

## 出國報告（出國類別：開會）

# 參加“高效能固態吸收劑運用於煙氣 淨化分離技術研討會”

服務機關：台電 綜合研究所

姓名職稱：張玉金 資深化學研究專員

派赴國家：日本

出國期間：103 年 6 月 1～7 日

報告日期：103 年 8 月 5 日

QP - 08 - 00 F04

## 行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱：參加“高效能固態吸收劑運用於煙氣淨化分離技術研討會”

頁數 22 含附件：☐是☒否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話：台電人力資源處/陳德隆/23667685

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話：張玉金/台電綜合研究所/化學與環境研究室/資深化學研究專員/80782240

出國類別：☐1 考察☐2 進修☐3 研究☐4 實習☒5 其他

出國期間：103 年 6 月 1～7 日 出國地區：日本

報告日期：103 年 8 月 5 日

分類號/目

關鍵詞：氮氧化物、催化劑

內容摘要：(二百至三百字)

火力電廠排放的氮氧化物、硫氧化物以及二氧化碳等組成，都面臨排放管制或減量排放的要求。

催化劑有比表面積大、吸附效果佳等優點，屬高效能固態吸收劑的一種，已應用於本公司火力電廠排煙脫硝系統並降低氮氧化物的排放，二氧化碳捕集占整個捕集封存程序的主要費用，利用固體催化劑有吸附量大、脫附熱低、脫附溫度低等優點，具有降低碳捕集成本的優勢為重要議題。”第七屆東京先進催化科學與技術研討會”，會中針對先進型催化劑、煙氣淨化分離、排放控制、環保綠能、永續利用等最新科學技術進行介紹。

本次開會收集資料並與各國專家學者討論，藉以了解催化劑運用於煙氣淨化分離技術上最新的發展，有利於本公司相關研究計劃規劃、推行與完成。

本文電子檔已傳至出國報告資訊網(<http://open.nat.gov.tw/reportwork>)

## 目錄

|           |    |
|-----------|----|
| 壹、目的..... | 1  |
| 貳、過程..... | 3  |
| 參、心得..... | 19 |
| 肆、建議..... | 21 |

## 壹、目的

光復初期，台電公司主要以水力發電為主，自民國 55 年起火力機組裝置容量才首度超過水力，但因 60 年代石油危機，台電則逐漸增加核能發電比例，減少對火力發電的依賴。而隨著台灣經濟突飛猛進，國家用電需求增加，因此台中電廠、大潭電廠等大型火力電廠及民營火力電廠陸續加入系統，火力發電量比例則逐年增加，至民國 102 年火力發電量占台電系統比例提高為 76.3%。未來台電將逐年提高各種不同電源供給的比例，如再生能源等，但目前火力發電仍是最重要的發電形式。

台電的火力發電廠主要分為燃煤、燃氣及燃油 3 種。火力電廠的燃料經燃燒後所排放煙氣會產生二氧化碳、氮氧化物、硫氧化物以及粉塵等成份，這些成分都必須面臨排放管制或減量排放的要求。基於電廠煙氣隸屬固定排放源，建立適當的煙氣淨化處理和二氧化碳固定減量技術，則火力電廠所排放煙氣既可符合相關法規的管制標準，也可落實二氧化碳減量排放的目的。

102 年台電排放約 81.7 百萬公噸二氧化碳，因發電所排放的二氧化碳量約占 1/3 全國總排放量，由於二氧化碳為造成溫室效應最主要的原因，為因應氣候變遷之威脅並共同分擔國際減碳責任，台電一直積極配合政府落實溫室氣體減量策略及持續進行節能減碳之推動策略與行動方案，如：擴增低碳化能源、提升既有機組效率、提升輸配電效率、強化電網端技術研發、強化電源端技術研發、、、等。針對電廠燃燒產生的二氧化碳欲進行相關減碳及後續處理、利用時，均須自煙氣中分離，因此，二氧化碳捕集技術是二氧化碳減量處理中重要的一部分。

台電火力電廠煙氣中的其它成份，如：氮氧化物、硫氧化物以及粉塵等，均設有相關環保設備，如：選擇性催化還原脫硝裝置、排煙脫硫設備及靜電集塵器等設備進行相關淨化處理，因此所有煙氣排放均能符合各類環保要求。

催化劑(觸媒)具有比表面積大、吸附吸收效果佳、反應性強等優點，屬於高效能固態吸收劑的一種，目前已應用於本公司 3 座火力電廠排煙脫硝系統內並可有效降低氮氧化物的排放，而在煙氣中二氧化碳捕集技術，其相關費用偏高占

整個碳捕集封存程序的主要費用，利用固體催化劑特性應用於碳捕集程序上，有吸附量大、脫附熱低、脫附溫度低等優點，具有降低碳捕集成本的潛在優勢，為碳捕集技術研發之重要議題。2014 年 6 月 1～6 日在日本舉辦”第七屆東京先進催化科學與技術研討會(The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7))” ，會中針對先進型催化劑製備、特性、煙氣淨化分離、排放控制、環保綠能、永續利用等最先端科學、技術與工業應用進行介紹與討論。因此，本所乃由負責執行溫室氣體減量及脫硝催化技術相關計畫人員，前往參加此次國際會議，經由資料蒐集、討論了解催化劑運用於煙氣淨化分離之技術及國際上最新技術發展情形，以利本公司後續相關研究計劃的規劃、推行與完成。

