

國立交通大學

工學院專班永續環境科技學程

碩士論文

以 CaO 捕獲廢氣中二氧化碳溫室氣體
之吸附與再生效能研究



Adsorption and Regeneration of Carbon Dioxide from Waste Gas by
CaO Chemical Adsorbent

研究生：黃欽銘

指導教授：白曠綾教授

中華民國九十六年六月

以 CaO 捕獲廢氣中二氧化碳溫室氣體之吸附與再生效能研究
Adsorption and Regeneration of Carbon Dioxide from Waste Gas by
CaO Chemical Adsorbent

研 究 生：黃 欽 銘

Student: Chin-Ming Huang

指 導 教 授：白 曠 綾

Advisor: Hsunling Bai

國 立 交 通 大 學

工學院專班永續環境科技組



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

June 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 六 年 六 月

以 CaO 捕獲廢氣中二氧化碳溫室氣體

之吸附與再生效能研究

學生:黃欽銘

指導教授:白曠綾

國立交通大學工學院專班永續環境科技學程碩士班

摘要

本研究之主要目標是以台灣 3 個不同礦區所生產的石灰石進行 CO₂ 溫室氣體吸脫附特性研究。探討之參數包括幾個重要操作參數對 CO₂ 吸脫附之影響，本次測試之操作參數包括石灰石(CaCO₃)的種類、石灰(CaO)補充率、再生循環次數、CO₂ 體積分率、處理氣體含水率等。

測試結果顯示，實驗所用的各種類石灰石經過鍛燒產生之 CaO，對 CO₂ 吸附量相差很小。當石灰石在 700°C 恆溫進行 CO₂ 的吸脫附實驗時，有較高的吸附量與較佳的反覆吸脫附再生性，但是其吸脫附速率較低；而在 950°C 脫附、650°C 吸附時，則有較高的吸脫附速率，但其 CO₂ 吸附量較低。在石灰(CaO)補充率實驗中，隨著補充率增加，CO₂ 吸附量亦隨之提高，唯增加幅度不大。而於吸附時通入水氣增濕，對於 CO₂ 的吸附有加強的效果。最後隨著 CO₂ 體積分率的升高(10%增加至 50% v/v)，CaO 對 CO₂ 的吸附速率顯著提高，但吸附量會有略微下降的趨勢。而反覆 10 次的吸脫附實驗雖然 CO₂ 吸附量逐漸降低但還是維持 0.2 gCO₂/gCaO 吸附量，而且衰減的速率的有越來越慢的趨勢。

經由此次研究後，可知 CaO 的確具有相當高的 CO₂ 吸附量，但商用石灰石有再生率不佳的缺點，如何提升再生率，將是未來研究的課題。

關鍵字：溫室效應，吸附，二氧化碳捕獲與封存，氧化鈣

Adsorption and Regeneration of Carbon Dioxide from Waste Gas by CaO Chemical Adsorbent

Student : Chin-Ming Huang

Advisor : Dr. Hsunling Bai

Degree Program of Environmental Technology for Sustainability
College of Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The purpose of this study is to understand the CO₂ adsorption characteristics and its regeneration by limestone from three different mining areas in Taiwan. The important operating parameters being researched are limestone type, limestone supplement volume, number of regeneration times, different CO₂ concentration, and gas moisture content.

The test result indicates that after calcination the difference between each limestone is very small in terms of their CO₂ adsorbing amounts. As the adsorption and regeneration of CO₂ was at constant temperature of 700°C, it has greater CO₂ absorbing amount and regenerative ability, but its adsorption rate is lower. On the other hand, as regenerated at 950°C and adsorbed at 650°C, the adsorption rate is faster whereas the adsorption amount is lower. In the experiment of limestone supplement volume, as the CO₂ supplement rate increases the adsorption capacity is enhanced. The presence of moisture increases the adsorption capacity of CO₂. Increasing the CO₂ inlet concentration from 10% to 50% (v/v) leads to an increase of the CO₂ adsorption rate, but the adsorption capacity is slightly smaller. Result on the 10 times of cyclic adsorption test shows that the CO₂ adsorption capacity reduces gradually, but it still maintains at adsorptive capacity of around 0.2g CO₂/gCaO.

Keywords: Greenhouse Effect , adsorption , CCS (carbon dioxide capture and storage) , CaO

誌 謝

二年多的研究生涯，既不長也不短，如今能夠順利完成本論文，一路上得到許多人的幫助。首先由衷的感謝指導教授白曠綾老師，在我研究的過程，不斷給予我許多寶貴的意見，並細心的指導我錯誤的地方。此外還要感謝口試委員袁如馨老師和徐恆文老師，在論文口試時給我的指導及寶貴的意見，使我的論文得以順利完成，從他們身上我學到了做研究的嚴謹觀念，而不是只有追求快速和效率。同時也要感謝所上所有上過課的老師，在這段期間所給予的指導。

另外也感謝同事志峰、萬霞、靜宜等人的協助，論文的實驗才能順利完成，在這兩年多的在職求學生涯，有你們的協助與鼓勵才能使我順利完成學業，感謝你們!同時也要感謝博士班的研究生錦德和碩士班的研究生奕岑，在實驗的過程中給予我許多操作上的幫助使實驗能順利完成。

二年多的在職求學生涯是很辛苦的，在這過程中我也歷經了二件人生大事，其一是和這輩子的最愛聖芬結婚；另一個就是最疼愛的寶貝女兒雅辰誕生，因此將此論文獻給我最摯愛的兩人和扶養我長大的父母。

目 錄		頁次
中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
一、	前言.....	1
1.1	研究動機與背景.....	1
1.2	研究目的.....	7
二、	文獻回顧.....	9
2.1	二氧化碳捕獲技術概況.....	11
2.1.1	吸附法.....	17
2.1.2	吸收法.....	22
2.1.3	薄膜分離法.....	26
2.1.4	富氧燃燒法.....	32
2.1.5	低溫冷凝法(低溫蒸餾法).....	32
2.2	金屬氧化物吸附原理.....	36
2.3	CaO 捕獲二氧化碳文獻回顧.....	41
2.4	CaO 的改質.....	45
2.4.1	濕式沉降處理程序.....	45
2.4.2	添加鹽類.....	48
2.4.3	添加鹼金屬.....	48
2.4.4	前驅物製備 CaO.....	49
三、	研究方法.....	54
3.1	實驗材料.....	54
3.2	實驗設備.....	54
3.3	實驗流程.....	57
3.4	名詞定義.....	58
四、	結果與討論.....	60
4.1	探討最佳之石灰石礦產種類.....	60
4.1.1	石灰石重量損失測試.....	60
4.1.2	反應穩定時間測試.....	60
4.1.3	石灰石種類及 CO ₂ 氣體含水率對系統操作的影響..	66
4.2	CO ₂ 進流濃度的影響.....	66
4.3	石灰石再生率測試.....	70

4.3.1	等溫吸脫附與等速加溫吸脫附模式之比較.....	70
4.3.2	石灰石(CaCO_3)補充率對去除率的影響.....	75
4.4	與實驗級氧化鈣之反覆再生比較.....	79
五、	結論與建議.....	83
5.1	結論.....	83
5.2	建議.....	84
參考文獻	86



表 目 錄

		頁次
表 2-1	國外二氧化碳控制技術之研究彙整表.....	13
表 2-2	CO ₂ 排放濃度.....	15
表 2-3	13X 分子篩性質介紹.....	20
表 2-4	不同高分子薄膜材質在 CO ₂ /N ₂ 系統中之選擇率.....	30
表 2-5	CO ₂ 分離和回收技術總結.....	34
表 2-6	公式(13)相關參數.....	43
表 2-7	Lu et al. (2006)實驗中五種前驅物所生成 CaO 的比 表面積和孔隙體積.....	52
表 2-8	Gupta et al. (2002)實驗中 8 種不同物質的比表面積 和孔隙體積.....	52
表 4-1	3 種試料各取 5 次進行鍛燒後的 CO ₂ 脫附量, 單位(g CO ₂ /g CaO).....	61
表 4-2	3 種試料吸附碳酸化 1 小時和 2 小時 CO ₂ 的吸附量, 單位(g CO ₂ /g CaO).....	65
表 4-3	試料 C 在不同 CO ₂ 體積分率下之 CO ₂ 吸附量.....	68
表 4-4	等溫吸附模式與等速加溫模式之吸脫附速率比較....	76
表 4-5	試料 C 在 5 種補充率的反應數據, 單位(g CO ₂ /g CaO)	78

圖 目 錄

		頁次
圖 2-1	CO ₂ 減量技術國際研究的主題.....	10
圖 2-2	二氧化碳捕獲流程與系統概況.....	16
圖 2-3	氣體吸附量隨壓力及溫度變化的情形.....	20
圖 2-4	KS-1 回收二氧化碳的流程圖.....	28
圖 2-5	薄膜分離機制示意圖.....	30
圖 2-6	高分子膜回收二氧化碳製程.....	31
圖 2-7	氧化鈣在 TGA 中進行碳酸化反應.....	39
圖 2-8	石灰石 100 次吸脫附前後表面結構比較.....	40
圖 2-9	以粒徑 0.4-0.6 mm 的氧化鈣通入二氧化碳在 850°C 下脫附 5 分鐘和 650°C 下吸附 5 分鐘循環 500 次，時間和重量的變化圖.....	44
圖 2-10	實驗條件同圖 2-9，CaO 的轉化率和循環次數圖....	44
圖 2-11	PCC 製備配置圖.....	47
圖 2-12	不同濃度倍數的 Ca(OH) ₂ (相對於飽和濃度)pH 值和反應時間的關係圖.....	47
圖 2-13	Lu et al. (2006) 實驗中五種前驅物 CaO 的 XRD 分析.....	51
圖 2-14	Gupta et al. (2002) 實驗中六種不同來源 CaO 的 XRD 分析.....	51
圖 2-15	Lu et al. (2006) 實驗中五種前驅物所生成 CaO 的孔徑分佈.....	53
圖 2-16	CaAc ₂ -CaO 反覆吸脫附(等溫吸脫附 700°C，氣體濃度(a) 30 vol %CO ₂ , balance 氮氣，27 次(b) 10 vol % H ₂ O + 30 vol % CO ₂ , balance 氮氣，17 次).....	53
圖 3-1	實驗流程.....	55
圖 3-2	TGA 的電子天平、天平控制器與反應器.....	56
圖 4-1	3 種試料吸附反應穩定時間測試短時間內的重量變化圖.....	63
圖 4-2	3 種試料吸脫附反應穩定時間測試重量變化圖.....	63
圖 4-3	3 種石灰石 1 小時和 2 小時 CO ₂ 負載率(g CO ₂ /g CaCO ₃)比較圖.....	65
圖 4-4	在 38.0 %RH 各石灰石在增濕與未增濕情況下的吸附量比較.....	67
圖 4-5	吸附速率與 CO ₂ 體積分率關係圖.....	68
圖 4-6	不同 CO ₂ 體積分率與 CO ₂ 吸附量關係圖.....	69

圖 4-7	試料 C 在 700°C 等溫模式的重量變化曲線.....	71
圖 4-8	試料 C 在等速加溫模式吸附 650°C，脫附 950°C 的 重量變化曲線.....	74
圖 4-9	試料 C 在等溫模式和等速加溫模式的二氧化碳吸 附量變化量.....	74
圖 4-10	石灰石捕獲二氧化碳碳酸化與鍛燒循環示意圖.....	76
圖 4-11	試料 C 於補充後之實際吸附量與預期吸附量數據 比較.....	78
圖 4-12	二種吸附劑反覆 10 次吸脫附二氧化碳吸附量比較 圖.....	81
圖 4-13	C 試料 10 次循環吸脫附二氧化碳的轉化率和公式 (13)比較.....	82



一、前言

1.1 研究動機與背景

氣候變化國際間審查小組(The Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)2001年科學評估報告顯示：如果CO₂排放情景維持現狀，2100年時全球平均溫度將上升攝氏1.4至5.8度，這種快速升溫情況在過去的1000年不曾發現，而這項結果將會導致海平面上升9至88公分。這是過去一萬年以來的最大增溫幅度。從氣候變化的觀點來看，目前氣溫與上次冰河時期也不過相差攝氏4度，和上次IPCC 1995年評估報告攝氏1.5度至3度的增溫幅度相比，攝氏1.4至5.8度的預測結果應該是令人們所震驚的，其所延伸的氣象災害也必定是災情慘重的。IPCC 2001年報告預估，全球暖化所引發的氣象災害將造成每年將超過三千億美元的損失。此外，溫室氣體如CO₂在大氣中的生命週期可長達50~200年，N₂O 120年，甲烷12年，微量但溫室效應更強的氟氯碳化物也高達50年。即使全球排放減量策略奏效，也只能短期減緩大氣溫室氣體濃度上升，必須經過一段長時間，溫室氣體濃度方得穩定。所以，溫室氣體減量策略是一項長遠性、前瞻性的政策考量。〔1〕

全球氣候溫暖化的問題，聯合國於1992年通過氣候變化綱要公約(United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC)，1995年開議，在1997年12月於日本京都簽定議定書之後，終於在2004年10月得

到俄羅斯同意批准議定書，並使議定書於2005年2月16日正式生效。而我國行政院也分別針對京都議定書召開兩次全國能源會議，相關部門也因此舉辦數場的研討會，針對議定書之六大議題進行研商以擬定出應對的方法。

溫室效應(Greenhouse Effect)，指的是當太陽光以短波輻射穿透大氣層，照射至地表後再以長波輻射反射出來，這些長波輻射可被大氣中某些氣體吸收，將能量保留下來，此為維持地表溫度的重要機制，而這些可以吸收長波輻射的氣體有CO₂、CH₄、N₂O、O₃及CFCs等，其中以CO₂在大氣層的含量最高。

近年來，由於人類活動的頻繁，化石燃料的大量使用，其燃燒所產生的CO₂氣體，使大氣中CO₂濃度遽增〔2〕，致使全球暖化的情況越來越嚴重。有研究顯示，以化石燃料如石油、煤礦或天然氣為原料的火力發電廠所排放的CO₂量比例最重〔3〕，幾乎占了人為排放的1/3以上。2005年我國全國燃料使用所排放的CO₂為262,657千公噸/年，而各部門燃料燃燒所排放出來的CO₂總排放量為254,235千公噸/年(各部門不包括用電排放的CO₂)，其中能源(轉換)工業部門排放量為157,127千公噸/年約占61.80%、工業部門排放量為49,666千公噸/年約占19.54%、運輸業部門排放量為34,508千公噸/年約占13.57%、商業部門排放量為2,178千公噸/年約占0.86%、住宅部門排放量為5,656千公噸/年約占2.22%、農林漁牧業排放量為

2,716 千公噸/年約占 1.07%和其他部門排放量為 2,384 千公噸/年約占 0.94%；由上述資料換算我國 2005 年人均排放 CO₂ 為 11.52 公噸/人〔4〕，而 IEA, KEY WORLD ENERGY STATISTICS, 2005 中統計我國 2003 年人均排放 CO₂ 為 10.85 公噸/人，比 OECD 國家的人均排放 CO₂ 為 11.08 公噸/人略低外，卻遠高於全球的人均排放 CO₂ 為 3.99 公噸/人。因此，如何減少 CO₂ 氣體排放至大氣中，為目前最熱門的環保議題之一。

國內環保署日前完成了「溫室氣體減量法」草案送行政院審議，行政院會並於2006年9月20日通過「溫室氣體減量法」草案，草案中確定未來將進行溫室氣體限量管制，國內產業的二氧化碳排放額度，也可以進行市場交易。草案中也訂定了相關罰責，二氧化碳排放量超過核定分配的額度，可以處50萬元以上、500萬元以下的罰款。如果各種溫室氣體減量措施施行後，還是達不到國家總體減量的標準，將會立法實行「碳稅制度」向排放戶收稅〔5〕。經濟部工業局目前也已完成的相關法令修訂，說明如下：

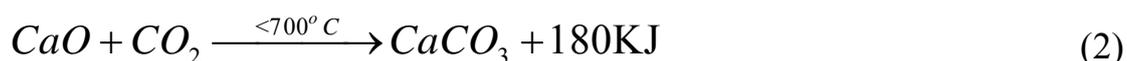
1. 已修訂促進產業升級條例，將投資於利用新及淨潔能源、節約能源及工業用水再利用之設備或技術，及投資於溫室氣體排放量減量或提高能源使用效率之設備或技術納入，當年度起 5 年內抵減各年度應納營利事業所得稅額。

2. 將提供製造業之溫室氣體排放減量工程技術服務業、節約能源或利用新及淨潔能源工程技術服務業，納入新興重要策略性產業獎勵，新增投資 5 年免徵營利事業所得稅。〔6〕

溫室氣體減量技術大概可分為三項如下：(1) 增加能源使用效率 (2) 使用再生、乾淨或新能源 (3) CO₂ 捕集與封存技術等，其中第 3 項有學者提出將 CO₂ 從煙道排放氣體中分離出來，而收集下來的 CO₂ 再注入油田或海底等地處置。在 IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (2005) 中評估在第三次評估報告 (2001) 以後出版的有關 CO₂ 排放源、捕獲系統、運輸及其各種封存機制，根據 IPCC 的工作程式，2005 年 9 月 22-24 日在加拿大蒙特利爾召開的 IPCC 第三工作組會議上，各國政府逐一同意通過了本報告的決策者摘要，因此該特別報告和技術摘要已經被各國政府所接受，在此特別報告中將二氧化碳捕獲和封存(Carbon Dioxide Capture and Storage, CCS)技術列為 CO₂ 減量的一個可行的方法之一〔7〕。關於分離 CO₂ 的方法，早期有以 Monoethanolamine (MEA) 等溶液進行化學吸收，唯再生成本過高、廢液處理和二次污染等問題〔8〕；Knowles et al.〔9〕、Kim et al.〔10〕及 Zheng et al.〔11〕等提出以胺類(例如 polyethylenimine, PEI 或 3-aminopropyl-triethoxysilane, APTS)去修飾具有高比表面積的吸附材，例如 SBA-15、MCM-41 或 MCM-48 等，對 CO₂ 進行吸附行為，此吸附劑具有良好的再生率且可在室溫下進行吸附，但吸附量普遍偏低，仍有待改進。

在目前提出的吸附劑中，氧化鈣(CaO)可說是最具有發展價值的一個，雖然氧化鈣在自然界中並不是一個穩定的形式，但石灰石(CaCO₃)卻大量存在於環境中，而石灰石高溫脫附後會形成CaO。

因石灰石必須先經過脫附 CO₂ 之步驟，若要應用於 CO₂ 溫室氣體之控制，必須要能重複使用才可以達到 CO₂ 減量之目的。其化學反應式如(1)(2)所示：



因此由反應(1)可知，一莫耳 CaCO₃ 在脫附 CO₂ 後，其重量損失將為原來之 44/100=44%，亦即其剩餘重量為原來之 56%。而由反應式(2)可知一莫耳的 CaO 可以吸附一莫耳的 CO₂，若換算成重量百分比，則 CaO 之理論吸附量為 44/56=0.7857 g CO₂/g CaO。熱分解乾燥和鍛燒石灰石的反應溫度在 1200 K 時，能量需求在 210 千焦/mole CO₂ 的範圍內 [12]。CaO 捕集 CO₂ 之優點如下：

1. CaO 的化學穩定性高，即多次反覆利用後仍具有較高的吸收活性，雖然經多次重複使用後有活性慢慢減弱的現象，但 CaO 價格便宜、產地多可以大規模生產且取得容易，因此可以添加新鮮的 CaO 以補償損失。

2. 設備簡單處理量大，目前雖未有商業化之實績，但各部分獨立之操作，於工業界已有大型機組正在運轉，要商業化不是問題。
3. 可直接在煙氣環境下分離 CO_2 ，比較沒有傳統吸收程序之限制（氣體組成成分、氣體溫度、氣體壓力、處理量等），且處理後煙氣 CO_2 濃度低，再生時可以產生高純度的 CO_2 。
4. 沒有危險物質存在，所用之 CaO （生石灰）與 CaCO_3 （熟石灰），較其他化學吸收劑而言安全許多。
5. 而 CaO 捕集 CO_2 之吸收負載，理論上最高可達 $786\text{mg CO}_2/\text{g CaO}$ 。而實際上在理想狀態下約有 $393\text{mg CO}_2/\text{g CaO}$ ，相對化學吸收劑而言，可以少量之吸收體積，吸收較多的 CO_2 （ 35°C 時 30%MEA： $343\text{mg CO}_2/\text{g sorbent}$ 、30%AMP： $315\text{mg CO}_2/\text{g sorbent}$ [13]）。

台灣蘊藏豐富的石灰石，根據經濟部礦務局的資料顯示，台灣地區石灰石的蘊藏量相當豐富，石灰石蘊藏大致可分南部和北部二個地區。南部地區分布於嘉義、台南、高雄一帶，近年來產量已日漸枯竭，北部份布於新竹、花蓮和宜蘭縣蘇澳等地。這些石灰石均蘊藏於第三紀及第四紀地層中，大都露天開採，我國在 1997 年的石灰石產量為 15,447,434 公噸達到最高峰，而後逐年降低在 2006 年石灰石產量為 351,779 公噸，產量降低是因為政府實施出口管制所致。國內東部石灰石蘊藏量十分豐富，尤其中央山脈東斜面，自花蓮和平至瑞穗區段間之蘊藏量即超過 4000 億公噸，可謂取

之不盡用之不竭〔14〕。但是國內缺乏相關針對石灰石分離二氧化碳的研究，雖然國外有許多學者已經進行CaO吸附二氧化碳相關的研究，如Grasa et al.(2006)等進行石灰石多次吸脫附試驗〔15〕、Abanades et al.(2004)等進行吸收劑的費用評估〔16〕、Hughes et al.(2004)進行石灰石在流體化床裡的變化〔17〕和 Stanmore et al.(2005)等探討石灰石利用斷燒及碳酸化分離二氧化碳〔18〕等，可是Hughes et al.(2004)在其實驗中針對2種石灰石進行成分分析，由其分析結果發現雖然都屬石灰石，但其組成不完全相同，光CaO的成分就差了快3%，也因此針對國內如果將來要利用石灰石在高溫下分離二氧化碳，則進行類似的研究是必需的，並可將研究結果提供給將來設計反應器時所需要的參考資料。



1.2 研究目的

本研究利用熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)探討以石灰(CaO)來處理氣體中的CO₂，當在不同的條件下其吸附量的差異性，以達成下列研究目的：

1. 石灰石(CaCO₃)重量損失測試，研究各試料二氧化碳脫附量與理論值吸附量的差異，以了解不同地區石灰石的純度差異。
2. 反應穩定時間測試，研究各試料對二氧化碳吸脫附反應穩定時間變化的結果，以決定穩定的反應時間。

3. 等溫吸脫附與等速加溫吸脫附模式之循環再生能力比較。
4. 石灰石補充率和 CO_2 體積分率對去除率的影響。
5. CO_2 氣體含水率對系統操作的影響及實驗級氧化鈣跟石灰石的差異性。
6. 多次反覆利用後是否仍具有較高的吸收活性。



二、文獻回顧

二氧化碳氣體的管制策略，除了(1)節約能源、(2)提升發電效率、(3)增加再生能源的使用等抑制二氧化碳氣體排放的方案外，從傳統的燃煤、油、天然氣等電廠及工廠(4)煙道廢氣中捕集二氧化碳氣體，為目前各先進國家的研究重點，如圖2-1所示。但節約能源、提昇發電廠效率及增加再生能源等方案，在短期內甚至長期的效果有限，無法大幅降低二氧化碳氣體的排放，俾以減緩溫室效應的現象。而被認為可以有效大幅減少二氧化碳氣體排放的核能發電廠，在世界各國（包括我國在內）都因安全上的問題不為大眾所能普遍接受。



