

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

以改質氧化鈣捕獲二氧化碳氣體之循環再  
生能力研究



Study of cyclic CO<sub>2</sub> Capture by Modified Calcium  
Oxide

研 究 生：陳奕岑

指 導 教 授：白曠綾

民國九十七年七月

以改質氧化鈣捕獲二氧化碳氣體之循環再生能力研究

Study of Cyclic CO<sub>2</sub> Capture by Modified Calcium  
Oxide

研究生：陳奕岑

Student : Yi-Tsen Chen

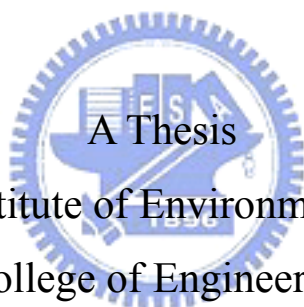
指導教授：白曠綾

Advisor : Hsunling Bai

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文



Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master In

Environmental Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

# 致謝

首先誠摯感謝我的指導老師白曠綾教授，在我仍懵懵懂懂、什麼都不懂的情況下，引領我進入空氣污染與防治的領域，而兩年來藉由老師的指導與每週的定期討論，往往助我找出問題所在，令研究能不受阻滯、順利完成。除此之外，老師更建議我們出席國際研討會，讓我有機會出國見世面，並與國外學者當面進行討論，令視野更加開闊。同時，也感謝盧重興教授與張淑閔助理教授於口試期間給予的建議與指導，在此致上最誠摯的敬意。

本論文能順利完成，亦得感謝國科會/經濟部能源局研究計畫 NSC 97-ET-7-009-003-ET 的經費大力協助，及工研院能環所許榮男學長在實驗儀器等各方面的支援，而本實驗室的印度籍博士後研究員 M.Karthik 在我研究過程中也不時的給予建議，與他的相處不僅讓我更勇於開口說英文，也從他身上學到不少人生經驗。當然，更不能忘記博士班的錦德學長，在我初進研究所時便給予指導，各種實驗的技巧與系統的架設，都是他經驗的傳承。

在研究所的這兩年，多虧有成光、彥暉學長與菁芳學姐的陪伴，讓我能保持愉快的心情進行實驗；同期的亮毅與學詩，幸好有他們的陪伴，讓我能一路堅持下來，不被挫折打敗；而實驗室劉凱、祈緯、建廷和瑋婷等學弟妹帶來的歡樂，也令枯燥乏味的研究生活增色不少。最後，我必須感謝我的姐姐，在母親過世後幸虧有她處理家中瑣事，讓我能無後顧之憂的完成碩士班學業。在新竹這塊土地我學了很多、也玩了很多，期待在將來的日子也能像在這裡一樣充實、快樂。

陳奕岑 謹於

交通大學

中華民國九十七年七月

# 以改質氧化鈣捕獲二氧化碳氣體之循環再生能力研究

研究生：陳奕岑

指導教授：白曠綾教授

國立交通大學環境工程研究所碩士班

## 摘要

隨京都議定書生效以及全球暖化日漸加劇，二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的排放減量逐漸受到重視，以反覆吸附進行CO<sub>2</sub>捕獲是極具前瞻性的技術之一，在各類的吸附劑中，氧化鈣(CaO)除了在自然界中有豐富的蘊藏量外，其理論之CO<sub>2</sub>吸附量也最高，但CaO易於再生過程中發生劣化，使再生後之吸附量有逐漸減少的問題。近來有研究針對CaO進行改質，由其循環測試的結果中，證實適當之改質可抑制CaO的劣化問題。本研究中，採用將耐熱的金屬物質摻入CaO的方式來進行改質，同時亦比較不同前驅物對改質效果的影響，結果發現添加有機鋁(Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>)改質後所製備出的吸附劑(CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>)，在吸附量與再生能力等表現上，皆有較佳的表現，由循環吸脫附CO<sub>2</sub>的測試結果可知，僅含5 wt% Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>的CaAl(95)-O，在68循環再生後，其CO<sub>2</sub>吸附量較未改質之CaO多出約27%。而藉由TGA與填充管柱兩種不同系統的測試，亦得以瞭解停留時間、CO<sub>2</sub>進流濃度與反應溫度等參數，對改質CaO捕捉CO<sub>2</sub>行為上的影響，隨停留時間與進流濃度的上升，CaAl(95)-O對CO<sub>2</sub>的捕捉效率有提高的趨勢。儘管國產之天然石灰石(limestone)含有高純度的石灰，然利用其作改質前驅物時，效果不若氧化鈣藥品來得好，顯示limestone的改質仍有改進的地方。

關鍵字：二氧化碳捕獲技術(CCS)、溫室氣體、溫室效應、石灰石、氧化鈣

# Study of Cyclic CO<sub>2</sub> Capture by Modified Calcium Oxide

Student: Yi-Tsen Chen

Advisor: Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

Owing to the advantages of low sorbent purchased cost and high fresh sorbent capacity, the CaO cyclic capture is one of the promising CO<sub>2</sub> capture technologies. However, CaO is also suffered from severe decay in sorbent capacity during cyclic adsorption. In recent years, the modification on CaO to enhance the uptake capacity and reversibility has been a subject of study. In the present study, the modification of CaO sorbent with organic alumina precursor (Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>) to enhance the sorption capacity during cyclic capture is demonstrated. The crystalline phases of alumina modified CaO sorbent (CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>) were confirmed by power X-ray diffraction (XRD) analysis. The cyclic CO<sub>2</sub> capture capacity and removal efficiency of the sorbents were evaluated by thermo gravimetric analysis (TGA) and packed column test system. The results indicated that by adding only 5 wt.% of Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> into the CaO sorbent (CaAl(95)-O), the CO<sub>2</sub> sorption capacity can be enhanced by ca. 27 wt.% as compared to that of original CaO sorbent. In addition, the CO<sub>2</sub> removal efficiency of CaAl(95)-O increased with the increasing empty-bed gas retention time and CO<sub>2</sub> inlet concentration. The modification on natural limestone with high purity of lime showed lower sorbent capacity than that of CaO species.

Keywords : CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS), greenhouse gas, greenhouse effect, limestone, calcium oxide

# 目錄

致謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 研究目的 .....	2
第二章 文獻回顧 .....	4
2.1 二氧化碳與溫室效應之影響.....	4
2.2 二氧化碳減量技術.....	5
2.2.1 封存(Storage).....	6
地質封存 .....	6
地表封存 .....	6
海洋封存 .....	7
2.2.2 再利用(Reuse).....	7
直接利用 .....	7
間接利用 .....	8
2.3 二氧化碳捕獲技術(Capture).....	8
化學吸收法.....	8
物理吸收法.....	9
物理吸附法.....	9
化學吸附法.....	9

冷凍分離法.....	10
薄膜分離法.....	10
固態化學吸收法.....	10
2.4 捕獲材料之選擇.....	10
2.5 氧化鈣劣化之探討.....	14
2.5.1 孔洞阻塞.....	15
2.5.2 燒結.....	15
2.6 氧化鈣改質之研究.....	16
第三章 實驗方法與步驟.....	21
3.1 研究流程.....	21
3.2 實驗設備及藥品.....	23
3.3 材料製備.....	24
3.4 實驗方法.....	27
3.4.1 TGA 系統.....	27
3.4.2 吸附管柱系統.....	27
第四章 實驗結果與討論.....	33
4.1 改質氧化鈣之 XRD 特性分析.....	33
4.2 氧化鈣之再生能力測試.....	37
4.3 以鋁對氧化鈣進行改質.....	39
4.3.1 硝酸鋁 vs. 有機鋁.....	39
4.3.2 有機鋁最佳改質比例.....	42
4.4 以矽對氧化鈣進行改質.....	45
4.5 再生能力極限測試.....	49
4.6 操作參數的影響.....	51
4.6.1 停留時間對吸附之影響.....	51

4.6.2 停留時間對脫附之影響.....	58
4.6.3 二氧化碳進流濃度之影響.....	61
4.6.4 反應溫度之影響.....	66
4.7 填充管柱系統之循環測試.....	69
4.8 TGA 與管柱實驗之 CO <sub>2</sub> 吸/脫附速率比較.....	73
4.9 SEM 特性分析.....	77
4.10 比表面積&孔徑特性分析.....	79
4.11 改質石灰石之應用可能性.....	83
4.11.1 石灰石之吸附特性.....	83
4.11.2 以有機鋁改質石灰石.....	87
4.12 成本估算與能量損失.....	89
第五章 結論與建議.....	94
5.1 結論.....	94
5.2 建議.....	95
第六章 參考文獻.....	96





# 表目錄

表 2-1 二氧化碳吸附劑之文獻彙整 .....	11
表 2-2 氧化鈣改質之文獻回顧 .....	16
表 3-1 改質之氧化鈣列表 .....	26
表 3-2 TGA 系統進行循環測試之操作參數 .....	30
表 3-3 管柱實驗相關操作參數 .....	31
表 3-4 管柱系統循環測試之操作參數 .....	31
表 4-1 CaAl(95)-O 內部成分之晶粒大小 .....	36
表 4-2 反應溫度對 CaAl(95)-O 吸/脫附行為的影響 .....	67
表 4-3 改質前/後氧化鈣之比表面積&孔洞體積資料 .....	79



# 圖目錄

圖 2-1 天然石灰石於反覆吸/脫附實驗之重量變化[50].....	13
圖 2-2 各循環次數的轉化率趨勢圖(XCaO 表氧化鈣的利用效率)[50] .....	13
圖 2-3 孔隙度對吸附量的影響示意圖(a)吸附前；(b)吸附後[52].....	14
圖 2-4 初生氧化鈣燒結示意圖(深色處為碳酸鈣，淺色表氧化鈣) [53] .....	16
圖 2-5 鍛燒溫度對終產物的影響[6] .....	19
圖 2-6 醋酸鈣鍛燒過程中的重量變化[56] .....	20
圖 3-1 研究流程圖 .....	22
圖 3-2 氧化鈣改質流程 .....	25
圖 3-3 TGA 測試系統 .....	32
圖 3-4 管柱測試系統 .....	32
圖 4-1 以有機鋁與硝酸鋁改質之氧化鈣的 XRD 分析圖譜 .....	34
圖 4-2 CaAl(95)-O 吸附測試前、一次吸附後及經過 20 循環後之 XRD 圖譜比較 .....	34
圖 4-3 CaAl(95)-O 與 lime-CaAl(95)吸附劑之 XRD 圖譜比較 .....	36
圖 4-4 氧化鈣在 TGA 系統中進行反覆吸脫附二氧化碳之重量變化(各 循環吸附時間為 10 min，最後一循環的吸附時間為 1 hour) .....	38
圖 4-5 氧化鈣再生能力測試結果(各循環吸附時間為 10 min，最後一 循環的吸附時間為 1 hour).....	38
圖 4-6 以硝酸鋁改質之氧化鈣(CaAl(75)-I)與未改質氧化鈣(CaO)之循 環吸附容量比較 .....	41
圖 4-7 氧化鈣經有機鋁(CaAl(75)-O)與硝酸鋁(CaAl(75)-I)改質後之再	

生能力比較 .....	41
圖 4-8 不同 CaO/Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> 比例之改質氧化鈣循環吸脫附結果.....	44
圖 4-9 CaAl(95)-O、CaO(100)與 CaO 之循環再生能力比較(CaO(100) 代表在未添加鋁前驅物的情況下，依照改質流程所製備出的 吸附劑).....	44
圖 4-10 不同 CaO/SiO <sub>2</sub> 比例之改質氧化鈣循環吸脫附結果 .....	46
圖 4-11 CaSi(88)與未改質氧化鈣循環吸脫附測試結果比較 .....	46
圖 4-12 CaAl(75)-O 與 CaSi(79)之循環吸附容量比較 .....	48
圖 4-13 CaAl(85)-O 與 CaSi(88)之循環吸附容量比較 .....	48
圖 4-14 CaAl(95)-O 與 CaO 之再生能力極限測試 .....	50
圖 4-15 不同停留時間下 CaAl(95)-O 之吸附破出曲線 .....	52
圖 4-16 不同停留時間下 CaAl(95)-O 之累積吸附量曲線 .....	52
圖 4-17 CaAl(95)-O 飽和吸附量與維持一定去除效率下(>60%)之累積 吸附量之比較 .....	54
圖 4-18 停留時間對 CaAl(95)-O 去除效率之影響.....	54
圖 4-19 停留時間對 CaAl(95)-O 去除效率與快速吸附速率(取開始吸 附後的前 14 分鐘)之影響 .....	57
圖 4-20 不同停留時間下 CaAl(95)-O 的二氧化碳脫附曲線 .....	60
圖 4-21 停留時間與脫附之二氧化碳出流濃度兩者間的關係.....	60
圖 4-22 不同二氧化碳濃度下 CaAl(95)-O 之吸附破出曲線 .....	62
圖 4-23 不同二氧化碳濃度下 CaAl(95)-O 之累積吸附量曲線 .....	62
圖 4-24 二氧化碳進流濃度對 CaAl(95)-O 最高去除效率與吸附量之影 響.....	64
圖 4-25 二氧化碳進流濃度對 CaAl(95)-O 去除效率及快速段吸附速率 (取開始吸附後的前 14 分鐘)之影響.....	64

圖 4-26 CaAl(95)-O 最高去除效率下之二氧化碳出流濃度與進流濃度 間之關係 .....	65
圖 4-27 CaAl(95)-O 在不同吸附溫度下對二氧化碳之破出曲線 .....	68
圖 4-28 CaAl(95)-O 在不同脫附溫度下二氧化碳的出流濃度 .....	68
圖 4-29 相同填充高度下(6.5 cm)，各吸附劑於管柱進行循環測試時的 最高二氧化碳去除效率 .....	70
圖 4-30 相同填充重量下(8.2±0.3 g)，各吸附劑於管柱進行循環測試時的 最高二氧化碳去除效率 .....	70
圖 4-31 TGA 與填充管柱系統中 CaAl(95)-O 之循環吸附容量比較.	72
圖 4-32 CaAl(95)-O 與 CaO 於 TGA 系統中各循環之吸附速率比較.	74
圖 4-33 CaAl(95)-O 與 CaO 於 TGA 系統中各循環之脫附速率比較.	74
圖 4-34 CaAl(95)-O 與 CaO 於管柱系統中每循環的吸附速率比較...	76
圖 4-35 CaAl(95)-O(a)吸附測試前、(b)經 23 次循環吸脫附後之 SEM 圖.....	78
圖 4-36 (a)CaAl(95)-O、(b)CaO 經 23 次循環吸脫附測試後之 SEM.	78
圖 4-37 孔洞面積分佈(“C”表示經過 20 循環後的樣品).....	80
圖 4-38 孔洞體積分佈(“C”表示經過 20 循環後的樣品).....	80
圖 4-39 改質前/後氧化鈣的二氧化碳吸附行為示意圖.....	82
圖 4-40 石灰石於 TGA 系統中吸/脫附二氧化碳的反應特性(其中 y 軸 TG /%表重量變化百分比).....	84
圖 4-41 石灰石於 TGA 中反覆吸脫附二氧化碳之重量變化圖(各循環 吸附時間為 10 min，最後一循環的吸附時間為 1 hour).....	84
圖 4-42 TGA 系統中石灰石循環吸脫附二氧化碳之重複試驗.....	86
圖 4-43 石灰石(limestone)在 TGA 系統之二氧化碳循環吸附容量 ...	86
圖 4-44 不同改質前驅物對循環吸附容量之影響(CaAl(95)-O 前驅物	

為藥品級氧化鈣，lime-CaAl(95)為天然之石灰).....88

圖 4-45 改質前/後石灰之吸附容量比較.....88

圖 4-46 吸附劑於 500MW 燃煤電廠捕捉 CO<sub>2</sub> 之成本曲線.....93



# 第一章 前言

## 1.1 研究背景

自 20 世紀 70 年代以來，世界各國普遍發生氣候異常，天災頻傳，包括 1980 年夏季廣闊的亞洲大陸洪水氾濫、1991 年中國大陸華東地區空前水患，乃至 2005 年 Katrina 颶風淹沒美國的紐奧良市。造成這些異常氣候的原因，雖未完全了解，但多數氣象學家認為，溫室效應 (Greenhouse Effect) 的影響是不可忽視的因素。“溫室效應”為地球大氣層上的一種自然現象，其成因與大氣層中的溫室氣體密切相關，其中又以二氧化碳最為重要。近來，由於人類對石化能源的消耗以及相關工業活動的影響，致使大量二氧化碳被排放於大氣層中，進而加劇溫室效應，引起全球氣候變遷等生態問題。

隨著京都議定書正式生效以及全球暖化效應日漸加劇，二氧化碳捕獲及封存技術 (Carbon dioxide Capture and Storage, 簡稱 CCS) 也於 2005 年被聯合國之 IPCC 組織評估為可行之方式之一，據 IPCC 估計至 2100 年時，全球排出的二氧化碳中，累計有 220–2,200 GtCO<sub>2</sub> 是「可捕獲回收」的 (佔總量之 15~55%) [1]。依文獻回顧資料，在眾多二氧化碳捕獲技術中，吸收、吸附與薄膜三大類技術應為目前較為可行 [2, 3]，而在所有能捕獲二氧化碳的材料中，尤以氧化鈣 (CaO) 之二氧化碳吸附容量為最高，其理論值吸附量高達 0.786 g CO<sub>2</sub>/g CaO，此外其具備對二氧化碳的高選擇性、吸附速率高、大量存在且成本便宜等優勢，十分適合用以捕獲二氧化碳的材料；但相對的，氧化鈣也有著循環時材料容易劣化，導致再生次數少之缺點 [4]。

截至目前為止，利用氧化鈣捕捉二氧化碳的研究相當多，但就文獻搜尋結果，發現其中以中國學者 Li et al. [5, 6] 製備出的 CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> 吸附劑與中研院范良士院士研究團隊 [7, 8] 研發出的

PCC(Precipitated Calcium Carbonate) 在抑制氧化鈣的劣化上，成效較佳。 $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  能減緩氧化鈣劣化的原理，是將能抵抗燒結、耐熱之鈣鋁氧化物( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )均勻分散在氧化鈣顆粒間，避免氧化鈣於再生時燒結情形，使其對二氧化碳的吸附量得以維持；PCC 的原理則為增加氧化鈣顆粒本身的孔洞結構，使其成為一具中孔洞結構的材質，以較大的比表面積來提高二氧化碳的吸附容量。

不論是  $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  或 PCC，兩者在進行反覆吸脫附測試中的表現，皆優於未改質的氧化鈣，也較文獻中其他二氧化碳吸附材料之吸附容量來得高，顯示以改質氧化鈣捕獲二氧化碳的前景十分看好。

## 1.2 研究目的

參考前人研究結果可發現，氧化鈣的改質方法可概分為兩大類：(1) 將氧化鈣與抵抗燒結之耐熱金屬物質混合；(2) 提高氧化鈣孔隙度，使其成多孔性材料。此二法皆已證實可提升氧化鈣之再生能力，但文獻亦指出，目前氧化鈣的各種改質方法仍有許多需要改進的地方，且文獻中測試氧化鈣再生能力的操作環境不盡相同，對於在何種操作參數下能有最佳的二氧化碳去除效率這一方面，亦尚未完全明瞭，因此本研究將致力於找出較適當的氧化鈣改質方式，並探討各項操作參數對改質氧化鈣在吸附二氧化碳上的影響。

在氧化鈣中摻入耐熱之金屬改質方面，本研究將嘗試以有機鋁取代文獻中之硝酸鋁[5, 6]，做為改質氧化鈣用的鋁前驅物，選用有機鋁之原因，除了其尚未被任何研究使用過，具備創新性外，在製備吸附劑的過程中有機物也比較容易被高溫分解，可提升改質產物的純度，亦能減少使用硝酸鋁為前驅物會產生  $\text{NO}_2$  等副產物的後續污染問題。

由於環境中存在著大量的石灰石，若能使用其做為改質原料的話，便能大幅發揮氧化鈣價格便宜的優勢，同時兼具永續利用的概念，因此本研究也將嘗試使用台灣自產的天然石灰石做氧化鈣改質的前驅物，以了解直接利用天然石灰石作為二氧化碳吸附材之可行性。

本研究的研究目標為：

1. 在氧化鈣中摻入可抗燒結、耐熱之金屬材料來進行改質，首先選用有機鋁來取代文獻中的硝酸鋁，並嘗試以矽化物來進行改質之可行性。
2. 對改質前與改質後的氧化鈣進行二氧化碳的循環吸脫附測試，比較再生能力，並嘗試找出最佳的改質比例。
3. 探討停留時間、二氧化碳進流濃度及操作溫度等各項參數對氧化鈣吸附二氧化碳行為的影響。
4. 使用國產之石灰石作為氧化鈣的改質前驅物，了解直接利用天然石灰石作為二氧化碳吸附基材之可行性。



## 第二章 文獻回顧

### 2.1 二氧化碳與溫室效應之影響

地球溫室效應的形成主要歸因於當太陽光以短波幅射照射地面時，約有 48 %左右的太陽光(主要為紫外光與可見光)會穿透大氣層而抵達地球表面，並被整個生態系所吸收應用，其中部分短波幅射太陽光被地表吸收後，會轉變成波長較長、能量較低的紅外光而被釋放出來，此時若地表上的大氣層中存在相當量之溫室氣體，則這些被釋放出的紅外光將會在通過大氣層的過程中再被吸收並輻射回來，而這種再吸收作用阻礙了紅外光重返外太空之機會，亦即表示該能量無法有效地自地球表面釋放出，行成一種保溫作用，此即為溫室效應[9]。

目前已知的溫室氣體中，主要包括二氧化碳、甲烷、一氧化二氮、臭氧與氟氯碳化物等，其中又以二氧化碳所佔的比例最高(~50%)，且其對溫室效應的貢獻亦最大[10]。自工業革命以來，由於人類大量使用石化燃料、濫伐森林及熱絡的農工活動等，致使大氣中二氧化碳的濃度由工業革命前的 280 ppm 上升至目前的 378 ppm，比起 1750 年增加了約 30 %，而在人為累積的溫室效應氣體中，更佔了 60 %以上。根據 IPCC 預測，至 2100 年，大氣中的二氧化碳濃度更將升高至 570 ppm，若大氣層中的二氧化碳濃度不斷增加，地表溫度則將持續增加，導致全球性的氣候變化[11, 12]。

受到溫室效應與全球暖化的影響，近來各地出現許多異常現象，冰川不斷後退、冰棚斷裂、海平面持續上升等，過去半個世紀以來北極的冰已顯著變薄，範圍也在近 30 年來縮小了一成左右。當溫度升高、冰層融化時，更多的水將從冰川與冰帽流入大海，造成海水升溫、體積增加，而目前世界上較發達的都市多分布在沿海地區，一旦海平面上升，這些人口集中的大都市便有被淹沒之虞[13]。

因氣候變化的影響，生物的活動行為亦出現很大的變動。一項針對歐洲地區非遷移性蝴蝶的研究發現：近幾十年來，大約三分之二的蝴蝶已將生活圈往北拓展了 30 至 240 公里。此外許多高山植物也向高海拔推進，侵入山頂稀有物種的領地；生存於海洋中的珊瑚，亦受暖化影響，使珊瑚組織內的重要有機體流失，出現大量白化現象。學者們開始擔憂暖化的速度可能快到令生物來不及適應，進而引起物種的滅絕[14]。

這些地理與生態徵兆，皆直接或間接點出了二氧化碳對環境所造成的各種不良影響。IPCC 組職於 2001 年提出更多有力的證據，顯示過去 50 年所觀測到的暖化現象，主要是人類活動造成的，因此也將“使用能源所產生的二氧化碳”列為最重要且最需優先處理的對象[14]。



## 2.2 二氧化碳減量技術

因人為活動所排放的二氧化碳中，以消耗化石燃料(如煤、石油、天然氣等)進行發電的電廠，其排放量最為大宗，若持續忽視燃煤等電廠的二氧化碳排放問題，全球暖化的問題將更為加劇[15]。欲減緩燃煤電廠二氧化碳的排放量，主要可朝以下方法著手：(1) 提高能源的利用效率；(2) 使用低碳燃料進行發電；(3) 二氧化碳的捕獲與儲存。其中二氧化碳的捕獲與儲存技術(Carbon dioxide Capture and Storage, 簡稱 CCS)，被認為是短期內降低二氧化碳排放量最有效的方案[16]。

CCS 之定義為將二氧化碳首先由煙道廢氣中加以捕獲、分離與濃縮，捕獲下來的二氧化碳在被液化或固定後，將運送到適當之場址進行隔離封存或再利用的動作。二氧化碳的封存(Storage)是指把二氧化

碳存放在特定的自然或人工容器中，利用物理、化學、生化等機制，達到封存二氧化碳百年以上的目的，目前國際間所提出大規模的二氧化碳封存方式，可分為地質封存、地表封存及海洋封存三大類[17]；而二氧化碳之再利用(Reuse)，則是將回收的二氧化碳進行直接利用，或以間接利用的方式將其作為原料，合成各種化學品及高分子材料。以下將對二氧化碳的封存與再利用進行簡單的介紹。

## 2.2.1 封存(Storage)

### 地質封存

將二氧化碳自煙道中分離濃縮出來後，可注入地層封存，利用地質結構具有封閉的特性，將二氧化碳進行長期之儲存。依儲存方式不同可分為以高壓方式注入廢棄之天然氣井、廢棄之原油礦區及地下含水層等三種方式。目前美國即在懷俄明州中部油田進行二氧化碳儲存作業，利用二氧化碳灌注老油田以增加產油量，因此將二氧化碳封存於地底，是頗具經濟誘因的作法[14]。

### 地表封存


就二氧化碳地表封存而言，是使用金屬氧化物與二氧化碳進行化學反應，形成固態的碳酸鹽及其他副產品，目前以含鈣及鎂的矽酸鹽礦物為較具潛力的反應物，例如台灣東部蘊藏量很高的蛇紋石。二氧化碳地表礦化封存所形成的碳酸鹽，也是自然界的穩定固態礦物，可在很長的時間中提供穩定的二氧化碳封存效果。理論上，地球上含鈣及鎂的矽酸鹽礦物，足以把所有化石燃料燃燒所生成的二氧化碳礦化[1, 17]。

## 海洋封存

除了地質與地表封存之外，二氧化碳亦可儲存於海洋中，方法是當密度較大之二氧化碳液體注入海洋後，可令二氧化碳再釋放至大氣的時間延緩至數百年。目前已發展的二氧化碳注射技術包括淺層海域注入 (shallow injection)、中深度海域注入 (intermediate depth injection)、深海釋放 (deep release)，注入方式則包括將二氧化碳以氣體、液體及乾冰不同相分別注入或傾倒。但是海洋儲存法在施行上仍有其需改進的地方，包括其可能會使海水pH 值降低，造成生態遭受到破壞，及將二氧化碳氣體冷凝成密度大之二氧化碳液體需耗費大量能量，可能間接導致更多二氧化碳生成等[18, 19]。

### 2.2.2 再利用(Reuse)

#### 直接利用



直接利用技術即為二氧化碳的物理應用，其中最常見的例子，就是二氧化碳加壓溶入作為日常生活中常飲用的可樂和汽水中，作為氣泡用，目前此部份為食品級二氧化碳最大的消費市場。而將二氧化碳冷卻至零下78 °C 以下時，就會行成固態的二氧化碳，也就是所謂的乾冰，乾冰擁有優異的冰凍能力，在食品、蔬菜、水果和防腐保鮮上，使用相當普遍。此外，二氧化碳只要超過臨界點溫度31.2 °C、壓力72.8 atm時，就會成為超臨界流體，並且對某些特定物質具有溶解性，因此可藉由控制壓力，使超臨界二氧化碳滲入物品內部溶解特定的物質後，再減壓使其恢復成氣態，即可達到分離的效果，此一過程稱為超臨界萃取技術，近年來普遍應用在低溫下萃取天然物或熱敏性物質。如今，超臨界二氧化碳不斷被開發出更多的應用，如在藥物、半導體清洗等方面，都有研究再進行[20, 21]。

## 間接利用

相對於直接利用，間接利用可視為二氧化碳的化學應用，顧名思義，就是將二氧化碳和其他的化合物反應，製造出另外一種材料或化學品中間材料。目前工業上大量使用二氧化碳合成的化學品主要有：尿素、水楊酸、環碳酸酯、聚碳酸酯四種，而其中又以尿素的生產量最大，它的主要用途是提供土壤氮肥，是一種重要得肥料[20]。除了先將二氧化碳分離出來再用以生產尿素外，學者白曠綾研究使用氨水直接與煙道氣流中的二氧化碳反應，產生碳酸氫銨( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )或碳酸銨( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ )沉澱物，作為肥料用[22-24]，由於此法非常具成本效益，引發各地學者後續之研究[25-30]，更被美國能源部(DOE)所屬的之國家研究室(National Energy Technology Laboratory, NETL)列為七個可行的二氧化碳捕獲技術之一[31]。目前，化學利用的焦點是如何生成甲烷、二甲醚和甲醇，前二者都是乾淨能源。至於甲醇，則是另一種用途廣泛的化學品和能源原料，然而這種將二氧化碳能源化的夢想，仍有一段漫長的路要走[20]。

### 2.3 二氧化碳捕獲技術(Capture)

研究指出，CCS 技術中的多數成本均消耗在捕獲(capture)技術上，相對之下花費在封存(storage)部份的成本則較少，因此可見捕獲技術的重要性，其相關研究，包括冷凍分離、薄膜分離、物理吸收及吸附法及化學吸收法等[1-3]。以下茲對各種技術進行概略的介紹。

#### 化學吸收法

化學吸收法中以醇胺吸收(amine-based absorption)技術為目前最普遍、被研究探討之技術，其在所有煙道二氧化碳分離收集技術中之未來商業化相關模廠測試亦最多。醇胺吸收法是利用吸收塔以弱鹼性

醇胺類的水溶液，在常壓下、40 ~ 50 °C 吸收煙道氣中二氧化碳，再以高溫加熱使吸收液與二氧化碳解離再生[23, 32-34]。唯其目前仍面臨醇胺溶劑易受二氧化硫影響而劣化、溶劑腐蝕性高、溶劑對二氧化碳之吸收容量低與耗能過高等問題，因此如何能有效降低二氧化碳之吸收成本與耗能，乃成為目前二氧化碳減量之重要研究議題[32, 35]。

### 物理吸收法

物理吸收法為利用填充式吸收塔之技術，以 Polyethylene glycol、Methanol 等有機或無機的吸收溶液，使其與由底部進入、向上移動的廢氣接觸，依照亨利定律，在高壓低溫下（低於常溫）物理性吸收二氧化碳，再以減壓、加熱的方式，使吸收液與二氧化碳分離再生，此技術適合處理較高二氧化碳出流濃度的電廠，例如整合式煤炭氣化複合循環發電廠(IGCC plant, Integrated Gasification Combined-Cycle plant)[36]。



### 物理吸附法

其機制為以物理方式吸附酸性氣體後，再以加熱或減壓等方式予以分離，此法具有操作簡單、操作費便宜等優點。一般是以大比表面積之吸附劑如沸石、活性碳素系固體吸附二氧化碳後，再以變化壓力 (Pressure Swing Adsorption, PSA) 或變化溫度 (Thermal Swing Adsorption, TSA) 的方法進行吸脫附，而 PSA 方式又比 TSA 方式較為節省能源，此外其再生速率也較高[3, 37]。

### 化學吸附法

化學吸附法為近年來逐漸受重視處理技術之一，其吸引人之處，是藉由吸附劑表面處理增加官能基，提供更多化學吸附位置，提升二

氧化碳於吸附劑表面凝聚或濃縮，進而提高二氧化碳處理效率，而使用後的吸附劑亦可循環再生使用，具有消耗能源與成本更低的優勢[38, 39]。

### 冷凍分離法

冷凍分離法是利用各種氣體之凝結溫度的不同，而將二氧化碳氣體液化或固定成乾冰，然後利用蒸餾方法將其分離出來，此方法同樣適合處理有高濃度二氧化碳排放的煙道氣體，如 IGCC 所排放之煙道氣[35]。

### 薄膜分離法

薄膜分離為利用具滲透選擇性高分子薄膜，依選擇性擴散原理，將二氧化碳分離出來，通常薄膜會結合化學吸收法，與不同的吸收溶液或表面官能基質(functional group)配合使用，以提高其選擇性與排除二氧化碳之目的[40]。此方法在操作維護費或是能源耗損都遠低於傳統的化學吸收法，是極具成本效益之技術[3]。

### 固態化學吸收法

固態化學吸收法是將二氧化碳捕捉一固體物上，並在其表面形成新物種以固定下來的技術，由於二氧化碳屬於弱酸性的氣體，因此可用具有鹼性特性的材料與其中和而捕獲[41]，此類材料通常為鹼金或鹼土金屬的氧化物，其操作溫度恰巧介於發電廠煙道氣流的溫度範圍，如此可減少去除二氧化碳時的能量消耗，節省其操作成本[2]。

## 2.4 捕獲材料之選擇

IPCC 研究指出，CCS 過程包括捕獲分離、輸送與封存三部份，

其中捕獲分離此部分的成本就佔了 CCS 總成本的 75 % 左右[1, 4]，由此可見慎選適當之二氧化碳捕獲材料以降低 CCS 成本的重要性。在進行各種可能之二氧化碳吸附或吸收反應材料(多孔性材料：活性炭、沸石及分子篩；金屬氧化物：CaO、PbO 及 ZnO 等；其他物種：Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 及 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 等材料)的文獻搜尋後(表 2-1)，發現在一般電廠排放氣體的環境下，氧化鈣(CaO)不論是在吸附容量、吸附速率及成本等考量上，都有極亮眼的表現，如果能有效克服其循環利用時的劣化問題，以及藉由合宜之反應器設計，並考量其吸附後體積膨脹與減少其能量損失等問題，則預期氧化鈣在用以捕獲二氧化碳的發展前景應十分看好。

