

知識物件上傳表

計畫名稱：節能綠色吸附材料關鍵元件及設備技術開發計畫(1/3)

上傳主題：高矽沸石固定床吸附甲苯：實驗和 Langmuir 模型模擬

提報機構：行政院原子能委員會核能研究所

資料時間：111 年 6 月 7 日

與計畫相關	<input checked="" type="checkbox"/> 是
國別	<input checked="" type="checkbox"/> 國內
能源業務	<input type="checkbox"/> 總體能源 <input type="checkbox"/> 化石能源 <input type="checkbox"/> 電力 <input type="checkbox"/> 核能 <input type="checkbox"/> 新及再生能源 <input checked="" type="checkbox"/> 節約能源
能源領域	<input type="checkbox"/> 政策與法規 <input type="checkbox"/> 環境衝擊與調適 <input type="checkbox"/> 經濟及產業 <input checked="" type="checkbox"/> 科技 <input type="checkbox"/> 統計資訊
決策知識類別	<input type="checkbox"/> 建言 <input checked="" type="checkbox"/> 評析 <input type="checkbox"/> 標竿及統計數據 <input type="checkbox"/> 其他
重點摘述	<p>本文以甲苯(TOL)作為沸石材料吸附揮發性有機化合物的吸附實驗化合物，實驗使用的沸石吸附材料有 FAU(Faujasite; 八面沸石)、ZSM-5(H-Z, Na-Z) 和 MOR(Mordenite; 絲光沸石)等材料。由實驗及模型模擬可得知 FAU、Na-Z 和 MOR 等材料的吸附實驗之 I 型等溫線與 Langmuir (朗繆爾)模型模擬結果吻合，但 H-Z 之 Langmuir 模型模擬出的曲線與吸附實驗之 I 型等溫線有些偏差，係因 H-Z 材料結構與其他實驗材料結構不同關係，經使用 SL(Successive Langmuir；連續朗繆爾)模型能擬合吸附實驗曲線之起伏變化。另，H-Z 和 Na-Z 材料之間吸附性能差異，從動態吸附過程觀察，Na⁺與甲苯在交叉點處的強相互作用，Na⁺陽離子阻止甲苯分子在交叉點處的重新配位，因而阻礙甲苯分子在正弦通道之填充進行。</p>
詳細說明	<p>揮發性有機化合物(VOC)廣泛使用於許多工業製程，主要的排放源來自石油煉油廠，及使用溶劑進行表面處理作業場所。許多 VOCs 是有毒及會致癌影響人類健康，VOC 的排放會造成室內、外環境危害，因此，去除空氣中 VOC 含量以符合最新環境法規排放標準之 VOC 減量排放技術，日益引起人們重視。</p> <p>降低空氣中 VOC 濃度，是減少 VOC 危害環境常用的方法，在工業中有許多降低空氣中 VOC 濃度的處理方法，如吸附、催化及氧化等。現今使用吸附方法減少 VOC 濃度是最佳策略，吸附技術可簡單及經濟去除污染物，且其操作容易、耗能低，過去研究也顯示在低濃度 VOC 含量狀況下，使用吸附技術仍是有效的。</p>

吸附過程取決於吸附劑在平衡和動力學的質量傳輸，有良好吸附等溫線和快速動力學傳輸反應，則是理想吸附行為。目前有幾種可從空氣中移除 VOC 之吸附材料，如矽膠、沸石、多孔材料和活性碳等材料。活性碳有高比表面積和孔結構、價格低廉，是被廣泛使用的吸附劑，但活性碳的吸附能力受到環境濕度顯著的影響，以及有脫附再生困難等缺點，人們因而朝開發新的吸附劑材料替代活性碳之方向努力。疏水性沸石材料具有不易燃燒、化學和熱穩定性、且在相對較高的濕度下能保持良好的吸附能力且容易再生。

