

二氧化碳捕獲

■ 談駿嵩、王志盈

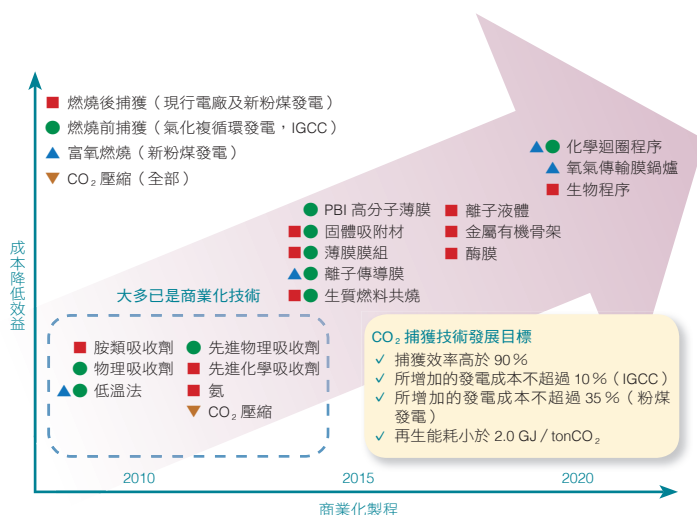
降低二氧化碳排放已成為全球的重要課題，其中提高二氧化碳捕獲效率及規模並降低捕獲成本是重點研發方向。

全球已面臨溫室氣體增加及能源短缺的問題，但在未來數十年，預計化石燃料仍是主要的初級能源，因此如何降低二氧化碳排放已成為全球重要課題。溫室氣體減量技術包括提高能源效率，使用再生能源、核能，提升發電技術，以及二氧化碳捕獲封存及再利用（CO₂ capture, storage and utilization, 簡稱 CCSU）等。由於二氧化碳捕獲占整體 CCS 費用近 2/3，因此國際間主要以「提高捕獲效率及規模並降低捕獲成本」為重點研發方向，本文僅介紹 CO₂ 捕獲技術。

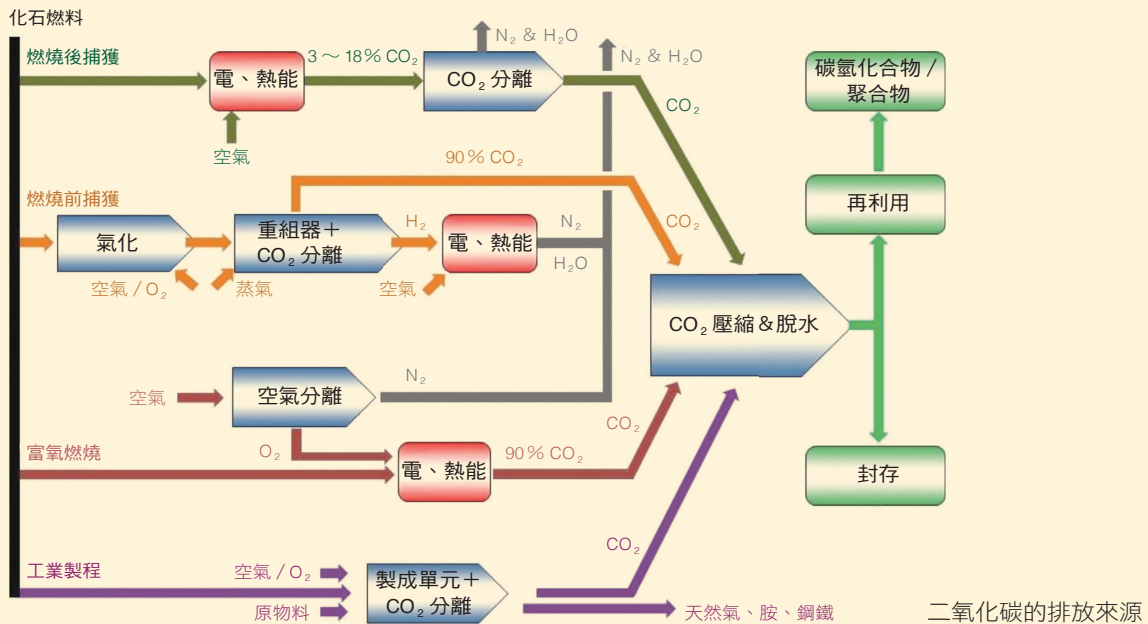
CO₂ 捕獲技術是指把發電、石化、鋼鐵、水泥、造紙等主要排放源所排放的 CO₂ 回收，可區分成：燃燒後捕獲、燃燒前捕獲、富氧燃燒、工業製程如燃燒、氧化等。

