

# Ca-Al-CO<sub>3</sub> 材料及造粒於中高溫 碳捕獲技術之研究

曾怡玲

國立中央大學機械系專任助理

余慶聰

核能研究所分析組副研究員

## 摘要

隨全球暖化日漸劇增，主要原因歸咎於溫室效應。溫室氣體是指大氣中促成溫室效應之氣體，可分為自然溫室氣體及人造溫室氣體，二氧化碳(CO<sub>2</sub>)對全球升溫貢獻所占百分比為55%。由於二氧化碳捕捉及封存技術 (CO<sub>2</sub> Capture and Storage, CCS)過程中捕獲分離成本就占了CCS 總成本約75%，因此開發可用於中高溫捕捉二氧化碳之捕碳劑材料上占有日益重要之地位。即利用捕捉劑將二氧化碳與其他氣體分離，得到較高純度的二氧化碳，以利後續的應用與儲存。

本研究利用共沉法將鈣離子前驅物與鋁離子前驅物共沉後，再經由高溫煅燒處理，以硝酸鈣合成層狀Ca-Al-CO<sub>3</sub>吸附劑，並將粉體造粒壓成直徑2mm及7mm錠狀，用於吸附CO<sub>2</sub>氣體，其吸附性與結構及活化溫度值得探討。本研究針對粉體、2mm及7mm錠狀吸附劑進行比表面積(BET)、X 射線繞射(XRD)、及熱重法(TGA)等進行特性鑑定，依據結果解讀樣品的表面積、晶型與捕碳能力測試，由TGA得知粉體的吸附量約50%明顯高於2mm及7mm錠狀吸附劑，而2mm及7mm捕碳劑經TGA十個吸附/脫附循環分析後，仍維持95%剩餘吸附量。因此本研究已初步成功利用共沉法合成含Ca-Al-CO<sub>3</sub>捕碳材料，以建立吸附劑材料開發及鑑定之核心技术。

關鍵字：共沉法、吸附劑、CO<sub>2</sub> 熱重法、二氧化碳捕捉



## 一、前言

研究結果顯示近年來，由於世界經濟大幅成長與進步，消耗大量的化石能源，以提供工業生產或商業活動所需的動力來源，使得二氧化碳排放量大幅增加，為造成全球暖化效應主因之一<sup>(1)</sup>。隨著京都議定書正式生效以及全球暖化效應日漸加劇，二氧化碳捕獲及封存技術(Carbon dioxide Capture and Storage, 簡稱 CCS)也於2005 年被聯合國之IPCC 組織評估為可行之方式之一，據IPCC 估計至2100 年時，全球排出的二氧化碳中，累計有220 - 2,200 Gt CO<sub>2</sub> 是「可捕獲回收」的(佔總量之15~55%)<sup>(2)</sup>。目前，最有效降低二氧化碳濃度的方法為二氧化碳捕捉及封存技術 (CO<sub>2</sub> Capture and Storage, CCS)，即利用捕捉劑將二氧化碳與其他氣體分離，得到較高純度的二氧化碳，以利後續的應用與儲存。在二氧化碳捕捉技術方面，以固體作為吸附劑吸收二氧化碳之研究，於各項領域中扮演著重要角色，例如碳氫化合物純化、碳氫化合物產氫、石化燃料發電、天然氣處理等。二氧化碳捕捉對於能源永續發展是重要的研究目標，例如自電廠中捕捉CO<sub>2</sub> 的方法很多，在各種碳捕獲方法中，利用鹼性固體吸附CO<sub>2</sub> 具有環境友善的優點，而且可以操作於中高溫度實驗條件，是極具有潛力之研究方向<sup>(3)(4)</sup>。

