

逢甲大學學生報告 ePaper

# 同時去除電漿反應中的 揮發性有機化合物及臭氧

## The simultaneous catalytic removal of VOCs and O<sub>3</sub> in a post-plasma

作者：魏士偉

系級：材料四甲

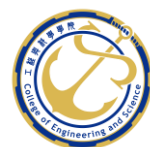
學號：D0653776

開課老師：駱榮富

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：一〇八學年度 第二學期



## 中文摘要

在工業界普遍使用揮發性有機物(Volatile Organic compounds, VOCs)種類眾多，該化合物對於人體、環境都是會造成累積性的後果。因此，在發展的工業當中，這些有傷害性的物質勢必不能隨意的排放。

因此藉由介電質屏障放電(Dielectric barrier discharge,DBD)之非熱電漿(non-thermal plasma,NTP)結合觸媒反應之處理機制，以電漿所產生的離子環境分解污染物，將其分解至毒性較小的分子才加以排放。該電漿反應系統所占體積較小、所需能源小、處理也較快速。但之中的缺點就在於，在系統放電的過程中，會有副產物-臭氧的生成，其該副產物也對於環境、人體都會帶來間接性的影響。

依照研究成果顯示，觸媒催化劑於 post-plasma 之結果會對甲苯之最終轉化率有最大效益。且甲苯轉化率也與觸媒反應之  $O_3$  濃度有正向關係。因此可推斷，介電質屏障放電的高能量不但分解了揮發性有機化合物，並藉與觸媒的同時作用，分解了系統所產生的副產物，而加以利用於分解揮發性有機化合物，提升分解效率，降低污染物之毒性。



**關鍵字：**轉化率、觸媒氧化、非熱大氣電漿、介電質屏障放電、  
**Post plasma**

同時去除電漿反應中的揮發性有機化合物及臭氧

### **Abstract**

In the development of industry caused lots kind of Volatile of organic compounds(VOCs).The concentration of the VOCs influenced human healthy also damaged the environment, therefore, the procedure of the exhausting VOCs must be standard strictly.

In this report, catalysts were combined with the dielectric barrier discharge(DBD) of the non thermal plasma(NTP) as a mechanism to VOCs decomposition which let VOCs becoming smaller and low toxicity molecular. The advantage of the DBD system are small volume, low energy needed, high decomposition rate. On the other hand, during the process would generate the by-product which is Ozone. This by-product also caused worse effect to human and environment. Hence, the high energy of the dielectric barrier discharge not only decomposes the volatile organic compounds, but also works with the catalyst to decompose the by-products of the system. Result show that catalysts were combined in the post-plasma that is found that not only O<sub>3</sub> is efficiently eliminated, but also the removal of toluene is greatly enhanced due to O<sub>3</sub> decomposition. The performance of catalysts for toluene conversion is closely related to the O<sub>3</sub> decomposition by catalyst. Getting much energy from the plasma-catalyst intergrated system, the more effectiveness to decomposition the VOCs and reduce the gaseous toxicity.

**Keywords : Post plasma 、 Conversion rate 、 Dielectric barrier discharge 、 Non-thermal plasma 、 Catalytic ozonation**

## 目次

中文摘要.....	1
Abstract.....	2
1.研究主題.....	4
2.基本理論.....	4
2.1 揮發性有機化合物.....	4
2.2 電漿簡介.....	4
2.3 觸媒簡介.....	5
2.4 電漿與觸媒於 VOCs 之整合應用.....	5
3.實驗構想.....	5
4.實驗方法.....	6
5.實驗結果.....	7
5.1 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 於 Post-plasma 與 In-plasma 最終 VOCs 轉化率與臭氧濃度 ...	7
5.2 觸媒於 Post-plasma 與 In-plasma 之 CO <sub>2</sub> 選擇性與碳平衡.....	8
5.3 臭氧濃度對”post plasma”之甲苯轉化率影響.....	8
5.4 O <sub>3</sub> 催化分解甲苯機制.....	9
5.5 濕度對 in post plasma 甲苯轉化率和 O <sub>3</sub> 之影響.....	9
6.研究成果之貢獻或應用 .....	10
7.主題後續發展與評估 .....	10
8. 總結.....	10
參考文獻.....	11

