

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

二甲基甲醯胺於高周波電漿系統中催化轉化之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-041-009-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫主持人：王雅玢

計畫參與人員：林俊成

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 10 月 30 日

二甲基甲醯胺於高週波電漿系統中 催化轉化之研究

計劃編號：NSC-91-2211-E-041-009

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：王雅玢

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

關鍵詞：高週波電漿、二甲基甲醯胺、轉化

中文摘要

本研究係利用高週波電漿催化轉化二甲基甲醯胺 (DMF, N-N-Dimethylformamide)，反應物與產物之分析則以傅利葉轉換紅外光譜儀 (FTIR) 為之，研究以探討輸入功率、O₂/DMF比例及DMF進流濃度對DMF轉化率(η_{DMF})之影響，並進行不同反應物組合 (DMF+O₂，DMF+CO₂，DMF+CO，DMF+CH₄) 之比較。實驗結果顯示，不論反應氣體係CO，CO₂，O₂或CH₄，DMF之轉化率於DMF進流濃度=1.0%時皆高於89%，相同輸入功率 (20 Watts) 下， η_{DMF} 於DMF/Ar系統中最高，達=100%，於DMF/CH₄/Ar系統中最低，達89.9%，且 η_{DMF} 隨輸入功率增加而增加。於DMF/O₂/Ar系統中， η_{DMF} 隨O₂/DMF比例及DMF進流濃度增加而降低，即使DMF進流濃度高達8%，輸入功率僅20 Watts，其 η_{DMF} 亦可達80%以上，實驗結果顯示DMF易於電漿系統中分解且產物以形成CO為主要反應路徑。在DMF電漿系統中，輸入功率是一項非常重要的參數，隨著輸入功率的上升，添加之氣體 (CH₄，CO₂，CO，O₂) 被轉化的程度越高，代表可提供更多的自由基進行反應而有利於CO或碳氫化合物之生成，且有利於DMF之分解。在高週波電漿中與氣

體分子撞擊產生激發 (excitation)、解離 (dissociation)、游離 (ionization)、結合 (combination) 及再結合 (recombination) 等反應 [1]。由於電漿系統中，自由基的密度為離子密度的10⁴倍，因此自由基的碰撞反應為電漿中反應物分解的主要機制 [2]。

由實驗結果發現，DMF於高週波電漿系統中僅須提供 20 Watts 之輸入功率即可達 80%以上之轉化率，而使用不同反應氣體進行反應時，DMF亦容易因反應氣體所能提供的自由基，產生不同的產物。本實驗尚處於設備建立階段，此次初步結果可提供後續之實驗方向，尋找出有利於生成無害或低毒性的產物之組合。

Study of N-N-Dimethylformamide Conversion in the Catalysis-Assisted RF Plasma Environment

NSC91-2211-E-041-009

91/8/1 to 92/7/31

Ya-Fen Wang

Department of Environmental Engineering and
Health
Chia-Nan University of Pharmacy and Science
Tainan 717, Taiwan

Key Words: RF plasma system,
input power, N-N-Dimethyl
formamide (DMF)

Abstract

An radio-frequency (RF) plasma system will be used to investigate the N-N-Dimethyl formamide (DMF) conversion. The reactants and final products will be identified and quantified by using an on-line Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Experiments were conducted to elucidate the effects of operational parameters on DMF decomposition fraction (η_{DMF}). The operational parameters include input power, O₂/DMF ratio and DMF feeding concentration. Additionally, the comparison of DMF+O₂, DMF+CO₂, DMF+CO, DMF+CH₄ was performed. The results showed that η_{DMF} was higher than 89% no matter the reacting gas was O₂, CO, CO₂ or CH₄. At given input power, 20 Watts, η_{DMF} , near 100%, was the highest in the DMF/Ar system, while η_{DMF} , 89.9%, was the lowest in the DMF/CH₄/Ar system. The η_{DMF} increased with the increasing input power in all systems. Additionally, η_{DMF} decreased with the increasing O₂/DMF ratio or the DMF feeding concentration in the DMF/O₂/Ar plasma system. However, η_{DMF} was higher than 80% even DMF feeding concentration was 8% and input power was only 20 Watts. DMF was easily decomposed into

CO, the main product, in the plasma system. Input power was the most important parameter in the DMF plasma system. The conversion ratio of reacting gases (O₂, CO, CO₂ or CH₄) increased with the increasing input power. This resulted in the formation of more and more radicals to react with each other and led to the formation of CO or hydrocarbons (eg. CH₄, C₂H₄). Molecules in the plasma system are first excited through direct collisions, via negative ions, or by recombination of positive ion with electrons. The excited molecules can be fragmented, or they can be isomerized to form either stable compounds or reactive intermediates. All the experiments are carrying on, the preliminary results will provide the basic information for the future experiments.

