

醇胺捕捉二氧化碳之控制方法研究

王俊修，中鋼公司綠能與系統整合研究發展處研究員

一、前言

氣候變遷造成的影響已經相當緊急，減碳議題引發國際高度重視，目前世界超過 136 國宣示 2050 達淨零碳排，台灣亦於 2021 年 4 月 22 日世界地球日跟進宣示 2050 達淨零碳排。歐盟於 2023 將開徵碳關稅，國際碳中和驅使下，預期未來產品含碳量將影響到產品競爭力，如何減碳已儼然成為企業目前最重要之生存課題。IEA 指出，2050 年達淨零碳排，碳捕捉封存與再利用(CCUS)扮演極重要之角色，為不可或缺之技術(IEA, 2021)，而又以碳捕捉為其關鍵之技術。而我國於 2022 年 3 月公布「臺灣 2050 淨零排放路徑及策略總說明」，其中 CCUS 為台灣 2050 淨零轉型之十二項關鍵戰略之一(國發會, 2022)，顯現其重要性。

目前常見的二氧化碳捕捉技術有溶劑洗滌、吸附、膜分離和低溫分餾，其中以溶劑洗滌最為成熟，且可將其分類為物理吸收法與化學吸收法。物理吸收法主要原理是利用亨利定律，在高壓低溫下利用物理溶解度吸收二氧化碳，因此當濃度高時(CO_2 分壓約高於 525kPa)，才適合選用物理吸收。而化學吸收法則是使用一些鹼性的化學溶劑，例如 單乙醇胺(Mono-ethanol amine, MEA)，來吸收低分壓(3.5 to 21.0 kPa)之酸性氣體二氧化碳(Najmus et al., 2019)。因煙氣中之二氧化碳濃度通常較低，化學吸收法則為最常使用之捕碳技術。

煙氣中之二氧化碳濃度、吸收劑種類等為影響捕碳能耗之重要因子，原則上 CO_2 濃度愈高，再生能耗愈低(Soltani, 2017)。吸收劑中通常以一級胺反應速率較快，如 MEA，但負載量較小能耗較大，而三級胺則是反應速率較慢，但負載量較大，能耗較小，利用混參方式可得到最佳之能耗(Chen et al., 2017)。 CO_2 回收率與吸收液負載之 CO_2 量有關，而 CO_2 負載量與操作條件有顯著關係，可由吸收液之 pH 值可反映出相關之 CO_2 負載量(Choi et al., 2009)。

捕碳的最佳能耗值與吸收液的二氧化碳負載量>Loading)有一定影響關係，然而煙道氣體中的二氧化碳濃度非定值，以中鋼熱風爐為例，煙氣 CO_2 濃度介於 20~30%跳動，若固定保持高淋液量操作，則會造成能耗浪費，故須建立調節方式，以保持最佳的操作能耗。本研究主要探討煙氣 CO_2 濃度變動之節能控制方法，並導入富氧燃燒方式，期藉由提高 CO_2 濃度及搭配本研究之控制方法，以降低捕碳之能耗。

二、研究方法

本研究實際以中鋼熱風爐之煙氣為捕碳標的，選用 30wt% MEA 為吸收液，利用中鋼之捕碳設備(規模 100 kg CO_2 /天)探討吸收液之 pH 值與 CO_2 回收率關係，並利用建立之 pH 控制曲線，因應煙氣 CO_2 濃度變化進行低能耗控制驗證。

本研究探討二氧化碳濃度與能耗之關係，提高或是降低煙道內的二氧化碳濃度方法係以煙氣內補入外部 CO₂ 氣源或是加入空氣稀釋的方式，以模擬導入富氧燃燒後之 CO₂ 尾氣濃度，並改變不同吸收液淋液量以達到最低能耗值，探討降低能耗之潛力。

三、結果與討論

圖 1 為不同二氧化碳出口濃度和吸收液的 pH 值結果。由結果可發現，當隨著淋液量增加，二氧化碳出口濃度變小而吸收塔塔底的 pH 值會跟著變大，這是因為淋液量變多而二氧化碳進氣量不變下，整體的二氧化碳負載量變小，所以 pH 值上升，此現象有機會用 pH 值去控制淋液量，以因應煙氣 CO₂ 濃度變化，避免過多的能耗浪費。再生塔的 pH 值變化不明顯，表示高溫二氧化碳脫附後出再生塔的二氧化碳負載量都很接近，所以 pH 值變化不明顯，有機會可用 pH 值監控吸收液的衰退，以評估吸收液置換時間。

