

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以金屬-沸石觸媒進行一氧化氮與碳氫化合物之選擇性觸媒
還原反應研究(III)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-034-002-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：中國文化大學勞工關係學系暨研究所

計畫主持人：王國華

共同主持人：鄭紀民

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 30 日

中文摘要

由於空氣污染問題日益嚴重，因此如何有效的控制氮氧化物的排放成為一個刻不容緩的課題。本研究主要結合鉑金屬及銅、鈷二種金屬與 ZSM-5 觸媒進行離子交換來製備脫氮氧化物所需要的觸媒，以進行脫一氧化氮之選擇性觸媒還原反應。結果顯示添加鉑於銅及鈷擔持 ZSM-5 觸媒上確實有促進效果。實驗控制參數為氧濃度、 C_3H_8/NO 比例及反應溫度等，Cu-ZSM-5 觸媒在氧濃度 1% 左右、 $C_3H_8/NO = 1.0$ 及 400 有較好之轉化率，而添加 Pt 後有進一步促進反應之效果出現，最佳轉化效果在氧濃度 1.0% 左右、 $C_3H_8/NO = 1.5$ 及溫度 400 。Co-ZSM-5 觸媒在氧濃度小於 1.0%、 $C_3H_8/NO = 1.0$ 及溫度 400 時會有較佳的轉化效果，添加 Pt 金屬在高於 400 能發現良好的促進效果，最佳轉化效果在氧濃度小於 1.0%、 $C_3H_8/NO = 1.0$ 及溫度 400 。金屬 Pt 的 loading 量也必須適量比例才能有最佳的轉化效果。若將這三個反應條件再加大則會造成反應進行 NO 分解的轉化率降低，產生多餘的二氧化碳，反而造成另一種的空氣污染，因此，選擇最佳的觸媒及最適的反應操作條件，才能有效的控制氮氧化物的排放，解決空氣污染的問題。

關係詞：脫一氧化氮、選擇性觸媒還原反應、鉑金屬

英文摘要

Due to the serious increasingly problems of air pollution, thus how to effectively control the release of nitroxides becomes to demand immediate attention. Addition of Platinum on Copper and cobalt was introduced into ZSM-5 molecular sieve with ion-exchange method to prepare the catalysts to perform the desorb nitric oxide by selective catalytic reduction reaction. The results have shown that addition of Platinum on copper- and cobalt-ZSM-5 has a promotional effect. The control factors in experiment were concentration of oxygen, methane/nitromonoxide ratio, and reaction temperature, etc.. When the concentration of oxygen, methane/nitromonoxide ratio, and reaction temperature on copper-ZSM-5 were about 1.0%, 1.0, and 400°C respectively and add Platinum were about 1.0%, 1.5, and 400°C respectively, the best reactivity will be obtained. When the concentration of oxygen, methane/nitromonoxide ratio, and reaction temperature on cobalt-ZSM-5 were about lower 1.0%, 1.0 and 400°C respectively and add Platinum were about lower 1.0%, 1.0 and 400°C respectively, the best reactivity will be obtained. The prefect promotional effect by loading optimal ratio of Platinum. If increasing the ratio (concentration of oxygen, methane/nitromonoxide ratio, and reaction temperature), it will make the selectivity of decomposition of nitromonoxide drop and the carbon dioxide will be increased. At the same time, the secondary air pollution will occur. Thus the best selections of catalyst and optimum reaction conditions will be able to effectively control the release of nitroxides and resolve the problems of air pollution.

Keywords: desorb nitric oxide, selective catalytic reduction reaction, Platinum

一、前言

近年來台灣工業快速發展，日益增加之汽機車數量，可預期必有大量的氮氧化物不斷產生，加上國人的環保意識高漲，政府對煙道中的氮氧化物的排放愈來愈重視，國內對除去氮氧化物的脫硝設備，需求也已經大幅成長。空氣中的氮氧化物(NO_x)是造成酸雨及人類呼吸道疾病的重要原因之一，其形成的主要原因是由於空氣中氮氣在高溫之下氧化而成，或燃料中含氮化合物氧化而成。在燃燒過程中如鍋爐、火力發電廠、汽電共生設備及硝酸工廠等，均會產生大量的氮氧化物。對於固定污染源廢氣中氮氧化物生成或排放，已有許多方法可以加以控制。針對於化學工廠及一般固定污染源廢氣中的氮氧化物成分，以選擇性催化還原法(selective catalytic reduction, SCR)為最有效的控制技術。本研究就是以 metal-ZSM-5 為觸媒，丙烷為還原劑，進行氮氧化物的選擇性催化還原反應(SCR)，試圖找出最適合之操作條件有效控制空氣中的氮氧化物之含量。