由於目前全球發電仍以燃燒化石燃料為主，而燃燒後捕獲技術對既有的燃燒製程影響較小，不論既有或新建系統都可適用，因此燃燒後捕獲技術的市場最大。燃燒後捕獲技術發

目前全球發電仍以燃燒化石燃料為主，而燃燒後捕獲技術對既有的燃燒製程影響很小，因此燃燒後捕獲技術的市場最大。



二氧化碳捕獲技術的發展及商業化時程



展已有多年，國際間針對這項技術也已訂定較明確的 4 項指標：CO₂ 捕獲效率高於 90 %、所增加的發電成本不超過 35 %、每公噸 CO₂ 再生能耗小於 2.0 十億焦耳、(歐盟對化學吸收法所訂定的目標值)、減少吸收劑散失於環境中所造成的污染。

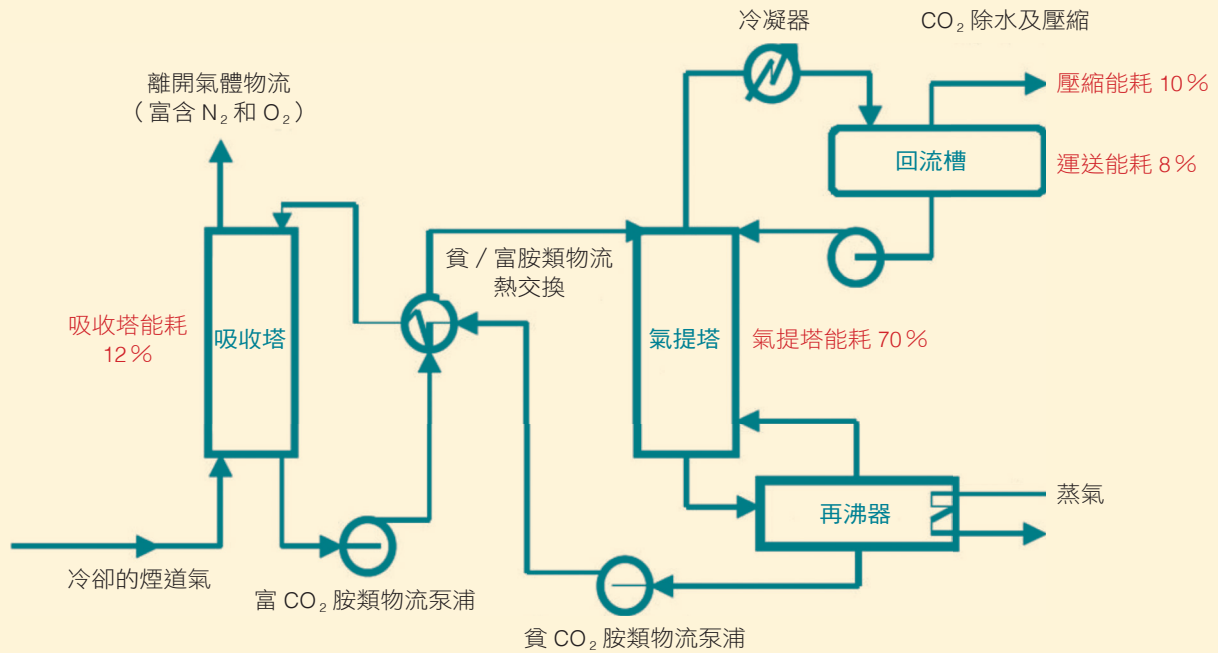
燃燒後捕獲技術

各種燃燒後捕獲技術都有其獨特性與競爭優勢，至今仍競相發展以降低捕獲成本，而短期內較有機會商業化的是吸收法、吸附法及薄膜分離法。

吸收法 可分為物理吸收法和化學吸收法。物理吸收法使用有機或無機液體做為吸收劑，利用溶解度隨溫度與壓力變化的原理吸收 CO₂。雖然這方法在高壓低溫下吸收容量大，但僅適合在 CO₂ 分壓較高且 CO₂ 捕獲率要求不高的條件下進行。

