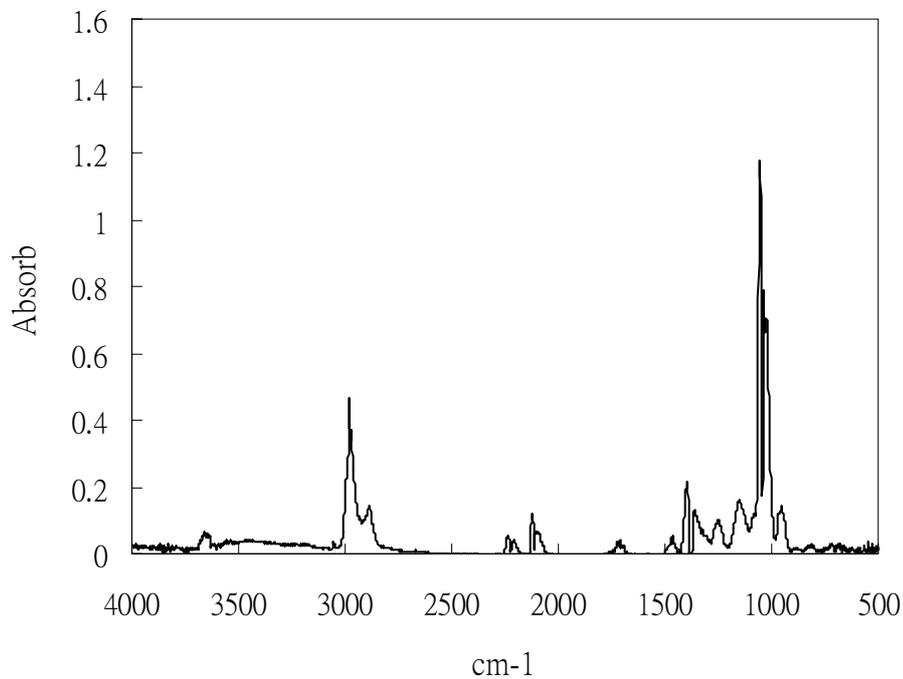


圖 4.20(b) 在 85°C 時，放電產生 1273ppm 臭氧時的 FTIR 圖譜(進流異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)

