

改質蜂巢狀載體去除室內二氧化碳之研究

謝祝欽 鄭廣銘

國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系

摘 要

本研究目的係去除室內二氧化碳 (Carbon dioxide, CO₂)，因 CO₂ 在室內易造成濃度累積，同時也是自然界最穩定的化學物質之一，成為評估室內空氣品質良窳之重要化學性指標之一。本研究分別以蜂巢堇青石與沸石為載體，以不同胺類濃度改質成胺類固體吸附材，並利用固定床 (Fixed bed) 進行實驗，測試方式可分為批次式 (Batch)、累進式、等溫吸附模式與貫穿吸附試驗，藉此瞭解吸附材對二氧化碳的吸附性能與吸附行為，同時蜂巢吸附材可達到改善管線壓損、侵蝕與能耗的問題。最後藉由掃描式電子顯微鏡 (SEM)、X 射線繞射儀 (XRD)、核磁共振 (NMR)、傅立葉轉換紅外線光譜 (FTIR) 與比表面積分析儀進行特性分析以瞭解材料特性。

胺類蜂巢狀沸石與堇青石 (酸洗前後 BET 相差 196 倍) 之改質成效為沸石優於堇青石，其實際含浸量相差 2.2 倍；批次式 (Batch) 吸附實驗，CO₂ 初始濃度為 1,500ppm，由實驗結果可得知 TEPA 改質之胺類蜂巢沸石皆可使濃度降至法規建議值 (第一類：600ppm；第二類：1000ppm) 以下，而堇青石於 2 小時後，亦能使 CO₂ 濃度降制第一類法規標準；為測試吸附材之吸附能力 (x/m) 以累進吸附進行實驗，其綜合批次與累進實驗結果，蜂巢吸附材之優劣排序為 HZT30>HZT40>HZT20>HCH4T60，其中含浸量以 25wt% 最佳。Langmuir 等溫吸附方程式較適用於描述化學吸附行為，且線性回歸之 R² 值大於 0.98，並由參數值評估之結果皆為有利吸附，證實胺類蜂巢沸石對 CO₂ 為有效吸附；由一階、二階及擬二階動力模式模擬結果，以擬二階動力模式較為適用 (R²>0.99)。本研究以蜂巢沸石為載體，並使用 25 wt% 改質胺類蜂巢載體的吸附效能最高。

關鍵詞：室內空氣品質、蜂巢沸石、二氧化碳、四乙基戊胺

1. 前 言

美國環保署研究指出有些室內空氣污染物的濃度經常是室外的數倍，有時更高達100倍，打破多數人認為室內空氣品質應該比室外潔淨的觀念。二氧化碳 (Carbon dioxide, CO₂) 是評估室內空氣品質良窳的重要化學性指標，也是自然界最穩定的化學物質之一，且CO₂幾乎不能在常溫常壓下分解。當今國人的生活型態每人每天約有80-90%的時間都處於室內環境，其中室內一詞是指提供公眾使用建築物之密閉 (住家、辦公室、百貨商場...等) 或半密閉空間 (車、船、飛機...等)，若人員密度高與換氣率 (air change per hour, ACH) 不足時，CO₂濃度就容易累積，因此室內空氣品質 (Indoor Air Quality, IAQ) 的良窳直接影響著人體健康，立法院於民國100年11月三讀通過「室內空氣品質管理法」，使台灣成為第二個推動室內空氣品質管理法的國家，未來

於管理室內空氣品質之重要技術中，捕獲室內化學性指標污染物CO₂，將成為研究重點技術之一。

目前對於CO₂的控制方式包括有吸附劑捕捉、胺吸收、膜分離、低溫分離，其中吸附劑捕捉二氧化碳為一研究重點，而固體吸附劑中包含活性炭、沸石、介孔分子篩、鹼性金屬氧化物和聚酯等。在固體吸附劑中經常存在的問題為機械強度較弱，若使用至大型空調設備中，可能因抽風量太大致使吸附劑與空氣磨擦後，產生懸浮微粒造成二次污染。近年，以有機胺改質的多孔矽固體吸附材料成為熱門的研究之一，而常用的胺類有乙醇胺 (Monoethanolamine, MEA)、四乙基戊胺 (Tetraethylenepentamine, TEPA) 與聚醯亞胺 (Polyethyleneimine, PEI) 等，其中以TEPA改質之中孔洞矽材吸附CO₂效果較佳，但目前學術上研究多為捕捉工業產生之CO₂，較少針對室內空氣污染物CO₂捕捉的研

究。

堇青石 (Cordierite) 是應用相當廣泛的陶瓷材料，其本身具有高機械穩定性以及低熱膨脹系數等特性，故選用之，以改善一般固體吸附劑易磨損的問題；而沸石吸附劑為奈米材料具多孔隙、耐水氣、可塑性高、物種吸附選擇性佳、可再生使用等優點，且過程以低溫鍛燒製備，具簡化過程、降低成本優點；此外，將載體以蜂巢結構射出成型，其目的是為了降低能源消耗與壓力差，並提升材料結構上的強度，使材料於改善環境的同時亦兼具環保特性。因此本研究以蜂巢狀堇青石與蜂巢狀沸石為目的載體，並以酸處理的方式改善堇青石低比表面積 ($0.5\text{m}^2/\text{g}$) 與低孔隙率的缺點，再以四乙炔五胺 (TEPA) 進行蜂巢狀堇青石與沸石的化學特性改質，透過結合胺官能基以提高固體吸附材對 CO_2 的吸附能力。此外，依自行設計之模擬艙室進行 CO_2 吸附實驗，並彙整文獻與實驗數據，探討胺類堇青石對 CO_2 的去除效率，與計算出不同反應動力模式之吸附常數 (adsorption constant, K)，最後透過特性分析以更瞭解材料之基本性質，以提供室內空氣品質控制之實際應用的參考依據，有效解決室內空氣品質中 CO_2 累積之問題。

II. 文獻回顧

1. 蜂巢狀載體

「蜂巢」如其名指的是蜜蜂的巢穴外觀結構，常見之幾何形狀為六角形、四方形、菱形及三角形，各幾何形狀之大小及間距皆相同 (Wen, et al., 2006)。蜂巢結構具有良好之結構強度、熱傳導率及整流性，蜂巢狀材料具有較多之比表面積，以及整體結構屬開放性結構，故有較低之壓損。蜂巢狀沸石也被使用在吸附氫氣的研究中，其中更探討蜂巢狀沸石與顆粒沸石的吸附行為差異 (Tanaka, et al., 2011)。

堇青石 (Cordierite) 其組成成分主要有 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三成份系統之化合物，其理論組成為 $\text{MgO}: 13.7\%, \text{Al}_2\text{O}_3: 34.9\%, \text{SiO}_2: 51.4\%$ ，分子結構式為 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 是一種由 Mg、Al 所形成的六角型結構之結晶相 (張裕均, 2008)。汽車之觸媒轉化器 (Catalytic converter) 多數是使用陶瓷蜂巢狀觸媒，屬陶瓷載體 (Ceramic monoliths)，其為一惰性物質，一般分為兩類：(1) 低孔隙、低比表面積之載體，如堇青石 (Cordierite)；(2) 具催化活性之多孔性載體。其中堇青石具高溶點 (1465°C) 可抵抗高溫氧化的環境。

2. CO_2 捕獲與封存技術 (Carbon Dioxide Capture and Storage, CCS)

溫室效應之主要影響的貢獻來源為 CO_2 等氣體，因此訂定京都議定書，擬訂 CO_2 捕獲及封存技術 (Carbon Dioxide

Capture and Storage, CCS)，於 2005 年被聯合國之政府際氣候變遷會委員會 (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) 評估為可行的方式之一。目前工業上使用比較廣泛的 CO_2 的捕集與分離技術種類眾多，現今較為成熟之技術主要包含吸收法、吸附法、膜分離法與微生物固定法等，但主要技術以吸收、吸附與薄膜三大類，其中液胺吸收法已經進入商業化模擬測試階段，但此技術卻存在著高濃度之吸收液及腐蝕等環境問題 (Yang, et al., 2008)。針對室內 CO_2 濃度累積之改善對策，常見是藉由通風 (Ventilation) 進行改善，但建立良好的通風是不容易的，因室外環境經常有嚴重的顆粒狀污染物 ($\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10})、氣態污染物 (VOCs) 或者溫差的問題，若要進行通風需先將室外污染物去除再引入空氣較為適當，其去除室外污染相對比室內複雜 (Siriwardhena and Ranathunga, 2011)。

