

揮發性有機物苯於 $\text{Ag/Ce}_{1-x}(\text{Zr}_{0.1})\text{Mn}_x\text{O}_2$ 觸媒之全氧化反應研究

李昱賢^a、張丞鈞^a、廖炳傑^b、陳吟足^{*a}

^a 國立中央大學化學工程與材料工程學系

^b 桃園創新技術學院化學工程與材料工程學系

*Email: ynzuchen@cc.ncu.edu.tw

Abstract

本研究以共沉澱法將不等量 MnO_x 引入 CeO_2 及 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 製備具良好 redox 特性的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 與 $\text{Ce}_{0.9-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 共氧化物作為觸媒擔體，並以含浸法製備 $\text{Ag/Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 與 $\text{Ag/Ce}_{0.9-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 觸媒進行揮發性有機物苯的全氧化反應，探討 redox 特性、 MnO_x 與 Ag 價位對反應的影響。引入適量 MnO_x 可使其進入 CeO_2 晶格中形成 Ce-Mn-O 固溶物，能提升 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體的 redox 特性及缺陷氧的比例，Mn 引入量於 0.4 時有最佳的活性表現，使 $\text{Ag/Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 觸媒於 185 °C 即可將進料濃度 1000 ppm 的苯完全轉化 ($\text{F/W} = 12,000 \text{ ml hr}^{-1} \text{ g}^{-1}$)，其活性優於一般金屬 Cu 與貴金屬 Pd 觸媒。擔體本身對苯即有不錯的反應活性，負載 Ag 後反應活性大幅提升，Ag 為苯全氧化反應重要的活性中心，且觸媒表面的 Ag_2O 比 Ag^0 更具活性。將 Zr 引入 CeO_2 能提升擔體的 redox 能力及觸媒穩定性，卻無法彰顯對觸媒活性的促進效果，擔體 redox 能力強弱非影響活性的關鍵，均勻分散於觸媒表面的 MnO_x 扮演提升活性的重要角色。

Keywords: VOC, Complete benzene oxidation, Ag, CeO_2 , MnO_x , Ce-Zr-Mn-O.

1 Introduction

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污染，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污染物。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。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[1]。過去以觸媒於苯的全氧化反應研究中，貴重金屬中主要以 Pt、Pd 及 Au 被研究最為廣泛，貴重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，本實驗室李亭儀[2]將不等量 MnO_x 引入 CeO_2 作為擔體，發現 $\text{CuO/Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 觸媒於苯的全氧化反應有不錯的氧化活性，將此歸因於 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 的良好 redox 特性，及 MnO_x 的強氧化特質。除了這些金屬外，與 Cu、Au 同為 IB 族的 Ag 雖然價格比一般金屬略高，但遠不及貴重金屬 Au 與 Pd 等來的昂貴，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[3, 4, 5]。

2 Experiment

$\text{Ce}_{0.9-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體以共沉澱法製備，秤取不同比例 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{Ce}_{0.9-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體。觸媒製備採用臨溼含浸法將硝酸銀負載於 $\text{Ce}_{0.9-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體上製得 $\text{Ag/Ce}_{0.9-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 觸媒，樣品同樣於 110 °C 下乾燥過夜，並以 400 °C 煅燒 4 小時，得 $\text{Ag/Ce}_{0.9-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 觸媒。本研究鑑定部分以氮氣吸附

測定BET比表面積、XRD及Raman探究觸媒的晶相結構及擔體固溶性，利用H₂-TPR來比較各觸媒的釋氧能力，並以XPS分析觸媒表面的元素組成及各物種狀態。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100ml/min，觸媒重量500 mg，質流比F/W = 12,000 ml_{g_{cat}}⁻¹hr⁻¹，再以GC (China Chromatography 9800) 進行分析，由FID檢測，選用的GC column為6 ft × 1/8 in. stainless steel、填充物為Porapak Q之層析管住。

