

環保署/國科會空污防制科研合作計畫期末報告

光電及半導體業揮發性有機物排放量推估及排放減量技術評估

子計畫：轉輪濃縮沸石之研發

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 92-EPA-Z-194-001

執行期間： 92年 4月 1日至 92年 12月 31日

計畫主持人：張仁瑞 教授

計畫參與人員：李昇義、李琪華、吳異琦

執行單位：國立中正大學化學工程學系

中 華 民 國 92 年 12 月 31 日

中文摘要：

目前國內處理揮發性有機物（VOCs）廢氣之方法包括冷凝法、濕式洗滌法、活性炭吸附塔、蓄熱式熱焚化法、觸媒焚化法、沸石濃縮轉輪法。在這些方法中，沸石濃縮轉輪法是目前去除 VOCs 最有效之方法。然而，由於廢氣成份複雜，沸石會因為結晶被破壞而失活，所以引發我們想發展高性能之吸附劑且能經由再生後重複使用。

用來處理 VOCs 之吸附劑，其主要成份仍然是沸石，藉由沸石之孔隙及疏水性 matrix 之控制（利用黏合劑黏合沸石）就可量身定做合適之吸附劑。此外，對於高風量低濃度之廢氣，我們在實驗室利用螺桿式擠壓成型機製作出中空柱狀之吸附劑做性能測試，希望以後能將規模放大，以利於日後工業上之應用。在發展吸附劑過程中，我們可利用 TPO、TPD、XRD、SEM 和吸附性能測試等特性分析工具了解吸附劑製備條件與吸附劑性能之關係。我們採用四種不同矽鋁比之沸石做吸附性能測試，分別是 Y Zeolite、ROC(廢觸媒)、FCC(廢觸媒)、ZSM-5，其測試結果為 Y Zeolite > ZSM-5 > ROC and FCC。而 ZSM-5 吸附效能不如預期，有可能是在製備過程中孔洞被阻塞。然而以 Y 型沸石所製備之吸附劑已達到工業應用的標準，唯為了提升其效能，目前製備處方將依特性分析所指引之方向加以改善。

為了確認所製備之疏水性吸附劑能重覆再生使用，在吸附季達到飽和吸附量，我們亦由引入空氣燃燒吸附劑上之揮發性有機物質，等到尾氣中無二氧化碳生成時則降溫重新引入含揮發性有機物質之氣體重覆吸附之實驗，由研究中我們發現之前三次之再生其吸附重下降約 20%，而再第五次再生時則無明顯之變化。此再生吸附劑經由 XRD 檢測發現其結晶結構並無任何破壞現象，因此推論前幾次再生之吸附量下降之原因乃在於水氣之強吸附或硬焦炭(hard cake)累積所致。由實驗中我們發現提昇溫度有助於二氧化碳之生成及增加再生效率，然為考慮太高之溫度將需要輔助燃料，並可能破壞沸石之結構，因此 355°C 再生，應為較合適之再生溫度。

在本研究中我們已成功開發疏水性沸石吸附劑之成型之技術，由於其具(1)高吸附量(>10wt%);(2)可再生使用;及(3)價格低廉(約為目前市售材料之 35%)，因此將可配合防制設備之設計取代目前之沸石轉輪，或活性炭吸附塔。然而目前台灣應用沸石轉輪之工廠之負責人對本土發展之技術較不具信心，故建議將本研究所發展之技術提供給感興趣廠商，而在前期階段先開發可再生吸附塔以取代活性炭吸附劑，在取得實場之應用數據後，再開發轉輪設備，如此，將較能得到半導體或光電大廠使用之信心，以取代目前需仰賴國外進口之昂貴設備。

英文摘要：

Volatile-organic-compounds (VOCs) containing waste gas are normally controlled by condenser , wet scrubber , activated-carbon absorber , regenerative thermal oxidizer (RTO) , catalytic oxidizer (CAO) , and zeolite rotor concentrator . Among them , zeolite rotor concentrator is the most popular one . However , because of the complexity in pollutant , the rotor is suffered by quick deactivation caused by destruction of Zeolite . The drawbacks motivate us to develop a high performance and regenerable adsorbent .

The main function for VOCs adsorption is still Zeolite . However , by controlling pore diameter and hydrophobic properties of matrix (binder for adhering zeolite) , an adsorbent can be tailored for a specific requirement. Moreover, for the utilization in waste gas of low concentration high flow rate , adsorbent of hollow cylinder in shape was prepared by a screwing-extruding forming machine of laboratory scale for performance test and the machine was further scale up to commercial scale for industry application . The adsorbent was characterized by TPO (temperature-programmed-oxidation), TPD (temperature-Programed desorption), XRD (x-ray diffraction) , SEM (scan electron microscopy) , and adsorption performance test . For different kind of zeolite or spent zeolite, namely , Y zeolite, ZSM-5, ROC, and FCC spent catalysts, have been tested . The adsorption capacity for these 4 zeolite is in the order: $Y > ZSM-5 > ROC$ and FCC . It may be caused by the pore mouth plugging during adsorbent preparation, the adsorption capacity of ZSM-5 is not as high as we expected, whereas the performance adsorbent made from Y was good enough for considering commercial run and the formulation for preparation was further tuning with the guide of the complemented characterization tools.

In order to confirm the hydrophobic adsorbent can be reused, after saturated adsorption, the adsorbent was regenerated by air burning. The burning process was continued until no (or only trace) CO_2 being detected at effluent gas. Then, the adsorbent was cooled down and followed with another adsorption cycle. The adsorption-regeneration cycle was repeated for several times. The experiment results indicated that the adsorption capacity drop about 20% within the first 3 cycles and then no significant deterioration was observed, suggesting that the deterioration of the adsorbent is mainly caused by the strong adsorption of water and hard coke. In order to obtain optimal regeneration temperature, the effects of regeneration temperature on CO_2 formation and VOCs evolution concomitant with the combustion have also been explored. The results indicated that the combustion efficiency increases with increasing burning temperature. However, too high temperature may result in a destruction of zeolite structure, and thus the optimal regeneration temperature was suggested to be

355°C.

Up to now, we have successfully developed the technology for preparing shaped-hydrophobic-zeolite adsorbent. Because the adsorbents presented: (1) high adsorption capacity (higher than 10%); (2) regenerable; and (3) low cost (about 35% of commercial product), we believe they have very high potential to replace activated-carbon absorber, and zeolite rotor concentrator. However, because the boss of the plant that use zeolite rotor concentrator for VOCs abatement has no confidence in using domestic technology, to develop regenerable zeolite-adsorption tower for replacing activated-carbon absorber should be a transition step before applying this technology in zeolite-adsorption tower. The commercial operation data and experience gained from zeolite-adsorption tower can be groundwork for the basic design of zeolite-adsorption tower. Ultimately, we hope that the domestic technology can be applied in industry to replace the expensive imported-VOCs-abatement equipments.

前言：

目前國內處理揮發性有機物廢氣之方法包括(1) 活性碳吸附+蒸餾塔(2) 濕式洗滌法+生物濾床或生物滴濾塔(3) 吸附濃縮+高溫焚化(直燃式、蓄熱式、觸媒焚化)【Chou et al.,2000；周明顯等,1998；周明顯等,1999】(4) 吸附濃縮+冷凝法或僅採用上述四種合併方法之單項。然而這些處理設備所產生之問題不外乎以下幾點：

- (a) 活性碳雖然有良好的吸附能力，但活性碳中常摻有雜質(如 Fe 等金屬)，使得在加熱脫附時因雜質中含有金屬產生催化燃燒而導致工安事件。所以，一般活性碳吸附系統需加裝昂貴之防火設施；此外，活性碳吸附法易受濕度影響而使揮發性有機物之吸附量變低，尤其台灣大部份活性碳吸附處理廢氣之工廠並無再生回收分離之設備；因此，活性碳使得污染防制設備形同虛設。【Stephen，1993】
- (b) 利用濕式洗滌去除排放廢氣，往往未能將水溶性之有機氣體去除。
- (c) 利用生物濾床去除廢水中之有機物質，常因為濃度之變化而產生處理效率差之問題。而且採用此法會將空氣污染轉成廢水污染，因而產生下述問題：a.產生甲醛等具有殺菌功效之化學物質會殺掉水中細菌，未能達到預期之效果；b.會產生甲苯、苯等不易溶於水之揮發性有機化合物；c.在處理過程中會產生逸散揮發，造成二次污染。【Don et al. ,1984】
- (d) 沸石轉輪+直熱式焚化爐雖然是目前最有效之去除揮發性有機物質(VOCs)之設備，然而卻也由於廢氣中含高沸點之化學品，使吸附劑孔洞阻塞而失去吸附之功能。【Mack et al.,1998】

在這些方法中除了觸媒焚化方法因材料及催化劑製造之關鍵技術目前由歐美日引進，其他之設備國內應有製作及組裝之能力，所以吸附劑之研究引發我們高度之興趣，以便降低吸附劑之成本。而高風量低揮發性有機物之濃度且含不同物化性物質廢氣之處理更造成台灣半導體及光電業在污染防制上相當大困擾，其主要原因除了是相關吸附劑技術皆掌握在國外廠商，且操作所須之輔助燃料對廠商而言更是一大負擔。

雖然沸石濃縮轉輪目前已廣泛地為半導體及光電業者接受，然而在國內之相關研究，大部份著重於基本原理及實際應用優缺點之探討【張書豪等,朱小蓉等】。由於沸石有微孔結晶結構，所以具有相當大之表面積，可作為吸附劑，且因為製造方法不同，其孔洞大小亦不同。從文獻中，我們了解沸石對不同有機物質之吸附行為與物種之極性，分子量，沸石之矽鋁比，孔洞大小有著絕對之關係【顏秀慧等,1996；Ruthven,1988】。

國外之相關研究最主要之突破則包括三部份 (1) 由於含揮發性有機物質 (VOCs) 之廢氣一般亦含有水氣，而一般工業應用之沸石均為親水性，因此，在吸附揮發性有機物質 (VOCs) 之同時亦吸附水氣，導致親水性之沸石在吸附揮發性有機物質 (VOCs) 上效果不佳。為此，Munters Zeol Division 在 1987 年成立研發中心積極發展疏水性觸媒【Zeol Technology】，因而使得沸石濃縮轉輪之性能得以大幅之提昇。(2) 由於沸石轉輪之製備除了沸石外，黏合沸石之 matrix 亦必須具備疏水之性質，否則水份吸附在 matrix 之上面將阻擾揮發性有機物質(VOCs)進入沸石孔洞之內，因而亦大幅影響沸石轉輪之效能，此外，對大分子之揮發性有機物質亦可藉著 matrix 孔洞之控制，使其吸附於其上而避免造成沸石因洞口阻塞而影響其吸附效果。關於疏水性 matrix 之製造並無任何學術文獻發表，而僅具於專利之中【Mohr et al.,2002；Darnanville,1993；Bowes,1986】；因此我們將以 Bowes 專利為基礎，研發合適製作技術。(3) 如何節省濃縮後廢氣燃燒所需要之能源亦是沸石濃縮轉輪之主要研發工作，一般而言，其研究重點乃在於加入金屬於蓄熱材料之中以降低燃燒之溫度，如此得以減少溫差，因而降低焚化爐之溫差，藉此以節省輔助燃料之用量，此部份之研究可見諸文獻【Salden et al.,2001；Wu et al.,2000；Saad et al.,1999】，而關於其程序結構則可參考 Teller 之專利【Teller】。

利用疏水性黏合劑以製造觸媒之技術在專利中提到的並不少，其中較為重要為 (a) Mohr 等人利用沸石合成之技術將黏合劑製作成第二種沸石並黏合扮演主催化角色之第一種沸石，利用此方法之優點在於得以控制黏合劑之酸基及反應物進入第一種沸石之通道，如此，在甲苯不均相反應中得以增加 pyra Xylene 之選擇性【Mohr et al.,2002】；(b) Moureaux 等人發現加入 trialkanoamine 於 Silica source (黏合劑) 及沸石中，將使觸媒在製備時揉合及擠壓成型之過程更為容易，且沸石在成型後仍能維持 90% 之結晶度【Darnanville,1993】；(c) Behan 等人利用加入 Al、La、Zn 於沸石之中，以修飾其表面電荷，藉此以增加沸石與矽黏合劑間之接合性；(d) Emmerson Bowes 利用鹼金族離子取代 Silanol group 上的氫原子以增加黏合劑與沸石間之結合性【Bowes,1986】。

