

# 三氯乙烯與甲烷及不同比例之氧氣混合高溫燃燒反應研究

林雅芬\*、吳友平\*、王修璇\*、張章堂\*\*、吳春滿\*\*

\*:本校化學工程科

\*\* :本校環境工程系

## 摘要

本研究進行  $C_2HCl_3$  與  $CH_4$  及  $O_2$  混合氣體 1.0cm 管徑之管狀式高溫反應器，在低氧(Fuel rich，高燃料)，化學計量(stoichiometry)及富氧(Fuel lean，少燃料)等三種不同的反應物與燃料之進料比例條件下進行， $C_2HCl_3$  轉化之總體反應常數為  $K_{lean}=3.211\times 10^6\exp(-27778.3/RT)$ ， $K_{stio}=1.612\times 10^6\exp(-26782.8/RT)$ ， $K_{rich}=1.268\times 10^6\exp(-26826.5/RT)$ 。實驗結果顯示在較高氧氣含量之條件下，主要產物，如  $C_2Cl_2$ ， $CO$ ， $CO_2$  及  $HCl$  等，在較低溫度即可產生，且中間產物，如  $C_2H_3Cl$ ， $C_2HCl$ ， $COCl_2$  等會在較低溫範圍即產生並在中高溫範圍即轉化成最終產物。

關鍵詞：化學反應機制、反應動力學、三氯乙烯、焚化、高溫燃燒。

# High Temperature Combustion of Trichloroethylene in Methane and Oxygen Mixtures

Ya-Fen Lin\*, Yo-Ping Wu\*, Shien-Shyan Wang\*, Chang-Tang Chang\*\*, Chun-Man  
Wu\*\*

\* Dept. of Chemical Engineering, National Ilan Inst. of Tech.

\*\* Dept. of Environment Engineering National Ilan Inst. of Tech.

## ABSTRACT

Experiments on oxidation of multi-chlorinated hydrocarbons  $C_2HCl_3$  with hydrocarbon fuels,  $CH_4$ , are performed in laboratory scale flow reactors. These global Arrhenius equations for decomposition of  $C_2HCl_3$  for each reactant set ratio are:  $k_{lean}=3.211 \times 10^6 \exp(-27778.3/RT)$ ,  $k_{stoi}=1.612 \times 10^6 \exp(-26782.8/RT)$ ,  $k_{rich}=1.268 \times 10^6 \exp(-26826.5/RT)$ . The major reaction products,  $C_2Cl_2$ , CO,  $CO_2$  and HCl, can be found in lower temperature region under higher oxygen contained environment. The resulting reactant loss, intermediate and final product profile versus time and versus temperature are utilized in developing and validating the detailed reaction mechanism consisting of elementary reaction sets.

Keywords: Reaction mechanism, Reaction kinetics, Trichloroethylene, Incineration, Combustion.

## 一、 前言

利用焚化解決有害廢棄物，是目前有效的處理方式，且因焚化處理有可將廢棄物之體積減至最小、避免二次污染之風險及可將在處理廢棄物所產生之能源回收再利用之優點，而愈來愈受到重視。

而經由焚化爐處理的廢棄物中有不少含氯物質，如塑膠類[1-4]，雖然含氯物質焚化或燃燒研究在最近幾年逐漸受到重視，但受限於目前對化學反應動力學的研究，實驗數據尚不完整[5]，而無法更深入瞭解氯化物燃燒或焚化。

Tseng[6]在焚化理化學及系統之分析研究中，提出溫度並不是唯一影響含氯碳氫化合物分解的參數，Senkan[7,8]等人亦由氧化系統(Oxidation flame)的研究中指出  $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$  是抑制 CO 轉成  $CO_2$  的反應。

Westbrook[9]以層流火燄(laminar flame)研究鹵化物對碳氫化合物之抑制作用，而提出鹵化物扮演類似觸媒的角色將 H 還原為活性較低的  $H_2$  分子，而減少可供反應的自由基(radical pool)降低了整個反應過程的反應速率。

