



National Ilan University

國立宜蘭大學工程學刊第五期, 115-130 頁, 2009 年 3 月

Bulletin of College of Engineering, National Ilan University, NO. 5, P. 115-130, Mar.. 2009

結合可見光光觸媒單元與活性碳單元處理車內 VOCs 之研究

張章堂¹、沈百淳²、李承志²、余佳蘋²、駱勇全²、李雅文²

1. 國立宜蘭大學環境工程系教授
2. 國立宜蘭大學環境工程系學生

摘要

揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)屬有毒化學質，普遍存在戶外與室內空氣中，甚至於車內。室內與車內 VOCs 濃度通常為其戶外濃度之 2~5 倍，故人體健康之危害頗值加以重視。因車輛之動力系統較低，故頗需良好處理系統進行 VOCs 控制。本研究利用活性碳對 VOCs 吸附能力頗高的優點，與光觸媒具備降解有機污染物之功能，將兩種處理系統進行整合，發揮兩種處理單元之優點。因此本研究目的乃設計一反應器，將活性碳卡匣及 TiO₂ 填充床以串聯方式聯接，利用活性碳及 TiO₂ 光觸媒之反應性質，加以改善車內空氣品質。由本實驗結果可知，含鈦光觸媒於不照光下，甲苯在 2 分鐘反應時間後，其去除率為 14.2%；當照光時，去除效率為 74.1%；而含鈦光觸媒照光並與活性碳結合時，其去除效率可高達 98.5%。

關鍵詞：揮發性有機化合物、光觸媒單元、活性碳單元、填充床



Study on the in-car VOCs treatment with combining mesoporous TiO₂ photocatalyst and activated carbon

Chang-Tang Chang¹ Bai-Chun Shen² Cheng-Chih Li² Jia-Pin Yu² Chia-Wei Tsai²

1. Professor, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

2. College students, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

Abstract

Volatile organic compounds are toxic chemistry matters which exist in outdoor and indoor generally, even in car. In Taiwan, in car concentrations of VOCs were roughly more than 2~5 times of outdoor concentrations, so it is worthy to protect human health from hazarding by treating those VOCs. However, the power system of automobile is lower and results in a problem to control in car VOCs. It is interesting to reduce in car VOCs emission effectively with high efficiency and long time effectiveness control techniques, such as reasonable and low cost control techniques- UV/TiO₂ with activated carbon control system. The study utilized the advantage of high adsorbed ability of activated carbon and high long-term performance of photodegradation of TiO₂ photocatalyst to develop the hybrid reactor for improving the in car air quality. The tested concentrations of VOCs were ranged from 600, 1000 and 1400 ppm. Additionally, the temperatures were operated from 15°C to 35°C. The examined pollutants were toluene, xylene and ethyl benzene, respectively. The results showed that the toluene removal rate with TiO₂ photocatalyst were 14.2% under not illumination. The removal rate could be up to 74.1% under illumination. Furthermore, the removal rate were higher than 98.5% when combining TiO₂ photocatalyst with activated carbon under illumination.

Key words : VOCs, photo-catalytic, packing bed, activated carbon

一、前言

台灣地區近三十年來發展快速，社會型態不斷的變遷，為了追求更便捷的生活，車輛的使用已成為現代生活中不可缺少的一環。在高度使用車輛下，車內環境中各種臭味物質的改善是值得重視。以廣義的室內環境而言，車內環境亦屬之，其中以揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)易對民眾造成身體的危害，而在密閉的室內環境中，更易累積揮發性有機物(VOCs)，其濃度常介於2~4ppm[2]。行政院環保署已於民國94年，針對室內總揮發性有機化合物(TVOC)制定建議值為3ppm，故此類物質亟需予以管制和解決。

VOCs是指低沸點非甲烷類的有機碳化合物、硫化物及鹵化物，其在標準狀態(20°C, 760 mmHg)下蒸氣壓大於0.1 mmHg以上的有機化合物[3]。VOCs主要特性為：(1)絕大多數VOCs本身即具有危害性，其侵害人體的目標主要為皮膚、呼吸系統、腎、肝、中樞神經系統等。(2) VOCs亦具有高度的光化學反應力，在陽光下經由紫外線照射，容易被氧化形成游離(radicals)，接著再與大氣中的其他成份如NO₂、O₃反應，形成高濃度的臭氣、空氣污染煙霧(smog)和致癌物質，會對人體器官造成不同程度的危害[1, 4]。例如，甲苯存在於油漆、稀釋劑、黏著劑、指甲油與汽油之中，經由揮發進入環境中與空氣混合，在空氣中會與氧氣反應產生苯甲醛(benzaldehyde)與甲酚(cresol)，而這些化合物對人體健康都有危害性。甲苯可能經由皮膚進入血液，或由呼吸系統直接由肺臟進入血液，造成腎、肝、肺及腦部的影響，其中以腦部最為受到關注，可能引起頭痛、恍惚、疲倦、虛弱與喪失記憶等症狀。長時間吸入車內VOCs可能會發生上述之症狀，所以改善車內環境是值得加以重視的。

