

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)

整合報告

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (1)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：蔡瀛逸

子計畫主持人：子計畫一：蔡瀛逸；子計畫二：施明良；子計畫三：王雅
玲；子計畫四：米孝萱；子計畫五：蔡瀛逸、林秀雄

計畫參與人員：陳煜斌、郭素卿、林易玄、楊昆霖、游育欣

執行單位：環境工程與科學系

中 華 民 國 九 十 四 年 二 月 二 十 八 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)－整合報告

計畫編號：CNEE93-04

執行期限：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

總主持人：蔡瀛逸 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授

一、整合計畫之構想成因

石化廠區鄰近空氣品質受石化廠污染排放影響甚鉅，針對石化廠污染排放之研究多探討管道排放與污染控制技術，但對於周界大氣污染負荷與空間分布關聯亦僅著墨於特殊氣體與揮發性有機物，然而石化產業煉製過程與石化燃料燃燒會將含氮物種及硫物種，如 H_2S 、 SO_2 、 NO_x 、 HNO_2 、 HNO_3 及 NH_3 藉由逸散及直接排放，污染大氣環境，在大氣中硫物種及氮物種的變化代表主要的大氣光化學反應，會轉化成 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等組成之 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒，此外對於微量有害空氣污染物之時空解析並無確切之關連分析，而 H_2S 及 NH_3 在石化廠區是一污染及逸散源，有待處理或轉化成其他可用之物質。此外，對於石化廠所排放的 VOCs 處理，使用熱量焚化和催化焚化是比較有效率的技術。但是，熱量焚化必須被維持在高溫，考慮到節能特性，添加觸媒催化焚化較受矚目，因此總計畫中針對大氣中氮及硫物種之氣固特性研究、以(1)電漿系統由石化產業硫化氫廢氣中回收氫氣及元素

硫、(2)利用電漿系統轉化石化產業氮、(3)篩選出活性最好的觸媒，再利用此觸媒，探討不同芳香化合物、不同質量空間速度及不同芳香族濃度對焚化效能的影響。同時，對於觸媒耐用性與 SO_2 毒化效應，亦將一併探討，最後以污染網格模式強化污染源與承受體空氣品質之關連進行整合，以期提供石化產業積極改善含氮物種及硫物種逸散或排放的推動依據。

二、大氣中氮及硫物種之氣固特性

在大氣中， SO_2 、 NO_2 轉化成硫酸鹽與硝酸鹽在大氣中傳輸轉換行為，可判斷硫酸鹽與硝酸鹽是否為當地之污染源所產生，或者是經由外地污染源傳輸之二次污染物。結果顯示，有下列發現：

(1) $PM_{2.5}$ 氣膠之冬季日夜平均 NR 值為 1.0 ± 0.2 、 1.1 ± 0.4 ，呈中性；而春季日夜平均 NR 值為 2.9 ± 1.2 、 2.4 ± 0.4 ，呈鹼性。其因乃由於臺南地區以養殖漁業為主，魚池內因高密度的養殖及大量曝氣，動物排泄物自然增加，氨氮濃度及總氮量也隨之增加，使得 NH_3 的排放

提高，導致春季 NH_4^+ 濃度高於冬季，造成氣膠 NR 呈現鹼性。

- (2) 當 SOR 高於 0.4 及 NOR 高於 0.15 所代表硫氧化比率及氮氧化比率較高，光化反應相對強烈，呈現之天氣狀態為相對濕度低且當時之 O_3 濃度高。當 SOR 低於 0.15 及 NOR 低於 0.05 所代表硫及氮之氧化比率較低，光化反應相對較弱，其天氣狀態為相對濕度高且當時之 O_3 濃度低。
- (3) 當 SOR 高於 0.4 時，其風速較 SOR 低於 0.15 時為強，與 NOR 大於 0.15 時，其風速較 NOR 低於 0.05 時為弱，顯示硫物種藉較遠處傳輸氧化轉化成氣膠硫酸鹽，但氮物種由氣態 NO_2 轉化成氣膠 NO_3^- ，多為交通使用之石化燃料污染及滯留轉化。

三、以電漿系統由石化產業硫化氫廢氣中回收氫氣及元素硫

石油煉解與天然氣純化過程中，所產生之毒性硫化氫(H_2S)廢氣，在 0.01 ppm 低濃度下即可造成健康上之危害，製程尾氣排放 H_2S 時，將會造成環境及健康上之影響。本研究利用高週波(RF)電漿，在低壓環境下將硫化氫分解成氫氣及元素硫，並探討其回收之潛力。實驗結果顯示 H_2S 在較低濃度下(2500 ppm)，功率由 5W 提高至 40W 時， H_2S 分解率($\eta_{\text{H}_2\text{S}}$)由 90% 增加至 100%。 H_2S 濃度增加至 5900 ppm 時，分解率明顯下降，功率 5W 時， $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$

為 72%，當功率提高至 40W 時， $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ 則增加至 86%。功率小於 10W 時，濃度 2500 ppm H_2S 中之硫轉化成元素硫之質量分率約為 67%，而濃度 5900 ppm H_2S 中之硫轉化成元素硫之質量分率約為 24%。當功率增加至 10W 以上， H_2S 分解率達到 99%以上時， H_2S 中之硫轉化成元素硫質量分率則達到 85%。當 H_2S 進流濃度為 5900 ppm，增加功率對 H_2S 分解率影響較小，因此元素硫質量分率變化較不明顯。

四、利用電漿系統轉化石化產業氨

本研究另外利用自行設計之高週波電漿反應器進行氨之轉化。氨，具毒性及刺激性，法規之八小時時量平均容許濃度為 50 ppm，吸入過量濃煙會致命；氨會自燃著火，空氣中爆炸範圍為 16~25 %，與銀或汞接觸會產生爆炸的物質。傳統上，分解氨常使用大量的清水或加入除毒劑（苛性鈉或碳酸鈉）來將氨吸收，達到法規排放濃度之下，再排除至環境中，然而這些方法通常會導致大量廢水產生，因此，本研究希望利用高週波電漿系統來轉化氨成氮氣和氫氣。實驗部份，主要探討高週波之輸入功率、氨之進流濃度、高週波系統壓力及總氣體流量等分別對氨轉化率及 H_2 生成率之影響，而定性及定量分析主要以 FTIR 及 GC 為之，並嘗試找出最佳轉化率及選擇率之操作條件，以提供未來應用本技術於商業技術研發之參考。

五、利用網格模式解析石化廠周界多環芳香烴化合物之空間分布特性

針對石化廠污染排放之研究多探討管道排放與污染控制技術，但對於周界大氣污染負荷與空間分布關聯亦僅著墨於特殊氣體與揮發性有機物，但對於微量有害空氣污染物之時空解析並無確切之關連分析，因此本子題計畫於總計畫中針對污染網格模式強化污染源與承受體空氣品質之關連。研究結果顯示四點監測站之總多環芳香烴化合物周界濃度介於 71.6~218 ng/m³，平均值為 132 ng/m³。總 BaP_{eq} 則介於 4.24~5.70 ng/m³，平均為 4.76 ng/m³。研究結果顯示，石化廠區周界空氣的確受廠區廢氣排放之影響，但密集交通源之 PAH 貢獻量亦佔相當比例，就本研究之結果整體而言污染影響程度並不明顯，均屬背景條件。

六、利用奈米級 CeO₂ 觸媒催化芳香烴類揮發性有機物之焚化

經由測試七種金屬氧化物觸媒催化焚化芳香烴化合物，製備奈米級的氧化鈰觸媒來催化揮發性芳香族碳氫化合物 (VOCS) 的焚化。篩選出活性最好的觸媒，再利用此觸媒，探討不同芳香化合物、不同質量空間速度及不同芳香族濃度對焚化效能的影響，根據研究結果發現：

- (1) 金屬氧化物觸媒 CeO₂ 是在所測試 7 中金屬觸媒中測出活性最佳者。使用 CeO₂ 觸媒，在 240°C 即可達到完全氧

化甲苯。相似的結果在焚化對-二甲苯亦可得到，但苯則較難處理。

- (2) 在更高的質量空間速率 (weight hourly space velocity, WHSV) 值和更高的甲苯濃度時，為達到 100% 甲苯轉化，需要更高的反應溫度。
- (3) CeO₂ 觸媒有很好耐用性，反應產物水及二氧化氮不致造成影響，但若 SO₂ 存在，則將造成不可逆之毒化效果。

七、結論

總研究計畫針對大氣中氯及硫物種之氣固特性研究、以(1)電漿系統由石化產業硫化氫廢氣中回收氫氣及元素硫、(2)利用電漿系統轉化石化產業氯、(3)篩選出活性最好的觸媒，再利用此觸媒，探討不同芳香化合物、不同質量空間速度及不同芳香族濃度對焚化效能的影響。同時，對於觸媒耐用性與 SO₂ 毒化效應，已一併探討。更以污染網格模式強化污染源與承受體空氣品質之關連進行整合。本研究針對石化產業有害廢氣排放逸散，已完成其污染在大氣中的轉化現象探究，並針對所產生的污染物，以電漿及奈米級 CeO₂ 觸媒成功探討其實驗室規模的處理可行性評估，最後並完成以污染網格模式瞭解污染源與承受體空氣品質之關連。上述成果已訓練多名研究生，並成功整合探討大氣化學、廢氣污染處理、大氣污染模擬及污染處理材料等研究同仁的研究結晶。

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)－子
計畫(1/5)－大氣中氮及硫物種之氣固特性研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (1)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：蔡瀛逸

子計畫主持人：蔡瀛逸

計畫參與人員：郭素卿、林易玄

執行單位：環境工程與科學系

中華民國九十四年二月二十七日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)一子計畫

(1/5)-大氣中氮及硫物種之氣固特性研究

The characterizations of gas/particle species of ammonia and sulfur in the atmosphere

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (1)

執行期限：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

總主持人：蔡瀛逸 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授

子計畫主持人：蔡瀛逸 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授

中文摘要

石化產業煉製過程與石化燃料燃燒會將含氮物種及硫物種，如H₂S、SO₂、NO_x、HNO₂、HNO₃及NH₃，其逸散及直接排放，污染大氣環境。由SOR(硫氧化比率)及NOR(氮氧化比率)發現，SOR高於0.4及NOR高於0.15時，所代表光化反應相對強烈，其天氣狀態為相對溼度低且當時之O₃濃度較SOR及NOR低時為高。此外，SOR高時風速強烈，但NOR高時其風速較低，顯示硫物種藉較遠處傳輸氧化轉化成氣膠硫酸鹽，但氮物種由氣態NO₂轉化成氣膠NO₃⁻，多為交通使用之石化燃料污染及滯留轉化。

關鍵字：石化產業；大氣環境；硫氧化比率；氮氧化比率；氣象參數。

Abstract

The process for petrochemical refining and the application of fossil fuel were the one of the main sources of air pollution. The N-species and S-species, for example, H₂S, SO₂, NO_x, HNO₂, HNO₃ and NH₃, were brought into the atmosphere directly and indirectly. It was found that a SOR (sulfur oxidation ratio) value of >0.4 and a NOR (nitrogen oxidation ratio) value of >0.15 represented a relatively strong photo-

chemical reaction, low relative humidity, and high O₃ concentration. Additionally, strong wind speeds led to a high SOR value, but weak wind speeds led to a high NOR value. This demonstrates that the gaseous S species (SO₂) that form sulfate aerosols are transported from far away, whereas the N species that form gaseous NO₂ and subsequently NO₃⁻ are of local origin (due to local traffic pollution emissions leading by the application and combustion of fossil fuel).

Keywords: petrochemical refining industry; atmospheric environment; sulfur oxidation ratio; nitrogen oxidation ratio; meteorological parameter.