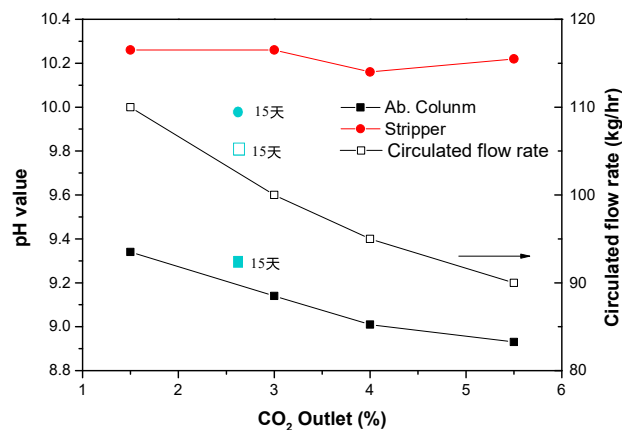


圖 1 淋液量大小與 pH 值關係圖

反應式(1)和(2)分別為 MEA 的溶解及 MEA 與二氧化碳行化學吸收反應的相關方式。反應式(1)為一平衡反應，新鮮 MEA 溶液中會有一個固定鹼性離子(OH⁻)濃度，即表現出一個固定 pH 值。當一旦 MEA 與二氧化碳反應時，即反應式(2)開始進行時，反應式(1)的平衡會被破壞，而此時鹼性離子(OH⁻)濃度值會與二氧化碳的反應程度有關，而不同的二氧化碳負載量會反應出不同的鹼性離子(OH⁻)濃度值，因此藉由 pH 值去判定二氧化碳的負載量是理論可行的一個方式。



由實驗得知新鮮 MEA 的 pH 值為 12.2，吸收後降至 pH 值約為 9，相關數值視 CO₂ 負載量而定，而再生後可恢復至 pH 值為 10。觀測運轉 15 天後採樣 pH 值檢測的結果，結果顯示吸收塔出口的富液 pH 值約為 9.3，與初測前的 pH 值 9.28 差距不大，表示於二氧化碳出口濃度在 2.5% 左右時，吸收液中二氧化碳的負載量變化不大，然而再生塔貧液出口的 pH 偏差就較明顯，pH 值降

至 10 左右，在此富液負載量與 pH 值的匹配是合理的狀況下(偏差較小)，這表式吸收液再生可能還不夠完全，即有再生速率較慢的現象，此時可適時的提高溫度。假若設富液負載量的 pH 值也有偏移的現象，此時吸收液可能就是有發生衰退的情形，此時可考慮吸收液的置換。在本研究中訂立富液 pH 值發生偏差，而貧液的 pH 值低於 10 時，即為吸收液置換時機。

