

使用內照明蜂巢式反應器進行低濃度揮發性有機物的移除:反應器設計探討

吳怡亭^a, 游議輝^b, 吳紀聖*, 張陸滿^b

^a化學工程學系, 國立臺灣大學, 台北, 10617, 台灣

^b土木工程學系, 國立臺灣大學, 台北, 10617, 台灣 Taiwan

*Email: cswu@ntu.edu.tw

摘要

本研究探討光纖內照明陶瓷式蜂巢載體反應器之設計, 包含反應器的光源設置、反應器前後的壓差與反應器中的光強度分布。本研究實驗系統中使用的PMMA平均側面發光係數 k 為 $0.58\text{ (cm}^{-1}\text{)}$, 無因次的側面發光係數 k' 為 0.116 (-) , 表示光纖將大部分的光都留在了光反應器系統中, 所以可以增進光反應的效率。壓差部分則發現壓差隨著觸媒載體的長度增長而變大, 即使加上了直徑較大的光纖會使壓差上升, 但是都在 $5\text{ cm-H}_2\text{O}$ 以下, 可見使用FIHR系統進行光反應, 相較於固定床的反應器, 壓差是很小的。研究發現使用FIHR可使光反應效能明顯提升, 使用內照明蜂巢式反應器在面風速 0.88 m/s 與滯留時間為 0.70 秒的實驗條件下, 進行 207 ppb 二甲苯的光催化, 發現與單照光相比, 去除率從 22% 提升至 50% 。所以本研究認為FIHR系統具有極大的潛力, 未來可以應用潔淨室的空氣淨化系統, 因為其具有高去除效率且可以在室溫下進行反應。在半導體廠中, 如何將無塵室裡的 ppb 等級的揮發性有機氣體去除會是一大挑戰, 本研究提供了一個有潛力並且可靠的技術。

關鍵字: 低濃度揮發性有機氣體, 反應器設計, 光纖, 陶瓷式蜂巢載體, 潔淨室

NSC Project no.: NSC 101-2622-E-002-010-CC2

1 前言

在國內高科技半導體技術不斷發展下, 預估不久未來晶片之關鍵尺寸會縮小到 14 奈米 , 在這樣精密的製程下, 低濃度微污染揮發性有機污染物 (VOCs, volatile organic compounds)的控制與偵測便顯得十分重要。高科技廠房潔淨室揮發性有機污染物所產生污染影響製程良率甚鉅, 因此潔淨室對揮發性有機污染物防治將刻

不容緩。有機揮發性氣體處理是工業科技重要的議題。隨著科技越來越發達, 尤其是奈米技術的進步, 生產之原材料除了越來越微細, 在製程上也要求越來越精密。因此, 對於這樣精密的製程來說, 即使是空氣中微量的氣體或懸浮物也會成為污染源。為使製程環境或實驗過程維持乾淨, 潔淨室 (Cleanroom, 或稱無塵室) 已經是各大科技廠或實驗室必備的製程環境。潔淨室的設計隔絕了外部空氣中的污染物, 同時也必須降低內部製程中所產生的污染。隨著科技的進步, 大部分的污染物都能被有效地消除, 相對的, 另一些有害的微污染物越來越難處理, 例如揮發性有機氣體, 不但濃度低且易揮發。本研究設計了光纖反應器, 進行低濃度(ppb 等級)揮發性有機氣體的去除實驗, 並把規模放大(scale up)為可於半導體無塵室的原型機。為達此目的, 本研究分為兩大進程: (1)設計光纖反應器; (2)設計實驗參數與進行光催化實驗。光反應器中最重要的組成有兩個, 一個是光源(可見光、紫外光、太陽光...等), 另一個是光觸媒(TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 ...等)。Honda與Fujishima兩位教授, 1972年在Nature期刊上所發表的文章發現當光線照射到二氧化鈦觸媒表面上時, 可使水產生電解現象分解成氧氣與氫氣, 這個現象被稱為本多・藤嶋效應(Honda-Fujishima effect)[1]。之後就開始了學者們對光觸媒的興趣, 各式各樣的研究也因應而生。

光反應的設計很重要的一部分在於光照面積, 因為光觸媒必須要在照到光的情況下才能進行反應, 所以光照面積也可以被稱作反應面積 (reaction area), 因此如何在有限的反應器體積中增加光照面積是重要的。不同的光反應器設計會影響(1)光照面積、(2)質傳係數、(3)壓降...等, 光反應器有平板狀、蜂巢狀、圓管狀、方箱型...等各種形狀[2]。光反應設計應該須以增加光照面積、增加光觸媒覆載面積、加大質傳係數與降低壓降數個方向來進行改進。本研究發展光纖內照明陶瓷式蜂巢載體反應器 (FIHR, Fiber-illuminated Honeycomb Reactor), 用來去除低濃度揮發性有機污染物。光觸媒照射紫外光後

