

國立交通大學

環境工程研究所

博士論文

以二氧化鈦催化光氧化氣相含氧有機物

Photocatalytic Oxidation of Gaseous Oxygenates using

Thin Film TiO₂



研究生：張秋萍

指導教授：陳重男教授

盧明俊教授

中華民國九十三年七月

以二氧化鈦催化光氧化氣相含氧有機物

**Photocatalytic Oxidation of Gaseous Oxygenates using Thin
Film TiO₂**

研究生：張秋萍

Student: Chiu-Ping Chang

指導教授：陳重男 博士

Adviser: Dr. Jong-Nan Cheng

盧明俊 博士

Dr. Ming-Chun Lu

國立交通大學

環境工程研究所

博士論文

A Dissertation

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the degree of

Doctor of Philosophy

In Environmental Engineering

July 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十三年七月

以二氧化鈦催化光氧化氣相含氧有機物

研究生：張秋萍

指導教授：陳重男 博士

盧明俊 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘要

光催化氧化技術具有(1)可在常溫常壓下操作，(2)可利用可見光或紫外光，(3)催化劑無毒、便宜且性質穩定，(4)最終產物通成無害等優點，因此以紫外光/二氧化鈦程序處理氣相揮發性有機物，近年來開始受到重視。但是，光催化技術若要實際應用，需要注意的不僅是污染物的去除率要高，也要考慮礦化不完全時，中間產物產生的破壞力、以及催化劑活性衰減造成操作效率降低等問題。因此本研究選擇五種常見的含氧有機物(正丙醇、異丙醇、丙酮、丙醛、二甲基甲醯胺)，針對各項操作因子的影響進行研究，並對中間產物的生成與二氧化鈦減活性的現象加以探討。

光催化氧化含氧有機物的速率受到初始濃度、反應溫度、溼度、氧含量的影響。初始濃度越高反應速率越快，以 Langmuir-Hinshelwood 方程式模擬反應速率與濃度的關係，可以得到反應速率常數與吸附常數。反應溫度越高反應速率越快，當溫度高於 100°C，隨著溫度越高反應速率越慢；不過，二甲基甲醯胺的最大反應速率出現於 150°C。溼度低時，溼度越高反應速率越快，但是在高溼度，溼度越高反而會抑制含氧有機物分解。氧含量越高，可以促進含氧化合物分解速率，當氧含量高於 20%，反應速率趨於平穩。光催化氧化過程，正丙醇、異丙醇、丙醛皆有氣相中間產物；正丙醇的中間產物為丙醛與乙醛，異丙醇的中間產物為丙酮，丙醛的中間產物為乙醛。中間產物在光催化過程會與反應物競爭氧化，而以 Langmuir-Hinshelwood 競爭氧化

模式模擬可得良好結果。光催化分解丙酮的過程雖未發現氣相中間產物，不過比較丙酮實測與理論的半生期，則初始濃度越高，兩者的差距越大，礦化率也越低，推測有非氣相中間產物在氧化丙酮的過程中產生，而此中間產物與丙酮也有競爭氧化的情形。

光催化氧化過程，處理對象為異丙醇或丙酮，並未發現二氧化鈦活性衰減；若處理對象為正丙醇、丙醛或二甲基甲醯胺，則有活性衰減現象發生。進流濃度愈高、流量越大、氧含量越低、溼度越低，觸媒活性衰減越嚴重；處理對象不同，反應溫度的影響也不同，對氧化丙醛而言，溫度越高，觸媒活性衰退越嚴重；若對象是二甲基甲醯胺，則溫度越低，觸媒活性衰退越嚴重。處理二甲基甲醯胺後的二氧化鈦表面，含有酸類、醛類、胺類物質，也有 NH_4^+ 及 NO_3^- 離子的存在，這些物種可能是造成觸媒活性衰退的原因。以四種氣相再生處理方式(Dry Air、Dry Air/UV、Wet Air/UV、 O_2 /UV)與三種液相再生處理方式(H_2O /UV、 H_2O_2 、 H_2O_2 /UV)進行觸媒再生，再生效果以後者為佳，其中以 H_2O_2 /UV 效果最好，觸媒活性接近完全恢復。

綜合上述，以光催化分解含氧有機物是可行的，操作條件在低進流濃度、低進流量、中溼度、溫度在 100°C 、氧含量大於 20%，有最佳的去除效率、少量的中間產物與緩慢的觸媒活性衰退。而觸媒活性再生的方式可以過氧化氫淋洗後再照光。

關鍵字：二氧化鈦、正丙醇、異丙醇、丙醛、丙酮、二甲基甲醯胺、活性衰減、觸媒再生

Photocatalytic Oxidation of Gaseous Oxygenates using Thin Film TiO₂

Student: Chiu-Ping Chang

Advisor: Dr. Jong-Nan Chen

Dr. Ming-Chun Lu

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

The interest in heterogeneous photocatalysis to remove trace organic compounds present in air exhaust streams and in indoor environments is intense and increasing. The attractive advantages of this technology are: (i) photocatalytic oxidation can proceed at ambient temperature and pressure; (ii) the excitation source can be sunlight or low-cost fluorescent light sources; (iii) photocatalysts are generally nontoxic, inexpensive, and chemically and physically stable; and (iv) final oxidation products are usually innocuous. However, it must be considered the conversion of pollutants, the toxicity of intermediates when the pollutant is not completely mineralized, as well as the reduction of reaction rate when the catalyst is deactivated.

In the study, we chose five oxygenates (1-propanol, 2-propanol, propionaldehyde, acetone and N, N-dimethylformamide) which are commonly used in industries, laboratories and household. The effect of operating factor, the production of intermediates and the deactivation of catalyst on the photooxidation of oxygenates on TiO₂ surface was investigated. The photocatalytic decomposition reaction of oxygenates obeyed the first-order

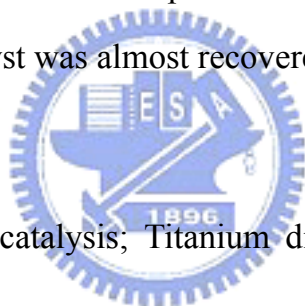
equation. The higher initial oxygenates concentration, the faster the reaction rate. The initial rate of oxygenates degradation can be well described by the Langmuir-Hinshelwood rate form. The specific reaction rate constant and the equilibrium adsorption can be found from Langmuir-Hinshelwood rate form. The decomposition rate increased with increasing the oxygen content. The rate of oxygenates oxidation increased with increasing the concentration of water vapor, but decreased at high water vapor concentrations. The rate of oxygenates decomposition increased with increasing the temperature, but reduced at temperatures higher than 100°C.

There were gaseous intermediates during photocatalytic oxidation of 2-propanol, 1-propanol and propionaldehyde. Acetone was the reaction intermediate of 2-propanol. Both of propionaldehyde and acetaldehyde were the reaction intermediates of 1-propanol. Acetaldehyde was the propionaldehyde intermediate. The kinetic model of 2-propanol photooxidation was successfully developed by the competitive Langmuir-Hinshelwood rate form, incorporating the inhibition effect coming from the formation of acetone. The difference between observed and estimated half-lives became larger when the initial concentration of acetone was increased. It is assumed that the intermediates competed with parent compound so that delayed the half-life. The detection of CO₂ production can support this assumption.

Catalyst deactivation during photocatalytic oxidation of 2-propanol and acetone was not found but photocatalytic deactivation was observed in oxidation of 1-propanol, propionaldehyde and DMF. The Levenspiel deactivation kinetic model and exponentially decaying model were used to describe the decay of catalyst activity. Fourier transform infrared (FTIR) was used to characterize the

surface and the deactivation mechanism of the photocatalyst. Results revealed that carbonylic acids, aldehydes, amines, carbonate and nitrate were adsorbed on the TiO₂ surface during the photocatalytic reaction of DMF. The ions, NH₄⁺ and NO₃⁻, causing the deactivation of catalysts were detected on the TiO₂ surface. Several treatment processes were applied to find a suitable procedure for the regeneration of catalytic activity. Among these procedures, the best one was found to be the H₂O₂/UV process.

Summary, it is feasible to remove the gaseous oxygenates by photocatalysis. The best operating condition was low inlet concentration of reactant, low flow rate, moderate concentration of water vapor, temperature at 100°C and oxygen content more than 20%. The suitable process of regeneration was H₂O₂/UV process; the activity of catalyst was almost recovered.



Key Words: Acetone; Photocatalysis; Titanium dioxide; Kinetics; Intermediate competition; deactivation; regeneration

誌謝

隨著這份博士論文的完稿，過去幾年的博士班學習過程也將告一個段落，此刻的心情除了完成學位的喜悅外，心中也充滿了感激。

回想過去的時間裡，承蒙指導教授 陳重男老師與盧明俊老師在研究上的悉心指導及課業上的諄諄教誨，讓我能夠在浩瀚的知識寶庫中很快的找到方向和方法，在此我要向兩位老師致上最誠摯的敬意與謝意。其次承蒙阮國棟博士、康世芳博士、白曠綾博士等口試委員對本論文不吝指正並給予許多寶貴建議，使本論文能更加完善，在此致上萬分謝意。

在研究期間，學弟楊何源與鄭乾崙對實驗的協助，讓我的研究可以順利完成，同儕劉明哲的激勵，讓我在挫折的時候，得以振作；非常感謝他們的幫助。也要謝謝學弟杜松翰與周協志讓我的口試可以順利進行。

在生活上，我要感謝太極門的師父 洪道子博士的教導以及師兄師姊們的鼓勵，讓我擁有強健的身體與快樂的心靈，得以在工作、學業與家庭三方面兼顧。

在工作方面，首先要感謝元培科學技術學院給予進修的機會，使我得以再度領略學術殿堂的奧秘。同時也要感謝環衛系同事的幫忙，讓我可以兼顧工作與學業。還有許多良師益友在這一段期間給予我的協助，在此一並致謝。

最後，感謝爸媽與大姐二姐從小以來的呵護與關心，讓我可以求學路上走得順利。還要感謝我的先生全力的支持與幫忙，讓我不必為瑣事煩惱，得以專心於課業。兩個女兒柔柔與瑄瑄，妳們是媽媽疲憊之時的開心果(雖然你們常是我疲憊的來源之一)。謹將這一份榮譽獻給親愛的家人,也希望你們能分享我的喜悅，謝謝你們。

張秋萍 謹致於

交大環境工程研究所

中華民國九十三年七月

目錄

中文摘要	i
英文摘要	錯誤! 尚未定義書籤。
誌謝	vi
目錄	vii
表目錄	xii
圖目錄	xiv
第一章 緒論	1
1.1 研究源起	1
1.2 研究目的	2
1.3 研究架構	2
1.4 發表論文	3
第二章 文獻回顧	6
2.1 含氧有機物的物理化學特性	6
2.1.1 醇類	6
2.1.2 醚類	7
2.1.3 環氧烷類	8
2.1.4 醛類與酮類	9
2.1.5 羧酸類	11
2.1.6 醯胺類	12
2.2 光化學反應之理論	14
2.3 半導體性質	20
2.3.1 半導體特性	20



2.3.2 半導體分類	22
2.3.3 二氧化鈦性質	23
2.4 二氧化鈦光催化基本原理	26
2.5 二氧化鈦光催化處理氣相污染物之應用	30
2.6 二氧化鈦光催化氣相有機物之影響因子	32
2.6.1 反應物初始濃度	32
2.6.2 光強度或種類的效應	32
2.6.3 溼度效應	32
2.6.4 氧含量	33
2.6.5 氣體流量(停留時間)的控制	34
2.6.6 溫度	34
2.6.7 二氧化鈦的改質	35
2.7 反應動力	36
2.7.1 Langmuir 吸附等溫模式	36
2.7.2 Langmuir-Hinshelwood 模式	37
2.8 二氧化鈦表面吸附物種與毒化現象	42
2.8.1 表面吸附物種	42
2.8.2 觸媒毒化現象	42
2.8.3 觸媒毒化模式	48
2.9 污染物共存之效應	50
2.10 中間產物與反應路徑	54
2.11 光催化反應器的型式	59
2.12 觸媒的製備方式	61
第三章 實驗材料與方法	63
3.1 實驗藥品	63

3.1.1 觸媒製備藥品	63
3.1.2 含氧有機物	64
3.1.3 觸媒毒化與再生實驗藥品	64
3.1.4 分析 IC 之藥品	64
3.1.5 分析 FTIR 之藥品	66
3.1.6 氣體及其他	66
3.2 實驗設備	66
3.3 觸媒薄膜的製作	71
3.4 分析方法	74
3.4.1 氣相層析儀	74
3.4.2 氣相層析質譜儀	75
3.4.3 傅立葉轉換紅外線光譜儀	75
3.4.4 離子層析儀	75
3.4.5 有機物濃度標準曲線的製作	76
3.4.6 二氧化碳濃度標準曲線的製作	77
3.5 實驗方法	78
3.5.1 批次實驗	78
3.5.2 連續流實驗	79
3.5.3 觸媒活性再生方法	80
第四章 結果與討論	82
4.1 背景實驗	82
4.1.1 熱分解	82
4.1.2 直接光解	82
4.1.3 二氧化鈦的暗反應	83
4.2 操作因子	87

4.2.1 初始濃度	87
4.2.2 溫度	95
4.2.3 溼度	98
4.2.4 氧含量	102
4.2.5 比較操作因子對不同含有機物之影響	105
4.3 催化光氧化含氧有機物之反應路徑	107
4.3.1 異丙醇與丙酮	109
4.3.2 正丙醇與丙醛	112
4.3.3 二甲基甲醯胺	117
4.4 反應動力	121
4.4.1 Langmuir-Hinshelwood 方程式	121
4.4.2 異丙醇與中間產物競爭氧化	128
4.4.3 中間產物競爭模式	133
4.5 觸媒毒化現象	137
4.5.1 異丙醇與丙酮	138
4.5.2 正丙醇與丙醛	139
4.5.2.1 光催化氧化丙醛	142
4.5.2.2 進流濃度的影響	143
4.5.2.3 流量的影響	145
4.5.2.4 反應溫度的影響	146
4.5.2.5 觸媒再生	147
4.5.2.6 FTIR 分析	148
4.5.3 二甲基甲醯胺	150
4.5.3.1 毒化動力	151
4.5.3.2 反應溫度	155

4.5.3.3 水蒸氣的影響.....	156
4.5.3.4 氧含量的影響.....	157
4.5.3.5 觸媒毒化原因.....	158
4.5.3.6 觸媒的再生.....	159
第五章 結論與建議.....	167
參考文獻.....	170
附錄.....	182
簡 歷.....	186



表目錄

表 2-1 分子量相似之醇類與烷類之沸點與水中溶解度.....	7
表 2-2 分子量相似之醚類與醇類之沸點與水中溶解度.....	8
表 2-3 六種分子量相近化合物的沸點.....	10
表 2-4 低分子量醛類與酮類的沸點及水中溶解度.....	10
表 2-6 化學鍵斷鍵所需的能量及最大波長.....	16
表 2-7 基本光化學反應所需的有效波長.....	17
表 2-8 常見發色團及其最大吸收波長.....	18
表 2-9 半導體能隙能量及將其激發所需的臨界波長.....	22
表 2-10 金屬氧化物半導體的 n、p 型分類.....	23
表 2-11 金紅石與銳鈦礦結晶比較.....	25
表 2-12 二氧化鈦表面的異相光催化反應機制與特徵時間.....	27
表 2-13 二氧化鈦光催化可處理之氣相污染物應用.....	31
表 2-14 吸附因子.....	37
表 2-15 12 種揮發性有機物的光催化氧化半生期.....	39
表 2-16 乙烯與水競爭吸附的 Langmuir-Hinshelwood 因子.....	40
表 2-17 2-32 式因子.....	40
表 2-18 2-33 式兩種不同表面吸附基的 L-H 因子.....	41
表 2-19 不同二氧化鈦的脫附量.....	43
表 2-20 18 種有機物對二氧化鈦毒化之影響.....	45
表 2-21 水萃取二氧化鈦表面吸附物質之結果(苯光催化氧化).....	46
表 2-22 三氯乙烯光催化促進作用.....	51
表 2-23 有機物與三氯乙烯共存時對分解效率的影響.....	52

表 2-24 己烷、三氯乙烯對甲苯光分解之影響.....	53
表 2-25 光催化氧化(中間)產物的鑑定.....	55
表 2-26 各種光催化反應器的優劣.....	60
表 2-27 不同觸媒製備方式之比較.....	62
表 3-1 Degussa P-25 TiO ₂ 之一般理化特性.....	63
表 3-2 五種含氧有機物之物化特性.....	65
表 3-3 實驗設備的廠牌型號與用途.....	70
表 3-4 各實驗的觸媒面積.....	73
表 3-5 氣相層析儀之操作條件.....	74
表 3-6 IC 相關操作條件.....	76
表 4-1 正丙醇不同濃度的反應速率常數與初始反應速率.....	93
表 4-2 異丙醇不同濃度的反應速率常數與初始反應速率.....	93
表 4-3 丙醛不同濃度的反應速率常數與初始反應速率.....	94
表 4-4 丙酮不同濃度的反應速率常數與初始反應速率.....	94
表 4-5 比較操作因子對各種含氧有機物的影響.....	106
表 4-6 各種含氧有機物在光催化過程的產物.....	108
表 4-7 四種反應物的 k_r , K	127
表 4-8 實測半生期與初始濃度推測半生期之比較.....	135
表 4-9 催化光氧化含氧有機物的觸媒毒化現象.....	137

圖目錄

圖 1-1 研究架構與內容.....	5
圖 2-1 一般半導體材料的能隙能量.....	21
圖 2-2 絕緣體、半導體及導體的能帶圖.....	21
圖 2-3 電子激發後發生在半導體顆粒的反應示意圖。.....	29
圖 2-4 二氧化鈦光催化反應機構.....	30
圖 2-5 有氧條件下，二氧化鈦光催化氧化有機物之示意圖.....	30
圖 2-6 乙醇在無孔性石英板的光催化氧化路徑.....	57
圖 2-7 乙醇在多孔性陶製蜂巢器的光催化氧化路徑.....	57
圖 2-8 光催化氧化異丙醇的反應機制.....	58
圖 3-1 光催化反應器構造.....	68
圖 3-2 實驗設備圖.....	69
圖 3-3 二氧化鈦薄膜之 FE-SEM 俯視圖(10 萬倍).....	72
圖 3-4 二氧化鈦薄膜之 FE-SEM 俯視圖(5 萬倍).....	72
圖 3-5 二氧化鈦薄膜之 FE-SEM 側面圖(6 萬倍).....	73
圖 4-1 正丙醇的背景實驗.....	84
圖 4-2 異丙醇的背景實驗.....	84
圖 4-3 丙醛的背景實驗.....	85
圖 4-4 丙酮的背景實驗.....	85
圖 4-5 DMF 的背景實驗.....	86
圖 4-6 正丙醇濃度與反應時間的關係圖.....	88
圖 4-7 異丙醇濃度與反應時間的關係圖.....	88
圖 4-8 丙醛濃度與反應時間的關係圖.....	89

圖 4-9 丙酮濃度與反應時間的關係圖.....	89
圖 4-10 丙醇一階動力式的線性回歸.....	91
圖 4-11 異丙醇一階動力式的線性回歸.....	91
圖 4-12 丙醛一階動力式的線性回歸.....	92
圖 4-13 丙酮一階動力式的線性回歸.....	92
圖 4-14 正丙醇不同反應溫度與反應速率的關係圖.....	96
圖 4-15 異丙醇不同反應溫度與反應速率的關係圖.....	97
圖 4-16 丙醛不同反應溫度與反應速率的關係圖.....	97
圖 4-17 丙酮不同反應溫度與反應速率的關係圖.....	98
圖 4-18 不同溼度對正丙醇反應速率的影響.....	100
圖 4-19 不同溼度對異丙醇反應速率的影響.....	100
圖 4-20 不同溼度對丙醛反應速率的影響.....	101
圖 4-21 不同溼度對丙酮反應速率的影響.....	101
圖 4-22 不同氧含量對正丙醇反應速率的影響.....	103
圖 4-23 不同氧含量對異丙醇反應速率的影響.....	104
圖 4-24 不同氧含量對丙醛反應速率的影響.....	104
圖 4-25 不同氧含量對丙酮反應速率的影響.....	105
圖 4-26 (a)異丙醇中間產物的質譜圖(b)丙酮的質譜圖.....	111
圖 4-27 催化光氧化異丙醇的反應機制.....	112
圖 4-28 (a)正丙醇中間產物的質譜圖(b)丙醛的質譜圖.....	114
圖 4-29 正丙醇與丙醛、二氧化碳的消長圖.....	115
圖 4-30 (a)丙醛中間產物的質譜圖(b)乙醛的質譜圖.....	115
圖 4-31 正丙醇催化光氧化路徑.....	116
圖 4-32 催化光氧化 DMF150 分鐘後，觸媒之 FTIR 分析.....	119
圖 4-33 催化光氧化 DMF 過程觸媒表面 NH_4^+ 與 NO_3^- 含量之變化.....	119

圖 4-34 DMF 催化光氧化路徑	120
圖 4-35 正丙醇 $1/C$ 與 $1/r$ 的線性回歸	123
圖 4-36 異丙醇 $1/C$ 與 $1/r$ 的線性回歸	123
圖 4-37 丙醛 $1/C$ 與 $1/r$ 的線性回歸	124
圖 4-38 丙酮 $1/C$ 和 $1/r$ 關係圖(總反應時間 6 分鐘).....	124
圖 4-39 丙酮 $1/C$ 與 $1/r$ 的線性回歸(總反應時間 60 秒).....	125
圖 4-40 L-H 方程式模擬正丙醇氧化速率與初始濃度之結果	125
圖 4-41 L-H 方程式模擬異丙醇氧化速率與初始濃度之結果	126
圖 4-42 L-H 方程式模擬丙醛氧化速率與初始濃度之結果	126
圖 4-43 L-H 方程式模擬丙酮氧化速率與初始濃度之結果	127
圖 4-44 競爭分解模式模擬光催化氧化分解過程中異丙醇、丙酮與二 氧化碳的濃度變化圖	131
圖 4-45 修正競爭分解模式模擬光催化氧化分解過程中異丙醇、丙酮與二 氧化碳的濃度變化圖	132
圖 4-46 丙酮初始濃度與實測半生期、估計半生期之關係	135
圖 4-47 光催化氧化丙酮過程二氧化碳的產量	136
圖 4-48 光催化氧化過程異丙醇與丙酮濃度變化	139
圖 4-49 光催化氧化過程丙酮濃度變化	140
圖 4-50 光催化氧化過程正丙醇與丙醛濃度變化	140
圖 4-51 光催化氧化過程丙醛濃度變化	141
圖 4-52 光催化氧化過程丙醛與乙醛濃度變化	142
圖 4-53 丙醛反應速率與時間的關係圖	144
圖 4-54 丙醛不同進流濃度對初始反應速率與毒化因子的影響	144
圖 4-55 不同流量對初始反應速率與毒化因子的影響	145
圖 4-56 丙醛不同流量對礦化率的影響	146

圖 4-57 溫度對初始反應速率與毒化因子的影響.....	147
圖 4-58 使用次數對初始反應速率與毒化因子的影響.....	149
圖 4-59 再生方式對初始反應速率與毒化因子的影響.....	149
圖 4-60 新鮮觸媒與再生後觸媒表面之 FTIR 分析.....	150
圖 4-61 光催化氧化過程 DMF 濃度變化.....	152
圖 4-62 進流濃度對 DMF 氧化速率之影響.....	153
圖 4-63 光催化分解 DMF 之觸媒毒化動力.....	153
圖 4-64 DMF 進流濃度與初始反應速率之關係.....	154
圖 4-65 k_d 與 n 的計算.....	154
圖 4-66 溫度對 r_{D0} 與 k_d 的影響.....	155
圖 4-67 水蒸氣濃度對 r_{D0} 與 k_d 的影響.....	156
圖 4-68 氧含量對 r_{D0} 與 k_d 的影響.....	157
圖 4-69 含有不同離子之二氧化鈦轉化率與礦化率之比較.....	158
圖 4-70 不同再生程序對二氧化鈦活性之影響(r_{D0}).....	160
圖 4-71 不同再生程序對二氧化鈦活性之影響(k_d).....	161
圖 4-72 乾空氣之再生程序前後，二氧化鈦之 FTIR 分析.....	163
圖 4-73 乾空氣加上照光之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析.....	163
圖 4-74 純氧加上照光之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析.....	164
圖 4-75 含水氣之空氣加上照光之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析... ..	164
圖 4-76 水洗加上照光之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析.....	165
圖 4-77 過氧化氫淋洗之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析.....	165
圖 4-78 過氧化氫淋洗加上照光之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析... ..	166
圖 7-1 正丙醇的濃度標準曲線.....	182
圖 7-2 異丙醇的濃度標準曲線.....	182
圖 7-3 丙醛的濃度標準曲線.....	183

圖 7-4 丙酮的濃度標準曲線.....	183
圖 7-5 二甲基甲醯胺的濃度標準曲線.....	184
圖 7-6 乙醛的濃度標準曲線.....	184
圖 7-7 二氧化碳的濃度標準曲線.....	185



第一章 緒論

1.1 研究源起

揮發性有機物廣泛地使用在工業與家庭上。根據美國環保署的報告估計美國 1997 年排放的揮發性有機物高達 19,216,000 噸[1]。多種揮發性有機物具有毒性，有些具有致癌性、致突變性或致畸形性[2]。除此之外，揮發性有機物釋放到大氣中，與氮氧化物進行光化學作用，形成光化學性高氧化物，例如臭氧、過氧硝基乙醯基，這些光化學性高氧化物對人與農作物都有害[3]。

含氧有機物包括醇類、醚類、醛類、酮類、醯胺類等，其中有多種屬於揮發性有機物，因具有特殊的官能基，使此類有機物具有不同的物理化學特性，而被廣泛應用在不同領域。例如：異丙醇與丙酮在半導體積體電路的製程中常作為清洗的溶劑；在印刷工廠和分析實驗室，丙酮常用來作為溶劑；在家庭中，許多家用品的成分也是丙酮；第三丁基甲醚是一重要汽油辛烷值改善添加物。二甲基甲醯胺對有機溶劑具高選擇性及互溶性，常用於分離多種碳氫化合物，例如乙炔及丁烯的回收及萃取；聚醯胺(polyamide)及聚樹脂(poly urethane, PU)溶於二甲基甲醯胺，可以製成合成皮及壓克力等產品；另外，二甲基甲醯胺也常用於表面處理業、印刷業、製藥業、農業。

以紫外光/二氧化鈦程序處理氣相揮發性有機物，近年來開始受到重視，此程序以二氧化鈦作為光觸媒，經由紫外光的激發，產生電子電洞對，經過一連串的反應生成具高氧化能力的氫氧游離基分解有機污染物，將污染物礦化成不具危害性的化合物，例如水、二氧化碳等。適於處理中低濃度的揮發性有機物。而且光催化氧化技術具有氧化速率快、操作程序簡單、能源消耗少等優點。

光催化氧化技術國內外相關的研究甚多，是一個非常具有發展潛力的處

理技術。目前國內的相關的研究可分為三方面：(1)反應器的設計[5-7]；(2)觸媒的製備與改質[8,9]；(3)操作因子的影響[10-15]，大多著眼於處理效率的提升。但是，光催化技術若要實際應用，需要注意的不僅是污染物的去除率要高，也要考慮礦化不完全時，中間產物產生的破壞力、以及催化劑活性衰減造成操作效率降低等問題，這也是本研究的重點所在。

1.2 研究目的

因此本研究利用二氧化鈦催化光氧化法處理氣相含氧有機物，其目的有六：

1. 尋找氣相含氧有機物的最佳操作條件
2. 了解氣相含氧有機物氧化過程，反應物與產物的消長關係
3. 推測光催化分解含氧有機物的反應機制與路徑
4. 了解二氧化鈦操作的生命週期
5. 尋找觸媒減活性的原因與再活化的方法
6. 評估以二氧化鈦催化光氧化處理含氧有機物的可行性

1.3 研究架構

為了有效利用二氧化鈦光催化氧化技術處理含氧有機物，本研究擬以一環狀反應器配合紫外光/二氧化鈦程序進行含氧有機物之分解去除之探討，研究之架構分成七大部分如圖 1-1，分述如下：

1. 準備階段：包括系統的建立與二氧化鈦薄膜的製作。
2. 背景實驗：釐清含氧有機物分解之原因，除了紫外光催化分解以外，其他可能的原因包括熱分解、紫外光分解與二氧化鈦暗反應。
3. 影響因子的探討：針對可能影響氣相光催化氧化程序的操作因子，包括初始濃度、氧氣含量、溫度和溼度，進行單一因子實驗，以求得最佳操

作條件。

4. 反應路徑：包括中間產物與最終產物的分析，利用 GC 與 GC/MS 分析與鑑定氣相中間產物與最終產物；利用 FTIR 與 IC 分析吸附於觸媒表面的中間產物與最終產物，藉此推測光催化氧化含氧有機物的反應路徑。
5. 建立反應動力模式：藉由批次實驗，觀察反應物、中間產物與最終產物隨反應時間之變化，並以數學方程式模擬。
6. 觸媒毒化實驗：(1)藉由連續流實驗，觀察不同種類的含氧有機物氧化過程對觸媒活性的影響，並以數學模式模擬減活性速率。另外也探討不同操作因子對觸媒減活性的影響。(2)利用 FTIR 與 IC 分析吸附於觸媒表面的物種，藉此探討造成觸媒減活性的原因。(3)針對觸媒減活性的原因，設計一系列的再生程序，分析各程序再生效果的優劣及可行性。

本研究的完成，預期在學術理論與實際應用方面，可以建立及印證含氧有機物的異相光催化反應理論及其可行性，特別是經由中間產物的鑑定及反應機制的建立，深入瞭解其反應途徑與控制理論；就其應用價值而言，則在尋求有別於一般傳統之生物與物理化學處理範疇而更為經濟、高效率的處理方法。大體而言，若經由完善的先期研究探討其適當的操作控制條件，更可掌握其有效的去除效率，為一值得深入研究的課題。

1.4 發表論文

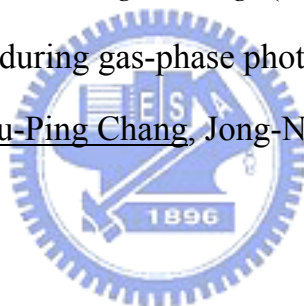
1. 在影響因子的探討與建立反應動力模式的內容：
 - (1) 關於丙酮的部份投稿於 *Environmental Science and Health, Part A*, 38(6), 1131-1143, 2003. 題目為“Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Acetone for Air Purification by Near UV-Irradiated Titanium Dioxide.” By Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, and

Ming-Chun Lu.

- (2) 關於異丙醇的部份投稿於 *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. (accepted). 題目為“Characteristics of photocatalytic oxidation of gaseous 2-propanol using thin film TiO₂ photocatalyst.” By Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, and Ming-Chun Lu.

2. 在觸媒毒化實驗的內容：

- (1) 關於DMF的部份投稿於 *Chemosphere*(revised). 題目為“Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO₂ photocatalyst.” By Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, Ming-Chun Lu, and He-Yuan Yang.
- (2) 關於異丙醇、丙酮、正丙醇、丙醛的部份投稿於 *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*. (revised) 題目為“Titanium dioxide deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of the oxygenates.” By Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, and Ming-Chun Lu.



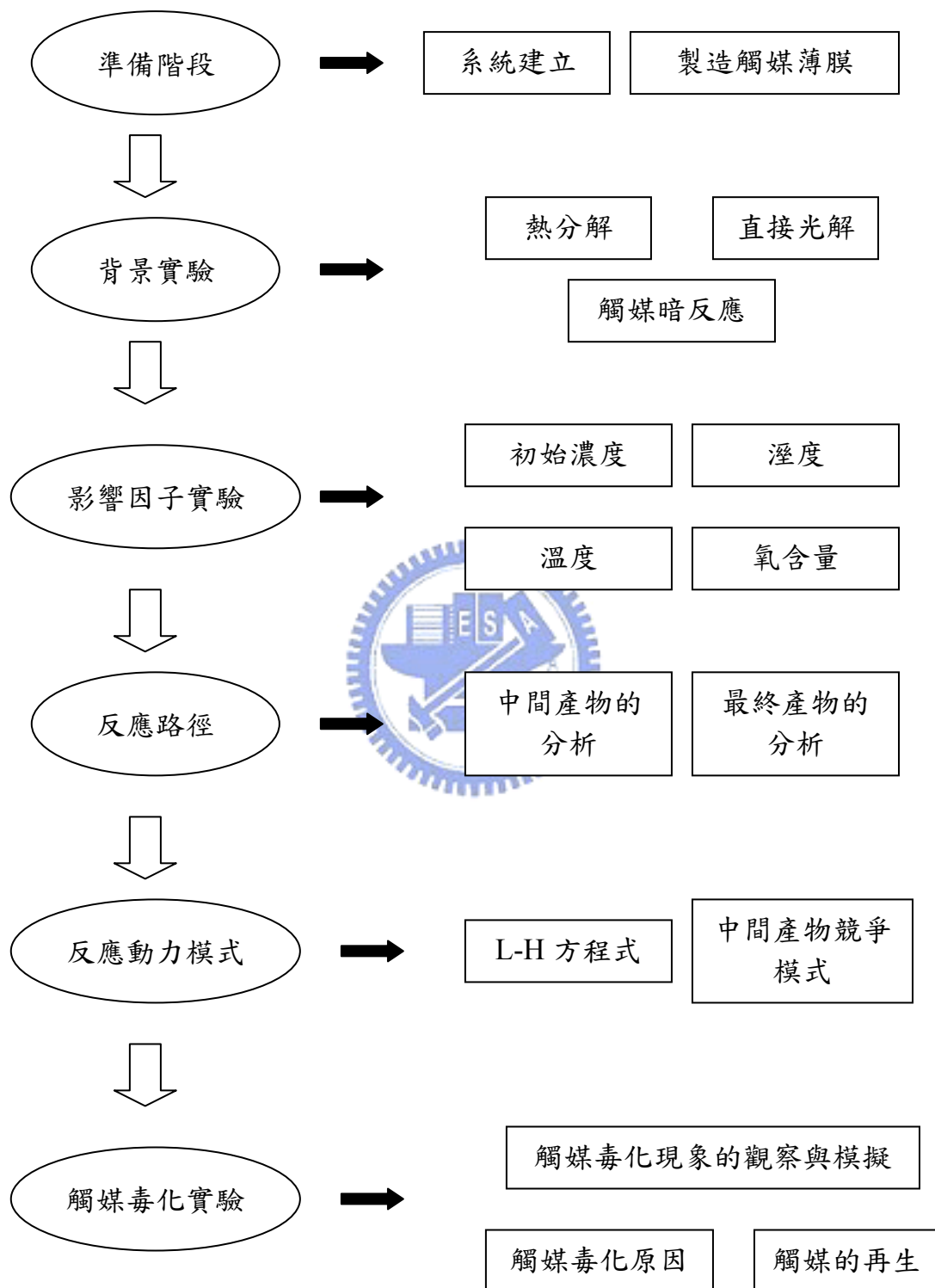


圖 1-1 研究架構與內容

第二章 文獻回顧

2.1 含氧有機物的物理化學特性[15]

2.1.1 醇類

醇類官能基為鍵結於 sp^3 混成碳原子之羥基($-OH$, hydroxyl group)。醇類之氧原子也為 sp^3 混成化，氧原子之兩個 sp^3 混成軌域與碳及氫原子形成 σ 鍵，另兩個 sp^3 混成軌域各擁有未鍵結電子對。

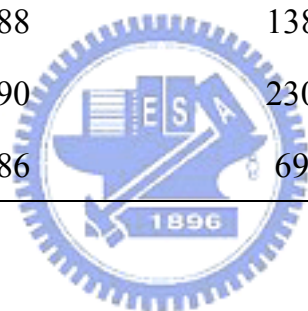
因含有羥基($-OH$)之故，醇類為極性化合物，氧比碳或氫較具陰電性，因此碳或氫帶部分陽電荷而氧帶部分陰電荷。表 2-1 所列為數種相似分子量之醇類與烷類之沸點與水中的溶解度，可見醇類沸點較高，因需較大能量克服極性 $-OH$ 間氫鍵之吸引力； $-OH$ 數目增加則氫鍵更重要，由己烷(bp69 $^{\circ}C$)、1-戊烷(bp138 $^{\circ}C$)及 1,4-丁二醇(bp230 $^{\circ}C$)的沸點得之。較大分子間之分散力增高，隨分子量的增加沸點也隨之增加由乙醇 1-丙醇 1-丁醇 1-戊醇之沸點可看出。醇類能與水相互作用形成氫鍵，故比烷類更易溶於水，甲醇、乙醇及 1-丙醇可以任何比例溶於水；隨著分子量增加，高分子量醇類較不易溶於水。

醇類主要的反應如下列

1. 醇類與活潑金屬之反應：醇類與 Li、Na、K 及其他活潑金屬反應可形成金屬烷氧化物與氫氣。
2. 醇類脫水形成烯類：醇類可自相鄰碳原子脫去一分子的水轉換成烯類，三級醇脫水比二級醇容易，二級醇比一級醇容易。
3. 醇類之氧化：一級醇類可氧化成醛類或羧酸，二級醇類可氧化成酮類，三級醇則不被氧化。

表 2-1 分子量相似之醇類與烷類之沸點與水中溶解度

名稱	分子量	沸點(°C)	水中溶解度
甲醇	32	65	無限
乙烷	30	-89	不溶
乙醇	46	78	無限
丙烷	44	-42	不溶
1-丙醇	60	97	無限
丁烷	58	0	不溶
1-丁醇	74	117	8 克/100 克
戊烷	72	36	不溶
1-戊醇	88	138	2.3 克/100 克
1,4-丁二醇	90	230	無限
己烷	86	69	不溶



2.1.2 醚類

醚類之官能基為鍵結於兩個碳之氧原子。以最簡單醚類二甲醇為例，二甲醚分子中兩個氧之 sp^3 混成軌域與兩個碳形成 σ 鍵，另外，兩個 sp^3 軌域各含未鍵結電子對。

醚類因氧帶部分陰電荷且連接各碳帶部分陽電荷，所以分子呈極性，不過因為沒有帶部分陽電荷之氫原子鍵結於氧以形成氫鍵，雖然可藉一分子帶部分陰電荷氧，與另一分子帶部分陽電荷碳，以偶極—偶極相互作用而重合。實際上此作用極弱，因為每一帶部分陽電荷碳原子，為其他四個原子包圍，產生擁擠，使帶部分陽電荷碳與不同分子帶部分陰電荷氧不能靠近，以引起作用。因此醚類雖為極性分子，液態時僅有微弱偶極—偶極作用力，以至於醚類沸點與分子量類似之碳氫化合物接近。表 2-2 所列為

表 2-2 分子量相似之醚類與醇類之沸點與水中溶解度

名稱	分子量	沸點(°C)	水中溶解度
乙醇	46	78	無限
二甲醚	46	-24	7 克/100 克
1-丁醇	74	117	8 克/100 克
二乙醚	74	35	8 克/100 克
1-戊醇	88	138	2.3 克/100 克
1,4 丁二醇	90	230	無限
丁-甲醚	88	71	微溶
乙二醇二甲醚	90	84	無限

數種相似分子量之醇類與醚類之沸點與水中的溶解度，因氧原子的存在醚類為氫鍵的接受者因此比分子量及形狀類似之碳氫化合物較溶於水。醇類氫鍵效應可由乙醇(bp78°C)與其異構物二甲醚(bp-24°C)之沸點得到驗證，這兩種化合物的差異在於乙醇具有極性--OH 基能形成氫鍵，因此乙醇沸點高於二甲醚。

醚類對化學反應之抗拒性與碳氫化合物類似，即不受重鉻酸鉀或高錳酸鉀等氧化劑發生反應。因具良好溶劑性質且對一般化學反應呈惰性，醚類乃許多有機反應之好溶劑。

2.1.3 環氧烷類

環氧烷類是三員環中含氧原子之環狀醚類，因為具特殊化學反應性所以與醚類分開敘述。醚類與酸性水溶液不易發生反應，環氧烷類因三員環角張力的緣故，特別具有反應性。環氧化物可與不同的試劑進行解環反應。於酸—

催化劑存在下，最常用過氯酸，環氧烷類水解形成 1,2-二元醇。環氧烷類中的環氧乙烷為高度張力分子，易與生物體內親和性基團發生反應，於高濃度下環氧乙烷與細胞內大多數分子反應，可殺死微生物，因此醫院之外科儀器及用後棄置型材料都用環氧乙烷消毒。環氧乙烷可由乙烯及空氣氧的混合物通過銀催化劑而製取。

2.1.4 醛類與酮類

醛類之官能基為含有與氫原子鍵結之羰基，甲醛是最簡單的醛類，有羰基與兩個氫原子鍵結，至於其他醛類之羰基是與一個氫原子及一個碳原子鍵結。酮類之官能基是含有與兩個碳原子鍵結之羰基，最簡單之酮類是丙酮。依據價鍵模式，碳氧雙鍵乃由碳與氧之 sp^3 混成軌域重疊形成之 σ 鍵及 $2p$ 混成軌域重疊形成之 π 鍵所組成，氧之兩對未鍵結電子對則保留於 sp^3 混成軌域。

氧原子之陰電性比碳強，因此碳氧雙鍵具極性，氧原子具部分陰電荷而碳原子則具部分陽電荷。因醛類與酮類為極性化合物，於單純狀態具有偶極—偶極作用力，因此其沸點高於相仿分子量之非極性化合物，表 2-3 列有六種分子量接近化合物之沸點。戊烷及乙醚的沸點是此六種化合物中最低者，丁醛與 2-丁酮是極性化合物，因羰基間具分子間吸引力，所以沸點高於戊烷，而不是氫鍵所致。醇類與羧酸為極性化合物，且分子間具有氫鍵，因此丁醇及丙酸的沸點最高。

醛類與酮類之羰基可當氫鍵接受者，而與水分子形成氫鍵，因此低分子量的醛類與酮類比分子量相近的非極性分子更易溶於水，表 2-4 所列為低分子醛類與酮類的沸點及水中溶解度。

表 2-3 六種分子量相近化合物的沸點

名稱	分子量	沸點(°C)
戊烷	72	36
乙醚	74	34
丁醛	72	76
2-丁酮	72	80
1-丁酮	74	117
丙酸	72	141

表 2-4 低分子量醛類與酮類的沸點及水中溶解度

	沸點(°C)	水中溶解度
甲醛	-21	無限
乙醛	20	無限
丙醛	49	16 克/100 克
丁醛	76	7 克/100 克
丙酮	56	無限
2-丁酮	80	26 克/100 克
3-戊酮	101	5 克/100 克

醛類可被一般氧化劑包括硝酸、過錳酸鉀、鉻酸及氧分子等氧化成羧酸，實際上醛類有一最易氧化之官能基。氧分子是最便宜且最易得到的氧化劑，利用空氣對有機分子包括醛類做工業性大規模的氧化頗為常見，於室溫下呈液態的醛類對氧分子敏感而易被氧化，因此儲存時需防止與空氣接觸，所以常於容器內充填氮氣後密封以防氧化。

水加成至醛類或酮類之羰基可生成 1,1-二醇，表示有二個羥基於同一碳

上，1,1-二醇一般歸屬於醛類或酮類之水合物。這種反應易引起可逆，1,1-二醇可脫水再度生成醛類與酮類，即平衡傾向於羰基，但對於一些簡單醛類，平衡則傾向於1,1-二醇。例如：甲醇溶於20°C之水，其平衡較傾向於1,1-二醇，水合比例高於99%。不過，於丙酮水溶液平衡狀態時，則含99.9%之丙酮及0.1%以下之二醇。

醇類與上數水合的相同條件下，可加成至醛類或酮類，一分子的醇加成至醛類或酮類之羰基可生成半縮醛。半縮醛之官能基為一碳上同時具有一OH及--OR基之鍵結。半縮醛能進一步與醇類反應而生成縮醛及一分子的水，此為酸催化之反應。縮醛的官能基為一碳同時與二個--OR基鍵結。

酮類比醛類不易氧化，例如：在一般情況下，酮類不能被過錳酸鉀或鉻酸氧化，實際上一般用此類試劑氧化二級醇而得到酮類。酮類於高溫及高濃度的酸或鹼下，可被重鉻酸鉀及過錳酸鉀氧化，此氧化經烯醇型再氧化斷裂，其烯醇之碳—碳雙鍵依原酮類之取代基種類而定，可切斷形成二個基或酮基。此反應有一重要工業應用，即將環己酮氧化成己二酸，此酸乃合成聚合物所需之單體之一，工業製程所需之氧化劑為硝酸。

2.1.5 羧酸類

羧酸之官能基為羧基由羰基及羥基組合而成。於液體及固體狀態下，羧酸彼此藉分子間之氫鍵而結合，大部分羧酸於液體及固體狀態時以雙體存在。羧酸之沸點高於其它分子量相似之化合物，如醇類、醛類及酮類等，如丁酸之沸點比1-戊醇或戊醛高，羧酸之高沸點，係因本身具極性且有極強的分子間氫鍵所致。

羧酸中之羰基及羥基也能與水分子產生氫鍵，因與水有氫鍵交互作用，所以羧酸較分子量相近之醇類、醚類、醛類及酮類易溶於水(見表2-5)。

表 2-5 分子量相近之羧酸、醇類及醛類的沸點及水中溶解度

名稱	分子量	沸點(°C)	水中溶解度
醋酸	61	118	無限
1-丙醇	60	97	無限
丙醛	58	48	16 克/100 克
丁酸	88	163	無限
1-戊醇	88	137	2.3 克/100 克
戊醛	86	103	低
己酸	116	205	1.0 克/100 克
1-庚醇	116	176	0.2 克/100 克
庚醛	114	153	0.2 克/100 克

羧酸於水中的溶解度隨分子量的增加而降低，原因是羧酸由極性不同的兩個基團所組成：其一為極性親水之羧基；另一為非極性疏水之碳氫鏈，蟻酸除外。親水性羧基可增高水溶性，而疏水性碳氫鏈則可降低水溶性。

脫羧基反應乃自分子之羧基中脫去 CO_2 ，幾乎任何羧酸於極高溫加熱下，均可引起熱脫基反應。大部分羧酸對中度熱及熔融甚至沸騰頗具抗性，而不能引起脫羧基反應。不過有些情形例外，例如：3-酮基丁酸加熱時，可發生脫羧基反應而生成丙酮及二氧化碳。

2.1.6 醯胺類

醯胺類之官能基係醯基與三價之氮原子鍵結。醯胺鍵乃胺基酸連結形成多胜肽及蛋白質之主要結構特徵。於酸性水溶液中，醯胺水解可得一羧酸及一胺離子；於鹼性水溶液中，醯胺水解產物為羧酸鹽及氨或胺類。可利用氫

化鋁鋰還原醯胺，用來製備一級二級或三級純胺；醯胺於過渡金屬催化劑存在下也可藉氫還原，可利用己二醯胺催化還原形成 1,6-己二胺，其為合成 Nylon 66 時所需的二個單體之一。

二甲基甲醯胺對有機溶劑具高許擇性及互溶性，常用於分離多種碳氫化合物，例如乙炔及丁烯的回收及萃取；聚醯胺(polyamide)及聚樹脂(polyurethane, PU)溶於二甲基甲醯胺，可以製成合成皮及壓克力等產品；另外，二甲基甲醯胺也常用於表面處理業、印刷業、製藥業、農業。



2.2 光化學反應之理論

經由光電效應，赫茲證實光是由粒子組成，此粒子即為光子。利用蒲朗克方程式（Planck equation）可以描述一個光子所具有的能量[16]：

$$E = h\nu = \frac{ch}{\lambda} = ch\bar{\nu} \quad (2-1)$$

E：光子能量 (J)

h：蒲朗克常數 (6.626×10^{-34} Js)

ν ：一個光子的頻率 (s^{-1})

λ ：一個光子的波長 (m)

c：電磁輻射速度（即光在真空中的速度 2.9979×10^8 m/s）

$\bar{\nu}$ ：波數（光子波長的倒數， m^{-1} ）

由上式可知光子能量與輻射頻率成正比，而與輻射波長成反比，即波長愈短的光具有愈高的能量。

光引起的化學反應稱為光化學反應，當反應物吸收光能後，電子受到激發而自低能階躍升至高能階，使分子由基態轉變為激發態，反應可由下式表示[16]：



M：基態分子

M*：激發態分子

$h\nu$ ：光子的能量

激發態的分子 M* 本身屬於不穩定的狀態，可能繼續釋出光能或熱能，或是與另一分子 Q 作用而恢復為原來的狀態，其過程可以下列三式表示：



如果激發的電子位於分子的化學鍵上，可能促使化學鍵斷裂，導致分子的物化性質改變，表 2-6 列出不同化學鍵斷裂所需的能量及斷鍵所需的最大波長，表 2-7 則列出一些基本光化學反應[17]。

量子產率 (quantum yield, Φ) 是了解光化學反應機制及效率的重要參數之一，量子產率定義為系統中單位時間內吸收的量子數所能引起光化反應的分子數，定義式如下所示：

$$\Phi = \frac{\text{Number of molecules reacting in a particular process}}{\text{Number of quanta absorbed by the system}} \quad (2-6)$$

當 $\Phi=1$ 時，每一個被吸收的量子可引發一個光化學反應。

當 $\Phi<1$ 時，其他反應會與主要的光化學反應有競爭的現象。

當 $\Phi>1$ 時，會產生連鎖的光化學反應。



表 2-6 化學鍵斷鍵所需的能量及最大波長[17]

化學鍵	分解能量 (kcal/gmol)	斷鍵所需最大波長 (nm)	吸收此光能是否斷鍵	
			253.7 nm	184.9 nm
Carbon				
C—C	82.6	346.1	Yes	Yes
C=C	145.8	196.1	No	Yes
C≡C	199.6	143.2	No	No
C—Cl	81.0	353.0	Yes	Yes
C—F	116.0	246.5	No	Yes
C—H	98.7	289.7	Yes	Yes
C—N	72.8	392.7	Yes	Yes
C=N	147.0	194.5	No	Yes
C≡N	212.6	134.5	No	No
C—O	85.5	334.4	Yes	Yes
C=O (aldehydes)	176.0	162.4	No	No
C=O (ketones)	179.0	159.7	No	No
C—S	65.0	439.9	Yes	Yes
C=S	166.0	172.2	No	No
Hydrogen				
H—H	104.2	274.4	Yes	Yes
Nitrogen				
N—N	52.0	549.8	Yes	Yes
N=N	60.0	476.5	Yes	Yes
N≡N	226.0	126.6	No	No
N—H (NH)	85.0	336.4	Yes	Yes
N—H (NH ₃)	102.0	280.3	Yes	Yes
N—O	48.0	595.6	Yes	Yes
N=O	162.0	176.5	No	No
Oxygen				
O—O (O ₂)	119.1	240.1	No	Yes
—O—O—	47.0	608.3	Yes	Yes
O—H (water)	117.5	243.3	No	Yes
Sulfur				
S—H	83.0	344.5	Yes	Yes
S—N	115.0	248.6	No	Yes
S—O	119.0	240.3	No	Yes

表 2-7 基本光化學反應所需的有效波長[17]

