

溫室氣體

二氧化碳新型吸附劑探討

劉毅弘*、張文昇*、楊昌中**、鄭名山***

曹芳海****、黃昭銘*****、張慶源*****

摘 要

二氧化碳會伴隨著化石燃料的燃燒而產生。對二氧化碳進行有效的排放控制，可減緩氣候變化的趨勢，是值得努力的課題。在排放源就直接把二氧化碳氣體吸附捕獲，並將收集後的高濃度二氧化碳加以脫附、冷凝、儲存、再利用或封存，就能減少二氧化碳的排放，減緩大氣中二氧化碳濃度的增加。藉由吸附劑多孔及高比表面積的特性，並配合適度的改質，可將二氧化碳捕捉吸附，再由變壓或變溫程序將富集後的二氧化碳脫附，並由後續程序將二氧化碳加以回收再利用或冷凝成液態儲存或注入封閉地層封存，可達二氧化碳再利用、捕獲及封存的目的。吸附二氧化碳的吸附劑除了常見的活性碳、分子篩、氧化鈣，還有新近研究中的沸石咪唑類框架、富銻硫屬框架及鋰化合物等。本文主要藉由文獻探討來了解各吸附劑的新近研究發展情形，以提供業界參考及應用。

【關鍵字】二氧化碳、吸附、中孔型吸附劑、醇胺改質

*工業技術研究院能環所 新能源組 奈米能源轉換技術研究室 研究員

**工業技術研究院能環所 新能源組 奈米能源轉換技術研究室 經理/研究員

***工業技術研究院能環所 新能源組 副組長/正研究員

****工研院 能環所 新能源組 組長/正研究員

*****崑山科技大學環境工程系 副教授

*****國立台灣大學環境工程研究所 教授

2 二氧化碳新型吸附劑探討

一、前 言

聯合國跨政府氣候變遷小組(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)公布自 1988 年成立以來的第四份報告指出，近世紀人類排放過量會吸收地球所反射紅外線的二氧化碳等氣體至大氣層中，而造成全球暖化，若世界各國不能在 2015 年前阻止大氣中的二氧化碳濃度突破 450 ppm，那麼二十一世紀末的全球溫度將較 1990 年代再上升攝氏 2 度^[1]。此上升的溫度將會對地球環境生態造成連鎖性的影響。

目前全球大部分國家主要使用的能源為石油、煤炭與天然氣，其燃燒過程會產生二氧化碳。1800 年工業革命前夕大氣二氧化碳濃度為 280ppm，目前大氣二氧化碳濃度已達 385ppm；依據目前能源使用型態，預期後續大氣中二氧化碳濃度仍會增加。如何對主要溫室氣體二氧化碳排放進行有效控制、減緩氣候變化的趨勢，是值得持續努力的課題。由於人為排放源如火力發電廠的二氧化碳排放量大，倘若能在排放源就直接把二氧化碳氣體捕捉，並將收集後的高濃度二氧化碳加以冷凝、儲存、再利用或封存，就能減少二氧化碳的排放，有效減緩大氣中二氧化碳濃度的增加趨勢。

二氧化碳會伴隨著化石燃料的燃燒而產生，由煙道排放廢氣中將二氧化碳捕獲，是目前工業上捕獲二氧化碳的主要方法。以煤炭或石油為燃料時，燃燒後排放的二氧化碳濃度為 12~18%；以天然氣為燃料，則二氧化碳排放濃度為 3~8%。

二氧化碳分離技術，可使用薄膜分離方法。利用薄膜的孔隙大小或是對混合氣體各氣體間的親和力不同，而將二氧化碳分離出。可使用的薄膜，包括緻密性陶瓷薄膜、多孔性陶瓷薄膜、金屬薄膜與聚合物薄膜等 4 類^[2]。各類薄膜有其適用性及優缺點，需視應用及選擇的目的不同而加以運用。

二氧化碳捕獲技術，主要為吸收及吸附等方法。化學吸收是目前商業化常用於捕獲燃燒後低濃度二氧化碳的方法，主要是使用鹼性液體吸收劑(如單乙醇胺(monoethanolamine, MEA)與二氧化碳反應，吸收效率可達 90%以上，但會耗用較多能源，去除每公噸二氧化碳約需花費 50 ~ 70 美元，由於成本仍高，研究改進的空間仍大^[2]。鹼性液體吸收劑會隨著操作次數的增加而減少，吸收過程需持續補充。此外，鹼性液體長期使用下容易腐蝕管線及吸收塔塔體，導致二氧化碳吸收設

備維護成本增加。

吸附方法是利用固體吸附劑對二氧化碳進行吸附。工業上常以雙塔操作進行吸附，當一塔進行吸附時，另一塔則進行脫附再生；依操作型式可分為變壓吸附 (pressure swing adsorption, PSA) 程序或變溫吸附程序 (temperature swing adsorption, TSA)。變壓吸附藉由壓力變化 (高壓吸附、低壓脫附)；變溫吸附則以溫度變化 (低溫吸附、高溫脫附)，而達到捕獲及釋出二氧化碳的目的。

藉由吸附劑多孔及高比表面積的特性，並配合適度的孔道或表面改質，可將二氧化碳捕捉吸附，再由變壓吸附或變溫吸附程序將富集後的二氧化碳由吸附劑脫附，並由後續程序將二氧化碳加以回收再利用或冷凝成液態儲存或注入封閉地層加以封存，可達成二氧化碳再利用、捕獲及封存的目的。

可吸附二氧化碳的吸附劑除了常見的活性碳、分子篩、氧化鈣，還有新近研究中的沸石咪唑類框架 (zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)、富銻硫屬框架 (germanium-rich chalcogenido frameworks) 及鋰化合物等。本文藉由文獻分析來了解各吸附劑的新近研究發展情形，以提供業界參考及應用。

