

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

機車使用觸媒轉化器劣化機制探討(II) 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-002-141-
執行期間：95年08月01日至96年07月31日
執行單位：國立臺灣大學環境工程學研究所

計畫主持人：鄭福田
共同主持人：陳律言
計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理：陳依琪
碩士班研究生-兼任助理：余奕賢

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96年10月04日

機車使用觸媒轉化器劣化機制探討(II)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 95 - 2221 - E - 002 - 141 -

執行期間：95年8月1日至96年7月31日

計畫主持人：鄭福田

共同主持人：陳律言

計畫參與人員：陳依琪、余奕賢

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：台灣大學環境工程學研究所

中華民國 96 年 8 月 31 日

摘要

機車使用觸媒轉化器於使用過程中，熱劣化為其主要劣化機制之一，因此了解觸媒劣化機制的特徵，包含成因、速率、程度等，實有其必要性。本年度計畫主要目的為針對各項可能影響觸媒轉化器效能的因素，了解其影響程度以及觸媒特性於使用過程中的變化。以實驗室劣化程序進行觸媒劣化模擬試驗，以探討不同操作狀態(溫度、通入廢氣性質等)對觸媒轉化器效能的影響。研究成果顯示，在機車操作溫度範圍內，主要熱劣化機制為載體燒結，不論在何種劣化條件下，觸媒之比表面積及孔徑分佈隨劣化溫度提高而往低比表面積及大孔徑分佈方向成長，且觸媒活性亦有所改變。在各項因子中，操作溫度與廢氣含氧量對觸媒之影響較劣化時間顯著。還原性劣化環境對觸媒表面特性之影響較氧化性環境大，保持引擎空燃比在當量點下操作不僅可得到最佳化之觸媒效能，亦能延長觸媒使用年限。根據本研究實驗數據所建構之零階模式、一階及二階冪次模式，可用以合理推估觸媒經長時間操作後之比表面積變化情形。

關鍵字：觸媒轉化器；熱劣化；實驗室劣化；載體燒結；預測模式

Abstract

During the using periods of motorcycle catalytic converters, thermal deactivation is one of major deactivation mechanisms. Therefore, it's necessary to find out the characteristic of mechanisms of the catalyst deactivation, including causes, rates and degrees, etc.. The aim of this plan is to investigate the effects of different factors on catalytic performances and characteristic changes. By laboratory aging procedures, we could investigate the effects of different operating conditions (including temperature, oxygen content) on catalytic performances. According to the experimental results, support sintering is the major mechanism of thermal deactivation. The increase of operating temperature would induce the decrease of specific surface area, the increase of pore size and the change of catalytic activity. Among all factors, operating temperature and oxygen content have more notable effects on catalysts. The reducing condition would affect catalytic characteristics more than the oxidizing condition does. Keeping engines operating under the stoichiometric condition could get the optimal catalytic performance and extend the using period of catalysts. The zero-order, 1st-order and 2nd-order prediction models constructed based on the experimental data could be used to conjecture the change of specific surface area after being operated for long time.

Keywords: catalytic converter; thermal deactivation; laboratory aging; support sintering; prediction model

一、前言

根據空氣污染物防制法所訂定之交通工具空氣污染物排放標準，自 93 年 1 月起實施者，新車型審驗須耐久試驗一萬五千里仍符合本標準，排放控制系統有效使用期限及保證期限同為二年六個月或一萬五千里。然而國內民眾日常使用機車維修保養觀念普遍不佳，且排氣檢測數據顯示，檢測不合格率約從車齡三年以上或是里程數一萬公里以上開始呈現增加的趨勢。因此，推測車輛引擎效能以及污染控制系統的功用應該與車輛使用年齡或行駛里程數相關，車齡或行駛里程數逐漸累積，引擎的累積使用時間則越長，則排氣污染物應會受到影響而有所變化。

展望全球機車污染物排放發規之發展趨勢，中國大陸於西元 2005 年實施二期污染法規並已將氮氧化物 (NO_x) 排氣污染單獨列為管制項目；歐盟與日本則均已相繼完成新一期之機器腳踏車排放污染法規之規劃與公告作業，並且預定於公元 2006/2007 年依序付諸實施。而亞洲與歐洲佔全球機車銷售總量的 95% 以上，其污染排放法規的發展趨勢(包括排放標準與測試程序)已明確朝歐盟第三期機車排放污染法規(EU3)方向做調整。為有效降低機車排氣污染，我國機車四期排放標準已於 93 年實施，傳統化油器二行程機車未達該標準均已停產，希望藉此加速淘汰高污染二行程機車。然而為因應我國加入世界貿易組織、符合國際車輛排氣法規調和的趨勢，並促進國內機車產業與世界技術同步發展，環保署已於 94 年度著手國內機車第五期排放標準研擬規劃。新一期排放標準將車型分類由原先的二行程、四行程及 700c.c 以上三類，改為以排氣量 150c.c 為劃分標準的二類；並將各項空氣污染物的標準加嚴一倍以上，其中一氧化碳 (CO) 的標準值將由 7g/km 加嚴至 2 g/km，碳氫化合物 (HC) 及氮氧化物 (NO_x) 也將分開個別管制，排氣量 150 c.c. 以下機車，標準由 2 g/km 分別降至 0.8 g/km 及 0.15 g/km；排氣量 150 c.c. 以上機車，則由 2 g/km 降至 0.3 g/km 及 0.15 g/km；且為符合國人用車習慣及反映實際用車污染狀況，與歐盟一致，取消暖車後才取樣之採樣程序，亦將完全採冷車啟動測試方法及程序；機車排放控制系統使用之耐久期限，也將提高至三年或一萬五千公里的保證期限及里程。本標準已於今(96)年 7 月開始實施。

面臨更加嚴苛的第五期排放標準，除了機車引擎效能需加以提升外，污染排放控制系統勢必要發揮更大的效能及耐久性，始能達到法規標準而不受罰。因此機車使用觸媒轉化器將有害空氣污染物轉化成較不具危害的化學物質，其催化活性與耐久性將受到更大的挑戰。因此了解機車於保用年限及保用里程數內與超過保用年限及保用里程數後使用觸媒轉化器情況及可能遭受之劣化機制，以及觸媒轉化器處理效能之變化，以檢討排放控制系統有效使用期限及保證期限訂定之合理性，並針對使用過程的操作狀態，探討其對於觸媒轉化器活性之影響，有實質且迫切之重要性。

二、研究目的

本年度計畫主要為探討機車觸媒轉化器於使用過程中不同操作狀態對觸媒活性之影響，研究目標包含：

1. 了解不同操作條件對觸媒轉化效能之影響，以檢討現階段機車行駛排氣情形。
2. 進行耐久性試驗以檢討現階段訂定機車排放控制系統有效使用期限與保證期限之合理性。
3. 建立觸媒劣化預測模式以了解觸媒劣化反應的發生，提供民眾使用機車與日常維修保養以及環保機關訂定法規標準之參考。

三、文獻探討

3.1 觸媒的催化作用

台灣現今為世界上機車密度最高的國家，機車排放污染為空氣污染的重要來源之一，每年產生的一氧化碳及碳氫化合物等傳統污染物，約佔全國總排放量的 10%。為符合二期法規排放標準，二行程機車已全數加裝觸媒轉化器，而四行程機車則於第三期法規實施之 87 年起，國內所有銷售的新機車皆加裝觸媒轉化器以減少對人體與環境有害的一氧化碳、碳氫化合物及氮氧化物的排放量[環保署空保處網頁資料-機車管制]。

為有效控制機車排氣污染量，以因應逐漸加嚴的管制標準，機車觸媒轉化器的使用—催化碳氫化合物和一氧化碳氧化成二氧化碳與水以及催化氮氧化物還原成氮氣，便顯得非常重要。觸媒轉化器的催化反應如下：

將 CO 及未燃燒的碳氫化合物，氧化成二氧化碳和水：



將氮的氧化物還原成氮氣：



機車與汽車觸媒轉化器的功能與製備方式類似，但因為機車避震效果較差，蜂巢狀陶瓷基材經長期使用後容易因震動而碎裂，所以機車觸媒轉化器採用壓降更小的蜂巢狀金屬基材為載體。金屬載體的材質為鐵—鉻—鋁 (Fe-Cr-Al)，其上負載有鉑、鈀及銨，鉑與鈀扮演催化碳氫化合物與一氧化碳氧化的角色，而銨則具有催化氮氧化物還原的功能[李，2003]。

然而機車排放廢氣中的污染物，滯留在觸媒轉化器中的時間不及 0.1 秒，為了要在這麼短的時間內將碳氫化合物、一氧化碳及氮氧化物轉化為無害的氣體，轉化器必須含有高催化活性的觸媒以及具有低壓降的特性。觸媒活性物質中的鉑及鈀對於碳氫化合物及一氧化碳的氧化活性較高，銨對氮氧化物還原反應則具較佳的活性，此外鈀尚具有低溫起燃的特性 [李，2003]。相關文獻指出，鈀對碳氫化合物之反應活性優於鉑金屬，但其對於碳氫化合物的吸附性較強，在氧氣不足的條件下易產生不完全氧化反應，形成大量一氧化碳(CO)，且鈀對於一氧化碳的反應性較鉑差，尤其在空燃比(A/F)值低於 14.7 的情況下，轉化率將大幅降低。

3.2 觸媒劣化機制

各種類觸媒經使用過後其活性皆會呈現衰減的趨勢，但其活性隨時間遞減的速率有所不同。觸媒主要受到的劣化機制可分為(a)毒化(b)阻塞(c)熱裂化(d)固相反應(e)磨損等五種 [Pio Forzatti,1999] [Bartholomew,2001]。在此針對機車使用之觸媒轉化器，因其在排氣管內經過不斷地加熱、冷卻或是受到使用油品與添加劑中不純物的毒化，轉化效率會隨著使用時間的增長而減弱，因此主要的劣化機制可分為毒化與熱劣化。

熱劣化機制是因為反應溫度過高引發觸媒結構的改變而造成活性表面積的損失。因引發機制的不同，可分為(a)燒結反應，包含微晶生長造成觸媒表面積的損失以及載體瓦解造成載體表面積的損失及孔隙瓦解造成觸媒面積的損失；(b)催化相轉變成非催化相的固相轉

換。燒結反應的速率與溫度、大氣、金屬種類、不純物、載體表面積、結構及孔隙度等有關。其中影響最鉅的因素為溫度，燒結速率會隨溫度上升呈指數增加的趨勢。為減緩觸媒燒結機制的發生，常使用添加有二氧化鈾（ CeO_2 ）的觸媒，可避免觸媒表面結構的改變。再加上鈾可隨排氣狀況迅速在 Ce^{3+} 及 Ce^{4+} 離子態之間轉換，因而具有儲氧與釋氧的功能，以減緩氧不足或氧過剩對於觸媒轉化率的影響。當反應溫度極高時，固相轉換即可能發生而造成結晶相的轉變使得內部表面積減少[Angove,2000]。

毒化的發生是因為不純物經由強化學吸附與觸媒活性區結合而阻塞原本提供催化反應的位置，因此對於活性區的吸附強度越強的物質，則越容易毒化觸媒。除了造成活性區的阻塞，被吸附的毒性物質亦會引起觸媒表面電子結構或幾何結構的改變[鄭,1992][林,1994]。研究顯示，機車使用油品中〈包含汽油、機油及其他添加劑〉會造成觸媒毒化的物質主要有鉛、硫、磷、鋅、鈣等[Angove,2000]。原本為提高汽油辛烷值以加強抗震爆能力而添加的四乙基鉛，因為鉛對於觸媒的毒化〈用以氧化一氧化碳的鉑觸媒被鉛毒化是屬於反選擇性的機制，即觸媒的活性在一開始時會快速衰減〉以及排氣中含鉛微粒對於環境與人體的傷害，環保署已於 89 年元月起停止供應及販賣含鉛的高級汽油[環保署空保處網頁資料-油品改善]。而汽油中含硫量以及部分含磷、鈣、鋅等物質機油與添加劑的使用，主要是影響催化反應的選擇性進而影響觸媒活性。在此觸媒被毒化的速率與觸媒本身成分及反應情況有關。部分毒化物與觸媒活性區的吸附力很強時，則觸媒被毒化的機制是屬於不可逆的，一旦觸媒與毒性物質結合，則會被永久毒化[Kishore Nadkarni,2000]。此外，觸媒轉化器的效率也會受到引擎的操作狀態〈如轉速、空燃比、燃燒溫度等〉影響[張, 1997][李, 2003][Poulopoulos,Philippopoulos,2004]。

3.3 觸媒加速劣化試驗

由於在正常的操作狀態下，觸媒轉化器的劣化屬於緩慢、漸進的現象，為了能夠深入探討觸媒轉化器的劣化現象，需要透過加速觸媒劣化的發生，希望在有限的時間與研究資源下，能夠了解完整的劣化過程以及劣化現象的發生細節。國內外研究至今已發展出許多種加速劣化試驗程序，可將其歸類為車輛劣化程序(vehicle ageing cycles)、引擎台架劣化程序(engine bench ageing)及實驗室劣化程序(laboratory oven ageing)[Koltsakis,1997][ULLA LASSI,2003]：

- 1.實車劣化程序(vehicle ageing cycles)－以實車進行車輛於一般使用過程中的實際行車型態，模擬車輛於行駛過程中可能遭受到最為嚴苛的狀態條件。因此類型試驗程序需要耗費較長時間與較多操作成本，因此主要在車輛製造廠進行。
- 2.引擎台架劣化程序(engine bench ageing)－此類型試驗程序包含觸媒可能遭受的高溫、高溫氧化以及毒化物存在等操作條件，以測試觸媒的熱穩定性與抗毒性。一般觸媒製造廠主要使用此類型試驗程序，包含觸媒活性、儲氧能力與排氣的量測。
- 3.實驗室劣化程序(laboratory oven ageing)－此類型試驗程序使用加熱爐製造高溫的操作條件，並通以模擬氣體，以模擬觸媒劣化現象的發生。

國內針對機車排氣污染使用機車車體動力計與引擎動力計探討機車引擎排放廢氣中各項氣態污染物成分含量之相關研究，研究成果顯示機車引擎排放廢氣未經觸媒轉化器催化反應之成分含量：一氧化碳約 0.1~6.19%、二氧化碳約 0.2~15.6%、氮氧化物約 1~122ppm、碳氫化合物約 30~220ppm；各項污染物含量與車種(二行程 vs 四行程)、引擎操作狀態(惰轉 vs 低轉速 vs 中轉速 vs 高轉速、冷啟動 vs 熱啟動)與車齡(新車 vs 舊車)等參數有關。機車排氣中所含碳氫化合物可以定性定量的共有 56 種物種，其中選擇濃度較高的物種有丙烯(Propylene)、丁烯(1-Butene)、異戊烷(Isopentane)、正戊烷(n-pentane)、2,2,4-三甲基

戊烷 (2,2,4-Trimethylpentane)、3-甲基戊烷 (3-Methylpentane)、甲基環戊烷 (Methylcyclopentane)、2-甲基戊烷 (2-Methylpentane)、己烷 (n-Hexane)、3-甲基己烷 (3-Methylhexane)等，並特別針具有可觀健康效應之苯環類化合物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯，簡稱 BTEX)，這些物種約佔可定性定量 VOC 物種總濃度之 70%~80%，顯示上述物種於機車排氣中之重要性[翁,1998][何,1999][鄭,2005]。因此本研究將參考上述研究成果，配製模擬機車引擎排放廢氣成分含量之氣體，以實驗室劣化程序進行觸媒催化氣態污染物反應、觸媒劣化模擬試驗與觸媒活性測試，探討於不同操作狀態下(溫度、通入廢氣性質等)，觸媒在使用過程中表面特性與活性之變化情形。

