

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

利用電漿系統轉化甲烷為甲醇之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：CNEV 92-29

執行期間：92年1月1日至92年12月31日

計畫主持人：王雅玢 助理教授

共同主持人：

計畫參與人員：張榮宗、張紋菁

執行單位：嘉南藥理科技大學環境資源管理系

中 華 民 國 九 十 二 年 十 二 月 卅 日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫名稱：利用電漿系統轉化甲烷為甲醇之研究

計畫編號：CNEV 92-29

執行期限：92 年 1 月 1 日至 92 年 12 月 31 日

主持人：王雅玢

嘉南藥理科技大學環境資源管理系

一、摘要

本研究擬利用高週波電漿系統在不添加觸媒的條件下將 CH_4 分解並轉化生成 CH_3OH , HCHO , C_2H_6 , C_2H_4 及 C_2H_2 。於實驗進行過程中發現，在此系統下分解轉化 CH_4 沒有積碳形成，而且碳平衡皆介於 0.87~1.24 之間。實驗結果顯示，輸入功率的增加不利於 $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 及 F_{HCHO} 的形成，在 CH_4 之進流濃度小於 15%，或 O_2 之進流濃度大於 10% 的條件下則有利於 CH_3OH 及 HCHO 的生成。當控制條件設定於反應器 A， $\text{O}_2/\text{CH}_4=1.0$ ，操作壓力=10 Torr， CH_4 進流濃度=10%，總進流量 100sccm 時， $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 於 50 Watts 輸入功率達到最高 (0.91%)。實驗主要探討各個操作參數 (輸入功率、 CH_4 之進流濃度、 O_2 之進流濃度、總進流量及反應器變化) 對 η_{CH_4} 及副產物 (CO 、 CO_2 、 HCHO 、 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ 、 CH_3OH) 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。

二、前言

CH_4 一般存在於自然界天然氣或厭氧狀態下所產生之沼氣中，其為最簡易之碳氫化合物，化性極為穩定，在大氣中滯留時間很長，雖然含量沒有 CO_2 多，但溫室效應卻比 CO_2 來的嚴重；大氣中最重要的溫室效應氣體有： H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 、 CFCl_3 、 CF_2Cl_2 等。而溫室效應，與臭氧層破洞、酸雨並列為二十世紀最受人矚目的地球

環境問題，值得注意的是這些問題對生態環境的影響均具有廣域性、循環性、長期性及不可回復性等特性。因此，將 CH_4 轉化成有用途之碳氫化合物或石油化學品，不但可以減少溫室效應，將來更可提供清潔能源⁽¹⁻³⁾。

本研究利用高週波電漿反應器進行 CH_4 氣體之轉化，希望能在不使用觸媒的條件下將 CH_4 轉化成 CH_3OH 。傳統以 CH_4 製造合成氣 ($\text{CO} + \text{H}_2$) 的方法以 CH_4 部分氧化反應 (POM)、 CH_4 偶合反應 (OCM) 和 CH_4 裂解反應 (OPM) 等為主，並加入觸媒幫助 CH_4 轉化成 CH_3OH 或高碳之碳氫化合物，不但可以減低溫室效應，更可增加其商業價值，但是這些方法反應溫度高，轉化率偏低，再加上使用觸媒昂貴且有毒化的問題⁽⁴⁾。在重視資源回收的今日，若有較可靠且經濟可行之方法，則有害氣體或較有經濟價值之廢氣，將之無害化或資源化將是一個值得重視之研究課題。

實驗利用自行設計之高週波電漿反應器：分別加裝隔板、改變隔板位置高度 (10 cm、15 cm)、改變電漿反應區大小 (79.5 cm^3 、 111.3 cm^3 、 269.4 cm^3) 等等，以及改變各個操作參數 (輸入功率、 CH_4 進流濃度、 O_2 進流濃度、總進流量及反應器變化)，探討其對 η_{CH_4} 及副產物 (CO 、 CO_2 、 HCHO 、 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ 、 CH_3OH) 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 CH_4 、 O_2 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 進行反應物及產物之分析。