一、前言

石化產業煉製過程與石化燃料燃燒會將含氮物種及硫物種，如 H₂S、SO₂、NO_x、HNO₂、HNO₃ 及 NH₃ 藉由逸散及直接排放，污染大氣環境，在大氣中硫物種及氮物種的變化代表主要的大氣光化學反應，會轉化成 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺等組成之 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 氣膠微粒，其微粒散佈在環境中，因大氣濕度的影響，造成視程下降，危害交通視野及飛航安全，並造成大

氣 PM_{10} 高污染狀態時的最重要組成，進而危害呼吸系統健康。 $PM_{2.5}$ 之氣膠微粒對人體健康的影響比粗微粒還大，主要因為 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒能深入肺部達肺泡組織 (Spengler et al., 1990)。 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒具有酸性，是促使 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒之酸性及化學物種成為流行病學研究的焦點 (Dockery et al., 1993; McCurdy et al., 1999)。

世界各地之氣膠組成有其地區變異性。在東地中海的沿海地區測得其細微粒部份主要離子物種為 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ ，其中 SO_4^{2-} 佔細微粒總質量濃度的 38%，且佔所有離子物種的 65%；另一方面， NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 則是粗微粒的主要離子物種。而 NH_4^+ 與非海鹽 SO_4^{2-} (non-sea salt sulfate, NSS- SO_4^{2-}) 有明顯相關，其兩者比值為 1.3~2。在夏季有觀察到氯離子損失，並與 NO_3^- 濃度有明顯相關，推測 HNO_3 與 $NaCl$ 的反應是此地區 NO_3^- 的主要來源 (Bardouki et al., 2003)。

在韓國漢城地區的冬季，測得較高 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 濃度，合佔 $PM_{2.5}$ 細微粒部份的 26~38% (Lee et al., 1999)。在中國北京與上海， $PM_{2.5}$ 微粒主要離子物種為 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 。在北京地區，三物種分別佔水溶性離子物種的 44%、25%、16%，而上海地區，三物種分別佔 46%、18%、17% (Yao et al., 2002)。香港測得 $PM_{2.5}$ 細微粒水溶性離子質量， NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 平均分佔 $PM_{2.5}$ 水溶性無機鹽類的 31%、42% (Pathak et al., 2003)。因此，本子計畫研究，將在石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究的整合型計畫的第一年中，將藉由計算所得到之 SOR 和 NOR，探討在大氣中， SO_2 、 NO_2 轉化成硫酸鹽與硝酸鹽在大氣中傳輸轉換行為，並且可以判斷硫酸鹽與硝酸鹽是否為當地之污染源所產生，或者是經由外地污染源傳輸之二次污染物。

二、實驗材料與方法

2.1. $PM_{2.5}$ 氣膠之採樣規劃

本研究採用兩組 $PEM_{2.5}$ 採樣器，採集 $PM_{2.5}$ 微粒於石英濾紙上 (Pallflex 2500 QAT-UP, 37 mm)。採樣流量控制在 10.0 ± 0.01 Lpm，採樣器兩組排列在一起，間隔 3 公尺，同時進行微粒收集。採樣地點在臺南市中山國中之環保署空氣品質監測站，其距主要道路 200 公尺，離地面高度為 14 公尺。臺南市垃圾焚化爐約在測站西北方 10 公里的海岸線。

2.2. 樣品處理及分析方法

本研究所用之石英濾紙，可進行水溶性陰陽離子。準備前濾紙都經 $950^\circ C$ 高燒去除無機碳，之後濾紙採樣前後皆放置於恆溫恆溼控制箱進行調理，始其溫度控制在 $23 \pm 3^\circ C$ ，相對溼度控制在 $40 \pm 5\%$ 。經調理 24 小時後，以 Mettler AT260 之天平進行秤重，天平的靈敏度為 $10 \mu g$ 。

微粒中之水溶性離子成份分析，以離子層析儀 (Ion chromatography, Dionex, Model DX-120 Isocratic system) 分析之，並以電導度偵測器 (Conductivity detector) 做定量測定。使用之陰離子分離管為 Dionex AS9-HC 型，陽離子分離管為 Dionex CS12 型，分析的物種包括 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等 8 種離子。而所使用之水溶性離子物種標準液，為 Merck 公司所製備的各離子標準溶液，其濃度皆為 1000 ppm，吸取等量標準液混合稀釋而成。

三、結果與討論

3.1. 大氣氣膠之日夜特性差異

冬春兩季之日夜大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠，平均物種百分比分別如 Fig. 1 所示，其冬季日、夜氣膠微粒主要成分為 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ ，合佔 $PM_{2.5}$ 微粒質量濃度的 46.4%、42.3%，共佔全部測量的水溶性離子濃度的 92.7%、88.2%，差異不大。

白天 SO_4^{2-} 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 $18.9 \pm 0.2\%$ ，其濃度百分比高於晚上的 $15.9 \pm 0.2\%$ ；白天 NO_3^- 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 $16.6 \pm 0.3\%$ ，其濃度百分比高於晚上的 $15.9 \pm 0.2\%$ ；白天 NH_4^+ 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 $10.9 \pm 0.1\%$ ，與晚上的 $10.5 \pm 0.1\%$ 濃度相當。春季日、夜氣膠微粒主要成分為 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 共佔 $\text{PM}_{2.5}$ 微粒質量濃度的 37.3% 、 35.2% ，三物種合佔全部測量的水溶性離子濃度的 87.1% 、 87.4% ，並無差異。白天 SO_4^{2-} 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 $13.8 \pm 0.2\%$ ，高於晚上的 $11.9 \pm 0.1\%$ ，晚上 NO_3^- 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 $7.9 \pm 0.1\%$ ，明顯高於白天的 $6.6 \pm 0.1\%$ ；白天 NH_4^+ 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 的質量濃度的 $16.9 \pm 0.2\%$ ，稍高於晚上的 $15.4 \pm 0.1\%$ 。顯示日間產生的二次光化氣膠較高，其夜晚濃度並未明顯降低，有物種濃度滯留現象，可能與臺南地區夜晚風速較小，日間平均風速為 $4.0 \pm 1.3 \text{ m s}^{-1}$ ，夜間平均風速為 $2.9 \pm 1.4 \text{ m s}^{-1}$ ，污染物不易擴散有關。

3.2. 大氣氣膠微粒之酸鹼性

臺南地區冬春兩季之日夜大氣氣膠之酸鹼性，以氣膠所含化學成分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的當量濃度，計算之 NR 值判斷(Tsai and Cheng, 1999)。 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠微粒 NR 值如 Fig. 2 所示，冬季日夜平均之 NR 值為 1.0 ± 0.2 、 1.1 ± 0.4 ，顯示採樣期間大部分的氣膠呈現中性。春季日夜平均之 NR 值為 2.9 ± 1.2 、 2.4 ± 0.4 ，顯示採樣期間大部分的氣膠呈現鹼性，而 NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 結合形態可能為 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 NH_4NO_3 ，剩餘的 NH_4^+ 與 Cl^- 再結合成 NH_4Cl (Colbeck and Harrison, 1984; Tsai and Cheng, 1999)。

3.3. 大氣中氮及硫物種之氣固轉化特性

不同空氣品質狀態，利用硫轉化率(SOR)及氮轉化率(NOR)評估大氣中 SO_2 和 NO_2 氧化成硫酸鹽和硝酸鹽之氧化強度。SOR 及 NOR 之定義如方程式(1)及

(2)。其中 NSS- SO_4^{2-} 為大氣中非海水飛沫硫酸鹽之硫物種濃度， SO_2 為大氣中 SO_2 之硫物種濃度， NO_3^- 為大氣中硝酸鹽之氮物種濃度， NO_2 為大氣中 NO_2 之氮物種濃度，其單位均為 $\mu\text{g m}^{-3}$ 。

$$\text{Sulfur oxidation ratio (SOR)} = \frac{S_{\text{NSS-SO}_4^{2-}}}{S_{\text{NSS-SO}_4^{2-}} + S_{\text{SO}_2}} \quad (1)$$

$$\text{Nitrogen oxidation ratio (NOR)} = \frac{N_{\text{NO}_3^-}}{N_{\text{NO}_3^-} + N_{\text{NO}_2}} \quad (2)$$

判斷硫酸鹽和硝酸鹽是否為當地所產生之污染源，或是為其他污染源傳輸而產生之二次污染物(Colbeck and Harrison, 1984)。本研究冬、春兩季日夜 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠微粒中的硫酸鹽和硝酸鹽平均轉化率如 Fig.3 所示，冬季日、夜 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠微粒 SOR 及 NOR 平均轉化率分別為 $(0.39 \pm 0.1, 0.14 \pm 0.1)$ 、 $(0.32 \pm 0.1, 0.13 \pm 0.06)$ ，春季日、夜 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠微粒 SOR 及 NOR 平均轉化率分別為 $(0.25 \pm 0.1, 0.07 \pm 0.04)$ 、 $(0.25 \pm 0.1, 0.09 \pm 0.04)$ 。 SO_2 轉化成硫酸鹽的轉化速率比 NO_2 轉化成硝酸鹽的轉化速率為大；SOR 值日間高於夜間，冬季高於春季。

3.4. 不同氣象條件下 SOR、NOR 與 O_3

探討不同氣象條件下 SOR、NOR 與 O_3 的關係，如 Table 1 所示。結果顯示，SOR 值高於 0.4 時，代表較強烈之硫轉化率，顯現與相對濕度低、風速強、 O_3 濃度高的強烈光反應之一致性。相對的，當大氣環境相對濕度高、風速低、 O_3 濃度低時，因環境之光化反應較弱，其 SOR 值低於 0.15。然而 SOR 值高於 0.4 時，其 NSS- $\text{SO}_4^{2-}/\text{PM}_{2.5}$ mass 的比重較 SOR 值低於 0.15 時的 NSS- $\text{SO}_4^{2-}/\text{PM}_{2.5}$ mass 的比重為高，顯示經光化反應的硫酸鹽產物，在 SOR 值較高時展現較強烈之反應生成量，貢獻在 $\text{PM}_{2.5}$ 質量上，且 SOR 值較高時風速較強，顯示 SO_2 為較多長距離傳輸之貢獻。

當 NOR 值高於 0.15 時，代表較強烈之氮轉化率，顯現與相對濕度低、風速低、 O_3 濃度高的強烈光反應之一致性。相對的，當大氣環境相對濕度高、風速高、 O_3 濃度低時，因環境之光化反應較弱，其 NOR 值低於 0.05。然而，NOR 值高於 0.15 時，其 $NO_3^-/PM_{2.5}$ mass 的比重較 NOR 值低於 0.05 時的 $NO_3^-/PM_{2.5}$ mass 比重為高，其中也因高 NOR 時風速較低之原因，顯示大氣氣膠之硝酸鹽主要來自交通使用之石化燃料污染及滯留轉化之貢獻。

3.5. 各地之 SOR 及 NOR 比較

Table 2 為各地區 SOR 及 NOR 之比較，在高雄都會地區 PM_{10} 氣膠微粒之 SOR 及 NOR 分別為 0.29 及 0.12， $PM_{2.5}$ 氣膠微粒的 SOR 及 NOR 分別為 0.18 及 0.06，而本研究冬春兩季之 SOR 及 NOR 分別為 0.36 ± 0.12 、 0.13 ± 0.08 、 0.25 ± 0.10 、 0.08 ± 0.04 ，顯示冬季之硫及氮氧化率較春天為多，且本研究之台南地區硫及氮氧化率較台灣中部及高雄地區為盛。Lin. (2002) 在高雄地區的研究發現，南高雄的 SO_2 的排放比北高雄為多，因此在南高雄之 SO_2 較多尚未轉化成二次硫酸鹽氣膠，故 SOR 在北高雄高於南高雄地區。又因台南地區位於高雄的北方，且臺南當地產生 SO_2 的濃度較高雄地區為低，其轉化二次氣膠硫酸鹽比例較高雄地區高，因此其 SOR 值高於高雄地區。

四. 結論

本研究探討在大氣中， SO_2 、 NO_2 轉化成硫酸鹽與硝酸鹽在大氣中傳輸轉換行為，並且可以判斷硫酸鹽與硝酸鹽是否為當地之污染源所產生，或者是經由外地污染源傳輸之二次污染物。根據研究結果顯示，有下列發現及結論：

- (4) $PM_{2.5}$ 氣膠之冬季日夜平均 NR 值為 1.0 ± 0.2 、 1.1 ± 0.4 ，呈中性；而春季日夜平均 NR 值為 2.9 ± 1.2 、 2.4 ± 0.4 ，呈

鹼性。其因乃由於臺南地區以養殖漁業為主，魚池內因高密度的養殖及大量曝氣，動物排泄物自然增加，氨氮濃度及總氮量也隨之增加，使得 NH_3 的排放提高，導致春季 NH_4^+ 濃度高於冬季，造成氣膠 NR 呈現鹼性。

- (5) 當 SOR 高於 0.4 及 NOR 高於 0.15 所代表硫氧化比率及氮氧化比率較高，光化反應相對強烈，呈現之天氣狀態為相對濕度低且當時之 O_3 濃度高。當 SOR 低於 0.15 及 NOR 低於 0.05 所代表硫及氮之氧化比率較低，光化反應相對較弱，其天氣狀態為相對濕度高且當時之 O_3 濃度低。
- (6) 當 SOR 高於 0.4 時，其風速較 SOR 低於 0.15 時為強，與 NOR 大於 0.15 時，其風速較 NOR 低於 0.05 時為弱，顯示硫物種藉較遠處傳輸氧化轉化成氣膠硫酸鹽，但氮物種由氣態 NO_2 轉化成氣膠 NO_3^- ，多為交通使用之石化燃料污染及滯留轉化。

五. 參考資料

1. Bardouki, H., H. Liakakou, C. Economou, J. Sciare, J. Smolík, V. dímal, K. Eleftheriadis, M. Lazaridis, C. Dye and N. Mihalopoulos, "Chemical Composition of Size-Resolved Atmospheric Aerosols in the Eastern Mediterranean During Summer and Winter," *Atmospheric Environment* 37, 195-208 (2003).
2. Colbeck, I. and R.M. Harrison, "Ozone-Secondary Aerosol-Visibility Relationships in North-West England," *Science of the Total Environment* 34, 87-100 (1984).
3. Dockery, D. W., C. A. PopeII, X. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris Jr. and F. E. S. Speizer, "An Association Between Air Pollution and Mortality in Six U. S. Cities," *New England Journal of Medicine* 29, 1753-1759 (1993).
4. Lee, H.S., C.M. Kang, B.W. Kang, and

