

微波觸媒去除甲醛之研究

劉淑鈴 陳姿名 呂建豪 顏紹儀

工業技術研究院 綠能與環境研究所

新竹縣竹東鎮中興路四段 195 號

摘要

甲醛為一種致癌物質，在空氣中甲醛濃度超過 0.1 mg/m^3 ，就會導致眼睛和黏膜細胞的傷害，輕微者如水腫，較嚴重會發炎、潰爛，甚至最後導致鼻咽癌等嚴重病變。一般觸媒需添加貴金屬如Pt、Au等，來提昇觸媒之分解效率。但貴金屬之原料成本較高，故本研究目的在於開發以過渡金屬為主要活性物質之觸媒，並以微波反應器來進行效率測試。測試條件為：(1)低微波功率 $180 \pm 5 \text{ W}$ (頻率 2450 MHz)、(2)甲醛氣體流量 $1028 \pm 4 \text{ ml/min}$ ($\text{GHSV} = 30840 \text{ hr}^{-1}$)，甲醛濃度為 $11 \pm 1 \text{ ppm}$ 、(3)觸媒體積 2 ml (反應滯留時間約 0.116 sec)。分析儀器為FTIR(霍氏紅外線光譜儀)，對甲醛之偵測下限低於 0.1 ppm 。觸媒測試之結果以共沉澱製備之 $\text{MnO}_x/\text{CoO}/\text{CrO}$ 觸媒經微波 30 min 後對甲醛去除效率高達 99.9% 以上，再持續維持微波觸媒至 60 min 後去除甲醛之效率仍維持 99.9% 以上。

關鍵詞：微波觸媒、甲醛分解、去除效率

Study on formaldehyde removal over microwave catalyst

Shu-Ling Liu, Tzu-Ming Chen, Gen-Hou Leu, Shaw-Yi Yan

Industrial Technology Research Institute Green Energy and Environment Research Laboratories

No.195, Sec.4, Chung Hsing Rd., Chutung, Hsinchu, 31040, Taiwan

ABSTRACT

Formaldehyde is known as a hazardous gas which can cause cancer disease of human beings. The catalysts designed for removal of formaldehyde typically contains some element of noble metal such as Pt or Au. In this study, we use the microwave catalysis which contains no element of noble metal to destruct formaldehyde. The test conditions are listed below: (1) microwave energy: 180 W at 2450 MHz (2) gas flow: 1028 ml/min ($\text{GHSV} = 30840 \text{ hr}^{-1}$) of 11 ppm formaldehyde (3) volume of catalyst: 2 ml (retention time $\sim 0.116 \text{ sec}$). Sample gas is analyzed by an FTIR with 10 M gas cell. The result shows that the catalyst of $\text{MnO}_x/\text{CoO}/\text{CrO}$ can effectively remove formaldehyde when microwave energy is applied. The destruction and removing efficiency (DRE) is higher than 99.9% after irradiation of microwave energy (180 W) over 30 min .

Key Words : microwave catalyst, removal of formaldehyde, destruction and removing efficiency

一、前言

室內空氣污染物係指室內空氣中常態逸散，經長期性暴露足以直接或間接妨害國民健康或生活環境之物質。依據環保署101年11月23日公告之「室內空氣品質標準」，包括二氧化碳(CO₂)、一氧化碳(CO)、甲醛(HCHO)、總揮發性有機化合物(TVOC，包含：十二種揮發性有機物之總和)、細菌(Bacteria)、真菌(Fungi)、粒徑小於等於十微米之懸浮微粒(PM₁₀)、粒徑小於等於二.五微米之懸浮微粒(PM_{2.5})、臭氧(O₃)等9項[1]。

甲醛若在空氣中的濃度超過 0.1 mg/m³，會導致眼睛和黏膜細胞的傷害。接觸過甲醛的皮膚可能出現過敏現象，嚴重者甚至會導致肝炎、肺炎及腎臟損害。對嬰幼兒的孕婦危害更加嚴重，可導致懷孕期間胎兒停止生長發育，心腦發育不全，嚴重可導致胎兒畸形和流產等嚴重後果。因甲醛樹脂常被用於各種建築材料，包括膠合板、毛毯、隔熱材料、木製產品、地板、煙草、裝修和裝飾材料，且因為甲醛樹脂會緩慢持續釋放出甲醛，因此甲醛成為常見的室內空氣污染物之一。

本研究使用揮發性有機物甲醛(HCHO)來作為微波觸媒去除效率之指標物，利用微波反應器來進行連續式測試。

微波是一種具有很大穿透力的高頻電磁能量，可以自由的在空間中傳播，照射在介質表面則有一小部分被反射，而大部分能穿透到介質內部，並在內部快速被介質吸收而轉變為熱能，內外同時加熱，因此能在短時間內達到加熱效果。微波加熱是由觸媒材料本身與微波作用，藉由吸收微波能量使材料由內部到整體一起發熱。

