

## 浸染硝酸金屬鹽活性碳對氨氣吸附研究

黃振家 李鴻松 陳建宏

國立雲林科技大學化學工程與材料工程系

### 摘要

本研究主旨在探討椰殼活性碳經不同硝酸金屬鹽改質後對氨氣的吸附效能。活性碳的化學與物理性質係以 FTIR 鑑定表面官能基、SEM 觀測表面構造型態、氣體吸附儀量測比表面積和孔容積變化。利用 ASTM 動態吸附標準測試方法量測活性碳經不同硝酸鹽改質前後對於氨氣的吸附效能，吸附床出口濃度的量測方法係以檢知管於室溫下進行。由吸附實驗結果顯示，改質活性碳對氨氣移除效能皆有提升，經 1N 硝酸鈷改質的活性碳，其對氨氣吸附效能可提升 15 倍。

**關鍵詞：** 吸附、氨氣、活性碳、硝酸鹽

### I. 前言

氨氣是大氣中常見的氣體，亦是工業常用的化合物，然逸散的氨氣對人類具危害性，長期接觸會影響健康，濃度高時更有致命的危險。美國職業安全衛生署 (OSHA, USA) 規定八小時日時量平均容許濃度 (TEL-TWA) 為 50ppm，短時間時量平均容許濃度 (STEL) 為 75ppm。氨中毒主要是經由呼吸道吸入，亦會經由皮膚吸收。一般於室內低濃度長期接觸氨氣，會引起喉炎，聲音嘶啞。高濃度大量吸入則可能引起急性支氣管炎和肺炎。氨氣濃度超過 25ppm 為有毒範圍；當濃度為 700ppm 左右時，幾分鐘內可嚴重侵蝕眼鼻，超過半小時將會造成永久性影響；大於 1000ppm 就有致命危險 (Calvert and Englund, 1984)。

目前處理氨氣的方法，大概包括觸媒催化分解、液態吸收液吸收、固態吸附劑吸附或與其他氣體反應而達到移除的效果。在常溫、常壓下去除低濃度異味的有害氣體，吸附技術為相當有效的處理方法，其中吸附劑的選擇為移除效能高低主要關鍵。活性碳為常用吸附劑，惟在經由高溫活化過程，常致使碳材表面的含氧官能基熱裂解而呈鹼性 (Bansal, et al., 1988)，對氨氣的吸附能力不佳，故需藉由改質的方式以提高對氨氣的吸附量。

Brown 等人利用氨氣進行固態酸觸媒的表面酸度量測，實驗結果顯示三種酸活化黏土的平均吸附熱為 122~151 kJ/mole 高於酸性離子交換樹脂的 46 kJ/mole，但於吸附量上卻是呈現相反的趨勢，酸性離子交換樹脂有較高的氨氣吸附量 (Brown and Rhodes, 1997)。Tamon and Okazaki (1996) 以硝酸對活性碳進行氧化改質，並比較改質前後對於多種氣體的吸附效果；結果發現活性碳經硝酸氧化改質後，於

含氧官能基的量有明顯的增加。Huang 等人 (2008) 最近以不同濃度酸改質活性碳，發現改質活性碳表面含氧官能基與對氨氣吸附量呈正比關係。Park and Kim (2005a) 以不同臭氧處理時間改質活性碳，由其結果發現隨著臭氧處理時間增長，活性碳表面破壞而導致比表面積逐漸下降，由 XPS 分析得知 carbonyl (C=O) 和 ether (C-O) 的含氧官能基隨之增加，證實含氧官能基量的增加有助於氨氣吸附量的提升。同年 Park and Kim (2005b) 又發表活性碳纖維經氟氣混合氣處理後對氨氣吸附效果的文獻，同樣地，發現活性碳纖維經由氟氣處理後表面孔隙產生了破壞並生成 C-F 和 C-O 等的極性官能基，而使得氨氣吸附量提升。除了利用活性碳表面的含氧官能基提高與氨氣反應外，亦有使用金屬化合物來處理氨氣的，一般可分為直接吸附和觸媒氧化的方式。然而，以金屬化合物當觸媒氧化氨氣通常需在 200°C 以上 (Gang, et al., 2003) 甚至更高的溫度進行才能達到高的效率 (Akah, et al., 2005; Lietti, et al., 2000)。Bolis 等人利用沸石分別負載一價銅金屬和一價銀金屬來針對與氨氣的配位關係作探討。一價銅和一價銀同屬過渡金屬有相似的電子組態 (最外層軌域電子分別為  $3d^{10}$  和  $4d^{10}$ )，但有著不同尺寸的離子半徑，利用氨氣吸附來探測兩種金屬表面的未飽和配位數。吸附實驗結果在 90 torr 的氨氣分壓下顯示一價銅及一價銀的飽和吸附量分別為 4.98 mmol/g zeolite 和 3.18 mmol/g zeolite，作者認為造成吸附量的差異在於金屬的配位基數量，因此經由吸附量的轉換得到金屬和氨氣之間的配位關係分別為  $[Cu(NH_3)_4]^+$  和  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ，因而造成一價銅有較高的吸附量 (Bolis, et al., 2001)。