同時去除電漿反應中的揮發性有機化合物及臭氧

## 1. 研究主題

不論是生活當中或工業上常會接觸有機溶劑交通工具等等，都是揮發性有機化合物(Volatile Organic compounds, VOCs)的來源之一。經研究顯示，VOCs 本身具有低沸點的特性，意味的接觸到大氣壓時，就很容易揮發成氣體，因此這些污染物是不太容易察覺的，且會對人體造成傷害或者形成光化學煙霧情況發生。在採用 DBD 模式反應分解污染物時，其產生的副產物也必須一併被解除，因此在藉由搭載觸媒方式，使得系統得以同時分解 VOCs 及 DBD 模式生成的副產物。

## 2. 基本理論

### 2.1 揮發性有機化合物

揮發性有機化合物有高度光化學能力，會導致大氣發生光化學煙霧反應。其氣體會因為吸收紫外或可見光的分子之後，隨之進行的一連串的化學反應。在大氣的基本循環中，NO<sub>2</sub> 為大氣中重要的化合物。當 NO<sub>2</sub> 吸收 hv 能量時，會是其中一個氧原子脫離，隨之與大氣中的氧分子形成 O<sub>3</sub>。O<sub>3</sub> 多會累積在大氣的平流層當中，行吸收太陽紫外線之功能；但臭氧若累積在人類處於的對流層中，其實可將視為一污染物。在一般條件下，此時產生的 O<sub>3</sub> 會在與先前被分解出的 NO 反應，最終產物為 NO<sub>2</sub> 及 O<sub>3</sub>。因此在無其他干擾元素下，大氣的循環是不會對環境造成負面影響；一旦大氣中有 VOCs 的累積，其最大的問題為，該成分會與前述所提到的 NO，搶先進行反應，以至於正常條件下的最後一步驟： $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$  無法順利進行，導致 O<sub>3</sub> 無法順利分解，於對流層當中累積。

### 2.2 電漿簡介

電漿，俗稱為離子體，為氣體在被外加高壓電場加壓後，使得氣體分子之間的鍵結斷裂，產生高能的自由電子。而這些的自由電子藉由在腔體中的自由運動，再進一步去影響其餘尚未被游離化之氣體分子，重複上述的過程使得腔體內的自由電子數量上升，在此狀態下，就可稱之電漿。

產生電漿的方式也有諸多型態，電弧放電、輝光放電或介電質屏障放電，而作者在此採用介電質屏障放電 (DBD) 為這次的放電模式。而 DBD 之產生電漿工作原理為：藉由系統搭載外加電場，介電質可看作唯一絕緣體，因此介電質之間的空間就可以累積電量，當之中的電質累積至一定程度時，能量就足以擊穿介電質，產生微放電。在此，因為系統內的氧氣體分子也會因自由電子撞擊影響，先分解成 O(<sup>1</sup>D) 及 O(<sup>3</sup>P) 單原子，單原子再碰到氧分子之後，隨之就會結合形成 O<sub>3</sub>。上述則為 DBD 放電模式產生 O<sub>3</sub> 之過程，該副產物為我們不希望所產生的，因此得在系統排出氣體前，必須將 O<sub>3</sub> 一併分解。而電漿產生的過程獲

同時去除電漿反應中的揮發性有機化合物及臭氧

取大量的高能電子，就可以藉此用以分解 VOCs 之間的鍵結，以達到轉化污染物之效用。

### 2.3 觸媒簡介

觸媒於 VOCs 之處理應用，觸媒為可作為反應之一催化劑，其觸媒表面有特殊結構與原子所組成的活性中心，得以對接觸的環境進行化學吸附與活化，催化劑本身不會參與反應，可想像為觸媒提供一途徑，使得反應能夠進行。其觸媒本身由三個主成分組成：組成分、促進劑、載體。主成分多以鏷系元素組成，並以促進劑的協同，以強化功能及提升反應的速率；那載體部分則能夠使得整體觸媒擁有良好的結構，幫助觸媒在高溫高電壓的電漿反應中，遠離發生崩解毀壞的情況。