3.4 觸媒劣化預測模式

觸媒轉化污染物之反應多在表面進行，但機車使用觸媒在高熱環境下操作，使觸媒之比表面積因燒結而降低，因此發展比表面積燒結動力模式可用以預測觸媒之使用期限，提前更換觸媒避免無法有效轉化污染物導致污染環境。

觸媒在使用過程中容易受到各種劣化機制影響而損失比表面積，本研究深入探討熱效應減少觸媒比表面積之機制。比表面積不會直接影響觸媒活性，但維持高比表面積可以促進金屬載體之分散度，提供穩定的活性。本研究將應用比表面積動力模式，探討經劣化後觸媒比表面積改變情形，期能進一步探究活性改變之因。

燒結動力模式發展至今，分為下列數種型式：

1.經驗式(empirical model)

2.現象模式(phenomenological model)包含：

(1)ripening model

(2)凝結模式(coagulation model)

(3)介面模式(interfacial thermodynamic model)

3.機率模式(probabilistic model)包含：

(1)靜力模式

(2)分子動力模式

4.機制模式(mechanistic model)：為詳細化學模式(detail chemical model)

本研究採用較適合研究內容之經驗式，分別為零階燒結動力模式、簡易冪次燒結動力模式及一般冪次燒結動力模式。

3.4.1 零階燒結速率模式 (Zero-order reaction rate model)

零階燒結速率模式可用作簡易計算觸媒內部粒子燒結(intra-particles)之熱力參數，其型式類似零階化學反應速率式：

$$-\frac{dD}{dt} = k \quad (3.4.1)$$

其中 D:觸媒劣化後之比表面積；t:劣化時間；k:燒結速率常數

計算上採用 3.4.1 式之積分式：

$$D = D_0 - kt \quad (3.4.2)$$

其中 D_0 :初始觸媒比表面積。

此模式之使用範圍為 $(D_0-D)/D_0 \leq 0.5$ 。由於此模式使用範圍受限制，且本研究中部分實驗數據超出應用範圍，因此本研究除應用零階燒結速率模式外，亦應用一般冪次燒結速率模式以建立預測觸媒因燒結而減少比表面積之速率模式[Sarikaya, 2007]。

3.4.2 冪次燒結速率模式(Power law expression)

計算燒結速率一般常用簡易冪次燒結速率式(simple power law expression)，以表達因燒結致始比表面積隨時間減少之關係式[Bartholomew, 2001; Sehested, 2006]：

$$-\frac{dD}{dt} = k_s \left(\frac{D}{D_0}\right)^n \quad (3.4.3)$$

其中 k_s ：燒結速率常數； D_0 ：觸媒初始表面積； D ：觸媒劣化後之表面積； n ：燒結階層。

簡易冪次燒結速率模式中假設觸媒最終比表面積會趨近於零，然而實際上，觸媒經長時間操作後，雖然受到經多重劣化機制之影響，仍舊能維持一有限之比表面積，因此發展出更符合實際燒結動力學之一般冪次燒結速率模式(general power law expression)：

$$-\frac{dD}{dt} = k_s \left(\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0}\right)^m \quad (3.4.4)$$

其中 D_{eq} ：當時間趨近無窮大時，一有限之比表面積； m ：燒結階層，通常為 1 或 2。

將式 3.4.4 積分， $m=1$ 時：

$$\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0} = e^{-k_s t} + c \quad (3.4.5)$$

$$m=2 \text{ 時：} \left(\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0}\right)^{-1} = -k_s t + c \quad (3.4.6)$$

應用實驗數據代入零階燒結速率模式及冪次燒結速率模式，可得燒結速率常數 k_s ，用以判斷在不同操作條件下，觸媒比表面積減少之速率，進一步可應用於研發更高熱力穩定度之觸媒及精確控制空燃比延長觸媒使用期限。

四、研究方法

本年度計畫利用第一年計畫建置之活性測試系統(如圖 4.1 所示)，以實驗室劣化程序進行觸媒劣化模擬試驗，針對各項可能影響觸媒轉化器效能的因素，了解其影響程度以及觸媒特性於使用過程中的變化，以探討不同操作狀態(溫度、通入廢氣性質等)對觸媒轉化器效能的影響；並期望經由各組實驗成果所得數據以解析建立觸媒轉化器劣化模式，明確定義觸媒劣化反應的反應動力學，以求深入了解觸媒效能受到各項因素影響而改變的速率與程度。

4.1 研究規劃

本年度的研究主要為進行觸媒熱劣化模擬試驗，使觸媒於不同的操作環境下使用，以了解觸媒於使用過程中表面特性與活性之變化，探討不同操作狀態(溫度、通入廢氣性質等)對於觸媒效能之影響。

將測試觸媒裝置於不鏽鋼反應管內部，氣體經高效率空氣過濾器(HEPA)過濾後，利用流量控制器調配成分含量不同之模擬廢氣並通入氧化鋁反應器加熱以進行熱劣化模擬試驗。觸媒經不同時間之劣化試驗後，取出進行表面特性測定以及活性測試，以了解觸媒特性於使用過程中之變化情形。

4.2 熱劣化試驗參數設定

熱劣化是觸媒轉化器主要的劣化機制之一，過高的操作溫度會引發觸媒結構的改變而造成活性表面積的損失，引發的機制可分為燒結反應造成的表面積損失以及固相轉換造成結晶相的改變。本項工作為建立一溫度影響觸媒活性之測試系統，進行熱劣化模擬試驗，以了解溫度及廢氣含氧量對觸媒轉化器熱劣化現象之影響，相關參數設定如表 4.2.1。

通入模擬廢氣成分含量如表 4.2.2(總體積流率=20 L/min)，使用管狀加熱爐以溫度控制器控制 6 °C/min 之加熱速度將不鏽鋼反應器加熱至設定操作溫度後，將購買之新鮮觸媒放入反應器內，進行維持 5、15 及 25 小時之熱劣化模擬試驗。劣化試驗完成後將觸媒取出進行活性測試以評估觸媒效能，再將觸媒進行表面特性分析，量測觸媒比表面積、分析觸媒表面與孔洞結構、鑑定觸媒晶相結構及定性定量分析觸媒組成，探討觸媒特性之變化。

4.3 觸媒特性分析

本項工作利用建置之觸媒劣化試驗系統進行活性測試，並藉由 BET 比表面積儀、X 光繞射光譜儀、掃描式電子顯微鏡-能量分散式光譜儀等分析儀器，比較新鮮觸媒與使用過觸媒活性及比表面積、晶相結構與觸媒組成等表面特性之差異。

4.3.1 觸媒活性測試

本項工作使用裝置於觸媒劣化試驗系統後端之氣態污染物分析儀(MASTEK EGA-300)，以非發散性紅外線分析器(Non-Disperse Infrared,NDIR)組成的一氧化碳/ 二氧化碳分析儀(CO/CO₂ Analyzer)、以火焰離子分析器(FID)偵測，並以保溫及加熱管維持樣品溫度進行多段濃度分析的碳氫化合物分析儀(Hydrocarbon Analyzer)，使用管狀加熱爐以溫度控制器控制 6 °C/min 之加熱速度加熱反應器，每上升 10 °C 紀錄反應器內溫度及通過觸媒後氣態污染物 CO 及 HC 的濃度，以計算觸媒對各項污染物的處理效能隨溫度之變化。

轉化率：

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (4.3.1)$$

其中 C₀: 污染物初始濃度；C: 通過觸媒轉化器後污染物濃度。

4.3.2 觸媒比表面積分析

由於引擎排放廢氣之高溫，使得觸媒於使用過程中可能因高溫造成的熱劣化現象，如微晶生長造成觸媒表面積的損失；擔體崩解造成擔體表面積損失及孔隙瓦解造成活性面積損失；以及具活性之結晶相(表面積較大)轉換成較不具活性結晶相(表面積較小)之固相轉換等，而導致觸媒比表面積的減少。

利用 Micromeritics 公司之 BET 比表面積儀(ASAP 2000)量測觸媒比表面積於使用過程中的變化，比較新鮮觸媒與使用過觸媒比表面積之差異，以提供判斷觸媒受熱劣化影響程度的參考依據。在探討各項因素對於觸媒活性的影響時，亦可藉由量測於不同操作條件下，

觸媒比表面積隨劣化操作時間的改變情形，計算燒結速率 $\frac{d(\frac{S}{S_0})}{dt}$ ，來輔助探討觸媒活性變化之成因。

其中 S: 時間為 t 時觸媒比表面積($\frac{m^2}{g}$)；S₀: 初始狀態觸媒比表面積($\frac{m^2}{g}$)。

BET 比表面積分析法為利用氮氣等溫吸附/脫附實驗來測得樣品表面積。將樣品置於 77 K 下量測其等溫吸附/脫附曲線。待測樣品要先於溫度 200 °C、壓力 3×10⁻³ mmHg 下加熱及抽真空除去固體表面所吸附的氣體後，待溫度與壓力回到一般正常狀態再置於儀器分析槽中進行吸附/脫附實驗；使用氮氣作為吸附氣體，測量於不同相對壓力(Relative Pressure)下固體樣品吸附之氮氣量，以測試樣品對氮氣的吸附與去吸附量，再利用

Brunauer-Emmett-Teuller 公式(BET 法)計算求得固體樣品之比表面積：

$$\frac{P}{V_s(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \quad (4.3.2)$$

其中 P ：吸附氣體的平衡壓力； P_0 ：在吸附平衡溫度下吸附氣體的飽和蒸氣壓；

V_s ：不同分壓下對應之吸附體積； V_m ：單層之飽和吸附體積； C ：常數。

利用量測之數據繪製 $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ 與 $\frac{P}{P_0}$ 之關係圖以求得斜率 $S = \frac{(C-1)}{V_m C}$ 與截距 $I = \frac{1}{V_m C}$ ，則可

計算單層飽和吸附量與常數 C 之值：

$$V_m = \frac{1}{S+I} \quad (4.3.3)$$

$$C = \frac{I+S}{I} \quad (4.3.4)$$

由單層飽和吸附體積求得總吸附表面積：

$$S_g = \alpha \frac{V_m}{V} N_0 \quad (4.3.5)$$

$$\alpha = 1.09 \left(\frac{M}{N_0 \rho} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.3.6)$$

其中 N_0 ：亞佛加厥數 (6.02×10^{23})； α ：單個氣體分子吸附時所佔之投影面積；

V ：每莫耳氣體分子所佔有之體積； M ：吸附氣體分子量；

ρ ：吸附氣體密度。

使用氮氣作為吸附氣體，操作溫度為 77 K， $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$ ， $\alpha = 16.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 。

$$\Rightarrow \text{待測固體樣品之比表面積：} S_g = 4.35 \frac{V_m}{W} \text{ m}^2/\text{g} \quad (4.3.7)$$

其中 W ：待測樣品之質量。

4.3.3 觸媒表面結構與成分分析

觸媒屬多孔性結構，因含有許多微細孔洞以提供高面積使得具活性的貴重金屬吸附於微細孔洞，參與催化廢氣污染物反應。但在觸媒的使用過程中，高溫造成相變化使其微細孔洞縮小或是不純物吸附於孔洞而造成阻塞，所含不純物亦會與貴重金屬產生作用，使得觸媒表面結構與組成產生變化，觸媒活性亦隨之衰減。藉由使用掃描式電子顯微鏡可取得高倍率的影像，接上附件能量分散式光譜儀的使用則可進行元素定性與半定量分析，因此可藉以解析觸媒微細孔洞結構、金屬顆粒尺寸，鑑定分析毒化物覆蓋層，以探討觸媒表面結構特性之變化情形。

4.3.4 觸媒晶相結構鑑定

觸媒轉化器於使用過程中，可能因為操作溫度過高，造成結晶相的轉變，或是存在於廢氣中之毒化物可能與活化塗層反應生成鹽類化合物而沉積於觸媒表面。根據 XRD 圖譜鑑定分析結晶相的變化情形，以及毒化物形成沉積物的判定，藉以判斷觸媒受劣化程度，以及可能致使劣化的機制。

XRD 的原理是利用先加熱燈絲(陰極)產生電子束以撞擊金屬靶材而產生 X 光，待測樣品會對此光進行散射，散射波之間之建設性與破壞性干涉即構成繞射光束，由探測器偵測 X 光強度與繞射角 2θ 之關係，則可得樣品之繞射圖譜。繞射的現象可用布拉格繞射(Bragg diffraction)公式所描述： $n\lambda = 2d \sin\theta$ (4.3.8)

其中 n ：繞射次數； λ ：X-ray 波長； d ：晶格面間距； θ ：入射角。

繞射儀的組成主要分為四部份，光源(source)、光束調整裝置(beam conditioner)、樣品

座(specimen stage)、偵測器(detector)。由於繞射之 X 光屬特性輻射，其波長與原子種類相關，因此不同的化合物有其特有的結晶結構會造成不同的繞射形態，繞射圖可反映出晶格原子排列的情形及晶體結構，因此藉由特性繞射圖以鑑定晶相結構。

4.4 建立單一劣化機制之觸媒劣化模式

觸媒於使用過程中，各項劣化機制會造成其比表面積的減少而導致觸媒活性的衰減，因此要探討觸媒的劣化情形，應要先了解觸媒比表面積隨時間的變化情形。經過單一劣化機制之劣化模擬試驗後，觸媒進行活性測試與表面特性分析，可得觸媒效能、比表面積、活性金屬濃度、毒化物濃度及沉積物濃度等數值隨時間變化之資訊。藉由上述觸媒特性之定性定量分析結果，可藉此建立觸媒劣化模式，求解觸媒劣化速率。

本研究主要使用零階燒結動力模式與一般冪次燒結動力模式來描繪觸媒的劣化現象，其中冪次燒結動力模式又可分為一階冪次與二階冪次。

4.4.1 建立比表面積燒結模式—零階模式

零階模式可用作簡易計算觸媒內部粒子燒結(intra-particles)之熱力參數，其型式類似零階化學反應速率式，表示式為：

$$-\frac{dD}{dt} = k \quad (4.4.1)$$

其中 D:觸媒劣化後之比表面積；t:劣化時間；k:燒結速率常數

4.4.2 建立比表面積燒結模式—冪次模式

使用更符合實際燒結動力學之一般冪次燒結速率模式(general power law expression)，假設當時間趨近無窮大時，比表面積並不會趨近於 0，而是一有限之值 D_{eq} ：

$$-\frac{dD}{dt} = k_s \left(\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0} \right)^m \quad (4.4.2)$$

其中 D_{eq} ：當時間趨近無窮大時，一有限之比表面積；m：燒結階層，通常為 1 或 2。

將式 4.10 式積分，m=1 時：
$$\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0} = e^{-k_s t} + c \quad (4.4.3)$$

$$m=2 \text{ 時：} \left(\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0} \right)^{-1} = -k_s t + c \quad (4.4.4)$$

根據經熱劣化模擬試驗觸媒之特性分析結果，將實驗數據代入零階燒結速率模式及冪次燒結速率模式，可得燒結速率常數 k_s ，用以判斷在不同操作條件下，觸媒比表面積減少之速率，進一步可應用於研發更高熱力穩定度之觸媒及精確控制空燃比延長觸媒使用期限。