活性碳為目前最受矚目的吸附劑之一，它除了具備了高比

表面積外，亦具有高可塑性，可針對目標氣體不同而進行適當改質調整。惟文獻中很少針對低濃度氨氣去除的報導，因此本研究以活性炭當為載體使用硝酸金屬鹽進行含浸改質並經煅燒，以提高吸附效能。利用各種分析儀器，比較改質前後活性炭物理與化學性質之變化，並利用動態吸附操作比較活性炭改質前後對氨氣的吸附容量。

## II. 實驗步驟與方法

### 2.1 藥品或材料

實驗中所使用的吸附劑是由紀原公司購入的Haycarb PHO.12/40 椰殼活性炭。氨氣 (Ammonia)，三福化工廠製，濃度 1vol.% (餘為氮氣)；硝酸鎂 ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )：林純公司出品，分析級，純度99%；硝酸鈷 ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )：SHOWA公司出品，試藥級，純度98%

將購得的商業活性炭加入去離子水中加熱至沸騰處理約 1~2小時。用大量的去離子水洗滌數次，並置入烘箱中烘乾備用。稱取消酸鈷及硝酸鎂，前者擬配製的濃度為0.25，0.5，及1 N的溶液，而後者則為0.5，1，及2N的溶液。並以活性炭與水溶液以50 g：200 ml的比例置於250 ml錐形瓶中進行含浸改質，置放於30°C的恆溫振盪槽。將含浸後的樣品取出隨後濾除其含浸溶液，再將活性炭置放於烘箱乾燥24小時以上備用。

將經含浸硝酸鹽的活性炭置於高溫爐內進行熱處理，在氮氣流下以固定的加熱速率 (20°C/min) 加熱至處理溫度 (含浸硝酸鈷的活性炭為400°C；含浸硝酸鎂的活性炭為600°C)，後維持1小時，自然降溫且保持著氮氣流通，待冷卻後乾燥備用。

### 2.2 活性炭的物性與化性分析

以場發射掃描式電子顯微鏡 (JEOL, JSM-6700F) 觀測活性炭樣品的表面型態，並搭配EDS (X-ray Energy Dispersive Spectrometer, OXFORD產品INCA ENERGY 400型) 對樣品分析。以氣體吸附分析儀 (QUANTACHROME 公司出品, Autosorb-1 型) 進行孔隙特性分析。於液態氮溫度77 K下經由氣體吸附分析儀對高純度的氨氣 (>99.99%) 進行吸附，由所得到吸附量數據以BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法計算比表面積，另外分別以BJH (Barrett, et al., 1951) 法及HK (Horvath and Kawazoe, 1983) 方法求得中孔 (mesopore) 及微孔 (micropore) 的孔徑分佈與孔容積。

使用傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer) 進行表面官能基定性分析，分析範圍為波數450-4000 $cm^{-1}$ 。以元素分析儀 (Elementar Analyzers

ysteme GmbH 公司出品Vario EL III 型) 對活性炭樣品中所含有的 C、N、S、H 元素作定量分析。另使用pH計 (Sartorius, PB-20 型) 對浸泡過活性炭樣品的水溶液進行pH值量測。

以X-ray繞射晶相分析儀 (X-Ray Diffractometer；SIEMENS 產品D5000 型) 分析樣品的表面晶相，靶材為Cu靶，操作條件：速度為3°/min，角度範圍為10°-80°。以原子吸收光譜儀 (Atomic Absorption Spectroscopy；HITACHI Z-6110 0型) 作為量測單位含浸活性炭中金屬含量。

### 2.3 氨氣動態吸附實驗

依據ASTM D6646-01吸附量檢測方法評估活性炭對氨氣的吸附效能，以濃度為10000ppm的氨氣流以流量800ml/min經5cm長的填充管柱，填充管柱維持30°C，當填充管柱的出口的氨氣濃度達50ppm，記錄時間並換算吸附量作為比較。填充管柱出口以氨氣檢知管 (GASTEC, 3La type; detecting range 1-100ppm) 連接檢測氨氣濃度。

