

# 在低分壓下比較吸附劑對二氧化碳吸附效能

周豐志、余世宗、申永順

E-mail: 321426@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本研究以自行設計之二氧化碳吸附測試設備，評估四種吸附劑：活性碳、沸石、silica xerogel、amine-grafted silica xerogel等，對二氧化碳吸附效能，期望應用於室內二氧化碳(低分壓)的去除。silica xerogel與amine-grafted silica xerogel由實驗室自行合成。為模擬室內環境，吸附試驗之起始二氧化碳濃度範圍約介於1000至4000 ppm之間，溫度範圍介於20至43 °C之間。由平衡吸附試驗結果得知在四種吸附劑中，amine-grafted silica xerogel有最高平衡吸附量，其次為silica xerogel，沸石之平衡吸附量幾乎為零。Amine-grafted silica xerogel在35 °C下有較佳的去除效率，二氧化碳起始濃度1192 ppm，經過吸附平衡後，去除效率可達34%。以Freundlich及Langmuir平衡吸附模式分析四種吸附劑之二氧化碳平衡吸附量與平衡濃度之關係，以Langmuir等溫吸附模式比較適合於描述二氧化碳平衡吸附量與平衡濃度之關係。依據四種吸附劑吸附二氧化碳試驗之結果，計算發現以Pseudo-second-order 動力模式比較適合於說明吸附過程中二氧化碳濃度動態變化。

關鍵詞：室內二氧化碳、Pseudo-second-order、Freundlich、Langmuir

## 目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii
.....iv 英文摘要.....	v
.....vi 目錄.....	vii
.....x 表目錄.....	xiv
第一章 緒論.....	1
1.1 研究動機.....	1.1
1.1.2 研究目的與內容.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 二氧化碳物理與化學特性.....	6
2.2 目前國外管制室內二氧化碳濃度的指標.....	7
2.3 影響室內二氧化碳累積原因之敘述.....	9
2.4 二氧化碳處理技術.....	10
2.5 吸附材料評估.....	11
2.6 吸附理論.....	14
2.6.1 化學吸附.....	16
2.6.2 物理吸附.....	17
2.6.3 固體的活性衰退.....	17
2.7 等溫吸附模式.....	18
2.8 吸附性材料吸附二氧化碳之文獻彙整.....	19
第三章 研究方法與步驟.....	24
3.1 吸附性材料選擇與實驗流程.....	24
3.2 實驗材料與設備.....	26
3.3 二氧化碳吸附試驗與裝置.....	28
3.3.1 動力吸附模式計算.....	30
3.3.1.1 Pseudo – first – order kinetic model.....	31
3.3.1.2 Pseudo – second – order kinetic model.....	31
3.3.1.3 Intraparticle diffusion model.....	32
3.3.2 等溫吸附模式迴歸計算.....	33
3.4 Amine-grafted silica xerogel合成方法.....	36
第四章 實驗結果與討論.....	38
4.1 不同溫度與起始二氧化碳濃度沸石吸附過程二氧化碳濃度變化動態.....	38
4.2 不同溫度與起始二氧化碳濃度活性碳吸附過程二氧化碳濃度變化動態.....	40
4.3 活性碳吸附二氧化碳平衡吸附量與平衡濃度之關係.....	43
4.4 不同溫度與起始二氧化碳濃度silica xerogel吸附過程二氧化碳濃度變化動態.....	44
4.5 silica xerogel吸附二氧化碳平衡吸附量與平衡濃度之關係.....	49
4.6 不同溫度與起始二氧化碳濃度amine-grafted silica xerogel二氧化碳濃度變化動態.....	50
4.7 amine-grafted silica xerogel吸附二氧化碳平衡吸附量與平衡濃度之關係.....	55
4.8 吸附動力比較.....	56
4.8.1 Pseudo-first-order kinetic model.....	56
4.8.2 Pseudo-second-order kinetic model.....	58
4.8.3 Intraparticle diffusion model.....	61
4.9 等溫吸附模式.....	65
4.9.1 Freundlich吸附模式.....	65
4.9.2 Langmuir吸附模式.....	68
4.10 amine-grafted silica xerogel吸附劑特性分析.....	76
第五章 結論與建議.....	80
5.1 結論.....	81
5.2 建議.....	81
參考文獻.....	83
圖目錄 圖2.1大眾聚集的公共場所及辦公大樓室內二氧化碳濃度彙整圖.....	6
圖3.1研究流程圖.....	25
圖3.2實驗反應槽示意圖.....	29
圖4.1以沸石吸附不同起始濃度的二氧化碳的吸附變化，溫度 26 °C.....	39
圖4.2以沸石吸附二氧化碳其溫度與濕度，溫度26 °C相對濕度47.1(%).....	39
圖4.3以活性碳吸附不同起始濃度的二氧化碳的吸附變化，溫度26	