### 2.4 電漿與觸媒於 VOCs 之整合應用

因此分解 VOCs 為本篇實驗最主要之目的，藉由採用 DBD 放電模式，產生高能量的電漿，以斷鍵的方式分解 VOCs。其作者必非單純使用 DBD 放電分解污染物，作者在系統中加入一重要反應元素：觸媒，以觸媒輔助電漿進行反應。同時探討分解 DBD 放電模式產生之副產物，並且加以利用。分別以不同觸媒之貼附金屬元素以及觸媒放置位置的不同，使得整個系統能夠藉由觸媒的搭配分解系統之副產物，一來也可以幫助分解 VOCs，使得最終產物之毒性下降，達到有效分解目的。因此，如何將觸媒適當的配合本實驗系統，成為最主要的探討部分。

## 3. 實驗構想

由於甲苯在工業界上的運用較為頻繁，且甲苯也符合揮發性之溶液，隨之產生的氣體也就為處理的目標。工作效益、成本都是工業首當會考量的前提。介電質屏障放電系統本身結構並不複雜，且在與其他電漿產生模式相比，該放電型式有較高穩定性及重複性，該“重複性”意味此系統不用因為多次工作之後，會導致該工作下率下降。並且可透過其餘反應器的配置，優化系統的運作，以達到高效率的分解。

同時去除電漿反應中的揮發性有機化合物及臭氧

#### 4. 實驗方法

圖 4.1 為本實驗之流程圖，作者所設計之實驗裝置如圖 4.2 分為兩部分的腔體反應區，分別為”in plasma”及”in post plasma”兩者，探討觸媒擺放位置差別所產生的效益。搭載之觸媒就以環氧樹脂板搭載泡沫鎳，其泡沫鎳本身有許多孔洞結構，可吸附金屬元素催化劑 CuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>，形成本實驗所需之觸媒，並通以甲苯為污染物。後端出口產物分析則搭配 O<sub>3</sub> 分析儀、氣相色譜儀(GC)，以偵測分解效果。