處理VOCs的方法大致可分為吸收法、冷凝法、熱焚化法、觸媒焚化法及生物處理法等，但此類處理方法皆具有頗多缺點，如價格偏高、二次污染產生與維護不易等問題。而近年來不少研究報告指出[5, 6]，利用光觸媒所進行的催化分解反應可在室溫下反應，因此TiO₂處理系統頗適合處理車內 VOCs，而TiO₂價格

低廉亦為考量之因素。活性碳為一種良好的吸附劑且價格低廉、技術成熟，在污染物處理方面應用相當廣泛，經常作為吸附污染物之物質，如揮發性有機物的去除，處理效率可達90%~95%以上。故本實驗結合TiO₂的光反應性與活性碳的高吸附性之特點，藉兩反應單元處理揮發性物質。

TiO₂於1972 年由Fujishima and Honda [9] 及Fujishima, et al. [10]發現，並分別以二氧化鈦和白金為陽極與陰極，且使用波長小於415 nm的光照射在陽極表面，進而將水分解為氧氣與氫氣的光分解反應。而TiO₂一開始為應用於光能之轉換儲存，爾後，於1987年TiO₂於環境觸媒中發揚光大，遂成為現今最熱門之環境科技話題之一。活性碳(Activated carbon)為一種多孔隙的固體(Porous solid)，是一種良好的吸附劑，其特徵為具有高孔隙度、高表面積、強吸附能力及化學性質穩定容易再生，且價格便宜。在污染物處理方面應用相當廣泛，尤其是在空氣和廢水的污染防治技術上，且根據美國環境保護局(EPA)所列之主要重點污染物(Priority pollutants)之處理方法中，其建議最佳處理方法就是以活性碳吸附法為主。

本實驗使用將觸媒填裝於填充床反應器(Packed bed reactor) [8, 11, 12] 中，而填充床反應器具有構造簡單、容易控制滯留時間與在催化反應中觸媒不易磨損之優點，並可以長期使用。而Zeltner, et al. [12]研究指出填充床反應器兼俱光催化活性及不俱光催化活性催化劑的效果，能進一步提升有機污染物之分解能力，故此反應器可應用於氣相、水相反應研究。

謝瑜芬[6]研究指出，二氧化鈦光催化技術及活性碳吸附技術在應用於處理 VOCs 時，其主要受到污染物濃度、氣流流量、溼度及溫度等操作因子的影響。故本研究之目的乃設計一適用於車內之空氣清淨反應器，並將兩種VOCs處理系統進行整合，發揮兩種處理單元之優點，藉以去除車內揮發性有機化合物等有害空氣污染物，改善車內空氣品質。

二、研究方法與實驗設備

2-1 研究方法

2-1-1 TiO₂光觸媒合成

本研究所使用TiO₂為Degussa P-25；石英砂購自Arcos(USA)，其顆粒範圍亦為30至50網目。本實驗合成方法，是將Degussa P-25 TiO₂溶解在石英砂中，表示為TiO₂/quartz。整個合成過程是利用0.5克的TiO₂和1毫升的水與0.1毫升的Acetyl acetone相互混合成黏稠狀，然後緩慢的加入1.7毫升的水來稀釋此黏稠物，最後再加入一滴的Triton® X-100於稀釋過的黏稠物中，接著摻雜15克的石英砂與黏稠物相互混合，然後經過110°C烘乾10分鐘後，在於450°C燒結30分鐘後，便得到含鈦之石英光觸媒[7]。

2-1-2 各種材質光觸媒之性能評估

為瞭解各種材質光觸媒與光照條件對 TiO₂光觸媒處理之影響，本實驗利用三種條件來處理 TEX[甲苯(Toluene)、乙基苯(Ethyl benzene)、二甲苯(Xylene)]，第一種條件為利用含鈦之石英砂，且在無照射 365nm 光線時，來處理 TEX；第二種條件為在填充床中填裝石英砂，且在照射 365nm 光線時處理 TEX；第三種條件為利用含鈦觸媒在照射 365nm 光線並與活性碳結合處理污染物，藉此建立較佳之測試條件。

2-1-3 各種操作條件下光觸媒與光觸媒結合活性碳之性能評估

表 1 為車內空氣環境中可能存在之 VOCs，因此本實驗以模擬車內 VOCs 經 TiO₂光觸媒與 TiO₂光觸媒結合活性碳處理作用之操作參數如表 2 所示，整個實驗研究流程如圖 1 所示，其操作條件參數包括污染物濃度、污染物種類與溫度。污染物濃度分別控制在 600、1000 與 1400ppm 下；污染物種類為甲苯、二甲苯與乙基苯；溫度操作於 15、25、35 °C，並探討在各種不同條件下與處理效率的關係。

2-2 實驗設備

- 1.採樣瓶：320mL，無色玻璃材質，附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片。
- 2.液針：體積為 $10 \mu\text{L}$ 的液針一支。
- 3.氣針：體積為 10mL、5mL、1mL 氣針各一支。
- 4.烘箱：使用溫度可達 200 °C。
- 5.排煙櫃。
- 6.流量計：流量可達 3.4 L/min。
- 7.抽氣馬達：具備雙氣密功能，以防止漏氣。
- 8.氣相層析儀：為 GC-FID：廠牌為中國氣相層析儀。Column: J&W, DB-624, 30m \times 0.53mm \times 3 μm .