沸石是有微孔特性的鋁矽酸鹽結晶材料，有高比表面積結晶骨架結構及靈活結構組成，使沸石成為吸附 VOC 的明日之星。依研究顯示，沸石的吸附性能取決於吸附材料的結晶骨架、孔結構、補償陽離子和化學性質等，吸附過程係由吸附劑顆粒周圍邊界層之傳質外轉移、孔內擴散內轉移、孔壁上表面吸附擴散及沿孔內表面擴散等步驟組成。

若考量沸石劑材料之外部和內部轉移現象，吸附模型顯的複雜，其需要大量參數進行求數值解。因此，在大多數研究中，使用簡易的吸附數學式模型模擬，可以顯著節省計算求解時間，但因在求解過程中有假設平衡及忽略傳質阻力等條件，所以所求得到的數值，可能是在一個有限精確等級的結果。

本文是進行疏水性沸石吸附 VOC 的研究，研究著重於(i) 研究沸石通道尺寸和孔結構對 MOR、ZSM-5 和 FAU 等材料之吸附影響。(ii) 分析補償陽離子的影響。(iii) 建立甲苯貫穿曲線模型。為達成上述目標，本文進行氣、固平衡實驗和動態吸附實驗，藉由動態吸附實驗所獲得的突破曲線與理論預測模型進行比較。

材料和研究方法

吸附劑

本研究使用 MOR、FAU 和兩種 ZSM-5 (H-Z, Na-Z)等 4 種疏水性微孔沸石材料作為吸附劑，ZSM-5 因補償陽離子的性質不同，可分為 Na^+ 和 H^+ 補償陽離子之 H-Z 和 Na-Z 等材料。MOR、FAU 和 ZSM-5 等 3 種沸石的結構示意圖，如圖 1 所示，MOR 主要由 $6.5 \times 7 \text{ \AA}$ 的 12 元直通道和孔徑組成，並存在側袋 ($2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$)。FAU 由立方八面體組成，稱為方鈉石籠或 β 籠，通過六棱柱連接在一起的 β 籠組件，提供了 13 \AA 直徑的超級籠，12 個氧原子孔 (7.4 \AA 直徑) 互連。ZSM-5 有三維孔隙網絡，具有 10 元直通道和正弦環通道，孔徑分別為 $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ 和 $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ 。沸石樣品在實驗前先進行熱脫氣程序、在 500°C 下烘箱乾

燥 6 小時後，儲存在乾燥器待實驗使用。

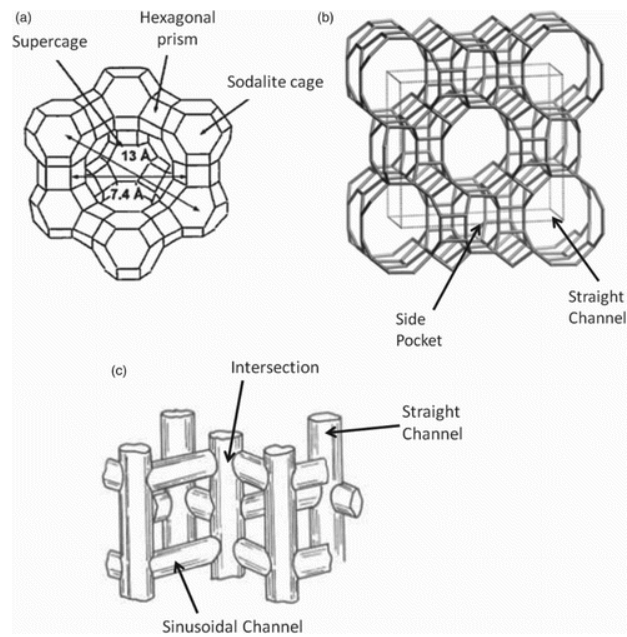


圖 1 沸石結構：(a)MOR；(b)FAU；(c)ZSM-5

沸石樣品特性

比表面積和孔體積量測是使用 Micromeritics ASAP 2010 儀器在 -196°C 下，藉由氮氣吸附-脫附所得數據。氮氣吸附之前，沸石樣品在 90°C 下脫氣 1 小時，然後在 350°C 下脫氣 4 小時。比表面積 (S_{BET}) 是由氮氣吸附等溫線計算，使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程。微孔體積 (V_{micro}) 是通過應用 Horvath-Kawazoe 方法確定孔徑分佈。表 1 是沸石樣品的物理化學特性。樣品根據補償陽離子和沸石的名稱命名。由表 1 可以看出，雖 H-Z 和 Na-Z 的 Si/Al₂ 比及補償陽離子的性質不同，但其物理性質是相似。

