

行政院原子能委員會核能研究所 委託研究計畫研究報告

(富氫氣體中一氧化碳抑低方法研究)

計畫編號：942001INER001

受委託機關(構)： 國立台灣大學 合設工業研究中心
嚴慶齡工業發展基金會

計畫主持人： 萬本儒 教授

所內共同主持人： 黃慶村 組長

報告日期：民國九十四年十一月二十九日

中文摘要

本研究是關於富氫氣體中去除一氧化碳毒性氣體之方式，內容包含兩部分。第一部份為應用光觸媒進行水氣轉移反應，第二部份為應用金觸媒進行水氣轉移反應。

研究結果發現，將文獻綜合而得最佳之光觸媒進行光催化水氣轉移反應時，反應活性表現不佳，即使在降低進料氣體流速的條件下，一氧化碳轉化率仍不到1%。

而在第二部分，首先由文獻回顧的結果指出，金觸媒為水氣轉移反應觸媒最好的選擇之一，因為其對一氧化碳具有高轉化率以及良好穩定性。本研究以沈澱沈積法分別製備Au/TiO₂、Au/ γ -Al₂O₃以及Au/Y三種觸媒，這三種觸媒應用在25°C至80°C的富氫氣體中一氧化碳的選擇性氧化中，前兩者分別在較高溫（80°C）及較低溫（50°C），只要經過一段時間的活化，即使在富氫氣體（佔50%的氫氣）的環境下，也能達到100%的一氧化碳轉化率；Au/Y的一氧化碳轉化率較低，最高轉化率於60°C時也僅有70%。以此結果為參考基準，進一步測試以較高轉化率的兩種觸媒，在水氣轉移反應中是否也可以達到良好的效果。然而在水氣轉移反應的測試結果中發現，Au/TiO₂與Au/ γ -Al₂O₃的反應活性表現皆不如在富氫氣體中一氧化碳的選擇性氧化中來得高。

Abstract

This thesis is related to remove of carbon monoxide in the hydrogen rich system. There contains two parts in this thesis: the first one is using photocatalyst for water gas shift reaction (WGSR), and the second part is using gold catalysts for WGSR.

From the results in the first part, the photocatalyst chosen from the summary of literature review showed low catalytic performance in WGSR, even though at the lower flow rate.

In the second part, the literature review indicated that gold catalyst was one of the best choices for WGSR, because of its high CO oxidation activity and good stability. In this research, the gold catalysts were prepared by deposition-precipitation, which were Au/TiO₂、Au/γ-Al₂O₃ and Au/Y. When these three catalysts are applied in the preferential oxidation of CO in H₂-rich stream (PrOX). The former two can attain 100% CO conversion at higher temperature(80°C) and at lower temperature(50°C) after activated for a period of time, respectively, even through the stream contained H₂ as high as 50%. However, Au/Y had lower conversion, it attained its highest conversion—70% at 60°C. Nevertheless, the former two catalysts still showed lower activities for WGSR than for PrOX.

目錄

中文摘要	i
Abstract	ii
目錄	iii
圖索引	iv
表索引	ix
第一章 計畫目的	1
第二章 計畫緣起	2
2.1 水氣轉移反應(Water Gas Shift Reaction, WGSR)	3
2.2 奈米金觸媒	4
2.3 觸媒在水氣轉移反應上的應用	5
2.4 金觸媒在低溫水氣轉移反應上的應用	6
2.5 Au/Y	12
第三章 執行方法	19
3.1 觸媒製備	19
3.2 觸媒鑑定	22
3.3 反應測試	22
3.4 定義	28

第四章 進度說明	31
4.1 光觸媒水氣轉移反應	31
4.2 金觸媒PrOX反應	40
4.3 金觸媒水氣轉移反應	55
第五章 結論與建議	60
第六章 參考文獻	63

圖索引

- Figure 2.4-1 不同擔體金觸媒於200°C之水氣轉移反應CO轉化 - 8 -
率。
- Figure 2.4-2 TPR測試結果。A：1 - Fe_2O_3 ；2 - $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ；1' - - 11 -
 Fe_2O_3 在預備脫氫之後；2' - $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在預備脫氫
之後；B：1. Co_3O_4 ；2. $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 。
- Figure 2.5-1 pH=5，80°C下混和16小時，不同金濃度下溶液之 - 14 -
TPR測試結果：(A) $0.59 \times 10^{-3}\text{M}$ ；(B) $1.13 \times 10^{-3}\text{M}$ ；
(C) $2.24 \times 10^{-3}\text{M}$ ，比例表示Au在Au/Y上的負載比
例 (in wt%)。
- Figure 2.5-2 pH=6，80°C下混和16小時，不同金濃度下溶液的 - 15 -
TPR測試結果：(A) $0.95 \times 10^{-3}\text{M}$ ；(B) $1.13 \times 10^{-3}\text{M}$ ；
(C) $1.46 \times 10^{-3}\text{M}$ ；(D) $2.39 \times 10^{-3}\text{M}$ ，比例表示Au在
Au/Y上的負載比例 (in wt%)。
- Figure 2.5-3 在80°C下混和16小時，所有的溶液皆為 - 18 -
 $1.46 \times 10^{-3}\text{M}$ 的XPS光譜，這些觸媒在製備後都是
在室溫下乾燥的：(A) pH=5的Au/Y；(B) pH=6的
Au/Y。
- Figure 3.1-1 Schematic procedure of the preparation method in - 19 -
this work.
- Figure 3.3-1 Schematic diagram of reaction test system. - 23 -
- Figure 4.1-1 光觸媒製備流程圖。 - 32 -

- Figure 4.1-2 第一次鍛燒程序。 - 33 -
- Figure 4.1-3 第二次鍛燒程序。 - 33 -
- Figure 4.1-4 反應管A。長：50 cm。氣體從A處進入反應管由 - 34 -
B處流出至GC。C處為小孔通道，使氣體進入反
應管時變為許多小氣泡，增加氣體和觸媒接觸機
會。
- Figure 4.1-5 Figure 4.1-5 反應管B。長：30 cm；管徑：3/8 in。 - 35 -
- Figure 4.1-6 Figure 4.1-6 反應管C。長：40 cm；管徑：1/8 in。 - 35 -
- Figure 4.1-7 反應管 A 之光觸媒一氧化碳反應活性（流速 110 - 36 -
ml/min）。
- Figure 4.1-8 反應管A之光觸媒一氧化碳反應活性（流速50 - 37 -
ml/min）。
- Figure 4.1-9 反應管 B 之光觸媒一氧化碳反應活性（流速 110 - 39 -
ml/min）。
- Figure 4.1-10 反應管B之光觸媒一氧化碳反應活性（流速50 - 40 -
ml/min）。
- Figure 4.2-1 O₂ and CO conversion at H₂ : CO : O₂ : N₂ = 50 : 1 : - 42 -
1 : 48 over Au/TiO₂，X軸為溫度變化(°C)，左側Y
軸為O₂轉化率(%)，右側Y軸為CO轉化率(%)。
- Figure 4.2-2 Selectivity at H₂ : CO : O₂ : N₂ = 50 : 1 : 1 : 48 over - 43 -
Au/TiO₂。本實驗乃從低溫25°C提升溫度，每次提
高10-20°C，至80°C，再逐漸降回25°C的結果。

Figure 4.2-3 CO conversion in gas A($H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 2 : 2 : 46$ over Au/TiO_2), 本實驗乃從低溫 $25^\circ C$ 提升溫度，每次提高 $10-20^\circ C$ ，至 $80^\circ C$ 。■-溫度上升；●-溫度下降；▲-在加入3%飽和水氣後升溫；▼-在加入3%飽和水氣後降溫。

Figure 4.2-4 Selectivity in gas A($H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 2 : 2 : 46$ over Au/TiO_2), 本實驗乃從低溫 $25^\circ C$ 提升溫度，每次提高 $10-20^\circ C$ ，至 $80^\circ C$ 。■-溫度上升；●-溫度下降；▲-在加入3%飽和水氣後升溫；▼-在加入3%飽和水氣後降溫。

Figure 4.2-5 CO conversion in gas B ($H_2 : CO : O_2 : N_2 : CO_2 = 50 : 2 : 2 : 31 : 15$ over Au/TiO_2), 本實驗乃從低溫 $25^\circ C$ 提升溫度，每次提高 $10-20^\circ C$ ，至 $80^\circ C$ 。■-溫度上升；●-溫度下降；▲-在加入3%飽和水氣後升溫；▼-在加入3%飽和水氣後降溫。

Figure 4.2-6 Selectivity in gas B($H_2 : CO : O_2 : N_2 : CO_2 = 50 : 31 : 15$ over Au/TiO_2), 本實驗乃從低溫 $25^\circ C$ 提升溫度，每次提高 $10-20^\circ C$ ，至 $80^\circ C$ 。■-溫度上升；●-溫度下降；▲-在加入3%飽和水氣後升溫；▼-在加入3%飽和水氣後降溫。

Figure 4.2-7 O_2 and CO conversion at $H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 1 : 1 : 48$ over $Au/\gamma-Al_2O_3$, X軸為溫度變化($^\circ C$)，左側Y軸為 O_2 轉化率(%), 右側Y軸為CO轉化率(%).

Figure 4.2-8 Selectivity at $H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 1 : 1 : 48$ over - 49 -
Au/ γ - Al_2O_3 ，本實驗乃從低溫 $25^\circ C$ 提升溫度，每
次提高 $10-20^\circ C$ ，至 $80^\circ C$ ，再逐漸降回 $25^\circ C$ 的結
果。

Figure 4.2-9 O_2 and CO conversion at $H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 1 : - 50 -$
 $1 : 48$ over Au/Y，X軸為溫度變化($^\circ C$)，左側Y軸
為 O_2 轉化率(%)，右側Y軸為CO轉化率(%)。

Figure 4.2-10 Selectivity at $H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 1 : 1 : 48$ over - 51 -
Au/Y，本實驗乃從低溫 $25^\circ C$ 提升溫度，每次提高
 $10-20^\circ C$ ，至 $80^\circ C$ ，再逐漸降回 $25^\circ C$ 的結果。

Figure 4.2-11 O_2 and CO conversion at $H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 1 : - 52 -$
 $1 : 48$ over Au/Y，X軸為溫度變化($^\circ C$)，左側Y軸
為 O_2 轉化率(%)，右側Y軸為CO轉化率(%)。

Figure 4.2-12 Selectivity at $H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 1 : 1 : 48$ over - 53 -
Au/Y。

Figure 4.3-1 CO conversion at $H_2O : CO : N_2 = 10 : 2 : 88$ over - 56 -
Au/ TiO_2 at $300^\circ C$ for over 3 hr。

Figure 4.3-2 O_2 and CO conversion at $H_2O : CO : N_2 = 10 : 2 : - 57 -$
 88 over Au/ TiO_2 at different temperature。

Figure 4.3-3 CO conversion at $H_2O : CO : N_2 = 10 : 2 : 88$ over - 58 -
Au/ γ - Al_2O_3 at $300^\circ C$ for 12 hr。

表格索引

- Table 2.4-1 水氣轉移反應在不同擔體的各種晶型上的活性 - 7 -
- Table 2.5-1 The binding energy of Au/Y when the concentration of chloroauric acid was $1.46 \times 10^{-3} \text{M}$ - 13 -
- Table 2.5-2 The influences of chloroauric acid concentrations on metal loading, the percentage of gold recovery, average gold metal particle size, and max. CO oxidation on Au/Y when the pH of chloroauric acid was 6 - 14 -
- Table 2.5-3 The influences of chloroauric acid concentrations on metal loading, the percentage of gold recovery, average gold metal particle size, and max. CO oxidation on Au/Y when the pH of chloroauric acid was 5 - 15 -
- Table 2.5-4 The influences of chloroauric acid concentrations on metal loading, the percentage of gold recovery, average gold metal particle size, and max. CO oxidation on Au/Y when the concentration of chloroauric acid was $1.46 \times 10^{-3} \text{M}$ - 17 -
- Table 3.3-1 The operation information of the gas chromatography - 26 -
- Table 3.4-1 各種反應氣體的轉化率與選擇率的定義整理 - 30 -

第一章 計畫目的

本計畫是延續 92 年度行政院原子能委員會核能研究所『電漿重組產氫器及潔淨動力系統雛型之建立』計畫。其目的在於研發適當的觸媒系統，使得電漿重組產氫器所生產富氫氣體中的一氧化碳，在低於 100 °C 的低溫下選擇性地氧化成二氧化碳。

雖然目前已有使用奈米金觸媒藉由在反應系統中通入少量的氧氣去除一氧化碳的方式，使氧氣即能在近室溫條件下選擇性地與一氧化碳先行全氧化反應而生成二氧化碳，將一氧化碳完全去除。不過該系統仍有美中不足處，其一是剩餘的氧氣仍會與氫氣反應生成水氣，因而仍會消耗少量燃料電池所需的氫氣，其二是一氧化碳是一還原性氣體，在沒有善盡利用下將之氧化為二氧化碳，其實是資源的浪費。

本研究擬以太陽能將富氫氣體中之一氧化碳與水反應，生成氫氣的程序，在沒有明顯增加反應系統溫度下，由光轉換為反應所需之動能，而期望將系統中的一氧化碳與水反應生成氫氣及二氧化碳。此外，本研究亦將探討不同擔體之金觸媒在不同溫度及反應時間下，比較其在水氣轉移反應的活性差異。

第二章 計畫緣起

近年來由於環保及永續發展之意識高漲，相對於石油或煤這類有限且會產生污染之能源，全球各先進國家皆致力於研發低污染性的能源利用方式，期望能對地球的傷害減至最低。其中，以氫氣作為燃料的燃料電池，因為低污染、高效率、無噪音等的優點，故近年來在學術界、工業界都被廣泛地研究討論。

氫氣是化工程序中極為重要的原料，例如氫氣的合成、碳氫化合物的加氫反應，以及近年來頗受重視的燃料電池等均使用氫氣作為反應物或作為進料。質子交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)因其具有高能量密度(power density)、低污染排放、低溫操作等優點極具發展潛力，近年來逐漸受到重視，但其有氫氣儲存及補給問題，且碳氫化合物在PEMFC製氫程序中，仍含有大量的一氧化碳，而燃料電池中的白金電極相當容易被微量一氧化碳毒化而失去效用，因此，在富氫氣體下移除一氧化碳就成為了此技術中重要的課題。

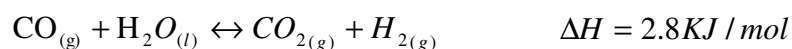
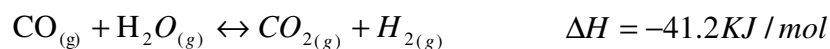
而金觸媒近十幾年來的在富氫氣體中一氧化碳的選擇性氧化(preferential oxidation of CO in H₂-rich stream, PrOX)中研究成果顯著。在本實驗室之前的研究中，去除一氧化碳的方式是藉由在反應系統中通入少量的氧氣，再使用我們研發出的奈米金觸媒，氧氣即能在近室溫條件下選擇性地與一氧化碳先行全氧化反應而生成二氧化碳，將一氧化碳完全去除。不過該系統仍有美中不足處，其一是剩餘的氧氣仍會與氫氣反應生成水氣，因而仍會消耗少量燃料電池所需的氫氣，其二是一氧化碳是一還原性氣體，在沒有善盡利用下將之氧化為二氧化碳，其實是資源

的浪費。

將一氧化碳與水反應生成氫氣及二氧化碳（水煤氣反應, water gas shift reaction, WGSR）已是工業界生產氫氣的重要程序[1-4]，該反應即可在去除一氧化碳的同時能生產有用的氫氣。然而，受制於目前一般觸媒的效力，該反應必須於200至500°C之高溫下操作，但由於該反應為一放熱反應，受熱力學平衡之限制，在高溫情況下反應即使到了終極點（平衡點），仍會有部分的一氧化碳無法轉化為氫氣，也因此目前工業界生產氫氣的程序一定會伴隨一氧化碳的產生。所以如何在低溫或室溫下使一氧化碳與水反應生成二氧化碳及氫氣就成為本研究嘗試之目標。由於是在低溫及室溫下反應，沒有熱力學限制，只要有足夠的能量，一氧化碳應可完全轉化為氫氣及二氧化碳，而能量的供應是為了克服反應動力能障所需。

2.1 水氣轉移反應(Water Gas Shift Reaction, WGSR) [5]

一般在燃料電池的系統中，應用水氣轉移反應來除去進料氣體中大部分的一氧化碳，而水氣轉移反應無法去除的一氧化碳再應用PrOX反應去除。而在水氣轉移反應中，雖然主要目的也是除去一氧化碳，但因為其操作溫度較高（約200-300°C），此溫度範圍高於一般文獻中所討論金觸媒操作之範圍，因此本研究亦將討論金觸媒在水氣轉移反應中的表現。水氣轉移反應反應方程式如下：



在反應物水為液態時則為吸熱反應，但反應熱僅為2.8 KJ/mol；在反應物水為氣態時，為一放熱反應，故可將水氣轉移反應視為一放熱反應，根據勒沙特列原理，低溫將有助於平衡向右進行。此外，因為反應物與生成物均為氣體，且其係數合相同，所以壓力的變化對反應平衡方向並沒有顯著的影響。

水氣轉移反應通常由下列兩種方式進行：

- (a) 高溫轉移觸媒 (High temperature shift catalysts)：操作溫度約 300-500°C。
- (b) 低溫轉移觸媒 (Low temperature shift catalysts)：操作溫度約 200-300°C。

高溫轉移觸媒的主要成分是氧化鐵，加以少量的氧化鉻(Fe：55 wt%；Cr：6 wt%)作為結構促進劑以減少燒結。低溫轉移觸媒的成分則是鋅、銅、鋁的氧化物(CuO：30 wt%；ZnO：45 wt%；Al₂O₃：13 wt%)。通常會先使用高溫轉移觸媒(High temperature shift catalysts)，然後接著使用低溫轉移觸媒(Low temperature shift catalysts)。兩者的目的皆在於減少富氫氣體中一氧化碳的含量。

一般來說，高溫轉移轉化器僅能將一氧化碳含量降至1.5-4.0%，若需降至0.5%左右則要有低溫轉化器搭配使用—以熱力學的觀點來看，水氣轉移反應為放熱反應，所以低溫將有助於一氧化碳減少，氫氣增加的方向進行。

2.2 奈米金觸媒

金由於其化學鈍性(chemical inertness)而一向被摒除在觸媒的行列

外。然而近十年來，Haruta等人以共沈澱法所製備的金觸媒，在一氧化碳氧化觸媒的發展上，卻是最引人注目的焦點。顯示金加在某些氧化物上可增加觸媒活性是因為奈米金顆粒和擔體間的作用力。金/金屬氧化物的結構和性質取決於這些作用力。