化學吸收法是目前最廣泛使用的 CO₂ 捕獲方法，因此是筆者實驗室研究重點之一。這方法使用的吸收劑包括鹼性、胺類、醇胺類、離子液體等水溶液，它與 CO₂ 產生化學反應進行捕獲，再以加熱進行逆反應以再生吸收劑。由於需提供熱量再生吸收劑，因而能源消耗在捕獲成本中占相當大的比率。

商業化製程中的吸收劑大多使用重量百分濃度 20 ~ 40 % 的醇胺水溶液。提升濃度固然可以加速醇胺與 CO₂ 的反應、增加吸收容量及降低再生能耗，但醇胺水溶液呈鹼性，濃度過高會腐蝕設備，因此有一定的濃度限制。近年來離子液體被視為極具發展潛力的吸收劑，因它有高 CO₂ 吸收容量、低蒸氣壓及較低再生能耗的特點，然而仍需要克服高黏度的缺點。由於各種吸收劑的特性不同，目前的發展方向是使用多種吸收劑混合的配方，以增進 CO₂ 捕獲效率及降低再生能耗與成本。



在商業化製程中使用固定吸收塔捕獲二氧化碳的流程

在商業製程中，較常使用乙醇胺做為吸收劑，因它的強鹼性可與 CO_2 有較高的反應速率。若欲降低再生能耗，可改善吸收劑配方與製程。在化學吸收操作中，氣體與吸收劑在吸收塔中以逆流方式接觸，操作溫度一般不會超過攝氏 60 度。已吸收 CO_2 的吸收劑離開吸收塔後進入氣提塔，並在塔中以低壓蒸氣移除 CO_2 ，移除 CO_2 後再生的吸收劑就可送回吸收塔繼續捕獲 CO_2 。離開氣提塔的氣體基本上以 CO_2 為主，因此可供後續封存或再利用。

由於發電廠中的氣體排放量大且 CO_2 分壓低，使得吸收塔的體積非常龐大，因此亟需提升氣液間 CO_2 的傳遞效率以減少設備體積。考量這因素，使用化學吸收法結合超重力旋轉床的 CO_2 捕獲製程是一種可能的方法。

超重力技術是使填充床高速旋轉以提升分離效率，進而縮減設備體積，這類設備稱作旋轉填充床 (rotating packed bed, RPB)。它的主要部分是轉筒和靜止外殼，轉筒內裝填充物。在操作時，轉筒繞垂直軸高速旋轉，液體進料則從轉筒的中心進入後向外射出，並藉離心力快速往外側流動。由於離心力和填充物的作用，液體會切割成薄液膜和小液滴，使氣液在設備中有非常大的接觸面積與碰撞機率，提供高質傳效率（較傳統固定填充塔高 10 倍以上），可達到快速混合、分離、反應等的目的。

筆者的實驗室就在開發利用填充網狀填充物的超重力旋轉床進行 CO_2 捕獲，它的效果遠比固定吸收塔佳，除可適用於鋼鐵廠及燃煤電廠排放氣中 CO_2 的捕獲外，也適用於鋅空電池中 CO_2 捕獲及降低室內

CO₂ 的濃度。依所獲得的數據，利用超重力旋轉床再生吸收劑時，所需設備體積遠小於傳統固定床氣提塔，且由於有較高的熱傳導面積及熱傳導係數，也可降低蒸氣使用量，進而降低再生能耗，顯示超重力旋轉床可取代傳統固定床氣提塔。

吸附法 雖然使用化學吸收法吸收 CO₂ 已行之有年，但仍有尚待解決的問題，例如醇胺在水中濃度會造成腐蝕、增加黏度和生成泡沫、在高溫再生過程中會裂解成小分子產生毒性、再生時能耗偏高等。為了克服這些問題，近年來 CO₂ 捕獲技術的研究也朝固體吸附的方向進行。