反應	欲達反應的有效波長 (nm)	反應說明
$H_2O + hv \rightarrow \cdot H + \cdot OH$	184.9	水解成自由基
$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \cdot OH$	253.7	過氧化氫生成氫氧自由基
$3O_2 + hv \rightarrow 2O_3$	253.7	氧分子轉換為臭氧
$RH + hv \rightarrow \cdot R + \cdot H$	184.9	有機物的分解
$Fe^{2+} + hv \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$	253.7	亞鐵離子氧化為鐵離子
$Fe(CN)_6^{4-} + hv \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^{-}$	184.9	氰亞鐵酸根氧化為氰鐵酸根
$2NO + hv \rightarrow N_2 + O_2$	184.9	一氧化氮的分解
$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$	313.0	一氧化氮的生成
$NH_3 + hv \rightarrow \cdot NH_2 + \cdot H$	184.9	氨的分解

光化學反應可分為二個階段[16]：

1. 初級光化學反應 (the primary photochemical reaction)：光化學反應是直接由吸收的光子或量子引發，此過程與溫度無關。
2. 次級光化學反應 (the secondary photochemical reaction) 或稱為暗反應 (dark reaction)：由初級光化反應所產生的自由基、自由基離子、離子及電子所引發的反應。

光化學反應因額外感光物質的存在與否，可分類為下列二種反應[18]：

1. 直接光解 (direct photolysis)：


系統中的反應物直接吸收光能而發生化學反應，沒有任何其他促進反應的物質存在於系統中，稱之為直接光解。發生直接光解的反應物需具備以下二個條件：(1)反應物必須具備高光化學活性，而吸收的光波長一般小於 290 nm，此範圍大多屬紫外光，一般日光在此範圍的光能相當小，常需藉助人工光源才可達到反應。(2)反應物在分子結構上需具備會吸收光能的基團，稱為發色團 (chromophores)，這些發色團大多是一些不飽和的有機官能基，

表 2-8 列出一些常見的發色團及其吸收光波長。

2. 間接光解 (indirect photolysis):

原始的反應物無法由直接吸收光能而分解，或是提供的光能較不足以促使光化學反應的產生，於是於系統中加入某種感光物質，此物質吸收光能後，達到激發態，促使反應物發生光化學反應（或加速光反應），稱為間階光解。由於此種感光物質在系統中扮演「催化」光化學反應的角色，因此間接光解反應又可稱為光催化反應 (photocatalysis)，而感光物質又稱為光催化劑 (photocatalyst)。在催化反應系統中，催化劑具有加速或抑制反應速率的能力，同時也會影響反應物的反應機制，理論上催化劑本身僅在反應過程中發生變化，反應前後其本質並不會改變，然而在實際應用上，許多催化劑的性質可能在複雜的化學反應中發生些許的改變。

表 2-8 常見發色團及其最大吸收波長[16]

發色團	波長 λ_{\max} (nm)	分子吸收性 (molar absorptivity) ϵ_{\max}
C=C	175	14000
	185	8000
C≡C	175	10000
	195	2000
	223	150
C=O	160	18000
	185	5000
	280	15
C=C-C=C	217	20000
	184	60000
	200	4400
	255	204

依照光催化劑與反應物是否同相 (phase)，可將光催化反應分為同相 (homogeneous) 光催化反應與異相 (heterogeneous) 光催化反應[18]。同相催化反應指催化劑與反應物均存在於相同物理相，例如液—液、氣—液相間的反應，常見的例如 UV/H₂O₂、UV/O₃ 等反應；而異相催化反應又稱非均勻系催化反應，限指於固體催化劑與氣體或液體反應物的催化反應。反應物存在於液、氣相中，並擴散而吸附於固體光催化劑表面，光催化劑吸收光子後，在固體顆粒表面發生一連串氧化還原反應，達到去除反應物的目的。



2.3 半導體性質

2.3.1 半導體特性

固態材料可分為三類，即絕緣體、半導體及導體。絕緣體例如玻璃、石英及鑽石，有很低的電傳導係數 (electrical conductivities, σ)；導體例如銅及銀，有相當高的電傳導係數；半導體的電傳導係數則介於絕緣體及導體之間，而半導體的特性可藉由溫度改變、摻入雜質或照光激發等方式而有大幅度的改變[19]。半導體異於導體與絕緣體的重要特性之一為它的能帶間隙 (energy band gap, E_g)。當原子間的距離愈來愈小而趨近於晶體中原子平衡間距時，就會形成兩個能帶，上面的能帶稱為價帶 (valence band, VB)，下面的能帶稱為導帶 (conduction band, CB)，在價帶與導帶間無法容許電子的存在，這段間隙便稱為能帶間隙 (簡稱能隙，即 E_g) 或禁止帶 (forbidden gap) [20]。

半導體材料在 0 K 時若給予一電場，因為價帶中的電子全滿，電子沒有可移動的能階，而導帶中無電子存在，亦無法提供電流，故此時的半導體具有與絕緣體相同的高電阻性質，而兩者最大的不同，就在於能隙 (E_g) 的大小。例如絕緣體鑽石的能隙約為 5.0 eV，Si 半導體約為 1.1 eV，圖 2-1 表示一些半導體材料的能隙能量，能隙愈大，欲使電子躍遷所需的能量愈多[21]。至於導體本身可能導帶與價帶重疊，或是導帶僅有部分填充電子，並未全部填滿，故當有一電場存在時，導體內的電子可移動而產生導電性。簡略說明絕緣體、半導體及導體的能帶結構[19, 20]。

當有外來的能量 (例如光能) 加入半導體中，假如能量大於半導體的能隙能量，則可促使價帶上的電子躍遷到導帶上，形成一可自由移動的電子，而原來在價帶上的電子因為移動所產生的空缺稱之為電洞，此即電子電洞對 (electron and electron-hole pairs, e^-/h^+)。若已知某半導體的能隙能量，可應

用蒲朗克方程式（式 2.1）推算出所對應相同能量的光波長，以確定何種光能可促使半導體產生電子電洞對[22]，表 2-9 列出一些半導體能隙能量所對應的激發臨界波長。

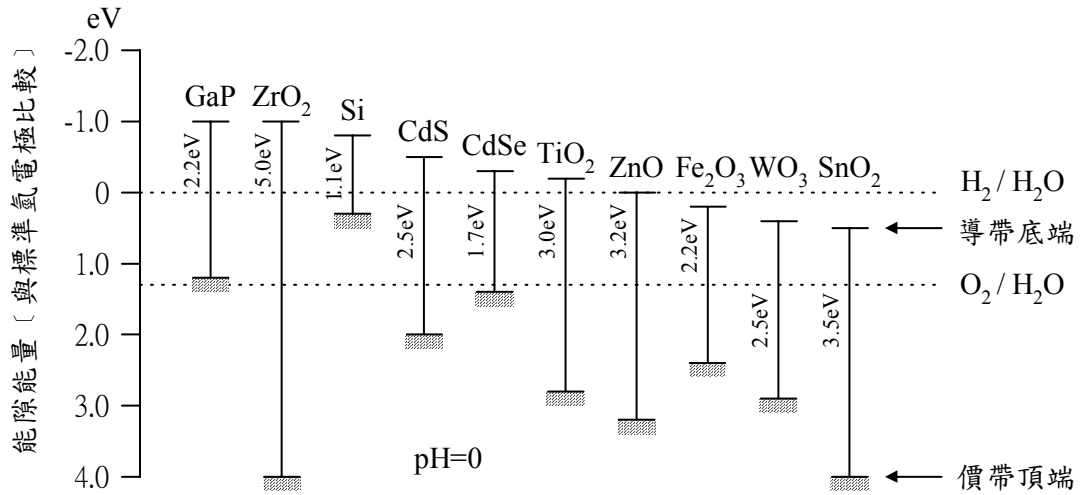


圖 2-1 一般半導體材料的能隙能量[21]

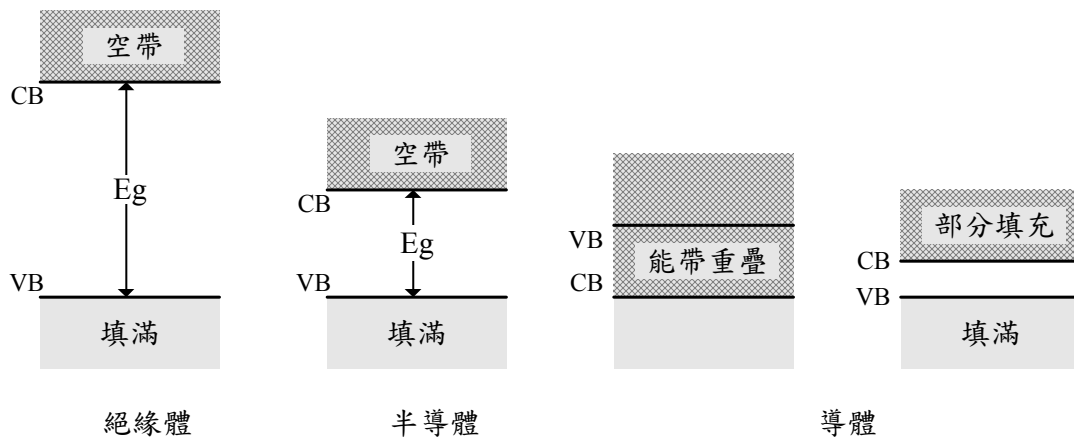
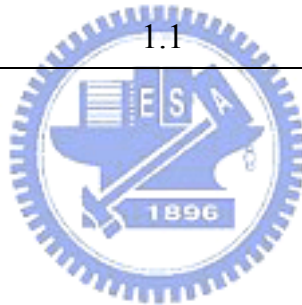


圖 2-2 絕緣體、半導體及導體的能帶圖[19, 20]

表 2-9 半導體能隙能量及將其激發所需的臨界波長[22]

半導體	能隙能量 (eV)	臨界波長 (nm)
TiO ₂	3.0	413
ZnO	3.2	388
ZnS	3.7	335
CdS	2.4	516
Fe ₂ O ₃	2.3	539
WO ₃	2.8	443
CdSe	1.7	729
As ₂ S ₃	2.4~3.1	517~400
PbS	2.0	620
Si	1.1	1127



2.3.2 半導體分類

半導體可由單一元素構成，例如 Si 為元素型半導體；亦可由化合物組成，例如 CdS、ZnSe、SiGe、TiO₂、WO₃ 等，此外亦有三元或四元的半導體化合物（例如 AlGaAs、InGaAsP）[19, 20]。化合物半導體由於摻雜方式的不同，又可分為 n 型半導體及 p 型半導體，n 型半導體具有極大量的電子及少量的電洞，而 p 型半導體恰好相反，具有少量的電子及大量的電洞。故若以電荷傳遞方式區分半導體，n 型半導體是以電子作主要的電荷傳遞工作，p 型半導體則主要是以電洞做電子傳遞[20]。此外，依據半導體氧化物在空氣中加熱時是獲得氧氣或失去氧氣，亦可作為 n、p 型半導體的區分[23]，列舉出這類金屬氧化物半導體的 n、p 型分類。

若以水分裂反應 (water-splitting reaction) 的觀點來看，針對氧化還原能

力的強弱，可將半導體分成下列四種[24, 25]：

1. OR 型：氧化及還原能力皆強，能促使氫氣及氧氣生成，例如 TiO₂、SrTiO₃ 及 CdS。
2. R 型：只有還原能力強，能還原水釋放出氫氣，而氧化能力太弱，不足以使水產生氧氣，例如 CdTe、CdSe 及 Si。
3. O 型：價帶能量位置遠低於 O₂/H₂O (圖 2-1)，只有氧化能力強，而還原能力弱，例如 WO₃、Fe₂O₃、MoS₂ 及 Bi₂O₃。
4. X 型：價帶及導帶位於 H₂/H₂O 及 O₂/H₂O 之間，此類半導體的氧化及還原能力都弱。

表 2-10 金屬氧化物半導體的 n、p 型分類[23]

在空氣中加熱影響	類別	半導體種類
失去氧氣	n 型	ZnO、Fe ₂ O ₃ 、TiO ₂ 、V ₂ O ₅ 、CrO ₃ 、CuO
得到氧氣	p 型	NiO、CoO、Cu ₂ O、SnO、PbO、Cr ₂ O ₃

2.3.3 二氧化鈦性質

鈦元素(Ti, titanium)原子序 22，原子量 47.88，屬過渡金屬元素，常溫常壓下以固體狀態存在，表面呈銀灰色，質輕且堅硬，且耐酸、耐蝕性高，在海洋中的耐蝕性僅次於白金，熔點在金屬中最高，為 1688°C，鈦金屬所具有的優異特性被大量使用於各類用途上，例如戰機、潛水艇、太空梭的主零件及扇葉片；發電廠回收水的熱交換器、海洋建築物或生活週遭的汽機車零件、照相機、眼鏡等用品，皆有採用鈦金屬或其合金的材質。而鈦元素由於與氧的結合力較強，由自然界取得後一般先置換為氧化物再提煉出鈦金屬，而鈦氧化物中應用最廣泛的即是由四價鈦(Ti⁴⁺)所形成的二氧化鈦

(titanium dioxide)。

二氧化鈦俗稱鈦白粉，因其性質穩定、無毒害且售價便宜，被廣泛使用於保養品、食品、造紙或塗料上[21]。二氧化鈦在自然界有三種結晶構造：金紅石(rutile)、銳鈦礦(anatase)及板鈦礦(brookite)。板鈦礦結晶在自然界中相當罕見，而金紅石及銳鈦礦結晶的二氧化鈦因為製造容易，較常使用[26]。例如：使用在顏料或保養品上的二氧化鈦幾乎都採用金紅石結晶，光活性並不高，因為要避免接觸光能後產生二氧化鈦粉化或脆化的現象，所以這類用途以抑制二氧化鈦光活性為訴求。而應用於光觸媒時，因為銳鈦礦結晶比起其他晶形擁有較高的光活性，所以一般採用較高比例的銳鈦礦搭配較低比例的金紅石結晶製作二氧化鈦，例如 Degussa P-25 型的二氧化鈦即是 70~80%的銳鈦礦及 20~30%的金紅石結晶所組成，而 Merck 所研發生產的二氧化鈦則有近 100%的完全銳鈦礦晶型或完全金紅石晶型。表 2-11 為金紅石及銳鈦礦晶形的特性比較。

不同的半導體，有不同的能隙能量，二氧化鈦的能隙能量約在 3.0 至 3.2 eV(electron volts)之間，一般以 3.0 eV 為代表。銳鈦礦的能隙能量較高，約為 3.2 eV，相當於紫外光波長 388 nm 的能量；而金紅石為 3.0 eV，相當於可見光波長 413 nm 的能量。銳鈦礦晶形接收較高的光能量而激發電子，產生的氧化還原能力較強，故表現出較高的光活性。將二氧化鈦的光活性性質應用於化學反應中，便可成為光觸媒材料。

表 2-11 金紅石與銳鈦礦結晶比較[21]

性質	金紅石(rutile)	銳鈦礦(anatase)
結晶型式	正方形	正方形
晶格常數 a	4.58 Å	3.78 Å
晶格常數 c	2.59 Å	9.49Å
比重	4.2	3.9
折射率	2.71	2.52
硬度	6.0-7.0	5.5-6.0
導電率	114	31
熔點	1858°C	高溫轉為金紅石結晶



2.4 二氧化鈦光催化基本原理

半導體之電子電洞對生成及界面反應示意圖見圖 2-1。當入射光子 (photon) 的能量($h\nu$) 超越能帶隙時，電子(e^-) 會從價帶(vb) 躍升至傳導帶(cb)，並在價帶留下電洞(electron hole)。由於入射光子的能量不斷的輸入，電子和電洞不斷產生，致使電子和電洞發生再重組(recombine) 以抵銷輸入的能量，或是移動至至半導體表面與電子供給者(electron donor) 或電子接受者(electron acceptor) 發生氧化還原反應。

通常光催化劑必須具備下列條件：(1) 光活性(2) 可利用可見光或近紫外光(3) 不起生物性與化學性反應(4) 光穩定性，例如不會發生光陽極腐蝕的情形(5) 便宜，半導體二氧化鈦具備上述的條件。Hoffmann 提出二氧化鈦表面的異相光催化反應機制，並列出每一步驟的特徵時間(表 2-6) [27]。



表 2-12 二氧化鈦表面的異相光催化反應機制與特徵時間

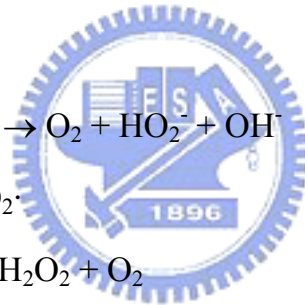
反應機制	特徵時間
帶電電荷產生	
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h_{\text{vb}}^+ + e_{\text{cb}}^-$ (2-7)	Fs
帶電電荷捕捉	
$h_{\text{vb}}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{TiO}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\}^+$ (2-8)	fast(10ns)
$e_{\text{cb}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \leftrightarrow \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ (2-9)	shallow trap (100ps)(動力平衡，可逆反應)
$e_{\text{cb}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{III}}$ (2-10)	deep trap (10ns)
帶電電荷重組	
$e_{\text{cb}}^- + \{>\text{TiO}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\}^+ \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ (2-11)	slow (100ns)
$h_{\text{vb}}^+ + \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ (2-12)	fast (10ns)
內表面電荷傳送	
$\{>\text{TiO}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\}^+ + \text{Red} \cdot \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Red}^{\cdot+}$ (2-13)	slow (100ns)
$e_{\text{tr}}^- + \text{Ox} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Ox}\cdot^-$ (2-14)	very slow (ms)

$>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ 代表二氧化鈦表面的水合官能基， e_{cb}^- 為傳導帶電子， e_{tr}^- 被捕獲的傳導帶電子， h_{vb}^+ 為價帶電洞，Red 為電子供應者(還原劑)，Ox 為電子接受者(氧化劑)， $\{>\text{TiO}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\}^+$ 代表表面捕獲的電洞(與表面鍵結的氫氧游離基)， $\{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ 表面捕獲的電子。式 2-3 的動力平衡表示發生在傳導帶附近的可逆電子捕獲反應，不過，在室溫被捕獲的傳導帶電子(e_{tr}^-)再返回傳導帶的機率不高。

由圖 2-3 以得知內表面電荷傳送的量子效率(quantum efficiency)由兩個步驟決定。首先是帶電電荷重組與捕獲的競爭，接著為被捕獲電荷的重組與內表面電荷傳輸的競爭。因此若能降低帶電電荷的重組速率或增加內表面電荷傳輸的速率常數，便可提升量子效率。

二氧化鈦氧化分解有機物主要有二條路徑，一是以價電帶電洞直接氧化即式 2-7 中所產生的電洞(h^+)直接氧化有機物；另一條路徑則是以自由基間接氧化，如式 2-8 所示，電洞(h^+)氧化表面吸附的水分子或氫氧基成為 $\{TiO^{IV}OH\}^+$ ，是一強氧化劑藉以氧化有機物。[28,29]

除此之外，若有氧氣的存在。則 O_2 會捕捉電子，經一連串的反應(式 2-15~2-20)[16]，形成多種具氧化力的游離基，包括 $O_2^{\cdot-}$ 、 HO_2 、 $OH\cdot$ ，可將有機物氧化(見圖 2-3)[30]。



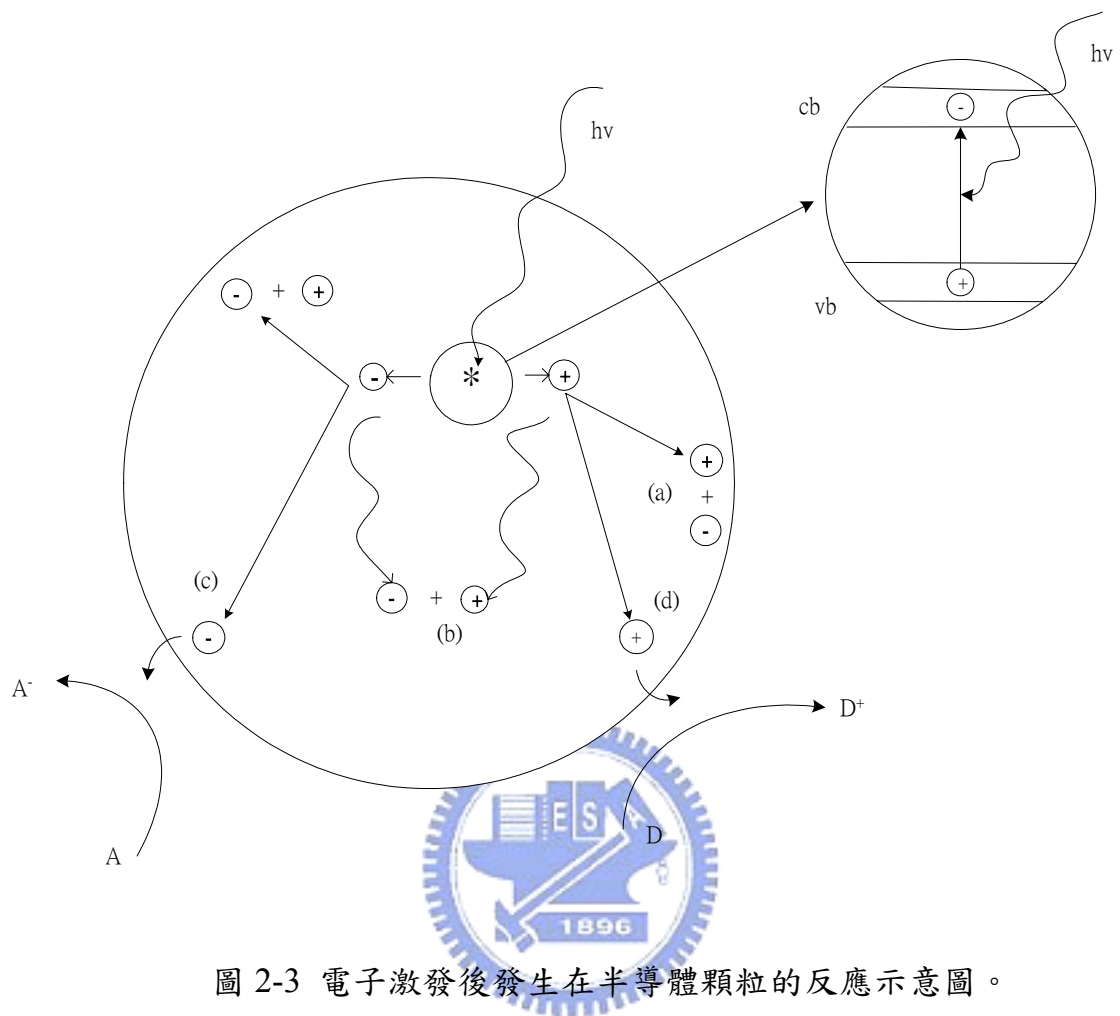


圖 2-3 電子激發後發生在半導體顆粒的反應示意圖。

(a)，(b)為電子電洞再結合；(c)為在顆粒表面，電子將電子接受者 A 還原，
(d)為電洞將電子供給者 D 氧化。

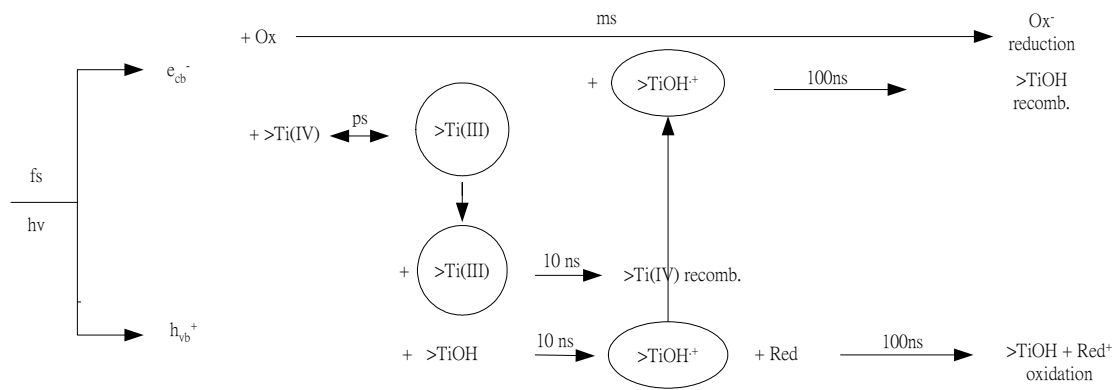


圖 2-4 二氧化鈦光催化反應機構

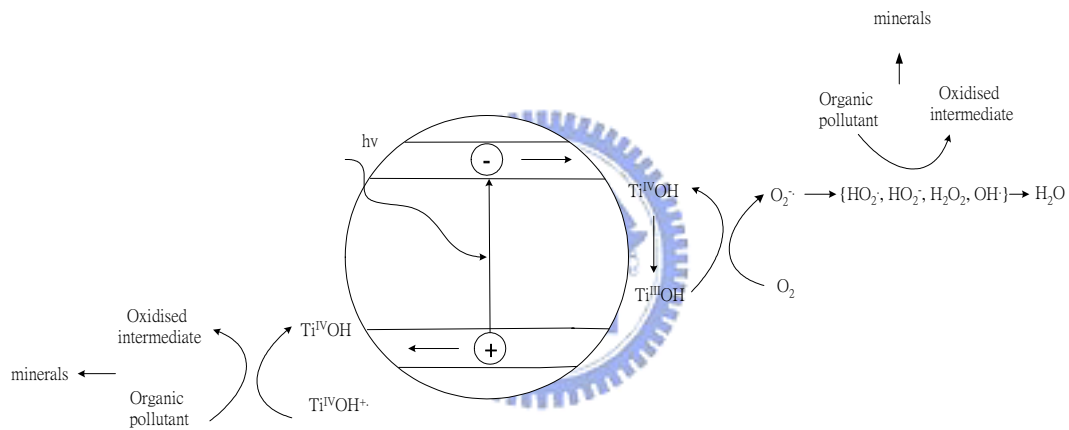


圖 2-5 有氧條件下，二氧化鈦光催化氧化有機物之示意圖

2.5 二氧化鈦光催化處理氣相污染物之應用

利用二氧化鈦進行氣相污染物分解作用已有許多學者進行研究，其可應用於(1)土壤與地下水復育(可利用氣提結合光催化處理氣相污染物)；(2)處理工廠廢氣；(3)處理室內或密閉空間的氣體。(1)土壤與地下水復育(可利用氣提結合光催化處理氣相污染物)；(2)處理工廠廢氣；(3)處理室內或密閉空間的氣體。表 2-13 列出光催化可處理的化合物。

表 2-13 二氧化鈦光催化可處理之氣相污染物應用

種類	化合物	文獻
alkanes	Ethane	31
	Propane	31
	Isobutane	31
	<i>iso</i> -butane	32
	Hexane	31
Alkenes	Ethylene	31, 33, 34, 35
	propylene	31
	1,3-butadiene	36
Alcohols	methanol	37, 38, 39
	Ethanol	40-44
	2-propanol	45-47
	1-butanol	37, 48-50
Ketones	Acetone	37-39, 48, 51, 52
	Methyl ethyl ketone	32
	Methyl isopropyl ketone	32
	2-butanone	37
Aldehydes	Formaldehyde	36, 48
	Acetaldehyde	37, 41, 53
	Butyraldehyde	37, 48
Ethers	Methyl-t-butyl ether	32, 37
Halogenated compounds	dichloroethylene	10, 55
	Trichloroethylene	4, 11, 32, 38, 39, 56
	Tetrachloroethylene	7, 9, 32, 57
	dichlorobutene	58
	chloroform	32
	CF ₃ COCl	59
	1,4 dioxane	37
Organic nitrogenous compounds	Pyridine	43
	1-butylamine	49
Aromatics	Toluene	12, 36-39, 60-65
	Benzene	5, 13, 14, 37, 66
	Xylene	37, 48, 67
	Ethyl-benzene	37
Inorganic compounds	NO _x	68
	CO ₂	69
	CO	51

2.6 二氧化鈦光催化氣相有機物之影響因子

2.6.1 反應物初始濃度

在國內曾以三氯乙烯、二氯乙烯為處理對象[4, 10, 11]，結果發現初始濃度增加，反應速率也隨之增加，然後略趨平緩；這可說明光催化氧化反應由吸附-脫附反應所控制，因為在反應初期反應速率隨初始濃度的增加而增加，表示反應物因表面吸附而反應；但隨著反應物濃度增加，由於吸附於活化基上的分子與生成物之間已呈平衡，故產物脫附現象逐漸成為控制因素，即反應速率逐漸與初始濃度無關。

2.6.2 光強度或種類的效應

王以紫外光/二氧化鈦程序處理二氯乙烯、三氯乙烯，顯示反應速率隨著光強度的增加而增加[10, 11]。顧以三氯乙烯氣體進行反應，也發現光強度的範圍在 $0-6.12\text{W/m}^2$ 條件下，隨著光強度的增加去除率也隨之增加，但光強度高於 3.8W/m^2 後，則上升趨勢減緩[4]；主要原因為增加光強度使得光子數量增加，而光催化反應所需的電子電洞及自由基的產量也就增加，故反應速率能夠上升。

2.6.3 溼度效應

Obee 等人對於甲苯及甲醛的光催化實驗中發現，當甲苯濃度為 2.13ppmv ，溼度小於 2000ppmv 時，反應速率隨著溼度增加而上升，但是當溼度大於 5000ppmv 時，則反應速率隨之下降[33]。Luo 與 Peral 等人的實驗也有類似的結果，甲苯、二甲苯在水含量分別 1500ppmv 和 3000ppmv 時有最佳的反應速率，若水含量太高反而對兩者的分解有不利的影響[48, 60]。

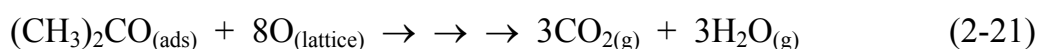
Kim 等人研究光催化甲醇，結果顯示在低溼度分解效率相當高，但是溼度高於 $0.383 \text{ mole/m}^{-3}$ ，隨著溼度增加甲醇分解速率逐漸降低[38]。在顧的研究中，也提到三氯乙烯去除率在低溼度時隨著相對溼度增加而增加，但在溼度大於 22% 以上，隨著相對溼度增加而降低。在低溼度時，吸附在二氧化鈦表面水可和電洞作用，形成氫氧游離基(見式 2-8)，因此隨著溼度的上升，產生的氫氧游離基增加，有機物的氧化速率變快[5]。在高溼度時，溼度的存在會抑制反應的進行，原因為水分子與反應物競爭吸附，所以溼度越高越不利於反應物吸附於二氧化鈦表面，因此氧化速率減緩。

2.6.4 氧含量

在洪的研究中，測試氧氣濃度對苯分解之影響，發現當苯濃度 115ppmv，氧氣濃度 0-20%，相對溼度 50%，停留時間 7 秒，溫度 35°C ，苯的去除率介於 5-70%之間，從無氧的狀態增加至氧濃度為 5%，苯的去除率從 $<5\%$ 增加至 45%，之後隨著氧氣濃度的增加去除率也隨之增加，但增加率有趨於緩和的現象[13]。在顧的研究中，可觀察到三氯乙烯的去除率隨著氧氣濃度的增加而增加，但是含氧濃度大於 10000ppmv 以上時，氧氣濃度增加對反應無影響[4]。在王的研究中也有類似的結果，氧氣含量增加至 10% 以上，三氯乙烯的去除率趨於定值，對於二氯乙烯而言，當氧含量達到 15% 後，反應速率不再上升[11]。Larson 等人研究顯示氧含量對異丙醇光催化氧化成丙酮的速率影響不大，但是對於異丙醇完全氧化形成二氧化碳則有影響，在低氧含量的條件下，完全氧化成二氧化碳的速率與氧含量呈一階關係，在高氧含量的條件下則呈零階關係[47]。原因為氧分子會捕捉光觸媒表面因受光激發而產生的電子，進而降低電子與電洞的結合速率，並可經由連鎖反應產生具有高氧化能力的氧氣自由基，促進反應效果。Yamazaki 等人在光催化乙烯的研究中提出氧氣與乙烯的吸附位置不同，所以沒有氧氣與乙

烯競爭吸附的現象，所以在高濃度氧氣的條件下，乙烯分解速率維持定值[34]。Muggli 等人研究，氧含量從 0.2 % 增至 20 % 乙醇的反應速率可增加 50 %。兩個可能的原因一是較高的氧濃度有利於路徑一的進行，二是增加氧濃度可促進乙醛氧化成甲醛與甲酸的速率[43]。

在無氧的情況下，光催化氧化丙酮仍可進行，主要是因為觸媒表面有晶格氧的存在。Larson 等人觀察 2-丙醇在無氧的條件下，光催化氧化仍可進行。所以反應方程式可寫成



但是晶格氧氧化丙酮的速率遠比吸附在 TiO_2 表面的 O^- 小，所以在無氧狀態下，一階反應速率常數比有氧時小很多[47]。

2.6.5 氣體流量(停留時間)的控制

在王的研究中，三氯乙烯在 100-500mL/min 氣體流量範圍下，反應速率隨著流量的增加而增加，但在流量 300mL/min 以上時，則沒有明顯增加的情形[11]。在洪的報告中，苯的去除率隨著停留時間的增加而呈線性增加，由 3.5 秒反應時間的 36.2%，增加至 10.5 秒反應時間之接近 90%[13]。

2.6.6 溫度

溫度對氧化速率的影響在文獻上已有研究。在洪等人的報告中指出反應器的溫度由 80°C 增至 240°C 時，甲苯的轉化率可由 20% 提昇至將近 80%，約增加四倍[12]。在 Vorontsov 等人的報告中指出，丙酮最佳反應溫度為 100°C，溫度升高會導致二氧化鈦失去活性。但是在另一篇報告也提出在 80°C 時，丙酮完全氧化成二氧化碳的效率最高，當溫度增加至 120°C，二氧化鈦顏色由白色轉為黃色；在 163°C 操作後，轉為棕色。若在 72°C 照光 1.5 小時，

二氧化鈦的顏色幾乎恢復白色，但是光子效率從 24% 降至 16%。因此 Vorontsov 推測，溫度超過 80°C，活性降低的原因部分是催化劑失去活性所造成的[51, 52]。另外，Yamazaki 等人提到溫度從 30°C 上升至 65.7°C 反應速率增加 1.7 倍，主要是溫度升高減少水分子在催化劑表面的吸附量，而降低與乙烯競爭吸附的效應[34]。Peal 和 Ollis 研究光催化氧化正丁醇，發現反應器溫度為室溫(25°C)或 60-80°C 對丁醇的氧化速率沒有影響[48]。在 Hager 和 Bauer 的報告中指出反應溫度從 5°C 增至 25°C，甲苯轉化率從 5% 增至 9%，但是溫度繼續增加，則轉化率降低，當溫度為 75°C 時，轉化率為 2%，原因為低溫時產物從催化劑表面脫附，此反應為速率決定步驟；但是在高溫時反應物的吸附為速率決定步驟。此外，在高溫可能表面吸附較少量的水分子，產生的·OH 較少，導致光催化活性降低[57]。

2.6.7 二氧化鈦的改質

袁等人在二氧化鈦中添加 Ag、Au、Pt、WO₃ 或 AC，進行觸媒改質；以四氯化碳為處理對象，結果發現添加 WO₃ 與 AC 可以提昇二氧化鈦的轉化率與礦化率，其原因為 WO₃ 的加入可增加光催化產生的電子電洞對參與氧化還原反應，而添加活性碳可以吸附較多的四氯化碳分子且延長四氯化碳分子和自由基接觸的時間，所以有較佳的處理效果。Ag 則沒顯著影響，Au 與 Pt 反而減緩二氧化鈦的轉化率與礦化率[7]。Watanabe 等人以 UV/TiO₂ 程序處理含 CH₃SH 的氣體，研究不同的金屬離子添加計對去除率的影響及去除臭味之應用潛力加以探討。實驗顯示 Pt²⁺、Sr²⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 及 Pd²⁺ 之添加，對 TiO₂ 反應活性幾乎無影響，而 Cu²⁺ 有最佳的促進效果，Fe²⁺ 則次之。作者解釋為 Cu²⁺ 捕捉 TiO₂ 經光催化所生成之電子，避免電子與電洞的再結合，有利氧化反應進行[70]。

2.7 反應動力

2.7.1 Langmuir 吸附等溫模式

Langmuir 吸附等溫模式是研究觸媒作用中應用最廣的一種。其作一些假設：

1. 表面吸附基的數目固定
2. 每一個吸附基只能與一個基質鍵結
3. 基質對活性基的吸附熱是一樣的且不受覆蓋率的影響
4. 鄰近的吸附分子彼此沒有作用

考慮一蒸氣 A，濃度為 C_A ，且吸附時不發生解離現象，因此觸媒表面已吸附 A 的活性位置佔總活性位置的比率(Θ_A)為

$$\Theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (2-22)$$

K_A 為吸附平衡常數

在應用 Langmuir 吸附等溫模式的**最大障礙**是吸附熱會隨著表面覆蓋率的增加而降低，原因為 1.鄰近吸附分子間相互排斥力影響 2.活性基具有非均勻性 3.吸附分子與觸媒表面所形成的鍵結形式不只一種。前兩項原因造成吸附能量不是定值，而是有一個範圍，這是一種常見的情形；不過忽略吸附熱所造成的誤差並不嚴重[71]。

一些有機物的吸附因子列於表 2-14，表中可以看出乙醇與乙酸的幾乎相等而乙醛大約為兩者的原因可能是乙醛在二氧化鈦表面的鍵結與乙醇或乙酸不同[40]。

表 2-14 吸附因子

化合物	最大吸附量(mole/g of catalyst)	$K_A : (\text{ppmv}^{-1})$
乙醇	0.00023	0.49
乙醛	0.00015	0.085
甲醛	0.00030	0.070
乙酸	0.00026	1.2

2.7.2 Langmuir-Hinshelwood 模式

除了 Langmuir 吸附等温模式的假设以外，Langmuir-Hinshelwood 模式还有一些假设：1.基值的表面吸附速率大于化学反应速率 2.没有产物不可逆的键结在活性基的现象。以下列出几个例子[71]：

1. 反应物分解，生成物不吸附($A \rightarrow \text{生成物}$)

$$r = \frac{kK_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (2-23)$$

r : 反应速率

2. 反应物分解生成物会吸附($A \rightarrow B+C$)

假设：(1)A、B、C均显著吸附于触媒表面。(2)反应速率与A的吸附量成正比(3)A分子吸附时不发生解离现象(4)逆反应之反应速率可忽略。

$$r = \frac{kK_A C_A}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \quad (2-24)$$

3. 双分子反应($A+B \rightarrow C$)

$$r = \frac{kK_A K_B C_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \quad (2-25)$$

4. 反应物发生解体的吸附—脱附反应($A_2 \leftrightarrow 2A \rightarrow \text{生成物}$)

假设反应物在吸附时会发生解离现象，脱附时则发生结合现象，为

使解離現象發生反應，分子必須撞擊到相鄰的兩個未被佔據的活性位置上。

若為一次反應

$$r = \frac{k(K_A C_A)^{1/2}}{1 + (K_A C_A)^{1/2}} \quad (2-26)$$

若為二次反應

$$r = \frac{kK_A C_A}{[1 + (K_A C_A)^{1/2}]^2} \quad (2-27)$$

5. 兩種不同氣體吸附在不同的活性位置上(A+B→生成物)

$$r = \frac{kK_A K_B C_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \quad (2-22)$$

以下是一些應用的實例：

1. Alberici 等人結合 plug-flow 光反應器求得 12 種揮發性有機物的半生期見表 2-9。

$$\frac{V}{Q} = \frac{1}{kK} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{1}{k}(C_0 - C) \quad (2-28)$$

$$\frac{V/Q}{(C_0 - C)} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \frac{\ln(C_0/C)}{C_0 - C} \quad (2-29)$$

$$t = \frac{1}{kK} \ln\frac{C_0}{C} + \frac{1}{k}(C_0 - C) \quad (2-30)$$

當 $C_0/C = 0.5$ ，

$$t_{1/2} = \frac{0.5C_0}{k} + \frac{0.693}{kK} \quad (2-31)$$

從表 2-15 可以看出分解速率是 k 由 K 與決定，因此較高的吸附常數其分解速率不見得較高，例如：甲醇與異丙醇(Isopropanol)的吸附常數最大，而異辛烷(Isooctane)的最小，其反解速率是甲醇最大，異辛烷次之，異丙醇反而最小[32]。

表 2-15 12 種揮發性有機物的光催化氧化半生期

有機物	進流濃度 (ppmv)	k (g/m ³ min)	K (m ³ /g)	kK (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Methanol	650	9.09	0.75	6.82	0.15
Trichloroethylene	538	28.05	0.21	5.89	0.17
Acetone	590	14.65	0.35	5.14	0.19
Methyl ethyl ketone	441	10.13	0.44	4.53	0.22
Dimethoxymethane	570	15.47	0.29	4.49	0.22
Isooctane	492	173.31	0.017	2.95	0.24
Methyl isopropyl ketone	455	7.02	0.32	2.24	0.43
Isopropanol	750	4.14	0.63	2.61	0.50
<i>t</i> -Butyl methyl ether	605	5.78	0.33	1.90	0.57
Methylene chloride	398	20.72	0.054	1.12	0.65
Chloroform	442	25.79	0.032	0.82	0.89
tetrachloroethylene	618	11.27	0.08	0.90	0.97

2. 乙烯光催化氧化的動力推導[33]

(i) Langmuir-Hinshelwood 速率方程式(乙烯和水競爭吸附的形式)

$$r = k_0 \frac{K_E X_E}{(1 + K_E X_E + K_W X_W)} \quad (2-32)$$

k_0 ：速率常數(與 UV 強度有關)， μ -mole/cm²-h

K_E 、 K_W ：吸附平衡常數，ppmv⁻¹

X_E 、 X_W ：乙烯和水在氣相中的濃度，ppm

(ii) 將溫度的因子列入速率方程式，有兩個假設(i) 乙烯與水單層吸附於觸媒表面的 Langmuir 吸附常數與溫度有關，(ii) k_0' ：速率常數(與 UV 強度

有關，與溫度無關)， μ -mole/cm²-h； K_E' 、 K_W' ：吸附平衡常數(與溫度無關)，ppmv⁻¹； E (kcal/mol)：外觀活化能； ΔH_E 、 ΔH_W ：乙烯與水因吸附伴隨而來反應熱的改變； T (K)：二氧化鈦的溫度； R (1.99×10⁻³kcal/mol·K)：氣體常數

$$r = \frac{k_0' \exp(-E/RT) K_E' \frac{\exp(-\Delta H_E/RT)}{\sqrt{T}} X_E}{(1 + K_E' \frac{\exp(-\Delta H_E/RT)}{\sqrt{T}} X_E + K_W' \frac{\exp(-\Delta H_W/RT)}{\sqrt{T}} X_W)} \quad (2-33)$$

求得各因子數值列於表 2-16 與 2-17。

表 2-16 乙烯與水競爭吸附的 Langmuir-Hinshelwood 因子

因子	單位	溫度(°C)		
		2	27	48
k_0	μ -mole/cm ² -h	0.41	0.63	0.75
K_E	ppmv ⁻¹	0.077	0.045	0.035
K_W	ppmv ⁻¹	0.00330	0.00045	0.00015

表 2-17 2-32 式因子

因子	單位	(I)	(II)
k_0'	μ -mole/cm ² -h	10.4	10.9
K_E'	K ^{1/2} /ppmv	0.0098	0.0089
K_W'	K ^{1/2} /ppmv	1.04×10 ⁻¹¹	2.35×10 ⁻¹²
E	kcal/mol	1.67	1.70
ΔH_E	kcal/mol	-2.61	-2.67
ΔH_W	kcal/mol	-12.2	-13.0

(I) ΔH_W 限制為 -12.2 kcal/mol

(II) ΔH_W 不限制

3. 丙酮光催化吸附動力[52]

Vorontsov 等人利用 Langmuir-Hinshewood 方程式用兩種不同表面吸附基吸附丙酮，則可得到相當好的結果。

$$W = \frac{k_1 K_1 C_a}{1 + K_1 C_a} + \frac{k_2 K_2 C_a}{1 + K_2 C_a} \quad (2-34)$$

式(3)的常數列在表 2-12，兩個吸附基的吸附常數有明顯不同。一個是另外一個的百倍以上。第一型的速率係數 k_1 隨著溫度的增加而增加，反之，第二型的吸附係數並沒有明顯的改變。兩型的吸附常數都隨著溫度的上升而降低。在 40°C 二氧化鈦氧化丙酮的 FTIR 光譜已證實兩個吸附基的存在。 $\nu_{C=O}$ 有兩個帶在 1683 與 1710 cm^{-1} 。

表 2-18 2-33 式兩種不同表面吸附基的 L-H 因子

溫度 °C	k_1 (10^{-10} mole/s)	K_1 (ppm^{-1})	k_2 (10^{-10} mole/s)	K_2 (ppm^{-1})
40	23.8±0.4	0.088±0.0007	22.5±0.8	0.00097±0.00002
80	36.2±5.9	0.062±0.006	22.1±9.9	0.00044±0.00032

2.8 二氧化鈦表面吸附物種與毒化現象

2.8.1 表面吸附物種

Larson 等人指出吸附於二氧化鈦表面的異丙醇紫外光催化氧化迅速形成丙酮與水，吸附的丙酮進一步氧化成二氧化碳與水，不過丙酮氧化的速率比異丙醇氧化成丙酮的速率慢，在丙酮完全氧化之前可能形成表面中間產物。脫附速率是產生氣相丙酮的速率決定步驟，而反應速率是二氧化碳產生的速率決定步驟[47]。對於二氧化鈦表面物種的研究發現二氧化鈦粉末的表面有兩種異丙醇的吸附物種，氫鍵吸附物種與異丙醇氧吸附物種(2-propoxide)，若二氧化鈦固定於多孔玻璃則只發現氫鍵吸附物種。異丙醇光催化氧化路徑隨著吸附物種的不同而不同。氫鍵吸附的物種先形成丙酮，經醇醛縮合作用(aldol condensation)形成異亞丙基丙酮(mesityl oxide)，異亞丙基丙酮再緩慢地氧化。異丙醇氧吸附物種可以相當快速地完全氧化形成二氧化碳[45]。丙酮在二氧化鈦表面的吸附也有兩種型態，反應路徑也不同。一種是物理性吸附，經由醇醛縮合作用形成異亞丙基丙酮，經紫外光照射，緩慢產生二氧化碳。另一種是化學吸附，形成環氧化丙烯(propylene oxide)，經紫外光照射氧化成乙酸，再氧化成一氧化碳與二氧化碳，氧化速率比第一個路徑快[53]。

2.8.2 觸媒毒化現象

光催化劑的生命週期對光催化處理程序的經濟性是非常重要的，因為它可以決定催化劑再生或更換的時間。有些研究報告指出氣相光催化過程中沒有催化劑減活性的現象，但是這種情況通常發生在污染物濃度低且(1)連續流反應停留時間短，產生的減活性不容易觀察(2)批式反應操作的特徵為改變污染物濃度會遮蔽一些相當慢的減活性現象。

最近關於氣相光催化的文獻紛紛提到催化劑毒化的情形[72]。甲苯毒化二氧化鈦的情形，60 分鐘後催化劑毒化現象明顯，150 分鐘後二氧化鈦由白轉黃，效率降至 20.9% [32]。這些結果指出催化劑的毒化主要是由於反應過程中所形成的物種累積在表面。文獻指出有幾種化合物會造成毒化，有一些不同的假說用來解釋毒化的過程。Cunningham 和 Hodnett 提出乙醇氧化過程產生的二氧化碳會吸附在二氧化鈦表面並且與乙醇競爭活性基[73]。Larson 和 Falconer 提出氣相光催化三氯乙烯過程會造成二氧化鈦的毒化，使用 TPD (Temperature-programmed desorption) 觀察二氧化鈦表面的吸附物種。表 2-19 顯示新鮮二氧化鈦、用過的二氧化鈦和毒化的二氧化鈦的吸附物種濃度。從用過的二氧化鈦脫附出來的 CO 與 CO₂ 明顯地比新鮮的二氧化鈦多。顯然，有強鍵結的物種，例如碳酸鹽累積在催化劑表面造成毒化[56]。

表 2-19 不同二氧化鈦的脫附量

催化劑	脫附量(μmol/g TiO ₂)		
	H ₂ O	CO	CO ₂
新鮮	660	45	11
用過	430	330	29
毒化	590	740	170

吸附的二氧化碳未必會導致毒化，因為所有含碳的有機物光催化氧化皆會產生二氧化碳，但是只有一些反應系統才會造成毒化。d'Hennezel 和 Ollis 針對芳香族、酮類、醛類、醇類、烷類、氯烷等有機物觀察在光催化過程是否有毒化現象產生其結果列於表 2-20 [37]。Peral 和 Ollis 注意光催化 1-丁醇或丁醛會造成催化劑的毒化。這些作者提出這兩種情況會產生強吸附物質丁酸[48]。Larson 和 Falconer 使用 TPO (Temperature-programmed oxidation) 與 TPD (Temperature-programmed desorption)，指出光催化氧化苯、甲苯、*p*-2 二甲苯和 mesitylene 的第一步先形成活性低的中間產物。這些物種與二氧化鈦的鍵結比原來芳香族還強許多，因此造成催化劑的毒化；根據結果，苯甲酸可能是導致催化劑毒化的原因，但是尚未證實[74]。

Jacoby 等人觀察光催化氧化苯，會造成催化劑的毒化。鑑定利用水萃取吸附在二氧化鈦表面的極性中間產物，並用 HPLC 分析鑑定。初步的結果如表 2-21，測到酚、丙二酸(malonic acid) 和氫醌(hydroquinone)和/或苯醌(benzoquinone)為表面鍵結的中間產物，但沒有解釋毒化是如何產生[75]。

Ollis 等人提出甲苯或甲苯與其他物質(三氯乙烯、三氯丙烯 trichloropropene 或四氯乙烯 perchloroethylene)混合造成二氧化鈦毒化。用甲醇萃取吸附物種，然後用質譜分析，顯示主要的吸附中間產物是苯甲酸。作者認為苯甲酸是苯甲醛的中間產物。這個假設可以與下列兩點印證：

(1)Ibusuki 的觀察，在甲苯氧化的過程有少量的苯甲醛出現(2)Blake 和 Griffins 主張吸附的丁醛會轉換成梭酸，而吸附的梭酸抑制丁醇的分解。因此，碳氧化物的形成和梭酸的累積，認為是催化劑毒化的主因[48, 61]。

表 2-20 18 種有機物對二氧化鈦毒化之影響

種類	名稱	偵測到中間產物 (no TCE/TCE)	毒化/顏色改 變(no TCE)	毒化/顏色改 變(TCE)
芳香族	苯	N/N	Y/N	Y/N
	甲苯	N/N	Y/Y	Y/Y
	乙基苯	N/N	Y/Y	Y/Y
	二甲苯	N/N	Y/Y	Y/Y
酮類	丙酮	N/N	Y/N	Y/N
	2-丁酮	N/Y	Y(slight)/N	Y(slight)/N
醛類	乙醛	N/N	N/N	N/N
	丁醛	Y/Y	N/N/	N/N
醇類	甲醇	N/N	N/N	N/N
	1-丁醇	Y/Y	N/N	N/N
其他含氧 化物	甲基 3 級丁 基醚	Y/Y	Y(slight)/N	Y(slight)/N
	丙烯酸甲酯	N/N	Y/N	N/N
	醋酸乙烯酯	N/N	N/N	N/N
	1,4 戴奧辛	N/N	N/N	N/N
烷類	己烷	N/N	Y/N	Y(slight)/N
氯烷類	二氯甲烷	N/N	Y/N	Y/N
	氯仿	N/N	Y/N	Y/N
	1,1,1 三氯乙 烷	N/N	N/N	N/N
含氯碳氫 化合物	三氯乙烯	N	N/N	