由於京都會議書的協定內容，使有關二氧化碳捕捉與處理的科技研究已經吸引世界各地高度關注，又於2009丹麥的哥本哈根會議共同制定了減碳標準，目前相關的研究工作如二氧化碳儲存、分離與捕集技術、生物轉換、發電廠富氧燃燒與薄膜分離技術也日益重要<sup>(5)</sup>。依文獻回顧資料，在眾多二氧化碳捕獲技術中，吸收、吸附與薄膜三大類技術應是目前較為可行之方式，吸附所利用的是氣體和固體材料(即吸附劑)分子間作用力，依照分子間作用力，可將吸附劑分為兩大類-物理吸附劑和化學吸附劑。最常見的物理吸附劑為活性碳和沸石，此種吸附劑有相當高的吸收量，但在高溫操作時，吸收量會急速下降<sup>(6)(7)</sup>。目前商業化捕獲二氧化碳的化學吸附劑為胺類吸附劑，其適用溫度約在50~140°C，礙於在燃燒過程中產生的氣體溫度相當高，因此須先將高溫的氣體冷卻後再進行吸附反應，故限制了此方法的應用<sup>(8)</sup>。近期發展另外一種常見的化學吸附劑-層狀水滑石或稱為Hydrotalcite-like compounds (HTlcs) 是利用共沉方法，將LDH (layered doublehydroxides) 層狀結構材料中的Mg<sup>+2</sup> 以Ca<sup>+2</sup> 置換，利用其結構模板製成

CaO奈米結構粉體及薄膜。此種材料可用於400°C 以上CO<sub>2</sub> 捕捉與選擇性氣體分離應用，因此，本研究目的在探討製備鈣/鋁層狀水滑石應用於中高溫(600~800°C) 環境下之二氧化碳捕碳之可行性研究<sup>(9)</sup>。

## 二、文獻回顧

### (一)二氧化碳捕獲路徑

二氧化碳捕獲的方法，根據燃料轉換成熱能與電能方式的不同，區分為三種捕獲路徑：燃燒後 (post-combustion)、燃燒前 (pre-combustion)、富氧燃燒 (oxycombustion) 三類，燃燒程序如圖1所示，以下分別介紹之：

#### 1. 燃燒後捕獲

燃燒後捕獲是應用於傳統形式的火力發電廠，由化石燃料發電後之廢氣排放進入氣體分離單元，進行二氧化碳的捕獲。如無捕獲設備設置，此排放廢氣將為大氣中主要二氧化碳的來源。由於燃燒後排放廢氣中二氧化碳的濃度不高，如以煤炭為燃料時，二氧化碳排放濃度約 13%-15%，以天然氣為燃料時，二氧化碳排放濃度約 3%-4%，分離氣體時，需要花費較大的資源進行捕獲。同時廢氣中也有硫氧化物、氮氧化物及其他物質，對於捕獲效率及捕獲裝置都會造成影響。從成本考量上，燃燒後捕獲約會比無捕獲增加發電成本 70%(10)。

#### 2. 燃燒前捕獲

燃燒前捕獲是指藉由汽化技術，先將化石燃料以部分氧化方式轉化為一氧化碳與氫氣，一氧化碳在與水汽反應產生二氧化碳和氫氣，生產比率分別為總體積 40% 與 55%<sup>(11)</sup>。混合氣體經由分離單元將二氧化碳捕獲，氫氣則供發電使用，程序如圖 1 所示。燃燒前捕獲方式的優點在於：較高的二氧化碳氣體分壓將可提高分離與捕獲的效果、發電效率可達 40%-50%、用水量也可大幅降低；缺點則是建置成本較高，運作可靠度尚待更廣泛驗證。燃燒前捕獲電廠型態主要應用於煤炭的整合氣化複循環發電系統 (integrated gasification combined cycle, IGCC) 及天然氣的重整複循環發電系統 (integrated reforming combined cycle, IRCC)<sup>(12)</sup>。

#### 3. 富氧燃燒

富氧燃燒系統是指燃燒過程以氧氣取代空氣，和燃料中的碳與氫進行燃燒，由於少了空氣中的氮氣，燃燒後的廢氣主要是二氧化碳與水氣，其中二氧化碳含量超過 80%以上，水汽則由冷卻及壓縮方式移除。富氧燃燒

的優點在於進口氣體幾乎沒有氮氣成分，因此無須建置去除氮氧化物的設備；燃燒鍋爐也因純氧取代空氣將使設備體積可大幅縮小；高二氧化碳濃度導致捕獲技術簡單，具有回收二氧化碳成本優勢<sup>(13)</sup>。不過富氧燃燒系統目前尚未成熟，包含氣體分離、煙道氣的循環，氣體渦輪系統等，都還處於驗證階段<sup>(14)</sup>。

