

## 低分壓下二氧化碳吸附劑之吸附動力學探討

周豐志<sup>1</sup> 吳淑姿<sup>2,3</sup> 余世宗<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>大葉大學環境工程學系

<sup>2</sup>大葉大學生物產業科技學系

<sup>3</sup>大葉大學餐旅管理學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

\*yust@mail.dyu.edu.tw

### 摘要

本研究使用吸附劑（活性炭、silica xerogel 和 amine-grafted silica xerogel），探討三種吸附劑吸附二氧化碳分子的吸附動力學模式（pseudo-first-order kinetic model、pseudo-second-order kinetic model 與 intraparticle diffusion model）與等溫吸附模式（Freundlich 與 Langmuir 等溫吸附模式）。活性炭吸附劑吸附二氧化碳氣體分子之實驗結果以 pseudo-second-order kinetic model 有較好的線性關係。silica xerogel 與 aminosilane-modified silica 吸附劑吸附二氧化碳氣體分子之實驗結果，silica xerogel 以 pseudo-second-order kinetic model 有較好的線性關係，aminosilane-modified silica 以 intraparticle diffusion model 有較好的線性關係。計算之  $q_e$  值與實驗  $q_e$  值較相近。三種吸附劑之等溫吸附模式，以 Langmuir 模式有較好的線性關係，且三種吸附劑的  $R_L$  值均介於  $0 < R_L < 1$  時，為有利性吸附。

**關鍵字：**活性炭，silica xerogel，amine-grafted silica xerogel，二氧化碳

## Kinetics of CO<sub>2</sub> Adsorption under Low CO<sub>2</sub> Partial Pressures

FENG-ZHI JOU<sup>1</sup>, SHWU-TZY WU<sup>2,3</sup> and SHIH-TSUNG YU<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

<sup>2</sup>Department of Bioindustry Technology, Da-Yeh University

<sup>3</sup>Department of Hospitality Management, Da-Yeh University

168 University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R.O.C.

\*yust@mail.dyu.edu.tw

### ABSTRACT

We investigated the adsorption kinetic models (pseudo-first-order kinetic, pseudo-second-order kinetic, and intraparticle diffusion models) of carbon dioxide adsorbed on three adsorbents (activated carbon, silica xerogel, and amine-grafted silica xerogel) and evaluated isothermal adsorption models (Freundlich and Langmuir models). The experimental results for the adsorption of carbon dioxide gas on the active carbon adsorbents revealed that this model showed a strong linear



relationship with the pseudo-second-order kinetic model. The silica xerogel and aminosilane-modified silica showed strong linear relationships with the pseudo-second-order kinetic and intraparticle diffusion models, respectively. The calculated  $q_e$  values were close to the experimental  $q_e$  values. The isothermal adsorption model of the three adsorbents showed a strong linear relationship with the Langmuir model, and the  $R_L$  values of the three adsorbents were in the range of  $0 < R_L < 1$ , indicating favorable adsorption.

**Key Words:** active carbon, silica xerogel, amine-grafted silica xerogel, carbon dioxide

## 一、前言

室內二氧化碳的主要來源為生物進行代謝作用並藉由呼吸作用排出體外，因此二氧化碳濃度常被作為空氣品質的重要指標。影響室內二氧化碳濃度增高主要原因：(1) 空氣流動速率，空氣流動速率低於  $30 \text{ m}^3/\text{h}$  時，二氧化碳平均濃度約為  $1100 \text{ ppm}$ ，遠超過法規建議的第一類二氧化碳  $400\sim 600 \text{ ppm}$  的標準值，由此可知當室內的換氣效率太低，二氧化碳濃度容易累積於室內 [12]；(2) 二氧化碳濃度隨著空間人數與居留時間增加有累積的現象，且二氧化碳與單位面積的人數呈正相關，超過  $0.54 \text{ 人}/\text{m}^2$  時，二氧化碳會急速增加，所以室內環境的人數多寡將會影響二氧化碳的變化 [3, 6]。長期處於二氧化碳濃度過高的環境，將使工作與學習效率明顯降低，進而影響個人的工作能力 [16]。目前常見的二氧化碳減量處理技術，包括化學溶劑吸收法 (chemical solvent absorption methods)、化學吸附 (chemisorption) 及物理吸附 (physical adsorption) [9-11]。用於吸附二氧化碳的吸附材料主要有活性碳、silica 和沸石等 [9-10, 13]。利用鹼性化合物如氫氧化鈉可以改變質吸附材料的吸附性質，可提昇吸附二氧化碳的能力 [17]。利用硫亞胺 (imidazolate) 修改沸石表面結構之官能基，如 ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks) [10]、SBA-12 (Santa Barbara Amorphous-12) 與 SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) 等，使官能基具有鹼性的 amine 基團 [18]，氧化銅表面以具孔隙之碳修飾 [15]，均可增加其吸附二氧化碳的能力。

吸附劑吸附與脫附氣相之物質的程序為：(1) 膜擴散 (film diffusion)：被吸附的二氧化碳分子，從氣相傳輸至吸附劑顆粒表面時，必需通過圍繞在吸附顆粒之氣膜才能擴散至吸附劑的孔隙內部。(2) 孔擴散 (pore diffusion)：被吸附物的分子，藉由擴散傳輸至吸附顆粒內部之吸附位址，吸附劑比表面積的大小，會影響吸附劑之吸附能

力 [14]。(3) 吸附：被吸附的分子直接與顆粒表面接觸。在吸附過程，吸附劑的吸附效果隨著時間而改變為動力吸附 (kinetic adsorption)；當分子吸附在固體上其脫附及吸附速率相當，即氣相分子被吸附的量維持一定值時，為平衡吸附 (equilibrium adsorption)，吸附劑將不會再增加其吸附量。(4) 脫附：被吸附物質脫離吸附劑的孔隙位址，為脫附反應。當吸附物在孔擴散與吸附二程序反應之速率相同時，吸附反應達飽和動態平衡。影響吸附劑達吸附平衡所需的時間與吸附能力的因素有關，包括吸附劑粒徑、吸附劑孔隙度、溫度、濕度、被吸附質的質傳速率、被吸附質分子量和濃度等。因而吸附速率會隨下列狀況而改變：(1) 吸附劑粒子直徑增加而吸附增加。(2) 吸附劑孔隙度增加而吸附增加。(3) 被吸附質濃度增加而吸附增加。(4) 溫度增加吸附先增加而後下降。(5) 溶質分子量增加而吸附減少 [1, 2]。

