苯於負載式銀觸媒之全氧化反應

廖炳傑 [1*]　李昱賢 [2]　陳吟足 [2]

[1] 南亞技術學院應用科技研究所

[2] 中央大學化學工程與材料工程所

摘要

本研究以共沉澱法將 MnO_x 引入 CeO_2 及 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 製備具良好 redox 特性的 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 與 $Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ 共氧化物作為觸媒擔體，並以含浸法製備 $Ag/Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 與 $Ag/Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ 觸媒進行揮發性有機物苯的全氧化反應。引入適量 MnO_x 可使其進入 CeO_2 晶格中形成 Ce-Mn-O 固溶物，提升 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體的 redox 特性及缺陷氧的比例。共氧化物擔體本身對苯即有不錯的全氧化反應活性，負載 Ag 後反應活性大幅提升。於質流比 F/W = 12,000 ml hr^{-1} g^{-1} 條件下，最適觸媒 7%$Ag/Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ 於 185 °C 即可將苯(1000 ppm)完全氧化，活性優於貴金屬鈀觸媒。

關鍵字：苯、全氧化、銀觸媒、擔體

*E-mail: bjliaw@nanya.edu.tw; Tel.: 03-4361070 ext 5161; fax: 03-4650771.

TOTAL OXIDATION OF BENZENE OVER SUPPORTED SILVER CATALYSTS

Biing-Jye Liaw[1*], Yu-Hsien Li [2], Yin-Zu Chen [2]

[1] Graduate School of Applied Technology, Nanya Institute of Technology, Jhongli 32091, Taiwan, ROC

[2] Department of Chemical and Materials Engineering, National Central University, Jhongli 32049, Taiwan, ROC

Abstract

In this study, MnO_x was introduced into CeO_2 and $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ to prepare mixed oxides of $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ and $Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ by co-precipitation method. The resulted mixed oxides had good redox properties and were used as supports for preparing $Ag/Ce_{1-x}Mn_xO_2$ and $Ag/Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ catalysts by impregnation for use in the reaction of benzene total oxidation. An appropriate amount of MnO_x could enter into the ceria lattice to form Ce-Mn-O solid solution, improving the redox property and the ratio of defect oxygen. The support of mixed oxides itself exhibited considerable activity in benzene total oxidation and the activity was significantly enhanced after loading silver on support. Under the mass flow rate of F/W = 12,000 ml hr^{-1} g^{-1}, the best catalyst 7%$Ag/Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ could completely converted benzene (1000 ppm) at 185 °C, which exhibited a higher activity than did of the noble metal catalyst 0.3%Pd/ $Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$.

Keywords: benzene, total oxidation, Ag catalyst, support.

*E-mail: bjliaw@tiit.edu.tw; Tel.: 03-4361070 ext 5161; fax: 03-4650771.

壹、前言

揮發性有機物(Volatile Organic Compounds，VOCs)主要來自工業製程中使用的有機溶劑，揮發至大氣中造成空氣汙染，若被人體吸收危害大，且多數 VOCs 具有高度光化學活性，在陽光照射下會進行光化學反應，造成毒性更高的二次汙染物。過去常用於處理 VOCs 的方法有直接焚化法、觸媒焚化法、吸收法、吸附法、生物濾床法等[1]。難回收處理的苯較常使用焚化法去除，在氧氣充足的環境下，於適當的溫度與反應時間，可將苯完全燃燒氧化成二氧化碳和水，但缺點是燃爐溫度高(~700 °C)相當耗能。觸媒焚化法相對於直接焚化法的處理溫度較低(200~500 °C)，燃料使用量較少，達到節省能源及費用的目的，為目前苯廢氣處理普遍採用之技術[2]。

金屬觸媒於苯的全氧化反應研究中，以貴金屬 Pt、Pd 及 Au 被研究最為廣泛[3-8]，貴金屬對苯的氧化溫度較低，但價格較昂貴，且高溫下的穩定性不佳。因此，近年來有許多學者朝一般金屬氧化物進行研究，發現一般金屬氧化物的操作溫度雖稍高一些，價格卻相對便宜，且具不錯的穩定性，較適合工業上使用。常被應用於苯去除的一般金屬氧化物觸媒有 CuO、V_2O_5、MnO_x 等，其中 MnO_x 用於 VOCs 的氧化反應具良好活性，但穩定性並不佳，因此有研究者將 MnO_x 引入螢石型氧化物 CeO_2 中提升觸媒穩定性及反應活性，李亭儀[9]將不等量 MnO_x 引入 CeO_2 作為擔體，發現 CuO/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒於苯的全氧化反應有不錯的氧化活性，將此歸因於 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 的良好 redox 特性及 MnO_x 的強氧化特質。除了前述金屬外，與 Cu、Au 同為 IB 族的 Ag 雖然價格比一般金屬略高，但遠不及貴金屬 Au 與 Pd 等的昂貴，加上 Ag 觸媒本身的獨特催化性質，在工業上被歸類為重要的氧化反應觸媒，過去亦有學者致力於銀觸媒的氧化反應[10-12]，迄今銀觸媒仍被視為將乙烯反應成環氧乙烷的最適觸媒。