五、結果與討論

5.1 觸媒特性分析結果

本研究透過使用活性測試系統、BET 比表面積儀、X 光繞射光譜儀、掃描式電子顯微鏡-能量分散式光譜儀等分析儀器，比較新鮮觸媒與經熱劣化模擬後觸媒活性、比表面積、晶相結構與觸媒組成等表面特性之差異，以探討觸媒熱劣化機制之發生。

5.1.1 新舊觸媒活性測試結果

新鮮觸媒與經劣化模擬後觸媒，置於活性測試系統，通入含氧量於當量點狀態之模擬廢氣，設定 8 °C/min 之加熱速度加熱反應器，每上升 10 °C 紀錄反應器內溫度及通過觸媒後氣態污染物 CO 及 HC 的濃度，以計算觸媒對各項污染物的處理效能隨溫度之變化，並繪製轉化率 vs 溫度之起燃溫度曲線，其中當轉化率達 50% 時之溫度，稱為起燃溫度 T_{50} 。

(1) 經還原性模擬氣體劣化後觸媒活性解析

經還原性模擬廢氣劣化後觸媒活性測試結果顯示(圖 5.1.1)，於 300 °C 劣化後，除經劣化 5 小時之觸媒轉化率在反應溫度於 150~300 °C 後與其他三者有明顯差異外，經劣化之觸媒起燃溫度曲線與新鮮觸媒之起燃溫度曲線趨勢相似。於 450 °C 劣化後，經劣化 5 小時之觸媒在反應溫度 180~220 °C 間轉化速率略小於其他三者，反應溫度達 250 °C 以上時，經劣化後之觸媒轉化速率皆略大於新鮮觸媒，在反應高溫區(大於 400 °C)轉化率趨勢趨於平緩，幾達最高轉化率，四者最高轉化率大約相等。於 600 °C 劣化後，觸媒活性差異性不大，經 25 小時劣化後之觸媒，在 210 °C 以下之轉化率低於經劣化 5 小時與 15 小時之觸媒，但在大於 210 °C 後，轉化率約等於前述二者，最高轉化率均大於 90 %。

(2) 經當量點模擬氣體劣化後觸媒活性解析

經當量點模擬廢氣劣化後觸媒活性測試結果顯示(圖 5.1.2)，觸媒經 300 °C 劣化後，除經劣化 5 小時之觸媒轉化率在大於 300 °C 後與其他三者有明顯差異外，經劣化之觸媒起燃溫度曲線與新鮮觸媒之起燃溫度曲線趨勢相似，但可觀察到劣化後之觸媒須升溫至 200 °C 以上 C₃H₆ 才開始轉化，且最高轉化率僅約 80 %，與新鮮觸媒之最高轉化率(94 %)有明顯差異。經 450 °C 劣化後，經劣化之觸媒轉化率在 200 °C 下皆非常相近，直到升溫至 250 °C 後有些許差異，在反應高溫區(大於 500 °C)轉化率趨勢趨於平緩，幾達最高轉化率，且最高轉化率呈現 $X_{\text{fresh}} > X_{25\text{ h aged}} > X_{5\text{ h aged}} > X_{15\text{ h aged}}$ 。於 600 °C 劣化後之觸媒活性差異性大，經 5 小時劣化後之觸媒，在 370 °C 以下之轉化率低於經劣化 15 小時與 25 小時之觸媒，但在大於 370 °C 後，轉化率高於前述二者，且經劣化 15 小時及 25 小時之觸媒，在反應溫度大於 350 °C 後，轉化速率明顯下降，最高轉化率呈現 $X_{\text{fresh}} > X_{5\text{ h aged}} > X_{15\text{ h aged}} \doteq X_{25\text{ h aged}}$ 。

(3) 經氧化性模擬氣體劣化後觸媒活性解析

經氧化性模擬廢氣劣化後觸媒活性測試結果顯示(圖 5.1.3)，經劣化 5 小時之觸媒轉化率在大於 200 °C 後與其他三者有明顯差異，在反應溫度範圍(室溫~600 °C)內，轉化率均呈現四者中最低，且最高轉化率小於 80 %；經劣化 15 小時與 25 小時之觸媒起燃溫度曲線與新鮮觸媒之起燃溫度曲線趨勢相似，可觀察到劣化後之觸媒須升溫至 200 °C 以上 C₃H₆ 才開始轉化，且最高轉化率僅約 80 %，與新鮮觸媒之最高轉化率(94 %)有明顯差異。於 450 °C 劣化後之觸媒起燃溫度曲線均相似，差異不大，直至反應升溫至 300 °C 以上才漸漸有區別，最高轉化率呈現 $X_{\text{fresh}} > X_{5\text{ h aged}} > X_{25\text{ h aged}} > X_{15\text{ h aged}}$ 。於 600 °C 劣化後之觸媒活性差異小，與新鮮之差異在反應溫度小於 230 °C 時，轉化速率低於新鮮觸媒，反應溫度高於 230 °C 時，轉化速率略高於新鮮觸媒，達實驗終點(600 °C)時，新鮮觸媒與經劣化之觸媒轉化率大約相等。

綜合上述實驗成果可發現幾個現象：(1)通入當量點模擬廢氣進行劣化時，活性大致上隨著劣化的溫度與時間而遞減，但在劣化溫度 300 °C 及 450 °C 時，劣化時間對觸媒活性之影響不顯著。(2)通入氧化性模擬廢氣於劣化溫度為 300 °C 及 450 °C 進行熱劣化，新鮮觸媒之活性均優於劣化後之觸媒，但在劣化溫度為 600 °C 時，觸媒於高溫區(大於 400 °C)的活性略低於劣化後之觸媒，但差異僅在 5~7 % 間。(3)通入還原性模擬廢氣進行劣化時，經不同溫度劣化後之觸媒活性均優於新鮮觸媒，但差異僅在 5~7 % 間。(4)本研究經劣化後之觸媒進行活性測試顯示：經不同含氧量之模擬廢氣劣化後，活性呈現還原性劣化 > 氧化性劣化 > 當量點劣化。(5)經 5 小時劣化之觸媒進行活性測試後發現：大部分經 5 小時劣化之觸媒轉化率隨著溫度上升，其轉化率與新鮮觸媒及經 15 小時與 25 小時劣化之觸媒之趨勢差異大，呈現不規則變化之情形，圖 5.1.4 為不同劣化條件之起燃溫度比較。

5.1.2 新舊觸媒比表面積分析結果

由於污染物於觸媒轉化器之反應多在觸媒表面進行，因此觸媒比表面積之多寡為影響觸媒效能之關鍵，表 5.1.1~表 5.1.3 為經不同種類模擬氣體劣化之觸媒與新鮮觸媒比表面積

分析結果。

(1)劣化溫度對比表面積之影響

本研究所設定之溫度範圍為一般機車之排氣溫度範圍，於此溫度範圍內探討其對觸媒比表面積之影響。觸媒在高溫之操作狀態下，易產生載體及貴金屬燒結之現象。由於觸媒轉化器之載體與活性金屬之操作溫度愈接近 Hutting temperature(T_{Hutting} ：表面原子產生相對移動之溫度 $=0.3T_{\text{melting}}$ ，之 $T_{\text{Hutting},\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}\approx 695^\circ\text{C}$)，愈易造成比表面積之損失。經不同熱劣化操作條件後之觸媒比表面積量測結果(圖 5.1.5)顯示：觸媒比表面積有隨劣化溫度之提高而降低之現象，其中以經 600°C 劣化之觸媒比表面積最低，比表面積大小依序為 $D_{300^\circ\text{C aged}} > D_{450^\circ\text{C aged}} > D_{600^\circ\text{C aged}}$ 。結果顯示無論於何種操作條件下劣化，劣化後觸媒之比表面積皆小於新鮮觸媒之比表面積，此結果符合原先預期之比表面積隨熱劣化溫度提高而遞減之推論。

(2)劣化時間對比表面積之影響

探討劣化時間對觸媒比表面積之影響，由 BET 比表面積測定結果(圖 5.1.5)顯示：比表面積在熱劣化 5 小時後均迅速降低；經過 15 小時以上之熱劣化後，比表面積變化幅度已甚小，已經趨近於一常數，接近劣化終點，比表面積之變化趨勢依序為 $D_{5\text{h aged}} > D_{15\text{h aged}} \approx D_{25\text{h aged}}$ 。通入模擬廢氣含氧量為當量點及氧化性在溫度 600°C 進行熱劣化之觸媒，其比表面積經過 15 小時以上之熱劣化後，仍持續降低。

(3)模擬廢氣含氧量對比表面積之影響

比較於不同操作條件下劣化 5 小時觸媒之比表面積(圖 5.1.5)：當量點及氧化性劣化條件之觸媒比表面積變化趨勢相似，還原性劣化條件之觸媒比表面積減少速率最快，其因為觸媒於含氧量為還原性狀態下操作，氧化較完全，致使反應溫度較高，故經操作後比表面積最低。

5.1.3 新舊觸媒表面結構與組成分析結果

(1)觸媒組成分析結果

由 SEM-EDS 分析結果顯示(圖 5.1.6)，新鮮觸媒組成主要以鉑(Pt)、鈀(Pd)、銻(Rh)、鋁(Al)、氧(O)、鈾(Ce)、鐵(Fe)、鉻(Cr)等元素為主。其中鉑、鈀及銻屬於貴金屬，提供活性來源，鋁、鐵與鉻為觸媒基材，鋁另外也為活化塗層的成分(氧化鋁 Al_2O_3)，鈾則為添加以調節觸媒 OSC 添加劑(氧化鈾 CeO_2)之成分，碳則為進行 SEM 分析前蒸鍍於觸媒表面使樣品導電以利於分析用，不屬於觸媒本體所含之元素。

由於本研究所進行之劣化模擬試驗屬於熱劣化模擬，除模擬氣體各成分濃度及劣化溫度有所改變外，並未添加其他成分氣體，因此經劣化後觸媒組成理應不會有所改變。根據 EDS 分析結果顯示，劣化後觸媒與新鮮觸媒組成相似。

(2)熱劣化機制引起觸媒表面結晶之改變

新鮮觸媒之分析結果如圖 5.1.7，可觀察到數個 CeO_2 結晶信號。通入還原性模擬廢氣於 300°C 進行熱劣化時，觸媒經 5 小時劣化後，XRD 分析結果(圖 5.1.8)顯示，減少 $2\theta = 69.5^\circ$ 及 $2\theta = 79.4^\circ$ 之 CeO_2 結晶信號；劣化 15 小時後，減少 $2\theta = 69.5^\circ$ ， $2\theta = 79.4^\circ$ ，及 $2\theta = 88.4^\circ$ 之 CeO_2 結晶信號；劣化 25 小時後，減少了 $2\theta = 76.9^\circ$ ， $2\theta = 79.4^\circ$ ，及 $2\theta = 88.4^\circ$ 之 CeO_2 結晶信號。於 450°C 進行熱劣化 5 小時後，XRD 分析結果(圖 5.1.9)顯示，觸媒表面沒有生成新的結晶；劣化 15 小時後，減少 $2\theta = 69.5^\circ$ ， $2\theta = 79.4^\circ$ ，及 $2\theta = 88.4^\circ$ 之 CeO_2 結晶信號；劣化 25 小時後，減少了 $2\theta = 79.4^\circ$ 之 CeO_2 結晶信號。於 600°C 進行熱劣化 5 小時後，XRD 分析結果(圖 5.1.10)顯示，生成 $2\theta = 23.6^\circ$ 之 Al_2O_3 、 $2\theta = 41.5^\circ$ 之 Ce_2O_3 二種新結晶信號。劣化 15 小時~25 小時沒有生成新結晶相。此現象說明通入模擬廢氣為還原性於 300°C 熱劣化時，部分 CeO_2 還原形成結晶小於 5 nm 之 Ce_2O_3 ；於 450°C 熱劣化時，觸媒結構發生改變，部分 CeO_2 還原形成結晶小於 5 nm 之 Ce_2O_3 ；於 600°C 熱劣化時， CeO_2 還原為 Ce_2O_3 且部

分 Al_2O_3 燒結致使顆粒大於 5 nm。

通入當量點模擬廢氣於 300 °C 進行熱劣化，新鮮觸媒經 5~25 小時劣化後，XRD 分析結果(圖 5.1.11)顯示，觸媒本體結晶相並沒有發生可測得的改變，維持與新鮮觸媒相仿之結構。於 450 °C 進行熱劣化 5 小時後，XRD 分析結果(圖 5.1.12)顯示，觸媒表面結晶發生變化，生成 $2\theta = 39.8^\circ$ 之 Ce_2O_3 結晶信號。劣化 15 小時後，觸媒本體結晶相並沒有發生可測得的改變，維持與新鮮觸媒相仿之結構。劣化 25 小時後，減少了 $2\theta = 59.2^\circ$ 、 $2\theta = 69.5^\circ$ ，及 $2\theta = 88.4^\circ$ 之 CeO_2 結晶信號。於 600 °C 進行熱劣化 5 小時後，XRD 分析結果(圖 5.1.13)顯示，生成 $2\theta = 40^\circ$ 之 Ce_2O_3 結晶信號；劣化 15 小時後，觸媒本體結晶相並沒有發生改變，與新鮮觸媒結構相仿；劣化 25 小時後，生成 $2\theta = 67.3^\circ$ 之 Al_2O_3 結晶信號。

此現象說明通入當量點模擬廢於 300 °C 劣化時，所給予之能量不足以使觸媒產生反應形成新的結晶；於 450 °C 劣化時，觸媒結構發生改變，生成 Ce_2O_3 ，代表 CeO_2 表面之氧原子參與轉化反應，造成 CeO_2 失去部分晶格氧形成 Ce_2O_3 ；經 25 小時熱劣化後，部分 XRD 圖譜中強度較弱之 CeO_2 信號消失，顯示載體可能在劣化期間，損耗部分 CeO_2 結晶或生成其他小於 5 nm 之結晶(如 Ce_2O_3)，導致 XRD 分析時，信號強度低於噪訊或偵測不到。

通入氧化性模擬廢氣含氧量於 300 °C 進行熱劣化時，XRD 分析結果(圖 5.1.14)顯示，新鮮觸媒經 5~15 小時劣化後，觸媒本體結構並沒有生成新的結晶信號。劣化 25 小時後，減少了 $2\theta = 69.5^\circ$ 、 $2\theta = 76.5^\circ$ 及 $2\theta = 79.4^\circ$ 之 CeO_2 結晶信號。於 450 °C 進行熱劣化 5~15 小時後，XRD 分析結果(圖 5.1.15)顯示，觸媒表面結晶發生變化，減少 $2\theta = 69.5^\circ$ 、 $2\theta = 79.4^\circ$ 及 $2\theta = 88.42^\circ$ 之 CeO_2 結晶信號。劣化 25 小時後，減少 $2\theta = 69.5^\circ$ 、 $2\theta = 79.4^\circ$ 之 CeO_2 。於 600 °C 進行熱劣化 5~25 小時後，XRD 分析結果(圖 5.1.16)顯示，觸媒本體結構生成沒有生成新的結晶。此現象說明通入氧化性模擬廢氣於 300 °C 熱劣化時，短時間內所給予之能量不足以使觸媒反應形成新結晶。但當劣化時間達 25 小時，觸媒本體吸收足夠能量，使原先存在於表面之 CeO_2 損耗或形成其他小於 5 nm 之結晶。於 450 °C 熱劣化後，觸媒結構發生改變，部分 CeO_2 晶相在氧化性條件下損耗或形成它種小於 5 nm 之結晶。於 600 °C 熱劣化後，原先反應形成它種結晶之 CeO_2 藉由補充模擬廢氣中足夠之氧原子，氧化回 CeO_2 ，故觸媒結晶種類沒有產生變化。