二、研究目的

長久以來，液氨或氨水是用於脫硝技術(De-NO_x)上，選擇性催化還原法(SCR)還原劑的最佳選擇，但隨著世界環保要求的日趨嚴格，液氨或氨水在運輸及貯存問題，以及在操作過程中，若煙道氣之溫度過低，致使脫硝效率降低，進而造成氨氣逸出(ammonia slip)的危險⁽¹⁾，越來越受到大家的重視。ammonia 是一種無色不可燃，但有辛辣臭味的氣體，濃度高時對人的眼睛、鼻、喉及肺等呼吸器官會造成嚴重的傷害，接觸到皮膚時會造成嚴重灼傷。在美國的國家職業安全與健康協會有這樣的敘述：ammonia(氨)的濃度超過 500ppm 時，會立刻造成人體生命或健康的危害⁽²⁾。另外以氨為還原劑，尚有高設備成本及無法適用於汽機車 NO_x 的控制等缺點⁽³⁾。烷類(C1-C4)等化合物不僅在全球的含量豐富，亦是一種價格便宜、取得容易的氣體，並且在交通工具的排氣中也是常見的成分。所以烷類(C1-C4)等化合物不僅具有取代氨而成為煙道中 SCR 脫硝系統還原劑的潛力，亦有可能用於交通工具排氣之 SCR 觸媒轉化器，並同時去除 NO_x 與烷類(C1-C4)等化合物。近年來，已有許多研究以碳氫化合物為還原劑進行選擇性催化還原法(HC-SCR)。本實驗以丙烷取代氨作為還原劑，除了降低對環境二次污染提高公共安全，也希望能有良好的反應效果。

三、文獻探討

Iwamoto et al.⁽⁴⁾研究發現於 NO 1000ppm, C₂H₄ 250pm, O₂ 2 % 之反應條件下 Cu-ZSM-5 與其他沸石做比較，結果為 Cu-ZSM-5-60 > Cu-mordenite-110 > Cu-L-48 > Cu-ferrierite-76, NO 轉化率分別為 31 % , 26 % , 25 % , 23 %。Iwamoto 及 Hamada⁽⁵⁾1991 年之研究實驗結果亦發現金屬離子以 Cu²⁺及 Co³⁺有穩定活性，優於 H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺及 Ag⁺等，但 Co³⁺活性太低，因此以 Cu-ZSM-5 最適宜用來進行 NO 分解反應。另外發現在沸石晶格中，Cu²⁺比 Pt²⁺, Pd²⁺不易還原成金屬態，但比其他過渡金屬容易還原成 Cu⁺。而且在沸石晶格中 Cu⁺相當穩定，不易再進一步還原成 Cu⁰。但 Cu²⁺在其他擔體上，如 SiO₂, Al₂O₃ 則直接還原成 Cu⁰。之後研究中有學者使用 Pt-ZSM-5 在氧化的環境中以 C²⁺碳氫化合物為還原劑進行 NO 的催化還原反應⁽⁶⁾。Iwamoto et al.利用 C₂H₄ 當還原劑進行 NO 催化反應比較 Pt-ZSM-5, Cu-ZSM-5 及 Fe-mordenite 三種觸媒的活性，結果發現在低溫(500K 以下)Pt-ZSM-5 比其他兩個觸媒具活性，且當其餘兩個觸媒受水氣(Water vapor)影響已經衰老時活性亦存在不受水氣的影響。Cu-ZSM-5 易受水氣影響與 SO₂ 毒化失去活性⁽¹⁾，而 Pt-ZSM-5 產物多為 N₂O⁽⁶⁾，Co-ZSM-5 對於轉化成 N₂ 有高選擇性⁽⁷⁾及對 N₂O 轉化成 N₂ 亦有高還原活性⁽⁸⁾，所以本研究中取 Cu、Co 陽離子並分別添加不同比例的 Pt 金屬。Adelman 等人⁽⁹⁾及 Hadjiivanov 等人⁽¹⁰⁾分別以甲烷及丙烷為還原劑配合 Co-ZSM5 及 Cu-ZSM5 觸媒進行 NO 之 SCR 反應研究，探討氧氣對反應的影響，推測其主要機制為 O₂ 與 NO 先行反應生成 NO₂ 或 NO₃ (NO_x)，然後 NO_x

再與還原劑進行還原反應生成 N_2 ，所以氧氣的存在會促進 NO 分解反應的進行。

四、研究方法

(一) ZSM-5 觸媒製備

1. metal- ZSM-5

- (1) 4 克 ZSM-5 觸媒於 550 °C 下鍛燒 3.5 小時。
- (2) 配製 200ml 之 $NaNO_3$ (1M)，加入鍛燒後之 ZSM-5 觸媒，攪拌 20 小時，然後過濾，以及 100 °C 下乾燥 3 小時。
- (3) 配製 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 濃度分別為 0.1M 及 0.05M 之水溶液 200ml，pH 值控制分別為 $7.5 \pm 0.25^{(11)}$ 、 $6.5 \pm 0.25^{(12)}$ ，與步驟 2 之觸媒再攪拌 20 小時，再過濾，及 100 °C 下乾燥 3 小時。
- (4) 最後再將步驟 3 之觸媒於 500 °C 下鍛燒 2 小時。

