

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

環境荷爾蒙處理技術之研究與應用-光催化法(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-009-028-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：陳重男

共同主持人：盧明俊

計畫參與人員：張秋萍 鄭乾崙

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 8 月 18 日

中文摘要

本研究計畫是採用半導體觸媒二氧化鈦，搭配主要波長 365 nm 的紫外光，對疑似環境荷爾蒙的氣相物質—二甲基甲醯胺進行異相催化分解反應，研究二氧化鈦活性衰退的原因及再生的方法，並建立活性衰退模式。二甲基甲醯胺經光催化分解後，以 IC 分析發現有無機性的 NH_4^+ 及 NO_3^- 離子吸附於觸媒表面，以 FTIR 分析則有醛類及酸類的有機物吸附於觸媒表面，這些物種可能是造成觸媒活性衰退的主因。設計七種再生方式回復觸媒的活性，發現以 H_2O_2 或 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 再生的效果最好，幾乎可完全恢復觸媒的活性。另外，為了提升二氧化鈦光觸媒之吸附能力以增加其反應效率，使用吸附能力佳之活性碳纖維布 (ACF) 當作 TiO_2 固定支撐，另以吸附能力弱之玻璃纖維布 (GFC) 作為比較；以 TiO_2 -ACF 處理能提升 DMF 降解及礦化速率並減緩觸媒活性衰退。

關鍵詞：環境荷爾蒙、二甲基甲醯胺、二氧化鈦、活性衰退、再生、活性碳纖維布、玻璃纖維布

英文摘要

The heterogeneous photocatalytic decomposition of gas-phase N, N-dimethyl formamide (DMF) suspected to be an endocrine disrupting chemical (EDC) was studied by UV/ TiO_2 . The conversion of DMF would decrease with the irradiation time. The ions of NH_4^+ and NO_3^- were detected on the TiO_2 surface. The species containing carbonyl and aldehyde groups were determined by FTIR. These adsorbed species caused the deactivation of catalyst. The behavior of deactivation was described by the mathematical model. Seven surface treatments have been studied in order to find suitable procedures for catalytic activity recovery. The activity of catalyst almost recovered in the H_2O_2 or $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process. Improving the adsorption ability of TiO_2 photocatalyst to increase photocatalytic reaction rate was studied, using and comparing activated carbon fiber (ACF) with high adsorption ability and glass fiber cloth (GFC) as TiO_2 support. The rate of photodegraded and mineralization were enhanced and the deactivation of catalyst was reduced by TiO_2 -ACF.

Key Word : Endocrine disrupting chemical, N, N-Dimethyl formamide, Titanium dioxide, Deactivation, Recovery, Activated carbon fiber, Glass fiber cloth

目錄

中文摘要	I
英文摘要	I
目錄	II
圖目錄	III
表目錄	III
一、前言	1
二、研究目的	1
三、文獻探討	1
四、研究方法	2
五、結果討論	3
1. 觸媒活性實驗	3
2. 觸媒毒化模式的建立	3
3. 操作因子	4
(1) 進流濃度	4
(2) 氧含量	4
(3) 溼度	4
(4) 反應溫度	5
4. 觸媒表面萃取後 IC 分析	5
5. 觸媒表面 FTIR 分析	5
6. 觸媒再生實驗及觸媒活性衰退模式分析	5
7. 觸媒再生前後 FTIR 分析	5
8. 觸媒固定在纖維布表面觀察	6
9. DMF 降解及礦化曲線	6
六、結論	6
七、參考文獻	6
八、計畫成果自評	7

圖目錄

- 圖 1 異相光催化反應系統 9
- 圖 2 觸媒活性實驗之 DMF 轉化率對光解時間的變化 9
- 圖 3 進流濃度對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響 10
- 圖 4 氧含量對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響 10
- 圖 5 濕度對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響 11
- 圖 6 反應溫度對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響 11
- 圖 7 吸附於觸媒的 NH_4^+ 離子及 NO_3^- 離子隨光解時間之變化 12
- 圖 8 DMF 光解 150 分鐘後，觸媒表面之 FTIR 分析 12
- 圖 9 七組再生實驗的 DMF 轉化率隨三次光催化操作時間之變化 13
- 圖 10 七組再生實驗的 DMF 礦化率隨三次光催化操作時間之變化 13
- 圖 11 以濕空氣及紫外光再生前後之觸媒 FTIR 分析 14
- 圖 12 以過氧化氫及紫外光再生前後之觸媒 FTIR 分析 14
- 圖 13 纖維布批覆二氧化鈦前後之 SEM 15
- 圖 14 TiO_2 -GFC 連續反應 DMF 之吸附及光催化降解曲線圖 15
- 圖 15 TiO_2 -GFC 連續反應 DMF 之光催化產物 CO_2 生成圖 16
- 圖 16 TiO_2 -ACF 連續反應 DMF 之吸附及光催化降解曲線圖 16
- 圖 17 TiO_2 -ACF 連續反應 DMF 之光催化產物 CO_2 生成圖 17

表目錄

- 表 1 七組再生實驗的反應速率常數 k' 分析 17

一、前言

內分泌干擾化學物 (endocrine disrupting chemicals, EDCs) 又稱為環境荷爾蒙 (environmental hormones)，其對人體及其他生物體的影響，是近幾年來許多學者專家關切的話題之一。在工業科技的高度發展下，某些必須應用的化學物並無法禁止其生產使用，但該化學物或其生產製造衍生的污染物可能具有對生物體內分泌系統干擾的影響，故針對此類污染物需提出具體的處理方式，才可避免其對生物體或環境的危害。目前發展中的二氧化鈦光催化法具有反應速度快、低能量消耗、操作簡單及觸媒費用低等優點，以此技術來處理難分解性的環境荷爾蒙類物質或其他有機物質，具有極大的優越性及發展性。

二、研究目的

二氧化鈦光催化技術處理氣相有機污染物已研究近十年，但技術仍未實場化的重要原因之一，乃在二氧化鈦觸媒本身使用時間的限制。在氧化有機物的過程中所產生的部份中間產物會吸附在二氧化鈦表面，隨著時間逐漸累積而造成二氧化鈦活性位置的減少，處理有機物的能力降低，產生二氧化鈦的活性衰退現象。因此觸媒本身能否再生而重複利用，影響此技術發展的可行性。

另外，二氧化鈦光催化技術雖然能夠礦化有機物成無害之二氧化碳及水，仍受到二氧化鈦本身吸附能力低，整體反應速率難以提昇；且一旦所處理之有機物會使得觸媒產生毒化，許多具危害性有機物勢必釋放出，造成更大危害。其中有效處理策略之一，係以吸附劑作為二氧化鈦擔體材料，利用吸附劑吸附特性創造一個高反應濃度，圍繞著觸媒表面，以提升整體反應效率；對於中間產物又能利用吸附避免釋放出，當有機物吸附於表面的時間增加，對於反應物、中間物都能有效地礦化。

本計畫以合成皮業大量使用的有機溶劑二甲基甲醯胺 (N, N-Dimethyl formamide, DMF) 為分析物種，進行氣相有機物的二氧化鈦光催化分解反應，除了尋找最佳操作條件外，也探討造成觸媒活性衰退的主因，並進行一系列的觸媒再生程序[1]。另外，將二氧化鈦固定在活性碳纖維布(ACF)上，另以玻璃纖維布(GFC)作為比較，觀察 TiO₂-ACF 及 TiO₂-GFC 毒化程度，並比較兩者之間氧化與礦化效率。如此可以使觸媒能做最有效、最長久的使用，提昇二氧化鈦光催化技術的處理能力，以應用在環境荷爾蒙物質的處理上。

三、文獻探討

DMF 與水、苯、丙酮等許多有機溶劑具很好的互溶性，被廣泛的應用於合成皮製造業，DMF 對人體的肝臟器官損害最大，國際癌研究所 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 更將 DMF 分類為 2B「可能的人類致癌物」^[1]。Ren 等人^[2] 將彩虹魚暴露在含 DMF 的水體中，發現 vitellogenin mRNA 可以被 DMF 誘導，推斷 DMF 具微弱的雌激素功能，故有學者認為 DMF 為疑似環境荷爾蒙之一。在控制技術研究方面，DMF 氣體的控制技術目前有活性碳吸附、觸媒焚化及濕式洗滌法等，無採用光催化法處理的研究^[3]。

應用二氧化鈦光催化法處理氣相有機污染物時，有些學者發現未完全氧化分解的中間產物，會吸附在二氧化鈦觸媒表面，阻塞觸媒的活性位置而造成處理有機物的能力降低。Alberici 等人^[4] 處理三種含 N 氣相臭味物質，分別是 pyridine (C₂H₅N)、propylamine (C₃H₇NH₂) 及 diethylamine (C₄H₁₀NH)，光催化反應後的觸媒經純水萃取後分析，證實有 NH₄⁺ 及 NO₃⁻ 離子吸附於觸媒表面。Huang 等

人^[5]處理三乙氨 (triethylamide, TEA) 時，對於進流濃度 20.5 ppm 的三乙氨，光催化處理 2 小時後，觸媒活性幾乎已完全衰退，而從 FTIR 及 TPD-MS 的結果發現，有羧基 (-COOH)、-N=N=O 及其他含碳物種在觸媒表面逐漸累積，這些副產物或中間產物會對觸媒產生化學吸附而不易脫附，阻止三乙氨在觸媒表面的吸附分解。

