

溫變式蜂巢狀沸石轉輪吸附揮發性有機排氣的特性研究

張豐堂^{1,*}、白曠綾²、白寶實³

¹ 國立清華大學工程與系統科學系博士班

*電子郵件: fengtang_chang@yahoo.com.tw; 電話: 0933147075

² 國立交通大學環境工程研究所教授

³ 國立清華大學工程與系統科學系教授

摘要

隨著我國光電產業之次世代TFT-LCD產業急速擴張，行政院環保署即將公告實施「光電製造業空氣污染管制及排放標準」，擬對TFT-LCD產業之污染排放量加以管制。就現行已開發及商用之VOCs污染防制設備而言，以溫變式蜂巢狀沸石轉輪搭配焚化爐最為普遍，但是學術界甚少有關溫變式蜂巢狀沸石轉輪吸附特性的相關論述。因此，本文探討溫變式蜂巢狀沸石轉輪吸附面板業有機排氣的主要有機物包括異丙醇(IPA)、丙酮(acetone)、單甲基醚丙二醇乙酸酯(PGMEA)以及單甲基醚丙二醇(PGME)等四成份之吸附特性。結果顯示疏水性沸石轉輪對高沸點VOCs如PGMEA及PGME之親和力遠大於低沸點之IPA及Acetone，若欲處理次世代TFT-LCD面板廠的高排放濃度(相當於1500~2400ppm THC值)時，須將經過沸石轉輪的線速度下降、再生濃縮倍率減少、脫附再生溫度上昇亦或增加轉輪厚度，在適切之操作條件下，其針對次世代TFT-LCD面板廠排放的VOCs去除效率仍可輕易達到90%以上。

關鍵字：光電製造業、空氣污染防制、蜂巢狀沸石轉輪、揮發性有機氣體、高科技產業

Performance Study of Thermal Swing Honeycomb Zeolite Adsorber for VOCs Treatment Application

Feng-Tang Chang^{1*}、**Hsunling Bai**²、**Bau-Shei Pei**¹

¹ Department of Engineering and System Science, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

*e-mail: fengtang_chang@yahoo.com.tw; tel : 03-583-2511 fax : 03-583-2513

² Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, 75 Po-Ai St, Hsinchu 300, Taiwan

ABSTRACT

The Environmental Protection Administration of Taiwan will soon enforce the "Opto-Electronic Manufacturers' Air Pollution Control and Emission Standard". The VOCs emission quantity is thus expected to be controlled with special focuses on the next generation of TFT-LCD manufacturers. One of the most popular VOCs treatment equipments for the next generation of TFT-LCD manufacture fab is the thermal swing adsorber of honeycomb zeolite rotor with thermal oxidizer. However limited information is available on the thermal swing adsorber of honeycomb zeolite rotor in the literature. This study intends to provide experimental data and discuss the performance of the thermal swing adsorber of honeycomb zeolite rotor for the VOCs exhaust laden air that simulated the emission characteristics of an opto-electronic manufacturer's fab. The results showed that the affinity of the high boiling point VOCs such as PGME and PGMEA on the zeolite adsorber is much larger than that of the low boiling point VOCs such as IPA and acetone. Under proper operation conditions of reducing the superficial velocity and the concentrate ratio, and increasing the desorption temperature or the thickness of the adsorber, the THC removal efficiency can be well above 90% and thus meet the promulgating regulation.

Keywords : TFT-LCD optoelectronic manufacture, Air pollution, Honeycomb zeolite rotor, VOCs.

一、前言

揮發性有機物 (volatile organic compounds, VOCs) 是台灣地區常見空氣污染物之一，在高科技業中之主要大宗來源為半導體晶圓製造廠與新興的光電液晶顯示器產業之 TFT-LCD 面板廠。由於 VOCs 所具備之毒性以及引起臭氧與其他光化學效應生成之特質，所以若不加以控制使其恣意排放在大氣中，將會帶來重大之危害。

薄膜電晶體液晶顯示器 (Thin-Film Transistor Liquid-Crystal Display, TFT LCD) 是目前國家重點發展兩兆雙星計畫之一，由於製作 590mm×670mm 面板之三代廠與 680mm×880mm 之四代廠，其廢氣流量與所排放之 VOCs 濃度已不亞於半導體晶圓製造業，而該產業所運轉製作 1100mm×1250 mm 面板之五代廠、1300mm×1500 mm 面板之五. 五代廠、正在興建中之製作 1500mm ×1850mm 面板之六代廠、2120mm ×2450mm 面板之七代廠以及甚至七點五代廠等所謂次世代面板廠，其揮發性有機物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 污染量預估會因面板尺寸之越大型化而更數倍於半導體產業所排放之廢氣濃度及流量。

我國之 TFT-LCD 面板產業之玻璃基板依產品功能要求，需多次反覆進行薄膜形成、上光阻、顯影、蝕刻及去光阻等步驟，因而需投入大量之揮發性溶劑。TFT-LCD 產業所主要排放之 VOCs 物種特性如表 1 所示，在基板清洗時會散逸異丙醇 (Isopropyl alcohol, IPA) 及丙酮 (Acetone)，光阻塗佈會散逸單甲基醚丙二醇乙酸酯 (Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate, PGMEA)、單甲基醚丙二醇 (Propylene Glycol Monomethyl Ether, PGME) 及六甲基乙矽胺 (Hexamethyldisilazane, HMDS) 的水解衍生矽化物以及微量的環己酮 (Cyclohexanone)，去光阻會散逸二乙醇單丁醚 (Diethylene Glycol Monobutyl Ether 或稱 butoxydiglycol; 業界簡稱 BDG)、乙醇胺 (Ethanolamine, MEA)、二甲基亞砜 (Dimethyl Sulfide, DMSO)，及去光阻後製程潤濕之異丙醇及丙酮等。

若與半導體晶圓廠比較，TFT-LCD 光電產業具有 VOCs 總排放濃度較高，其 THC 排放濃度約在數百至約一千 ppmv 左右，且風量亦普遍較半導體產業為高。雖然兩個產業主要 VOCs 排放物種同樣以 IPA、Acetone、PGME 與 PGMEA 為主，但 TFT-LCD 產業之其他

VOCs含量較少。

文獻中曾探討線上持續反覆常溫吸附/高溫脫附的溫變式蜂巢狀沸石轉輪系統(以下簡稱沸石轉輪)之研究相當有限,且多針對沸石轉輪的吸附材質改良或僅針對其他產業之VOCs處理進行探討,如 Lin et al.⁽¹⁾ 討論沸石轉輪的吸附材改質為MCM-41後對Acetone的吸附特性探討; Mitsuma等⁽²⁾⁽³⁾則進行低矽鋁比之沸石轉輪對Butylacetate以及Cyclohexanone各單質的吸脫附特性研究; Chang等⁽⁴⁾⁽⁵⁾則研究沸石轉輪處理半導體晶圓業之VOCs效能與特性。然而隨著我國光電產業之次世代TFT-LCD產業急速擴張,各大廠多採用沸石轉輪為其主要之VOCs防治設備,也因相關學理基礎不足之故,而衍生出如操作效率不佳等問題,因此如何能使沸石轉輪有效處理VOCs污染排放,並針對次世代TFT-LCD廠妥善規劃其揮發性有機廢氣處理設備,使其達最佳化設置,為本研究擬探討分析之目標。本研究將針對幾種TFT-LCD產業廢氣主要成份進行實驗測試,以瞭解沸石轉輪對其之吸附特性,確保防制設備之性能。