2. 添加鉑 Metal-ZSM-5⁽¹³⁾

- (1) 先前步驟同 1.(1)及(2)。
- (2) 配製 $Pt[(NH_3)_4](NO_3)_2$ 濃度分別為 0.5Wt% 及 3.0Wt% 之水溶液 200ml，與(一)2.之觸媒攪拌 20 小時，過濾，及在 100 °C 下乾燥 3 小時。
- (3) 再將 2.中的觸媒同(一)3.的步驟做一次製備。
- (4) 最後再將步驟(3)之觸媒於 500 °C 下鍛燒 2 小時。

(二) 反應系統：本研究之實驗裝置包含進料流量控制系統及產物的分析系統。

1. 氣體進料：

進料氣體組成為 NO/He (4000ppm，聯華)， C_3H_8/He (5000ppm，聯華)， O_2/He (40%，聯華)， He (高純度，聯華) 以不同氣體比例做混合。氣體從高壓鋼瓶輸出後，由壓力調節閥控制壓力，經流量控制器(Mass Flow Controller) 控制氣體流量，出口由泡沫流量計校正流量。

2. 反應管：

為一內徑約為 4mm (但裝置觸媒處較寬約 8mm) 的 U 型管，其材質為 pyrex 玻璃，放置觸媒處上下皆以石英棉栓塞，用以固定觸媒及防止觸媒進入管件中。

3. 反應爐及溫控器：

在反應器前後端管件分別纏上加熱帶，並接溫控器及熱偶計，溫控器分別為 Q & K instrument (Model TC-10) 公司及 J-KEM Scientific (Model 210) 公司製造；反應爐為一圓柱體，反應管置於反應爐中心，反應爐中接熱偶計接於溫控器上，藉此測量與控制反應溫度。

4. 分析儀器

本研究是將觸媒放入 Pyrex 反應管中，並由反應爐加熱通過觸媒床後之氣體經管路進入氣相層析儀(Gas Chromatograph, China Chromatography 8900)來分析，取樣閥(sample loop)為定量式(2ml)，偵測器(Detector)為 TCD (Thermal Conductivity Detector)與 FID (Flame Ionization Detector)，GC 攜帶氣體(Carrier Gas)為 He ，流速 25 ml/min，GC 所用的管柱填充物：為 Molecular sieve 5A 可分析 N_2 、 O_2 ；及 Porapak-Q 可分析 C_3H_8 、 CO_2 。表 1 為填充管能分離出的分子以及相對的滯留時間。

最後經由管路末端利用採樣袋取樣，通入 NO_x 分析器(testo 350XL，testo 公司製造)中偵測 NO_x 的濃度含量。

(三) 觸媒活性測定

1. 秤取 0.375g 觸媒置於反應管內。

2. 觸媒在進行反應之前需先在 500 °C 下鍛燒 2 小時，以去除觸媒內之水氣及其他氣體成分(CO_2)以及一些雜質，使觸媒表面活化。

表 1 GC 分離氣體相對滯留時間

Detector	GC column	Products	Retention time (min)
FID	Porapak-Q	丙烷(Propane)	5.052
TCD	Porapak-Q	二氧化碳(Carbon dioxide)	0.973
	MS-5A	氧氣 (Oxygen)	1.830
		氮氣 (Nitrogen)	2.496

表 2 觸媒活性測試反應條件

觸媒克數	0.375 克
觸媒大小	50 mesh
氣體進料流速	280 ml/ min
反應溫度	300 ~ 500
GC 攜帶氣體	He
攜帶氣體流速	25 ml/min
GHSV	50,000 h ⁻¹
觸媒種類	Cu-ZSM-5,Co-ZSM-5,Pt-Cu-ZSM-5,Pt-Co-ZSM-5
O ₂ 濃度	0 ~ 4 %
C ₃ H ₈ /NO	0.5 ~ 1.75

- 反應前先將進料氣體，不經反應器(Bypass)，充分混合之後使得進入反應系統。
- 控制反應器的溫度在一定溫度下，開始通入進料氣體約 30 分鐘後，開始取樣測定。
- 反應條件參考表 2。

五、結果與討論

(一) 氧濃度改變之影響-Pt-Cu-ZSM-5

圖 1 表示加入氧濃度與 NO 轉化率的關係，氧濃度從 0% 增加至 1.0% 時 NO 轉化率明顯增加，有最佳的 NO 轉化率，O₂ 濃度 1% 之後隨著氧濃度繼續增加，NO 轉化率開始下降，O₂ 濃度 2% 之後，下降趨勢趨於平緩。圖 2 表示加入氧濃度與 C₃H₈ 消耗量的關係及圖 3 表示加入氧濃度與 CO₂ 產生量的關係，可以發現隨著氧濃度的增加 C₃H₈ 消耗率隨著增加，氧濃度 1% 之後 C₃H₈ 消耗率達 100%，CO₂ 的量也隨著氧濃度增加而明顯增加，由此可知隨著氧濃度增加 C₃H₈ 氧化更完全，故消耗更多 C₃H₈ 及產生更多 CO₂。推論因為氧氣可以防止 Cu⁺ Site 轉變成沒有活性的 Cu⁰ Site，同時因為氧氣可以與碳氫化合物形成 C_xH_yO_z 的複合體 (intermediate)，再和 NO 反應因而提升了觸媒轉化能力。但是當加入太多的氧氣時，會使 Cu⁺ 被氧化成 Cu⁺² (inactive)⁽¹⁴⁾，並且若加入氧氣太多會使此 C_xH_yO_z 複合體轉換成 CO₂ 能力增加，而使此 C_xH_yO_z 複合體減少⁽¹⁵⁾，過多的氧氣也會佔據大部分的活性基⁽¹⁴⁾，而使 NO 無法吸附在活性基上造成 NO 的轉化能力下降。