一些學者進行這類異相光催化的研究時，除了發現二氧化鈦觸媒有活性衰退的現象，並嘗試以各種再生方法來恢復觸媒的活性。Alberici and Jardim^[6]處理甲苯氣體 150 分鐘後，除了發現觸媒活性逐漸衰退外，觸媒表面顏色會從白色轉為黃色，但通入濕空氣配合紫外光照光整夜，仍然無法有效恢復觸媒活性，改以過氧化氫 (1:1, v/v) 清洗觸媒表面，再以紫外光照射 1 小時，較能恢復觸媒活性，且觸媒表面的顏色也可恢復為白色。Piera 等人^[7]對乙醇光催化處理所造成的二氧化鈦觸媒衰退現象，設計一系列的再生程序以恢復觸媒的活性，例如以乾空氣配合紫外光、濕空氣配合紫外光、過氧化氫蒸氣配合紫外光等程序進行觸媒再生，但不管是何種再生程序，再生後的觸媒經光催化操作，所得的反應速率常數均比未再生前低，即觸媒活性無法藉由所設計的再生程序所恢復。

當觸媒活性衰退時，以再生方式恢復觸媒活性往往無法持續很久，最後也需替換新鮮觸媒，因此改良觸媒對於毒化物種之抵抗性是較可行的。許多學者以添加共同吸附劑來提升有機物之礦化速率，避免有機物或中間產物累積於觸媒表面造成活性衰退。Matos^[8]等人以 TiO₂-AC 混合光觸媒分解異相酚，發現酚降解之中間產物 (hydroquinone、benzoquinone) 生成及消失速率均比 TiO₂ 來得快。Yoneyama^[9]等人以 TiO₂/吸附劑進行低濃度 propyzamide 降解時，生成之中間產物會被吸附劑吸附而在進一步礦化掉；而只有 TiO₂ 分解 propyzamide 時，中間產物釋放到液相中，無法將之礦化。

四、研究方法

本研究是採用環管狀柱塞流式反應器，上面批覆 Degussa P-25 型二氧化鈦，搭配主要波長 365 nm 的紫外光，進行 DMF 異相催化分解反應，0 為本研究的反應系統配置圖。關於觸媒活性的部分主要進行下面五種研究。

1. 觸媒活性實驗：

以流量 20 ml/min、DMF 初始濃度 1.51 μM、濕度 3.25 μM、氧含量 20%、反應溫度 100°C 及觸媒面積 113 cm² 的操作條件，進行 DMF 光催化分解，探討轉化率對光解時間的變化，並藉此判斷觸媒活性是否有衰退的現象。

2. 操作因子

針對可能影響光催化反應的操作因子進行研究，包括進流濃度、氧含量、溫度及溼度四個因子，以瞭解這些因子對 DMF 分解及觸媒活性的影響，探討發揮此光催化系統效能的最佳操作條件。研究方式是改變單一因子，其餘操作條件固定，分析反應 30 分鐘後 DMF 的轉化率，並建立的觸媒活性衰退模式，分析反應速率常數及觸媒活性衰退常數的變化。

3. 觸媒表面萃取後 IC 分析：

固定光催化的操作條件，將未經光催化反應、光催化反應 1 小時及 2 小時的觸媒刮除下來，以純水萃取表面吸附物種，再以 0.45μm 的濾紙過濾，分析觸媒表面所吸附的無機離子含量，推論是否為造成觸媒活性衰退的因素之一。

4. 觸媒表面 FTIR 分析：

將光催化反應 150 分鐘後的觸媒刮除下來，取 KBr 固定配比 (100:1) 混

合研磨，以壓片機固定重量及厚度打片，再以 FTIR 分析觸媒表面可能吸附的有機物官能基^[13]，推論是否為造成觸媒活性衰退之因素。

5. 觸媒再生實驗及觸媒活性衰退模式分析：

固定光催化的操作條件，觸媒經光催化操作後，進行再生以回復觸媒活性，一組觸媒共進行三次光催化處理，中間進行兩次再生，分析轉化率及礦化率的變化，下面列出七種再生程序的處理方式。

- (1) DA：100°C 下，以乾空氣流洗，操作 1 小時再生。
- (2) DA/UV：100°C 下，乾空氣流洗搭配紫外光照光，操作 1 小時再生。
- (3) O₂/UV：100°C 下，以純氧流洗搭配紫外光照光，操作 1 小時再生。
- (4) WA/UV：100°C 下，以濕空氣（1160 μM H₂O）搭配紫外光照光，再生 1 小時。
- (5) H₂O/UV：室溫下，以純水 10 ml 噴灑於觸媒表面，再以乾空氣流洗配合紫外光照光，操作 15 分鐘再生，之後再以 100°C 去除反應器水氣。
- (6) H₂O₂/UV：室溫下，以 1.06 M、10 ml 過氧化氫噴灑於觸媒表面，再以乾空氣配合紫外光照光，操作 15 分鐘再生，之後以 100°C 去除水氣。
- (7) H₂O₂：室溫下，以 1.06 M、10 ml 過氧化氫噴灑於觸媒表面，15 分鐘再生，之後再以 100°C 去除反應器水氣。

6. 觸媒再生前後 FTIR 分析：

分析觸媒再生前後觸媒表面吸附的官能基，進一步推論再生的效果。

對於觸媒效能提升的部分，TiO₂ 固定在纖維布之方法為配置 Degussa P-25 型的二氧化鈦（比表面積 49 m²/g）觸媒溶液，將活性碳纖維布（比表面積 1500 m²/g）及玻璃纖維布分別浸泡在溶液內，於 150°C 下烘乾並冷卻，重複數次直到觸媒固定量約為 0.25 g。反應管中央置入主要波長 365 nm 的紫外光燈管（Sanyko Denki, F10TBLB, 10 W）作為 TiO₂ 激發光源。光催化反應前後的氣體由取樣口以氣密式注射針取樣，利用 GC/FID（中國層析 9800F）分析丙酮及 DMF 濃度，分析之層析管柱為 Carbowax 20 M 3 % 填充管柱，長度為 2 米。

研究主要分成觸媒表面觀察及 DMF 毒化實驗及比較，分述如下：

1. 觸媒固定在纖維布表面觀察：以電子顯微鏡(Hitachi, S-4300)觀察 ACF 及 GFC 表面型態與 TiO₂ 固定後，觸媒分佈情形。
2. DMF 觸媒毒化實驗：TiO₂-ACF 及 TiO₂-GFC 分別連續 5 次進行 DMF 降解及礦化實驗。

五、結果討論

1. 觸媒活性實驗：

O₂ 為觸媒活性實驗中，DMF 轉化率隨光解時間的變化關係，可發現在光解的前 95 min 皆有 100% 的 DMF 轉化率，光解 140 min 後，轉化率下降至約 50%，光解 195 min 後，轉化率已接近 0%，此結果顯示在 DMF 光催化分解的過程中，難分解性的中間產物不斷累積在二氧化鈦觸媒表面，直至完全佔據二氧化鈦的活性位置，結果使二氧化鈦觸媒完全喪失光催化處理有機物的能力。

2. 觸媒毒化模式的建立

參考 Levenspiel^[10]所提出的觸媒活性衰退模式，經由實驗證實 DMF 的光催化分解為一階反應；考慮 DMF 進流濃度及中間產物濃度對觸媒活性的綜合影響，假設觸媒活性衰退為一階反應，再配合柱塞流反應的動力式，建立適用於本研究的觸媒活性衰退模式，所提出的模式如下式。

$$\ln \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln(k' \tau') - k_d C_{A0} t \quad (1)$$

C_A ：某一反應時間的有機物濃度 ($\mu\text{mol/ml}$)

C_{A0} ：初始有機物濃度 ($\mu\text{mol/ml}$)

k' ：反應速率常數 ($\text{ml/g} \cdot \text{s}$)

k_d ：觸媒活性衰退常數 ($\text{ml}/\mu\text{mol} \cdot \text{s}$)

τ' ：控制參數，稱為重量時間 (weight-time, 單位： $\text{g} \cdot \text{s/ml}$)， $\tau' = WC_{A0}/F_{A0}$

W ：觸媒重量 (g)

F_{A0} ：DMF 進流流量 ($\mu\text{mol/s}$)

t ：反應時間 (s)

該模式為一直線方程式，偵測不同反應時間下的 DMF 濃度，即可求出此直線方程式，藉由所得的直線截距可求出反應速率常數 (k')，藉由所得的直線斜率則可求出觸媒活性衰退常數 (k_d)。

3. 操作因子的影響

(1) 進流濃度

圖 3 描述進流 DMF 濃度對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響，DMF 的反應速率常數會隨著進流濃度的增加而減小，主要是由於觸媒表面的活性位置不足以吸附增加的 DMF，再加上中間產物的競爭吸附，因此進流 DMF 濃度愈高，就會有愈多的 DMF 未受到光催化處理，造成 k' 值愈小。低濃度組 ($2.89 \mu\text{M}$) 的轉化率接近 100%，並無發現有觸媒活性衰退現象，在應用觸媒活性衰退模式分析時，所得的直線斜率為正值，故無法測得 k_d 值，或著說 k_d 值為 $0 \text{ ml}/(\mu\text{mol} \cdot \text{s})$ ；而其它三組的 k_d 值均在 $2.50 \times 10^{-2} \text{ ml}/(\mu\text{mol} \cdot \text{s})$ 上下，理論上觸媒活性衰退愈嚴重，所分析出的活性衰退常數值應愈大，但本研究在模式建立時，已將觸媒活性衰退速率的濃度項 C_{A0} 獨立出來，與 k_d 值分開討論，故斜率 $-k_d C_{A0}$ 除以進流濃度 C_{A0} 後，三者所得的 k_d 值反而接近，但愈高的 DMF 進流濃度，的確對觸媒活性衰退的影響較嚴重。