二、中孔形改質吸附劑

近幾年中孔形吸附材料逐漸為學者所注意及運用於二氧化碳吸附，如矽材、MCM-41 (mobile composite of matter) 及 SBA-15 (santa barbara amorphous) 等。這些中孔形材料具有適度的孔徑 (2~50nm) 及體積，使得二氧化碳在中孔洞材料內具有較佳的質傳速率，進而提升吸脫附程序的效率。中孔形吸附材亦可容納醇胺或胺基分子團，而促進二氧化碳的吸附。例如 MCM-41 使用化學含浸高分子聚乙烯亞胺 (polyethylenimine, PEI)，因 PEI 為高分子聚合物呈樹叢狀，且樹枝尾端具有高密度的鹼性胺基 (NH_2)，含浸後可有效增進二氧化碳的吸附量。聚乙烯亞胺 (PEI) 是一種水溶性高分子聚合物，其分子量視聚合的程度可由數萬至數十萬不等，外觀為無色或淡黃色黏稠狀液體，對酸性分子具有較強的結合力。聚乙烯亞胺可用於纖維改質、印染助劑、離子交換樹脂及廢水中金屬凝聚與沉澱等。PEI 的分子式如圖 1 所示。由分子式可知 PEI 的支鏈尾端具有胺基，有助於二氧化碳的吸附。

4 二氧化碳新型吸附劑探討

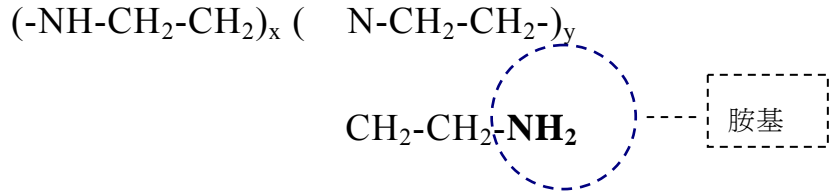


圖 1 聚乙炔亞胺(PEI)的分子式

MCM-41 含浸 PEI 的示意圖如圖 2 所示。PEI 相鄰支鏈尾端胺基和二氧化碳的作用機制如圖 3 所示。由 2006 年 Song 學者的研究可知，MCM-41 含浸 50%PEI 時，每公克 PEI 最大可吸附 246 mg 的二氧化碳（換算為吸附劑則為 82 mg/g 吸附劑），此數據為單獨使用 MCM-41 的 30 倍，單獨使用 PEI 的 2.3 倍。藉由協同作用(synergic effect)，MCM-41 含浸 PEI 可有效提升二氧化碳的吸附量。上述吸附材同時具有選擇性吸附二氧化碳的功能^[3]。

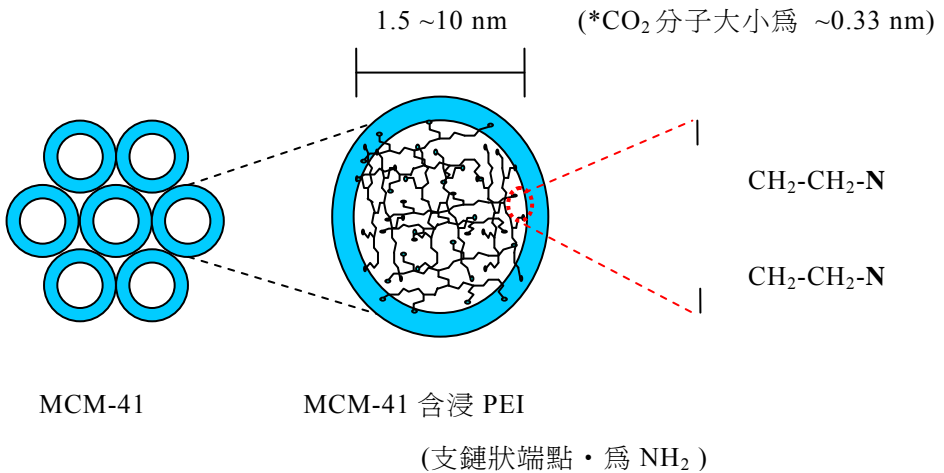


圖 2 中孔材料 MCM-41 含浸 PEI 的高吸附量吸附劑

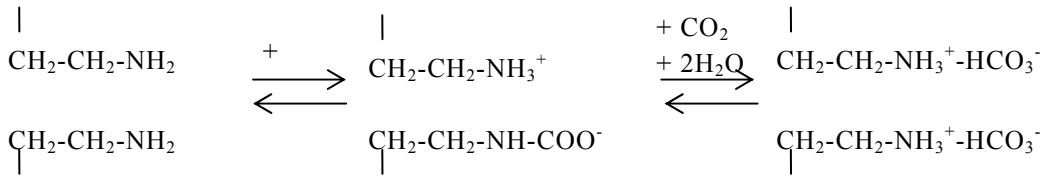


圖 3 PEI 相鄰支鏈尾端胺基和二氧化碳的作用機制

2.1 SBA(Santa Barbara Amorphous)中孔型吸附基材

1998 年美國 G. D. Stucky 教授等人在 Science 期刊上發表新型中孔洞分子篩結構，使用非離子型三區塊共聚物(triblock copolymer)界面活性劑做為模版、在酸性環境下(pH < 1)合成出孔徑大小範圍 4.7~30 nm，管壁厚度 3.1~6.4 nm，材料穩定性極佳且結構為六角形排列的中孔型分子篩，命名為 SBA 系列分子篩^[4]。

所使用的共聚物其成份為聚乙二醇-聚丙烯二醇-聚乙二醇[poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)- block-poly(ethylene glycol)]。這種三區塊共聚物 (EO)_n-(PO)_m-(EO)_n 之 EO 團是屬於親水性的高分子，PO 團是屬於疏水性的高分子。由於非離子性三團區塊共聚物，其區塊間沒有庫倫靜電力，藉由調整(EO/PO)比值而改變親水性及疏水性強弱，可形成多種 SBA 系列結構。當 EO/PO < 0.07 時，如 EO₅PO₇₀EO₅，共聚物濃度低時(0.5~1 wt%)傾向形成六角排列的結構，而濃度高時(2~5 wt%)則傾向形成層狀排列的結構。EO/PO = 0.07~1.5，如 EO₂₀PO₇₀EO₂₀，傾向形成六角(p6mm)排列的結構。EO/PO > 1.5，如 EO₁₀₀PO₃₉EO₁₀₀，傾向形成立方(cubic)排列的結構。SBA 系列分子篩中，屬於六角排列的有 SBA-2、SBA-12 及 SBA-15，屬於立方排列的有 SBA-1、SBA-6 及 SBA-16^[4]。SBA 系列具有二維至三維整齊排列的空間結構，使得吸附質於孔洞內擴散性良好。