相較之下，若煙道中捕集二氧化碳氣體技術可以達到抑制二氧化碳氣體排放效果，加上其控制方法又與一般去除空氣污染物（SO_x、HCl、NO_x等酸性氣體）技術相似，且在經濟上又確切可行，相信此一技術必可為民眾及廠商業者所接受。因此，以日本、美國及歐洲各國為主的先進國家，均已投入相當多的人力與經費從事煙道中二氧化碳氣體捕集技術的研究發展工作。

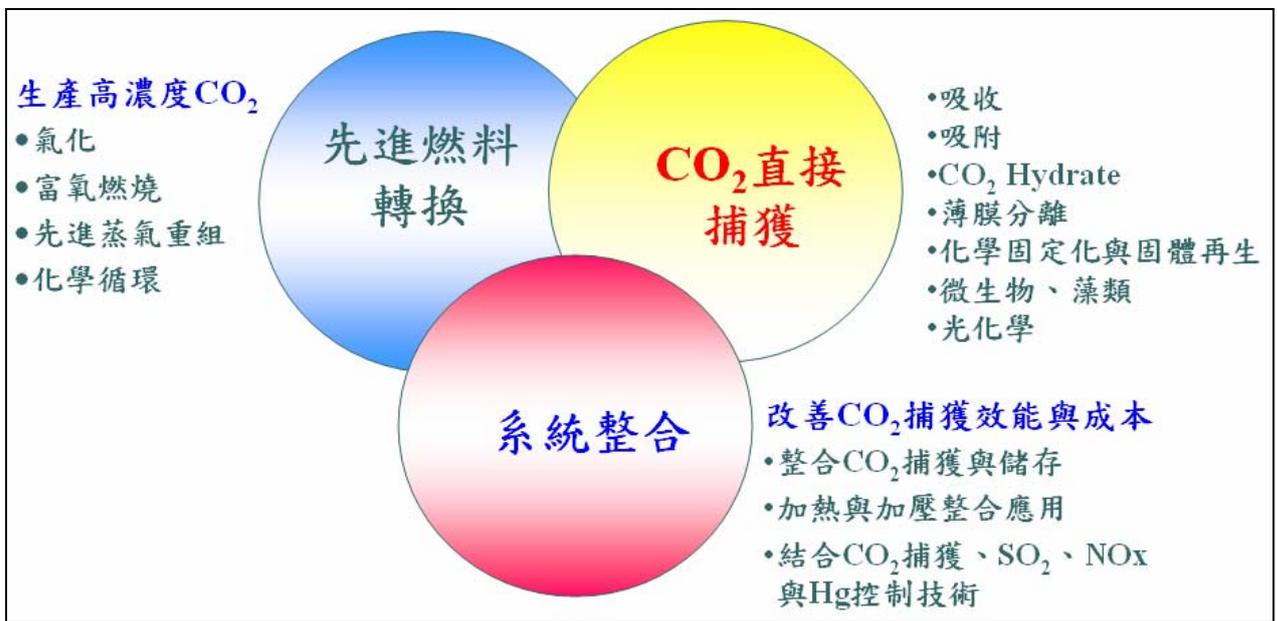


圖 2-1 CO₂ 減量技術國際研究的主題

資料來源：Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan-2004

[19]

2.1 二氧化碳捕獲技術概況

二氧化碳的捕集技術，以化學溶劑吸收法的技術研究的最多也最廣泛，但是大多採用溼式的化學藥劑吸收方法，較少有半乾式吸收系統(Semi-Dryer Adsorption System, SDA)或單獨以氧化鈣為吸附劑對二氧化碳之控制效果及影響因子研究，且仍在實驗室實驗階段，尚未有實廠應用的實際個案。國內外有關二氧化碳控制技術之研究，整理如表2-1所示。

CO₂捕獲技術可以由煙道排氣(flue gas)或是由燃燒前的氣體中捕集而得，表2-2所列為各種運作模式的發電廠排放之CO₂濃度，顯示使用不同原料，燃燒方式及燃燒時機均會導致煙道排氣之CO₂含量不同。CO₂捕獲技術有四種捕集路徑：如圖2-2所示。

1. 燃燒前捕集(post-combustion capture)
2. 燃燒後捕集(pre-combustion capture)
3. 氧氣燃料燃燒(oxy-fuel combustion)
4. 工業製程(industrial process)

每種路徑其條件不盡相同，可供選擇的主要有下列幾種捕獲技術：化學/物理吸收、化學/物理吸附、薄膜分離、富氧燃燒法和低溫冷凝等技術，依照四種捕集路徑不同的條件分別搭配上列的捕獲技術，以下為各技術概

述，目前國外CO₂捕獲技術已商業化的有物理吸收法、化學吸收法和薄膜分離法。



表 2-1 國外二氧化碳控制技術之研究彙整表(1/2)

技術名稱	研究單位	技術(系統)單元	技術重點(優、缺點)	參考文獻
Activated MDEA	德國BASF	濕式洗滌塔	1.吸收二氧化碳後生成的碳酸氫鹽，可加熱再生 2.缺點是吸收速率慢須添加活化劑及水處理設施增加負荷	Jiangang Lu, 2005 〔20〕
Selexol	Union Carbide Corporation	濕式洗滌塔	1.使用之吸收劑(dimethyl ether of polyethylene glycol)具有無毒、熱穩定性好、不分解及無腐蝕性等特點 2.缺點是吸收劑費用和處理費較高及水處理設施增加負荷	Chao Chen, 2003 〔21〕
Rectisol	德國Linde與Lurgi 聯合開發	濕式洗滌塔	1.此法最適合用於脫除由含硫重油或煤部分氧化生成的氣體中之二氧化碳和硫化物。 2.缺點是此法所使用之甲醇因蒸氣壓較高，故須在低溫下(-55~35°C)操作	H. Schlichting, 2003〔22〕
Benfield	美國 UOP	填充式洗滌塔	1.吸收劑是熱碳酸鉀溶液使用活化劑是烷基醇胺類 2.缺點是吸收速率慢須添加活化劑增加吸收率易腐蝕槽體	David Dortmund, 1999〔23〕
Carsol	比利時 Carbochim	濕式洗滌塔	1.吸收劑是熱碳酸鉀溶液使用活化劑是烷基醇胺類 2.缺點是吸收速率慢須添加活化劑增加吸收率易腐蝕槽體	Tone Novak, 2005 〔24〕
Catacarb	美國 Eichmeyer Associata	濕式洗滌塔	1.吸收劑是熱碳酸鉀溶液使用活化劑是烷基醇胺類 2.缺點是吸收速率慢須添加活化劑增加吸收率且易腐蝕槽體	Rosemarie M. BOWLER, 2002〔25〕
Flexsorb	美國 Exxon's	濕式洗滌塔	1.吸收劑是熱碳酸鉀溶液使用活化劑是立體障礙醇胺 2.缺點是熱容量、處理費用較高及回收水處理設施增加負荷	Robert B. Fedich, 2005〔26〕
G-V	義大利 Giammarco	濕式洗滌塔	1.吸收劑是熱碳酸鉀溶液使用活化劑是胺基乙酸活化劑 2.缺點是 As ₂ O ₃ 吸收劑有毒目前用胺基乙酸替代但吸收速率較慢及水處理設施增加負荷	V.K. Bali, 2005 〔27〕
Amine Guard FS	美國 UOP	濕式洗滌塔	1.使用 MEA 當吸收劑吸收速率快價格便宜 2.缺點是吸收容量低易被 SO ₂ 毒化且易腐蝕槽體	UOP網頁〔28〕

表 2-1 國外二氧化碳控制技術之研究彙整表(2/2)

技術名稱	研究單位	技術(系統)單元	技術重點(優缺點)	參考文獻
Econamine FG Plus SM	美國 Fluor	濕式洗滌塔	1.使用 30wt%MEA 當吸收劑吸收速率快價格便宜 2.缺點是吸收容量低易被 SO ₂ 毒化且易腐蝕槽體	Howard Herzog, 1999 [29]
Purisol	德國 Lurgi	濕式洗滌塔	1.N-methy-pyrrolidone 2.缺點是吸收劑費用和處理費較高及水處理設施增加負荷	Christopher Higman, 1990 [30]
Sulfinol	美國 Shell	濕式洗滌塔	1.alkanolamine and tetrahydrothiophene dioxide 2.缺點是吸收劑費用和處理費較高及水處理設施增加負荷	P. J. Teevens, 2004 [31]
高溫 薄膜分離法	美國能源部 Los Alamos 國家實驗室	薄膜槽	1.能在高溫環境下(370°C)回收二氧化碳。另外，其也能在天然氣中從二氧化碳分離出氫氣，並能從甲烷氣中分離二氧化碳 2.缺點是對高分子材料而言，氣體透過率及分離度往往互相衝突，即分離度大者透過率低，反之亦然	李政弘，2001 [32]
再生離子 交換樹脂法	美國 Membrana 和 DOW 等	離子交換樹脂塔	1.具有不需使用強酸、鹼及較少廢水之優點， 2.缺點是煙道氣溫度偏高及二氧化碳濃度偏低，不利於樹脂再生；還有 SO _x 及 NO _x 會溶入水中使水中之硫酸根與硝酸根離子濃度增加，不利於水質處理	Membrana [33]、DOW 網頁 [34]
二氧化碳 水合物法	日本產業技術綜合研 究所、美國喬治亞理 工學院	高壓低溫反應槽	1.在低溫與高壓下，將水與二氧化碳形成二氧化碳水合物，並儲存於海洋 2.缺點是此技術還在評估其二氧化碳去除效率及能源可能耗用過大	日本產業技術綜合研究所 [35]、美國喬治亞理工學院網頁 [36]

表 2-2 CO₂ 排放濃度

	CO ₂ 排放濃度，體積百分比
燃燒後煙道排氣	
➤ 燃煤鍋爐	14
➤ 天然氣鍋爐	8
➤ 天然氣複合循環(natural gas combined cycle)	4
➤ 煤-富氧 燃燒	>80
燃燒前煙道排氣	
➤ 煤氣化煙道氣	40
➤ 天然氣部分氣化煙道氣	24

資料來源：IEA GHG program [37]

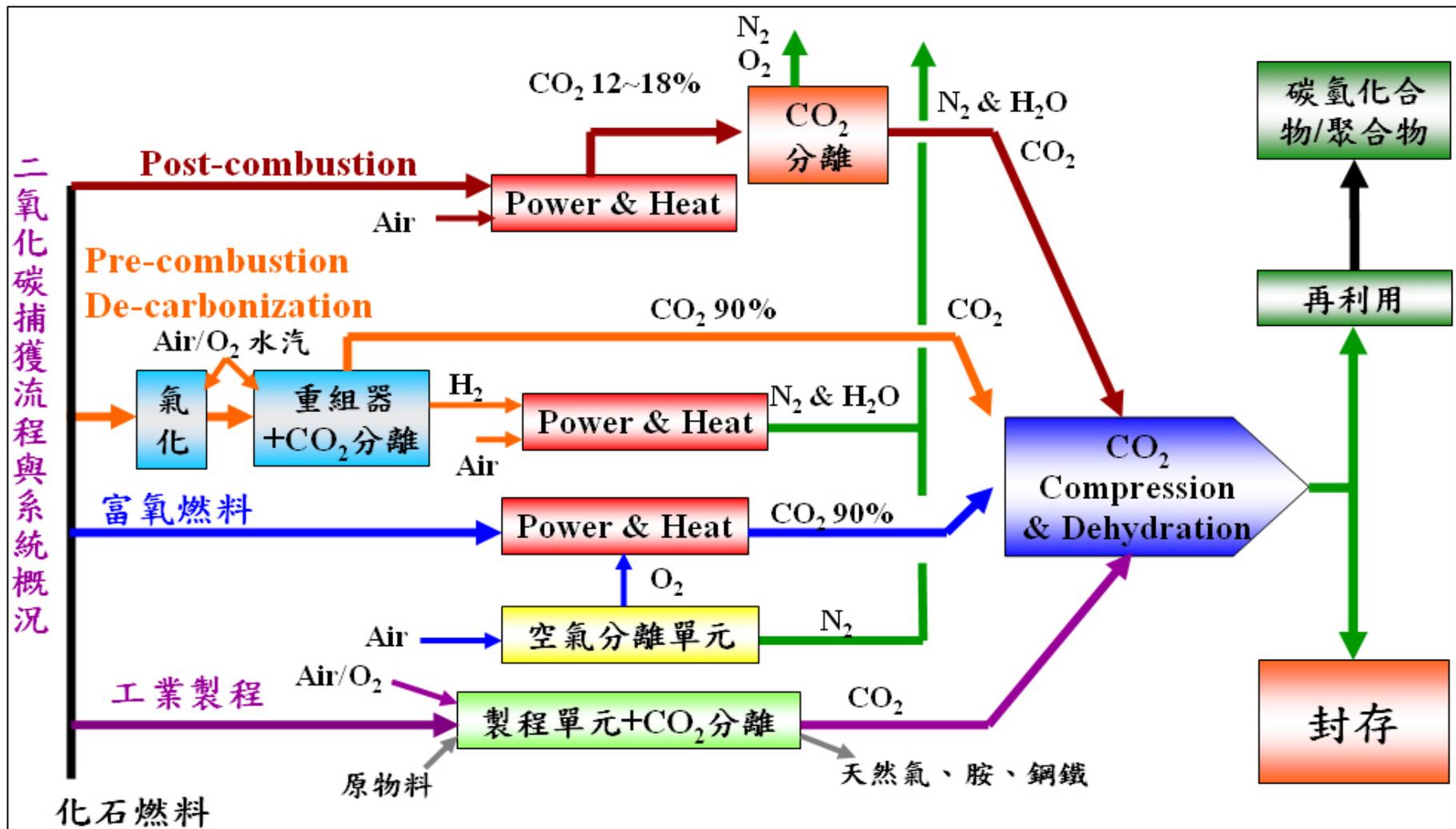


圖 2-2 二氧化碳捕獲流程與系統概況(自行繪製)
 資料來源：IPCC「二氧化碳捕獲和封存」特別報告〔7〕

2.1.1 吸附法

吸附也屬於一種傳質過程，物質內部的分子和周圍分子有互相吸引的引力，但物質表面的分子，其中相對物質外部的作用力沒有充分發揮，所以液體或固體物質的表面可以吸附其他的液體或氣體，尤其是表面面積很大的情況下，這種吸附力能產生很大的作用，所以工業上經常利用大面積的物質進行吸附，如活性炭、水膜等。吸附過程有兩種情況：(1)物理吸附(Physical adsorption 或 physisorption)，物理吸附吸附體(adsorbate)藉凡得瓦力(van der waals force)吸附在物體表面上稱物理吸附。由於作用力為超距力，因此在較高壓力下，可形成多層吸附。吸附體的物理吸附能較低，約小於 0.5eV/atom ，與其氣相原子凝結熱相當，在吸附過程中物質不改變原來的性質，因此吸附能小，被吸附的物質很容易再脫離，如用活性炭吸附氣體，只要升高溫度，就可以使被吸附的氣體逐出活性炭表面。(2)化學吸附(Chemisorption)，化學吸附可視為吸附體分子與物質表面原子，藉著一個或多個電子軌道的重疊，而進行的一種化學反應。化學吸附有極高的方向性，一般限制在表面單層。化學吸附鍵能很高，與自由分子中的主要化學鍵結能相當，因此吸附能較大，要逐出被吸附的物質需要較高的溫度，而且被吸附的物質即使被逐出，也已經產生了化學變化，不再是原來的物質了。由於表面位置並非完全相同，原子在表面上的吸附熱，會隨著氣體

吸附量的增加而減少，一般催化劑都是以這種吸附方式起作用。

1. 物理吸附法

此法是以碳素系及 zeolite 固體吸附劑來吸附二氧化碳，依其再生操作方式大致分為三種，一為以變化壓力的變壓吸附法 (Pressure Swing Adsorption, PSA) 法來達到吸脫附二氧化碳；另一為採用溫度變化的變溫吸附法 (Temperature Swing Adsorption, TSA) 法來進行吸脫附二氧化碳，有時也可採用兩種方式的組合型態來吸脫附二氧化碳，如變溫變壓吸附法 (Pressure Temperature Swing Adsorption, PTSA)；其他的尚有真空變壓吸附法 (Vacuum Swing Adsorption, VSA) 和低電壓電流再生吸附法 (Electrical Swing Adsorption, ESA) 法。ESA 是對吸附物通以低電壓的電流再生，但此法業界較少使用。物理吸附法的優點是操作較簡單及維修容易，但是其缺點是需先對在廢氣中之 SO_x 及水氣等做前處理，以避免這些氣體毒害吸附劑，且因吸附劑吸附二氧化碳效率低，通常需加裝二段以上之吸附系統以增加二氧化碳的吸附量，因此目前大處理量之實際應用案例少，應用範圍較窄。目前工業上用來進行 CO_2 與氫氣分離之分子篩以 13X(zeolite) 最多，其性質如表 2-3 所示。13X 的沸石是指 X 型晶體結構的鈉型，是一種鹼金屬銻鋁酸鹽。這類 X 型的分子篩，具有較大的孔徑，能吸附臨界直徑小於 10Å 的分子，同時也具有較高的吸附容量，以及較佳的質傳速率。

它的用途有稀有氣體跟氫氣等氣體的乾燥、深冷法設備中脫除水份與二氧化碳、液態碳氫化合物與天然氣的脫硫和用作催化劑載體。以下分別為變壓吸附法及變溫吸附法的介紹：

(1). 變壓吸附法

變壓法提純或分離單元是根據恆定溫度下混合氣體中不同組份在吸附劑上吸附容量或吸附速率的差異以及不同壓力下組分在吸附劑上的吸附容量的差異而實現的，由於採用了壓力漲落的循環操作，強吸附組份在低分壓下脫附，吸附劑得以再生；吸附劑的使用壽命一般為十年以上，所以PSA過程基本是無原料消耗過程。



(2). 變溫吸附法

變溫吸附法或變溫變壓吸附法是根據待分離組份在不同溫度下的吸附容量差異實現分離，由於採用溫度漲落的循環操作，低溫下的被吸附的強吸附組份在高溫下得以脫附，吸附劑得以再生，冷卻後可再次於低溫下吸附強吸附組份。確定是否採用吸附法分離的主要依據為待分離物和吸附劑之間的吸附關係，如圖2-3所示在不同溫度下 T_2 、 T_A 、 T_0 和 T_1 的氣體吸附量隨壓力及溫度變化的情形：對於污染排放物如果 P_A 與 P_0 的吸附容量差別較大，則可考慮PSA技術；若污染排放物於 T_2 與 T_1 間的吸附量差別較大時，可考慮採用TSA技術〔38〕。

表2-3 13X沸石性質介紹

性能	單位	
形狀		球
標準孔徑	(A)	10
直徑	mm	3.0-5.0
粒度	%	≥ 96
堆積密度	G/ml	≥ 0.60
磨耗率	%	≥ 0.20
抗壓強度	N	≥ 60/p
靜態水吸附	%	≥ 25
二氧化碳空氣處理量	NL/g	≥ 14
二氧化碳吸附量	g/g	≥ 17.5
包裝水含量	%	≥ 1.5
吸附分子	有效直徑 < 10A 的分子	
排出分子	有效直徑 < 10A 的分子	

參考資料：陳君豪(2001) [38]

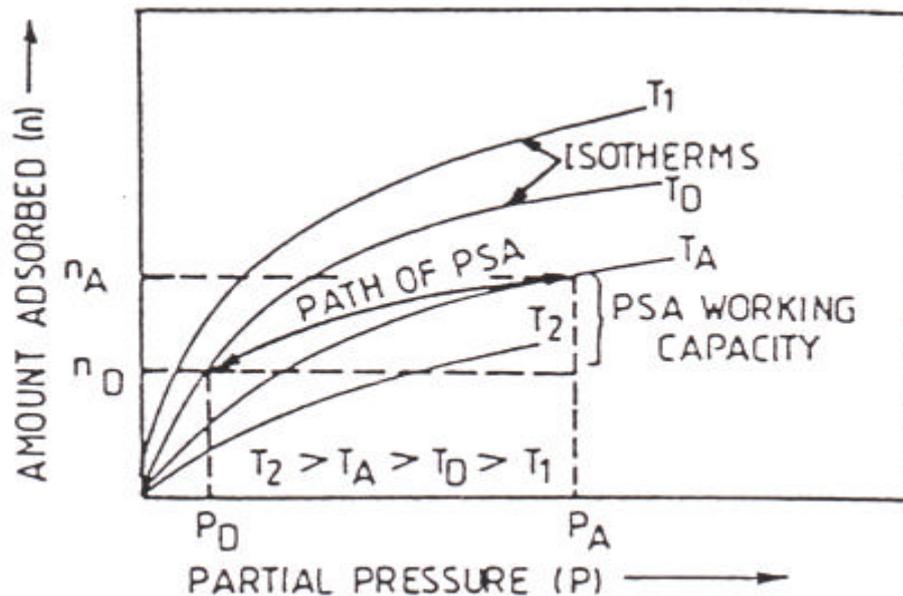


圖 2-3 氣體吸附量隨壓力及溫度變化的情形

參考資料：陳君豪(2001) [38]

2.化學吸附法

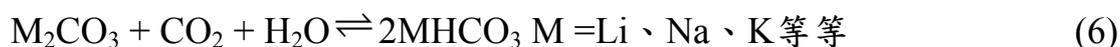
利用 CO₂ 跟吸著劑表面伴隨的化學反應來捕獲 CO₂，以從混合的煤氣中分離 CO₂。

(1). 無機鹼

CO₂ 呈弱酸性因此能和固體的無機鹼產生反應，捕捉 CO₂ 後會產生碳酸鹽或碳酸氫鹽，如(4)和(5)式。



但這些產生的碳酸鹽如果要再生使用需要使用高溫來分解(分解溫度最低的 MgCO₃ 的分解溫度 600°C)，再生鹼需要大量的能量所以並不實用。另外氫氧化鈉及氫氧化鉀易受潮，也因此使得這些固體的處理更加困難，如果能有效的利用廢熱來進行再生工作，則可大幅減少能量的消耗；利用生成的碳酸鹽、CO₂ 和水一起反應成碳酸氫鹽也是可行的如(6)式。



這些的反應與下面敘述的熱碳酸鉀法相同，不過熱碳酸鉀法是使用

碳酸鉀的水溶液作為吸收液。因為固體的碳酸鹽或碳酸氫鹽易受潮導致體積膨脹，這些固體鹽若直接用於CO₂的回收使用，在吸附塔建造的工藝方面將有困難且不實用。如果能在多孔隙材料的細孔上保持像這樣易受潮的固體鹽，則可能迴避有關吸附劑本身受潮的問題。至少直接使用固體的無機鹼鹽進行CO₂的捕捉和分離被認為目前工藝上有所困難。

(2). 固體胺

如果將無機的強鹼鹽改變，而使用弱鹼性的胺來替代的話，能使捕捉的CO₂更為容易再生分離。因為在太空站和潛水艇等封閉的空間中，由於人類長期間的逗留所產生的CO₂，就是利用固體胺的方法來去除空氣中的CO₂。這些固體胺和適度的水分共存下能捕捉CO₂，在100°C左右的水蒸氣加熱下或者減壓下，因為外部加熱使捕捉到的CO₂又被分離。吸附能力是看吸附劑重量。像這樣固體胺在有水蒸氣存在下使用100°C以上的高溫，便能使胺基分解而能將CO₂回收分離，因此在吸收CO₂時儘可能要在低的溫度下使用。目前該方法只適用於小流量系統的階段 [39]。

