

苯、甲苯和二甲苯在疏水性觸媒的深度氧化

(Deep Oxidation of Benzene, Toluene and Xylene by Hydrophobic Pt Catalysts)

計畫編號：NSC 88-2214-E-002-028

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：吳紀聖副教授 國立台灣大學化學工程學系

一、中文摘要 (關鍵詞：鉑, 揮發有機物, 疏水性觸媒, 活性碳, 苯, 甲苯, 二甲苯)

本研究探討苯、甲苯、二甲苯 (BTX) 在白金/活性碳載體觸媒的深度氧化。活性碳經過不同前處理步驟, 分別以400、800熱處理及HF酸洗, 分別標為AC400、AC400HF、AC800、AC800HF, 所有白金觸媒均用以臨界沾濕法製備, 再以氫氣在300還原2小時。白金含量約為0.3wt%。經反應測試, 其完全氧化BTX的溫度約為130-190。氧化由易到難依序為Benzene、Toluene、Xylene。在無水狀態下, Benzene和Toluene在Pt/AC800、Pt/AC800HF的完全氧化溫度約在130-160; Pt/AC400及Pt/AC400HF則需提高至160-190。在進料含6%水的狀態時則所有觸媒的完全氧化溫度約為160-170, 顯示氧化反應時, 水氣使觸媒活性差距縮小。由BTX吸附後的活性碳TGA可得知AC800及AC800HF在150以上對BTX的吸附量明顯高於AC400及AC400HF。推測BTX吸附在活性碳上, 游動至Pt活性基, 與Pt吸附的氧發生氧化反應, 因此改善活性碳的疏水表面可以增加活性。

Abstract (Keyword : Pt, VOC, hydrophobic catalyst, active carbon, BTX)

This research is to investigate the deep oxidation of benzene, toluene and xylene (BTX) on Pt hydrophobic catalysts. Active carbons were pretreated under 400, 800 and HF washing, then labeled as AC400, AC400HF, AC800 and AC800HF. The 0.3 wt% Pt catalysts were prepared using H_2PtCl_4 by incipient wetness method, following H_2 reduction at 300 for 2 hours.

The complete oxidation temperature of BTX ranges from 130-190. The temperature of completely oxidation from low to high is benzene, toluene and xylene. Benzene and toluene are completely oxidized at 130-160 using Pt/AC800 and Pt/AC800HF in dry condition, while the complete oxidation is at 160-190 using Pt/AC400 and Pt/AC400HF. For all catalysts, the complete oxidation is in the range of 160-170 under 6% water in the feed. Less difference of catalytic activities is found in humid condition. Above 150, the amount of BTX adsorptions in AC800 and AC800HF are higher than those of AC400 and AC400HF from TGA. A mechanism is proposed that adsorbed BTX migrate to Pt site, and are oxidized by O_2 . Therefore the oxidation activity of BTX is enhanced by the hydrophobic active carbon.

二、目的與緣由

BTX (苯、甲苯、二甲苯) 三種化學藥品皆是工業上廣泛使用到的溶劑, 其主要使用者有印刷店和油漆塗料廠, 而BTX的沸點分佈在70到120之間, 故在使用的過程中很容易產生揮發性的有機氣體 (Volatile Organic Compound, VOCs), 政府對於空氣中VOCs的容許量將逐年降低, 而BTX對人體的危害, 早已為大眾所知, 除了在管制使用BTX外, 在使用時以有效的方法抑制揮發物的排放也是減少VOCs的重要方法之一, 氧化VOCs便是減少VOCs排放量最直接的方法。但是通常空氣中的VOCs濃度很低(約100-2000ppm), 而且需要處理的體積(或流量)相當大, 如果都需要加熱到足以氧化的溫度, 則會耗費太多的能源, 因此去除VOCs使用觸媒催化氧化的控制技術逐漸受到重視。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(20-200)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，氧化VOCs將會產生水分，而空氣中也不可避免的含有水分，若使用金屬氧化物為載體時，由於表面為親水性(hydro-philicity)，在低溫下由於接近水的沸點，將會減少VOCs利用觸媒氧化的機會，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。本研究使用經過不同處理方式後的活性碳為載體，未經活化處理前以BET測得其表面積約為400m²/g，經過不同的處理後其表面積最高可達700m²/g，幾乎和一般金屬氧化物，如 -alumina相當。以活性碳為載體製作觸媒跟使用金屬氧化物為載體時最大的差別就在其表面具疏水性，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。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。因此疏水性觸媒應較一般金屬氧化物觸媒有更多的優點。