.....41	圖4.4以活性碳吸附不同起始濃度的二氧化碳的吸附變化，溫度36	41
.....41	圖4.5以活性碳吸附不同起始濃度的二氧化碳的吸附變化，溫度45	41
.....42	圖4.6以活性碳吸附二氧化碳(1000 ppm)其溫度與濕度變化，溫度25 相對濕度62.5(%)	42
.....42	圖4.7不同溫度活性碳吸附二氧化碳之平衡吸附量	44
.....45	圖4.8以silica xerogel吸附不同起始濃度的二氧化碳的吸附變化，溫度45	45
.....46	圖4.9以silica xerogel吸附二氧化碳其溫度與濕度變化，溫度26	46
.....46	圖4.10以silica xerogel吸附二氧化碳其溫度與濕度變化，溫度30	46
.....47	圖4.11以silica xerogel吸附二氧化碳其溫度與濕度變化，溫度35	47
.....47	圖4.12 silica xerogel吸附二氧化碳(1000ppm)其溫度與濕度變化圖起始溫度20 相對濕度39.4(%)	47
.....49	圖4.13不同溫度silica xerogel吸附二氧化碳之平衡吸附量	49
.....51	圖4.14 amine-grafted silica xerogel吸附不同起始濃度的二氧化碳的吸附變化，溫度20	51
.....51	圖4.15 amine-grafted silica xerogel吸附不同起始濃度的二氧化碳的吸附變化，溫度2	51
.....52	圖4.17 amine-grafted silica xerogel吸附不同起始濃度的二氧化碳的吸附變化，溫度30	52
.....52	圖4.18 amine-grafted silica xerogel吸附不同起始濃度的二氧化碳的吸附變化，溫度35	52
.....53	圖4.19 amine-grafted silica xerogel吸附二氧化碳(1000 ppm)其溫度與濕度變化圖起始溫度20 相對濕度39.4(%)	53
.....55	圖4.20不同溫度amine-grafted silica xerogel吸附二氧化碳之平衡吸附量	55
.....57	圖4.21 silica xerogel在不同初始濃度下之Pseudo-first-order模式	57
.....57	圖4.22 aminosilane-modified silica SBA-15在不同初始濃度下之Pseudo-first-order模式	57
.....58	圖4.23活性碳在不同初始濃度下之Pseudo- second-order模式	58
.....60	圖4.24 silica xerogel在不同初始濃度下之Pseudo- second-order模式	60
.....60	圖4.25 amine-grafted silica xerogel在不同初始濃度下之Pseudo- second-order模式	60
.....61	圖4.26活性碳在不同初始濃度下之Intraparticle diffusion model模式	61
.....61	圖4.27 silica xerogel在不同初始濃度下之Intraparticle diffusion model模式	61
.....62	圖4.28 amine-grafted silica xerogel在不同初始濃度下之Intraparticle diffusion model模式	62
.....62	圖4.29在不同溫度下活性碳吸附二氧化碳之Freundlich模式	62
.....67	圖4.30在不同溫度下silica xerogel吸附二氧化碳之Freundlich模式	67
.....67	圖4.31在不同溫度下amine-grafted silica xerogel吸附二氧化碳之Freundlich 模式	67
.....68	圖4.32在不同溫度下活性碳吸附二氧化碳之Langmuir模式	68
.....70	圖4.33在不同溫度下silica xerogel吸附二氧化碳之Langmuir模式	70
.....70	圖4.34在不同溫度下amine-grafted silica xerogel吸附二氧化碳之Langmuir模式	70
.....71	圖4.35活性碳吸附二氧化碳之平衡吸附模式與實驗數據比較	71
.....72	圖4.36 silica xerogel吸附二氧化碳之平衡吸附模式與實驗數據比較	72
.....72	圖4.37 amine-grafted silica xerogel吸附二氧化碳之平衡吸附模式與實驗數據比較	72
.....73	圖4.38 silica xerogel的EDX分析圖	73
.....78	圖4.39 amine-grafted silica xerogel的EDX分析圖	78
.....78	圖4.40 amine-grafted silica xerogel的SEM分析圖	78
.....79	圖4.41 silica xerogel的SEM分析圖	79
.....5	表目錄 表2.1 大眾聚集的公共場所及辦公大樓室內二氧化碳濃度彙整表	5
.....7	表2.2 二氧化碳物理與化學特性整理表	7
.....8	表2.3各國室內二氧化碳管制標準彙整表	8
.....9	表2.4香港行政區二氧化碳室內管制指標彙整表	9
.....20	表2.5吸附性材料吸附二氧化碳處理研究整理表	20
.....27	表3.1 Testo-535儀器偵測極限	27
.....28	表3.2 HT-305儀器偵測特色儀器偵測極限	28
.....43	表4.1活性碳吸附二氧化碳平衡吸附量與平衡濃度之結果	43
.....48	表4.2 silica xerogel吸附二氧化碳平衡吸附量與平衡濃度之結果	48
.....54	表4.3 amine-grafted silica xerogel吸附二氧化碳平衡吸附量與平衡濃度之結果	54
.....63	表4.4在不同溫度下活性碳三種動力模式之比較	63
.....63	表4.5在不同溫度下silica xerogel三種動力模式之比較	63
.....64	表4.6在不同溫度下amine-grafted silica xerogel三種動力模式之比較	64
.....73	表4.7不同溫度下活性碳吸附二氧化碳Langmuir參數比較	73
.....74	表4.8不同溫度下活性碳吸附二氧化碳Freundlich參數比較	74
.....74	表4.9不同溫度下silica xerogel吸附二氧化碳Langmuir參數比較	74
.....75	表4.10不同溫度下silica xerogel吸附二氧化碳Freundlich參數比較	75
.....75	表4.11不同溫度下amine-grafted silica xerogel吸附二氧化碳Langmuir參數比較	75
.....76	表4.12不同溫度下amine-grafted silica xerogel吸附二氧化碳Freundlich參數比較	76
.....77	表4.13 silica xerogel分析結果	77
.....77	表4.14 amine-grafted silica xerogel分析結果	77