2.1.2 吸收法

吸收法根據溶液吸收CO₂的方式和分離CO₂回收的方法分為2種，有隨著物理溶解的物理吸收法和吸收液中的化學物質和CO₂產生化學反應

的化學吸收法。

1.物理吸收法

物理吸收法的原理是透過交替改變二氧化碳和吸收劑（通常是有機溶劑）之間的操作壓力和操作溫度以實現二氧化碳的吸收，從而達到分離處理二氧化碳的目的。其優點是在高壓及低溫的條件下吸收，吸收容量大，吸收劑用量少，且吸收效率隨著壓力的增加或溫度的降低而增加。在整個吸收過程中不發生化學反應，因而消耗的能量要比化學吸收法要少，而在吸收飽和之後，採用降壓或常溫氣提的方式將二氧化碳分離而使吸收劑再生。物理吸收法中常用的吸收劑有丙烯酸酯、甲醇、乙醇、聚乙二醇及聚乙二醇二甲醚等高沸點有機溶劑。目前，工業上常用的物理吸收法有 Fluor 法、Rectisol 法、Selexol 法等，Rectisol 法和 PSA 為目前歐洲在處理氫氣和二氧化碳分離時的主要分離法。物理吸收法由於 CO_2 在溶劑中的溶解遵循亨利定律，因此僅適用於 CO_2 分壓較高的條件，且吸收劑會因硫化物劣化而減少再生次數。

2.化學吸收法

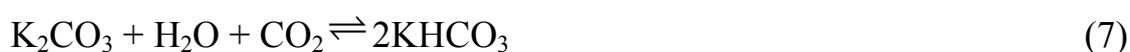
與物理吸收法不同，化學吸收法是吸收劑與二氧化碳發生化學反應來達到回收二氧化碳並利用其逆反應進行吸收劑再生，因此化學吸收法較物理吸收法來的有效率，其能獲得較高的二氧化碳脫除率且適合於處理二氧

化碳分壓低的混合氣體。在移除二氧化碳之前，先行將混合氣體冷卻，及盡可能除去其中的雜質如硫化物，粒狀物等，然後氣體通過一吸收容器 (absorption vessel)，但是真正移除二氧化碳的是與此吸收容器相接連的化學吸收劑，二氧化碳與吸收劑發生化學反應，形成鍵結較弱的化合物，吸收飽合後在一再生管(recovery column)中加熱，發生吸收二氧化碳的逆反應，二氧化碳被釋放出來，如此吸收劑得以再生，與此同時，釋放的二氧化碳於再生管中被壓縮後運送，此法可回收 98% 的二氧化碳，而純度可達 99% 以上。但其缺點有以下三點：溶劑與其他氣體(如 O_2 、 SO_x 或 COS) 發生不可逆的化學反應，使吸收劑之再生次數減少，因而增加操作成本；由於吸收劑多為鹼性溶液，會對吸收塔、再生塔及周邊管線造成腐蝕作用；操作變數較多，因此操作較為繁瑣。由於二氧化碳為酸性氣體，故一般選用具有鹼性之吸收劑，並將常用之方法簡述如下：

(1). 熱碳酸鉀吸收法

此法最初是在美國開發利用煤合成液體燃料方案中的一部分發展而起的，主要是利用碳酸鉀溶液吸收二氧化碳反應產生碳酸氫鉀。再生的話，將已吸收二氧化碳的碳酸鉀溶液加熱到碳酸氫鉀的分解即可發生逆反應，產生二氧化碳並將反應生成的碳酸鉀再使用。50年代初此法發展為活化熱碳酸鉀法，因為將吸收二氧化碳的溫度提升至 $105\sim 120^\circ C$ 及

壓力提高至2.3MPa，且在同溫度下採用降壓的方法來再生吸收劑，其結果是增加反應速率及吸收容量，但吸收速率仍慢，而且由於溫度的提升會造成嚴重的腐蝕，故加入活性劑來提高吸收與再生速率並減輕腐蝕，因而稱為活化熱碳酸鉀法。常用的活性劑有無機活性劑(砷酸鹽、硼酸鹽和磷酸鹽)和有機活性劑(有機胺和醛、酮類有機物) 如(7)式。



(2). 醇胺吸收法

一般常用之醇胺類(alkanolamines)有一級醇胺(如MEA)、二級醇胺(如DEA、DIPA)及三級醇胺(如MDEA、TEA)。一級醇胺和二級醇胺具有強的鹼性，故其與二氧化碳反應具有較快的速率，但由於反應形成的產物為carbamate，使得其吸收容量限制於0.5mol-CO₂/mol-醇胺，由下列反應式(8)可看出。



三級醇胺因鹼性較弱而降低與二氧化碳反應的速率，然而其吸收容量卻能達到1.0mol-CO₂/mol-醇胺，因此雖然其吸收速度較慢，但是可以透過添加“加速劑”--DEA或是piperazine等，使之具有吸收速度快且較不易被腐蝕的優點。近來，立體障礙醇胺(如AMP)被使用來代替傳統醇胺作為吸收劑，因其具有較快之吸收速率且能如三級醇胺具有

1.0mol-CO₂/mol-醇胺的高吸收容量。另外，混合醇胺也是目前研究方向之一，因混合醇胺是溶液中混有兩種以上之醇胺溶液，綜合各級醇胺的優點，故具有快吸收速率與高吸收容量之特性，常使用之混合醇胺有 MEA-MDEA、MEA-TEA、DEA-MDEA、DEA-TEA、DEA-AMP、MEA-AMP及DEA-TEA-AMP等〔39〕。Mitsubishi Heavy Industries及Kansai Electric Power Company 使用代號為KS-1之溶劑取代MEA，據稱可使用較低之吸收液流速、降低再生溫度及降低其與CO₂之反應熱，此外即使存在氧時，在130°C時仍不具腐蝕性，因之現有許多回收CO₂工廠已使用KS-1為吸收溶劑，圖2-4即為KS-1回收二氧化碳的流程圖。



2.1.3 薄膜分離法

使廢氣通過polyamide resin及cellulose acetate等薄膜，選擇性將二氧化碳與其他氣體分離，此法需在高壓條件下進行，壓力大約為17~35 atm，其主要優點為省能、不會造成環境污染、操作簡易、屬於清潔生產技術、設計上較具彈性、沒有Moving Parts因而易保養等，但其缺點為薄膜耐久性差，且分離效率低，因此需要使用二段以上之薄膜分離程序，才能達到一定的分離效率，故較少應用於實廠內，高效能的薄膜與便宜的模組仍然是最大的問題所在。另外，可利用浸潤的微孔薄膜或其他多孔材料為支撐體，經浸泡使孔洞充滿可以吸收二氧化碳的液體(如MEA或DEA)，此方式

若能改善其回收效率，未來應該會有不錯的應用前景。圖2-5為薄膜分離機制示意圖，薄膜可分為多孔性薄膜與緻密性薄膜兩種，多孔性薄膜的穿透機制可分成三種，如圖2-5中的a、b、c所示：

- a. 孔徑遠大於溶質與溶劑分子時，不論溶質或溶劑皆可穿透薄膜。
- b. 孔徑略大於溶質與溶劑分子時，則以吸附與擴散方式通過薄膜。
- c. 孔徑介於溶質與溶劑分子之間時，以分子篩為主。

緻密性薄膜的分離機制則以溶解擴散(Solution – Diffusion)為主，如圖2-5中d所示，其分為三個步驟：

1. 分子在薄膜表面產生吸附並溶解到薄膜內。
2. 分子在薄膜內部進行擴散。
3. 分子由另一端脫附而離開薄膜〔40〕。

將薄膜分離常用的方法簡述如下：

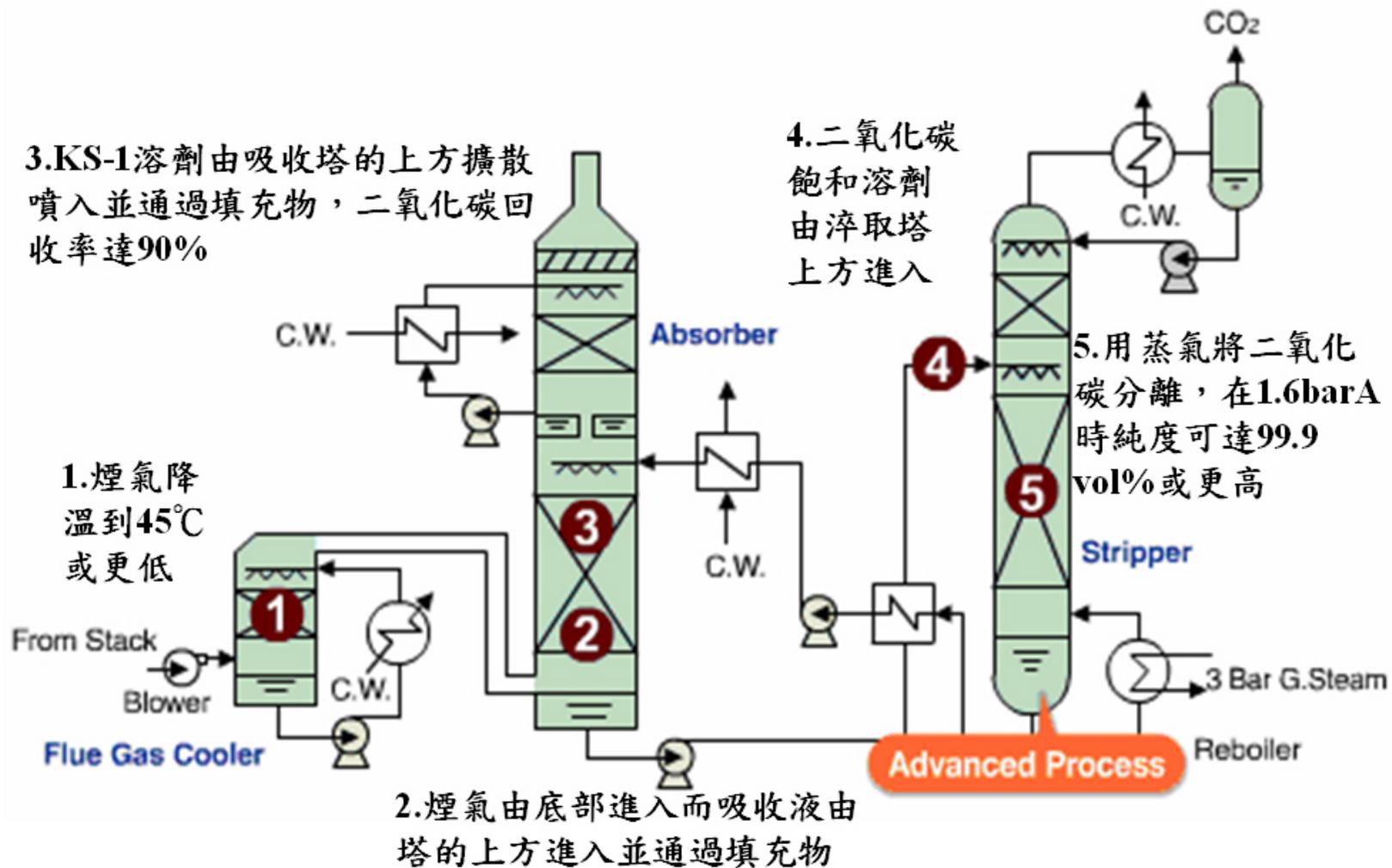


圖 2-4 KS-1 回收二氧化碳的流程圖

資料來源：三菱重工業株式會社網頁〔41〕

1. 高溫薄膜分離法

此法能在高溫環境下(370°C)回收二氧化碳。另外也能在天然氣中從二氧化碳分離出氫氣，並能從甲烷氣中分離二氧化碳缺點是對高分子材料而言，氣體透過率及分離度往往互相衝突，即分離度大者透過率低反之亦然。

2. 高分子薄膜

在室溫下操作時，此法能得到CO₂對N₂之高選擇率（表2-4）；但當溫度升高時，選擇率即會下降，此外薄膜的穩定性也會大幅下降，使得其較難應用於排放氣中CO₂之回收，圖2-6為一利用高分子薄膜以分離CO₂與N₂之範例製程。



3. 無機膜

無機膜主要分為金屬膜與陶瓷膜。一般而言，金屬膜主要為不銹鋼、鈦及鈦合金、鎳或鋳等金屬材質所製成的緻密性薄膜，其在工業上幾乎僅應用於氫及氧等氣體之穿透，且穿透速率甚低，因而不太適用於自排放氣中回收CO₂。至於陶瓷膜大多是由氧化鋁、氧化矽、氧化鋯、二氧化鈦、碳化矽、沸石等所製成之多孔性薄膜。陶瓷膜中的沸石薄膜(Zeolite Membrane)近年來在分離上的應用上越來越多，例如同分異構物的分離、自燃燒氣體中回收二氧化碳、醇水溶液的分離等。

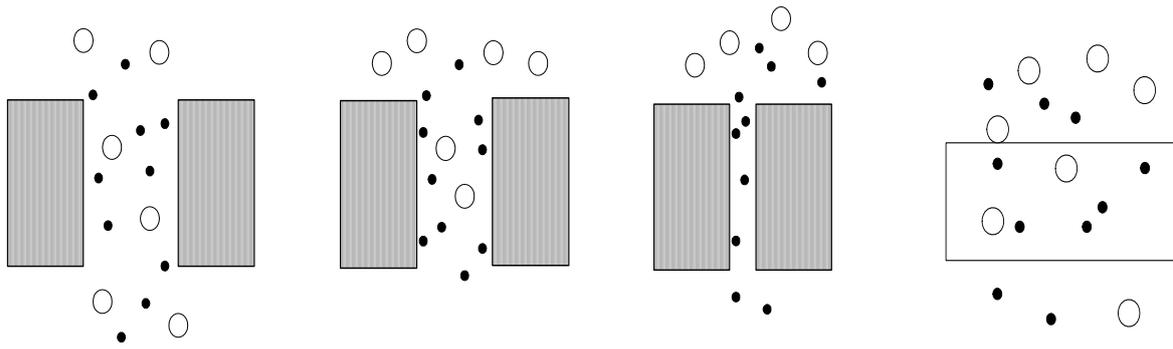


圖2-5 薄膜分離機制示意圖

資料來源：以薄膜回收二氧化碳之技術手冊〔40〕

表2-4 不同高分子薄膜材質在CO₂/N₂系統中之選擇率

薄膜材質	溫度, °C	選擇率
Polyetherimide	21 – 70	19 – 35
Poly(ethylene oxide)	25	69 – 84
	50	38 – 46
Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin)	25	63
Cellulose Acetate	25	50
Polyimide	25	25
Polycarbonate	25	40
Poly(3-dodecylthiophene) (PDDT)	25	9.4
Hydrazine PDDT	25	12
Diethoxydimethylsilane on ester of cellulose	25	11.5

資料來源：以薄膜回收二氧化碳之技術手冊〔40〕

4.液膜

液膜之發展最早見於1967年，Ward 與 Robb 利用多孔性醋酸纖維膜發展之固定式液膜(Immobilized liquid membrane, ILM)研究。後來1974年Schultz與Goddard與1977年Smith et al.將此稱為支撐式液膜，由於支撐式液膜最大之問題是液膜的穩定性，因為在進行操作時，液膜溶液容易因揮發而流失，為了克服前述問題，即發展含浸液體式之中空纖維薄膜(Hollow fiber contained liquid membrane, FCLM)，將萃取劑含浸於兩水溶液之間的薄膜中，目前該技術尚在實驗室階段〔39〕。

2.1.4 富氧燃燒法



讓化石燃料使用純氧燃燒，使廢氣中的CO₂濃度提高100%附近再進行回收。廢氣(CO₂)的一部分回收，殘餘和燃燒用的純氧混合濃度調整利用。因為使用純氧燃燒有一定的困難因此將廢氣中的CO₂再循環，混合從空氣中分離出來的純氧，根據適當的O₂/CO₂混合比例和化石燃料進行燃燒。這個方法，能提高廢氣中的CO₂濃度在95%以上，再利用低溫冷凝法回收CO₂進行利用。美國有國立研究中心進行煤燃燒的測試(煤400kg/h)，並探討燃燒爐內的溫度分佈，傳熱狀態等，目前可以得到CO₂濃度在94~95%之間的廢氣〔39〕。

2.1.5 低溫冷凝法(低溫蒸餾法)

此法主要利用兩階段壓縮冷凝方式（低溫 -60°C 、高壓 40atm ）將二氧化碳液化或固化成乾冰，然後以蒸餾方法將液態或固態二氧化碳中之不純物分離出來，使二氧化碳純化，其中之不純物包括 SO_x 及 NO_x 等，純化後之二氧化碳可經過物理處理於深海或是再利用。此法針對 CO_2 濃度高的煙道排氣，因此可望在燃燒前捕集及氧氣燃料燃燒的程序中使用，而目前則是廣泛應用於高濃度 $\text{CO}_2(>90\%)$ 的純化，此法優點在於捕集後的 CO_2 就是固態或液態的了，便於接下來的運送，缺點是降溫以凝固 CO_2 的能量消耗非常驚人。該裝置構成複雜、設備費高且因為氣體的回收需降溫及降壓需要消費能量，因此該法被普遍認為不合適處理較低濃度的 CO_2 等，在 CO_2 濃度比較低的燃燒尾氣的回收比較難適用〔39〕。

關於本節所介紹的 CO_2 分離和回收技術的原理、特性、經濟評估及相關課題等都歸結在表2-5裡。

表 2-5 CO₂ 分離和回收技術總結(1/2)

		化學吸收法		化學吸附法 半乾式 Ca(OH) ₂	物理吸收法	物理吸附法
		醇胺法	熱碳酸鉀法			
原理		利用胺系吸收液的化學反應分離 CO ₂ 。	利用碳酸鉀吸收液的化學反應分離 CO ₂ 。	利用氫氧化鈣吸收液的化學反應分離 CO ₂ 。	對甲醇等吸收液用物理方法吸收，使用減壓、加熱回收 CO ₂ 。	使用吸附劑吸附 CO ₂ ，在利用減壓、加熱再生吸附劑。
材料		arukanoruamin 等	碳酸鉀溶液	氫氧化鈣溶液	甲醇，聚乙二醇系溶液等	沸石，活性炭等
特性	優點	常壓下操作，適合 CO ₂ 濃度低的煤氣。大規模化比較容易。	比胺法的熱效率高。沒有硫氧化合物使吸收液退化的問題。	氫氧化鈣由碳酸鈣產生台灣蘊藏量豐富。可操作溫度較高>100°C	需要的能源比化學吸收法小。硫氧化物不會使吸收液退化，腐蝕性低。	裝置簡單，適合中小規模機械設備。中小規模比化學吸收法在成本上有利。
	缺點	在吸收液的再生上需要較大能源。廢氣中的雜質易使吸收液惡化。	如果用於廢氣需要加壓，增加能源的耗用。吸收液的反應性很低，腐蝕性高。	和廢氣中 SO _x 產生 CaSO ₄ 不易再生	如果用於廢氣需要加壓，增加能源的耗用。吸收液的汽化損失大。	在吸附劑的再生上需使用較大的能源。NO _x 和 SO _x 需要的事前消除。電子管的轉換頻繁，表面容易產生耐久性的問題。
經濟評估		約 1.3927 NT/kWh (電力包括液化) 0.53~0.78 kWh (el.)/kgCO ₂ *	0.41~1.1 kWh (el.)/kgCO ₂ *	2.3 NT/ kg of CO ₂ (不再生) 0.63 kWh (el.)/kgCO ₂	發電成本增加 1.3 倍 (煤炭氣化複合發電廠適用) 0.09 kWh/kgCO ₂ *	4.5402 NT/Nm ³ -CO ₂ (適用於煉鐵廠熱風爐的廢氣) 4.6795 NT/Nm ³ -CO ₂ (適用於燃燒的廢氣)
相關課題		再生吸收液的能源降低。廢氣中的雜質對吸收液惡化的改善對策。	因需加壓下才適合吸收，對於一般廢氣使用較困難。	單獨使用氫氧化鈣溶液吸收效率不高，需混合其他鹼液增加效率。	因需加壓下才適合吸收，對於一般廢氣使用較困難。	因為沒有大規模化的實際成績，為了大規模化需要開發新技術。
其他		在美國有使用的例子用在天然瓦斯燃燒的廢氣。	已有商業化產品應用於油氣開採上。	目前有許多用於除酸系統中	適用於需加壓煤氣的煤炭氣化複合發電廠有使用前途。	在日本的煉鐵廠對熱風爐瓦斯和轉爐瓦斯有使用的例子。

資料來源：有關全球變暖對策技術開發的調查/CO₂ 分離回收技術的調查研究〔42〕

*The Energetics of Carbon Dioxide Capture in Power Plants〔43〕

表 2-5 CO₂ 分離和回收技術總結(2/2)

		薄膜分離法			富氧燃燒法	昇華法	低溫冷凝法
		高分子膜	液膜	無機膜			
原理		利用對高分子膜的氣體的透過速度的差異分離 CO ₂ 。	根據膜的選擇性來保存並輸送 CO ₂ ，以分離 CO ₂ 。	利用在多孔質的無機膜的分子流，表面擴散流等分離 CO ₂ 。	讓礦物燃料用氧燃燒，使廢氣中的 C O ₂ 濃度提高 100% 到附近回收。	利用 LNG 冷熱冷卻廢氣，讓 CO ₂ 昇華作為乾冰回收。	壓縮液化包含 CO ₂ 的煤氣，利用凝結溫度的差異使用蒸餾分離 CO ₂ 。
材料		聚醯亞胺膜，醋酸纖維素膜，porisuruhon 膜等	醋酸纖維素膜+重碳酸鈉鹽等	多孔質玻璃，氧化鋁多孔體	-	-	-
特性	優點	裝置簡單，適合小規模機械設備。 因為不伴隨相位改變能源消耗少。	比高分子膜有較高的 CO ₂ 選擇分離效果。	耐熱性佳，適合在高溫的 CO ₂ 分離。	因為回收尾氣中的不純物沒有關係的 CO ₂ ，適合煤炭燃燒。 大容量化容易。	低成本且清潔的。	適合大量和高純度的瓦斯的製造。
	缺點	膜的成本非常高。 用於一般廢氣需要事前消除固體粒子和液體成分。 CO ₂ 回收率低。	由於乾燥使的功能下降等等穩定性有問題。 CO ₂ 的透過速度比高分子膜劣。		為了製造氧使用深冷分離法等等，需要很大的能量。	LNG 儲藏設施和機械設備需要將近一(以上)平方公里的面積。	設備費用高，對低濃度的 CO ₂ 廢氣不適用。
經濟評估		0.9214 NT/kgCO ₂ (1.6194 NT/kgCO ₂ 包括液化；適用於 100MW 級煤炭火力電廠)	-	-	發電成本增加 1.8 倍 (適用於粉煤煤炭火力發電)	-	-
相關課題		膜的分離能力，可靠性，耐久性的提高等。	CO ₂ 透過速度及 CO ₂ /N ₂ 透過係數比的提高。 穩定性的提高。	透過分離機構的闡明。 CO ₂ /N ₂ 透過係數比的提高(高溫)，耐久性的確認。	氧製造裝置的動力削減，所要空間的討論等。	防止乾冰對傳熱管的粘著，除濕裝置的性能提高等。	-
其他		在天然氣或瓦斯的純化使用、裝填瓦斯有使用的例子。	現在還在基礎的研究階段。	用於高溫廢氣有充分的研究，但 CO ₂ /N ₂ 透過係數比未充分討論。	在南非的粉煤煤炭火力發電廠有整套設備實際的運作成績。	現在處於重要技術的開發階段。	對於 CO ₂ 分離回收的適用較難，不過對於回收後的精製較有效。