發展吸附劑時，要考量能達到高吸附量、高選擇性、快速吸 / 脫附速率、成本低廉等需求。此外，吸附劑也要有再使用性。因此如何提升吸附劑對 CO₂ 的吸附能力，以及加強可重複使用的再生技術，是目前主要的研究方向。一般來說，若以設備、電力、蒸氣等支出費用觀點來看，吸附法比吸收法更適用於中小規模的 CO₂ 捕獲。

吸附法可區分為物理吸附法及化學吸附法。物理吸附法是利用 CO₂ 與吸附劑間的吸引力，如凡得瓦力或靜電力，進行 CO₂ 捕獲，通常適合在高壓低溫下操作。但因吸附量不高，不太能應用於燃燒後的 CO₂ 捕獲。

化學吸附法則是在基材上引入可與 CO₂ 反應的鹼性物質，例如在具中孔徑的固體基材內架接胺類，它的特點是對 CO₂ 的選擇性吸附力高，也可避免化學劑的腐蝕並能重複使用。架接胺類的中孔徑吸附材即使在低壓下操作也可得到高 CO₂ 吸附量、快速的吸 / 脫附速率、對水分的容忍性，以及在中低溫操作範圍內較不受溫度的影響。另外，鹼土金屬氧化物（例如氧

化鈣）對於 CO₂ 的吸附能力相當優越，也是有效的 CO₂ 吸附劑。

有機金屬骨架（metal-organic frameworks, MOFs）是近年來熱門材料之一，由金屬離子與有機配位體組成，具有高比表面積、高孔隙率、孔洞有序排列可調等優點，在 CO₂ 吸附與分離方面具有潛力。惟現仍停留在實驗室階段，其成本高、量產率低、密度小、壓降等問題仍有待克服。

吸附法的操作方式可依吸附劑的吸附 / 再生方式分為 3 種：溫度擺盪吸附法—降低溫度以利 CO₂ 吸附，提升溫度使 CO₂ 脫附；壓力擺盪吸附法—高壓時吸附 CO₂，降低壓力時脫附 CO₂；電力擺盪吸附法—屬開發中的方式，使用具導電及熱阻的吸附材做為吸附劑，在脫附時只需通電就可使吸附材升溫，並使吸附的 CO₂ 快速脫附。由於這方法消耗的電能與氣體的吸附熱相近，因此可以降低再生所需的能源。

目前以吸附法捕獲 CO₂ 的技術都還處於發展階段，除極少特例外，尚未有商業化的製程。國外已有固定床吸附裝置使用胺類修飾氧化矽材做為吸附劑。此外，工研院開發使用氧化鈣做為吸附劑的「鈣迴路捕獲二氧化碳系統」，是全球至今最大規模（1.9MW）的用於水泥廠中的 CO₂ 捕獲系統。

薄膜分離法 薄膜分離技術有省能源、不易造成環境汙染、操作簡易、設計機動性高、沒有移動元件因而易於保養等優點，是在 CO₂ 捕獲法中值得重視的技術。

依照薄膜材料的不同，可分為無機膜（多孔膜、緻密膜）、高分子膜（玻璃質膜、橡膠質膜）、混合膜等。高分子膜較能得到高 CO₂ 選擇率且價格較低廉，是目前工業中常用的薄膜材料。然而高分子膜有不耐

高溫、不抗腐蝕，且吸收 CO_2 後會膨脹等缺點。為增進高分子膜的機械和熱穩定性，可利用無機膜的耐高溫、耐酸鹼、高機械強度等優點，因此使用無機—有機混合膜是可行的改善方向。

使用薄膜處理大量排放氣時，通常是以高 CO_2 選擇率及高 CO_2 穿透率做為指標。由於排放氣中主要成分 N_2 及 CO_2 的分子大小相近，兩者不易分離，此外處理的排放氣流量及溫度都高，因此除了選擇率及穿透率外，薄膜材質的選擇及製備、壽命、保養及更換成本，也是決定這項技術能否應用於 CO_2 捕獲的關鍵。

因薄膜法分離效率低，現階段所發展的製程都以二到三個高分子薄膜所組成的膜組為主。另除直接利用高分子薄膜分離 CO_2 及 N_2 外，也可在薄膜穿透處通入化學吸收液以增進 CO_2 的分離。