Haruta等人在催化氫氣燃燒及一氧化碳氧化之金屬氧化物觸媒篩選的研究中發現：金位於金屬與氧間斷鍵比形成鍵容易的一側。首先他們以共沈澱法製備含金的觸媒，包括有金—鐵、金—鈷、金—鎳、金—鋁、金—錳等複和金屬氧化物。反應結果顯示前三者在30°C甚至-70°C時都有催化一氧化碳氧化反應不錯的活性，水蒸氣對這些觸媒的活性有正面促進的效果。但由於金的使用量太高，約在10-20wt%間，不適合商業化使用。此外，Haruta等人為了減少金的用量，先將Fe載負至Al₂O₃，再以共沈澱法製備出 Au/ α -Fe₂O₃、Au/Co₃O₄、Au/NiO、Au/Be(OH)₂ 以及 Au/Mg(OH)₂等觸媒，在0°C下均有相當好的活性。

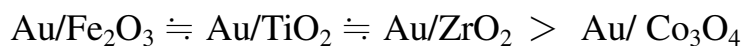
2.3 觸媒在水氣轉移反應上的應用

使用異相觸媒催化的水氣轉移反應是合成氫氣的主要步驟。這些異相的觸媒在空氣或在循環操作 (cyclic operation) 中同時具有高度活性和穩定結構的性質。研究顯示把Pt族金屬 (PM)、金或銅加入1-10 重量百分比 (wt%)，在低溫下有催化水氣轉移反應的活性，但產生一個嚴重的問題—Pt昂貴的價錢。Stephanopoulos[6]等人的研究中表示，若是以Ce為擔體，僅需要微量的Pt，就可達到很好的效果。這些成果使得這個反應再次在燃料電池系統還有汽車排放系統中受到重視。然而，許多金觸媒亦能有效使用在低溫的水氣轉移反應中，將於下節討論。

2.4 金觸媒在低溫水氣轉移反應上的應用

Andreeva等人是最早把奈米金觸媒應用在水氣轉移反應上的研究團隊，Sakurai團隊早期研究水氣轉移反應的逆反應。這兩個團隊均有發表「工業上觸媒與奈米金觸媒在水氣轉移反應上活性的比較」的論文，結果均顯示金觸媒在低溫（低於200°C）時就有高於其他低溫轉移觸媒（CuO/ZnO/Al₂O₃）的活性。

Andreeva團隊首先發現的是Au/Fe₂O₃在低溫下的活性比跟單純的鐵氧化物擔體還要好[7]，原因是水在極小金顆粒上的分離吸附作用（中間物的形成和分解是以 Fe³⁺→Fe²⁺ 形式），預測水氣轉移反應中，將金沈澱在Co₃O₄（易還原的氧化物）上比在TiO₂和ZrO₂（不易還原的氧化物）上更有活性，然而實驗的趨勢則如下所列：



顯示在Ti和Zr擔體中的活性非常高。

還有一些混合多種金屬的氧化物擔體（Fe₂O₃-ZnO和Fe₂O₃-ZrO₂），也像是一些在不同晶形狀態下的Ti和Zr一樣，在水氣轉移反應中的金觸媒有更高的穩定性和效能。近來發現金在Ce上在水氣轉移反應有很高的效率（Au/CeO₂）。結果顯示，金沈澱在Fe和Ce上，並在結晶良好的Ti和Zr上，在低溫水氣轉移反應中，就有很好的活性。這些結論顯示金觸媒的活性和擔體的性質，製備方式的選擇、金在金屬氧化物擔體上的還原性有關，趨勢見Table 2.4-1和Figure 2.4-2。

再以擔體本身的特性來看，已經有證據顯示金觸媒的活性來自擔體

Table 2.4-1 水氣轉移反應在不同擔體的各種晶型上的活性[7]

Catalysts	Atomic ratio, Au:Me	BET surface area, m ² /g	T _{1/2} ¹ , °C
Au/Fe ₂ O ₃ (cr) ²	1:22.6	59	160
Au/ZnO (am-ch) ³	1:26.0	70	305
Au/ZrO ₂ (cr)	1:24.0	26	150
Au/ZrO ₂ (am) ⁴	1:24.0	85	305
Au/TiO ₂ (cr)	1:24.0	71	130
Au/TiO ₂ (am)	1:24.0	95	300
Au/Fe ₂ O ₃ -ZnO (am-ch)	1:21.4:1.3	69	230
Au/Fe ₂ O ₃ -ZrO ₂ (am-ch)	1:21.4:1.3	74	260

1. T_{1/2}CO轉化率為50%時的溫度
2. cr結晶情形良好
3. am-ch無結晶時的特性
4. am無結晶

和金顆粒之間的作用力。Ti、Zr和Fe在低溫的水氣轉移反應中均有良好的活性。Co不適合做水氣轉移反應，但它在CO氧化中活性就很好。

擔體的狀態和結構對觸媒影響很大，必須注意的是擔體的前驅物也很重要。以Ti(OH)₄和Zr(OH)₄為擔體的水氣轉移反應活性就比以Ti、Zr晶體為擔體的效果差。前驅物方面，Kozlova發現像Fe(OH)₃這種非晶形的前驅物用在製備上，可在低溫CO氧化中有良好活性。Baiker發現Zr的結晶程度，用在金、銀、鈷觸媒上，會影響水氣轉移反應的逆反應。

用非晶形或非良好結晶的Zr、Zn的氧化物或是混和氧化物的系統來

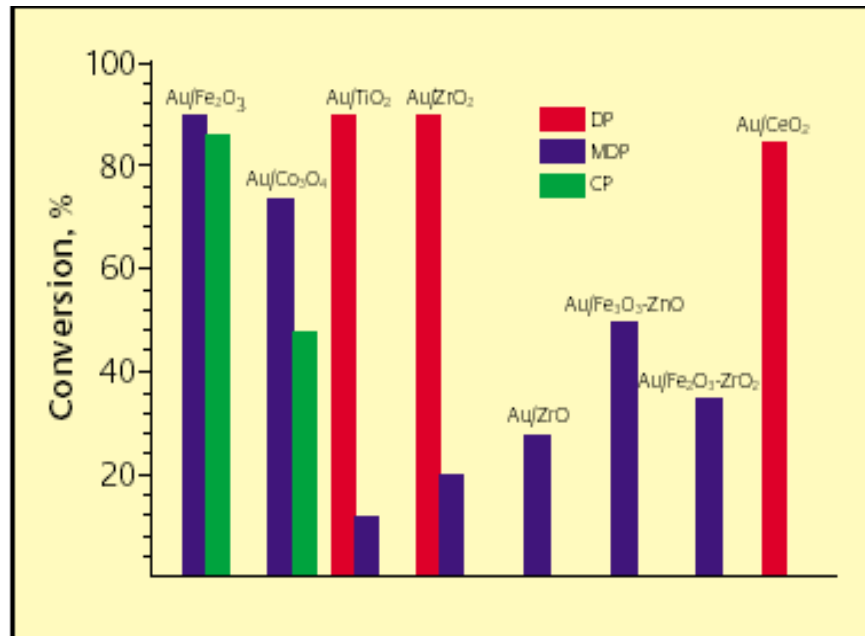


Figure 2.4-1 不同擔體金觸媒於200°C之水氣轉移反應CO轉化率[7]

製備金觸媒。發現金觸媒在良好結晶的Fe、Ti和Zr下，比非晶型氧化物有更高的活性。使用混合氧化物的原因，一方面是為了獲得非化學計量的結晶型態。非化學計量的 γ -Fe₂O₃結晶型態在水氣轉移反應中有較高活性。綜而言之，擔體的性質、結構和狀態對金觸媒催化水氣轉移反應有影響，2.5-3 nm的顆粒大小最適用於水氣轉移反應。

近來發現Ce是一個很好擔體，原因在於它的高氧涵容力。Ce不但在水氣轉移反應中有高活性，而且還有長時間的穩定性。3 wt%的sample比1 wt%和5 wt%的好，推論是因為這個濃度使得金的活性中心和Ce表面積有最好的比例，可以從擔體中獲得氧。

2.4.2 製備技術的影響

一般製備觸媒的方式有以下三種：

- I. 共沈澱法(Coprecipitation, CP) — 金的氫氧化物同時和金屬氫氧化物一起沈澱。
- II. 沈澱沈積法(Deposition-precipitation, DP) — 金屬的氧化物先在水中懸浮，金的氫氧化物才沈澱在上面。
- III. 改良式沈澱沈積法(Modified version of deposition-precipitation technique, MDP) — 金的氫氧化物沈澱在金屬氫氧化物上，與DP的差異是擔體的不同。

此外，製備過程中的可能的變因包含溫度、pH值、攪拌速度、進料流速、時間與熱處理條件等。以鐵、鈷、鎳或鎂為擔體的觸媒常用共沈澱法製備，而改良式沈澱沈積法則多用在上述的金屬氧化物，如 Au/Fe₂O₃。

製備方式對觸媒的活性影響很大，較極端的例子像 Au/TiO₂ 和 Au/ZrO₂，呈晶形的金屬氧化物用改良式沈澱沈積法的活性會比用沈澱沈積法低得多。

2.4.3 顆粒尺寸的效應

以 Au/Fe₂O₃ 為例，在不同的pH下有不同的大小（3.5或>10 nm），製備方式和擔體種類對顆粒大小的影響也很大。大約3 nm的金顆粒可在CO氧化中有最大活性，低於2.0 - 2.5 nm的金顆粒在水氣轉移反應中活性不高。

在水氣轉移反應中金觸媒會漸漸的失去活性，這個問題與金分散度有關，而主要原因就是金很快的聚集在一塊。水氣轉移反應中最適當的金顆粒大小為3至5 nm。

2.4.4 金對金屬氧化物擔體還原性的效應

由Figure 2.4-2 TPR的測試結果可發現Au/Fe₂O₃的還原溫度比純Fe₂O₃還要低，這樣的情形也發生在Pt、Pd和Rh觸媒，這解釋了氫在金屬上的活性，還有氫原子在擔體上的分佈情形。Au/Fe₂O₃在IR光譜及TPD測量下，比只用Fe₂O₃有更多的OH基還有未解離的水分子附在金上面。Au/Fe₂O₃和Fe₂O₃的TPR在脫氫（Figure 2.4-2A之1'與2'）後，行還原反應Fe₂O₃ → Fe₃O₄時，波峰會向右平移至較高溫度，但仍較沒有金存在的時候溫度低。類似的情形也發生在Au/Co₃O₄還有Co₃O₄上，Au/Co₃O₄的還原溫度較Co₃O₄低。

Au/CeO₂的TPR測試中，只有在表面的金才可被還原。兩個情形會引起氫的消耗，其中一個是氧在極小的金顆粒上還原，還有表面Ce的還原作用。

這些結果證明在低溫，甚至是室溫下，氧化還原仍可進行，也證明Au/CeO₂觸媒在水氣轉移反應下有高度活性及穩定性。

若要以TPR來比較金在不同氧化物擔體的性質，也必須比較在這些還原反應中的動力學問題。以Au/Fe₂O₃和Au/Co₃O₄為例子比較，Au/Fe₂O₃的pre-exponential factor比Fe₂O₃大得多；Au/Co₃O₄中，金的存在與否同時影響了還原反應的活化能還有pre-exponential factor。

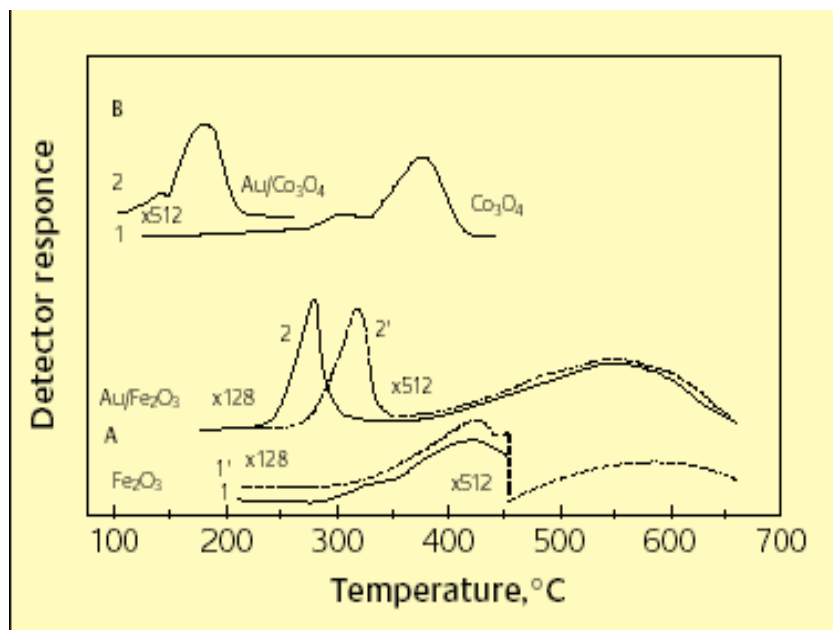


Figure 2.4-2 TPR測試結果。A：1 - Fe_2O_3 ；2 - $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ；1' - Fe_2O_3 在預備脫氫之後；2' - $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在預備脫氫之後；B：1. Co_3O_4 ；2. $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 。

2.4.5 文獻回顧結果整理

綜合以上討論，金觸媒要在水氣轉移反應中獲得較高的活性和穩定性，同時要存在許多要件：

1. 以「金和擔體間能夠獲得較好的作用力，金顆粒可以在擔體上較為分散而且穩定」為考量，不同的觸媒要選擇適合的擔體。
2. 金觸媒的金顆粒大小是 3–5 nm 時，用在水氣轉移反應上會有高活性。
3. 擔體可以修正奈米金顆粒的電子特性，兩者間的作用力定義在金和擔體界面上的結構和性質。
4. 製備方式的選擇要考慮擔體的性質。能使金顆粒和擔體有良好

接觸、使金顆粒能有較佳的分散性，為製備方式選擇主要的目標。

2.5 Au/Y

影響金觸媒的性質有擔體、製備方式、金顆粒大小等。這裡特別提出以沸石為擔體，是因為以沸石當擔體有下列優點：(1)高比表面積、(2)離子交換能力、(3)能穩定奈米金顆粒，使其進入可發生反應的小孔洞。

在此就金溶液的(1)濃度、(2)pH值、(3)溫度與(4)混和時間，在這些製備條件下的Au/Y對CO氧化的影響。以AA、TPR、XRD、TEM和XPS方法鑑定，來瞭解金的前驅物和Y型沸石中金粒子的催化活性。

2.5.1 製備步驟及鑑定

(1) 金觸媒的製備

使用的Y沸石含有12.6%的鋁、5.1%的鈉，載負的金來自 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。將適量的 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解在250 ml的去離子水，並用0.1 M氫氧化鈉來調整溶液的pH值（通常需要一到兩天的時間），再加入2g的Y沸石，加熱到高溫（例如加熱到 80°C 需用1-1.5個小時）。良好的攪拌混和後，過濾並洗去 Cl^- 離子，最後在 60°C 下乾燥12個小時[8]。

(2) 金觸媒的特性量測

使用AA、TPR、XRD、XPS等技術量測金含量、金離子還原溫度、金的平均結晶直徑、束縛能(binding energy, BE)。

(3) CO氧化的催化活性

CO氧化是在303K，一大氣壓下在管狀反應器中，添加0.0002 g未經

任何預處理之金觸媒進行。反應先通入32.7 ml/min的空氣和0.33 ml/min的一氧化碳，產氣以氣相層析儀（GC）分析，並以管柱carboxy-2000 column來分離CO、CO₂、N₂和O₂。

2.5.2 結果與討論

(1) 金氯酸濃度的影響

從Table 2.5-1和Table 2.5-2可得知，當金溶液的pH值為5或6，溶液溫度為80°C時，金負載量及平均粒徑隨著金氯酸濃度增加而上升。金負載量很低時，CO最大轉化率隨著負載量的增加而上升，但當負載量過高時，則隨著金負載量的增加而下降。

Figure 2.5-1和Figure 2.5-2分別是在pH值5和6下，以不同的金濃度使用TPR觀測的結果：在低負載量時，出現了兩個不大的波峰（約在106°C和510°C）。在較高負載量時，只有一個波峰（106°C）還有一個shoulder（120°C）。值得注意的是，較高溫時的波峰強度會在濃度增加時驟減。

Table 2.5-1 The binding energy of Au/Y when the concentration of chloroauric acid was $1.46 \times 10^{-3} \text{M}$

Binding energies of Au 4f_{7/2} on Au/Y, which were prepared at different solution pH

Catalysts ^a	Au 4f _{7/2} (eV)		Peak area ratio (Au/Au ³⁺)	FWHM ^b of metallic gold	Cl/Au
	Au	Au ³⁺			
	Au ₂ O ₃	Au(OH) ₂ ⁺			
pH = 5	84.1	86.4	1.3	1.6	1.9
pH = 6	84.3	86.4	88.2	1.5	0.3

The concentration of chloroauric acid solution was $1.46 \times 10^{-3} \text{M}$ and the solution mixing time was 16 h at 80°C.

^a All the samples were dried at room temperature.

^b Full-width at half-maximum intensities.

Table 2.5-2 The influences of chloroauric acid concentrations on metal loading, the percentage of gold recovery, average gold metal particle size, and max. CO oxidation on Au/Y when the pH of chloroauric acid was 6

The influences of chloroauric acid concentrations on metal loading, the percentage of gold recovery, average gold metal particle size, and maximum CO oxidation activity on Au/Y

Gold concentration in solution (M)	Metal loading (wt. %)		Au recovery (%) ^a	D_{Au} ^b (nm)	Maximum CO conversion (%)	Location of gold ion in Au/Y ^c		
	Au	Na				A (%)	B (%)	C (%)
0.95×10^{-3}	0.8	3.5	34	2.2	4.6	60	14	26
1.13×10^{-3}	1.3	3.2	47	—	29.8	69	26	5
1.46×10^{-3}	2.4	3.1	64	2.6	62.9	68	32	0
2.39×10^{-3}	3.6	3.0	66	—	56.7	60	40	0
3.54×10^{-3}	6.0	3.1	70	5.7	48.7	54	46	0

The pH of chloroauric acid solution was 6 and the solution mixing time was 16 h at 80 °C.

^a Au recovery (%): percentage of gold in the solution loaded on Au/Y.

^b D_{Au} : average gold particle diameter.

^c From TPR analysis; A: gold in supercage; B: gold at exterior surface; C: gold in sodalite cage.