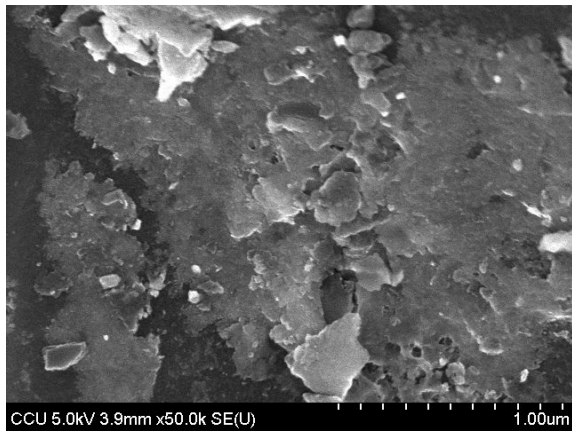
## III. 結果與討論

### 3.1 活性炭改質前後的物性與化性比較

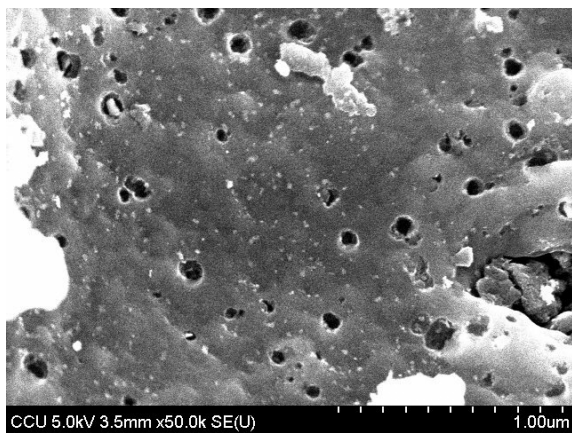
經由SEM觀測活性炭表面的型態。圖1 (a) 為含浸硝酸鈷溶液的活性炭表面，可發現含有許多沉積物，為經含浸後所留下的產物。圖1 (b) 是含浸硝酸鈷活性炭再經氨氣環境下以400°C煅燒1小時後的表面型態，由於大部份硝酸根在高溫下已被裂解掉，故大部分沉積物消失，剩下的少量金屬化合物則沉積於表面孔洞。圖2為活性炭經硝酸鈷改質前後FTIR圖譜之比較圖，圖2中可觀察到經硝酸鈷改質的活性炭 (圖2-(c)) 於1383  $cm^{-1}$ 處有一強烈波峰，然經400°C熱處理後的活性炭圖 (2-(b)) 此處的波峰則變得相當微弱，文獻 (Machida, et al., 2000) 報導硝酸根之特性吸收峰約在波數1380  $cm^{-1}$ 左右，故可確認經硝酸鈷改質的活性炭表面殘存硝酸根，但經由熱處理後於1383  $cm^{-1}$ 處的硝酸根波峰因硝酸根的熱裂解而導致幾乎不存在，此現象對應SEM圖的結果吻合。圖3比較活性炭經硝酸鎂改質前後FTIR圖譜，可得到同樣的訊息。

藉由X射線繞射晶相分析儀了解改質前後的活性炭表面晶相變化。圖4為含浸硝酸鈷活性炭的XRD圖譜，經過JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 的比對後發現其晶相主要為 $\alpha-Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，且並未發現其他型態的鈷化合物。含浸硝酸鈷並經400°C煅燒的活性炭表面晶相，其晶相轉變為 $Co_3O_4$ 和煅燒前的晶相大不相同，與前面的其他分析中得知為硝酸根在高溫裂解所形成。





(a) 硝酸鈷改質



(b) 硝酸鈷含浸並熱處理

圖1 活性炭含浸硝酸鈷之SEM圖

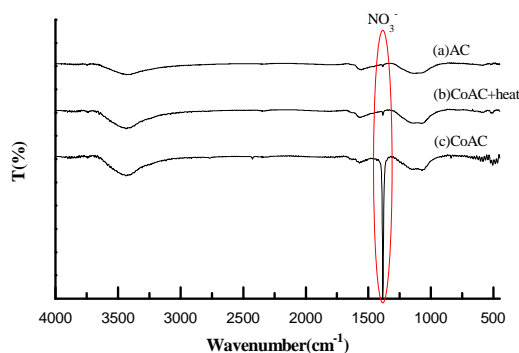


圖2 鈷化合物改質活性炭之FTIR圖譜 ((a) 未改質活性炭; (b) 活性炭含浸硝酸鈷 + 400°C N<sub>2</sub> 1hr; (c) 活性炭含浸硝酸鈷)

表1為活性炭經由元素分析儀量測的C、N、S、H元素含量比例。由數據得知，未改質活性炭的主要元素C元素含量比例高達92.75 wt%，加上N、S、H三種元素後佔有整體的98.51 wt%的含量，意味著其他存在的元素（C、N、S、H以外的

元素) 含量相當少。活性炭在經1N硝酸鈷改質後，其碳含量比例和未改質時相較約減小17.5 wt%，另外再加上N、S、H元素後，也僅佔整體比例的81.624 wt%，顯然有大量其他元素存在；由其SEM分析 (圖1) 得知是含浸改質後產生大量沉積物所造成的變化。而於吸附氨氣後，N和H元素皆有上升的跡象，推測可能與氨氣的反應偏重於化學吸附造成。含浸硝酸鈷的活性炭在氮氣環境下400°C煅燒1小時後，於C元素上約有10 wt%的含量比例回升而H元素則是呈現下降的情形；綜合其SEM和FTIR的結果，可得知為硝酸根的熱裂解所造成的變化。