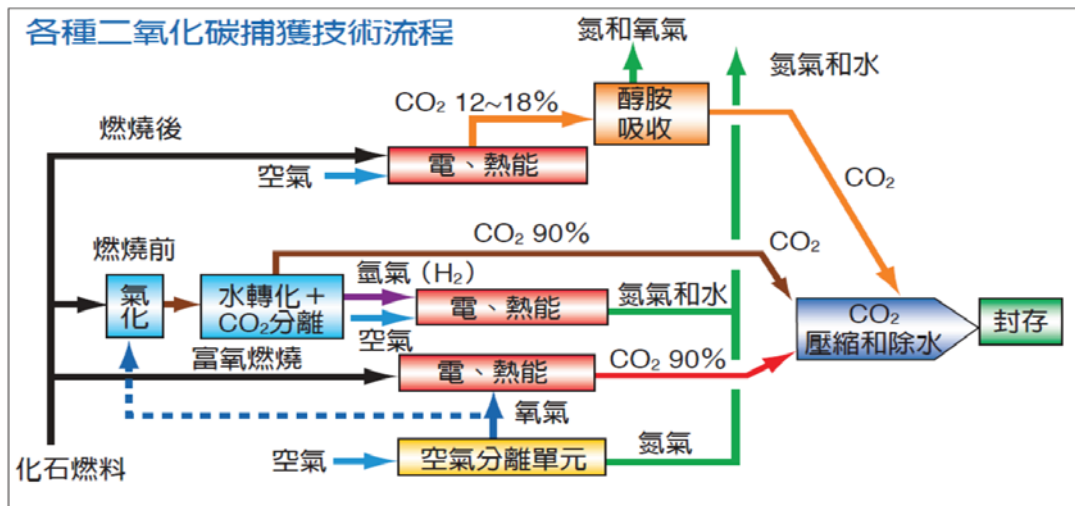


圖 1 二氧化碳捕獲系統示意圖

## (二)二氧化碳吸附材料的簡介

### 1. 固體吸附劑特性

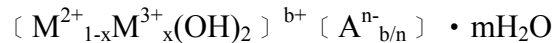
以固體作為吸附劑吸收二氧化碳之研究，於各項領域中扮演著重要角色，例如碳氫化合物純化、碳氫化合物產氫、石化燃料發電、天然氣處理...等。依吸附質與吸附劑之間產生作用力的不同，可以分為物理吸附與化學吸附<sup>(15)</sup>。化學吸附為產生化學鍵結之單層分子吸附，物理吸附主要為凡得瓦爾力(Van der Waals Force)形成之多層吸附<sup>(16)</sup>。一般而言吸附劑在任何溫度下都有可能進行物理吸附；而在高溫下易進行化學吸附而產生化學鍵結。由於二氧化碳為酸性氣體，因此常使用鹼性吸附劑進行補捉，而固體吸附劑大致分為以下四類：

1. 鹼金屬氧化物(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>)
2. 鹼土族金屬氧化物(MgO、CaO、BaO)
3. 惰性金屬(Fe、Al)
4. 鈦氧化物(CaTiO<sub>3</sub>、Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>)

由於吸附/分離是靠吸附劑對氣體進料之選擇性所達成的吸附/分離效果，因此在高溫操作下首先要考慮的議題就是適當的吸收劑。吸收劑的選擇依據：1.高的選擇率和吸收容量在高溫下吸收二氧化碳。2.在動力學上於操作條件下有適當的吸收及脫附速率。3.在多次吸收及脫附循環使用後能有穩定的吸收容量。4.有良好的機械強度可以容忍在高壓蒸氣下再生。5.吸收與脫附溫差小。6.價格低廉。對於二氧化碳的吸收回收，物理吸收劑的吸收量通常很小，尤其隨著溫度的升高其吸收量減少的特性限制了他在高溫下的使用<sup>(17)</sup>。

