

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

水合作用改質氧化鈣捕獲溫室二氧化碳氣體之循環再生能力研究

Study of cyclic CO₂ Greenhouse gas Capture by
Calcium Oxide with hydration treatment

研究生：戴侑霖

指導教授：白曠綾教授

民國九十九年七月

水合作用改質氧化鈣捕獲溫室二氧化碳氣體之循環再生能力研究

Study of cyclic CO₂ Greenhouse gas Capture by Calcium Oxide with hydration treatment

研究生：戴侑霖

Student : Yulin Tai

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

A Thesis

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 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

致謝

一眼瞬間，碩士生涯已經到了尾聲囉，最要感謝的就是我的指導教授 白曠綾教授，在這近兩年的日子裡，有別於大學的生活，老師充分給予空間與時間，讓我們在自己的研究上，能夠充分的自主發揮，並藉由每週 meeting 討論之方式培養我們獨立思考與邏輯架構的能力。同時，也感謝張宗良副教授、藍啟仁博士與林育旨副教授於口試期間給予建議與指導，在此致上最誠摯的敬意。

另外，在研究所的這兩年，還要感謝錦德、亮毅、奕岑、祈緯、劉凱、建廷、信杰、仲豪學長與瑋婷學姐，有他們在前面引領、指導與陪伴，使我的研究更加順遂，也讓我的碩士生活增添許多樂趣，其中要特別感謝亮毅學長與瑋婷學姐，當我剛進實驗室懵懵懂懂時，他們是我的典範；當我遇到困難，無法前行時，他們鼓勵我；當我的努力有成果時，他們也不吝嗇給我掌聲；也謝謝瑋婷學姐在我計畫書口試時，在計畫書編寫給予我的指導，使我在後續論文的撰寫有更好的邏輯與順暢度；也謝謝亮毅學長引領我進入單車與健身的領域，使我的生活更多采多姿，雖然肌肉還是小小的，騎腳踏車還是被海放，但是一起努力真的好有趣、好開心。同期的祐菖、Rosa Dubon，也感謝能有幸與你們當同學；也感激志成、國華、崇偉學弟、佳錡學妹與詩婉大姐，你們的活躍讓實驗室有更多的笑聲、更多的蠢事與更多難忘的回憶，因為有你們才讓我碩士生涯增添了許多的彩色，其中要特別感謝詩婉大姐，因為你的加入，讓實驗室的大小瑣事都 KO，但也多了許多天方夜譚，還有翊菱寶貝，妳是我最大的後盾，更是不斷向前的動力，希望未來一路上有妳，最後要謝謝媽媽和妹妹，有你們的支持我才能夠完成我的學業，特別感謝媽媽，這幾年您辛苦了。

謹於交通大學環境工程所 中華民國九十九年七月

水合作用改質氧化鈣捕獲溫室二氧化碳氣體之循環再生能力研究

研究生：戴侑霖

指導教授：白曠綾教授

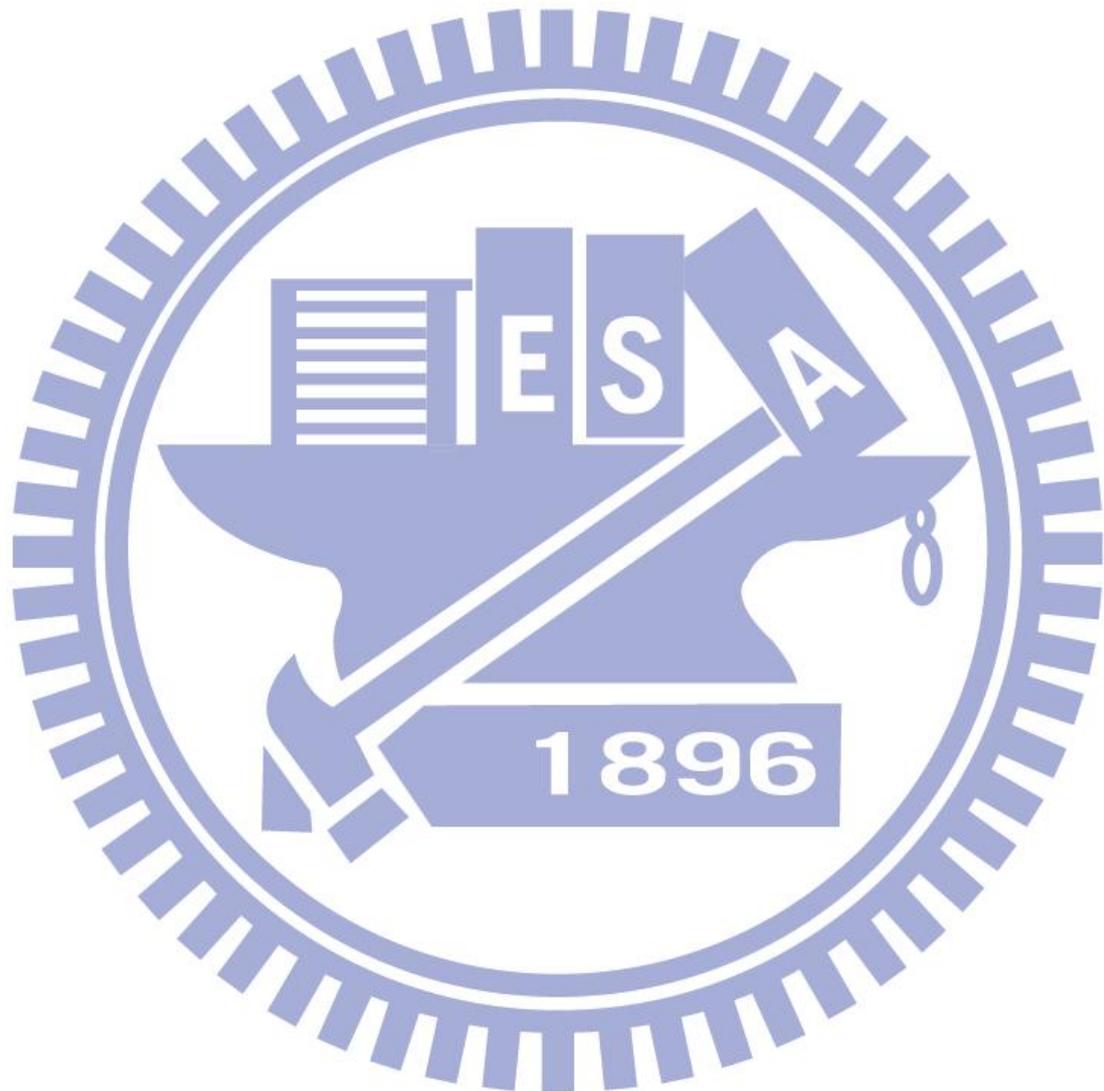
國立交通大學環境工程研究所碩士班

摘要

隨著溫室效應逐漸加劇，「京都議定書」也正式生效，二氧化碳捕獲與封存(Capture and Storage, CCS)成為勢在必行的技術，在眾多的二氧化碳捕獲技術中，利用氧化鈣(CaO)作為二氧化碳捕獲之材料有著高吸附容量、高選擇性、高吸附速率以及量充足且價格便宜等優勢。然而氧化鈣在循環吸/脫附後，有劣化、燒結的現象，使吸附容量銳減，大幅降低氧化鈣的利用率，導致需頻繁汰換氧化鈣，且未來吸附劑汰換將為決定其成本之重要因子。近年來有許多針對 CaO 改質以降低劣化情形之研究，其循環測試的結果，證實適當之改質可抑制 CaO 劣化之問題，並提昇 CaO 之利用率。本研究將氧化鈣進行液相與汽相水合作用機制改質後，進行二氧化碳吸附反應，與未改質之氧化鈣比較，發現吸附容量有較佳的表現，其中液相水合改質之吸附量提升達 2 倍以上；另外，於氧化鈣脫附反應的過程中通入水蒸汽作為輔助的載流氣體，可大幅提升脫附之速率，並藉由尾端冷凝之方式濃縮提升二氧化碳出流濃度，更有利於後續之碳儲存與再利用；而在循環吸脫附測試的研究結果顯示，儘管氧化鈣於反覆吸脫附後仍有劣化之情形發生，然在 300°C 的條件下，通入水蒸汽與氧化鈣反應，能使氧化鈣之吸附容量再活化至新鮮狀態，並再應用於循環吸脫附中，最後利用 SEM 與 BET 特性分析探討氧化鈣孔洞分佈與吸附容量之關係，發現氧化鈣吸附容量劣化之主要原因為孔徑 100 Å 以上的孔洞體

積，因燒結導致 CaO 顆粒彼此間隙減少所導致，顯示若能有效控制 CaO 顆粒間之距離，則可減緩或完全抑制劣化之情形。

關鍵字: 二氧化碳捕獲、氧化鈣、劣化、水蒸汽、溫室效應



Study of cyclic CO₂ Greenhouse gas Capture by Calcium Oxide with hydration treatment

Student: Yulin Tai

Advisor: Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Due to that fossil fuel combustion causes increasing atmospheric concentration of CO₂ and induces manmade greenhouse effect, the decrease of anthropogenic CO₂ emissions has gained worldwide attention. The CaO cyclic capture is one of the promising CO₂ capture technologies which has the advantages of low sorbent purchase cost and high fresh sorbent capacity. However, CaO is also suffered from severe decay in sorbent capacity during cyclic adsorption. In this study, the modification on CaO as well as the adsorption-desorption-regeneration process to enhance the uptake capacity and reversibility were been researched. The CaO is modified by either metal addition or hydration process. The result showed that low-temperature steam and liquid water hydration process are promising to improve sorbent CO₂ adsorption capacity, While, steam desorption at 850°C could enhance the CO₂ desorption rate, The reversibility test showed that after the deterioration of CaO sorbent, using the 300 °C steam could reactivate the CaO and the CO₂ adsorption capacity was the same as the fresh sorbent again. From SEM and BET results, the main reason for the decay of CaO adsorption capacity is due to pore volume of larger pore size (>100Å) was decreasing.

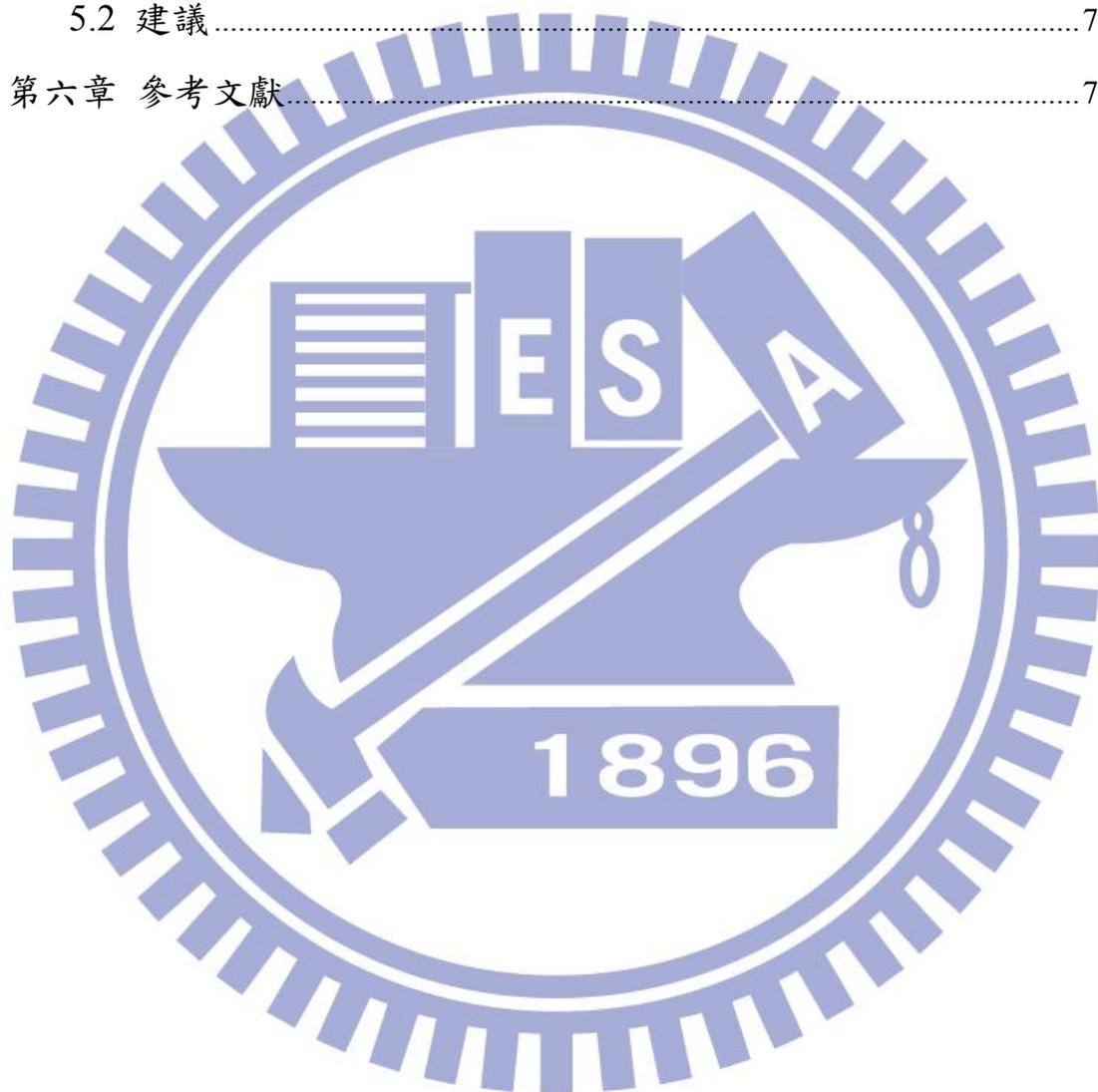
Keywords: CO₂ capture 、 calcium oxide 、 sintering 、 chemical looping 、 greenhouse effect, global warming

目錄

摘要.....	I
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.....	4
2.2 二氧化碳減量技術.....	5
2.2.1 捕獲(Capture).....	5
2.2.2 封存(Storage).....	7
2.2.3 再利用(Reuse).....	8
2.3 二氧化碳分離(separation)技術.....	9
2.4 吸附材料之選擇.....	12
2.4.1 低溫吸附材料.....	14
2.4.2 高溫吸附材料.....	15
2.5 氧化鈣劣化探討.....	16
2.5.1 孔洞結構改變.....	17
2.5.2 孔洞堵塞.....	17
2.5.3 燒結.....	17
2.6 抑制氧化鈣劣化方法之探討.....	18
2.6.1 孔隙率之提升.....	19

2.6.2 耐熱金屬之摻雜.....	21
2.6.3 水合作用.....	23
第三章 實驗方法與步驟.....	27
3.1 研究流程.....	27
3.2 實驗設備及藥品.....	29
3.3 材料製備.....	30
3.4 實驗方法.....	32
3.4.1 水合作用改質溫度對 CO ₂ 吸附之影響.....	32
3.4.2 氮氣進流量對水蒸汽輔助脫附之影響.....	33
3.4.3 水蒸汽進流量輔助對脫附之影響.....	33
3.4.4 吸附量對水蒸汽輔助脫附之影響.....	33
3.4.5 水蒸汽輔助脫附對氧化鈣循環吸附能力之影響.....	34
3.4.6 吸附時間對循環吸附能力之影響.....	34
3.5 分析儀器簡述.....	36
3.5.1 掃描式電子顯微鏡.....	36
3.5.2 高解析比表面積分析儀.....	36
第四章 實驗結果與討論.....	39
4.1 不同溫度之水合作用改質氧化鈣對 CO ₂ 吸附之影響.....	39
4.2 以水蒸汽為脫附載流氣體對脫附操作之影響.....	45
4.2.1 氮氣進流量對水蒸汽輔助脫附之影響.....	45
4.2.2 水蒸汽進流量對輔助脫附之影響.....	49
4.2.3 吸附量對水蒸汽輔助脫附之影響.....	51
4.3 氧化鈣之循環再生能力測試.....	55
4.3.1 水蒸汽輔助脫附之循環吸附能力測試.....	55
4.3.2 結合鋁金屬改質與水蒸汽輔助脫附之循環吸附能力測	

試.....	60
4.3.3 吸附時間之循環吸附能力測試.....	64
4.4 氧化鈣之孔洞結構對 CO ₂ 吸附容量之影響.....	69
第五章 結論與建議.....	75
5.1 結論.....	75
5.2 建議.....	76
第六章 參考文獻.....	77



表目錄

表 2-1 二氧化碳吸附劑之文獻彙整	13
表 2-2 氧化鈣改質方法之文獻彙整	19
表 2-3 氧化鈣於各種不同改質方式之孔洞結構與吸附量	21
表 2-4 不同水合條件改質氧化鈣之文獻彙整	26
表 3-1 管柱實驗相關操作參數	35
表 4-1 常溫水合作用改質氧化鈣之比表面積&孔洞體積	43
表 4-2 氧化鈣於不同吸附時間下之吸附容量	52
表 4-3 CaO 循環再生測試與再活化前後之比表面積&孔洞體積	57
表 4-4 CaO 改質前/後之比表面積&孔洞體積	61
表 4-5 CaO 與 CaAl 比表面積與孔洞體積	71



圖目錄

圖 2-1 二氧化碳捕獲系統示意圖	7
圖 2-2 CO ₂ 分子於表面經胺基改質吸附劑之可能吸附途徑	14
圖 2-3 石灰石反覆吸/脫附實驗之典型重量變化圖	16
圖 2-4 初生氧化鈣燒結示意圖	18
圖 2-5 鍛燒溫度對最終產物的影響示意圖	23
圖 3-1 研究流程圖	28
圖 3-2 氧化鈣改質流程	31
圖 3-3 管柱測試與水蒸汽系統	38
圖 4-1(a) 不同水合溫度改質氧化鈣之 CO ₂ 吸附曲線圖	41
圖 4-1(b) 不同水合溫度改質氧化鈣之 CO ₂ 吸附量比較	41
圖 4-1(c) 不同水合溫度改質氧化鈣之 CO ₂ 吸附量比較(80%以上之 CO ₂ 移除效率)	42
圖 4-2 原始材料(Raw powder)與 75°C 水合後之孔洞體積分佈比較圖	42
圖 4-3 CaO 經水合作用(a)改質前與(b)改質後之 SEM 照相圖	44
圖 4-4 CaO 經水合作用改質後之 SEM 照相圖	44
圖 4-5 無水蒸汽輔助下之氮氣進流量對 CaO 脫附 CO ₂ 之影響	46
圖 4-6 水蒸汽輔助下之氮氣進流量對 CaO 脫附 CO ₂ 之影響	46
圖 4-7 水蒸汽進流量輔助對 CaO 脫附 CO ₂ 之影響	50
圖 4-8 在水蒸汽輔助下、氮氣進流量對 CaO 脫附 CO ₂ 曲線	50
圖 4-9 不同吸附量條件下之二氧化碳脫附濃度比較(純氮氣脫附)	53
圖 4-10 不同吸附量條件下之二氧化碳脫附濃度比較(氮氣+水蒸汽輔 助脫附)	53
圖 4-11 水蒸汽輔助脫附行為示意圖	54

圖 4-12 有無水蒸汽脫附輔助之循環吸附能力比較.....	56
圖 4-13 CaO 再活化之循環吸附容量.....	56
圖 4-14 CaO 於反覆吸脫附與再活化之孔洞體積分佈比較圖	58
圖 4-15 CaO 經循環吸脫附後與再活化後之 SEM 照相圖	59
圖 4-16 氧化鈣經有機鋁改質前後之吸附能力比較.....	62
圖 4-17 氧化鈣經鋁金屬改質前後之孔洞分佈比較圖	62
圖 4-18 CaO 與 CaAl 經循環吸脫附後之 SEM 照相圖	63
圖 4-19 不同吸附設定時間對循環吸附能力之影響.....	66
圖 4-20 不同吸附設定時間於第 15 次循環之 CO ₂ 捕獲效率隨時間變化 關係曲線圖.....	66
圖 4-21 不同吸附時間於每次循環之最後 CO ₂ 捕獲效率	67
圖 4-22 不同吸附時間於每次循環之吸附量比較.....	67
圖 4-23 不同吸附時間其累積之吸附容量比較.....	68
圖 4-24 比表面積與吸附量之關係圖.....	72
圖 4-25 總孔洞體積與吸附容量之關係圖	72
圖 4-26 孔洞體積與吸附量之關係圖(孔徑<100 Å).....	73
圖 4-27 孔洞體積與吸附量之關係圖(孔徑>100 Å).....	73
圖 4-28(a) 氧化鈣燒結前之 SEM 照相圖	74
圖 4-28(b) 氧化鈣燒結後之 SEM 照相圖	74

第一章 前言

1.1 研究背景

近年來，全球的氣候異常，天災頻傳，許多氣候學者認為主要的因素是人類不斷的將溫室氣體排入大氣中所造成。「溫室效應」為地球上的一種自然現象，其成因與大氣層中的溫室氣體密切相關，包括甲烷(CH₄)、二氧化碳(CO₂)、一氧化二氮(N₂O)、臭氧(O₃)、水蒸氣(H₂O)等，這些自然界的溫室氣體理論上應做為維持地表溫度的功能，使地球適合居住，且其濃度於西元 1860 年前仍為穩定狀態，然自十九世紀工業革命以來，因人類大量的工商業活動導致化石燃料(fossil fuel)的需求量提高，進而造成大氣中二氧化碳排放量增加，使溫室效應(Greenhouse effect)的影響加劇，造成全球平均溫度上升、海平面升高、物種滅亡等全球氣候變遷與生態的問題[Keller, 2009]。

隨著「聯合國氣候變化綱要公約」與「京都議定書」簽署，顯示世界各國對溫室氣體造成的全球暖化效應之危機意識提高，並對於二氧化碳排放管制亦更加重視。2005 年，聯合國之 IPCC(International Panel on Climate Change)組織評估二氧化碳捕獲及封存技術(Carbon dioxide Capture and Storage, 簡稱 CCS)為可行之技術之一，據估計至 2100 年，全球排放之二氧化碳，約有 220-2,200 Gt(占總量之 15~55%)是「可捕獲回收」之 CO₂ [(IPCC), 2005]。依文獻顯示，在眾多二氧化碳捕獲技術中，吸收、吸附與薄膜三大類技術為目前較可行之技術 [Aaron and Tsouris, 2005; Yang et al., 2008]，其中吸附具有設備架設簡單、吸附循環再生性高、低成本的優點，而在眾多的吸附材料中，尤以氧化鈣(CaO)之吸附容量為佳，其理論吸附量約為 0.786g CO₂/g CaO，且其具備對二氧化碳的高選擇性、高吸附速率、於高溫反應具穩定性、量充足且價格便宜等優勢；相對的，氧化鈣在循環使用的次

數增加後，材料容易產生燒結劣化的現象，導致再生次數減少之缺點。

截至目前為止，文獻中在探討抑制氧化鈣燒結劣化的研究相當多，包括利用不同前驅物製備氧化鈣[Lu et al., 2006]，以增加其孔隙率；以及摻雜熱穩定性高之金屬於氧化鈣顆粒之間[Lu et al., 2009]，避免氧化鈣於再生過程中燒結；亦或是透過水合作用(Hydration)增加其孔洞體積與比表面積[Hughes et al., 2004]，以降低劣化的速率。不論是利用何種方式改質，這些改質後之 CaO 在進行反覆吸/脫附的測試中的表現，皆優於未改質之氧化鈣，顯示將氧化鈣進行改質做為捕捉二氧化碳之材料為可行之技術。

1.2 研究目的

探討氧化鈣改質抑制其劣化的文獻中，仍有氧化鈣劣化等問題，故本研究利用物理方法進行氧化鈣之改質，於碳酸鈣脫附時通入水蒸汽(steam)，以及將氧化鈣行水合作用(hydration)後再加熱釋出 H₂O 氣體的過程中，可以藉此增加孔隙率與比表面積，進而減緩氧化鈣劣化等問題，提升氧化鈣吸附二氧化碳的反覆再利用率；並在反應出流處將水蒸汽冷凝蒐集，藉此提升二氧化碳出流濃度。

此外，考量氧化鈣於實廠應用時，通常需處理大量的廢氣，故吸附反應時間以及二氧化碳去除效率的表現更顯重要，由於吸附反應屬於氣相與固相之間的反應，其所能捕獲的二氧化碳量與捕獲效率取決於吸附劑之比表面積，因此本研究致力於找出有效提升氧化鈣之孔洞結構與抑制其劣化之改質方式，並探討各項操作參數對於吸附二氧化碳的影響。

參考文獻研究結果顯示，氧化鈣的改質方法可概分為兩大類:(1)摻雜抵抗燒結之耐熱金屬物質於氧化鈣；(2)提高氧化鈣孔隙率，使其

成為高比表面積之材料；此二法皆已證實可提升氧化鈣之再生能力，但隨著再生循環利用後，仍有劣化的情形，故本研究嘗試在不同條件下利用水蒸汽改質氧化鈣，使提高吸附劑之孔隙率，並進一步結合金屬改質，探討是否能夠完全抑制反覆吸/脫附所導致的內部氧化鈣聚集、燒結現象發生；此外，並進一步嘗試活化完全劣化之氧化鈣，使其能達到零廢棄之目的，最後藉由 SEM、BET 之特性分析，探討氧化鈣劣化之原因。

本研究之內容說明如下：

1. 以熱蒸汽水合(steam hydration)之方式改質氧化鈣，提升氧化鈣之二氧化碳捕獲量與捕獲效率，並嘗試結合金屬鋁改質，探討是否可進一步減緩氧化鈣之劣化。
2. 探討在脫附時通入熱蒸汽對於氧化鈣吸附量的提升、脫附表現與抑制劣化之影響。
3. 嘗試活化已劣化之氧化鈣，並探討再利用於反覆吸/脫附循環測試之效能。
4. 藉由特性分析探討氧化鈣劣化之原因，並找出最佳吸附效能時之孔洞結構。

第二章 文獻回顧

2.1 二氧化碳與溫室效應

溫室效應主要歸因於地球吸收來自太陽的短波長入射波，經大氣層吸收、反射後，約有 48% 的太陽光可穿透大氣層而抵達地球表面，並被整個生態系所吸收應用，其中部分被地表所吸收之短波長太陽光會再以長波長輻射釋出，而部分長波長輻射會被對流層與中氣層的溫室氣體吸收，使其輻射能量能夠再進入地球表面，這種再吸收作用能夠防止輻射能量逸入太空，顯示該能量無法有效地自地球表面釋放，使地球能有保溫的作用，此即為溫室效應[藍啟仁，1996]。

由人類所產生之溫室氣體主要有二氧化碳、一氧化二氮、甲烷和氟氯碳化物等，其中又以二氧化碳對溫室效應的影響最為顯著，佔所有溫室氣體約為 50%，且對於溫室效應之貢獻度高達 60% [Yamasaki, 2003]。自工業革命以來，由於人類大量燃燒煤炭、石油以及天然氣，使大氣中二氧化碳的濃度不斷上升，聯合國之 IPCC 組織研究顯示，其預測大氣中的二氧化碳濃度於西元 2100 年，會由工業革命(西元 1984)前的 280ppmv 上升至 570ppmv，若大氣中二氧化碳濃度沒有加以控制且不斷的增加，至西元 2200 年時二氧化碳濃度甚至會攀升至 660ppmv，造成地表溫度將持續上升，進而導致劇烈的全球性氣候變化[Stewart and Hessami, 2005；Balat et al., 2009]。

