# 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)－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($\eta_{H2S}$)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，$\eta_{H2S}$ 為 72%，當功率提高至 40W 時，$\eta_{H2S}$ 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 $\eta_{H2S}$ 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 $\eta_{H2S}$ 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□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($\eta_{SF6}$)之影響。在較低濃度下(2500 ppm)，功率由 5W 提高至 40W 時，$\eta_{H2S}$ 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，$\eta_{H2S}$ 為 72%，功率提高至 10W 時，$\eta_{H2S}$ 由 72%明顯增加至 81%，當功率提高至 40W 時，$\eta_{H2S}$ 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 $\eta_{H2S}$ 之分解。然而，當功率增加時，$\eta_{H2S}$ 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子，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)。

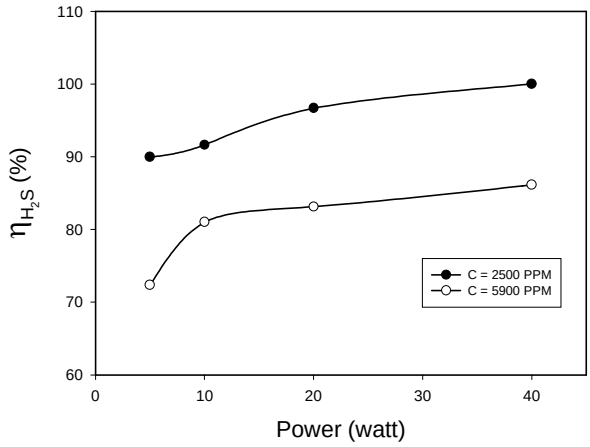
由於 $H_2S$ 受到電子衝擊解離作用(electron impact dissociation)容易形成 S 及 H 等前驅物，在反應器表面及電漿中，可藉由中性粒子間作用(neutral-neutral interactions)而生成 $S_2$。硫原子只能存在於低壓及高溫環境中，而低壓($1\sim10^{-3}$ Torr)及室溫下，$S_2$ 為硫元素蒸汽之主要成分。一般電漿之電子溫度就足夠讓 $H_2S$ 產生大量之硫與氫自由基，此為 $S_2$ 形成之前驅物，再藉由 two-body 於電漿中形成 $S_2$，也可在低壓系統反應器表面藉由 two-body 或 three-body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

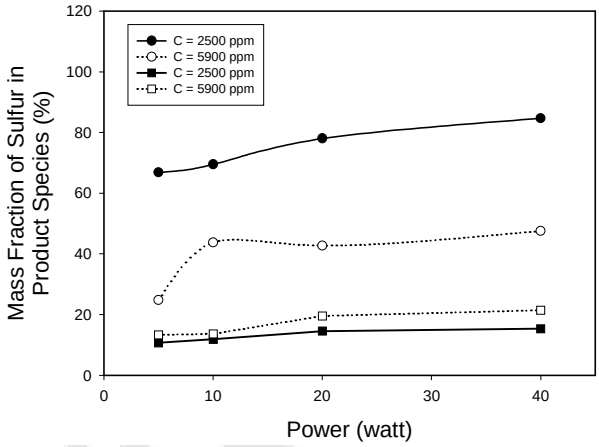

1. Wang, R. “Investigation of Hydrogen Sulfide Removal and Sulfur Recovery from Low Sulfur Containing Gases with Aqueous Solution of Heteropoly Compound”, *Journal of Chemical Engineering Japan*, 15, 35-, 2002.
2. Legator, M. S.; Singleton, C. R.; Morris, D. L.; Philips, D. L. “Health Effect from Chronic 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.

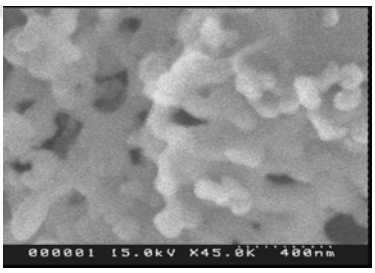
7. Wang, Y. F., Lee, W. J., Chen, C. Y. Hsieh, L.T. "Decomposition of Dichloro-difluoromethane by Adding Hygrogen in a Cold Plasma System", *En viron. Sci. Technol*., 33, 2234-2240, 1999.
8. Wang, Y. F., Lee, W. J., Chen, C. Y., Hsieh, L.T "Reaction Mechanism in Both a $CHF_3/O_2/Ar$ and $CHF_3/H_2/Ar$ 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. Biotchnol.*, 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 $SF_6$ and $H_2S$ 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 $SF_6$ 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.



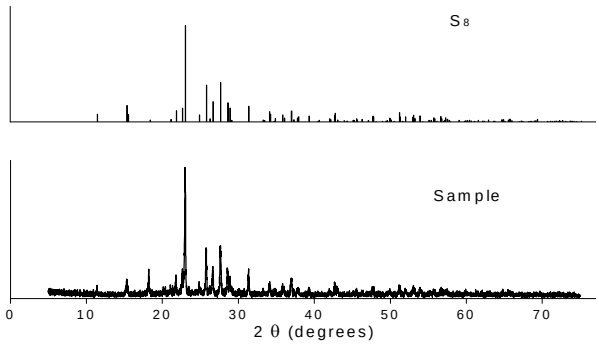

圖一 硫化氫在不同濃度(2500 ppm 及 5900 ppm)與功率下之分解率




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