

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 疏水性貴金屬觸媒的特性檢測與催化反應

Characterization and Reaction of Supported Noble-Metal Hydrophobic Catalyst

計畫編號：NSC 87-2214-E-002-033

執行日期：86/8/1-87/7/31

主持人：吳紀聖

國立台灣大學化工系副教授

一、中文摘要 (關鍵詞：疏水性載體，鉑，揮發性有機物，催化氧化，特性檢測)

本研究是以特性檢測及催化氧化，來探討前一年所製備的支撐式鉑觸媒 (supported-Pt catalyst)。觸媒是使用疏水型的高分子以及活性碳為載體 (support)。以臨界沾濕法 (incipient wetness) 在高分子及活性碳載體上製作高分散相之鉑觸媒，而後進行苯及甲苯氧化反應。以 XPS 觀察觸媒表面鉑之化學狀態，發現鉑參與反應時有還原態及氧化態，在使用 Mars-van Krevelen mechanism 模式後，可求出 Redox 反應常數，發現疏水型載體在活性基 (active sites) 被還原階段，由於水分子可以被排除，因此反應速率可以增加，所以可在較低溫達到完全氧化苯及甲苯。

Abstract (Keywords: hydrophobic support, Pt, VOC, catalytic oxidation, Characterization)

The research was to perform the characterization and catalytic oxidation of hydrophobic-supported Pt catalysts which were prepared in the last project. Highly Pt dispersed catalysts were prepared by incipient wetness method using polymer (SDB) and activated carbon as supports. Oxidation was carried out by the deep oxidation of benzene and toluene in air. The chemical status of Pt was revealed by XPS (X-ray induced photoelectron spectrum). A redox mechanism was proposed and the kinetic constants were calculated based on Mars-van Krevelen mechanism. The results indicated that moistures from atmosphere and oxidation would not be condensed on the pores/ surface due to hydrophobic surface. Thus the activity of catalyst was enhanced. The oxidation of benzene and toluene could be at lower temperatures.

二、計畫緣由與目的

近年來環保意識高漲，相關的環境法規也逐漸嚴苛，而空氣中揮發性有機物 (VOCs, Volatile Organic Compounds) 對人體的危害，早已為大眾所知。其主要來源有印刷廠和油漆塗料廠用的溶劑甲苯或苯，加油站的釋出的汽油，市區乾洗店所使用的醚類溶劑，因此政府對於空氣中 VOCs 的容許量將逐年降低，除有效管制有機揮發物的使用外，減少在空氣中的有機物也是重要的方法之一，因此去除空氣或廢水中揮發性有機物質 (VOCs) 使用觸媒催化氧化的空氣汙染控制技術逐漸受到重視。但是通常空氣中的 VOCs 濃度很低 (約 100-1000 ppm)，而且需要處理的體積 (或流量) 相當大，如果都需要加熱到有效觸媒氧化的溫度，則會耗費太多的能源。因此如能在接近室溫下，氧化空氣中的有機物，才會具經濟可行性。因此以觸媒氧化法來除去空氣中的有機揮發物其中重要的關鍵之一就是如何在低溫下 (20-150) 將有機物氧化成二氧化碳和水。在接近室溫下會有另一個問題，空氣中不可避免的是都含有水分，而且觸媒氧化，又會產生水，若使用金屬氧化物為載體時，由於表面為親水性 (hydrophilicity)，水會在微小孔洞中凝結因而阻塞觸媒，造成觸媒活性的降低無法達到預定的氧化功能。因此使用疏水性基材作為觸媒載體，應可降低水蒸氣凝結在孔洞中之困擾。本實驗所使用之高分子材料 SDB (styrene divinylbenzene copolymer) 是多孔型 (porous)，所以也能提供相當高的比表面積。以氮氣 BET 的方法求得微孔型 SDB 其比表面積高達約  $500\text{m}^2/\text{g}$ ，幾乎和一般金屬氧化物，如  $\gamma$ -alumina 相當。高分子

