

鉑/沸石吸附劑再生之結構研究：鉑金屬的角色

劉明全* 謝祝欽** 施惠萍* 洪婉甄* 張仁瑞*

*國立中正大學化學工程研究所

**國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系

摘 要

本研究之主要目的在於去除揮發性有機氣體 (VOCs) 吸附劑再生技術的開發。為了達成研究目的，我們將金屬含浸在沸石上，再利用黏合劑 (SiO₂) 黏合沸石，隨後成型且煅燒，製成粒狀之吸附劑。在研究中，我們找出最適當的金屬觸媒為鉑。使用鉑當作活化點之主要功能在於降低燃燒之溫度，以節省觸媒再生時輔助燃料的費用；並幫助吸附劑內之揮發性有機物燃燒更完全，增加吸附劑之使用壽命。為了獲得最佳再生條件及了解觸媒活性衰減之特徵，在研究中我們利用多項測試及特性分析工具：1. 貫流曲線 (Breakthrough curve) 以估算其吸附容量 (adsorption capacity)，2. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) 以提供沸石上鉑定量結構資料，3. 紅外線光譜 (Fourier transform Infrared) 以分析乙醇脫附之動態。經估算 Pt/Y、Y 及 V/Y 之吸附量分別為 0.061、0.059 及 0.047 克乙醇/克吸附劑。

關鍵詞：沸石吸附劑、再生、揮發性有機氣體

I. 前 言

台灣位處於亞熱帶氣候區，高溫、高濕的氣候環境會加速甲醛之逸散速率，加上現代建築設計多以室內溫度舒適性和減少空調能耗為主，封閉空間造成通風換氣率低，導致室內空氣品質不良，揮發性有機氣體濃度相對容易累積。

近年來國人經常藉由使用空氣清淨機來改善室內的空氣品質，但目前市售之空氣清淨機以淨化家庭室內空氣為主，不適用於較大型之辦公大樓及醫療院所等室內場所；且大部分空氣清淨機皆無再生之功能，除了利用吸附材料本身之壽命，其再生方式僅是利用水洗之動作，無法確認其再生效率，亦會破壞吸附材料本身的結構。

本研究將以沸石來開發吸附劑，藉由乙醇作為室內空氣污染源，測試吸附材料之適用性和吸附性能。降低吸附劑再生之溫度除了可以節省輔助燃料外，亦可減低吸附劑老化的速率，延長吸附劑之使用壽命，我們將利用製備奈米金屬於沸石吸附材之內，藉此催化燃燒吸附有機質以達到降低吸附劑再生溫度及增加吸附材之穩定性。

為了得知含浸金屬之吸附劑，其再生情況及吸附劑之活性衰減情況，我們必需利用各項儀器來觀察吸附劑之變化，以便於我們在發展吸附劑再生技術方面能有所幫助，所以我們所做之性能測試及特性分析包括如下：1. 將製備好之

沸石吸附劑置於固定床 (fixed-bed) 之中測試其吸附容量 (adsorption capacity)，利用氣相層析儀 (GC) 來得知入口濃度跟出口濃度隨時間之變化，藉以建立貫流曲線 (Breakthrough curve)。(McCabe, et al., 1993, pp. 818-820)。2. 利用程溫脫附分析 TPD (Temperature-Programmed Desorption) 可測得吸附劑之再生溫度，及脫附量。同時在氣體排出處收集尾氣，利用氣相層析儀 (GC) 分析其再生時廢氣脫附濃度及燃燒生成 CO₂ 濃度。3. 利用國家同步輻射中心 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) 分析鉑金屬吸附劑再生前後結構變化，藉以瞭解鉑促進吸附及再生之行為。

II. 文獻回顧

2.1 揮發性有機物質 (VOCs) 防治之相關研究

國外對揮發性有機物廢棄處理方法之相關研究最主要之突破則包括以下三部份：1. 由於含揮發性有機物質 (VOCs) 之廢氣一般亦含有水氣，而一般工業應用之沸石均為親水性，因此，在吸附揮發性有機物質 (VOCs) 之同時亦吸附水氣，導致親水性之沸石在吸附揮發性有機物質 (VOCs) 上效果不佳。為此，Munters Zeol Division 在 1987 年成立研發中心積極發展疏水性觸媒【Zeol Technology】，因而使得沸石濃縮轉輪之性能得以大幅之提昇。2. 由於沸石轉輪