2.2 金屬氧化物吸附原理

藉由氣相 CO_2 和固體金屬氧化物(MO)反應產生 MCO_3 (碳酸化)，當MO達轉化能力的極限，可藉由加熱再生排出 CO_2 ，還原生成MO (鍛燒再生)，如(9)和(10)式所示。



MO的選擇必須根據MO碳酸化(carbonation)/鍛燒(calcination)的溫度範圍來選擇， MCO_3 的鍛燒溫度若 $>1000^\circ\text{C}$ 的金屬氧化物則不適合因為耗能。MO之鍛燒溫度如下所示：



1. CaCO_3 : $\sim 750^\circ\text{C}$
2. MgCO_3 : $\sim 385^\circ\text{C}$
3. ZnCO_3 : $\sim 340^\circ\text{C}$
4. PbCO_3 : $\sim 350^\circ\text{C}$
5. CuCO_3 : $225\sim 290^\circ\text{C}$
6. MnCO_3 : $\sim 440^\circ\text{C}$
7. 溫度範圍 : $200\sim 800^\circ\text{C}$

因為碳酸化的溫度低於鍛燒溫度，因此這些MO可於煙道氣條件下進

行碳酸化反應(捕集CO₂)。Gupta and Fan [44] 以ZnO、MgO、CuO、MnO₂、NiO、PbO及CaO等MO進行CO₂分離實驗，發現除了CaO外，其餘MO的重量增加率皆低於0.2%，所以在上列的金屬氧化物中CaO是較佳的吸附劑。由圖2-7中可以發現在溫度為225°C時碳酸化的速率急速增加(重量快速增加)，當溫度約在600°C時，碳酸化的速率變慢(由於CaCO₃層的阻礙)，當溫度達900°C，開始進行逆反應由CaCO₃鍛燒生成CaO。圖2-8為石灰石在100次吸脫附前後用掃描式電子顯微鏡拍攝的照片。使用金屬氧化物吸附劑的優點如下：

1. 煙氣條件下即完成 CO₂ 分離



一般石化燃料的燃燒源溫度約在800~120°C，壓力是低於大氣壓(subatmosphere)，一般火力發電廠煙道氣中CO₂濃度約5~30% [37]，在低溫高壓的情形下sorbent的吸附越佳，但以現有的煙氣狀況要達到此種條件需要耗費大量的成本，而使用MO系統即可在既有的煙氣條件下獲得很好的捕集率。經由冷卻、壓縮、液化可得到很純的CO₂。

2. MO 通常具備高吸附容量(g CO₂/ kg sorbent)

(1) MEA : 343 g of CO₂/kg

(2) silica gel : 13.2 g of CO₂/kg

(3) activated carbon : 110 g of CO₂/kg

(4) CaO-based : 393 g of CO₂/kg (假設 50%CaO 重複循環使用)

劑量需求少、反應器小、低壓降等優點。

3.經處理後的煙道器殘餘的 CO₂ 很少。

4.再生過程可產生非常純的 CO₂。〔45〕



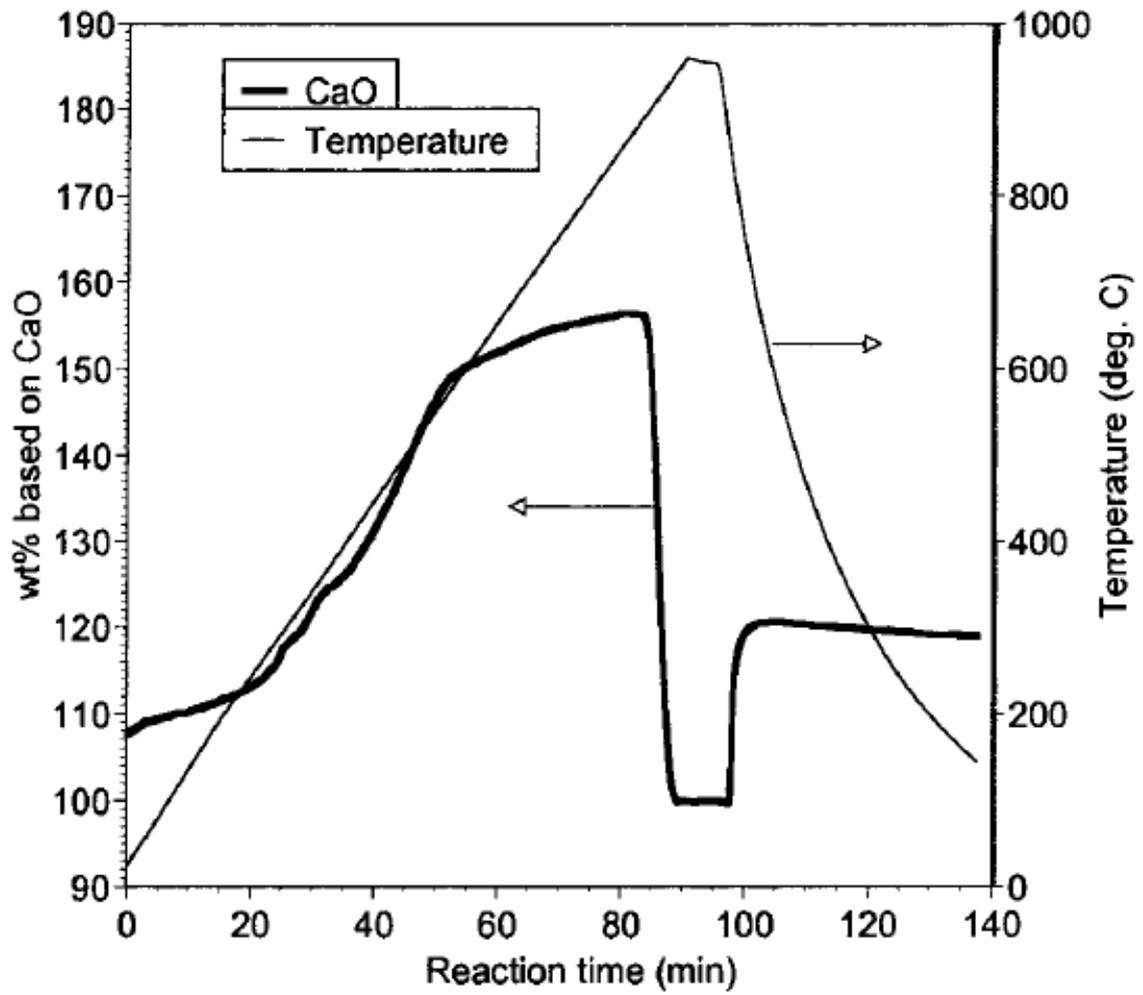
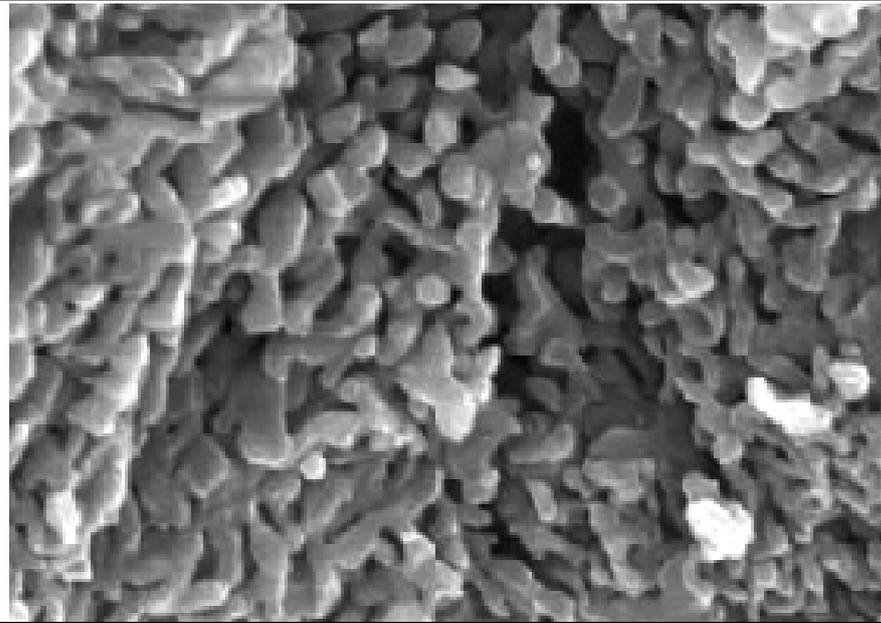
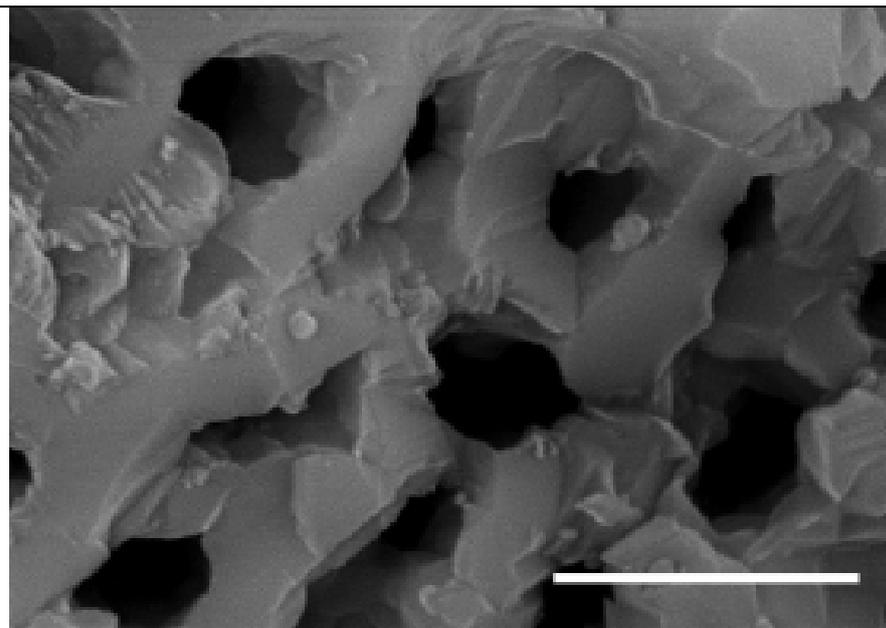


圖 2-7 氧化鈣在 TGA 中進行碳酸化反應

資料來源：Gupta et al. (2002) [44]



(a) 新鮮的石灰石鍛燒後表面的照片.



(b)和 a 一樣的石灰石經過 100 次碳酸化/鍛燒後的表面的照片(Scale bar 為 $2\mu\text{m}$.)

圖 2-8 石灰石 100 次吸脫附前後表面結構比較

資料來源：Alvarez et al. (2005) [46]

2.3 CaO 捕獲二氧化碳文獻回顧

由前面1.1節可以知道二氧化碳主要是由化石燃料的燃燒所產生，而燃燒過程將產生高溫，因此高溫的CO₂吸收劑應具有以下幾個特性：綜合以下述4點，氧化鈣吸收劑具有所有的優點。

1. 在 600 ~ 700°C 範圍內，具有較高的反應速率
2. 化學穩定性高，即多次反覆利用後仍具有較高的吸收活性
3. 具有較高的機械穩定性，即耐磨損性
4. 可以大規模生產且價格廉價、容易取得



碳酸化/鍛燒(CaCO₃/ CaO)循環過程這概念最早是1867年提出，在1931年Glued等〔45〕就採用CaO吸收水煤氣反應產生的CO₂，促進CO轉化和CO₂分離，製備高純氫氣。1966年Curran等〔45〕提出用鈣基吸收劑脫除煤炭氣化的過程中所產生的CO₂，但當時CO₂釋放入大氣當中並不是一個重要的議題，也應此沒有在進一步的研究；1976年時Squires於煤炭氣化所產生的混合氣體中(gasification of carbon)加入石灰處理CO₂，同樣也未受到大家的注意。一直到了1994年Han等〔45〕提出了利用碳酸化/鍛燒的可逆反應，作為製氫過程中高溫分離CO₂的方法，這種思考才重新引起大家的注意。Shimizu等〔45〕採用雙流化床反應器對燃燒過程中脫除煙氣中的CO₂進行了研究，Abanades等〔15〕分析了CO₂與石灰反應時的轉化極限，

提出了吸收劑最大吸收能力只與循環次數有關的半經驗模型。在此同時，加拿大的CANMENT能源技術中心和日本的CCUJ都相繼展開了這方面的研究工作〔45〕。

Abanades和其研究夥伴先後進行了許多以石灰石經鍛燒後作為CO₂吸收劑的相關研究，2002年Abanades單獨發表“The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃”〔47〕後，一直到2006年和Grasa一起發表“CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles”〔15〕該研究將Abanades歷年來的研究資料都納入其中，並進行了一系列CaO轉化率的研究，也推導出一些公式，分別為(11)~(13)式〔47〕〔48〕〔15〕，(13)為Abanades 2006年在Ind. Eng. Chem. Res.期刊上所發表，用於推導X_N時較為可靠，公式(13)相關參數如表2-6所示〔15〕。

$$x_{c,N} = f^{N+1} + b \quad (11)$$

$$X_N = f_m^N (1 - f_w) + f_w \quad (12)$$

$$X_N = \frac{1}{\frac{1}{1 - X_r} + kN} + X_r \quad (13)$$

圖2-9為Grasa et al.(2006)進行氧化鈣吸附二氧化碳循環500次的結果，圖2-10實驗條件和圖2-9一樣只是以不同結果作圖表示，由圖2-10中可

知道CaO初期轉化率衰退很快，但到了中期幾乎都可以維持0.1以上的轉化率，前面10次循環甚至維持在0.3以上〔15〕。

表 2-6 公式(13)相關參數

solids	$T(\text{calcination})$ (°C)	$t(\text{calcination})$ (min)	k	X_r
limestone ^b	<950	≤20	0.52	0.075
Gotland limestone ^c	<950	≤20	1.96	0.075
dolomite	900	≤20	0.28	0.22
limestone	950	20	0.73	0.075
	1000	20	1.73	0.075
limestone (ref 22)	>1200		2.11	0.06
dolomite	1000	20	0.39	0.11
limestone	950	2	0.48	0.075
		3	0.60	0.075
		10	0.76	0.075
		30	0.75	0.075
		60	1.00	0.075

^a Carbonation temperature 650 °C. ^b Compilation of experiments for limestones that have shown a similar performance, representing series from La Blanca, Piaseck, and Cadomin, Havelock; particle size from 0.1 to 1 mm; p_{CO_2} from 0.01 to 0.1 MPa. ^c Limestone showing a different performance during the experiments.

參考資料：Grasa et al.(2006)〔15〕

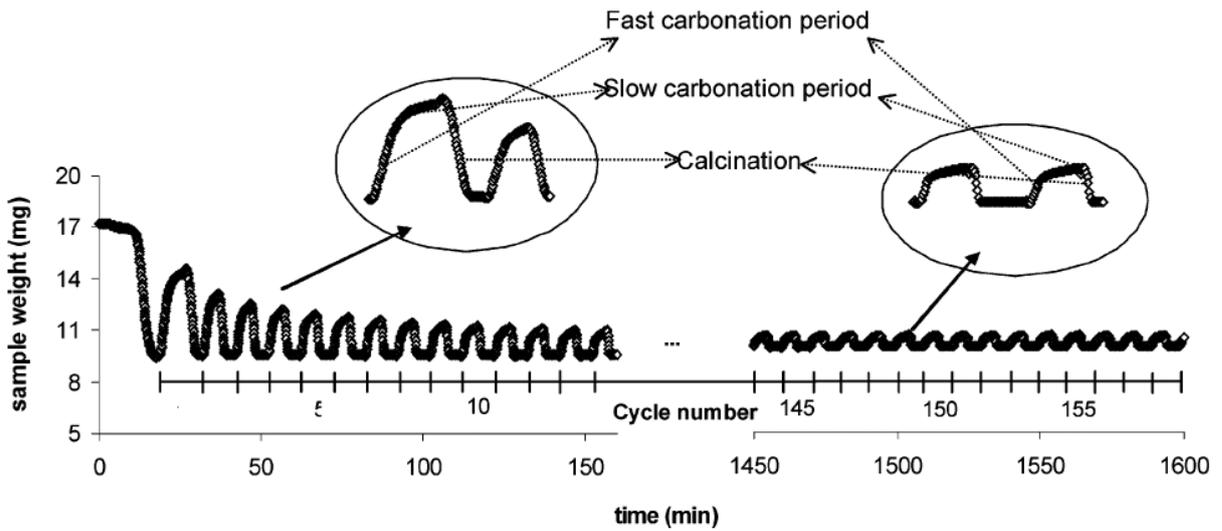


圖 2-9 以粒徑 0.4-0.6 mm 的氧化鈣通入二氧化碳在 850°C 下脫附 5 分鐘和 650°C 下吸附 5 分鐘循環 500 次，時間和重量的變化圖

參考資料：Grasa et al.(2006) [15]

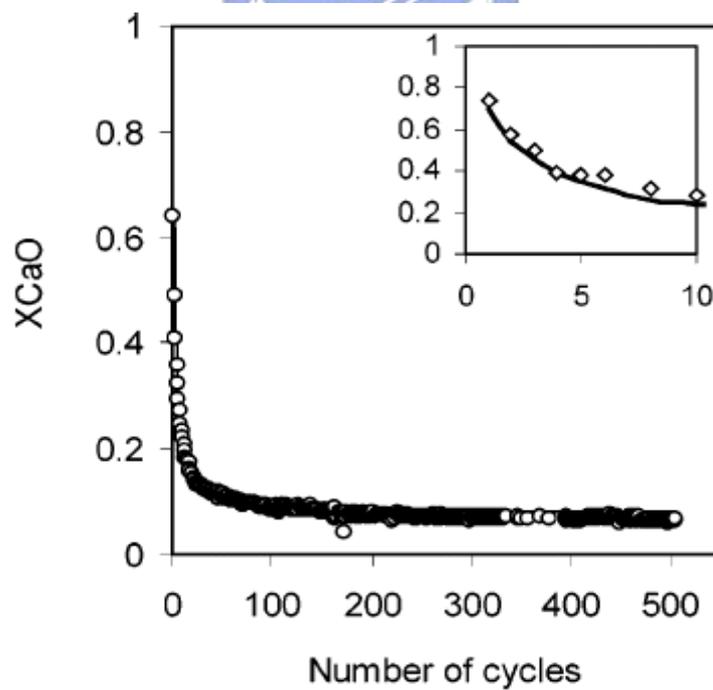


圖 2-10 實驗條件同圖 2-9，CaO 的轉化率和循環次數圖

參考資料：Grasa et al.(2006) [15]

2.4 CaO 的改質

天然CaO的主要缺點是當它從石灰石或白雲石(dolomite)鍛燒成CaO時，其孔徑大小是呈現微孔洞(microporous, < 2 nm)的狀態，在它和CO₂反應的過程中會生成一層很薄的CaCO₃(~100 nm) [49]，容易因填滿產生孔洞堵塞，進一步限制了CaO的轉化反應(減少約CaO化學計量的45~50%)，循環越多次，吸附能力(容量)遞減越快，因此有學者開始討論CaO的改質，增加CaO的吸附容量，CaO和CaCO₃的莫爾體積比較如下：

CaO : 17 cm³/mol

CaCO₃ : 37 cm³/mol



CaO的缺點還有鍛燒再生CaO的過程會排放CO₂，CaO使用量、鍛燒耗能與吸附劑回收比例之間的矛盾，若CaO用於高溫吸附則耗能的問題將容易解決，再生過程產生的CO₂配合水蒸氣的萃取跟低溫冷凝也可將問題解決。

2.4.1 濕式沉降處理程序

由Gupta et al. (2002)提出一種濕式沉降處理程序 (wet precipitation process) 製備沉積碳酸鈣(Precipitated Calcium Carbonate, PCC)：

1.PCC 製備：

- (1). 500 mL H₂O 加 0.0575g N40V 加 12.8 g Ca(OH)₂ 配成 2.56% 的 Ca(OH)₂ 此時 pH=12, Ca(OH)₂ 濃度是飽和濃度的 16 倍=>Ca(OH)₂ 懸浮液。加入 N40V 的目的是產生表面零電位，以利生成 CaCO₃。
- (2). 通入 CO₂ 持續監測 pH，通入 CO₂ 是為了產生 CO₃²⁻，能與 Ca²⁺ 生成 CaCO₃，圖 2-11 為 PCC 製備配置圖，圖 2-12 為不同濃度倍數的 Ca(OH)₂ (相對於飽和濃度) pH 值和反應時間的關係圖。

2. PCC 性質：

合成的沉積碳酸鈣，高表面積 (BET 60 m²/g)，PCC 的主要孔洞結構是中孔 (5~20nm)，使得由 PCC 製得的 CaO，較不受孔隙堵塞影響，CO₂ 轉化率可高達 90% 以上，即使是在超過 2 次的碳酸化與鍛燒反應的反覆循環，仍可維持原有的高轉化率 (>90%) [44]。

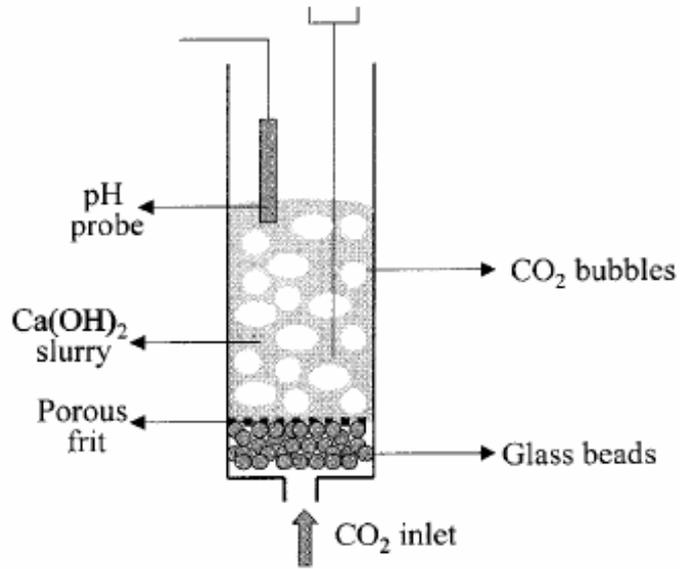


圖2-11 PCC製備配置圖

資料來源：Gupta et al. (2002) [44]

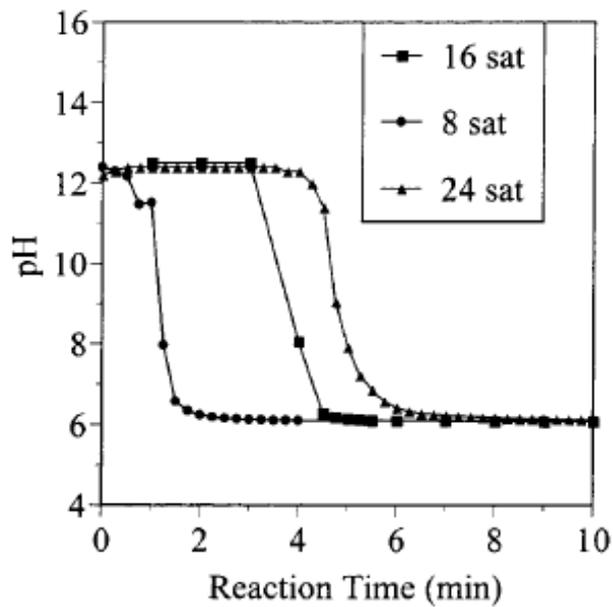


圖2-12 不同濃度倍數的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (相對於飽和濃度)pH值和反應時間的關係

圖

資料來源：Gupta et al. (2002) [44]

2.4.2 添加鹽類

Salvador et al. (2003)嘗試添加鹽類(如NaCl、Na₂CO₃)於石灰石中進行改質，結果如下：

1.在流體化床的測試：

添加NaCl、Na₂CO₃於石灰石中，CO₂的捕集容量逐次大幅下降，以添加0.5% NaCl為例，發現在第一次循環是40%，第三次已降至只剩5%。其原因可能是添加物在鍛燒過程生成覆蓋表面的物質，阻礙了CO₂吸收。但這情況在TGA test卻沒有出現。



