

明新科技大學校內專題研究計畫成果報告

銀銅雙金屬活性碳粉體觸媒之製備及應用於一氧化氮空氣污染物
還原

The Preparation of Silver and Copper Dual Metal Activated
Carbon Powder Catalyst and Its Application on the Reduction
of Nitrogen Monoxide Air Pollutant

計畫類別：整合型計畫 個人計畫

計畫編號：MUST-97-化工-03

執行期間：97年3月1日至97年9月30日

計畫主持人：陳利強

共同主持人：

計畫參與人員：楊植鈞

處理方式：除涉及專利或其他智慧財產權外得立即公開，
唯必要時本校得展延發表時限。

可立即對外提供參考

一年後可對外提供參考

兩年後可對外提供參考

執行單位：化學工程與材料科技系

中華民國九十七年十月三十日

摘要

本研究以化學含浸法，利用硝酸銀及硝酸銅將銀及銅活性相，依一定比例(銀：銅=100：0, 80：20, 60：40, 40：60, 20：80, 0：100)置入活性碳擔體中，製成銅銀雙金屬活性碳粉體觸媒，再測試該系列觸媒應用於一氧化氮(NO)空氣污染物的還原特性，其NO還原性能係在無氮環境下以一固定床式反應器進行測試。測試條件的改變範圍包含:改變銀添加量、改變銀與銅的添加比例、有或無預氧化、改變反應溫度(180~450°C)等因子，研究之目的為改良活性碳/NO還原反應，作為發展以活性碳觸媒法還原一氧化氮空氣污染物技術之參考。

實驗結果發現預氧化對觸媒NO轉化率有明顯影響，對未添加銀之添加100%銅的活性碳觸媒而言，有預氧化的觸媒其NO轉化率明顯高於無預氧化者；但是對含有銀成份的活性碳觸媒而言，無預氧化的觸媒其NO轉化率反而高於有預氧化者；因此可建議凡添加銀的活性碳觸媒，可省去預氧化的製作步驟。由實驗比較各式銀銅雙金屬活性碳觸媒的一氧化氮還原性能可知，在有預氧化的條件下添加100%銅的活性碳觸媒具有最佳的NO轉化率；而在無預氧化條件下銅銀添加比例為Cu：Ag=75：25的觸媒具有最佳的NO還原性能。

關鍵詞：活性碳，銀銅雙金屬，一氧化氮，還原反應

Abstract

The chemical impregnation method will adopt through AgNO_3 and CuNO_3 to put the active phases silver and copper into the active carbon surfaces to prepare the dual metal active carbon catalysts. The proportions of silver to copper in the active carbon catalysts will be made by 100:0, 80:20, 60:40, 20:80, and 0:100. The prepared silver and copper dual metal activated carbon catalysts then put into a fixed bed reactor to test the reduction characteristics of the nitrogen monoxide (NO) air pollutant. The following test conditions will be varied included : the silver adding quantities, the proportions of silver to copper, the reaction temperatures from 180-450°C . The goal of this study is to improve the active carbon / NO reduction reaction, and it is believed the results from the study will be helpful for the development of the NO reduction technology through active carbon catalyst.

The results indicated that the catalyst contained 100% Cu and pre-oxidation in air at 180°C for 5 hr owned the best NO conversion efficiency. The dual metals Ag/Cu catalysts without pre-oxidation own the better NO conversion efficiency than the catalysts with pre-oxidation. The best proposition of the Cu, Ag ratio of the dual metals catalyst without pre-oxidation is $\text{Cu} : \text{Ag} = 75 : 25$.

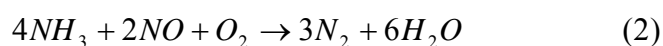
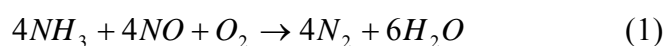
Keywords : Activated carbon, Silver and copper dual metal, Nitrogen monoxide, Reduction reaction

目 錄

	頁次
摘要.....	I
Abstract.....	II
一、前言.....	1
二、研究目的.....	6
三、研究方法.....	7
3.1 銅銀雙金屬活性碳觸媒製作.....	7
3.2 觸媒性能測試.....	8
四、結果與討論.....	10
4.1 改變銅銀添加比例對觸媒 NO 轉化率之影響.....	10
4.2 觸媒預氧化及無預氧化對 NO 轉化率之影響.....	12
五、結論.....	16
六、參考文獻.....	17
附錄：實驗數據整理.....	21
計畫成果自評.....	26

一、前言

氮氧化物(NO_x)是六種主要空氣污染物之一，受到空氣污染防治法規的排放管制，臭氧濃度偏高是目前我國室外環境空氣品質不良的最主要原因之一，氮氧化物亦是形成臭氧的重要前驅物質，此外氮氧化物的排放也會產生酸雨問題。NO_x 的控制技術分為燃燒修正法及燃燒後處理法兩大類，其中燃燒後處理法中以選擇性觸媒還原法(SCR)對 NO_x 的控制效率最佳，SCR 法的主要化學反應式為：



SCR 法是現今最為廣泛應用於中大型工廠煙道廢氣中去除 NO_x 的商業化方法，但是仍有金屬觸媒成本昂貴、反應溫度過高的限制(300-450°C)、以及使用氨作為還原劑的不安全性等缺點，因此目前有許多相關觸媒法還原氮氧化物的研究正朝向以上缺點進行改善。

活性炭因本身具有高孔隙率、廣大的比表面積、低廉的成本及良好的結構強度，因此長久以來一直於空氣污染或廢水處理領域中用作吸附劑，而基於以上所述之優越的性質，活性炭亦可作為觸媒或觸媒擔體來使用。將活性炭觸媒應用於以氨作為還原劑 SCR 反應有以下的優點：

1. 活性炭觸媒在 90-200°C 時即有極佳的反應性[Ahmed et al.,1993；Mochida et al.,1983；Wittler et al.,1988]，經過除塵和脫硫之後的廢氣不必再加熱即可與氨進行反應，且在此溫度範圍下，活性炭觸媒的活性已大於廣泛使用的 V₂O₅/TiO₂ 觸媒[Ahmed et al.,1993]。

2. 活性炭觸媒可同時除去廢氣中的氮氧化物和硫氧化物。據文獻指出，活性炭在 90-150°C 時即能有效地除去燃燒廢氣中之硫氧化物[Ahmed et al.,1993；Mochida et al.,1983]，而吸附硫氧化物後的活性炭可加熱至 400°C 時