## 貳、過程

### 2.1 參加“第七屆東京先進催化科學與技術研討會”行程

本次出國目的為參加“第七屆東京先進催化科學與技術研討會(The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7))”，出國期間為6月1～7日，地點為日本的京都。行程概要如表 2-1。

表 2-1 參加會議行程概要

| 日期              | 工作紀要                  |
|-----------------|-----------------------|
| 103 年 6 月 1 日   | 往程（台北 → 京都）           |
| 103 年 6 月 2～6 日 | 參加“第七屆東京先進催化科學與技術研討會” |
| 103 年 6 月 7 日   | 返程（京都→ 台北）            |

### 2.2 會議議程

“第七屆東京先進催化科學與技術研討會”，在日本京都的 Kyoto TERRSA 舉行，本次研討會由日本觸媒協會(Catalysis Society of Japan)舉辦，吸引共來自全世界共 35 個國家 900 多人參加。



研討會內容主要針對先進型催化劑製備、特性、煙氣淨化分離、排放控制、環保綠能、永續利用等先進科學、技術與工業應用進行交流與討論，會中發表論文及演講共 859 篇。大會演講共

8 場次，進行較一般性的介紹與討論，於可容納 1000 多人的大會場舉行，口頭論文發表有 5 個場地，壁報論文發表則有 3 個場地，分別針對各個不同主題進行，相關議程如附件。

## 2.3 會議內容

本次研討會中專題、口頭與壁報論文主要為能源轉換、先進型催化劑製備、特性鑑定分析、酸鹼型觸媒、綠能永續利用、環保應用、有機金屬等相關議題的發表與討論，各論文主題與內容概述如下：

### 2.3.1 專題演講

#### (1) Role of Catalysis in Sustainable “Petro” Chemicals Production — Takashi Tatsumi (Tokyo Institute of Technology)

我們便利舒適的生活主要是依賴無數的石油化學製品，頁岩氣革命為未來能源供應帶來很大衝擊但也顯示石油耗盡並不會提早到來，但是我們仍需要發展更多利用化石燃料資源製作石油化學製品的方法，如果可能在未來藉由再生資源會更好。現在我們嚐試利用沸石新觸媒將石化裂解反應產品生產溫度降低並增加產物的選擇性。也因為頁岩氣革命，甲烷當成化學原料及燃料已引起廣大的注意，很多沸石觸媒被製備來將甲烷轉化成丙烷、丁烷等石油產物。目前利用生質能轉換成生質燃料及生質化學品應該是過渡性解決方法，利用再生能源發展出有效率的二氧化碳再利用方法可能是最終的目標。(Development of efficient methods for utilizing CO<sub>2</sub> by using renewable energy could be the ultimate goal.)

#### (2) Catalysis — enable for sustainability

— Ulrich Muller, Lena Arnold, Mathias Feyen, Manuela Gaab, ..(BASF corporation, Germany and USA)

利用觸媒的化學工業，被認為是未來世界能面臨人口成長、

能源消耗、氣候控制、食物、營養等挑戰的一個重要因素。觸媒能提供反應一個較低能耗的反應途徑，因此除了可減少能源的消耗外，相對的，利用觸媒製程同樣的產品便可產生較少的 CO<sub>2</sub> 排放，產品價格也會較便宜。以 BASF 為例，發展方向為 1.atom efficiency 2.energy consumption 3.emission control 4.energy and climate protection 等。在選擇性催化還原脫硝觸媒部分，則有 NO<sub>x</sub>-emission, new-SCR material, Novel zeolite De-NO<sub>x</sub> system 等研究進行，尤其是在沸石 SCR 觸媒的研究上，於 2012 有 1 個工廠進行投資，最主要是因為沸石觸媒進行脫硝反應時所需反應溫度較低，可降低能耗具競爭優勢。

(3)Amine-Modified Silicates as Sorbent, Supports and Catalysts  
— Christopher W. Jones(Georgia Institute of Technology)

以胺基修飾的多孔性矽酸鹽具有多重功能，可以應用於分離氣相或液相中的有機物種，也可應用於捕集二氧化碳。因此，Christopher 教授近來多致力於設計及研究胺基修飾多孔性矽酸鹽觸媒的應用方法。主要有 2 類觸媒，一是嫁接分子胺，一類是用高分子胺修飾，嫁接分子胺的觸媒部分可當成鹼性點，具捕集二氧化碳功能，而利用高分子胺修飾的矽酸鹽觸媒添加奈米金屬活性顆粒後，可應用於有機合成工業。

(4)Catalysis contribution for the realization of 21th century  
— Tohru Setoyma (Mitsubishi Chemical corp.)