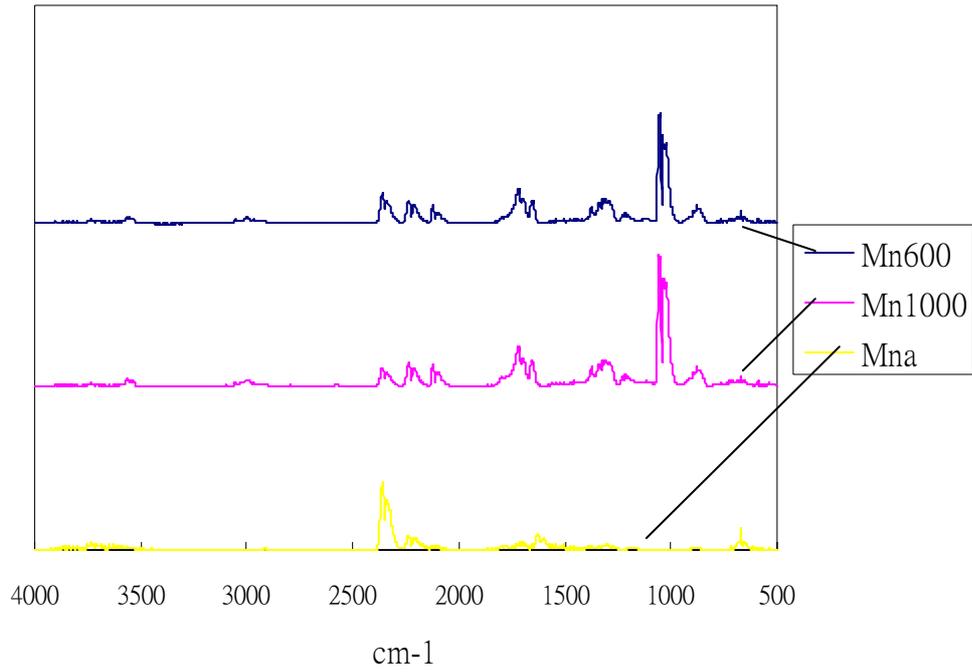


圖 4.21 在 85°C 時，三種觸媒進行 OZCO 去除異丙醇後的 FTIR 圖
 譜(進流異丙醇濃度為 400ppm，進流臭氧濃度為
 2700ppm，流量為 700ccm)

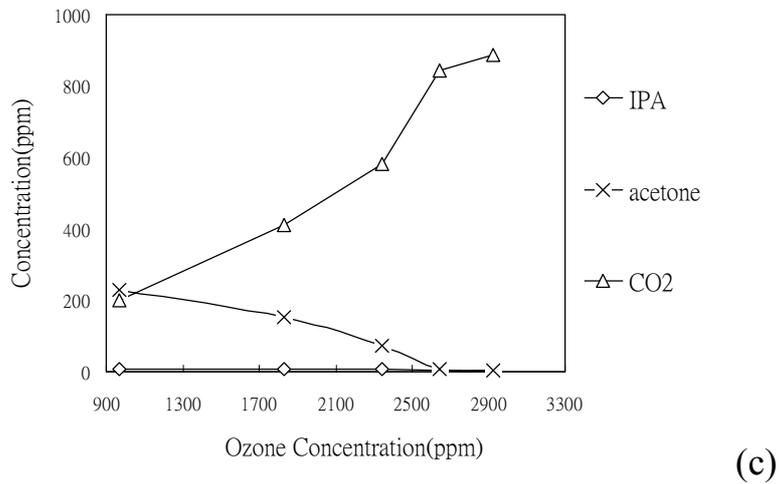
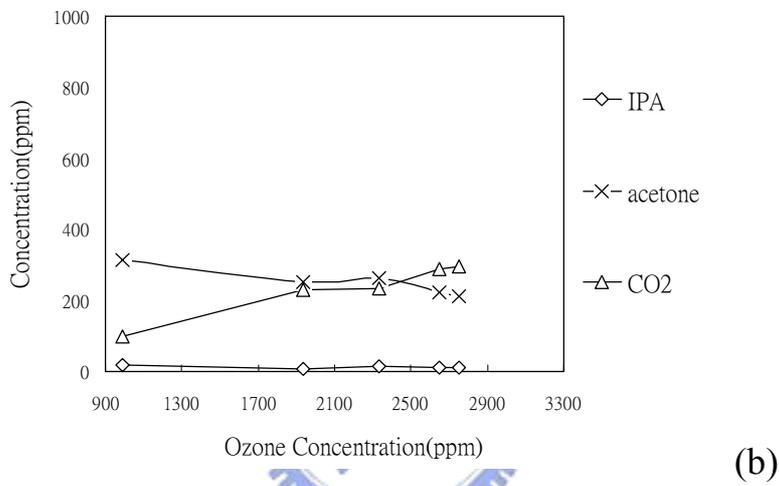
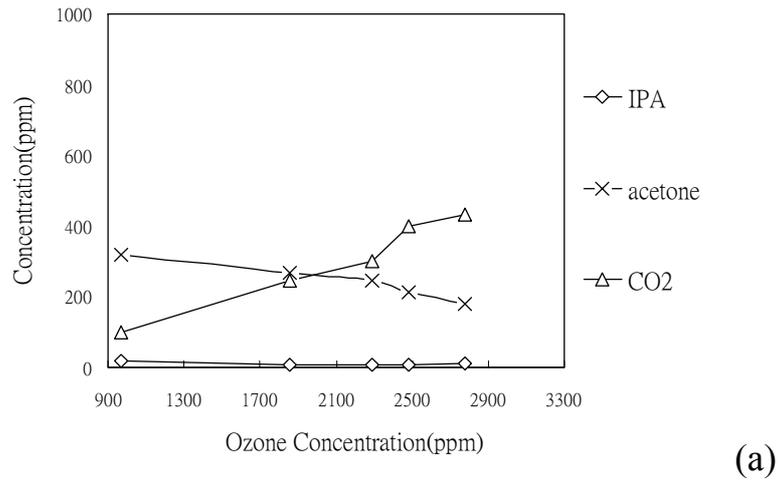


