

不同沸石對異丙醇氣體之吸附研究

楊金鐘¹、許菁珊²

國科會研究計畫編號：NSC92-2622-E-110-014

摘要

本研究利用ZSM-5、Y-type、FX- I 和FX- II 等四種沸石為測試對象，針對積體電路產業及光電產業所排放之一種主要空氣污染物-異丙醇（IPA）作為處理之污染物。經由量測得知，四種沸石中以Y-type 沸石之BET比表面積最大（423.3 m²/g）；在相同的吸附操作條件下，Y-type沸石可吸附較長的時間才有貫穿的現象發生，且當IPA進流濃度為515mg/Nm³時，以Y-type沸石在之飽和吸附量為最大，平均每克吸附劑能吸附71.98mg IPA，當IPA之進流濃度為1200mg/Nm³時，Y-type沸石之飽和吸附量可達110.36mg IPA/g zeolite。在沸石再生方面，沸石經由熱脫附再生（脫附溫度為180℃），在60分鐘內即可將大部分IPA脫附，經由再生後之沸石可重複再利用。沸石在第一次吸附時，其效果最佳，沸石經由再生後，其吸附效果會隨之降低，經由測試ZSM-5、Y-type、FX- I 及FX- II 等沸石一次再生後之飽和吸附量分別為初始吸附量之73.93%、53.19%、93.89%及88.38%。

關鍵詞：沸石、揮發性有機物、異丙醇、吸附、脫附

一、前言

台灣半導體工業發展迅速，伴隨半導體製程中所排放出的揮發性有機物（Volatile Organic Compounds, VOCs），對環境上所造成的污染和影響大眾健康已不容忽視。行政院環保署已於民國88年1月6日公告實行「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」，嚴格管制半導體製造業所排放之揮發性有機氣體，其排放削減率應大於90%或工廠總排放量應小於0.6 kg/hr（以甲烷為計算基準）[1]。根據資料[2-3]顯示，積體電路產業及光電產業所排放之主要污染物為異丙醇（IPA），其次為丙酮、2-丙醇單甲基醚（PGMEA），其中，IPA 和丙酮兩者對於排放總量的貢獻程度大約在50-80%左右。VOCs 的種類繁多，所以 VOCs 的控制方法亦隨著適用性與經濟考量而有所不同，目前新竹科學園區廠商大多採用（沸石濃縮轉輪+高溫焚化），對

VOCs 的去除效果相當顯著，對 VOCs 的去除率可達90%以上，為目前新竹科學園區較佳之空氣污染控制技術。根據文獻[4]利用沸石濃縮轉輪，處理空氣中揮發性有機物，在適當的操作條件，例如 VOCs 進流溫度、轉輪轉速等，其去除效率可達90%以上。（沸石濃縮轉輪+高溫焚化系統）主要是利用吸附、濃縮脫附及焚化等三種混合式處理程序來處理 VOCs 廢氣，此系統適合處理高風量低濃度之 VOCs 氣體，其原理係將低濃度 VOCs 廢氣進入疏水性沸石轉輪，廢氣可同時於轉輪內進行吸附及脫附，通常轉輪分為三個區域，分別為吸附區、脫附區及冷卻區，將廢氣通入轉輪吸附區內，排出後之廢氣即為符合環保法規之氣體，再藉由轉輪之轉動將停留在沸石轉輪內之 VOCs 帶往脫附區，再將脫附之高濃度 VOCs 氣體送往焚化爐進行焚化[4]。

吸附是一種複雜的界面化學現象，主要有物理吸附（physical adsorption）和化學吸附（chemisorption）兩種機制，物理吸附主要作用

1. 國立中山大學環境工程研究所教授
2. 國立中山大學環境工程研究所碩士生

力為凡德瓦爾力 (van der Waals force)，係由倫敦-擴散力 (London-dispersion force) 及靜電吸引力 (classical electrostatic interaction force) 所形成使吸附質 (adsorbate) 附著於吸附劑 (adsorbent) 表面，實際上，物理吸附係一種可逆現象，吸附質僅停留在吸附劑之表面上而不進入固體之晶格內，使附著在固體表面之吸附質分子與氣體中之分子形成一平衡態。若將壓力降低或升高溫度時即會破壞此平衡狀態，此時部分吸附質之分子會獲得較大能量而脫離吸附劑表面。工業上常用此種升高或降低溫度之可逆過程來回收吸附劑藉以減輕操作成本。化學吸附為吸附質與固體表面之間因親和力產生了分子軌域的重疊作用，其作用類似化學鍵結，而化學吸附力遠比物理吸附力強[5]。