本研究以共沉澱法將不等量 MnO_x 引入 CeO_2 製備具良好 redox 特性的共溶性氧化物 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 作為擔體，並以含浸法製備 Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒，研究不同 Ce/Mn 比例對活性的影響。再將 Zr 以共沉澱法引入 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 共氧化物作為擔體，製備 Ag/$Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ 觸媒，探討擔體 redox 能力與 MnO_x 於苯全氧化反應所扮演的角色。

貳、研究方法

一、擔體及觸媒製備

以共沉澱法製備 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 及 $Ce0_{.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ 擔體，秤取不同比例 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$、$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $ZrO(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 前驅鹽溶於去離子水中，與 25%氨水的鹼液共沉澱，至兩溶液混合完畢，充分攪拌 12 小時使其熟化，接著以去離子水洗滌濾餅至濾液 pH 值約為 8~9，並於 110 °C 下乾燥過夜，再將樣品以 10 °C/min 速率升溫至 500 °C 煅燒 4 小時，即製得 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 及 $Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ 擔體。觸媒製備採用臨溼含浸法將硝酸銀負載於擔體上，於 110 °C 下乾燥過夜再於 400 °C 煅燒 4 小時，製得 $Ag/Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 及 $Ag/Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ 觸媒。

二、性質鑑定

本研究鑑定部分以氮氣吸附(BET)測定比表面積、X-射線繞射分析(XRD)及拉曼光譜(Raman)探究觸媒的晶相結構及擔體固溶性，利用氫-程溫還原(H_2-TPR)來比較各觸媒的釋氧能力，並以 X-射線光電子光譜(XPS)分析觸媒表面的元素組成及各物種狀態。

三、反應測試

以連續式觸媒填充床反應器進行苯的完全氧化反應測試，採三段式控溫固定床反應器控制反應溫度，利用空氣進入飽和蒸氣瓶內帶出定量 1000 ppm 的苯蒸氣以進行反應，進料總氣體流速為 100 ml/min，觸媒重量 500 mg，質流比 F/W = 12,000 $mlg_{cat}^{-1}hr^{-1}$，再以 GC (China Chromatography 9800)進行分析，由 FID 檢測苯濃度，選用的層析管為 6 ft × 1/8 in.、填充物為 Porapak Q 之不銹鋼管柱。

苯的轉化率以反應前後之苯濃度變化計算，反應活性以轉化率達 50%與 100%之反應溫度 T_{50} 及 T_{100} 表示。

參、結果與討論

一、擔體與觸媒鑑定

(一) BET

表 1 為 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體及 7%Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒之 BET 分析結果。共沉澱法製備的 CeO_2 具備 108.1 m^2/g 的高表面積，而 MnO_x 表面積僅為 7.3 m^2/g。以共沉澱法於 CeO_2 中引入 MnO_x 製備的 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 共氧化物，其表面積隨 Mn 引入量的提高而增加，至 x = 0.4 時表面積最大為 167.9 m^2/g。$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體以含浸法負載 Ag 之後，BET 比表面積減小，顯示銀負載後有部分孔洞被阻塞。

表 1　$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體及 Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒之 BET 分析

Support (Catalyst)	Surface area (m^2/g)
CeO_2 (7%Ag/CeO_2)	108.1 (79.5)
$Ce_{0.9}Mn_{0.1}O_2$	140.5
$Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ (7%Ag/$Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_2$)	156.5 (115.5)
$Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ (7%Ag/$Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$)	165.3 (119.8)
$Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ (7%Ag/$Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$)	167.9 (126.7)
$Ce_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ (7%Ag/$Ce_{0.5}Mn_{0.5}O_2$)	154.6 (113.5)
MnO_x (7%Ag/MnO_x)	7.3 (7.6)

(二) XRD

圖 1 為 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體之 XRD 圖譜。CeO_2 屬於立方螢石型晶體結構，而 MnO_x 主要為 Bixbyite 的 Mn_2O_3 特徵繞射峰，除了 Mn_2O_3 外，尚有部分 Mn_3O_4 之繞射峰。$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ (x = 0.1~0.6)擔體中只觀察到 CeO_2 的繞射峰，幾乎觀察不到 MnO_x 的繞射峰。隨 Mn 引入量增加，晶體結構的特徵峰繞射強度減弱，且 CeO_2 特徵峰略往高角度偏移，根據布拉格公式計算，當 Mn 引入量達 0.6 時，CeO_2 的晶格常數由 0.5404 nm 降至 0.5331 nm， 顯示離子半徑較小的 Mn^{x+}部分進入 CeO_2 晶格中，形成固溶物，並影響 CeO_2 的結構對稱性。圖 2 為 7%Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒經過 400 °C 煅燒之 XRD 圖譜，未觀察到明顯屬於 Ag 或 Ag_2O 的繞射結晶峰，顯示其能夠良好分散於 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體表面。

