

國立交通大學

工學院 永續環境科技學程

碩士論文

沼氣中二氧化碳與甲烷氣體之最佳分離吸

附劑探討

Study of adsorbents for carbon dioxide and  
methane separation from biogas

研究生：林詩婉

指導教授：白曠綾教授

民國一十年八月

沼氣中二氧化碳與甲烷氣體之最佳分離吸附劑探討

Study of adsorbents for carbon dioxide and methane separation  
from biogas

研究生：林詩婉

Student：Shih-Wan Lin

指導教授：白曠綾

Advisor：Hsunling Bai

國立交通大學

工學院 永續環境科技學程

碩士論文

A Thesis

Submitted to Degree Program of Environmental Technology for  
Sustainability

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

In

Degree Program of Environmental Technology for Sustainability

2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 年 八 月

## 誌謝

首先誠摯的感謝指導教授白曠綾老師以及口試委員張豐堂博士及簡弘民博士，三位老師悉心的教導使我得以一窺雙網整合技術領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，使我在這二年中獲益匪淺。另感謝傑智環境科技股份有限公司，提供了資源，以及有開發性的 ideal，使得學生論文順利通過。最後感謝白老師對學問的嚴謹更是我輩學習的典範，老師的笑容更是永難忘懷的印記。

兩年裡的日子，實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、言不及義的瞎扯、讓人又愛又怕的 over night 以及一起奮鬥的革命情感。感謝學長承業、亮毅、祈緯、劉凱、建廷、祐菖、最愛嗆我的侑霖、專班的世強學長以及學姊瑋婷、十一哥(伶秀)、ROSA 等，不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑，同學志成、崇瑋、佳錡、國華、中恆...，恭喜我們順利走過這兩年。實驗室的學弟 Huy、紘宇、智傑、世元及學妹玫華，當然也不能忘記，你/妳們的幫忙及搞笑我銘感在心。

另感謝讓我能踏入交大的宋開泰老師，因你願意聘用我當行政助理，促使我與白曠綾教授的緣份更加深遠。還有電控所的維竣、裕宏，中興土環的博信、希瓴，高科大學長輝哥、小盈、同學威仁(大叔)，高中同學梅菁、羿文，瑩諮科技股份有限公司的副總(燕忠)、經理(春生、大裕)、慧茵、信樺、哲羽、三寶、士博、國彰、永生、維軒，1 位很棒的媽媽心慈以及室友婉珍、麗雅、玉娟、捷仔、玉函的鼓勵，使我倍感溫馨。對於所有幫助過我、關懷過我的人，致上由衷感謝

最後，謹以此文獻給我摯愛的家人爸爸、媽媽、姊姊(文菁)、姊夫(俊宏)、妹妹(郁甄)、妹婿(俊廷)、哥哥(文煌)、嫂嫂(江妹)、爺爺、奶奶、姑姑、表妹(郁雯、維玲)、以及一直無怨無悔在為我付出的另一半佳杰以及佳杰的家人，劉爸爸、劉媽媽及姊姊(佳琪)等在精神上與經濟上的支持，讓我能專注於課業研究中，願以此與家人共享。

林詩婉 謹於  
交通大學  
中華民國一百年八月

# 沼氣中二氧化碳與甲烷氣體之最佳分離吸附劑探討

研究生：林詩婉

指導教授：白曠綾教授

國立交通大學工學院永續環境科技學程

## 摘要

甲烷(CH<sub>4</sub>)與二氧化碳(CO<sub>2</sub>)均為溫室效應氣體，而沼氣中同時含有此兩種溫室氣體，以往沼氣因為缺乏經濟效益而任意排放至空氣中，造成溫室氣體濃度增加。而隨著國際間對溫室效應與新能源開發之日益重視，如果能發展出從沼氣中將 CH<sub>4</sub> 與 CO<sub>2</sub> 分離之技術，可以將沼氣濃縮純化，成為具高能源價值之甲烷燃料，並同時減少二氧化碳溫室氣體之排放，可謂一舉兩得。

研究篩選各種沸石，以進行從模擬沼氣中吸附 CO<sub>2</sub>，而可使 CH<sub>4</sub> 氣體純化。本研究結果顯示適當的前處理可以有效提昇沸石之吸附容量，沸石的矽鋁比越低、比表面積越大及表面官能基含胺或鈉等，其對 CO<sub>2</sub> 之吸附量會較其它類沸石為佳，如在 CO<sub>2</sub> 吸附效率達 80%時，CBV300、NaY 及 13X 之吸附容量分別為 73 mg/g、69 mg/g 及 44 mg/g。在成本考量下，因 CBV300 之售價過高，因此對較具成本效益與吸附量高的 NaY 及 13X 工業用沸石進行後續實驗測試探討。研究成果顯示，NaY 及 13X 沸石會隨著溫度及溼度上升，而使其對 CO<sub>2</sub> 吸附量呈現下降的趨勢，另外隨著 CO<sub>2</sub> 濃度的上升，吸附量會成正比。以 NaY 與 13X 進行重複吸脫附測試，皆可穩定維持 99%以上之吸附容量。由此可知，NaY 及 13X，在吸附 CO<sub>2</sub> 以分離出 CH<sub>4</sub> 上，應具有相當的開發潛力。

關鍵字：沼氣、溫室效應、二氧化碳、甲烷、沸石



# Abstract

Biogas contains methane ( $\text{CH}_4$ ) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) which belonged to greenhouse gas. In past, biogas which was less economic was arbitrarily discharged into the atmosphere, resulting in the increased concentration of the greenhouse gas. With the increasing attention on the greenhouse effect and development of novel energy, it is required to develop the new technologies separating the  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  from the biogas and the concentrated  $\text{CH}_4$  gas could be high-valuable fuels. Meanwhile, the reduction of  $\text{CO}_2$  emission could be achieved as well.

In this study, three different types of zeolites are utilized for the separation of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ . The results showed that appropriate temperature of the pretreatment process can significantly enhance the adsorption performance of the zeolites. In addition, the adsorptive performance can be also greatly enhanced of the zeolites with lower Si/Al ratios, higher specific surface area as well as the surface modification with amino functional groups. Adsorbents of CBV300, NaY and 13X could achieve 73mg/g, 69mg/g and 44mg/g of adsorption capacity, respectively, as the removal efficiency of  $\text{CO}_2$  was 80%. In the view of economic aspect, NaY zeolite with high adsorption capacity and low cost was extensively studied as an adsorbent for separating  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  instead of CBV300 zeolite which is more costly. The  $\text{CO}_2$  breakthrough tests showed that the adsorption capacity decreased with the increase of operational temperature and humidity. Besides, the adsorption capacity increases linearly with respect to the inlet concentration of  $\text{CO}_2$ . Cyclic adsorption-desorption tests implied that NaY and 13X zeolites could be completely regenerated. As a result, NaY and 13X zeolites could be promising adsorbents for the separation of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ .

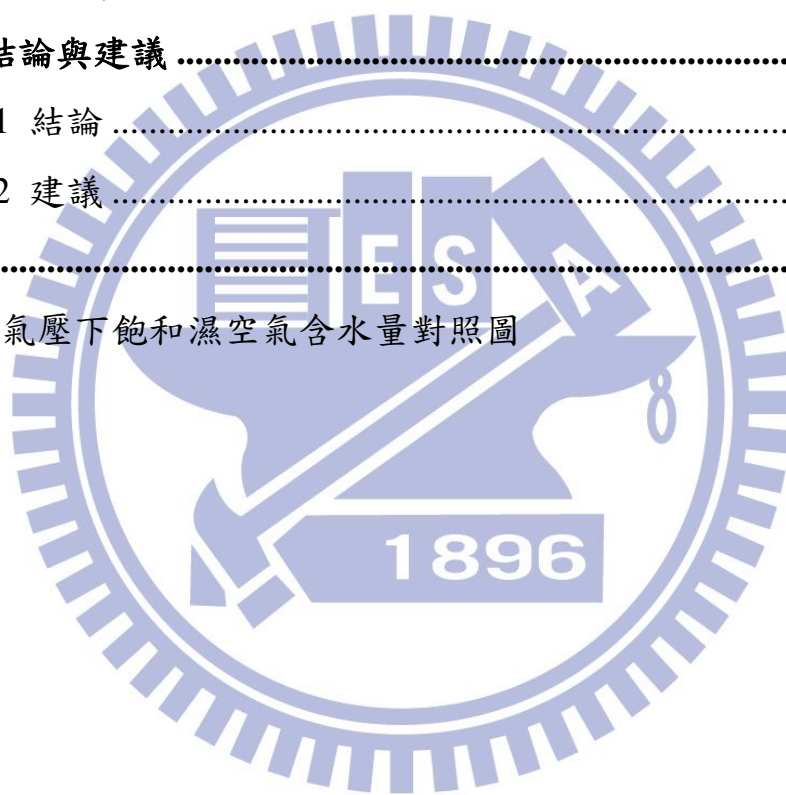
Keywords: biogas, greenhouse,  $\text{CO}_2$ , methane, zeolite

# 目錄

誌謝.....	1
摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
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 沼氣特性.....	4
2.1.1 基本特性.....	4
2.1.2 燃燒特性.....	4
2.1.3 發酵溫度類型.....	5
2.2 沼氣中的溫室氣體.....	6
2.3 CCS 技術簡介.....	7
2.3.1 化學吸收法.....	8
2.3.2 物理吸收法.....	8
2.3.3 化學吸附法.....	8
2.3.4 物理吸附法.....	9
2.3.5 冷凍分離法.....	9
2.3.6 薄膜分離法.....	9
2.3.7 固態化學吸收法.....	9
2.3.8 生物反應法.....	10
2.4 二氧化碳吸附捕獲.....	10

2.5 沸石特性 .....	13
2.5.1 沸石的結構 .....	14
2.5.2 沸石之選擇方向 .....	15
2.5.3 沸石的應用 .....	18
2.6 商用沸石吸附 CO <sub>2</sub> 之效能比較 .....	21
2.7 濕度定義 .....	23
2.8 台灣氣溫之趨勢 .....	24
<b>第三章 實驗方法與步驟 .....</b>	<b>28</b>
3.1 研究流程 .....	28
3.2 實驗設備及藥品 .....	30
3.2.1 實驗設備 .....	30
3.2.2 實驗藥品 .....	31
3.3 實驗方法 .....	31
3.3.1 沸石的選擇與改質 .....	33
3.3.2 沼氣成分模擬 .....	33
3.3.3 系統架設 .....	33
3.3.4 循環吸/脫附測試 .....	34
3.3.5 沸石物理化學特性分析項目與方法 .....	34
<b>第四章 結果與討論 .....</b>	<b>36</b>
4.1 商業沸石對 CO <sub>2</sub> 吸附量比較 .....	36
4.1.1 矽鋁比對吸附量影響 .....	39
4.2 沸石價位比較 .....	40
4.3 前處理與脫附氣體種類之影響 .....	41
4.4 填充吸附劑重量對 CO <sub>2</sub> 吸附量影響 .....	42
4.5 沸石對 CH <sub>4</sub> 及 CO <sub>2</sub> 之吸附選擇性 .....	43
4.6 脫附時間對後續 CO <sub>2</sub> 吸附量之影響 .....	45
4.7 操作溫度對吸附量之影響 .....	48

4.7.1 吸附溫度之影響 .....	48
4.7.2 脫附溫度之影響 .....	50
4.8 脫附氣流量對脫附之影響 .....	52
4.9 相對溼度對吸附量之影響 .....	54
4.10 進流濃度對吸附量之影響 .....	58
4.11 材料熱穩定性分析 .....	60
4.12 比表面積分析 .....	61
4.13 循環吸附測試 .....	62
<b>第五章 結論與建議 .....</b>	<b>64</b>
5.1 結論 .....	64
5.2 建議 .....	65
<b>參考文獻 .....</b>	<b>66</b>
附件一大氣壓下飽和濕空氣含水量對照圖	





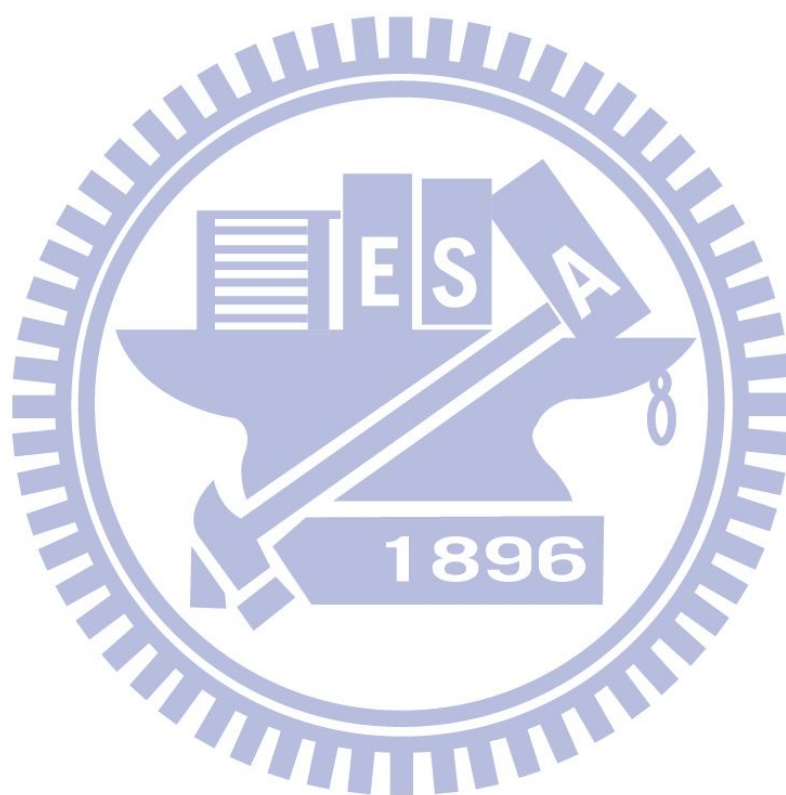
# 表目錄

表 2-1 沼氣爆炸之 $\text{CH}_4$ 濃度極限(體積%)[13].....	5
表 2-2 Y 沸石之基本物理特性 .....	16
表 2-2 沸石在環境汙染方面的運用[46] .....	20
表 2-3 沸石吸附材進行 $\text{CO}_2$ 吸附之相關文獻 .....	22
表 2-4 不同溫度下空氣中飽和水蒸汽壓 .....	23
表 2-5 台灣地區月平均/年溫度分佈表 .....	25
表 2-6 近 10 年台灣年平均氣溫比較表 .....	26
表 3-1 管柱實驗相關操作參數 .....	32
表 4-1 商業沸石對 $\text{CO}_2$ 吸附量比較 .....	37
表 4-2 沸石價位比較表 .....	40
表 4-3 NaY 填充量對吸附量之影響 .....	42
表 4-4 沸石對 $\text{CH}_4$ 及 $\text{CO}_2$ 之選擇性 .....	43
表 4-5 脫附時間對 NaY 吸附量之影響 .....	46
表 4-6 進流濃度對 NaY 吸附量之影響 .....	59
表 4-7 NaY 及 13X 之微孔洞的比表面積、孔洞體積與平均孔徑 .....	61

# 圖目錄

圖 2-1 CO <sub>2</sub> 分子於表面經胺基改質之吸附劑上可能的吸附途徑[34].	11
圖 2-2 百年來台灣年平均溫度距平變化圖(1901~2006 年).....	27
圖 3-1 研究流程圖 .....	29
圖 3-2 CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 吸附分離測試反應器流程圖 .....	34
圖 3-3 TGA 測試系統.....	35
圖 4-1 商用沸石及 MCM-41 破出曲線比較圖 .....	37
圖 4-2 矽鋁比對 CO <sub>2</sub> 吸附之比較.....	39
圖 4-3 前處理氣體種類(N <sub>2</sub> /Air)對 NaY 吸附實驗之影響比較.....	41
圖 4-4 NaY 在不同填充量下之吸附貫穿曲線圖 .....	42
圖 4-5 NaY 對 CO <sub>2</sub> 及 CH <sub>4</sub> 之吸附貫穿曲線圖 .....	43
圖 4-6 13X 對 CO <sub>2</sub> 及 CH <sub>4</sub> 吸附曲線圖 .....	44
圖 4-7 脫附時間對 NaY 後續吸附 CO <sub>2</sub> 之影響.....	45
圖 4-8 脫附時間對 13X 後續吸附 CO <sub>2</sub> 之影響 .....	46
圖 4-9 脫附時間對 13X 吸附量之影響 .....	47
圖 4-10 以 NaY 沸石探討溫度對吸附平衡實驗之影響 .....	49
圖 4-11 以 13X 沸石探討溫度對吸附平衡實驗之影響 .....	49
圖 4-12 脫附溫度對 NaY 之影響 .....	50
圖 4-13 脫附溫度對 13X 之影響 .....	51
圖 4-14 脫附流量對 NaY 之影響 .....	53
圖 4-15A 溼度對 NaY 吸附實驗影響之貫穿曲線結果.....	55
圖 4-15B 溼度對 NaY 吸附實驗飽和吸附量之比較.....	55
圖 4-15C 含水量對 NaY 吸附實驗飽和吸附量之比較.....	56
圖 4-16A 溼度對 13X 吸附實驗之貫穿曲線 .....	56
圖 4-16B 溼度對 13X 吸附實驗飽和吸附量之比較 .....	57

圖 4-17 操作濃度對 NaY 吸附實驗之貫穿曲線 .....	59
圖 4-18 吸附材之 TGA 穩定分析圖譜.....	60
圖 4-19 NaY 於管柱進行循環吸附量比較 .....	62
圖 4-20 13X 於管柱進行循環吸附量比較.....	63



# 第一章 前言

## 1.1 研究背景

台灣地區沼氣來源相當豐富，以往大都未被充份利用而任其排放，造成能源之浪費且有空氣污染之虞，原因是於沼氣中含有大量的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)及少量的硫化氫(H<sub>2</sub>S)，不但熱值較天然氣為低且具有臭味及腐蝕性，使得利用上頗受限制。但隨著溫室效應之日益受到重視，沼氣也逐漸成為新能源之一種，初期之沼氣利用，多僅處理硫化氫等臭味物質，並未針對 CO<sub>2</sub> 進行處理。

沼氣產自有機廢棄物之厭氧醱酵過程，產生沼氣的廢棄物主要來自農牧業、垃圾掩埋場、生活廢水、工業廢水等有機物質，主要成分包括甲烷、二氧化碳、少量硫化氫及微量氣體等，其中甲烷約佔 50~80%、二氧化碳約佔 20~50%、硫化氫(H<sub>2</sub>S)約佔 0.1~5%<sup>[1]</sup>。因為沼氣中 CO<sub>2</sub> 含量太高，因此如果沒有經過 CO<sub>2</sub> 與 CH<sub>4</sub> 分離處理，則這些沼氣將因為熱值不足而缺乏經濟效益，多數還是只能排放至大氣中，造成溫室氣體排放量的增加。

另一方面，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 組織評估為可行方式之一<sup>[2]</sup>。歐盟預計將於 2020 年前完成 12 項大型 CCS 示範計畫<sup>[3]</sup>，而美國也預計將在 2012 年前開發出可被實廠化之 CCS 示範廠<sup>[4]</sup>，其他如澳洲等世界各國均如火如荼展開 CCS 研究發展工作。

然而國內相關產業在應用 CCS 至燃燒廢氣所排放之 CO<sub>2</sub> 處理時，受限於其大排放量而必須使用體積龐大之反應器，因此需耗費龐大之人力與經費從事技術實廠開發測試工作，因而在推廣研究至實際產業



上，進展亦相當緩慢。相對的，大氣中之甲烷(CH<sub>4</sub>)是除了二氧化碳(CO<sub>2</sub>)以外，因人為活動而排放的第二大量溫室效應氣體，其佔溫室氣體對全球升溫的貢獻百分比為 14.3%，增溫效應為 CO<sub>2</sub> 的 21 倍[5]。全球大約百分之七十的 CH<sub>4</sub> 排放量來自人為所造成的[6]，因此有效控制 CH<sub>4</sub> 的排放量，是短期內減緩全球暖化最佳方式之一。

因此隨著對溫室效應與新能源開發之日益重視，如果能發展出從沼氣中將 CH<sub>4</sub> 與 CO<sub>2</sub> 分離技術，將二氧化碳吸附以濃縮 CH<sub>4</sub> 氣體，如此可進一步將沼氣純化為具高能源價值之甲烷燃料，並因此減少二氧化碳溫室氣體之排放，可謂一舉兩得。

全世界的沸石種類相當廣泛，沸石屬性也相當多元，研究發現鹼金屬(Li、Na、K、Rb、Cs)沸石對酸性的 CO<sub>2</sub> 氣體吸附效果不錯[7]，鹼金屬沸石在陽離子交換下，使其對 CO<sub>2</sub> 親和力較強，相對吸附能力也較高。故本研究利用商用鹼金屬沸石之初步測試結果亦顯示，其具反覆再生能力，但目前之工作吸附容量(working capacity)還有再提升之空間。

文獻上與 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離相關之研究多為針對天然氣純化或是甲烷重組(methane reforming)所開發[8]-[10]，其所需之規模相當大，且多在高壓下操作，未必符合小型規模之沼氣再利用所需。因此本研究在初步評估其技術與成本效益可行性後，即擬深入進行研究工作，以發展出最具經濟效益之 CH<sub>4</sub> 與 CO<sub>2</sub> 分離技術。

## 1.2 研究目的

本研究目的為以商用沸石利用物理吸附法，於模擬 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合之氣體中捕獲 CO<sub>2</sub>，將 CH<sub>4</sub> 純化。利用商用沸石進行 CO<sub>2</sub> 的吸附，並

且吸附過後的吸附劑，可用溫和方式進行脫附循環再利用，降低廢棄物的產生。

**本研究將探討並完成下列目標：**

本研究之最終目標為找尋低成本、高效率之商用及新型沸石吸附材，另評估比較既有之商業沸石對  $\text{CO}_2$  與  $\text{CH}_4$  分離之效能，找出可分離  $\text{CO}_2$  與  $\text{CH}_4$  之最佳系列沸石。

1. 探討沸石種類(Y, X, MCM-41, ZSM-5, 13X 等)對  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}_2$  之選擇度，以了解影響  $\text{CH}_4$  純化之影響因子。
2. 就前述沸石種類，選擇較佳之沸石系列，進行反覆吸脫附測試，以了解在反覆吸脫附後之沸石劣化情形。
3. 探討吸附溫度( $10\text{-}81^\circ\text{C}$ )與脫附溫度( $65\sim 145^\circ\text{C}$ )對反覆吸脫附循環效能之影響。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 沼氣特性

目前台灣的沼氣來源以廢棄物為主，種類包含畜牧廢水、家庭污染、城鎮垃圾以及各行業的廢水等，目前以畜牧廢水之豬糞廢水為主要來源。

#### 2.1.1 基本特性

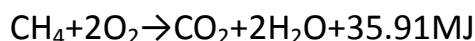
沼氣是一種混合可燃氣體，主要成分是  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}_2$ ，還有少量的  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  及  $\text{H}_2\text{S}$  等氣體，其中  $\text{CH}_4$  占約 50~80%， $\text{CO}_2$  約占 20~50%。沼氣是無色之氣體，但因含少量硫化氫有臭蛋味。