(3) 熱劣化機制引起觸媒結晶尺寸之變化

X 光粉末繞射儀不僅可觀察觸媒本體之結晶組成，也可用以判定結晶尺寸之大小。根據布拉格繞射公式：

$$B = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad (5.1.1)$$

其中 B：XRD 圖譜中信號之半高寬；L：結晶大小； λ ：X-ray 波長；

θ ：繞射角度；k：常數，通常為 1。

針對指定物種 CeO_2 ，k、 λ 與 θ 為定值，故圖譜中信號之半高寬與結晶尺寸成反比。針對通入當量點模擬廢氣熱劣化後之觸媒 XRD 分析結果，探討劣化溫度對觸媒晶體成長之影響。比較不同劣化條件所得最強信號($2\theta = 28^\circ$)(圖 5.1.17)，可觀察到新鮮觸媒信號之半高寬最寬，代表新鮮觸媒之結晶尺寸最小。隨著劣化溫度增加，觸媒結晶之半高寬愈窄，代表觸媒結晶隨劣化溫度上升而變大。關於劣化時間長短對觸媒結晶尺寸之影響，由於觸媒結晶尺寸均相近，顯示劣化時間對結晶尺寸之影響不顯著。

綜合以上實驗結果，觸媒結晶尺寸有因劣化溫度上升，產生燒結導致結晶尺寸變大之趨勢；模擬廢氣之含氧量對觸媒尺寸有程度不一的影響，經當量點及氧化性劣化後觸媒結晶尺寸相近，而還原性劣化因燃燒較完全，操作溫度較高，故燒結現象較其餘二者顯著，導致觸媒結晶尺寸最大；在本研究設定範圍內，劣化時間的長短對觸媒結晶尺寸之影響則

較不顯著。

5.2 單一劣化機制觸媒劣化模式之建立

5.2.1 比表面積動力燒結模式—零階模式

由零階燒結動力式所產生之結果為直線模式，如 $y = ax + b$ ，可藉由係數 a 瞭解影響因子 x 對實驗結果 y 的影響程度欲建立之線性模式如下所示：

$$\frac{D}{D_0} = 1 - k_s t \quad (5.2.1)$$

式中 D ：觸媒經劣化後之比表面積； D_0 ：新鮮觸媒之比表面積； k_s ：燒結速率常數；
 t ：熱劣化時間

5.2.2 比表面積動力燒結模式—一階冪次模式

由於一般冪次燒結速率模式與實際狀況較符合，故本研究採用 General power law expression(GPLE)作為模式基礎建立經驗模式。GPLE 假設觸媒在使用時間無窮大時，具有一最限限度之比表面積 D_{eq} 。比較國外文獻資料，觸媒於 402~593 °C 進行熱劣化，最長劣化時間達 1000 小時，觸媒比表面積減少 25~56 % 不等 [Johnson, 1989]；觸媒經 650~750 °C 熱劣化 0~15 小時，比表面積減少 15~40 %，劣化 25~50 小時，比表面積減少 30~70 % 且趨近定值 [Bartholomew, 2001]；觸媒進行熱劣化，在低溫(500 °C)及高溫(520~682 °C)劣化至少 664 小時後，觸媒比表面積分別減少 17 % 與 43 %，並且將劣化 664 小時以上之觸媒比表面積定義為時間達無窮大時之最終比表面積 [Sehested, 2003]。

綜合文獻及實驗結果，本研究假設最終比表面積 D_{eq} 為 0.1, 0.2, 及 0.3 倍 D_0 ，分別代入所推導之一般冪次燒結速率模式，求取最佳判定係數，並藉由不同劣化時間之比表面積變化獲得燒結速率常數 k ，經由模式推導，當 $D_{eq} = 0.1 D_0$ 判定係數最佳，故以下燒結速率模式推導均假設 $D_{eq} = 0.1 D_0$ 。

當燒結階層為 1 時，求得線性模式方法如下所示：

$$-\frac{dD}{dt} = k_s \left(\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0} \right) \quad (5.2.2)$$

將 5.2.2 式積分：

$$\ln\left(\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0}\right) = -k_s t + c \quad (5.2.3)$$

式中 D ：經熱劣化後之觸媒比表面積 (m^2/g)； D_0 ：新鮮觸媒之比表面積 (m^2/g)；

D_{eq} ：觸媒之最限限度之比表面積 (m^2/g)； k_s ：燒結速率常數； t ：劣化時間 (hour)

將影響因子及目標結果取對數後，代入直線方程式作圖，即可得燒結速率常數 k_s 及常數項 c 。

5.2.3 比表面積動力燒結模式—二階冪次模式

當燒結階層為 2 時，求得線性模式方法如下所示：

$$-\frac{dD}{dt} = k_s \left(\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0} \right)^2 \quad (5.2.4)$$

將 5.2.4 式積分：

$$\left(\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0} \right)^{-1} = -k_s t + c \quad (5.2.5)$$

5.2.4 建立模式之適用性探討

為探討前述燒結模式之適用性，本研究利用模式值及實測值之差異檢討模式之成效，利用迴歸方程式之判定係數 r^2 值進行檢定。以下為針對當量點 300 °C 劣化之觸媒比表面積

變化之線性模式作例子。

(1) 零階燒結速率動力模式

將當量點 300 °C 劣化之觸媒比表面積數據代入預測模式，經由迴歸後獲得下列方程式：

$$D = 104.1023 - 1.2076t \quad (5.2.6)$$

為驗證模式適用性，可得到模式值與實測值的迴歸方程式：

$$D_{\text{measured}} = 0.726D_{\text{model}} + 20.779 \quad (r^2=0.9993) \quad (5.2.7)$$

其中實測比表面積 D_{measured} 及模式推估值 D_{model} 之單位均為(m²/g)。此關係式迴歸係數為 0.726、常數項為 20.779，且判定係數 r^2 值達 0.9993，顯示實測值與模式值幾乎呈現 1：1 的正比關係，透過此方法可驗證此模式對於實際測量的數據具有相當程度的描述能力。然而，在本研究若套用此模式求解觸媒經劣化後之比表面積，雖然可獲具高度相關之推估結果，但仍有其限制條件，即觸媒操作溫度及廢氣中含氧量必須介於本研究之設定範圍內。

(2) 一階燒結速率動力模式

與零階燒結速率動力模式相似，但預設觸媒在操作無窮大時間後，仍具有一有限之比表面積(不為零)，利用 5.1.2 節之 BET 比表面積分析結果代入分析，即可獲得線性方程式：

$$D = 87.4069e^{-0.0153t} + 10.41 \quad (5.2.8)$$

可得到模式值與實測值的迴歸方程式如下：

$$D_{\text{measured}} = 0.9883D_{\text{model}} + 0.9904 \quad (r^2 = 0.995) \quad (5.2.9)$$

其中實測比表面積 D_{measured} 及模式推估值 D_{model} 之單位均為(m²/g)。此關係式之迴歸係數為 0.9883、常數項為 0.9904，且判定係數 r^2 達 0.995，代表實測值與模式值幾乎呈現 1：1 的正比關係，顯示此模式對於實際測量的數據具有相當程度的描述能力。因此，若套用此模式求解經劣化之觸媒比表面積，可獲具高度相關之推估結果，但需考量其限制條件，觸媒操作溫度及廢氣中含氧量必須介於本研究之設定範圍內。

(3) 二階燒結速率動力模式

與一階燒結速率動力模式相似，且預設觸媒在操作無窮大時間後，仍具有一有限之比表面積(不為零)，利用 5.1.2 節之 BET 比表面積分析結果代入分析，即可獲得線性方程式：

$$D = \frac{104.1023}{0.0231t + 1.1629} + 10.41 \quad (5.2.10)$$

模式值與實測值的迴歸方程式如下：

$$D_{\text{measured}} = 0.969D_{\text{model}} + 2.4949 \quad (r^2 = 0.9868) \quad (5.2.11)$$

其中實測比表面積 D_{measured} 及模式推估值 D_{model} 之單位均為(m²/g)。此關係式之迴歸係數為 0.969、常數項為 2.4949，且判定係數 r^2 達 0.9868，代表實測值與模式值近似呈現 1：1 的正比關係，顯示此模式對於實際測量的數據具有相當程度的描述能力。因此，若套用此模式求解經劣化之觸媒比表面積，可獲具高度相關之推估結果，但得考量其限制條件，觸媒操作溫度及廢氣中含氧量必須介於本研究之設定範圍內。

(4) 討論

建立之模式中自變數 t 僅與劣化時間有關，但觸媒熱劣化除劣化時間外，尚與廢氣中之含氧量與劣化溫度有關連，本模式僅能在固定劣化溫度與廢氣含氧量下使用，方具有較佳之判定係數。

檢討本研究之經驗模式適用性可發現幾個現象：(1)觀察表 5.2.1~5.2.3 所列的 r^2 ，通常在 600 °C 劣化之觸媒相關性較佳；450 °C 劣化之觸媒相關性較差(2) D_{eq} 無法確切得知真值。

探究本研究之試驗過程，可歸納出兩點原因：

1. 數據量有限

本研究利用 BET 比表面積分析儀分析經劣化後觸媒之比表面積，由於劣化程序過於繁瑣，僅有部分觸媒進行重複性測試，檢討數據的再現性，雖有不錯成效；但無法保證全部觸媒之比表面積重複性俱佳。且由於本研究所採用之劣化溫度為機車操作溫度範圍，與文獻提高劣化溫度加速熱劣化現象之方法有差異，故無法在短時間內觀察到比表面積變化之差異。

2. 考量之因子仍有所不足

關於預測模式之建立，當模式因子考慮足夠周詳，且能掌握到所有會影響應變數的自變數，進行模式與實測值分析比較時，才能使判定係數 R^2 值越趨近於 1。本研究因考慮之劣化因子交互作用後為 3×3 共 9 組實驗條件，故無法長時間劣化獲得模式所需之最終比表面積 D_{eq} ，本研究僅能在固定溫度及固定含氧量之狀態下方能模擬觸媒比表面積變化，因此所建立之模式使應用範圍仍受限。

雖然本研究利用實驗設計配合統計方法推得之經驗模式仍有所不足，但卻提供一套可行的研究方法，若日後研究者能將各具影響因素的劣化因素都納入考量，必能得出更完善之觸媒比表面積燒結速率模式。

六、未來工作

本研究第一年度計畫針對新鮮觸媒與使用過機車觸媒，探討其活性與表面特性之差異。利用觸媒活性測試系統，針對新鮮觸媒與購買國內各家機車廠牌使用過排氣管(包含不同行駛里程數範圍)，進行觸媒活性試驗，並藉由掃描式電子顯微鏡/能量分散式光譜儀 (SEM/EDS)、X 光螢光光譜儀 (XRF)、X 光繞射光譜儀 (XRD)、BET 比表面積儀及感應偶合電漿質譜儀等分析技術，進行新舊觸媒活性、表面結構及成分含量之比較分析。研究成果顯示，使用過觸媒因熱劣化現象導致其比表面積皆較新鮮觸媒者為低，因此處理 C_3H_6 或 CO 之效能皆較新鮮觸媒為差，且觸媒比表面積有隨使用里程數增加而減少之趨勢。有關觸媒組成，使用過觸媒轉化器除了載體化合物 (Al、Fe、Cr、Ni 等)、觸媒本身成分 (Pt、Pd、Rh) 以及促進劑 (Ce、La 等) 成分外，亦因毒化現象而含有少量不純物 (P、S、Zn、Ca 等)。利用 X 射線照射樣品所得繞射圖譜顯示，新鮮觸媒轉化器樣品中含 Ce 化合物皆以 CeO_2 型式存在；根據然而使用過觸媒，樣品中含 Ce 化合物則因與活化塗層 $\gamma-Al_2O_3$ 於高溫環境熱劣化反應而得到 $CeAlO_3$ 。

第二年度計畫為針對各項可能影響觸媒轉化器效能的因素，了解其影響程度以及觸媒特性於使用過程中的變化，以實驗室劣化程序進行觸媒劣化模擬試驗，以探討不同操作狀態(溫度、通入廢氣性質等)對觸媒轉化器效能的影響。研究成果顯示，在機車操作溫度範圍內，主要熱劣化機制為載體燒結，不論在何種劣化條件下，觸媒之比表面積及孔徑分佈隨劣化溫度提高而往低比表面積及大孔徑分佈方向成長，且觸媒活性亦有所改變。在各項因子中，操作溫度與廢氣含氧量對觸媒之影響較劣化時間顯著。還原性劣化環境對觸媒表面特性之影響較氧化性環境大，保持引擎空燃比在當量點下操作不僅可得到最佳化之觸媒效能，亦能延長觸媒使用年限，且較易預測觸媒更換時機。根據本研究實驗數據所建構之零階模式、一階及二階冪次模式，可用以合理推估觸媒經長時間操作後之比表面積變化情形。惟因考量因子有限，所建立模式之應用亦受限。

第三年度計畫將延續第二年計畫進行之熱劣化模擬試驗，有鑒於觸媒轉化器的實際操作環境常常不僅存在單一項的致劣化因子，且國內民眾使用機車多以通勤為其主要目的，且單次行駛距離與使用時間皆不長，使用狀況屬於間斷式操作；因此擬藉由包含熱劣化與毒化之連續式多重機制劣化模擬試驗及間斷式多重機制劣化模擬試驗，以了解不同操作狀

態(毒化物、溫度、通入廢氣性質及操作型態等)對於觸媒劣化現象之影響。

連續式多重機制劣化模擬試驗包含熱劣化與毒化模擬試驗，模擬程序為同時通入含有磷、鈣、鋅化合物之模擬廢氣，並將操作溫度設訂為與第二年度計畫進行之熱劣化模擬試驗相同之溫度，使觸媒同時受到熱劣化機制的影響，劣化試驗完成後將觸媒取出進行活性測試以評估觸媒效能，再將觸媒進行表面特性分析，量測觸媒比表面積、分析觸媒表面與孔洞結構、鑑定觸媒晶相結構及定性定量分析觸媒組成，以了解二種劣化機制同時存在時，對觸媒化器特性的共同效應。

間斷式多重機制劣化模擬試驗包含熱劣化與毒化模擬試驗，將劣化模擬試驗之單次循環程序設定為進行劣化試驗 30 分鐘後，將觸媒靜置 8 小時(如圖 6.1 所示)，分別進行 10、30、50 及 200 次之循環次數，相對之累積劣化時間為 5、15、25 及 100 小時，劣化試驗完成後將觸媒取出進行活性測試以評估觸媒效能，再將觸媒進行表面特性分析，量測觸媒比表面積、分析觸媒表面與孔洞結構、鑑定觸媒晶相結構及定性定量分析觸媒組成，以較接近真實機車使用狀況之模擬程序來探討觸媒化器特性之變化情形。

參考文獻

1. Angelidis, T. N.; Papadakis, V. G., "Partial regeneration of an aged commercial automotive catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 12, pp. 193-206 (1997).
2. Angove, D. E.; Cant, N. W., "Position dependent phenomena during deactivation of three-way catalytic converters on vehicles", *Catalysis Today*, Vol. 63, pp. 371-378 (2000).
3. Bartholomew, C.H., "Mechanisms of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A : General*, Vol. 212, pp. 17-60 (2001).
4. Birgersson H.; Boutonnet M.; Jaras S.; Eriksson L., " Deactivation and regeneration of spent three-way automotive exhaust gas catalysts (TWC)", *Topics in Catalysis*, Vol. 30-31, pp. 433-437 (2004).
5. Dujardin, C.; Mamede, A. S.; Payen, E.; Sombret, B.; Huvenne, J. P.; Grabger, P., "Influence of the oxidation state of rhodium in three-way catalysts on their catalytic performances : an situ FTIR and catalytic study", *Topics in Catalysis*, Vol. 30-31, pp. 347-352 (2004).
6. Elbouazzaoui S.; Courtois X.; Marecot P.; Duprez D., " Characterisation by TPR, XRD and NO_x storage capacity easurements of the ageing by thermal treatment and SO₂ poisoning of a Pt/Ba/Al NO_x-trap model catalyst", *Topics in Catalysis*, Vol. 30-31, pp. 493-496 (2004).
7. Forzatti, P.; Lietti, L., "Catalyst deactivation", *Catalysis Today*, Vol. 52, pp. 165-181 (1999).
8. Hayes, R. E.; Mukadi, L. S.; Votsmeier, M.; Gieshoff, J., "Three-way catalytic converter modeling with detailed kinetics and washcoat diffusion", *Topics in Catalysis*, Vol. 30-31, pp. 411-415 (2004).
9. Inoue, K.; Kurahashi T.; Negishi T.; Akiyama K.; Arimura K.; Tasaka K., "Effects of phosphorus and ash contents of engine oils on deactivation of monolithic three-way catalysts and oxygen sensors", *SAE technical paper series 920654* (1992).
10. Jen, H. W.; Graham, G. W.; Chun, W.; McCabe, R. W.; Cuif, J. P.; Deutsch, S. E.; Touret, O., "Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria-zirconia supports", *Catalysis Today*, Vol. 50, pp. 309-328 (1999).
11. Kishore Nadkarni, R.A., "Determination of sulfur in petroleum products and lubricants: A critical review of test performance", *American Laboratory*, pp. 16-25 (2000).