可使揮發性有機化合物反應並造成其化性的改變。使原為疏水性有機污染物轉變為親水性有機污染物，可運用水洗方式去除。使用此光反應器能達到很高的去除效率，將可提升晶圓製造良率及延長化學濾網壽命，我們相信這對下次代廠房的設計有助波推瀾的效果。

2 實驗裝置

TiO₂光觸媒的製備方式是水熱法，取莫耳數比1:6的鈦酸四丁酯（Titanium tetrabutoxide, TBOT）與硝酸，將鈦酸四丁酯緩緩滴入0.1M的硝酸溶液，加熱至80°C後添加適量之增黏劑聚乙二醇（Poly ethylene glycol, PEG），持溫於80°C並攪拌8小時，使TBOT緩緩水解。其後靜置12小時，便可以得到白色透明之溶液。使用浸鍍法（dip coating）將觸媒溶液覆膜於蜂巢式載體上後，使用高純氮將多餘的溶液從載體的孔洞中吹出，以80°C烘乾8小時後，以每分鐘5°C升溫至300°C，持溫3小時，目的是為了去除所添加的增黏劑，接下來以每分鐘5°C升溫至500°C，持溫3小時。

實驗裝置如下圖 1 所示，本研究所使用的是壓縮空氣，通過除水裝置、活性碳除碳氫化合物，使用 HEPA 去除微粒，以純化進到光反應系統內的空氣。首先，將揮發性有機氣體逸散管(47000, KIN-TEK)置於氣體逸散裝置內，藉由控制溫度與流速，就可以流出固定濃度的揮發性有機氣體。其次，經過純化的空氣會分為兩道，使用質量流量控制器調整，第一道空氣會通過氣體逸散裝置，帶出揮發性有機氣體；另一道乾淨的空氣則會通過增溼器，可以選擇是否要攜帶水氣進入反應器。實驗為連續式反應，氣體在反應器中與觸媒載體達到吸附平衡後即開燈進行光催化實驗。

本研究的光反應器尺寸為 5.7cm*5.7cm*20cm，所使用的光源為8W的UV光燈管，波長為254nm+185nm，UVC光強度為2mw/cm²。本研究所使用的陶瓷製蜂巢式載體尺寸為3.7 cm*3.7 cm*厚度(厚度為5-12公分)，載體孔道為0.2 cm，載體每單位平方吋的孔道數目(CPSI)為100，使用材質為PMMA(Poly methyl methacrylate)的光纖，嵌入載體中。

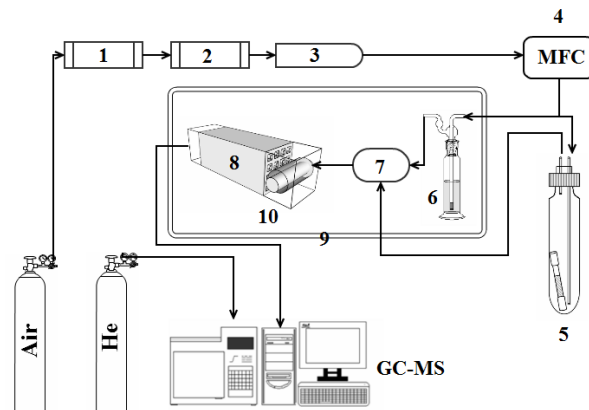


圖 1、實驗裝置圖

(1:乾燥劑；2:活性碳；3.除微粒裝置(high efficiency particulate air, HEPA)；4.質量流量控制器；5.揮發性氣體逸散裝置；6.增濕瓶；7.氣體混合瓶；8.光反應器；9.恆溫箱；10.紫外燈管)

3 結果與討論

本章將分為光強度、壓差兩個部分來探討反應器的設計，最後選擇最適合的條件進行光反應。

3.1 光強度

由於文獻指出當使用蜂巢式載體進行光催化反應時，其缺點就是載體不能太長、兩邊都必須有燈管照射載體。總歸來說就是因為光無法照到較長的載體後端，故我們在反應器在設計上為了使更多的光可以照射在觸媒載體上，在載體的每個孔道中插入了可以側面發光的 PMMA 光纖，期望可以減少紫外光燈管的使用以外，也能更增進光反應的效果。