之製備除了沸石外，黏合沸石之matrix亦必須具備疏水之性質，否則水份吸附在matrix之上而將阻礙揮發性有機物質(VOCs)進入沸石孔洞之內，因而亦大幅影響沸石轉輪之效能，此外，對大分子之揮發性有機物質亦可藉著matrix孔洞之控制，使其吸附於其上而避免造成沸石因洞口阻塞而影響其吸附效果。關於疏水性matrix之製造，並無任何學術文獻發表，而專利中提到不少。其中較為重要為(1) Mohr等人利用沸石合成之技術將黏合劑製作成第二種沸石並黏合扮演主催化角色之第一種沸石，利用此方法之優點在於得以控制黏合劑之酸基及反應物進入第一種沸石之通道，如此，在甲苯不均相反應中得以增加pyraxylene之選擇性。(Mohr and Janssen, 2002); (2) Moureaux等人發現加入trialkanoamine於Silica source (黏合劑)及沸石中，將使觸媒在製備時揉合及擠壓成型之過程更為容易，且沸石在成型後仍能維持90%之結晶度。(Darnanville, 1993); (3) Behan等人利用加入Al、La、Zn於沸石之中，以修飾其表面電荷，藉以增加沸石與矽黏合劑間之接合性；(4) Emmerson Bowes利用鹼金屬離子取代Silanol group上的氫間之結合性。(Bowes, 1986)。3. 如何節省濃縮後廢氣燃燒所需要之能源亦是沸石濃縮轉輪之主要研發工作，一般研究重點在於加入金屬於蓄熱材料中以降低燃燒溫度，如此得以減少溫差，因而降低焚化爐之溫差，藉此以節省輔助燃料之用量，此部份之研究可見諸文獻 (Saad and Carolyn, 1999; Salden and Eigenberer, 2001; Wu, et al., 2001)，而關於其程序結構則可參考Teller之專利 (Teller)。

2.2 觸媒焚化研究

觸媒焚化法可以較低溫度及較短的停留時間處理VOCs所以設備較不佔空間又可選用較便宜的材料，且其操作成本較低 (因所需要的輔助燃料可大幅減少)，使其成本較直接燃燒法更低，加上不會產生大量的二次氣態污染物，這些優勢使得觸媒焚化法在近年來日益受到重視。

國外VOCs催化燃燒應用已有30年歷史，但廣泛深入探討則始於美國環保署委託MIT的計畫。Spivey 1987年發表一篇相當著名的揮發性有機物催化燃燒文獻回顧 (Spivey, 1987) 之後，發表的論文者有針對Diethyl Sulfide (Rossin, 1989)、甲醛 (Imamura, et al., 1991)、苯 (Vassileva, et al., 1991)、苯乙烯 (Gangwal, et al., 1988) 等不含氯VOCs，以及1,1-氯乙烷 (Barresi, et al., 1992)、二氯甲烷 (Romanathan, et al., 1989) (Chatterjee and Greene, 1991)、二氯二氟甲烷 (Shaw, et al., 1991)、Chloroacetonitrile (Imamura, et al., 1991) 等含氯VOCs進行研究，於沸石中加入鉑金屬已經被證實可於較低溫度下有效催化氧化不同的VOCs (Beauchet, et al., 2007; Ribeiro, et al., 2011; Tsou, et al., 2003; Tsou, et al., 2005)。近

年來，在國內也有多位學者針對各種不同VOCs做了一系列的觸媒焚化研究。樓基中針對二甲苯、甲苯、甲基乙基酮、正丁醇和正己烷，採用Pt/ γ -Al₂O₃進行觸媒焚化的研究 (樓基中等人, 1988)。徐全福做了一系列有關氟氯烴的觸媒焚化研究。周明顯則以Cr₂O₃觸媒研究煉油廠所排出苯、甲苯和油水分離池之逸散氣體進行實驗與分析 (周明顯等人, 1999)。朱信等人曾以鉑觸媒針對醇類、甲基硫類與硫醇類，進行一系列的研究 (朱信等人, 1994)、(李文廷, 1994)、(邱穎源, 1994)。

2.3 吸附劑再生

吸附劑再生係利用氧化催化以降低廢氣中有機化合物焚燒的溫度，一般而言觸媒焚化需將氣體預熱至點燃之溫度，而利用氧化之反應熱維持床之溫度。由於廢氣中含有有機物甚少，因此製程之經濟效益往往由觸媒之催化活性及活性衰減速率決定。Irwin之書提及鈷鉬氧化物，V₂O₅及Co₃O₄對有機化合物有著極性之催化活性。(Irwin, 1978) 在Matros專利中則是利用Pt, Pd或Cu, Cr, 及Mn氧化物當作氧化催化劑 (Matros and Meyer, 1997)。

III. 實驗部分

3.1 粒狀吸附劑之製備

本研究以疏水性之氧化矽作為吸附劑之黏合劑。氧化矽黏合劑慢慢加入預先調製好之酸性或鹼性水溶液，於避免加酸或加鹼之過程破壞Zeolite之結晶結構，此時會發現當適量酸性或鹼性水溶液滴入時，氧化矽會慢慢反應形成膠體狀 (gel)，爾後，再將製備好之觸媒Y Zeolite、V/ Y Zeolite和Pt/ Y Zeolite逐量加入，於達到合適之濕潤度前揉合 (kneading) 成麵團狀，最後再由擠壓成型機製成圓柱狀型之吸附劑。製作出的吸附劑先置於室溫下乾燥將水份去除，避免乾燥速度過快造成碎裂而影響成型，再將乾燥好之吸附劑放入高溫爐以450°C煅燒2小時。製備完成之吸附劑命名為Y、V/Y及Pt/Y。