12. Kroger, V.; Hietikko, M.; Lassi, U.; Ahola, J.; Kallinen, K.; Laitinen, R.; Keiski, R. L., "Characterization of the effects of phosphorus and calcium on the activity of Rh-containing catalyst powders", *Topics in Catalysis*, Vol. 30/31, pp. 469-473 (2004).
13. Kumar, S. V.; Hochmuth, J. K.; Heck, R. M., "A Novel Approach to Studying the Effect of Various Rapid Aging Cycles on the Performance of a High Tech Palladium Only Three Way Catalyst", SAE technical paper series. (1994).
14. Lassi, U., "Deactivation correlations of Pd/Rh three-way catalysts designed for Euro IV emission limits", Oulu university press, pp.19-75 (2003).
15. Lassi, U.; Hietikko, M.; Rahkamaa-Tolonen, K.; Kallinen, K.; Savimaki, A.; Harkonen, M.; Laitinen, R.; Keiski, R. L., "Deactivation correlations over Pd/Rh monoliths: the role of gas phase composition", *Topics in Catalysis*, Vol. 30/31, pp. 457-462 (2004).
16. Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", 3rd (1999).
17. Lim, M. T.; Choi, B. C.; Kwak, Y. H., "Aging of automotive catalysts-development of a practical model", *JSME Internal Journal Series B*, Vol. 43, pp. 171-179 (2000).
18. Manuel, I.; Thomas, C.; Colas, H.; Matthes, N.; Djega-Mariadassou, G., "A new approach in the kinetic modeling of three-way catalytic reactions", *Topics in Catalysis*, Vol. 30-31, pp. 311-317 (2004).
19. Pouloupoulos, S.G.; Philippopoulos, C.J., "MTBE, methane, ethylene and regulated exhaust emissions from vehicles with deactivated catalytic converters", *Atmospheric Environment*, Vol. 38, pp. 4495-4500 (2004).
20. Sehested, J., Johannes, Gelten, A. P., Helveg, S., "Sintering of nickel catalysis Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 309, pp. 237-246 (2006).
21. Sarikaya, Y., Ada, K., Onal, M., "Applications of zero-order reaction rate model and transition state theory on the intra-particle sintering of an alumina powder by using surface area measurements", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 432, pp. 194-199 (2007).
22. Wu, C. W.; Chen, R. H.; Pu, J. Y.; Lin, T. H., "The influence of air-fuel ratio on engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol gasoline-blended fuels", *Atmospheric Environment*, Vol. 38, pp. 7093-7100 (2004).
23. 交通部, "臺閩地區機動車輛登記數", 交通統計月報 (2006)。
24. 何文淵, "汽油車引擎廢氣揮發性有機物成分及光化反應潛勢", 國立成功大學環境工程研究所碩士論文 (1999)。
25. 李秋煌, "生活中的神燈—觸媒—改善環境的仙丹", 科學發展月刊, 370 期 (2003)。
26. 林猷治、鄭武輝, "台灣地區汽車使用觸媒轉化器效能衰退實例原因調查及改善對策研究", 行政院環保署計畫(1994)。
27. 翁閔政, "機車排氣之揮發性有機物特徵及光化反應性研究", 國立成功大學環境工程研究所碩士論文 (1998)。
28. 鄭武輝, "臭氧層保護規劃及機動車輛污染改善研究台灣地區汽車使用觸媒轉化器效能衰退實例原因調查及改善對策研究", 行政院環保署計畫 (1992)。
29. 鄭福田、蔡俊鴻、李芝珊, "油品成分對機車排放空氣污染物之特性研究", 國科會永續會代辦行政院環保署計畫 (2005)。
30. 陳郁文, "添加劑對觸媒選擇性氧化 CO 及 HC 之影響(I)(II)(III)", 行政院環保署計畫 (1996-1998)。

31.環保署空保處網頁資料-機車管制，<http://www.epa.gov.tw/F/index.htm>。

32.環保署空保處網頁資料-油品改善，<http://www.epa.gov.tw/F/index.htm>。

成果自評

預期目標	實際執行情形
<p>1.解析單一致劣化機制的個別效應</p> <p>(1)探討操作溫度對於觸媒轉化器效能之影響</p> <p>(2)探討使用油品中不純物成分含量對於觸媒轉化器效能之影響</p> <p>2.解析多種致劣化因子的結合效應</p> <p>(1)解析操作溫度與不純物成分含量的結合效應</p> <p>(2)解析不同不純物之間的結合效應</p> <p>3.建立觸媒轉化器劣化機制反應動力學</p>	<p>1.本研究以實驗室劣化程序進行觸媒熱劣化模擬試驗，並探討不同操作狀態(溫度、通入廢氣性質及操作時間)對觸媒轉化器效能的影響。</p> <p>2.受限於執行期程與經費，因此未及進行之觸媒毒化模擬試驗，將留至第三年度計畫繼續進行，以探討多種致劣化因子的結合效應。</p> <p>3.本研究針對觸媒熱劣化機制，根據熱劣化模擬試驗所得實驗數據而建構之零階模式、一階及二階冪次模式，可用以合理推估觸媒經長時間操作後之比表面積變化情形，以預測催化反應的發生以進行研究與改良的工作，提供實際研發與使用時之參考。</p> <p>4.本計畫研究成果無論於學術或是實際應用上，皆具有重要之發現與相當之參考價值，因此預計將成果詳加解析彙整並撰寫為期刊文章，以提供學術或實際應用之參考。</p>