[註]：1. 第三列表示在有機物單獨/與 TCE 共存之情況下，是(Y)否(N)測到中間產物。

2. 第四列表示單獨光催化氧化有機物之情況下之情況下，二氧化鈦是(Y)否(N)發生毒化與顏色改變的現象。

3. 同 2，但是在有機物與 TCE 共存的情況下。

表 2-21 水萃取二氧化鈦表面吸附物質之結果(苯光催化氧化)

樣本	TiO ₂ 顏色	洗後水顏色	TiO ₂ 的狀態	吸附物質
A	暗黃	淡黃	新鮮催化劑進行光催化	丙二酸
B	暗黃	淡黃	用過的 TiO ₂ ，照光 20hr，不通空氣，再進行光催化	酚、丙二酸、氫西昆/苯西昆
C	暗黃	淡黃	新鮮催化劑進行光催化	酚、丙二酸
D	暗黃	淡黃	新鮮催化劑進行光催化	酚、氫西昆/苯西昆
E	白	乾淨	用過的催化劑，不通空氣，照光 21hr	沒有
F	白	乾淨	不通空氣，照光 1hr	沒有

A：反應時間 1.75hr，Q=460 ml/min，[benzene]=130ppm，[water]=980ppm。

B、C、D、E：反應時間 3hr，Q=210 ml/min，[benzene]=130ppm，[water]=980ppm。

Rafael M'endez-Rom'an 和 Nelson Cardona-Mart'inez 使用 FTIR 鑑定受到光催化氧化甲苯毒化的二氧化鈦表面的物種，發現苯甲醛與苯甲酸的存在；另外，用甲醇萃取二氧化鈦表面再用 GCMS 鑑定，確定苯甲醛與苯甲酸的存在並且偵測到微量的苯甲醇。顯然，苯甲醛是甲苯分解的主要中間產物之一，苯甲醛進一步氧化形成苯甲酸。苯甲酸對二氧化鈦的吸附力很強，因此當苯甲酸累積於觸媒表面即造成觸媒的毒化；不過，水蒸氣的存在可以延緩苯甲酸的生成。另外，作者也提出使用二氧化矽作為二氧化鈦的擔體，不僅可以提昇催化劑的活性，更可減緩催化劑的毒化[62]。

Peral 和 Ollis(1997)研究光催化氧化四種分別含有 N、S、Si 元素的有機物，這些有機物包括 decamethyltetrasiloxane(DMTS)、indole、pyrrole、dimethyl

sulfide(DS)。結果發現光催化氧化 DMTS、indole、pyrrole 皆會發生觸媒毒化現象，而光催化氧化 DS，則二氧化鈦沒有明顯毒化的現象[76]。

Huang 等人(1999)以三乙胺(triethylamine, TEA)為處理對象，用 FTIR(Fourier transform infrared)與 TPD-MS(Temperature-programmed desorption-mass spectrometer)分析毒化觸媒表面的吸附物種，發現有機酸、-N-N=O，含碳物種在觸媒表面累積；這些物種佔據觸媒表面的活性位置，導致觸媒毒化[77]。

另外，有一些學者提出溫度造成催化劑毒化的現象。Vorontsov 等人觀察光催化氧化丙酮的過程，在 163°C 的反應速率是 80°C 的五分之一。在加熱的過程中活性會快速降低可能是催化劑毒化所造成的；在高溫下催化劑變成棕色，並且在 72°C 逐漸恢復活性。但是毒化的原因仍不清楚[52]。Falconer 等人觀察溫度對於二氧化鈦氧化甲醛的毒化。在 90°C 時反應速率相當低，但是當溫度逐漸降低至室溫，反應速率也恢復至初值。不過，並非所有的氣相光催化氧化都會受到熱毒化的抑制[54]。光催化氧化一氧化碳沒有出現最高溫，溫度從 40°C 增加至 230°C 反應速率逐漸增加[51]。

Martra 等人以 FTIR 觀察二氧化鈦表面，發現無水蒸氣存在下，光催化氧化甲苯，有少量的苯甲醛在二氧化鈦表面產生，不過此反應會消耗表面的氫氧根，即脫氫氧根的反應，造成二氧化鈦不可逆的毒化現象[63]。

Jacoby 等人研究光催化分解苯，每次實驗的間隔通含有水蒸氣的空氣整夜照光，發現二氧化鈦活性的變化尚在可接受的誤差範圍。另外，光催化氧化，使用這種再生方式，重複使用 6 次，發現第一次與第二次試驗會失去一些催化劑的活性，但其餘幾次，催化劑的吸附能力和氧化能力幾乎一樣，用 XPS 檢驗催化劑表面，發現有一些氮原子存在[75]。

Peral 和 Ollis 研究光催化分解 1-丁醇(1-butanol)與丁醛(butyraldehyde)，其再生的方式為通空氣(不含水蒸氣)，整夜連續照光，則大部分催化劑的活

性皆可恢復[48]。Luo 和 Ollis 研究光催化分解甲苯，通乾燥空氣及照光超過 3hr，即可將二氧化鈦再生；但是經過 7 次的使用與再生後，二氧化鈦的活性降低，並且不容易用照光與通入乾燥空氣再生[60]。Alberici 和 Jardim 研究光催化分解甲苯，發現整夜通以含濕氣的空氣照光，並不能恢復二氧化鈦的活性；後來採用過氧化氫(1:1 v/v)清洗二氧化鈦表面，並照光 1hr，結果二氧化鈦表面恢復原來的顏色，活性也恢復[32]。

2.8.3 觸媒毒化模式

1. Levenspiel 觸媒毒化模式[78]

觸媒衰退可以四種方式發生：(1)反應物可能產生一副產物附著於表面上並減活性，此稱為並聯減活性(parallel deactivation)。(2)反應產物可能分解或進一步反應生成另一種物質而附著於表面並減活性，此稱為串聯減活性(series deactivation)。(3)進料中之不純物可能沉積於表面上並減活性，此稱為並列減活性(side-by-side deactivation)。(4)觸媒暴露於極端情況，造成顆粒構造上之改變或觸媒表面之燒結，此稱為獨立減活性(independent deactivation)。

由過去的研究中可發現二氧化鈦光催化分解有機物的減活性方式應屬並聯減活性或串聯減活性。由於中間產物的濃度難以定量所以只探討並聯減活性。定義觸媒顆粒於任何時間之活性為

$$a = \frac{-r'_A}{-r'_{A0}} \quad (2-35)$$

r'_A = 顆粒轉化反應物 A 之速率

r'_{A0} = A 以新鮮顆粒反應之速率

根據 Levenspiel 推導減活性可用下列方程式表示：

$$-r'_A = kC_A^n a \quad (2-36)$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_A^{n'} a^d \quad (2-37)$$

C_A = 反應物 A 的濃度

k = 速率常數

n = 反應級數

k_d = 減活性速率常數

E_d = 減活性之活化能

n' = 減活性之級數

2. 經驗式

Peral 和 Ollis (1997) 利用一經驗式(式 2-) 模擬光催化氧化 DMTS 過程觸媒活性衰退現象[76]。

$$\frac{r}{r_0} = \frac{1}{1+t^b} \quad (2-38)$$

假設反應時間很長，則上式可簡化為

$$\frac{r}{r_0} = \frac{1}{t^b} \quad (2-39)$$

則可求得初始反應速率為 10.93 mg/min，活性衰減係數為 1.07。

Ameen 等人(1999) 利用指數模式(式 2-) 模擬光催化氧化對二甲苯過程觸媒活性衰退現象[79]。

$$a = \frac{r}{r_0} = e^{-\alpha t} \quad (2-40)$$

其中 α 為活性衰退因子。隨著溼度增加，進流對二甲苯濃度降低，活性衰退因子隨之降低。

2.9 污染物共存之效應

同時存在兩種或三種氣態污染物彼此之間如何互相影響，是我們有興趣了解的。在一些文獻中曾提到污染物與三氯乙烯共存，可以促進污染物的光催化分解效率。表 2-22 列出一些實驗結果，條件為氣流中含有 3% 的水蒸氣和 0.115% 異辛烷(isooctane)或 0.75% 二氯甲烷(methylene chloride)或 2.3% 氯仿(chloroform)。由表可以發現三氯乙烯可以促進異辛烷、二氯甲烷及氯仿的分解，其解釋為三氯乙烯提供氯游離基參與一些連鎖反應的初始反應。三氯乙烯也可以促進甲苯的分解，三氯乙烯的濃度越高甲苯的轉換率越高，例如：甲苯初始濃度為 80mg/m^3 沒有添加三氯乙烯的轉換率是 20%，添加 226mg/m^3 三氯乙烯則轉換率提高至 90%，添加 753mg/m^3 三氯乙烯則轉換率提高至 97%。不過，甲苯的存在會抑制三氯乙烯的分解，例如三氯乙烯濃度為 226mg/m^3 ，添加甲苯 80mg/m^3 時轉換率為 75%，添加 270mg/m^3 甲苯時，轉換率為 3%[48]。d'Hennezel 和 Ollis 探討三氯乙烯對 17 種有機物分解的影響列於表 2-23[37]。Sauer 等人試驗幾種含氯化合物對甲苯光催化分解之影響。發現 1,1,3-三氯丙烷(TCP)與四氯乙烯(PCE)皆會促進甲苯的分解。但是 TCP/PCE 只在甲苯濃度低，TCP 濃度高的情況下才有促進的效果；若固定 TCP 的濃度(320mg/m^3)，甲苯的濃度從 10mg/m^3 增至 22mg/m^3 ，則促進的效果降低，可能的原因為甲苯捕捉氯游離基；進一步增加甲苯的濃度(43mg/m^3)，則完全抑制 TCP 氧化的鏈反應，而甲苯的分解率與甲苯單獨存在相同。四氯化碳與氯仿不會促進甲苯的分解；而二氯甲烷只能稍微促進甲苯的分解。另外，己烷對甲苯的分解並沒有明顯的影響，但在己烷、三氯乙烯甲苯三者共存時，三氯乙烯對甲苯仍有促進的效果(見表 2-24)[61]。

表 2-22 三氯乙烯光催化促進作用

化合物	90%轉換所需的時間(min)
異辛烷(0.115%)	22.5
異辛烷+400ppm 三氯乙烯	7
二氯甲烷(0.75%)	550
二氯甲烷+669ppm 三氯乙烯	300
二氯甲烷+0.377%三氯乙烯	270
二氯甲烷+0.752%三氯乙烯	155
氯仿(2.3%)	720
氯仿+0.206%三氯乙烯	380

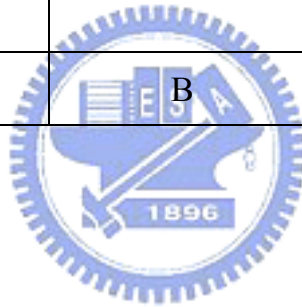


表 2-23 有機物與三氯乙烯共存時對分解效率的影響

種類	有機物	加入 TCE 對有機物分解之影響
芳香族	苯(benzene)	無影響
	甲苯(toluene)	促進
	乙基苯(ethylbenzene)	促進
	二甲苯(<i>m</i> -xylene)	促進
酮類	丙酮(aceton)	抑制
	2-丁酮(2-butanone)	促進
醛類	乙醛(acetaldehyde)	促進
	丁醛(butyraldehyde)	促進
醇類	甲醇(methanol)	無影響
	1-丁醇(1-butanol)	無影響
其他含氧化物	甲基 3 級丁基醚 (methyl- <i>tert</i> -butylether)	促進
	丙烯酸甲酯(methyl acrylate)	促進
	1,4 戴奧辛(1,4 dioxane)	促進
烷類	己烷(hexane)	促進
氯烷類	二氯甲烷(methyl chloride)	抑制
	氯仿(chloroform)	抑制
	1,1,1 三氯乙烷 (1,1,1-trichloroethane)	抑制

表 2-24 己烷、三氯乙烯對甲苯光分解之影響

進流			存在 B 時 A 之轉換率(%)	
甲苯,50 mg/m ³ (13.3ppm)	己烷,50 mg/m ³ (10.6ppm)	三氯乙烯,290 mg/m ³ (53.9ppm)	從(最高)	到(在 270min)
A			76	12
A		B	97	36
A	B		69	13
B	A		23	3
A	B	B	95	41
B	A	B	68	13
	A		62	50
	A	B	81	75



2.10 中間產物與反應路徑

Jardim 等人利用光催化分解水中的五氯酚(PCP)、2,4-二氯酚(2,4-DCP)、3,5-二氯酚(3,5-DCP)和 2,3,5-三氯酚(2,3,5-DCP), 並且用 E. coli 的呼吸抑制偵測中間產物與原污染物得毒性, 發現 PCP 和 2,3,5-TCP 的中間產物毒性比原污染物高, PCP 光照 90 分鐘的毒性最高, 120 分鐘的毒性最低; 2,3,5-TCP 其毒性最高是在光照 60 分鐘。用 HPLC 和 GC/MS 分析中間產物, PCP 光催化氧化過程的中間產物有 2,3,5,6-四氯-1,4-氫西昆、2,3,5,6-四氯-1,4-苯西昆和 2,3,5,6-四氯酚。2,3,5-TCP 的中間產物有 2,3,5-三氯-1,4-氫西昆, 3,5-二氯酚的中間產物有 2,5-二氯 1,4-氫西昆, 沒有發現 2,4-二氯酚的中間產物[80]。

Peal 和 Ollis 研究光催化氧化正丁醇, 發現主要的中間產物為丁醛 [37]。Nimlos 等人分析乙醇、乙醛等有機物光催化分解的中間產物列於表 2-25。乙醇分解產生的重要中間產物有乙醛、甲醛、乙酸、甲酸、二氧化碳, 另外還有一些微量的產物乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯。推測乙醇礦化的過程為乙醇→乙醛→乙酸→甲醛→甲酸+二氧化碳→二氧化碳。推測其反應機制如下: [40]

(1) 產生乙醛



(2) 在氣相中的反應

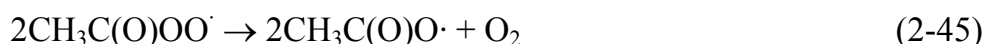
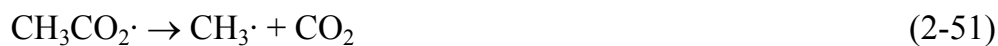
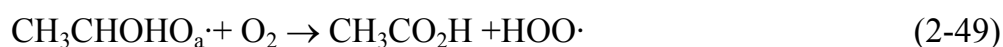
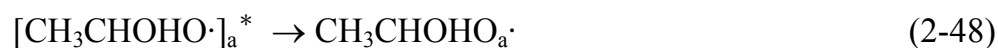
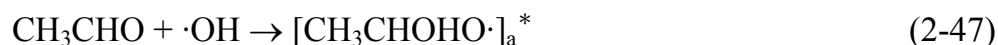


表 2-25 光催化氧化(中間)產物的鑑定

起始物質				
乙醇	乙醛	乙酸	甲醛	甲酸
重要產物				
乙醛	乙酸	甲醛	甲酸	二氧化碳
乙酸	甲醛	二氧化碳	二氧化碳	
甲醛	二氧化碳			
甲酸				
二氧化碳				
次要產物				
乙酸乙酯	甲酸甲酯		甲酸甲酯	
甲酸甲酯			甲醇	
甲酸乙酯				

(3)在二氧化鈦表面的反應—產生乙酸



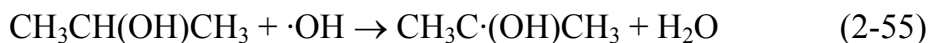
(4)產生甲醛



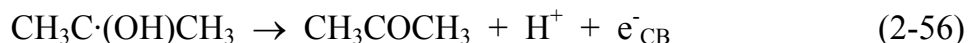
Muggli 等人提出光催化氧化乙醇的反應路徑，證實光催化氧化乙醇產生的中間產物有乙醛、乙酸、甲醛和甲酸。乙醇形成乙醛後有兩個反應路徑，一個是乙醛→乙酸→CO₂+甲醛→甲酸→CO₂，另一個是乙醛→甲酸+甲醛→甲酸→CO₂，第二個路徑的反應比第一個慢，乙醇氧化的速率決定步驟為乙醛的氧化，增加乙醛的氧化速率即可增加 CO₂ 的產率。當氧含量為 0.2%，吸附在二氧化鈦表面的乙醇變成乙醛，然後，大約 15%乙醛脫離表面形成氣態乙醛，25%形成乙酸然後分解(路徑一)，其餘 60%直接形成甲醛與甲酸然後分解(路徑二)。改變氧含量與溼度反應路徑不變，不過各反應路徑的比例會受氧含量與溼度影響。氧含量從 0.2 %增至 20 %乙醇的反應速率可增加 50 %。兩個可能的原因一是較高的氧濃度有利於路徑一的進行，二是增加氧濃度可促進乙醛氧化成甲醛與甲酸的速率。雖然水與乙醇會競爭吸附，但是添加 13 %的相對溼度只增加少量的吸附水，因此對乙醇的分解效率沒有影響 [43]。

Sauer 和 Ollis 將二氧化鈦附著在無孔性的石英玻璃板與多孔性陶製蜂巢器。前者只有照光的活性表面，後者含有照光與不照光的活性表面。乙醇光氧化的中間產物有乙醛和甲醛，不同的表面其反應路徑不一樣(見圖 2-6 和 2-7)[41]。

Ohko 等人(1997)提出光催化氧化異丙醇的機制。光催化產生的氫氧游離基(式 2-8)與異丙醇作用，產生一個游離基與水(式 2-55)[81]。



CH₃C·(OH)CH₃ 游離基經由幾個反應路徑進一步形成丙酮(式 2-56)



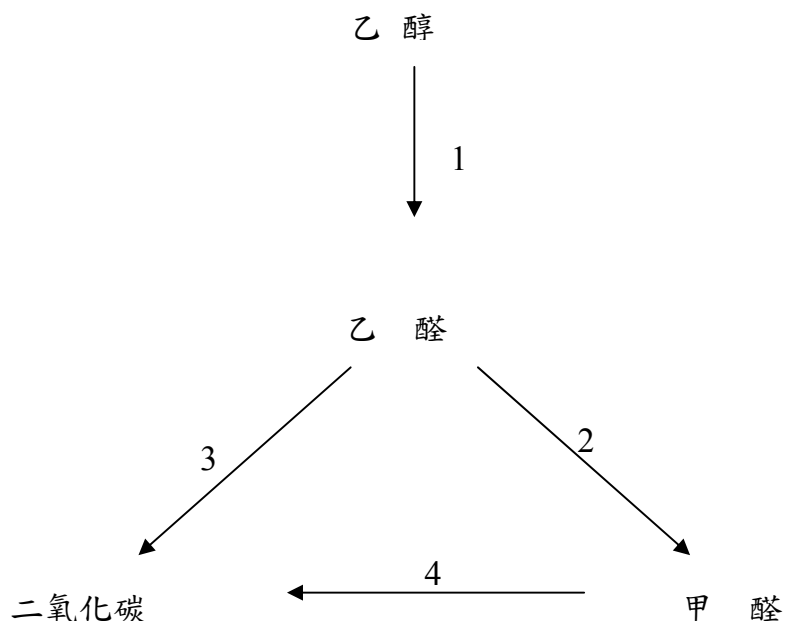


圖 2-6 乙醇在無孔性石英板的光催化氧化路徑

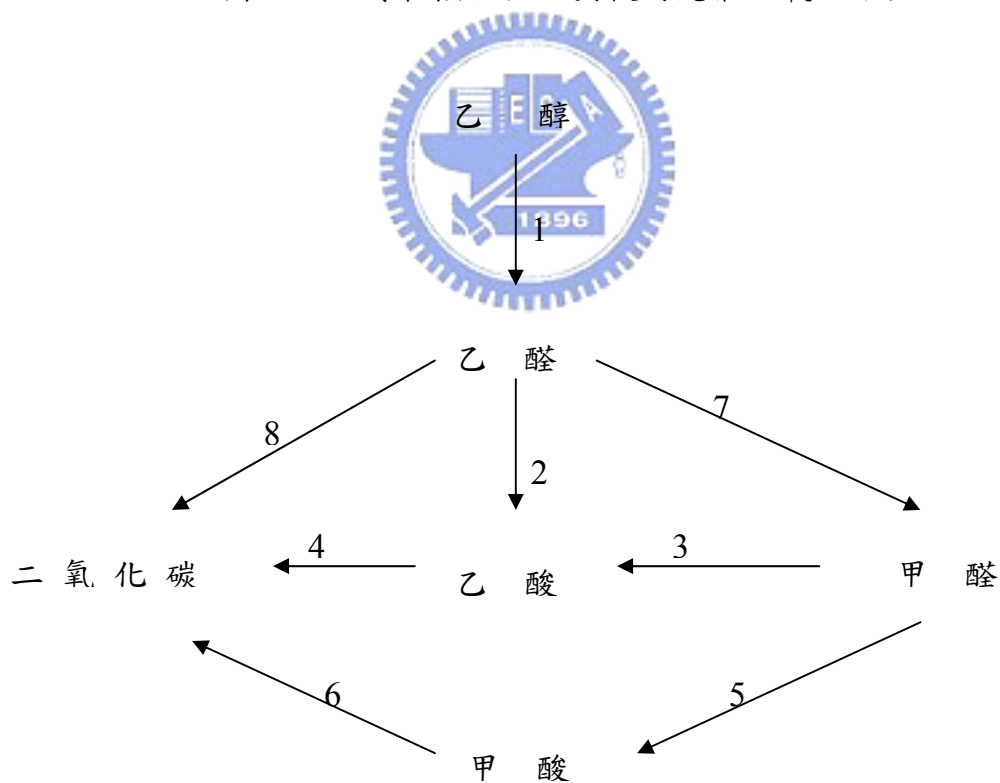
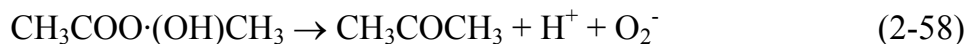
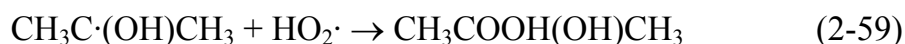


圖 2-7 乙醇在多孔性陶製蜂巢器的光催化氧化路徑

在一般一大氣壓下，氧佔五分之一，氧會與游離基作用，形成不穩定的超氧游離基，再進一步分解形成丙酮。



同樣地，式 2-17 形成的 $\text{HO}_2\cdot$ 游離基也會與 $\text{CH}_3\text{C}\cdot(\text{OH})\text{CH}_3$ 游離基作用，再進一步分解形成丙酮與過氧化氫。



Xu 等人提出光催化氧化異丙醇的反應路徑有兩個，一個經由化學吸附形成異丙醇氧吸附物種(2-propoxide)，再直接氧化成二氧化碳；第二個路徑，異丙醇先以氫鍵吸附於觸媒表面，再氧化形成丙酮，經醇醛縮合作用(aldol condensation)形成異亞丙基丙酮(mesityl oxide)，異亞丙基丙酮再氧化形成甲酸類的物種，最後氧化成二氧化碳[45]。

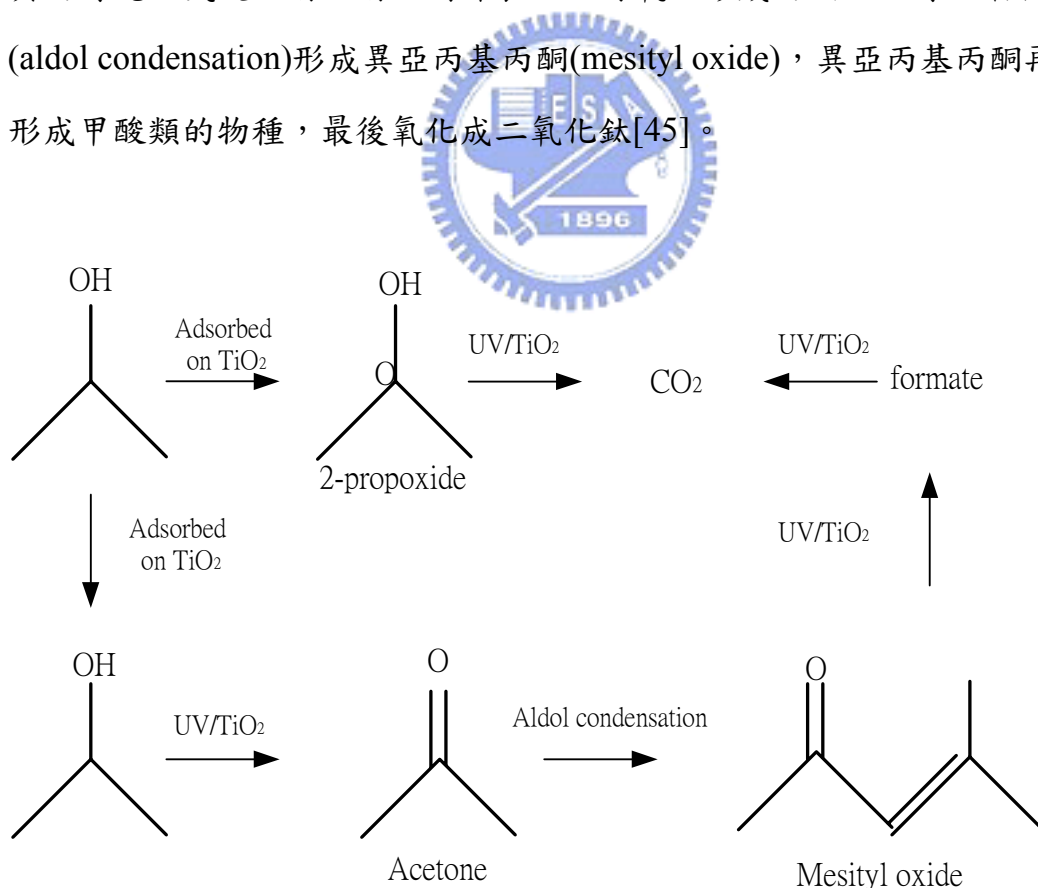


圖 2-8 光催化氧化異丙醇的反應機制

2.11 光催化反應器的型式

光催化反應器大致上可分為四大類：漿式反應器(slurry reactor)[82-84]、薄膜反應器(thin film reactor)[85-90]、填充床反應器(packed bed reactor)[91-94]及流體化床反應器(fluidized bed reactor)[95-96]。反應器的選擇需考慮使用條件和處理的污染物種類，茲將四種反應器的優缺點列於表 2-26。

漿式反應器大部分使用於液相光催化反應，操作時由於二氧化鈦懸浮液於溶液中，因此得以充分接受光能並與反應物接觸。但在實際應用上，處理後之溶液必須將二氧化鈦回收。

薄膜反應器是在反應器內部披覆一層二氧化鈦，紫外光置於反應器中間(環狀反應器)垂直照在二氧化鈦上，或置於反應器外部平行/垂直照射於載體表面。

另一種新式反應器，利用光纖作為固定床批式反應器中二氧化鈦附著塗佈的基材，光纖具有大表面積與較高的光源利用率，藉此可以提高揮發性有機物的轉化率[5-6]。

填充床反應器大致可分成兩種類型，其一為將二氧化鈦披覆於載體上，再將載體隨意填充反應器內，使用的載體有沸石、玻璃纖維等。另一種為直接填充二氧化鈦粉末。

流體化床反應器在操作上有許多困難仍待克服，首先是催化劑顆粒彼此間的磨損問題，必須常補充新的催化劑，並且防止磨碎的殘渣隨氣流排出；其次，催化劑與反應器內壁之磨損也要注意，以避免刮壞反應器內壁，影響光線照射；最後反應器流量的決定要考慮催化劑顆粒大小，流量太大會使催化劑隨氣流流出，太小則無法使催化劑流動化；這些因素限制了流體化床反應器在光催化反應上的應用。

表 2-26 各種光催化反應器的優劣

反應器型態		優點	缺點
泥漿反應器		<ul style="list-style-type: none"> ✓ 具有充足的表面積 ✓ 催化劑可完全與光線接觸 ✓ 適合作為反應動力研究 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 需要過濾裝置處理懸浮的催化劑
薄膜反應器		<ul style="list-style-type: none"> ✓ 不需要異相分離裝置 ✓ 氣流為層流 ✓ 光線垂直照射薄膜，效率高 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 催化劑使用量受限制 ✓ 表面積小 ✓ 反應速率受制於質傳速率
填充床反應器	填充二氧化鈦粉末	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 提供足夠的表面積 ✓ 沒有照到光線的催化劑可作為吸附劑或催化其它化學反應 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 壓損大 ✓ 沒照到光的部分不具光活性
	填充披覆二氧化鈦的載體	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 提供足夠的表面積 ✓ 反應器內光線貫穿深度增加 ✓ 反應器尺寸不受限制 ✓ 載體大小不受約束 ✓ 不受光線反射和散射影響 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 填充密度不易控制
流體化床式反應器		<ul style="list-style-type: none"> ✓ 類似泥漿反應器，適合反應動力研究 ✓ 催化劑可充分照光 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 催化劑彼此碰撞摩擦耗損 ✓ 催化劑會磨損管壁 ✓ 流量變化範圍小

2.12 觸媒的製備方式

觸媒之製作過程，不但影響到粒子大小、結晶程度與形態、表面積，進而影響觸媒的活性。以下介紹三種常使用的製備方法：含浸法 (impregnation)、化學氣相沉積法(CVD) 與溶膠-凝膠法(sol-gel)。

(1) 含浸法

將單一或多種成分混合之固體觸媒溶於特定溶液中，然後將載體含浸於此溶液中，再將載體烘乾即可使用，其中烘乾的方式、溫度、溶液濃度及載體接觸過程中溶液的攪拌等皆會影響觸媒反應的活性，所以必須重複操作。在 1998 年馬志明[4]成功的以此法將二氧化鈦披覆在不織布上，以避免反應器的損耗。

(2) 化學氣相沉積法

其原理乃是利用化學反應，將氣體反應物在反應區生成固態物種，並進一步沉積於載體表面的一種製備技術，其材質需吸附力較強，且必須有高溫設備，因此製備過程較為複雜麻煩。Hung 以此法將 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 溶液與水蒸氣接觸，利用氮氣將此含二氧化鈦氣流導入反應器中進行反應[89]。

(3) 溶膠-凝膠法

溶膠凝膠法的步驟為將配置好的溶液，以浸入法(dipping)、噴霧法(spraying)或旋轉塗佈法(spin-coating)將溶液附著於基版上，再將整個附著有溶液的基版進行燒結，在此法中，溶液的配製、基版的選擇及燒結的溫度控制皆會影響觸媒材料的比表面積、厚度及化學反應效果。Spoyan 嘗試以此法在低溫下製備觸媒，結果顯示仍以傳統高溫燒結的觸媒對乙醛有較佳的去除效果，原因為高溫燒結可得較高的比表面積[97]。

我們將上述的三種觸媒製備方式的優缺點比較如表 2-27。

表 2-27 不同觸媒製備方式之比較

觸媒製備方式	優點	缺點
含浸法	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 製備過程簡單 ✓ 不需特殊設備 ✓ 觸媒改質溶液 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 膜厚均勻性較差 ✓ 附著能力差容易脫落
化學氣相沉積法	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 觸媒薄膜厚度均勻 ✓ 觸媒顆粒大小孔徑較能控制 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 製備設備較為複雜 ✓ 需高溫設備 ✓ 基版材質受到限制
溶膠-凝膠法	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 可得較大的比表面積 ✓ 由溫度可控制觸媒活性 ✓ 厚度均勻 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 製備過程複雜 ✓ 需高溫設備 ✓ 基版材質受到限制



第三章 實驗材料與方法

3.1 實驗藥品

3.1.1 觸媒製備藥品

1. 二氧化鈦：Degussa P-25，其一般理化性質列於表 3-1。

表 3-1 Degussa P-25 TiO₂ 之一般理化特性

BET surface area, (m ² /g)	50±15
Average primary particle size, nm	30
Moisture when leaving plant site	< 1.5%
Ignition loss	< 2%
pH (in 4% aqueous suspension)	3-4
X-ray structure	Primarily anatase
Isoelectric point at pH value	6.6
Density, g/cm ³	3.8
Al ₂ O ₃	< 0.3%
TiO ₂	> 99.5%
SiO ₂	< 0.2%
Fe ₂ O ₃	< 0.01%
HCl	< 0.3%

3.1.2 含氧有機物

1. 異丙醇：99.7%，試藥級，Merck 公司
2. 正丙醇：99.5%，試藥級，Merck 公司
3. 丙醛：98%，試藥級，Merck 公司
4. 丙酮：99.5%，試藥級，Merck 公司
5. 二甲基甲醯胺：純度 99.8%，試藥級，Merck 公司

五種含氧有機物的物化特性列於表 3-2。

3.1.3 觸媒毒化與再生實驗藥品

1. 硝酸鈉：純度 99.5%，試藥級，Merck 公司
2. 氯化銨：純度 99.8%，試藥級，Merck 公司
3. 硝酸銨：純度 99.5%，試藥級，Merck 公司
4. 過氧化氫：純度 35%，試藥級，Merck 公司

3.1.4 分析 IC 之藥品

1. 碳酸鈉：純度 99.5%，試藥級，Merck 公司
2. 碳酸氫鈉：純度 99.5%，試藥級，Merck 公司
3. 甲磺酸：純度 37%，試藥級，Merck 公司

表 3-2 五種含氧有機物之物化特性

中文名稱	正丙醇	異丙醇	丙醛	丙酮	二甲基甲酰胺
英文名稱	1-propanol	2-propanol	Propionaldehyd e	acetone	N,N- dimethylformamine
分子式	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ COCH ₃	(CH ₃) ₂ NCHO
分子量 (g/mol)	60.10	60.10	58.08	58.08	73.10
密度 (g/cm ³)	0.80	0.78	0.81	0.79	0.95
Melting point (°C)	-126	-89	-81	-95	-60
Boil. Point (°C)	97	82	49	56	153
Flash point (°C)	15	12	-40	-20	59
Refractive index	1.3853	1.3776	1.3650	1.3588	1.4305
Vapor press. (hPa, 20°C)	18.7	43	343	233	4
Dipole moment (Debye, 20°C)	1.7	1.66	--	2.7	3.8
Dielectric constant (25°C)	20.1	18.3	--	20.7	36.7
Heat of evap. (KJ/kg)	681 (at 97 °C)	667 (at 82 °C)	--	521 (at 56 °C)	--

表 3-2 五種含氧有機物之物化特性

3.1.5 分析 FTIR 之藥品

1. 溴化鉀：光譜級，Merck 公司
2. 丙酮：光譜級，Merck 公司

3.1.6 氣體及其他

1. 氮氣：高純氮，三福化工製。
2. 氧氣：純氧，三福化工製。
3. 高純度氮氣：99.9%，三福化工製。
4. 二氧化碳：二氧化碳與氮氣的混合氣體，二氧化碳體積比 1%。
5. 氣體採樣袋：5 公升，氣體與液體注射針：Halmitan 公司製



3.2 實驗設備

光反應器採用 pyrex 玻璃製的環形反應器，內管內徑為 27mm，外徑為 30mm，外管的內徑為 37mm，外徑為 42mm，因此內部間隙約為 0.35 公分，內外管用鐵弗龍製的塞子連接，反應器長 30 公分，體積共為 110cm³。光源為 365nm 波長之 10W 螢光黑燈管，置於反應器中央。(見圖 3-1)

實驗設備的架構如圖 3-2 所示。首先用質量流量控制器來控制鋼瓶出來的氮氣與氧氣流量，藉此也可調整進流氣體的氮氣/氧氣比例，通常氮氣/氧氣比例為 4/1(即氧含量 20%)。接著用微量注射幫浦分別將氣閉式注射針筒

中的反應物與水定量注入於纏繞加熱帶之管線中蒸發，再由氮氣與氧氣帶出而產生。微量注射幫浦可控制反應物與水的注射速率，藉此調整進流濃度。溫度感應器置於管線中，偵測氣流溫度。加熱帶與溫度感應棒連接於溫度控制器，藉此可維持反應物與水注入口的溫度，通常為 100°C。混合管裝於反應物與水注入口之後，可以讓氣體、反應物與水蒸氣充分混合。接下來氣流經過露點偵測器，測定氣流的溼度。氣流經過控制閥，進入光反應器；反應器外側同樣纏繞加熱帶，溫度感應棒置於反應器與加熱帶之間，偵測反應器溫度；另外，加熱帶與感應棒連接於溫度控制器，藉此可維持反應器的溫度。反應器出流氣體經採樣口，再經控制閥，後端再接一個活性碳填充管柱，處理未分解之有機物，最後再排放至大氣中。利用採樣口抽取氣體，分析反應物、中間產物與二氧化碳濃度。調整反應器兩端的控制閥，可以改變實驗進行方式，兩端全開為連續流，兩端全關為批次實驗。各個設備的廠牌型號與用途列於表 3-3。

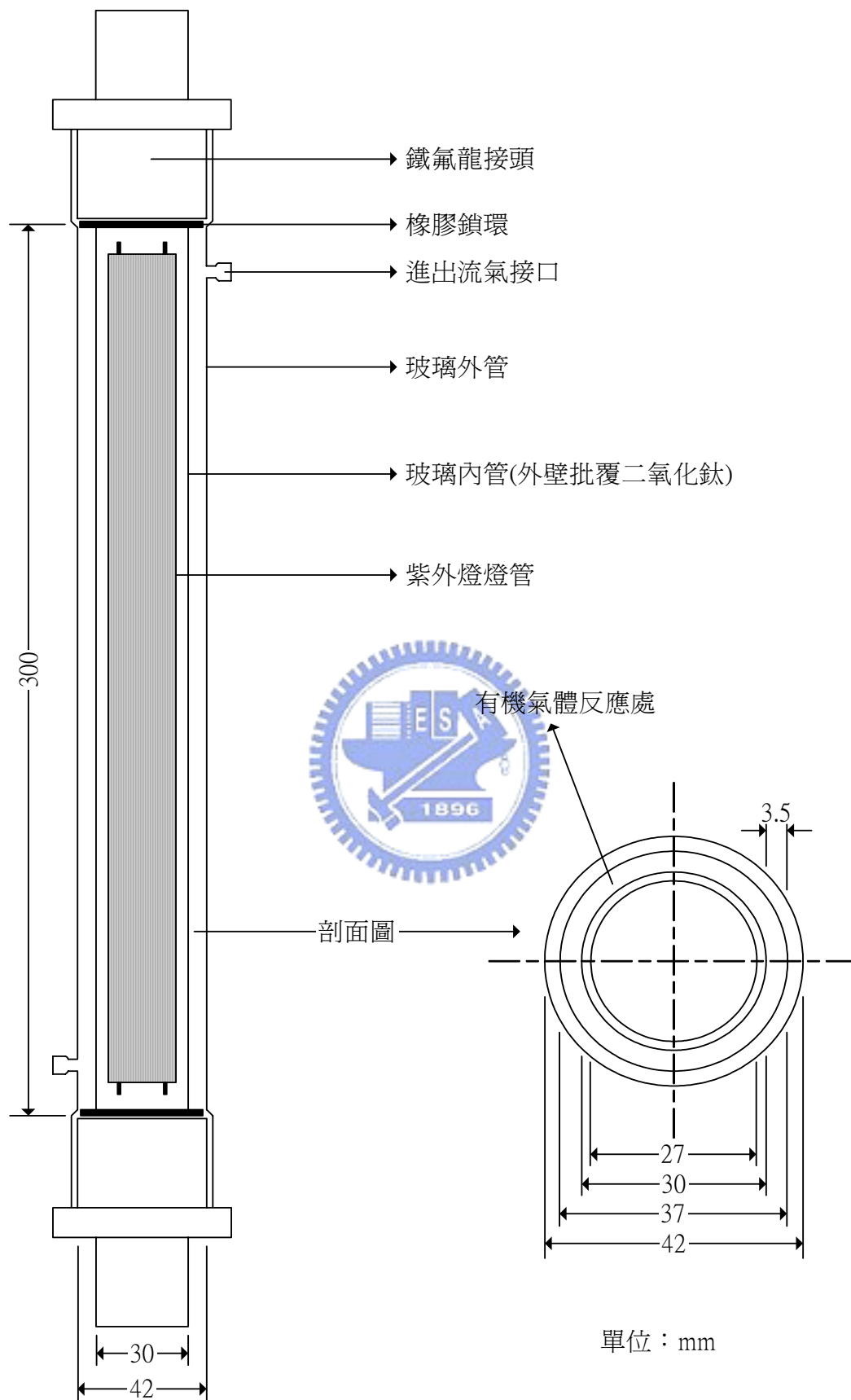


圖 3-1 光催化反應器構造

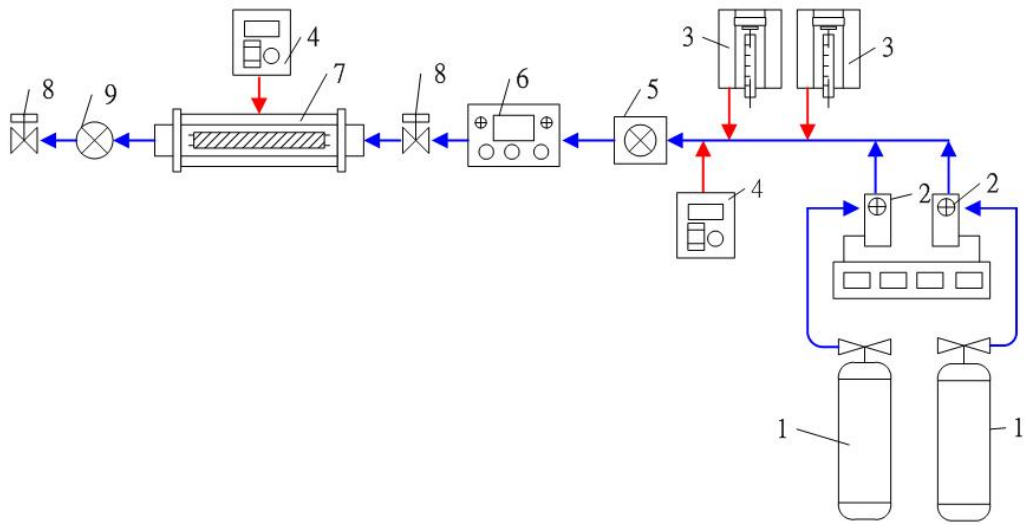


圖 3-2 實驗設備圖

1. 氣體鋼瓶 (N₂ & O₂) 2. 質量流量控制器 3. 微量注射器 4. 溫度控制器
 5. 混合管 6. 露點偵測器 7. 光催化反應器 8. 控制閥 9. 採樣口

表 3-3 實驗設備的廠牌型號與用途

實驗設備	用途
	廠牌，型號，製造地。
質量流量控制器 (mass flow)	控制氮氣及氧氣鋼瓶的流量。
	Brooks，5850E，日本製。
氣密式注射針	液體及氣體取樣。
	Hamilton，10、25、50.....1000 μl，美國製。
微量注射器 (syringe pump)	控制注入液體的速率。
	Kd Scientific，Model 100，美國製。
加熱帶	加熱管路使注入的液體氣化或及反應器溫度。
	Barnstead，TP FG STD 5X6FT，美國製。
溫度控制器	控制加熱帶的溫度。
	章嘉，Model TC-01，台灣製。
露點偵測器 (dewpoint detector)	偵測管路中的溼度。
	SHAW，Super Dew，英國製。
	SHAW，Sensor：Green Spot，英國製。
反應器	進行光催化反應處。
	章嘉，詳細規格參考圖 3-1，台灣製。
紫外光燈管	紫外光光源(主要波長 365 nm)。
	Sankyo Denki，F10T8BLB 10W，日本製。

3.3 觸媒薄膜的製作

使用市售 Degussa P-25 二氧化鈦作為光觸媒，觸媒薄膜的製作採用塗抹法製作。首先取 5g 的二氧化鈦加入 50ml 的蒸餾水，磁石攪拌均勻後，用刷子將二氧化鈦均勻塗抹於外徑 3.0 公分之玻璃圓管的外壁，然後置於 110°C 烘箱，烘 1.5 小時，再視實驗需要調整觸媒的反應面積(見表 3-4)。

鑒於玻璃圓管之觸媒薄膜特性不易分析，因此在薄膜特性分析實驗，觸媒以上述方式塗在載玻片上。比較塗佈觸媒前後玻片的重量差，計算觸媒密度，重複六次分析，得到平均觸媒密度為 0.090 mg cm^{-2} ；標準偏差為 0.010。

另外，用 Hitachi S-4300 場發式掃描電子顯微鏡(FE-SEM, Field-Emission Scanning Electron Microscope)來觀察二氧化鈦觸媒的微觀型態。由於二氧化鈦在常溫常壓下不具導電性，而用 SEM，樣品必須具有導電性，因此必須覆上一層金屬薄膜（例如白金）以利導電，也有利於訊號的接收。以掃描式電子顯微鏡觀察薄膜表面結果見圖 3-3, 3-4，發現二氧化鈦粒徑大約為 40 nm。若觀察薄膜橫切面(圖 3-5)，則發現薄膜厚度約為 $0.6 \mu\text{m}$ ，估計大約 15 層的二氧化鈦堆疊。以表面輪廓分析儀(Taylor Hobson, Talyscan 150)測定薄膜的粗糙度，平均約為 $0.22 \mu\text{m}$ ，表示薄膜相當粗糙，可提供大的反應面積。

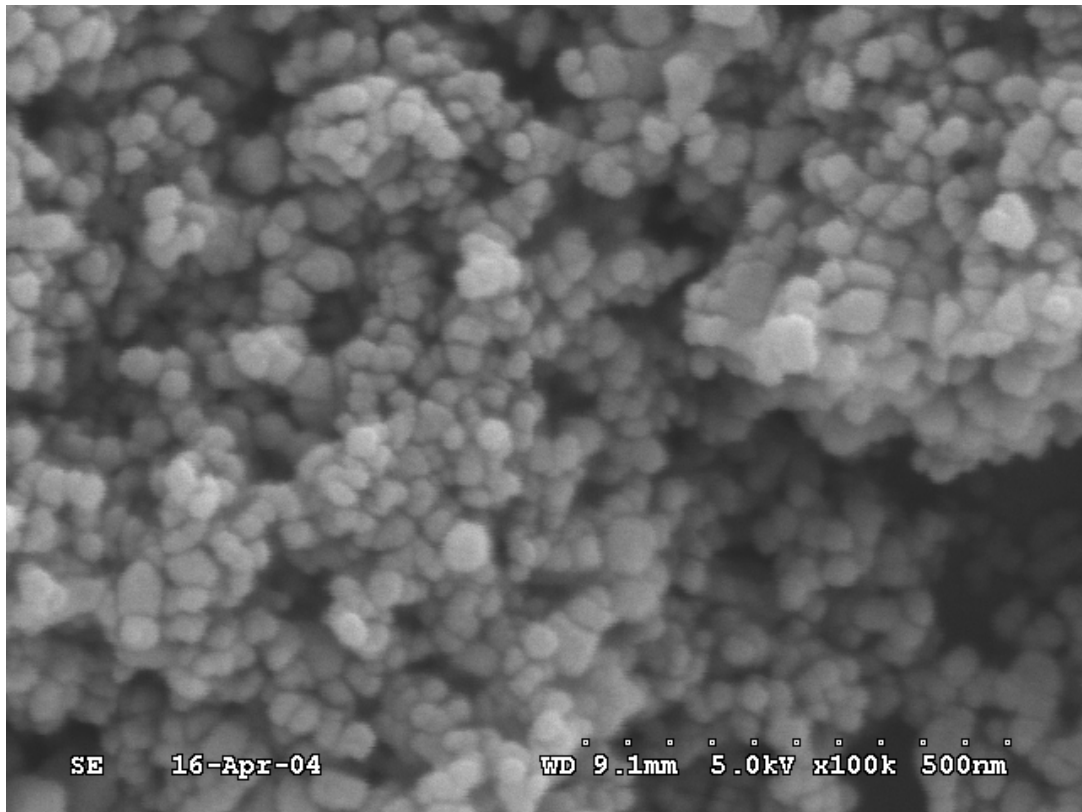


圖 3-3 二氧化鈦薄膜之 FE-SEM 俯視圖(10 萬倍)

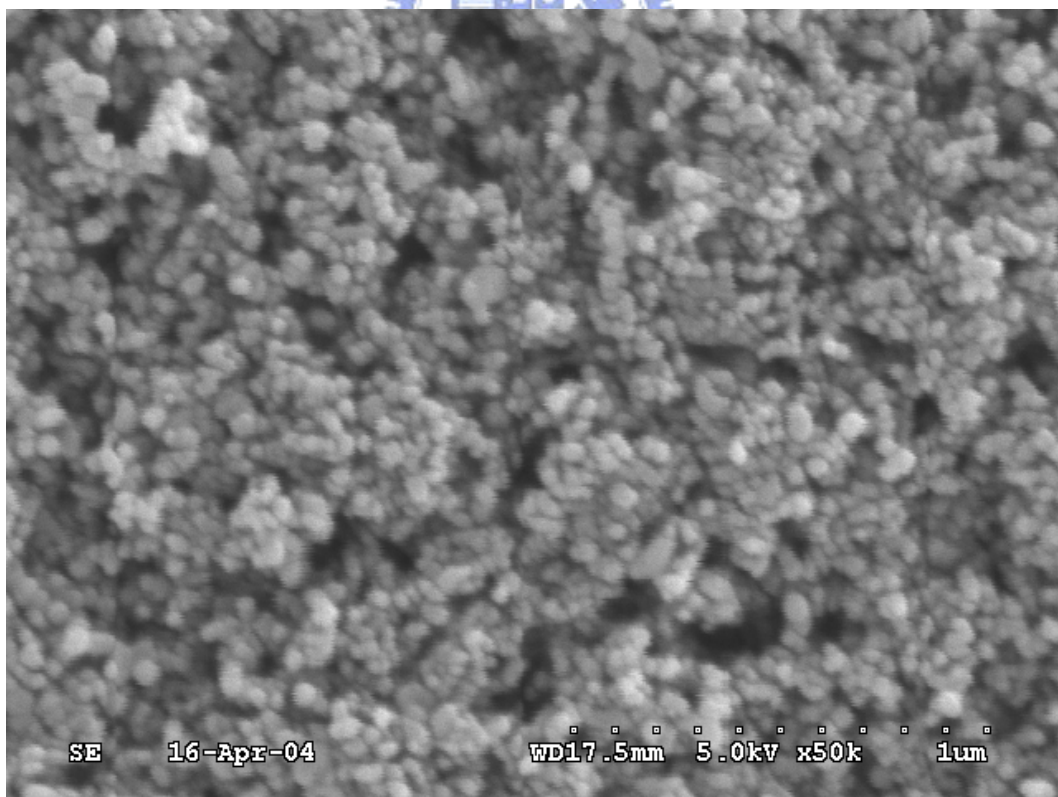


圖 3-4 二氧化鈦薄膜之 FE-SEM 俯視圖(5 萬倍)