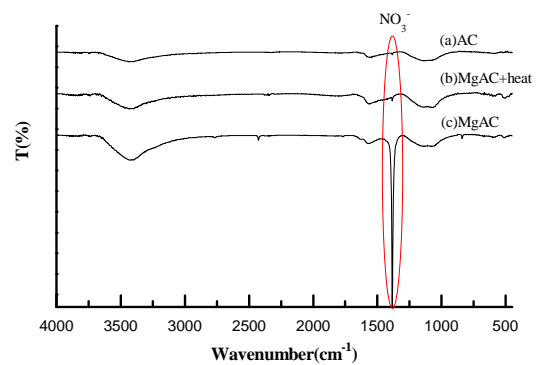


圖3 鎂化合物改質活性炭之FTIR圖譜 ((a) 未改質活性炭; (b) 含浸硝酸鎂之活性炭 + 600°C N<sub>2</sub> 1hr; (c) 含浸硝酸鎂之活性炭)

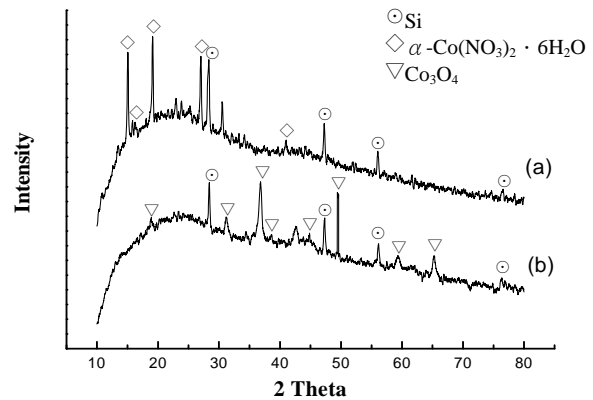


圖4 鈷化合物改質活性炭的表面晶相 ((a) 燒前; (b) 燒後)

表1 金屬化合物改質活性炭的元素含量比例

Samples	C (wt%)	N (wt%)	S (wt%)	H (wt%)	Total (wt%)
AC	92.75	2.692	0.016	3.052	98.510
1N CoAC <sup>(a)</sup>	75.22	3.029	0.014	3.361	81.624
1N CoAC+NH <sub>3</sub> <sup>(b)</sup>	75.55	3.456	0.016	3.689	82.711
1N CoAC+heat <sup>(c)</sup>	85.12	2.224	0.030	3.665	91.039

(a) 活性炭含浸1N硝酸鈷

(b) 活性炭含浸1N硝酸鈷吸附氨氣後

(c) 活性炭含浸1N硝酸鈷 + 400°C N<sub>2</sub> 1hr

藉由氣體吸附儀量測活性碳在液氮溫度77K下對高純度氮氣 (>99.99 %) 的吸附情形，並以BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方程式求得比表面積，列於表2。由表中得知未改質活性碳的比表面積為1073 m<sup>2</sup>/g，此為經三次測量的平均值，並且與廠商提供資料1050 m<sup>2</sup>/g相當接近。而經由金屬化合物改質的活性碳的比表面積皆有明顯下降的情形；其中含浸1N硝酸鈷的活性碳其比表面積為705m<sup>2</sup>/g，有33%的下降率，而含浸2N硝酸鎂的活性碳更是只有504m<sup>2</sup>/g，下降率達53%；此現象呼應了SEM表面觀測的結果，為活性碳表面有著大量的沉積物而造成許多孔隙的入口被覆蓋住致使比表面積有著大幅度下降。在經由煅燒後，兩者的比表面積則有回升的跡象，分別為758 m<sup>2</sup>/g和754 m<sup>2</sup>/g，配合SEM和FTIR分析結果得知為硝酸根熱裂解所造成。

經由氣體吸附儀量測活性碳的氮氣吸脫附量再分別以BJH和HK方法求得中孔 (mesopore) 和微孔 (micropore) 容積，其數據亦列於表2，經硝酸鈷或硝酸鎂浸染及熱處理後的活性碳，不論中孔或微孔均呈明顯減少，可見鈷或鎂的氧化物堵住活性碳的孔洞。圖5和圖6分別為金屬改質活性碳的中孔及微孔分佈圖，係以孔容積對孔徑大小的微分作圖，曲線下之面積大小表示所對應的孔徑範圍下之孔容積大小。由圖5的中孔分佈發現經金屬化合物改質的活性碳其孔容積皆呈現下降的情形，可知金屬化合物沉積不僅存在於活性碳表面亦有進入到孔隙中。其中含浸2N硝酸鎂再熱處理的活性碳於20-45 Å間的孔容積有大幅的降低，中孔容積為0.1035 ml/g比起未改質活性碳的0.2260 ml/g有54%的縮減；而含浸1N硝酸鈷再熱處理的活性碳其孔徑分佈亦是呈現下降的，其中孔容積是介於三者之間為0.1401 ml/g。