全球氣候變遷已變成重要事項，對人類社會而言如何控制二氧化碳排放是一個重要議題。化學工業若要有所貢獻則必須由綠色永續化學觀點著手，Mitsubishi Chemical corp.建立了很多創新的觸媒技術，由於目前很多傳統的技術均建立化石資源上，因此利用永續能源發展出的新技術則不易轉換。為了未來能更快運用，有 3 個實際的策略，一是運用化石資源時應建立更有能量效

率的化學過程，一是在大規模時利用生質能當化學原料，一是實行人工光合成技術。

(5) Fundamental understanding of photocatalysis and photoelectron-catalysis for solar fuel production

— Can Li (Chinese Academy of Science and Dalian National Laboratory for Clean Energy Dalian)

利用光催化及光電催化產生太陽能燃料的研究進展最近於很多文獻中提到。關於太陽能燃料製備有 2 個途徑，一是利用水裂解(water splitting)產生氫氣，一是經由人工光合作用將  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  轉換成化學燃料，這些反應可以符合人類社會永續發展的要求。針對於發展有效的光電化學系統已引起廣泛的努力，如：半導體光觸媒、分子光觸媒及天然、人工混合光合成系統的研發。

(6) Recent progress in automotive catalyst

— Hirohito Hirata (Toyota Motor Corporation)

預測未來，電動車及使用燃料電池車輛將會逐漸增加，但在未來數十年間使用內燃機引擎的車輛仍將持續存在，因此排氣淨化觸媒仍然很重要。目前，排氣淨化觸媒以白金族金屬為活性點。白金族金屬觸媒需求持續增加主要是因為更嚴的排氣法規及更多的汽車。但由於白金族金屬的產量限制，因此，使用較少的白金金屬或利用其他金屬取代是必須的。最近的研究成果顯示：

1. 由於擔體物質及活性點的耐久性增加，因此，可減少白金族金屬使用量。
2. 活性點活性增加，因此，可減少白金族金屬使用量。
3. 利用其他物質取代白金族金屬。

### 2.3.2 能源轉換

(1) The Influence of Catalyst Structure Promotion on Syngas Conversion over Supported Molybdenum Carbide Nanoclusters

— Robert J. Davis, Heng Shou, Kehua Yin (University of Virginia)

添加 Rb 金屬的 Mo 碳化合物奈米觸媒可以使 CO 氫化反應的產物選擇性由碳氫化合物轉變成醇類，在觸媒表面添加鹼性促進金屬可中和觸媒表面的酸性點，而且可抑制碳氫化合物形成。利用同位素分析發現，Mo 碳化合物奈米觸媒 CO 氫化反應速率與後過渡金屬觸媒相當但反應中間物覆蓋率非常低。添加 Co 於碳化合物奈米觸媒可以提高醇類產量。

#### (2) Highly active and selective Fischer-Tropsch catalysts

—Heinz J. Robota, Laura Richard, ... (Velocys, USA and UK)

利用 F-T 微小孔洞反應器可以將天然氣轉換成燃料，影響反應因素有擔體性質、合成方法、Co 金屬含量及助催化劑含量。本次實驗使用的是 Co/SiO<sub>2</sub> 系列觸媒。

#### (3) Highly Active and Selective Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-supported Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis

—J. H. den Otter, K. P. de Jong (Inorganic Chemistry & Catalysis, Utrecht University, The Netherlands)

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 擔體鈷觸媒合成製備後進行 Fischer-Tropsch 反應，結果並與擔體鋁觸媒反應比較，Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 擔體鈷觸媒較傾向於生成液態碳氫化物，但由於 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 擔體鈷觸媒的孔隙度較低而且鈷含量低，因此反應活性較低。由於 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 擔體鈷觸媒有較高的液態碳氫化物選擇性，因此在可高溫條件下操作，也有高選擇性。比較的 2 種觸媒分別為 5%wt. Co/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 25%wt. Co/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### (4) Pore size effect in High Temperature Fischer-Tropsch Synthesis over Iron Catalysts Supported by Mesoporous Silicas

—Kang Cheng, Mirella Virginie, Peter A. Chernavskii, ... (Unite de Catalyse et de Chimie du Solide, France and Department of Chemistry, Moscow State University)

本研究主要探討擔體二氧化矽鐵金屬觸媒在高溫 Fischer-Tropsch 反應下，觸媒顆粒大小對反應的影響。結果顯示活性鐵金屬顆粒大小與二氧化矽孔洞大小有關，大的鐵金屬顆粒較小顆粒容易碳化，Fischer-Tropsch 反應速率、高的烯烴選擇率、C5+碳氫化合物主要與孔洞大小增加鐵-碳活性點有關。

(5)Catalytic ammonia decomposition over Ni catalysts supported on rare-earth oxides

—Kaname Okura, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, Koichi Eguchi (Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Kyoto University, Japan)