二、沸石轉輪及實驗裝置

2.1 沸石轉輪系統簡介

沸石轉輪系統係利用吸附—脫附—濃縮等三項連續溫變吸脫附程序,使VOCs濃縮為高濃度低流量的一種濃縮淨化設備,其設備特性適合處理高流量、中低污染物濃度及含多物種之VOCs廢氣,主要應用於排放較稀薄且接近周界溫度之污染工業。VOCs廢氣進入系統後,首先係經過由疏水性沸石所組成之多通道蜂巢狀轉輪,VOCs污染物質可同時於轉輪上進行吸附及濃縮脫附;通常沸石轉輪可分為三部分:較大之吸附區(adsorption zone)及兩個較小且面積相當之脫附區(desorption zone)、冷卻區(cooling zone)。第一階段之吸附程序是將進入系統後之VOCs廢氣於常溫下予以吸附淨化後直接排放至大氣,接著因轉輪之轉動而進入第二階段之脫附程序,此脫附所須之熱空氣是由冷卻區出口之預熱空氣與後端焚化系統熱交換後之熱空氣(約180~220℃)來提供,使其進入轉輪內將有機物脫附再生出來,此時出流污染物濃度大約為入流廢氣之5~20倍左

右，而脫附再生出來之有機物排氣則可連接到終處理單元之熱焚化爐進行高溫焚化或是進行低溫之冷凝回收再利用等程序，如此可以減少後續之廢氣處理單元尺寸，並節省初設費用及運轉費用。

2.2 沸石轉輪靜態測試裝置及測定方法

本實驗沸石轉輪靜態吸附測試係將沸石轉輪樣品($\phi 5\text{cm}$ x 長 40cm)固定置放於玻璃製之樣品測試管內，將欲測試之轉輪樣品於烘箱中烘乾(140°C , 4hr)後取出，置於乾燥皿中等待冷卻並秤重後，將轉輪樣品裝置妥當，調整乾燥空氣之微量幫浦數值到所需空氣流量，即以總碳氫分析儀(Rosemount Analytical, 400A) 以及氣相層析質譜儀(GC, Hewlett Packard, 5890)來進行濃度變化量測，直到吸附平衡為止，並將轉輪樣品取下秤重，求取其飽和吸附量。

2.3 模場沸石轉輪動態測試裝置及測定方法

在動態測試中本研究乃以一小型之沸石轉輪($\phi 32\text{cm}$ x 深 $40\sim 45\text{cm}$)進行模場動態吸脫附測試，此小沸石轉輪之基本物性如表 2 所示。沸石轉輪係由上下區隔板卡住而分為吸附/脫附/冷卻三個區塊(面積比分別為 $10:1:1$)，沸石轉輪之入出口均裝設有溫度感測器、溼度感測器及濃度偵測器(GC-FID)連續採樣管，而含有被測有機物之空氣，首先經過一溫度及溼度調節器加以控溫及控濕，然後經過一特殊設計之揮發性有機物產生器(VOCs generator)加以調節所需之濃度及成分，其可連續而穩定產生的成份包括單質(如 IPA 或 PGMEA)以及多質混合物(如 IPA、Acetone、PGME 及 PGMEA 混合物)。並以總碳氫分析儀(Rosemount Analytical, 400A)及氣相層析儀/火焰離子化偵測法(GC/FID, Shimadza GC14B)以及氣相層析質譜儀(GC/MASS, FISON'S MD-800)進行 THC 及 IPA、Acetone、PGME 及 PGMEA 等各 VOCs 物種濃度分析，直到轉輪達到吸脫附質傳及熱平衡為止。

三、等溫吸附模式

3.1 D-A 等溫吸附模式

本研究使用 Dubinin 與 Astakhov 所推導出的 D-A 方程式(Dubinin, 1975)來瞭解沸石於不同濃度下之等溫吸附特性：

$$q = W_0 \times \rho \times \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon}{E_0}\right)^n \right] \quad (1)$$

將上式略作修改，可得如下之線性方程式，

$$\ln\left(-\ln\left(\frac{q}{q_s}\right)\right) = n \times \ln\varepsilon - n \times \ln E_0 \quad (2)$$

式中：

q ：吸附劑吸附量 (g/g)

W_0 ：吸附劑最大吸附量 (cm³/g)

ρ ：吸附質液相密度 (g/cm³)

q_s ：吸附劑飽和吸附量 (g/g) = $W_0 \cdot \rho$

ε ：吸附勢能 (J/mol)

E_0 ：吸附特性能(Characteristic adsorption energy)，J/mol

n ：常數

將測試用沸石轉輪樣品對於 IPA 以及 PGMEA 的飽和吸附量實驗資料代入方程式(2)，並

對 $\ln\left(-\ln\left(\frac{q}{q_s}\right)\right)$ 以及 $\ln\varepsilon$ 作圖，如此便可求得 n 、 E_0 及 ε 等數值。

3.2 Freundlich 等溫吸附模式

本研究亦將評估 Freundlich 等溫吸附模式之適用性，

$$q_e = KC_f^{1/n} \quad (3)$$

將上式經整理，可得如下之線性方程式，

$$\ln q_e = \ln K + 1/n \ln C_f \quad (4)$$

式中：

q_e ：吸附劑的平衡吸附容量，mg 吸附質 / g 吸附劑

C_f ：平衡時吸附質在氣相中的分壓或濃度，atm 或 ppm

K, n ：經驗常數，與吸附劑和吸附質的性質及溫度有關

因此亦可將實驗資料代入 Freundlich 等溫吸附模式中，並對 $\ln q_e$ 以及 $\ln C_f$ 作圖，如此便可求得 k 及 n 等數值。

四、結果與討論

4.1 沸石轉輪樣品靜態吸附測試

4.1.1 單一溶劑(IPA 或 PGMEA)飽和吸附量

本研究將分別以 PGMEA 及 IPA 這兩個主要 VOCs 排放物種為高、低沸點 VOCs 之代表，探討其在沸石轉輪中之靜態吸脫附行為實驗，並將實驗結果代入 Langmuir 等溫吸附方程式中，發現其並不符合 Langmuir 等溫吸附方程式，故後續不加以分析。而將之代入 D-A 與 Freundlich 等溫吸附方程式，則有較吻合之結果。以下分述實驗與等溫吸附模式分析結果。

將沸石轉輪樣品分別進行 IPA 與 PGMEA 之單質吸附實驗，通過轉輪樣品之表面線速度(以下簡稱線速度;Superficial velocity)為 2m/s，IPA 與 PGMEA 之飽和吸附實驗測試及 D-A 等溫吸附模式分析結果分別如圖 1a 及 1b 所示。結果顯示飽和吸附量隨進流濃度增加而增加，如在典型之 TFT-LCD 產業之典型廢氣排放濃度為 500~800ppmv 時，沸石轉輪吸附劑之 IPA 飽和吸附量約為 0.15 kg/kg 左右，到進流濃度達 2,000ppmv 時，其飽和吸附量則可達 0.2 kg/kg。比較 PGMEA 與 IPA 之飽和吸附數據則顯示在同樣進流濃度下，PGMEA 之飽和吸附量大於 IPA 之飽和吸附量，如在進流濃度同樣為 1000 ppmv 時，IPA 之飽和吸附量只有約 0.18 kg/kg，而 PGMEA 則有 0.26 kg/kg，此乃因 IPA 之沸點較 PGMEA 低較不易吸附以及 IPA 之液體比重 (0.783g/ml@25°C) 較 PGMEA(0.970g/ml@25°C)小所致。而在圖 1a 與圖 1b 所示之 D-A 等溫吸附式部分，IPA 及 PGMEA 之 n 值皆為正數，分別為 2.322 及 1.5647；吸附時之 E_0 值分別是 3454 及 3279 (J/mole)，兩值相當接近。