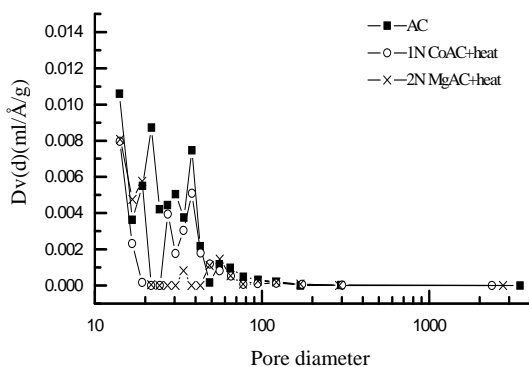


圖5 活性碳經氧化態金屬改質之中孔分佈 (calculated by BJH method)

由圖6的微孔分佈看到的金屬化合物改質活性碳的孔容積於4Å和5-6Å處的兩個分佈波峰處皆是呈現下降的情況，由此可知金屬化合物的沉積不僅存在於可在SEM圖上看到的

中孔和大孔中亦可於微孔中發現。含浸2N硝酸鎂再經熱處理的活性碳其孔徑分佈不同於中孔的結果，比較下為介於三者之間，其微孔容積為0.4730 ml/g。綜合中孔和微孔分佈的情況，含浸2N硝酸鎂再熱處理的活性碳其於中孔部份有較大的縮減，而於微孔部份則較含浸1N硝酸鈷再熱處理的活性碳有著較高的孔容積，由此推測鎂金屬化合物比起鈷金屬化合物可能有較大的顆粒聚集，而使得在小孔隙處沉積量較少。依金屬觸媒的觀點來看，顆粒較大的金屬化合物將會有較低的活性。

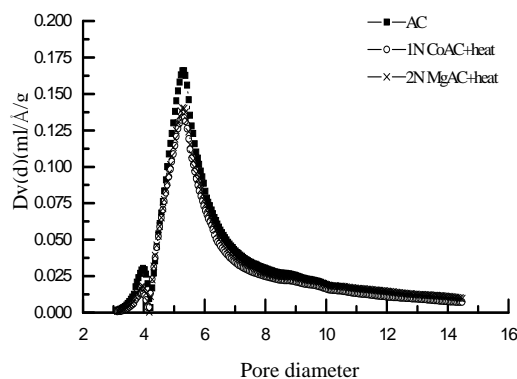


圖6 活性碳經氧化態金屬改質之微孔分佈 (calculated by HK method)

表2 金屬化合物改質活性碳的比表面積

Samples	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (ml/g) by BJH method	V <sub>micro</sub> (ml/g) by HK method
AC	1073	0.2260	0.5242
1N CoAC <sup>(a)</sup>	705	----	----
1N CoAC+heat <sup>(b)</sup>	758	0.1401	0.4354
2N MgAC <sup>(c)</sup>	504	----	----
2N MgAC+heat <sup>(d)</sup>	754	0.1035	0.4730

註：(a) 含浸1N硝酸鈷  
 (b) 含浸1N硝酸鈷+400°C N<sub>2</sub> 1hr  
 (c) 含浸2N 硝酸鎂  
 (d) 含浸2N 硝酸鎂+600°C N<sub>2</sub> 1hr

表3 活性碳上的金屬負載量

Samples	Metal loaded amount (wt.%)	pH	單位質量吸附量 (mgNH <sub>3</sub> /gAC)
Untreated-AC	--	8.50	2.273
0.25N CoAC <sup>(a)</sup>	1.625	6.75	22.821
0.5N CoAC	1.653	6.69	26.455
1N CoAC	1.703	6.54	35.525
0.25N CoAC+heat <sup>(b)</sup>	1.962	7.82	5.385
0.5N CoAC+heat	2.505	7.79	6.015
1N CoAC+heat	3.405	7.72	8.042
0.5N MgAC <sup>(c)</sup>	0.938	8.72	10.405
1N MgAC	1.689	8.30	14.047
2N MgAC	3.03	8.19	23.983
0.5N MgAC+heat <sup>(d)</sup>	1.103	10.17	4.376
1N MgAC+heat	1.986	10.20	5.520
2N MgAC+heat	3.751	10.16	6.965

註：(a) 含浸0.25N硝酸鈷  
 (b) 含浸0.25N硝酸鈷+400°C N<sub>2</sub> 1hr  
 (c) 含浸0.5N 硝酸鎂  
 (d) 含浸0.5N 硝酸鎂+600°C N<sub>2</sub> 1hr



金屬改質的活性碳以原子吸收光譜儀對金屬作定量分析，將測得的數值經由公式求得活性碳的金屬含量，分析結果列於表3中。由分析結果所示，兩種金屬改質其金屬含量皆隨著浸染溶液濃度增加而上升，並在經過煅燒後，活性碳因重量的損失而使得金屬於整體的比例含量上有上升的情形，因而金屬含量皆高於煅燒前。