由本研究團隊所製備的 SBA-15 其電子顯微鏡的結構圖如圖 4 所示。此為長桿形形體的橫切切片圖。SBA-15 本身為白色物質，因電子顯微鏡觀察有經過塗碳處理而呈現黑色。由圖可看出孔洞整齊排列的情形，孔洞直徑為 5.3 nm。

6 二氧化碳新型吸附劑探討

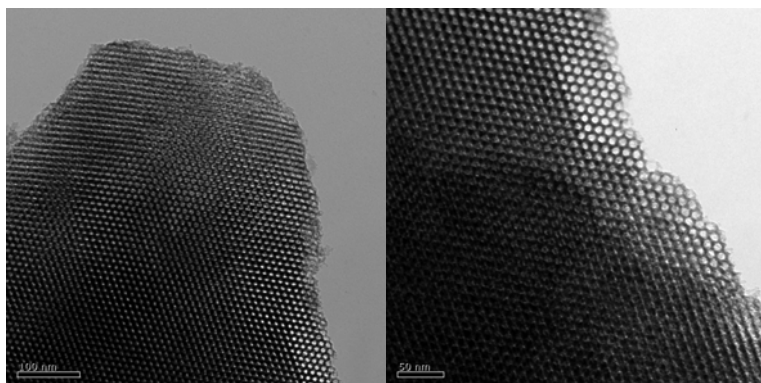


圖 4 SBA-15 電子顯微鏡的奈米結構圖

純 SBA-15 對二氧化碳的吸附量低，需藉由適度的化學改質，例如對材料骨架的修飾或是對孔道表面的功能化，可提升其吸附能力。鹼性的胺基(-NH₂)對於二氧化碳具有良好的親和力，胺基上的 N 原子含有一對電子，可和二氧化碳上 O 原子的電子形成共價鍵，胺基上的 H 原子亦可和二氧化碳上 O 原子形成氫鍵，所以將 SBA 含浸胺基類改質劑具有提升二氧化碳吸附量的功能。

改質劑可分為醇胺類、烯胺類及胺基矽烷類等。胺基越多，可吸附二氧化碳的位置越多；但分子量較大的胺基類改質劑，含浸濃度過高時，會因充填孔隙而降低吸附劑的比表面積。胺基矽烷藉由其一端所具有的矽氧鍵，較容易和吸附劑 SBA-15 的孔壁表面產生共價接合，此穩固的接合，可使另一端胺基所吸附的二氧化碳較不易流失，而提升吸附量。胺基矽烷不溶於水，須於甲苯或二甲苯溶液中迴流製備，其製備成本較高，且對環境的影響會大於醇胺及烯胺類改質劑。SBA-15 改質吸附劑其二氧化碳脫附的溫度低於活性碳的脫附溫度。常用的胺基改質劑整理如表 1 所示。

本研究團隊以 MAE、EDA、DETA、TETA 及 TEPA 進行 SBA-15 改質，SBA-15 與改質劑的重量濃度比為 1：1，改質後進行二氧化碳吸附，結果單位重量吸附劑其二氧化碳吸附量的排序為 EDA>DETA> MAE>TEPA>TETA。文獻上有關 SBA 吸附二氧化碳的吸附量整理如表 2 所示。

表 1 常用的胺基改質劑

改質劑	英文名稱	分子式	分子量	沸點(°C)
醇胺類				
單乙醇胺	Monoethanolamine (MEA)	C ₂ H ₇ NO	61.1	170
二乙醇胺	Diethanolamine(DEA)	C ₄ H ₁₁ NO ₂	105.1	269.1
三乙醇胺	Triethanolamine (TEA)	C ₆ H ₁₅ NO ₃	149.2	360
2-甲基乙醇胺	2-(Methylamino)ethanol (MAE)	C ₃ H ₉ NO	75.1	161
烯胺類				
乙二胺	Ethylene-diamine (EDA)	C ₂ H ₈ N ₂	60.1	118
二乙烯三胺	Diethylene-triamine (DETA)	C ₄ H ₁₃ N ₃	103.2	207
三乙烯四胺	Triethylene-tetramine (TETA)	C ₆ H ₁₈ N ₄	146.2	266
四乙烯五胺	Tetraethylene-pentamine (TEPA)	C ₈ H ₂₃ N ₅	189.3	340
矽烷類				
3-胺基丙基-三乙氧基矽烷	3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES)	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	221.4	217
2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷	2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPS)	C ₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ Si	206.4	139

表 2 SBA 吸附二氧化碳量的比較

吸附劑	改質劑	每 g 吸附劑二氧化碳吸附量(mg /g)	實驗操作條件	文獻來源
SBA-15	APTES	88.5	C _{in} :10%, T:25 °C	Gray et al. (2005) ^[5]
SBA-15	-	2.2	C _{in} :15%, T:60 °C	Hiyoshi et al. (2005) ^[6]
SBA-15	APTES	6.6	C _{in} :15%, T:60 °C	Hiyoshi et al. (2005) ^[6]
SBA-15	APTES	9.9	C _{in} : 4%, T:25 °C	Chang et al. (2003) ^[7]
SBA-15	EDA	20	C _{in} :15%, T: 25 °C	Zheng et al. (2005) ^[8]
SBA-15	TEPA DEA	163	C _{in} :99.999%,T: 35 °C	Yue et al. (2008) ^[9]
SBA-15	APTES	96.8	T: 25°C	Zhao et al. (2007) ^[10]
SBA-16	AEAPS	31.98	C _{in} :15%, T: 60°C	Wei et al. (2008) ^[11]
SBA-15	EDA	22	C _{in} :99.9%, T: 25 °C	本研究團隊

Note : AEAPS= N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (2-氨基乙基氨基丙基三甲氧基矽烷)

APTES = 3-aminopropyl-triethoxysilane (3-胺基丙基三乙氧基矽烷)

DEA= diethanolamine (二乙醇胺)

EDA = N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (乙二胺)