(2) 氧含量

氧含量對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響如圖 4 所示，可發現本實驗在無氧的狀況下， k' 值相當低，但在 20% 的氧含量下，可發現 k' 值快速的增加，Pillai^[11] 對異苯乙醇進行光催化分解研究，同樣發現在無氧下的轉化率較低，且中間產物的生成量較少。由式 (2) 及式 (3) 可知，氧氣扮演關鍵性的電子捕捉者角色，氧氣捕捉電子後不僅可避免電子電洞對的再重組，更可引發一系列的反應生成 $\cdot\text{OH}$ ，大幅增進氧化 DMF 的能力^[12]。此外，由圖 4 可發現無氧條件下的 k_d 值極高，主要是由於光催化操作條件不當，無法有效生成 $\cdot\text{OH}$ ，造成觸媒活性無法發揮而促使 k_d 值升高，此現象只要改善操作條件 (增加氧含量) 即可恢復觸媒活性。氧含量大於 20% 之後的 k' 值上升趨勢及 k_d 值下降趨勢均不大，主要是由於觸媒表面的吸附位置有限，假設氧分子在觸媒表面為單層吸附，當提供的氧氣愈來愈多時，氧分子在觸媒表面會達到吸附飽和，因而過多的氧氣對光催化分解有機物能力的提升無太大的幫助。



(3) 濕度

圖 5 為濕度對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響，由式 (3) 可知，

愈多的水氣及氫氧離子可捕捉電洞，促使生成·OH的機會增加，因而提升氧化DMF的能力，更可將中間產物進一步氧化，減少中間產物在觸媒表面吸附的機會，延緩觸媒活性的衰退，故由圖5可看出濕度的增加可提升反應速率常數，同時可降低觸媒活性衰退常數。

(4)反應溫度

反應溫度對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響如圖6所示。反應溫度愈高，反應速率常數也愈高，在Arrhenius定律中，溫度的增加可提升反應速率常數，提升的程度則與反應的活化能有關^[10]。反應溫度愈高可發現 k_d 值愈小，可能是在高溫下的中間產物較易分解，或者是揮發性較高的中間產物不易吸附於觸媒表面，故觸媒活性衰退就較慢。

4. 觸媒表面萃取後IC分析：

07為二氧化鈦觸媒以純水萃取後，IC分析所得的 NH_4^+ 及 NO_3^- 離子含量。與未經反應的二氧化鈦比較，證實有 NH_4^+ 及 NO_3^- 離子吸附於觸媒表面，而隨著光解時間的增加， NH_4^+ 及 NO_3^- 離子均有增加的現象，這類物質的存在會阻塞觸媒的活性位置，造成二氧化鈦處理有機物的效能會逐漸降低。由於 NH_4^+ 離子並非N原子的最後氧化態，在持續光解的過程中，可能在觸媒表面進行 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ 的氧化過程，而 NO_3^- 離子的量明顯少於 NH_4^+ ，推論在 NH_4^+ 離子氧化的過程中，亦可能形成NO或 NO_2 ，從觸媒表面脫附離開。

5. 觸媒表面FTIR分析：

08為DMF光解150分鐘後，以FTIR分析觸媒表面吸附有機物的官能基所得的結果，並與純二氧化鈦比較。由於二氧化鈦本身會吸附水分子，故在純二氧化鈦上， 1638 cm^{-1} 處會有水分子O-H鍵的剪力振動，及 3440 cm^{-1} 處有O-H鍵的伸縮振動。至於光解150分鐘後的二氧化鈦FTIR分析，最明顯的即為 1722 cm^{-1} 處-CHO、-COOH的C=O鍵伸縮振動，其次為 1470 cm^{-1} 處 CH_3 的不對稱彎曲振動， 1400 cm^{-1} 處-CHO的C-H鍵彎曲振動， 2782 cm^{-1} 處-CHO的C-H鍵伸縮振動，這些吸收波峰證實觸媒表面可能有酸類及醛類物質的吸附，配合DMF的分子組成鍵能分析，推測DMF經光催化分解後，極有可能產生較不易反應的甲酸及甲醛吸附於觸媒上，因而造成觸媒的活性衰退。

6. 觸媒再生實驗及反應速率常數分析：

09及010分別為七組觸媒再生實驗中，DMF轉化率及礦化率對光解時間的變化關係，依轉化率及礦化率恢復的結果，可將再生程序從優到劣排名，依序為 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}/\text{UV} > \text{WA}/\text{UV} > \text{O}_2/\text{UV} > \text{DA}/\text{UV} > \text{DA}$ ， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 組三次轉化率隨光解時間的變化皆相近。表1則列出依據活性衰退模式所計算出的反應速率常數 k' 值，再生效果較差的程序，例如DA組或DA/UV組， k' 值在三次處理中會下降地較快，顯示觸媒處理DMF的能力愈來愈差；而 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 組在三次處理中的 k' 值均可大於 $300\text{ ml/g}\cdot\text{s}$ ，與其他再生程序相比，觸媒活性恢復的能力顯然較好。

7. 觸媒再生前後FTIR分析：

011為WA/UV組再生前後之觸媒FTIR分析，可發現 1722 cm^{-1} 處-CHO、-COOH的C=O鍵伸縮振動強度似乎並未減少，而 1400 cm^{-1} 處-CHO的C-H鍵彎曲振動， 2782 cm^{-1} 處-CHO的C-H鍵伸縮振動均有強度更強的現象，顯示在有大量水氣的條件下，光催化產生的·OH將觸媒表面吸附物種進階氧化，形成醛類及酸類物質，但由於這些物種仍未從觸媒表面脫附，仍會阻塞觸媒活性位置。012則為 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 組再生前後的觸媒FTIR分析，與WA/UV組相比，吸附物種

的官能基強度明顯減少很多， 1384 cm^{-1} 處有較強的波峰出現，以其它實驗證實應為 -NO_2 的對稱伸縮振動，此物種在再生後的光催化初期反應中，很有可能形成 NO 及 NO_2 而快速脫附離開觸媒表面，故較不影響觸媒的活性。

8. 觸媒固定在纖維布表面觀察：

ACF 及 GFC 皆是由纖維編織而成，具有相同觸媒支撐型態。圖 13 顯示 ACF 及 GFC 分別之表面型態，可觀察到 ACF 表面密佈孔洞，表面清楚可見孔洞為開放性；而 GFC 表面光滑、無任何孔洞存在。開放性孔洞可為 ACF 提供強大吸附能力且迅速吸附有機物。 TiO_2 固定在纖維布後，由圖 12 顯示 ACF 上並非每個吸附孔洞周遭皆附著觸媒，觸媒與吸附孔洞必須直接接觸才能有效利用 ACF 吸附能力；而 GFC 上觸媒呈現均勻狀分佈狀。

9. DMF 降解及礦化曲線

分別以 TiO_2 -GFC 與 TiO_2 -ACF 進行連續 5 次 DMF 光催化降解及礦化實驗。圖 14 及圖 16 顯示隨著反應次數增加，光催化初始濃度不斷提高，其中以 TiO_2 -GFC 影響最大，而 TiO_2 -ACF 因 ACF 吸附之影響，受到影響之程度較輕。雖然初始濃度逐漸提升，造成反應時間增長，由此判定觸媒活性有逐漸衰退並不適當。因此由圖 15 及圖 17 之礦化產物 CO_2 生成更能顯示有無觸媒活性衰退產生，明顯觀察到 TiO_2 -GFC 及 TiO_2 -ACF 隨著反應次數增加，礦化速率逐漸降低。比較兩者之降解及礦化速率， TiO_2 -ACF 皆高於 TiO_2 -GFC，因此 TiO_2 -ACF 具有提升 DMF 降解及礦化作用，且反應速率提升而減緩觸媒活性發生。圖 14 及圖 16 中，初始濃度之增高可能是表面殘留未分解之 DMF 而影響吸附量，而圖 15 及圖 17 中觸媒活性衰退可能是 DMF 分解所產生中間產物吸附並累積所造成。

六、結論

二甲基甲醯胺 (DMF) 為合成皮業大量使用的有機溶劑，對生物體疑似具有環境荷爾蒙的危害性，以二氧化鈦光催化法處理 DMF 時，發現有觸媒活性逐漸衰退的現象。以二氧化鈦光觸媒處理氣相二甲基甲醯胺，發現 DMF 的反應速率常數會隨著氧含量、濕度及反應溫度的增加而上升，反應速率常數則會隨著進流 DMF 濃度的增加而減小。觸媒活性衰退常數在無氧條件下極高，在高反應溫度下則較低。對於處理過 DMF 的二氧化鈦，以 IC 分析發現有 NH_4^+ 及 NO_3^- 的吸附於觸媒表面，以 FTIR 分析則有醛類及酸類的官能基顯現，推測可能是甲酸及甲醛。嘗試以七種再生程序恢復二氧化鈦的活性，結果是以 1.06 M 過氧化氫噴灑於觸媒表面，再通以乾空氣流洗及紫外光照光 15 分鐘再生的方式最好。此再生方法可使二氧化鈦觸媒做最長久的使用。以 TiO_2 固定在活性碳纖維布上，可以提升 DMF 降解效率與減緩觸媒活性衰退。

