活性碳纖維吸脫附系統與觸媒焚化系統之 空氣污染防制設備實廠應用

鄭信暉*、徐文瑞**、張寶額***

摘 要

半導體及其相關產業的蓬勃發展導致揮發性有機物之使用量大幅上升,對於防制設備的去除效率要求越趨於嚴格,尤其以活性碳固定床的操作效率無法長時間符合法規要求及效率下降太快等問題,目前尚無設置成本、操作成本較低之防制設備。本案以活性碳纖維吸脫附及低溫觸媒氧化做為防制處理設備,並於國內某電子業製造公司進行測試,除了達到長期穩定的去除效率外,也期待能降低設置、操作成本。氣流中揮發性有機物成份包括甲苯、異丙醇及甲醇,經由連續監測排氣之相關數據,評估系統對揮發性有機物(VOCs)的去除效率,經量測結果顯示,防制設備對甲苯的平均控制效率達90.6%,對異丙醇的控制效率則達98.2%,整體對TVOC平均控制效率為90.2%。此外,觸媒氧化反應使部分異丙醇轉化為丙酮也是值得探討的問題。

【關鍵字】活性碳纖維、吸附、觸媒氧化爐、VOCs去除

設計副理 總經理 博士

^{*} 麒翰科技工程有限公司

^{**} 麒翰科技工程有限公司

^{***} 工業技術研究院綠能所

一、緣由及目的

由於半導體與其相關產業的蓬勃發展,衍生出大量對人體有害的揮發性有機物 (Volatile Organic Compounds, VOCs),許多國內外文獻指出 VOCs 對環境和人體造成影響,當空氣中的揮發性有機化合物濃度過高時,容易導致急性中毒。受影響者可能會出現頭痛、噁心、嘔吐和四肢無力等症狀,嚴重者甚至可能引發抽搐、昏迷和記憶力減退;當揮發性有機物釋放到環境空氣裡,易造成霧霾天氣、破壞臭氧層,造成溫室效應。此外,VOCs 亦為光化學臭氧生成的前驅物。當 VOCs 與氦氧化物 (NO_x) 在陽光照射下發生光化學反應,導致地表臭氧濃度上升,引發光化學煙霧,因此,如何有效去除這些揮發性有機物乃是重要的環保議題。

本文評估範疇以 VOCs 整體去除效率為主,應用案例為電子製造廠(以下簡稱為本案)為了削減控制其陶瓷基板生產製造過程產生的揮發性有機物的排放,在既有的活性碳吸脫附設備後端增設 1 套活性碳纖維及低溫觸媒氧化爐設備,以更大幅度地控制削減其製程 VOCs 的排放量,降低其製程排放之空氣污染物對環境空氣品質的影響,善盡企業對社會環境永續的企業責任。

二、VOCs 量測方法

本案採用傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR) 作為 VOCs 之主要連續監測儀器,可同時進行定性與定量分析,FTIR 之定性原理,主要依據化合物的某一特定官能基或鍵結在振動或轉動時,對於特定頻率的紅外光有其獨特 (unique) 的吸收,此特性僅與化合物之結構或鍵結位置有關,而不受其它因素影響,故可經由理論推算或與實測光譜資料庫比對,找出確切的化合物種類。理論上,除了單原子及同核雙原子分子之外(如 $N_2 \cdot O_2$),幾乎所有化合物均具有獨特的紅外光吸收,而且即使是光學同分異構物或同位素,在紅外光光譜的吸收上亦各自表現出不同特性,由此可知紅外光儀對於有機或無機;固體、液體或氣體;自由基;甚至材料中之微量不純物分析,皆有相當的應

用空間。紅外光儀的定性依據主要靠數據點比對,由於各化合物出現在光譜上的波數位置十分固定,故可根據吸收波段決定可能存在於光譜中的所有化合物種類 (Dutta, 2017)。