圖 4.22 利用(a) Mn_{600} ，(b) Mn_{1000} ，(c) Mn_a 進行 OZCO 去除異丙醇後
各種物種濃度(觸媒溫度為 $85^{\circ}C$ ，異丙醇濃度為 $400ppm$ ，
流量為 $700ccm$)

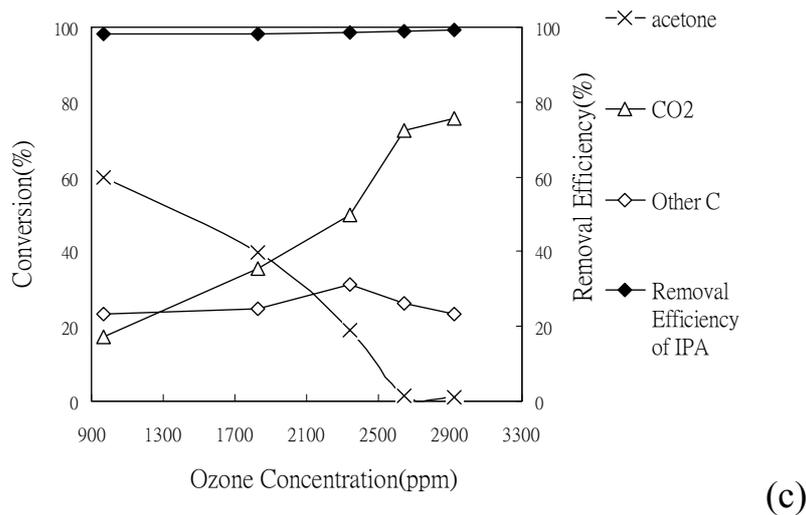
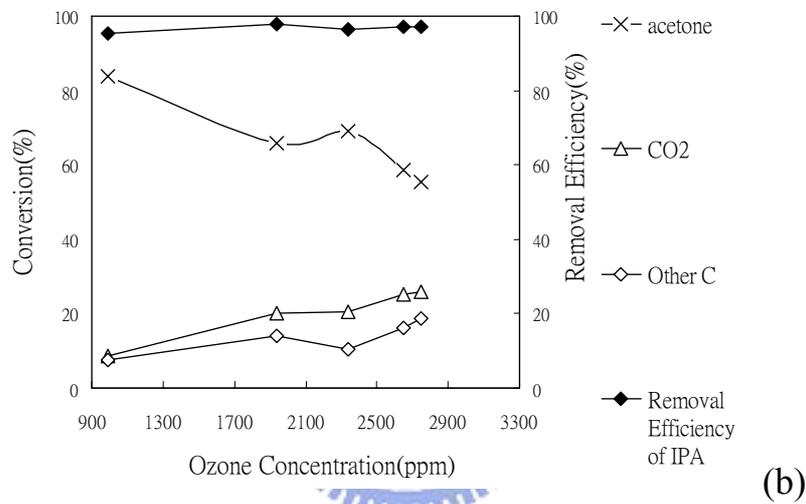
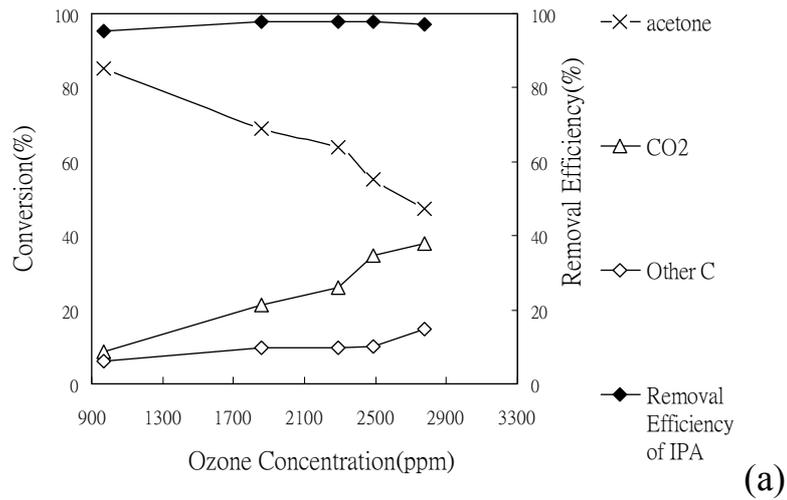