3.2 吸附性能測試

本實驗所使用之反應器為一固定床 (fixed bed) 裝置，吸附床配置上依序放入碎瓷圈以構成下段之填充床，作為支撐用；中段部份則取5克製備好之圓柱狀吸附劑和碎瓷圈以等比例混合，作為吸附床段來進行吸附反應及再生反應，其位置亦為熱電偶端點偵測溫度的位置；吸附床的上層最後填入碎瓷圈以形成上段之填充床，而填充碎瓷圈之作用在於避免渠道現象(channeling effect) 發生。而吸附劑再生反應流程如下：1. 去除水氣：進行吸附反應之前，必須經由200°C加熱除水之動作將水氣去除，避免水氣影響吸附劑之



吸附效果。2. 吸附測試：氣體進料方式是以空氣鋼瓶利用浮子流量計每分鐘流進50毫升飽和空氣將乙醇吹出。待濃度達到一穩定 (4×10^4 ppm) 時再讓其流經固定床，利用GC觀察入口濃度與出口濃度來瞭解其吸附情形。3. 再生反應：當吸附劑已達完全吸附飽和時，此時即要開始作再生之動作。我們再生時先將乙醇移除，開啟空氣鋼瓶，利用浮子流量計控制每分鐘流進100毫升之空氣把受熱脫附之乙醇帶走，最後利用加熱帶、熱電偶及溫控器控制溫度進行再生反應。

3.3 EXAFS/XANES量測

EXAFS/XANES量測能階為Pt-L₃(11564eV) 與V-K(5465eV)，樣本一般以穿透模式進行分析，以得到較佳之訊號雜訊比。

量測時取0.3g的樣品填在模具 (holder) 中，接下來將樣品置入樣品架，通入光源。入射光源的能量是經由電腦控制單光器的角度來調整，新竹同步輻射中心所使用的單光器材質為Si (111)，入射光的截面積則是經由狹縫來調整。在訊號擷取方面，是藉由氣體離子腔偵測器取得，在穿透模式時，我們取得I₀、I_t及I_r的數據，在螢光模式則取I₀及I_f的數據，並使用XDAP W2分析軟體分析，以得到之樣本結構數據 (XANES為edge jump前後50ev數據，而EXAFS則為50至1200eV之吸收值)。

3.4 粉末X光繞射 (Powder X-ray Diffraction; XRD)

針對結晶性低或結晶物含量低之樣本，利用同步輻射光源之粉末X光繞射為相當好的工具。

本實驗設備和X-光吸收光譜分析一樣，於新竹同步輻射中心操作，使用的光束線為01C，在同步輻射中心我們使用的光源，其能量及強度遠高於一般實驗室XRD常用之銅靶的能量，因此得以提昇對材料分析的解析度，且由於同步光源是以矽的單光器 (monochromator) 來控制光的波長，不同於銅靶只能固定特性波長且同步輻射光源的光強度 (photon flux) 高於一般銅靶百萬倍以上，因此能短時間內獲得我們所要的數據。

與EXAFS一樣也可以使用臨場 (in-situ) 處理；因此得以了解樣本前處理過程中結構之變化，在本研究中粉末X光繞射無法判定結構之樣本才量測EXAFS，以節省研究成本。

3.5 快速傅立葉轉換—紅外線光譜分析 (FT-IR)

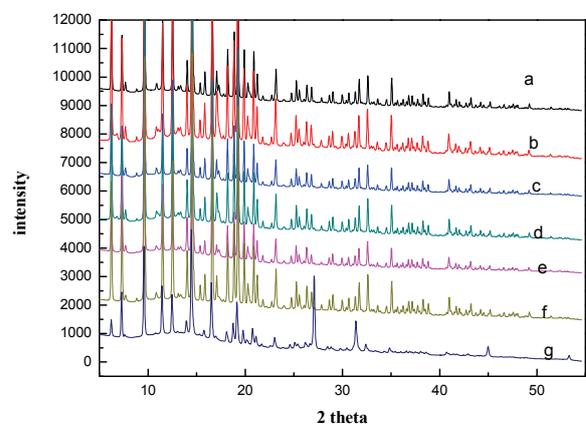
以快速傅立葉轉換—紅外線光譜儀 (Shimadzu IR Prestige-zlwtha MCT detector) 於解析度 4 cm^{-1} 及掃描次數100次的條件下進行觸媒之吸附乙醇紅外線光譜分析。將適量

之觸媒，以瑪瑙研鉢磨成粉末，以重量1:5=sample:KBr的比例均勻混合，置入紅外線光譜儀之固態樣品測定槽 (DRIFT-IR cell) 內，此IR cell附有加熱及冷卻系統，容許操作溫度為-100°C-400°C，系統亦可連接到真空處理系統，且其真空度可達 10^{-2} - 10^{-3} torr。經吸附乙醇後，真空除去游離之氣體，即可由FT-IR檢測吸附劑特性，此外，亦可由升溫控制臨場觀測吸附物脫附動態。