三、實驗

所使用的活性碳購自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。分別通入400、800之氮氣一小時做熱處理，氮氣流量為60-70 ml/min，之後再取部分熱處理過的活性碳，以40wt%的氫氟酸進行酸洗以去除在表面的矽鋁氧化物，使用的氫氟酸購自Fisher Scientific。經過一天時間的浸泡後，取出活性碳再經過濾、水洗、烘乾等步驟，然後通入氮氣在400 下加熱一小時後降至室溫以去除表面內孔洞水分及揮發性雜質，將製備好的載體分別標為AC400、AC400HF、AC800、AC800HF，另取 -Al₂O₃為載體製備觸

媒。Hydrogen hexachloro platinate(IV) hydrate (H₂PtCl₆ · 6H₂O)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H₂PtCl₆ · 6H₂O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0.37%，將沾濕過的載體在室溫放置約一小時後，在300 之下通入氫氣與氮氣的混合氣體(比例為1:4)兩小時，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。還原後慢慢降至室溫，關掉混合氣，即製得本實驗所需之觸媒。共製得五種觸媒，以Pt/AC400、Pt/AC400HF、Pt/AC800、Pt/AC800HF以及Pt/ -Al₂O₃表示之。

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200:1，其中流量較大的一路在管線中以兩個三向閥控制是否讓其通過盛有水的飽和瓶，空氣通過飽和瓶即可含約6%水氣，流量較小的一路進入盛有反應物的飽和瓶中，飽和瓶皆置於油浴桶內，空氣進入後即可成為含有飽和BTX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 - 45度，反應物(BTX)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，BTX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，VHSV約為21000/hr。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。詳細實驗步驟請參考參考資料[1]。

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

度達於穩定狀態時再以六向閥取樣以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。將載體浸泡入過量的BTX中使載體能達到飽和吸附，以8 /min的昇溫速度昇到360用TGA 分析BTX飽和吸附後的空白載體。

四、結果與討論

由圖二、圖三、圖四中我們可以發現，在進料為2000ppmv BTX或含6%水氣時，氧化過程極易產生點火（ignition），即氧化反應在到達一定的溫度時，反應轉化率迅速由0昇至100%，此時觸媒床的溫度會突然自發性的急速增加，在低濃度進料不含水時則無此點火現象。表一、表二為觸媒氧化反應所得到的數據，我們以完全氧化的溫度來代表觸媒的活性狀態，可以發現在BTX中以Benzene最易氧化，氧化溫度約在140-170 間；其次為Toluene，完全氧化溫度約在150-180 間；Xylene最難氧化，氧化溫度約在160-200 間。有無酸洗似乎並沒有明顯的影響，而就Benzene及Toluene而言Pt/AC800和Pt/AC800HF的觸媒氧化活性較好，其完全氧化溫度在140-170 間，Pt/AC400和Pt/AC400HF則在160-190 間，最差的是親水性觸媒Pt/Al₂O₃完全氧化溫度大於190 ，由圖五的載體吸飽Benzene的TGA圖中可以很明顯看出在150 以上Al₂O₃幾乎已無脫附物，而兩個活性碳材料仍然繼續有明顯的脫附物，所以我們可以知道在氧化反應發生的時候載體表面應該吸附著大量的BTX，這可能也是疏水性觸媒優於金屬氧化物觸媒的主因，另在圖六活性碳通氮氣做TGA測試結果中，可發現在30-200 時有一個脫附的高峰，在450-800 間又有另一個脫附的高峰，由此我們可推定Pt/AC800比Pt/AC400具更好的活性便是差別在於450-800 間的這個脫附的高峰。而

對Xylene而言Pt/AC400HF及Pt/AC400的氧化溫度約在160-190 間，低於Pt/AC800及Pt/AC800HF的180-大於200 間，情形恰和Benzene及Toluene相反，而我們可由圖七的AC800吸附飽和BTX後的TGA圖中可以發現，Benzene及Toluene在150 以上的脫附曲線幾乎完全吻合，但是Xylene的吸附曲線則明顯不同，正可以解釋觸媒載體對Xylene的作用和對Benzene及Toluene不同所以造成Xylene和Benzene、Toluene有著不同的反應結果。比較進料640ppmv及2000ppmv時我們可以發現在進料濃度低的時候載體對氧化活性的影響便會被凸顯，若進料濃度高的時候，不同載體對氧化活性的影響似乎就不明顯。在進料含6%水氣時我們發現水氣會降低載體對反應活性的影響，反應活性增進或減少皆有可能，但是差異都不大。綜合上列所述，所以我們提出如圖八之反應模式：反應發生時載體表面的活性基會吸附BTX，Pt上會吸附氧及BTX，接近Pt載體表面活性基上的BTX移動至Pt與氧氣發生反應。表三為BET比表面積檢定之結果，顯示酸洗及熱處理皆能增加載體的表面積，在反應後表面積會因積碳或燃燒的緣故而銳減。但是在圖九中以165 長時間做Pt/AC800對Toluene的氧化反應，可發現其氧化能力在連續反應八十小時之後仍能維持，而在八十小時後將觸媒取出並沒有發現重量顯著減少，所以活性碳載體仍能適用於BTX的深度氧化反應。