沼氣於厭氧菌缺氧的狀態條件下，分解出有機物而產生  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  及少量  $\text{H}_2\text{S}$  等，此稱為厭氧發酵。沼氣之熱值通常在  $5000\text{kcal/m}^3$  以下，屬中熱值氣體，具有抗爆等特性，適合使用在燃燒或引擎上的使用。

沼氣中的溫度一般介於  $20\sim 40^\circ\text{C}$  範圍[11]，其濕度則相當高，含水量一般約 2~7%[11]，以高、中溫發酵含水量較高。沼氣中含水量越高，亦會對  $\text{CH}_4$  熱值降低，因此在淨化沼氣時，會利用重力法或使用濾網離心力作用去除水分。

#### 2.1.2 燃燒特性

沼氣中的  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  及  $\text{H}_2\text{S}$  都是可燃物質，於空氣中與氧的結合，遇燃火點亦可燃燒，並散發出光和熱。而  $\text{CH}_4$  與  $\text{O}_2$  結合所燃燒的氣體亦是  $\text{CH}_4$  及  $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CH}_4$  與  $\text{O}_2$  化合的體積比為 1:2，而它在空氣中完全燃燒的體積比為 1:10，熱值為  $2.3\times 10000\text{ J/m}^3$ ，反應式如下[12]：



當 CH<sub>4</sub> 與空氣混合時，沼氣中所含的甲烷濃度亦會影響著火點的燃燒界限，此稱為著火濃度極限，分為上限和下限。達到著火溫度時，混合氣中可燃氣所占的最大體積數稱為著火濃度上限；所占的最小體積數成為著火濃度下限。如表 2-1 可得知，沼氣中 CH<sub>4</sub> 成分增加時，燃燒範圍變小，上限及下限也相對降低；當 CH<sub>4</sub> 濃度降低時，其燃燒範圍增大，上限、下限也相對提高[13]。

表 2-1 沼氣爆炸之 CH<sub>4</sub> 濃度極限(體積%)[13]

項目	CH <sub>4</sub> (50%)	CH <sub>4</sub> (60%)	CH <sub>4</sub> (70%)
	CO <sub>2</sub> (50%)	CO <sub>2</sub> (40%)	CO <sub>2</sub> (30%)
上限	26.10%	24.44%	20.13%
下限	9.52%	8.30%	7.00%

### 2.1.3 發酵溫度類型

沼氣的發酵可分 3 個溫度範圍，但另外也有隨著自然界的溫度變化直接發酵，此稱之為常溫發酵[12]。

- 1). 高溫發酵：約在 45~65℃ 的溫度範圍，於高溫發酵中，所產生的氣體較其它較低溫發酵之產氣率高，但維持在特定的溫度發酵，需耗大量的能源。在酒精蒸餾過程需要 100℃ 以上的溫度，由於蒸餾後的廢渣溫度較高，因此多採用高溫發酵為主，亦可達到殺死致病菌和寄生蟲卵等效果。
- 2). 中溫發酵：溫度在 35~45℃ 範圍，此產氣量大約為 85%。在養豬場及垃圾掩埋場較常見此中溫發酵過程，也是目前最常見之一。



- 3). 低溫發酵：國際所定之低溫發酵溫度約在 20°C 以下，於低溫條件下，提高單位污泥活性的方法來提高沼氣發酵的效率是較不可行的。
- 4). 常溫發酵：指的是因隨著氣候條件的不同，所進行的發酵，此為最不耗能源，但產氣率不穩定，不易控制。在家庭廢水處理、湖水中較為常見。

## 2.2 沼氣中的溫室氣體

科學家在過去將 CO<sub>2</sub> 歸類為溫室效應最重要的來源，但近期的科學研究顯示，每噸 CH<sub>4</sub> 造成全球暖化的威力，比 CO<sub>2</sub> 高出 21 倍以上[14]。在過去 42 萬年以來，在大氣中 CH<sub>4</sub> 含量不曾超越 780ppbv，自 1800 年後隨人口數增加，至本世紀 80 年代 CH<sub>4</sub> 仍以每年 16 ppbv 的驚人速度成長；迨到 80 年代末期，其上升的速度才逐漸減緩。最近 7 年 (1998~2005)，甲烷在大氣中的濃度則趨向穩定，目前全球平均含量維持在 1772 ppbv 左右[15]。

CH<sub>4</sub> 除了是造成溫室效應的氣體之外，對大氣也帶來其它方面的危害。NO<sub>2</sub> 和 CO 此類有害氣體，在大氣中會和氫氧根結合而轉換成其它的分子，如果在短時間內釋放出太多的 CH<sub>4</sub> 氣體，會增加 CH<sub>4</sub> 分子和這些有害氣體結合的機會，而減低了大氣原本自行清除污染物的能力[16]。

純 CH<sub>4</sub> 的燃燒範圍約在 5~15%，火焰傳播速度為 0.38 m/s，最小點火能量 0.47MJ，對於在沼氣中含有 60%的 CH<sub>4</sub> 來說，其燃燒範圍約在 8.8~24.44%之間，而火焰傳播速度遠低於純甲烷，只有約 0.198 m/s[12]。

因此如果能將沼氣中的 CH<sub>4</sub> 與其他雜質分離，將可以純化提升

CH<sub>4</sub>之利用潛力，除了可以降低溫室氣體之排放外，還可以產生新能源，可謂一舉兩得。而其中最需要被有效分離的，除了沼氣中的 H<sub>2</sub>S 與水氣外，就是含量最高的 CO<sub>2</sub> 氣體。

沼氣中的 CO<sub>2</sub> 含量較高時，將會造成熱值不足而缺乏回收效益，相對的如果能開發出低成本之 CO<sub>2</sub> 與 CH<sub>4</sub> 分離材料與裝置，將可能達成廢水廠、廢棄物掩埋場、養豬場、中小型食品工廠甚至略具規模之餐廳都可利用其廢棄物進行厭氧醱酵產生沼氣，以做為熱能供應之部份來源，其後續能源效益相當高。

### 2.3 CCS 技術簡介

沼氣中的氣體主要分為 CH<sub>4</sub> 及 CO<sub>2</sub>，其中 CO<sub>2</sub> 含量約在 20~50% 之間，此二者皆為造成溫室效應最大危害的溫室氣體。聯合國 IPCC 組織研究顯示，預測大氣中 CO<sub>2</sub> 的濃度於西元 2100 年時，經由工業革命(西元 1984 年)前的 280ppmv 上升至 570ppmv，若大氣中 CO<sub>2</sub> 無法加以控管，至西元 2200 年時，CO<sub>2</sub> 的濃度預測會攀升至 660ppmv，造成地表溫度持續上升，導致劇烈的全球性氣候變化[17]、[18]。因為 CO<sub>2</sub> 為最主要之溫室效應氣體，因此多數與 CO<sub>2</sub> 氣體分離之相關研究，乃針對煙道廢氣中將 CO<sub>2</sub> 從 N<sub>2</sub> 等廢氣成分中加以捕獲分離，以達減緩溫室效應之目的。而針對沼氣進行 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 氣體分離的技術研究，則相當有限，因此本研究乃先參考文獻上之 CCS (CO<sub>2</sub> capture and storage)技術，進行文獻回顧。

目前科學家不斷的在 CO<sub>2</sub> 捕獲與分離技術上鑽研，在 CCS 技術中，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、生物反應及薄膜分離法等，以下對各種技術進行概略介紹[2]、[19]。

### 2.3.1 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>，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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 之吸收容量低與吸收劑成本較高，以及吸收液在再生時的水蒸發熱之高耗能等問題，因此如何能有效降低 CO<sub>2</sub> 之吸收成本、提升吸收劑的效能及降低再生時之耗能等，為目前 CO<sub>2</sub> 減量之重要議題[20]。

### 2.3.2 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 CO<sub>2</sub>，再藉由減壓、加熱之方式，使吸收液與 CO<sub>2</sub> 分離再生。此技術適用於 CO<sub>2</sub> 出流濃度較高，且分壓大於 525kPa[21]。

### 2.3.3 化學吸附法

化學吸附法為近年來逐漸受重視之處理技術之一，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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>，另外吸附材料本身也具有物理吸附之能力，可提高 CO<sub>2</sub> 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[22]、[23]。



### 2.3.4 物理吸附法

物理吸附法以高比表面積之吸附材進行 CO<sub>2</sub> 吸附，而後再以改變壓力(Pressure Swing Adsorption, PSA)或改變溫度(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[20]、[24]。

### 2.3.5 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 環境下操作，是目前使用冷凍分離法所需克服的問題[25]、[2]。

### 2.3.6 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 去除效率[26]、[2]、[27]。

### 2.3.7 固態化學吸收法

固態化學吸收法是將 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 時的能源消耗，節省其操作之成本[19]、[2]。



### 2.3.8 生物反應法

光合細菌簡稱(Photosynthesis Bacteria, PSB)，PSB 光合菌是地球上最早發現會進行光合作用的厭氧、自營性不放氧的原核生物。PSB 光合菌體內含有綠色、藍色、紅色或紫色色素，可吸收太陽能，將水體中的  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{S}$  合成為有機物，其缺點需在陽光的照射下及厭氧的環境中進行。

### 2.4 二氧化碳吸附捕獲

在目前捕獲  $\text{CO}_2$  的技術當中，吸附與薄膜兩大類技術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，而此技術也相當適合應用於沼氣純化。

根據文獻指出 [28]，具有大比表面積之吸附劑(如沸石或活性碳)在常溫下能夠擁有良好之  $\text{CO}_2$  吸附效能；然而其吸附效能卻隨著溫度提升而快速下降，再加上吸附劑會受煙道氣中水氣之影響，因此其反覆吸脫附效能亦會快速衰退。Siriwardane et al. [29]、[30] 在常溫高壓或高溫常壓下進行 13X 沸石吸附  $\text{CO}_2$  試驗；研究結果顯示其在常溫高壓下之飽和吸附量可達 160 mg/g-adsorbent，但當溫度提升至  $120^\circ\text{C}$  時，其常壓吸附量只有 30.8mg/g，而在高溫高壓( $120^\circ\text{C}$ , 20 atm)之環境下，其連續流試驗之吸附容量也只有 52.8mg/g，因此吸附溫度與吸附壓力影響  $\text{CO}_2$  吸附容量甚巨。雖然在高壓下操作可以提升  $\text{CO}_2$  吸附量，但是其耗能卻也將因此倍增。

文獻中為提升  $\text{CO}_2$  吸附效能，多利用大比表面積吸附劑(如矽膠或活性碳)經表面處理(trimethoxysilyl) propyl] ethylenediamine, EDA) 後進行  $\text{CO}_2$  吸附，並且吸附過後的吸附劑可用溫和方式進行脫附循環

再生使用。圖 2-1 為 CO<sub>2</sub> 分子被吸附於經胺基改質之吸附劑上的途徑 [31]。在有水氣存在情況之下，表面胺基能夠與 CO<sub>2</sub> 分子產生化學性吸附進而形成 RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>；而在無水氣存在情況下，胺基則是與 CO<sub>2</sub> 分子產生化學性吸附而形成 RNHCOO<sup>-</sup> 與 RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>。此外在操作溫度介於 50~120°C 間，原先被吸附之 CO<sub>2</sub> 分子便能夠藉由外來加熱被脫附出來，而吸附劑亦能夠多次循環再利用。

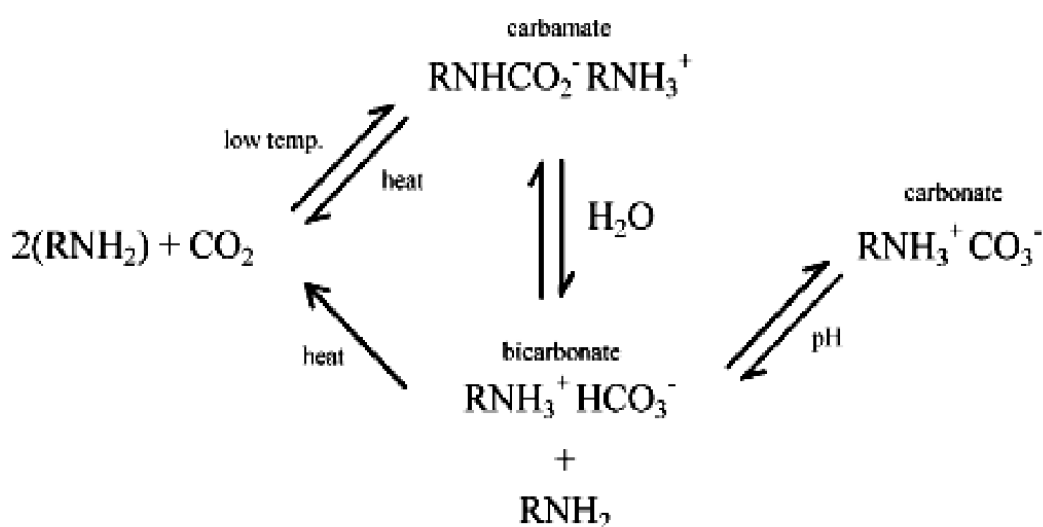


圖 2-1 CO<sub>2</sub> 分子於表面經胺基改質之吸附劑上可能的吸附途徑[34]

針對吸附劑之研究，相關文獻中以各種吸附劑包括活性碳 [32]、沸石 [30]、[33] 及奈米碳管 [34]、[35] 等 均有學者從事相關改質研究。其中矽基材料如沸石與中孔洞奈米吸附材料由於材料選擇性多、合宜之溫度範圍以及反覆吸脫附時不易劣化等優點，因此最引人注目。

Harlick et al. [36]、[37] 在一大氣壓、40°C 以 H-ZSM-5 商用沸石進行分離 CO<sub>2</sub>、氮氣與甲烷試驗。結果顯示，當其中有一氣體快速吸附在 H-ZSM-5 時，其餘兩種氣體便無法持續吸附於材料上。由於 H-ZSM-5 與 CO<sub>2</sub>、氮氣與甲烷間僅能形成物理性吸附，因此對於個別氣體的選擇性便會大幅下降。而在其之後研究中，Harlick et al. [38] 利用多種沸石材料如 zeolite 5A, 13X, NaY, H-Y, HiSiv 與 H-ZSM-5 等進行 CO<sub>2</sub> 與氮氣的分離試驗。其發現雖然所有沸石材料其孔徑大小相當接近，然而孔

洞結構形狀則能造成最終飽和吸附量的差異。Lu et al. [35] 分別以沸石、活性碳與奈米碳管加以塗敷 APTES，在常溫常壓下進行 CO<sub>2</sub> 捕獲試驗，而其吸附量在經過改質後得到提升。由於其測試是在常溫下進行，因此吸附行為主要以物理性吸附為止，因此使得吸附過後的吸附劑可用溫和方式進行脫附循環再生使用，同時可減少能源的耗費。

Chatti et al. [39] 進行以各種胺基如 MEA (monoethanolamine)、EDA (ethylenediamine) 與 IPA (isopropanol amine) 塗敷於沸石 13X 上，並探討改質劑影響與合成時間等操作參數。結果顯示在胺基 MEA 改質過程中，以甲醇作為溶劑可得到高於以水作為溶劑數倍的胺基含量。由於甲醇可先與材料中 Si-OH 作用形成 Si-O-CH<sub>3</sub>，其後再與胺基反應時可得到較高含量的胺基數量。而其後於 75°C 常壓下進行 CO<sub>2</sub> 吸附測試中則發現，在 CO<sub>2</sub> 進氣濃度 15% 時，沸石 13X 原始材料之吸附量為 37.33 mg/g，而 MEA-13X 之吸附量則可提升至 48.64 mg/g。Siriwardane [30] 同樣以 13X zeolite 進行 CO<sub>2</sub> 吸脫附，其在 120°C、常壓下之吸附容量僅為 30.8 mg/g-adsorbent (0.7 mmol/g)，而在 20 atm 下之平衡吸附容量則顯著提升至 110 mg/g-adsorbent (~2.5 mmol/g)。

Millward and Yaghi [40] 則提出了以 MOF (metal organic frameworks)-177 吸附處理 CO<sub>2</sub>，其吸附效率在 25°C 常溫下可高達 1470 mg/g-adsorbent (~33.5 mmol/g)，但該測試係在 35 bar 之高壓下進行，其同時也測試了在相同高壓常溫下之 13X zeolite 之吸附量，其值為 325 mg/g-adsorbent (7.4 mmol/g)。由此可知，MOF 有非常高之比表面積(350~4500 m<sup>2</sup>/g)，因此可以比沸石還有效提升其吸附容量，但推估在常壓及較高溫下之吸附容量則顯著降低；Walton et al. [41] 之後續研究顯示，在常溫(273K)、1atm 下，MOF 之 CO<sub>2</sub> 吸附容量將降至 100 mg/g 以下，且 MOF 為新穎之材料，目前尚缺乏經濟利用效益。此外 Walton



et al. [42] 分別測試 X-type zeolite 與 Y-type zeolite 對 CO<sub>2</sub> 之吸附能力，並利用離子交換法將 Li、K、Rb 及 Cs 等鹼金族金屬與沸石中之 Na 置換，並於常溫(273K)、1atm 下進行 CO<sub>2</sub> 吸附測試，研究結果發現，經由 Li 置換過後的 X 與 Y 沸石其吸附效能高於其它金屬；由於 Li 之原子半徑為鹼金族金屬中最小、電荷密度最高，因此其與 CO<sub>2</sub> 分子之間的吸引力最強，使得吸附量高於其餘金屬離子。

由前述可知，在常溫下進行 CO<sub>2</sub> 吸附測試時係以物理性吸附為主要的吸附機制，因此其關鍵控制因子為材料本身的比表面積；在高溫時化學性吸附則成為主要的吸附機制，材料表面塗敷胺基官能基能夠增強材料與 CO<sub>2</sub> 之間的化學吸引力，因此不僅提高了 CO<sub>2</sub> 的吸附量，亦提升了吸附材對於二氧化碳在混合氣體中的選擇性。然而由於微孔洞受限於其孔徑大小，僅能容納較少含量的胺基數量，因而較不利於 CO<sub>2</sub> 之吸附。

本實驗室已累積多年之 CO<sub>2</sub> 吸附與吸收等 CO<sub>2</sub> 捕獲技術[58]-[63]，若將此前術技術應用在沼氣純化上，將 CH<sub>4</sub> 與 CO<sub>2</sub> 分離，即可獲致事半功倍之效益，快速累積 CO<sub>2</sub> 捕獲之實際操作經驗。本研究採用商用沸石為 CH<sub>4</sub> 與 CO<sub>2</sub> 之吸附分離材料，商用沸石售價相對便宜又易取得，相較於活性碳吸附劑，在應用於沼氣分離上，又具有不易燃燒之優點。而沸石為多孔性材料，對 CO<sub>2</sub> 的吸附有一定的功效，在反覆吸脫附之使用前提下，可減少因吸附材料劣化而形成廢棄物。

## 2.5 沸石特性

目前全世界約有 50 種天然沸石被發現，而目前約有 150 種以上為人工合成沸石，其二者皆具有多孔性結構及可移動之陽離子等性質。而在市面上的吸附劑具有不同的前驅製備原料及特性，一般皆常用有



矽膠(silica gel)、氧化鋁(activated alumina)、活性碳(activated carbon)及沸石等。

### 2.5.1 沸石的結構

沸石的結構是以矽或鋁氧化物的四面體 ( $\text{SiO}_4$  或  $\text{AlO}_4$ ) 為基本單元，以氧原子連接矽、鋁的四面體而成的三度空間骨架結構。因鋁原子為三價，呈  $\text{AlO}_4$  四面體時，鋁帶負電荷，須仰賴陽離子來中和其電性。因此沸石的結構式可以寫為： $\text{M}_x/n [(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$  其中  $n$  為陽離子「M」的氧化數，常見的陽離子有鹼金、鹼土、稀土金屬、銨或氫離子。

沸石骨架結構中含有四、五、六、八、十或十二個四面體構成的環面，形成一定大小的孔洞及管道，使得加熱脫水處理過的沸石能選擇性的吸附大小適當的分子，因此沸石又稱為「分子篩」。孔洞及管道中的陽離子及水分子，由於具有相當的抗動性，使得沸石有離子交換及可逆的吸水脫水特性；同時不同大小的陽離子會使得沸石孔洞的大小、極性隨之改變，分子篩的功用就更富變化。一般而言，沸石的熱穩定性及表面酸性強度因矽含量增加而增高[43]。

在各種沸石中應用最廣的還是矽鋁分子篩沸石，依其矽、鋁含量來分可分成四類：

1. 低矽含量：即 Si/Al 原子數比在 1~1.5 之間，因結構中含有大量的鋁，所以提供了大量陽離子交換的機會，也因此鋁含量較多，此類沸石會形成一磁場梯度，此梯度會導致沸石對水分子及極性分子具有較高的吸附選擇性，故此種沸石常運用在乾燥或純化上。此類沸石代表為 A 及 X 沸石。
2. 中等矽含量：即 Si/Al 比在 1.5~5.0 之間，此類沸石的主體架構類似 X 型沸石，但此沸石的安定性較 X 沸石為佳，其抗熱性及

耐酸性皆非常高。如 Y 及絲光沸石，使用於石油煉製及石化工業的觸媒作用。

3. 高矽含量: Si/Al 比大於 5, 其表面特性與低矽及中矽沸石較不同, 高矽沸石對於非極性的有機分子吸附力較強, 其中最著名的為 H-ZSM-5 (H 代表質子), 目前使用於重油脫蠟、觸媒重組等煉油工業, 及由甲醇製造汽油、二甲苯異構化及甲苯不均化等石化工業。
4. 全矽含量: 以 M41S 為代表, 主要應用於催化大分子反應的觸媒、奈米導線製作之模板、光電材料等, 但 MCM-41 管壁結構屬於非晶態, 對機械承受能力較弱。

在應用於環境工程領域之沸石, 則除了本身之特性外, 還需要考量其親疏水性, 低矽含量 (低矽鋁比) 之沸石親水性一般較高, 因此水分較容易同時被吸附在沸石上; 相對的, 高矽含量 (高矽鋁比) 之沸石則較不受水分之影響。因為  $\text{CO}_2$  本身並不很容易溶於水中, 但若與  $\text{CH}_4$  相較,  $\text{CO}_2$  還是比較容易溶於水中, 因此在此情況下, 究竟應使用親水或疏水性之沸石, 才可使  $\text{CO}_2$  之吸附量提升, 也是一個值得探討之議題。

## 2.5.2 沸石之選擇方向

### 一、Y 型沸石

本研究針對市面上即可購得之商用沸石, 進行特性分析、吸附實驗及循環再生使用效能評估, 所用之商用沸石型號及製造商所提供之材料基本物理資料特性如表 2-2。所選用之沸石型式為 Y 型沸石, 所考慮的重點為具有較高的二氧化碳的吸附效能、取得容易、使用簡便、且此類型沸石在實場上使用率較高, 有較佳的穩定性。Y 型沸石均來自 Zeolyst International, USA (台灣代理公司: 太欣實業)。另 CBV100(NaY)

沸石經由(上海復旭分子篩公司)採購。

沸石編號 CBV100 即為市面上所常見的 NaY 沸石，化學式為  $(15\sim 17)\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (14\sim 16)\text{SiO}_2 : (280\sim 360)\text{H}_2\text{O}$  的晶粒小於  $0.1\ \mu\text{m}$ ，其矽鋁比約在 5 左右。