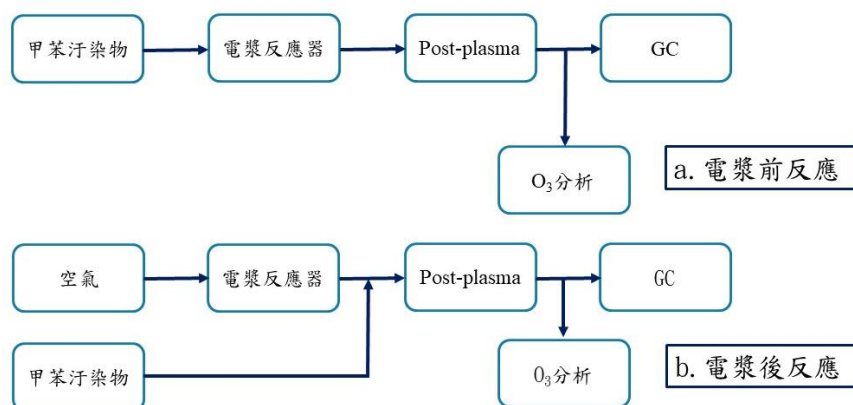


圖 4.1 實驗流程圖

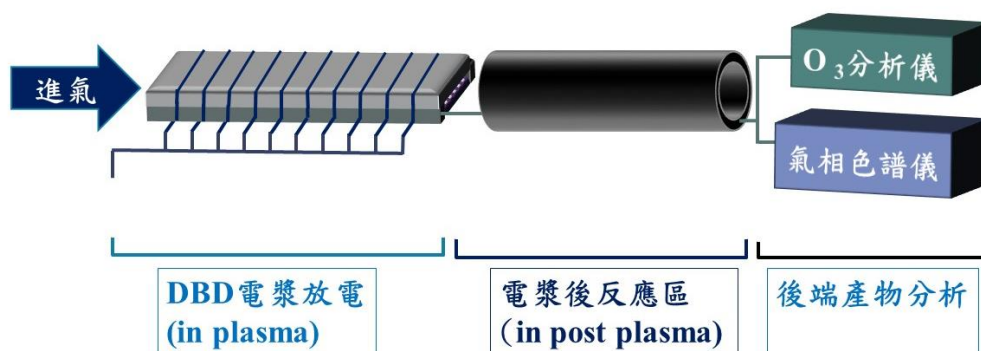


圖 4.2 實驗系統架設圖

同時去除電漿反應中的揮發性有機化合物及臭氧

## 5. 實驗結果

### 5.1 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 於 Post-plasma 與 In-plasma 最終 VOCs 轉化率與臭氧濃度

從末端分析可發現，當觸媒於”in post-plasma”，其與”in plasma”與純電漿。採用純電漿處理時，由圖 5.1 可觀察該組實驗的甲苯之轉化效率隨著提升能量並沒有達到太好的效果，且該系統最終偵測到該 O<sub>3</sub> 濃度累積最多，此結果可歸咎於本身 DBD 放電，腔體內的 O<sub>2</sub> 被解離所產生的 O<sub>3</sub>，該實驗組的最終的 O<sub>3</sub> 濃度最低且分解甲苯效率最高。接續進行觸媒 in-post-plasma 實驗，由於甲苯在前半部分的反應腔體並沒搭載觸媒，因此腔體內剩餘的甲苯及累積的副產物 O<sub>3</sub> 就順勢的傳導至第二部分腔體進行反應；但在第二部分為含有觸媒環境下，在此觸媒含有分解副產物之功用，藉此又生成了更多高能活性物質，DBD 生成的高能量離子與臭氧分解出的高活性離子，使得分解甲苯的來源更豐富，以達到分解率上升；以 post plasma 進行實驗，由於觸媒配置於前部分的反應腔體中，因此在前部分反應之後剩餘的 VOCs 接續到後半段腔體，因此由於未有觸媒的條件下，反應器所形成的臭氧無法自行被分解，會導致在末端出口會偵測到臭氧成分，一來少了臭氧分解後的高活性離子，也無法在使得 VOCs 轉化率提升。

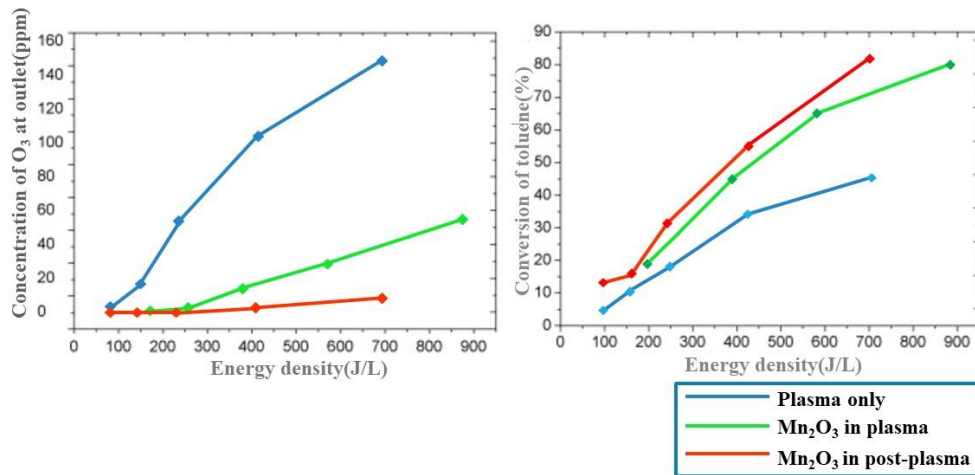


圖 5.1 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 於 post plasma 與 in plasma 之偵測最終 VOCs 轉化率與末端臭氧濃度



同時去除電漿反應中的揮發性有機化合物及臭氧

### 5.2 觸媒於 Post-plasma 與 In-plasma 之 CO<sub>2</sub> 選擇性與碳平衡

圖 5.2 為碳平衡與 CO<sub>2</sub> 選擇性結果，實驗所分解過後的產物多是由 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等污染性較低的化合物，因此可在此見碳平衡以及 CO<sub>2</sub> 選擇性都是由觸媒”in post plasma”(紅線)數值較”in plasma”(藍線)優異，在此可推斷為”in post plasma”的 VOCs 分解成效較優異，也間接證實了 5.1 所提之結論。