吸附是複雜的界面化學變化，與被吸附質與吸附劑表面親和力的作用有關。當溫度固定時，被吸附質於吸附劑之吸附量與氣體平衡壓力間的等溫吸附曲線 (adsorption isotherm)，可提供選擇吸附劑的訊息，包括：(1) 預先瞭解吸附劑的吸附特性與效率，用以評估未來選擇的參考依據。(2) 藉由吸附平衡曲線，可評估吸附劑的使用量。(3) 被吸附質的濃度與吸附劑之吸附量成正比，當被吸附質的濃度改變時，會影響吸附程序 [7]。

本研究依據先前自行設計二氧化碳吸附設備，評估三種吸附劑：活性碳、silica xerogel、amine-grafted silica xerogel 對二氧化碳之吸附效能，以應用於吸附去除室內低分壓二氧化碳 [4, 13]之結果。建立活性碳、amine-grafted silica xerogel 與 silica xerogel 在常溫下之等溫吸附模式與吸附動力模式，建立數學模式以模擬吸附劑對二氧化碳吸附與脫附程序，以建立不同條件下三種吸附劑之吸附與脫附二氧化碳可行性之評估。



## 二、材料與方法

本研究以不同的吸附劑，活性碳（購自Sigma-Aldrich，100 mesh）、silica xerogel（購自Sigma-Aldrich）、amine-grafted silica xerogel（研究室自行進行表面官能基鹼性改質）吸附二氧化碳，探討三種吸附劑吸附二氧化碳的動力學模式，以pseudo-first-order kinetic model、pseudo-second-order kinetic model、intraparticle diffusion三種模式契合，藉以找出這三種吸附劑最適宜的吸附動力學模式。

實驗系統的裝置、silica xerogel的合成、amine-grafted silica xerogel的合成、吸附劑預處理與吸附試驗、吸附劑之二氧化碳平衡吸附量等相關程序已發表於期刊 [4]。

### （一）動力學吸附模式

為瞭解實驗系統的吸附機制，探討不同的吸附劑與溫度效應之相關性，以計算其反應速率，並藉由計結算果判斷不同吸附劑吸附二氧化碳的模式。

#### 1. Pseudo-first-order kinetic model

描述固/氣相吸附反應一階化學吸附動力速率方程式如式（1）和（2） [5]，吸附濃度與時間之關係式為：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

從邊界條件  $t=0, q_t=0$  積分至  $t=t, q_t=q_t$  時：

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

$q_e$ ：平衡之吸附量（mg/g）。

$q_t$ ： $t$  時間之吸附量（mg/g）。

$k_1$ ：一階速率常數（ $\text{min}^{-1}$ ）。

#### 2. Pseudo-second-order kinetic model

描述固/氣相吸附反應二階化學吸附動力速率方程式如式（3）、（4）和（5） [5]，吸附濃度與時間之關係式為：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

從邊界條件  $t=0, q_t=0$  和  $t=t, q_e=q_t$  時：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

$q_e$ ：平衡之吸附量（mg/g）。

$q_t$ ： $t$  時間之吸附量（mg/g）。

$k_2$ ：二階速率常數（ $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ ）。

$h$ ：初始速率（ $\text{mg/g} \cdot \text{min}$ ）

#### 3. Intraparticle diffusion model

描述吸附作用於顆粒內部擴散係數與反應時間之關係，如式（6），[5]，吸附濃度與時間之平方根之關係式為：

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (6)$$

式中

$q_t$ ： $t$  時間之吸附量（mg/g）。

$k_i$ ：顆粒內部擴散係數（ $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ）。

若吸附反應符合方程式，以  $q_t$  對  $t^{1/2}$  作圖將得到線性關係，斜率為  $k_i$ 。

### （二）等溫吸附模式迴歸計算 [2]

等溫吸附系統（isotherm）可以解釋氣體吸附於吸附劑表面之現象，BET模式與Langmuir吸附模式類似，模擬吸附劑表面有單層或多層的孔隙吸附，吸附熱控制在吸附的第一層，被吸附物質的凝結熱控制影響其他層的吸附，等溫吸附模式常用式（7）表示：

$$q(c) = \sum_{i=1}^n \frac{B_i k_i^\beta C_e^\beta}{1 + k_i^\beta C^\beta} \quad (7)$$

$q(c)$ ：吸附劑之單位吸附量（mg/g）。

$C$ ：氣體平衡濃度（mg/L）。

$n, B_i, k_i, \beta$ ，為經驗係數。

#### 1. Freundlich 吸附模式

Freundlich於1926年提出等溫吸附經驗公式，定量吸



附劑所吸附的吸附質與其平衡分壓成正比。Freundlich之基本假設為吸附劑表面具有不同的吸附位址，其吸附能量不同，且每個吸附位址遵守Langmuir等溫模式。吸附劑吸附量 $q_e$ 與平衡濃度 $C_e$ 之關係為：

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

$q_e$ ：平衡時單位吸附劑之吸附量 (mg/g)。

$C_e$ ：達平衡時，溶液中被吸附物質的殘存濃度 (mg/L)。

$k_F$ ：Freundlich等溫線常數 ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}^1$ )，與吸附劑、吸附質的性質及溫度有關。

$n$ ：常數。

以 $\log q_e$ 對 $C_e$ 作圖之線性關係的斜率為 $1/n$ ，截距為 $\log k_F$ ， $n$ 值可由實驗數據模擬得知，藉以判定吸附劑是否有利於二氧化碳之吸附。

## 2. Langmuir吸附模式：

Langmuir於1981年提出描述氣體分子與固體表面間吸附之基本假設為：

- (A) 固體表面具有分佈均勻且具相同吸附能量之吸附位址，每一個吸附位址只能吸附一個分子。
- (B) 各吸附位址能對吸附質之親和力相同。
- (C) 固體表面屬於單層吸收。
- (D) 吸附分子彼此間無相互作用存在。

Langmuir方程式為：

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (9)$$

$q$ ：吸附劑表面吸附量 (mg/g)

$q_m$ ：吸附劑之表面飽和吸附量 (mg/g)

