

子計畫(2/3) 高週波電漿結合觸媒還原處理二氧化硫之研究

子計畫主持人：施明良

計畫參與人員：翁耀德、陳博泰

中文摘要

二氧化硫普通來自於石化工業製程及排放廢氣，是酸雨主要來源。因此，如何以更有效及經濟性之技術處理、破壞或轉化這些毒性物質，以避免其流佈於環境中，一直是學者研究之焦點。

本計畫利用微波電漿系統，於設計粉末活性炭進料及活性炭床系統，利用電漿產生活化高能物種，還原二氧化硫為元素硫。研究目的在於建立適當之電漿操作參數，以提高污染物轉化率、減低毒性副產物，並探討固相物之表面特徵、表面化學、觸媒作用及反應機制。

反應物及產物之定性及定量主要將以傅立葉紅外光譜儀為之。實驗中將探討微波電漿輸入功率、進料方式、濃度及組成、添加劑種類及濃度及系統壓力等參數，分別對污染物破壞率及產物特徵之影響。

關鍵詞：電漿、二氧化硫、觸媒、分解

Abstract

Toxic compounds exist different environmental mediums, such as sulfur dioxide is mainly emitted

from the petroleum industrial processes and combustion. Therefore, to develop an effective and energy-saved technology to destroy and convert above toxic compound into nontoxic compounds has been proceeded actively.

This work will utilize an RF plasma torch to convert the toxic compound into nontoxic byproducts. A powder activated carbon feeding apparatus or fixed activated bed will be designed and used for reducing SO₂ into elemental sulfur. The purpose of this work is primarily to seek the optima operating conditions of microwave plasma, elevate the conversion, reduce the formation of toxic byproducts, and discuss the surface characteristics, surface chemistry, catalytic behaviors and reaction mechanisms for solid mediums.

The qualitative and quantitative analyses of reactants and products were achieved via FTIR. The effects of operating parameters, including applied power, feeding style, feeding concentration and compositions, additives and system pressure, on removal efficiency of pollutants and byproduct distributions, were

evaluated.

Keywords: Plasma; Sulfur Dioxide; Catalyst; Decomposition; Conversion

一、緣由與目的

二氧化硫(SO₂)，其自然來源主要為火山活動。工業製法為燃燒硫、硫化氫、黃鐵礦 FeS₂ 等金屬硫化物，或利用鈣、鎂、鐵等的硫酸鹽的加熱分解而得。其為無色、具刺激臭的有毒氣體，具強腐蝕性；可溶於丙酮、乙醇、四氯化碳、苯、甲醇、乙酸、乙醚、氯仿。氣體是對稱的多邊型 SO₂ 分子，S-O 距離 0.14308 nm，∠OSO 119.32°，偶極矩 1.59D，S-O 具強鍵結解離能 523 kJ/mol。無水時，SO₂+H₂S 無觸媒時室溫下完全不反應，300 °C 以上急速反應生成硫和水。SO₂ 是製造硫酸、殺蟲劑、殺菌劑、選礦、漂白劑、農藥、醫藥等的原料。人為之排放源主要來自煤炭、石油等燃料中的硫經燃燒釋出、金屬煉製燃燒硫化礦及硫酸之製造。其危害除了引起結膜炎、還會侵害呼吸道，引起咳嗽、呼吸困難、胸痛等症狀。慢性中毒則因為呼吸道狹窄而發生類似喘息症狀，高濃度吸收時，因肺浮腫、聲門浮腫，甚至致人於死。因此 SO₂ 之排放總是備受關注。SO₂ 可藉由適當之還原劑如硫化氫、一氧化碳、氫氣或是碳等 (Murthy, et al., 1976; Ratcliffe & Pap, 1980) 處理，其回收產物包括有硫酸、元素硫、液態二氧化硫及二硫化碳等 (Bejarano, et al., 2001)。其中以 flue gas

desulfurization (FGD) 製程最具經濟效益 (Murthy, et al., 1976)。此外，如果回收產物可為固體狀態 (如元素硫)，則在儲存與運輸上會更為安全、便利及具經濟效益。

各種形式之碳如褐煤、沸石、燃煤等常用在去除排氣中之 SO₂ (Ratcliffe & Pap, 1980; Bejarano, et al., 2001; Srinivasan & Grutzeck, 1999; Lizzio & DeBarr, 1997)。其中在 700°C 條件下，oilsands coke 可 SO₂ 還原成元素硫已被提出 (Bejarano, et al., 2001)。另外，活性碳也曾被用來吸收 SO₂ 將其轉化成硫酸 (Lizzio & DeBarr, 1997)。