表 1 沸石樣品的物理化學特性

Sample	Zeolite	Compensating cation	Pore size aperture (Å)	d_p^a (mm)	Binder weight (%)	a^b (m ² m ⁻³)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	Si/Al ₂ ratio ^c
Na-Z	ZSM-5	Na ⁺	5.1 × 5.5	1.7	/	3529	309	0.12	360
H-Z	ZSM-5	H ⁺	5.3 × 5.6	1.6	20	3750	308	0.11	2100
H-FAU	FAU	H ⁺	7.4	1.8	20	3333	608	0.23	13.8
H-MOR	MOR	H ⁺	2.6 × 5.7 (pocket) 6.5 × 7 (channel)	1.8	20	3333	508	0.21	230

吸附/分析程序

甲苯當作 VOC 模型，其分子動力學直徑為 5.8 Å。使用火焰離子化檢測器的 GAS 色譜儀 (Varian 3800 GC) 分析甲苯濃度，使用膜厚為 1.0 μm 的 CP-SIL 8 毛細管柱 (30 m × 0.53 mm 內徑) 進行甲苯分離。

吸附等溫線

吸附等溫線是在 25°C (±1°C) 下使用體積方法確定的。吸附量 Q_e 由氣相中的質量平衡計算得出：

$$Q_e = \frac{V}{m} (C_o - C_e) \dots\dots(1)$$

式中 C_o 和 C_e 分別是初始和平衡濃度 (mol m^{-3})， V 是反應器的體積 (m^3)， m 是固體的質量 (kg)。

實驗突破曲線

使用的實驗裝置如圖 2 所示。動態吸附實驗在固定床流動反應器（內徑 4.5 厘米，長度 15 厘米）中進行，溫度為 21°C (±1°C) 和 101 kPa。使用鼓泡系統(bubbling system)產生乾燥空氣/VOC 混合物，流速為 $1.83 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ，VOC 濃度固定為 0.011 mol m^{-3} 。實驗條件在表 2 中顯示，甲苯(TOL)總吸附 Q (mol kg^{-1})使用以下方程從質量平衡計算：

$$Q = \frac{FC_{\text{TOLin}}}{m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_{\text{TOLin}}}\right) dt \dots\dots(2)$$

式中 C_{TOLin} 是甲苯的入口濃度 (mol m^{-3})； F 是體積流量 ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$)， t_s 沸石飽和所需時間； C 是時間函數的出口甲苯濃度 (mol m^{-3})。

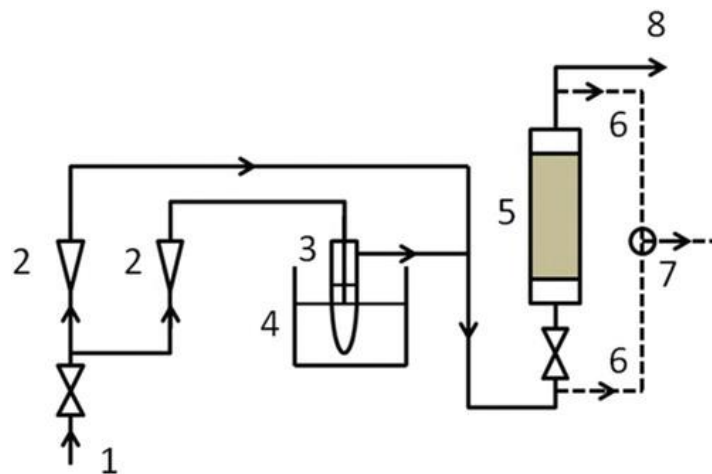


圖 2. 動態吸附實驗裝置。(1) 乾燥空氣入口；(2) 流量計；(3) 起泡器；(4) 恆溫槽；(5) 吸附床；(6) 氣樣出口；(7) 氣體分析儀的三通閥；(8) 廢氣。