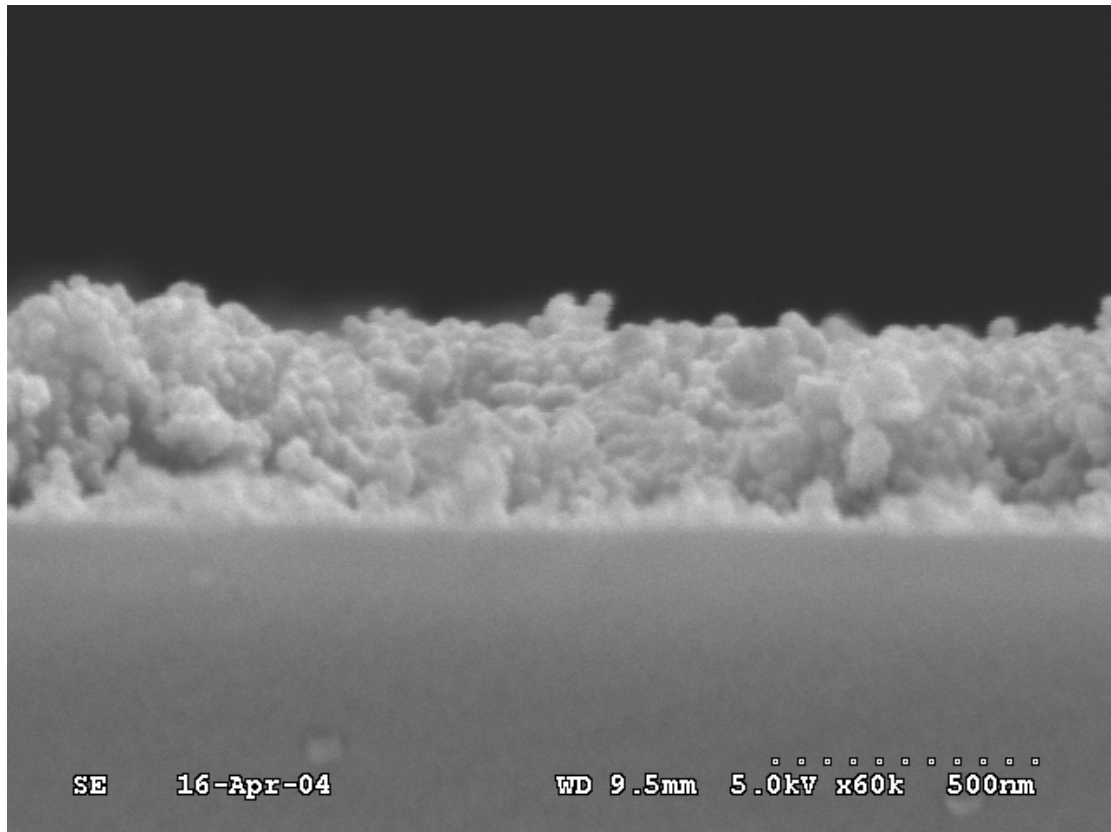


圖 3-5 二氧化鈦薄膜之 FE-SEM 側面圖(6 萬倍)

表 3-4 各實驗的觸媒面積

實驗項目	觸媒面積
背景實驗	52 cm ²
影響因子實驗	52 cm ²
觸媒毒化實驗	113 cm ²
觸媒再生實驗(DMF)	170 cm ²
IC 的測定(DMF)	264 cm ²

3.4 分析方法

3.4.1 氣相層析儀

反應物進流與出流濃度利用中國層析 9800F 分析，偵測器為 FID，攜帶氣體為氫氣。分析反應物的層析管柱為 Carbowax 的填充管，長度為 2 米。測定二氧化碳的層析管柱為 Porapak-N 的填充管，長度為 2m，再經甲烷化裝置(鉍觸媒)，將二氧化碳還原成甲烷，偵測器為 FID。

表 3-5 氣相層析儀之操作條件

使用管柱	Column A (有機物): Carbowax 20M 3%, 長 2 米 Column B (CO ₂): Porapak Q + Porapak N, 各 2 米長
攜帶氣體及壓力	Column A (有機物): 氫氣: 1.6 bar Column B (CO ₂): 2.4 bar
偵測器燃燒氣體及壓力	Column A (有機物): 氫氣: 1.2 bar; 空氣: 1.2 bar Column B (CO ₂): 氫氣: 1.6 bar; 空氣: 1.2 bar
管柱流量	20 ml/min
注射口/偵測器/烘箱溫度	分析 DMF 為 100 / 200 / 130 °C, 其它為 100 / 200 / 60 °C
甲烷轉化器管柱/轉化器溫度	60 / 280 °C
取樣體積	300 µl

3.4.2 氣相層析質譜儀

利用氣相層析質譜儀(GC-MS) 鑑定光催化反應的中間產物，氣相層析儀為 HP5890，質譜儀為 TRIO2000，層析管柱為 Carbowax 的毛細管(Supelco)，長度為 30 米。注入口溫度為 100°C，層析管柱溫度開始為 35°C 持續一分鐘，然後程式昇溫 15°C/min，直到升溫至 180°C，攜帶氣體為氦氣。在本實驗反應物皆為含 3 個碳的分子，為避免氦氣干擾中間產物之鑑定，因此反應過程以氦氣取代氦氣。

3.4.3 傅立葉轉換紅外線光譜儀

傅立葉轉換紅外線光譜法(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) 用來分析光催化分解後，吸附在二氧化鈦表面的物種，以推測中間產物與造成二氧化鈦活性衰退的原因。FTIR 之型號為 Bomem, DA 8.3。樣品採溴化鉀薄片分析。光譜級溴化鉀先以 100°C 烘乾 24 小時以上，再將刮下來的觸媒，以 KBr : TiO₂ = 100 : 1 的重量比混合，再以瑪瑙研鉢充分研磨，取 0.035 克的粉末以壓片機壓成薄片，再以 FTIR 分析。

3.4.4 離子層析儀

DMF 為含氮有機物，在光催化氧化反應的過程中，可能形成無機含 N 離子吸附在二氧化鈦表面，例如 NH₄⁺、NO₂⁻及 NO₃⁻離子等。因此分別將光

催化處理 DMF 1 小時及 2 小時的二氧化鈦刮下，加入 25 ml 的純水，以超音波震盪器震盪 1 小時，將觸媒表面的離子萃取至水溶液中，再以 0.45 μm 的濾紙過濾，濾液以 Dionex 公司的 Model 120 離子層析儀分析。表 3-6 列出 IC 的相關操作條件。

表 3-6 IC 相關操作條件

使用管柱	陽離子：IonPac AS12A 陰離子：IonPac CS12
流洗液	陽離子： Na_2CO_3 (2.69 mM) + NaHCO_3 (0.30 mM) 陰離子： $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$ (20.6 mM)
操作壓力 (psi)	陽離子：1500 陰離子：2600
流速 (ml/min)	陽離子：1.0 陰離子：1.5
電導度 (μs)	陽離子： 0 ± 1 陰離子： 15 ± 1
分析時間 (min)	陽離子：6 陰離子：12
水樣體積 (μl)	25

3.4.5 有機物濃度標準曲線的製作

採樣袋用氮氣清洗三次，然後用質量流量計將 4 公升的氮氣裝入採樣袋，抽取適量體積的有機物注入採樣袋，採樣袋置於 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱 5 分鐘，使有機物氣化，再置於室溫一段時間，待採樣袋冷卻至室溫，以氣密性針抽取，以氣相層析儀分析。標準氣體濃度的計算如下：

$$V_a (\mu l) \times D_a (g/ml) \times \frac{1ml}{1000\mu l} \times \frac{10^6 \mu g}{1g} = W_a (\mu g)$$

$$\frac{W_a (\mu g)}{W_m (g/mole)} = N_a (\mu mole)$$

$$\frac{N_a (\mu mole)}{4(l)} = C_a (\mu M)$$

V_a : 有機物 a 的液體抽取量

D_a : 有機物 a 的密度

W_a : 有機物 a 注入採樣袋的重量

W_m : 有機物 a 的分子量

N_a : 有機物 a 注入採樣袋的莫爾數

C_a : 採樣袋中有機物 a 的濃度

有機物濃度之標準曲線見附錄(圖 7-1—圖 7-6)



3.4.6 二氧化碳濃度標準曲線的製作

採樣袋用氮氣清洗三次，然後用質量流量計將 V_C 體積的二氧化碳填充至採樣袋，然後將 V_N 體積的氮氣注入採樣袋，以氣密性針抽取，以氣相層析儀分析。標準氣體濃度的計算如下：

假設室溫 $25^\circ C$

1% CO_2 濃度計算

$$\frac{1l}{100l} \times \frac{1mole}{22.4l} \times \frac{273K}{273+25K} = 4.1 \times 10^{-4} mole/l = 4,100 \mu M$$

$$\frac{4,100(\mu M) \times V_C (l)}{(V_C + V_N)(l)} = C_C (\mu M)$$

V_C ：採樣袋填充 1 % CO_2 的體積

V_N ：採樣袋填充氮氣的體積

C_C ：採樣袋中二氧化碳濃度

二氧化碳濃度之標準曲線見附錄(圖 7-7)

3.5 實驗方法

3.5.1 批次實驗

批次實驗之步驟如下：

1. 調整氮氣與氧氣的流量
2. 控制反應物和水注入口的溫度
3. 控制反應器溫度
4. 調整反應物與水的注入量
5. 待反應物濃度與溼度穩定，將反應器兩端控制閥關閉
6. 從取樣口，以 1 ml 氣密性針取樣，分析反應物初始濃度
7. 開燈 10 秒，然後關燈
8. 從取樣口以 10ml 針筒抽送，使反應器濃度均勻
9. 再以氣密性針取樣分析濃度
10. 重複 7-9 步驟直到反應結束



批次實驗主要用於

1. 背景實驗
2. 各操作因子對污染物分解影響之探討
3. 反應動力參數之求得
4. 中間產物的測定反應動力式之模擬
5. 二氧化鈦表面吸附基的測定

3.5.2 連續流實驗

連續流實驗之進行主要依下列步驟

1. 調整氮氣與氧氣的流量
2. 控制反應物和水注入口的溫度
3. 控制反應器溫度
4. 調整反應物與水的注入量
5. 分析反應物濃度。
6. 待反應物濃度與溼度穩定，開燈
7. 定時分析反應器出流口之濃度



連續流實驗主要應用於

1. 中間產物之鑑定
2. 觸媒毒化現象之探討
3. 毒化動力之模擬
4. 毒化因子之分析

3.5.3 觸媒活性再生方法

1. Dry Air 1 hr：在反應器溫度 100°C 下，單純通入由氮氣及氧氣形成的混合空氣 1 小時，以氣流脫附表面物種，接近自然脫附的再生方式。
2. Dry Air/UV 1 hr：在反應器溫度 100°C 下，通入混合空氣及以紫外光照射觸媒表面，再生處理 1 小時。
3. 100% O_2 /UV 1 hr：在反應器溫度 100°C 下，以純氧氣取代混合空氣通入系統，配合紫外光照射觸媒，再生處理 1 小時。
4. Wet Air/UV 1 hr：在反應器溫度 100°C 下，從微量注射器進流純水至系統中，控制 H_2O 進流速率為 $250\ \mu\text{l}/\text{hr}$ ，讓混合空氣中帶有大量水氣，再配合紫外光照射觸媒，再生處理 1 小時。
5. H_2O /UV 15 min：以噴霧器直接噴灑約 10 ml 的 H_2O 於觸媒表面，形成一層水膜，反應器則控制在室溫下，通入混合空氣，同時以紫外光照射觸媒表面，此組再生方式是以溶液直接進行表面處理，僅設計再生處理 15 分鐘，反應器之後再以 100°C 將表面水氣蒸發掉。
6. H_2O_2 /UV 15 min：以霧狀噴霧器直接噴灑 10 ml、1.06 M 的 H_2O_2 於觸媒表面，反應器控制在室溫下，通入混合空氣，同時以紫外光照射觸媒表面，再生處理 15 分鐘，反應器之後再以 100°C 將表面殘餘的 H_2O_2 蒸發掉，此組為以強氧化劑處理觸媒表面，並結合光催化機制再生活

性。

7. H_2O_2 15 min：以噴霧器直接噴灑 10 ml、1.06 M 的 H_2O_2 於觸媒表面，反應器控制在室溫下，通入混合空氣，但不以紫外光照射觸媒表面，僅以強氧化劑再生處理 15 分鐘，之後反應器同樣再升溫至 100°C 去除表面水氣。



第四章 結果與討論

4.1 背景實驗

除了紫外光催化二氧化鈦分解以外，其他可能造成分解的原因包括熱分解、紫外光直接分解與二氧化鈦暗反應。為了釐清含氧有機物分解之原因，所以我們分成三部份進行背景實驗，首先進行無觸媒不照光實驗，接下來為無觸媒照光實驗，最後為有觸媒不照光實驗。

4.1.1 熱分解

將沒有塗佈二氧化鈦的玻璃圓管，置於反應器中間，反應器溫度以溫控器控制於 100°C，以微量注射器將含氧有機物緩緩注入管線中，再以含 20% 氧氣與 80% 氮氣的氣流帶入反應器，直到反應器出流濃度穩定後，再將反應器兩端的閥關閉，形成一密閉系統，定時分析反應器內氣相反應物的濃度。經實驗發現，無二氧化鈦與紫外光存在下，反應器溫度維持在 100°C，正丙醇、異丙醇、丙醛、丙酮與 DMF 並無明顯熱分解的現象發生(見圖 4-1 至 4-5)。

4.1.2 直接光解

將沒有塗佈二氧化鈦的玻璃圓管，置於反應器中間，紫外燈管置於反應器內管中間(光照強度為 3.0 mW/cm²)，反應器溫度以溫控器控制於 100°C，以微量注射器將含氧有機物緩緩注入管線中，再以含 20% 氧氣與 80% 氮氣的氣流帶入反應器，直到反應器出流濃度穩定後，再將反應器兩端的閥關閉，形成一密閉系統，開紫外燈，然後關閉紫外燈，待反應器內的氣體充分混合，分析反應器內氣相反應物的濃度。重複開燈關燈分析的步驟直到總

照光時間結束。結果顯示，在二氧化鈦尚未塗抹的情況下，以紫外光直接照射；五種含氧有機物隨照光時間的增加，濃度並沒有降低，因此紫外光無法直接分解含氧有機物(見圖 4-1 至 4-5)。正丙醇與異丙醇分子結構為 7 個 C-H 鍵、2 個 C-C 鍵、1 個 C-O 鍵與一個 O-H 鍵所組成；而丙醛與丙酮分子結構為 6 個 C-H 鍵、2 個 C-C 鍵與 1 個 C=O 鍵所組成；DMF 分子結構為 7 個 C-H 鍵、3 個 C-N 鍵與 1 個 C=O 鍵所組成。根據表 2-6 可以知道：C-H 的鍵能為 98.7 kcal/mol，換算為打斷鍵之最大波長為 289.7 nm；C-C 的鍵能為 82.6 kcal/mol，換算為打斷鍵之最大波長為 346.1 nm；C-O 的鍵能為 85.5 kcal/mol，換算為打斷鍵之最大波長為 334.4 nm；O-H 的鍵能為 117.5 kcal/mol，換算為打斷鍵之最大波長為 243.3 nm；C=O 的鍵能為 179.0 kcal/mol，換算為打斷鍵之最大波長為 159.7 nm；C-N 的鍵能為 72.8 kcal/mol，換算為打斷鍵之最大波長為 392.7 nm [17]。而本研究所使用的光源為 365 nm 波長之紫外燈，僅能打斷 C-N 鍵，但從圖 4-5 看出 DMF 照光 30 分鐘，濃度幾乎沒有降低，表示 C-N 鍵並未打斷。所以本研究所使用的紫外燈，造成直接光解的可行性十分微小。

4.1.3 二氧化鈦的暗反應

將塗佈二氧化鈦的玻璃圓管(二氧化鈦面積為 70 cm²，總重為 6.3 mg)，置於反應器中間，紫外燈管置於反應器內管中間，反應器溫度以溫控器控制於 100°C，以微量注射器將含氧有機物緩緩注入管線中，再以含 20% 氧氣與 80% 氮氣的氣流帶入反應器，直到反應器出流濃度穩定後，再將反應器兩端的閥關閉，形成一密閉系統，取樣分析反應物初始濃度。然後在不同的反應時間，取樣分析反應器內氣相反應物的濃度。因為在照光反應進行之前，二氧化鈦吸附含氧有機物的量已達一平衡狀態，所以不會因二氧化鈦吸附導致反應物濃度降低。由圖 4-1 至 4-5 可看出批次實驗中，若沒有紫外光的存在，正丙

醇、異丙醇、丙醛、丙酮與 DMF 的濃度並沒有隨著反應時間的增加而降低，表示二氧化鈦無法自行將正丙醇、異丙醇、丙醛、丙酮與 DMF 催化分解。

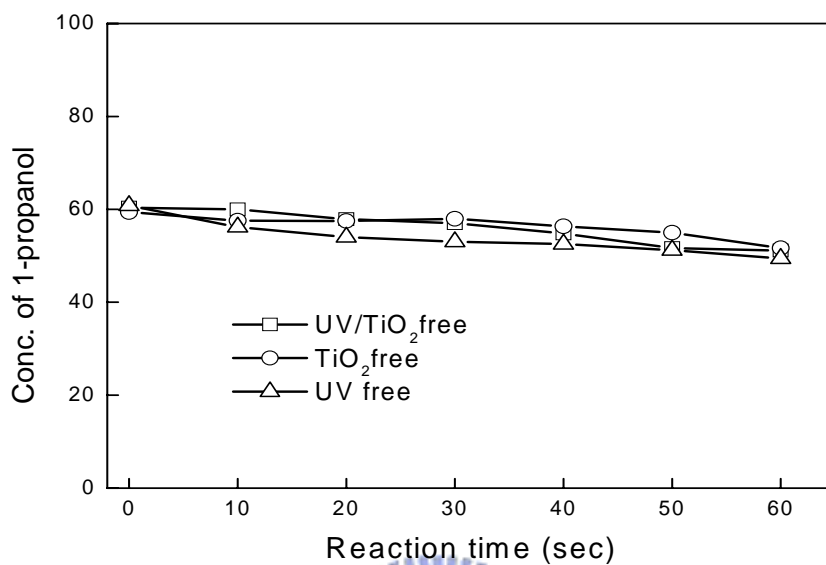


圖 4-1 正丙醇的背景實驗

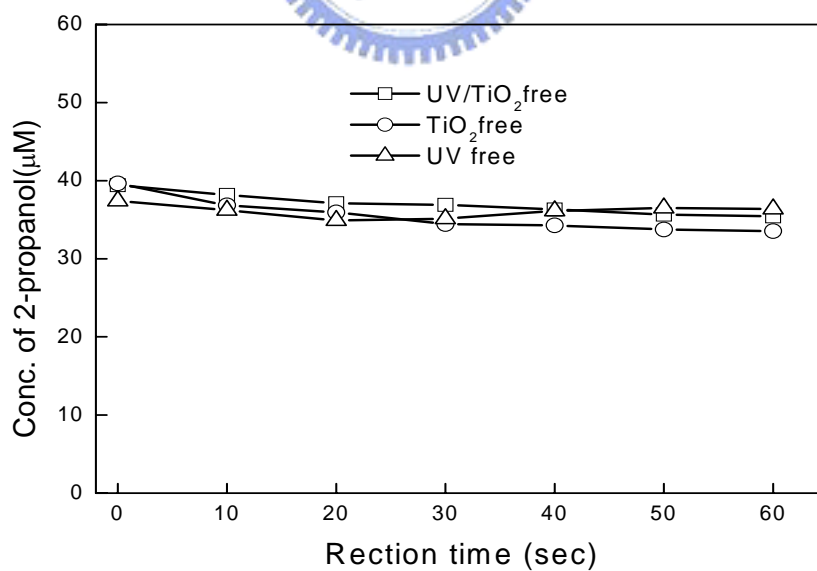


圖 4-2 異丙醇的背景實驗

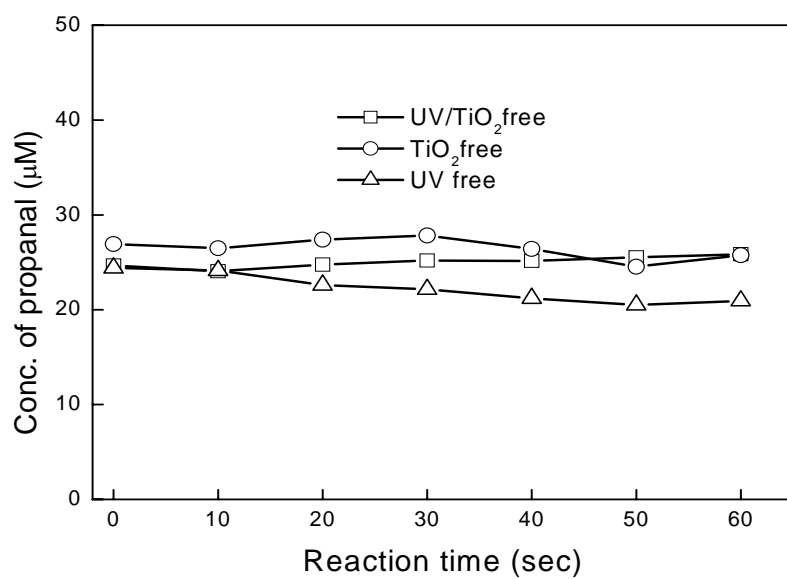


圖 4-3 丙醛的背景實驗

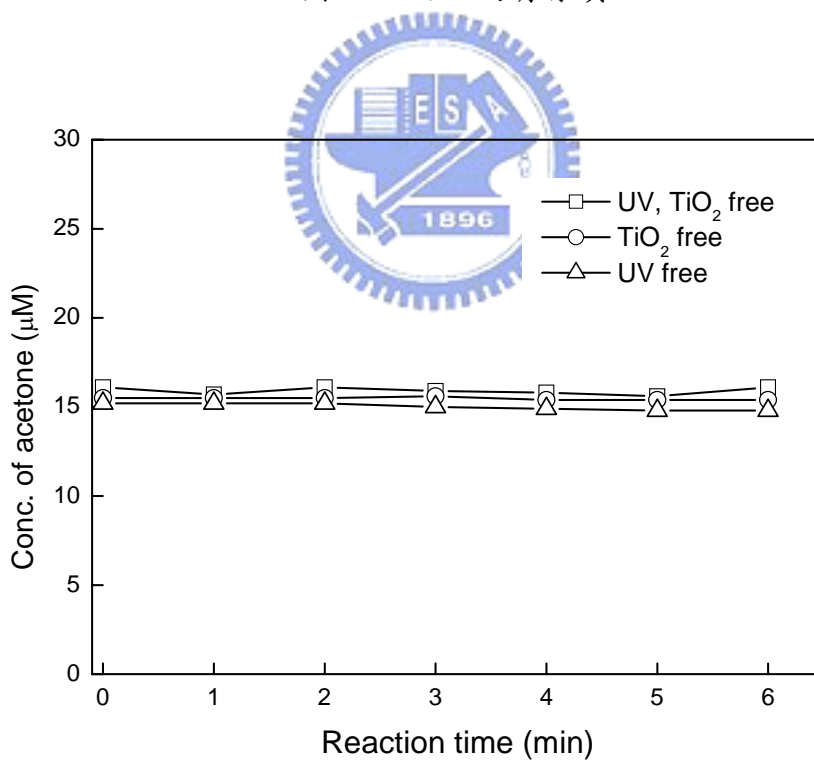


圖 4-4 丙酮的背景實驗

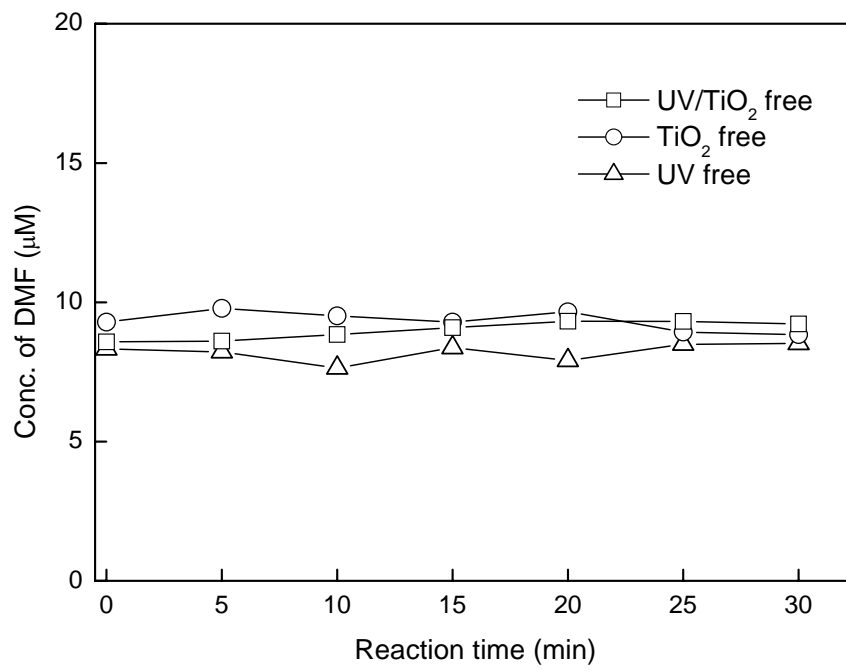


圖 4-5 DMF 的背景實驗



4.2 操作因子

不同的操作條件，對污染物的分解效率影響很大，為了達到一個高效率的處理效果，本實驗針對可能影響氣相光催化氧化程序的操作因子，包括初始濃度、氧氣含量、溫度和溼度，進行單一因子實驗，以求得最佳操作條件。

4.2.1 初始濃度

圖 4-6 為不同初始濃度下，反應時間與正丙醇濃度變化的關係圖。正丙醇利用光催化處理效果相當好，在氧含量為 20%，溼度為 21.6 μM ，反應溫度 100 $^{\circ}\text{C}$ ，濃度為 11.0 μM ，40 秒後幾乎完全消失。但是隨著初始濃度的增加，反應 60 秒的殘餘量也隨之增加，當正丙醇初始濃度為 107.2 μM ，反應 60 秒後正丙醇殘餘濃度增至 45 μM 。圖 4-7 為不同初始濃度下，反應時間與異丙醇濃度變化的關係圖。在氧含量為 20%，溼度為 10.3 μM ，反應溫度 100 $^{\circ}\text{C}$ 的條件下，異丙醇初始濃度從 3.72 μM 增至 55.7 μM ，照光 60 秒後的殘餘量從 3% 增至 28%。圖 4-8 為不同初始濃度下，反應時間與丙醛濃度變化的關係圖。丙醛初始濃度從 4.59 μM 增至 43.1 μM ，60 秒殘餘率從 19% 增至 40%。丙酮初始濃度範圍介於 6.15-60.3 μM ，在溫度 138 $^{\circ}\text{C}$ ，相對溼度為 18.7 μM ，氧含量為 20% 的條件下，丙酮濃度與反應時間之變化見圖 4-9。從四個圖可以看出，初始濃度越高，殘餘反應物的濃度也越高，而反應物分解的趨勢為開始快，後來趨於平緩，因此我們接下來以一階反應式模擬反應物濃度與反應時間之關係。

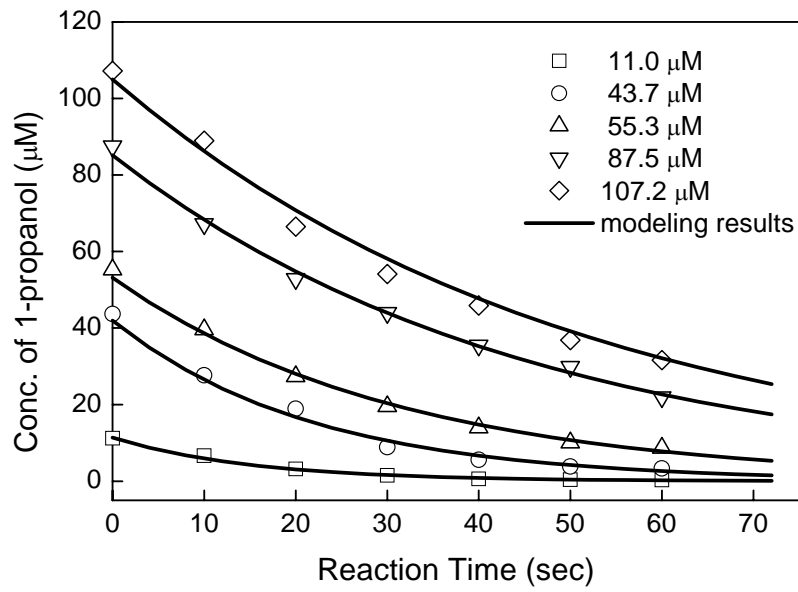


圖 4-6 正丙醇濃度與反應時間的關係圖

(experimental condition: Temperature = 100°C; Oxygen = 20 % ; Water vapor =

21.6µM)

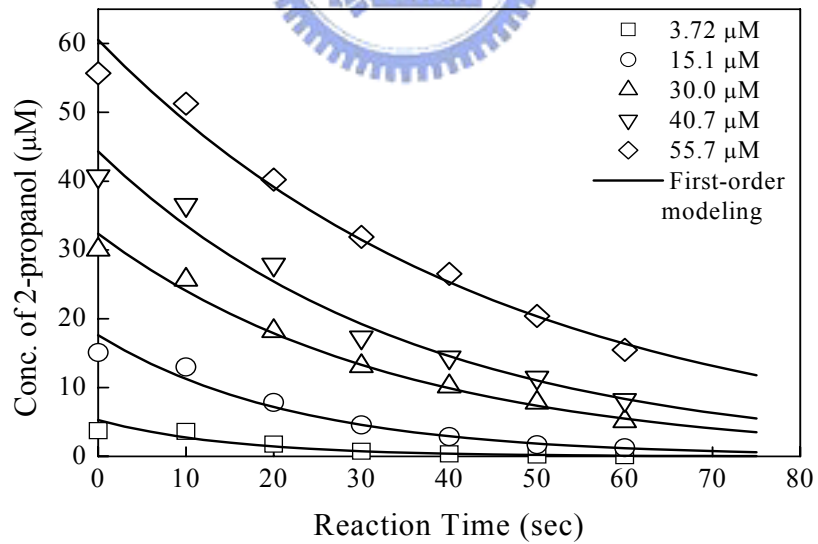


圖 4-7 異丙醇濃度與反應時間的關係圖

(experimental condition: Temperature = 100°C; Oxygen = 20 % ; Water vapor =

=10.3µM)

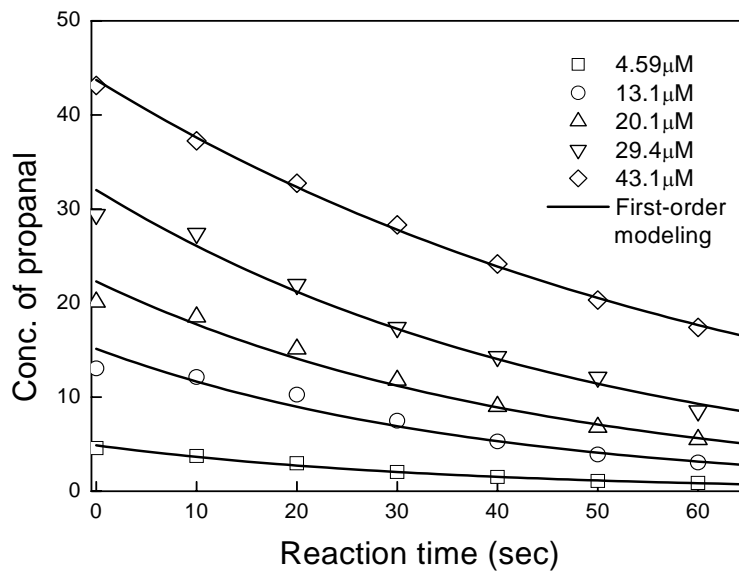


圖 4-8 丙醛濃度與反應時間的關係圖

(experimental condition: Temperature = 100°C; Oxygen = 20%; Water vapor

= 18.7 μM)

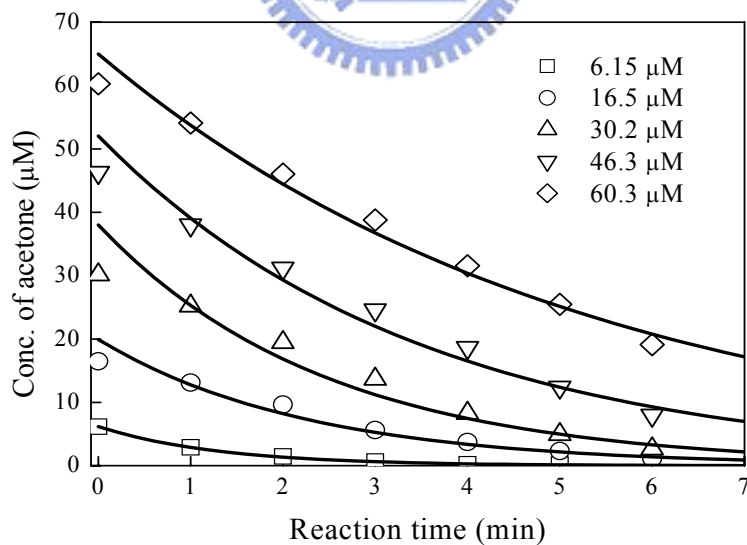


圖 4-9 丙酮濃度與反應時間的關係圖

(experimental condition: Temperature = 138°C; Oxygen = 20%; Water vapor

= 18.7 μM)

反應時間與四種有機物濃度變化以一階反應式模擬，則可得

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (4-1)$$

r：反應速率，計算方式為 $(C_0-C)/t$

C：反應物濃度

t：反應時間

k：反應速率常數

積分上式

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_{app} \times t \quad (4-2)$$

以 $-\ln C/C_0$ 為縱軸，時間為橫軸，作線性回歸，可得圖 4-10~4-13，直線的斜率為擬一階反應速率常數(k_{app})，擬一階反應速率常數與初始濃度相乘，可得初始反應速率，不同濃度的擬一階反應速率常數與初始反應速率列於表 4-1~4-4。初始濃度越高，一階反應速率常數越小，表示單位時間，反應物的轉化率($\Delta C/C$)越小。不過，從初始反應速率來看，正好相反，四種化合物初始濃度越高，初始反應速率越快，不過在較高濃度初始反應速率趨於平緩；表示初始濃度越高，單位時間反應物濃度變化(ΔC)越大。Kim 與 Hong 的研究中，反應物為三氯乙烯、丙酮、甲醇和甲苯，皆有初始濃度越高，初始反應速率越快的現象，在高濃度初始反應速率趨於平緩[27]。顯示大部分光催化反應皆有此現象，而造成此現象的原因在於反應物濃度越高，吸附於二氧化鈦表面的量越多，反應速率越快；當反應物濃度高，而二氧化鈦表面的活性基數目有限，增加反應物濃度，不能增加反應物的吸附量，所以反應速率趨於定值。

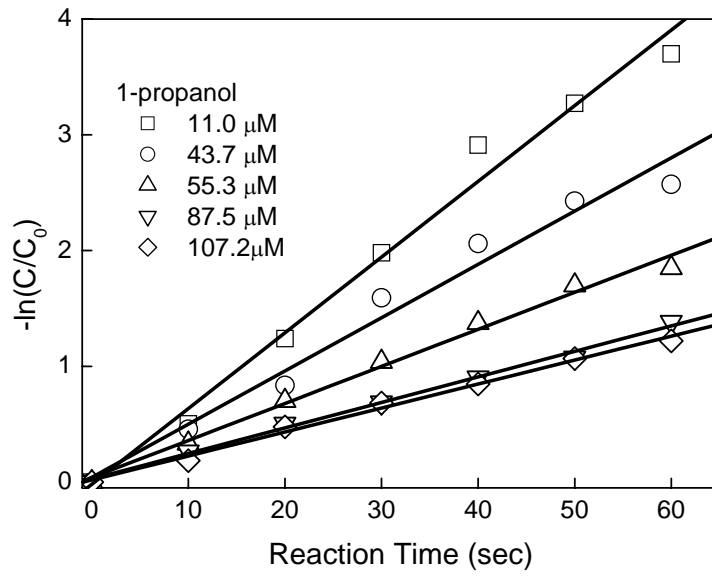


圖 4-10 丙醇一階動力式的線性回歸

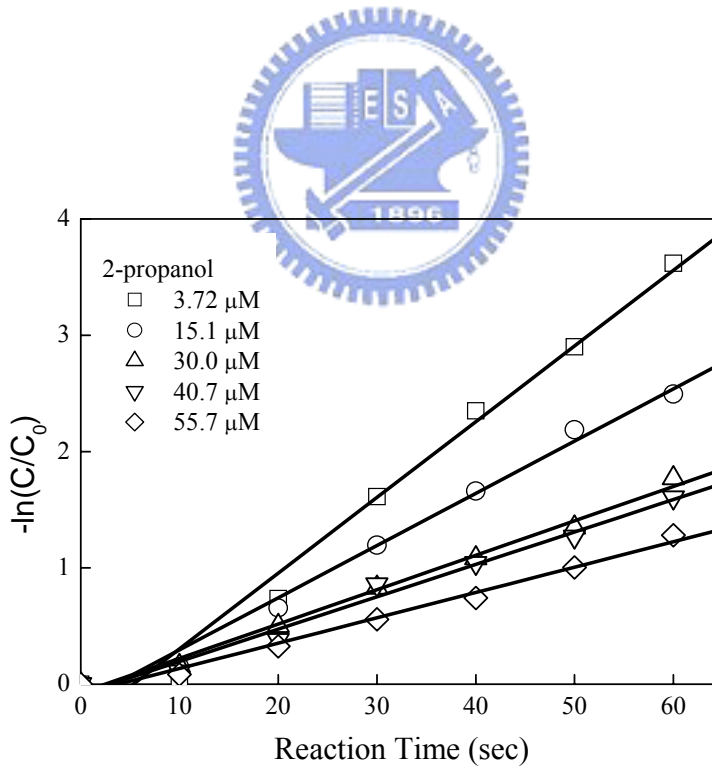


圖 4-11 異丙醇一階動力式的線性回歸

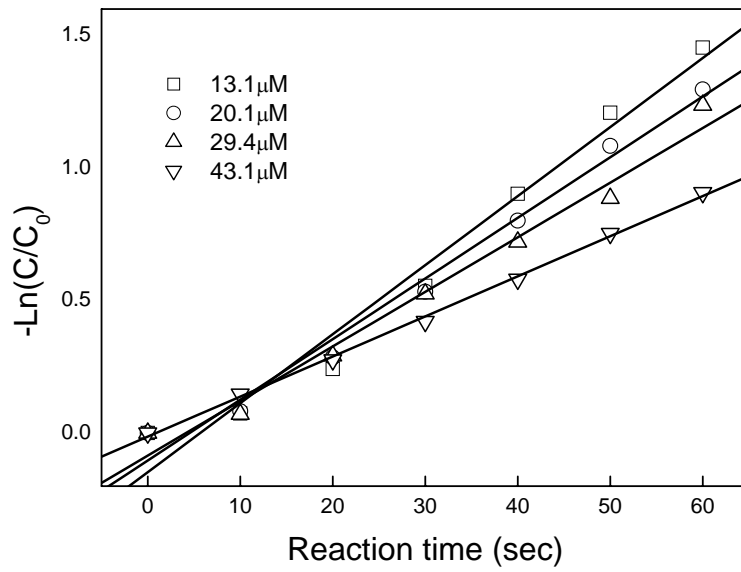


圖 4-12 丙醛一階動力式的線性回歸

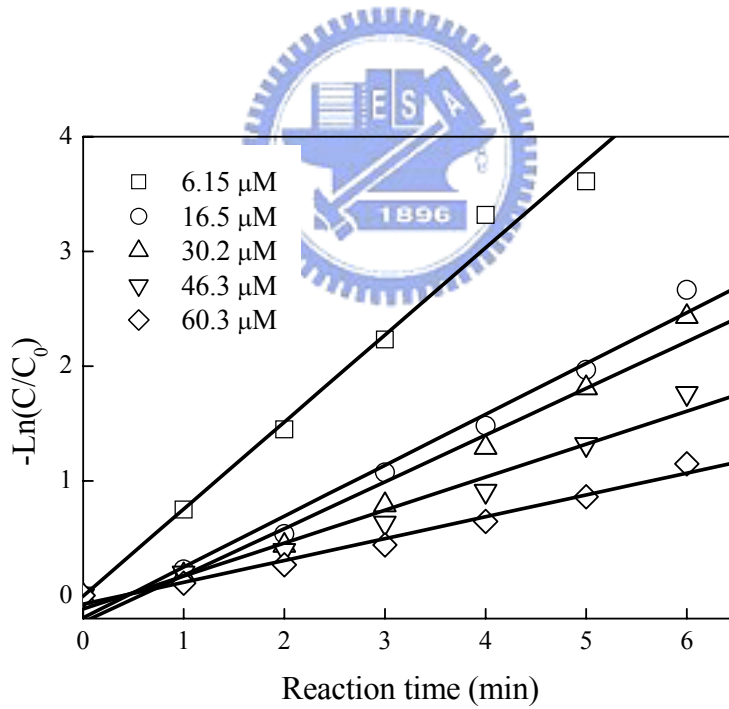


圖 4-13 丙酮一階動力式的線性回歸

表 4-1 正丙醇不同濃度的反應速率常數與初始反應速率

濃度(μM)	反應速率常數 ($\times 10^{-2}/\text{sec}$)	初始反應速率($\mu\text{M}/\text{sec}$)
11.0	6.54	0.719
38.4	4.33	1.66
55.2	3.20	1.77
87.6	2.20	1.93
107.1	1.93	2.04



表 4-2 異丙醇不同濃度的反應速率常數與初始反應速率

濃度(μM)	反應速率常數 ($\times 10^{-2}/\text{sec}$)	初始反應速率($\mu\text{M}/\text{sec}$)
3.72	6.51	0.242
15.1	4.49	0.678
30.3	2.96	0.888
40.7	2.78	1.13
55.7	2.18	1.21

表 4-3 丙醛不同濃度的反應速率常數與初始反應速率

濃度(μM)	反應速率常數 ($\times 10^{-2}/\text{sec}$)	初始反應速率($\mu\text{M}/\text{sec}$)
13.1	2.61	0.342
21.1	2.29	0.460
29.4	2.06	0.606
43.1	1.51	0.651



表 4-4 丙酮不同濃度的反應速率常數與初始反應速率

初始濃度(μM)	反應速率常數 ($\times 10^{-2}/\text{sec}$)	初始反應速率($\mu\text{M}/\text{sec}$)
6.15	1.27	0.078
16.5	0.74	0.122
30.2	0.68	0.205
46.3	0.48	0.222
60.3	0.32	0.193

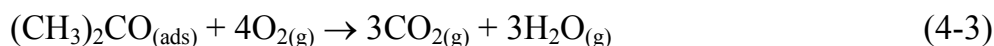
4.2.2 溫度

在氣相反應中，溫度的影響不容忽視。溫度對氣相光催化的影響可分為兩方面，一是質傳的影響，另一方面對於吸附脫附的速率的影響。正丙醇濃度為 $55.3 \mu\text{M}$ ，溼度為 $21.6\mu\text{M}$ ，氧含量為 20%，溫度對正丙醇光催化分解的影響見圖 4-14。溫度從 100°C 增至 200°C ，反應速率逐漸降低， 100°C 的反應速率約為 200°C 的 1.8 倍。

在溼度為 $10 \mu\text{M}$ ，異丙醇濃度為 $30 \mu\text{M}$ ，氧含量為 20% 的條件下，觀察溫度對異丙醇反應速率的影響。圖 4-15 顯示溫度 100°C 以下，溫度愈高反應速率愈快。不過當溫度高於 100°C 時，溫度愈高反應速率逐漸降低。本實驗在光催化反應過程中，未施加外力加以混合，因此質傳的效應更為重要。

溫度對丙醛反應速率的影響與異丙醇類似(圖 4-16)，在溼度為 $10 \mu\text{M}$ ，丙醛濃度為 $21 \mu\text{M}$ ，氧含量為 20% 的條件下，溫度 100°C 以下，溫度愈高反應速率愈快。不過當溫度高於 100°C 時，溫度愈高反應速率逐漸降低。

在批次的實驗中，溫度在 $50\text{-}138^\circ\text{C}$ 的範圍中，丙酮反應速率相近(見圖 4-17)，約在 $0.11\mu\text{M}/\text{sec}$ ；但是，溫度繼續上升，則反應速率逐漸降低，當溫度為 200°C 時，反應速率為 0.022。另外，從 CO_2 的產生量來看，溫度 50°C 時，1mole 的丙酮分解，有 2.5mole 的 CO_2 產生，當溫度 200°C 時，僅有 1.0mole 的 CO_2 產生(理論上 1mole 丙酮完全氧化，產生 3 mole CO_2 ，見式 4-3)。因此可以得知在高溫時，不僅丙酮的分解速率降低，且礦化率也減少。



反應溫度低於 100°C 時，溫度越高反應速率越快的原因：

- (1) 溫度越高分子運動越活潑，與觸媒表面接觸的機率越高，反應活化能升高，因此溫度越高反應速率越快。
- (2) 低溫時產物從催化劑表面脫附為速率決定步驟，因此溫度越高，

脫附速率越快，反應因而加速。

- (3) 溫度升高減少水分子在催化劑表面的吸附量，而降低與有機物競爭吸附的效應[39]。

造成溫度高於 100°C 時反應速率降低的原因：

- (1) 在高溫反應物的吸附為速率決定步驟，而高溫不利於吸附的進行。
- (2) 高溫導致二氧化鈦活性降低。
- (3) 高溫可能表面吸附較少量的水分子，產生的•OH 較少，導致光催化活性降低。

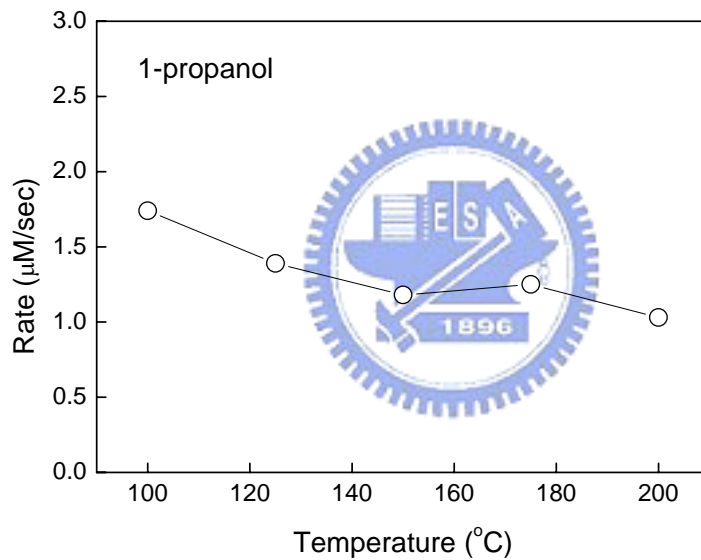


圖 4-14 正丙醇不同反應溫度與反應速率的關係圖

(experimental condition: Water vapor = $21.6 \mu\text{M}$; Oxygen = 20 % ; 1-propanol conc. = $55.3 \mu\text{M}$)

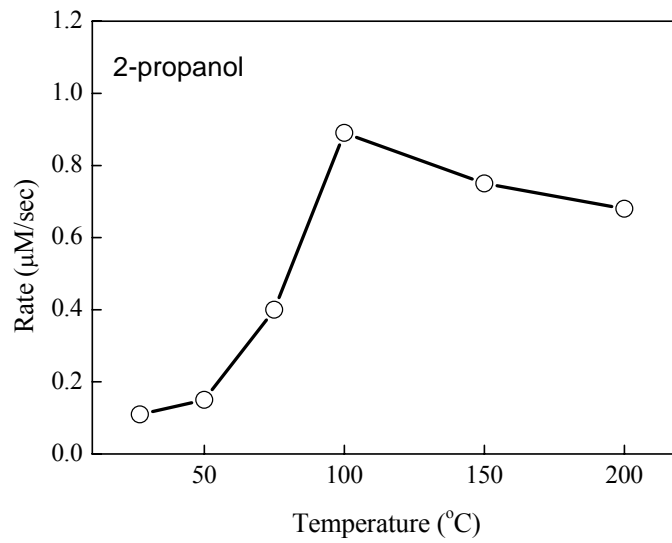


圖 4-15 異丙醇不同反應溫度與反應速率的關係圖

(experimental condition: Water vapor = $10.3 \mu\text{M}$; Oxygen = 20 % ; 2-propanol conc. = $30.3 \mu\text{M}$)

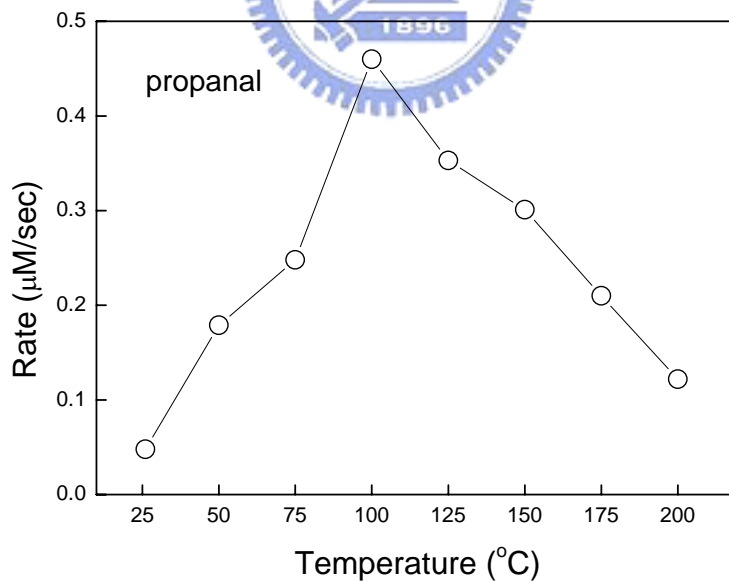


圖 4-16 丙醛不同反應溫度與反應速率的關係圖

(experimental condition: Water vapor = $10.3 \mu\text{M}$; Oxygen = 20 % ; propanal conc. = $20.1 \mu\text{M}$)

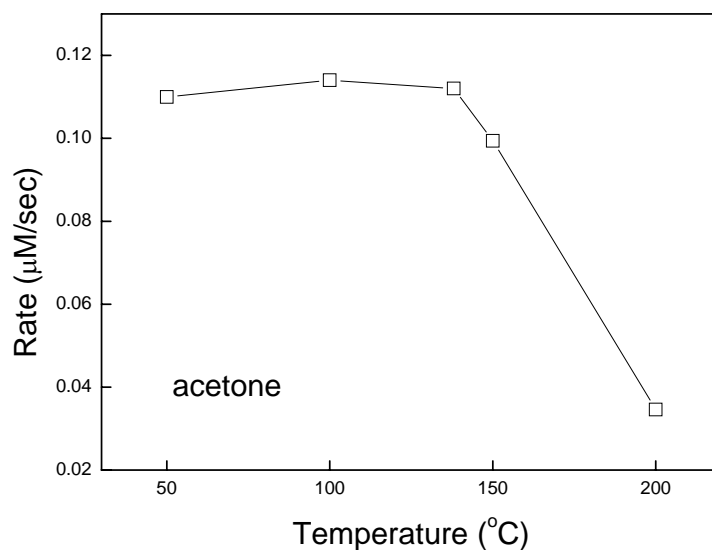


圖 4-17 丙酮不同反應溫度與反應速率的關係圖

(experimental condition: Water vapor = $18.7 \mu\text{M}$; Oxygen = 20%; Acetone conc. = $11.4 \mu\text{M}$)

4.2.3 溼度

在二氧化鈦光催化反應中，水的作用相當複雜。經紫外光激發，二氧化鈦表面產生電子/電洞對(2-7式)，一方面水可與電洞結合產生氫氧游離基(2-8式)，另一方面可降低電子電洞再結合的機會；不過，水分子與反應物也會競爭吸附催化劑活性位置。

圖 4-18 為正丙醇濃度為 $55.3 \mu\text{M}$ ，溫度為 100°C ，氧含量為 20 % 的條件下，溼度對正丙醇分解的影響。在低溼度，溼度增加正丙醇的分解速率隨之增加，因為水與二氧化鈦表面的電洞作用形成具有強氧化力的氫氧游離基，可迅速氧化吸附於催化劑表面的反應物，另外水與電洞作用後，可降低催化劑表面電子與電洞再結合的機會，表面電子可與表面吸附的氧作用形成過氧離子(O_2^-)，經一連串反應可形成具氧化力的游離基，氧化反應物。在高溼度的條件下，正丙醇的分解速率降低，主要是水與正丙醇吸附的表面活性基的位置相同，當水蒸氣濃度增加競爭吸附活性基的效應越明顯。

圖 4-19 為在異丙醇濃度為 $30\ \mu\text{M}$ ，溫度為 100°C ，氧含量為 20 % 的條件下，溼度對異丙醇分解的影響。在中低溼度的條件下，溼度越高，異丙醇反應速率略微上升；不過當溼度高於 $355\ \mu\text{M}$ ，則反應速率有明顯下降的趨勢，溼度增至 $1850\ \mu\text{M}$ ，反應速率為溼度 $355\ \mu\text{M}$ 的一半。在低溼度時，吸附在二氧化鈦表面水可和電洞作用，形成氫氧游離基，因此隨著溼度的上升，產生的氫氧游離基增加，有機物的氧化速率變快；異丙醇本身有一個氫氧基，在無水的情況下也可與電洞作用產生氫氧游離基，因此水分子產生的氫氧游離基的效應便不明顯。在高溼度時，溼度的存在會抑制反應的進行，原因為水分子與反應物會與二氧化鈦表面的電洞作用，在高溼度，水分子濃度比異丙醇高數十倍，在競爭吸附電洞上具有優勢，所以溼度越高越不利於反應物吸附於二氧化鈦表面，因此氧化速率減緩。

圖 4-20 為在丙醛濃度為 $20.1\ \mu\text{M}$ ，溫度為 100°C ，氧含量為 20 % 的條件下，溼度對異丙醇分解的影響。溼度低於 $250\ \mu\text{M}$ 時隨著溼度的增加反應速率越快在高溼度的範圍溼度會稍微抑制丙醛的氧化。在低溼度時，吸附在二氧化鈦表面水可和電洞作用，形成氫氧游離基，也可降低電子電洞再結合的機會，因此溼度越高丙醛氧化速率越快。但是水分子濃度太高，反而會佔據二氧化鈦表面的活性基，造成丙醛吸附量降低而氧化速率降低。

從反應速率來看(見圖 4-21)，溼度從 $0\ \mu\text{M}$ 增至 $410\ \mu\text{M}$ ，丙酮的反應速率從 $0.068\ \mu\text{M}/\text{sec}$ 增至 $0.0781\ \mu\text{M}/\text{sec}$ ，溼度繼續上升，則反應速率降至 $0.063\ \mu\text{M}/\text{sec}$ 。在批次反應中，較低的相對溼度對丙酮分解的影響較小，推測其原因可能是丙酮在分解的過程中產生水(見式 4-3)，而在批次反應中水不會隨著氣流而帶出反應器，可以參與反應的進行，因此可以增加丙酮的分解效率。

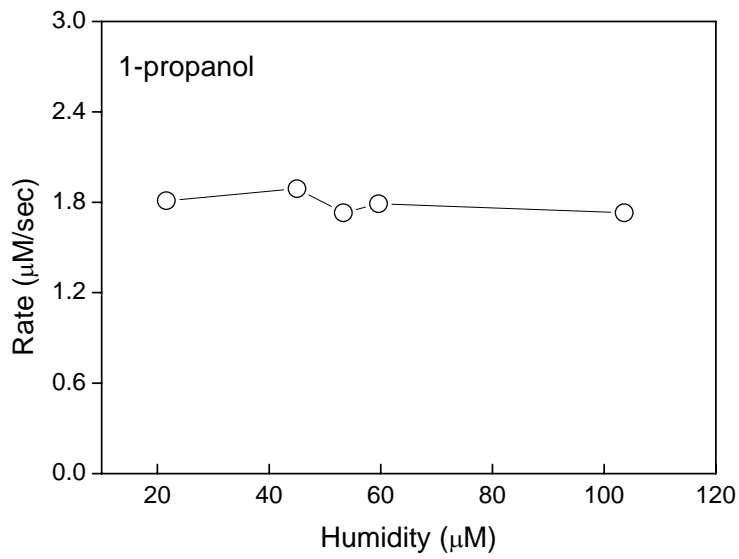


圖 4-18 不同溼度對正丙醇反應速率的影響

(experimental condition: Temperature = 100°C ; Oxygen = 20%; 1-propanol conc.