### 3.2 動態吸附氨氣

吸附效能評估是依據ASTM D6646-01檢測活性碳吸附量的方法來進行，以貫穿50ppm的濃度作為計算基準，其計算公式如下所示：

$$\frac{gNH_3}{gAC} = \frac{C \times F \times t \times \left(\frac{1L}{1000cm^3}\right) \times \left(\frac{1mole}{24.86L}\right) \times \left(\frac{17gNH_3}{mole}\right)}{W} \quad (1)$$

式中C：氨氣濃度，體積百分濃度 (%)；F：流量 (ml/min)；t：當破出濃度達到50ppm的時間 (min)；W：填充活性碳床的重量 (g)。

圖7為含浸硝酸鈷活性碳的吸附效能趨勢圖，結果顯示經硝酸鈷改質後對於氨氣的吸附有顯著的提升。動態吸附在吸附管柱出口濃度達50 ppm貫穿時，1N硝酸鈷改質活性碳其單位質量吸附量為35.525 mgNH<sub>3</sub>/gAC提升倍率亦達未改質的15.6倍。然經氨氣環境下400℃煅燒1小時的活性碳，吸附效能則大幅度地降低，如表3的趨勢所示，單位質量吸附量為8.042 mgNH<sub>3</sub>/gAC僅為未改質的3.5倍左右。煅燒前後的活性碳在氨氣吸附量上有著極大的改變，於先前的比表面積量測得知煅燒前因有大量的硝酸金屬沉積於碳材表面導致比煅燒後有著更較低的比表面積，意味著孔隙堵塞的情形較為嚴重會導致氨氣分子進入孔隙中吸附的機會大幅地減少，但其吸附量比未改質的樣品高出數倍，顯然氨氣在活性碳上的吸附比表面積不是決定因素。許多研究中常以氨氣作為NO<sub>x</sub>的還原劑 (Long and Yang, 2000; Ramis, et al., 1996)，可見氨氣和氮氧化物有極高的反應性，因此推測氨氣於此部份的吸附量差異與硝酸根有相當大的關係(煅燒後硝酸根會裂解)。圖8為含浸硝酸鎂的活性碳的吸附量趨勢圖，其中2N濃度改質的樣品其單位質量吸附量為23.983 mgNH<sub>3</sub>/gAC為未改質的10.5倍。

綜合整體金屬化合物改質活性碳對氨氣的吸附結果列於表3中，可發現含有鈷金屬化合物的樣品皆比含有鎂金屬化合物的有較佳的效果，且經由表3中亦列出的pH值結果得知含有鈷金屬化合物的樣品其pH值皆低於含有鎂金屬化合物的樣品，此為鎂屬鹼性金屬而鈷為兩性金屬之故，於此也顯現表面酸性對於氨氣移除的影響性。另外，由於金屬

會扮演路易斯酸 (Lewis acid) 的角色和氨氣分子中氮原子的孤對 (lone pair) 電子產生反應 (Casarin, et al., 1995)；而於先前的孔徑分佈量測得知鎂金屬化合物可能有比鈷金屬化合物更大的顆粒聚集，因此導致鈷金屬化合物和氨氣之間有比較大的接觸表面積，且鈷為過渡金屬，當有著空的d軌域時更能與氨氣分子反應，因此相較之下有較高的氨氣吸附量。

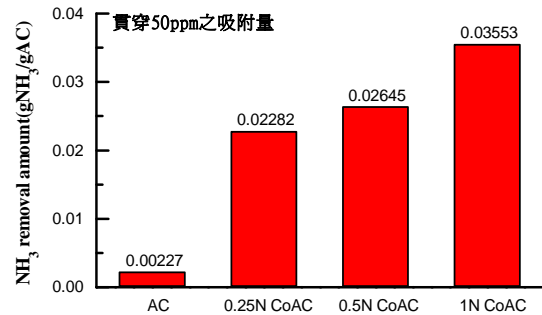


圖7 活性碳含浸硝酸鈷的吸附效能趨勢圖 (填充床高:5cm; 氨氣濃度:10000ppm; 流量:800ml/min; AC:未改質活性碳; CoAC:活性碳含浸硝酸鈷)

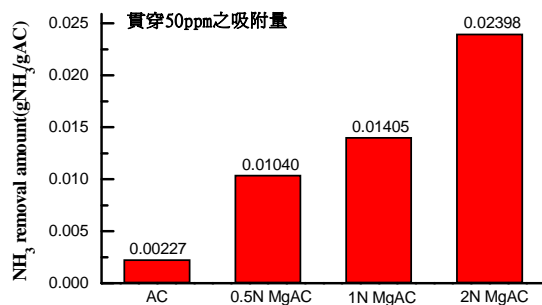


圖8 活性碳含浸硝酸鎂的吸附效能趨勢圖 (填充床高:5cm; 氨氣濃度:10000ppm; 流量:800ml/min; AC:未改質活性碳; MgAC:活性碳含浸硝酸鎂)

### 3.3 金屬化合物與吸附量的關係

經由動態吸附的結果得知金屬化合物改質活性碳在經高溫熱處理後其氨氣吸附量會大幅下降，由表3得知隨著含浸溶液的濃度增加，金屬於活性碳上的負載量隨之上升，且經煅燒後金屬化合物轉為氧化態亦是如此；比較其氨氣吸附量結果得知氨氣吸附量隨著金屬負載量增加而呈現上升的趨勢。