- H.K. Kim, "Seasonal Variation of Acidic Pollutants in Seoul, South Korea," *Atmospheric Environment* 33, 3143-3152 (1999).
5. Lin, J.J., "Characterization of the Major Chemical Species in PM_{2.5} in the Kaohsiung City, Taiwan," *Atmospheric Environment* 36, 1911-1920 (2002).
 6. McCurdy, T., M.P. Zelenka, P.M. Lowrence, R.M. Houston and R. Burton, "Acid Aerosol in the Pittsburgh Metropolitan Area," *Atmospheric Environment* 33, 5133- 5145 (1999).
 7. Pathak, R. K., X. Yao, A. K. H. Lau and C.K. Chan, "Acidity and Concentrations of Ionic Species of PM_{2.5} in Hong Kong," *Atmospheric Environment* 37, 1113-1124 (2003).
 8. Spengler, J.D., M. Brauer and P. Koutrakis, "Acid Air and Health," *Environmental Science and Technology* 24, 946-955 (1990).
 9. Tsai, Y.I. and M.T. Cheng, "Visibility and Aerosol Chemical Compositions near the Coastal Area in Central Taiwan," *Science of total Environment* 231, 37-51 (1999).
 10. Yao, X., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He and B. Ye, "The Water-Soluble Ionic Composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China," *Atmospheric Environment* 36, 4223-4234 (2002).
 11. 郭素卿, "南台灣大氣氣膠酸鹼特性及含水率之時空變異研究", 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系碩士論文, 台南, 2003。
 12. 蔡祈政, "污染事件日大氣中 PM₁₀ 成份探討", 國立屏東科技大學環境工程研究所碩士論文, 屏東, 2000。

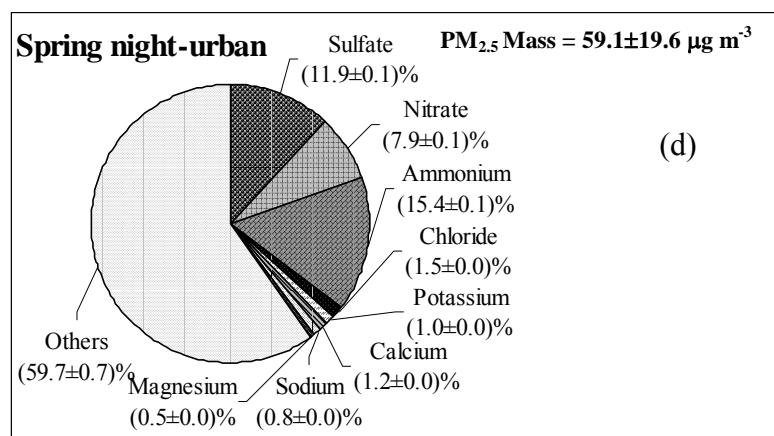
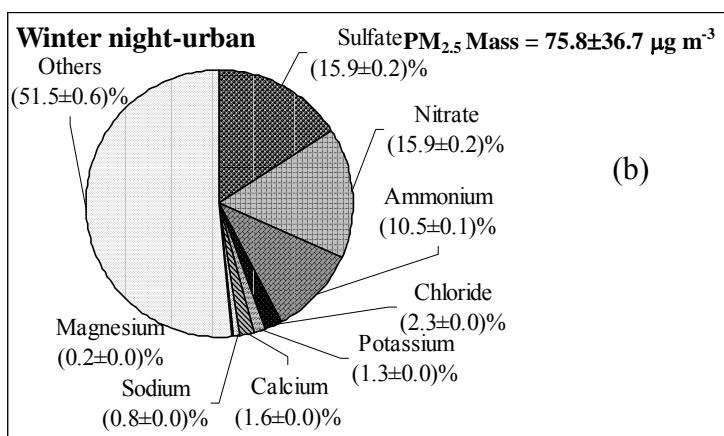
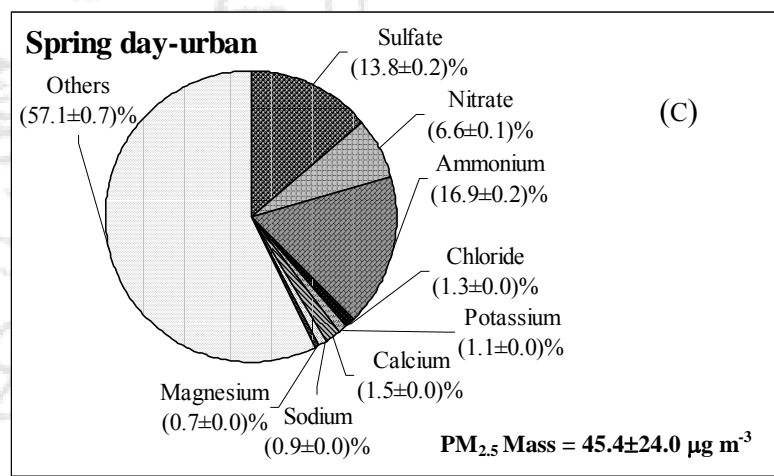
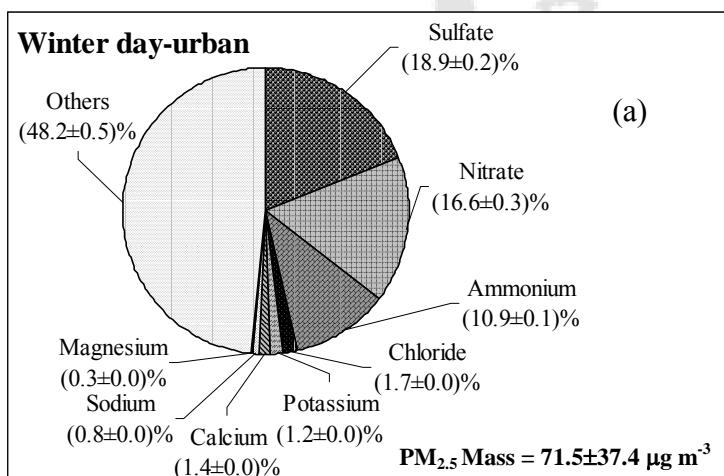


Figure 1. Mean chemical composition (%) of PM_{2.5} aerosols in Tainan urban area. (a) Daytime in winter; (b) Nighttime in winter; (c) Daytime in spring; (d) nighttime in spring.

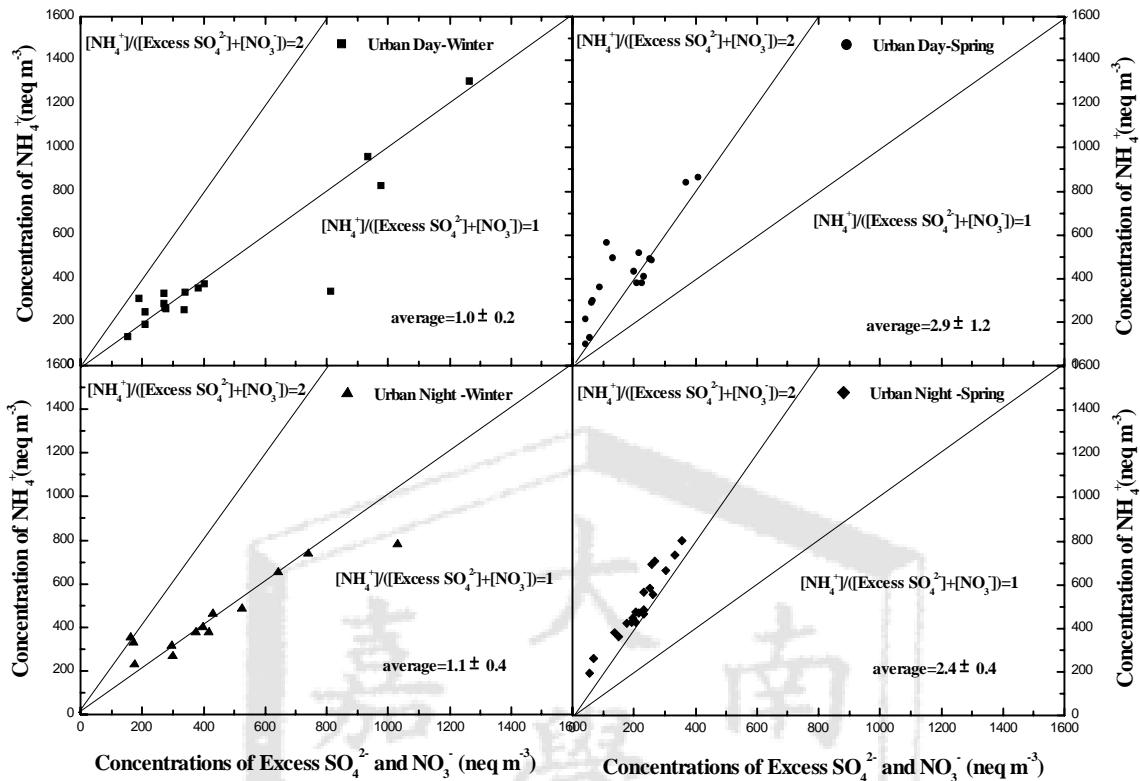


Figure 2. Concentration equivalent ratio of NH_4^+ to sum of excess SO_4^{2-} and NO_3^- for Tainan urban $\text{PM}_{2.5}$ aerosols. (a) Daytime in winter; (b) Nighttime in winter; (c) Daytime in spring; (d) Nighttime in spring.

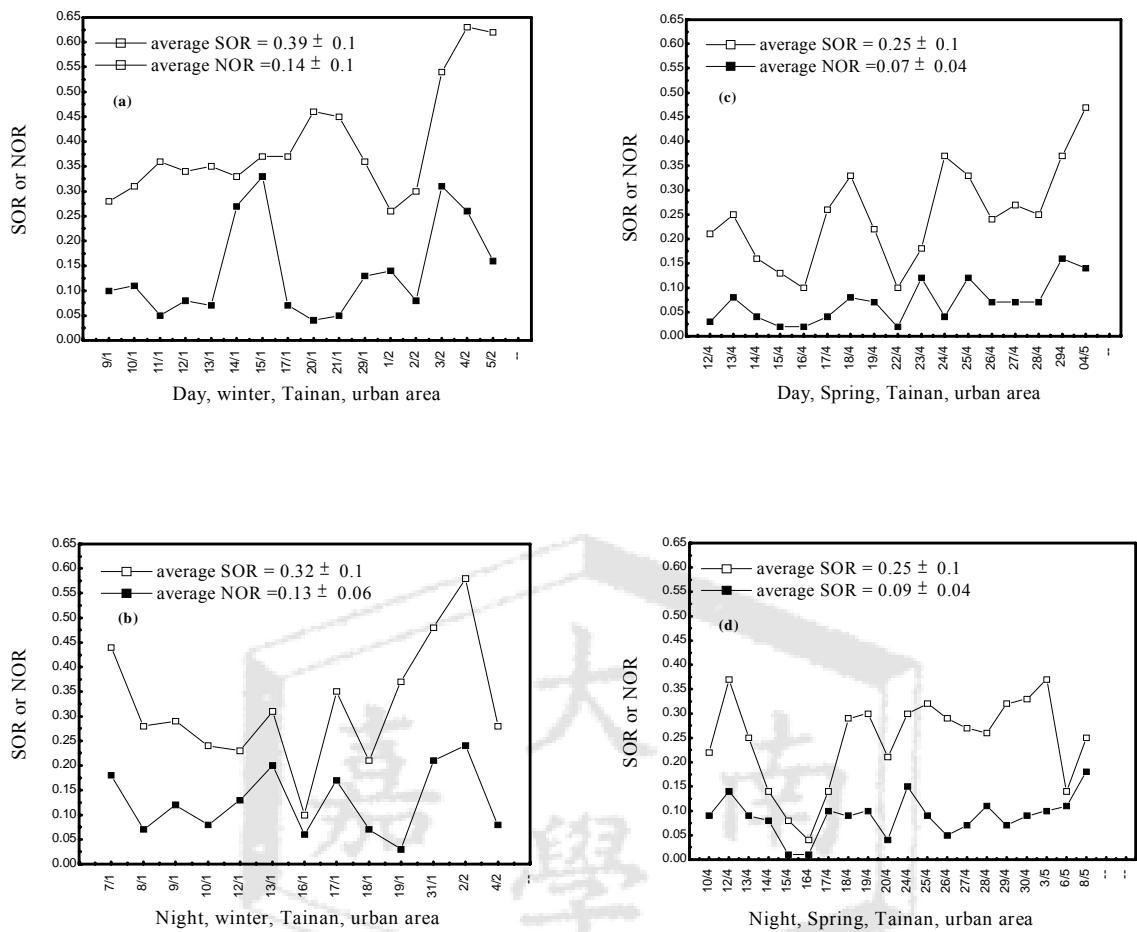


Figure 3. Various sulfur oxidation and nitrogen oxidation ratio in Tainan urban area. (a) Daytime in winter; (b) Nighttime in winter; (c) Daytime in spring; (d) Nighttime in spring.