對於工廠中高風量低濃度之揮發性有機物 (VOCs) 之廢氣，國內目前無專門的研發公司來協助國內工廠排放揮發性有機物(VOCs)廢氣，而且在設備之操作上亦無最適化，以致於浪費許多操作成本，這將使產業失去競爭能力，甚至無法符合環保法規。由於目前台灣之光電業及半導體廠大部份採用沸石轉輪+直燃式熱焚化爐，雖具下列之優點：

1. 能連續處理低濃度之 VOC s
2. 操作成本約為其他污染防治設備之 40%

3. 對低分子量之極性或非極性溶劑有相當的去除效率

然而將此法用在半導體業則常因為廢氣中含有高沸點之溶劑而使效率變差，甚至因為孔洞阻塞而失去吸附之能力。雖然利用水洗再生方法可以恢復吸附劑之活性【朱小蓉等】，然而，疏水性之沸石在多次水洗之過程中，仍然會因為沸石之結晶被破壞或水洗之有機物殘餘之沉澱而失去原有處理之效率。而且在系統中若無法進行連續式之水洗再生，在更換轉輪過程中將使去除揮發性有機物（VOCs）效率大為降低。除此之外，轉輪需由國外進口，其成本相當高（處理 $500\text{Nm}^3/\text{min}$ ， 100ppm 之設備就達到 2000 萬元）。基於上述分析，我們認為研發適合本土半導體產業之污染防治設備以解決產業之困擾，並節省污染防治之成本，除對產業具有貢獻外，亦對國家環保之工作盡一份力量。

執行方法：

在先前之研究中，我們已成功設計並製作出桌上型及試驗工廠型之擠壓成型設備，並可大量製造中空柱狀之氧化鋁黏合沸石吸附劑。不過，在最先之實驗中，我們發現利用氧化鋁當作沸石之黏合劑 (binder) 的缺點在於氧化鋁之親水性質，而導致吸附劑吸附水氣讓效能變低 (如圖 1 示)。

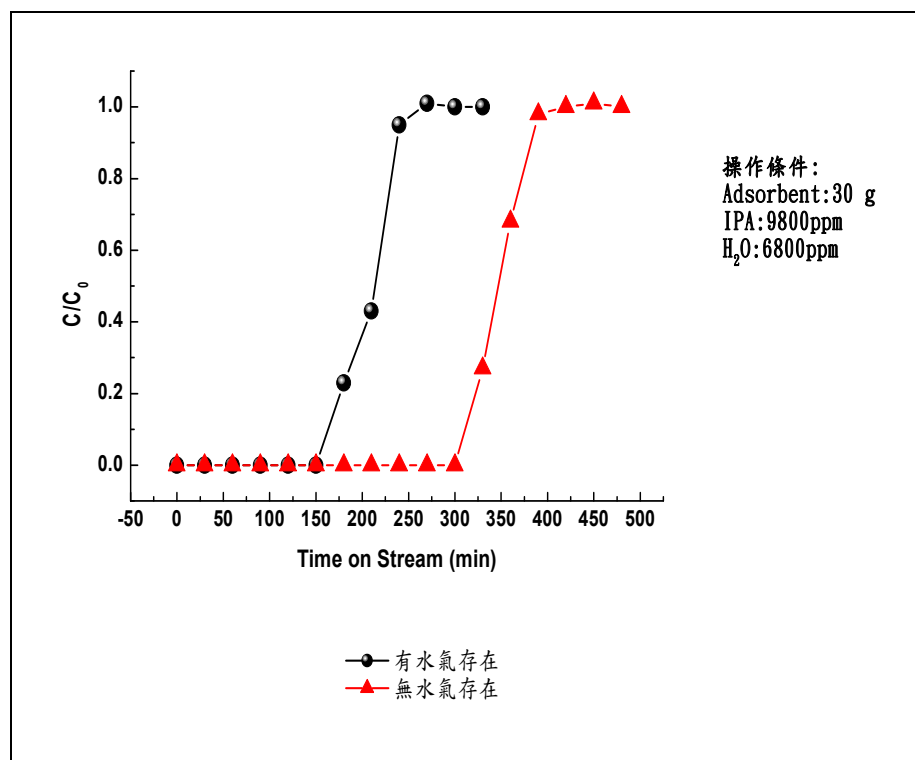


圖 1；廢氣中之水氣對 Zeolite/Alumina 吸附行為之影響

由於半導體製造業所排放之揮發性有機物質 (VOCs) 以異丙醇 (IPA) 及丙酮 (Acetone) 含量為最高，因此初期測試則以 IPA 為 model compound。由於廢氣中揮發性有機物質 (VOCs) 及水氣係由黏合劑所構成之孔洞進入沸石孔洞內，故由此可知黏合劑之親疏水性將直接影響到吸附之選擇性，這也是我們想利用疏水性材料來製造吸附劑之目的。

開發疏水性吸附劑，主要是因為疏水性吸附劑具有以下優點【Stephen, 1993】：(a) 與活性碳比較起來疏水性沸石為非易燃物質，其耐高溫達 1273K，因此不需要複雜之防火設備。(b) 適用濃度廣。(c) 對極性 (polar)、非極性 (nonpolar)、低沸點及高沸點之揮發性有機溶劑均有良好去除效率。(d) 脫附容易，可現場再生 (in situ) 且再生容易。由上述中可知，本實驗之研究目的在開發疏水性吸附劑及工業上之應用，觀察廢氣對沸石吸附劑之影響與再生情形。因為對吸附劑而言，最關心的除了吸附劑之活性

(activity) 及選擇性 (selectivity) 之外，再來就是吸附劑之使用壽命 (life) 了。若能使吸附劑壽命增長，不僅會降低生產成本且更具有經濟價值。

製備疏水性吸附劑之方法可從以下兩方面著手：(1) 擔體 (support)：改用疏水性之黏合劑 (binder)。(2) 沸石 (Zeolite)：採用高矽鋁比之沸石。不過由於高矽鋁比之沸石價格昂貴，成本過高，所以我們採用第一個方法，利用疏水性之 SiO_2 作為沸石之黏合劑 (binder) 來製作疏水性吸附劑，藉由 matrix 及沸石之孔洞及極性之控制，使大分子吸附在 matrix 而小分子吸附在沸石上。如此一來，可以處理本土多樣性廢氣成份，藉以提供本土之污染防治技術，並降低產業在污染防治上之成本。

本研究之吸附劑製備方法分混合(mixing)、揉合(kneading)、擠壓成型(forming)、乾燥(drying)、鍛燒(calcine)五大製備步驟來製備最後的成品，如圖 2 所示。再將製備完成之成品填充入反應管進行吸附反應測試，反應裝置如圖 3 所示；本實驗所使用之反應設備為一固定床 (fixed bed) 裝置，氣體進料方式是先以空氣壓縮機 (Air compressor) 利用 Mass flow controller 每分鐘流進 50 毫升飽和空氣將異丙醇 (IPA) 吹出，然後再開啟 Ball valve 讓氮氣將吹出之異丙醇 (IPA) 稀釋，一樣是以 Mass flow controller 控制氮氣流量，使其每分鐘流進 460 毫升。待濃度達到一穩定值時再讓其流經固定床，利用觀察入口濃度與出口濃度來瞭解其吸附情形。

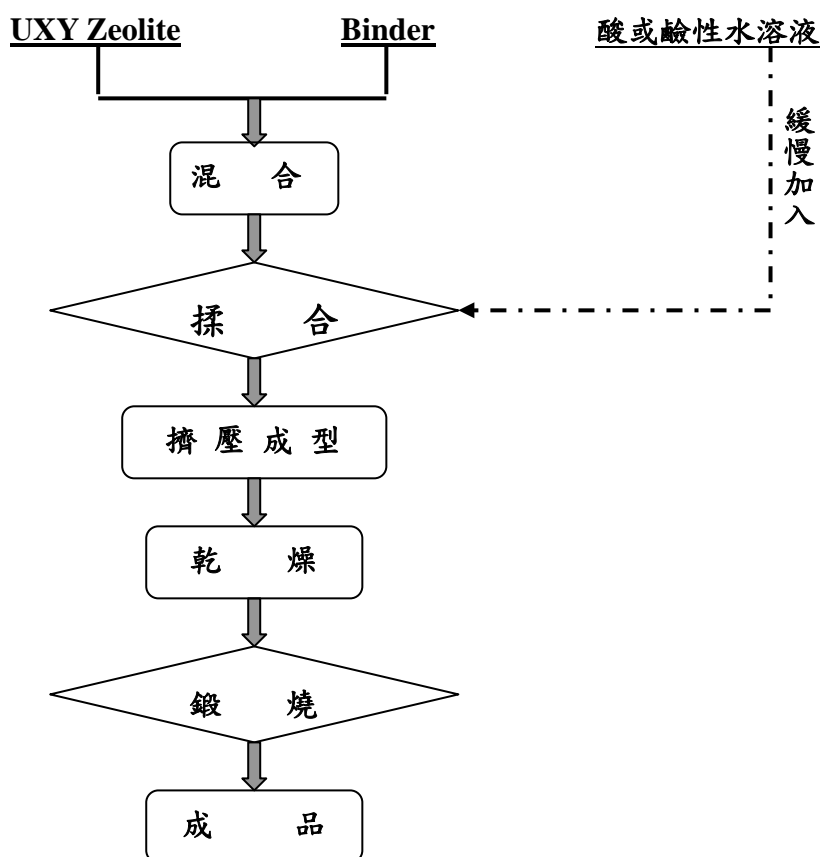


圖 2：吸附劑之製備流程圖

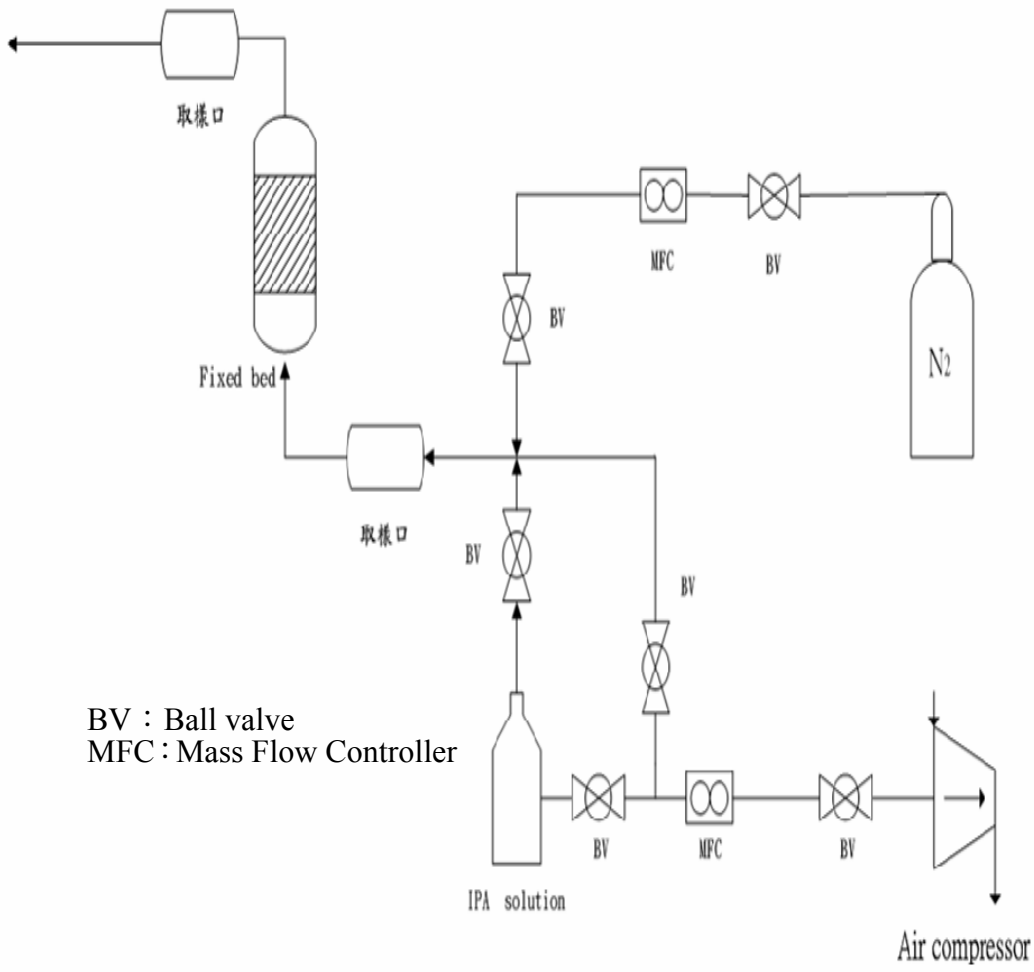


圖 3：固定床之吸附裝置圖

成果報告：

由於鍛燒溫度將直接影響吸附劑之結構。所以為了選擇效果最佳之吸附劑來進行反應，我們把製作出的吸附劑分別以不同之鍛燒溫度鍛燒 4 小時；再分別以 X 射線繞射儀 (XRD)、掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及吸附性能測試來瞭解黏合劑摻配條件造成孔隙阻塞及結晶破壞之情形。其結果如表 1、圖 4 所示。