$C_e$ ：吸附質平衡濃度 (mg/L)

$K_L$ ：Langmuir 常數 (L/mg)

以 $C_e/q$ 對 $C_e$ 作圖，可得截距 $\frac{1}{k_L q_m}$ ，斜率為 $\frac{1}{q_m}$ ，即

可求得 Langmuir

常數  $K_L$  與  $q_m$ 。Langmuir 等溫模式適合解釋低濃度之氣體吸附，濃度較高時並不適合此模式 [8]。

Hall 等學者 (1996) 提出利用Langmuir常數 $k_L$ 提出另

外一個分離因子 (separation,  $R_L$ )

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (10)$$

依 $R_L$ 將吸附行為分為四類， $R_L > 1$ 時，為有不利性吸附； $R_L = 1$ 時，代表直線吸附； $0 < R_L < 1$ 時，為有利性吸附； $R_L = 0$ 時，為不可逆吸附 (Irreversible adsorption) [11]。

## 三、結果與討論

### (一) 吸附動力學比較

本研究探討三種吸附劑 (活性碳、silica xerogel 和 amine-grafted silica xerogel) 吸附二氧化碳的動力學模式，以 pseudo-first-order kinetic model、pseudo-second-order kinetic model、intraparticle diffusion 三種模式契合，藉以找出這三種吸附劑最適宜的吸附動力學模式。

#### 1. 擬一階化學動力學模式 (Pseudo-first-order kinetic model)

依式 (2) 計算 26°C 下，三種吸附劑 (活性碳、silica xerogel 與 aminosilane-modified silica) 於不同  $\text{CO}_2$  初始濃度下之固/氣相吸附反應擬一階化學吸附動力學。以  $\log (q_e - q_t)$  對  $t$  作圖列於圖 1。不同溫度下，三種吸附劑之固/氣相吸附反應之擬一階化學吸附動力學模式參數列於表 1、表 2 和表 3。活性碳、silica xerogel 與 aminosilane-modified silica 三種吸附劑之線性回歸係數 ( $R^2$ ) 均較低，活性碳之固/氣相吸附反應表現較另外二種吸附劑低，顯示擬一階化學動力學模式不適用於活性碳對二氧化碳之固/氣相吸附。溫度低，分子動能低，降低氣體擴散速率，因而吸附量低。提昇溫度，分子具備足夠的擴散動能，會增加吸附劑之吸附量。silica xerogel 與 aminosilane-modified silica 二種吸附劑隨溫度增加而吸附量增加，但於線性回歸係數 ( $R^2$ ) 之呈現仍不如其他模式。silica xerogel 與 aminosilane-modified silica 吸附反應速率常數 ( $k_j$ ) 隨溫度增加而減少，活性碳隨溫度增加僅些微增加，由擬一階化學動力學模式公式計算之所得之  $q_e$  值與實驗之  $q_e$  值差異較大，結果顯示，活性碳、silica xerogel 與 aminosilane-modified silica 三種吸附劑吸附二氧化碳分子的吸附反應不適宜使用擬一階化學動力學模式描述。



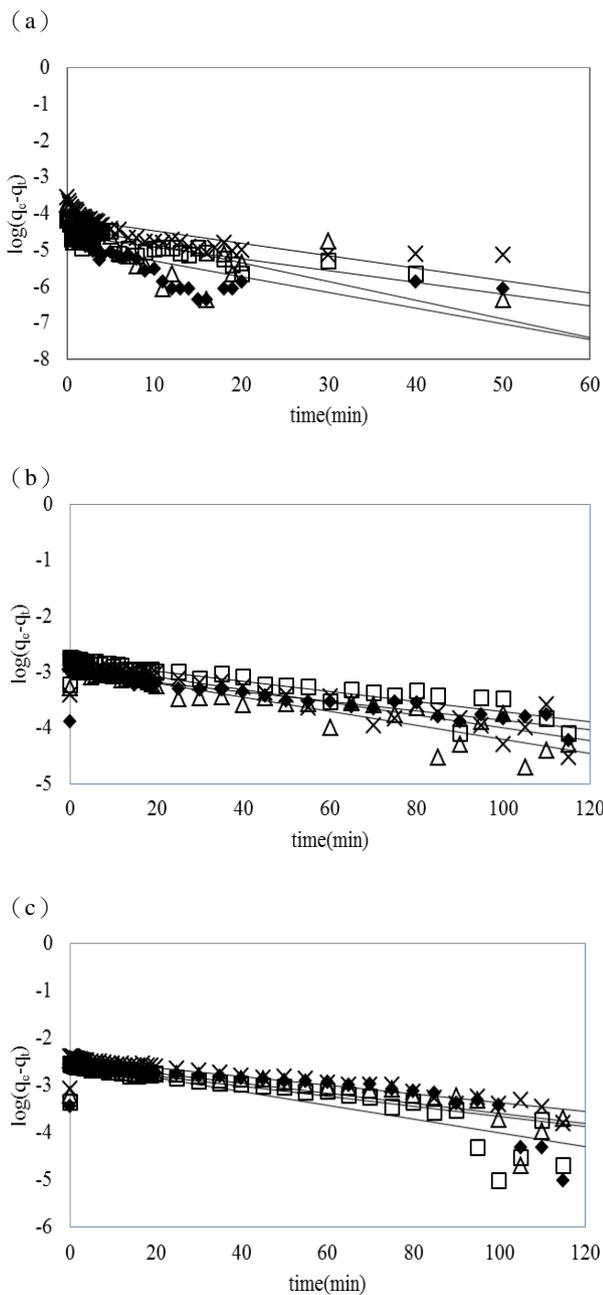


圖 1. 不同  $\text{CO}_2$  初始濃度下(a) 活性碳、(b) silica xerogel、(c) aminosilane-modified silica 之 pseudo-first-order 模式， $26^\circ\text{C}$ ； $\text{CO}_2$  ◆：1,000 ppm；□：2,000 ppm；△：3,000 ppm；x：4,000 ppm

## 2. 擬二階化學動力學模式 (Pseudo-second-order kinetic model)

依式 (4) 計算  $26^\circ\text{C}$  下，三種吸附劑 (活性碳、silica xerogel 與 aminosilane-modified silica) 於不同  $\text{CO}_2$  初始濃度下之固/氣相吸附反應擬二階化學吸附動力學模式。實