計畫緣由和目的

二甲基甲醯胺 (DMF, N-N-Dimethyl formamide), 分子式 C₃H₇NO, 無色透明液体, 沸點高、凝固點低、化学性和热稳定性好能與水及多数有機溶剂任意混合, 是一種使用用途廣泛的溶劑。主要用途用於人工皮革纖維, 有機合成溶媒, 農藥, 醫藥等。目前國內以應用於 PU 合成皮居多 [3]。

PU 合成皮的製程中會使用丁酮, 二甲基甲醯胺及甲苯等溶劑。而這些溶劑大多數會逸散排入大氣中, 若未經妥善回收處理會造成空氣污染。在製程中含浸槽、凝結槽與水洗槽, 皆會因 DMF 水溶液的氣液平衡現象, 造成 DMF 蒸氣隨水氣而逸散。而此類有機溶劑蒸氣對人體的傷害, 主要為影響呼吸系統以及肝臟、腎臟的代謝功能, 會引起人員咳嗽、頭痛、頭暈、噁心等 [4]。由於各廠製程條件不同, 因此 DMF 平均濃度變化頗大。以濕式

結果與討論

製程塗佈區為例，廢氣 DMF 平均濃度約在 50~400ppm。

濕式 PU 合成皮製程之 DMF 廢水污染，因設置回收設備具經濟效益，並可降低原料成本，故業者陸續投入，但乾式 PU 合成皮製程之氣態廢溶劑污染，則因回收效益不顯著，且投資金額較大，因此業者對投資相關設備有所遲延。DMF 氣體易溶於水中，因此對於含 DMF 的廢氣可利用濕式洗滌技術將 DMF 洗下、回收 DMF，設計上以多段式填充洗滌塔為佳

過去大部份研究皆著重於分析現場濃度或現場操作人員暴露濃度，本研究嘗試利用高週波電漿反應系統將 DMF 加以轉化，使其生成無害或低毒性的產物。近年來，RF 電漿已成功應用於 1,1-C₂H₂Cl₂ [5]，CH₃Cl[6],CCl₂F₂[7]與 CHF₃[8]等有害空氣污染物以及 NH₃ 和 SO₂ 等臭味氣體之分解與反應機制之探討[9-10]。

本研究所使用之高週波電漿反應系統係屬於低溫電漿，因電子、離子與中性分子的溫度各不相同，故又稱非平衡電漿[11]。系統中的氣體溫度約接近室溫，但電子溫度卻高達 2000 以上[11]，因此傳統反應中須在高溫下才可進行的反應於高週波電漿系統中僅須於相對低溫環境中即可完成。

而整個高週波實驗設備包括進料系統、混合定量系統、高週波產生系統、反應系統、分析系統及真空抽氣系統等。實驗進行前，系統管路必須先行淨化處理，以去除殘存氣體之干擾，將 DMF / 反應氣體/載流氣體經由質量流量校正器與混合定量系統進入反應器中，於不同的操作參數下進行實驗，利用 FTIR 分析系統（含 FTIR 定性定量分析）分析反應後之產物。故本研究之目的除了探討輸入功率，以及各種反應氣體對 DMF 分解及重組之研究，並希望提供 DMF 另一可行之處理方法。