圖 2a 與圖 2b 則為 Freundlich 等溫吸附式的線性迴歸部分，其中 IPA 在線速度 2 m/s 下之 Freundlich 等溫吸附迴歸式為

$$\ln q_e = 0.3156 \cdot \ln C_f + 1.285 \quad (R^2 = 0.9676);$$

而 PGMEA 在線速度 2 m/s 下之 Freundlich 等溫吸附迴歸式則為

$$\ln q_e = 0.1745 \cdot \ln C_f + 1.8927 \quad (R^2 = 0.9719)$$

若比較 D-A 與 Freundlich 等溫吸附式對本研究所使用沸石轉輪吸附 IPA 及 PGMEA 的適用性，可發現 Freundlich 等溫吸附模式較適用於對 IPA 之平衡吸附，而對 PGMEA 之吸附則兩個模式結果差異不大，均可適用之。同時由沸石轉輪樣品對 IPA 及 PGMEA 之等溫吸附型態判斷，發現其皆屬於 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)定義之 Type I 有利等溫吸附曲線(Favorable isotherm)。

4.1.2 吸附帶長度與移動速率

吸附帶長度(Mass Transfer Zone length; MTZ length)係根據沸石轉輪樣品的吸附貫穿曲線經如下方程式(5)計算而得；

$$Z_a = Z \cdot (T_e - T_b) / (F \cdot (T_e - T_b) + T_b) \quad (5)$$

式中

Z=碳床高度(m)

Z_a=吸附帶(m)

T_e=平衡時間，C=C₀*0.95 時之時間(min)

T_b=貫穿時間，C=C₀*0.05 時之時間(min)

F=乃吸附帶中未吸附部份之比率，F 為 0.5

圖 3a 為進流濃度對 IPA 之吸附帶長度之影響，由圖可知沸石轉輪對 IPA 之吸附帶長度隨濃度增加而加長。在線速度 2 m/s 下，當濃度由 50ppmv 到達 2,000ppmv 時，吸附帶長度則由 24.5 公分增加到接近 50 公分；另一方面，線速度越慢，吸附帶長度則越短，例如，在濃度 50ppmv 下，當線速度由 1 m/s 到達 2 m/s 時，吸附帶長度則由 18.2 公分增加到接近 24.5 公分。圖 3a 中亦同時顯示出各線速度下之對數回歸曲線，在線速度為 1 m/s 時之線性方程式為 $y = 7.8337 \ln(x) - 16.964$ 、 $R^2 = 0.9189$ ，線速度 1.5 m/s 之線性方程式為 $y = 7.6704 \ln(x) - 11.454$ 、 $R^2 = 0.9748$ ，線速度 2 m/s 之線性方程式為 $y = 7.1399 \ln(x) - 5.9783$ 、 $R^2 = 0.94$ ，式中之 y 為吸附帶長度(cm)，x 為進流濃度(ppmv)。藉由以上之對數回歸方程式，即可推估在不同濃度及線速度時之吸附帶長度。

沸石轉輪對 IPA 之吸附帶移動速度，其計算方式是將轉輪長度除以尾氣 5%濃度之貫穿時間，結果如圖 3b 所示。在相同線速度情況下濃度越高其移動速率越快，而在相同的進流濃度下線速度與吸附帶移動速度成正比。圖 3b 之結果亦可以獲得線性回歸式，在線速度為 1 m/s 時之線性方程式為 $y = 0.0001x + 0.0637$ 、 $R^2 = 0.9731$ ，線速度為

1.5 m/s 時之線性方程式為 $y = 0.0002x + 0.1023$ 、 $R^2 = 0.9779$ ，線速度為 2 m/s 時之線性方程式為 $y = 0.0003x + 0.1386$ 、 $R^2 = 0.9664$ ，式中之 y 為移動速度(mm/s)， x 為進流濃度(ppmv)。若是將不同進料濃度與移動速度及線速度作圖，可以估算在某進料濃度與線速度下吸附帶移動之速度，進一步可應用於轉輪操作時最小轉速之設定。

沸石轉輪對 PGMEA 之吸附帶長度隨濃度變化情形如圖 4a 所示，其與 IPA 有類似之趨勢，吸附帶長度均隨著進流濃度增加而加長，當到達濃度 1000ppmv 及線速度 2 m/s 時，吸附帶長度已超過 50 公分，線速度越慢吸附帶相對較短。比較沸石轉輪對 IPA 及 PGMEA 之吸附帶長度，可以發現在相同條件下，沸石轉輪對 IPA 之吸附帶較對 PGMEA 之吸附帶短，顯示轉輪對 IPA 之吸附速率較快，但由於對 IPA 之飽和吸附量較小，導致 IPA 之吸附帶移動速度較 PGMEA 之吸附帶為快。

此外由沸石轉輪樣品吸附 PGMEA 之吸附帶移動速度圖 4b 可知，高沸點之有機溶劑如 PGMEA 被沸石吸附時，除了原有之擴散吸附之外尚有凝結現象發生，當線速度較低時其移動速度和進料濃度呈直線線性關係，這和對 IPA 吸附時是相同的，但在較高線速度 (2 m/s) 則呈現對數關係而非線性關係，即在較低濃度時(100~400ppmv)時其移動速率變化的較快。必須注意的是吸附劑對於吸附質的吸附總量與吸附速率無一定的關係，即並非吸附量大者吸附速率就快。

4.2 沸石轉輪動態吸脫附測試

4.2.1 濃縮倍率及進流濃度之影響

圖 5 係將沸石轉輪樣品進行 PGMEA 單質之小型沸石轉輪動態吸脫附性能實驗，進行進流濃度(50~500ppmv)及濃縮倍率(8~15 倍)對沸石轉輪樣品動態吸脫附 PGMEA 之性能影響實驗結果。該實驗係在通過轉輪樣品的線速度為 2.0 m/s、脫附再生溫度為 180 °C、入流空氣的溫度為 25°C、相對濕度為 50%RH 下所得之結果。測試結果顯示沸石轉輪去除效率隨進流濃度增加而降低。當入流濃度上升時，吸附帶長度與其移動速率均變大 (參考前節之靜態吸附結果)，因此造成提早貫穿。另一方面，濃縮倍率越高，沸石轉輪去除效率越低。此乃因濃縮倍率越高代表脫附再生風量越小，脫附再生熱也越小，因此脫附再生越不完全所致。

4.2.2 多物質吸附結果

圖 6 係將沸石轉輪樣品進行多質競爭性動態吸脫附性能實驗，其中 VOCs 之個別莫耳濃度比值固定為 Acetone: IPA: PGMEA: PGME= 15%: 50%: 15%: 20%，其乃模擬次世代 TFT-LCD 業的揮發性有機廢氣排放特徵，此外入流總濃度範圍自 50~800ppmv、濃縮倍率為 8 倍、通過轉輪樣品的線速度為 1.5 m/s、脫附再生溫度為 180、200 或 220°C、入流空氣溫度為 25°C、相對濕度則為 50%RH。

研究結果發現，當脫附再生溫度越高，沸石轉輪總去除效率(Total removal efficiency)越高;同時其最佳轉速亦隨脫附再生溫度上升而升高。例如，在 500ppmv 入流總濃度下，脫附再生溫度 180°C 時總去除效率為 94%、最佳轉速為 4.4rph，當脫附再生溫度提高到 220°C 時總去除效率為 98%、最佳轉速加快為 5.0rph。