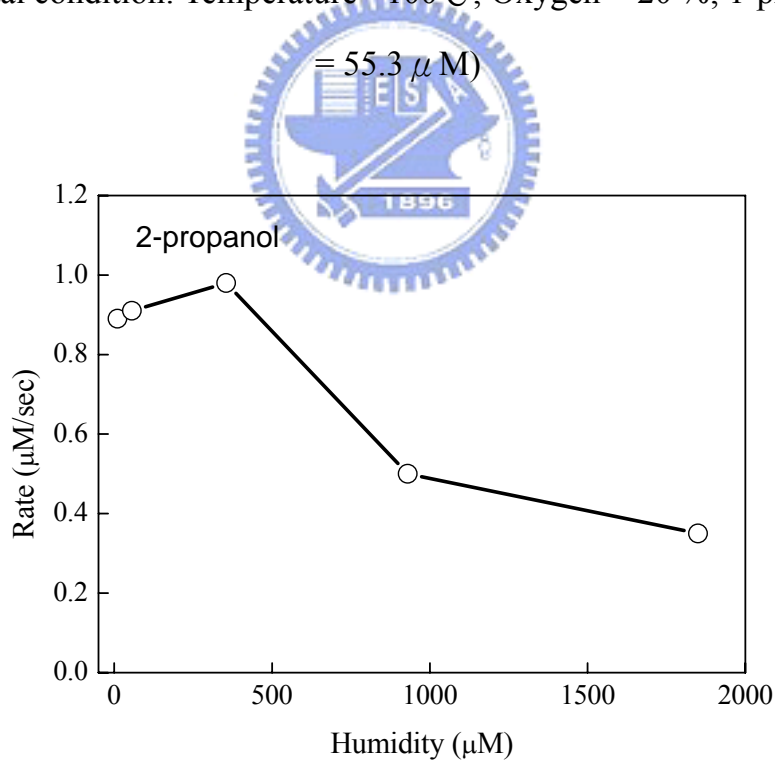


圖 4-19 不同溼度對異丙醇反應速率的影響

(experimental condition: Temperature = 100°C ; Oxygen = 20%; 2-propanol

conc. = $30.3 \mu\text{M}$)

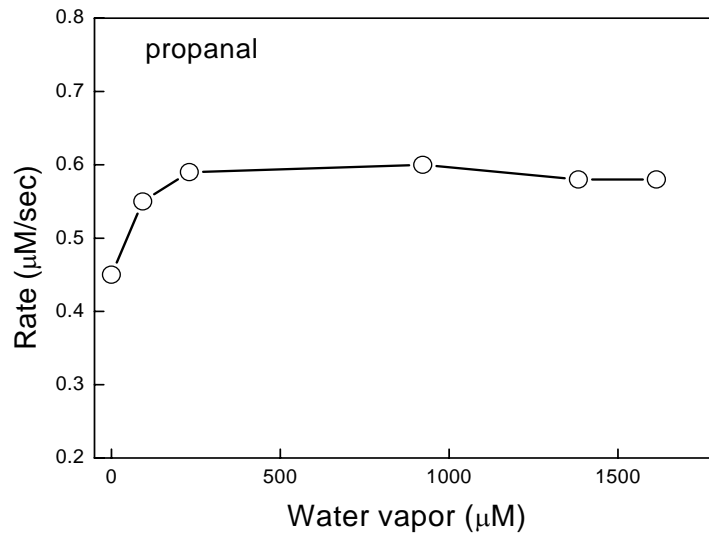


圖 4-20 不同溼度對丙醛反應速率的影響

(experimental condition: Temperature = 100°C ; Oxygen = 20%; propanal conc. =

$20.1 \mu\text{M}$)

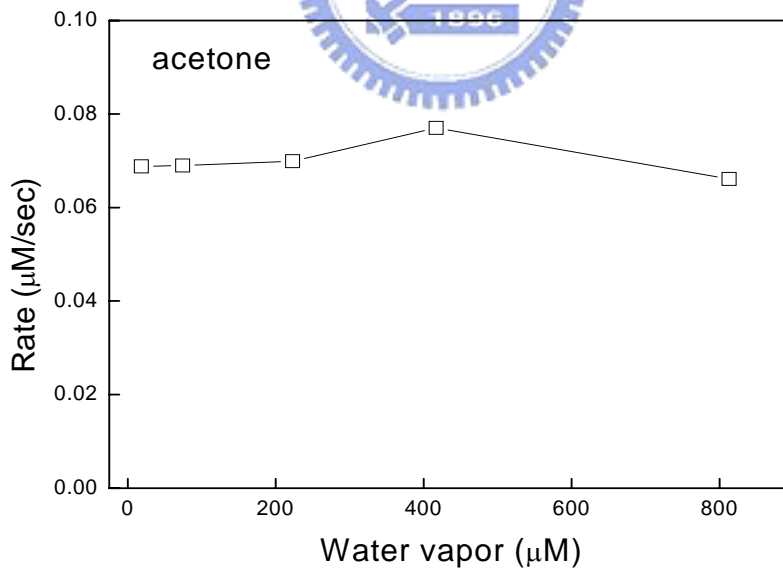


圖 4-21 不同溼度對丙酮反應速率的影響

(Experimental condition: Temperature = 138°C ; Oxygen = 20%; Acetone conc. =

$11.4 \mu\text{M}$)

4.2.4 氧含量

二氧化鈦經紫外光激發在傳導帶產生電子，在共價帶產生電洞，電洞具有氧化力，可以直接氧化有機物，或與水分子結合形成氫氧游離基氧化有機物；另外，電洞可能與電子再結合而失去氧化能力。氧分子是一個電子接受者，可以捕捉傳導帶的電子，降低電子電洞再結合的機會，進而促進有機物的氧化。氧分子是一優良的氧化劑，毒性低且空氣中含量豐富，因此對氣相光催化程序影響相當大。

圖 4-22 是氧含量從 0 增至 20%，氧含量對正丙醇分解的影響。氧含量從 0 增至 5%，反應速率由 0.39 $\mu\text{M}/\text{sec}$ 增至 1.28 $\mu\text{M}/\text{sec}$ ，若氧含量從 10% 增至 20%，反應速率的增加率較為平緩，從 1.46 $\mu\text{M}/\text{sec}$ 增至 1.85 $\mu\text{M}/\text{sec}$ 。促進的原因為氧分子會捕捉光觸媒表面受光激發而產生的電子，進而降低電子與電洞的結合速率，另外，捕捉電子的氧經由連鎖反應產生具有高氧化能力的氧自由基，促進反應；另外，氧濃度增加可以增加催化劑表面吸附氧的含量，促進中間產物的氧化速率，進而加速正丙醇的氧化。不過，二氧化鈦表面吸附氧的活性基，隨著氧濃度的增加逐漸佔滿，因此氧化速率趨於定值。

在溼度為 10 μM ，異丙醇濃度為 30 μM ，溫度為 100°C 的條件下，氧含量對異丙醇反應速率的影響見圖 4-23。隨著氧含量的增加，反應速率也隨之增加，不過，當氧含量大於 20%，則反應速率不再增加，類似 Langmuir 吸附曲線。促進的原因除了氧分子會捕捉光觸媒表面受光激發而產生的電子，進而降低電子與電洞的結合速率外，氧分子捕捉電子形成超氧(O_2^-)，經由連鎖反應產生具有高氧化能力的氧自由基，促進有機物分解反應；不過，二氧化鈦表面吸附氧的活性基，隨著氧濃度的增加逐漸佔滿，因此在高氧含量的條件下，氧化速率趨於定值。另外，在高氧含量的條件下，異丙醇氧化速率沒有因競爭吸附而降低，可能氧的吸附位置與異丙醇不同，因此沒有氧分子

與反應物競爭吸附活性位置的現象產生[34]。另外，增加氧濃度可促進反應中間產物的氧化減少中間產物的競爭氧化,間接加速異丙醇的氧化[43]。

氧氣的存在對光催化的影響很重要，在無氧的狀態下，光催化氧化丙醛的速率很慢，當氧含量從無氧增至 5%，反應速率可增加 5 倍，氧含量繼續增加，氧化速率也隨之加快，不過增加的速率趨於平緩(見圖 4-24)。

在批次的試驗中，當氧含量趨近於 0 時，丙酮的分解速率明顯降低，照光 6 分鐘的分解率不到 20%。氧含量增至 5%丙酮的分解速率明顯增加，幾乎達 70%。由反應速率來看(見圖 4-25)，氧含量從 0 增至 10%，反應速率由 $0.008\mu\text{M}/\text{sec}$ 增至 $0.06\mu\text{M}/\text{sec}$ ，若氧含量從 10% 增至 20%，反應速率的增加較為平緩，從 $0.06\mu\text{M}/\text{sec}$ 增至 $0.07\mu\text{M}/\text{sec}$ 。原因為氧分子會捕捉光觸媒表面受光激發而產生的電子，進而降低電子與電洞的結合速率(式 2-15)。

另外，在無氧的情況下，光催化氧化四種含氧有機物仍可進行，主要是因為觸媒表面有晶格氧的存在。但是晶格氧氧化有機物的速率遠比吸附在 TiO_2 表面的氣態氧小，所以在無氧狀態下，反應速率比有氧時小很多[47]。

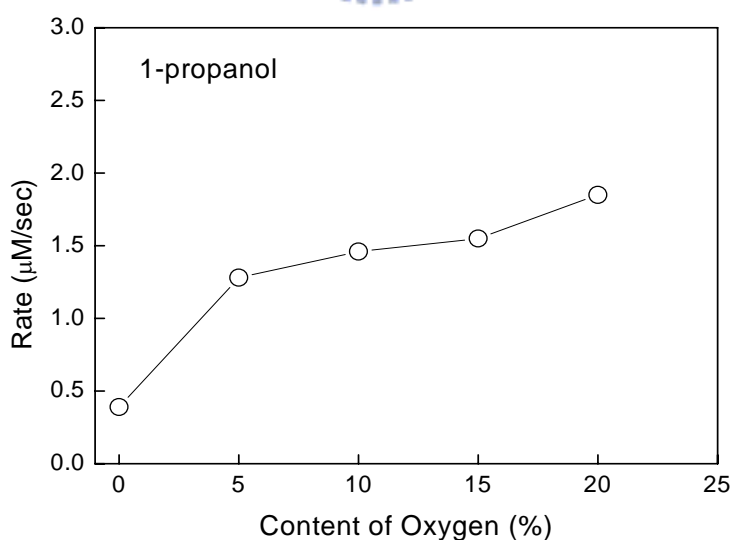


圖 4-22 不同氧含量對正丙醇反應速率的影響

(experimental condition: Temperature = 100°C ; Water vapor = $21.6\mu\text{M}$;
1-propanol conc. = $55.3\mu\text{M}$)

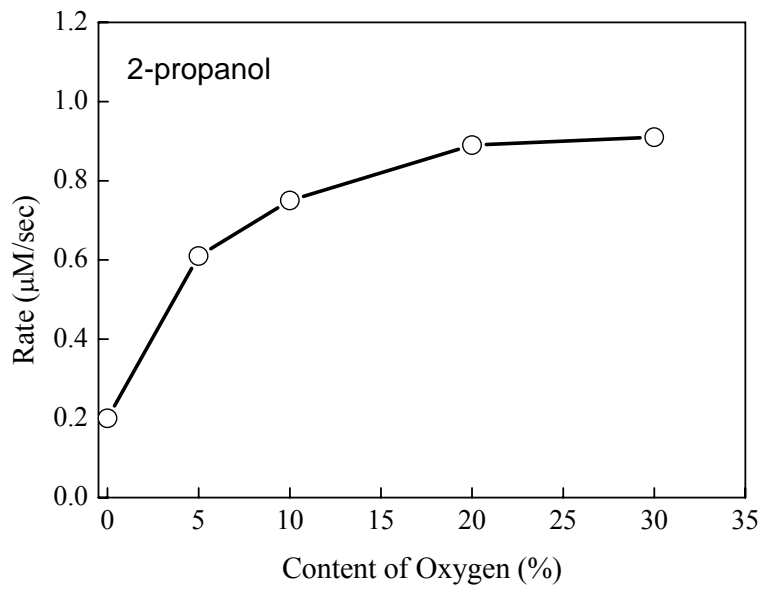


圖 4-23 不同氧含量對異丙醇反應速率的影響

(experimental condition: Temperature = 100°C ; Water vapor = $10.3 \mu\text{M}$; 2-propanol conc. = $30.3 \mu\text{M}$)

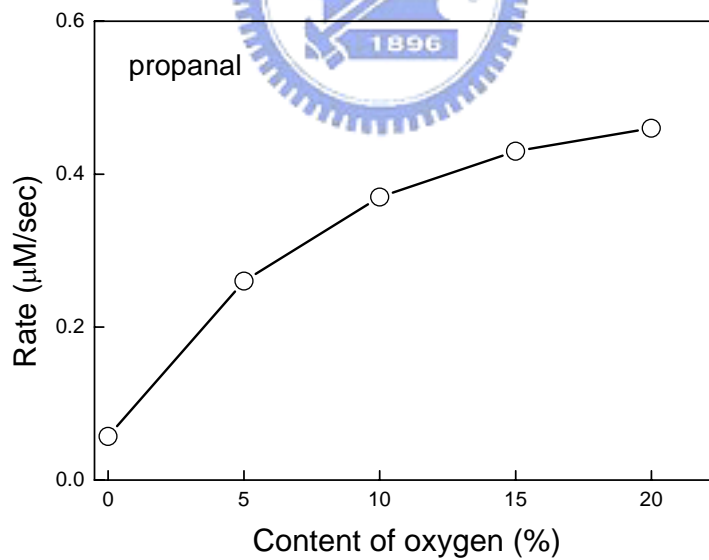


圖 4-24 不同氧含量對丙醛反應速率的影響

(experimental condition: Temperature = 100°C ; Water vapor = $10.3 \mu\text{M}$; propanal conc. = $20.3 \mu\text{M}$)

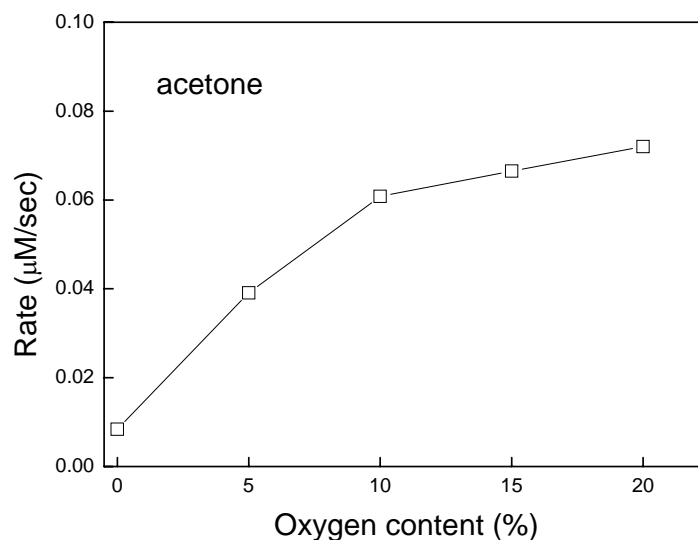


圖 4-25 不同氧含量對丙酮反應速率的影響

(experimental condition: Temperature =138°C; Water vapor =18.7 μ M; Acetone conc. = 11.4 μ M)

4.2.5 比較操作因子對不同含有機物之影響

初始濃度對催化光氧化五種含氧有機物的影響，其趨勢類似，可分成兩方面說明。從轉化率來看，初始濃度越高，轉化率越低($\Delta C/C_0$)；從氧化速率來看，則初始濃度越高，氧化速率越快($\Delta C/\Delta t$)，在高濃度，氧化速率趨於平緩。

氧含量催化光氧化程序相當重要，尤其在氧含量低於 10%的情況下，含氧有機物的氧化速率急速下降。氧含量對五種有機物的影響皆有相同趨勢。

從溼度來看，高溼度對異丙醇的分解，影響最大(溼度大於 355 μM，反應速率迅速降低)；而低溼度對丙醛的影響最大(溼度小於 250 μM，反應速率迅速降低)；溼度對於正丙醇、丙酮、二甲基甲醯胺的影響不大。由於溼度的影響過於複雜，因此無法從有機物的物化特性，判斷溼度影響的大小。

從反應溫度來看，正丙醇、異丙醇、丙醛、丙酮的最佳反應溫度為 100

°C，而二甲基甲醯胺為 150°C，參考表 3-2，可以發現五種含氧有機物的沸點高低順序為二甲基甲醯胺(153°C) > 正丙醇(97°C) > 異丙醇(82°C) > 丙酮(56°C) > 丙醛(49°C)，表示沸點低於 100°C 者，其最佳反應溫度皆在 100°C，若沸點高於 100°C 者，則最佳反應溫度在沸點附近。另外，丙酮與丙醛在反應溫度趨於 200°C 時，反應速率降低許多，約為 100°C 之 1/3，表示沸點低的含氧有機物，在高溫比低沸點者，更不易吸附在觸媒表面。

表 4-5 比較操作因子對各種含氧有機物的影響

含氧有機物	初始濃度	氧含量	最佳溼度	最佳反應溫度
正丙醇	初始濃度越高，轉化率越低($\Delta C/C_0$)；不過氧化速率越快($\Delta C/\Delta t$)，在高濃度，氧化速率趨於平緩	氧含量越高，氧化速率越快，高於 20%，趨於平緩。	40 M	100°C
異丙醇			355 M	100°C
丙醛			250 M	100°C
丙酮			410 M	100°C
二甲基甲醯胺 ¹			25 M	150°C

註：1 二甲基甲醯胺的資料是以連續流的方式進行(請參考 4.5.3 節)

4.3 催化光氧化含氧有機物之反應路徑

對於一個處理程序而言除了操作效率需要考慮外，有機物是否礦化成無毒的最終產物也是相當重要的；因為反應不完全所產生的中間產物，其毒性甚至比原污染物還高，對環境的危害更大(例如：乙醇的中間產物為乙醛，其毒性比乙醇高，而且會參與光化學反應)；另外中間產物也會與反應物競爭氧化，造成反應物去除率降低；最後較難分解的中間產物，會吸附於觸媒表面，造成觸媒毒化。有機物氧化的最終產物通常為二氧化碳與水，含氮有機物氧化的最終產物除了二氧化與水以外，還有氮氧化物的產生。因此我們利用 GC 與 GC/MS 分析與鑑定氣相中間產物，氣相最終產物二氧化碳則經甲烷轉化器轉化成甲烷，再以 GC 分析；吸附於觸媒表面的中間產物利用 FTIR 分析，吸附於觸媒表面的離子以 IC 分析，藉此推測催化光氧化含氧有機物的反應路徑。五種含氧有機物的分析結果見表 4-6，另外也整理其他學者的研究成果，作為比較。



表 4-6 各種含氧有機物在光催化過程的產物

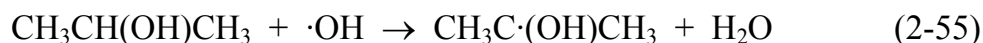
含氧有機物	GC	FTIR	IC	文獻
正丙醇	丙醛、乙醛、二氧化碳	--	--	乙醇：乙醛、乙酸、甲醛、甲酸、二氧化碳[40, 42]
異丙醇	丙酮、二氧化碳	--	--	丙酮、2-propoxide、mesityl oxide、formate、二氧化碳[45]
丙醛	乙醛、二氧化碳	醛類、酸類	--	乙醛：乙酸、甲醛、甲酸、二氧化碳
丙酮	二氧化碳	--	--	mesityl oxide、formate、二氧化碳[53]
二甲基甲醯胺	二氧化碳	甲醛、甲胺、硝酸根離子、碳酸根離子	銨離子、硝酸根離子	二級胺：一級胺、醛類、銨離子、亞硝酸根離子、硝酸根離子、二氧化碳。[101] diethylamine: ethylacetamide, acetaldehyde, pyrazine, acetic acid, carbon dioxide, ammonium, nitrate[102]

4.3.1 異丙醇與丙酮

一般實驗的氣體組成為 20% 的氧氣與 80% 的氮氣，由於氮氣的質量為 28，在 GC/MS 的鑑定會造成嚴重的干擾，因此在鑑定氣相中間產物的實驗過程，我們以氫氣取代氮氣，以增加產物鑑定的準確性。異丙醇催化光氧化產生的主要中間產物的質譜見圖 4-26(a)，主要出現的位置在於 58、43、28，與丙酮的質譜圖相吻合(圖 4-26(b))；丙酮的結構由兩個甲基(CH₃)與一個碳基(C=O)所構成，分子量為 58；若一個甲基(--CH₃)斷鍵，則質量變為 43，再一個甲基斷鍵，則質量為 28，因此可以推斷異丙醇催化光氧化產生的主要氣相中間產物為丙酮。

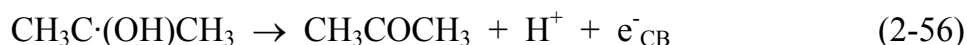
在所有的實驗條件下，丙酮催化光氧化過程，都沒有發現氣相中間產物。Xu 等人提出丙酮在二氧化鈦表面的吸附有兩種型態，反應路徑也不同。一種是物理性吸附，經由醇醛縮合作用形成異亞丙基丙酮，經紫外光照射，緩慢產生二氧化碳。另一種是化學吸附，形成環氧化丙烯(propylene oxide)，經紫外光照射氧化成乙酸，再氧化成一氧化碳與二氧化碳，氧化速率比第一個路徑快[53]。這兩種路徑產生的中間產物皆為吸附物種，只有最終的一氧化碳與二氧化碳才可以在存在氣相中，不過在此實驗，我們只測到二氧化碳，並沒有測到一氧化碳。

Ohko 等人提出催化光氧化異丙醇為丙酮的路徑。首先，光催化產生的氫氧游離基(式 2-8)與異丙醇作用，產生異丙醇游離基(CH₃C·(OH)CH₃)與水(式 2-55)[81]。



接下來，CH₃C·(OH)CH₃ 游離基可經由三個反應路徑進一步形成丙酮。

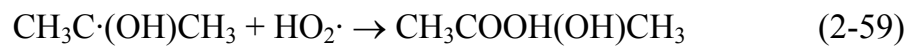
(1) CH₃C·(OH)CH₃ 游離基釋出氫離子與電子，形成丙酮(式 2-56)。



(2)在有氧的條件下，氧與 $\text{CH}_3\text{C}\cdot(\text{OH})\text{CH}_3$ 游離基作用，形成不穩定的超氧游離基，超氧游離基再進一步分解形成丙酮。



(3)有氧的條件下，氧分子會捕捉電子，經一連串的反應形成的 $\text{HO}_2\cdot$ 游離基(式 2-15~2-17)，再與 $\text{CH}_3\text{C}\cdot(\text{OH})\text{CH}_3$ 游離基作用，進一步分解形成丙酮與過氧化氫。



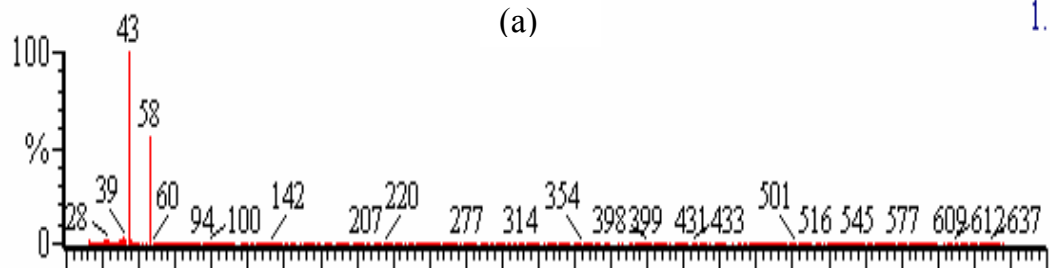
而 Xu 等人提出光催化氧化異丙醇的反應路徑有兩個，一個經由化學吸附形成異丙醇氧吸附物種(2-propoxide)，再直接氧化成二氧化碳；第二個路徑，異丙醇先以氫鍵吸附於觸媒表面，再氧化形成丙酮，經醇醛縮合作用(aldol condensation)形成異亞丙基丙酮(mesityl oxide)，異亞丙基丙酮再氧化形成甲酸類的物種，最後氧化成二氧化鈦[45]。

因此，綜合本研究與上述兩位學者的研究，催化光氧化異丙醇的反應路徑推測如圖 4-27。

92012803 36 (1.885)

(a)

1.19e6



F:911 Wiley 353: 2-PROPANONE (CAS) \$\$ ACETONE \$\$ PROPAN-2-ONE \$\$ PRO

Hit 1

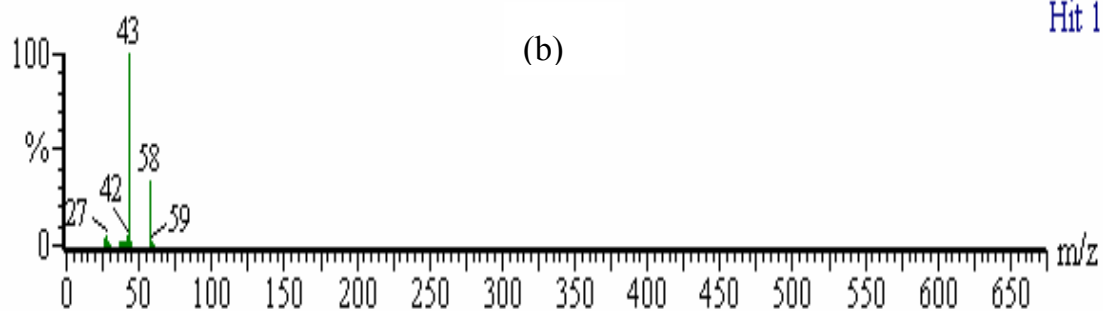


圖 4-26 (a)異丙醇中間產物的質譜圖(b)丙酮的質譜圖



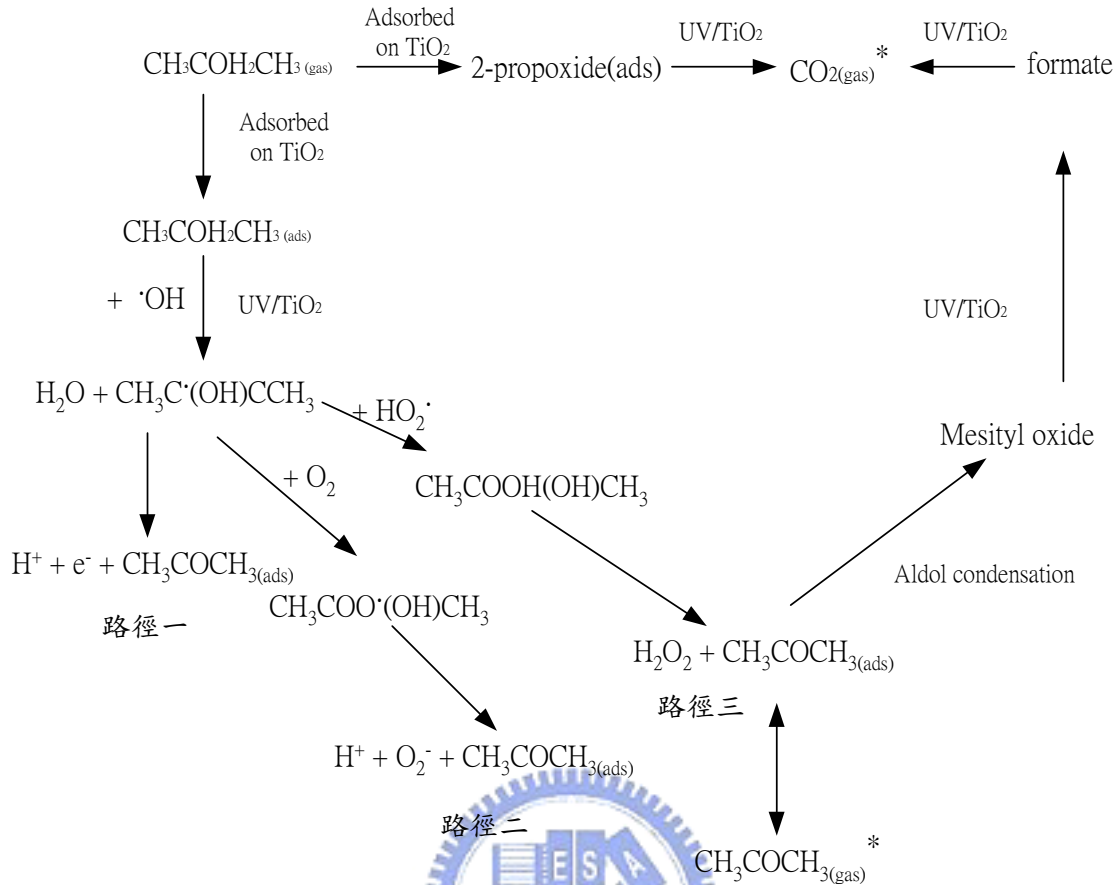


圖 4-27 催化光氧化異丙醇的反應機制

(*為氣相中偵測到的物種)

4.3.2 正丙醇與丙醛

正丙醇催化光氧化過程，氣相中出現兩種中間產物，第一種中間產物的質譜見圖 4-28(a)，主要出現的位置在於 58、57、29、28，與資料庫比對，與丙醛的圖譜(4-28(b))相吻合；丙醛的結構由一個乙基(CH₃CH₂)與一個醛基(CHO)所構成，分子量為 58；若醛基的氫斷鍵，則質量變為 57，若從醛基與乙基中斷鍵，則醛基與乙基的質量皆為 29，若醛基的氫再斷鍵，則形成碳基(C=O)，質量為 28；因此可以推斷正丙醇光催化氧化產生的主要中間產物為丙醛。另外第二種中間產物，因濃度過低，以質譜無法判斷，不過層析時間與乙醛相同，因此懷疑是乙醛。在催化光氧化正丙醇的批次實驗中，隨

著正丙醇的分解，兩種中間產物的量也逐漸增加，顯然中間產物有累積的現象，這表示正丙醇完全氧化的過程中，丙醛與乙醛的氧化是速率決定步驟。圖 4-29 為正丙醇光催化氧化批次實驗的過程中，正丙醇、丙醛和二氧化碳的濃度變化，隨著正丙醇的氧化丙醛的濃度也逐漸增加，在照光 60 秒時，達到最大值，然後逐漸降低，正丙醇在照光 100 秒後完全消失，而二氧化碳濃度則持續增加。

丙醛催化光氧化過程，氣相中出現一種中間產物，其質譜見圖 4-30(a)，主要出現的位置在 44、29、28，與資料庫比對，則與乙醛相吻合(4-30(b))。乙醛由一個甲基與一個醛基所構成，分子量為 44；若從甲基與醛基間斷鍵，則醛基的質量為 29，若醛基再斷氫，則質量變為 28；因此推斷丙醛的中間產物為乙醛。因為催化光氧化正丙醇的中間產物為丙醛，而催化光氧化丙醛的中間產物為乙醛，因此斷定催化光氧化正丙醇的第二種中間產物為乙醛。

Peal 和 Ollis 研究光催化氧化正丁醇，發現主要的中間產物為丁醛[37]。Nimlos 等人分析乙醇、乙醛等有機物光催化分解有多種產物出現。乙醇分解產生的重要中間產物有乙醛、甲醛、乙酸、甲酸、二氧化碳，因此推測乙醇礦化的過程為乙醇→乙醛→乙酸→甲醛→甲酸+二氧化碳→二氧化碳。

Muggli 等人提出光催化氧化乙醇的反應路徑，首先乙醇先氧化形成乙醛，乙醛的氧化有兩個反應路徑，一個是乙醛→乙酸→CO₂+甲醛→甲酸→CO₂，另一個是乙醛→甲酸+甲醛→甲酸→CO₂ [43]。

Sauer 和 Ollis 將二氧化鈦附著在無孔性的石英玻璃板與多孔性陶製蜂巢器。前者只有照光的活性表面，後者含有照光與不照光的活性表面。乙醇光氧化的中間產物有乙醛和甲醛，不同的表面其反應路徑不一樣[41]。

綜合本研究結果與多位學者的研究，推測催化光氧化正丙醇的反應路徑如圖 4-31。首先，正丙醇氧化形成丙醛，丙醛氧化形成丙酸，丙酸氧化形成乙醛與二氧化碳，接下來乙醛的氧化路徑有二，第一條路徑為乙醛氧化形

成甲酸與甲醛，甲醛再氧化形成甲酸，甲酸再氧化形成二氧化碳；第二條路徑為乙醛氧化形成甲醛與二氧化碳，甲醛再繼續氧化形成甲酸，甲酸氧化形成二氧化碳。

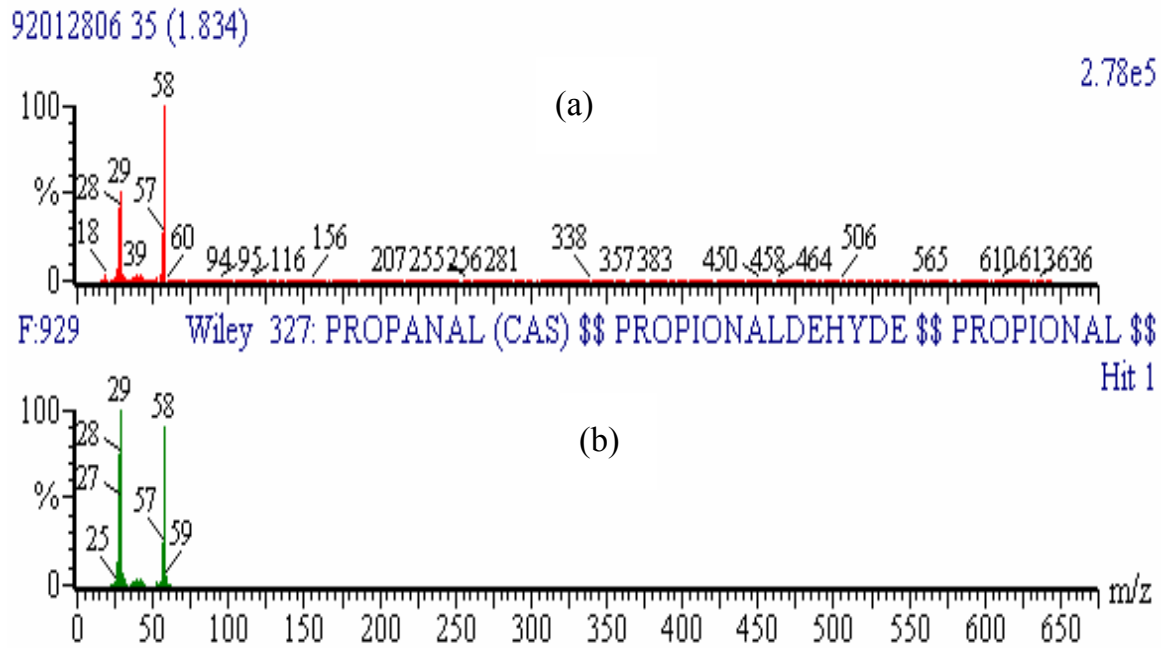


圖 4-28 (a)正丙醇中間產物的質譜圖(b)丙醛的質譜圖

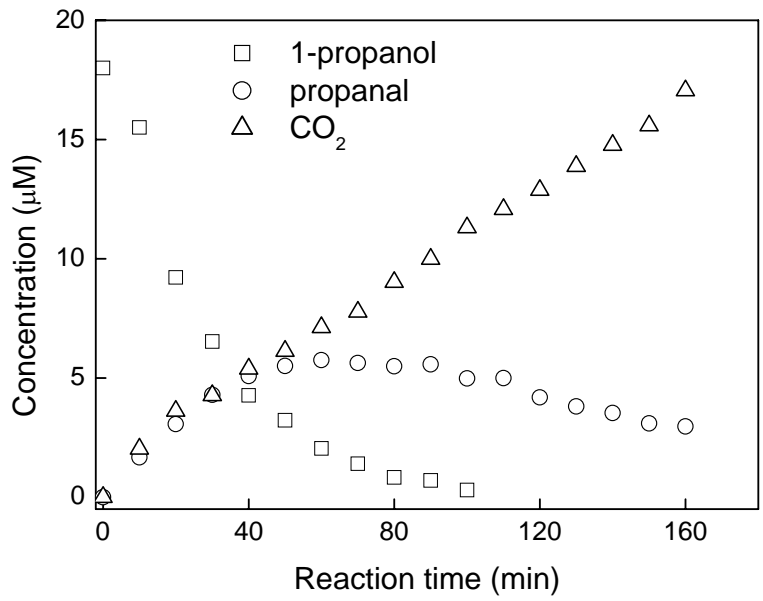


圖 4-29 正丙醇與丙醛、二氧化碳的消長圖

(experimental condition: Temperature = 100°C; Water vapor = 21.6 μ M;
Oxygen = 20 % ; 1-propanol conc. = 18.3 μ M)

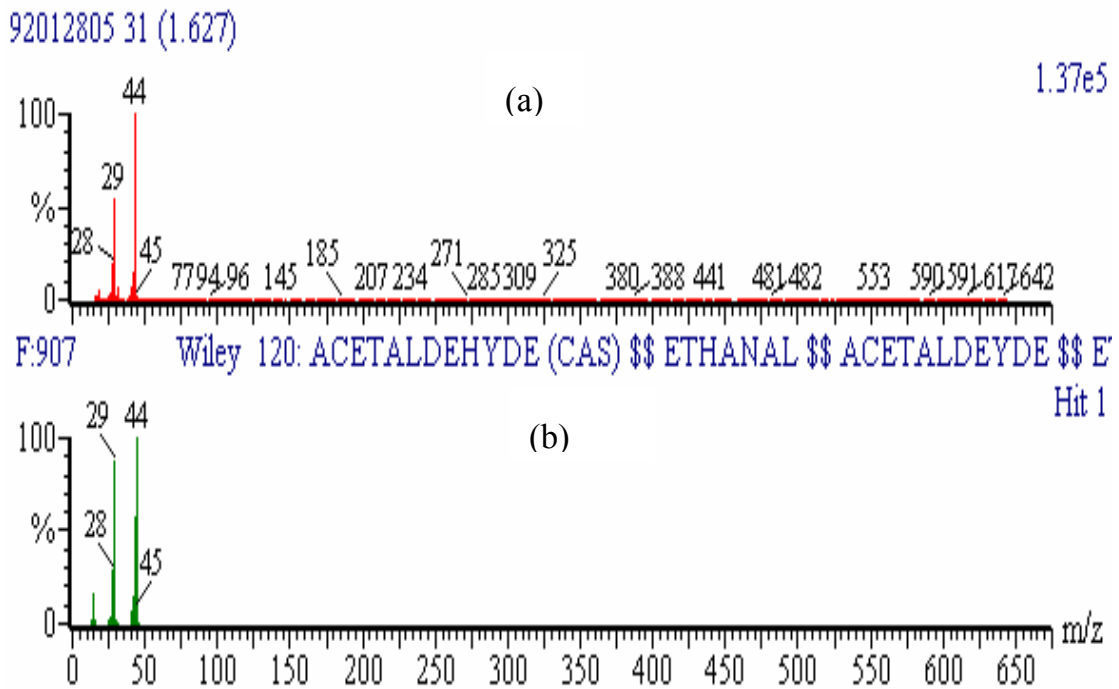


圖 4-30 (a)丙醛中間產物的質譜圖(b)乙醛的質譜圖

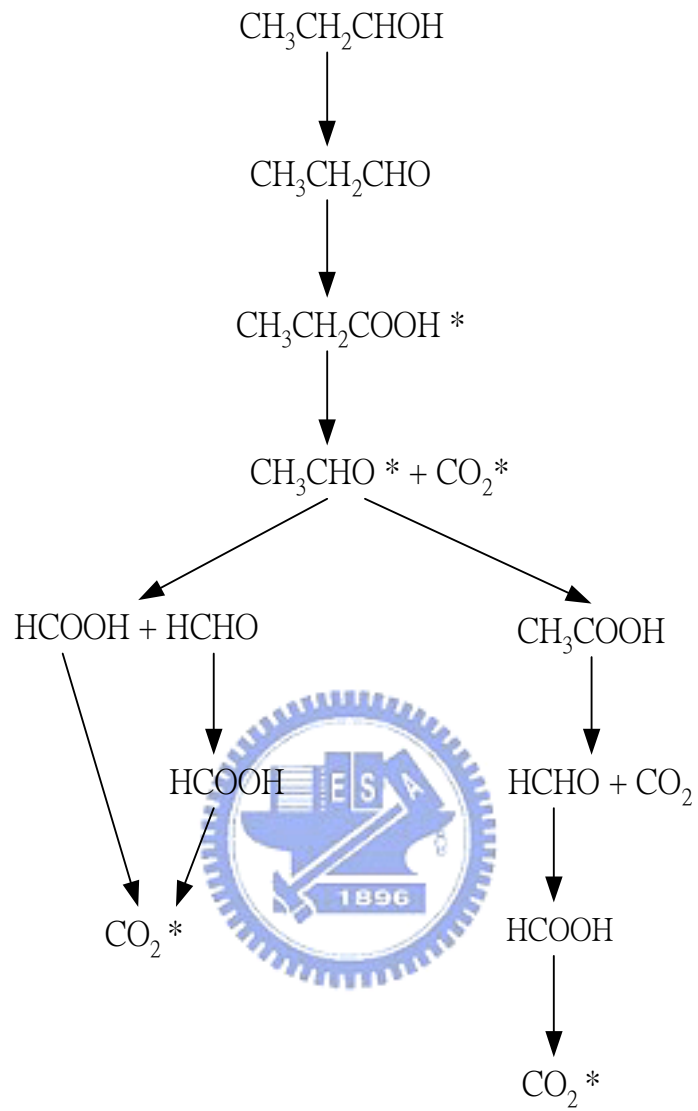


圖 4-31 正丙醇催化光氧化路徑

(*為氣相中偵測到的物種)

4.3.3 二甲基甲醯胺

催化光氧化 DMF 過程，出流氣體以 GC 分析，出現兩支新的波峰，表示有兩種中間產物，但因濃度太低，以 GC/MS 無法辨識是何種中間產物。因此我們改以 FTIR 分析催化光氧化 DMF 後觸媒表面，試圖找出吸附於觸媒表面的中間產物。圖 4-32 為利用 FTIR 分析觸媒處理 DMF 前與處理後之表面差異。觸媒處理 DMF 前，在 1638cm^{-1} 處有一吸收峰，應該是觸媒表面的 O—H 鍵的剪力振動，而 3440cm^{-1} 處的吸收峰應是 O—H 鍵的伸縮振動所造成的。處理 DMF 後的觸媒表面在 1400 與 1800cm^{-1} 之間多好幾個吸收峰，表示有一些 DMF 的氧化物種吸附於觸媒表面。其中最明顯的是位於 1725cm^{-1} 的吸收峰，由於醛類(—CHO)的 C=O 鍵伸縮振動所造成。而在 1400cm^{-1} 的位置應是醛類(—CHO)的 C—H 鍵彎曲振動。醛類(—CHO)的 C—H 鍵彎曲振動造成 2794cm^{-1} 處有一個吸收峰。一級胺(primary amines)的 C—N 鍵伸縮振動及 NH_2 剪力振動分別表現於 1200cm^{-1} 與 1600cm^{-1} 的位置。上述的物種是 DMF 部份氧化的中間產物，這些物種推測是甲醛，甲酸、甲胺。除此之外，在 1661cm^{-1} 的吸收峰為醯胺類(amides)的 C=O 鍵伸縮振動所造成，應是未分解的 DMF。上述的物種是 DMF 部份氧化的中間產物，這些物種推測是甲醛、甲胺(methylamine)。除此之外，在 1661cm^{-1} 的吸收峰為醯胺類(amides)的 C=O 鍵伸縮振動所造成，應是未分解的 DMF。在 1385cm^{-1} 的吸收峰為硝酸鹽(nitrate)的 N—O 鍵伸縮振動所造成。另外，在 1485cm^{-1} 是無機碳酸鹽(CO_3^{2-})的 C—O 鍵伸縮振動的吸收峰。

Klare 等人發現液相催化光氧化有機胺(alkylamines)有一些含氮的無機物產生包括氨/銨離子、亞硝酸根和硝酸根[101]。Alberici 等人在處理含氮有機物後，清洗二氧化鈦表面的水溶液測得銨離子與硝酸根的存在[102]。在本研究中將照光 1 小時與 2 小時的觸媒刮下，以蒸餾水清洗，再過濾，濾液以

離子層析儀分析，結果如圖 4-33 所示。觸媒表面的銨離子與硝酸根的量，隨著照光時間的增加而增加。不過，濾液未測到亞硝酸離子的存在，可能是亞硝酸根快速氧化成硝酸根。光催化氧化含氮有機物的過程，首先形成銨離子，再氧化成亞硝酸根，最終產物為硝酸根離子，反應見 4-4、4-5 式[102]。



Klare 等人提出催化光氧化二級胺的反應路徑，首先二級胺與氫氧游離基作用，形成醛類與一級胺，醛類繼續氧化，最後形成二氧化碳，一級胺與氫氧游離基作用，形成醛類與氨(或銨離子)，醛類繼續氧化形成二氧化碳，氨(或銨離子)繼續氧化形成亞硝酸根，再氧化形成硝酸根[102]。

綜合本研究結果與上述學者的研究，推測催化光氧化 DMF 的反應路徑如圖 4-34。首先 DMF 氧化形成甲醛與二甲基胺，甲醛繼續氧化形成甲酸，再氧化產生二氧化碳，二甲基胺氧化形成甲基胺與甲醛，甲基胺再氧化產生甲醛與氨，氨繼續氧化，產生亞硝酸根離子，再氧化形成硝酸根離子。

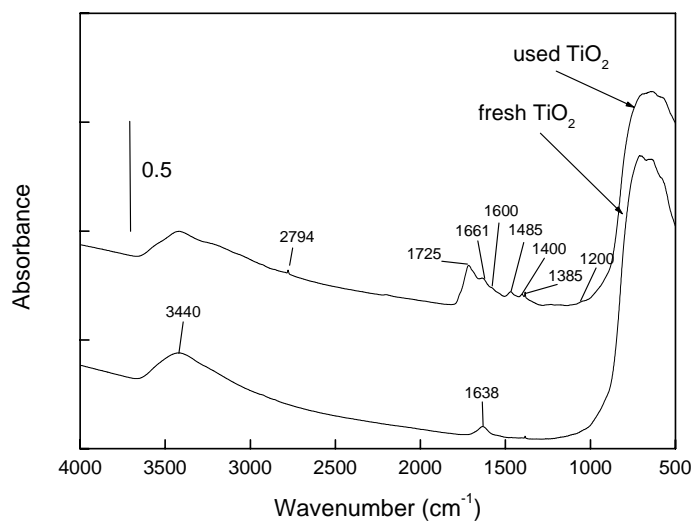


圖 4-32 催化光氧化 DMF 150 分鐘後，觸媒之 FTIR 分析

(Experimental condition: inlet DMF conc. = 26.0 μM ; oxygen content = 20%;
water vapor = 3.25 μM ; reaction temp. = 100°C).