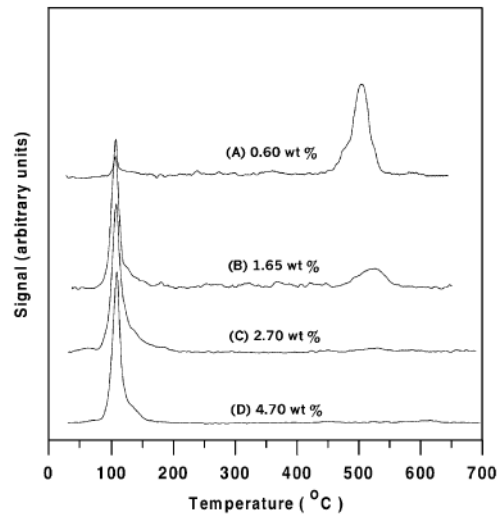


Figure 2.5-1 pH=5, 80°C 下混和16小時, 不同金濃度溶液: (A) 0.59×10^{-3} M; (B) 1.13×10^{-3} M; (C) 2.24×10^{-3} M 製成之觸媒, 其TPR測試結果, 比例表示Au在Au/Y上的負載比例 (in wt%)。

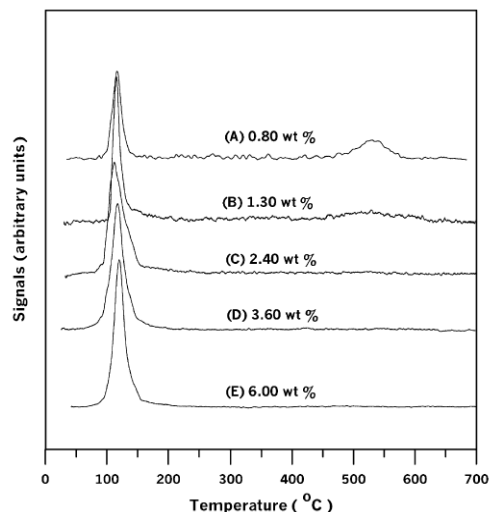


Figure 2.5-2 pH=6，80°C 下混和16小時，不同金濃度溶液：(A) $0.59 \times 10^{-3} \text{M}$ ；(B) $1.13 \times 10^{-3} \text{M}$ ；(C) $2.24 \times 10^{-3} \text{M}$ 製成之觸媒，其TPR測試結果，比例表示Au在Au/Y上的負載比例 (in wt%)。

Table 2.5-3 The influences of chloroauric acid concentrations on metal loading, the percentage of gold recovery, average gold metal particle size, and max. CO oxidation on Au/Y when the pH of chloroauric acid was 5

The influences of chloroauric acid concentrations on metal loading, the percentage of gold recovery, average gold metal particle size, and maximum CO oxidation activity on Au/Y

Gold concentration in solution (M)	Au loading (wt %)	Au recovery (%) ^a	D_{Au}^{b} (nm)	Maximum CO conversion (%)	Location of gold ion in Au/Y ^c		
					A (%)	B (%)	C (%)
0.59×10^{-3}	0.6	42	—	1.1	11	3	86
1.13×10^{-3}	1.7	61	—	26.3	50	16	34
1.46×10^{-3}	2.7	73	4.1	50	69	31	0
2.24×10^{-3}	4.7	85	—	22.8	67	33	0

The pH of chloroauric acid solution was 5 and the solution mixing time was 16 h at 80°C.

^a Au recovery (%): percentage of gold in the solution loaded on Au/Y.

^b D_{Au} : average gold particle diameter.

^c From TPR analysis; A: gold in supercage; B: gold at exterior surface; C: gold in sodalite cage.

由Table 2.5-2和Table 2.5-3可知，pH為5或6時，無論濃度是 $1.46 \times 10^{-3} \text{M}$ 或是更高，由於金顆粒主要分佈在表面還有supercage上，可知其尺寸會在0.26 nm (sodalite cage size) 以上，但在稀薄濃度時 (i.e. 0.59×10^{-3}

M)，可以發現大部分的金離子都小於0.6nm，這是因為sodalite cage內的大小約為0.6 nm。金要進入sodalite cage有兩種方法：(1)溶解在溶液裡與(2)透過表面遷移。

在110°C的波峰可歸因於在Y型沸石上金離子的減少；較高溫的波峰可歸因於在表面上的金離子比supercage大。

在稀溶液 (0.59×10^{-3} M) 中，pH5時，大部分的金離子位於supercage 0.75 nm之下，這是由於金溶液較Y型沸石的supercage小。但在pH6時，110°C出現的band平移到較高的溫度，這是因為金在Y型沸石表面上數量增加。

金離子在Y型沸石上的位置也可以說明CO氧化的活性，位在外表面的提供較少的表面積在反應上。但在濃度低時，sodalite cage內金含量越低則反應活性越大，因為CO為0.37 nm，比sodalite cage大，所以位在sodalite cage內的金無法提升反應活性。

研究顯示，在80°C，pH5或6時，Au/Y在CO氧化反應上的活性以 1.46×10^{-3} M為最適當的濃度。

(2) 金氯酸溶液pH值的影響

由Table 2.5-4得到，用 1.46×10^{-3} M濃度的金氯酸溶液，金負載量及回收率都會隨著pH值增加而上升，pH值5和6的結果只有些許不同。但當pH值超過7時負載量和回收率都會減低，在pH值大於6時負載量和回收率的降低，是因為 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 出現在溶液中， $\text{Au}(\text{OH})_3$ 在沸石表面不能進行離子交換或因靜電力沈澱 (electrostatic deposition)。

見Table 2.5-2和Table 2.5-3，以 1.13×10^{-3} M為初始濃度的時候，金的負載量在pH值5時較pH值6更大，且初始濃度為 1.46×10^{-3} M時，pH值5的

金負載量也皆大於pH值6和pH值7，顯示pH值越低時，金的負載量越大。從TEM照片中，可看出在pH值5和6時，會有大和小兩種尺寸，大的通常在沸石表面，小的常在supercages裡。但在pH值7時，僅有大顆粒發生在沸石表面。

雖然在supercages內的金顆粒pH值5多過pH值6，但是pH值5製作的觸媒，其催化活性卻小於pH值為6製作的觸媒，見Figure 2.5-3和Table 2.5-1。在兩者pH值下，金是以Au和Au³⁺形式存在的，值得注意的是Au/Y中的金BE（84eV）比bulk Au還大的多（這裡的BE越高表示顆粒尺寸越小）。在pH值6的情況下，金粒子的尺寸比pH值5小，這或許可歸因於pH值6製作的觸媒催化活性較大。

Table 2.5-4 The influences of chloroauric acid concentrations on metal loading, the percentage of gold recovery, average gold metal particle size, and max. CO oxidation on Au/Y when the concentration of chloroauric acid was $1.46 \times 10^{-3} \text{M}$

The pH effect of chloroauric acid solution on metal loading, the percentage of gold recovery, average gold metal particle size, and maximum CO oxidation activity on Au/Y

pH of the solution	Metal loading (wt.%)		Au recovery (%) ^a	D_{Au} ^b (nm)	Maximum CO conversion (%)	Location of gold ion in Au/Y ^c		
	Au	Na				A (%)	B (%)	C (%)
5	2.7	2.5	76	4.1	50.0	69	31	0
6	2.4	3.1	64	2.6	62.9	68	32	0
7	1.0	3.0	27	3.7	18.3	31	69	0
8	0.3	3.7	9	—	11.1	—	—	—

The concentration of chloroauric acid solution was $1.46 \times 10^{-3} \text{M}$ and the solution mixing time was 16 h at 80 °C.

^a Au recovery (%): percentage of gold in the solution loaded on Au/Y.

^b D_{Au} : average gold particle diameter.

^c From TPR analysis; A: gold in supercage; B: gold at exterior surface; C: gold in sodalite cage.

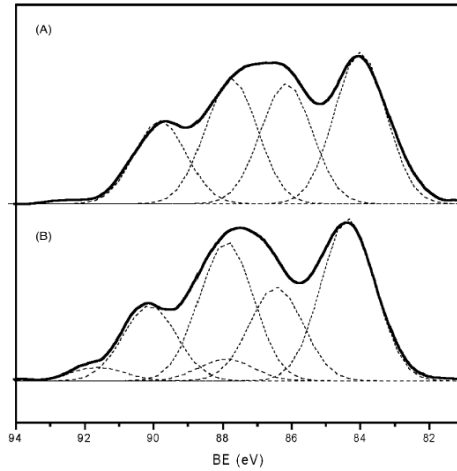


Figure 2.5-3 在80°C下混和16小時，所有的溶液皆為 $1.46 \times 10^{-3} \text{M}$ 的XPS光譜，這些觸媒在製備後都是在室溫下乾燥的：(A) pH=5的Au/Y；(B) pH=6的Au/Y。

第三章 執行方法

執行方法主要分為四個部份—第一個部份敘述觸媒的製備方式；第二個部份則是介紹本實驗室建立的鑑定與反應測試系統；第三個部分則是化學藥品與氣體의來源整理；最後，在第四個部分則是制定一些方便判斷觸媒優劣的定義。

3.1 觸媒製備

3.1.1 製備方式

本實驗中所有觸媒皆以沈澱沈積法製備。其製備步驟的示意圖如 Figure 3.1-1 所示。

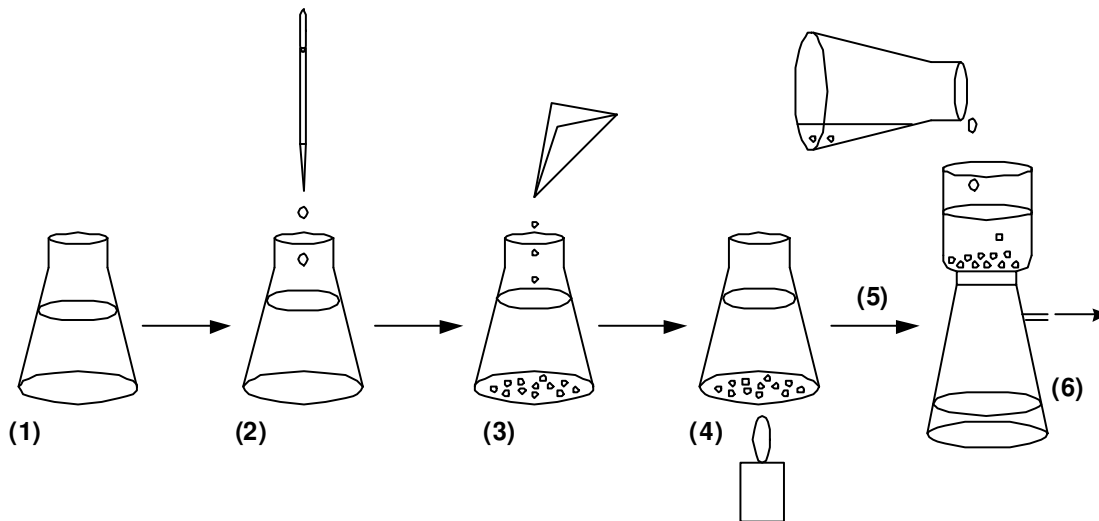


Figure 3.1-1 Schematic procedure of the preparation method in this work.

- (1) 配製適當金濃度的氯化金酸水溶液約230 mL並加以攪拌。
- (2) 以0.1 M 標準氫氧化鈉溶液將上述金溶液pH值調至6。

- (3) 加入2克的擔體 (TiO₂、γ-Al₂O₃或是Y型沸石)。
- (4) 將上述含有擔體的金溶液由室溫升溫至80 °C並持溫1 hr。
- (5) 停止加熱攪拌，使溶液降回室溫。
- (6) 抽氣過濾、水洗，再抽氣過濾過夜。
- (7) 室溫下乾燥數天或是60 °C下乾燥4 h。

在配置金溶液之前，先以原子吸收光譜(Atomic Absorption Spectroscopy, AA)測定固體氯化金酸所製備的金溶液濃度，再根據步驟(1)中欲配置的金濃度來取量，再加入230 mL去離子水。

步驟(2)是沈澱沈積法中最重要的程序之一。這是因為氯化金酸中有氯離子的存在，而氯的殘留被認為會毒害金觸媒，故必須儘量移除。本研究藉由加入NaOH_(aq)的方式，供應氫氧基與氯離子進行置換，以達到移除氯離子的目的。

在NaOH_(aq)的加入過程中，一般是以溶液的pH值來做紀錄。但根據本實驗室先前經驗，當氯化金酸水溶液的pH值調至某一定值後，再經過一段時間之後，又有下降的趨勢。因此，調金溶液pH值的時間不可過短，否則可能導致pH值較預期為低的結果。

3.1.2 化學藥品

藥品	化學式	廠牌	Purity
	Ta ₂ O ₅	ALDRICH	99%
	La ₂ O ₃	ACROS	99.9%
	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	ACROS	99%
Quartz		MERCK	
氯化金酸 (Chloroauric acid)	HAuCl ₄ · 3H ₂ O	MERCK	
二氧化鈦 (Titanium dioxide)	TiO ₂	JRC-TIO-4 Catalysis Society of Japan	
0.1 M 標準氫氧化鈉 溶液 (Sodium hydroxide)	NaOH	ACROS	
氫氯酸 (Hydrochloric acid)	HCl	ACROS	
硝酸 (Nitric acid)	HNO ₃	ACROS	
氫氟酸 (Hydrofluoric acid)	HF	Riedel-deHaën	
碳化矽 (Silicon Carbide)	SiC	Strem	
pH 7.0緩衝液		Yakuri pure chemical	
pH 4.0緩衝液		Yakuri pure chemical	

3.2 觸媒鑑定

原子吸收光譜 (AA)

本研究中所使用原子吸收光譜 (Atomic Absorption Spectroscopy, AA) 的機型為GBC 906 AA。樣品準備是取適量的觸媒，以適量的王水 (aqua regia) 與氫氟酸 (HF) 溶解後，再以去離子水稀釋成適當的濃度作為待測物。鑑定方式是以不同金濃度的金標準液，先作出吸收度與濃度的校正直線。接著量測待測物的吸收度，求得其濃度後，以稀釋紀錄進行計算便可得到觸媒的金載負量 (單位重觸媒上的金重百分率) 與金使用率 (金溶液中金載負在擔體上的百分率)。

3.3 反應測試

3.3.1 反應裝置

本實驗室所建立的反應測試系統為一連續式的流動反應器，其裝置如Figure 3.3-1所示。

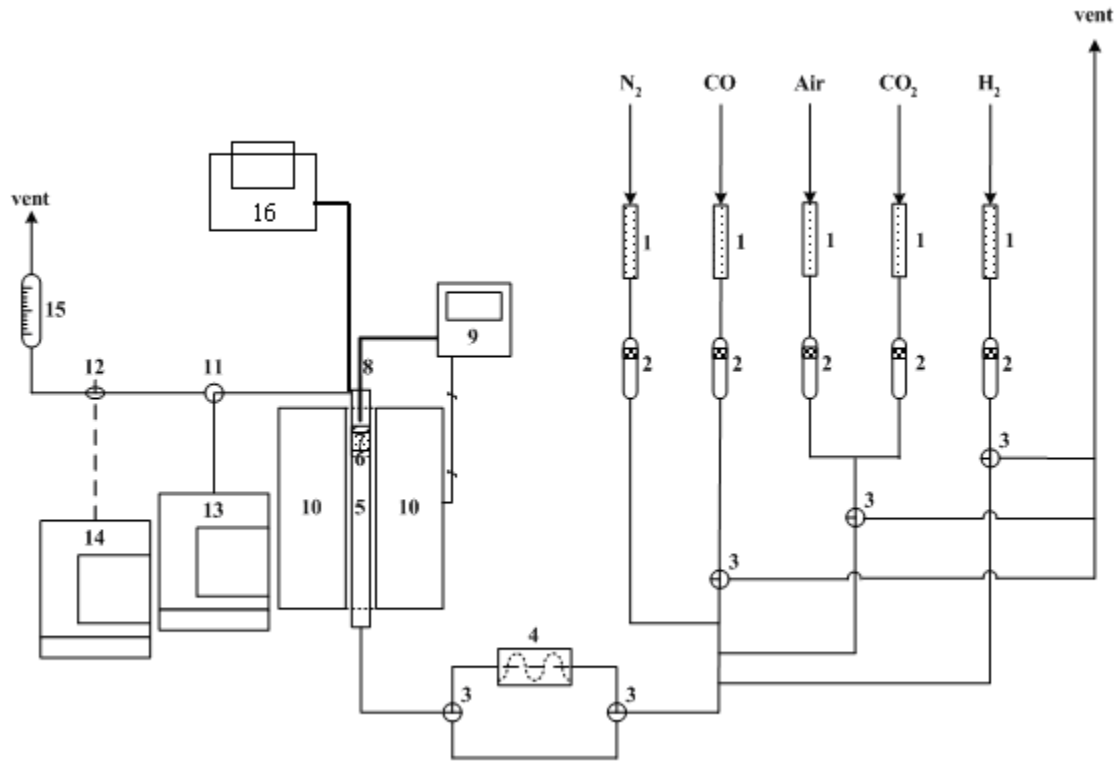


Figure 3.3-1 Schematic diagram of reaction test system

其中，

1. 分子篩4A (molecular sieve 4A)
2. 流量控制器 (mass flow controller)
3. 三向球閥 (three-way valve)
4. 飽和裝置 (saturator)
5. 石英管反應器 (quartz tube reactor)
6. 石英棉 (quartz wool)
7. 觸媒床 (catalyst bed)
8. 熱電耦 (thermal couple)
9. PID溫度控制器 (PID controller)

10. 加熱爐或熱交換器 (furnace or heat-exchanger)
11. 取樣閥 (sampling valve)
12. 注射器取樣口 (sampler)
13. 氣相層析儀GC-14A (Gas chromatograph GC-14A)
14. 氣相層析儀GC-8A (Gas chromatograph GC-8A)
15. 氣泡流量計 (bubble flow meter)
16. 打水機 (pump)，在WGSR中使用

PrOX在一內徑7 mm的石英反應管內進行，實驗中觸媒用量分別為40與200 mg，並且與0.20 g 100 mesh的SiC粉末混合（SiC有助於熱傳導以減輕觸媒床局部過熱的情形）；水氣轉移反應則是在一內徑7 mm的不銹鋼反應管內進行，實驗中觸媒用量為75 mg，並且與75 mg 的SiO₂粉末混合（不用SiC而改用SiO₂是因為除了要達到助於熱傳導效果外，還防止SiC中的碳原子成為水氣轉移反應之反應物，影響實驗結果）。

PrOX實驗時，觸媒床上下端以石英棉固定在石英管（水氣轉移反應為不銹鋼管）內，在近1 atm的壓力下反應。各反應物氣體先通過分子篩4A以去除水分，再個別由流量控制器（mass flow controller，機型為Brooks 5850E）調整其流速，混合後進入反應器。各反應物氣體進料組成：PrOX為CO/O₂/H₂/CO₂/N₂ = 1/0.5 or 1/50/0 or 15/balance，總流速為110 mL/min；水氣轉移反應為CO/H₂O/N₂ = 1/5/44，總流速為50 mL/min。