微波加熱與傳統加熱最大的不同在於熱源的供應方式不同，傳統加熱是屬於間接加熱，主要靠熱媒的熱傳導；微波加熱屬於整體加熱，主要靠微波的熱輻射。利用微波加熱的方式具有以下優點[2]：

- (1) 較高的加熱速率、高速對應。
- (2) 均一加熱、高熱傳導效率，受熱物質與加熱源無須直接接觸，可減少熱傳導過程中的熱阻抗效應。
- (3) 可同時針對不同物質進行選擇性加熱。
- (4) 微波處理設備操作簡易，無須預熱過程且容易控制，可隨時停止加熱。
- (5) 可縮小加熱設備的體積及降低熱輻射。

一般觸媒在分解小分子之氣體時，通常會添加貴金屬如Pt、Au等，來提昇觸媒之分解效率。但貴金屬之原料成本較高，故本研究目的在於開發以過渡金屬為主要活性物質之觸媒，並以微波反應器來進行效率測試。

二、實驗方法

本研究測試之觸媒主要以含浸及共沈澱法來製備，前驅物均為過渡金屬鹽類。共沈澱法可合成多成份之複合觸媒粉體，具有製備形成的多樣選擇性及操作簡易、粒徑可控制等特性，由此方法製作而獲得之觸媒來做為去除甲醛測試分析使用。本實驗合成多成份複合觸媒過程如圖1所示。

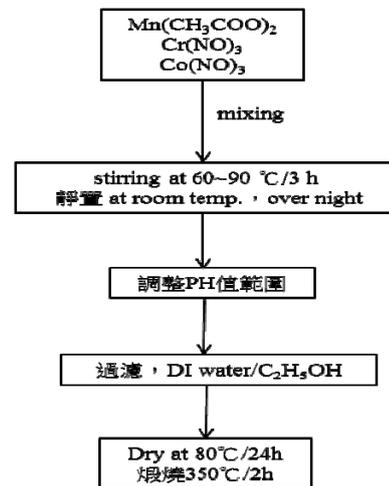


圖1. 合成MnO_x/CoO/CrO觸媒之流程示意圖

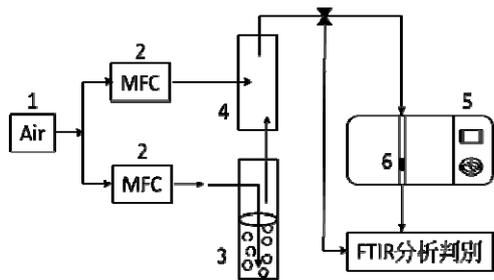
本研究所使用之微波反應器功率為180 W(2450 MHz)，配合觸媒固定床之pyrex玻璃管(如圖2所示)，進行連續式反應測試，經由FTIR(霍氏紅外線光譜儀)分析反應前後甲醛之濃度。



圖2. 本研究所採用之微波觸媒反應器

整體實驗的反應器測試系統設備(如圖3所示)主要是

以air氣體鋼瓶供給氣體，使用MFC(Mass Flow Controller)來控制調整氣體進氣之流量及甲醛濃度。甲醛氣體來源是使用甲醛溶液(24%)與去離子水1:1比例混合置入於曝氣瓶中(如圖4所示)，經由MFC(Mass Flow Controller)來控制調節進入曝氣瓶之air流量。甲醛氣體流至玻璃混合瓶後，再通入air氣體，以稀釋甲醛之濃度及調整測試之氣流量。



- | | |
|------------------------------|----------|
| 1. Air氣體鋼瓶 | 4. 氣體混合瓶 |
| 2. MFC: Mass Flow Controller | 5. 微波反應器 |
| 3. 甲醛溶液曝氣瓶 | 6. 觸媒固定床 |

圖3. 微波觸媒反應器系統示意圖



圖4. 甲醛溶液曝氣瓶

將一定之體積量的觸媒放入於固定床內，再裝置於微波爐腔體中，對其反應器系統所有氣體管路進行測漏，待確認無氣體洩漏之虞後再開始將氣體導入甲醛溶液內。利用FTIR分析反應器進口端甲醛氣體濃度是否達平衡穩定之狀態，再將之導入微波觸媒反應器中。量測反應器出口端甲醛之濃度，待觸媒吸附達到飽和平衡穩定後，再開啓微波並持續進行反應30 min~60 min。

測試條件如下：

- (1) 微波功率 180 ± 5 W(頻率2450 MHz)。
- (2) 甲醛氣體之進氣量為 1028 ± 4 ml/min (空間流速GHSV=30840/hr)，甲醛濃度為 11 ± 1 ppm。