表 2-1 二氧化碳吸附劑之文獻彙整

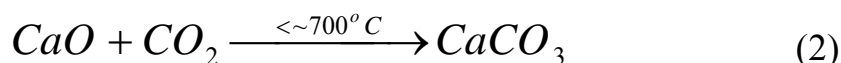
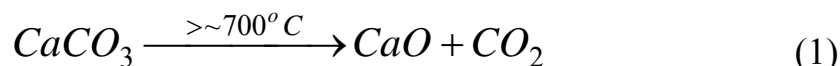
Materials	Modified chemicals	Adsorption capacity	Conditions	References
Activated Carbon	NH <sub>3</sub>	76 mg/g	CO <sub>2</sub> :99% Ads. Temp.:36°C	[42]
Zeolite	-	87 mg/g	CO <sub>2</sub> :10% Ads. Temp.:25°C	[43]
MCM-41	PEI (Polyethylenimine)	112 mg/g	CO <sub>2</sub> :99% Ads. Temp.:75°C	[44]
CaO	-	580 mg/g	CO <sub>2</sub> :20% Ads. Temp.:650°C	[45]
PbO	-	32 mg/g	CO <sub>2</sub> :99% Ads. Temp.:1000°C	[4]
ZnO	-	38 mg/g	CO <sub>2</sub> :99% Ads. Temp.:1000°C	[4]
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	-	430 mg/g	CO <sub>2</sub> : 99% Ads. Temp.:700°C	[46]
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	-	180 mg/g	CO <sub>2</sub> :99% Ads. Temp.:650°C	[47]

氧化鈣除吸附量遠高於其他吸附劑之外，更有大量存在於環境中且價格便宜的優勢，但缺點為此類材料容易於再生過程中發生劣化的現象，使其再生後對二氧化碳的吸附容量逐漸減少，因此目前之研究



重點在於如何對氧化鈣進行適當之改質，以減緩其劣化情形。

氧化鈣在自然界中並不是一個穩定的形式，但石灰石(limestone,  $\text{CaCO}_3$ )卻大量存在於環境中，石灰石在高溫會脫附二氧化碳後會形成石灰(lime, 主要成分為氧化鈣)，而後石灰即可再進行二氧化碳氣體的吸附。其化學反應式如下[48]：



由反應式(1)與反應式(2)可知，在完全反應的情況下，一莫耳的氧化鈣可以捕獲一莫耳的二氧化碳，若將其換算成重量，則氧化鈣對二氧化碳之理論吸附量為  $0.786 \text{ g CO}_2/\text{g CaO}$ 。

若反應式(1)、(2)可以反覆進行再生循環時，不僅可以達到從廢氣中減少二氧化碳排放至大氣之目的，更多的循環次數也代表可以顯著降低吸附劑之成本。此外，氧化鈣吸脫附二氧化碳之反應可在適當之反應器設計下，以較低的能源消耗進行之，並可同時將二氧化硫一併移除[49]。然而當應用氧化鈣於二氧化碳廢氣處理時，其於再生過程中容易劣化之問題卻一直困擾著研究人員。

Grasa and Abanades[50]以天然的石灰石進行二氧化碳反覆吸/脫附實驗，結果顯示如圖 2-1。由圖可看出，氧化鈣對二氧化碳的吸附行為可分成兩階段，一開始的快速吸附段與後續的緩慢吸附段，許多研究氧化鈣的文獻皆有提出此現象[7, 8, 45, 48]。在吸附的最初幾分鐘內，反應式(2)主要發生在二氧化碳與氧化鈣的交界面，隨著反應持續的進行，會在吸附劑表面形成吸附後的產物碳酸鈣，當氧化鈣表面完全被碳酸鈣覆蓋，二氧化碳必須先擴散通過此碳酸鈣層，方可繼續與內部的氧化鈣反應，在此階段二氧化碳氣體的擴散為速率決定步驟，

令整體生成碳酸鈣的時間變長，因此出現緩慢吸附段，重量變化趨緩 [51]。

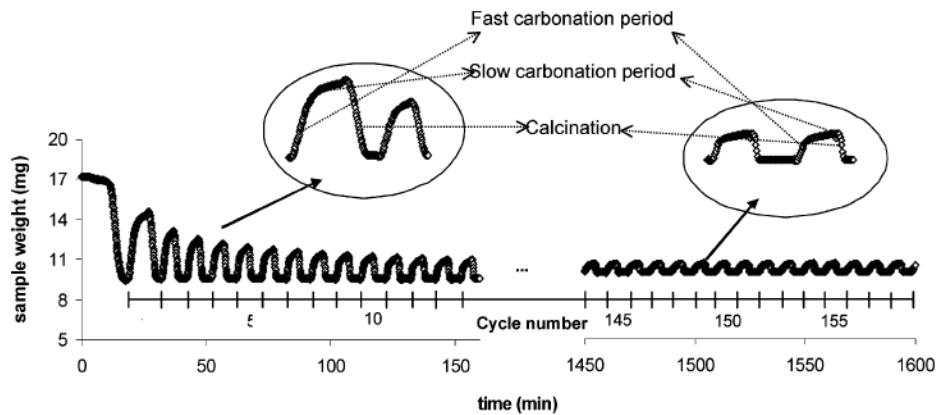


圖 2-1 天然石灰石於反覆吸/脫附實驗之重量變化[50]

隨循環次數的上升，氧化鈣與二氧化碳的反應雖然仍舊有快速與緩慢吸附段的區別，但快速吸附段的重量變化逐漸降低，整理圖 2-1，將吸附效果以利用率表示(圖 2-2)，發現氧化鈣的劣化情形於前幾次循環中尤其明顯，至後期則趨於平緩而不再劣化，但此時的利用率僅剩 10%左右，對二氧化碳的吸附效果有限。文獻中亦發現，石灰石受到其本身質地、純度與來源的影響，劣化速率不盡相同，儘管部分石灰石劣化後的利用率也不如圖 2-2 中表現這麼低，但最終在吸附容量的表現上皆與理論值相差太多，如此在實場操作時，代表必須投入更多的石灰石去處理廢氣，成本相對上會提高不少。

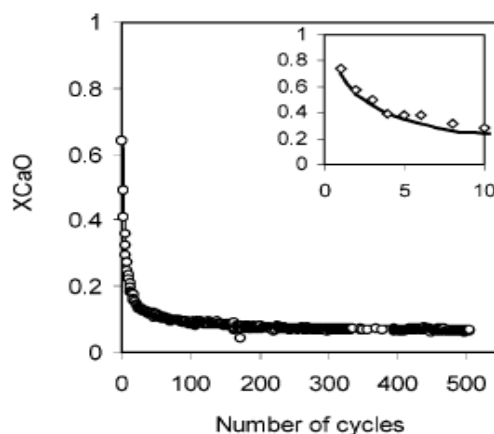


圖 2-2 各循環次數的轉化率趨勢圖(XCaO 表氧化鈣的利用效率)[50]

考量到氧化鈣於實廠應用時，通常為處理大量的廢氣，吸附反應時間勢必要有所控制，此時快速吸附段的表現更顯重要。由於快速吸附段屬於氣相與固相之間的反應，其所能捕捉的二氧化碳量取決於吸附劑之比表面積，比表面積越大將可以提供越大的二氧化碳吸附容量，但通常較大的比表面積，可能同時也代表較低之吸附材密度與需要較大體積的反應器，因此如何此兩者間獲得最佳的平衡，亦為研究重點之一。

而提高吸附劑比表面積的方法之一，便是提高材料的孔隙度，如圖 2-3 所示，在孔隙度較高的氧化鈣材料中，二氧化碳更容易進入其中，與更多的氧化鈣表面接觸，使快速吸附段的二氧化碳捕捉量增加，如此的材料在應用上具有極大的優勢。

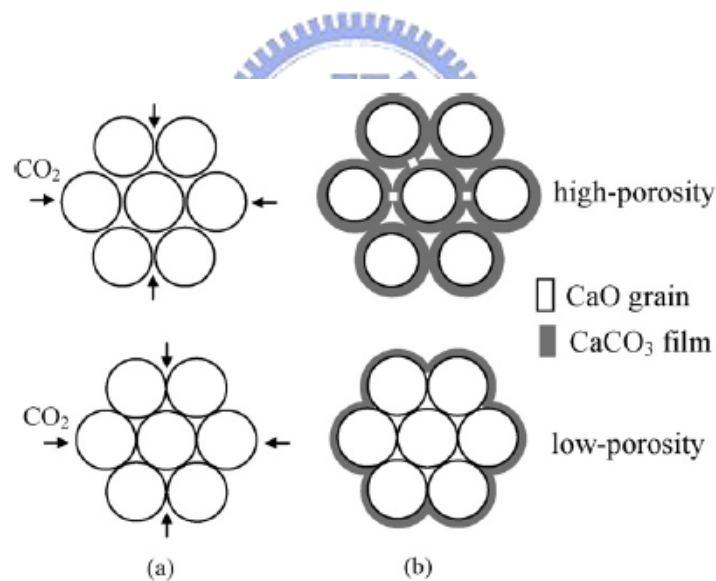


圖 2-3 孔隙度對吸附量的影響示意圖(a)吸附前；(b)吸附後[52]

## 2.5 氧化鈣劣化之探討

歸納氧化鈣劣化而造成吸附量下降的原因，主要是因為再生過程中氧化鈣比表面積的減少，又文獻整理出比表面積減少原因有二：(1) 氧化鈣內部孔洞阻塞[8]；(2) 粉末間的燒結[53]。

### 2.5.1 孔洞阻塞

天然的石灰石內部通常有許多微孔洞之結構，將二氧化碳脫附形成氧化鈣後，因孔洞的結構將使其具有較大的表面積，理應於下次使用時會有不錯的吸附效果，但實際結果卻與其相反，這是由於碳酸鈣的莫耳體積( $36.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ )大於氧化鈣( $16.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ )，當氧化鈣再次吸附二氧化碳時，受到體積的變化，使孔洞漸漸被阻塞，孔隙度與比表面積因此降低，又孔洞的開口處被封堵後，能接觸二氧化碳並將之捕獲的活性位置將更少，因此造成氧化鈣於再生利用時的劣化問題[8]。

### 2.5.2 燒結

燒結引起表面積的減少則可分成兩類，體燒結與初生氧化鈣之燒結。當溫度高於材料的坦曼溫度(Tammann temperature)時，材料表面之晶格開始移動，此現象稱為體燒結，而氧化鈣與碳酸鈣的坦曼溫度分別  $1154^\circ\text{C}$  及  $533^\circ\text{C}$  [53]，由於現階段研究氧化鈣再生時的溫度多控制在  $900^\circ\text{C}$  上下，所以體燒結主要發生在當氧化鈣吸附二氧化碳變成碳酸鈣後的階段。而文獻中指出，在為期 30 分鐘的高溫脫附時，因體燒結造成每一循環間氧化鈣比表面積的損失僅小於 1%，這無法充分解釋石灰石於再生的前幾循環中，快速劣化的現象，因此學者認為初生氧化鈣間的燒結，才是造成劣化的主因，每次循環再生時，碳酸鈣在脫附二氧化碳形成氧化鈣的過程中，彼鄰的氧化鈣結晶後會成長並聚集，隨著循環次數的增加，氧化鈣顆粒會漸漸燒結形成類似一“骨架”的結構(如圖 2-4 所示)，此時僅暴露在外的氧化鈣能與二氧化碳接觸反應，無法參予快速吸附段吸附反應的氧化鈣比例隨之增加，結果便是二氧化碳吸附量的減少。

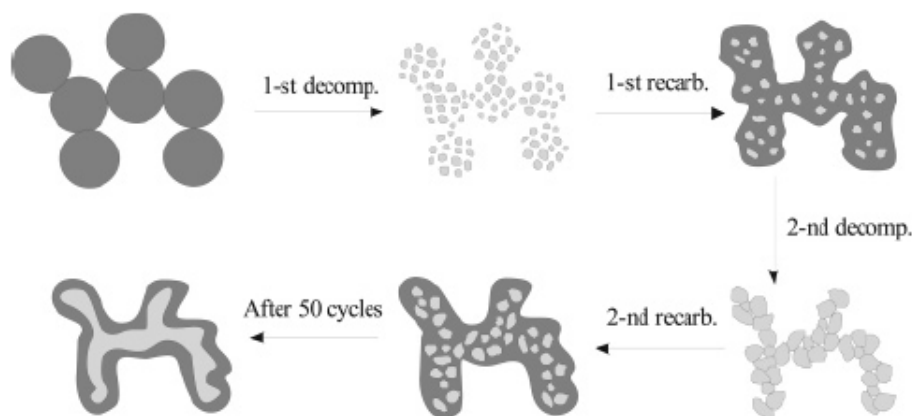


圖 2-4 初生氧化鈣燒結示意圖(深色處為碳酸鈣，淺色表氧化鈣) [53]

## 2.6 氧化鈣改質之研究

表 2-2 氧化鈣改質之文獻回顧

前驅物	改質方式	測試儀器	吸附條件	循環次數	吸附容量, g CO <sub>2</sub> /g sorbent	氧化鈣利用率, %	文獻
氫氧化鈣	將前驅物與界面活性劑配成溶液，以二氧化碳曝氣製備而得	TGA	10% CO <sub>2</sub> , 700°C, 30 min	100	0.36	46	[7, 8]
氯化鈣	以含浸法將氧化鈣前驅物批覆於 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 上	TGA	99% CO <sub>2</sub> , 50°C to 1000°C via 10°C/min	9	0.03	90	[54]
金屬鈣	前驅物與乙醇混合後，加入石墨與 TTIP，充份混合後再鍛燒製得	Electro Balance	20% CO <sub>2</sub> , 800°C, 1 hr	10	0.137	60	[55]
氧化鈣	氧化鈣與鎔酸鋁於溶液中混合後，經乾燥、鍛燒製得	TGA	20% CO <sub>2</sub> , 700°C, 30 min	50	0.4	70	[5, 6]
醋酸鈣	前驅物經鍛燒後，置入純水中攪拌至乾燥後製得	TGA	30% CO <sub>2</sub> , 700°C, 300 min	27	0.47	60	[56]

文獻資料指出，當氧化鈣表面反應生成的碳酸鈣厚度超過 50 nm 以後，二氧化碳的吸附便進入由擴散通過碳酸鈣層所控制的緩慢吸附段[51, 57]，而天然石灰石的孔洞多屬於微孔或巨孔，在碳酸鈣層尚未累積 50 nm，許多微孔洞即被堵塞，如此內部即出現許多氧化鈣表面無法與二氧化碳接觸，於循環再生時便出現了劣化的情形，而在相同的孔洞體積下，巨孔洞通常意味著較小的比表面積，因此二氧化碳的吸附量十分有限。

如能控制氧化鈣內部孔洞在適當的尺寸下，避免孔洞因碳酸鈣的形成而阻塞，必然對提升二氧化碳吸附能力與抑制循環時的劣化情形有明顯的幫助。中研院范良士院士的研究中[7, 8]，即製備出一具備多孔結構的碳酸鈣，並命名為 PCC (Precipitated Calcium Carbonate)，文獻選用適當的介面活性劑，控制孔洞於中孔洞範圍之內，令材料能有較大的比表面積( $38.3 \text{ m}^2/\text{g}$ )，使其於高溫下進行循環吸脫附 100 回後，對氧化鈣的吸附容量仍有  $0.36 \text{ g CO}_2/\text{g CaO}$ ，而氧化鈣的利用率約為 46%。

另一方面，在避免燒結的研究方向，Feng et al.[54]提出使用耐熱、結構穩定、不與二氧化碳反應且具有大比表面積的材料(ex.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )作為擔體，以含浸法將鈣的前驅物均勻分布在擔體表面，後續經鍛燒處理將前驅物轉成氧化鈣，如此改質的手法可有效避免循環時的劣化問題，該研究結果顯示在 9 次的循環測試中，氧化鈣的利用率皆可維持在 90% 以上，遠高於改質前的 20%，證實此方法有效抑制了循環再生時因燒結造成的劣化問題；由於氧化鈣本身即為一耐高溫的材料，Lysikov et al.[53]建議直接將氧化鈣於高溫下長時間鍛燒(>氧化鈣坦曼溫度： $1154^\circ\text{C}$ )，讓氧化鈣顆粒燒結以形成結構良好的骨架(如圖 2-4)，由包覆在內部的氧化鈣扮演擔體的角色，而暴露在

外的氧化鈣則負責吸附劑的角色，如此在後續循環再生時，較不會受到劣化問題的困擾。但前者研究結果指出，批覆在擔體上的氧化鈣含量極低(<5 wt%)，使整體吸附劑的二氧化碳吸附容量亦隨之下降，欲提升氧化鈣在吸附劑中所佔的比例，仍需要進一步的研究；後者則是氧化鈣已在改質製備的過程中經過十分嚴重的燒結，使其暴露於外的表面粗糙度偏低，能與二氧化碳接觸的表面積十分小(活性位置較少)，令大部分位於內部的氧化鈣未能參予吸附反應，因此較低的二氧化碳吸附量是可被預期的。

除了將氧化鈣分散批覆於擔體上，在氧化鈣顆粒間摻入一耐熱的物種，亦可避免燒結的情況。Aihara et al.[55]在氧化鈣的改質過程中即加入鈦前驅物，一部分的氧化鈣與鈦於製備時會反應生成耐熱、不參予反應的新物種，而此物種能均勻散佈在氧化鈣顆粒間，如此避免了再生過程中初生氧化鈣的燒結，令氧化鈣的利用率得以維持在 60%以上，不過該吸附劑中氧化鈣的含量依舊偏低，對捕捉二氧化碳的效果提升有限。而 Li et al.[5, 6]則將氧化鈣與硝酸鋁( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )於純水與異丙醇的混合溶液中充分攪拌，在適當溫度下經鍛燒處理後，即製備出  $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  吸附劑，其中  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  扮演著耐熱材質的角色，能避免循環時的燒結發生。圖 2-5 即為不同鍛燒溫度對產物的影響，圖中顯示過低或過高鍛燒溫度，會令氧化鈣與鋁前驅物生成其他物種，而這些物種在抑制燒結的表現上皆不如  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ，只有溫度介於 800 °C~1000 °C 時，方可製備出品質良好的  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 。文獻亦指出，製備出的吸附劑中， $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  最佳比例為 75/25 wt%，在進行 50 循環的測試後，其吸附量約為 0.4g  $\text{CO}_2/\text{g}$  sorbent，氧化鈣的利用效率高達 70%，表現十分優異。

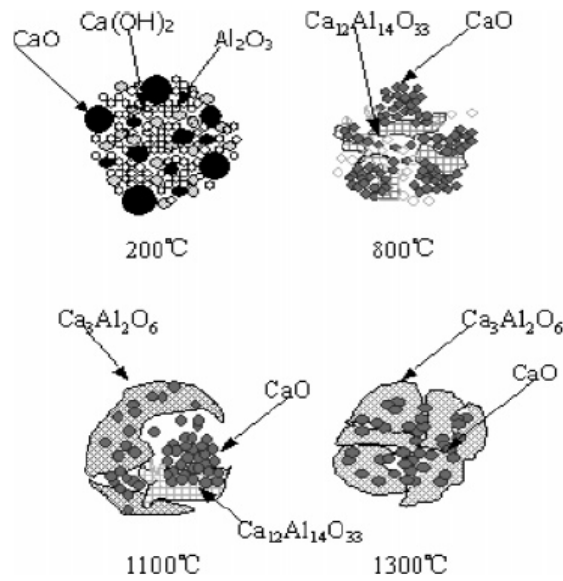


圖 2-5 鍛燒溫度對終產物的影響[6]

Lu et al.[56]則進行了結合提高氧化鈣的孔洞結構與抗燒結改質的研究。其提高氧化鈣孔洞結構的方法為以醋酸鈣( $\text{CaAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )作為鈣的前驅物，在惰性氣體下經高溫鍛燒後，使其完全反應成氧化鈣並將其命名為  $\text{CaAc}_2\text{-CaO}$ ，由於醋酸鈣轉化為氧化鈣的過程，可分成許多階段(如圖 2-6 所示)，這些多階段的分解步驟，賦予  $\text{CaAc}_2\text{-CaO}$  中孔洞與巨孔洞的結構，因此該氧化鈣得以有較大的比表面積，與二氧化碳反應 300 分鐘後可達到 90% 的氧化鈣利用率。進行二氧化碳的循環吸脫附測試時，其於前 10 循環的氧化鈣利用率皆可達 90% 以上，雖然之後循環中開始有劣化的情形出現，但經過 27 循環後，氧化鈣的利用率仍有 60% 以上，明顯優於未改質的氧化鈣，而後學者在  $\text{CaAc}_2\text{-CaO}$  中摻入不同比例的耐熱材料，發現其對劣化的情形並沒有改善，因此該研究結果認為孔洞材料在循環吸脫附時，孔洞之阻塞而造成表面積的減少，才是劣化的主要原因。



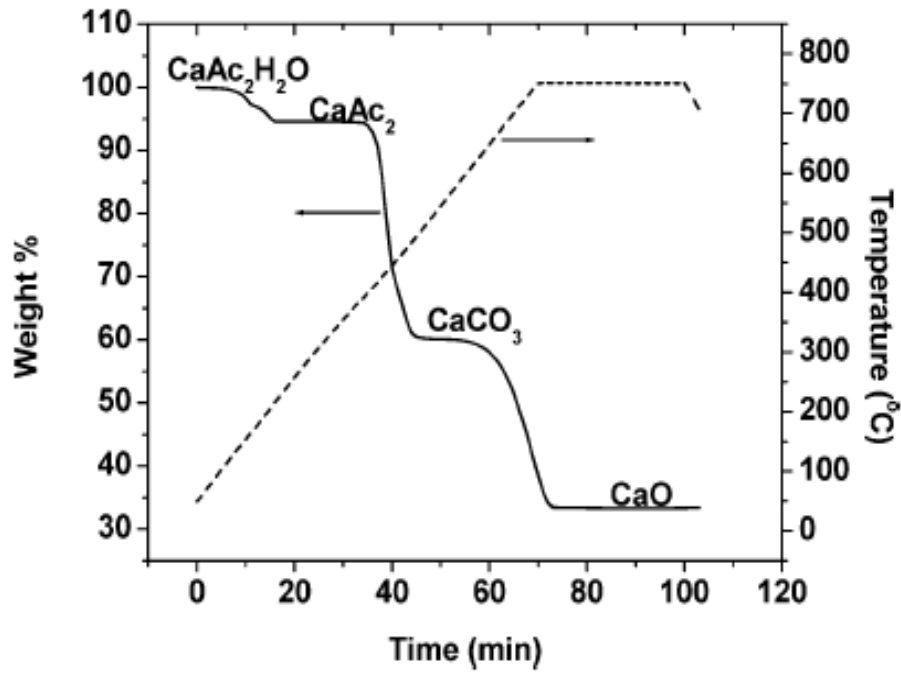


圖 2-6 醋酸鈣煅燒過程中的重量變化[56]

綜觀前述文獻，氧化鈣只要經過適當之改質後，欲減少其於多次循環再生時的劣化問題是可行的，惟文獻中鮮少是以天然石灰石為前驅物進行改質，因此在成本上必定會增加不少，如能直接利用這大自然中蘊藏豐富的礦物，利用適當的改質方式，必可大幅降低成本開銷，而提高其在市場上的競爭力。

## 第三章 實驗方法與步驟

### 3.1 研究流程

圖 3-1 為本研究之研究流程圖，藉由文獻資料之蒐集，選定氧化鈣做為二氧化碳的捕捉材料，其吸附容量與再生能力則以 TGA 系統測試，同時亦不間斷地進行文獻之回顧，找尋可行之改質方法，以提升氧化鈣再生時的吸附容量，由文獻中發現於氧化鈣中添加耐高溫的金屬材料[5, 6]與提高氧化鈣自身之孔洞結構[7, 8]，此兩方面的改質效果較佳。

本研究著重於以耐熱金屬材料改質氧化鈣，在選定適當之金屬添加物後，持續以 TGA 進行吸附測試，確定改質前後之氧化鈣的再生能力，並找出最佳的改質比例。實驗首選 TGA 系統用以測試吸附劑之吸附容量與再生能力之原因，在於其進行循環測試時的便利性，並且在吸附容量的計算上亦較簡單，惟此系統無法提供如二氧化碳去除效率、停留時間與吸附速率等方面等資訊，因此於研究中架設了一填充管柱系統進行二氧化碳之吸脫附測試，以獲得 TGA 無法提供之數據，同時改變如二氧化碳進流濃度、氣流流量及溫度等各項操作參數，探討其對吸附行為上的影響。而根據效率測試結果，將吸附劑以 SEM 與 XRD 等儀器進行特性的分析，討論吸附劑之物化特性與其吸附行為上的關聯。

由於石灰石大量存在於地殼中，其經過適當處理後，便可成為具二氧化碳吸附能力之氧化鈣，因此研究後期，則以國產石灰石取代藥品級的氧化鈣，改質進行循環吸脫附測試，比較前驅物對改質成效的影響，並探討改質在應用上的可行性。

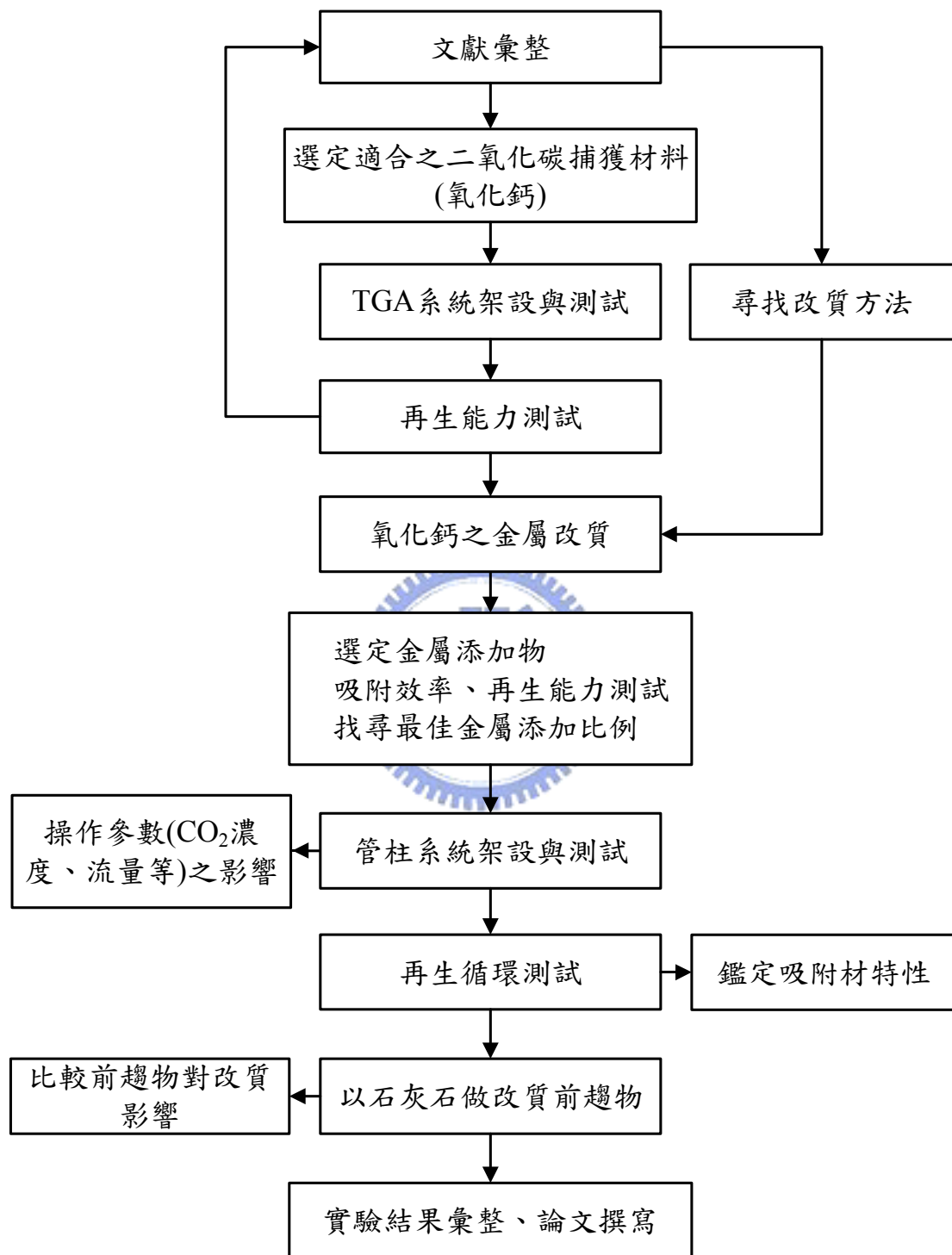


圖 3-1 研究流程圖

### 3.2 實驗設備及藥品

本研究所使用之實驗設備與藥品規格如下：

1. 熱重分析儀(TGA)：TG 209 F1, NETZSCH, Germany
2. 氣相層析儀(GC-TCD)：GC Model-7890A, Agilent, USA
3. X 光粉末繞射儀(XRD)：MXP18, MAC Science, Japan
4. 高解析度場射掃描電子顯微鏡暨能量散佈分析儀(SEM & EDS)：S-4700I, Hitachi, Japan
5. 高解析度自動物理脫附分析儀(Specific Surface Area Analysis)：ASAP 2020, Micromeritics, USA
6. 高溫爐(Furnace)：Thermolyne, 1400, USA
7. 超音波震盪水槽(Ultrasonic)：Tohama DC-400, Taiwan
8. 去離子水製造機：Progard 2, MILLIPORE, USA
9. 電磁攪拌器：Cimares2, Thermolyne, Iowa, USA
10. 分析篩：16、30、200 mesh，詠欣，Taiwan
11. 氮氣(N<sub>2</sub>)氣體鋼瓶：99%，三福化工製，Taiwan
12. 二氧化碳氣體鋼瓶：10% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>，錦德氣體，Taiwan
13. 氧化鈣(CaO)：96%，Unilab, USA
14. 石灰石(limestone)：花蓮，Taiwan
15. 有機鋁(Aluminum Isopropoxide)：98%，Alfa Aesar, USA
16. 硝酸鋁(Aluminum Nitrate 9-hydrate)：98~102%，Panreac, Spain
17. 四乙基矽酸鹽(TEOS)：98%，Merck & Co. Inc., Germany
18. 甲醇(Methanol)：95%，島久製藥，Japan

### 3.3 材料製備

本研究氧化鈣的改質流程如下圖3-2所示，由文獻方法[5, 6]改良而來，其中與文獻最大的差異為文獻使用硝酸鋁( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )，而本研究使用有機鋁( $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ )為改質前驅物。以製備含有75 wt%氧化鈣的吸附劑為例，分別取出0.898 g的氧化鈣( $\text{CaO}$ )與0.519 g的有機鋁( $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ )後，將其加入25 ml去離子水與10 ml的甲醇(Methnol)，接著將此混合溶液於75 °C的油浴槽中以電磁石攪拌1小時，稍後將充分攪拌混合之溶液置入110~120 °C的烘箱中乾燥12小時，乾燥後的樣品經研磨，先以500 °C高溫鍛燒6小時，而後直接將高溫爐溫度設定至900 °C，持續鍛燒2小時，以退火程序待爐溫降到室溫後，將樣品回收後進行研磨，並過篩至200 mesh(74  $\mu\text{m}$ )以下作為TGA系統測試用之吸附劑；以管柱系統進行吸脫附實驗時，吸附劑會先以打片機壓錠處理，再進行破碎過篩等動作，最後蒐集粒徑介於16 mesh(1.19 mm)和30 mesh(0.59 mm)間的樣品做為測試用。

研究中除了以金屬鋁對氧化鈣改質外，亦嘗試以不同材料來改質，由於矽(Si)亦為一種耐高溫的物質，因此預期於氧化鈣中添加矽亦可改善其再生時的燒結問題，在相同的改質流程下，用四乙基矽酸鹽(TEOS,  $\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4$ )取代有機鋁( $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ )，製備出一系列的吸附劑，用以探討其改質之可行性。

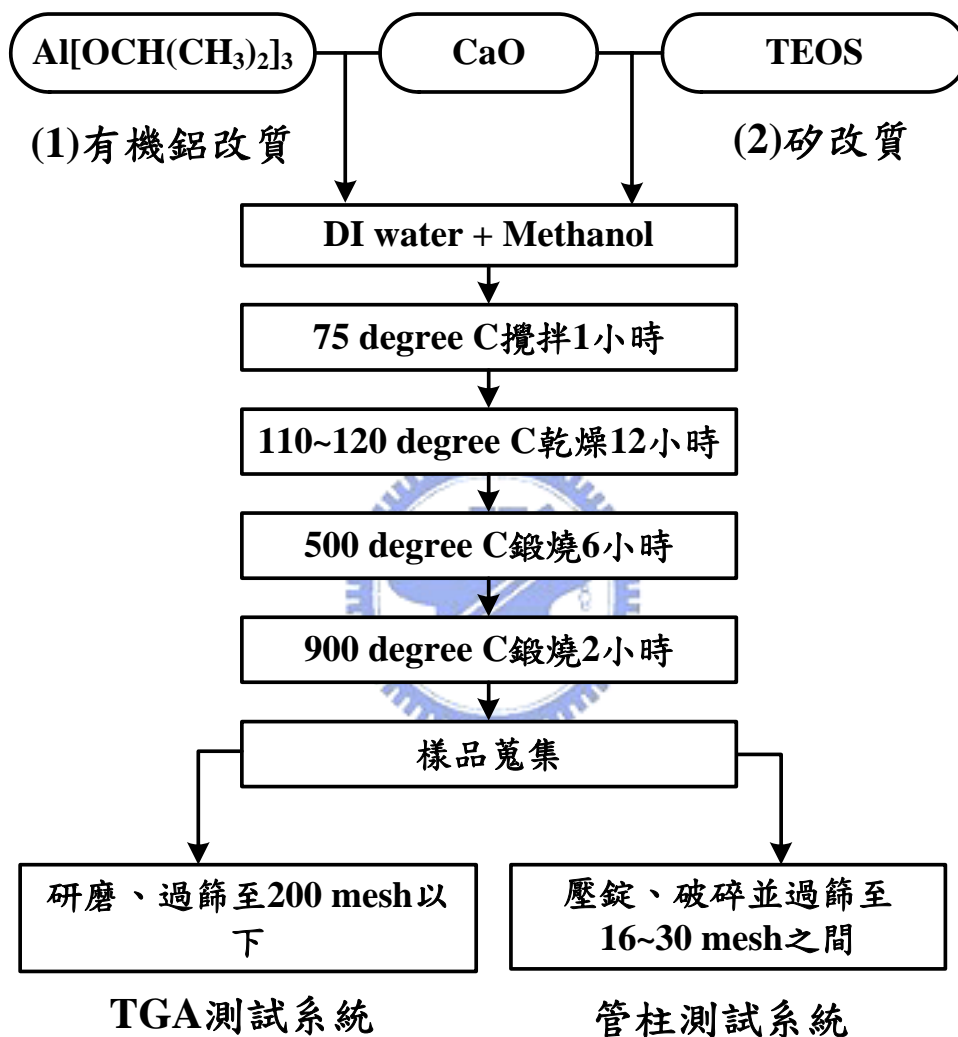


圖3-2 氧化鈣改質流程

依照上述改質流程，其所製備之樣品列於表3-1，主要可以分成以下幾類：(1) CaAl表示以有機鋁或無機鋁改質之氧化鈣，括號中的數字表示該吸附劑中氧化鈣所佔之重量百分比，而”O”為有機鋁改質者，”I”為無機鋁改質者；(2) CaSi表示以四乙基矽酸鹽所改質的氧化鈣，括號中的數字同樣代表吸附劑氧化鈣所佔之重量百分比；(3) 使用國產的石灰石作為氧化鈣前驅物進行改質者，藉以比較其與藥品級氧化鈣所製備出吸附劑的差異，其以lime-CaAl(95)表示之；(4) 未改質之氧化鈣(CaO, 96 % purity)與國產之天然石灰石(limestone, CaCO<sub>3</sub>)，則作為對照用。