IV. 結果與討論

4.1 Y 型沸石熱穩定性測試

由於溫度將直接影響吸附劑之結構。所以為了選擇效果最佳之吸附劑來進行反應，我們將450°C煅燒的Y型沸石擔體，在一大氣壓下，分別以不同溫度進煅燒。再以X射線繞射儀 (XRD) 來了解擔體結晶破壞之情形。將不同再生溫度之Y zeolite在XRD之比較上發現 (圖1)，在室溫、100°C、200°C、300°C和400°C再生下，其結構並無明顯遭到破壞，因為結晶峰仍然存在且強度也差不多 (因為波峰sharp且高度差不多)。但是當再生溫度升到550°C，可以發現其結晶峰改變，晶體結構已經受到破壞，因此，再生反應之操作溫度必需在500°C下進行，使得吸附材料得以重複使用。



(a. fresh; b. 室溫; c. 100°C; d. 200°C; e. 300°C; f. 400°C; g. 550°C)
X射線波長為0.953733Å

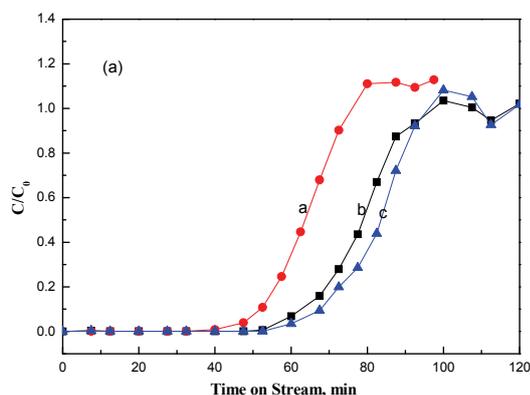
圖1 Y zeolite吸附甲醇後不同再生溫度之粉末X射線繞射譜圖

4.2 新鮮吸附劑性能測試

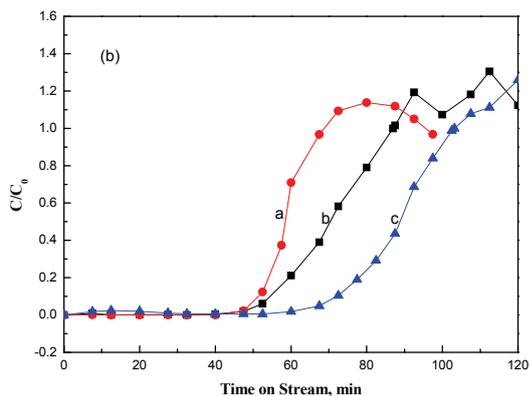
我們把製備好之NaY-SiO₂吸附劑，填充於固定床吸附裝置進行吸附試驗，藉由乙醇來測試吸附材料之適用性。從吸附測試結果可以觀察到未除水即進行乙醇吸附的貫流曲線未到達C/C₀=1之飽和點，顯示水份會吸附於沸石，因而大幅影響沸石之效能，爾後在進行吸附反應前我們都將作加熱除水的步驟，避免吸附劑受水份干擾，能夠完全發揮其

功能。

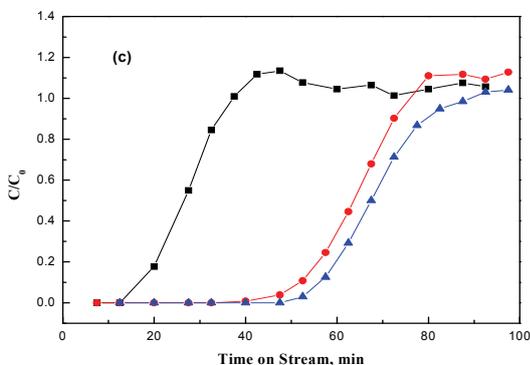
圖2 (a) 為Pt/Y、V/Y及Y經200°C加熱除水後之乙醇吸附貫流曲線，由圖中發現加入Pt於沸石上略微增加沸石之吸附性能，而釩氧化物之加入則不利於乙醇之吸附，由貫流曲線計算，Pt/Y、Y及V/Y之吸附量分別為0.061、0.059及0.047克乙醇/克吸附劑。



Pt/Y (▲)、V/Y (●) 及 Y (■) 吸附劑經200°C加熱除水後之乙醇吸附貫流曲線



Pt/Y (▲)、V/Y (●) 及 Y (■) 吸附劑經200°C再生後之乙醇吸附貫流曲線



0.5wt% (▲)、1 wt% (●)、4 wt% (■) V/Y 吸附劑經400°C再生後之乙醇吸附貫流曲線

圖2 吸附劑吸附乙醇貫流曲線

4.3 再生吸附劑性能測試

沸石在高溫煅燒時將使結構破壞，而導致其吸附量變差，及降低其機械強度。因此，我們期望製備之沸石能在低溫再生，以避免再生時造成沸石結構破壞而導致吸附劑之失活，及減少使用輔助燃料以降低再生之成本。甚至於得以利用再生時有機物燃燒所產生之熱量以脫附吸附在沸石上之有機物質。圖2 (b) 為Pt/Y、Y及V/Y三種吸附劑之乙醇吸附貫流曲線，與圖2 (a) 比較發現再生後Pt/Y之吸附量較新鮮之Pt/Y之吸附量約略增加10%，而Y及V/Y則降低約10% (Pt/Y、Y及V/Y之吸附量分別為0.067、0.051、0.044克乙醇/克吸附劑)。Pt/Y 200°C再生後之吸附量略增，而Y及V/Y略減之可能由於再生是否完全與否及再生結構是否產生變化所致。為探討其可能之原因，FT-IR、Synchrotron PXRD及EXAFS分別用來探測乙醇吸附於沸石之跡證，及再生時吸附劑之結構變化。