圖 4.23 利用(a)Mn₆₀₀，(b)Mn₁₀₀₀，(c)Mn_a進行 OZCO 去除異丙醇後各種物種的轉化率(觸媒溫度為 85°C，異丙醇濃度為 400ppm，流量為 700ccm)

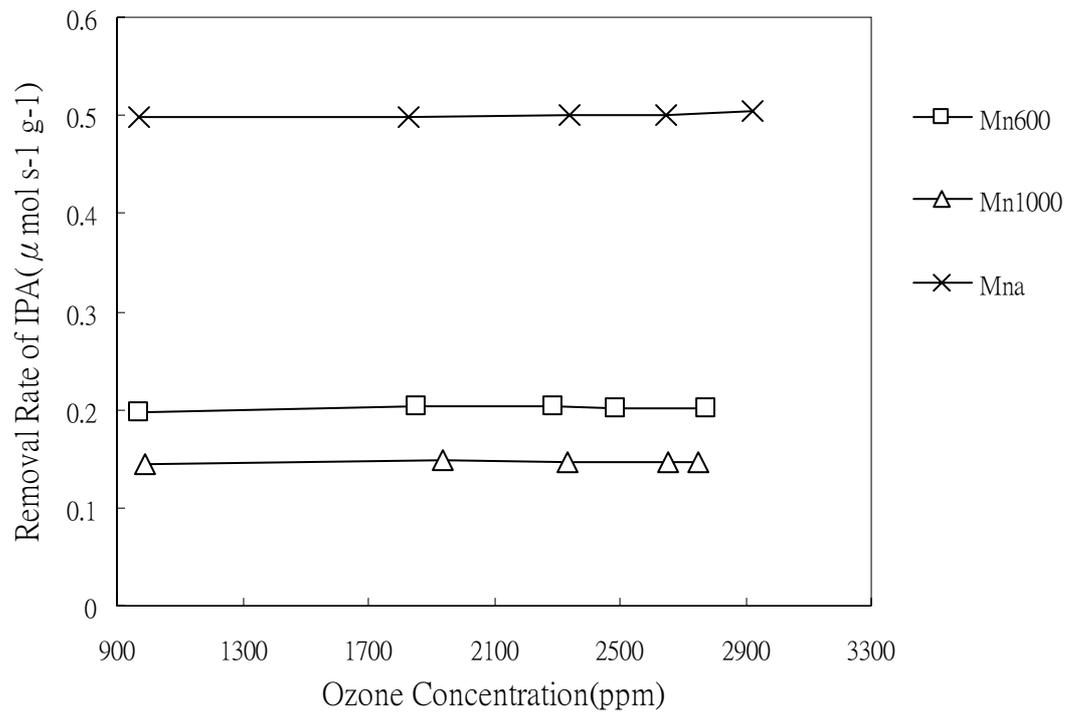


圖 4.24 在不同臭氧濃度的存在下，三種觸媒進行 OZCO 去除異丙醇的去除速率(觸媒溫度為 85°C ，異丙醇濃度為 400ppm ，流量為 700ccm)