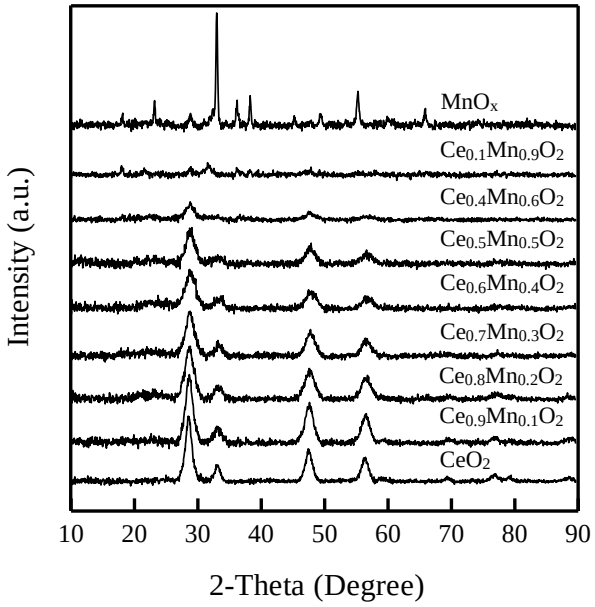

圖 1　$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體之 XRD 圖譜

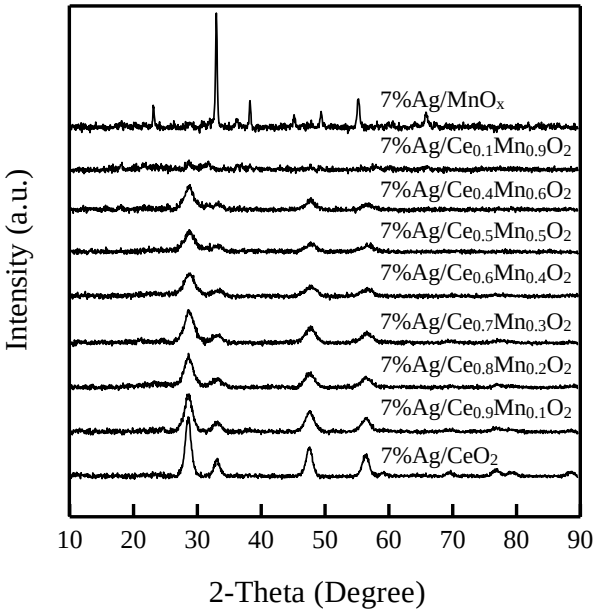

圖 2　7%Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒之 XRD 圖譜

(三) Raman

圖 3 為 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體之 Raman 圖譜，在拉曼光譜帶 461 cm^{-1} 處可觀察到一明顯波峰，此為螢石型金屬氧化物之拉曼光譜特徵峰，為氧原子對稱於金屬陽離

子的振動結構。當晶格結構愈對稱，原子間鍵結愈完整時，拉曼光譜所偵測到的波峰強度就會愈強。當 Mn 引入量為 0.1 時，波峰產生些微偏移，且強度大幅減弱，顯示大部分的 Mn^{x+}固溶於 CeO_2 晶格中，而影響了 CeO_2 的對稱性，但分子結構仍以 CeO_2 螢石型結構為主。隨 Mn 引入量增加，波峰強度遞減程度趨緩，不排除僅部分進入晶格，部分 MnO_x 則均勻分散於擔體表面，並於引入量 $x > 0.5$ 時，在 635~645 cm^{-1} 附近開始出現新的波峰，該波峰強度隨 Mn 引入量增加而增強，屬於 MnO_x 的拉曼光譜帶。Raman 光譜進一步證明 Mn^{x+}確實部分進入 CeO_2 晶格中形成 Ce-Mn-O 固溶物。

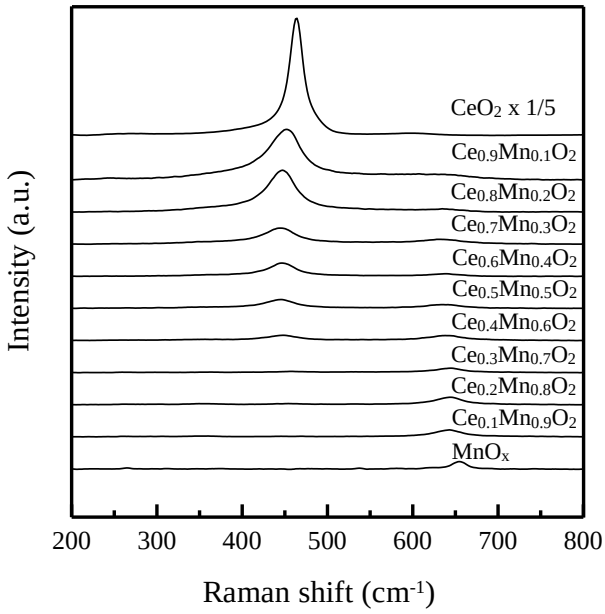

圖 3　$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體之 Raman 圖譜

(四) H_2-TPR

圖 4 為 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體之程溫還原圖譜，CeO_2 擔體大約於 520 °C 與 870 °C 有兩個還原波峰，分別屬於表面 CeO_2 與內部 CeO_2 的還原。MnO_x 於 350 °C 與 490 °C 有兩個階段性還原波峰，根據耗氫量的粗略估算分別為 1446 μmol/g 與 3452 μmol/g，其比例為 1:2.4，比較接近 Mn_2O_3 階段性還原的理論比例 1:2，前者屬於 Mn_2O_3 還原至 Mn_3O_4，後者屬於 Mn_3O_4 還原至 MnO，此結果與 XRD 的分析一致，MnO_x 包含大部分 Mn_2O_3 及少量 Mn_3O_4。$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ (x = 0.1~0.4)擔體大致有四個