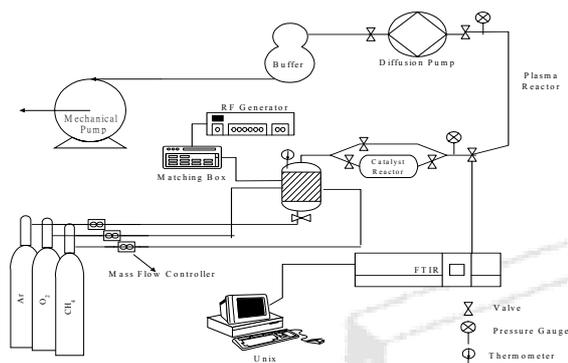


圖1 高週波電漿系統裝置



圖2 高週波電漿反應器A

本實驗利用自行設計之反應器(如圖2)進行實驗反應器有4個，分別加裝隔板，改變隔板位置高度及電極長度。實驗參數及範圍如下：輸入功率：30~120 watts、 CH_4 進流濃度：2%~30%、 O_2 進流濃度：1%~40%、總進流量：20 sccm~100 sccm反應器A：隔板面積為 $4.5 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ ，電漿區 79.5 cm^3 、反應器B：隔板面積為 $4.5 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ ，電漿區 111.3 cm^3 、反應器C：隔板面積為 $4.5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ ，電漿區 111.3 cm^3 、反應器D：隔板面積為 $7 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ ，電漿區 269.4 cm^3 。

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) (5)。

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 (6-8)。

本研究針對在高週波電漿系統中，探討 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 反應中各個操作參數對 CH_4 轉化率 (η_{CH_4}) 及轉化為 CO 、 CO_2 、 HCHO 、 CH_3OH 或 C_2 產物 (C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6) 轉化率 (F_{CO} 、 F_{CO_2} 、 F_{HCHO} 、 $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 及 F_{C_2}) 之影響。實驗操作參數包括輸入功率 (input power wattage)， O_2/CH_4 比例 (O_2/CH_4 ratio)， CH_4 進流濃度 (CH_4 feeding concentration)， O_2 進流濃度 (O_2 feeding concentration)，不同總進流量 (total flow rate) 及改變電漿反應器 (plasma reactor) 進行探討。

1. 輸入功率的影響

實驗結果由圖 1 顯示： η_{CH_4} 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， CH_4 轉化率由 27% 由上升至 57%，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 CH_4 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 CH_4 產生去氫反應，增加 CH_4 之分解速率。

由圖 2 顯示 $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 於 30 Watts 輸入功率達到最高 0.8%，於 120 Watts 時，降至最低 0.2%，高輸入功率使得反應有利於 CO 與雙碳數碳氫化合物之生成以及 CH_3OH 之解離反應，而導致較低之 $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 。

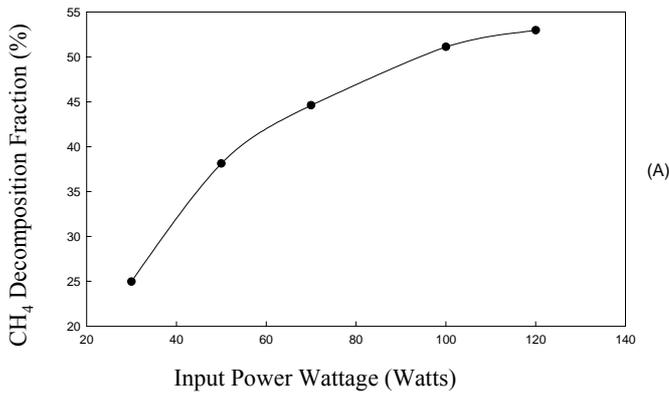


圖 1 CH₄/O₂/Ar 系統中，不同功率下，CH₄ 去除率（反應器 A, O₂/CH₄=1.0, 操作壓力=10 Torr, CH₄ 進流濃度=8%, 總進流量=100 sccm）