表 1：鍛燒溫度對吸附量之影響 (在無水氣情形下進行吸附反應)

鍛燒溫度	每克吸附劑所能吸附異丙醇之克數 (g/g)
室溫	0.070
250 °C	0.077
450 °C	0.079
550 °C	0.038
650 °C	0.023

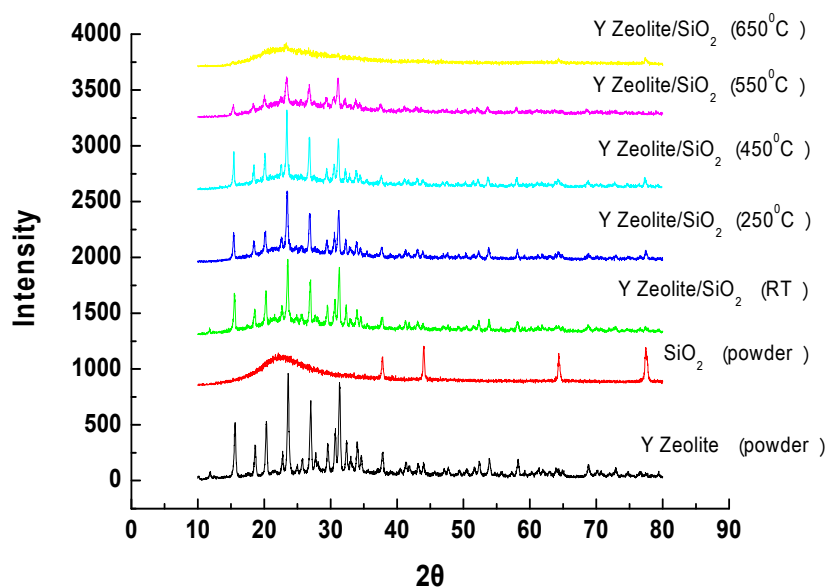


圖 4：Y Zeolite 鍛燒溫度效應在 XRD 之比較

由調查結果發現，台灣半導體製造業所排放之揮發性有機物（VOCs）廢氣中以異丙醇（IPA）及丙酮（Acetone）含量為最高，且由於台灣地區是屬於較潮濕之氣候，所以廢氣中還挾帶水氣。因此我們在測試時即以 IPA 為 model compound，為了節省測試時間，我們將測試濃度提高至 1300ppm（實際工廠所排放濃度之 10 倍）且含有水氣。在這樣測試下發現，利用氧化鋁（ Al_2O_3 ）當作沸石之黏合劑（binder）所製造出之吸附劑會因為廢氣中含有水氣而佔住吸附點使其吸附量變少，結果如圖 5 所示。

除此之外，我們還想測試利用疏水性之 SiO_2 和不同矽鋁比之 Zeolite 所摻配而製作出的吸附劑之效能比較。因為在前面曾提到製備疏水性吸附劑除了用疏水性之黏合劑（binder）外，還可採用高矽鋁比之 Zeolite。所以除了 Y Zeolite 外，我們還用了另外三種 Zeolite 來製備吸附劑。這三種 Zeolite 即是 PQ Zeolyst 公司所產之高矽鋁比 ZSM5、FCC（中油廢觸媒）、ROC（中油廢觸媒）。之所以會使用中油廢觸媒之目的是因為（1）這些廢觸媒不需任何成本，直接由中油提供。（2）可以解決現有煉油廠廢棄物之問題。對這四種吸附劑進行吸附測試後，其測試結果如圖 6 所示。而由吸附劑測試後發現，Y Zeolite/ SiO_2 之吸附效果最佳。因此，我們就以此吸附劑研究其再生之行為。如何讓吸附劑重複使用也是研究之重點。因為早期去除低濃度之揮發性有機物質（VOCs）廢氣是使用活性炭，雖然活性炭有良好吸附能力，但使用活性炭吸附具以下之問題（1）由於活性炭中常摻有雜質（如 Fe 等金屬），使得在加熱脫附時因雜質中含有金屬產生催化燃燒而導致工安事件，所以其再生設備通常很複雜且價格昂貴，為了考慮成本問題，通常都是當活性炭吸附飽和之後就重新更換。（2）由於活性炭表面為非極性，所以對極性分子之吸附能力較差。David 等人曾比較活性炭與沸石對多種揮發性有機物質（VOCs）廢氣之吸附能力，結果發現活性炭對極性有機溶劑之選擇性較低，所以對含極性揮發性有機物質去除效率不高。（3）活性炭吸附易受濕度影響。基於上述理由，我們期望 Y Zeolite/ SiO_2 能對揮發性有機物質（VOCs）之選擇性較高，而且在吸附飽和後可以經由再生過程再重複使用，以節省吸附劑成本。

圖 7 經由計算結果可知，在相同操作條件下，吸附劑在第一次（即新鮮情況下）之吸附能力最佳，其吸附量可利用異丙醇之濃度及完全吸附時間去計算得知。但經過再生後作第二次吸附，其吸附時間不僅由原先 11.5 小時降至 10 小時，連吸附量經由計算後得知也變為第一次吸附量之 86% 左右，由圖 8 經由計算大概可知第三次、第四次、及第五次之吸附量也大約為第一次吸附量之 80%、76%、76% 左右。

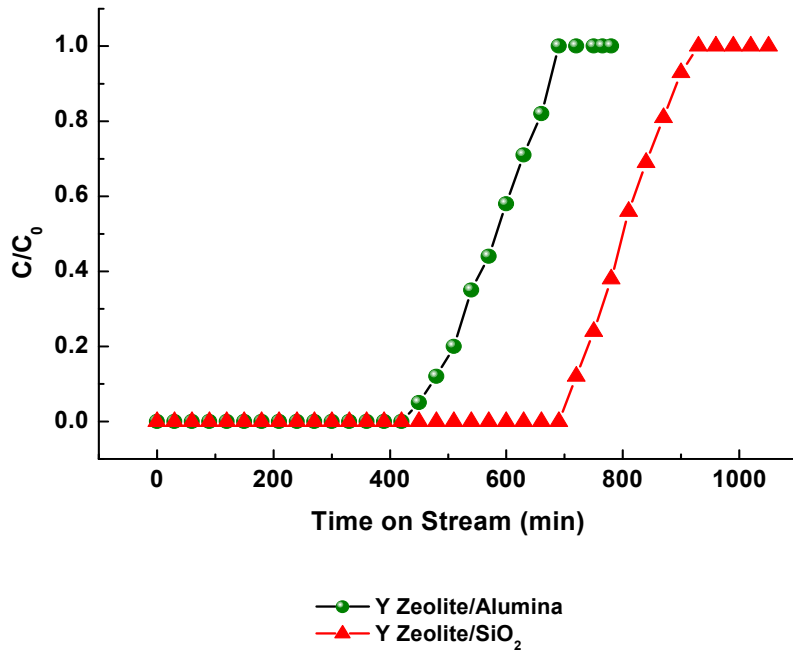


圖 5：不同黏合劑製成之吸附劑之 Breakthrough curve

操作條件：吸附劑 20 g IPA 進料濃度 1300ppm H₂O 進料濃度 3700ppm 壓力及溫度 1atm，室溫

實驗結果： ▲ 每克吸附劑吸附 0.0605 克 IPA
● 每克吸附劑吸附 0.0333 克 IPA

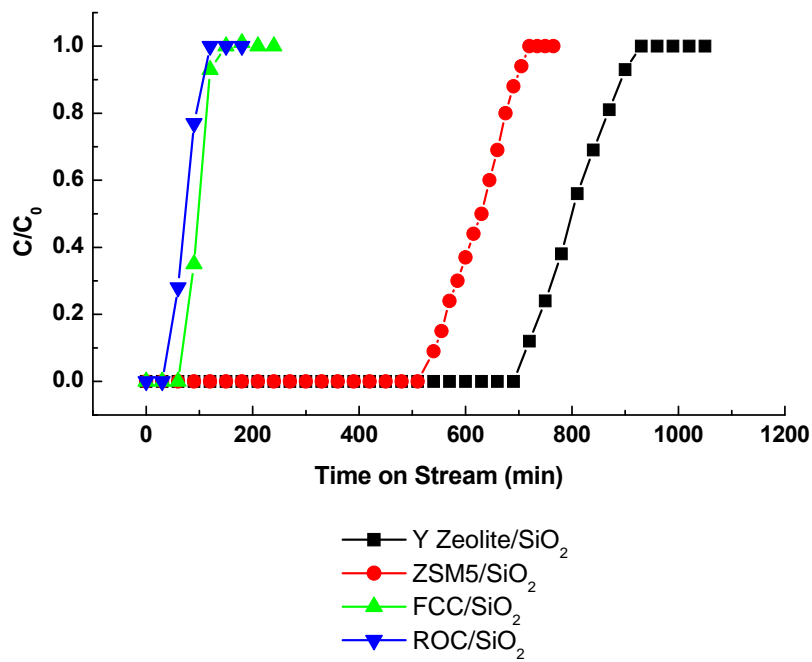


圖 6：不同 Zeolite 吸附劑之 Breakthrough curve

操作條件：吸附劑 20 g IPA 進料濃度 1300ppm H₂O 進料濃度 3700ppm 壓力及溫度 1atm，室溫

- 實驗結果：
- 每克吸附劑吸附 0.0605 克 IPA
 - 每克吸附劑吸附 0.0415 克 IPA
 - ▲ 每克吸附劑吸附 0.0050 克 IPA
 - ▼ 每克吸附劑吸附 0.0035 克 IPA

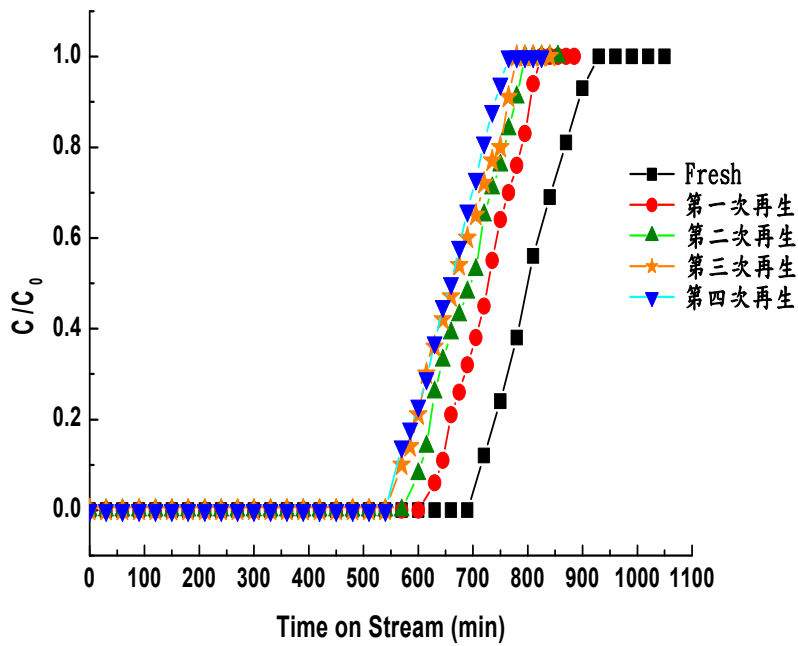


圖 7：Y Zeolite/ SiO₂ 5 次吸附圖

操作條件：吸附劑 20 g IPA 進料濃度 1300ppm H₂O 進料濃度 3700ppm 壓力及溫度 1atm，室溫

- 實驗結果：
- 每克吸附劑吸附 0.0605 克 IPA
 - 每克吸附劑吸附 0.0520 克 IPA
 - ▲每克吸附劑吸附 0.0483 克 IPA
 - ★每克吸附劑吸附 0.0483 克 IPA
 - ▼每克吸附劑吸附 0.0458 克 IPA