人類所造成的溫室效應不僅對自身造成極大的負面影響，亦影響海洋與生態系的運作。全球暖化造成地表溫度上升與氣候轉變，形成北半球冬季縮短夏季延長的氣溫外移現象，亦造成冰川後退、冰棚斷裂，使海洋水量增加並導致海平面持續上升的情況等，過去半世紀以來北極的冰已明顯變薄，範圍在近 30 年來縮小約一成左右。當溫度升高、冰層融化時，更多的淡水將從冰川與冰帽流入大海，造成海洋

鹽度改變、海水溫度變化、海平面上升等，其中海洋的鹽度改變可能會導致穩定地球氣候的全球海洋洋流失去功能，因為洋流主要是倚賴南極冰冷的高鹽度海水所產生的下沉作用來運作[林雨蓓 譯(2007)，是你製造了天氣]，而目前世界上較發達的都市多分布於沿海地區，一旦海平面上升，這些人口集中的大都市便有淹沒之虞[鍾崇燊、向曼菁，2005；蕭吉良，2005]。

上述地理與生態的徵兆，皆直接或間接的說明二氧化碳對環境所造成的不良影響。IPCC 組織提出更多有利的證據，顯示過去 50 年所觀測到的暖化現象，主要是人類活動所造成，因此也將「使用能源所產生之二氧化碳」列為最重要且最需優先處理之溫室氣體[IPCC，2005]。

2.2 二氧化碳減量技術

二氧化碳主要之人為排放源來自燃燒化石燃料(如煤、石油、天然氣等)之發電廠或交通運輸為主，其中以燃煤之發電廠為最大宗，故將發電廠作為二氧化碳減量之重心。欲減緩燃煤發電廠的二氧化碳排放量，主要可朝以下方法著手：(1) 提高能源的使用效率；(2) 使用低碳燃料或替代能源(如氫能、生質能)；(3)發展二氧化碳捕獲與儲存之技術。其中二氧化碳的捕獲與儲存技術(Carbon dioxide Capture and Storage, 簡稱 CCS)被視為短期內降低二氧化碳排放量最有效的方案[Yang et al., 2008]。

2.2.1 捕獲(Capture)

CCS 之定義為將煙道廢氣中之二氧化碳捕獲，再與其他氣體分離，而後進行濃縮的動作將其液化或固定，然後運送到適當之場址進行隔離封存或再利用之動作；捕獲二氧化碳的方法，可依燃料轉換成

熱能與電能的方式，區分為燃燒前、燃燒後與富氧燃燒 [徐恆文，2007]，並在以下進行簡單之介紹。

燃燒後捕獲(Post-Combustion)

由圖 2-1 之二氧化碳捕獲流程顯示，燃燒後捕獲是將燃燒石化燃料或生質能所排放之廢氣中的二氧化碳捕獲，是目前從大氣中捕獲二氧化碳主要的方法，在一般傳統的發電廠，以煤炭或石油為燃料時，其二氧化碳排放濃度僅約 12~18%，且若是以天然氣為燃料，其二氧化碳排放濃度更僅有 3~8%，因此必須利用化學吸收劑等方法，將二氧化碳捕獲，使得捕獲成本相對偏高[徐恆文，2007；IPCC, 2005]。

燃燒前捕獲(Pre-Combustion)

由圖 2-1 顯示，燃燒前捕獲一般利用氣化或重組之方式，在高溫爐內以 95%的氧氣為助燃劑，且僅提供完全燃燒所需氧氣量的三分之一至五分之一，由於在缺少氧氣的環境下，燃料中的碳與氫原子經熱分解後，會生成約含 40~60%的一氧化碳與 20~35%的氫氣所混合之可燃性混合氣體，統稱為合成氣(syngas)，而此合成器可直接做為燃燒或發電用之燃料，燃燒後可由排放的廢氣得到較高純度的二氧化碳，約 40~60%，再利用其他的捕獲技術將二氧化碳濃縮至 90%以上，此外，合成氣也可利用水轉化反應，將一氧化碳與水蒸汽反應轉化成氫氣與二氧化碳，再將氫氣與二氧化碳分離，其中氫氣可直接做為燃料使用，而二氧化碳則可直接壓縮封存或再利用 [徐恆文，2007；IPCC,2005]。

富氧燃燒(Oxyfuel Combustion)

由圖 2-1 顯示，一般燃燒是以空氣提供燃燒所需之氧氣，其濃度

約為 21%，而富氧燃燒則改以高濃度或 95% 以上的氧氣，此時燃料中的碳與氫在純氧中燃燒，在不含氮氣的情況下，燃燒後的二氧化碳濃度便可高達 90% 以上，不再需要經由捕獲或分離程序，就能直接把二氧化碳壓縮封存或再利用，然目前富氧燃燒技術仍在研究發展中，距離實際應用尚有一段距離。[IPCC,2005；徐恆文，2007；Yang et al., 2008]。

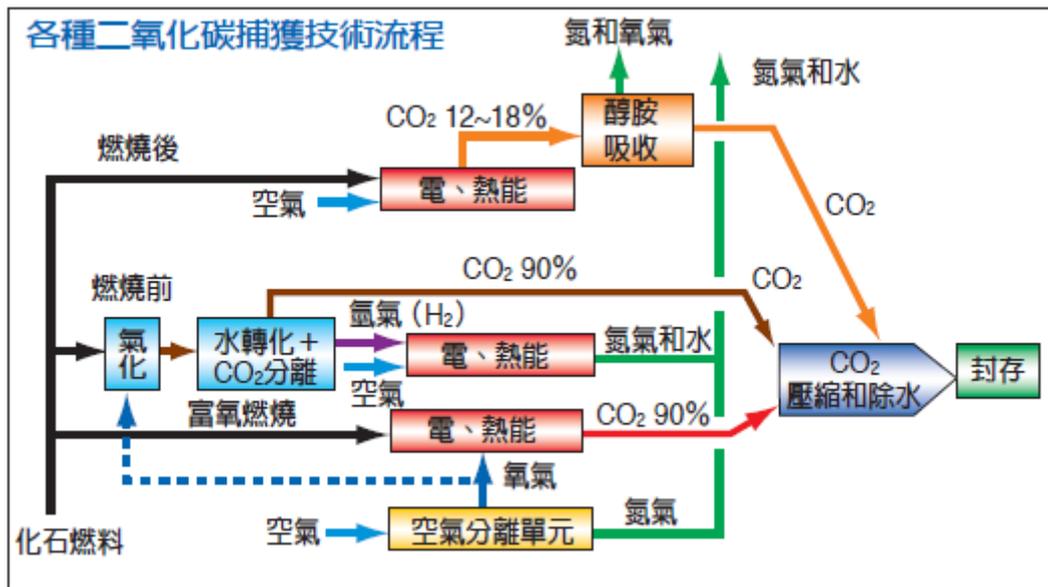


圖 2-1 二氧化碳捕獲系統示意圖 [徐恆文, 2007]

2.2.2 封存(Storage)

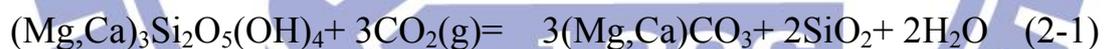
「二氧化碳封存」是指將二氧化碳存放在特定的自然或人工「容器」中，利用物理、化學、生化等機制，達到永久封存之目的；森林、海洋、地層、人工儲槽、化學反應器等都可做為封存二氧化碳之容器，而目前國際間提出具有較大規模的二氧化碳的封存(Storage)方法，主要有地質封存、地表封存以及海洋封存三大類[林鎮國，2007]，以下將對二氧化碳封存進行簡單的介紹。

地質封存

將被捕獲之二氧化碳經分離、濃縮後經由輸送管線或運輸工具至適當的存放地點，以高壓方式注入特定地質條件及特定深度的地層中，而這些存放的地點主要有廢棄之天然氣井及廢棄的原油、煤礦區。目前美國即在懷俄明州中部油田進行二氧化碳封存作業，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有經濟誘因的做法[Herzog and Golomb, 2004；林鎮國，2007]。

地表封存

地表封存主要是利用二氧化碳與金屬氧化物進行化學反應，形成固體型態的碳酸鹽或其他副產品，目前以含鈣及鎂的矽酸鹽為較具有潛力之反應，其反應式可見於方程式 2-1。二氧化碳經地表礦化所形成的碳酸鹽，屬於自然界中穩定的固態礦物，故相對於地質封存以及海洋封存，其可提供長時間穩定的二氧化碳封存效果[林鎮國，2007, Herzog and Golomb, 2004]。



海洋封存

海洋相對於大氣以及地球的生態圈有較高的涵容能力，故二氧化碳經捕獲後，可儲存於海洋中；其方法是將二氧化碳液化，並注入深層海洋中，由於二氧化碳相對於海水有較大之密度，故其可延緩二氧化碳再釋放至大氣之時間或使二氧化碳溶解於海水中[Herzog and Golomb, 2004]。

2.2.3 再利用(Reuse)

二氧化碳再利用的方式可分為直接利用以及間接利用兩部分；在直接利用方面，常見將二氧化碳氣體加壓溶入飲用的汽水中，作為氣泡用，或是利用固態形式的二氧化碳(俗稱「乾冰」)，應用於滅火器或冷凍劑[陳郁文、陳航，2005]；而在間接利用的部分，主要是將二氧化碳與其他化合物反應，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(urea)、水楊酸(salicylic acid)、環碳酸酯(cyclic carbonate ester)、聚碳酸酯(polycarbonate)四種，其中以二氧化碳與氨水所合成的尿素的生產量最大，主要的用途是做為肥料，提供土壤氮肥[劉文宗，2007，Song，2006]。除了利用經分離之後的二氧化碳，本實驗室研究群的 Bai and Yeh(1997, 1999)以氨水導入方式與煙道氣流中的二氧化碳反應，產生碳酸氫氨(NH_4HCO_3)或碳酸銨($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)沉澱物，可作為肥料用，此技術更被美國能源部(DOE)所屬之國家研究室(National Energy Technology Laboratory, NETL)列為七個可行的二氧化碳捕獲技術之一[DOE, NETL, 2007]。這些方法皆能有效的再利用二氧化碳，然其僅佔二氧化碳排放的之少部分，故尋找適當封存的方法，仍是目前研究的重點。

2.3 二氧化碳分離(separation)技術

經由前述的方法理解二氧化碳之捕獲系統後，本小節進一步探討捕獲系統中利用何種方式將二氧化碳分離出來，而研究指出，CCS 技術中的主要成本花費在捕獲與分離技術，因此選用適當之捕獲技術控制成本的消耗，是必要的，其相關研究包括化學吸收及吸附法、物理吸收及吸附法、冷凍分離、薄膜分離法等。以下對各種技術進行概略之介紹[IPCC，2005；White et al., 2003]。

化學吸收法

化學吸收法主要是利用不易與其他氣體反應且對二氧化碳有高親和力之吸收劑，一般常見之吸收劑以醇胺吸收(amine-based absorption)技術最為普遍探討，此技術運用在煙道二氧化碳分離漸趨成熟。醇胺法係利用其弱鹼性特性吸收呈弱酸性之二氧化碳，尤在低溫、高壓的情況下，有最佳之吸收效果，再以高溫加熱使吸收液與二氧化碳解離再生。但醇胺吸收劑易受到硫氧化物、氮氧化物等影響而劣化，並有吸收劑對二氧化碳之吸收容量低與吸收劑成本較高等問題，因此如何能有效降低二氧化碳之吸收成本及提升吸收劑的效能，為目前二氧化碳減量之重要議題[Aaron and Tsouris, 2005]。

物理吸收法

物理吸收法以聚乙二醇(Polyethylene glycol)、甲醇(Methanol)等作為吸收液，其機制主要依亨利定律，在高壓、低溫環境下吸收二氧化碳，再藉由減壓、加熱之方式，使吸收液與二氧化碳分離再生。此技術適用於二氧化碳出流濃度較高，且分壓大於 525kPa。[Chang and Tontiwachwukul, 1996]。

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，其機制為藉由吸附材處理以增加表面官能基，提供更多化學吸附位置，提升吸附材捕捉二氧化碳的能力與效率；其中吸附材多利用具有高比表面積與孔洞體積之中孔洞材料，並在表面進行修飾，讓表面帶有弱鹼性之官能基，進而吸附弱酸性之二氧化碳，另外吸附材料本身也具有物理吸附之能力，可提高二氧化碳處理效率，而使用後的吸附材亦可循環再生利用，具有降低能源消耗與成本更低之優勢[Song, 2006；Gray et al.,

2005]

物理吸附法

物理吸附法以高比表面積之吸附材進行二氧化碳吸附，再利用變化壓力(Pressure Swing Adsorption, PSA)或變化溫度(Temperature Swing Adsorption, TSA)的方式進行吸/脫附，而 PSA 方式相較於 TSA 方式，更有節省能源與再生速率較高的優勢[Aaron and Tsouris, 2005；洪瑛瑛、藍啟仁，2001]。

冷凍分離法

冷凍分離法是藉由各種氣體具有不同凝結溫度的條件下，利用改變環境的溫度與壓力，將二氧化碳液化或固化成乾冰，具有方便運送至封存地點之優點；然其操作成本較高且需於高濃度之二氧化碳環境下操作，是目前使用冷凍分離法的所需克服的問題[Livengood et al., 1994； IPCC，2005]。

薄膜分離法

薄膜分離法依薄膜種類有不同的處理機制，一般利用具滲透選擇性高分子薄膜，將廢氣中的二氧化碳分離，而薄膜分離法通常會結合化學吸收法，利用不同的吸收液或將薄膜表面處理使表面帶有官能基(functional group)，以提供更高的二氧化碳去除效率[Granite and O'Brien, 2005； IPCC，2005； Paul et al., 2008]。

固態化學吸收法

固態化學吸收法是將二氧化碳捕捉於一固體上，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

應用具有鹼性特性之材料將其捕獲，此類材料通常為鹼金或鹼土金屬的氧化物，其操作溫度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實的能源消耗，節省其操作之成本[White et al., 2003； IPCC，2005]。

2.4 吸附材料之選擇

IPCC 研究指出，CCS 過程包括捕獲分離、輸送與封存三個部分，其中捕獲分離即佔整個 CCS 費用的 75%(IPCC, 2005； Feng et al., 2005)，顯示選用適當的二氧化碳捕獲材料以降低 CCS 成本的重要性。而目前捕獲 CO₂ 的技術當中，化學吸收是最常用於捕獲 CO₂ 的方法，然此方法有吸收劑成本較高與易受到 NO_x、SO_x 等影響而劣化，而文獻中常被探討還有吸附與薄膜兩大類技術，且被認為具有相當發展潛力之技術；其中吸附技術由於具有吸附材料選擇性多、反覆吸/脫附時不易劣化與操作溫度範圍大等優點，近年來成為各個研究群之研究重點[Aaron and Tsouris, 2005]。表 2-1 為文獻中常見用於捕獲二氧化碳的材料主要有多孔性材料(如:活性碳、沸石及分子篩)、金屬氧化物(如: CaO)及鹼性陶土(Li₄SiO₄、Na₂ZrO₃)等，而在這些吸附材料中，尤可見其吸附操作溫度有很大的差別，故以下茲對操作條件為低溫與高溫之吸附材料進行概略簡介。

表 2-1 二氧化碳吸附劑之文獻彙整

Temperature	Materials	Modified chemicals	Adsorption capacity g CO ₂ /g sorbent	Adsorption Conditions	References
Low Temperature Adsorption	Activated Carbon	Zn, Cr ₂ O	0.07	CO ₂ :99% Ads. Temp.:25°C	Somy et al.(2009)
	Carbon nanotube	APTS (3-aminopropyl-triethoxysilane)	0.04	CO ₂ :10% Ads. Temp.:25°C	Lu et al. (2009a)
	Zeolite	MEA (monoethanol amine)	0.04	CO ₂ :15% Ads. Temp.:30°C	Jadhav et al.(2007)
	MCM-41	PEI (Polyethylenimine)	0.11	CO ₂ :99% Ads. Temp.:75°C	Xu et al. (2005)
	SBA-15	PEI (Polyethylenimine)	0.13	CO ₂ :99% Ads. Temp.:75°C	Son et al. (2008)
High Temperature Adsorption	PbO	-	0.03	CO ₂ :99% Ads. Temp.:1000°C	Feng et al. (2007)
	CaO	-	0.58	CO ₂ :20% Ads. Temp.:650°C	Abanades et al. (2003)
	Li ₄ SiO ₄	-	0.3	CO ₂ : 10% Ads. Temp.:575°C	Fernandez et al. (2009)
	Na ₂ ZrO ₃	-	0.2	CO ₂ :10% Ads. Temp.:575°C	Zhao et al. (2007)

2.4.1 低溫吸附材料

根據文獻指出，具有較高之比表面積的吸附劑(如活性碳或沸石)在常壓力能有良好之 CO₂ 吸附效能；然而其吸附效能卻隨著溫度提升而快速下降[Zheng et al., 2005]；由於在常溫或高壓的條件下進行 CO₂ 吸附測試時，物理性吸附為主要的吸附機制，因此其控制因子主要為吸附材料本身的比表面積，然若應用於實廠煙道排氣口時，其實際操作溫度條件約為 50~80°C，則會導致吸附效能降低，故隨著測試溫度的上升，吸附劑則需經由化學藥劑改質，以提昇其吸附效果；由表 2-1 文獻整理顯示，現今文獻中多利用大比表面積吸附劑，並於表面處理(如 monoethanol amine, MEA 或 Polyethylenimine, PEI)後進行 CO₂ 吸附，然再藉由額外的加熱將 CO₂ 脫附出來，而經胺基改質之吸附劑其最佳是用溫度範圍約在 60-80°C，且亦能夠多次循環利用；圖 2-2 為 CO₂ 分子被吸附於經胺基改質之吸附劑的途徑，若在有水氣存在的情況下，表面胺基能夠與 CO₂ 分子產生化學性吸附進而形成 RNH₃⁺；而在無水氣存在情況下，胺基則是與 CO₂ 分子產生化學性吸附而形成 RNHCOO⁻ 與 RNH₃⁺ [Peter et al. (2006)]。

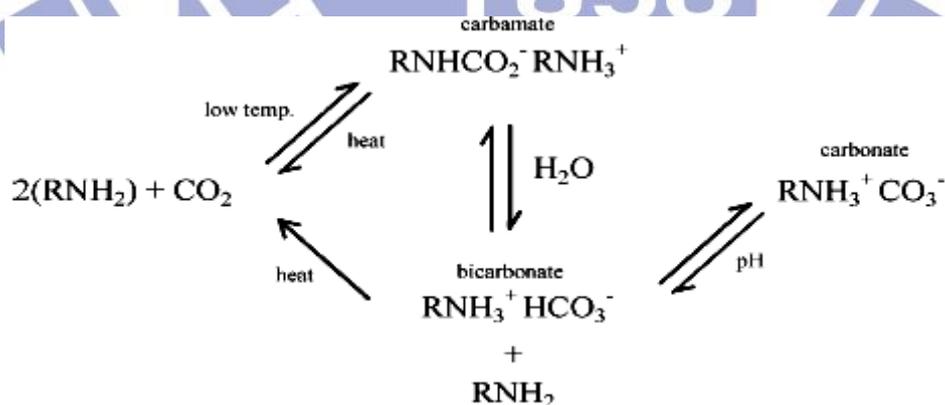


圖 2-2 CO₂ 分子於表面經胺基改質吸附劑之可能吸附途徑 [Peter et al., 2006]

2.4.2 高溫吸附材料

由表 2-1 顯示，應用於高溫條件下吸附 CO₂ 之材料大多本身具有鹼性特性的金屬氧化物，而在這些金屬氧化物中，氧化鈣之吸附量、吸附效率及成本的考量上皆優於其他材料。

氧化鈣常見的來源為大量存在於環境中的石灰石 (limestone, CaCO₃)，故具有價格便宜的優勢，而石灰石的組成主要是碳酸鈣，其可在高溫中脫附二氧化碳形成氧化鈣，然後氧化鈣可再吸附二氧化碳氣體形成碳酸鈣。其化學反應式如下[Stanmore and Gilot, 2005]:



由反應式(2-2)、(2-3)可知，在完全反應的情況下，一莫耳的氧化鈣可以吸附一莫耳的二氧化碳，若換算成重量百分比，則氧化鈣之理論吸附量為 0.786 g CO₂/g CaO。由此可見，氧化鈣具有相當高的理論吸附容量，若將其運用在煙道處理將可以達到降低二氧化碳排放量之目的，且配合反覆再生循環利用的情況下，可以大幅降低吸附劑之成本。然以氧化鈣於二氧化碳廢氣處理時，其在再生循環利用的過程中會出現劣化之情形，導致吸附二氧化碳的能力降低，造成成本增加。

Grasa and Abanades(2006)以天然石灰石進行二氧化碳反覆吸/脫附實驗，結果顯示如圖 2-3。由圖顯示，利用氧化鈣吸附二氧化碳的過程可分為兩個階段，初始的快速吸附段與後續的緩慢吸附段；快速吸附段主要是二氧化碳與氧化鈣的表面反應，當氧化鈣表面生成之碳酸鈣達到一定厚度時，二氧化碳則必須先擴散通過碳酸鈣層，才能再與內部氧化鈣進行反應，在此緩慢吸附階段二氧化碳氣體的擴散為速率決定步驟，使整體生成碳酸鈣的時間變長，因此出現緩慢吸附段，使

重量變化趨緩。

由圖 2-3 顯示，隨著循環次數的增加，氧化鈣吸附二氧化碳的劣化情形於前幾次循環中較為明顯，至後期後，劣化程度與重量變化漸趨平緩，然其氧化鈣吸附量已經與理論吸附量相差甚遠，如此在實場操作時，表示需投入更多的石灰石處理廢氣，成本上相對也會提高不少。

考量氧化鈣應用於實場中，通常為處理瞬間大量的氣體，吸附反應時間與吸附速率勢必須有所控制，故快速吸附段便為吸附二氧化碳的重要部分。由於快速吸附段屬於氣相與固相之間的反應，其吸附量與吸附速率主要取決於吸附劑之比表面積，比表面積越大可提供越大的二氧化碳吸附容量，且延長快速吸附段的時間；但較大的比表面積，卻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，因此如何在兩者間獲得最佳的平衡，亦為研究重點之一。

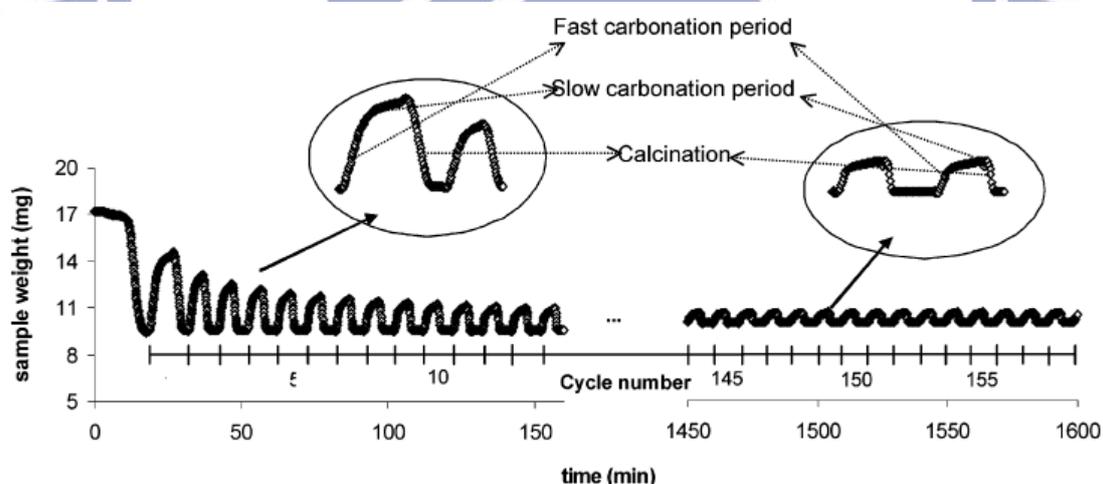


圖 2-3 石灰石反覆吸/脫附實驗之典型重量變化圖 [Grasa and Abanades, 2006]

2.5 氧化鈣劣化探討

從文獻中歸納氧化鈣劣化造成吸附量下降的原因，主要為再生過

程中氧化鈣比表面積下降，而造成比表面積下降之原因有三：(1)氧化鈣孔洞結構改變[Abanades and Alvarez, 2003]；(2)氧化鈣孔洞堵塞[Iyer et al., 2004](3)粉末間燒結[Lysikov et al., 2007]。

2.5.1 孔洞結構改變

天然的石灰石一般含有許多微孔洞之結構，因孔洞的結構使其具有較大的比表面積，而隨著循環吸/脫附次數的增加，學者 Abanades and Alvarez (2003、2005)發現原本為微孔洞結構的氧化鈣，轉變為巨孔洞結構，且隨著循環次數增加巨孔洞之體積亦增加，相對的微孔洞的體積卻逐漸減少，推測巨孔洞結構成形成原因為碳酸鈣的莫耳體積大於氧化鈣，受到體積的變化，當碳酸鈣再次脫附二氧化碳時，氧化鈣部分微孔之結構改變為巨孔，而孔徑增大即表示比表面積可能減少，接觸二氧化碳之活性位置相對下降，因此造成氧化鈣的劣化情況發生。

2.5.2 孔洞堵塞

Iyer et al. (2004)研究指出，天然石灰石多具有微孔洞($< 2 \text{ nm}$)之結構，當氧化鈣在吸附二氧化碳後，形成碳酸鈣，使其莫耳體積由初始的 $17 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 增加至 $37 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ，而受到體積的變化，導致表面孔洞漸漸被堵塞，使孔隙度與比表面積降低，且孔洞的開口處被堵塞後，二氧化碳便不易經由擴散之方式進入氧化鈣內部與其反應，始能接觸二氧化碳並將之捕獲的活性位置減少，因此造成氧化鈣於應用時利用率劣化問題。

2.5.3 燒結

燒結引起比表面積減少的原因可分為體燒結和初生氧化鈣之燒

結；造成體燒結現象產生的原因則是當反應溫度高於吸附劑的坦曼溫度(Tammann temperature)時，材料表面之晶格會開始移動；而氧化鈣與碳酸鈣的坦曼溫度分別為 1154°C 及 533°C。現階段之研究操作溫度主要控制在 900°C 上下，故體燒結之現象主要發生在碳酸鈣脫附二氧化碳形成氧化鈣的階段。而文獻指出，在為期 30 分鐘的高溫脫附過程中，氧化鈣之比表面積因體燒結而損失僅小於 1%，故這無法充分解釋氧化鈣吸附量於前幾個循環中快速劣化的情形，因此學者 Lysikov et al. (2007)認為初生氧化鈣之燒結才有可能為快速劣化的主因，當逐次之循環再生，碳酸鈣在脫附二氧化碳形成氧化鈣的過程中，新生的氧化鈣結晶會聚集並成長，隨著循環次數的增加，氧化鈣顆粒會漸漸聚集成類似「骨架」的結構且其具有很高的強度(如圖 2-4)，導致二氧化碳不容易擴散至氧化鈣內層，造成二氧化碳吸附量降低。