TEPA= tetraethylenepentamine (四乙烯基五胺)

三、活性碳吸附劑

活性碳因具有較高的比表面積，且製作活性碳的含碳材料來源廣泛，製程穩定，所以已有商品化生產與應用，是良好的吸附劑。活性碳依其形狀可分為粉狀、粒狀、圓柱狀及纖維狀活性碳。一般活性碳比表面積為 $500\sim 1,400\text{m}^2/\text{g}$ ，也有達到 $2,500\text{m}^2/\text{g}$ 的活性碳。活性碳的高比面積主要是由佔多數比例的微孔($<2\text{nm}$)所造成，但微孔的缺點是使用改質劑改質後，孔隙容易被改質劑所充填，造成二氧化碳吸附是由改質劑本身進行吸附，而降低活性碳高比表面積孔隙的吸附效應。由文獻知，除了奈米碳管外，多數活性碳改質吸附劑其二氧化碳最大吸附量均未超過美國能源部所建議的可商業化吸附量($88\text{mg}/\text{g}$ 吸附劑)。整體而言，雖然最大吸附量出現於 SBA-15 改質吸附劑，但活性碳改質吸附劑其吸附量較 SBA-15 吸附量表現較為平均。

Prezepiórski 等學者以 NH_3 對活性碳進行改質以增加活性碳表面鹼性，於二氧化碳進流濃度 99%，實驗操作溫度 36°C 時，二氧化碳吸附量為 $77\text{mg}/\text{g}$ ^[12]。Lu 等學者以 APTES 對粒狀活性碳進行改質，二氧化碳進流濃度 50%，實驗操作溫度 25°C ，二氧化碳吸附量為 $79.5\text{mg}/\text{g}$ ^[13]。Maroto-Valer 等學者以水蒸氣活化無煙煤而製造高比表面積活性碳。此活化的活性碳主要為微孔形，隨著活化時間的增加會有中孔形的孔隙形成。活化溫度 800°C ，活化時間 2hr，比表面積為 $540\text{m}^2/\text{g}$ 時，每 g 吸附劑於 30°C 其二氧化碳吸附量為 65.7mg ^[14]。

Maroto-Valer 等學者亦以較高碳含量的飛灰進行活化及化學含浸胺基化合物處理，用以吸附二氧化碳。所使用含浸的胺基化合物包括甲基二乙醇胺 (N-Methyldiethanolamine, MDEA)、二乙醇胺 (diethanolamine, DEA)、單乙醇胺 (monoethanolamine, MEA) 及 MDEA+MEA 混合等。於 850°C 以水蒸氣活化 2hr 可得最大比表面積 $1,075\text{m}^2/\text{g}$ 。中孔隙體積分率會隨活化時間增加而增加，原因為活化時間越長，微孔的孔壁被移除越多，使得微孔增大為中孔。同時活化時間越長，於 30°C 二氧化碳的吸附量也越高，活化時間 30min，吸附量為 $31.2\text{mg}/\text{g}$ ；活化時間 120min，吸附量為 $69.5\text{mg}/\text{g}$ 。吸附劑含浸胺基化合物後可使二氧化碳的吸附增加，原因包含了原物理吸附及含浸胺基化合物的化學吸附等。含浸 MEA 後，於 30°C 吸

附溫度，二氧化碳可達最大吸附量 68.6mg/g^[15]。

Su 等學者使用奈米碳管來進行二氧化碳捕捉實驗獲致實質的捕捉效果。奈米碳管由於具有特別的孔洞結構及表面官能基，藉由適度的表面化學改質或熱處理可進行二氧化碳捕捉。奈米碳管比表面積為 407 m²/g，其中以微孔的比表面積較多 (311m²/g)，中孔的比表面積則為 96m²/g。奈米碳管以矽烷類改質後二氧化碳吸附量可達 114 mg/g (二氧化碳進流濃度為 50%，實驗操作溫度為 20°C)大於粒狀活性碳以矽烷類改質後的吸附量 79.5 mg/g^[16]。但奈米碳管製作成本遠大於活性碳製作成本，目前奈米碳管成本為粒狀活性碳成本的數千倍，就商業化角度而言，奈米碳管作為二氧化碳吸附劑目前成本仍高。

文獻上有關活性碳類吸附劑捕捉吸附二氧化碳的量整理如表 3。

表 3 活性碳類吸附劑吸附二氧化碳量的比較

吸附劑	改質劑	每 g 吸附劑二氧化碳吸附量(mg /g)	操作條件	文獻來源
Activated carbon	—	53	C _{in} : 99%, T:36 °C	Prezepiórski et al. (2004) ^[12]
Activated carbon	NH ₃	77	C _{in} : 99%, T:36 °C	Prezepiórski et al. (2004) ^[12]
GAC	APTES	34.6	C _{in} :15%, T:25 °C	Lu et al. (2008) ^[13]
GAC	APTES	79.5	C _{in} :50%, T:25 °C	Lu et al. (2008) ^[13]
Single wall CNT	—	87	C _{in} :99%, T:35 °C	Cinke et al. (2003) ^[17]
CNTs	APTES	43.3	C _{in} :15%, T:20 °C	Su et al. (2009) ^[16]
CNTs	APTES	114.0	C _{in} :50%, T:20 °C	Su et al. (2009) ^[16]
Activated anthracites	—	65.7	C _{in} :99.8%, T:30 °C	Maroto-Valer et al. (2005) ^[14]
Activated fly ashes	MEA	68.6	C _{in} :99.8%, T:30 °C	Maroto-Valer et al. (2008) ^[15]

Note : GAC = Granular Activated Carbon (粒狀活性碳)

CNT = Carbon Nanotube(奈米碳管)

Activated anthracites (活化無煙煤)

Activated fly ashes (活化飛灰)

APTES = 3-aminopropyl-triethoxysilane (3-胺基丙基-三乙氧基矽烷)

MEA = monoethanolamine(單乙醇胺)