還原的波峰，除 800 °C 左右為 CeO_2 還原外，於 120~380 °C 的三個還原峰，還原面積隨 Mn 引入量增加而增大，此三個還原峰難以明確歸屬，它包括 MnO_x 的階段性還原以及表面 CeO_2 的還原。

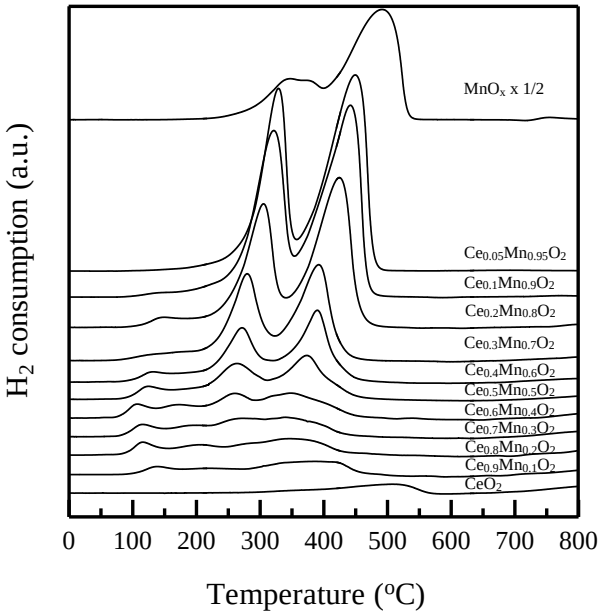

圖 4　$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體之程溫還原圖譜

$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 與純 CeO_2 或 MnO_x 相比較，其還原波峰位置均在較低溫位置，顯示 Mn 的引入使擔體還原性變佳，離子半徑較小的 Mn^{x+} (0.65 Å)部分固溶進 CeO_2 晶格中，使 CeO_2 晶格對稱性變差，晶格氧較容易釋出。當 Mn 引入量 $x > 0.5$，還原波峰開始往 MnOx 還原峰的溫度接近，此為 MnO_x 的聚集所造成，可由 Raman 分析結果佐證。$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體耗氫量隨著具還原性的 MnO_x 含量增加而上升，若以純 CeO_2 與 MnO_x 的實際氫氣消耗量按比例粗略估算，可發現 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體於 TPR 過程的氫氣消耗量皆比計算值高，顯示 Mn 的引入確實能增進 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體的 redox 能力。

圖 5 為 7%Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒之程溫還原圖譜，與圖 4 之 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體程溫還原圖譜相比，可明顯觀察到 Ag 的引入使擔體的還原溫度大幅降低， 原先 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體的還原峰落在 100~400 °C 左右，加入 Ag 後還原溫度大幅降低至 250 °C 以下，顯示 Ag 的引入能促進 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體的還原，且與 Ag 接觸良好的部分愈容易被還原，因而改變擔體的還原行為。根據理論估算，若考慮 7%Ag_2O