實驗中探討輸入功率對 DMF 轉化率 (η_{DMF}) 及產物生成率之影響。

在 DMF/O₂/Ar 系統中，控制操作條件：輸入功率 20-120 Watts，O₂/DMF 比例為 2.0，操作壓力為 10 Torr，DMF 進流濃度為 1.0%時， η_{DMF} 於 20 Watts 輸入功率下其轉化率已高達 98.5%，隨著輸入功率增加至 120 Watts， η_{DMF} 僅上升約 1.4%，達 99.9%。在 DMF/Ar 系統中，控制操作條件：輸入功率 20-120 Watts，操作壓力為 10 Torr，DMF 進流濃度為 1.0%時， η_{DMF} 於 20 Watts 輸入功率下其轉化率已接近 100%，隨著輸入功率增加其 η_{DMF} 亦維持於接近 100%，顯示 DMF 於高週波電漿系統中分解速率遠大於再合成反應速率。在 DMF/Ar 系統中添加反應氣體 CH₄，CO₂，CO，於 20 Watts 輸入功率下其轉化率分別係 89.9%，96.7%及 96.9%，並隨著輸入功率的增加（120 Watts）而分別增加至 98.1%，99.4%及 99.5%。和 DMF/O₂/Ar 與 DMF/Ar 系統比較，相同輸入功率（20 Watts）下， η_{DMF} 於 DMF/Ar 系統中最高，於 DMF/CH₄/Ar 系統中最低。觀察不同系統生成之產物，皆以 CO、CO₂、H₂O 為主，CO 之生成量於 DMF/CO/Ar 系統中達最高，分別係 DMF/CO₂/Ar、DMF/CH₄/Ar、DMF/Ar 及 DMF/O₂/Ar 系統之 3.59, 6.74, 50.9, 74.6 倍，添加 CO 於 DMF 系統中，CO 分解率非常有限，但 DMF 化合物自我分解再結合成 CO 的速率遠高於 CO 之分解速率，因此 CO 之濃度於 DMF/CO/Ar 系統中不減反增，DMF 於電漿系統中主要之反應路徑係以生成 CO 為主。在 DMF/Ar 系統中添加反應氣體 CH₄，用它來代表碳氫化合物。藉以觀察碳氫化合物對於 DMF 轉化與生成之影響，其生成之產物除了 CO, CO₂, H₂O 外，尚有 CH₄ 及 C₂H₄。從實驗之結果得知 CH₄ 在高週波電漿中

較不易轉化，但部份被轉化之碳氫自由基仍提供系統反應，從實驗的結果推論，由於碳氫自由基的加入使得 C_2H_4 生成，但整個反應仍以生成低分子量的物種為主。在 DMF 電漿系統中，輸入功率是一項非常重要的參數，隨著輸入功率的上升，添加之氣體 (CH_4 , CO_2 , CO , O_2) 被轉化的程度越高，代表提供更多的自由基進行反應而有利於 CO 或碳氫化合物之產物生成，並提供部份自由基參與 DMF 之解離。

參考文獻

1. L. W. Sieck, T. H. John, S. G. David, "Chemical kinetics database and predictive schemes for humid air plasma chemistry. Part I: Positive ion-molecule reactions", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 20, No. 2, pp. 235-258 (2000).
2. Y. F. Wang, W. J. Lee, C. Y. Chen, L. T. Hsieh, "Decomposition of dichlorodifluoromethane by adding hydrogen in a cold plasma system", *Environmental Science & Technology*, Vol.33, No.13, pp. 2234-2240(1999).
3. 經濟部工業局, PU合成皮業廢棄物資源化案例編彙, 1996.
4. 物質安全資料表, <http://www.iosh.gov.tw/data/fl1/msdse.htm>
5. W. J. Lee, C. Y. Chen, W. C. Lin, Y. F. Wang, C. J. Chin, "Phosgene formation from the decomposition of 1,1- $C_2H_2Cl_2$ contained gas in an RF plasma reactor", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.48, pp.51-67 (1996).
6. C. T. Li, W. J. Lee, C. Y. Chen, Y. F. Wang, " CH_2Cl_2 decomposition by using a radio-frequency plasma system", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol.66, No.4, pp.382-388 (1996).
7. Wang, Y. F., Lee, W. J., Chen, C. Y., Wu, Y. P. Greg and Chang-Chien, G. P., *Reaction Mechanisms in Both a $CCl_2F_2/O_2/Ar$ and a $CCl_2F_2/H_2/Ar$ RF Plasma Environment*, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 20, pp. 469-494, 2000.
8. Y. F. Wang, W. J. Lee, C. Y. Chen, L. T. Hsieh, "Reaction mechanisms in both a $CHF_3/O_2/Ar$ and $CHF_3/H_2/Ar$ radio frequency plasma environment", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.38, No.9, pp.3199-3210
9. G. P. Miller, J. K. Baird, "Radio frequency plasma decomposition of ammonia: a comparison with radiation chemistry using the G value", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.97, No.42, pp.1084-1088 (1993).
10. M. B. Chang, J. H. Balbach, M. J. Rood, M. J. Kushner, "Removal of SO_2 from gas streams using a dielectric barrier discharge and combined plasma photolysis", *Journal of Applied Physics*, Vol.69, pp.4409-4417 (1991).
11. L. T. Hsieh, W. J. Lee, C. T. Li, C. Y. Chen, Y. F. Wang, M. B. Chang, "Decomposition of carbon dioxide in the RF plasma environment", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol.73, Iss.4, pp.432-442 (1998).