將之釋出，使活性碳再生。此外，活性碳的價格遠低於 SCR 所使用的金屬氧化物觸媒。

活性碳觸媒亦可在未添加氨的情況下進行 NO 還原反應，此項優點可不必考慮到氨儲存的安全性以及氨逸散於廢氣中造成二次污染之問題，因次近年來吸引甚多學者專家們的研究興趣。其中於活性碳中添加金屬活性相，以改善 NO 還原性能的相關研究最受矚目。

活性碳係孔隙構造及比表面積較大的碳素材料，工業上可廣泛應用於吸附劑及觸媒擔體。活性碳的製作，可由煤、木材、或植物纖維為原料，經由物理法或化學法而獲得。物理法包含兩個步驟，原料先經過碳化後，再以二氧化碳或水蒸氣使焦炭活化而得活性碳。碳化程序是將含碳物質在惰性氣氛中，於 400-600°C 溫度下熱裂解，可去除大部分的低分子量揮發物質，產生固定碳和基礎孔洞結構。在碳化過程中經常會有碳氫化合物形成而堵住孔洞，此可藉由活化程序去除之，活化是使含碳物在氧化性氣體(二氧化碳或水蒸氣)的環境下進行熱裂解，可擴展孔洞的直徑及體積，以及創造一些孔洞。一般而言活化溫度較碳化溫度高，但仍受原材料而影響，例如以椰殼為原料時活化溫度可選 700-900°C [黃，2004]。化學法則是採用以上二步驟同時進行的方式，化學活化法進行時必須添加化學前驅物質，其活化的溫度較低約 400-800°C，常用的前驅物有氯化鋅($ZnCl_2$)、磷酸(H_3PO_3)、硼酸等。

典型的活性碳化學結構是由芳香族的薄片及細長片所組成，通常成彎曲狀，類似木屑刮下的薄片與紙張弄皺後的混合物，而於片與片之間存在著分子維度不同的缺口，即為所謂的微孔洞，通常被認為是狹長的形狀 [Stoeckli,1990]。其所具有的孔隙度通常可分為數個範圍：微孔： $<2nm$ ；中孔： $2-50nm$ ；巨孔： $>50nm$ [Rodriguez-Reinoso,1998]。活性碳大部分的表面積皆為微孔所貢獻(大於 50%)，且大部分的吸附亦均發生在微孔中。一般而言，低溫的吸附是完全可逆的，隨著溫度的增加，化學吸附量會跟著增加，且分子氧會解離成原子氧而與碳原子產生化學反應形成氧表面化合物。此外，碳-氧表面基位的形成不僅是來自於與氧的反應，亦可經由與氧化性氣體(臭氧、氮氧化物、二氧化碳...等)或氧化性溶液(硝酸、過氧化氫...等)產生。碳的氧表面複合物之性質及數量主要是受其比表面積、顆粒粒徑、灰分含量、溫度、

及碳化程度所影響[曾,2002]。

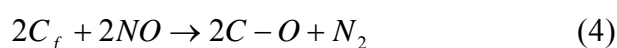
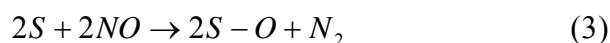
1980 年代時，活性碳在空氣污染上的應用，以揮發性有機物(VOC)的吸收為主。由於活性碳本身具有高孔隙率、廣大的比表面積、低廉的成本及良好的結構強度等特性，亦適合作為觸媒或擔體材質，近十年來正逐漸受到空污學界的重視，乃有相關之活性碳觸媒的研究發展，應用於煙道氣的一氧化氮(NO)去除、二氧化硫(SO₂)吸收、以及 CO₂與 H₂的甲醇反應等領域。在 NO 還原反應中，由於活性碳可直接作為還原劑，且亦可扮演觸媒擔體的角色[Illan-Gomez et al.,1995；Illan-Gomez et al.,1996]，故在近年來引起相當多的研究興趣。用活性碳作為觸媒擔體時，經過適當的酸處理可增加其表面的酸性含氧官能基，能有效的提升 SCR 反應的觸媒活性[Kazuhiko et al.,1997]；且經酸處理後能增加金屬活性相在活性碳擔體中的分散性，而提升整體觸媒的催化活性[Gao and Wu,1996；Pasel et al.,1998；Wang and Lu,1998；Zhu et al.,1999；Zhu et al.,2000；Garcia-Bordeje et al.,2004]。SCR 法是目前商業上最普遍採用的觸媒除 NO 技術，其特色在於採用氨(NH₃)作為還原劑，可在有氧的環境下與廢氣中的 NO 進行選擇性反應，其反應機構為氨先吸附在觸媒表面形成複合物，而 NO 再與此複合物反應釋出氮及水。近年來亦有很多文獻在活性碳中添加各種金屬活性相製成活性碳觸媒，其目的在促進 NO 還原反應的進行，所添加的金屬活性相例如：鉀[Illan-Gomez et al.,1995]、鈮[Salas-Peregrin et al.,1996]、銅[Gao et al.,1996；Ruckenstein and Hu,1997]、鈷[Mehandjiev et al.,1996]、鈳[Zhu et al.,1999；Carabineiro et al.,2000]、鉻及鐵[Illan-Gomez et al.,1995]。將活性碳觸媒應用於 SCR 反應，根據 Yoshikawa 等人[1998]的研究指出，活性碳纖維觸媒在低溫下所提供的催化活性會較其他金屬氧化物觸媒(如 SiO₂、Al₂O₃ 和 TiO₂)高，且在 Zhu 等人[1999]的研究中發現，V₂O₅/活性碳觸媒的反應溫度(180 至 250°C)較傳統的 V₂O₅/TiO₂ 觸媒(300 至 450°C)低。目前已有研究將 V₂O₅/活性碳觸媒製成蜂巢狀進行材料表面物性及除 NO 性能測試，結果顯示該添加 NH₃ 為還原劑之 V₂O₅/活性碳觸媒在低溫之 SCR 技術已接近商業化的階段

[Garcia-Bordege et al.,2004；Calvillo et al.,2004]。此外亦有學者指出利用活性碳纖維於含浸氧化錳後，以氨為還原劑用作 SCR 反應觸媒，其反應溫度在 150°C 時即可達到 85% 的 NO 轉化率。另有 Mehandjiev 等人[1996]和 Khristova 等人[1998]的研究中指出，添加鈷(Co)或鎳(Ni)於活性碳中，亦可在不添加還原劑氨的情況下，將 NO 還原為氮氣，但是其反應溫度要到達 350°C 時才可達到 90% 的 NO 轉化率。