為了了解反應器中不同地方的光強度，我們設計了以下的實驗，希望可以知道觸媒載體中光強度遞減的情況，如下圖 2，為小反應器的規格圖(圖中數字單位為mm)，圖中的A與B為光強度量測位置，A的位置距離燈管中心為2.5公分，B則代表在載體後端的光強度，我們使用了不同長度(L=5、7、10、12 cm)的觸媒載體，所以B的位置會隨著L而改變。實驗所使用的紫外線光強度偵測儀UVP公司生產的UVX-25，所偵測的紫外線範圍為250-290nm，所有的光強度測試均在暗房所進行。實驗結果如下圖 3 所示。在反應器中使用一隻燈管時的光強度，也就是A點的光強度為2000~2200 μW/cm²，這個光強度的值稱為I_A。我們將B點所測到的值稱為I_B，計算出無因次的光強度 (dimensionless light intensity) 稱為φ，算法如下式所示，算出的值即為Y軸的值。X軸將觸媒載體的長度除上通道的寬度 (2 mm)，轉換為無因次的長寬比α(aspect ratio)，5、7、10、12 cm長的長寬比

分別是25、35、50、60。

$$\phi = \frac{I_B}{I_A} \times 100 (\%) \quad \text{eq. 1}$$

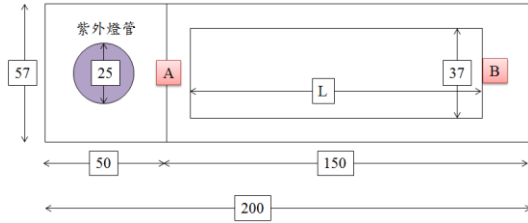


圖 2、光強度測量位置

由圖 3 可以看出當放入反應器中的觸媒載體越長時，光強度會隨時快速遞減，由Hossain[3-5]等人的研究證明當長寬比大於12時，幾乎載體後端都不會有光透出，與我們的結果相符合，當長寬比大於25以後，B點所量測到的光強度均為0，所以當使用長寬比較高的觸媒載體進行光反應時，可能也不會達到較好的反應效率，原因是光強度到了觸媒載體末端就已經為0，所以後端的光觸媒會照不到光，所以也就無法進行光反應。

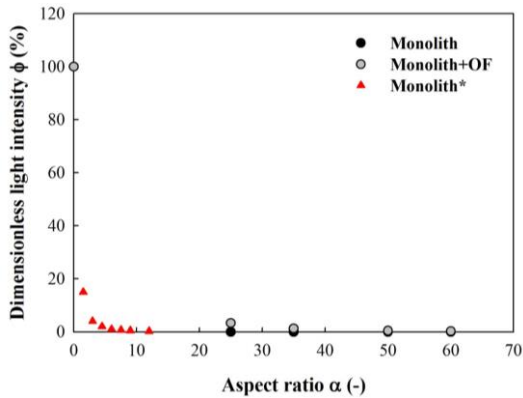


圖 3、觸媒載體長寬比與光強度的關係圖(monolith*的數據來自文獻[3])

側面發光光纖的光強度與長度在1997年由Spigulis[6]研究團隊提出，作者發現側面發光強度是隨其長度的增加而呈指數下降的，可由光纖後端的光強度推算出其側面發光之係數，對應下圖 4，其公式如下所示。其中 I_{TX} 為光纖後端的光強度，在本實驗即為B點之光強度； I_0 為入射的光強度，即為A點的光強度；k是側面發光係數，x則為光纖長度。

$$\frac{I_{TX}}{I_0} = \exp(-kx) \quad \text{eq. 2}$$

計算側面發光之光強度，其假設有兩個[7]: (1) 側面發光的原理僅被認為是由於光纖芯傳輸光洩漏引起的。(2) 所有最初的側面散射光沒有損耗地穿透光纖圓形表面，其結果是均勻地傳輸至光纖外表面。下方公式中的 I_s 即為側面發光的光強度，代入上式求出的k以後可以算出。

$$I_s = (4\pi)^{-1} \times I_0 [1 - \exp(-kx)] \quad \text{eq. 3}$$

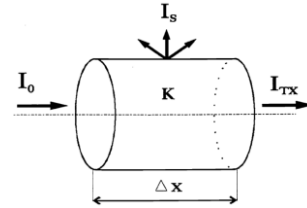


圖 4、側面照光光纖示意圖[6]