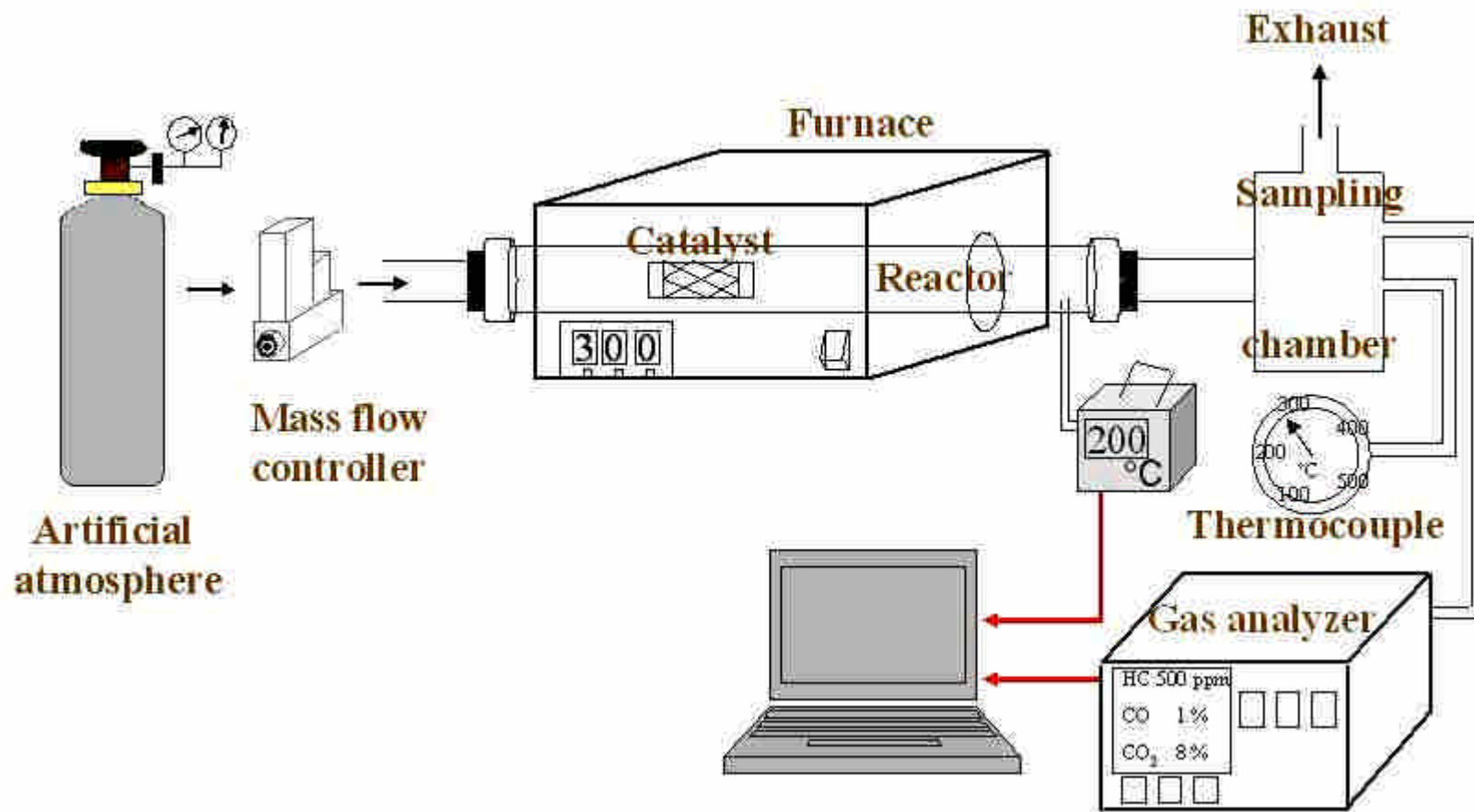


圖 4.1 觸媒活性測試系統裝置圖

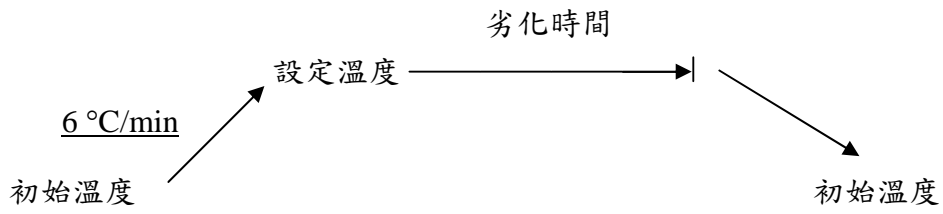


圖 4.2 觸媒劣化模擬試驗操作狀態

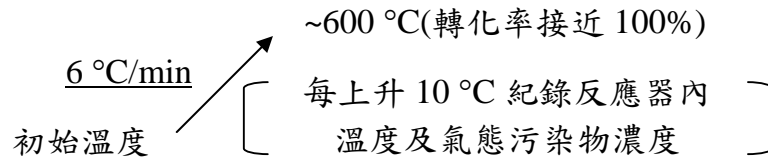


圖 4.3 觸媒活性測試操作狀態

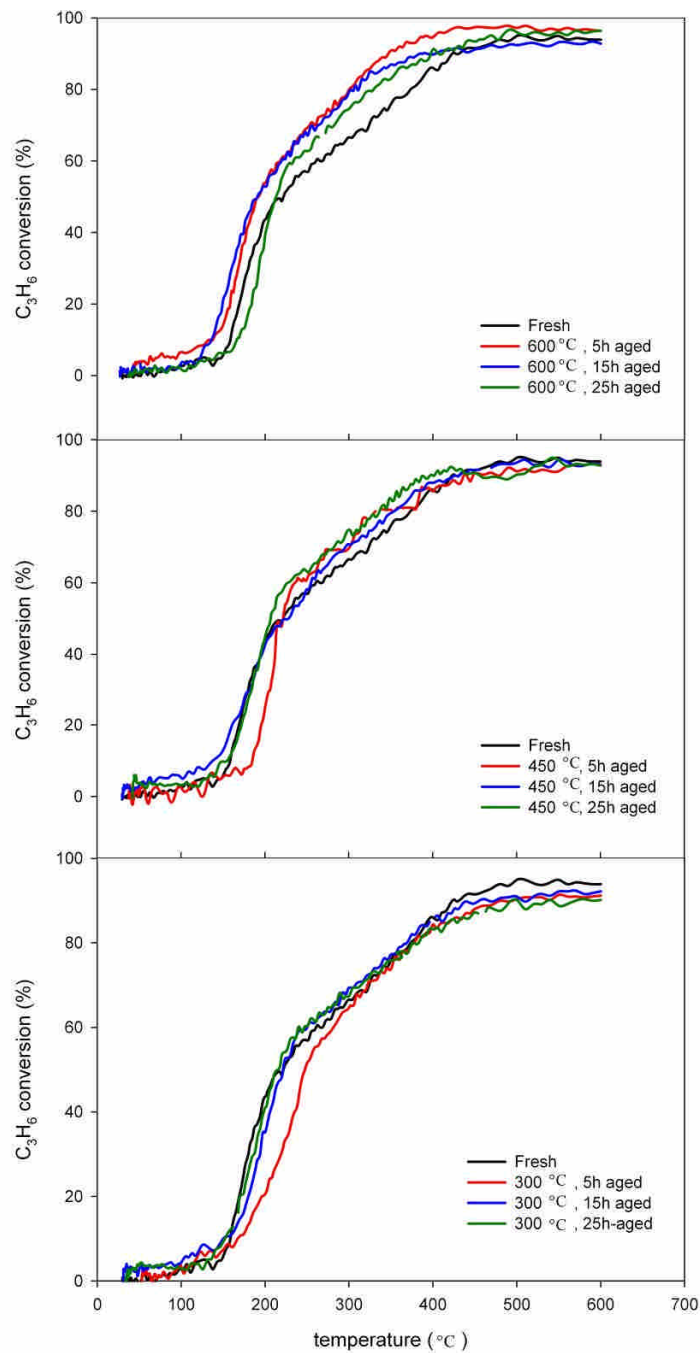


圖 5.1.1 不同溫度還原性劣化觸媒起燃溫度曲線

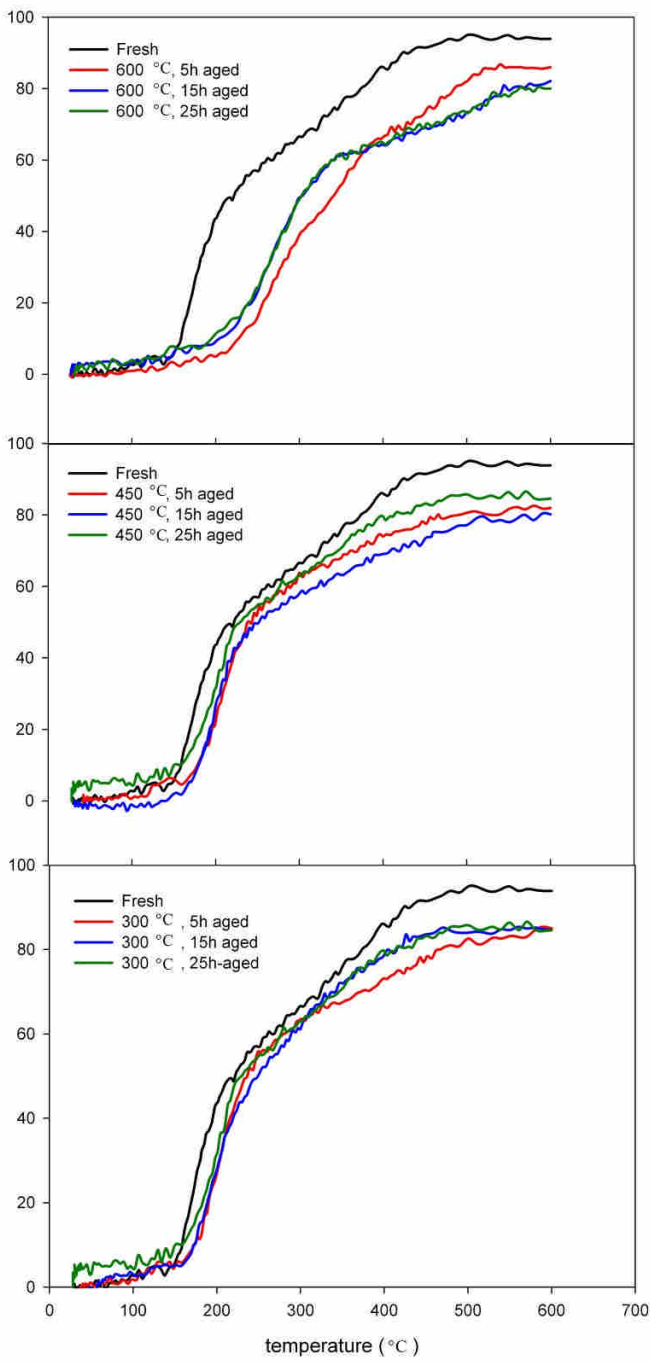


圖 5.1.2 不同溫度當量點劣化觸媒起燃溫度曲線

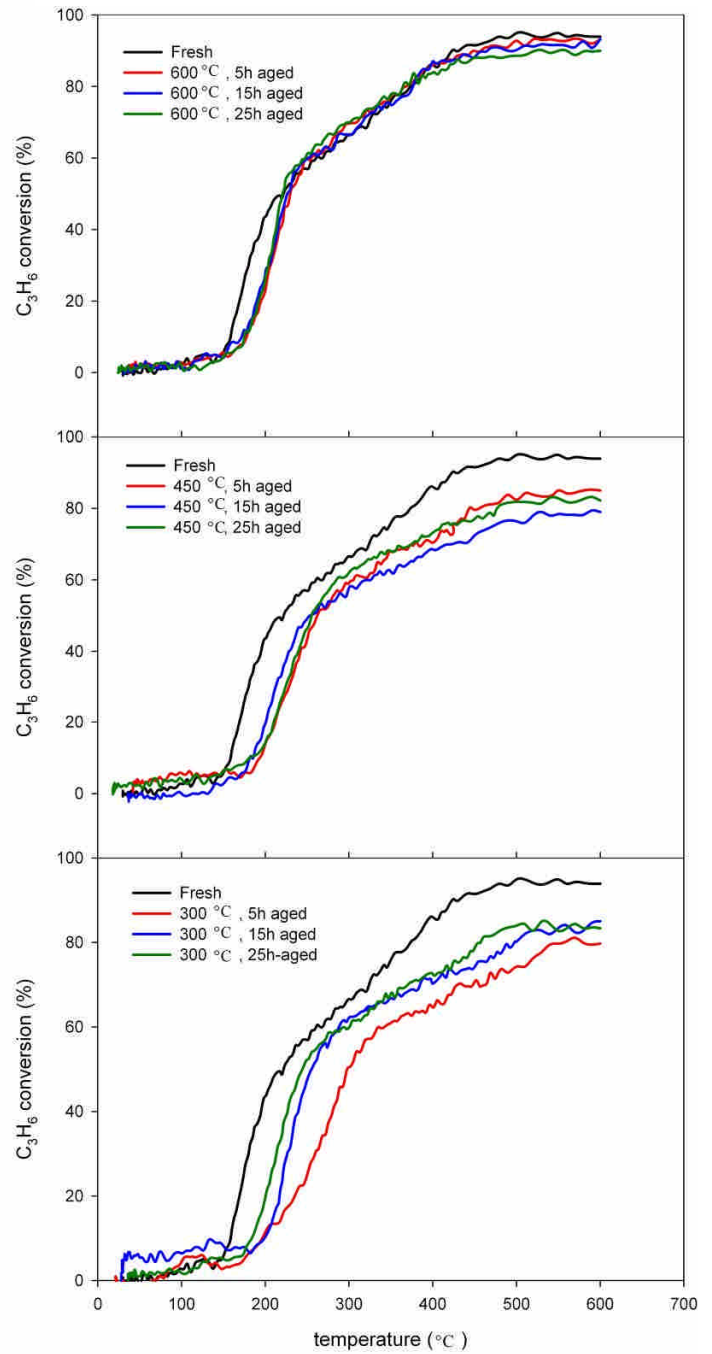


圖 5.1.3 不同溫度氧化性劣化觸媒起燃溫度曲線

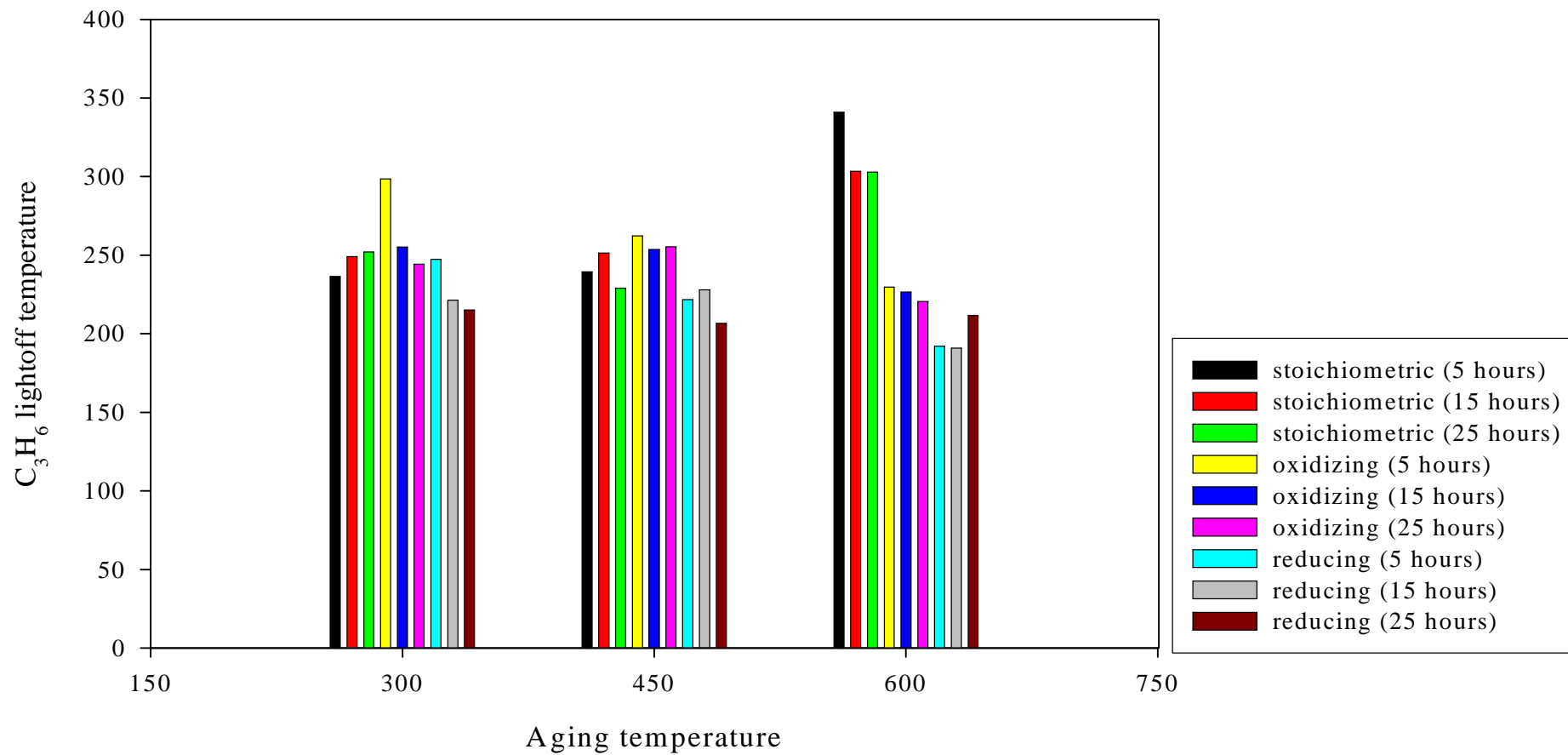


圖 5.1.4 不同溫度劣化觸媒起燃溫度 T₅₀ 比較

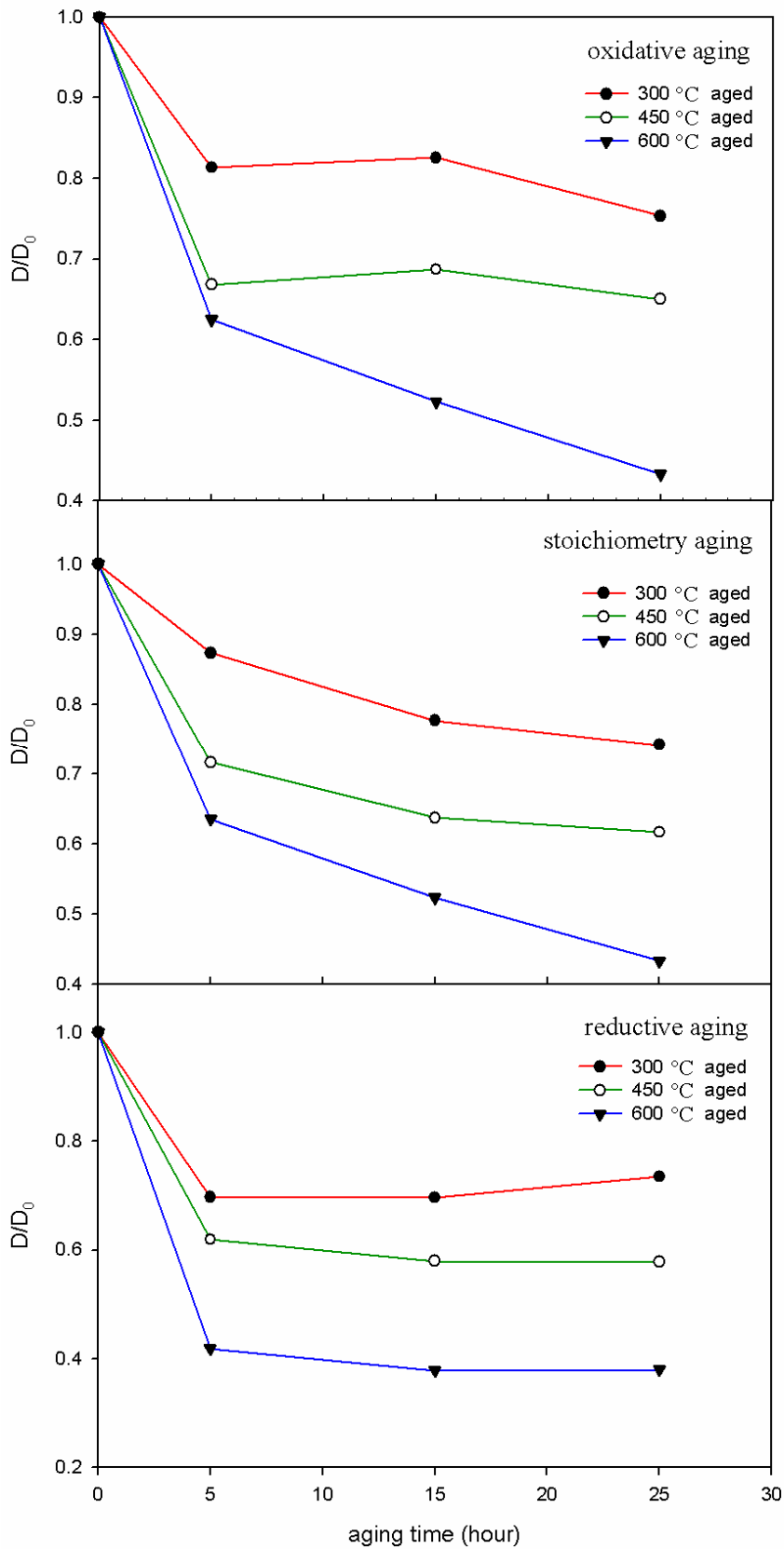


圖 5.1.5 不同劣化條件觸媒比面積隨時間變化情形

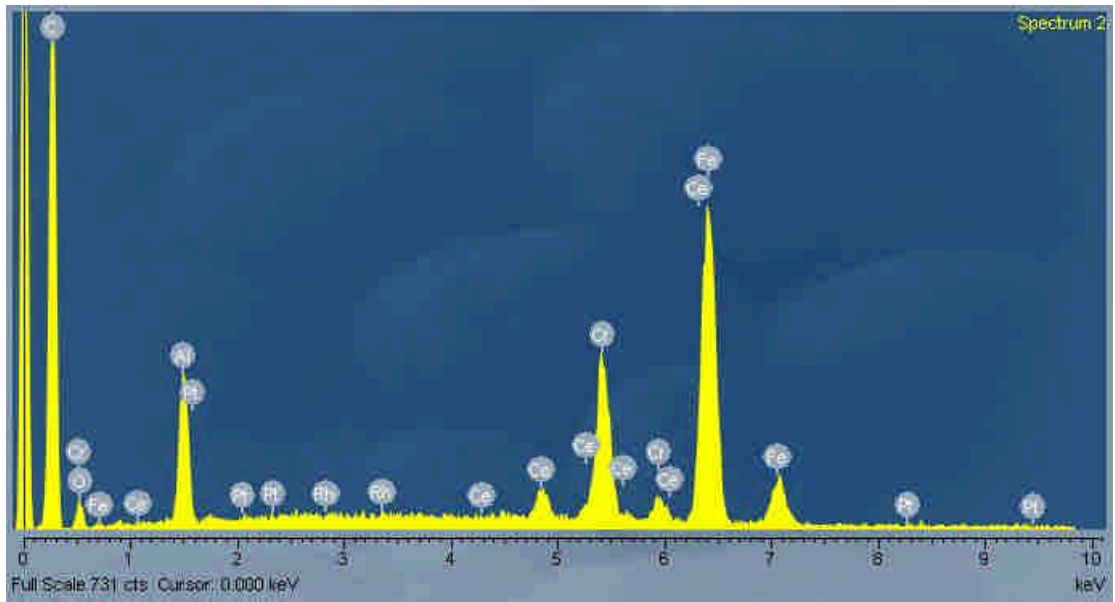


圖 5.1.6 新鮮觸媒表面 EDS 分析圖譜

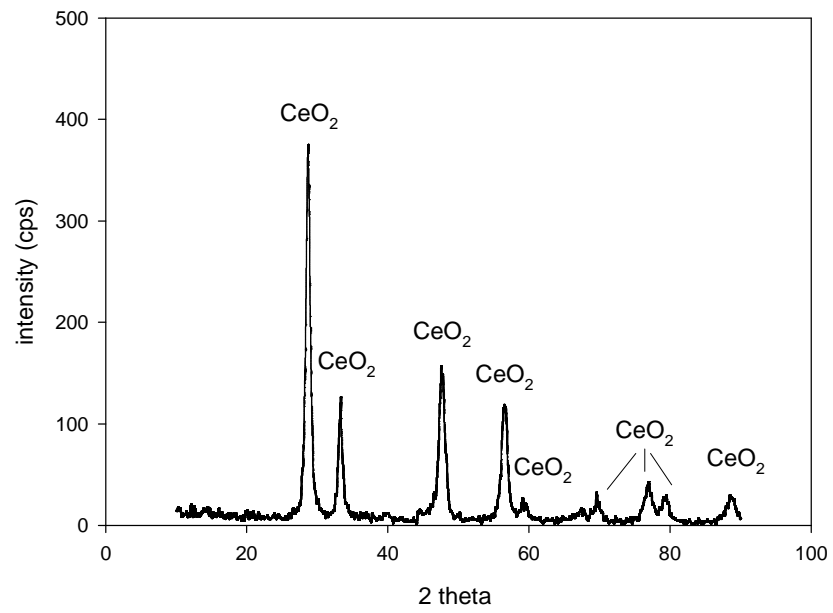


圖 5.1.7 新鮮觸媒 XRD 分析圖譜

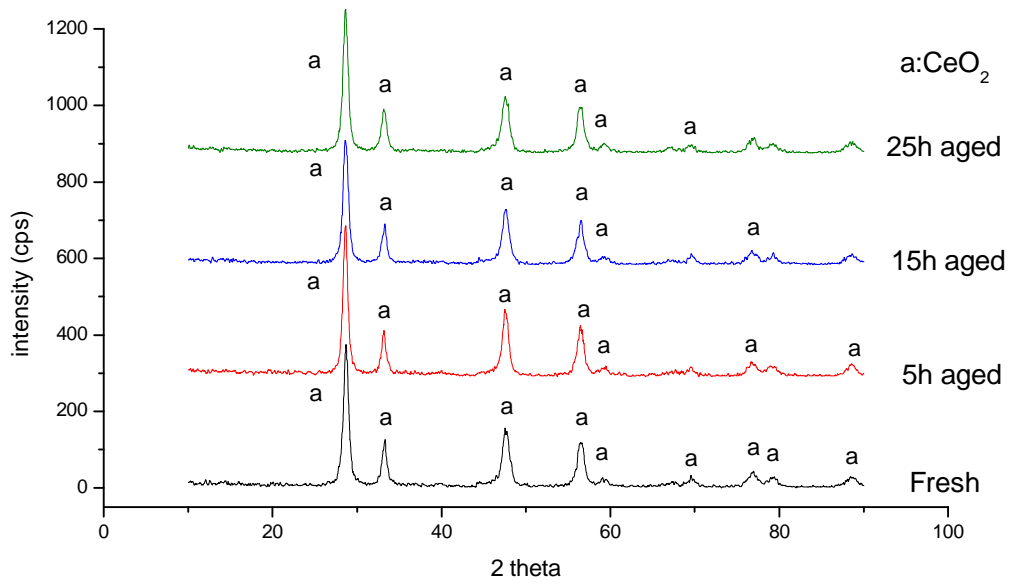


圖 5.1.8 還原性模擬廢氣 300 °C 劣化之觸媒表面 XRD 圖譜

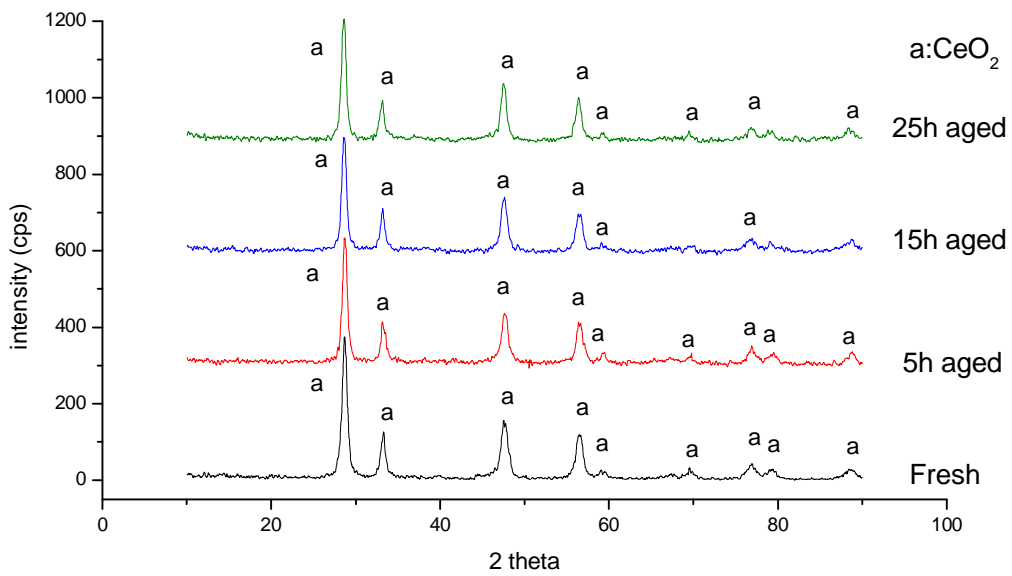


圖 5.1.9 還原性模擬廢氣 450 °C 劣化之觸媒表面 XRD 圖譜

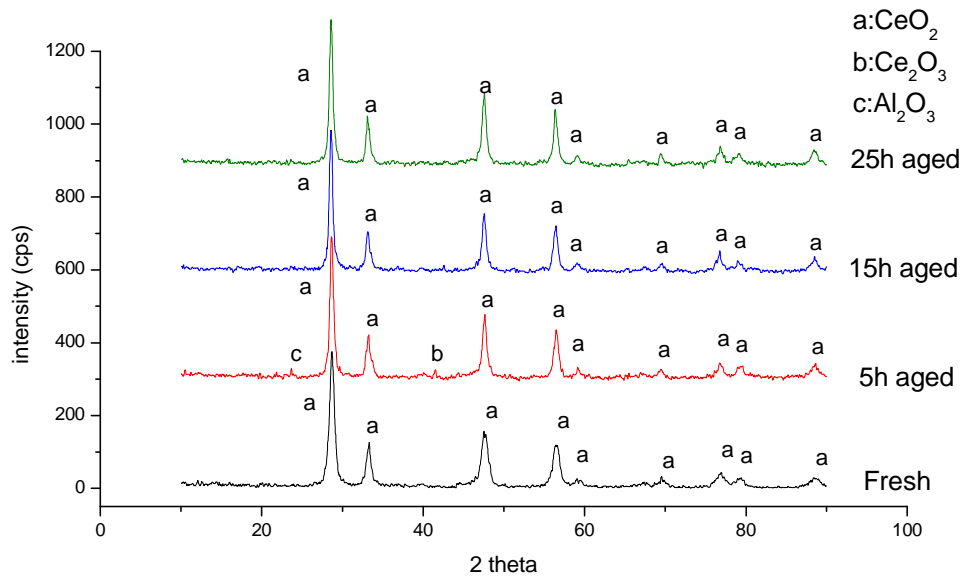


圖 5.1.10 還原性模擬廢氣 600 °C 劣化之觸媒表面 XRD 圖譜

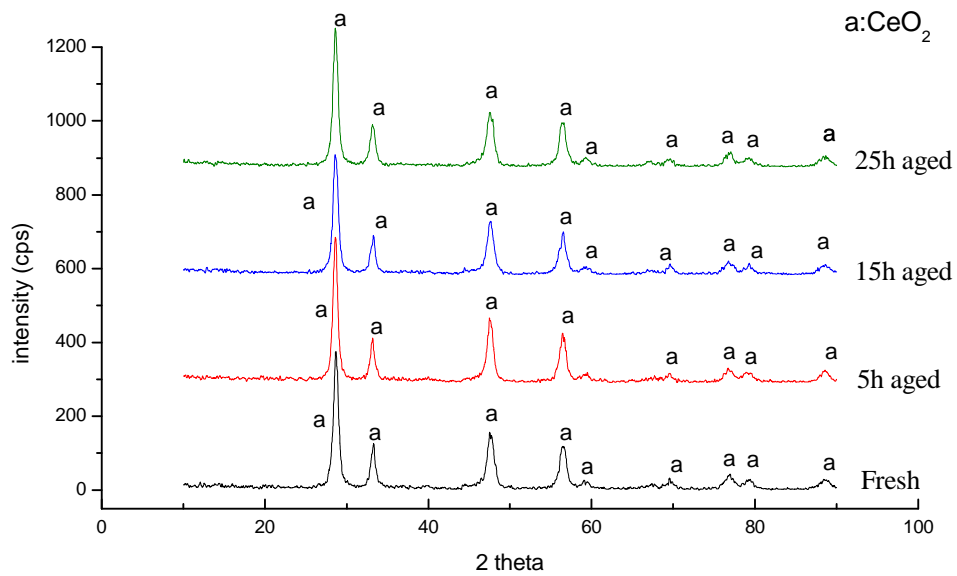


圖 5.1.11 當量點模擬廢氣 300 °C 劣化之觸媒表面 XRD 圖譜

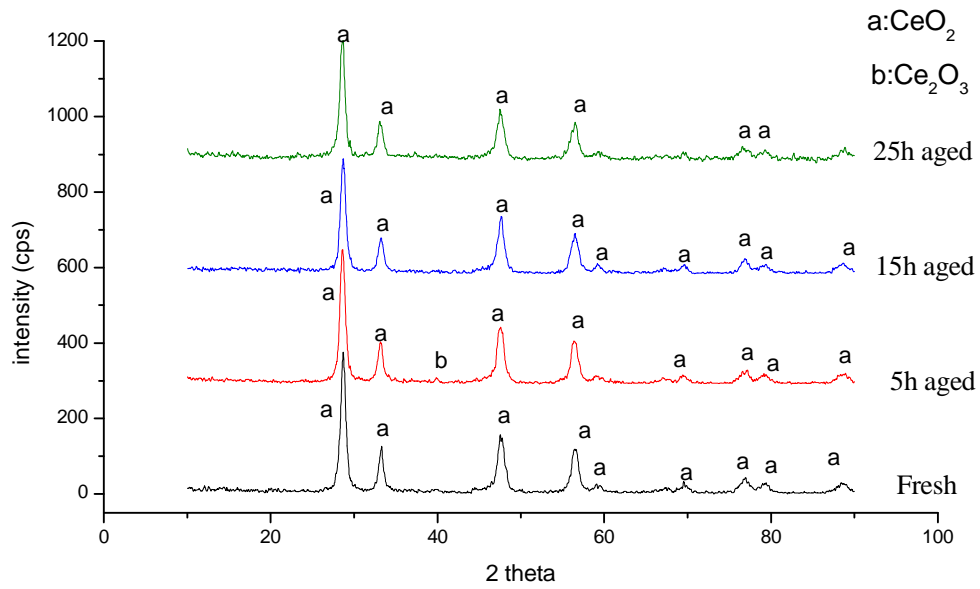


圖 5.1.12 當量點模擬廢氣 450 °C 劣化之觸媒表面 XRD 圖譜

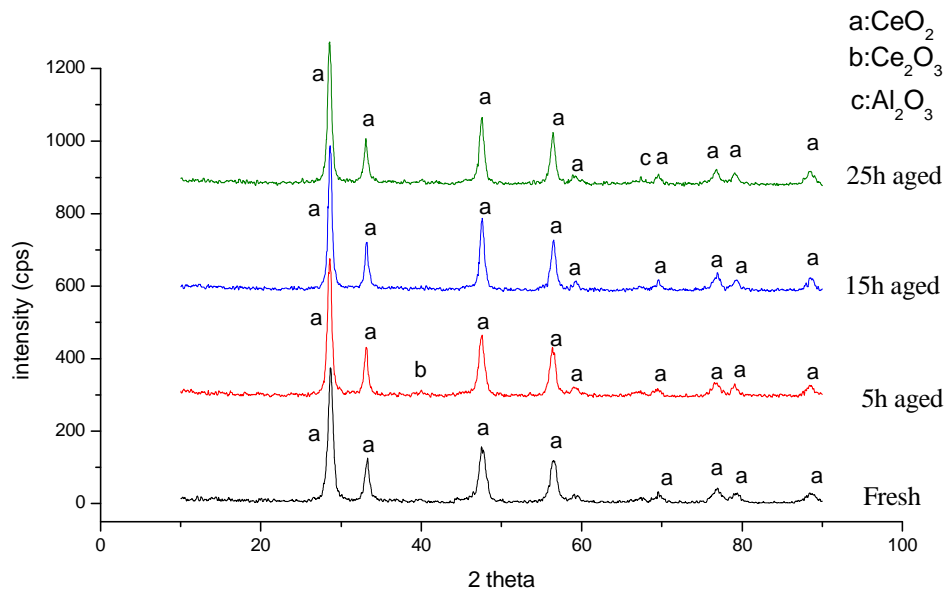


圖 5.1.13 當量點模擬廢氣 600 °C 劣化之觸媒表面 XRD 圖譜

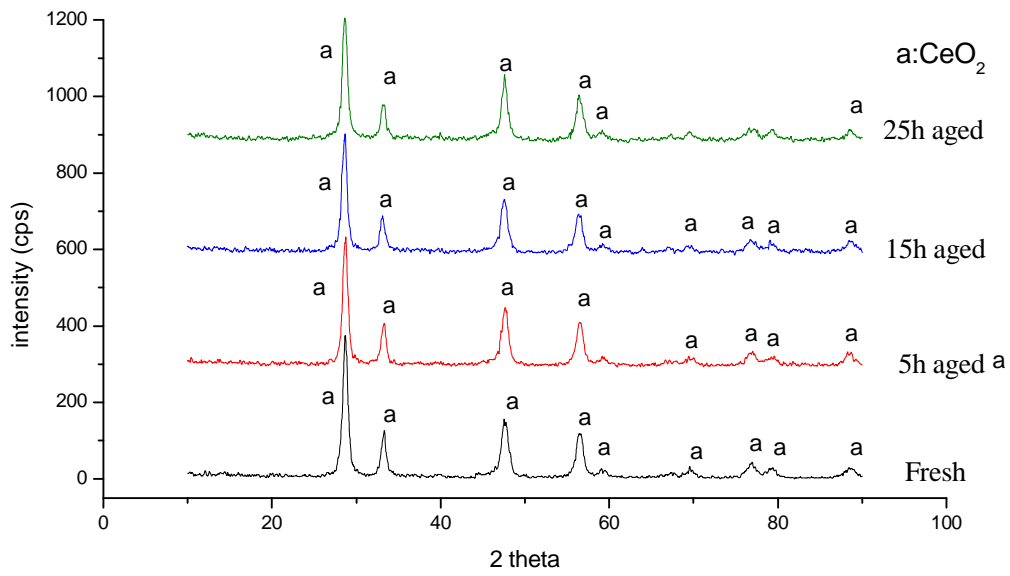


圖 5.1.14 氧化性模擬廢氣 300 °C 劣化之觸媒表面 XRD 圖譜

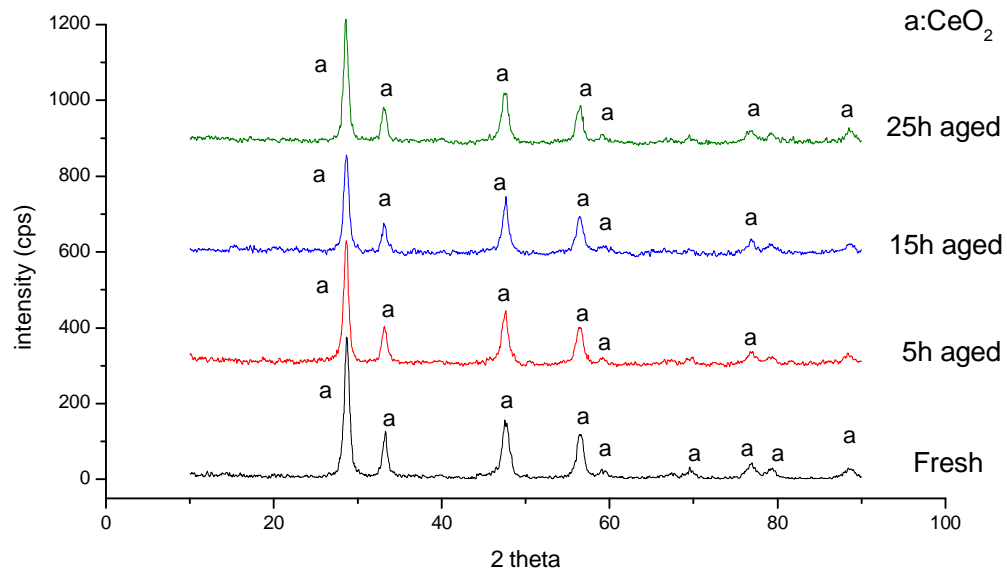


圖 5.1.15 氧化性模擬廢氣 450 °C 劣化之觸媒表面 XRD 圖譜

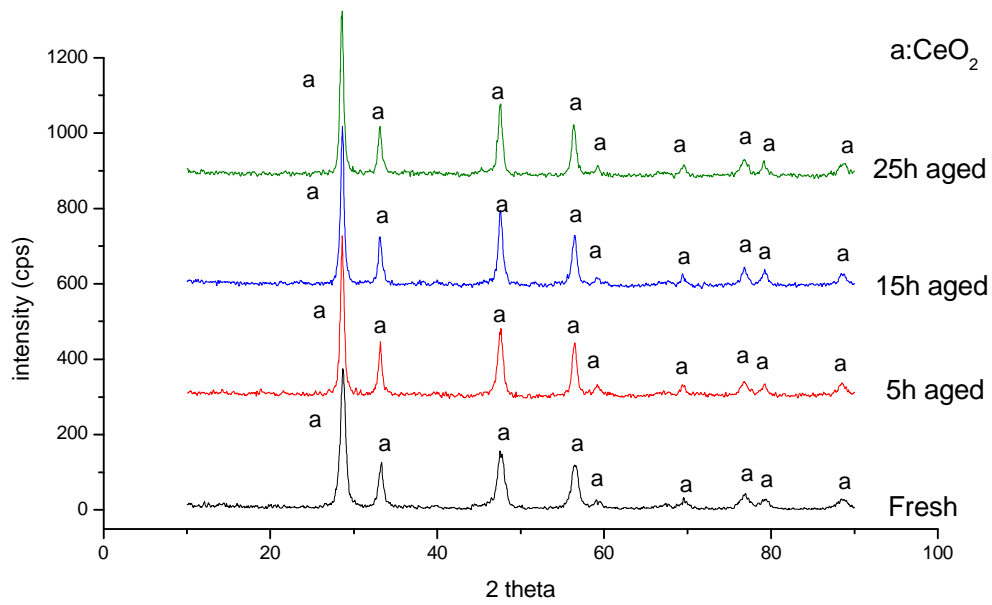


圖 5.1.16 氧化性模擬廢氣 600 °C 劣化之觸媒表面 XRD 圖譜

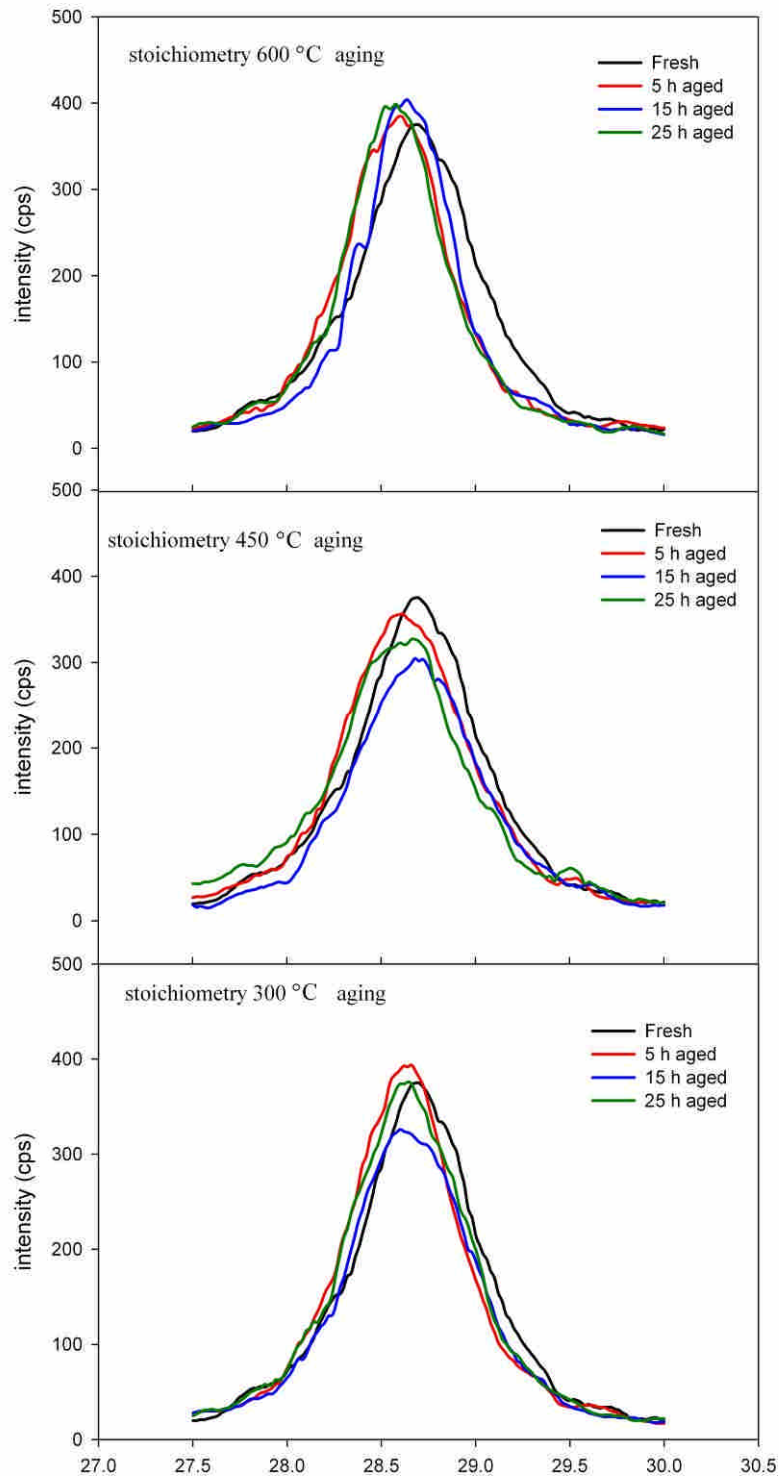


圖 5.1.17 當量點模擬廢氣劣化之觸媒表面 XRD 圖譜

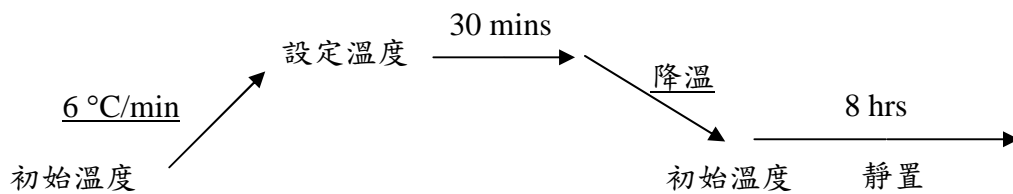


圖 6.1 間斷式操作之單次循環程序

表 4.2.1 熱劣化模擬試驗相關參數設定

Stoichiometric Number S	≈0.85	≈1	≈1.27
Temperature °C	300、450、600		
H ₂ O content %	10		
Duration hr	5、15、25		

表 4.2.2 熱劣化模擬試驗模擬氣體成分含量

Atmosphere		Reducing S≈0.85	Stoichiometric S≈1	Oxidizing S≈1.27
Exhaust component	CO ₂ %	8	8	8
	CO %	1	1	1
	O ₂ %	0.8	1	1.2
	C ₃ H ₆ ppm	1000	1000	1000
	NO ppm	200	200	200