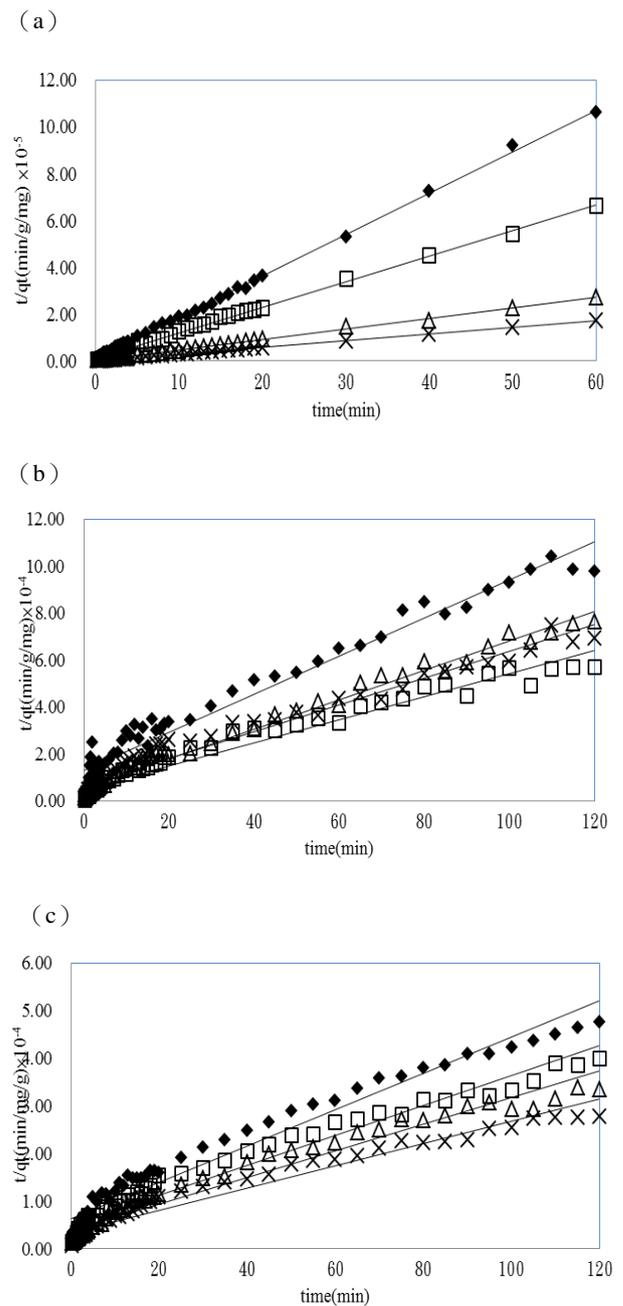


圖 2. 不同  $\text{CO}_2$  初始濃度下(a) 活性碳、(b) silica xerogel、(c) aminosilane-modified silica 之 pseudo-second-order 模式， $26^\circ\text{C}$ ； $\text{CO}_2$  ◆：1,000 ppm；□：2,000 ppm；△：3,000 ppm；x：4,000 ppm

驗結果以  $t/q_e$  對  $t$  作圖列於圖 2，由斜率  $1/q_e$  及截距  $1/(k_2 \cdot q_e^2)$  計算  $q_e$  及  $k_2$ 。不同溫度下，三種吸附劑之固/氣相吸附反應之擬二階化學吸附動力學模式參數列於表 1、表 2 和表 3。在溫度  $26^\circ\text{C}$  下，三種吸附劑 (活性碳、silica xerogel 與 aminosilane-modified silica) 之線性回歸係數 ( $R^2$ ) 分



別為 0.83、0.97 和 0.97；提昇吸附溫度，三種吸附劑之線性回歸係數 ( $R^2$ ) 均趨近於 1，吸附速率常數  $k_2$  隨溫度增加先增加而後減少，溫度太高，分子擴散動能大，降低吸附劑之吸附量，因而吸附速率常數  $k_2$  下降。由擬二階化學動力學模式公式計算所得之三種吸附劑  $q_e$  值較接近實驗之  $q_e$  值，由此說明三種吸附劑吸附二氧化碳分子的行為可以擬二階化學動力學模式來說明。

### 3. 顆粒內部擴散模式 (Intraparticle diffusion model)

依式 (6) 計算不同溫度下，三種吸附劑 (活性碳、silica xerogel 與 aminosilane-modified silica) 於不同  $\text{CO}_2$  初始濃度下之固/氣相吸附反應顆粒內部擴散模式。吸附作用於顆粒內部擴散係數與反應時間的關係，以  $q_t$  對  $t^{1/2}$  作圖列於圖 3。不同溫度下，三種吸附劑之固/氣相吸附反應之顆粒內部擴散模式參數列於表 1、表 2 和表 3。此模式活性碳之線性回歸係數 ( $R^2$ ) 較差，其他另兩種 silica xerogel 與 aminosilane-modified silica 吸附劑，提昇吸附溫度吸附劑之線性回歸係數 ( $R^2$ ) 趨近於 1，顆粒內部擴散

係數  $k_i$  隨溫度增加而增加。溫度增加，提升分子的動能因而提升分子的擴散速率。

綜合結果顯示，pseudo-first-order kinetic model、pseudo-second-order kinetic model、intraparticle diffusion model 三種動力模式，活性碳吸附劑吸附二氧化碳氣體分子之實驗結果以 pseudo-second-order kinetic model 有較好的線性關係，而 pseudo-first-order kinetic model 和 intraparticle diffusion model 動力模式較不適宜。silica xerogel 與 aminosilane-modified silica 吸附劑吸附二氧化碳氣體分子之實驗結果，pseudo-second-order kinetic model 和 intraparticle diffusion model 動力模式有較好的線性關係，且計算之  $q_e$  值與實驗  $q_e$  值較相近，顯示 silica xerogel 與 aminosilane-modified silica 吸附劑吸附二氧化碳氣體分子的吸附行為是這兩種動力模式均適宜，但 silica xerogel 以 pseudo-second-order kinetic model 有較好的線性關係，aminosilane-modified silica 以 intraparticle diffusion model 有較好的線性關係。