Table 1. Comparison of SOR and NOR values which is more than 0.4 or less than 0.15 in various meteorological condition, O₃ concentration, NSS-SO₄²⁻/PM_{2.5} mass ratio and NO₃⁻/PM_{2.5} mass ratio in Tainan urban area in winter and spring.

		T (°C)	RH (%)	Ws (m s ⁻¹)	W _D	O ₃ (ppb)	NSS SO ₄ ²⁻ /PM _{2.5} mass
Urban-winter	SOR>0.4(N=8)	17.7 ± 2.4	70.3 ± 8.3	4.3 ± 1.5	N	33.9 ± 18.1	0.23 ± 0.05
	SOR<0.15(N=1)	23.8	90.9	1.8	ES	21.3	0.22
Urban-spring	SOR>0.4(N=1)	29.2	64.3	4.0	NNW	48.3	0.13
	SOR<0.15(N=8)	26.8 ± 2.1	74.2 ± 5.3	3.4 ± 2.1	S	15.7 ± 9.0	0.11 ± 0.03
		T (°C)	RH (%)	Ws (m s ⁻¹)	W _D	O ₃ (ppb)	NO ₃ ⁻ /PM _{2.5} mass
Urban-winter	NOR>0.15(N=10)	19.5 ± 3.5	76.9 ± 10.7	3.2 ± 1.3	N	28.0 ± 20.3	0.21 ± 0.10
	NOR<0.05(N=2)	19.2 ± 4.0	78.4 ± 2.5	5.3 ± 7.1	N	23.5 ± 9.1	0.04 ± 0.00
Urban-spring	NOR>0.15(N=2)	27.1 ± 0.8	72.3 ± 4.9	2.6 ± 0.5	W	49.8 ± 23.3	0.07 ± 0.01
	NOR<0.05(N=10)	27.0 ± 2.5	75.3 ± 5.8	4.2 ± 1.5	W	22.5 ± 12.8	0.03 ± 0.01

Table 2. Comparison of sulfur and nitrogen oxidation ratios in various areas, Taiwan.

Location	SOR/NOR
Taichung urban area	PM ₁₀ SOR/NOR 0.14/0.04
Taichung coastal area (Tsai and Cheng, 1999)	PM ₁₀ SOR/NOR 0.18/0.06
Kaohsiung urban area (Lin, 2002)	PM ₁₀ SOR/NOR 0.29/0.12 PM _{2.5} SOR/NOR 0.18/0.06
Winter, Tainan urban area (this work)	PM _{2.5} SOR/NOR 0.36±0.12 / 0.13±0.08
Spring, Tainan urban area (this work)	PM _{2.5} SOR/NOR 0.25±0.10/ 0.08±0.04



嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)－子
計畫(2/5)－以電漿系統由石化產業硫化氫廢氣中回收氫氣及元素
硫之研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (2)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：蔡瀛逸

子計畫主持人：施明良

執行單位：環境工程與科學系

中 華 民 國 九 十 四 年 二 月 二 十 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告
石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)一子計畫
(2/5)-以電漿系統由石化產業硫化氫廢氣中回收氫氣及元素硫之
研究

**Recovery of Hydrogen and Elemental Sulfur from
Hydrogen Sulfide by RF plasma**

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (2)

執行期限：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

總主持人：蔡瀛逸 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授

子計畫主持人：施明良 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授

一、中文摘要

石油煉解與天然氣純化過程中，會產生許多硫化氫(H_2S)廢氣， H_2S 為一種毒性氣體，在0.01 ppm低濃度下即可造成健康上之危害，因此，當製程尾氣排放 H_2S 時，將會造成環境及健康上之影響。本研究利用高週波(RF)電漿，在低壓環境下將硫化氫分解成氫氣及元素硫，並探討其回收之潛力。實驗結果顯示 H_2S 在較低濃度下(2500 ppm)，功率由5W提高至40W時， H_2S 分解率(η_{H_2S})由90%增加至100%。 H_2S 濃度增加至5900 ppm時，分解率明顯下降，功率5W時， η_{H_2S} 為72%，當功率提高至40W時， η_{H_2S} 則增加至86%。功率小於10W時，濃度2500 ppm H_2S 中之硫轉化成元素硫之質量分率約為67%，而濃度5900 ppm H_2S 中之硫轉化成元素硫之質量分率約為24%。當功率增加至10W以上， H_2S 分解率達到99%以上時， H_2S 中之硫轉化成元素硫質量分率則達到85%。當 H_2S 進流濃度為5900 ppm，增加功率對 H_2S 分解率影響較小，因此元素硫質量分率變化較不明顯。

關鍵詞：硫化氫、高週波電漿、元素硫、氫氣

Abstract

In process of petroleum pyrolysis and natural gas purification, hydrogen sulfide (H_2S) will be one of the products. H_2S is a toxic gas. It can cause health risk even under concentration of 0.01 ppm. As the offgas of industrial process containing H_2S , it will endanger the environment and public health. The objective of this study is to use the RF plasma to decompose H_2S into hydrogen and elemental sulfur for recovery. Experimental results indicated that η_{H_2S} increased from 90% to 100% under 2500 ppm of H_2S and power increased from 5W to 40W. When H_2S concentration increased to 5900 ppm, the η_{H_2S} reduced to 72% and 86% at power of 5W and 40W, respectively. As power under 10W, the mass distribution of sulfur from H_2S to elemental sulfur was 67% and 24% for H_2S concentration at 2500 ppm and 5900 ppm, respectively. As power higher than 10W, the mass distribution of sulfur from H_2S to elemental sulfur increased obviously to 85% at 2500 ppm. But it was only slightly increased for H_2S concentration at 5900 ppm.

Keywords: hydrogen sulfide, RF plasma, elemental sulfur, hydrogen

二、緣由與目的

近年來酸雨情形日趨嚴重，大量使用含硫燃料更是罪魁禍首之一。所以工業國家紛紛訂定法令降低大眾用燃料之硫含量。以石油煉製業為例，由於天然石油中大都含有硫份(有機硫及無機硫)其成份及比率隨石油產地而不同由近乎零至高達7.5% (重量比)，而天然氣及煤氣之開採生產中，也伴隨0.3~3.0%之硫化氫。此外，廢鹼液中和觸媒氧化處理煉油廠蒸餾工場產生之廢鹼，也含高濃度硫化氫(3~6wt%)

【1-2】。工業界為了配合增產低硫燃料，因而產生更多硫化氫廢氣。硫化氫(H_2S)為一種毒性氣體，在0.01ppm低濃度下即可造成健康上之危害，因此，當製程尾氣排放 H_2S 時，將會造成環境及健康上之影響【3】。

電漿技術目前已廣泛用來處理有害空氣污染物，在各種電漿當中，如 Nicholas 等人利用高週波(RF)脈衝式電漿進行 NH_3 之分解【4】，Liao 等人以 RF 電漿分解環氧乙烷【5】，Hsieh 等人以 RF 電漿分解甲烷溫室氣體【6】及 Wang 等人以 RF 電漿分解含氟之 CCl_2F_2 及 CHF_3 等溫室氣體【7-8】，作者也曾經以 O_2/Ar RF 電漿探討 SF_6 之分解反應【9】。RF 電漿之耗能率較其他電漿為低，且可形成大面積之穩定電漿，而相關設備容易取得，且其反應器及電極之設計較具有彈性，再加上國內技術純熟度高，因此，以 RF 電漿處理排放廢氣具備極佳之競爭力【10-12】。由於在低壓下 RF 電漿具有將硫化氫分解成氫氣及元素硫之潛力，因此，本計畫主要探討石化產業製程硫化氫廢氣之處理與產物回收之方式。

三、研究方法

本研究之裝置與實驗流程，主要是將 H_2S (96% purity) 及載體 Ar，於室溫（約

30°C左右）之條件下，分別經由質量流量控制器調整配比後，經混合器充分混合再導入包覆外部銅片電極之玻璃反應器中，在高週波產生器及匹配器之控制下，設定供應功率，於低壓環境下將進料之混和氣體激發產生電漿，反應前後之反應物及產物主要是利用 FTIR 連續監測並加以定性與定量，硫元素及氫氣產生量則以質量平衡法計算。後電漿區之沈積物，經收集及保存於氮氣填充之採樣袋中，以 SEM-EDS (Noran, Voyager 1000) 及 XRD (RIGAKU Model D/MAX III-V) 定性及半定量分析。實驗參數及範圍設定為：混合氣體總流量100 sccm，其中 H_2S 進流濃度為 2500 ppm 及 5900 ppm，操作壓力 10 torr 以及 5~40W 之輸入功率。

四、結果與討論

1. 分解率之比較

圖一顯示在 H_2S 進流濃度分別為 2500 ppm 及 5900 ppm 時，不同輸入功率 (5~40W) 對 H_2S 分解率 (η_{SF_6}) 之影響。在較低濃度下 (2500 ppm)，功率由 5W 提高至 40W 時， η_{H_2S} 由 90% 增加至 100%。在 H_2S 進流濃度增加一倍以上至 5900 ppm 時， H_2S 分解率明顯下降，功率 5W 時， η_{H_2S} 為 72%，功率提高至 10W 時， η_{H_2S} 由 72% 明顯增加至 81%，當功率提高至 40W 時， η_{H_2S} 則增加至 86%。由於系統在加入較多 H_2S 時，會降低 E/P 比 (E 為電場強度， P 為壓力)，導致較低之平均電子能量【13-14】，因此，抑制電子碰撞形成自由基及 η_{H_2S} 之分解。然而，當功率增加時， η_{H_2S} 受到 H_2S 濃度之影響較小而且能達到較高之分解率。然而，比較 RF 電漿於低壓下分解不同污染氣體時， H_2S 於電漿中之分解率有偏低現象【15-17】，推測可能是因為電漿系統中只有硫與氫自由基存在時，在沒有其他原子參與反應情形下，硫

與氫自由基再結合成 H_2S 之機會較外加其他反應物時多，因此，造成 H_2S 分解率偏低之現象。

2. 產物分布之比較

由於電漿系統中，反應物濃度及輸入功率為影響產物生成之重要因素，因此分別探討進流濃度為 2500 ppm 及 5900 ppm 時，分解產物隨功率之變化。由圖二可知，功率小於 10W 時，濃度 2500 ppm H_2S 中之硫轉化成元素硫之質量分率約為 67%，而濃度 5900 ppm H_2S 中之硫轉化成元素硫之質量分率約為 24%，此時 H_2S 分解率也較低(圖一)。當功率增加至 10W 以上，進流濃度為 2500 ppm 時， H_2S 中之硫轉化成元素硫質量分率隨著 H_2S 分解率提高而明顯增加，當 H_2S 分解率達到 99%以上時， H_2S 中之硫轉化成元素硫質量分率則達到 85%。當 H_2S 進流濃度為 5900 ppm，增加功率對 H_2S 分解率影響較小，因此元素硫質量分率變化較不明顯。

產物中可測得二氧化硫(SO_2)生成， H_2S 中之硫轉化成 SO_2 質量分率隨著功率上升而有些微增加，且隨著 H_2S 進流濃度增加為 5900 ppm 時而有些微增加，因此，推測 SO_2 生成是因為 H_2S 進流氣體中含有不純物質，提供氧之來源造成。

以質量平衡法推估氫氣產生量在不同進流濃度下，約為 0.5%與 1.2%，然而，產物中也發現有微量之水產生，此也因為反應物中含有氧之成分造成，由於 FTIR 無法精確定量出水分含量，因此，推估氫氣產量要略低於估算值。

3. 硫沈積分析

在電漿系統中，於後電漿區有明顯之淡黃色沈積。沈積物經收集後，以 SEM-EDS 分析組成，結果發現此沈積物呈現層狀之結構，且以硫為主要元素(圖三)。以 XRD 分析表面結構指出，沈積物以元素硫(S_x)為主，其中又以熱動力

學上穩定之 $S_8(\alpha)$ 為主要成分(圖四)。

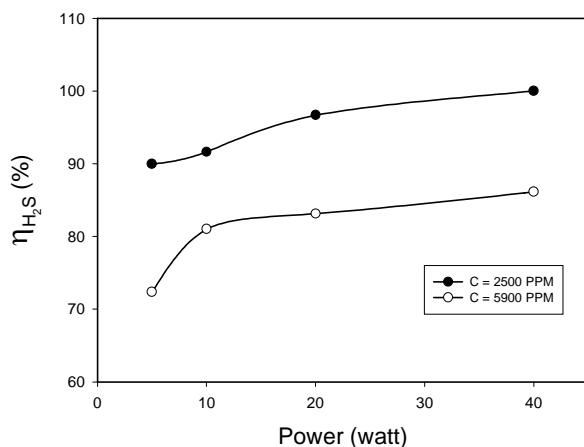
由於 H_2S 受到電子衝擊解離作用 (electron impact dissociation) 容易形成 S 及 H 等前驅物，在反應器表面及電漿中，可藉由中性粒子間作用 (neutral-neutral interactions) 而生成 S_2 。硫原子只能存在於低壓及高溫環境中，而低壓($1\sim10^{-3}$ Torr) 及室溫下， S_2 為硫元素蒸汽之主要成分。一般電漿之電子溫度就足夠讓 H_2S 產生大量之硫與氫自由基，此為 S_2 形成之前驅物，再藉由 two-body 於電漿中形成 S_2 ，也可在低壓系統反應器表面藉由 two-body 或 three-body 促成再結合作用，最後於後電漿區結合成穩定性較高之 $S_8(\alpha)$ 結構。相對地，氫自由基也可結合成 H_2 。