近來於氫氣儲存材料上，氮顯得重要，主要是因為氮具有高的儲存量且產生氫氣時不會形成 CO 及 CO<sub>2</sub>。利用稀土氧化物擔體鎳金屬觸媒進行氮分解活性量測，Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒具有高鎳表面積，所以活性好，而添加少量 Sr 化合物可大量提高反應活性，造成活性大幅提高原因為 Ni 與 Sr 金屬間產生相互作用導致。

(6)Rh-Fe/Ca-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Unique Catalyst for Low Temperature Ethanol Steam Reforming to Produce CO-free Hydrogen

—Luwei Chen, Catherine Choong K S., Yonghua Du, Martin K. Scheyer, Armando Borgna (Institute of Chemical & Engineering Science, Singapore)

製備不同擔體(Ca- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>)的 1wt% Rh-x% Fe 觸媒，進行乙醇蒸氣重組反應。結果顯示 Ca- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 擔體 1wt% Rh-10% Fe 觸媒在低 CO 選擇性與高氫氣產率有較好的活性與選擇性。同位式 XRD 及 XANES 偵測發現 Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 在 Ca- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 擔體上有還原反應發生，因此在 Rh-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 與鐵界面上，擔體便擔任重要角色，在低溫 ESR 過程可提高水煤氣轉換效率並增加沒有 CO 的氫氣產量。

### 2.3.3 光觸媒

#### (1)Efficient Hydrogen Generation in a Photoelectrochemical Cell using CdSe/CdS Co-Sensitized Double Side TiO<sub>2</sub> Nanorod Array

— Li-Cheng Kao, Chin-Jung Lin, Ya-Hsuan Liou (Department of Geoscience, National Taiwan University and Department of Environmental Engineering, National I-Lan University, Taiwan)

利用水熱法製備 1D 二氧化鈦陣列棒，由於鍵帶能量差距較大，二氧化鈦於可見光範圍應用則有所限制。CdS 與 CdSe 2 種光敏感物可成功提高觸媒於可見光區之光敏感度，利用化學水浴法製備二氧化鈦觸媒，並於光電極的 2 面覆蓋 CdS 與 CdSe 於太陽光波長下進行光電化學製氫反應。

#### (2)TiO<sub>2</sub> nanostructured electrode for photocatalytic devices

— Rosalba Passalacqua, Sihlinda Perahoner, Gabriele Centi (Department of Electronic Engineering, University of Messina, Italy)

以陽極電解法製備 1D 二氧化鈦奈米管排列薄膜，共製備 2 種形式薄膜並量測其光電流密度，由於此 1D 奈米結構具有特殊的構造，提供電子傳輸直接的管道可提高光伏轉換效率，此奈米結構前、後兩側均排列整齊。

#### (3)An insight into the role of photogenerated electrons in photocatalysis: a vibrational spectroscopy and electrical conductivity study

— Steven S. C.Chuang, Mehdi Lohrasbi, Yang Chu (Department of Polymer Science and Department of Chemical and Biomol Engineering, The University of Akron, USA)

利用可同時量測電導率的同位式紅外光譜儀測量二氧化鈦的光化學特性，在紫外光照射下利用乙醇吸附進行孔洞清除可在二氧化鈦表面產生累積的光電子，這些光電子以紅外線光譜量測，在二氧化鈦上可形成乙酸乙酯和醋酸，這 2 種物質會減慢光

電子與孔洞間重組的速率。

(4) Selective Photocatalytic Conversion of Glycerol to Hydroxyacetaldehyde in Aqueous Solution on Facets Tuned TiO<sub>2</sub> based Catalysts

—Jun Li, Ruifeng Chong, Can Li (Dalian National Laboratory for Clean Energy, China)

水溶液中二氧化鈦光觸媒可將甘油選擇性地轉換成乙醇醛和氫，產物選擇性最主要受二氧化鈦特性影響。金紅石型二氧化鈦有高百分比的(110)晶相，因此，乙醇醛選擇率高達 90%，而銳鈦礦型二氧化鈦具(001)與(101)晶相，則其乙醇醛選擇率分別為 16%與 49%。

(5) Metal oxide photocatalysts and photoelectrodes aiming at artificial photosynthesis

—Akihide Iwase, Akihiko Kudo (Department of Applied Chemistry ; Photocatalysis International Research Center, Tokyo University of Science, Japan)

光催化產氫反應是實現人工光催化可行的反應。本研究製備粉狀氧化物光觸媒利用可見光與太陽光波長於光電化學系統將水裂解成氫氣與氧氣。

(6) Preparation and characterization of the Ti<sup>+3</sup> self-doped TiO<sub>2</sub>-graphene with enhanced photocatalysis

— Jinlong Zhang, Mingyang Xing, Xiaolong Yang, Wenzhang Fang (Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, China )

將一系列 TiO<sub>2</sub> 上的 Ti<sup>+3</sup> 利用 1 個步驟方法種接於石墨烯上，並以 XRD、UV-DRS、ESP、XPS 及 FTIR 儀器進行相關性質分析。添加 Ti<sup>+3</sup> 形成新的介面鍵結會影響到還原反應及提高可見光區光