在比對未知物光譜與標準光譜時,必須堅守的原則為:若未知物光譜的吸收峰數目少於標準光譜,而其它吸收峰皆相當吻合,則只能認定該未知物與標準光譜上的標示化合物結構相近,但並非同一化合物。反之,若未知物的吸收峰多於標準光譜,而其它吸收峰則相當吻合,則該未知物極可能為標準光譜上所標示的化合物,多餘的吸收峰可能來自其它干擾物或雜訊。圖 1 為數種 VOCs 的標準圖譜。

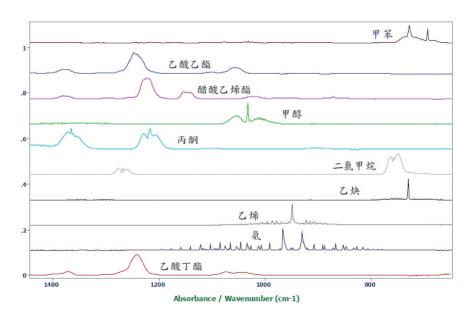


圖1 數種 VOCs 的標準圖譜

經定性分析找出樣品光譜中所含之分析物種類之後,可續將樣品吸收光譜與已知 濃度之參考光譜相互比較,再經由數學運算程序,求出分析物濃度,此過程稱為定量 分析 (Dutta, 2017)。

三、防制設備設計與成效

3.1 活性碳纖維的製程

活性碳纖維的製備流程包括穩定化、碳化和活化等步驟,如圖 2 所示,前驅物材料如聚丙醯晴纖維 (PAN)、瀝青、嫘縈纖維 (Rayon)、酚醛樹脂纖維 (Phenolic) 先經過穩定化製程將高分子鏈狀結構進行重排和環化,形成穩定的芳香族環狀結構。碳化製程中,穩定化後的材料會被加熱至 900℃以上的高溫,以去除其他雜質並獲得高純度的碳。高溫熱解過程中,原子的振動能增加,並且分子中原子之間的鍵結會被破壞。在活性碳纖維形成期間,這步驟可以破壞碳和氦原子之間的鍵結以及構成聚合物的碳氧原子之間的鍵結,使碳原子形成無定形碳 (Morgan, 2005)。活化是將碳化後的緻密碳材料轉變為多孔結構,以增加其比表面積。



圖 2 活性碳纖維的製備方法 (Patrick, 2000)

3.2 活性碳纖維之優點

活性碳纖維與傳統活性碳均具備寬大的開放式孔洞結構,活性碳纖維主要呈微孔結構,這些微小的孔洞具有強大的吸附能力,能夠快速有效地將分子吸附進孔洞內。

相反,傳統活性碳主要以大孔洞為特徵,這些大孔洞內含有許多微孔。分子需要通過 擴散作用從大孔洞傳送到中孔洞中,才能被有效地吸附。因此,與活性碳纖維相比, 傳統活性碳的吸附效率及容量相對較低,顆粒狀活性碳(Granules)與纖維狀及粉末狀 活性碳 (Fibers and Powders) 孔隙結構圖如圖 3 所示。

活性碳纖維的孔洞直徑平均約為 5~20 Å, 遠小於傳統活性碳的孔洞直徑, 因此活 性碳纖維具有毛細凝結的吸附機制,使其吸附速率高於傳統活性碳。與傳統活性碳比 較,活性碳纖維具有下列特件:

- 1. 纖維的直徑較細, 使其與被吸附物質的接觸面積增大, 提高了吸附的機會與更均匀的 接觸。
- 2. 具較大的比表面積,且細小孔徑分佈均勻,吸附和脫附的速度快,活性碳纖維與顆粒 狀活性碳吸脫附特性如圖 4 所示。
- 3. 強度相對較高,抗粉化能力良好,這在使用過程中能避免二次污染的發生。
- 4. 擁有適當的纖維強度,可以根據不同需求製造不同形狀的材料,適用範圍廣泛。
- 5. 所需設備體積較小,能源效益顯著,因而具備經濟性。
- 6. 密度小、壓損小,再生容易,使用壽命長。
- 7. 對酸鹼具有良好的耐受性,適用領域廣泛。