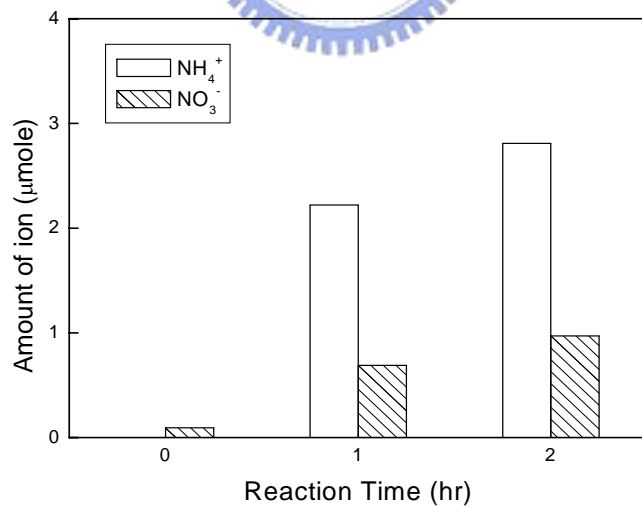


圖 4-33 催化光氧化 DMF 過程觸媒表面 NH₄⁺與 NO₃⁻含量之變化

(Experimental condition: inlet DMF conc. = 26.0 μM ; oxygen content = 20%;
water vapor = 3.25 μM ; reaction temp. = 100°C).

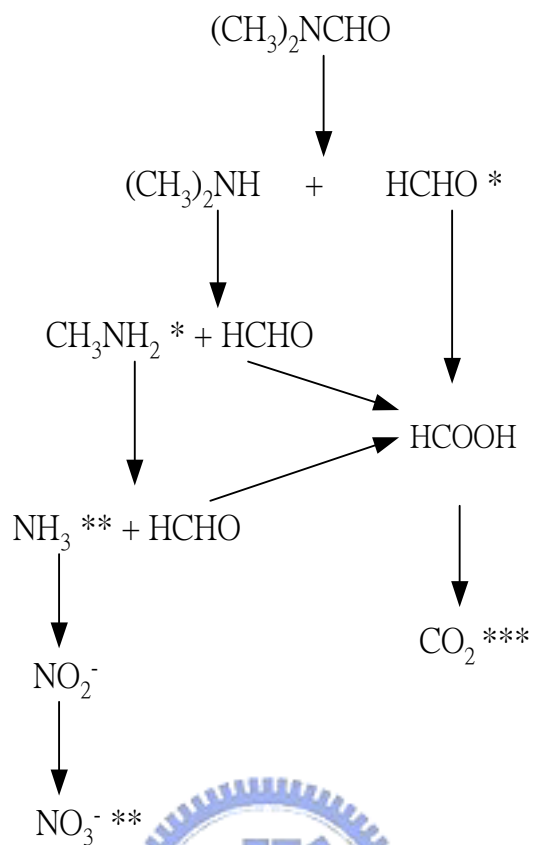


圖 4-34 DMF 催化光氧化路徑

(*為 FTIR 分析，**為 IC 分析，***為 GC 分析)

4.4 反應動力

為了了解反應物濃度與反應速率之間的關係，我們選擇 Langmuir-Hinshelwood 方程式模擬各個含氧有機物的初始濃度與反應速率變化，並求得各含氧有機物的反應速率常數與吸附常數；再藉求得的反應速率常數與吸附常數，模擬批次實驗中，反應物、中間產物與最終產物對反應時間之變化。

4.4.1 Langmuir-Hinshelwood 方程式

從 4.2.1 節我們可以了解初始濃度與初始反應速率的關係(表 4-1~4-4)，也就是初始濃度越高，初始反應速率越快，不過在較高濃度初始反應速率趨於平緩。而造成此現象的原因：吸附於二氧化鈦表面的反應物量隨著反應物濃度升高而增加，吸附量越多反應速率越快；可是二氧化鈦表面的活性基數目有限，當吸附飽和時，增加反應物濃度也不能增加反應物的吸附量，所以反應速率趨於定值。Langmuir 吸附等溫線具有簡易性，因此被廣泛應用，其假設為一個特定的位置只能接受一個吸附分子(即單層覆蓋)。這與我們從 4.2.1 節得到的結論相符，因此我們以 Langmuir 吸附等溫線推導出來的動力學模式 Langmuir-Hinshelwood 方程式(2-23 式)模擬反應速率與反應物濃度的關係(表 4-1~4-4)

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (2-23)$$

k_r 為反應速率常數($\mu\text{ M/sec}$)， K 為吸附常數($1/\mu\text{ M}$)， C 為反應物濃度($\mu\text{ M}$)。將 2-23 式取倒數，可得到 r 與 C 之關係式(4-6 式)

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K} \times \frac{1}{C} \quad (4-6)$$

以 $1/r$ 與 $1/C$ 作圖可得一直線(圖 4-35~4-39), 利用直線的斜率與截距可以求得 k_r , K (關係見式 4-7, 4-8), 正丙醇、異丙醇、丙醛、丙酮的 k_r 與 K 列於表 4-7, 圖 4-40~4-43 為模擬的結果。

$$\frac{1}{k_r} = \text{截距} \quad (4-7)$$

$$\frac{1}{k_r K} = \text{斜率} \quad (4-8)$$

從表 4-5 可以發現四種含氧有機物的反應速率常數大小順序為正丙醇 > 異丙醇 > 丙醛 > 丙酮, 吸附常數大小順序為丙酮 > 異丙醇 > 正丙醇 ≥ 丙醛, 兩者相乘的順序為正丙醇 > 異丙醇 > 丙酮 > 丙醛, 當反應物濃度低, 分母的 $1 \gg KC$, 因此 $r = k_r KC$, 所以反應速率與反應物濃度成正比, 而且與 $k_r K$ 成正比, 因此氧化速率快慢順序為正丙醇 > 異丙醇 > 丙酮 > 丙醛; 當反應物濃度高, 分母 $1 \ll KC$, 則 $r = k_r$, 所以反應速率等於反應速率常數, 成一定值, 而與反應物濃度無關, 四種含氧有機物氧化速率快慢順序為正丙醇 > 異丙醇 > 丙醛 > 丙酮。

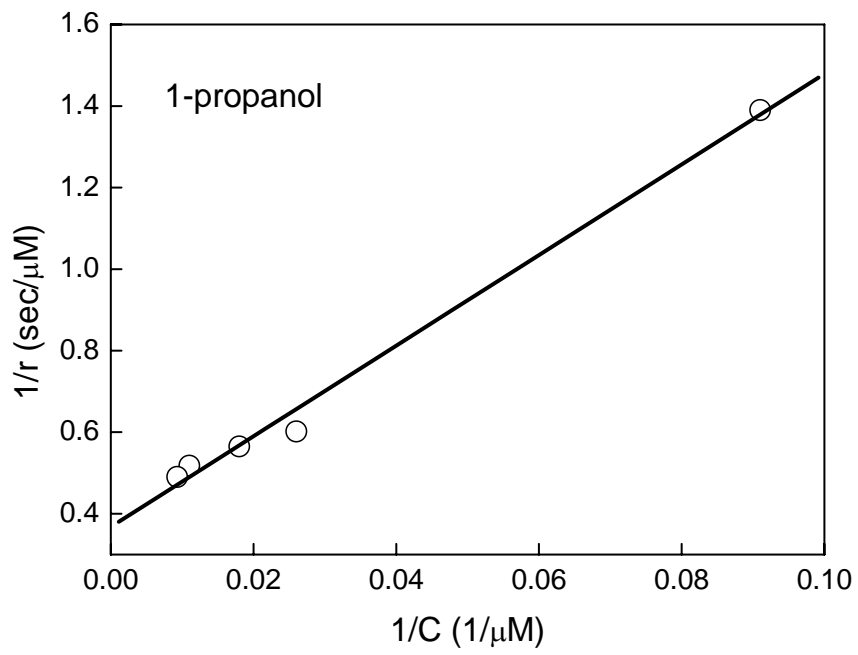


圖 4-35 正丙醇 $1/C$ 與 $1/r$ 的線性回歸

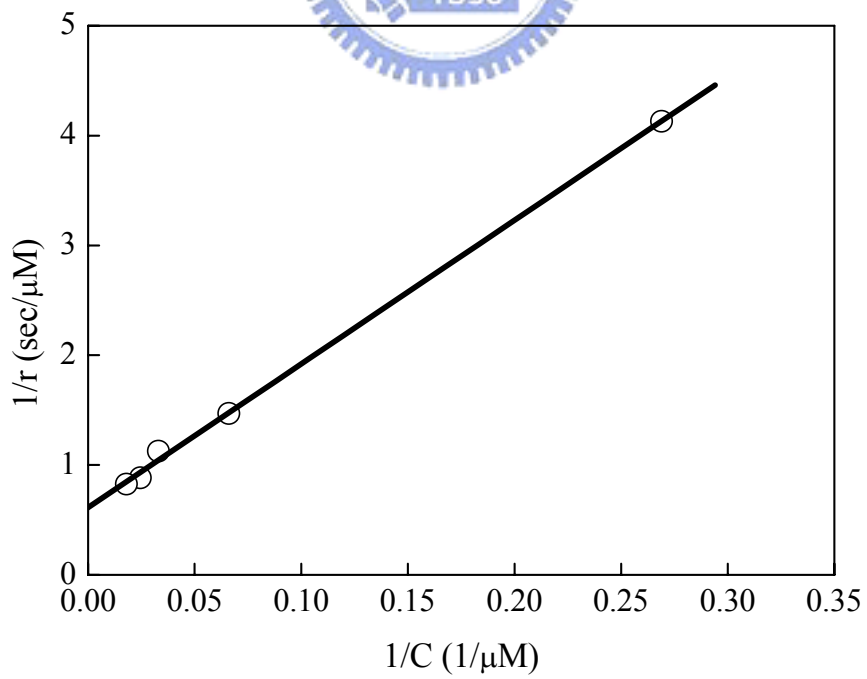


圖 4-36 異丙醇 $1/C$ 與 $1/r$ 的線性回歸

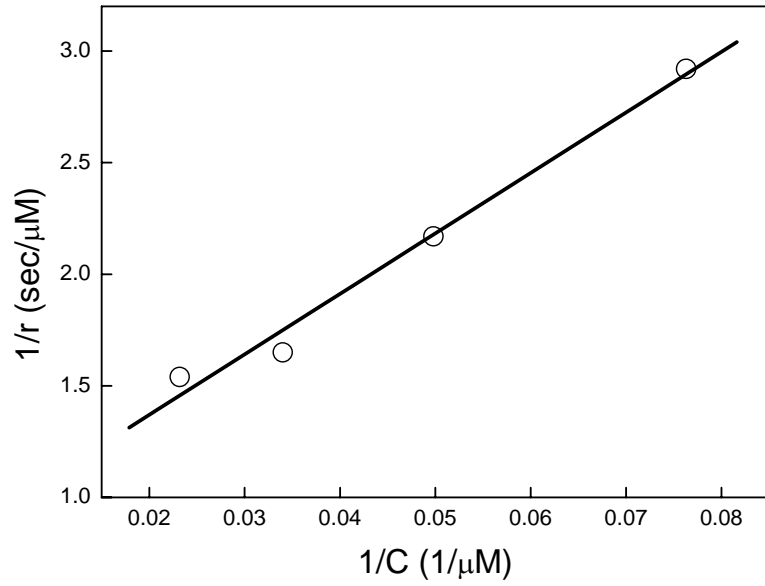


圖 4-37 丙醛 1/C 與 1/r 的線性回歸

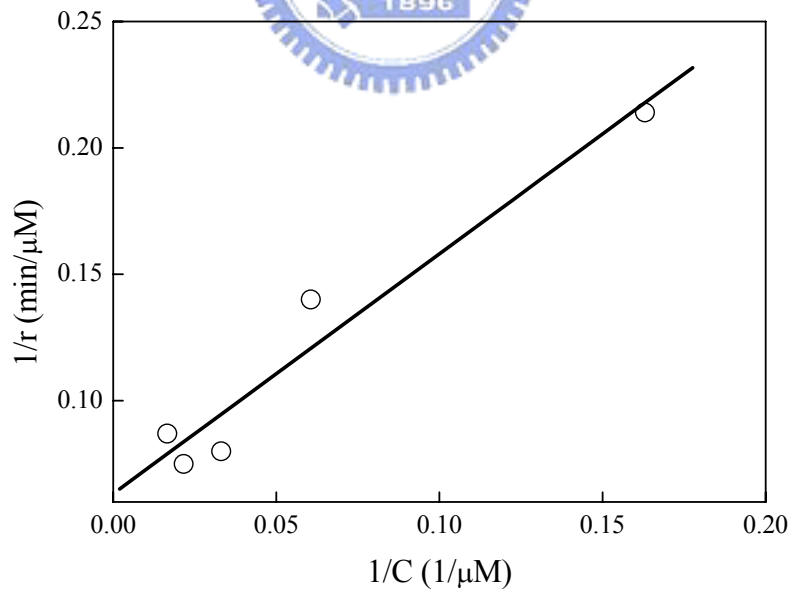


圖 4-38 丙酮 1/C 和 1/r 關係圖(總反應時間 6 分鐘)

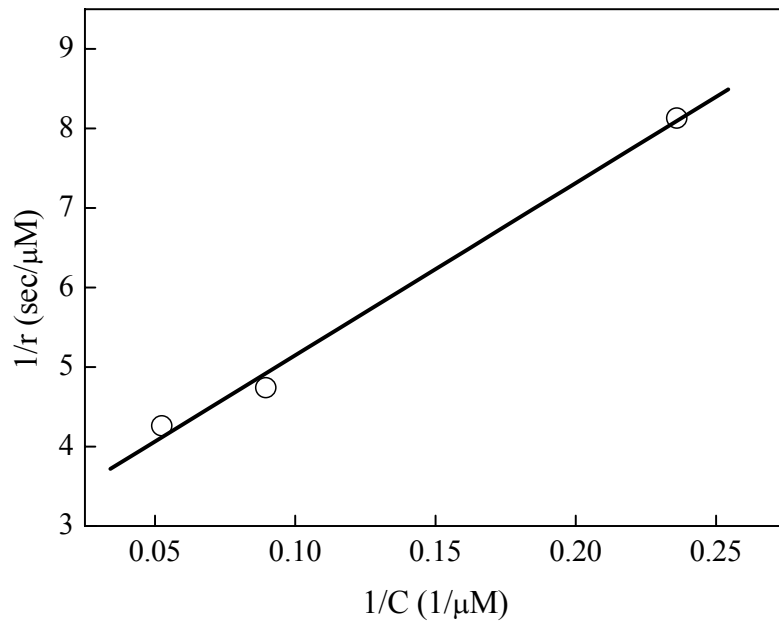


圖 4-39 丙酮 1/C 與 1/r 的線性回歸(總反應時間 60 秒)

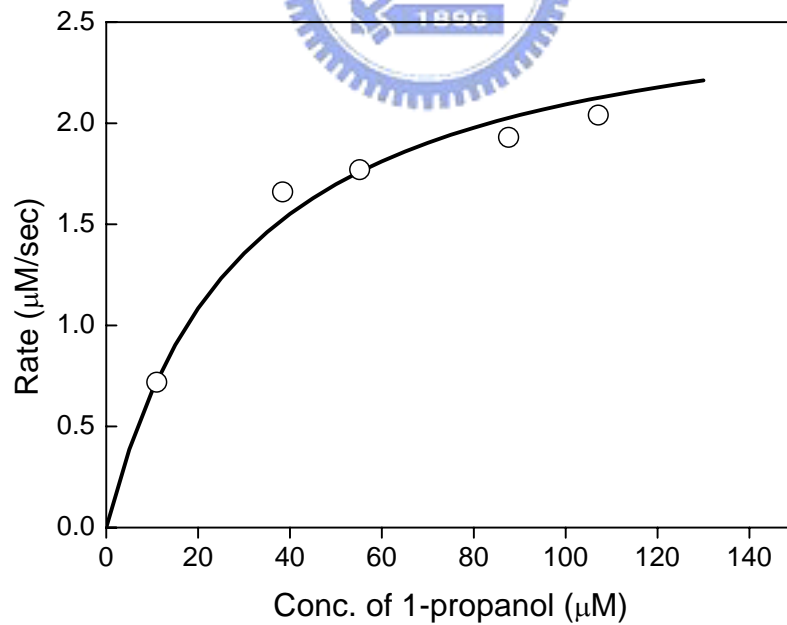


圖 4-40 L-H 方程式模擬正丙醇氧化速率與初始濃度之結果

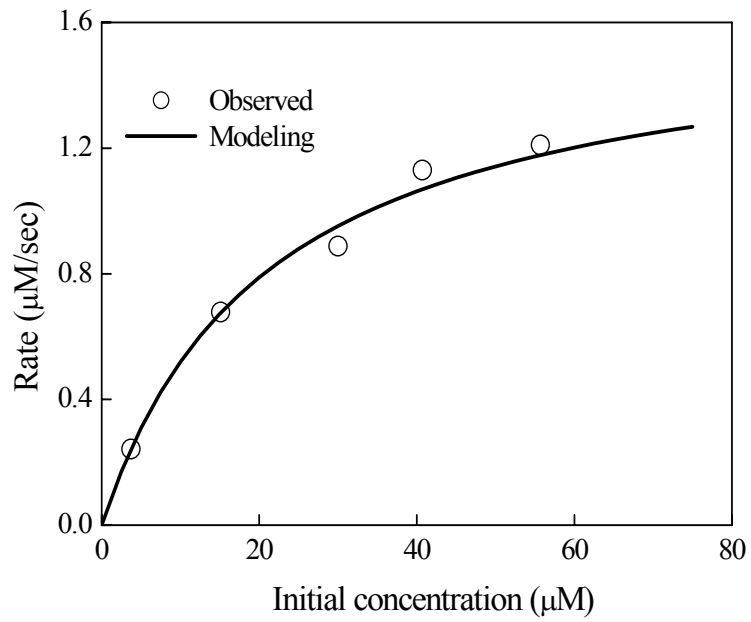


圖 4-41 L-H 方程式模擬異丙醇氧化速率與初始濃度之結果

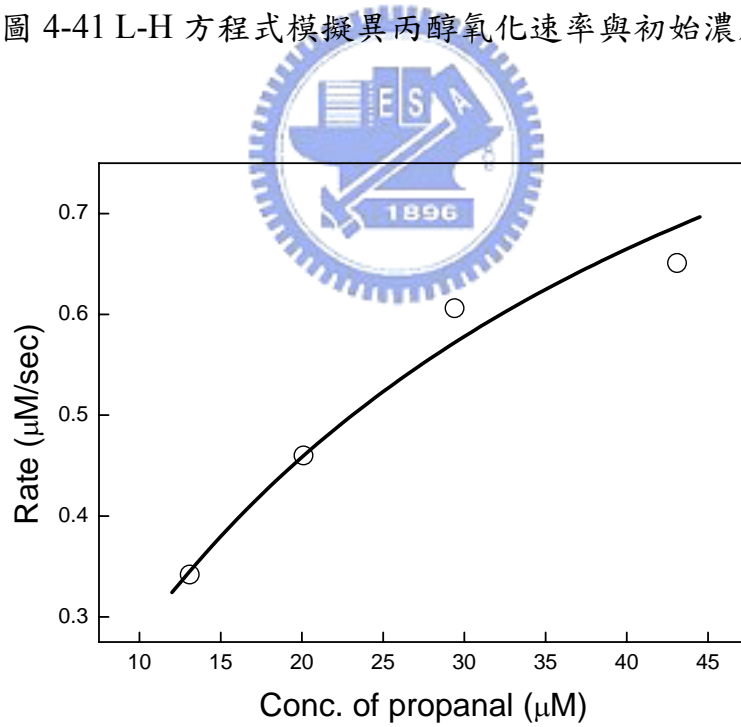


圖 4-42 L-H 方程式模擬丙醛氧化速率與初始濃度之結果

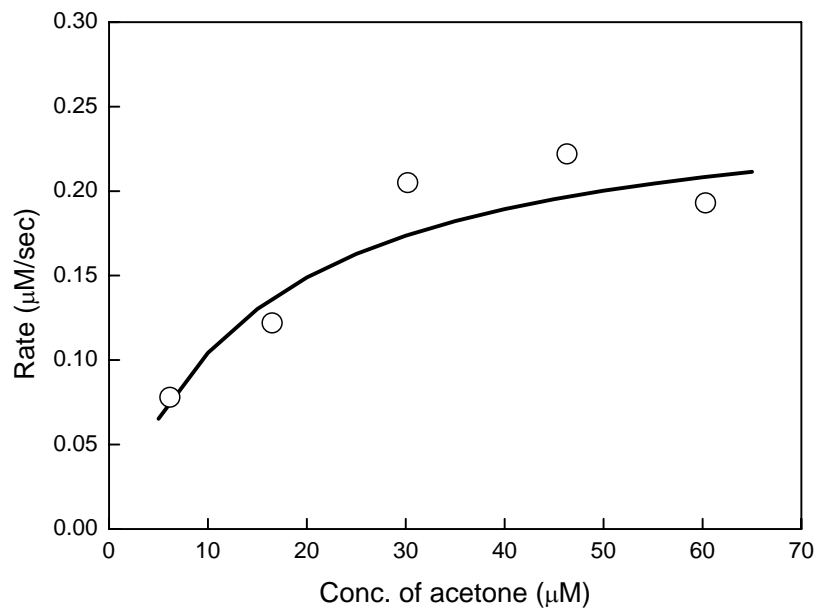


圖 4-43 L-H 方程式模擬丙酮氧化速率與初始濃度之結果

表 4-7 四種反應物的 k_r , K

反應物	常數	k_r ($\mu\text{M}/\text{sec}$)	K ($1/\mu\text{M}$)
正丙醇		2.72	0.033
異丙醇		1.63	0.047
丙醛		1.21	0.031
丙酮 ¹		0.26	0.067
丙酮 ²		0.336	0.137

[註]：1 總反應時間為 6 分鐘，2 總反應時間為 60 秒

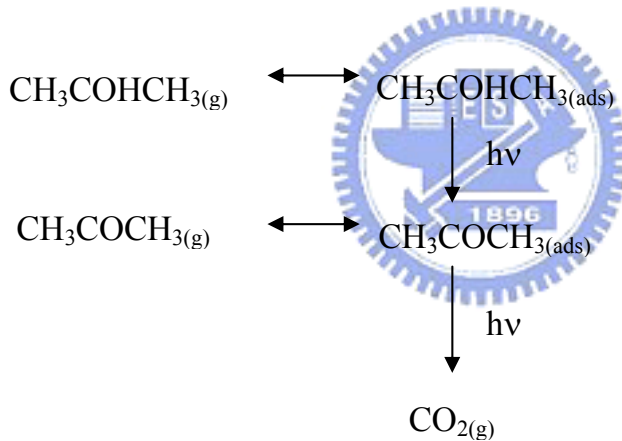
4.4.2 異丙醇與中間產物競爭氧化

在 4.3.1 節曾提到異丙醇催化光氧化過程產生的氣相中間產物為丙酮。因為催化劑表面活性基的數目有限，未氧化的異丙醇與產生的丙酮競爭吸附活性基，故異丙醇氧化速率表示為

$$r_p = \frac{k_p K_p C_p}{1 + K_p C_p + K_a C_a} \quad (4-9)$$

K_p 、 K_a 為異丙醇、丙酮的平衡吸附常數(μM^{-1})， k_p 為異丙醇的反應速率常數， C_p 、 C_a 為異丙醇、丙酮的濃度(μM)。

在 4.3.1 節也提到異丙醇催化光氧化的反應路徑，因為我們僅能分析氣相的物種(包括異丙醇、丙酮、二氧化碳)，因此我們將氧化路徑簡化如下：



對於固定體積的反應，異丙醇的反應速率可以 4-10 式表示

$$r_p = -\frac{1}{V} \frac{dN_p}{dt} = -\frac{dC_p}{dt} \quad (4-10)$$

將 4-9 式代入 4-10 式可得

$$\frac{dC_p}{dt} = -\frac{k_p K_p C_p}{1 + K_p C_p + K_a C_a} \quad (4-11)$$

對丙酮而言，反應速率為異丙醇氧化速率減丙酮氧化速率，可以 4-12 式表示

$$r_a = \frac{dC_a}{dt} = \frac{k_p K_p C_p - k_a K_a C_a}{1 + K_p C_p + K_a C_a} \quad (4-12)$$

假如丙酮完全氧化，1 mole 的丙酮將產生 3 mole 的二氧化碳，因此二氧化碳的產生速率可用下列式子表示：

$$r_{CO_2} = \frac{dC_{CO_2}}{dt} = \frac{3k_a K_a C_a}{1 + K_p C_p + K_a C_a} \quad (4-13)$$

k_a 為丙酮的反應速率常數($\mu\text{M}/\text{sec}$)。其中用表 4-5 所求得 k_a 、 K_a 、 k_p 、 K_p 代入上式，可由 Mathematica 軟體計算不同反應時間各物種的濃度變化。圖 4-44 為批次實驗中，異丙醇、丙酮、二氧化碳的濃度變化，異丙醇濃度隨反應時間而降低，丙酮濃度則先升後降，在反應 50 秒時有最大的濃度，二氧化碳濃度則反應開始時增加速率較慢，30 秒後，增加速率變快，110 秒後，增加速率又變慢。圖 4-44 實線部份模式計算的結果。實際濃度與模擬濃度相比較，發現模擬的丙酮濃度偏高而模擬的二氧化碳濃度偏低。主要原因由 4.3.1 節的圖 4-27 可以了解，因為氣相異丙醇吸附於觸媒表面，一部份轉化成吸附態的丙酮，此部份的丙酮會脫附至氣相中，一部份形成 2-propoxide 會進一步氧化形成二氧化碳。表示催化光氧化異丙醇僅有一部份會產生丙酮，另一部份則會吸附於觸媒表面，在氧化成丙酮。因此我們假設異丙醇直接氧化成二氧化碳(沒有形成中間產物丙酮)的比例為 α ，修正 4-12，4-13 式，可得下列 2 式：

$$\frac{dC_a}{dt} = \frac{(1-\alpha)k_p K_p C_p - k_a K_a C_a}{1 + K_p C_p + K_a C_a} \quad (4-14)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = \frac{3(\alpha k_p K_p C_p + k_a K_a C_a)}{1 + K_p C_p + K_a C_a} \quad (4-15)$$

經由試誤方法計算得到 $\alpha = 0.25$ 。圖 4-45 為各物種實際濃度與修正模式模擬之結果，發現相當符合異丙醇、丙酮濃度之變化趨勢，由此可知，光催化異丙醇過程中，直接氧化形成二氧化碳的比例為 0.25，其餘部份會

先形成丙酮，再氧化形成二氧化碳。不過，在 75 秒以前模擬的二氧化碳的濃度比實際濃度高，由 4.3.1 節的圖 4-27 可以了解丙酮完全氧化之前，先形成一些表面吸附物種，例如異亞基丙酮(mesityl oxide)或甲酸(formate)等，不會直接氧化成二氧化碳，因此造成模擬的二氧化碳濃度明顯比實際濃度高。



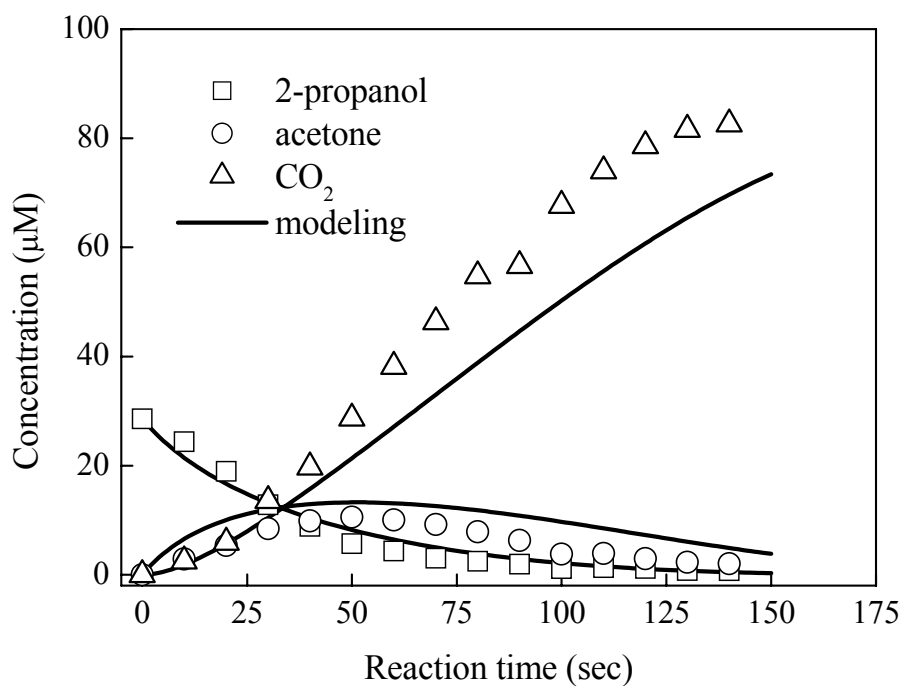


圖 4-44 競爭分解模式模擬光催化氧化分解過程中異丙醇、丙酮與二氧化碳的濃度變化圖

(experimental condition: Temperature = 100°C; Water vapor = 10.3 μ M;
Oxygen = 20 % ; 2-propanol conc. = 30.3 μ M)

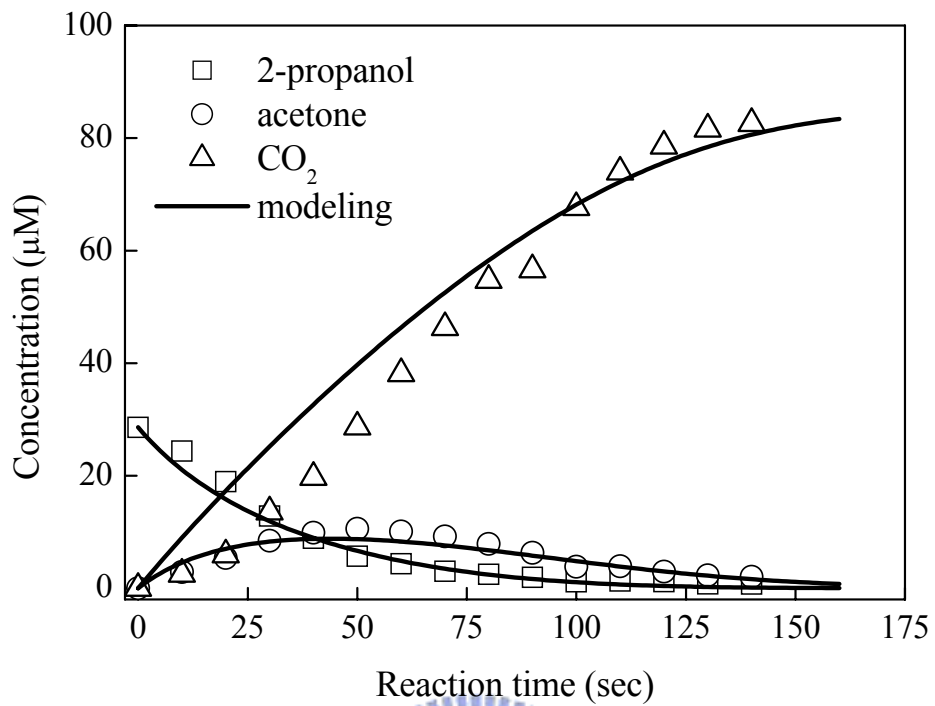


圖 4-45 修正競爭分解模式模擬光催化氧化分解過程中異丙醇、丙酮與二氧化碳的濃度變化圖

(experimental condition: Temperature = 100°C; Water vapor = 10.3 μ M;

Oxygen = 20 % ; 2-propanol conc. = 30.3 μ M)

4.4.3 中間產物競爭模式

在 4.2.1 節我們認為催化光氧化含氧有機物，含氧有機物濃度變化呈一階反應，因此可以得到 4-2 式。

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_{app} \times t \quad (4-2)$$

因為丙酮的 k_{app} 已求得列於表 4-4，因此當 $C/C_0 = 0.5$ 時，即可求出不同初始濃度的實測半生期，表 4-5 列出丙酮初始濃度與實測的半生期($t_{1/2}$)。在 4.3.1 節中提到催化光氧化丙酮過程，沒有發現氣相中間產物，因此可以應用 Langmuir-Hinshelwood 方程式模擬(2-23 式)，求得 $k_r = 0.26 \mu\text{M}/\text{sec}$ 與 $K = 0.067 \text{ l}/\mu\text{M}$ (列於表 4-5)。

而 2-23 式經過積分整理後可得

$$t = \frac{1}{k_r K} \ln \frac{C}{C_0} + \frac{1}{k_r} (C_0 - C) \quad (4-16)$$

C_0 為丙酮的初始濃度

當 $C = 0.5C_0$ ，可得半生期 $t_{1/2}^*$ ：

$$t_{1/2}^* = \frac{\ln 2}{k_r K} + \frac{0.5C_0}{k_r} \quad (4-17)$$

將 k 與 K 代入 4-17 式，可以得到不同濃度之 $t_{1/2}^*$ 列於表 4-8。圖 4-46 為初始濃度與 $t_{1/2}$ ， $t_{1/2}^*$ 之關係圖，可以看出初始濃度越高， $t_{1/2}$ 與 $t_{1/2}^*$ 的差異越大，造成這個差異的原因是中間產物與丙酮競爭反應，造成半生期變長。這也可從 CO_2 的測定(見表 4-8 與圖 4-47)得到驗證，丙酮的初始濃度越低，則礦化程度越高，當丙酮為 $6.15 \mu\text{M}$ ，1 mole 丙酮幾乎完全礦化為二氧化碳與水，產生 2.79 mole 的二氧化碳；但是當初始濃度增加，丙酮礦

化比例降低，中間產物的量增加，所造成的競爭效應大。初始濃度為 60.3 μM ，則 1 mole 丙酮產生 1.5 mole 的二氧化碳，已分解的丙酮有一半以上以中間產物的形態存在，尚未完全礦化。初始濃度低時，丙酮，所以中間產物競爭的效應較低；因此，考慮中間產物的競爭作用，則反應式 2-23 可更改如下：

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + \sum_{i=1, n}^{i=1, n} K_i C_i(t) + \sum_{j=1, m}^{i=1, m} K_j C_j(t) + K_s C_s} \quad (4-18)$$

由實際之研究可得到反應式如下

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC + \sum_{i=1}^n K_i I_i} \quad (4-19)$$

其中 K_i ：中間產物 i 的吸附平衡常數

I_i ：中間產物 i 的濃度

積分此方程式可得到

$$t = \frac{1 + \sum_{i=1}^n K_i I_i}{k_r K} \left[\ln \frac{C_0}{C} + \frac{K(C_0 - C)}{1 + \sum_{i=1}^n K_i I_i} \right] \quad (4-20)$$

當 $C=0.5C_0$ ，可得半生期 $t_{1/2}'$ ：

$$t_{1/2}' = \frac{0.5C_0}{k_r} + \frac{\ln 2}{k_r K} + \frac{\ln 2 \sum_{i=1}^n K_i I_i}{k_i K} \quad (4-21)$$

$t_{1/2}'$ 是丙酮氧化的半生期。

理論上， $t_{1/2}'$ 是模擬中間產物競爭效應的半生期，所以其值近似於觀察

到的 $t_{1/2}$ 。比較 4-9 式與 4-13 式， $t_{1/2}'$ 與 $t_{1/2}^*$ 不同之處在於多一項 $\frac{\ln 2 \sum_{i=1}^n K_i I_i}{k_i K}$ 。

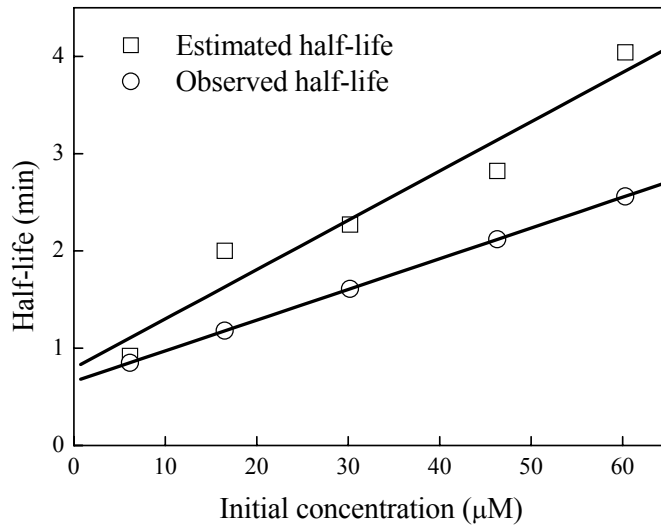


圖 4-46 丙酮初始濃度與實測半生期、估計半生期之關係

(Experimental condition : Temperature =138°C ; Oxygen = 20% ; Water vapor =

18.7 μ M)

表 4-8 實測半生期與初始濃度推測半生期之比較

初始濃度(μ M)	$t_{1/2}$ (min)	$t_{1/2}^*$ (min)	CO ₂ 產生量/丙酮氧化量
6.15	0.92	0.85	2.79
16.5	2.00	1.18	2.10
30.2	2.27	1.61	2.12
46.3	2.82	2.12	1.69
60.3	4.04	2.56	1.48

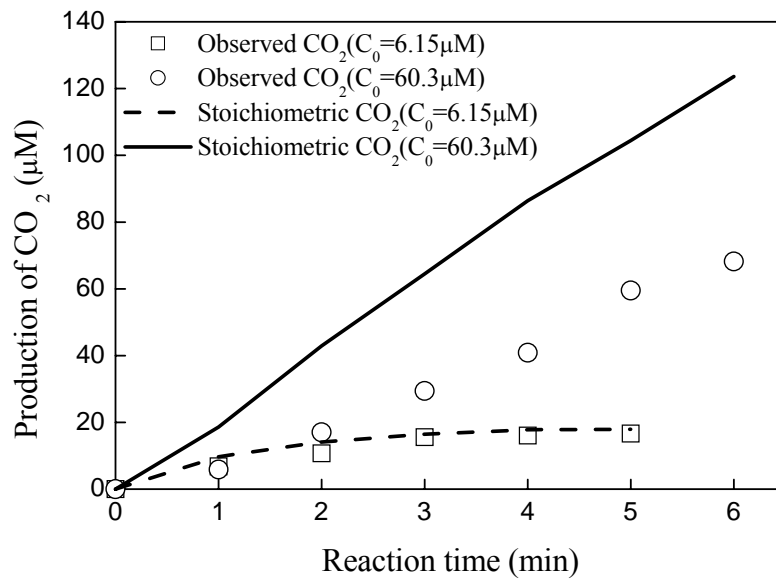
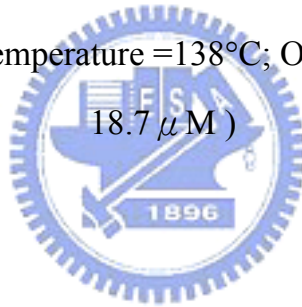


圖 4-47 光催化氧化丙酮過程二氧化碳的產量

(experimental condition: Temperature = 138°C; Oxygen = 20%; Water vapor =

18.7 μM)



4.5 觸媒毒化現象

光催化劑的生命週期對光催化處理程序的經濟性是非常重要的，因為它可以決定催化劑再生或更換的時間。研究報告指出批式反應的操作容易遮蔽一些毒化現象現象。所以接下來的毒化實驗我們採用連續流方式，便於觀察此現象。首先觀察不同種類的含氧有機物氧化過程對觸媒活性的影響，觀察結果見表 4-9，並以數學模式模擬活性衰退速率。另外也探討不同操作因子(進流濃度、溫度、溼度、氧含量、流量)對觸媒活性衰退的影響。利用 4.3.3 節分析吸附於觸媒表面物種結果，在製作觸媒薄膜的過程添加一些離子，藉此探討造成觸媒毒化的原因。針對觸媒毒化的原因，設計一系列的再生程序，分析各程序再生效果的優劣及可行性。

表 4-9 催化光氧化含氧有機物的觸媒毒化現象

含氧有機物	是否毒化觸媒
正丙醇	是
異丙醇	否
丙醛	是
丙酮	否
二甲基甲醯胺	是

4.5.1 異丙醇與丙酮

異丙醇屬於二級醇，在 4.3.1 節也提到催化氧化異丙醇主要的中間產物為丙酮。毒化實驗的進行為連續流，實驗條件流量控制在 200 ml/min(氮氣：氧氣 = 1：4)，反應器體積為 110 cm³，觸媒塗佈面積為內管的 1/3(約 70 cm²)，因此反應時間為 11 秒。異丙醇溶液以微量注射器注入管線中，再以氣流帶入反應器，定時分析反應器出流濃度，待出流濃度穩定即開紫外燈，進行反應，因為開始反應的濃度變化較大，每 2 分鐘分析一次，10 分鐘後 5 分鐘分析一次，反應 30 分鐘後 10 分鐘分析一次，一直到反應 60 分鐘。圖 4-481 為催化光氧化過程異丙醇與丙酮濃度變化，0 到 10 分鐘尚未開燈，因此異丙醇濃度維持在 170 μM 左右，第 10 分鐘開燈，異丙醇濃度逐漸降低，而中間產物丙酮的濃度逐漸增加，第 20 分鐘後兩者濃度趨於穩定，異丙醇濃度維持在 110 μM 左右，丙酮濃度約為 50 μM；第 70 分鐘關燈，異丙醇濃度升高，丙酮濃度趨近於零，第 90 分鐘再開燈，異丙醇濃度逐漸降低，100 分鐘後兩者濃度趨於穩定，異丙醇濃度維持在 110 μM 左右，丙酮濃度約為 50 μM。顯示第二次使用的觸媒維持第一次的活性，表示觸媒不因重複使用而失去活性。光催化氧化丙酮也有類似的情況產生(見圖 4-49)。顯示光催化氧化二級醇與酮類並不會造成觸媒減活性。

d'Hennezel 和 Ollis 觀察催化光氧化丙酮，觸媒顏色改變且有毒化現象 [37]。Vorontsov 等人觀察光催化氧化丙酮的過程，在 163°C 的反應速率是 80°C 的五分之一。在加熱的過程中活性會快速降低可能是催化劑毒化所造成的：在高溫下催化劑變成棕色，並且在 72°C 逐漸恢復活性 [52]。而本實驗進行的溫度在 100°C，不至於因反應溫度過高而造成觸媒毒化。

4.5.2 正丙醇與丙醛

正丙醇屬於一級醇，在 4.3.2 節也提到催化光氧化正丙醇主要的中間產物為丙醛。圖 4-50 為光催化氧化過程正丙醇與丙醛濃度變化，顯示在開燈後正丙醇濃度先降低後逐漸升高，丙醛濃度則先升高後逐漸降低，10 分鐘後兩者趨於穩定。第二次使用，正丙醇濃度隨著照光時間而緩慢增加。這現象表示正丙醇氧化過程，觸媒活性逐漸衰減。圖 4-51 為光催化氧化丙醛過程濃度變化，則可明顯看到丙醛濃度在開燈後降低再升高，第二次使用，丙醛的濃度也高於第一次，顯示丙醛氧化過程也有觸媒衰減的現象。

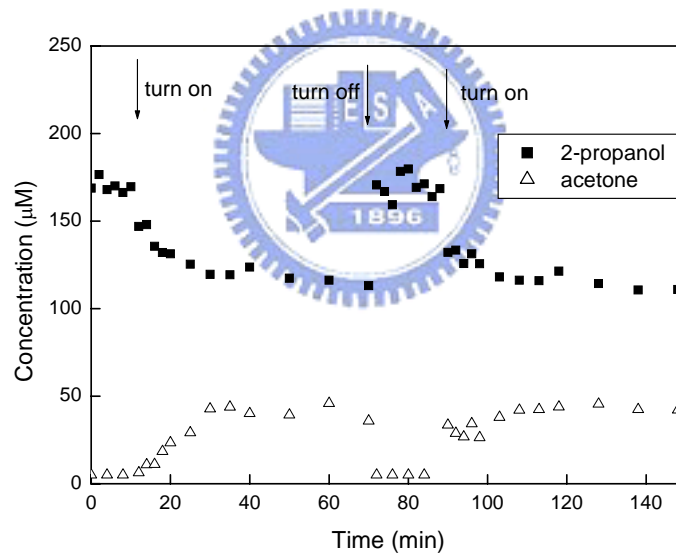


圖 4-48 光催化氧化過程異丙醇與丙酮濃度變化

(experimental condition : flow rate: 200 l/min, oxygen content: 20%, temperature: 100°C, Water vapor: 3.3 µM)

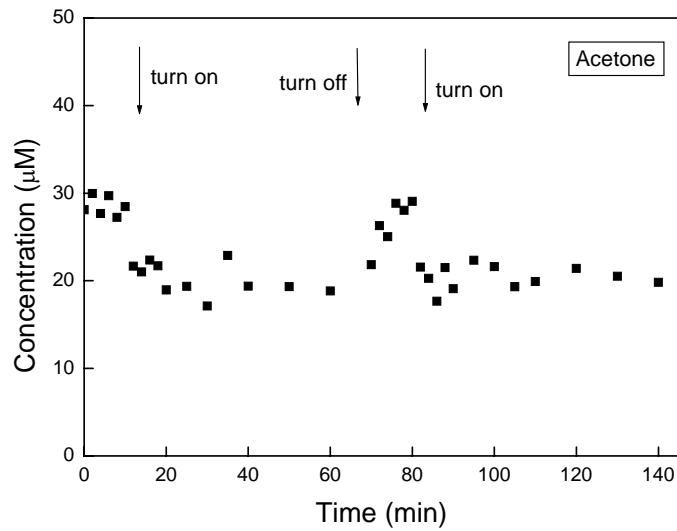


圖 4-49 光催化氧化過程丙酮濃度變化

(實驗條件：flow rate: 200 ml/min, oxygen content: 20%, temperature: 100°C,

Water vapor: 3.3 μM)

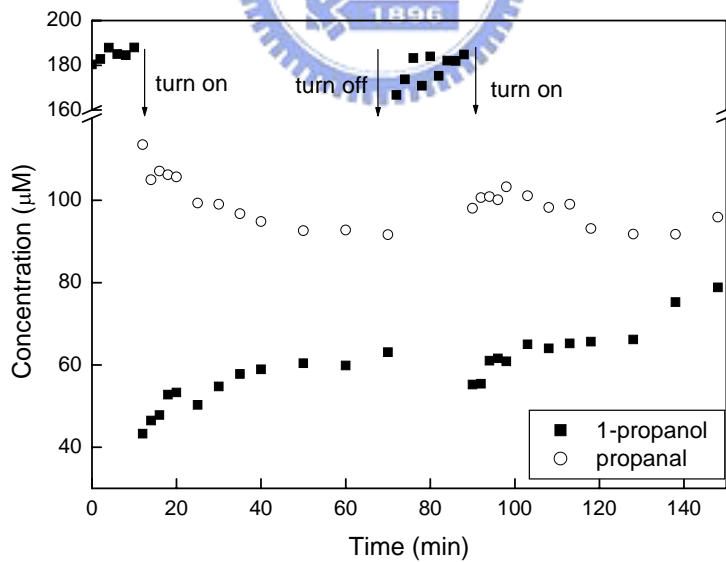


圖 4-50 光催化氧化過程正丙醇與丙醛濃度變化

(experimental condition：flow rate: 200 ml/min, oxygen content: 20%,

temperature: 100°C, Water vapor: 3.3 μM)

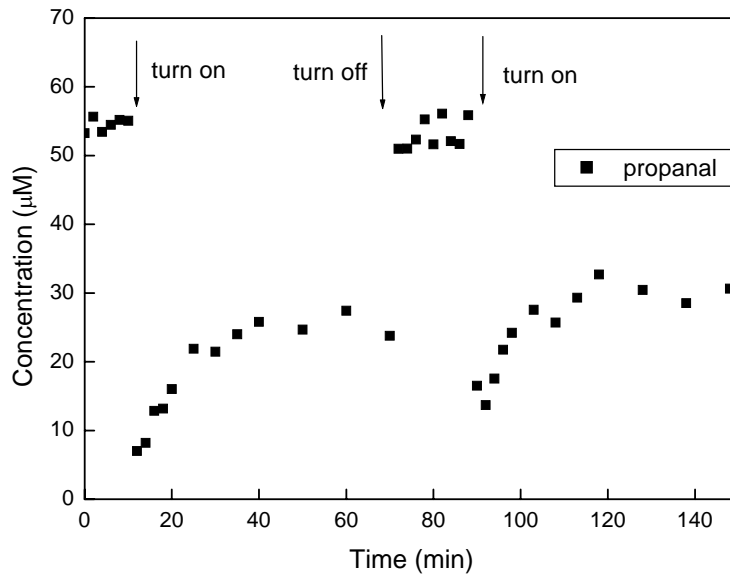
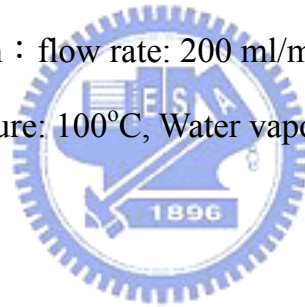


圖 4-51 光催化氧化過程丙醛濃度變化

(experimental condition : flow rate: 200 ml/min, oxygen content: 20%,
temperature: 100°C, Water vapor: 3.3 μM)