本研究針對  $C_2HCl_3$  與  $CH_4$  及  $O_2$  混合氣體於 1.0cm 管徑之管狀式反應器，在低氧(Fuel rich，高燃料， $C_2HCl_3:CH_4:O_2=1:3:5$ )，化學計量(Stoichiometry， $C_2HCl_3:CH_4:O_2=1:3:7.5$ )及富氧(Fuel lean，少燃料， $C_2HCl_3:CH_4:O_2=1:3:10$ )等三種不同的混合進料比例。反應溫度由 575 至 800，每 25 為一梯度，共十個實驗溫度，並就所產生的各反應生成物進行初步的反應途徑分析。

## 二、 研究方法

本研究利用石英管管流反應器(tubular flow reactor)進行相關有機物的高溫裂解及氧化反應之研究，提供不同反應系統的實驗數據。詳細之實驗備配置如圖 1 所示。反應器是由一石英管平置於高溫爐中構成，所使用之石英管管內徑為 1.0cm。本研究所使用的 Carbolite TZF 12/65/550 高溫爐為一含有三段加熱器的高溫爐，可確保流體流進反應器之溫度仍能維持所預期之恆溫範圍。反應器的溫範圍將被設定為 600 至 1200K 之間。反應器之溫度則由高溫爐本身多段式的加熱器來控制。

將含有反應物質( $C_2HCl_3$ )及玻璃珠的二段式飽和瓶(bubbler)置於 0 的冰浴槽中，以部

份的惰氣通過飽和瓶，攜出飽和之反應物氣體，再與  $\text{CH}_4$ ， $\text{O}_2$ ，及惰性氣體氫氣等混合後進入管流反應器中反應。反應器出口濃度將連線至一配有 FID 及 PID 的 GC 分析反應產之濃度。由進口之各閥選定，可以設定混合後之氣體經由支流(bypass)管路(用以測定進入反應器之混合氣體之起始濃度)或進入反應器至 GC 採樣閥。反應器之出口氣體則經由加熱管線，通過一含量碳酸氫鈉之錐形瓶以中和氣體內之 HCl 後由抽氣櫃排至大氣。

### (一) 反應物質之定量/定性分析

反應器出口濃度由一連線的 GC 分析反應物及產物之濃度，並利用 GC/MS 再確定產物種類 所使用的 GC 為一配有一 FID 及一 PID 之 HP589Q 連至 PID 之分離管柱為  $1/8" \times 10\text{ft}$  不鏽鋼管柱內填充 25%SE30 on Chromosorb PAW 80/100 mesh。連至 FID 之管柱則為  $1/8" \times 15\text{ft}$  之 Carboxen 1000 不鏽鋼管柱，再連接一填有 5% Ruthenium Alumina 觸媒之管柱，配合流入管柱之氫氣，在 300 之溫度下將產物中  $\text{CO}$  及  $\text{CO}_2$  轉換成  $\text{CH}_4$  以使 FID 能偵測得到。

### (二) 反應器溫度之量測

反應器是由一石英管平置於高溫爐中構成，所使用之石英管管徑內徑為 1.0cm。在本研究所使用的 Carbolite TZF 12/65/550 高溫爐本身多段式的加熱器來控制 反應器的溫度範圍設定為 600 至 1200K 之間。反應器之溫度曲線則利用 K type 的熱電偶來量測。Fig2 為反應器在反應滯留時間為 1 秒時之溫度曲線，由這些曲線可決定反應器之恆溫段長度為 40cm。

### (三) 氯化氫及氯氣之分析

HCl 濃度的測定，如圖 1 所示，反應器出口之排氣通過一兩段式之吸收瓶，再排至大氣。每段之吸收瓶內含有經標定的 0.01M NaOH 溶液 25ml。氣體通過此兩段式吸收瓶直到第一段吸收瓶到達其酚太(phenolphthalein)終點，並記錄氣體通過之時間。將兩段吸收瓶內之吸收液混合，以 0.01M 之 HCl 反滴定即可求得氣體 HCl 之濃度。