表 3-1 改質之氧化鈣列表

	CaO/Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> , wt %	CaO/SiO <sub>2</sub> <sup>f</sup> , wt %
CaAl(75)-O	75/25	-
CaAl(85)-O	85/15	-
CaAl(95)-O	95/5	-
CaAl(98)-O	98/2	-
lime-CaAl(95) <sup>a</sup>	95/5	-
CaSi(88)	-	88/12
CaSi(79)	-	79/11
CaSi(50)	-	50/50
CaO(100) <sup>b</sup>	-	-
CaAl(75)-I <sup>c</sup>	75/25	-
CaO <sup>d</sup>	-	-
lime <sup>e</sup>	-	-

<sup>a</sup> 其氧化鈣前驅物為鍛燒後的天然石灰石

<sup>b</sup> 未添加鋁與矽，僅以藥品級氧化鈣做前驅物依相同流程製備出之樣品

<sup>c</sup> 參考文獻流程所製備出之氧化鈣吸附劑，I表示使用無機硝酸鋁改質

<sup>d</sup> 未改質之藥品級氧化鈣，純度為 96 %

<sup>e</sup> lime 指天然石灰石經過加熱後之產物，以 CaO 為主成分

<sup>f</sup> TEOS 換算 SiO<sub>2</sub> :  $\text{ml TEOS} \times 0.934 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \div 208 \frac{\text{g}}{\text{mole TEOS}} \times 60 \frac{\text{g}}{\text{mole SiO}_2} = \text{g SiO}_2$

### 3.4 實驗方法

#### 3.4.1 TGA 系統

本研究測試氧化鈣對二氧化碳吸附能力的熱重分析儀(TGA)與管柱系統分別如圖3-3與圖3-4所示。在TGA系統中，實驗裝置主要由進流氣體系統、吸附裝置、分析系統三部分組成，進流氣體來源由純N<sub>2</sub>鋼瓶與CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>之混合鋼瓶所提供，氣流流量由TGA內部的流量控制器調整，吸附部分則係將微量的吸附劑直接置入TGA中，在不同溫度(650-850 °C)下進行二氧化碳的吸/脫附反應，此系統是藉由吸附劑捕捉二氧化碳後的重量變化，計算求得其吸附量。

以 TGA 測試時，其氣流的流量將全程控制在 40 ccm。進行吸附前，各吸附劑會先進行一前處理的步驟，在進流氣體為純 N<sub>2</sub> 的情況下，TGA 反應槽的溫度會先升至 850°C 的高溫維持一分鐘，再降至希望之反應溫度。欲進行吸附時，進流氣體則切換為 10 % CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>，於 650 °C 下反應 10 分鐘；待吸附結束後，氣體再度被切換回純 N<sub>2</sub>，TGA 會以 40 °C/min 將反應槽的溫度由 650 °C 升到 850 °C 並維持一段時間，待二氧化碳完全脫附後，再以 60 °C/min 將溫度降至 650 °C，重覆吸附反應。當循環測試進行到最後一循環時，吸附時間會被延長至 1 小時，以了解各吸附劑對二氧化碳的最大捕捉量，循環測試時的各項操作參數詳盡列於表 3-2 中。

#### 3.4.2 吸附管柱系統

以填充管柱系統進行測試時，經壓錠處理後的吸附劑會填入一內徑 1.5 cm 的石英管，管柱則置入管狀高溫爐中，由高溫爐控制反應時的溫度。此系統的進流氣體主要有三道，分別為 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 與 O<sub>2</sub> 鋼瓶提供，實驗時以質量流量控制器(MFC)控制其流量，進入混合槽充



分混合，藉由改變氣體間的流量，此系統可配製不同二氧化碳濃度的反應氣體。而進流與出流氣體之二氧化碳濃度則由 GC-TCD 進行分析，藉由出流濃度的變化可計算求得二氧化碳的捕捉量。

### 停留時間對吸附之影響

進行測試時，吸附劑首先經壓錠、破碎、過篩處理後，填入透明石英管中，其每次的填充高度皆固定在6 cm，吸附劑的前後端皆填充可耐高溫的石英棉以固定吸附劑位置，隨後將石英管置入管狀高溫爐後，通入500 ccm(1 atm, 25°C)的氮氣，在確認無壓損的情況下，方將高溫爐逐漸升溫至850°C並維持1小時，在氮氣的環境下進行前處理，之後待爐溫降至650°C後，調整進流氣體濃度至15 % CO<sub>2</sub>、6 % O<sub>2</sub>及79 % N<sub>2</sub>後，才將氣體通入填充管柱進行吸附測試，而此測試中設定了五種不同進流流量，分別為100、200、300、400與500 ccm(1 atm, 25 °C)，出流氣體之二氧化碳的濃度GC-TCD所偵測，每7分鐘採樣一次，畫出吸附破出曲線。

測試時相關的操作參數列於表3-3，而由進流流量計算出空床停留時間的方法可參考下列公式，式中V<sub>T</sub>=1 atm、T °C時的氣體流量(ccm)；V<sub>25</sub>=1 atm、25 °C時的氣體流量(ccm)；H=吸附劑填充高度(cm)；φ=石英管內徑(cm)；π=圓周率；t=停留時間(s)。

$$V_T = V_{25} \times (T + 273) / (25 + 273) \quad (3-1)$$

$$t = H \times \frac{\phi^2}{4} \pi \div V_T \times 60 \quad (3-2)$$

### 停留時間對脫附之影響

欲探討停留時間對脫附行為之影響時，本研究之吸附劑先於管柱系統中進行二氧化碳之飽和吸附(參照上述操作流程)，之後在純氮

氣、爐溫850 °C的情況下，以不同的進流流量進行脫附反應，並每7分鐘對出流氣體採樣一次，畫出其二氧化碳脫附曲線。研究中設定的流量由低至高分別為50、100、200、300、400與500 ccm(1 atm, 25°C)，其停留時間亦可用公式3-1與3-2計算而得。

### 二氧化碳進流濃度之影響

進行二氧化碳進流濃度對吸附行為的影響時，其實驗的流程與操作停留時間影響時大致相同，唯一不同的是此測試中將流量固定500 ccm(1 atm, 25°C)，如此在相同的停留時間，僅改變二氧化碳至五種不同的進流濃度的情況下，進行吸附反應，並使用GC-TCD測量出流氣體中二氧化碳的濃度以繪出吸附破出曲線，其餘參數資訊列於下表3-3。



### 反應溫度之影響

在探討反應溫度對吸附與脫附行為之影響的實驗中，其操作程序亦與停留時間之影響實驗大致相同，惟其是在固定的停留時間與二氧化碳進流濃度下，藉由改變反應溫度，比較管柱系統之變溫與恆溫操作間的不同，變溫操作是指吸附劑在650 °C進行吸附與850 °C下進行脫附反應；恆溫操作則是將高溫爐穩定在700 °C的狀況下，先進行二氧化碳的飽和吸附後再進行脫附反應。

### 循環吸脫附測試

欲進行二氧化碳循環吸附測試時，吸附劑的填充高度則增加為6.5 cm，而各吸附劑於實驗操作時，皆會在填入石英管柱後，於管狀高溫爐中將溫度升高至850 °C，進行前處理1小時，此階段的進流氣體為純氮氣，流量控制在500 ccm(1 atm, 25°C)。前處理結束後，待管

柱溫度後，調整氣流至希望的二氧化碳濃度，通入管柱進行30分鐘的吸附反應，而後將高溫爐再度升到850 °C，在氮氣環境下脫附1小時，第二次的吸附反應則待爐溫降至650 °C後再通入二氧化碳進行，而後再次進行脫附，如此不間斷的重複以進行循環測試，總計20循環，期間出流氣體之二氧化碳濃度則由GC-TCD進行分析，以計算求得其二氧化碳捕捉量，各項參數皆列於表3-4中。

表 3-2 TGA 系統進行循環測試之操作參數

實驗參數	基本控制條件
吸附劑型態	200 mesh 以下之粉末(<75 μm)
吸附劑填充重量	10~15 mg
吸附環境	650 °C, 10 % CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 10 min (最後一循環吸附延長為 1 hr)
脫附環境	850 °C, pure N <sub>2</sub> , 1min
升溫環境	40 °C/min, pure N <sub>2</sub>
降溫環境	-60 °C/min, pure N <sub>2</sub>
氣流流速	40 ccm
循環次數	23 循環

表 3-3 管柱實驗相關操作參數

基本參數	
吸附劑型態	顆粒(16~30 mesh, 即 1.19 mm~0.59 mm)
填充重量 (g)	7.8 ± 0.3
填充高度 (cm)	6
吸附溫度 (°C)	650
脫附溫度 (°C)	850
吸附進流氣體	650 °C, 15 % CO <sub>2</sub> , 6 % O <sub>2</sub> , 79 % N <sub>2</sub>
脫附進流氣體	pure N <sub>2</sub>
流量 (ccm)	500
變動參數	
停留時間之影響 (吸附)	<u>混合氣體流量 (ccm)</u> 100、200、300、400、500
停留時間之影響 (脫附)	<u>氮氣流量 (ccm)</u> 50、100、200、300、400、500
CO <sub>2</sub> 進流濃度之影響	<u>CO<sub>2</sub> 濃度 (%)</u> 4.93、7.00、10.18、15.36、20.17
反應溫度之影響	<u>變溫操作</u>
	<u>恆溫操作</u>
	吸附：650 °C      吸附：700 °C
	脫附：850 °C      脫附：700 °C

表 3-4 管柱系統循環測試之操作參數

實驗參數	基本控制條件
吸附劑型態	介於 16~30 mesh 間之顆粒 (1.19 mm~0.59 mm)
吸附劑填充高度	6.5 cm
吸附環境	650 °C, 15 % CO <sub>2</sub> , 6 % O <sub>2</sub> , 79 % N <sub>2</sub> , 30 min
脫附環境	850 °C, pure N <sub>2</sub> , 1 hr
升溫、降溫環境	pure N <sub>2</sub>
氣流流速	500 ccm
循環次數	20 循環

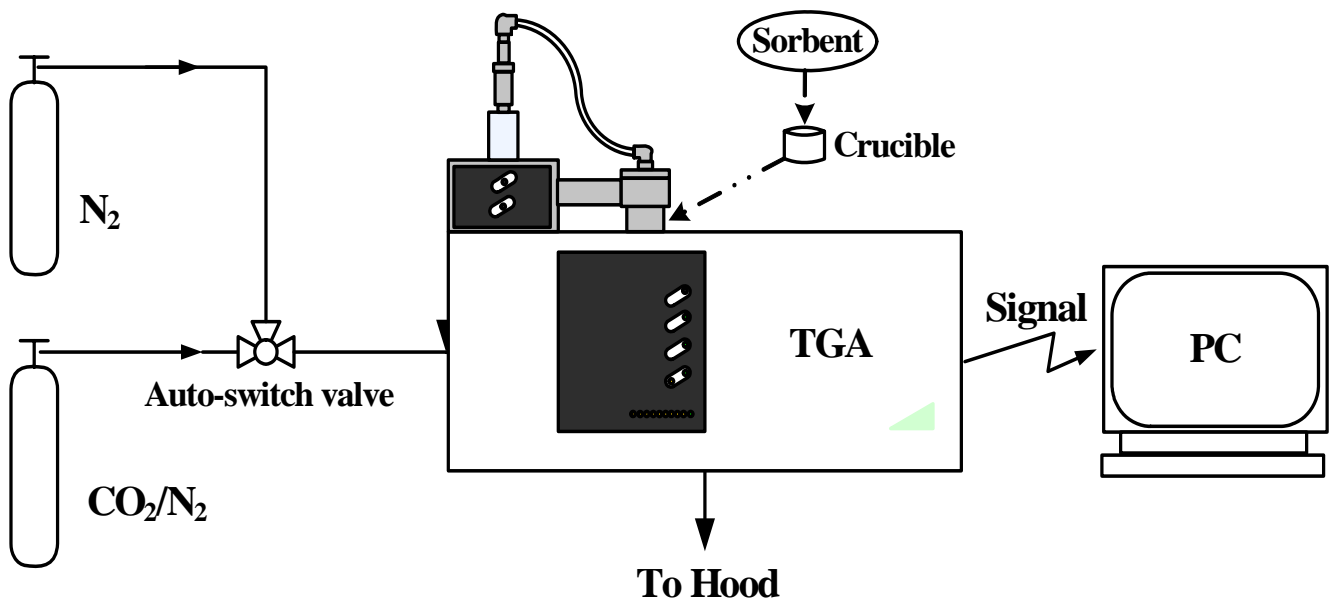


圖 3-3 TGA 測試系統

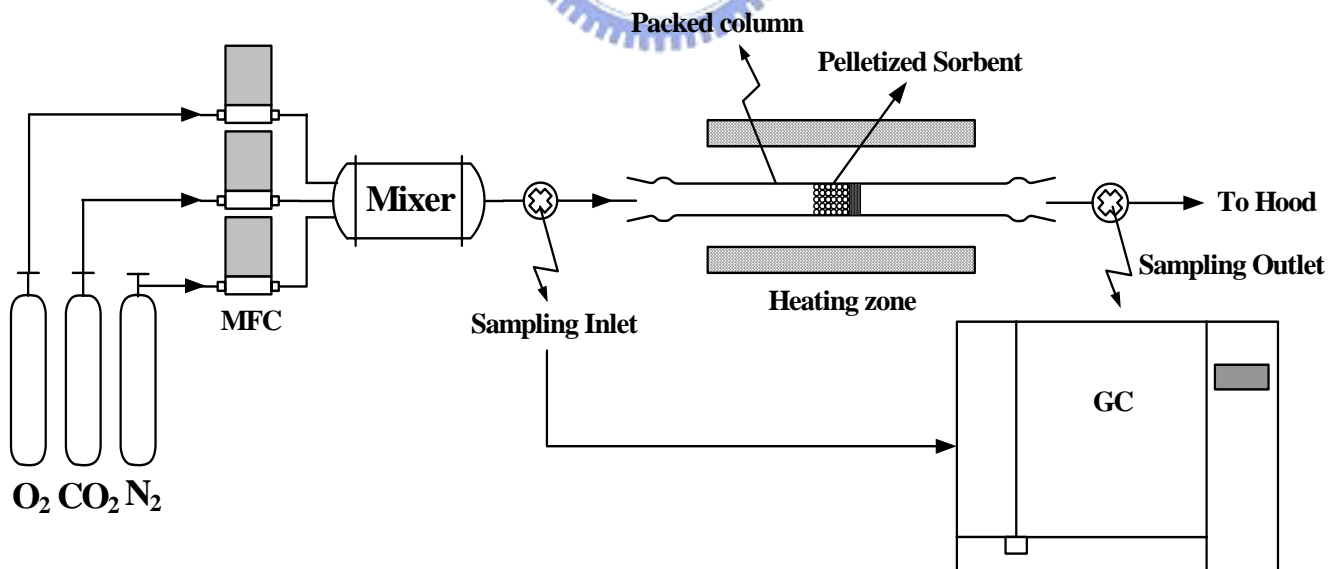


圖 3-4 管柱測試系統

## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 改質氧化鈣之XRD特性分析

Li et al.[6]使用硝酸鋁( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )對氧化鈣進行改質，其用意先將氧化鈣與硝酸鋁在溶液中充分混合，經過初步的乾燥與鍛燒階段，硝酸鋁先轉化成氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )，之後將樣品經過更高溫的鍛燒處理，氧化鋁會與部分的氧化鈣反應生成一鈣鋁氧化物( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )，當其所處環境溫度不超過 $1000^\circ\text{C}$ 的情況下， $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 會是一種穩定的耐高溫材料，且此材料不與二氧化碳產生反應，是十分理想的金屬添加物。而以前驅物進行混合攪拌的方法，更能使生成之 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 均勻分散在氧化鈣的顆粒間，降低氧化鈣再生時的燒結情況。按照文獻流程所製備出CaAl(75)-I的XRD分析圖譜如圖4-1的最上方，可以明顯看出吸附劑中所含CaO與 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的特徵訊號。

此研究改以有機鋁( $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ )替換文獻之硝酸鋁的主要原因，乃硝酸鋁在改質的鍛燒步驟中會釋放具危害性的 $\text{NO}_2$ 氣體，若改用有機鋁則不會有此方面的問題，且有機物在高溫環境下較易分解，能提高改質後吸附劑的純度。

圖4-1的下半部為以有機鋁改質之氧化鈣CaAl(75)-O、CaAl(85)-O與CaAl(95)-O的XRD分析圖譜，其特徵訊號出現的 $2\theta$ 值皆與文獻相符，因此可推論經有機鋁改質後的氧化鈣，其產物與文獻以硝酸鋁之氧化鈣相同，其中因CaAl(75)-O與文獻之CaO/ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 同樣擁有75 wt%的氧化鈣含量，兩者的XRD特徵訊號尤其最為相似。而隨著樣品中氧化鈣含量逐漸的提高，部分 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 特徵訊號的強度有明顯降低的趨勢。

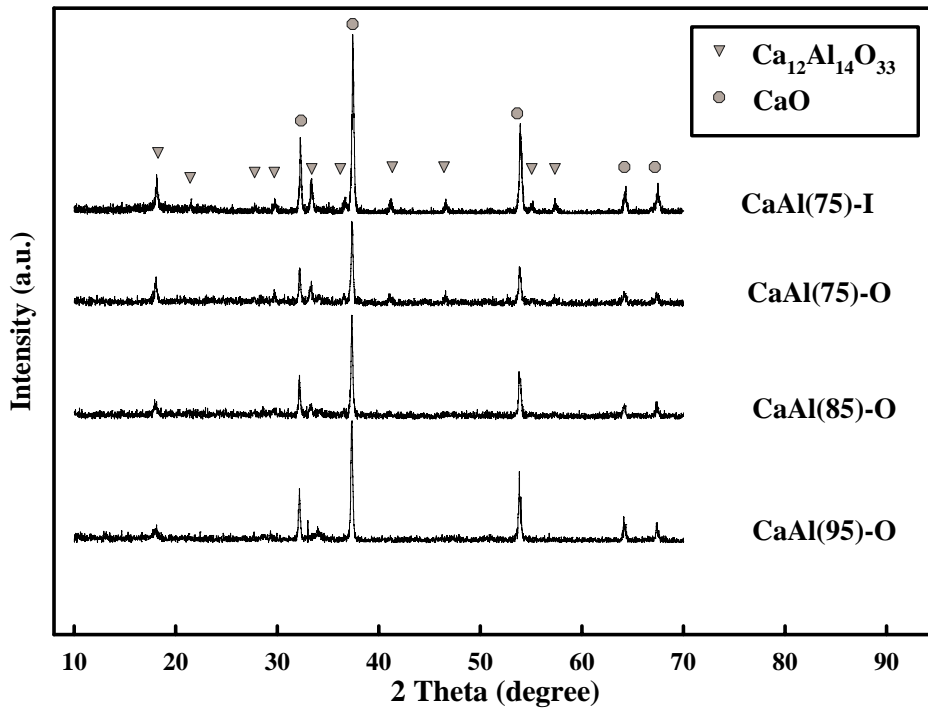


圖4-1 以有機鋁與硝酸鋁改質之氧化鈣的XRD分析圖譜

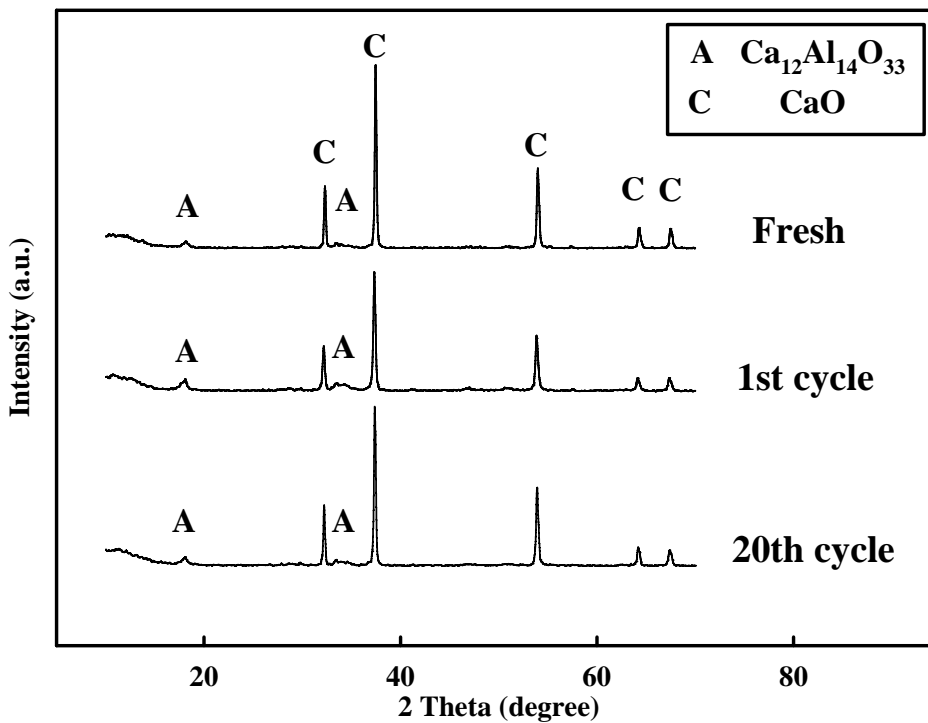


圖 4-2 CaAl(95)-O 吸附測試前、一次吸附後及經過 20 循環後之 XRD 圖譜比較

圖4-2比較了進行吸附測試前以及在管柱系統中吸附一次、經20次循環吸脫附後CaAl(95)-O吸附劑的XRD圖譜，在吸附二氧化碳一次後經脫附處理的CaAl(95)-O，其XRD圖譜中主要的特徵訊號仍僅包括CaO與Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>，並未見任何CaCO<sub>3</sub>的特徵訊號，顯示大部分被捕捉下來的二氧化碳可在實驗所設定之操作環境中脫附掉，少有殘留者。而CaAl(95)-O經20次循環吸脫附測試後，經XRD圖譜的鑑定可發現其中所含物種仍為Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>與CaO，表示在實驗所設定的溫度範圍及各種操作因素下，Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>不會進一步變質，確保其能在氧化鈣再生時發揮功用。

利用Scherrer Equation(公式4-1)可分別計算出圖4-2中循環測試前/後CaAl(95)-O之CaO與Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>的晶粒大小，其結果整理於表4-1。由計算結果可知，CaO與Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>的晶粒大小似乎並未隨著循環次數的增加，而有明顯的變化，其中CaO的晶粒大小則較Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>稍微大一點。而式4-1中t=晶粒大小(nm)；λ=波長=0.154(nm)；B=半高峰寬，以弧度表示。

$$t = 0.9\lambda / B\cos\theta \quad (4-1)$$

為瞭解以天然石灰石做改質之可行性，本研究將國內花蓮某地開採之石灰石先在900 °C的高溫下鍛燒2小時，回收後以其取代藥品級氧化鈣作為改質前驅物，製備出lime-CaAl(95)吸附劑，其XRD分析圖譜見圖4-3，可發現該吸附劑僅只包含CaO與Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>的特徵訊號，顯示這批石灰石中氧化鈣的純度頗高，或許其中可能有他類元素的存在，但因含量太少，其物種的結晶不易被儀器偵測到。



表 4-1 CaAl(95)-O 內部成分之晶粒大小

	crystallite size (nm)	
	CaO	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>
Fresh	14.98	12.57
After 1 cycle	15.53	12.57
After 20 cycle	14.98	12.97

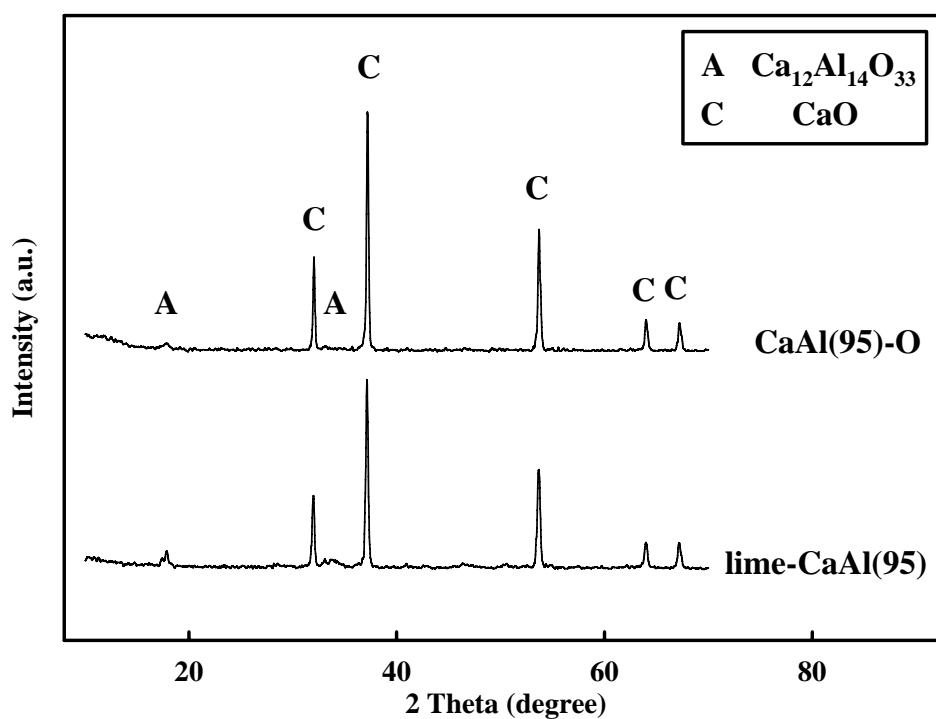


圖 4-3 CaAl(95)-O 與 lime-CaAl(95) 吸附劑之 XRD 圖譜比較

## 4.2 氧化鈣之再生能力測試

圖 4-4 為未改質之氧化鈣以 TGA 系統進行二氧化碳吸脫附測試的重量變化圖，一開始氧化鈣所損失的重量，即是前處理步驟中將吸附劑表面之雜質脫除造成，圖中每一個波峰表示氧化鈣在 650°C 下吸附二氧化碳 10 分鐘後的重量，波谷則表示其在 850°C 完全脫附二氧化碳後的重量，為了解氧化鈣對二氧化碳的最大捕捉量，實驗中將最後一循環的吸附時間延長為 1 小時。

由圖可發現，於每一循環的脫附程序中，氧化鈣的重量皆可回復至吸附前的重量，表示本實驗所設定之 850°C 下恆溫 1 分鐘的條件，能將各循環中所有被捕捉下來的二氧化碳完全脫附，因此可以推論氧化鈣的劣化並非因脫附未完全引起。而在最後一循環的 1 小時吸附階段中，由氧化鈣的重量與時間變化趨勢來看，1 小時的吸附時間似乎仍無法達到其最大的二氧化碳吸附容量，但考量到實場運作時，單一循環通常不會花費太長的時間，因此本研究將飽和吸附時間訂為 1 小時。

在 TGA 系統中，可藉由吸附劑重量的變化，計算出其吸附容量，將氧化鈣各循環的吸附容量計算整理後繪於圖 4-5，可清楚了解氧化鈣於再生時的劣化情形。氧化鈣對二氧化碳吸附容量於測試的前幾循環有較快速下降的趨勢，至後期則稍微平緩，當測試至第 22 循環時，氧化鈣在 10 分鐘內的吸附容量僅有約 0.130 g CO<sub>2</sub>/g sorbent，較其於第一循環中的 0.238 g CO<sub>2</sub>/g sorbent 降低不少，在最後一循環的 1 小時吸附下，其飽和吸附量也僅和第一循環中的吸附量相近，可見未改質的氧化鈣劣化相當嚴重。

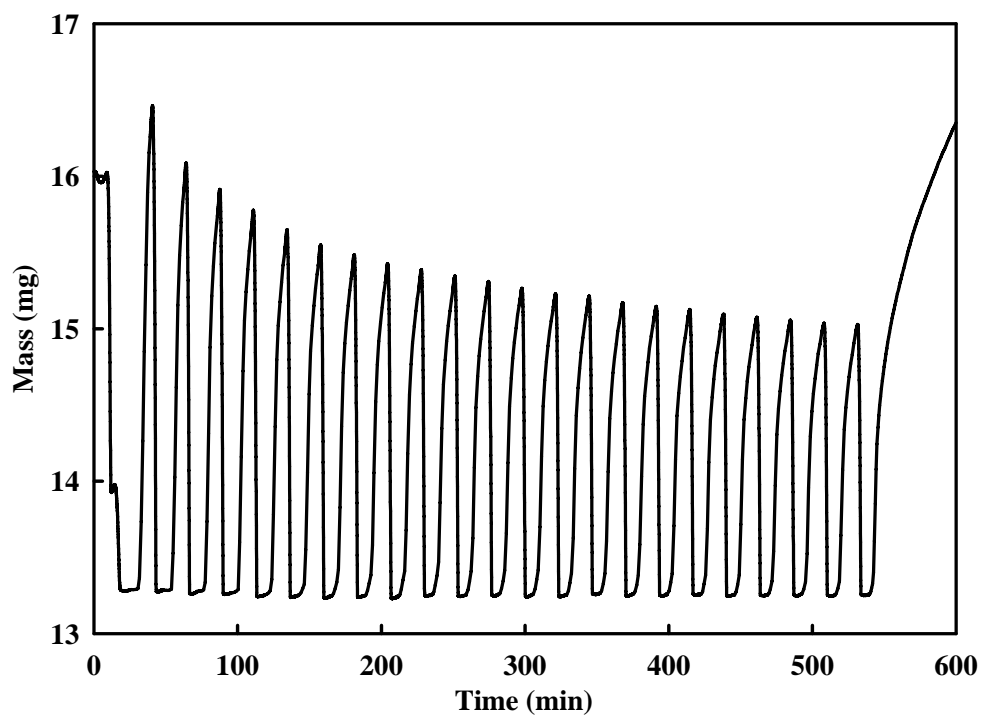


圖 4-4 氧化鈣在 TGA 系統中進行反覆吸脫附二氧化碳之重量變化(各循環吸附時間為 10 min，最後一循環的吸附時間為 1 hour)

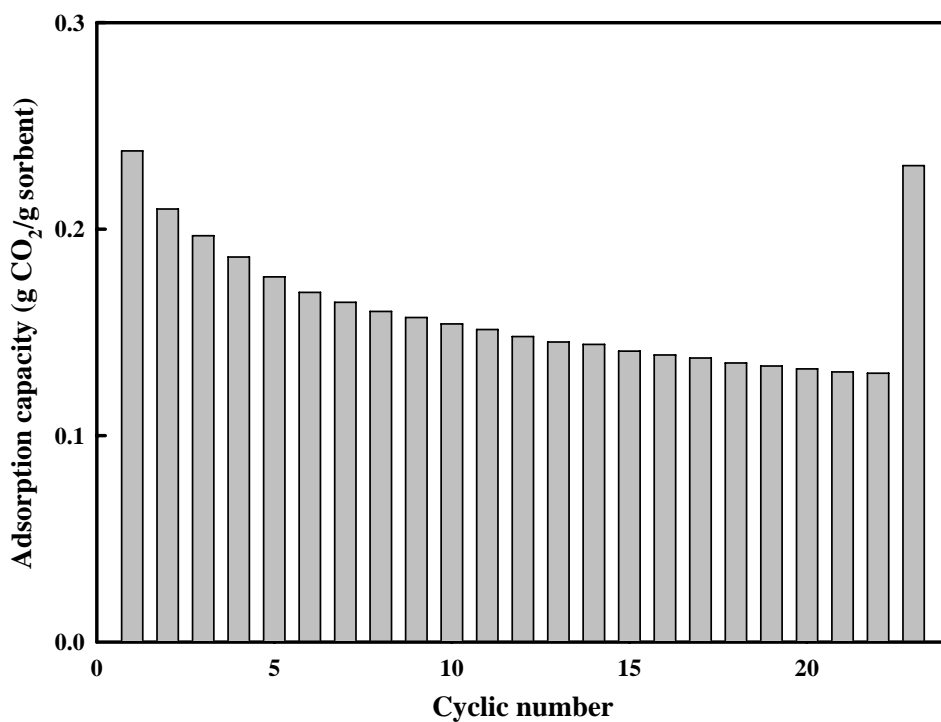


圖 4-5 氧化鈣再生能力測試結果(各循環吸附時間為 10 min，最後一循環的吸附時間為 1 hour)