因此處理對象如果為一級醇或醛類則發生觸媒減活性。在 Peal 和 Ollis 的研究，光催化氧化正丁醇與丁醛會造成觸媒減活性，原因是氧化兩者皆會產生強吸附物種丁酸[48]。Piera 等人發表光催化氧化氣相乙醇，隨著使用次數的增加，觸媒活性逐漸降低[98]。因此推測氧化正丙醇與丙醛所造成的觸媒減活性，為氧化過程產生丙酸，丙酸累積在觸媒表面，佔據觸媒活性基，活性基逐漸減少，觸媒活性逐漸降低。不過，觸媒表面的丙酸仍然會逐漸分解，因此照光一段時間後，丙酸的形成與氧化達到平衡，觸媒的活性也不再降低。由於正丙醇主要的中間產物為丙醛因此兩者毒化的現象應該類似，所以下面就以丙醛為主要討論的對象。

4.5.2.1 光催化氧化丙醛

毒化實驗的進行都是在連續流的狀態下，每次進行實驗必須先等待反應物吸附平衡後，此時進流濃度與出流濃度相等，再開紫外燈進行反應。一般等待平衡的時間大約 10 分鐘。當流量為 200 ml/min，氧含量為 20%，反應溫度為 100°C，溼度為 3.3 μM ，丙醛穩定後濃度為 78 μM ，開燈後出流氣體之濃度變化見圖 4-52，開燈後丙醛濃度即迅速降低至 18 μM ，然後隨著照光時間增加，丙醛濃度逐漸升高，30 分鐘後濃度趨於穩定，約為 42 μM ，直到反應 60 分鐘。光催化丙醛的中間產物為乙醛，開燈後，濃度上升至 18 μM ，隨著丙醛分解率的降低，乙醛濃度也逐漸下降，30 分鐘後濃度維持穩定，約為 10 μM 。因此我們可以知道觸媒活性衰減的發生，在反應開始到 30 分鐘之間，30 分鐘後觸媒活性趨於穩定，因此以下關於操作因子的探討或模式的建立，反應時間皆為 30 分鐘。

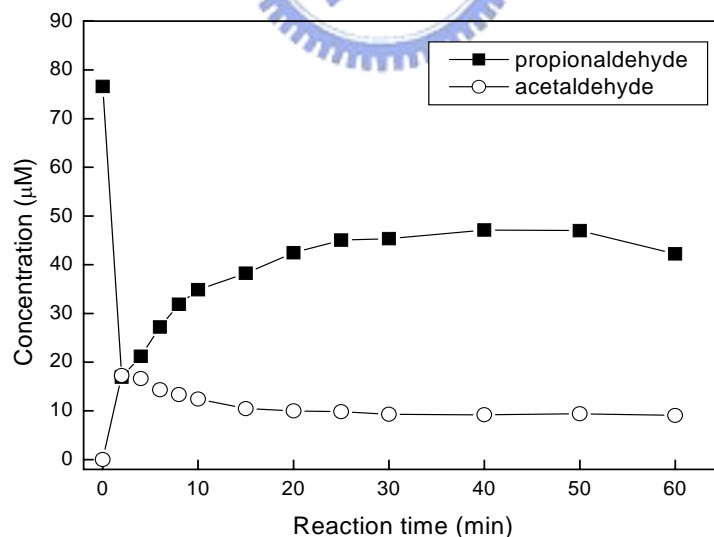


圖 4-52 光催化氧化過程丙醛與乙醛濃度變化

(experimental condition : flow rate: 200 ml/min, oxygen content: 20%,

temperature: 100°C, Water vapor: 3.3 μM)

4.5.2.2 進流濃度的影響

在流量為 200 ml/min，氧含量 20%，反應溫度 100°C，溼度為 3.3 μM 與不同丙醛的進流濃度的條件下，觸媒反應速率與照光時間之關係見圖 4-53。當進流濃度為 71 μM 時，反應 30 分鐘，反應速率從 0.12 μmol/cm²-min 降至 0.035 μmol/cm²-min，活性衰減率為 71%；進流濃度 55 μM，反應速率從 0.10 μmol/cm²-min 降至 0.07 μmol/cm²-min，活性衰減率為 30%；進流濃度 32 μM，反應速率從 0.065 μmol/cm²-min 降至 0.05 μmol/cm²-min，活性衰減率為 23%；進流濃度 23 μM，反應速率則維持在 0.045 μmol/cm²-min，活性沒有衰減。表示丙醛進流濃度越高，觸媒反應速率隨時間降的越快，活性衰減率越高。為了探討毒化速率，我們以簡單的指數模式，模擬反應速率與照光時間之關係，模式如下：


$$\frac{r}{r_0} = \Phi = e^{-\alpha t} \quad (2-39)$$

r：丙醛的反應速率，計算方式為 $(C_0-C)/t/A$ ，A 為觸媒的面積。

r_0 ：t=0 時，丙醛的反應速率，即初始反應速率。

圖 4-53 實線的部份為模擬的結果，可看出與實驗值接近，顯示模擬結果良好。圖 4-54 為不同丙醛進流濃度以模式求得的初始反應速率(r_0)與毒化速率因子(α)。進流濃度愈高初始反應速率越快，不過毒化速率因子也越大，表示觸媒毒化情形越嚴重。

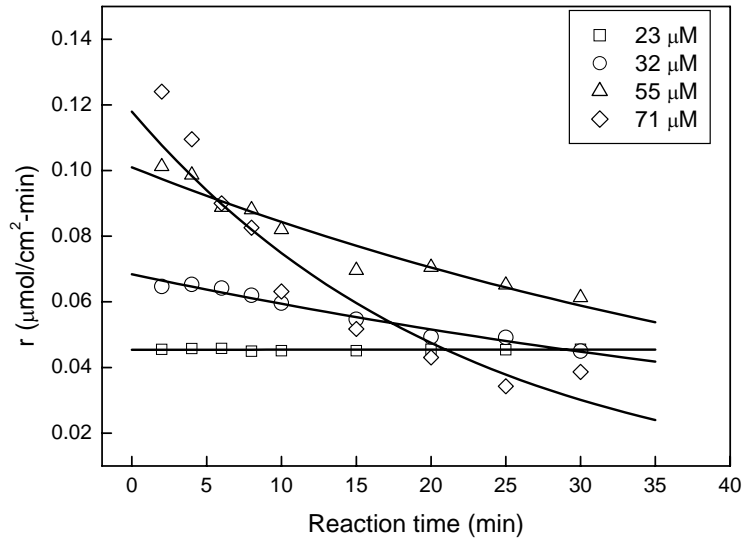


圖 4-53 丙醛反應速率與時間的關係圖

(Experimental condition: flow rate: 200 ml/min, oxygen content: 20%,
temperature: 100°C, Water vapor: 3.3 μM)

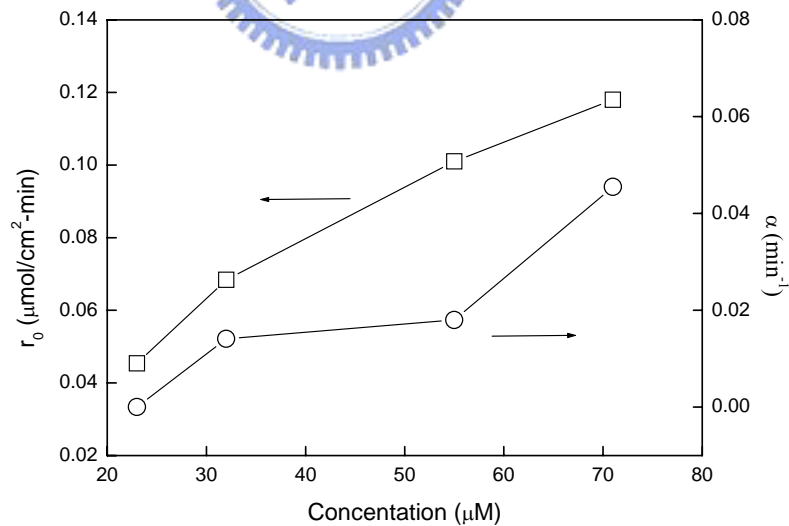


圖 4-54 丙醛不同進流濃度對初始反應速率與毒化因子的影響

(Experimental condition: flow rate: 200 ml/min, oxygen content: 20%,
temperature: 100°C, Water vapor: 3.3 μM)

4.5.2.3 流量的影響

在丙醛進流濃度為 $76 \mu\text{M}$ ，反應溫度為 100°C ，溼度為 $3.3 \mu\text{M}$ 的條件下，不同流量的觸媒反應速率與照光時間之關係見圖 4-55。流量低時，反應速率隨著流量增加而增加。當流量大於 200 mL/min ，則反應速率有些微的下降。一般異相催化反應，質傳與表面反應是主要的速率決定步驟 [78]。低流量時反應主要為質傳控制，此時，流量的增加有助於反應速率的提升 [10, 11]。從毒化速率因子來看，流量低時，幾乎沒毒化現象發生(趨近於零)；當流量大於 150 mL/min ，則毒化現象趨於明顯。圖 4-56 為丙醛礦化率與轉化率之比值，當流量低時，分解的丙醛幾乎完全礦化，比值大於 90%；當流量大於 150 mL/min ，則分解的丙醛只有一半礦化。顯示在高流量，產生較多的中間產物，吸附於觸媒表面，進而導致催化劑活性衰退。

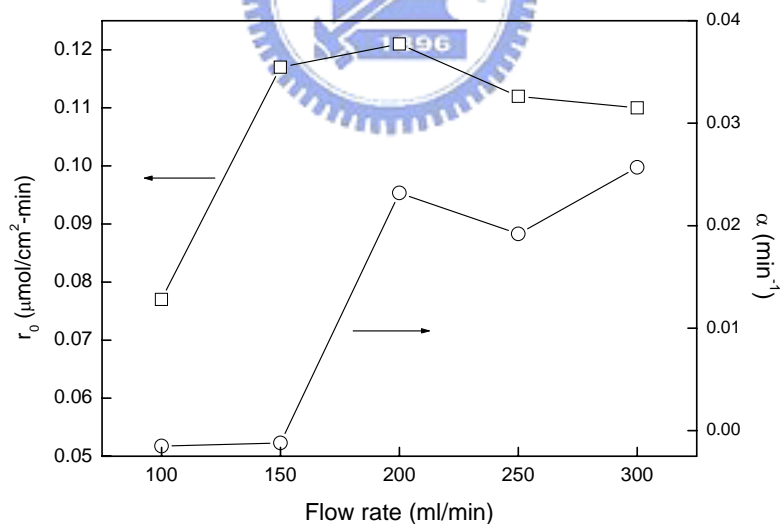


圖 4-55 不同流量對初始反應速率與毒化因子的影響

(Experimental condition: propionaldehyde concentration: $76 \mu\text{M}$, oxygen content: 20%, temperature: 100°C , Water vapor: $3.3 \mu\text{M}$)

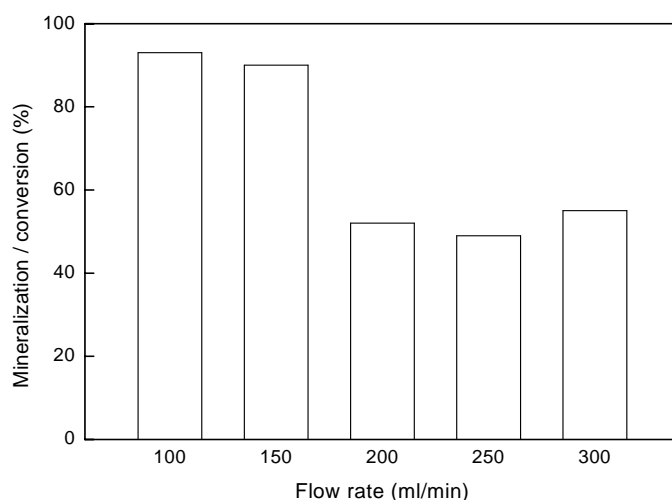


圖 4-56 丙醛不同流量對礦化率的影響

(Experimental condition: propionaldehyde concentration: $76 \mu\text{M}$, oxygen content: 20%, temperature: 100°C , Water vapor: $3.3 \mu\text{M}$)

4.5.2.4 反應溫度的影響

在氣相反應中，溫度的影響不容忽視。溫度對氣相光催化的影響可分為兩方面，一是質傳的影響，另一方面對於吸附脫附的速率的影響。在溼度為 $3 \mu\text{M}$ ，丙醛進流濃度為 $76 \mu\text{M}$ ，氧含量為 20%，流量為 200 mL/min 的條件下，觀察溫度對丙醛反應速率與毒化速率因子的影響。圖 4-57 顯示溫度 100°C 以下，反應速率幾乎相等。不過當溫度高於 100°C 時，反應速率快速降低。溫度越高分子運動越活潑，與觸媒表面接觸的機率越高，反應活化能升高，因此溫度越高反應速率越快。但是，在高溫不利於吸附的進行，兩者相互抵銷，因此反應速率變化不大。因此造成溫度高於 100°C 時反應速率降低。在 Vorontsov 等人的研究中也提出在高溫(100°C)二氧化鈦的活性有降低的情形[52]。另外，溫度越高，觸媒活性衰退的現象越明顯。

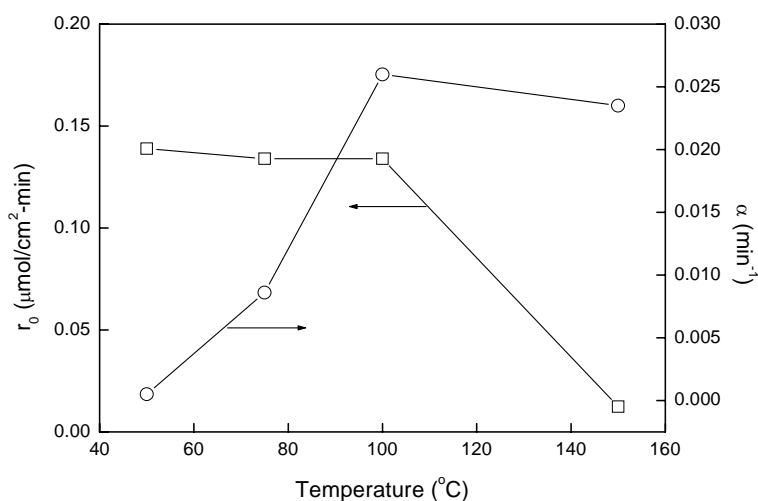
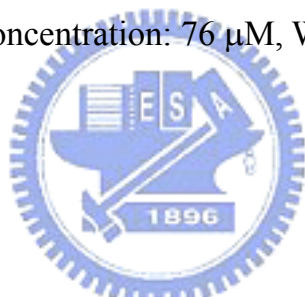


圖 4-57 溫度對初始反應速率與毒化因子的影響

(Experimental condition: flow rate: 200 ml/min, oxygen content: 20%,
propionaldehyde concentration: 76 μM , Water vapor: 3.3 μM)



4.5.2.5 觸媒再生

由圖 4-51 可以知道光催化丙醛的過程，觸媒活性逐漸消失，但是開燈 30 分鐘後即丙醛濃度趨於穩定，不再降低。關燈，繼續通入含丙醛的氣體 10 分鐘，再開燈，發現觸媒活性恢復一些，但是活性仍比新鮮觸媒低，第二次的穩定濃度比第一次高。因此我們想要了解觸媒活性與使用次數之間的關係，圖 4-58 為同一批觸媒重複使用 4 次之初始反應速率與毒化速率因子的變化。新鮮觸媒(即第一次使用)的初始反應速率最快，但毒化速率因子也是最大。第二次、第三次的初始反應速率與毒化速率因子皆逐漸降低，但是第四次使用兩者不再下降。利用兩種方式再生觸媒，第一種方式為通入乾淨空氣 30 分鐘，第二種方式為通入乾淨空氣加上照光。再生結果見圖 4-59，可看出照光的效果略優於不照光，不過兩者的活性皆低於第一次使

用的觸媒。若在氣流中通入水氣加上照光，則低溼度再生後活性最高，中高溼度反而活性降低。可能是水分子佔據活性基，導致活性基減少。Piera 等人的研究也有相同的結果，高溼度反而抑制觸媒的再生。另外，Piera 等人也指出使用表面處理的方式不易去除觸媒表面的物種(98)。

4.5.2.6 FTIR 分析

以 FTIR 分析比較未使用過的觸媒、通氣再生後觸媒與通氣照光再生後觸媒之表面吸附物種差異。從圖 4-60 可以看出用過之觸媒經通氣再生，觸媒表面仍有數支新的吸收峰出現在 1712 cm^{-1} 、 1692 cm^{-1} 、 1415 cm^{-1} 、 1404 cm^{-1} 。在 1692 cm^{-1} 位置的吸收峰是羧酸($-\text{COOH}$)的 $\text{C}=\text{O}$ 鍵伸縮震動所造成；而在 1415 cm^{-1} 是由於羧酸的 OH 鍵伸縮震動所造成。而在 1712 cm^{-1} 與 1404 cm^{-1} 應是醛基(CHO)的 $\text{C}=\text{O}$ 鍵伸縮震動與 $\text{C}-\text{H}$ 彎曲震動所造成。表示觸媒表面有醛類與羧酸類的存在，醛類應是未氧化的丙醛和中間產物乙醛，而羧酸類應是丙醛和乙醛進一步氧化形成的丙酸或乙酸。經通氣照光再生後的觸媒，在 1712 cm^{-1} 、 1692 cm^{-1} 、 1415 cm^{-1} 、 1404 cm^{-1} 的吸收峰，強度都減弱，表示觸媒表面的醛類與羧酸類含量皆有降低。觸媒表面的醛類與羧酸類可能是造成觸媒毒化的原因。

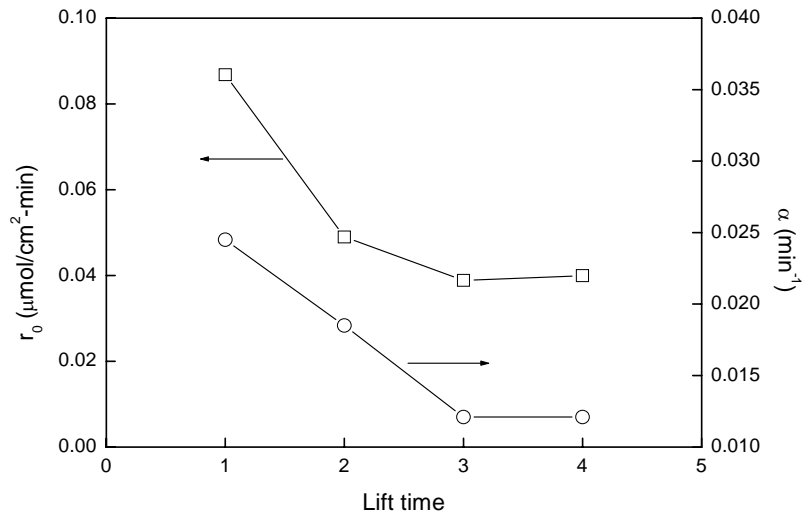


圖 4-58 使用次數對初始反應速率與毒化因子的影響

(Experimental condition: flow rate: 200 ml/min, oxygen content: 20%, propionaldehyde concentration: 55 μM , temperature: 100°C, Water vapor: 3.3 μM)

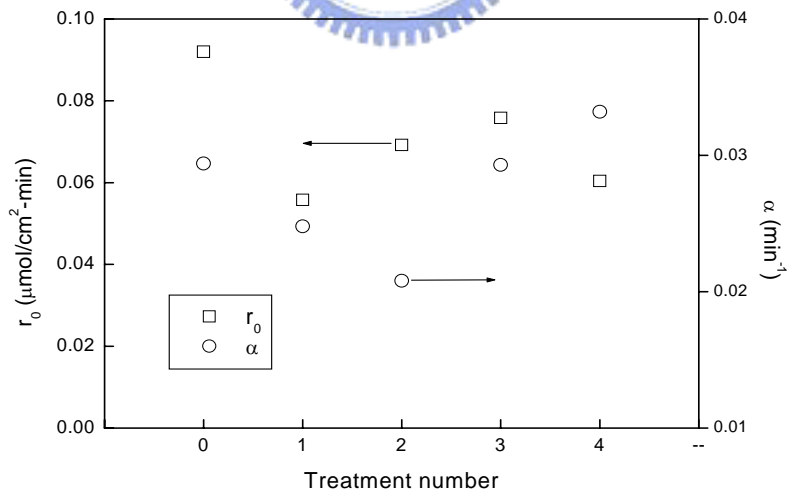


圖 4-59 再生方式對初始反應速率與毒化因子的影響

(Experimental condition: flow rate: 200 ml/min, oxygen content: 20%, propionaldehyde concentration: 55 μM , temperature: 100°C)

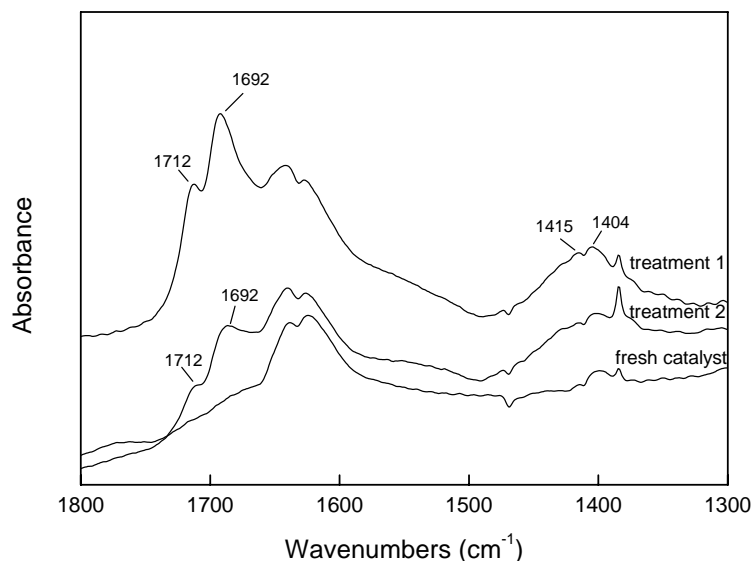


圖 4-60 新鮮觸媒與再生後觸媒表面之 FTIR 分析

4.5.3 二甲基甲醯胺



圖 4-61 為光催化氧化過程 DMF 濃度變化。在流量為 200 ml/min，氧含量為 20%，反應溫度為 100°C，溼度為 3.25 μM 的條件下，待 DMF 濃度穩定，約為 18 μM ，開燈照光，一開燈 DMF 的濃度隨即降低，趨近於零，可是隨著照光時間 DMF 濃度漸漸增加，照光 30 分鐘後，增至 3.1 μM 關燈繼續通入含有 DMF 的氣體 20 分鐘。第二次開燈，DMF 濃度降低至 1.8 μM ，再慢慢上升，照光 30 分鐘，DMF 濃度上升至 5.2 μM 。關燈再開燈，第三次使用，DMF 濃度也隨著照光時間而緩慢增加，從 3.8 μM 增至 9.1 μM 。這現象表示氧化 DMF 過程，觸媒活性逐漸衰減。

4.5.3.1 毒化動力

二氧化鈦光催化氧化不同 DMF 進流濃度，氧化速率與時間之關係見圖 4-62。

Levenspiel 提出毒化動力模式[式 2-36]，廣泛用於描述觸媒活性衰退與時間之關係[78]。在此我們將其應用於光催化 DMF，觸媒活性衰退現象之描述，因此將 2-35 式與 2-37 式改為下列兩式。

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_D^n a^d \quad (4-22)$$

$$a = \frac{r_D}{r_{D0}} \quad (4-23)$$

a: 觸媒活性

k_d : 觸媒毒化速率常數

C_D : DMF 進流濃度

n: 濃度之階數(the order of concentration)

d: 毒化之階數(the order of deactivation)

r_D : DMF 的氧化速率，計算方式為 $(C_0-C)/t/A$ ，A 為觸媒的面積。

r_{D0} : $t=0$ 時，DMF 之反應速率，即初始反應速率，也就是觸媒未毒化時的反應速率。

4-22 式的 d 通常為 1 [99, 100]，因此可將其簡化成

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_D^n a \quad (4-24)$$

經過積分整理後可得

$$-\ln a = k_d C_D^n t \quad (4-25)$$

將 4-23 式代入 4-25 式，反應速率與時間之關係可以下列方程式表示：

$$\ln r_D = \ln r_{D0} - k_d C_D^n t \quad (4-26)$$

圖 4-63 是以 $\ln(r_D)$ 與時間做圖可得一直線關係，直線的截距與斜率分別代表

$$\text{截距} = \ln r_{D0} \quad (4-27)$$

$$\text{斜率} = -k_d C_D^n \quad (4-28)$$

圖 4-64 為 DMF 初始反應速率與進流濃度之關係，隨著進流濃度的增加 DMF 初始反應速率也隨之增加。反應物的吸附與產物的脫附控制光催化氧化的速率，提高 DMF 進流濃度可以增加 DMF 吸附於二氧化鈦表面。因此 DMF 氧化速率隨著進流濃度增加而增加。

4-28 式兩邊取對數，以斜率的對數為縱軸，DMF 進流濃度的對數為橫軸做圖，可得一直線關係(圖 4-65)，分別由直線的斜率與截距可求得濃度之階數與觸媒毒化速率常數分別為 1.4 與 $1.04 \times 10^{-4} \mu\text{mol}^{-1.4} \cdot \text{min}^{-1}$ 。因此毒化動力模式可以下列方程式表示：

$$-\frac{da}{dt} = 1.04 \times 10^{-4} C_D^{1.4} a \quad (4-29)$$

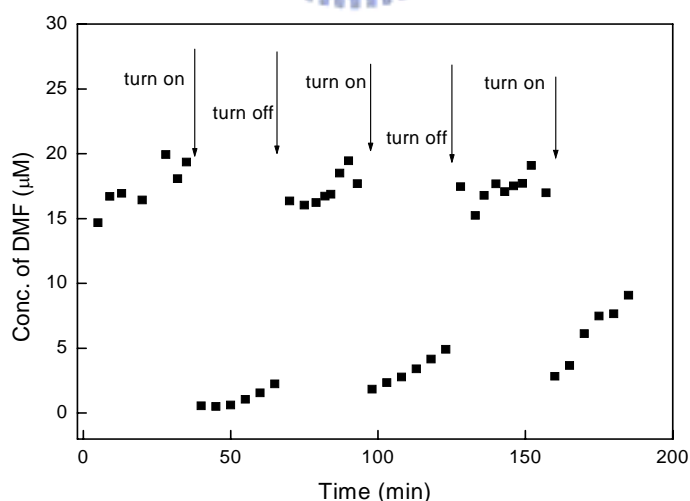


圖 4-61 光催化氧化過程 DMF 濃度變化

(Experimental condition: flow rate = 200 ml/min; flow rate = 200 ml/min; oxygen content = 20%; Water vapor = 3.25 μM ; reaction temp. = 100°C).

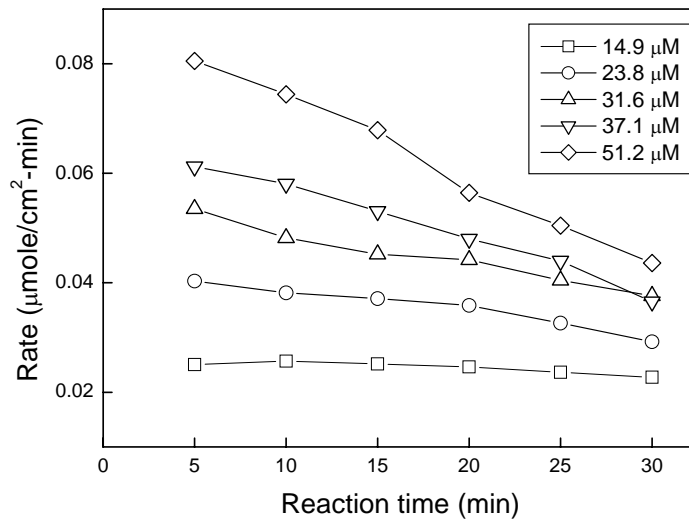


圖 4-62 進流濃度對 DMF 氧化速率之影響

(Experimental condition: flow rate = 200 ml/min; oxygen content = 20%; Water vapor = 3.25 μM; reaction temp. = 100°C).

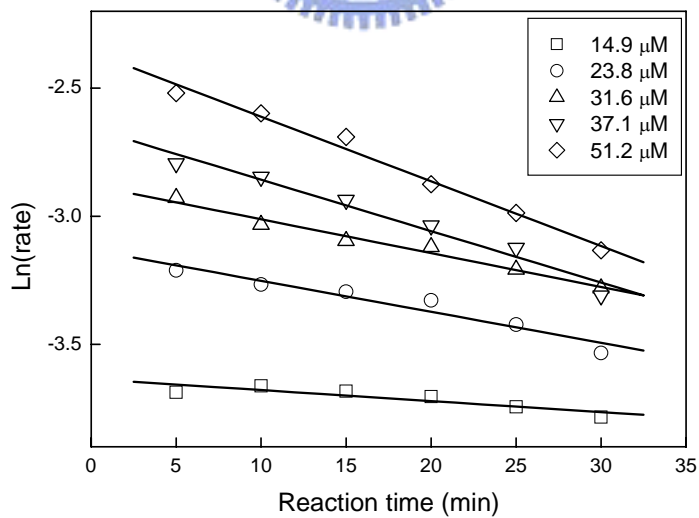


圖 4-63 光催化分解 DMF 之觸媒毒化動力

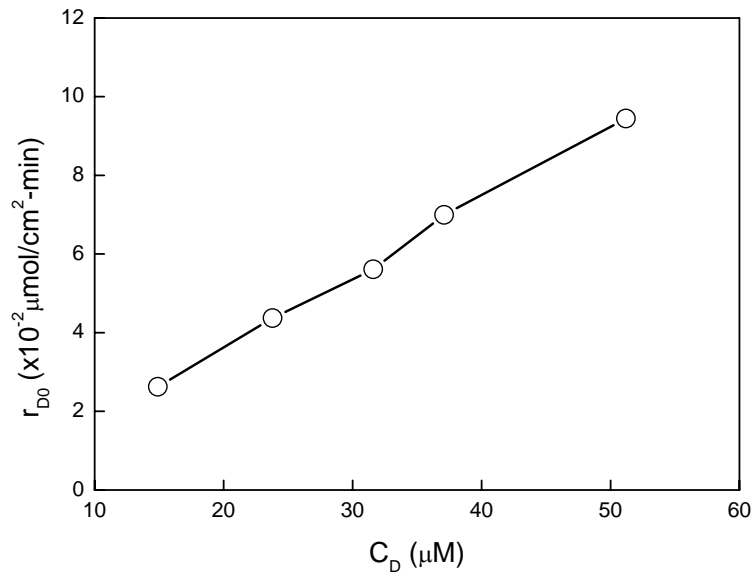


圖 4-64 DMF 進流濃度與初始反應速率之關係

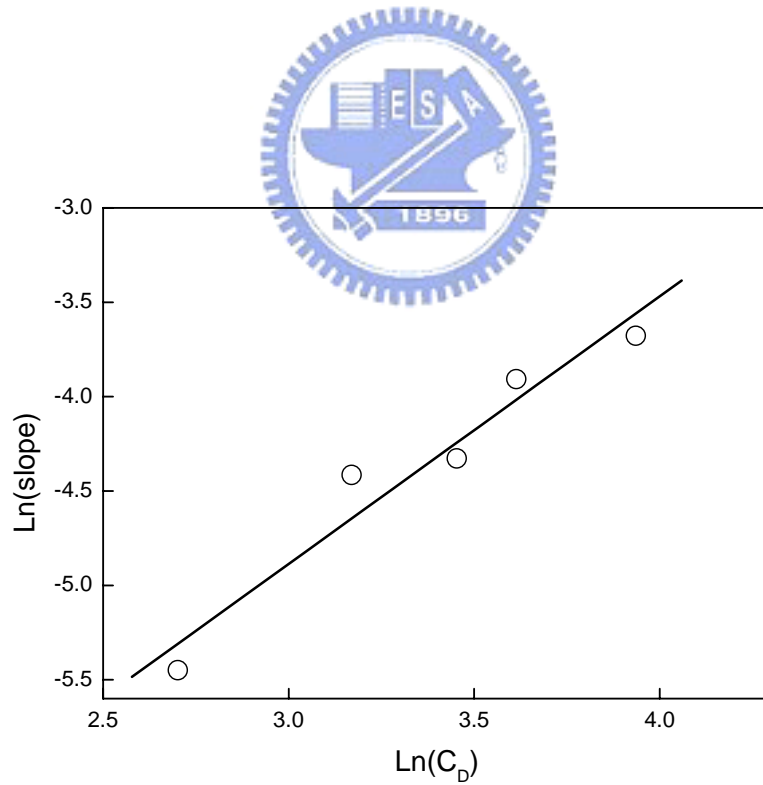


圖 4-65 k_d 與 n 的計算

4.5.3.2 反應溫度

對於氣固異相光催化氧化反應而言，溫度是一個重要的影響因子。為了探討溫度的影響，本研究將溫度範圍設定在 50°C-200°C。圖 4-66 為初始反應速率、毒化速率常數與反應溫度之關係。隨著反應溫度的增加初始反應速率也隨之增加，不過，當反應溫度高於 150°C，則有些微的下降。毒化速率常數則隨著反應溫度的上升而下降，顯示反應溫度越低，觸媒毒化現象越嚴重。

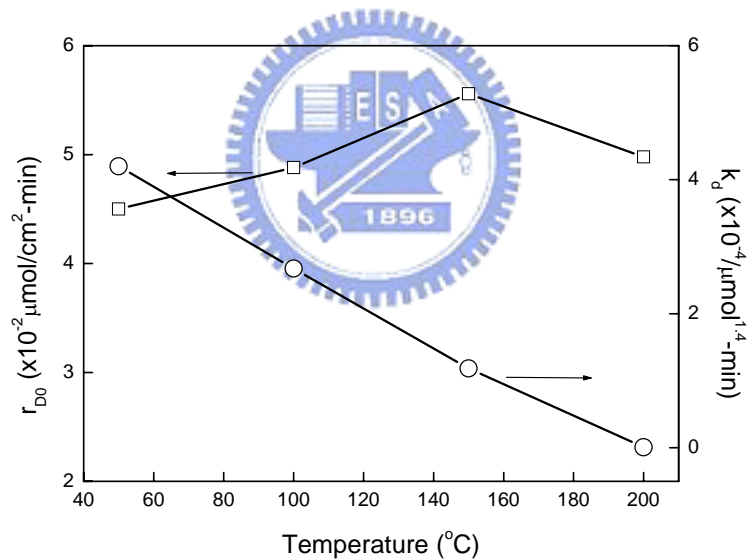


圖 4-66 溫度對 r_{D0} 與 k_d 的影響

(Experimental condition: inlet DMF conc. = 31.2 μM ; flow rate = 200 ml/min; oxygen content = 20%; water vapor = 3.25 μM).

4.5.3.3 水蒸氣的影響

溼度對異相光催化的影響很複雜，一方面水分子可以與電洞結合，形成具有高氧化力的氫氧游離基，促進氧化；另一方面水分子吸附於二氧化鈦表面，降低有機物的吸附，妨礙有機物的氧化。當 DMF 濃度為 $32.5\mu\text{M}$ ，氧含量為 20%，反應溫度為 100°C ，水蒸氣濃度範圍為 $3.25\mu\text{M}$ 至 $250\mu\text{M}$ 的條件下，初始反應速率與毒化速率常數的變化見圖 4-67。當水蒸氣濃度低，水蒸氣的添加可提高反應速率；不過水蒸氣濃度高於 $46\mu\text{M}$ ，反而隨著水蒸氣濃度的增加而降低。毒化速率常數則隨著水蒸氣濃度的增加而降低。

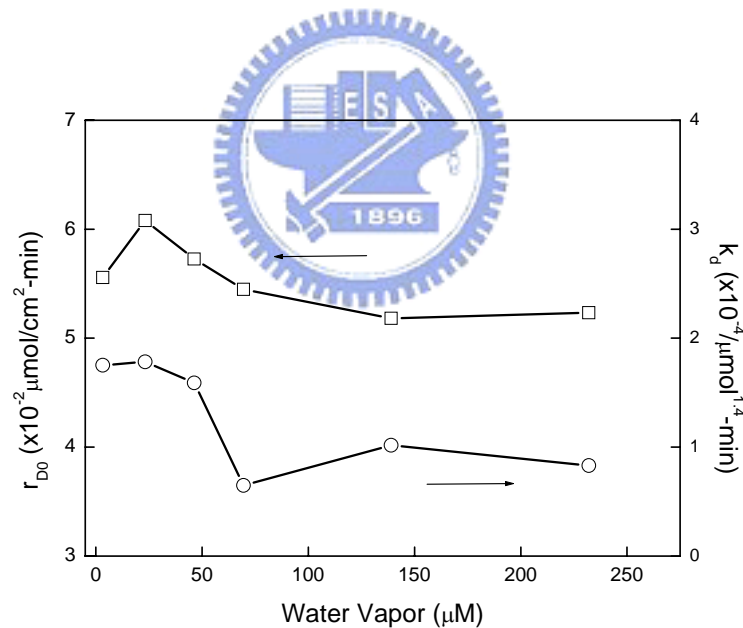


圖 4-67 水蒸氣濃度對 r_{D0} 與 k_d 的影響

(Experimental condition: inlet DMF conc. = $32.5 \mu\text{M}$; flow rate = 200 ml/min; oxygen content = 20%; reaction temp. = 100°C ; reaction time = 30 min).

4.5.3.4 氧含量的影響

氧是一個電子接受者，在光催化系統，氧可以捕捉電子減少電子電洞再重組的機率，另一方面氧與電子結合形成超氧游離基，也可氧化有機物，因此氧的存在對有機物的氧化有很大的幫助。當氧含量從 0% 增至 20%，DMF 的初始氧化速率增加，而毒化速率常數降低。氧含量高於 20%，則初始反應速率與毒化速率常數趨於穩定(見圖 4-68)。原因為二氧化鈦表面吸附氧的活性基有限，當氧含量大於 20%，無法增加觸媒表面吸附的氧，因此初始反應速率不隨著氧含量增加而增加。

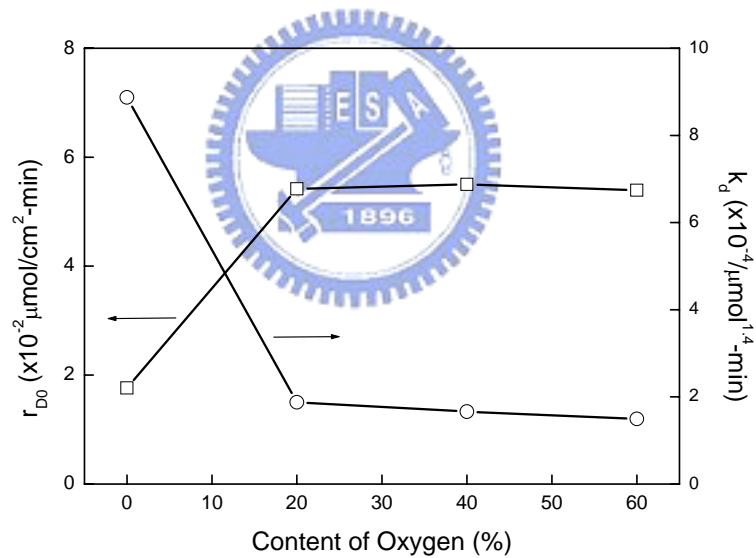


圖 4-68 氧含量對 r_{D0} 與 k_d 的影響

(Experimental condition: inlet DMF conc. = 31.4 μM ; flow rate = 200 ml/min; water vapor = 3.25 μM ; reaction temp. = 100°C; reaction time = 30 min).

4.5.3.5 觸媒毒化原因

為了進一步探討銨離子與硝酸根對觸媒毒化的影響，於是將氯化銨 (NH_4Cl)、硝酸鈉(NaNO_3)與硝酸銨(NH_4NO_3)分別噴灑於觸媒表面，再於 80°C 下烘乾 30 分鐘。這些觸媒處理 DMF 的轉化率與礦化率如圖 4-64 所示，優劣順序如下： $\text{pure TiO}_2 \cong \text{TiO}_2 + \text{NaNO}_3 > \text{TiO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \cong \text{TiO}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ 。顯然，觸媒表面的銨離子將造成觸媒毒化。相反地，硝酸根離子對觸媒活性的影響很小。銨離子毒化觸媒的原因可能是銨離子與電洞作用(見 4-4 式)，減少電洞與其他有機物作用的機會。而硝酸根是氮的最高氧化態，不會捕捉電洞，因此觸媒活性不會因此降低。

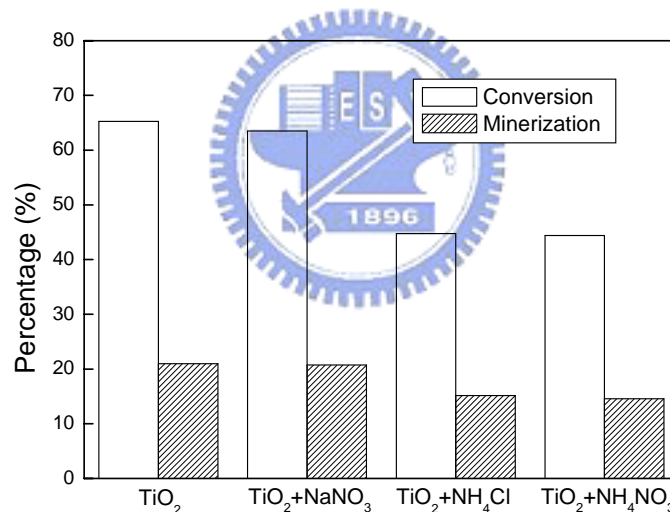


圖 4-69 含有不同離子之二氧化鈦轉化率與礦化率之比較

(Experimental condition: inlet DMF conc. = $25.2 \mu\text{M}$; flow rate = 200 ml/min ; oxygen content = 20%; water vapor = $3.25 \mu\text{M}$; reaction temp. = 100°C).

4.5.3.6 觸媒的再生

因為光催化氧化 DMF，皆有觸媒活性逐漸降低的現象，因此選擇七種再生觸媒活性的方式，探討再生方式對觸媒活性的影響，以進一步找到觸媒最佳再生方式。七種再生方式的操作步驟，皆只有再生方式不同，其餘皆相同，操作步驟依序如下：首先，取新鮮的觸媒進行光催化氧化 DMF，作用時間為 1 小時，然後將觸媒再生；其次，將再生後的觸媒進行光催化氧化 DMF，作用時間也為 1 小時，然後將觸媒第二次再生；將第二次再生後的觸媒進行 1 小時光催化氧化 DMF；將一部份的觸媒刮下與溴化鉀混合，壓成錠；剩餘的觸媒進行第三次再生後，將觸媒刮下與溴化鉀混合，壓成錠；壓成錠的觸媒做 FTIR 分析。圖 4-70 為二氧化鈦分別用七種方式再生的初始氧化速率， R_1 、 R_2 與 R_3 分別代表新鮮、一次再生後與二次再生後的觸媒，光催化 DMF 的初始氧化速率。七種再生方式中以單純通入乾空氣的再生方式(DA)效果最差，顯示乾空氣無法有效去除吸附於觸媒表面的物種，因此每使用一次，觸媒活性即大幅度降低。通入乾空氣加上照光的再生方式(DA/UV)，效果比單純通入乾空氣好，應是二氧化鈦照光產生氫氧游離基，氧化吸附於二氧化鈦表面的物種，不過再生效果有限。通入純氧氣加上照光的再生方式(O_2 /UV)略優於空氣加照光的方式，原因為氧分子為電子接受者，一方面可以捕捉電子，降低電子/電洞再重組的機會，另一方面，捕捉電子的氧分子形成超氧游離基，也具有氧化力，因此可更有效氧化吸附於觸媒表面的物種。通入濕空氣加上照光的再生方式(WA/UV)，有較多的水分子吸附於觸媒表面，可以產生較多具強氧化力的氫氧游離基，氧化觸媒表面的吸附物種，所以再生效果比上述三種方式好。雖然通入濕空氣加上照光的再生效果最好，不過觸媒的活性仍然無法完全恢復，因此接下來選擇三種直接以溶液清洗觸媒的再生方式。直接以蒸餾水噴灑

觸媒表面，再照光的再生方式($\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$)，效果與通入濕空氣加上照光的再生方式相似。直接以 1.06M 的過氧化氫噴灑觸媒表面的再生方式(H_2O_2)，也無法完全恢復觸媒的活性；雖然過氧化氫屬於一種強氧化劑，但其氧化力(1.78 V)仍然比氫氧游離基(2.33 V)弱，因此再生效果不會比直接以蒸餾水噴灑觸媒表面，再照光的再生方式好。直接以 1.06M 的過氧化氫噴灑觸媒表面加上照光的再生方式($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)，可以恢復 95% 以上的活性，是最有效的再生方式。從觸媒毒化速率常數來看(圖 4-71)，以過氧化氫再生的方式(H_2O_2 ， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)，可以減緩觸媒毒化的速率。

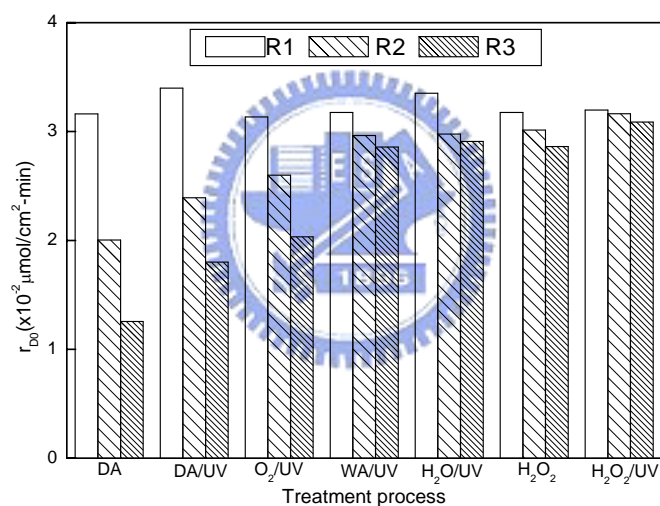


圖 4-70 不同再生程序對二氧化鈦活性之影響(r_{D0})

(Experimental condition: inlet DMF conc. = $25.1\ \mu\text{M}$; flow rate = $200\ \text{ml}/\text{min}$; oxygen content = 20% ; water vapor = $3.25\ \mu\text{M}$; reaction temp. = 100°C).

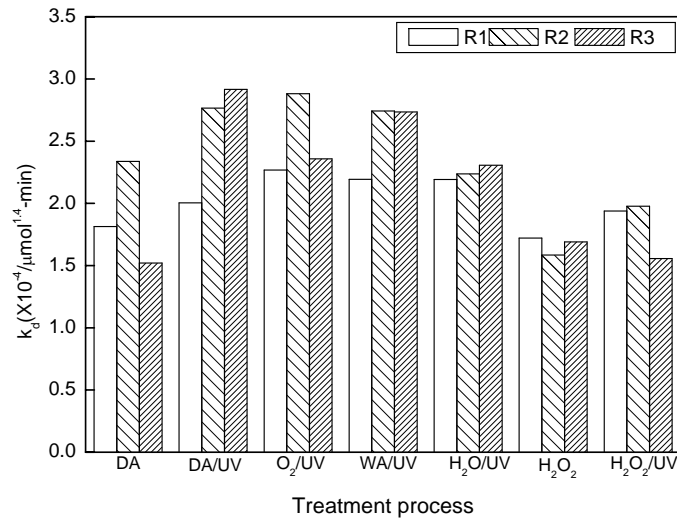


圖 4-71 不同再生程序對二氧化鈦活性之影響(k_d)

(Experimental condition: inlet DMF conc. = 25.1 μM ; flow rate = 200 ml/min; oxygen content = 20%; water vapor = 3.25 μM ; reaction temp. = 100°C).