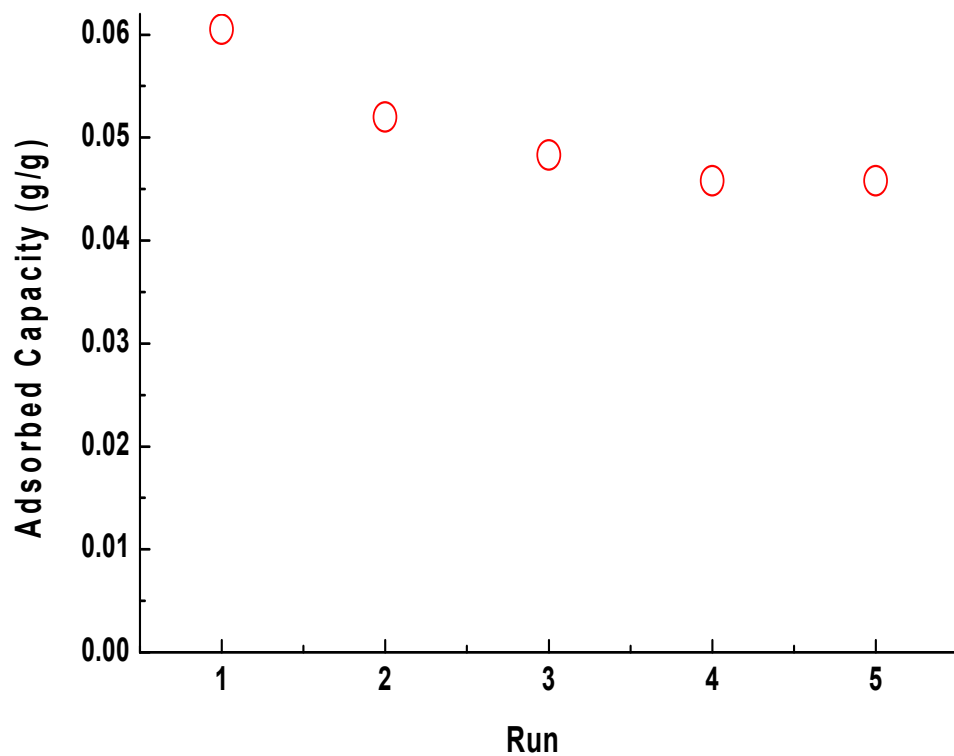


圖 8：再生次數對吸附效能之影響

Run1：Y Zeolite/ SiO₂ (新鮮)

Run2：Y Zeolite/ SiO₂ (第一次再生)

Run3：Y Zeolite/ SiO₂ (第二次再生)

Run4：Y Zeolite/ SiO₂ (第三次再生)

Run5：Y Zeolite/ SiO₂ (第四次再生)

每一結晶物質皆有其獨特之 X-射線繞射 (XRD) 圖樣，此乃因為繞射峰之位置 (通常以 2θ 表示) 隨單位晶格大小而定，其強度受到所在之原子型式晶格中的排列方式所影響。所以若當其波峰愈 sharp 且高 (即 Intensity 強)，就代表結晶性佳【李志甫譯,2001,p65-138】。而掃描式電子顯微鏡 (SEM) 能藉由來自電子束與固體作用所產生之各種不同的訊號來提供有關固體表面型態、結構方面之資訊。而這些資訊對於我們在研究表面性質常常是必需的，利用這些特性分析來研究吸附劑之結構及性能。

將不同鍛燒溫度之吸附劑利用在 XRD 之比較上發現 (圖 4)，製作好之吸附劑在室溫下、 250°C 鍛燒、 450°C 鍛燒下，其結構並無明顯遭到破壞，因為結晶峰仍然存在且強度也差不多 (因為波峰 sharp 且高度差不多)。但是當鍛燒溫度升到 550°C ，就發現其結構已經受到破壞，導致結晶峰之強度變為其他未被破壞者之一半左右；不過若將鍛燒溫度提高至 650°C 時，由 XRD 圖可看出其結構已然幾乎遭到破壞，因為結晶峰都幾乎消失了 (其波峰變為 broad 且趨於平緩)。

將這幾批吸附劑作吸附性能測試即得表 1 之結果。由表 1 之結果與 XRD 圖相互參照比較，可知當鍛燒溫度超過 550°C 以上，不僅 Zeolite 結晶會被破壞，連 matrix (由 SiO_2 binder 構成) 孔洞亦可能受到損壞而使表面積變小，導致機械強度變差，如此一來，吸附效能必定不佳。在室溫、 250°C 鍛燒、 450°C 鍛燒下，每克吸附劑皆可吸附近 0.08 克異丙醇，雖然這 3 批吸附劑之吸附量差不多，但是在室溫及 250°C 鍛燒下之吸附劑其機械強度不彰，在反應器中遇水氣會慢慢溶解，使吸附劑較易脆裂變為小顆粒，導致反應器內壓差變大，若要維持一定之流速，必定要提高進料壓力，但這樣不僅會有危險產生也增加操作成本。可是當鍛燒溫度為 550°C 時，其吸附效能已經減為每克吸附劑吸附近 0.04 克異丙醇左右，若再將鍛燒溫度提升至 650°C 時，每克吸附劑大約只能吸附 0.02 克異丙醇而已。於是，不論是就吸附性能或機械性質來探討，在 450°C 鍛燒下之吸附劑，其效能最佳。本研究將依據此一吸附劑最佳之製備條件來製備所需之吸附劑，並對其做吸附測試。

在以 IPA 為 model compound，且將測試濃度提高至 1300ppm (實際工廠所排放濃度之 10 倍) 並含有水氣的測試下發現，利用氧化鋁 (Al_2O_3) 當作沸石之黏合劑 (binder) 所製造出之吸附劑會因為廢氣中含有水氣而佔住吸附點使其吸附量變少，這是因為物理吸附力中之靜電力所造成的。由於大部份之沸石表面為極性 (與表面陽離子相關)，因此靜電力是與陽離子的價數成正比並與陽離子之半徑成反比，不過水分子的存在會降低其他極性分子之吸附力 (因為水分子為極性與高電荷陽離子吸附力相當強)

【Ruthven,1979】。故由實驗結果得知，以氧化鋁 (Al_2O_3) 當作沸石之黏合劑 (binder) 所製造出之吸附劑，之所以會使吸附劑效能變差，其缺點則在於氧化鋁之親水性質，如圖 5 所示。為了改善吸附劑受到水氣影響而導致吸附效能不佳之情形，我們則改用疏水性之 SiO_2 來當作 Y Zeolite 之黏合劑 (binder)。期望這樣製備條件下之吸附劑能具有疏水性，使得在處理廢氣時對揮發性有機物質 (VOCs) 之選擇性比親水性吸附劑效果更好。在吸附過程中，利用氣相層析儀測出口及入口之濃度，雖然吸附前之平均進料濃度會有所誤差，但是由 y 軸經過無因式化 (C/C_0) 後，誤差已經不大了。將 C/C_0 對吸附時間作圖即可得到吸附劑在固定床內之貫流曲線 (Breakthrough curve)。由吸附測試結果來觀察 (圖 5)，發現以疏水性之 SiO_2 來作為 Y Zeolite 之黏合劑 (binder)，其效果確實比親水性吸附劑還好：因為每克疏水性吸附劑能吸附 0.0605 克異丙醇，而每克親水性吸附劑只能吸附 0.0333 克異丙醇，其吸附量僅為疏水性吸附劑之 55 % 左右。基於疏水性吸附劑處理效能較佳之理由，所以我們改用疏水性之 SiO_2 來作為 Y Zeolite 之黏合劑 (binder)。

關於疏水性之 SiO_2 和不同矽鋁比之 Zeolite 所摻配而製作出的吸附劑之效能比較結果，對這四種吸附劑進行吸附測試後 (其測試結果如圖 6 所示)，很明顯可發現中油廢觸媒 (FCC 及 ROC) 之吸附效果極差，其吸附量僅僅為 Y Zeolite/ SiO_2 之 8% 左右而已，代表其 Zeolite 可能遭到破壞，只剩 matrix 具有吸附功能，所以根本不符合我們的需求。當初想以中油廢觸媒為測試對象之原因是因為中油廢觸媒係屬於高矽鋁比之 Zeolite，若是能拿來製備疏水性吸附劑的話，可將這些廢觸媒作二次利用。不過，一般若是具有良好結晶性之 Zeolite，其波峰會很 sharp 且高。但是從 XRD 圖 (如圖 9 所示) 來看，廢觸媒之結晶峰顯然已經趨於 broad 且強度很弱，代表廢觸媒之晶相遭到嚴重破壞，在固定床內易碎 (機械性強度不佳)，且吸附量極差，此結果表示其吸附劑活性已經衰減了，故以中油廢觸媒來製備疏水性吸附劑不可行。不過由於此種成份之 Zeolite 本身是一種很好的吸熱材料且熱穩定性佳，雖然不可用來製備吸附劑但可將其應用在蓄熱式熱焚化爐 (Regenerative Thermal Oxidizers, RTO) 上，作為蓄熱填充料。而 ZSM5 係新鮮之 Zeolite (其結構如圖 8 所示)，其粉末狀時之表面積比 Y Zeolite 粉末狀時之表面積還大，而且熱穩定性高。除此之外，它的矽鋁比亦比 Y Zeolite 還高，代表其疏水性能更佳 (Y Zeolite 之矽鋁比約為 5.1，而 ZSM5 之矽鋁比為 30)。但是從吸附測試上看來，其吸附量卻沒比 Y Zeolite/ SiO_2 還大，反而僅為其吸附量之 70% 左右。會產生這樣之結果，其原因可能是在製備 ZSM5/ SiO_2 吸附劑之揉合過程中，matrix 堵住了 ZSM5 上之小孔洞，造成表面積損失，使得吸附效能不如預期。

量度吸附劑表面積時雖然有很多種計算方程式，但一般最常使用的方法為 1938 年由 Brunauer、Emmett、Teller 所提出之理論，他們提出固體表面能進行氣體分子之多層吸附，且每一吸附行為符合 Langmuir 單層吸附理論。之所以採用 BET 方程式來計算其表面積，主要是因為它較簡單 (simplicity)、限制性較小(definitiveness)且適用於各種等溫吸附曲線。而量測孔徑分佈之主要目的則是為了預測多孔性吸附劑之有效擴散係數 (effective diffusivity)，以便得知反應物分子擴散進入吸附劑顆粒內部之難易程度【Halasz et al.,2001】。最常使用之方法則是利用氣體 (例如氮氣) 的物理吸附或脫附與相對壓力間之關係來測量孔徑分佈。這些結果皆可從 ZSM5、ZSM5/ SiO₂ 及 Y Zeolite/SiO₂ 之 BET 圖及孔徑分佈圖得知 (如圖 11~圖 16 所示)。在尚未製備前，ZSM5 粉末狀之 BET 表面積為 357.86 m²/g，而孔徑小於 10Å；但經過成型後，ZSM5/ SiO₂ 之 BET 表面積就變為 234.17 m²/g，其孔徑則變為小於 10 Å 和 435 Å (成型後孔徑之所以有兩種大小，是因為一個為 ZSM5 之孔徑而另一個則為 matrix 之孔徑)，因為其表面積減少，所以使得吸附量降低，這與我們吸附測試之結果相吻合。