氣體中之氯氣分析則參考環保署公告之「煙道排氣中氯氣檢測方法 - 鄰聯甲苯銨法」[10]。如分析 HCl 一樣，如圖 1 所示，反應器出口之排氣通過一兩段式之吸收瓶，每段之吸收瓶內含有鄰聯甲苯銨鹽酸溶液 50ml。使氣體通過此兩段式吸收瓶，並量測時間至氯氣與鄰聯甲苯銨反應呈色為止，並記錄氣體通過之時間。再將兩段吸收瓶內之吸收液混合，再以 Milton Roy Co. Spectronic 20D 之分光光度計於波長 435nm 比色，再由檢量線求得氯氣濃度。

### 三、 結果與討論

$C_2HCl_3$  與  $CH_4$  及  $O_2$  混合進入反應器之實驗條件設定在低氧(Fuel rich, 高燃料)，化學計量(Stoichiometry)及富氧(Fuel lean, 少燃料)等三種不同的反應物與燃料之進比例，詳細之實驗條件如下：

反應物莫耳比：

1.  $C_2HCl_3:CH_4:O_2:Ar=1:3:10:86$
2.  $C_2HCl_3:CH_4:O_2:Ar=1:3:7.5:88.5$
3.  $C_2HCl_3:CH_4:O_2:Ar=1:3:5:91$

反應器溫度( )：575, 600, 625, 650, 675, 700, 725, 750, 775, 800, 850

反應器有效長度：40cm

反應器管徑(cm)：1.0。

反應物滯留時間：0.7 秒。

在整個研究中  $C_2HCl_3$  與  $CH_4$  之莫耳比皆維持固定，而  $O_2$  莫耳比則由 5% 至 10% 不等，其餘之氣體則載氣，氬氣，莫耳比由 91% 至 86% 不等。內徑為 1.0cm 之反應器進行由 575 至 800 ，每 25 為一梯度，共十個溫度之實驗。

#### (一) $C_2HCl_3/CH_4/O_2$ 混合氣體之反應

圖 3 為不同反應物莫耳比在不同滯留時間，反應管徑 1.0 cm 下反應物  $C_2HCl_3$  之正常化濃度( $C/C_0$ , normalized concentration)對不同溫度所做之圖，由此圖可顯示  $C_2HCl_3$  之反應程度如預期地隨溫度之增加而增加。針對  $C_2HCl_3$  之轉化以一次動力方程式來描述，圖 4 各

分別為富氧、化學計量及低氧之條件下，以  $\ln(C/C_0)$  對滯留時間  $Rt$  做圖所繪成之圖形。由此三張圖可看出，三種反應條件下所繪之圖形皆非常符合一次線性之關係，因此可以一階反應方程式(first order rate equation)來表示  $C_2HCl_3$  之轉化。將上述之圖做線性回歸，可以得到不同溫度下之反應常數， $k$ 。圖 5 為  $\ln(k)$  對  $1/T$  做圖，由所得之直線之截距及斜率分別求得  $C_2HCl_3$  轉化之總體反應之  $A$  及活化能  $E_a$ 。由圖 5 可求得  $C_2HCl_3$  轉化之總體反應常數如下：

- (1) 富氧： $k_{lean}=3.211 \times 10^6 \exp(-27778.3/RT)$
- (2) 化學計量比： $k_{sto}=1.612 \times 10^6 \exp(-26782.8/RT)$
- (3) 低氧： $k_{rich}=1.268 \times 10^6 \exp(-26826.5/RT)$