表 2 突破曲線實驗條件

Sample	H (m)	m (g)	ρ (kg m^{-3})	ϵ (-)
Na-Z	0.09	132	845	0.36
H-Z	0.09	98	680	0.39
H-FAU	0.09	70	490	0.35
H-MOR	0.09	91	658	0.34

註：表中 H 、 m 、 ρ 、 ϵ 分別為長度、質量、固定床密度和空隙率沸石顆粒。

結果與討論

等溫線

甲苯的吸附等溫線，如圖 3(a)所示。圖中 H-FAU、H-MOR 和 Na-Z 曲線為 I 型等溫線，由圖 3a 中可以觀察到 H-FAU 的吸附容量高於 H-MOR 和 Na-Z，這可能是由於 H-FAU 的比表面積 (S_{BET}) 高於 H-MOR 和 Na-Z，如表 1 所示。但對於沸石材料而言，比表面積 (S_{BET}) 的值並不是唯一重要的參數，有時污染物的動力直徑與吸附材料孔隙孔徑處於同一數量級，亦會增加吸附容量。本研究 H-FAU 有較大的孔徑，可減少空間位阻現象的發生，如 H-MOR 的微孔體積與 H-FAU 相似，但因甲苯 TOL (5.8 \AA) 分子無法進入側袋 ($2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$)，因此可用吸附體積就減少了 53%。圖 3(a)也顯示使用 Langmuir 模型所得到之模擬曲線，很近似實驗性 H-FAU、Na-Z 和 H-MOR 等溫線，如同對 I 型等溫線的預測。

然而在圖 3(b)所示，使用各類型之 Langmuir 模型模擬 H-Z 沸石材料之吸附曲線，模型模擬之吸附曲線與實驗吸附等溫線不太吻合，如 H-Z 沸石材料實驗吸附之等溫線，在 Q_e 大約為 0.6 mol kg^{-1} 及 C_e 高於 0.051 mol m^{-3} 時，吸附曲線之斜率增加變化，使 H-Z 沸石材料比表面積與 Na-Z 在相同狀況下，H-Z 沸石材料的吸附容量高於 Na-Z。過往研究資料顯示，一般吸附曲線若為 S 形等溫線，通常為多層吸附的現象，但在本研究案例，甲苯的動力學直徑 (5.8 \AA) 與 H-Z 沸石材料之孔隙孔徑處於同一大小級，因此不可能形成第二層，學者明確指出，本研究案例之 H-Z 沸石材料吸附曲線之斜率產生增加變化，這種行為不是多層吸附，而是在交叉點和通道等兩個吸附位點產生吸附。

因此，可以使用 Langmuir 的變化模型，如 DL(Double Langmuir; 雙朗繆爾)模型和 SL(Successive Langmuir; 連續朗繆爾)模型，兩者都是考量有兩個吸附位點，只是不同的應用假設。DL 模型，是描述兩個同時

填充吸附位點，就像具有許多吸附位點的異質表面。SL 模型，考慮兩個連續填充吸附位點，吸附方程式詳見表 3，建模應用結果如圖 3(b)，圖中所示 DL 模型與 SL 模型在低負載吸附能準確預估 H-Z 沸石材料之吸附曲線，但對於更高的吸附負載，準確性就有些差異。實驗進行所得到的吸附數據準確性較高，簡單的 Langmuir 模型與 DL 模型，並不能精確模擬高吸附負載。SL 模型可獲得較好吸附負載模擬結果。由這實驗及模型模擬結果，似乎說明兩個吸附位址站點不會同時填滿，可以假設 H-Z 沸石之交叉點吸附位址是優先吸附位點，在高負載的情況下，在這些位點上完全負載甲苯分子後，吸附在正弦通道內部進行。