表 1. 在不同溫度下活性碳三種動力模式之比較

Temp (°C)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order				Intraparticle diffusion		Exp. $q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )
	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$k_2$ ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ )	$h$ ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}$ )	$R^2$	$k_i$ ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ )	$R^2$	
26	0.01	0.02	0.67	0.1	28689	$1 \times 10^{-3}$	0.84	$5 \times 10^{-5}$	0.59	0.05
36	0.01	0.04	0.55	0.1	27583	$1 \times 10^{-3}$	0.99	$5 \times 10^{-5}$	0.57	0.09
45	0.02	0.07	0.49	0.1	25525	$1 \times 10^{-3}$	0.99	$6 \times 10^{-5}$	0.67	0.21

表 2. 在不同溫度下 silica xerogel 三種動力模式之比較

Temp. (°C)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order				Intraparticle diffusion		Exp. $q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )
	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$k_2$ ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ )	$h$ ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}$ )	$R^2$	$k_i$ ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ )	$R^2$	
20	0.5	0.02	0.75	0.6	117.78	$1 \times 10^{-4}$	0.94	$6 \times 10^{-4}$	0.92	0.49
26	1.0	0.02	0.83	1.2	51.28	$1 \times 10^{-3}$	0.97	$1 \times 10^{-3}$	0.97	0.89
30	0.9	0.02	0.95	1.4	86.91	$2 \times 10^{-3}$	0.99	$1 \times 10^{-3}$	0.94	0.87
35	1.6	0.03	0.96	2.3	55.04	$3 \times 10^{-3}$	0.98	$2 \times 10^{-3}$	0.93	1.10

表 3. 在不同溫度下 amine-grafted silica xerogel 三種動力模式之比較

Temp. (°C)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order				Intraparticle diffusion		Exp. $q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )
	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$k_2$ ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ )	$h$ ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}$ )	$R^2$	$k_i$ ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ )	$R^2$	
20	2.6	0.03	0.67	2.6	15.43	$1 \times 10^{-3}$	0.84	$2 \times 10^{-3}$	0.96	2.68
26	2.2	0.03	0.89	2.6	22.76	$2 \times 10^{-3}$	0.96	$2 \times 10^{-3}$	0.95	3.15
30	2.6	0.02	0.91	3.2	28.09	$3 \times 10^{-3}$	0.97	$3 \times 10^{-3}$	0.99	2.94
35	3.1	0.02	0.93	3.9	25.75	$4 \times 10^{-3}$	0.98	$3 \times 10^{-3}$	0.98	3.78



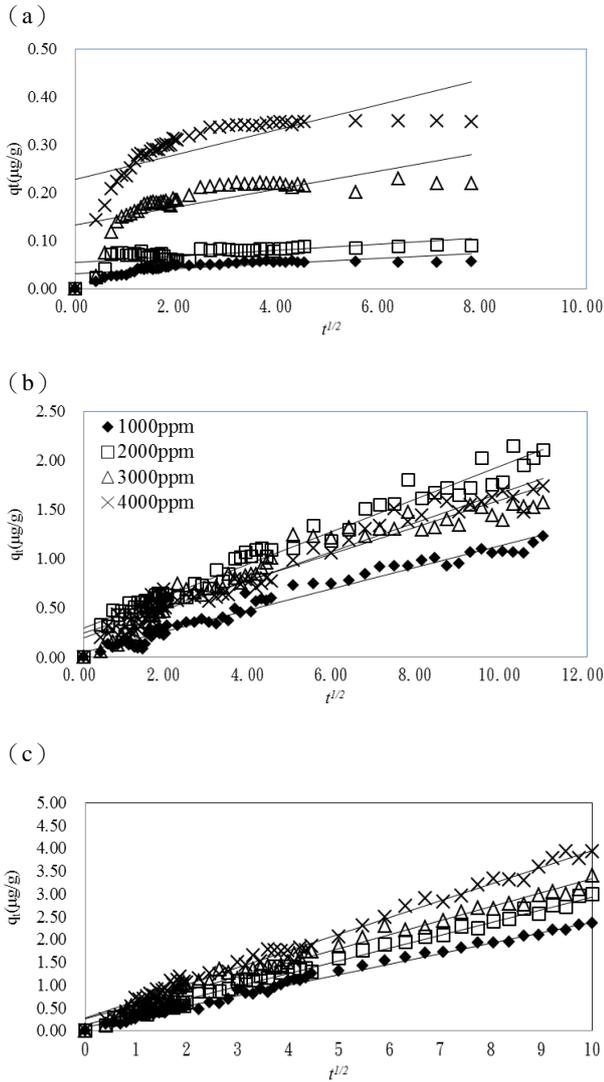


圖 3. 不同 CO<sub>2</sub> 初始濃度下 (a) 活性碳、(b) silica xerogel、(c) aminosilane-modified silica 之 intraparticle diffusion model, 26°C; CO<sub>2</sub> ◆: 1,000 ppm; □: 2,000 ppm; Δ: 3,000 ppm; x: 4,000 ppm

(二) 等溫吸附模式

等溫吸附模式是在固定溫度及壓力下，吸附質被吸附劑所吸附的量與其濃度變化的關係。為了解吸附系統的機制，等溫吸附實驗的結果代入模式中模擬，計算其相關性的高低，藉由結果可了解三種吸附劑吸附二氧化碳分子的模式類型，本研究使用的吸附等溫模式有 Freundlich 和 Langmuir 等吸附模式。