分析條件:GC 注射口之溫度設為 230°C, 偵測器之溫度則設為 210°C, Make Gas 設定在 0.6 kg/cm²，此時流量為 24 cc/min，Packing Carrier Gas 控制在 0.3 kg/cm²，則流量為 6 cc/min。分析甲苯時烘箱溫度為 90°C，然而在分析乙基苯和二甲苯時，烘箱溫度增加為 130°C。

- 9.實驗裝置：實驗之反應裝置如圖 2 與圖 3 所示，其體積為 1.1 升，且外部管徑為 35 mm，內部管徑為 26 mm，採批次反應的方式，實驗中所使用馬達具備雙氣密功能，主要功能為防止漏氣；所有連接管線均為鐵弗龍材質；於光觸媒填充床中添加 50 克的含 TiO₂ 玻璃珠，光源為波長 365 nm、強度為 8 W 的燈管，活性碳 40g，VOCs 濃度係以 GC-FID 檢測。

三、結果與討論

3-1 空白測試結果

為瞭解 UV 光與結合 TiO₂ 及 TiO₂ 照射 UV 光結合活性碳之重要性，乃分別比較僅結合 TiO₂ 不照射 UV 光以及 TiO₂ 照射 UV 光與 TiO₂ 照射 UV 光結合活性

碳三種條件下之差異性，如圖 4 所示，可知 TiO_2 照射 UV 光結合活性碳條件下的甲苯 1000 ppm 處理效率遠高於其他兩種條件，其對於甲苯的處理效率在處理 2 分鐘後可高達 98.5%；而僅結合 TiO_2 照射 UV 光與僅結合 TiO_2 不照射 UV 光，經過相同時間處理，其甲苯處理效率分別僅為 74.1% 和 14.2%。顯示 TiO_2 光觸媒照射 UV 光並與活性碳結合後可具備良好的反應效率。

3-2 污染物種對處理效率之影響

由圖 5 可知，當入流濃度為 600ppm，利用 TiO_2 光觸媒處理甲苯、二甲苯與乙基苯在處理時間為 2 分鐘時之處理效率分別為 72.4、62.6 及 41.4%，此外利用 TiO_2 光觸媒結合活性碳處理甲苯、二甲苯與乙基苯，其處理效率分別為 98.2、96.7 及 94.2%；而當反應時間為 15 分鐘時，兩處理系統其處理效率均可達 99%，如圖 6 與圖 7 所示。乃因此三種 VOCs 中甲苯分子量(92)最小，較易於吸附[11]，而二甲苯與乙基苯為同分異構物，分子量皆為 106；且三種 VOCs 中以甲苯苯環上的甲基相較於二甲苯及乙基苯較於斷鍵之故。由此可知，當污染物分子量愈小時，且在苯環結構上易於斷鍵者，其處理效率也愈佳。

3-3 VOCs 濃度對處理效率之影響

當光觸媒處理不同濃度之污染物時，若污染物濃度愈高時，在相同時間下，其處理效率相對愈高，由圖 8 所示，以二甲苯處理為例，當時間為 2 分鐘且濃度分別為 600、1000 與 1400ppm 時，其去除效果以濃度為 1400ppm 時，處理效率為最高，可高達 64.6%，其次為 1000ppm 的處理效率為 56.4%，而當濃度為 600ppm 時，其處理效率最低，僅為 42.9%。但當光觸媒結合活性碳處理不同污染物時，其結果亦顯示，濃度愈高處理效率愈高，相同時間下三種污染濃度 600、1000 與 1400ppm 的處理效果分別為 96.7、98.4 及 98.7%。由此可知，若污染物濃度較高時，活性碳快速吸附污染物且在光觸媒照射紫外光下有效的降解

VOCs，導致 TiO_2 光觸媒結合活性碳系統對處理污染物效率能更為提升[12]。另對甲苯與乙基苯之處理效率，亦隨著濃度的增加而增加。

3-4 溫度對 VOCs 處理效率之影響

由 Arrhenius Law 得知，溫度可能會影響 TiO_2 光觸媒對 VOCs 的光催化反應效率，故本實驗嘗試探討不同溫度下之光催化反應效率，其結果如圖 9 所示，當反應溫度在 25°C 時，甲苯、二甲苯和乙基苯處理效率分別為 96.2、94.9 和 95.5 %；但當反應溫度提升為 35°C 時，甲苯、二甲苯和乙基苯分別增至 98.2、96.9 和 97.0%，故溫度對 TiO_2 光觸媒之處理效率之影響較不顯著。而在 TiO_2 光觸媒結合活性碳之處理系統，其反應溫度的影響亦是如此。