另在此在討論 Na-Z 和 H-Z 等溫線之間的差異，其可能與補償陽離子的性質有關，較大尺寸的 Na^+ (1.16 \AA) 與 H^+ 的直徑 ($1.6 \times 10^{-5} \text{ \AA}$) 相比， Na^+ 可引起空間位阻，由於甲苯分子的動力學直徑 (5.8 \AA) 和正弦通道 ($5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$) 的尺寸相當， Na^+ 可以阻止正弦通道的甲苯分子進入。

陽離子和甲苯之間相互作用的強度可以是另一種解釋，在甲苯吸附的情況下，陽離子 Na^+ 充當路易斯酸與 π 電子形成強相互作用 Na^+ 與甲苯之間的相互作用大於 H^+ 與甲苯之間的相互作用。

因此，我們可以假設，在 Na-Z 的情況下，因 Na^+ 和甲苯之間強大的相互作用，甲苯不能進入正弦通道，使甲苯重新定向是不可能的，因此，吸附不能在通道內繼續進行，並且可能僅限於 Na-Z 的交叉點。然而對於 H-Z 吸附甲苯情況而言，其就不是如此現象。

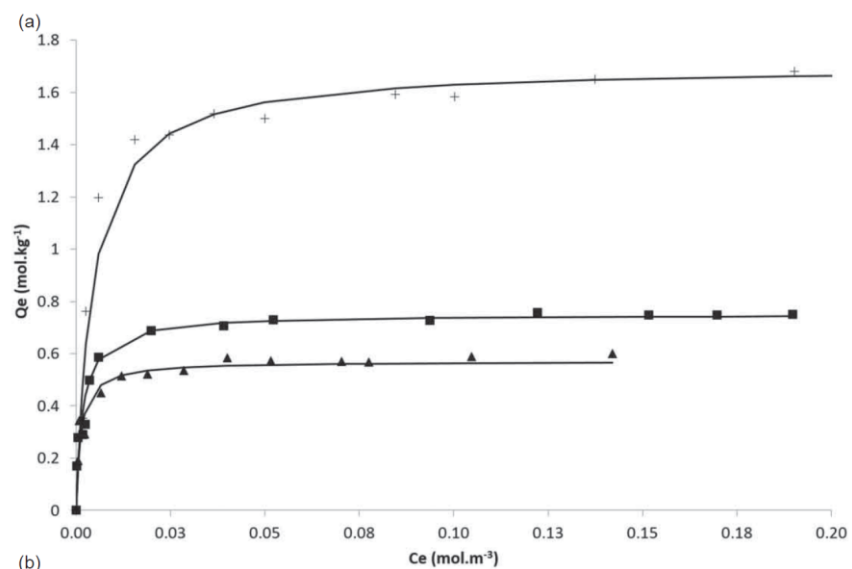


圖 3(a) 沸石在 25°C 和 101 kPa 下的吸附等溫線：(▲)Na-Z；(■) H-MOR；(+) H-FAU；(-)用 Langmuir 模型模擬。

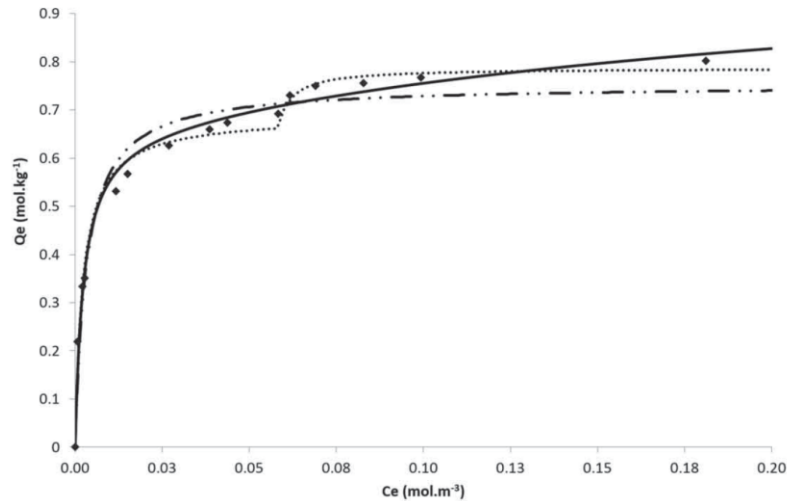


圖 3(b) 沸石在 25°C 和 101 kPa 下的吸附等溫線：(◆)H-Z；(- - -) 用 Langmuir 模型模擬；(···) SL 模型模擬；(-) DL 模型模擬。