材料當作觸媒載體的優點是表面疏水性，因此在製備支撐式貴金屬觸媒時，其負載貴金屬的製備方法和一般金屬氧化物將有所不同，必須使用非水溶液。高分子主要缺點是不耐高溫，通常不超過200。但是有些應用正好可以使用，例如在低溫下，完全氧化空氣中揮發性有機物成為水和二氧化碳。而疏水性觸媒和金屬氧化物觸媒比較的另一優點為其表面不易受非金屬氧化物所形成的酸液腐蝕，對於大部份的金屬氧化物載體，表面將受到侵蝕，可能影響觸媒活性。因此疏水性觸媒較一般金屬觸媒有更多的優點。

### 三、研究方法及成果

使用的SDB(styrene divinylbenzene copolymer)由K. T. Chuang (University of Alberta, Canada)所提供。SDB粒徑分佈則很廣一般約為40 mesh以上，不作任何處理直接使用。使用的活性碳購自Aldrich公司。活性碳經過研磨後並以80 mesh篩網濾掉比較大的雜質及顆粒。然後通入氮氣在400°C下加熱一小時，氮氣流量為60-70 ml/min，升溫速率為5 °C/min，後降至室溫以去除表面內孔洞水分及揮發性雜質，再取部分熱處理過的活性碳，以40%氫氟酸進行酸洗，使用的氫氟酸購自Fisher Scientific。Hydrogen hexachloroplatinate(IV) hydrate (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O)白金含量約40wt%，購自Degussa。以甲醇(Aldrich 99.8wt%)作為製備觸媒的溶劑。取適量的H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O藥品稱重後，置入量好體積的甲醇中使其充分溶解。再稱取適量SDB、活性碳或是以氫氟酸處理過的活性碳(當作載體)以臨界沾濕法(Incipient wetness)將Pt附載在載體上，並經計算使Pt之重量約為載體的3%，將沾濕過的載體在室溫放置約一小後，用氫氣與氮氣的混合氣體比例為1:4的混合氣下將所製備的觸媒鉑化合物還原成金屬鉑，氣體通過觸媒載體的流量約為70 ml/min，從室溫以3 °C/min的升溫速率升至160 °C，還原時間一小時。還原後慢慢降至室溫，關掉氫氣或是混合氣，即製得本實驗所需之觸媒。共製得三種觸媒，以Pt/AC01表示以活性碳為載體的

觸媒，以Pt/AC02表示以氫氟酸洗過後的活性碳為載體的Pt觸媒，以Pt/SDB表示以SDB為載體的Pt觸媒，臨界沾濕是在製備觸媒之前，需先用甲醇以滴管滴入載體(例如活性碳)中，直到載體將要變成濕泥狀時，停止再滴入甲醇，記錄每一克載體用甲醇滴入沾濕至上述情況時所需的甲醇量。再以此決定所需的甲醇量來製備含金屬鉑溶液，因為如果不事先決定所需的甲醇量，當使用過量的甲醇量來做觸媒製備時，溶液往往會溢出載體孔洞外而呈現濕泥狀，當溶液蒸發乾燥後，金屬鉑便堆集在孔洞外而不是在孔洞內。

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)用來測量觸媒表面上金屬鉑元素的價位分佈及化學位移(chemical shift)現象[1]。實驗所使用的型號為PERKIN PHI-590AM ASM/1905。

圖一所示為實驗反應裝置圖，在通入空氣後分成兩路，兩路的比例約為150-200:1，其中流量較小的一路進入盛有反應物的飽和瓶中，飽和瓶置於油浴桶內，空氣進入後即可成為含有飽和反應物(Benzene或Toluene)的空氣離開，再與流量較大的一路混合稀釋後將混合氣導入反應管內，盛有反應物之飽和瓶其外的油浴桶在操作時溫度固定在34度，在系統中量測溫度皆使用K型的熱電偶，將適量(0.25g-0.5g)之觸媒填充入pyrex反應管中，反應管內徑16mm，管長約40cm，觸媒置於反應管半中央，上下各填入玻璃球以使進料氣體充分混合，在觸媒床的下方填充石英棉以避免觸媒流失。在觸媒床中插一支熱電偶，用來測量反應溫度。反應管外套一根環狀銅管，目的在使反應管加熱均勻，反應管出口至氣體層析儀間之管路則用加熱帶保溫不使出口產物氣體冷卻凝結而使G.C.分析不準。反應所需的芳香族碳氫化合物在室溫為液態，利用油浴加熱法控制飽和瓶的溫度，將空氣通入飽和瓶中，飽和之芳香族氣流混合空氣進入反應管進行催化反應。在反應開始進行前，先通入空氣進入系統，將空氣混合反應物後導入反應管內，在此時調整氣體流量，使其在系統末端反應管出口處能測得200 cc/min的流量，固定流量