3 Results and discussion

3.1 擔體與觸媒鑑定

3.1.1 BET

表 1 為 Ce_{1-x}Mn_xO₂ 擔體及 Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂ 觸媒之 BET 分析結果。共沉澱法製備的 CeO₂ 具備 108.1 m²/g 的高表面積，而 MnO_x 表面積僅為 7.3 m²/g。以共沉澱法於 CeO₂ 中引入 MnO_x 製備的 Ce_{1-x}Mn_xO₂ 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 m²/g。Ce_{1-x}Mn_xO₂ 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隙被阻塞。

表 1: Ce_{1-x}Mn_xO₂ 擔體及 Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂ 觸媒之 BET 分析

Supports (Catalysts)	S _{BET} (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)

3.1.2 XRD

圖 1 為 Ce_{1-x}Mn_xO₂ 擔體之 XRD 圖譜。CeO₂ 屬於立方螢石型晶體結構，而 MnO_x 主要為 Bixbyite 的 Mn₂O₃ 特徵繞射峰，除了 Mn₂O₃ 外，尚有部分 Mn₃O₄ 之繞射峰。Ce_{1-x}Mn_xO₂ (x = 0.1~0.6) 擔體中只觀察到 CeO₂ 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 CeO₂ 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，CeO₂ 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 CeO₂ 晶格中，形成固溶物，並影響 CeO₂ 的結構對稱性。圖 2 為 7%Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂ 觸媒經過 400 °C 煅燒之 XRD 圖譜，未觀察到明顯屬於 Ag 或 Ag₂O 繞射結晶峰，顯示其能夠良好分散於 Ce_{1-x}Mn_xO₂ 擔體。

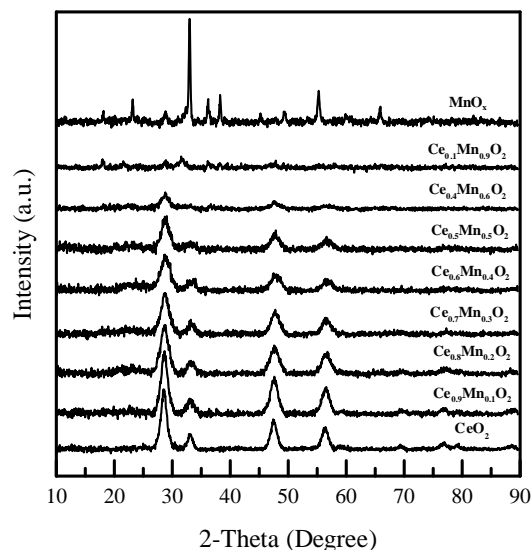


圖 1 Ce_{1-x}Mn_xO₂ 擔體之 XRD 圖譜

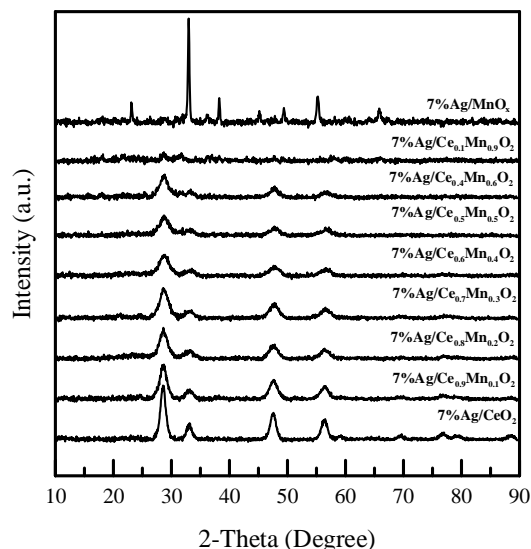


圖 2 7%Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂ 觸媒之 XRD 圖譜

3.1.3 Raman

圖 3 為 Ce_{1-x}Mn_xO₂ 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 CeO₂ 晶格中，而影響了 CeO₂ 的對稱性，但分子結構仍以 CeO₂ 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 CeO₂ 晶格中形成 Ce-Mn-O 固溶物。