執行本計畫相關之著作見參考文獻[14]-[17]。

七、參考文獻

1. Käfferlein H.U., Göen T., Müller J., Wrbitzky R., and Angerer J., "Biological Monitoring of Workers Exposed to N, N-dimethylformamide in The Synthetic Fiber Industry", *Int Arch Occup Environ Health*, Vol. 73, pp. 113-120, 2000.
2. Ren Lifan, Meldahl Aaron, and Lech John J., "Dimethyl Formamide (DMFA) and Ethylene Glycol (EG) are Estrogenic in Rainbow Trout", *Chemico-Biological Interactions*, Vol. 102, pp. 63-67, 1996.
3. 沈克鵬、賴慶智、吳信賢、黃俊傑、王耀銘、陳雄文，「PU 合成皮業含二甲基甲醯胺廢氣最佳可行控制技術」，*工業污染防治*，第 71 期，pp. 1-18，1999。

4. Alberici Rosana M., Canela Maria C., Eberlin Marcos N., and Fardim Wilson F., "Catalyst Deactivation in the Gas Phase Destruction of Nitrogen-Containing Organic Compounds Using TiO₂/UV-VIS", *Applied Catalysis B : Environmental*, Vol. 30, pp. 389-397, 2001.
5. Huang Aimin, Cao Lixin, Chen Jie, Spiess Franz-Josef, Suib Steven L., Obee Timothy N., Hay Steve O., and Freihaut James D., "Photocatalytic Degradation of Triethylamine on Titanium Oxide Thin Films" *Journal of Catalysis*, Vol. 188, pp. 40-47, 1999.
6. Alberici Rosana M. and Jardim Wilson F., "Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide", *Applied Catalysis B : Environmental*, Vol. 14, pp. 55-68, 1997.
7. Piera Eva, Ayllón José A., Doménech Xavier, and Peral José, "TiO₂ Deactivation during Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Ethanol", *Catalysis Today*, Vol. 76, pp. 259-270, 2002.
8. Matos J., Laine J. and Herrmann J.-M., "Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-Irradiated Titania", *Journal of Catalysis*, vol. 200, pp. 10-20, 2001.
9. Yoneyama H. and Torimoto T., "Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations ", *Catalysis Today*, Vol. 58, pp. 133-140, 2000.
10. Levenspiel Octave, "Chemical Reaction Engineering", John Wiley & Sons, 1999.
11. Pillai, U. R. and Endalkachew, S. D., "Selective Oxidation of Alcohols in the Gas Phase Using Light-Activated Titanium Dioxide, " *J. Catal.*, 211(2), pp. 434-444 (2002).
12. Hussain, A. E. and Nick, S., "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on Glass Matrix", *J. Phys. Chem.*, 92, pp.5726-5731 (1988).
13. Smith Brian, "Infrared Spectral Interpretation", CRC Press LCC, 1999.
14. 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
15. Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, and Ming-Chun Lu. "Characteristics of photocatalytic oxidation of gaseous 2-propanol using thin film TiO₂ photocatalyst." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. (accepted)
16. Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, Ming-Chun Lu, and He-Yuan Yang. "Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO₂ photocatalyst." *Chemosphere*. (revised)
17. Chiu-Ping Chang, Jong-Nan Chen, and Ming-Chun Lu. "Titanium dioxide deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of the oxygenates." *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*. (revised)

八、計畫成果自評

以二氧化鈦光催化法處理氣相有機物的研究已發展近十年，但至今技術仍未實場化，其中一大瓶頸即在觸媒活性的衰退。未來倘若異相光催化技術能實場化，所處理的氣相有機物將更複雜，系統進流的雜質、不易分解的副產物或未能完全氧化的中間產物，或多或少都會吸附於觸媒上，逐漸累積而造成觸媒活性的衰退，嚴重者將使觸媒完全失去處理有機污染物的能力，可預期的是二氧化鈦觸媒本身將來必定會面臨使用時間上的限制。

當二氧化鈦觸媒失去預期的活性後，解決觸媒使用時間限制的方法有兩種，

一為更換全新批覆的二氧化鈦反應管，但二氧化鈦若要表現出良好的光催化活性，觸媒批覆程序是關鍵的技術，反應器從清洗、裝設、批覆到烘乾等步驟，需長時間的處理程序，且會衍生觸媒廢棄的問題；目前有些學者的研究將批覆的二氧化鈦反應器再經過高溫鍛燒處理，使觸媒能更強力的附著於反應器上，此方法更不利於觸媒的重新批覆，甚至可能連反應器都必須更新，廢棄的反應器尚須耗用其他資源處理。

另一種解決的方法即進行二氧化鈦觸媒的再生。例如本計畫研究所採用的再生方式是以低濃度的強氧化劑過氧化氫噴灑於觸媒表面，再以紫外光激發觸媒，分解表面所接觸的過氧化氫水溶液，產生大量的 $\cdot\text{OH}$ 以氧化分解吸附於觸媒上的有機物，再透過乾空氣流洗的機制，將氧化形成的 CO_2 、 H_2O 、 NO_2 或其它有機物從觸媒表面帶離開。此再生法僅採用少量且低濃度的過氧化氫噴灑於觸媒表面，相較於其它研究以大量溶液清洗觸媒表面的再生方式，更可有效減少氧化劑的消耗及後續廢水處理問題；且此再生方法的處理時間相當短，耗用的時間絕對優於觸媒重新批覆的時間，同時也沒有廢棄觸媒或反應管的後續處理問題。控制適當的操作條件，可使觸媒做最長時間的有機物光催化處理及最短時間的活性恢復，使其更符合處理時間上的效益。而在反應系統上，只需設計適當的加藥口，即可將過氧化氫噴灑於反應器內，不需對系統本身做大幅度的改變。

在許多處理技術上，吸附技術一直是捕捉有機物最迅速方法，如果搭配吸附劑與觸媒氧化兩程序更能確保有機物能經由快速吸附後，再經觸媒氧化達到無害性。設計上必須經由吸附-脫附-氧化三道程序，其中以脫附程序最為困難且花費高，因此許多學者將 TiO_2 光觸媒固定在吸附劑，希望藉吸附孔洞與觸媒近距離之接觸，有機物吸附後直接被觸媒氧化掉，避掉有機物脫附之程序，而 TiO_2 光觸媒也能利用吸附劑之吸附能力，提升本身反應速率；當處理氣相有機物時，因反應受到氣體質傳影響，搭配吸附劑之 TiO_2 提升之反應速率增加更多。

本研究計畫所選擇之吸附劑-活性碳纖維布不同一般粉末、粒狀吸附劑，因為孔洞之分佈位置及尺寸不同，具有更佳吸附能力及脫附效果，此係因活性碳纖維孔洞分佈於表面且孔洞大小均一，每一個孔洞都能迅速吸附、完全脫附能力；而一般吸附劑孔洞有深有淺，孔洞大小不一，造成孔洞並無法全都能吸附有機物，且因深淺關係，脫附速率且遺留一些難以再生孔洞存在。因此 TiO_2 -ACF能夠立即性吸附大量有機物，雖然 TiO_2 需要較長時間才能將這些有機物礦化掉，但能先利用吸附而避免有機物殘留在環境中，並因ACF提高 TiO_2 表面有機物之濃度而提升光催化反應效率。當遇到難分解有機物，改變吸附位置，使造成觸媒活性衰退之物質吸附於ACF上，避免累積於觸媒上而影響反應能力。

故本計畫所研究出的再生方法可使二氧化鈦觸媒做最長久的使用，且整體耗用資源少，符合經濟效益。採用活性碳纖維布搭配二氧化鈦，能夠提升且維持觸媒反應能力，且由於ACF其優秀吸附能力，更能確保有機物不會釋放到環境中；在重複使用上，也能達到原本效能。因此光催化程序不僅可處理疑似環境荷爾蒙的物質，更可應用於一般有機物處理上，在大幅提升二氧化鈦光催化技術的處理能力後，對於未來光催化技術實場化，能提供業界作為操作執行上的參考。