## 2.層狀水滑石 (Layered double hydroxide, LDH)

利用金屬氧化物，水滑石、鋰鹽、礦物，形成化學鍵結<sup>(18)</sup>。水滑石 (Hydrotalcite-like compound)是一類由金屬氧化物或氫氧化物構成的陽離子層和碳酸鹽構成的陰離子層所組成的類黏土，其結構和  $Mg(OH)_2$  的結構相似，如圖 2。水滑石可用縮寫 HTlc 表示，其通式可表示為



其中， $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$ 分別表示層上二價、三價陽離子，一般， $M^{2+} = Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ ， $Mn^{3+} = Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ ，因為從高溫爐中排放的氣體溫度相當高，若用低溫的方法，需要將高溫氣體冷卻至  $300^\circ C$  以下，這需要消耗大量能量，因此找尋在高溫下吸收二氧化碳的氣體之材料，具有重要的意義<sup>(19)</sup>。

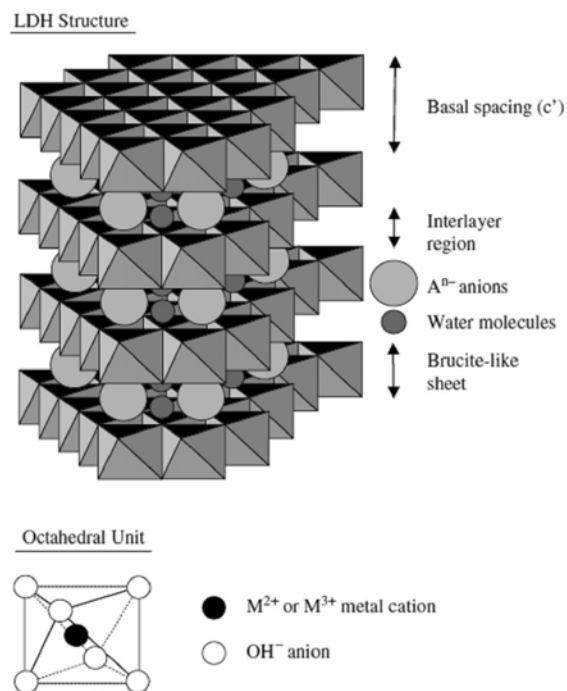


圖 2 層狀水滑石結構



### 三、研究方法

#### (一) 吸附劑製備

本研究分別使用自製Ca-Al-CO<sub>3</sub>粉狀吸附劑及將粉體造粒壓成2mm及7mm錠狀吸附劑等三種作為捕碳材料。配製1M 的鈣前驅物(Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O與Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O之溶液【A】，調配莫耳比為7：1。配製1.6M NaOH 與0.1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>之溶液【B】。將B 溶液倒入A 溶液中快速攪拌三十分鐘後，室溫靜置24hr 後將溶液進行過濾，利用去離子水洗滌三次後烘乾，並於溫度600°C 下煅燒，以獲得鈣鋁粉體吸附劑(Ca-Al-CO<sub>3</sub>)。

#### (二) TGA 吸附/脫附測試

吸附與脫附係利用熱重分析儀(TGA, NETZSH STA 449 F3)進行測試。在進行CO<sub>2</sub> 吸附實驗之前，必須先將合成完成之Ca-Al-CO<sub>3</sub>吸附劑材料持續通入N<sub>2</sub>(g)氣氛進行活化，以作為CO<sub>2</sub> 吸附劑。實驗使用之N<sub>2</sub>(g)流量50ml/min，升溫速率20°C/min 由30°C加熱至750°C，並於750°C 持溫30分鐘。在CO<sub>2</sub>吸附階段，將儀器穩定通入流量50 ml/min 之CO<sub>2</sub>氣體，此時吸附劑與CO<sub>2</sub>進行碳酸化反應，反應達平衡後，再將通入氣體切換為50 ml/min 之N<sub>2</sub>氣體進行鍛燒反應，使CO<sub>2</sub>完全脫附排出，如此即可完成一次吸附/脫附測試。重複10次循環，以測試其穩定性。