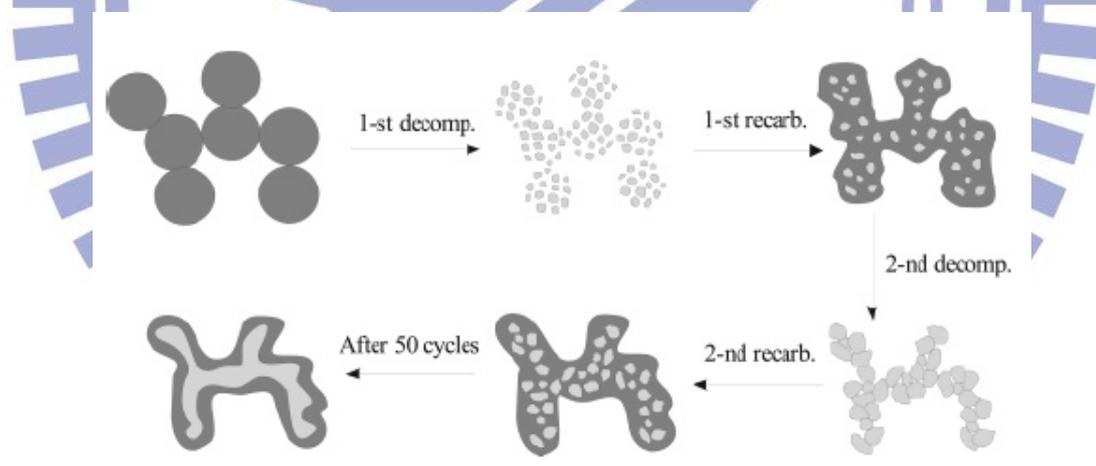


圖 2-4 初生氧化鈣燒結示意圖(深色處為碳酸鈣，淺色表氧化鈣)

[Lysikov et al., 2007]

2.6 抑制氧化鈣劣化方法之探討

由於天然石灰石多為微孔洞之結構，因此當石灰石吸附二氧化碳形成碳酸鈣時，因碳酸鈣莫耳體積大於氧化鈣，容易造成孔洞阻塞

[Gupta and Fan, 2002],使二氧化碳快速地進入由擴散所控制的緩慢吸附段，導致內部的氧化鈣不容易與二氧化碳參與反應，使得吸附量無法達到理論吸附量的 $0.786 \text{ g CO}_2/\text{g CaO}$ ，若能有效控制氧化鈣的孔徑在一適當的尺寸，避免碳酸鈣的形成造成孔洞阻塞，或摻雜有耐熱特性的材料，避免氧化鈣聚集，則可進一步提升氧化鈣的利用率與抑制氧化鈣劣化的情形。表 2-2 為文獻中改質氧化鈣之資料，並於以下對於提升孔隙率、金屬摻雜以及水合改質氧化鈣之文獻進行介紹。

表 2-2 氧化鈣改質方法之文獻彙整

前驅物	改質方式	測試儀器	吸附條件	循環次數	吸附容量, $\text{g CO}_2/\text{g sorbent}$	氧化鈣利用率, %	抑制劣化機制	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_2 , 700°C , 30 min	100	0.36	46	1	Gupta et al. (2002, 2004)
醋酸鈣	前驅物經鍛稍後，置入純水中攪拌至乾燥後製得。	TGA	30% CO_2 , 700°C , 300 min	27	0.47	60	1	Lu et al. (2006)
環烷酸鈣	以火焰噴霧式熱裂解法，將耐熱物質摻雜於氧化鈣中之奈米粉體。	TGA	99.5% CO_2 , 700°C , 30 min	100	0.45	57	2	Lu et al. (2009b)
氧化鈣	氧化鈣與硝酸鋁於溶液中混合後，經乾燥、鍛燒製得。	TGA	20% CO_2 , 700°C , 30 min	50	0.40	50	2	Li et al. (2005, 2006)
氧化鈣	碳酸鈣經完全脫附後，通入水蒸汽於反應器中，與氧化鈣反應。	TGA	15% CO_2 , 650°C , 30 min	10	0.50	63	3	Manovic and Anthony (2007)

註: 1:孔隙率之提升，2:耐熱金屬之摻雜，3:水合作用

2.6.1 孔隙率之提升

Gupta and Fan [Gupta and Fan, 2002, Gupta et al. 2004]選用適當的

介面活性劑，製備出一孔徑約為 5-25 nm 之中孔洞結構的碳酸鈣，並命名為 PCC(Precipitated Calcium Carbonate)，相較於一般的氧化鈣，此中孔碳酸鈣有較大的比表面積($38.3 \text{ m}^2/\text{g}$)，且其在高溫循環吸脫附 100 次後，對二氧化碳的吸附容量仍有 $0.36 \text{ g CO}_2/\text{g CaO}$ ，而氧化鈣的利用率約為 46%。

Lu et al.(2006)則結合提高氧化鈣孔洞結構與利用耐熱材料摻入氧化鈣顆粒之間，以減緩氧化鈣的劣化與燒結。其提高氧化鈣孔洞結構的方法為利用不同的氧化鈣前驅物在惰性氣體下經高溫鍛燒，使其完全反應成氧化鈣，研究顯示以醋酸鈣(Calcium acetate monohydrate)作為氧化鈣的前驅物，高溫鍛燒後，具有中孔洞與巨孔洞的結構，因此該氧化鈣有較大的比表面積，並將其命名為 $\text{CaAc}_2\text{-CaO}$ ，應用於循環測試的結果顯示，在經過 27 次循環後，氧化鈣的利用率仍有 60%以上，而研究中進一步摻入不同比例的矽做為耐熱材料，發現對劣化的情形沒有改善，因此該研究認為氧化鈣劣化的原因主要是因為在循環吸脫附時，孔洞的結構改變或阻塞所造成。而 Li et al. (2009) 直接使用醋酸改質天然石灰石，並經高溫鍛燒後取得氧化鈣，研究發現經醋酸改質的石灰石也同樣具有較高的孔洞體積與比表面積，在 20 次循環測試中，其氧化鈣利用率仍有 64%，顯示利用醋酸鈣或醋酸改質皆有抑制劣化的效果。

文獻中不論是以溶劑、介面活性劑或是添加金屬改質氧化鈣，其在改質的製備過程中，皆有添加水或其他改質劑做為溶劑，使氧化鈣於製備過程中行水合作用或轉變為其他物種(例: 醋酸鈣)，提昇其孔隙率，並整理於表 2-3，由表顯示，不論是利用何種改質方式，皆能夠得到較高之比表面積或孔洞體積，也能有效提升氧化鈣之吸附容量，故推測影響氧化鈣利用率的主要因子之一為比表面積與孔隙率。

表 2-3 氧化鈣於各種不同改質方式之孔洞結構與吸附量

前驅物	改質方式	吸附條件	比表面積 m ² /g	孔洞體積 cm ³ /g	吸附量 g CO ₂ /g sorbent	Ref.
氫氧化鈣	將前驅物與介面活性劑配成溶液，以二氧化碳曝氣製備而得。	10% CO ₂ , 700°C, 30 min	38.3	0.11	0.68	Gupta et al. (2002, 2004)
醋酸鈣	前驅物經鍛燒後，置入純水中攪拌至乾燥後製得。	30% CO ₂ 600°C 300 min	20.2	0.23	0.76	Lu et al. (2006)
氧化鈣	前驅物經鍛燒後，置入純水中攪拌至乾燥後製得。	30% CO ₂ 600°C 300 min	4.2	0.02	0.2	Lu et al. (2006)
碳酸鈣	前驅物經鍛燒後，置入純水中攪拌至乾燥後製得。	30% CO ₂ 600°C 300 min	5.3	0.08	0.52	Lu et al. (2006)
石灰石	將前驅物至入醋酸中攪拌，再經乾燥、鍛燒後製得。	15% CO ₂ 650°C 30min	15.8	0.15	0.7	Li et al. (2009)
環烷酸鈣	以火焰噴霧式熱裂解法，將耐熱物質摻雜於氧化鈣中之奈米粉體。	99.5%CO ₂ 700°C 30 min	71	0.24	0.48	Lu et al. (2009b)
氧化鈣	氧化鈣與硝酸鋁於溶液中混合後，經乾燥、鍛燒製得。	20% CO ₂ , 700°C, 30 min	18.53	NA	0.52	Li et al. (2005, 2006)

註: NA:無提及

2.6.2 耐熱金屬之摻雜

在抑制劣化方面的研究上，Lu et al. (2009b)利用環烷酸鈣與一系列耐熱的材料(矽、鈦、鉻、鈷、鋳與鈷)作為前驅物，以火焰噴霧式熱裂解法(Flame Spray pyrolysis, FSP) 合成顆粒尺寸為 5-20 nm 的奈米粉體的氧化鈣，此改質方法利用摻雜具有較高坦曼溫度(Tammann temperature)的耐熱性材料，以避免碳酸鈣於脫附過程中造成氧化鈣結晶聚集，而導致比表面積減少的問題，且以火焰式噴霧熱裂解法所合成的奈米粉體具有較高的比表面積(71 m²/g)，該研究結果顯示以鋳添

加於氧化鈣中對抑制劣化的效果最為出色，在 25 次的循環測試中幾乎沒有劣化的情形發生，氧化鈣的利用率維持在 61% 以上，而將循環次數延長至 100 次，氧化鈣的利用率仍有 57% 左右，證實此方法可有效抑制循環再生時因燒結造成的劣化問題。

Li et al. (2005, 2006) 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改質產物之影響，圖中顯示過低或過高的鍛燒溫度，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皆不如 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ，只有當溫度介於 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 時，才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，在經過 50 次的循環測試後，其吸附量為 $0.4\text{g CO}_2/\text{g sorbent}$ ，氧化鈣的利用效率達 50%，而 Chen et al. (2009) 進一步利用有機的鋁(Aluminum isopropoxide, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$)做為前驅物改質氧化鈣，其研究指出，利用有機鋁做為前驅物改質氧化鈣也能夠於改質的過程中形成 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 顆粒做為抑制劣化的耐熱物質，此外，在製備的過程中有機鋁較硝酸鋁容易分解，使鋁能夠更均勻的分布在氧化鈣顆粒間，使其在循環測試中有更好的表現，且有機鋁分解並不會如硝酸鋁一樣產生高濃度的 NO_2 氣體，避免必須花費更多的心力去處理 NO_2 氣體，而此研究進一步指出當吸附劑中僅含 5 wt% 的 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 時，其吸附容量與循環再生能力效果最佳。

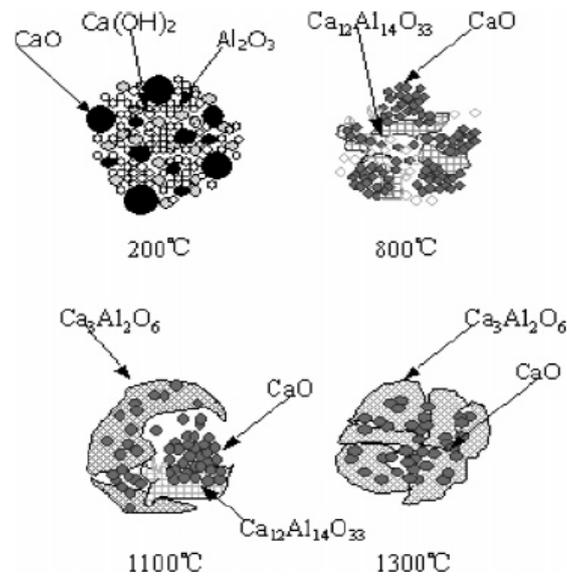


圖 2-5 鍛燒溫度對最終產物的影響示意圖[Li et al. (2006)]

2.6.3 水合作用

除了摻入耐熱物質於氧化鈣中與利用不同前驅物提升氧化鈣孔隙率，文獻中亦提及以水或水蒸汽進行水合作用改質氧化鈣，將之整理於表 2-3，抑制劣化的情形；文獻中應用水合作用機制改善氧化鈣的方法主要可分為 4 種方式，首先的是在室溫條件下，直接將氧化鈣與液相的水進行機械攪拌混合，再經過乾燥、鍛燒等處理，其次是將反應器中已完全脫附之氧化鈣，降至某一特定溫度後，通入汽相之水蒸汽與之反應，再者則是氧化鈣在吸附反應之後，進入脫附程序的同時通入水蒸汽與氧化鈣反應，最後的是將氧化鈣先進行反覆循環再生，並在循環次數達一次束後，降溫至特定溫度，再利用水或水蒸汽進行水合作用改質。

Kuramoto et al. (2003)的研究中利用常溫液相與高溫汽相兩種水合作用方式改質氧化鈣，其結果指出經液相水合作用改質能提昇氧化鈣之利用率，減緩其劣化，而在高溫汽相的部分，其利用高壓 6.0 MPa 的方式，在溫度 600°C 的條件下，通入水蒸汽反應，結果顯示能有效

抑制氧化鈣於每一循環之劣化情形，然學者 Julien et al.(1995)的研究指出，利用石灰石進行汽相之水合作用改質所能達到的最高溫度為 450°C，但 Lin et al. (2006)的研究也發現，提高的水蒸汽壓能使水合作用的速率提昇，且能進一步提昇水合作用所能反應的溫度之上限。

Manovic and Anthony (2007)研究顯示，將經過 20 次循環再生後的氧化鈣於 200°C 的條件下，通入水蒸汽改質 30 分鐘，並與未改質之氧化鈣比較，發現經水蒸汽改質能夠提高氧化鈣的比表面積與利用率，在第一次循環吸附時間 35 分鐘的表現上，氧化鈣利用率由改質前的 36% 提升至 75%，且比表面積增加使吸附曲線有較明顯的快速吸附段，更適合應用於實場操作，而經 10 次循環測試後，其利用率仍有 63%，相較於改質前之氧化鈣的 38%，有明顯減緩劣化的效果。

而 Sun et al. (2008)同樣的在氧化鈣經過一定的循環次數後，進一步以不同條件之水合作用方式做比較，分別為 150°C、300°C 的水蒸汽與常溫水合作用，其結果顯示常溫水合作用有最佳的效果，並推論水合作用能夠破壞氧化鈣顆粒彼此間燒結的情形，此外，還將改質前、後之氧化鈣做孔洞結構的分析，發現經水合作用的氧化鈣能夠還原其孔洞結構至循環再生測試前的初始結構，最後更嘗試於脫附的程序中通入水蒸汽進行水合作用，然其循環再生結果顯示此方式並無顯著抑制劣化之效果。Wang and Thomson (1995)經研究發現，在高溫 400~500°C 通入水蒸汽能提高碳酸鈣分解速率，因為氧化鈣對水相對於二氧化碳有較高的親和力，故在脫附時，吸附水蒸汽能弱化氧化鈣與二氧化碳之間的鍵結，進而提高脫附速率。

綜觀前述文獻，氧化鈣只要經過適當之改質後，欲減少其循環再生時的劣化問題是可行的，而進一步探討成本的相關問題，可發現運用水蒸汽做為改質的方法是較低成本的，且若將水蒸汽運用在脫附二

氧化碳的時機，將可同時進行氧化鈣改質與提升碳酸鈣的脫附速率，並在脫附後的出流氣體，直接藉由冷凝作用，將水氣與二氧化碳分離，如此便能夠獲得較高純度的二氧化碳，方便後續二氧化碳的封存。

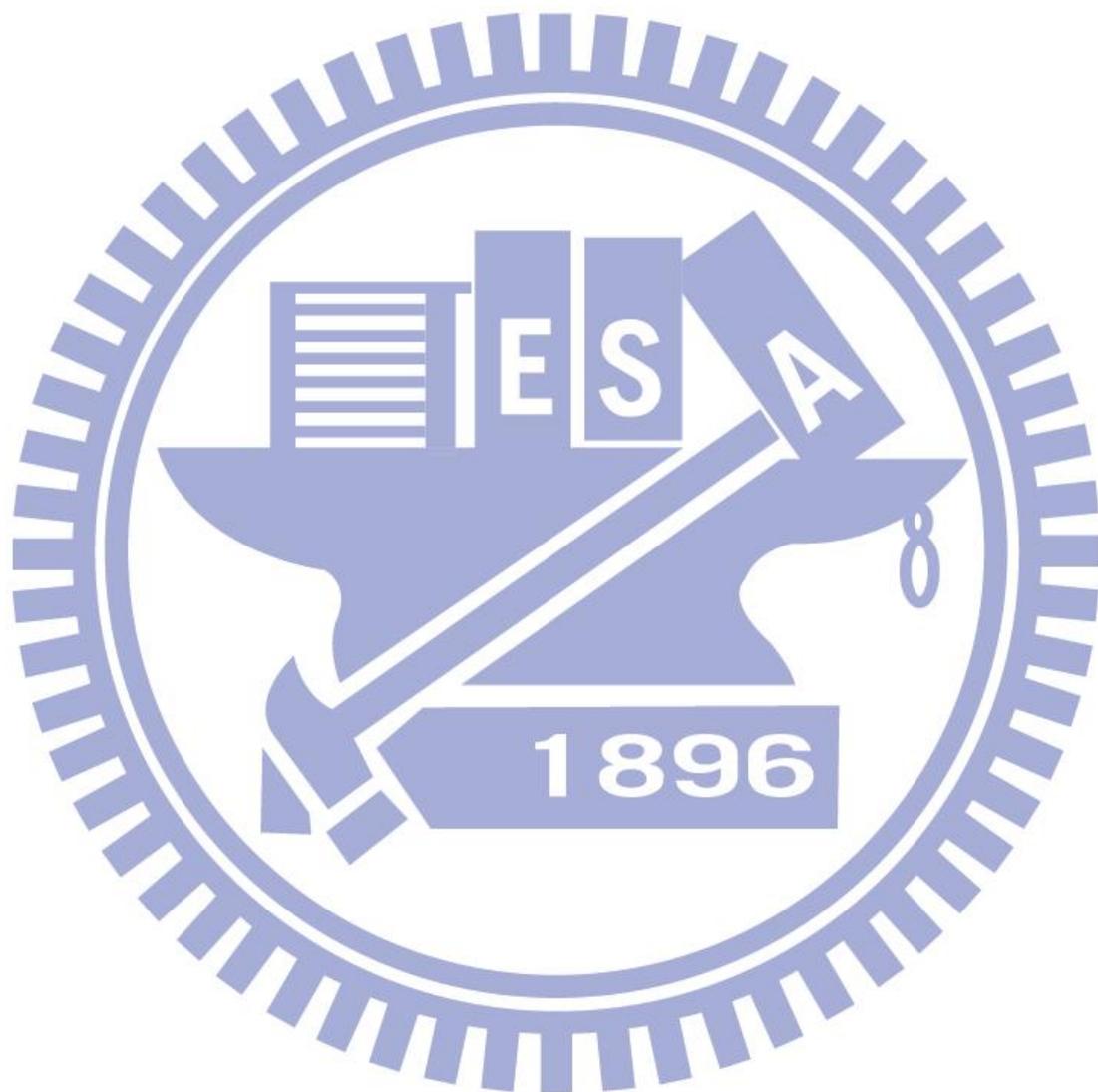


表 2-4 不同水合條件改質氧化鈣之文獻彙整

References	Hydration operation	Hydration conditions	Analyze System	Adsorption conditions Desorption conditions	Cyclic numbers	Adsorption capacity, g CO ₂ /g sorbent
Kuramoto et al. (2003)	1	Normal temp. (Liquid-phase)	TG/DTA	20% CO ₂ , 500°C, 25 min 900°C in N ₂	6	0.47
Sun et al. (2008)	1	Normal temp. (Liquid-phase)	TGA	100% CO ₂ , 850°C, 850°C in N ₂	15	0.31
Kuramoto et al. (2003)	2	600°C, 10 min 6.0MPa steam mixed with N ₂ (Vapor-phase)	Horizontal-tube reactor and CO ₂ monitor	20% CO ₂ , 600°C, 25 min 900°C in N ₂	6	0.74
Manovic and Anthony (2007)	2	200°C, 30 min (Vapor-phase)	Tube Furnance and TGA	15% CO ₂ , 700°C, 30 min 850°C in N ₂	10	0.5
Zeman (2008)	2	300°C, 5 min (Vapor-phase)	TGA	100% CO ₂ , 780°C, 10 min 960°C in CO ₂	10	0.32
Sun et al. (2008)	3	850°C, steam mixed with N ₂ (Vapor-phase)	TGR	100% CO ₂ , 850°C, 850°C in N ₂	15	0.25

註: 1:將脫附完全之氧化鈣降溫至室溫，再與水作用，2:將脫附完全之氧化鈣降溫至特定溫度後，通入水蒸汽，3:於脫附段同時通入水蒸汽輔助，4:於脫附時通入水蒸汽輔助，並在循環次數達一目標後，降溫至特定溫度，再通入水蒸汽反應。

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，藉由文獻資料的蒐集，選用氧化鈣做為捕捉二氧化碳之材料，其吸附容量與再生能力則利用填充式管柱吸附系統測試，並持續進行文獻之回顧，搜集可行之氧化鈣改質方法，以提升氧化鈣之吸附量與再生能力。文獻中發現於氧化鈣中添加耐高溫之金屬材料與提高氧化鈣自身之孔隙率，對於其再生能力與吸附量的提升效果較佳，故本研究著重以水蒸汽改質氧化鈣，藉以提升孔隙率，並進一步結合金屬鋁改質，探討是否可進一步抑制氧化鈣內部聚集、燒結的情況發生。而為達到零廢棄氧化鈣之價值，本研究亦進行已劣化之氧化鈣再生之可行性，以利用於二氧化碳之吸附。

本實驗利用填充式吸附管柱進行二氧化碳吸附效能測試，並於脫附時通入水蒸汽以及氮氣作為脫附載流氣體，使其在高溫情況下直接與氧化鈣接觸並行水合作用，且藉由水合作用，探討其對氧化鈣之孔洞結構、二氧化碳之吸/脫附反應之影響以及反覆吸/脫附之再生能力的影響。研究中亦進行氧化鈣處理前後之特性分析，如穿透式顯微鏡、比表面積分析儀等，討論氧化鈣經由水蒸氣改質前後之物化特性對吸附行為之影響。

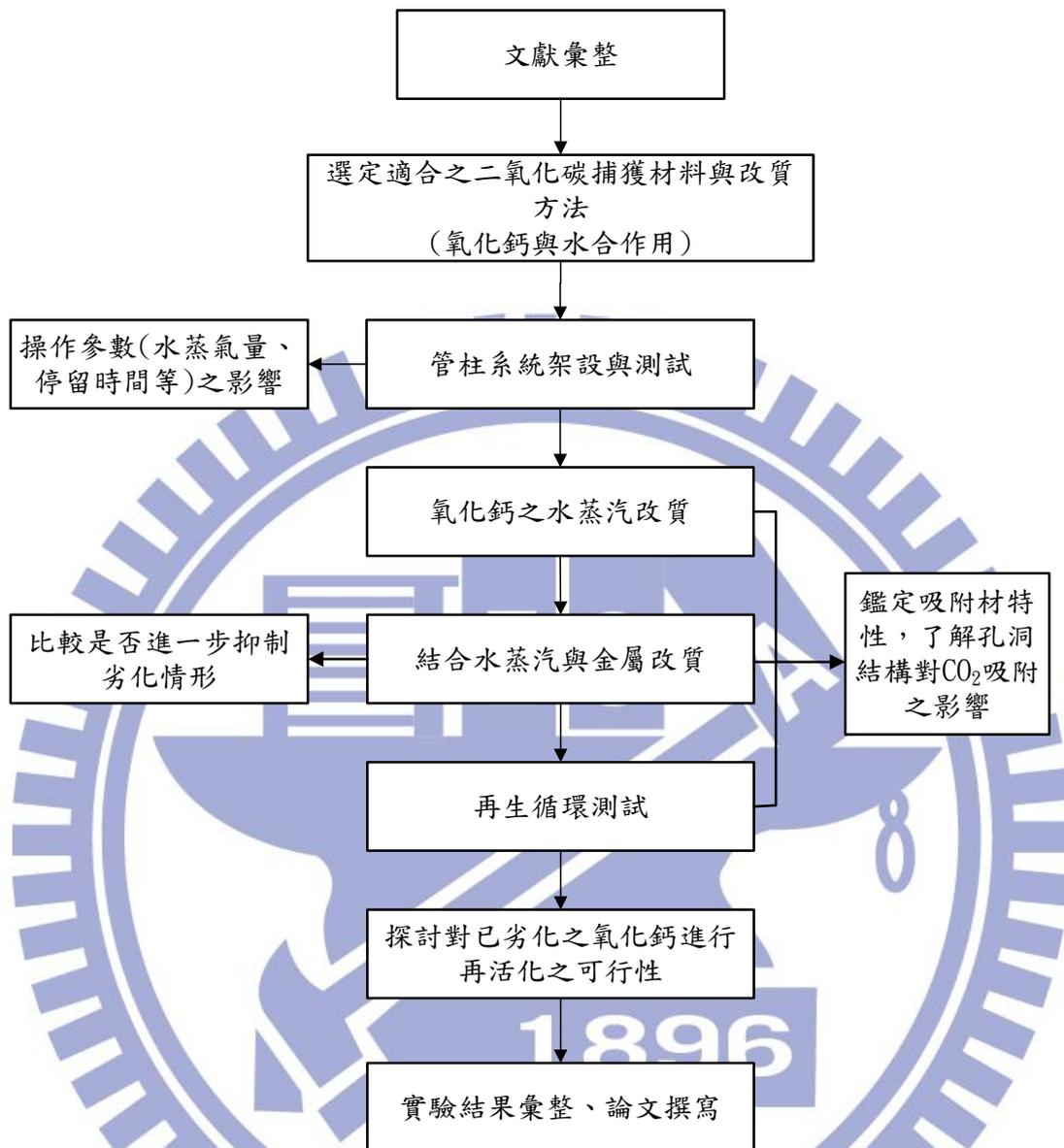


圖 3-1 研究流程圖

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:

實驗設備

1. 二氧化碳分析儀(AGM4000-2000-1-2-1)，志尚儀器，Taiwan
反應時間: T90/45 秒，Lower Detection Limit: 1%
Sample Flow Rate: 120 cc/min，Linearity Error: < 2%
2. 高溫爐(Furnace): Thermolyne, 1400, USA
3. 蠕動幫浦，章嘉，Taiwan
4. 蒸汽產生器，章嘉，Taiwan
5. 超音波震盪水槽(Ultrasonic): Tohama DC-400, Taiwan
6. 去離子水製造機: Progard 2, MILLIPORE, USA
7. 電磁攪拌器: Cimares2, Thermolyne, Iowa, USA
8. 分析篩: 16、30 mesh，詠欣，Taiwan

實驗藥品

1. 氮氣(N₂)氣體鋼瓶: 99%，洽隆氣體，Taiwan
2. 二氧化碳(CO₂)氣體鋼瓶: 30% CO₂/N₂，洽隆氣體，Taiwan
3. 氧氣(O₂)氣體鋼瓶: 99%，洽隆氣體，Taiwan
4. 氧化鈣(CaO): 98%，J. T. Baker，USA
5. 有機鋁(Aluminum Isopropoxide): 98%，Alfa Aesar, USA
6. 甲醇(Methanol): 95%，島久製藥，Japan