2.在 TGA 的測試：

添加Na₂CO₃沒有影響其吸收容量，但添加NaCl卻造成初始吸收容量下降，只剩下50%，但後來的下降就非常少了，循環13次只有些微衰退。計算13次循環後結果添加NaCl吸收CO₂容量最高，因此由TGA數據可知添加NaCl能用來促進CO₂捕集，添加NaCl改變了吸附劑的孔洞大小結構。

於FBC系統，若以純100% CO₂將氧化鈣進行碳酸化，將有助於明顯改善氧化鈣對CO₂的捕集容量。不過這種情形在其他系統並沒發現〔50〕。

2.4.3 添加鹼金屬

Reddy and Smirniotis (2004)提出使用鹼金屬(alkali metals) 添加在CaO上能有效提升CO₂的捕集。

1. 製備方法：

使用初濕含浸法，取1公克的CaO到80 cm³ 鹼金屬前驅物的水溶液，加熱攪拌直到水分完全去除，125°C 乾燥一夜，在充滿氮氣的環境下，加熱到750°C 鍛燒5個小時。

2. 結果如下：

- 
- (1). 添加金屬於CaO造成吸附強弱的順序為Li < Na < K < Rb < Cs，Cs是最具正電性的鹼金屬。
 - (2). Cs/CaO展現最佳的能力且對於N₂及O₂零親和力，高CO₂吸附量，廣泛的吸收脫附溫度範圍，可高達700°C。
 - (3). 經XPS證明CO₂主要吸附在Cs₂O上而非CaO，表面原子的比例隨吸附量增加而遞增(~20%)，但更高吸附量並無法增加吸附，這是由於在CaO表面生成paracrystalline Cs₂O。
 - (4). 添加CsOH和Cs₂CO₃於CaO較添加CsCl更佳，這是由於在CaO表面生成高分散性的Cs₂O [51]。

2.4.4 前驅物製備CaO

Lu et al. (2006)使用不同的前驅物製備各種CaO，前驅物有 CaO、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在圖表中以 $\text{CaAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表示，每一種前驅物以加熱速率($10^\circ\text{C}/\text{min}$)從 50°C 加熱至 750°C ，並於 750°C 維持30分鐘使其完全鍛燒為CaO（在氮氣的環境下）〔52〕。結果如圖2-13所示這五種前驅物所生成的CaO晶體結構大致一樣，圖2-14為Gupta et al. (2002)將6種不同物質鍛燒成CaO所作的XRD分析，和圖2-13的CaO晶體結構也是一樣的。

表2-7為Lu et al. (2006)實驗中五種前驅物所生成的CaO的比表面積和孔隙的體積，表2-8為Gupta et al. (2002)實驗中8種不同物質的比表面積和孔隙的體積，這8種物質為LC(Linwood CaCO_3)、LC-CaO、dolomite(白雲石)、FCD-CaO(完全鍛燒的白雲石，fully calcined dolomite)、LH(Linwood $\text{Ca}(\text{OH})_2$)、LH-CaO、PCC和PCC-CaO，表2-7和表2-8中PCC的比表面積最大， $\text{CaAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -CaO的孔隙體積最大，由此可以判斷 $\text{CaAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -CaO的孔徑較PCC大，由圖2-15可以確定 $\text{CaAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -CaO的孔徑分布在大孔洞居多。

圖2-16為 $\text{CaAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -CaO在 700°C 下反覆進行等溫吸脫附，氣體濃度為(a) 30 vol % CO_2 混氮氣循環27次和(b) 10 vol % H_2O + 30 vol % CO_2 混氮氣循環17次。不加水經過 27循環轉換率仍有62%，而加水只有在循環17次以內維持62%的轉換率，因此 $\text{CaAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -CaO添加水會降低他的吸附能力。

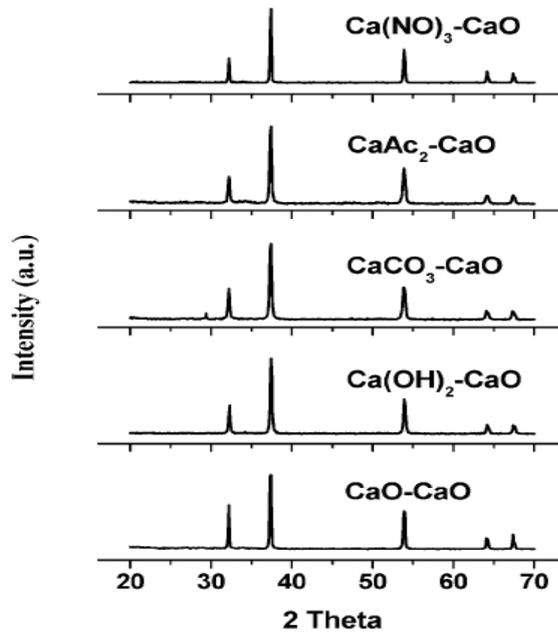


圖2-13 Lu et al. (2006)實驗中五種前驅物CaO的XRD分析

資料來源：Lu et al. (2006) [52]

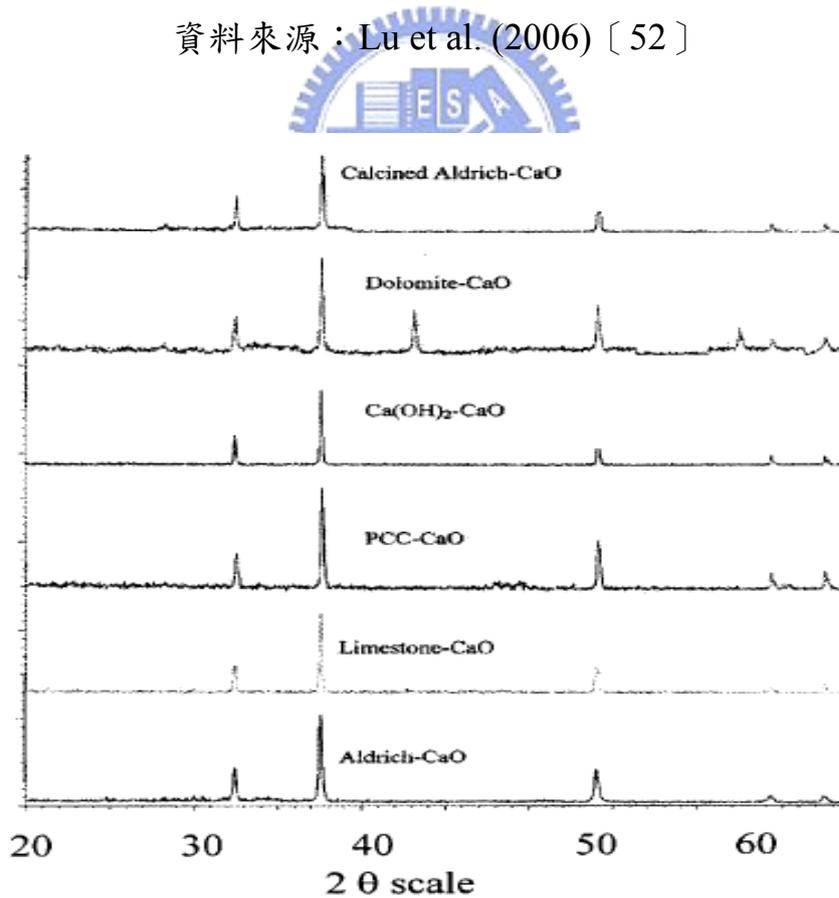


圖2-14 Gupta et al. (2002)實驗中六種不同來源CaO的XRD分析

資料來源：Gupta et al. (2002) [44]

表2-7 Lu et al. (2006)實驗中五種前驅物所生成CaO的比表面積和孔隙體積

sorbent	number of cycles	BET surface area (m ² /g)	pore volume (cm ³ /g)
Ca(NO ₃) ₂ -CaO		n/a ^a	n/a ^a
CaO-CaO		4.2	0.02
Ca(OH) ₂ -CaO		13.9	0.15
CaCO ₃ -CaO		5.3	0.08
CaAc ₂ ·H ₂ O-CaO		20.2	0.23
CaAc ₂ ·H ₂ O-CaO	1	18.7	0.19
CaAc ₂ ·H ₂ O-CaO	2	19.0	0.19
CaAc ₂ ·H ₂ O-CaO	4	18.3	0.19
CaAc ₂ ·H ₂ O-CaO	8	14.9	0.14

^a n/a = not available.

資料來源：Lu et al. (2006) [52]



表2-8 Gupta et al. (2002)實驗中8種不同物質的比表面積和孔隙體積

sorbent name	surface area (m ² /g)	pore volume (cm ³ /g)
LC	1.1	0.003
LC-CaO	17.8	0.078
dolomite	1.8	0.004
FCD-CaO	29.8	0.08
LH	13.2	0.0453
LH-CaO	33.3	0.1
PCC	38.3	0.11
PCC-CaO	12.8	0.027

^a Surface area and pore volume.

資料來源：Gupta et al. (2002) [44]

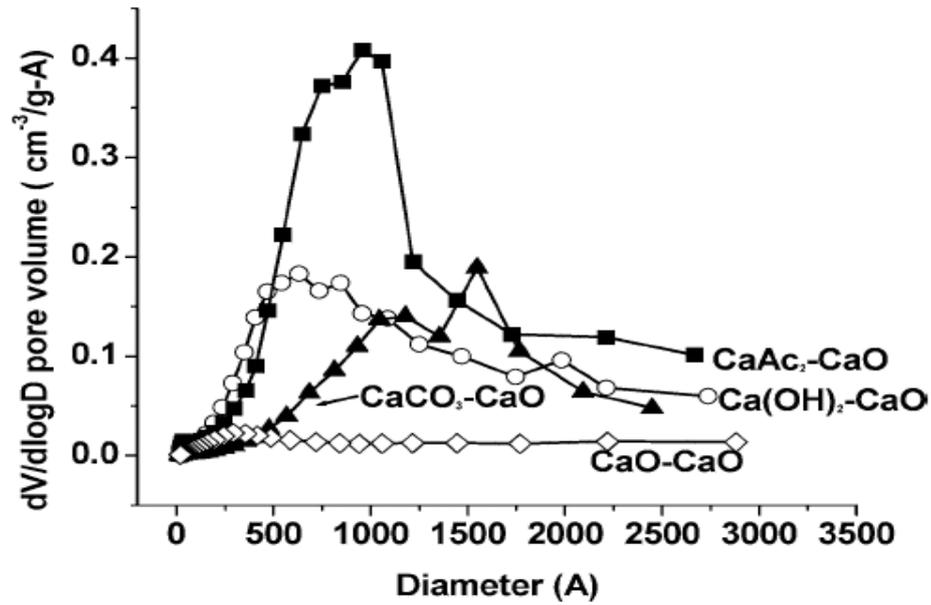


圖2-15 Lu et al. (2006)實驗中五種前驅物所生成CaO的孔徑分佈

資料來源：Lu et al. (2006) [52]

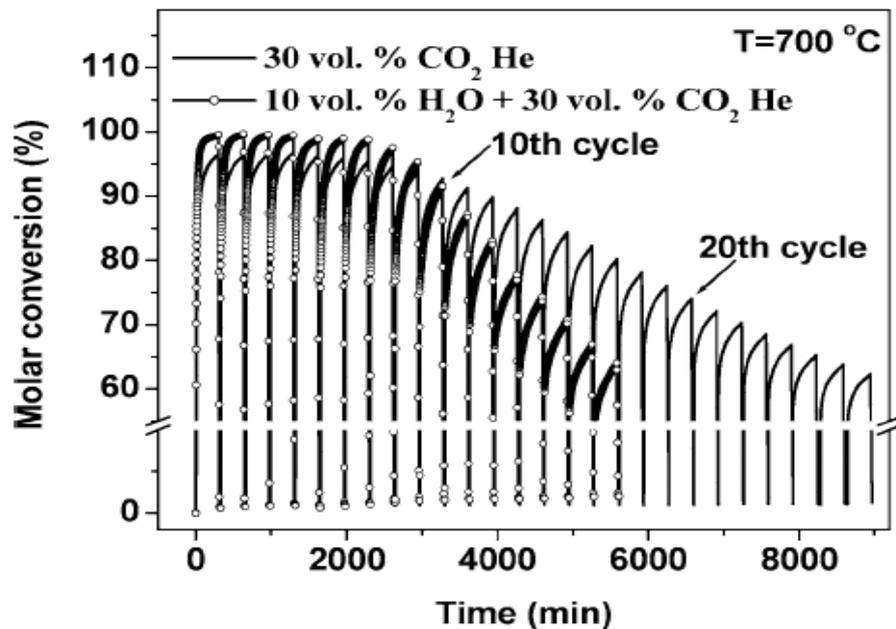


圖2-16 CaAc₂-CaO反覆吸脫附(等溫吸脫附700°C，氣體濃度(a) 30 vol %CO₂, balance 氦氣，27次(b) 10 vol % H₂O + 30 vol % CO₂, balance 氦氣，17次)

資料來源：Lu et al. (2006) [52]

三、研究方法

3.1 實驗材料

本研究之實驗流程如圖 3-1 所示，使用 3 種不同來源的石灰石(CaCO_3)，依序分別以 A、B 和 C 為業者的代號，將購買之石灰石搗碎並研磨成 2mm 以下的細顆粒，再以篩網(詠欣公司)篩選 200 mesh (相當於 $<74\mu\text{m}$ 之顆粒)的石灰石試料，每次實驗取用 15~20 mg 的石灰石。

熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)所使用的氣體為健仁氣體公司的氮氣鋼瓶(99.9%)和二氧化碳、氮氣混合鋼瓶(二氧化碳濃度分別為 10%、20%、30%、40、50%)所提供之氣體。



3.2 實驗設備

此實驗系統主要是以 TGA 進行分析，其元件包括電子天平與天平控制器、反應器和氣體進料系統將於以下說明。電子天平、天平控制器與反應器三者皆包含在 TGA 內其關係如圖 3-2 所示。

熱重分析儀規格：

1. 型號：TG 209 F1 Iris® - Technical Specifications (subject to change)
2. 操作溫度範圍: (10) 20°C ~ 1000°C
3. 加熱和冷卻速率: 0.001 K/min ~ 100 K/min (temperature-dependent)

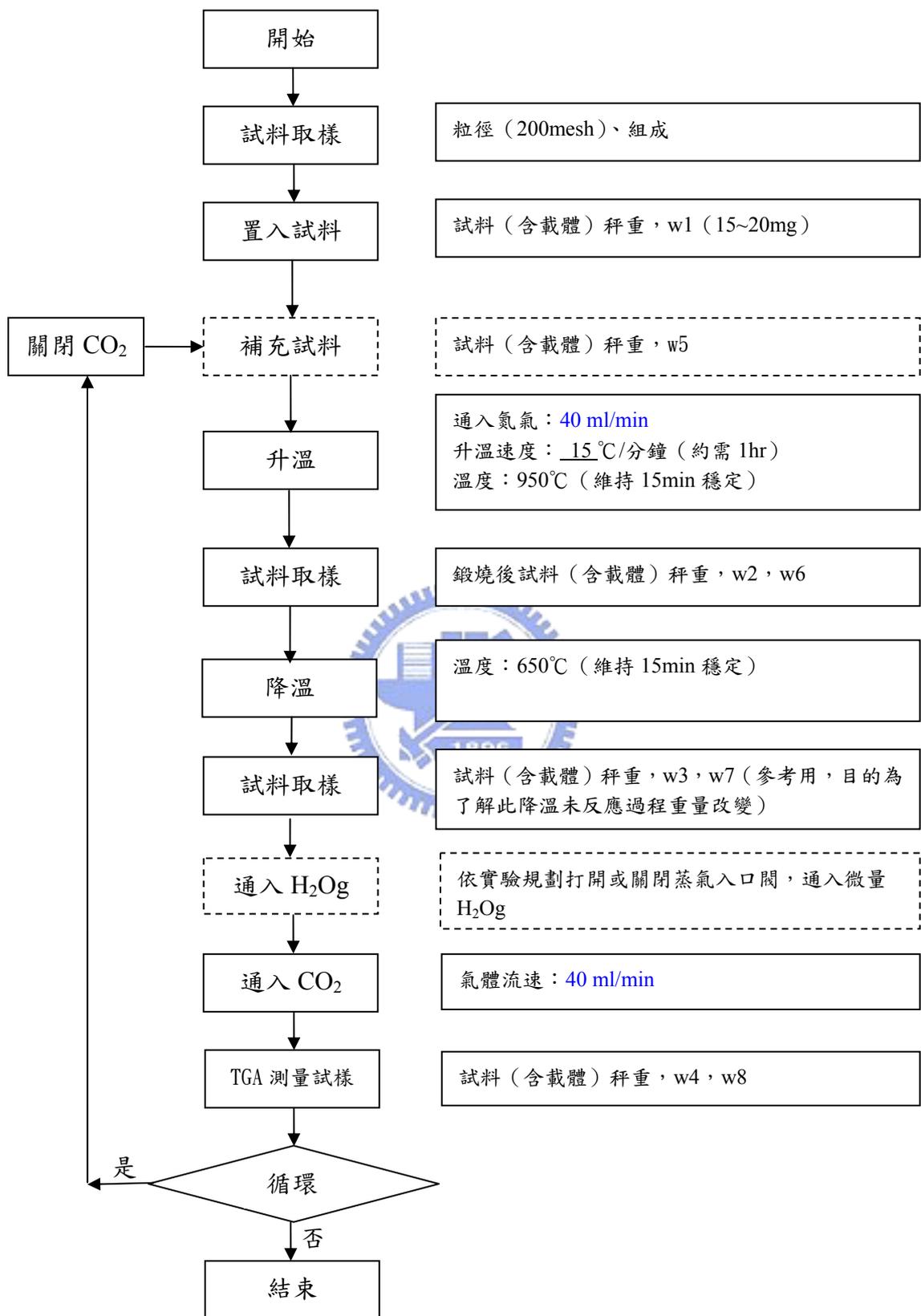


圖3-1 實驗流程

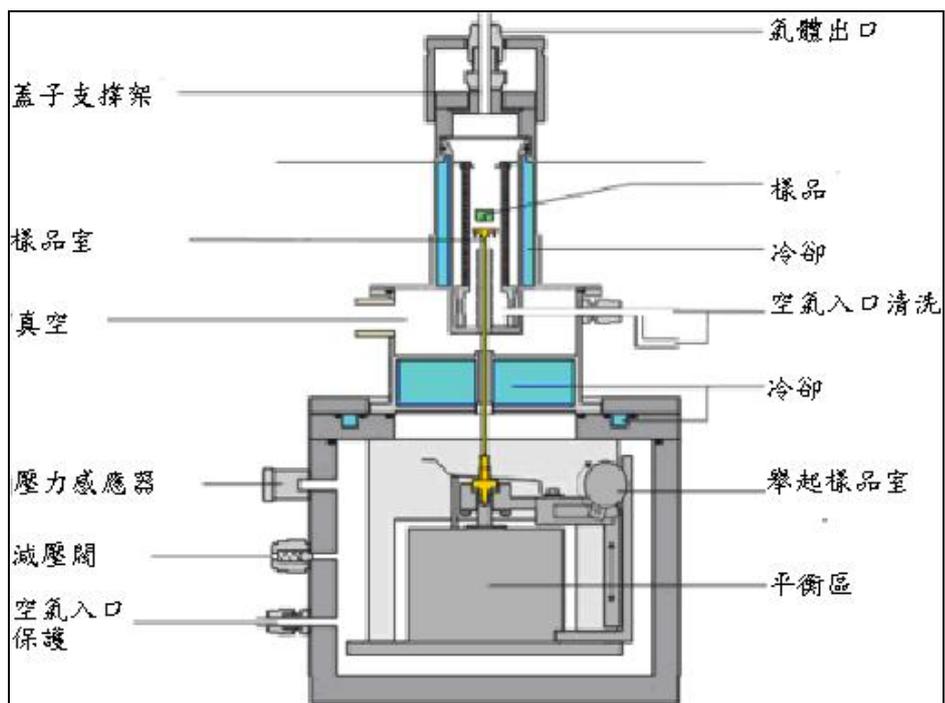


圖3-2 TGA的電子天平、天平控制器與反應器

4. 冷卻時間: 10min (1000°C~100°C)
5. 最大測量範圍: 2000 mg
6. 解析度: 0.1 μg
7. 內壓 : 10~2 mbar (1 Pa)

本實驗的氣體進料有二氧化碳與氮氣兩種，兩者皆由鋼瓶提供。氣體流出壓力用壓力調節器(Regulator)控制，氣體流量由針閥控制。氮氣和二氧化碳供應皆分為兩股，兩股總和流量約 40ml/min，流經 TGA 天平本體進入反應器。

3.3 實驗流程



本實驗以 TGA 來進行 CO₂ 吸附反應，藉由 CaO 吸附 CO₂ 後重量的變化，來求得吸附量。實驗所需反應氣體如下，N₂ 鋼瓶，10、20、30、40 和 50 vol.% 的 CO₂/N₂ 氣體鋼瓶，而氣體流量定為 40 CCM (ml/min)，以避免電子微量天秤受高流量氣流晃動的情形出現。

實驗大略分成以下兩階段：

1. 鍛燒(脫附)：先將石灰石試料(200 mesh，15~20mg)置入反應爐並秤重，依實驗規劃決定是否進行試料的補充，然後通入氮氣流速維持每分鐘40毫升，當爐溫以15°C/min上升至穩定維持950°C後，持續鍛燒15min，然後秤重；

2. 碳酸化(吸附)：將爐溫降至650°C，穩定維持650°C 15min後秤重，依實驗規劃視情況通入水氣，然後通入CO₂/N₂混合氣體(CO₂體積分率依實驗規劃決定)進行吸附，吸附時間依實驗規劃決定，以TGA測試石灰石對CO₂的吸附量。

3.4 名詞定義

1. CO₂重量=反應後試料重量－鍛燒後試料重量
2. 吸附劑轉化率=吸附劑吸附能力 = $X_n = X_{nCO_2/CaO} = \frac{M_{nCO_2}}{M_{CaO}}$ ，(X_n表示第n次吸附劑的吸附能力，M_{nCO₂}表示第n次循環中二氧化碳吸附的量，M_{CaO}表示實驗一開始加入CaO加入的量。)
3. 各試料單位質量CO₂脫附量=各試料單位質量CO₂吸附量=試料加熱損失的重量(CO₂)/試料最後重量(CaO)
4. CaO二氧化碳捕獲率=CaO負載率 = $\frac{CO_2 \text{重量}}{CaO \text{重量}} \times 100\% = X_n \times 100\%$
5. 石灰石負載率 = $\frac{CO_2 \text{重量}}{\text{石灰石重量}} \times 100\%$
6. 鍛燒後石灰石負載率 = $\frac{CO_2 \text{重量}}{\text{鍛燒後石灰石重量}} \times 100\%$
7. CaO轉化率% = $\frac{\left(\frac{CO_2 \text{重量}}{CO_2 \text{分子量}}\right)}{\left(\frac{CaO \text{重量}}{CaO \text{分子量}}\right)} \times 100\% = \frac{(CO_2 \text{重量})/44}{(\text{石灰石試料重量} \times CaO\%)/56} \times 100\%$
8. 等溫模式：在同一個溫度下進行吸附劑的吸附與脫附，本研究為在700°C下進行吸附劑的吸附與脫附。