PrOX中，通水氣的反應條件是在室溫下，反應物氣體通過裝有去離子水的飽和裝置，帶著約3 vol %的飽和水蒸氣進入反應器。觸媒床的反應溫度是由熱電耦（thermal couple）偵測，並以PID方式控制加熱爐，使反應在定溫下進行。

水氣轉移反應中，先將水泵打入之水預熱至100°C左右，待水進入反應爐後，由PID溫度控制器所控制調整，觸媒床反應溫度由熱電耦偵測。

生成物氣體的成分組成是以氣相層析儀 (gas chromatograph) 分析。在本研究中使用兩部氣相層析儀進行分析—Shimadzu GC-14A主要用於分析O₂及H₂含量；而Shimadzu GC-8A則主要用於分析CO及CO₂含量。

Shimadzu GC-14A是以連線方式 (on-line) 分析，檢示器為TCD，以層析管柱分子篩5A (molecular sieve 5A) 在40°C定溫分離H₂、O₂、N₂及CO，並定量H₂、O₂及N₂。其載送氣體為高純度Ar，以25 ml/min先流經除氧裝置 (OMI-2™ indicating purifier)，移除O₂、H₂O及碳氫化合物等，再進入氣相層析儀。

Shimadzu GC-8A則是以注射器取樣氣體分析，注射口溫度200°C。以層析管柱Carboxen™ 1000 (60/80 mesh, 15 ft × 1/8 in., Supelco) 在40°C先行分離H₂、O₂、N₂及CO，待約7 min CO的尖峰出現後，以10°C/min的升溫速率程溫至200°C並持溫10 min，分離CO₂及H₂O，並定量N₂、CO及CO₂等氣體，其載送氣體為高純度He，亦以25 ml/min先流經除氧裝置 (OMI-1™ indicating purifier)，移除O₂、H₂O及碳氫化合物等，再進入氣相層析儀。以上氣相層析儀的操作資料整理在Table 3.3-1。

Table 3.3-1 The operation information of the gas chromatography

	Shimadzu GC-8A	Shimadzu GC-14A
Gas to be separated	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O
Gas to be quantified	H ₂ , O ₂ , N ₂	N ₂ , CO, CO ₂
Carrier gas	High purity He	High purity Ar
Flowrate of carrier gas	25 mL/min	25 mL/min
Column	Carboxen TM 1000 60/80 mesh, 15 ft × 1/8 in.	Molecular sieve 5A 60/80 mesh, 6 ft × 1/8 in.
Type of detector	TCD	TCD
Operation current	80 mA	60 mA
Injection temperature	200 °C	150 °C
Column temperature	Keep at 40 °C for 7 min, then 10 °C /min to 200 °C	40 °C
Detector temperature	200 °C	150 °C

3.3.2 氣體

氣體	化學式	廠牌	Purity
一氧化碳 (Carbon monoxide)	CO	Linde Chemical	99.3 %
氫氣 (Hydrogen)	H ₂	San-Fu Chemical	99.99 %
空氣 (Air)	O ₂ /N ₂ = 21/79	San-Fu Chemical	99.99 %
氦氣 (Helium)	He	San-Fu Chemical	99.999 %
氬氣 (Argon)	Ar	San-Fu Chemical	99.999 %
二氧化碳 (Carbon dioxide)	CO ₂	San-Fu Chemical	99.99 %
氮氣 (Nitrogen)	N ₂	San-Fu Chemical	99.999 %

3.4 定義

在進入實驗與討論之前，我們先定義一氧化碳轉化率(X_{CO})、氧氣轉化率(X_{O_2})與選擇率(S)。上述的定義將有助於我們對反應測試結果有一個簡單判斷標準。

一氧化碳轉化率(X_{CO})的原始定義

$$X_{CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}}$$

碳元素的平衡

$$[CO]_{in} + [CO_2]_{in} = [CO]_{out} + [CO_2]_{out}$$

若進料氣體中不含二氧化碳，即 $[CO_2]_{in} = 0$

則此時一氧化碳轉化率(X_{CO})為

$$X_{CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} = \frac{[CO_2]_{out}}{[CO]_{out} + [CO_2]_{out}}$$

若進料氣體中含二氧化碳，則此時一氧化碳轉化率(X_{CO})為

$$X_{CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} = 1 - \frac{[CO]_{out}}{[CO]_{in}}$$

氧氣轉化率(X_{O_2})的原始定義

$$X_{O_2} = \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[O_2]_{in}} = 1 - \frac{[O_2]_{out}}{[O_2]_{in}}$$

選擇率(S)的原始定義

$$S = \frac{\Delta[O_2]_{CO}}{\Delta[O_2]_{CO} + \Delta[O_2]_{H_2}}$$

一氧化碳氧化所需消耗的氧氣等於一氧化碳消耗量的一半

$$\Delta[\text{O}_2]_{\text{CO}} = \frac{1}{2} \Delta[\text{CO}] = \frac{1}{2} ([\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}})$$

又一氧化碳與氫氣氧化時所消耗的氧氣等於氧氣總消耗量

$$\Delta[\text{O}_2]_{\text{CO}} + \Delta[\text{O}_2]_{\text{H}_2} = \Delta[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}$$

故選擇率(S)為

$$S = \frac{1}{2} \times \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}}$$

上述的定義推導結果整理在 Table 3.4-1。

此外，除了上述一氧化碳與氧氣轉化率與選擇率外，有一些學者為了方便討論氧氣進料量對選擇性氧化的效應，便將氧氣對一氧化碳的進料比($[\text{O}_2]_{\text{in}}/[\text{CO}]_{\text{in}}$)定義成

$$\frac{[\text{O}_2]_{\text{in}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} = \lambda$$

當 $\lambda=1/2$ 時，氧氣的進料量會恰等於一氧化碳完全氧化時所需的氧氣量，即符合反應式的化學計量比；而當 $\lambda=1$ ，氧氣的進料量就等於一氧化碳完全氧化時所需氧氣量的兩倍。

Table 3.4-1 各種反應氣體的轉化率與選擇率的定義整理

轉 化 率		
	原始定義	計算方式
一氧化碳	$X_{CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}}$	$X_{CO} = \frac{[CO_2]_{out}}{[CO]_{out} + [CO_2]_{out}} \quad ([CO_2]_{in} = 0)$ $X_{CO} = 1 - \frac{[CO]_{out}}{[CO]_{in}} \quad ([CO_2]_{in} \neq 0)$
氧氣	$X_{O_2} = \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[O_2]_{in}}$	$X_{O_2} = 1 - \frac{[O_2]_{out}}{[O_2]_{in}}$
選 擇 率		
	原始定義	計算方式
	$S = \frac{\Delta[O_2]_{CO}}{\Delta[O_2]_{CO} + \Delta[O_2]_{H_2}}$	$S = \frac{1}{2} \times \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}$

第四章 進度說明

進度說明主要分成兩個部分，首先將討論利用光觸媒進行水氣轉移反應之效果，第二部份將討論以金觸媒進行水氣轉移反應之效果。

4.1 光觸媒水氣轉移反應

一般所使用催化進行水氣轉移反應之觸媒操作溫度都約在 200°C 以上，這是因為就動力學觀點來看，必需供給熱能超過活化能，才能進行反應，但此水氣轉移反應為一放熱反應，以熱力學觀點來看，高溫是不利於反應進行的。因此是否有另外的能量來源可以供給反應所需之活化能，並可使系統整體溫度降低，如此一來即可兼顧熱力學及動力學兩方面，增加反應活性。

利用光觸媒來利用光能分解水的研究中[1-4, 9]，Kudo 做了一系列有關光觸媒分解水的產生氫氣及氧氣的活性測試。其中 NiO/NaTaO₃:La (NiO: 0.05wt% ; La doped: 1 mol% ; 400W 高壓水銀燈)，在單位時間內氫氣產量高達 5.9 mmol/hr 為最高[9]。於是選定 NiO/NaTaO₃:La 為本研究中使用之光觸媒觸媒。觸媒的製備方式是採用 kudo 研究論文中的製程，其製製備流程圖如 Figure 4.1-1。首先混和適當比例的 Na₂CO₃、Ta₂O₅、及 La₂O₅ (Na : 5% ; Ta : 99% ; La : 1%)，之後進行 Figure 4.1-2 之鍛燒程序，配製濃度為之 0.05wt% 的 Ni(NO₃)₂ 溶液，然後以初濕含浸法(Incipient Wetness Impregnation Method)將 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 加入擔體中，再依 Figure 4.1-3 之程序鍛燒，即可得觸媒成品。

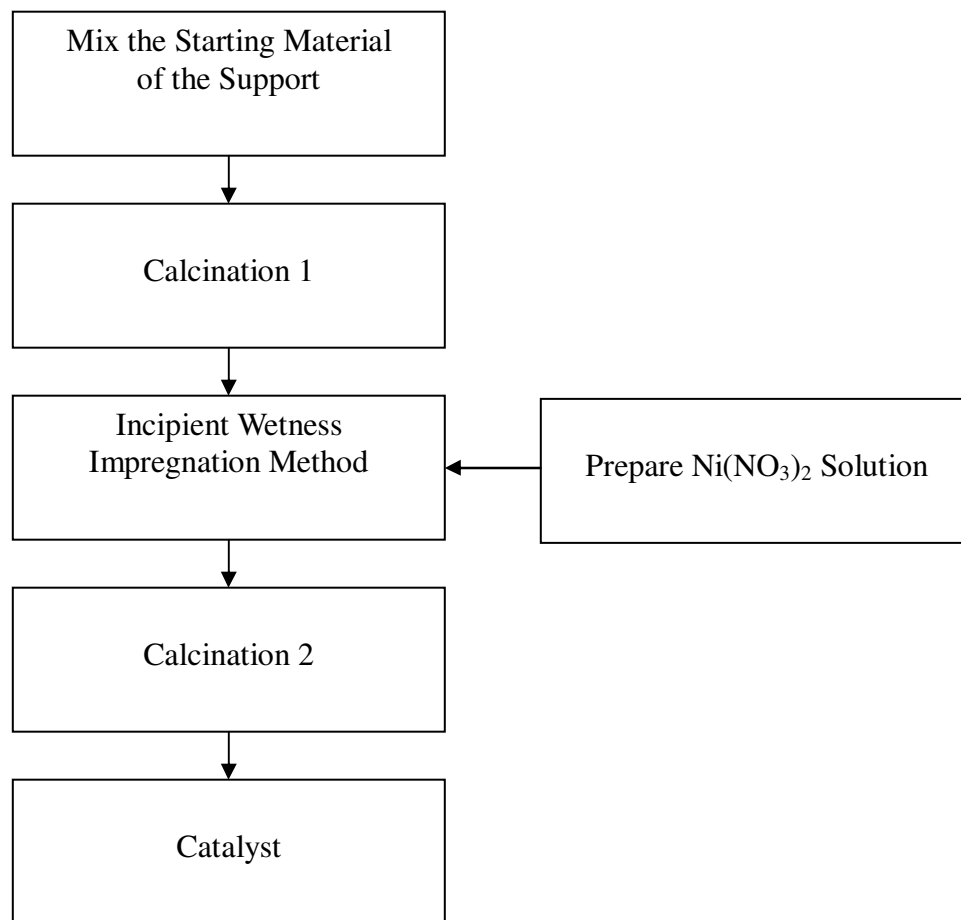


Figure 4.1-1 光觸媒製備流程圖。

本實驗採用流動系統而非批式系統。在反應管（如 Figure 4.1-4 所示；以下簡稱反應管 A）裡，觸媒浸於蒸餾水中，以攪拌子攪拌使其均勻分佈於溶液中，之後將反應管放至光反應器。氣體則是以電磁閥控制流量，將指定流量氣體流入反應管，最後由氣相層析儀及 TCD 來觀察氣體之組成。然而，因反應性不佳的緣故（如後詳述），之後改用和本實驗室在金觸媒實驗系統中類似的反應管，如 Figure 4.1-5 與 Figure 4.1-6（以下簡稱反應管 B 與 C）。兩者最大的不同在於反應管 A 系統中的水是液態，而在反應管 B 與 C 通入的是飽和水蒸氣。

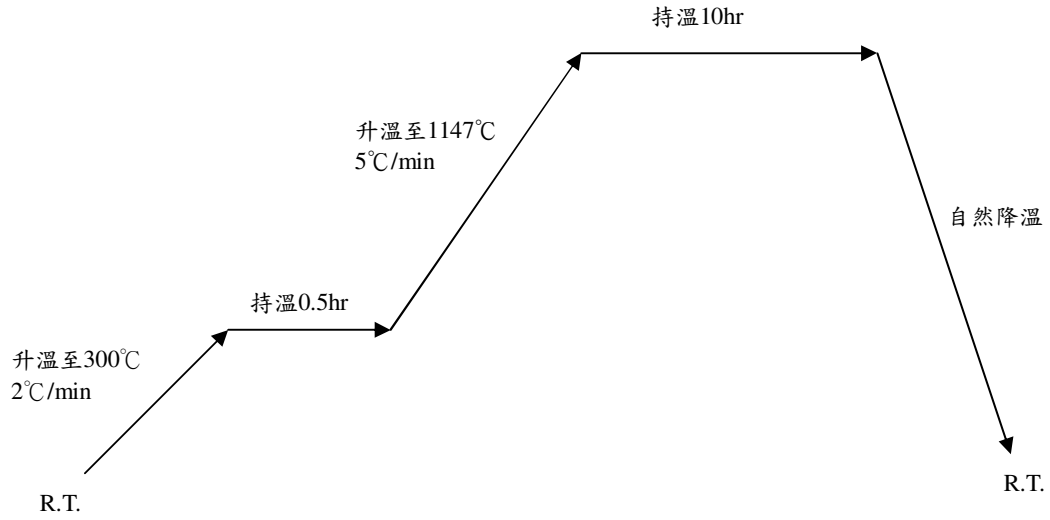


Figure 4.1-2 第一次鍛燒程序。

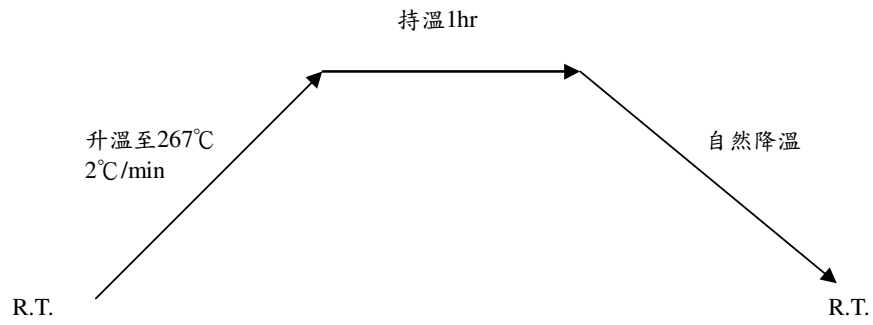


Figure 4.1-3 第二次鍛燒程序。

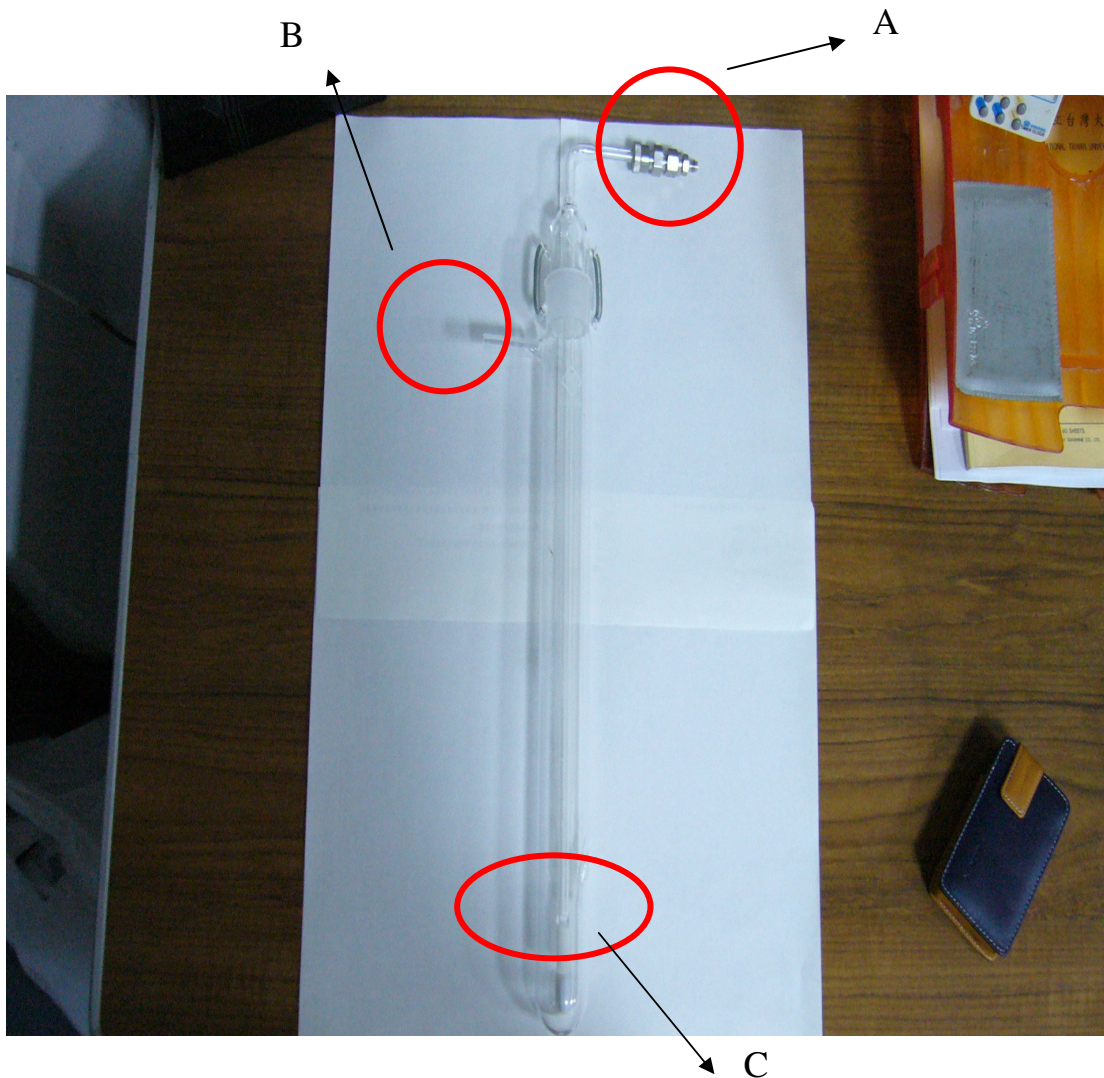


Figure 4.1-4 反應管 A。長：50 cm。氣體從 A 處進入反應管由 B 處流出至 GC。C 處為小孔通道，使氣體進入反應管時變為許多小氣泡，增加氣體和觸媒接觸機會。