3.3 材料製備

本研究之氧化鈣為商用氧化鈣，並依據本實驗室先其所建立之方法[Chen et al., 2009]進行改質，使之增加其孔隙率與吸附能力，其改質的流程如圖 3-2 所示，首先取出 12g 的氧化鈣(CaO)，將其加入 250ml 去離子水與 100ml 的甲醇(Methanol)，接著將此混合液於 75°C 的油浴槽中以電磁石攪拌一小時，稍後將充分攪拌之混合液置入 110~120°C 的烘箱中乾燥 12 小時，乾燥後樣品經研磨後，先以 500°C 高溫鍛燒 6 小時，而後直接將高溫爐設定至 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後，再利用打片機壓錠處理，並破碎過篩，最後收集粒徑介於 16mesh(1.19mm) 及 30mesh(0.59mm)間的樣品做為測試用。

研究中亦利用其他方法抑制氧化鈣劣化，如利用金屬鋁對氧化鈣改質，以及運用化學反應方法將完全燒結之氧化鈣再活化；由於鋁(Al)金屬為一種耐高溫的物質，因此預期於氧化鈣中添加鋁並結合水蒸汽可以進一步改善其再生時的燒結問題。而本研究採用[Chen et al., 2009]中所使用之有機鋁($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$)作為前驅物，以製備含有 95 wt% 氧化鈣的吸附劑為例，分別取出 11.1g 的氧化鈣與 1.15g 的有機鋁($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$)後，以圖 3-2 的實驗流程，僅於攪拌前加入前驅物，並利用製備的吸附劑探討其改質之可行性。

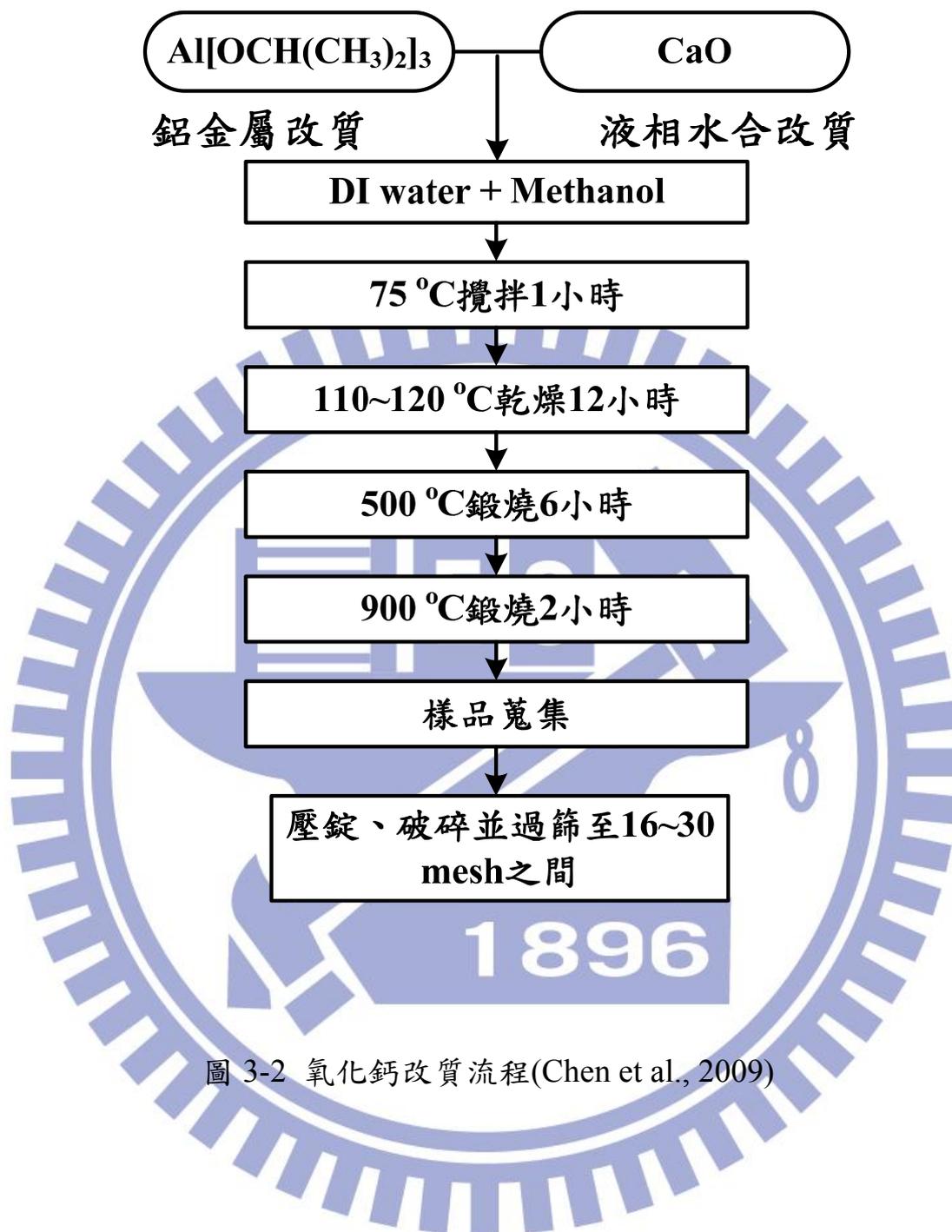


圖 3-2 氧化鈣改質流程(Chen et al., 2009)

3.4 實驗方法

本研究以填充管柱系統進行測試，以及利用加熱器產生水蒸汽改質氧化鈣，如圖 3-3 所示，將經打片壓錠處理後的吸附劑填入一內徑為 1.5cm 之石英管，再將管柱置入管狀高溫爐中，由高溫爐控制反應時之溫度。而在流量控制方面，此系統的進流氣體主要有三道，分別由 N₂、CO₂ 與 O₂ 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後，通入填充管柱進行吸附反應。水蒸汽產生則利用蠕動幫浦(peristaltic pump)將水導入至一導熱良好之不鏽鋼罐中，並在此不鏽鋼罐外圍包覆加熱帶加熱至 200°C，故可將水汽化(vaporization)成水蒸汽並通入管柱系統中與吸附劑反應，然後於反應器尾端利用冷凝管配合冰水機將出流氣體中的水汽冷凝收集，而進流與出流氣體之二氧化碳濃度則由二氧化碳分析儀(AGM4000-2000-1-2-1，志尚儀器)進行分析，並藉由其出流濃度的變化可計算求得二氧化碳的捕捉量，測試時的相關參數列於表 3-1。

3.4.1 水合作用改質溫度對 CO₂ 吸附之影響

進行本研究之測試時，所使用之吸附劑可分為直接利用 Raw powder 與經圖 3.2 之改質流程，但並未添加鋁金屬，然後將此兩種吸附劑先經壓錠、破碎、過篩等處理後，填入透明石英管中，其每次的填充量固定為 8.5 g，吸附劑的前後端皆填充可耐高溫的石英棉以固定吸附劑的位置，隨後將石英管置入管狀高溫爐中，通入 500ccm(1atm, 25°C)的氮氣，在確認無漏氣的情況下，將高溫爐逐漸升溫至 850°C 並維持一小時，在氮氣的環境下進行前處理之後，將爐溫調降至目標溫度，分別為 200、300、400、500、650 與 850°C，然後通入混合氣體(500ccm 氮氣+ 水蒸汽 1mL 液態水/min)進入反應器中與氧化鈣反應，維持 60 分鐘，再將溫度升高至 650°C，並調整進流氣體濃度至

15% CO₂、6% O₂ 即 79% N₂ 後，再將氣體通入填充管柱中進行 60 分鐘的飽和吸附測試，而出流氣體之二氧化碳濃度由二氧化碳氣體分析儀(AGM4000-2000-1-2-1)偵測，每 2 分鐘採樣一次，畫出吸附破出曲線。

3.4.2 氮氣進流量對水蒸汽輔助脫附之影響

由於本實驗之設計並無加壓幫浦用以推動水蒸汽，所以需利用另一載流氣體(本實驗為氮氣)作為推動水蒸汽進入管柱系統內之動力，故氮氣之流量會影響脫附反應時氣體在管柱系統中的停留時間；欲探討停留時間對脫附行為之影響，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)，之後在通入氮氣、水蒸汽、爐溫 850°C 的情況下，以不同的氮氣進流流量進行脫附反應，並每一分鐘對出流氣體紀錄一次，畫出其二氧化碳脫附曲線圖。研究中設定之流量由低至高分別為 200、300、400 與 500ccm(1atm, 25°C)。

3.4.3 水蒸氣進流量輔助對脫附之影響

進行水蒸氣量對脫附行為之影響時，其實驗流程與操作氮氣進流流量對脫附之影響時大致相同，唯一不同的是將氮氣進流流量固定為 500ccm(1atm, 25°C)，僅改變蠕動幫浦所抽入的水量，由低至高分別為 1、1.7、2.5 mL 液態水/min(1atm, 25°C)，進行脫附反應，並使用二氧化碳分析儀測量出流氣體中二氧化碳的濃度以繪出脫附曲線。

3.4.4 吸附量對水蒸汽輔助脫附之影響

探討吸附量對水蒸汽輔助脫附影響的實驗中，其操作程序亦與氮氣進流流量對脫附之影響實驗大致相同，惟其在脫附時固定氮氣與水蒸汽量分別為 500 ccm(1atm, 25°C)與 2.5 mL 液態水/min(1atm,

25°C)，然後先於吸附時利用不同吸附時間取得不一樣的吸附量，吸附時間分別為 15、30、60 分鐘，在進行脫附反應，並使用二氧化碳分析儀測量出流氣體中二氧化碳的濃度以繪出脫附曲線。

3.4.5 水蒸汽輔助脫附對氧化鈣循環吸附能力之影響

欲進行循環再生吸/脫附，各吸附劑先經圖 3-2 之液相水合作用改質流程(未加入金屬鋁前驅物)，然後於實驗操作時，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 500ccm (1atm, 25°C)。前處理結束後，待高溫爐降溫至反應溫度 650°C，調整氣流至研究的二氧化碳濃度，通入管柱進行 16 分鐘的吸附反應，而後將高溫爐再度升至 850°C，通入氮氣以及水蒸汽輔助脫附 30 分鐘，第二次的吸附反應則待爐溫降至 650°C 後再通入二氧化碳，而後再進行脫附，如此不間斷地的重複以進行循環測試，總計 15 個循環。

進行氧化鈣再活化的方法，主要是將爐溫降至活化反應溫度 300°C 後，通入水蒸汽與完全劣化之氧化鈣反應，再將爐溫升至 650°C 進行吸附。

3.4.6 吸附時間對循環吸附能力之影響

在探討吸附時間對循環再生能力之影響的實驗中，其操作程序與水蒸汽輔助脫附對氧化鈣循環再生能力之影響大致相同，惟其是在 3 種不一樣的吸附時間進行再生能力測試，分別為 6、10、16 分鐘後，再進行水蒸汽輔助脫附之測試。

表 3-1 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)	8.5 ± 0.1
填充高度 (cm)	7
吸附溫度 (°C)	650
脫附溫度 (°C)	850
吸附進流氣體	15 % CO ₂ , 6 % O ₂ , 79 % N ₂
脫附進流氣體	N ₂ , Steam
吸附流量 (ccm)	500(25°C, 1 atm)
脫附流量 (ccm)	500 ccm N ₂ + 2.5mL 液態水/min steam (25°C, 1 atm)
變動參數	
水合溫度之影響	<u>溫度(°C)</u> 200、300、400、500、650、850
水蒸氣流量之影響 (脫附)	<u>進水量 (mL 液態水/min)</u> 1、1.7、2.5
氮氣流量之影響 (脫附)	<u>氮氣流量 (ccm)</u> 200、300、400、500
吸附量之影響 (脫附)	<u>吸附時間 (min)</u> 15、30、60
吸附時間之影響	<u>時間 (min)</u> 6、10、16

3.5 分析儀器簡述

3.5.1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM)

本研究使用交通大學貴儀中心之 Hitachi S-4700I 高解析度場發射掃描電子顯微鏡(HR-SEM)與中興大學校內貴儀中心之場發射電子顯微鏡(FE-SEM)進行樣品表面形態分析。

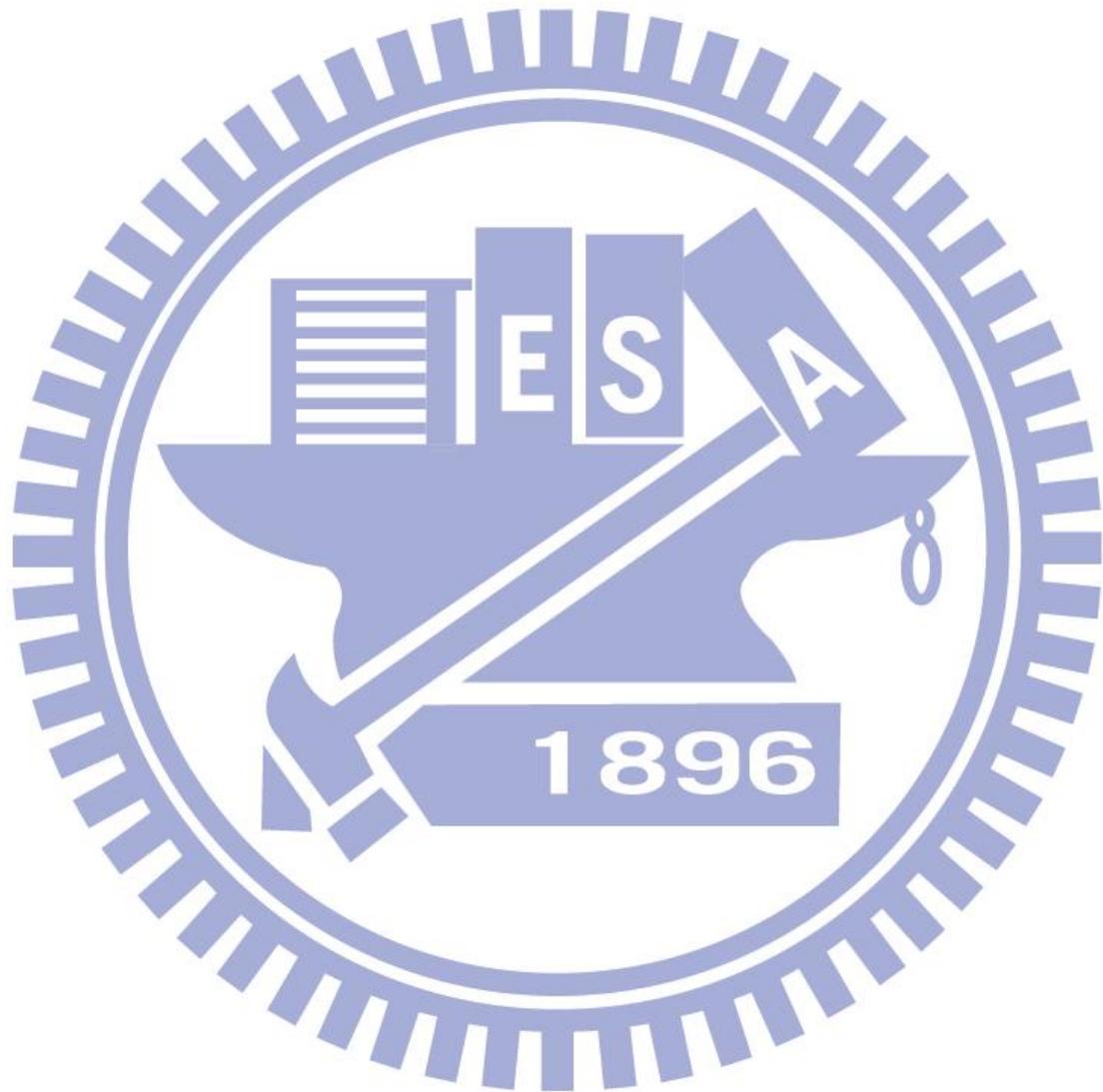
SEM 之原理係利用加入燈絲所發射出來的電子束經柵極聚焦，行程約幾十毫米大小之點光源，在陽極之加速電壓的作用下，經過 2 至 3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統匯聚成一細小約幾個奈米之電子射束再聚焦至式樣表面，由於在末端透鏡上裝有掃描線圈，使電子束在試樣上掃描，而透過高能電子束與物質交互作用產生各種電子訊號，訊號經檢測器(detector)接收後經放大器放大，然後送至顯像管成像，可觀察試樣表面形態。

3.5.2 高解析比表面積分析儀 (Specific surface area analysis ; BET)

本研究利用 micromeritics Tri-Star 3000 之高解析比表面積分析儀量測樣品之比表面積、孔徑分布與孔洞大小。Brunauer、Emmett 及 Teller 於 1938 年提出 Langmuir isothermal 衍生為多層分子等溫吸附關係公式，其是利用氣體吸附實驗所得到的數據來推算樣品之表面積，簡稱 BET 法。

表面積分析技術是利用存在氣體分子與樣品表面之間的凡得瓦作用力，當吸附氣體達到平衡時，測量平衡吸附壓力和吸附的氣體量，根據 BET 方程式，可求出樣品單分子層吸附量，並由此計算出樣品之比表面積。BET 法適用於粉末及多孔材料(包括奈米粉末及奈米級多孔材料)比表面積的測定。一般採用氮氣做為吸附氣體，但比表面積極小的樣品可選用氬氣。在測量之前，必須對試樣進行脫氣處理，

這一點對於奈米材料尤為重要，通過脫氣可除去試樣表面原來吸附之物質，但要避免表面之不可逆的變化。



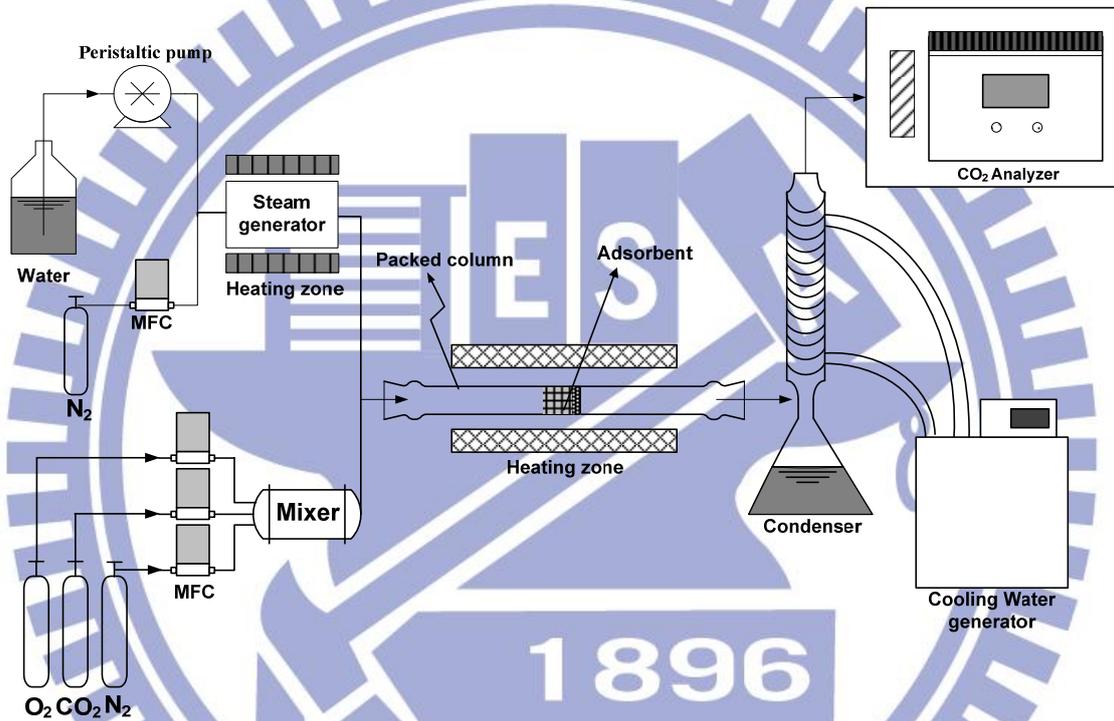


圖 3-3 管柱測試與水蒸汽系統

第四章 實驗結果與討論

4.1 不同溫度之水合作用改質氧化鈣對 CO₂ 吸附之影響

本小節之研究利用不同方式將水與氧化鈣在於同溫度條件下進行水合作用(hydration)反應，其方式可分為液相攪拌混合與汽相之水蒸汽與氧化鈣進行接觸反應兩種，其化學反應式(方程式 4-1, 4-2)如下，並再利用加熱之方式釋出 H₂O。液相之水合作用改質流程如圖 3.2，先將氧化鈣加入由水與甲醇混合的溶液中，並在 75°C 的環境下充分反應混合，然再經過乾燥與鍛燒階段，Boynton(1980)指出當氧化鈣在液相中行水合作用時，提高反應溫度可提昇水合作用之速率，此外，Li et al. (2009)的研究結果顯示，添加醇類能夠提昇氧化鈣對水之親和力，也有助於氧化鈣進行水合作用機制。氣相之水合作用流程則是以 1mL 液態水/min 所形成之水蒸汽在不同的溫度條件下，通入反應器中與氧化鈣進行反應，持續 60 分鐘。

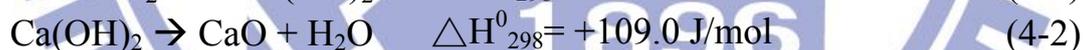
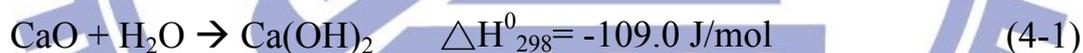


圖 4-1(a)、(b)顯示以不同溫度水合作用改質氧化鈣並應用於 CO₂ 捕獲之吸附曲線與吸附量之比較，結果顯示，在不同的溫度改質下，氧化鈣吸附二氧化碳之表現不盡相同，尤以經液相之水合作用改質後的氧化鈣有最高之吸附量，且高移除效率(>80%)所能維持的時間也最長；由圖 4-1(c)的 80%以上之 CO₂ 移除效率之 CO₂ 吸附量結果可知，在不同改質條件下，其高移除效率所能捕獲之二氧化碳量也不同；而在汽相的改質中，隨著反應溫度上升，由 200°C 至 850°C，二氧化碳之吸附量與其最高去除效率所能維持之時間漸減，顯示利用較高溫度

改質氧化鈣有較差的表現。

由方程式 4-1 顯示，氧化鈣行水合作用為一放熱反應，因此較低的水合反應溫度會促使反應向右邊進行，反之，較高的反應溫度則不利水合作用反應發生，故由圖 4-1(a)、(b)、(c)結果顯示，在氣相的水合作用改質中，隨著水合反應溫度上升，氧化鈣吸附二氧化碳的表現越差，且在 650°C 與 850°C 的改質條件下，其吸附二氧化碳之破出曲線與吸附量皆與未經改質之氧化鈣相似；Julien et al.(1995)的研究指出，利用石灰石進行汽相之水合作用改質所能達到的最高溫度為 450°C，此外，Laursen et al.(2001) 的研究結果顯示，在高於 450°C 的條件下進行水合作用，即使延長水合反應時間，仍不會有顯著之效果，由此推論，本研究在高於 500°C 的反應溫度條件下，氧化鈣不易與水分子進行水合作用，故形成此結果。

藉由高解析度自動物理脫附分析儀分析液相水合作用改質之氧化鈣，由表 4-1 顯示，改質後之氧化鈣(CaO-Liquid phase, 75°C)的比表面積由未改質的 10.5 提升至 18.9 m²/g，此外，孔洞體積也由未改質的 0.024 大幅提升至 0.098 cm³/g，顯示液相水合作用改質能有效提昇比表面積，而由圖 4-2 的孔洞體積分布圖，可知改質前後其孔洞分布最大之差異在於孔徑尺寸大於 100 Å 的部份；未改質之氧化鈣其孔洞主要分布於 20~40 Å，然經改質後之氧化鈣，其孔洞結構不單只有分布於 20~40 Å 之結構，另外產生 100 Å~1000Å 之結構，Hughes et al.(2004)的研究指出，比較大的孔洞，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，然後可讓二氧化碳快速進入吸附劑內部繼續反應；然藉由圖 4-3 之氧化鈣改質前後 SEM 照相圖顯示，經水合作用改質前之氧化鈣-Raw powder (圖 4-3(a))，其顆粒是以板狀或層狀的方式呈現，而經過水合作用改質後之氧化鈣 (圖 4-3(b))其顆

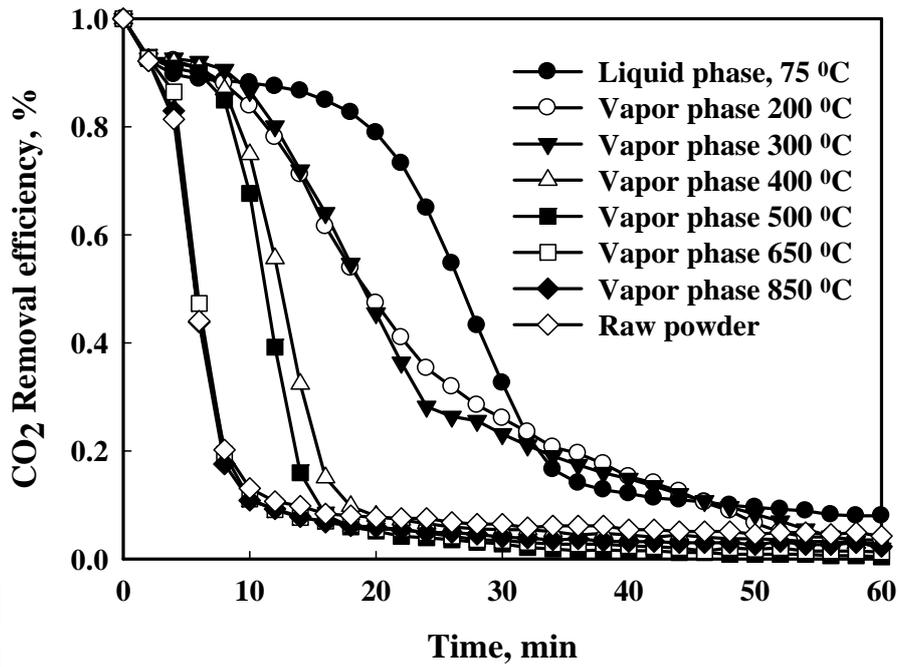


圖 4-1(a) 不同水合溫度改質氧化鈣之 CO₂ 吸附曲線圖

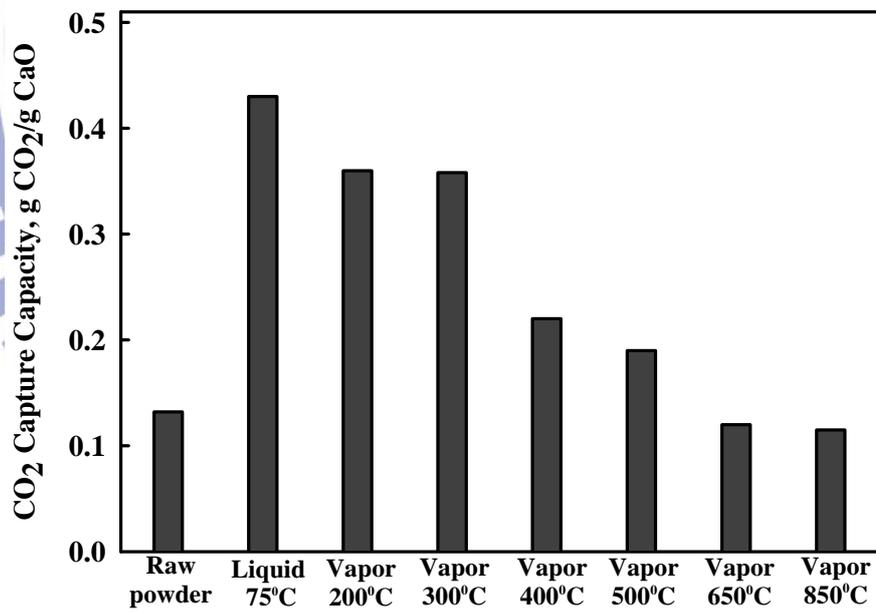


圖 4-1(b) 不同水合溫度改質氧化鈣之 CO₂ 吸附量比較

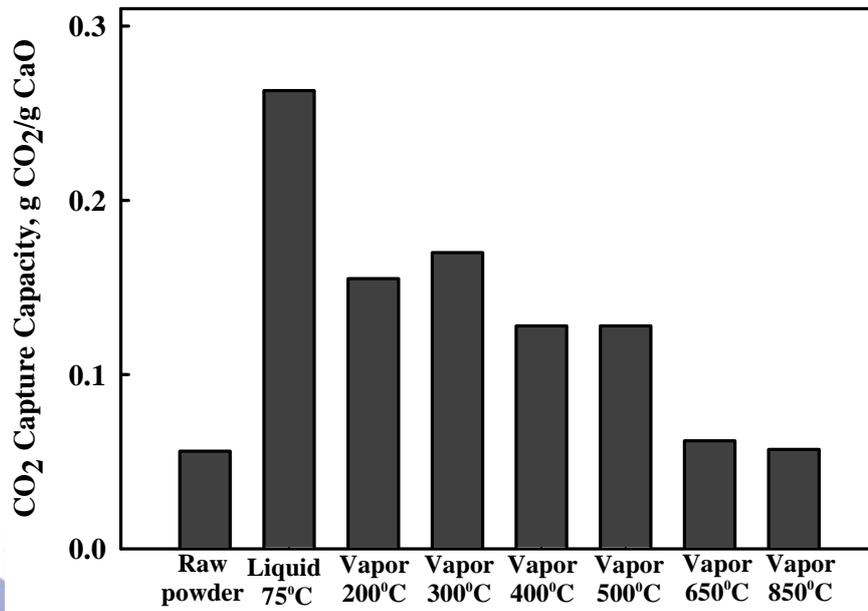


圖 4-1(c) 不同水合溫度改質氧化鈣之 CO₂ 吸附量比較(80%以上之 CO₂ 移除效率)