#### (二) 比表面積、孔隙體積及孔徑大小分佈(BET)分析

比表面積分析乃應用氣體吸附法來測量材料或催化劑的比表面積、孔徑分佈及孔隙體積。比表面積指的是每公克物質的表面積(m<sup>2</sup>/g)，用於評估粉體材料的活性、吸附、催化等多種性能的重要物理屬性<sup>(20)</sup>。本研究將以氮氣等溫吸附-脫附曲線(Nitrogen isothermal adsorption-desorption curve)來分析材料的表面積、孔徑大小與孔隙度。操作儀器為Brunauer-Emmett-TellerNOVA 2000e，樣品將先加熱300°C (degas)去除吸附的水氣與多餘吸附氣體。

### (三)X 射線繞射(XRD)分析

X光繞射分析最常使用在晶體結構鑑定上的分析，其原理為樣品在受到單色X光的照射後，當樣品中某些晶體面和入射光相夾 $\theta$ 角(Bragg's angle)，而此角符合布拉格繞射條件 $2d \sin\theta = n\lambda$ 時，入射光會被此結晶面所繞射。本研究使用儀器為，採用 $\theta$ - $2\theta$  scan(wide-angle scan)其操作參數設定以銅鉀為X光源(Cu,  $\lambda_{k\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ )，操作電壓50kv，操作電流40mA，掃描速率 $1310^\circ/\text{min}$ ，掃描範圍( $2\theta$ )為 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

## 四、結果與討論

### (一)粒徑分析儀

圖3為粉體捕碳劑體積%對粒徑分佈圖，量測範圍 $0.04 \mu\text{m} \sim 2000 \mu\text{m}$ 。平均粒徑(mean)為 $9.656 \mu\text{m}$ 。約21%分佈於 $0.04 \sim 0.657 \mu\text{m}$ ，約77%分佈於 $1.047 \sim 43.67 \mu\text{m}$ ，約2%分佈於 $47.94 \sim 101.1 \mu\text{m}$ 。

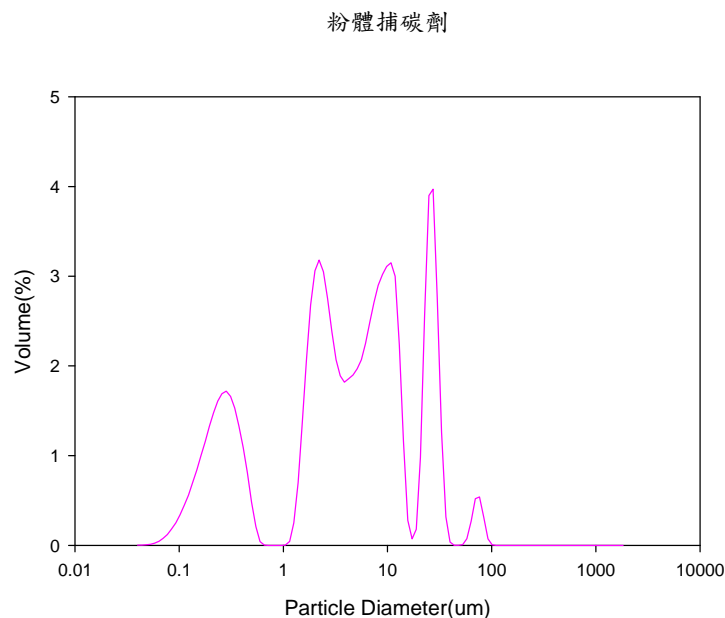


圖 3 粉體捕碳劑之粒徑分佈圖



## (二)比表面積、孔隙體積及孔徑大小分佈(BET)分析

表1 為粉體、2mm、7mm捕碳劑經600°C煅燒後比表面積與孔體積的比較。粉體的比表面積測得數據為17.318 m<sup>2</sup>/g，大於其他二者；7mm測得比表面積最小，為4.789 m<sup>2</sup>/g；2mm測得數據11.715 m<sup>2</sup>/g；比表面積結果與理論相符。而孔隙體積可能因為樣品均勻問題，造成測量上有些許誤差。