## (二) 反應物之轉換及產物分佈

由圖 3 可發現，於一秒之反應時間，在富氧( $C_2HCl_3:CH_4:O_2=1:3:10$ )之反應條件下， $C_2HCl_3$  之 90% 轉化發生在 750，在化學計量比( $C_2HCl_3:CH_4:O_2=1:3:7.5$ )之反應條件下， $C_2HCl_3$  之 90% 轉化發生在 760，在低氧( $C_2HCl_3:CH_4:O_2=1:3:5$ )之反應條件下， $C_2HCl_3$  之 90% 轉化發生在 770。

主要產物， $C_2Cl_2$ ， $CO$ ， $CO_2$ ， $HCl$  及  $Cl_2$ ，及反應物  $C_2HCl_3$  與  $CH_4$  之分佈可以由圖 6 來介紹。圖 6 是不同反應條件在 1.0cm 管徑反應器，滯留時間為 0.7 秒時各主要產物或反應物在不同溫度下之濃度分佈曲線。圖中之縱軸以正常化濃度來表示。由圖 6 可歸納出當氧氣含量愈高時， $C_2HCl_3$  與  $CH_4$  之轉化成產物  $C_2Cl_2$ ， $CO$ ， $CO_2$ ， $HCl$  及  $Cl_2$  之溫度愈低。

## (三) 氧氣之效應

圖 7 為正常化濃度與溫度間之關係圖。由圖 7 配合前述之圖 3，圖 5，可以看出  $C_2HCl_3$  在較高氧氣含量之條件下其轉化成產物之速率較快。而圖 6 圖組則顯示在較高氧氣含量之條件下，主要產物，如  $C_2Cl_2$ ， $CO$ ， $CO_2$  及  $HCl$  等，在較低之溫度即可產生，且中間產物，如  $C_2H_3Cl$ ， $C_2HCl$ ， $COCl_2$  等會在較低溫範圍即產生並在中高溫範圍即轉化成最終產物。較低之含氧反應條件，如預期地，主要產物及中間產物需要較高之溫度及較長之滯留時間方能轉化成  $CO$  及  $CO_2$  等產物。

#### (四.) 化學反應途徑之分析

利用圖 6 分析出本研究所進行之  $C_2HCl_3$  與  $CH_4$  及  $O_2$  混合之高溫反應所形成之中間產物及最終產物之途徑。主要反應物,  $C_2HCl_3$ , 可以經過下列反應途徑:



產生  $C_2Cl_2$ ,  $C_2HCl$ ,  $CHClCCl$  及  $C_2Cl_3$  等產物。  $C_2Cl_3$  可經過下列反應途徑:



進一步分解為  $C_2Cl_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $COCl_2$  及  $CClO$ , 或合成為  $C_2Cl_4$ 。  $C_2Cl_2$  可經過下列反應途徑:



形成  $C_2Cl$ ,  $CClO$  及  $CH_3Cl$  等。  $CHClCCl$  則可經過下列反應途徑:



形成  $C_2HCl$ ,  $CClO$  及  $CHClO$  等物質。  $C_2HCl$  可經過下列反應途徑:



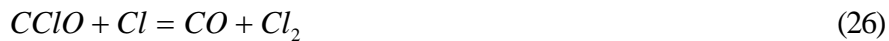
產生 $C_2Cl$ ， $C_2H$ 及 $HCl$ 。 $C_2Cl$ 則經過下列反應途徑：



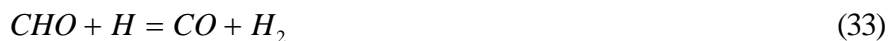
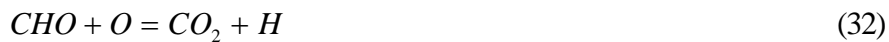
轉換成 $CO$ ， $CClO$ 等。 $C_2H$ 則經過下列反應途徑：



轉換成 $CO$ ， $CHO$ 等。 $CClO$ 則經過下列反應途徑：



產生 $CO$ 及 $CO_2$ 。 $CHO$ 經過



等反應途徑形成 $CO$ 及 $CO_2$ 。



## 四、結論

本研究所進行之  $C_2HCl_3$  與  $CH_4$  及  $O_2$  混合氣體於 1.0cm 管徑之管狀式反應器，在低氧 (Fuel rich, 高燃料)，化學計量(stoichiometry)及富氧(Fuel lean, 少燃料)等三種不同的反應物與燃料之進料比例條件下進行， $C_2HCl_3$  轉化之總體反應常數如下：