10 二氧化碳新型吸附劑探討

3.1 新型二氧化碳捕獲技術-碳過濾器

預防全球暖化有關二氧化碳捕獲和封存技術已成為最新的焦點技術。具有成本效益的二氧化碳乾式吸附捕獲方式仍處於萌芽階段。2008 年美國懷俄明大學 Maciej Radosz 教授等研究人員開發出一種新技術可將燃煤火力發電廠所排放二氧化碳捕獲至少 90%，且成本低於其他傳統醇胺吸收法。主要運用較低成本的活性碳或焦煤所製成的碳過濾器將二氧化碳捕獲，再藉由發電廠的餘熱將濃縮的二氧化碳提出，此濃縮的二氧化碳可打入油田或煤床，而增加原油或甲烷的產率。對於二氧化碳和氮氣混合煙氣，藉由碳過濾器對二氧化碳具有較好的選擇率，可將二氧化碳和氮氣有效分離^[18]。

據 Maciej Radosz 教授所述，降低成本的主要原因在於過濾器捕獲過程中，煙氣無需加壓而耗能，而其他技術如吸收法、變壓吸附法或薄膜過濾法均要求煙氣通過二氧化碳分離器前需加壓，以增加二氧化碳的溶解率、吸附率或分離率，而增加二氧化碳的回收。此種加壓程序不但耗能，且會增加成本。懷俄明大學所研發的技術其回收二氧化碳的成本為 20 美元/噸，低於傳統醇胺吸收的 47 美元/噸^[18, 19]。

火力發電廠煙道排放二氧化碳吸脫附及注井程序示意圖繪製如圖 5 所示。懷俄明大學研究團隊所使用的活性碳類吸附材(由活性碳或焦煤所製成)如圖 6 所示^[18]。

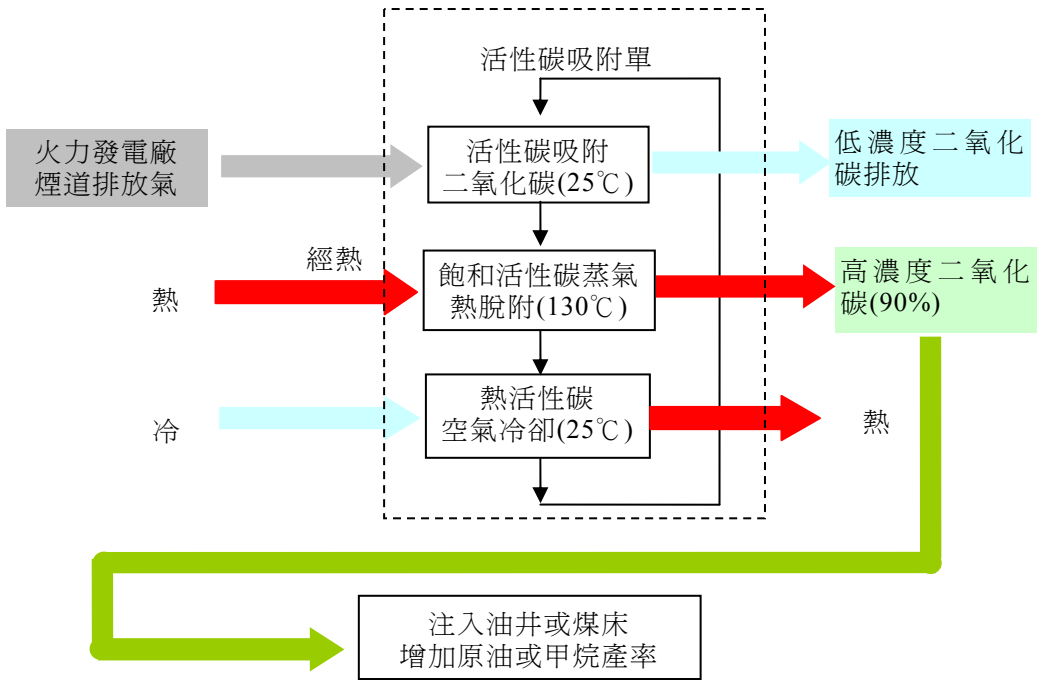


圖 5 火力發電廠煙道排放二氧化碳吸附脫附及注井程序示意圖



圖 6 懷俄明大學研究團隊所使用的活性碳類吸附材^[18]

四、沸石咪唑類框架

在 1990 年初，Omar M. Yaghi 學者發明了一種似海綿狀的孔洞結構材料，稱為金屬有機框架材(metal-organic frameworks, MOFs)。MOFs 的組成是可以設計及調整。MOFs 具有奈米尺度的細孔及高比表面積，可用來儲存較難儲存的氣體如氫氣等^{[20][21]}。

2008 年 Omar M. Yaghi 等學者所設計的最新材料，稱為沸石咪唑類框架(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)，可用來選擇及捕捉二氧化碳。傳統沸石是由鋁、矽、氧所製成的多孔材料，性質穩定，可用於石油提煉、清潔劑及其他化工程序生產等。Yaghi 的研究小組成功地替換被鋁、矽及氧所佔的位子，並將鋅、鈷等金屬離子與咪唑類(imidazolate)橋接(bridging)以產生新 ZIFs 材料，其結構具有可控制及設計的特性^[20,21]。ZIF 的結構類似沸石結構且具有框架的構型，但 ZIF 的構型種類較為多樣化。沸石常見的氧矽橋接與沸石咪唑類框架的橋接如圖 7 所示。

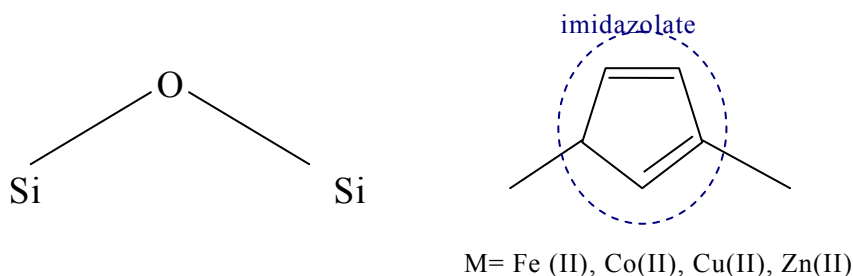


圖 7 沸石常見的氧矽橋接與沸石咪唑類框架的橋接^[22]