降解的速率，此系列觸媒應用於環境清潔具有經濟及有效等優勢。

#### (7)TiO<sub>2</sub> mesocrystal for Improved Photocatalysis

—Zhenfeng Bian, Jian Zhu, Hexing Li (The Education Ministry Key Lab of Resource Chemistry and Shanghai Key Laboratory of Rare Earth Functional Materials, Shanghai Normal University, China)

TiO<sub>2</sub> 中孔晶體屬於奈米結晶構造，也屬於孔洞型 TiO<sub>2</sub> 單晶物質，孔洞的結構會影響 TiO<sub>2</sub> 中孔晶體的性質，除此之外，奈米結晶的排列方式也會影響到電荷傳輸及重組。但 TiO<sub>2</sub> 中孔晶體的光催化性質與結構間的確切關聯性仍不是非常清楚。

#### 2.3.4 氮氧化物還原(NO<sub>x</sub> reduction)

##### (1)Advances of Zeolite Catalysts for SCR Application in Diesel Emission Control

— Hong-Xin Li, Bjorn Moden, William E. Cormier (Zeolyst International, R&D Center, USA)

在尿素-SCR 系統，小孔洞材料含鐵或銅金屬觸媒已經商業化應用了，尤其近來多發展小孔洞銅材料，主要是因為這類材料具有高的水熱穩定性、高耐碳氫化物毒性、高活性及高選擇性。目前這類材料已引起商業化的注意，本次除探討其應用特性外也對其商業化應用挑戰進行分析。

##### (2)Rational preparation of bimetallic Ag-Au catalysts for the hydrocarbon-SCR of NO<sub>x</sub> : coimpregnation vs. successive impregnation method

— Pascal Granger, D. L. Nguyen, J. S. Girardon, ... (Unite de Catalyse et de Chimie du Solide, Universite Lille Sciences et Technologies, France)

金與銀被認為是柴油引擎末端煙氣處理最適合的 2 種貴金屬，金與銀可明顯提高低溫下 NO<sub>x</sub> 選擇性還原成氮氣的選擇率

而且可穩定表面性質降低活性衰退現象，但是提高選擇率的程度和金與銀組合的型式有明顯的關係。事實上，比較共沉澱法與涵浸法，金與銀金屬的相互作用力及金屬-電子間的比例便不相同。

(3) Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with  $\text{NH}_3$  on Ti-porphyrin Catalyst: A Density Functional Theory Study  
— Supawadee Namuangruk, Phornphimon Maitarad (National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Thailand)

經由濃縮官能基理論研究  $\text{NH}_3$ -SCR 在 Ti-porphyrin 觸媒反應之機構，反應開始是氨在 porphyrin 上的鈦原子上開始解離，再和 NO 反應生成氮氣和水。速率決定步驟在氨的解離，約需 36.3 Kcal/mol 的能量，根據實驗結果預測，與商業化觸媒比較，應該可以在較低的溫度下進行反應，顯示，針對  $\text{NH}_3$ -SCR 反應 Ti-porphyrin 觸媒是有希望的觸媒。

(4) An IR operando Study of the  $\text{NO}_x$  SCR efficiency of a silver-alumina catalyst prepared by solid-state reaction and hydrothermal treatment  
— K. Bechoux, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, ... (Laboratory Catalyse et Spectrochimie, France)

以機械混合及水熱法製備銀-鋁系列觸媒，並進行  $\text{NO}_x$  HC-SCR 反應，相關活性利用紅外光譜儀量測。並同時以初濕涵浸製備銀-鋁系列觸媒進行比較。當反應溫度在 250°C 時，2 種觸媒的 NO 轉換率類似，當反應溫度增加至 400°C 以上時，機械法製備觸媒 NO 轉換率降至 25%，而涵浸法 NO 轉換率降至 10%，結果顯示機械混合法製備觸媒，可提高活性。

(5) Mechanistic analysis of positive effect of Au on NO reduction over Au-CuOx/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts by operando UV/Vis spectroscopy

— Evgenii V. Kondratenko, Naoki Takahashi, Naoto Nagata, ... (Leibniz Institute for Catalysis at the University of Rostock, Germany)

當 NO 在還原為氮氣且同時出現 CO 與 H<sub>2</sub>O 時，雙金屬 Au-CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒較單金屬觸媒有更好的活性，Au/Cu 比例會影響活性，最主要是與 CuO<sub>x</sub> 還原程度有關。為了觀察在反應時，CuO<sub>x</sub> 的氧化狀態，利用 UV/Vis 光譜儀進行監測，可觀察觸媒表面 Cu<sup>0</sup>、Cu<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 各狀態變化情形，也可計算在 NO-CO-H<sub>2</sub>O 反應條件下 CuO<sub>x</sub> 的圖譜範圍。

### 2.3.5 二氧化碳吸附及反應

(1) Visible-light water splitting and CO<sub>2</sub> reduction by modified semiconductor photocatalysts

— Kazuhiko Maeda (Tokyo Institute of Technology)

