

# 水熱法製備銅基觸媒於低溫催化氨氣氧化之應用

王詩涵\*, 杜佳簇, 李彥勳

義守大學化工系

\*Email: shwang@isu.edu.tw

## 摘要

本研究旨在利用水熱法製備可於低溫分解核電廠濕式反應所得之高濃度氨氣廢氣，並具有高選擇性使氨氣分解為氮氣而非進一步氧化為一氧化氮之觸媒，用於解決過去核電廠以高溫(>973K)還原反應處理氨氣之可能產生之安全問題。過去研究顯示，銅基觸媒之銅的氧化態對其反應溫度及選擇性有很大之影響，本研究則藉重水熱法的特性，直接將奈米金屬觸媒沉積於多孔性金屬氧化物擔體，並利用不同反應條件控制奈米銅觸媒之物理化學結構，由穿透式電子顯微鏡及掃描式電子顯微鏡之Mapping分析，了解其沉積分佈均勻；X光光電子能譜儀(XPS)及X光繞射儀(XRD)分析結果顯示，超臨界水熱所合成之以 $\gamma$ -氧化鋁為擔體之銅觸媒，其主要化學氧化態以較為低價的金屬銅及氧化亞銅的形式存在；而次臨界水熱狀態所得之銅主要以氧化銅的形式存在。超臨界水熱法中所合成之銅基觸媒，應用於67%之高濃度氨氣分解之催化，以固定床進行觸媒分解能力的測試，其分解氣體之UV-vis圖譜顯示，分別針對不同氨氣/氧氣比例、反應溫度、流速以及其觸媒之壽命進行探討。在423K以上以超臨界水熱法合成之觸媒即有100%之氨氣轉化率，同時並無 $N_2O$ 的副反應氣體存在，具有高選擇性，於423K及448K之操作下，皆可連續操作50小時以上，研究結果顯示利用超臨界水熱技術可以均勻合成Cu/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ 觸媒，對高濃度氨氣氧化分解具有高反應效率、選擇性以及穩定性。

關鍵字: 水熱法、銅基觸媒、超臨界流體

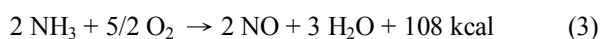
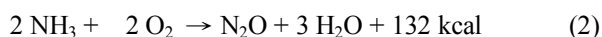
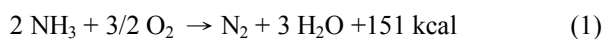
NSC Project no.: NSC 100-2623-E-214-003NU

## 1 簡介

核電廠中之廢樹脂經濕式處理後會生成大量之氨氣，因此氨氣處理成為一個很重要的課題。一般氨氣處理方法有生物固定法、吸收法、分解法及氧化法[1]。以核電廠現況來說希望後續處理之廢棄物能越少越好。目前台灣核電廠採取還原分解法將氨氣分解為氮氣與氫氣，然

而氨氣有安全上之疑慮，若能以氧化法處理氨氣使其生成水與氮氣[2]。氨氣的氧化反應通常伴隨其他反應，其所分解之氨氣常會繼續氧化生成 $N_2O$ 或NO如下列方程式所示[1]，因此選擇合適之觸媒進行氨氣氧化反應，減低其他反應之發生為本研究之目標 [3-5]。

氨氣氧化反應方程式：



為了節能及控制反應選擇性，則我們需要選擇適當的觸媒使其反應溫度低，由表 1 結果得知，銅基觸媒有利進行氨氣氧化反應之觸媒，又發現  $CuAl_2O_4$  較  $CuO$  對氨氣催化效果為佳[1]，所以我們以奈米銅粒子沉積於氧化鋁來作為氨氣氧化觸媒以提升其反應活性，藉以降低反應溫度。

於各種金屬沉積反應中，以水熱法進行具有許多的優點如不需高溫煅燒的過程，也不需要粉碎，可節省很多能量的成本；產物成份均勻，容易控制粉末的純度、組成、大小、晶型；加熱路徑能避開相轉變過程的中間相進至亞穩定相，同時若操作於超臨界狀態，可以具有臨界流體不具有表面張力的特性[6]，因此本研究即借重水熱法的特性均勻地沉積奈米銅粒子於金屬氧化物表面，用於催化氨氣氧化分解。

表 1:使用不同觸媒下氨氣分解之反應速率，與生成物溫度之關係[1]