ZIF 是一種精確訂做的多孔材料且在結構上化學性質穩定，具有大的比表面積(例如 ZIF-8 及 ZIF-11 其比表面積為 1,947 及 1,676m²/g)。被加熱至高溫而不會分解(例如 ZIF-8 及 ZIF-11 其耐熱溫度可達 550°C)，而且在鹼性水中或有機溶劑中煮沸仍能保持穩定^[22]。

Yaghi 的實驗室目前已合成了多種 ZIF 結晶結構，其中有些結構對於二氧化碳具有高度的選擇性，以 ZIF-100 為例對於二氧化碳/氮之選擇比為 25，對於二氧化碳/一氧化碳之選擇比為 17.3，對於二氧化碳/甲烷之選擇比為 5.9。ZIFs 對於二氧化碳的選擇性較其他多孔碳材料高。ZIF 的內部能貯存氣體分子。可使二氧化碳通入內部於細孔內被捕捉儲存，且同時可阻擋其他較大或不同形狀的分子進入內部。可控制篩選所要捕捉的某類型分子。ZIF-100 於 25°C 760mmHg 時，其二氧化碳攝入量為 0.9mmol/g^[23]。

發電廠二氧化碳排放的捕捉程序所使用的化學物質具有毒性，且需用到 20~30% 的電廠能量輸出。ZIFs 能從混合氣體中選擇出二氧化碳，而且選擇比高於多孔碳材料。以二氧化碳/一氧化碳之選擇比為例，ZIF-68、ZIF-69 及 ZIF-70 之選擇比分別為 19.2、20.9 及 37.8，而多孔碳材之選擇比為 7.5^[24]。1 公升的 ZIF-69，於 0°C 可捕捉儲存 82.6 公升的二氧化碳^{[20][24]}。

五、富銻硫屬框架

藉由富銻硫屬框架對於混合氣體各氣體間的選擇性不同，可用來純化氫氣及吸附二氧化碳。

2009 年美國西北大學的學者 Gerasimos S. Armatas 和 Mercouri G. Kanatzidis 發表了一系列新型的、結構類似蜂巢的中孔材料，可以將氫氣與混合氣體分離，二氧化碳則吸附在孔洞內。該材料在將氫分子從含有二氧化碳、一氧化碳和甲烷混合氣體中分離的過程中具有良好的選擇性。對該材料家族中的一種材料（由分子量較大的銻、鉛和碲等元素構成）的測試結果顯示，該材料在將氫從二氧化碳中分離的選擇率約是傳統材料（由分子量較小的，如矽、氧和碳等元素構成）的 4 倍^[25]。

傳統氣體分離是藉由氣體分子大小不同而加以篩分分離，但是當氣體分子大小或特性接近時，氣體分離的效果就會下降。西北大學學者研究一種新的方式，藉由富銻硫屬框架薄膜表面的極性化，使某些分子(如二氧化碳)通過薄膜時，氣體分子與薄膜壁表面具有較高的相互作用，而使氣體被吸附及留置。某些分子(如氫氣)通過薄膜時，氣體分子與薄膜壁表面相互作用較低，氣體通過薄膜的時間就會縮短^[25]。

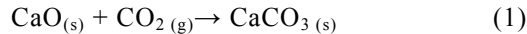
14 二氧化碳新型吸附劑探討

實驗例的結果顯示，混合氣體中，由於氫氣和薄膜表面交互作用較小，使得氫氣最容易穿越薄膜，其次是一氧化碳、甲烷。二氧化碳和薄膜表面交互作用較大，被留置的時間最久。該技術的操作溫度可於常溫進行（0°C~室溫），無需特別的加熱或冷卻^[25]。

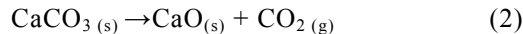
Armatas 等學者使用富銻硫屬框架材料對於二氧化碳的吸附實驗結果顯示，銻碲與銻硒材料的吸附量較大，其次為銻硫及銻鉛碲材料。於操作壓力 760mmHg 時，銻碲材料的比表面積為 442 m²/g，銻碲材料的二氧化碳吸附量為 1 mmol/g^[26]。

六、氧化鈣吸附劑

藉由化學反應，氧化鈣可以有效的將二氧化碳從火力發電廠的煙氣中加以捕獲移除。其反應式為：



反應完成後的產物碳酸鈣，可高溫(溫度大於 950°C)再分解及還原為氧化鈣及二氧化碳，而重複使用。其反應式為：



但是 CaO 在多次吸附及再生循環後，對於二氧化碳的捕獲率會下降。

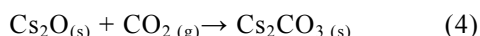
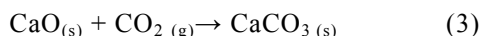
2002 年 Gupta and Fan 學者使用沉澱法產出中孔徑的碳酸鈣(孔徑 5~20nm)，由此碳酸鈣還原所生成的氧化鈣吸附劑，較不受孔洞阻塞的影響。於兩次再生循環後其對於二氧化碳的反應吸附率仍可大於 90%^[27]。

2008 年 Liu 等學者使用 CaO 粉體為原料，藉由水熱溶解再結晶方法(surfactant-assisted hydrothermal dissolution recrystallization strategy)製造出高比面積的中孔形 CaO 材料。所使用的界面活性劑有三區塊共聚物聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇 [poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)- block-poly(ethylene glycol) (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, P123)]；十六烷基三甲基溴化胺(hexadecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)及聚乙二醇(poly(ethylene glycol), PEG)等^[28]。

界面活性劑的引入對於 CaO 的構形及孔隙大小有重要的影響。中孔形 CaO 材隨組合過程可形成三角柱、長方體及六角柱等構形。水熱合成的溫度較高，合成時

間較長，可得較大的比表面積，此大比表面積及中孔造型對於二氧化碳的吸附有實質的幫助。使用 PEG、CTAB 及 P123 助劑所得中孔形 CaO 材料最佳比表面積分別為 257、221 及 181m²/g，對於二氧化碳吸附量則為 770、730 及 570 μmol CO₂/g^[28]。

2005 年 Roesch 等學者使用氧化鈣摻雜銫(Cs)進行研究。於鍛燒過程中 Cs 會氧化成 Cs₂O 存在於氧化鈣表面，CaO 和 Cs₂O 均可和 CO₂ 反應而增加二氧化碳的捕獲率。反應操作溫度範圍也因 Cs 的摻雜而變大。其反應式為：