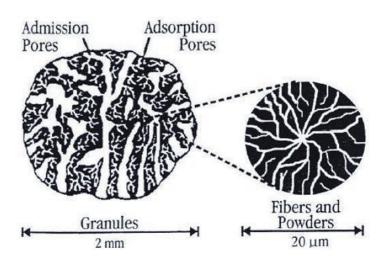


圖 3 活性碳纖維內部結構示意圖 (Suzuki, 1994)

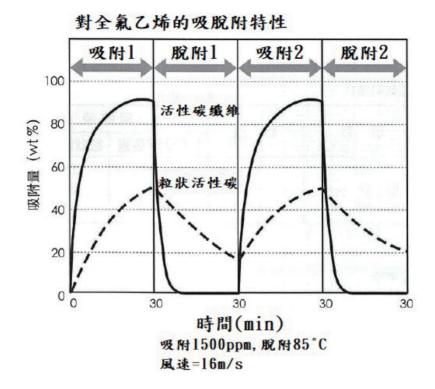


圖 4 活性碳纖維內部吸脫附特性

3.3 活性碳纖維吸脫附系統

活性碳纖維吸脫附系統外觀如圖 5 所示,是以活性碳纖維所製成之纖維布如圖 6 所示,進行吸附,主要將系統分為 2 個操作區間:吸附區及脫附區,系統依逆時針進行轉動,當廢氣通過吸附區時會被活性碳纖維所吸附,當系統持續轉動至脫附區時,以高溫及小風量的氣流導入脫附區進行脫附,使有機廢氣從活性碳纖維中被脫出,並達到提升濃度的目的,一般脫附溫度介於 110℃~140℃之間,脫附完成後系統繼續轉動,使脫附完成後的區域進行冷卻後再次進行吸附。

活性碳纖維吸脫附的優點:

- 1. 因具備幾乎是百分之百微孔的特性,所以吸附效果佳。
- 2. 濃縮倍率介於 5~25 倍,脫附後氧化處理的風量小、濃度高,可節省能源。
- 3. 吸附與脫附速度快,且脫附溫度低。
- 4. 因容易吸附與脫附,可維持吸附材乾淨孔洞與高去除率。

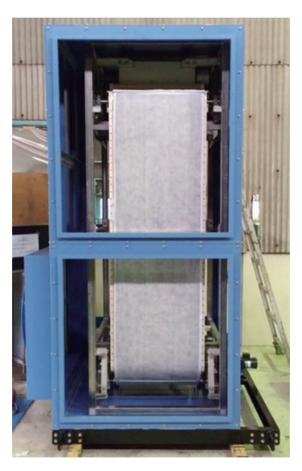


圖 5 活性碳纖維吸脫附系統外觀圖(東洋紡株式會社)



圖 6 活性碳纖維布外觀(東洋紡株式會社)

3.4 觸媒氧化系統

觸媒氧化爐是利用觸媒降低化合物燃燒分解所需要的活化能來促進氧化反應,操作溫度較 $600\,^{\circ}$ ~ $800\,^{\circ}$ 0 的焚化爐低,一般介於 $300\,^{\circ}$ ~ $500\,^{\circ}$ 2 之間,可以用較低溫將 VOCs 轉換為二氧化碳 (CO₂)與水蒸氣 (H₂O)。圖 7 為觸媒熱氧化法 (Catalytic Thermal Oxidization, CTO)的流程示意圖,一般而言焚化爐皆會搭配熱交換器來達到節能的需求,經熱交換器使廢氣先被預熱到趨近於觸媒分解溫度;若溫度不足,可以設置電加熱器,使溫度可穩定達到觸媒分解溫度;而經焚化後的乾淨氣體也經過熱交換器,為廢氣預熱提供熱源,並達到冷卻後排出。