的還原，其耗氫量僅為 64.8 μmol/g，相較於擔體的耗氫量，其還原峰可全視為擔體的還原。

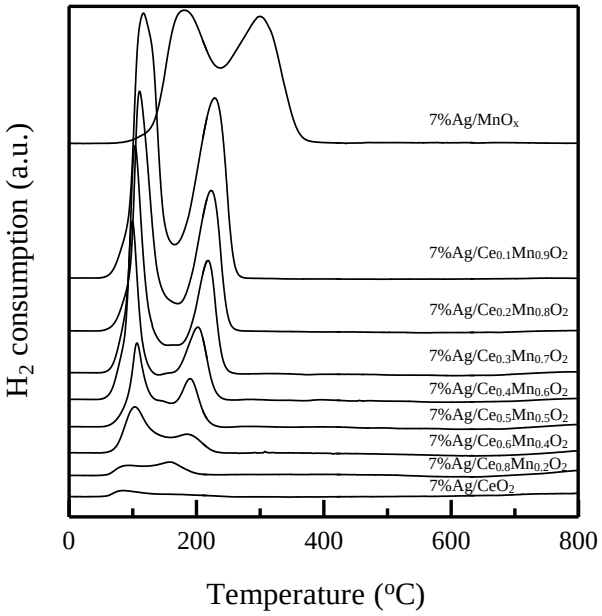

圖 5　7%Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒之程溫還原圖譜

(五) XPS

XPS 的 Mn、O 與 Ag 分峰結果列於表 2 。Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒表面 Mn 組成主要以 Mn^{3+}及 Mn^{4+}為主，其中以 Mn^{3+}比例較高，約佔 65~70%，Mn^{3+}的比例隨 Mn 引入量的增加上升，Mn^{3+}主要來自擔體表面均勻分散的 Mn_2O_3 及表層晶格；而 Mn^{4+}主要來自表層晶格，隨 Mn 引入量愈少，Mn^{4+}比例愈高。$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 晶格中有 Mn^{4+}及 Mn^{3+}共存，為維持原先 Ce^{4+}-O-Ce^{4+}晶格的電荷平衡，若 Mn^{3+}進入 CeO_2 晶格中會產生氧空缺，提高晶格氧的移動性。晶格氧為 Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒表面主要組成，隨 Mn 引入量的增加，缺陷氧的比例開始上升至 32~34 %，其中以 Mn 引入量 x = 0.5 時有最高的缺陷氧百分比。Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒表面組成主要以 Ag^0 為主，約佔 65~80 %，Ag^+之比例隨 Mn 的引入而逐漸遞增，並於 MnO_x 擔體上有最高的 Ag^+比例。過去研究指出 Ag_2O 在高於 400 °C 的溫度下煅燒會分解為 Ag [13]；然而有文獻指出 Ag 與 MnO_x 之間的交互作用較易使銀以 Ag_2O 存在[12]。吾人推測，Ag^+的比例隨 Mn 引入量增加而有上升的趨勢，來自於 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體中 MnO_x 相對於 CeO_2 具有較佳的還原性，能將與之接觸良好的 Ag 容易維持在

Ag_2O 的形態。

表 2　$Ag/Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒之 XPS 分析

Catalyst	Mn^{3+} (%)	Mn^{4+} (%)	Lattice oxygen (%)	Defect oxygen (%)	Ag^0 (%)	Ag^+ (%)
$7\%Ag/CeO_2$	—	—	81.3	18.7	77.5	22.5
$7\%Ag/Ce_{0.9}Mn_{0.1}O_2$	65.9	34.1	79.1	20.9	76.8	23.2
$7\%Ag/Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	67.7	32.3	72.7	27.3	75.9	24.1
$7\%Ag/Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$	69.6	30.4	68.2	31.8	75.3	24.7
$7\%Ag/Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$	70.9	29.1	67.1	32.9	74.7	25.3
$7\%Ag/Ce_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	71.1	28.3	65.2	34.8	72.9	27.1
$7\%Ag/Ce_{0.4}Mn_{0.6}O_2$	72.3	27.7	69.2	30.8	69.5	30.5
$7\%Ag/MnO_x$	88.2	11.8	74.4	25.6	65.6	34.4

二、苯全氧化反應活性測試

(一) $Ag/Ce_{1-x}Mn_xO_2$

圖 6 與表 3 為 $Ag/Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒於苯全氧化反應結果。$7\%Ag/CeO_2$ 觸媒 T_{100} 為 210 °C，隨 MnO_x 引入量增加而微幅下降，當 Mn 的引入量 x = 0.3~0.6 時，能將苯約在 190 °C 的溫度範圍內完全氧化， 其中以 $7\%Ag/Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ 觸媒的活性最佳，其 T_{100} 為 185 °C。Mn 引入量大於 0.6 時，活性開始反轉。

CeO_2 引入 Mn 形成良好固溶的 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 共氧化物，一部分 Mn^{x+} 進入 CeO_2 的晶格使擔體還原性變佳， 一部分 MnO_x 分散於觸媒表面，使觸媒表面低配位鍵結的缺陷氧比例上升。引入 Mn 使活性提升歸因於 Mn 引入能提高晶格氧的移動性與促進擔體的釋氧能力，且不排除觸媒表面均勻分散的 MnO_x 亦對活性有貢獻；活性反轉的分界點與鑑定結果相似，大約在 x = 0.5~0.6 左右，歸因於 CeO_2-MnO_x 間的固溶性逐漸變差，MnO_x 分離相開始明顯聚集所導致。

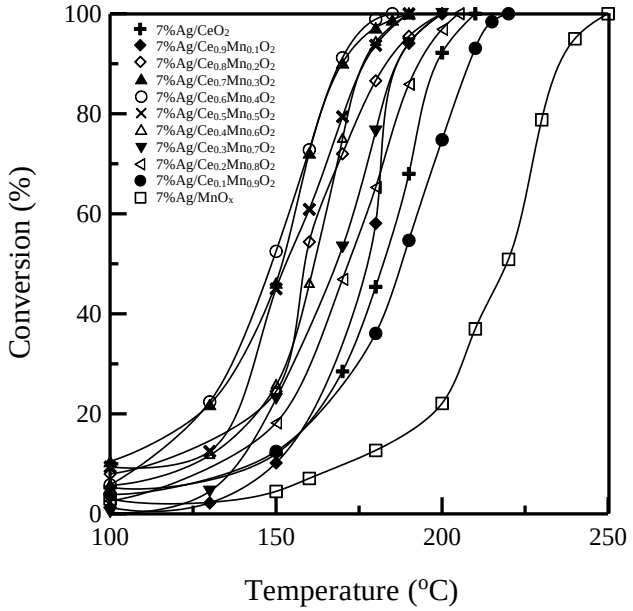

圖 6　7%Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒於苯全氧化反應

表 3　7%Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒於苯全氧化反應之 T_{50} 與 T_{100}