以電漿技術轉化 SO₂ 再回收產物之技術已有研究提出，其方式是藉由電子束、電暈、介電質放電等將 SO₂ 從排放廢氣中移除及轉化成硫酸 (Frank, 1992; Molt, et al., 1998; Van Veldhuizen, et al., 1998; Chang et al., 1992)。然而這些方法通常只適用於低濃度 SO₂ 且常會有臭味之副產物生成。電漿系統中，由於電子具高效率與高能量等優點，因此常應用於材料表面改質、電漿輔助化學氣相沉積技術，及類鑽碳薄膜之生成等。另外亦有利用微波電漿，在低壓或常壓之條件下，將經濟價值較低的煤炭或甲烷/二氧化碳，轉化為乙烯、乙炔等 (Kamei et al., 1998; Sekiguchi and Mori, 2003)。

本計畫利用微波電漿系統，於設計粉末活性碳進料及活性碳床系統，利用電漿產生活化高能物種，還原二氧化硫為元素硫。研

究目的在於建立適當之電漿操作參數，以提高污染物轉化率、減低毒性副產物，並探討固相物之表面特徵、表面化學、觸媒作用及反應機制。

二、研究方法

本研究主要將 SO₂ 及載流氣體 (N₂)，分別經質量流量控制器定量，導入混合器中均勻混合，再進入微波電漿火炬反應器中。並以微波(2.45 GHz) 產生器產生之高能電場，將氣體激發產生電漿火炬後，進行 SO₂ 轉化反應。反應前後之反應物及產物濃度變化，主要以 FTIR 加以定性及定量。實驗參數條件為 SO₂ 進流濃度 1000 ppm，混合氣體總流量 10 slm，操作壓力 40-100 torr，電極距離 0-4 cm，活性碳床高度 0-2 cm，輸入功率 200-1200 W。

三、結果與討論

1. 電極距離對二氧化硫轉化率之影響由實驗結果得知電極距離是影響二氧化硫轉化率之重要因素，圖 1(A) 顯示，只有在適當電極離下，微波電漿才能將二氧化硫轉化成元素硫，其中，以電極距離 2 cm 時效果最佳。

2. 輸入功率與壓力對二氧化硫轉化率之影響由圖 1 可知，只有在適當的電極距離下，輸入功率才具有正面之影響。功率對轉化率之影響顯示，當壓力 40 torrs，電極距離大於 2 cm 時，需輸入較大功率才能使二氧化硫轉化率產生(活性碳床高度 4 cm)，當電極距離維持在 2~3 cm 時(活性碳床高度 1 cm)，轉化率隨功率提

高而上升。當壓力提高至 100 torrs，於各種功率條件下，二氧化硫轉化率明顯降低。在電漿系統中，操作壓力影響反應物之碰撞頻率與電子之平均動能，因此高壓下，粒子的平均自由路徑較短，無法提供電子足夠的距離以累積較高之動能，此外，較高壓力代表單位體積中，所存在之粒子數較多，在相同輸入功率下，每一個粒子平均所分配到之能量較少，導致電子平均能量較低，故轉化率無法隨輸入功率增加而有明顯地上升。

3 活性碳床高度對二氧化硫轉化率之影響

圖 1 顯示提高活性碳床高度可增加二氧化硫轉化率。比較不同活性碳床高度(h = 1 cm, h = 2 cm)可發現，即使在不同壓力(P = 40 torrs, P = 100 torrs) 條件下，二氧化硫轉化率皆可提高 5%。此結果顯示，活性碳床具有一定之催化效應，因而提高二氧化硫轉化程度。

四、參考文獻

1. Bejarano, C.A., Jia, C. Q. and Chung, K. H., Environ. Sci. Technol., 35, 800-804, 2001.
2. Chang, M. B., Kushner, M. J., Plasma Chem. Plasma Process., 12, 565-580, 1992
3. Frank, N. W., Radiat. Phys. Chem., 40, 267-272, 1992.
4. Kamei, O., Onoe, K., Marushima, W. and Yamaguchi, T., "Brown Coal Conversion by Microwave Plasma Reactions under Successive supply of

- Methane”, Fuel, 77, 1503-1506, 1998.
5. Lizzio, A. A. and DeBarr J. A., Energy Fuels, 11, 284-291, 1997.
 6. Murthy, K. S., Rosenberg, H. S. and Engdahl, R. B., J. Air Pollut. Control Assoc., 26, 851-855, 1976
 7. Ratcliffe, C. T. and Pap, G., Fuel, 59, 237-243, 1980.
 8. Sekiguchi, H., Mori, Y., “Stream Plasma Reforming Using Microwave Discharge”, Thin Solid Films, 435, 45-48, 2003.
 9. Srinvasan. A. and Grutzeck, M. W., 10. Van Veldhuizen, E. M., Zhou, L. M. Environ. Sci. Technol., 33, and Rutgers, W. R., Plasma Chem. 1464-1469, 1999. Plasma Process., 18, 91-111, 1998.

圖 1. 二氧化硫在不同電極距離、活性碳觸媒床高度、操作壓力(40 torrs 及 100 torrs) 與功率(200-1200W) 下之轉化率

Conversion Ratio % Conversion
Ratio %