後，在室溫下調整通過反應管的反應物濃度，並用在系統末端之六向閥取樣(取樣管柱約2ml)，再注入G.C (shimadzu GC-8A)測定濃度,使其能達到實驗時所需之初始濃度。

在確定初始濃度後,反應管由室溫開始進行昇溫步驟，以適當溫度為間隔，在溫度達於穩定狀態時在以六向閥取樣以GC量取反應物之濃度，每次取樣間隔約40分鐘，並以此算出轉化率：

轉化率=(初始濃度-量得的濃度)/初始濃度

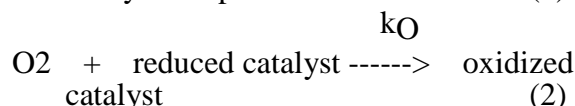
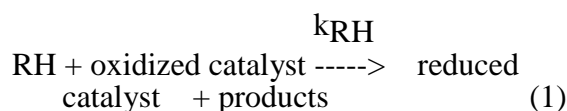
在昇溫至轉化率達100%之後，開始進行降溫的步驟，取適當的溫度間隔，在溫度達於穩態時測試其反應之再現性。

#### 四、結果與討論

圖二顯示Pt/SDB的催化活性，甲苯進料濃度為10000 ppm，當溫度從120。升溫至160。時幾乎沒有反應，當溫度超過160。以後，在沒有升高加熱爐的溫度下，反應床溫度快速上升至200。顯示反應速率急劇上升，甲苯氧化轉化率達100%。在關掉加熱爐後，慢慢降溫到95。附近，其轉化率仍維持在80%以上，此為點火現象(ignition)，由於在點火溫度以上時，反應床溫度急劇變化，GC取樣時溫度不穩定無法記錄，圖中虛線表示可能的轉化率變化路徑。這種現象是由於氧化反應熱的累積，當散熱不足時，造成局部溫度上升，引發更快氧化速率，連鎖反應造成。為降低這種點火急劇變化的現象，採用低甲苯濃度或高流速即可避免，以求得穩定的反應數據。圖三則比較在不同的甲苯進料濃度Pt/AC01與Pt/SDB觸媒的反應轉化率比較，其中比較 Pt/AC01觸媒在210ppm及440ppm的甲苯濃度下反應，即使空間速度比較大，在210ppm下轉化率略高。Pt/SDB的轉化率，因其進料濃度較低，所以反應時不像10000 ppm進料時會有點火現象發生，在相同條件下，Pt/SDB的反應性則比Pt/AC01好，在150。時可以達到80%以上的轉化率，Pt/AC01需要到達170。才有相似的轉化率。唯Pt/SDB熱不穩定的因素，當溫度上升至200 以上時，會有輕微裂解現象。由圖四顯示在進料苯2000ppm時，

Pt/AC01在將近150 時轉化率突然上升至將近100%，Pt/AC02則在約130 時轉化率就將近100%了，故在此時Pt/AC02明顯優於Pt/AC01，由圖五我們可知在進料苯640ppm時，Pt/AC01和Pt/AC02的反應情形很類似，都是在130-140 附近轉化率突升至近100%。