Catalyst	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
7%Ag/CeO_2	180	210
7%Ag/$Ce_{0.9}Mn_{0.1}O_2$	175	205
7%Ag/$Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	160	200
7%Ag/$Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$	150	190
7%Ag/$Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$	145	185
7%Ag/$Ce_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	150	190
7%Ag/$Ce_{0.4}Mn_{0.6}O_2$	160	190
7%Ag/$Ce_{0.3}Mn_{0.7}O_2$	170	200
7%Ag/$Ce_{0.2}Mn_{0.8}O_2$	175	205
7%Ag/$Ce_{0.1}Mn_{0.9}O_2$	190	220
7%Ag/MnO_x	220	250

(二) Ag/$Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$

7%Ag/$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 觸媒 T_{100} 為 210 °C (表 4)，其活性與未含 Zr 的 7%Ag/CeO_2 的結果相似(表 3)。擔體引入 Zr 的 7%Ag/$Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ 觸媒與未引入 Zr 的 7%Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 比較，活性並無提升，甚至有削弱的效果($x > 0.4$)。根據 XRD、

Raman 及 H_2-TPR 分析結果知，Zr 引入 CeO_2 與 $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 晶格中會產生固溶物，影響晶格對稱性，使晶格氧容易釋放提升 redox 能力，然而 7%Ag/$Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ 觸媒在活性表現上卻無法彰顯 redox 特性增加對活性的增進效果，顯見 redox 能力的強弱並非影響活性的主要關鍵。

表 4　7%Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒於苯全氧化反應之 T_{50} 與 T_{100}

Catalysts	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
7%Ag/$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$	180	210
7%Ag/$Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	180	205
7%Ag/$Ce_{0.7}Zr_{0.1}Mn_{0.2}O_2$	165	200
7%Ag/$Ce_{0.6}Zr_{0.1}Mn_{0.3}O_2$	150	190
7%Ag/$Ce_{0.5}Zr_{0.1}Mn_{0.4}O_2$	155	195
7%Ag/$Ce_{0.4}Zr_{0.1}Mn_{0.5}O_2$	160	200
7%Ag/$Ce_{0.3}Zr_{0.1}Mn_{0.6}O_2$	170	205

(三) **Ag** 與擔體的角色

為瞭解擔體與 Ag 於苯全氧化反應扮演的角色，吾人將擔體直接進行反應，並與負載 Ag 的觸媒反應結果比較(表 5)。SiO_2 擔體幾無活性，CeO_2 於 400 °C 下轉化率僅達 80%。相較於 CeO_2 擔體，同樣具 redox 特性的 MnO_x 表面積雖小，卻能將苯在 300 °C 完全氧化，顯示 MnO_x 擔體本身有良好的反應活性。

將 CeO_2 引入 0.1 的 Zr，可提升 redox 能力，400 °C 下反應轉化率明顯由 80% 上升至 95%，$Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ 引入 0.1 的 Zr 也有相同效果，T_{100} 由 275 °C 降至 225 °C，顯然以未負載Ag的擔體進行反應時，擔體redox特性是提升反應活性的要素之一。若將 Mn (x = 0.3) 分別引入 CeO_2 與 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 擔體，其 T_{100} 分別由 > 400 °C 大幅降為 275 °C 與 225 °C，除了 Mn 進入晶格提升 redox 能力的貢獻外，均勻分散於表面的 MnO_x 對活性的促進效果亦扮演重要的角色。

相較於無活性的擔體 SiO_2，擔載 Ag 的 Ag/SiO_2 觸媒於 255 °C 即可將苯完全氧化，顯示 Ag 本身具有極好的苯全氧化活性。將 Ag 負載於其他擔體，活性皆能大幅提升，顯示 Ag 扮演影響活性的重要角色。如將 Ag 負載於具 redox 特性的 CeO_2 上，與 Ag/SiO_2 作比較，Ag/SiO_2 (T_{100} = 255 °C) 的活性不及 Ag/CeO_2 (T_{100} =

表 5 各種觸媒及擔體於苯全氧化反應之 T_{50} 與 T_{100}

Catalysts (Supports)	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
7%Ag/SiO_2	240	255
(SiO_2)	(—)	(—)
7%Ag/MnO_x	220	250
(MnO_x)	(200)	(300)
7%Ag/CeO_2	180	210
(CeO_2)	(220)	(>400[a])
7%Ag/$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$	180	210
($Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$)	(180)	(>400[b])
7%Ag/$Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$	150	190
($Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$)	(175)	(275)
7%Ag/$Ce_{0.6}Zr_{0.1}Mn_{0.3}O_2$	150	190
($Ce_{0.6}Zr_{0.1}Mn_{0.3}O_2$)	(170)	(225)

[a] 80% conversion at 400 °C.　[b] 95% conversion at 400 °C.