	H ₂ O %	10	10	10
	N ₂	balance	balance	balance

表 5.1.1 還原性模擬廢氣不同溫度及時間劣化之比表面積

S < 1	300 °C 劣化		
Aging time	BET 比表面積 (m ² /g)	Volume adsorbed (cm ³ /g support)	Average pore diameter (Å)
Fresh	104.1023	0.344368	132.3191
5h	72.578	0.29821	164.3528
15h	72.4855	0.295594	163.1191
25h	76.5108	0.324418	169.6062
S < 1	450 °C 劣化		
Aging time	BET 比表面積 (m ² /g)	Volume adsorbed (cm ³ /g support)	Average pore diameter (Å)
Fresh	104.1023	0.344368	132.3191
5h	64.4398	0.305663	189.7354
15h	60.3857	0.328042	213.2978
25h	60.1707	0.318912	212.0049
S < 1	600 °C 劣化		
Aging time	BET 比表面積 (m ² /g)	Volume adsorbed (cm ³ /g support)	Average pore diameter (Å)
Fresh	104.1023	0.344368	132.3191

5h	43.5666	0.274877	214.1658
15h	39.4553	0.282931	208.6265
25h	39.5847	0.286495	226.9256

表 5.1.2 當量點模擬廢氣不同溫度及時間劣化之比表面積

S = 1	300 °C 劣化		
Aging time	BET 比表面積 (m ² /g)	Volume adsorbed (cm ³ /g support)	Average pore diameter (Å)
Fresh	104.1023	0.344368	132.3191
5h	90.9019	0.357068	157.1223
15h	80.8135	0.338125	167.3608
25h	69.7408	0.301205	172.757
S = 1	450 °C 劣化		
Aging time	BET 比表面積 (m ² /g)	Volume adsorbed (cm ³ /g support)	Average pore diameter (Å)
Fresh	104.1023	0.344368	132.3191
5h	74.5436	0.294733	158.1533
15h	72.3624	0.317669	175.5989
25h	64.1489	0.285115	177.7831
S = 1	600 °C 劣化		
Aging time	BET 比表面積 (m ² /g)	Volume adsorbed (cm ³ /g support)	Average pore diameter (Å)
Fresh	104.1023	0.344368	132.3191
5h	66.1238	0.488402	199.2706
15h	51.4246	0.330505	257.0793
25h	45.0615	0.293935	260.9189

表 5.1.3 氧化性模擬廢氣不同溫度及時間劣化之比表面積

S > 1	300 °C 劣化		
Aging time	BET 比表面積 (m ² /g)	Volume adsorbed (cm ³ /g support)	Average pore diameter (Å)
Fresh	104.1023	0.344368	132.3191
5h	84.6996	0.42391	200.1947
15h	85.9274	0.368863	171.7093
25h	78.4172	0.34396	175.4514
S > 1	450 °C 劣化		
Aging time	BET 比表面積 (m ² /g)	Volume adsorbed (cm ³ /g support)	Average pore diameter (Å)
Fresh	104.1023	0.344368	132.3191