本實驗使用側面發光的PMMA光纖(直徑1 mm)插入觸媒載體的通道後，可以發現圖 3 中灰色的組別比黑色的高了一些，本研究發現插入光纖可將原本數值為0 %的光強度，提升至3.5 %，但是隨著長度變長，提升的強度也越低，這是因為大部分的光都由光纖側面發光照亮通道的關係。使用上方兩個式子可以計算出實驗系統中使用的PMMA平均側面發光係數k為 $0.58 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ，若是將x使用長寬比取代的話，則可以得到無因次的側面發光係數k'為0.116 (-)，則可以得到光強度與長寬比的關係式如下：

$$\frac{I_B}{I_A} = \exp(-k'\alpha) = \exp(0.116 \times \alpha) \quad \text{eq. 4}$$

求出k後，我們將其帶入eq. 4，推得在不同長度時的側面發光效率，可以得到下

表 1。可以發現觸媒載體再插入光纖後，不同長度時的側面發光效率，隨著長度增加而增大，因為長度越長，可以將越多的光留在觸媒通道裡，但適當增加到長寬比為60時，其側面發光效率僅與長寬比50的組別只相差了0.01%，所以可以預想當長寬比增加到60後，其光反應效率可能也無法較長寬比50的組別增加太多，這是因為側面發光效率已經到了極限的關係。

表 1、側面發光效率

觸媒載體長度(cm)	長寬比(-)	$I_s/I_0(\%)$
5	25	7.54
7	35	7.83
10	50	7.94
12	60	7.95

3.2 壓差

由於在實際使用的情況下，若是通過光反應器的壓差太大的話，會需要更大的風力來強迫反應物經過反應器，造成能源成本的增加。本實驗在光反應器的進口端與出口端都加裝t字三向閥，上下端與原先設計相同，側面接出來一條管線接到壓力差計，開啟氣體流速為12 LPM，當流場到達完全發展流(Fully-developed flow)的穩定狀態時，讀取液體壓力計兩端液面的高度差，即可得知因為反應器而損失的壓差數值大小。所實驗的組別為不同長度(5、7、10、12 cm)的觸媒載體，插入不同直徑的光纖(0.05、0.10、0.15 cm)進行壓差實驗的測試。所得的結果如下表 2 所示。由於5與7公分的載體較短，僅有插入0.10 cm的光纖做壓差實驗，結果可以看到壓差隨著觸媒載體的長度增長而變大，即使加上了直徑較大的光纖會使壓差上升，但是都在5 cm-H₂O以下，可見使用蜂巢式載體進行光反應，相較於固定床的反應器，壓差是很小的。Satterfield學者[8]與Irandoost[9]學者使用蜂巢式載體與固定床載體進行壓差實驗，發現數值大小差了100倍，所以使用蜂巢式載體確實壓差是較小的。

由表 2 的數據可以看到在10 cm與12 cm載體長度的組別，使用了三種不同直徑的光纖，0.05與0.10 cm直徑的光纖對於壓差的影響相差不大，但是當在載體通道中插入0.15cm直徑的光纖時，可以看到壓差上升的較大。推測可能是因為當在載體通道中插直徑較粗的光纖時，會使觸媒通道的空隙度下降，導致壓差的上升程度較大。經過計算，在2 mm的觸媒通道中插入0.05、0.10、0.15 cm後，其空隙度分別是0.55%、0.49%、0.39%，前兩組空隙度僅相差0.06%，後兩組卻相差了0.1%，這導致了壓差在這個光反應系統的提高。

表 2、不同長度觸媒載體插入光纖後的壓差值

組別	實驗條件	光纖直徑	壓差
unit	(-)	(cm)	(cm-H ₂ O)
1	empty	X	0.0
2	5cm+OF(m)	0.10	0.8
3	7cm+OF(m)	0.10	1.0
4	10cm+OF(s)	0.05	2.0
5	10cm+OF(m)	0.10	2.2
6	10cm+OF(l)	0.15	2.7
7	12cm+OF(s)	0.05	3.0
8	12cm+OF(m)	0.10	3.5
9	12cm+OF(l)	0.15	4.5