五、參考文獻

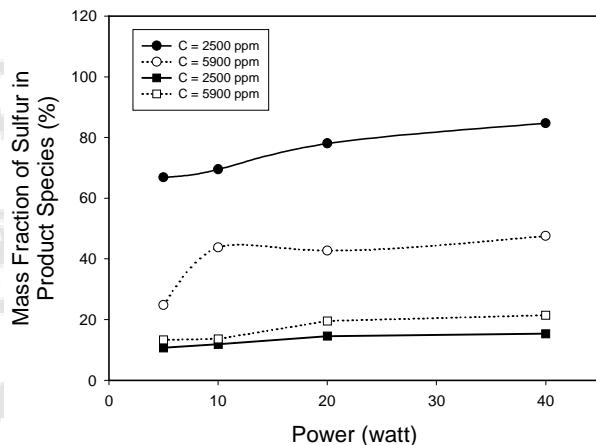
1. Wang, R. "Investigation of Hydrogen Sulfide Removal and Sulfur Recovery from Low Sulfur Containing Gases with Aqueous Solution of Heteropoly Compound", *Journal of Chemical Engineering Japan*, 15, 35-, 2002.
2. Legator, M. S.; Singleton, C. R.; Morris, D. L.; Philips, D. L. "Health Effect from Chronic Low-Level Exposure to Hydrogen Sulfide", *Archives of Environmental Health*, 56, 123-, 2001.
3. Logue, J. N.; Ramaswamy, K. H.; Joel, H. "Investigation of Illness Associated with Exposure to Hydrogen Sulfide among Pennsylvania School Students", *Journal of Environmental Health*, 63, 9-, 2001.
4. Nicholos, J. E., Spiers, A. I., Martin, N. A. "Kinetic and Mechanism in the Decomposition of NH_3 in a Radio-Frequency Pulse Discharge", *Plasma Chem. Plasma Process.*, 6, 39-51, 1986.
5. Liao, W. T., Lee, W. J., Chen, C. Y., Shih, M. "Decomposition of Ethylene Oxide in the RF Plasma Environment", *Environ. Technol.*, 22, 165-173, 2001.
6. Hsieh, L. T., Lee, W. J., Li, C. T., Chang, M.

- B., Chang, H. C. "Converting Methane by Using an RF Plasma Reactor", *Plasma Chem. Plasma Process.*, 18, 215-239, 1998.
7. Wang, Y. F., Lee, W. J., Chen, C. Y. Hsieh, L.T. "Decomposition of Dichlorodifluoromethane by Adding Hydrogen in a Cold Plasma System", *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2234-2240, 1999.
 8. Wang, Y. F., Lee, W. J., Chen, C. Y., Hsieh, L.T. "Reaction Mechanism in Both a CHF₃/O₂/Ar and CHF₃/H₂/Ar Radio Frequency Plasma Environment *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3199-3210, 1999.
 9. 施明良、李文智、陳志勇、蔡政賢，「六氟化硫於低溫電漿環境中之分解反應」，第九屆中華民國氣膠科技研討會，雲林，第416-420頁 1997。
 10. Liao, W. T., W. J. Lee, C. Y. Chen, L. T. Hsieh, and C. C. Lai., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75, 817-827, 2000.
 11. Wang, Y. F., Lee, W. J. and Chen, C. Y., *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2234-2240, 1999.
 12. Hsieh, L. T., W. J. Lee, C. Y. Chen, Y. P. G. Wu, S. J. Chen, and Y. F. Wang, *J. Hazard. Mater.*, 63, 69-90, 1998.
 13. Chiu, S. W., W. K. Li, W. B. Tzeng, and C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, 97, 6557-6568, 1992.
 14. Baldridge, K. K., Gordon, M. S. Johnson, D. E. *J. Phys. Chem.*, 91, 4145-4155, 1987.
 15. Minliang Shih, Wen-Jhy Lee, Chuh-Yung Chen, "Decomposition of SF₆ and H₂S Mixture in Radio Frequency Plasma Environment", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 2906-2912, 2003.
 16. Minliang Shih, Wen-Jhy Lee, Perng-Jy Tsai, Chuh-Yung Chen, Cheng-Hsien Tsai , "Decomposition of SF₆ in an RF Plasma Environment" *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52, 1274-1280, 2002.
 17. Cheng-Hsien Tsai, Wen-Jhy Lee, Perng-Jy Tsai, Chuh-Yung Chen, Guor-Cheng Fang, Minliang Shih, "Difference in Conversions between Dimethyl Sulfide and Methanethiol in a Cold Plasma Environment," *Plasma*

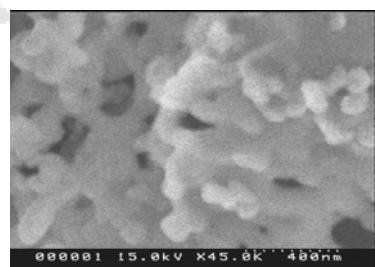
Chemistry and Plasma Processing, 23, 141-157, 2003.



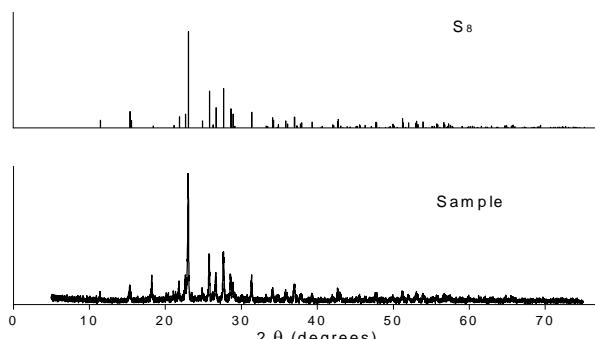
圖一 硫化氫在不同濃度(2500 ppm 及 5900 ppm)與功率下之分解率



圖二 反應物濃度及輸入功率對產物生成之影響



圖三 沈積物之 SEM 分析結果



圖四 沈積物之 XRD 分析

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)－子
計畫(3/5)－利用電漿系統轉化石化產業氮之研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (3)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：蔡瀛逸

子計畫主持人：王雅玢

執行單位：環境資源管理系

中華民國九十四年二月二十七日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)一子計畫

(3/5)-利用電漿系統轉化石化產業氮之研究

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (3)

執行期限：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

總主持人：蔡瀛逸 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授
子計畫主持人：王雅玲 嘉南藥理科技大學環境資源管理系 助教授

一、摘要

本研究利用自行設計之高週波電漿反應器進行氮之轉化。氮，具毒性及刺激性，法規之八小時時量平均容許濃度為 50 ppm，吸入過量濃煙會致命；氮會自燃著火，空氣中爆炸範圍為 16~25 %，與銀或汞接觸會產生爆炸的物質。傳統上，分解氮常使用大量的清水或加入除毒劑（苛性鈉或碳酸鈉）來將氮吸收，達到法規排放濃度之下，再排除至環境中，然而這些方法通常會導致大量廢水產生，因此，本研究希望利用高週波電漿系統來轉化氮成氮氣和氫氣。實驗部份，主要探討高週波之輸入功率、氮之進流濃度、高週波系統壓力及總氣體流量等分別對氮轉化率及 H₂ 生成率之影響，而定性及定量分析主要以 FTIR 及 GC 為之，並嘗試找出最佳轉化率及選擇率之操作條件，以提供未來應用本技術於商業技術研發之參考。

二、前言

氮在工業上使用廣泛，像化工業，石油業，鋼鐵業等，但其也是具毒害性之化學物質，氣體具刺激性，液體具燒灼性，同時也是造成水中優養化前趨物質之一。氮主要來自土壤中氮化物之分解，優養水域表面、動物糞尿。以微生物的分解作用為例，每提高 1°C，分解作用可增加約 10 倍

的分解速率，氮的產量也將增加 10 倍，pH 值也因此升高。傳統上處理氮之方法有物理法、化學法和生物法，如熱裂解，觸媒濕式氧化法等。但一般工廠排放之氮氣濃度和溫度皆偏高，可能造成觸媒毒化或生物反應槽中微生物死亡之現象，且傳統處理方法可能亦同時面臨未分解氮氣外洩之困擾，為更有效率去除氮，本研究擬採用高週波電漿反應器進行氮氣體之轉化。

實驗利用自行設計之高週波電漿反應器：分別加裝隔板以及改變各個操作參數（輸入功率、NH₃ 進流濃度及反應器變化），探討其對 η_{NH_3} 及副產物(N₂, H₂)之影響，並嘗試尋找出最佳轉化率之操作條件，以提供未來應用本技術於商業技術研發之參考。

三、實驗設備與方法

本研究之實驗裝置如圖 1，實驗流程主要是於進行電漿反應實驗前，利用真空抽氣幫浦將系統壓力降至 10⁻³ Torr 左右進行淨化處理，避免正式實驗時，受到殘氣之干擾，造成分析上之誤差。並利用幫浦維持反應器的低壓條件。實驗時，將氣態之 NH₃ 及 Ar，分別經由質量流量控制器(Brooks 5850E)定量後，分別進入外部包覆銅片電極之反應器中，以高週波產生器 (13.56MHz) 及匹配器，於低壓狀態

下產生輝光，利用連線之 FTIR 及 GC 進行反應物及產物之分析。

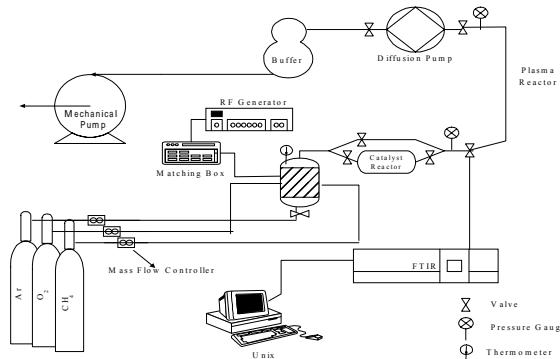


圖1 高週波電漿系統裝置

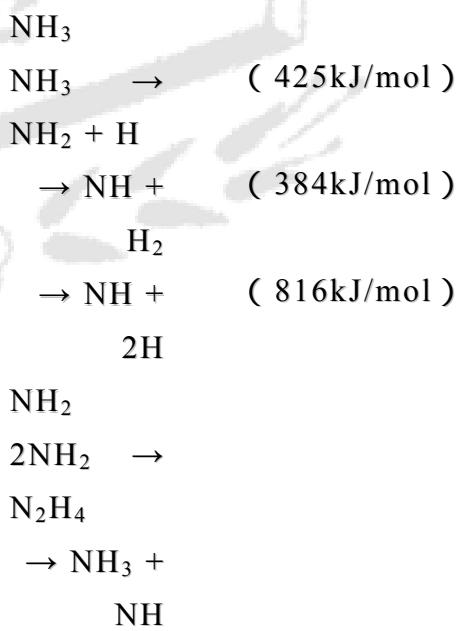
四、結果與討論

RF 電漿系統中，電子主要係由分子或原子部分離子化反應 (partial ionization) 所產生，其為轉移電能予氣體分子及引發化學反應之主要來源。一般離子化程度大約為 10^{-4} ，亦即每 10,000 個 Ar 原子才離子化成 1 個電子，但每秒鐘卻有高達 10^{18} 電子-離子對產生，此電子與氣體分子快速碰撞並可將其激發至高能階狀態，而引發解離反應 (dissociation)、弛豫反應 (relaxation) 及其他之反應。由於電漿系統中之複雜性，許多機制之反應路徑依然未知，不過大部分的反應係反應分子藉由帶負電荷離子或自由基直接碰撞 (direct collision)，或藉由電子與帶正電荷離子再結合 (recombination) 而成激發態 (excited state)，這些激發的分子會進一步斷裂 (fragment) 或同分異構化 (isomerize) 而形成其他穩定的化合物或反應性中間產物 (reactive intermediates)。

電漿中的電子能量呈現 Maxwell-Boltzmann 分佈擴展，以平均電子能量為中心，高能量電子亦存在，所以電

漿化學反應常同時進行自由基解離及離子解離等各種不同反應。於輝光放電中的平均電子能為 2-5eV，而自由基的生成能為 3-4eV，離子的生成能為 9-13eV，而輝光放電中之自由基密度為離子密度之 10^4 倍，因此輝光放電中之反應係以自由基為主。