由實驗結果顯示，我們在製備 ZSM5/ SiO₂ 吸附劑之揉合過程中，matrix 堵住了 ZSM5 上之小孔洞，造成表面積損失。如果日後要避免 ZSM5 孔洞阻塞情形產生，除了改善擠壓成型設備及成型之方法外，我們還可以先將 ZSM5 粉末利用含浸法將少量之 organic compound 含浸在 ZSM5 粉末上，之後再抽真空把水氣抽乾。此目的主要是想利用 organic compound 佔住 ZSM5 上之孔洞，經由鍛燒過程可使 organic compound 揮發因而留下孔洞，如此一來就可避免孔洞被阻塞。不過這樣的作法雖然可改善孔洞被阻塞之問題，但卻會因為孔洞變大而使吸附劑之機械強度降低、易碎裂，這是此作法所產生之困難點也是以後放大規模 (Scale-up) 生產所要注意的。

由圖 7 及 8 中發現自製之疏水性吸附劑在前三次再生時吸附量明顯下降會導致再生後吸附量些微降低之原因有幾個可能 (1) 在再生過程中通入飽和空氣加熱，若達到其再生溫度，則會將 吸附物轉化成二氧化碳跟水。但是再生過程中不僅燃燒反應會產生大量水氣，連再生時所通入之飽和空氣中亦含有水氣，所以再生之後之吸附劑必需在 220°C 且氮氣環境下先乾燥 1 小時再降至室溫方可再進行吸附反應。可是有些水氣仍然存在吸附劑之內部結構孔洞中而非吸附在吸附劑表面上之孔洞，所以再生後無法經由低溫乾燥而除去，這些存在於內部孔洞中之水氣就有可能會導致 Y Zeolite 些微結晶破壞，使 Y Zeolite 提早老化。(2) 吸附劑吸附揮發性有機物質 (VOCs) 達飽和後，在再生過程中產生積碳 (coke)，而這些積碳 (coke) 無法在 600°C 以下燒掉因而佔住吸附點，使吸附劑活性降

低。(3) 製備吸附劑之過程中，我們藉由 matrix 來產生大孔洞與小孔洞。可是孔洞與孔洞之間通道若非大小相同的話，其吸附速率與脫附速率也不同。(假設吸附時是由大孔洞通往小孔洞，其脫附時必定為經小孔洞通往大孔洞然後脫附。) 所以有時再生過程中，因為有些吸附物留在小孔洞中沒脫附出來，因而佔住吸附點。這也會導致再生後之吸附量無法和新鮮狀態下所吸附的量相同。(4) 孔洞大小及孔徑大小分佈除了取決於製備條件外，其和活化程度與再生次數亦也有很大的關係。所以孔徑大小分佈對吸附速率和吸附量之影響很大，因此，當再生次數愈多，孔洞結構受到破壞之機率也較多，孔洞若遭到破壞，其吸附效果也會變差。(5) 再生過程會使用高溫，由於溫度之變化可能會使固體造成相之改變 (phase change)，尤其在操作過程中有局部過熱 (local heat) 現象發生或產生水氣，這些情況皆會造成晶體結構破壞，導致吸附量降低【Demontis et al.,2003】。

不過，將吸附劑再生完經由乾燥後進行吸附反應發現，其實吸附劑除了前三次吸附量有明顯差異外 (原本新鮮之每克吸附劑吸附 0.0605 克 IPA，但經過再生後再進行吸附反應則降至每克吸附劑吸附 0.0520 克 IPA)，其餘三次皆變化不大，所以將每克吸附劑之吸附量對再生次數作圖可發現曲線有些微遞減然後逐漸趨向平緩 (如圖 8 所示)。再從圖 17 觀察 Y Zeolite/SiO₂ 結晶變化情形發現，原始 Y Zeolite/SiO₂ 跟經過再生後之 Y Zeolite/SiO₂ 結晶峰相比較，再生後之 Y Zeolite/SiO₂ 波峰仍然很 sharp 且 Intensity 並無明顯變化，這就表示其結晶相並無遭到破壞。所以為什麼吸附量會有些微變化之原因，最有可能是上述之 (2)、(3)、(4) 項所造成的。

在再生過程中，除了有異丙醇 (IPA) 脫附外，還會因為燃燒反應而產生二氧化碳 (CO₂)。根據質量平衡 (material balance)，有多少量之 IPA 燃燒就會產生多少量之 CO₂，所以我們可由 IPA 脫附圖求得 IPA 之脫附量，然後再去求得理論上 CO₂ 生成量，藉由 CO₂ 生成圖去計算實際 CO₂ 生成量，將二者相互比較 (如表 2、表 3) 是否符合質量平衡。於是我們從圖 18、19 可知，在 280°C 再生溫度下並無法將大部份之異丙醇轉為二氧化碳及水，反而是將大部份之異丙醇脫附出來，顯然此種結果非我們所期望。所以我們利用程溫氧化 (TPO) 分析 (如圖 20 所示)，藉由氧氣的消耗動態產生訊號來偵測其再生溫度，發現大約在 355°C 左右才可使其產生二氧化碳及水。所以將新製成之吸附劑 (摻配條件相同) 重新進行吸附反應再以此 355°C 之再生溫度去作實驗，其再生結果如圖 21、22 所示。由此研究中發現，在此再生溫度下，大部份之異丙醇經由燃燒反應產生二氧化碳及水，只有少部份之異丙醇脫附

。至於為何吸附在吸附劑上之異丙醇無法全部轉為二氧化碳及水之原因，我們推測是因為異丙醇屬於低沸物 (沸點為 88.23°C)，若再生過程中無法立即達到再生溫度就可能造

成部份異丙醇受熱脫附。不過，就不同之再生溫度第一次再生結果來比較（如圖 23 所示）

，在 355°C 下再生，由異丙醇之脫附曲線圖及脫附總時間可計算出有 0.332 克異丙醇脫附，而其餘異丙醇都燃燒轉為二氧化碳及水，比 280°C 下再生卻有 0.685 克異丙醇脫附之結果佳。因為 280°C 再生溫度還未完全達到其燃燒溫度，所以會有脫附情形發生；不過若再生過程使用高溫，其溫度之變化可能會使固體造成相之改變（phase change），尤其在操作過程中有局部過熱（local heat）現象發生或產生水氣，這些情況皆會造成晶體結構破壞。故由實驗結果得知，355°C 是較適合之再生溫度。

表 2：280°C 再生下之 material balance

	第一次再生	第二次再生	第三次再生	第四次再生
IPA 脫附量	0.685 g	0.667 g	0.663 g	0.644 g
IPA 燃燒量	0.525 g	0.373 g	0.307 g	0.276 g
理論產生 CO ₂ 量	1.155 g	0.821 g	0.675 g	0.607 g
實際產生 CO ₂ 量	1.050 g	0.764 g	0.752 g	0.663 g
誤差值 (CO ₂ 量)	± 9%	± 7%	± 11%	± 9%

表 3：355°C 再生下之 Material balance

	第一次再生	第二次再生	第三次再生	第四次再生
IPA 脫附量	0.332 g	0.295 g	0.267 g	0.267 g
IPA 燃燒量	0.878 g	0.745 g	0.703 g	0.653 g
理論產生 CO ₂ 量	1.932 g	1.639 g	1.547 g	1.437 g
實際產生 CO ₂ 量	1.819 g	1.529 g	1.420 g	1.317 g
誤差值 (CO ₂ 量)	± 6%	± 7%	± 8%	± 8%

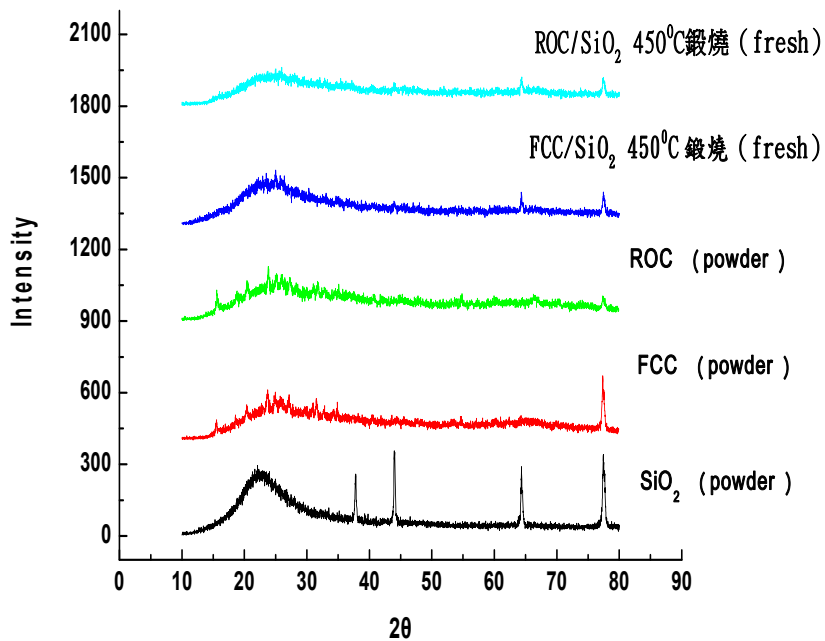


圖 9：中油廢觸媒之 XRD 圖

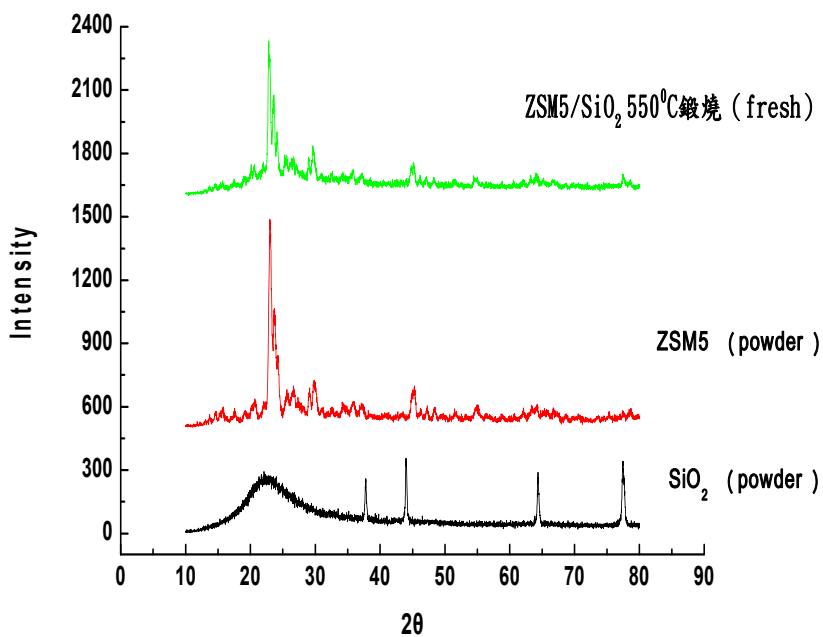


圖 10：ZSM5 之 XRD 圖

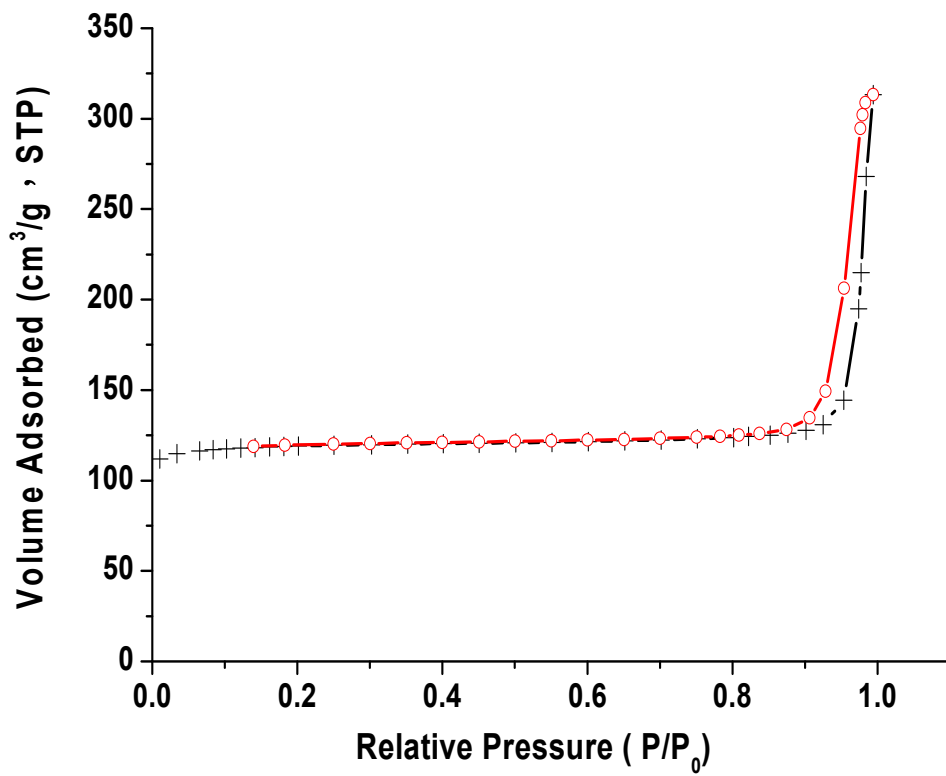


圖 11：Y Zeolite/ SiO₂ 之等溫吸附圖

操作條件：Analysis Adsorptive N₂
 Analysis Bath 77.35K
 Sample Weight 0.2206g (Powder)
 + Adsorption
 - Desorption