1. Freundlich 吸附模式

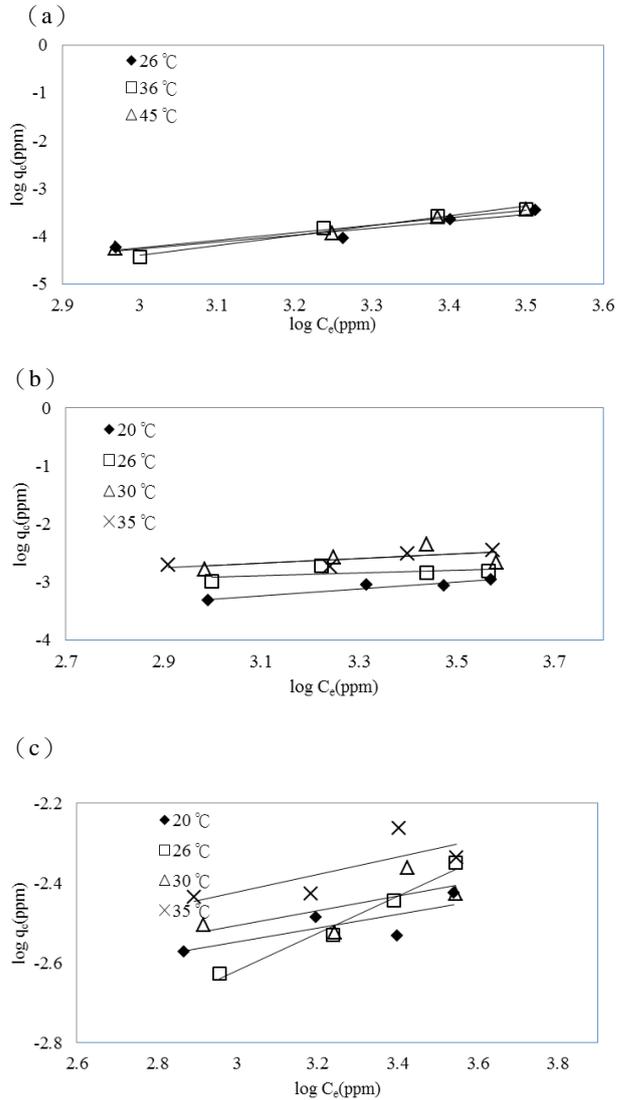


圖 4. 不同溫度下 (a) 活性碳、(b) silica xerogel、(c) aminosilane-modified silica 吸附二氧化碳之 Freundlich 模式; ◆: 20°C; □: 26°C; Δ: 30°C; x: 35°C

物理吸附，一般定量吸附劑所吸附的被吸附質與其平衡分壓成正比。依式 (8) 計算不同溫度 (20、26、30 和 35°C) 下，三種吸附劑 (活性碳、silica xerogel 與 aminosilane-modified silica) 吸附 CO<sub>2</sub> 之 Freundlich 吸附模式，以 log q<sub>e</sub> (平衡時單位吸附劑之吸附量，mg/g) 對 C<sub>e</sub> (達平衡時，溶液中被吸附物質的殘存濃度，mg/L) 作圖列於圖 4，由斜率和截距求得 k<sub>F</sub> (Freundlich 等溫線常數，mg<sup>1-1/n</sup> · L<sup>1/n</sup>/g<sup>1</sup>) 與 n (常數) 值。三種吸附劑之 Freundlich 吸附模



式之計算參數列於表 4。以活性碳為吸附劑吸附 CO<sub>2</sub> 之 Freundlich 吸附模式，在溫度 26、36、45°C 活性碳之  $k_F$  與  $n$  值分別為  $2.23 \times 10^{-9}$ 、 $3.21 \times 10^{-11}$ 、 $1.21 \times 10^{-9}$  與 0.68、0.49、0.64，活性碳之  $k_F$  很小且  $n$  值均小於 1，表示吸附劑與吸附質間的鍵結力弱，活性碳對二氧化碳之吸附能力較弱，因而活性碳較不適宜用為吸附二氧化碳之吸附劑。silica xerogel 在溫度 20、26、30、35°C 之  $k_F$  與  $n$  值分別為  $9.27 \times 10^{-6}$ 、 $2.62 \times 10^{-4}$ 、 $1.46 \times 10^{-4}$ 、 $1.06 \times 10^{-4}$  與 1.72、4.46、2.66、2.39，其  $n$  值均大於 1，表示吸附劑與吸附質間的鍵結力強，silica xerogel 對二氧化碳之吸附能力強，silica

xerogel 可作為吸附二氧化碳之吸附劑。amine-grafted silica xerogel，在溫度 20、26、30、35°C 之  $k_F$  與  $n$  值分別為  $8.79 \times 10^{-4}$ 、 $9.64 \times 10^{-5}$ 、 $8.84 \times 10^{-4}$ 、 $8.32 \times 10^{-4}$  與 5.89、2.15、5.47、4.56，其  $n$  值均大於 1，表示吸附劑與吸附質間的鍵結力強，amine-grafted silica xerogel 對二氧化碳之吸附能力強，可作為吸附二氧化碳之吸附劑。silica xerogel 和 amine-grafted silica xerogel 比活性碳具有較高之  $k_F$  吸附速率常數，且二吸附劑之  $n$  值均大於 1，silica xerogel 和 amine-grafted silica xerogel 吸附行為可以 Freundlich 吸附模式來說明。

表 4. 不同溫度下活性碳、silica xerogel 和 amine-grafted silica xerogel 吸附二氧化碳之 Freundlich 參數

溫度 (°C)	$k_F$	$n$	$R^2$
<u>活性碳</u>			
26	$2.23 \times 10^{-9}$	0.68	0.91
36	$3.21 \times 10^{-11}$	0.49	0.98
45	$1.21 \times 10^{-9}$	0.64	0.97
<u>silica xerogel</u>			
20	$9.27 \times 10^{-6}$	1.72	0.93
26	$2.62 \times 10^{-4}$	4.46	0.25
30	$1.46 \times 10^{-4}$	2.66	0.27
35	$1.06 \times 10^{-4}$	2.39	0.69
<u>amine-grafted silica xerogel</u>			
20	$8.79 \times 10^{-4}$	5.89	0.62
26	$9.64 \times 10^{-5}$	2.15	0.98
30	$8.84 \times 10^{-4}$	5.47	0.46
35	$8.32 \times 10^{-4}$	4.56	0.59

表 5. 不同溫度下活性碳、silica xerogel 和 amine-grafted silica xerogel 吸附二氧化碳之 Langmuir 參數

Temp. (°C)	$q_m$	$k_L$	$k_L q_m$	$R^2$	$R_L$
<u>活性碳</u>					
26	$3 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-07}$	0.57	0.80
36	$1 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$0.3 \times 10^{-07}$	0.74	0.70
45	$3 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-07}$	0.91	0.79
<u>silica xerogel</u>					
20	$1.8 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-3}$	$0.1 \times 10^{-05}$	0.89	0.63
26	$1.7 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-05}$	0.91	0.22
30	$2.7 \times 10^{-3}$	$9.4 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-05}$	0.66	0.09
35	$5.0 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-05}$	0.69	0.17
<u>amine-grafted silica xerogel</u>					
20	$3.9 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3}$	$0.91 \times 10^{-5}$	0.94	0.30
26	$6.6 \times 10^{-3}$	$5.3 \times 10^{-3}$	$0.35 \times 10^{-5}$	0.95	0.62
30	$4.4 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^{-5}$	0.92	0.27
35	$5.4 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-3}$	$1.31 \times 10^{-5}$	0.93	0.26