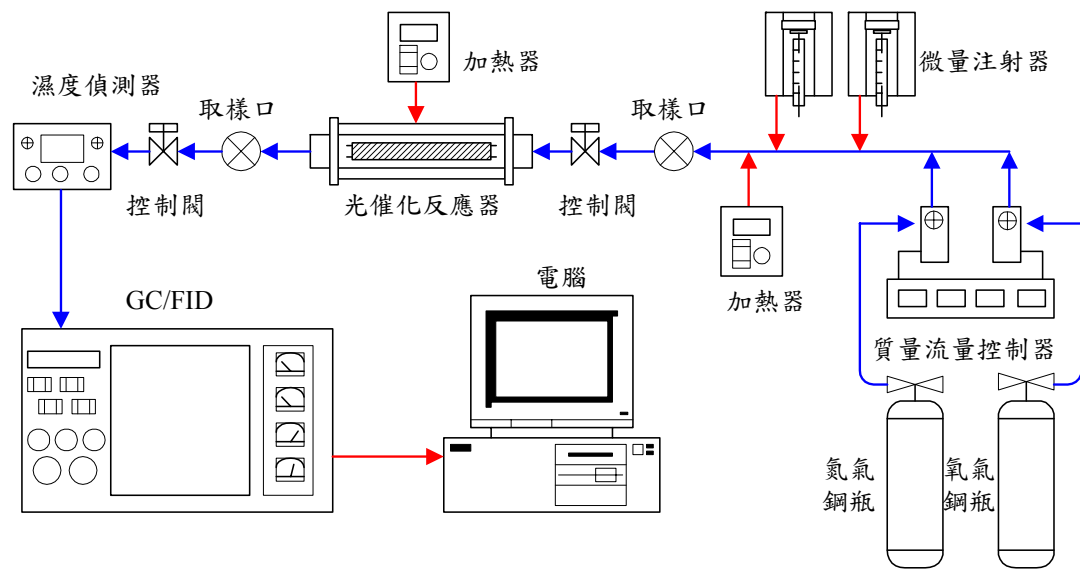


圖 1 異相光催化反應系統

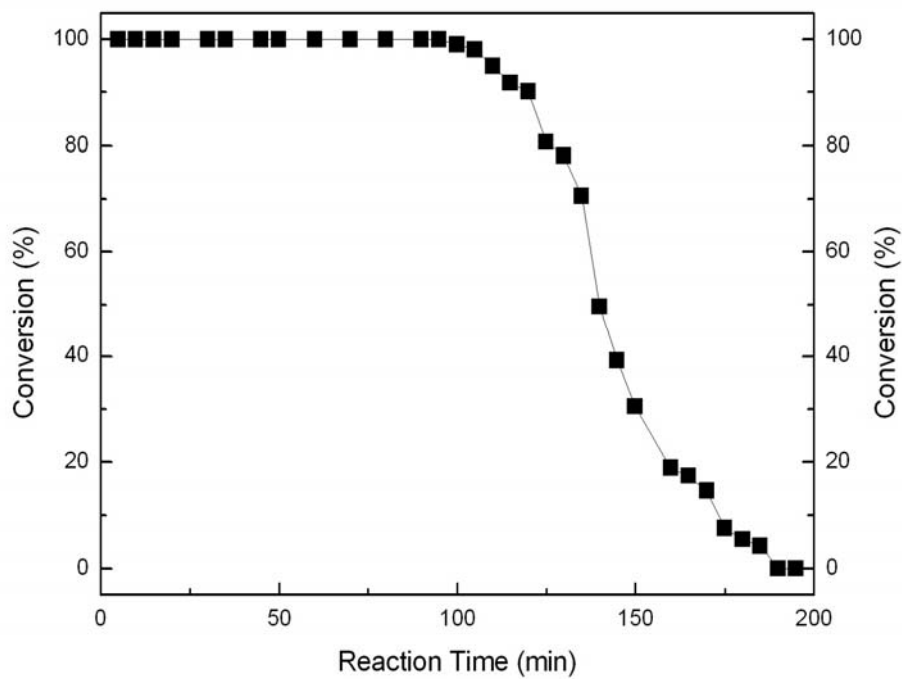


圖 2 觸媒活性實驗之 DMF 轉化率對光解時間的變化

操作條件：流量：200 ml/min，DMF 初始濃度：1.51 μM ，濕度：3.25 μM ，氧含量：20%，反應溫度：100 $^{\circ}\text{C}$ ，觸媒面積：113 cm^2

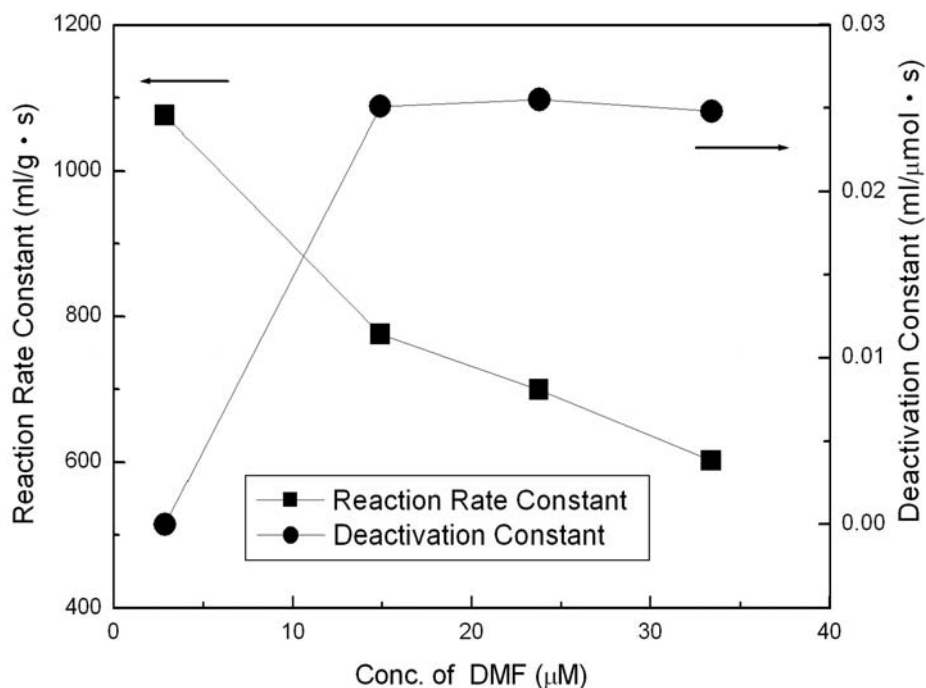


圖 3 進流濃度對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響 (Experimental Condition : Oxygen = 20% ; Humidity = 3.25 μM ; Reaction Temp. = 100 $^{\circ}\text{C}$; Reaction Time = 30 min)

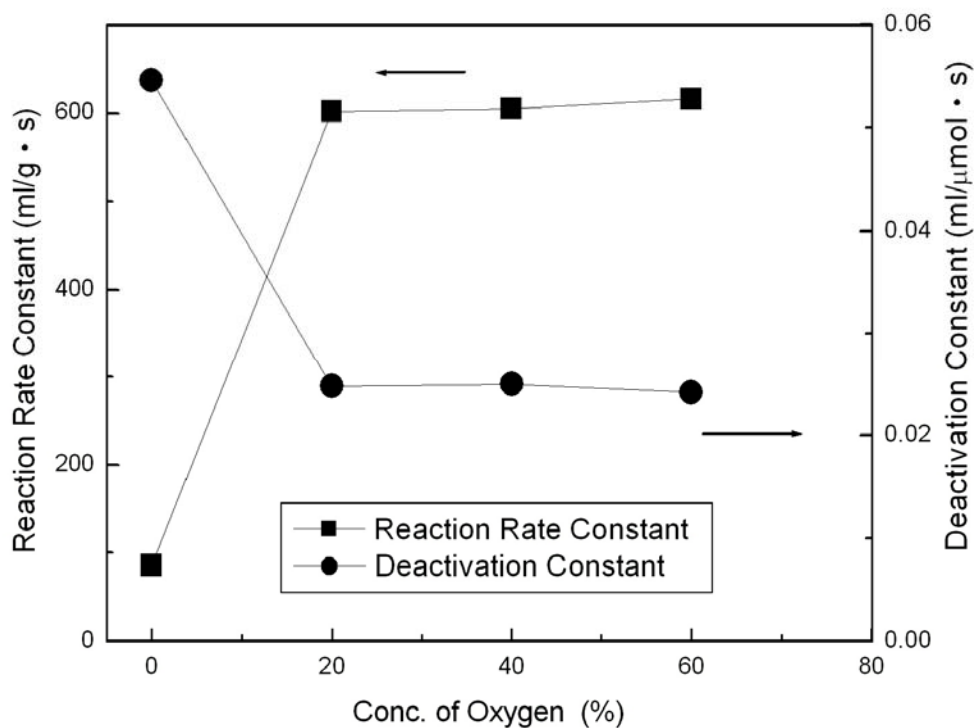


圖 4 氧含量對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響 (Experimental Condition : Inlet DMF Conc. = 31.4 μM ; Humidity = 3.25 μM ; Reaction Temp. = 100 $^{\circ}\text{C}$; Reaction Time = 30 min)

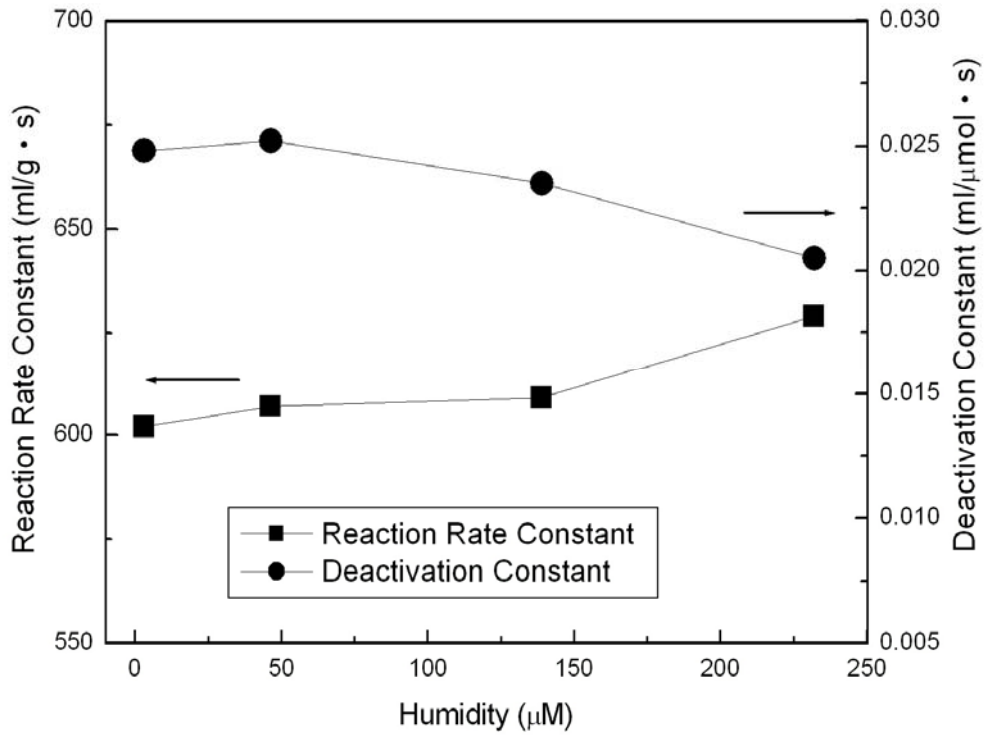


圖 5 濕度對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響 (Experimental Condition : Inlet DMF Conc. = $32.5 \mu\text{M}$; Oxygen = 20% ; Reaction Temp. = 100°C ; Reaction Time = 30 min)