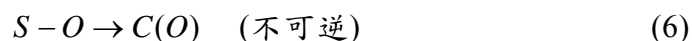
由上述資料顯示出，低溫除 NO 之活性碳觸媒技術仍需使用氨作為還原劑，才可有效降低其 SCR 反應溫度，但若是在反應中添加過多的氨或經不當的儲存，均會產生安全上之氨逸散(NH₃ Slip)問題而造成二次污染，因此以活性碳觸媒還原氮氧化物的技術研發方向，亦可朝不採用氨作為還原劑之方向發展。

Zhu 等人[2000]曾提出在無氧及無氨環境下的 NO 還原反應機構，係經過 NO 吸附/還原反應、氧傳遞、以及產物脫附反應三個步驟而完成的：

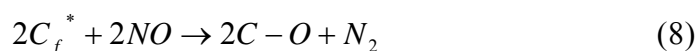
NO 吸附/還原反應：



氧傳遞：



產物脫附反應：



上述諸式中，S 代表觸媒活性基(即金屬活性相)， C_f 代表自由碳活性基，(3) 及(4)式可解釋活性碳觸媒在低溫時的 NO 還原反應，並將 S 及 C_f 氧化為 S-O 及 C-O。當溫度逐漸升高時，結合於 C-O 及 S-O 中的氧可在活性碳觸媒表面進行移動而形成表面碳氧中間物 C(O)(Carbon-oxygen surface intermediate)，可由(5)、(6)式表示。在產物脫附過程中，C(O)可進行分解反應((7)式)而形成 CO_2 及新碳活性基 C_f^* (Nascent carbon active site)，新碳活性基再與 NO 反應((8)式)將其還原為 N_2 且又形成 C-O，如此可持續的將 NO 還原為 N_2 並釋放出 CO_2 。

二、研究目的

由以上敘述可知，採用活性碳為原料作為 NO 還原反應用觸媒，具有比傳統之 NO 還原用觸媒更廉價的優勢，其應用於 SCR 反應時反應溫度較低，且亦可應用於不添加氨作為還原劑的 NO 還原反應。然而目前的研究顯示，若不添加氨時 NO 還原反應的溫度較高，容易造成活性碳觸媒的分解而迅速喪失活性，又因添加金屬活性相可提高觸媒反應活性，過去研究顯示以銅作為活性相時活性碳觸媒的活性較佳[彭冠傑，2006]，但反應溫度仍需要 350°C 以上才有較高的 NO 轉化率。本研究擬以文獻上較少探討的銀作為第二金屬活性相，以含浸法將銅及銀依一定比例添加於活性碳中，再分別採取兩種不同熱處理方式製作雙金屬觸媒，並以實驗探討該系列活性碳觸媒在無氨及無氧環境下的 NO 還原反應特性，以嘗試找出最佳的銅銀添加比例及較佳的熱處理方式，以改善該類 NO 還原反應並作為以後發展相關技術的參考。

三、研究方法

本計畫之研究方法包含活性碳觸媒製作以及觸媒性能測試研究兩部分：

3.1 銅銀雙金屬活性碳觸媒製作

觸媒的製備乃採用聯工化學公司製作之椰殼活性碳(AC)為原料，將活性碳研磨、篩分後，取出粒徑範圍 40~50mesh (0.30~0.42mm)之粒子作為觸媒擔體。此活性碳擔體在進行金屬添加前，先置入 105°C 烘箱中烘乾 1 小時，再取出適量的活性碳擔體含浸於特定濃度之觸媒前驅物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3)水溶液中，將水溶液以 80°C 加熱攪拌至水分完全蒸發後，再放入 105°C 烘箱中烘乾 6 小時。烘乾後將樣品送入通有 CO_2 之鍛燒爐內，以每分鐘 15°C 之升溫速率升至 400°C，並維持定溫鍛燒 4 小時。待鍛燒完成冷卻後，再將一半樣品置入高溫爐中予以預氧化處理(180 °C，恆溫加熱 5 小時)，另一半樣品則不作預氧化處理。即可分別得到有預氧化及無預氧化之二類觸媒。經由上述步驟所製備出的活性碳觸媒中，每克觸媒所含銅加銀之總添加量計算值均為 1.1 毫莫耳，故以 1.1 mmol/g Cu/Ag/AC 表示之，又上述觸媒中銅及銀的添加比例可分別控制於 Cu : Ag = 100 : 0、75 : 25、50 : 50、25 : 75、0 : 100 等五種比例，每種觸媒再分別進行預氧化及無預氧化處理，因此總共可製成 10 種觸媒。有預氧化之銅銀雙金屬活性碳觸媒之製備流程如圖 1 所示。