有水氣存在時二氧化碳捕獲率會更為增加，主要是因水氣於高溫時能增進吸附劑的孔隙率^[29]。

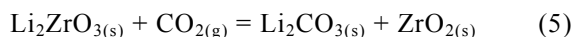
由於 CaO 是固體顆粒，於吸附操作一段時間後，顆粒表面會先行反應而形成 CaCO₃，並將內層尚未反應的 CaO 包覆住，而降低吸附劑的使用率，所以適度的造粒粒徑及未反應的 CaO 回收，是實際操作時所要考慮的重點之一。

為了避免 CaO 在多次吸附及再生循環後，對於二氧化碳的捕獲率會逐漸下降，2006 年 Feng 等學者使用 γ-Al₂O₃ 及 CaCl₂ 為材料製成吸附劑，結果發現在經過 9 次吸附及再生循環後，二氧化碳的捕獲率仍能大於 90%^[30]。

七、鋰化合物吸附劑

鋰化合物吸附劑具有較大吸附量、吸附快、溫度範圍明確及穩定吸附等特性。

主要鋰化合物有 Li₂ZrO₃ 及 Li₄SiO₄。2005 年 Fauth 等學者以 Li₂ZrO₃ 吸附二氧化碳發現，Li₂ZrO₃ 因有鋇的存在，可於較高溫度有效吸附二氧化碳，其反應式為：

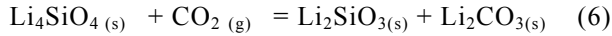


在溫度範圍 450~590℃ 間，上述反應是可逆反應。當有 K₂CO₃ 存在時，Li₂CO₃ 的顆粒表面會與 K₂CO₃ 形成共熔物，可促進二氧化碳的傳送及吸附量^[31]。

Kato 等學者則使用另一種鋰化合物 Li₄SiO₄ 和二氧化碳反應。Li₄SiO₄ 可藉由二

16 二氧化碳新型吸附劑探討

氧化矽與碳酸鋰反應而生成，為白色粉末。Li₄SiO₄ 與二氧化碳的反應式為：



Li₄SiO₄ 吸附二氧化碳主要是由存在於結晶結構中的 Li₂O 所進行。其反應模式如圖 8 所示。溫度小於 720°C 時可吸附二氧化碳，溫度大於 720°C 時則脫附二氧化碳。Li₂CO₃ 脫附二氧化碳的溫度(720°C)小於 CaCO₃ 的脫附溫度(950°C)，在節能的角度上，可節省脫附時所需的能源。

Li₄SiO₄ 吸附能力大於 Li₂ZrO₃。於純二氧化碳濃度時，每公克的 Li₄SiO₄ 吸附劑，其最大吸附量為可吸附 360 mg 的二氧化碳^[32]。

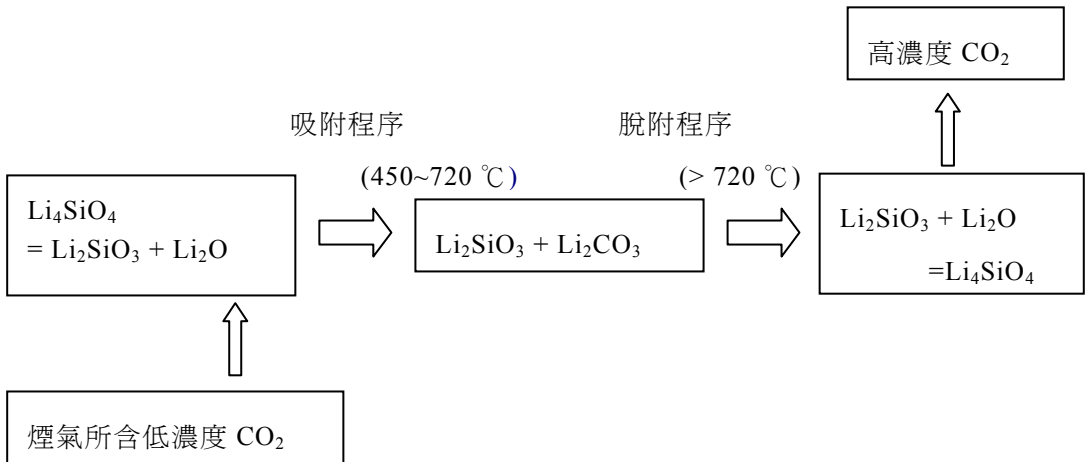


圖 8 Li₄SiO₄ 吸附及脫附二氧化碳模式圖

高溫型吸附劑藉由耐高溫材料的引入，例如氧化矽、氧化鋯或氧化鈣，可於高溫環境有效操作。高溫環境如火力發電廠燃煤鍋爐所產生的煙氣、一氧化碳轉化的高溫水氣反應或是甲烷重組過程所產生的二氧化碳等，其吸附過程不需經過降溫處理，可直接吸附二氧化碳。可視操作程序所產生的煙氣溫度，而選擇適當的吸附劑種類來吸附二氧化碳。

八、結 論

綜合文獻分析可知，吸附劑各有其優點及適合的操作範圍。SBA、MCM、ZIFs 及富銻硫屬框架仍屬於實驗室研究階段，其特色在於吸附孔徑大小可加以控制且分佈均勻。SBA 及 MCM 較易製備，ZIFs 則持續研究開發中。SBA 及 MCM 似一載具，單獨 SBA 及 MCM 對二氧化碳吸附率低，需要含浸醇胺或烯胺類物質才能有效提升吸附量。氧化鈣及鋰化合物則屬於較高溫型的二氧化碳吸附劑。商業上以粒狀活性碳應用最廣，運作成本較低，但其孔徑分佈從大孔、中孔至微孔分佈，使得對二氧化碳吸附之實際有效孔徑比例降低，減少了單位吸附劑的吸附量。