表 2-2 Y 沸石之基本物理特性

沸石編號	Na <sub>2</sub> O WT%	表面官 能基	矽/鋁 比	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	出廠狀態
CBV100	13.0	Na <sup>+</sup>	5.1	900	粉末
CBV300	2.8	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5.1	925	粉末
CBV500	0.2	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5.2	750	粉末
CBV712	0.05	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	12	730	粉末
CBV760	0.03	H <sup>+</sup>	60	720	粉末
CBV780	0.03	H <sup>+</sup>	80	780	粉末

(註：資料由太欣實業提供)

## 二、X 型沸石

本研究採用 13X 分子篩，是指 X 型晶體結構的鈉型，是一種鹼金屬矽鋁酸鹽。13X 型分子篩能吸附臨界直徑不於  $10\ \text{\AA}$  的分子，X 狀結晶分子篩較 A 型晶狀分子篩微孔隙大許多，對一般吸附體有較高的理論吸附容量及較好的質傳速率，13X 分子篩化學式為  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.8 \pm 0.2)\text{SiO}_2 \cdot (6-7)\text{H}_2\text{O}$ ，矽鋁比約 2.6~3.0 之間，Na<sub>2</sub>O WT% 約 2.8 (台灣代理公司：喜田屋國際貿易有限公司 Kidaya CO., LTD.)。

## 三、ZSM-5 沸石 [45]

ZSM 型沸石由一系列含豐富矽質沸石所組成，其結構是由兩個五圓環單元形成之單體結構，單層再以不同順序堆疊，可以得到不同的結構，即是兩種不同的 Pentasil 沸石孔道結構。其孔道特徵為 10 單元氧環，自由直徑為  $6\ \text{\AA}$ 。Pentasil 沸石典型矽鋁比為 30，但可能會有大幅的變化。其可製備成無鋁的形式，此種無鋁形式的 ZSM 沸石



一般指的是 Silicalite。Pentasil 沸石之特徵為具有高熱穩定性及水熱穩定性，並有許多有用的觸媒特性，如可將甲醇催化成汽油等級的碳氫化合物，而不會形成過量焦煤。另也可取代活性碳，用來吸附廢氣或廢水中的有機物。

本研究使用 ZSM-5(CBV5524G)，矽鋁比為 50，表面官能基為  $\text{NH}_4^+$ ， $\text{Na}_2\text{O}$  WT% 為 0.05，比表面積約為 425。來自 Zeolyst International, USA (台灣代理公司:太欣實業)。

#### 四、MCM-41

本研究以水熱法製備中孔洞分子篩 MCM-41，其合成比例為  $\text{SiO}_2$  : 0.2CTAB :  $0.89\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $120\text{H}_2\text{O}$ ，其中十六烷基三甲基溴化銨 (CTAB) 為材料合成之界面活性劑。首先秤量 21.2 g 偏矽酸鈉溶於 80 ml 的去離子水中後，以電磁攪拌器攪拌 30 分鐘，其後將 4 N 硫酸溶液緩慢滴入，調整溶液 pH 值約 10.5 左右直到形成白色凝膠狀。接著將 7.28 克的 CTAB 溶於 25 ml 的去離子水中攪拌，緩緩加入至凝膠溶液中後，再以電磁攪拌器攪拌 3 個小時。經攪拌完成後，將溶液倒至塗敷有鐵氟龍內襯之壓力釜中，並置入高溫爐中以  $145^\circ\text{C}$  水熱法進行合成。經 36 小時後，將壓力釜取出冷卻後以抽濾法收集固體，反覆以去離子水清洗數次，將濾餅置於  $110^\circ\text{C}$  之烘箱中乾燥 6 小時，而後將其研磨並置入  $550^\circ\text{C}$  之高溫爐中鍛燒 6 小時。

MCM-41 為隧道型孔洞六角形堆積 (Hexagonal phase)；MCM-48 的結構為球形孔洞立體堆積，其空間群(space group)為三維的結構，具有孔洞大小分佈均勻一致、孔洞大小具有可調整性、具有高表面積 (BET 表面積約為  $1000\text{ m}^2/\text{g}$ )、熱穩定性及水穩定性高。

#### 五、Hisiv

Hisiv 為高  $\text{SiO}_2$  含量之疏水性的分子篩吸附劑。HiSiv 3000 具有



高 Si/Al 約 184.2，比表面積約為 360，而多用於 VOCs 之吸附，另 Hisiv1000 的 Si/Al 約 90，來自 UOP(台灣代理公司：高頻企業股份有限公司)。

### 2.5.3 沸石的應用

沸石的特性包括[44]：

1. 高度的水合行為
2. 除水後有低密度性及大空間性
3. 去水後結晶架構穩定
4. 陽離子可交換性
5. 去結晶水後結構有均勻孔道
6. 有不同之物性，如金屬導電度等
7. 氣體和蒸汽之吸附性
8. 催化性

沸石主要應用在吸附劑、觸媒及離子交換等，如下為詳細說明[45]：

#### 一、 吸附劑 (adsorbent)

沸石是一種具有高容積、選擇性的多孔性吸附劑。其具有較均勻的孔洞結構，且在孔洞內的陽離子會產生靜電場。沸石在吸附上的應用主要分為純化及分離兩種，純化是利用沸石選擇性的吸附特性達成；分離則是利用沸石的孔徑來分離不同的大小分子，如空氣中的氮和氧，即可用沸石來分離。表 2-2 是沸石在吸附上常見的應用。

#### 二、 觸媒 (catalyst)

在 50 年代英文美國聯合碳化物公司 (Union Carbide)、美孚 (Mobil)、艾索 (Esso) 等公司，首先發現沸石可當觸媒使用。以沸石觸媒進行石油裂解較使用傳統的非結晶型  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  觸媒有更高的活性及汽油產率。第一個被商業化的沸石觸媒是應用在原油裂解的

X 型沸石，之後再由穩定性及活性更好的 Y 型沸石取代。大部分被選用為觸媒的沸石，皆具有酸度強、吸附選擇性高和抗熱性佳等特性。

近年來，沸石在化學合成上的應用，已漸漸從石油工業轉向石化工業裂解、各種特用化學品製造及環境資源等廣大應用。

### 三、離子交換劑 (ion exchanger)

沸石基本上是由  $\text{SiO}_4$  與  $\text{AlO}_4$  之四面體共用氧連接而成的結晶性無機聚合物，維持電中性的陽離子是可移動的，因此它可進行離子交換。其離子交換速率受到離子大小、擴散係數、溫度所影響，而選擇率則與離子大小、沸石結構中的電荷分布和溶液中水合離子大小有關。

沸石離子交換的特性在 1850 年即被發現，但直到 1905 年才被正式應用於工業製程中，主要用途是在軟化硬水和移除水中之重金屬。1905 年到 1935 年間所使用的離子交換物質皆為無機物，以矽酸鋁 (aluminosilicates) 為主，1946 年則發展出有機離子交換樹脂，有機樹脂的安定性高、再生性佳，市場迅速擴展；人工合成沸石成功後，因結合了高選擇性、高安定性等優點，用沸石當離子交換劑即廣受歡迎，尤其是用在陽離子交換方面。

表 2-2 沸石在環境汙染方面的運用[46]

Zeolite	Cationic Form	Formula of Typical Unit Cell	Effective Channel	
			Diameter (Å)	Application
A	Na	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	3.8	Desiccant. CO <sub>2</sub> removal from natural gas
	Ca	$\text{Ca}_5\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	4.4	Linear paraffin separation. Air separation
	K	$\text{K}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	2.9	Drying of cracked gas containing C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , etc.
X	Na	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	8.4	Pressure swing H <sub>2</sub> purification
	Ca	$\text{Ca}_{40}\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	8.0	Removal of mercaptans from natural gas
	Sr, Ba <sup>α</sup>	$\text{Sr}_{21}\text{Ba}_{22}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	8.0	Xylene separation
Y	Na	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]$	8.0	Xylene separation
	K	$\text{K}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]$		
Mordenite	Ag	$\text{Ag}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]$	7.0	I and Kr removal from nuclear off-gases
	H	$\text{H}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]$		
Silicalite	-	$(\text{SiO}_2)_{96}$	6.0	Removal of organics from water
ZSM-5	Na	$\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_{93}]$	6.0	Xylene separation

<sup>α</sup>Also K-BaX

## 2.6 商用沸石吸附 CO<sub>2</sub> 之效能比較

表 2-3 為商用沸石吸附 CO<sub>2</sub> 之效能比較，由於在台灣沼氣中之溫度大約在 20~35°C 之間，以及 CO<sub>2</sub> 在沼氣中佔大約 20~50%，因此，本研究針對較低吸附溫度及 CO<sub>2</sub> 約 20~50% 之文獻進行探討。

商用沸石較為普遍化，容易取得、價格便宜、耐高溫，有較大比表面積常被拿來當成吸附劑，沸石會因吸附質分子大小進行選擇性吸附，如吸附質分子大於孔矽直徑的二分之一以上，因凝結作用，孔隙內部無法進行吸附。

商用沸石針對 CO<sub>2</sub> 處理效能來看，Y 沸石、X 沸石、4A 及全矽沸石等系列沸石較常被廣泛來應用，在 Lee et al. [47] 研究中發現未經改質 13X 在常溫下有 47.08 mg/g 吸附效能，另在郭氏 [53] 中，應用 Y 型沸石未被改質拿來處理 CO<sub>2</sub>，Y 型沸石具有孔隙度均勻、且耐高溫、脫附後殘存負荷低等優點，本研究將測試 X 型及 Y 型沸石捕捉 CO<sub>2</sub> 效能，以利於後續運用於實場之可行性發展。



表 2-3 沸石吸附材進行 CO<sub>2</sub> 吸附之相關文獻

吸附材類型	測試溫度, C	吸附量 (mg/g)	CO <sub>2</sub> 濃度 (%)	文獻來源
13X	20	47.1	0.55	[47]
13X	75	37.3	50	[49]
MCM-41	75	6.3	15	[50]
SBA-15	75	2.2	50	[51]
MSP	60	28.7	15	[52]
		78.9	50	
Zeocarbon	20	33.9	0.55	[47]
CBV100(NaY)	22	196	99	[48]
CBV730	80	10.2	15	[53]
CBV760	80	15.3	15	[53]
CBV780	80	10	15	[53]

## 2.7 濕度定義

單位體積中空氣所含的水汽重量稱之為絕對濕度，而空氣中實測的水汽含量對當時溫度下空氣飽和水汽量之比以百分比表示(%)，即為相對濕度(Relative humidity, RH)。在不同溫度的相對濕度  $\phi$ (%)是為水蒸氣分壓  $h(t)$ (mmHg)，與飽和水蒸氣壓  $h(s)$ 之比例，即為下式表示：

$$\phi(\%) = \frac{h(t)}{h(s)} \times 100$$

所以在不同的溫度情況下，在已知水蒸氣分壓  $h(t)$ (mmHg)的情況下，可以由相對應溫度的飽和水蒸氣壓  $h(s)$  求出。

在一個密閉空間中，假定無外界濕度干擾，其絕對濕度是一定，但是受到溫度對應不同的飽和水蒸氣壓影響如表 2-4，所以相對濕度持續不斷的變化，固在無空氣對流的情況下，相對濕度隨著溫度的提高而降低，反之相對濕度會提高。當水蒸氣分壓大於飽和水蒸氣壓時候，會產生結露的現象，此時的相對濕度到達 100%，而結露的水量及是水蒸氣分壓大於水蒸氣壓的量 [54][55]。

表 2-4 不同溫度下空氣中飽和水蒸氣壓

溫度 $^{\circ}\text{C}$	飽和蒸氣壓(mmHg)
0	4.58
5	6.54
10	9.2
15	12.8
20	17.5
25	23.8
30	31.8

## 2.8 台灣氣溫之趨勢

在文獻[56]中說明，沸石的吸附作用為放熱反應，故溫度對於吸附劑與吸附質間之相互作用極為重要，並發現隨著吸附溫度上升，而吸附 CO<sub>2</sub> 之吸附量呈現遞減的關係，因此在台灣地區，環境中的溫度改變對沸石吸附 CO<sub>2</sub> 分離出 CH<sub>4</sub> 之吸附容量影響甚大。

由於台灣位於東亞沿岸，大陸及海洋的氣候型態都會影響到我們的氣候，冬季有來自西伯利亞的大陸冷高壓，以東北季風為主，夏季則有來自太平洋的海洋性高氣壓，以西南季風為主。這樣的特殊型態，再加上中央山脈的地形影響，於是造成了台灣四季的不同及南北地區氣候的不一樣。由表 2-5 中可清楚了解在台灣地區溫度分佈表，在 1 月、2 月及 12 月平均氣溫為最低，於 6 月至 9 月氣溫為最高，另北部及中部的氣溫較其它者為低。

溫室效應日益的嚴重，影響到台灣長期氣溫變化趨勢，也同樣存在暖化的特徵，[57]氣溫長期上升趨勢如表 2-6 中可了解 2000 年至 2009 年，氣候平均值，有明顯上升的趨勢，另在圖 2-2 從 5 個百年測站（台北、台中、台南、花蓮、台東），整體上升趨勢值介於 0.10°C/10 年至 0.15°C/10 年之間。而近 30 年升溫趨勢也同樣較為陡峭，約為百年趨勢的 1.4 倍至 2.8 倍，其中又以台北、台中測站的上升幅度最為顯著，分別為 +0.38°C/10 年、+0.40°C/10 年。

表 2-5 台灣地區月平均/年溫度分佈表

單位：攝氏度

地區	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月	年平均
北部	14	14	16	20	23	26	27	27	25	22	19	16	21
中部	15	16	18	22	24	26	27	26	26	23	20	17	22
南部	18	19	21	24	27	28	29	28	28	26	23	20	24
東部	18	18	20	23	25	27	28	28	27	25	22	19	23
外島	18	18	20	23	25	27	28	27	27	25	22	19	23
月平均	14	14	16	20	23	26	27	27	25	22	19	16	

資料來源：中央氣象局全球資訊網

統計期間：1971-2000



表 2-6 近 10 年台灣年平均氣溫比較表

單位：攝氏度

	2000 (89)	2001 (90)	2002 (91)	2003 (92)	2004 (93)	2005 (94)	2006 (95)	2007 (96)	2008 (97)	2009 (98)	氣候 平均值
實測值(距平)	23.8 (+0.8)	23.8 (+0.8)	23.8 (+0.8)	24.2 (+1.2)	23.6 (+0.9)	23.6 (+0.6)	23.6 (+0.6)	24.2 (1.2)	24.1 (1.1)	24.0 (+1.0)	23.2
排名 (自 1951 年起)	8	8	2	6	17	17	2	4	8	5	

註 1：以 13 個平地站氣溫平均值做為台灣平均氣溫的代表，13 站包含基隆、宜蘭、淡水、台北、新竹、台中、台南、高雄、花蓮、成功、台東、大武、恆春。1947 年以前，以實際有資料之測站平均，1947 年（含）之後以所有 13 站觀測資料平均。

註 2：排名正值為偏暖。如 1998 年為自 1951 年來的第 1 名高溫年。

註 3：氣候平均值為使用西元 1901 至 2000 年的 100 年平均值做為參考。

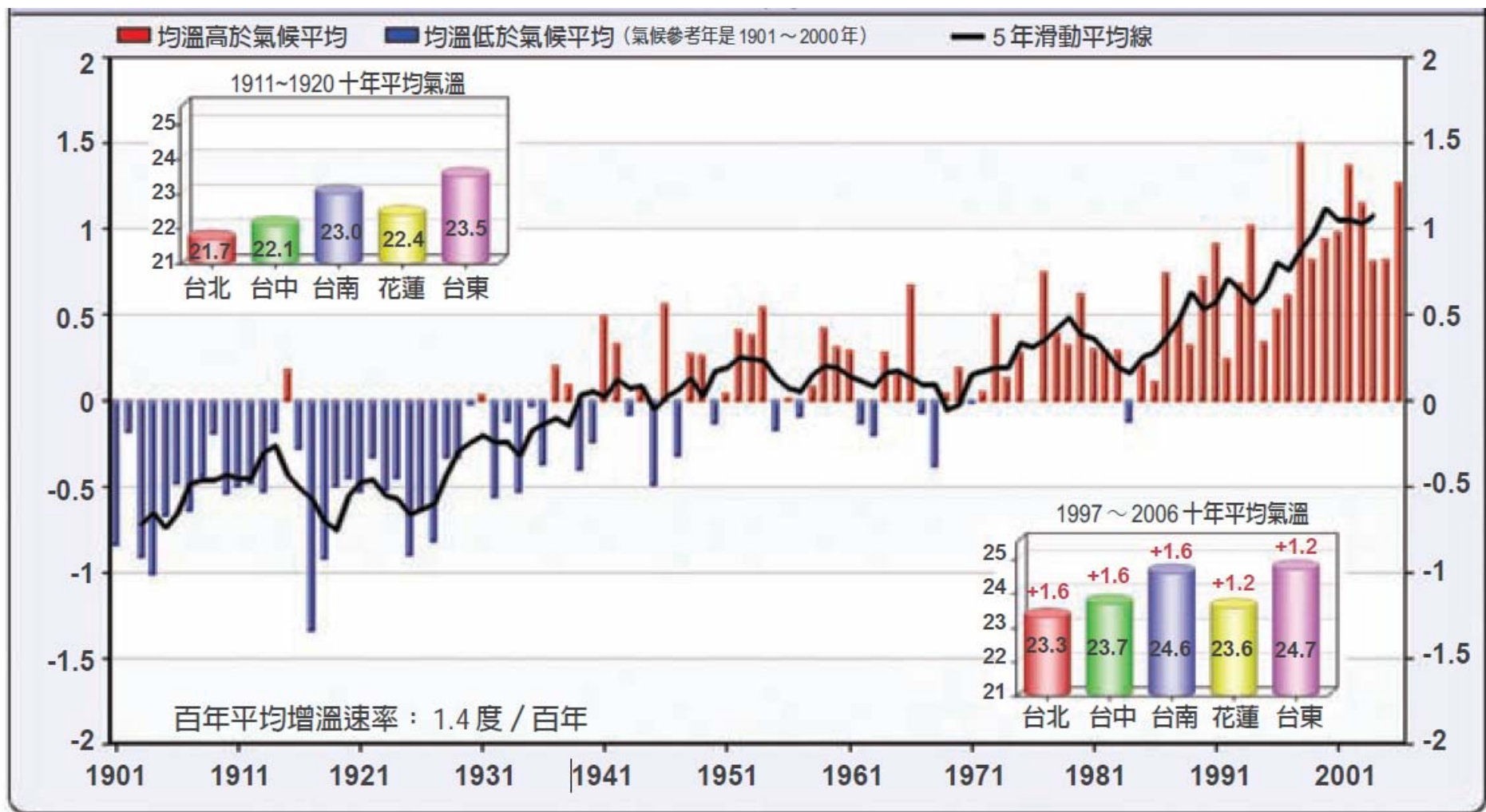


圖 2-2 百年來台灣年平均溫度距平變化圖(1901~2006 年)

## 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，選定不同矽鋁比及不同極性之沸石進行模擬沼氣分離的材料，於吸附容量與再生能力則利用填充式石英管柱進行二氧化碳吸附測試，並持續進行文獻之回顧，找尋最佳沸石，以便探討利用商用沸石對二氧化碳提升吸附及重複使用能力。

本研究利用商用沸石於填充式吸附石英管柱進行二氧化碳吸附效率測試，並探討分別利用壓縮空氣及  $N_2$  作為脫附之氣體，進行商用沸石對已吸附二氧化碳之沸石進行脫附測試，探討是否有劣化之情形，然而為了提升最佳準確性，則進行比表面積分析儀、TGA 及 X 光繞射分析等儀器，可了解商用沸石在多次吸附脫過程中，是否對物化特性造成影響。

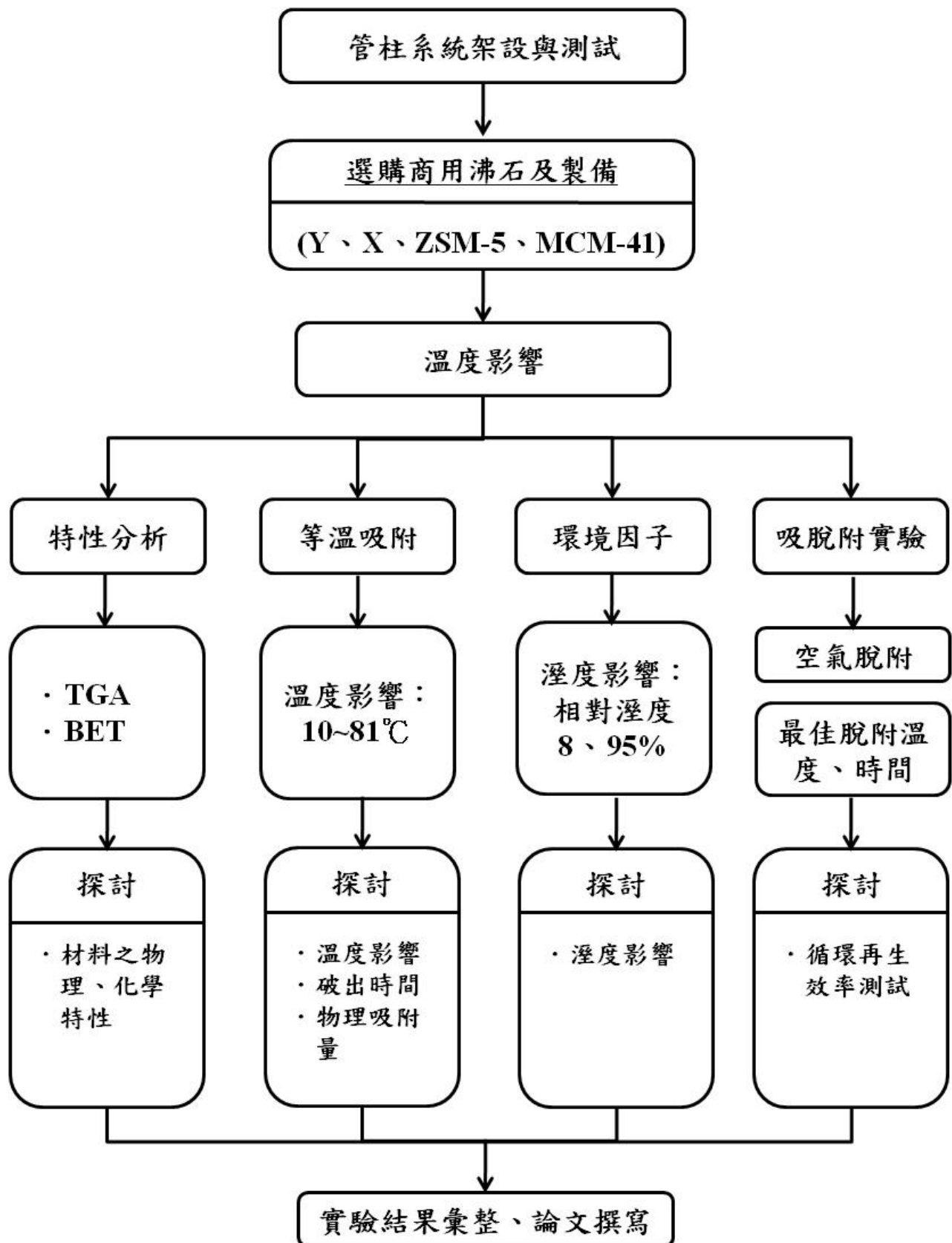


圖 3-1 研究流程圖



## 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：

### 3.2.1 實驗設備

1. 二氧化碳及甲烷分析儀 (Molecular Analytics AGM 4000 Gas Analyzer/雙機版)，志尚儀器，Taiwan

Measure Gas : CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>

Range : 0 - 100 %

反應時間：T90 / 20 秒 Accuracy : ± 2% F.S

Stability : ± 2% F.S

Repeatability : ±0.2% at Zero, ±1% at Span

Low Detector Limit : < 1% F.S

Linearity Error : < 2% F.S

Sample Flow Rate : 100 cc/min

Temperature Dependence: ± 1% FS/10° Kelvin at zero,  
± 2% FS/10° Kelvin at span

Pressure Dependence: 0% at zero,  
< 2% FS/10mbar at span (non compensated)