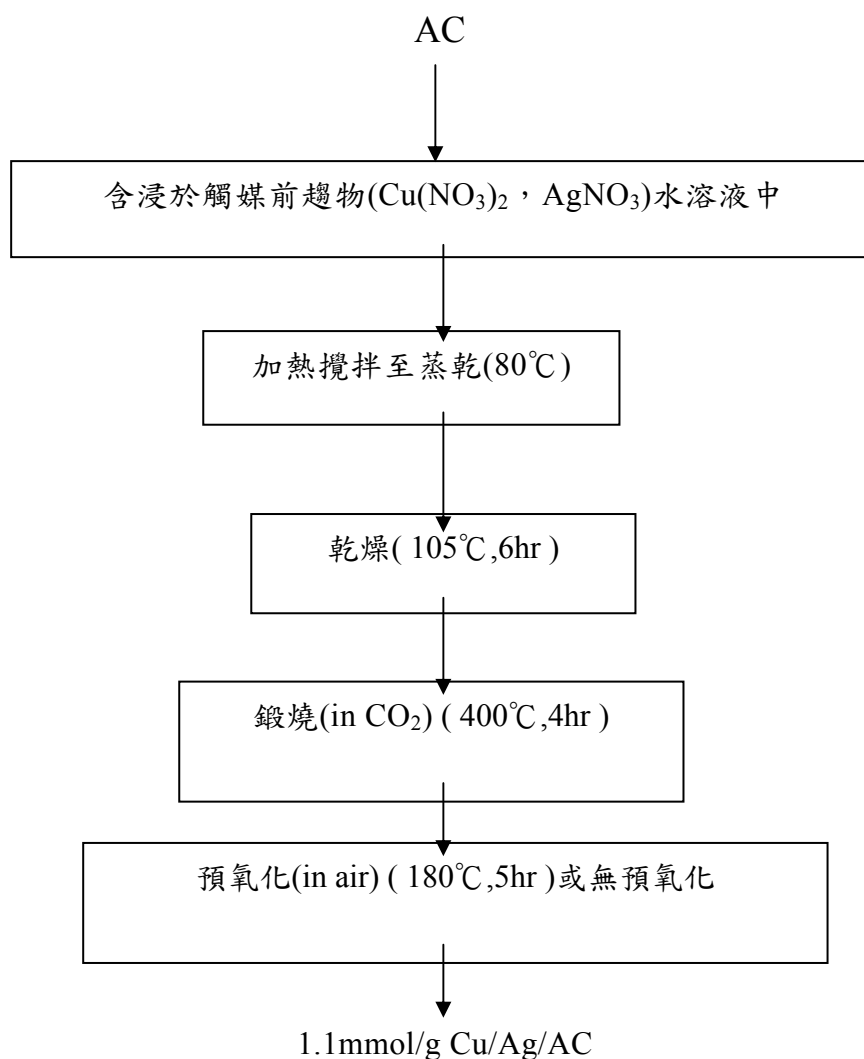


圖 1 銅銀雙金屬活性碳觸媒之製備流程圖

3.2 觸媒性能測試

本研究採用固定床式觸媒反應測試裝置量測觸媒性能，反應使用的氣體為 2000ppm NO in He 及 He，皆由高壓氣體鋼瓶所提供，並各自搭配一支質量計(mass flow controller)來控制其流量。經由調整各流量計流量之方式，可導入定量之氣體，在管路中混合後可得固定濃度之反應用混合氣體。反應器是由高溫加熱爐及內徑 4mm 中空石英反應管內添加銅活性碳觸媒所構成。反應管置入 0.1g 觸媒後，在觸媒床前後兩端各置入少許玻璃纖維棉，以防止觸媒

床在實驗過程中遭反應氣體沖散。在觸媒床後方以一 K type 之熱偶計量測反應管內之實際溫度，再回饋給高溫加熱爐進行反應溫度之控制。反應用之混合氣體流量固定為 81 ml/min，反應空間速度為 26000 1/hr。經過反應後之氣體再以 NO_x 成分分析儀來分析產物氣體中之 NO 濃度。在進行反應測試前，先於反應器中設置一支無添加觸媒床之空反應管，待調整好各反應氣體之流量而得混合氣體後，先以 NO_x 分析儀量測 NO 之初始濃度值，接著取一支裝有觸媒的反應管替代無添加觸媒的反應管，然後關閉 NO 流量計，進行升溫加熱，以每分鐘 6°C 之升溫速率來進行加熱，待溫度達到預定的反應溫度後，打開 NO 流量計於設定之流量，並與其他氣體混合後維持恆溫反應 8 分鐘，接著量測此時的產物氣體中的 NO 濃度並紀錄之，每次實驗自反應溫度達到 180°C 起開始進行量測，隨後每升溫 30°C 後再進行下一次之量測，直到反應溫度達 450°C 時停止實驗。在觸媒性能測試中，本研究將 NO 之初始濃度控制於 360ppm 嘗試改變反應溫度(210-450°C)、改變銅與銀的添加比例(100:0、75:25、50:50、25:75、0:100)、以及改變熱處理方式(有預氧化、無預氧化)等因子，以探討活性碳觸媒在無氮及無氧環境下的 NO 還原性能。觸媒對 NO 的還原能力可用 NO 轉化率(NO conversion)來表示，如下式：

$$\text{NO}_{\text{conversion}} (\%) = \frac{\text{NO}_i - \text{NO}_f}{\text{NO}_i} \times 100\% \quad (9)$$

式中 NO_i：NO 之初始濃度，ppm

NO_f：NO 之反應後濃度，ppm

四、結果與討論

4.1 改變銅銀添加比例對觸媒 NO 轉化率之影響

本研究改變銅銀添加比例，共可製成 Cu : Ag = 100 : 0、75 : 25、50 : 50、25 : 75、0 : 100 等五種比例之活性碳觸媒，每克觸媒所含銅加銀之總添加量計算值均固定為 1.1 毫莫耳，將此五種比例之活性碳觸媒又分別在有預氧化 (pre-oxidation) 及無預氧化之條件下做熱處理，因此共可得到 10 種觸媒，將上述各種觸媒置於固定床式反應器中進行 NO 還原性能測試，可將各種不同銅與銀比例雙金屬活性碳觸媒的 NO 轉化率與反應溫度之關係作成圖 2 至圖 6。

圖 2 顯示 100% 銅且未添加銀之活性碳觸媒，預氧化處理 (180°C, 5hr in the atmosphere of air) 對其 NO 轉化率的影響非常明顯，有預氧化的觸媒其 NO 轉化率明顯高於無預氧化者，在 390°C 時有預氧化的觸媒其 NO 轉化率即可達 90% 以上。