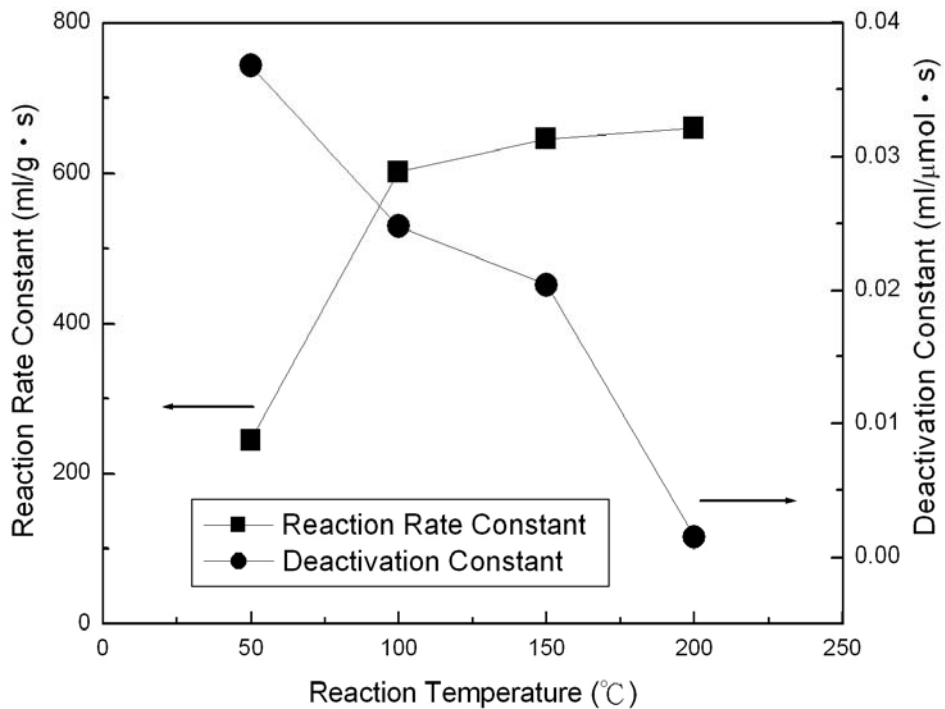


圖 6 反應溫度對反應速率常數及觸媒活性衰退常數的影響 (Experimental Condition : Inlet DMF Conc. = $31.2 \mu\text{M}$; Oxygen = 20% ; Humidity = $3.25 \mu\text{M}$; Reaction Time = 30 min)

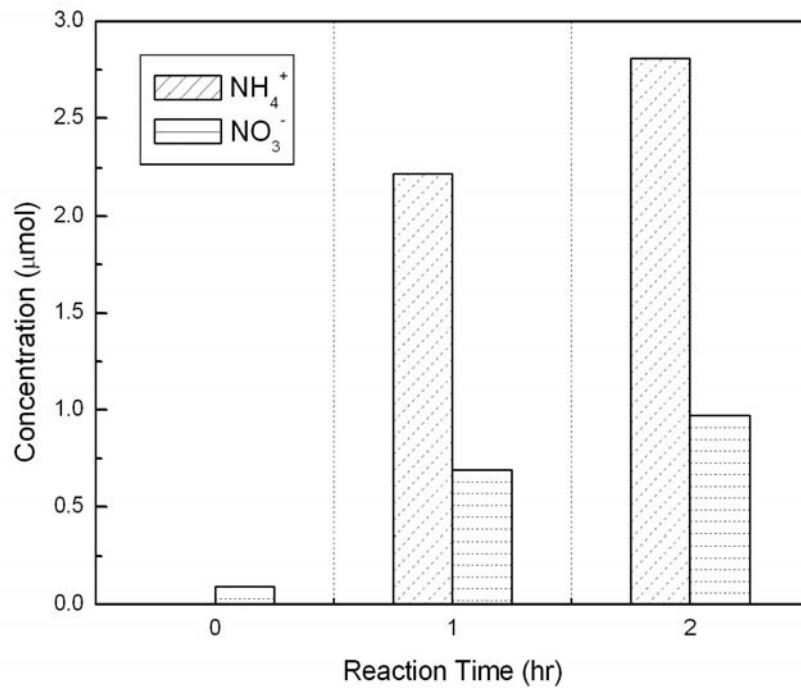


圖 7 吸附於觸媒的 NH₄⁺ 離子及 NO₃⁻ 離子隨光解時間之變化
 操作條件：流量：200 ml/min，DMF 初始濃度：26.0 μM，濕度：3.25 μM，氧含量：20%，反應溫度：100°C，觸媒面積：170 cm²

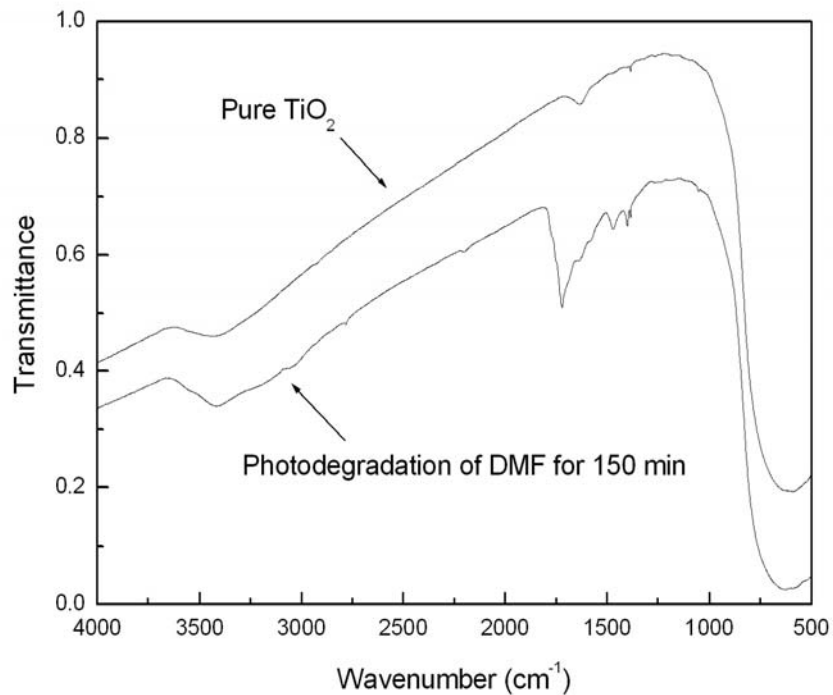


圖 8 DMF 光解 150 分鐘後，觸媒表面之 FTIR 分析
 操作條件：流量：200 ml/min，DMF 初始濃度：25.6 μM，濕度：3.25 μM，氧含量：20%，反應溫度：100°C，觸媒面積：170 cm²

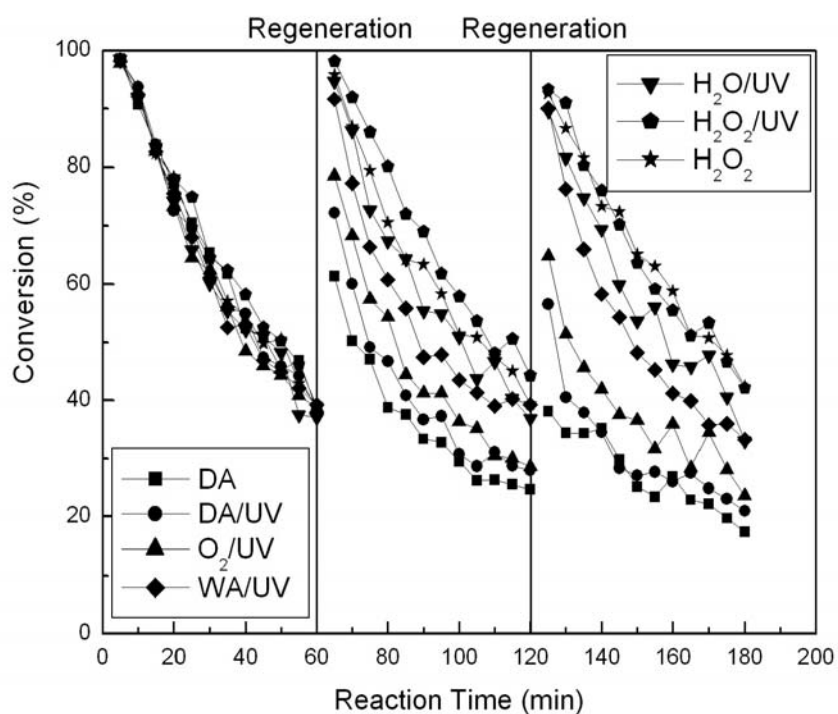


圖 9 七組再生實驗的 DMF 轉化率隨三次光催化操作時間之變化
 操作條件：流量：200 ml/min，DMF 初始濃度：25.1 μM ，濕度：3.25 μM ，氧含量：20%，反應溫度：100 $^{\circ}\text{C}$ ，觸媒面積：170 cm^2