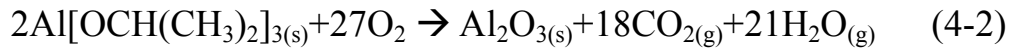
### 4.3 以鋁對氧化鈣進行改質

#### 4.3.1 硝酸鋁 vs. 有機鋁

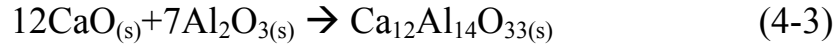
以硝酸鋁改質之氧化鈣(CaAl(75)-I)與未改質之氧化鈣(CaO)對二氧化碳的循環吸附量繪於圖4-6，圖中顯示不論改質前/後的氧化鈣，其吸附容量皆隨著循環次數的上升而逐漸下降。在吸附時間為10分鐘的前22循環中，CaAl(75)-I在開始的幾個循環中有較佳的二氧化碳吸附量，經過約15循環後，其吸附量開始低於CaO，但在吸附時間為1小時的最後一循環中，CaAl(75)-I的吸附容量則較CaO來得高，此結果顯示經過多次循環再生後，CaAl(75)-I在第一階段(吸附的前10分鐘)的吸附速率比CaO慢，但其第二階段(10~60分鐘)的吸附速率較快。

正如文獻中所提，氧化鈣捕捉二氧化碳之第一階段的快速吸附段主要受到吸附劑表面積的限制，當吸附劑表面被反應後的生成物(碳酸鈣)覆蓋後，二氧化碳通過此生成物層的擴散行為則為第二階段之緩慢吸附段的限制因子，因此可知吸附劑的比表面積和其孔洞大小分布對吸附速率的影響甚大[8, 58]，惟本研究中以TGA進行吸脫附測試所使用的樣品量甚少，尚不足以進行比表面積與孔洞分佈之分析，因此目前缺乏有力的證據來解釋改質前與改質後氧化鈣在吸附行為上的差異。

圖4-7為本研究以有機鋁(CaAl(75)-O)與硝酸鋁(CaAl(75)-I)改質後氧化鈣之再生能力比較，CaAl(75)-O於前8個循環中的吸附容量皆低於CaAl(75)-I，但之後其吸附容量則較CaAl(75)-I高，且其劣化速率明顯較慢，因此可知使用有機鋁會比以硝酸鋁改質氧化鈣有較佳的再生能力，造成此結果的原因，可能為有機鋁前驅物較硝酸鋁更容易在製備過程中分解，讓氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )更均勻的分散在氧化鈣顆粒間，有機鋁生成氧化鋁的反應途徑如下：



另氧化鋁與氧化鈣在吸附劑中生成 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的反應如下：



氧化鈣經有機鋁改質後，均勻分散於吸附劑中的 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 能有效抑制其燒結情況，提高再生時對二氧化碳的吸附容量。

選用有機鋁改質尚具備以下優勢，本研究過程中發現使用硝酸鋁與氧化鈣大量製備CaAl(75)-I時，其在吸附容量的表現上變得十分不穩定(此部分結果將稍後討論)，但使用有機鋁前驅物時則無此現象，不論少量或大量製備時，其所生產之吸附劑品質皆較穩定。此外，以硝酸鋁改質氧化鈣，會於製備過程中產生高濃度的 $\text{NO}_2$ 氣體(反應式如下)[5]：



此產生的 $\text{NO}_2$ 則必需花費更多的心力去處理，但若選用有機鋁當前驅物時，其製備時僅會產生二氧化碳副產物，此副產物則可於二氧化碳捕捉系統中一併去除，因此有機鋁較硝酸鋁為最佳的改質添加物。

於圖4-7中亦可發現，使用有機鋁改質的CaAl(75)-O，其吸附量在測試的前幾循環中有增加的趨勢，許多文獻中經改質的氧化鈣亦有相同的情況[6, 53]，引起此現象的可能是改質氧化鈣時，因製備程序中有高溫鍛燒的步驟，受到些許氧化鈣燒結的影響，令吸附劑產物中的氧化鈣顆粒表面較光滑，使整體吸附劑的比表面積下降，又測試時吸附時間僅有10分鐘(快速吸附段，與比表面積大小有關)，所以改質之氧化鈣在一開始有較低的吸附容量，當測試進入再生階段，碳酸鈣反應回氧化鈣時，有機會增加其表面的粗糙度，使表面積變大，因此二氧化碳吸附量在開始的前幾循環中有增加的趨勢[53]。

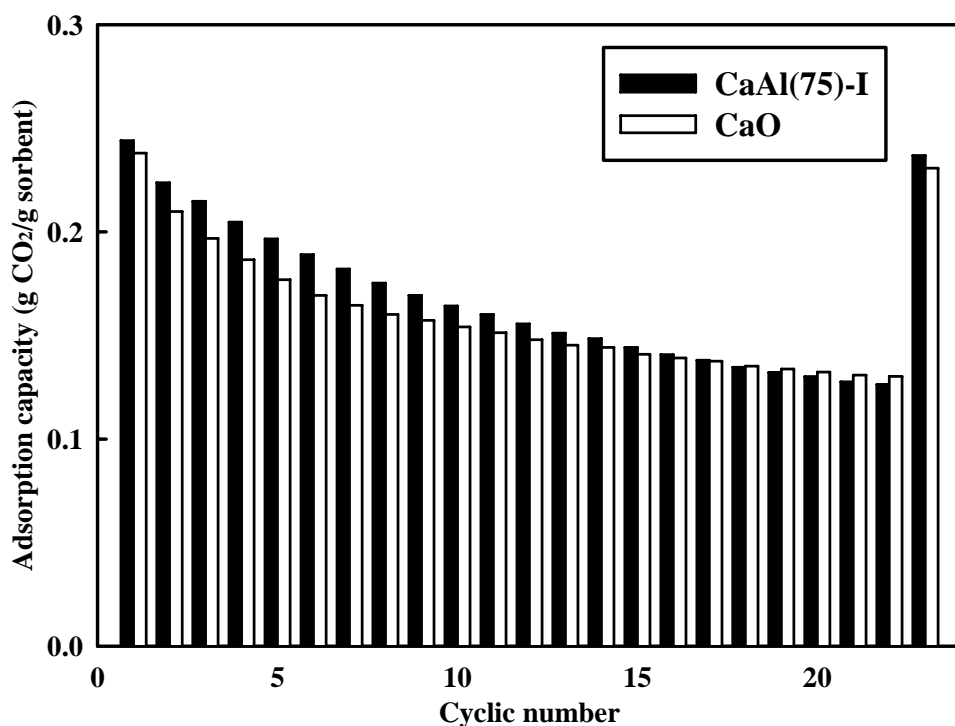


圖 4-6 以硝酸鋁改質之氧化鈣(CaAl(75)-I)與未改質氧化鈣(CaO)之循環吸附容量比較

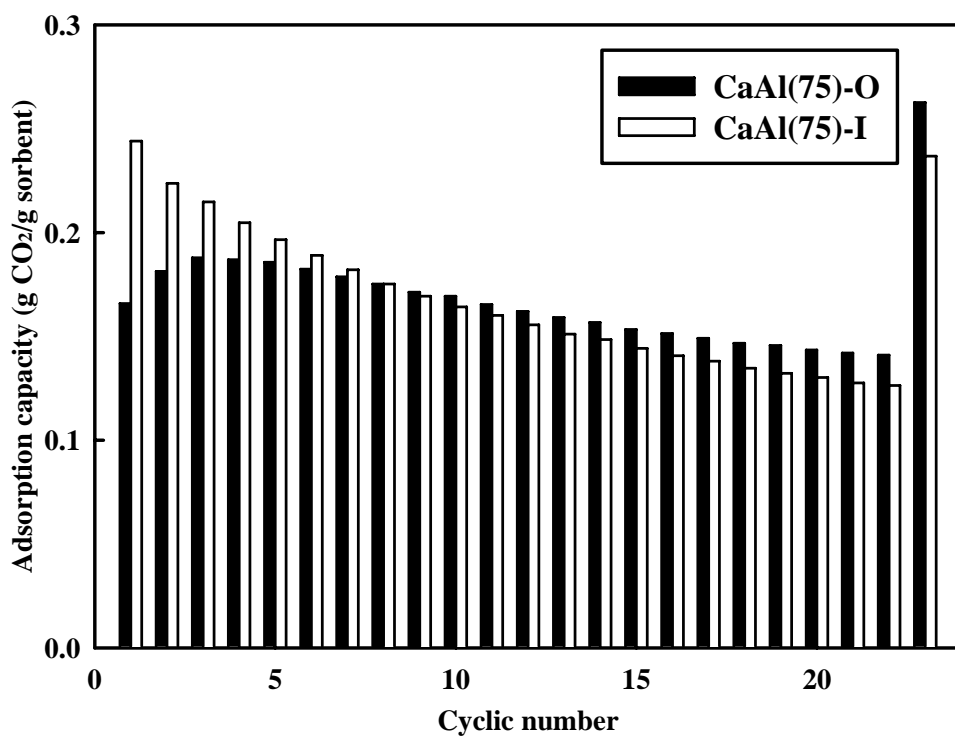


圖 4-7 氧化鈣經有機鋁(CaAl(75)-O)與硝酸鋁(CaAl(75)-I)改質後之再生能力比較

### 4.3.2 有機鋁最佳改質比例

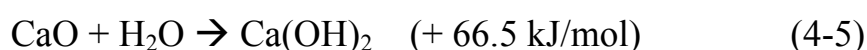
為找出吸附劑中CaO與Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>的最佳比例，研究藉由調整氧化鈣與有機鋁前驅物的添加量製備出不同比例的吸附劑，而各吸附劑循環吸脫附二氧化碳的測試結果繪於圖4-8，當氧化鈣在吸附劑中的含量逐步由75 wt%提升至95 wt%時，可發現其對二氧化碳的吸附量明顯增加，經過22循環的吸脫附測試，CaAl(75)-O與CaAl(95)-O的吸附量分別為0.141與0.174 g CO<sub>2</sub>/g sorbent，後者較前者多出約23 %的吸附量，同樣在1小時飽和吸附中，CaAl(95)-O亦比CaAl(75)-O高出23 %的二氧化碳吸附容量。

使用有機鋁改質的吸附劑中，以CaAl(75)-O於再生時的劣化情況最為平緩，這是因為其中所含Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>量最多的關係。Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>在吸附劑中扮演一種惰性的材料，在實驗所設定的溫度下其結構十分穩定，藉由本研究的改質方式，能將其均勻分散在氧化鈣顆粒之間，避免脫附過程中氧化鈣的顆粒燒結在一起而造成再生時的吸附量降低。但由於Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>不與二氧化碳反應的特性，吸附劑中較高的Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>含量亦代表其中僅有較少的氧化鈣能被利用，令整體的吸附量較低，為了同時兼顧吸附劑在吸附量與再生能力上的表現，本研究方提高吸附劑中的氧化鈣含量以進行測試。

若進一步將氧化鈣含量提升至98 wt%後，該吸附劑在測試的前10循環中雖有最高的吸附容量，但其劣化速率亦明顯較快，經過20循環後，其吸附量已降至含85 wt%氧化鈣的CaAl(85)-O相同，而在最後一循環的長時間吸附中，CaAl(98)-O的吸附量更僅與含75 wt%氧化鈣的CaAl(75)-O相同，因此在同時考慮吸附容量與再生能力的表現，推論CaAl(95)-O有最佳的CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>比例，因此我們僅需添加少量的有機鋁即可減緩氧化鈣於再生時的劣化情形。

為確定添加有機鋁對抑制氧化鈣劣化的功效，研究中依照改質流程，在未添加鋁前驅物的情況下，製備出含100 wt%氧化鈣的吸附劑，CaO(100)作為對照用，其與未改質氧化鈣(CaO)以及上述再生能力最佳的CaAl(95)-O之循環吸脫附結果繪於圖4-9中。相較於CaAl(95)-O，CaO(100)僅在測試的前幾循環中有較佳的吸附容量，而經過更多次的循環後，其吸附量已比CaAl(95)-O低，但仍舊比CaO來得高；在最後1小時的飽和吸附測試中，CaO(100)捕捉二氧化碳的能力更僅和CaO相同，遠低於CaAl(95)-O。

造成CaAl(95)-O、CaO(100)與CaO三者循環時吸附容量上的差別，主要是CaAl(95)-O與CaO(100)於改質過程中皆會加入純水進行攪拌，氧化鈣在此步驟與純水間會發生一水合反應(反應式4-5)，此水合作用令氧化鈣反應為氫氧化鈣，可能造成其在外觀、結構上有所改變，產生較小的氧化鈣顆粒，因此令CaAl(95)-O與CaO(100)得以在吸附時間為10分鐘的前22循環中有較高的吸附容量，但由於CaO(100)未添加有機鋁改質，在缺乏Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>分散在氧化鈣顆粒間的關係，其再生過程中氧化鈣顆粒又快速的燒結變成大顆粒，所以CaO(100)的劣化速率明顯較CaAl(95)-O快；又CaO(100)與CaO兩者在氧化鈣含量相同的關係，儘管前者在進行水合反應後，於測試的前22循環中有較高之二氧化碳吸附量，但受到再生時快速劣化的影響，使其在1小時的飽和吸附量僅與CaO相同，由此結果可知於氧化鈣中添加有機鋁進行改質，的確能減緩氧化鈣再生時的劣化問題。





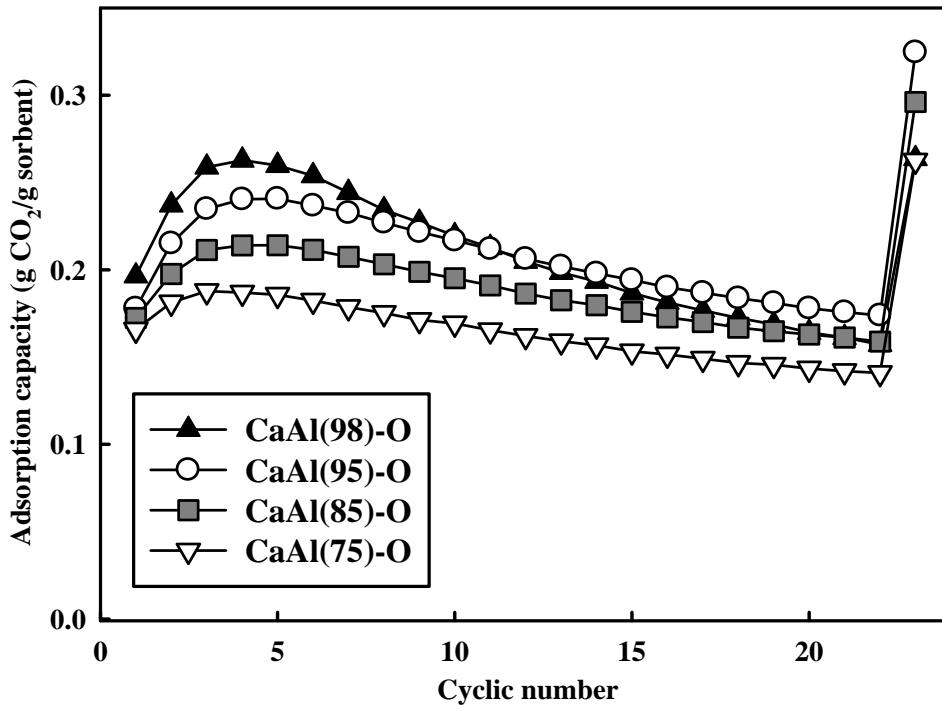


圖 4-8 不同 CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> 比例之改質氧化鈣循環吸脫附結果

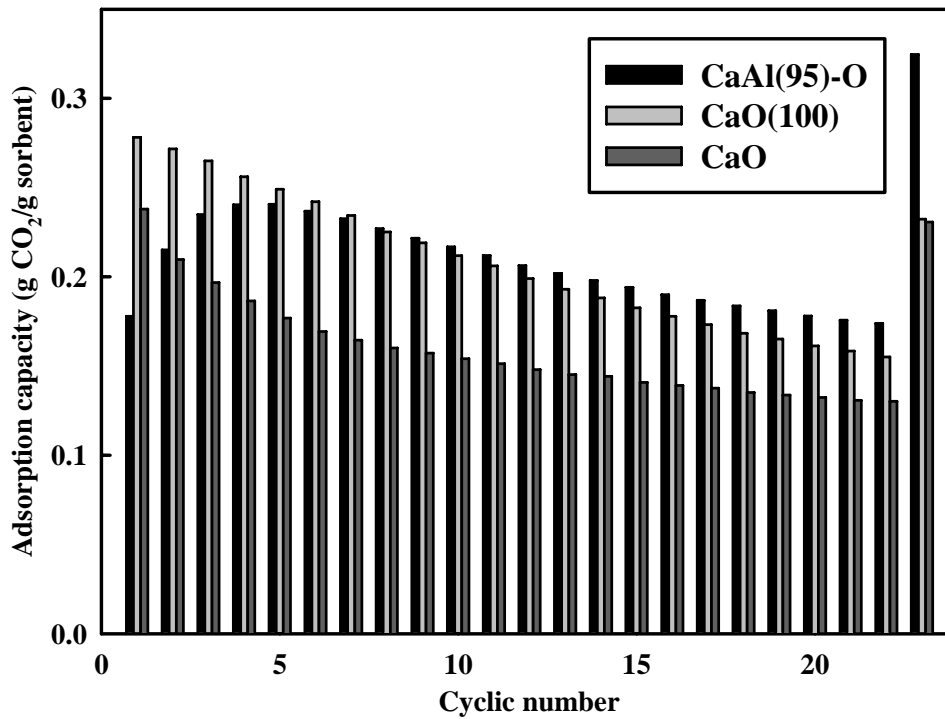


圖 4-9 CaAl(95)-O、CaO(100)與 CaO 之循環再生能力比較(CaO(100)代表在未添加鋁前驅物的情況下，依照改質流程所製備出的吸附劑)

#### 4.4 以矽對氧化鈣進行改質

由於許多含矽的化合物亦為耐高溫的物質，因此預期於氧化鈣中添加矽亦可改善氧化鈣再生時的燒結問題，因此本研究使用四乙基矽酸鹽(TEOS)取代有機鋁( $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ )，以相同的改質流程，製備出一系列的吸附劑。假設四乙基矽酸鹽在製備過程中不與氧化鈣反應，僅於鍛燒步驟中分解生成二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )，我們可用以下公式算出二氧化矽的添加量，進而計算吸附劑 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 的比例：

$$\text{ml TEOS} \times 0.934 \frac{\text{g}}{\text{ml TEOS}} \div 208 \frac{\text{g}}{\text{mole TEOS}} \times 60 \frac{\text{g}}{\text{mole SiO}_2} = \text{g SiO}_2 \quad (4-6)$$

三種不同比例之改質氧化鈣的循環吸附測試結果繪於圖4-10，當氧化鈣與二氧化矽在吸附劑中各佔50 wt%時，該吸附劑幾乎沒有捕捉二氧化碳能力，但隨著氧化鈣含量增加至79 wt%時，其吸附容量有明顯的增加，繼續提升氧化鈣含量至88 wt%，其吸附量在開始的前幾循環幾近為CaSi(79)的兩倍，因此上述四乙基矽酸鹽與氧化鈣在製備過程中不反應的假設似乎明顯有誤，推測當氧化鈣與計算出之二氧化矽比為1:1的情況下，氧化鈣在高溫下似乎會與二氧化矽完全反應，生成另一物種，使其失去捕捉二氧化碳的能力[59]。

在所有以矽改質的氧化鈣中，CaSi(88)有最好的二氧化碳吸附效果，因此其與未改質氧化鈣之循環吸脫附結果繪於圖4-11，有添加矽改質的氧化鈣在吸附時間為10分鐘的前22循環裡，有較佳的二氧化碳吸附容量，但在最後一循環的飽和吸附測試中，CaSi(88)的吸附容量僅較氧化鈣高一點，兩者於最後一循環的飽和吸附測試中，卻有相同的吸附容量，顯示CaSi(88)在快速吸附段的吸附速率較未改質的氧化鈣快，但由於部分氧化鈣於製備過程中已與二氧化矽反應消耗掉，使飽和吸附量降低。

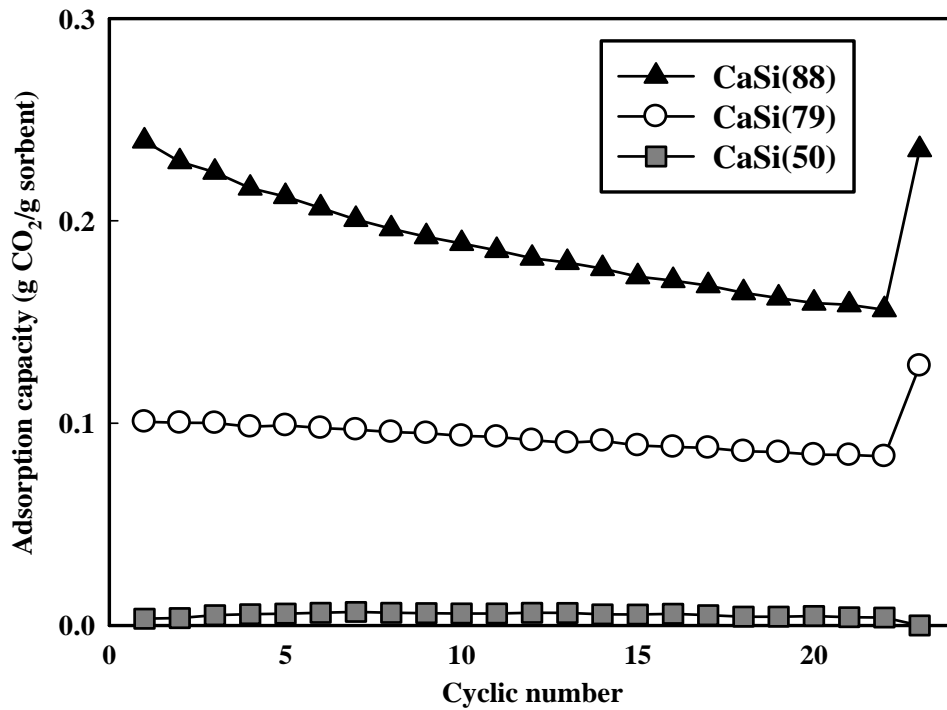


圖 4-10 不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 比例之改質氧化鈣循環吸脫附結果

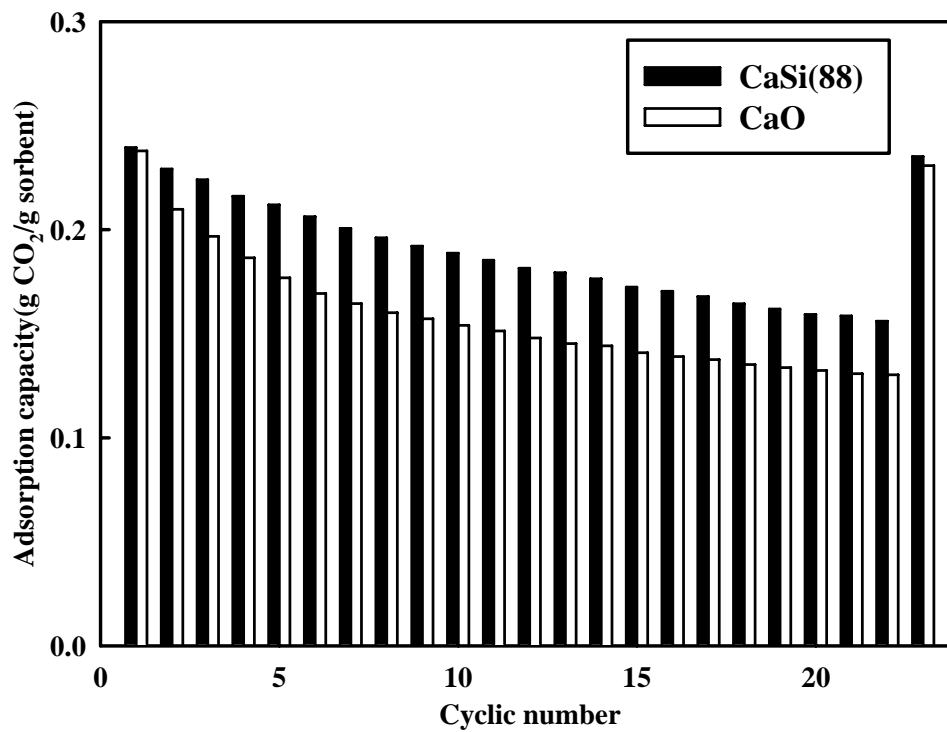


圖 4-11 CaSi(88)與未改質氧化鈣循環吸脫附測試結果比較

為瞭解鋁和矽何者為較佳之改質添加物種，研究中挑出有相近氧化鈣含量的吸附劑進行比較，圖 4-12 為 CaAl(75)-O 與 CaSi(79) 對二氧化碳循環吸脫附容量之比較，兩者的氧化鈣含量分別為 75 wt% 與 79 wt%(理論計算值)，從 CaSi(79) 在前 22 循環的 10 分鐘與最後一循環 1 小時的吸附表現，可明顯看出其吸附量遠低於 CaAl(75)-O，其 1 小時的飽和吸附量甚至比 CaAl(75)-O 於 10 分鐘內的吸附容量低，此結果指出 CaSi(79) 中實際的氧化鈣可能低於 79 wt%，因此使用四乙基矽酸鹽對氧化鈣進行改質時，會消耗更多的氧化鈣藥劑以生成耐熱物種，使吸附劑整體的吸附量降低。

CaAl(85)-O 與 CaSi(88) 對二氧化碳的循環吸脫附容量比較繪於圖 4-13，而根據上述的討論結果，可推測 CaSi(88) 中實際所含的氧化鈣含量亦比 CaAl(85)-O 低，儘管如此，氧化鈣在使用四乙基矽酸鹽所改質後，其於快速吸附段的吸附速率似乎較使用有機鋁改質來得快。在 10 分鐘的吸附時間下，CaSi(88) 的吸附容量與再生能力 CaAl(85)-O 十分接近，僅稍微低一點點，但在 1 小時的飽和吸附測試中，其吸附量則明顯比 CaAl(85) 來得低，甚至只比本身於第一循環的吸附容量高一點，綜合以上討論結果，顯示鋁前驅物較矽前驅物為更好的改質添加物。

在圖 4-12 與圖 4-13 中，亦可發現一有趣的現象，使用矽所改質的氧化鈣與使用硝酸鋁改質的氧化鈣(CaAl(75)-I) 相同，於測試一開始的前幾循環中，其對二氧化碳的吸附容量是隨著循環次數的上升而逐漸下降，但使用有機鋁改質的氧化鈣，其吸附容量則是隨著循環次數的上升而增加，因此可知不同的改質添加物，其吸附表現亦不盡相同，造成這中間差異的原因目前仍不清楚，有待後續之查證。

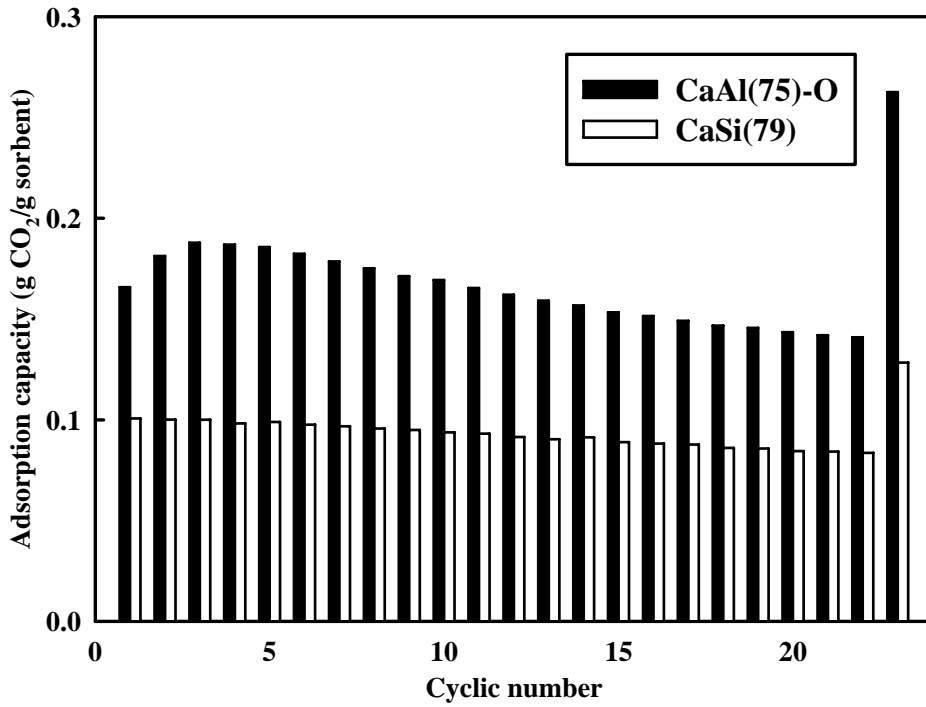


圖 4-12 CaAl(75)-O 與 CaSi(79)之循環吸附容量比較

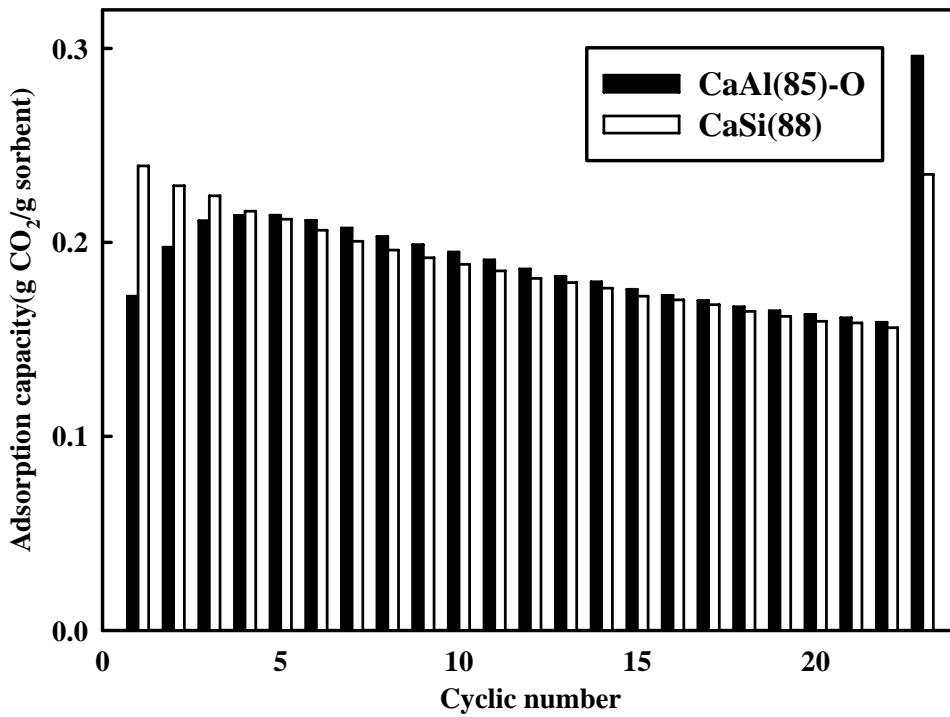


圖4-13 CaAl(85)-O與CaSi(88)之循環吸附容量比較

#### 4.5 再生能力極限測試

為確定改質前/後氧化鈣的劣化情形，本研究中以 TGA 系統進行分析，進一步增加循環次數，直至各吸附劑於 10 分鐘內的二氧化碳吸附量穩定、不再劣化後，才進入吸附時間 1 小時的飽和吸附量測試，圖 4-14 即為使用有機鋁改質之的 CaAl(95)-O 與未改質之氧化鈣 CaO 之 68 次循環吸脫附測試結果。

由圖可發現，經過 5 循環後，CaAl(95)-O 的二氧化碳吸附容量已超過 CaO，在後續的循環中亦一直處於領先的地位，此結果充分說明了使用有機鋁改質的功效。而經過約 50 循環後，CaAl(95)-O 與 CaO 的吸附容量便呈現穩定的值，因此推測此兩者已不會更進一步的劣化，在第 60 循環、10 分鐘的吸附時間內，僅添加 5 wt%  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  的 CaAl(95)-O 較未改質的 CaO 多出約 20% 的二氧化碳吸附容量；而在飽和吸附時間為 1 小時的第 68 循環，CaAl(95)-O 的最後吸附容量為 0.26 g  $\text{CO}_2/\text{g}$  sorbent，相較之下 CaO 僅有 0.20 g  $\text{CO}_2/\text{g}$  sorbent，顯示以有機鋁改質之氧化鈣可提昇約 27% 的吸附容量。