4.4 氧化釩/沸石吸附劑結構與性能之關連性

氧化釩在工業觸媒應用上具有重要的一席之地，是重要的金屬氧化物催化劑。釩氧化物-based觸媒被使用在許多化學品的製造上 (如硫酸、鄰苯二甲酸酐等) 和降低環境汙染物 (如揮發性有機物之氧化)(Choi, et al., 2006; Weckhuysen and Keller, 2003)。氧化釩觸媒應用於氧化氮 (NO_x) 的選擇性催化還原反應 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 及碳氫化合物的選擇性催化氧化反應 (Selective Catalytic Oxidation, SCO) 均具有很高的反應性及選擇率 (Choo, et al., 2003; Kamata, et al., 1999; Wark, et al., 1998)，通常這類物質均具有相對的高表面積和好的熱穩定性而且有既快速又可逆氧化還原反應的特性，可以用來傳遞氧以進行選擇性反應。本實驗以不同比例的釩金屬0.5wt%、1.0wt%、4.0wt%添加至擔體上並製備出V/Y之吸附材，接著在400°C下進行再生之吸附測試，欲了解金屬含量對吸附效能之影響。由圖2(c) 結果可知不同釩含量之V/Y吸附劑，其吸附量分別為0.5wt% V/Y > 1.0wt% V/Y > 4.0wt% V/Y (圖2(c))，而其吸附量分別為0.050、0.047、0.020克乙醇/克吸附劑。由乙醇吸附量隨著釩氧化物加入量之增加而遞減的結果顯示加入釩氧化物可能佔據原本沸石上吸附乙醇之活性基，因而降低其吸附性能。

圖3為V/Y吸附劑之Fourier轉換後之EXAFS譜圖。EXAFS之X軸為釩中心原子與其鄰近原子之距離，因此圖中我們發現在虛部 (圖中envelop內之peak) 僅有一個明顯之波峰 (peak) 且其位置在1.6Å附近。此結果顯示VO_x在沸石中呈現isolated結構，即單一VO_x與沸石相連接，而無鄰近之VO_x-VO_x之EXAFS之貢獻。此結構分析結果與性能測試之關連顯示VO_x佔據沸石之吸附活性基 (active sites) 因而導



致其吸附性較沸石本身差。而由再生前後之EXAFS譜圖，我們發現再生前後VO_x/Y吸附劑之結構並無任何變化，其再生前後之吸附行為亦與Y吸附劑類似，因此我們推論，200°C再生對Y及V/Y並未能完全脫除或燃燒吸附於Y及V/Y上之乙醇，因而導致其吸附性能下降。

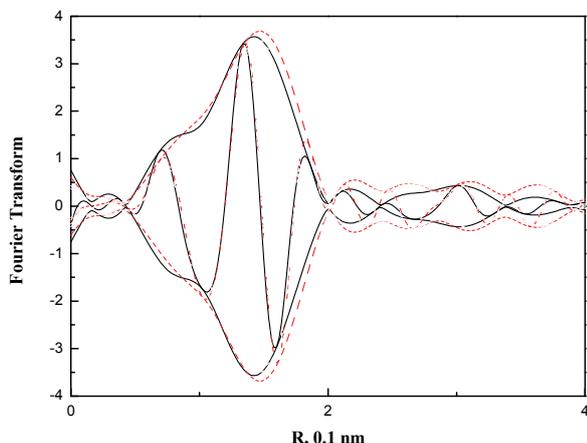
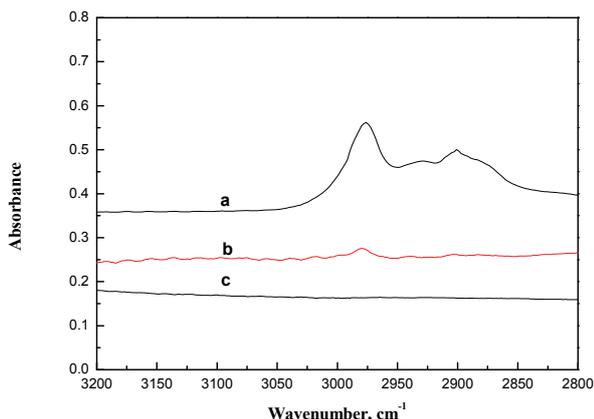


圖3 V/Y吸附劑之新鮮 (實線) 及再生後 (虛線) EXAFS譜圖

為查證再生過程中吸附之乙醇是否完全脫附或燃燒，我們以紅外線光譜分析再生後之樣本。圖4之a、b、c分別為Y、200°C再生Y及200°C再生Pt/Y之特徵紅外線譜圖。由圖中顯示200°C再生後少部分的乙醇仍吸附於Y吸附劑之上，而Pt/Y則無任何乙醇吸附之跡證。此結果顯示加入鉑金屬於Y沸石之上，得以協助乙醇之脫附或催化氧化乙醇，因而使得其再生之溫度較Y型沸石為低。