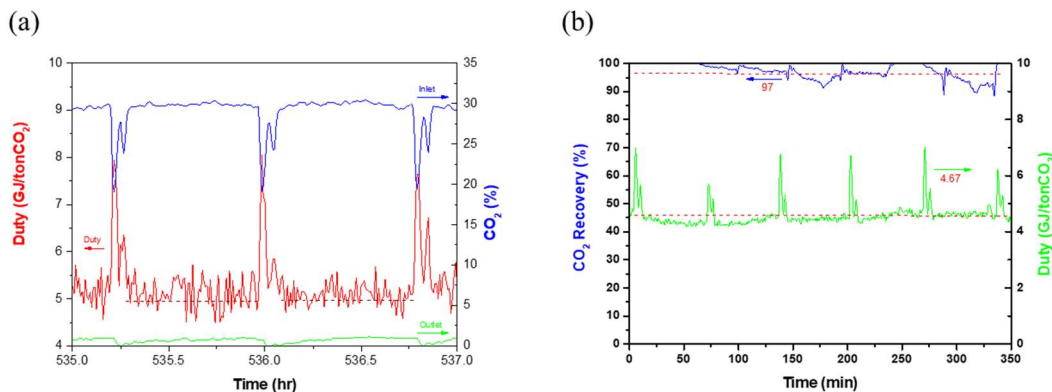


圖 2 捕碳能耗 (a)固定流量操作結果；(b)pH 控制變動流量操作結果

圖 2(a)為連續運轉中部分時間單位捕碳能耗的擷取圖。由結果可看出，當熱風爐轉換操作時，進口的二氧化碳濃度變動幅度大，若此時淋液量是固定值，能耗平均約為 5.4 GJ/tonCO₂，若進口 CO₂ 濃度低時，因捕碳量變小導致單位捕碳能耗會變高。若不計算因轉換而造成能耗提高的影響(如圖虛線處)，平均捕碳的能耗有機會落於 5 GJ/tonCO₂ 以下。故一旦進口濃度降低時，若能相對應去調降淋液量，以保持較佳的負載量，此可降低再生塔內的顯熱的負荷量，有機會達到降低能耗之效果。圖 2(b)為參照圖 1 之 pH 曲線結果進行淋液量調控，藉由即時的調整，可將波峰的能耗值下降，使得整體平均能耗降至 4.67 GJ/tonCO₂，此時 CO₂ 回收率平均為 97%，成功達到因應 CO₂ 濃度變化之節能操作效果。

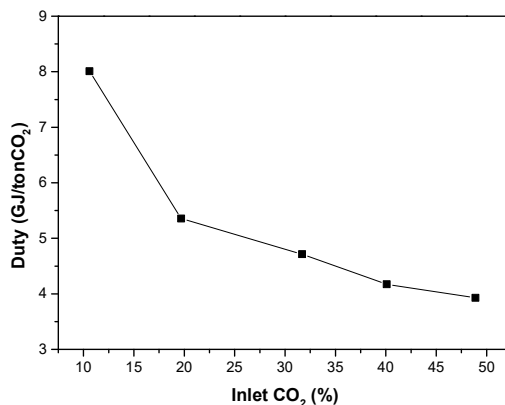


圖 3 二氧化碳濃度對能耗之影響結果

圖 3 為不同二氧化碳濃度進料作化學吸收的結果圖。由結果可知道，隨著二氧化碳的濃度由 10%提升至 50%，單位捕碳能耗由 8 GJ/tonCO₂ 大幅降至 3.9 GJ/tonCO₂，顯現煙氣 CO₂ 濃度對於捕碳能耗之重要影響性。單位能耗的降低是因為濃度提高使得質傳速率變快，吸收液單位體積之碳捕獲量增加，使得單位捕

碳能耗降低，達到節能效果。富氧燃燒可藉由改變不同氧濃度來改變尾氣二氧化碳的濃度，因此富氧燃燒結合化學吸收法 CO₂ 捕捉技術，證實是具有節能的應用潛力。

四、 結論

1. 吸收液 pH 值可呈現不同二氧化碳負載量，pH 值量測響應快速，可利用此調控淋液量，以因應進口煙氣 CO₂ 之濃度變化，達到節能效果。
2. 利用 pH 值自動控制方式，依據中鋼熱風爐煙氣捕碳驗證之結果，單位能耗由 5.4 降至 4.67 GJ/tonCO₂，節能達 13.5%。
3. 二氧化碳濃度愈高，單位捕碳能耗愈低。導入富氧燃燒之應用，若煙氣 CO₂ 提濃至 50%，單位能耗可進一步降至 3.9 GJ/tonCO₂，節能達 27.8%，具有節能的應用潛力。

參考文獻

1. IEA, A Roadmap for the Global Energy Sector, Net Zero by 2050 report (2021)
2. 國發會，臺灣 2050 淨零排放路徑及策略總說明，臺灣 2050 淨零排放路徑報告 (2022)
3. Najmus S.S., Yousef H., A Critical Review of CO₂ Capture Technologies and Prospects for Clean Power Generation, *Energies*, pp. 4143-4176 (2019).
4. Soltani S. M., Fennell P.S., Dowell N.M., A parametric study of CO₂ capture from gas-fired power plants using monoethanolamine (MEA), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, pp. 321–328 (2017).
5. Chen Jian, Li Han, Moullec Y.L., Lu Jiahui, Valle Marcos J.C., Chen Guofei, Process simulation for CO₂ capture with the aqueous solution of 1-methylpiperazine and its mixture with piperazine, *Energy Procedia*, pp. 1388 – 1393 (2017).
6. Choi W.J., Seo J.B., Jang S.Y., Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process, *Journal of Environmental Sciences*, pp. 907–913 (2009).