NH_3 在 RF 電漿放電下分解，經生成物分析結果顯示主要的自由基為 $\text{NH}\cdot$ 。經電腦模擬及動力學資料分析在放電結束後，得出當壓力在 0.5-10 Torrs 時， NH_3 及 $\text{NH}_3/\text{稀有氣體混合物}$ 中 NH 衰退為二階反應。在所有反應系統中最佳之反應常數值 k 為 $2.1 \pm 0.5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。在實驗中反應器內可能有的分解反應如下：



由動力學資料得知 NH_3 的去除，為一個經由一個短生期 (short-lived) 的碰撞錯合物之不聯合自由基對自由基的反應，其反應如下：



H_2

實驗結果示於圖一， η_{NH_3} 隨著輸入功率的增加而上升，當輸入功率由 30 Watts 增加至 120Watts 時， NH_3 轉化率由 65% 由上升至 99%，當輸入功率增加，體積流率固定時，電漿中的電場增加單位體積 NH_3 分子之有效分配電場 (E/N) 也會變大，使得 CH_4 與電子碰撞機率增加，產生更多自由基、離子與分子、且自由基也會與 NH_3 產生去氫反應，增加 NH_3 之分解速率。

再者， F_{N2} 於 120 Watts 輸入功率達到最高 82%，於 30 Watts 時，降至最低 40%，高輸入功率使得反應有利於 N_2 之生成。

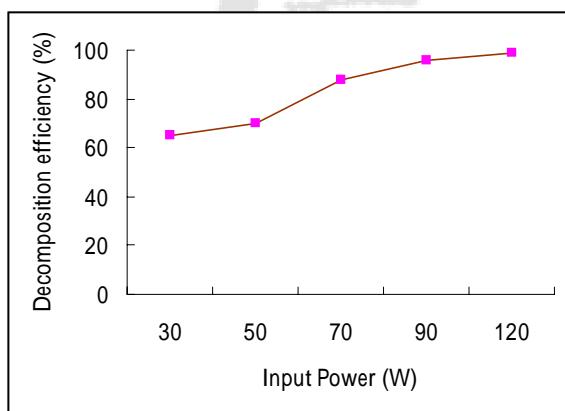


圖 1 NH_3/Ar 系統中，不同功率下， NH_3 去除率（操作壓力 = 15 Torr, NH_3 進流濃度 = 20%, 總進流量 = 100 sccm）

圖二顯示進流濃度由 5% 增加至 40%， η_{CH_4} 由 99% 降低至 61%。 NH_3 進流濃度較高時 η_{NH_3} 較低可能係因系統供給能量固定時，當 NH_3 進流濃度增加時，相對 Ar 之濃度隨之下降，亦降低激發態 Ar 氣與反應物間之碰撞機會，其在電漿之反應區中，Ar 扮演攜帶氣體之角色，因 Ar 不參與反應，只

是一能量之傳遞介質，故在此狀況下，電漿中能量之傳遞降低，而造成 η_{CH_4} 隨著進流濃度之增加而降低。

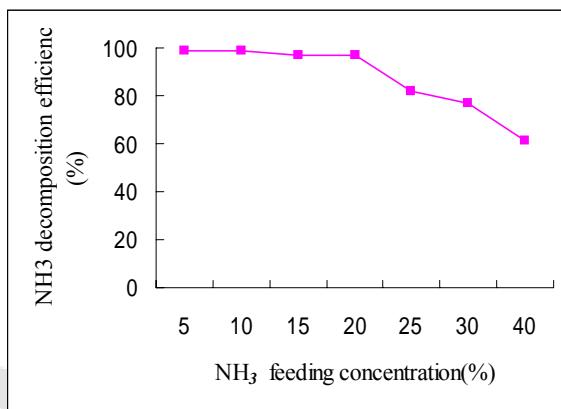


圖 2 NH_3/Ar 系統中，不同 NH_3 進流濃度下， NH_3 去除率（輸入功率 = 100 Watts，操作壓力 = 15 Torr, 總進流量 = 100 sccm）

由於在電漿反應器內，當操作壓力固定時，總進流量增加使得氣體體積流率變快，間接使得反應氣體在電漿區中之滯留時間 (residence time) 縮短，導致 NH_3 之反應較不完全，因此在較低的氣體流量，反應氣體滯留時間較長， η_{NH_3} 較高，而較高的氣體流量，反應氣體滯留時間較短，使得 η_{NH_3} 下降。

四、參考文獻

1. Suyuki, S. Takahashi, S. Miyazaki, J. Chem. Soc. Jpn. Pre Chem. Sect. 75 (1954) 1265.
2. Suyuki, S. Takahashi, S. Miyazaki, J. Chem. Soc. Jpn. Pre Chem. Sect. 76 (1955) 32.
3. Timmins, P.R. Ammann, Nitrogen fixation, in: R.F. Badour and, R.S Timmins Eds., The Application of

Plasmas to Chemical Processing,
MIT Press, Cambridge, MA, (1967),
Chap. 7.

4. Ammann, R.S. Timmins, Chemical reactions during rapid quenching of O –N mixtures from very high temperatures, AIChE J. 12 (1966) 956.
5. Stokes, Plasma jet chemistry, in: Conference on New Concepts in Physics for the Chemical Engineer, Philadelphia, PA, March 30, (1965).
6. Boyle, A. Russell, S.-C. Yao, Q. Zhou, J. Ekmann, Y. Fu, M. Mathur, Reduction of nitrogen oxides from post-combustion gases utilizing molecular radical species, Fuel 72 (1993) 1419.
7. Hsieh, L. T. ; Lee, W. J. ; Chen, C. Y. ; Chang, M. B. and Chang, H. C. "Converting Methane by Using an RF Plasma Reactor" Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18, (1998) 215

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)－子計畫(4/5)－利用網格模式解析石化廠周界多環芳香烴化合物之空間分布特性

計畫類別：個別型計畫

整合型計畫

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (4)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：蔡瀛逸

子計畫主持人：米孝萱

計畫參與人員：楊昆霖、游育欣

執行單位：環境工程與科學系

中 華 民 國 九 十 四 年 二 月 二 十 八 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)－子計畫(4/5)-利用網格模式解析石化廠周界多環芳香烴化合物之空間分布特性

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (4)

執行期限：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

總主持人：蔡瀛逸 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授
子計畫主持人：米孝萱 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系副教授

摘要

石化廠區鄰近空氣品質受石化廠污染排放影響甚鉅，針對石化廠污染排放之研究多探討管道排放與污染控制技術，但對於周界大氣污染負荷與空間分布關聯亦僅著墨於特殊氣體與揮發性有機物，但對於微量有害空氣污染物之時空解析並無確切之關連分析，因此本子題計畫於總計畫中針對污染網格模式強化污染源與承受體空氣品質之關連。研究結果顯示四點監測站之總多環芳香烴化合物周界濃度介於 71.6~218 ng/m³，平均值為 132 ng/m³。總 BaP_{eq} 則介於 4.24~5.70 ng/m³，平均為 4.76 ng/m³。研究結果顯示，石化廠區周界空氣的確受廠區廢氣排放之影響，但密集交通源之 PAH 貢獻量亦佔相當比例，就本研究之結果整體而言污染影響程度並不明顯，均屬背景條件。

一、前言

根據國內外相關文獻對於中大型石化廠排放廢氣之檢測分析結果顯示，的確有微量之空氣毒物存在，這些空氣毒物中以多環芳香烴化合物 (PAHs) 之含量較高，最令人關切。為瞭解石化廠區對周界環境之衝擊，對於石化廠之煙道廢氣進行有害性空氣

污染物之檢測，有助於建立微量有害性空氣污染物之排放特徵資訊。更進一步針對區域性空氣品質進行採樣分析工作，再以空氣污染物擴散模式進行電腦模擬推估與實際監測結果進行特徵值比對，以完整說明空氣品質狀況及污染源對環境之衝擊。本研究係針對台灣南部某石化工業區廠區周界四個採樣點進行多環芳香烴化合物之檢測分析，再以美國 ISCST3 空氣污染擴散模式進行 PAHs 擴散模擬，以說明石化廠之煙道廢氣排放後對周界環境空氣品質之影響。

二、實驗設備與方法

2-1 大氣之 PAHs 採樣設備

周界大氣之採樣以 PS-1 採樣器 (General Metal Work Co.) 為之，可同時收集粒狀物相與氣相中之 PAHs。其所利用之原理為：於入口處裝置玻璃纖維濾紙用以過濾粒狀物相之顆粒，並在喉部加裝玻璃套筒，套筒內填充泡棉和樹脂，以吸附氣相之 PAHs (與煙道採樣用之玻璃套筒相同)。本研究計進行 16 次之大氣 PAHs 檢測。

2-2 PAH 分析方法

由於 PAHs 之濃度無法以直接監測法測知，因此採得之樣品必須經過

樣品萃取、濃縮、淨化及再濃縮等過程，再以氣相層析質譜儀(GC/MS)進行PAHs之分析；GC之型式為美國HP公司出品之HP5890，配有HP7673自動注射器及電腦工作站，MS之型式為HP5972。PAHs分析之種類共21種，。

2-3 石化廠區及周界採點相對位置

為瞭解石化廠煙道廢氣排放後對周界環境空氣品質之影響，四採樣點之選定以石化廠之周界相對位置分別為林園東隆宮、石化廠區大門、中芸國小及汕尾國小等，假設範圍內為平坦地形，不考慮高程之變化。

2-4 空氣污染擴散模式

本研究之擴散模式，係採用美國EPA認可之ISCST3模式為基礎，進行計算及電腦模擬應用。

三、結果與討論

就本研究針對四個採樣點分別以每月頻率進行採樣分析之結果整理如表1~表4所示，整體檢測結果分別說明如下。

就四點分布結果而言四點監測站之總多環芳香烴化合物周界濃度介於 $71.6\sim218\text{ ng}/\text{m}^3$ ，平均值為 $132\text{ ng}/\text{m}^3$ 。總 BaP_{eq} 則介於 $4.24\sim5.70\text{ ng}/\text{m}^3$ ，平均為 $4.76\text{ ng}/\text{m}^3$ 。東隆宮(A點)之總PAHs

表1. 採樣點A之周界大氣中PAHs之濃度分布

採樣點A(東隆宮)(n=3)				
PAHs	Conc. Range (ng/m ³)	Average Conc. (ng/m ³)	RSD(%)	Gas Phase Distribution (%)
Nap	19.5-235	133	81.2	97.9
AcPy	1.06-2.29	1.55	41.9	72.7
Acp	1.05-1.66	1.41	22.7	61.4
Flu	1.31-2.35	1.86	28.0	67.1
PA	1.71-4.59	3.19	45.1	76.7
Ant	1.52-1.99	1.81	13.8	55.3
FL	1.48-2.61	2.07	27.5	62.8
Pyr	1.37-2.25	1.85	23.8	61.8
CYC	0.43-7.16	2.91	127	80.5
BaA	ND-2.28	1.40	72.9	50.1
CHR	1.27-1.63	1.51	13.9	52.3
BbF	1.58-1.93	1.81	11.0	50.3
BkF	1.30-1.51	1.43	7.69	49.5
BeP	1.16-1.36	1.26	7.94	46.4
BaP	1.79-2.16	2.02	9.90	49.5
PER	1.95-5.29	3.20	56.9	62.6
IND	1.03-2.32	1.52	46.1	25.2
DBA	2.30-2.75	2.57	9.34	49.7
BbC	0.25-0.51	0.36	38.9	26.9
Bghi P	0.70-1.49	1.00	43.0	24.5
COR	0.08-0.54	0.28	85.7	10.7
Total	45.1-272	168	68.5	89.5
Total BaP _{eq}	4.79-6.42	5.70	14.6	---

註：N.A. 表 not available。

表 2. 採樣點 B 之周界大氣中 PAHs 之濃度分布

採樣點 B(中芸國小)(n=3)				
PAHs	Conc. Range (ng/m ³)	Average Conc. (ng/m ³)	RSD(%)	Gas Phase Distribution (%)
Nap	21.4-306	186	79.0	98.6
AcPy	1.34-1.85	1.64	16.5	67.1
Acp	1.00-1.54	1.21	24.0	62.4
Flu	1.29-2.32	1.94	29.4	73.4
PA	1.65-4.31	3.40	44.7	81.6
Ant	1.47-1.79	1.60	10.6	57.5
FL	1.47-2.50	2.05	25.4	68.2
Pyr	1.34-2.82	2.03	36.9	70.6
CYC	0.68-1.67	1.05	51.4	77.2
BaA	1.65-1.98	1.86	9.68	51.0
CHR	1.18-1.61	1.35	17.0	55.9
BbF	1.41-1.63	1.56	8.33	51.4
BkF	1.11-1.28	1.21	7.44	50.5
BeP	1.01-1.07	1.04	2.88	48.8
BaP	1.55-1.82	1.71	8.19	50.2
PER	1.66-2.48	2.07	19.8	56.2
IND	0.88-1.86	1.24	43.5	24.8
DBA	1.94-2.33	2.15	9.30	50.2
BbC	0.12-0.45	0.30	56.7	55.9
BghiP	0.61-1.26	1.03	35.0	39.7
COR	0.08-0.48	0.22	105	13.0
Total	48.0-342	216	70.4	93.1
Total BaP _{eq}	4.35-5.16	4.80	8.54	---