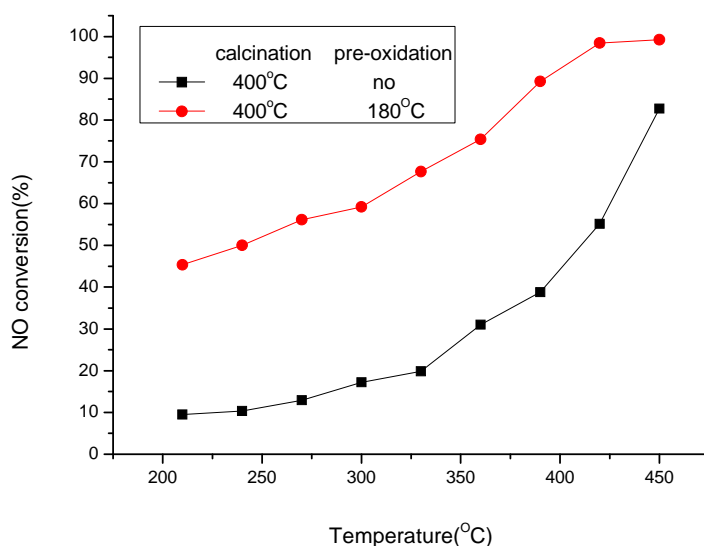


圖 2 100% 銅 0% 銀之雙金屬活性碳觸媒的 NO 轉化率與反應溫度之關係

由圖 3 至圖 6 的結果顯示出當活性碳觸媒中有添加銀時，無預氧化處理之觸媒其 NO 轉化率反而比有預氧化處理為佳 (圖 5 之例外可能為實驗誤差造成，需

再進一步澄清。), 此結果與添加 100%銅之活性碳觸媒恰好相反, 亦反應出添加銀可使銅銀雙金屬活性碳觸媒具有不需預氧化處理即可進行 NO 還原反應之優點。

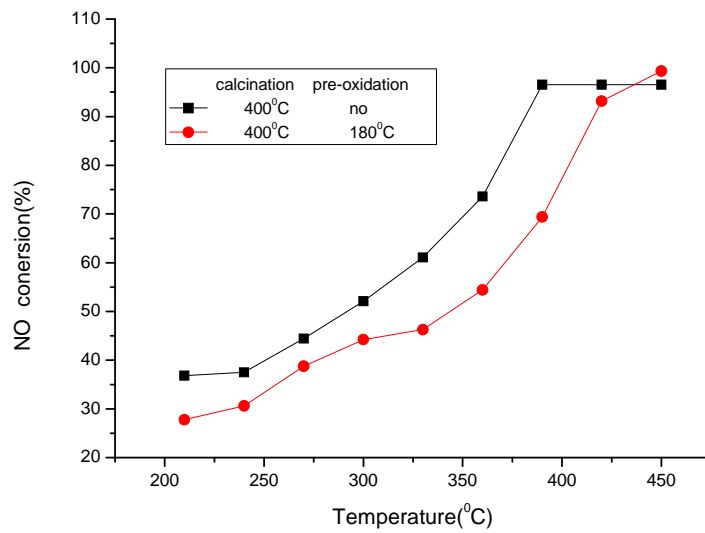


圖 3 75%銅 25%銀之雙金屬活性碳觸媒的 NO 轉化率與反應溫度之關係

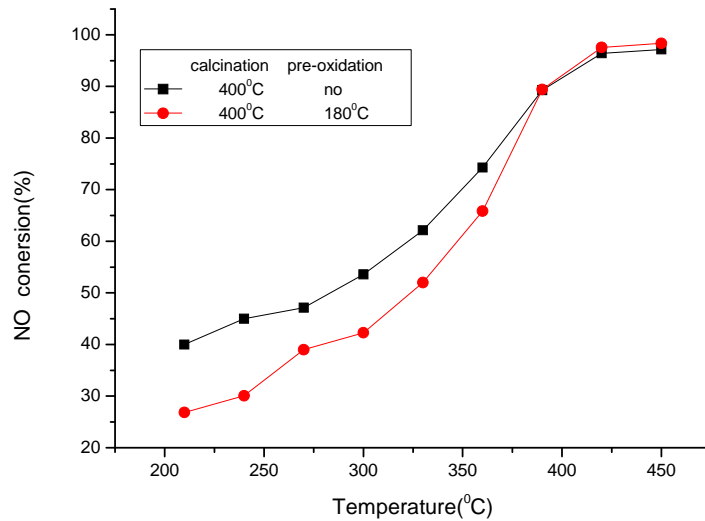


圖 4 50%銅 50%銀之雙金屬活性碳觸媒的 NO 轉化率與反應溫度之關係

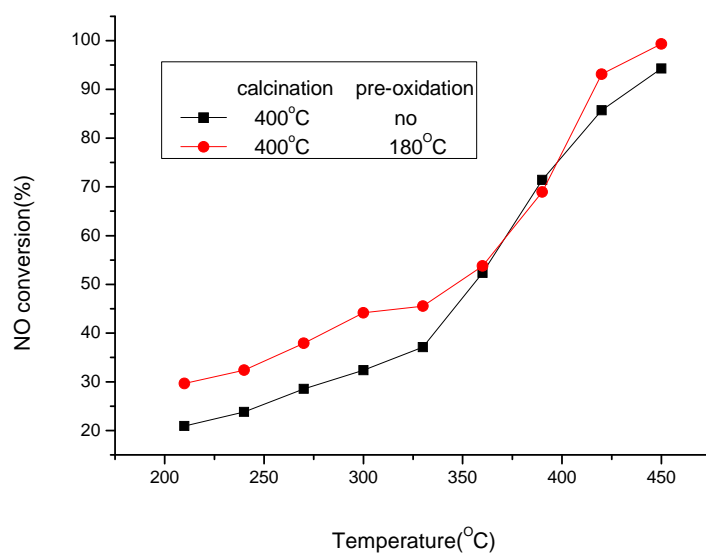


圖 5 25%銅 75%銀之雙金屬活性碳觸媒的 NO 轉化率與反應溫度之關係

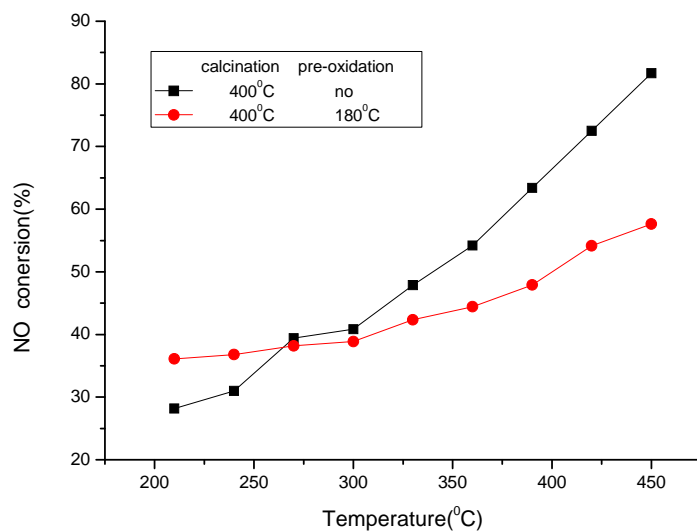


圖 6 0%銅 100%銀之雙金屬活性碳觸媒的 NO 轉化率與反應溫度之關係

4.2 觸媒預氧化及無預氧化對 NO 轉化率之影響

將五種不同銅銀添加比例(Cu : Ag = 100 : 0、75 : 25、50 : 50、25 : 75、0 : 100)之活性碳觸媒的 NO 轉化率對反應溫度，分成有預氧化及無預氧化

兩組條件作圖可得圖 7 及圖 8。圖 7 顯示在無預氧化條件下銅銀添加比例 Cu : Ag=75 : 25 的觸媒具有最佳的 NO 還原性能。且在無預氧化條件下，含銀及銅的雙金屬觸媒其 NO 還原性能均比僅含銅或銀的活性碳觸媒佳。圖 8 顯示在有預氧化條件下，添加 100%銅的活性碳觸媒具有最佳的 NO 轉化率，添加 100%銀的活性碳觸媒具有最差的 NO 轉化率，而添加銀及銅的雙金屬觸媒其 NO 轉化率介於二者之間。