## 參考文獻

1. Bandar Fadhel, Milton Hearn, Alan Chaffee, "CO<sub>2</sub> adsorption by PAMAM dendrimers: Significant effect of impregnation into SBA-15," Microporous and Mesoporous Materials 123 (2009) 140 – 149.
2. D. Darmana, R.L.B. Henket, N.G. Deen\*, J.A.M. Kuipers "Detailed modelling

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 (2007) 2556-2575. 3. Gregory P. Knowles, Seamus W. Delaney, and Alan L. Chaffee, " Diethylenetriamine[propyl(silyl)]-Functionalized (DT) Mesoporous Silicas as CO<sub>2</sub> Adsorbents, " Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 2626-2633 4. Hyun Tae Jang, YoonKook Park, Yong Sig Ko, Ji Yun Lee, Bhagiyalakshmi Margandan, " Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption, ", International Journal of Greenhouse Gas Control 3 (2009) 545 – 549. 5. Helen Y. Huang and Ralph T. Yang, " Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas ", Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 2427-2433. 6. Hyun-Kon Song, Kil Won Cho, Kun-Hong Lee " Adsorption of carbon dioxide on the chemically modified silica adsorbents ", Journal of Non-Crystalline Solids 242 (1998) 69-80. 7. Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., and Vermeulen, T., Pore – and solid – diffusion kinetics in fixed – bed adsorption under constant – pattern conditions, 1996, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5, 212 – 223. 8. Joey K. Parkerson, " Atmospheric Carbon Dioxide Capture Technology ", THE UNIVERSITY OF MISSISSIPPI SCHOOL OF ENGINEERING. 9. L.-C. Lora Huang and Huan-Cheng Chang\* " Adsorption and Immobilization of Cytochrome c on Nanodiamonds ", Langmuir 2004, 20, 5879-5884. 10. Moo-Hyun Kim, Ji-Hyeon Hwang, " Performance prediction of a hybrid ventilation system in an apartment house ", Energy and Buildings 41 (2009) 579 – 586. 11. Meyer, B., and K. Hermanns " Reducing Indoor Air Formaldehyde concentration, " J. APCA, vol.35, pp816-821, 1985. 12. M. Santamouris, A. Synnefa, M. Assimakopoulos, I. Livada, K. Pavlou, M. Papaglastra, N. Gaitani, D. Kolokotsa, V. Assimakopoulos " Experimental investigation of the air flow and indoor carbon dioxide concentration in classrooms with intermittent natural ventilation ", Energy and Buildings 40 (2008) 1833 – 1843. 13. Norihito Hiyoshi 1, Katsunori Yogo, Tatsuaki Yashima, " Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15 ", Microporous and Mesoporous Materials 84 (2005) 357 – 365. 14. Norihito Hiyoshi, Katsunori Yogo, and Tatsuaki Yashima " Adsorption of Carbon Dioxide on Amine Modified SBA-15 in the Presence of Water Vapor ", Chemistry Letters Vol.33, No.5 (2004). 15. Rahul Banerjee, Anh Phan, Bo Wang, Carolyn Knobler, Hiroyasu Furukawa, Michael O' Keeffe, Omar M. Yaghi " High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO<sub>2</sub> Capture, ", SCIENCE VOL 319 15 FEBRUARY 2008. 16. Ryosuke O. Suzuki, " Calorimetric reduction of TiO<sub>2</sub> and in situ electrolysis of CaO in the molten CaCl<sub>2</sub> ", Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005) 461 – 46. 