五、結論

因為疏水性材質表面比金屬氧化材質表面更能吸附BTX，所以以疏水性材質做為白金觸媒載體可使觸媒活性優於以金屬氧化物為載體，且在長時間深度氧化的過程中觸媒並無顯著之消耗，其活性也並沒有衰退，因此以疏水性材質做為BTX的深度氧化觸媒載體是較以金屬氧化物為載體好的選擇。

參考文獻

1. 第十五屆台灣區觸媒及反應工程研討會論文集,67-71

表一：在2000ppmv進料時完全氧化之溫度 (VHSV=21500/hr)

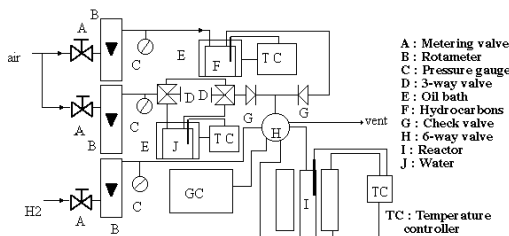
觸媒	Benzene		Toluene		Xylene	
	無水	含6%水	無水	含6%水	無水	含6%水
Pt/AC400	163°C	164°C	163°C	172°C	155°C	160°C
Pt/AC800	151°C	170°C	165°C	168°C	190°C	165°C
Pt/AC400HF	154°C	159°C	162°C	171°C	166°C	176°C
Pt/AC800HF	154°C	159°C	169°C	176°C	175°C	175°C

表二：在640ppmv進料時完全氧化之溫度 (VHSV=21500/hr) *為1000ppmv

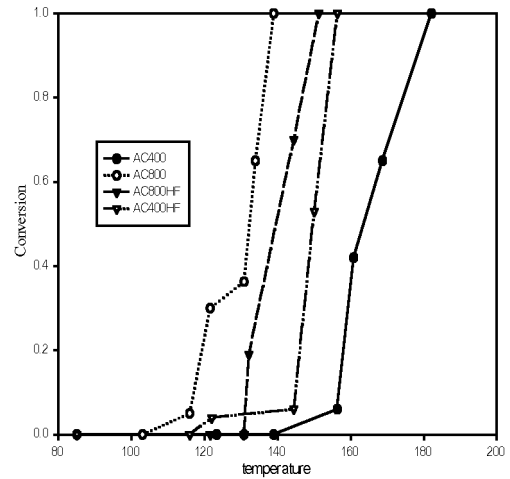
觸媒	Benzene		Toluene		Xylene	
	無水	含6%水	無水	含6%水	無水	含6%水
Pt/AC400	162°C	180°C	168°C	180°C	165°C	165°C
Pt/AC800	166°C	159°C	163°C	174°C	>200°C	173°C
Pt/AC400HF	154°C	176°C	175°C	175°C	175°C	169°C
Pt/AC800HF	151°C	174.5°C	153°C	175°C	>200°C	176°C
Pt/AI203	201°C	196°C				

表三：BET比表面積測定

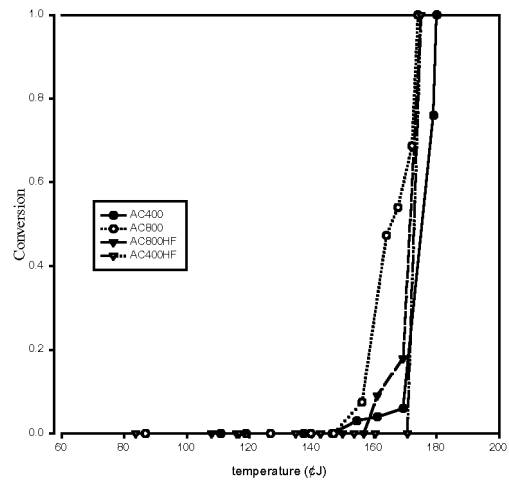
樣品(m2/g)	反應前比表面積	反應後比表面積
AC400	484.4	352.3
AC800	529.7	301.5
AC400HF	630.5	463.4
AC800HF	743.3	570