(a. Y 吸附乙醇；b. Y 200°C再生；c. Pt/Y 200°C再生)

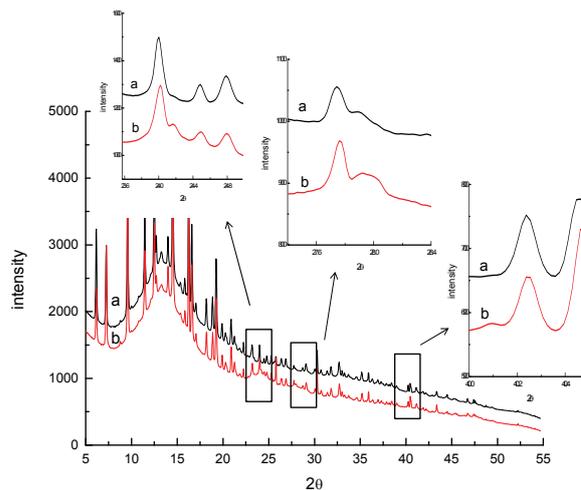
圖 4. 吸附劑吸附乙醇及200°C再生後之紅外線譜圖

4.5 氧化鉑/沸石吸附劑再生結構變化

為了解Pt/Y再生前後吸附行為與結構之關連性，新鮮與再

生Pt/Y吸附劑之結構分別以Synchrotron PXRD及EXAFS檢測其結構。

圖5為新鮮及再生後Pt/Y之粉末繞射譜圖，由此圖中我們發現再生前後之譜圖並無明顯改變，然而更細微觀測則發現在 $2\theta=24.02^\circ$ 、 27.80° 及 39.72° 呈現出繞射之吸收峰。由於此吸收峰為Pt (FM-3M) 之特徵峰，因此推論再生後呈現出鉑金屬結晶顆粒。



(X射線波長為0.953733Å)

圖5 Pt/Y吸附劑之新鮮 (a) 及再生後 (b) 之粉末X射線繞射譜圖

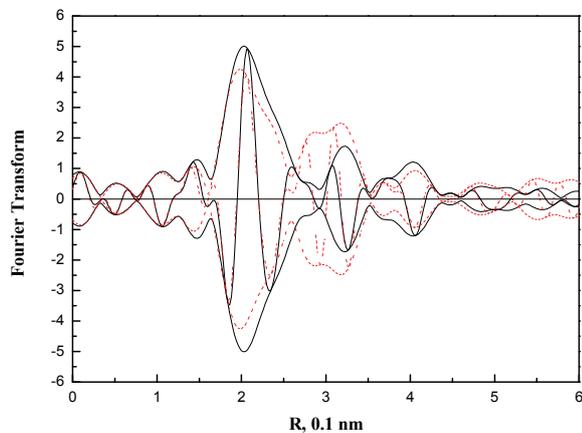
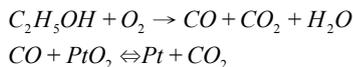
由於Pt/Y新鮮吸附劑之X射線繞射譜圖之鉑物種 (Pt species) 之X射線特徵峰可能與沸石重疊，或者由於其顆粒太小，因而無法呈現出X-射線繞射譜圖，因此，我們進一步以EXAFS檢測Pt/Y之樣本。

圖6為新鮮及再生後之Pt/Y之EXAFS譜圖，經Fourier轉換後所得之結果。由圖中我們發現 1. 新鮮及再生後之Pt/Y在 2.05Å 皆有明顯之特徵峰，2. 再生後之Pt/Y在 $2.5\text{--}3.0\text{Å}$ 較新鮮Pt/Y多呈現一個特徵峰，及 3. 再生後Pt/Y 2.05Å 之特徵峰較低。由於Fourier轉換後EXAFS譜圖X軸呈現鉑及其鄰近原子之鍵長，而Y軸則為兩者之配位數，故由上述之EXAFS結果顯示：

1. 新鮮之Pt/Y吸附劑其鉑物種主要為PtO₂。
2. 再生後將使部分之PtO₂轉變為Pt。
3. 配合PXRD之數據呈現部份之PtO₂所形成之Pt結晶顆粒已大於5nm，因而得以在Synchrotron PXRD出現特徵峰。

在氧化再生過程中PtO₂還原為Pt之證據得於由XANES再次證實。由於XANES之振幅 (intensity) 正比於氧化價數，而由圖7中呈現再生後Pt/Y樣本之XANES振幅明顯下降，證實

再生之過程將同時造成PtO₂還原，其機制可能是



(3.5 < k3 < 12.0, Pt-O phase correction)