表 1 三種尺寸捕碳劑比表面積與孔體積的比較

樣品	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	孔體積 (cc/g)
粉體	17.318	0.061
2mm	11.715	0.01
7mm	4.789	0.034

## (三)X 射線繞射(XRD)分析

圖4為粉體、2mm、7mm捕碳劑經600°C煅燒後XRD圖譜，根據此圖可看出：捕碳劑除了有基本的Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>晶型外，Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>CO<sub>3</sub>·11H<sub>2</sub>O的晶型與捕碳劑的晶型也有相當程度的符合，應是合成時加入硝酸鋁所造成。此三種材料出現的吸收峰大致上都相同，證明粉體經造粒後仍保有原來的晶型。



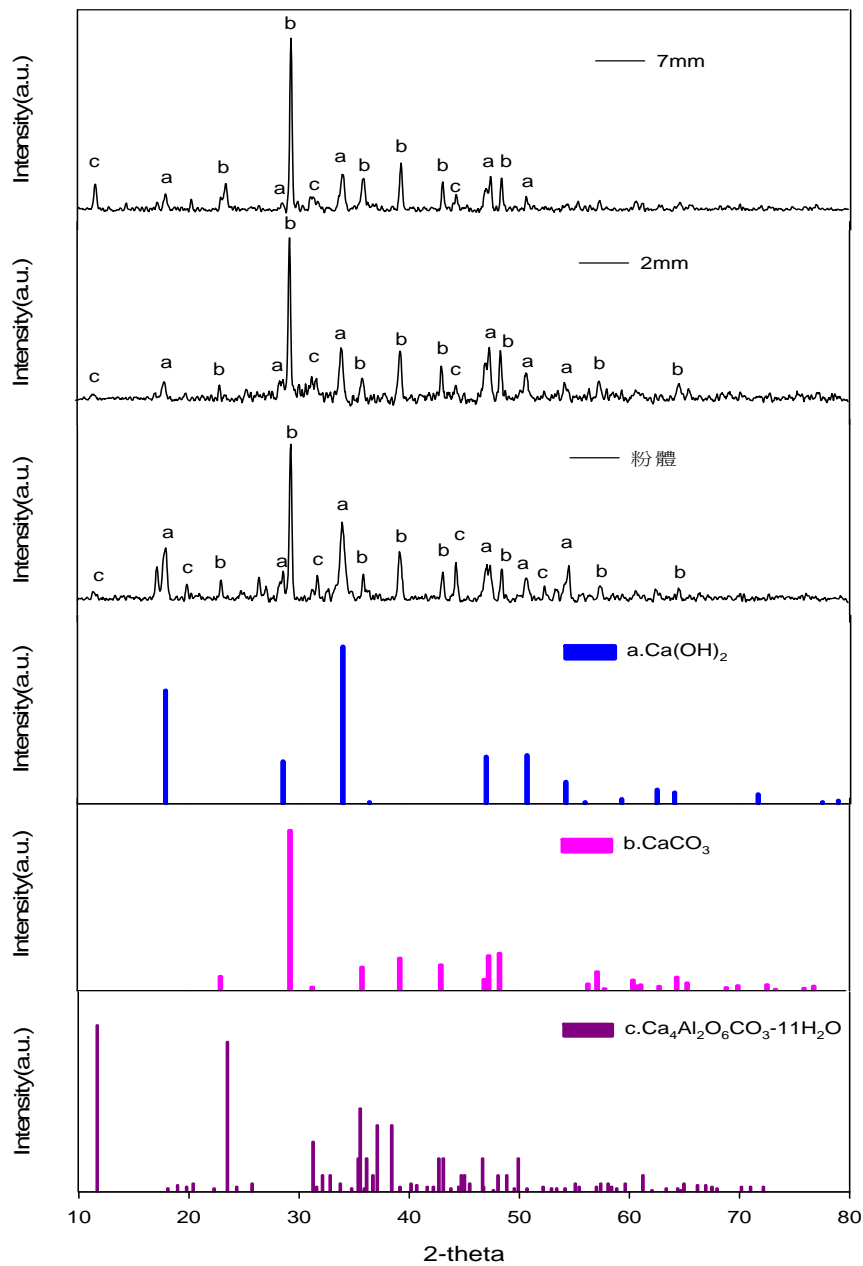


圖 4 三種尺寸捕碳劑之晶型比較

(四)TGA 吸附/脫附測試其捕碳能力

圖5為捕碳劑經熱重分析儀分析其對CO<sub>2</sub>的吸附能力。在750°C 恆溫下，粉體經60min吸附、30min脫附後；而2mm和7mm則是於750°C 進行90min吸附、60min脫附，同樣標示於圖5。可以看出粉體的吸附量較佳於其他二者。除了成分的影響外，吸/脫附之溫度與時間亦是重要的因素，造粒後的吸附劑