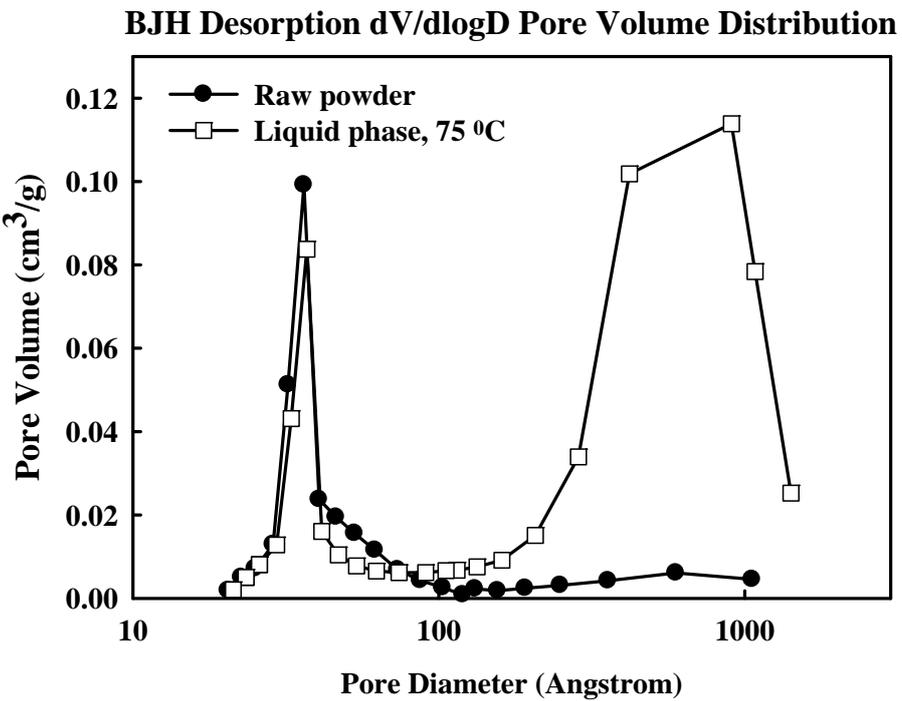


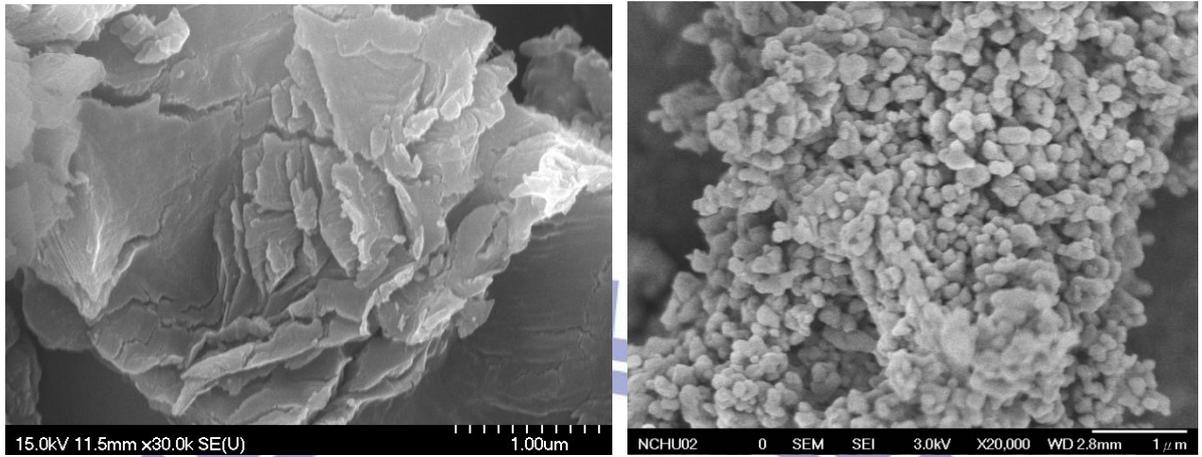
圖 4-2 原始材料(Raw powder)與 75°C 水合後之孔洞體積分佈比較圖

粒形狀轉變為較小的類球狀結構，由此推測改質後比表面積提昇的原因為顆粒尺寸變小所導致，而進一步將 SEM 之照相圖倍率放大檢視改質後之氧化鈣，由圖 4-4 顯示，藉由 100nm 之比例尺量測顆粒之大小，量測結果發現經改質後其大部分之顆粒大小約在 100~800nm 之間，由此推論圖 4-2 中大於 100 Å 的孔洞結構並非是單純之孔洞，而可能是顆粒與顆粒彼此間的間隙，因若為單純的孔洞結構，則由此顆粒大小推測其應能從顆粒表面看到明顯的孔洞結構，且甚至可能為中空之顆粒。

因此在實驗中可發現，CaO-Raw powder 因具有較大之顆粒尺寸，在一開始的吸附反應中，CO₂ 便占據其表面，使吸附活性位址減少，導致 CO₂ 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，因 CaO-Liquid phase, 75°C 具有較小的顆粒尺寸，使提高比表面積，且顆粒間較多的間隙也能使 CO₂ 更容易進入氧化鈣內部反應，所以在高去除效率能維持的時間較長，而有較好的二氧化碳吸附容量。

表 4-1 常溫水合作用改質氧化鈣之比表面積&孔洞體積

Material	Specific surface area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)
CaO-Raw powder	10.5	0.024
CaO-Liquid phase, 75°C	18.9	0.098



(a)改質前之 Raw powder

(b)改質後

圖 4-3 CaO 經水合作用(a)改質前與(b)改質後之 SEM 照相圖

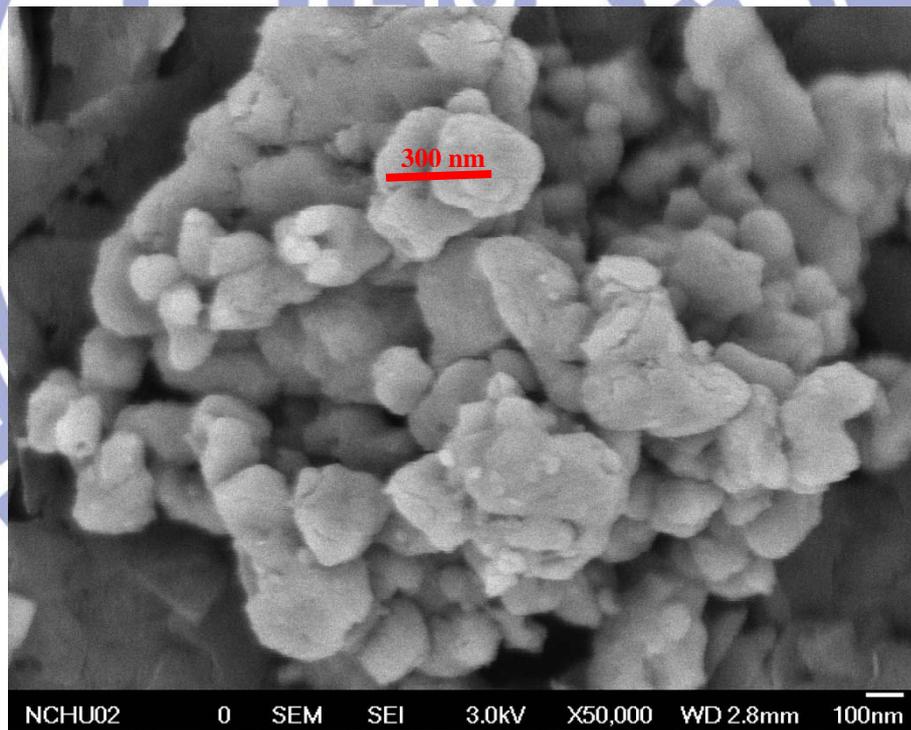


圖 4-4 CaO 經水合作用改質後之 SEM 照相圖

4.2 以水蒸汽為脫附載流氣體對脫附操作之影響

由前述之圖 4-1(a、b、c)的結果顯示，雖然在高溫 850°C 的條件下通入水蒸汽改質對 CaO 捕捉 CO₂ 並沒有顯著之幫助，但本小節進一步的加以探討於脫附程序時，850°C 的條件下通入水蒸汽輔助對於脫附之影響。

4.2.1 氮氣進流量對水蒸汽輔助脫附之影響

圖 4-5 為 CaO 於管柱系統中在 850°C 的脫附條件下，單純使用氮氣做為脫附載流氣體，顯示不同氮氣進流量的條件下，二氧化碳出流濃度與脫附所需時間的關係，結果顯示隨著流量的降低、停留時間增加，完全脫附二氧化碳所需的時間亦隨之增加，造成此現象的主要原因，乃脫附時較高的氣流流量能提供較高的鍛燒反應動力。

Sakadjian et al. (2007)的研究結果顯示，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至 CaO 吸附劑上，然在有氣體通入的情況下，其對流為影響熱量傳遞現象的主要因子，因此在較高的氣體流量下，不僅能加速帶出因熱而從吸附劑脫附出來的二氧化碳，且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，但其二氧化碳脫附濃度也因較高之氮氣量而降低。

圖 4-6 為水蒸汽輔助下之氮氣進流量對 CaO 脫附 CO₂ 之影響，不同的氮氣進氣流量對水蒸汽脫附的影響主要為完全脫附二氧化碳的時間與二氧化碳出流濃度，其結果與單純利用氮氣做為脫附載流氣體的結果相似，越高的氮氣進氣流量能夠加強熱對流效應，提供動力，使脫附時間減短，然加入水蒸汽後，其完全脫附二氧化碳所需的時間更進一步縮短，且二氧化碳出流濃度也因水蒸汽的加入有明顯提升，由此可知，利用水蒸汽做為輔助脫附之載流氣體對於脫附此流程有正面之幫助。

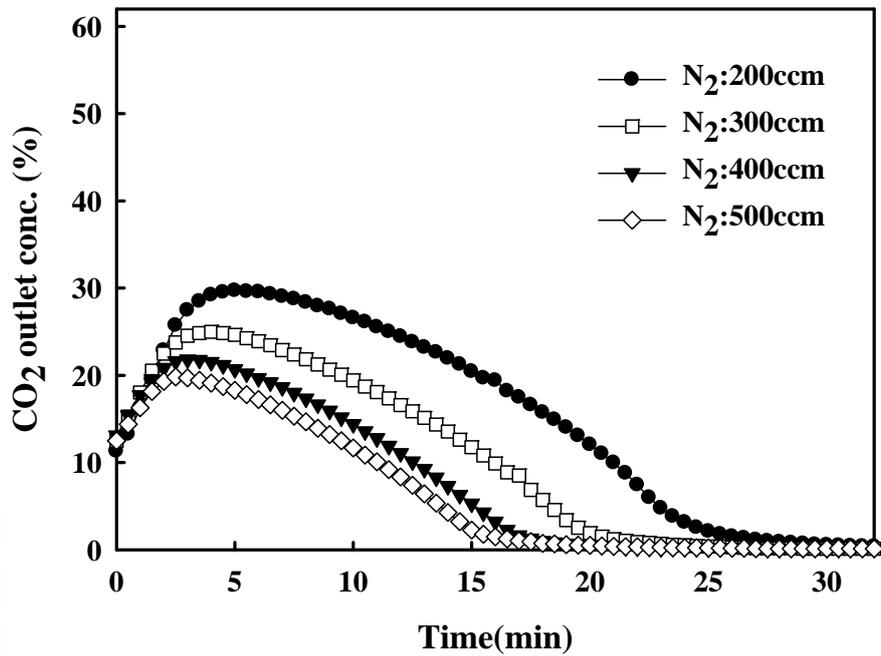


圖 4-5 無水蒸汽輔助下之氮氣進流量對 CaO 脫附 CO₂ 之影響

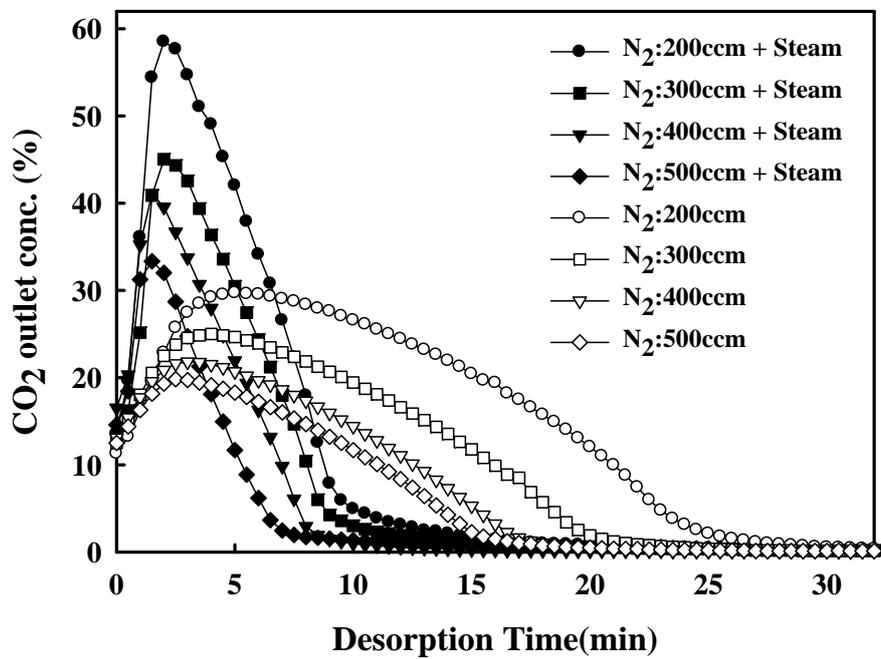


圖 4-6 水蒸汽輔助下之氮氣進流量對 CaO 脫附 CO₂ 之影響

(Steam: 1 ml 液態水/min)

依據理想氣體定律，如方程式 4-3 所示，當液態水加熱汽化為水蒸汽時，其體積會膨脹增大，且與溫度成正比，故當液態水由汽化之溫度(本實驗設計為 200°C)至脫附反應溫度(850°C)時，其體積能膨脹 3 至 4 倍。再參考連續方程式 4-4 所示，在相同截面積的條件下，當流量增加，則流速上昇，所以利用水蒸汽做為脫附載流氣體時，能夠提昇載流氣體之流量與流速，進而增強熱量傳遞現象，使脫附速率提高，最後在尾端利用冷凝的方式，將出口端的水蒸汽冷凝收集，從而獲得經濃縮後濃度較高二氧化碳；此外，由文獻可知，相較於二氧化碳，氧化鈣對水有較高的親和力，所以於脫附時，氧化鈣因吸附 CO₂ 所形成之碳酸鈣會因吸附水蒸汽而弱化氧化鈣與二氧化碳彼此間的鍵結，進而提高脫附速率，使更多的二氧化碳在短時間內脫附出來，提升二氧化碳出流的濃度 [Stanmore and Gilot, 2005, Wang and Thomson, 1995]。

$$PV = nRT \quad (4-3)$$

P=壓力(atm), V=體積(L), n=莫耳數, R=理想氣體常數(0.0821 atm L/mol K), T=凱氏溫度(K)

$$\rho_1 Q_1 = \rho_2 Q_2$$

$$\rho_1 (A_1 V_1) = \rho_2 (A_2 V_2) \quad (4-4)$$

ρ =密度(Kg/m³), Q =流量(m³/s), A =面積(m²), V =流速(m/s)

根據 Baker 於 1962 年所提出熱力學公式(方程式 4-5)，可計算出二氧化碳與氧化鈣間的平衡壓力，式中 T=反應時之凱氏溫度(K)；P=在溫度 T 時，二氧化碳的平衡壓力(atm, 亦可用%(v/v)):

$$\log_{10} P_{eq} [atm] = 7.079 - \frac{8308}{T[k]} \quad (4-5)$$

在 1atm 與 850°C 下，二氧化碳的平衡濃度約為 48.0%，由圖 4-5，

顯示單純使用氮氣作為脫附載流氣體並無法達到此理論值，Chen et al. (2009)推估其原因為脫附之停留時間所影響，利用較高的氮氣流率進行脫附時，雖能夠提昇脫附之速率，卻因具有較短的停留時間，導致所偵測之二氧化碳濃度並未達平衡狀態；而較長的停留時間，則較能達到平衡狀態，故接近理論值。由圖 4-6 顯示，通入水蒸汽後，氧化鈣脫附速率提升，並藉由尾端冷凝、濃縮等方式，將水汽與二氧化碳分離，獲得較高純度的二氧化碳氣體，在單純通入氮氣流量 200ccm 與額外通入水蒸汽的比較中，二氧化碳出口濃度由 30% 提升至約 60%，使脫附濃縮倍率達 4 倍以上(進流 15% 二氧化碳，脫附 60%(v/v))，但此 CO₂ 濃縮倍率仍不夠高，於實廠應用時，如果能夠直接使用蒸汽鍋爐，則將不需要 N₂ 載流氣體，因此理論上透過尾端冷凝後，應能夠得到接近 100% 之二氧化碳，更有利於後續碳儲存之減容需求，較符合經濟效益。

4.2.2 水蒸汽進流量對輔助脫附之影響

探討水蒸氣量對脫附行為的影響時，本研究固定氮氣的進氣流量為 500ccm 與反應溫度 850°C，僅改變水蒸汽的液態水進流量。

圖 4-7 為探討利用不等量之液態水汽化為水蒸汽，並做為輔助 CaO 脫附二氧化碳之載流氣體的濃度曲線，結果顯示隨著水蒸汽進流量上升，尾端氣流經冷凝、濃縮後其 CO₂ 出流濃度增加，且完全脫附二氧化碳所需的時間亦隨之減少，由此可見，增加水蒸汽流量，使脫附反應在越高的水汽含量下，能使脫附速率更進一步提升，但在通入氮氣 500ccm 的條件下，其二氧化碳出流濃度仍無法達到理論值的 48%。

圖 4-8 為同時調整氮氣與水蒸汽流量，將氮氣進流量調整至 200ccm，並通入 1.7mL 液態水/min 的水蒸汽輔助，其結果顯示二氧化碳出流濃度可達約 62%，高於理論值的 48%，代表只要在適當的脫附條件下，水蒸汽輔助能有效提昇二氧化碳出流濃度與縮短完全脫附所需時間。

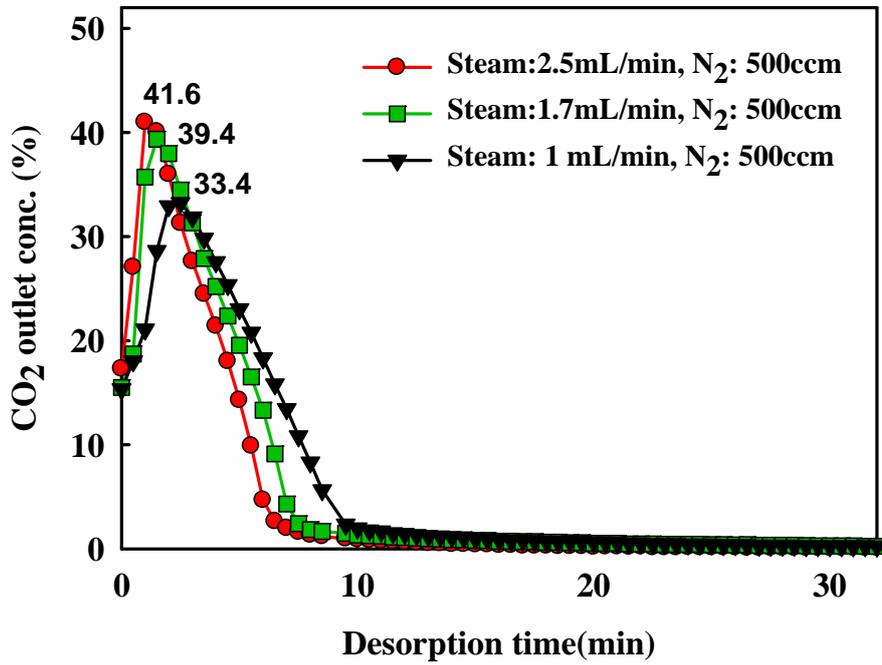


圖 4-7 水蒸汽進流量輔助對 CaO 脫附 CO₂ 之影響

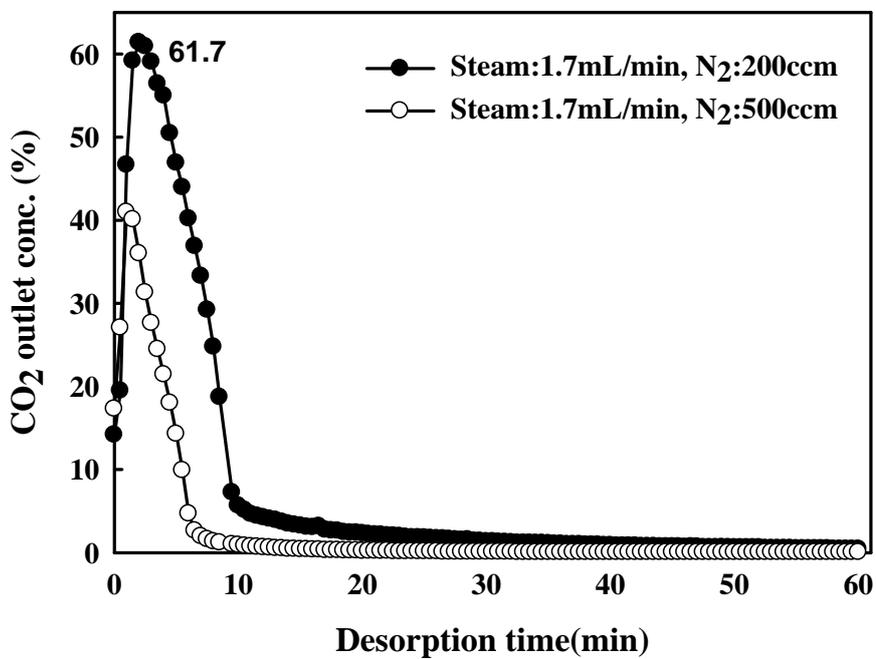


圖 4-8 在水蒸汽輔助下、氮氣進流量對 CaO 脫附 CO₂ 曲線

4.2.3 吸附量對水蒸汽輔助脫附之影響

Wang and Thompson (1995)藉由 DXRD(dynamic X-ray diffraction)與 TGA 探討石灰石在反應溫度 400~600°C 的條件下，通入不等量之水蒸汽與二氧化碳，其表面與重量變化等影響，並得到 CaO 對水有較強之作用力，故於脫附時 CaO-CO₂ 會吸附水汽並弱化 CaO 與 CO₂ 之間的鍵結且取而代之，而因此催化脫附速率，然而此文獻中並未加以探討通入水蒸汽可能連帶提昇流量所導致脫附速率提昇之影響，且本研究通入水蒸汽的溫度條件為 850°C，相較於文獻有較高之溫度，故本研究藉由吸附量探討水蒸汽輔助脫附之影響。

利用不同吸附時間條件下(分別為 15、30、60 分鐘)，所獲得之吸附量如表 4-2 所示，由結果可知不論單純利用氮氣或水蒸汽輔助脫附，其吸附劑於脫附反應前皆捕獲近乎等量之 CO₂，以此三個不同吸附時間下完成吸附之樣品利用氮氣(500ccm)做為脫附載流氣體之進行 CO₂ 脫附，結果如圖 4-9 所示，在相同流量之載流氣體的情況下，雖然吸附劑上之 CO₂ 吸附量不同，但其尾端所能得到之最高二氧化碳出流濃度都約為 22~23%，只有完全脫附 CO₂ 所需時間不同，然在額外通入水蒸汽輔助的圖 4-10 中顯示，相較於吸附時間 30 與 60 分鐘所得到約 40%之二氧化碳，吸附時間 15 分鐘有較低的二氧化碳出流濃度，約 34%；然而在比較通入等量之水蒸汽與氮氣的條件下，理論上其載流氣體之流量應相同，但得到之結果卻不同於圖 4-9 之幾乎相同的二氧化碳出流濃度，故由此推測，在高溫 850°C 的脫附條件下，CaO-CO₂ 彼此之鍵結仍會因水蒸汽之影響而弱化，並催化脫附之速率。