3. 胺類改質劑特性與分類

胺 (Amine) 為化學吸收中經常使用之吸收劑之一，其本身屬鹼性溶劑且具胺基，可在常壓下吸收酸性氣體。胺和其他鹼類化學吸收劑比較，胺可回收再生，減少成本，故工業上較常使用胺類來吸收 CO_2 。根據胺基型態可分為以下四類：(1) 一級胺、(2) 二級胺、(3) 三級胺、(4) 立體障礙胺，其各種類的胺對 CO_2 之吸附與吸收能力亦不相同，各級胺比較如表 1 所示 (陳重修, 2000)。胺與 CO_2 反應，以一級胺反應速率最大，二級其次，三級最慢 (一級 > 二級 > 三級)。此外，Y 型沸石經過 TEPA 表面處理後，表面含胺官能增加，對 CO_2 吸附效果比傳統吸附劑有較高的吸附容量 (陳建宏, 2011; 郭室均, 2008)。

表 1 各級胺之優缺點比較

級別	胺	優點	缺點
一級	MEA	1. 吸收速率較快 2. 價格便宜 3. 對碳氫化合物吸收極小	1. 吸收容量小 2. 不適用於含有 COS 及 CS_2 3. 較具腐蝕性 4. 熱容量高 5. MEA 溶劑易被煙道中 SO_2 、 O_2 毒化
二級	DEA	1. 較 MEA 不具腐蝕性 2. 適用於含有 COS 及 CS_2 3. 熱容量低	吸收量較小
三級	MDEA	1. 吸收容量大 2. 熱容量低 3. 對 H_2S 具有選擇性吸收	吸收速率慢
立體障礙	AMP	1. 高吸收負載 2. 亦有不錯吸收速率 3. 良好氣提特性 4. 對 H_2S 具有高選擇性吸收	熱容量高
強鹼	NaOH KOH LiOH	去除效率良好	1. 昂貴 2. 溶劑無法再生

(陳重修, 2000)

4. 吸附理論

等溫吸附模式為建立於定溫狀況下所進行的吸附實驗，為



將所得數據以吸附量對平衡濃度關係作圖，以等溫線表示。目前已有許多模式用來描述溶質在固液兩相之平衡分佈。Freundlich與Langmuir等溫吸附模式為目前分析吸附現象時最常用之模式。

(1) Freundlich等溫吸附模式：

為一經驗方程式，其假設為固相表面具有不同的吸附位址 (site)，具有不同的吸附能量，常用於表面非常不均勻之吸附劑在一定濃度範圍對單一溶質系統的等溫吸附，及稀薄溶液之吸附行為。Freundlich方程式表示如下：

$$q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^n$$

C_e 為平衡濃度 (mg/L)； q_e 為平衡濃度 (C_e) 下的吸附容量 (mg/g)； x 為被吸附質質量(g)； m 為吸附劑質量(g)；而 K_f 與 n 為常數。

(2) Langmuir等溫吸附模式：

係假設價電點 (point of valency) 位於吸附劑表面，且每一位址可吸附一個分子，亦即被吸附成單一分子層，此外並假設所有吸附位址，對被吸附分子具有相等的親和力，且被吸附分子之存在，並不影響其餘位址之吸附效應。Langmuir吸附方程式：

$$q_c = \frac{abC_f}{1 + bC_f}$$

C_f 為平衡濃度 (mg/L)， q_c 為平衡濃度 (C_f) 下之吸附容量 (mg/L)，而 a 、 b 則為常數。

(3) 動力模式：

等溫吸附模式於恆溫環境下，模擬吸附質之平衡吸附量，無法由等溫吸附模式瞭解吸附過程之動力模式與吸附反應機制，因此須由吸附動力模式方能用以描述吸附反應機制。運用動力模式是預測吸附系統去除污染物之重要設計因子，藉由系統的動力模式預測可設計吸附停留時間及反應器尺寸，並由污染物吸附過程找出解決環境問題的一個合適解釋機制和動力反應。近年來，許多以吸附動力機制為基礎模式的研究，藉由動力學模式描述吸附的反應級數，經研究之反應動力模式有一階可逆反應、二階可逆反應、一階不可逆反應、二階不可逆反應、擬一階反應及擬二階反應 (Saiers, et al., 1994; McCoy and Liapis, 1991; Mohan, et al., 2002; Chu, et al., 2003; Shannessy, et al., 1996; Zaror, 1997)。

III. 研究方法

本研究選取穩定性高、低熱容比、機械性能強之多孔性材料—蜂巢狀堇青石以及應用廣泛的蜂巢狀沸石為載體，首先改質蜂巢堇青石本身之物理性質，提高其比表面積與孔隙大小，並選擇具有較佳吸附 CO_2 之胺類 (amine) 進行化學性質之改質，進而探討胺類蜂巢狀堇青石與蜂巢狀沸石對室內環境中常見之污染物 CO_2 之吸附效率與反應動力模式。

1. 切割蜂巢狀堇青石與物理性質改質：本研究希望能更容易的對蜂巢狀堇青石之物理與化學性質進行改質，因此將做四種前處理，程序如圖1。



圖1 蜂巢堇青石前處理與物理性質改質流程

2. 蜂巢狀沸石製備流程：

蜂巢射出製備由超格精密陶瓷有限公司協助，其蜂巢沸石製備分為六大步驟如圖2：

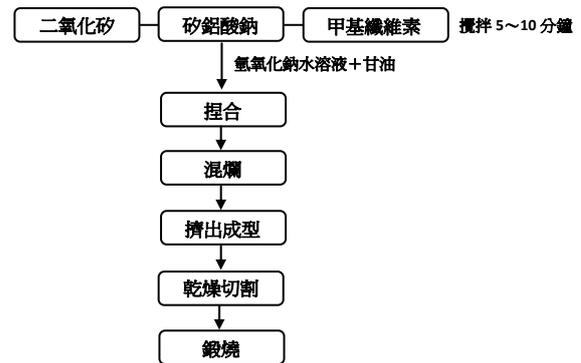


圖2 蜂巢沸石製備流程圖

3. 胺類-蜂巢狀堇青石與蜂巢狀沸石製備：

本研究利用胺改質沸石與堇青石，利用低耗能之含浸法進行改質，含浸改質流程如圖3。

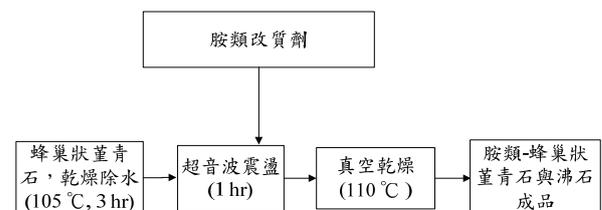


圖3 胺類-蜂巢沸石與堇青石製備流程

4. 胺類蜂巢堇青石與胺類蜂巢沸石吸附試驗：



以固定床 (fixed bed) 進行吸附效能試驗，固定床前後端以惰性玻璃珠填滿，接上浮子流量計與抽氣pump以調整艙室內流量，以及二氧化碳濃度調整至1500ppm進行批次、累進與等溫吸附試驗，其模擬艙室示意圖如圖4 所示。

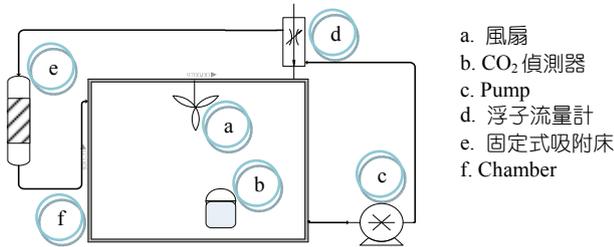


圖4 模擬艙室吸附污染物試驗示意圖

5. 等溫吸附模式探討：

為瞭解奈米沸石吸附CO₂的吸附行為，本研究將以不同參數吸附CO₂之飽和吸附量，並分別代入等溫吸附模式 Freundlich isotherm、Langmuir isotherm，可得到本研究所使用之蜂巢堇青石與蜂巢沸石之等溫吸附方程式。

6. 動力模式探討

將胺類堇青石置於模擬艙室吸附CO₂之結果分別帶入一階、二階、擬二階吸附動力模式進行探討，而求得反應常數k值，確定本研究之胺類堇青石對污染物具有吸附效能，並得到胺類堇青石對於二氧化碳之最佳操作條件與預估之吸附量，用於後續模擬室內環境之吸附實驗。

7. 連續吸附貫穿試驗

為瞭解本研究所使用的胺類蜂巢載體與顆粒沸石之間吸附行為的差異，故以一固定CO₂濃度 (1000ppm) 與固定流量 (1 L/min)，使氣體持續通過裝有吸附材之固定吸附床，並紀錄出口濃度變化，繪製一貫穿吸附曲線，確認貫穿點與飽和吸附點的時間，試驗示意圖如圖5。