XPS之觀察結果如圖六(Pt/AC01)和七(Pt/SDB)，可以發現還原後觸媒上的Pt元素可能為金屬(binding energy 72eV)及氧化態(binding energy 76-80 eV)，在反應後則全轉成氧化態。Pt/AC01可清楚觀察到，但是Pt/SDB則不明顯，可能是SDB為絕緣體，XPS的信號相當微弱。Volter et al.的研究顯示在催化氧化反應的循環中，較具活性還原態金屬Pt與較不具活性的氧化態金屬Pt(IV)，彼此間因氧化還原而相互循環產生共存[2]。因此依照Mars-van Krevelen mechanism一般催化碳氫化合物的反應機構，以下列式子表示：



RH為碳氫化合物進料，假設上面兩個速率式對氣相而言為一級反應，再假設 為任何時間氧化態觸媒的覆蓋分率，(1- ) 為還原態觸媒的覆蓋分率。式 1和2的速率反應式分別為，

$$r_{\text{RH}} = k_{\text{RH}} C_{\text{RH}} \quad (3)$$

$$r_{\text{O}_2} = k_{\text{O}} C_{\text{O}} (1 - \theta) \quad (4)$$

此處  $k_{\text{RH}}$  為式1的速率常數， $k_{\text{O}}$  為式2的速率常數， $C_{\text{RH}}$  為碳氫化合物進料濃度， $C_{\text{O}}$  為氧氣的進料濃度。

假設完全氧化1 mole的碳氫化合物需要 mole的氧，即其化學計量係數為 ，則 (甲苯的 = 9)，

$$r_{\text{O}_2} = \nu r_{\text{RH}} \quad (5)$$

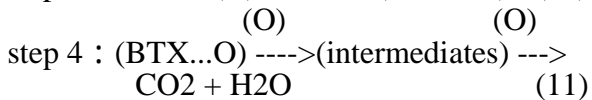
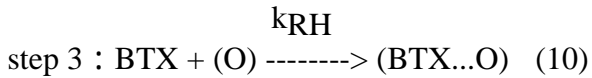
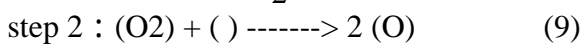
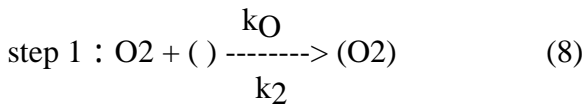
由方程式3,4,5消去 ，可以得到下式

$$r_{RH} = \frac{k_0 k_{RH} C_O C_{RH}}{k_0 C_O + k_{RH} C_{RH}} \quad (6)$$

在實驗中所使用的氧氣(空氣中約含21%)與進料甲苯的濃度(最大為1%)相比較很大,故可以視為常數( $C_O = \text{constant}$ )。將(6)式轉成倒數變成,

$$\frac{1}{r_{RH}} = \frac{1}{k_{RH} C_{RH}} + \frac{v}{k_0 C_O} \quad (7)$$

在不同的溫度下,以 $(1/r_{RH})$ 對 $(1/C_{RH})$ 作圖,求得其斜率為 $1/k_{RH}$ ,截距為 $1/k_0 C_O$ ,由此兩者計算出式1與2的速率常數 $k_{RH}$ 及 $k_0$ 。實驗中以Pt/SDB及Pt/AC01兩種觸媒分別在130。到150。下作圖,結果如圖六及圖七所示,表1列出計算的結果。在Chuang et al.疏水性觸媒研究中,其假設的反應機構如下[3]:



Chuang et al.的結果比較疏水型與另一種金屬氧化物觸媒(親水型)在表2[3]。疏水型觸媒的 $k_{RH}$ 要比 $k_0$ 值大很多,較大的 $k_{RH}/k_0$ 比值表示疏水型觸媒表面生成的水產物更容易從觸媒表面脫附而促使下一個反應發生。所以 $k_{RH}/k_0$ 值可為觸媒疏水性的指標。本研究表1列出的疏水性觸媒Pt/SDB的 $k_{RH}/k_0$ 值比Pt/AC01還大,表示SDB比AC01疏水性高的結果,這和兩者對