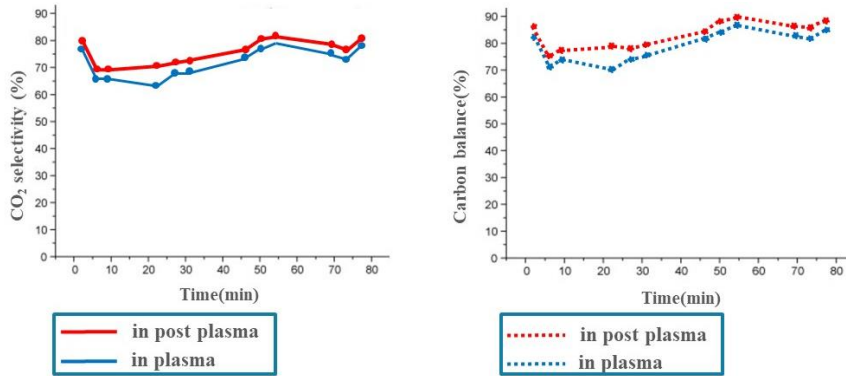


圖 5.2 觸媒與 in-plasma 與 post-plasma 之 CO<sub>2</sub> 選擇性與碳平衡

### 5.3 臭氧濃度對”post plasma”之甲苯轉化率影響

由上述可得知，臭氧的存在確實對分解 VOCs 是有正面的效益，在此分析 O<sub>3</sub> 濃度對分解效率的影響。可由圖 5.3 解讀，當系統的臭氧濃度越高，其會提高 O<sub>3</sub> 的催化效率，發展為甲苯轉化效率提升的趨勢，因此可推斷臭氧的存在為分解甲苯的關鍵反應。接續就會探討，不同的觸媒各本身特性，對於臭氧催化影響，間接對於分解 VOCs 的成效。

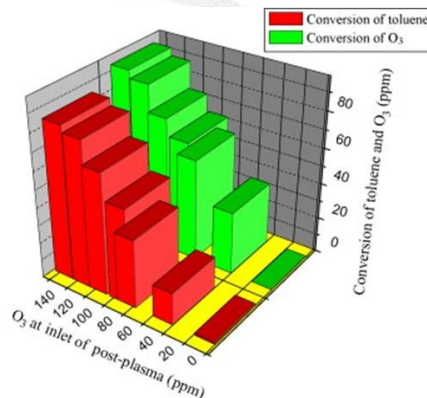


圖 5.3 O<sub>3</sub> 濃度對電漿後甲苯轉化和 O<sub>3</sub> 的影響

同時去除電漿反應中的揮發性有機化合物及臭氧

#### 5.4 O<sub>3</sub> 催化分解甲苯機制

觸媒表面為多孔結構，因此在參與反應時，觸媒會吸附 O<sub>3</sub> 與甲苯分子至觸媒表面上。隨之，觸媒先將臭氧分解為 O<sub>2</sub> 與高活化氧原子，藉此高活化特性的氧原子也就能夠進行甲苯上的斷鍵反應

#### 5.5 濕度對 in post plasma 甲苯轉化率和 O<sub>3</sub> 之影響

從上面小結可歸納出系統內 O<sub>3</sub> 濃度對於分解效率是有極大關聯，在此作者也考慮到腔體內空氣的少許水氣是否會整題實驗造成影響，由圖 5.4 發現到當濕度超過 0.2%時，其 O<sub>3</sub> 催化效率並無太大的落差，意味水分對於 O<sub>3</sub> 催化並沒有太大的落差。但最終的甲苯轉化效率會下降，在此推斷為由於腔體內的水蒸氣分子會佔聚原本觸媒上原本應吸附甲苯的位置，一方面就降低了甲苯分解的效率。