此外，由FTIR分析中 (圖2和圖3) 得知含浸硝酸鹽溶液的活性碳經1小時高溫煅燒後仍有硝酸根殘留，為了證明殘留的硝酸根是否仍扮演著影響氨氣吸附量的主要角色，特以

含浸硝酸鎂的活性碳於同樣600°C的溫度下煅燒2小時讓硝酸根進一步去除，再進行氨氣的動態吸附作比較。圖9比較不同煅燒時間的FTIR圖譜，確實可發現經2小時煅燒後，於1380cm<sup>-1</sup>處硝酸根波峰已不存在。在經過600°C煅燒後的動態吸附結果呈現於圖10，可發現單位質量吸附量僅有未改質的3倍，與鈷化合物改質活性碳有同樣的情形發生，亦再次顯現硝酸根的影響。但經2小時煅燒的活性碳對於氨氣的吸附量有著些微的下降，故可知殘留的硝酸根對氨氣的吸附量仍是有些微的幫助，但由於含量稀少之故已不再是影響氨氣吸附的主因。

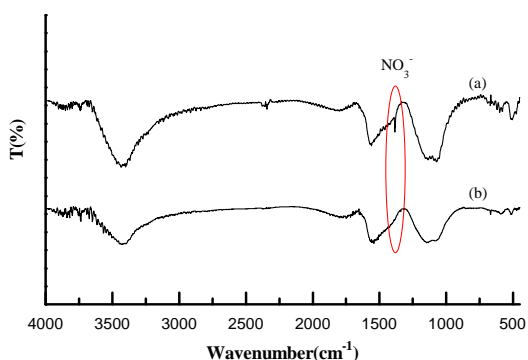


圖9 不同煅燒時間的含浸硝酸鎂活性碳FTIR差異 ((a) 600°C N<sub>2</sub> 1hr; (b) 600°C N<sub>2</sub> 2hr)

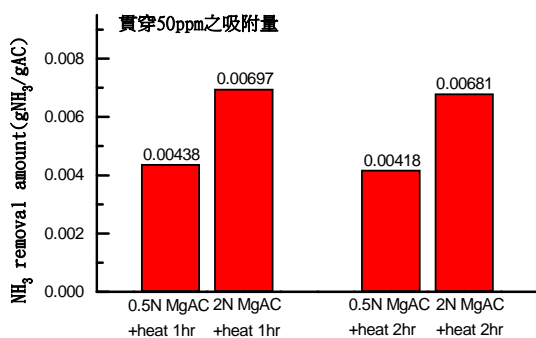


圖10 活性碳含浸硝酸鎂經不同時間煅燒之吸附量比較 (填充床高：5cm; 氨氣濃度：10000ppm; 流量：800ml/min)

對於缺少硝酸根的金屬化合物有著低氨氣吸附效能，其因素可由下列的文獻得知。Fernández-Torres 以TiC和VC的金屬化合物於104K下進行氨氣吸附再以TPD作溫度100-400K的線性升溫探討其脫附情形，脫附實驗結果顯示兩種金屬化合物的氨氣脫附主要皆發生於290K以內的較低溫度 (Fernández-Torres, et al., 2002)。Lubezky 以C<sub>60</sub>於溫度

170-180K對氨氣作吸附並以FTIR作定性分析，由其FTIR分析結果發現吸附氨氣的後產生的波峰並不強，因此認為在200K的低溫下氨氣仍會有相當快速的脫附；另外，氨氣若在室溫下進行吸附，則無法以FTIR偵測到任何被吸附物的波峰 (Lubezky, et al., 2000)。綜合上述的結果得知本研究在室溫303K下的氨氣吸附實驗若無高度反應性物質存在與氨氣進行反應，則無法有效地移除氨氣，另外也從實驗結果得知負載於活性碳的氧化態金屬於303K下對於氨氣吸附雖仍有其效用在，但氨氣吸附量並不高，因此氧化態金屬與氨氣間並無強烈的作用力存在。

#### IV. 結 論

本研究使用椰殼活性碳為吸附基材，分別以不同的硝酸鹽溶液進行改質。由實驗結果得知以金屬化合物改質的活性碳對氨氣吸附效能高低依序為Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > CoAC+heat > MgAC+heat，經由FTIR和XRD分析結果得知活性碳含浸改質後再以高溫煅燒造成硝酸根裂解，煅燒後改質活性碳的吸附效能比煅燒前有著大幅度的下降。顯示硝酸金屬化合物改質活性碳對氨氣有較強的吸附作用，應歸因於硝酸根的影響，氧化態金屬於室溫下對氨氣的吸附作用有限。