表 3 Langmuir 之 DL 或 SL 模型擬合到實驗等溫線之參數

Isotherm model		Q_{\max} (mol kg ⁻¹)	b (m ³ mol ⁻¹)
H-MOR	Langmuir ^a	0.75	552
H-FAU	Langmuir	1.70	227
Na-Z	Langmuir	0.57	810
H-Z	Langmuir	0.75	309
	Successive Langmuir ^b	0.69/0.12	426/264
	Double Langmuir ^c	0.66/0.43	437/3.35

Note: b_i , $Q_{\max i}$, b_c , $Q_{\max c}$ are the parameters of the Successive Langmuir model or DL model with subscripts i and c denoting the intersections and channels, respectively.

$$^a Q_e = \frac{b Q_{\max} C_e}{1 + b C_e}$$

$$^b Q_e = \frac{b_i Q_{\max i} C_e}{1 + b_i C_e} \quad \text{if } C_e \leq C_{\text{lim}} = 0.051 \text{ mol m}^{-3},$$

$$Q_e = \frac{b_i Q_{\max i} C_{\text{lim}}}{1 + b_i C_{\text{lim}}} + \frac{b_c Q_{\max c} (C_e - C_{\text{lim}})}{1 + b_c (C_e - C_{\text{lim}})} \quad \text{if } C_e > C_{\text{lim}}.$$

$$^c Q_e = \frac{b_i Q_{\max i} C_e}{1 + b_i C_e} + \frac{b_c Q_{\max c} C_e}{1 + b_c C_e}$$

貫穿曲線(Breakthrough curve)

圖 4(a)中 H-MOR 沸石之甲苯貫穿曲線陡峭與其他沸石相比，甲苯傳質到 MOR 的孔中是有利的。H-FAU 起初的曲線波動出現較早，之後延展較長，導致較晚的突破貫穿。

Na-Z 和 H-Z 材料同屬 ZSM-5 結構，具有相似的物理性質，但 Na-Z 和 H-Z 之間的穿透曲線的外觀走向，在圖 4(a)、(b)中是不同的，這可能是由於吸附分子之間的強相互作用以及前面提到的 H-Z 的兩個吸附位點的存在。