近來，利用人工光合成反應於半導體粒子上進行水裂解及 CO<sub>2</sub> 固定反應引起了廣大的注意，這些半導體能進行反應主要是因為利用觸媒進行修飾。因此發展半導體光觸媒及複合觸媒 (cocatalyst) 便很重要。水裂解及 CO<sub>2</sub> 固定反應利用可見光-光觸媒也是發展重點。

(2) Metal Organic Frameworks (MOFs): Synthesis and application in catalysis/adsorption

— Wha-Seung Ahn (Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Republic of Korea)

孔性金屬-有機配位聚合物 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 是一種較新材料具有孔洞結構可同時連接金屬團與有機官能基，具有儲存能量、吸附、催化等功能，是最近 10 來年才發展的新物質，具有微小孔洞及大的比表面積。MOF 的合成製備可以由以下方法：溶劑加熱法、水熱法、微波消化、電化學、聲化學、機械化學法、離子熱化學法、乾膠法、等製備。為了進行二氧化

碳固定由 MOF 上將  $\text{CO}_2$  脫附是研究重點。而低溫下  $\text{CO}_2$  提高吸附量可以利用增加新官能基、改變金屬配位位置、聚合物極性改變、離子交換及連鎖效應達到。MOF 於觸媒上的應用可分為：金屬活性點、有機官能基位置及擔體應用等。

(3)  $\text{CO}_2$  hydrogenation over Cu-Zn-Al oxide +HB zeolite composite catalyst for  $\text{C}_2+$  hydrocarbon synthesis under low pressure using two-stage system

— Masahiro Fujiwara, Yasuo Iizuka, ... (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan)

地球暖化問題主要是因為燃燒化石燃料產生大量二氧化碳排放所致，而利用再生能源將  $\text{CO}_2$  轉換成碳氫能源燃料是建造永續碳循環的目標。利用甲醇合成與甲醇轉換成碳氫化合物的複合系統可以將  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  轉換成  $\text{C}_2+$  碳氫化合物。2 階段的反應器，首先是甲醇合成系統的 Cu-Zn-Al 氧化物觸媒，其次是 Cu-Zn-Al 氧化物觸媒+HB 組合觸媒的甲醇轉換反應系統，第一個反應系統有高的 CO 產率，除水後則第二個反應系統在低壓下有好的  $\text{C}_2+$  碳氫化合物產率。

(4) Effect of water on carbon dioxide reforming of methane over the bimetallic Co-, Ni, and Fe-based promoted by Pt and alumina catalysts — Sholpan S. Itkulova, Gaukhar D. Zakumbeva, YerzhanY. Nurmakanov (Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Kazakhstan )

利用氧化鋁擔體以鐵系為主添加鉑金屬為助催化劑的雙金屬觸媒進行甲烷與二氧化碳重組反應，評估水蒸氣對反應的影響。結果顯示，添加水分的影響主要與金屬的特性有關，增加反應溫度可以增加甲烷轉換率，使用 Co 及 Ni 金屬觸媒可以增加合成氣中  $\text{H}_2/\text{CO}$  的比例。Co-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  觸媒具有抑制結焦的功能。

(5) Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in water over various layered double hydroxides (LDHS)

— Shoji Iguchi, Hirotaka Ishii, Kentaro Teramura, ... (Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan)

Ni-Al 雙層氫氧化物觸媒在 CO<sub>2</sub> 於水中的光催化還原反應上，具有很高的 CO 產物選擇性，最主要原因是 Ni-Al LDH 觸媒在催化反應時會抑制氫氣生成使得 CO<sub>2</sub> 轉換成 CO 的產物選擇性提高，水溶液中氣相的 CO<sub>2</sub> 會吸附在 Ni-Al LDH 觸媒的表面進而還原成 CO。

(6) Light Olefin Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation over K-Promoted Fe-Co Bimetallic Catalysts

— Ratchprapa Sathawong, Naoto Koizumi, Chunshan Song, ... (Clean Fuels & Catalysis Program, Pennsylvania State University, USA)

二氧化碳氫化轉換成化學品及燃料吸引了廣泛的注意，最主要是因為可以減少二氧化碳的排放量及降低對化石燃料的依賴。化學工業上對短鏈的烯烴類化合物有極高的需求，利用添加 K 助催化的 Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 雙金屬觸媒可以成功的將二氧化碳氫化轉換成較長鏈的碳氫化合烯烴類 (C<sub>8</sub>-C<sub>27</sub>)，在此研究中，當觸媒屬較高鹼性時 (K/Fe=1)，隨著高 K 含量時，Fe-Co 觸媒變的較傾向合成 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 的碳氫化合烯烴類。在相同反應條件時，Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 雙金屬觸媒較 Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 雙金屬觸媒有較高的二氧化碳轉換率及較高的短鏈烯烴化合物選擇率。

(7) Direct synthesis of dimethyl ether from carbon dioxide over copper alumina catalysts prepared using the sol-gel method