3.3 光反應效果

使用在光傳效果中最佳的10 cm載體嵌入3種不同直徑的光纖進行207 ppb二甲苯的光催化實驗，反應時間為2.5小時，每30分鐘取一個點。本研究發現當反應器中只有紫外線燈管時，開燈後對於二甲苯的平衡去除率只有22.0 %，二氧化碳的選擇率是51.5%。圖 5比較三種不同光纖的FIHR系統，其二甲苯的去除率(左方Y軸)與二氧化鈦的選擇率(右方Y軸)和時間的關係圖列出，發現使用0.10 cm的光纖時，可以得到50.0 %的二甲苯去除率。比起單純照光提升了2倍以上的去除率，這是因為當光纖插入通道以後，可以照亮整個觸媒通道，使得光的使用率增高，也讓後段的光觸媒因為可以接觸到光而產生光反應。因為若是沒有使用光纖，載體後段的光觸媒是無法照到光的。再來可以看到0.10 cm與0.05 cm的組別其光反應在30分鐘以後達到平衡。但是0.15cm的光纖組別卻是先上升後下降，本團隊推測，由於這組的光纖較粗，所以可以傳遞較多的光線，進而產生了較多的OH自由基，這些都是有利於反應進行的，所以初始的去除率是上升的。但是這一組的滯留時間(0.55秒)相較於其他組別來說很短，所以其實在這個組別中，FIHR系統可能產生了過多的OH自由基，這些自由基可能佔據了觸媒表面的活性基，而使二甲苯的去除率下降。但是看到二氧化碳的選擇率，FIHR系統都是在80 %上下，遠高於僅使用紫外光照射。由以上這些結果證明

本研究的FIHR系統與單純紫外光照射相比不僅可以提升揮發性有機氣體的去除率可以成功地增加二氧化碳的選擇率。

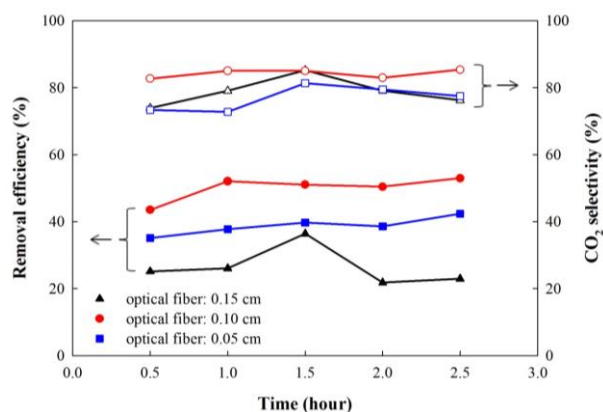


圖 5、不同光纖的FIHR系統對於二甲苯去除率與二氧化碳鈦選擇率與時間的關係圖

4 Conclusions

本研究中提供了內照明光纖反應器的設計與其光強度、壓差的測量數值，發現實驗系統中使用的 PMMA 平均側面發光係數 k 為 $0.58 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ，無因次的側面發光係數 k' 為 $0.116 (-)$ ，表示光纖將大部分的光都留在了光反應器系統中，所以可以增進光反應的效率，壓差部分也發現本研究所使用的反應器之壓差均在 $5 \text{ cm-H}_2\text{O}$ 以下。在光傳效果佳、壓差小的情形下，使得此光反應器能對低濃度的揮發性有機物的去除率提升了 2 倍，二氧化碳的選擇率也提升許多。相信此反應器具有極大潛力可以應用於潔淨室的空氣淨化系統或是各種室內環境的空氣清淨裝置。

Acknowledgments

感謝科技部之產學合作計畫，計畫編號為：NSC 101-2622-E-002-010-CC2

References

- [1] A. Fujishima, K. Honda. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, **238**, pp.37-38, 1972.
- [2] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao. "Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review", *Atmospheric Environment*, **43**, pp.2229-2246, 2009.
- [3] M. Moazzem Hossain, G.B. Raupp. "Polychromatic

radiation field model for a honeycomb monolith photocatalytic reactor", *Chem. Eng. Sci.*, **54**, pp.3027-3034, 1999.

[4] M.M. Hossain, G.B. Raupp, S.O. Hay, T.N. Obee.

"Three-dimensional developing flow model for photocatalytic monolith reactors", *AIChE Journal*, **45**, pp.1309-1321, 1999.

[5] M. Moazzem Hossain, G.B. Raupp. "Radiation field modeling in a photocatalytic monolith reactor", *Chem. Eng. Sci.*, **53**, pp.3771-3780, 1998.

[6] J. Spigulis, D. Pfafrods, M. Stafeckis, W. Jelinska-Platace. "Glowing optical fiber designs and parameters", *SPIE*, **2967**, pp.231-236, 1997.

[7] 楊斌, 陳園園, 蓋國平. "PMMA 芯光纖側面發光的制備及表征", *材料工程*, **S1**, pp.36-41, 2007.

[8] C.N. Satterfield, F. Ö zel. "Some Characteristics of Two-Phase Flow in Monolithic Catalyst Structures", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **16**, pp.61-67, 1977.

[9] S. Irandoust, B. Andersson. "Monolithic Catalysts for Nonautomobile Applications", *Catalysis Reviews*, **30**, pp.341-392, 1988.