Catalyst	R, molcm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Temperature of onset of formation, °C	
		N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
Pt	1.7*10 <sup>17</sup>	195	215
Pd	2.69*10 <sup>16</sup>	100	150
Cu	3.31*10 <sup>15</sup>	175	260
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.35*10 <sup>11</sup>	130	140
MnO <sub>2</sub>	2.35*10 <sup>11</sup>	110	120
CuO	1.60*10 <sup>11</sup>	220	230

Composition of reaction mixture :P<sub>NH3</sub>=0.1atm,P<sub>O2</sub>=0.9atm

## 2 實驗方法

分別使用超臨界水熱法、微波法合成銅基觸媒，以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為觸媒擔體、硫酸銅為前驅物，將銅沉積於  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上。水熱系統中，其操作壓力為 250bar，反應溫度為 400、350℃；於微波系統中，以水為溶劑，正丁醇為還原劑，進行還原反應。反應生成之銅基觸媒分別利用 X 光光電子能譜儀(XPS)及 X 光繞射儀(XRD)分析結果討論沉積物之化學結構。

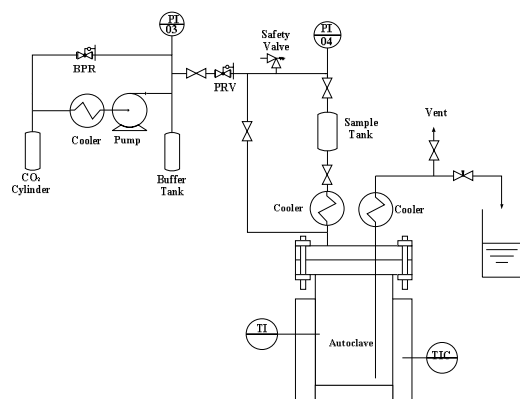


圖 1: 水(醇)熱法反應裝置示意圖

將所得之觸媒填充於固定床反應器中，利用圖 2.之觸媒分解系統，分別將擬分解之 NH<sub>3</sub>，以 Ar 調整其流速，通入氧氣於反應溫度下進行催化反應，最後利用 UV 吸收圖譜偵測 NH<sub>3</sub> 濃度，進而推算出其觸媒轉化率。

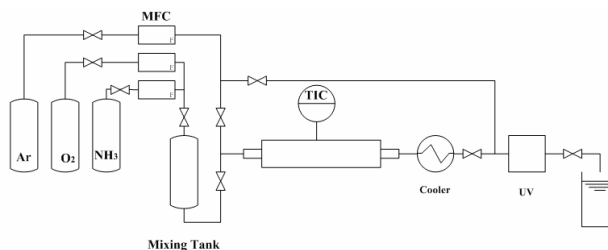


圖 2: NH<sub>3</sub>觸媒氧化反應裝置示意圖

## 3 結論

(1)銅基觸媒之結構分析:

利用 X 光光電子能譜儀(XPS)及 X 光繞射儀(XRD)分析結果討論沉積物之化學結構。

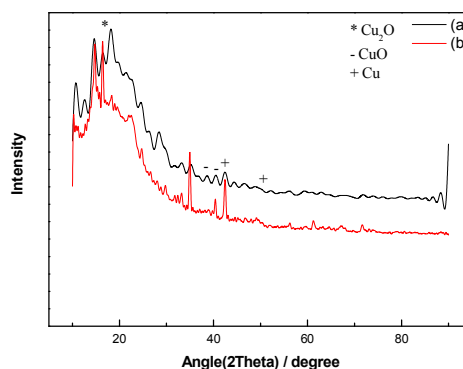


圖 3: 以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為擔體在不同反應溫度下合成之觸媒之XRD圖譜，反應條件 (a)超臨界水(P: 250bar，T: 400 °C)；(b) 次臨界水(P: 250bar，T: 350 °C)

圖3.之XRD圖譜顯示，水熱法於超臨界與次臨界環境下所沉積之銅結晶相的差異，水熱法合成之觸媒以 Cu及Cu<sub>2</sub>O為主，相對的，於次臨界狀態下所得之主要以CuO為主。