四、結論

1. 填充床填裝 TiO_2 光觸媒照射 UV 光與活性碳結合下，對 VOCs 處理效率頗高，均在 90%以上。
2. 含鈦光觸媒處理 VOCs 時，當污染物分子量越小時，且苯環上的甲基愈易斷鍵者，VOCs 處理效率亦越高，而甲苯、乙基苯與二甲苯之處理效率分別為 98.2、96.7 及 94.2%。
3. VOCs 入流濃度愈高時，其處理效率也相對增加，600、1000 與 1400ppm 的處理效果分別為 96.7、98.4 及 98.7%。
4. 溫度對含鈦光觸媒結合活性碳系統之處理效率影響有限，每增高 10°C，處理效率僅增加 2 到 3%，故溫度於此實驗中並無顯著的影響。

參考文獻

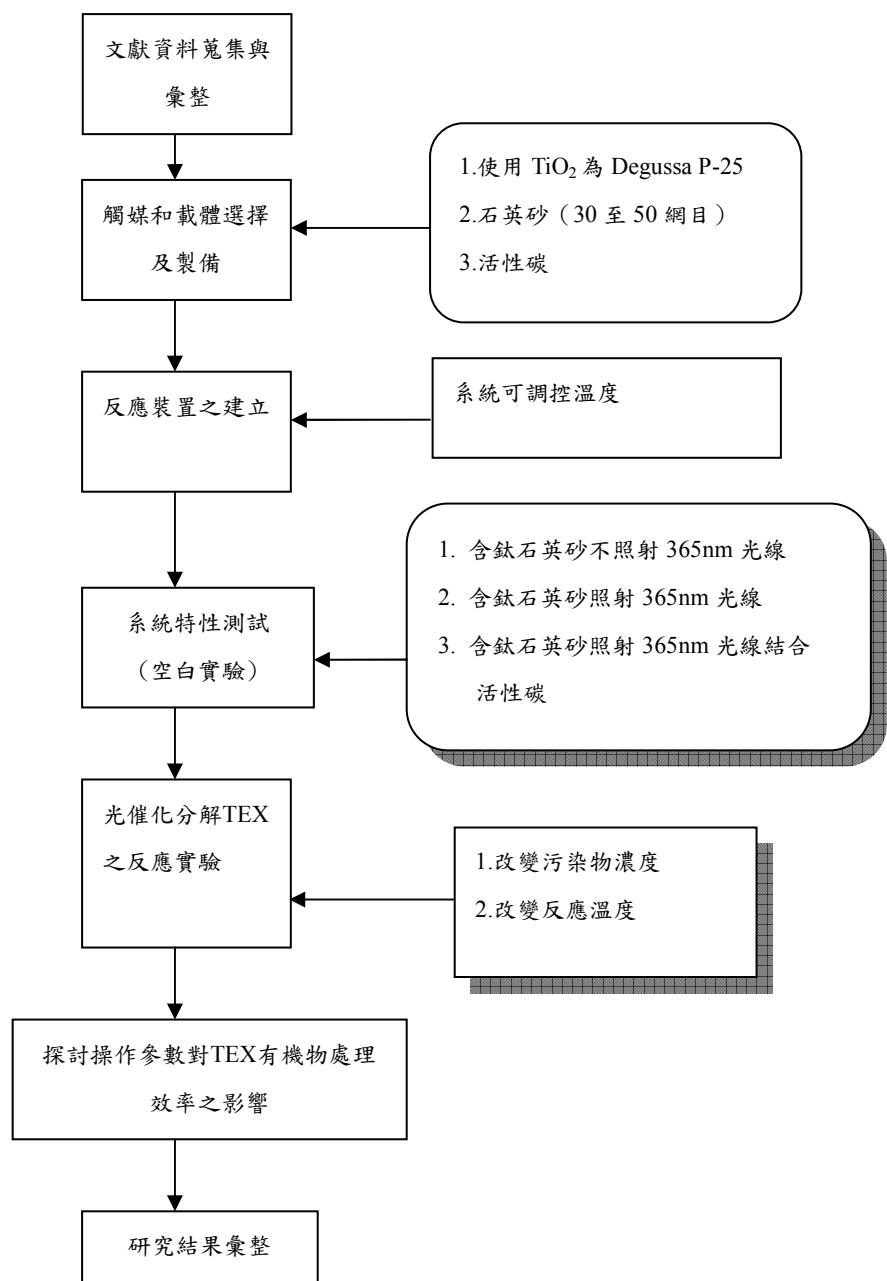
- (1) 王榮德, 1999, “公害與疾病(一)”, 台北健康世界雜誌社, 第 41 頁。
- (2) 程惠生, 2004, “室內空氣污染”, 環境檢驗所, 第九期。
- (3) 蔡文田、張慶源, 1992, “揮發性有機物(VOCs)催化燃燒處理”, 環境工程會刊, 第四期, 第41-58頁。
- (4) 蔡文田, 1993, “含氯溶劑可行減廢技術介紹”, 工業污染防治, 第三期, 第 171-182 頁。
- (5) 謝秀琴, 1990, “含鐵分子篩應用於典型片吶可重排反應之催化活性探討”, 碩士論文, 化學研究所, 國立臺灣大學, 台北, 台灣。
- (6) 謝瑜芬, 2003, “以SCR觸媒破壞氣相中戴奧辛之初步探討”, 碩士論文, 環境工程研究所, 國立中央大學, 中壢, 台灣。
- (7) Arabatzis, I.M.; Antonaraki, S.T.; Stergiopoulos, A.; Hiskia, E.; Papaconstantinou, M.C.; Falaras, B.P. , 2002, “Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline Thin Film TiO₂ Catalysts towards 3,5-dichlorophenol Degradation,” *Journal of Photochemical Photobiology A: Chem.*, Vol.149, pp.237-245.
- (8) Anderson, M. A.; Aeltner, M., Fu, X., and Tompkins, D., June 1996, “Chamber Studies Comparing the Effectiveness of Photocatalytic Degradation and Activated Carbon for the Treatment of Indoor Air,” *Proceedings of the 89th Air & Waste Management Association Annual Meeting*.
- (9) Fujishima, A., 1972, Honda, K., “Electrochemical Photolysis of Water at a Semi-Conductor Electrode,” *Nature*, Vol.238, pp. 37–38.
- (10) Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000, “Titanium Dioxide Photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem.* Rev. 1, pp.1–21.
- (11) Peral, J., and Ollis, D. F., 1992, “Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyaldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation,” *Journal of Catalyst*, Vol.134, pp.554-565.
- (12) Zeltner, W. A.; Fu, X., and Anderson, M. A., June 1995, “Photocatalytic Ceramic Membrances Reactors: The Chemists Perspective,” *Proceedings of the 88th Air & Waste Management Association Annual Meeting*.