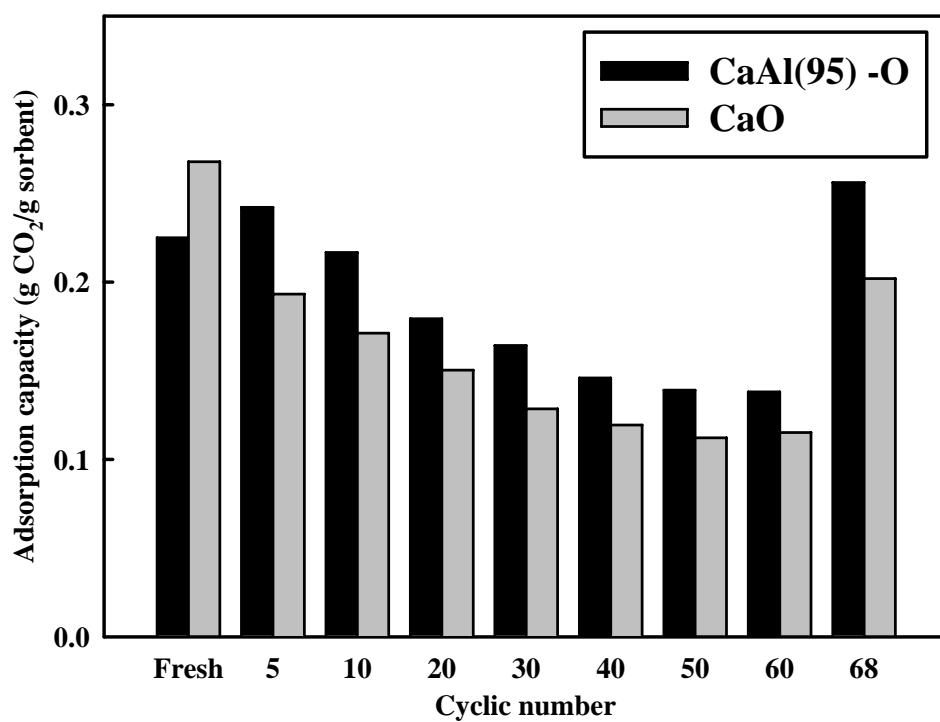


圖 4-14 CaAl(95)-O 與 CaO 之再生能力極限測試

## 4.6 操作參數的影響

以TGA系統進行二氧化碳的循環吸脫附測試時，雖然在實驗操作及吸附容量的計算上有其便利性，但該系統無法獲得停留時間和吸附劑對二氧化碳的去除效率等數據，因此本研究另架設起一填充管柱系統，用以獲得TGA系統中無法取得的資訊，並改變不同的操作參數，探討各項參數對吸附劑捕捉二氧化碳能力的影響。而從TGA的測試結果中可知，使用有機鋁改質、含95 wt%氧化鈣的CaAl(95)-O在吸附容量及再生能力的表現最佳，因此以管柱系統進行各項參數影響的實驗中，皆選用CaAl(95)-O最為主要的測試吸附劑。

### 4.6.1 停留時間對吸附之影響

探討反應氣體之停留時間對吸附行為的影響時，本研究藉由固定吸附劑填充高度、吸附反應溫度以及二氧化碳進流濃度，僅改變氣體的流量來調整停留時間，各種不同停留時間所對應的流量列於表3-3，由進流流量計算出空床停留時間的方法可參考公式3-1與3-2。

圖4-15為CaAl(95)-O在不同停留時間下對二氧化碳的吸附破出曲線，隨著停留時間的增加(即進流流量的減少)，可發現吸附達破出的時間明顯增加。當進流流量為500 ccm(1 atm, 25°C)時，其所對應之停留時間為0.41秒，CaAl(95)-O吸附二氧化碳至破出的時間僅為3小時，若逐漸將流量降低至100 ccm(1 atm, 25°C)，其停留時間則增加為原先之5倍，約2.05秒，此時破出時間亦大大的被延長，需花費將近10小時方破出。此外，二氧化碳的去除效率亦受到停留時間的影響，圖4-15中可明顯看出，最高去除效率能維持的時間隨停留時間上升而增加。

由於不論在何種的進流流量，二氧化碳濃度皆為15%，當流量為500 ccm(1 atm, 25°C)時，氣體中帶有75 ccm的二氧化碳，而流量降至



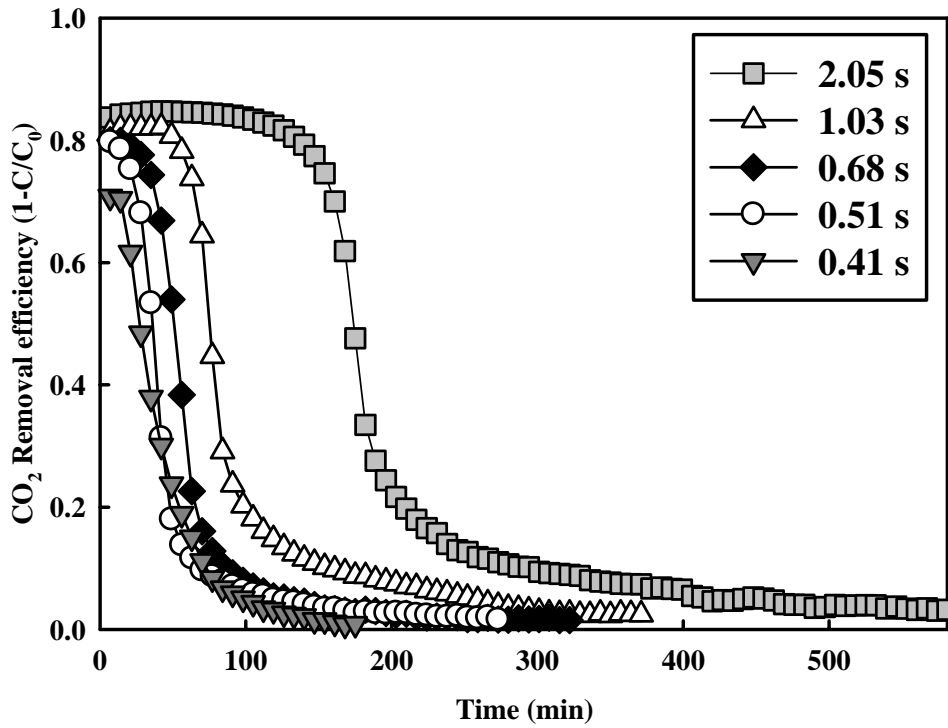


圖 4-15 不同停留時間下 CaAl(95)-O 之吸附破出曲線

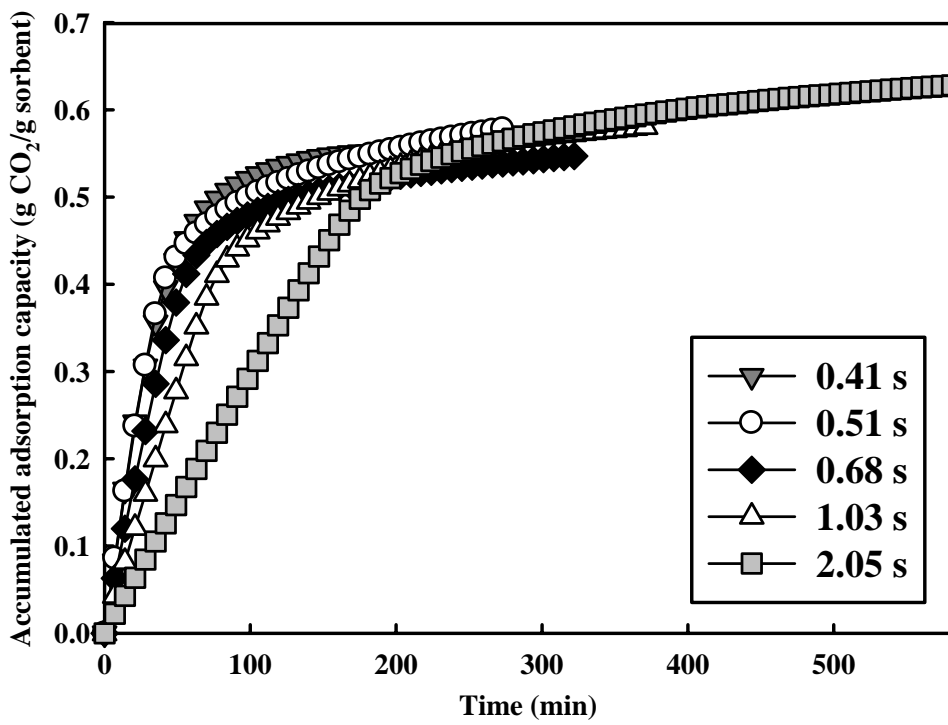


圖 4-16 不同停留時間下 CaAl(95)-O 之累積吸附量曲線

100 ccm(1 atm, 25°C)時，僅有15 ccm的的二氧化碳可進入填充管柱，受到單位時間內二氧化碳通過量的減少，吸附管柱中的質傳區域移動因此較慢，造成上述兩種現象的發生。

將 CaAl(95)-O 對二氧化碳的累積吸附量與時間作圖於圖 4-16，在實驗操作的五種停留時間下，皆發現所有捕捉下來的二氧化碳，約有 80 %是在全部反應時間內的前 1/3 被捕捉的，而後續捕捉的二氧化碳量僅佔所有吸附量的 20%，且吸附速率十分緩慢，推測這是因吸附劑的表面已被生成之碳酸鈣覆蓋，受到停留時間與二氧化碳擴散通過碳酸鈣層的影響造成。

圖 4-17 為 CaAl(95)-O 知其飽和吸附量與維持一定的去除效率下 (>60 %)之吸附容量的比較，理論上在各種停留時間下，CaAl(95)-O 的飽和吸附量皆應相同，但圖中發現 CaAl(95)-O 對二氧化碳的飽和吸附量隨停留時間的增加而有些許上升的現象，其主要原因應是在較長的停留時間下，吸附至飽和所花費的時間亦較長(參考圖 4-16)，能得到較多的採樣數據，在計算時也能得到較精準的數值，所以才會有如此趨勢出現。當吸附劑中含有 95 wt%氧化鈣時，其理論吸附量為 0.746 g CO<sub>2</sub>/g sorbent，而實驗中 CaAl(95)-O 在吸附破出後，其飽和吸附量約為 0.628 g CO<sub>2</sub>/g sorbent，僅有理論值的 84 %，無法完全利用改質吸附劑中的氧化鈣，其原因可能是吸附二氧化碳所生成的碳酸鈣層達一定厚度後，在實驗所設定的操作參數下，其提供的動力不足以使氣流中二氧化碳擴散通過此碳酸鈣層，因而無法與更內部的氧化鈣反應造成。

而維持 60 %以上去除效率之二氧化碳吸附容量，則明顯隨著停留時間的上升有增加的趨勢，其主要原因乃較長的停留時間下，吸附劑對二氧化碳的最高去除效率得以維持較長的時間(參照圖 4-15)，比

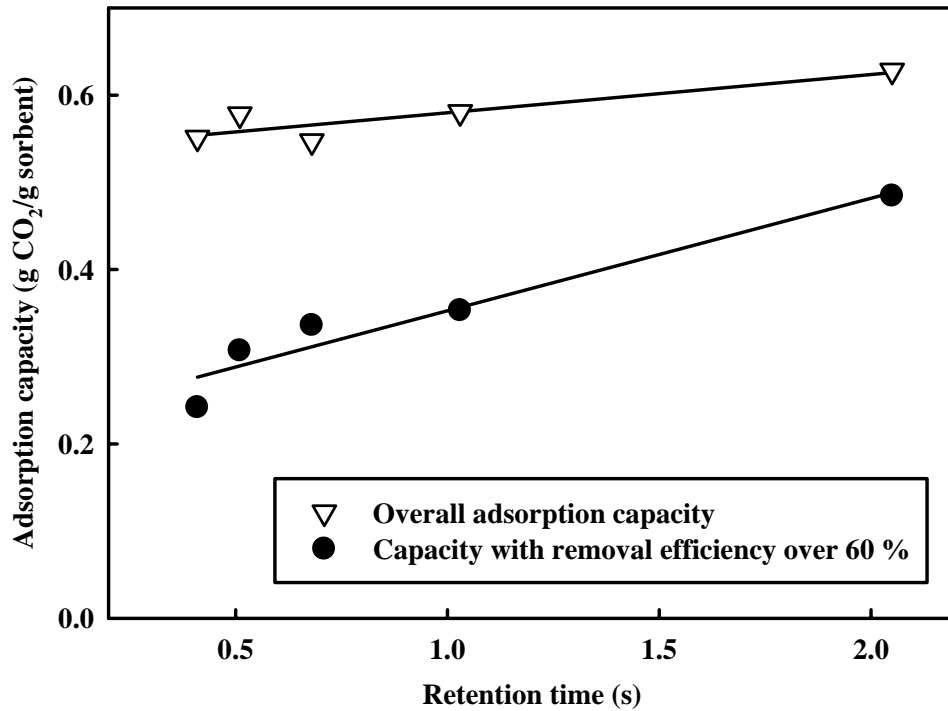


圖 4-17 CaAl(95)-O 飽和吸附量與維持一定去除效率下(>60%)之累積  
 吸附量之比較

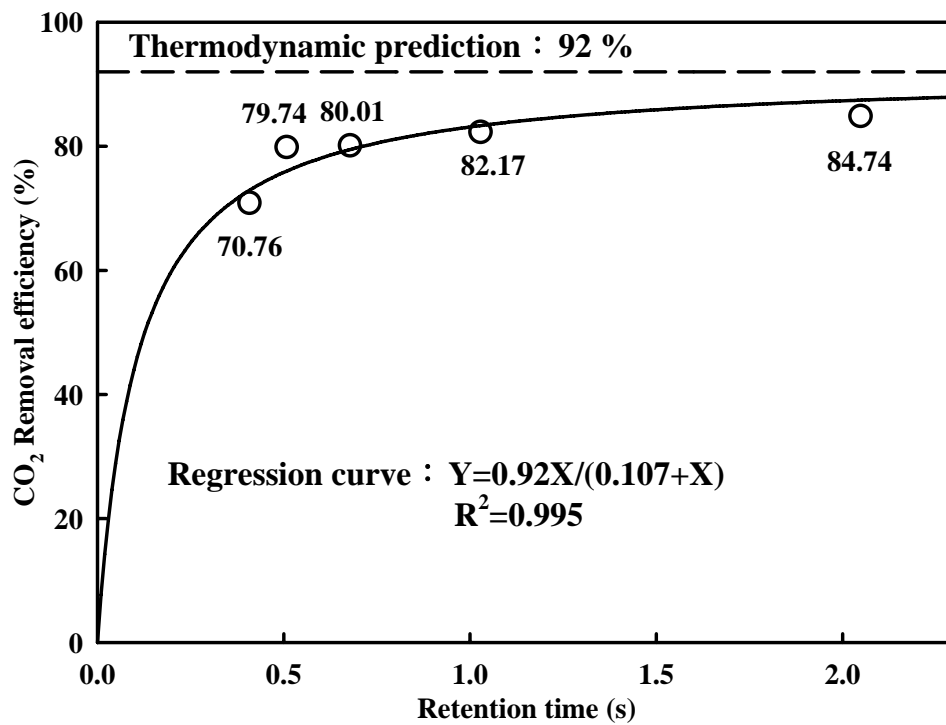



圖 4-18 停留時間對 CaAl(95)-O 去除效率之影響

較停留時間為 0.41 與 2.05 秒的結果，儘管前者在進流氣體中所含的二氧化碳量為後者的 5 倍，但兩者去除效率維持在 60 % 以上的時間則分別為 21 與 168 分鐘，後者時間幾乎為前者的 8 倍，又較長的停留時間下又會有較高的去除效率，因此使後者在效率 60 % 以上時的吸附量較高。

CaAl(95)-O 於不同停留時間下對二氧化碳的去除效率如圖 4-18 所示，可明顯看出停留時間對去除效率的影響，儘管兩者並非成正比的關係，但隨停留時間的增長，去除效率有上升的趨勢。當停留時間由 0.41 秒升至 0.51 秒時，CaAl(95)-O 對二氧化碳去除效率有較明顯的增加，提高約 9 %，但停留時間由 0.51 秒增加位原來的 4 倍，即 2.05 秒時，去除效率僅提高約 5 %。根據學者 Baker 於 1962 年所提出熱力學公式(公式 4-7)，可計算出二氧化碳與氧化鈣間的平衡壓力 [58, 60]，式中 T=反應時之凱式溫度(K)；P=在溫度 T 時，二氧化碳的平衡壓力(atm, 亦可用%(v/v))：


$$\log_{10} P_{eq} [atm] = 7.079 - \frac{8308}{T[k]} \quad (4-7)$$

在 1 atm 與 650°C 下，二氧化碳的平衡濃度為 1.2 %(v/v)，代表氧化鈣類的吸附劑，在二氧化碳進流濃度為 15 % 時，其最高二氧化碳去除效率可達 92 %，但前提是要有足夠的停留時間。若依據圖 4-18 中的回歸式進行計算，可預測要達到 90 % 的去除效率，需要約 5 秒的停留時間，但欲進一步提高至 91 % 時，其停留時間則必須增加一倍，延長至 10 秒方可。

以填充管柱進行二氧化碳的吸附實驗時，吸附劑快速吸附段的吸附速率，乃取吸附開始後的前 14 分鐘內所捕捉的量計算而來，其結果繪於圖 4-19。當停留時間為 0.41 秒與 0.51 秒時，CaAl(95)-O 對二氧化碳的去除效率分別為 70.76 % 與 79.74 %，但兩者在吸附速率上的

差距甚小，甚至在最短的停留時間時，CaAl(95)-O 有著最高的二氧化碳吸附速率，而後隨著停留時間的延長，吸附速率則開始有明顯的減慢，這現象主要亦是受到氣流中二氧化碳含量多寡的影響。

由於二氧化碳濃度同為 15 %，停留時間 2.05 秒(即進流流量為 100 ccm 時)，其中僅含 15 ccm 的二氧化碳，即使 CaAl(95)-O 能達到其最大的二氧化碳去除效率(92 %，參考公式 4-7)，最多也只能捕捉 13.8 ccm 的二氧化碳，而這 13.8 ccm 在流量為 500 ccm 的情況下(含 75 ccm 的二氧化碳)，僅有 18.4 % 的去除效率，然而實際測試時，流量為 500 ccm 時其去除效率可達 70.76 %，這中間二氧化碳含量的差別，即為影響吸附速率的主要因素。



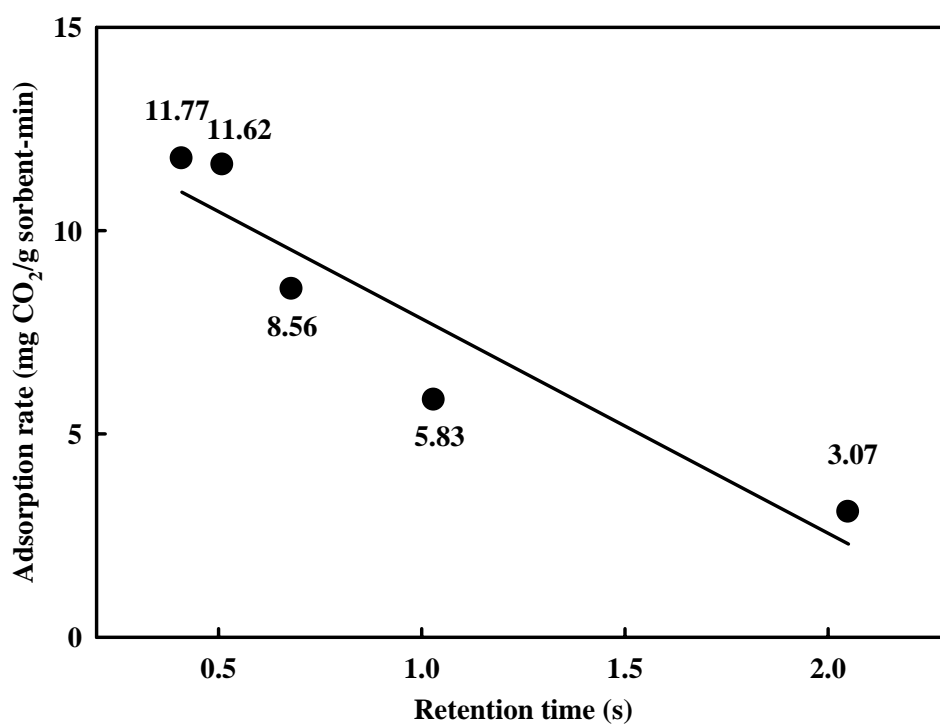


圖 4-19 停留時間對 CaAl(95)-O 去除效率與快速吸附速率(取開始吸附後的前 14 分鐘)之影響

#### 4.6.2 停留時間對脫附之影響

圖4-20為CaAl(95)-O在管柱系統中於850 °C下、使用純氮氣進行脫附時，不同脫附停留時間下二氧化碳出流濃度與脫附時間的關係，圖中明顯發現隨著流量的上升，完全脫附二氧化碳的所需的時間亦隨之增加，當脫附停留時間為3.38秒時，其脫附速率較停留時間為0.34秒時多出約2倍的時間，造成此現象的主要原因，乃脫附時較高的氣流流量(即較短的停留時間下)能提供較高的鍛燒反應動力。

在真空狀態下，管柱中熱量的傳遞主要依靠輻射與傳導的方式傳輸到CaAl(95)-O吸附劑上，然而有氣體通入的情況下，亦必須考慮對流所造成的影響，而從文獻可知，此情況時對流為影響熱量傳遞現象的主要因子，因此，在較高的脫附流量下(較短的停留時間)，其不僅能加速帶出因熱而從吸附劑脫附出來的二氧化碳外，更能提高反應管柱中的熱對流傳遞現象，減少脫附所需的時間[61]。

根據公式3-2可知，停留時間的長短恰與流量的大小成反比，此測試中六種不同流量所對應的停留時間，由小到大排列分別為0.34、0.42、0.56、0.84、1.69與3.38秒，圖4-21即整理這六種不同停留時間對脫附之二氧化碳最高濃度間的關係。由圖可見，二氧化碳出流濃度隨停留時間的上升而有明顯的增加，利用前面章節所提到的熱力學公式(公式4-7)，可計算出在850 °C的脫附溫度下，二氧化碳的平衡濃度約為48.0%，而當實驗所操作之停留時間為3.38秒(即流量為50 ccm(1 atm, 25 °C))，此時的二氧化碳出流濃度最大可達46.2%，與理論計算值十分接近，代表在足夠的停留時間下，脫附氣流中二氧化碳的濃度確實與熱力學公式相符，亦代表欲提升吸附階段時的二氧化碳去除效率，可藉由增加停留時間來達成。

在目前以氮氣進行脫附時，最高之二氧化碳脫附濃縮倍率雖可達

到3倍以上(進流中15 %二氧化碳，脫附後46.2 %(v/v))，但此於實際應用時仍不符經濟效益，後續應用可嘗試改以純二氧化碳或水蒸氣作為脫附載流氣體。若使用純二氧化碳來進行脫附，即不會有出流氣體純度上的問題，惟根據熱力學公式，此時的溫度至少須提升至900 °C 以上方可促使脫附反應發生，較高的脫附溫度不僅代表再生時要額外消耗更多的能量，亦可能會令CaAl(95)-O吸附劑中的Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>變質，轉變成其他物種，失去其抑制劣化的作用；使用水蒸氣做載流氣體時，於脫附後可以再藉由冷凝作用，將水氣與二氧化碳分離，如此不僅可以獲得高純度的二氧化碳氣體，且藉由水氣與氧化鈣之接觸，應可達成進一步水合作用(參考式4-5)，預期對提升後續再吸附二氧化碳之容量應有所幫助[62]。





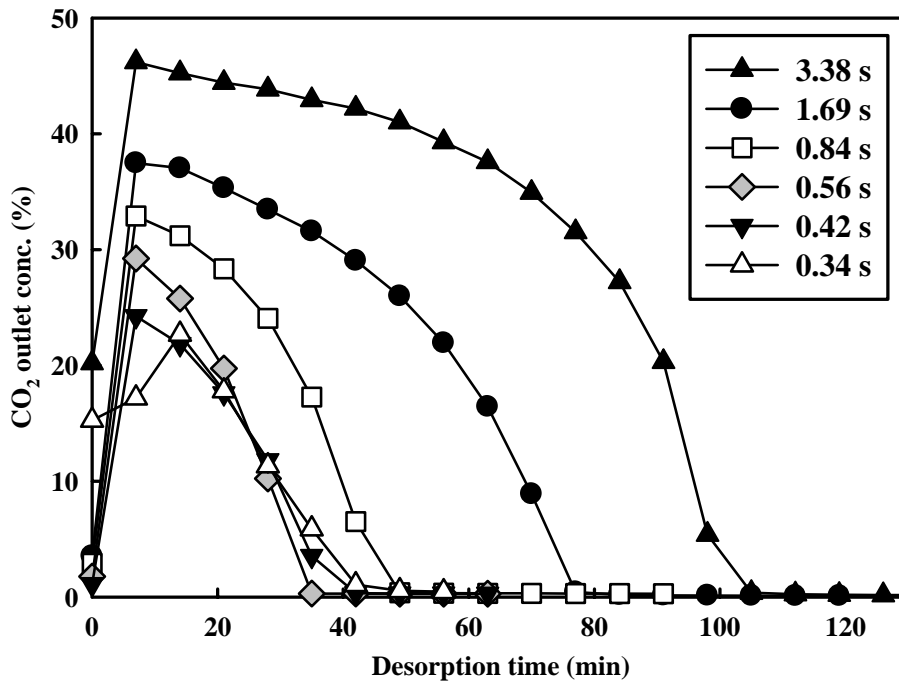


圖 4-20 不同停留時間下 CaAl(95)-O 的二氧化碳脫附曲線

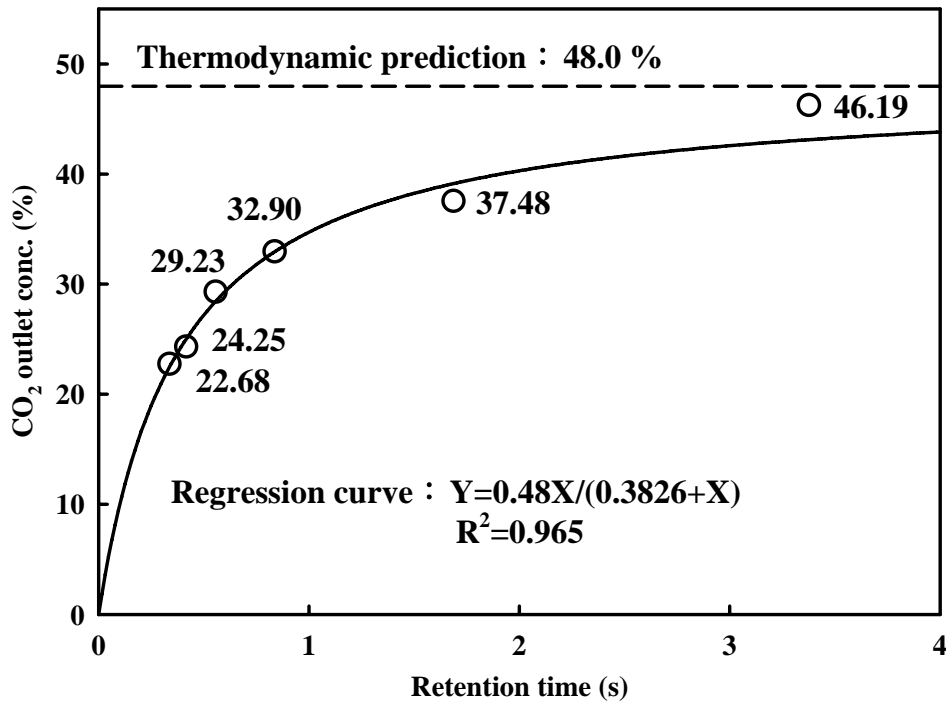


圖 4-21 停留時間與脫附之二氧化碳出流濃度兩者間的關係

### 4.6.3 二氧化碳進流濃度之影響

圖4-22為CaAl(95)-O在五種不同二氧化碳進流濃度下的吸附破出曲線，當進流氣體中二氧化碳濃度逐漸降低時，其吸附至破出所需時間則漸漸變長，此現象與先前討論停留時間之影響時相同，因此可推測是受到氣流中二氧化碳含量的減少的關係，使質傳區域移動較慢造成。在前一節的破出曲線中，儘管流量不同，但在同為15%的二氧化碳濃度下，其破出曲線的斜率皆十分類似，然而圖4-22裡，相同流量但不同的二氧化碳濃度下，其破出曲線隨著二氧化碳進流濃度的降低，有趨於平緩的趨勢。

與破出曲線相似，CaAl(95)-O在不同二氧化碳濃度下之累積吸附曲線，亦隨著二氧化碳濃度的降低，而有較平緩的趨勢(參考圖4-23)，根據Fick's First Law，當物質A通過物質B的bulk phase時，其擴散通量可由公式4-8表示，可以發現，擴散速率(通量)基本上與濃度梯度 $\frac{dC_A}{dX}$ 及擴散係數 $D_{AB}$ 成正相關[63]，因此若氣流中若含有較高的二氧化碳分壓，擴散速率會較高，使其於緩慢吸附段的吸附速率較低分壓時來得快，達飽和吸附所需的時間較短，令CaAl(95)-O在較低二氧化碳進流濃度的累積吸附曲線，相對看起來較為平緩。

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dX} \quad (4-8)$$

式中 $J_A$ =物種A之擴散通量(mole/cm<sup>2</sup>-sec)； $D_{AB}$ =物種A在bulk phase B內之擴散係數(cm<sup>2</sup>/sec)； $C_A$ =物種A之濃度(cm<sup>3</sup>/mole)。

將CaAl(95)-O二氧化碳去除效率與飽和吸附容量關係繪製如圖4-24，發現其飽和吸附容量幾乎不受二氧化碳進流濃度的影響，各數值間的差異可視為受採樣點數目的不同而引起的實驗誤差；去除效率則受進流濃度影響極大，儘管兩者的線性關係不佳，仍可看出隨著二

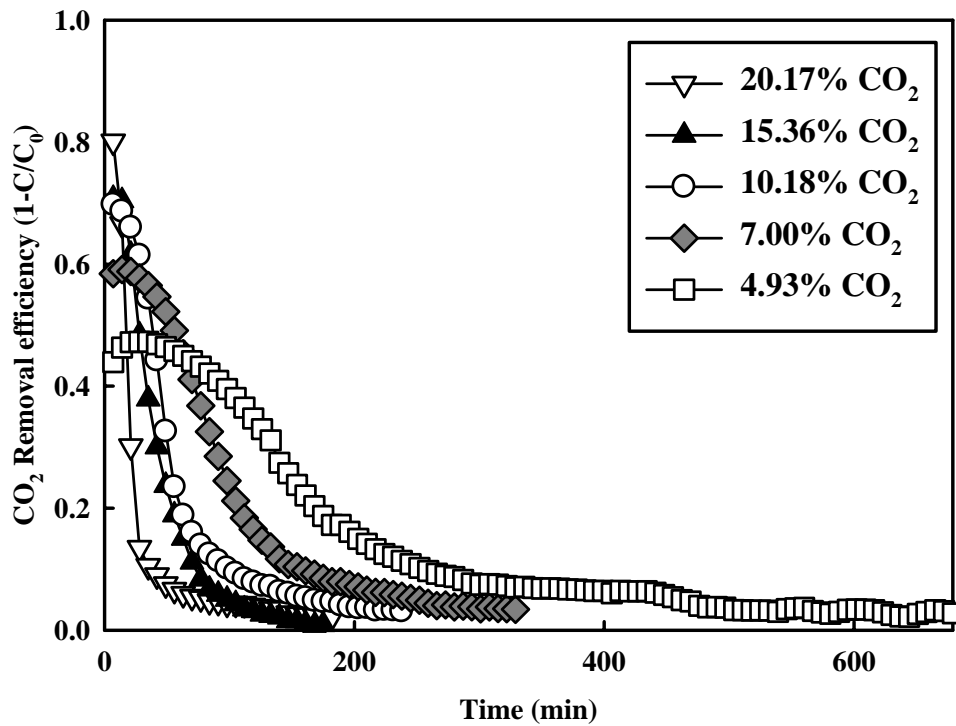


圖 4-22 不同二氧化碳濃度下 CaAl(95)-O 之吸附破出曲線

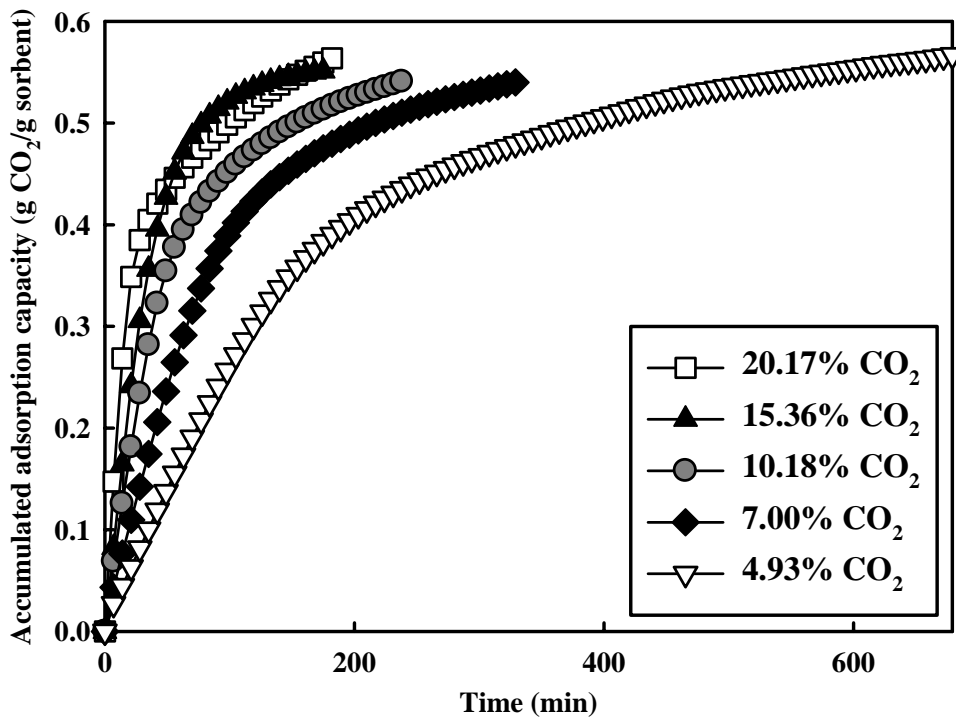


圖 4-23 不同二氧化碳濃度下 CaAl(95)-O 之累積吸附量曲線

氧化碳進流濃度的上升，去除速率亦有所提升，這是由於較高的二氧化碳分壓，能提高二氧化碳擴散速率引起。

在只考慮反應開始後前14分鐘內二氧化碳吸附速率，發現其與去除效率相同，隨著二氧化碳濃度上升而有增加的趨勢(圖4-25)，依據熱力學公式(公式(8))，在500 ccm(1 atm, 25°C)、4.93 %的二氧化碳進流濃度，最多可捕捉約19 ccm的二氧化碳，但當二氧化碳濃度為20.17 %時，其最大捕捉量將近94 ccm，這中間的差異便是影響吸附速率的主要因素。