此外當入流總濃度上升時，沸石轉輪總去除效率隨著下降，但是個別物種被轉輪吸附的去除效率下降情形則不盡相同;其中 Acetone 及 IPA 去除效率的下降率最大，而 PGME 與 PGMEA 則下降不大，這個現象主要是因為競爭性吸附所致，亦顯示低沸點 VOCs 受操作條件（包括脫附溫度、轉輪轉速、及進流濃度等）改變之影響較大。由圖中可觀察到本研究所使用之疏水性沸石轉輪樣品對被吸脫附的四種 VOCs 的親合力(Affinity)大小為 PGMEA \approx PGME > IPA \approx Acetone。

一般高科技晶圓製造業的主要揮發性有機物 Acetone、IPA、PGMEA 及 PGME 等四種 VOCs 之去除效率因入流總濃度在 50~150ppmv(相當於 150~600ppm THC 值)左右，因此疏水性沸石轉輪對於其排放之 VOCs 均易達到 95%以上之效率值。但若欲處理次世代 TFT-LCD 面板廠的高排放濃度(500~800ppmv;相當於 1500~2400ppm THC 值)，則須將經過沸石轉輪的線速度下降到 1.5 m/s、再生濃縮倍率減少至 8 倍，脫附再生溫度上昇至 200~220°C 亦或增加轉輪厚度，即可使總去除效率達到 90%、甚至 95%以上。

五、結論

本文針對溫變式蜂巢狀沸石轉輪的吸附特性提出分析，協助次世代 TFT-LCD 面板製造業規劃揮發性有機廢氣處理設備及處理措施，藉以因應近期即將公告實施之「光電

製造業空氣污染管制及排放標準」。結果顯示沸石轉輪對 IPA 之吸附帶較對 PGMEA 之吸附帶短，顯示轉輪對 IPA 之吸附速率較快，但由於對 IPA 之飽和吸附量較小，導致 IPA 之吸附帶移動速度較 PGMEA 之吸附帶為快，在吸附帶長度變化方面，沸石吸附轉輪高沸點之有機溶劑如 PGMEA 時，除了原有之擴散吸附之外尚有凝結現象發生，當線速度較低時其移動速度和進料濃度呈直線線性關係，這和對低沸點 IPA 吸附時是相同的，但在較高線速度則呈現對數關係而非線性關係；另外疏水性沸石轉輪對被吸脫附的 VOCs 的親合力(Affinity)的大小為 PGMEA \approx PGME $>$ IPA \approx Acetone。另一方面，疏水性沸石轉輪對於一般高科技晶圓製造業的主要揮發性有機物之去除效率因入流總濃度較低(相當於 150~600ppm THC 值)，所以均可達到 95%以上之效率值；而若欲處理次世代 TFT-LCD 面板廠的高排放濃度(相當於 1500~2400ppm THC 值)，則須將經過沸石轉輪的線速度下降到 1.5 m/s、再生濃縮倍率減少至 8 倍，及脫附再生溫度上昇至 200~220°C 亦或增加轉輪厚度。本研究結果顯示，以溫變式蜂巢狀沸石轉輪來處理次世代 TFT-LCD 面板製造業之 VOCs 廢氣為一可行之控制技術，在適切之操作條件下，其針對四種主要 VOCs 的去除效率在適當的設計與操作下仍可輕易達到 90%以上之效率值。

六、參考文獻

1. Yu-chih Lin, Hsunling Bai, Chung-Liang Chang (2004) 『Adsorption of Acetone on Hexagonal Nanostructured Zeolite Particles』, *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*, Vol.14, No.2, 99-105.
2. Mitsuma, Y., Yamauchi, H., Hirose, T. (1998) 『Performance of Thermal Swing Honeycomb VOC Concentrator』, *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 482-484.
3. Mitsuma, Y. (1998) 『Application and Efficiency of Honeycomb Adsorber Rotor for VOC Treatment』 Ph.D. Dissertation, Kumamoto University, Japan.
4. Feng-Tang Chang, Yu-Chih Lin, Hsunling Bai, and Bau-Shei Pei, (2003) 『Adsorption and Desorption Characteristics of VOCs' on the Thermal Swing

Honeycomb Zeolite Concentrator』, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 1384-1390.

5. F. T. Chang, Yu-chih Lin, Hsunling Bai, B. S. Pei and Ajay Gupta, (2002)
『Effect of Operating Parameters on the Performance of ZSM-5 Zeolite Honeycomb Rotor for VOCs Treatment』, *95th Air & Waste Management Association*, Paper NO. 43023, Session NO. AE-2b.

表 1. 晶圓廠與 TFT-LCD 面板廠之主要排放 VOCs 種類及其所佔廢氣有機成份比例

物種名稱	英文名稱	分子式	分子量	沸點(°C)	VOC莫爾濃度所佔比例		
					晶圓廠 (Wafer fab)	TFT-LCD 面板廠	
						Array 製程	C/F 製程
丙酮	Acetone	C ₃ H ₆ O	58	56.6	15~30%	10~30%	~2%
異丙醇	Isopropyl alcohol (IPA)	C ₃ H ₈ O	60	82	20~35%	30~70%	~3%
單甲基醚丙 二醇	Propylene Glycol Methyl Ether (PGME)	C ₄ H ₁₀ O ₂	90	120	10~25%	30~50%	~10%
單甲基醚丙 二醇乙酸酯	Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate(PGMEA)	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	146	10~20%	25~45%	5~20%
甲醇 ^a	Methanol	CH ₃ O	32	65	0~25%	~0%	~0%
環己酮	Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	98	155	~1%	~1%	70~90%
六甲基乙矽 銨	Hexamethyldisilazane (HMDS)	C ₆ H ₁₈ NSi ₂	161	125	--	--	--
(水解為其他矽化物:如三甲基矽醇)							
乙醇胺	Ethanolamine (MEA)	C ₂ H ₇ NO	61	171	~2%	1~5%	--
二甲基亞砜	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	78	189	~1%	1~2%	--
二乙醇單丁 醚	Diethylene Glycol Monobutyl Ether (butoxydiglycol, BDG)	C ₈ H ₁₈ O ₃	162	231	--	~1%	--
苯乙烯	Styrene	C ₈ H ₈	104	146	~0.5%	~0.5%	~0.5%
三甲基矽烷	Silane, trimethyl-	C ₃ H ₁₀ Si	74	10	~0.5%	~0.5%	~0%
三甲基矽醇	Silanol, trimethyl	C ₃ H ₁₀ OSi	90	--	~1%	~1%	~0%
六甲基氧基 二矽烷	Disiloxane, hexanethyl-	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	162	--	~0.5%	~0.5%	~0%
三甲基乙基 矽醚	Silane ethoxytrimethyl-	C ₃ H ₁₁ OSi	118	76	~0.5%	~0.5%	~0%
氟三甲基矽 烷	Silane, fluorotrimethyl-	C ₃ H ₉ FSi	92	17	~1%	~1%	~0%
環戊酮	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	84	131	~0.5%	~0.5%	~0.5%
乙酸第二丁 酯	1-Methylpropyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	112	~0.5%	~0.5%	~0.5%
2-庚酮	2-Heptanone	C ₇ H ₁₄ O	114	152	~0.5%	~0.5%	~0.5%