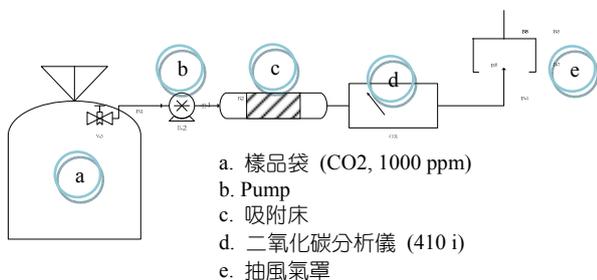


圖5 連續吸附試驗示意圖

8. 改質蜂巢狀堇青石特性分析

欲瞭解本研究所使用的堇青石與沸石特性，主要的特性分析可分為：(1) 掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, FE-SEM) 與能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometers, EDS)、(2) X-射線繞射分析儀 (X-ray Diffraction, XRD)、(3) BET比表面積分析、(4) 紅外線光譜 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)、(5) 熱重/熱差分析儀 (TGA/DSC)。

IV. 結果與討論

1. 改質不同蜂巢載體之實際含浸量差異

本研究所使用之載體分別為蜂巢狀堇青石 (Honeycomb Cordierite, HC) 與蜂巢狀沸石 (Honeycomb Zeolite, HZ)，兩者組成成分類似，但兩者比表面積卻相差甚遠，此特性將是影響改質之實際胺含浸量的關鍵因素，吸附能力與胺類嫁接量是直接相關的，當胺基位置多，表示可與二氧化碳反應之位置增加。由圖6之載體實際含浸量柱狀圖所示，改質劑40 vol%之實驗組，蜂巢沸石實際含浸量約為酸洗後蜂巢堇青石的2.2倍，這將影響胺類蜂巢載體對CO₂的吸附效能；此外，本研究為提升蜂巢堇青石之比表面積，使用鹽酸與硝酸酸洗，其酸洗前後之蜂巢堇青石之間的實際含浸量差異約2-4倍，證實酸洗後之堇青石能提高比表面積，但仍不及沸石，因此能嫁接的胺基仍有差異。其改質成效之優劣順序為HZ>HCH>HCN，其中HCH係以鹽酸酸洗後之蜂巢堇青石，HCN係以硝酸酸洗後之蜂巢堇青石。

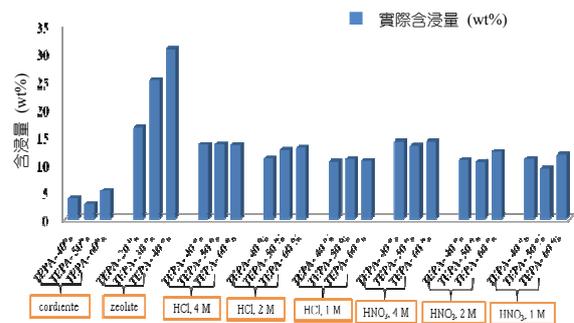


圖6 不同蜂巢載體之TEPA 含浸量。

2. 不同TEPA含量對批次式CO₂吸附量的影響

批次式吸附實驗是為評估載體的吸附性能，若吸附性能佳，則進一步以連續性吸附實驗測試材料，以確認吸附材的吸附行為。由圖7所示，可看出改質前後吸附能力的差異，以及胺類蜂巢沸石與胺類蜂巢堇青石之間吸附性能的差異。空白蜂巢沸石與蜂巢堇青石對二氧化碳幾乎沒有吸附能力，於一小時後CO₂去除量僅1.9%，而改質後之蜂巢



沸石與堇青石，經一小時之吸附結果顯示，皆能有效提升蜂巢載體對CO₂的吸附能力，使用胺類蜂巢沸石之CO₂去除量約73-78%，而胺類蜂巢堇青石之CO₂去除量約33-49%，由此可證實實際含浸量的多寡，將影響載體對CO₂的吸附效能。

當改質含浸量超過40wt%時，就可能造成孔洞堵塞影響吸附效能 (陳建宏, 2011)，因此本研究之改質劑濃皆調整至40 vol%以內，但蜂巢沸石隨著含浸量的提升，其對CO₂之吸附能力並沒有相對的提升，其中以HZT30之吸附反應效果較佳，而HZT40其實際含浸量超過35wt%，因此可能已經造成孔洞有些微的阻塞，致使HZT40與HZT30出現些微的差距；此外，亦有指出因為TEPA本身粘度高、擴散力弱且易形成氫鍵，而氫鍵的形成將消耗可以吸附CO₂的氨基(NH₂)，因次氫鍵的形成也可能是造成兩者吸附效能差異的原因之一 (Yang, et al., 2012)，但經TEPA改質之蜂巢沸石皆能於一小時內降至第一類法規標準，而蜂巢堇青石之小時吸附量亦可使CO₂濃度降至第二類標準。因此改質的關鍵在於避免孔洞阻塞與易形成氫鍵的問題，依本研究之實驗結果顯示，以改質劑30 vol%改質之胺類蜂巢狀沸石的吸附效果最佳，其實際含浸量為25 wt%，故建議以25 wt%進行改質已達到最佳的吸附成效。

3. 胺類蜂巢載體累進吸附實驗

累進實驗對象為批次式吸附實驗結果中效果較佳者，目的在於測試胺類蜂巢沸石與蜂巢堇青石對CO₂之總吸附量，累進實驗之試驗條件與批次式吸附實驗相同，即CO₂初始濃度為1500 ppm，蜂巢沸石之吸附時間為一小時，蜂巢堇

青石因反應時間較長，所以吸附時間設定為三小時，並由試驗數據計算胺類-蜂巢沸石與蜂巢堇青石之總吸附量。累進吸附實驗之胺類蜂巢沸石與胺類蜂巢堇青石之累進吸附過程之艙室內濃度變化，如圖8、圖9所示，其中圖9係以胺類蜂巢狀堇青石中，吸附效果最佳之HCH4T60進行累進實驗，其累進次數為6次，總花費時數為18小時，由圖中可看出隨著吸附次數的增加，其吸附材對CO₂的吸附能力亦隨之降低，相對的也表示累積於吸附材本身之CO₂濃度隨之增加；由圖9所示，可發現三種胺類蜂巢沸石於前4次的吸附皆能有效且快速的降低艙室內之CO₂濃度，但後續之吸附效能則是隨之降低，並逐漸趨於飽和，其不同濃度改質之蜂巢沸石HZT20、HZT30與HZT40的累進次數分別為8次、10次與9次。

堇青石需要的吸附反應時間過長，若要有有效且快速的改善室內空氣品質，應選擇胺類蜂巢狀載體較為適用，且由表中可發現 x/m 的表現，其優劣排序為HZT30>HZT40>HZT20>HCH4T60 (表2)，其中吸附劑HZT40與HCH4T60之吸附能力較低改質劑量載體 (HZT30、HZT20) 差的原因係TEPA濃度過高，將使載體孔隙阻塞以及氫鍵之間的作用，造成表面積與氨基數量降低，進而導致吸附能力下降。此外，本研究是在大氣環境下進行實驗，因此實驗過程必定帶有濕度 (台灣相對濕度約60%-80%)，有水環境下TEPA與CO₂的理論反應為 1:1 (莫爾比)，而本研究之吸附材之實際反應結果如表3所示，證實實際反應莫爾比與理論反應量是相符合的。其中HZT20之實際反應莫爾比與理論有較

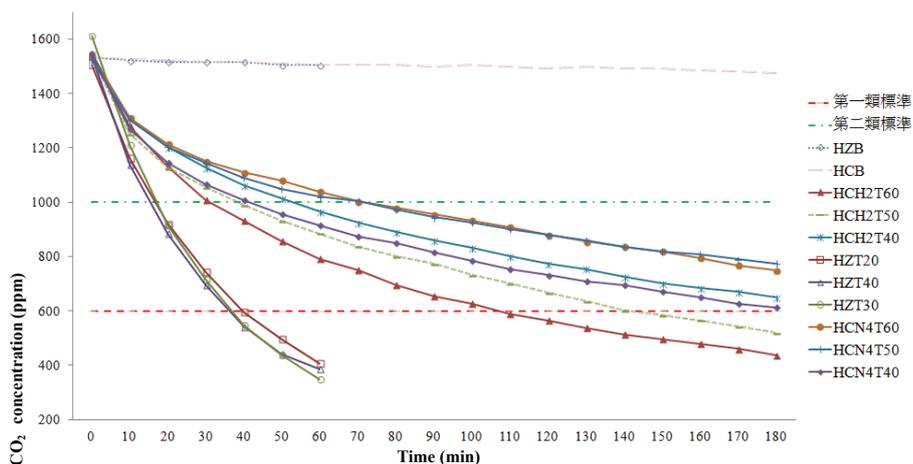


圖7 不同蜂巢載體與 TEPA 含浸量對CO₂吸附能力的影響。

(HZB: 空白蜂巢沸石; HCB: 空白蜂巢堇青石; HCH2T60: 以2M鹽酸洗並以TEPA 60wt% 含浸之蜂巢堇青石; HCH2T50: 以2M鹽酸洗並以TEPA 50wt% 含浸之蜂巢堇青石; HCH2T40: 以2M鹽酸洗並以TEPA 40wt% 含浸之蜂巢堇青石; HCN4T60: 以4M硝酸洗並以TEPA 60wt% 含浸之蜂巢堇青石; HCN4T50: 以4M硝酸洗並以TEPA 50wt% 含浸之蜂巢堇青石; HCN4T40: 以4M硝酸洗並以TEPA 40wt% 含浸之蜂巢堇青石; HZT20: 以TEPA 20wt% 含浸之蜂巢沸石; HZT30: 以TEPA 30wt% 含浸之蜂巢沸石; HZT40: 以TEPA 40wt% 含浸之蜂巢沸石)