9. 等速加溫模式：在不同的溫度下進行吸附劑的吸附與脫附，本研究
吸附溫度為650°C，脫附溫度為950°C。

10. 碳酸化(Carbonation)：當CaO進行二氧化碳吸附時之動作稱之為碳酸
化。

11. 鍛燒(Calcination)：當CaCO₃在高溫下進行二氧化碳脫附時之動作稱
之為鍛燒。

12. 預期吸附量(g CO₂/g CaO)=

$$\left(0\% \text{補充率時之吸附量}(\text{cycle 2之數據, wt}\%) \times \frac{1}{1 + \text{補充率}(\%)} \right) +$$
$$\left((\text{補充前之吸附量}(\text{cycle 1之數據, wt}\%) \times \frac{\text{補充率}(\%)}{1 + \text{補充率}(\%)}) \right)$$



四、結果與討論

4.1 探討最佳之石灰石礦產種類

本研究依據石灰石重量損失測試、反應穩定時間測試和含水率對系統操作的影響，來探討國內最適合用來吸附 CO_2 之礦產種類，以下分別就石灰石重量損失測試、反應穩定時間測試和含水率對系統操作的影響這三種實驗的結果來討論。

4.1.1 石灰石重量損失測試

此測試是在只有氮氣存在的條件下將 3 種試料分別置入 TGA 內，爐溫以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 上升至 950°C 後，在 950°C 持續 15min，每種試料進行 5 次。

表 4-1 列出各試料脫附量（加熱損失的重量(CO_2) /最後重量(CaO))，與理論值吸附量($0.7857 \text{ g CO}_2/\text{g CaO}$)相較之下，各石灰石的脫附量高低不一，但相差並不大，因此我們推測這些商用的石灰石中可能含有其他成分，造成他們重量損失上的差異。

4.1.2 反應穩定時間測試

先將試料在氮氣下鍛燒，接著將氣體切換至 10 vol.% CO_2/N_2 氣體，進行對 CO_2 吸附反應，共計 2 小時，以重量變化量對時間做圖，決定穩定反應時間。

表 4-1 3 種試料各取 5 次進行鍛燒後的 CO₂ 脫附量，單位(g CO₂/g CaO)

	1	2	3	4	5	平均值
A	0.7883	0.7899	0.7899	0.7905	0.7915	0.7900±0.0012
B	0.7737	0.7737	0.7721	0.7740	0.7712	0.7729±0.0012
C	0.7825	0.7787	0.7794	0.7803	0.7809	0.7804±0.0015

由圖 4-1 結果可知，CaO 吸附由降溫至 650°C 時開始計算，至 CaO 重量迅速增加之第一次轉折點會出現吸附延遲時間，而在到第二次轉折點 (breakthrough point) 前之吸附速率相當快，其後即迅速減緩直到趨於穩定。各個石灰石重量提升至 84.0% 後，重量增加速率明顯下降，所以將達原始 CaCO₃ 重量之 84.0% 定義為轉折點。以 C 為例，其 CaO 吸附由降溫至 650°C 且溫度穩定後，於 96.0min 切換為 CO₂ 氣體進行吸附，至 CaO 重量迅速增加之第一次轉折點(99.1 min)時共計需要 3.1 分鐘之吸附延遲時間，而再到第二次轉折點(breakthrough point)時則為 106.8min，總計自降溫到快速吸附結束所需之時間為 10.8min。



圖 4-2 即為 A、B、C 三種不同石灰石之吸脫附反應穩定時間 2 個小時內的變化結果。由圖形的變化情況來判斷，反應時間 1 小時與 2 小時的 CO₂ 吸附量相差很小，實驗於總反應時間為 96.0 min 時切換為 CO₂ 氣體進行吸附，試料 A 在總反應時間為 156 min 時的重量變化率為 87.90%，而在 216 min 時的重量變化率為 88.91%，兩者相差 1.01%，甚至 10 min 和 1 小時的差距也不大，試料 A 在總反應時間為 108.9 min 時的重量變化率為 84.03%，而在 156 min 時的重量變化率為 87.90%，兩者相差 3.87%；試料 B 在總反應時間為 156 min 時的重量變化率為 87.06%，而在 216 min 時的重量變化率為 87.92%，兩者相差 0.86%，甚至 10 分鐘和 1 小時的差距也不大。

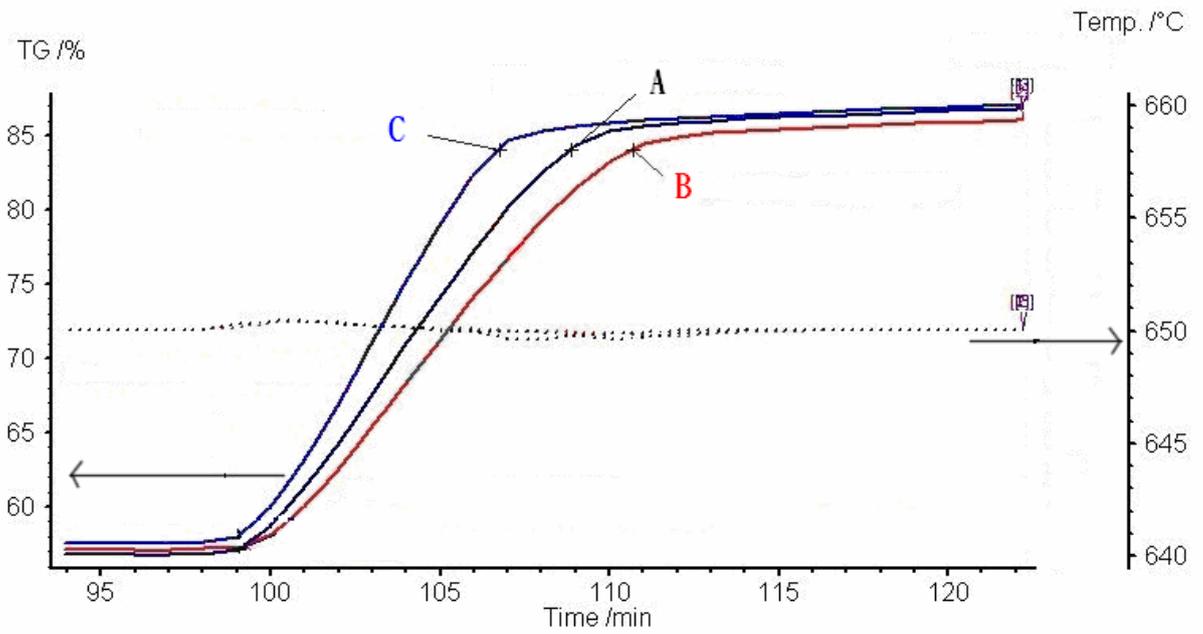


圖 4-1 3 種試料吸附反應穩定時間測試短時間內的重量變化圖

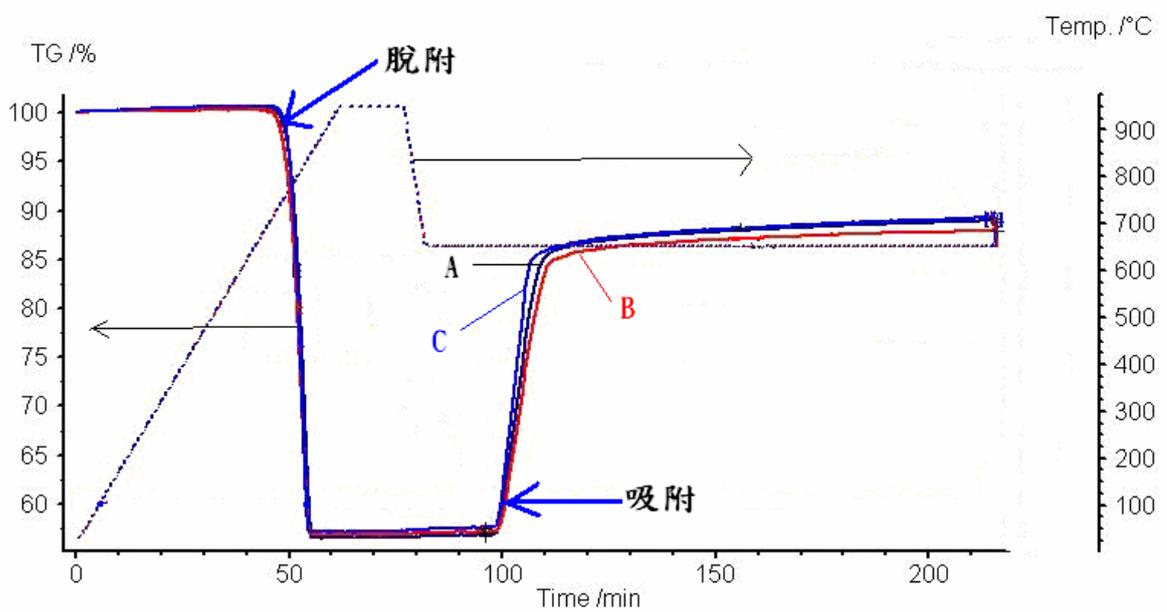


圖 4-2 3 種試料吸脫附反應穩定時間測試重量變化圖

試料 B 在總反應時間為 110.7 min 時的重量變化率為 84.04%，而在 156 min 時的重量變化率為 87.06%，兩者相差 3.02%；試料 C 在總反應時間為 156 min 時的重量變化率為 88.06%，而在 216 min 時的重量變化率為 89.19%，兩者相差 1.13%，甚至 10 分鐘和 1 小時的差距也不大，試料 C 在總反應時間為 106.8 min 時的重量變化率為 84.03%，而在 156 min 時的重量變化率為 88.06%，兩者相差 4.03%。因此假如考量到將來實廠上的應用，可以將後續實驗之吸附時間設定為 1 小時或更短；而三種石灰石的最終吸附量相差不大，且由圖 4-1 可看出，C 的石灰石吸附 CO₂ 的速率似乎較 A 與 B 來的快，可在較短時間內達到較高之吸附量，因此我們選定 C 的石灰石來進行後續 CO₂ 進流濃度的影響、石灰石再生率測試與實驗級氧化鈣之反覆再生比較的實驗。

圖 4-3 為三種石灰石 1 小時和 2 小時二氧化碳負載率比較圖，由圖中可以看出 3 種石灰石 2 小時的二氧化碳負載率較 1 小時的負載率略微高一點，但同一時間內 3 種石灰石二氧化碳負載率各有高低但相差極微；且表 4-2 中 3 種石灰石鍛燒成氧化鈣後，2 小時的二氧化碳吸附量較 1 小時的吸附量也是略微提高一點，同一時間內 3 種氧化鈣二氧化碳負載率同樣是相差極微，由此可知這次實驗 3 種國內的石灰石雖然不同礦區，但是石灰石的基本性質不會有非常大差異。

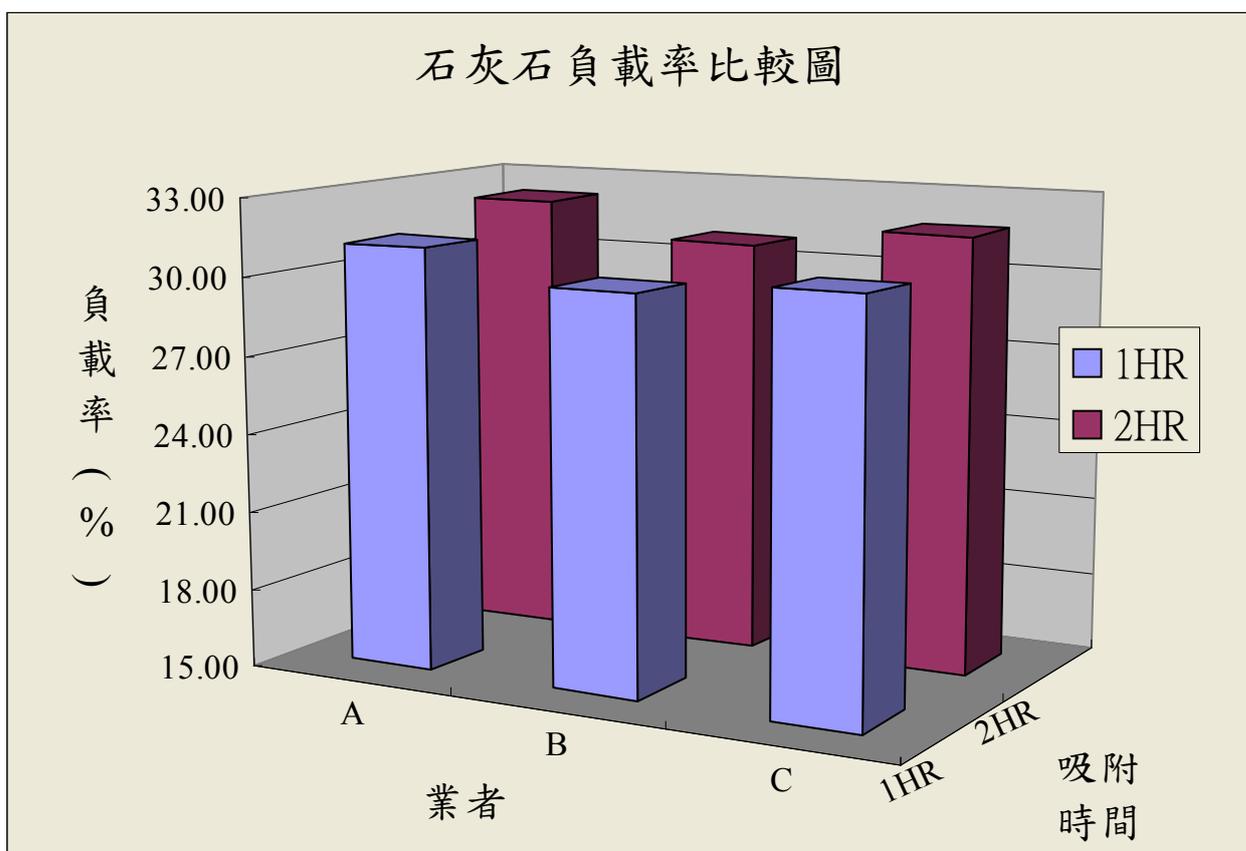


圖 4-3 3 種石灰石 1 小時和 2 小時 CO₂ 負載率(g CO₂/g CaCO₃)比較圖

表 4-2 3 種試料吸附碳酸化 1 小時和 2 小時 CO₂ 的吸附量，單位 (g CO₂/g CaO)

	A	B	C
吸附時間 1hr	0.5500	0.5268	0.5312
吸附時間 2hrs	0.5678	0.5419	0.5509

4.1.3 石灰石種類及CO₂氣體含水率對系統操作的影響

三種試料在 950°C 持續鍛燒 5min，再降至 650°C 持續 5min，通入 CO₂ 氣體(10 vol.% CO₂/N₂)與水氣，吸附反應時間為 1 小時。

測試結果如圖 4-4 所示，由結果可知，在 38 %RH 下三種石灰石的吸附量均較未增濕之吸附量略高，似乎氣流中之水氣對 CO₂ 的吸附有增益效果，圖 4-4 中未增濕之數據即為表 4-2 中三種石灰石吸附 1 小時之數據。

當氧化鈣(CaO)遇到水氣(H₂O)時會和 H₂O 反應生成氫氧化鈣(Ca(OH)₂)鹼液，而 Ca(OH)₂ 接觸到 CO₂ 時會反應生成 CaCO₃，由於在和 CO₂ 接觸時 Ca(OH)₂ 比 CaO 更容易反應變成 CaCO₃，因此在本次實驗中將 H₂O 混合 CO₂ 進入反應器時，三種試料對 CO₂ 的吸附量都會比沒有混合 H₂O 時來的高。



4.2 CO₂ 進流濃度的影響

石灰石試料經 950°C 鍛燒 5min 後，降溫至 650°C 穩定 5min，再通入不同濃度的 CO₂ 氣體(10、20、30、40 與 50 vol.% CO₂/N₂)，吸附 1 小時(試料 C 在 CO₂ 的進流濃度為 10%時的 CO₂ 吸附量即為圖 4-1 中之第一次循環等速加溫模式之數據)。

表 4-3 為 CO₂ 進流濃度 (體積分率) 之影響數據，利用表 4-3 之數據，可以獲得 CO₂ 分率改變時對 CO₂ 之吸附速率與吸附量之影響如圖 4-5 與圖

4-6 所示。由圖 4-5 知，當 CO₂ 體積分率提高時，吸附速率亦隨之提升，在 CO₂ 分率為 10% 時，其 CO₂ 吸附速率為 2.67wt%/min，但當 CO₂ 分率為 50% 時，其吸附效率增為 9.74wt%/min。而由圖 4-6 可知，進流氣體中 CO₂ 體積分率提高時，CaO 對 CO₂ 的吸附量會有略微下降的趨勢。

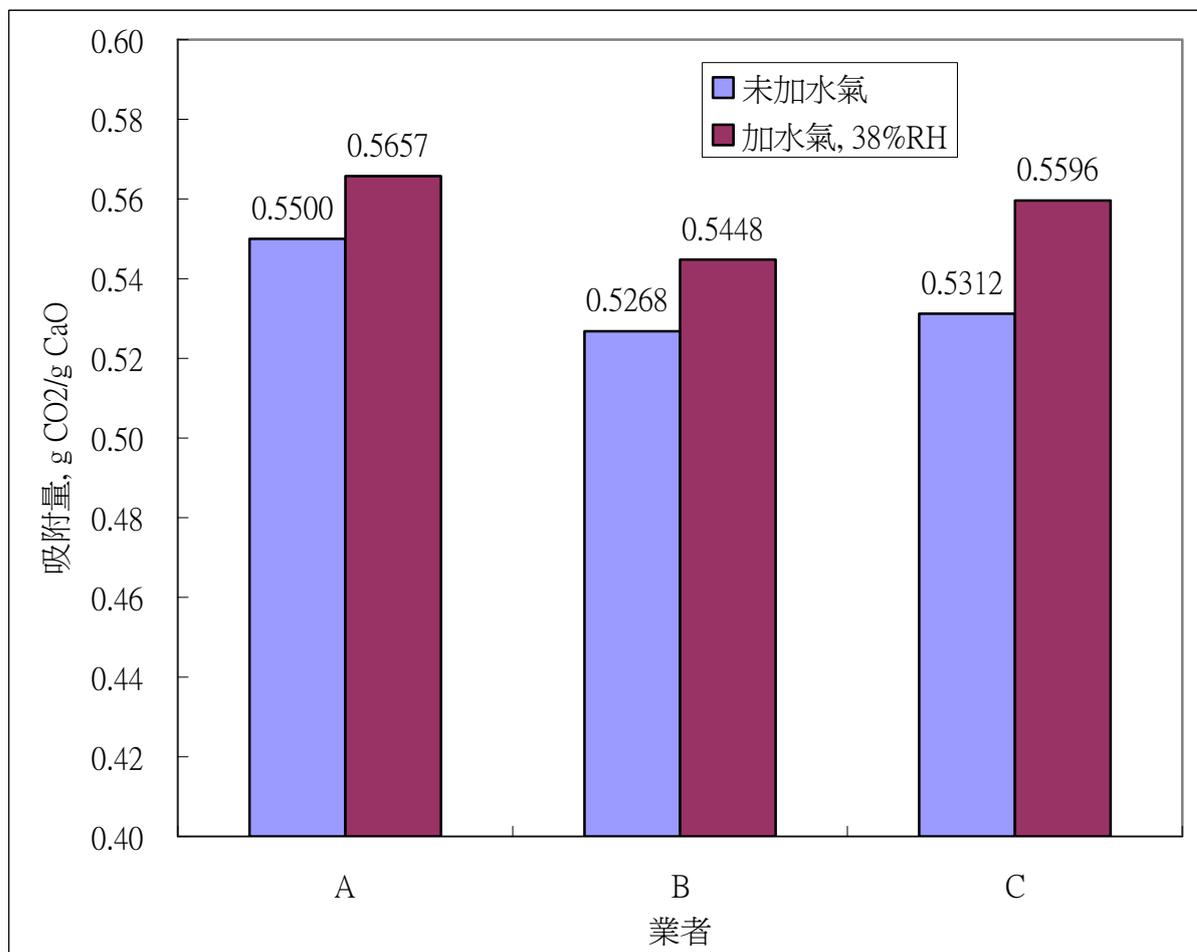


圖 4-4 在 38.0 %RH 各石灰石在增濕與未增濕情況下的吸附量比較

表 4-3 試料 C 在不同 CO₂ 體積分率下之 CO₂ 吸附量

CO ₂ 體積分率, vol%	10	20	30	40	50
吸附速率, wt%/min	2.67	5.20	6.19	7.18	9.74
吸附量, g CO ₂ /g CaO	0.5372	0.5417	0.5313	0.5244	0.5255