1. 富氧： $k_{lean}=3.211\times 10^6\exp(-27778.3/RT)$
2. 化學計量比： $k_{stio}=1.612\times 10^6\exp(-26782.8/RT)$
3. 低氧： $k_{rich}=1.268\times 10^6\exp(-26826.5/RT)$

於一秒之反應時間， $C_2HCl_3$  之 90%轉化所需溫度在低氧(Fuel rich, 高燃料, 1:3:5)，化學計量(Stiochiometry, 1:3:7.5)及富氧(Fuel lean, 少燃料, 1:3:10)之反應條件下分別為 770, 760, 750。

實驗結果顯示在較高氧氣含量之條件下，主要產物，如  $C_2Cl_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  及  $HCl$  等，在較低之溫度即可產生，且中間產物，如  $C_2H_3Cl$ ,  $C_2HCl$ ,  $COCl_2$  等會在較低溫範圍即產生並在中高溫範圍即轉化成最終產物。較低之含氧反應條件，如預期地，主要產物及中間產物需要較高之溫度及較長之滯留時間方能轉化成  $CO$  及  $CO_2$  等產物。

本研究初期針對  $C_2HCl_3$  與  $CH_4$  及  $O_2$  針對在不同的反應物與燃料之進料條件進行。接續之研究方向為由所得之產物反應途徑之分析針對  $C_2HCl_3 + CH_4 + O_2$  系統建立一基本化學反應機制，並利用本研究所獲得之實驗數據來驗證反應機制之正確性。

## 謝 誌

本文承蒙行政院國家科學委員會補助研究經費(NSC 86- 2214 - E197 - 001)

## 五、 參考文獻

1. Miller, G. P. (1995) "The Structure of a Stoichiometric  $\text{CCl}_4\text{-CH}_4\text{-Air}$  Flat Flame", *Combust. Flame*, vol. 101, pp.101-112.
2. Xieqi, M., B. Cicek and S. M. Senkin (1993) "Chemical Structures of Fuel-Rich and Fuel-Lean Flames of  $\text{CCl}_4/\text{CH}_4$  Mixtures", *Combust. Flame*, vol. 94, pp.131-145.
3. Yang, M., S. B. Karra, and S. M. Senkan, (1987) "Equilibrium Analysis of Combustion/incineration", *Haz. Waste Haz. Mater.*, vol. 4, pp.55-68.
4. Kramlich, J. C., M. P. Heap, W. R. Seeker and G. S. Samuelsen(1989), 20th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp 1991-1999.
5. (1995)吳友平, "含氯碳氫化合物氧化反應機構之建立", 國科會專題研究計畫成果報告, NSC83-0402-E197-001, NSC84-2214-E197-001, 民國八十四年
6. Tsang, W. (1990) "Mechanisms for the Formation and Destruction of Chlorinated Organic Products of Incomplete Combustion", *Combust. Sci. and Technol.*, Vol. 74, pp. 99-116.
7. Karra, S. B., and S. M. Senkan (1988) "A Detailed Chemical Kinetic Mechanism for the Oxidative Pyrolysis of  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.27, pp.1163-1168.
8. Chang, W. D. and S. M. Senkan (1989) "Detailed Chemical Kinetic Modeling of Fuel Rich  $\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$  Flames", *Environ. Sci. Technol.*, vol.23, pp.442-450.
9. Westbrook, C.K. (1982) "Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds", 19th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute: Pittsburgh, PA; pp.127-141.
10. 「煙道排氣中氯氣檢測方法 - 鄰聯甲苯銨法」, 環署檢字第45817號公告NIEA A410.70A。