Power Supply Input : AC 110V/60Hz

Analog Output : 4~20mA

2. 單門開高溫爐 400 度：詠欣有限公司，Taiwan

3. 熱重分析儀(TGA)：TG 209F1, NETZSCH, Germany

4. X 光粉末繞射儀(XRD)：MXP18, MAC Sience, Japan

5. 分析篩：16、30mesh，詠欣，Taiwan

6. 質量流量控制器(Brooks Mass Flow Controller)，宇泰科技，Taiwan

Gas & Flow : CO<sub>2</sub>-200 Sccm(O-Ring:Buna)

Gas & Flow : N<sub>2</sub>-500 Sccm(O-Ring:Viton)

Gas & Flow : CH<sub>4</sub>-500 Sccm(O-Ring:Viton)

7. Model : 5850E

8. 石英管柱:內徑 1.4cm、長 50cm。東光玻璃

9. 泡沫流量計(Bubble meter) : Gilian Instrument Corp., NJ,USA, 流量校正範圍 20 ml-6 L/min。

10. 高壓釜:為不銹鋼加壓反應器，內襯鐵氟龍杯子

### 3.2.2 實驗藥品

1. 氮氣(N<sub>2</sub>)氣體鋼瓶：99%，洽隆氣體，Taiwan
2. 二氧化碳(CO<sub>2</sub>)氣體鋼瓶：99.999%，洽隆氣體，Taiwan
3. 甲烷(CH<sub>4</sub>)氣體鋼瓶：99.999%，新大氣體，Taiwan
4. 偏矽酸鈉(Sodium metasilicate, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O)：立信化學
5. 硫酸(Sulfuric Acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)：純度 98%，六和
6. 十六烷基三甲基溴化銨(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN)：台灣默克，分析級純度 99%。

### 3.3 實驗方法

本研究以填充管柱系統進行測試，如圖 3-3 所示，實驗過程中，先將吸附材打片壓錠處理後，以 16~30mesh 過篩，將吸附劑填入內徑約 1.4cm 之石英管，再將管柱置入管狀高溫爐中，由高溫爐控制前處理及脫附溫度。相關測試之參數列表於 3-1 中。

表 3-1 管柱實驗相關操作參數

基本參數	
吸附劑型態	顆粒(16~30mesh，即 1.19mm~0.59mm)
填充重量	5g
吸附溫度	10~81°C
脫附溫度	65~145°C
相對溼度	8%、95%
吸附進流氣體	20% CO <sub>2</sub> 、80% CH <sub>4</sub> ；30% CO <sub>2</sub> 、70% CH <sub>4</sub>
脫附進流氣體	壓縮空氣或 N <sub>2</sub>
吸附流量	200ccm(1atm)
脫附流量	200、300、400、500ccm(1atm)

### 3.3.1 沸石的選擇與改質

市面上的沸石皆有不同的特性，本研究所選擇之沸石型式為 Y、X 及 ZSM-5 等，這些商用沸石，因容易取得、使用簡便，因此具有後續實務開發潛力。

於研究中將進行原始沸石之吸附量測試，以及經過改質後之沸石吸附量測試。沸石之改質方式將選擇金屬改質或塗敷胺基類化學藥劑之改質。

### 3.3.2 沼氣成分模擬

沼氣中含大約 50~80% 的  $\text{CH}_4$  以及 20~50% 的  $\text{CO}_2$  以及微量之氣體。因為  $\text{H}_2\text{S}$  等微量氣體之處理已有相關文獻經驗可以參考，因此本研究將暫不考慮沼氣中其他微量氣體之影響。本研究利用純度 99.999%  $\text{CO}_2$  鋼瓶及純度 99.999%  $\text{CH}_4$  鋼瓶，經由氣體質量流量控制器來控制不同的混合比，同時進入混合瓶中混合均勻，隨之流入吸附管柱中進行吸附量測試。

### 3.3.3 系統架設

本研究以填充管柱系統(如圖 3-2)進行測試，經壓錠處理後的吸附劑填入內徑約 1.4cm 的石英管中，管柱則置入管狀高溫爐中，以模擬出沼氣不同的溫度。此系統的進流氣體主要有 3 道，分別為壓縮空氣、 $\text{CO}_2$  及  $\text{CH}_4$ ，另為了模擬沼氣中的溼度，在  $\text{CH}_4$  流出時，利用曝氣設備改變沼氣中的相對溼度。吸附測試時，利用質量流量控制器(MFC)控制氣體流量，進入混合槽充分混合，藉由改變氣體間的流量(100~500ccm)，配製不同濃度的反應氣體。而出流之  $\text{CO}_2$  及  $\text{CH}_4$  濃度則由 Molecular Analytics AGM 4000 Gas Analyzer  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分析儀進行分析，藉由出流濃度的變化，可計算求得  $\text{CO}_2$  與  $\text{CH}_4$  之選擇性與反覆



吸脫附時之工作吸附容量(working capacity)。此系統將用以探討氣體停留時間、CH<sub>4</sub> 及 CO<sub>2</sub> 進流濃度與反應溫度等參數對吸附行為上的影響。

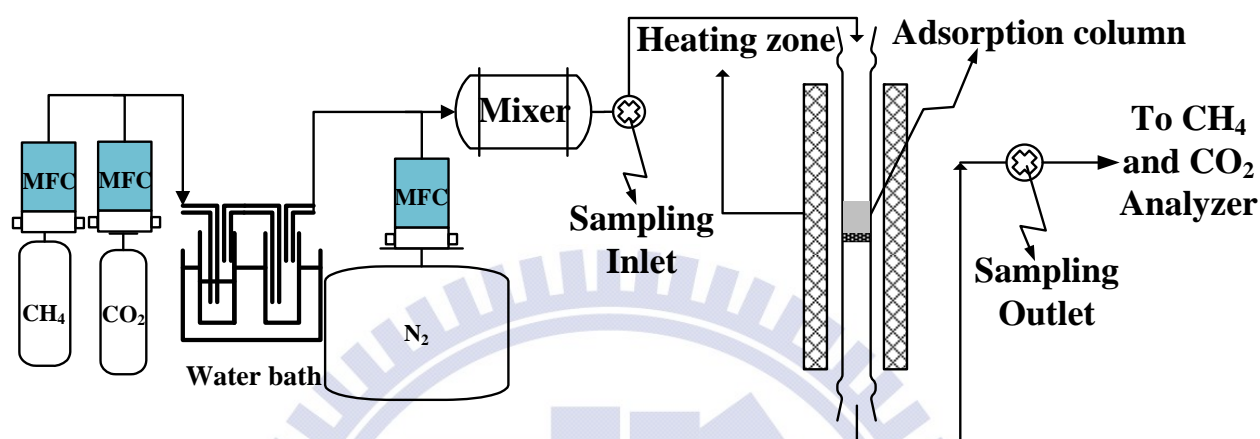


圖 3-2 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 吸附分離測試反應器流程圖

### 3.3.4 循環吸/脫附測試

本研究在各吸附劑於實驗操作時，皆會在填入石英管柱後，於管狀高溫爐中將進行脫附，此階段的進流氣體以壓縮空氣(以矽膠球除水及高效率顆粒去除劑除油及顆粒做前處理)，流量控制在 200ccm。前處理結束後，通入管柱進行吸附反應，而再將吸附劑放回高溫爐中進行脫附，以此不間斷地重複進行循環測試。

### 3.3.5 沸石物理化學特性分析項目與方法

本研究將不同吸附材質進行下列各項鑑定及分析，以後續了解吸附材本身物化特性對氣體吸附之影響。

#### 一、孔洞尺寸、孔洞分佈及比表面積

使用 Micromeritics ASAP2020 之儀器，在 77K 溫度進行氮氣物理吸附，再於溫度 573K 下，加熱 24 小時除去氣體至壓力為  $2 \times 10^{-5}$

Torr。利用所得數據，可以 Kelvin 公式計算平均孔洞尺寸而得[64]；而吸附劑上之孔洞分佈可用 Barrett, Joyner 及 Halenda(BJH)[65]所提出之理論分析而得，由  $dV/dR_p$  對  $R_p$  之關係式可計算孔洞分佈，而固體表面積及孔徑分析之量測可應用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法[66]。

## 二、熱重分析儀(TGA)

如圖 3-3 TGA(Thermal Gravimetric Analysis)其係由一超高精度電子天秤與可多段控溫之真空密封結構腔體組成，可通入空氣、水蒸氣、 $O_2$ 、 $CO_2$  或上述氣體之混合氣，在任一溫度下，測量材料於控制環境中隨溫度變化所伴隨的重量增減隨時間變化的曲線。主要用於分析材料的吸脫附行為、裂解溫度、熱穩定性、成分分析、還原溫度及材料的抗氧化性等。

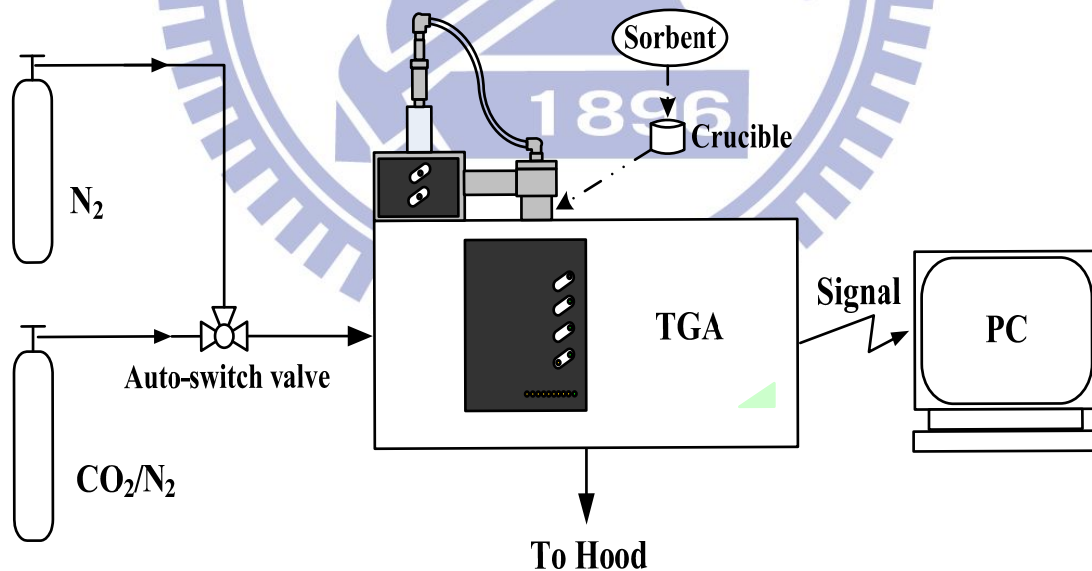


圖 3-3 TGA 測試系統

## 第四章 結果與討論

本研究主要利用不同商用沸石，探討在不同操作參數如溫度、時間及流量等測試條件下對 CO<sub>2</sub> 吸附，以分離甲烷之效率與吸附容量。吸附劑的主要物理及化學性質分析項目為比表面積、矽鋁比及表面官能基等。

由於本研究著重於沼氣中的氣體分離，因此須選用較廉價，並且可多次重複吸脫附之沸石，以減少廢棄物的產生，提升經濟價值。

### 4.1 商業沸石對 CO<sub>2</sub> 吸附量比較

本研究之 CO<sub>2</sub> 吸附系統皆以填充管柱進行，所採用之測試條件為以 20%(CO<sub>2</sub>)及 80%(CH<sub>4</sub>)作為進流濃度，吸附溫度皆為常溫吸附，系統流量為 200ccm，使用之吸附管柱直徑大小約為 1.4cm，且在進行吸附測試之前，已先行將填裝在管柱中之吸附劑，並同時通入壓縮空氣脫附，此為前處理之流程。吸附量的計算則是將每次吸附測試之 CO<sub>2</sub> 吸附效率達 80%所算得之總量，扣除空白值(空床實驗所得之破出面積換算之 CO<sub>2</sub> 總量)後即可得到。

表 4-1 中為使用不同商用沸石之基本物化特性，進行 CO<sub>2</sub> 吸附測試之吸附量，由表可得知最佳吸附劑為 CBV300，在 CO<sub>2</sub> 吸附效率為 80%下的吸附量達 73.1 mg/g，第二高為 CBV100(NaY)之 69 mg/g，第三高為 13X 之 44 mg/g，由於 NaY 及 13X 沸石表面官能基含 Na 以及 CBV300 含 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，對於酸性氣體 CO<sub>2</sub> 有較佳親和力。如後續 4.2 節中說明，因在經濟考量下，CBV300 較 NaY 及 13X 較為昂貴，暫時不考量用此沸石，另本研究最終選擇較便宜之沸石，並且吸附量達到一定程度的 NaY 及 13X 沸石做為探討。

表 4-1 商業沸石對 CO<sub>2</sub> 吸附量比較

項目	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mole Ratio	Na <sub>2</sub> O (WT%)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	80%吸附效率 下之吸附量 (mg/g)
CBV100(NaY)	5.1	13	900	69
CBV300	5.1	2.8	925	73
CBV500	5.2	0.2	750	25
CBV712	12	0.03	730	17
CBV760	60	0.03	720	10
CBV780	80	0.03	780	10
13X	2.6	5.38	460	44
MCM-41	-	-	1100	7
ZSM-5	50	0.05	425	34
Hisiv-1000	90	-	585	7
Hisiv-3000	184.2	-	322	23

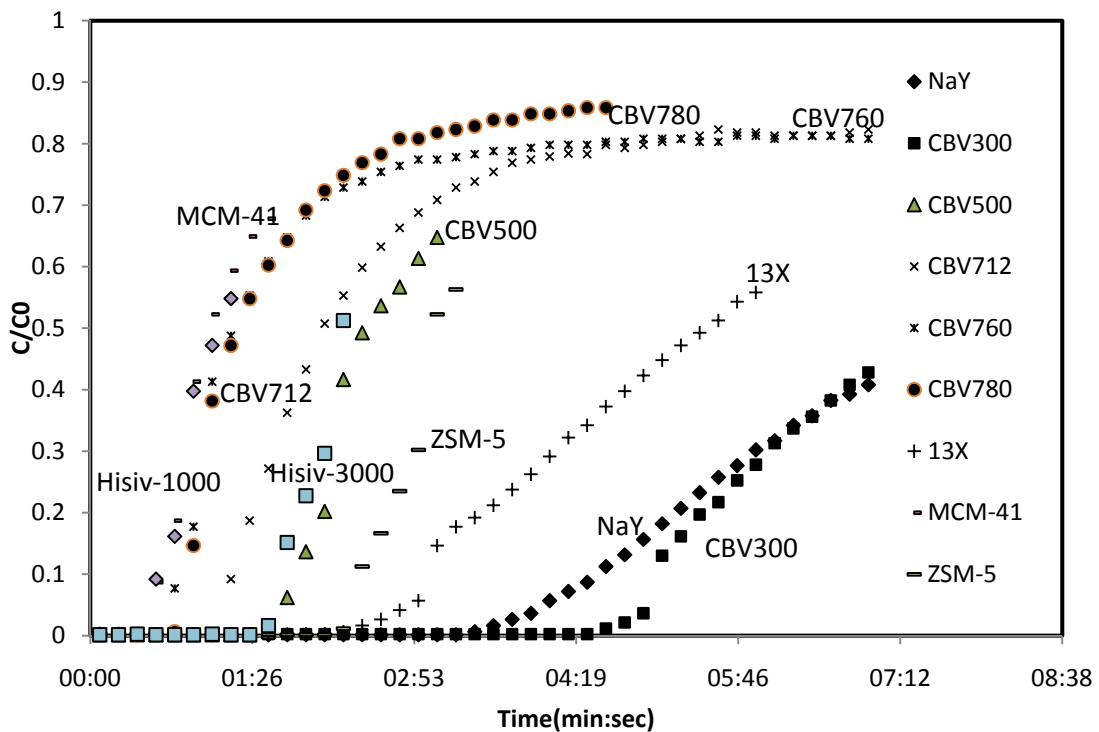


圖 4-1 商用沸石及 MCM-41 破出曲線比較圖

(CO<sub>2</sub>=20%、N<sub>2</sub>=80%；T=27°C；RH=8%)



依據理想氣體定律，在 1 大氣壓力下，進氣流量為 200ccm，CO<sub>2</sub> 濃度為 20%，CH<sub>4</sub> 濃度為 80%，吸附溫度為常溫(27°C)下計算出 V(體積(L))，再經由方程式(4-1)積分後計算出吸附量，本研究因為了成本效率及工程化之考量，實驗之吸附效率皆達至 80%，即停止吸附試驗。如 CO<sub>2</sub> 濃度為 20%×(100-80%(吸附效率))=4%，分析儀濃度達至 4%停止吸附，此為 80%吸附效率下之吸附量。其對 CO<sub>2</sub> 累積吸附量計算如下：

$$q = \frac{1}{m} \int_0^t Q \times (C_m - C_{eff}) dt \quad (4-1)$$

q=吸附量(mg/g)， m=吸附劑重量(g)， t=時間， Q=流量(ccm) ， C<sub>m</sub>=進流濃度(%)， C<sub>eff</sub>=出流濃度(%) ， dt=隔間時間

在 80%之 CO<sub>2</sub> 吸附效率下當 CO<sub>2</sub> 與甲烷之進流濃度分別為 20~40% 及 60~80%時，將會獲致 96~92%以上濃縮濃度之 CH<sub>4</sub> 純化效果。

### 4.1.1 矽鋁比對吸附量影響

本研究針對同性質但不同矽鋁比的 Y 型沸石 (Si/Al=12、60、80) 於常溫下對二氧化碳的吸附測試。如下圖 4-2 中，可得知矽鋁比最低的 CBV712 (Si/Al=12) 吸附量較其它二者為高，但由於 CBV760 及 CBV780 的矽鋁比相近，因此所做出的吸附量略為相近，而在圖 4-2 中可證明，矽鋁比越低對 CO<sub>2</sub> 的吸附效能較佳。

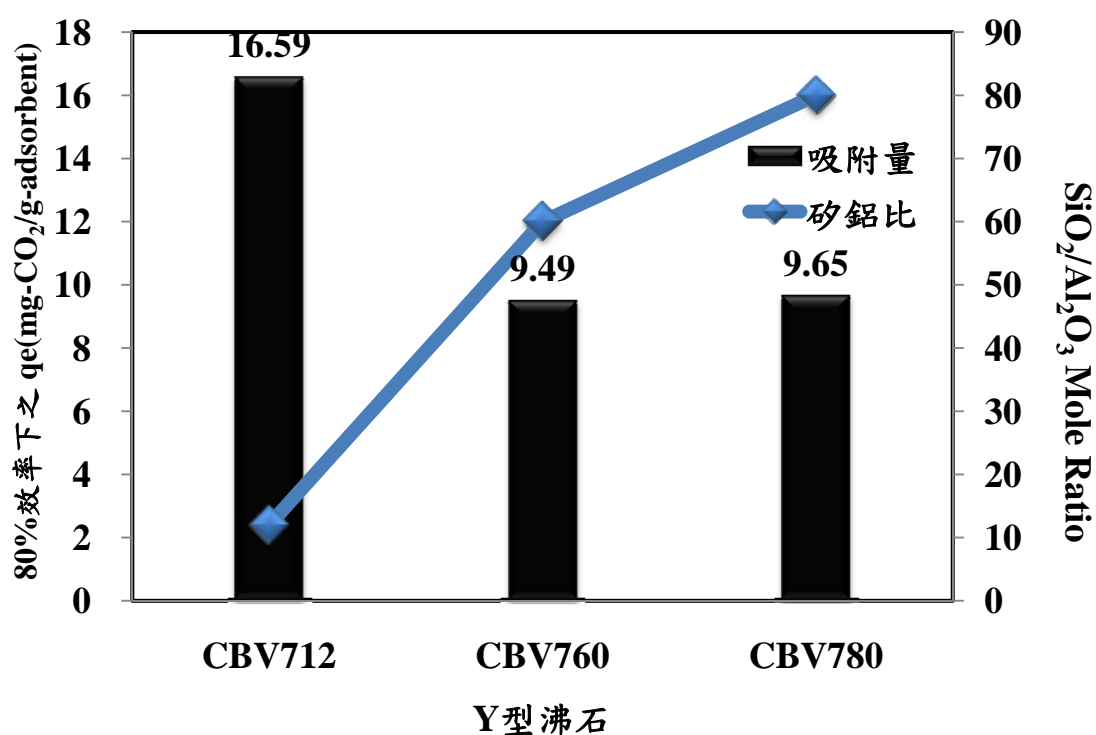


圖 4-2 矽鋁比對 CO<sub>2</sub> 吸附之比較

(CO<sub>2</sub>=20%、N<sub>2</sub>=80%；T=27°C；RH=8%)

## 4.2 沸石價位比較

因本研究著重在經濟上之考量，須選用低價位之沸石，並且吸附量佳及吸/脫附穩定度要高，而在 4.1 節中，發現吸附量前三高分別為 CBV300、NaY 及 13X 沸石。如表 4-2 中，可清楚得知每種沸石之價位，由於 CBV300(NT\$16,800/kg)之沸石。價位比 NaY(工業級 NT\$350/kg)及 13X(工業級 NT\$120/kg)貴許多，因此本研究後續針對 NaY 及 13X 進行研究之探討。

表 4-2 沸石價位比較表

項目	級別	價位	來源
CBV100(NaY)	試藥級	NT\$16,800/kg	太欣實業有限公司
	工業級	NT\$350/kg	上海復旭分子篩公司
CBV300	試藥級	NT\$16,800/kg	太欣實業有限公司
CBV500	試藥級	NT\$16,800/kg	太欣實業有限公司
CBV712	試藥級	NT\$16,800/kg	太欣實業有限公司
CBV760	試藥級	NT\$16,800/kg	太欣實業有限公司
CBV780	試藥級	NT\$16,800/kg	太欣實業有限公司
13X	工業級	NT\$120/kg	喜田屋國際貿易有限公司
MCM-41	試藥級 自行製備	NT\$32,000/kg	本研究室概估
ZSM-5	試藥級	NT\$16,800/kg	太欣實業有限公司
	工業級	NT\$4,673/kg	上海復旭分子篩公司
Hisiv-1000	試藥級	NT\$1,147/kg	高頻企業有限公司
Hisiv-3000	試藥級	NT\$882/kg	高頻企業有限公司