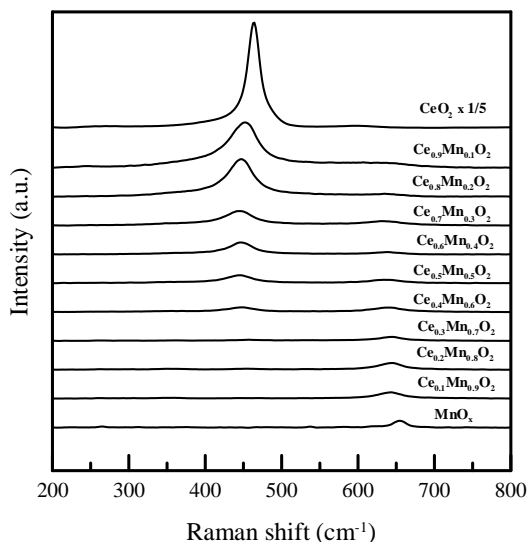


圖 3 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體之 Raman 圖譜

3.1.4 H_2 -TPR

圖 4 為 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 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 $1446 \mu\text{mol/g}$ 與 $3452 \mu\text{mol/g}$ ，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 。 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.1\sim 0.4$) 擔體大致有四個還原的波峰，除 800°C 左右為 CeO_2 還原外，於 $120\sim 380^\circ\text{C}$ 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。

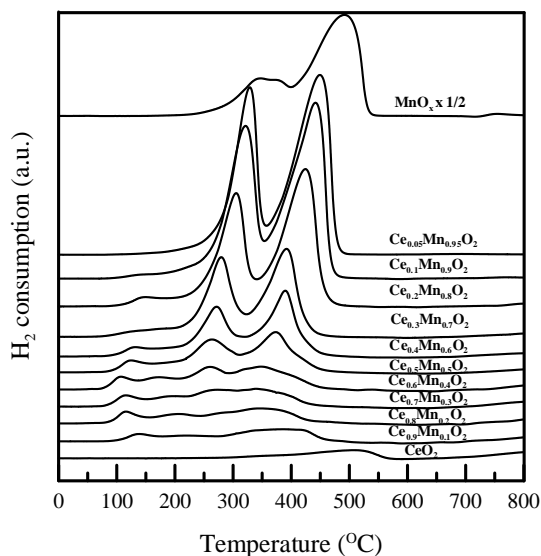


圖 4 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體之程溫還原圖譜

$\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 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^{3+} (0.65\AA) 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 MnO_x 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。

圖 5 為 7%Ag/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 觸媒之程溫還原圖譜，與圖 4 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體之程溫還原圖譜相比，可明顯觀察到 Ag 的引入使擔體的還原溫度大幅降低，原先 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體的還原峰落在 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 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 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 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 $64.8 \mu\text{mol/g}$ ，相較於擔體的耗氫量，其還原峰可全視為擔體的還原。

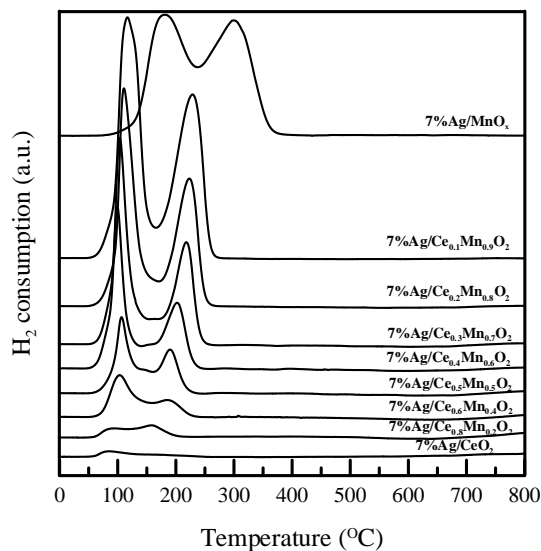


圖 5 7%Ag/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 觸媒之程溫還原圖譜

$\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 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 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 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 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體的 redox 能力。由 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 之 TPR 還原波峰面積估算得擔體耗氫量，與 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 實驗值比較，略高於 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體的耗氫量，顯示 Zr 的引入能提升擔體 redox 能力。