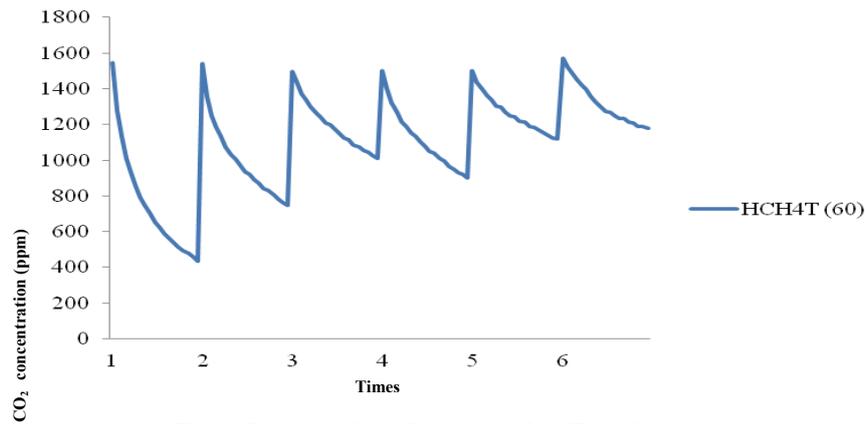


圖8 經鹽酸酸洗之胺類蜂巢堇青石載體之累進吸附曲線

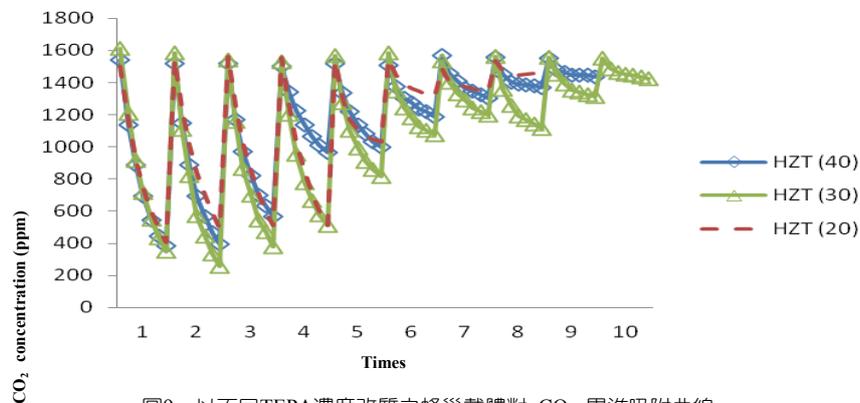


圖9 以不同TEPA濃度改質之蜂巢載體對 CO₂ 累進吸附曲線

大的落差，因本研究未對濕度做控制，因此有可能是因當日濕度的關係，造成反應比較低。

表2 胺類蜂巢載體之累進吸附數據

載體種類	實際含浸濃度 (wt%)	累進次數	x/m (mg/m ³)
HZT40	30.6	9	59.7
HZT30	25.0	10	75.4
HZT20	16.5	8	58.8
HCH4T60	32.1	6 (18hr)	48.8

表3 胺類吸附材之實際吸附反應莫爾比

	TEPA (mole)	CO ₂ (mole)
HZT40	0.016	0.013
HZT30	0.013	0.014
HZT20	0.087	0.013
HCH4T60	0.017	0.011

4. 吸附理論機制

等溫吸附模式 (adsorption isotherm) 是以x/m與平衡濃度表示其關係的一種模式，本研究以兩種最常被使用的吸附模式，既Freundlich與Langmuir探討吸附模式相對於吸附劑之適用性，並經由實驗數據 (表4) 之推導出吸附劑之等溫吸附方程式。

本研究之載體為多孔性材料，原本就具有基本的物理吸附特性，但對二氧化碳幾乎沒有吸附力，因此藉由改質將胺官能基嫁接於載體表面，使載體表面具化學鍵結吸引力與二氧化碳進行化學吸附反應 (化學鍵結力吸引)，當二氧化碳分子與胺官能基連結，胺基與二氧化碳會進行化學反應，產生穩定之氨基甲酸鹽類 (郭室均, 2009)。因此本研究吸附材主要是先藉由化學鍵的吸引力產生化學吸附行為，最後以化學反應形成穩定物質，而化學反應需較長的時間，因此將影響吸附材之吸附反應速率，反應程序如圖10。

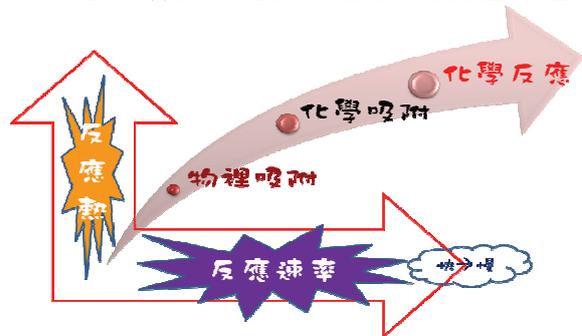


圖10 胺類蜂巢吸附材之吸附反應程序示意圖



1. Langmuir等溫吸附模式

以表4之 $1/C_e$ 為x軸，以 $1/(x/m)$ 為y軸繪圖，可以得到一線性關係，而此直線之斜率，即為 $1/ab$ ，而截距則為 $1/a$ 。此外，經由線性迴歸後之結果顯示，具高相關性 ($R^2=0.98$)，因此亦可藉由實驗所求得之Langmuir等溫吸附模式中的參數 (a與b) 作為評估吸附處理適當與否。其評估方式為當a值越大時，其表示含意為被吸附質量與吸附劑質量比值大，表示其吸附材非常適合吸附處理的情況。而b值越大也是越有利於吸附的評估參數之一。由實驗結果的回歸方程式，可推導出胺類蜂巢狀沸石 (HZT30) 之Langmuir等溫吸附方程式如下：

$$\frac{x}{m} = \frac{0.1 \times C_e}{1 + 5 \times 10^{-5} C_e}$$

2. Freundlich等溫吸附模式

Freundlich等溫吸附模式亦將表4之實驗數據分別轉換為log (Ce) 與 log (x/m)，並個別為x軸與y軸繪圖，既可得到一線性關係，而此直線之斜率即為 $1/n$ ，而截距則為log (K_F)。此外，由實驗方法所求得之 Freundlich 等溫吸附模式中的參數 (K_F與n)，也是做為評估吸附處理適當與否的參數。當n值越大時，表示吸附量與被吸附質之平衡濃度較不相關，相對若n值小於1時，則表示吸附量受被吸附質之平衡濃度影響非常大，此時對於較低濃度的溶質吸附是較為不利的。而K_F值越大則是越利於吸附。而從實驗若該溶質的x/m愈大時，愈適合吸附處理。由實驗結果的回歸方程式，可推導出胺類蜂巢狀沸石 (HZT30) 之Freundlich等溫吸附方程式如下：

$$\frac{x}{m} = 6.36 \times C_e^{1/2.7}$$

兩種等溫吸附模式回歸結果，Freundlich 與 Langmuir等溫吸附模式之相關性都很高， R^2 分別為大於0.99與0.98。本研究藉由胺改質使吸附材表面具胺官能基，使其能與二氧化碳進行化學吸附反應，整體吸附型態與Langmuir等溫吸附模式之假設較為符合，因胺官能基存在於載體表面，屬表面單層吸附，且一個胺官能基代表一吸附位置，既符合一個吸附位置對應一個吸附質，且亦有文獻指出Langmuir等溫吸附模式較適用於描述化學吸附行為 (Sime, 2010)。雖然Freundlich之相關性略高於Langmuir，但加入吸附模式之假設條件進行評估，結果以Langmuir等溫吸附模式較適用於描述本研究之吸附材 (HZT30)。