^a 部份 DRAM 晶圓製造程序之 CMP 製程會使用大量極性高的甲醇;除此之外,其他製程之排氣甚少發現含有此極性物質。

表2. 測試用小型疏水性沸石轉輪(編號ZR-3)之基本物性

Rotor Diameter (mm)	320	BET Surface Area (m ² /g)	241
Depth of the Rotor (mm)	400	Mass Fraction of Zeolite in Matrix (%)	30~40
Bulk Density (kg/m ³)	250	Zone Area Ratio (Process/Regeneration/Cooling)	10:1:1

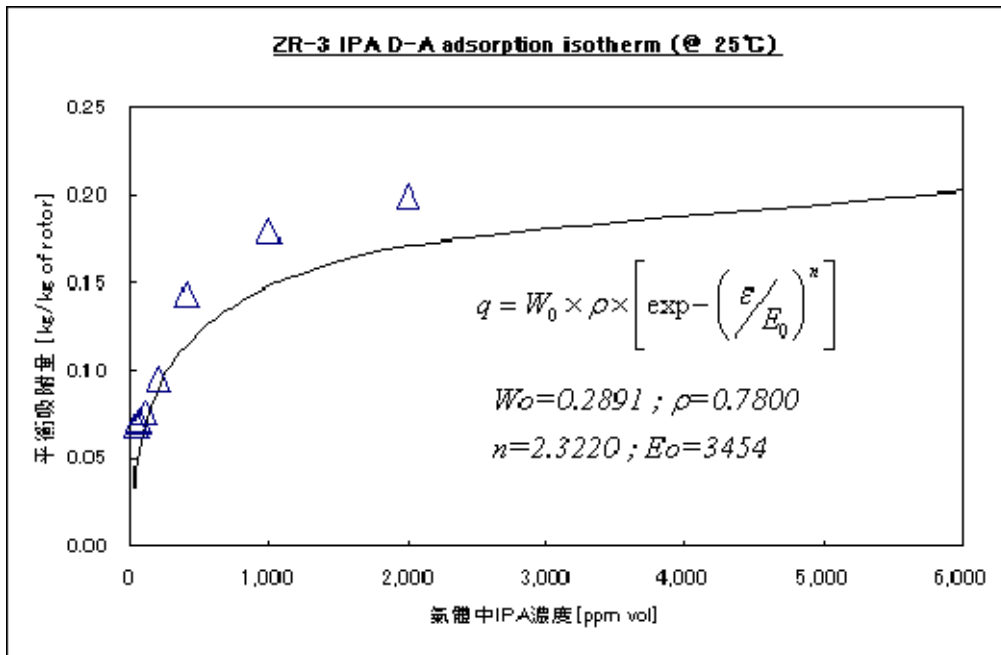


圖 1a 以 D-A 等溫吸附方程式進行沸石轉輪靜態吸附 IPA 的飽和吸附量分析結果，
線速度 = 2 m/s