由上述吸附劑分析，建議低溫型二氧化碳吸附可選用活性碳類的吸附劑及 SBA-15 改質吸附劑來吸附捕獲二氧化碳。活性碳類吸附劑已有商業化成品可取得，運用活性碳類吸附劑加以擴孔及改質，可產生成本低於 SBA、MCM 及 ZIFs 之高吸附量的吸附劑。且碳材料本身運用性廣，例如運用其導電、導熱特性可使用電熱方式再生吸附劑；或增加其散熱性，使吸附劑吸附溫度上升較少，提升吸附量等。吸附劑吸附效能提升，達到相同吸附量時其吸附劑使用量可減少。運用 SBA-15 則著眼於其孔徑分佈均勻，且為中孔型吸附劑，無須擴孔，可直接含浸醇胺類物質進行改質，於文獻上吸附二氧化碳研究，其最大吸附量高於一般活性碳吸附量。但 SBA-15 原材料及製作成本會高於活性碳類吸附劑材料及製作成本。高溫型二氧化碳吸附，可視製程所產生的氣體溫度而選用適度的吸附劑。CaO 是常用的吸附劑。Li₄SiO₄ 吸附能力大於 Li₂ZrO₃，且操作溫度範圍也較廣。Li₂CO₃ 二氧化碳的脫附溫度小於 CaCO₃ 二氧化碳的脫附溫度，可節省脫附時所需的熱能。選用並運用已有商品化的吸附劑成品，配合適度的改質，可使吸附劑的吸脫附效能提升，有助於二氧化碳有效排放控制及商業化應用之早日達成。

九、參考文獻

1. Friedman, T.L., Hot, Flat and Crowded, Allen Lane (2008)
2. Figueroa, J.D., T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R.D. Srivastava, Advances in

18 二氧化碳新型吸附劑探討

- CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 9-20(2008)
3. Song, C., Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115, 2-32(2006)
 4. Zhao, D., J. Feng, O. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 279, 548-552(1998)
 5. Gray, M.L., Y. Soong, K.J. Champagne, H Pennline, J.P. Baltrus, R.W. Stevens Jr., R. Khatri, S.S.C. Chuang, T. Filburn, Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents. *Fuel Processing Technology*, 86, 1449-1455(2005)
 6. Hiyoshi N., K. Yogo, T. Yashima, Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15. *Microporous Mesoporous Mater*, 84, 357 - 365 (2005)
 7. Chang ACC, SSC. Chuang, M. Gray, Y. Soong, In-situ infrared study of CO₂ adsorption on SBA-15 grafted with γ -(aminopropyl)triethoxysilane. *Energy Fuels*, 17, 468-473 (2003)
 8. Zheng F, DN. Tran, BJ. Busche, GE. Fryxell, RS. Addleman, TS. Zemanian, et al. Ethylenediamine-modified SBA-15 as regenerable CO₂ sorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3099 - 3105 (2005)
 9. Yue, M.B., L.B. Sun, Y. Cao, Z.J. Wang, Y. Wang, Q. Yu, J.H. Zhu, Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 74-81 (2008)
 10. Zhao, H., J. Hu, J. Wang, L. Zhou, H. Liu, CO₂ Capture by the Amine-modified Mesoporous Materials. *Acta. Phys. Chim. Sin.*, 23(6),801-806(2007)
 11. Wei, J., J. Shi, H. Pan, W. Zhao, Q. Ye, Y. Shi, Adsorption of carbon dioxide on organically functionalized SBA-16. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 394-399(2008)

12. Prezepiórski J, M. Skrodzewicz, AW. Morawski, High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption. *Appl. Surf. Sci.* 225, 235-242(2004)
13. Lu C., H. Bai, B. Wu, F. Su, JF. Hwang, Comparative study of CO₂ capture by carbon nanotubes, activated carbon and zeolite. *Energy Fuels* 22, 3050-3056(2008)
14. Maroto-Valer, M. M., Z. Tang, Y. Zhang, CO₂ capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel Processing Technology*, 86, 1487-1502(2005)
15. Maroto-Valer, M.M., Z. Lu, Y. Zhang, Z. Tang, Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes. *Waste Management* 28, 2320-2328(2008)
16. Su F., C. Lu, W. Cnen, H. Bai, J. F. Hwang, Capture of CO₂ from flue gas via multiwalled carbon nanotubes. *Science of the Total Environment*, 407, 3017 - 3023(2009)
17. Cinke M., J. Li, Jr CW. Bauschlicher, A. Ricca, M. Meyyappan, CO₂ adsorption in singlewalled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 376, 761-766(2003)
18. Fighting carbon with carbon: new low-cost filter halves CO₂-capture costs. <http://news.mongabay.com/bioenergy/2008/09/fighting-carbon-with-carbon-new-low.html>
19. Maciej Radosz, X. Hu, K. Krutkramelis, and Y. Shen, Flue-Gas Carbon Capture on Carbonaceous Sorbents: Toward a Low-Cost Multifunctional Carbon Filter for “Green” Energy Producers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3783-3794(2008)
20. University of California - Los Angeles (2008, February 17). New Materials Can Selectively Capture Carbon Dioxide, Chemists Report. *ScienceDaily*. Retrieved June 30, 2009, from <http://www.sciencedaily.com/releases/2008/02/080214144344.htm>
21. New materials can selectively capture carbon dioxide
<http://www.physorg.com/news122219510.html>
<http://only-perception.blogspot.com/2008/02/zifs-co2.html>
22. Park, K. S., Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae,

20 二氧化碳新型吸附劑探討

- M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *PNAS*, 103, 27, 10186-10191(2006)
23. Wang, B., A. P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe & O. M. Yaghi, Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. *Nature* 453, 207-211 (2008)
24. Banerjee, R., A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science*, 319, 5865, 939- 943(2008)
25. Mesoporous germanium-rich chalcogenido frameworks with highly polarizable surfaces and relevance to gas separation.
<http://www.internetchemie.info/news/2009/feb09/germanium-rich-chalcogenides.html>
26. Armatas G. S. & M. G. Kanatzidis, Mesoporous germanium-rich chalcogenido frameworks with highly polarizable surfaces and relevance to gas separation. *Nature Materials*, 8, 217 - 222 (2009)
27. Gupta, H. and L.S. Fan, Carbonation-calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4035-4042 (2002)
28. Liu, C., L. Zhang, J. Deng, