

國立交通大學

環境工程研究所

博士論文

沸石轉輪吸附材改良與結合冷凝器效能提升研究

Performance Improvement of Zeolite Concentrator for
VOCs Removal - Adsorbent Modification and
Combining with Condenser

The logo of National Central University (NCU) is centered behind the English title. It features a circular emblem with a gear-like border, containing the letters 'N', 'C', and 'U' in a stylized arrangement, and the year '1895' at the bottom.

研究生：林育旨

指導教授：白曠綾

中華民國九十四年元月

沸石轉輪吸附材改良與結合冷凝器效能提升研究

**Performance Improvement of Zeolite Concentrator for VOCs Removal -
Adsorbent Modification and Combining with Condenser**

研究生：林育旨

Student：Yu-Chih Lin

指導教授：白曠綾

Advisor：Hsunling Bai

國立交通大學

環境工程研究所



Submitted to Institute of Environmental Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

In

Environmental Engineering

Januray 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年元月

沸石轉輪吸附材改良與結合冷凝器效能提升研究

研究生：林育旨

指導教授：白曠綾

國立交通大學環境工程研究所

摘要

沸石轉輪系統是相當適合處理大風量、低濃度之揮發性有機(volatile organic compounds, VOCs)廢氣污染物，自商業化以來，該系統不論是學術研究或在實廠運作經驗中，對於 VOCs 之去除效率均可達到 90%以上，不過該系統仍存有部分尚待研究解決之項目，例如所處理 VOCs 廢氣中，若含有比例較大之高沸點物質(沸點大於 140°C)則會導致處理效能下降，以及沸石經過反覆吸脫附後，處理效率呈現衰退等現象。

本研究旨在解決沸石轉輪處理含多量高沸點物質之 VOCs 廢氣所呈現之效能不彰問題，並同時研究提升轉輪處理效率。因此，在某家半導體廠去光阻製程所排放出含有多量高沸點物質之 VOCs 廢氣，將實施預先分流至冷凝器之處理措施，藉著與沸石轉輪一同搭配操作，使得全廠之 VOCs 能夠長時間維持在高去除效率，解決單一沸石轉輪無法有效處理含有多量高沸點物質之 VOCs 廢氣問題。研究中，亦進行沸石轉輪吸附劑之改良基礎研究，利用便捷省時之氣膠程序，製備適合沸石轉輪反覆吸脫附運轉特性，並具有反覆再生後吸附效能抗衰退及較不受環境濕度干擾特性之新型吸附劑，評估取代現行沸石轉輪上 ZSM-5 型沸石之可行性。

在沸石轉輪結合冷凝器之實廠 VOCs 處理效能提升方面，本研究有別傳統需降至氣體露點溫度以下之方式，以冷凝溫度操作於 10°C 即可將所處理廢氣濕度與高沸點 VOCs 形成液膜，並以該液膜之吸收機制，應用在處理半導體廠去光阻製程所排放含高沸點物質、具多重成分及低濃度 VOCs 廢氣。結果顯示將去光阻製程所排放之含多量高沸點物質之 VOCs 廢氣預先分流至冷凝器處理，其中所含有之二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)及 N-甲基吡咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidinone, NMP)等高沸點 VOCs 去除效率均可大於 80%以上。雖然廢氣中其他 VOCs 如異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)與丙酮(acetone)等中、低沸點物質去除效能不甚理想，不過將其導入末

端之沸石吸附焚化系統處理後，此結合系統對於整廠 VOCs 處理效率可長時間(連續九個月月平均記錄值)保持於 95% 以上，優於原先單由沸石轉輪系統處理之效能，並能延長轉輪之使用壽命，而此結合系統所需之成本經評估後亦較單獨沸石轉輪運轉處理更具經濟可行性。

在探討沸石轉輪吸附材改良方面，本研究以氣膠程序所合成之六角晶型奈米結構沸石微粒(hexagonal nanostructured zeolite particles, HNZZP)進行半導體晶圓廠 VOCs 總排放量佔最大比例之丙酮吸附特性研究，並與現行商用 ZSM-5 型沸石相互比較其效能。研究結果顯示在全新吸附劑之吸附效能測試中，所合成之 HNZZP 具備大比表面積，且可視需要調整平均孔徑，其具備之特性可使得吸附效能呈現優於目前商用沸石之趨勢。在反覆再生後再次測試吸附效能方面，HNZZP 較 ZSM-5 型沸石更不易劣化，且 HNZZP 再生後之吸附效能與全新樣本相比起來差距甚小。經分析 ZSM-5 型沸石反覆再生後所造成劣化之原因，在於所含之鋁成份使其具有觸媒催化作用，故於進行 200°C 熱脫附時會將丙酮催化形成積碳鍵結物質，阻塞有效吸附位置、降低了吸附效能；在環境存在濕度進行吸附測試顯示，純矽之 HNZZP 具有良好疏水性、吸附效能較不受濕度影響，反觀 ZSM-5 型之組成具有鋁成份，所以使得其具有親水性、影響了吸附丙酮之效能。由於 HNZZP 具備反覆再生後不易劣化之吸附效能及良好疏水特性，加上可在製備過程中調整操作參數控制所需之比表面積與孔徑等特點，使得其具有取代商用 ZSM-5 型沸石成為新世代吸附劑之可行性。

此外，在氣膠程序製備 HNZZP 研究中，發現製程反應溫度是影響微粒比表面積、孔徑及粒徑分佈之重要因子。適當反應溫度不僅可讓霧化反應前驅物之揮發更為完善，也能促進介面活性劑於自我組織過程中之膠束結構形成，更可讓矽質基質均勻包覆在膠束結構表面上進而形成良好結構之 HNZZP；研究中亦與水熱法所製備而得之中孔洞材料進行比較，結果發現為了製備與氣膠程序相似比表面積與孔徑之中孔洞材料，以水熱法製備需耗費 3 天之晶型成長時間、且所需之界面活性劑約多出氣膠凝合程序 5 倍以上，所以結果可驗證氣膠凝合程序在製備中孔洞材料上之便利與節能性。

Performance Improvement of Zeolite Concentrator for VOCs Removal - Adsorbent Modification and Combining with Condenser

Student : Yu-Chih Lin

Advisor : Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

One of the most commonly used volatile organic compounds (VOCs) abatement devices by the semiconductor and optoelectronic manufacturers is zeolite concentrator. The excellent efficiency of zeolite concentrator for VOCs removal has been proved to be over 90%. However, the the adsorption capacity of zeolite is reduced due to the repeatedly adsorption/desorption process and the removal efficiency can be lowered when zeolite concentrator deals with high boiling point VOCs.

This study aimed at improving the performance of zeolite concentrator for VOCs removal. They were achieved by both field on application of combining condenser pre-treatment devices and the development of new adsorbent that could tolerate repeated adsorption/desorption process.

The condenser pretreatment devices after the stripping process was for the purpose of pretreating the high boiling point VOCs. This could help to prevent the follow up zeolite concentrator from damage. The performance of the

integrated system of condenser/zeolite concentrator could therefore remain highly efficient for a longer operation time. Its annual cost would also be lower than installing the zeolite concentrator only.

The zeolite concentrator combining condenser for VOCs removal was examined in the semiconductor field test. The reaction temperature of the condensers was controlled at around 10°C, it was relatively higher than the traditional condenser reaction temperature. Both VOCs and water vapors were condensed and formed liquid films. This results in an enhancement of the VOCs removals, especially for VOCs of high boiling points or solubility.

This study synthesized a new adsorbent, hexagonal nanostructured zeolite particles (HNZP) synthesized by aero-spray method, for adsorbent modification of zeolite concentrator and examined the performance of HNZP for acetone adsorption. It also compared the results with that of commercial mobil synthetic zeolite-5 (ZSM-5) type zeolite. The HNZP was a pure siliceous adsorbent with different values of pore diameter and surface area being adjustable by the manufacturing condition. The results indicated that a slight increase in the average pore diameter (d) of HNZP from 2.0 to 2.5 nm led to an increase in the acetone adsorption capacity even though its surface area was decreased, in which case ($d=2.5$ nm) the adsorption capacity of fresh HNZP was better than that of ZSM-5 zeolite. Even for the fresh HNZP ($d=2.0$ nm) whose adsorption capacity was less than that of the ZSM-5 zeolite at relative humidity (RH) of 0%, its adsorption capacity was not deteriorated after repeated regeneration, but the adsorption capacity of regenerated ZSM-5 zeolite decayed markedly. Thus after only one regeneration, the adsorption capacity of HNZP ($d=2.0$ nm) became better than that of the ZSM-5 zeolite. The decrease in the adsorption

capacity of regenerated ZSM-5 zeolite might be due to its aluminum content that catalyzed the acetone into coke and thus blocked the adsorption sites. Furthermore, result on the moisture effect showed that because the pure siliceous HNZP was more hydrophobic than the ZSM-5 zeolite, the acetone adsorption efficiency of fresh HNZP ($d=2.0$ nm) was better than that of ZSM-5 zeolite at RH=50%.

This study also verified that the reaction temperature was an important reaction parameter on the surface area, distribution of pores and particles of the HNZP. The appropriate reaction temperatures not only led the precursor solvents to be fully evaporated, but also promoted the micelles crystallization of surfactant organizing. As comparing the materials synthesized by aerosol spray method with the materials made by the conventional hydrothermal method, it was concluded that both the time and the amount of surfactant required for the aerosol process were much less than those for the hydrothermal method in synthesizing mesoporous materials of the same surface area and pore size.

目 錄

摘 要	i
Abstract	iii
目 錄	vi
表目錄	xii
圖目錄	xiii
一、前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	3
二、多孔性吸附材料應用於空氣污染控制	6
2.1 背景說明	6
2.2 多孔性材料吸附原理	6
2.3 多孔性吸附材料之製程	7
2.4 多孔性吸附材質之演進	8
2.4.1 活性碳	8
2.4.2 沸石	8
2.4.3 中孔洞材料	10

2.5 以 MCM-41 吸附空氣污染物之研究.....	11
2.5.1 VOCs 空氣污染物.....	11
2.5.1-1 物理性質.....	11
2.5.1-2 等溫吸附行為.....	11
2.5.1-3 矽鋁比之影響.....	13
2.5.2 其他空氣污染物.....	13
2.6 各類吸附材質之比較.....	14
2.7 特殊之 MCM-41 材料.....	15
2.7.1 液相 MCM-41 製程.....	15
2.7.2 氣相 MCM-41 快速製程.....	16
2.8 小結.....	16
三、沸石轉輪結合冷凝器之實場 VOCs 去除效率探討.....	27
3.1 背景說明.....	27
3.1.1 沸石轉輪搭配焚化系統去除 VOCs 原理.....	27
3.1.1-1 沸石轉輪操作參數對於影響 VOCs 去除效率之相關研究	27
3.1.1-2 現行沸石轉輪去除 VOCs 所面臨之問題.....	28

3.1.2 冷凝系統去除 VOCs 原理	28
3.1.2-1 冷凝系統去除 VOCs 之效率影響因子.....	28
3.1.3 液膜吸收 VOCs 原理	30
3.2 研究方法	31
3.2.1 冷凝器之設計及操作參數.....	31
3.2.2 冷凝器實廠配置概況.....	31
3.2.3 分析儀器及方法	32
3.2.3-1 去光阻製程污染定性定量及冷凝器效率檢測分析方法..	32
3.2.3-2 沸石轉輪系統效率檢測.....	34
3.3 結果與討論	34
3.3.1 去光阻製程 VOCs 逸散物種分析.....	34
3.3.2 冷凝器去除 VOCs 效率分析.....	34
3.3.3 沸石轉輪結合冷凝器系統與單獨沸石轉輪運轉效能比較.....	36
3.3.4 沸石轉輪結合冷凝器系統與單獨沸石轉輪運轉成本比較.....	37
3.4 小結	38
四、氣膠程序製備 HN₂P 之物理結構及粒徑分佈影響因子探討	51
4.1. 背景說明	51

4.1.1 水熱液晶模板(hydrothermal liquid-crystal template)程序 ...	51
4.1.1-1 水熱液晶模板程序機制	51
4.1.1-2 水熱液晶模板程序製備中孔洞材料相關研究	51
4.1.2 膠懸結晶微粒模板(colloidal crystal template)程序	52
4.1.3 氣膠促進自我聚集(aerosol-assisted self-assembly)程序	53
4.1.3-1 氣膠噴霧製備中孔洞材料之 AASA 機制	53
4.1.3-2 氣膠噴霧製備中孔洞材料相關研究	54
4.2. 研究方法	56
4.2.1 合成 HNZZ 設備	56
4.2.2 實驗藥品	57
4.2.3 材料分析方法	57
4.3. 結果與討論	58
4.3.1 HNZZ 合成後材料元素分析	59
4.3.2 有無添加界面活性劑對 HNZZ 孔洞形成之影響	59
4.3.3 反應溫度對於 HNZZ 結構之影響	59
4.3.4 反應溫度對於 HNZZ 粒徑之影響	61
4.3.5 HNZZ 與其它多孔性材料之比較	61

4.4. 小結	62
五、HNZP 與商用 ZSM-5 型沸石對 VOCs 之吸附效果探討	76
5.1 背景說明	76
5.2 研究方法	77
5.2.1 吸附實驗設備與操作	77
5.2.2 脫附程序設備與操作	80
5.2.3 吸附劑材料分析	81
5.3 結果與討論	82
5.3.1 吸附劑材料分析	82
5.3.2 全新樣本吸附丙酮之比較	83
5.3.3 反覆再生後吸附丙酮之比較	83
5.3.4 環境存在濕度吸附丙酮之比較	85
5.4 小結	85
六、結論與建議	101
6.1 結論	101
6.2 建議	102
七、參考文獻	104

附錄.....	114
附錄 1 個人學經歷資料.....	114
附錄 2 個人著作目錄.....	115



表 目 錄

表 2.1 常見多孔性 VOCs 吸附劑製備原料及製造方法	18
Table 2.1 Porosity and manufacture processes of typical porous adsorbents	18
表 2.2 以 MCM 類吸附材吸附 VOCs 之相關研究	19
Table 2.2 Summary of studies on the VOCs adsorption by the MCM family	19
表 2.2 以 MCM 類吸附材吸附 VOCs 之相關研究(續)	20
Table 2.2 Summary of studies on the VOCs adsorption by the MCM family (continued)	20
表 2.3 常見多孔性吸附劑種類及應用於吸附 VOCs 之特性	21
Table 2.3 Typical porous adsorbents used for the VOCs adsorption	21
表 3.1 冷凝器操作參數	39
Table 3.1 Operating parameters of the condenser	39
表 3.2 單獨沸石轉輪與沸石轉輪結合冷凝器系統初設及操作維護成本分析	40
Table 3.2 Annualized installation and operating costs of zeolite concentrator and the integrated system of condenser/zeolite concentrator	40
表 5.1 吸附材料分析	87
Table 5.1 Material analysis of the adsorbents	87

圖 目 錄

圖 1.1 研究流程.....	5
Figure 1.1 Studying flow chart.....	5
圖 2.1 多孔性材料吸附機制.....	22
Figure 2.1 Adsorption mechanism on the porous material	22
圖 2.2 Y 型沸石孔洞結構示意.....	23
Figure 2.2 Porous structure of Y type zeolite.....	23
圖 2.3 (a)ZSM-5 型沸石孔洞結構示意；(b)及(c)分別為[010]與[001]面之 圓環結構示意.....	24
Figure 2.3 (a).Porous structure of ZSM-5 zeolite, (b) and (c) show the ten member ring structures of [010] and [001] face, respectively.	24
圖 2.4 MCM-41 孔洞結構示意.....	25
Figure 2.4 Porous structure of MCM-41	25
圖 2.5 等溫吸附曲線類型.....	26
Figure 2.5 Brunauer classification of isotherms	26
圖 3.1 沸石轉輪搭配焚化系統處理 VOCs 廢氣流程.....	41
Figure 3.1 Simplified VOCs treated flow diagram of the zeolite concentrator plus incinerator.....	41
圖 3.2 氣液雙膜中之氣體濃度梯度.....	42
Figure 3.2 Concentration gradation of gas in the gas-liquid twin films	42
圖 3.3 冷凝器設計概況.....	43

Figure 3.3 Design chart of condenser	43
圖 3.4 實廠去光阻製程及兩套冷凝器與沸石轉輪焚化系統之 VOCs 污染防	
制設備配置概要.....	44
Figure 3.4 Schematic of the stripping process and the VOCs control devices that composed of an integrated system of two condensers and a zeolite concentrator plus incinerator unit in a semiconductor fab.....	44
圖 3.5 半導體實廠去光阻製程主要逸散之 VOCs 及其所佔比率	45
Figure 3.5 Principal compounds of VOCs emitted during the stripping process of a semiconductor fab	45
圖 3.6 去光阻製程逸散之 VOCs 蒸氣分壓與其在冷凝器操作溫度 10°C 之飽	
和分壓比率.....	46
Figure 3.6 Average ratio of partial pressures of VOCs emitted from the stripping process to their saturation vapor pressures at the condenser operating temperature of 10°C	46
圖 3.7(a) 冷凝器去除 VOCs 效率與其沸點之關係	47
Figure 3.7(a) Removal efficiencies of VOCs as functions of boiling points.....	47
圖 3.7(b) 冷凝器去除 VOCs 效率與其亨利常數之關係	48
Figure 3.7 (b)Removal efficiencies of VOCs as functions of Henry's law constants	48
圖 3.8 冷凝器去除 VOCs 效率與進流風速之關係	49
Figure 3.8 Effect of superficial velocity on the VOCs removal efficiency	49
圖 3.9 單獨沸石轉輪與沸石轉輪結合冷凝器系統去除 VOCs 之效能比較.	50
Figure 3.9 Comparison of the VOCs removal efficiencies obtained by the zeolite concentrator and the integrated system of condenser plus zeolite	

concentrator.....	50
圖 4.1 自我聚集程序示意.....	64
Figure 4.1 Procedure of self-assembly.....	64
圖 4.2 矽膠基質與界面活性劑共組之微胞結構示意.....	65
Figure 4.2 Micelle structure composed of silicate and surfactant	65
圖 4.3 AASA 合成 HNZZP 實驗設備.....	66
Figure 4.3 Experimental setup of AASA method to synthesize HNZZP	66
圖 4.4 650°C 反應溫度合成 HNZZP，(a)未進行 500°C 鍛燒前；(b) 進行 5 小時、500°C 鍛燒後之 EDX 元素分析.....	67
Figure 4.4 Elemental analysis of HNZZP synthesized at 650°C: (a) before heat treatment for five hours at 500°C; (b) after heat treatment for five hours at 500°C	67
圖 4.5 550°C 合成 HNZZP 之 TEM 分析(a)反應前驅溶劑 CTAB/TEOS 莫耳比 0.1；(b)無添加界面活性劑(CTAB).....	68
Figure 4.5 TEM images of materials synthesized at temperature of 550°C (a) with 0.1 molar ratio of CTAB/TEOS, and (b) without CTAB	68
圖 4.6 不同反應溫度對於 HNZZP 之孔徑分佈影響.....	69
Figure 4.6 Effect of reaction temperature on the pore diameter distribution of HNZZP	69
圖 4.7 不同反應溫度合成 HNZZP 孔徑分佈之幾何標準偏差、比表面積與平均孔徑之交互相關性.....	70

Figure 4.7 Inter-relationship between the geometric standard deviation of pore size distribution, the surface area and the average pore diameter	70
圖 4.8 不同反應溫度合成 HNZIP 之 XRD 分析光譜.....	71
Figure 4.8 XRD spectra of HNZIP synthesized at different temperatures.....	71
圖 4.9 SEM 分析不同反應溫度對 HNZIP 粒徑分佈影響(a) 450°C ; (b)500°C	72
Figure 4.9 SEM images of HNZIP synthesized at different temperatures by the AASA method (a) 450°C ; (b)500°C	72
圖 4.9 SEM 分析不同反應溫度對 HNZIP 粒徑分佈影響(c) 550°C ; (d)600°C(續)	73
Figure 4.9 SEM images of HNZIP synthesized at different temperatures by the AASA method (c) 550°C ; (d)600°C (continued)	73
圖 4.9 SEM 分析不同反應溫度對 HNZIP 粒徑分佈影響(e) 650 (續)	74
Figure 4.9 SEM images of HNZIP synthesized at different temperatures by the AASA method (e) 650°C (continued)	74
圖 4.10 HNZIP 與其他多孔性材料之比表面積與孔徑比較	75
Figure 4.10 Comparison of surface area and pore diameter of HNZIP with the other porous materials	75
圖 5.1 吸附劑吸附丙酮之實驗設備.....	88
Figure 5.1 Schematic of the acetone adsorption system.....	88
圖 5.2 ZSM-5 型沸石與 450、550 合成 HNZIP 之氮氣吸脫附曲線	89
Figure 5.2 N ₂ adsorption-desorption isotherms of the commercial ZSM-5 zeolite	

and the HNZP synthesized at 450 and 550 °C 89

圖 5.3 全新 ZSM-5 型沸石與 450、550°C 合成 HNZP 吸附丙酮貫穿曲線之比較..... 90

Figure 5.3 Comparison of the adsorption breakthrough curve of acetone vapors between the fresh commercial ZSM-5 zeolite and the HNZP synthesized at 450 and 550°C 90

圖 5.4 全新 ZSM-5 型沸石與 450、550°C 合成 HNZP 之丙酮飽和吸附量比較..... 91

Figure 5.4 Comparison of the saturated adsorption capacity of acetone vapors between the fresh commercial ZSM-5 zeolite and the HNZP synthesized at 450 and 550°C 91

圖 5.5 全新與反覆再生後各吸附劑吸附丙酮之貫穿曲線比較 92

Figure 5.5 Comparison of the adsorption breakthrough curve of acetone vapors between the fresh and regenerated adsorbents..... 92

圖 5.6 全新與反覆再生後各吸附劑吸附丙酮之飽和吸附量比較 93

Figure 5.6 Comparison of the saturated adsorption capacity of acetone vapors between the fresh and regenerated adsorbents..... 93

圖 5.7 全新與反覆再生後各吸附劑之最佳效能比較 94

Figure 5.7 Comparison of the best VOCs removal efficiency between the fresh and regenerated adsorbents 94

圖 5.8 再生後各吸附劑之 FTIR 積碳檢測分析光譜 95

Figure 5.8 Detection of carbon remained on the adsorbents after repeated regeneration by FTIR analysis 95

圖 5.9 全新與反覆再生後各吸附劑之積碳元素分析	96
Figure 5.9 Detection of carbon remained on the fresh and regenerated adsorbents by EA analysis	96
圖 5.10 全新與反覆再生後各吸附劑之比表面積比較	97
Figure 5.10 Comparison of the surface area between the fresh and regenerated adsorbents.....	97
圖 5.11 全新與反覆再生後各吸附劑之總孔隙體積比較.....	98
Figure 5.11 Comparison of the total pore volume between the fresh and regenerated adsorbents	98
圖 5.12 全新 ZSM-5 型沸石與 HNKP 分別在 RH=0% 及 50% 吸附丙酮之貫 穿曲線比較.....	99
Figure 5.12 Comparison of the adsorption efficiency of acetone by the fresh adsorbents at RH=0% and RH=50%.....	99
圖 5.13 全新 ZSM-5 型沸石與 HNKP 分別在 RH=0% 及 50% 吸附丙酮之飽 和吸附量比較.....	100
Figure 5.13 Comparison of the saturated adsorption capacity of acetone by the fresh adsorbents at RH=0% and RH=50%.....	100

一、前言

1.1 研究緣起

揮發性有機物 (volatile organic compounds, VOCs) 是台灣地區常見空氣污染物之一，其主要源自化學工廠、石化工業、印刷業、塗裝業以及目前新興之半導體與光電液晶顯示器產業等，各行業所使用之揮發性有機溶劑所揮發產生。由於 VOCs 具備毒性以及會引起臭氧產生與光化學效應形成之特性，所以若不加以控制使其恣意排放在大氣中，將會帶來相當重大之危害；目前國內已立訂法規對於石化工業、塗裝業及半導體業等相關行業之 VOCs 排放均加以嚴格管制，對於國家重點發展之薄膜電晶體液晶顯示器(thin-film transistor liquid-crystal display, TFT LCD)，亦也正研擬「光電製造業空氣污染管制及排放標準」，預計近期公告實施、期望對 VOCs 排放量日趨增大之 TFT LCD 產業能夠加以妥善管制。因此可看出 VOCs 之污染防制將越來越受到重視。

VOCs 空氣污染物之防制基本原理，大致上可分為破壞(destruction)及回收(recovery)兩種方法。破壞性方法包括高溫與觸媒氧化或還原，以及生物濾床法(Khan and Ghoshal, 2000)。在此機制下有機污染物將轉化為二氧化碳及水或其他污染性較小之物質；而非破壞性方法則是利用吸收、吸附、冷凝與薄膜分離等方法，將污染物自排放廢氣中轉移或回收，使其成為乾淨氣體。

沸石轉輪搭配焚化系統是目前半導體及光電業廣泛應用於控制 VOCs，且去除效率能穩定達到法規要求之廢氣處理設備。該系統為利用吸附、脫附、濃縮及焚化等連續處理程序使 VOCs 裂解為無害之水氣及二氧化碳，其設備特性相當適合處理高流量、中低濃度及含多物種之 VOCs 廢氣，亦可適用於排放濃度較稀薄且接近周界濃度之污染物。該系統處理 VOCs 廢氣第一階段流程為吸附程序，其是將進入系統之 VOCs 廢氣於常溫下予以吸附淨化後直接排放至大氣，接著因轉輪之轉動可使得原本為吸附之區域進入第二階段脫附程序，此脫附所須之熱氣流是由冷卻區出口之預熱空氣與後端焚化系統熱交換後，所形成之熱空氣(約 180~220)來提供，熱氣流進入轉輪脫附區後可使有機物脫附而出，並讓轉輪吸附區再生活化。接著脫附區域將旋轉經過冷卻區降低輪體溫度後，可在循環至吸附區進行吸附 VOCs 程序，如此週而復始循環處理 VOCs 廢氣。而脫附出流 VOCs 濃度大

約為入流時之 5~20 倍左右，而此含有高濃度以及相對流量較小之 VOCs 廢氣則導入第三階段之焚化爐進行 700 以上焚化程序，如此就地處理 VOCs 之設計可以減少後續之廢氣處理單元尺寸，並節省初設費用及運轉費用。

沸石轉輪系統自商業化以來在去除 VOCs 效能研究方面，不論經學術研究(Blocki, 1993; Gupta and Crompton, 1993; Mitsuma et al., 1998; Chang et al., 2003; Chang et al., 2000)或是實廠運作經驗(白等人, 2001; 2002)，其結果均指出該系統應用在半導體晶圓、TFT-LCD 及其他相關等行業，對於 VOCs 去除效率均可達 90% 以上，甚至有長時間連續達 95% 以上之成果。雖然上述文獻研究及多年實廠經驗均已證實沸石轉輪是處理大風量、低濃度 VOCs 廢氣最佳設備之一，不過該系統仍存有部分尚待研究解決之項目：

1. 國內使用該系統之相關產業，目前並沒有針對廢氣特性進行分流調整處理，設置初期雖然系統處理效能可達到法規要求，但有些轉輪運轉一段時間後會出現反覆再生脫附所造成之效能下降問題，而且操作成本亦出現過度負擔，甚至轉輪壽命低於設計值之情況發生。(白等人, 2001; 2002)
2. 所處理 VOCs 廢氣若含多量高沸點物質，則於兼顧安全及適切吸附效能所訂定之脫附溫度(180~200°C)往往會造成高沸點物質(沸點大於 140°C)脫附不易、甚至形成蓄積聚合物質佔據沸石吸附位置；反之為求高沸點物質能夠良好脫附因而提高脫附溫度，會容易因控制不當使得系統當機，以及使得原本化學性質穩定之沸石轉輪產生意料外之悶燒情況。(張等人, 2001)
3. 由於國內目前所使用之沸石轉輪為國外原廠直接進口後，便上機安裝進行運轉。然而文獻研究指出(Bottero et al., 1994; Yen et al., 1997; Chintawar and Greene, 1997; Ivanov et al., 1999)不同 VOCs 物種均有其適合吸附之沸石型式及組成比例，因此對於塗覆沸石轉輪之吸附劑能否適合連續吸脫附處理國內半導體及 TFT 相關產業之 VOCs 廢氣，目前則尚無明確之文獻資料。由於沸石轉輪成本高、且整體均依賴國外進口，對發展本土化之污染防制技術均有相當大之限制。

因此如何協助解決實廠沸石轉輪不適處理高沸點 VOCs 所造成之困擾，及開發新式吸附劑改善反覆脫附再生所造成吸附效能下降之問題，均是有助提升沸石轉輪處理 VOCs 效能之妥善方案。

1.2 研究目的

本研究為提升沸石轉輪處理 VOCs 效能，首先在某家半導體廠實施去光阻製程所排放出含有多量高沸點物質之 VOCs 廢氣，將其預先分流至冷凝器處理之措施，藉著與沸石轉輪一同搭配操作使得全廠之 VOCs 能夠長時間維持在大於法規要求之 90% 去除效率，解決單一沸石轉輪無法有效處理廢氣中含有多量高沸點 VOCs 物質之問題，即刻協助解決沸石轉輪實廠解決所遭遇之困擾；此外，亦進行沸石轉輪吸附劑之改良基礎研究工作，利用氣膠程序製備適合沸石轉輪反覆吸脫附運轉特性，並具有吸附效能抗衰退及較不受環境濕度干擾之新型吸附劑，冀望本研究結果可供解決現行沸石轉輪不易處理高沸點 VOCs 問題及開發沸石轉輪改良型新式吸附劑，藉以提升現行沸石轉輪處理 VOCs 效能之方案。

因此本研究將探討並完成以下目標：

1. 為瞭解並掌握現行多孔性吸附劑應用處理 VOCs 吸附之特性，以便進行沸石轉輪上所塗覆之吸附劑能夠更適合吸附半導體廠排放 VOCs 特性，及新型吸附劑製備方法之改善工作研究歸納並整理文獻，敘述從活性碳、沸石、MCM(Mobile crystalline material, MCM) 家族乃至最新型多孔性吸附材之製程與演進，以及應用於常見空氣污染物質之吸附特性分析，並以 VOCs 為主要吸附處理物種，比較分析各類材料之適用情況，為利用氣膠程序製備適合於沸石轉輪反覆吸脫附處理 VOCs 之新型改良吸附劑立定基礎。
2. 為改善現行實廠沸石轉輪處理含有多量高沸點物質之 VOCs 廢氣所引起之效能衰退及轉輪使用壽命縮短等問題，於新竹科學園區內某家半導體公司之去光阻製程後端裝設具液膜吸附效能之省能冷凝器，以就地處理方式預先將含有多量高沸點物質 VOCs 廢氣分流至冷凝器處理之措施，探討沸石轉輪結合冷凝器系統去除 VOCs 效率與沸石轉輪使用壽命延長之改善情況，並進行設置及操作維護成本之經濟可行性分析，以提供現行沸石轉輪效能提升與維護之解決方案。
3. 為了進行改良現型沸石轉輪上吸附劑之製程基礎研究，改善傳統以水熱法製備中孔洞材料所耗費冗長時間與繁瑣程序之種種不便，研究利用新穎之氣膠程序合成六角晶型奈米孔徑沸石(hexagonal nanostructured zeolite particles, HNZZP)，製備具似 MCM-41 奈米結構、孔洞直徑 2nm 以上之純矽多孔性材料。當中並以文獻尚未完整

討論之反應操作溫度等控制參數，探討其對材質本身結構及粒徑之影響，掌握製程特性。並與水熱法程序比較，探討氣膠程序之便利與節能性。

4. 為提升現行沸石轉輪之 VOCs 吸附效率，研究開發吸附效能經反覆再生後可抗衰退及較不受環境濕度水氣影響之新型改良吸附劑，則利用氣膠程序所合成之 HNZP 進行半導體晶圓廠 VOCs 總排放量佔最大比例之丙酮(acetone)吸附，探討不同孔徑及比表面積之結構特性對 HNZP 吸附丙酮效能影響，並與現行沸石轉輪所塗覆吸附劑類型—ZSM-5(Mobil synthetic zeolite-5. ZMS-5)型沸石，進行反覆再生後再次吸附與環境中存在濕度之 VOCs 處理效能比較，驗證所開發之 HNZP 具備取代現行 ZSM-5 型沸石之優勢。

本研究流程規劃如圖 1.1 所示。



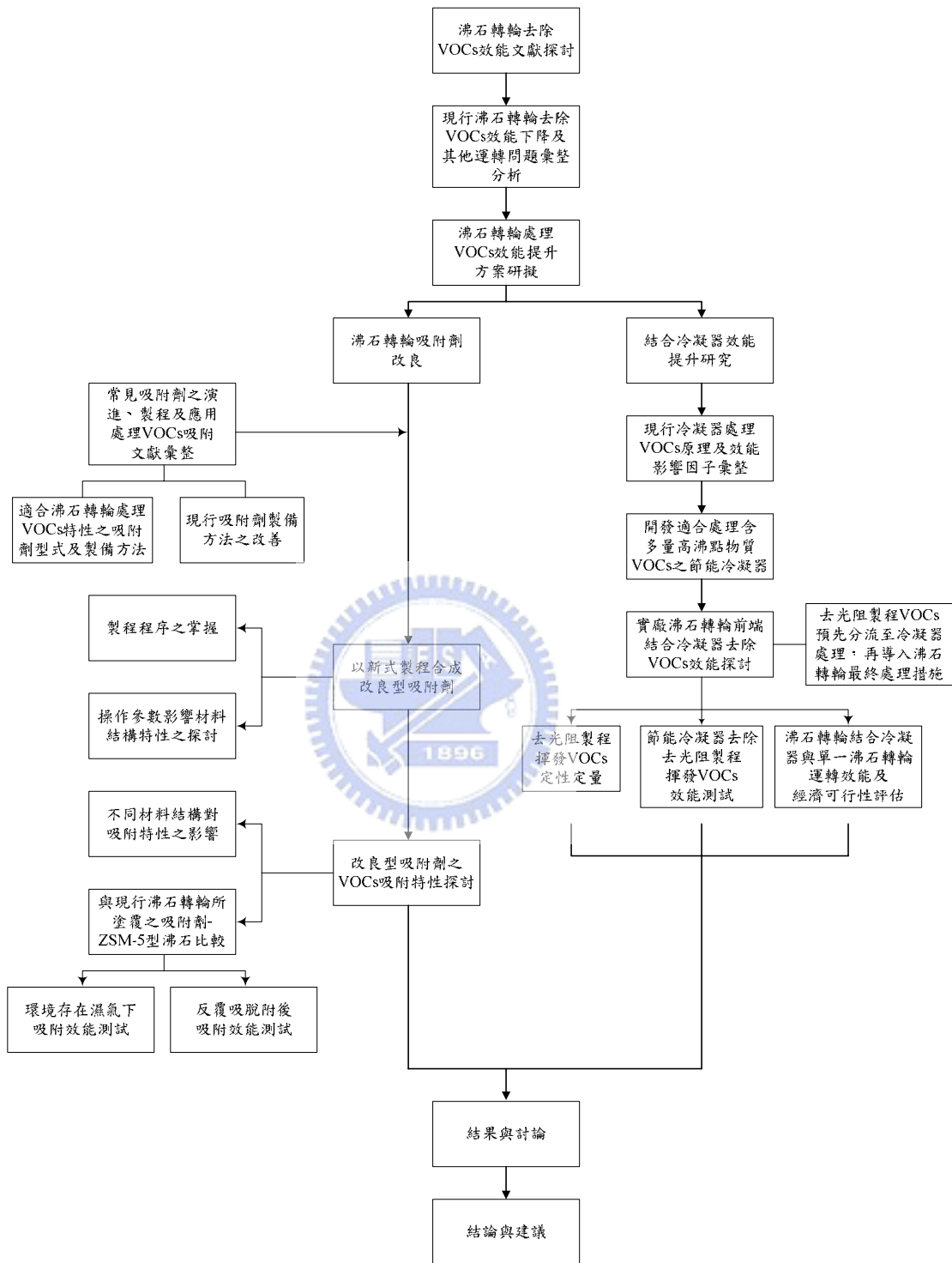


圖 1.1 研究流程

Figure 1.1 Studying flow chart

二、 多孔性吸附材料應用於空氣污染控制

2.1 背景說明

多孔性吸附材質自活性碳應用以來，即以其脫附後可重複使用、回收溶劑可以再利用等優點而廣被應用。但以活性碳作為吸附材質亦同時存在受濕度影響顯著以及孔隙易受阻塞等缺點，因此各類沸石及MCM-41(Mobile crystalline material, MCM)等較大孔洞材質不斷地被開發出來，並且應用至空氣污染防制領域。

本章以近來備受矚目之 MCM-41 為最主要探討吸附材，敘述從活性碳、沸石、MCM 家族乃至最新型多孔性吸附材之製程與演進，以及應用於常見之空氣污染物質如揮發性有機物 (volatile organic compounds, VOCs)、二氧化硫及二氧化碳等吸附特性分析，並以 VOCs 為主要吸附處理物種，比較分析各類材質之適用情況。可預期隨著製程技術之發展與不斷累積之研究經驗，中孔洞(mesoporous)材料除在化工觸媒、半導體及光電材料應用領域外，其在吸附控制空氣污染物質，以及作為環境觸媒基材等環工應用領域亦將扮演著日趨關鍵之角色。

2.2 多孔性材料吸附原理

吸附(adsorption)是一種氣-固相或是液-固相之界面化學現象，由於多孔材料表面及孔洞內部有許多活性位置(active site)如圖 2.1 所示(Buonicore and Davis, 1992)，會對吸附物質產生親和力，使得其可被吸附在多孔材料表面上。因此氣體分子在多孔性材料表面之吸附主要可分為以下兩種類型：

1.物理吸附(physisorption)

在此吸附過程中，氣體分子是受到多孔材料表面之凡得瓦力或分子間吸引力所吸引，所以氣體分子會在吸附材料表面上自由移動，形成多層吸附，不會固定在吸附材料表面之某個特定位置。當多孔材料達到飽和吸附後，升高環境溫度或是降低氣壓會使得被吸附氣體分子自多孔材料上脫附而出。由於物理吸附程序中吸附物質與吸附材料之間不會產生選擇性，因此可視為單層或是多層吸附，且過程為放熱反應。

2.化學吸附(chemisorption)

在此類吸附程序中，是由於被吸附之氣體分子與多孔性表面產生了而化學鍵結作用所形成，加上此類吸附作用力較物理性吸附之凡得瓦力大，因此使得被吸附物質特性改變、並且不易回收進行脫附，由於化學鍵結力會隨著吸附物與吸附材料間之距離增加而減弱，所以僅能形成單層吸附。

因此依照圖 2.1 所示，多孔性材料吸附機制可歸納為以下程序 (Szekely, 1976)：

1. 質量傳輸

吸附質分子經由載體(空氣)流至多孔性材料附近，因為濃度梯度關係，使得沸石表面產生質傳效應。

2. 表面擴散

發生質傳效應後，吸附質分子經由擴散效應，至多孔性材料表面或孔洞開口處。

3. 表面物理化學吸附

在表面擴散過程中，吸附質分子同時受到凡得瓦力，以及其與多孔性材料之間親和力，肇致分子軌域重疊作用所產生之化學鍵結影響。

4. 內部擴散

在吸附質分子較多孔性材料孔洞小之情況下，需考慮多孔性材料之內部擴散效應，尤以分子間平均自由徑較孔隙直徑為大時，內部擴散效將更為顯著。

5. 於多孔性材料孔洞內壁吸附

多孔性材料除了其表面可吸附分體分子，其微小之孔洞亦有吸附之作用，此外氣體分子間也可能產生交互作用，互相吸附。

2.3 多孔性吸附材料之製程

根據 IUPAC (Internation Union of Pure and Applied Chemistry)之定義，多孔性材料依其孔徑(d)大小可以概分為三大類(Corma, 1997)：(1). 微孔徑(microporous)材料， $d < 2.0$ nm; (2). 中孔徑(mesoporous)材料， $2.0 < d < 50$ nm; 及(3). 巨孔徑(macroporous)材料， $d > 50$ nm。而活性碳、沸石與 MCM 家族因製造方式與使用化學材料各不相同，其所得之孔徑大小與分佈均不相同。

常見之多孔性吸附材料所需之材料及方法，整理如表 2.1 所示。若需進一步瞭解各類多孔材料之製成，可以參考相關之論文(Corma, 1997; Zhao et al., 1998; Weitkamp and Puppe, 1999)。

由表 2.1 可看出活性碳所需之材料成本與製造程序是三者當中最為經濟、簡易，合成沸石如 ZSM-5 型(mobil synthetic zeolite-5, ZMS-5)沸石次之，而反應劑純度及程序控制度要求最高者為 MCM-41 製備程序。

2.4 多孔性吸附材質之演進

2.4.1 活性碳

活性碳用以吸附處理 VOCs 為最常見且具多年歷史，此方面之文獻與研究已不勝枚舉；由於活性碳具可燃性及催化性，所以吸附在其上之有機物(尤其含酮類)容易產生聚合甚至其他較危險之急速放熱反應，故促使 Jungton (1977)以及 Moretti 與 Mukhopadhyay(1993)等學者尋求其他替代吸附劑如活性碳纖維 (Activated carbon fiber, 2004)及疏水性沸石等之研究與探討，雖然 Tsai 等人(1996)以及 Nguyen 與 Do(1998)研究發現，以活性碳與沸石進行甲苯、乙醇與二甲基甲醯胺吸附比較，活性碳之吸附量比沸石良好，但亦有 Hussey 與 Gupta(1996)之研究指出，沸石對甲醇之吸附效果較活性碳良好。不過由於活性碳處理含酮類有機物時，因本身催化作用會使有機物產生聚合或其他反應，進而引發活性碳著火，以及易受溼氣影響會降低其吸附有機物效能等不適性，使得部分實廠如半導體及光電產業等近年來有大幅應用沸石取代活性碳作為 VOCs 吸附材之趨勢。

2.4.2 沸石

常見沸石如 Y 型沸石及 ZSM-5 型沸石之孔洞結構示意分別如圖 2.2 及圖 2.3 所示。圖 2.2 為 Y 型沸石結構(Karger and Ruthven, 1992)，其由六氧橋(six-membered oxygen bridges) 或是雙六環(double 6-ring)單元之四面體堆

疊排列而成，如同方鈉石(sodalite)單元之四面體晶格，且其結構特色就是在這樣堆積方式下，會產生一個大型籠洞(supercage)。

ZSM-5 型沸石結構為含有相互交叉之孔洞架構，如圖 2.3(a)所示 (Kokotailo et al., 1978)，其孔洞由兩種晶體面方向之 10 圓環(10-membered ring)所組成，[010]面與[001]面之 10 圓環分別如圖 2.3(b)及(c)所示，因此組成之孔道結構亦有兩種有兩種形式，一種是與[010]面平行呈現直通型圓柱狀、另一種是與[001]面平行呈現彎曲型之孔洞通道。

在沸石吸附 VOCs 之文獻與研究，大多針對在各類吸附劑與吸附質(單質或多質競爭吸附)之吸附行為與效能方面。而 Ruthven and Kaul(1993)曾研討了沸石吸附芳香族碳氫化合物之動力學，結果發現當吸附質分子較大時，將使得在沸石內擴散度降低，而其因素可能為擴散分子旋轉自由度之限制所導致；在各型式沸石吸附 VOCs 效能比較方面，許多研究結果指出 ZSM-5 型沸石均較 Y 型沸石於吸附 atrazine (Bottero et al., 1994)、甲苯與丁酮(Yen et al., 1997)等方面來得優異。而研究中均發現 ZSM-5 型沸石若具備越高之矽鋁比對於吸附 VOCs 效果更是有所助益(Chintawar and Greene, 1997; Ivanov et al., 1999)，此外矽鋁比越高則沸石活性越高之現象在 Y 型及 H-Y 型沸石上亦有類似之研究結果(Farrell et al., 2003; Lopez-Fonseca et al., 2003)，因此高矽鋁比之沸石被應用於沸石轉輪上，並進行相關測試(Mitsuma et al., 1998(a); Mitsuma et al., 1998(b); Chang et al., 2003)。但亦有研究(Swanson et al., 2004)指出矽鋁比之改變對吸附 VOCs 效果差異並不明顯，其認為可能是矽鋁比變化範圍(15-40)不夠高之因素。而去鋁化 Y 型沸石(DAY-zeolite)之應用研究(Chandak and Lin, 1998; El Brihi et al., 2003; Monneyron et al., 2003)結果顯示，去鋁化沸石(矽鋁比在 75 以上)本身可增加沸石之孔徑大小，因此其 VOCs 吸附效果比應用 silicalite 還高，此外高矽鋁比材質具疏水性，因而較不受水氣之影響。

而如同 Ruthven and Kaul(1993)研究之理論，沸石由於平均孔洞較小之因素，當應用處理較大分子結構之 VOCs 時將會受到限制。所以為擴大沸石孔徑藉以符合多方面之需要，中孔洞材料之研發便因此蓬勃發展了起來，其包括了直接將各類既有之沸石進行改質處理，以擴大其孔徑(Corma, 1989; Corma, 1997; Cartlidge et al., 1997; Beyerlain et al., 1997)，以及直接以全新之製程及前趨物，發展出全新結構之中孔洞材料(Corma, 1997; Zhao et al., 1998; Selvam et al., 2001; Lin et al., 1999; 王等人, 2001)。

2.4.3 中孔洞材料

中孔洞材料當中尤以 MCM-41 自從被研發出來之後，最受各界矚目。MCM-41 之孔洞結構示意如圖 2.4 所示(Beck et al., 1992)，其結構為六角晶型長程序堆疊排列，其孔洞尺寸可自 micropore($< 13 \text{ \AA}$)調整至 mesopore($20\sim 100 \text{ \AA}$)，可塑性大，再加上不相連之圓柱狀孔道結構特性，因此使得其應用領域相當廣泛(Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992)。

有關於 MCM-41 之材料特性，例如孔洞幾何形狀、孔徑大小分佈及孔壁厚度等，一些研究學者已應用了 X 光繞射儀(X-ray diffraction, XRD) (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Kruk et al., 1997(a); Sayari et al., 1997; Kruk et al., 1999; Kruk et al., 2000)、穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM) (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Kruk et al., 2000)、核磁共振儀(nuclear magnetic resonance, NMR) (Beck et al., 1992)及氮氣自動吸脫附儀進行廣泛之探討(Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Kruk et al., 1997(a); Kruk et al., 1997(b); Sayari et al., 1997; Kruk et al., 1999; Lukens et al., 1999; Kruk et al., 2000)。而 MCM-41 之水熱穩定性(Ryoo et al., 1995; Ryoo and Jun, 1997; Carrott et al., 1999; Carrott et al., 2000; Mokaya, 2000)與等溫吸附之可逆性(Morishige et al., 1997; Sonwane et al., 1998; Sonwane et al., 1999)，也經由一些研究探討讓欲使用此材料之後學更能夠清楚瞭解及掌握 MCM-41 所具備之較大孔洞、可調整之孔洞尺寸，較狹小之孔洞分佈，以及穩定之水熱性等特質，使其未來在如化工觸媒與吸附材、半導體及光電材料等實業界具有相當大應用之潛力，而其在吸附控制空氣污染物，以及作為環境觸媒基材等環工應用領域預期亦將扮演著日趨關鍵之角色。

中孔洞之 MCM-41 吸附材常使用之製備方法多以二氧化矽與烷基類之介面活性劑所混合之溶膠，且需以水熱程序在合成溫度 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 經 48 小時以上、液晶模版聚合成為棒條及二氧化矽於外圍組成無機骨架之機制，再配合後續於 550°C 左右之高溫鍛燒，去除模板後便能得到具圓筒狀孔道之多孔中孔洞材料(Beck et al., 1992)。

雖然以水熱法製備之方式相當成熟及穩定，不過所需要耗費之時間相當地冗長，因此其價格高昂，至今市面上仍不如活性碳及 ZSM-5 等沸石容易購得，使得 MCM-41 實際應用至今仍然受到限制。而如何在此重視快速又有效率之時代，縮短 MCM-41 製程所需要之時間，成為研究學者相繼投入之課題。

2.5 以 MCM-41 吸附空氣污染物之研究

2.5.1 VOCs 空氣污染物

MCM-41 自 1992 年被 Mobil 公司之研發機構開發出來後(Kresge et al., 1992)，隨即被其拿來進行相關之有機物吸附測試(Beck et al., 1992)，其後陸續更有多位學者從事相關之研究。其主要原因除了 MCM-41 之對許多物質具有高吸附特性，應用層面廣泛外，亦因其特有之均勻孔徑非常適合進行基礎吸附特性模擬研究，此點是之前開發的活性碳、沸石等非均勻孔徑吸附材所沒有的。有關於 MCM-41 吸附一些物種所顯現之吸附特性，文獻上已進行了探討含氯有機物(Zhao et al., 1998; Branton et al., 1997, Branton et al., 1999; Grisdanurak et al., 2003; Lee et al., 2004; Koh et al., 2002)、芳香族(Zhao et al., 1998; Beck et al., 1992; Zhao and Lu, 1998; Nguyen et al., 1998; Choudhary and Mantri, 2000; Hu et al., 2001; Boger et al., 1997; Janchen et al., 1998; Chu et al., 2002; Serrano et al., 2004)、醇類(Nguyen et al., 1998; Boger et al., 1997; Dahl et al., 1997)、烷類(Zhao et al., 1998; Janchen et al., 1998; Serrano et al., 2004; Yun et al., 2002; Qiao et al., 2004)及烯類(Morishige et al., 1997)等吸附於其上之特性分析。

各文獻研究內容彙整如表 2.2，以下將就各研究內容所得之 MCM-41 物理性質、等溫吸附行為及矽鋁比影響等進行彙整敘述。

2.5.1-1 物理性質

若就選用之中孔洞吸附材而言，多數均選用 MCM-41 為主要研究對象，其均由各研究作者自行調配製成，比表面積與孔徑大小一般係以液態氮進行吸附試驗，分別以 BJH 及 BET 法推估所得。雖然 MCM-41 之孔徑大小可以調整至 10 nm 以上，但是過大之孔徑對於吸附效果並無助益，因此文獻研究中之中孔洞材料之孔徑大小在 1.0 至 4.0 nm 之間，其中多數均以 2.0-3.0 nm 左右之孔徑進行 VOCs 吸附實驗，而比表面積則一般均在 700 至 1300 m²/g 間。

2.5.1-2 等溫吸附行為

利用等溫吸附曲線可以瞭解多孔性吸附材料之內部孔洞結構狀況，等溫吸附曲線之定義為定溫下氣體吸附量與壓力（或平衡濃度）達到平衡時，將吸附物分壓(P)與該溫度下飽和壓力(P₀)之比值關係，由於各個吸附劑之

不同孔洞結構，所得之等溫吸附曲線將有所差異。而常見多孔性吸附材料之物理等溫吸附曲線，如圖 2.5 可分為五大類(Brunauer et al., 1940)：

1. Type I: 又稱為 Langmuir type 等溫吸附曲線，通常發生在具微孔洞之多孔性固體中，在 P/P_0 相對壓力值遠小於 1 時，所吸附之氣體便可將所有孔洞填滿。
2. Type II: 又稱作 S type 等溫吸附曲線，通常發生在無孔洞結構物質。圖中第一個轉折點為代表著固體被吸附氣體單層完全覆蓋時之相對壓力。
3. Type III: 此類吸附曲線呈現凹形狀態，其發生在氣體分子與固體間吸附力遠小於氣體分子間作用力時，當氣體分子一旦被吸附，則吸附分子和吸附分子間之作用力會促使更進一步之吸附。
4. Type IV: 此等溫吸附曲線發生在具有中孔洞之多孔性吸附劑中，當相對壓力很小時，其吸附曲線與 Type II 相近，不過隨著相對壓力增大，氣體分子於孔洞中開始凝結進而產生毛細現象(capillary condensation)，造成吸附量遽增。
5. Type V: 此類等溫吸附曲線與 Type III 相似，在相對壓力較高時會有孔隙凝結現象產生，不過此類型之等溫吸附曲線較為少見。

而 MCM-41 對液態氮之等溫吸附曲線一般均呈現上述定義之 type IV 型吸附，表示其具備極高之孔隙(highly porous)，以及一維(one dimensional)之孔徑(Grisdanurak et al., 2003)，其在極窄之相對壓力範圍下所顯示之陡峭、可逆之吸脫附程序則顯示出其高度均勻之孔隙直徑(Yun et al., 2002)。

而當 MCM-41 利用來進行 VOCs 吸附時，其等溫吸附曲線則可能會因此而改變，如表 2.2 所示。Nguyen 等人(1998)之研究顯示孔徑對等溫吸附有顯著影響，當孔徑增加時，苯與乙醇之等溫吸附型態會從 type I 變為 type IV，而以液態氮進行等溫吸附所得到之孔徑(1.87-3.37 nm)與以苯及乙醇所得之等溫吸附結果（分別為 2.44-3.65 nm 及 2.28-3.28 nm）也不盡相同。

溫度也可能是影響等溫吸附型態之因子，Boger 等人(1997)發現當溫度增加時，其等溫吸附型態從 303 K 之 type IV 逐漸轉變至 353 K 之 type I，其對甲苯及醇類等 VOCs 之飽和吸附量也明顯減少。但 Nguyen 等人(1998)之研究顯示若使用同一孔徑之 MCM-41，則未發現苯及乙醇在 273-303 K 溫

度間有明顯之吸附差異變化，其等溫吸附型式仍為 type IV。類似之情形亦見於 Branton 等人(1999)及 Quio 等人(2004)之研究中，只是其所進行之己烷(303-323 K)與四氯化碳(273-303 K)之等溫吸附型態屬 type V。

文獻中所進行之 VOCs 等溫吸附多在 $P/P_0 = 0 - 1.0$ 之範圍內進行之，其溫度、孔隙大小均不相同，因此所得到之等溫吸附結果亦不盡相同。以文獻中進行較多之物種苯之吸附為例，其吸附行為包括了 type I、IV 和 V，但是若就這幾種吸附型態之低分壓測試範圍而言，其等溫吸附行為應該可以均以如 Freundlich 等溫吸附模式來模擬之，此在 Choudhary 與 Mantri (2000) 之研究中即可看出，其所進行之分壓範圍較低(<3 kPa)，因此即使測試溫度範圍高達 100 K (348-448 K)，仍可以 Freundlich 等溫吸附模式模擬之。

2.5.1-3 矽鋁比之影響

MCM-41 材質中之矽鋁比可能會影響親、疏水性乃至於 VOCs 吸附能力，此特性與傳統沸石極為相似。Boger 等人(1997)探討在不同之矽鋁比(Si/Al=20-166)下之各種 VOCs 等溫吸附現象及其親、疏水特性，結果發現矽鋁比對各物種之等溫吸附特性並無顯著影響，而在其所研究之矽鋁比範圍下，各種 MCM-41 材質對水氣之吸附能力均低，屬於疏水性材質。

Zhao 與 Lu(1998)之研究指出，含鋁成分高(Si/Al=15)之 MCM-41 因為表面所呈現之較多酸性位址(acid sites)，而顯示出較高之親水性，其對水氣之等溫吸附屬於 type IV，與液態氮之等溫吸附型態相同；而純矽之 MCM-41 則呈現高疏水性，其對水氣之吸附屬 type V，若將純矽 MCM-41 進一步矽化(silylation)，則其疏水性更高，為 type III 型。Serrano 等人(2004)研究發現，鋁之存在雖然可以略微增加 MCM-41 對甲苯(toluene)之吸附能力，唯其效果並不顯著；但是在戊烷(pentane)之吸附上，則鋁之存在顯現出明顯較強之吸附效果。不過其也同時指出，因為鋁之存在將增加水氣之吸附能力，因此將限制其在高水氣環境下對 VOCs 吸附之應用。

2.5.2 其他空氣污染物

以 MCM-41 進行其他空氣污染物之吸附也是可能的，如二氧化碳(CO_2)，就曾有多篇相關研究(Morishige et al., 1997; Branton et al., 1995; Koh et al., 1999)，此外針對二氧化硫(SO_2)(Branton et al., 1995)亦曾有研究進行過，不過因為這些氣體在常溫下均具低揮發性，亦即其可冷凝性極低，因此多數之吸附研究係在相當低之溫度下進行，以獲致較高之氣體吸附容量。

Btanton 等人(1995)之研究發現在 195 K、 $P/P_0=0.1-0.4$ ($P_0=1434$ torr)時，MCM-41 對 CO_2 之吸附能力約在 3–7 mmol/g 之間；而在 273 K、 $P/P_0=0.1-0.4$ 吸附環境下時，MCM-41 對 SO_2 之吸附能力則約為 2-5 mmol/g。

Morishige 等人(1997)於 185.5-194.7 K 之測試環境下，發現 MCM-41 對 CO_2 之吸附型態為 type V，其吸附量變化在測試溫度範圍下受溫度影響並不大，於 $P/P_0=0.2$ 時約為 100 ml(STP)/g。Koh 等人(1999)則探討 CO_2 與甲烷(CH_4)之競爭吸附現象，結果發現 MCM-41 在純 CO_2 環境、303 K 與 100 kPa 之吸附溫度下，約可以吸附約 0.5 mmol/g 之 CO_2 ；但在 CO_2 與甲烷(CH_4)之等濃度混合環境下，雖然 MCM-41 對 CO_2 較具吸附選擇性，但其吸附量將降低至約只有 0.25 mmol/g。

2.6 各類吸附材質之比較

Zhao 等人(1998)曾應用 MCM-41 與 silicate-1、Y 型沸石及商用活性碳進行苯(benzene)、四氯化碳(carbon tetrachloride)以及正己烷(n-hexane)之吸附比較，該研究中將 MCM-41 經過適當地修飾孔洞開口、在無損其總孔隙體積之下，可將 MCM-41 等溫吸附曲線由原本屬第四類型變成為第一類型，如此即可大幅提升該材料於低氣體分壓之吸附能力，所以不論在高氣體分壓或低氣體分壓時當應用 MCM-41 吸附 VOCs 時，均較其他微孔洞吸附材料來得優異。此外，該研究中也指出所測試之 VOCs 由 MCM-41 完全脫附而出之所需溫度，亦較其他微孔洞吸附劑如沸石及活性碳來得低。

Xia 等人(2001)以 MCM-41 及 ZSM-5 沸石進行甲苯(toluene)吸附測試，結果指出 MCM-41 具有較大之比表面積、孔洞體積與平均孔洞直徑，因此使得其吸附能力較 ZSM-5 沸石優異；此外由於純矽質之 MCM-41 疏水性較含有鋁成分之 ZSM-5 沸石高，使得其吸水特性即較 ZSM-5 微弱。Nguyen 與 Do(1998)研究亦指出 MCM-41 不論吸附苯(benzene)或乙醇(ethanol)，均較 Y 型沸石及活性碳優異許多。

表 2.3 為常見之多孔性吸附劑種類及應用於吸附 VOCs 之特性比較分析。由表 2.3 所整理之結果，可得知活性碳應用於實廠吸附 VOCs 方面，其購買價格與取得上均較沸石與 MCM-41 便宜及容易，而目前新式活性碳之比表面積亦有大於 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上者，而對於一些極性 VOCs 分子，活性碳之吸附效能亦能優於沸石，因此往往是欲利用處理空氣污染物之優先選擇；雖然活性碳吸附效能良好，甚至會勝過沸石及 MCM-41，但是其選擇

性吸附之機能卻是微乎其微，若是應用於含濕度高之 VOCs 廢氣，其實際之污染物去除效果會遠不如於原始測試參數，這是由於其空氣中之濕氣與欲處理之 VOCs 產生了競爭性吸附，若濕度優先吸附將大幅減弱 VOCs 吸附於活性碳上之效能。因此在操作上除了需避免應用於吸附酮類 VOCs(會引起火災)，或是吸附其上之 VOCs 發生聚合效應破壞活性碳結構外，亦須特別考量所處理廢氣之濕氣所產生競爭性吸附、降低去除效率之情況。

此外在表 2.3 之歸納中，高比表面積、大平均孔徑之 MCM-41 是相當適合處理高濃度、濕度之 VOCs 廢氣，其可在最少單位使用量下獲得較其他微孔洞類型吸附劑優異之吸附效能，如此在實廠應用上可縮小反應器體積、大幅降低初設成本，且單位吸附量大、材質本身又具抗濕氣吸附性，亦可減少再生維護或是汰換費用。若欲處理潮濕廢氣中所含之低濃度 VOCs 時，由於 MCM-41 之吸附曲線屬 type IV 型，對於吸附低濃度 VOCs，其所呈現之效果會不如吸附高濃度 VOCs 那樣優異，甚至遠不如於活性碳及沸石，因此疏水性沸石在此情況之下是較為理想之吸附材料；此外，亦可視處理 VOCs 屬極性或是非極性物質，選擇低矽鋁比或是高矽鋁比之沸石，使得去除效果達到理想目標。

若欲處理之廢氣其濃度變動範圍較為寬廣，反應器內可以同時加入沸石(如 ZSM-5、Y 型等)與中孔洞吸附材料(如 MCM-41)，依廢氣濃度分佈偏重調整置入比例，如此預期可以彌補應用單一吸附劑(如沸石或中孔洞材料)所呈現之不足、進而提升實際污染去除效果。

2.7 特殊之 MCM-41 材料

2.7.1 液相 MCM-41 製程

一般文獻中進行 VOCs 吸附所使用之 MCM-41 製造方式大致均相似，僅在細部過程中進行調整，因此所獲得之 MCM-41 材料也都相當類似。然而其中也有相當特別的製程與應用，加上近年來奈米科技廣受重視，新式中孔洞材質置備方法更是如雨後春筍般出現於文獻中。

一般 MCM-41 中孔洞吸附材之孔徑內部都是均勻大小，Zhao 等人(1999)製作如墨水瓶樣式、開口較小之 MCM-41 吸附材，其孔徑開口落在微孔徑範圍，內部孔徑則仍維持在中孔徑，隨後 Hu 等人(2001)即進行苯(beneze)之吸附測試，發現其可以使苯之等溫吸附曲線由原先之 type IV 變為 type I，

因而增加了其在較低 VOCs 濃度時之吸附能力。

Grisdanurak 等人(2003)則以稻米之外殼(rice husk)作為 MCM-41 之矽成分來源，其將穀糠以溴化氫(hydrogen bromide)溶液洗滌後，經高溫鍛燒再將之溶解於氫氧化鈉溶液中，即得到矽酸鈉 (sodium silicate)，其為 MCM-41 之基材，後續之製造方式即和一般之 MCM-41 相仿。其所得之 RH-MCM-41 應用於處理含氯之有機空氣污染物包括四氯化碳(carbon tetrachloride, CCl_4)、三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)、四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)等，研究結果顯示，RH-MCM-41 對 TCE 之吸附能力優於活性碳，而對 CCl_4 及 PCE 之吸附能力則與 RH-MCM-41 相仿。

2.7.2 氣相 MCM-41 快速製程

在近年來文獻中發表之中孔洞材料製程中最具畫時代創意性，莫過於 Lu 等人(1999)首先以四乙基正矽酸鹽 (tetraethyl orthosilicate, TEOS)、溴化十六烷基三甲基銨(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)、鹽酸(hydrochloric acid)、乙醇(ethanol)及去離子水等不同比例混合溶劑，利用氣膠法所引起之介面自發性聚合方式製備中孔洞球狀微粒，而使用不同表面活性劑及其比例將可以控制所需之奈米微粒結構，其方法可以大幅減少以水熱法之製備時間及多次燒結程序，且孔洞結構成長程序於 6~8 秒之內便可完成、再加上 550°C 高溫鍛燒去除有機模板即可製備與 MCM-41 等結構相當類似之成品，因此或許未來有可能因此大量生成中孔洞吸附材。

該氣膠程序合成吸附材技術成果發表後即受到各界相當之矚目，而接踵文獻亦發現在此氣膠合成程序中，如界面活性劑種類及組成莫耳比 (Fan et al., 2001; Bore et al., 2003)與反應劑之酸鹼值(Bore et al., 2003)等均是影響所合成之中孔洞材質物化特性重要關鍵。

2.8 小結

MCM-41 及其他中孔洞材料自從被研發出來之後，其所具備較大之比表面積、總孔隙體積及平均孔徑，使得不論在吸附或是觸媒擔體等應用上，均顯示了優於傳統多孔隙材料如活性碳及沸石之特質，因此預期將有非常高的應用潛力。然而 MCM-41 因製程繁瑣不易控制，因此發展至今仍無大量商業化產品出現。

以往 MCM-41 所需較長水熱製程時間之為人困擾項目，現在則可藉由新穎氣膠程序大幅縮短製程時間加以改善，氣膠程序所合成之材料特性不僅與水熱製程之成品相近，且其可調整之矽鋁比、以及對有機物與水氣之吸附特性亦類似於沸石及水熱法所得之 MCM-41，因此預期其未來商業化發展速度應該會很快，此領域也相當值得進一步投入研究資源。

中孔洞材料之開發固然帶給各界於材料應用上之劃時代里程碑，不過其大量製備後所需投入耗損之界面活性劑，及其所排出之廢氣及廢水對環境所造成之衝擊建議仍應加以評估與關切。由於氣膠法合成中孔洞材質研究屬於最新研究，因此目前仍多集中在製程之掌控及與金屬複合材料上之研究(Nooney et al., 2003; Doshi et al., 2003)，文獻上尚無討論其應用於環境污染物吸附之研究。



表 2.1 常見多孔性 VOCs 吸附劑製備原料及製造方法

Table 2.1 Porosity and manufacture processes of typical porous adsorbents

材料	孔徑/比表面積	製造程序
活性碳	視製程原料及方法之不同，孔徑可介於微孔洞大小如 3-5 Å，或大至 20-50 Å；而比表面積亦受原料及製程之不同，範圍可在 400-3000 m ² /g 之間(Sircar et al., 1996)。	利用可碳化材料如木屑、泥炭、褐煤、木炭纖維殘渣、石油焦炭及椰子殼等，或人造纖維、廢車胎、廢塑膠、稻草、污泥等均可作為製備活性碳原料。活性碳製程包含兩階段高溫程序下之碳化和活化兩個基本步驟。第一階段碳化目的為去除其中水份，使有機物碳化；第二階段則將溫度提升至 900~1100°C，進行活化，其目的則為產生基本孔隙之碳化物，如此即可製成活性碳 (Advance Carbon industries, 2004)
沸石 (Y-zeolite; H-zeolite; ZSM-5; UTD-1 etc.)	一般約為 5-12 Å (Corma, 1997)之微孔洞大小，但亦可經由去鋁化製程後，得到 10-20 nm 中孔洞之沸石 (Cartlidge et al. 1989; Beyerlain et al., 1994)	以 ZSM-5 沸石 (Argauer and Landolt, 1972)為例，其乃利用溴化四丙基胺(TPA-Br)或是 TPA-OH 前導物如 tri-n-propylamine 與 Na ₂ O、K ₂ O、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 及水等混合溶液，在溫度 150~180°C，經 32 小時後可合成而得。
MCM 家族 (MCM41 and MCM48, etc.)	孔徑大小可調整在 1.5-15 nm 間，可藉由在製程反應劑當中加入不同烷基鏈長度之界面活性劑加以自由調整控制，且孔徑分佈均勻。比表面積一般可在 700 m ² /g 以上。(Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992)	以 MCM-41 為例，其一般乃以二氧化矽與烷基類之界面活性劑配合添加 Na ₂ O 及水等所混合之溶液，以水熱程序在合成溫度 100~150°C、經 48 小時以上之結晶成長程序，再配合後續於 550°C 左右之高溫鍛燒，去除模版(template)後可得。(Corma, 1997)

表 2.2 以 MCM 類吸附材吸附 VOCs 之相關研究

Table 2.2 Summary of studies on the VOCs adsorption by the MCM family

吸附物種	MCM 型式	孔徑 大小 (nm)	比表面積 (m ² /g)	等溫吸附 型態 (Temp., °K)	文獻來源	
含 氯 有 機 物	Si-MCM-41	3.4	NA	V (273-323)	Branton et al. 1997; 1999	
	Carbon tetrachloride	Si(RH)-MCM-41	2.95	750-1100	NA	Grisdanurak et al. 2003
		Si-MCM-41	2.25	1060	IV (295)	Zhao et al. 1998
	Trichloroethylene	Si(RH)-MCM-41	2.95	750-1100	NA	Grisdanurak et al. 2003
		MCM-41; MCM-48	2.72; 2.67	1100; 993	IV (303-323)	Lee et al. 2004
	Tetrachloroethylene	Si(RH)-MCM-41	2.95	750-1100	NA	Grisdanurak et al. 2003
	Methylenechloride	Si-MCM-41	3.3-4.2	NA	NA	Koh et al. 2002
芳 香 族	Al-MCM-41	1.8-6.5	NA	V (298)	Beck et al. 1992	
	MCM-41 (Si/Al=20-266)	2.48-2.58	750-950	NA	Boger et al. 1997	
	Si-MCM-41	1.87-3.37	937-1318	I, IV(273-303)	Nguyen et al. 1998	
	Si-MCM-41; MCM-41(Si/Al=15)	2.30-2.95	612-1180	IV(295)	Zhao and Lu 1998	
	Si-MCM-41	-	-	IV(295)	Zhao and Lu 1998	
	Benzene	MCM-41 (Si/Al=25-40)	2.25	1060	IV(295)	Zhao et al. 1998
		Si-MCM-41	3.0	900-1155	IV (303)	Janchen et al. 1998
			NA	1160	Freunlidch (348-498)	Choudhary and Mantri 2000
		Si-MCM-41			I (298-330)	
			1.35-2.95	886-1120		Hu et al. 2001
Toluene	MCM-41 (Si/Al=20-266)	2.48-2.58	750-950	I, IV(303-353)	Boger et al. 1997	
	Si-MCM-41	NA	1160	Freunlidch (348-498)	Choudhary and Mantri 2000	
	Si-MCM-41(fiber type)	~1.0-2.5	547-605	NA	Chu et al. 2002	
	Si-MCM-41; Al-MCM-41	1.4-2.4	914-1310	NA	Serrano et al. 2004	
	xylene	Si-MCM-41	NA	1160	Freunlidch (348-498)	Choudhary and Mantri 2000
mesitylene	Si-MCM-41	NA	1160	Freunlidch (348-498)	Choudhary and Mantri 2000	

表 2.2 以 MCM 類吸附材吸附 VOCs 之相關研究(續)

Table 2.2 Summary of studies on the VOCs adsorption by the MCM family (continued)

醇類	methanol	MCM-41 (Si/Al=20-266)	2.48-2.58	750-950	I (333)	Boger et al. 1997
	Ethanol	Si-MCM-41	1.87-3.37	937-1318	I,IV(273-303)	Nguyen et al. 1998
	n-butanol	MCM-41 (Si/Al=20-266)	2.48-2.58	750-950	I (333)	Boger et al. 1997
	n-propanol	Si-MCM-41; MCM-22(Si/Al=54)	NA	1178	NA	Dahl et al. 1997
烷類	methane	Si-MCM-41	4.09	1023	I (265)	Yun et al. 2002
	n-heptane	Si-MCM-41	2.25	1060	IV(295)	Zhao et al. 1998
	Ethane	Si-MCM-41	4.09	1023	IV ((265)	Yun et al. 2002
	Hexane	Si-MCM-41	2.40-4.24	999-1220	V(303-323)	Qiao et al. 2004
	Iso-pentane	MCM-41 (Si/Al=25-40) Si-MCM-41; Al-MCM-41	3.0 1.4-2.4	900-1155 914-1310	IV (303) NA	Janchen et al. 1998 Serrano et al. 2004
烯類	ethylene	Si-MCM-41	1.2-2.1	865-985	IV (144-148)	Morishige et al. 1997

註：孔徑與比表面積為以液態氮進行吸附試驗，分別以 BJH 及 BET 法推估之值。

表 2.3 常見多孔性吸附劑種類及應用於吸附 VOCs 之特性

Table 2.3 Typical porous adsorbents used for the VOCs adsorption

名稱	特性
<p>活性炭 (Blocki, 1993; Zhao et al., 1998; Fajula, and Plee, 1994)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 可吸附物種類廣泛，無不適應。 2. 易受環境濕度影響，減弱污染標的物之去除。 3. 為可燃性材質、無法應用於高沸點 VOCs (bp>140°C) 脫附再生。 4. 促進某些 VOCs 聚合或是氧化形成毒性或更不易處理之物種。 5. 僅能有效處理濃度波動較小之污染去除。
<p>沸石 (Zhao et al., 1998; Kresge et al., 1992; Seo et al., 2001; Kim et al., 1995; Kim and Ryoo, 1996)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 非可燃性材料，熱穩定度較佳。 2. 可處理物種廣泛、且適用處理濃度範圍值高。 3. 不會促使 VOCs 聚合或反應。 4. 選用高矽鋁比沸石可以減少水氣對於去除污染標的物之干擾。 5. 受限於孔洞尺寸，對於大分子 VOCs 不易處理。
<p>MCM-41 (Zhao et al., 1998; Kresge et al., 1992; Hu et al., 2001; Kim et al., 1995; Kim and Ryoo, 1996; Chen et al., 1993)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 孔徑可視需要進行調整，適用分子尺寸範圍廣。 2. 大比表面積、大孔洞，於高分壓時吸附容量較沸石及活性炭佳。 3. 疏水性及水熱穩定較沸石優異。 4. 由於中孔洞結構影響其等溫吸附曲線屬 type IV，使得應用於低濃度污染物去除時，其吸附效能將減少，因此需要進行孔徑修飾、改進。

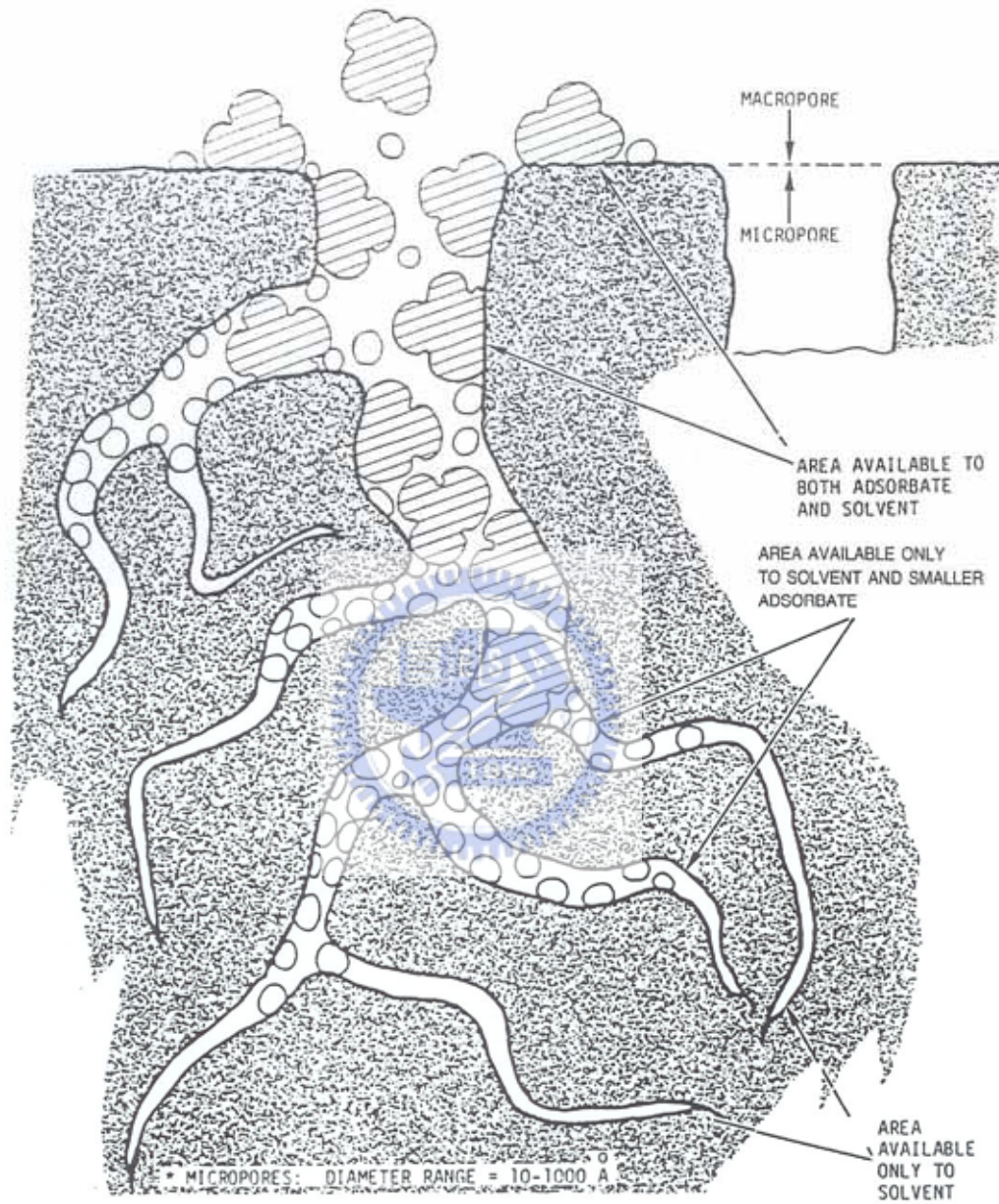


圖 2.1 多孔性材料吸附機制(Buonicore and Davis, 1992)

Figure 2.1 Adsorption mechanism on the porous material(Buonicore and Davis, 1992)

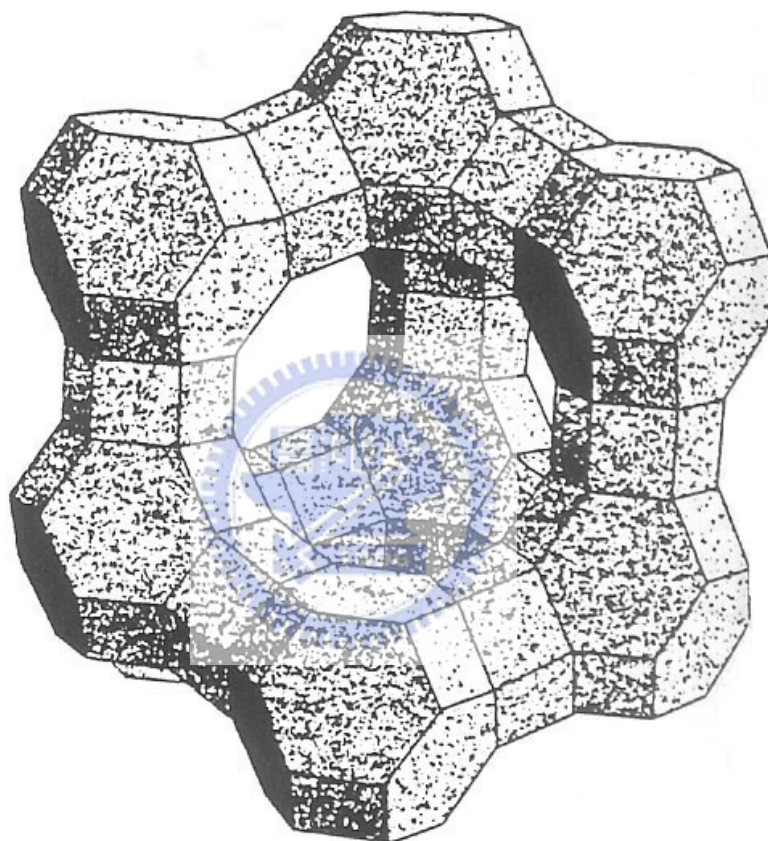


圖 2.2 Y 型沸石孔洞結構示意(Karger and Ruthven, 1992)

Figure 2.2 Porous structure of Y type zeolite (Karger and Ruthven, 1992)

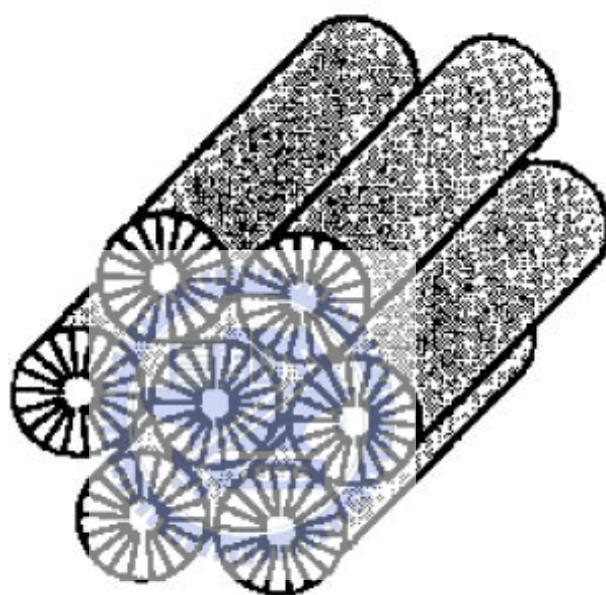


圖 2.4 MCM-41 孔洞結構示意(Beck et al., 1992)

Figure 2.4 Porous structure of MCM-41 (Beck et al., 1992)

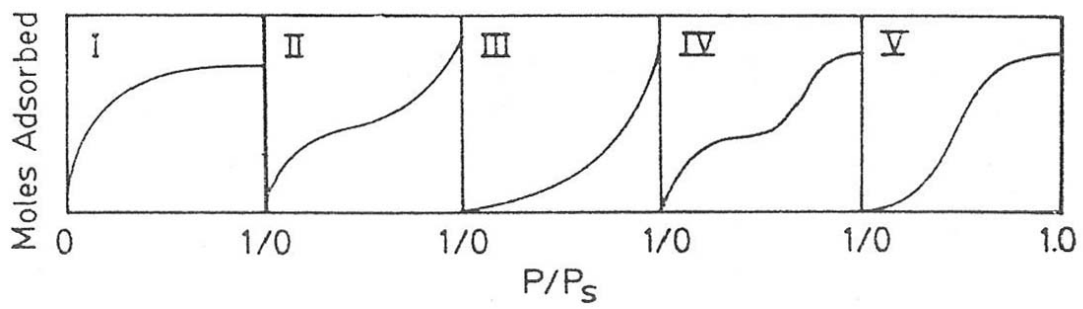


圖 2.5 等溫吸附曲線類型(Ruthven, 1984)

Figure 2.5 Brunauer classification of isotherms(Ruthven, 1984)



三、沸石轉輪結合冷凝器之實場 VOCs 去除效率探討

3.1 背景說明

3.1.1 沸石轉輪搭配焚化系統去除 VOCs 原理

沸石轉輪搭配焚化系統是利用吸附、脫附、濃縮及焚化等連續程序處理 VOCs。沸石轉輪處理 VOCs 廢氣流程如圖 3.1(張等人, 2003)所示。VOCs 廢氣進入系統後, 首先係經過由疏水性沸石所組成之多通道蜂巢狀轉輪, VOCs 污染物質可同時於轉輪上進行吸附及濃縮脫附。脫附後廢氣濃度大約為入流廢氣之 10 倍左右, 之後導入焚化爐進行 700°C 以上之焚化、並裂解為無害之 H₂O 及 CO₂, 其就地處理 VOCs 之設計可減少後續之廢氣處理單元尺寸, 並節省初設費用及運轉費用。

3.1.1-1 沸石轉輪操作參數對於影響 VOCs 去除效率之相關研究

根據學術研究(Blocki, 1993; Gupta and Crompton, 1993; Mitsuma et al., 1998a; Chang et al., 2003; Chang et al., 2000)及實廠運作經驗(白等人, 2001; 2002), 沸石轉輪系統處理 VOCs 之去除效率均可達 90% 以上, 甚至有長時間連續達 95% 以上之成果; 在系統操作參數影響效能研究方面, Mitsuma et al.(1998b)曾以縮小比例沸石轉輪系統進行模擬, 研究指出吸附轉輪轉速、轉輪脫附面積比、轉輪寬度及脫附氣流流速為影響沸石轉輪去除 VOCs 之主要操作參數, 經由所歸納出之操作參數關係式, 可預估沸石轉輪處理效率達 90% 以上時, 其所對應之操作參數應如何進行調整, 而此預估之操作參數及效率值經驗證後能符合於當地之實場運作經驗值。另外 Chang et al.(2000)進一步研究並修正 Mitsuma et al. (1998)之最適化無因次操作參數, 加入沸石轉輪基體與廢氣熱傳性質、再生溫度、脫附濃縮比、VOCs 進流濃度及轉輪寬度等實際影響沸石轉輪性能之應用操作參數值, 其推論結果除與實場運作效能驗證後更具一定之可信度外, 亦發現 VOCs 濃度過高或是再生溫度太低, 會在質量與熱能平衡限制之下, 導致沸石轉輪系統處理效率顯著下降。

除了操作參數預估轉輪效能關係式歸納之外, Chang et al.(2003)亦於實驗室內架設一小型沸石轉輪系統, 針對進流廢氣可能之溫、濕度變化及各

重要操作參數，進行該系統去除效率之影響探討，結果顯示，系統去除效率隨廢氣進流溫度及環境相對濕度升高，而此兩環境條件可列為實廠系統效率下降之檢核因子。研究中亦發現沸石轉輪最佳之 VOCs 去除效能介於轉速每小時 3 至 4.5 轉之間，而系統最佳效能所相對應之轉速將隨著 VOCs 進流濃度上升而增加；而當降低系統處理時之濃縮倍率將有助於 VOCs 去除效率之提升，不過所降低之濃縮倍率將相對使得後端焚化能源耗用增多。

除了效能提升之外，在系統節能研究方面白等人(2001)執行之研究計畫中，於一實廠沸石轉輪系統進行調校再生溫度及再生風量等兩個操作參數值，發現經適度調整此兩參數其系統效能可向上提升至 96.5%、大於原廠建議操作值下 95%，亦可相對節省 23% 之後段焚化燃料費用。

3.1.1-2 現行沸石轉輪去除 VOCs 所面臨之問題

雖然文獻研究及多年實廠經驗均已證實沸石轉輪為處理 VOCs 廢氣最佳設備之一，不過其系統仍有處理含多量高沸點物質(沸點大於 140°C)之 VOCs 廢氣後不易脫附、影響效能，及反覆再生脫附所造成之效能下降之問題。張等人(2001)初步研究發現實廠沸石轉輪處理含多量高沸點物質之 VOCs，因再生脫附熱容量不足、使得高沸點物質不易脫附，日久將在靠近吸附側形成蓄積聚合佔據沸石吸附位置，造成整體處理效能下降，若操作不甚嚴重者會造成沸石轉輪悶燃等現象；而白等人(2002)所執行之計畫中發現某家光電廠 VOCs 廢氣中含有微粒，而此微粒在脫附加熱過程中會產生黑色焦結物質附著在轉輪上，其應為造成該廠轉輪之壽命降低之主要原因。

3.1.2 冷凝系統去除 VOCs 原理

冷凝器去除 VOCs 廢氣之原理是將含 VOCs 廢氣之溫度冷卻至該 VOCs 露點溫度(飽和溫度)以下，即可將氣態狀之 VOCs 冷凝形成液態之 VOCs 達到去除之效果。一般常見之 VOCs 冷凝系統(Vatavuk, 1983; 1990)主要包含除溼器及 VOCs 冷凝器兩項基本設備，裝設除溼器之目的在於將空氣中多餘之濕氣去除，避免在 VOCs 冷凝區將溫度降至 273 K 以下所發生之不利於冷凝之結冰效應。所以在系統前端裝設除溼器、並將其操作溫度控制略高於水之冰點，廢氣中所有之溼度則可被冷凝下來。

3.1.2-1 冷凝系統去除 VOCs 之效率影響因子

對於冷凝器應用控制 VOCs 之效能是否顯著，Zeiss 及 Ibbetson(1997)

研究指出首要之兩項關鍵因素在於系統性能需達到足夠低溫(-40°C 以下)及廢氣中應含較高濃度(>1%)之 VOCs。而 Davis 及 Zeiss(2001)於某實場進行各種 VOCs 廢氣處理設施如直接焚化、觸媒焚化、活性碳吸附及洗滌等評估分析，結果顯示在此實場所排放出之 VOCs 廢氣屬低風量(0.86CMM)、高濃度(50.4% by volume)時，應用冷凝器處理是最具成本經濟效益。

VOCs 廢氣所含物質純度亦是影響冷凝器效能之關鍵，Lundquist(1996)曾以洗滌結合冷凝系統去除樹脂工廠所產生之甲醇及甲醛等物質，其研究發現若先將甲醇進行洗滌處理，則後續冷凝去除甲醛之有效操作溫度則可由-73°C 提升至-46°C，減少不必要之能量消耗；此外， Ganzevles (2001)之研究曾針對所處理之 VOCs 進流速度與冷凝器效能進行研究，該研究結果顯示冷凝器之處理效能與處理廢氣線速度極為相關，其將隨著處理廢氣線速度減少呈現下降之趨勢，所以若能延長廢氣於冷凝器內之停滯時間，則可使去除效率增加，而該研究亦發現冷凝器內不同之冷卻劑進流流量會改變與 VOCs 間之熱交換情況，因此系統處理效率也會些微受到影響。

綜合以上文獻可知實廠沸石轉輪處理揮發性有機物之效能提升，以適當之設備預先處理含多量高沸點物質之 VOCs，並有效與沸石轉輪搭配是一項重要之課題。白等人(2001, 2002)之調查研究發現於沸石轉輪前端設置活性碳等材質之濾網，是目前實廠最為普遍之預先處理高沸點 VOCs 之措施，不過為保持最佳高沸點 VOCs 去除效果，濾網更換次數頻率便要維持在很高，如此則不能符合人力緊縮以及自動化廠務設備規劃之需求。基於冷凝器可應用處理高沸點及溶水性之 VOCs，因此本研究於新竹科學園區內某家半導體公司之去光阻製程後端裝設冷凝器，以就地處理方式預先將含多量高沸點物質之 VOCs 廢氣分流處理，冀望此冷凝器結合沸石轉輪系統後，對研究實廠中之整體 VOCs 處理效率改善實況有所助益，並進行其設置之整體成本經濟可行性比較。另外，本研究亦對去光阻製程可能衍生之 VOCs 污染物亦將一併討論分析。

一般冷凝器之設計使得其限制均操作在氣體露點溫度以下，且又僅限於低風量、高濃度之單一物 VOCs 去除之討論，所以尚無見到處理屬多物種組成成分、高風量及低濃度之 VOCs 廢氣特性研究，因此本研究之冷凝器設計有別以往需將冷凝溫度降至氣體露點以下之耗能方式，將其設計僅把溫度降至 10°C 並結合此溫度下所冷凝之液膜吸收機制，藉以改善傳統冷凝器耗能之應用特性。

3.1.3 液膜吸收 VOCs 原理

液體吸收氣體之基本原理是利用氣體在液體中溶解度之差異，藉以分離氣體混合物之質傳過程。在定溫、定壓下氣體溶於液體達飽和時，液體中溶質濃度稱為氣體溶解度，而氣體於液體中之溶解度與溶質性質、壓力及溫度有極大之關係(McCabe et al., 1985)。

1. 溶質性質

通常有化學反應或強親和力（如氫鍵）者，溶解度較大。

2. 壓力

隨氣體溶質分壓增大而增加，在低濃度時，符合亨利定律。亨利定律之定義為定溫低壓下，一定量溶劑所能溶解氣體之質量，與液面上此氣體之分壓成正比。



$$W=k \times P \quad (3.1 \text{ 式})$$

其中，

W：所溶解氣體之質量

P：氣體之分壓

k：亨利定律常數

3. 溫度

氣體溶解於液體時為放熱，因此氣體溶解度將隨溫度上升而降低。

而吸收之質傳模式可藉由圖 3.2 之雙膜理論 (two-film theory) 來說明 (Cooper and Alley, 1994)。根據該理論，氣體被吸收時，氣體分子在不具濃度梯度之整體氣體(Bulk gas)中是以對流方式至氣膜(gas film)邊緣，然後藉由擴散穿過氣膜到達界面。依照 Fick 第一擴散定律，此時氣體擴散速率與氣膜濃度梯度及傳輸界面成正比。隨後氣體分子需再穿過液膜(liquid film)方能到達整體液體(bulk liquid)，而此過程與前述氣相過程中相似，亦是藉由濃度梯度及對流，達到質傳吸收之目的。

3.2 研究方法

3.2.1 冷凝器之設計及操作參數

圖 3.3 為本研究之冷凝器設備設計圖，其主要外構(1)及內部組件結構(2)係由不鏽鋼製成。本研究冷凝器主要處理程序為去光阻製程 VOCs 廢氣由右邊入口進入後，氣流隨通過鰭片式冷凝盤管(3)進行冷凝程序，冷凝盤管內是以引入該廠一股 10°C 冰水實施循環操作，這股冰水為從空調系統排水回收所再利用，因此可節省額外之冷凝能源支出。而在此溫度條件下冷凝器之盤管壁面將有水份凝結之液膜產生，藉由此時之冷凝及液膜吸收機制可對廢氣中 VOCs 進行去除，而冷凝盤管處理後之氣流則再經金屬除霧器(4)，將廢氣中多餘水份及可能之 VOCs 霧滴去除後，隨將氣流再導入末端沸石吸附濃縮焚化系統處理。而經冷凝下之有機溶劑由液面計(5)控制，經達一定量後由幫浦(6)抽送至儲桶存放，累積至定量後交付處理商實施回收處理。由於半導體製程所要求之溶劑純度相當高、程序多又繁雜，每項程序都有其特定要求之溶劑，所以冷凝下之溶劑因包含各道次程序之溶劑混合物，所以無法立即回收進行再利用，必須送往專業廠家進行分餾處理。

表 3.1 所列為冷凝器操作參數條件，冷凝器反應器長度為 330mm(氣流方向)，其最大可處理實廠廢氣流量 3000SCMH，VOCs 設計處理濃度值 100ppmv，反應器設計之最大廢氣處理線速度為 3.0m/s，而 VOCs 廢氣在冷凝器鰭片內之流場屬於層流(laminar flow)，如此可使得冷凝形成之液膜具有完整性，維持液膜之吸收機制，不會因形成紊流(turbulent flow)造成液膜之破裂，冷凝器所置放於無塵室內之環境溫度(乾球)約控制於 22 至 23°C。所處理之去光阻製程排出 VOCs 廢氣其進入冷凝器之入流溫度為在 35 至 60°C 之間，經反應器冷凝處理後廢氣出流溫度於 10 至 14°C 之間，而其冷凝處理後所得之有機溶劑含水率約佔 40 至 50%。

3.2.2 冷凝器實廠配置概況

圖 3.4 為本研究實例探討之半導體工廠去光阻製程流程，及包含兩套冷凝器平行處理及沸石轉輪焚化系統之 VOCs 處理設備現場配置圖。該去光阻製程共有一道去光阻及三道潤濕程序，晶圓首先進入第一槽(Strip Step1)進行去光阻劑槽洗程序，其槽洗溫度不超過 110°C，並以震盪方式清洗晶圓上光阻 5 至 30 分鐘不等之時間；接續在第二槽(Rinse Step2)中，進行常溫下震盪槽洗去光阻劑；而一般為減少水洗潤濕時間及避免水洗所可能引起

之侵蝕效應，一般在第三槽(Rinse Step3)中則以鈍性有機溶劑進行晶圓潤濕震盪程序，再經去離子水沖洗潤濕晶圓 (Rinse Step4)，最後以旋轉脫水(Spin Dry)乾燥完成全部去光阻製程。

而去光阻及前兩道潤濕程序所排放出之 VOCs 則先引導至所設置之兩台冷凝器分別處理後，再送往終端沸石轉輪焚化系統進行處理排放至大氣。

3.2.3 分析儀器及方法

3.2.3-1 去光阻製程污染定性定量及冷凝器效率檢測分析方法

去光阻製程所排放之 VOCs 定量與定性檢測為使用氣相層析及質譜儀進行檢測分析。由於環保署所公告之“排放管道中揮發性有機化合物檢測方法—揮發性有機化合物採樣組裝／氣相層析質譜儀法”(NIEA A721.70B)之偵測極限為 ppm 等級，所以一些去光阻製程所排放屬於 ppbv 等級之 VOCs 即無法獲得完全分析，因此為了完全瞭解所有可能排放出來之 VOCs，本研究改以環署檢字第 14374 號公告“空氣中揮發性有機化合物檢測方法—不銹鋼採樣筒/氣相層析質譜儀法”(NIEA A715.11B)，偵測極限屬於 ppb 等級之檢測方法，進行去光阻製程排放 VOCs 經冷凝器處理前後效能分析。

本研究採樣物種及濃度檢測分析係針對實廠內，其去光阻製程後裝置冷凝器之進口端及出口端兩點，進行冷凝器去除效率之檢測及去光阻製程可能產生之主要污染物進行分析。採樣方法為不鏽鋼筒採樣法，其為將清洗乾淨並抽至 10^{-2} mmHg 真空度採樣筒攜至採樣點，接一鐵氟龍採樣管入採樣口，打開筒閥將管內氣體抽入筒內即完成採樣。樣品帶回實驗室之後，以幫浦抽出筒內氣體，經冷凝管中進行濃縮後，熱脫附進入氣相層析質譜儀(GC/MS)，即進行定性及定量分析。定量方法為每次分析注入 50ng 之標準品，利用標準品與各化合物之相對感應因子(relative response factor, RF)，求出各化合物分析質量，再換算成分析濃度。RRF 及濃度換算式如下：

$$RRF = \frac{Area_s / ng_s}{Area_{i.s.} / ng_{i.s.}} \quad (3-2 \text{ 式})$$

$Area_s$: 欲測定化合物之偵測面積

ng_s : 欲測定化合物之質量，ng

$Area_{i.s.}$: 標準品之偵測面積

$ng_{i.s.}$: 標準品之質量，ng

$$C_{ppbv} = \frac{ng_s / (M \cdot R \cdot T)}{V_s} \quad (3-3 \text{ 式})$$

C_{ppbv} : 欲測定化合物之濃度，ppbv

M : 欲測定化合物之分子量

R : 氣體常數， $0.082 \frac{atm \cdot L}{k \cdot mole}$

T : 室溫，K

V_s : 欲測定化合物之分析體積，L

而所使用之分析儀器配件與分析溫度控制條件如下：

1. 進樣器(Nutech, VOCs Autosampler)
2. 濃縮器(Nutech, 3350A Cryogenic Concentrator)
3. 氣相層析儀(HP 5890 Series II Gas Chromatograph)
4. 質譜儀(HP 5971 Series II Mass Selective Detector)
5. 分析管柱 Rtx-502.2，60m，0.25mm i.d.，1.4 μ m f.m.
6. 分析管柱溫度控制程序

樣本注入後以 30°C 維持 1 分鐘，便以升溫速率每分鐘 5°C 將分析溫度升高至 150°C、維持 5 分鐘，再以升溫速率每分鐘 8°C 將分析溫度升高至 190°C，維持 10 分鐘後，即完成欲檢測污染物定性及定量之分析。

3.2.3-2 沸石轉輪系統效率檢測

沸石轉輪系統效率檢測為直接利用該設備依法規要求所設置之火焰式總碳氫化合物(total hydrocarbon, THC)連續監測儀(台灣聯宙, Baseline-8800H), 進行冷凝器結合沸石轉輪及單獨沸石轉輪處理 VOCs 效率之檢測工作。

3.3 結果與討論

3.3.1 去光阻製程 VOCs 逸散物種分析

圖 3.5 為以 GC/MS 分析本研究設置冷凝器之半導體廠家, 其實廠去光阻製程所排出之主要 VOCs 物種。研究中進行四次去光阻製程產能增減變化之採樣分析, 由於各時段製程產能不同, 因此使得去光阻製程所排放出之 VOCs 總濃度會在 16 至 42 ppmv 變動, 因此圖 3.5 之 VOCs 排放為以四次採樣平均結果之所佔有比率呈現。在此去光阻製程中 VOCs 排出逸散之最大比例物種為二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、其佔了 63%, 其次為 15%之硫化甲基(dimethyl sulfide, DMS)、11%之異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)、6%之二硫化甲基(dimethyl disulfide, DMDS)、2%之 N-甲基吡咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidinone, NMP), 及一些微量之甲苯(toluene), N,N-二甲基乙醯胺(N, N-dimethyl acetamide)與丙酮(acetone)等物質。

對照圖 3.4, 分析 VOCs 污染來源推測是去光阻製程中第一槽及第二槽之去光阻劑加熱及震盪程序, 與第三槽之有機溶劑潤濕震盪程序, 均會使得去光阻劑及有機溶劑散逸出氣狀 VOCs 污染物。經判斷 DMS、DMDS、DMSO、NMP 及 N,N-Dimethyl acetamide 等主要來自去光阻劑加熱及震盪程序, IPA、acetone 及 toluene 等則來自有機溶劑潤濕以及震盪程序。

3.3.2 冷凝器去除 VOCs 效率分析

對傳統冷凝器來說欲利用低溫冷凝去除 VOCs, 其條件必須使得 VOCs 蒸氣分壓大於在該物種冷凝溫度下之飽和分壓。圖 3.6 為去光阻製程所排放之主要 VOCs 在本研究中所使用之冷凝操作溫度 10°C 下, 各物種之蒸氣分壓與其對應飽和蒸氣壓之比值, 該比值同樣為四次採樣平均結果計算而得。由圖可知在此條件之下僅有 DMSO 之蒸氣分壓與飽和分壓比值大於 1, 其他物種之蒸氣分壓與飽和分壓比值均小於 1, 這代表著在此冷凝溫度條件

下僅有 DMSO 可藉由冷凝機制去除，其他物種則無法利用冷凝去除之。

不過經由 GC/MS 分析冷凝器主要入流及出流 VOCs 濃度值，如圖 3.7(a) 及(b)(四次採樣平均結果計算而得)，發現所有之 VOCs 經由操作溫度在 10 °C 條件下之冷凝器處理後，或多或少均有被去除之現象。圖 3.7(a)為 VOCs 經冷凝器處理後，所得去除效率與其沸點之關係。由於採樣分析時去光阻製程不斷變動，因此使得冷凝器入流濃度有所變化，不過仍可發現除了甲苯及 DMS 外，其他 VOCs 經過冷凝器處理之後，所得之去除效率隨著沸點增大而增加。

與其他相近沸點 VOCs 相較，甲苯之去除效率較為不理想，分析此原因可能在於甲苯之亨利常數值較小之緣故，由於本研究所設計之冷凝器為藉由液膜吸收機制去除 VOCs，所以除了冷凝之外，VOCs 將被空氣中濕度水分所冷凝下之液膜吸收、去除，因此所設計之冷凝器 VOCs 去除效率亦與 VOCs 亨利常數極為相關。在圖 3.7(b)中，甲苯可查得到在 25°C、水中之亨利常數僅為 0.15 mol/(kg×bar) (NIST, 2002)，而這麼低之亨利常數就是造成冷凝器去除甲苯效能不彰之原因。此外在圖 3.7(b)，可看出大部分之 VOCs 去除效率與其亨利常數成正比，這可說明所設計之冷凝系統當中，空氣濕度及高沸點 VOCs 冷凝下所形成之液膜，亦是重要之 VOCs 吸收去除機制。

由圖 3.7(a)及(b)，可發現雖然 DMS 之沸點是所有 VOCs 最低者，且在 25°C、水中之亨利常數僅為 0.48 mole/(kg×bar)，不過 DMS 經冷凝器處理後之去除效率仍然優於其他沸點及亨利常數相近之 VOCs，經討論後歸納出這是由於 DMS 本身極溶於 DMSO 所導致之結果(Personal communication with Mr. Chen, 2004)。

一些高沸點 VOCs 如 NMP 及 DMSO 等經冷凝器處理之後，其去除效率可達 80%，而這些 VOCs 佔了研究所選擇之半導體廠家去光阻製程 60% 以上 VOCs 排放比重，所以可驗證所設計具備節能、液膜吸收機制之冷凝器是預處理高沸點 VOCs 之良好設備，如此可保護接續之沸石轉輪處理 VOCs 之高效能與壽命，避免因為不易脫附高沸點 VOCs，長期累積下來所造成之吸附效能衰退。

而若要運用此具備液膜吸收機制之節能冷凝器，俾使其 VOCs 效能得以顯著，並需注意的是所處理之 VOCs 應為親水性，或者能夠與在系統中所冷凝下之其他 VOCs 互溶者。因此本研究所設計出之冷凝器相當適合排放

高沸點及高水溶解性 VOCs 之工廠應用。

圖 3.8 為分別檢測四次去光阻製程產能增減變化下，冷凝器處理不同進流風速之 VOCs 處理效率(以 THC 計算)。由於製程產量之變動，因此會讓去光阻製程所產生之 VOCs 廢氣與製程產能成正比，並且不定時變化。當去光阻製程全負載運轉時，其所產生之 VOCs 廢氣風速為 3.0 m/s，而此時冷凝器之 VOCs 平均去除效率以 THC 計算、則將近 60%；此外當所處理之 VOCs 廢氣風速為 1.5 m/s 時，其平均 VOCs 平均去除效率以 THC 計算、則高達 80% 以上。由於 VOCs 廢氣所排放之 THC 濃度值沒有與製程排氣量大小有正向相關性，所以在此濃度範圍變動之下，冷凝器之 THC 平均去除效率受進流風速之影響最大，與進流濃度較無相關性。例如當最低之 THC 進流濃度為 15.96 ppmv，其進流風速為 2.5 m/s，而冷凝器所處理後之 THC 去除效率為 70%，其值不是所測試之去除效率中最佳者；當進流風量與濃度均達到最大分別為 3.0 m/s、41.60 ppmv，此時冷凝器所處理後之 THC 去除效率為最小、僅近為 60%。

3.3.3 沸石轉輪結合冷凝器系統與單獨沸石轉輪運轉效能比較

為了驗證冷凝器之預處理高沸點 VOCs，進而提升整體 VOCs 處理效能及維護沸石轉輪長時高效率。本研究所在之半導體廠家具有兩套規格相同之沸石轉輪，均由相同廠務端 VOCs 來源、平均分攤處理 VOCs 廢氣。唯一不同的是有一套沸石轉輪前端結合了本研究所加裝之兩套冷凝器，而此兩套冷凝器以並聯、平均處理來自去光阻製程含多量高沸點物質之 VOCs，另一套則為直接引入處理、沒有結合任何預處理設備之沸石轉輪裝置。

圖 3.9 為沸石轉輪結合冷凝器系統與單獨沸石轉輪運轉之 THC 去除效率比較。對於單獨沸石轉輪來說，所有 VOCs 包括高沸點物質將全數導入進行處理，由於高沸點 VOCs 不易於一般沸石轉輪所操作之脫附溫度條件下脫附，因此這些殘留之高沸點 VOCs 再經反覆吸脫附程序，日積月累下將形成黏稠狀物質，逐漸佔據沸石轉輪活性吸附位置，進而在六個月之後使得轉輪之整體 VOCs 去除效能下降，並低於半導體法規所要求之 90%。

此時沸石轉輪即需要停機，並實施水洗轉輪之保養措施，方能清除轉輪上之高沸點 VOCs 所形成之黏稠狀物質，以使系統去除 VOCs 效能再度提升。經過水洗保養程序之後，沸石轉輪之整體效率便可再次提升到 95% 之理想效能，一般水洗之頻率必須視產能之大小來調整更動，通常為一季

或是半年就需實施一次，藉以確保轉輪之 VOCs 去除效能。雖該廠之沸石轉輪可藉由定期清洗解決高沸點 VOCs 物質所造成之效率下降問題，惟其頻率係半年一次、且視產能需要有時將縮短為每季執行一次，如此經常需停機清洗保養對其產量極大、且無第二套可滿足處理效能之設備廠家而言是極為不便，且如此頻繁之清洗轉輪次數亦可能提高轉輪體上沸石及其他吸附劑剝落之機會，使得轉輪需提前更換。

在圖 3.9 中，本研究以冷凝器及沸石轉輪結合系統、高沸點 VOCs 預先分流至冷凝器處理之措施，則可長時間維持相當理想之 VOCs 去除效能，在連續操作九個月之後其結合系統之 VOCs 去除效率仍可高達 95% 以上。因此在沸石轉輪前端裝設冷凝器預先處理高沸點物質，由前述討論可知冷凝器能有效處理 DMSO 等高沸點 VOCs，雖其處理中、低沸點之物質不甚理想，將其引導至沸石轉輪系統進行處理，則可得到極為妥善之去除效果。

3.3.4 沸石轉輪結合冷凝器系統與單獨沸石轉輪運轉成本比較

除了效能之外，沸石轉輪結合冷凝器系統之成本與僅由單一沸石轉輪處理 VOCs 廢氣之成本相較是否具經濟可行性，亦是極為重要之研究項目。表 3.2 所列為本研究實廠沸石轉輪結合冷凝器系統與單獨沸石轉輪系統初設及操作維護成本比較。

假設每季實施沸石轉輪水洗保養一次，每次水洗所需水量為 20 公噸，則單獨沸石轉輪系統其一年水洗之操作維護費用約為新台幣 960,000 元。在更新轉輪費用方面，假設單獨沸石轉輪之轉輪更新費用一組為新台幣 6,000,000 元，而一般沸石轉輪使用壽命設備提供廠商建議每五年更新一次，假設每年最小投資報酬率為 10%，則可換算成每年沸石轉輪更新費用之平均現值為新台幣 1,584,000 元。因此單獨沸石轉輪之運轉年平均成本為新台幣 2,544,000 元。

本研究之沸石轉輪結合冷凝器系統中所增加兩套冷凝器費用為新台幣 2,000,000 元，假設裝設冷凝器之後，其與沸石轉輪之使用壽命為 7 年、且 7 年之後設備價值為零剩餘。沸石轉輪之使用壽命延長是因為前端加裝冷凝器預先處理高沸點 VOCs，避免不易脫附之高沸點 VOCs 形成黏稠狀物質、造成轉輪效能衰退，進而能延長轉輪使用壽命；假設每年最小投資報酬率為 10%，經計算可換算成每年沸石轉輪結合冷凝器系統設備費用之平均現值為新台幣 1,640,000 元。結合系統之操作維護費包括了冷凝廢液之代處理

費(每年約為新台幣 360,000 元),電力耗用(每年約為新台幣 200,000 元)及每年轉輪水洗保養一次,共計所需之每年操作維護費用約為新台幣 800,000 元。

結果顯示以每年平均之所需費用而言沸石轉輪結合冷凝器系統約為新台幣 2,440,000 元,較以單獨沸石轉輪系統去除 VOCs 所需要之每年所需總費用(約為新台幣 2,544,000 元)來得經濟,驗證了結合系統不但在效能上具備優異穩定性之外,在經濟應用上亦已具有可行性,值得推廣使用。

3.4 小結

本章節以有別以往傳統、僅就單一物質需冷凝至氣體露點以下方能進行處理之耗能冷凝器設計,以冷凝溫度操作於 10°C 將空氣水分濕度與高沸點 VOCs 形成之液膜吸收機制設計,應用於處理半導體去光阻製程含多量高沸點物質、多成分及低濃度 VOCs 廢氣特性之冷凝器研究。結果顯示將去光阻製程所排放含多量高沸點物質之 VOCs 廢氣預先分流至冷凝器處理,其中所含有之 DMSO 及 NMP 等高沸點 VOCs 去除效率均可大於 80% 以上。雖然其他組成成分如 IPA 及 Acetone 等中、低沸點 VOCs 去除效能不甚理想,不過將其導入末端之沸石吸附焚化系統處理後,此結合系統可改善整廠之 VOCs 總體處理效率,並長時間保持於 95% 以上,優於原先單由沸石轉輪系統處理之效能,且能延長轉輪之使用壽命,而此結合系統所需之成本經評估後亦較單獨沸石轉輪運轉處理更具經濟可行性。

表 3.1 冷凝器操作參數

Table 3.1 Operating parameters of the condenser

Operating parameters	Value
tube and fins type heat coil	330 mm(L) x 608 mm (W)x 457.2 mm(H)
total area of cooled surface for condensation	20 m ²
total area of wetted surface for condensation	40 m ²
maximum treated flow-rate by the condenser	3000 SCMh
VOCs inlet concentration (designed value)	100 ppmv
superficial velocity of inlet VOCs flow	1.0 to 3.0 m/s
retention time of VOCs flow in the condenser	0.11 to 0.33 sec
temperature of the fab (Dry Bulb)	22 to 23 °C
humidity of the fab (RH)	40 to 45 %
inlet temperature of VOCs laden air flow	35 to 60 °C
temperature of ice water chilling coil	10 °C
temperature of outlet VOCs flow	10 to 14 °C
water content of condensed VOCs (wt%)	40 to 50 %
cooling capacity	51000 to 53500 kJ/hr
water condensed weight (designed value)	1.5 kg/hr

表 3.2 單獨沸石轉輪與沸石轉輪結合冷凝器系統初設及操作維護成本分析

Table 3.2 Annualized installation and operating costs of zeolite concentrator and the integrated system of condenser/zeolite concentrator

Installation	Zeolite concentrator	Integrated System of Condensers/Zeolite concentrator	
Capital cost (NTD\$)	6,000,000	Condensers	Zeolite concentrator
		2,000,000	6,000,000
Useful life (yr)	5	7	
Minimum rate of return (%)	10		
Annualized present cost of the installation (NTD\$/yr)	1,584,000	1,640,000	
O&M cost (NTD\$/yr) (excluding the incineration consumption)	960,000	800,000	
Total annualized net present cost (NTD\$/yr)	2,544,000	2,440,000	

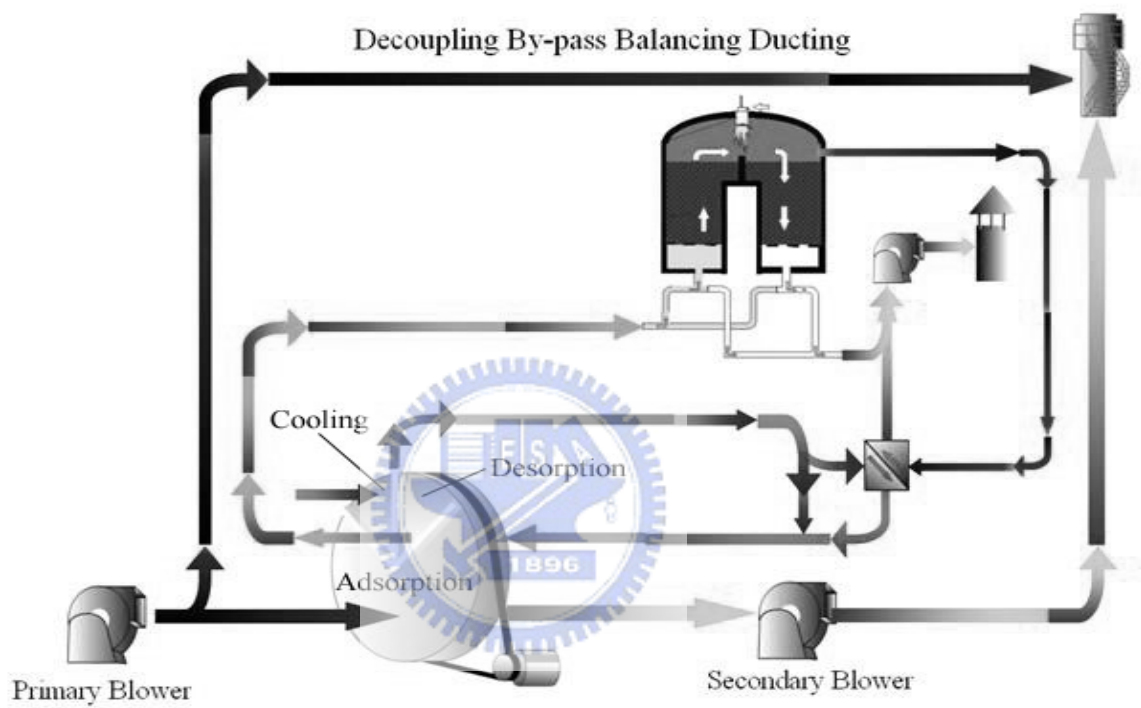


圖 3.1 沸石轉輪搭配焚化系統處理 VOCs 廢氣流程(張等人, 2003)

Figure 3.1 Simplified VOCs treated flow diagram of the zeolite concentrator plus incinerator (張等人, 2003)

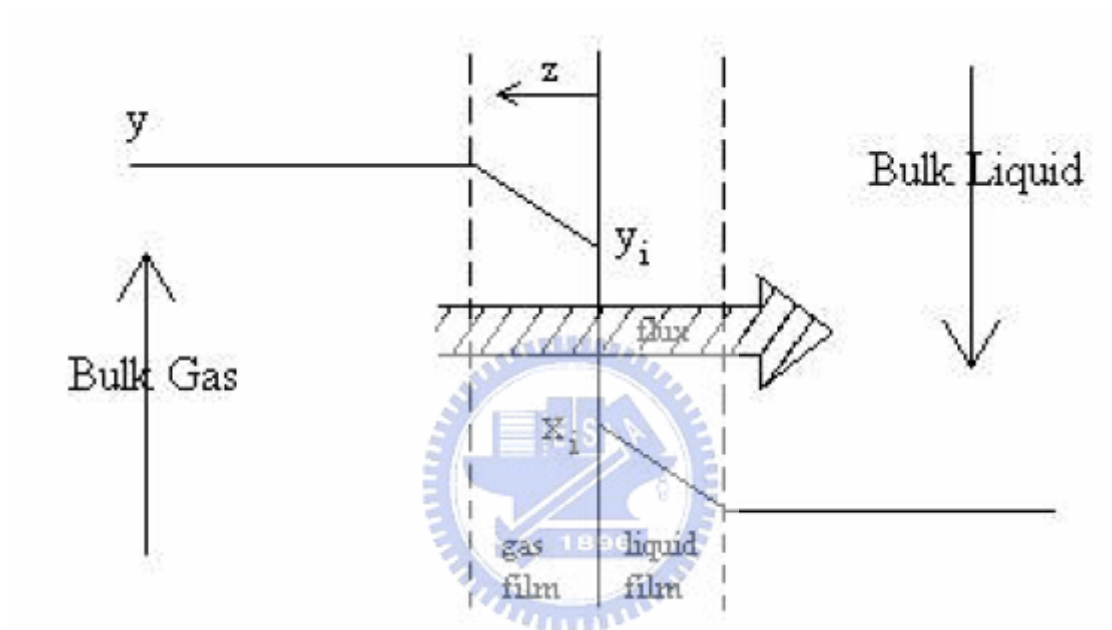
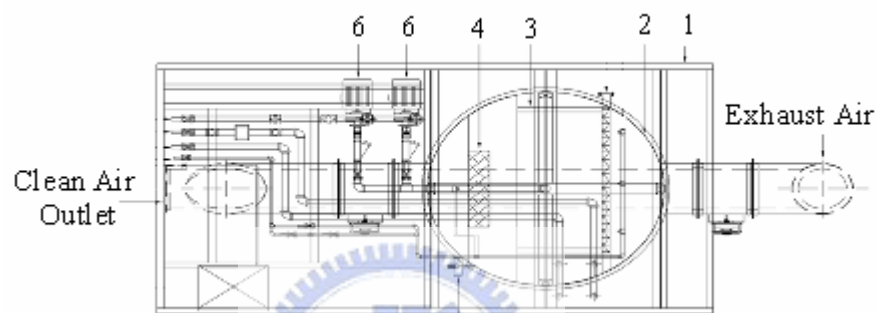


圖 3.2 氣液雙膜中之氣體濃度梯度(Cooper and Alley, 1994)

Figure 3.2 Concentration gradation of gas in the gas-liquid twin films(Cooper and Alley, 1994)



1. External structure of stainless steel
2. Internal structure of stainless steel
3. Tube and fins type heat coil
4. De-mister
5. Level gauge
6. Pump

圖 3.3 冷凝器設計概況

Figure 3.3 Design chart of condenser

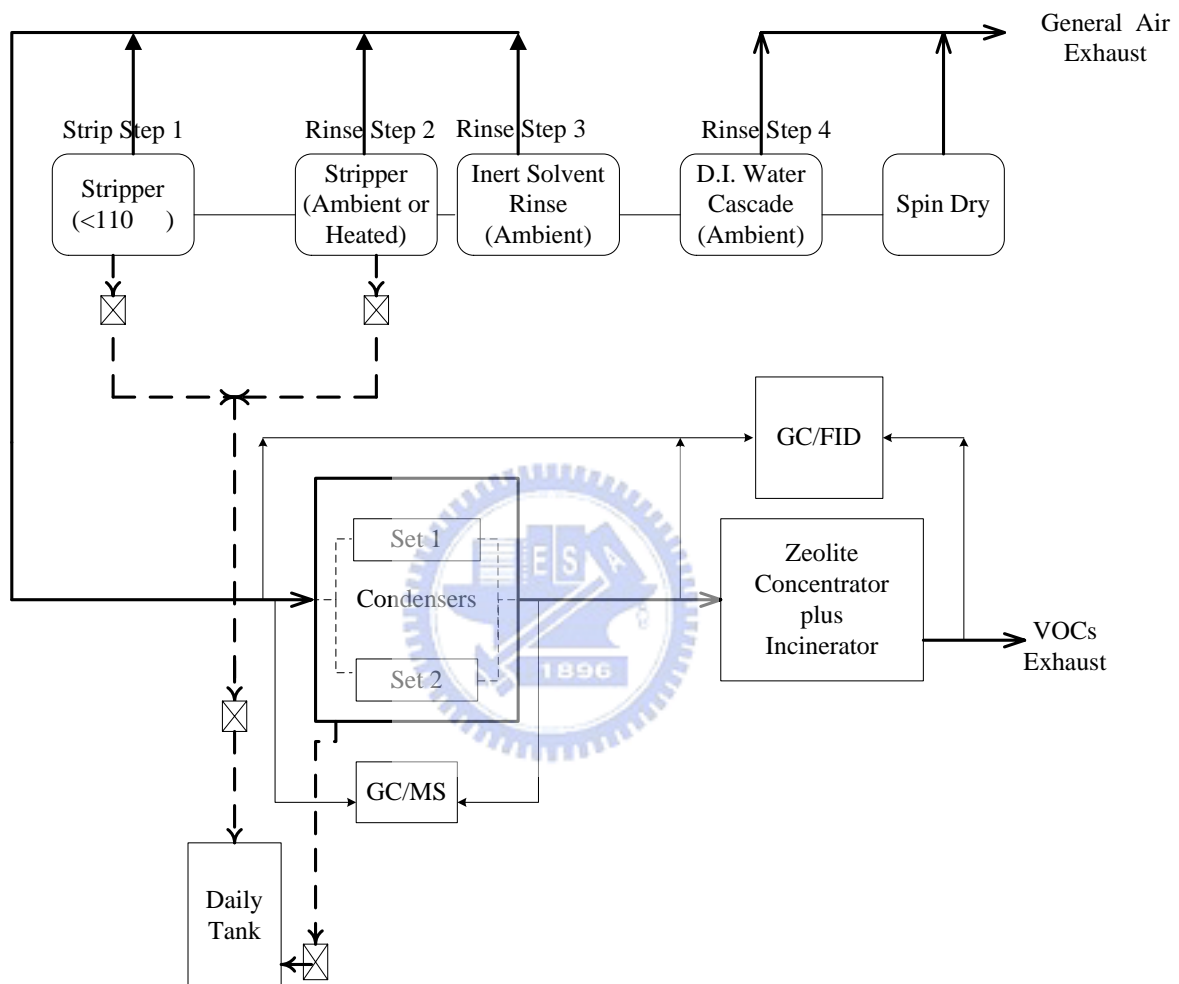


圖 3.4 實廠去光阻製程(上半部)及兩套冷凝器與沸石轉輪焚化系統之 VOCs 污染防制設備配置概要 (下半部) (實線代表 VOCs 廢氣輸送；虛線代表冷凝下之 VOCs 溶劑輸送)

Figure 3.4 Schematic of the stripping process (upper plot) and the VOCs control devices (bottom plot) that composed of an integrated system of two condensers and a zeolite concentrator plus incinerator unit in a semiconductor fab (The solid lines are the VOCs exhaust streams and the dashed lines are the condensed liquid streams of the VOCs)

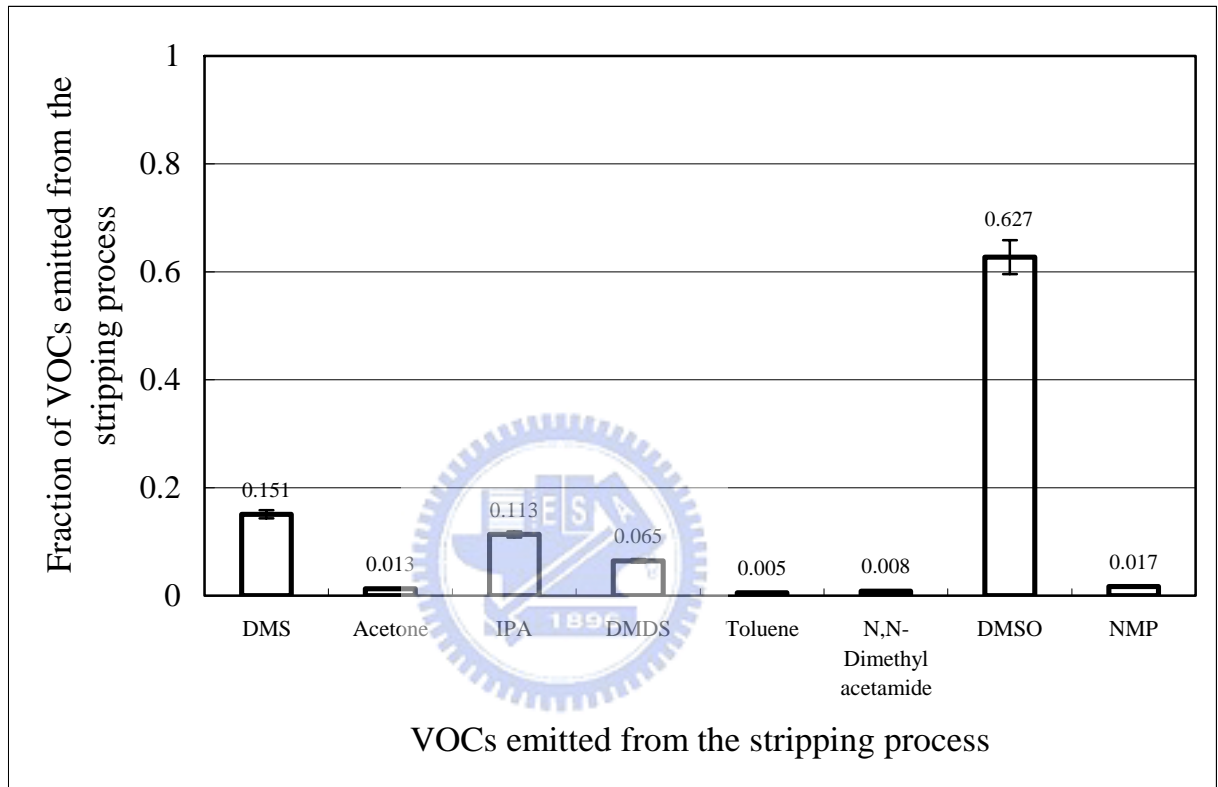


圖 3.5 半導體實廠去光阻製程主要逸散之 VOCs 及其所佔比率

Figure 3.5 Principal compounds of VOCs emitted during the stripping process of a semiconductor fab

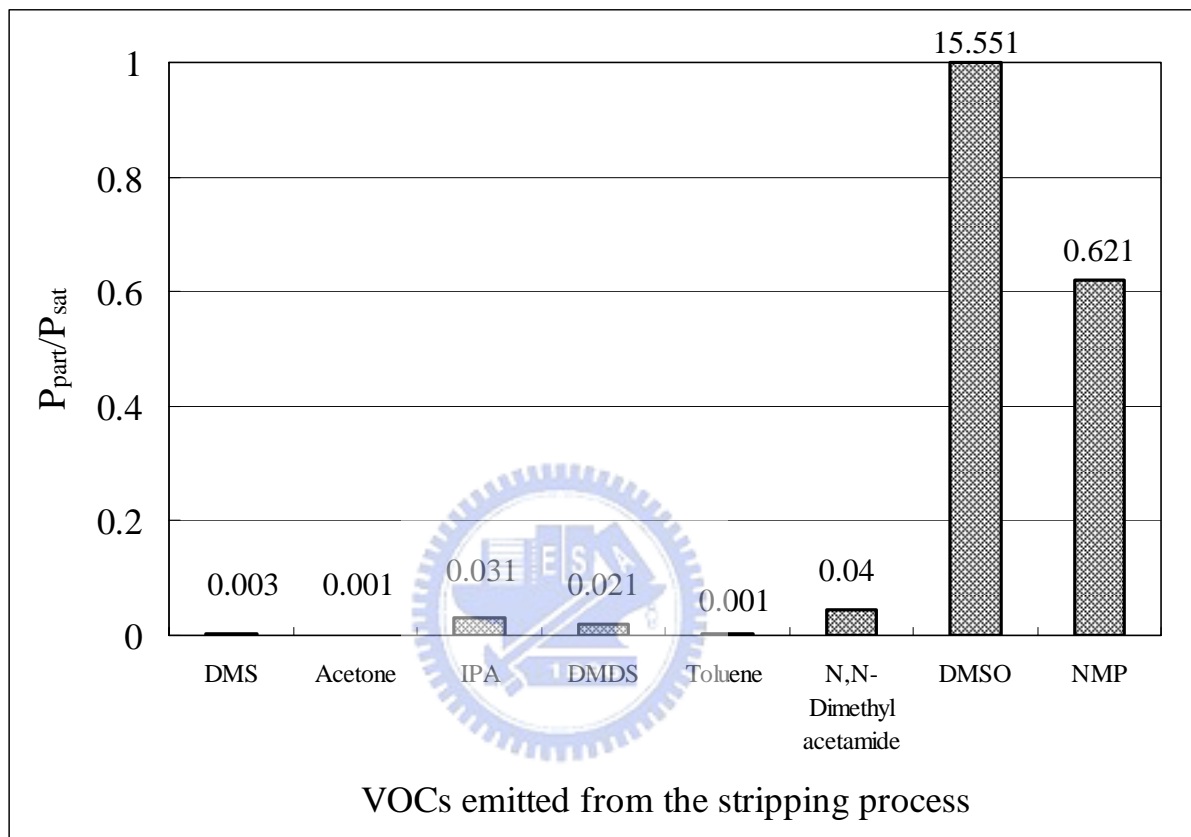


圖 3.6 去光阻製程逸散之 VOCs 蒸氣分壓與其在冷凝器操作溫度 10°C 之飽和分壓比率

Figure 3.6 Average ratio of partial pressures of VOCs emitted from the stripping process to their saturation vapor pressures at the condenser operating temperature of 10°C

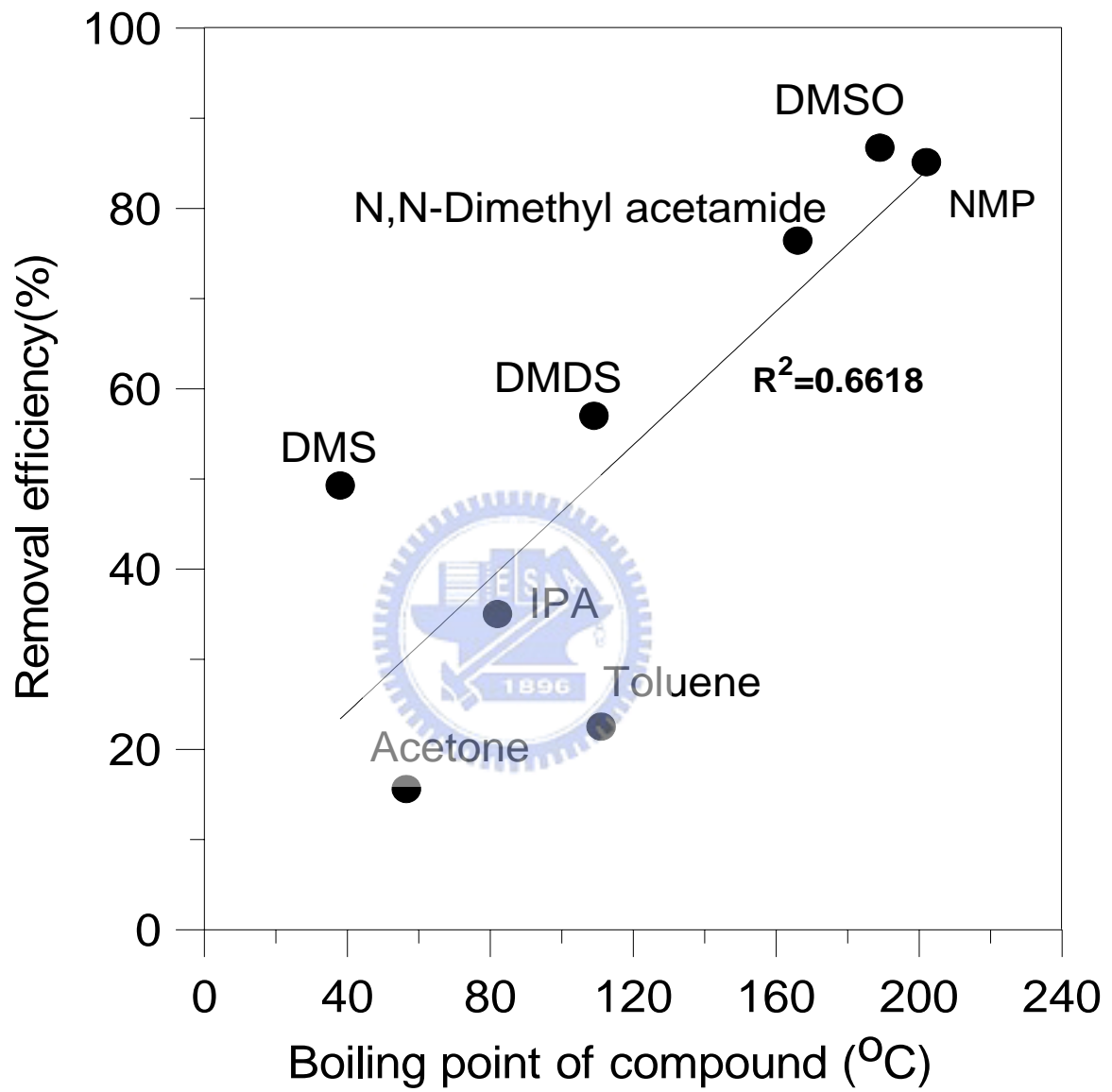


圖 3.7(a) 冷凝器去除 VOCs 效率與其沸點之關係

Figure 3.7(a) Removal efficiencies of VOCs as functions of boiling points

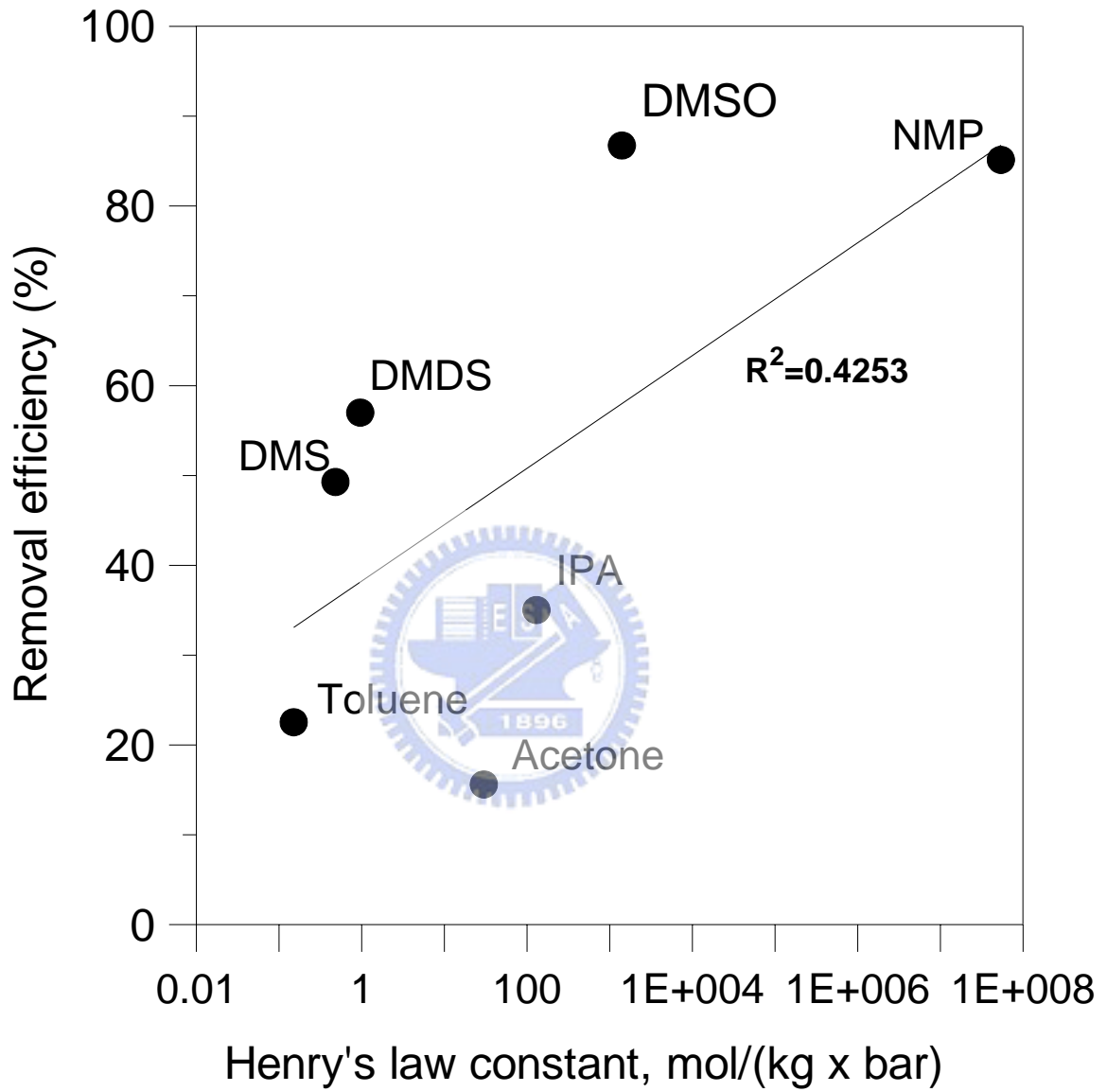


圖 3.7(b) 冷凝器去除 VOCs 效率與其亨利常數之關係

Figure 3.7 (b) Removal efficiencies of VOCs as functions of Henry's law constants

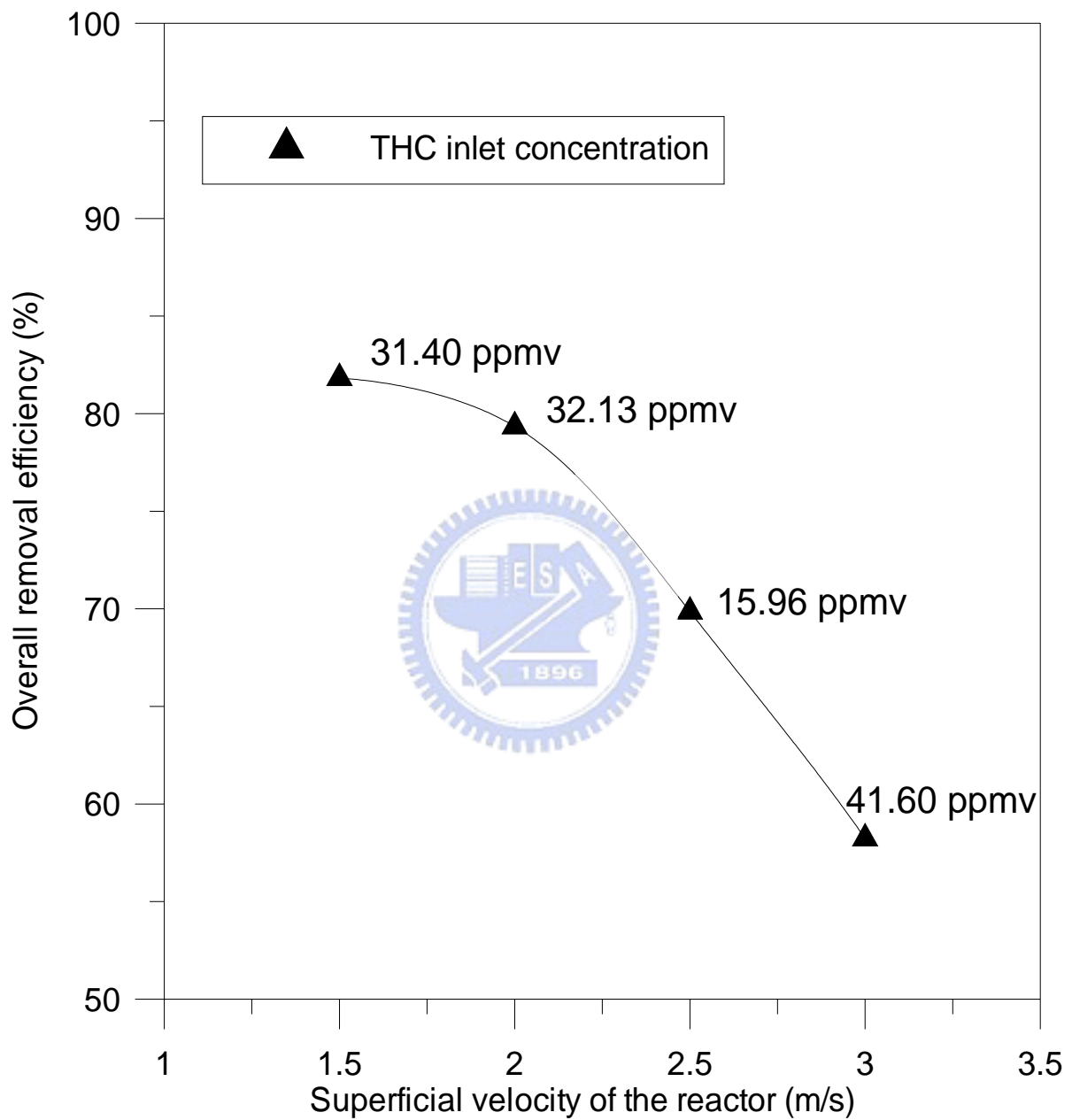


圖 3.8 冷凝器去除 VOCs 效率(以 THC 計算)與進流風速之關係(在每個三角標號上方之數字分別代表進流濃度值)

Figure 3.8 Effect of superficial velocity on the VOCs removal efficiency (The numbers shown above each symbol are their corresponding THC inlet concentrations)

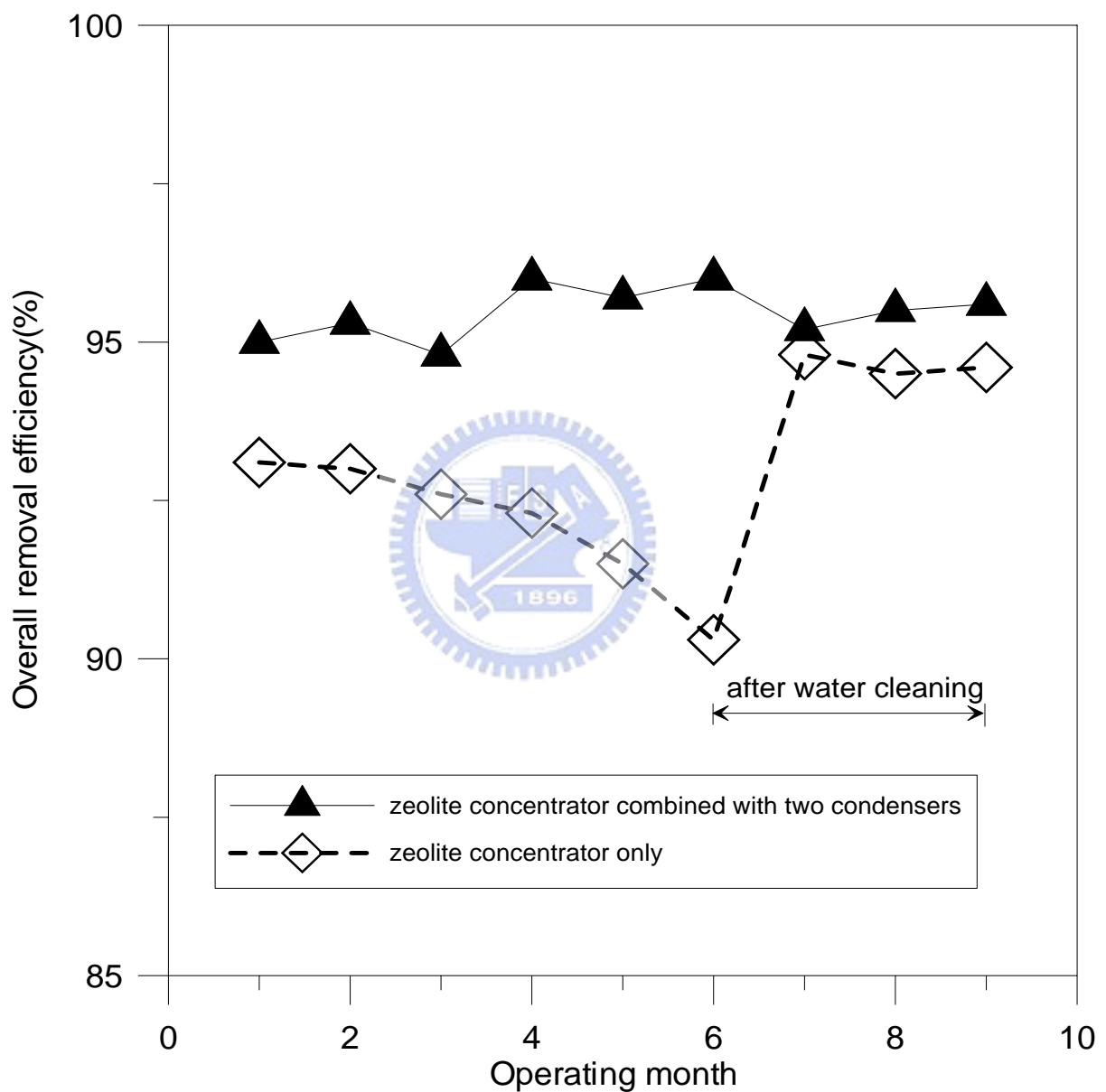


圖 3.9 單獨沸石轉輪與沸石轉輪結合冷凝器系統去除 VOCs(以 THC 計算)之效能比較

Figure 3.9 Comparison of the VOCs removal efficiencies (based on THC) obtained by the zeolite concentrator and the integrated system of condenser plus zeolite concentrator

四、 氣膠程序製備 HNZZP 之物理結構及粒徑分佈影響因子探討

4.1. 背景說明

由於 M41S(Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992)之材質開發成功，其大比表面積($>700\text{m}^2/\text{g}$)、可調整之孔洞尺寸(1.5~10 nm)、均一孔洞尺寸、穩定之水熱性質及相對較佳之疏水性等特點，均使得其可取代沸石及活性碳應用作為半導體 VOCs 廢氣吸附劑或低溫觸媒催化之理想擔體材質。而現行常見之中孔洞材質製備方法敘述如下：

4.1.1水熱液晶模板(hydrothermal liquid-crystal template)程序

自從美國 Mobil 公司之 Kresge et al(1992)及 Beck et al(1992)以二氧化矽與烷基類之介面活性劑配合添加 Na_2O 及水等所混合之溶液，以水熱聚集程序在合成溫度 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 、經 48 至 72 小時以上之結晶成長程序，再配合後續於 550°C 左右之高溫鍛燒，去除介面活性劑之模板(template)製備 MCM-41 之中孔洞材質後，直至今日該程序是最廣被應用及成熟之技術。

4.1.1-1 水熱液晶模板程序機制

此方法是以液晶模板機制形成中孔結構(Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992)，首先無機矽膠在酸性或鹼性之溶液條件下，產生水解作用、形成均質溶液，當所加入溶液之介面活性劑濃度超過其臨界微胞濃度(critical micelle concentration, cmc)時，介面活性劑分子中之疏水部分將藉由凡得瓦爾力之互相作用，結合形成一疏水基在內而親水基在外之微胞(micelle)結構，進而形成球狀或圓柱形。而隨著所添加介面活性劑濃度，將使得微胞自我組織形成不同之規則結構如六方、立體及層狀堆積之中孔洞材料。而此時溶液中之均質無機矽膠會在其外圍組成無機骨架，經過一定之合成時間後，再以高溫鍛燒即可將模板去除，而形成中孔洞之矽質材料。

4.1.1-2 水熱液晶模板程序製備中孔洞材料相關研究

關於水熱程序製備中孔洞材質之研究當中，如何調整中孔洞孔徑是極為熱門研究題目之一，以下是常見用以控制孔徑之方法：

1. 改變界面活性劑碳鏈長度

孔徑大小控制可通過所加入不同碳鏈長度之界面活性劑來達成。因為界面活性劑碳鏈越長，形成棒狀膠束時，其直徑越大。例如以最為常見之界面活性劑模板 CnTMABr 系列而言，每增加一個碳原子，其所得合成中孔材料之孔徑將會增加 0.225 nm。(Beck et al., 1992; Beck et al., 1994)

2. 改變界面活性劑或添加輔助有機物

除了常用之 CnTMABr 界面活性劑外，亦可加入其他界面活性劑來形成中孔洞，由於各個界面活性劑性質之不同，其合成機制作用與合成後中孔材料特性將有差異。如 Tanev 及 Pinnavaia(1995)使用中性胺基之界面活性劑作為合成反應模板，研究發現由於該物質不存在強性靜電作用，只透過氫鍵鍵合作用形成，但是其所合成之材料比使用帶電之界面活性劑，在結構上更具長程及序度高之孔洞分佈，而且孔壁也較濃；此外亦可藉由添加疏水性有機分子如 1,3,5-三甲基苯(1,3,5-trimethylbenzene, Beck et al., 1992) 及正烷類 (n-alkanes, Ulagappan and Rao, 1996)，透過添加這些疏水性有機物，並且進入界面活性劑膠束之疏水集團內部，改變原本界面活性劑所形成之膠團大小與形狀，從而達到改善孔徑、孔洞結構之目的。

3. 其他合成程序操作參數之影響

影響合成後中孔洞材料之操作參數條件相當多，其中包括反應時間(Chen et al., 1993; Khushalani et al., 1995)、溫度(Chen et al., 1993; Beck et al., 1994)、溶液組成(Khushalani et al., 1995; Behrens et al., 1997)及 pH 調整值(Hitz et al, 1998; Cesteros and Haller, 2001)等，由經以上操作參數在水熱程序中適當調整，所合成之中孔洞材料孔徑分佈範圍可以較窄、孔徑更大，但是仍舊可讓中孔材料之比表面積達到一定之水準(>1000 m²/g)。

水熱程序製備中孔洞材料技術已相當穩定及成熟，許多不同種類、晶型、相位及結構等材料亦不斷被開發出來，其他相關於中孔洞材料之合成、改質與應用研究可參見 Corma(1997)所著之論文。雖然利用水熱法製備中孔材料，被各界廣泛採取應用，不過製備時間冗長及繁瑣之操作程序，以及所合成之材料多為粉體欲做為其他應用需再經過成型手續等，已不符現行講求快速簡便之時代需求。

4.1.2 膠懸結晶微粒模板(colloidal crystal template)程序

隨著材料發展之日新月異，許多奈米級之微粒便不斷被開發出來應用，而拜其所賜，膠懸結晶微粒模板程序製備中孔洞材料即由此而生。該方法之合成機制是主要是以奈米級膠懸結晶微粒做為模板，將基材前驅溶液注入、填滿膠懸微粒之空隙，待前驅液熟化成形之後便可經由高溫程序將膠懸結晶微粒鍛燒去除，而去除微粒後所留下之孔洞便是具有規則性中孔洞之材質。

在 Velev 及 Kaler(2000)所做之該技術分析評論中，silica、titania、zeolite、CdSe、CdS、PMMA 及 polymers 等材質均可藉由此程序製備形成中孔規則材料，而利用此方法進行材料之孔徑調整，亦較水熱程序來得直接及明確，只要掌握所填入之膠懸結晶微粒粒徑，即可達到所需多孔材料之孔徑調整。由於目前標準單徑聚苯乙烯微粒 (polystyrene latex, PSL)是做為模板之最穩定及可得之材料，現行市售價格相當昂貴，且製備時間也較為冗長，因此成為推廣至市場大量生產製備之限制。

4.1.3 氣膠促進自我聚集(aerosol-assisted self-assembly)程序

近年來因受奈米科技之廣受重視，相關之新式中孔洞材料置備方法如雨後春筍般出現於文獻中，除了膠懸結晶微粒模板合成法之外，最受矚目的莫過於Lu等人(1999)首先以四乙基正矽酸鹽 (tetraethyl orthosilicate, TEOS)、溴化十六烷基三甲基銨(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)、鹽酸 (hydrochloric acid)、乙醇(ethanol)及去離子水等不同比例混合溶劑，利用揮發誘導自我聚集組裝(evaporation-induced self-assembly, EISA)原理以氣膠噴霧所引起氣膠促進自我聚集 (aerosol-assisted self-assembly, AASA)之方式，於6~8秒之內便可完成中孔晶型結構成長、再加上高溫鍛燒去除有機模板即可製備與MCM-41等結構相當類似之中孔洞球狀微粒。

4.1.3-1 氣膠噴霧製備中孔洞材料之AASA機制

自我聚集 (self-assembly) 之定義就是透過非共價交互作用之材料自發性組織化過程，如氫鍵、凡得爾瓦力、靜電力或 $\pi - \pi$ 交互作用等，不需要透過任何外力所進行反應之程序；典型之自我聚集就是利用不對稱分子，如兩性界面活性劑分子或是由親水性及疏水性所組成之聚合物，其能夠預先規劃組織成規則結構之多分子聚集。

圖4.1(Brinker et al., 1999)可說明自我聚集程序，當界面活性劑濃度在溶液之低於其臨界微胞濃度(critical micelle concentration, cmc)時，其界面活

性劑在溶液中主要是以單體形式存在(如圖4.1中濃度低於cmc1時)，而一旦界面活性劑濃度超過其cmc時，界面活性劑分子中之疏水部分將藉由凡得瓦力之互相作用，自我聚集形成一疏水基在內而親水基在外之微胞(micelle)結構(如圖4.1中濃度介於cmc1及cmc2之間)，當濃度超過cmc2時，則會微胞會進而形成圓柱型膠束。在膠束結構形成後若持續增加界面活性劑濃度，將使得膠束自我聚集形成不同之規則結構如六方、立體及層狀堆積之中孔洞材料。

因此AASA利用上述原理，當經由噴霧將反應前驅溶液形成氣膠狀液霧滴，剛開始時氣膠霧滴內界面活性劑濃度為小於cmc，不過霧滴中所含有之揮發性溶劑如乙醇將會促使霧滴含有之水分由液霧滴表面由外而內揮發除去，因此在很短時間內液滴表面之界面活性劑濃度將首先超出cmc；當整個液滴所含有之水分揮發殆盡後，此時氣膠液霧滴內所分佈之界面活性劑濃度將急速上升、並超過cmc，隨後界面活性劑與可溶性矽膠基質便自我聚合、共同形成液晶區域(liquid-crystalline domains)，且由液滴表面向圓心成長逐漸組織成為矽膠基質與界面活性劑共同架構之微胞，如圖 4.2(Brinker et al., 1999)。而此微胞亦將聚集成膠束，並依界面活性劑濃度之不同逐漸形成六方、立體或層狀堆積等結構。由於AASA程序中反應前驅溶液形成氣膠狀後體積相當微小，而所給予之熱能量也相當高，因此其所需要之合成時間僅需短短6至8秒，可遠小於水熱法在105°C合成溫度下需經過72小時以上之冗長時間。

而經過高溫鍛燒後，擔任孔洞模板之界面活性劑將被揮發殆盡，這將可得到具有中孔結構之矽質骨架材料。此外，在反應前驅溶液中經由調整加入不同之各類型界面活性劑，藉著其所含之碳鏈長度，則可以得到不同孔洞範圍在1至10nm之中孔洞材料。(Lu et al., 1999; Fan et al., 2001)

4.1.3-2 氣膠噴霧製備中孔洞材料相關研究

與其他製程相同，在氣膠噴霧製備中孔洞材料程序中，如何調整所需之中孔洞孔徑及比表面積是極熱門研究題目之一，以下是常見之方法：

1. 使用不同之界面活性劑及加入膨脹劑

經由所使用作為液晶模板之不同界面活性劑如CTAB、Brij56及Brij58(Lu et al., 1999)，與作為固態結晶微粒模板之聚苯乙烯微珠如Pluronic-P123(Lu et al., 1999; Fan et al., 2001)，以及加入微乳劑

(micro-emulsion)如PPGA, PPO(Fan et al., 2001)作為讓聚苯乙烯微珠擴展之膨脹劑等，均可以讓氣膠噴霧程序製備不同孔徑之中孔洞材質。

2. 調整反應劑內界面活性劑濃度比

Bore et al.(2003)研究指出在以CTAB為界面活性劑之反應劑中，適時提升CTAB濃度可有助於增加合成材料之孔徑與比表面積，若界面活性劑濃度不足或過量，將分別導致材料無法呈現多孔性以及不規則蠕蟲狀之中孔材料；此外，Fan et al.(2001)以P123作為氣膠程序固態結晶微粒模板之研究當中，亦加入了不同比例之界面活性劑Brij-56一同進行材質合成程序，結果顯示P123添加Brij-56後所得材料比表面積可較僅單以P123合成大幅提升，且不影響孔徑大小。

3. 其他影響合成材料結構之操作參數

除了上述因素外，反應前驅溶液pH值亦是影響合成材料結構之重要影響參數，Bore et al.(2003)研究指出pH值介於1-3，可使得TESO/CTAB所組成之反應前驅液，合成結構良好之六方堆積中孔材料。當pH值超過3達到3.5之時候，雖然合成材料經量測雖仍屬中孔結構，不過經XRD分析孔道結構就已經沒有呈現出顯著之規則六方堆積；而該研究亦指出當反應溫度降到125°C時，以氣膠法所合成之材料外觀仍可保持著規則球狀結構。在合成單徑中孔洞微粒研究方面，Rama Rao et al.(2002)以振動流孔板單徑氣膠產生器(vibrating orifice monodisperse aerosol generator, VOMAG)取代霧化器驅動前驅溶液形成反應氣膠，並以10及20 μm 之流孔板控制反應氣膠之微粒粒徑後，則其所合成之中孔洞微粒可分別為 $6.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ 及 $9.9 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 等單一粒徑。

綜合一些文獻所探討，在氣膠法當中不論是界面活性劑種類、界面活性劑與矽基質之莫耳比率、反應前驅溶液之酸鹼值、反應時相對濕度與反應溫度均是影響合成材料結構之因素，雖然反應溫度是一項會影響反應溶劑揮發及合成材料結構自我組成反應速率之重要合成參數，但反應溫度實際影響具奈米孔洞之矽質微粒特性分析，在文獻上就沒有被清楚地探討。

因此，本研究擬定TEOS、CTAB、HCl、EtOH及H₂O為反應凝劑組成，針對文獻上尚未見得之氣膠凝合程序中反應溫度對於合成六角晶型奈米孔徑沸石(Hexagonal Nanostructured Zeolite Particles, HNZZP)結構影響，探討其影響所合成之HNZZP結構及粒徑分佈等情況，如此藉以掌握所選定之反應劑組成之操作參數。當中並同時以文獻上建議之水熱法製備M41S材質程序，

進行氣膠凝合程序及傳統水熱法之比較，以瞭解氣膠凝合程序所具備之優點。

4.2. 研究方法

4.2.1 合成 HNZZ 設備

本研究之由氣膠製備 HNZZ 反應系統配置如圖 4.3 所示，茲將製程系統中各主要設備及流程分別說明如下：

1. 氣膠產生器(Model 3076, TSI)

首先將製備 HNZZ 反應劑裝入 Pyrex 玻璃罐，並將玻璃罐與氣膠產生器所連接，再置入超音波恆溫水槽進行振盪及 60°C 之水浴。氣膠產生器通入以空氣壓縮機產生、經過流量計控制，及矽膠球乾燥器與高效率粒子空氣過濾器(high efficiency particle air, HEPA)之乾淨高壓空氣後，可驅動所連結之玻璃瓶內之反應劑形成進流空間速度最大不超過 2.6 LSTPmin⁻¹ 之反應氣膠氣流。

2. 氣膠擴散乾燥器

氣膠擴散乾燥器之外觀結構為以壓克力所組成長約 40cm，內部以不鏽鋼網製成內徑約 2cm 之中空通道以利氣流擴散、降低壓損，不鏽鋼網與擴散管之間填入矽膠球以去除反應氣膠氣流中過多之濕度與水分，避免進入高溫反應時水分與乙醇形成氣體過度膨脹、所造成之氣爆危險。

3. 不鏽鋼反應管

反應管為以不鏽鋼製成，長度為 50cm、內徑為 2cm，供所氣膠氣流於高溫環境條件下進行 AASA 機制、形成 HNZZ。

4. 橫式管狀高溫爐

橫式管狀高溫爐為提供 AASA 機制之所需高溫能量，內部裝有 PID 控制，實驗反應溫度控制為 450、500、550、600 及 650°C。

5. 不鏽鋼濾紙夾

HNZP 經高溫氣膠 AASA 程序製備後，最後利用不鏽鋼濾紙夾內置 1 μ m mesh 之玻璃纖維濾紙收集。

6. 高溫鍛燒爐

將濾紙所收集之 HNZP 放入陶製坩鍋後，一同置入 PID 溫度控制之高溫鍛燒爐，進行 500 $^{\circ}$ C、5 小時介面活性劑模版鍛燒程序，介面活性劑鍛燒揮發之後即可形成具孔洞結構之 HNZP；鍛燒時爐內通入 100 cm³/min 之去濕除污潔淨空氣，藉以將鍛燒時所產生之有害物質導入排氣櫃經活性炭吸附處理之後，方排入大氣。

4.2.2 實驗藥品

本研究反應合成溶劑所使用之實驗藥品如下所示：

1. 四乙氧基矽烷 (tetraethoxysilane, TEOS, C₈H₂₀O₄Si)：台灣默克，合成試藥級，純度 \geq 98%。
2. 十六烷基三甲基溴化銨 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, C₁₉H₄₂BrN)：台灣默克，分析級純度 99%。
3. 乙醇 (Ethanol, EtOH, C₂H₆O)：島久藥品，試藥級純度 95%。
4. 氯化氫 (Hydrochloric Acid, HCl)：島久藥品，試藥級純度 35%。
5. 去離子水 (Di-water, H₂O)：經過初濾、離子交換及逆滲透之去離子水。

其組成莫耳比為 TEOS：CTAB：EtOH：Di-water：Hydrochloric Acid=1：0.1：5：20：0.004；於 Pyrex 燒杯量取倒入各藥品之莫耳比所需量後，進行定溫 60 $^{\circ}$ C、30min 之攪拌石攪拌，以利反應溶劑形成均質溶液，以利氣膠之形成。

4.2.3 材料分析方法

為瞭解以氣膠法所製成之 HNZP 之材料特性，本研究針對 HNZP 所進行之特性分析如下：

1. 比表面積與平均孔徑測定

本研究利用 Micromeritics ASAP 2000 氮氣自動吸脫附儀以

Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法來分析 HNZP 之比表面積與平均孔徑。

分析前準備程序如下：

- (1) HNZP 樣品需於烘箱進行 24 小時以上、105°C 溫度之吸附水分乾燥程序。
- (2) 取 0.3 克經高溫烘燥之 HNZP 置入 BET 分析樣品管，利用 ASAP 2000 之抽真空設備進行除氣程序，避免 HNZP 內部吸附其他氣體與水分對於孔隙特性測定之干擾。
- (3) 利用液態氮作為冷卻及吸脫附氣體媒介，待 HNZP 樣本抽真空度至 $4\sim 6 \times 10^{-3}$ mmHg 即可進行比表面積及平均孔徑分析測定，氮氣吸附溫度為 -196°C。

2. HNZP 孔洞排列結構分析

HNZP 樣品為送往清華大學貴重儀器中心利用 X 光繞射儀(powder x-ray diffraction, XRD, Rigaku D/MAX-B)進行分析，以瞭解孔洞排列結構，XRD 儀器操作分析條件為：

- (1)分析靶材：銅靶
- (2)XRD 電壓：30 kV
- (3)XRD 電流：20 mA
- (4)掃瞄速度：4.00 deg/min



3. HNZP 表面觀察及元素分析

HNZP 之表面觀察及元素分析為送往交通大學貴重儀器中心以高解析度場射掃描電子顯微鏡暨能量散佈分析儀(high-resolution scanning electron microscope & energy dispersive spectrometer, SEM&EDS, HITACHI-S4700)進行顆粒外貌觀察及元素分析，以及場發射鎗穿透式電子顯微鏡附加能量散佈分析儀(field emission gun transmission micro-scope and energy dispersive X-ray spectrometer, FEG-TEM&EDS, Philips TECNAI 20)進行 HNZP 孔洞觀察。

4.3. 結果與討論

研究中材料分析是以操作於各個反應溫度之氣膠製程，將其所合成之樣本重量累積至 5 克後，取出每項分析所需重量進行分析。而以下各項結果討論之數據為重複上述實驗程序三次後，所得之平均結果。

4.3.1 HNZZ 合成後材料元素分析

圖 4.4 為本研究以 650°C 反應溫度合成 HNZZ 後，進行 5 小時、500°C 鍛燒前後之 EDX 元素分析。由圖 4.4(a)可知 HNZZ 於經過 6 秒、650°C 高溫氣膠合成程序之後，仍存有界面活性劑 CTAB 部分成分，這代表著反應停留時間過短，界面活性劑無法完全被鍛燒殆盡；而經 5 小時、500°C 鍛燒後，如圖 4.4(b)所示界面活性劑有機成分已鍛燒揮發殆盡，HNZZ 為單純矽質所組成。圖中所顯示之碳元素為進行 EDX 分析時所用來固定粉狀 HNZZ 樣本之碳膠帶所反應。

4.3.2 有無添加界面活性劑對 HNZZ 孔洞形成之影響

圖 4.5(a)及(b)為反應前驅溶劑中 CTAB/TEOS 莫耳比 0.1 及無添加任何界面活性劑(CTAB)經氣膠法 550°C 合成 HNZZ 後，分別以 TEM 分析之結果。若反應劑中添加 CTAB，則可清楚由圖 4.5(a)中觀察到表面具有奈米孔洞之分佈，由此也可確定本研究之操作程序及參數可以形成具備奈米孔洞之 HNZZ 微粒。另外透過圖 4.5(b)，可觀察到無添加 CTAB 之反應前驅溶劑、經 550°C 氣膠程序及 5 小時、500°C 鍛燒後，其微粒表面相當光滑、且沒有任何孔洞，因此若反應劑中沒有添加任何 CTAB，單純只是 TEOS、EtOH、HCl 及水所組成，經過氣膠程序是無法合成具有孔洞之微粒。

4.3.3 反應溫度對於 HNZZ 結構之影響

圖 4.6 為在不同反應溫度合成 HNZZ 之孔徑分佈狀況。其中眾數(mode)孔洞直徑分佈為 1.95 至 2.33 nm，平均(average)孔洞直徑分佈為 1.96 至 2.46 nm。而 450°C 所合成之 HNZZ 具有最大之眾數孔洞直徑及平均孔洞直徑，其分別為 2.33 及 2.46 nm。550°C 所合成之 HNZZ 眾數孔洞直徑及平均孔洞直徑則為最小，其分別為 1.95 及 1.96 nm。因為平均孔徑及眾數孔徑所得結果十分相近，因此可藉此分析所合成之 HNZZ 孔洞大小分佈具備相當高之均勻性。

圖 4.7 為在不同反應溫度所合成 HNZZ，其孔洞直徑分佈之幾何標準偏差(geometric standard deviation, σ_g)、比表面積與平均孔洞直徑之交互相關

性。當反應爐操作在 450 至 550°C 時，HNZP 之比表面積係隨著反應溫度之上升而呈現增加之趨勢，由 750 增加至 872 m²/g，惟反應溫度由 550°C 提升至 600 及 650°C 時，HNZP 比表面積卻有下降之趨勢；由圖 4.7 指出反應溫度操作在 550°C 時可獲得最大比表面積之 HNZP，其比表面積為 872m²/g，而 HNZP 比表面積最小者，出現在操作溫度為 650°C 之 548m²/g，其值遠小於 450°C 所得之 750m²/g。

由圖 4.7 之趨勢，本研究發現所選定之反應劑組成及莫耳比在氣膠凝合程序中，溫度介於 450 至 550°C 可使得 HNZP 結構成長過程獲得助益之熱能源，因此適當反應溫度不僅可讓霧化反應前驅物之揮發更為完善，也能促進界面活性劑於自我聚集之膠束結構，更可以讓矽質基質均勻包覆在膠束結構表面上，進而形成結構較為完善之 HNZP。而當合成溫度超過 550°C，HNZP 比表面積轉而呈現下降趨勢，甚至於 650°C 時其比表面積為最小，此現象可能為溫度高於 600°C 以上，氣膠中部分 CTAB 於進入反應爐已產生揮發，故來不及進行其所組成之液晶機制，所以使得 HNZP 晶形成長不足或 CTAB 分散度不佳，讓比表面積下降。

雖然以 550°C 所合成 HNZP 之比表面積為最大，不過其平均孔洞直徑僅為 1.96 nm，是五個反應溫度所 HNZP 中最小者，且與 HNZP 平均孔洞為最大者（操作溫度 450°C 時）相差 0.5 nm，由於奈米級孔洞之微小差異將可能造成在活性吸附位置上之顯著改變。

此外，為瞭解所合成之奈米孔洞結構均一性，可由孔徑分佈之幾何標準偏差(σ_g)來分析。由圖 4.7 所示，在合成溫度範圍在 450 至 650°C 之間時，所合成 HNZP 之孔徑分佈 σ_g 為 1.18 至 1.30，因此可推論在本研究以氣膠合成程序下所製備之 HNZP，其接近單孔徑分佈。此外，合成 HNZP 之孔徑分佈均一性隨著比表面積增大因此增加，最小之 σ_g 為反應溫度 550°C 所合成之材料，最大之 σ_g 為反應溫度 650°C 之材料。而由圖可知 σ_g 值亦與平均孔徑有正相關性，由 σ_g 之回歸曲線可預測以本研究之合成反應劑組成，其合成 HNZP 最大平均孔徑約為 2.5 nm；不過當所合成 HNZP 具有最大平均孔徑 2.5 nm 時，其孔洞分佈均一性亦將稍微變差。因此由孔徑尺寸、孔徑分佈均一性及比表面積等因子分析，氣膠合成程序反應溫度範圍應介於 450 至 600°C 為宜。

圖 4.8 為不同反應溫度合成 HNZP 之 XRD 分析光譜。由圖可判別反應溫度操作在 450 至 650°C 區間 X 光繞射峰出現單一波峰、且於(100)方位之

光譜，對照文獻可判定孔道排列結構與 MCM-41 相似、屬六方直列，但是其結構特性略遜於液相製程所得之 MCM-41，此點應屬氣膠合成程序所具有特性(Lu et al., 1999; Fan et al., 2001; Bore et al., 2003)。由於所合成 HNZZP 之孔洞結構屬於六方堆積與 MCM-41 材質結構相近，而 Chen 等人(1993)及 Kim 等人(1995)研究結果指出純矽之 MCM-41 可加熱至 850°C 高溫，而不產生結構性崩解。故由此可推論本研究之最高反應溫度 650°C、且反應時間僅為 6 秒，所以在此溫度下之比表面積下降之原因並不是合成材料結構被破壞所造成。由於 450 至 650°C 區間 X 光繞射峰能保持一致性，代表 HNZZP 結構具一定穩定度，所以當反應溫度操作在 650°C 時，所出現比表面積大幅下降之因，即僅可能為溫度過高，使得界面活性劑於進入反應區受即高溫而提前揮發，無足夠之量劑參與反應所造成。

4.3.4 反應溫度對於 HNZZP 粒徑之影響

氣膠合成程序之反應溫度不僅影響孔洞結構，亦會影響合成 HNZZP 顆粒之尺寸分佈。圖 4.9 為以 SEM 觀察反應溫度對於氣膠法合成後 HNZZP 微粒分佈之影響，從圖可觀察到不論於哪個反應溫度之下，氣膠法所合成之 HNZZP 均為球狀微粒。由於以氣膠法所合成之 HNZZP 微粒所能收集之數量並不是很多，所以不易進行粉體粒徑分析；若以線上直接採用核凝結微粒計數器(condensation particle counter, CNC)直接對氣膠程序末端進行分析，則未進行鍛燒之 HNZZP 上殘存界面活性劑與空氣之濕氣，會在表面上形成黏稠膜，如此可能會使得 CNC 產生功能損害，因此尚未能夠提供實際粒徑分佈情況。

不過從圖 4.9 可約略看出，氣膠合成程序之反應溫度對於 HNZZP 粒徑分佈影響，與其對於孔徑分佈均一性之影響十分相似。其中 HNZZP 微粒之外觀尺寸較均一為反應溫度 550°C 所合成，其微粒尺寸分佈約為 0.1 至 1.0 μm (圖 4.9(c))；而相對地 HNZZP 微粒徑呈現較大驅散狀則為反應溫度 650°C 所合成，其分佈約為 0.1 至 1.7 μm (圖 4.9(d))。

4.3.5 HNZZP 與其它多孔性材料之比較

圖 4.10 為本研究中以氣膠程序法所製備之 HNZZP，其與其它多孔性材料之比表面積與孔徑比較。圖中 Sample 1 及 Sample 2 為分別以操作反應溫度於 550 及 450°C 所得之 HNZZP，Sample 3 為除了無添加 CTAB 外，其餘與 Sample 1 程序及反應劑組成比相同之產品。Sample 3 之比表面積約為

$7\text{m}^2/\text{g}$ 、孔洞尺寸為 146\AA 與 Sample 1 及 Sample 2 相較可發現，若氣膠凝合程序無添加 CTAB，則所形成之產品其表面積微乎其微，而所測得之孔徑可能僅為微粒群之間隙，此亦可由圖 4.5(b)證實無添加 CTAB 所合成之微粒不具孔洞。

Sample 4 與 Sample 1 反應劑成份及組成比相同(1.0TEOS : 5ETOH : $20\text{H}_2\text{O}$: 0.004HCl : 0.1CTAB)，不同的是它是以水熱法(以 115°C 進行晶形成長程序 72hrs，而後進行 500°C 、5 小時鍛燒程序製備完成)製備而得之材料，雖然 Sample 1 及 Sample 4 均為以相同之反應成份及組成比所合成，但是以氣膠程序所合成 Sample 1 之材料結構特性卻遠優於以水熱法所合成之 Sample 4。Sample 5 為將合成反應劑中 CTAB/TEOS 比率提升至 0.6，以 115°C 溫度、72 小時結晶程序之水熱法，經 500°C 、5 小時鍛燒所得之成品。比較 Sample 1 與 Sample 5 之比表面積與孔徑近似相同，但氣膠程序之 Sample 1 晶型結構僅於數秒之間形成，且所需之 CTAB 莫耳數僅為水熱法所合成 Sample 5 之 15%，因此於合成時間之減縮及所需能源成本之節約上，均顯示氣膠合成程序所佔有之優勢。

Sample 6 為購自太欣實業之現行商用 ZSM-5 型沸石，ZSM-5 型沸石是目前應用層面相當廣之多孔性材料，目前半導體業用以控制 VOCs 廢氣之沸石轉輪，當中主要應用之吸附劑據瞭解即為 ZSM-5 型沸石。由圖中可知，Sample 1 之孔徑與 Sample 6 相近，不過在比表面積上 Sample 1 之比表面積卻遠多出 Sample 6 約 1.45 倍，此代表者，未來若以 Sample 1(以 550°C 合成之 HNZP)或 Sample 2 (以 450°C 合成之 HNZP)取代沸石轉輪上之 ZSM-5 型沸石，即可在較少量吸附劑之需求上，預期更經濟地達到與現行沸石轉輪相同之效率。

4.4. 小結

本研究結果發現在氣膠合成程序中，其反應溫度係影響微粒比表面積、孔徑及粒徑分佈之重要因子。在所選定之合成反應劑組成及其莫耳比(1.0TEOS : 5ETOH : $20\text{H}_2\text{O}$: 0.004HCl : 0.1CTAB)中，當反應溫度操作在 550°C 時，可得最大之比表面積 $872\text{m}^2/\text{g}$ 及顆粒於微米範圍呈最佳均一性分佈之材料特性，而當反應溫度操作在 450°C 時，雖然其比表面積稍微下降至 $750\text{m}^2/\text{g}$ ，不過其平均孔徑 2.5 nm 卻是所有合成 HNZP 最大者。由於奈米材料結構若有一絲些許改變如平均孔洞，均很可能成為影響材料應用性質之

因素，所以其造成 HNZP 吸附 VOCs 之影響則於本研究第五章加以討論；藉由孔徑分佈之 σ_g 分析所合成之 HNZP 孔洞結構具有相當之均一性。研究結果並發現 σ_g 值與平均孔徑有正相關性，由 σ_g 之回歸曲線可預測所合成 HNZP 之最大平均孔徑約為 2.5 nm；不過當 HNZP 孔徑達到 2.5 nm 時，其孔洞分佈均一性將稍微變差。因此經由孔徑大小、孔徑分佈均一性、比表面積及節約反應能源耗用等因子分析，氣膠合成程序反應溫度範圍應介於 450 至 600°C 為宜。過高之反應溫度可能會使得剛形成氣膠霧滴之界面活性劑，於進入反應爐已產生揮發，來不及進行其所組成之液晶機制，所以使得晶型成長不足讓比表面積下降。

另外，本研究亦與水熱法製備所得之中孔洞材料進行比較，結果發現為了製備與氣膠程序相等比表面積與孔洞尺寸之中孔洞材料，以水熱法製備需耗費 3 天之晶型成長時間、且所需之界面活性劑約多出氣膠合成程序 5 倍以上，所以結果可驗證氣膠合成程序在製備中孔洞材料上之便利與節能性。



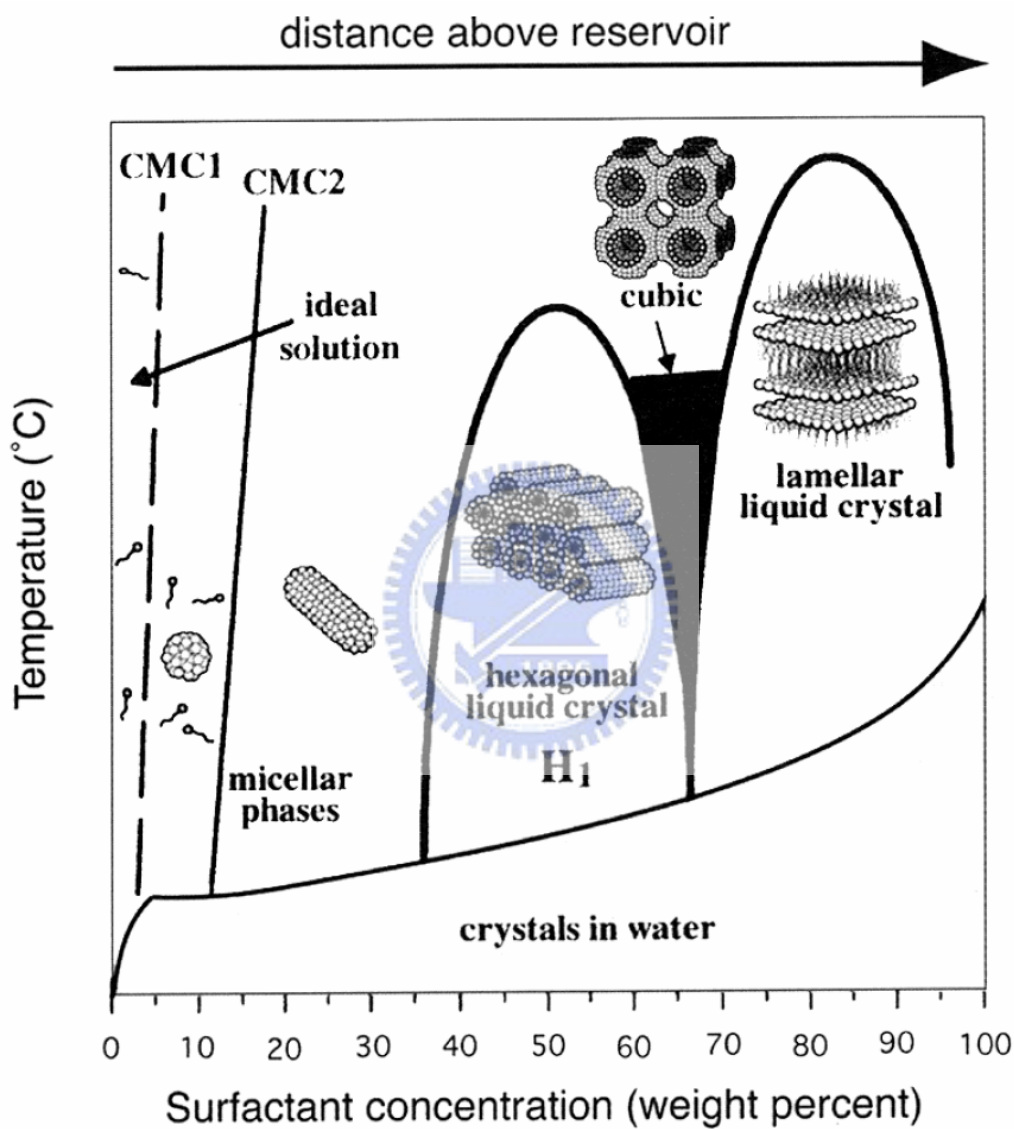


圖 4.1 自我聚集程序示意(Brinker et al., 1999)

Figure 4.1 Procedure of self-assembly(Brinker et al., 1999)

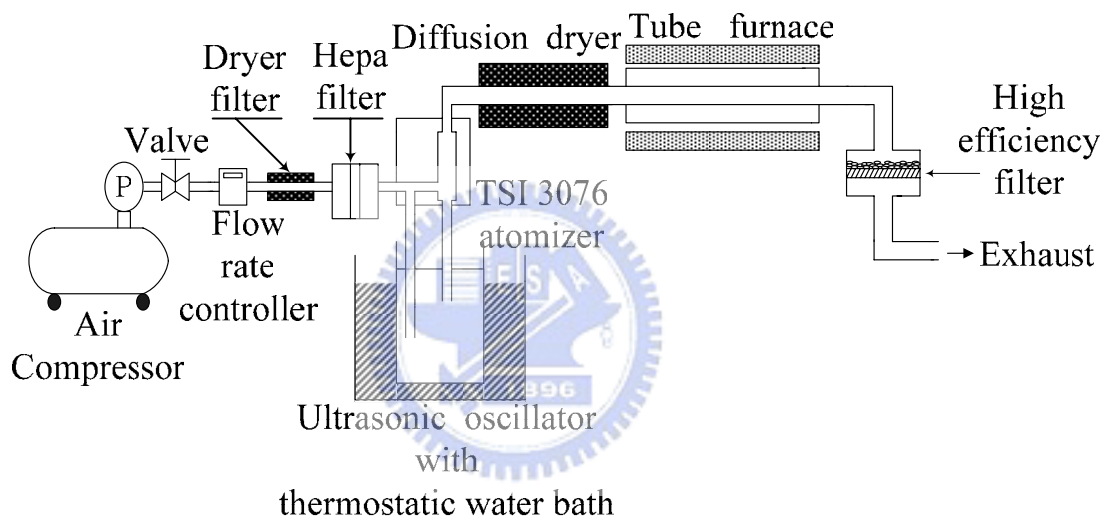


圖 4.3 AASA 合成 HNZP 實驗設備

Figure 4.3 Experimental setup of AASA method to synthesize HNZP

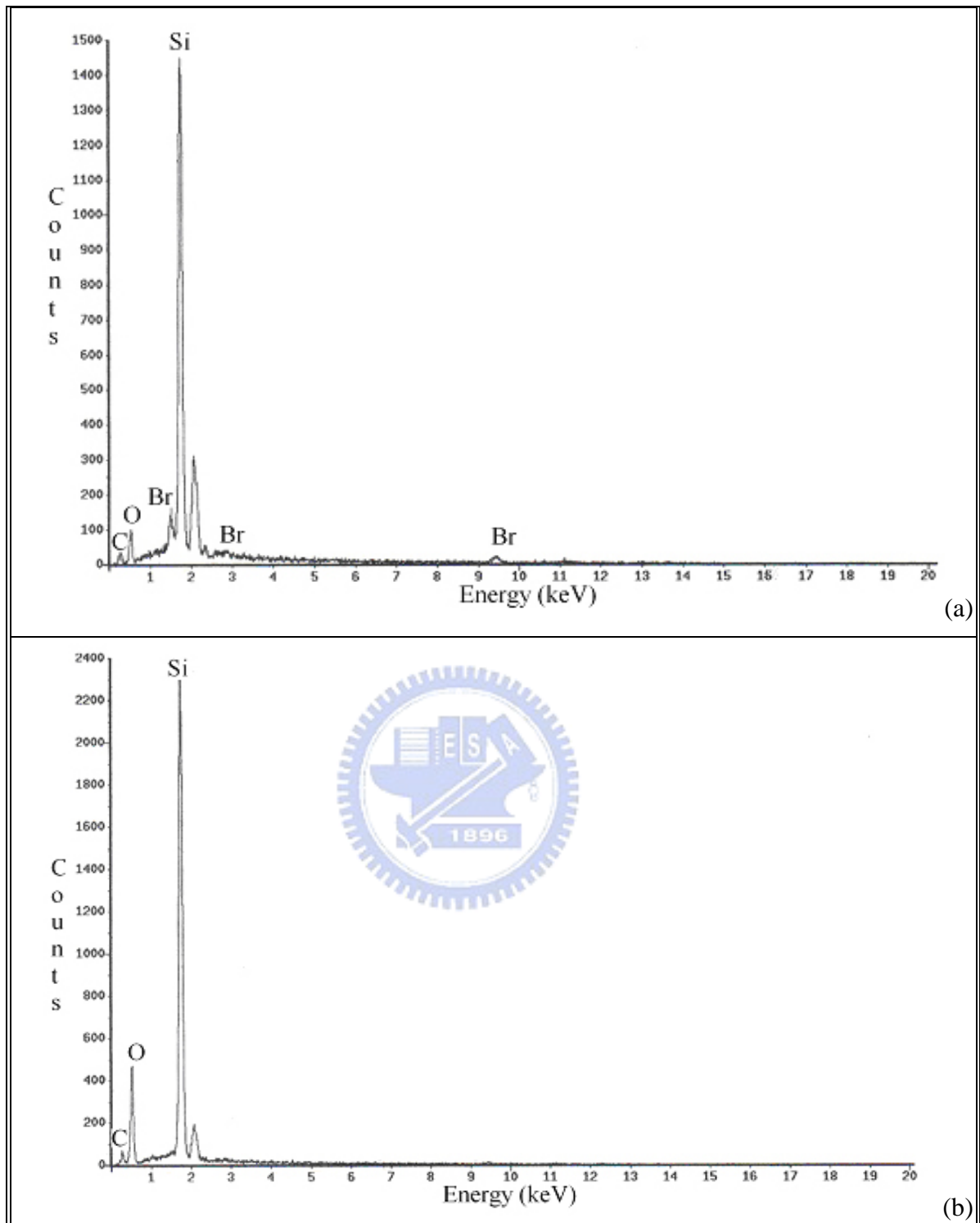
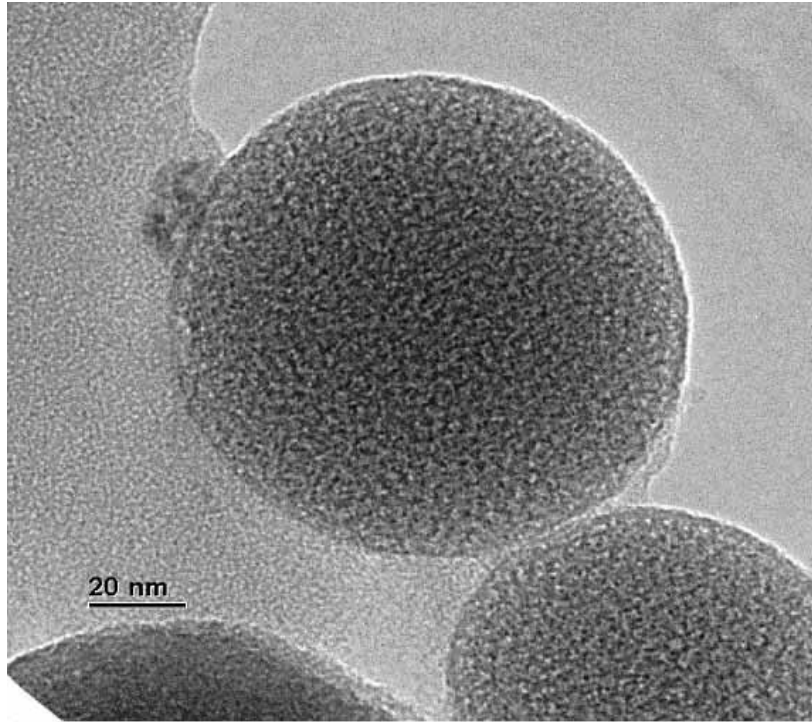
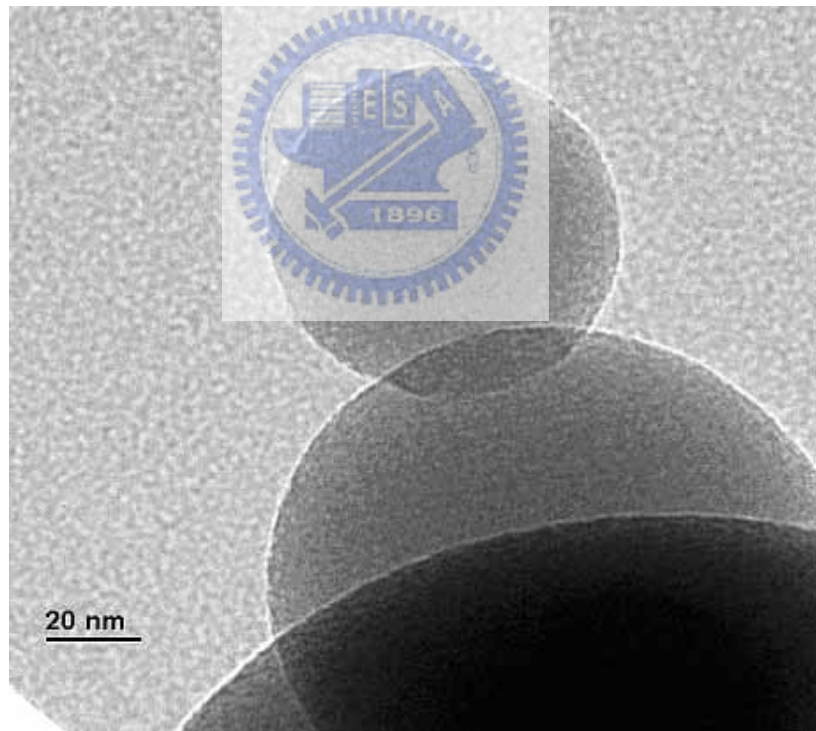


圖 4.4 650 反應溫度合成 HNZP，(a)未進行 500 鍛燒前；(b) 進行 5 小時、500 鍛燒後之 EDX 元素分析

Figure 4.4 Elemental analysis of HNZP synthesized at 650°C: (a) before heat treatment for five hours at 500°C; (b) after heat treatment for five hours at 500°C



(a) with CTAB/TEOS=0.1



(b) without CTAB

圖 4.5 550°C 合成 HNZIP 之 TEM 分析(a)反應前驅溶劑 CTAB/TEOS 莫耳比 0.1；(b)無添加界面活性劑(CTAB)

Figure 4.5 TEM images of materials synthesized at temperature of 550°C (a) with 0.1 molar ratio of CTAB/TEOS, and (b) without CTAB

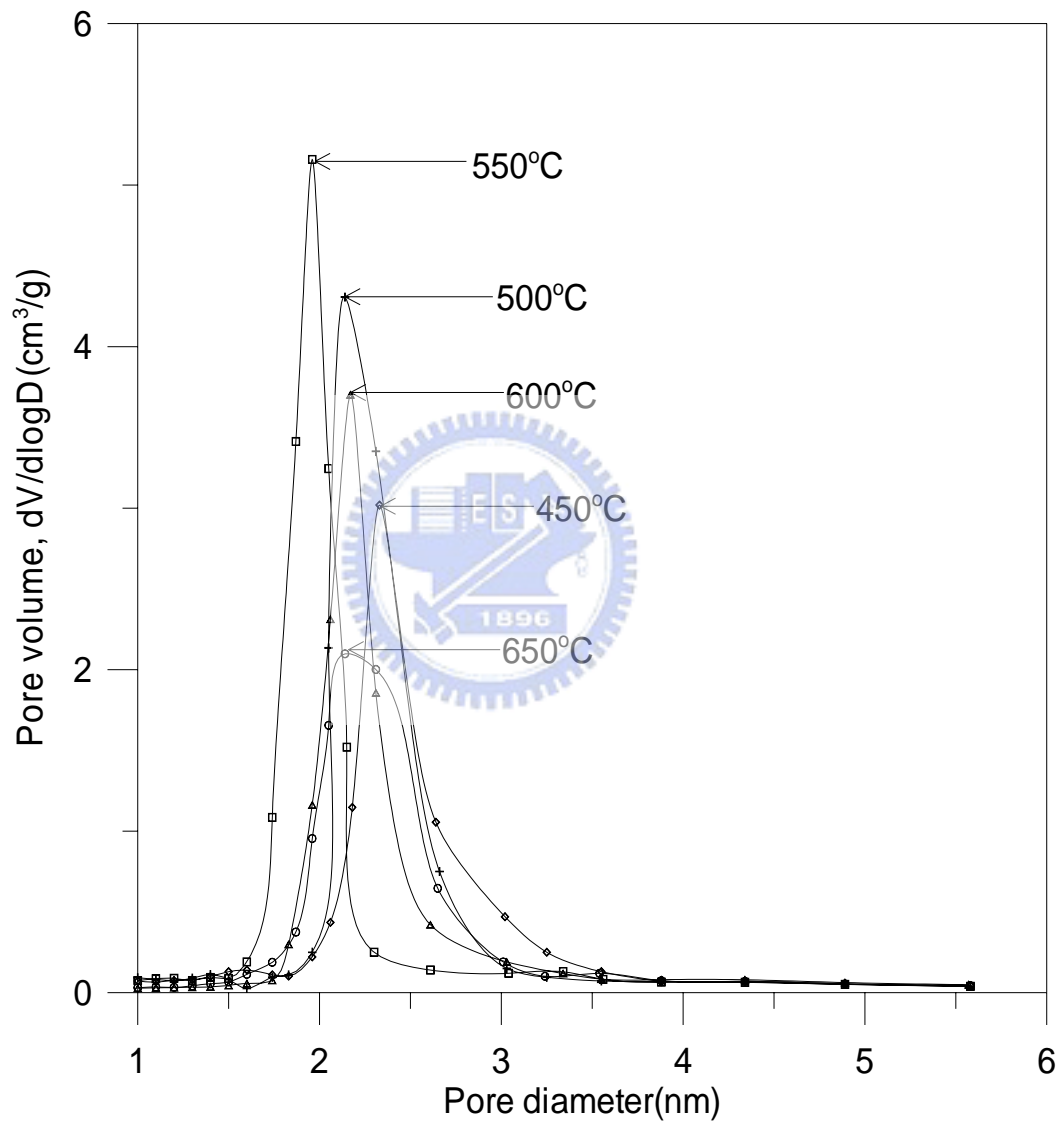


圖 4.6 不同反應溫度對於 HNZP 之孔徑分佈影響

Figure 4.6 Effect of reaction temperature on the pore diameter distribution of HNZP

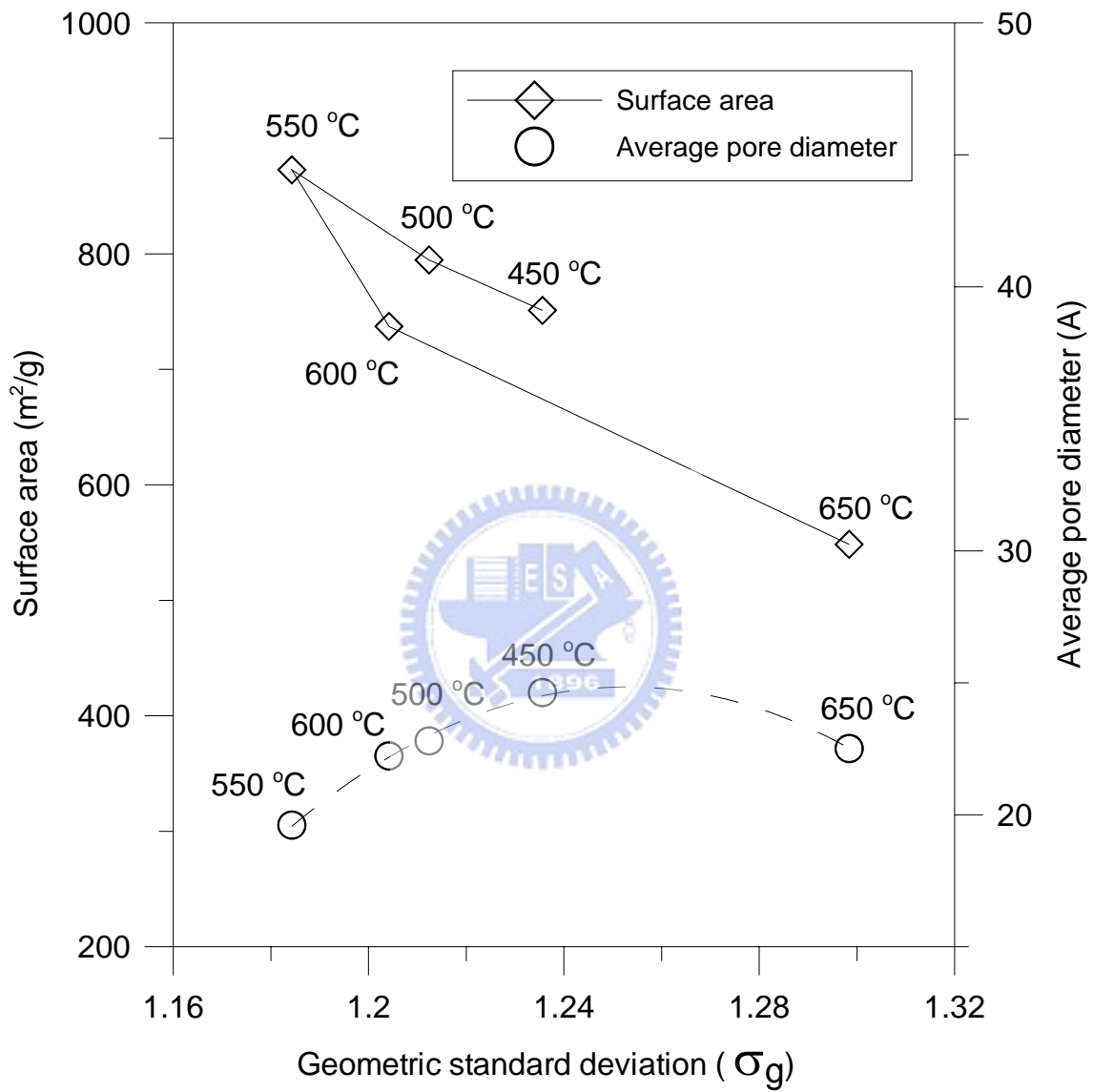


圖 4.7 不同反應溫度合成 HNZP 孔徑分佈之幾何標準偏差、比表面積與平均孔徑之交互相關性

Figure 4.7 Inter-relationship between the geometric standard deviation of pore size distribution, the surface area and the average pore diameter

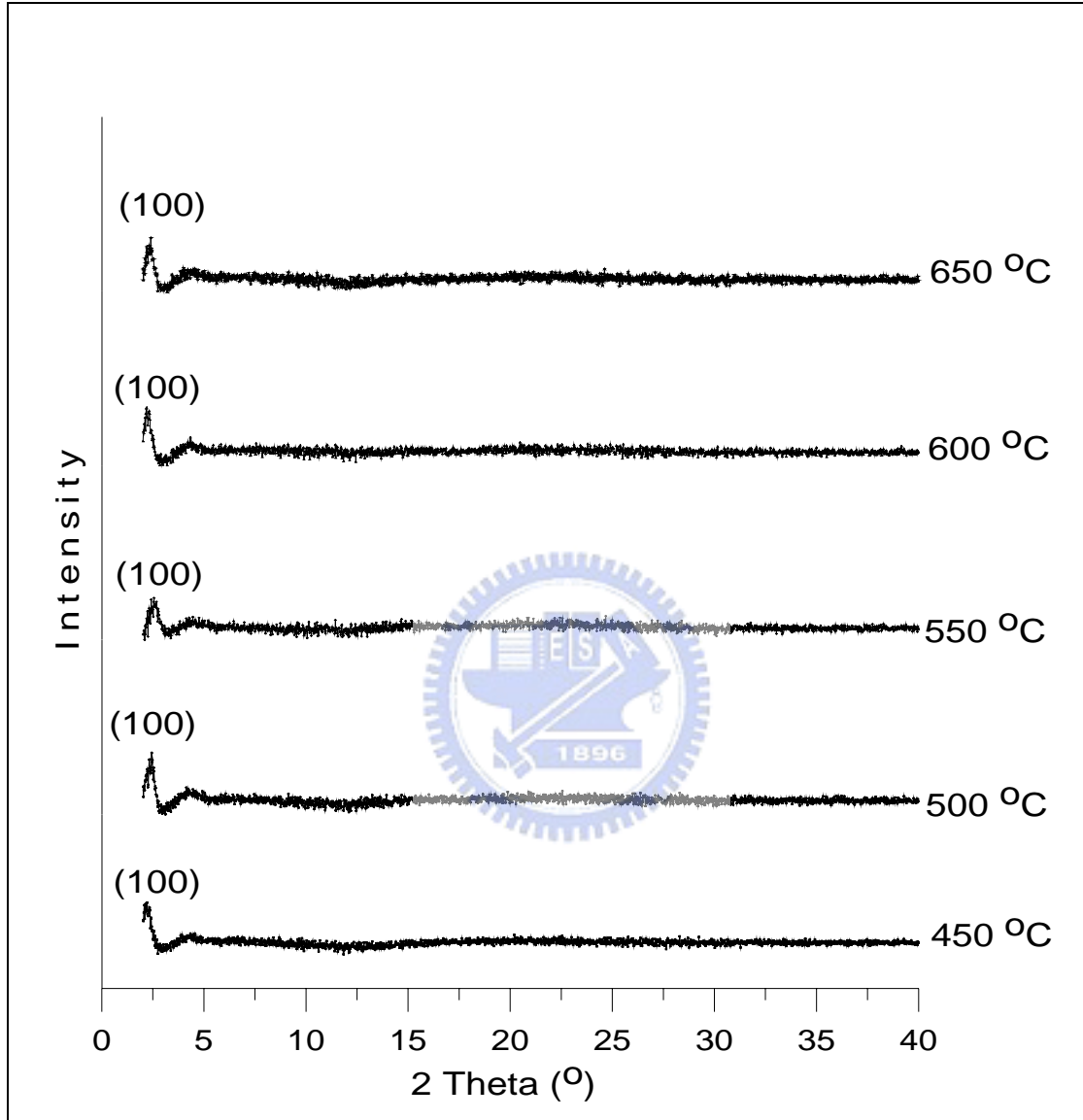


圖 4.8 不同反應溫度合成 HNZP 之 XRD 分析光譜

Figure 4.8 XRD spectra of HNZP synthesized at different temperatures

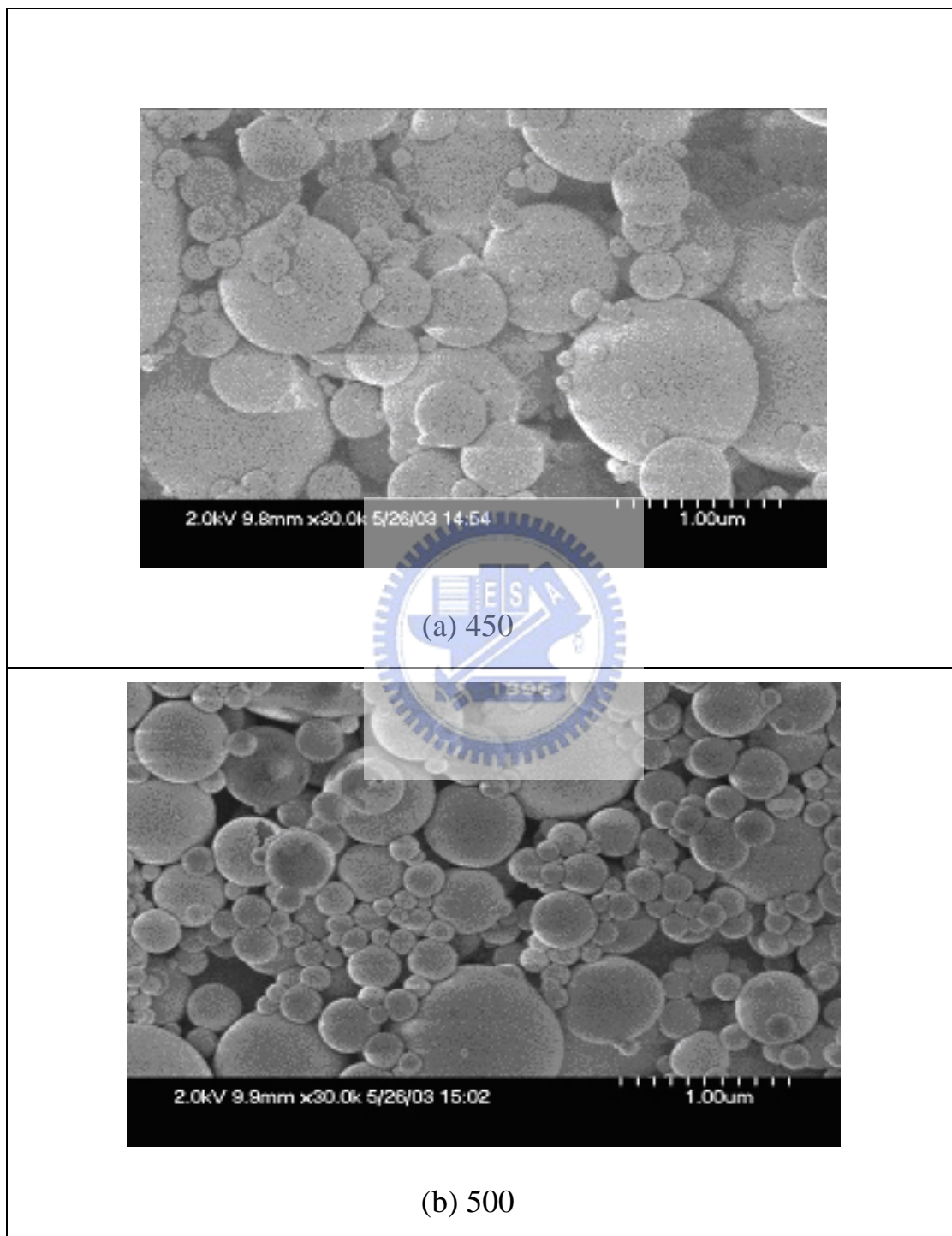


圖 4.9 SEM 分析不同反應溫度對 HNZZP 粒徑分佈影響(a) 450°C ; (b)500°C

Figure 4.9 SEM images of HNZZP synthesized at different temperatures by the AASA method
(a) 450°C ; (b)500°C

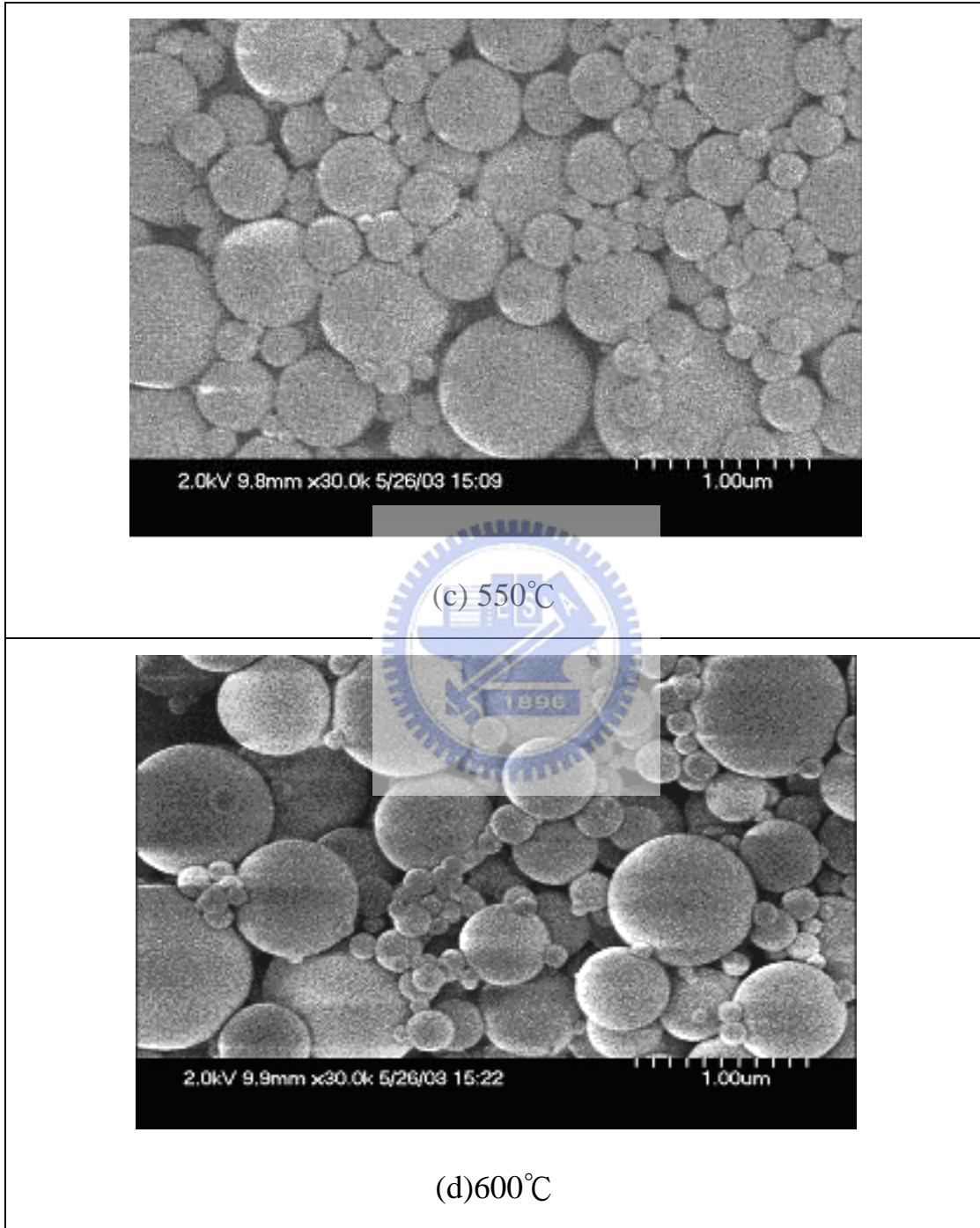


圖 4.9 SEM 分析不同反應溫度對 HNZP 粒徑分佈影響(c) 550°C ; (d)600°C(續)

Figure 4.9 SEM images of HNZP synthesized at different temperatures by the AASA method
(c) 550°C ; (d)600°C (continued)

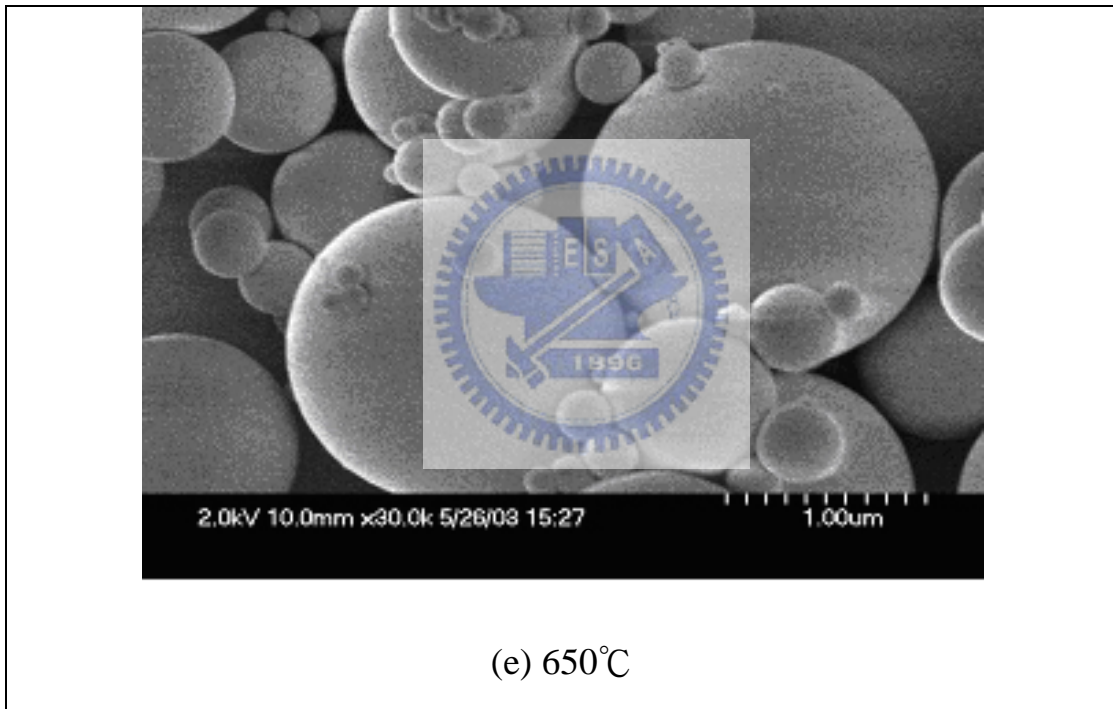


圖 4.9 SEM 分析不同反應溫度對 HNZP 粒徑分佈影響(e) 650°C(續)

Figure 4.9 SEM images of HNZP synthesized at different temperatures by the AASA method
(e) 650°C (continued)

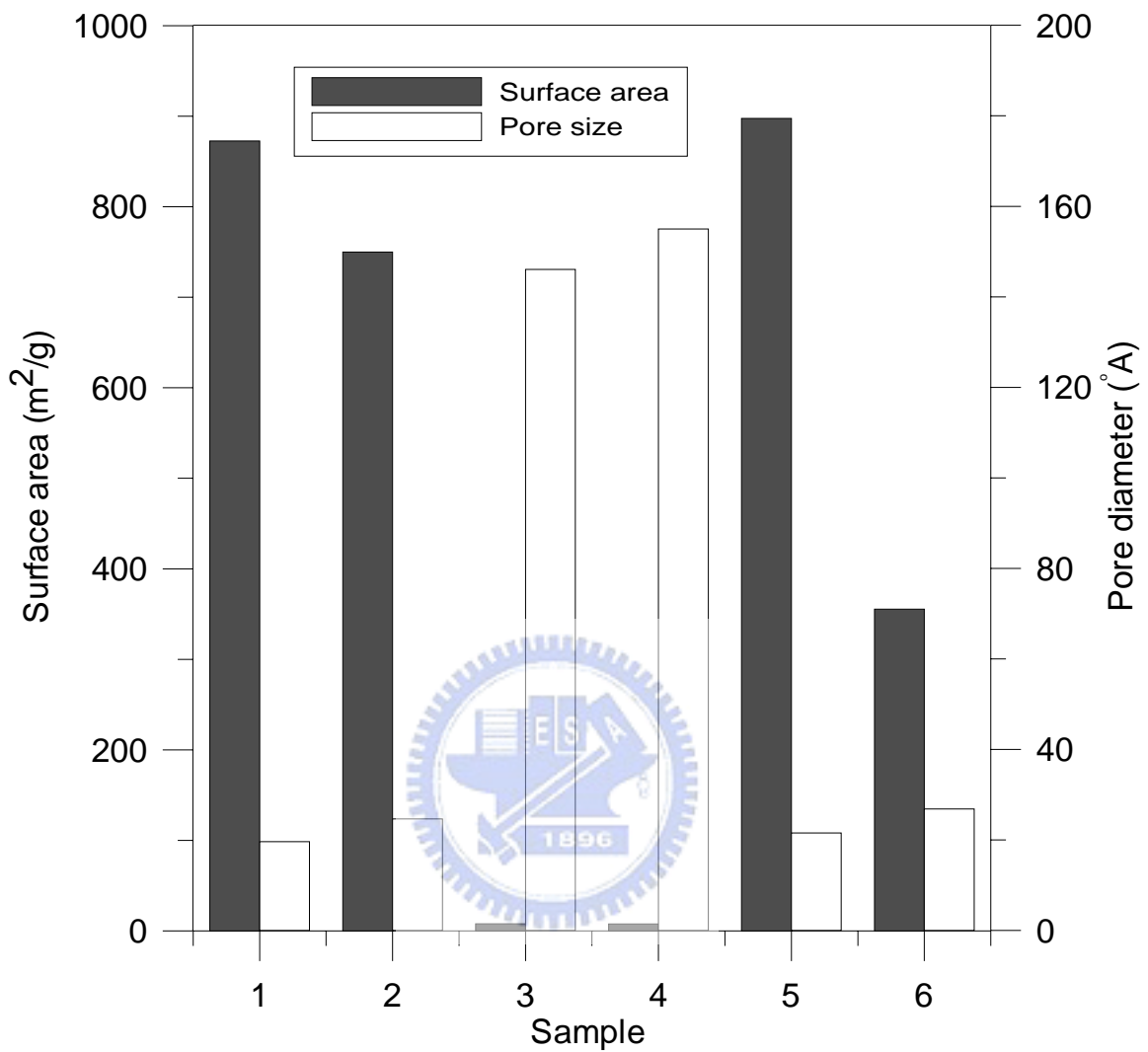


圖 4.10 HNZZP 與其他多孔性材料之比表面積與孔徑比較

Figure 4.10 Comparison of surface area and pore diameter of HNZZP with the other porous materials

(Sample 1: HNZZP synthesized by 550 AASA process with CTAB/TEOS=0.1; Sample 2: HNZZP synthesized by 450 AASA process with CTAB/TEOS=0.1; Sample 3: 550 AASA process without CTAB; Sample 4: hydrothermal method with CTAB/TEOS=0.1; Sample 5: hydrothermal method with CTAB/TEOS=0.65; Sample 6: commercial ZSM-5 zeolite)

五、 HNZP 與商用 ZSM-5 型沸石對 VOCs 之吸附效果探討

5.1 背景說明

隨著高科技產業之快速發展，除了沸石以外之新吸附材質開發，以延長吸附沸石轉輪之使用壽命、提升效能，或是應用至化學濾材之開發上無塵室中之空降污染物(airborne molecular contaminants, AMC)濃度控制成為新興之環境議題，因此只要證明吸附材本身之高效率、材質穩定及效能持續，廠商均願意投入高額經費在新式材料購買之，因此可知其具有市場急需性及潛在之研究價值。

由於研究(Blocki, 1993; Hussey and Gupta, 1996)指出沸石可較活性碳有效吸附處理 VOCs，所以多年以來沸石極為普遍地應用作為 VOCs 吸附劑，且其效能及其材質性質均相當優異與穩定。不過沸石由於平均孔洞較小之因素，當應用處理較大分子結構之 VOCs 時將會受到限制。所以為擴大沸石孔徑藉以符合多方面之需要，中孔洞材料之研發便因此蓬勃發展了起來。(Corma, 1989; Corma, 1997; Carlidge et al., 1997; Beyerlain et al., 1997)

中孔洞材料當中尤以 MCM-41 自從被研發出來之後，最受各界矚目。其孔徑可自微孔徑($<13\text{\AA}$)調整至中孔徑($20\sim100\text{\AA}$)，可塑性大，再加上不相連之圓柱狀孔道結構特性，因此使得其應用領域相當廣泛(Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992)。加上有研究指出沸石如 ZSM-5 型(Chintawar and Greene, 1997; Ivanov et al., 1999)、Y 型或 H-Y 型(Farrell et al., 2003; Lopez-Fonseca et al., 2003)具備越高之矽鋁比其對於吸附 VOCs 效果更是有所助益，而高矽鋁比材料所具有之疏水性，亦可在進行吸附時較不受水氣之影響。因此製備越高矽鋁比、甚至純矽之新型吸附劑，以增加 VOCs 吸附、減少環境濕度干擾便受到相當大之期待，而 MCM-41 之純矽材料特性，亦是除了大比表面積、及孔徑可調整外，另一項符合有利應用作為 VOCs 吸附材料之特點。所以目前已有相當多之文獻探討 MCM-41 吸附 VOCs 之性質，Zhao 等人(1998)之研究亦驗證了較沸石與活性碳更具吸附效能之特性；不過傳統水熱法製備中孔洞材料雖然技術成熟且穩定，但其冗長之時間及繁瑣程序卻使得其應用上有所不便。詳盡之多孔性材料吸附之文獻探討，請參閱本論文第二章。

Lu 等人(1999)之氣膠合成吸附材技術成果發表後即受到各界相當之矚目，不過以氣膠法合成中孔洞材料因為屬於最新之研究，因此目前仍多集

中在製程掌控及金屬複合材料上之研究(Nooney et al., 2003; Doshi et al., 2003)，文獻上尚無討論其應用於環境污染物吸附之研究。

基於本研究群累積之前述氣膠凝合中孔洞材質經驗，本章節以 450 及 550°C 氣膠程序所分別合成具備最大平均孔徑及最大比表面積特性之純矽 HNZP，並選擇半導體晶圓廠 VOCs 總排放量佔最大比例之丙酮(白等人，2000)為吸附物質，進行探討在不同孔徑及比表面積對於 HNZP 吸附丙酮之效能影響，並與目前現行沸石轉輪上所塗覆之吸附劑類型-ZSM-5 型沸石進行比較。此外經由反覆再生及環境相對濕度存在下之吸附測試，瞭解 HNZP 是否具備取代 ZSM-5 商用沸石吸附 VOCs 之優越性。

5.2 研究方法

5.2.1 吸附實驗設備與操作

本研究中 VOCs 吸附特性測試系統流程圖如圖 5.1 所示。系統主要設備及操作分述如下：

1. VOCs 產生設備

本實驗氣流以氣體鋼瓶為產生源，經通過除濕及 HEPA 過濾器分別去除濕度及微污染之後，以質量流量控制器(5850E, BROOK U.S.A)控制主要之稀釋氣體流量，及另一顆質量流量控制器控制經過置於恆溫水槽裝有丙酮之瀑氣瓶，使丙酮經由瀑氣揮發而出；恆溫水槽中置有兩支串聯瀑氣瓶，其中僅有一支填裝丙酮，另一支為空瓶藉此獲得穩定之 VOCs 濃度。

2. 濕度產生設備

實驗氣流濕度之控制亦藉由一顆質量流量控制器控制經過置於恆溫水槽裝有純水之瀑氣瓶，使水氣濕度經由瀑氣揮發而出；在此恆溫水槽中置有兩支串聯瀑氣瓶，其中僅有一支填裝丙酮，另一支為空瓶藉此獲得穩定之水氣濕度。

3. 氣體混合腔

經由三顆質量流量控制器所控制之三道氣流，將於含有直徑約

3mm 小玻璃珠之長 20cm、內徑 8cm 氣體混合腔中，藉由玻璃珠所造成之擾流與流動路徑之增長，使三股氣流能夠均勻混合。經由質量流量控制器之調整，VOCs 氣流為 $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、VOCs 進流濃度 1000 ppmv (進氣氣流流量及丙酮濃度配合本實驗吸附劑填充高度而規劃)，而水氣瀑氣瓶穩定進流相對濕度(relative humidity, RH)為 0 或 50%，其中 RH=50%是為了模擬實廠沸石轉輪所處理製程所排出之 VOCs 廢氣濕度而設計。

進流氣體進入反應吸附管柱前需經過氣相層析儀/火焰離子化偵測法(GC/FID)及溫濕度兩用直讀計(Rotronic AG, CH8040 Zurich, Swiss)測定，待 VOCs 濃度及濕度穩定一小時之後，開始進行 VOCs 吸附特性實驗，而本研究每個吸附劑樣本均進行三次重覆之 VOCs 吸附測試。

4. 吸附管管柱

吸附管柱為以 Pyrex 玻璃所製成內徑 2.0 cm、長 20cm 之圓柱形反應管，而反應測試時整支反應管置入模擬實場沸石轉輪吸附溫度 45°C 之恆溫風箱；填充之吸附劑量為 $0.3 \pm 0.001 \text{ g}$ ，此時吸附床體積約為 1.26 cm^3 、吸附床密度為 0.24 g/cm^3 ，對應進流流量所計算出之吸附停留時間為 0.08 秒。由於吸附床為扁平圓盤狀，所以可以減少熱傳與壓損所帶來之誤差效應。

5. VOCs 濃度分析設備

本研究利用氣相層析儀/火焰離子化偵測法(gas chromatography with flame ionization detection, GC/FID)，藉以檢測吸附劑吸附 VOCs 特性及了解吸附效率；檢測 VOCs 濃度之方法為每隔 5 min 以自動採樣方式分別對反應器前後之氣流取樣 0.5 ml 後，注入 GC/FID 進行分析。VOCs 注入 GC/FID 後會經由層析管柱分離定性後，由 FID 將其燃燒破壞得到一電流訊號，送到終端電腦計算得到積分面積值，對應檢量線即可知道積分面積所代表之濃度。VOCs 分析儀器及操作條件如下：

- (1). GC/FID：中國氣相層析 9800
- (2). 分析管柱：Cabor Wax, 2m

- (3). GC 注入器溫度：100°C
- (4). GC 火焰偵測器溫度：150°C
- (5). GC 烘箱溫度：90°C

6. VOCs 濃度檢量線製備

由於採用 VOCs 自動採樣設備，為了使得取樣進量達到一致性，則利用 10 公升之採樣袋配置適當濃度之 VOCs 氣體。配置方法為將採樣袋先行注入約 9 公升之去濕除污乾淨空氣，再以微量注射針注入經計算所需之有機溶劑體積，最後再注入 1 公升之乾淨空氣，將採樣袋充分混合均勻後置入 45°C 恆溫風箱半小時，達到採樣袋內濃度平衡後，與自動採樣管銜接後進行自動採樣分析。採樣袋內濃度計算為利用理想氣體方程式(5-1 式所示)計算而得，每個濃度所對應之積分面積為重複五次之結果，經由濃度與其所對應之積分面積可得到 VOCs 濃度之檢量線關係式。實驗所製備檢量線之 R² 值均要求達到 0.995 以上。為管制檢量線之可用性，每次進行實驗之前均先配置標準氣體進行定量分析，所得之結果將與檢量線互相比較，若誤差大於 5% 以上，則重新配置檢量線之後才開始進行實驗。

$$C_{ppmv} = \frac{V_1 \times d_1 \times R \times T}{M \times V \times P} \times 10^{-3} \quad (5-1 \text{ 式})$$

V_1 ：注射針所需收取之純有機溶劑之體積

d_1 ：純有機溶劑之密度

R ：理想氣體常數

T ：室溫

M ：純有機溶劑之分子量

V ：採樣袋中稀釋氣體體積

P ：大氣壓力

7. 吸附劑進行吸附實驗前準備工作

每項吸附實驗前各材質樣本均置入高溫烘箱進行 105°C、24 小時熱脫附水分程序，取出時放入密閉反應管連同置於恆溫恆濕乾燥箱(45°C、RH=20%) 5 小時，使溫度降至 45°C 後開始進行實驗。

8. 進行吸附比較之商用沸石

本研究中用來進行與所合成之 HNZZP 吸附效能比較之商用 ZSM-5 型沸石為購自太欣實業公司，ZSM-5 沸石型號為 CBV8014。

9. 單位飽和吸附量計算

單位飽和吸附量為可利用吸附貫穿曲線積分面積計算而得，其定義為 VOCs 總吸附量除以所填充之吸附劑重量，而本研究每個吸附劑之單位飽和量為經過三次吸附實驗後，平均計算而得。單位飽和吸附量積分計算式如下：

$$\frac{A}{M} = \int_0^{t_a} \left(1 - \frac{C_o}{C_i}\right) dt \times C_i \times Q \quad (5-2 \text{ 式})$$

A: 總吸附量

M: 吸附劑重量

t_a : 飽和吸附時間

C_i : VOCs 入流濃度

C_o : VOCs 出流濃度

Q: VOCs 入流流量

5.2.2 脫附程序設備與操作

本研究之實驗除了全新材料吸附測試之外，亦針對吸附飽和後經反覆再生之吸附進行測試，其中反覆再生程序為將吸附飽和之吸附劑連同吸附管柱置入模擬沸石轉輪脫附溫度 200°C 之高溫爐內，並通入 100 cm³/min 之除濕去污乾淨氣體、進行 24 小時高溫熱脫附，如此則可得到反覆再生之樣品。

而反覆再生之樣品進行吸附 VOCs 程序及吸附前樣品準備程序如 5.2.1 節所述。

5.2.3 吸附劑材料分析

為瞭解 HNZP 與商用 ZSM-5 沸石之材料性質，本研究所進行之特性分析如下：

1. 比表面積、平均孔徑及樣品總孔隙體積測定

本研究利用 Micromeritics ASAP 2000 氮氣自動吸脫附儀以 BET 方法來分析樣品之比表面積、平均孔徑及樣品總孔隙體積。分析前準備程序如論文 4.2.3 章節「材料分析方法」之「1.比表面積與平均孔徑測定」所述。

2. 孔洞排列結構分析

HNZP 樣品為送往清華大學貴重儀器中心利用 X 光繞射儀(powder x-ray diffraction, XRD, Rigaku D/MAX-B)進行分析，以瞭解孔洞排列結構，XRD 儀器操作分析條件如論文 4.2.3 章節「材料分析方法」之「2.HNZP 孔洞排列結構分析」所述。

3. 樣品組成元素分析

為瞭解樣品組成元素比例，本研究將樣品送交清華大學貴重儀器中心以感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer, ICP-AES, Jarrell-Ash, ICAP 9000)進行分析，分析前依照操作員指導進行樣品預先處理，步驟如下

- (1) 準備 0.2 ml 硝酸溶液、0.5 ml 次氯酸及 0.2 ml 氫氟酸均勻混合後加入鐵氟龍器皿中。
- (2) 約取 0.1g 樣本加入盛有混合酸溶液之鐵氟龍器皿，闔上蓋子之後置入不鏽鋼高壓分解釜，再放入加熱器中進行 160°C、6 小時之消化分解程序。
- (3) 冷卻之後交付給操作員，進行稀釋之後便可注入 ICP-AES 進行元素分析。

4. 樣品再生後積碳分析

為瞭解樣品於反覆再生後是否因 VOCs 脫附不全形成積碳，造成效能下

降，本研究利用擴散反射傅利葉紅外線光譜儀(diffuse reflectance infrared Fourier transform spectrometer, DRIFTS, BRUKER VECTOR 22)及以元素分析儀(elemental analyzer, EA, HERAEUS Vario EL-III)分別分析再生樣本。

DRIFTS 之掃瞄樣品製備程序及儀器操作條件如下所述：

- (1) 在進行 DRIFTS 掃瞄之前，吸附劑與溴化鉀粉末需進行 24 小時之乾燥調理，避免吸附在其上之水分干擾。之後取出吸附劑與溴化鉀粉末重量比為 1:10 之份量，並置入瑪瑙研鉢加以磨細並充分混合均勻。
- (2) 混合完畢之後，取適當之吸附劑與溴化鉀混合粉末經由壓錠器壓錠形成 $0.01\text{g}/\text{cm}^2$ 之薄片後，置入 DRIFTS 內具有凹槽之掃瞄平台架上，即可進行掃瞄分析，掃瞄平台之溫度為 25°C 與測試時之室溫相同。量測時個別測試樣品所扣除之背景值為全新吸附劑加上溴化鉀粉末之樣本掃瞄所得光譜。
- (3) DRIFTS 之光源為 633 nm 之雷色光源，偵測器為 DTGS。進行掃瞄實驗前，每個掃瞄樣品之表面反射光強度均控制在誤差為 10% 以下，而每個樣品之圖譜均在解析度 4 cm^{-1} 及掃瞄 100 次之操作條件下獲得。

5.3 結果與討論

5.3.1 吸附劑材料分析

表 5.1 為本研究所使用之三種吸附劑材料分析。其中比表面積為以 Micromeritics ASAP2000 N_2 自動吸脫附儀、利用 BET 法所測得，平均孔徑為 4 倍總孔隙體積除以比表面積所得。其中比表面積最大者為 $872\text{ m}^2/\text{g}$ ，其係 550 所合成之 HNZP，最小者為商用 ZSM-5 型沸石、其為 $356\text{ m}^2/\text{g}$ ；相反地，ZSM-5 型沸石具有最大之平均孔徑、 2.7 nm ，而 550°C 所合成之材料之平均孔徑為最小、 2.0 nm 。孔洞排列結構除商用沸石之資料為廠家所提供之外，自行合成之 HNZP 無論合成反應溫度為 450 或 550°C ，以 XRD 分析均出現單一波峰、且於(100)方位之光譜，對照文獻可判定孔洞排列結構與 MCM-41 相似、屬六方直列(Lu et al., 1999; Bore et al., 2003)；而以 ICP-AES 所測得之材料組成顯示，ZSM-5 沸石主要為矽及鋁成分、其矽鋁比約為 48，而所合成之 HNZP 為純矽物質。

此外實驗之吸附材料所測試而得之氮氣吸脫附等溫取線如圖 5.2 所示，

對照 Brunauer 等人(1940)所提出物理等溫吸附曲線之形式，可得知商用 ZSM-5 沸石是屬於 type I 型之等溫曲線。而以 450°C 所合成 HNZN 之氮氣吸附等溫曲線則是屬於 type IV 型，此代表著中孔洞物質之吸附型態，由於壓力增加時氣體分子會在孔洞中開始凝結而有毛細現象產生，使得吸附量快速上升並伴隨著一些遲滯迴圈現象(hysteresis loop)；而 550°C 所合成 HNZN 氮氣吸附曲線由於其孔洞結構之關係，使得吸附曲線之型態不像典型 type IV 有明顯地吸附量突升現象。此外，根據 Gregg 及 Sing(1982)所提出來之論點，可分析所購買之 ZSM-5 型沸石及以合成之 HNZN 由於其迴圈分佈屬於在較高之 P/P₀ 範圍，因此其孔隙屬圓柱或細長狀，而所得之迴圈較小則可代表著孔隙開口屬於廣口型態。

5.3.2 全新樣本吸附丙酮之比較

圖 5.3 為本研究合成 HNZN 與 ZSM-5 型沸石分別進行吸附丙酮貫穿曲線之比較，其中丙酮氣流進流條件為流量 1000 cm³/min、濃度 1000 ppm 以及相對濕度 0%。由圖可看出吸附效能以 450°C 所合成之 HNZN 為最佳，而 ZSM-5 型沸石次之、並優於 550°C 所合成之 HNZN。雖然於 550°C 所合成之 HNZN 比表面積高達 872 m²/g 為 ZSM-5 型沸石之 1.5 倍，但其吸附效果卻略少於商用沸石，且在前 15 分鐘吸附時 HNZN 吸附特性不似 ZSM-5 型沸石具貫穿濃度延遲之特性，分析其所造成之因素可能 550°C 合成之 HNZN 平均孔徑僅為 2 nm、小於 ZSM-5 型沸石之 2.7 nm，根據紐森擴散理論氣體分子在微細孔洞擴散時與平均孔徑大小成正比，受到平均孔徑之影響相當顯著。因此，550°C 合成之 HNZN 雖具備相當高之比表面積，但其較小之平均孔徑卻影響其吸附效果；反觀 450°C 合成之 HNZN 雖然比表面積減至 750 m²/g，不過平均孔徑提升至將近 2.5 nm，且所得之吸附效能為三者最佳，所以由此可以推論多孔性吸附材料除了具備較大之比表面積，其平均孔徑亦需達到一定值，方能彰顯其優異之吸附特性。而全新 ZSM-5 型沸石、450°C 合成 HNZN 及 550°C 合成 HNZN 每克之丙酮飽和吸附量比較如圖 5.4 所示，分別為 73.25、82.53 及 68.91 毫克。

5.3.3 反覆再生後吸附丙酮之比較

經反覆再生後再進行丙酮吸附比較方面，由圖 5.5 可看出 ZSM-5 型沸石再生後吸附效果較全新樣本降低了許多，吸附效能隨著再生次數增加而逐漸降低，而經過 10 次反覆再生程序之後，其吸附丙酮效能下降了 35%；而以 550°C 所合成之 HNZN 於反覆再生後，無論 1 次或是 10 次依然保有相當

之吸附效能。雖然 550°C 所合成之全新 HNZP 吸附效能不如 ZSM-5 型沸石，不過 HNZP 再生樣本不論再生一次或十次之吸附效果均已優於 ZSM-5 型沸石再生樣本。圖 5.6 所列為所測試之吸附劑全新、再生 1 次及再生 10 次每克吸附丙酮比較，其中以 550°C 所合成之 HNZP 再生 1 次及再生 10 次後，其每克之單位丙酮飽和吸附量為 64.57 及 62.91 毫克、較 ZSM-5 型沸石來得優異，此可顯示 HNZP 不易劣化之特性，並且可作為反覆吸脫附操作程序下之理想吸附材料。

另外全新與反覆再生脫附後吸附材料之最佳吸附效能變化(取吸附實驗開始進行 3 分鐘後之第一個 GC/FID 採樣分析)，整理如圖 5.7 所示。由圖可看出全新 ZSM-5 型沸石最佳吸附效能為 97.4%、優於全新 550°C 所合成 HNZP 之 96.8%。不過隨著反覆再生之次數增加，ZSM-5 型沸石之最佳吸附效能有顯著之下降，反覆再生一次與十次後其最佳吸附效能分別為 96.6% 及 88%，第十次反覆再生後所呈現之最佳吸附效能已小於 90%；反觀 HNZP 不論再生一次或是十次，其最佳吸附效能均可以保持在 96.7% 及 96.4%，變化幅度相當微小，因此亦能驗證反覆吸脫附後不易劣化之特性。

為瞭解 ZSM-5 型沸石反覆再生後造成吸附效能下降原因。本研究利用 DRIFTS 分析儀及 EA 分析儀分別分析再生樣本。

再生樣本經 DRIFTS 所分析而得之 FTIR 光譜如圖 5.8 所示。由圖 5.8 可清楚看出，再生 1 次後之 ZSM-5 型沸石於波數 1585 cm^{-1} 附近即反應出積碳鍵結之波峰(Cerqueria et al., 2000)，而其執行反覆吸脫附程序 10 次後，樣本掃描光譜所呈現積碳鍵結波峰則更為強烈，這顯示 ZSM-5 型沸石吸附丙酮飽和後，於再生過程中無法有效將丙酮脫附而出，部分丙酮形成積碳物質蓄積在沸石之內，而積碳蓄積量隨著反覆吸附再生次數而增加；此外，圖 5.9 為以 EA 分析全新及再生後 HNZP 及 ZSM-5 型沸石之材料含碳量，其分析結果亦驗證了 FTIR 之光譜。圖 5.9 顯示商用沸石積碳蓄積量隨著反覆吸附再生次數而增加，ZSM-5 型沸石再生十次後之含碳量約為全新樣本之 26 倍，而再生不論一次或十次之 HNZP 含碳量與全新樣本相較卻無明顯增加。分析 ZSM-5 型沸石於再生過程中產生積碳之原因，在於其組成中含有鋁質因此成為酸性、並具有些微觸媒效果，故使得丙酮在 200°C 熱脫附時出現有機物碳化之催化現象，而外觀所呈現之棕黑色化程度亦隨著反覆吸脫附次數增加。

圖 5.10 及圖 5.11 分別為全新與反覆吸脫附材料之比表面積與孔隙體積

比較。由圖可清楚得知，不論是再生 1 次或是 10 次，550°C 所合成之 HNZP 比表面積及孔隙體積與全新 HNZP 樣本差距不大。反觀 ZSM-5 型沸石再生 1 次後，其比表面積與孔隙體積即呈現下降，當反覆再生次數為 10 次，其比表面積與孔隙體積已較全新樣本分別衰退了 37% 與 35%，所以上述資料分析顯示，ZSM-5 型沸石所吸附之丙酮於再生脫附過程時，於其內部因觸媒催化作用所形成之積碳物質、亦阻塞了沸石孔洞，造成其比表面積與下降，使得再生後之吸附效果不如全新樣本，劣化之情況隨著反覆再生次數而趨於嚴重。

5.3.4 環境存在濕度吸附丙酮之比較

圖 5.12 中以進氣氣流不含濕度與存在相對濕度(relative humidity, RH)50%之兩種環境條件，分別進行 550°C 合成之 HNZP 與 ZSM-5 型沸石吸附丙酮之效能測試，以瞭解環境中存在濕度對於吸附劑吸附效能之影響，以 RH 為 50% 作為測試值是因為一般實廠沸石轉輪處理 VOCs 廢氣之 RH 約為 50%。從圖中可看出 HNZP 於相對濕度 50% 環境下吸附丙酮之效能，與無濕度環境下所呈現之吸附效能相差不遠、其每克丙酮飽和吸附量僅減少 5.5 毫克(如圖 5.13)、約下降了 8%，這顯示由純矽物質之 HNZP 具有一定之疏水性，能適度避免濕度干擾、仍能有效吸附環境中所含之 VOCs，而 ZSM-5 型沸石在環境中存在相對濕度 50% 時，其每克丙酮飽和吸附量 56.53 毫克較無濕度時之飽和吸附量 73.25 毫克下降了 23%、且整體吸附效能已亦不如 HNZP。分析 ZSM-5 型沸石受環境中濕度影響造成吸附丙酮效能下降之因，在於 ZSM-5 型沸石組成中含有鋁成分所呈現之親水性質(Yen et al., 1997; Chintawar et al., 1997; Ivanov et al., 1999)，使得環境中之濕氣較容易吸附於其上、進而影響吸附丙酮之效能。

由於半導體實廠常見處理 VOCs 之沸石轉輪為連續性吸、脫附操作系統，進流廢氣溫濕度分別約在 45°C、RH=50%，由以上之研究結果顯示 HNZP 於反覆再生後再次吸附丙酮之效能與全新樣本差異甚小、比 ZSM-5 型沸石更不易劣化，且當環境存在濕度約為 RH=50% 時，其所呈現之疏水性較 ZSM-5 型沸石佳，此特性使得 HNZP 材質擁有取代 ZSM-5 型沸石成為新世代吸附劑之可行性。

5.4 小結

本章節以氣膠程序合成之 HNZP 進行半導體晶圓廠 VOCs 總排放量佔最

大比例之丙酮，並與現行商用 ZSM-5 型沸石比較進行。在全新吸附劑之吸附效能測試中，所合成之 HNZP 具備大比表面積，且經過反應溫度參數調整後使得平均孔徑達到一定值，即可讓其吸附丙酮之效能優於目前 ZSM-5 型沸石。因此除了比表面積與孔洞排列結構之外，平均孔徑亦是影響吸附劑吸附效能之關鍵；在反覆再生後再次測試吸附效能方面，HNZP 較 ZSM-5 型沸石更不易劣化，而再生後 HNZP 之吸附效能與全新樣本差距甚小。經分析 ZSM-5 型沸石反覆再生後所造成劣化之原因，在於所含鋁成份使其具有觸媒催化作用，故在進行 200°C 熱脫附時會將丙酮催化形成積碳鍵結物質，阻塞有效吸附位置、降低了吸附效能；此外，在環境存在濕度進行吸附測試顯示，純矽之 HNZP 具有良好疏水性使得吸附效能可較不受濕度影響，反觀 ZSM-5 型沸石之組成具有鋁成份，所以使得其具有親水性、影響了吸附丙酮之效能。

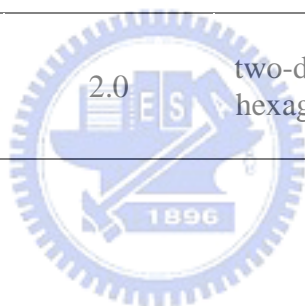
由於 HNZP 具備反覆再生後不易劣化之吸附效能及良好疏水特性，加上可於製程中調整參數控制所需之比表面積與孔徑等特點，使得其具有取代 ZSM-5 型沸石成為新世代吸附劑之可行性。

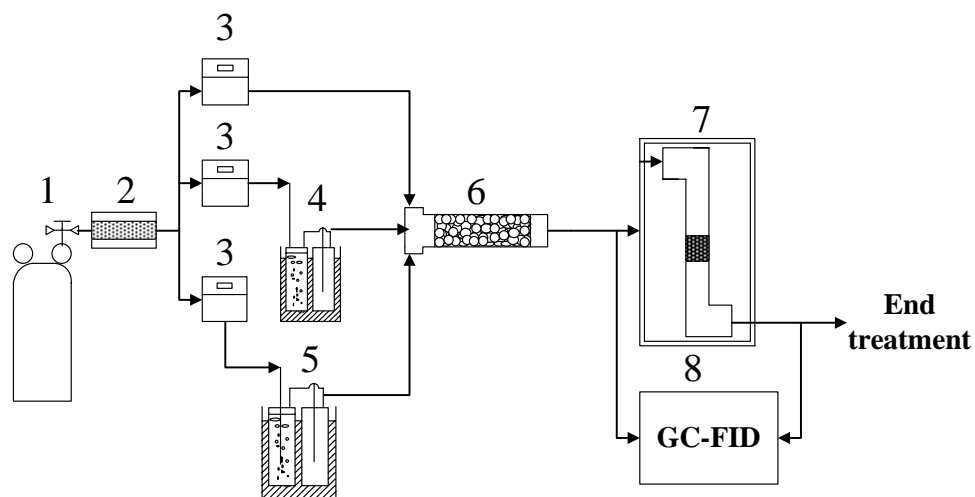


表 5.1 吸附材料分析

Table 5.1 Material analysis of the adsorbents

Adsorbents	Surface area(m ² /g)	Average pore size (nm)	Pore structure	Si/Al ratio
ZSM-5 zeolite	356	2.7	ten-membered rings	48
HNZP synthesized at 450 °C	750	2.5	two-dimensional hexagonal phase	pure siliceous material
HNZP synthesized at 550 °C	872	2.0	two-dimensional hexagonal phase	pure siliceous material





- | | |
|--|--|
| 1.air cylinder and control valve | 5.moisture generator and thermostatic water bath |
| 2.humidity and HEPA filter | 6.mixing chamber |
| 3.mass flow controller | 7.thermostatic adsorbing system |
| 4.VOCs vapor generator and thermostatic water bath | 8. GC-FID |

圖 5.1 吸附劑吸附丙酮之實驗設備

Figure 5.1 Schematic of the acetone adsorption system

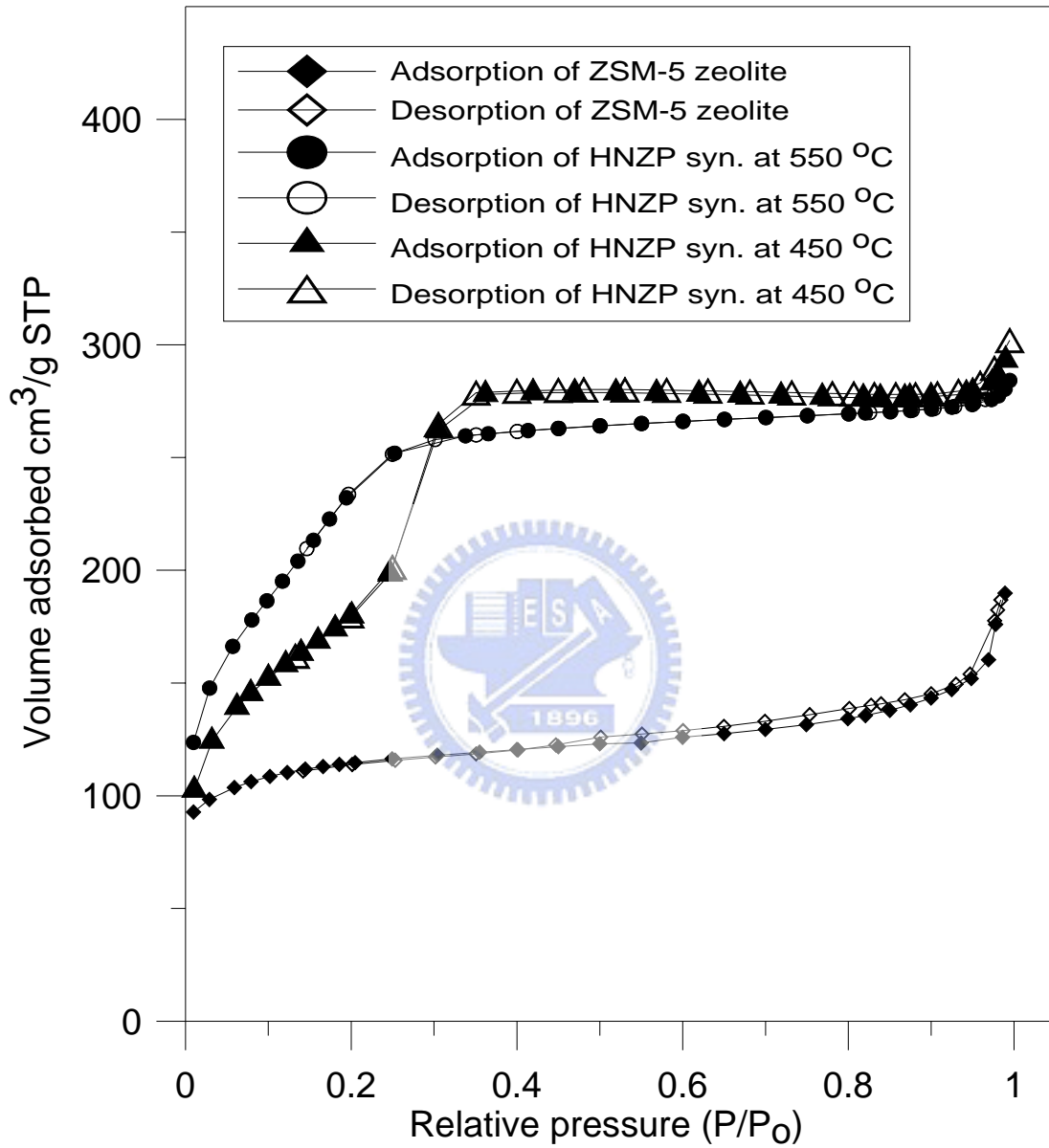


圖 5.2 ZSM-5 型沸石與 450、550°C 合成 HNZP 之氮氣吸脫附曲線

Figure 5.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of the commercial ZSM-5 zeolite and the HNZP synthesized at 450 and 550 °C

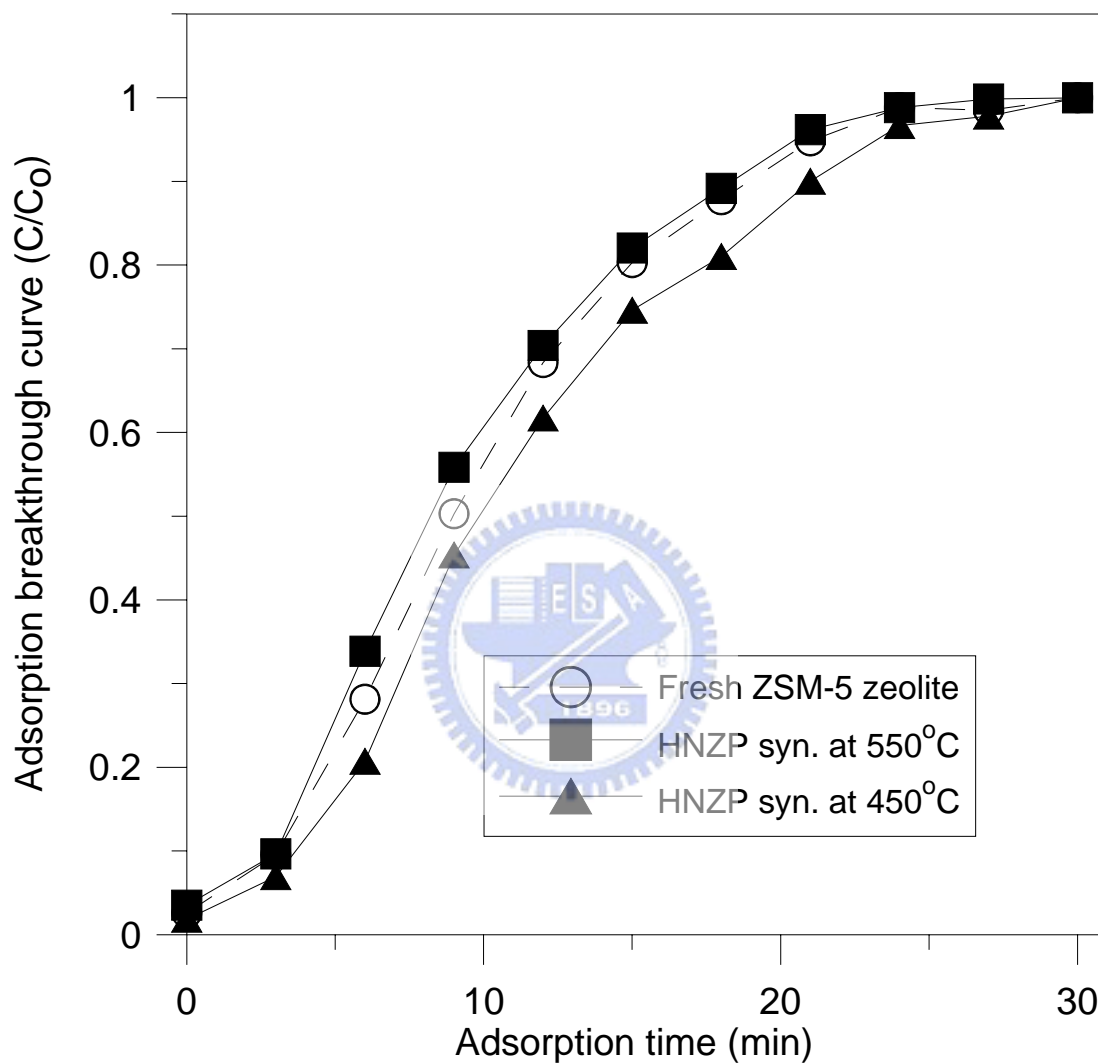


圖 5.3 全新 ZSM-5 型沸石與 450、550°C 合成 HNZP 吸附丙酮貫穿曲線之比較

Figure 5.3 Comparison of the adsorption breakthrough curve of acetone vapors between the fresh commercial ZSM-5 zeolite and the HNZP synthesized at 450 and 550°C

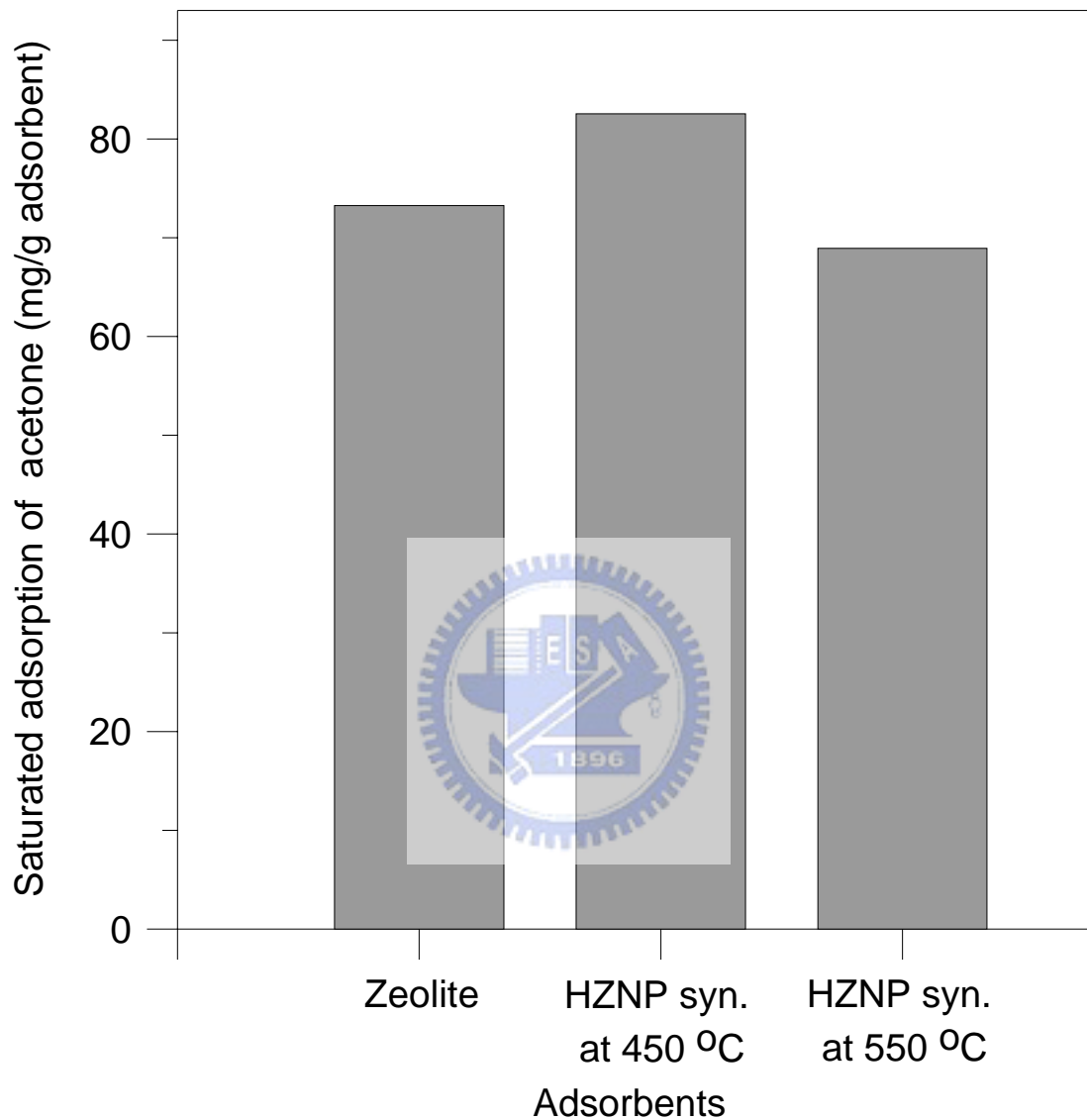


圖 5.4 全新 ZSM-5 型沸石與 450、550°C 合成 HNZZ 之丙酮飽和吸附量比較

Figure 5.4 Comparison of the saturated adsorption capacity of acetone vapors between the fresh commercial ZSM-5 zeolite and the HNZZ synthesized at 450 and 550°C

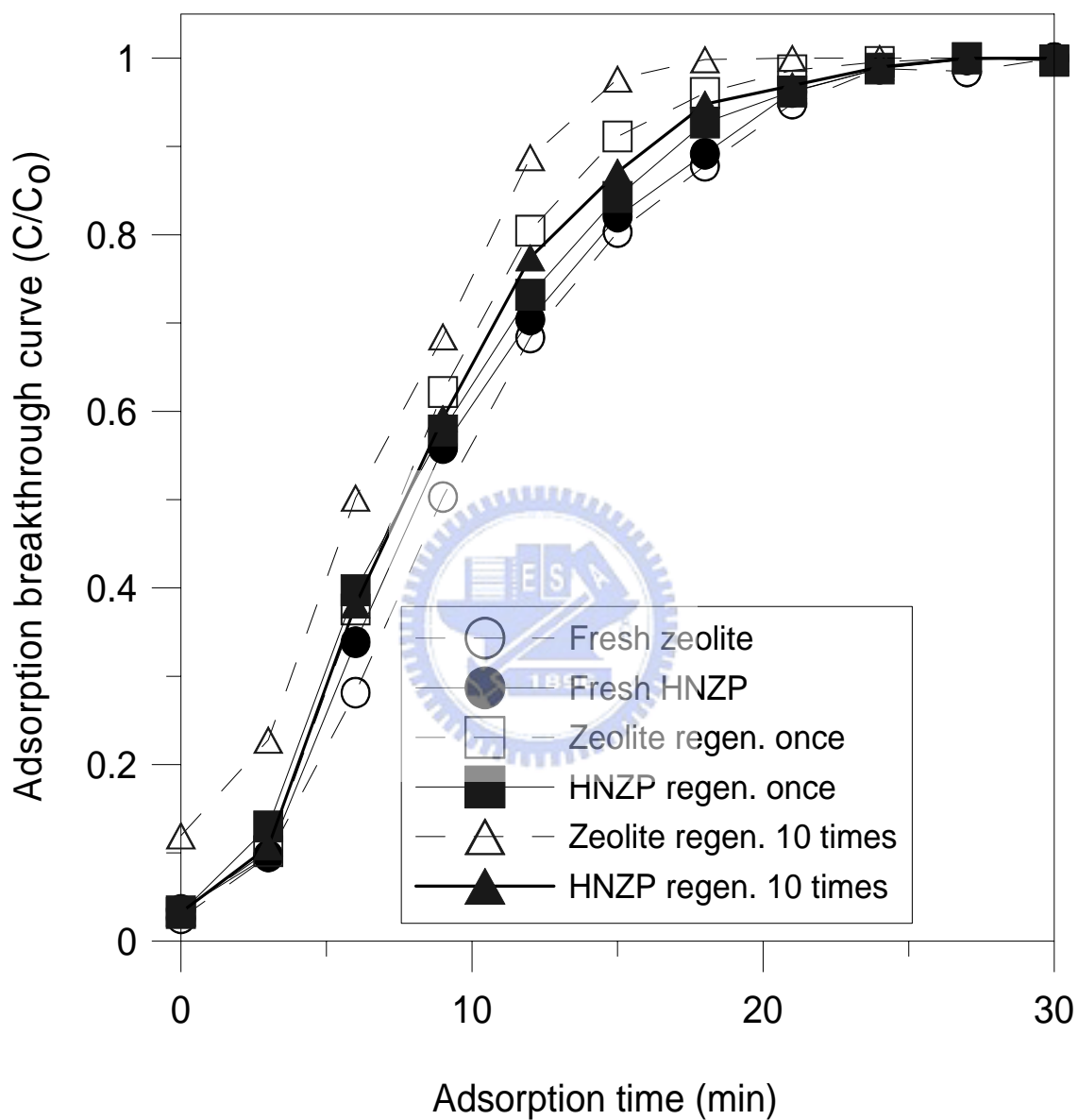


圖 5.5 全新與反覆再生後各吸附劑吸附丙酮之貫穿曲線比較 (HNZP 為 550 合成)

Figure 5.5 Comparison of the adsorption breakthrough curve of acetone vapors between the fresh and regenerated adsorbents (The HNZP was synthesized at 550°C)

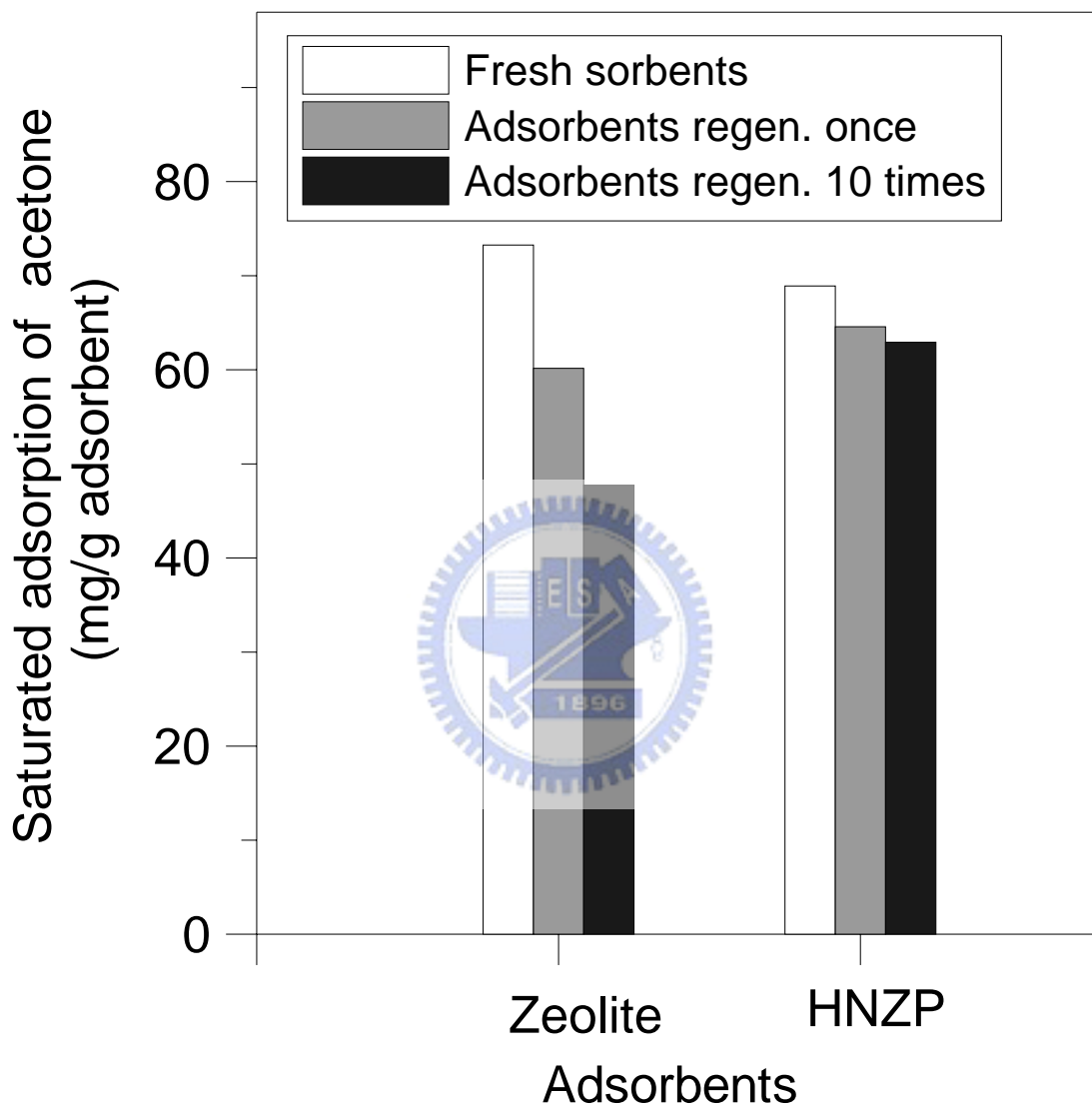


圖 5.6 全新與反覆再生後各吸附劑吸附丙酮之飽和吸附量比較(HNZP 為 550 合成)

Figure 5.6 Comparison of the saturated adsorption capacity of acetone vapors between the fresh and regenerated adsorbents (The HNZZP was synthesized at 550°C)

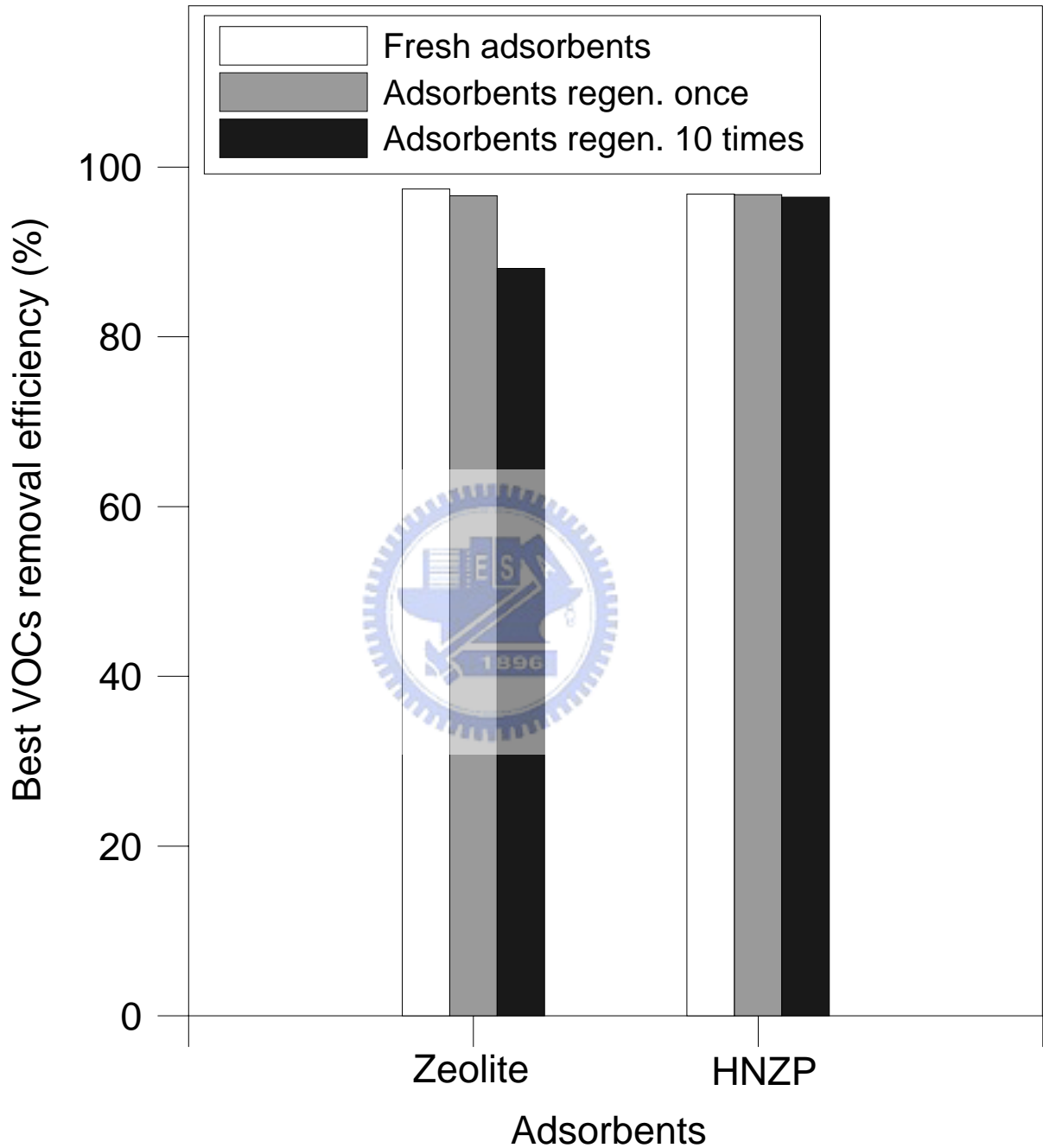


圖 5.7 全新與反覆再生後各吸附劑之最佳效能比較(HNZP 為 550 合成)

Figure 5.7 Comparison of the best VOCs removal efficiency between the fresh and regenerated adsorbents (The HNZP was synthesized at 550°C)

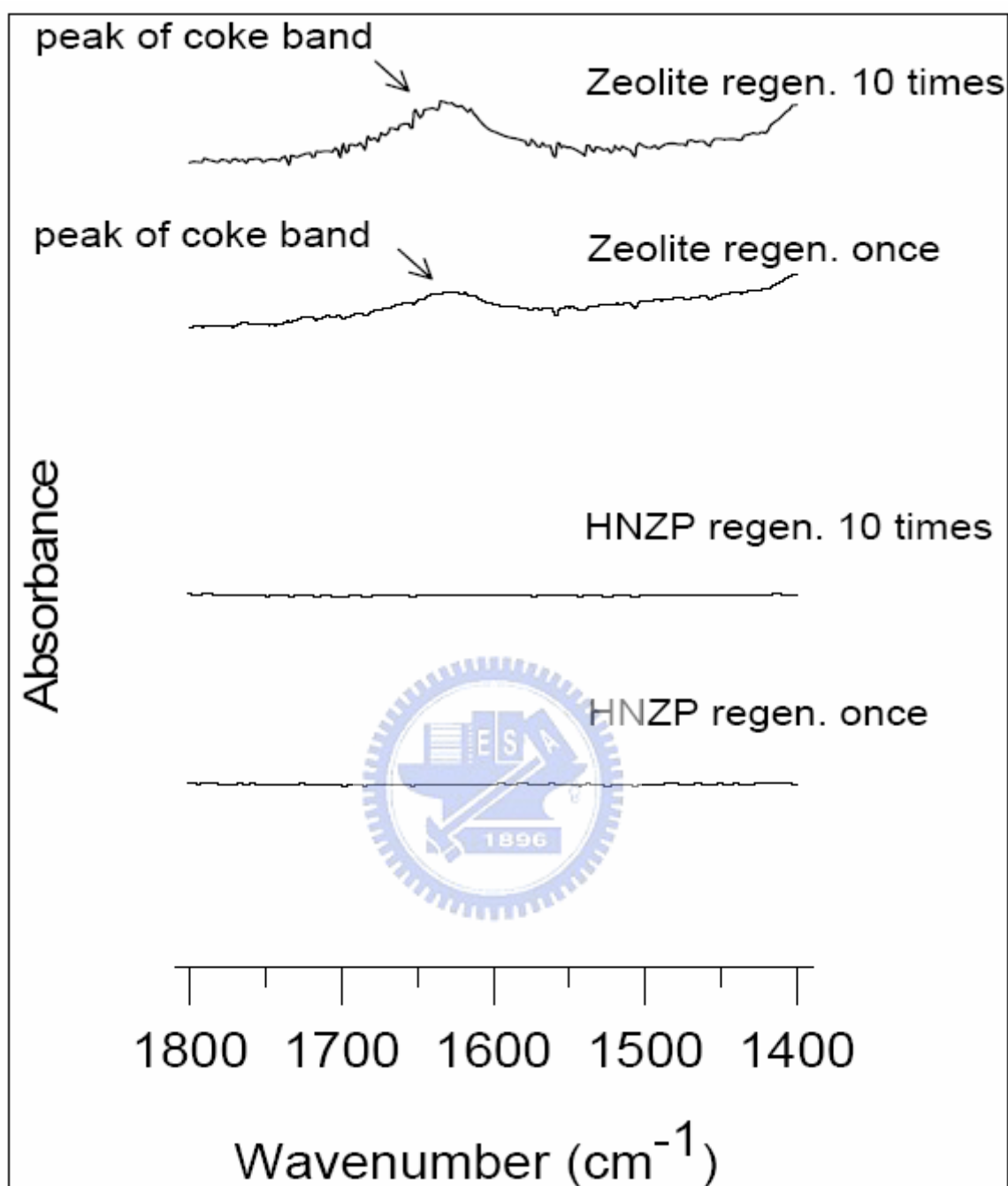


圖 5.8 再生後各吸附劑之 FTIR 積碳檢測分析光譜(HNZP 為 550°C 合成)

Figure 5.8 Detection of carbon remained on the adsorbents after repeated regeneration by FTIR analysis (The HNZP was synthesized at 550°C)

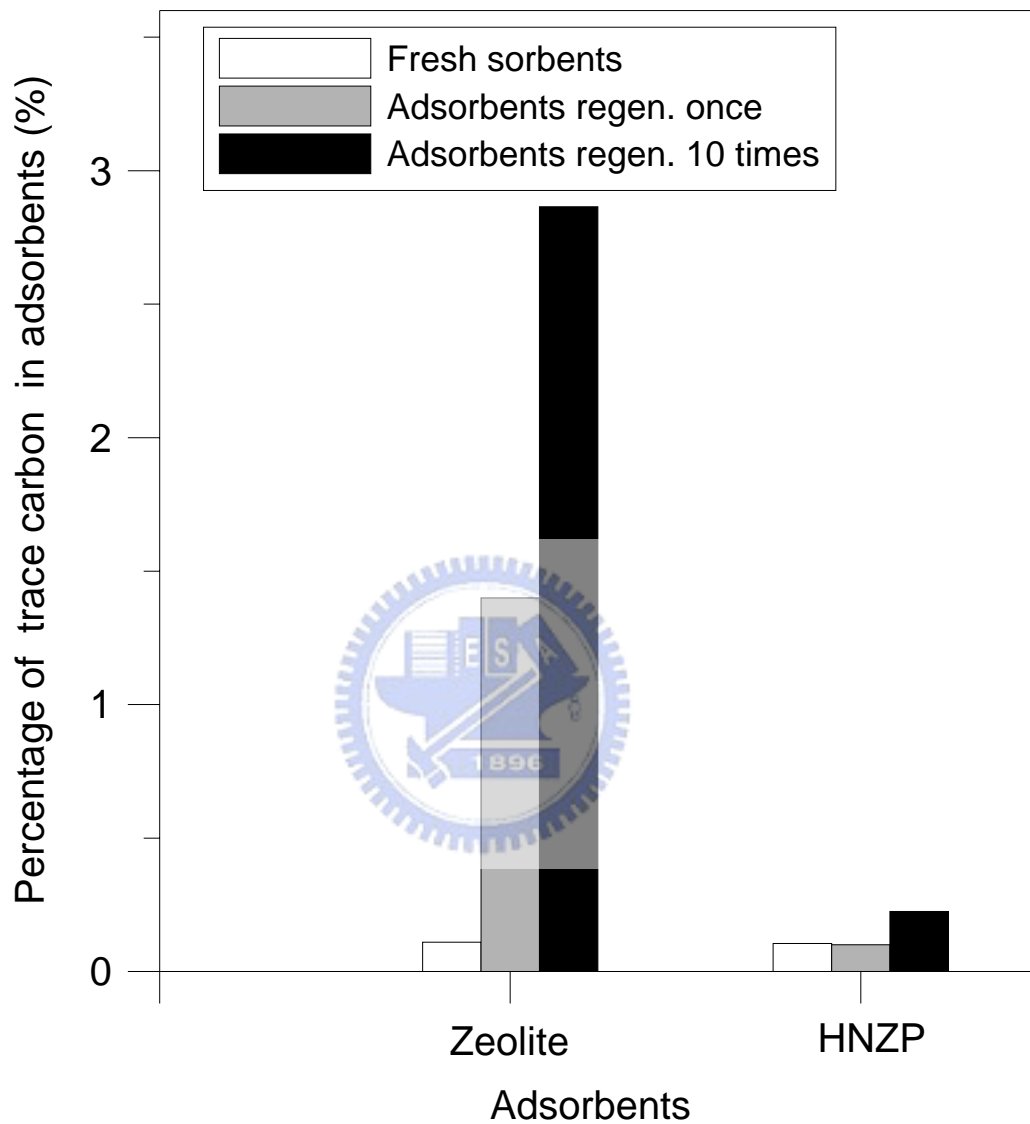


圖 5.9 全新與反覆再生後各吸附劑之積碳元素分析(HNZP 為 550°C 合成)

Figure 5.9 Detection of carbon remained on the fresh and regenerated adsorbents by EA analysis (The HNZP was synthesized at 550°C)

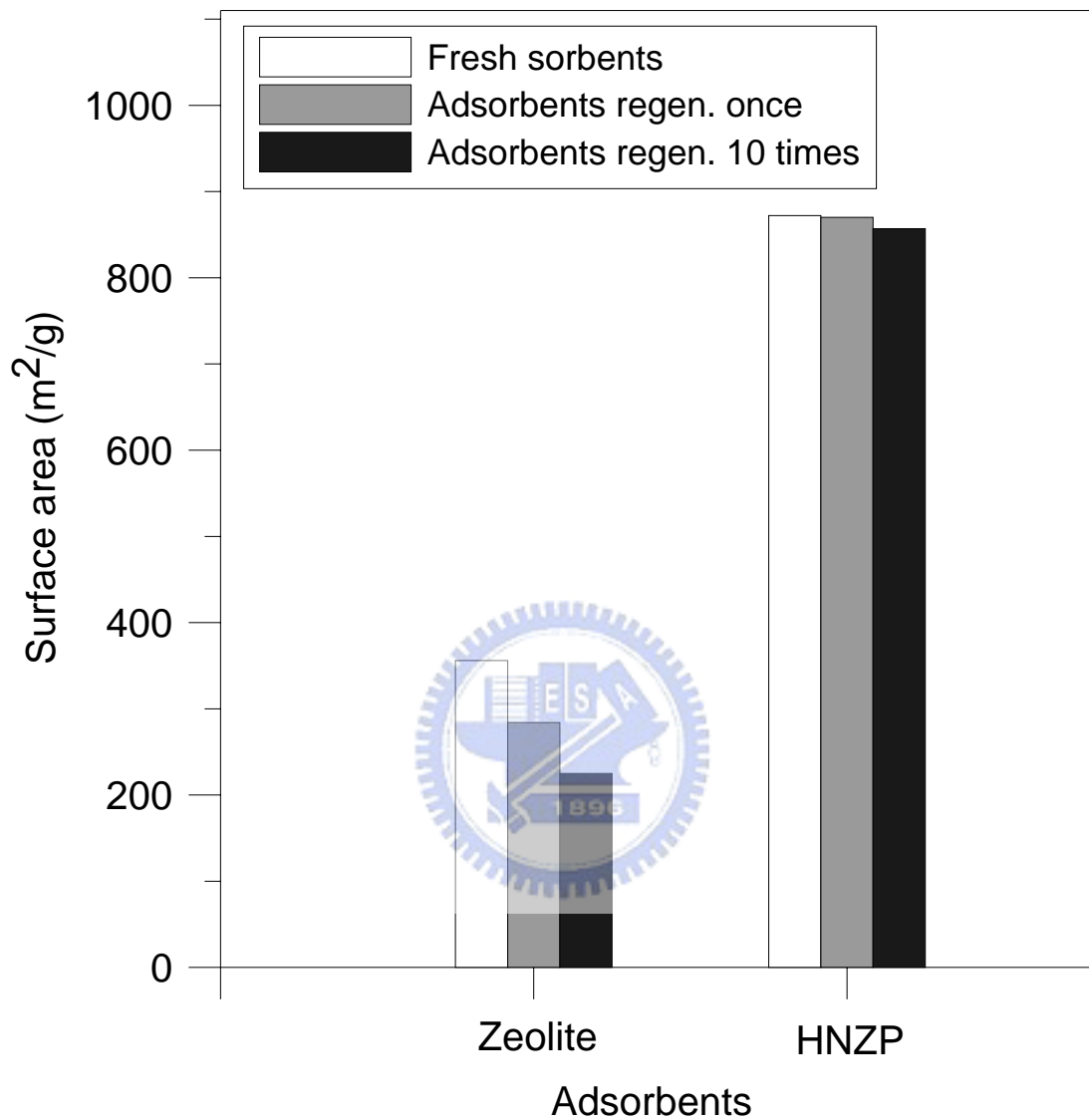


圖 5.10 全新與反覆再生後各吸附劑之比表面積比較(HNZP 為 550°C 合成)

Figure 5.10 Comparison of the surface area between the fresh and regenerated adsorbents.
(The HNZP was synthesized at 550°C)

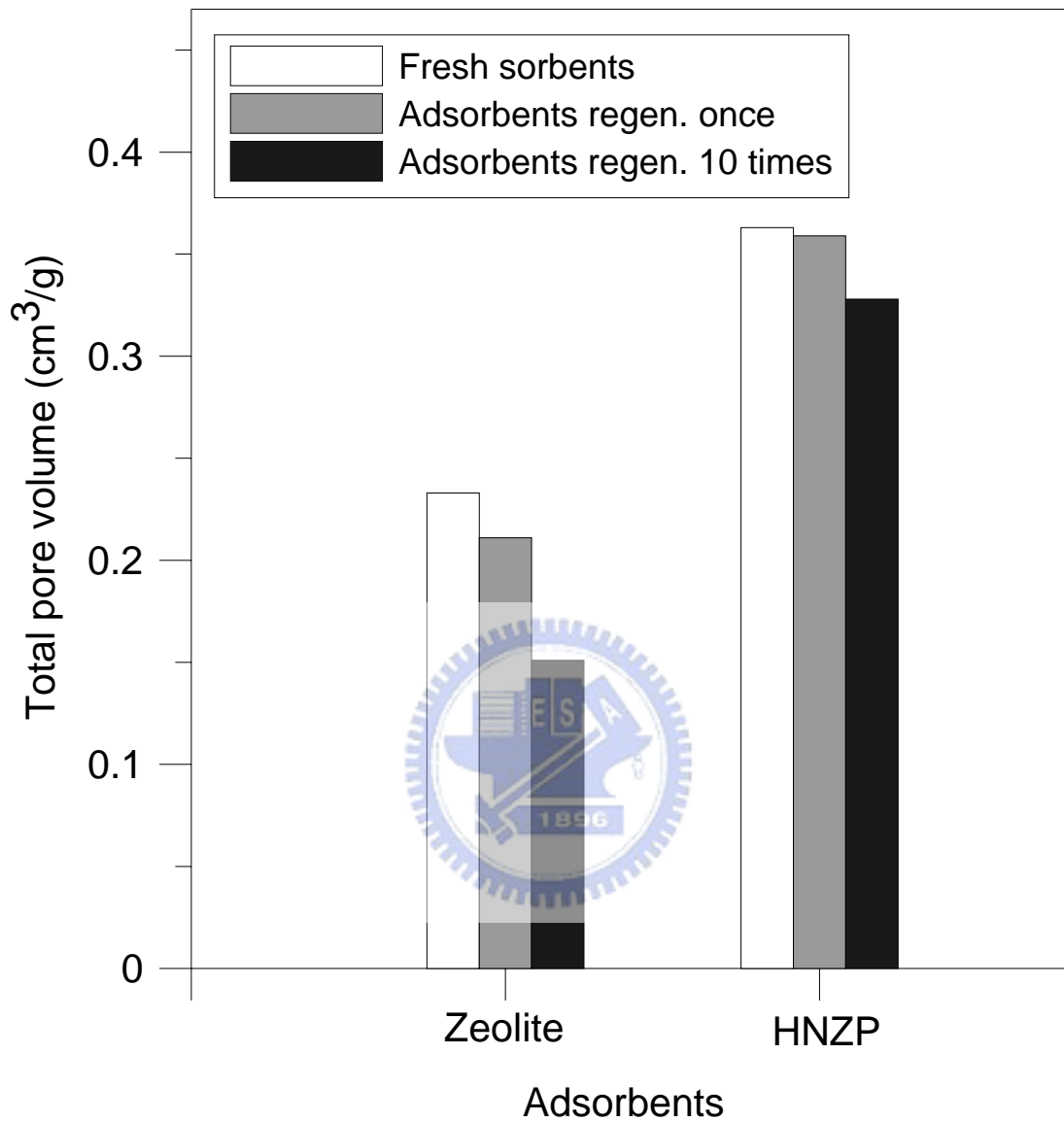


圖 5.11 全新與反覆再生後各吸附劑之總孔隙體積比較(HNZP 為 550°C 合成)

Figure 5.11 Comparison of the total pore volume between the fresh and regenerated adsorbents. (The HNZP was synthesized at 550°C)

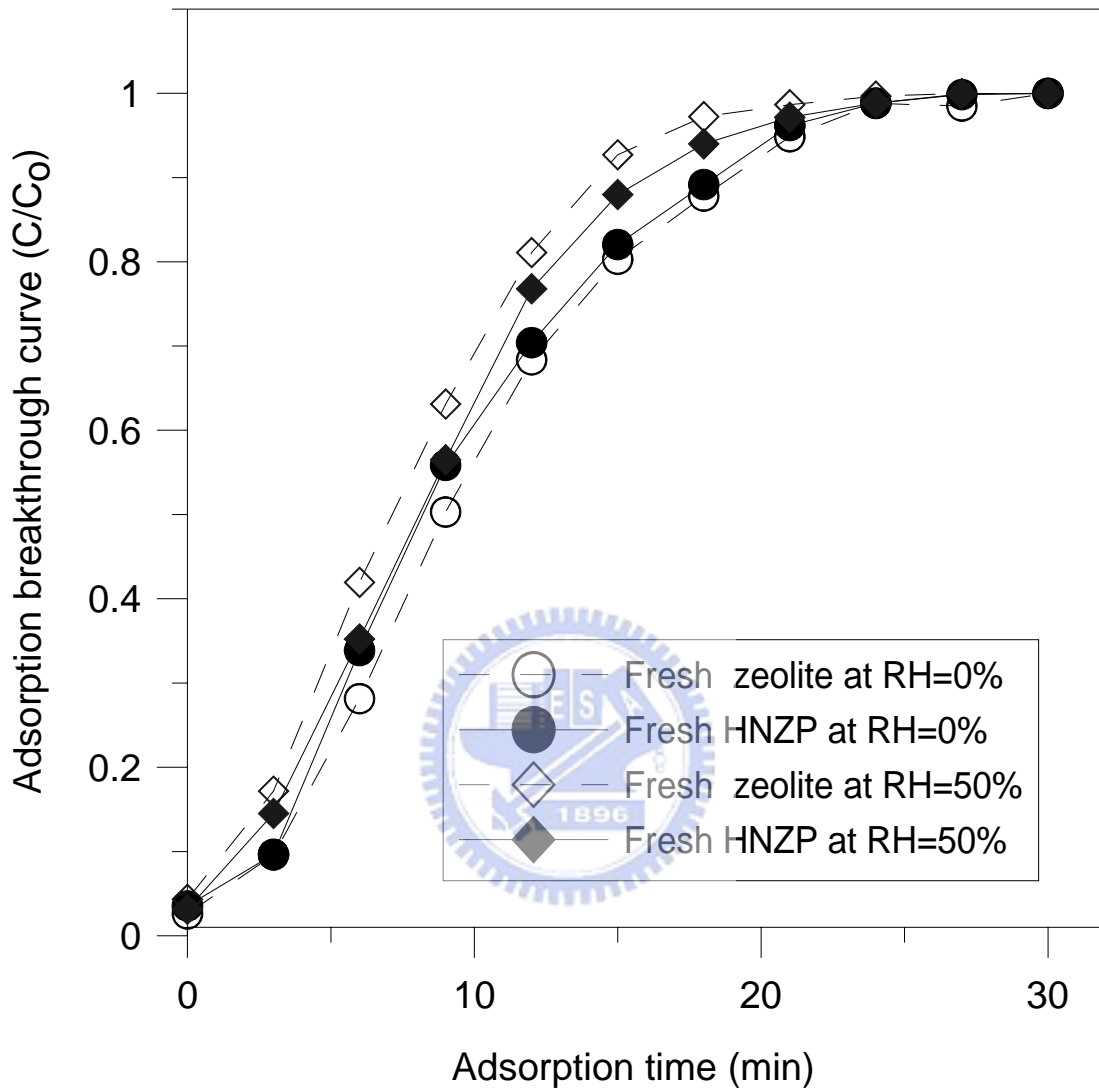


圖 5.12 全新 ZSM-5 型沸石與 HNZP 分別在 RH=0% 及 50% 吸附丙酮之貫穿曲線比較 (HNZP 為 550°C 合成)

Figure 5.12 Comparison of the adsorption efficiency of acetone by the fresh adsorbents at RH=0% and RH=50% (The HNZP was synthesized at 550°C)

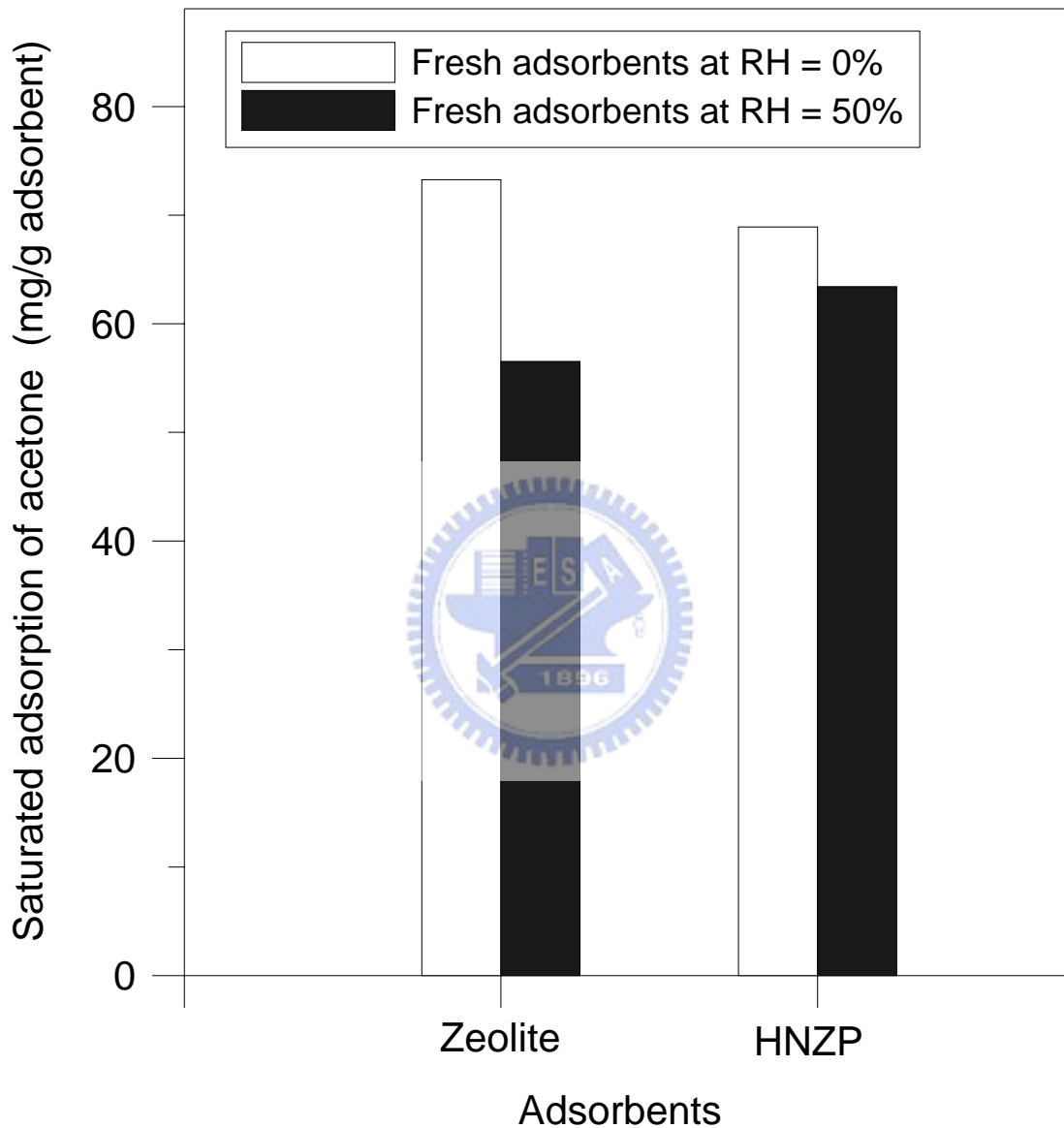


圖 5.13 全新 ZSM-5 型沸石與 HNZP 分別在 RH=0% 及 50% 吸附丙酮之飽和吸附量比較 (HNZP 為 550°C 合成)

Figure 5.13 Comparison of the saturated adsorption capacity of acetone by the fresh adsorbents at RH=0% and RH=50% (The HNZP was synthesized at 550°C)

六、結論與建議

6.1 結論

本研究旨在解決沸石轉輪處理 VOCs 所呈現效能不彰問題，並提升轉輪處理效率。因此於某家半導體廠實施去光阻製程所排放出含有多量高沸點物質之 VOCs 廢氣，將其預先分流至冷凝器處理之措施，藉著與沸石轉輪一同搭配使得全廠之 VOCs 能夠長時間維持在高去除效率，解決單一沸石轉輪無法有效處理含有多量高沸點物質之 VOCs 廢氣問題；研究中亦進行沸石轉輪吸附劑之改良基礎研究，利用便捷省時之氣膠程序製備適合沸石轉輪反覆吸脫附運轉特性，並具有吸附效能抗衰退及較不受環境濕度干擾之新型吸附劑，藉以評估取代現行沸石轉輪上 ZSM-5 型沸石之可行性。

茲將研究成果綜整如下：

1. 本研究冷凝器於設計之最大處理風量(3.0 m/s)操作下，其對於去光阻製程所排放含有多量高沸點物質之 VOCs 去除效率可達 60% 以上，其中對於 DMSO、NMP 及 N,N-Dimethyl acetamide 等高沸點 VOCs 去除效率均可達到 80% 以上。雖然其他組成成分如 IPA 與 Acetone 等中、低沸點 VOCs 去除效能不甚理想，不過接續導入沸石轉輪可獲得妥善處理，此結合系統對於整廠之 VOCs 總體處理效率可長時間維持在 95% 以上，優於同廠另一座單由沸石轉輪系統處理之效能，而結合系統所需之總成本經評估後亦較單獨以沸石轉輪系統運轉更具經濟可行性。由於冷凝器處理前後 VOCs 濃度低於當時各溫度下所對應之飽和濃度值，經實廠測試後所開發之節能冷凝器設計確實可達到一定之處理效率。而使得冷凝器具有有效處理效能之最大因素，則可推論來自於處理廢氣所含溼度及可被冷凝 VOCs 於操作溫度 10°C 所形成之液膜，其能使得其他較高沸點及具有親水性 VOCs 可有效吸收於其上，且不需要將冷凝溫度降到露點溫度、可大幅節省能源耗用，此點與傳統冷凝器僅以冷凝原理之設計觀念有所不同。
2. 以氣膠程序所合成之 HNZP 進行半導體晶圓廠 VOCs 總排放量佔最大比例之丙酮吸附特性研究，並與商用 ZSM-5 型沸石比較進行之結果顯示，在全新吸附劑之吸附效能測試中，所合成之 HNZP 具備大比表面積，且可視需要調整平均孔徑，所具備之特性使得其吸附效能呈現優於目前 ZSM-5 型沸石之趨勢。

3. 在反覆再生後再次測試吸附效能方面，HNZP 較 ZSM-5 型沸石更不易劣化，且再生後 HNZP 吸附效能與全新樣本差距甚小。經分析 ZSM-5 型沸石反覆再生後所造成劣化之原因，在於所含鋁成份使其具有觸媒催化作用，故於進行 200°C 熱脫附時會將丙酮催化形成積碳鍵結物質，阻塞有效吸附位置、降低了吸附效能。
4. 此外，在環境存在濕度進行吸附測試顯示，純矽 HNZP 具有良好之疏水性可讓吸附效能較不受濕度影響，反觀 ZSM-5 型沸石之組成具有鋁成份使得其具有親水性，因此在環境存在濕度下造成了吸附丙酮效能之衰退；由於 HNZP 具備反覆再生後不易劣化之吸附效能及良好疏水特性，加上可於製程中調整參數控制所需之比表面積與孔洞尺寸等特點，使得其具有取代 ZSM-5 型沸石成為新世代吸附劑之可行性。
5. 在氣膠程序製備 HNZP 研究發現反應溫度是影響微粒比表面積、孔徑及粒徑分佈之重要因子。適當反應溫度不僅可讓霧化反應前驅物之揮發更為完善，也能促進界面活性劑於自我組織過程中之膠束結構形成，更可讓矽質基質均勻包覆在膠束結構表面上進而形成良好結構之 HNZP；研究中亦與水熱法所製備而得之中孔洞材料進行比較，結果發現為了製備與氣膠程序相等比表面積與孔徑之中孔材料，以水熱法製備需耗費 3 天之晶型成長時間、且所需之界面活性劑約多出氣膠程序 5 倍以上，所以結果可驗證氣膠程序在製備中孔洞材料上之便利與節能性。

6.2 建議

1. 除了半導體產業之外，TFT-LCD 光電業 VOCs 廢氣所含高沸點物質比重也相當高，因此不論其 VOCs 終端處理設備為沸石轉輪或活性碳流體化床，在去光阻製程實施高沸點 VOCs 分流、導入冷凝器預先處理，可維護整體 VOCs 長時高效率，並延長 VOCs 終端處理設備之使用壽命，除了應用在半導體及 TFT-LCD 等高科技產業外，對於塗裝業及印刷業所揮發屬於高沸點、高親水性之 VOCs 去除亦相當適用。此外，目前本研究冷凝器所冷凝下之有機溶劑含水率仍偏高，如何兼顧液膜吸收效率下、提高冷凝後所收集之有機溶劑純度是未來首要改善項目；此外，針對反應器之鰭片式冷凝盤管之最佳化設計、效能精進與效率模擬推估，亦是可著手研究之課題。
2. 經由改變氣膠程序反應溫度可對合成之 HNZP 結構進行調整，如比表面

積及平均孔徑等，在吸附 VOCs 測試發現除了文獻所提之比表面積與孔洞排列結構外，平均孔徑亦是影響吸附劑吸附效能之關鍵。目前尚未進一步詳盡探討更廣泛範圍之孔徑變化對於 HNZP 吸附效能之影響，因此仍未掌握平均孔徑與比表面積對於吸附效能之限制影響性孰者為重。不過目前研究室已有其他先進著手持續探討經由改變不同界面活性劑及操作溫度等參數，藉以調整孔徑於較大範圍變動，完備平均孔徑對於吸附效能之影響探討。

3. 本研究所合成之材料僅針對半導體晶圓廠 VOCs 總排放量佔最大比例之丙酮，進行吸附探討，實廠應用則常見多物種及高低沸點 VOCs 之同時吸附去除，所以對於 HNZP 其上之 VOCs 競爭吸附及其他種類 VOCs 吸附之特性仍有待進一步探討。
4. 本研究所使用之界面活性劑 CTAB 為常見製備中孔洞材料之孔洞模板，一般經水熱法合成之中孔洞材料需經過多次淘洗程序，則需特別注意的是此物質其溶入水溶液之後所產生之大量泡沫極難以處理，亦不得隨意倒入水槽或土壤，必須以廢液處理、避免形成生物蓄積性之環境賀爾蒙；此外，CTAB 在高溫中將形成溴化氫(HBr)之毒性物質，因此操作時需做好個人防護、避免危險，或者另尋更安全、較無害之界面活性劑。
5. 本研究旨在探討氣膠合成程序快速製備中孔洞材料，並應用取代現行商用沸石吸附處理 VOCs，研究結果顯示技術及材料效能確實可行，不過由於材料製備原料如 TEOS 相對較為昂貴，因此對於量產商業化之低成本需求，仍有努力之空間。

七、参考文献

- Advance Carbon industries, <http://www.indiacarbon.com/> , accessed in Nov. 2004.
- Argauer, R.J., Kensington, M.D. Landolt, G.R., Audubon, N.J. “Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same”, *U.S. Patent* 3702886 **1972**.
- Beck, J.S., Vartuli J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T.; Schmitt, K.D., Chu C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., Mccullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L. “A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates”, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (27), 10834-10843.
- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Kennedy, G.J., Kresge, C.T., Roth, W.J., Schramm, S.E. “Molecular or supramolecular templating - Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular-sieves”, *Chem. Mater.* **1994**, 6 (10), 1816-1821.
- Behrens, P., Glaue, A., Haggemüller, C., Schechner, G. ”Structure-directed materials syntheses: Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas”, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 255-260.
- Beyerlain, R.A., ChoiFeng, C., Hall, J. B., Huggins, B. J., Ray, G. J. “Investigation of mesopore formation - evolution of nonframework aluminum species during hydrothermal dealumination of ultrastable γ -catalysts”, *ACS Symp. Series* **1994**, 571, 81-97 cited from Corma, A. “From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis”, *Chem. Rev.* **1997**, 97(6), 2373-2419.
- Blocki, S. W. “Hydrophobic zeolite adsorbent: A proven advancement in solvent separation technology”, *Environ. Prog.* **1993**, 12(3), 226-230.
- Boger, T., Roesky, R., Glaser, R., Ernst, S., Eigenberger, G., Weitkamp, J. “Influence of the aluminum content on the adsorptive properties of MCM-41”, *Microporous Mater.* **1997**, 8(1-2), 79-91.
- Bore, M.T., Rathod, S.B., Ward T.L., Datye, A.K. “Hexagonal mesostructure in powders produced by evaporation-induced self-assembly of aerosols from aqueous tetraethoxysilane solutions”, *Langmuir* **2003**, 19(2), 256-264.
- Bottero, J.Y., Khatib, K., Thomas, F., Jucker, K., Bersillon, J.L., Mallevalle, J. “Adsorption of atrazine onto zeolites and organoclays, in the presence of background organics”, *Water Res.* **1994**, 28(2), 483-490.

- Branton, P.J., Hall, P.G., Treguer, M., Sing, K.S.W. "Adsorption of carbon-dioxide, sulfur-dioxide and water-vapor by MCM-41, a model mesoporous adsorbent", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91 (13), 2041-2043.
- Branton, P.J., Reynolds, P.A., Studer, A., Sing, K.S.W., White, J.W. "Adsorption of carbon tetrachloride by 3.4 nm pore diameter siliceous MCM-41: Isotherms and neutron diffraction", *Adsorption* **1999**, 5(1), 91-96.
- Branton, P.J., Sing, K.S.W., White, J.W. "Adsorption of carbon tetrachloride and nitrogen by 3.4 nm pore diameter siliceous MCM-41", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93(13), 2337-2340.
- Brinker, C.J., Lu, Y.F., Sellinger, A., Fan H.Y. "Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy", *Adv. Mater.* **1999**, 11(7), 579-585
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723 cited from Ruthven D.M. *Principle of Adsorption and Adsorption Process*; John Wiley & Sons: New York., **1984**.
- Buonicore, A.J., Davis, W.T. *Air pollution engineering manual*, Van Nostrand Reinhold: New York, **1992**.
- Carrott, M.M.L.R., Candeias, A.J.E., Carrott, P.J.M., Sing, K.S.W., Unger, K.K. "Stabilization of MCM-41 by pyrolytic carbon deposition", *Langmuir* **2000**, 16(24), 9103-9105.
- Carrott, M.M.L.R., Candeias, A.J.E., Carrott, P.J.M., Unger, K.K. "Evaluation of the stability of pure silica MCM-41 toward water vapor", *Langmuir* **1999**, 15(26), 8895-8901.
- Carlidge, S., Wessicken, R., Nissen, H.U. "Ternary mesoporous structure of ultrastable zeolite CSZ-1", *Zeolites* **1989**, 9, 346. cited from Corma, A. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.* **1997**, 97(6), 2373-2419.
- Cerqueira, H.S., Ayrault, P., Datka, J., Guisnet, M. "Influence of coke on the acid properties of a USHY zeolite", *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, 38(2-3), 197-205.
- Cesteros, Y., Haller, G.L. "Several factors affecting Al-MCM41 synthesis", *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, 43(2), 171-179.
- Chandak, M.V., Lin, Y.S. "Hydrophobic zeolites as adsorbents for removal of volatile organic compounds from air", *Environ Technol.* **1998**, 19(9), 941-948.

- Chang, F.T., Pei, B.S., Chuah, Y.K. "Performance of Honeycomb VOCs concentrators for An Exhaust Gas.", *Proceedings 8th Conference on Aerosol Science and Technology* **September 2000**, 552-557, Hsin-Chu, Taiwan.
- Chang, F.T., Lin, Y.C., Bai, H.L., Pei, B.S. "Adsorption and desorption characteristics of semiconductor volatile organic compounds on the thermal swing honeycomb zeolite concentrator", *J. Air Waste Manage.* **2003**, 53(11), 1384-1390.
- Chen, C.Y., Li, H.X., Davis, M.E. "Studies on mesoporous materials I. synthesis and characterization of MCM-41", *Microporous Mater.* **1993**, 2(1), 17-26.
- Chintawar, P.S., Greene, H.L. "Adsorption and catalytic destruction of trichloroethylene in hydrophobic zeolites", *Appl. Catal. B- Environ.* **1997**, 14(1-2), 37-47.
- Choudhary, V.R., Mantri, K. "Adsorption of aromatic hydrocarbons on highly siliceous MCM-41", *Langmuir* **2000**, 16(17), 7031-7037.
- Chu, Y.H., Kim, H.J., Song, K.Y., Shul, Y.G., Jung, K.T., Lee, K., Han, M.H. "Preparation of mesoporous silica fiber matrix for VOC removal", *Catal. Today* **2002**, 74(3-4), 249-256.
- Cooper, C. D., Alley, F.C. *Air pollution control :a design approach, 2nd ed.*; Waveland Press: Taiwan, **1994**.
- Corma, A. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.* **1997**, 97(6), 2373-2419.
- Corma, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 49, 49 cited from Corma, A. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.* **1997**, 97(6), 2373-2419.
- Dahl, I.M., Myhrvold, E., Slagtern, A., Stocker, M. "Adsorption of lower alcohols from water solutions on high silica zeolites, mesoporous MCM-41 and AIPO(4)-5", *Adsorpt. Sci. Technol.* **1997**, 15(4), 289-299.
- Davis, R.J., Zeiss, R.F. "Cryogenic condensation: A cost-effective technology for controlling VOC emissions" *Environ. Prog.* **2002**, 21(2), 111-115.
- Doshi, D.A., Gibaud, A., Liu, N.G., Sturmayer, D., Malanoski, A.P., Dunphy, D.R., Chen, H.J., Narayanan, S., MacPhee, A., Wang, J., Reed, S.T., Hurd, A.J., van Swol, F., Brinker, C.J. "In-situ X-ray scattering study of continuous silica-surfactant self-assembly during steady-state dip coating", *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107(31), 7683-7688.

- El Brihi, T., Jaubert, J.N., Barth, D., Perrin, L. "VOCs isotherms on day zeolite by static and dynamic methods: Experiments and modelling", *Environ Technol.* **2003**, 24(10), 1201-1210.
- Fajula, F., Plee, D. "Application of molecular-sieves in view of cleaner technology - gas and liquid-phase separations", *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 633-651.
- Fan, H.Y., Van Swol, F., Lu, Y.F., Brinker, C.J. "Multiphased assembly of nanoporous silica particles", *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 285(1-3), 71-78.
- Farrell, J., Manspeaker, C., Luo, J. "Understanding competitive adsorption of water and trichloroethylene in a high-silica Y zeolite", *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, 59(2-3), 205-214.
- Ganzevles, F.L.A, "Condensation for controlling voc emission," http://www.ucc.ie/ucc/research/hmrc/SWERF/proceedings/Schlumberger/frank_ganzevles.pdf, accessed in Nov. 2001.
- Grisdanurak, N., Chiarakorn, S., Wittayakun, J. "Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source rice husk silica to chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) adsorption", *Korean J. Chem. Eng.* **2003**, 20(5), 950-955.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press: London, 1982.
- Gupta, A., Crompton, D. "Choosing the right adsorption medium for voc control", *Met Finish* **1993**, 91(11), 68-72.
- Hitz, S., Kogelbauer, A., Lindlar, B., Prins, R. "Influence of pH adjustment on structure, stability, and catalytic activity of Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves", *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 117, 519-525.
- Hu, X.J., Qaio, S.Z., Zhao, X.S., Lu, G. Q. "Adsorption study of benzene in ink-bottle-like MCM-41", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40(3), 862-867.
- Hussey, F., Gupta, A. "Removal of VOC's from industrial process exhaust with carbon and zeolite adsorbents", *Proceeding of the 89th A&WMA Annual Meeting Jun 23-28 1996*, 96-TA4B.05, Nashville TN, U.S.A.
- Ivanov, A.V., Graham, G.W., Shelef, M. "Adsorption of hydrocarbons by ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios: a combined FTIR and gravimetric study", *Appl. Catal. B-Environ.* **1999**, 21(4), 243-258.

- Janchen, J., Stach, H., Busio, M., van Wolput, J.H.M.C. "Microcalorimetric and spectroscopic studies of the acidic- and physisorption characteristics of MCM-41 and zeolites", *Thermochim. Acta.* **1998**, 312(1-2), 33-45.
- Juntgen, H. "New application for carbonaceous adsorbents", *Carbon* **1977**, 15, 273-283.
- Karger, K., Ruthven D.M. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*; John Wiley & Sons: New York., **1992**, p.428.
- Khan, F.I., Ghoshal, A.K. "Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air", *J. Loss. Prevent. Proc.* **2000**, 13(6), 527-545.
- Khushalani, D., Kuperman, A., Ozin, G. A., Tanaka, K., Coombs, N., Olken, M.M., Garcés, J., "Metamorphic materials: Restructuring siliceous mesoporous materials", *Adv. Mater.* **1995**, 7(10), 842-846.
- Kim, J.M., Kwak, J.H., Jun, S., Ryoo, R. "Ion-exchange and thermal-stability of MCM-41", *J. Phys. Chem.-US* **1995**, 99(45), 16742-16747.
- Kim, J.M., Ryoo, R. "Disintegration of mesoporous structures of MCM-41 and MCM-48 in water", *B. Kor. Chem. Soc.* **1996**, 17(1), 66-68.
- Koh, C.A., Montanari, T., Nooney, R.I., Tahir, S.F., Westacott, R.E., "Experimental and computer simulation studies of the removal of carbon dioxide from mixtures with methane using AlPO₄-5 and MCM-41", *Langmuir* **1999**, 15(18), 6043-6049.
- Koh, C.A., Westacott, R.E., Nooney, R.I., Boissel, V., Tahir, S.F., Tricarico, V. "Separation of dichloromethane-nitrogen mixtures by adsorption: experimental and molecular simulation studies", *Mol Phys* **2002**, 100(13), 2087-2095.
- Kokotailo, G.T., Lawton, G.R., Olson, D.H., Meier, W.M. "Structure of synthetic zeolite ZSM-5", *Nature* **1978**, 272(30), 437-438.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature* **1992**, 359(6397), 710-712.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Kim, J. M., Ryoo, R. "Characterization of highly ordered MCM-41 silicas using X-ray diffraction and nitrogen adsorption", *Langmuir* **1999**, 15(16), 5279-5284.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Ryoo, R., Ko, C. H. "Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using

- nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction”, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104(2), 292-301.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Sayari, A. “Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore sizes”, *J. Phys. Chem. B* **1997(a)**, 101(4), 583-589.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Sayari, A. “Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements”, *Langmuir* **1997(b)**, 13(23), 6267-6273.
- Lee, J.W., Shim, W.G., Moon, H. “Adsorption equilibrium and kinetics for capillary condensation of trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48”, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, 73(3), 109-119.
- Lin, H.P., Cheng, Y.R., Lin, C.R., Li, F.Y., Chen, C.L., Wong, S.T., Cheng, S.F., Liu, S.B., Wan, B.Z., Mou, C.Y., Tang, C.Y., Lin, C.Y. “The synthesis and application of the mesoporous molecular sieves MCM-41--A review”, *J. Chin. Chem. Soc.-Taip.* **1999**, 46(3), 495-507.
- Lopez-Fonseca, R., de Rivas, B., Gutierrez-Ortiz, J.I., Aranzabal, A., Gonzalez-Velasco, J.R. “Enhanced activity of zeolites by chemical dealumination for chlorinated VOC abatement”, *Appl. Catal. B-Environ.* **2003**, 41(1-2), 31-42.
- Lu, Y., Fan, H., Stump, A., Ward, T.L., Rieker, T., Brinker, C.J. “Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles”, *Nature* **1999**, 398(6724), 223-226.
- Lukens, W. W., Schmidt-Winkel, P., Zhao, D., Feng, J., Stucky, G. D. “Evaluating pore sizes in mesoporous materials: A simplified standard adsorption method and a simplified Broekhoff-de Boer method”, *Langmuir* **1999**, 15(16), 5403-5409.
- Lundquist, P.R. “Controlling VOC and HAP emissions with scrubbing and condensation recycles solvents directly into plant chemical feedstocks”, *Proceedings of the 89th Air & Waste Management Association's Annual Meeting & Exhibition* **June 23-28 1996**, 96-TP4C.05, Nashville TN, USA.
- McCabe, W.L. , Smith, J.C., Harriott, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 4th ed.; McGraw-Hill: New York., **1985**.
- Mitsuma, Y., Ota, Y., Hirose, T. “Performance of thermal swing honeycomb VOC concentrators”, *J. Chem. Eng. Japan* **1998**, 31(3), 482-484.

- Mitsuma, Y., Yamauchi, H., Hirose, T. “Analysis of VOC reversing adsorption and desorption characteristics for actual efficiency prediction for ceramic honeycomb adsorbent”, *J. Chem. Eng. Japan* **1998**, 31(2), 253-257
- Mokaya, R. “Al content dependent hydrothermal stability of directly synthesized aluminosilicate MCM-41”, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104(34), 8279-8286.
- Monneyron, P., Manero, M.H., Foussard, J.N. “Measurement and modeling of single- and multi-component adsorption equilibria of VOC on high-silica zeolites”, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37(11), 2410-2414.
- Moretti, E.C., Mukhopadhyay, N. “VOC control - current practices and future-trends”, *Chem. Eng. Prog.* **1993**, 89(7), 20-26.
- Morishige, K., Fujii, H., Uga, M., Kinukawa, D. “Capillary critical point of argon, nitrogen, oxygen, ethylene, and carbon dioxide in MCM-41”, *Langmuir* **1997**, 13(13), 3494-3498.
- Mr. Chen, Xiuren, DMSO CHINA CHEMICAL, April 2003.
- Nguyen, C., Do, D.D. “Adsorption of benzene and ethanol on activated carbon, MCM-41 and zeolite Y”, *Adsorpt. Sci. Technol.* **1998**, 16(6), 439-452.
- Nguyen, C., Sonwane, C.G., Bhatia, S.K., Do, D.D. “Adsorption of benzene and ethanol on MCM-41 material”, *Langmuir* **1998**, 14(17), 4950-4952.
- NIST, NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>, accessed in Jan. 2002.
- Nooney, R.I., Thirunavukkarasu, D., Chen, Y.M., Josephs, R., Ostafin, A.E. “Self-assembly of mesoporous nanoscale silica/gold composites”, *Langmuir* **2003**, 19(18), 7628-7637.
- Qiao, S.Z., Bhatia, S.K., Nicholson, D. “Study of hexane adsorption in nanoporous MCM-41 silica”, *Langmuir* **2004**, 20(2), 389-395.
- Rama Rao, G.V., López, G.P., Bravo, J., Pham, H., Datye, A.K., Xu, H.F., Ward, T.L.” Monodisperse mesoporous silica microspheres formed by evaporation-induced self assembly of surfactant templates in aerosols” *Adv. Mater.* **2002**, 14(18), 1301-1304.
- Ruthven D.M. *Principle of Adsorption and Adsorption Process*; John Wiley & Sons: New York., **1984**..
- Ruthven, D.M., Kaul, B.K. “Adsorption of aromatic-hydrocarbons in NAX

- zeolite .2. Kinetics”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32(9), 2053-2057.
- Ryoo, R., Kim, J. M. “Structural order in mcm-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium”, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 7, 711-712.
- Ryoo, R., Jun, S. “Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 using salt effects during the crystallization process”, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101(3), 317-320.
- Sayari, A., Liu, P., Kruk, M., Jaroniec, M. “Characterization of large-pore MCM-41 molecular sieves obtained via hydrothermal restructuring”, *Chem. Mater.* **1997**, 9(11), 2499-2506.
- Selvam, P., Bhatia, S.K., Sonwane, C.G. “Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40(15), 3237-3261.
- Seo, H. K., Oh, J.W., Choung, S. J., “Adsorption Characteristics on Zeolite Catalysts for Hydrocarbon Removal under Cold-Start Engine Condition”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 328. cited from Serrano, D.P., Calleja, G.; Botas, J. A., Gutierrez, F.J. “Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43(22), 7010-7018.
- Serrano, D.P., Calleja, G.; Botas, J. A., Gutierrez, F.J. “Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43(22), 7010-7018.
- Sircar, S., Golden, T.C., Rao, M.B. “Activated carbon for gas separation and storage”, *Carbon* **1996**, 34(1), 1-12.
- Sonwane, C. G., Bhatia, S. K. “Analysis of criticality and isotherm reversibility in regular mesoporous materials”, *Langmuir* **1999**, 15(16), 5347-5354.
- Sonwane, C. G., Bhatia, S. K., Calos, N. “Experimental and theoretical investigations of adsorption hysteresis and criticality in MCM-41: Studies with O₂, Ar, and CO₂”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37(6), 2271-2283.
- Swanson, M.E., Greene, H.L, Qutubuddin, S. “Reactive sorption of chlorinated VOCs on ZSM-5 zeolites at ambient and elevated temperatures”, *Appl. Catal. B-Environ.* **2004**, 52 (2), 91-108.
- Szekely, J., Evans, J.W., Sohn, H.Y. *Gas-Solid Reaction*, Academic Press Inc: New York, **1976**.

- Tanev P.T., Pinnavaia, T.J., "A neutral templating route to mesoporous molecular - sieves", *Science* **1995**, 267 (5199), 865-867.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, H.C. "Adsorption of organic vapors containing N,N-dimethylformamide on activated carbon and hydrophobic zeolite", *J. Environ. Sci. Heal. A* **1996**, 31(5), 995-1008.
- Ulagappan, N., Rao, C.N.R. "Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica" *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 24, 2759-2760, cited from Corma, A. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.* **1997**, 97(6), 2373-2419.
- US EPA, Compendium of Method for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, TO-14A, EPA/625/R-96/010B, <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>, accessed in Jan. 2002.
- Vatavuk, W.M., Neveril, R.B. "Part XVI: Costs of refrigeration systems," *Chem. Eng-New York* **1983**, 90(10), 95-96.
- Vatavuk, W.M., *Estimating Costs of Air Pollution Control*, Lewis Publishers: Chelsea MI, **1990**.
- Velev, O.D., Kaler, E.W., "Structured porous materials via colloidal crystal templating: From inorganic oxides to metals", *Adv. Mater* **2000**, 12(7), 531-534.
- Weitkamp, J., Puppe, L. *Catalysis and Zeolites*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **1999**, p 1-46.
- Xia, Q.H., Hidajat, K. Kawi, S. "Adsorption and catalytic combustion of aromatics on platinum-supported MCM-41 materials", *Catal. Today* **2001**, 68(1-3), 255-262.
- Yen, S.H., Jeng, F.T., Tasi, J.H. "Adsorption of methyl-ethyl ketone vapor onto zeolites", *J. Environ. Sci. Heal. A* **1997**, 32(8), 2087-2100.
- Yun, J.H., Duren, T., Keil, F.J., Seaton, N.A. "Adsorption of methane, ethane, and their binary mixtures on MCM-41: Experimental evaluation of methods for the prediction of adsorption equilibrium", *Langmuir* **2002**, 18(7), 2693-2701.
- Zeiss, R.F., Ibbetson, C. "Cryogenic condensation puts a chill on VOCs", *Pollut. Eng.* **1997**, 29(9), 56-61.

Zhao, X. S., Ma, Q., Lu, G. Q.M. "VOC removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon", *Energ. Fuel.* **1998**, 12(6), 1051-1054.

Zhao, X.S., Lu, G.Q.M., Hu, X. "A novel method for tailoring the pore-opening size of MCM-41 materials", *Chem. Commun.* **1999**, 15, 1391-1392.

Zhao, X.S., Lu, G.Q. "Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study", *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102(9), 1556-1561.

王志龍, 陳長林, 鄭淑芬, 牟中原, "中孔洞觸媒之發展與應用", *化工技術* **2001**, 9(6), 174-190 .

白曠綾, 楊泰辰, 黃文賢, 李谷蘭, 林育旨, "園區半導體製造業廢氣處理及排放調查研究", 國科會科學工業園區管理局, 2000。

白曠綾, 賴慶智, 林育旨, 康育豪, 李谷蘭, 曾映棠, 劉政彰, 陳建志, 張國財, 劉惠綺, 楊德志, "新竹科學園區半導體及光電製造業空氣污染防制設施績效提升輔導", 國科會科學工業園區管理局, 2001。

白曠綾, 盧重興, 曾映棠, 許世杰, 張國財, 林育旨, 林家欣, 陳建志, 洪錦德, "新竹科學園區半導體及光電製造業空氣污染防制設施績效提升輔導 II", 國科會科學工業園區管理局, 2002。

張豐堂, 林育旨, 白曠綾, 白寶實, "蜂巢狀濃縮吸附沸石轉輪受高沸點去光阻劑之影響與預防措施", *第十八屆空氣污染技術研究研討會 2001*, 吸附相關研究議程, 台灣高雄, 高雄第一科技大學。

張豐堂, 林育旨, 白曠綾, 白寶實, "提升既有沸石濃縮轉輪焚化系統效能之實廠研究案例", *半導體科技* **2003**, 41, 80-84.

環境保護署, 空氣中揮發性有機化合物檢測方法— 不銹鋼採樣筒 / 氣相層析質譜儀法 (NIEA A715.11B) , <http://www.niea.gov.tw/niea/AIR/A71511B.htm>, accessed in Jan. 2002.

附錄

附錄 1 個人學經歷資料

姓名：林育旨(Yu-Chih Lin)

性別：男

籍貫：台灣省台南縣

出生年月日：民國 63 年 2 月 14 日

聯絡電子信箱：yuchih.ev89g@nctu.edu.tw;

學歷：

國立交通大學環境工程研究所博士 (2000.9~2005.1)

國立交通大學環境工程研究所碩士(1996.9~1998.6)

國立交通大學機械工程系學士(1992.9~1996.6)

經歷：

元培科學技術學院環境工程衛生系兼任講師(2004.2~2004.7)

行政院環境保護署甲級廢水污染防治專責人員(2001)

國立交通大學環境工程研究所第一屆學聯會會長(2001)

聯勤總部工安環保少尉後勤官(優秀義務役退伍軍官，1998.7~2000.4)

專業領域：

高科技工業空氣污染防制技術、氣膠程序合成奈米級材料與應用、吸附與觸媒反應工程、污染防制技術分析與規劃、焚化爐熱源節能開發。

附錄 2 個人著作目錄

一、學術期刊論文

1. **Yu-Chih Lin** and Hsunling Bai (2002), “Evaluation of the Economic Instruments on Nitrogen Oxides Removals: An Example of the Implementation of the Selective Catalytic Reduction Process.”, *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*, Vol.12, No. 2, pp. 113-121.
2. Feng-Tang Chang, **Yu-Chih Lin**, Hsunling Bai, and Bau-Shei Pei (2003), “Adsorption and Desorption Characteristics of VOCs' on the Thermal Swing Honeycomb Zeolite Concentrator”, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 53, pp. 1384-1390 (SCI=1.115, 2003, EI).
3. **Yu-Chih Lin**, Hsunling Bai, and Chung-Liang Chang (2004), “Adsorption of Acetone on Hexagonal Nanostructured Zeolite Particles”, *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*, Vol. 14, No.2, pp.99-105.
4. **Yu-Chih Lin**, Feng-Tang Chang, Hsunling Bai, and Bau-Shei Pei (2005), “Control of VOCs Emissions by Condenser Pre-treatment in a Semiconductor Fab”, accepted by *Journal of Hazardous Materials*. (SCI=1.099, 2003, EI)
5. **Yu-chih Lin**, Hsunling Bai and Chung-Liang Chang (2005), “Applying Hexagonal Nanostructured Zeolite Particles for Acetone Removal”, accepted by *Journal of the Air & Waste Management Association*.(SCI=1.115, 2003, EI)
6. Hsunling Bai, **Yu-chih Lin** (2005) “Mesoporous Adsorbents for Air Pollution Control -A Review” , revised to *Journal of the Chinese Colloid and Interface Society*, invited paper for the special issue of “Application of nanotechnology in environmental science”.
7. **Yu-chih Lin** and Hsunling Bai (2005), “Temperature effect on mesostructure of silica particles synthesized by aerosol spray method”, to be submitted.

二、專業期刊論文

1. 張豐堂、**林育旨**、白寶實、白曠綾、鄭石治(2004), “次世代 TFT-LCD 產業揮發性有機廢氣處理設備之最佳化設置研究”, submitted to 工業污染防治季刊。
2. **林育旨**、白曠綾、張豐堂 (2004), “半導體及光電產業現行揮發性有機廢氣控制設備之選用評估”, 工業污染防治季刊, Vol.23 (1), pp.23-31.
3. 張豐堂、**林育旨**、白曠綾、白寶實(2003), "提升既有沸石濃縮轉輪焚化系統效

能之實廠研究案例", 半導體科技, No.41, pp.80-84.

三、研討會論文

1. 林育旨、白曠綾、張宗良(2004), “六角晶型奈米孔徑沸石吸附材對揮發性有機物之吸附效果探討”, 2004 年第一屆環境保護與奈米科技學術研討會。
2. 林育旨、白曠綾、張宗良、塗佳霖(2003), “利用連續式氣膠程序製備中孔洞矽質材料進行吸附半導體 VOCs 之探討”, 2003 年第二十屆空氣污染控制技術研討會。(最佳論文獎第三名)
3. 林育旨、白曠綾、張宗良(2003), “以連續式氣膠程序製備具立體中孔洞結構矽質材料-物理結構及粒徑分佈影響因子探討”, 2003 年第十屆氣膠科技研討會。
4. Yu-chih Lin, F. T. Chang, Hsunling Bai, and B. S. Pei(2003)” Combined Condenser and Zeolite Concentrator for VOC_s Emission Controls from Semiconductor Industry”, 96th Air & Waste Management Association, Paper NO.69595, Session NO.AE-2a.
5. 張豐堂、林育旨、白曠綾、白寶實(2003), “增益沸石濃縮轉輪焚化系統效能之探討”, 2003 高科技業空氣污染防制研討會, pp.58-62。(最佳論文獎)
6. 林育旨、張豐堂、白曠綾、白寶實(2002), “沸石吸附濃縮轉輪處理半導體 VOC_s 廢氣之主要影響參數探討”, 第一屆高科技工業環保技術及安全衛生學術及實務研討會, pp.47-57。
7. Yu-chih Lin, F. T. Chang, Chiehchih Chen, Hsunling Bai, S.L. Hsieh and J.C. Chu (2002), “Air Pollution Control in the Semiconductor and Photoelectric Industries in Taiwan”, 95th Air & Waste Management Association, Paper NO.43049, Session NO.AE-2b.
8. 張豐堂、林育旨、白曠綾、白寶實(2002), “半導體產業 VOC_s 廢氣應用冷凝器控制之實例探討”, 第八屆海峽兩岸環境保護研討會, pp.1313-1319。
9. F. T. Chang, Yu-chih Lin, Hsunling Bai, B. S. Pei and Ajay Gupta (2002), “Effect of Operating Parameters on the Performance of ZSM-5 Zeolite Honeycomb Rotor for VOC_s Treatment”, 95th Air & Waste Management Association, Paper NO.43023, Session NO.AE-2b.
10. 張豐堂、林育旨、白曠綾、白寶實 (2001), “蜂巢狀濃縮吸附沸石轉輪受高沸點去光阻劑之影響與預防措施”, 第十八屆空氣污染技術研究研討會, 吸附相關研究議程, 光碟版。
11. 劉惠綺、白曠綾、林育旨 (2001), “排放交易制度與空污費制度合併推行與否之

評估”，第十四屆環境規劃與管理研討會，環境規劃與政策議程，光碟版。

12. 林育旨、白曠綾 (1998) “選擇性觸媒還原法拖銷技術應用於台灣地區經濟可行性之研究”，第十五屆空氣污染技術研究研討會, pp 317-322。

四、專利：

1. 張豐堂、田磊、林育旨(2003)，”蓄熱式燃燒爐的熱能回收法”，(台灣專利審查中，案號：0092108224)

五、專題研究計畫

1. 李茂松、陳明輝、白曠綾、黃志彬、周珊珊、徐樹剛、邵信、蕭碧蓮、柳萬霞、林育旨、吳政倫 (2004)，”新竹科學工業園區事業廢氣、廢水污染防治(治)設施效能提昇輔導暨自主管理推動計畫”(新竹科學工業園區管理局)。
2. 白曠綾、林育旨(2004)，”沸石吸附濃縮轉輪去除半導體及光電產業 VOCs 廢氣之關鍵影響因子探討 II”(行政院國家科學委員會)。
3. 白曠綾、林育旨(2003)，”沸石吸附濃縮轉輪去除半導體及光電產業 VOCs 廢氣之關鍵影響因子探討 I”(行政院國家科學委員會)。
4. 白曠綾、黃志彬、陳建志、林育旨、洪錦德、黃欣惠、洪益凱、江萬豪、林柏廷、陳佳欣、柯宏杰、蘇育俊、林欣慧、劉旭娟、陳韋弘、許世杰(2003)，”科學園區事業廢氣、廢水處理設施功能提升輔導”(科學工業園區管理局)。
5. 白曠綾、盧重興、曾映棠、許世杰、張國財、林育旨、林家欣、陳建志、洪錦德(2002)，”新竹科學園區半導體及光電製造業空氣污染防治設施績效提升輔導 II”(科學工業園區管理局)。
6. 白曠綾、賴慶智、林育旨、康育豪、李谷蘭、曾映棠、劉政彰、陳建志、張國財、劉惠綺、楊德志(2001)，”新竹科學園區半導體及光電製造業空氣污染防治設施績效提升輔導”(科學工業園區管理局)。
7. 白曠綾、楊泰辰、黃文賢、李谷蘭、林育旨(2000)，”園區半導體製造業廢氣處理及排放調查研究”(科學工業園區管理局)。

六、其他著作

1. 林育旨(1998)，”選擇性觸媒還原法脫硝技術應用於台灣地區經濟可行性之研究”，國立交通大學環境工程研究所碩士論文。