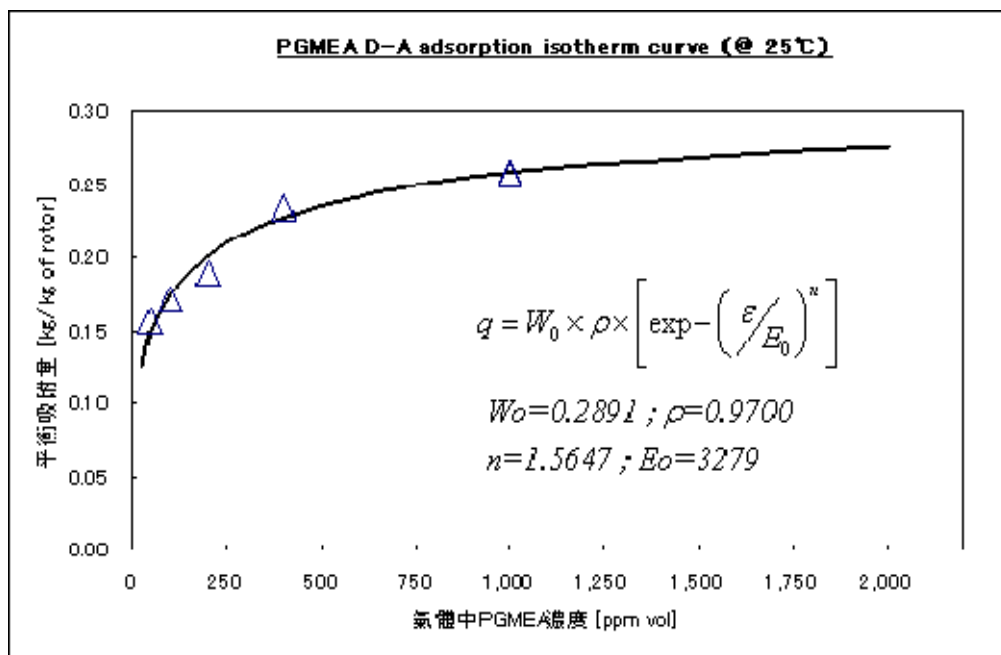


圖 1b 以 D-A 等溫吸附方程式進行沸石轉輪靜態吸附 PGMEA 的飽和吸附量分析結果，
線速度 = 2 m/s

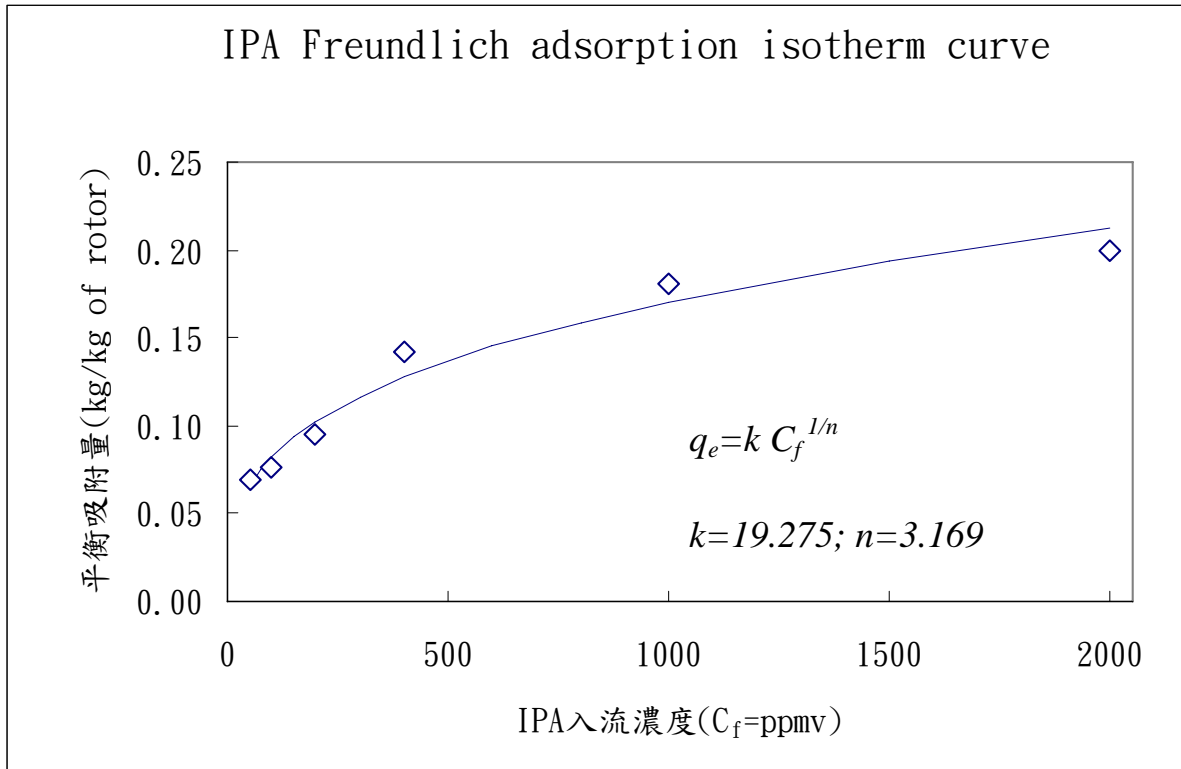


圖 2a 以 Freundlich 等溫吸附方程式進行沸石轉輪靜態吸附 IPA 的飽和吸附量分析結果，線速度=2 m/s

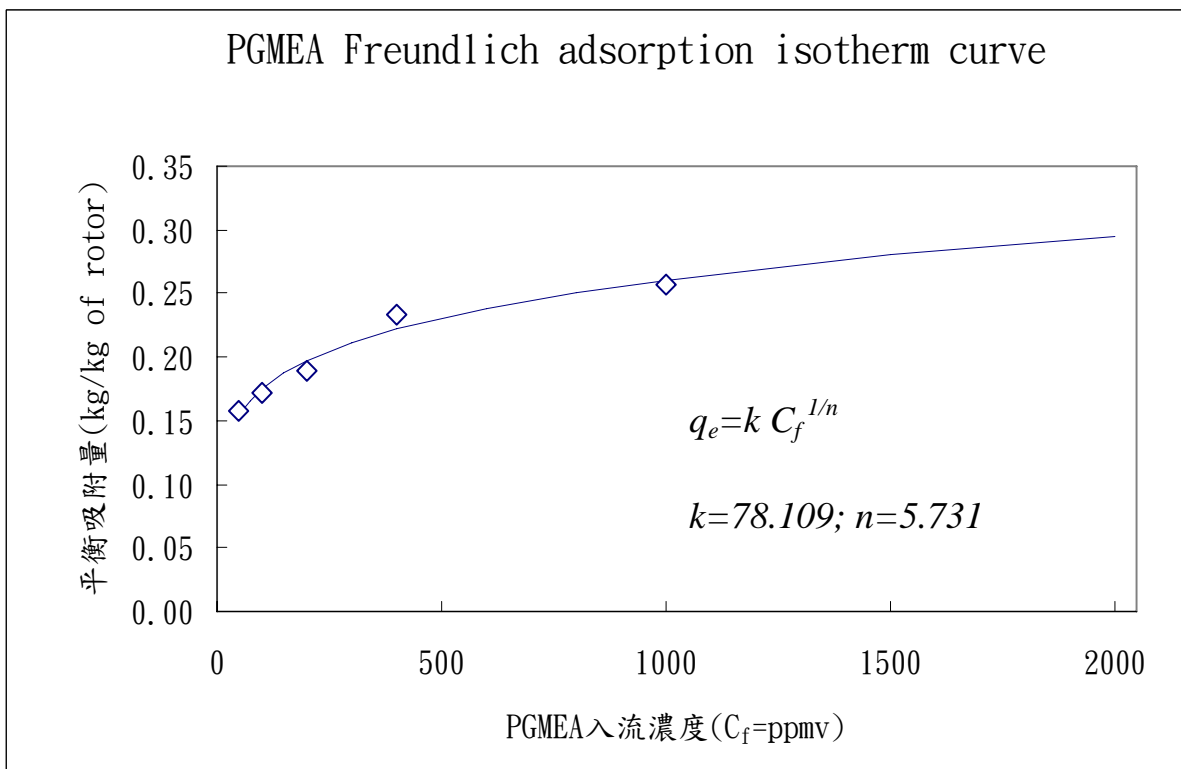


圖 2b 以 Freundlich 等溫吸附方程式進行沸石轉輪靜態吸附 PGMEA 的飽和吸附量分析結果，線速度=2 m/s

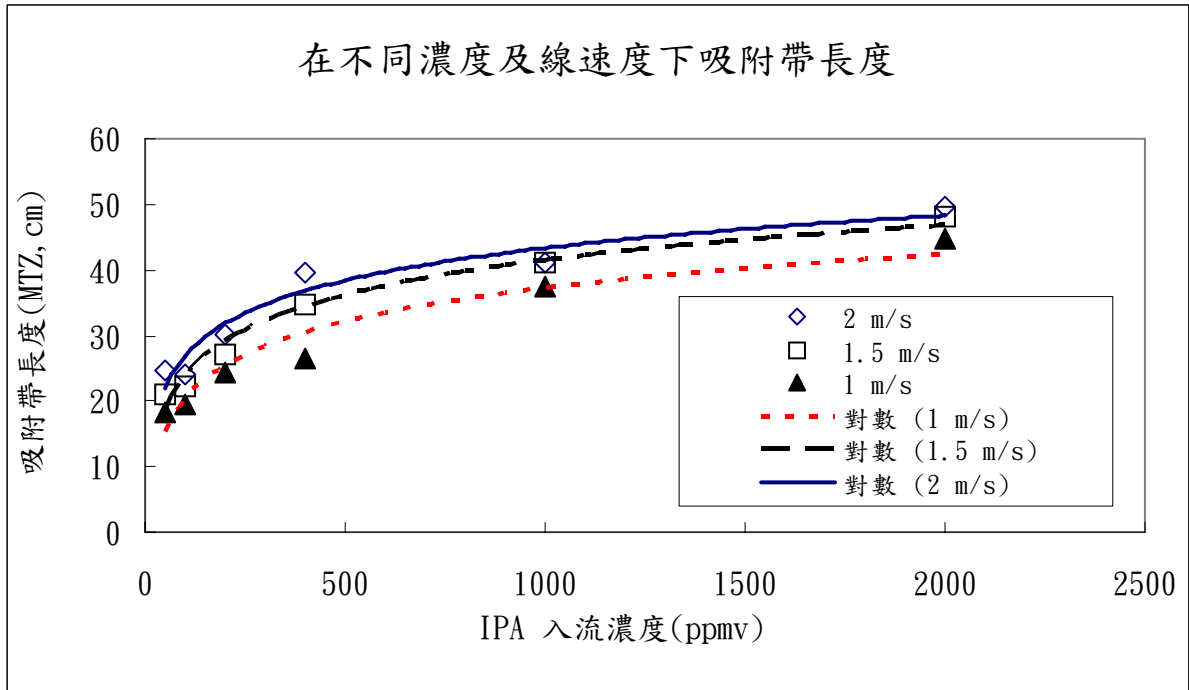


圖 3a. 沸石轉輪樣品在不同線速度對 IPA 之吸附帶長度(MTZ length)