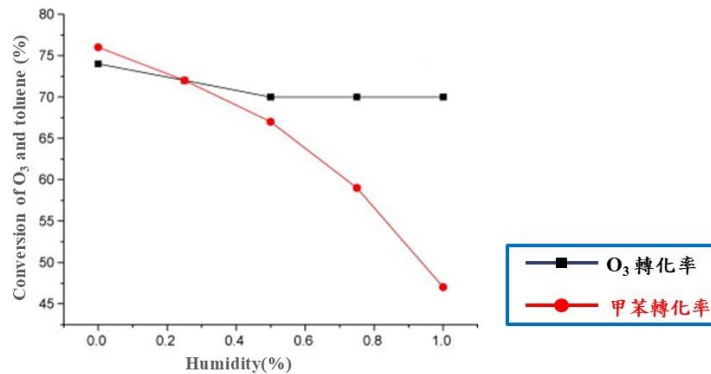


圖 5.4 濕度對等離子體後甲苯轉化率和 O<sub>3</sub> 的影響

在此也分析觸媒是如何作用，形成臭氧分解成活性物質以分解污染物的橋樑，該分解機制會在觸媒表面進行作用，因此較高的觸媒表面積也就成為選擇觸媒的條件。最終經由五種不同的觸媒之特性分析(BET、TG-DTA、XRD、SEM)得知結果，Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之催化劑觸媒在比表面積大的優勢下，對於 O<sub>3</sub> 反應效用最大，因此採 Mn<sub>2</sub>O 觸媒再搭載 in post plasma 形式，使得甲苯污染物達到最好的轉化率。

同時去除電漿反應中的揮發性有機化合物及臭氧

## 6.研究成果之貢獻或應用

揮發性有機物在工業上算是會被廣泛運用的，那這些變成氣體時，若被人體吸入時，是會使人體感到不適的，若長期接觸而殘留在體內，對於人體都是無法負荷的。因此，在這些氣態化合物的生成，要將其分解是必須得施行的，但又要將如何”有效的”分解，則會是大部分人所追求的。因此，我想這實驗的貢獻價值，是足以說服讓工業廠去架設的系統，採用低能量的能耗，達到高效的分解作用，至此後續的排出對人體的傷害性也能大幅下降，那又有何不為呢？

## 7.主題後續發展與評估

採用 DBD 系統模式分解有機物，我想在這領域是大家有所共識為最適合的方法，在這運作的系統當中，有非常多的小因子是可以被改變的，不同的電源供應模式:電壓電流波型、單及脈衝、雙極脈衝之類的，那往往一部分的改變，可能就會對實驗帶來可觀的變化。最被常考慮的是否使用的思維多數離不開”效率”、”成本”。因此，實驗中的可變因素多，那可創造出來的效益及未來性也足以讓人去想像。

## 8. 總結

藉由搭配觸媒本身特性的影響，不只可以大大的減少臭氧於反應過程的生成，也間接的幫助分解污染物。本實驗最核心的部分在於:比較各類觸媒成分與特性，其保有最佳的氧化臭氧能力，生成的高活性氧分子可破壞污染物鍵結；而本實驗也證實了，若系統內的水氣成分，是會影響到觸媒的吸附狀態，進而使分解效率降低。若該系統能在未來妥善應用於工業上，其就不需過於擔心污染物所造成的人體危害及污染環境。

同時去除電漿反應中的揮發性有機化合物及臭氧

## 參考文獻

- S.Sultana ,A.M Vaderbrouke ,M.Mora , C Jumenez Sanchidrian ,et al(2019)Post plasma-catalysis for trichloroethylene decomposition over CeO<sub>2</sub> catalyst:Synergistic effect and stability test. Applied Catalysis B:Environmental.253,49-59
- Ph.D. Basic of X-ray Powder Diffraction
- Zhixiang Zhang ,Zheng Jiang ,Wenfeng Shangguan (2016)Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application :A state-of-the-art review. Catalysis Today. 264,270-278
- H. Than Quoc An, T Pham Huu, T Le Van at el (2011)Application of atmospheric non thermal plasma-catalysis hybrid system for air pollution control: Toluene removal. Catalysis Today. 176, Issue 1,474-477
- Shijie Li, Xiaoqing Dang, Xin Yu at el(2020)The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review. Chemical Enineering Journal.388,124275