3.1.5 XPS

XPS 的 Mn、O 與 Ag 分峰結果列於表 2。 $\text{Ag/Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 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。 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 晶格中有 Mn^{4+} 及 Mn^{3+} 共存，為維持原先 $\text{Ce}^{4+}\text{-O-Ce}^{4+}$ 晶格的電荷平衡，若 Mn^{3+} 進入 CeO_2 晶格中會產生氧空

表 2: Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂ 觸媒之 XPS 分析

Catalysts	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

缺，提高晶格氧的移動性。晶格氧為 Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂ 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_xO₂ 觸媒表面組成主要以 Ag⁰ 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 Ag₂O 在高於 400°C 的溫度下煅燒會分解為 Ag [6]；然而有文獻指出 Ag 與 MnO_x 之間的交互作用較易使銀以 Ag₂O 存在[5]。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_xO₂ 擔體中 MnO_x 相對於 CeO₂ 具有較佳的還原性，能將與之接觸良好的 Ag 容易維持在 Ag₂O 的形態。

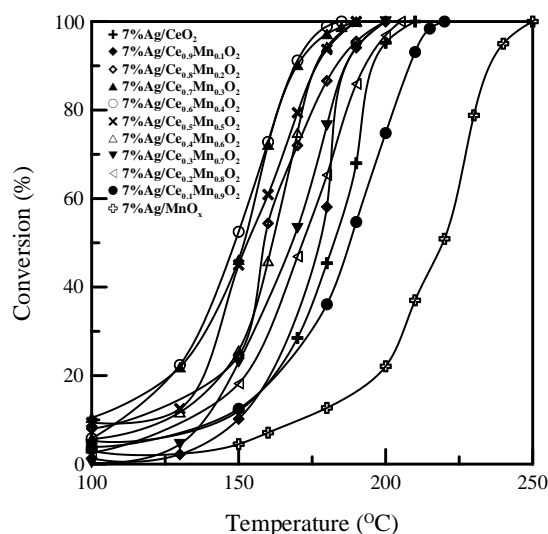
3.2 苯全氧化反應活性測試

3.2.1 Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂

圖 6 與表 3 為 Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂ 觸媒於苯全氧化結果。7% Ag/CeO₂ 觸媒 T₁₀₀ 為 210 °C，隨 MnO_x 引入量增加而微幅下降，當 Mn 的引入量 $x = 0.3 \sim 0.6$ 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}O₂ 觸媒的活性最佳，其 T₁₀₀ 為 185 °C。Mn 引入量大於 0.6 時，活性開始反轉。

表 3: 7% Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂ 觸媒於苯全氧化反應之 T₅₀ 與 T₁₀₀

Catalysts	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}O₂	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

圖 6 7% Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂ 觸媒於苯全氧化反應

CeO₂ 引入 Mn 形成良好固溶的 Ce_{1-x}Mn_xO₂ 共氧化物，一部分 Mn^{x+} 進入 CeO₂ 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 $x = 0.5 \sim 0.6$ 左右，歸因於 CeO₂-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。

3.2.2 Ag/Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO₂

7% Ag/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 觸媒 T₁₀₀ 為 210 °C，其活性與未含 Zr 的 7% Ag/CeO₂ 的結果相似，如表 4 所示。擔體引入 Zr 的 7% Ag/Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO₂ 觸媒與未引入 Zr 的 7% Ag/Ce_{1-x}Mn_xO₂ 比較，活性並無提升，甚至有削弱的效果 ($x > 0.4$)。根據先前的 XRD、Raman 及 H₂-TPR 分析中得知 Zr 引入 CeO₂ 與 Ce_{1-x}Mn_xO₂ 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_xO₂ 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_xO₂ 觸媒於苯全氧化反應之 T₅₀ 與 T₁₀₀

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

3.2.3 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 的觸媒反應作比較 (表 5)。SiO₂ 擔體幾無活性，CeO₂ 於 400 °C 下轉化率僅達 80%。相較於 CeO₂ 擔體，同樣具 redox 特性的 MnO_x 雖表面積小，卻能將苯在 300 °C 完全氧化，顯示 MnO_x 擔體本身有良好的氧化反應活性。