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 利用氣膠法製備的 Mn_a 觸媒，其比表面積比直接高溫鍛燒法製備的觸媒 Mn_{600} 及 Mn_{1000} 以及商用二氧化錳 Mn_c 要來的大，四種觸媒的比表面積分別為 37、4.1、0.48 及 $3.6\text{m}^2/\text{g}$ 。
2. 利用 TCO 法，在觸媒溫度為 130°C 的操作條件下，CO 進流濃度為 450ppm 時，四種觸媒的 CO 去除速率比較為 $Mn_a > Mn_{600} > Mn_{1000} > Mn_c$ ，其速率分別為 0.026、0.01、0.005 及 $0.004\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ 。
3. 利用 TCO 法，在觸媒溫度為 130°C 的操作條件下，異丙醇進流濃度為 400ppm 時， Mn_a 、 Mn_{600} 及 Mn_{1000} 這三種觸媒的異丙醇去除速率比較為 $Mn_a > Mn_{600} > Mn_{1000}$ ，其去除速率分別為 0.21、0.02 及 $0.015\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ 。
4. 在觸媒溫度為 85°C 時，四種觸媒對於 900~1700ppm 的臭氧其分解的能力比較為 $Mn_a > Mn_{600} > Mn_{1000} > Mn_c$ 。而利用 Mn_a 觸媒，在 25、50 及 85°C 的觸媒溫度時，對於 1700~3300ppm 的臭氧，其分解效率會隨著溫度的提高而增加，在這三種觸媒溫度下， Mn_a 觸媒分別可以完全分解 1830、2431 及 3232ppm 的臭氧。
5. 利用 OZCO 法，當觸媒溫度為 130°C 時，對於 450ppm 的 CO，四種觸媒的去除速率比較為 $Mn_a > Mn_{1000} > Mn_{600} > Mn_c$ ，當進流臭氧濃度為 1300ppm 時，其去除速率分別為 0.36、0.09、0.08 及 $0.05\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ，比起沒有臭氧的情況時，去除效率要增加 9 至 16 倍，顯示結合臭氧可提高氧化 CO 的能力。

6. 利用 OZCO 法，當觸媒溫度為 85°C 時，對於 400ppm 的異丙醇，在 Mn_a、Mn₆₀₀ 及 Mn₁₀₀₀ 這三種觸媒的去除速率結果比較為 Mn_a>Mn₆₀₀>Mn₁₀₀₀，當進流臭氧濃度為 2700ppm 時，其去除速率分別為 0.50、0.20 及 0.15 μmol s⁻¹ g⁻¹，比起在沒有臭氧的狀況下高出 2 至 10 倍，顯示結合臭氧可提高氧化異丙醇的能力。

5.2 建議

1. 根據文獻，製備有擔體的觸媒會提高觸媒的活性，故本實驗製備的氧化錳粉末可以嘗試將其附著於擔體上進行測試，以提高去除效率。
2. 由於利用 OZCO 法去除異丙醇效率可達 95% 以上，且以 Mn_a 觸媒在室溫下也具有分解臭氧的能力，故可將實驗嘗試在室溫下進行。