5. 吸附動力模式

本研究為瞭解胺類蜂巢沸石於實際應用之吸附動力模式，

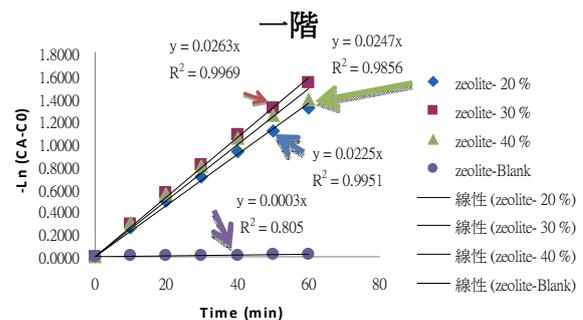
各別以一階、二階及擬二階動力模式進行動力模式的運算，並進一步探討其材料與動力模式之間的適用性，由動力模式之運算結果可得知胺類蜂巢沸石之反應速率常數k值，其值將是實廠應用之工程設計的重要依據。

表4 Langmuir與Freundlich等溫吸附之實驗結果

Adsorbent (g)	Ce (ppm)	X (mg/g)	LOG (x/m)	LOG (Ce)	1/X *10 ⁻³	1/Ce *10 ⁻³
2.4	6583	158.5	2.2	3.8	6.3	0.2
2.3	6661	156.8	2.2	3.8	6.4	0.2
5.1	4359	131.3	2.1	3.6	7.6	0.3
7.6	2862	119.1	2.1	3.5	8.4	0.4
11.8	1647	93.7	2.0	3.2	10.7	0.6

經一階、二階及擬二階動力模式計算後，分別繪製一線性關係圖，如圖11所示，其相關動力模式之推導參數整理如表5。藉由圖表中 R^2 值可判定何種動力模式較適用於本研究之動力模式模擬，由圖11之動力模式模擬圖中，可明顯發現空白蜂巢狀沸石 (HZ-Blank) 之實驗結果代入任一動力模式進行相關性分析，因其對CO₂之吸附能力微弱，可能是導致其相關性皆低於胺類蜂巢沸石的原因之一。胺類蜂巢沸石於一階以及擬二階之相關性皆有 $R^2=0.99$ ，而二階模擬則約為0.95-0.98較一階與擬二階低，其中又以擬二階之相關性>0.99，因此本研究以擬二階動力模式模擬吸附材的平衡吸附量 (q_e)，結果如表5所示，但結果與實際試驗得到之總吸附量卻有很大的差異，導致此結果的原因可能是因為擬二階動力模式，原本是應用於固-液系統之吸附模式的情況，因此推測這可能是造成相關性高，而模擬平衡吸附量卻與實際試驗吸附量產生差異的原因之一 (Hu, et al., 2011)。

此外，進行反應動力模式運算的另一重點，在於求出反應速率常數 k 值，因為藉由反應速率常數k值，可評估胺類蜂巢沸石之吸附效果，一階與二階動力模式之k值越大代表吸附效果越佳，而擬二階動力模式所推演出之k值，其值越小表示單位質量之吸附劑的吸附能力越佳；由表5可發現未改質蜂巢沸石與改質後之胺類蜂巢沸石的k值兩者之間相差約100倍，表示改質後確實能大幅提升蜂巢沸石對CO₂的吸附能力。



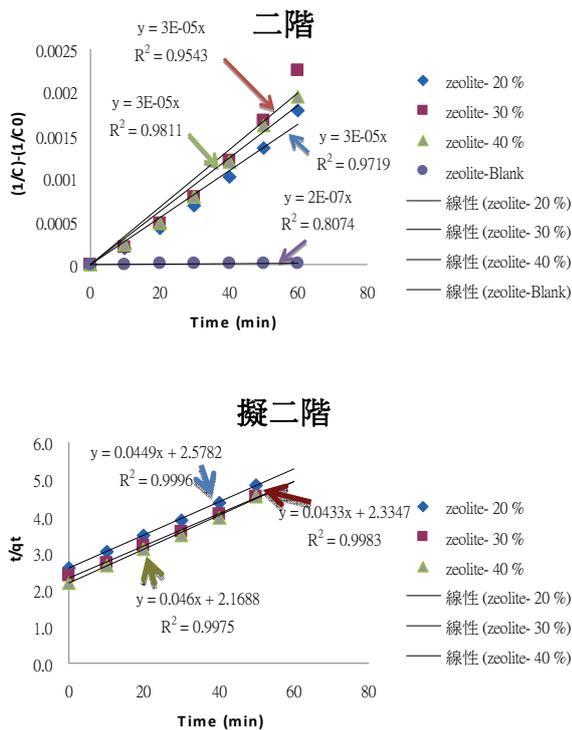


圖11 胺類蜂巢沸石之一階、二階與擬二階反應動力模式模擬

表5 一階、二階與擬二階動力模式之動力常數

吸附材	一階	擬二階		二階
	k_1 (min^{-1})	q_e ($\text{mg-CO}_2/\text{g}$)	k_2 ($\text{g}/\text{mg-CO}_2\text{-min}$)	k_2 ($\text{m}^3/\text{mg-CO}_2\text{-min}$)
HZ-B	3.0E-04	1	3.4E-02	2.0E-07
HZT20	2.3E-02	22	7.8E-04	3.0E-05
HZT30	2.6E-02	23	8.0E-04	3.0E-05
HZT40	2.5E-02	22	9.8E-04	3.0E-05

6. 吸附貫穿曲線

貫穿曲線即是將帶有污染物之空氣進流至裝有顆粒或蜂巢沸石的固定床接觸管柱 (fixed bed contact column) 中，然後連續監測出流空氣的濃度變化，並畫圖來呈現監測情況。本研究實驗監測結果如圖12所示，根據蜂巢沸石的吸附研究結果顯示蜂巢型沸石相較於顆粒狀沸石，能使流體更快的通過吸附材 (Tanaka, et al., 2011)，由圖12可明顯看出胺類蜂巢沸石 (HZT30) 厚度2公分之實驗組幾乎一開始就超過貫穿點 ($C/C_0=0.05$)，而HZT30吸附材厚度12公分之實驗組，雖然可以稍微穩定於 $C/C_0=0.05$ 範圍內，但相較於顆粒沸石仍容易超過貫穿點，其可能原因為氣體易由蜂巢孔洞穿透，因此HZT30 (2cm與12cm) 縱使超出貫穿點，但對 CO_2 仍然具吸附能力；而胺類顆粒沸石 (ZT30) 的部分，於258分鐘後破出，其破出濃度為 51.1ppm-CO_2 ，並於674分鐘達到飽和點，與HZT30 (2cm) 的飽和點相差有676分鐘，其成因可能為蜂巢沸石 (HZT30) 於吸附過程是部分被吸

附，而部分是直接通過吸附材所導致；為證實穿透現象本研究計算出質量傳遞區長度 (H_{MTZ})，結果發現HZT30需要之質傳區高達11公尺，而ZT30質傳區長度只需0.08公尺，因此在吸附劑使用量 (20g) 固定的情況下，既會造成質傳區長度不足，使HZT30於吸附過程形成直接穿透的現象。此外，二氧化碳非急毒性物質且大氣中就有背景濃度，因此建議不需要將室內二氧化碳濃度降至這麼低的濃度 ($C/C_0=0.05$)，為此本研究重新定義貫穿濃度，以第一類標準 600 ppm 作為本研究吸附材之貫穿點時 ($C/C_0=0.6$, $C_0=1000$ ppm)，重新計算HZT30與ZT30吸附材之質傳區長度將為0.8公分與1.5公分。

吸附貫穿曲線之實驗數據，可求出該吸附材之飽和吸附量。表6彙整出經由不同吸附實驗所求得之吸附量 (Adsorption Capacity) 的數據，由表中可發現蜂巢沸石於等溫吸附實驗的 x/m 相較於累進和貫穿實驗是來得高，其可能原因為等溫吸附實驗之過程，艙室內氣體是不變的，因此吸附過程較為穩定，以至於吸附成效高。同樣以 TEPA 為改質劑改質矽材進行 CO_2 之吸附量實驗結果，各別為 86.5mg/g 與 $91.6\text{-}146.8\text{mg/g}$ ，而本研究之吸附量為 $72\text{-}158.5\text{mg/g}$ ，與文獻有相近或略優的結果 (郭室均, 2008)。