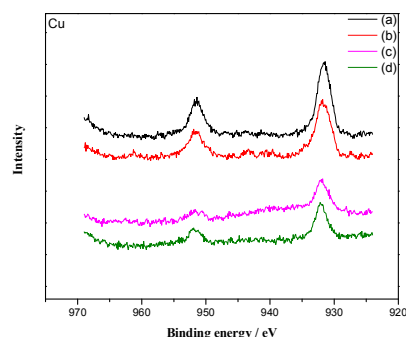


圖 4: 以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為擔體在不同反應條件下合成觸媒之XPS之Cu 2p圖譜，反應條件(a)超臨界水(P: 250bar，T: 400℃)；(b) 次臨界水(P: 250bar，T: 350 °C)；(c)微波反應(T: 95 °C)；(d)微波反應(T: 100 °C)

同時，於圖4.XPS圖譜中得知，水熱法合成觸媒其銅沉積量優於微波法，以水熱法製備銅基觸媒，當溫度較高時，所之銅沉積量較高，同時以超臨界水狀態合成之銅基觸媒，其binding energy較低，可見其氧化態較低。

## (2)銅基觸媒之催化能力分析:

氨氣與氧氣的比例、氣體流速也會影響其反應結果，改變不同的進氣比例、氣體流速藉以尋求轉化率較佳的操作條件。

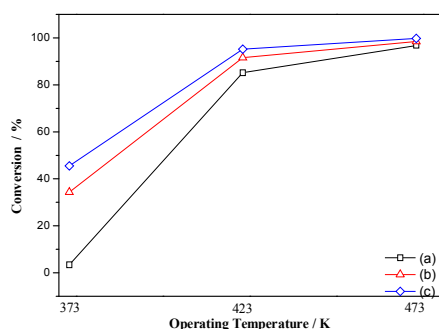


圖 5: 以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為擔體合成之觸媒 (反應條件 P:250bar, T:400°C) 在不同氧氣分壓下對轉化率之影響; 操作條件: NH<sub>3</sub>=100% (a) O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>=5 (b) O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>=10 (c) O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>=15

由圖5(A).可以得知O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>之比值大於5其轉化率差別不大，O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>之比值愈大，愈容易有副反應生成，所以我們選擇O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>=5為本研究之操作條件。

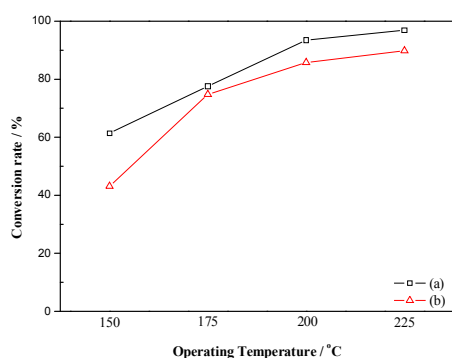


圖 6: 以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為擔體合成之觸媒在不同銅濃度下對轉化率之影響; 操作條件: NH<sub>3</sub>=100% O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>=5, 流速0.6ml/s (a) 0.75M (b) 0.10M

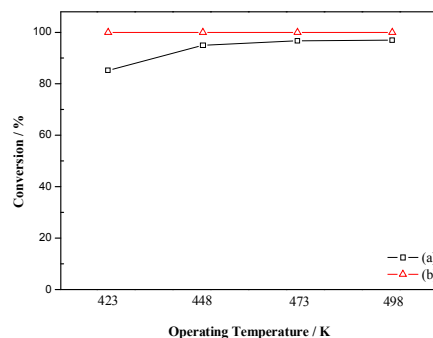


圖 7: 以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為擔體合成之觸媒 (反應條件 P:250bar, T:400°C) 在不同NH<sub>3</sub>濃度下對轉化率之影響; (a) NH<sub>3</sub>=100% (b) NH<sub>3</sub>=66.7%

圖6.顯示，銅濃度變化對轉化率之影響，濃度增加5倍以上其轉化率增加不大，以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為擔體合成之觸媒不易沉積銅粒子，由XPS圖譜推算使用銅濃度0.75M合成之觸媒比銅濃度0.1M合成之觸媒其銅沉積量約多30%；由圖7.可以得知NH<sub>3</sub>濃度變化對轉化率之影響，當氨氣濃度為100%於473K以上即可達到近98.5%之轉化率，當濃度為現場實際可能之濃度66.7%，於423K以上即具有100%的轉化率，於此低溫下進行反應，由UV-vis結果顯示，其生成氣體主要以N<sub>2</sub>為主，並無明顯N<sub>2</sub>O之生成，可代表本研究所合成之觸媒於極低溫反應下，可具有反應性及選擇性。