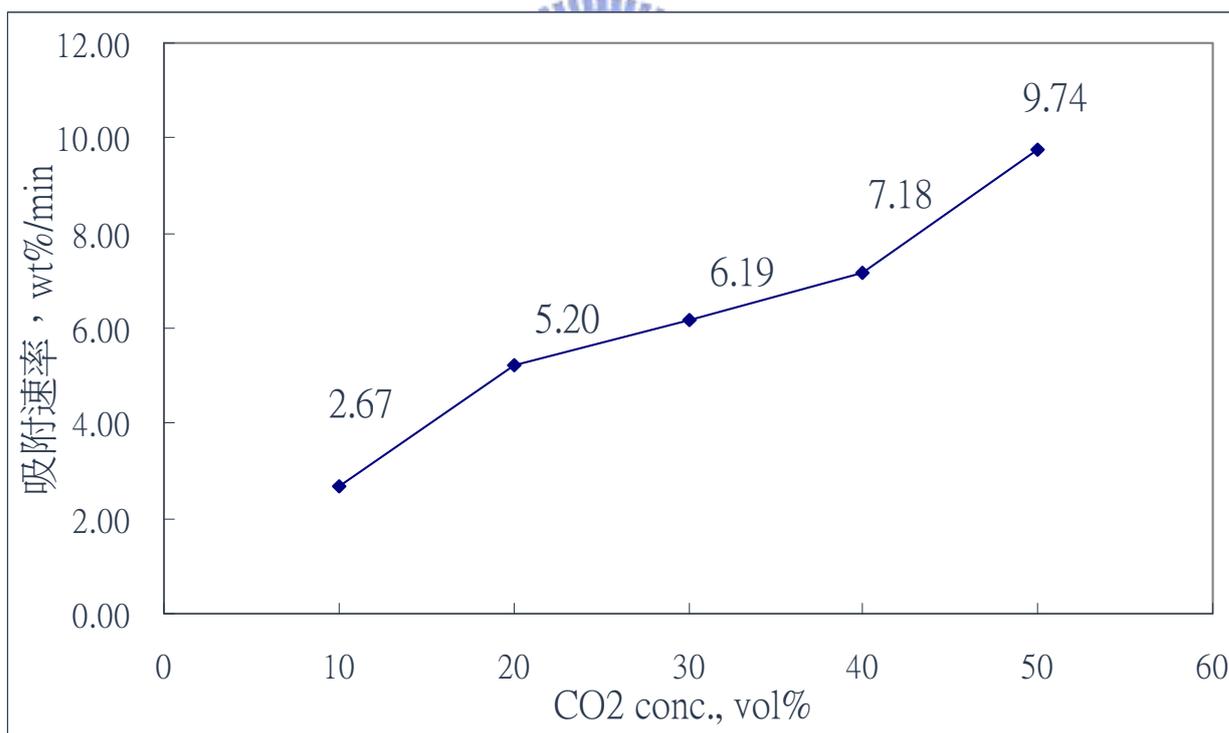


圖 4-5 吸附速率與 CO₂ 體積分率關係圖

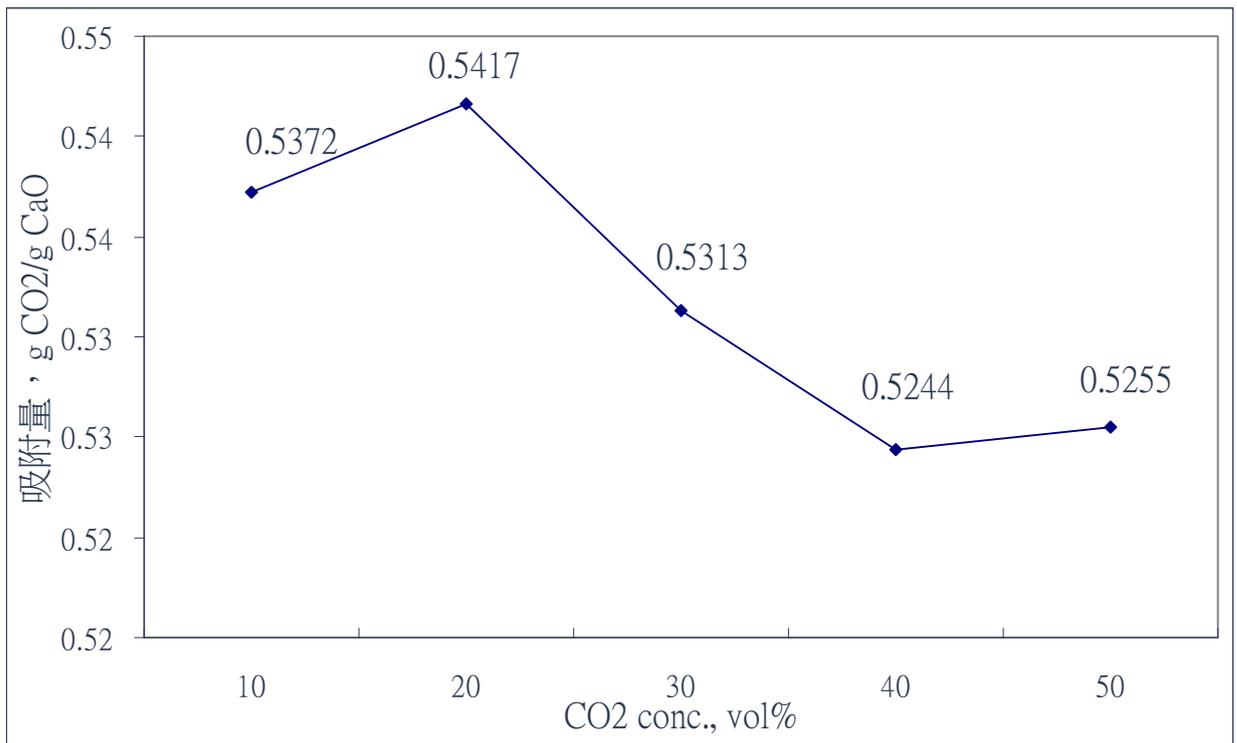


圖 4-6 不同 CO₂ 體積分率與 CO₂ 吸附量關係圖

但其差異並不大，有些甚至在誤差範圍內(如圖 4-6 中 10% CO₂ 吸附量較低，乃實驗誤差造成)，此外實驗中亦發現，隨 CO₂ 分率的提高，加上進氣流量不大的關係，前一次實驗的 CO₂ 似乎會殘留在 TGA 中，因此爐溫由 950°C 降至 650°C 後，即使仍未切換 CO₂ 氣體進入，CaO 即已有吸附 CO₂ 的現象發生，使得重量開始上升。

4.3 石灰石再生率測試

4.3.1 等溫吸脫附與等速加溫吸脫附模式之比較

如果以石灰石為吸附劑應用在高溫的環境下進行二氧化碳的分離，不論吸附塔的型態為固定床或是流體化床都將會有 2 種操作的模式用於設計上的考量，一種為等溫吸脫附、另一種為等速加溫吸脫附，在不同條件的需求下這 2 種模式的比較對於該技術的應用是必需的。

1. 等溫吸脫附模式：

爐溫以每分鐘 15°C 上升至 700°C 後，在 700°C 下以氮氣先行脫附 2 小時後，再以同樣之 700°C 溫度下進行 1 小時之 CO₂ 吸附(10 vol.% CO₂/N₂)，共計反覆進行三次吸脫附循環。

等溫吸脫附之結果如圖 4-7 所示。由圖知等溫吸脫附模式在 700°C 下進行脫附時，其脫附速率為 0.47 wt%/min，吸附或脫附速率係以脫附前之 CaCO₃ 重量為 100wt% 基準點，此速率為粗略計算值僅用於比較兩模式。

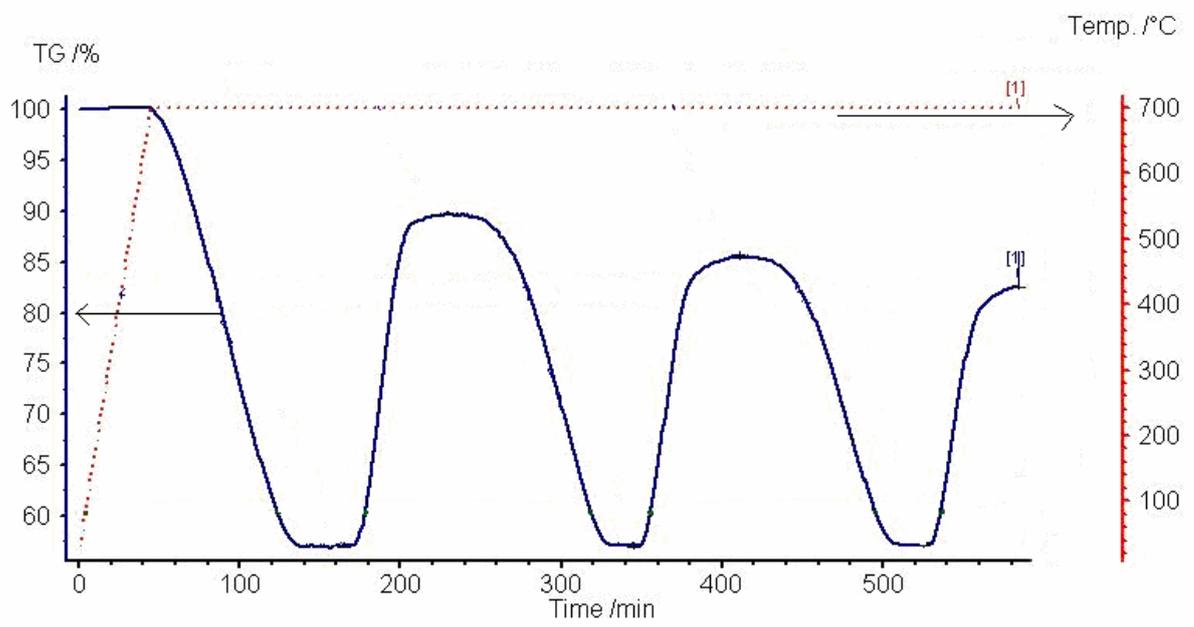


圖 4-7 試料 C 在 700°C 等溫模式的重量變化曲線

因此其脫附至原來重量之 57%時所需之脫附時間約為 91 min；而在 700°C 下吸附時之吸附速率則為 0.89 wt%/min。此外隨著循環次數的增加，CO₂ 的吸脫附速率皆會逐次減慢，吸附量亦會降低，由圖 4-8 所示吸附 1 小時後，吸附量會由原來之 0.7804 g CO₂/g CaO，逐次降低為 0.5747、0.5009 與 0.4472g CO₂/g CaO。

2. 等速加溫吸脫附模式：

實驗操作與反應穩定時間測試相同，唯脫附時間改為 1 小時，CO₂ 濃度為 10 vol.% CO₂/N₂，且進行三次吸脫附循環。

等速加溫吸附之結果如圖 4-8 所示，在 950°C 下進行脫附時，其脫附速率為 4.81 wt%/min，因此其脫附至原來重量之 57%時所需之脫附時間約為 9 min；而在 650°C 下吸附時之吸附速率則為 2.49 wt%/min。此外隨著循環次數的增加，吸附速率和吸附量的改變與等溫吸附模式一樣，皆有下降的趨勢由圖 4-9 所示吸附 1 小時後，吸附量會由原來之 0.7804 gCO₂/gCaO，逐次降低為 0.5379, 0.4249 與 0.3262 g CO₂/g CaO，至第三次循環後其吸附量已不及原來吸附量之 50%。

由圖 4-9 比較可知隨著循環次數的增加，CO₂ 的吸附量會逐次減少，其中等速加溫吸脫附模式的 CO₂ 吸附量損失較大，在第 1 次循環時 2 個模式的吸附量相差 0.037 gCO₂/gCaO，在第 2 次循環時相差 0.076 gCO₂/gCaO，在第 3 次循環時相差 0.121gCO₂/gCaO。

因為由公式(1)中可以知道，當 CaCO_3 在溫度 700°C 以上的溫度進行鍛燒時， CaCO_3 會變成 CaO 和 CO_2 而且是屬於吸熱反應，因此提高反應溫度能加快其反應，使得 CaCO_3 迅速釋放出 CO_2 ，而且在高溫的環境下 CaO 的結構容易遭受破壞，因而使得 CaO 表面的結構崩壞進而導致其比表面積的降低，因吸附劑的活性降低使得其在吸附 CO_2 時的效果不佳，因此也可以推斷當 CaCO_3 鍛燒的溫度愈高時 CaO 吸附 CO_2 的吸附量也會變的愈低。

在 Grasa et al.(2006) [15] 文獻中也針對鍛燒溫度在 $850\sim 1200^\circ\text{C}$ 的範圍內，以不同的鍛燒溫度以 CaO 進行 CO_2 的吸脫附反覆 20 次之實驗，其結果也呈現鍛燒的溫度愈高時 CaO 吸附 CO_2 的效果愈低；當比較 CaO 以 900°C 和 1000°C 的鍛燒溫度反覆 50 次以上的實驗時也是呈現出 1000°C 的劣化速度較快。

因此當以 700°C 等溫模式吸脫附 CO_2 時，因為脫附溫度較低，使得 CaO 結構不易被破壞而導致劣化降低其活性，也因此使得其 CO_2 的吸附量能較等速加溫模式來的大。

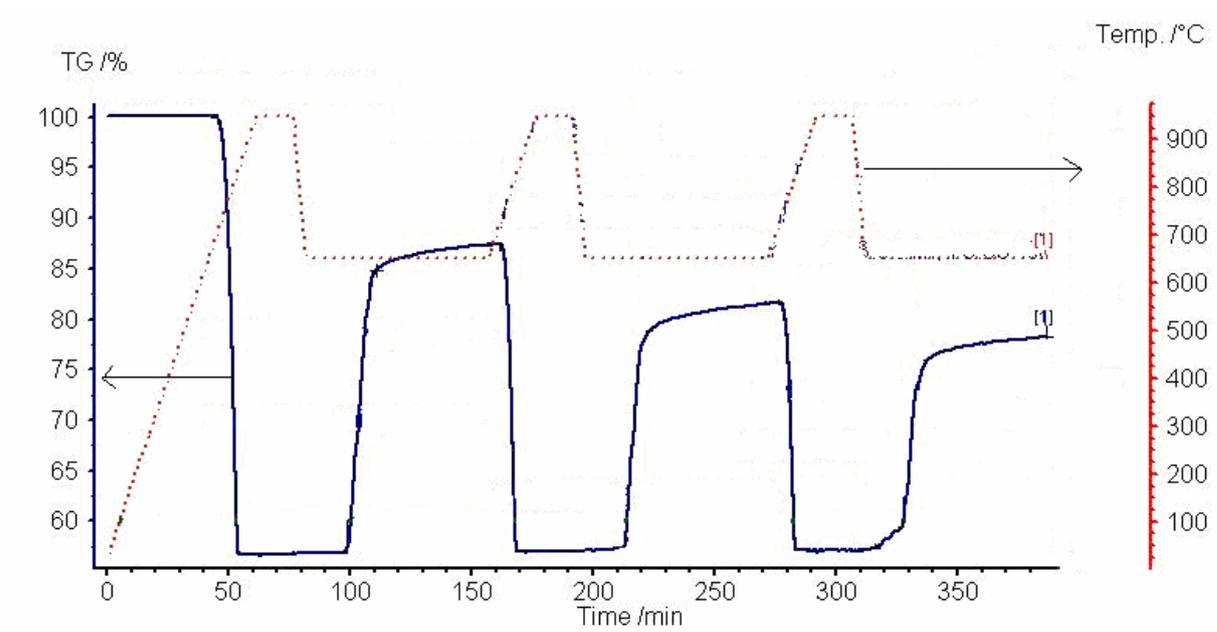


圖 4-8 試料 C 在等速加溫模式吸附 650°C，脫附 950°C 的重量變化曲線

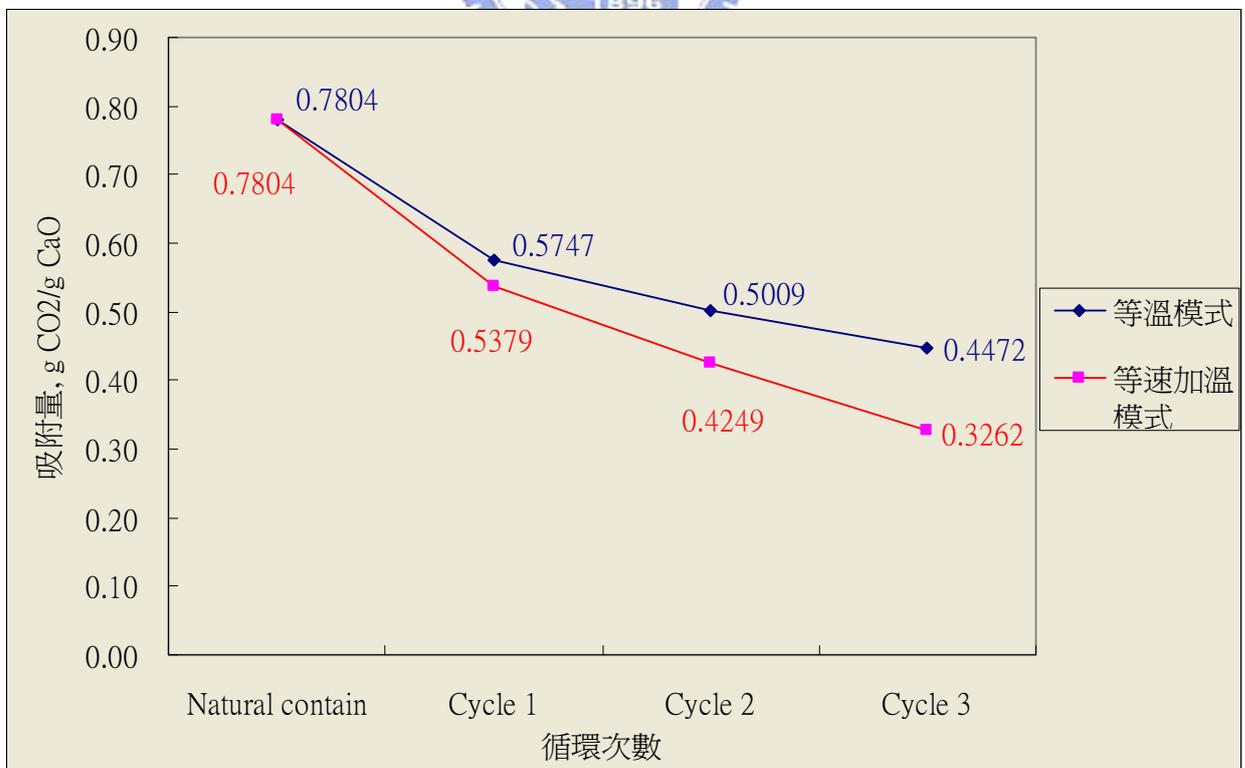


圖 4-9 試料 C 在等溫模式和等速加溫模式的二氧化碳吸附量變化量

可以發現隨著循環次數的增加 2 者的差距也越大。等溫模式的穩定吸附量同樣也較等速加溫模式來的多，相對等溫模式的循環再生能力較等速加溫吸脫附模式為佳。

由表 4-4 等溫吸附模式與等速加溫模式的吸脫附速率比較可知，等速加溫模式之吸附(通入 CO₂ 氣體的初期)和脫附速率皆較等溫吸附模式快，等速加溫模式之脫附速率較等溫吸附模式快約 10 倍，而等速加溫模式之吸附速率較等溫吸附模式快約 3 倍。

4.3.2 石灰石(CaCO₃)補充率對去除率的影響

由圖 4-10 石灰石捕獲二氧化碳碳酸化與鍛燒循環示意圖中可知，石灰石捕獲二氧化碳碳酸化與鍛燒循環的過程中，需要補充適量新鮮的石灰石以取代衰竭的石灰石，如此才能維持整個循環的平衡，否則由前面 4.3.1 的實驗結果也可以知道隨著吸脫附循環的次數增加，石灰石對二氧化碳的吸附量也隨之減少，因此探討石灰石補充率對去除率的影響是必需的。

經前幾階段的測試後，我們發現在 950°C 下不需要那麼長的脫附時間，於是此階段的鍛燒時間減少為 5min 後，當溫度降至 650°C，也將穩定時間減為 5min，再通入 CO₂ 氣體(10 vol.% CO₂/N₂)，吸附 1 小時，反應結束等爐溫降至室溫，待補充 CaCO₃ 後，再重複上述程序。

表 4-4 等溫吸附模式與等速加溫模式之吸脫附速率比較

	脫附速率 (wt%/min)	吸附速率 (wt%/min)
等溫模式	0.47	0.89
等速加溫模式	4.81	2.49

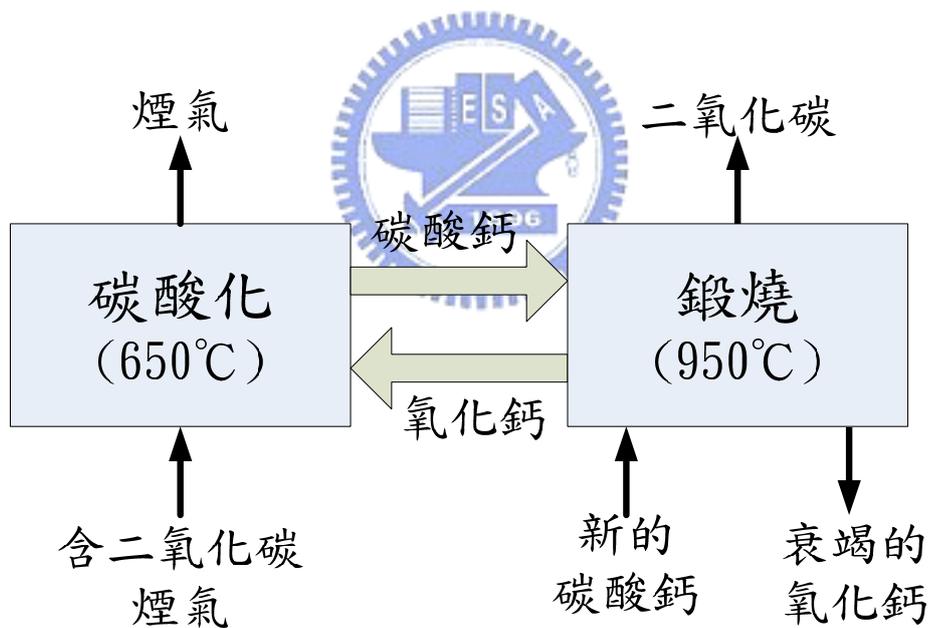


圖 4-10 石灰石捕獲二氧化碳碳酸化與鍛燒循環示意圖

參考資料：Grasa et al. (2006) [15]

表 4-5 中之 0% 補充率即為圖 4-9 中之第一次循環(Cycle 1) 等速加溫模式之數據。

由表 4-5 數據可知，隨著補充率由 0% 增加為 22.86% 時，的吸附量由原本之 0.4247 g CO₂/g CaO 增加為 0.4605 g CO₂/g CaO，其增加幅度並不是非常明顯，且在表 4-5 的數據中，補充率分別為 6.94%、10.50%、18.45% 和 22.86% 之補充前的吸附量分別是 0.5612、0.5579、0.5561 和 0.5527 g CO₂/g CaO，其數值均超過補充率為 0% 時之吸附量(0.5379 g CO₂/g CaO)，此乃因實驗量測誤差所導致，因此在不考慮實驗的誤差下，補充前之吸附量應該都十分接近。我們也可以由表 4-5 中補充前和補充後吸附量的變化知道，隨著補充率增加變化量成線性下降，也就是說隨著補充率增加石灰石對二氧化碳的吸附量也相對增加。

由圖 4-11 之預期吸附量來看，則可以發現除了補充率為 0% 時外，其他補充率的實際吸附量均超越預期之吸附量，以 6.94% 補充率為例，實驗所得之實際吸附量為 0.4529 g CO₂/CaO，大於預期吸附值之 0.4336 g CO₂/g CaO，這是因為實驗量測誤差所導致，如前面所述不考慮實驗的誤差下，補充前之吸附量應該都十分接近，因此如果將 0% 時之補充後吸附量 0.4247 g CO₂/g CaO 加上 0.02 g CO₂/g CaO 等於 0.4447 g CO₂/g CaO 時，則調整後預期吸附量和補充後吸附量十分接近，如表 4-5 所示。

表 4-5 試料 C 在 5 種補充率的反應數據，單位(g CO₂/g CaO)

CaCO ₃ 補充率, wt %	0	6.94	10.50	18.45	22.86
補充前吸附量	0.5379	0.5612	0.5579	0.5561	0.5527
補充後吸附量	0.4247	0.4529	0.4578	0.4616	0.4605
補充前後吸附量的變化量	0.1132	0.1083	0.1001	0.0945	0.0922
預期吸附量	0.4247	0.4336	0.4374	0.4451	0.4485
調整後預期吸附量	0.4447	0.4523	0.4555	0.4621	0.4648

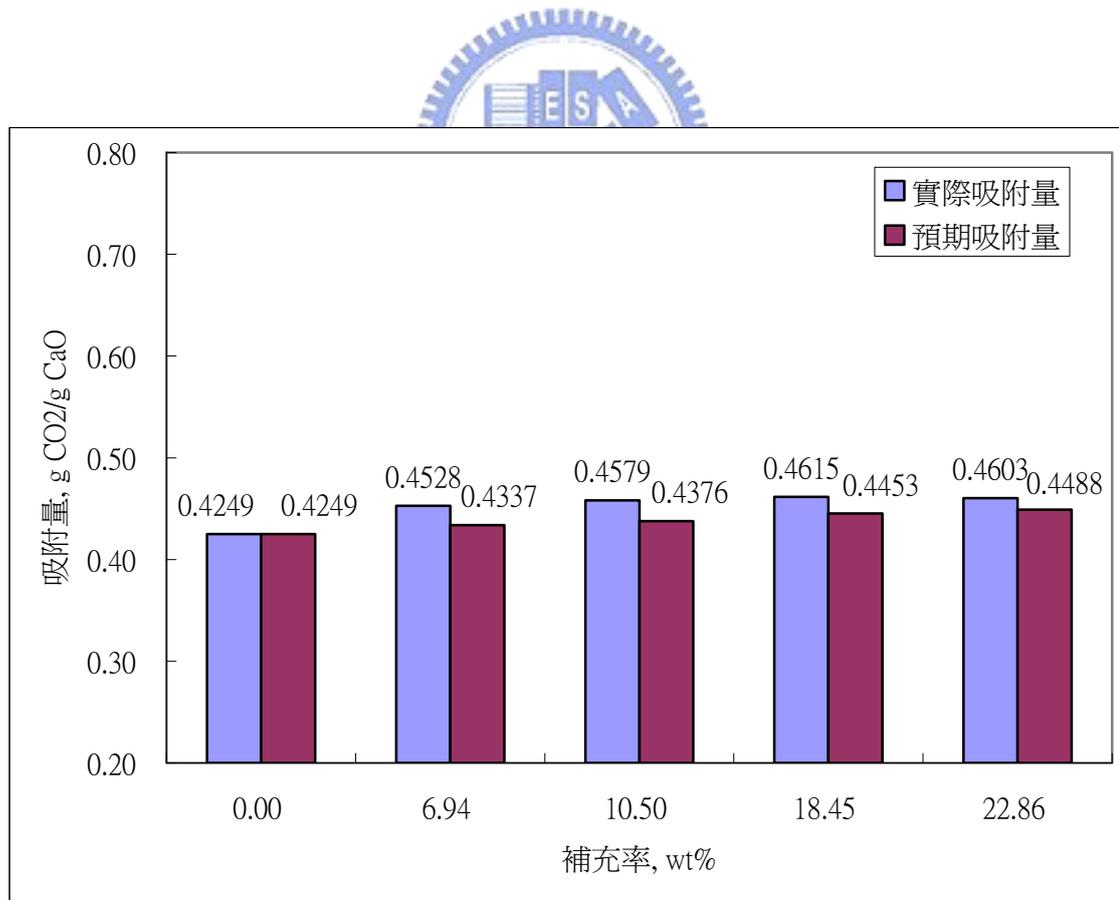


圖 4-11 試料 C 於補充後之實際吸附量與預期吸附量數據比較

4.4 與試藥級氧化鈣之反覆再生比較

反覆再生比較實驗使用了 C 業者的石灰石與立信化學代理 UNILAB 的氧化鈣，成分為 96%、分子量為 56.08 和密度在 25°C 時為 0.94 g/mL。