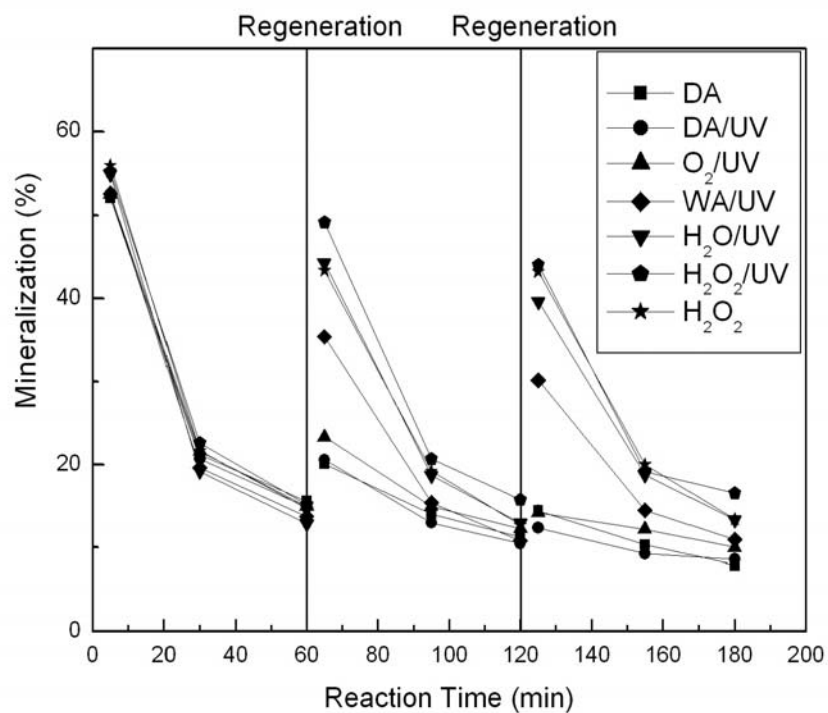


圖 10 七組再生實驗的 DMF 礦化率隨三次光催化操作時間之變化
 操作條件：流量：200 ml/min，DMF 初始濃度：25.1 μM ，濕度：3.25 μM ，氧含量：20%，反應溫度：100 $^{\circ}\text{C}$ ，觸媒面積：170 cm^2

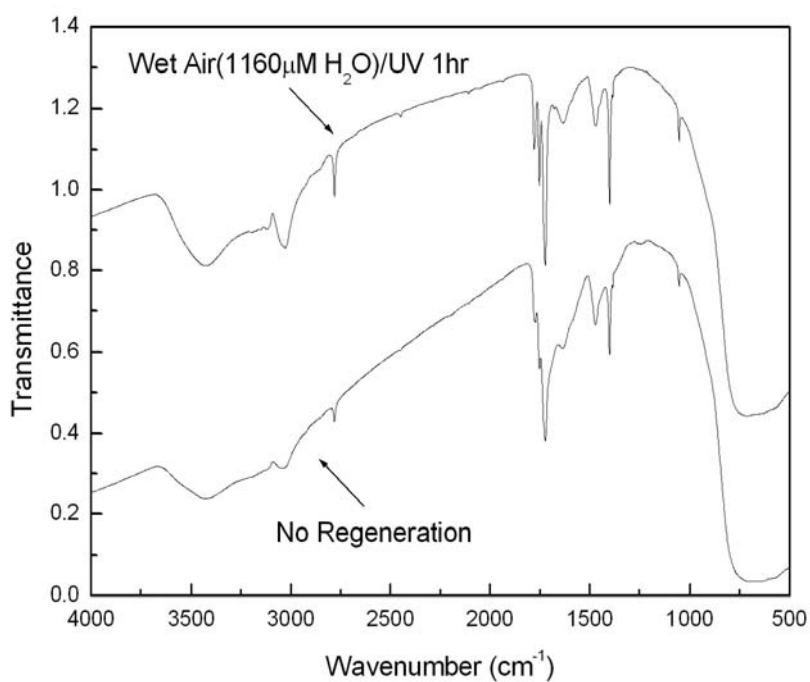


圖 11 以濕空氣及紫外光再生前後之觸媒 FTIR 分析

操作條件：流量：200 ml/min，DMF 濃度：25.3 μM ，濕度：3.25 μM ，氧含量：20%，溫度：100°C，觸媒面積：170 cm^2 ，光催化處理時間：180 min

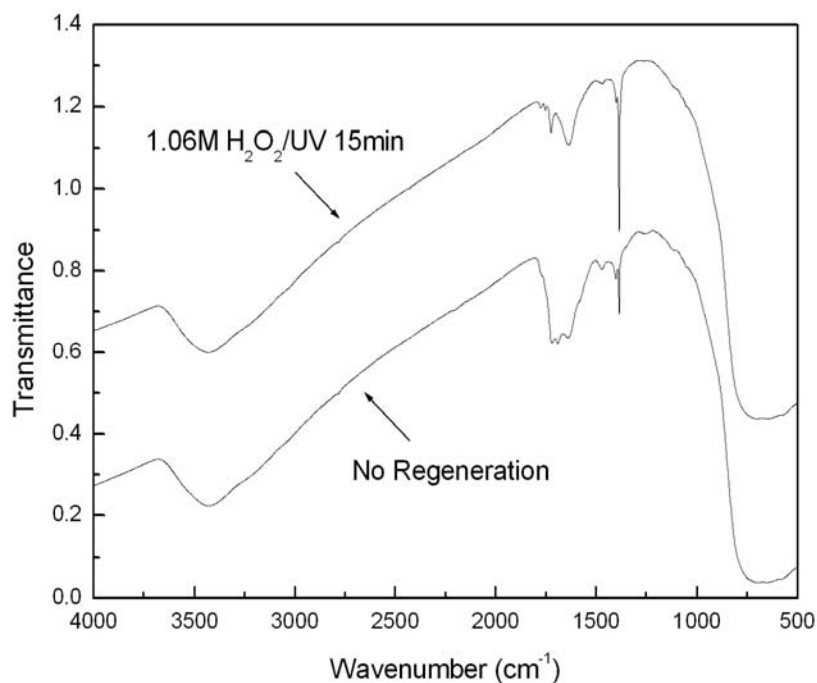


圖 12 以過氧化氫及紫外光再生前後之觸媒 FTIR 分析

操作條件：流量：200 ml/min，DMF 濃度：25.2 μM ，濕度：3.25 μM ，氧含量：20%，溫度：100°C，觸媒面積：170 cm^2 ，光催化處理時間：180 min

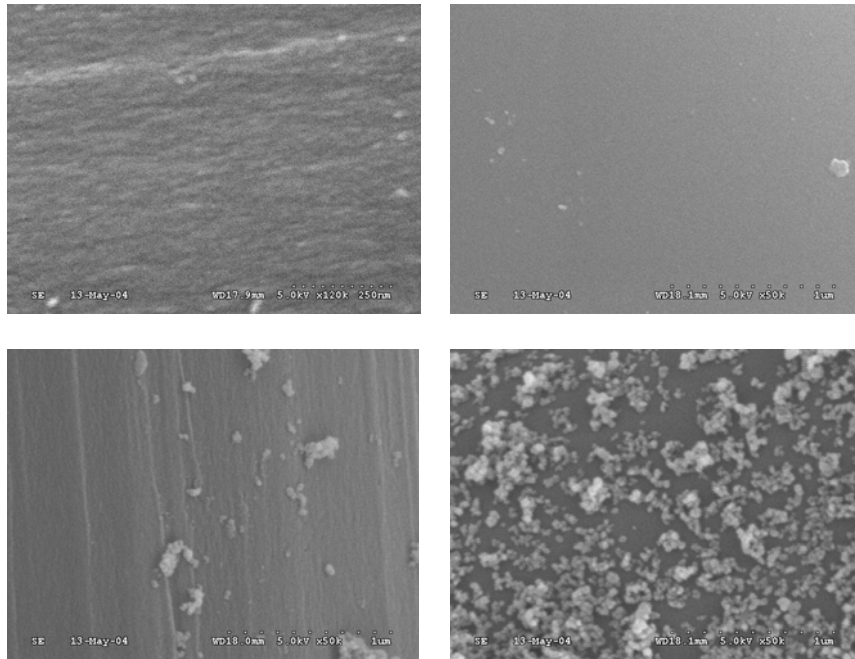


圖 13 纖維布批覆二氧化鈦前後之 SEM：(左上) ACF 放大 12 萬倍、(右上) GFC 放大 5 萬倍、(左下) TiO₂-ACF 放大 5 萬倍、(右下) TiO₂-GFC 放大 5 萬倍