註：N.A. 表 not available。

表 3. 採樣點 C 之周界大氣中 PAHs 之濃度分布

採樣點 C(汕尾國小)(n=3)				
PAHs	Conc. Range (ng/m ³)	Average Conc. (ng/m ³)	RSD(%)	Gas Phase Distribution (%)
Nap	21.4-70.6	42.5	59.5	95.2
AcPy	0.57-2.58	1.53	66.0	75.7
Acp	1.05-1.32	1.21	11.6	63.6
Flu	1.54-2.00	1.71	14.6	70.9
PA	2.00-5.03	3.13	53.0	80.8
Ant	1.20-1.98	1.60	24.4	58.8
FL	1.37-1.88	1.63	16.0	61.5
Pyr	1.19-1.73	1.48	18.2	61.3
CYC	0.61-4.53	1.93	117	87.4
BaA	0.98-1.82	1.45	29.7	39.0
CHR	1.04-1.30	1.20	11.7	52.1
BbF	1.28-1.66	1.49	12.8	50.8
BkF	0.99-1.24	1.15	12.2	51.0
BeP	0.85-1.10	0.96	13.5	49.7
BaP	1.45-1.83	1.66	11.4	50.1
PER	1.59-3.84	2.65	42.6	67.7
IND	0.81-1.97	1.52	41.4	41.1
DBA	0.92-2.33	1.79	42.5	41.7
BbC	ND-0.65	0.33	69.7	70.3
BghiP	0.53-1.26	0.99	40.4	40.9
COR	0.10-0.20	0.13	46.2	20.8
Total	42.2-104	72.1	43.0	81.0
Total BaP _{eq}	2.96-5.29	4.31	28.1	---

註：N.A. 表 not available。

CYC	0.53-4.49	1.89	120	27.4
BaA	ND-2.02	0.95	88.4	35.7
CHR	1.11-1.38	1.20	12.5	50.6
BbF	1.38-1.69	1.50	11.3	49.8
BkF	1.04-1.34	1.14	14.9	50.1
BeP	0.50-1.07	0.84	35.7	39.5
BaP	1.55-1.86	1.65	10.9	49.8
PER	1.62-3.71	2.49	43.8	43.6
IND	0.86-2.01	1.51	39.1	40.5
DBA	0.98-2.38	1.78	40.4	40.9
BbC	0.14-0.63	0.42	59.5	57.8
BghiP	1.07-1.29	1.15	10.4	49.5
COR	0.07-0.23	0.13	69.2	21.2
Total	45.7-85.6	71.6	31.4	65.1
Total BaPeq	3.07-5.13	4.24	25.0	---

註：N.A. 表 not available。

於四個採樣點除受石化廠區影響外，亦受交通源或測點周邊可能排放之面源影響，進一步的觀測結果與分析仍需考慮其貢獻量，方能判定。就本研究之結果整體而言污染影響程度並不明顯，均屬背景條件。

四、參考文獻

1. US-EPA, Method TO-13, The Determination of Bezo(a)pyrene [B(a)P] and other Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatographic (GC) and High Performance Liquid Chromatographic (HPLC) Analysis", (1988).
2. Mi, H. H., Lee, W. J., Lin, T. C., Wu, T. L., Chao, H. R., Wang, L. C., "PAH Emission from a

表 4. 採樣點 D 之周界大氣中 PAHs 之濃度分布

採樣點 D(中油林園廠大門口)(n=3)				
PAHs	Conc. Range (ng/m ³)	Average Conc. (ng/m ³)	RSD(%)	Gas Phase Distribution (%)
Nap	24.8-54.4	42.9	37.1	74.8
AcPy	1.07-1.64	1.37	21.2	56.2
Acp	0.99-1.84	1.41	30.5	61.8
Flu	1.20-3.10	2.01	48.8	68.1
PA	1.83-3.45	2.60	31.2	65.3
Ant	1.27-1.75	1.49	16.1	52.6
FL	1.40-2.00	1.65	18.8	56.5
Pyr	1.25-1.81	1.50	19.3	56.1

濃度範圍為 45.1~272 ng/m³，平均值為 168 ng/m³，而總 BaPeq 之濃度範圍為 4.79~6.42 ng/m³，平均值為 5.70 ng/m³，多以氣相 PAH 分布為主。在採樣點 B(中芸國小)之監測結果其周界濃度介於 48.0~342 ng/m³，平均值為 216 ng/m³。總 BaPeq 則介於 4.35~5.16 ng/m³，平均為 4.80 ng/m³。汕尾國小(C 點)之總 PAHs 濃度範圍為 42.2~104 ng/m³，平均值為 72.1 ng/m³，而總 BaPeq 之濃度範圍為 2.96~5.29 ng/m³，平均值為 4.31 ng/m³。在採樣點 D(中油大門口)之監測結果其周界濃度介於 45.7~85.6 ng/m³，平均值為 71.6 ng/m³。總 BaPeq 則介於 3.07~5.13 ng/m³，平均為 4.24 ng/m³ (如表 1~表 4)。就四點之個別濃度之平均值與其偏差結果如圖 1 所示。四點間監測結果個別 PAH 均以 Nap 之濃度最高，其餘各別 PAHs 均呈現相似之濃度分布。由

- Gasoline-Powered Engine “, *Journal of Environmental Science and Health PART A-Environmental Science and Engineering*, Vol. 31, No. 8, pp.1981-2003 (1996).
3. Lee, W. J., Wang, Y. F., Lin, T. C., Chen, Y. Y., Lin, W. C., Ku, C. C., Cheng, J. T., “PAH Characteristics in the Ambient Air of Traffic-Source”, *The Science of Total Environment*, Vol. 159, pp.185-200 (1995).
4. 米孝萱，「移動性污染源排放多環芳香烴化合物之特徵」，博士論文，國立成功大學環境工程學系，台南(1998)。

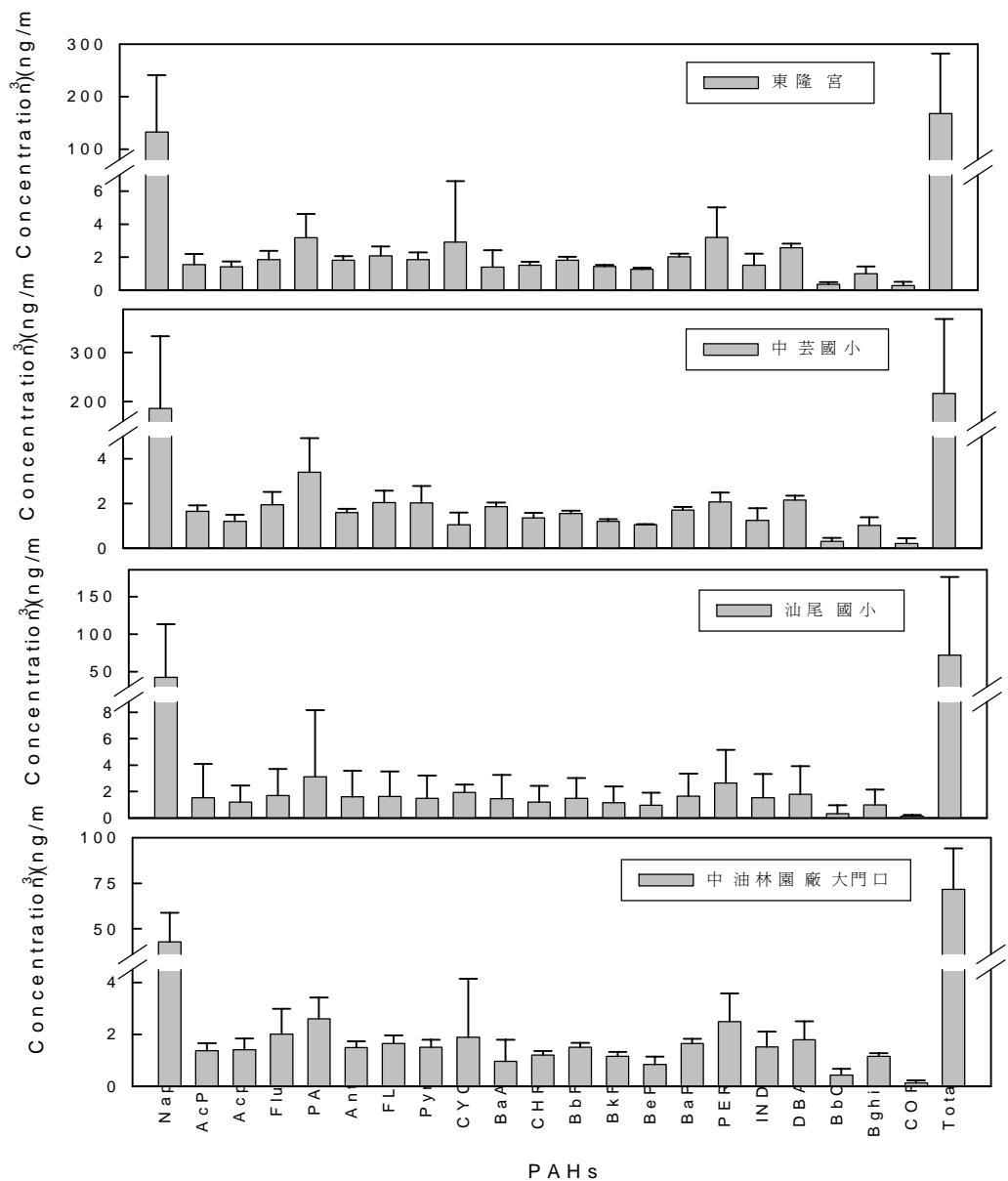


圖 1 四採樣點之個別濃度之平均值與其偏差圖

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)－子
計畫(5/5)－利用奈米級 CeO₂ 觸媒催化芳香烴揮發性有機物之焚
化

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (5)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：蔡瀛逸

子計畫主持人：蔡瀛逸

子計畫共同主持人：林秀雄

計畫參與人員：陳煜斌

執行單位：環境工程與科學系

中 華 民 國 九 十 四 年 二 月 二 十 七 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)一子計畫

(5/5)- 利用奈米級 CeO₂ 觸媒催化芳香烴類揮發性有機物之焚化

Catalytic incineration of aromatic VOCs by the nano-size CeO₂ catalyst

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (5)

執行期限：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

總主持人：蔡瀛逸 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授

子計畫共同主持人：林秀雄 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 教授

中文摘要

經由測試七種金屬氧化物觸媒催化焚化芳香烴化合物，吾人發現奈米級 CeO₂ 的催化作用是 7 種金屬中活性最好的。利用 CeO₂ 觸媒，完全氧化甲苯溫度需達到 240 °C。在焚化對-二甲苯時，有相似的結果，但是苯的焚化則較困難。在製備 CeO₂ 觸媒上，有四個不同的方法，其中以過氧化氫還原法製備的觸媒活性最好，所以後續研究均選擇該觸媒。在 VOCs 焚化反應中，欲將甲苯 100% 氧化，則在高的質量空間速率 (weight hourly space velocity, WHSV) 及高的甲苯濃度時，反應溫度亦需較高。CeO₂ 觸媒耐用性頗佳，但有 SO₂ 存在時，會造成不可逆之活性衰減。

關鍵字：催化焚化；芳香族碳氫化合物；奈米級 CeO₂；質量空間速率；VOCs 濃度；耐用性。

We tested the efficacy of a set of seven metal oxide catalysts in the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons and found nano-size CeO₂ to be the most active of the seven. Using CeO₂, complete oxidation of toluene was achieved at 240 °C. There was a similar outcome in the incineration of p-xylene, whereas benzene was more refractory. In preparation of the CeO₂ catalyst, four different methods were

evaluated and a redox reaction in hydrogen peroxide was found to produce the most active catalyst. Hence the most active CeO₂ catalyst was used for the following tests. In the reaction, a higher reaction temperature was necessary for 100% conversion of toluene at higher values of weight hourly space velocity (WHSV) and higher toluene concentrations. The stability of CeO₂ was excellent, although the presence of SO₂ caused an irrecoverable decline in activity.

Keywords: Catalytic incineration; nano-size CeO₂; weight hourly space velocity; VOCs concentration; durability.