實驗結果：BET Surface Area 396.42 m²/g

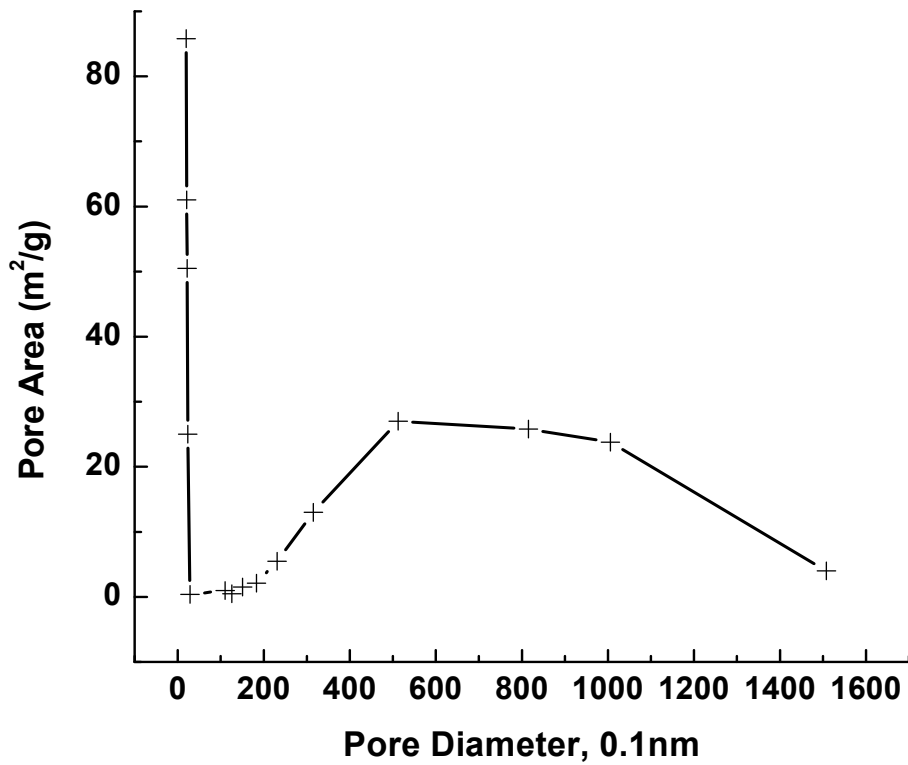


圖 12：Y Zeolite/ SiO₂ 之孔徑分佈

操作條件： Analysis Adsorptive N₂
 Analysis Bath 77.35K

實驗結果： Zeolite Pore Diameter < 10 Å
 Matrix Pore Diameter 518.3 Å

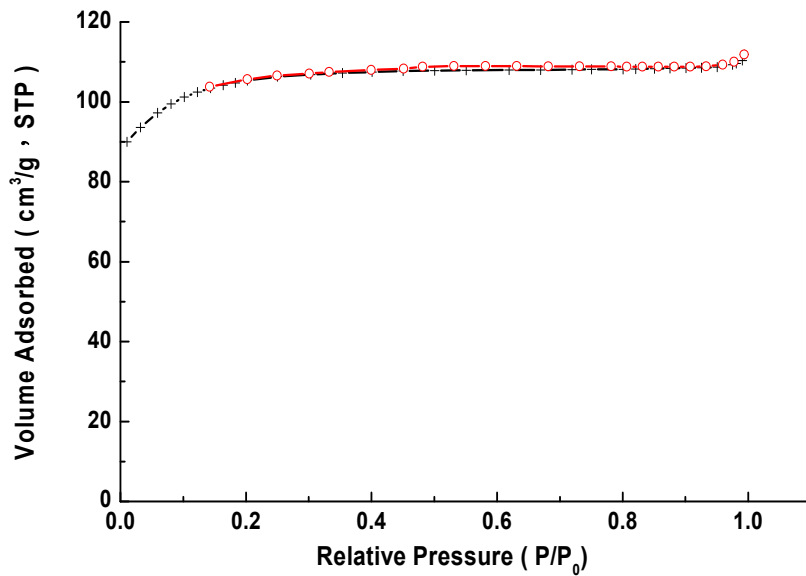


圖 13：ZSM5 之等溫吸附圖

操作條件： Analysis Adsorptive N_2
 Analysis Bath 77.35K
 Sample Weight 0.2429g (Powder)
 + Adsorption
 ○ Desorption

實驗結果：BET Surface Area $357.86 \text{ m}^2/\text{g}$

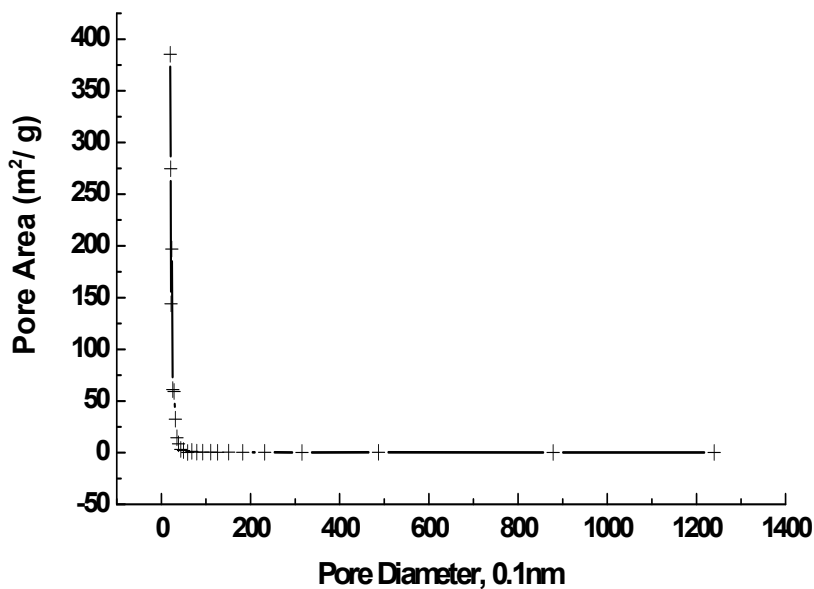


圖 14：ZSM5 之孔徑分佈圖

操作條件： Analysis Adsorptive N_2
 Analysis Bath 77.35K
 Sample Weight 0.2429g (Powder)

實驗結果：ZSM5 Pore Diameter $< 10 \text{ \AA}$

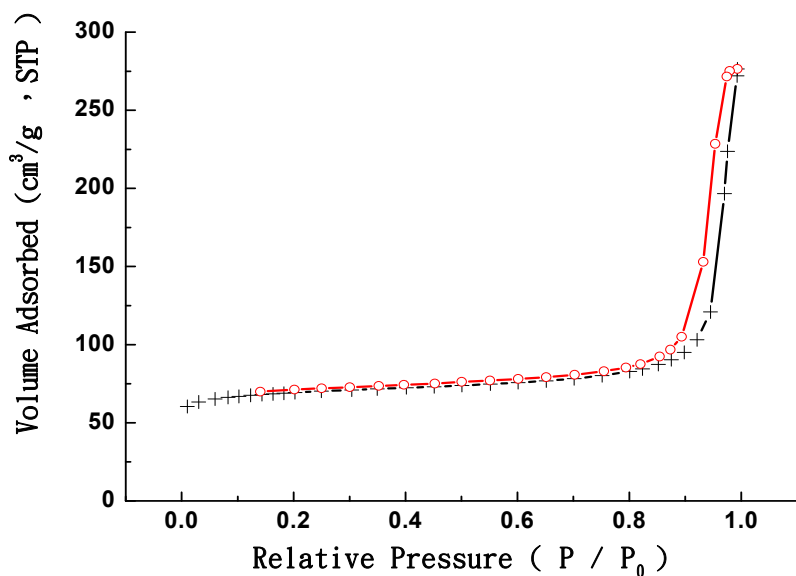


圖 15：ZSM5/ SiO₂ 之等溫吸附圖

操作條件： Analysis Adsorptive N₂
 Analysis Bath 77.35K
 Sample Weight 0.4290g (Powder)
 + Adsorption ○ Desorption
 實驗結果：BET Surface Area 234.17 m²/g

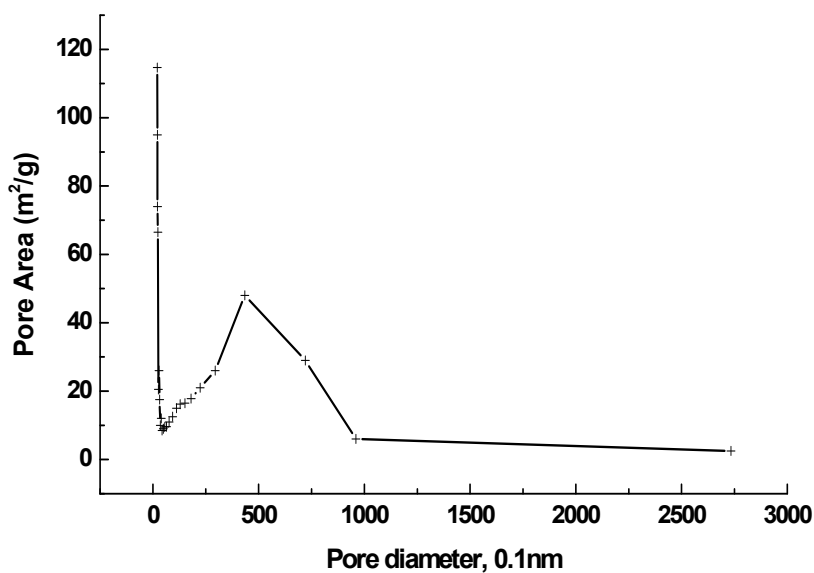


圖 16：ZSM5/ SiO₂ 之孔徑分佈圖

操作條件： Analysis Adsorptive N₂
 Analysis Bath 77.35K
 Sample Weight 0.4290g (Powder)
 實驗結果：ZSM5 Pore Diameter < 10 Å
 Matrix Pore Diameter 342.2 Å