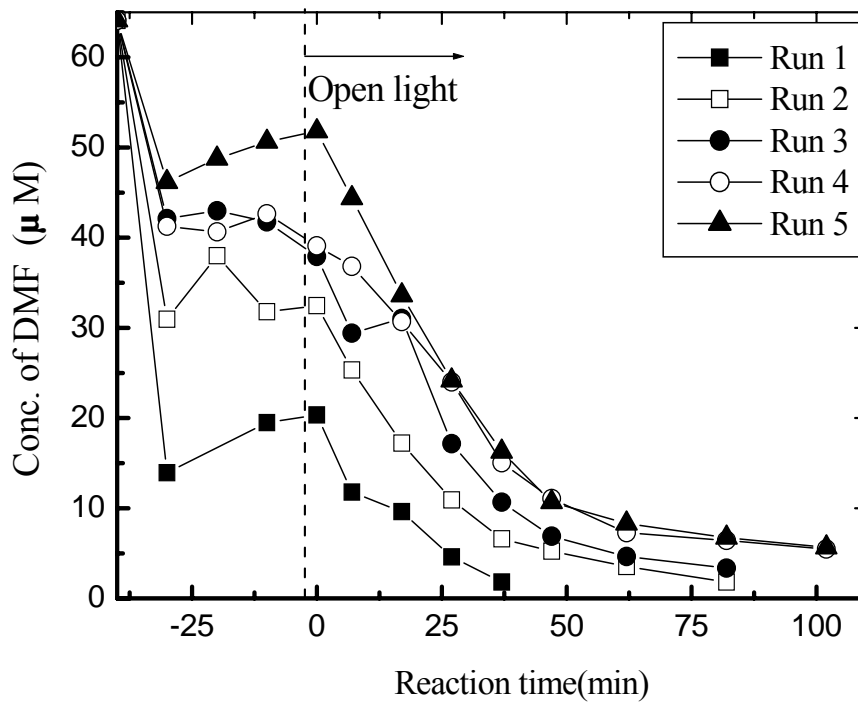


圖 14 TiO₂-GFC 連續反應 DMF 之吸附及光催化降解曲線圖 (操作條件：DMF 初始注入濃度 64.1 μM、氧含量 20%、反應溫度 150°C)

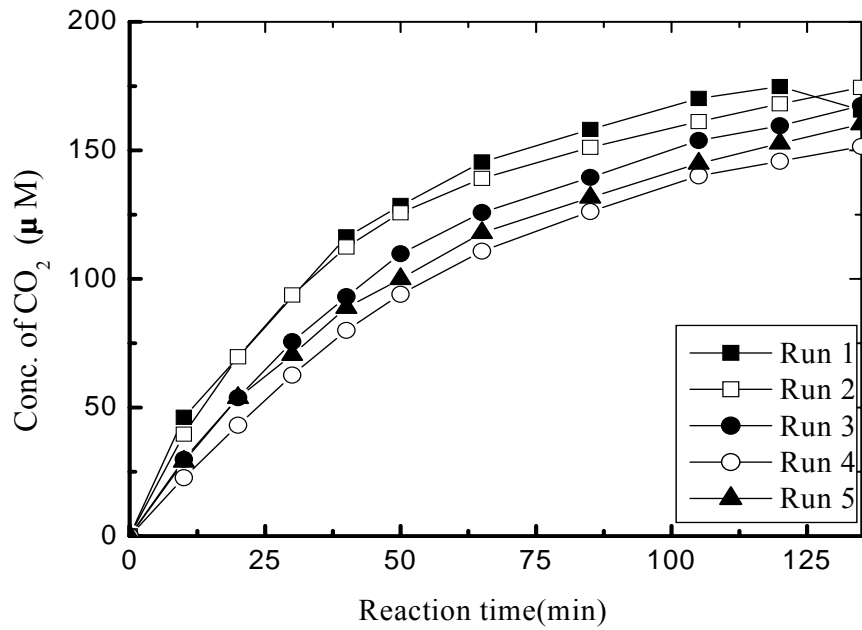


圖 15 TiO₂-GFC 連續反應 DMF 之光催化產物 CO₂ 生成圖
 (操作條件：DMF 初始注入濃度 64.1 μM、氧含量 20%、反應溫度 150°C)

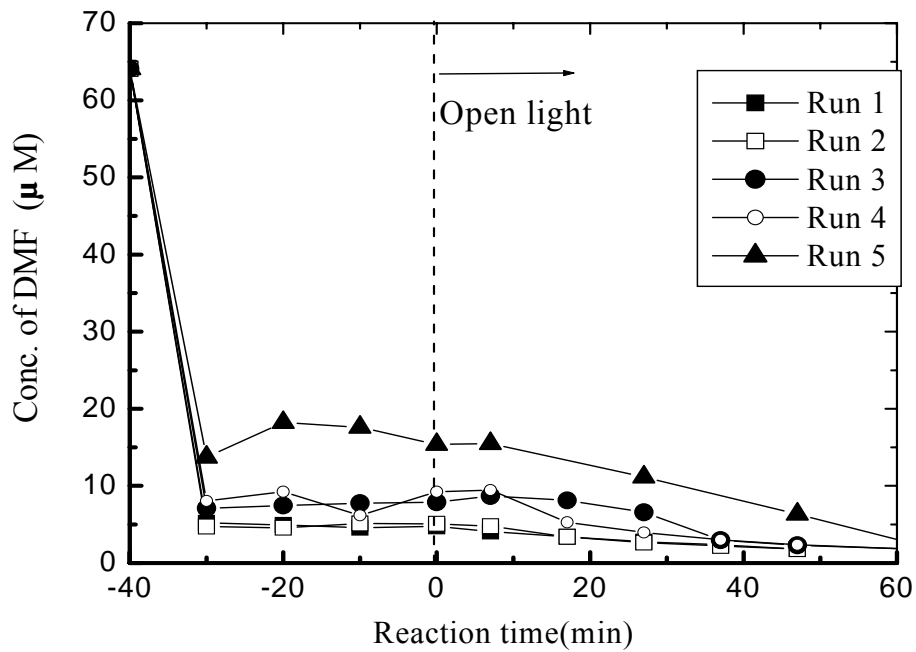


圖 16 TiO₂-ACF 連續反應 DMF 之吸附及光催化降解曲線圖
 (操作條件：DMF 初始注入濃度 64.1 μM、氧含量 20%、反應溫度 150°C)

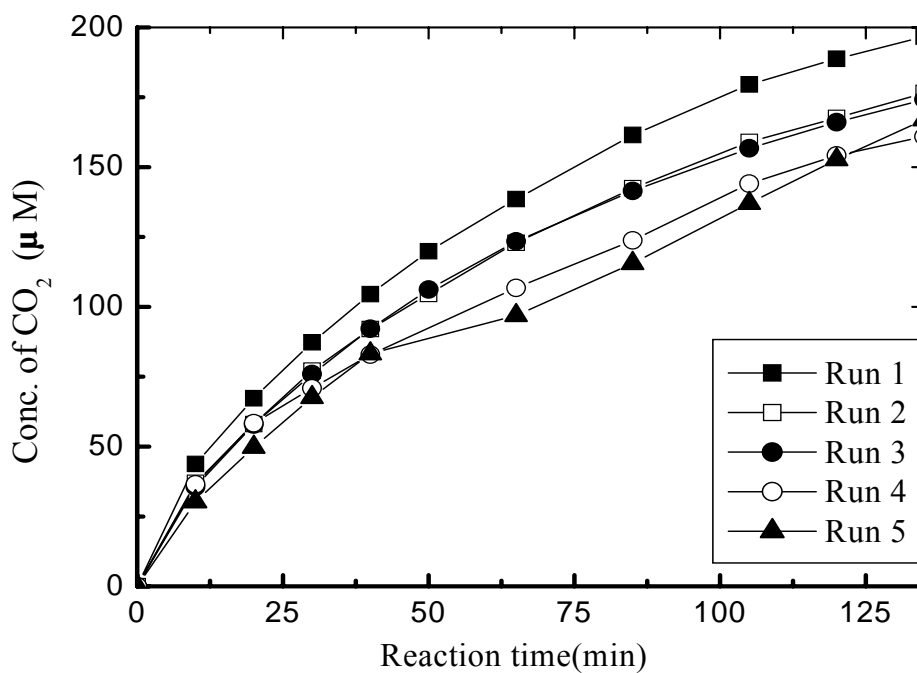


圖 17 TiO₂-ACF 連續反應 DMF 之光催化產物 CO₂ 生成圖
 操作條件：DMF 初始注入濃度 64.1 μM、氧含量 20%、反應溫度 150°C)

表 1. 七組再生實驗的反應速率常數 k' 分析

編號及觸媒 再生方式	反應速率常數 k' (ml/g · s)		
	第一次	第二次	第三次
1 DA	350	97	66
2 DA/UV	353	116	69
3 O ₂ /UV	337	153	97
4 WA/UV	340	183	189
5 H ₂ O/UV	342	255	245
6 H ₂ O ₂ /UV	363	361	315
7 H ₂ O ₂	361	279	299

操作條件：流量：200 ml/min，DMF 初始濃度：25.1 μM，濕度：3.25 μM，氧含量：20%，反應溫度：100°C，觸媒面積：170 cm²