17. Robert S. Franchi, Peter J. E. Harlick, and Abdelhamid Sayari, " Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 2. Development of a High-Capacity, Water-Tolerant Adsorbent for CO<sub>2</sub> ", Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 8007-8013. 18. Soo Chool Lee, Ho Jin Chae, Soo Jae Lee, Bo Yun Choi, Chang Keun Yi, Joong Beom Lee, Chong Kul Ryu, and Jae Chang Kim " Development of Regenerable MgO-Based Sorbent Promoted with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> Capture at Low Temperatures, ", Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 2736 – 2741. 19. Sangil Kim, Junichi Ida, Vadim V. Gulians,\* and Jerry Y. S. Lin, " Tailoring Pore Properties of MCM-48 Silica for Selective Adsorption of CO<sub>2</sub> ", J. Phys. Chem. B 2005, 109, 6287-6293. 20. V. Zelenak, D. Halamova, L. Gaberova, E. Bloch, P. Llewellyn, " Amine-modified SBA-12 mesoporous silica for carbon dioxide capture: Effect of amine basicity on sorption properties, ", Microporous and Mesoporous Materials 116 (2008) 358 – 364. 21. Wang Zuo-tang, Fu Zhen-kun, Zhang Bang-an, Wang Guo-xiong, Rudolph Victor, Huo Li-wen, " Adsorption and desorption on coals for CO<sub>2</sub> sequestration, " Mining Science and Technology 19 (2009) 0008 – 0013. 22. YAO Yadong, GUO Xiangli, KANG Yunqing, LI Xieji, CHEN Aizheng, YANG Weizhong, YIN Guangfu, " Degradation of Residual Formaldehyde in Fabric by Photo-catalysis, " Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Vol.23 No.2 pp147-151, 2008. 23. Yingjie Li, Changsui Zhao, Chengrui Qu, Lunbo Duan, Qingzhao Li, Cai Liang, " CO<sub>2</sub> Capture Using CaO Modified with Ethanol/Water Solution during Cyclic Calcination/Carbonation, ", Chem. Eng. Technol. 2008, 31, No. 2, 237 – 244. 24. Yuzuru Sakamoto, Kensuke Nagata, Katsunori Yogo, Koichi Yamada, " Preparation and CO<sub>2</sub> separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes ", Microporous and Mesoporous Materials 101 (2007) 303 – 311. 25. 張修齊, 胡忠信, 葉啟輝 " 咖啡渣吸附銅離子之研究 ", 大葉大學環境工程學系研究所碩士論文, 2010. 26. 戴川發, 曾昭衡, 李彥頤, 王鳳瑾 " 校園室內空氣品質自主管理推行之研究 ", 中華民國環境工程學會 2009 空氣污染控制技術研討會. 27. 謝祝欽, 陳怡茜, 郭柏成, " 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 2009 空氣污染控制技術研討會. 28. 邱瑞宇, 邱春惠, 賴東璟, 林佳昀, 許湘翎 " 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 2009 空氣污染控制技術研討會. 29. 財團法人中華民國消費者文教基金會, 2000-2008. 30. 陳治宇, 鐘竺均, " 校園環境中二氧化碳濃度之調查與研究 ", 醒吾學報第31期, 129-146, 2008. 31. 黃詣迪, 曾亮, " 從裝修型態探討室內空氣品質之研究 以逢甲大學與台中商務旅館為例 ", 逢甲大學建築學系研究所碩士論文, 2007. 32. 林厚順, 賴榮平, " 公寓大廈地下停車場空氣品質之研究 ", 成功大學建築學系研究所碩士論文, 2006. 33. " 室內空氣汙染物健康風險評估及管制成本效益分析 " 行政院環境保護署, 2004. 34. 江欣宸, 郭乃文, " 台灣旅館客房室內空氣品質之評估-研究生 " 台北護理學院旅遊健康學系研究所論文, 2004. 35. 蔡東翰, 張仁瑞, " 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, 2003. 36. 劉明翰, 袁中新, " 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, 2001. 37. 李明澤, " 非均勻系觸媒反應的理論與應用 ", 復文書局, 1992 出版. 38. 陳海曙 (1990), " 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, 263-266. 39. 杜逸虹, " 物化原理 ", 三民書局, 1982 出版. 40. 林俊一, " 反應工程學 ", 文京書局, 1982 出版.