此外使用觸媒氧化爐,需考慮到觸媒毒化以及燒結的問題。觸媒毒化是指觸媒因受污染而使觸媒效能降低或失去活性的情形,進而導致觸媒反應不穩定,降低反應效率;在一般情況下,常見會導致觸媒毒化的有機化合物包括含氯化合物、含硫化合物和重金屬成分。因此,在計劃和設計觸媒反應系統時,必須特別謹慎地考慮進料氣體

的成分,以避免觸媒毒化的發生。觸媒燒結是指觸媒在高溫下導致觸媒活性降低或是 完全失效的情形,所以在系統設計上針對使用的觸媒及廢氣條件露特別留意,在實際 工業應用中,操作溫度的選擇對於觸媒反應系統的效率有重要影響,較高的操作溫度 會使有機物在氧化廢氣中的轉化率提高。然而,當溫度持續操作在超過 700℃時,會 造成觸媒燒結,同時增加能源消耗,推而提高操作成本 (Chu and Windawi, 1996)

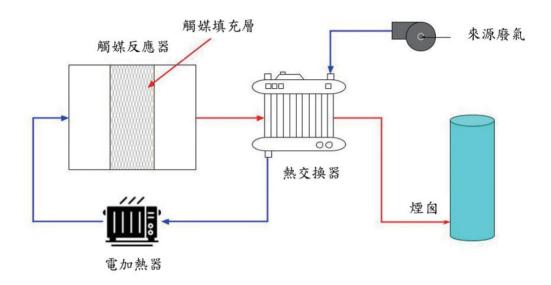


圖 7 觸媒熱氧化法流程圖

3.5 廢氣處理流程

本案設備廢氣處理流程有4個步驟,如圖8所示:

- 1. 排氣風車抽取含揮發性有機物之氣體由後送入活性碳纖維吸附系統進行吸附,被吸附 後的乾淨空氣排往煙囪。
- 2. 脫附氣體來源為脫附風車抽取被吸附後排往煙囪的乾淨空氣並做為熱交換器之冷側來 源,氣體經熱交換系統及加熱器提高溫度至所需之脫附溫度後,進入活性碳纖維系統 進行脫附。

- 3. 脫附後低風量含揮發性有機物之氣體由氧化風車抽取後送入另一熱交換器做為冷側來源,經熱交換器進行預熱後之氣體進入觸媒氧化系統進行氧化。
- 4. 氧化處理後之乾淨空氣則經熱交換器,提供給脫附氣體預熱及脫附所需之熱源後排出 煙囪。

FTIR 採樣點為吸附入口及煙囪出口所標示之兩個位置。

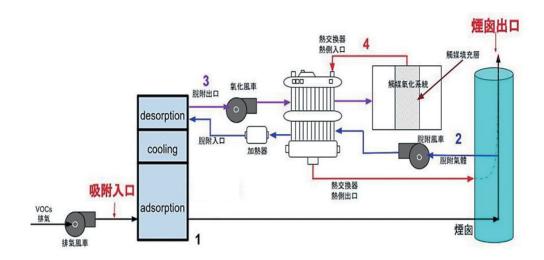


圖 8 廢氣處理流程圖

3.6 VOCs 處理成效

本案使用化學品包括:甲醇(擦拭用)、異丙醇和甲苯;製程操作時間為24小時/日、300日/年。廢氣收集後,先經降溫設備降低廢氣溫度、導入既有活性碳吸脫附設備移除大部分的VOCs後,再導入本次評估的空氣污染防制設備,以2部抽氣式FTIR針對空氣污染防制設備(活性碳纖維吸脫附與低溫觸媒氧化爐)入口和防制設備後端的排放管道進行24小時以上的同步、連續量測,據以評估防制設備對製程產生的VOCs廢氣的去除效率。防制設備入口的量測時間自2024/4/2409:30起,至4/2515:14為止,共計量測33.5小時,以每4~5分鐘擷取1筆光譜,共計收集372筆紅外光量測圖譜供後續定性定量分析;防制設備出口的量測時間與光譜擷取頻率同入口的條件,共計收集356筆紅外光量測圖譜供後續定性定量分析。