此外，由圖 4-10 顯示，吸附時間 15 與 30 分鐘的脫附曲線有明顯的差異，但吸附時間 30 與 60 分鐘卻有幾乎相同之脫附曲線，故由此

推測水蒸汽輔助脫附最主要之影響應是吸附於氧化鈣表面之碳酸鈣層；參考圖 4-1，經液相水合作用改質之氧化鈣，其高捕獲效率能維持之時間約為 20 分鐘，然後漸漸下降；本研究嘗試將 CaO 吸脫附 CO₂ 之情形繪成如圖 4-11 之示意圖，由圖可知 CaO 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，當吸附時間只有 15 分鐘時，氧化鈣表面形成碳酸鈣層，但並未達到飽和之狀態，且經由擴散與內部氧化鈣反應的亦較少，然當吸附時間為 30 與 60 分鐘時，其表面所形成之碳酸鈣層已達飽和狀態，且內部也有較多的碳酸鈣形成，所以通入水蒸汽後，水蒸汽直接與表面之碳酸鈣反應，並將二氧化碳帶走；而當表面有較多的碳酸鈣時，水蒸汽與 CaO-CO₂ 反應的機會也越多，使帶走的 CO₂ 也較多，而因吸附時間 30 與 60 分鐘其 CaO 表面形成之碳酸鈣層皆已達飽和，故其脫附時之表現差異不大，因此形成如圖 4-10 之結果。

表 4-2 氧化鈣於不同吸附時間下之吸附容量

	Sample	15 min	30 min	60 min
Adsorption capacity, g CO ₂ /g sorbent	W/O steam	0.21	0.35	0.39
	With steam	0.21	0.34	0.37

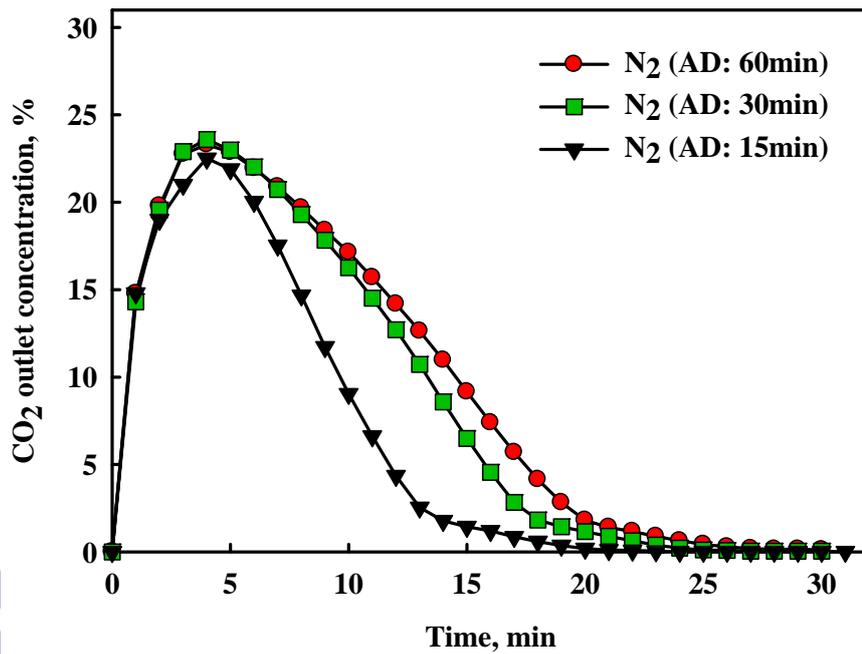


圖 4-9 不同吸附量條件下之二氧化碳脫附濃度比較(純氮氣脫附)

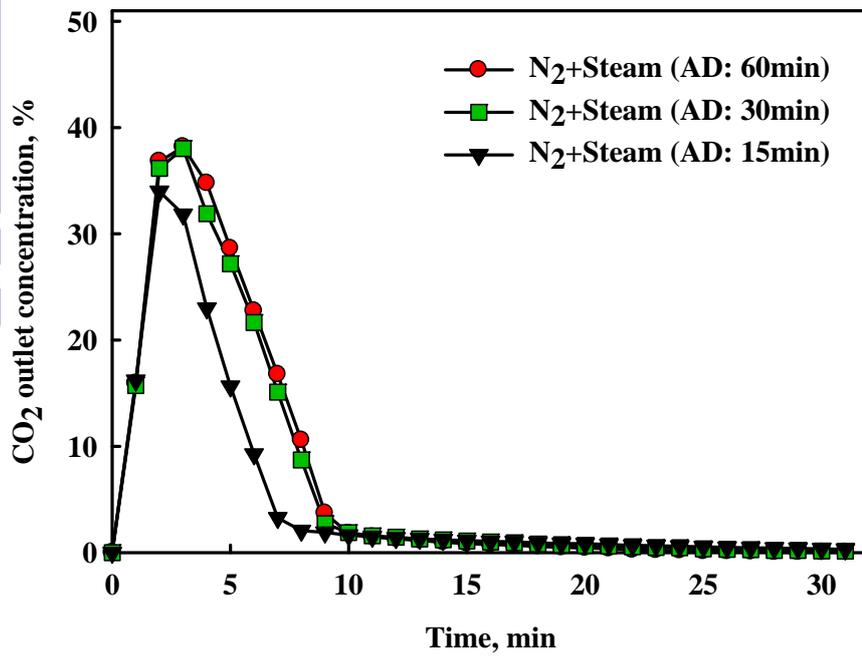


圖 4-10 不同吸附量條件下之二氧化碳脫附濃度比較(氮氣+水蒸汽輔助脫附)

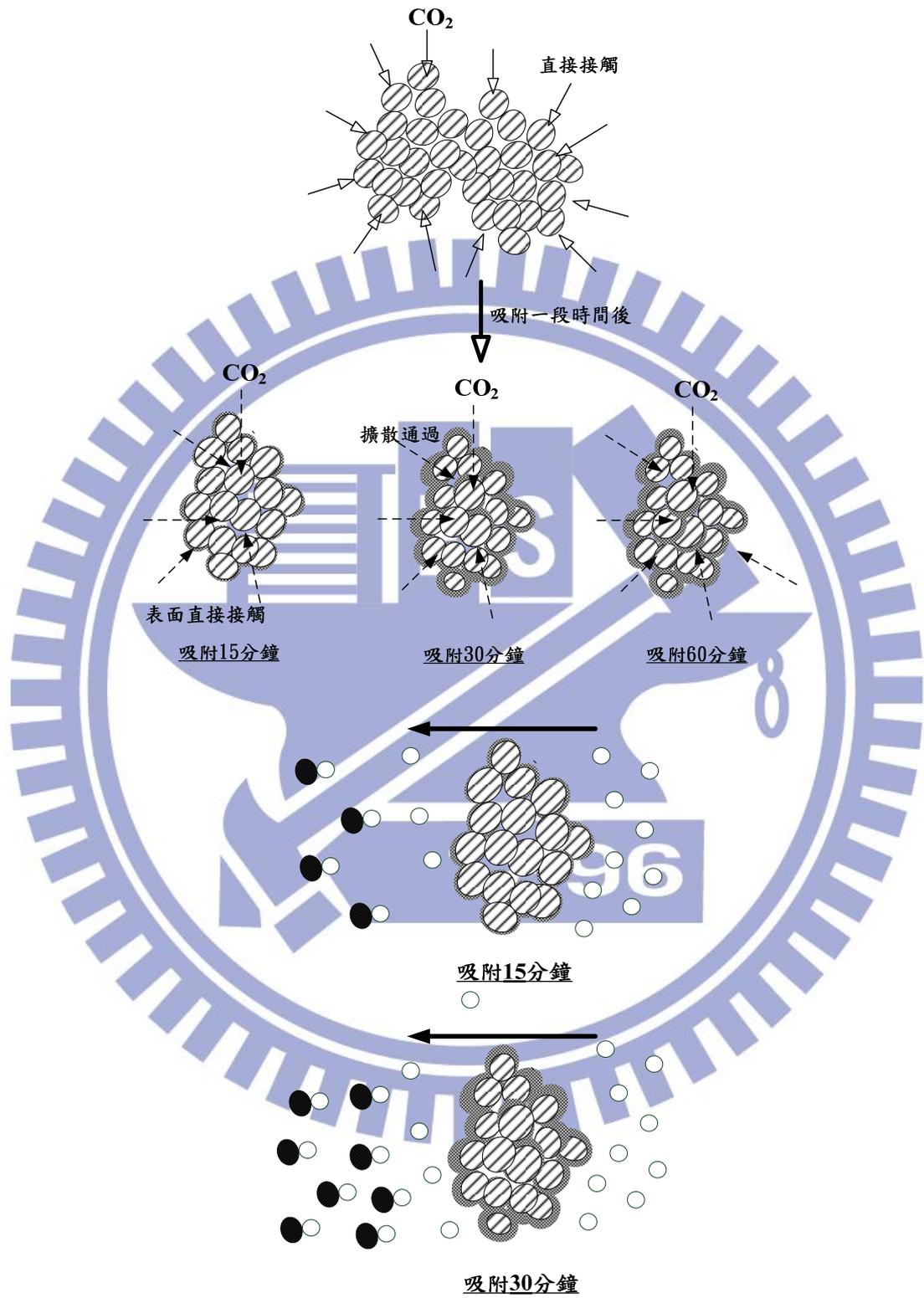
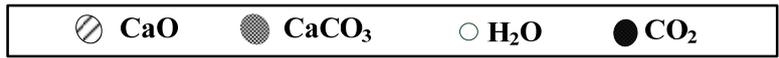


圖 4-11 水蒸汽輔助脫附行為示意圖

4.3 氧化鈣之循環再生能力測試

進行二氧化碳的循環吸/脫附再生能力測試時，其吸附劑之填充量皆為 8.5 公克，且皆先經過圖 3-2 之液相水合作用改質，在 500 ccm(1 atm, 25°C)的進流流量下，吸附為 16 分鐘 650°C，脫附為 30 分鐘 850°C，水蒸汽輔助脫附之進流量為 2.5mL 液態水/min，其他詳細之操作參數可參閱表 3-1。

4.3.1 水蒸汽輔助脫附之循環吸附能力測試

圖 4-12 為比較氧化鈣於脫附時單純通入氮氣(以 CaO 表示)與同時通入氮氣以及水蒸汽(以 CaO-DH 表示)之混合氣體做為脫附載流氣體之循環吸附能力測試，結果顯示不論有無水蒸汽做為脫附之輔助氣流，在經過反覆吸脫附測試後，其吸附容量於測試的前幾個循環有較快速下降的趨勢，至後期則稍為平緩，顯示於脫附時通入水蒸汽並無法抑制氧化鈣劣化之情形，探究其原因，依據圖 4-1 的結果顯示，在高溫 850°C 時，氧化鈣無法與水分子進行水合作用，所以於反覆的脫附過程中，CaO-DH 並不會因水蒸汽輔助而有較好的吸附量表現。

儘管於脫附時通入水蒸汽輔助無法抑制氧化鈣劣化之情形，然文獻中仍有許多探討再活化已劣化之氧化鈣的可能性，而本研究依據圖 4-1 結果，採用 300°C 做為再活化之條件，將已完全脫附之氧化鈣，於爐溫降至 300°C 後，通入水蒸汽與氮氣混合之氣體與氧化鈣反應，進行再活化測試；圖 4-13 為 CaO-DH 進行再活化測試之結果，顯示氧化鈣至第 15 循環時雖已劣化至穩定狀態，然藉由再活化之方式，在第 16 循環之結果顯示可將已劣化之氧化鈣回復至一開始的吸附量。

藉由高解析度自動物理脫附分析儀分析經循環吸脫附測試與再

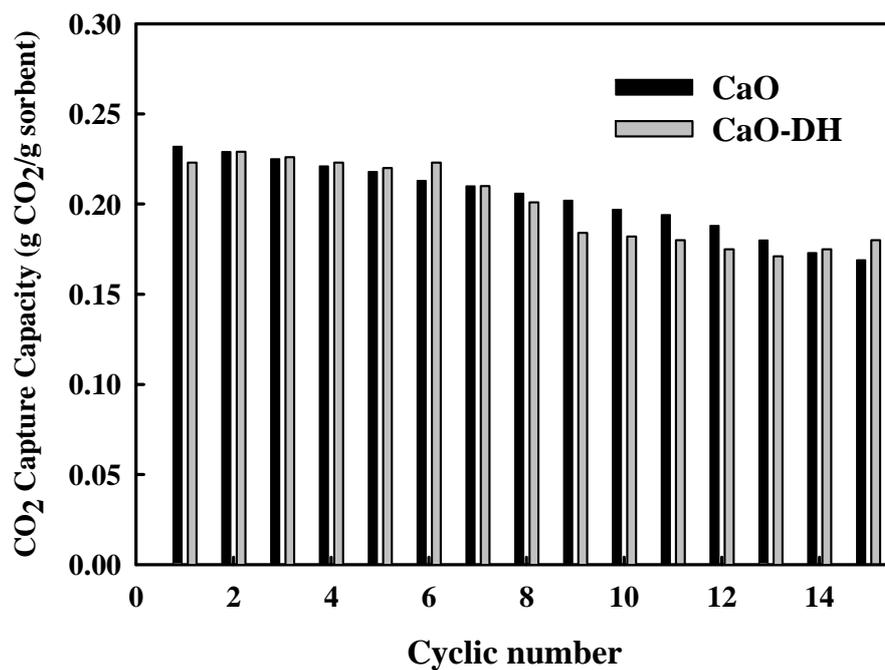


圖 4-12 有無水蒸汽脫附輔助之循環吸附能力比較

(脫附條件: 850°C, 2.5 mL 液態水/min 水蒸汽+500 ccm N₂ 之載流氣體)

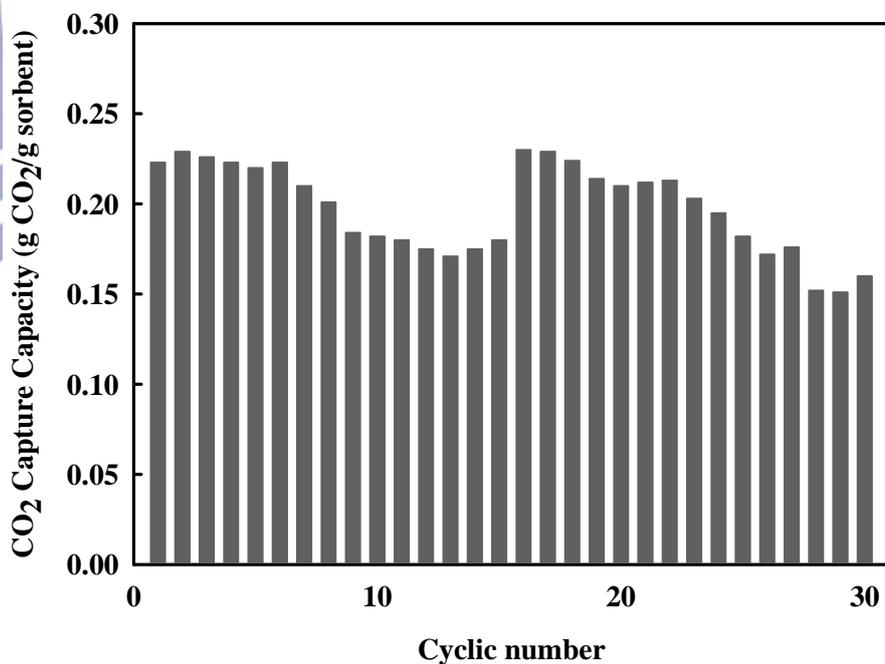


圖 4-13 CaO 再活化之循環吸附容量

(於第 15 次吸脫附後進行再活化, 再活化條件: 300°C, 60min)

活化之氧化鈣孔洞結構，結果如表 4-3 所示，可知 CaO-DH 在循環吸脫附前/後的 BET 比表面積分別為 18.9 與 9.8 m²/g，顯示經過 15 次循環後，CaO-DH 因燒結劣化導致比表面積損失，造成吸附量下降，然經再活化之步驟後，其比表面積提昇至 24.9 m²/g，甚至高於新鮮之 CaO，而圖 4-14 為氧化鈣於反覆吸脫附前後的孔洞體積分佈圖，其結果顯示經再活化後之氧化鈣其孔洞結構改變，使 CaO-reactivated 具有粒徑較小之顆粒，所以有較高的比表面積且改變顆粒彼此間之間隙；此外，這些吸附劑的外觀亦可由圖 4-15 的 SEM 比較之，CaO-DH 經過 15 次循環再生後，在外觀上從 CaO-Fresh 的顆粒狀(圖 4-15(a))變為板塊狀且光滑的表面(圖 4-15(c))，顯示其有明顯之顆粒與顆粒間之燒結現象，然經過再活化後，由圖 4-15(d)顯示，氧化鈣再度呈現顆粒狀，且顆粒表面由平滑再變成粗糙狀，可提供更多吸附之位址。

表 4-3 CaO 循環再生測試與再活化前後之比表面積&孔洞體積

Material	Specific surface area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)
CaO-Fresh	18.9	0.098
CaO-DH	17.5	0.077
CaO-DH-15 cycles	9.8	0.042
CaO-reactivated	24.9	0.088

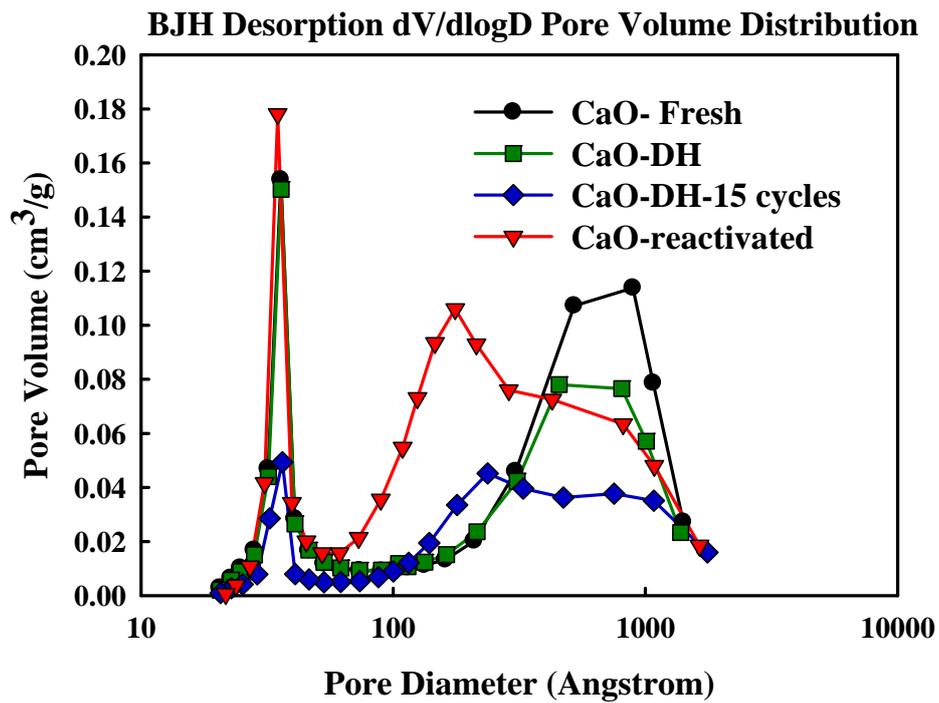
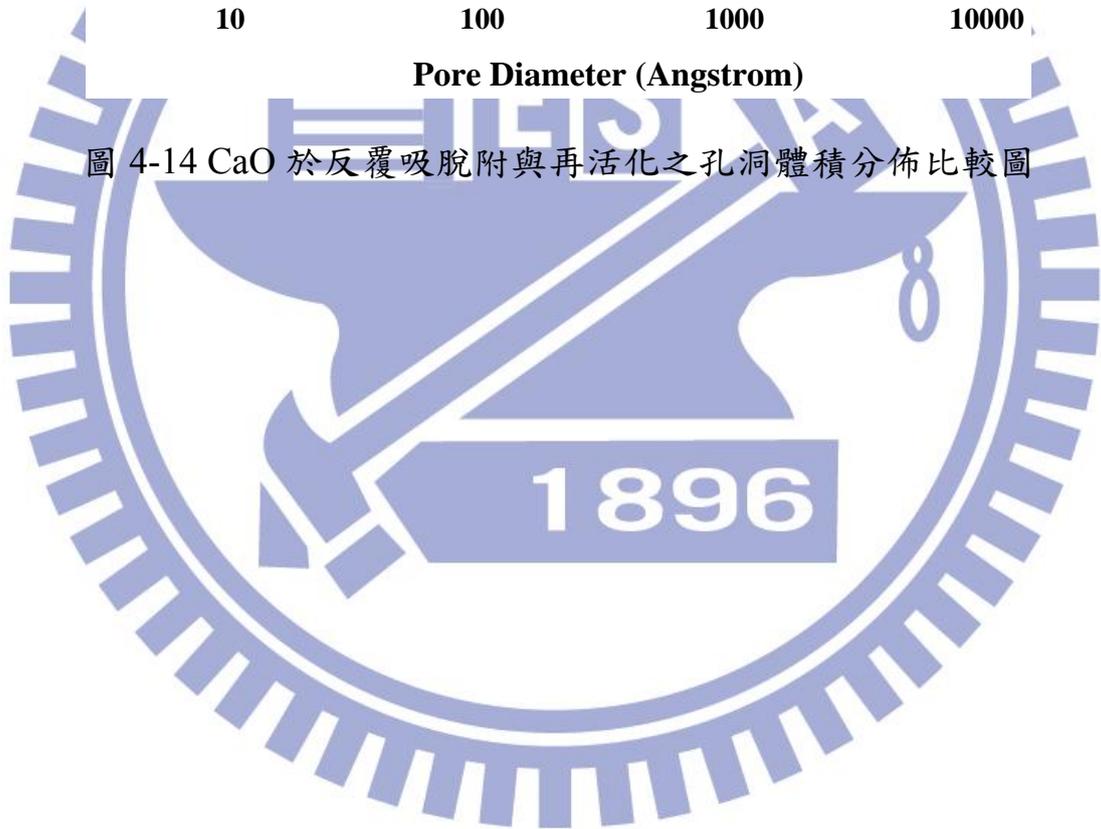
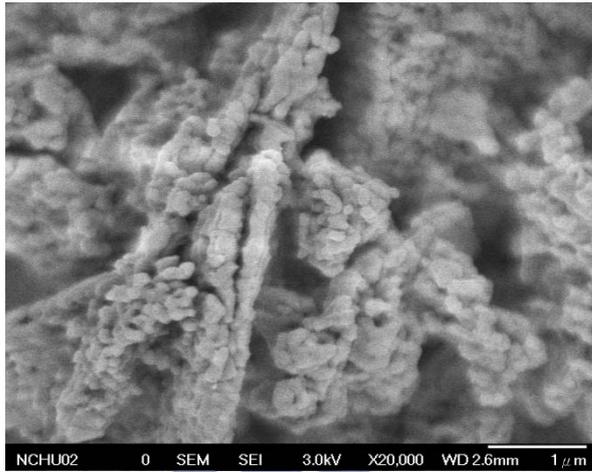
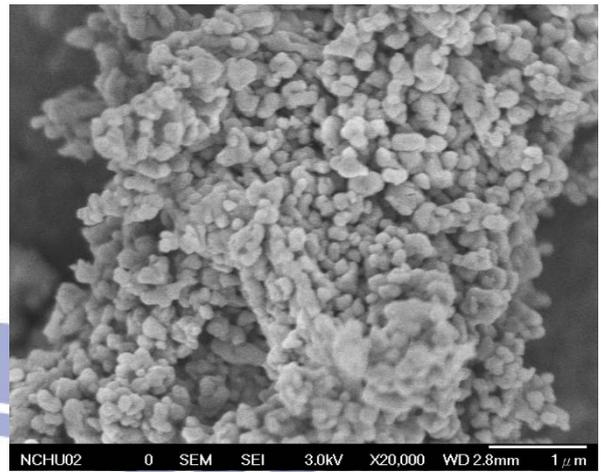


圖 4-14 CaO 於反覆吸脫附與再活化之孔洞體積分佈比較圖

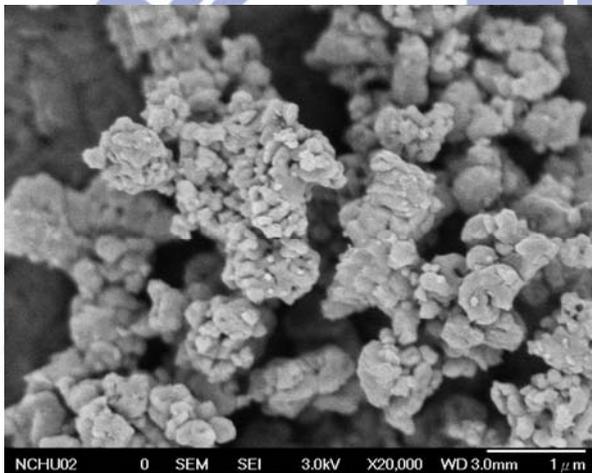




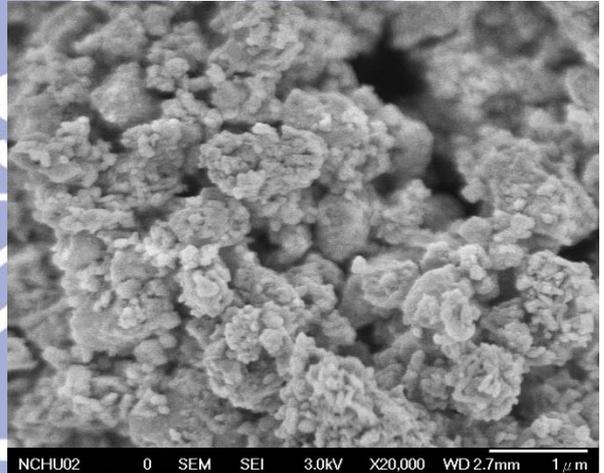
(a) CaO-Fresh



(b) CaO-DH



(c) CaO-DH-15cycles



(d) CaO-reactivated

圖 4-15 CaO 經循環吸脫附後與再活化後之 SEM 照相圖

4.3.2 結合鋁金屬改質與水蒸汽輔助脫附之循環吸附能力測試

文獻中常見應用耐熱之金屬做為添加物抑制氧化鈣劣化，其中 Li et al.(2005)與 Chen et al.(2009)分別利用硝酸鋁與有機鋁進行氧化鈣改質，皆可經由改質的過程中生成鈣鋁氧化物($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)，文獻中提到， $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 是一種穩定的耐高溫材料，且不與二氧化碳產生反應，是理想的金屬添加物；故本研究參考 Chen et al.(2009)之改質方法(圖 3-2)，沿用其最佳比例($\text{CaO}:\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}=95:5$)，並結合金屬鋁改質與水蒸汽輔助脫附兩種方式，探討其於循環吸脫附測試中是否有進一步抑制劣化之可能性。

由圖 4-16 之循環吸脫附結果顯示，在相同實驗條件與流程下，添加金屬鋁(CaAl-DH)進行循環測試的結果與單純應用氧化鈣(CaO-DH)並無明顯之差異，此外，藉由表 4-4 高解析度自動物理脫附分析儀的結果顯示，於初始的時候，CaAl-Fresh 比 CaO-Fresh 有較低之比表面積，推測其原因為 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的顆粒形成所導致，然在經過反覆吸/脫附循環後，其比表面積與孔洞體積皆因燒結、劣化而下降，而由圖 4-17 的孔洞體積分布可很明顯的發現，不論是否經鋁金屬改質，其孔徑 100 Å 以上孔洞結構之體積在反覆再生後皆有減少的趨勢，顯示顆粒彼此間皆因反覆吸脫附時，受燒結之影響導致顆粒團聚，使顆粒彼此間的間隙縮小；由圖 4-18 進一步的應用 SEM 檢視改質前後對反覆吸/脫附的影響，圖 4-18(a)(b)顯示不論改質前後，在實驗之初，吸附劑都呈現顆粒球狀，然經過反覆吸/脫附後，圖 4-18(c)(d)顯示吸附劑皆由顆粒狀變為體積較大之板狀結構，故於本研究的實驗條件中，添加金屬鋁並沒有較好之循環再生表現。