表 1 車內揮發性有機物之主要成分

VOCs 種類			濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					嗅覺閥值 (ppm)	異味描述
			背景 (6/15)	First (5/16)	Second (6/06)	Third (6/15)	Fourth (7/13)		
醇類	1-Butanol	丁醇	78.1	888.3	518.5	681.2	1468.4	0.038-990	甜味/酒味
	Ethanol	乙醇	6.2	31.9	13.9	23.0	21.3	0.34-40	類似酒味
酮類	2-Butanone	丁酮 (MEK)	30.0	212.6	158.0	43.3	24.7	0.05-85	薄荷味
	Acetone	丙酮	40.6	105.6	33.0	72.8	63.5	0.4-800	薄荷/水果甜味
	Cyclohexanone	環己酮	---	3604.6	969.2	462.8	197.3	0.019-219	類似薄荷及丙酮味
醛類	Acetaldehyde	乙醛	0.5	2.3	1.4	1.8	2.3	0.0015-1000	刺激味/水果味
	Benzaldehyde	苯乙醛	---	29.4	7.4	8.2	9.1	0.0042-0.045	櫻桃/杏仁/桃子味
芳香族	Benzene	苯	2.5	3.4	2.3	6.8	12.3	0.16-160	芳香族的味道
	Toluene	甲苯	183.6	1293	482.5	624.5	2006	0.021-69	甜味/刺激味
	Ethylbenzene	乙基苯	13.1	33.9	4.5	8.6	36.2	0.092-2.3	刺激味/芳香味