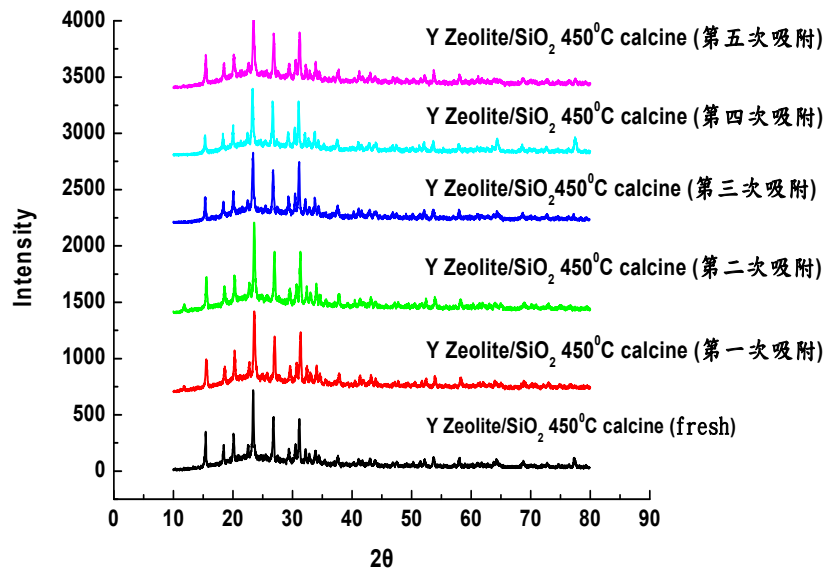


圖 17：吸附劑吸附飽和後之 XRD 圖

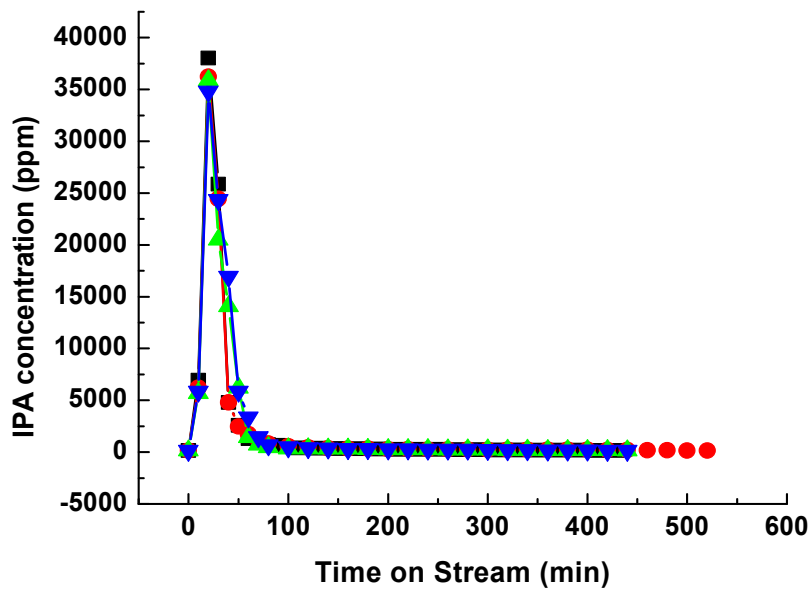


圖 18：再生過程中 IPA 之脫附曲線圖

操作條件：空氣流量 350ml/min

再生溫度 280 °C

實驗結果：■第一次再生脫附 0.685 克 IPA

●第二次再生脫附 0.667 克 IPA

▲第三次再生脫附 0.663 克 IPA

▼第四次再生脫附 0.644 克 IPA

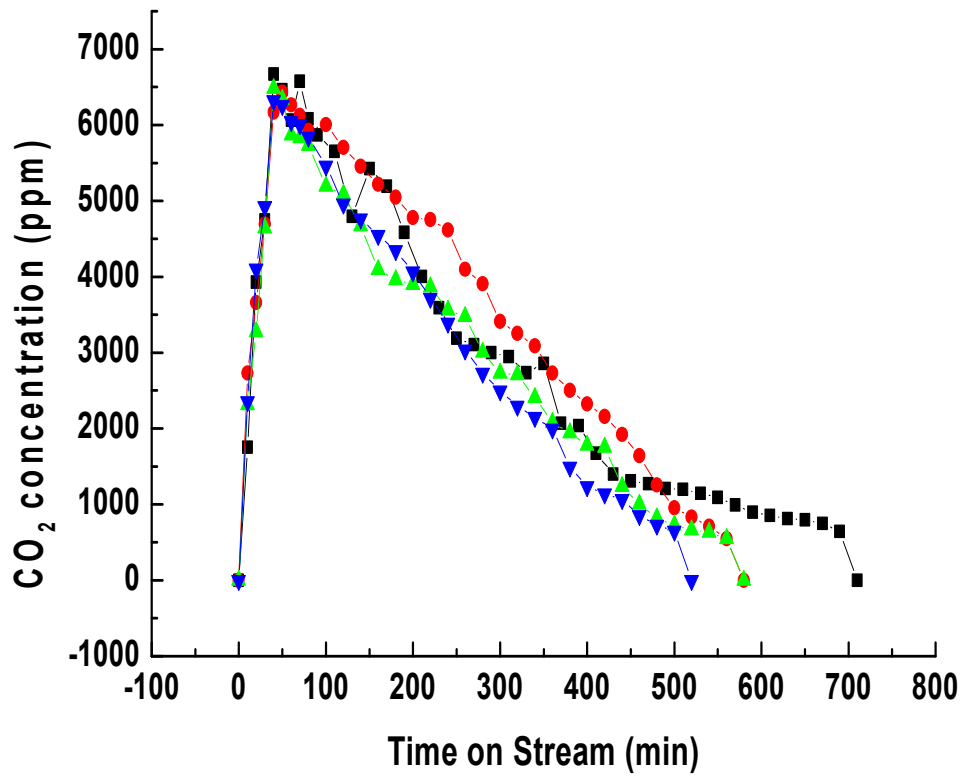


圖 19：再生過程中二氧化碳之生成圖

操作條件：空氣流量 350ml/min
再生溫度 280 °C

- 實驗結果：
- 第一次再生生成 1.050 克二氧化碳
 - 第二次再生生成 0.764 克二氧化碳
 - ▲ 第三次再生生成 0.752 克二氧化碳
 - ▼ 第四次再生生成 0.663 克二氧化碳

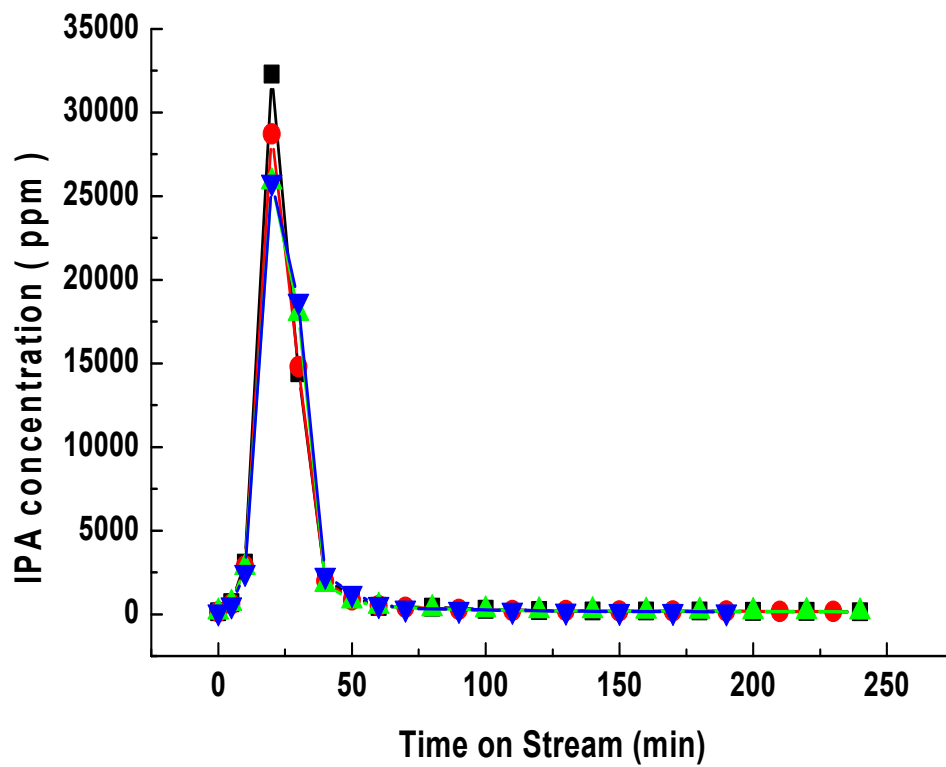


圖 21：再生過程中 IPA 脫附曲線圖
 操作條件：空氣流量 350ml/min
 再生溫度 355 °C

- 實驗結果：
- 第一次再生脫附 0.332 克 IPA
 - 第二次再生脫附 0.295 克 IPA
 - ▲ 第三次再生脫附 0.267 克 IPA
 - ▼ 第四次再生脫附 0.267 克 IPA

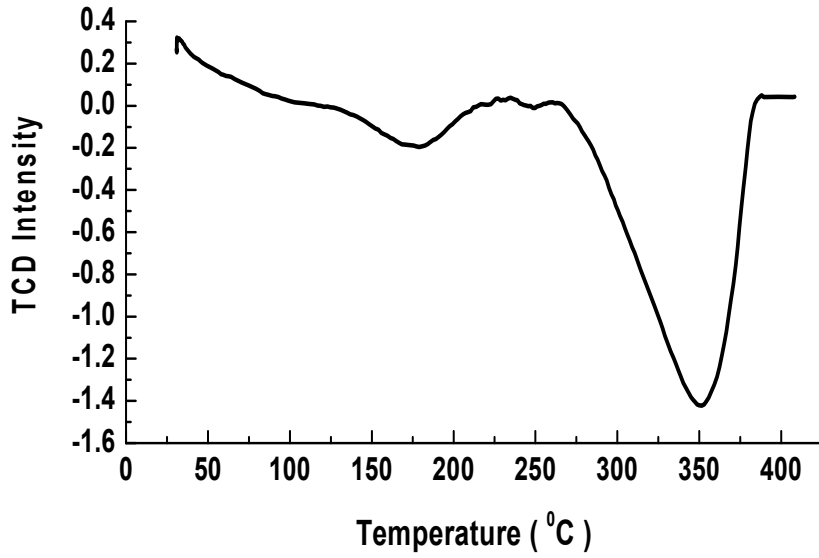


圖 20：Y Zeolite/SiO₂ 之再生溫度

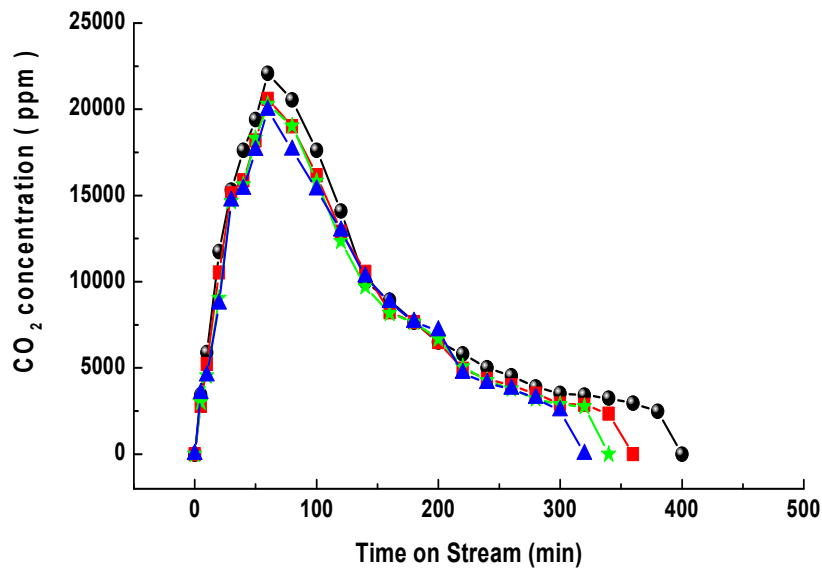


圖 22：再生過程中二氧化碳生成圖

操作條件：空氣流量 350ml/min

再生溫度 355 °C

- 實驗結果：
- 第一次再生生成 1.819 克二氧化碳
 - 第二次再生生成 1.526 克二氧化碳
 - ▲ 第三次再生生成 1.420 克二氧化碳
 - ▼ 第四次再生生成 1.317 克二氧化碳