利用添加耐熱金屬抑制氧化鈣劣化的文獻中，大多是以熱重分析儀(TGA)直接測量吸附劑於吸附 CO_2 時之重量變化，然應用 TGA 雖

可快速精確的獲得其飽和吸附量數值，但其吸附行為卻有別於管柱 (column) 吸附測試；而比較 TGA 系統與管柱系統的最大差異主要為系統流量、吸附劑填充量與吸附模式；TGA 系統中的流量約為 40 ccm(1 atm, 25°C)，而本研究之管柱系統的流量約 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，但由兩系統的流量差異，可推測 TGA 系統的停留時間較管柱系統長，而較長的停留時間推測較容易使吸附劑的吸附反應在第一階段(吸附劑表面積控制)與第二階段(內部擴散)的反應過程中達到吸附飽和，而較短的停留時間的情況下，推測其擴散阻力較大，使吸附主要為表面反應；此外，依據陳奕岑(2009)的研究指出，當 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 顆粒分佈於 CaO 顆粒間時，能避免 CaO 彼此間的燒結，當進行 CO_2 吸附反應時， CO_2 能夠從 CaO 與 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 顆粒間間隙擴散通過與內部的 CaO 進行反應；但本研究推測當停留時間不足時， CO_2 氣體不易進行內部擴散的吸附反應，所以在模擬實廠的管柱系統中，添加鋁金屬並沒有顯著的效果。

表 4-4 CaO 改質前/後之比表面積&孔洞體積

Material	Specific surface area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)
CaO-Fresh	18.9	0.098
CaAl-Fresh	14.5	0.09
CaO-DH-15 cycles	9.8	0.042
CaAl- DH-15 cycles	9.5	0.042

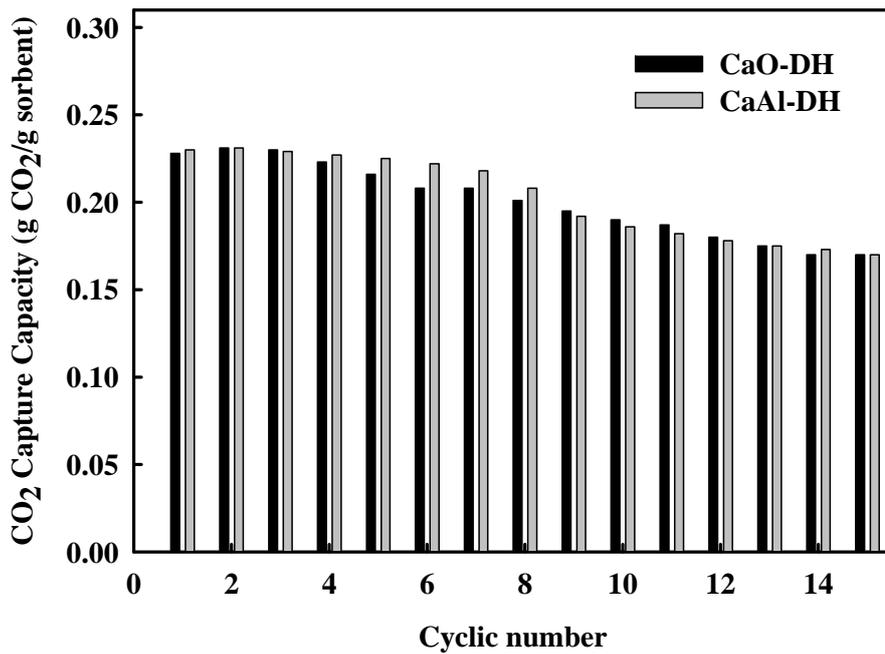


圖 4-16 氧化鈣經有機鋁改質前後之吸附能力比較

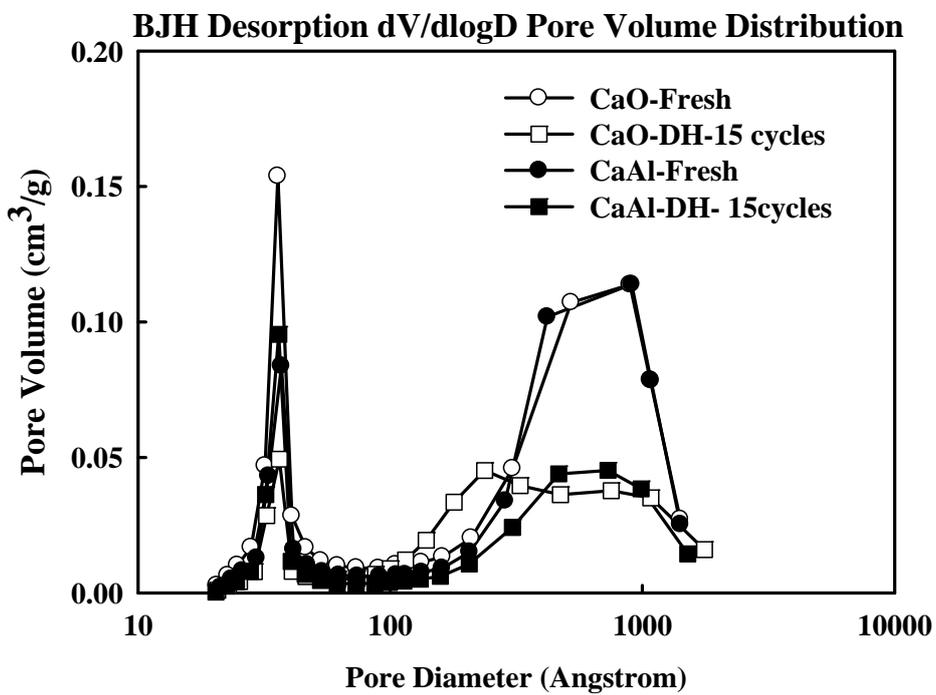


圖 4-17 氧化鈣經鋁金屬改質前後之孔洞分佈比較圖

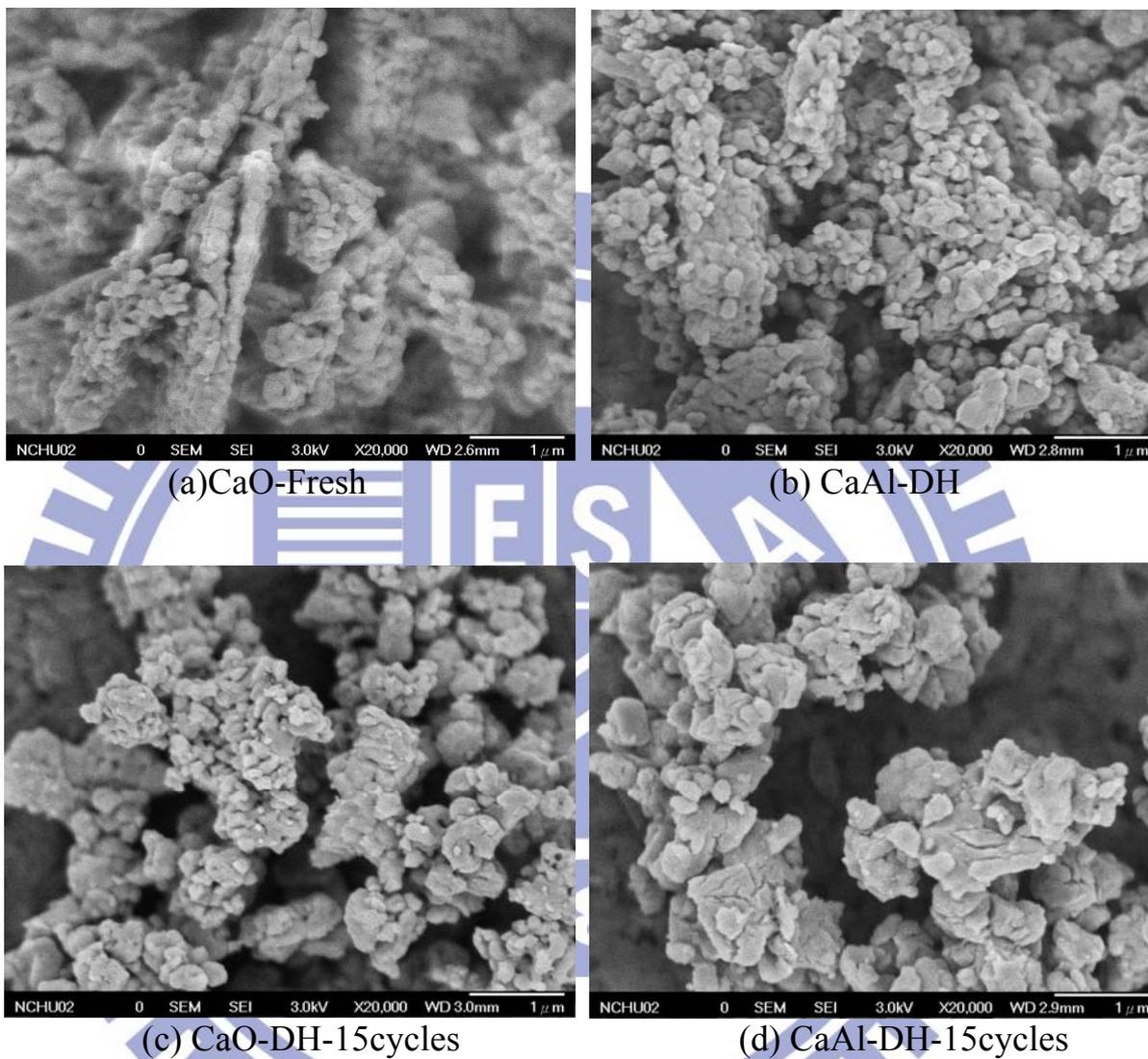


圖 4-18 CaO 與 CaAl 經循環吸脫附後之 SEM 照相圖

4.3.3 吸附時間之循環吸附能力測試

進行二氧化碳的循環吸/脫附測試時，其吸附劑之填充量皆為 8.5 公克，在 500 ccm(1 atm, 25°C)的進流流量下，吸附條件為溫度 650°C 下吸附 6、10、16 分鐘(CaO-DH-6、CaO-DH-10、CaO-DH-16)，脫附為 30 分鐘 850°C，水蒸汽輔助脫附進流量為 2.5 mL 液態水/min，其他詳細之操作參數可參閱表 3-1。

考量實廠應用時，其探討的是如何能在最有效之時間內捕獲最大量之 CO₂，然文獻中之研究主要探討之指標大多為如何提昇氧化鈣於每次循環再生之吸附量或利用率，鮮少探討吸附劑對 CO₂ 之捕獲效率，此外，White et al. (2003)的研究也指出，80%以上的 CO₂ 捕獲效率才具有經濟效益，因此本研究測試不同之吸附時間下，何者為較佳之操作方式。

圖 4-19 為測試不同的吸附時間對循環吸附能力之影響，由圖顯示，經過多次循環吸脫附後，CaO-DH-16 的吸附容量有明顯的劣化現象，而 CaO-DH-10 與 CaO-DH-6 則沒有顯著的吸附量下降之趨勢，由圖 4-20 之捕獲效率曲線圖結果推測，於循環吸脫附後期，CaO-DH-16 在吸附時間 10 分鐘之後其捕獲效率已開始降低，推測這是因為吸附劑表面燒結，造成表面積減少，且已被生成之碳酸鈣覆蓋，造成吸附速率下降，而 CaO-DH-10 與 CaO-DH-6 因為吸附時間較短，還處於較高 CO₂ 捕獲效率的快速吸附段，故吸附量變化較小，但圖 4-20 的結果顯示，CaO-DH-10 的二氧化碳移除效率仍有漸漸下降之趨勢。

圖 4-21 為 3 種不同吸附時間在每一循環的最後一採樣點之 CO₂ 移除效率曲線，由圖結果顯示，CaO-DH-6 的二氧化碳移除效率能夠維持在 85%以上，然 CaO-DH-16 與 CaO-DH-10 的捕獲效率都有下

降之趨勢；顯示吸附時間 10 與 16 分鐘都因燒結的影響，導致高移除效率所能維持的時間減短；且其捕獲效率也分別降至約 25%與 70% 後穩定，表示若於吸附時通入濃度 15%CO₂，只能捕捉 3.75 與 10.5%CO₂，低於 CaO-DH-6 能捕獲的 12.75%CO₂，所以若要維持在一高捕獲效率的條件下，吸附時間 10 與 16 分鐘皆需在一定循環次數後進行再活化；圖 4-22 顯示當維持一定的 CO₂ 移除效率的條件(>80%) 下，不同吸附時間於循環再生之表現，CaO-DH-16 的吸附量於每一循環有很明顯的下降趨勢，而 CaO-DH-10 也有下降的情形，只有 CaO-DH-6 的吸附量能夠維持不變，比較圖 4-21 與圖 4-22 之結果，繪出不同吸附時間所累積之吸附量比較圖並顯示於圖 4-23，由圖顯示，依據圖 4-21 之結果，CaO-DH-16 與 CaO-DH-10 分別經過 5 次與 12 次循環後，需另外經由再活化之方式提升其捕獲效率，並再應用於 CO₂ 捕獲中，而在 700 分鐘的操作時間內，CaO-DH-6 所累積之吸附容量最大，故雖然縮短吸附反應時間會大幅降低吸附劑於每一循環之利用率，但卻能夠維持高捕獲效率，確實有效的捕獲二氧化碳，且在連續不間斷的操作條件下，即使吸附反應時間較短，卻能有最大之總吸附容量，進而減緩吸附劑汰換之頻率與降低吸附劑汰換所需之成本。

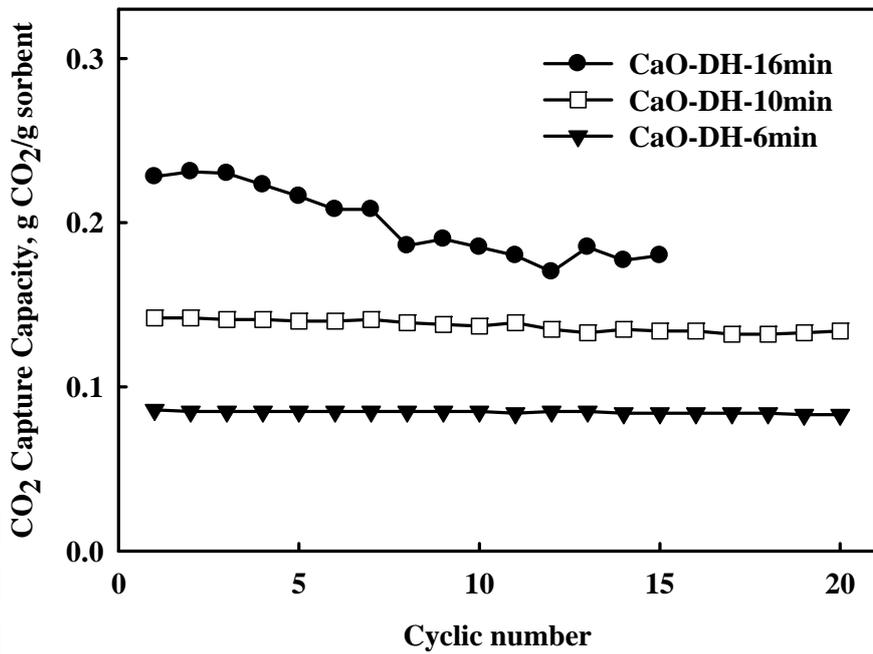


圖 4-19 不同吸附設定時間對循環吸附能力之影響

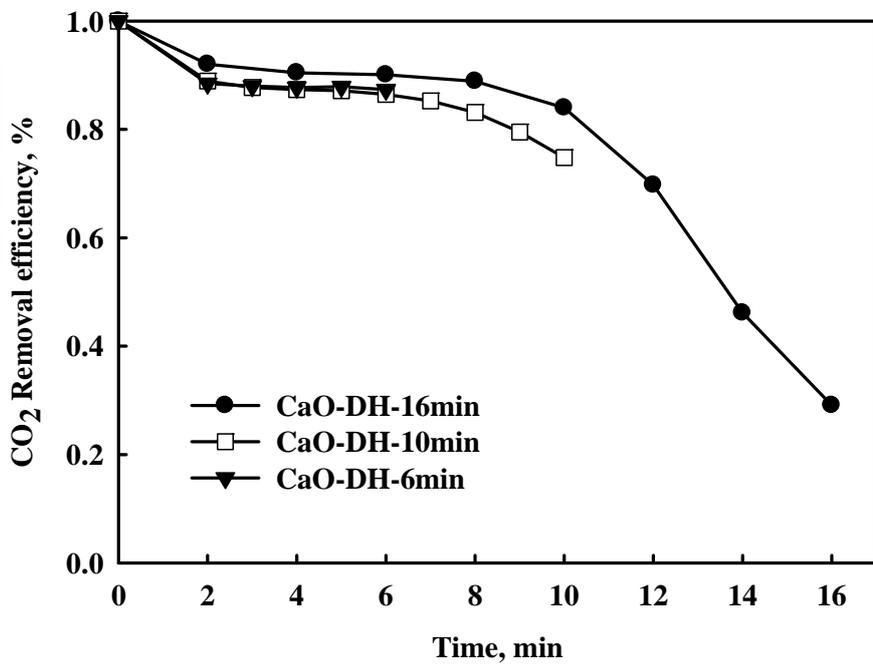


圖 4-20 不同吸附設定時間於第 15 次循環之 CO₂ 捕獲效率隨時間變化關係曲線圖

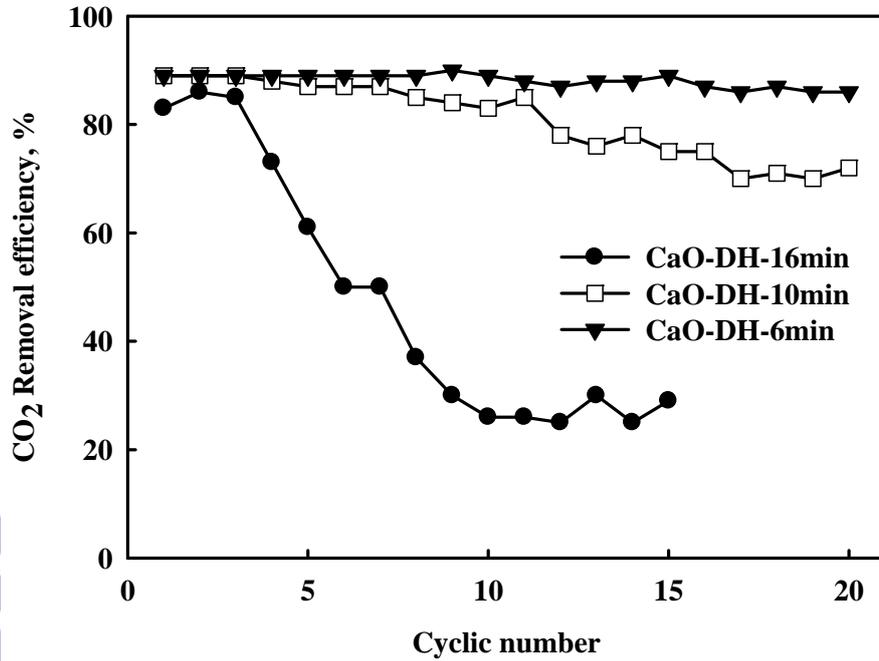


圖 4-21 不同吸附時間於每次循環之最後 CO₂ 捕獲效率

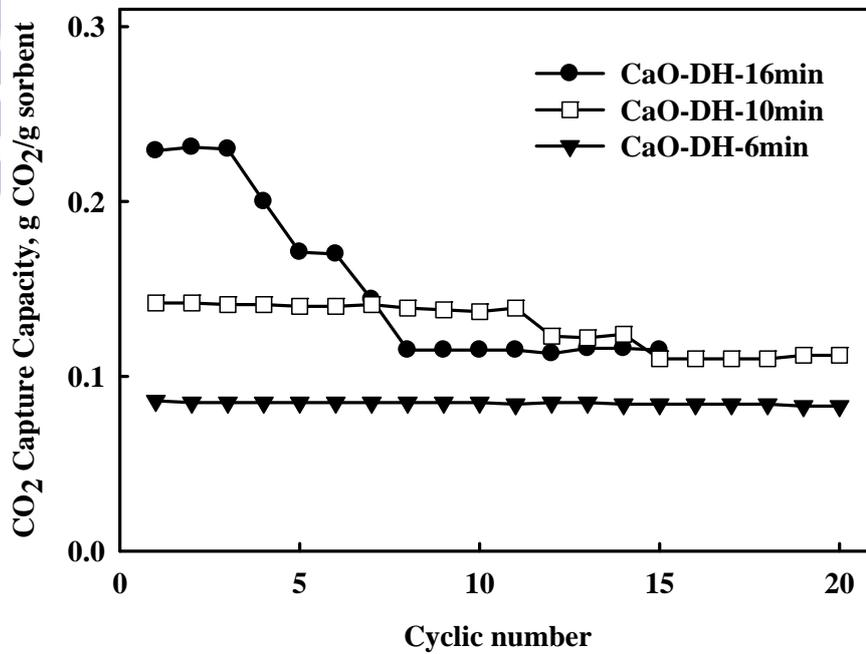


圖 4-22 不同吸附時間於每次循環之吸附量比較

(CO₂ 移除效率 > 80%)

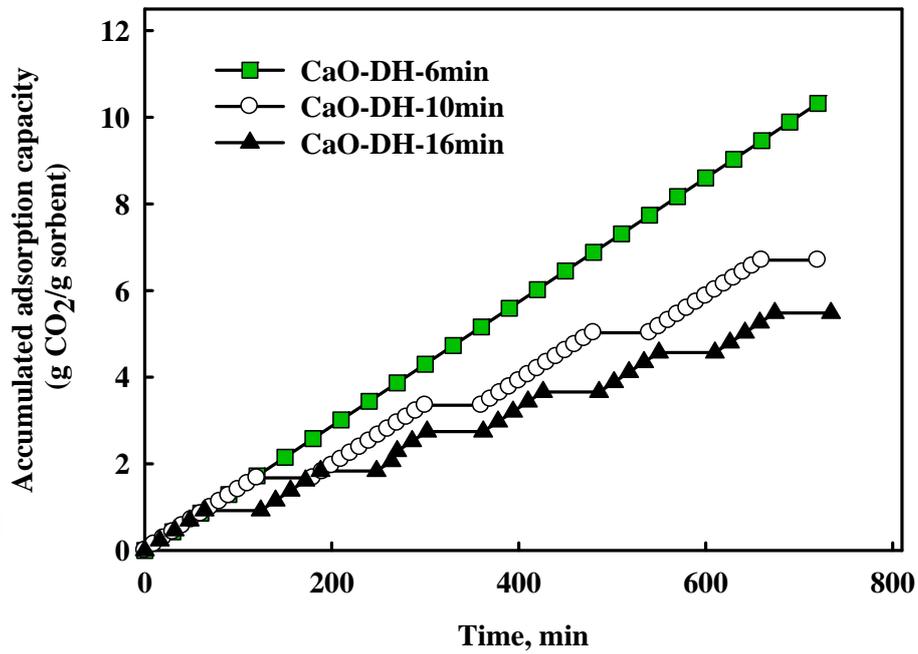


圖 4-23 不同吸附時間其累積之吸附容量比較

(CaO-DH-16 與 CaO-DH-10 分別於 5 次與 12 次循環後進行再活化 1 小時。)

4.4 氧化鈣之孔洞結構對 CO₂ 吸附容量之影響

由前述圖 4-2、4-14、4-17 之 BET 結果顯示，Raw powder 與經水合作用改質以及經循環吸脫附測試後之吸附劑，其孔洞分佈圖中的中孔洞與巨孔洞結構有顯著之差異，故本研究推測此部分的孔洞體積差異是導致氧化鈣劣化的原因之一。

表 4-5 為 CaO 與 CaAl 之比表面積與孔洞體積資料，由表顯示各吸附劑之比表面積與孔洞體積皆隨著循環次數增加而減少，圖 4-24 為比表面積與吸附量之關係圖，由圖結果可知，雖然比表面積與吸附量並沒有明確之線性關係，然由實驗所得之趨勢線結果顯示，不論是否添加鋁金屬改質，較高的比表面積有較好之吸附容量，故由此推測提高吸附劑之比表面積能夠提升氧化鈣之利用率，但其提升之幅度至某一值後便減緩。

圖 4-25 為吸附劑的總孔洞體積與吸附量之關係圖，由圖結果顯示，孔洞體積與吸附量有較好的相關性，且由趨勢線之結果顯示，較高之孔洞體積也有較好之吸附容量，顯示不論提高比表面積或孔洞體積皆能夠提升氧化鈣之利用率；然參考圖 4-2、4-14、4-17 可明顯發現吸附劑之孔洞體積可分為兩部分，分別為小孔洞結構($<100 \text{ \AA}$)與大孔洞結構($>100 \text{ \AA}$)，故進一步的將此兩不同孔徑尺寸之孔洞體積分開探討；圖 4-26 為小孔洞結構之孔洞體積與吸附量之關係柱狀圖，由圖結果可知 100 \AA 以下之孔洞體積與吸附容量並無直接關係，因此推斷 100 \AA 以下之孔徑並非影響吸附劑劣化之主要原因，此外，圖 4-27 為孔徑大於 100 \AA 之孔洞體積與吸附容量之關係圖，由圖結果顯示孔徑大於 100 \AA 之孔洞體積與吸附量有較好的相關性，故推測氧化鈣劣化之原因與 100 \AA 以上之孔徑有較為密切之關係。

依據圖 4-3、4-4、4-15、4-18 之照相圖與圖 4-25、4-26、4-27 之

結果，推測吸附劑 100 \AA 以下之孔徑主要為其表面部分凹面所測得之結果，然 100 \AA 以上之孔徑則為吸附劑顆粒彼此間之間隙，此間隙並於反覆吸脫附的測試中因燒結之影響，導致顆粒彼此之間隙距離縮短(孔徑減小)且降低間隙之體積(孔洞體積)，使 CaO 提供吸附之活性位址減少，導致 CO_2 只能與裸露在外之 CaO 表面反應，無法進入間隙內與內部之 CaO 反應，故當 CaO 表面達飽和後，也代表吸附反應結束，由圖 4-28(a)、(b)之氧化鈣燒結前後之示意圖顯示，燒結前，吸附劑是類圓球之顆粒狀，且顆粒彼此間有許多空間(space)，然經過反覆吸脫附，仍可隱隱約約看見顆粒之形狀，但顆粒彼此間之間隙體積已經因燒結之影響而減少，故導致吸附劑之利用率下降。