參考文獻

1. Mehandjiev, D., A. Naydenov, and G. Ivanov, "Ozone Decomposition, Benzene and CO Oxidation over NiMnO₃ and NiMn₂O₄-Spinel Catalyst", *Applied Catalysis A:General* Vol.206 13-18(2001).
2. 行政院環保署網站毒理資料庫，
<http://flora2.epa.gov.tw/prog/database.asp>。
3. 賴以賢，李王永泉合譯，「空氣污染防治工程」，滄海書局印行，(2002)。
4. 蔡文田、張慶源，「揮發性有機物(VOCs)催化燃燒處理」，環境工程會刊，第四期，41-58，(1992)。
5. 黃振家，「揮發性有機廢棄處理技術：活性炭吸附」，化工第44卷第3期，49-59，(1997)。
6. 劉國棟，「VOC 管制趨勢展望」，工業污染防治，第48期，15-31，(1992)。
7. 范雅淳，「醇類在 Pt/BN 觸媒上之深度氧化」，國立台灣大學化學工程研究所碩士論文，(2001)。
8. 潘慧芳，「中部空氣品質區空氣品質之時空分佈特性分析」，國立中興大學環境工程研究所碩士論文，(2004)。
9. 張泉湧譯，「普通氣象學」，國立編譯館印行，(1997)。
10. 陳志偉，「以臭氧去除光阻的機制研究」，國立交通大學電子研究所碩士論文，(2003)。
11. Dhandapani B., and S. T. Oyama, "Review: Gas Phase Ozone Decomposition Catalysts", *Applied Catalysis B:Environmental* Vol.11 129-166(1997).
12. 楊平義，「金屬離子對臭氧化分解 2-氯酚效能增進之探討與研究」，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，(1999)。

13. Tsou, J., L. Pinard, P. Magnoux, J. L. Figueiredo, and M. Guisnet, "Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs). Oxidation of o-Xylene Over Pt/HBEA Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.46 371-379(2003).
14. Tsou, J., P. Magnoux, M. Guisnet, J. J. M. Orfao, and J. L. Figueiredo, "Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds. Oxidation of Methyl-Isobutyl-Ketone Over Pt/Zeolite Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.57 117-123(2005).
15. Ihm, S. K., Y. D. Jun, D. C. Kim, and K. E. Jeong, "Low-Temperature Deactivation and Oxidation State of Pd/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Total Oxidation of n-Hexane", *Catalysis Today*, Vol.93-95 149-154(2004).
16. Zhang, C., H. He, and K. I. Tanaka, "Perfect Catalytic Oxidation of Formaldehyde over a Pt/TiO₂ Catalyst at Room Temperature", *Catalysis Communications*, Vol.6 211-214(2005).
17. Maldonado-Hódar F. J., C. Moreno-Castilla, and A. F. Perez-Cadenas, "Catalytic Combustion of Toluene on Platinum-Containing Monolithic Carbon Aerogels", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.54 217-224(2004).
18. Álvarez-Galván, M. C., B. Pawelec, V. A. de la Pena O'Shea, J. L. G. Fierro, and P. L. Arias, "Formaldehyde/Methanol Combustion on Alumina-Supported Manganese-Palladium Oxide Catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.51 83-91(2004).
19. Papaefthimiou, P., T. Ioannides, and X. E. Verykios, "Combustion of non-Halogenated Volatile Organic Compounds over VIII Metal Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.13 175-184(1997).

20. Chae, J. O., R. Pyagai, V. Demidiouk, S. I. Moon, D. Y. Lee, and I. C. Choi, "Influence of Cobalt Precursors on the Catalytic Activity of the Cobalt Oxide/Al₂O₃ Catalysts", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol.83 369-375(2004).
21. Alvarez-Merino, M., M. F. Ribeiro, J. M. Silva, F. Carrasco-Marin, and F. J. Maldonado-Hodar, "Activated Carbon and Tungsten Oxide Supported on Activated Carbon Catalysts for Toluene Catalytic Combustion", *Environmental Science and Technology*, Vol.38 4664-4670(2004).
22. Wang, C. H., and S. S. Lin, "Preparing an Active Cerium Oxide Catalyst for the Catalytic Incineration of Aromatic Hydrocarbon", *Applied Catalysis A:General*, Vol.268 227-233(2004).
23. Wang, C. H. "Al₂O₃-Supported Transition-Metal Oxide Catalysts for Catalytic Incineration of Toluene", *Chemosphere*, Vol.55 11-17(2004).
24. Gandia L. M., M. A. Vicente, and A. Gil, "Complete Oxidation of Acetone Over Manganese Oxide Catalysts Supported on Alumina- and Zirconia-Pillared Clays", *Applied Catalysis B:Environmental* Vol.38(4) 295-307 (2002).
25. Tseng T. K., H. Chu, and H. H. Hsu, "Characterization of γ -Alumina-Supported Manganese Oxide as an Incineration Catalyst for Trichloroethylene", *Environmental Science Technology* Vol.37(1) 171-176 (2003).
26. 許漢軒, 「以 Mn₂O₃/ γ - Al₂O₃ 觸媒焚化處理三氯乙烯之研究」, 國立成功大學環境工程學研究所碩士論文, (1999)。
27. Stobbe E. R., B. A. de Boer, and J. W. Geus, "The reduction and oxidation behavior of manganese oxides", *Catalysis Today* Vol.47(1-4) 161-167 (1999).