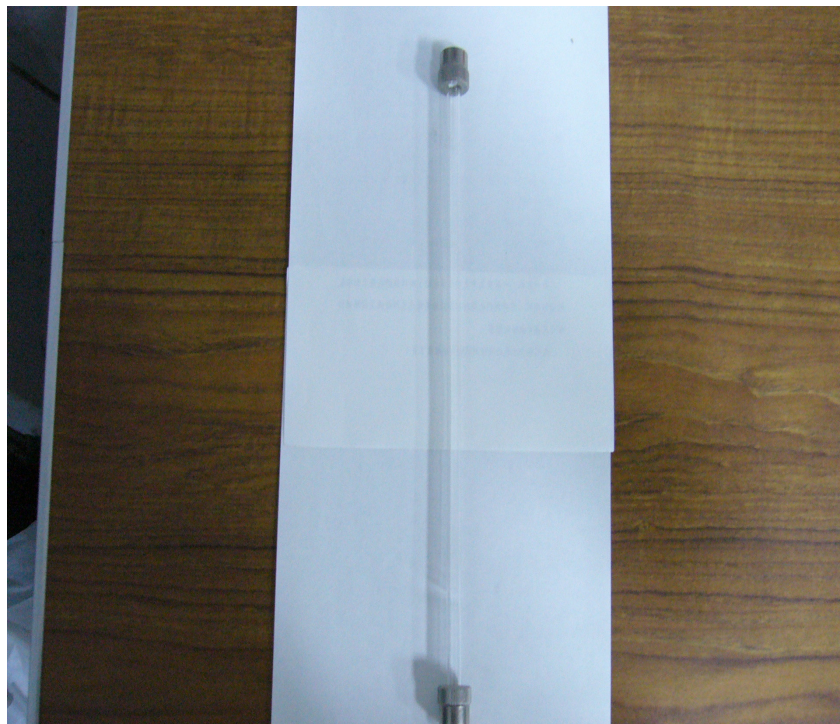


Figure 4.1-5 反應管 B。長：30 cm；管徑：3/8 in。



Figure 4.1-6 反應管 C。長：40 cm；管徑：1/8 in。

以下是各項反應條件

- 1 觸媒和水的比例為 1g catalyst/390ml distilled water。
- 2 紫外光頻率為 300nm。
- 3 進料氣體組成為 $N_2/CO=99/1$; 總流量分為 110ml/min 和 50ml/min 兩種。
- 4 在反應管 B 系統中，光觸媒和石英砂以重量 1:2 的比例以物理方式混合，但光觸媒使用量仍和 A 系統相同。

Figure 4.1-7 所示可發現反應轉化率大約在 0.05-0.06% 之間，幾乎沒有反應活性，原因可能是氣體分子在 110 ml/min 之高流速下無法有足夠

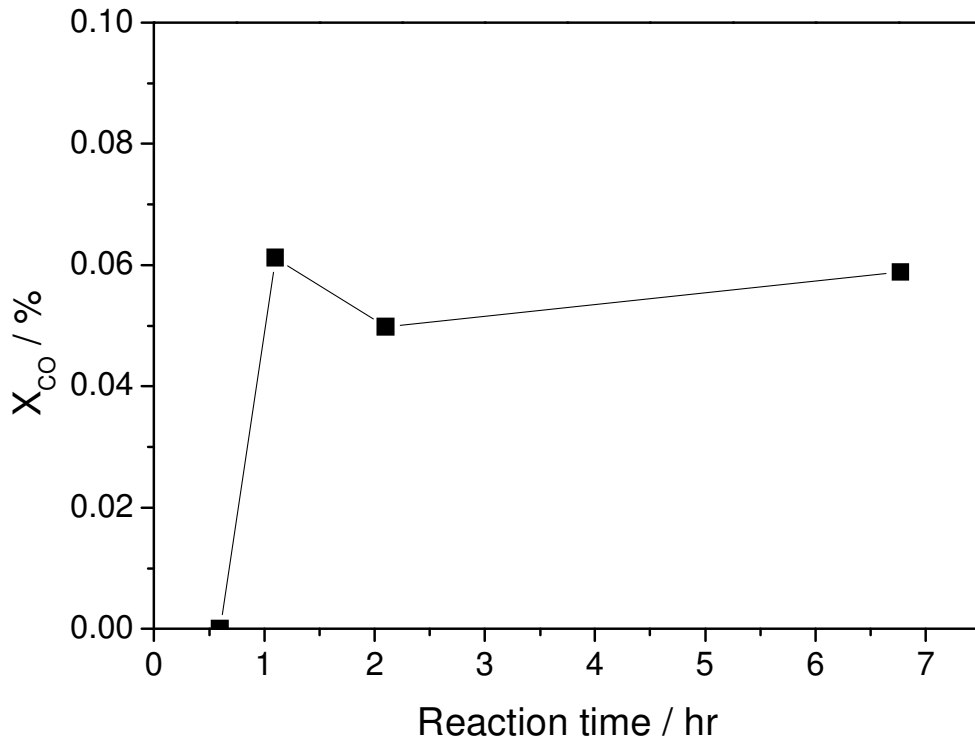


Figure 4.1-7 反應管 A 之光觸媒一氧化碳反應活性 (流速 110 ml/min)。

時間擴散至觸媒表面，於是選擇降低流速到 50 ml/min，使氣體在水中的時間增加，希望藉此增加氣體分子擴散至觸媒表面的機會。Figure 4.1-8 為轉化率和反應時間的關係圖。的確，一氧化碳轉化率是有提升，但提升的程度相當有限，約至 0.5-0.7%之間，此活性就應用這方面來說仍是過低的。

研究進行至此，的確可藉由降低流速達到增加轉化率的目的，但是增加的空間實在太少，因此本研究將把目標轉變至反應物「水」的方面，從原本的液態水，改以飽和水蒸氣，和本實驗室在進行金觸媒反應的方式類似，將其和一氧化碳同時通入反應管中，其他變因和 A 系統完全相

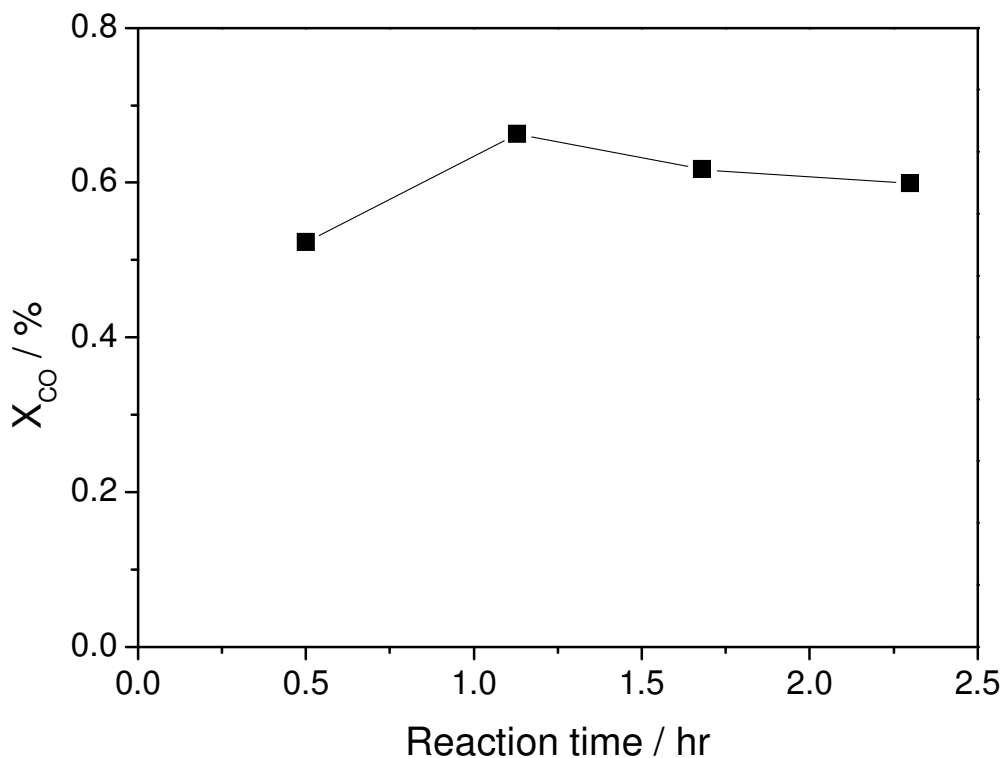


Figure 4.1-8 反應管 A 之光觸媒一氧化碳反應活性（流速 50 ml/min）。

同。實驗結果如Figure 4.1-9及Figure 4.1-10所示，兩者轉化率皆為零，無氫氣產生。由於懷疑可能因為在光反應器中，光只能照射至反應管表面，內部的觸媒無法受光激發顯出活性，所以選用了管徑更小的反應管C，企圖增加照光面積，但截面積太小導致壓降太大，氣體根本無法通過觸媒床，因此在反應管C中，實驗無法進行。從熱力學的觀點來看，將反應物由液態的水轉換為氣態的飽和水氣會使反應由吸熱變為放熱，理論上應該有助於反應在低溫的條件下發生，但實驗結果趨勢卻是相反，推論是因為應用光觸媒進行光催化水分解時，觸媒需要與液態的水接觸才有助於觸媒展現出其催化能力，然而CO轉化率在使用液態水的條件下雖然活性不高，但仍然明顯高於氣態飽和水氣的反應條件，推論是因為CO在水中的溶解度不高，因此可被轉化的比例亦相對較低。

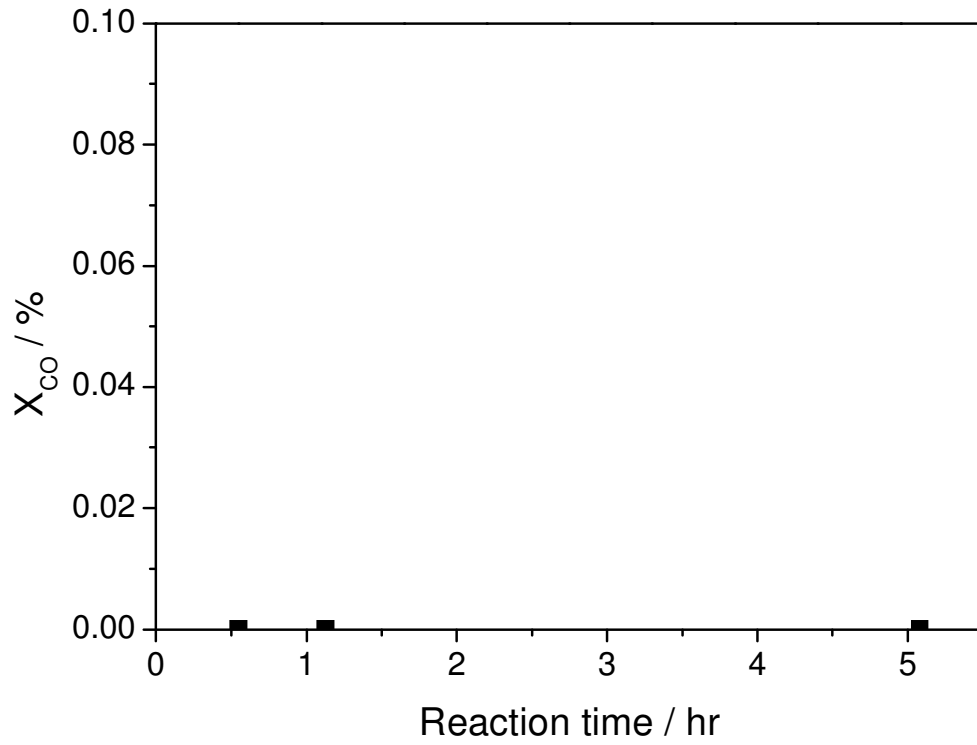


Figure 4.1-9 反應管 B 之光觸媒一氧化碳反應活性 (流速 110 ml/min)。

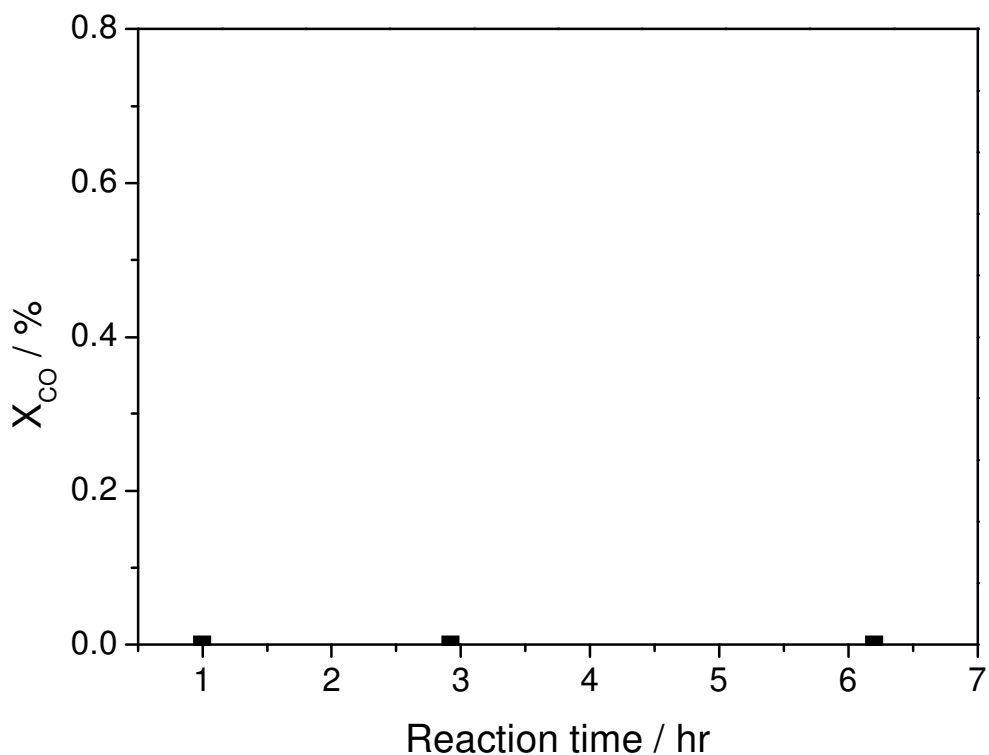


Figure 4.1-10 反應管B之光觸媒一氧化碳反應活性（流速50 ml/min）。

4.2 金觸媒PrOX反應

雖然本研究目標在於發展水氣轉移反應觸媒，但為了與本實驗室先前的研究相比較，故也將各觸媒(Au/TiO₂、Au/γ-Al₂O₃以及Au/Y)進行PrOX反應測試，並以PrOX反應測試結果用於之後選擇在水氣轉移反應中所使用的觸媒。研究中所有觸媒的都是在室溫或是60 °C之下乾燥，而且在反應測試前均未經過任何的前處理。PrOX反應條件如下：

(1) 理想重組氣體 (idealized reformat) — 即不含CO₂與H₂O

氣體組成：CO/O₂/H₂/N₂ = 1/1/50/48 (in vol%)

氣體流速：110 mL/min

觸媒用量：40 mg

反應溫度：25至80 °C

(2) 實際重組氣體 (realistic reformat) — 含CO₂或/和 H₂O

氣體組成：CO/O₂/H₂/CO₂/N₂ = 2/2/50/15/31 (in vol%)

氣體流速：110 mL/min

觸媒用量：200 mg

反應溫度：25至80 °C

水氣：約3 %

Au/TiO₂、Au/γ-Al₂O₃觸媒進行理想重組氣體PrOX反應測試，而只有Au/TiO₂才有進行實際重組氣體的PrOX反應測試。本實驗中每個觸媒皆加上了0.2 g SiC幫助觸媒散熱。

Au/TiO₂

Figure 4.2-1為Au/TiO₂ 0.04 g + SiC 0.2 g在理想氣體組成下的反應活性測試結果，Figure 4.2-2為該結果之選擇率。Figure 4.2-3至Figure 4.2-6則為Au/TiO₂ 0.2 g + SiC 0.2 g在實際氣體組成下之活性與選擇率測試結果，其中A氣體：CO/O₂/H₂/N₂ = 2/2/50/46；B氣體：CO/O₂/H₂/N₂/CO₂ = 2/2/50/31/15，並分別在A、B氣體內加入3wt%水氣做比較。

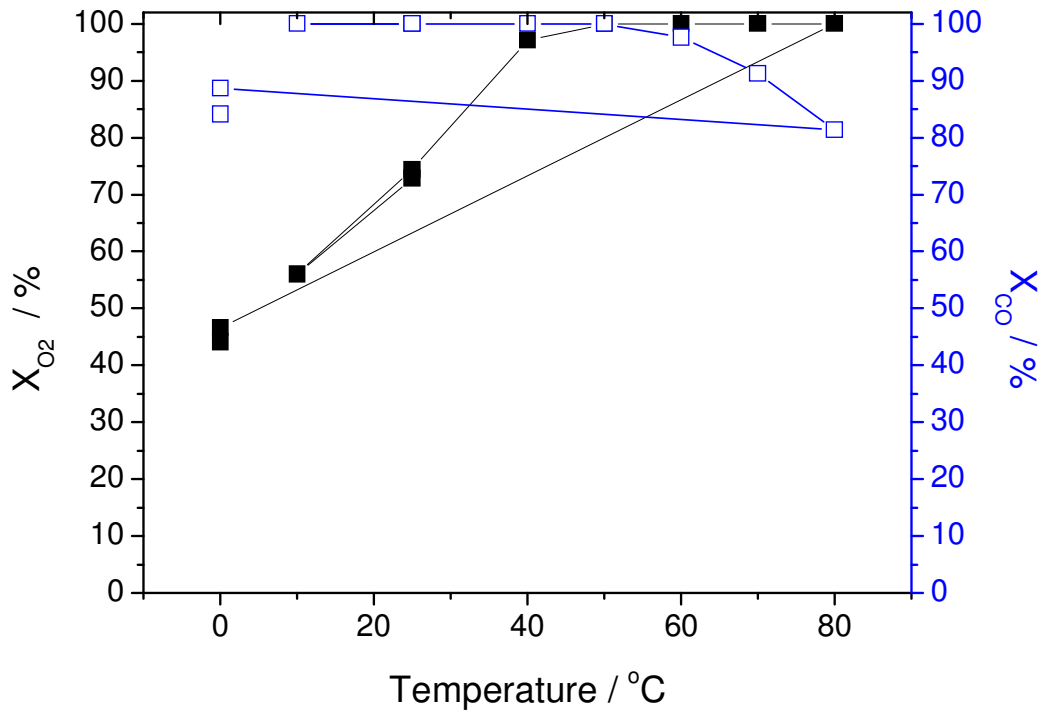


Figure 4.2-1 O_2 and CO Conversion at $H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 1 : 1 : 48$ over Au/TiO₂, X軸為溫度變化(°C), 左側Y軸為O₂轉化率(%), 右側Y軸為CO轉化率(%)。