3.6.1 防制設備入口量測結果

量測結果顯示,除了二氧化碳之外,防制設備前端共量測到異丙醇 (Isopropanol, IPA)、甲苯 (Toluene)、甲醇 (Methanol); 圖 9 為防制設備人口廢氣中空氣污染物的紅 外光圖譜比對分析結果。

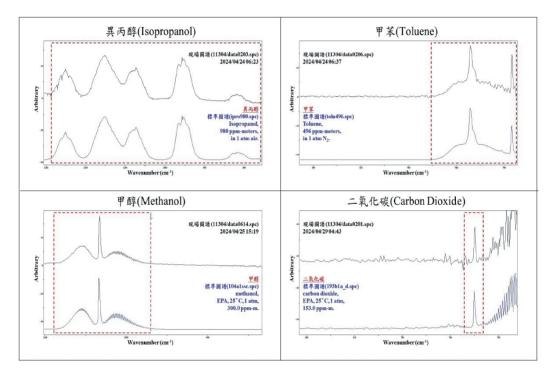


圖9 入口廢氣中空氣污染成份的紅外光圖譜比對

防制設備入口中廢氣成分的定性定量分析結果如表 1 所示:除了二氧化碳之外, 入口中主要空氣污染物濃度以甲苯濃度最高,最大濃度為 422.66 ppm,平均濃度 71.235 ppm, 在 33.5 小時量測時間、372 筆量測數據中,入口隨時都有甲苯的濃度測 值。異丙醇的最大濃度為 158.70 ppm,平均濃度為 46.356 ppm,整個 33.5 小時、372 筆量測數據中隨時都有異丙醇的測值。甲醇最大濃度為 40.81 ppm,平均濃度為 1.953 ppm,整個量測期間,入口只有 46 筆甲醇的測值。

化合物	最大濃度 (ppm)	平均濃度 (ppm)	出現頻率 (%)	
甲苯	422.66	71.235	100.00	
異丙醇	158.70	46.356	100.00	
甲醇	40.81	1.953	12.37	

表 1 防制設備入口量測結果

防制設備入口連續量測結果如圖 10 所示,異丙醇的使用時間自開始量測時逐漸 增加, 在4/25 06:01 達到最大濃度 158.70 ppm, 06:00 以後入口的異丙醇濃度急遽下降; 甲苯的使用時間則和異丙醇的使用時間銜接、但不同步;入口中的甲苯濃度在 4/25 06:11 起快速地上升,在 06:44 達到最大濃度 422.66 ppm 後,入口的甲苯濃度逐漸下 降。至於甲醇的逐時濃度變化,只有在結束量測前的 4/25 12:00 開始,才可以在入口 量測到甲醇,濃度逐漸上升到結束量測時。入口量測到的3種有機溶劑成分,逐時的 濃度變化趨勢說明甲苯和異丙醇均為製程的溶劑,據現場操作紀錄推估,異丙醇主要 用於製程清洗與溶劑處理,該時段可能對應特定製程階段(如球廳或真空脫氣),而 甲苯可能於後續製程切換或換線作業時大量使用,濃度高峰的時間差亦顯示兩者用途 之差異,而甲醇則為清潔擦拭溶劑,在製程作業告一個段落時才使用。