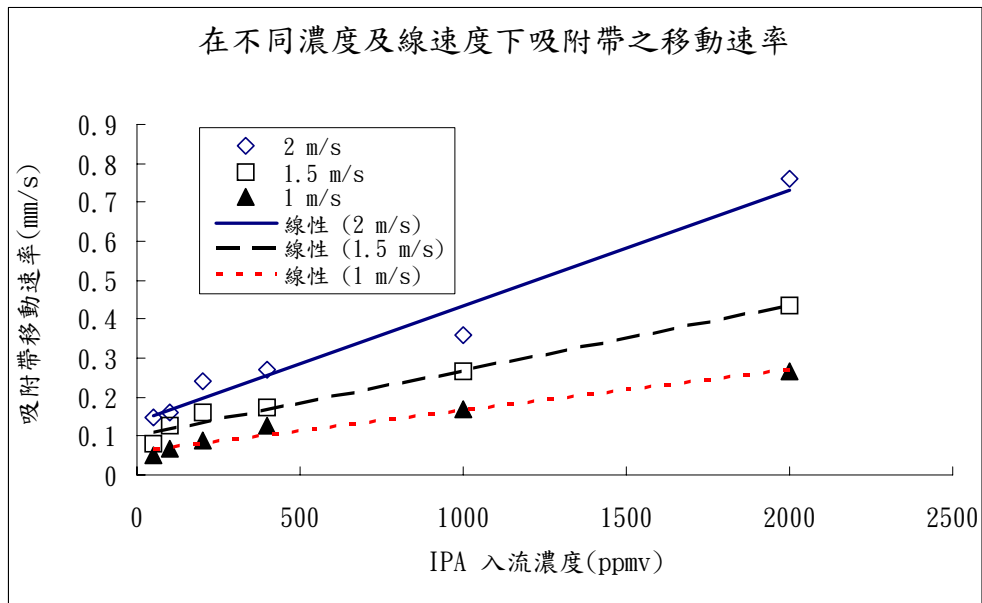


圖 3b. 沸石轉輪樣品在不同線速度對 IPA 之吸附帶移動速度(mm/s)

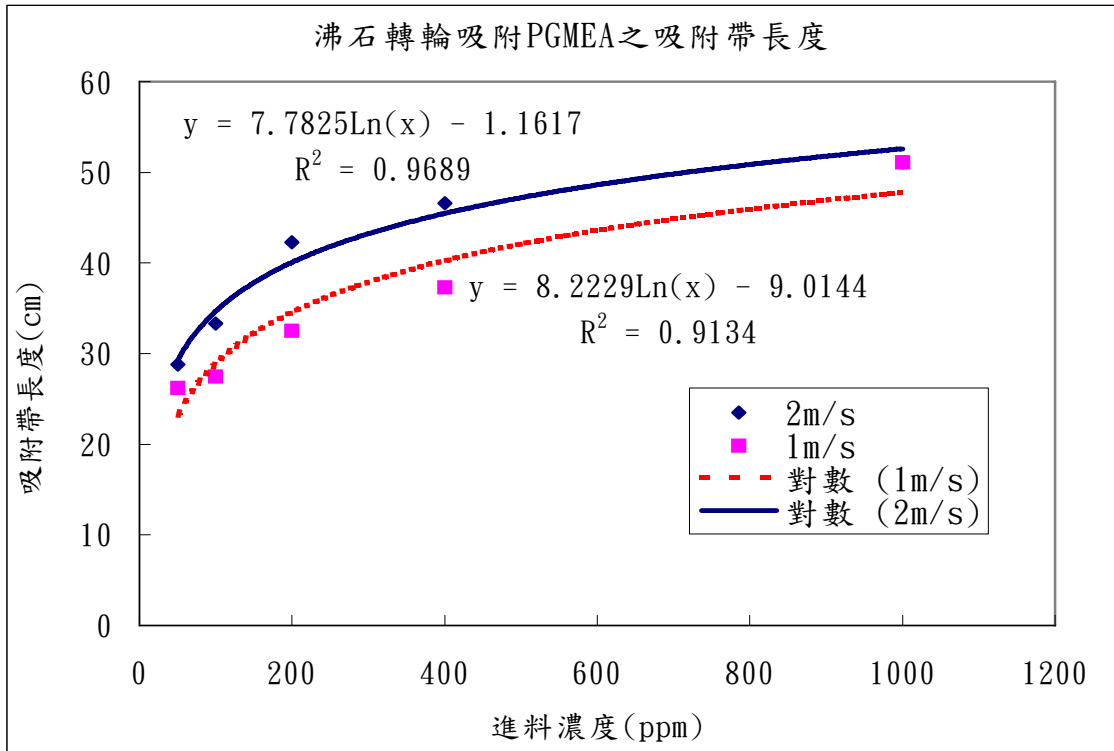


圖 4a. 沸石轉輪樣品在不同線速度對 PGMEA 之吸附帶長度(MTZ length)

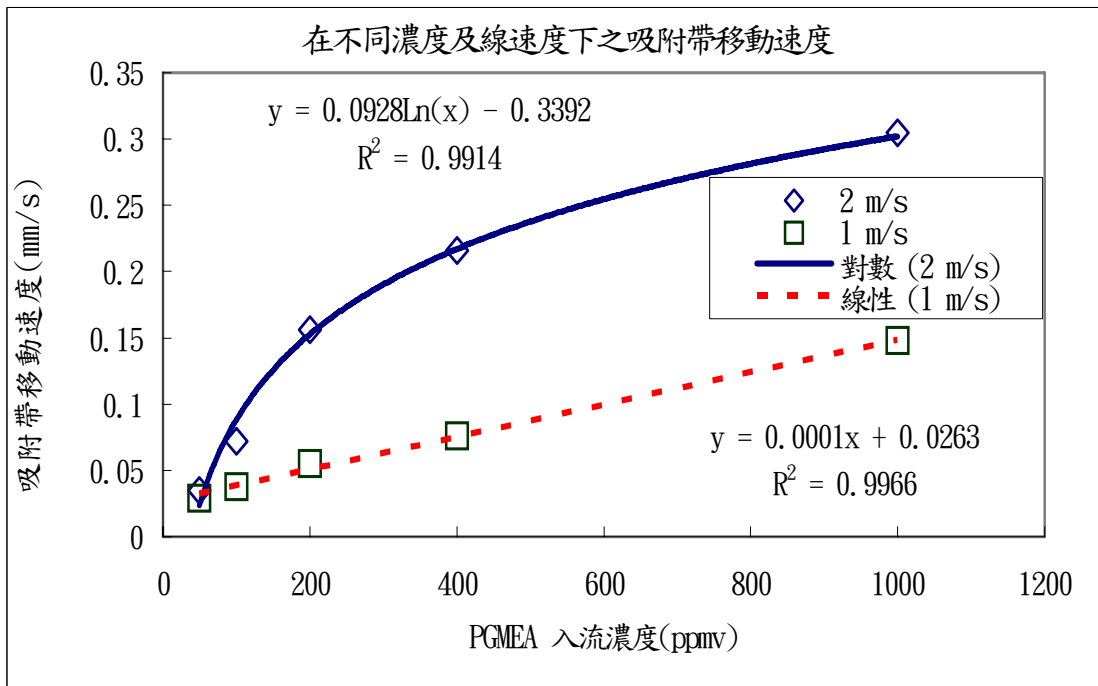


圖 4b. 沸石轉輪樣品在不同線速度對 PGMEA 之吸附帶移動速度(mm/s)