形狀、比表面積等皆與粉體不同，故最佳的吸/脫附溫度與時間還有待測試。圖5則是進行10個吸附/脫附循環的測試。無論是粉體、2mm或7mm吸附劑，隨著循環次數的增加，吸附量漸漸減少，粉體從第1個循環到第10個循環約下降了約6%，而2mm下降約10%，7mm則是降低了約5%，可能是因為吸附劑在吸附CO<sub>2</sub>後，表面衍生CaCO<sub>3</sub> 燒結，造成吸附效率的降低。

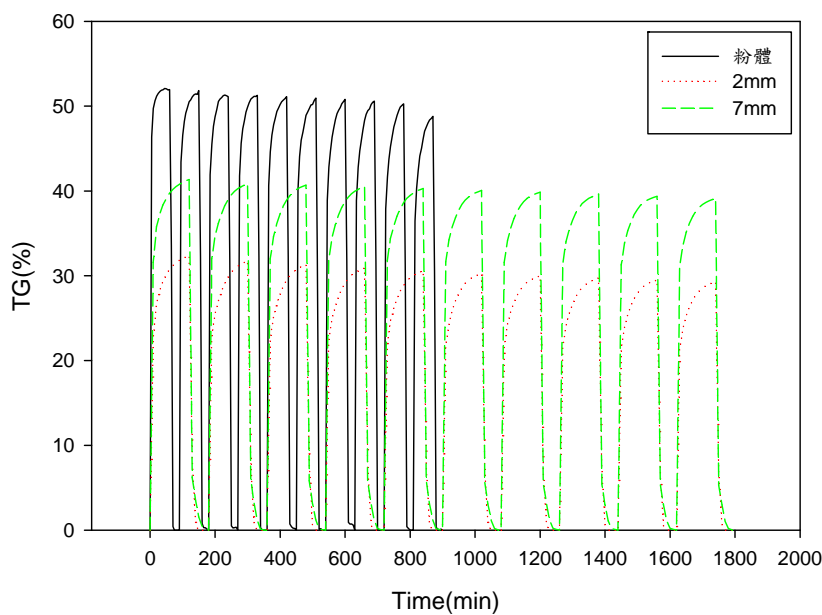


圖 5 三種尺寸捕碳劑之 10 個吸附/脫附循環比較

## 五、結論與建議

本研究利用共沉法合成鈣鋁吸附劑，並將吸附劑於750°C 測試對CO<sub>2</sub>吸附/脫附效能。以粒徑分析儀、BET、XRD及TGA，針對粉體、2mm、7mm三種不同大小的捕碳劑性質鑑定，可由獲得結果初步描述其基本特性。粉體經添加硬脂酸鎂造粒後，並未改變其結構及晶型，表面仍具有層狀中空架構且造粒後的吸附劑與原來粉體吸附劑的晶型相似度很高，由XRD圖中可得到此結果。2mm及7mm捕碳劑經TGA十個吸附/脫附循環分析後，仍具有95%之捕碳性能具有較佳之穩定性。因此本研究已初步成功利用共沉法合成含Ca-Al-CO<sub>3</sub>捕碳材料，未來工作將持續改變其它參數以更提高材料穩定性及效能。

## 六、誌謝

本文承蒙國科會研究計畫編號：NSC102-3113-P-008-007 及 NSC102-3113-P-042A-005經費支持，以及核能研究所提供相關技術以及儀器支援，特此感謝。