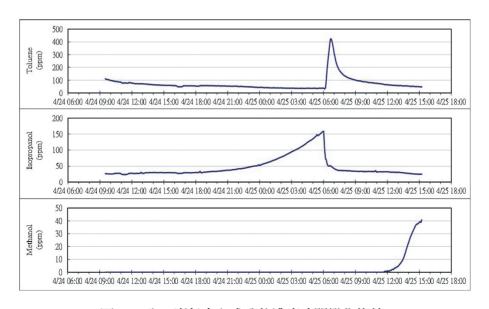
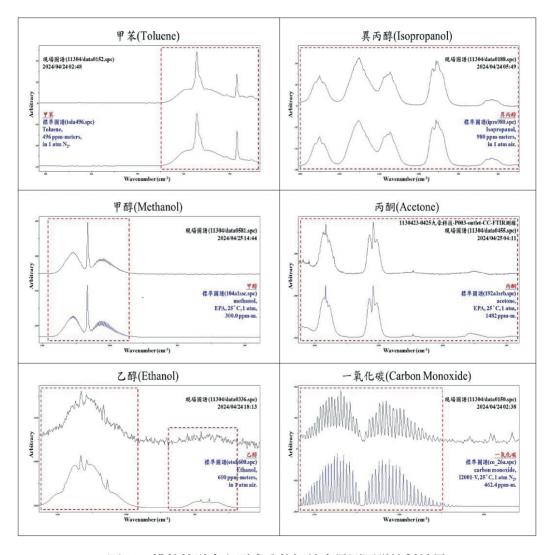


圖 10 入口廢氣中主成分的濃度時間變化趨勢

3.6.2 防制設備出口量測結果

防制設備出口的量測時間和入口的量測時間同步進行,量測結果顯示,製程廢氣 經活性碳纖維吸脫附與低溫觸媒氧化爐處理後,在排放管道中,除了二氧化碳和一氧 化碳之外,共量測到甲苯、異丙醇、丙酮、甲醇和乙醇等污染物; 甲苯、異丙醇和甲 醇出現在前端入口廢氣中,丙酮和乙醇僅出現防制設備後端;圖11為出口排放管道 中主要成分的紅外光量測圖譜比對結果。



排放管道中主要成分的紅外光量測圖譜比對結果

管道的定性定量分析結果如表 2 所示,管道中污染物的濃度以甲苯最高,最大濃度為 147.71 ppm,但平均濃度僅 6.700 ppm,量測期間管道中隨時都有甲苯。丙酮的最大濃度為 30.18 ppm,平均濃度為 3.638 ppm,整個量測期間所收集的 356 筆量測數據中,共有 310 筆數據中出現丙酮的測值。甲醇最大濃度為 25.89 ppm,平均濃度僅 1.331 ppm,整個量測期間甲醇的出現頻率為 17.13%,相當於 5.74 小時或 61 筆量測數據有甲醇的測值。異丙醇為陶瓷基板製造程序的主要溶劑之一,管道中的異丙醇最大濃度為 10.51 ppm,平均濃度為 0.821 ppm,量測期間 356 量測數據中共出現 114 筆異丙醇的測值。乙醇最大濃度僅 0.66 ppm,平均濃度更低至 0.004 ppm,量測期間管道中只有 7 筆乙醇的濃度。進一步分析排放管道中各主要成分的量測濃度,製程作業和擦拭清潔作業的溶劑成分甲苯、異丙醇和甲醇經既有活性碳吸脫附設備移除掉大部分後,再經過新增設的活性碳纖維吸脫附與低溫觸媒氧化爐做進一步的處理後,在防制設備出口仍有製程溶劑成分和反應的副產物 - 丙酮和乙醇。

化合物	最大濃度 (ppm)	平均濃度 (ppm)	出現頻率 (%)	
甲苯	147.71	6.700	100.00	
丙酮	30.18	3.638	87.08	
甲醇	25.89	1.331	17.13	
異丙醇	10.51	0.821	32.02	
乙醇	0.66	0.004	1.97	