(二) 氧濃度改變之影響-Pt-Co-ZSM-5

圖 4 表示加入氧濃度與 NO 轉化率的關係，明顯發現隨著加入氧濃度增加 NO 轉化率有下降的趨勢。圖 5 表示加入氧濃度與 C₃H₈ 消耗量的關係及圖 6 表示加入氧濃度與 CO₂ 產生量的關係，與 Cu-ZSM-5 結果一致，可以發現隨著氧濃度的增加 C₃H₈ 消耗率隨著增加，氧濃度 1% 之後 C₃H₈ 消耗率亦達 100%，CO₂ 的量也隨著氧濃度增加而明顯增加，可知 Co-ZSM-5 亦

隨著氧濃度增加 C_3H_8 氧化更完全，消耗更多 C_3H_8 及產生更多 CO_2 。推論氧在 0% 時因為缺少氧，所以較不易進行進行氧化反應，此時較有利於還原反應之進行，因此 NO 轉化率會較高。在 Co-ZSM-5 上碳氫化合物與氧形成中間體再與 NO 或是 NO 氧化的 NO_2 反應⁽¹⁶⁾形成另一中間體，此中間體再與 NO_2 形成 N_2 ，或是與 O_2 形成碳氧化物($CO, CO_2 \dots$)。隨著氧的增加，可知與氧反應形成氧化物的反應增加，與 NO_2 形成 N_2 的反應則減少，所以得到 NO 轉化率降低的情形。Co-ZSM-5 由於吸附氧的能力較低造成 NO 氧化能力較低不容易形成反應中間體進行 NO 還原的反應⁽¹⁸⁾添加 Pt 可以增加 NO_x 的吸附能力⁽¹⁹⁾增加中間體的形成，促進 NO 轉化率。由圖 4 可發現添加 Pt，NO 轉化率有增加的趨勢，印證添加 Pt 確有促進 NO 的轉化率。

(三) C_3H_8/NO 改變之影響-Pt-Cu-ZSM-5

圖 7 表示 C_3H_8/NO 與 NO 轉化率的關係，發現 Cu-ZSM-5 在 $C_3H_8/NO = 0.5$ 到 $C_3H_8/NO = 1.5$ ，NO 轉化率有增加的趨勢，在 $C_3H_8/NO = 1.5$ 有較佳的 NO 轉化率，之後隨著 C_3H_8/NO 增加在實驗範圍內沒有多大的改變，在添加 Pt 的 Cu-ZSM-5 上發現 $C_3H_8/NO = 0.5$ 到 $C_3H_8/NO = 1.5$ ，NO 轉化率有增加的趨勢，在 $C_3H_8/NO = 1.5$ 時方有較佳的 NO 轉化率，之後 NO 轉化率有下降的趨勢。圖 8 表示 C_3H_8/NO 與 C_3H_8 消耗量的關係及圖 9 表示 C_3H_8/NO 對 CO_2 產生量的關係，在任一 C_3H_8/NO 比值下 C_3H_8 消耗率皆為 100%， CO_2 產生量亦隨 C_3H_8/NO 比值增加而增加。推論因為觸媒的催化活性決定於沸石上之活性基位的多寡，而活性基位的出現又取決於還原劑 C_3H_8 的濃度和氧氣濃度之間的平衡，因 C_3H_8 可與 O_2 氧化成 $C_xH_yO_z$ 的複合體，可以與 NO 反應而提升了觸媒轉化的能力，當增加碳氫化合物與 O_2 形成 $C_xH_yO_z$ 複合體，複合體雖然增加，但是 $C_xH_yO_z$ 重要性不如 NO 能否吸附在沸石上，要使 $C_xH_yO_z$ 與 NO 能同時吸附於活性基位上才能使反應活性增加，所以增加 $C_xH_yO_z$ 相對使 NO 吸附於活性基的能力受阻，所以 NO 轉化率並沒有增加的情況，不過 NO 轉化率也未隨碳氫化合物增加，而有多大的改變，原因為碳氫化合物本身亦可還原活性基位的作用，增加活性基位的數量。

(四) C_3H_8/NO 改變之影響-Pt-Co-ZSM-5

圖 10 表示 C_3H_8/NO 與 NO 轉化率的關係，發現隨著 C_3H_8/NO 比值的增加有下降的趨勢，Co-ZSM-5 約在 $C_3H_8/NO = 1.0$ 有較好之 NO 轉化率，添加 Pt 的 Co-ZSM-5 則在 $C_3H_8/NO = 0.5$ 時有較好之 NO 轉化率，與 Cu-ZSM-5 結果相似，當產生過多的 $C_xH_yO_z$ 會佔據活性基位使 NO 無法吸附形成反應中間體，而使活性有下降的情況。圖 11 表示 C_3H_8/NO 與 C_3H_8 消耗量的關係及圖 12 表示 C_3H_8/NO 與 CO_2 產生量的影響， C_3H_8 消耗量亦如 Pt-Cu-ZSM-5 結果皆達 100%， CO_2 產生量亦隨 C_3H_8/NO 比值增加而增加。