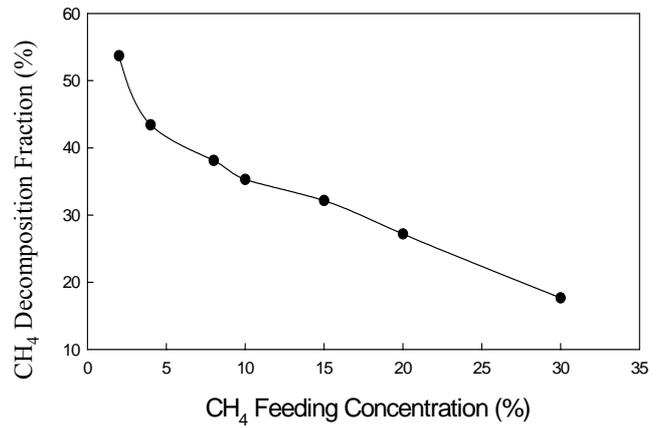


圖 3 CH₄/O₂/Ar 系統中，不同 CH₄ 進流濃度下，CH₄ 轉化率和碳平衡值（反應器 A, 輸入功率 = 50 Watts, O₂/CH₄ = 1.0, 操作壓力 = 10 Torr, 總進流量 = 100 sccm）

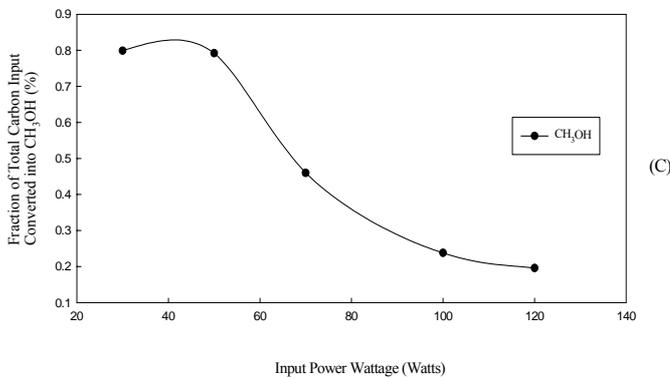


圖 2 CH₄/O₂/Ar 系統中，不同功率下，CH₃OH 總碳轉化率（反應器 A, O₂/CH₄=1.0, 操作壓力=10 Torr, CH₄ 進流濃度=8%, 總進流量=100 sccm）

由圖 4 顯示 F_{CH₃OH} 隨著 CH₄ 進流濃度的增加（2%~30%）而增加（0%~0.9%），CH₃ 自由基除了是碳氫化合物之主要前驅物外，在含氧環境中，亦是生成 HCHO 與 CH₃OH 之主要源。當 CH₄ 進流濃度增加時，產生大量 CH₃ 自由基及 CH₃O 自由基，而使得 F_{CH₃OH} 隨著 CH₄ 進流濃度增加而增加。

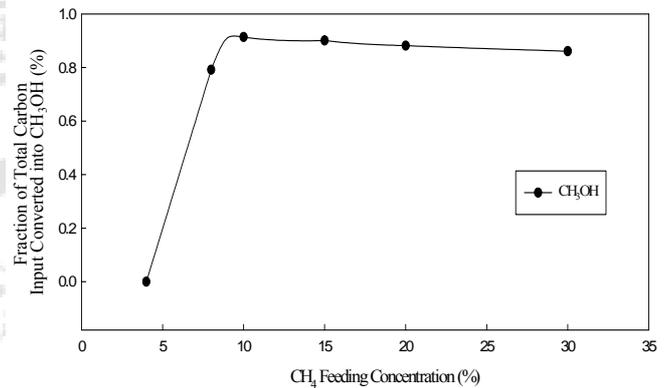


圖 4 CH₄/O₂/Ar 系統中，不同 CH₄ 進流濃度下，CH₃OH 總碳轉化率（反應器 A, 輸入功率 = 50 Watts, O₂/CH₄ = 1.0, 操作壓力 = 10 Torr, 總進流量 = 100 sccm）