圖 4-26 為 CaAl(95)-O 有最高去除效率時，其二氧化碳出流濃度與不同的進流濃度間之關係。由熱力學公式可知，在 650 °C 時，氣流中的二氧化碳濃度必須在大於 1.2 %的情況下，氧化鈣始進行吸附反應，但又受到平衡濃度影響的關係，二氧化碳不可能 100 %被去除，因此至少可偵測出 1.2 %的二氧化碳最小出口濃度值，而圖 4-26 中發現出口濃度隨進流濃度的提高有逐漸上升的趨勢，且皆比理論計算值來得高，此趨勢與去除效率相似。

綜合上一節的討論結果，可發現二氧化碳的進流濃度似乎較停留時間造成去除效率間的差異影響較大，但依據熱力學平衡公式，在實驗中所設定五種進流濃度下，其二氧化碳去除效率由低至高濃度分別為 76 %、83 %、88 %、92 %及 94 %，皆比實驗值高，代表本實驗設定之停留時間仍顯不足，而流量在 100 ccm ~ 500 ccm 的變動範圍內，流量對去除效率的影響較進流濃度的影響小。

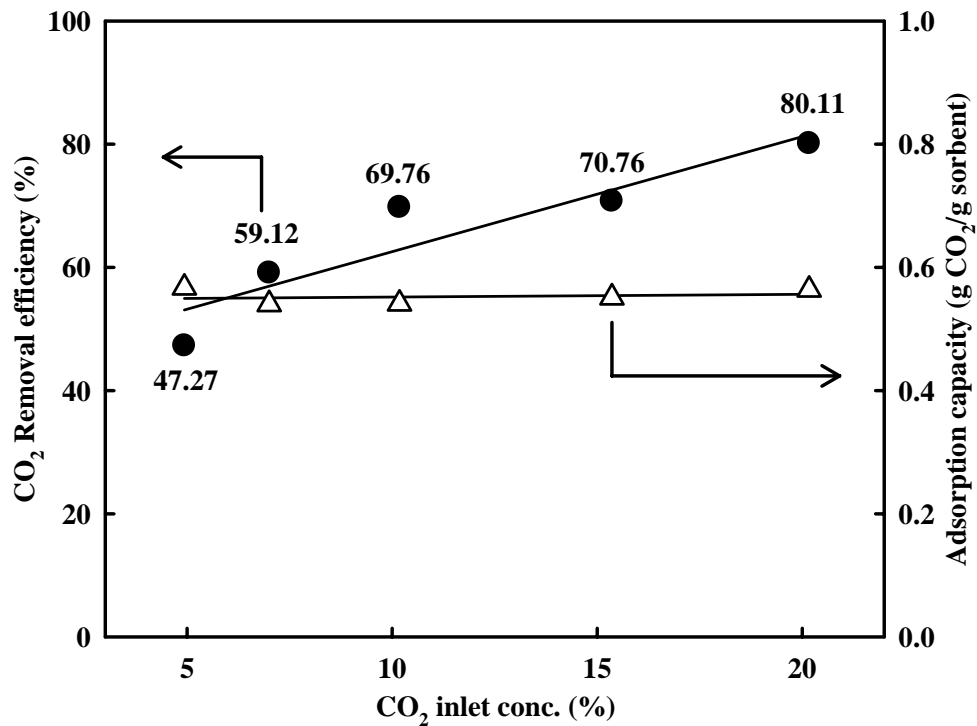


圖 4-24 二氧化碳進流濃度對 CaAl(95)-O 最高去除效率與吸附量之影響

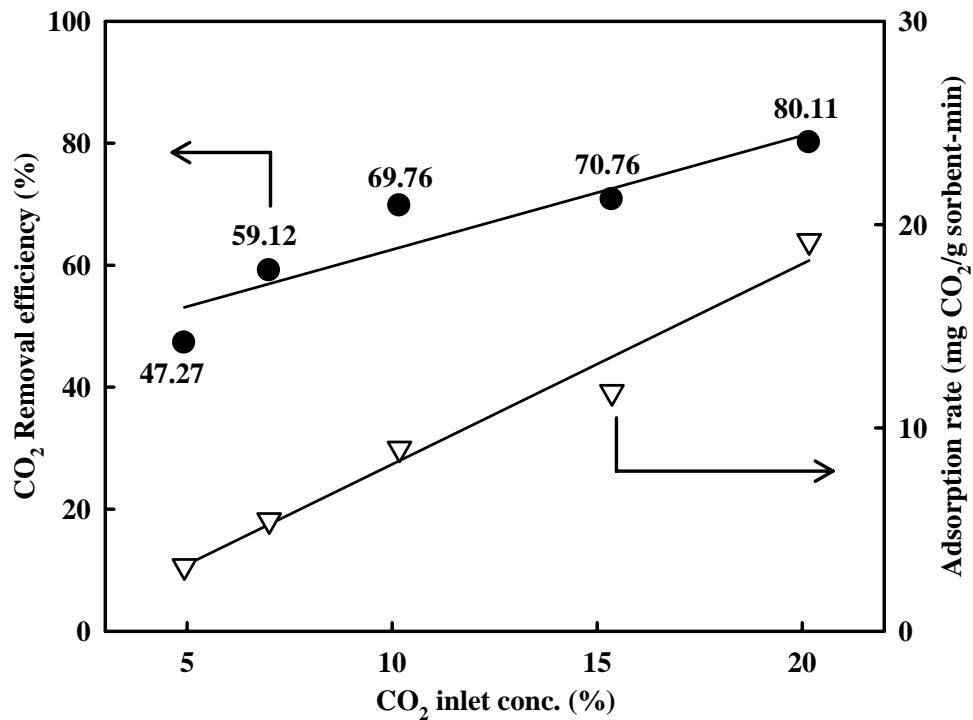


圖 4-25 二氧化碳進流濃度對 CaAl(95)-O 去除效率及快速段吸附速率 (取開始吸附後的前 14 分鐘)之影響

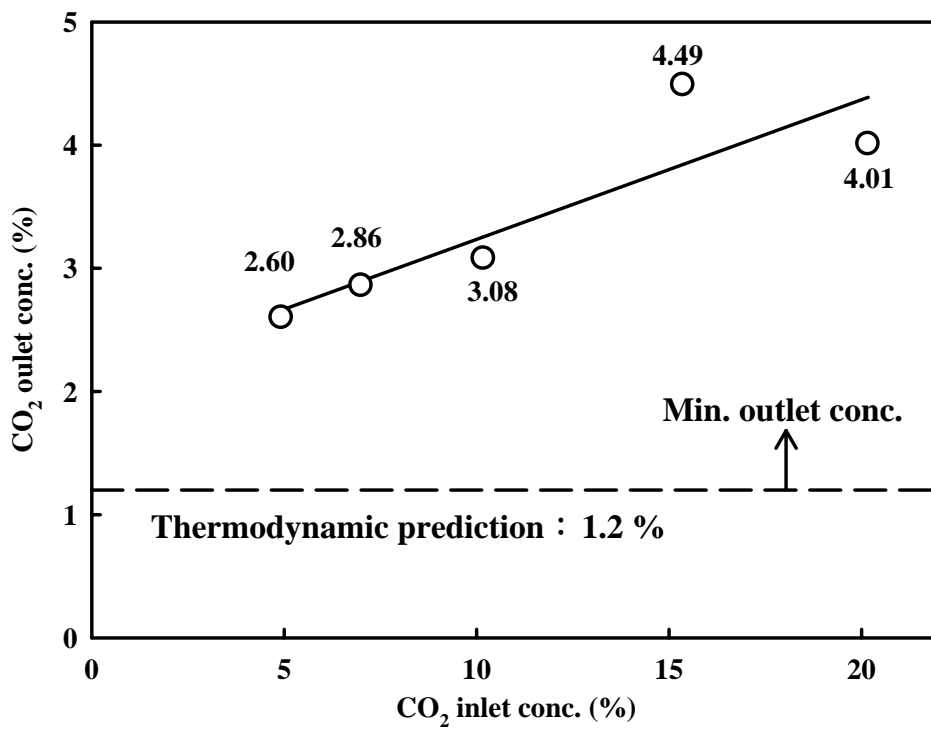


圖 4-26 CaAl(95)-O 最高去除效率下之二氧化碳出流濃度與進流濃度間之關係

#### 4.6.4 反應溫度之影響

在以TGA系統中進行二氧化碳脫附反應，將溫度由650 °C升至850 °C時，必須額外提供能量，且溫度升高至穩定值須經過一定的時間，若能將吸脫附反應控制在相同的溫度下，則勢必可減少能量的損失與大幅節省時間。因此本研究測試CaAl(95)-O分別在650 °C吸附、850 °C脫附二氧化碳，以及700 °C恆溫下進行二氧化碳的吸脫附反應，比較何者為較佳的操作方式。

CaAl(95)-O於650 °C及700 °C下的吸附破出曲線如圖4-27所示，當吸附溫度提高至700 °C時，其對二氧化碳的最高去除效率由70.76 %降至50.18 %，此結果與熱力學公式計算而來的趨勢相符，當吸附溫度越高時，二氧化碳的平衡濃度越高，換句話說，在相同的進流濃度下，高溫吸附會有較低的去除效率。在700 °C時，CaAl(95)-O吸附至飽和所花費的時間則比在650 °C時來得久，但由於進流氣體中二氧化碳的濃度同為15 %，即使溫度不同，兩者的破出曲線的斜率仍極為接近，但700 °C時的曲線在反應的後半段有拖尾的現象，估計多少是受到停留時間不同引起。

CaAl(95)-O於不同溫度下對二氧化碳的吸附容量及吸附速率等數據列於表4-3，當吸附溫度在700 °C時，其飽和吸附容量較650 °C時低，由於氧化鈣捕捉二氧化碳的行為是一種放熱反應[61] (參考反應式4-9)，因此較低的吸附溫度會促使反應向右邊進行，而會有較高的飽和吸附容量。同時表4-2中，700 °C下較低的吸附速率則是受到該溫度下較低的二氧化碳去除效率與較短的停留時間引起。

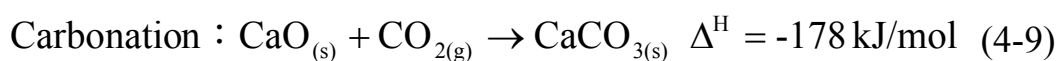
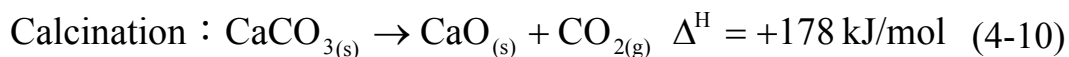


圖4-28為CaAl(95)-O於飽和吸附後，在500 ccm(1 atm, 25 °C)氮氣通過的情況下，分別於850 °C與700 °C脫附二氧化碳時，二氧化碳出

流濃度對脫附時間所作的圖，很明顯的，在850 °C下完全脫附二氧化碳所需的時間遠短於700 °C下脫附，由下列反應式4-10可知，碳酸鈣脫附二氧化碳變成氧化鈣時，為吸熱反應[61]，因此在較高的溫度下反應有利於向右進行，脫附能較快完成。



而藉由GC-TCD分析出口端二氧化碳的濃度，發現在850 °C與700 °C下的最高出流濃度分別是22.69 %以及1.88 %，以公式4-7驗算得知，該溫度下二氧化碳的平衡濃度為47.94 %與3.47 %，此實驗值比理論計算值低的結果尚算合理，而從理論計算值得到的出流濃度值來看，亦可解釋為何在850 °C時脫附較快。儘管將吸附與脫附分別操作在650 °C與850 °C時，於升溫過程中可能會額外消耗能量，但考量到去除效率、吸附容量以及脫附時間等因素，其仍較700 °C的恆溫操作為更適合之方案。



表 4-2 反應溫度對 CaAl(95)-O 吸/脫附行為的影響

	Adsorption temp. (°C)	
	650	700
Retention time (s)	0.41	0.39
Removal efficiency (%)	70.76	50.18
Adsorption capacity (g CO <sub>2</sub> /g sorbent)	0.551	0.516
Adsorption rate (g CO <sub>2</sub> /g sorbent-min)	11.77	8.12
	Desorption temp. (°C)	
	850	700
CO <sub>2</sub> outlet conc. (%)	22.69	1.88
Equilibrium CO <sub>2</sub> conc. form eq.(8) (%)	47.97	3.47



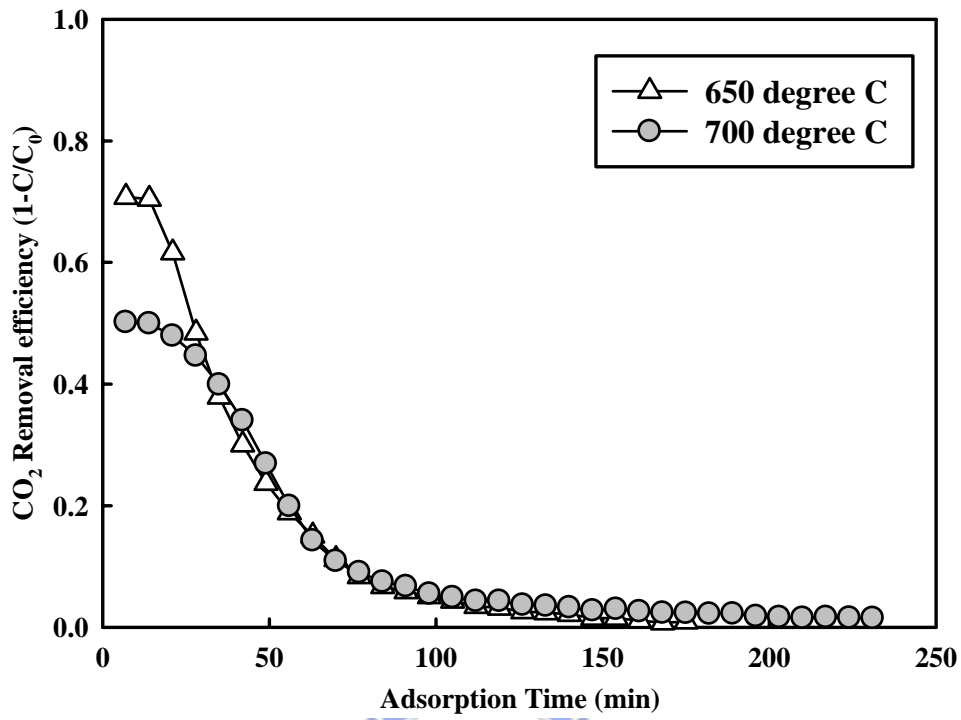


圖 4-27 CaAl(95)-O 在不同吸附溫度下對二氧化碳之破出曲線

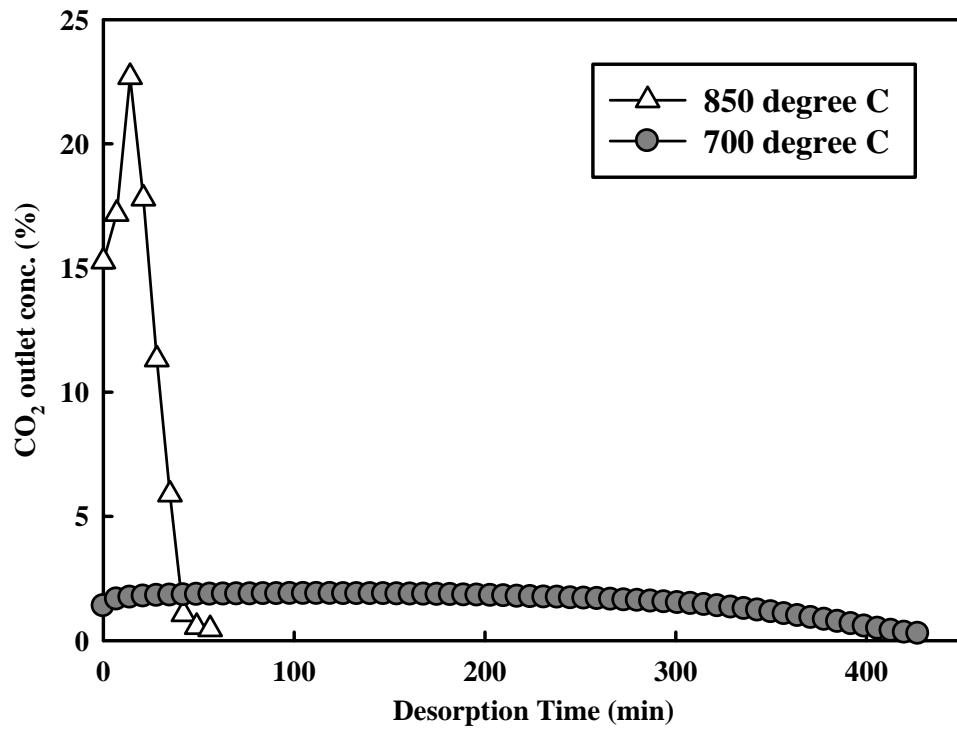


圖 4-28 CaAl(95)-O 在不同脫附溫度下二氧化碳的出流濃度

#### 4.7 填充管柱系統之循環測試

使用填充管柱進行二氧化碳的循環吸脫附測試時，各吸附劑之填充高度皆為 6.5 cm，在 500 ccm(1 atm, 25 °C)的進流流量下，其空床停留時間約為 0.45 秒，其他詳細之操作參數可查閱表 3-4。

圖 4-29 為各吸附劑在相同填充高度下，進行循環測試時的最高二氧化碳去除效率，其中值得注意的是使用硝酸鋁改質的氧化鈣 CaAl(75)-I 分成 A 與 B 兩吸附劑，為使用填充管柱進行二氧化碳的吸脫附測試，吸附劑製備的規模必須放大(每次約可產 10 g)，CaAl(75)-I-A 便是在這種情況下所製備出的樣品，但在圖 4-29 中可發現，其於各循環中二氧化碳去除效率皆十分的低( $< 30\%$ )，此結果與 CaAl(75)-I 在 TGA 系統中測試時吸附容量的趨勢相差甚遠，因此本研究重新分批製備 CaAl(75)-I 後(每次吸附劑產量約 1 g)，再將其蒐集用以進行填充管柱的測試，並將其命名為 CaAl(75)-I-B，在這種情況下，可以發現其二氧化碳的去除效率被大幅提升至將近 70%，而且十分接近 CaAl(95)-O 之去除效率。從此結果可得知，欲擴大改質吸附劑的生產規模時，使用硝酸鋁改質的氧化鈣可能會有品質不穩定的現象發生，而使用有機鋁進行改質時，則不會出現此類情況。

而由圖 4-29 亦可發現，最高的二氧化碳去除效率出現在未經任何改的氧化鈣(CaO)，其去除效率約比 CaAl(95)-O 高出 10%，造成此現象的確切原因目前雖尚不明瞭，但實驗發現，隨吸附劑中氧化鈣含量的升高，其單位體積的重量亦越重，當在管柱中填充 6.5 cm 的吸附劑時，剛好以 CaO 的填充重量最重，推測這重量上的差別可能是造成 CaO 會有較高去除效率的原因。如果固定吸附劑填充重量在  $8.2\pm 0.3$  g 範圍，此時 CaAl(95)-O、CaAl(75)-O 與 CaAl(75)-I 三者的填充高度恰好也是 6.5 cm，因此其在圖 4-29 與圖 4-30 的結果相同，但

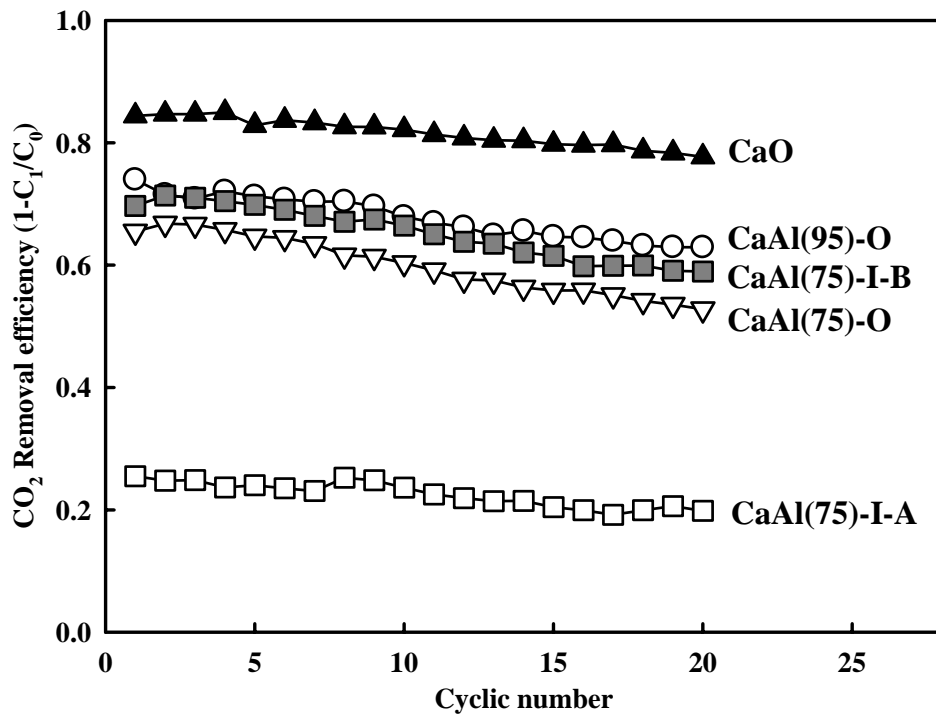


圖 4-29 相同填充高度下(6.5 cm)，各吸附劑於管柱進行循環測試時的最高二氧化碳去除效率

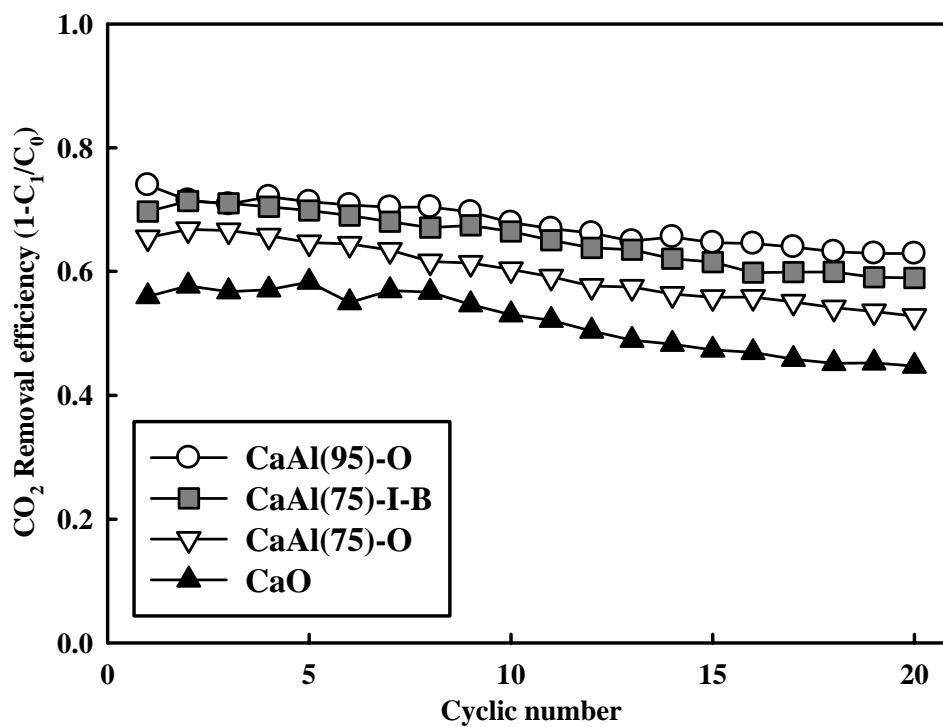


圖 4-30 相同填充重量下(8.2±0.3 g)，各吸附劑於管柱進行循環測試時的最高二氧化碳去除效率

CaO 的填充高度則由 6.5 cm 降至 5 cm，使得其於第一循環中對二氧化碳的去除效率，由 84 % 降至 56 %，經過 20 循環後，兩者的去除效率依舊是 20 % 左右的相差，而劣化趨勢則幾近相同，由圖 4-31 的結果可知，如果實驗操作在相同的填充重量下，CaAl(95)-O 有較佳的二氧化碳去除效率。

圖 4-31 中比較了 CaAl(95)-O 分別於 TGA 與填充管柱系統下進行循環吸脫附對二氧化碳的吸附容量。CaAl(95)-O 於管柱系統中第一循環的吸附容量將近為其於 TGA 系統中的兩倍，這是由於管柱系統中的吸附時間為 30 分鐘，而 TGA 系統僅有 10 分鐘造成。此外，相較於 TGA 系統中二氧化碳是以擴散的方式與吸附劑接觸，管柱系統中的二氧化碳則是直接通過填充床，直接與 CaAl(95)-O 表面接觸，大幅降低二氧化碳擴散至吸附劑所需的時間，使得 CaAl(95)-O 在管柱測試的前 10 循環中有較高的吸附容量。但在經過 10 循環後，吸附容量不論在 TGA 或管柱系統中，其劣化趨勢十分相似，這是因為影響吸附速率的限制因子，已由二氧化碳擴散至吸附劑表面轉變為其擴散通過生成之碳酸鈣層所引起。

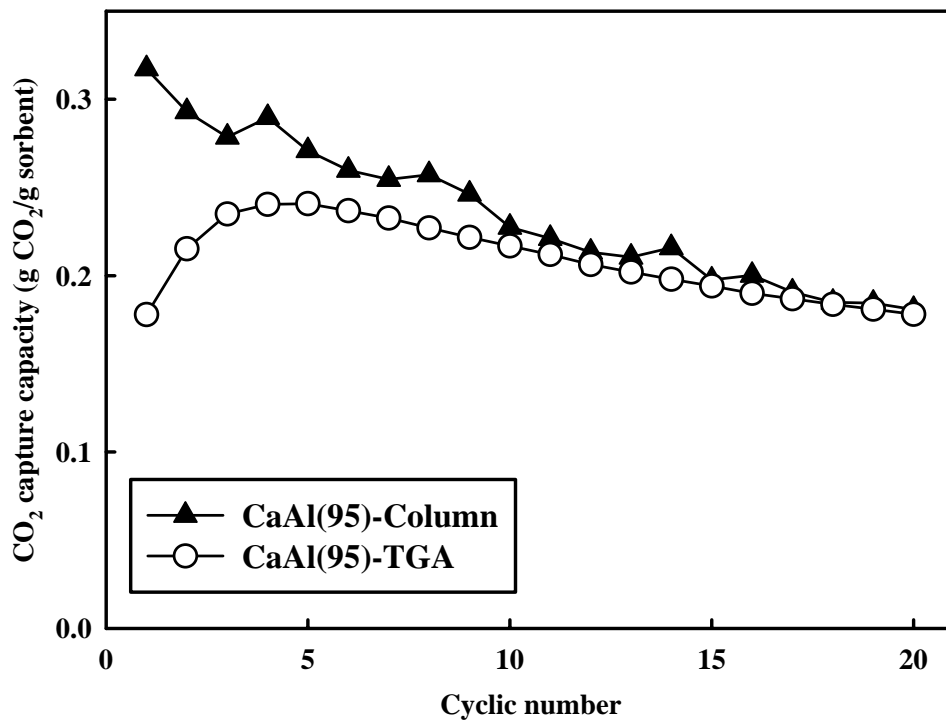


圖 4-31 TGA 與填充管柱系統中 CaAL(95)-O 之循環吸附容量比較

#### 4.8 TGA 與管柱實驗之 CO<sub>2</sub> 吸/脫附速率比較

由於以TGA系統進行二氧化碳的吸脫附測試時，無法得知其對二氧化碳的去除速率，因此其吸附速率，由吸附劑於全部反應時間內所能捕捉的二氧化碳量計算而得，圖4-32中比較了循環吸附能力最佳的CaAl(95)-O與未改質氧化鈣(CaO)兩者的吸附速率。

由圖4-32中可發現，CaAl(95)-O與CaO的吸附速率與其吸附容量呈現相通的趨勢，CaO於第一循環之吸附速率為 $25.3 \pm 1.5$  mg/g min，較CaAl(95)的 $20.1 \pm 2.4$  mg/g min來得高，但經過3循環後，CaAl(95)-O的吸附速率明顯優於CaO。欲進行二氧化碳的脫附時，TGA的溫度會由 $650^{\circ}\text{C}$ 以 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率上升至 $850^{\circ}\text{C}$ ，因此僅需5分鐘的時間即可達目標溫度，研究中發現，在進流氣體為氮氣的情況下，當溫度達到 $750^{\circ}\text{C}$ 左右，吸附劑即開始脫附二氧化碳，至二氧化碳脫附完全的時間約為 $2.3 \pm 0.2$ 分鐘，因此實驗中設定在 $850^{\circ}\text{C}$ 下維持1分鐘的已十分充足。各循環中CaAl(95)-O與CaO在這 $2.3 \pm 0.2$ 分鐘內的脫附速率整理於圖4-31中，可發現兩者脫附速率所呈現的趨勢與其吸附速率十分接近，因此可知，經過有機鋁改質後的氧化鈣CaAl(95)-O，於循環再生時有較佳的吸附與脫附速率。

圖 4-33 為使用有機鋁改質的 CaAl(95)-O 與未改質的氧化鈣 CaO 氧化鈣於管柱系統中的吸附速率(僅考慮反應開始後的前 14 分鐘)，可以發現兩者的吸附速率十分相近，幾乎不分上下，此結果與使用 TGA 系統所獲得的結果有所出入，這是由於之前所提到的，計算 TGA 系統之吸附速率時，其考慮的時間為 10 分鐘內的全部吸附時間，但在管柱系統中，僅考慮全吸附反應 30 分鐘的前 14 分鐘，此時各吸附劑皆最高的二氧化碳去除效率，而上一節的討論中有提到，儘管 CaO 一開始的去除效率較 CaAl(95)-O 高，但由於後續去除效率隨時間的

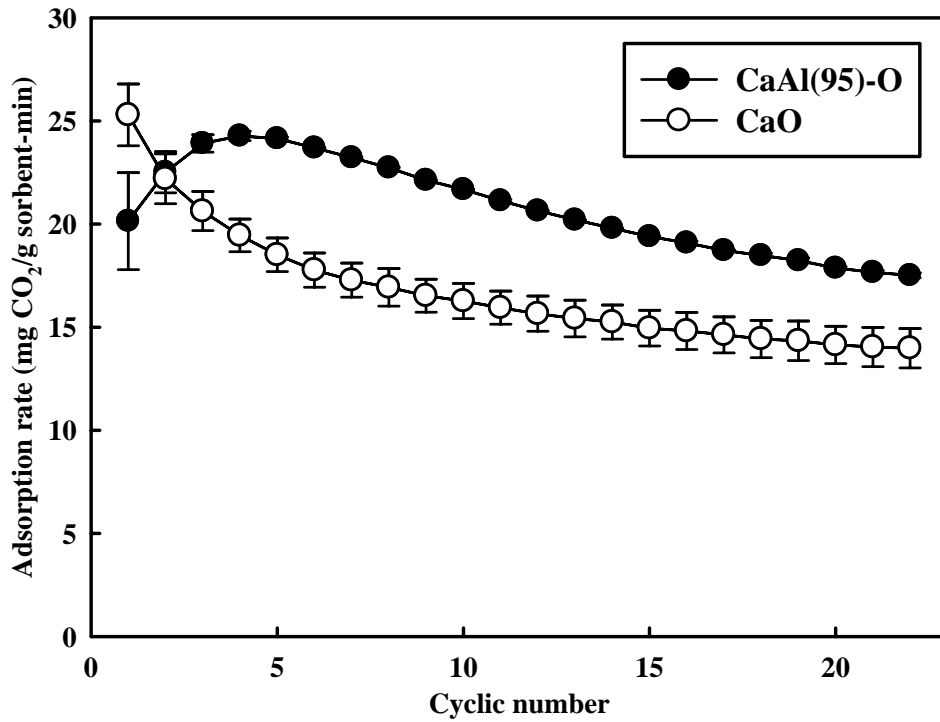


圖 4-32 CaAl(95)-O 與 CaO 於 TGA 系統中各循環之吸附速率比較

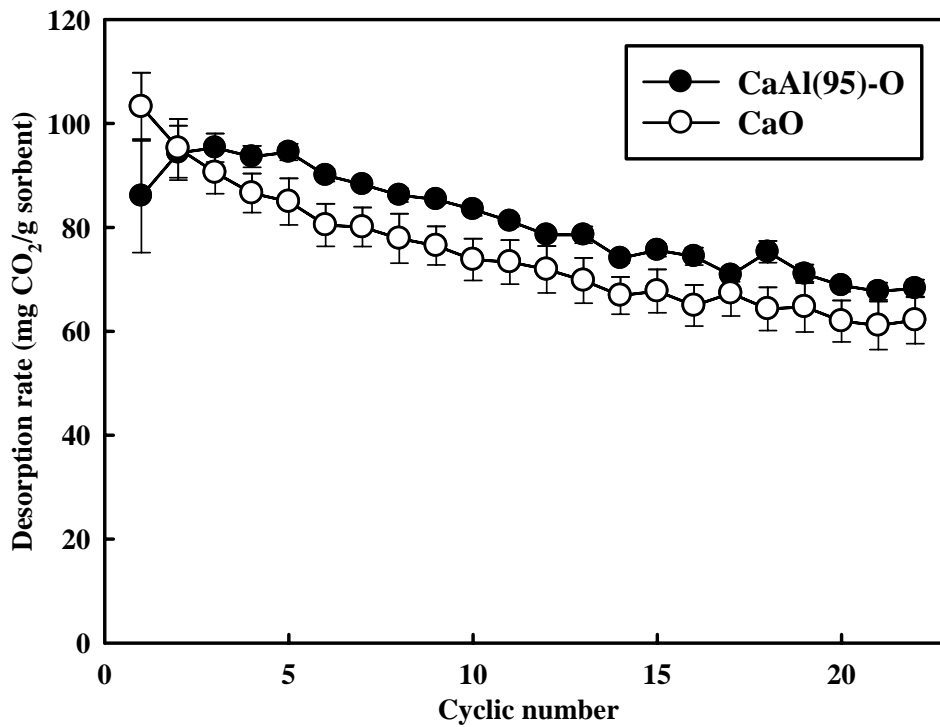


圖 4-33 CaAl(95)-O 與 CaO 於 TGA 系統中各循環之脫附速率比較

經過而快速下降，因此經計算後其吸附速率會與 CaAl(95)-O 相近。

比較圖 4-32 與圖 4-34 的結果，發現儘管 TGA 系統中進流二氧化碳的濃度較管柱系統中的 15 % 少 5 %，但 CaAl(95)-O 與 CaO 於 TGA 系統中的吸附速率皆較其於管柱系統中來得高，這主要是由於兩者流量間的差異所造成，進行循環吸脫附測試時，TGA 系統中的流量為 40 ccm(1 atm, 25 °C)，而管柱系統的流量卻高達 500 ccm(1 atm, 25 °C)，雖然 TGA 系統的氣體停留時間無法準確計算得知，但光從兩系統如此大的流量差異，即可推測 TGA 系統中的停留時間較管柱系統大上許多，因此管柱系統在較短的停留時間下，其二氧化碳吸附速率亦相對較低。