28. Gil A., L. M. Gandia, and S. A. Korili, "Effect of the Temperature of Calcination on the Catalytic Performance of Manganese- and Sanarium-Manganese-Based Oxides in the Complete Oxidation of Acetone", *Applied Catalysis A:General* Vol.274(1-2) 229-235 (2004).
29. Liu Y., M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying, and C. Li,"Catalytic Oxidation of Chlorobenzene on Supported Manganese Oxide Catalysts", *Applied Catalysis B:Enviromental* Vol.29(1) 61-67 (2001).
30. Dobber, D., D. Kießling, W. Schmitz, and G. Wendt, "MnOx/ZrO2 Catalysts for the Total Oxidation of Methane and Chloromethane", *Applied Catalysis B: Enviromental*, Vol.52 135-143(2004).
31. Nowicki, B., J. Hetper, and Z. Wietrzynska-Lalak, "Thermostable Manganese Catalysts for Deep Oxidation of Organic Compounds in Industrial Waste Gases", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol.75 323-333(2002).
32. Hao Z., D. Cheng, Y. Guo, and Y. Liang, "Supported Gold Catalysts Used for Ozone Decomposition and Simultaneous Elimination of Ozone and Carbon Monoxide at Ambient Temperature", *Applied Catalysis B:Enviromental* Vol.33 217-222(2001).
33. Dimitrova S., G. Ivanov, and D. Mehandjiev, "Metallurgical Slag as a Support of Catalysts for Complete Oxidation in the Presence of Ozone", *Applied Catalysis A:General* Vol.266 81-87(2004).
34. Mills A., S. K. Lee, and A. Lepre, "Photodecomposition of Ozone Sensitised by a Film of Titanium Dioxide on Glass", *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry* Vol.155 199-205(2003).
35. 鄭嵐,「臭氣之觸媒分解」, 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文, (1995)。
36. Li W., G. V. Gibbs, and S. T. Oyama, "Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 1. In Situ Raman

- Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations”,
Journal of American Chemical Society Vol.120 9041-9046(1998).
37. Kang Y. C., S. B. Park, and Y. W. Kang, “Preparation of High Surface Area Nanophase Particles by Low Pressure Spray Pyrolysis”, **NanoStructured Materials** Vol.5 No.7/8 777-791(1995).
38. 林育旨、白曠綾、張宗良、塗佳霖，「利用連續式氣膠程序製備中孔動矽質材料」，第二十屆空氣污染控制技術研討會論文集，逢甲大學，2003年12月，(2003)。
39. 王亦凱、邱宏明，李秉傑合譯，「非均勻係催化原理與應用」，渤海堂文化公司印行，(1998)。
40. 陳冠豪，「以溶膠凝膠法製備 MnO_x/Al_2O_3 觸媒焚化處理三氯乙烯之研究」，國立成功大學環境工程研究所碩士論文，(2003)。
41. Einaga H, and S. Futamura, “Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides”, *Journal of Catalysis*, Vol.227 304-312(2004)