### 4.3 前處理與脫附氣體種類之影響

在研究之初，本研究比較氮氣及壓縮空氣做為前處理與脫附氣體對後續 CO<sub>2</sub> 吸附量之差異影響，由圖 4-3 中可了解，使用氮氣或壓縮空氣之前處理氣體，對後續吸附量，並無太大差異。

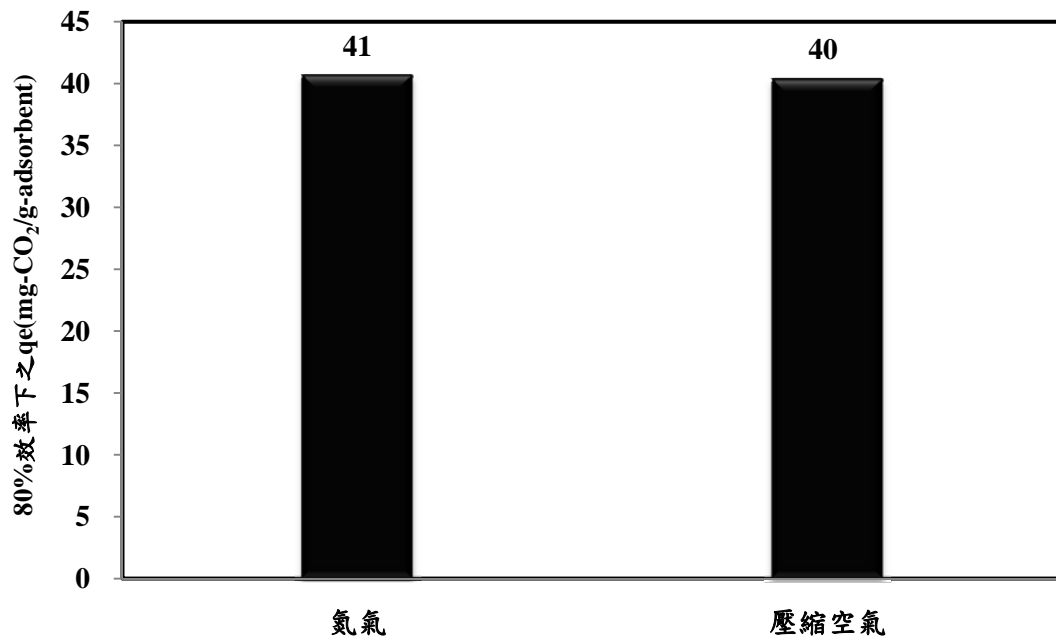


圖 4-3 前處理氣體種類(N<sub>2</sub>/Air)對 NaY 吸附實驗之影響比較  
(CO<sub>2</sub>=20%、CH<sub>4</sub>=80%；T=25℃；RH=8%)



#### 4.4 填充吸附劑重量對 CO<sub>2</sub> 吸附量影響

本研究為了確保實驗數據之品質，利用管柱測試 NaY，在不同吸附劑填充容量下對吸附量之影響，由表 4-3 及圖 4-4 中可了解，於填充 4 克及填充 5 克之吸附量已漸漸相近。因此，未來本研究之吸附材皆以 5 克做為實驗參數，以提升數據之品質。

表 4-3 NaY 填充量對吸附量之影響

吸附量	重量(g)				
	1	2	3	4	5
總吸附量 (mgCO <sub>2</sub> )	75	132	182	217	263
單位吸附量 (mgCO <sub>2</sub> /g sorbent)	75	66	61	54	53

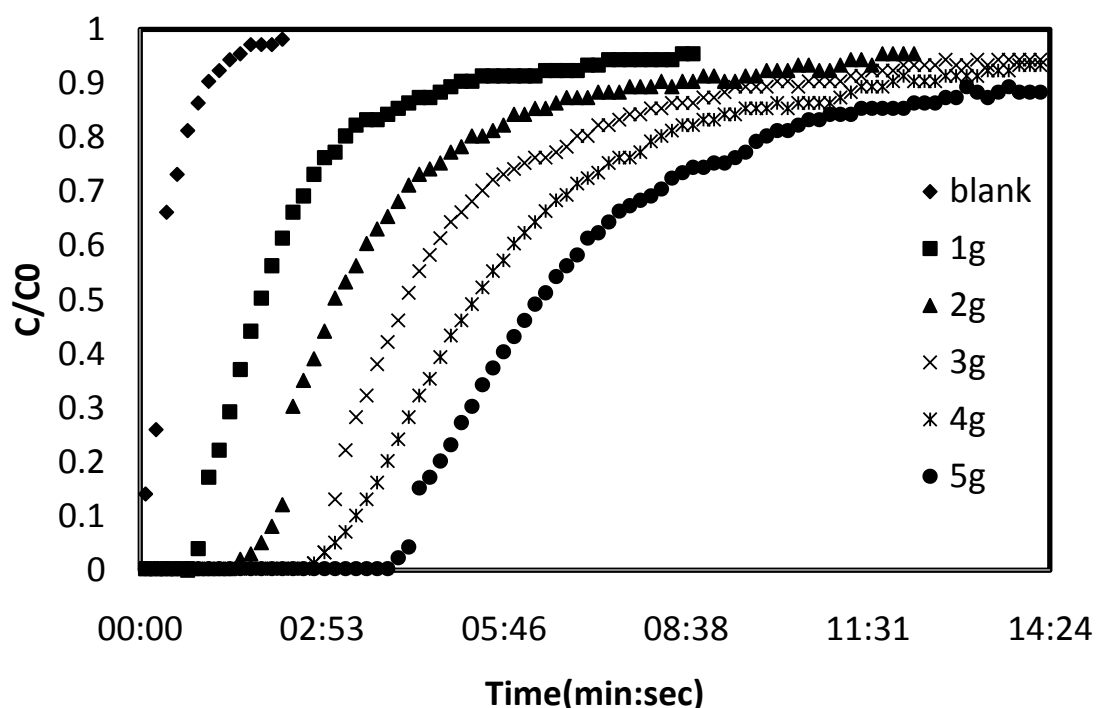


圖 4-4 NaY 在不同填充量下之吸附貫穿曲線圖

(CO<sub>2</sub>=20%、N<sub>2</sub>=80%；T=27°C；RH=8%)

## 4.5 沸石對 CH<sub>4</sub> 及 CO<sub>2</sub> 之吸附選擇性

表 4-4 為 NaY 及 13X 沸石對 CH<sub>4</sub> 及 CO<sub>2</sub> 之選擇性，NaY 及 13X 沸石對 CH<sub>4</sub> 之選擇性分別為 4.1% 及 3.3%。如圖 4-5 及圖 4-6 顯示，於模擬沼氣濃度 CH<sub>4</sub>(80%) 及 CO<sub>2</sub>(20%) 條件下，所實驗得出吸附曲線，可探討 NaY 及 13X 對 CH<sub>4</sub> 選擇性低，並且利用 NaY 及 13X 吸附 CO<sub>2</sub>，可將模擬沼氣中的 CH<sub>4</sub> 濃度提高，以達本研究之目的。

表 4-4 沸石對 CH<sub>4</sub> 及 CO<sub>2</sub> 之選擇性

項目	CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 選擇性
	吸附量(mg/g)	選擇性(%)	吸附量(mg/g)	選擇性(%)	
NaY	3	4.1%	69	95.9%	23.4
13X	2	3.3%	44	96.7%	29.3

註：此為在 80%CO<sub>2</sub> 吸附效率下之吸附量，亦即在 80% 以上之吸附效率時，原本 CO<sub>2</sub> 與 CH<sub>4</sub> 含量分別為 20% 與 80% 之氣流，在分離後之氣流中將含至少 96% 以上之 CH<sub>4</sub>，而 CO<sub>2</sub> 之含量僅占 4% 以下。

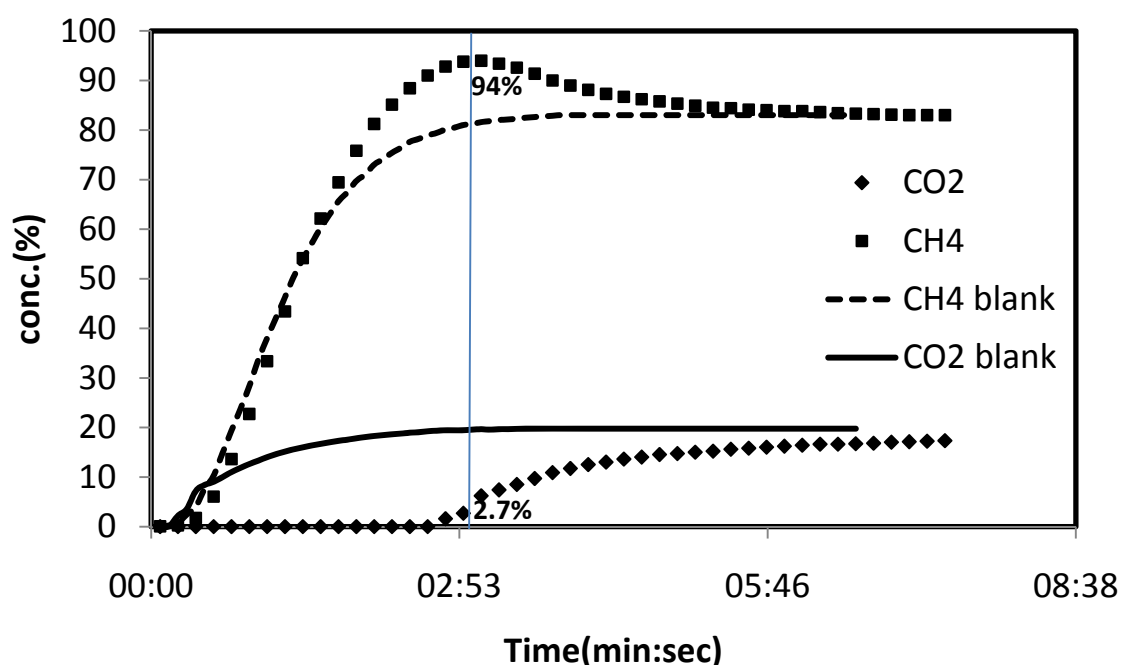


圖 4-5 NaY 對 CO<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub> 之吸附貫穿曲線圖

(CO<sub>2</sub>=20%、CH<sub>4</sub>=80%；T=27°C；RH=8%)

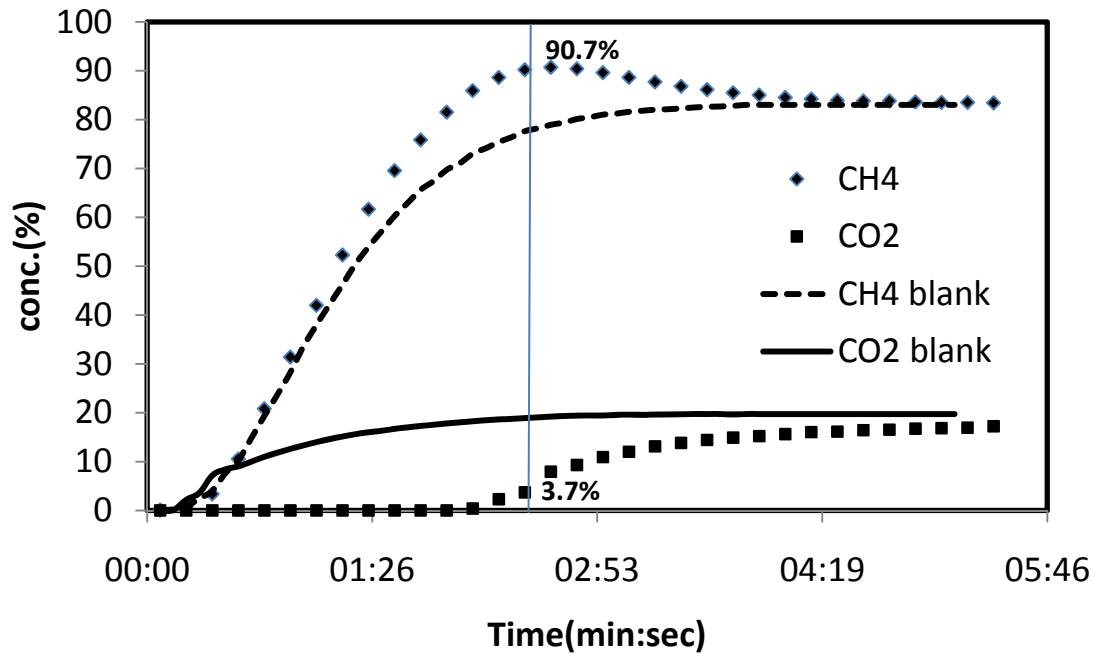
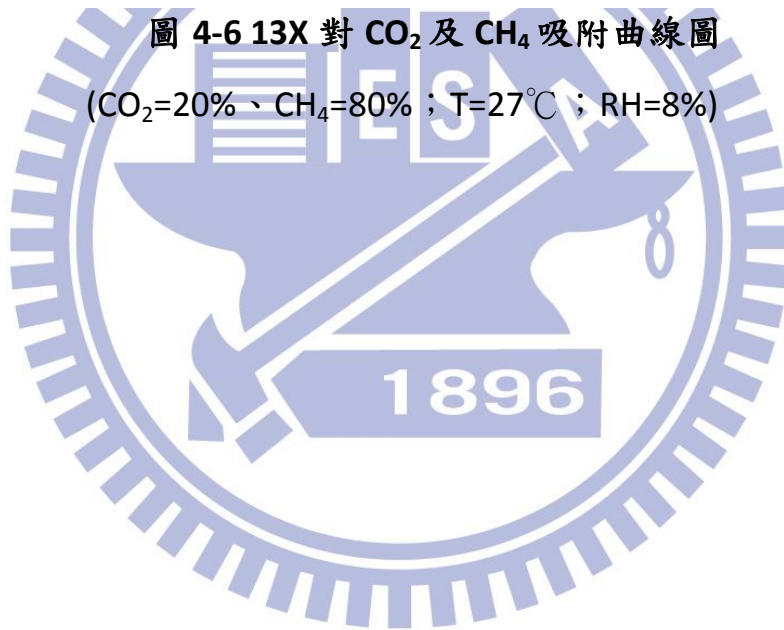


圖 4-6 13X 對 CO<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub> 吸附曲線圖  
 (CO<sub>2</sub>=20%、CH<sub>4</sub>=80% ; T=27°C ; RH=8%)



#### 4.6 脫附時間對後續 CO<sub>2</sub> 吸附量之影響

為了獲得 NaY 與 13X 最佳脫附條件，本研究在 80% 吸附效率下，進行吸脫附測試，並探討脫附時間之影響。圖 4-7 與圖 4-8 為使用氮氣，以 10~30 分鐘的脫附時間後，再進行 CO<sub>2</sub> 吸附之吸附曲線，可了解在 10~30 分鐘之脫附時間下，NaY 對 CO<sub>2</sub> 之吸附曲線皆為相似，但 13X 脫附時間約在 20 分鐘，即可完全脫附。再由表 4-5 與表 4-6 實驗數據得知，NaY 於熱脫附之循環吸附量經過 5 次的吸脫附後，其在 80% 吸附效率下之吸附量皆維持在 70 mg/g sorbent；13X 則是在脫附時間 10 分鐘，吸附量逐漸下降之趨勢，但脫附時間 15 分鐘以上，吸附量皆趨近於 60 mg/g。此現象可看出本研究尋找出之吸附材，可在短時間即可達穩定的吸脫附能力，在實場應用上具有開發潛力。

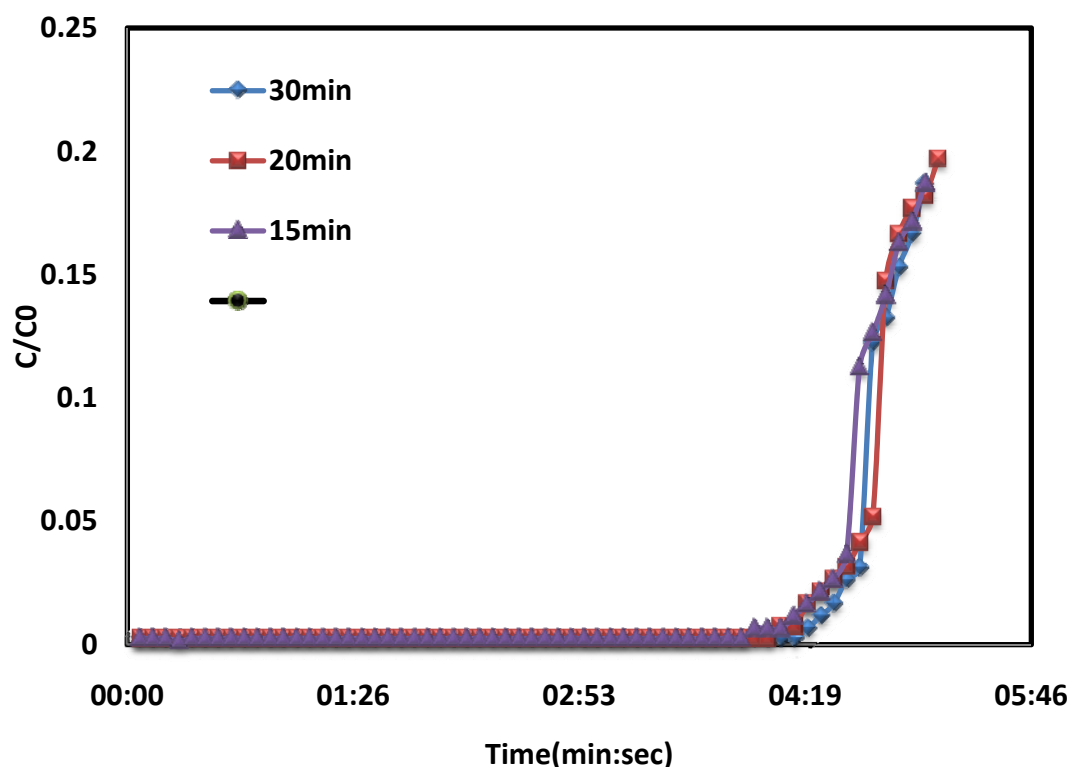


圖 4-7 脫附時間對 NaY 後續吸附 CO<sub>2</sub> 之影響

(CO<sub>2</sub>=20%、N<sub>2</sub>=80%；T=21°C；RH=8%)



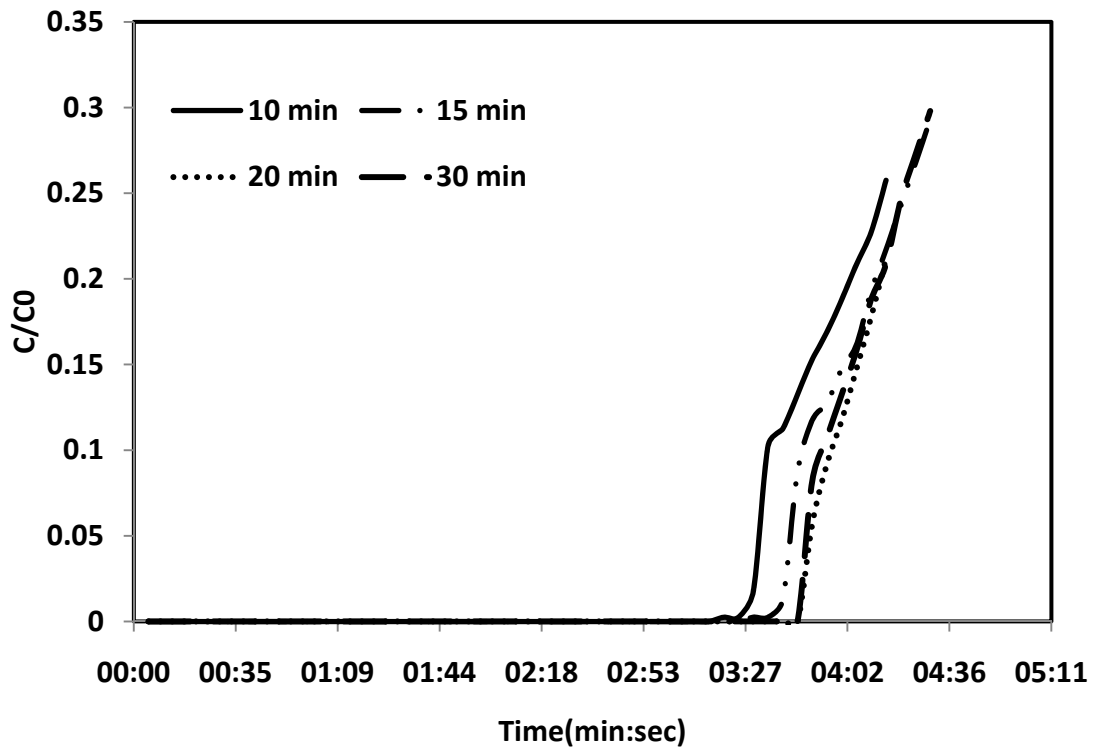


圖 4-8 脫附時間對 13X 後續吸附 CO<sub>2</sub> 之影響  
(CO<sub>2</sub> Conc.=20% , CH<sub>4</sub> conc.=80% ; T=18°C ; RH=8%)

表 4-5 脫附時間對 NaY 吸附量之影響

80%效率之吸附量 (mg/g sorbent) cycle(n)	脫附時間 (min)	10	15	20	30
	1		65	70	69
2		63	70	69	69
3		-	70	70	69
4		-	70	70	70
5		-	69	70	69

註： CO<sub>2</sub>=20%、N<sub>2</sub>=80%；T=21°C；RH=8%

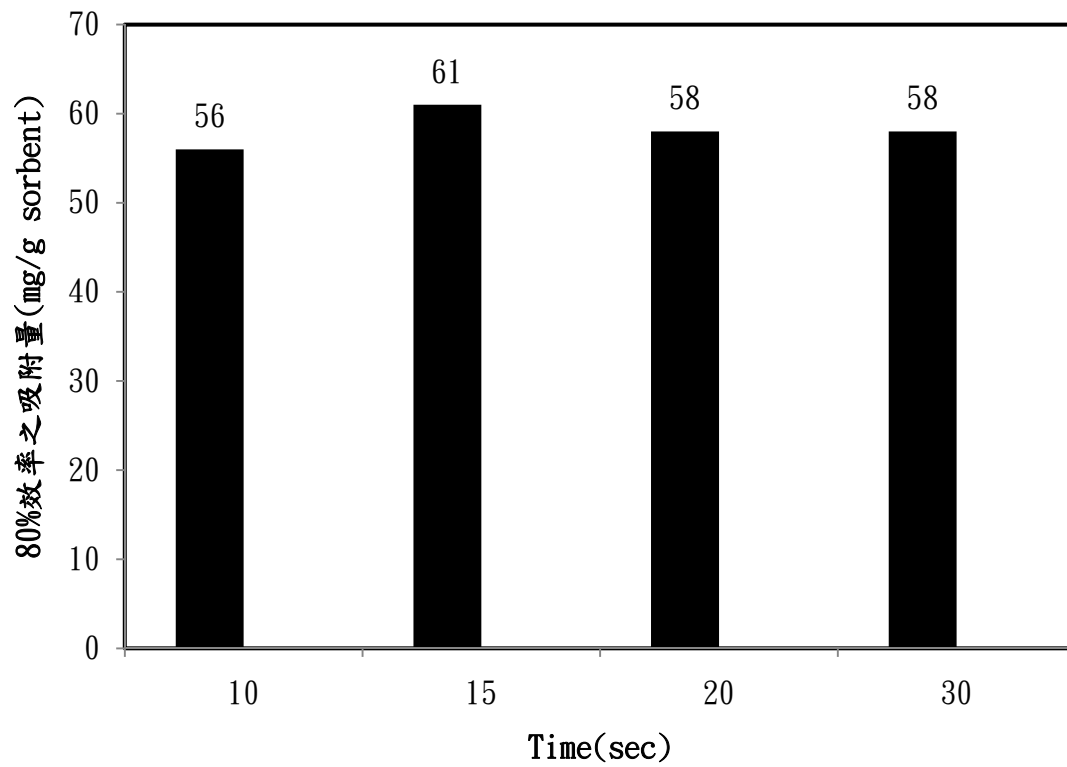


圖 4-9 脫附時間對 13X 吸附量之影響

(CO<sub>2</sub>=20%、N<sub>2</sub>=80%；T=18°C；RH=8%)