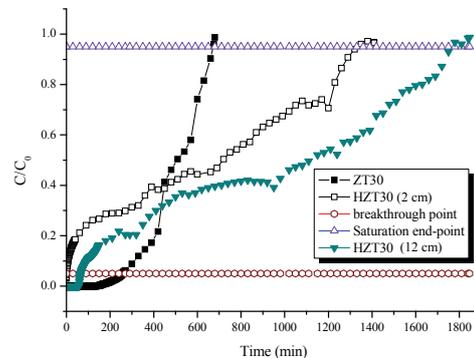


圖12 胺類顆粒沸石 (ZT30) 與蜂巢沸石 (HZT30) 之吸附貫穿曲線

表6 不同實驗之飽和吸附量

實驗類型	載體結構	Adsorbent (g)	X (mg/g)
等溫吸附	蜂巢	2.3	156.8
	蜂巢	2.4	158.5
	蜂巢	5.1	131.1
	蜂巢	7.6	119.1
	蜂巢	11.8	93.7
批次累進吸附	蜂巢	13.7	75.4
吸附貫穿實驗	蜂巢	20	72.0
	顆粒	20	47

7. 蜂巢狀吸附材之物理/化學特性分析

(1) 熱重/熱差分析



蜂巢沸石之熱重/熱差曲線如圖13所示。由DSC之曲線可發現，當溫度持續上升至 84.4°C與 209.2°C時，皆出現明顯得吸熱峰，出現其吸熱峰的原因來自於材料本身所含水分蒸發，以及內部結晶水的蒸發所導致，因此相對於TGA之曲線中，亦可明顯看出在相同的溫度上，各有其重量的損失。水與結晶水的損失後，溫度達到297.7°C時產生一放熱峰，也造成一定程度的重量損失，此放熱峰的產生推測將可能是造成沸石結構改變之關鍵溫度，故本研究之蜂巢沸石鍛燒溫度以450°C進行熱處理。

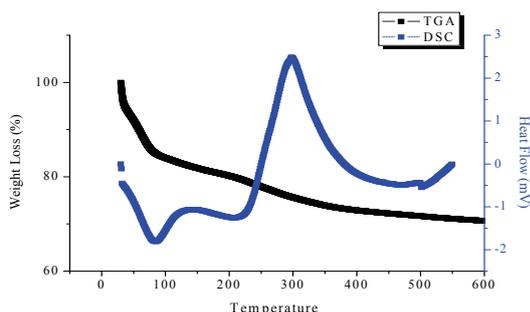


圖 13 未鍛燒蜂巢沸石粉末之熱重/熱差分析

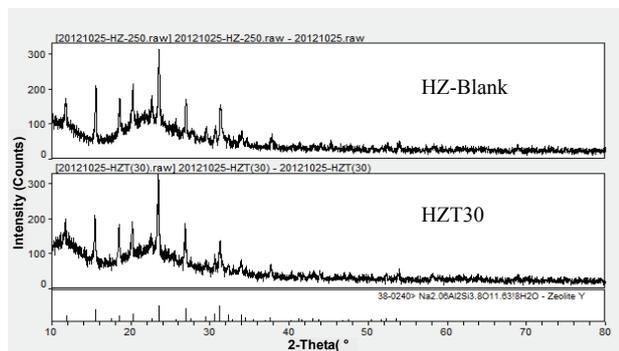


圖 14 蜂巢沸石 (HZ-Blank) 與胺類蜂巢沸石 (HZT30) 之XRD圖譜。

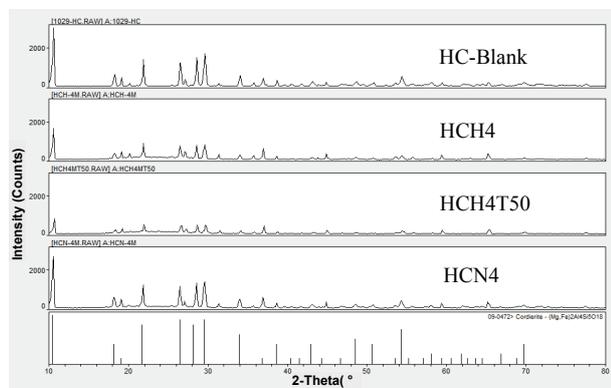


圖 15 蜂巢堇青石 (HC-Blank) 之不同酸處理 (HCH4、HCN4) 與胺類蜂巢沸石 (HZT30) 之XRD圖譜。

(2) 多功能X光繞射儀

圖14係藉由Jade5.0進行與JCPDS資料庫之繞射圖譜比對所產生的分析圖譜，由比對之結果可發現HZ-Blank與HZT30皆屬於Y zeolite之晶體結構，且改質後之蜂巢沸石結構完全沒有減弱的情況，證實藉由TEPA改質蜂巢沸石，並不會對其結構造成破壞。此外，因本研究為製備之疏水性蜂巢沸石而提高矽鋁比，其主要是為降低吸附材於吸附過程受水氣影響，由XRD圖譜中可發現角度於20-40度的範圍內，有一非晶質 (amorphous) 訊號之峰寬出現，有研究指出當特徵峰寬隨Si/Al比值愈高愈明顯，其來源主要為二氧化矽 (SiO₂)，由此可證實本研究所製備之載體為疏水性蜂巢沸石 (Fletcher, et al., 2005)。

圖15係為確認酸處理與胺改質前後，蜂巢堇青石結構是否遭受破壞而進行的鑑定，各處理階段之XRD圖譜與標準圖譜比對後，可發現酸洗後之蜂巢堇青石的特徵結構波峰有衰弱的現象，表示酸處理程序使堇青石的結構遭受破壞導致特徵峰減弱，雖然堇青石結構遭受破壞，但對酸洗後之堇青石載體以及蜂巢沸石同實施加壓力時，蜂巢堇青石之機械強度仍較蜂巢沸石高。

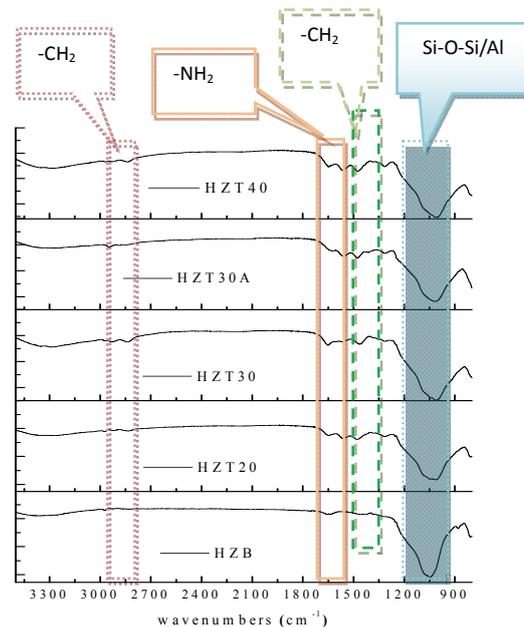


圖 16 不同改質劑量之胺類蜂巢沸石 FT-IR 分析圖

(3) 傅立葉轉換紅外線光譜分析

本研究所使用之蜂巢沸石載體的紅外線圖譜特徵波峰 (圖 16)，皆較偏向950 cm⁻¹之波數，證實蜂巢沸石的Si-O-Si鍵結較強，與前小節交互證明本研究所用之蜂巢沸石為疏

水性蜂巢Y型沸石 (Chang, et al., 2009)。為提高堇青石之比表面積，進而以酸處理程序洗出堇青石結構中的Al、Mg離子，因此當Al離子洗出後，既會造成Al-O-Al之鍵結力減弱與消失 (圖17)。

此外，文獻與藥商Aldrich公司官方網站提供的資料指出，在FTIR圖譜中波數範圍於3285-3574與1530-1670 cm^{-1} 若出現波峰，表示含有-NH₂官能基存在於表面 (Yang, et al., 2012; Chang, et al., 2009)；而在2826-2972與1450-1469 cm^{-1} 出現波峰，則表示有-CH₂的基團出現，由圖16與圖17顯示經胺改質之蜂巢沸石，除了3285-3574 cm^{-1} 之特徵峰以外，其餘3個波數範圍皆有明顯特徵波峰出現，其中波數2900-2971 cm^{-1} 為CH₂CH₂CH₂-NH₂群中CH的伸縮振動波，證實TEPA之胺官能基確實有嫁接於蜂巢沸石與蜂巢堇青石表面。