水的接觸角相的結果一致(SDB 109 , AC01 35 ) [4]。在較低的溫度(如130。)則可以明顯看出。低溫時疏水性觸媒具有較高的 $k_{RH}/k_0$ 值,顯示 $k_0$ 對溫度敏感性相當高,相同的溫度提昇, $k_0$ 的上升速率要比 $k_{RH}$ 快很多,而Pt/AC01在溫度變化的趨勢則不明顯,並未隨著溫度下降, $k_{RH}/k_0$ 值有明顯上昇。顯示高疏水型觸媒在低溫的氧化反應中更能顯現其特性。

### 結論

本研究顯示疏水型觸媒在低溫氧化時,較一般金屬氧化物的觸媒為佳。由於產物之一的,水可迅速從觸媒表面脫除,促使反應加速。Pt/SDB在通過點火點後,在95。時在甲苯氧化,仍有80%的轉化率。XPS的觀察得知Pt的化學狀態為還原及氧化兩種狀態,應用還原-氧化(redox)的反應機制模式,可適當地解釋苯及甲苯的深度氧化的結果。

### 五、參考文獻

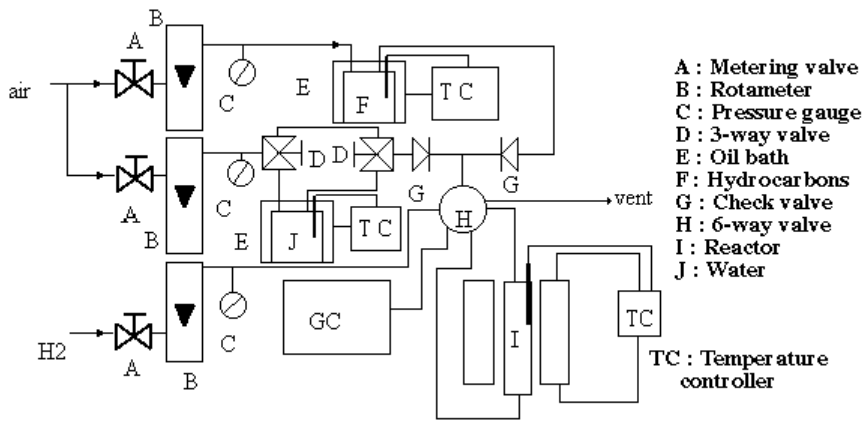
1. C.N.Satterfield, "Heterogeneous catalysis in industrial practice", 2nd edit, McGraw-Hill, Inc., 267-338, (1993).
2. J. Volter, G. Lietz, H. Spindler, H. Lieske, "Role of metallic and platinum in the catalytic combustion of n-heptane", J. Catal. 104, 375-380 (1987).
3. Chuang, K. T., Cheng, S. and Tong, S., "Removal and Destruction of Benzene, Toluene, and Xylene from Wastewater by Air Stripping and Catalytic Oxidation", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 31(11), p. 2466 (1992)
- 4 張泰元、吳紀聖, "VOC在疏水性載體鉑觸媒的深度氧化反應", 第15屆台灣區觸媒與反應工程研討會論文集, p.67-72, (1997)

表1: Pt/SDB與Pt/AC01反應速率常數比較表

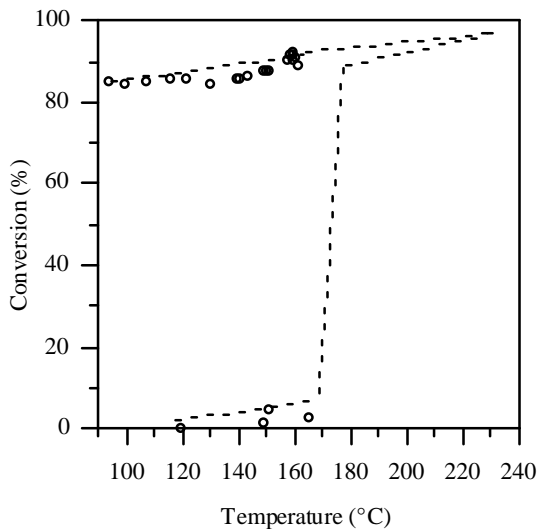
溫度( )	觸媒：Pt/SDB			觸媒：Pt/AC01		
	$k_{RH}$ (cm <sup>3</sup> /g.s)	$k_O$ (cm <sup>3</sup> /g.s)	$K_{RH}/k_O$	$k_{RH}$ (cm <sup>3</sup> /g.s)	$k_O$ (cm <sup>3</sup> /g.s)	$k_{RH}/k_O$
130	19.01	0.023	826	7.43	0.0197	377
140	24.36	0.042	573	8.55	0.0334	256
150	26.3	0.065	399	19.4	0.0592	327