(3) 觸媒體積量2 ml (反應滯留時間約0.116 sec)。

三、結果與討論

針對幾種不同性質之觸媒，於相同測試條件下進行反應，測試之結果如圖5及圖6所示。

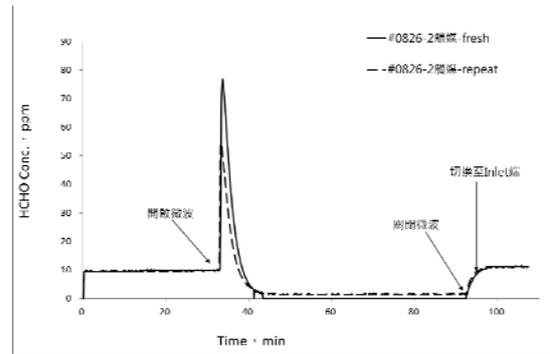


圖5. 編號#0826-2觸媒去除甲醛效率之趨勢圖

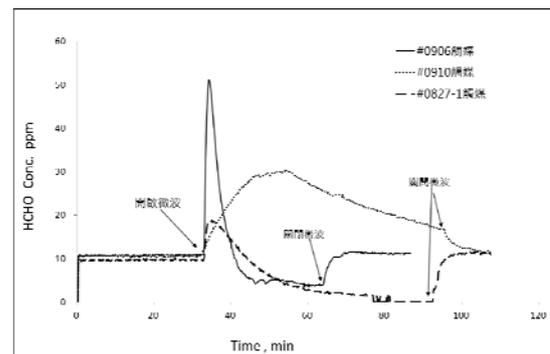


圖6. 含浸法製備觸媒去除甲醛效率之趨勢圖

在圖5及圖6中有一共同現象，在微波開啓後，反應器後端甲醛濃度會急速升高然後下降並維持平衡。造成這現象主要是因為微波開始後溫度迅速上升，導致吸附在觸媒裡的甲醛脫附。脫附完畢後微波觸媒開始反應，使甲濃度維持在一平衡狀態。

圖5為#0826-2觸媒的濃度變化圖，此觸媒經微波加熱反應後在短時間10 min內，測其去除甲醛效率即有很明顯之變化，持續微波觸媒反應時間至30 min後，其去除甲醛之效率高達99.9%以上，再延長微波觸媒反應時間至60 min後其效率仍維持於99.9%以上。

一般觸媒經活性測試使用後，一旦觸媒與毒性物質結合會因毒化、阻塞、破損及燒結等現象失去活性或降低催化功能而影響觸媒效能。所以本實驗就再將上述經過微波加熱反

應一次後之觸媒(#0826-2)再重複使用測試，經分析結果反應10 min後其效率少於新製觸媒5%，持續維持連續反應至30~60 min後，分析去除甲醛效率亦維持85%以上，可見觸媒(#0826-2)活性有些為受到影響。

共沉澱觸媒#0827-1及含浸方法所製備之觸媒#0906、#0910等，經測試分析去除甲醛之效能變化的趨勢圖6所示。由圖中可以看出，#0827-1及#0906之濃度變化趨勢與#0826-2相同，其中#0827-1脫附較慢大約30 min後才開始有分解之反應，在60 min時，甲醛之分解效率>99.9%。而#0906雖然脫附速度較快，但其分解甲醛之效率只有65%左右。而#0910在微波開啓的60 min之內仍然持續在脫附，故無法判斷其對甲醛之分解效率。

綜合上述研究測試結果，微波觸媒去除甲醛效率之結果一覽表如表1所示。

表1.微波觸媒去除甲醛之效率結果一覽表

編號名稱	配製方法	HCHO DRE	反應時間
#0827-1觸媒	共沉澱 Mn+Ag	59%	30 min
		100%	60 min
#0906觸媒	含浸Mn → Ce	65%	30 min
#0910觸媒	含浸Al ₂ O ₃ → Mn+Ce	—	60 min
#0826-2觸媒-fresh	共沉澱Mn+Co+Cr	89%	10min
		99.9%	30 min
		99.9%	60 min
#0826-2觸媒-repeat	共沉澱Mn+Co+Cr	84%	10min
		87%	30 min
		86%	60 min

四、結論

本研究之目的在於開發分解甲醛之過渡金屬觸媒，綜合以上測試結果發現，可得以下之初步成果：

1. 以共沉澱法所製備之觸媒對甲醛分解之效能較優於含浸法。
2. 編號#0826-2(Mn/Co/Cr)觸媒經微波加熱10 min後，去除甲醛之效率已達89%；持續連續反應至30 min時其效率提高至99.9%以上，再延長微波觸媒時間至60 min後，其效率亦維持於99.9%以上。此觸媒是所測試去除甲效率之觸媒中效果最佳者。

參考文獻

1. 中華民國行政院環境保護署環署“室內空氣品質管理”，101年11月23日行政院環境保護署環署空字第1010106229號令訂定發布。
2. 李炳楠、魏銘琪、沈錦昌（民96），以微波加熱觸媒（Pt/Fe₂O₃或Pd/Fe₂O₃）固定床焚化石化業廢水處理廠含揮發性有機物廢棄流之研究，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告（NSC 96-2221-E-526-002），台北。