## 4.7 操作溫度對吸附量之影響

### 4.7.1 吸附溫度之影響

於 2.7 節中說明在台灣年平均溫度  $22^{\circ}\text{C}$ ，但由於四季溫度分佈明顯，並且在南部、東部及外島地區等月平均溫度也較中、北部地區熱，相對的，環境溫度的不同，亦會造成沼氣中不同發酵的程度及溫度。於沼氣的發酵可分 3 個溫度範圍，但也有隨著自然界的溫度變化而直接發酵，在台灣多半都以低溫( $20^{\circ}\text{C}$ )至中溫發酵( $35\sim 45^{\circ}\text{C}$ )為主，以養豬場及垃圾掩埋場較為多見。另在沼氣中水蒸氣約  $2\sim 7\%$ [\[11\]](#)，由於水汽越高，亦會影響沼氣熱值，因此在處理設備上，會加裝  $10\sim 14^{\circ}\text{C}$  冷凝設備去除 80%以上之水汽。

本研究以模擬沼氣中不同操作溫度之煙道氣流進行吸附實驗，圖 4-10 以 NaY 沸石探討溫度對吸附平衡實驗之影響，以  $\text{CO}_2(30\%)$  及  $\text{CH}_4(70\%)$  吸附進行不同溫度條件( $21\sim 81^{\circ}\text{C}$ )進行探討，此吸附作用係為放熱反應，故溫度之影響對瞭解吸附劑與吸附質間之相互作用極為重要。即可顯示，NaY 沸石隨著溫度下降，吸附量上升。圖 4-11 以 13X 沸石探討溫度對吸附之影響，使用  $\text{CO}_2(30\%)$  及  $\text{CH}_4(70\%)$  的進流濃度，以不同溫度條件( $10\sim 81^{\circ}\text{C}$ )進行吸附實驗之結果。研究結果顯示 13X 與 NaY 有相同的結果，在溫度越低時吸附量越高。

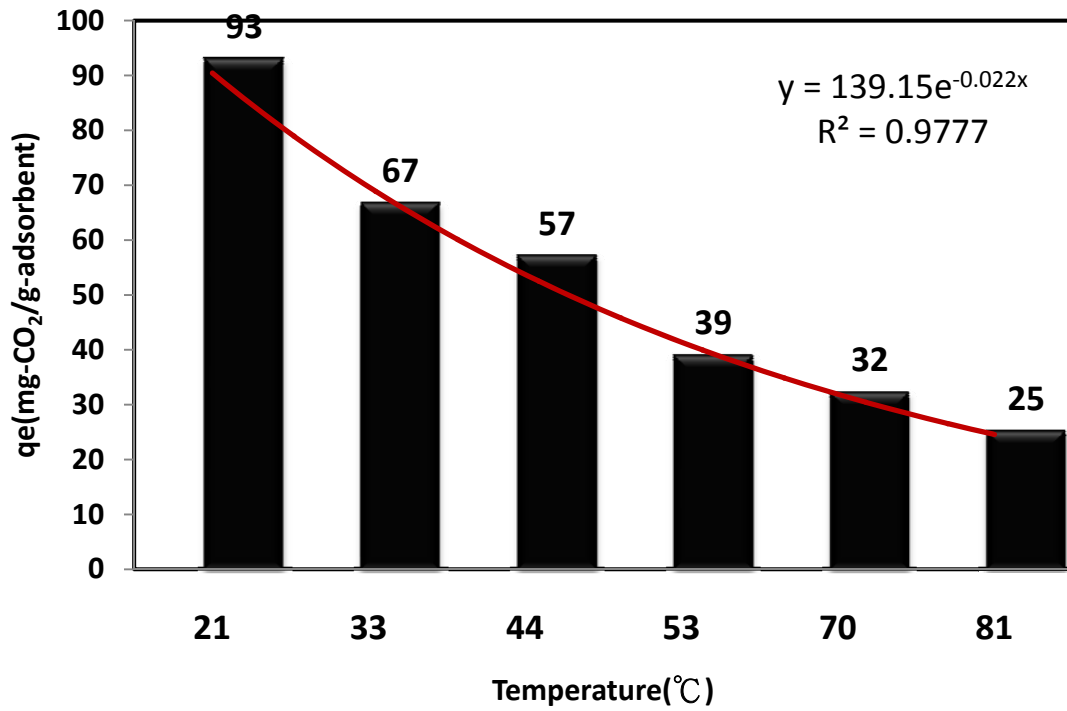


圖 4-10 以 NaY 沸石探討溫度對吸附平衡實驗之影響  
(CO<sub>2</sub>=30%、CH<sub>4</sub>=70%；RH=8%)

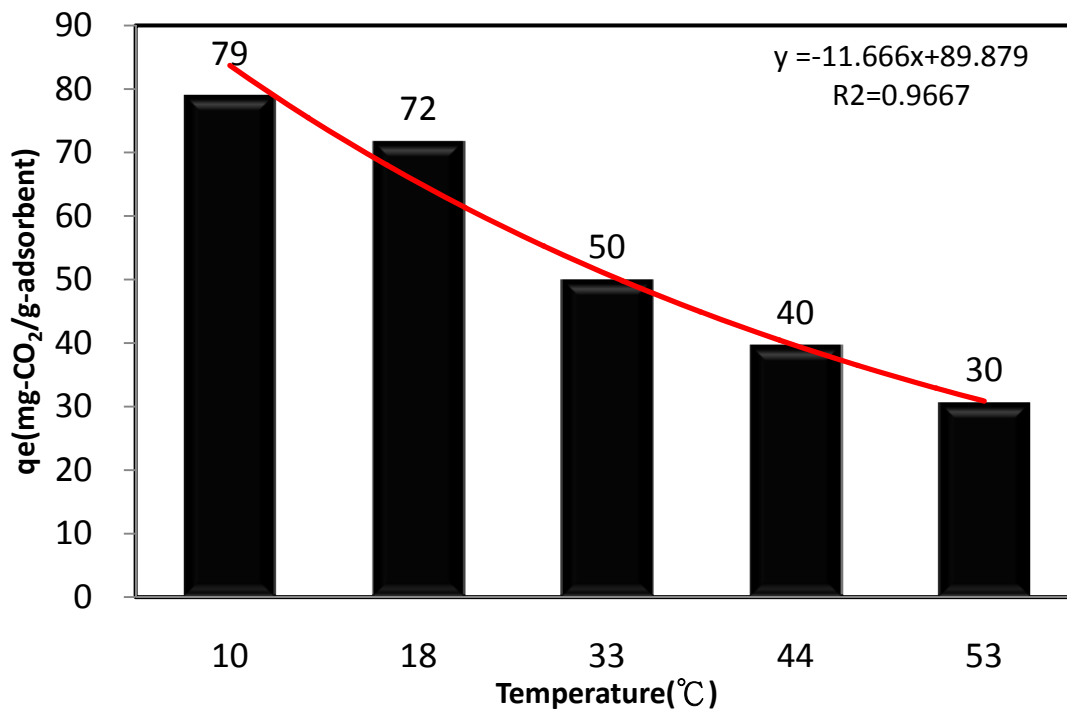


圖 4-11 以 13X 沸石探討溫度對吸附平衡實驗之影響  
(CO<sub>2</sub>=20%、CH<sub>4</sub>=80%；RH=8%)



#### 4.7.2 脫附溫度之影響

由圖 4-12 與圖 4-13 可看出，NaY 與 13X 在管柱系統中，以壓縮空氣進氣流量 200ccm 作為脫附載流氣體，顯示在不同脫附溫度操作下，CO<sub>2</sub> 出流濃度與脫附溫度的關係，隨著溫度越高，脫附速度越快。此結果可瞭解在溫度 145°C 的脫附情況下，能加速帶出因熱而從吸附劑脫附出來的 CO<sub>2</sub>，並且脫附溫度與 CO<sub>2</sub> 濃度成正比，而使吸附劑能減少脫附所需的時間。

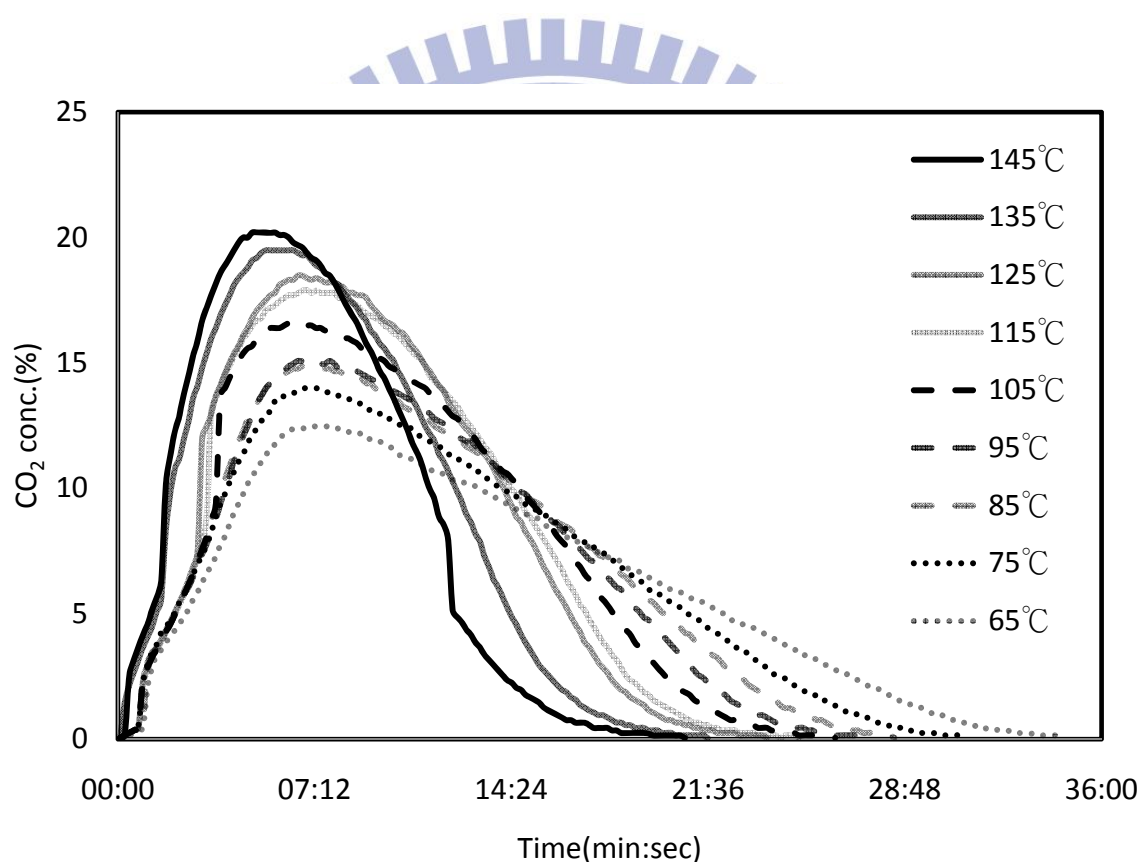


圖 4-12 脫附溫度對 NaY 之影響

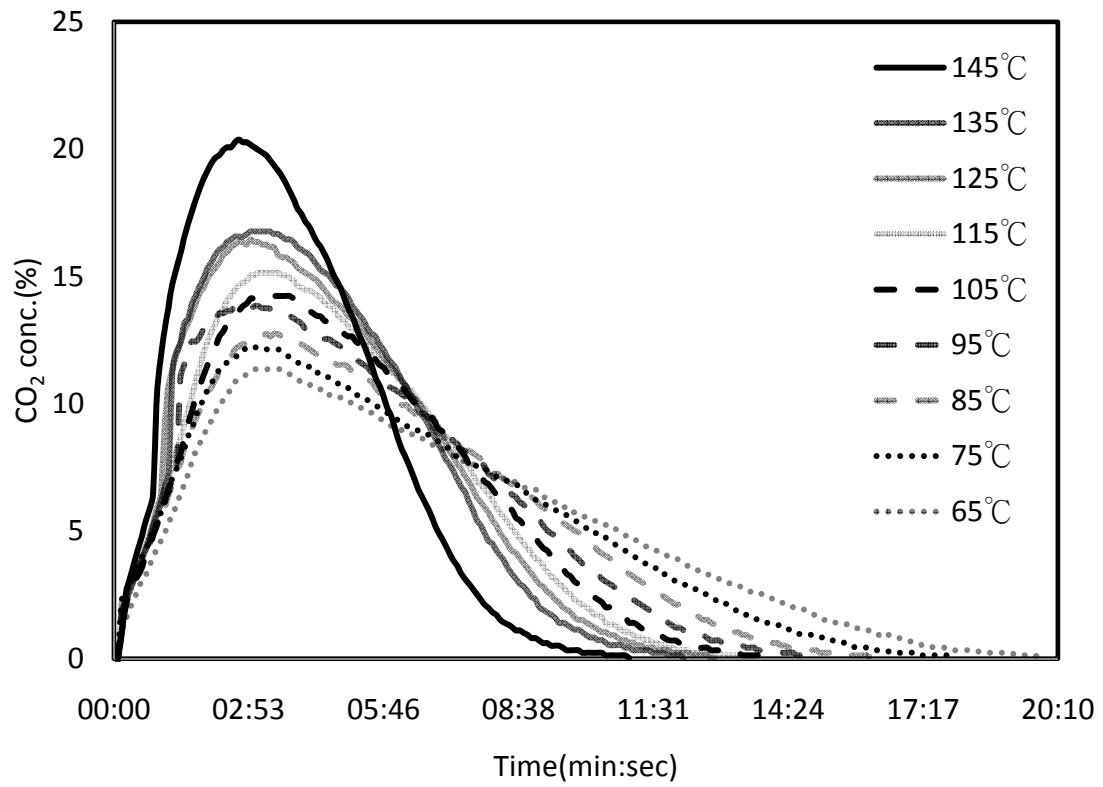


圖 4-13 脫附溫度對 13X 之影響



## 4.8 脫附氣流量對脫附之影響

圖 4-14 為脫附流量對 NaY 之影響，以管柱吸附二氧化碳至 80% 吸附效率下停止吸附，立即以 145°C 進行脫附，以測得二氧化碳出流濃度與脫附所需時間之關係，如圖顯示隨著脫附流量的降低，二氧化碳停留時間變長，而完全脫附所需時間亦隨之增加。

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[68]，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壓縮空氣流量而降低。

在較高的脫附空氣流量下，能在較短時間內將 CO<sub>2</sub> 完全脫附出，但也因為其流量較大，因此稀釋了脫附出來之 CO<sub>2</sub> 濃度。本研究主要目的為濃縮甲烷而非濃縮 CO<sub>2</sub>，因此在針對 CO<sub>2</sub> 之脫附時，需要考量的因素為脫附所需的時間與消耗的氣流量與能源。由 CO<sub>2</sub> 出流濃度為 0.1% 研究可知，在 200ccm 氣流下，達到 CO<sub>2</sub> 脫附量所需之時間為 11 分 40 秒；而在 500ccm 氣流下所需之間時間 9 分 30 秒，此數據應可提供後續實場設計時之參考。

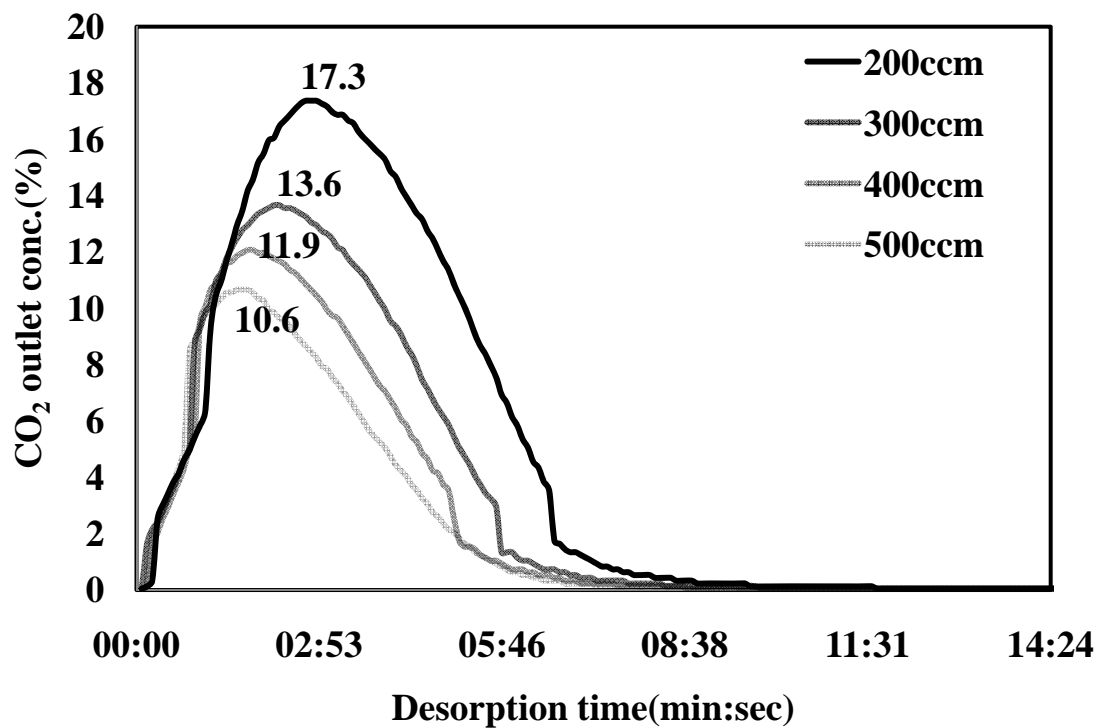


圖 4-14 脫附流量對 NaY 之影響





## 4.9 相對溼度對吸附量之影響

沼氣中的含水量一般都含有約 2~7%<sup>[11]</sup>不同程度的水蒸氣，以高、中溫發酵含水量較高。由於沼氣中含水量越高，亦會對 CH<sub>4</sub> 熱值降低，因此在淨化沼氣時，會利用重力法或使用濾網離心力作用去除水分，但由於使用重力法或濾網離心力去除含水量有限，本研究以不同之環境操作溼度下進行吸附實驗，以探討溼度變化對 NaY 吸附 CO<sub>2</sub> 之影響。

圖 4-15A 為 NaY 在 20% CO<sub>2</sub> 進流濃度及 80% CH<sub>4</sub> 進流濃度下，在不同溫度下之相對溼度分別為 8%及 95%，進行吸附實驗。由結果發現 NaY 在 17°C(如附件一：含水量 1.2wt%)的環境下，對相對溼度影響較無那麼大，在圖 4-15B 中，可清楚看出，在 17°C(含水量 1.2%)與 33°C(含水量 3.2wt%)的環境，相對溼度 8%之二氧化碳飽和吸附量分別為 105mg/g、67 mg/g，而相對溼度 95%時飽和吸附量分別降低至 94mg/g 與 47 mg/g。顯示 NaY 會因為隨著溫度增高，所受溼度之影響會變大。另在圖 4-15-C 中，可了解，隨著溫度升高，氣體中含水量也相對提升，進而導致 NaY 對 H<sub>2</sub>O 的吸附競爭力提昇，亦而降低對 CO<sub>2</sub> 之吸附量。

另對 13X 進行研究，在圖 4-16A 及 4-16B 中測試溼度對 13X 吸附實驗，可清楚了解，13X 於相對溼度 95%及 10°C(含水量 0.7%)低溫環境下，因水汽凝結造成含水量下降，因此測試結果並無太大影響。

NaY 與 13X 為微孔洞矽材，並且矽鋁比低及官能基含 Na 較親水，導致對水氣較具有親和力，而與 CO<sub>2</sub> 形成競爭吸附。由此研究結果顯示 13X 與 NaY 適用於低溫環境下吸附，由於溫度越低，水含量相對降低<sup>[71]</sup>，故溫度與水汽之吸附質間相互作用極為重要。

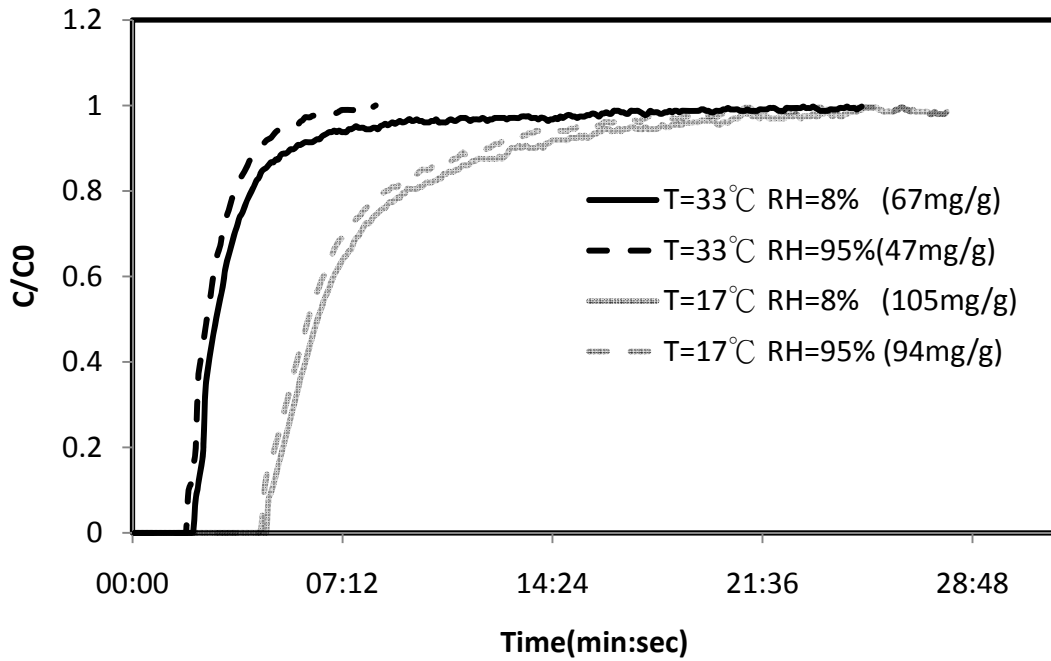


圖 4-15A 溼度對 NaY 吸附實驗影響之貫穿曲線結果  
( $\text{CO}_2=20\%$ 、 $\text{CH}_4=80\%$ )