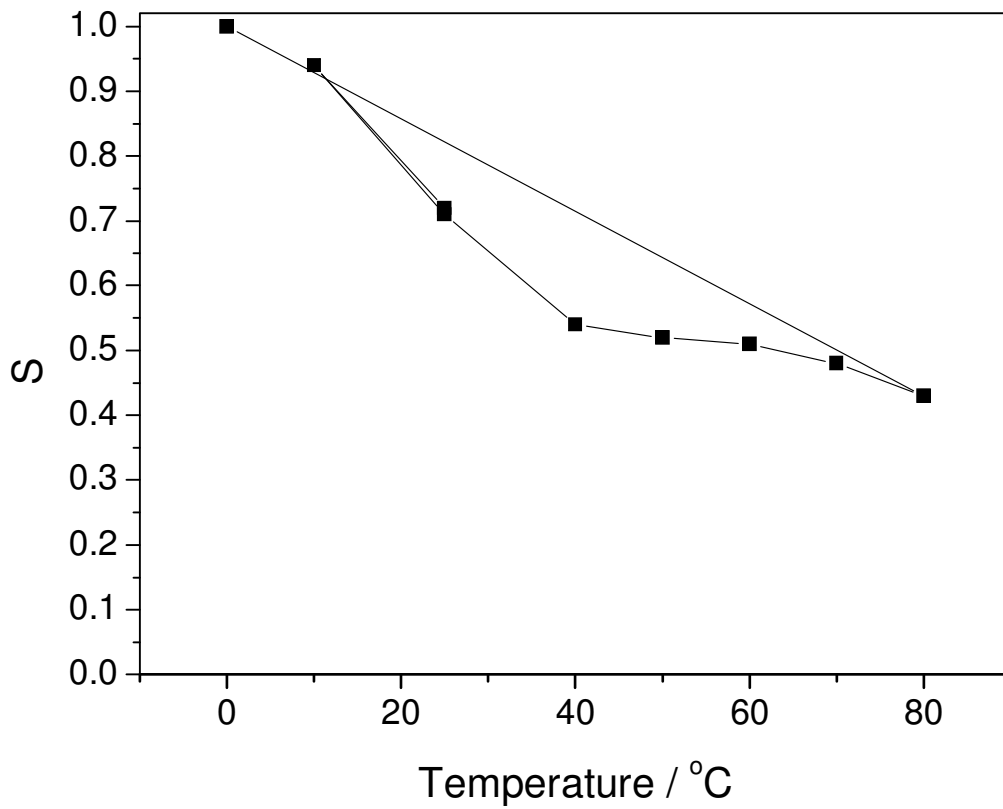


Figure 4.2-2 Selectivity at $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 50 : 1 : 1 : 48$ over Au/TiO_2

本實驗乃從低溫 25°C 提升溫度，每次提高 $10\text{-}20^\circ\text{C}$ ，至 80°C ，再逐漸降回 25°C 的圖。

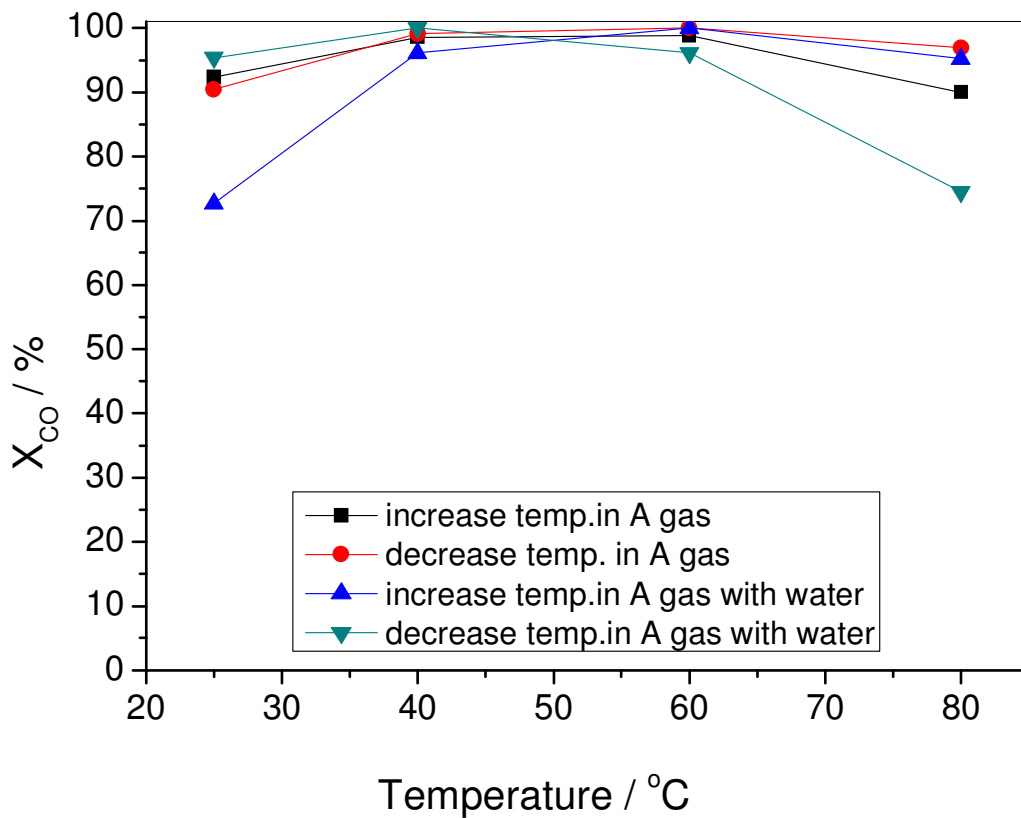


Figure 4.2-3 CO Conversion in gas A($H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 2 : 2 : 46$ over Au/TiO_2), 本實驗乃從低溫 $25^\circ C$ 提升溫度，每次提高 $10-20^\circ C$ ，至 $80^\circ C$ 。
 ■-溫度上升；●-溫度下降；▲-在加入3%飽和水氣後升溫；▼-在加入3%飽和水氣後降溫。

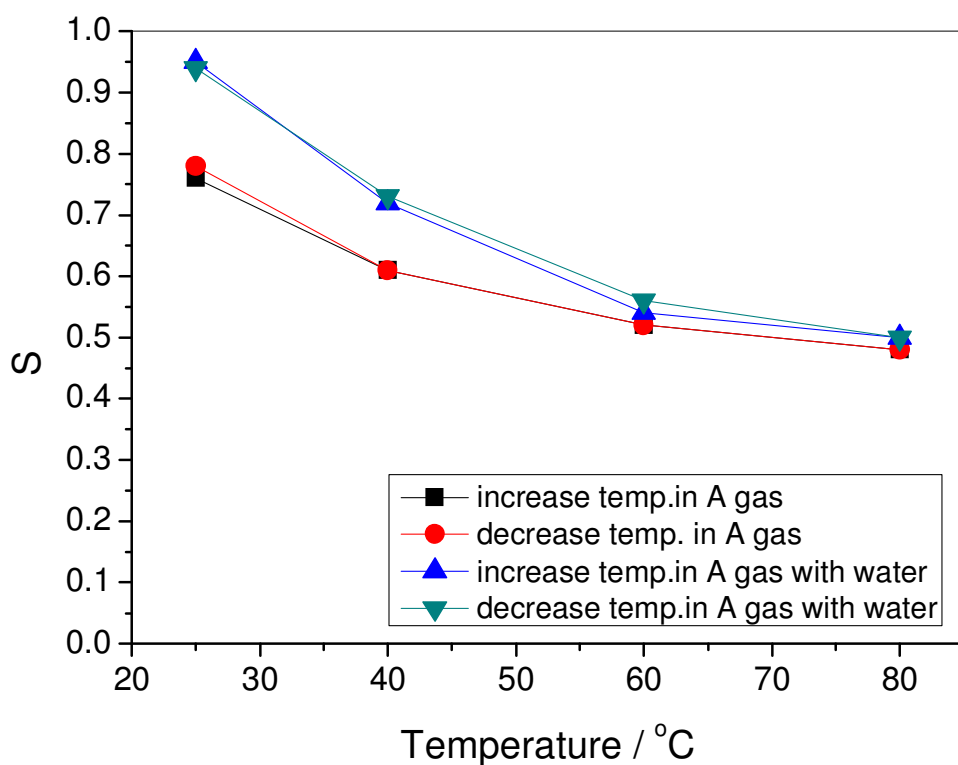


Figure 4.2-4 Selectivity in gas A ($H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 2 : 2 : 46$ over Au/TiO_2), 本實驗乃從低溫 $25^\circ C$ 提升溫度，每次提高 $10-20^\circ C$ ，至 $80^\circ C$ 。
 ■-溫度上升；●-溫度下降；▲-在加入3%飽和水氣後升溫；▼-在加入3%飽和水氣後降溫。

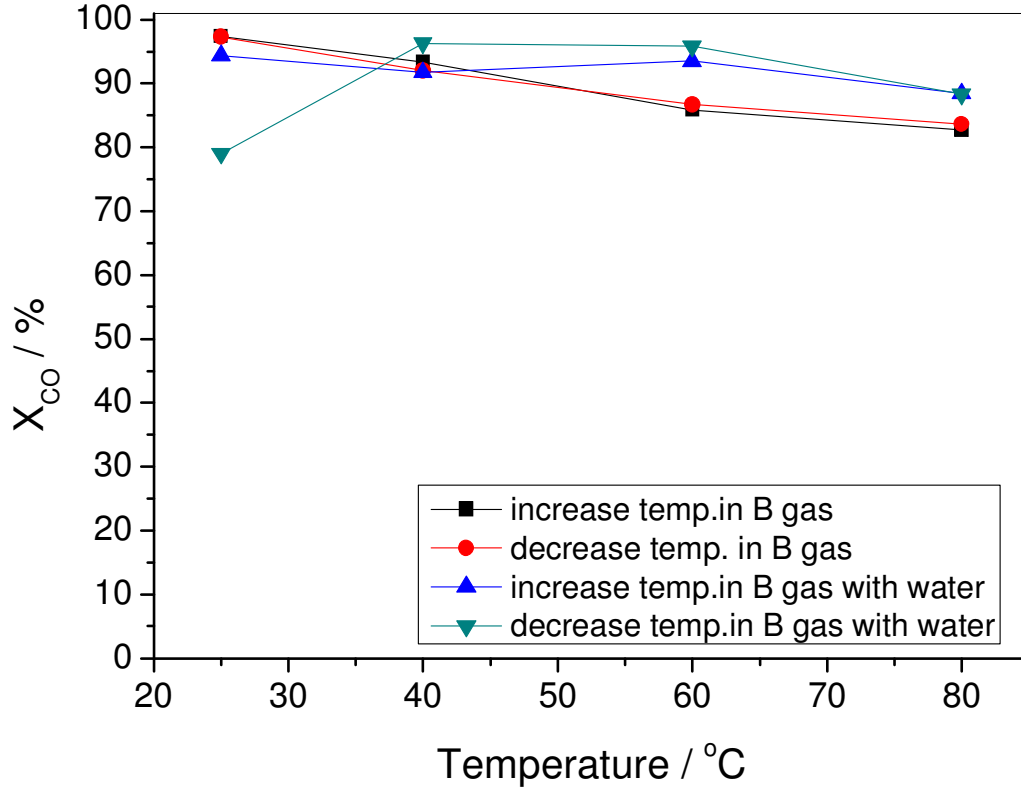


Figure 4.2-5 CO Conversion in gas B ($H_2 : CO : O_2 : N_2 : CO_2 = 50 : 2 : 2 : 31 : 15$ over Au/TiO_2), 本實驗乃從低溫 $25^\circ C$ 提升溫度，每次提高 $10-20^\circ C$ ，至 $80^\circ C$ 。■-溫度上升；●-溫度下降；▲-在加入3%飽和水氣後升溫；▼-在加入3%飽和水氣後降溫。

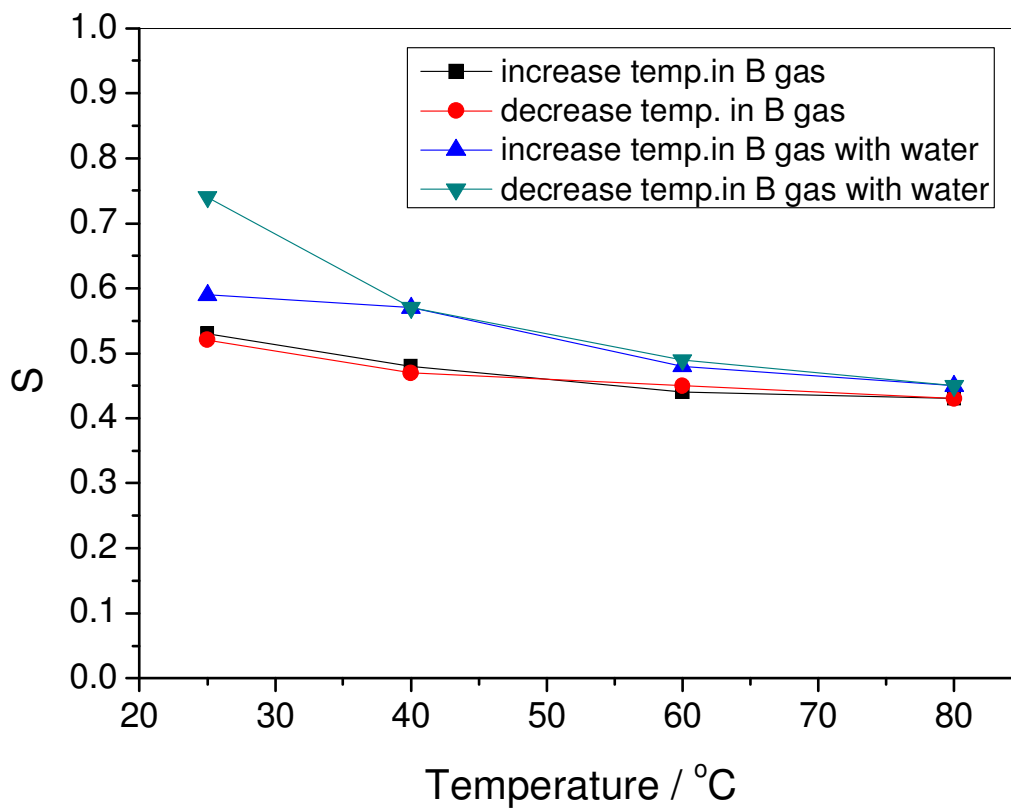


Figure 4.2-6 Selectivity in gas B($H_2 : CO : O_2 : N_2 : CO_2 = 50 : 2 : 2 : 31 : 15$ over Au/TiO_2), 本實驗乃從低溫 $25^\circ C$ 提升溫度，每次提高 $10-20^\circ C$ ，至 $80^\circ C$ 。■-溫度上升；●-溫度下降；▲-在加入3%飽和水氣後升溫；▼-在加入3%飽和水氣後降溫。

Au/ γ -Al₂O₃

Figure 4.2-1為Au/ γ -Al₂O₃ 0.04 g + SiC 0.2 g在理想氣體組成下的反應活性測試結果，Figure 4.2-8為該結果之選擇率。

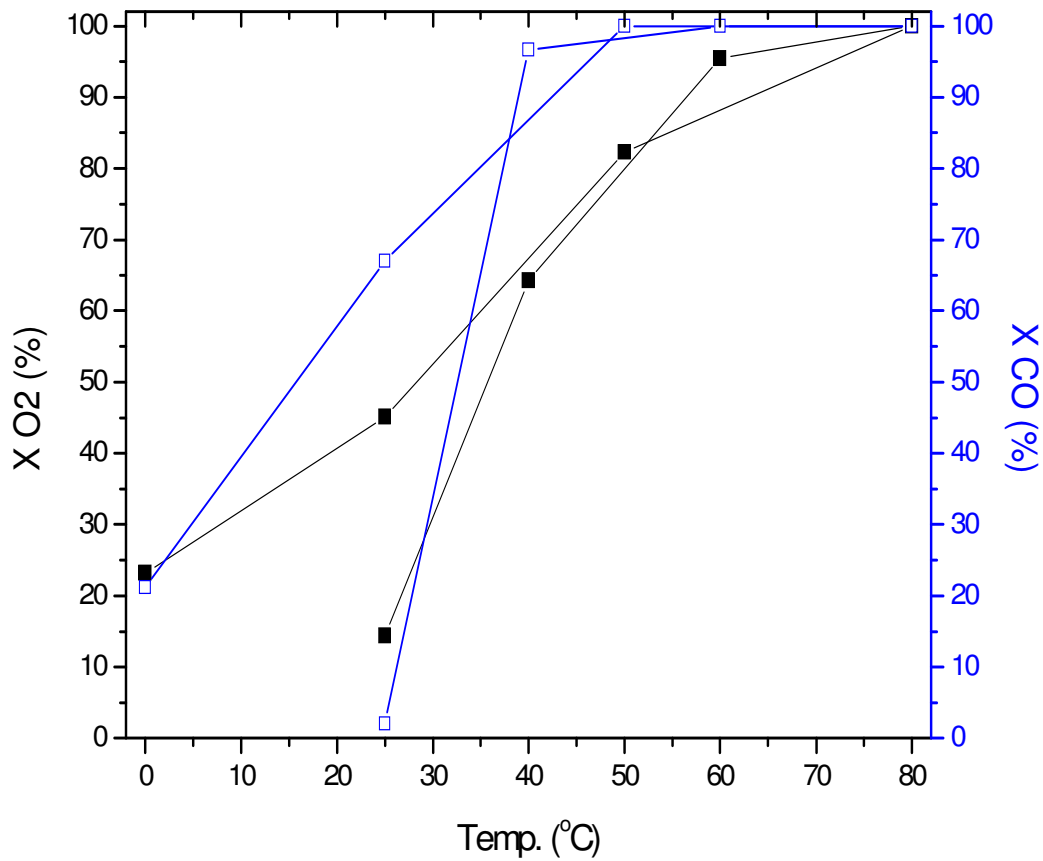


Figure 4.2-7 O₂ and CO Conversion at H₂ : CO : O₂ : N₂ = 50 : 1 : 1 : 48 over Au/ γ -Al₂O₃，X軸為溫度變化(°C)，左側Y軸為O₂轉化率(%)，右側Y軸為CO轉化率(%)。