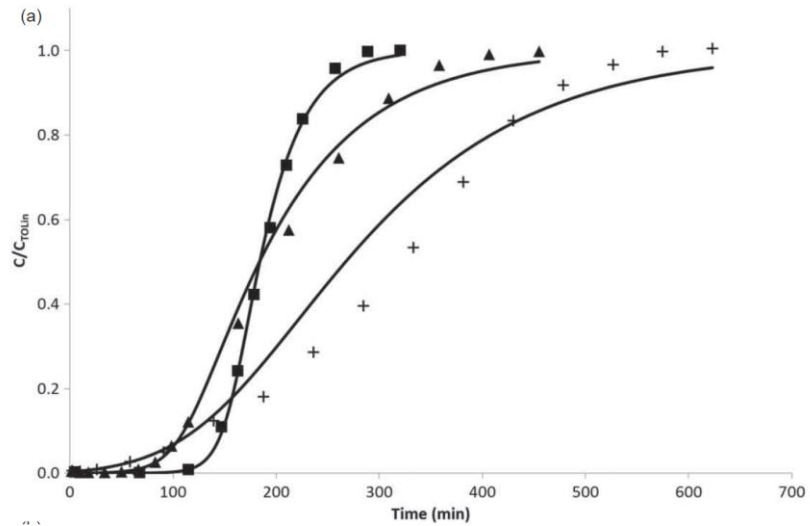


圖 4(a)：沸石對甲苯吸附的影響：(■) Na-Z；(▴) H-MOR；(+) H-FAU 實驗曲線；(—)用 Langmuir 模型模擬。

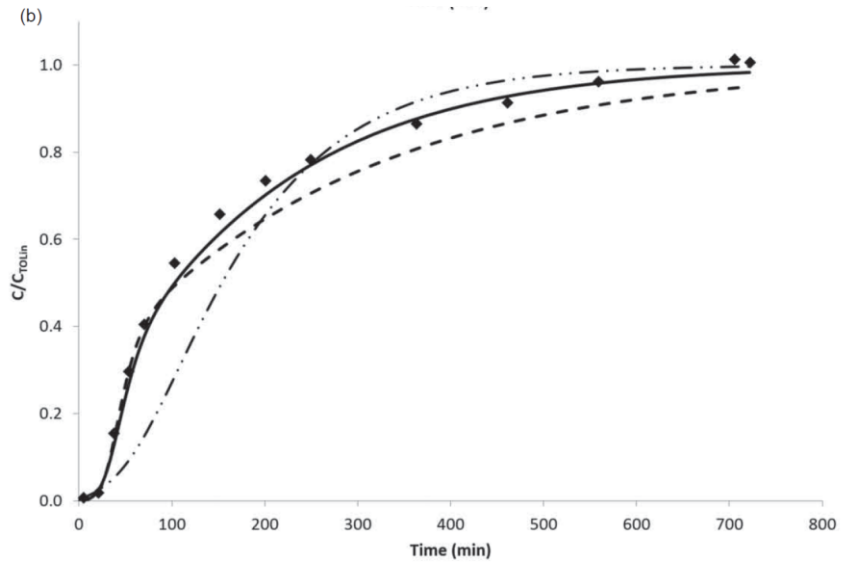


圖 4(b)：H-Z 上的甲苯突破曲線：(◆)實驗數據；(- · -) 使用雙朗繆爾參數在兩個位點上吸附；(- - -) 使用 SL 模型參數在兩個位點上的吸附；(-) 使用 SL 模型的 Q_{maxi} 和 Q_{maxc} 進行吸附，參數 b_i 和 b_c 補償兩個位點之間缺乏互連。操作條件：21°C，101 kPa， C_{TOLin} ：0.01 mol m⁻³。

結論

由於實驗和建模研究的結果，根據沸石的性質提出吸附現象瞭解。

1. 吸附取決於沸石結構孔隙的大小，甲苯可以很容易地進入 FAU 材料孔洞網絡，很難進入絲光沸石或 Na-Z 材料孔洞。Langmuir 模型可精確模擬 I 型等溫線。
2. 化學現象改變吸附特性，如 ZSM-5 補償陽離子可以發揮作用。一些強化學現象互作用，溶質可以在一個吸附位點被阻止，如 Na-Z 材料。在 H-Z 的情況下，溶質與補償陽離子沒有相互作用發生，溶質可以擴散到次級內部網絡。
3. 兩個吸附位點吸附的假設下，SL 模型比 DL 模型更擬合實驗等溫線，說明這兩個位點上的吸附是串聯發生而不是平行發生。
4. 考慮正弦通道和交叉點這兩個不同的吸附位點，如果假設平行吸附，則該模型無法表示穿透曲線，但可以通過連續吸附的假設提供高水平的準確性。
5. 多孔材料內部看不見摸不著，實際的多孔介質孔隙結構不規則且相當複雜，使用模型模擬多孔介質的滲透性，其所得結果將會與實際有些誤差。

主要參考資料來源：

Nicolas Brodu et al., "Fixed-bed adsorption of toluene on high silica zeolites: experiments and mathematical modeling using LDF approximation and a multisite model," *Environmental Technology*, Vol.36, No. 14, 807 - 1818.

關鍵字

揮發性有機化合物、吸附、貫穿曲線建模、疏水性沸石、補償陽離子

註：1. 請計畫執行單位上傳提供較具策略性的知識物件，不限計畫執行有關內容。

2. 請計畫執行單位每季更新與上傳一次，另有新增政策建議可隨時上傳。

3. 文字精要具體，量化數據盡量輔以圖表說明。