表 5 各種觸媒與擔體於苯全氧化反應之 T₅₀ 與 T₁₀₀

Catalysts (Supports)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
7%Ag/SiO ₂ (SiO ₂)	240	255 (—)
7%Ag/MnO _x (MnO _x)	220 (200)	250 (300)
7%Ag/CeO ₂ (CeO ₂)	180 (220)	210 (>400 ^a)
7%Ag/Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂ (Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂)	180 (180)	210 (>400 ^b)
7%Ag/Ce _{0.7} Mn _{0.3} O ₂ (Ce _{0.7} Mn _{0.3} O ₂)	150 (175)	190 (275)
7%Ag/Ce _{0.6} Zr _{0.1} Mn _{0.3} O ₂ (Ce _{0.6} Zr _{0.1} Mn _{0.3} O ₂)	150 (170)	190 (225)

^a 80% Conversion at 400°C, ^b 95% Conversion at 400°C

將 CeO₂ 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}O₂ 引入 0.1 的 Zr 也有相同效果，T₁₀₀ 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 特性是為提升反應活性的要素之一。若將 Mn (x = 0.3) 分別引入 CeO₂ 與 Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 擔體，其 T₁₀₀ 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 SiO₂，擔載 Ag 的 Ag/SiO₂ 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，不同於 Cu 觸媒。將 Ag 負載於其他

擔體，活性皆能大幅提升，顯示 Ag 扮演影響活性的角色。如將 Ag 負載於具 redox 特性的 CeO₂ 上，與 Ag/SiO₂ 作比較，Ag/SiO₂ (T₁₀₀ = 255 °C) 的活性不及 Ag/CeO₂ (T₁₀₀ = 210 °C)，顯示 CeO₂ 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}O₂ 及 Ce_{0.6}Zr_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 擔體，活性皆明顯提升，其 T₁₀₀ 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}O₂ 與 Ag/Ce_{0.6}Zr_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 觸媒，Mn 的引入則使 T₁₀₀ 由 210 °C 降為 190 °C，此結果顯示 MnO_x 對活性之影響超越擔體的 redox 強弱。

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_xO₂ 與 Ag/Ce_{0.9-x}Zr_{0.1}Mn_xO₂ 則扮演影響活性的角色。

3.2.4 觸媒反應機制

吾人嘗試將 Ag 負載於亦不具 redox 效應的 γ-Al₂O₃，其活性上的表現與 Ag/SiO₂ 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/SiO₂ 及 Ag/γ-Al₂O₃ 進行 XPS 分析，其 Ag 3d XPS 分峰比例結果整理於表 6。相對於 Ag/SiO₂ 觸媒，Ag/γ-Al₂O₃ 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-Al₂O₃ 觸媒，在同樣製備條件下，於反應前以 300 °C 進行氫氣前處理兩小時，確保擔體上的 Ag 絕大部分以金屬態存在，其反應結果之 T₅₀ 與 T₁₀₀ 整理於表 7。經過通氫還原後的 7%Ag/γ-Al₂O₃ 觸媒 T₁₀₀ 為 245 °C，活性明顯低於未還原的 7%Ag/γ-Al₂O₃ 觸媒，顯示相對於 Ag⁰，Ag₂O 在苯的全氧化反應更具活性。

表 6: Ag/SiO₂ 與 Ag/γ-Al₂O₃ 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 ₂ O ₃	185	225	28.2	71.8

表 7: 未還原及還原後 Ag/γ-Al₂O₃ 觸媒於苯全氧化反應之 T₅₀ 與 T₁₀₀

Catalysts	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
7%Ag/γ-Al ₂ O ₃ ^a	185	245
7%Ag/γ-Al ₂ O ₃	185	225

^a 以 300°C 通氫還原兩小時

吾人由實驗得知 Ce_{1-x}Zr_{0.1}Mn_xO₂ 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[7]由 FTIR 觀察到苯於 Ag/Al₂O₃ 觸媒上的 C-H 伸縮振動，Ag 亦具吸附苯的能力。Imamura[8]於 CO 的氧化反應，認為 Ag₂O 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 Ag₂O 使其恢復，Tang[5]於 Ag/CeO₂-MnO_x 觸媒在甲醛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 (a) (b) (c) 說明。 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 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， $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體提供晶格氧使 Ag_2O 復原，如圖 7 (b) 所示。 Ag 本身會吸附苯， $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 擔體可直接提供晶格氧進行氧化反應，如圖 7 (c)