(五) 溫度改變之影響-Pt-Cu-ZSM-5

圖 13-15 表示 NO 轉化率對各種不同溫度與氧濃度的關係，分別為 Cu-ZSM-5、0.5 wt%-Pt-Cu-ZSM-5 以及 3.0 wt%-Pt-Cu-ZSM-5，由圖 13 發現當溫度高於 400 時，氧濃度 2% 到 4%，NO 轉化率下降較快，原因是因為氧氣吸附在觸媒 Cu^+ Site 上，當溫度達到 360 時，氧氣容易脫附⁽¹⁹⁾，容易使氧從活性基上脫附，無法與碳氫化合物形成中間體，造成 NO 轉化率明顯下降。添加 Pt 可以增加 NO_x 的吸附能力⁽¹⁸⁾增加中間體的形成，促進 NO 轉化，由圖 14 及圖 15 並沒有發現與 Cu-ZSM-5 一樣在低溫下有下降平緩的情形明顯。推論添加 Pt 增加 NO_x 吸附能力，並未增加氧的吸附能力，以致 O_2 並不會對添加 Pt 的觸媒造成與 Cu-ZSM-5 一樣的反應趨勢。

(六) 溫度改變之影響-Pt-Co-ZSM-5

圖 16-18 表示 NO 轉化率對各種不同溫度與氧濃度的關係，依序為 Co-ZSM-5、0.5 wt%-Pt-Co-ZSM-5 以及 3.0 wt%-Pt-Co-ZSM-5，發現於 350 以下 NO 轉化率有明顯的下降趨勢，由於隨著溫度的下降會伴隨 N_2O 的產生⁽²⁰⁾，使 NO 轉化率因此而下降，致使 NO 轉化率於低溫下有下降的趨勢。

(七) 不同比例的金屬 Pt loading 之影響

以 NO 轉化率為反應活性的評估標準，我們發現 Cu-ZSM-5 添加 Pt 金屬，可以觀察到以 0.5 wt%-Pt-Cu-ZSM-5 效果比較好反而 3.0 wt%-Pt-Cu-ZSM-5 效果反而效果不如 0.5

wt%-Pt-Cu-ZSM-5 好，結合前面特性分析結果 0.5wt% Pt 離子交換效果確實比 3.0wt% 效果來得好，證實 Pt 金屬對 Cu-ZSM-5 而言，在 NO 轉化率上確有明顯的幫助，甚至有 NO 轉化多一倍以上的促進效果。Co-ZSM-5 觸媒在添加 Pt 金屬上，比較無明顯的促進效果，較好的促進效果發生於較高溫（400 以上）的時候，不過 NO 轉化率促進效果較 Cu-ZSM-5 來得低，在相較高溫下 0.5 wt%-Pt-Co-ZSM-5 有比較好的轉化效果，相較低溫下 3.0 wt%-Pt-Co-ZSM-5 有較好的轉化效果。

(八) 不同金屬-ZSM-5 之比較

由 NO 轉化率的比較發現 Cu-ZSM-5 添加 Pt 對其轉化率有比較明顯的變化而 Co-ZSM-5 添加 Pt 對 NO 轉化率有較明顯的促進效果在 400 以上 Pt 金屬的添加會導致 NO 轉化率下降以及增加碳氫化合物的氧化能力⁽²¹⁾，必須要注意其比例方能達良好之促進效果。綜觀以上的結果，我們得知氧濃度、C₃H₈/NO 之比值及反應的溫度皆有一最適值，並非越大越好，因為當超過最適值後將會造成反應進行分解 NO 的轉化率下降，另外金屬 Pt 的 loading 量也必須適量比例才能有最佳的轉化效果。