沸石 (zeolite) 是一種低密度軟性的礦石，由於氧化矽、氧化鋁與鹼在水氣壓力下作用所形成的結晶性矽鋁酸鹽。沸石的骨架結構主要由矽和鋁，鋁和磷的四面體在三度空間共用氧原子結合而成，此結構造成類似分子大小的微孔洞 (micropores)，可用於以尺寸來篩選分子，故沸石又稱分子篩，其結構式可以寫為[6,7]： $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot Z H_2O$ 。影響沸石的吸附容量及吸附行為之因子包括：沸石之矽鋁比、比表面積及微孔比例等[8,9]。文獻[10]指出具有高矽鋁比且疏水性之沸石，能提高沸石對三氯乙烯 (TCE) 之吸附容量。

本研究旨在測試四種疏水性沸石對於異丙醇氣體之吸附功能，包括探討其吸附貫穿曲線、飽和吸附量及沸石之再生性。

二、實驗材料、方法與設備

1. 實驗材料

本研究吸附質為異丙醇 (isopropyl alcohol)、吸附劑主要以 ZSM-5、Y-type、FX-I、FX-II 四種疏水性沸石為測試對象，其中，ZSM-5 和 Y-type 沸石係為廠商所提供；而 FX-I、FX-II 為中國上海市復旭分子篩有限公司所製造之商業用沸石。

2. 吸/脫附反應試驗

本研究採用之吸/脫附設備如圖 1 所示，首先由 VOC 產生器產生 IPA 氣體，藉由調整攜帶氣體流量以控制 IPA 之濃度，並將系統流量以每分鐘 230 毫升流入混合槽，約 2 小時後產生定濃度約 515 mg/Nm^3 (210 ppmv)，然後將其通入

沸石吸附床，再由取樣口取樣以 GC/FID 分析 IPA 濃度，直至 IPA 濃度達到初始濃度，即視為沸石已達吸附飽和狀態。

在沸石脫附再生方面，將脫附溫度設定為 180°C ，僅以乾淨氣體通過吸附床，經由採樣口取樣以 GC/FID 分析異丙醇之濃度，直到檢測不出異丙醇濃度，及視為脫附再生完成。本研究採用之實驗參數皆模擬實場之操作參數若脫附溫度太低則轉輪內 VOCs 無法完全脫附，造成處理效率降低；增加脫附溫度能將轉輪內之 VOCs 完全脫附出來，但過高的脫附溫度，可能會有悶燃的風險[4]。