圖6 Pt/Y吸附劑之新鮮(實線)及再生後(虛線)EXAFS譜圖

由於Pt較PtO₂對乙醇具更高之吸附性，因此再生後之Pt/Y吸附劑較新鮮吸附劑吸附量為高之理由可能在於再生過程中形成鉑金屬粒子所致。

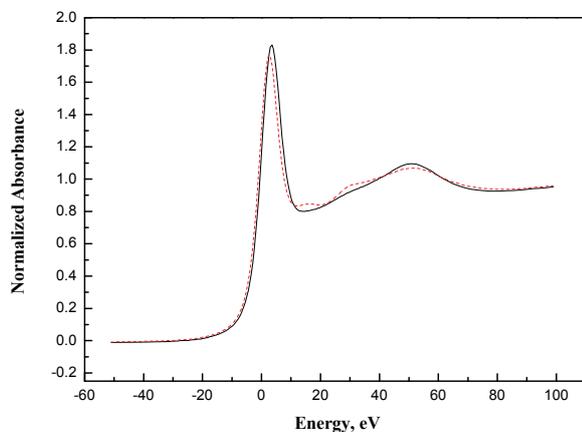


圖7 Pt/Y吸附劑之新鮮(實線)及再生後(虛線)XANES譜圖

V. 結 論

Y型沸石對乙醇具良好之吸附效果(每克吸附劑約可吸附0.05克之乙醇)，此吸附劑得以空氣再生。本研究中發現加入鉑金屬得以有效降低再生溫度，而鈳之加入非但無法降低再生溫度，反而減低乙醇吸附量。加入鉑金屬降低再生溫度之理由主要在於催化氧化所致，在此催化氧化所產生之反應熱亦助於乙醇之脫附。此外，在氧化過程產生CO亦得以還原PtO₂以形成Pt，由於Pt對乙醇之吸附性較PtO₂為

高，以致再生後形成額外之吸附活性基。

參考文獻

a. 引用期刊論文：

- 朱信, 李文廷, 邱穎源, 1994, 含硫揮發性有機物之觸媒焚化研究, 中華民國第四屆燃燒科技應用研討會, 頁298-303。
- 李文廷, 1994, 以Pt/ γ -Al₂O₃觸媒焚化處理硫醇類及甲基硫類之研究, 國立成功大學環境工程研究所碩士論文。
- 周明顯, 黃柏仁, 鄭文熙, 1998, 以蓄熱式觸媒焚化設施處理排氣中揮發性有機物之理論解析及驗證, 第十五屆空氣污染控制技術研討會論文集, 中華民國環境工程學會。
- 周明顯, 鄭文熙, 李偉勝, 1999, 以蓄熱式焚化裝置處理排氣中丁酮及油漆溶劑之操作性能研究, 第十六屆空氣污染控制技術研討會論文集, 中華民國環境工程學會, 頁208-212。
- 周明顯, 鄭文熙, 李偉勝, 1999, 以蓄熱式觸媒焚化裝置處理排氣中丁酮及甲苯之效能研究, 第十六屆空氣污染控制技術研討會論文集, 中華民國環境工程學會, 頁875-879。
- 邱穎源, 1994, 以鉑觸媒焚化處理醇類與硫醇類之研究, 國立成功大學環境工程研究所碩士論文。
- Barresi, A., Mazzarino, A. and Baldi, G., 1992, Gas Phase Complete Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures, *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 70, pp. 286-293.
- Beauchet, R., Magnoux, P. and Mijoin, J., 2007, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) mixture (isopropanol/o-xylene) on zeolite catalysts, *Catalysis Today*, 124, p. 118
- Bowes, E., 1986, Extrusion of Silica-Rich Solids, US Patent 4,582,815.
- Chatterjee, S. and Greene, H. L., 1991, Oxidative Catalysis of Chlorinated Hydrocarbons by Metal-Loaded Acid Catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol. 130, p. 76.
- Choi, J., Shin, C. B., Park, T. J. and Suh, D. J., 2006, Characteristics of vanadia-titania aerogel catalysts for oxidative destruction of 1,2-dichlorobenzene, *Applied Catalysis a-General*, 311, p. 105.
- Choo, S. T., Yim, S. D., Nam, I. S., Ham, S. W. and Lee, J. B., 2003, Effect of promoters including WO (3) and BaO on the activity and durability of V2O5/sulfated TiO2 catalyst for NO reduction by NH3, *Applied Catalysis B-Environmental*, 44, p. 237.
- Darnanville, J. P., 1993, Process for Extruding Crystalline Aluminosilicates, US Patent 5,180, p. 701.
- Gangwal, S. K., Mullins, M. E., Spivey, J. J., Caffrey, P. R. and Tichenor, B. A., 1988, Kinetics and Selectivity of