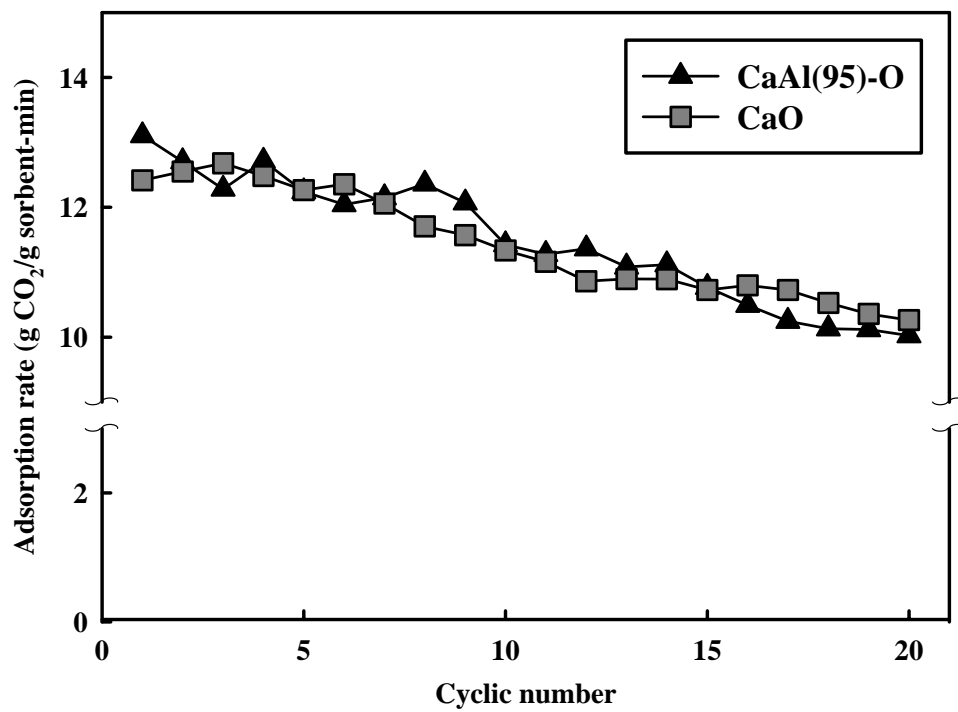
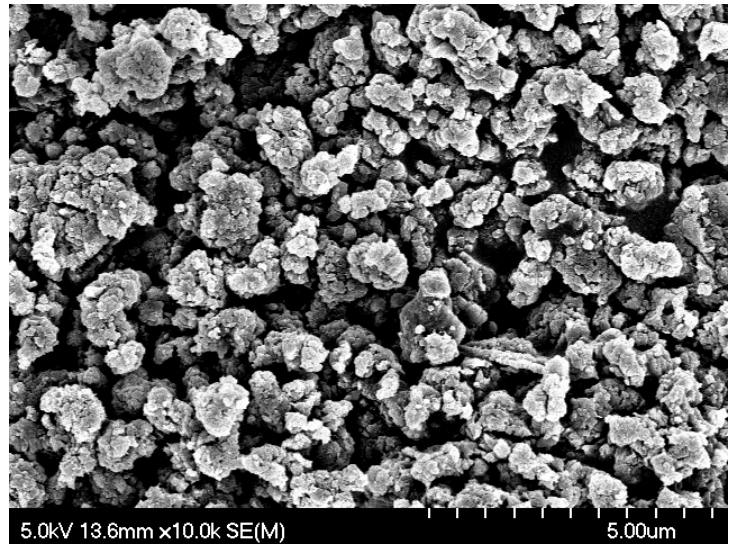
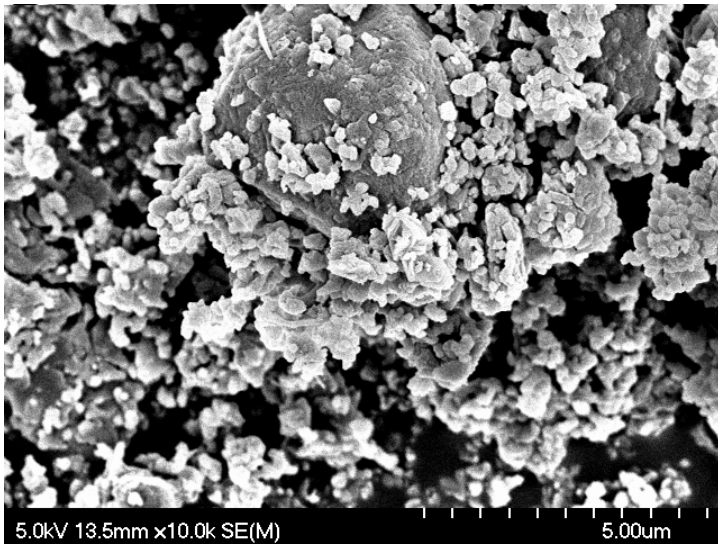


圖 4-34 CaAl(95)-O 與 CaO 於管柱系統中每循環的吸附速率比較

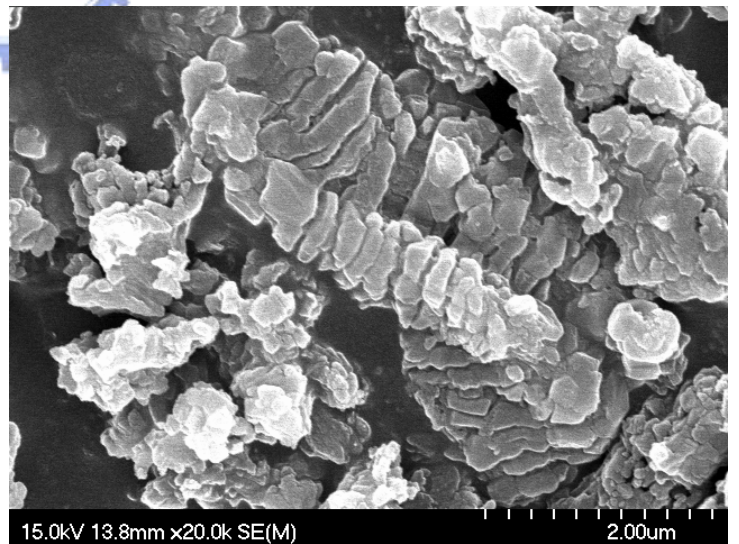
## 4.9 SEM特性分析

在圖4-35(a)的SEM中，可得知本研究所製備出的CaAl(95)-O吸附劑，其顆粒大小約分佈在2~3  $\mu\text{m}$ 之間，當其在TGA系統中經過23次循環吸脫附測試，顆粒有明顯變大的跡象，大小約為5~10  $\mu\text{m}$ (圖4-35(b))，此結果表示添加有機鋁改質的CaAl(95)-O，似乎仍會有些許燒結的現象發生，造成其吸附量隨循環次數的增加而些微的降低。進一步將倍率放大後，可從圖4-36(a)中發現經循環後的CaAl(95)-O，除了有較大的顆粒生成外，亦有許多顆粒團聚的現象，此現象即是氧化鈣因燒結而形成大顆粒的中間過程。

圖 4-36(a)、(b)分別比較同樣經過 23 次循環吸脫附後的CaAl(95)-O 與 CaO，可發現兩者在外觀上有很大的差別，CaAl(95)-O 在外觀上呈現顆粒分布的型態，而未改質的 CaO 則呈現塊狀堆積的結構。造成兩者如此大的差異在於進行改質時，氧化鈣與水接觸反應，因水合作用生成氫氧化鈣時，其莫爾體積由  $16.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$  增加至  $33 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ，同時亦有大量的熱被釋出(參考公式 4-5)，使得較細小的氫氧化鈣顆粒得以生成並懸浮分在溶液中，經鍛燒處理後即可獲得顆粒較小氧化鈣[5]。而有機鋁經鍛燒後生成的  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ，因為均勻分散在氧化鈣顆粒間的關係，於 CaAl(95)-O 高溫再生時發揮其耐高溫的特性，大幅降低了吸附劑中氧化鈣顆粒的燒結情形，不若圖 4-36(b) 中未改質的 CaO，有塊狀及片狀堆積的情況發生。



(a) 吸附前 (b) 23 次循環後  
 圖 4-35 CaAl(95)-O(a)吸附測試前、(b)經 23 次循環吸脫附後之 SEM 圖



(a) CaAl(95) (b) CaO  
 圖 4-36 (a)CaAl(95)-O、(b)CaO 經 23 次循環吸脫附測試後之 SEM

#### 4.10 比表面積&孔徑特性分析

藉由高解析度自動物理脫附分析儀分析改質前後的氧化鈣，可知 CaO 在循環前/後的 BET 比表面積為 16.02 與 16.56 m<sup>2</sup>/g，CaAl(95)-O 則分別為 13.83 與 9.02 m<sup>2</sup>/g，改質前氧化鈣較高的比表面積可以解釋於管柱系統進行循環吸附測試，在相同的吸附劑填充高度下，CaO 會有最高的二氧化碳去除效率，顯示較大的比表面積確實可提供較多的活性位置，因此在一開始有較高的吸附速率。

圖 4-37 為 CaO 與 CaAl(95)-O 的孔洞面積分佈，可發現不論是改質前後與循環前後的氧化鈣，其孔洞面積主要分布在 1~10 nm，而圖 4-38 為 CaO 與 CaAl(95)-O 循環前後的孔洞體積分佈，其中循環前的 CaAl(95)-O 較 CaO 在 40~100 nm 範圍內有較多的孔洞體積，此較大的孔洞，可避免氧化鈣吸附二氧化碳後所形成的碳酸鈣堵住孔洞的開口，之後可讓二氧化碳快速進入吸附劑內部繼續反應[58]；而 CaO 經過循環後，其部份孔洞體積已由 40~100 nm 轉變為 10~40 nm，推測此範圍的孔洞大小因較容易被碳酸鈣堵住，因此在實驗中會發現，CaO 對二氧化碳的去除效率隨吸附時間的增加而快速下降，即吸附破出曲線的斜率較陡，相較之下，CaAl(95)-O 因比表面積較低的關係(參考表 4-3)，其最高去除效率比 CaO 來得低，但因為具有 40~100 nm 範圍的孔洞體積，使得其破出曲線斜率較為平緩的關係，而有較好的二氧化碳吸附容量。

表 4-3 改質前/後氧化鈣之比表面積&孔洞體積資料

	Cycles no.	SA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
CaO	fresh	16.02	0.036
	20	16.56	0.047
CaAl(95)-O	fresh	13.83	0.043
	20	9.02	0.024

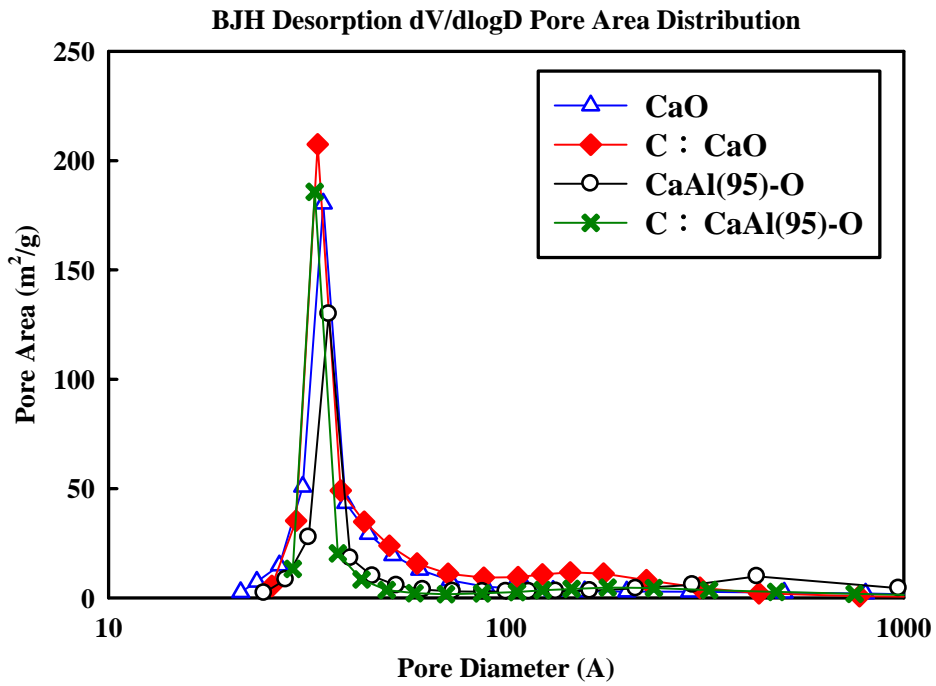


圖 4-37 孔洞面積分佈(“C”表示經過 20 循環後的樣品)

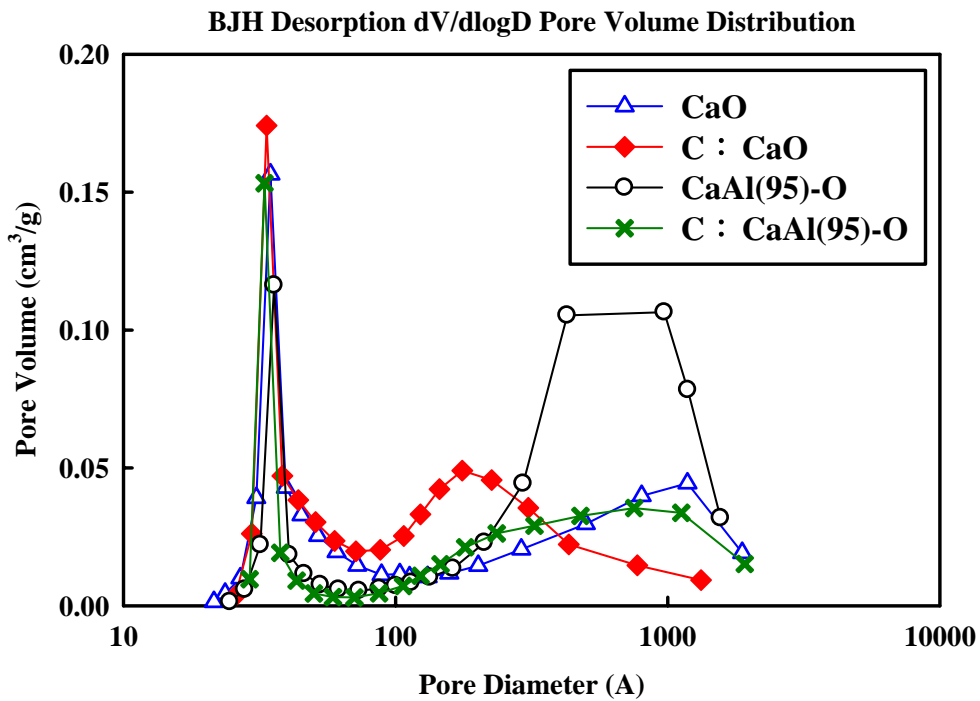


圖 4-38 孔洞體積分佈(“C”表示經過 20 循環後的樣品)

綜合 XRD、SEM 與孔洞體積的分析結果，本研究對氧化鈣捕捉二氧化碳的行為模式進行可能之推測，圖 4-39 即為改質前/後氧化鈣吸附二氧化碳的示意圖，進行吸附反應時，進流氣體中的二氧化碳首先與分布於吸附劑表面的氧化鈣直接接觸，而相較於氧化鈣經改質後會生成  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  物種分散於吸附劑內，未改質者因吸附劑中全為氧化鈣的關係，表面有更多的活性位置提供與二氧化碳接觸的機會，使其在吸附初期有較高的二氧化碳去除效率，而捕捉下來的二氧化碳會與氧化鈣之後行成碳酸鈣，由於碳酸鈣容易在較低的溫度下燒結與聚集，當吸附進行一段時間，形成的碳酸鈣會完全將吸附劑的孔洞堵塞與表面覆蓋，此時二氧化碳則必須先擴散過此碳酸鈣層，方可與內部的氧化鈣繼續反應，因此造成後續的二氧化碳去除效率快速下降。

改質後的氧化鈣，在捕捉二氧化碳一段時間後，儘管仍有碳酸鈣層的生成，但由於吸附劑中有較大的孔洞存在，且  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  分布其中，因  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  不與二氧化碳反應的特性，能隔開生成的碳酸鈣，避免其聚集與燒結，同時藉由 Scherrer Equation 計算可知， $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  與  $\text{CaO}$  的大小相近，將改質吸附劑的可能型態繪於圖 4-39，因為  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  的存在，令吸附劑表面不至被碳酸鈣完全覆蓋，除了擴散通過外，氣流中的二氧化碳得以從部份碳酸鈣與  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  的縫隙快速進入，與內部的氧化鈣進行反應，使其較未改質者有較快的吸附速率，因此於後續的二氧化碳去除效率也高。

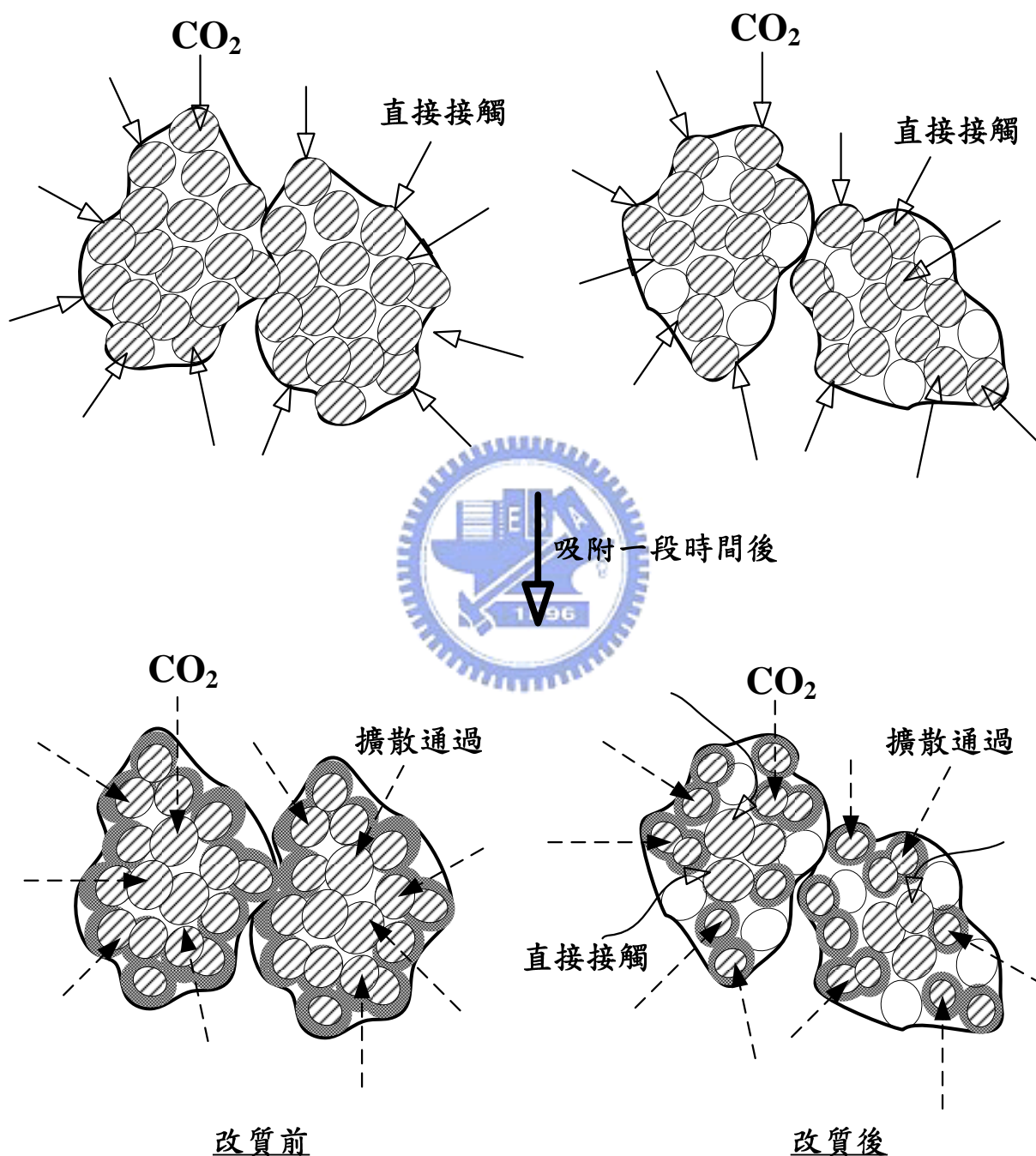


圖 4-39 改質前/後氧化鈣的二氧化碳吸附行為示意圖

## 4.11 改質石灰石之應用可能性

### 4.11.1 石灰石之吸附特性

由於氧化鈣在自然界並不是一種穩定的物質，但環境中存在著大量的碳酸鈣(limestone，亦稱為石灰石)，只要將石灰石經適當處理後，即可得到大量之天然石灰(natural lime，氧化鈣為主要成分)，圖 4-40 為本研究針對台灣花蓮縣自產的石灰石於 TGA 系統中進行二氧化碳脫附後再吸附的初步分析，當石灰石於氮氣環境下逐漸加熱超過 750 °C 後，石灰石即開始脫附二氧化碳，完全脫附後其重量僅剩原本之 56 %，代表所脫附的二氧化碳佔全部石灰石重量的 44 %，與氧化鈣所能吸附二氧化碳的理論值十分接近，顯示鍛燒此石灰石後所產生的石灰中含有很高純度的氧化鈣。

將 TGA 溫度降至 650 °C 後並通入 10 % 的二氧化碳氣體，進行吸附反應，由圖 4-40 可發現天然石灰的吸附反應可明顯分成快速吸附段與緩慢吸附段，此現象與許多文獻相同[7, 8, 45, 48]，所有被捕捉的二氧化碳中，約 90 % 以上是在切換二氧化碳後的前 10 分鐘內被捕捉，而後續的 10 ~ 60 分鐘內，對總吸附容量的增加效益不大，因此測試天然石灰循環吸附二氧化碳能力的實驗設定，仍維持與分析氧化鈣時相同，在進行吸附時間為 10 分鐘的 22 循環後，並於最後一循環將吸附時間延長為 1 小時。

天然石灰於 TGA 中反覆吸脫附二氧化碳之重量變化繪於圖 4-41，石灰石經過一開始 850 °C 的前處理後，可完全脫附二氧化碳成為石灰，而其於每循環的脫附程序中，亦可將所捕捉的二氧化碳完全脫附，不會有殘留的問題，此部分與氧化鈣相同。對照圖 4-4，可發現兩者有明顯的不同處，首先在最後一循環中，石灰的重量變化曲線中與圖 4-40 十分類似，大部分的二氧化碳是在進行吸附後的前 10 分



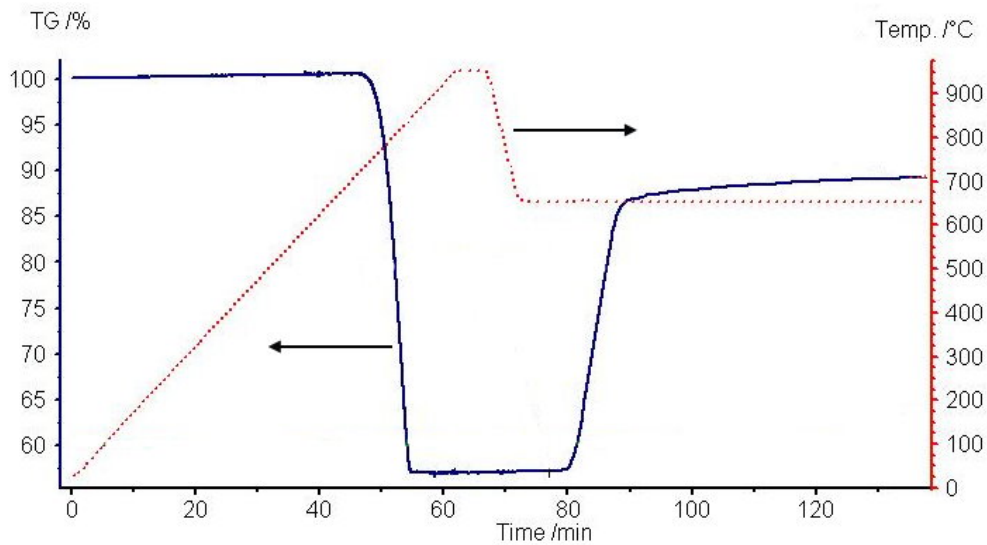


圖 4-40 石灰石於 TGA 系統中吸/脫附二氧化碳的反應特性(其中 y 軸 TG /%表重量變化百分比)

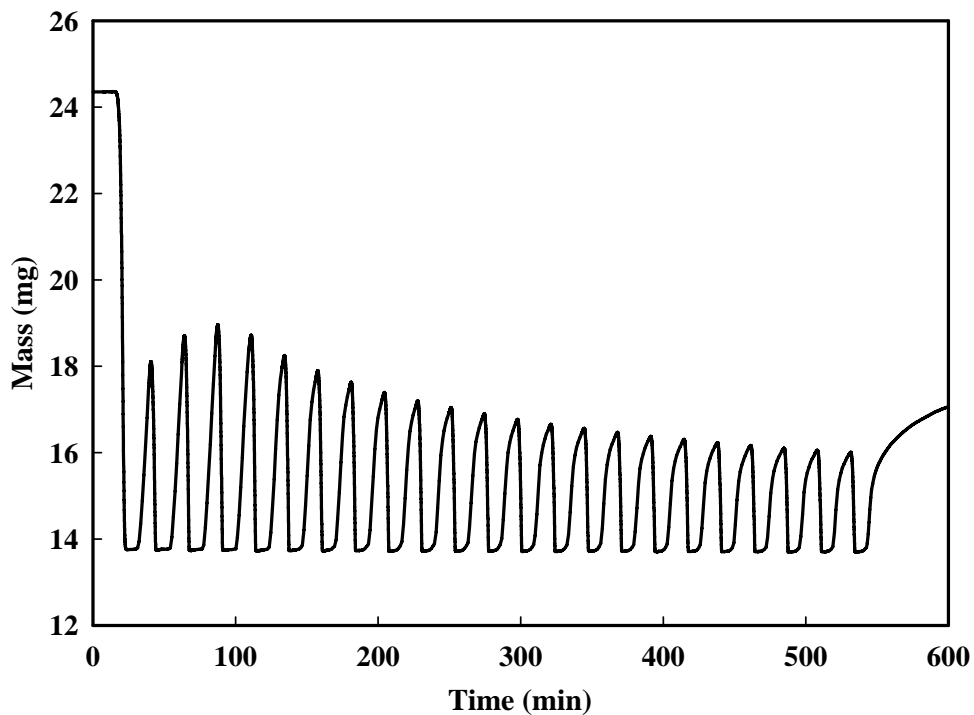


圖 4-41 石灰石於 TGA 中反覆吸脫附二氧化碳之重量變化圖(各循環吸附時間為 10 min，最後一循環的吸附時間為 1 hour)

鐘被捕捉下來，而研究所使用的氧化鈣藥品，其重量變化曲線較無顯著的快速與緩慢吸附段分別。

此外，在循環測試的前 3 循環中，石灰吸附後的重量變化有逐漸上升的趨勢，在前幾節的討論中，此現象僅出現在改質後的氧化鈣，為確定這現象，其進行重複試驗後的結果繪於圖 4-42，test 2 為整理圖 4-41 所繪出的循環吸附容量，test 1 即代表石灰重複實驗之結果，測試中其對二氧化碳的吸附容量隨再生次數的上升而逐漸下降，此下降現象在前 5 循環中尤其明顯，而除了前 5 循環中 test 1 與 test 2 的吸附量有較大的差異外，兩者在後續循環中的劣化趨勢極為類似，因此造成 test 2 吸附容量在吸附的前幾循環中逐漸上升的現象，應是 TGA 操作吸附與脫附反應時切換進流氣體上的問題，test 2 的情況可能就是切換氮氣至 10% 二氧化碳的時間稍慢而引起。

圖 4-43 中比較了天然石灰與藥品級氧化鈣的二氧化碳循環吸附容量，在吸附時間為 10 分鐘的前 22 循環中，天然石灰皆較藥品級氧化鈣有更好的吸附容量，但其劣化的情況相較之下則較為明顯，而在最後一循環 1 時間的飽和吸附測試中，天然石灰的吸附量僅比藥品級氧化鈣高一點，推測可能是受到兩者孔洞結構間的差異，使兩者在吸附行為上有所不同。

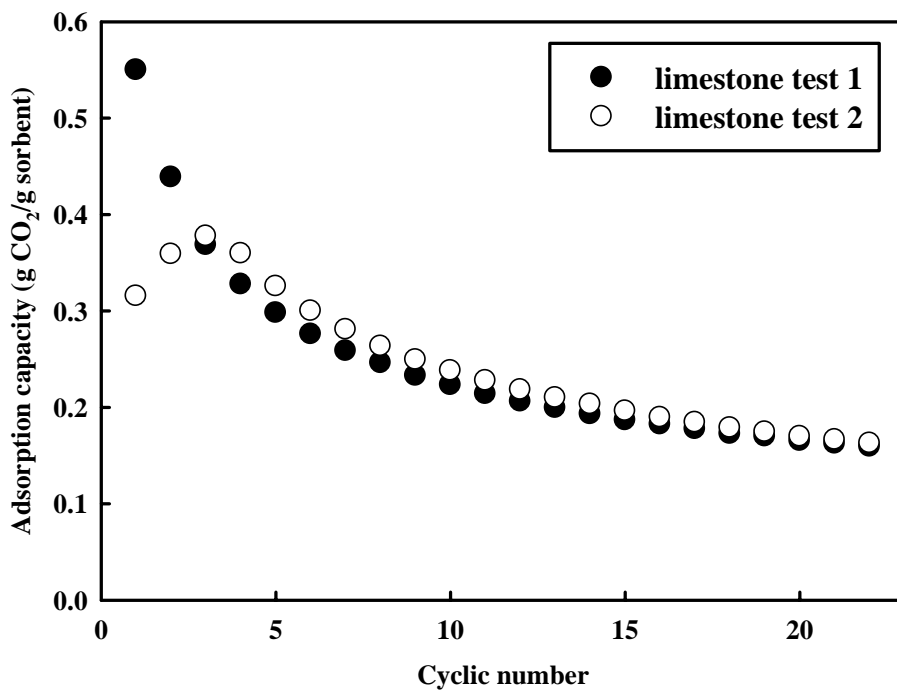


圖 4-42 TGA 系統中石灰石循環吸脫附二氧化碳之重複試驗

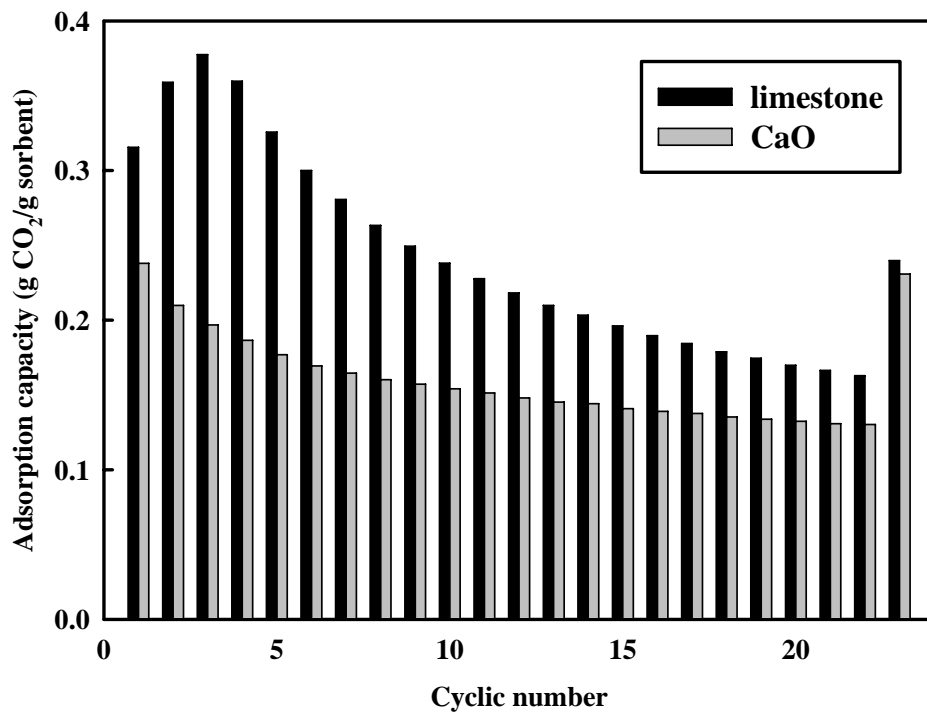


圖 4-43 石灰石(limestone)在 TGA 系統之二氧化碳循環吸附容量

#### 4.11.2 以有機鋁改質石灰石

於上一章節的討論中，已知本研究中所使用之國產石灰石具有高純度的氧化鈣，而經適當處理即可將石灰石轉換為氧化鈣，本研究是將天然石灰石於900 °C的高溫下充分鍛燒2小時後，蒐集得高純度之石灰(lime)。而之前結果與討論中，得知在使用有機鋁改質的情況下，當吸附劑中含95 wt%氧化鈣時會有最佳的二氧化碳吸附容量與再生能力，因此本研究將天然石灰作為改質前驅物，在相同的有機鋁改質流程下，製備出含95 wt%氧化鈣的lime-CaAl(95)吸附劑。