一、前言

揮發性有機化合物 (VOCs) 是主要空氣汙染物。這些 VOCs，包括烷、酒精和芳香族，容易揮發在大氣中，藉其毒性污染環境；此外，他們亦是一些次要汙染物的來源[1]。VOCs 的來源包括移動和固定式污染源。VOCs 主要是來自有機溶劑，製造過程產品和車子燃燒燃料。對於 VOCs 的破壞，使用熱量焚化和催化焚化是比較有效率的技術。但是，熱量焚化必須被維持在高溫 (>750°C)，考慮到節能特性[2,3]，添加觸媒催化焚化較受矚目，其要求之溫度範圍約在 200-500°C [4]。在 VOCs 中，芳香烴類最具危害性。所以本

研究中，我們的目的在發現低廉而仍然有高活性的金屬氧化物觸媒，來催化焚化芳香族碳氫化合物。我們測試了七種金屬氧化物，篩選出活性最好的觸媒，再利用此觸媒，探討不同芳香化合物、不同質量空間速度 (weight hourly space velocity, WHSV) 及不同芳香族濃度對焚化效能的影響。同時，對於觸媒耐用性與 SO₂ 毒化效應，亦將一併探討。

二、實驗材料與方法

2.1. 觸媒製備

CeO₂ 以外其他六種金屬氧化物為 γ-Al₂O₃、TiO₂ (金紅石)、V₂O₅ (以上由 Merck 公司購買)；CuO 和 Fe₂O₃ (由硝酸鹽類在 500°C 下燒而得，硝酸鹽類是從 Merck 公司購買)；ZrO₂ (0.5M ZrCl₂O·8H₂O 加入 NH₃ 水溶液，控制在 pH = 9.0，將沉澱物在 500°C 燒。至於 CeO₂ 觸媒則依下列方法製備：將 0.5M Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 與 35% H₂O₂ 依 3 : 1 體積比充分混合，混合物加熱至 110°C，定溫維持 4 小時，再將此溶液升溫至 500°C 燒 4 小時。

2.2. 觸媒活性的測定

使用 packed-bed (1.27 cm o.d. Pyrex) 反應器評估觸媒完全氧化芳香族 VOCs 的活性。加入約 0.25g 的觸媒在反應器中，反應物 (4000ppm 對-二甲苯或 4000ppm 苯或 1500-8000ppm 甲苯)，由乾燥空氣 (18.5% O₂) 平衡，在 180°C 下反應 1.5 小時。WHSV 控制為 3600mL/h · g，但測試不同 WHSV 影響時則控制在 2400~7200mL/h · g。反應溫度初時設為 180°C，再以 10°C /min 速率升溫至 VOCs 100% 被氧化。VOCs 的測量使用 GC-FID，VOCs 轉化率 (X) 的計算如下：

$$X = (I - O) / I \times 100\% \quad I : \text{VOCs 初始濃度}$$

$$O : \text{VOCs 出口濃度}$$

三、結果與討論

3.1. 挑選活性最佳的觸媒

表一為每種金屬氧化物觸媒轉換 50% 甲苯(T50)和轉換 90% 甲苯(T90)所需要的溫度。CeO₂ 的 T50 及 T90 溫度最低，顯示 CeO₂ 是活性最佳的觸媒。在表一中，我們亦發現觸媒活性和比表面積大小並無明顯關聯，推斷並不是比表面積影響觸媒活性的高低，而是因不同金屬氧化物的氧化還原活性不同所致。

Table 1. BET surface area and activity of the metal oxide catalysts

Catalyst	T ₅₀ (°C) ^a	T ₉₀ (°C) ^b
CeO ₂	212	224
CuO	305	342
Fe ₂ O ₃	320	345
V ₂ O ₅	350	391
ZrO ₂	381	410
γ-Al ₂ O ₃	398	432
TiO ₂ (rutile)	415	>440

^a The reaction temperature for 50% conversion of toluene (T₅₀).

^b The reaction temperature for 90% conversion of toluene (T₉₀).

3.2. 觸媒穩定性評估

在 210°C 和 240°C 等溫燃燒甲苯，連續 16 小時反應的期間 (見 Fig. 1)，甲苯轉化率始終維持在 43% (210°C) 和 99% (240°C)。此結果除顯示 CeO₂ 觸媒在甲苯催化焚化時有好的穩定性外，亦表示在催化甲苯焚化時，焚化產物 H₂O 和 CO₂ 的存在對催化效能並不影響。

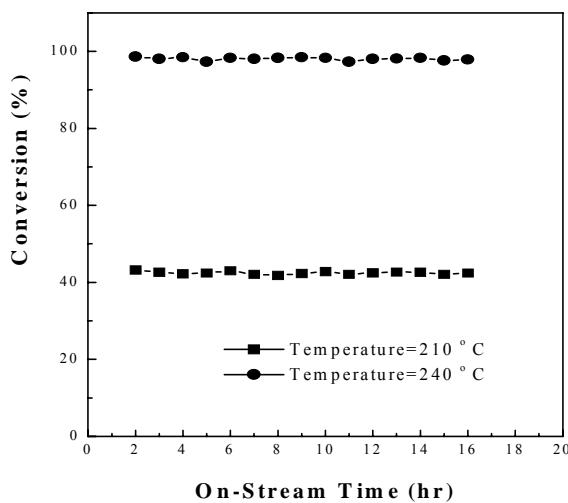


Figure 1. Stability tests of CeO₂-A catalyst for the incineration of toluene at various temperatures.
Toluene concentration=4000ppm;
O₂ concentration=18.5%;
WHSV=3600 mL/h• g.

3.3. 甲苯燃燒反應條件的影響

對於其它反應條件，包括 WHSV 和甲苯濃度，也是考慮的因素之一。我們以三種 WHSV 值和三種甲苯濃度去進行測試。Fig. 2 發現在更高的 WHSV 時，由於甲苯在觸媒床的停留時間縮短，所以需要更高反應溫度加快反應速率，才能達到100%轉化率。此外，在高的甲苯濃度條件下，Fig. 3 也有相同情形。顯見在高 WHSV 值及高 VOCs 濃度時，要達到高的甲苯轉化率，控制在較高的反應溫度是必須的。然而，一般需要的溫度比 300°C 低，遠較其他相關研究所需溫度低。

3.4. 比較燃燒不同芳香族碳氫化合物

由於 VOCs 來源很多樣性，VOC 種類變化亦很大。所以，除甲苯之外，我們亦測試焚化對-二甲苯和苯來評估 CeO₂ 觸媒的表現。Fig. 4 顯示，氧化對-二甲苯與甲苯相似，將溫度提高到 260°C 就可達到

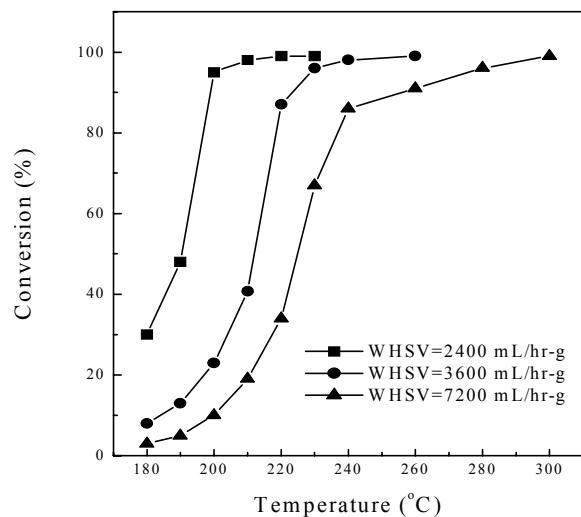


Figure 2. Effect of WHSV on the conversion of toluene using CeO₂-A catalyst. Toluene concentration=4000 ppm; O₂ concentration=18.5%;

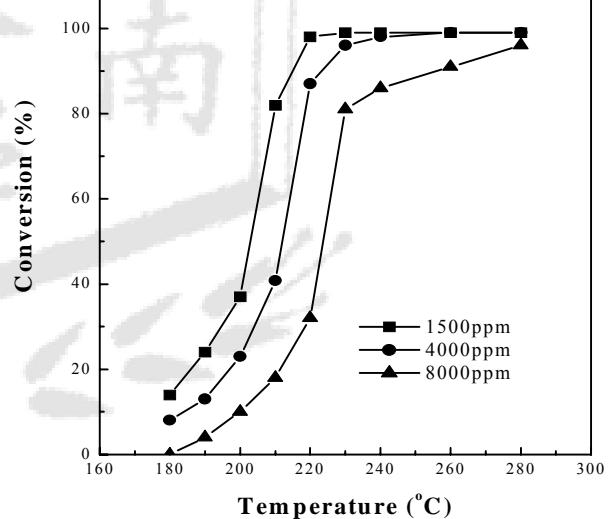


Figure 3. Effect of toluene concentration on the conversion of toluene using CeO₂-A catalyst. O₂ concentration=18.5 % ; WHSV=3600 mL/h• g.

約 100%轉化率，而苯則要將溫度提高到 280°C 才約 90%的轉化率，顯示苯是一個難分解的物質。其它研究亦指出，使用 CuO/γ-Al₂O₃ 觸媒[5]和鈣鈦礦觸媒[6]將苯燃燒也是很困難。雖然轉化率不及對於

甲苯和對-二甲苯，但我們發現 CeO_2 觸媒對苯的催化氧化還是有很高的效率。

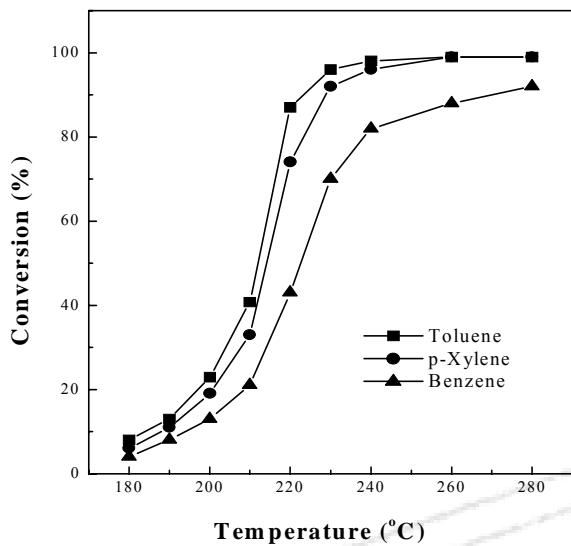


Figure 4. Comparison of performance for the incineration of various aromatics using CeO_2 -A catalyst.

Aromatic concentration=4000ppm;
 O_2 concentration=18.5%;
 WHSV=3600 mL/h \cdot g.

3.5. SO_2 存在對觸媒催化活性的影響

SO_2 對於觸媒的毒性眾所週知，所以本研究亦測試其影響。首先，240°C 下催化焚化甲苯 100min，在導入 1500ppm SO_2 二小時。Fig. 5 顯示， SO_2 存在使得甲苯轉化率明顯下降，而且在 SO_2 停止加入後，觸媒活性亦無法完全回復，亦即 SO_2 對於觸媒造成不可逆之毒害。

四. 結論

本研究是製備奈米級的氧化鈦觸媒來催化揮發性芳香族碳氫化合物(VOCS)的焚化。根據研究結果顯示，我們做了下列的結論：

(1) 金屬氧化物觸媒 CeO_2 是在所測試 7 中金屬觸媒中測出活性最佳者。使用 CeO_2 觸媒，在 240°C 即可達到完全氧化甲苯。相似的結果在焚化對-二甲苯亦可得到，但苯則較難處理。

(2) 在更高的 WHSV 值和更高的甲苯濃度時，為達到 100% 甲苯轉化，需要更高的反應溫度。

(3) CeO_2 觸媒有很好耐用性，反應產物水及二氧化碳不致造成影響，但若 SO_2 存在，則將造成不可逆之毒化效果。

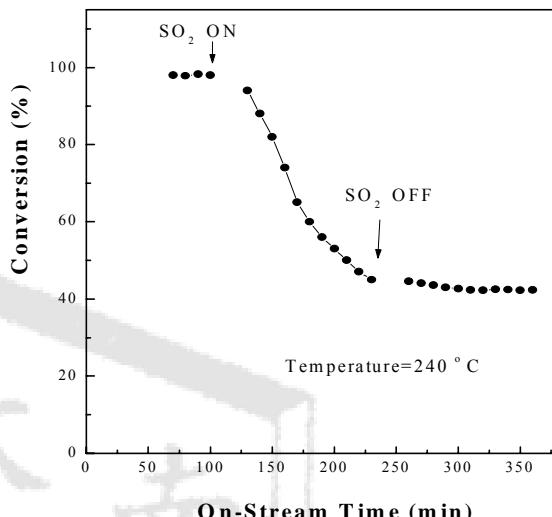


Figure 5. Effect of addition of SO_2 on the activity of CeO_2 -A catalyst for the incineration of toluene.

Toluene concentration=4000 ppm;
 SO_2 concentration=1500ppm;
 O_2 concentration=18.5%;
 WHSV=3600 mL/h \cdot g.

五. 參考資料

1. J. A. Horsley, Catalytic Environmental Report no E4, (1993).
2. D. R. Van der Vaart, M. W. Vatavuk and A. H. Wehe, J. Air Waste Manage. Assoc., 41(1) (1991) 92.
3. D. R. Van der Vaart, M. W. Vatavuk and A. H. Wehe, J. Air Waste Manage. Assoc., 41(4) (1991) 497.
4. J. J. Spivey, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 2165.
5. S. C. Kim, J. Hazard. Mater., B91 (2002) 285.