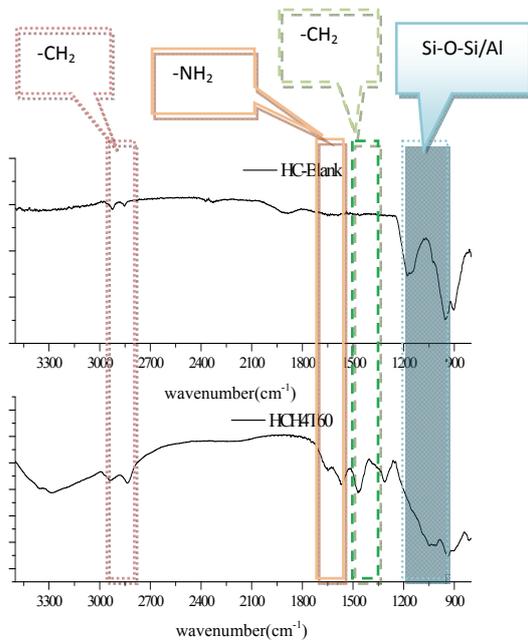


圖17 胺改質蜂巢堇青石之 FT-IR 分析圖

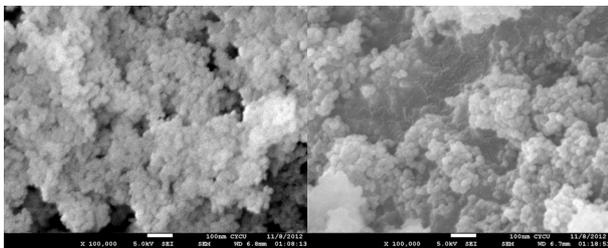


圖18 蜂巢沸石 (左) 與胺類蜂巢沸石-HZT30 (右) 之SEM圖 (10萬倍)

(4) 場發式掃描電子顯微鏡

由圖18中可大致看出改質前之HZB與胺類改質後之HZT30的表面粗糙度，因為胺含浸於蜂巢沸石表面，導致孔洞或是粗糙表面被胺給填滿，形成HZT30之表面較為光滑；蜂巢堇青石之酸洗前後的微觀結構拍攝，如圖19，從圖中可看出酸處理對堇青石之表面結構，並沒有顯著的侵蝕與破壞。

EDS分析可發現酸洗後的堇青石樣品並無鋁、鎂離子的元素出現，證實酸處理程序有確實將金屬離子洗出，其各元素所佔比例如表7。

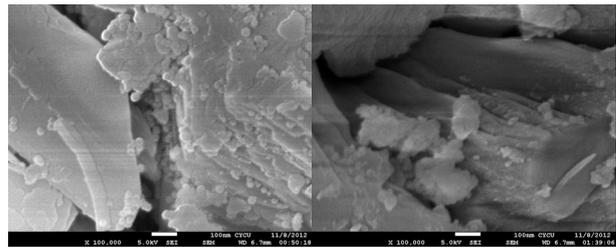


圖19 蜂巢堇青石 (左) 與蜂巢堇青石-HCH4 (右) 之SEM圖 (10萬倍)

表7 蜂巢堇青石酸處理前後之元素含

Element	HC-Blank		HCH4	
	Weight (%)	Atomic (%)	Weight (%)	Atomic (%)
C	-	-	3.9	8.2
O	28.0	54.7	41.3	66.0
Mg	3.8	4.8	-	-
Al	13.4	15.5	-	-
Si	16.9	18.8	23.9	21.7
Pt	38.0	6.1	31.0	4.1

(5) 比表面積分析

研究中為改善蜂巢堇青石低比表面積的缺點，由表8可明顯比較酸洗前後之蜂巢堇青石比表面積的差異，酸洗前為0.7 m^2/g ，而酸洗後其比表面積提升至134.2 m^2/g ，比表面積前後相差約191.7倍，其成效與文獻相近，更與EDS之分析結果相互證實酸洗確實能提升堇青石之比表面積 (Shigapov, et al., 1999)。

HCH4之比表面積主要貢獻孔徑較偏於微孔徑範圍，相較於HZ 是屬於微/中孔型之複合材料 (圖20)，此特性致使改質劑與氣流皆易於材料孔洞內流動，因此HZ之改質成效與吸附能力皆優於堇青石。

表8 蜂巢載體之比表面積、孔體積與孔徑分析結果

	Surface Area (m ² /g)		Pore Volume (cm ³ /g)		Pore Size (Å)	
	BET	Langmuir	V _m	V _T	BET	BJH
HZ-B	196.4	263.5	0.05	0.6	77.3	296.2
HC-B	0.7	1	-	2.0×10 ⁻³	101.6	192.6
HCH4	134.2	187.1	3×10 ⁻³	0.07	24.9	32.4



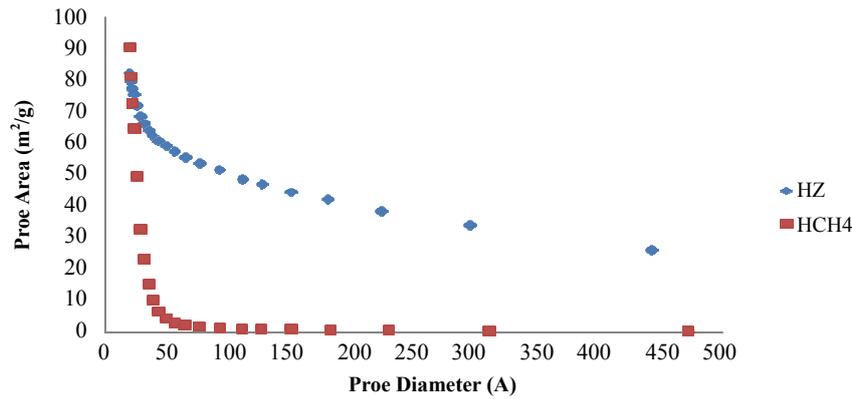


圖20 HZ與HCH4之BJH吸附累計孔面積與孔徑分布

8. 胺類蜂巢吸附材性能、特性與理論之綜合討論

本研究蜂巢載體表面之胺官能基與二氧化碳的結合是由鍵的吸引力所產生的化學吸附力，有別於物理吸附是因凡德瓦力或溫度與壓力變化產生的吸附力，因此兩者最大的辨識在於化學吸附是以分子間的鍵結吸引力所產生，而本研究吸附材吸附二氧化碳的能力亦來自於嫁接在載體表面的有效胺官能基數量，這與Langmuir等溫吸附理論的假設相同，既吸附材料屬單層吸附且吸附位置與吸附質是一對一的對應關係，經線性迴歸之相關性更高達0.98以上，且評估推導出之方程式參數為有利吸附。本研究吸附反應速率的關鍵為最後的化學反應，而造成堇青石與沸石兩者吸附反應速率與吸附量差異的關鍵則為孔徑與比表面積，由圖20可看出HZ有較高的比表面積，這也表示能有更多的胺官能基嫁接在載體表面提升吸附量；HCH4為提升比表面積酸洗出Al與Mg，因此造成比表面積主要來自小於50Å的孔徑範圍所貢獻，而HZ則屬於微/中孔徑之複合材料，因此HZ在中孔徑仍保有穩定之孔面積致使有較高的改質效率，且中孔徑更可使氣體分子有效通過載體與官能基反應，提升化學吸附速率。

綜合比較蜂巢堇青石與蜂巢沸石吸附劑，其中堇青石需透過酸洗程序改善比表面積（產生酸廢液），即便此程序將使堇青石載體受到破壞，其機械強度仍優於蜂巢沸石載體，但經不同吸附性能實驗可得知吸附能力以蜂巢沸石載體為優，若以目前研究成果與成本等因素考量，以蜂巢沸石當載體為較佳的選擇。

V. 結 論

5.1 結論

1. 不同改質劑量之胺類沸石，於批次式吸附實驗之優劣順序為HZZT30>HZZT40>HZZT20，其中HZZT30累進吸附次數

更高達9次，因此改質量並非愈高愈好，過高將使載體空隙堵塞及氫鍵形成，對吸附產生不良影響；本研究成果以實際含浸量25wt%改質之吸附成效最佳。

2. HZZT20、HZZT30與HZZT40累進吸附次數分別為8次、10次與9次，以HZZT30之累進次數最高，在吸附能力 (x/m) 的表現上，其優劣排序為HZZT30>HZZT40>HZZT20>HCH4T60；若要有效率的改善室內空氣品質，應選擇胺類蜂巢沸石較為適用。

3. Langmuir等溫吸附實驗結果經線性迴歸後，相關性高 ($R^2=0.98$)，且由斜率與截距可推演出Langmuir等溫吸附模式中的參數b與a值，結果分別為 5.5×10^{-5} 與1960.8，此二值愈高將愈有利於吸附。HZZT30之Langmuir等溫吸附方程式為：

$$\frac{x}{m} = \frac{0.1 \times C_e}{1 + 5 \times 10^{-5} C_e}$$

4. 各動力模式所推導出k值中，可發現未改質蜂巢沸石 ($3.4 \times 10^{-2} \text{g/mg} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{min}$) 與改質後之胺類蜂巢沸石 ($7.8 \times 10^{-4} - 9.8 \times 10^{-4} \text{g/mg} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{min}$) 的k值兩者之間相差約100倍，表示改質後確實能大幅提升蜂巢沸石對 CO_2 的吸附能力。