2. CH₄ 進流濃度之影響

圖 3 為反應器 A, 輸入功率 = 50 Watts, O₂/CH₄ = 1.0, 操作壓力 = 10 Torr, 總進流量 = 100 sccm 條件下， η_{CH_4} 和 CH₄ 進流濃度之關係。當 CH₄ 進流濃度由 2% 增加至 30%， η_{CH_4} 由 53.7% 降低至 17.7%。CH₄ 進流濃度較高時（30%） η_{CH_4} 較低可能係因系統供給能量固定時，當 CH₄ 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 不參予反應，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。

3. O₂ 進流濃度之影響

圖 5 顯示在電漿反應器 A 下，輸入功率 = 50 Watts, 操作壓力 = 10 Torr, CH₄ 進流濃度 = 8%, 總進流量 = 100 sccm 的系統中， η_{CH_4} 和 O₂ 進流濃度之關係。圖中顯示 η_{CH_4} 隨著 O₂ 進流濃度由 1% 增加至 40% 而自 18.1% 上升至 65.7%。O₂ 經由氣態氧化反應而生成 OH 及 O 等活性自由基，當 O₂ 進流濃度遞增時，O 濃度亦跟著增加，此時會引起更多之 CH₃ 生成：CH₄ + OH → CH₃ + H₂O 及 CH₄ + O →

$\text{CH}_3 + \text{OH}$ 而導致 η_{CH_4} 隨著 O_2 進流濃度增加而增加。

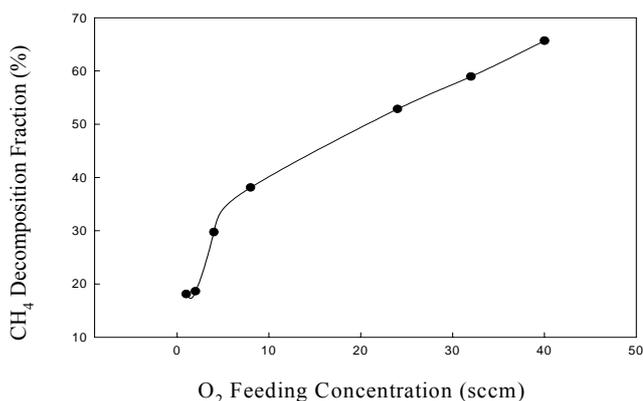


圖 5 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 系統中，不同 O_2 進流濃度下， CH_4 轉化率(反應器 A, 輸入功率 = 50 Watts, 操作壓力 = 10 Torr, CH_4 進流濃度 = 8%, 總進流量 = 100 sccm)

由圖 6 顯示 $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 隨著 O_2 進流濃度先上升而後下降，當 O_2 進流濃度上升至 8% 時， $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 達到最高 0.8%，於 1% ($F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.3\%$) 和 40% ($F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.3\%$) 降至最低。

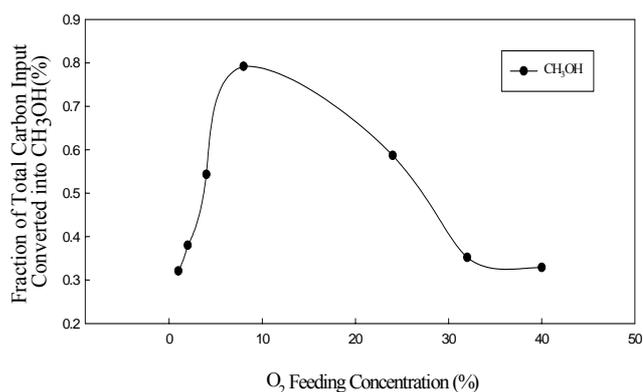


圖 6 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 系統中，不同 O_2 進流濃度下， CH_3OH 總碳轉化率 (%) (反應器 A, 輸入功率 = 50 Watts, 操作壓力 = 10 Torr, CH_4 進流濃度 = 8%, 總進流量 = 100 sccm)

4. 總進流量之影響

由圖 7 顯示，碳平衡值介於 1.1~1.3 之間，而 η_{CH_4} 隨著總進流量由 20 sccm 增加至 100 sccm 而從 59.2% 降低至 38.1%，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 CH_4 之反應較不完全，因此在較低的氣體流量 (20 sccm)，反應氣體滯留時間較長， η_{CH_4} 較高，而較高的氣體流量 (100 sccm)，反應氣體滯留時間較短，使得 η_{CH_4} 下降。而由圖 8 顯示 $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 隨著總進流量 20 sccm 到 100 sccm 而自 0.2% 上升至 0.8%