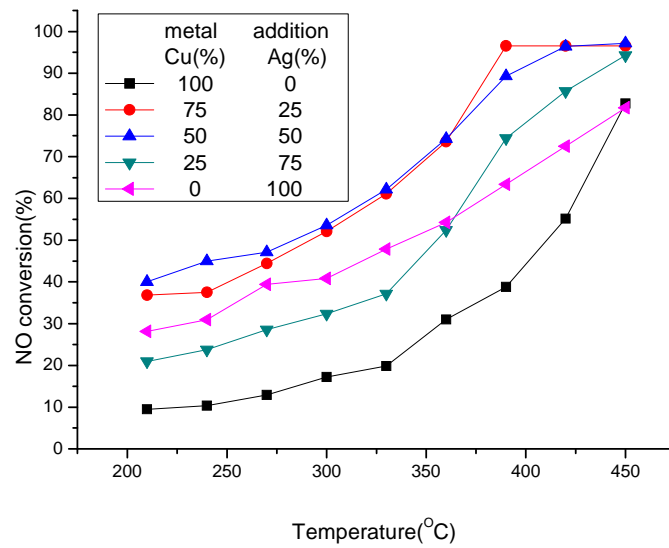


圖 7 400°C 煅燒無預氧化之活性碳觸媒的 NO 轉化率與反應溫度之關係

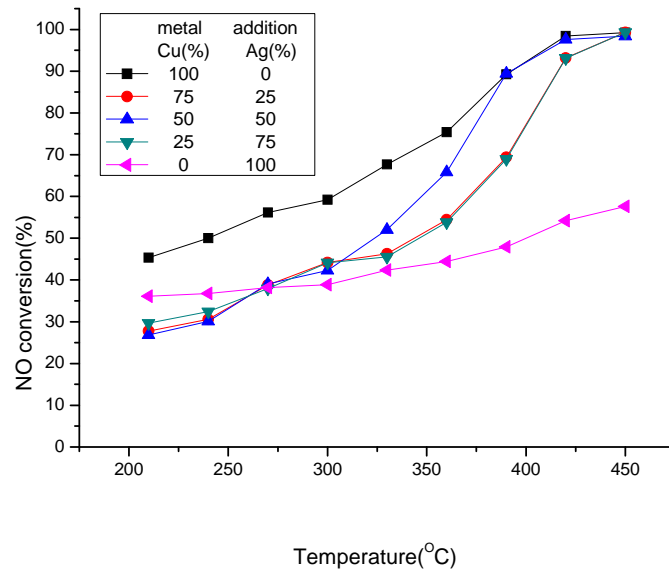


圖 8 400°C煅燒 180°C預氧化之活性碳觸媒的 NO 轉化率與反應溫度之關係

表 1 為各式觸媒於預氧化前後之重量變化與燒失率關係，表 1 中顯示觸媒在 180°C 之溫度及空氣氣氛下進行五小時預氧化，於預氧化前後，除了添加 100% 銀的活性碳觸媒燒失較為明顯外，其餘觸媒僅有輕微的燒失現象。

$$\text{燒失率} = [(\text{預氧化前重量} - \text{預氧化後重量}) / \text{預氧化前重量}] \times 100\%$$

表 1 各式觸媒於預氧化前後之重量變化與燒失率

觸媒金屬添加比例	預氧化前重 (g)	預氧化後重 (g)	燒失率 (%)
0%Cu、100%Ag	1.976	1.845	7.1003
25%Cu、75%Ag	1.849	1.797	2.8123
50%Cu、50%Ag	3.478478	3.388	2.5877
75%Cu、25%Ag	1.620	1.598	1.3580
100%Cu、0%Ag	1.500	1.487	0.8667

五、結論

本研究之目的在探討銅銀雙金屬活性碳觸媒的一氧化氮還原性能，經由改變銅銀添加比例及改變觸媒熱處理之方式(有預氧化、無預氧化)，可製成十種觸媒，將觸媒置於固定床式反應器中進行一氧化氮還原性能測試，可得到下列結論：

1. 預氧化對觸媒 NO 轉化率有明顯影響，對未添加銀之 100%銅活性碳觸媒而言，有預氧化的觸媒其 NO 轉化率明顯高於無預氧化者；但是對含有銀成份的活性碳觸媒而言，無預氧化的觸媒其 NO 轉化率反而高於有預氧化者；因此可建議凡添加銀的活性碳觸媒，可省去預氧化的製作步驟。

2. 比較各式銅銀雙金屬活性碳觸媒的一氧化氮還原性能可知，在有預氧化的條件下添加 100%銅的活性碳觸媒具有最佳的 NO 轉化率；而在無預氧化條件下銅銀添加比例為 Cu:Ag=75:25 的觸媒具有最佳的 NO 還原性能。

六、參考文獻

1. Ahmed, S-N., R. Baldwin, F. Derbyshire, B. McEnaney, and J. Stencel, "Catalytic Reduction of Nitric Oxides over Activated Carbons", *Fuel*, **72**, p287, 1993.
2. Mochida, I., M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara, S. Ida, "Catalytic Activity of Coke Activated with Sulphuric Acid for the Reduction of Nitric Oxide", *Fuel*, **62**, p867, 1983.
3. Wittler, W., K. Schutte, G. Rotzoll, K. Schugerl, "Heterogeneous Reduction of Nitric Oxide by Carbon Monoxide on Quartz Surface", *Fuel*, **67**, p438, 1988.
4. 黃武章、鄭慶堂，以椰子纖維製備活性碳之研究，第 21 屆空氣污染控制技術研討會，台南成功大學，(2004)。Stoeckli, H.F., *Carbon*, **28**, p1, 1990
5. Rodriguez-Reinoso, F., "The Role of carbon materials in heterogeneous catalysis", *Carbon*, **36(3)**, p159, 1998
6. 曾惠馨，"活性碳擔持銅觸媒對二氧化硫吸附特性之研究"，國立中興大學環境工程系博士論文，2002.
7. Illan-Gomez, M.J., A. Linares-Solano, L.R. Radovic and C. Salinas-Martinez, "NO reduction by activated carbons. 2.catalytic effect of potassium", *Energy and Fuels*, **9**, p97, 1995.
8. Illan-Gomez, M.J., A. Linares-Solano, L.R. Radovic and C.Salinas-Martinez,"NO reduction by activated carbons. 7.some mechanistic aspects of uncatalyzed and catalyzed reduction", *Energy and Fuels*, **10**, p158, 1996.
9. Kazuhiko, T and S. Ikuo"Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxic using activated coke", *Fuel*, 76(6), p549, 1997.