表2:速率常數比較表 [取自參考文獻3]

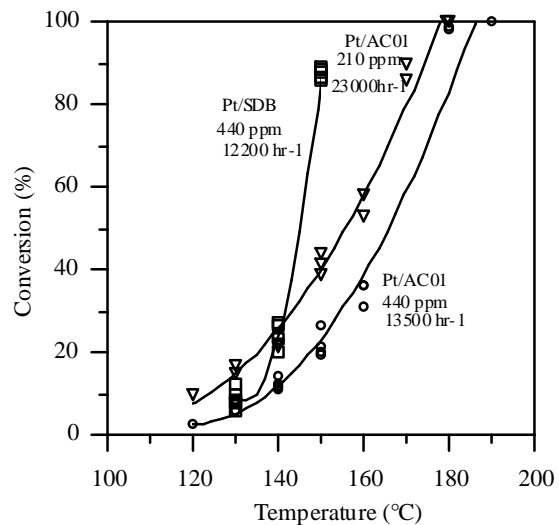
Catalyst	Reactant	Temp(。 )	$k_{RH}/k_O$	references
Pt hydrophobic catal.	Benzene Toluene Xylene	90-130	466-3880	K.T.Chang et al. (1992)
Pt-Ni/ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Benzene n-hexane	140-221	24-2490	Gangwal et al. (1988)



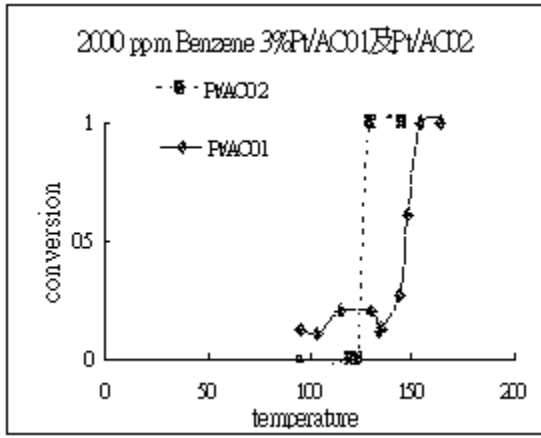
圖一：反應裝置圖



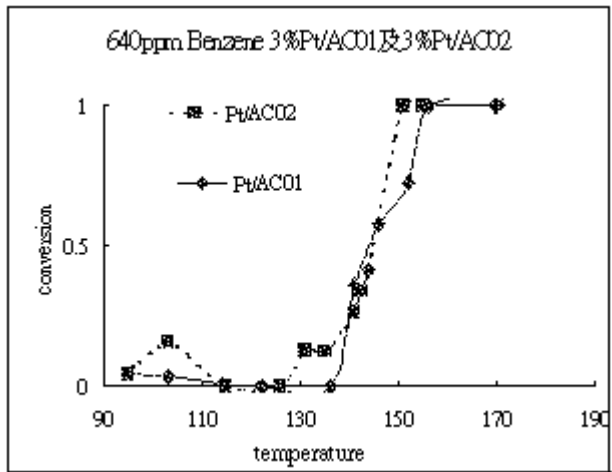
圖二：催化甲苯(濃度1%)轉化率圖(Pt/SDB)