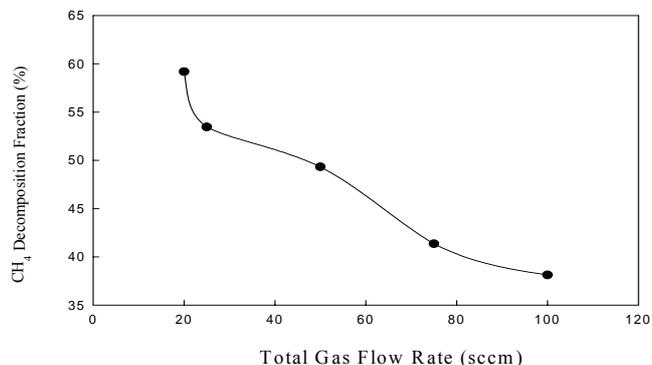


圖 7 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 系統中，不同總進流量條件下， CH_4 轉化率 (反應器 A, 輸入功率 = 50 Watts, $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 1.0$, 操作壓力 = 10 Torr, CH_4 進流濃度 = 8%)

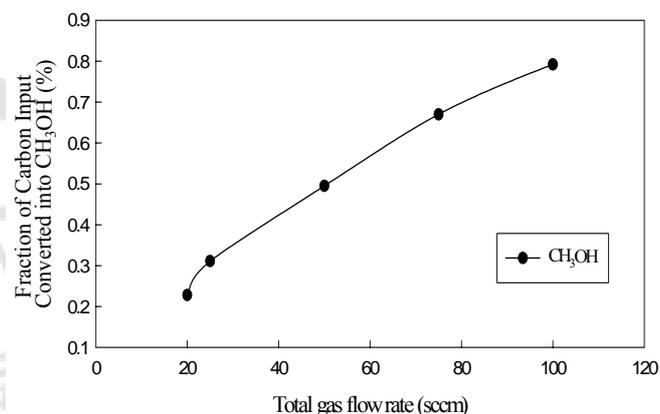


圖 8 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 系統中，不同總進流量條件下， CH_3OH 總碳轉化率 (%) (反應器 A, 輸入功率 = 50 Watts, $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 1.0$, 操作壓力 = 10 Torr, CH_4 進流濃度 = 8%)

5. 改變電漿反應器之影響

圖 9 所示，在 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 系統中，輸入功率 = 50 Watts, $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 1.0$, 操作壓力 = 10 Torr, CH_4 進流濃度 = 8%, 總進流量 100 sccm 條件下，僅改變電漿反應區大小 (A: 隔板為 4.5 cm × 15 cm, 電漿區-79.5 cm³, B: 隔板為 4.5 cm × 15 cm, 電漿區-111.3 cm³, C: 隔板為 4.5cm × 10 cm, 電漿區-111.3 cm³, D: 隔板為 7cm × 10 cm, 電漿區-269.4 cm³) 之操作環境下， η_{CH_4} 與各反應器的關係圖。由圖中顯示， η_{CH_4} 則隨著電漿反應區變大而呈現上升(由 38.1% 增加至 88.7%) 的趨勢。反應器 B、C 雖然電漿反應區面積一樣，但隔板的位置明顯影響 η_{CH_4} ，反應器 C 於電漿區中，隔板長度較反應器 B 低 5.7 cm，使得 CH_4 與電子、自由基礎撞機率增加而提高 η_{CH_4} 。

由圖 10 顯示 $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 在電漿反應器 A 時，達最高 0.8%，而在電漿反應器 C 時，達最低 0.1%。反應器 B、C 電漿反

應區面積相同，但隔板位置不同，反應器 C 之隔板長度較 B 之隔板長度短，反應氣體所形成之自由基碰撞機率較高，進而使得所形成之 HCHO、CH₃OH 增加與 O 及 OH 自由基碰撞而進一步分解。