表 4-5 CaO 與 CaAl 比表面積與孔洞體積

	吸附量 g CO ₂ /g sorbent	比表面積 m ² /g	總孔洞 體積 cm ³ /g	孔洞體積 (<100 Å)	孔洞體積 (>100 Å)
Raw Powder	0.09	10.5	0.024	0.02	0.005
CaO-Fresh	0.23	18.9	0.098	0.023	0.075
CaO-DH-1 cycle	0.23	17.5	0.077	0.023	0.054
CaO-DH-15 cycles	0.17	9.8	0.042	0.01	0.032
CaO-reactivated	0.23	24.9	0.088	0.03	0.056
CaAl-Fresh	0.23	14.5	0.09	0.015	0.075
CaAl-DH-1 cycle	0.23	21.1	0.083	0.03	0.054
CaAl-DH-15 cycles	0.17	9.5	0.042	0.01	0.032

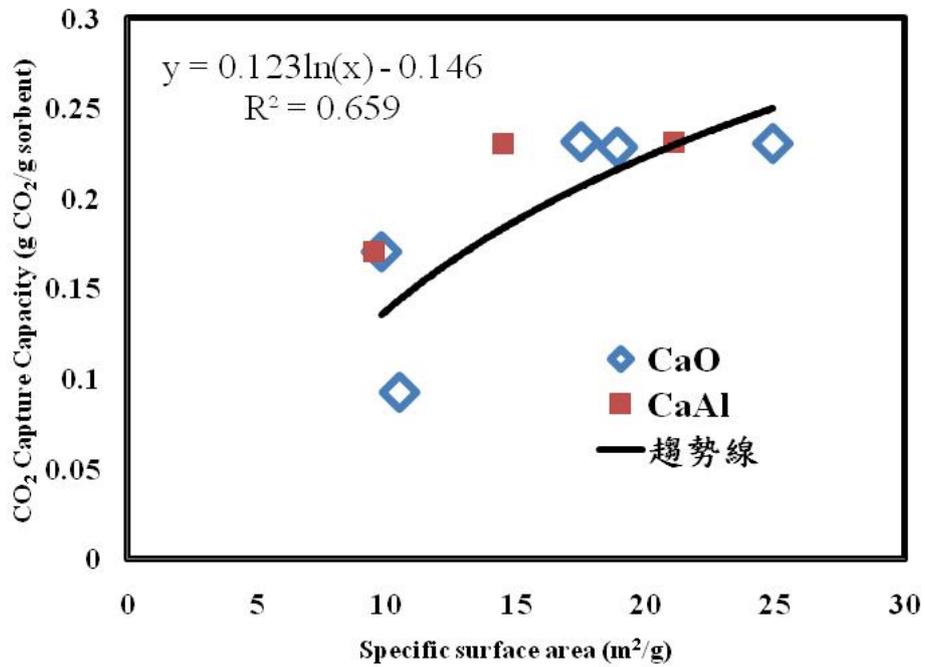


圖 4-24 比表面積與吸附量之關係圖

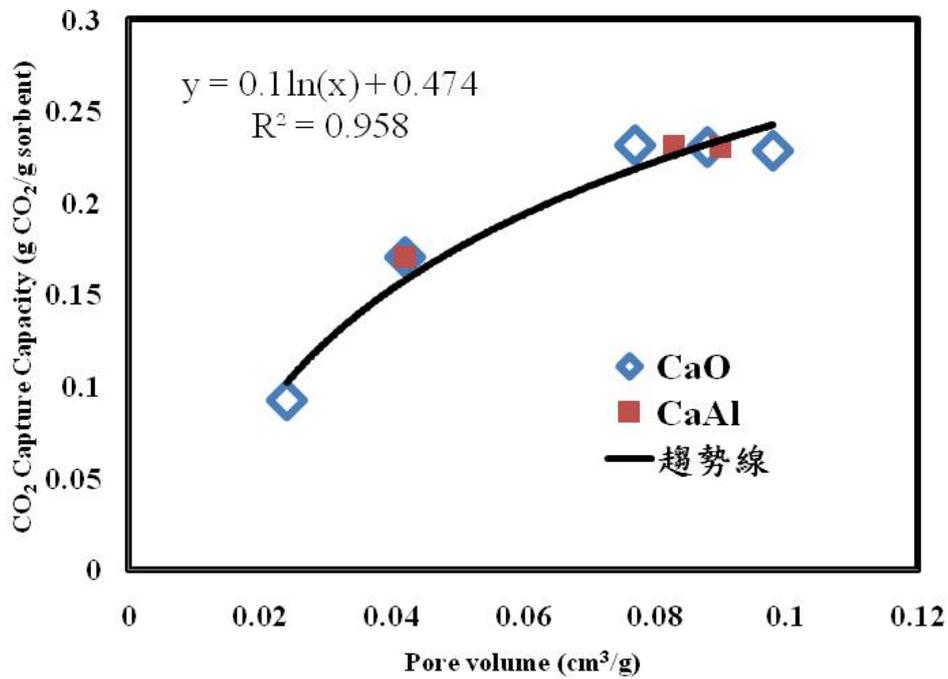


圖 4-25 總孔洞體積與吸附容量之關係圖

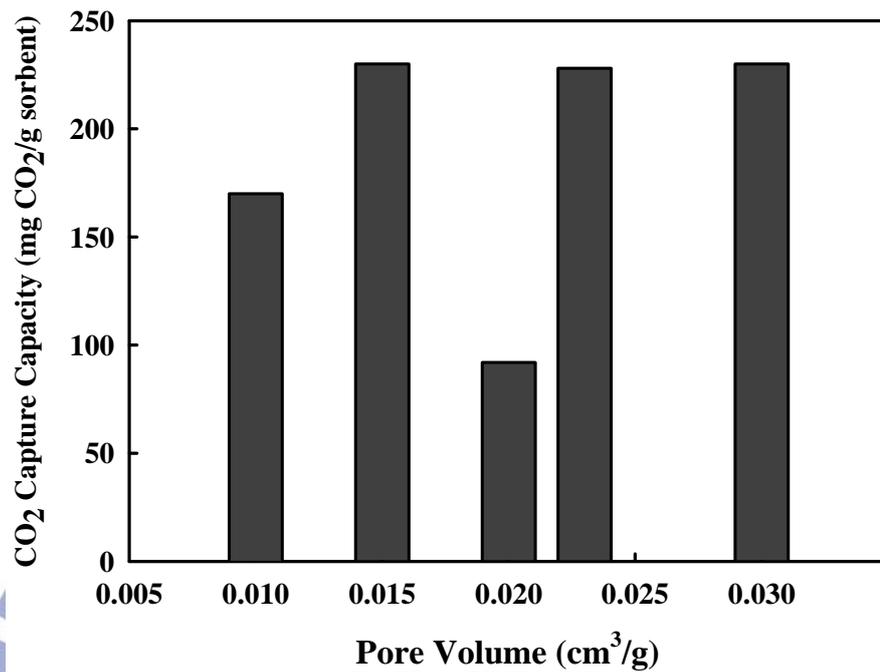


圖 4-26 孔洞體積與吸附量之關係圖(孔徑<100 Å)

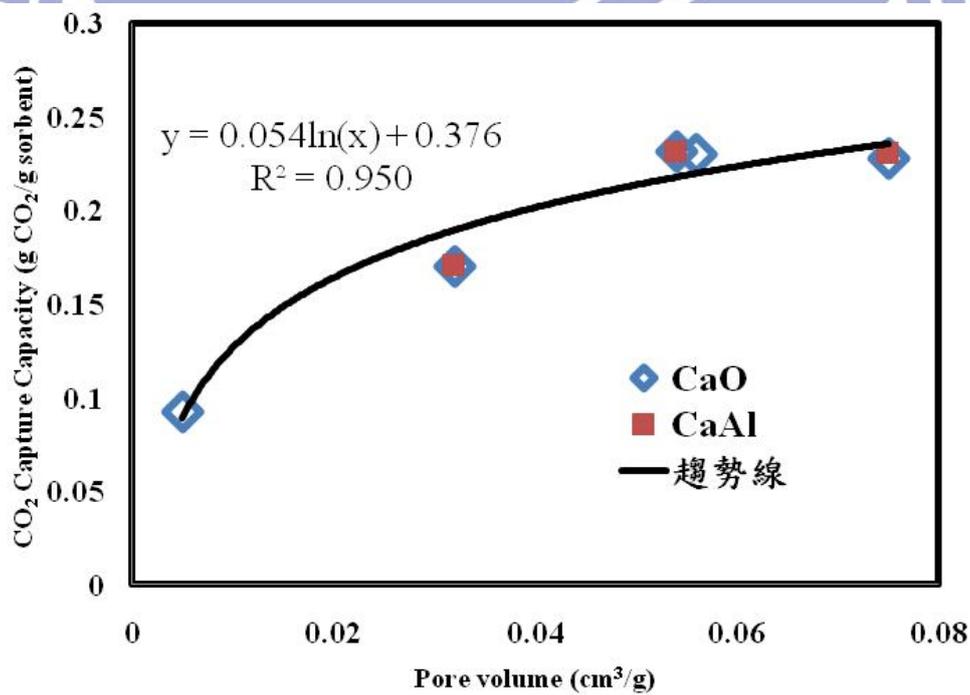


圖 4-27 孔洞體積與吸附量之關係圖(孔徑>100 Å)

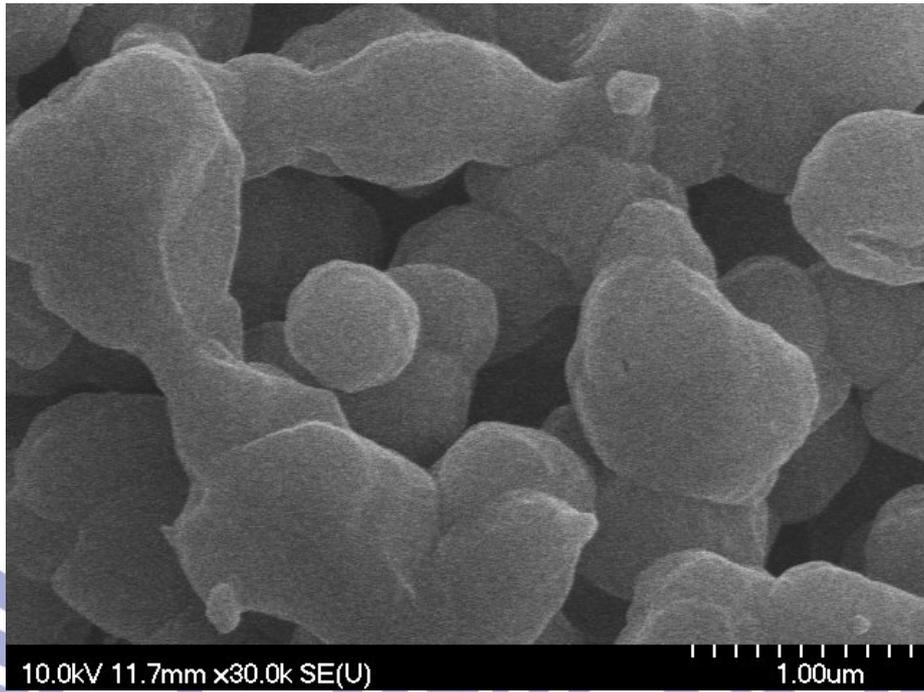


圖 4-28(a) 氧化鈣燒結前之 SEM 照相圖

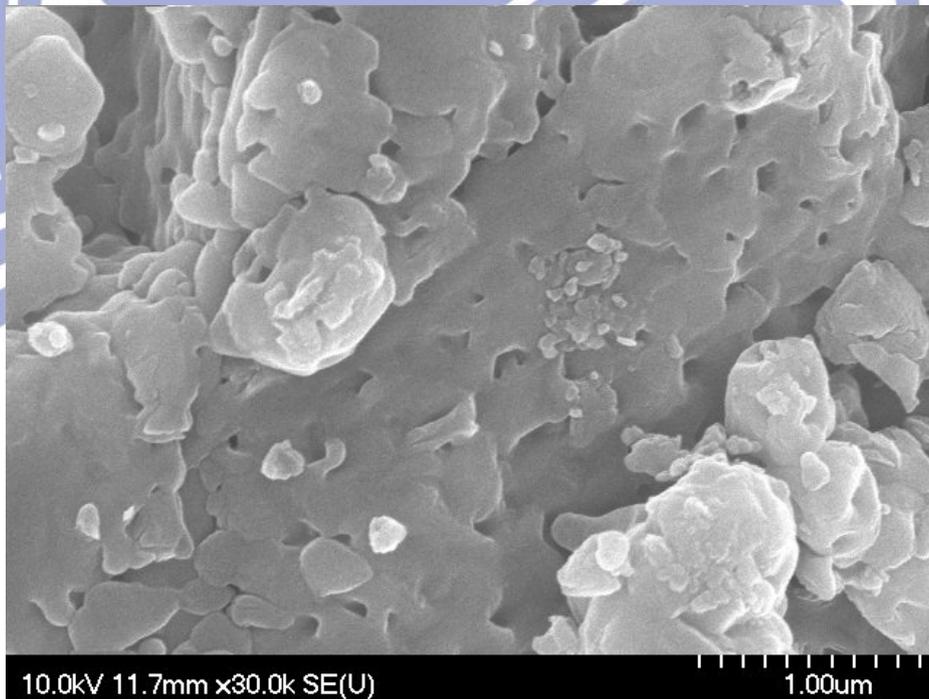


圖 4-28(b) 氧化鈣燒結後之 SEM 照相圖

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究藉由填充管柱試驗，比較氧化鈣經水合作用改質前後的吸附容量與吸附劑本身之特性結構，並嘗試應用水蒸汽做為脫附之載流氣體，探討其對吸附劑之影響後，將研究結果做以下幾點結論：

1. 在不同溫度條件下，利用水合作用機制改質氧化鈣，結果顯示液相的改質效果優於汽相的，能改變顆粒尺寸，使提高比表面積與活性位址，且在汽相的改質條件下，較低的反應溫度有較好的表現，而汽相的改質條件中，本研究之結果為 300°C 的效果最佳。
2. 使用水蒸汽做為脫附輔助的載流氣體，在脫附速率與尾端二氧化碳出流濃度皆優於單純使用氮氣為脫附載流氣體。
3. 在循環吸脫測試中，使用水蒸汽做為輔助脫附的載流氣體並沒有抑制劣化之效果，但可藉由 300°C 通入水蒸汽進行再活化，可再次應用於二氧化碳捕獲，以減少廢棄物之生成。
4. 在循環吸脫附測試中，結合水蒸汽輔助脫附與金屬鋁改質，於本研究中並無法抑制氧化鈣劣化，推測其原因為實驗系統與文獻不同，而系統之操作條件與吸附模式不同，導致本研究應用金屬添加物並未有較出色之表現。
5. 探討吸附時間對循環吸脫附測試之影響，顯示較短之吸附時間雖然會降低吸附劑之利用率，但卻能夠維持吸附反應時的高捕獲效率，相對的，較長的吸附時間，則需在一定的循環次數後進行再活化，才能維持高捕獲效率。
6. 藉由比較 BET 之結果可知，氧化鈣劣化之主要原因為孔徑大於 100Å 之孔洞體積減少所導致。

5.2 建議

1. 由於本研究中所使用之水蒸汽系統並無加壓幫浦之設計，故需加以通入氮氣做為輔助之動力，然氮氣會使尾端 CO_2 出流濃度降低，故若能將水蒸汽產出系統加以設計，直接使用蒸汽鍋爐，則不需要 N_2 載流氣體，因此能進一步提升尾端氣流濃度，更有利後續碳儲存之減容需求。
2. 氧化鈣的應用可以嘗試藉由模板分散吸附劑或流體化床等方式，控制吸附劑顆粒彼此間之距離，避免於反覆吸脫附的過程中，因燒結影響其再利用率。
3. 本研究為模擬燃煤發電廠的煙道氣流，將進流氣體濃度調整為 $15\%\text{CO}_2$ 、 $6\%\text{O}_2$ 與 $79\%\text{N}_2$ ，然煙道氣流中尚有其他氣體存在，例如 SO_x 、 NO_x 等，可能會產生競爭吸附或加速劣化等行為，如能在實驗中亦將其考量，則可得到吸附劑應用後更確實的資訊。

第六章 參考文獻

- Aaron, D. and Tsouris, C., "Separation of CO₂ from flue gas: A review" *Separation Science and Technology*, 2005, Vol.40(1-3), pp.321-348
- Abanades J.C., and Alvarez, D. "Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime" *Energy & Fuels*, 2003, Vol. 17(2), pp. 308-315
- Abanades J.C., and Alvarez, D. "Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles" *Energy & Fuels*, 2005, Vol.19, pp. 270-278
- Bai H., and Yeh, A. C. "Removal of CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, Vol. 36(6), pp. 2490-2493
- Baker, E. H. "The Calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres" *J. Chem. Soc.*, 1962, pp.464-470
- Balat, M., Balat, H., and Oz, C. "Applications of carbon dioxide capture and storage technologies in reducing emissions from fossil-fired power plants", *Energy Sources, Part A*, 2009, 31, 1473-1486
- Boynton R. S., (1980), *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York.
- Chen, Y., Karthik, M., Bai, H., "Modification of CaO by Organic Alumina Precursor for Enhancing Cyclic Capture of CO₂ Greenhouse Gas", *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 2009, Vol. 135, pp. 459-464
- Chang, C. W., Tontiwachwuthikul, P. "A Decision Support System for Solvent of CO₂ Separation Process" *Energy Conversion*, 1996, Vol. 37, pp.-941-946
- DOE, NETL, "Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan" April 2007
- Feng, B., An, H., and Tan, E. "Screening of CO₂ adsorbing materials for

- zero emission power generation systems” *Energy & Fuels*, 2007, Vol.21, pp.426-434
- Grasa G. S., and Abanades, J. C. “CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, Vol.45, pp.8846-8851
- Granite E. J., and O’Brien, T. “Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel gases” *Fuel Processing Technology*, 2005, Vol. 86(14-15), pp. 1423-1434
- Gray, M. L., Soong, Y., Champagne, K. J., Pennline, H., Baltrus, J. P., and Stevens, R. W. “Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents” *Fuel Processing Technology*, 2005, Vol.86, pp.1449-1455
- Gupta H., and Fan, L. -S. “ 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
- Herzog H., and Golomb, D. “Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use”, *Encyclopedia of Energy*, 2004, pp.277-287
- Hughes, R.W., Lu, D., Anthony, E.J., and Wu, Y. "Improved Long-Term Conversion of Limestone-Derived Sorbents for In Situ Capture of CO₂ in a Fluidized Bed Combustor." *Ind. Eng.Chem. Res.*, 2004. 43: 5529-5539.
- IPCC, “IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage” Sep. 2005, Available at <http://www.ipcc.ch/index.htm>
- Iyer, M. V., Gupta, H., Sakadjian, B. B. and Fan, L. –S. “Multicyclic Study on the Simultaneous Carbonation and Sulfation of high reactivity CaO” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, Vol.43, pp.3939-3947
- Jadhav, P. D., Chatti, R. V., Biniwale, R. B., Labhsetwar, N. K., Devotta, S., and Rayalu, S. S. “Monoethanol Amine Modified Zeolite 13X for CO₂ Adsorption at Different Temperature” *Energy & Fuels*, 2007, Vol. 21, pp. 3555-3559

- Julien S, Brereton CHM, Lim CJ, Grace JR, Chiu JH, Skowrya RS. Proceedings of the 13th International Fluidized Bed Combustion Conference. New York: ASME, 1995 ; 2: 841-50
- Keller, C. F. “Global warming: a review of this mostly settled issue” *Stochastic Environmental Research Risk Assessment*, 2009, Vol. 23, pp. 643-676
- Kuramoto, K., Fujimoto, S., Morita, A., Shibano, S., Suzuki, Yoshizo., Hatano, H., Lin, S-Y., Harada, M., and Takarada, T. “Repetitive Carbonation-Calcination Reactions of Ca-Based Sorbent for Efficient CO₂ Sorption at Elevated Temperature and Pressures” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, Vol. 42, pp. 975-981
- Laursen K., Duo W., Grace J. R., and Lim C. J., “Characterization of steam reactivation mechanisms in limestones and spent calcium sorbents” *Fuel*, 2001, Vol.80, pp.1293-1306
- Li, Y., Zhao, C., Chen, H., Liang, C., Duan L., and Zhou, W. “Modified CaO-based sorbent looping cycle for CO₂ mitigation”, *Fuel*, 2009, Vol.88, pp.697-704
- Li, Y., Zhao C., Qu, C., Duan, L., Li, Q., and Liang, C. “CO₂ Capture Using Modified with Ethanol/Water Solution during Cyclic Calcination/Carbonation” *Chem. Eng. Technol.*, 2008, Vol.31(2), pp. 237-244
- Livengood, C. D., Doctor, R. D., Molburg, J. C., Thimmapuram, P., and Berry, G. F. “The Potential for Control of Carbon Dioxide Emissions from Integrated Gasification/Combined-Cycle Systems” *the 87th Annual Meeting & Exhibition of A & WMA Conference*, 1994
- Li, Z. -S., Cai, N. -S., and Huang, Y. -Y. “Effect of Preparation Carbonation- Calcination Cycles for a New Ca-based CO₂ Sorbent” , *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, Vol.45, pp.1911-1917
- Li, Z. -S., Cai, N. -S., Huang, Y. -Y., and Han, H. -J. “Synthesis,

- Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent” *Energy & Fuels*, 2005, Vol.19, pp. 1447-1452
- Lin, S., Harada, M., Suzuki, Y., and Hatano, H. “CaO Hydration Rate at High Temperature (~1023K)” *Energy & Fuels*, 2006, Vol.20, 903-908
- Lu, C., Bai, H., Wu, B., Su, F., and Hwang, J. F. “Comparative Study of CO₂ Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites” *Energy & Fuels*, 2009(a), Vol. 22, pp. 3050-3056
- Lu, H., Khan, A., Pratsinis, S. E., and Smirniotis, P. G. “Flame-Made Durable Doped-CaO Nanosorbent for CO₂ Capture”, *Energy and Fuels*, 2009(b), Vol.23, pp.1093-1100
- Lu, H., Reddy, E. P., and Smirniotis, P. G. “Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at high temperature” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, Vol. 45(11), pp.3944-3949
- Lysikov, A. I., Salanov, A. N., and Okunev, A. G. “Change of CO₂ carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation-decomposition cycles” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, Vol.46(13), pp.4633-4638
- Manovic V., and Anthony, E. J. “Steam Reactivation of Spent CaO-Based Sorbent for Multiple CO₂ Capture Cycles”, *Environmental Science and Technology*, 2007, Vol.41, pp.1420-1425
- Manovic V., and Anthony, E.J. “Improvement of CaO-based sorbent performance for CO₂ looping cycle”, *Thermal Science*, 2009, Vol.13, NO.1, pp.89-104
- O-Fernandez, E., Zhao, T., Ronning, M., and Chen, D. “Effects of Steam Addition on the Properties of High Temperature Ceramic CO₂ Acceptors” *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 2009, Vol. 135, pp. 397-403
- Paul, S., Ghoshal, A. K., Mandal, B. “Theoretical studies on separation of CO₂ by single and blended aqueous alkanolamine solvents in flat sheet membrane contactor (FSMC)”, *Chemical Engineering Journal*,

2008, Vol.144, pp.352-360

- Peter, J. E., Harlick, and Sayari, A. “Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silicas. 3. Triamine Silane Grafting for Enhanced CO₂ Adsorption” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, Vol.45, pp.3248-3255
- Sakadjian, B. B. Iyer, M. V., Gupta, H., and Fan, L.-S. “Kinetics and Structural Characterization of Calcium-Based Sorbents Calcined under Subatmosphere Conditions for the High-Temperature CO₂ Capture Process” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, Vol.46, pp.35-42
- Somy, A., Mehrnia, M. R., Amrei, H. D., Ghanizadeh, A., and Safari, M. “Adsorption of carbon dioxide using impregnated activated carbon promoted by Zinc” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009, Vol. 3, pp.249-254
- Song, C. “Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing”, *Catalysis Today*, 2006, Vol. 115, pp. 2-32
- Son, W-J., Choi, J. S., and Ahn, W.S., “Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, Vol. 113, pp. 31-40
- Stewart, C., and Hessami, M. “A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration-the Sustainability of a photosynthetic bioreactor approach”, *Energy Conversion and Management*, 2005, 46, pp. 403-420
- Stanmore, B. R., and Gilot, P. “Review- calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration”, *Fuel Processing Technology*, 2005, Vol. 86, pp. 1707-1743
- Sun, P., Grace, J. R., Lim, C. J., and Athony, E. J. “Investigation of Attempts to Improve Cyclic CO₂ Capture by Sorbent Hydration and Modification”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, Vol.47, pp.2024-2032

- Wang, Y., and Thomson, W. J., "The effects of steam and carbon dioxide on calcite decomposition using dynamic X-ray diffraction", *Chemical Engineering Science*, 1995, Vol. 50, pp. 1373-1382
- White, C. M., Strazisar, B. R., Granite, E. J., Hoffman, J. S., and Pennline, H. W. "Separation and capture of CO₂ 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
- Xu, X. C., Song, C. S., Miller, B. G., and Scaroni, A. W. "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
- Yamasaki, A. "An overview of CO₂ mitigation options for global warming- Emphasizing CO₂ sequestration options", *Journal of chemical Engineering of Japan*, 2003, 36(4), 361-375
- Yang, H.Q., Xu, Z.H., Fan, M.H., Gupta, R., Slimane, R.B., Bland, A.E. and Wright, I. "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review" *Journal of Environmental Sciences-China*, 2008, Vol.20(1), pp.14-27
- Yang, S., and Xiao, Y. "Steam Catalysis in CaO Carbonation under Low Steam Partial Pressure" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, Vol. 47, pp. 4043-4048
- Yeh, A. C., and Bai, H. "Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emissions" *Science of the Total Environment*, 1999, Vol. 228(2-3), pp. 121-133
- Yeh, J. T., Resnik, K. P., Rygle, K., Pennline., H. W., "Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia", *Fuel Processing Technology*, 2005, Vol.86, pp.1533-1546
- Zeman, F. "Effect of steam hydration on performance of lime sorbent for

- CO₂ capture” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, Vol. 2, pp. 203-209
- Zhao, T., O-Fernandez, E., Ronning, M., and Chen, D. “Preparation and High-Temperature CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Na₂ZrO₃” *Chem. Mater.*, 2007, Vol. 19, pp. 3294-3301
- Zheng, F., Tran, D. N., Busche, B. J., Fryxell, G. E., Addleman, R. S., Zemanian, T. S., and Aardahl, C. L. “Ethylenediamine-Modified SBA-15 as Regenerable CO₂ Sorbent” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, Vol. 44, pp. 3099-3015
- 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
- 林鎮國，”二氧化碳的儲存” *科學發展*，2007 年 5 月，第 413 期，pp.28-33
- 徐恆文，”二氧化碳的捕獲與分離” *科學發展*，2007 年 5 月，第 413 期，pp.24-27
- 陳奕岑，”以改質氧化鈣捕獲二氧化碳氣體之循環再生能力研究” 國立交通大學 環境工程研究所 碩士學位論文，民國 97 年 7 月
- 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
- 提姆·富蘭納瑞(2007)，林雨蓓 譯，”是你製造了天氣”，ISBN 978-986-185-042-9，英屬維京群島商高寶國際有限公司台灣分公司，台灣台北
- 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
- 鍾崇燾、向曼菁，”都是溫室效應惹的禍” *科學發展*，2005 年 4 月，第 388 期，pp.66-71
- 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

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

洪瑛鎂、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