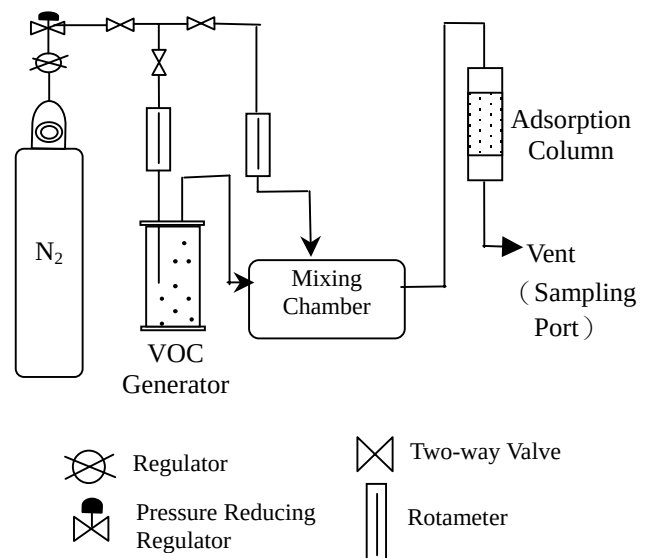


圖 1 吸附設備示意圖

3. 實驗儀器

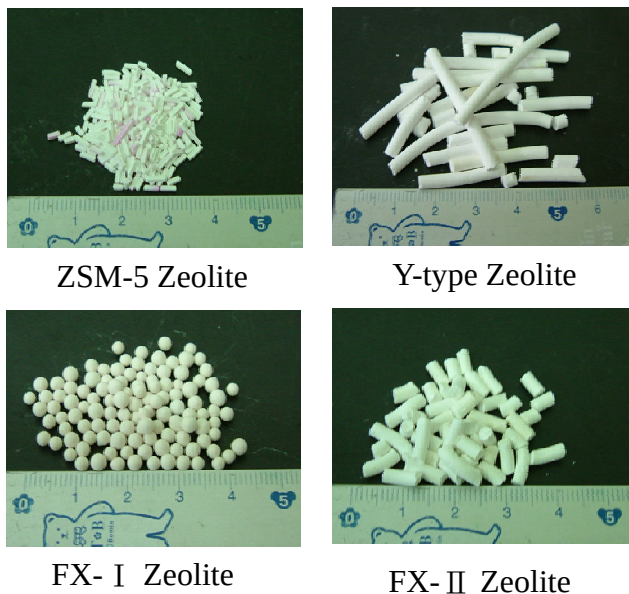
(1) 比表面積測定儀：Micromeritics ASAP-2000 型

(2) 氣相層析儀：Varian STAR 3400Cx

三、結果與討論

1. 沸石之基本性質

本研究經由初步篩選後所測試之沸石主要為疏水性沸石，分別為 ZSM-5、Y-type、FX-I 和 FX-II 沸石，其中，FX-I 沸石之外觀為圓球狀，其餘三種沸石則呈圓柱狀 (見照片 1)。表 1 為上述四種沸石之比表面積檢測結果，由表 1 得知，Y-type 沸石之 BET 比表面積最大 ($423.3 \text{ m}^2/\text{g}$)，此應與 Y-type 沸石為大孔洞沸石有關。



照片 1 不同沸石之外觀

表 1 不同沸石之 BET 比表面積及孔洞類型

沸石	BET 比表面積 (m^2/g)	孔洞類型
ZSM-5	303.4	中孔洞
Y-type	423.3	大孔洞
FX- I	335.0	微孔洞
FX- II	401.7	微孔洞

2. 吸/脫附試驗

將初始濃度約 $515 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ (210 ppmv) 之異丙醇 (IPA) 通入沸石吸附床，再由取樣口分析經吸附後之 IPA 濃度，直至 IPA 濃度達到平衡，即可得到沸石吸附 IPA 之貫穿曲線。圖 2 為上述四種沸石吸附 IPA 之貫穿曲線 (breakthrough curve)，由圖 2 可發現，Y-type 沸石可吸附較長的時間才有貫穿的現象發生。利用上述沸石吸附 IPA 之貫穿曲線，經計算後可得到不同沸石之飽和吸附容量(如表 2 所示)，其中，以 Y-type 沸石之飽和吸附量為最大，(平均每克吸附劑能吸附 IPA 71.98 mg)，推測此與其屬於大孔洞沸石且 BET 比表面積較大有關。

C/C_0

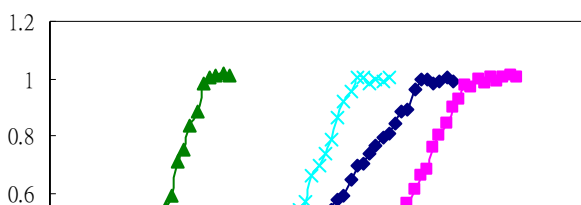
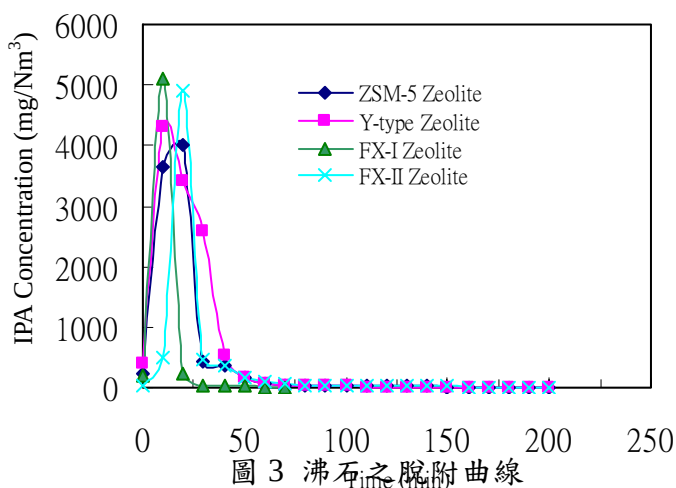
圖 2 不同沸石吸附異丙醇之貫穿曲線