將第三次再生前與再生後的觸媒以 FTIR 分析，以探討七種再生方式對觸媒表面吸附物種的影響，圖 4-72—4-78 為七種再生方式的觸媒表面 FTIR 分析結果。圖 4-72 是以通入乾空氣的方式(DA)再生觸媒，從圖中可看出再生前與再生後，各波峰的強度幾乎相等，表示觸媒表面的吸附物種不是微弱的物理吸附，因此通入乾空氣無法帶走這些物種，因此再生的效果最差。吸附於觸媒表面的物種如同之前中間產物 FTIR 的描述，位於 1725 cm^{-1} 、1400 cm^{-1} 的吸收峰，由於醛類吸附於表面所造成。另外，1482 cm^{-1} 為無機碳酸鹽(CO_3^{2-})的吸收峰。在 1650 cm^{-1} 的吸收峰為醃胺類所造成。一級胺表現於 1600 cm^{-1} 的位置。在 1385 cm^{-1} 的吸收峰為硝酸鹽存在的證據。圖 4-73 以通乾空氣配合照光的方式再生觸媒，再生後在 1755 cm^{-1} 與 1781 cm^{-1} 有較明顯的吸收峰，是羧酸類($-\text{COOH}$)的 C=O 鍵伸縮振動；在 3050 cm^{-1} 是羧酸類($-\text{COOH}$)的 O—H 鍵伸縮振動，1400 cm^{-1} 也有可能是 O—H 鍵的彎

曲振動的結果。在 1066 cm^{-1} 與 2783 cm^{-1} 分別是一級胺的 C—N 鍵伸縮振動與 N—CH₃ 對稱 C—H 鍵伸縮振動所造成。再生後位於 1700 cm^{-1} 的波峰強度減弱，應是含 C=O 之化合物分解。圖 4-74 以通純氧配合照光的方式再生觸媒，再生前後物種的差異不大，只是再生後，位於 3050 cm^{-1} 、 1781 cm^{-1} 、 1755 cm^{-1} 、 1400 cm^{-1} 的波峰增強，表示羧酸類的化合物濃度增加；另外， 1066 cm^{-1} 與 2783 cm^{-1} 的強度增加，表示胺類化合物濃度也增加。而位於 1700 cm^{-1} 的波峰強度減弱，應是含 C=O 之化合物分解。圖 4-75 為觸媒以通入含水氣之空氣加上照光的方式再生，再生後位於 1700 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 的波峰強度減弱，顯然有一些物種在再生過程中氧化，而代表酸類(3050 cm^{-1} 、 1782 cm^{-1} 、 1755 cm^{-1} 、 1400 cm^{-1})與胺類(1066 cm^{-1} 與 2783 cm^{-1})化合物的波峰則增強，表示濃度增加。

接下來是三種以溶液直接處理觸媒表面的再生方式，再生前後 FTIR 的變化。首先，從圖 4-76 可以看出以蒸餾水噴灑於觸媒表面再照光 15 分鐘後， 1726 cm^{-1} 、 1700 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 、 1482 cm^{-1} 的強度降低，表示醛類、醯胺類、碳酸鹽被去除。不過， 1385 cm^{-1} 的波峰強度明顯增加，代表硝酸鹽濃度增加，應是含氮化合物氧化所造成。圖 4-77、4-78 是以過氧化氫再生，差異在於前者有照光 15 分鐘，而後者沒有。圖 4-77 再生前後的變化與圖 4-78 類似，也是 1726 cm^{-1} 、 1700 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 、 1482 cm^{-1} 的強度降低，而 1385 cm^{-1} 的強度增加，不過照光後硝酸鹽濃度增加的比例比只用過氧化氫淋洗的大，表示較多的含氮有機物氧化，產生較多的硝酸鹽。

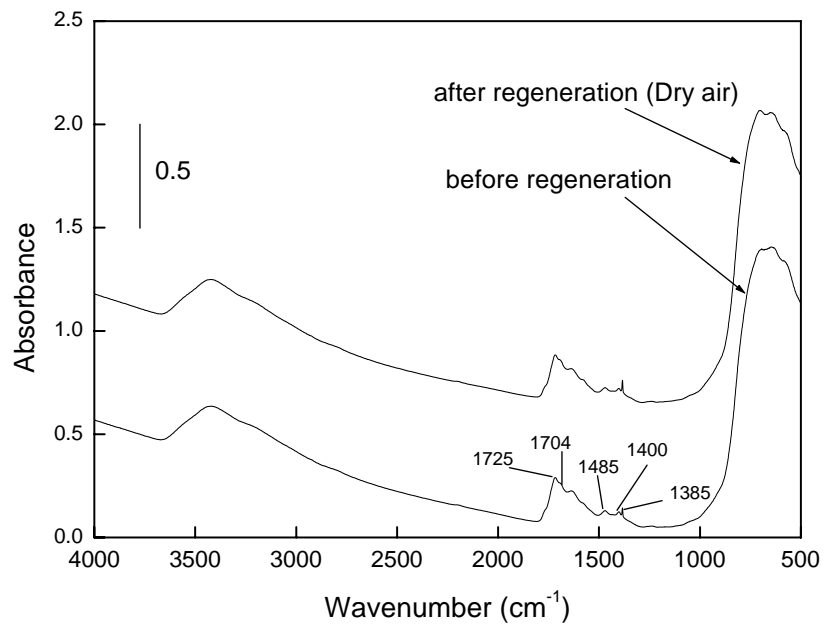


圖 4-72 乾空氣之再生程序前後，二氧化鈦之 FTIR 分析

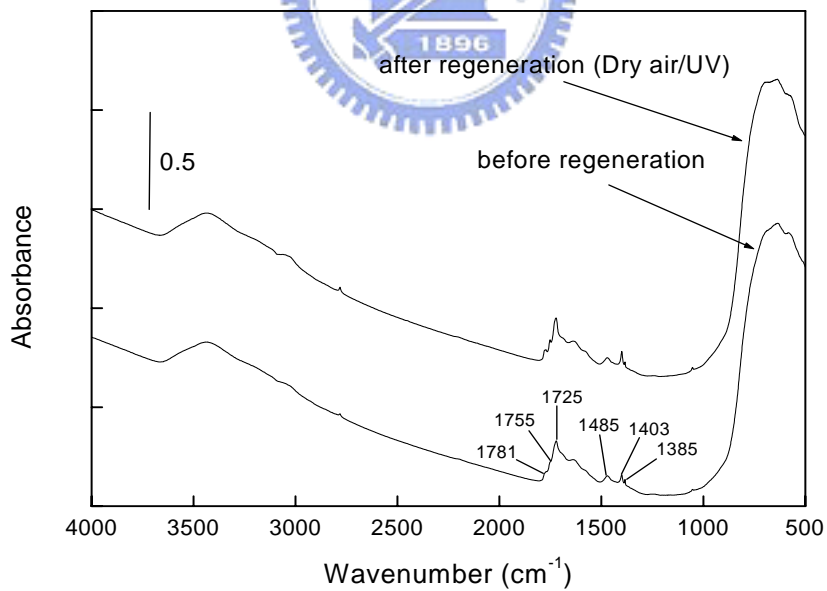


圖 4-73 乾空氣加上照光之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析

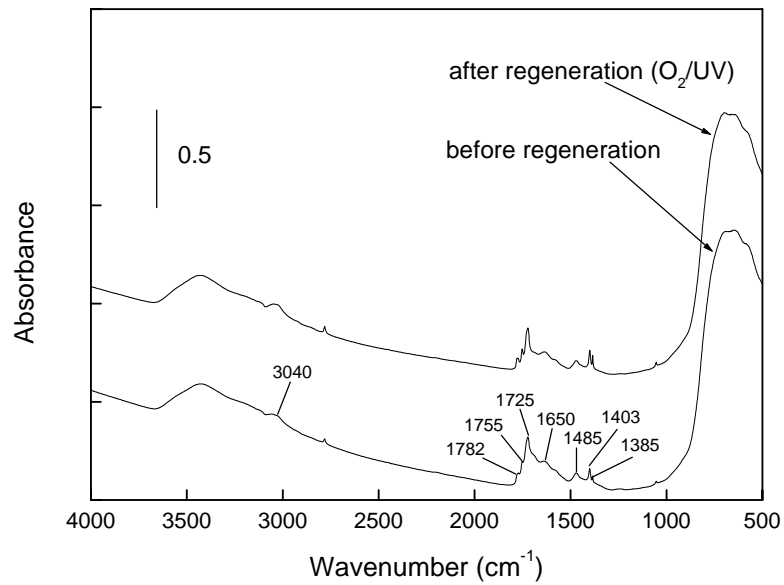


圖 4-74 純氧加上照光之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析

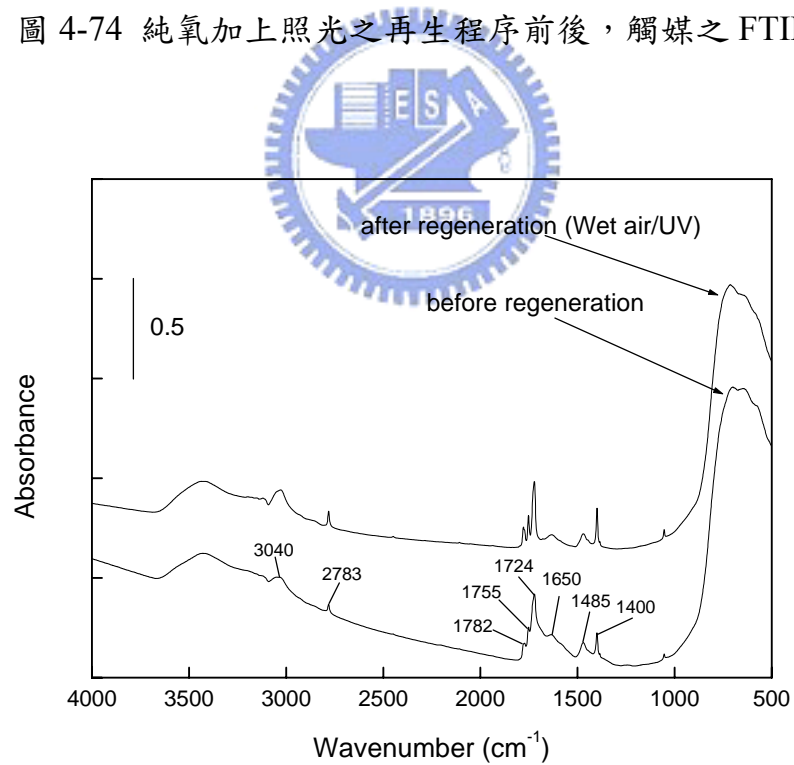


圖 4-75 含水氣之空氣加上照光之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析

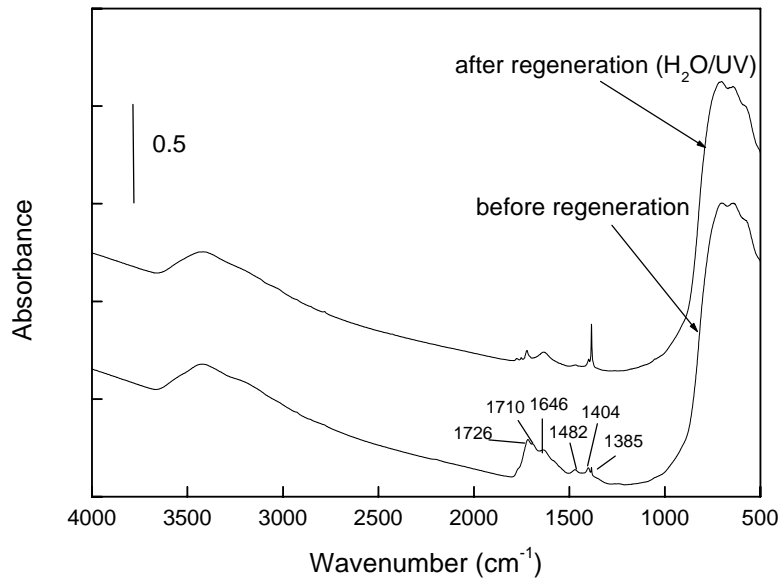


圖 4-76 水洗加上照光之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析

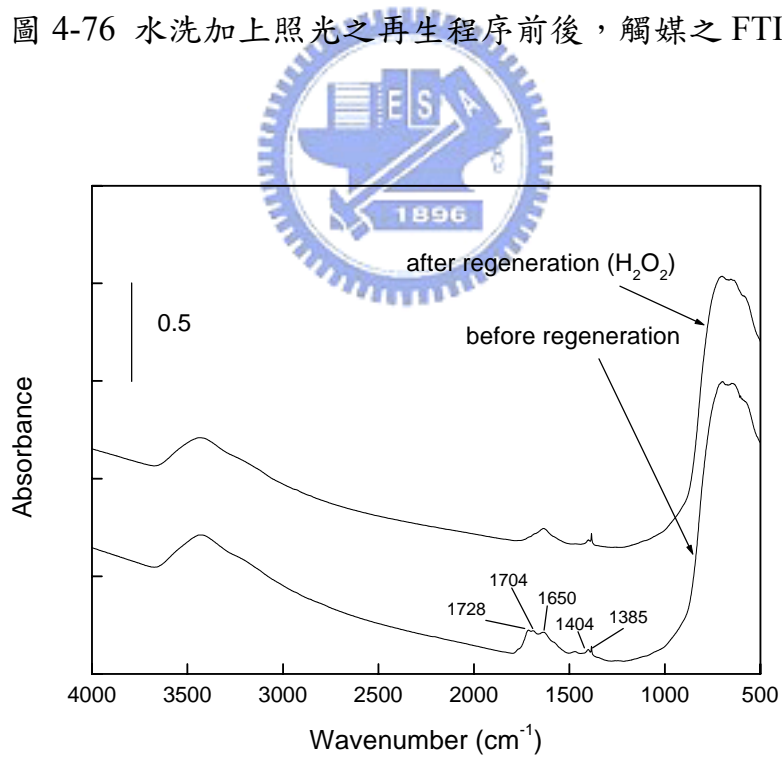


圖 4-77 過氧化氫淋洗之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析

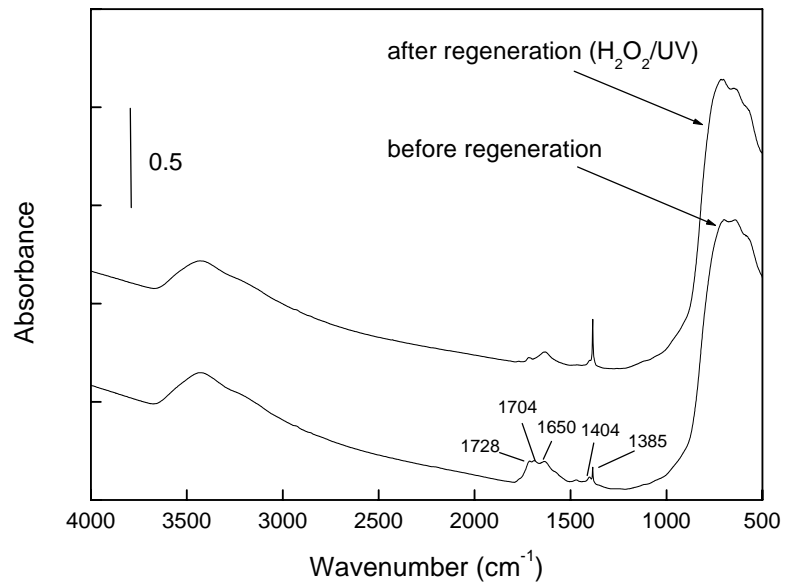


圖 4-78 過氧化氫淋洗加上照光之再生程序前後，觸媒之 FTIR 分析



第五章 結論與建議

綜合上述，我們可以得到下列結論：

1. 二氧化鈦光催化氧化含氧有機物的速率，受到操作因子(初始濃度、反應溫度、溼度、氧含量)影響。(1)初始濃度越高反應速率越快(吸附為速率決定步驟)，不過當初始濃度高於某一程度，吸附速率不再增加，則反應速率也不再增加(反應為速率決定步驟)。(2)反應溫度越高反應速率越快，當溫度高於 100°C，隨著溫度越高反應速率越慢；而 DMF 在反應溫度 150°C 時有最大的反應速率(3) 溼度低時，溼度越高反應速率越快，但是在高溼度，溼度越高反而會抑制含氧化合物氧化的進行。(4) 氧含量越高，可以促進含氧化合物分解速率，當氧含量高於 20%，反應速率趨於平穩。
2. 異丙醇催化光氧化過程，氣相中主要的中間產物是丙酮；而丙酮催化光氧化過程，並未發現氣相中間產物。正丙醇催化光氧化過程出現兩種主要的中間產物丙醛與乙醛；催化光氧化丙醛的過程中，主要的中間產物是乙醛。催化光氧化 DMF 過程，發現甲醛、甲胺、碳酸根離子、銨離子與硝酸根離子等產物吸附於觸媒表面。
3. 藉由 Langmuir-Hinshelwood 方程式可以模擬反應速率與濃度的關係，並求得含氧有機物的反應速率常數與吸附常數。
4. 異丙醇與中間產物(丙酮)在光催化過程有競爭氧化的情形，以競爭氧化模式模擬可得良好結果。雖然催化光分解丙酮的過程未發現氣相中間產物，不過比較丙酮實測半生期與初始濃度推測的半生期，發現初始濃度越高，兩者的差距越大，可能的原因為氧化過程中產生非氣相中間產物，此中間產物與丙酮競爭氧化，從最終產物二氧化碳的測定可間接印證此

現象。

5. 催化光氧化五種含氧有機物，其中兩種(異丙醇、丙酮)沒有發現觸媒毒化現象，其餘三種(正丙醇、丙醛、DMF)則有觸媒毒化現象。
6. 含氧有機物進流濃度愈高，流量越大，觸媒毒化速率越快。反應溫度的影響則依反應物的不同，而有不同的趨勢；對丙醛而言，溫度越高毒化速率越快，高於 100°C 以後趨於平緩；對 DMF 而言，溫度越高毒化速率越慢，溫度 200°C 時，毒化速率趨近於零。
7. 可以用 Lepvenspiel 毒化模式模擬光催化 DMF 觸媒活性衰退現象。
8. 毒化的觸媒表面吸附了 NH_4^+ 及 NO_3^- 離子，經由實驗證明這兩種離子會造成觸媒活性衰退，而以 NH_4^+ 離子的影響較嚴重。
9. 以七種觸媒活性再生程序以恢復觸媒的活性，其中四種為氣相再生處理 (Dry Air、Dry Air/UV、Wet Air/UV、 O_2/UV)，三種為液相再生處理 ($\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$ 、 H_2O_2 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)，其優劣順序為 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}/\text{UV} > \text{Wet Air}/\text{UV} > \text{O}_2/\text{UV} > \text{Dry Air}/\text{UV} > \text{Dry Air}$ ，可明顯看出液相再生處理優於氣相再生處理。觸媒經 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 再生後，觸媒活性接近完全恢復。
10. 綜合上述，可以了解以光催化分解含氧有機物是可行的，操作條件在低進流濃度、低進流量、中溼度、溫度在 100°C、氧含量大於 20%，有最佳的去除效率、少量的中間產物與緩慢的觸媒活性衰退。而觸媒活性再生的方式可以過氧化氫淋洗後再照光。

本研究之觸媒薄膜製作方式，具有簡單，容易操作與方便觸媒改質等優點，但是在均勻度方面稍嫌不足；另外，我們雖然確定銨離子與硝酸根離子是觸媒毒化的原因之一，但是對於其他有機的吸附物種則需進一步的鑑定與判別是否造成觸媒毒化。上述兩點若能加以改善，光催化處理技術的實用性將可大大提高，這也是我們未來研究的方向。

本研究對於光催化氧化含氧有機物之各項操作因子的影響、反應過程中

間產物的變化與催化劑的毒化現象皆有詳細的研究，將有助於了解如何增加污染物的分解速率，並且避免具有毒性的中間產物產生。另外，對氣相光催化的研究者而言，將有助於學習中間產物的鑑定與化學反應路徑的推測；藉由模式的建立，有助於未來的實場設計與操作最佳化，期望能提供一個經濟、有效處理氣相有機污染物的方法。最後，我們希望經由最佳的設計與操作，能夠讓我們在享受科技帶來的便利之餘，也能讓環境免於傷害。



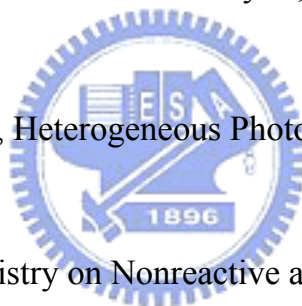
參考文獻

1. Neners, N.D., 2000. Control of Volatile Organic Compounds (VOCs). In Air Pollution Control Engineering; 2nd, McGraw-Hill Book Co., 329.
2. Wilkinson, C.F., 1987. Being More Realistic about Chemical Carcinogenesis. Environ. Sci Technol., v. 21, 843-847.
3. Japar, S.M., Wallington, T.J., Rudy, S.J., Chang, T.Y., 1991. Ozone-Forming Potential of a Series of Oxygenated Organic Compounds. Environ. Sci Technol., v. 25, 415-420.
4. 顧洋、馬志明，以紫外線/二氧化鈦程序處理氣相三氯乙烯污染物反應行為，第十五屆空氣污染技術研討會論文集，p.271，1998。
5. 王文、顧洋，以新式光觸媒反應器處理氣相有機污染物之研究，第十七屆空氣污染技術研討會論文集，2000。
6. 王文、顧洋，以 UV/TiO₂ 程序處理揮發性氣相有機污之光反應器設計：光纖反應器反應行為之模擬，第十九屆空氣污染控制技術研討會，台北 2002。
7. 袁中新、蕭德福、吳政峰、洪崇軒，二氧化鈦光觸媒改質及四氯乙烯轉化率及礦化率之探討，第十七屆空氣污染控制技術研討會論文集，2000。
8. 顧洋、陳俊祥，二氧化鈦觸媒製備對苯及甲苯光催化分解之影響，第十七屆空氣污染控制技術研討會論文集，2000。
9. 洪崇軒，袁中新，劉安治，氣相近紫外光/二氧化鈦光催化分解四氯乙烯之研究，第十四屆空氣污染控制技術研討會，1997。
10. 王國華、謝永旭、林中祥，以 UV/TiO₂ 程序分解氣相中二氯乙烯之反應研究，第十五屆空氣污染技術研討會論文集，p.348，1998。

11. 王國華，以 UV/TiO₂ 程序處理氣相中三氯乙烯之研究，國立中興大學博士論文，1998。
12. 洪崇軒、吳政峰、袁中新、羅卓卿，環狀揮發性有機物光催化分解反應特性之探討—溫度效應，第十七屆空氣污染技術研討會論文集，p.109，2000。
13. 洪崇軒、吳政峰、袁中新、宋曉帆、李雅琄，苯蒸氣異相光催化分解之研究，第十六屆空氣污染技術研討會論文集，p.219，1999。
14. 洪崇軒、袁中新、洪禎琳、吳政峰，協同之溫溼度效應對苯蒸氣光催化分解反應特性探討，第十八屆空氣污染控制技術研討會論文集，2001。
15. 陳吉平、李冠漢、陳福安、陳克紹、朱世德、鄭世雄譯，有機化學，第七章：醇類、醚類及硫醇類；第十一章：醛類與酮類；第十三章：羧酸類。滄海書局，1999。
16. Rabek, J. F., Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reaction in Polymers: Theory and Application, John and Wiley & Sons, 1987.
17. Legan, R. W., Ultraviolet Light Takes on CPI Role, Chemical Engineering, January 25, 95-100, 1982.
18. 謝永旭，光催化處理程序，工業污染防治，第 56 期，173-191，1995。
19. 施敏原著，黃調元譯，半導體元件物理與製作技術，國立交通大學出版社，第二版，41-83，2002。
20. 吳孟奇、洪勝富、連振焯、龔正，半導體元件，東華書局，1-125，2001。
21. Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Application, BKC, 1999.
22. Sakata, T., Kawai, T., Photosynthesis and Photocatalysis with Semiconductor Power-in Energy Resources through Photochemistry and Catalysis, Gratzel,

M. Ed., Academic Press, New York, 1983.

23. 陳松興，異相催化反應—原理及應用，徐氏基金會，24-28，1978。
24. Serpone, N., Pelizzetti, Photocatalysis: Fundamentals and Application, John Wiley and Sons, 1989.
25. Huang, C. P., Dong, C., Tang, Z., Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazard Waste Treatment, Waste Management, v. 13, 361-377, 1993.
26. Wold, A., Photocatalytic Properties of TiO₂, Chemistry of Materials, v. 5, 280-283, 1993.
27. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev., v. 95, 69-96, 1995.
28. Fox, M. A., Dulay, M. T., Heterogeneous Photocatalysis, Chem. Rev., v. 93, 341-357, 1993.
29. Kamat, P. V., Photochemistry on Nonreactive and reactive (semiconductor) Surfaces, Chem. Rev., v. 93, 267-300, 1993.
30. Mills, A., Hunte, S., An Overview of Semiconductor Photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A, 1-35, 1997.
31. Brigden, C.T., Poulston, S., Twigg, M.V., Walker, A.P., Wilkins, A.J.J., Photo-Oxidation of Short-Chain Hydrocarbons over Titania, Appl. Catal. B, v. 32, 63-71, 2001.
32. Alberici, R. M., Jardim, W. F., Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide, Appl. Catal. B, v. 14, 55-68, 1997.
33. Obee, T. N., Hay, S. O., Effects of Moisture and Temperature on the Photooxidation of Ethylene on Titania, Environ. Sci. & Technol., v. 31,



2034-2038, 1997.

34. Yamazaki, S., Tanaka, S., Tsukamoto, H., Kinetic Studies of Oxidation of Ethylene over a TiO₂ Photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. A*, v. 121, 55-61, 1999.
35. Fu, X., Clark L. A., Zeltner, W. A., Anderson, M. A., Effects of Reaction Temperature and Water Vapor Content on the Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethylene. *J. Photochem. Photobiol. A*, v. 97, 181-186, 1996.
36. Obee, T. N., Brown, R. T., TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Water vapor and Trace Contaminant Levels on Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene and 1,3-Butadiene, *Environ. Sci. & Technol.*, v. 29, 1223-1231, 1995.
37. d'Hennezel, O., Ollis, D. F., Trichloroethylene-Promoted Photocatalytic Oxidation of Air Contaminants, *J. Catal.*, v. 167, 118-126, 1997.
38. Kim, S. B., Hwang, H. T., Hong, S. C., Kinetic Study for Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds in Air Using Thin Film TiO₂ Photocatalyst. *Appl. Catal. B*, v. 35, 305-315, 2002.
39. Kim, S. B., Hwang, H. T., Hong, S. C., Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds at the Gas-Solid Interface of a TiO₂ Photocatalyst, *Chemosphere*, v. 48, 437-444, 2002.
40. Nimlos, M. R., Wolfrum, E. J., Brewer, M. L., Fennell, J. A. and Bintner, G., Gas-Phase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modeling, *Environ. Sci. & Technol.*, v. 30, 3102-3110, 1996.
41. Sauer, M. L., and Ollis, D. F., Photocatalyzed Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Humidified Air, *J. Catal.*, v. 158, 570-582, 1996.
42. Muggli, D. S., Lowery, K. H., Falconer, J. L., Identification of Adsorbed

- Species during Steady-State Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO₂, *J. Catal.*, v. 180, 111-122, 1998.
43. Muggli, D. S., McCue, J. T., and Falconer, J. L., Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO₂, *J. Catal.*, v. 173, 470-483, 1998.
44. Hwang, S.-J., Raftery, D., In Situ Solid-State NMR studies of Ethanol Photocatalysis: Characterization of Surface sites and their Reactivities. *J. Catal. Today*, v. 49, 353-361, 1999.
45. Xu, W., and Raftery, D., Photocatalytic Oxidation of 2-propanol on TiO₂ Powder and TiO₂ Monolayer Catalysts studied by Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, 4343-4349, 2001.
46. Sun, R.-D., Nakajima, A., Watanabe, I., Watanabe, T., Hashimoto, K., TiO₂-Coated Optical Fiber Bundles used as a Photocatalytic Filter for Decomposition of Gaseous Organic Compounds. *J. Photochem. Photobiol. A*, v. 136, 111-116, 2000.
47. Larson, S. A., Widegren, J. A., Falconer, J. L., Transient studies of 2-propanol Photocatalytic Oxidation on Titania. *J. Catal.*, v. 157, 611-625, 1995
48. Peral, J. Ollis D. F., Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics from Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation, *J. Catal.*, v. 136, 554-565, 1992.
49. Benoit-Marquié, F., Wilkenhöner, U., Simon, V., Braun, A. M., Oliveros, E., Mauette, M.-T., VOC Photodegradation at the Gas-Solid Interface of a TiO₂ Photocatalyst Part I: 1-butanol and 1-butylamine. *J. Photochem. Photobiol. A*, v. 132, 225-232, 2000.

50. Coa, L. X., Huag, A. M., Spiess, F. J., Suib, S. L., Gas-phase Oxidation of 1-butene using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts, *J. Catal.*, v. 188, 48-57, 1999.
51. Vorontsov, A. V., Savinov, E. N., Barannik, G. B., Troitsky, V. N., Parmon, V. N., Quantitative Studies on the Heterogeneous Gas-Phase Photooxidation of CO and Simple VOCs by Air over TiO₂, *Catalysis Today*, v. 39, 207-218, 1997.
52. Vorontsov, A. V., Kurkin, E. N., Savinov E. N., Study of TiO₂ Deactivation during Gaseous Acetone Photocatalytic Oxidation, *J. Catal.*, v. 186, 318-324, 1999.
53. Xu, W., Raftery, D., In Situ Solid-State Nuclear Magic Resonance studies of Acetone Photocatalytic Oxidation on Titanium Oxide Surface. *J. Catal.*, v. 204, 110-117, 2001
54. Falconer, J. L., Magrini-Bair, K. A., Photocatalytic and Thermal Catalytic Oxidation of Acetaldehyde on Pt/TiO₂, *J. Catal.*, v. 179, 171-178, 1998
55. Wang, K. H., Hsich, Y. H., Lin, C. H., Chang, C. Y., The study of the Photocatalytic Degradation Kinetics for Dichloroethylene in Vapor Phase. *Chemosphere*, v. 39, 1371-1384, 1999.
56. Larson, S. A., Falconer, J. L., Characterization of TiO₂ Photocatalysts used in Trichloroethene Oxidation, *Applied Catalysis B*, v. 4, 325-342, 1994.
57. Hager, S., Bauer, R., Kudielka, G., Photocatalytic Oxidation of Gaseous Chlorinated Organics over Titanium Dioxide. *Chemosphere*, v. 41, 1219-1225, 2000.
58. Hamill, N. A., Hardacre, C., Barth, J. A. C., Kalin, R. M., Cunningham, J. F., Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Dichlorobutenes. *Environ. Sci. &*

- Technol, v. 35, 2823-2827, 2001.
59. Zanini, G. P., Arguello, G. A., Gegradation of Air Contaminants through the use of Photoassisted Heterogeneous Catalysis: CF_3COCl studied as an HCFC Derivative, *J. Mol. Catal. A*, v. 159, 347-351, 2000.
60. Luo, Y., Ollis, D. F., Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene and Toluene Mixtures in Air: Kinetic Promotion and Inhibition, Time-Depend Catalyst Activity, *J. Catal.*, v. 163, 1-11, 1996.
61. Sauer, M. L., Hale, M. A., Ollis, D. F., Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Dilute Toluene-Chlorocarbon Mixtures in Air, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 88, 169-178, 1995.
62. Rafael Me'ndez-Roma'n and Nelson Cardona-Marti'nez, Relationship between the Formation of Surface Species and Catalyst Deactivation during the Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Toluene, *Catalysis Today*, v. 40, 353-365, 1998.
63. Martra, G., Coluccia, S., Marchese, L., Augugliaro, V., Loddo, V., The Role of H_2O in the Photocatalytic Oxidation of Toulene in Vapor Phase on Anatase TiO_2 Catalyst A FTIR Study, *Catalysis Today*, v. 53, 695-702, 1999.
64. Blount, M. C., Falconer, J. L., Characterization of Adsorbed Species on TiO_2 after Photocatalytic Oxidation of Toluene. *J. Catal.*, v. 200,21-33, 2001.
65. Fu, X., Clark L. A., Zeltner, W. A., Anderson, M. A., The Gas-Phase Photocatalytic Mineralization of Benzene on Porous Titania-based Catalyst. *Appl. Catal. B*, v. 6, 209-224, 1995.
66. Einaga, H., Futamura, S, Ibusuki, T., Complete Oxidation of Benzene in Gas Phase by Platinized Titania Photocatalysts. *Environ. Sci Technol.*, v. 35, 1880-1884, 2001.

67. Blanco, J., Avila, P., Bahamonde, A., Alvarez, E., Snchez, B., Romero, M.,
Photocatalytic Destruction of Toluene and Xylene at Gas Phase on a Titania
Based Monolithic Catalyst. *Catal. Today*, v. 29, 437-442, 1996.
68. Lim, T. H., Jeong, S. M., Kim, S. D., Gyenis, J., Photocatalytic
Decomposition of NO by TiO₂ Particles, *J. Photochem. Phembiolog. A*, v.
134, 209-217, 2000.
69. 羅卓卿、吳政峰、袁中新、洪崇軒，溫室氣體二氧化碳之常溫常壓光催
化還原研究第十九屆空氣污染控制技術研討會，台北，2002
70. Watanabe, T., Kitamura, A., Kojima, E., Nakayama, C., Hashimoto, K., and
Fujishima, A., Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Film under Room Light,
the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and
Treatment of Water and Air, Canada, 1992.
71. 王亦凱、邱宏明、李秉傑譯，非均勻系催化原理與應用，渤海堂文化公
司。
72. Sauer, M. L., and Ollis, D. F., Catalyst Deactivation in Gas-Solid
Photocatalysis, *J. Catal.*, v. 163, 215-217, 1996.
73. Cunningham, J., and Hodnett, B. K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 1, 2777,
1980.
74. Larson, S. A., and Falconer, J. L., Initial Reaction Steps in Photocatalytic
Oxidation of Aromatics, *Catal. Lett.*, v. 44, 57-65, 1997.
75. Jacoby, W. A., Blake, D. M., Fennell, J. A., Boulter, J. E., Vargo, L. M.,
George, M. C., Dolberg, S. K., Heterogeneous Photocatalysis for Control of
Volatile Organic Compounds in Indoor Air, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*,
v. 46, 891-898, 1996.
76. Peral, J., Ollis, D. F., TiO₂ photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation

- of heteroatom organics. *J. Mol. Catal. A*, v. 115, 347-354, 1997.
77. Huang, A., Coa, L., Chen, J., Spiess, F.-C., Suib, S. L., Obee, T. N.,
Photocatalytic degradation of triethylamine on titanium oxide thin films. *J. Catal.* 188, 40-47, 1999.
78. Levenspiel, O., Deactivation catalyst. In: *Chemical reaction engineer*, 3rd.
John Wiley and Sons, p. 473- 478, 1999.
79. Ameen, M. M.; Raupp, G. B., Reversible catalyst deactivation in the
photocatalytic oxidation of dilute *o*-xylene in air. *J. Catal.*, v. 184, 112-122,
1999.
80. Jardim, W. F., Moraes, S. G., and Takiyama, M. M. K., Photocatalytic
Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds using TiO₂: Toxicity of
Intermediates, *Wat. Res.*, v. 31, 1728-1732, 1997.
81. Ohko Y, Hashimoto K and Fujishima A, Kinetics of photocatalytic reactions
under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin
films. *J Phys Chem A*, v. 101: 8057-8062, 1997.
82. Schrank, S. G., Jose, H. J., Moreira, R., Simultaneous Photocatalytic Cr(VI)
Reduction and Dye Oxidation in a TiO₂ Slurry Reactor, *J. Photochem.*
Photobiol. A, v. 147, 71-76, 2002.
83. Alberici, R. M., Jardim, W.F., Photocatalytic Degradation of Phenol and
Chlorinated Phonols Using Ag-TiO₂ in a Slurry Reactor, *Wat. Res.*, v. 28,
1845-1849, 1994.
84. Sauer, T., Neto, G. C., Jose, H.J., Moreira, R., Kinetics of Photocatalytic
Degradation of Reactive Dyes in a TiO₂ Slurry Reactor, *Photochem.*
Photobiol. A, v. 149, 147-154, 2002.
85. Annapragada, R., Leet, R., Changani, R. Raupp, G. B., Vacuum Photocatalytic

- Oxidation of Trichloroethylene, *Environ. Sci. & Technol.*, v. 31, 1898-1901, 1997.
86. Jacoby, W. A., Nimlos, M. R., Blake, D. M., Noble, R. D., Koval, C. A., Products, Intermediates, Mass Balances, and Reaction Passways for the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis, *Environ. Sci & Technol.*, v. 28, 1661-1668, 1994.
87. Nimlos, M. R., Jacoby, W. A., Blake, D. M., Milne, T. A., Direct Mass Spectrometric Studies of the Destruction of Hazardous Wastes. 2. Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene over TiO₂: Products and Mechanisms, *Environ. Sci. & Technol.*, v. 27, 732-740, 1993.
88. Jacoby, W. A., Blake, D. M., Noble, R. D., Koval, C. A., Kinetics of the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis, *J. Catal.*, v. 157, 87-96, 1995.
89. Hung, C. H. and Marinas, B. J., Role of Chlorine and Oxygen in the Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene Vapor on TiO₂ Films, *Environ. Sci. & Technol.*, v. 31, 1440-1445, 1997.
90. Pal., B, Sharon, M., Photodegradation of Polyaromatic Hydrocarbons over Thin Film of TiO₂ Nanoparticles; a study of Intermediate Photoproducts, *J. Mole. Catal. A*, v. 160, 453-460, 2000
91. Wang, K.H., Jehng, J.M., Hsieh, Y.H., Chang, C.Y., The Reaction Pathway for the Heterogeneous Photocatalysis of Trichloroethylene in Gas Phase, *J. Hazard. Mat.*, v. 90, 63-75, 2002.
92. Wang, K. H., Tsai, H. H, Hsieh, Y, H., The Kinetics of Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas Phase over TiO₂ Supported on Glass Bead, *Appl. Catal., B*, v. 17, 313-320, 1998.

93. Yamazakinishid, A. S., Nagano, K. J., Phikkips, L.A., Cerveramarch, S., Anderson, M. A., Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in the Gas-Phase Using Titanium-Dioxide Pellets, *Photochem. Photobiol. A*, v. 70, 95-99, 1993.
94. Sampath, S., Uchida, H. and Yoneyama, H., Photocatalytic Degradation of Gaseous Pyridine over Zeolite-Supported Titanium Dioxide, *J. Catal.*, v. 149, 189-194, 1994.
95. Dibble, D. A. and Raupp, G. B., Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams, *Environ. Sci. & Technol.*, v. 26, 492, 1992.
96. Dibble, D. A., Gas-Solid Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene by Near Ultraviolet Illuminated TiO₂, Ph D. Dissertation, Arizona State Univ., 1989.
97. Sopyan, I., Watanabe M., Murasawa, S., Hashimoto, K. and Fujishima, A., A Film-Type Photocatalyst Incorporating Highly Active TiO₂ Powder and Fluoresin Binder: Photocatalytic Activity and Long-term Stability, *J. Elect. Chem.*, v. 415, 183, 1996.
98. Piera, E., Ayllón, J. A., Doménech, X., Peral, J., TiO₂ deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol. *Catal. Today*, v. 76, 259-270, 2002.
99. Monzón, A., Romeo, E., Borgna, A., Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models. *Chem. Eng. Journal*, v. 94, 19-28, 2003.
100. Niu, F., Hofmann, H., Studies on deactivation kinetics of a heterogeneous catalyst using a concentration-controlled recycle reactor under supercritical

conditions. Appl. Catal. A, v. 158, 273-285, 1997.

101. Klare, M., Scheen, J., Vogelsang, K., Jacobs, H., Broekaert, J. A. C.,
Degradation of short-chain alkyl- and alkanolamines by TiO₂- and
Pt/TiO₂-assisted photocatalysis. Chemosphere, v. 41, 353-362, 2000.
102. Alberici, R. M., Canela, M. C., Eberlin, M. N., Jardim, W. F., Catalyst
deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic
compounds using TiO₂/UV-VIS. Appl. Catal. B: Environ., v. 30, 389-397,
2001.



附錄

--各種化合物之濃度標準曲線

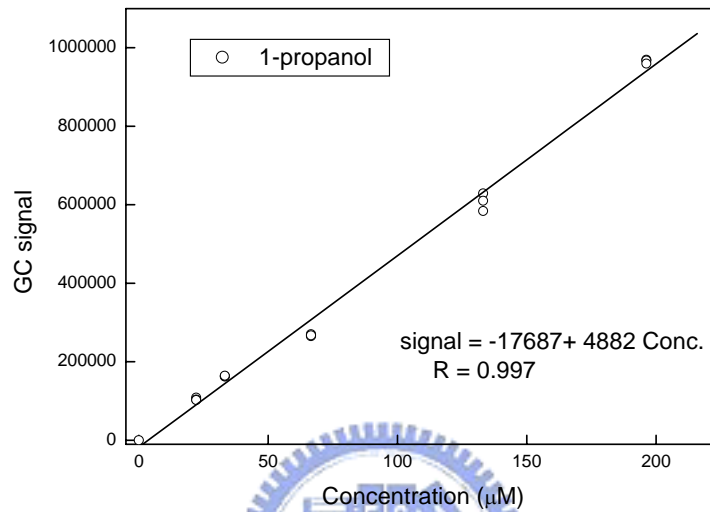


圖 7-1 正丙醇的濃度標準曲線

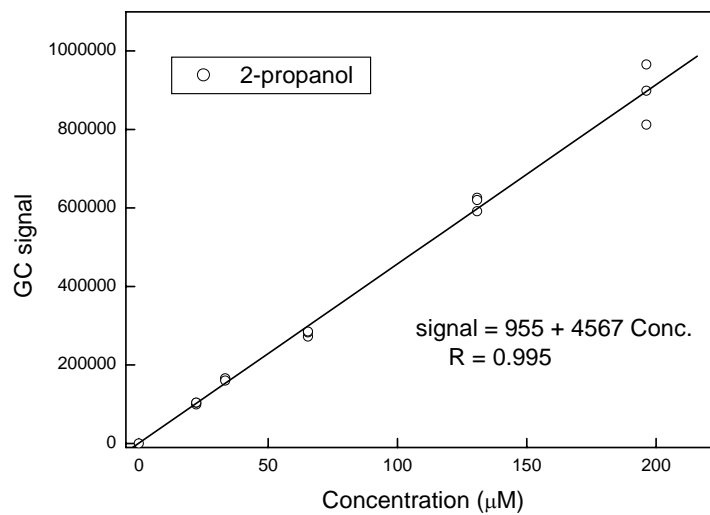


圖 7-2 異丙醇的濃度標準曲線

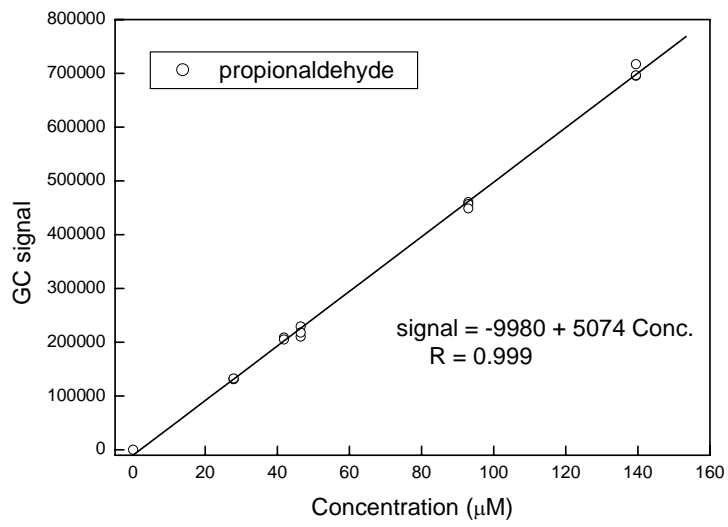


圖 7-3 丙醛的濃度標準曲線

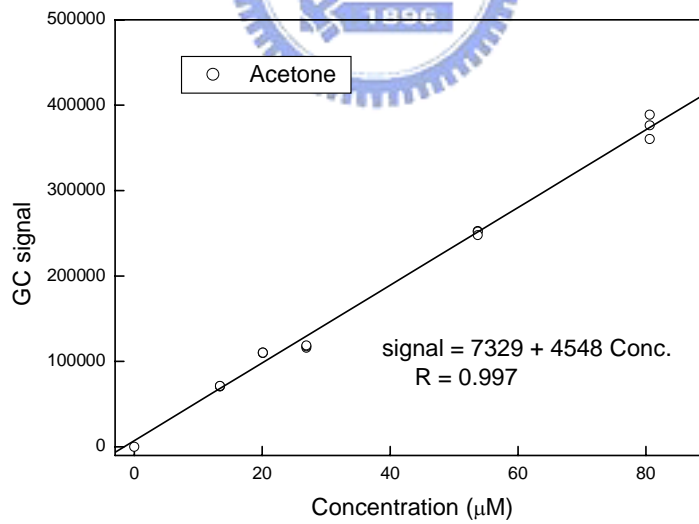


圖 7-4 丙酮的濃度標準曲線

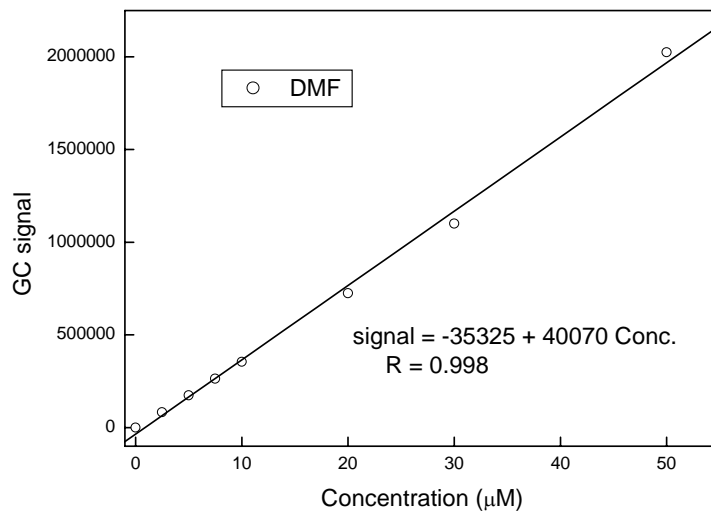


圖 7-5 二甲基甲醯胺的濃度標準曲線

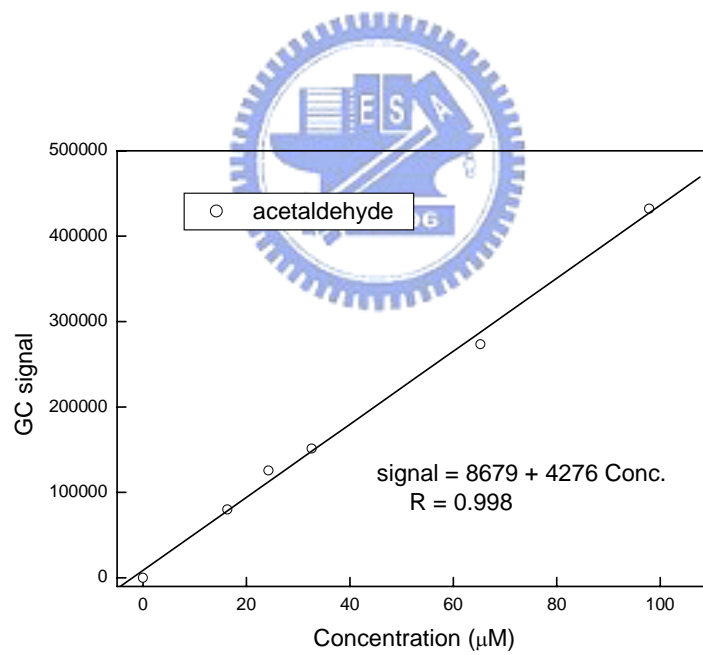


圖 7-6 乙醛的濃度標準曲線

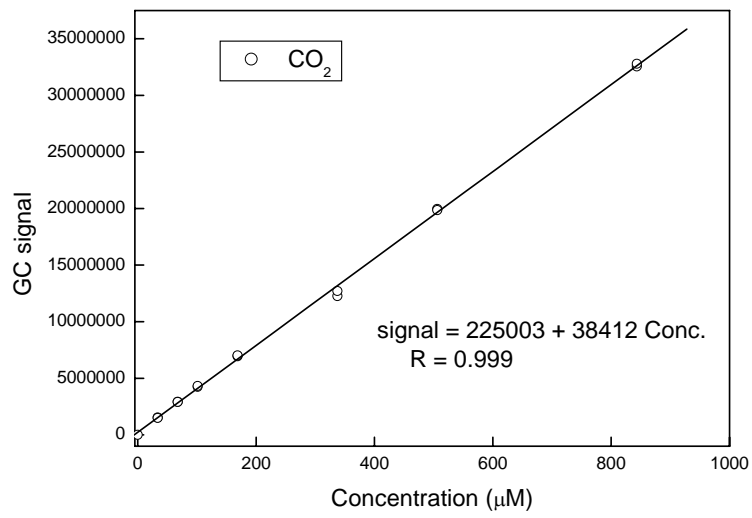


圖 7-7 二氧化碳的濃度標準曲線



簡 歷

張秋萍 (Chang, Chiu-Ping)

出生日期：57 年 3 月 24 日

聯絡住址：新竹市元培街 306 號 元培科學技術學院環境工程衛生系

聯絡電話：(公) 03-5381183 ext 8470

傳真：03-5385353

E-mail：changcp@mail.yust.edu.tw

主要學歷：

國立中興大學環境工程系學士

國立交通大學環境工程研究所碩士

國立交通大學環境工程研究所博士班學生



經歷與現職

國立交通大學環境工程研究所研究計劃助理(79 年 7 月至 80 年 6 月)

元培科學技術學院環境工程衛生系講師(82 年 8 月起迄今)

研究成果：

(A) 學術期刊論文 (Refereed Papers)

- 1.張秋萍、盧明俊、陳重男(1993).「Fenton 技術在有害廢棄物上之應用」, 工業污染防治, 第四十六期, 107-122
2. Ming-Chun Lu, Jong-Nan Chen and Chiu-Ping Chang (1997). "Effect of Inorganic Ions on the Oxidation of Dichlorvos Insecticide with Fenton's Reagent," *Chemosphere*, 35(10), 2285-2293.

3. Ming-Chun Lu, Jong-Nan Chen and Chiu-Ping Chang,(1998). “Oxidation of Dichlorvos with Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion As Catalyst,” *Hazardous Materials*, 65(3), 277-288.
4. 張秋萍、盧明俊、陳重男(1998). 「結合化學氧化與生物氧化程序處理工業廢水」，工業污染防治，第 69 期，61-76 頁.
5. 沈福銘、徐輝斌、張秋萍、鄧春英 (1999).「電鍍廢水處理系統設計之應用」，元培學報，第六期，79-94 頁
6. 沈福銘、徐輝斌、張秋萍 (1999).「電鍍純水製造程序之研究」，元培學報，第五期。
7. 沈福銘、楊玲娟、張秋萍 (1999). 「以比色法測定草酸中微量鐵」，元培學報，第五期。
8. 張秋萍、陳重男、盧明俊(2003). 「利用過氧化氫法與 Fenton 法處理彩色照相沖洗廢液」，健康管理學刊，第二期。
9. Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, and Ming-Chun Lu, (2003). “Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Acetone for Air Purification by Near UV-Irradiated Titanium Dioxide.” *Environmental Science and Health, Part A*, 38(6), 1131-1143
10. Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, and Ming-Chun Lu, (2004). “Characteristics of photocatalytic oxidation of gaseous 2-propanol using thin film TiO₂ photocatalyst.” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. (accepted)
11. Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, Ming-Chun Lu, and He-Yuan Yang (2004). “Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO₂ photocatalyst.” *Chemosphere*. (revised)

12. Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, and Ming-Chun Lu (2004). "Titanium dioxide deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of the oxygenates." *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*. (revised)

(B) 研討會論文 (Conference Papers)

1. 盧明俊、阮國棟、陳重男、張秋萍 (1992). 「固定式光催化分解系統處理稀薄毒性廢液之研究」，第十七屆廢水處理技術研討會， 879-890
2. 陳重男、盧明俊、阮國棟、張秋萍 (1993). 「無機陰離子影響 Fenton's Reagent 氧化能力之探討」，第二屆海峽兩岸環境保護學術研討會, p.140-p.148.
3. Jong-Nan Chen, Ming-Chun Lu, Gwo-Dong Roan and Chiu-Ping Chang (1993). "Oxidation of Dichlorvos with Fenton's Reagent," *Specialised Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters*, 586-589
4. 張秋萍、陳重男、阮國棟 (1993). 「利用亞鐵離子催化過氧化氫分解二氯松」，第十八屆廢水處理技術研討會， 731-741
5. Chiu-Ping Chang, Ming-Chun Lu and Jong-Nan Chen (1998). "Treatment of Photoprocessing Wastewater Using Fenton's Reagent," *Proceeding of the Thirtieth Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Waste Conference*, Pennsylvania, U.S.A. 747-756.
6. Ming-Chun Lu, Jong-Nan Chen and Chiu-Ping Chang (1998). "Factors Affecting the Oxidation of Dichlorvos Insecticide by Fenton's Reagent," *Proceeding of the Thirtieth Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Waste Conference*, Pennsylvania, U.S.A., 899-908.
7. Chiu-Ping Chang, Ming-Chun Lu and Jong-Nan Chen (2000). "Chemical treatment of photoprocessing wastewater with H₂O₂ and Fe²⁺/H₂O₂," 1st *World Congress of the International Water Association*, Paris.

8. 張秋萍、盧明俊、陳重男 (2001). 「二氧化鈦光催化系統處理氣相丙酮」，第十八屆空氣污染控制技術研討會，高雄。
9. 張秋萍、盧明俊、陳重男、楊何源 (2002). 「光催化氧化氣相正丙醇」，第八屆海峽兩岸環境保護研討會，新竹。
10. 張秋萍、盧明俊、陳重男、楊何源 (2002). 「二氧化鈦光催化氧化氣相異丙醇」，第十九屆空氣污染控制技術研討會，台北。
11. 楊何源、張秋萍、陳重男、盧明俊 (2003). 「二氧化鈦光催化分解氣相二甲基甲醯胺」，第二十屆空氣污染控制技術研討會，台中。
12. 楊何源、張秋萍、陳重男、盧明俊 (2003). 「二氧化鈦光觸媒活性衰退與再生」，第二十屆空氣污染控制技術研討會，台中。

(C) 其他著作 (Other Publications)

1. 張秋萍 (1993). 利用亞鐵離子催化過氧化氫分解二氯松，碩士論文，國立交通大學環境工程研究所。