#### V. 誌 謝

本文承蒙中山科學研究院經費協助，特與致謝。

#### 參考文獻

- Akah, A., Cundy, C., and Garforth, A., 2005, The selective catalytic oxidation of NH<sub>3</sub> over Fe-ZSM-5, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 59, pp. 221-226.
- Bansal, R. C., Donnet, J. B., and Stoeckli, F., 1988, Active carbon, Dekker Publishers, New York.
- Barret, E. P., Joyner, L. G., and Halenda, P. H., 1951, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms, J. Am. Chem. Soc. 73, pp. 373-380.
- Bolis, V., Bordiga, S., Palomino, G. T., Zecchina A., and Lamberti, C., 2001, Calorimetric and spectroscopic study of the coordinative unsaturation of copper(I) and silver(I) cations in ZSM-5 zeolite-Room temperature adsorption of NH<sub>3</sub>, Thermochimica Acta, Vol. 379, pp. 131-145.
- Brown, D. R. and Rhodes, C. N. 1997, A new technique for measuring surface acidity by ammonia adsorption, Thermochimica Acta, Vol. 294, pp. 33-37.
- Calvert, S. and Englund, H. M., 1984, Handbook of Air Pollution Technology, Wiley, New York.
- Casarin, M., Tondello, E., and Vittadini, A., 1995, A



- molecular cluster approach to the study of the bonding of CO and NH<sub>3</sub> to a d<sup>10</sup> ion on ZnO(001) and CuCl(111), *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 235, pp. 151-158.
- Fernández-Torres, L. C., Perry, S. S., Didziulis, S. V., and Frantz, P. P., 2002, The interaction of ammonia with transition metal carbide surfaces, *Surface Science*, Vol. 511, pp. 121-132.
- Gang, L., Anderson, B. G., Van Grondelle, J., and Van Santen, R. A., 2003, Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver-based catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 40, pp. 101-110.
- Hovath, G. and Kawazoe, K., 1983, Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 16, pp. 470-475.
- Huang, C. C., Li, H. S., and Chen, C. H., 2008, Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia, *Journal of Hazardous Materials*, (in press)
- Lietti, L., Ramis, G., Busca, G., Bregani, F., and Forzatti, P., 2000, Characterization and reactivity of MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts in the selective catalytic oxidation of ammonia to N<sub>2</sub>, *Catalysis Today*, Vol. 61, pp. 187-195.
- Long R. Q. and Yang, R. T., 2000, The promoting role of rare earth oxides on Fe-exchanged TiO<sub>2</sub>-pillared clay for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 27, pp. 87-95.
- Lubezky, A., Chechelnitzky, L., and Folman, M., 2000, Fourier transform infrared spectrum of ammonia adsorbed on C<sub>60</sub> films, *Surface Science*, Vol. 454-456, pp.147-151.
- Machida, M., Yoshii, A., and Kijima, T., 2000, Temperature swing adsorption of NO<sub>x</sub> over ZrO<sub>2</sub>-based oxides, *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 2, pp. 413-417.
- Park, S. J. and Kim, B. J., 2005a, Effect of ozone treatment on ammonia removal of activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 286, pp. 417-419.
- Park, S. J. and Kim, B. J., 2005b, Ammonia removal of activated carbons fibers produced by oxyfluorination, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 291, pp. 597-599.
- Ramis, G., Yi, L., and Busca, G., 1996, Ammonia activation over catalysts for the selective catalytic reduction of NO, and the selective catalytic oxidation of NH<sub>3</sub>. An FT-IR study, *Catalysis Today*, Vol. 28, pp. 373-380.
- Tamon, H. and Okazaki, M., 1996, Influence of acidic surfaceoxides of activated carbon on gas adsorption characteristics, *Carbon*, Vol. 34, No. 6, pp. 741-746.

---

*Received 1 October 2007*  
*Accepted 21 February 2008*

## **STUDY OF AMMONIA ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON IMPREGNATED WITH METAL NITRATES**

Chen-Chia Huang\*, Hong-Song Li and Chien-Hung Chen

Department of Chemical and Materials Engineering  
National Yunlin University of Science and Technology  
Yunlin, Taiwan 64002, R. O. C.

### **ABSTRACT**

The aim of this study is to investigate the adsorption capacity of dilute ammonia gas by coconut shell based activated carbon (AC) which was modified by different kinds of metal nitrates. The physical and chemical properties of the ACs were determined by the following methods. The functional groups on the surface of the ACs were determined by a Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The surface structure of the ACs was observed by a scanning electron microscopy (SEM). The specific surface area and pore volume of the ACs were measured by a gas adsorption apparatus. A dynamic adsorption system based on the ASTM standard test method was conducted to measure breakthrough adsorption capacity of ammonia onto the untreated AC and the modified ACs. The concentration of ammonia in the effluent stream was analyzed by a gas-detecting tube technique at room temperature. Experimental results showed that the adsorption capacity of ammonia on the modified ACs were all enhanced. The adsorption capacities of the AC modified by 1N cobalt nitrate promoted 15 times larger than that of the untreated AC.

**Keywords** : adsorption, ammonia, activated carbon, metal nitrates