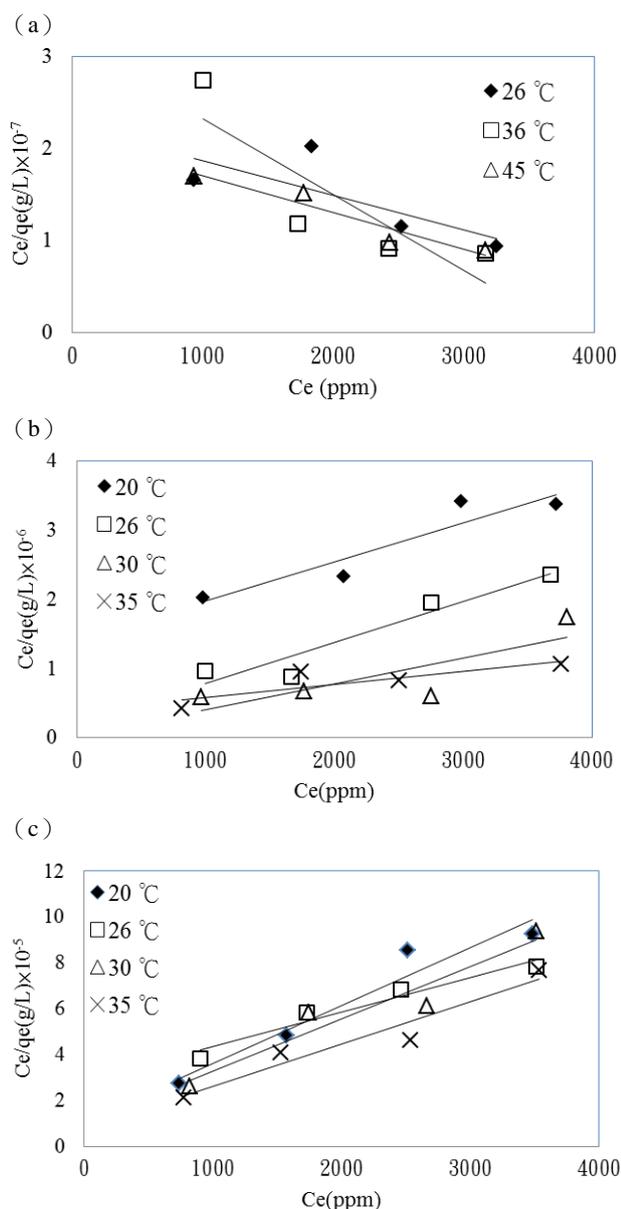


圖 5. 不同溫度下 (a) 活性碳、(b) silica xerogel、(c)aminosilane-modified silica 吸附二氧化碳之 Langmuir 模式；◆:20°C；□:26°C；△:30°C；x:35°C

## 2. Langmuir 吸附模式

依據 Langmuir 的理論指出，吸附為一種動態平衡，當吸附速率等於脫附速率時，即吸附反應已達平衡，其關係式如 (9) (10)，以  $C_e/q_e$  對  $C_e$  作圖如圖 5 所示，其線性關係，由斜率和截距求出  $q_m$ 、 $k_L$ 、 $k_L q_m$ ，結果列於表 5，活性碳吸附行為符合 Langmuir 吸附模式，在溫度 26、

36、45°C 之  $q_m$  與  $k_L$  值分別為 3 與 2、1 與 3、3 與 2 ( $\mu\text{g}$ ,  $\text{L}/\mu\text{g}$ )，相關係數  $R^2$  介於 0.57-0.91，結果顯示溫度越高吸附量越少，且隨著溫度提高  $k_L$  並無提高， $R_L$  可由式 (10) 求出， $R_L$  決定活性碳吸附二氧化碳的行為，經由計算後結果顯示  $R_L$  值介於 0 和 1 之間，顯示活性碳吸附二氧化碳分子為有利性的吸附。silica xerogel 吸附二氧化碳之 Langmuir 吸附模式，在溫度 20、25、30、35 °C 之  $q_m$  與  $k_L$  值分別為 1.8 與 0.6、1.7 與 3.1、2.7 與 9.4、0.5 與 4.7 ( $\mu\text{g}$ ,  $\text{L}/\mu\text{g}$ )，相關係數  $R^2$  介於 0.66-0.91，實驗結果顯示溫度越高吸附量越多，且隨著溫度提高  $k_L$  有上昇趨勢， $R_L$  值介於 0 和 1 之間，顯示 silica xerogel 吸附二氧化碳分子為有利性的吸附。amine-grafted silica xerogel 吸附二氧化碳之 Langmuir 吸附模式，在溫度 20、25、30、35°C 之  $q_m$  與  $k_L$  值分別為 3.9 與 2.3、6.6 與 5.31、4.4 與 2.3、5.4 與 2.4 ( $\mu\text{g}$ ,  $\text{L}/\mu\text{g}$ )，相關係數  $R^2$  介於 0.92-0.95，由數據可發現溫度越高吸附量越多，且隨著溫度提高  $k_L$  有效提昇， $R_L$  值介於 0 和 1 之間，顯示 amine-grafted silica xerogel 吸附二氧化碳分子為有利性的吸附。

綜合以上分析顯示，等溫吸附模式於 Freundlich 和 Langmuir 二種動力模式中，三種吸附劑吸附二氧化碳氣體分子之模式符合 Freundlich 和 Langmuir 等溫吸附模式，如圖 6 所示。