六、參考文獻

1. Michael D. Amiridis, Tiejun Zhang, Robert J. Farrauto, Appl. Catal. B, 10, 203, 1996。
2. 羅成信，以尿素溶液取代氨水或液氨運用於選擇性觸媒還原法(SCR) 脫硝系統 (DE-NO_x)，工業污染防治，57，127，1996。
3. J. N. Armor, Appl. Catal. B, 1, 221, 1992。
4. M. Iwamoto, S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, Appl. Catal. A, 70, L1, 1991。
5. M. Iwamoto and H. Hamada, Catal. Today, 10, 57, 1991。
6. A. obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno, H. Ohuchi, Appl. Catal. B, 2, 71, 1993。
7. J. N. Armor, Catal. Today, 26, 147, 1995。
8. F. Kapteijn, J. R. Mirasol, J. A. Moulijn, Appl. Catal. B, 9, 25, 1996。
9. B. J. Adelman, T. Betuel, G. D. Lei and W. M. Sachtler, J. Catal., 158, 327, 1996。
10. K. Hadjiivanov, D. Klissurski, G. Ramis and G. Busca, Appl. Catal. B, 7, 251, 1996。
11. 黃世傑 “改良 ZSM-5 沸石運用於氧氣存在下以乙烯還原 NO 之反應性研究”，清大化工所，1992。
12. Chul Wee Lee, Paul Joe Chong, Young Chul Lee, Chong Shik Chin, Larry Kevan, Micro. Materials, 12, 21, 1997。
13. Laura Gutierrez, Alicia Boix, Juan O. Petunchi, J. Catal., 179, 179, 1998。
14. R. Burch, P. J. Millington, Appl. Catal. B, 2, 101, 1993。
15. G. P. Ansell, S. E. Golunski, A. F. Diwell, J. W. Hayes, R. R. Rajaram, T. J. Truex, A. P. Walker, Appl. Catal. B, 2, 81, 1993。
16. Y. Li, T. L. Slager, J. N. Armor, J. Catal., 150, 388, 1994。
17. Takeshi Tabata, Mikako Kokitsu, Hirofumi Ohtsuka, Osamu Okada, Luigina M.F. Sabatino, Giuseppe Bellussi, Catal. Today, 27, 91, 1996。
18. L. Gutierrez, E. A. Lombardo, J. O. Petunchi, Appl. Catal. A, 194-195, 169, 2000。
19. Yuejin Li and J. N. Armor, Appl. Catal. 76, L1, 1991。
20. S. E. Maisuls, K. Seshan, S. Feast, J. A. Lercher, Appl. Catal. B, 29, 69, 2001。
21. V. I. Parrulescu, P. Grange, B. Delmon, Catal. Today, 46, 233, 1998。

七、計畫成果自評

本計畫原擬以 FTIR 觀察觸媒表面以探討其反應機制，但因研究期間儀器損壞，而使得進度略有落後。大體而言，本研究約略達成 95% 之進度。就成果而言，已完成三種不同金屬及金屬含量觸媒之實驗，亦獲得良好之結果。

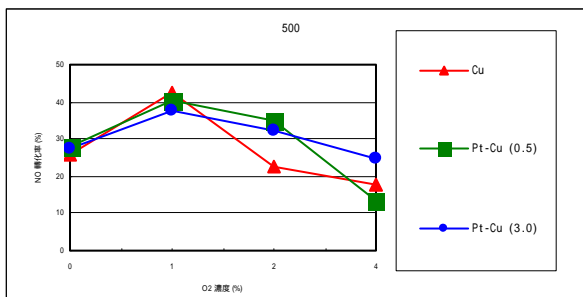


圖 1 O₂ 濃度對不同 Pt loading 量 Cu-ZSM-5 NO 轉化率之關係(反應溫度 500)

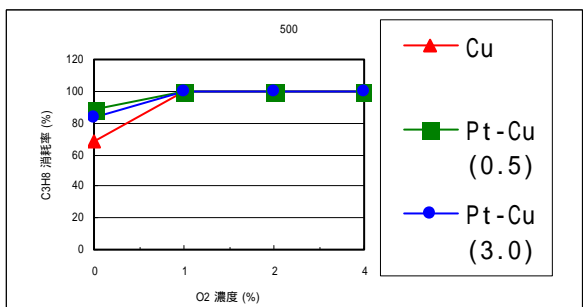


圖 2 O₂ 濃度對不同 Pt loading 量 Cu-ZSM-5 C₃H₈ 消耗率之關係(反應溫度 500)

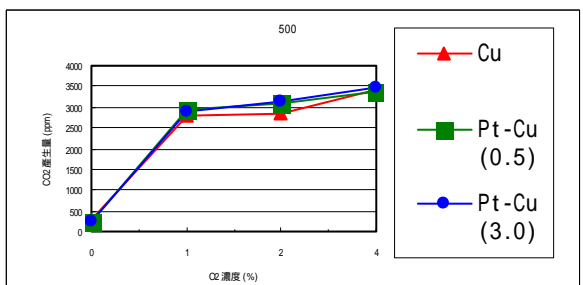


圖 3 O₂ 濃度對不同 Pt loading 量 Cu-ZSM-5 CO₂ 產生量之關係(反應溫度 500)

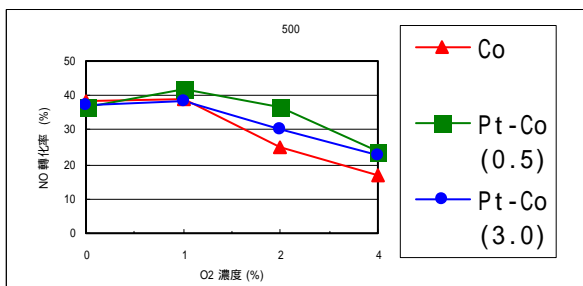


圖 4 O₂ 濃度對不同 Pt loading 量 Co-ZSM-5 NO 轉化率之關係(反應溫度 500)