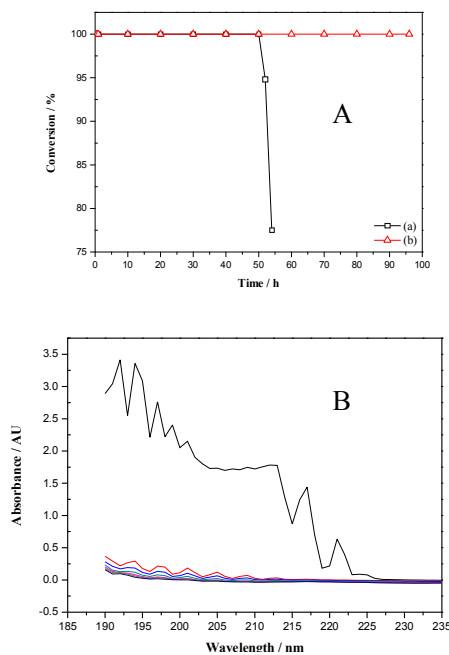


圖 8(A): 以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為擔體合成之觸媒 (反應條件 P:250bar, T:400°C) 在不同溫度下長時間反應對轉化率之影響; 操作條件: NH<sub>3</sub>=66.7% O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>=5, 流速3.6ml/s (a) 423K (b) 478K ; 圖 8(B): 圖8(A)之UV圖

由圖8.可以得知 $\text{NH}_3=66.7\%$ 、 $\text{O}_2/\text{NH}_3=5$ 的操作條件下加熱 $175^\circ\text{C}$ 進行測試，觸媒有長時間的穩定性。

#### 4 結論

由以上結果顯示，本研究以水熱法合成之觸媒優於微波法合成之觸媒；使用超臨界水熱合成之觸媒其轉化率優於次臨界水熱合成之觸媒。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 為擔體於超臨界水熱合成之觸媒以低氧化態之銅為主，因此進行催化反應時操作溫度較低即可獲得高轉化率。當 $\text{NH}_3$ 濃度為 $100\%$ ，超臨界水熱合成之觸媒其短時間具有高轉化率但缺乏長時間穩定性；將 $\text{NH}_3$ 濃度降為 $66.7\%$ 時，觸媒穩定性大幅提高。本研究結果顯示利用超臨界水熱技術可以均勻合成 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒並控制其形態，可於低溫分解高濃度( $66.7\%$ )氨氣氧化分解具有高反應效率、選擇性以及穩定性

#### 誌謝

感謝國科會和原能會以及行政院核能研究所核能技術主軸計畫之經費補助，梁明在教授、超臨界流體實驗室全體人員及電化學暨奈米生醫感測實驗室全體人員之協助，貴儀中心謝瑞蘭小姐及李文欽先生在XPS方面之協助。

#### 參考文獻

- [1] Gang, L., Anderson, B.G., van Grondelle, J., van Santen, R.A., van Gennip, W.J.H., Niemantsverdriet, J.W., Kooyman, P.J., Knoester, A., Brongersma, H.H. Alumina-Supported Cu–Ag Catalysts for Ammonia Oxidation to Nitrogen at Low Temperature, *J Catal*, 206, 60(2002)
- [2] Olofsson, G., Hinz, A., Anderson, A., A Transient Response Study of the Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen on  $\text{Pt}/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Chem. Eng. Sci.* 59, 4113 (2004)
- [3] Il'chenko, N.I., Catalytic-Oxidation of Ammonia .1. Reaction-Kinetics and Mechanism, *Russ. Chem. Rev.*, 45, 1119(1976)
- [4] Sobczyk, D.P., Hensen, E. J. M., de Jong, A. M., van Santen, R. A., Low-temperature Ammonia Oxidation over  $\text{Pt}/\gamma\text{-alumina}$ : the Influence of the Alumina Support, *Top. Catal.*, 23, 109 (2003)
- [5] Zawadzki, J., The Mechanism of Ammonia Oxidation and Certain Analogous, Reactions, *Disc. Faraday Soc.*, 8,

140(1950)

- [6] Blackburn, J. M.; Long, D. P.; Cabanas, A.; Watkins, J. J., "Deposition of Conformal Copper and Nickel Films from Supercritical Carbon Dioxide," *Science*, 294, 141 (2001).