5h	69.5773	0.373747	214.867
15h	71.5305	0.322896	180.564

25h	67.6841	0.312832	184.8778
S > 1	600 °C 劣化		
Aging time	BET 比表面積 (m ² /g)	Volume adsorbed (cm ³ /g support)	Average pore diameter (Å)
Fresh	104.1023	0.344368	132.3191
5h	55.6922	0.339802	244.0572
15h	50.6654	0.307922	243.102
25h	48.6255	0.295089	242.7441

表 5.2.1 本研究所得零階燒結速率線性經驗模式

	Aging temp.(°C)	Experience Model	r ²
S<1	300	$D = 104.1023 - 1.5095t$	0.0887
	450	$D = 104.1023 - 2.278t$	0.2233
	600	NA	NA
S=1	300	$D = 104.1023 - 1.4574t$	0.9357
	450	$D = 104.1023 - 1.853t$	0.4882
	600	$D = 104.1023 - 2.8107t$	0.6144
S>1	300	$D = 104.1023 - 1.1555t$	0.4628
	450	$D = 104.1023 - 1.801t$	0.1601
	600	$D = 104.1023 - 2.78t$	0.2698

註：NA 代表 $(D_0 - D)/D_0 \geq 0.5$ ，大於模式理論設定範圍

表 5.2.2 本研究所得一階冪次燒結速率經驗模式

	Aging temp.(°C)	Experience Model	r ²
S<1	300	$D = 98.61414e^{-0.0031t} + 10.41$	0.7318
	450	$D = 54.4822e^{-0.0041t} + 10.41$	0.7892
	600	$D = 33.4608e^{-0.0064t} + 10.41$	0.724
S=1	300	$D = 87.4069e^{-0.0153t} + 10.41$	0.9951
	450	$D = 68.243e^{-0.0088t} + 10.41$	0.8901
	600	$D = 61.3119e^{-0.0237t} + 10.41$	0.9727
S>1	300	$D = 77.4997e^{-0.0044t} + 10.41$	0.6148
	450	$D = 60.6291e^{-0.0016t} + 10.41$	0.2503
	600	$D = 46.7294e^{-0.0085t} + 10.41$	0.9524

註：NA 代表 $(D_0-D)/D_0 \geq 0.5$ ，大於模式理論設定範圍

表 5.2.3 本研究所得二階冪次燒結速率經驗模式

	Aging temp.(°C)	Experience Model	r ²
S<1	300	$D = \frac{104.1023}{-0.005t + 1.7169} + 10.41$	0.7312
	450	$D = \frac{104.1023}{0.0083t + 1.91} + 10.41$	0.7907
	600	$D = \frac{104.1023}{0.0214t + 3.1093} + 10.41$	0.7222
S=1	300	$D = \frac{104.1023}{0.0231t + 1.1629} + 10.41$	0.9873
	450	$D = \frac{104.1023}{0.0157t + 1.5114} + 10.41$	0.8812
	600	$D = \frac{104.1023}{0.0568t + 1.6185} + 10.41$	0.9894
S>1	300	$D = \frac{104.1023}{0.0065t + 1.3398} + 10.41$	0.6214
	450	$D = \frac{104.1023}{0.0029t + 1.7165} + 10.41$	0.2585
	600	$D = \frac{104.1023}{0.0213t + 2.2175} + 10.41$	0.9606