表 2 不同沸石對於異丙醇之飽和吸附量

沸石	每克沸石之飽和吸附量 (mg/g)
ZSM-5	65.20
Y-type	71.98
FX-I	15.58
FX- II	42.32

註：IPA 初始濃度約 $515 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ (210 ppmv)

脫附試驗則是將吸附飽和後之沸石，通入每分鐘 230 毫升之氮氣，同時利用加熱帶、溫控器之方式調整溫度於 180°C 之方式將沸石吸附之 IPA 脫附，以達到沸石再生之目的。各種沸石之脫附曲線如圖 3 所示，沸石經由 180°C 加熱再生後，在 60 分鐘內即可將大部分 IPA 脫附，沸石經再生後可供後續再利用。



3. 沸石於不同 IPA 濃度下之飽和吸附量探討

本研究藉由調整攜帶氣體之流量控制異丙醇產生濃度為 515 mg/Nm³ (210 ppmv)、835 mg/Nm³ (340 ppmv) 和 1200 mg/Nm³ (490 ppmv)，並以 Y-type 及 FX- I 沸石進行吸附測試，其結果如圖 4、圖 5 及表 3 所示。由圖 4、圖 5 及表 3 得知，Y-type 沸石之飽和吸附容量較大，當異丙醇濃度控制於 1200 mg/Nm³，其飽和吸附量可達 110.36 mg IPA/g zeolite；而相同情況下，FX-I 之飽和吸附量為 63.84 mg IPA/g zeolite，由表 3 亦可知，沸石之飽和吸附容量會隨著異丙醇的濃度增加而變大。李琪華[5]利用自行製備之 Y-type 沸石吸附異丙醇，於室溫下異丙醇進流濃度 1300 ppmv，平均每克吸附劑吸附 60.50 mg 異丙醇，較本研究為低。

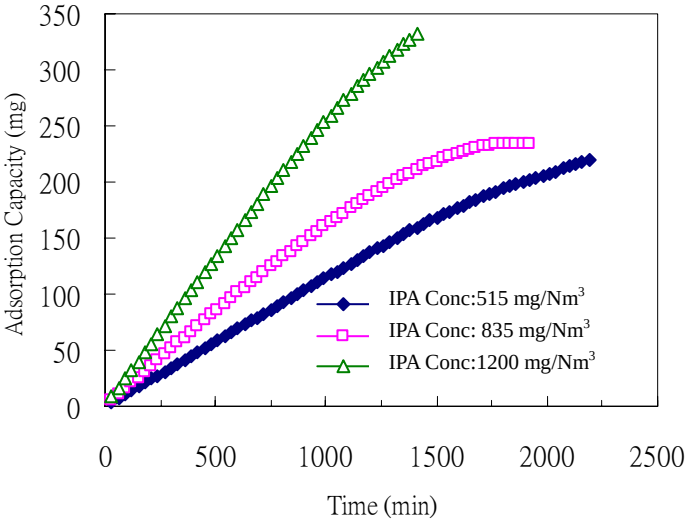


圖 4 Y-type 沸石於不同異丙醇濃度下之累積吸附量

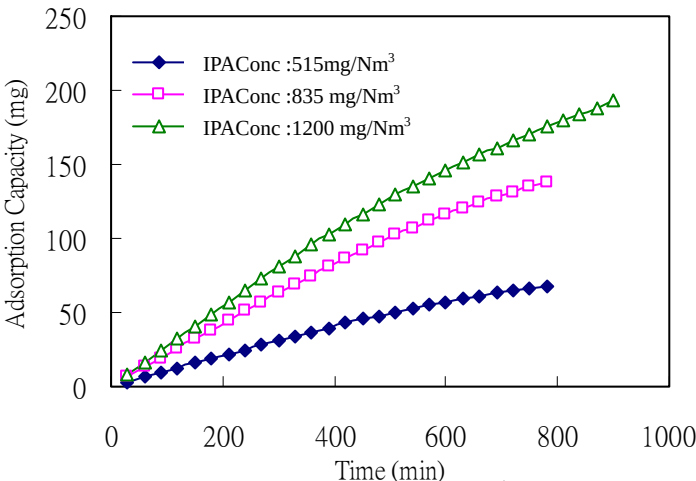


圖 5 FX- I 沸石於不同異丙醇濃度下之累積吸附量

表 3 沸石於不同異丙醇初始濃度下之飽和吸附量

沸石	異丙醇 初始濃度 (mg/Nm ³)	飽和 吸附量 (mg)	每克沸石之飽和 吸附量 (mg IPA/g zeolite)
Y-Type	515	218.93	71.98
	835	234.39	78.10
	1200	332.35	110.36
FX- I	515	68.24	15.58
	835	138.42	45.90
	1200	193.96	63.84