TGA 以 40°C/min 升溫和 60°C/min 降溫，同樣將上述吸附劑以篩網篩選 200 mesh，並經 850°C 鍛燒 1min 後，降溫至 650°C 穩定 2min，再通入 CO₂ 氣體(10vol.% CO₂/N₂)吸附 10min，如此吸脫附反覆 9 次，再第 10 次時將吸附時間由 10min 延長到 1 個小時以確認其最大吸附量。

實驗結果如圖 4-12 所示，石灰石一開始的二氧化碳吸附量大於試藥級氧化鈣的二氧化碳吸附量 2 倍以上，但隨著吸脫附循環次數的增加，石灰石對二氧化碳的吸附量也跟著減少，到第 9 次吸脫附時石灰石二氧化碳的吸附量大約只大於試藥級氧化鈣的二氧化碳吸附量 1.4 倍，在第 10 次吸脫附時將吸附時間由 10 分鐘延長為一小時，可以發現兩者的飽和吸附量將趨向一樣。石灰石在前 5 次吸脫附時雖然吸附量衰減的很快，但到了後面幾次吸脫附時其衰減的情況有趨緩的現象，而試藥級氧化鈣則一直呈現緩慢的衰減，其衰減的速率較石灰石慢，造成試藥級氧化鈣對二氧化碳吸附量較少的原因，應該是試藥級氧化鈣在製造的過程中鍛燒的溫度較高所導致的，在製造的過程中要將其他的雜質去除而將鍛燒的溫度維持較高的溫度，也因此發生如 4.3.1 節等速加溫模式下氧化鈣對二氧化碳的吸附量較少的情況。由以上的討論可以知道直接由礦區生產的石灰石比試藥級氧化鈣

更適合當高溫下二氧化碳分離的吸附劑。

2.3 節中的公式(13)是 Grasa et al.(2006)[15]推導出來計算 X_n 的公式，表 2-6 是該公式相關參數，將本節 C 試料 10 次循環吸脫附二氧化碳的結果和公式(13)進行比較結果如圖 4-13 所示，圖中 C 試料轉化率似乎較公式(13)差，但基本上 2 個線形類似，是因為表 2-6 的係數和本次實驗不完全一樣所導致的誤差，但可以發現隨著循環次數的增加 2 條線形越相似。



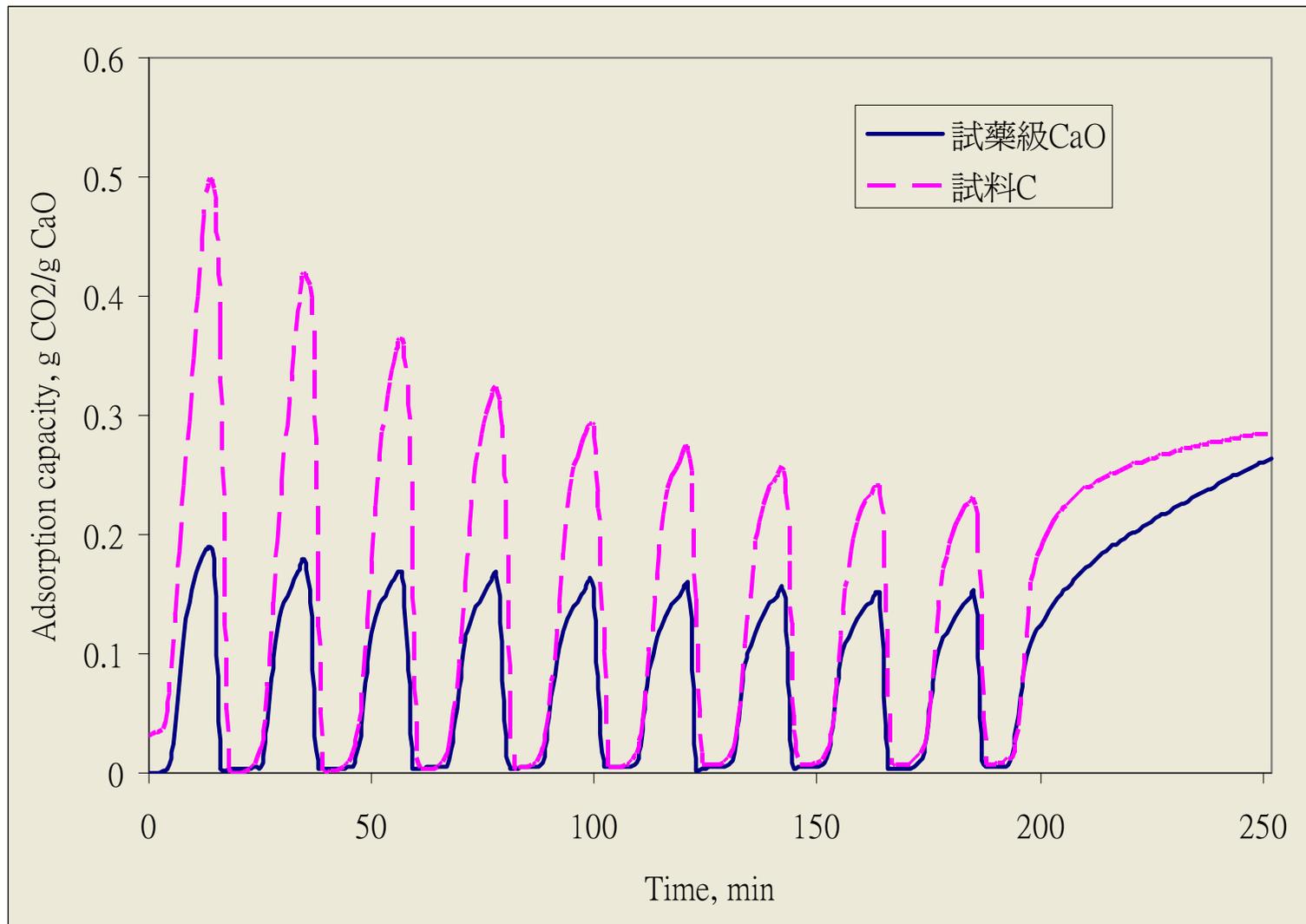


圖 4-12 二種吸附劑反覆 10 次吸脫附二氧化碳吸附量比較圖

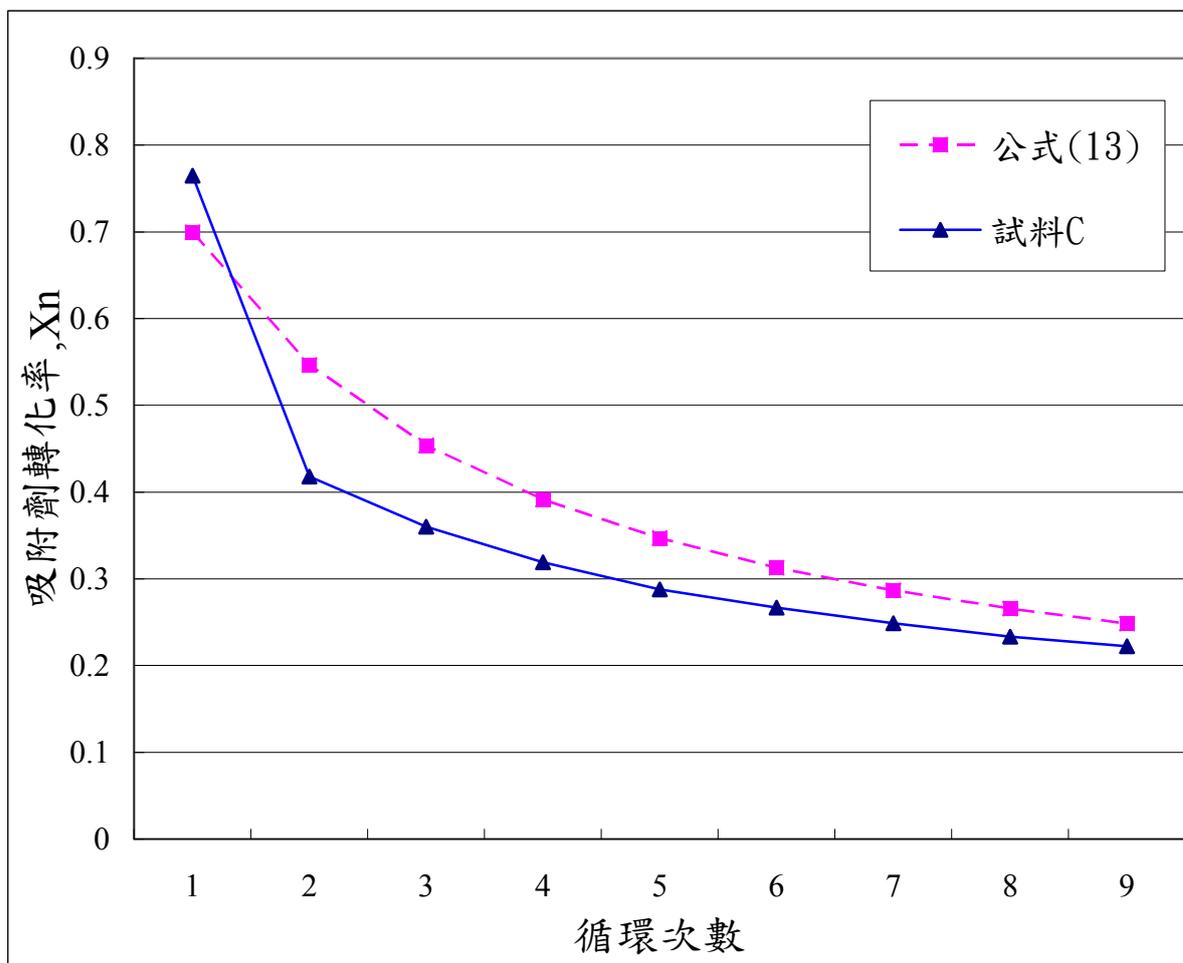


圖 4-13 C 試料 10 次循環吸脫附二氧化碳的轉化率和公式(13)比較

五、結論與建議

5.1 結論

1. 本研究依據反應穩定時間測試石灰石吸附 CO_2 的速率，測試發現 C 業者的石灰石為最佳的測試試料。
2. 各家石灰石可能因其成分上差異的關係，造成 CO_2 脫附量有所不同，但彼此間差距不大，且三種石灰石長時間的吸附顯示最終吸附量相差也不大，因此 3 種國內的石灰石雖然不同礦區，但是石灰石的基本性質不會有非常大差異。我們可將 CaO 吸附 CO_2 的反應分成兩段，前期的快速吸附段，及其後的平緩吸附段。
3. 當進流氣體中含有水氣時，對各家石灰石的 CO_2 吸附量皆有提升的效果。
4. 改變 CO_2 進流濃度，對吸附反應最大的影響即是吸附速率的提升，對最終的吸附量多寡沒什麼影響。
5. 比較等溫吸脫附與等速加溫吸附模式，較高的吸附溫度有較高的 CO_2 吸附量，但吸附速率較慢，因此我們可知 CaO 吸附 CO_2 的反應是由化學動力控制 [51]。而等速加溫模式之脫附速率較等溫吸附模式快約 10 倍，但是等速加溫模式之吸附速率較等溫吸附模式卻只有快約 3 倍，是因為等溫吸附模式的溫度為 700°C 和等速加溫模式之吸附

溫度為 650°C 接近因此差距較小，而等速加溫模式之脫附溫度為 950°C 差距較大。

6. 隨著補充率增加石灰石對二氧化碳的吸附量也相對增加補充新鮮的石灰石能將吸附量增加比預期的還高
7. 以 C 業者的石灰石進行反覆 10 次吸脫附實驗的結果和 Grasa et al.(2006) [15] 等以 Piaseck 的石灰石進行 80 次的吸脫附實驗的結果相似，因此本實驗所使用本地的石灰石和 Piaseck 的石灰石有極為相似的性質。而且本次實驗結果跟該文獻中 X_n 的計算公式(13)進行作圖比對，發現線形十分相似，故將來國內的石灰石可利用該公式進行相關研究工作，以幫助國內使用本地的石灰石發展二氧化碳分離技術。



5.2 建議

1. 石灰石的重量會隨著二氧化碳的吸脫附而有所改變，相對著體積也會跟著改變，若使用固定床型式的反應器進行二氧化碳的吸脫附容易導致本體的破裂，因此建議使用流體化床型式的反應器。
2. 將來以石灰石為吸附劑在高溫下分離二氧化碳時，在設計吸附塔時若考量可再生次數時，應選擇等溫吸脫附模式，但若考量縮短欲處理物的停留時間以獲致較佳之反應器設計時，應考慮選擇等速加溫吸脫附模式。

3. 由本研究的各項數據來看，CaO 相較於其他之吸附劑(例如在 1 大氣壓 75°C 時 MCM-41-PEI-75：133mg CO₂/g sorbent [53]，在 1 大氣壓 25°C 時活性炭：110mg CO₂/g sorbent、zeolite 4A：135mg CO₂/g sorbent、zeolite 13X：160mg CO₂/g sorbent [54])，有十分大的 CO₂ 吸附量(理論值：786mg CO₂/g sorbent)，唯 CaO 的再生率表現效果隨著循環次數的增加不甚理想，如何改善其再生率除了補充新鮮的石灰石外，石灰石的改質也是一個可行的方法。



參考文獻

1. 行政院國家永續發展委員會全球資訊網，
<http://ivy2.epa.gov.tw/NSDN/index.asp>，2006。
2. S. Ueno, D. D. Jayaseelan, J. She, N. Kondo, T. Ohji and S. Kanzaki (2004) “Carbon Dioxide Absorption Mechanisms of Sodium Added to Calcium Oxide at High Temperatures” *Ceramics International*, vol.30, 1031-1034.
3. M. V. Iyer, H. Gupta, B. B. Sakadjian and L.-S. Fan (2004) “Multicyclic Study on the Simultaneous Carbonation and Sulfation of High-Reactivity CaO” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.43, 3939-3947.
4. 工研院 (2005) “我國未來能源規劃-能源工程模型之應用與維護”，
經濟部能源局委辦計劃期末報告。
5. 行政院環保署全球資訊網，<http://www.epa.gov.tw/main/index.asp>，
2005。
6. 經濟部工業局全球資訊網，<http://www.moea.gov.tw/>，2005。
7. IPCC 第三工作組 (2005) “二氧化碳捕獲和封存”，政府間氣候變化專門委員會研究計畫，ISBN92-9169-519-X。
8. D. Aaron and C. Tsouris (2005) “Separation of CO₂ from Flue Gas : A Review” *Separation Science and Technology*, vol.40, 321-348.
9. G. P. Knowles, J. V. Graham, S. W. Delaney and A. L. Chaffee (2005) “Aminopropyl-Functionalized Mesoporous Silicas as CO₂ Adsorbents” *Fuel Processing Technology*, vol.86, 1435-1448.
10. S. Kim, J. Ida, V. V. Guliants and J. Y. S. Lin (2005) “Tailoring Pore Properties of MCM-48 Silica for Selective Adsorption of CO₂” *J. Phys.*

- Chem.*, vol.109, 6287-6293.
11. F. Zheng, D. N. Tran, B. J. Busche, G. E. Fryxell, R. S. Addleman, T. S. Zemanian and C. L. Aardahl (2005) "Ethylendiamine-Modified SBA-14 as Regenerable CO₂ Sorbent" *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.44, 3099-3105.
 12. J. Wuhrer, *Chem. Ing. Tech.*, vol.30, 19, 1958.
 13. 潘守保 (1998), 以混合醇胺溶液(MEA+AMP)吸收二氧化碳溫室效應氣體之可行性研究, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文。
 14. 經濟部礦務局, <http://www.mine.gov.tw/>, 2006。
 15. G. S. Grasa and J. C. Abanades (2006) "CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles" *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.45, 8846-8851.
 16. J. C. Abanades, E. S. Rubin and E. J. Anthony (2004) "Sorbent Cost and Performance in CO₂ Capture Systems" *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.43, 3462-3466.
 17. R. W. Hughes, D. Lu, E. J. Anthony and Y. Wu (2004) "Improved Long-Term Conversion of Limestone-Derived Sorbents for In Situ Capture of CO₂ in a Fluidized Bed Combustor" *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.43, 5529-5539.
 18. B. R. Stanmore and P. Gilot (2005) "Review—Calcination and Carbonation of Limestone During Thermal Cycling for CO₂ Sequestration" *Fuel Processing Technology*, vol.86 1707– 1743.
 19. Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan-2004, NETL/DOE, April, 2004.
 20. J. Lu, L. Wang, X. Sun, J. Li and X. Liu (2005) "Absorption of CO₂

- into Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine and Activated Methyldiethanolamine from a Gas Mixture in a Hollow Fiber Contactor” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.44, no.24, 9230 -9238.
- 21.C. Chen (2003) *A Technical and Economic Assessment of Selexol-based CO₂ Capture Technology for IGCC Power Plants*, Union Carbide Corporation, USA.
- 22.H. Schlichting (2003) *Up-Date on Lurgi Syngas Technologies*, Technologies Gasification Technologies, San Francisco, USA.
- 23.D. Dortmund and K. Doshi (1999) *Recent Developments in CO₂ Removal Membrane Technology*, UOP, USA.
- 24.T. Novak (2005) “Terrestrial Fauna From Cavities in Northern and Central Slovenia, and a Review of Systematically Ecologically Investigated Cavities” *Acta carsologica*, vol.34/1, no.10, 169-210.
- 25.R. M. Bowler, S. Gysens, C. Hartney, L. Ngo, S. S. Rauch and J. Midtling (2002) “Increased Medication Use in a Community Environmentally Exposed to Chemicals” *Industrial Health*, vol.40, 335-344.
- 26.R. B. Fedich, D. S. McCaffrey Jr. and J. F. Stanley (2005) *Advanced Gas Treating to Enhance Producing and Refining Projects using FLEXSORB[®] SE Solvents*, ExxonMobil Research and Engineering Company, USA ◦
- 27.V. K. Bali and A. K. Maheshwari (2005) *A Case Study of CO₂ Removal System Problems/Failures in an Ammonia Plant*, IFFCO Aonla Unit, India ◦
- 28.UOP Homepage, <http://www.uop.com/gasprocessing/6010.html>, 2005.

- 29.H. Herzog (1999) *An Introduction to CO₂ Separation and Capture Technologies*, MIT Energy Laboratory, August, USA。
- 30.C. Higman and G. Grünfelder (1990), “Clean Power Generation From Heavy Residues The LURGI SGP-IGCC Concept”, presented at the Conference “Power Generation and the Environment” Institution of Mechanical Engineers, November, London, England。
- 31.P. J. Teevens and P. Eng. (2004) *Electrochemical Noise - A Potent Weapon in the Battle Against Sour Gas Plant Corrosion*, AEC West Ltd., Canada.
- 32.李政弘(2001) “溫室效應氣體減量技術推廣與輔導計畫”，經濟部工業局委託計畫期末報告。
- 33.Membrana Homepage, http://www.membrana.com/index_neu.phtml, 2005.
- 34.DOW Homepage, <http://www.dow.com/>, 2005.
- 35.日本產業技術綜合研究所網頁，http://www.aist.go.jp/index_en.html，2006。
- 36.美國喬治亞理工學院網頁，<http://www.gatech.edu/>，2005。
- 37.IEA GHG program. Link, <http://www.ieagreen.org.uk/index.html>, 2005。
- 38.陳君豪(2001)，利用真空變壓吸附法濃縮及回收二氧化碳，國立中央大學化學工程研究所碩士論文。
- 39.工研院 (2005) “半乾式吸收技術應用於二氧化碳控制之研究”，經濟部委辦 FY95 創新前瞻構想可行性研究計畫結案報告。
- 40.經濟部工業局 (2003) “以薄膜回收二氧化碳之技術手冊”，<http://www.itri.org.tw/cfc/co2/publish/tech/membrane.doc>。

- 41.三菱重工業株式會社網頁，<http://www.mhi.co.jp/indexe.html>，2007。
- 42.New Energy and Industrial Technology Development Organization (2002) “有關全球變暖對策技術開發的調查/CO₂分離回收技術的調查研究” (原文為：地球温暖化対策技術開発に関する調査／CO₂の分離・回収技術に関する調査研究)；<http://www.nedo.go.jp/>。
- 43.The Energetics of Carbon Dioxide Capture in Power Plants, 2004, 168-169.
- 44.H. Gupta and L. Fan (2002) “Carbonation-Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.41, 4035-4042.
- 45.Q. Chunzhen, X. Yunhan, T. Wendong and Y. Shaojun (2006) “Repetitive Calcination-Carbonation Capability of Ca-based CO₂ Absorbent” *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, vol.57, no.12, 2953-2958.
- 46.D. Alvarez and J. C. Abanades (2005) “Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO₂” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.44, 5608-5615.
- 47.J. C. Abanades (2002) “The Maximum Capture Efficiency of CO₂ Using a Carbonation/Calcination Cycle of CaO/CaCO₃” *Chemical Engineering Journal*, vol.90, 303–306.
- 48.J. C. Abanades and D. Alvarez (2003) “Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime” *Energy Fuels*, vol.17, 308–315.
- 49.D. Mess, A. F. Sarofim and J. P. Longwell (1999) “Product Layer Diffusion During the Reaction of Calcium Oxide with Carbon Dioxide” *Energy and Fuels*, vol.13, 999-1005.

- 50.C. Salvador, E. J. Anthony and J. C. Abanades (2003) “Enhancement of CaO for CO₂ Capture in an FBC Environment” *Chemical Engineering Journal*, vol.96, 187-195.
- 51.E. P. Reddy and P. G. Smirniotis (2004) “High-Temperature Sorbent for CO₂ Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports” *J. Phys. Chem.*, vol.108, 7794-7800.
- 52.H. Lu, E. P. Reddy and P. G. Smirniotis (2006) “Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperature” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.45, 3944-3949.
- 53.X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller and A. W. Scaroni (2002) “Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO₂ Capture” *Energy & Fuels*, vol.16, 1463-1469.
- 54.R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher and J. A. Poston (2001) “Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon” *Energy Fuels*, vol.15, 279-284.