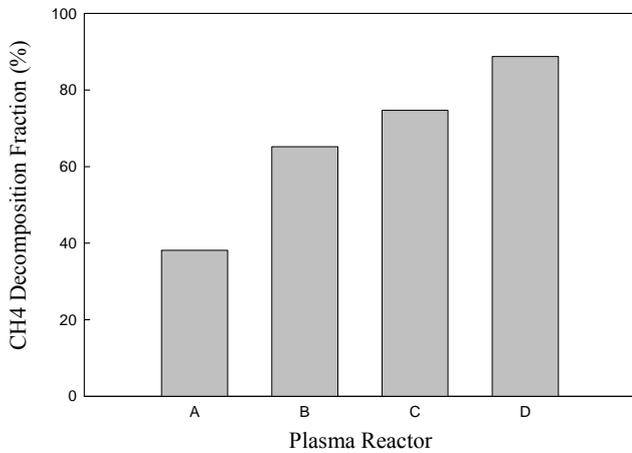


圖 9 CH₄/O₂/Ar 系統中，不同反應器條件下，CH₄ 轉化率（輸入功率 = 50 Watts, O₂/CH₄ = 1.0, 操作壓力 = 10 Torr, CH₄ 進流濃度 = 8%, 總進流量 = 100 sccm）

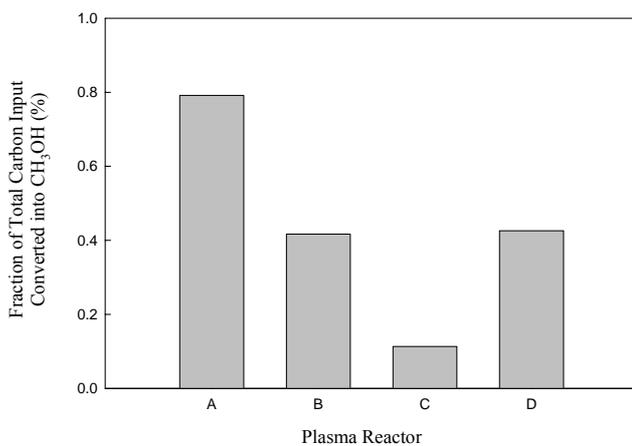


圖 10 CH₄/O₂/Ar 系統中，不同反應器條件下，CH₃OH 總碳轉化率（%）（輸入功率 = 50 Watts, O₂/CH₄ = 1.0, 操作壓力 = 10 Torr, CH₄ 進流濃度 = 8%, 總進流量 = 100 sccm）

四、參考文獻

1. Verma, S. S. "To Study the Direct Transformation of Methane into Methanol in the Lower Temperature Range", Energy Conversion and Management, Vol. 43, pp. 1999~2008, 2002.
2. 黃俊博, "電漿技術應用於轉化二氧化碳及甲烷之初步研

究", 國立中央大學環境工程學系, 碩士論文, 1996.

3. Larkin, D. W.; Caldwell, T. A.; Lobban, L. L. and Thanyachotpaiboon, R. G. "Oxygen Pathway and Carbon Dioxide Utilization in Methane Partial Oxidation in Ambient Temperature Electric Discharge", Energy & Fuels: American Chemical Society Journal, Vol. 12, pp. 740, 1998.

4. Verma, S. S. "To Study the Direct Transformation of Methane into Methanol in the Lower Temperature Range", Energy Conversion and Management, Vol. 43, pp. 1999~2008, 2002.

5. Boenig, H. Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology, Technomic Publishing Co., Inc., 1988.

6. Sieck, L. W.; John, T. H. and David, S. G.; "Chemical kinetics database and predictive schemes for humid air plasma chemistry. Part I: Positive ion-molecule reactions", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 20, pp. 235~258, 2000.

7. 王雅玢, "二氟二氯甲烷及三氟甲烷於高週波電漿系統中之反應機制", 國立成功大學環境工程學系, 博士論文, 1999.

8. 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, Vol. 18, No. 2, pp.215~239, 1998.