## 四、結論

活性碳、amine-grafted silica xerogel 與 silica xerogel 三種吸附劑吸附二氧化碳分子於 pseudo-second-order kinetic model 有較好的線性關係，且  $q_e$  之計算值與實驗值相近，這三種吸附劑吸附二氧化碳氣體分子的吸附行為符合 pseudo-second-order 之吸附動力模式。三種吸附劑吸附二氧化碳之等溫吸附模式，在常溫下平衡吸附模式符合 Freundlich 與 Langmuir 等溫吸附模式，效果較佳的模式為 Langmuir 有較好的線性關係，在 Langmuir 等溫吸附模式中，活性碳、amine-grafted silica xerogel 與 silica xerogel 吸附劑的  $R_L$  值均介於  $0 < R_L < 1$  時，為有利性吸附。Freundlich 等溫吸附模式之  $n$  值大於 1 為有利性吸附，實驗結果顯示活性碳的  $n$  值小於 1，吸附二氧化碳為無利性吸附，而 amine-grafted silica xerogel 與 silica xerogel 吸附二氧化碳為有利性吸附。



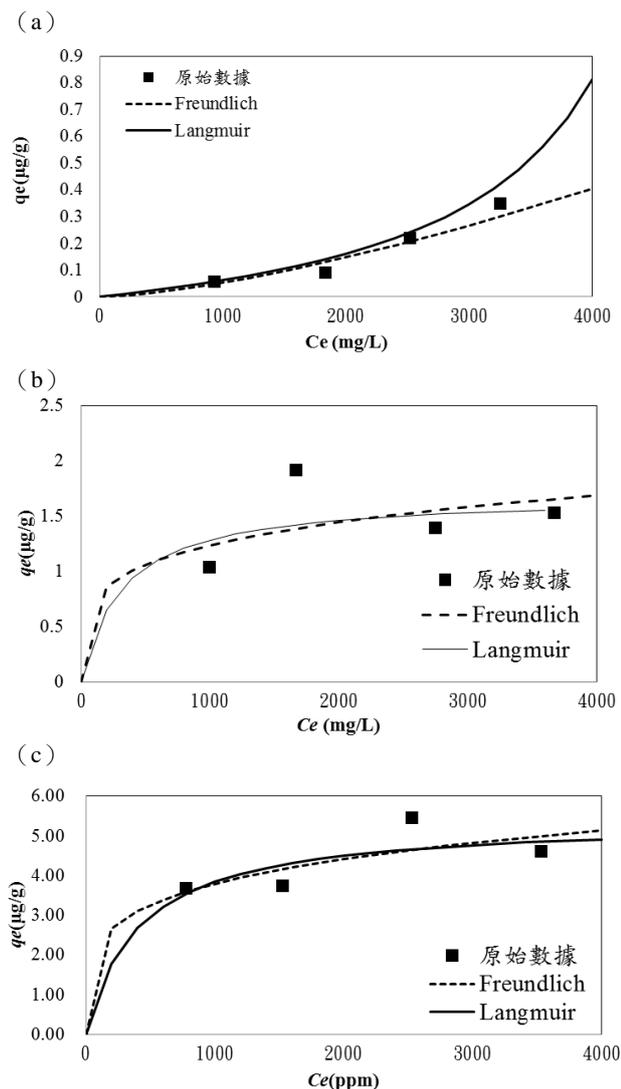


圖 6. 吸附劑吸附二氧化碳之平衡吸附模式與實驗數據比較 (a)活性碳、(b)silica xerogel、(c)aminosilane-modified silica 吸附二氧化碳之 Langmuir 模式；  
■: 實驗結果；----: Freundlich 模式；—: Langmuir 模式 (溫度 = 26°C, 反應時間 = 2hr)

### 參考文獻

- 杜逸虹 (民71), 物化原理, 頁335, 三民書局, 台北。
- 林俊一 (民71), 反應工程, 頁30, 文京書局, 台北。
- 邱瑞宇、邱春惠、賴東璟、林佳昫、許湘翎 (民98), 以VOC、CO、CO<sub>2</sub> 及總菌落數探討大班教室室內空氣品質, 中華民國環境工程學會, 空氣污染控制技術研討會, 斗六。
- 周豐志、吳淑姿、涂瑞澤、余世宗 (民101), 低分壓下二氧化碳吸附劑吸附效能評估, 科學與工程技術期刊, 8(2), 11-18。
- 張修齊 (民99), 咖啡渣吸附銅離子之研究, 大葉大學環境工程學系碩士論文。
- 陳海曙 (民79), 空氣品質不佳之案例研究, 中華民國建築學會, 第三屆建築學術研究發表會論文集, 台北。
- 蔡東翰 (民92), 改進活性碳之再生研究, 中正大學化學工程研究所碩士論文。
- 劉明翰 (民90), 粉狀活性碳吸附氣相氯化汞之研究操作參數之探討及恆溫吸附模式之建立, 中山大學環境工程研究所碩士論文。
- 謝祝欽、陳怡茜、郭柏成 (民98), 利用沸石觸媒轉化二氧化碳之研究, 中華民國環境工程學會, 空氣污染控制技術研討會, 斗六。
- Banerjee, R., A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi (2008) High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture. *Science*, 319, 15.
- Berger, A. H. and A. S. Bhowm (2011) Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption, *Energy Procedia*, 4, 562-567.
- Darmana D., R. L. Henket, N. G. Deen and J. A. Kuipers, (2007) Detailed modeling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model: Chemisorption of CO<sub>2</sub> into NaOH solution, numerical and experimental study, *Chemical Engineering Science*, 62, 2556-2575.
- Fadhel, B., M. Hearn and A. Chaffee (2009) CO<sub>2</sub> adsorption by PAMAM dendrimers: Significant effect of impregnation into SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, 123, 140-149.
- Hall, K. R., L. C. Eagleton, A. Acrivos and T. Vermeulen, (1996) Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223.
- Kim, B. J., K. S. Cho and S. J. Park, (2010) Copper oxide-decorated porous carbons for carbon dioxide



adsorption behaviors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342, 575-578.

16. Kim, M. H. and J. H. Hwang, (2009) Performance prediction of a hybrid ventilation system in an apartment house, *Energy and Buildings* 41, 579-586.
17. Song, H. K., K. W. Cho and K. H. Lee, (1998) Adsorption of carbon dioxide on the chemically modified silica adsorbents”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 242, 69-80.

18. Zelenak, V., D. Halamova, L. Gaberova, E. Bloch, and P. Llewellyn (2008) Amine-modified SBA-12 mesoporous silica for carbon dioxide capture: Effect of amine basicity on sorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 358-364.

收件：106.02.06 修正：106.04.10 接受：106.06.29