燃燒前捕獲技術

把煤或生質物料在高溫爐中氯化，產生以 CO 及 H_2 為主的合成氣，再透過氣體分離裝置分離 CO_2 ，稱之為燃燒前捕獲技術。分離出的高濃度 CO_2 可進行封存或再利用，而 CO 及 H_2 可直接做為燃料及發電使用，也能用來製作化學藥品（如甲醇、二甲基醚），或可分離出氫氣供燃料電池使用。由於氯化技術在進料及產物上都有很大的使用彈性，多元化的優點已受到世界各國關注，其高效率及低污染的特色更是符合永續能源的發展目標，但因成本仍高，現階段尚未有商業應用。

富氧燃燒

這項技術是提高空氣中的含氧量做為助燃氣體，它的極限狀態就是純氧燃燒。富氧燃燒具高溫度、低排煙量、低燃料用量、低污染排放等特性，且所使用的空氣中氮氣的濃度降低，使燃燒廢氣中的 CO_2 濃度增加，因而更易捕獲 CO_2 。

由於富氧燃燒有節能及降低污染的雙重效益，因此備受重視。然而在目前製氧成本仍然偏高的情況下，應用仍不普遍。若能降低製氧成本，則這技術有相當高的市場潛力。

工業製程

化學迴圈燃燒技術 主要利用還原氧化反應，先使金屬氧化物與燃料反應後生成 CO_2 、 H_2 和還原後的金屬，然後把還原金屬送進另一反應器與氧反應成為金屬氧化物，再回到第一步驟完成循環迴圈。這技術的優點是產生的氣體只有 CO_2 和 H_2O ，不會產生有害的氮化物以及有毒且會造成酸雨的硫化物。雖然這技術有不少優點，但到目前為止仍在開發階段。

鈣循環技術 原理是利用氧化鈣（ CaO ，俗稱石灰）與 CO_2 結合後產生碳酸鈣（ CaCO_3 ），再經過高溫處理釋放出 CO_2 ，剩餘的物質就是還原的氧化鈣。於是可以在吸放之間重複循環，並達到捕獲 CO_2 的目的。

在工研院開發的鈣循環技術中，除 CaO 外，另加入氫氧化鈣（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ），因 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸附 CO_2 的能力比氧化鈣好，因此可縮小捕獲設備的體積，也能降低能耗及成本，捕獲效率可達 98% 以上。

目前以鈣循環捕獲技術與水泥業生產流程結合，是最能創造 CO₂ 捕獲效益的商業模式。因為鈣循環所使用的原料是富含 CaCO₃ 的石灰石，就是水泥的主要原料。通常水泥廠會先燃燒加熱石灰石以獲得 CaO，可供 CO₂ 捕獲使用。

此外，水泥廠原本就有和鈣循環技術相同的高溫氣體，只要結合 CO₂ 捕獲技術設備，就可從水泥廠生產時所排放的氣體中捕獲 CO₂，不僅原料可直接來自於水泥廠，需更換的石灰石仍可再投入製成水泥，因此在捕獲過程中幾乎沒有廢棄物及原料成本。但若把這種技術應用於其他排放源，例如發電、工業製程等，因煙囪排放氣的溫度不超過攝氏 120 度，需額外提供能源升溫，在實際應用上仍然需要更進一步研究。

力製程、高鹼性工業廢棄物搭配超重力製程、鈣循環製程等，具有相當的研發能量。

在產業界方面，已有中鋼及台泥公司投入技術的研發，並建立小型示範工廠做為產學研技術合作的平台。此外，不少大型企業（如台塑、長春等公司）在評估技術及成本後，已有意願投入開發 CO₂ 捕獲技術，並規劃建立示範工廠，可知產業界已認知捕獲 CO₂ 有其必要性及發展潛力。未來可藉由第二期能源國家型（2014 ~ 2018 年）及各部會的研究計畫，持續發展 CO₂ 捕獲技術並進而產業化，如此有機會達到國內 CO₂ 減量的目標。

我國 CO₂ 捕獲技術的發展

目前國內學研界透過第一期能源國家型計畫（2009 ~ 2013 年）已發展出許多自主 CO₂ 捕獲技術，如化學吸收法搭配超重

談駿嵩、王志盈
清華大學化學工程學系