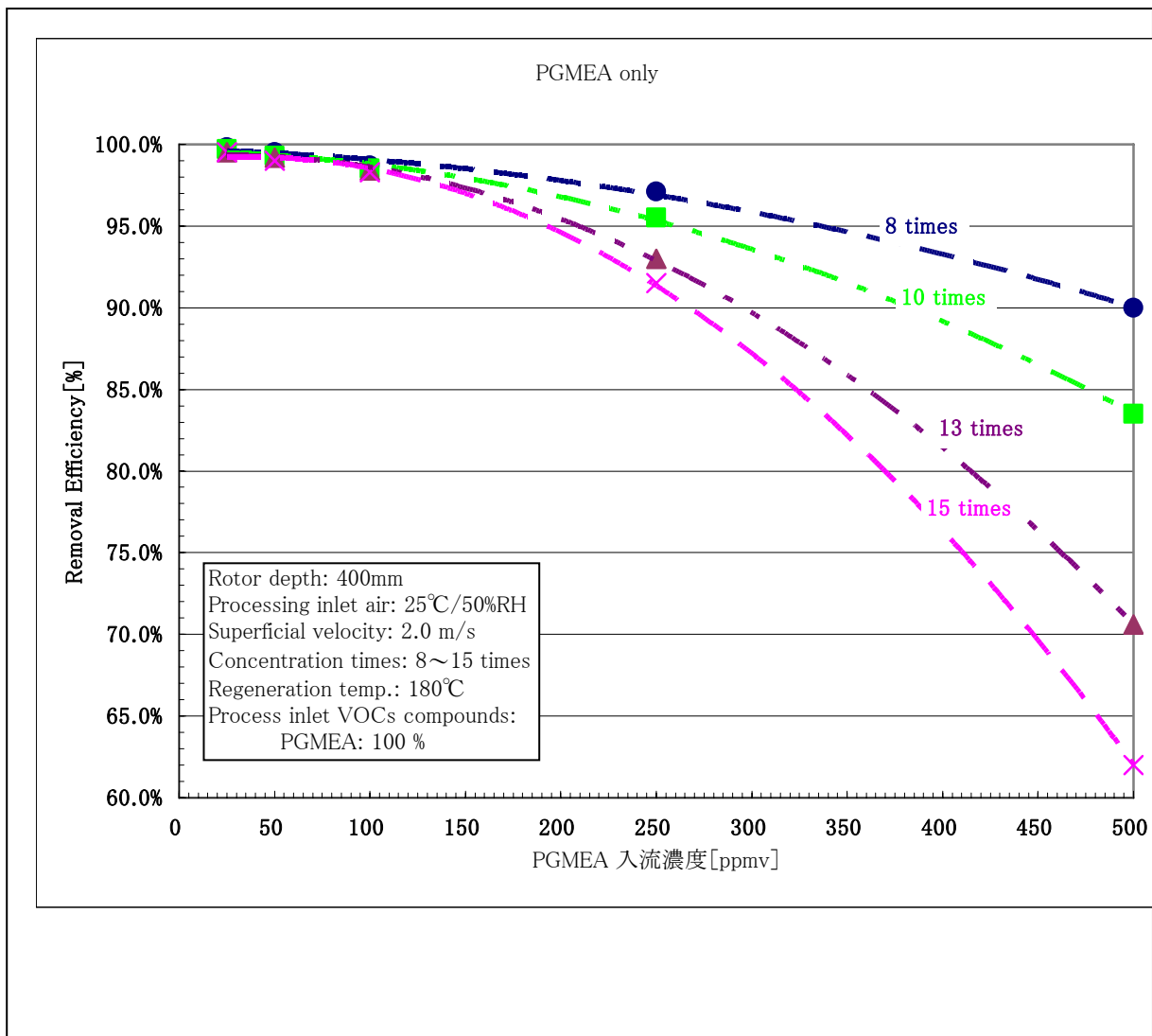


圖 5 濃縮倍率及進流濃度對沸石轉輪樣品動態吸脫附 PGMEA 之性能影響

Rotor depth: 400mm
 Processing inlet air: 25°C/50%RH
 Superficial velocity: 1.5 m/s
 Concentration times: 8 times
 Process inlet VOCs compounds:
 Acetone: 15 % / IPA: 50%
 PGMEA: 15% / PGME: 20 %

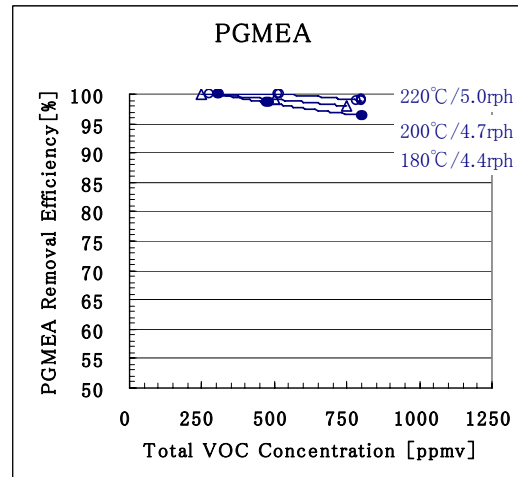
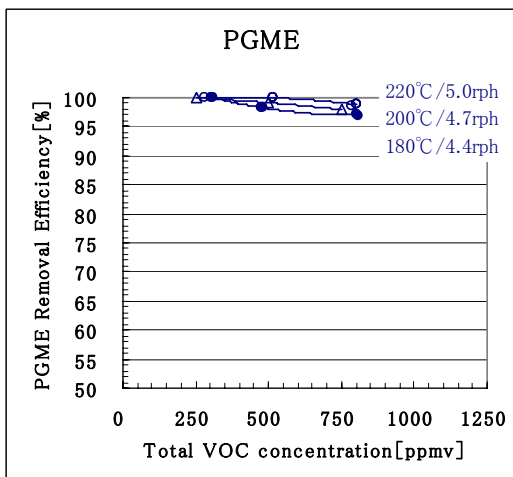
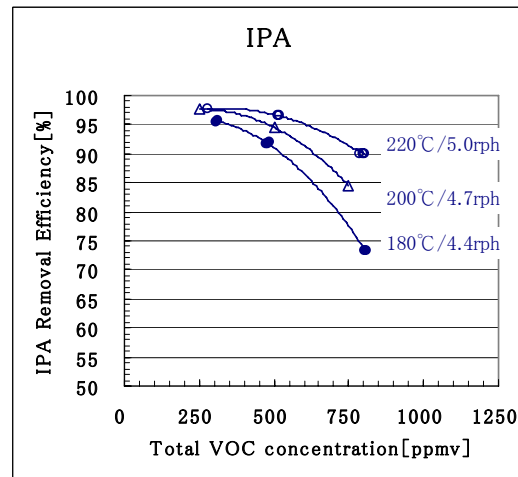
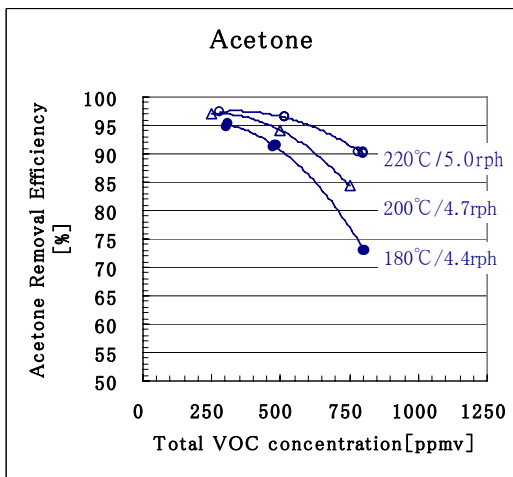
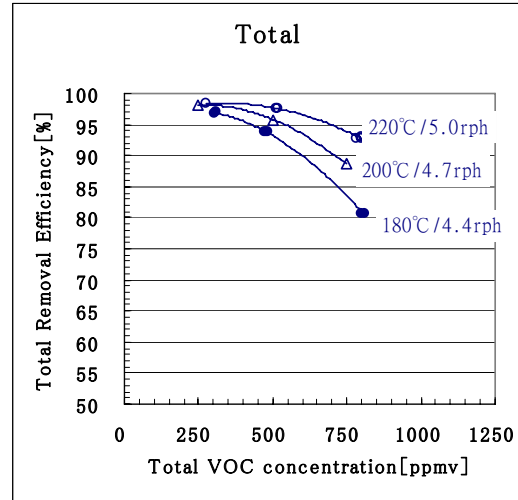


圖6. 以沸石轉輪樣品進行多成份動態吸脫附之性能曲線