表 2 TiO_2 光觸媒處理 VOCs 參數表

參數	條件
污染物	甲苯、二甲苯、乙基苯
濃度 (ppm)	600、1000、1400
溫度(°C)	15、25、35



備註：具陰影者為本研究重點

圖 1 研究流程圖

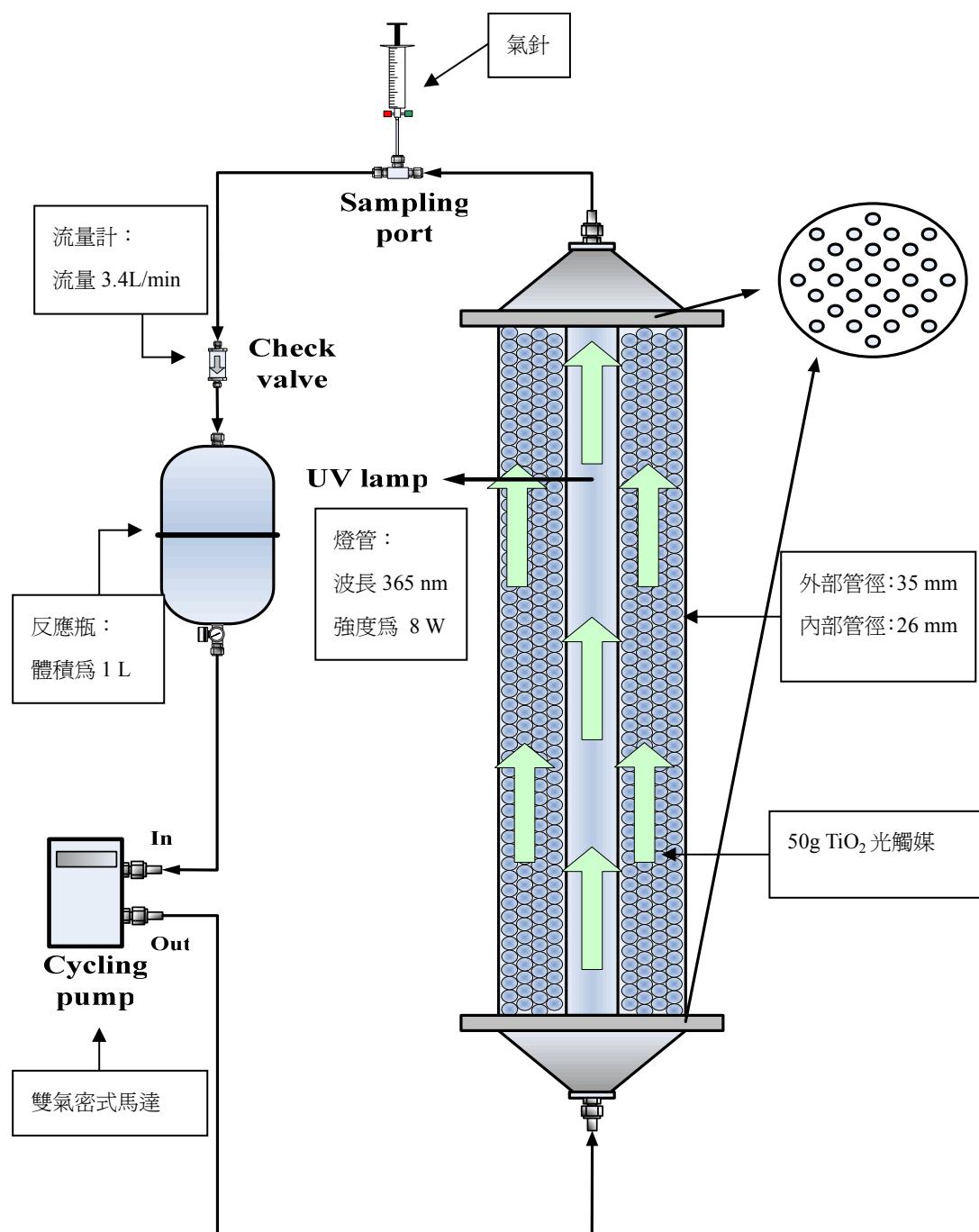


圖 2 填充床光反應裝置

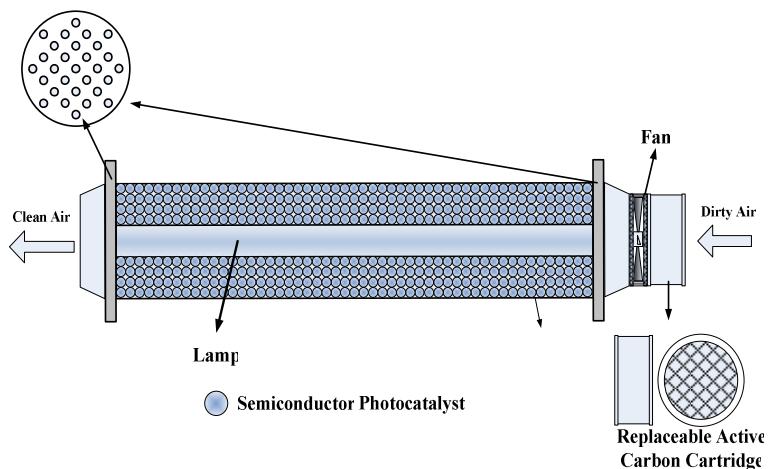


圖 3 填充床光反應結合活性碳裝置

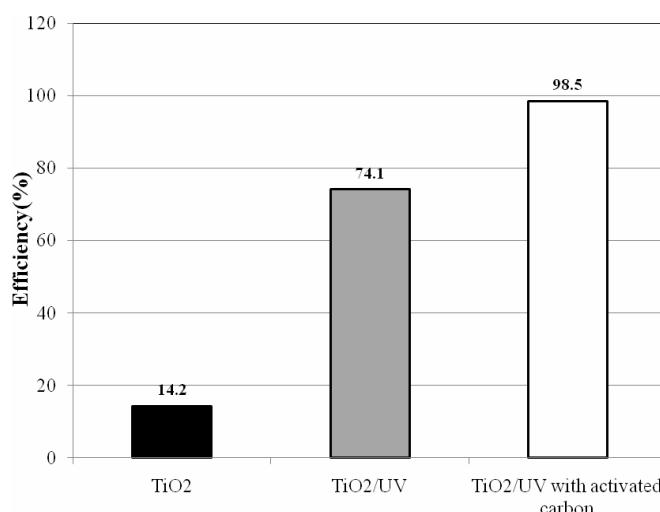


圖 4 各種載體處理效率之比較

實驗條件：甲苯-濃度 1000ppm，溫度 298K，處理時間為 2 分鐘，光觸媒含量為 50 克，活性碳含量 40 克。

- (a)含 TiO₂ 之石英砂 50 克。
- (b)含 TiO₂ 之石英砂 50 克，在 365nm 波長照射下。
- (c)含 TiO₂ 之石英砂 50 克，結合活性碳 40 克，在 365nm 波長照射下。