圖4-44中比較了CaAl(95)-O與lime-CaAl(95)於TGA系統之循環吸附容量，以了解前驅物對改質效果的影響。CaAl(95)-O與lime-CaAl(95)在吸附行為上有相似的地方，在測試的前幾循環中，儘管lime-CaAl(95)的變化較小，兩者的吸附容量仍隨循環次數的上升而有增加的趨勢，這似乎是以有機鋁改質後的吸附劑間共有的特徵。而隨著循環次數的漸增，發現lime-CaAl(95)的劣化似乎較CaAl(95)-O來得快，在最後一循環1小時的飽和吸附中，仍是CaAl(95)-O有較高的吸附容量，此結果顯示不同之氧化鈣來源，會影響改質後吸附劑的效果。推測天然石灰中仍含有不純物，因此若要獲致更好之效率，必須再重新調整吸附劑中鈣與鋁的百分比。

圖4-45為lime-CaAl(95)與未改質石灰(lime)的循環吸附容量比較，在吸附時間為10分鐘的前22循環裡，lime-CaAl(95)的吸附容量皆比lime低，但其劣化速率明顯較慢，此結果證實添加有機鋁改質，確實可降低反覆利用時的劣化情形，推測在經過更多循環的再生後，lime-CaAl(95)的吸附容量將超越lime。而兩者在1小時飽和吸附(最後一循環)結果中，lime-CaAl(95)的吸附容量比lime來得高，因此可確定使用有機鋁改質後，吸附劑於緩慢吸附段會有較高的吸附速率。

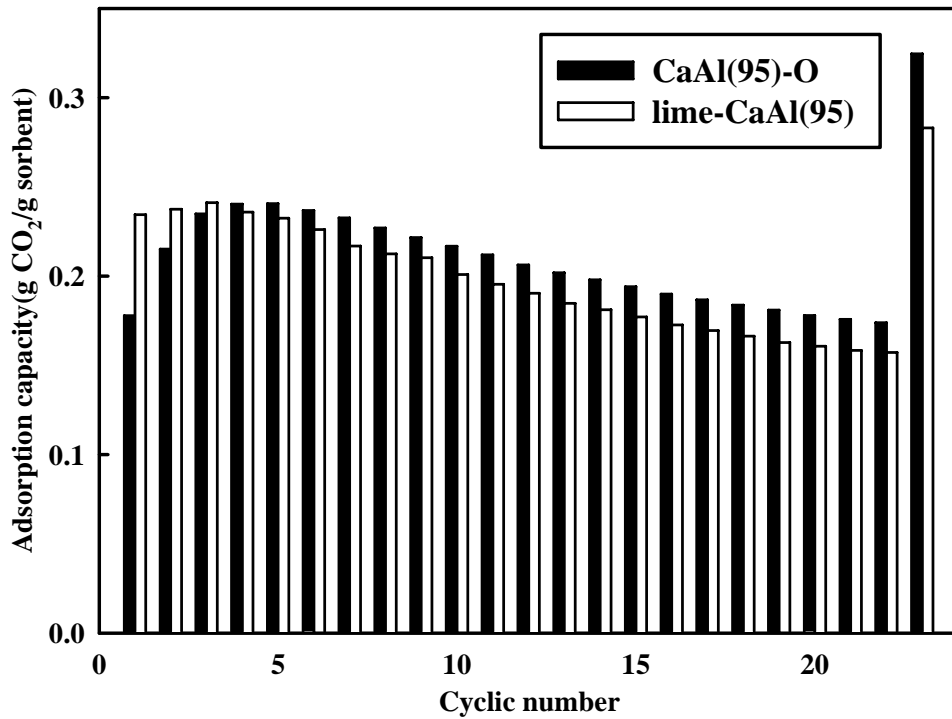


圖 4-44 不同改質前驅物對循環吸附容量之影響(CaAl(95)-O 前驅物為藥品級氧化鈣，lime-CaAl(95)為天然之石灰)

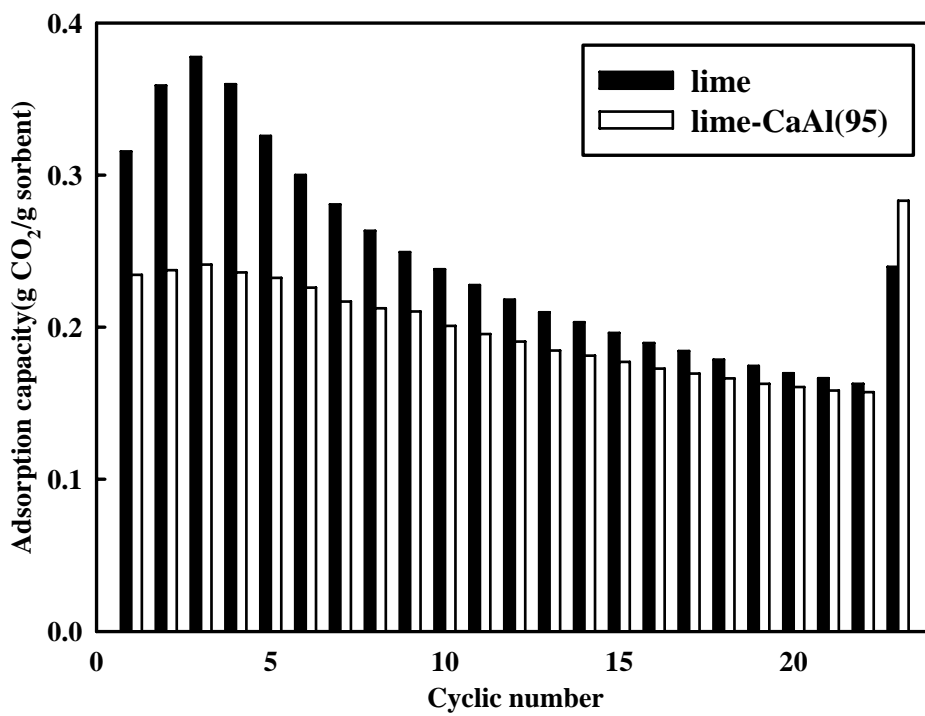


圖 4-45 改質前/後石灰之吸附容量比較

#### 4.12 成本估算與能量損失

在進行成本估算前，首先定義物料消耗成本C為：

$$C = \frac{\text{吸附劑花費成本}}{\text{所捕捉下來的CO}_2\text{量}} \text{ (NT/Kg CO}_2\text{)} \quad (4-11)$$

而文獻資料指出，一個發電功率為500MW的燃煤電廠一日會排放將近1000噸的CO<sub>2</sub>[2, 64]，從實驗結果可知，在CO<sub>2</sub>進流濃度15%、氣體停留時間為2.05秒時，CaAl(95)-O對CO<sub>2</sub>的捕捉效率高達~84%(參考圖4-15)，因此可估算每日最多捕捉約8400噸的CO<sub>2</sub>。但為維持較高的CO<sub>2</sub>捕捉效率，建議應以2小時做一循環對吸附劑進行替換，因此每2小時的CO<sub>2</sub>捕捉量為700噸。圖4-14中，CaAl(95)-O經過68循環後，其吸附量仍可達0.26 g CO<sub>2</sub>/g sorbent，如果保守估計其每循環可捕捉0.25 g CO<sub>2</sub>/g sorbent，即可算出每2小時需(CaAl(95)-O)2800噸。

管柱實驗中，CaAl(95)-O在850 °C的N<sub>2</sub>下，最快1小時即可將CO<sub>2</sub>完全脫附，而CaAl(95)-O由850 °C降至650 °C又需要約1小時的時間，因此上述以2小時做一循環為合理的假設，若一處理系統以2份吸附劑做循環，則一份吸附劑每天會循環6次。目前工業級的石灰石單位成本約為2 NT/Kg，換算即可得石灰的單位成本為3.57 NT/Kg，由於有機鋁未能詢問到工業級的價錢，在此以改質所用的試藥級來計算，其成本為1900 NT/Kg，欲製備1 Kg的CaAl(95)-O時，約需要1 Kg的氧化鈣和0.1 Kg的有機鋁，因此我們估算CaAl(95)-O的成本約為193.57 NT/Kg。

根據以上假設，本研究之CaAl(95)-O的物料消耗成本C，NT/Kg CO<sub>2</sub>，可寫成下式：

$$C = \frac{k \times M_{\text{sor}} \text{ Kg - sorbent} \times D \frac{\text{NT}}{\text{Kg - sorbent}}}{M_{\text{CO}_2} \frac{\text{Kg - CO}_2}{2 \text{ hr}} \times 12 \frac{2 \text{ hr}}{\text{Day}} \times N \text{ Day}} \quad (4-12)$$

其中， $k$ 代表該 $\text{CO}_2$ 捕捉系統以幾份吸附劑進行循環，在本研究中為2； $M_{\text{sor}}$ 為每循環所需要的吸附劑量，在此為 $2.8 \times 10^6$  Kg； $D$ 為吸附劑(CaAl(95)-O)單位成本，193.57 NT/Kg； $M_{\text{CO}_2}$ 表示每循環所捕捉的 $\text{CO}_2$ 量，本研究為 $7 \times 10^5$  Kg/2 hr； $N$ 則表示操作幾天。

運用公式4-12即可畫出CaAl(95)-O的成本曲線(圖4-46)，隨著循環次數的增加，吸附劑的成本可以大幅地下降，而目前世界上最廣泛用於捕捉 $\text{CO}_2$ 的MEA技術，其單位成本約為54 USD/Ton  $\text{CO}_2$ [65]，以現在台幣兌美金的匯率30.5，換算約1.6 NT/Kg  $\text{CO}_2$ ，而欲降低改質氧化鈣(CaAl(95)-O)的成本，推估每份吸附劑至少需操作81天，即循環486次後其成本方與MEA技術相同。

另外由TGA和管柱實驗結果，可知在相同填充重量下，未改質之CaO對 $\text{CO}_2$ 的吸附量與去除效率皆比CaAl(95)-O低，欲使用未改質的CaO進行煙道氣流中的 $\text{CO}_2$ 捕獲，代表需投入更多的CaO劑量，若參考圖4-14，可知CaO經68次循環的吸附容量約為0.20 g  $\text{CO}_2$ /g CaO，因此每循環需投入約3500噸的CaO，再以公式4-12計算將其成本曲線繪於圖4-46。圖4-46可發現未經改質的CaO成本十分低廉，每份藥劑僅需循環2天(即16循環)後，其成本便較MEA來得低，惟文獻指出多次循環後CaO的利用率可能僅剩10%[50]，且CaO在循環後能否維持~84%的 $\text{CO}_2$ 捕獲效率長達2小時仍是未知數，但此估算結果顯示成本低廉的CaO，的確極具去除煙道氣中 $\text{CO}_2$ 的潛力，也可知目前改質氧化鈣所面臨最大的課題便是如何能有效降低其物料成本。

進行CaAl(95)-O再生時，必須先將溫度由650 °C升至850 °C以脫附 $\text{CO}_2$ ，而此階段的能量通常仰賴外部提供，由於CaAl(95)-O吸附劑並不會完全與 $\text{CO}_2$ 反應，僅部分反應生成 $\text{CaCO}_3$ ，其餘部分仍為CaO，因此我們對每循環再生時的能量消耗，分成 $\text{CaCO}_3$ 與CaO兩部份討

論，以下先進行CaCO<sub>3</sub>部份的估算：

$$m_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{CO}_2} \frac{\text{Kg} - \text{CO}_2}{2 \text{ hr}} \times 10^3 \frac{\text{g}}{\text{Kg}} \times 44 \frac{\text{g}}{\text{mol} - \text{CO}_2} \quad (4-13)$$

其中， $m_{\text{CaCO}_3}$ 為每循環產生的CaCO<sub>3</sub>量，mol-CaCO<sub>3</sub>/2 hr。而將CaCO<sub>3</sub>由溫度 $T_1$ 提升至 $T_2$ 所需之能量可以下式表示：

$$Q = mC_p(T_2 - T_1) \quad (4-14)$$

其中， $Q$ 代表所需消耗的能量，單位為J； $m$ 代表mole數； $T_1$ 為起始溫度， $T_2$ 為終點溫度，單位皆為度K； $C_p$ 則為比熱值，依物種特性而有異，其單位可寫作J/mol/K，而CaCO<sub>3</sub>的比熱值又可以下列公式表示[66]：

$$C_p = 99.715 + 0.026920T - 2.7516 \times 10^{-6} T^2 \quad (4-15)$$

由公式4-15可知，CaCO<sub>3</sub>的比熱值不是一固定值，因此欲將CaCO<sub>3</sub>由 $T_1$ 升至 $T_2$ 時，公式4-14可改寫成：

$$Q = m \int_{650}^{850} C_p dT \quad (4-16)$$

計算結果可得，每循環加熱CaCO<sub>3</sub>至850 °C須提供約 $4 \times 10^8$  KJ/2 hr的能量。公式4-17[67]為計算CaCO<sub>3</sub>在不同溫度下脫附CO<sub>2</sub>時所需之能量，當溫度超過848 °C後，計算顯示不須額外的能量，CaCO<sub>3</sub>即可進行CO<sub>2</sub>的脫附。

$$\Delta G^\circ_f = 177100 - 158T \text{ (J/mole)} \quad (4-17)$$

而吸附劑中未反應的CaO部份計算如下：

$$m_{\text{CaO}} = M_{\text{sor}} \frac{\text{Kg} - \text{sorbent}}{2 \text{ hr}} \times 0.95 \times 10^3 \frac{\text{g}}{\text{Kg}} \div 56 \frac{\text{g}}{\text{mol} - \text{CaO}} - m_{\text{CaCO}_3} \quad (4-18)$$

式中的 $m_{\text{CaO}}$ 代表未反應的CaO，單位為mol-CaO/2 hr，而公式4-18中乘以0.95，是因為CaAl(95)-O由95 wt%的CaO與5 wt%的Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>所組成。已知CaO的比熱值 $C_p=25.929$  J/mol/K，運用公式4-14即可算



出每循環加熱CaO所需的能量約為 $1.6 \times 10^8$  KJ/2 hr。

由於未能查明 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 比熱值，且在其CaAl(95)-O中僅佔5 wt%，在此便不列入考慮。一個500MW的燃煤電廠一年約可發35億度的電力，相當於每日發9.6百萬度電，也就是 $3.5 \times 10^{10}$  J/day，而綜合以上計算結果，可知每循環再生CaAl(95)-O時需消耗約莫 $5.6 \times 10^8$  KJ的能量，換算一天約 $6.7 \times 10^9$  KJ，將近佔了整個電廠發電量的19%，所以欲使用CaAl(95)-O來捕獲電廠所排放的 $\text{CO}_2$ ，電廠需提高其發電量，方可輸出足夠的電給民眾使用，造成發電成本亦大幅的提高，如能設計出適當的熱交換器，妥善運用電廠發電時所產生的廢熱，必能使再生成本大幅降低。



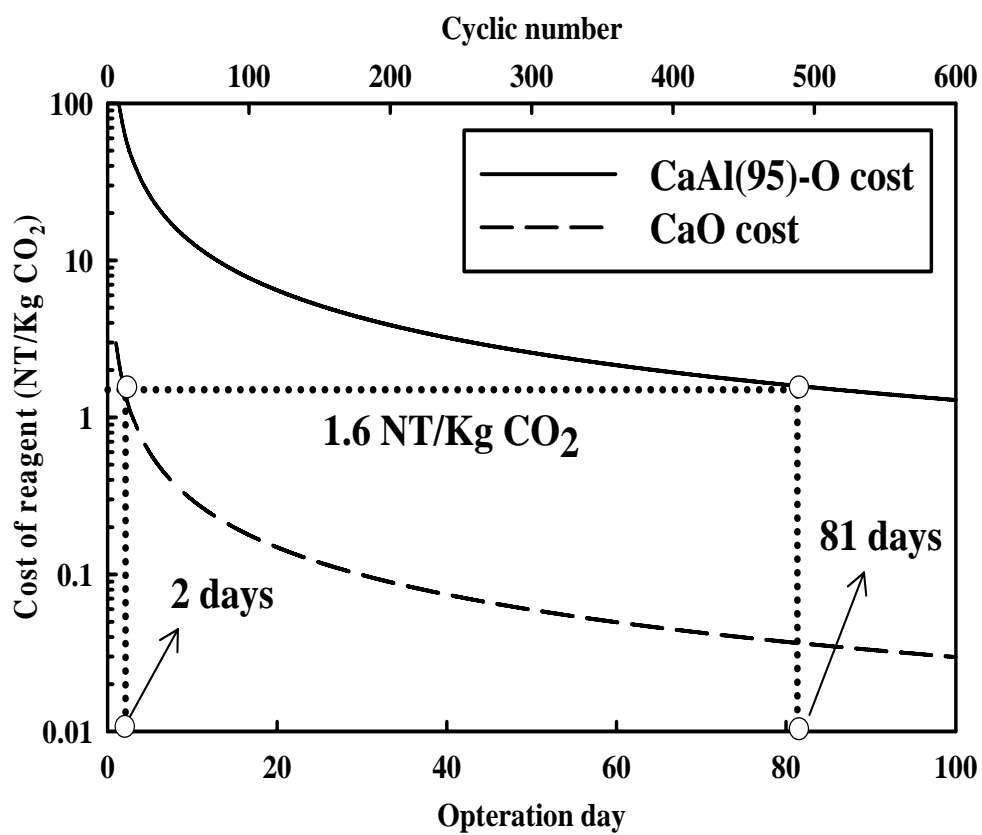


圖 4-46 吸附劑於 500MW 燃煤電廠捕捉 CO<sub>2</sub> 之成本曲線

# 第五章 結論與建議

## 5.1 結論

本研究藉由TGA系統的操作，得以比較氧化鈣改質前與改質後的吸附容量、再生能力以及速率等表現，並在填充管柱分析了各項參數對吸附劑吸脫附行為上的影響後，可歸納出以下結論：

1. 使用有機鋁作為改質的前驅物，得以取代硝酸鋁作改質氧化鈣的前驅物，其優勢包括大量製備吸附劑時品質較穩定、製備過程的副產物對環境危害較低以及短時間內有較高的吸附容量。而當吸附劑中僅含5 wt%的 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 時，其吸附容量與再生能力效果最佳。
2. 使用四乙基矽酸鹽改質氧化鈣雖能提高氧化鈣於快速吸附段的捕捉量，但其飽和吸附量比使用有機鋁改質者來得低，顯示有機鋁仍為較佳的添加物。
3. 改質吸附劑對二氧化碳的去除效率，隨著停留時間與二氧化碳進流濃度的增加有逐漸上升的趨勢，而在足夠的停留時間下，去除效率可十分接近熱力學公式的理論計算值。
4. 在 $650^\circ\text{C}$ 與 $850^\circ\text{C}$ 的變溫操作下， $\text{CaAl}(95)\text{-O}$ 在去除效率、飽和吸附量、吸附速率、脫附時間的表現上，皆優於 $700^\circ\text{C}$ 的恆溫操作。
5. 在相同的填充重量下， $\text{CaAl}(95)\text{-O}$ 有最高的二氧化碳去除效率，且其劣化趨勢十分緩慢。
6. 吸附劑於管柱之吸附速率較TGA系統低的原因，是因為兩系統在氣體停留時間上的差異造成。
7. 天然石灰石經適當處理後，亦可當氧化鈣前驅物作改質用，惟其最佳改質比例仍需更進一步研究。

## 5.2 建議

1. 氧化鈣的改質可以嘗試朝增加其孔隙度的方向進行，除了於改質過程中加入水與氧化鈣接觸反應外，更可嘗試使用界面活性劑控制其孔洞，提高其比表面積。
2. 建議可加大填充管柱的內徑以增加反應停留時間，在更大的參數可變範圍下，可進一步了解其對去除效率的影響，並驗證回歸式的準確度。
3. 為模擬燃煤發電場的煙道氣流，於管柱系統進行循環吸脫附測試時，將進流氣體濃度調整為15 % CO<sub>2</sub>、6 % O<sub>2</sub>與79 % N<sub>2</sub>，然而煙道氣流中尚有SO<sub>x</sub>與NO<sub>x</sub>等有毒氣體的存在，如能在實驗中亦將其考慮進去，將可得到吸附劑更確實的劣化資訊。
4. 欲獲得高純度的二氧化碳，建議可嘗試用水蒸氣對吸附劑進行脫附反應，其後藉由冷凝作用再將二氧化碳分離出來，如此對實際應用時的經濟效益必能有所提升。
5. 使用有機鋁改質石灰石亦能有效減緩其於循環再生時的劣化問題，惟其改質效果不如使用藥品級氧化鈣時來得好，然即使是吸附表現最佳的CaAl(95)-O，其離0.786 g CO<sub>2</sub>/g CaO的理論吸附量仍有一段差距，代表在氧化鈣的改質上仍有進步的空間。

## 第六章 參考文獻

1. IPCC, "IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage" Sep. 2005
2. C.M. White, B.R. Strazisar, E.J. Granite, J.S. Hoffman, and H.W. Pennline, "Separation and capture of CO<sub>2</sub> from large stationary sources and sequestration in geological formations - Coalbeds and deep saline aquifers" **Journal of the Air & Waste Management Association**, 2003, Vol.53(6), pp.645-715
3. D. Aaron and C. Tsouris, "Separation of CO<sub>2</sub> from flue gas: A review" **Separation Science and Technology**, 2005, Vol.40(1-3), pp.321-348
4. B. Feng, H. An, and E. Tan, "Screening of CO<sub>2</sub> adsorbing materials for zero emission power generation systems " **Energy & Fuels** 2007, Vol.21, pp.426-434
5. Z.-S. Li, N.-S. Cai, Y.-Y. Huang, and H.-J. Han, "Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent" **Energy & Fuels**, 2005, Vol.19, pp.1447-1452
6. Z.-S. Li, N.-S. Cai, and Y.-Y. Huang, "Effect of Preparation Temperature on Cyclic CO<sub>2</sub> Capture and Multiple Carbonation-Calcination Cycles for a New Ca-Based CO<sub>2</sub> Sorbent" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2006, Vol.45, pp.1911-1917
7. H. Gupta and L.-S. Fan, "Carbonation-Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2002, Vol.41, pp.4035-4042
8. M.V. Iyer, H. Gupta, B.B. Sakadjian, and L.-S. Fan, "Multicyclic Study on the Simultaneous Carbonation and Sulfation of high

- reactivity CaO" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2004, Vol.43, pp.3939-3947
9. 藍啟仁, "二氧化碳的利用與相關化學處理技術發展的現況" **台電工程月刊**, 民國 85 年 4 月, 第 572 期, pp.42-55
  10. 周欣穎, "奈米 Ag/TiO<sub>2</sub> 觸媒進行二氧化碳光催化還原反應" **國立台灣大學 化學工程學研究所 碩士學位論文**, 民國 91 年六月
  11. 侯萬善, "工業溫室氣體盤查減量宣導手冊" **經濟部工業局**, 2002
  12. H.Q. Yang, Z.H. Xu, M.H. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, and I. Wright, "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review" **Journal of Environmental Sciences-China**, 2008, Vol.20(1), pp.14-27
  13. 蕭吉良, "以氨水溶液於填充塔中去除二氧化碳之研究" **國立成功大學 環境工程研究所 碩士學位論文**, 2005
  14. 吳碧蓮, "奈米碳管、活性碳與沸石吸附二氧化碳溫室氣體之研究" **國立中興大學 環境工程研究所 碩士學位論文**, 民國 96 年 6 月
  15. "United States Department of Energy, 2006, [http://www.doe.gov/engine/content.do?BT\\_CODE=EN\\_SS3](http://www.doe.gov/engine/content.do?BT_CODE=EN_SS3)"
  16. Department of the Prime Minister and Cabinet, Australia, 2004, Securing Australia's energy future (energy white paper 2004). Available at [http://www.dpmc.gov.au/publications/energy\\_future/](http://www.dpmc.gov.au/publications/energy_future/)
  17. 林鎮國, "二氧化碳的儲存" **科學發展**, 2007 年 5 月, 第 413 期, pp.28-33
  18. 李文峰, "以 MEA 溶液去除煙道氣中二氧化碳之研究" **國立成功大學 環境工程研究所 碩士學位論文**, 2002
  19. 郭肇東, "燃煤電廠 SO<sub>x</sub>、CO<sub>2</sub> 空污減量方案之環境效益與評估

- 模型構建" 國立成功大學 環境工程研究所 碩士學位論文，  
2003
20. 劉文宗，"二氧化碳的資源化利用" **科學發展**，2007年5月，第413期，pp.34-39
  21. 陳郁文、陳航，"二氧化碳變變變！——二氧化碳的轉化與再利用" **能源報導**，2005年10月，pp.11-13
  22. H. Bai and A.C. Yeh, "Removal of CO<sub>2</sub> greenhouse gas by ammonia scrubbing" **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 1997, Vol.36(6), pp.2490-2493
  23. A.C. Yeh and H. Bai, "Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO<sub>2</sub> greenhouse gas emissions" **Science of the Total Environment**, 1999, Vol.228(2-3), pp.121-133
  24. 葉安晉，"以氨水洗滌法去除二氧化碳溫室效應氣體之可行性研究" 國立交通大學 環境工程研究所 博士學位論文，2000
  25. S. Wang, F. Liu, C. Chen, and X. Xu, "Life cycle emissions of greenhouse gas for ammonia scrubbing technology" **Korean Journal of Chemical Engineering**, 2007, Vol.24 (3), pp.495-498
  26. F. Mani, M. Peruzzini, and P. Stoppioni, "CO<sub>2</sub> absorption by aqueous NH<sub>3</sub> solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a C-13 NMR" **Green Chemistry**, 2006, Vol.8 (11), pp.995-1000
  27. L. Meng, S. Burris, H. Bui, and W.-P. Pan, "Development of an analytical method for distinguishing ammonium bicarbonate from the products of an aqueous ammonia CO<sub>2</sub> scrubber" **Analytical Chemistry**, 2005, Vol.77 (18), pp.5947-5952
  28. Y. Diao, X. Zheng, B. He, and C. Chen, "Experimental study on capturing CO<sub>2</sub> greenhouse gas by ammonia scrubbing" **Energy**

- Conversion & Management**, 2004, Vol.45 (13-14), pp.2283-2296
29. C.H. Hsu, H. Chu, and C.M. Cho, "Absorption and reaction kinetics of amines and ammonia solutions with carbon dioxide in flue gas" **Journal of the Air & Waste Management Association**, Feb. 2003, Vol.53 (2), pp.246-252
  30. X. Li, E. Hagaman, C. Tsouris, and J.W. Lee, "Removal of carbon dioxide from flue gas by ammonia carbonation in the gas phase" **Energy & Fuels**, 2003, Vol.17 (1), pp.69-74
  31. DOE, NETL, "Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan" April 2007
  32. 潘守保, "以混合醇胺溶液(MEA+AMP)吸收二氧化碳溫室效應氣體之可行性研究" 國立交通大學 環境工程研究所 碩士學位論文, 民國 87 年 6 月
  33. C.C. Lin, W.T. Liu, and C.S. Tan, "Removal of Carbon Dioxide by Absorption in a Rotating Packed Bed" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2003, Vol.42, pp.2381-2386
  34. 徐慶崇, "填充塔中醇胺溶液對二氧化碳之吸收研究" 私立元智大學 化學工程研究所 碩士學位論文, 民國 87 年 6 月
  35. C.D. Livengood, R.D. Doctor, J.C. Molburg, P. Thimmapuram, and G.F. Berry, "The Potential for Control of Carbon Dioxide Emissions from Integrated Gasification/Combined-Cycle Systems" **the 87<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition of A & WMA Conference**, 1994
  36. W.L. Badger and J.T. Banchero, "Introduction to Chemical Engineering" **McGRAW-HILL Book Company**, 1995
  37. 洪瑛鎰、藍啟仁, "物理方法固定二氧化碳的現況" 台電工程月刊, 民國 90 年, 第 629 期, pp.76~90
  38. M.L. Gray, Y. Soong, K.J. Champagne, H. Pennline, J.P. Baltrus,



- and R.W. Stevens, "Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents" **Fuel Processing Technology**, 2005, Vol.86, pp.1449-1455
39. H.Y. Huang, R.T. Yang, D. Chinn, and C.L. Munson, "Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2003, Vol.42, pp.2427
40. E.J. Granite and T. O'Brien, "Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel gases" **Fuel Processing Technology**, 2005, Vol.86(14-15), pp.1423-1434
41. Carbon Sequestration Research and Development, DOE/SC/FE-1, U.S. Department of Energy: Washington, DC, 1999, Available at: [http://www.ornl.gov/carbon\\_sequestration/](http://www.ornl.gov/carbon_sequestration/)
42. J. Przepiorski, M. Skrodzewicz, and A.W. Morawski, "High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption" **Applied Surface Science**, 2004, Vol.225(1-4), pp.235-242
43. I. Majchrzak-Kuceba and W. Nowak, "A thermogravimetric study of the adsorption of CO<sub>2</sub> on zeolites synthesized from fly ash" **Thermochimica Acta**, 2005, Vol.437(1-2), pp.67-74
44. X.C. Xu, C.S. Song, B.G. Miller, and A.W. Scaroni, "Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous "molecular basket" adsorbent" **Fuel Processing Technology**, 2005, Vol.86(14-15), pp.1457-1472
45. J.C. Abanades and D. Alvarez, "Conversion limits in the reaction of CO<sub>2</sub> with lime" **Energy & Fuels**, 2003, Vol.17(2), pp.308-315
46. Y.J. Wang, L. Qi, and W.J. Jiang, "CO<sub>2</sub> absorption of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> at high temperature" **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, 2006, Vol.22(2), pp.268-272

47. R.T. Xiong, J. Ida, and Y.S. Lin, "Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate" **Chemical Engineering Science**, 2003, Vol.58(19), pp.4377-4385
48. J.C. Abanades, E.J. Anthony, D.Y. Lu, C. Salvador, and D. Alvarez, "Capture of CO<sub>2</sub> from combustion gases in a fluidized bed of CaO" **Aiche Journal**, 2004, Vol.50(7), pp.1614-1622
49. R.W. Hughesa, D.Y. Lua, E.J. Anthonya, and A. Macch, "Design, process simulation and construction of an atmospheric dual fluidized bed combustion system for in situ CO<sub>2</sub> capture using high-temperature sorbents" **Fuel Processing Technology**, 2005, Vol.86, pp.1523-1531
50. G.S. Grasa and J.C. Abanades, "CO<sub>2</sub> Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2006, Vol.45, pp.8846-8851
51. D. Alvarez and J.C. Abanades, "Determination of the critical product layer thickness in the reaction of CaO with CO<sub>2</sub>" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2005, Vol.44, pp.5608-5615
52. M. Chen, N. Wang, J. Yu, and A. Yamaguchi, "Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials" **Journal of the European Ceramic Society**, 2007, Vol.27, pp.1953-1959
53. A.I. Lysikov, A.N. Salanov, and A.G. Okunev, "Change of CO<sub>2</sub> carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation-decomposition cycles" **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2007, Vol.46(13), pp.4633-4638
54. B. Feng, W. Liu, X. Li, and H. An, "Overcoming the Problem of Loss-in-Capacity of Calcium Oxide in CO<sub>2</sub> Capture" **Energy & Fuels**, 2006, Vol.20, pp.2417-2420
55. M. Aihara, Y. Nagai, J. Matsushita, Y. Negishi, and H. Ohya, "Development of porous solid reactant for thermal-energy storage

- and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction" **Applied Energy**, 2001, Vol.69, pp.225-238
56. H. Lu, E.P. Reddy, and P.G. Smirniotis, "Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at high temperatures" **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2006, Vol.45(11), pp.3944-3949
57. D. Alvarez, M. Peña, and A.G. Borrego, "Behavior of different calcium-based sorbents in a calcination/carbonation cycle for CO<sub>2</sub> capture" **Energy & Fuels**, 2007, Vol.21(3), pp.1534-1542
58. R.W. Hughes, D. Lu, E.J. Anthony, and Y. Wu, "Improved Long-Term Conversion of Limestone-Derived Sorbents for In Situ Capture of CO<sub>2</sub> in a Fluidized Bed Combustor" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2004, Vol.43, pp.5529-5539
59. J.S. Hoffman and H.W. Pennline, "Study of Regenerable Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture" **Presented at the 1<sup>st</sup> National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, 2001; Paper 3b.2**,
60. E.H. Baker, "The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres" **J. Chem. Soc.**, 1962, pp.464-470
61. B.B. Sakadjian, M.V. Iyer, H. Gupta, and L.-S. Fan, "Kinetics and Structural Characterization of Calcium-Based Sorbents Calcined under Subatmospheric Conditions for the High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture Process" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2007, Vol.46, pp.35-42
62. V. Manovic and E.J. Anthony, "Steam Reactivation of Spent CaO-Based Sorbent for Multiple CO<sub>2</sub> Capture Cycles" **Environ. Sci. Technol.**, 2007, Vol.41, pp.1420-1425
63. A. Fick, **Phil. Mag. J. Sci.**, 1855, Vol.10, pp.30-39
64. P. Goldberg, Z.-Y. Chen, W. O'Connor, R. Walters, and H. Ziock, "CO<sub>2</sub> Mineral Sequestration Studies in US" **Journal of Energy**

- and Environmental Research**, 2001, Vol.1, pp.117-126
65. H. Krutka, C. Bustard, and S. Sjostrom, "Summary of Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Technologies for Existing Coal-Fired Power Plants" **Presented at The A&WMA's 101<sup>st</sup> Annual Conference & Exhibition**, 2008
66. R.A. Robie, B.S. Hemingway, and J.R. Fisher, "Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures" **United States Geological Survey Bulletin**, 1979, Vol.1452
67. J.D. Gilchrist, **Extraction Metallurgy 3<sup>rd</sup> ed.**, 1989, pp.145