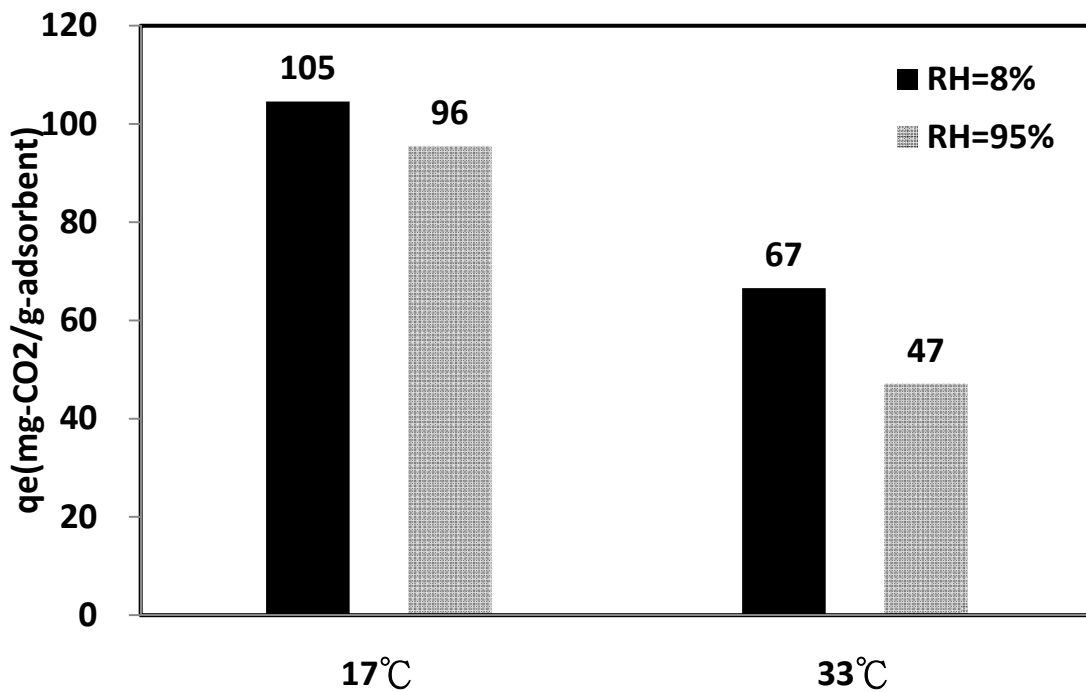


圖 4-15B 溼度對 NaY 吸附實驗飽和吸附量之比較  
( $\text{CO}_2=20\%$ 、 $\text{CH}_4=80\%$ )

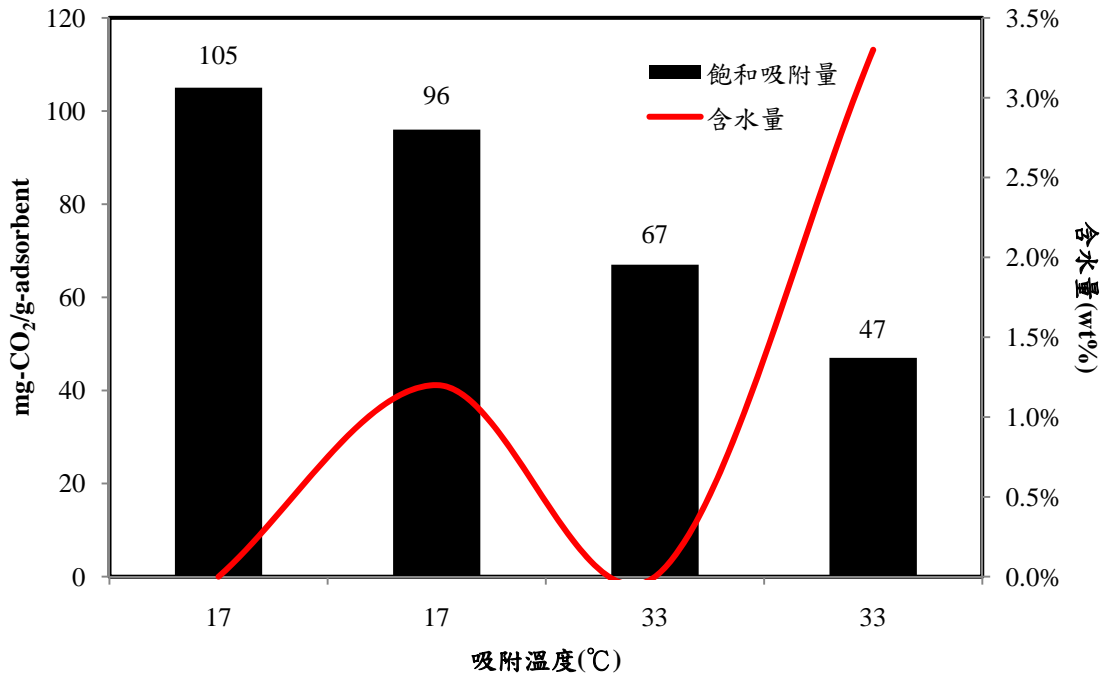


圖 4-15C 含水量對 NaY 吸附實驗飽和吸附量之比較

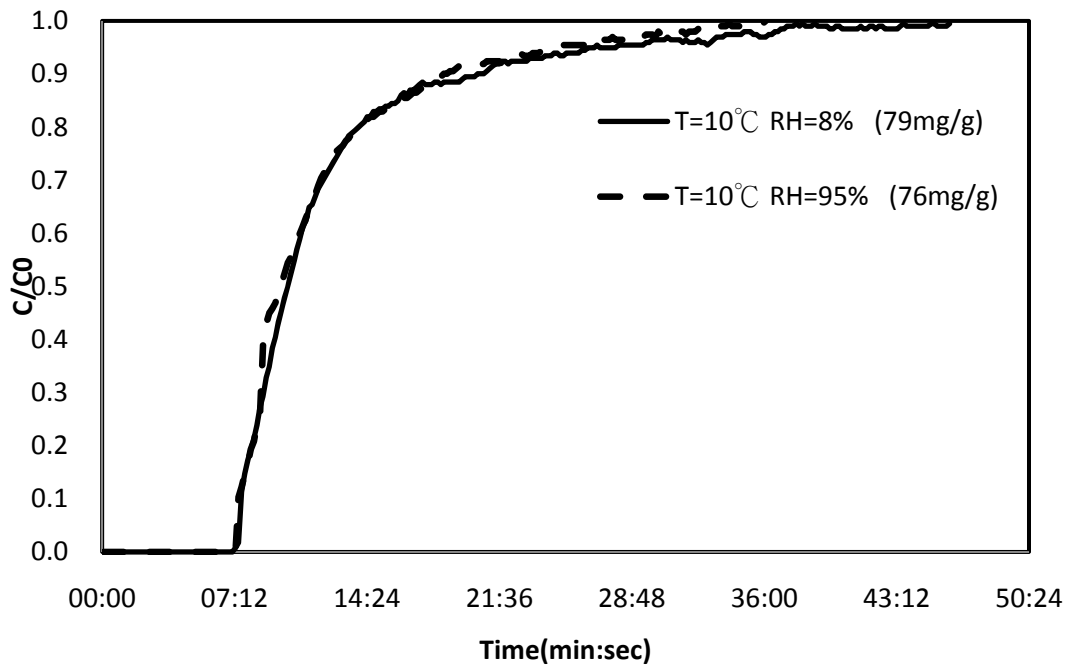


圖 4-16A 溼度對 13X 吸附實驗之貫穿曲線  
(CO<sub>2</sub>=20%、CH<sub>4</sub>=80%)

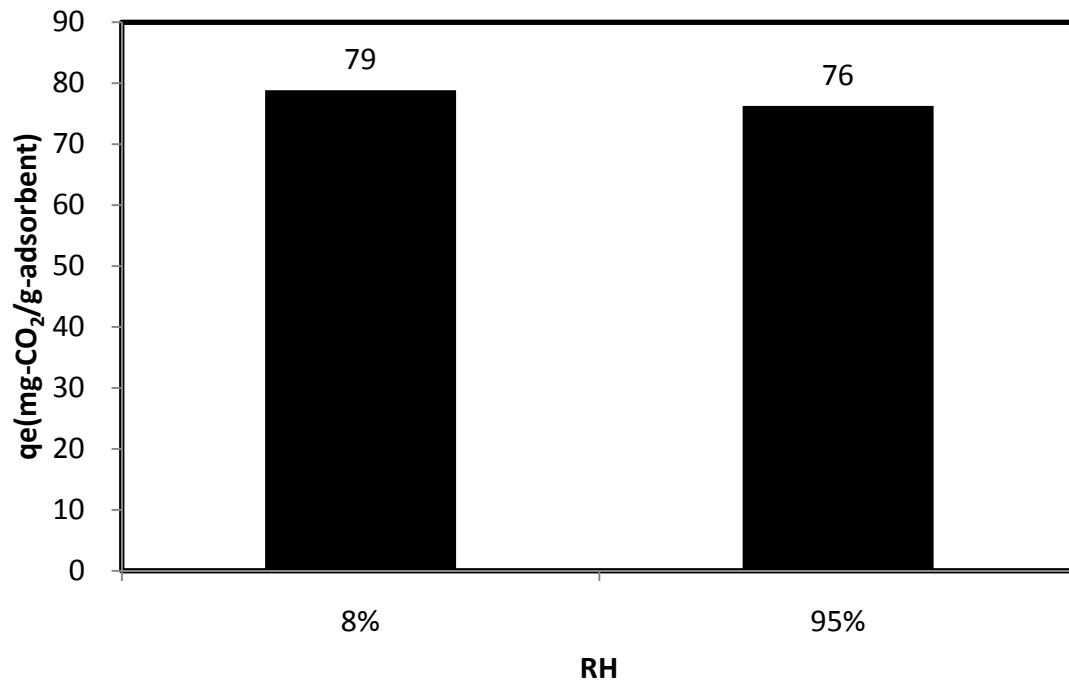


圖 4-16B 溼度對 13X 吸附實驗飽和吸附量之比較  
(CO<sub>2</sub>=20%、CH<sub>4</sub>=80%、T=10°C)





#### 4.10 進流濃度對吸附量之影響

沼氣是一種混合可燃氣體，主要成分是  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}_2$ ，還有少量的  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  及  $\text{H}_2\text{S}$  等氣體，於台灣的養豬場及掩埋場沼氣中的  $\text{CO}_2$  濃度約在 20~30%，則  $\text{CH}_4$  約在 70~80%，因此本研究探討沼氣中之  $\text{CO}_2$  濃度為 20、30% 之  $\text{CO}_2$  及 70、80% 之  $\text{CH}_4$  進行研究。如圖 4-17 在模擬 20、30%  $\text{CO}_2$  之下，其飽和吸附量分別為 87mg/g 及 92mg/g，其結果顯示，NaY 隨著  $\text{CO}_2$  濃度的增加而減少 NaY 吸附時間，但飽和吸附容量會隨著濃度提高而增加，此係由於當  $\text{CO}_2$  之進流濃度越高，單位時間進入到吸附劑孔洞中之分子亦越多，相對就提高了吸附劑之吸附容量，也較快達到飽和。

表 4-6 為操作濃度的不同對 NaY 吸附量之影響，由表可看出在 80%  $\text{CO}_2$  吸附效率下，20%  $\text{CO}_2$  及 30%  $\text{CO}_2$  進流濃度之吸附量，其並無明顯差距，僅相差約 3 mg/g。而在進流濃度高時，雖飽和吸附量較低濃度者為高，但在吸附效率 80% 及 90% 下，則為低濃度者為高。

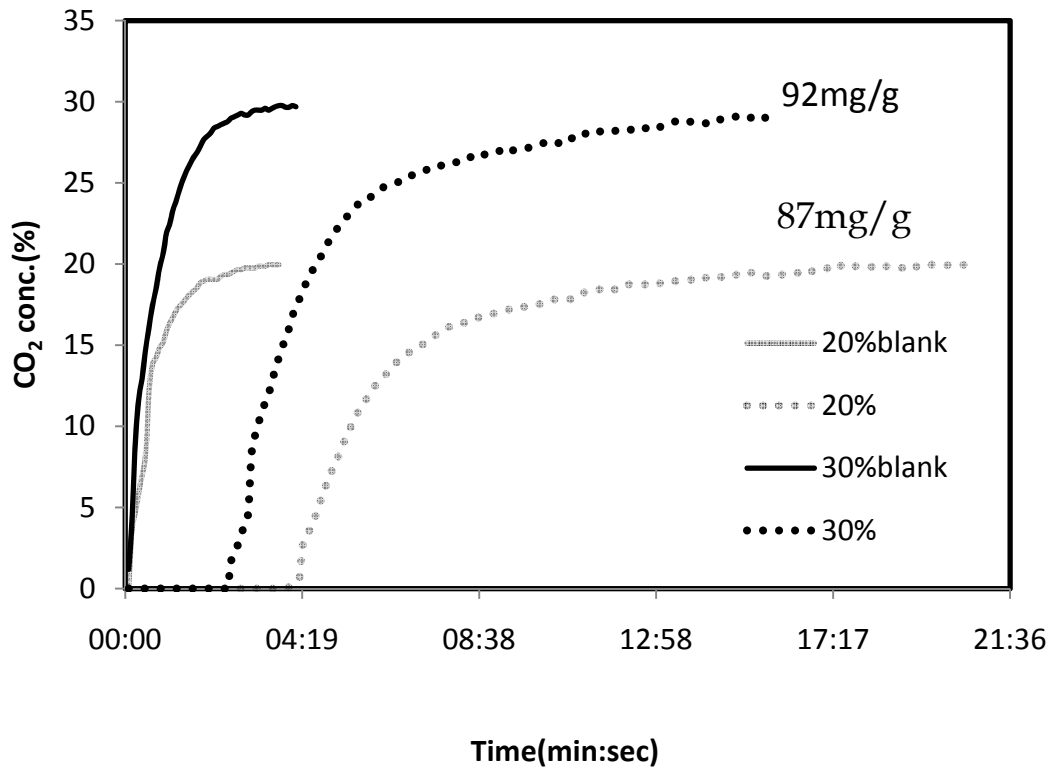


圖 4-17 操作濃度對 NaY 吸附實驗之貫穿曲線  
(T=27°C ; RH=8%)

表 4-6 進流濃度對 NaY 吸附量之影響

CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 進流濃度	飽和吸附量 (mg/g)	吸附效率 80% 之吸附量 (mg/g)	吸附效率 90% 之吸附量 (mg/g)
20%/80%	87	60	58
30%/70%	92	57	52

#### 4.11 材料熱穩定性分析

為了解材料於熱脫附下材料之熱穩定性，以 TGA 分析各材料於 25~800°C 間重量變化(如圖 4-18 所示)。由分析結果顯示 NaY 與 13X 於 <130°C 時分析有 5.6 及 3.8% 之重量損失，此損失物質為材料吸附之水汽[70]，因此 NaY 與 13X 在 800°C 以下結構仍可維持穩定。

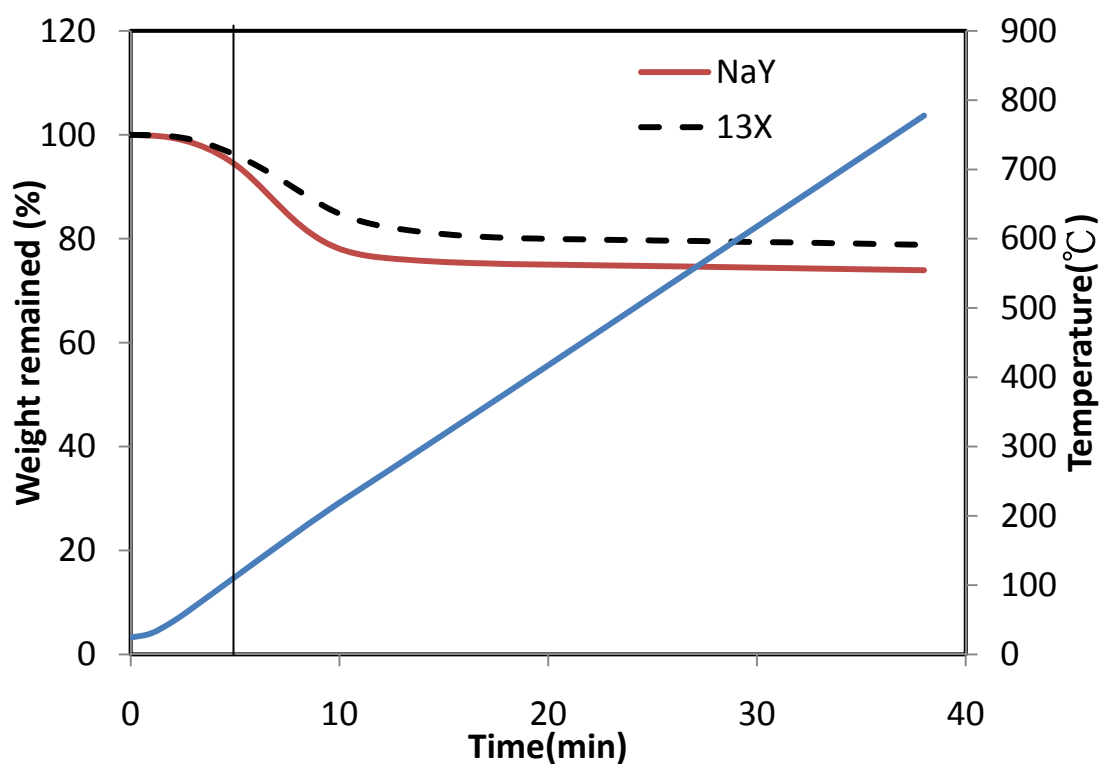


圖 4-18 吸附材之 TGA 穩定分析圖譜

## 4.12 比表面積分析

比表面積分析用以推估材料比表面積、氣體吸附效能及孔洞體積特性。其中比表面積之結果可使用 BET 模式計算獲得，並分別求出沸石孔洞體積之分佈情形，如表 4-7 為 NaY 與 13X 微孔洞的比表面積、孔洞體積與平均孔徑。

表 4-7 NaY 及 13X 之微孔洞的比表面積、孔洞體積與平均孔徑

Sorbents	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	Av.pore diameter (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	備註
NaY	729.37	0.35	0.290	fresh /powder
13X	445.56	0.33	0.238	fresh/ particle(1.5-1.7mm)
13X	460.43	0.32	0.238	fresh / particle(0.59~1.19mm)
NaY	757.80	0.32	0.305	20cycle/ particle(0.59~1.19mm)



### 4.13 循環吸附測試

為了瞭解 NaY 與 13X 沸石重複使用效率之 CO<sub>2</sub> 吸附量(qe)之影響。本研究在脫附溫度 145°C 及脫附時間 15 min，以 NaY 與 13X 填充管柱進行 CO<sub>2</sub> 的循環吸脫附測試，此填充高度 NaY 為 6.7cm，另 13X 約為 6cm，在 200ccm (1atm，19、21°C)的進流流量下，進行吸脫附。由圖 4-19 與圖 4-20 之循環吸脫附實驗，結果得知 NaY 及 13x 於每次熱脫附後之循環吸附量皆可穩定性維持在 99.9%，此結果顯示 NaY 及 13X 經過熱脫附後，吸附量還維持最佳狀態。由此可知本研究所探討之吸附材有穩定的吸脫附能力，未來在沼氣分離應用實場上，重覆使用率高，更具有相當開發潛力。

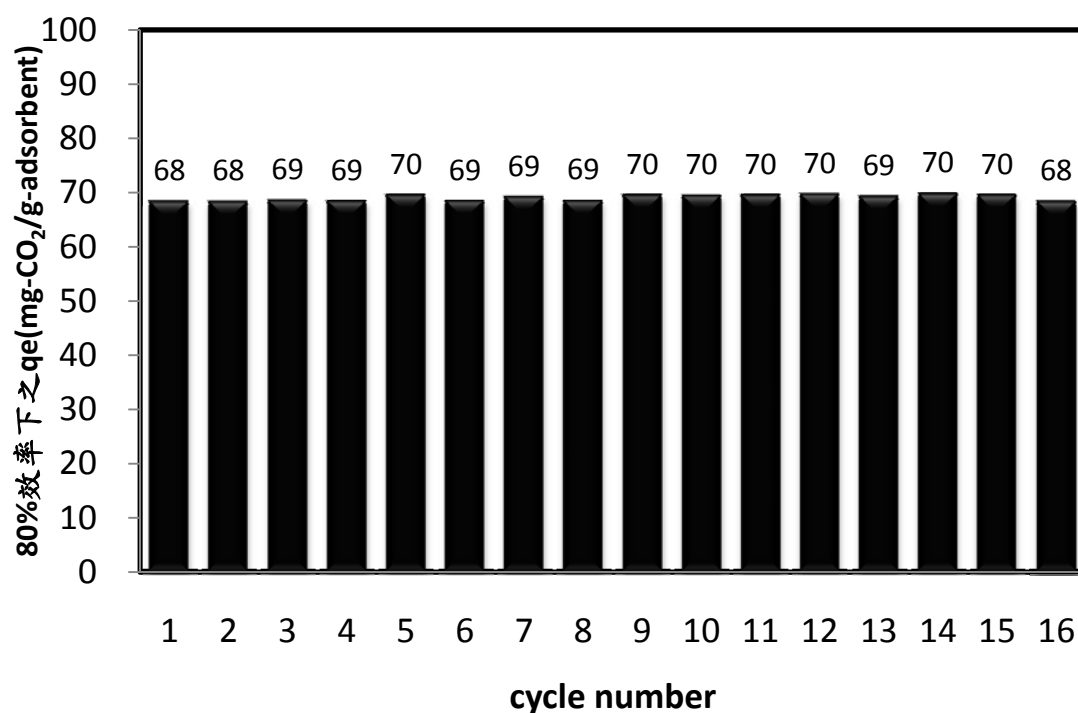


圖 4-19 NaY 於管柱進行循環吸附量比較

(脫附時間=15 min；CO<sub>2</sub>=20%、N<sub>2</sub>=80%；T=21°C；RH=8%)