— Kaoru Takeishi, Yataro Wagatauma (Faculty of Engineering, Shizuoka University)

此研究團隊以往發展了對 CO 氫化轉換成二甲基醚高活性及高選擇性的觸媒，本研究利用溶膠法製備 Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒進行

二氧化碳氫化反應合成二甲基醚，大量產生 CO。較高的二甲基醚選擇性主要與反應條件、觸媒製備方法、Cu/Zn 比例、Cu/Ga 比例等有關，目前，利用溶膠法合成的 Cu-Ga(24-6wt%)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒是 CO<sub>2</sub> 合成二甲基醚反應較好的觸媒。

### 2.3.5 工業部分

(1)Preparation of architecture catalysts dedicate to chemical process limited by heat and/or mass transfers

— L. Molina-Jotel, F. Rossignol, R. Faure,...(SPCTS Laboratory, France )

工業催化過程中最主要影響性能的因素有熱量與質量傳送 2 部分，以合成氣製造或合成氣轉換成高經濟化學品，如：天然氣或甲醇變烯烴類為例，大部分的過程皆使用公分尺寸大小觸媒顆粒的固定化床，為了解決熱量與質量傳送的問題，必須由反應器技術著手，或改變觸媒外部或微觀結構，在此研究，仍維持觸媒的外部巨觀構造，但在觸媒顆粒外部添加塗層或金屬泡沫，這類同相且覆蓋塗層的觸媒具有工業化製程應用的潛力。

(2)Value-Addition by Copper-based Catalysts in Biomass Derived and Shale-Gas Derived Chemicals' Syntheses

— Shingo Watanabe, Jeanette Simpson, Aalbert Zwijnenburg(Johnson Marthey-Chemical, USA, UK and Germany)

利用異相銅系列金屬觸媒進行生質能及油頁岩氣的轉換反應，甲醇，乙醇及甘油是研究物質，主要研究銅系列金屬觸媒之氫化、水解、去氫化、脫水、濃縮、、等反應特性。

(3)Catalyst Selection for Development of Chemical Processes based on Renewable Raw Materials

— Aalbert Zwijnenburg, Shingo Watanabe(Johnson Marthey-Chemical, Germany and USA )

由天然物質製造化學品已引起廣泛注意，利用生物合成方法可以製造新的產品，但在很多工業條件下仍需要經過化學轉換，透過觸媒特性(反應性、選擇性)、價格、可用性、處理便利性、再循環利用等考慮因素可挑選及設計觸媒。

#### (4)Hydrothermal gasification of algae over ruthenium catalyst

—Doki Yamaguchi, Ben Leita, Thomas Maschmeyer,⋯(CSIRO Earth Science and Resource Engineering, Australia and School of Chemistry ,University of Sydney, Australia)

利用初濕涵浸法製備 Ru 觸媒，在 360℃ 以批次法進行藻類熱水解氣化活性量測，結果顯示，使用 Ru 觸媒時，氣體產量增加及氣化反應加速，增加反應時間則增加效果不顯著。當主要產物為甲烷與氫時，則藻類氣化程度較低。

### 2.3.6 生質應用

#### (1)Catalytic hydroconversion of a Wheat Straw ligin

—Benoit Joffres, Dorothee Laurenti, Chantal Lorentz,⋯(IRCELYON, France and IFP Energies Nouvelle, France)

木質素是生質能木質纖維素中主要物質，主要是伴隨紙漿工業產生，少數應用當成低價位的燃料，木質素最主要的價值是木質素是生質資源中主要的芳香化合物來源。研究中利用 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒進行麥草鹼木質素的碳氫轉換，經由固體、液體及氣體 3 相分離，在 98%質量平衡下有極高的液體產率。

#### (2)Gasoline, Kerosene, and diesel via direct hydrodeoxygenation of lignin

—Johannes A. Lercher, Chen Zhao,⋯(Department of Chemistry and Catalysis Research Center Germany and Institute for Integrated Catalysis, Pacific Northwest National Laboratory, USA)

木質素提煉出苯及芳香族化合物可以藉由沸石上嫁接酸性

官能基觸媒轉換為碳氫能源燃料。存在沸石條件下，水合離子反應速率較存在於水相環境中增加 2 個次方，沸石表面存在的水合離子同時也具有提高氫化及氫化水解反應速率的功能，以同位 X-ray 觀測發現在反應條件下金屬顆粒不會被氧化。

### (3) Chemisorption and Spectroscopy Studied on Catalytically Active Sites of Ti-SBA-15 Catalysts for the Production of High-quality Biodiesel Fuel

— Shih-Yuan Chen, Takehisa Mochizuki, Yohko Abe, ... (Hydrotreating Catalysts Team, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan)

利用中孔洞尺寸的 SBA-15 添加鈦作為固體酸性觸媒材料，進行高品質的生質柴油燃料合成，主要是運用矽化物 SBA-15 及商業化的銳鈦礦相不同顆粒大小鈦金屬合成觸媒，利用氨的化學吸附及擴散反射式紅外線光譜儀量測反應，結果顯示，反應活性點是四面體配位的 Ti(IV) 金屬具有弱性路易斯酸性質。