5. 貫穿曲線 (breakthrough curve) 試驗中，HZZT30於一開始就貫穿 $C/C_0=0.05$ 之貫穿點，但二氧化碳屬非急毒性物質，因此重新定義貫穿濃度，以第一類標準 600 ppm為貫穿點時 ($C/C_0=0.6$, $C_0=1000 \text{ ppm}$)，重新計算 HZZT30 (2cm) 與ZT30吸附材之質傳區長度將為0.8公分與1.5公分。

6. XRD圖譜藉與標準圖譜比對，發現HZ-Blank與HZZT30皆屬於疏水性Y zeolite之晶體結構，且改質後之蜂巢沸石



結構完全沒有減弱的情況，證實藉由TEPA改質蜂巢沸石，並不會對其結構造成破壞；而堇青石之XRD圖譜比對後，顯示酸洗後，其結構特徵波峰減弱顯示載體已受到破壞，但機械強度仍優於沸石。

7. FTIR圖譜中，於1530-1670 cm^{-1} 、2826-2972與1450-1469 cm^{-1} 皆出現特徵波峰，表示有-CH₂的基團出現，其中波數2900-2971 cm^{-1} 為CH₂CH₂CH₂-NH₂群的CH伸縮振動峰，證實TEPA之胺官能基確實有嫁接於蜂巢沸石與蜂巢堇青石表面。
8. 蜂巢堇青石之比表面積，酸洗前為0.7 m^2/g ，而酸洗後提升至134.2 m^2/g ，相差約191.7倍，與EDS分析之鎂、鋁離子於酸處理後被洗出之結果，相互證實酸洗確實能提升堇青石之比表面積；蜂巢沸石之比表面積196.4 m^2/g ，是兩種載體中最高。

5.2 建議

1. 建議未來可對本研究之胺類蜂巢沸石進行脫附再生實驗，因TEPA與水之反應性佳，故可以水或熱脫附進行再生，以瞭解材料之再生使用性，並於實場中進行測試，以便在未來能有效運用於實際室內場所。
2. 雖然蜂巢結構之壓損低可降低能耗，但未來若繼續使用蜂巢載體，建議其內部結構能有交互錯綜之蜂巢結構，以避免流體直接由蜂巢孔洞穿透，形成直接穿透的現象。
3. 本研究所使用之胺類為四乙基胺 (TEPA)，建議未來可嘗試利用三或四級胺類進行改質，探討各級胺對於CO₂吸附量之差異，以及本研究自製蜂巢沸石載體與胺類之結合方式。
4. 本研究胺類改質劑使用次數為一次，建議未來可將改質劑於再生後重覆使用，以降低改質成本，並探討改質劑重覆使用對吸附能力 (x/m) 的影響。

致 謝

1. 感謝鄭福田老師、張仁瑞老師、張良輝老師、杜景順老師提供寶貴建議，使文章內容更豐富。
2. 感謝指導老師一謝祝欽老師之指導，及實驗室學長姐、學弟妹的大力協助。

參考文獻

- 張裕均，2008，製備堇青石與氮化鋁複合材料之燒結性質研究，國立成功大學資源工程學系碩士論文。
- 陳重修，2000，二氧化碳與二氧化硫整合性控制技術之研

究，國立台灣大學環境工程研究所碩士論文。

- 陳建宏，2011，利用奈米沸石改質劑術去除室內空氣污染物二氧化碳之研究，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系碩士論文。
- 郭室均，2008，四乙基胺改質矽材吸附二氧化碳之研究，國立中興大學環境工程學系碩士論文。
- Chang, F. Y., Chao, K. J., Cheng, H. H., and Tan, C. S., 2009, Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas, Separation and Purification Technology, Vol. 70, pp. 87-95.
- Chu, K. and Hashim, M., 2003, Modeling batch equilibrium and kinetics of copper removal by crab shell, Sep. Sci. Technol., Vol. 38, pp. 3927-3950.
- Fletcher, R. A., MacKenzie, K. J. D., Nicholson, C. L., and Shimadac, S., 2005, The composition range of aluminosilicate geopolymers, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 25, pp. 1471-1477.
- Hu, Y. N., Wang, H. Y., Cao, G. P., Meng, C., and Yuan, W. K., 2011, The adsorption of toluenediamine from the wastewater by activated carbon in batch and fixed bed systems, Desalination, Vol. 279, pp. 54-60.
- McCoy, M. A. and Liapis, A. I., 1991. Evaluation of kinetic-models for biospecific adsorption and its implications for finite bath and column performance, J. Chromatogr., Vol. 548, pp. 25-60.
- Mohan, S. V., Rao, N. C., and Karthikeyan, J., 2002. Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study, J. Hazard, Vol. 90, pp. 189-204.
- Saiers, J. E., Hornberger, G. M., and Liang, L., 1994, First- and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media, Water Resour., Vol. 30, pp. 2499-2506.
- Shannessy, D. J. O. and Winzor, D. J., 1996, Interpretation of deviations from pseudo-first-order kinetic-behavior in the characterization of ligand binding by biosensor technology, Anal. Biochem., Vol. 236, pp. 275-283.
- Shigapov, A. N., Graham, G. W., McCabe, R. W., Michellene, P. P., and Plummer Jr. H. K., 1999, The preparation of high-surface-area cordierite monolith by acid treatment, Applied Catalysis A: General 182, pp.137-146.
- Sime, R. J., 2010, The Langmuir Adsorption Isotherm, Physical Chemistry Laboratory, Revision 2.0, pp. 1-7.
- Siriwardhena, K. and Ranathunga, S., 2011, Improving a Building's Indoor Environment Quality, Senior Mechanical Engineer.
- Tanaka, M., UDA, T., and Munakata, K., 2011, Water Vapor Adsorption Properties of Honeycomb-Type Zeolites for Tritium Removal Systems, Plasma and Fusion Research: Regular Articles, Vol. 6, pp. 2405038-1.



- Wen, T., Tian, J., Lu, T. J., Queheillalt, D. T., and Wadley, H. N. G., 2006, Forced convection in metallic honeycomb structures, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 49, pp. 3313-3324.
- Yang, Y. H., Li, F. F., Yang, C., Zhang, W. Y., and Wu, J. H., 2012, Grafting Morphologies of TEPA on SBA-15(P) and Its Effect on CO₂ Adsorption Performance, *Acta Phys. -Chim.*, 28 (1), pp. 195-200.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., and Blamd, A. E., 2008, Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A Review, *Journal of Environment Science*, Vol. 20, pp. 14-27.
- Zaror, C. A., 1997, Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 70, pp. 21-28.

Received 29 January 2013

Accepted 18 March 2013

REMOVAL OF INDOOR CARBON DIOXIDE BY THE MODIFIED OF HONEYCOMB CARRIER

Chu-Chin Hsieh and Guang-Ming Jheng

Department of Safety, Health and Environmental Engineering
National Yunlin University of Science and Technology
Yunlin, Taiwan 64002, R. O. C.

ABSTRACT

CO₂ is the major chemical indicators in the assessment of indoor air quality. The characteristics and CO₂ adsorption ability of honeycomb carriers including zeolite and cordierite, following modification by Tetraethylenepentamine (TEPA), were examined in this study. Experiment setups included batch, progressive and break-through curves isotherm adsorption. In this study, analyses of microstructures for honeycomb material were done with scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analyzer (XRD), nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and specific surface area analyzer.

The actual modified amount quantity of grafted between zeolite and cordierite differed by 2.2 times. Batch experimental results showed that amines honeycomb zeolite can reduce the CO₂ concentration to less than the law (first law: 600 ppm; second law: 1000 ppm), but cordierite takes two hours. The results show that the adsorption capacity (x/m) were HZT30>HZT40>HZT20>HCH4T60. The Langmuir isotherms are by linear regression, R² values greater than 0.98, and favorable adsorption assessment by the parameter values. It shows that amines honeycomb zeolite is effective for adsorption of CO₂. Moreover, honeycomb zeolite dynamical data is fit for the pseudo-second-order kinetic model. Amine honeycomb zeolites have a good physical and chemical properties as well as high adsorption capacity. In this study, the best adsorption performance honeycomb zeolite is modified by the the amine dose of 25 wt%.

Keywords : Indoor Air Quality (IAQ), Amines, Carbon Dioxide (CO₂), Honeycomb Zeolite