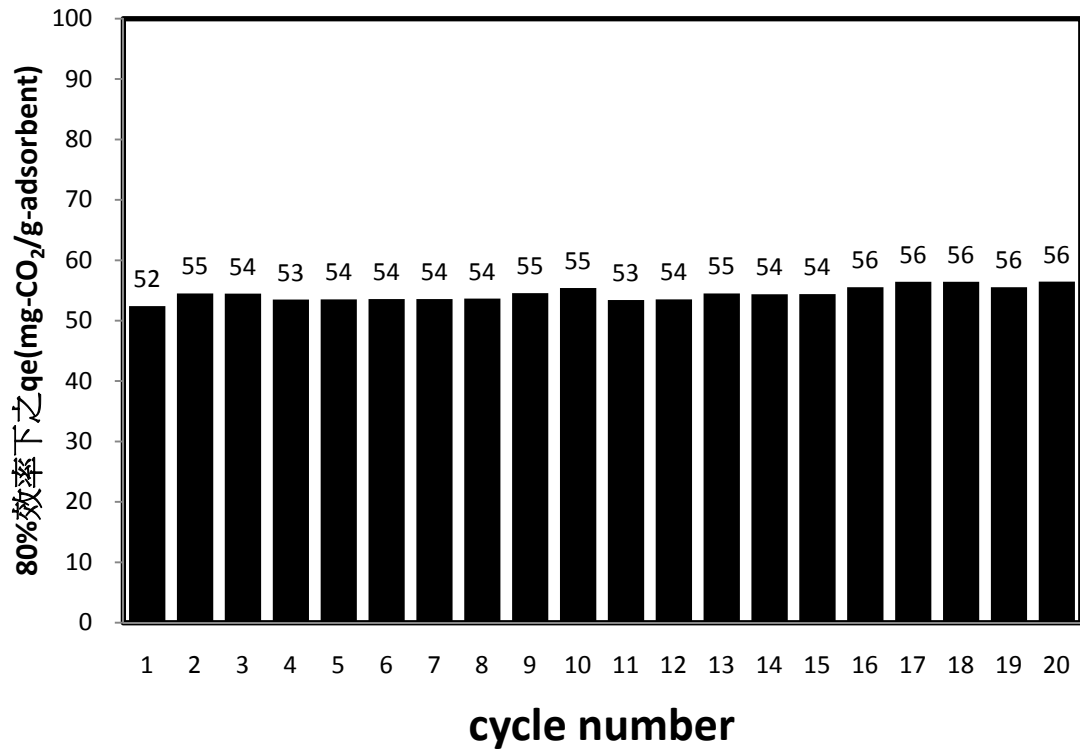
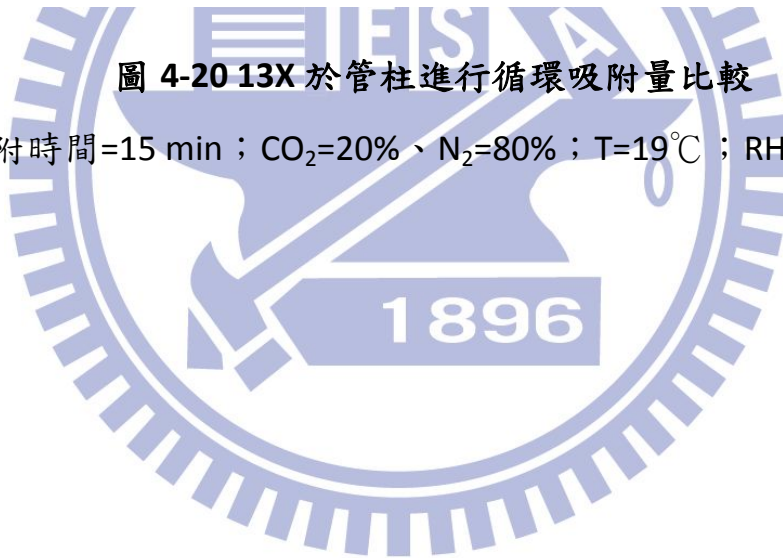


圖 4-20 13X 於管柱進行循環吸附量比較

(脫附時間=15 min ; CO<sub>2</sub>=20%、N<sub>2</sub>=80% ; T=19°C ; RH=8%)



## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究初期以管柱測試對商業沸石進行 CO<sub>2</sub> 吸附之比較，再選用最佳沸石對脫附時間、吸附溫度、脫附溫度及溼度及濃度不同參數之吸附量影響，最終將選用之商用沸石進行循環穩定性吸附測試。

以下說明本研究之具體執行成果：

1. 利用不同商用沸石之基本物化特性，進行 CO<sub>2</sub> 吸附測試之吸附量，結果發現，以 CBV300、NaY 及 13X 吸附量較其它者為高。此乃因 NaY 及 13X 沸石表面官能基含 Na 以及 CBV300 含銨，對於酸性氣體 CO<sub>2</sub> 有較佳親和力。
2. NaY 及 13X 均具備對 CO<sub>2</sub> 高選擇性(>95%)及對 CH<sub>4</sub> 低選擇性吸附之效果(<5%)，且其售價便宜，皆可達本研究之目的。
3. NaY 前處理時間約在 2 小時後即可完整去除水份及雜質，並顯著提昇其後續之吸附容量，在 CO<sub>2</sub> 吸附效率為 80% 下進行脫附後，可在 15 分鐘內即可完成脫附。
4. 本研究探討吸附溫度之影響，發現分別在 21°C 及 33°C 時，NaY 飽和吸附量分別為 91 mg/g 及 67 mg/g，由此可知吸附溫度對吸附劑之吸附容量影響很大。
5. 本研究以不同之環境操作溼度下進行吸附實驗，NaY 於 33°C 及溼度 8% 下之二氧化碳飽和吸附量為 67 mg/g，而同樣溫度下，相對溼度為 95% 時飽和吸附量降低至 47 mg/g。而 NaY 與 13X 環境溫度降至 17°C 及 10°C 以下，相對溼度 8%，吸附量分別為 105 mg/g 及 79 mg/g，而同樣溫度下，相對溼度為 95% 時飽和吸附量分別為 96 mg/g 及 76 mg/g，即可發現在越低溫之環境下，沸石對水

汽的影響越低。

6. NaY 及 13X 於熱脫附之 16 次以上循環吸附測試所得之吸附量穩定性皆可維持 99.9% 以上，此結果顯示 13X 及 NaY 吸附材有穩定的吸脫附能力，未來在沼氣分離應用實場上，重覆使用率高且價格便宜，具有相當高之開發潛力。

## 5.2 建議

1. 由於在台灣沼氣來源主要以掩埋場及養豬場最為廣泛，但因地緣及環境的不同，參數亦會不同。另台灣的氣候四季分明，未來實場測試階段，建議可將溫度、溼度及濃度等參數進行得更完整，以建立預測模式，作為後續設計準則之參考納入評估中。
2. 本研究未對商業用沸石進行改質，建議可針對穩定性佳之 NaY 及 13X 沸石進行特性改變，更進一步提昇吸附劑之吸附容量。
3. 本研究之吸脫附係以填充壓錠式吸附劑顆粒進行測試，其在吸脫附時較容易受到質傳與熱傳之阻力，建議後續可考慮以蜂巢式反應器進行相關模廠測試。
4. 氣體流速亦會影響氣體於吸附劑之停流時間，建議未來可將此納入評估中。

## 參考文獻

- [1] 工業技術研究院, 沼氣利用系統參考手冊 (草案), 經濟部能源局委託, 民國 99 年。
- [2] IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, Chapter 3 (CO<sub>2</sub> Capture) and Chapter 8 (CCS Cost) <http://www.ipcc.ch/activity/srccs/index.htm>, Sep. 2005.
- [3] IEA (2007) “Near-Term Opportunities for Carbon Dioxide Capture and Storage”, International Energy Agency -Carbon Sequestration Leadership Forum, Summary Report of the Global Assessments Workshop.
- [4] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R. D. Srivastav (2008) “Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2: 9-20.
- [5] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (<http://www.epa.gov/methane/scientific.html>)
- [6] IPCC 1995. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Intergovernmental Panel on Climate Change, United Nations Environment Programme, Organization for Economic Co-Operation and Development, International Energy Agency. Paris, France.
- [7] Walton, K. S., Abney, M. B., LeVan, M. D., (2005). CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange”, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 91: 78–84.
- [8] S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble (2008) “SAPO-34 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations: Effect of Si/Al ratio”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 110, 310–317.
- [9] F. V. S. Lopes, C. A. Grande, A. M. Ribeiro, V. J. P. Vilar, J. M. Loureiro, and A. E. Rodrigues (2010) Effect of Ion Exchange on the Adsorption of Steam Methane Reforming Off-Gases on Zeolite 13X, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 184–195.
- [10] Y.-S. Bae, O. K. Farha, A. M. Spokoyny, C. A. Mirkin, J. T. Hupp and R. Q. Snurr (2008), Carborane-based metal–organic frameworks as highly selective sorbents for CO<sub>2</sub> over methane, *Chem. Commun.*, 4135–4137.



- [11] Edelman W. Biogas production and usage. In: Kaltschmitt M, Hartmann H, editors. Energy from **biomass: basic principles, technologies and processes**. Leipzig, Germany: Springer; 2001.
- [12] 周孟津、張榕林、葡金印譯,“沼氣實用技術”, 化學工業出版社,(2009) 282-290.
- [13] 張全國譯,“沼氣技術及其應用”, 化學工業出版社, 2005, Jun . 248. ISBN : 7502569367
- [14] 三加一能量科技股份有限公司-拯救地球~氣候變遷, 比二氧化碳威力更強的溫室氣體  
<http://www.theage.com.au/opinion/the-missing-link-in-the-garnau-t-report-20080709-3cjh.html?page=-1>  
<http://en.wikipedia.org/wiki/Methane>
- [15] Simpson, I. J., F. S. Rowland, S. Meinardi, and D. R. Blake (2006), Influence of biomass burning during recent fluctuations in the slow growth of global tropospheric methane, **Geophys. Res. Lett.**, 33, L22808, doi:10.1029/2006GL027330.
- [16] T. M. Hill, J. P. Kennett, D. L. Valentine, Z. Yang, C. M. Reddy, R. K. Nelson, R. J. Behl, C. Climatically driven emissions of hydrocarbons from marine sediments during deglaciation . **Robert, and L. Beaufort** (2006), vol 103, no37, 13570-13574
- [17] 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
- [18] 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
- [19] White, C. M., Strazisar, B. R., Granite, E. J., Hoffman, J. S., and Pennline, H. W. “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
- [20] Aaron, D. and Tsouris, C., “Separation of CO<sub>2</sub> from flue gas: A review” **Separation Science and Technology**, 2005, Vol.40(1-3), pp.321-348

- [21] Chang, C. W., Tontiwachwuthikul, P. "A Decision Support System for Solvent of CO<sub>2</sub> Separation Process" **Energy Conversion**, 1996, Vol. 37, pp.-941-946
- [22] Song, C. "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing", **Catalysis Today**, 2006, Vol. 115, pp. 2-32
- [23] 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
- [24] 洪瑛鏘、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
- [25] 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
- [26] 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
- [27] Paul, S., Ghoshal, A. K., Mandal, B. "Theoretical studies on separation of CO<sub>2</sub> by single and blended aqueous alkanolamine solvents in flat sheet membrane contactor (FSMC)", **Chemical Engineering Journal**, 2008, Vol.144, pp.352-360
- [28] F. Zheng, D. N. Tran, B.J Busche, G. E.Fryxell, R. S. Addleman, T. S. Zemanian and C. L. Aardahl., Ind. Eng. **Chem. Res.** (2005) 44, 3099-3105.
- [29] Siriwardane, R. V .; Shen, M. S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A. **Energy Fuels** 2001, 15,279-284
- [30] Siriwardane, RV, Shen MS, Fisher EP, **Energy & Fuels** (2005) 19 (3): 1153-1159
- [31] Peter J. E. Harlick and Abdelhamid Sayari., Ind. Eng. **Chem. Res.** (2006) 45, 3248-3255.
- [32] Przepiorski, J. , Skrodzewicz, M. and Morawski, A.W. **Applied Surface Science**, (2004) 225: 235.
- [33] Gao, W., Butler, D. and Tomasko, D.L., **Langmuir** (2004) 20,

8083-8089

- [34] Cinke, M. , Charles, J. L., W., Bauschlicher Jr., Ricca, A. And Meyyappan, M. (2003) **Chemical Physics Letters** 376: 761.
- [35] C. Lu , H. Bai, B. Wu, F. Su, and J. F. Hwang, **Energy & Fuels**, (2008) 22, 3050-3056
- [36] P.J.E. Harlick, F.H. Tezel. **Separation science and technology**, (2002)37,33-60
- [37] P.J.E. Harlick, F.H. Tezel. **Separation and purification technology**, (2003)33,199-210
- [38] P.J.E. Harlick, F.H. Tezel. **Micro. and Meso. Mater**, (2004)76,71-79
- [39] R. Chatti, A. K. Bansiwala, J. A. Thote, V. Kumar, P. Jadhav, S. K. Lokhande, R. B. Biniwale, N. K. Labhsetwar, **S. S. Rayalu** (2009) "Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies" **Micro. and Meso. Mater.**,121, 84–89.
- [40] A. R. Millward and O.M. Yaghi., **J. Am. Chem. Soc.**, (2005) 127, 17998-17999
- [41] Walton ,K. S., Millward, A.R., Dubbeldam, D., Frost, H., Low, J. J., Yaghi, O. M. and Snurr, R. Q., **J. Am. Chem. Soc.** (2008) 130: 406-407.
- [42] Walton, K. S., Abney, M. B., LeVan, M. D. **Micro. and Meso. Mater**, (2006)91,78-84
- [43] 趙桂蓉, "冒泡泡的分子篩——沸石在觸媒界" **科學月刊**, 民國80年, 第250期
- [44] D. W. Breck, (1974)"Zeolite Molecular Sieves" , **Wiley : New York**
- [45] 許欣潔, "沸石吸附材料製備及其運用於水中有機污染物之去除", **嘉南藥理科技大學 環境工程與科學系 碩士學位論文**, 民國96年7月
- [46] D. M. Ruthven, (1984)"Principles of Adsorption and Adsorption Process", **John Wiley & Sons**, New York
- [47] Lee, J.S., Kim, J.H., Kim, J.T., Suh, J.K., Lee, J.M., and Lee, C.H., (2002)"Adsorption Equilibria of CO<sub>2</sub> on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite", **J. Chem. Eng.**, Vol. 47, pp.1237-1242.
- [48] Harlick, P. J. E., Tezel, F. H., (2004)An experimental adsorbent screening study for CO<sub>2</sub> removal from N<sub>2</sub>. **Microporous** .



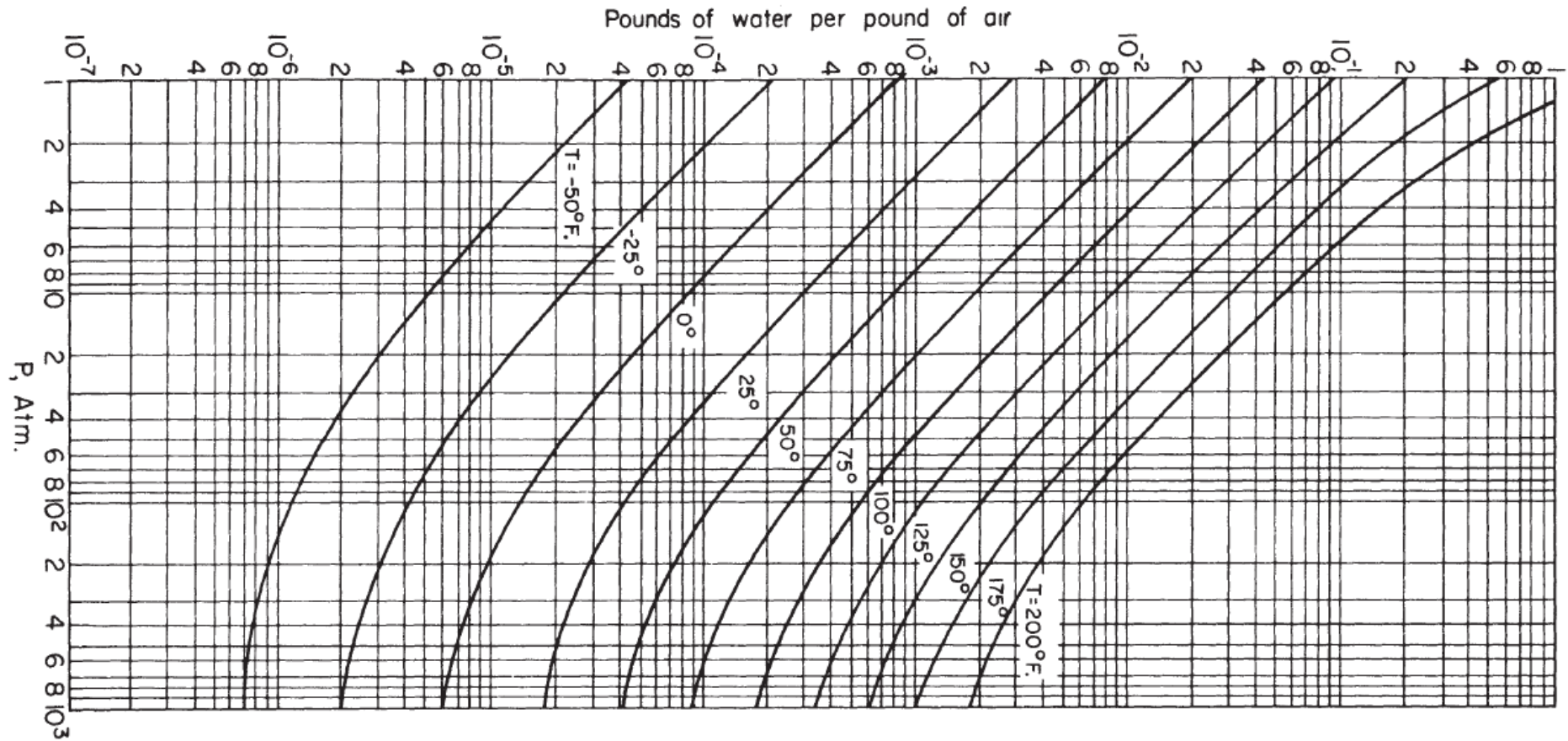
**Mesoporous Mater.** 76, 71-79

- [49] Chatti, R., Bansiwale, A. K., Thote, J. A., Kumar, V., Jadhav, P., Lokhande, S. K., Biniwale, R. B., Labhsetwar, N. K., and Rayalu, S. S., (2009) "Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies." **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 121, pp. 84-89.
- [50] Xu, X., Song, C., Andresen, J. M., Miller, B. G., Scaroni, A. W., (2003) **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 62, pp.29-45.
- [51] Yue, M.B., Chun. Y., Dong, X., Zhu, J.H. (2006) "CO<sub>2</sub> capture by as-prepared SBA-15 with occluded organic template". *Advan. Funct. Mater.* Vol.16, pp.1717-1722.
- [52] 陳文發, "改質奈米碳管及中孔洞矽材吸附二氧化碳之研究" 國立中興大學 環境工程系 碩士論文, 民國97年7月
- [53] 郭室均, "四乙炔戊胺改質矽材吸附二氧化碳之研究" 國立中興大學 環境工程系 碩士論文, 民國98年6月
- [54] 張白青, "固態核磁共振於沸石Y經脫鋁及氟化後之鑑定與其機制探討" 國立中央大學 化學所 碩士論文, 民國95年7月
- [55] 戚啟勳 (1974) **普通氣象學**, 國立編譯館, 351頁
- [56] 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 環境工程系 碩士論文, 民國96年6月
- [57] 交通部中央氣象局, "全球平均溫度及台灣測站長期趨勢監測報告" **氣候監測報告**, 民國98年
- [58] Bai, H., Yeh, A.C. (1997) "Removal of CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing." *Ind. & Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, No. 6 (June), pp.2490-2493
- [59] Yeh, A. C. and Bai, H., "Comparison of Ammonia and Monoethanolamine Solvents to Reduce CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas Emissions", **The Science of the Total Environment**, Vol.24, pp.121-133, 1999.
- [60] C. Lu, H. Bai, F. Su, W. Chen, J. F. Hwang and H.-H. Lee (2010) "Adsorption of CO<sub>2</sub> from Gas Streams via Mesoporous Spherical-Silica Particles", **J. Air & Waste Management Association**, April, 60:489-496.
- [61] Y.-T. Chen; M. Karthik; H. Bai\* (2009) "Modification of CaO by Organic Alumina Precursor for Enhancing Cyclic Capture of CO<sub>2</sub>

- Greenhouse Gas”, ASCE J. Environmental Engineering, 135(6): 459-464.
- [62] C. Lu , H. Bai, B. Wu, F. Su, and J. F. Hwang (2008) “A Comparative Study of CO<sub>2</sub> Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons and Zeolites”, *Energy & Fuels*, 22, 3050-3056
- [63] H. Bai and M. Karthik (2010) “CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas Formation and Capture” in “*Handbook on Combustion*”, Vol. II, Chap. 13, Editors: M. Lackner, F. Winter and A. Agarwal, Wiley-VCH. ISBN:978-3-527-32449-1.
- [64] P. I. Ravikovitch., A. V. Neimark. *Langmuir*. 2002, 18, 1550-1560.
- [65] P. I. Ravikovitch., D. Wei., W. T. Chueh., G. L. Haller., A. V. Neimark. J. Phy.(1997) *Chem. B*. 101,3671-3679
- [66] Satterfield C.N., (1993) “Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice”, *2nd Edit, McGraw-Hill, Inc.*, 131-174.
- [67] 吳麗詩, "疏水性沸石對單成分與雙成分揮發性有機物吸附機制之研究", 國立雲林科技大學 環境與安全與衛生工程系 碩士論文, 民國94年
- [68] 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 CO<sub>2</sub> Capture Process” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, Vol.46, pp.35-42
- [69] Hughes, R.W., Lu, D., Anthony, E.J., and Wu, Y. (2004) "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.*, 43: 5529-5539.
- [70] Su, F., Lu, C., Kuo, S.-C., Zeng, W., (2010) "Adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized Y-type zeolites "Energy Fuels., 24, 1441-1448
- [71] Perry, Robert H./ Green, Don W. (1999) “CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas Formation and Capture” in “*Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*”, McGraw-Hill Osborne Media



附件一 大氣壓下飽和濕空氣含水量對照圖



Water content of air,  $^\circ\text{C} = (^\circ\text{F} - 32) \cdot 5/9$ . (Landsbaum, Dadds, and Stutzman. Reprinted from vol. 47, January 1955 issue of Ind. Eng. Chem. [71])

大氣壓下飽和濕空氣含水量對照表

空氣溫度(°C)	飽和水蒸氣分壓(Mpa)	含水量(wt%)	空氣溫度(°C)	飽和水蒸氣分壓(Mpa)	含水量(wt%)
0	0.00061	0.3823	31	0.0045	2.9275
1	0.00066	0.4115	32	0.00476	3.1073
2	0.0007	0.4385	33	0.00503	3.2971
3	0.00076	0.4751	34	0.00532	3.4971
4	0.00081	0.5102	35	0.00563	3.7087
5	0.00087	0.5475	36	0.00595	3.9315
6	0.00094	0.5873	37	0.00628	4.1679
7	0.001	0.6296	38	0.00663	4.4167
8	0.00107	0.6746	39	0.007	4.6796
9	0.00115	0.7223	40	0.00738	4.9568
10	0.00123	0.7733	41	0.00778	5.2503
11	0.00131	0.8276	42	0.00821	5.5597
12	0.0014	0.8851	43	0.00885	6.0362
12	0.0014	0.8851	44	0.00911	6.2329
13	0.0015	0.9459	45	0.00959	6.5977
14	0.0016	1.0107	46	0.01009	6.9803
15	0.00171	1.0795	48	0.01117	7.8214
16	0.00182	1.1524	50	0.01234	8.756
17	0.00194	1.2293	51	0.01297	9.2696
18	0.00206	1.3109	52	0.01362	9.8074
19	0.0022	1.3979	53	0.0143	10.3788
20	0.00234	1.4897	54	0.01501	10.9851
21	0.00249	1.587	55	0.01575	11.6279
22	0.00265	1.6899	56	0.01652	12.3089
23	0.00281	1.7984	57	0.01732	13.0298
24	0.00299	1.9138	58	0.01816	13.802
25	0.00317	2.0356	59	0.01903	14.6186
26	0.00336	2.1646	60	0.01993	15.482
27	0.00357	2.3007	65	0.02502	20.7555
28	0.00378	2.4449	70	0.03118	28.1807
29	0.00401	2.5971	75	0.03856	39.037
30	0.00425	2.7581	80	0.04737	55.9835