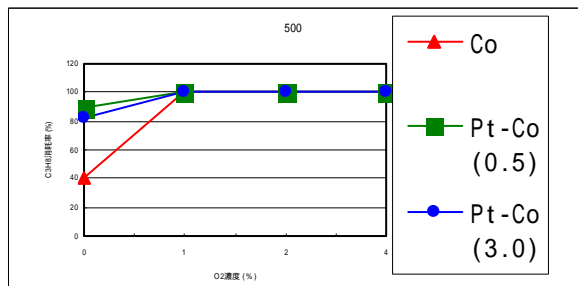


圖 5 O₂ 濃度對不同 Pt loading 量 Co-ZSM-5 C₃H₈ 消耗率之關係(反應溫度 500)

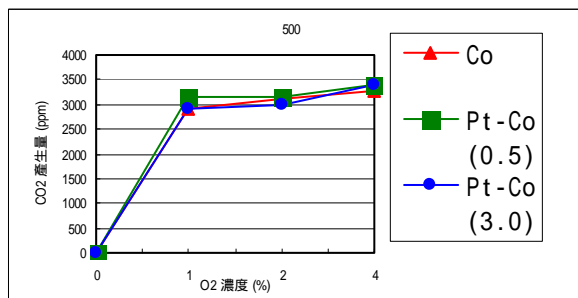


圖 6 O₂ 濃度對不同 Pt loading 量 Co-ZSM-5 CO₂ 產生量之關係(反應溫度 500)

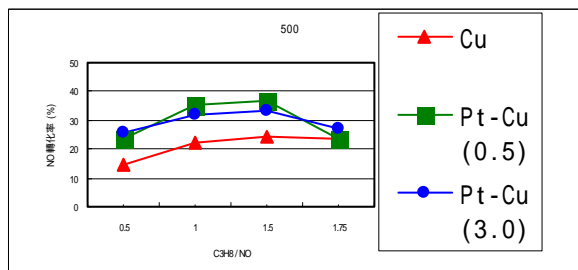


圖 7 C₃H₈/NO 對不同 Pt loading 量 Cu-ZSM-5 NO 轉化率之關係(反應溫度 500)

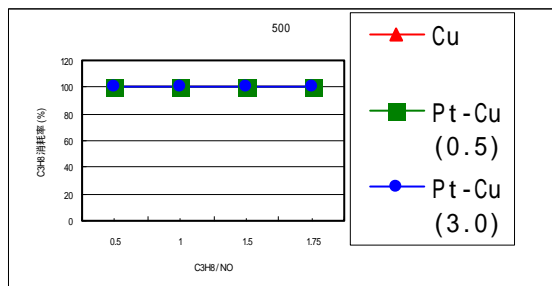


圖 8 C₃H₈/NO 對不同 Pt loading 量 Cu-ZSM-5 C₃H₈ 消耗量之關係(反應溫度 500)

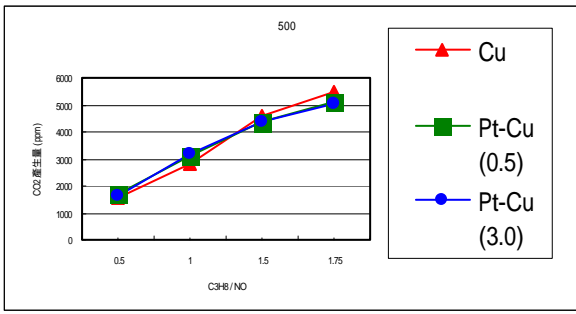


圖 9 C3H8/NO 對不同 Pt loading 量 Cu-ZSM-5 CO₂ 產生量之關係(反應溫度 500)

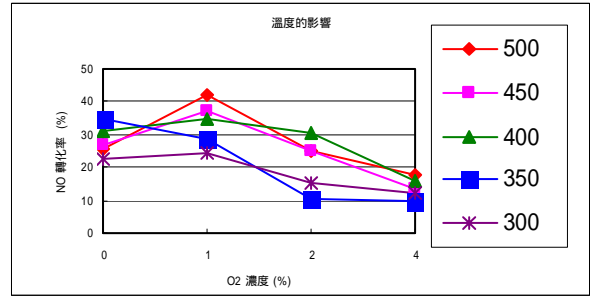


圖 13 O₂ 濃度與不同反應溫度對 NO 轉化率之關係(Cu-ZSM-5)

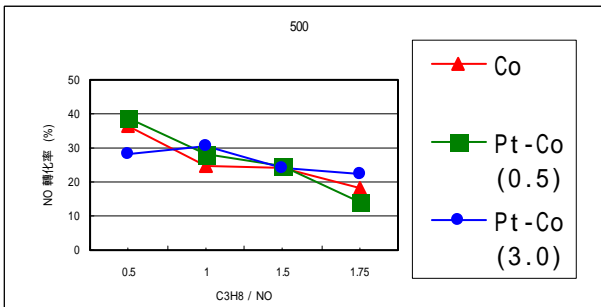


圖 10 C3H8/NO 對不同 Pt loading 量 Co-ZSM-5 NO 轉化率之關係(反應溫度 500)