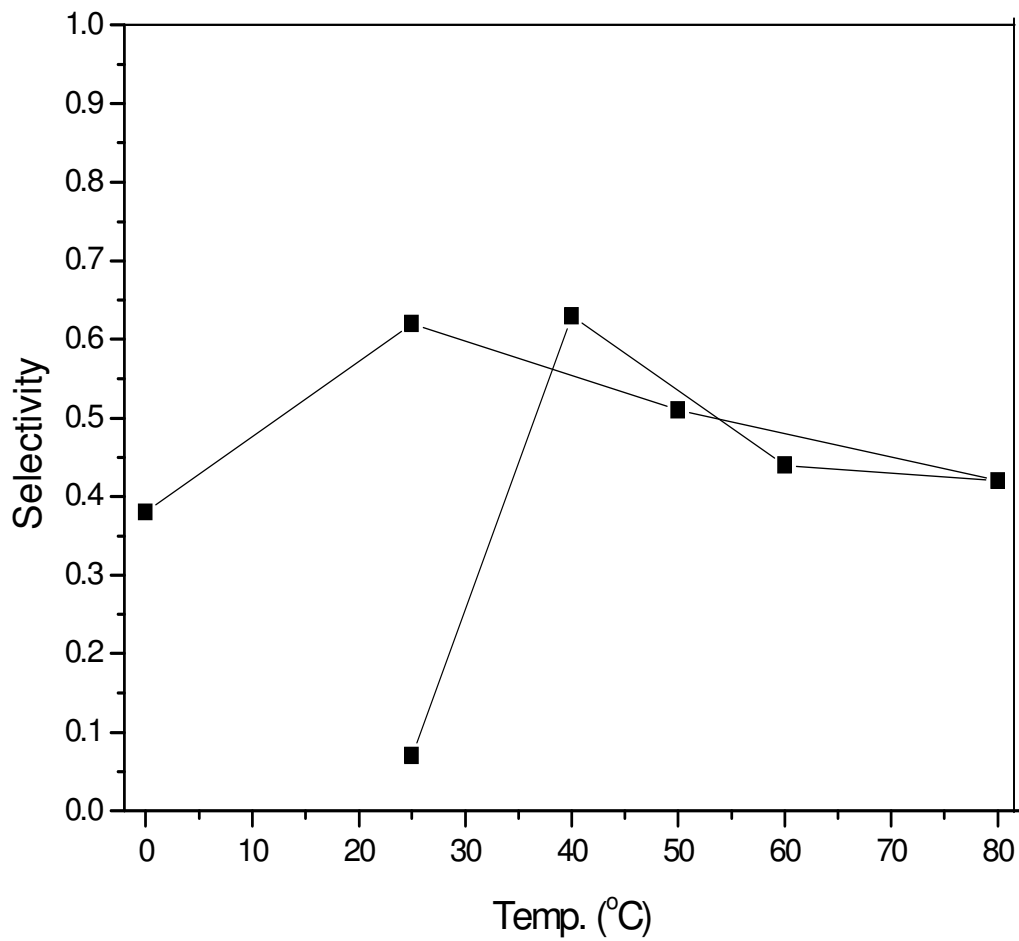


Figure 4.2-8 Selectivity at $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 50 : 1 : 1 : 48$ over $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
 本實驗乃從低溫 25°C 提升溫度，每次提高 $10\text{-}20^\circ\text{C}$ ，至 80°C ，再逐漸
 降回 25°C 的圖。

Au/Y

Figure 4.2-9為為Au/Y 0.04 g + SiC 0.2 g在理想氣體組成下的反應活性測試結果，Figure 4.2-10為該結果之選擇率。

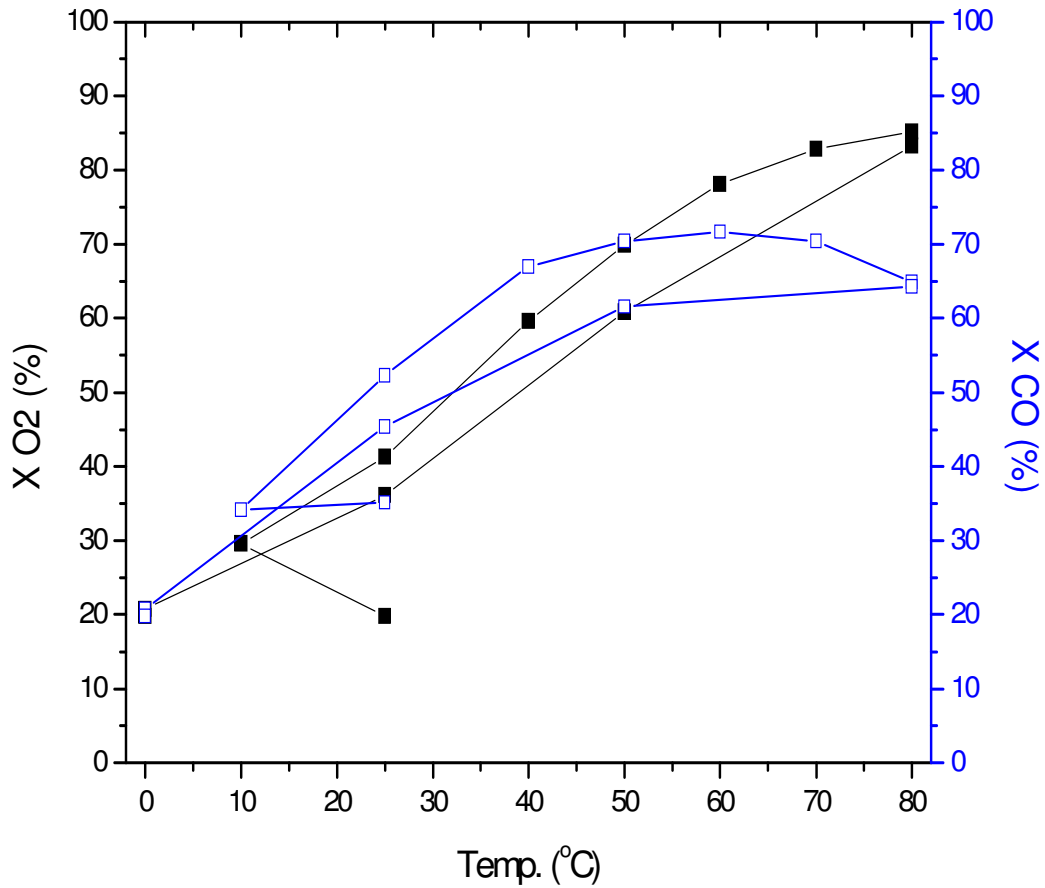


Figure 4.2-9 O₂ and CO conversion at H₂ : CO : O₂ : N₂ = 50 : 1 : 1 : 48 over Au/Y, X軸為溫度變化(°C)，左側Y軸為O₂轉化率(%), 右側Y軸為CO轉化率(%)。

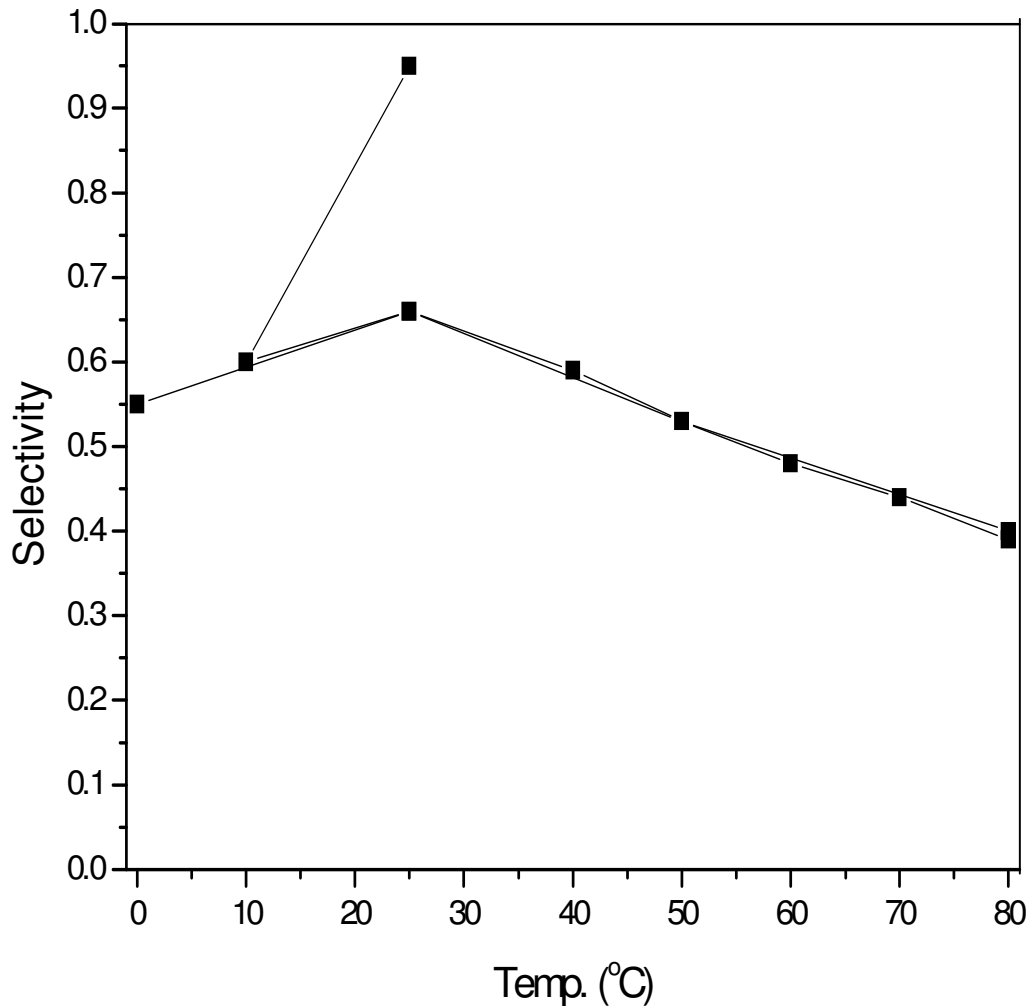


Figure 4.2-10 Selectivity at $H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 1 : 1 : 48$ over Au/Y ,
 本實驗乃從低溫25°C提升溫度，每次提高10-20°C，至80°C，再逐漸
 降回25°C的圖。

與Au/TiO₂、Au/ γ -Al₂O₃相比較之下，Au/Y觸媒效果明顯較差，因此
 提高觸媒用量至0.2 g，再次以同樣的實驗條件做實驗，結果如Figure
 4.2-11與Figure 4.2-12所示。

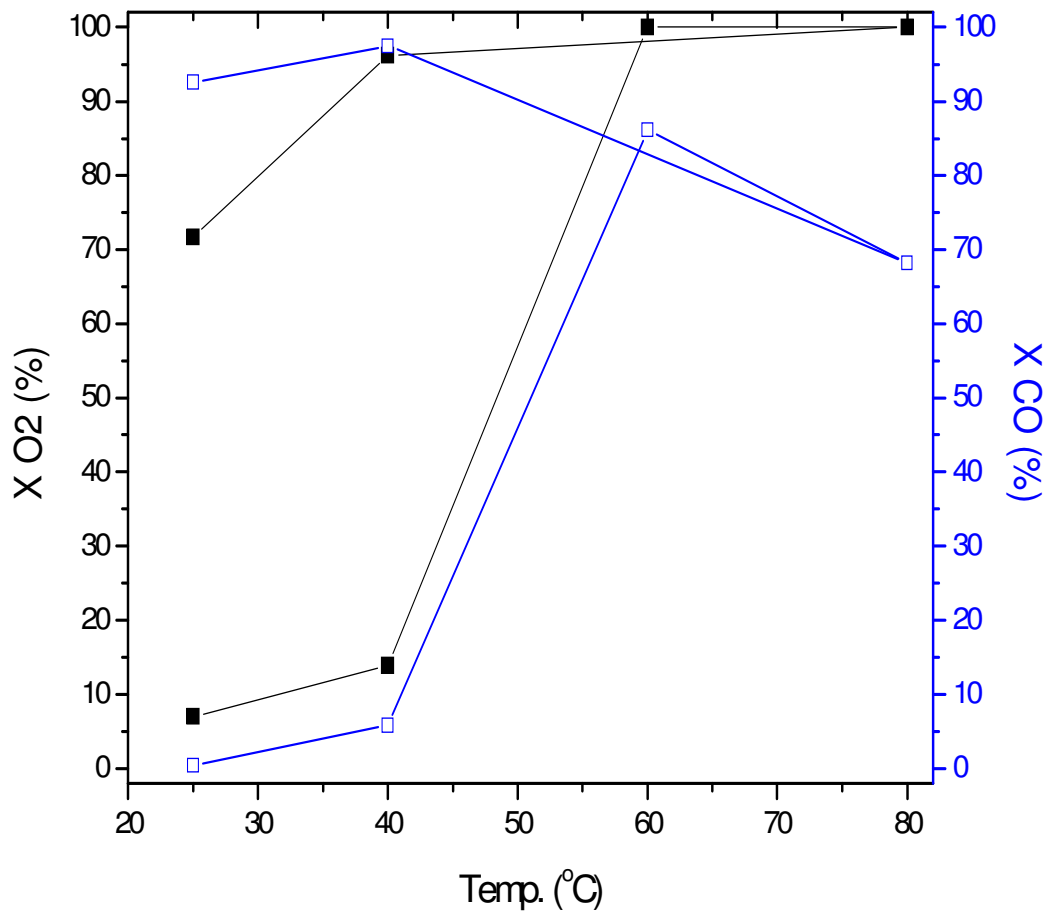


Figure 4.2-11 O₂ and CO conversion at H₂ : CO : O₂ : N₂ = 50 : 1 : 1 : 48 over Au/Y, X軸為溫度變化(°C), 左側Y軸為O₂轉化率(%), 右側Y軸為CO轉化率(%)。

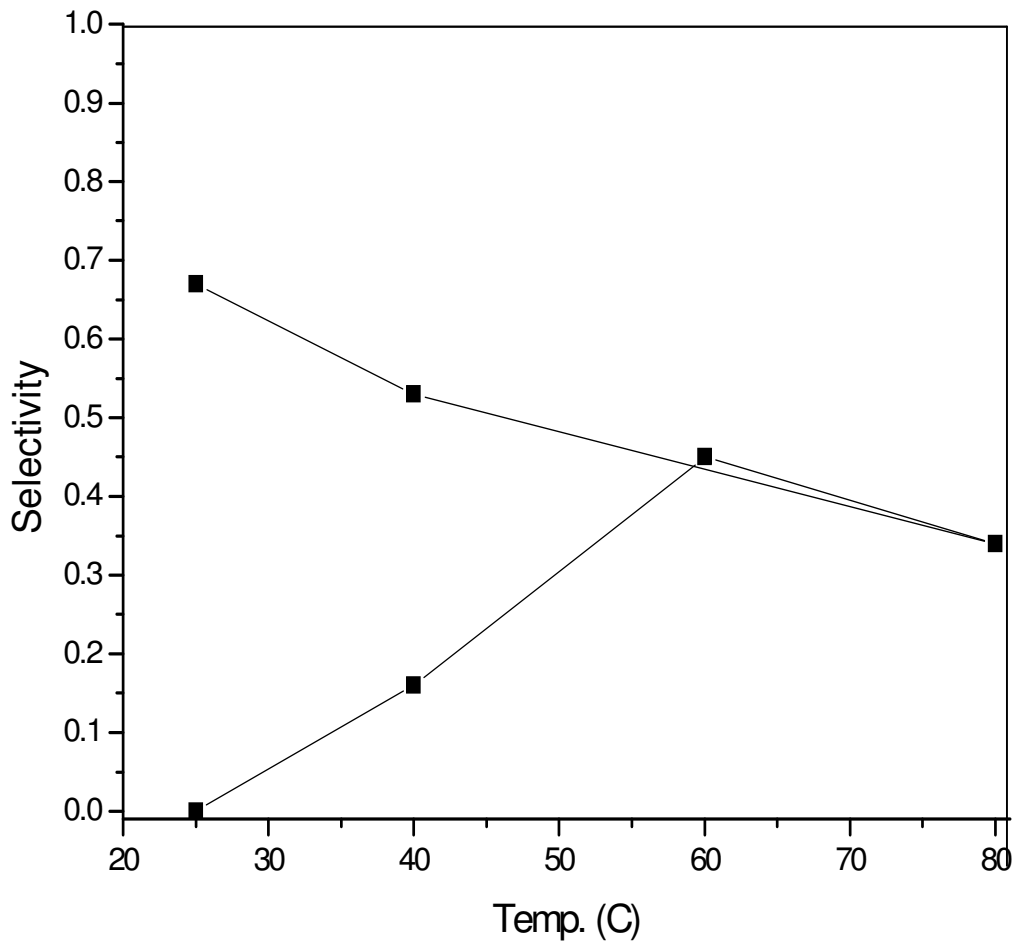


Figure 4.2-12 Selectivity at $H_2 : CO : O_2 : N_2 = 50 : 1 : 1 : 48$ over Au/Y .