表 2 防制設備出口量測結果

比對逐時濃度的變化趨勢顯示,異丙醇和丙酮的逐時濃度呈現明顯的一致性;但甲苯、甲醇和乙醇的逐時濃度變化趨勢,和異丙醇、丙酮並沒有同步的起伏變化。丙酮僅出現在防制設備後端的排放管道中,最大濃度達 30.18 ppm;文獻資料顯示異丙醇氧化(去氫化,dehydrogenation)而成為丙酮,進一步比對防制設備入口的異丙醇濃度和防制設備出口的丙酮逐時濃度變化趨勢顯示,入口的異丙醇部分經過觸媒氧化爐去氫化之後轉化為丙酮,部分氧化成為二氧化碳、一氧化碳和水,入口異丙醇平均

濃度為 46.356 ppm 與出口丙酮平均濃度為 3.638 ppm 推估,約有 7.8% 的異丙醇可能 轉化為丙酮,圖 12 為排放管道中 5 種 VOCs 成分的涿時濃度變化趨勢圖。

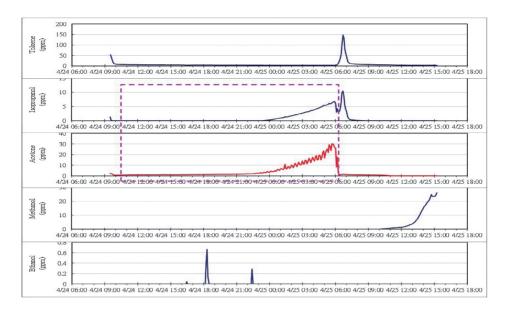


圖 12 排放管道中 VOCs 逐時濃度變化趨勢

3.7 防制設備控制效率分析

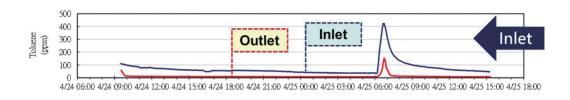
空氣污染物防制設備對於製程作業產生的 VOCs 廢氣的控制效率計算如下公式說 明:

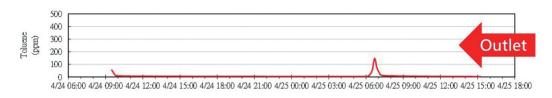
平均控制效率={平均排放量(質量流率)inlet-平均排放量(質量流率) outlet } / { 平均排放量 (質量流率) inlet } x 100%

本案以2部抽氣式傅立葉紅外光譜儀同步設置在活性碳纖維吸脫附前和觸媒焚化 爐後的排放管道,分別執行 33.5 小時的連續量測,防制設備對於 VOCs 的控制效率 評估方式即以前後端量測數據的平均值,和防制設備前後端的廢氣風量計算及控制效 率。活性碳纖維吸脫附設備的脫附氣體來自廢氣經過活性碳纖維濾布吸附後的部份乾 淨氣體,經熱交換器加熱後作為吸附設備的脫附氣體,最後再導入低溫觸媒氧化爐做 更進一步焚化處理,觸媒氧化爐處理後的氣體再合併到活性碳纖維濾布後的氣體一併由排放管道排入大氣中。防制設備前後端的廢氣風量一樣均為 92.65 NCMM;依據連續量測的平均濃度和廢氣風量計算前後的個別 VOCs 排放量,以評估活性碳纖維吸脫附與低溫觸媒氧化爐對個別 VOCs 和 TVOC 的去除效率。調查量測結果顯示,製程主要的有機溶劑成分 - 甲苯和異丙醇的平均控制效率分別為 90.6% 和 98.2%;至於清潔擦拭用途的甲醇,整個量測期間的平均控制效率僅 31.9%;但在量測期間,防制設備入口和出口的甲醇出現頻率分別為 12.37% 和 17.13%,因此甲醇的平均控制效率僅供參考。甲苯和異丙醇經防制設備處理後,在防制設備出口多了一定濃度的丙酮及微量的乙醇。依據防制設備入口和出口的 VOCs 排放量加總以評估整體的控制效率,顯示防制設備對於 TVOC 的平均控制效率為 90.2%。表 3 為活性碳纖維吸脫附與低溫觸媒氧化爐對製程 VOCs 氣體的平均控制效率調查評估結果;圖 13 及圖 14 為防制設備前後端甲苯及異丙醇逐時濃度變化趨勢。