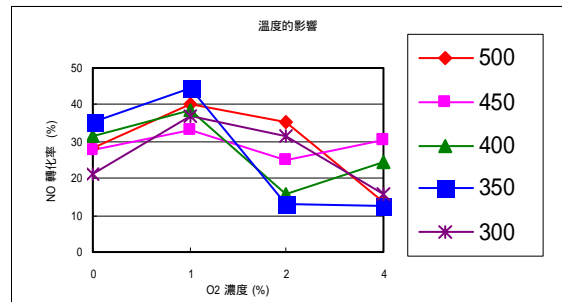


圖 14 O₂ 濃度與不同反應溫度對 NO 轉化率之關係(0.5 wt%-Pt-Cu-ZSM-5)

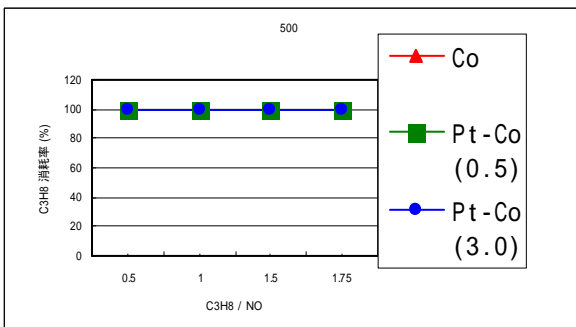


圖 11 C3H8/NO 對不同 Pt loading 量 Co-ZSM-5 C3H8 消耗率之關係(反應溫度 500)

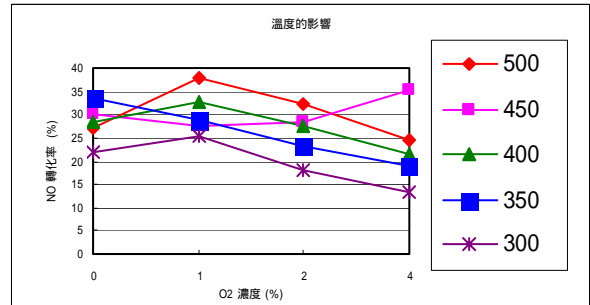


圖 15 O₂ 濃度與不同反應溫度對 NO 轉化率之關係(3.0 wt%-Pt-Cu-ZSM-5)

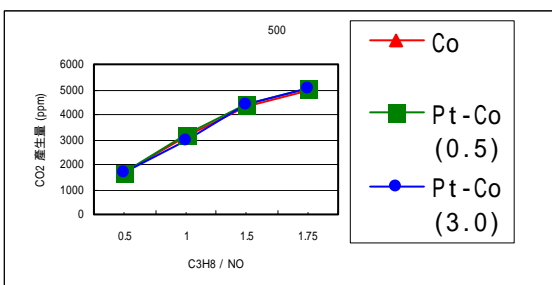


圖 12 C3H8/NO 對不同 Pt loading 量 Co-ZSM-5 CO₂ 產生量之關係(反應溫度 500)

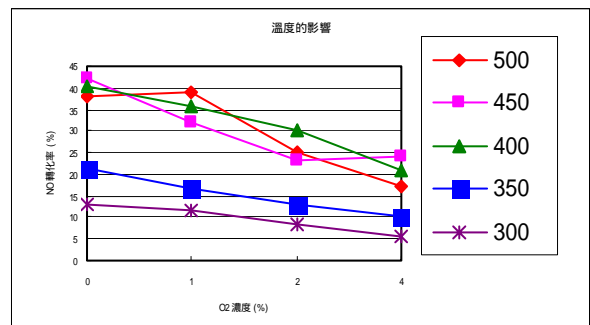


圖 16 O₂ 濃度與不同反應溫度對 NO 轉化率之關係(Co-ZSM-5)

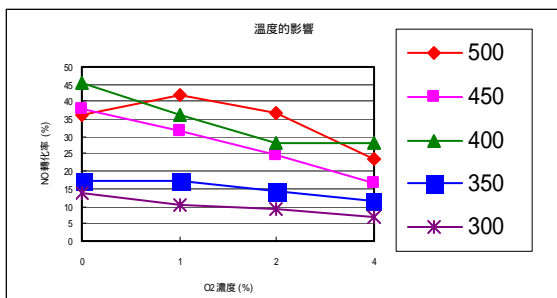


圖 17 O₂ 濃度與不同反應溫度對 NO 轉化率之關係(0.5 wt%-Pt-Co-ZSM-5)

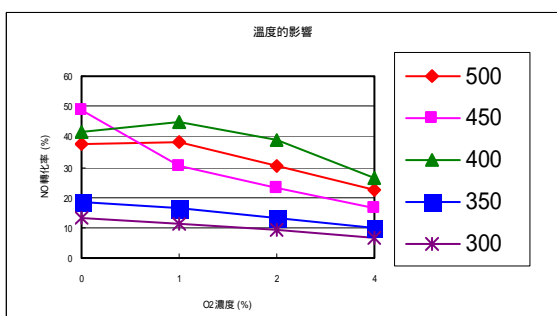


圖 18 O₂ 濃度與不同反應溫度對 NO 轉化率之關係(3.0 wt%-Pt-Co-ZSM-5)