## 參考文獻

- 1.Changqing Cao, Kai Zhang, Chenchen He, Yanan Zhao, Qingjie Guo , Investigation into agas-solid-solid three-phase fluidized-bed carbonator to capture CO<sub>2</sub> from combustion flue gas , Chemical Engineering Science 66 (2011) 375–383.
- 2.Vasilije Manovic and Edward J. Anthony , Screening of Binders for Pelletization of CaO-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture , Energy Fuels 2009, 23, 4797–4804.
- 3.IPCC, "IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage" Sep. 2005.
- 4.Reddy, E.P., P.G. Smirniotis, High-temperature sorbents for CO<sub>2</sub> made of Alkali metals doped on CaO supports, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 7794-7800.
- 5.Ida, J.I., Lin, Y.S., Mechanism of high-temperature CO<sub>2</sub> sorption on lithium zirconate, Environ. Sci. Technol., 2003, 37, 1999-2004.
- 6.Heda, P.K., D. Dollimore, K.S. Alexander, D. Chen, E. Law, and P. Bicknell, A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate, Thermochimica Acta, 1995, 255, 255-272.
- 7.Liang, Y., D.P. Harrison, R.P. Gupta, D.A. Green, and W.J. McMichael, Carbon dioxide capture using dry sodium-based sorbents, Energy & Fuels, 2004, 18, 569-575.
- 8.Hutson N. D., Attwood B. C. Attwood, High temperature adsorption of CO<sub>2</sub> on various hydroxide-like compounds, Adsorption., 14, 781-789, 2008.
- 9.Yang, Q., Y.S. Lin, Kinetics of carbon dioxide sorption on perovskite type metal oxides, Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45, 6302-6310.
- 10.Ueno, S., D.D. Jayaseelan, J. She, N. Kondo, T. Ohji, and S. Kanzaki, Carbon dioxide absorption mechanisms of sodium added to calcium oxide at high temperatures, Ceramics International, 2004, 30, 1031-1034.
- 11.Seo, Y., S.H. Jo, C.K. Ryu, and C.K. Yi, Effects of water vapor pretreatment time and reaction temperature on CO<sub>2</sub> capture characteristics of a sodium-based solid sorbent in a bubbling fluidized-bed reactor, Chemosphere, 2007, 69, 712-718.



12. Siriwardane, R.V., C. Robinson, M. Shen, and T. Simonyi, Novel regenerable sodium-based sorbents for CO<sub>2</sub> capture at warm gas temperatures, *Energy & Fuels*, 2007, 21, 2088-2097.
13. Zhao, T., E.O. Fernandez, M. Ronning, and D. Chen, Preparation and high-temperature CO<sub>2</sub> capture properties of nanocrystalline Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 3294-3301.
14. Lee, S.C., B.Y. Choi, T.J. Lee, C.K. Ryu, Y.S. Ahn, and J.C. Kim, CO<sub>2</sub> absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents, *Catalysis Today*, 2006, 111, 385-390.
15. 賴思嘉，余慶聰，邱耀平，CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO/SiO<sub>2</sub> 高溫吸附材料之研製與鑑定，核能研究所報告，INER-5748，中華民國 97 年。
16. 陳俞君，「中孔洞複合材料之合成。分析與對二氧化碳吸附之研究」，國立交通大學材料工程學系碩士學位論文，2010。
17. 余慶聰、邱耀平，氧化鈣系奈米材料於中高溫二氧化碳捕捉技術之研究，*化學*，第六十七卷第二期，189-197，中華民國 98 年。
18. 王啟鴻、余慶聰、邱耀平，利用鈣鋁吸附劑於中高溫捕捉二氧化碳之研究，綠色科技研討會，2010 年。
19. 蕭敬達，鄧熙聖，蛇紋石製氫氧化鎂封存二氧化碳之研究及矽酸鋰型二氧化碳吸收劑的開發，國立成功大學化學工程學系，碩士學位論文，中華民國 97 年 7 月。
20. 陳奕岑，白曠綾，以改質氧化鈣捕獲二氧化碳氣體之循環再生能力研究，國立交通大學環境工程研究所，碩士學位論文，中華民國 97 年 7 月。