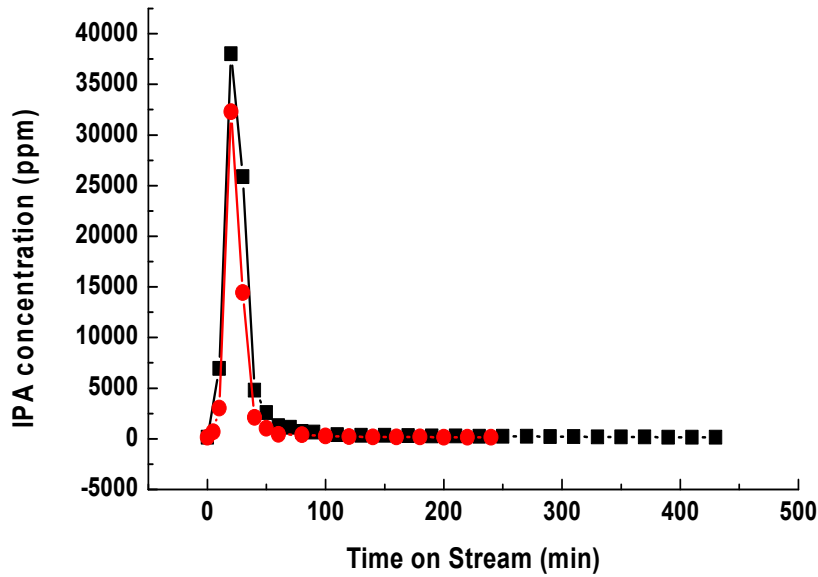


圖 23：不同再生溫度下 IPA 脫附之比較

- 操作條件： ■ 再生溫度 280°C
 空氣流量 350ml/min
 ● 再生溫度 355°C
 空氣流量 350ml/min
- 實驗結果： ■ 脫附 0.685 克 IPA
 ● 脫附 0.332 克 IPA

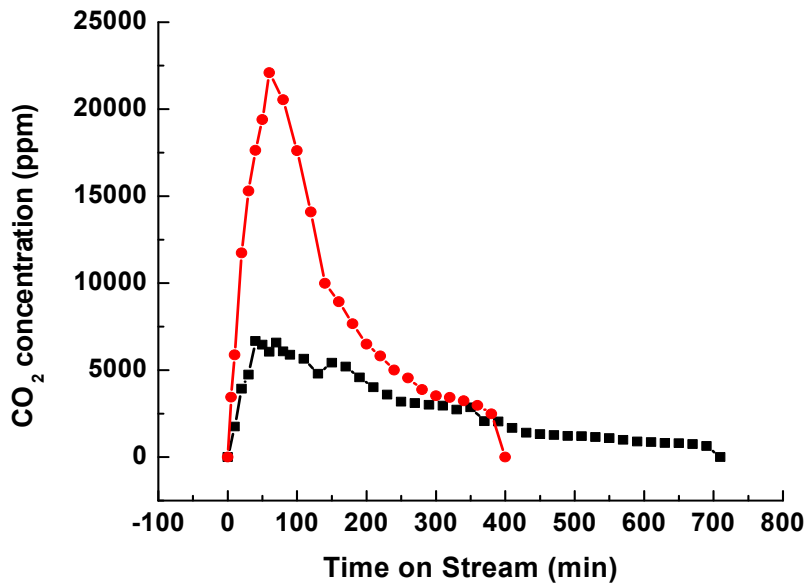


圖 24：不同再生溫度下二氧化碳生成之比較

- 操作條件： ■ 再生溫度 280°C
 空氣流量 350ml/min
 ● 再生溫度 355°C
 空氣流量 350ml/min
- 實驗結果： ■ 生成 1.050 克二氧化碳
 ● 生成 1.819 克二氧化碳

結論建議：

1. 製備沸石吸附劑鍛燒溫度不可超過 550，段燒溫度 450°C 可得最佳效能。
2. 親水性吸附劑吸附異丙醇，其吸附量僅為疏水性吸附劑之 55 % 左右，所以須選擇疏水性吸附劑。
3. 疏水性之 SiO₂ 和不同矽鋁比之 Zeolite 所摻配而製作出的吸附劑之效能比較，很明顯可發現中油廢觸媒 (FCC 及 ROC) 之吸附效果極差，其吸附量僅僅為疏水性吸附劑之 8% 左右而已，所以根本不符合我們的需求。
4. 高矽鋁比之 ZSM5 其疏水性能更佳，但其吸附量卻沒比 Y Zeolite/ SiO₂ 還大，反而僅為其吸附量之 70% 左右。會產生這樣之結果，其原因可能因揉合過程中，matrix 堵住了 ZSM5 上之小孔洞，造成表面積損失，使得吸附效能不如預期。
5. 由再生之實驗中我們發現在前三次之再生吸附量大約下降 20%，而在第三次再生時則並沒有明顯之變化，而由 XRD 之檢測中發現再生之過程中沸石之結晶並無改變，因而前幾次之吸附量下降應為水氣及硬碳(hard coke)強吸附所致。
6. 由程溫氧化之實驗中發現最低之再生溫度為 355°C，過低之溫度除了再生效率差外亦產生揮發性有機氣體之脫附，因而增加設備之成本，然而過高之再生溫度，將使吸附劑產生相的變化，因而使吸附劑失去活性，故再生之最適之溫度為 355°C。
7. 為達到工業應用之目的，在未來之工作中將分兩階段發展處理 VOCs 之程序，第一階段將以取代目前使用活性炭吸附劑之污染防制設備之目標，俟取得足夠之工廠實際操作之資料後，才開發取得沸石轉輪之程序。

為取代活性炭之使用我們將發展出結合吸附與觸媒焚化兩程序為一之防治方法【Leichsenring et al.,1996】，其主要原理乃是利用限氧燃燒以控制再生時之溫度，如此得以節省輔助燃料之使用，降低操作成本，其流程圖如圖 25 所示。然而此程序之成功關鍵則在於吸附/焚化觸媒之設計，其關鍵技術有以下幾點：

- (1) 如何製備蜂巢或中空柱狀吸附劑以降低高風量流經媒床所產生之壓差。
- (2) 如何選擇合適之吸附劑擔體及黏合劑，以增加吸附面積，提高吸附劑之熱穩定性

及對揮發性有機氣體吸附選擇性。

(3) 如何降低吸附劑再生時之操作溫度。

至目前，我們已成功完成前兩項之關鍵技術，至於降低吸附劑再生之溫度除了可以節省輔助燃料外，亦可減低吸附劑老化的速率。因此，我們日後研究之主軸則在於開發低再生溫度之焚化觸媒，其製備方法則是利用含浸法含浸金屬在 Zeolite 上，例如 Pt/Zeolite、Pt/TiO₂/Zeolite、VOx/TiO₂/Zeolite 觸媒，再利用氧化矽黏合含浸金屬之 Zeolite 去開發高吸附量的中空柱狀或蜂巢狀之吸附劑。

參考文獻：

- 1.周明顯，黃柏仁，鄭文熙，“以蓄熱式觸媒焚化設施處理排氣中揮發性有機物之理論解析及驗證”，第十五屆空氣污染控制技術研討會論文集，中華民國環境工程學會，1998
- 2.周明顯，鄭文熙，李偉勝，“以蓄熱式觸媒焚化裝置處理排氣中丁酮及甲苯之效能研究”，第十六屆空氣污染控制技術研討會論文集，中華民國環境工程學會，1999 ,pp.875-879
- 3.張書豪，張木彬，“科學園區空氣污染物排放特性之探討”，中央大學環境工程研究所
- 4.朱小蓉，鄭石治，蔡允溪，“半導體工業製程之揮發性有機廢氣淨化技術”，華懋科技
- 5.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，1996 ,pp.205-212,
- 6.李秉傑，邱宏明，王奕凱合譯，“非均勻系催化原理與應用”，國立編譯館主編，渤海堂文化公司印行，民國八十二年十月初版二刷
- 7.李志甫譯(Clive Whiston 原著)，“X-射線法”，高立圖書，民國九十年一月十日初版
- 8.Don,J.A. ; Feenstra,L., “Odour abatement through biofiltration” ,In Pro- ceedings of Symposium on Characterization and Control of Odoriferous Pollutants in Process Industries : Lonvain-La Neuve (Belgium) ,April 1984
- 9.Stephen,W.B.,“Hydrophobic Zeolite Adsorbent : a Proven Advancement in Solvent Separation Technology”, Environment Progress,Vol.12,No.3,pp.226-230,1993
- 10.Ruthven,D.M.,“Zeolites as Selective Adsorbents”, Chemical Engineering Progress,1988, pp.42-50
11. Saad,F.T. ; Carolyn,A.K.,“Catalytic Destruction of Volatile Organic Compound Emissions By Platinum based Catalyst”, Chemosphere Vol.38,1999,pp.2109-2116
- 12.Cho,M.S. ; Cheng,W.H. ; Huang,B.C.,“ Modeling of Heat Transfer Phenomena in Regenerative Beds”, J. Environment Engineering, ASCE,126 (10),pp.912-918
- 13.Salden,A. ; Eigenberger,G,“Multifunctional adsorber/reactor concept for waste-air purification”,Chemical Engineering Science 56,2001, pp.1605-1611
- 14.Halasz,I. ; Kim,S. ; Marcus,B.“Uncommon Adsorption Isotherm of Methanol on a Hydrophobic Y-Zeolite”, J. phys. Chem.,Vol.105,2001,pp.10788-10796
- 15 Leichsenring,S. ; Lenoir,D. ; May,H.G. ; Schramn,K.W. ; Kettrup,A., “A New Regenerative Method for Adsorption and Oxidation of Organic Trace Contaminants from Flue Gases”, Chemosphere,Vol.32, No.9,1996, pp.1763-1770

16. Monsanto, "Gas Cleaning Odor Control VOC Abatement", Enviro-Chem system
Monsanto Company, Missouri USA
17. Pollution Control System for "VOC" Volatile Organic Compound, Zeol Technology, USA
18. Bowes, E., "Extrusion of Silica-Rich Solids", US Patent 4,582,815, 1986
20. Darnanville, J.P., "Process for Extruding Crystalline Aluminosilicates", US Patent
5,180,701, 1993
21. Mohr, C.D. ; Janssen, M.J.G., "Hydrocarbon Conversion Process Using a Zeolite
Catalyst", US Patent 6,458,736, 2002
22. Teller, A.J., "Integrated Catalytic/Adsorption Process for destroying Volatile Organic
Compounds", US Patent 6,051,199

審查意見答覆：

期中審查：

一、 已有具體研究成果，非常值得肯定。

至目前我們已成功開發疏水性吸附劑，目前正朝著如何降低再生溫度及發展處理硫化物吸附劑之研究目標邁進。

二、 再生性之研究為重點。

在研究中已證實開發之吸附劑可以再生。

三、 研究成果之實廠使用，令人期待。

實場應用為本研究最終目標，在本研究中之結論建中，我們亦提出限氧燃燒之程序，期以應用以現場。

四、 本計劃已有相當好的階段成果，以 Y-zeolite 吸附 6% 之 VOC 然後再經由 550°C 下鍛燒再生有其經濟效益，提供產業界應用。

提供產業為本研究之最終目標，然在防制設備上及放大研究需要有興趣廠商配合，此工作目前正在進行中。

五、 Y-zeolite 其再生次數的探討研究可作為未來的執行方向。

在本報告已詳述再生之研究，合理之再生溫度為 350°C。

六、 有關實驗結果之詮釋，建議討論是否具設計上之意義(如 250°C 吸附量 0.077g/g 與 450°C 之 0.079g/g 是否有顯著的不同)。

250°C 燃燒與 450°C 就吸附量並無差異，然而 450°C 可提昇吸附劑之機械強度。

七、 Y-zeolite 考慮再生次數相關問題。

本報告中已詳述。

八、 對製備吸附劑之物理條件特性之比對關係，應先仔細評估，以利未來之運用。

物理性質主要是利用 XRD，由所得之數據顯示 XRD 之分析中發現結晶破壞之材料其吸附性能亦差。

九、 吸附劑再長期運作(如焚化多次)條件下之穩定性應納入後期之評估。對製備吸附劑之物理特性分析項目很多，亦深入，對後續研究的條件，可明確的掌握。

焚化再生次數對材料之影響為學術研究之重點，目前我們以 XRD 為主要工具，未來在降低再生溫度之研究中，我們將以 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 探討材料之結構。

期末審查：

- 一、 在試驗裝置中對於 VOCs 產生濃度之穩定性建議予以描述，由結果看來，由於系統未控恆溫，結果波動較大是否影響去峰效率估算請考量。

目前研究中我們針對進料並未控溫，故濃度稍有變化，然我們在實驗設計過程中均量測進料濃度，故並不影響實驗數據之準確性。

- 二、 請具體提出以現在二行業廢棄中 VOCs 濃度看來，在所研發之技術中，考量設備、操作成本下之 BACT。

本研究之設定目標在於取代活性碳吸附塔及沸石轉輪，故適用於中低濃度之廢氣，至於設備及操作成本，目前尚無法預估，唯開發之吸附劑其成本約市售之 1/3。