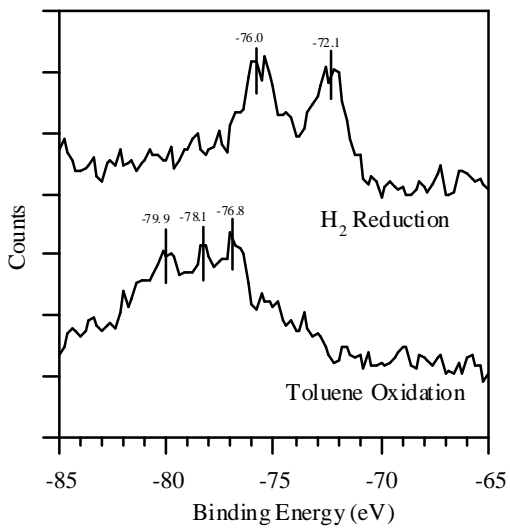
圖三：催化甲苯轉化率圖(Pt/SDB, Pt/AC01)



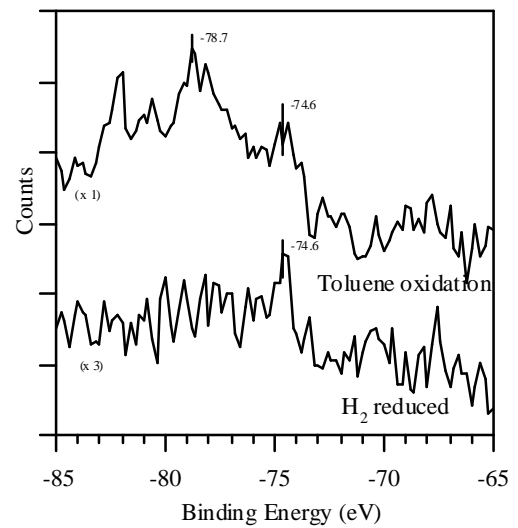
圖四: 催化苯(2000ppm)轉化率圖



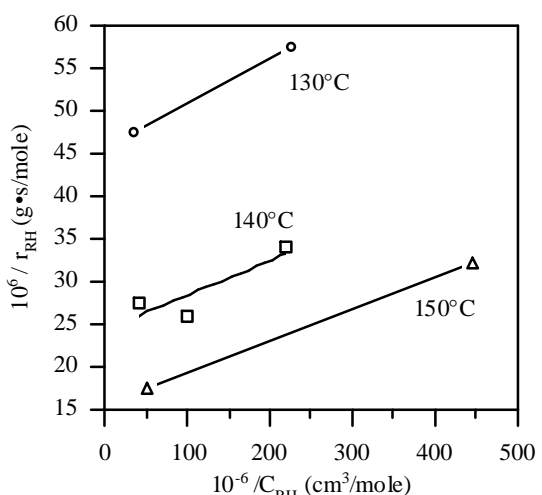
圖五: 催化苯(640ppm)轉化率圖



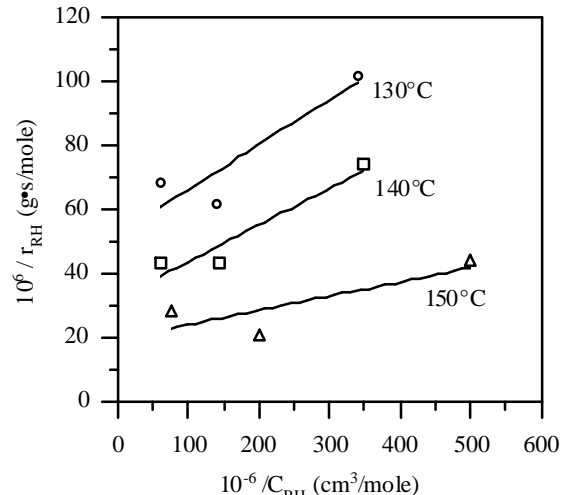
圖六: Pt/AC01 觸媒白金的束縛能圖



圖七: Pt/SDB 觸媒白金的束縛能圖



圖七: 不同溫度下(1/r<sub>RH</sub>)對(1/C<sub>RH</sub>)作圖(Pt/SDB)



圖八: 不同溫度下(1/r<sub>RH</sub>)對(1/C<sub>RH</sub>)作圖(Pt/AC01)