210 °C)，顯示 CeO_2 redox 特性對活性有促進影響。如將 Ag 負載於具 redox 特性，但 redox 能力不同的 $Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ 及 $Ce_{0.6}Zr_{0.1}Mn_{0.3}O_2$ 擔體，活性皆明顯提升，其 T_{100} 皆為 190 °C，擔體無法展現其 redox 能力不同對觸媒反應活性的促進影響。比較 Ag/$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 與 Ag/$Ce_{0.6}Zr_{0.1}Mn_{0.3}O_2$ 觸媒，Mn 的引入則使 T_{100} 由 210 °C 降為 190 °C，此結果顯示 MnO_x 對活性之影響超越擔體 redox 強弱的影響。

綜合以上討論，擔體 redox 能力為提升觸媒活性的要素，但其強弱並非影響活性的主要關鍵，Ag 本身及均勻分散於觸媒表面的 MnO_x 在 Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 與 Ag/$Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ 則扮演影響活性的重要角色。

(四) 觸媒反應機制

吾人嘗試將 Ag 負載於亦不具 redox 效應的 γ-Al_2O_3，其活性上的表現與 Ag/SiO_2 仍有明顯的差異，推測應是觸媒表面上 Ag 的價態比例不同所導致，將 Ag/SiO_2 及 Ag/γ-Al_2O_3 進行 XPS 分析，其 Ag 3d XPS 分峰比例結果整理於表 6。相較於 Ag/SiO_2 觸媒，Ag/γ-Al_2O_3 觸媒表面有較多的 Ag^+ 比例，為釐清 Ag 價位對活性的影響，針

對 Ag/γ-Al_2O_3 觸媒，在同樣製備條件下，於反應前以 300 °C 進行氫氣還原處理兩小時，確保擔體上的 Ag 絕大部分以金屬態存在，其反應結果之 T_{50} 與 T_{100} 整理於表 7。經過通氫還原後的 7%Ag/γ-Al_2O_3 觸媒 T_{100} 為 245 °C，活性明顯低於未還原的 7%Ag/γ-Al_2O_3 觸媒，顯示相對於 Ag^0，Ag_2O 在苯的全氧化反應更具活性。

表 6　Ag/SiO_2 與 Ag/γ-Al_2O_3 之 Ag 3d XPS 分析結果

Catalysts	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)	Ag^+ (%)	Ag^0 (%)
7%Ag/SiO_2	240	255	19.1	80.9
7%Ag/γ-Al_2O_3	185	225	28.2	71.8

表 7　未還原及還原後 Ag/γ-Al_2O_3 觸媒於苯全氧化反應之 T_{50} 與 T_{100}

Catalysts	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
7%Ag/γ-Al_2O_3 [a]	185	245
7%Ag/γ-Al_2O_3	185	225

[a] 300 °C 通氫還原兩小時。

吾人由實驗得知 $Ce_{1-x}Zr_{0.1}Mn_xO_2$ 擔體本身即具有不錯的反應活性，故不論是自身進行反應或釋出晶格氧進行氧化反應的角色皆非常重要，是影響活性的因素之一。Einaga 等[14]由 FTIR 觀察到苯於 Ag/Al_2O_3 觸媒上的 C-H 伸縮振動，指出 Ag 亦具吸附苯的能力。Imamura[15]於 CO 的氧化反應，認為 Ag_2O 為主要活性中心，MnO_x 在 Ag/MnO_x 觸媒中扮演提供晶格氧的角色供給 Ag_2O 使其恢復，Tang[12]於甲醛在 Ag/CeO_2-MnO_x 觸媒的全氧化反應亦提出類似的觀點。

綜合以上研究，吾人主張提出的苯全氧化反應機制，反應包含三路徑由圖 7 說明。$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體表面能提供活性點(均勻分散的 MnO_x 與缺陷氧)吸附苯進行氧化反應，將苯氧化成 CO_2 及 H_2O，如圖 7(a)所示。Ag_2O 會吸附苯，並釋出氧進行氧化反應，$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體提供晶格氧使 Ag_2O 復原，如圖 7(b)所示。Ag 本身亦會吸附苯，$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 擔體可直接提供晶格氧進行氧化反應，如圖 7(c)。

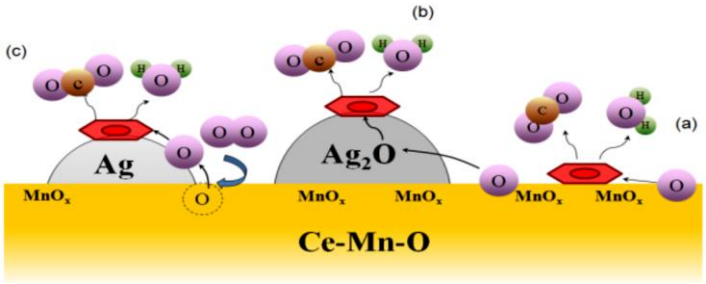

圖 7　Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒於苯全氧化反應之反應機制示意圖

(五) 與 CuO 及 Pd 觸媒比較

本研究以活性最佳之觸媒 7%Ag/$Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$，與一般金屬 CuO 及貴金屬 Pd 觸媒進行苯全氧化反應之活性比較，結果如圖 8 及表 8 所示。在活性表現上，仍以 T_{100} 為 185 °C 的 7%Ag/$Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ 觸媒最佳，其次為貴金屬 Pd 觸媒與一般金屬 CuO 觸媒。

表 8　Ag 觸媒與 Cu、Pd 觸媒於苯全氧化反應之比較

Catalysts	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
7%Ag/$Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$	155	185
0.5%Pd/$Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$	170	210
7%CuO/$Ce_{0.6}Mn_{0.4}O_2$	180	235