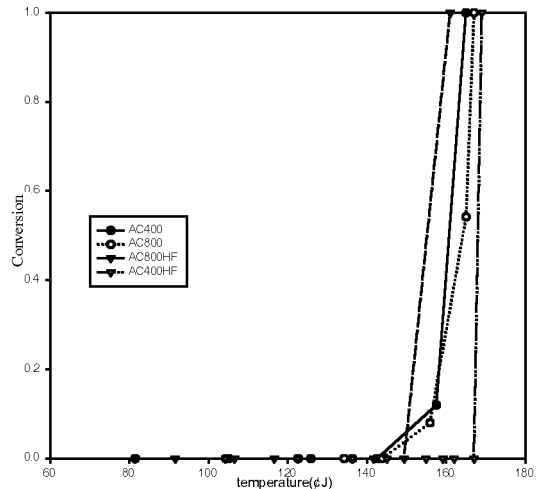
圖一：反應裝置圖



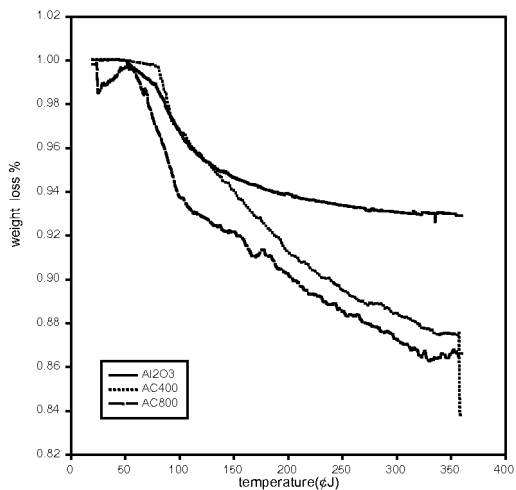
圖二：640ppm Benzene的氧化反應



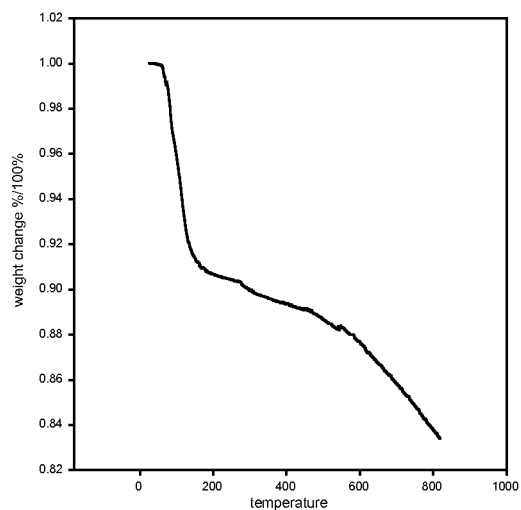
圖三：640ppm toluene加6%水氣的反應



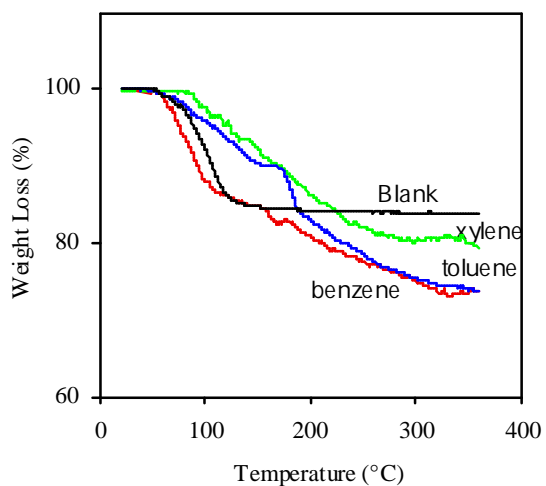
圖四：2000ppm toluene的氧化反應



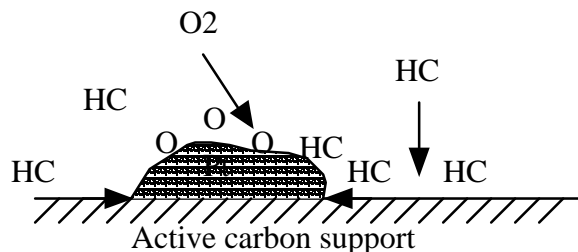
圖五：載體吸飽Benzene後TGA測試



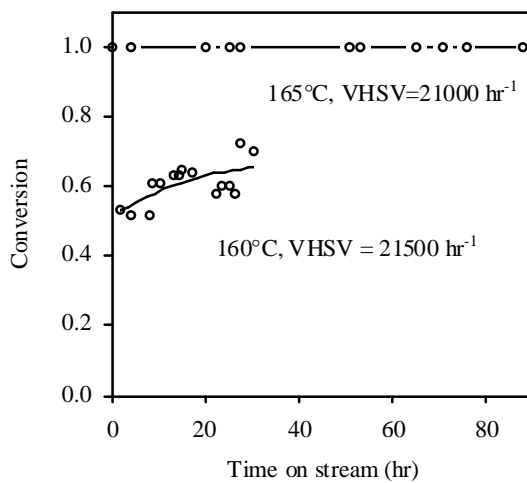
圖六：活性碳在通氮的狀態下之TGA圖



圖七：吸附飽和BTX的AC800之TGA分析



圖八：氧化反應發生時觸媒表面狀態之推想



圖九：640ppmv toluene使用Pt/AC800的長時間測試