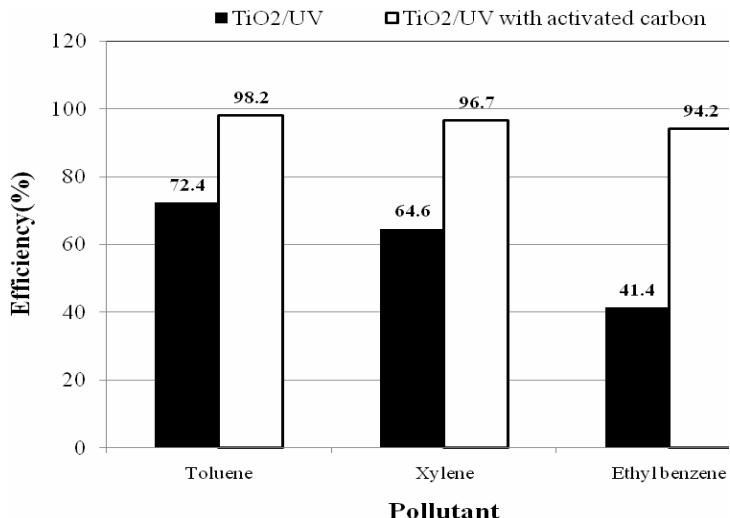


圖 5 三種 VOCs 於不同處理系統處理效率之比較

實驗條件：甲苯、乙基苯和二甲苯之入流濃度為 600ppm，溫度為 298K，處理時間為 2 分鐘，處理系統為 TiO_2/UV 與 TiO_2/UV 結合活性碳，光觸媒含量為 50 克，活性碳含量 40 克。

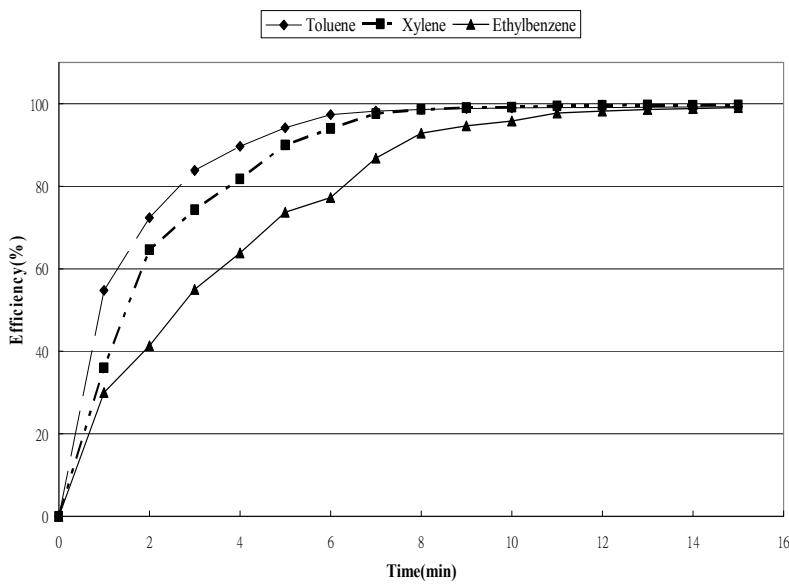


圖 6 三種 VOCs 於 TiO_2/UV 處理系統處理效率之比較

實驗條件：甲苯、乙基苯和二甲苯之入流濃度為 600ppm，溫度為 298K，處理時間為 15 分鐘，處理系統為 TiO_2/UV ，光觸媒含量為 50 克。

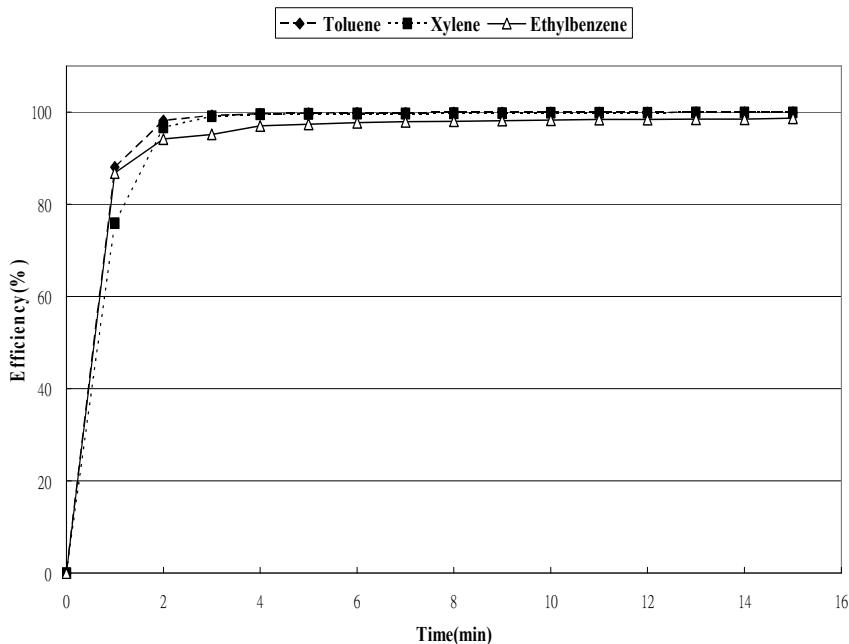


圖 7 三種 VOCs 於 TiO_2/UV 結合活性碳處理系統處理效率之比較

實驗條件：甲苯、乙基苯和二甲苯之入流濃度為 600ppm，溫度為 298K，處理時間為 15 分鐘，處理系統為 TiO_2/UV 結合活性碳，光觸媒含量為 50 克，活性碳含量 40 克。