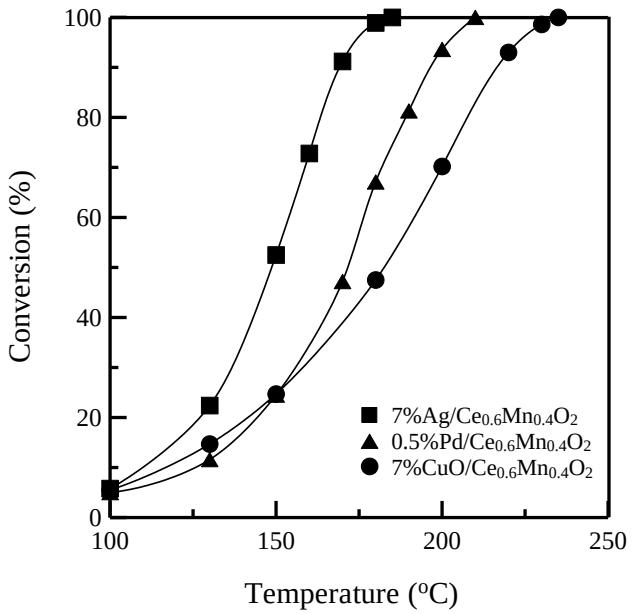

圖 8　Ag 觸媒與 Cu、Pd 觸媒於苯全氧化反應之比較

肆、結論

CeO_2 引入 Mn 一部分進入 CeO_2 晶格中使擔體晶格氧容易釋出提升 redox 特性，一部分均勻分散於擔體表面，當 Mn 引入量為 0.3~0.6 時，7%Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒有最佳的活性表現。擔體 redox 特性是提升銀觸媒活性的必備條件，但其強弱並不是影響反應的關鍵，Ag 本身及均勻分散於觸媒表面的 MnO_x 扮演提升活性的重要角色。相較於 Cu 與 Pd 觸媒，Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒具有高活性及經濟優勢，應用於揮發性有機物苯的去除為一相當不錯的選擇。

伍、參考文獻

[1] Kim, H.S., Kim, T.W., Koh, H.L. and Lee, S.H., 2005, “Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on γ-alumina: influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity.” *Appl. Catal. A: Gen.*, 280: 125-131.

[2] 朱小容，陳郁文，1992，〈工業廢氣特殊處理技術〉，《化工資訊》：68-78。

[3] Papaefthimiou, P., Ioannides, T. and Verykios, X.E., 1997, “Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts.” Appl. Catal. B: Environ., 13: 175-184.

[4] Diehl, F., Barbier Jr., J., Duprez, D., Guibard, I., Mabilon, G., 2010,“Catalytic oxidation of heavy hydrocarbons over Pt/Al_2O_3. Influence of the structure of the molecule on its reactivity.” *Appl. Catal. B: Environ.*, 95: 217-227.

[5] Li, J.J., Yanxu, X., Jiang, Z., Hao, Z.P. and Hu, C., 2005, “Nanoporous silica-supported nanometric palladium: synthesis, characterization, and catalytic deep oxidation of benzene for complete benzene oxidation.” *Environ. Sci. Technol.*, 39: 1319-1323.

[6] He, C., Li, J., Li, P., Cheng, J. and Hao, Z., 2010, “Comprehensive investigation of Pd/ZSM-5/MCM-48 composite catalysts with enhanced activity and stability for benzene oxidation.” *Appl. Catal. B: Environ.*, 96: 466-475.

[7] Centeno, M.A., Paulis, M., Montes, M., Odriozola, J.A. and Taouk, B., 2002,

"Catalytic combustion of volatile organic compounds on $Au/CeO_2/Al_2O_3$ and Au/Al_2O_3 catalysts." *Appl. Catal. A: Gen.*, 234: 65-78.

[8] Andreeva, D., Petrova, P., Ilieva, L., Sobczak, J.W. and Abrashev, M.V., 2008, "Design of new gold catalysts supported on mechanochemically activated ceria-alumina, promoted by molybdena for complete benzene oxidation." *Appl. Catal. B: Environ.*, 77: 364-372.

[9] 李亭儀，2010，《苯於 $CuO/Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 觸媒之全氧化反應研究》，中央大學碩士論文。

[10] Imamura, S., Sawada, H., Uemura, K. and Ishida, S., 1988, "Oxidation of carbon monoxide catalyzed by manganese-silver composite oxides." *J. Catal.*, 109: 198-205.

[11] Luo, M.F., Yuan, X.X. and Zheng, X.M., 1998, "Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds." *Appl. Catal. A: Gen.*, 175: 121-129.

[12] Tang, X., Chen, J., Li, Y., Li, Y., Xu, Y. and Shen, W., 2006, "Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnO_x-CeO_2 catalysts." *Chem. Eng. J.*, 118: 119-125.

[13] Weaver, J.F. and Hoflund, G.B., 1994, "Surface characterization study of the thermal decomposition of AgO." *J. Phys. Chem.*, 98: 8519-8524.

[14] Einaga, H. and Ogata, A., 2010, "Catalytic oxidation of benzene in the gas phase over alumina-supported silver catalysts." *Environ. Sci. Tech.*, 44: 2612-2617.

[15] Imamura, S., Sawada, H., Uemura, K. and Ishida, S., 1988, "Oxidation of carbon monoxide catalyzed by manganese-silver composite oxides." *J. Catal.*, 109: 198-205.