4. 沸石再生性能探討

本研究於相同的操作條件下，將已脫附再生後之沸石再進行吸附測試，結果如圖 6 至圖 9 所示，由圖可知，4 種沸石在第一次再生後，其吸附效果會有降低之趨勢。經由計算可得知不同沸石於一次再生後對於 IPA 之吸附容量降低情形（見表 4），表 4 顯示，ZSM-5 沸石經由一次再生後之飽和吸附量為初始吸附量之 73.93%；Y-type 沸石經由一次再生後之飽和吸附量僅為初始吸附量之 53.19%；FX-I 沸石經由一次再生後之飽和吸附量為初始吸附量之 93.89%；FX- II 沸石經一次再生後之飽和吸附量為初始吸附量之 88.38%。

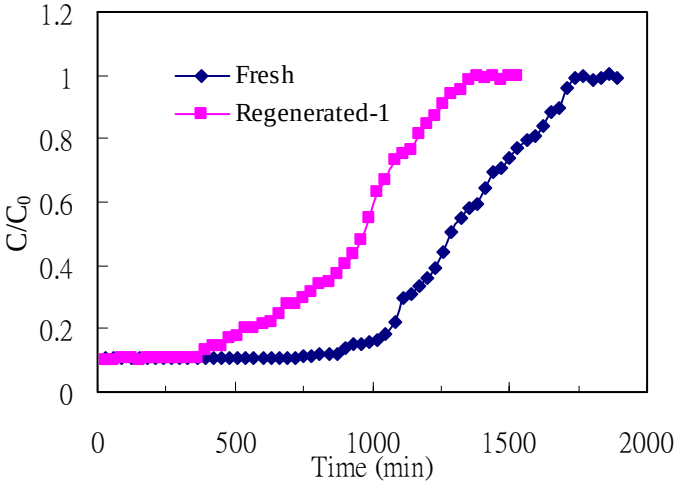
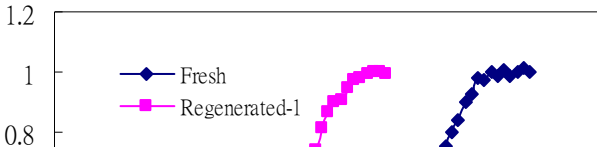