10. Gao, Z. and Y. Wu, "Influences of acid treatments of active carbons on NO reduction over carbon-supported copper oxides", *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, **59(2)**, p359, 1996.
11. Pasel, J., P. Kabner, B. Montanari, M. Gazzano, A. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, R. Dziembaj, H. Papp, "Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃", *Applied Catalysis B : Environmental*, **18**, p199, 1998.
12. Wang, S. and G.Q. Lu, "Effects of acidic treatments on the pore and surface properties of catalyst supported on activated carbon", *Carbon*, **36(3)**, p283, 1998.
13. Zhu, Z., Z. Liu, S. Liu, and H. Niu, "A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH₃ at low temperature", *Applied Catalysis B : Environmental*, **23**, p229, 1999.
14. Zhu, Z., Z. Liu, S. Liu, H. Niu, T. Hu, T. Liu, Y. Xie, "NO reduction with NH₃ over an activated carbon-supported copper oxide catalysts at low temperature", *Applied Catalysis B : Environmental*, **26**, p25, 2000.
15. Garcia-Bordeje, E., M.J. Lazaro, R. Moliner, J.F. Galindo, J. Sotres, and A.M. Baro, "Morphological characterization of vanadium oxide supported on carbon-coated monoliths using AFM", *Applied Surface Science*, **228**, p135, 2004.
16. Salas-Peregrin, M.A., M. Primet, and H. Praliaud, "Nitric oxide reduction over carbon-supported palladium catalysts", *Applied Catalysis B : Environmental*, **8**, p79, 1996.
17. Ruckenstein, E., and Y.H. Hu, "Catalytic reduction of NO over Cu/C", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, p2533, 1997.

18. Mehandjiev, D., M. Kristova, and E. Bekyarova, "Conversion of NO on Co-impregnated active carbon catalysts", *Carbon*, **34(6)**, p757, 1996.
19. Carabineiro, S.A., F.B. Fernandes, and A.M. Ramos, "Vanadium as a catalyst for NO, N₂O, and CO₂ reduction with activated carbon", *Catalysis Today*, **57**, p305, 2000..
20. Yoshikawa, M., A. Yasutake, I. Mochida, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers", *Applied Catalysis A : General*, **173**, p239, 1998.
21. Zhu, Z., Z. Liu, S. Liu, and H. Niu, "A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH₃ at low temperature", *Applied Catalysis B : Environmental*, **23**, p229, 1999.
22. Garcia-Bordeje, E., M.J. Lazaro, R. Moliner, J.F. Galindo, J. Sotres, and A.M. Baro, "Morphological characterization of vanadium oxide supported on carbon-coated monoliths using AFM", *Applied Surface Science*, **228**, p135, 2004.
23. Calvillo, L., E. Garcia-Bordeje, M.J. Lazaro, and R. Moliner, "Vanadium supported on carbon-coated monoliths for the SCR of NO at low temperature : effect of pore structure", *Applied Catalysis B : Environmental*, **50**, p235, 2004.
24. Khristova, M., and D. Mehandjiev, "Conversion of NO on Ni-impregnated active carbon catalyst in the presence of oxygen", *Carbon*, **36(9)**, p1379, 1998.
25. 彭冠傑，高性能銅活性碳觸媒在無氮無氧條件下還原一氧化氮之研究，明新科技大學碩士論文，2006。
26. Furusawa T., K. Seshan, J. A. Lercher, L. Lefferts, and K. I. Aika, "Selective reduction of NO to N₂ in the presence of oxygen over supported silver catalysts",

Applied Catalyst B: Environmental 37, pp205-216, 2002.

27. 顏挺育，氧化鈮/活性碳觸媒在無氮環境下還原一氧化氮空氣污染物之研究，明新科技大學碩士論文，(2005.7)。

附錄 (實驗數據整理)

圖 2 之實驗數據

100%Cu、0%Ag(無預氧化)					
室溫	28.5°C		起始值	116ppm	
溫度	NO 值	轉化率	溫度	NO 值	轉化率
210°C	105	9.48	360°C	80	31.03
240°C	104	10.34	390°C	71	38.79
270°C	101	12.93	420°C	52	55.17
300°C	96	17.24	450°C	20	82.76
330°C	93	19.83			
100%Cu、0%Ag(有預氧化)					
室溫	35.6°C		起始值	130	
溫度	NO 值	轉化率	溫度	NO 值	轉化率
210°C	71	45.38	360°C	32	75.38
240°C	65	50	390°C	14	89.23
270°C	57	56.15	420°C	2	98.46
300°C	53	59.23	450°C	1	99.23
330°C	42	67.69			

圖 3 之實驗數據

75%Cu、25%Ag(無預氧化)					
室溫	28.9°C		起始值	144	
溫度	NO 值	轉化率	溫度	NO 值	轉化率
210°C	91	36.81	360°C	38	73.61
240°C	90	37.50	390°C	5	96.53
270°C	80	44.44	420°C	5	96.53
300°C	69	52.08	450°C	5	96.53
330°C	56	61.11			
75%Cu、25%Ag(有預氧化)					
室溫	28.5°C		起始值	147	
溫度	NO 值	轉化率	溫度	NO 值	轉化率
210°C	107	27.78	360°C	67	54.42
240°C	102	30.61	390°C	45	69.39
270°C	90	38.78	420°C	10	93.20
300°C	82	44.22	450°C	1	99.32
330°C	79	46.26			

圖 4 之實驗數據

50%Cu、50%Ag(無預氧化)					
室溫	41.2°C		起始值	140	
溫度	NO 值	轉化率	溫度	NO 值	轉化率
210°C	84	40	360°C	36	74.29
240°C	77	45	390°C	15	89.29
270°C	74	47.14	420°C	5	96.43
300°C	65	53.57	450°C	4	97.14
330°C	53	62.14			
50%Cu、50%Ag(有預氧化)					
室溫	25.6°C		起始值	123	
溫度	NO 值	轉化率	溫度	NO 值	轉化率
210°C	90	26.83	360°C	42	65.85
240°C	86	30.08	390°C	13	89.43
270°C	75	39.02	420°C	3	97.56
300°C	71	42.28	450°C	2	98.37
330°C	59	52.03			

圖 5 之實驗數據

25%Cu、75%Ag(無預氧化)					
室溫	25.9°C		起始值	105	
溫度	NO 值	轉化率	溫度	NO 值	轉化率
210°C	83	20.95	360°C	50	52.38
240°C	80	23.81	390°C	27	74.29
270°C	75	28.57	420°C	12	88.57
300°C	71	32.38	450°C	3	97.14
330°C	66	37.14			
25%Cu、75%Ag(有預氧化)					
室溫	27.5°C		起始值	145	
溫度	NO 值	轉化率	溫度	NO 值	轉化率
210°C	102	29.66	360°C	67	53.79
240°C	98	32.41	390°C	45	68.97
270°C	90	37.93	420°C	10	93.10
300°C	81	44.14	450°C	1	99.31
330°C	79	45.52			