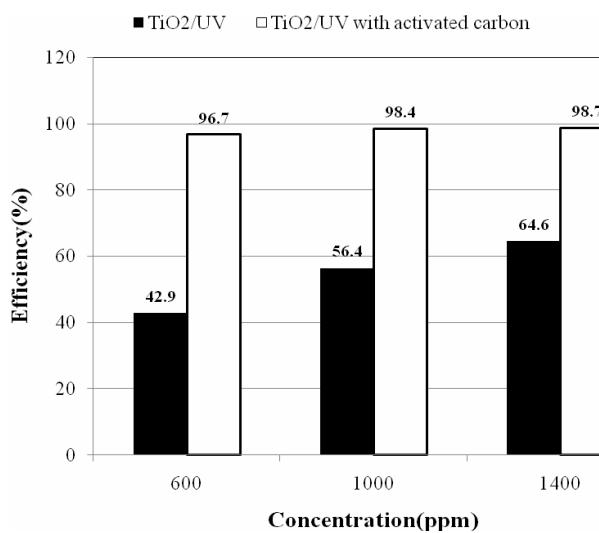


圖 8 TiO_2/UV 與 TiO_2/UV 結合活性碳處理二甲苯不同濃度之效率

實驗條件：二甲苯之入流濃度為 600、1000 與 1400ppm，溫度 298K，處理時間為 2 分鐘，光觸媒含量為 50 克，活性碳含量 40 克。

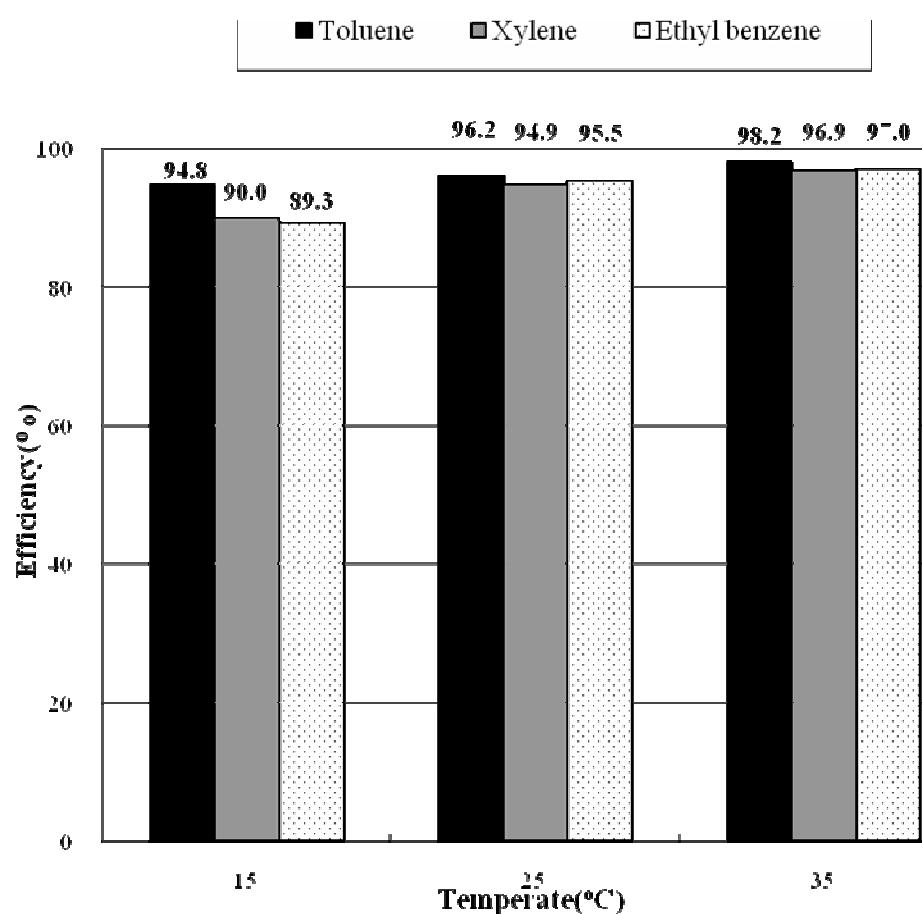


圖 9 光觸媒在不同溫度下處理甲苯、二甲苯與乙基苯之效率

實驗條件：甲苯、乙基苯和二甲苯之入流濃度為 1000ppm，溫度為 15、25 與 35°C，光觸媒含量為 50 克。