- Deep Catalytic Oxidation of n-Hexane and Benzene, *Applied Catalysis*, Vol. 36, 9, pp. 231-247.
- Hasegawa, Y., Sotowa, K. I. and Kusakabe, K., 2003, Permeation behavior during the catalytic oxidation of CO in a Pt-loaded Y-type zeolite membrane, *Chemical Engineering Science*, 58, p. 2797.
- Imamura, S., Uematsu, Y. and Utani, K., 1991, Combustion of Formaldehyde on Ruthenium/Cerium Oxide Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, pp. 18-31.
- Irwin, J. G., 1978, Odor Removal by Catalytic Oxidation, Warren Springs Lab, Stevenage, UK, Report No. LR285 (AP).
- Kamata, H., Takahashi, K. and Odenbrand, C. U. I., 1999, Kinetics of the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅ (WO₃)/TiO₂ commercial SCR catalyst, *Journal of Catalysis*, Vol. 185, pp. 106-113.
- Matros, Yurii S. and Meyer, Steven F., 1997, Process for removal of divalent sulfur compounds from waste gases, US Patent, 5,658,541.
- Mohr, G. D. and Janssen M. J. G., 2002, Hydrocarbon Conversion Process Using a Zeolite Catalyst, US Patent 6,458,736.
- Ribeiro, F., Silva, J. M., Silva, E., Vaz, M. F. and Oliveira, F. A. C., 2011, Catalytic combustion of toluene on Pt zeolite coated cordierite foams, *Catalysis Today*
- Romanathan, L. and Spivey, J. J., 1989, Catalytic Oxidation of 1,1-Dichloro ethane, *Combust, Sci. and Teph.*, Vol.63, p. 247.
- Rossin, J. A., 1989, Complete Catalytic Oxidation of Diethyl Sulfide over a 1% Pt/A12O3 Catalyst, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 28, pp. 1562-1564.
- Saad, F. T. and Carolyn, A. K., 1999, Catalytic destruction of volatile organic compound emissions by platinum based catalyst, *Chemosphere*, Vol. 38, No. 9, pp. 2109-2116
- Salden, A. and Eigenberger, G., 2001, Multifunctional adsorber/reactor concept for waste-air purification, *Chemical Engineering Science* 56, pp. 1605-1611
- Scirè, S., Minicò, S. and Crisafulli, C., 2003, Pt catalysts supported on H-type zeolites for the catalytic combustion of chlorobenzene, *Applied Catalysis B-Environmental*, 45, p. 117.
- Shaw, H., Du, J. and Corkanowicz, A. E., 1991, The Oxidation of Methylene Chloride Over Manganese Dioxide Catalyst, Presented at the AIChE Summer Meeting, Pittsburgh, Aug. pp. 19-22.
- Spivey, J. J., 1987, Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, pp. 2165-2180.
- Teller, A. J., 2000, Integrated Catalytic/Adsorption Process for destroying Volatile Organic Compounds, US Patent 6,051,199.
- Tsou, J., Pinard, L., Magnoux, P., Figueiredo, J. L. and Guisnet, M., 2003, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) Oxidation of o-xylene over Pt/HBEA catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, p. 371
- Tsou, J., Magnoux, P., Guisnet, M., Orfao, J. J. M. and Figueiredo, J. L., 2005, Catalytic oxidation of volatile organic compounds Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, p. 117
- Vassileva, M., Andreev, A., and Dancheva, S., 1991, Complete Catalytic Oxidation of Benzene over Supported Vanadium Oxides Modified by Silver, *Applied Catalysis*, Vol. 69, pp. 221-234.
- Wark, M., Bruckner, A., Liese, T. and Grunert, W., 1998, Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over vanadium-containing zeolites, *Journal of Catalysis*, 175, p. 48.
- Weckhuysen, B. M. and Keller, D. E., 2003, Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis, *Catalysis Today*, 78, 25.
- Wu, J. C. S., Lin, Z. A., Pan, J. W. and Rei, M. H., 2001, A novel boron nitride supported Pt catalyst for VOC incineration, *Applied Catalysis a-General*, 219, p. 117.
- b. 引|用書籍 :
- McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P., 1993, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Inc.

Received 12 April 2011
Accepted 23 June 2011

STRUCTURE INVESTIGATION OF PT/ZEOLITE ADSORBENT REGENERATION : ROLE OF PT CLUSTERS

Ming-Chun Liu*, Chu-Chin Hsieh**, Huei-Ping Shih*
Wan-Jhen Hong* and Jen-Ray Chang*

*Department of Chemical Engineering
National Chung Cheng University
Chiayi, Taiwan 62102, R. O. C.

**Department of Safety, Health and Environmental Engineering
National Yunlin University of Science and Technology
Yunlin, Taiwan 64002, R. O. C.

ABSTRACT

The goals of this study are to develop adsorbent regeneration technique for volatile organic compounds (VOCs) destruction and to investigate the role of Pt clusters in air regeneration process. To implement the research goals, pellet adsorbent was prepared by impregnating metal precursors in zeolite, mixing with silica binder, and following with extrusion and calcinations. The experimental results indicated that regeneration temperature can significant be decreased by the addition of Pt in zeolite and lead to a reduction of auxiliary energy required for regeneration. In order to understand the role of Pt several testing and characterization techniques have been used: breakthrough curve for the estimation of adsorption capacity, extended X-ray adsorption fine structure (EXAFS) for structure characterization of Pt clusters, and Fourier transform Infrared (FT-IR) for surface species adsorbed on the adsorbents. Estimates adsorptive capacity of Pt/Y, Y and V/Y respectively is 0.061, 0.059 and 0.047 g EtOH/g adsorbent.

Keywords : zeolite adsorbent, regeneration, volatile organic compounds