圖 6 之實驗數據

0%Cu、100%Ag(無預氧化)					
室溫	29.3°C		起始值	142	
溫度	NO 值	轉化率	溫度	NO 值	轉化率
210°C	102	28.16	360°C	65	54.22
240°C	98	30.98	390°C	52	63.38
270°C	86	39.43	420°C	39	72.53
300°C	84	40.84	450°C	26	81.69
330°C	74	47.88			
0%Cu、100%Ag(有預氧化)					
室溫	31.4°C		起始值	144	
溫度	NO 值	轉化率	溫度	NO 值	轉化率
210°C	92	36.11	360°C	80	44.44
240°C	91	36.80	390°C	75	47.91
270°C	89	38.19	420°C	66	54.16
300°C	88	38.88	450°C	61	57.63
330°C	83	42.36			

明新科技大學 97 年度 研究計畫執行成果自評表

計畫類別： <input type="checkbox"/> 任務導向計畫 <input type="checkbox"/> 整合型計畫 <input checked="" type="checkbox"/> 個人計畫 所屬院(部)： <input checked="" type="checkbox"/> 工學院 <input type="checkbox"/> 管理學院 <input type="checkbox"/> 服務學院 <input type="checkbox"/> 通識教育部 執行系別：化學工程系(中心) 計畫主持人：陳利強 職稱：副教授 計畫名稱：銀銅雙金屬活性碳粉體觸媒之製備及應用於一氧化氮空氣污染物還原 計畫編號：MUST-97-化工-03 計畫執行時間：97年3月1日至97年9月30日					
計畫執行成效	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%; text-align: center; vertical-align: middle;">教學方面</td> <td> 1. 對於改進教學成果方面之具體成效：本研究利用現有實驗設備研發出活性碳製備之製程，並改善原有觸媒測試系統之管路配置及流量控制裝置，使測試數據穩定誤差減小，有助於專題研究及教學實驗的推展。 2. 對於提昇學生論文/專題研究能力之具體成效：本研究提供學生活性碳製作、觸媒製作、及觸媒性能測試之實作能力，並訓練學生了解環境觸媒應用於去除一氧化氮空氣污染物之技術，可提升學生之研究能力，有利日後進一步深造。 3. 其他方面之具體成效：本研究的結果使學生對活性碳觸媒的製作、測試、與應用提供了教學上的具體成效。 </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;">學術研究方面</td> <td> 1. 該計畫是否有衍生出其他計畫案 <input checked="" type="checkbox"/>是 <input type="checkbox"/>否 計畫名稱：本計畫結果可用於撰提 98 國科會計畫 2. 該計畫是否有產生論文並發表 <input type="checkbox"/>已發表 <input checked="" type="checkbox"/>預定投稿/審查中 <input type="checkbox"/>否 發表期刊(研討會)名稱：2009 中華民國環境工程年會、明新學報或國際期刊。 發表期刊(研討會)日期：98 年 11 月 ___ 日 3. 該計畫是否有衍生產學合作案、專利、技術移轉等，請說明： <u>有衍生出業界合作計畫，廠商配合款：25,000 元</u> </td> </tr> </table>	教學方面	1. 對於改進教學成果方面之具體成效：本研究利用現有實驗設備研發出活性碳製備之製程，並改善原有觸媒測試系統之管路配置及流量控制裝置，使測試數據穩定誤差減小，有助於專題研究及教學實驗的推展。 2. 對於提昇學生論文/專題研究能力之具體成效：本研究提供學生活性碳製作、觸媒製作、及觸媒性能測試之實作能力，並訓練學生了解環境觸媒應用於去除一氧化氮空氣污染物之技術，可提升學生之研究能力，有利日後進一步深造。 3. 其他方面之具體成效：本研究的結果使學生對活性碳觸媒的製作、測試、與應用提供了教學上的具體成效。	學術研究方面	1. 該計畫是否有衍生出其他計畫案 <input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 計畫名稱：本計畫結果可用於撰提 98 國科會計畫 2. 該計畫是否有產生論文並發表 <input type="checkbox"/> 已發表 <input checked="" type="checkbox"/> 預定投稿/審查中 <input type="checkbox"/> 否 發表期刊(研討會)名稱：2009 中華民國環境工程年會、明新學報或國際期刊。 發表期刊(研討會)日期：98 年 11 月 ___ 日 3. 該計畫是否有衍生產學合作案、專利、技術移轉等，請說明： <u>有衍生出業界合作計畫，廠商配合款：25,000 元</u>
教學方面	1. 對於改進教學成果方面之具體成效：本研究利用現有實驗設備研發出活性碳製備之製程，並改善原有觸媒測試系統之管路配置及流量控制裝置，使測試數據穩定誤差減小，有助於專題研究及教學實驗的推展。 2. 對於提昇學生論文/專題研究能力之具體成效：本研究提供學生活性碳製作、觸媒製作、及觸媒性能測試之實作能力，並訓練學生了解環境觸媒應用於去除一氧化氮空氣污染物之技術，可提升學生之研究能力，有利日後進一步深造。 3. 其他方面之具體成效：本研究的結果使學生對活性碳觸媒的製作、測試、與應用提供了教學上的具體成效。				
學術研究方面	1. 該計畫是否有衍生出其他計畫案 <input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 計畫名稱：本計畫結果可用於撰提 98 國科會計畫 2. 該計畫是否有產生論文並發表 <input type="checkbox"/> 已發表 <input checked="" type="checkbox"/> 預定投稿/審查中 <input type="checkbox"/> 否 發表期刊(研討會)名稱：2009 中華民國環境工程年會、明新學報或國際期刊。 發表期刊(研討會)日期：98 年 11 月 ___ 日 3. 該計畫是否有衍生產學合作案、專利、技術移轉等，請說明： <u>有衍生出業界合作計畫，廠商配合款：25,000 元</u>				
成果自評	計畫預期目標： 1. 完成銀銅雙金屬活性碳觸媒之實驗室製程規劃及各型觸媒製作。 2. 完成建立觸媒測試系統及觸媒性能測試。 3. 完成銀銅雙金屬活性碳觸媒之 NO 還原性能分析，及研究報告撰寫。 <hr/> 其他具體成效： 1. 有助於了解銀銅雙金屬活性碳觸媒的一氧化氮(NO)還原性能，在學術研究上具有貢獻。 2. 研究結果可提供業界合作廠商發展空氣污染防治之觸媒製作與應用技術的參考。				