圖 6 新鮮及再生的 ZSM-5 沸石對於異丙醇之吸附貫穿曲線

表 4



C/C_0

圖 7 新鮮及再生的 Y-type 沸石對於異丙醇之吸附貫穿曲線

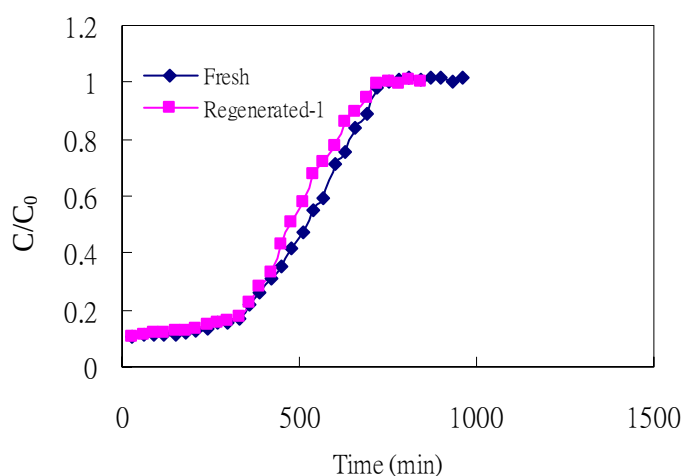


圖 8 新鮮及再生的 FX-I 沸石對於異丙醇之吸附貫穿曲線

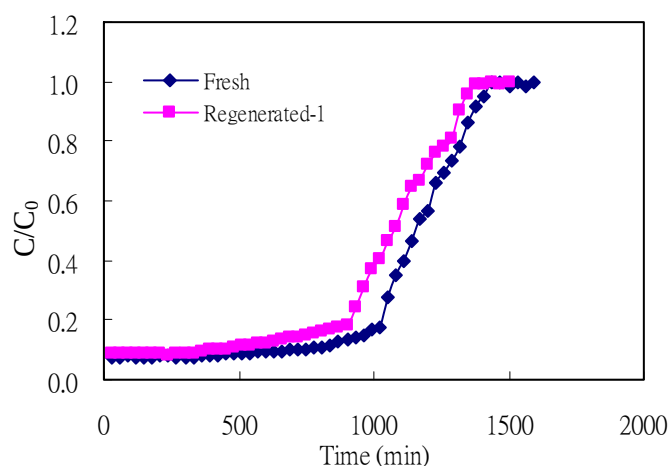


圖 9 新鮮及再生的 FX-II 沸石對於異丙醇之吸附貫穿曲線

沸石	新鮮沸石之飽和吸附量 (mg /g) A	沸石第一次再生後之飽和吸附量 (mg /g) B	吸附量比值 (%) B/A
ZSM-5	65.20	48.20	73.93
Y-type	71.98	38.27	53.19
FX-I	15.58	14.34	93.89
FX-II	42.32	46.03	88.38

五、結論

1. 本研究所篩選之四種疏水性沸石分別為 ZSM-5、Y-type、FX- I 和FX- II 沸石，檢測結果以 Y-type 沸石之 BET 比表面積 423.3 m²/g 為最大，此應與其屬於大孔洞沸石有關。
2. 吸附試驗結果顯示，測試的四種沸石中以 Y-type 沸石之飽和吸附量為最大，在 IPA 進流濃度分別為 515 mg/Nm³ 及 1200 mg/Nm³ 時，平均每克沸石分別吸附 71.99 mg IPA 及 110.36 mg IPA。
3. 改變 IPA 之進流濃度進行沸石之飽和吸附量測試結果顯示，隨著進流之 IPA 濃度越高，沸石之飽和吸附量會隨之增加，其中，以 Y-type 沸石較 FX- I 為佳。
4. 本研究經由再生後之沸石吸附測試，其吸附效果相較於新鮮的沸石差，顯然其脫附/再生過程並不完善，進而影響沸石再生後之吸附效能，後續之研究應設法加以改善。

參考文獻

1. 行政院環保署，“半導體製造業空氣污染管制及排放標準”(88 年 1 月 6 日)。
2. 張書豪、張木彬，“科學園區空氣污染物排放特性之探討”，
<http://w3.ev.ncu.edu.tw/w3backup/Accomplishment/paper/six/15.html>

3. 蕭祥憲、曹繼中、陳孟裕、黃純星、吳家正、周志彥，“半導體製造業及光電製造業揮發性有機物污染檢測及其污染物定性分析研究”，第二十屆空氣污染控制技術研討會論文集光碟，台中市（2003）。
4. Chang, F. T., Y. C. Lin, H. Bai, and B. S. Pei, “Adsorption and Desorption Characteristics of the Semiconductor Volatile Organic Compounds on the Thermal Swing Honeycomb Zeolite Concentrator,” Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 53, pp. 1384-1390（2003）.
4. 陳立德、蔡俊宏，林政鑒，“半導體業轉輪式 VOC 處理系統最佳化運轉探討”，產業環保工程實務技術研討會論文集光碟，台北市（2003）。
5. 李琪華，“沸石吸附劑之製備、性能測試與特性分析”，碩士論文，國立中正大學化學工程研究所，嘉義縣（2002）。
6. 趙桂蓉，“冒泡泡的分子篩-沸石在觸媒界的應用”，科學月刊全文資料庫，250 期 <http://210.240.178.2/sc/sc/sc2/content/1990/0100250/images/>（1990）。
7. 趙桂蓉，“微孔洞及中孔洞沸石類物質之研究”，自然科學簡訊，第十五卷，第二期，第 36-38 頁（2003）。
8. 顏秀慧、鄭福田，“沸石對甲苯與丁酮之吸附研究”，第十三屆空氣污染控制技術研討會論文集，第 205-212 頁，台北市（1996）。
9. Ruthven, D. M., “Zeolites as Selective Adsorbents,” Chemical Engineering Progress, pp. 42-50（1988）.
10. Chintawar, P. S. and H. L. Greene, “Adsorption and Catalytic Destruction of Trichloroethylene in Hydrophobic Zeolites,” Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 14, pp. 37-47（1997）.