表 3 控制效率分析結果

化合物	分子量 (g/mole)	平均濃度 (ppm)		平均排放率 (kg/hr)		平均效率
		入口	出口	入口	出口	(%)
甲苯 Toluene	92.14	71.235	6.700	1.624	0.153	90.6
異丙醇 Isopropanol	60.09	46.356	0.821	0.689	0.012	98.2
甲醇 Methanol	32.04	1.953	1.331	0.016	0.011	31.9
丙酮 Acetone	58.08	ND	3.638	ND	0.052	-
乙醇 Ethanol	46.07	ND	0.004	ND	<0.001	-
TVOC (ΣVOCi)			2.329	0.228	90.2	





防制設備前後端甲苯逐時濃度變化趨勢 圖 13

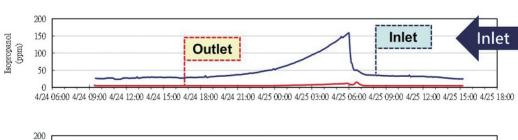




圖 14 防制設備前後端異丙醇逐時濃度變化趨勢

四、結果與討論

本案以活性碳纖維吸脫附系統搭配低溫電熱觸媒氧化爐做為防制設備對 VOCs 的 處理前後端進行同步量測,量測結果分析彙整說明如下。

4.1 結論

- 一、除了二氧化碳之外,活性碳纖維吸脫附系統前端共量測到甲苯、異丙醇和甲醇;防制設備後端除了二氧化碳和一氧化碳之外,共量測到甲苯、異丙醇、甲醇、丙酮和微量的乙醇。
- 二、防制設備前後端同步量測評估的結果顯示,活性碳纖維吸脫附低溫觸媒焚化爐可以有效地控制製程使用的甲苯和異丙醇;甲苯的平均去除效率為90.6%;異丙醇的平均去除效率為98.2%;TVOC的平均去除效率為90.2%。

4.2 建議

- 一、量測評估結果顯示,整體的 VOCs 控制效率可達 90.2%。低溫觸媒焚化爐可以有效地去除甲苯和異丙醇;但部分異丙醇在低溫觸媒焚化爐經去氫化反應而轉化為丙酮;建議進一步評估廢氣在觸媒床的停留時間和觸媒氧化爐的燃燒溫度,以降低丙酮生成。
- 二、系統設置即時 VOCs 監測設備與電動比例控制閥,當偵測到防制設備入口之 VOCs 濃度超過預設上限時,自動啟動控制閥導入外氣進行稀釋,以降低進氣濃度,避免高濃度污染物直接進入觸媒氧化爐,造成觸媒中毒、效率下降或系統異常之風險。
- 三、在最高濃度下甲苯之去除效率為 65%,說明防制設備在高濃度條件下去除效率略 有下降。此情況可能與吸附材接近飽和狀態有關,建議後續研究可建立「入口濃度-去除效率」關係曲線,並優化操作策略(如調整氣體稀釋量)以因應濃度波動。

參考文獻

- Chu, W., & Windawi, H. (1996), "Control VOCs via catalytic oxidation." Chemical Engineering Progress, 92(3).
- Dutta, A. (2017), "Fourier transform infrared" spectroscopy. Spectroscopic methods for nanomaterials characterization, 73-93.
- Morgan, P. (2005), Carbon fibers and their composites. CRC press.
- Patrick, J. W. Sciences of Carbon Materials: H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso (Eds.); Universidad de Alicante, Alicante 674,2000.
- Suzuki, M.(1994), "Activated carbon fiber: Fundamentals and applications." Carbon, 32(4), 577-586.

東洋紡株式會社,https://www.toyobo.co.jp/。