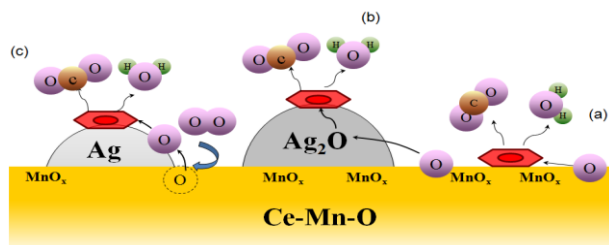


圖 7 $\text{Ag}/\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 觸媒於苯全氧化反應之反應機制示意圖

3.2.5 與 CuO 、 Pd 觸媒比較

本研究以活性最佳觸媒 $7\% \text{Ag}/\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ，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 $7\% \text{Ag}/\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 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	$T_{50} (^{\circ}\text{C})$	$T_{100} (^{\circ}\text{C})$
$7\% \text{Ag}/\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	155	185
$0.5\% \text{Pd}/\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	170	210
$7\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	180	235

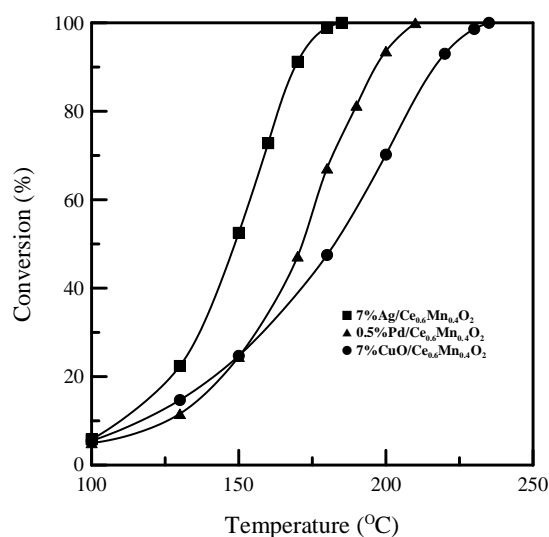


圖 8 Ag 觸媒與 Cu 、 Pd 觸媒於苯全氧化反應之比較

4 Conclusion

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 $0.3\sim 0.6$ 時， $7\% \text{Ag}/\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 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， $\text{Ag}/\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 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。

References

- [1] 朱小容，陳郁文，「工業廢氣特殊處理技術」，化工資訊，pp. 68–78，1992。
- [2] 李亭儀，「苯於 $\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 觸媒之全氧化反應研究」，中央大學碩士論文，2010。
- [3] S. Imamura, H. Sawada, K. Uemura, S. Ishida, "Oxidation of carbon monoxide catalyzed by manganese-silver composite oxides", *J. Catal.*, **109**, pp. 198–205, 1988.
- [4] M. F. Luo, X. X. Yuan, X. M. Zheng, "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**, pp. 121–129, 1998.
- [5] X. Tang, J. Chen, Y. Li, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, "Complete oxidation of formaldehyde over $\text{Ag}/\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts", *Chem. Eng. J.*, **118**, pp. 119–125, 2006.
- [6] F. Weaver, B. Hoflund, "Surface characterization study of the thermal decomposition of AgO ", *J. Phys. Chem.*, **98**, pp. 8519–8524, 1994.
- [7] H. Einaga, A. Ogata, "Catalytic oxidation of benzene in the gas phase over alumina-supported silver catalysts", *Environ. Sci. Tech.*, **44**, pp. 2612–2617, 2010.
- [8] S. Imamura, H. Sawada, K. Uemura, S. Ishida, "Oxidation of carbon monoxide catalyzed by manganese-silver composite oxides", *J. Catal.*, **109**, pp. 198–205, 1988.