Figure 4.2-1至4.2-10 (除了4.2-3至4.2-6) 分別為Au/TiO₂、Au/ γ -Al₂O₃以及Au/Y等觸媒進行理想重組氣體PrOX反應 ($CO/O_2/H_2/N_2 = 1/1/50/48$, Flowrate = 110 mL/min, Catalyst = 40 mg 或 200 mg)的結果。其中, Figure 4.2-1、4.2-3、4.2-9、4.2-11是CO及O₂轉化率, Figure 4.2-2、4.2-4、4.2-10、4.2-12選擇率。

由Figure 4.2-1、4.2-7、4.2-9可看出前兩種觸媒在RPOX反應活性於

50°C 以上即接近100%，尤其是Au/ γ -Al₂O₃可直接經由升溫達到100%轉化率。而Au/TiO₂尚須要待溫度由高溫降至低溫的「活化」才能升至100%。又由圖觀察可得與Au/Y觸媒在0 °C時CO轉化率雖與Au/ γ -Al₂O₃類似，皆接近20%，然而因為CO轉化率隨著反應溫度的上升僅有些微提升的趨勢，但是提升的幅度不大，故即使至最高溫（80°C）轉化率仍然只有70%左右。而增加Au/Y的觸媒量時，於25°C時轉化率非常的低，幾乎趨近於零，但是隨著溫度增加，CO轉化率急遽上升，最高可達到90%左右，這個結果與預期的相似，也就是增加觸媒的用量的確可以有效的增加反應活性。

與其他觸媒不同，Au/TiO₂觸媒在0 °C時便具有很好的CO氧化活性（80%）。但CO轉化率隨著反應溫度的上升有微微下降的趨勢，但是自80°C開始降低溫度時，CO轉化率反而上升至100%。

Au/Y 雖然隨著溫度上升緩慢的增加其CO氧化率，但由圖可見其由80 °C往低溫做回去時，在50°C即開始有轉化率下降的傾向，這與其他兩種觸媒很不一樣。

將上述現象與Figure 4.2-9互相比較，可看出這個下降的現象是因為H₂轉化率也隨溫度上升而提升所造成—導致CO轉化率以及選擇率下降。這也透露出這些觸媒並不適宜在較高的溫度下操作，因為這樣損失的氫氣會較多。

此外，低溫時CO氧化速率較H₂氧化速率為快，也反映出上述觸媒在催化CO氧化的活化能比催化H₂氧化的活化能低的事實。

Figure 4.2-2、4.2-8、4.2-10、4.2-12為各觸媒在PrOX上的選擇率。值得注意的是先Au/ γ -Al₂O₃隨著反應溫度的上升，其選擇率大略的亦提升；而反應活性好的Au/Y及Au/TiO₂觸媒則是隨著反應溫度的上升，其

選擇率會下降。

最後，比較Figure 4.2-3、4.2-4，可發現沒有二氧化碳的A氣體，在相同溫度時候的轉化率，都比同溫度，具二氧化碳的B氣體還要好，這個結果是可以預期的，因為根據勒沙特列原理，在反應當中加入產物，會促使平衡往逆方向。而從Figure 4.2-3得到，最佳轉化率仍然是在50-60°C；但在有二氧化碳的情形下，溫度越高轉化率越低。由Figure 4.2-4和4.2-6可看出溫度越低選擇率越高，推測是因為高溫時，H₂轉化率較高，這點可以從較高溫時CO轉化率相對較低看出來。

選擇率與觸媒催化CO氧化速率（ r_{CO} ）與H₂氧化速率（ r_{H_2} ）間的比值關係有關 — 當選擇率愈大，代表 r_{CO}/r_{H_2} 愈大；反之亦然。所以CO與H₂反應活性差的Au/Y觸媒，隨反應溫度的上升， r_{CO}/r_{H_2} 會增大；而CO與H₂反應活性佳的Au/ γ -Al₂O₃和Au/TiO₂觸媒，隨反應溫度的上升， r_{CO}/r_{H_2} 則是會減小。所以選擇率與反應溫度間關係的不同，這可能也代表這兩組活性不同的觸媒之間的反應機制是不同的。

4.3 金觸媒水氣轉移反應

在選出較佳的金觸媒後，本節將討論金觸媒在水氣轉移反應上的效果。反應測試條件如下所列，並且每個觸媒皆加上了0.075 g SiO₂幫助觸媒散熱：

氣體組成：CO/H₂O/N₂ = 2/10/88 (%)

氣體流速：50 mL/min

觸媒用量：75 mg

反應溫度：200至300 °C

Au/TiO₂

Figure 4.3-1 為 Au/TiO₂ 0.075 g + SiO₂ 0.2 g 隨反應時間變化之反應活性測試結果，Figure 4.3-2 則為不同反應溫度之反應活性測試結果。

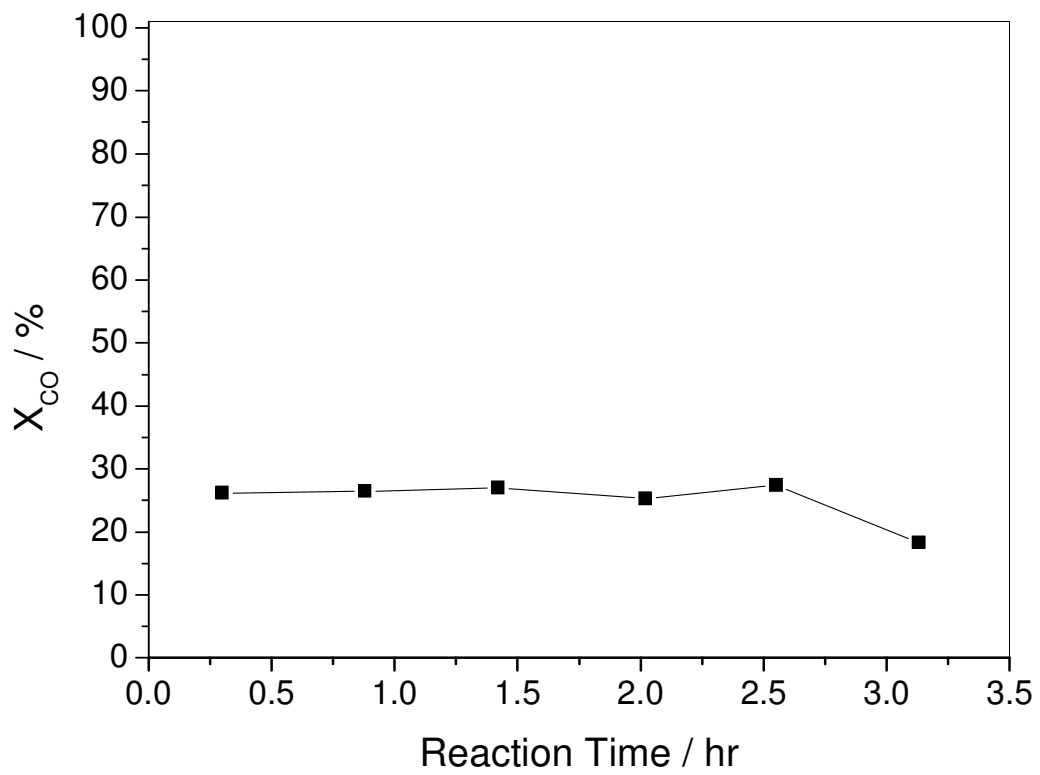


Figure 4.3-1 CO conversion at H₂O : CO : N₂ = 10 : 2 : 88 over Au/TiO₂ at 300°C for over 3 hr .

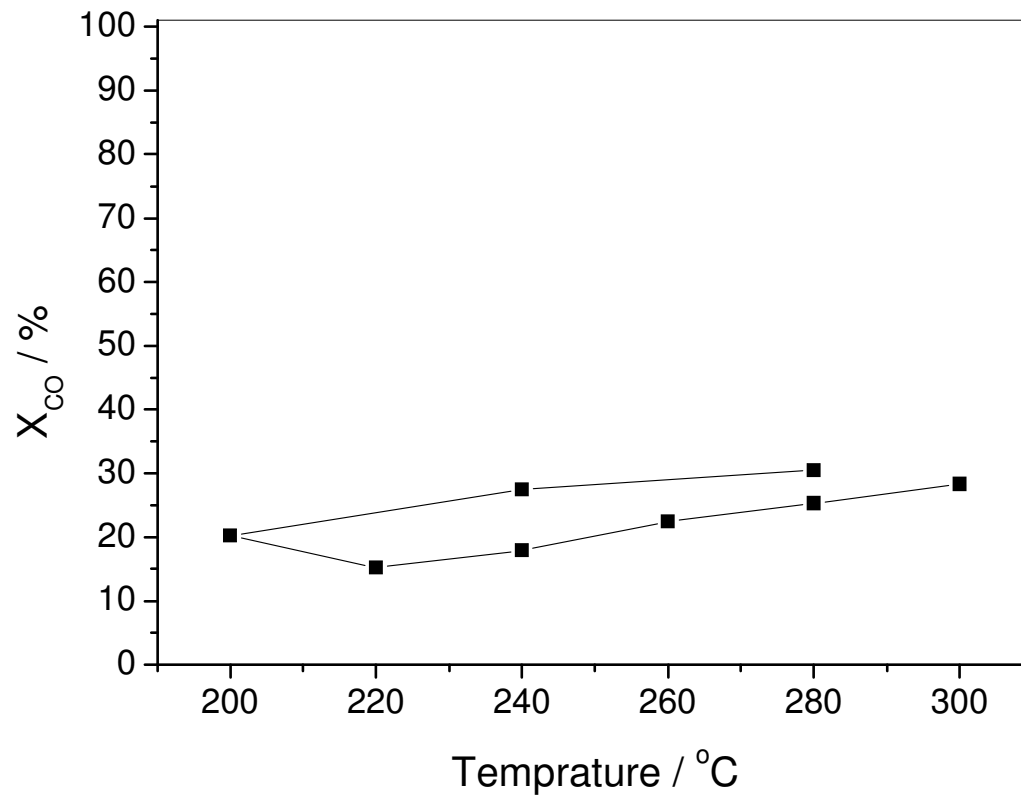


Figure 4.3-2 O₂ and CO conversion at H₂O:CO:N₂ = 10:2:88 over Au/TiO₂ at different temperature °

Au/γ-Al₂O₃

Figure 4.3-3為 Au/γ-Al₂O₃ 0.075 g + SiO₂ 0.2 g隨反應時間變化之反應活性測試結果。

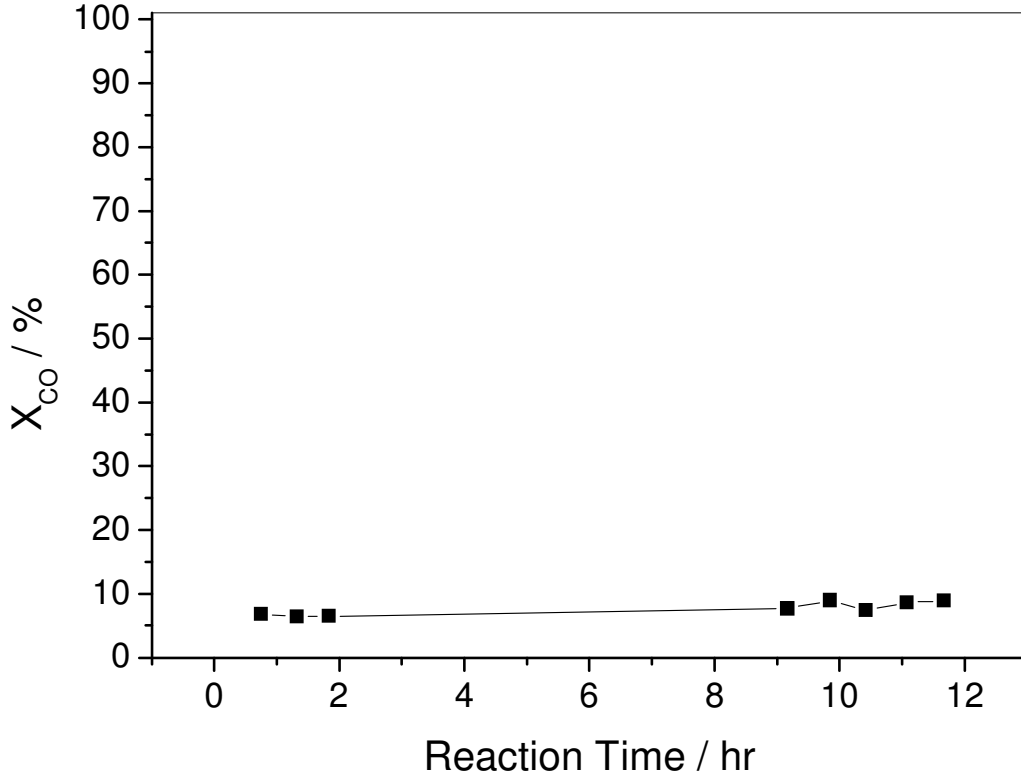


Figure 4.3-3 CO conversion at $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} : \text{N}_2 = 10 : 2 : 88$ over $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 300°C for 12 hr.

Figure 4.3-1、4.3-3分別為 Au/TiO_2 及 $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的穩定性測試，條件皆設在進料氣體比例為 $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} : \text{N}_2 = 10 : 2 : 88(\%)$ ，溫度為 300°C 情況下。

從Figure 4.3-1發現 Au/TiO_2 不甚穩定，於兩小時之後會有較明顯的起伏震盪，Figure 4.3-3可看出 $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 轉化率甚低，皆不到10%，然其震幅變動不大，為穩定性高的觸媒。

與PrOX比較，這兩個觸媒在水氣轉移反應的穩定性皆不如在PrOX

中的穩定性，可能是因為在水氣轉移反應當中，反應物有水氣的存在。雖然為了使進入反應管的水份完全汽化，已在水進入反應管之前預熱至水沸點，並且反應管維持300°C高溫以確保水在反應其間完全是氣態，但由於使用不鏽鋼管，無法從外觀得知是否反應管內含有液態水，因此觸媒可能在反應期間已經被沾濕，影響其催化機制。且各次實驗之間由於有些人為步驟(如：拆裝系統管線、補充打水的水容量等、開關儀器等)的誤差，或許也可能招致水氣有機會冷凝於觸媒，而使其失去該有的穩定性。

由Figure 4.3-2可看出溫度由300°C向下降時，轉化率明顯的下降，然而於200°C往回升至280°C時，轉化率明顯上升，與PrOX有類似的現象，經由文獻[6. 10-12]，可推斷為常見的觸媒「活化」現象，常在升溫後之後發生。

第五章 結論與建議

近年來，隨著質子交換膜燃料電池（PEMFC）的發展，富氫氣體下選擇性氧化一氧化碳（PrOX）及水氣轉移反應（WGSR）不僅在學術界廣泛地被研究，一些大型企業如Engelhard、Johnson Matthey、GM、Mercedes-Benz以及Matsushita Electric Industrial Co.也都有相關的文獻與專利發表。

目前常見的水氣轉移反應觸媒—Au/CeO₂仍不適合在低溫(< 300 °C)之下操作。但就熱力學與實用性觀點來看，較低溫操作較有利於水氣轉移反應。因此，本研究的目標在於研發出在較低溫下，具有高CO氧化活性及良好穩定性的水氣轉移反應觸媒。

在水氣轉移反應觸媒系統的文獻回顧中顯示，以TiO₂、 γ -Al₂O₃以及Y為擔體，沈澱沈積法作為製備方法的金觸媒是最好的選擇之一。故本研究採取上述觸媒進行水氣轉移反應，並設計了NaOH_(aq)的加入攪拌時間與添加量的變因對催化活性影響的探討。

反應測試的結果指出，雖然這幾種觸媒在PrOX上的反應俱佳，然而在水氣轉移反應中的反應性較差。

而PrOX方面，發現水氣和/或二氧化碳的存在會降低上述觸媒的CO氧化活性、但會提高選擇率，而且不會影響穩定性。反應中也發現該影響在水氣和/或二氧化碳移除後便會消失，可見得其影響機制是可逆的。此外，研究中也指出，水氣與二氧化碳對CO氧化活性抑制的影響可藉由增加觸媒用量與提升反應溫度進行改善。

本研究中已測試出在低溫下具有高CO氧化活性、選擇率及良好穩定

性的PrOX觸媒，能將富氫氣體中微量一氧化碳選擇性氧化去除，但這些觸媒在水氣轉移反應上的應用還有許多努力方向

但仍有許多科學上的研究值得繼續地努力以及改進。接下來，分作『觸媒製備』與『實驗儀器操作』兩方面來探討。

『觸媒製備』一

在本研究中， $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 的添加是以人手操作，雖然盡力地使各觸媒製備時的添加速度一致，但誤差在所難免。雖然在本研究中，實驗結果尚屬合理，但更精微的實驗(變因差別更小)時便可能會受到影響。故未來若能以自動滴定儀(autotitrator)等類似的實驗設備作為輔助的製備工具，以取代目前的人手操作方式，或許對實驗的誤差能降至更低。

使用沸石作為擔體製備鉑族WGS觸媒已被證明有不錯的催化表現，但在金WGS觸媒上的相關文獻仍然很少。因此，金WGS觸媒在擔體的選擇上，可嘗試地使用Y-zeolite、mordenite、 β -zeolite等沸石—利用沸石本身良好的熱穩定性、比表面積大且結構固定等特質，一方面探討是否能製備出催化表現更好的金WGS觸媒；一方面也可以與以沸石作為擔體的鉑族WGS觸媒相互比較—這是一個值得研究的方向。

『實驗儀器操作』一

不同的前處理例如水氣處理、氫氣處理、溫度的控制也能提供許多有用的資訊來了解觸媒的活性基。

觸媒的貯存條件如光線、溫度與氣氛也都應該更小心地控制，以避免不必要的誤差產生。

目前文獻中對金觸媒在許多反應上具優異的催化活性已達成共識，

但相關的鑑定結果與科學解釋仍處於百家爭鳴的情況。唯有謹慎地控制任何可能變因以及嘗試更多的科學鑑定互相印證，或許對事實才能有更上一層的了解。

除了上面的敘述外，以工程師應有的觀點來說，本研究中的所有觸媒仍需要許多後續的研究才能徹底地解決任何可能的衍生議題—例如反應器的設計、系統的整合、經濟評估、觸媒製備的規模放大等，都仍需結合更多不同領域背景的研究人員與可觀的資源才能達成。另外，在觸媒製備的規模放大上也很重要—金觸媒的製備在目前應該還是以實驗室的規模在進行研究，如何大量且經濟地生產金觸媒可能並非一件容易的事。

在解決上述問題的同時，如何將觸媒與系統整合也是一件刻不容緩的事情。舉例來說，系統規劃與各單元間的效率達到最佳化、反應器設計與觸媒本身形狀（例如monolith）的結合、熱交換器與熱量的回收利用，都是最基礎也是最重要的工作。

第六章 參考文獻

- [1] Y. Miseki, H. Kato, A. Kudo, *Chemistry Letters*, 34(2005), p.54-55.
- [2] H. Kato, M. Hori, R. Konta, Y. Shimodaira, A. Kudo, *Chemistry Letters*, 33(2004), p.1348-1349.
- [3] L. Millard, M. Bowker, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(2002), p.91-95.
- [4] H. Kato, A. Kudo, *Catalysis Today*, 78(2003), p.561-569.
- [5] S. I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics* 3rd edition.
- [6] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Stephanopoulos., *Science*, 301(2003), p.935-938.
- [7] D. Andreeva, *Gold Bulletin*, 35(2002), p.82-88.
- [8] J.N. Lin, B.Z. Wan, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(2003), p.83-95.
- [9] A. Kudo, H. Kato, *Chemical Physics Letters*, 331(2000), p.373-377.
- [10] A. Stephen, K. Hashmi, T. Frost, J. Bats, *Organic Letters*, 3(2001), p.3769-3771.
- [11] C. Baratto, G. Sberveglieri, E. Comini, G. Faglia, G. Benussi, V. La Ferrara, L. Quercia, G. Di Francia, V. Guidi, D. Vincenzi, D. Boscarino, V. Rigato, *Sensors and Actuators B*, 68(2000), p.74-80.
- [12] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catalysis Today*, 72(2002), p.51-57.