## 參、心得

- 1.以往觸媒的應用多在工業化製程上，用來生產無數的工業產品，但隨著時代的進步，觸媒的應用更加多元，利用觸媒的化學工業，可以提供人類面臨未來世界人口成長、能源消耗、氣候控制、食物、營養等挑戰時的另一個重要助力。
- 2.觸媒其特性是能提供反應另外一條活化能較低的路徑，使反應速率變快，自己本身沒有改變的物質。也因為觸媒能提供反應一個較低能耗的反應途徑，因此除了可減少能源的消耗外，相對的，利用觸媒製程同樣的產品便可產生較少的 CO<sub>2</sub> 排放，產品價格也會較便宜。由於地球暖化氣候變遷，對人類社會而言如何控制二氧化碳排放是一個重要議題，因此觸媒技術應用創新不僅是由工業製程角度著手且必須配合綠色永續化學觀點，才能符合時代的需求。以德國 BASF 公司為例，觸媒發展方向為 1.效率提升 2.能源消耗降低 3.排放控制 4.能源和氣候保護等。
- 3.由於目前很多傳統的觸媒應用技術均建立在化石資源上，而為因應二氧化碳排放減量需求，有 2 個實際的策略可行，一是運用化石資源時應建立更有能量效率的化學過程，一是利用生質能轉換成生質燃料及生質化學品。
- 4.觸媒因為比表面積大所以吸附吸收效果佳，屬於高效能固態吸收劑的一種，利用觸媒比表面積大的特性，於觸媒上嫁接鹼性的金屬或官能基，如：鉀、鈉或胺基等，可吸收酸性二氧化碳氣體，是具潛力的碳捕集方式。
- 5.二氧化碳再利用的最終目標就是人工光合作用合成技術，也就是經由太陽光照射給與能量經觸媒催化，二氧化碳與水轉換成碳氫化合物，由於二氧化碳是極穩定的物質，因此目前經由紫外光照射的光催化反應活性均不高。除人工光合作用外，二氧化碳尚可進行氫化、重組等反應，但都需要能量打斷二氧化碳

- 的鍵結，因此，若能結合再生能源，利用再生能源發展出有效率的二氧化碳再利用方法可能是目前較可行的方式。
- 6.本次研討會中，二氧化碳再利用反應所使用的觸媒多為雙金屬-擔體觸媒，一般添加另一種活性金屬的功能為助催化劑，若添加適當的話，確實能提高反應活性與產物選擇性，這也能提供未來進行觸媒相關研究與特性量測時的參考。
- 7.SCR 脫硝技術無論是在汽、機車或是大型鍋爐尾端煙氣處理，都屬於已經成熟商業化之技術，但在此次研討會中除學術研究外，尚有一些觸媒廠商提出新觸媒發展趨勢報告並有相關投資建廠計畫進行，由此可知，未來觸媒配方會更加多元，但觸媒成份改變意味著反應效率提升，反應能耗降低等優點，對現場運轉也是好消息。

## 肆、建議

1. 台電目前有 3 座電廠加裝 SCR 脫硝系統，系統中脫硝觸媒活性成份多類似，綜研所已持續進行特性追蹤分析。由於未來多部新機組將陸續加裝脫硝設備、新觸媒廠商增多且新觸媒製造將日新月異，因此，綜研所應持續收集與分析各個新觸媒特性資料並建立資料庫，除提供現場單位採購、運轉參考外，亦可掌握觸媒發展趨勢。
2. 觸媒的發展已趨向多功能，設計時也傾向同時處理問題，以 SCR 脫硝觸媒為例，原來設計是利用氨將 NO<sub>x</sub> 還原成氮氣排放。隨著法規對煙氣排放成份的越趨嚴格要求，未來汞的排放濃度也可能限制，SCR 觸媒的設計也增加催化改變汞物種使其更容易處理的功能。因應未來觸媒的變化，應更積極注意、收集相關資訊，才能適時提供公司應用執行時適當建議。
3. 將二氧化碳再利用轉換成具有經濟價值的碳氫產物具有減少二氧化碳排放及減低對化石燃料依賴的優點。但因二氧化碳是一種非常穩定的物質，要將其轉換是一個耗能的程序，因此，若能結合再生能源，利用再生能源發展出有效率的二氧化碳再利用方法可能是目前較可行的方式。

TOCAT7 Time Table (June 1-6, 2014)

**O-B05**  
 Room  
 Number  
 PL: Plenary, IL: Invited,  
 IO: Industrial Oral, O: General Oral

**GP1001**  
 Day  
 Number  
 GP: General Poster  
 IP: Industrial Poster

| Industrial session                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Introduction of recently developed and/or commercialized industrial catalysts and processes |
| Emission control                                                                            |
| Green & sustainable processes                                                               |
| Petroleum refining and petrochemicals                                                       |
| Fine and chiral synthesis                                                                   |
| Polymerization                                                                              |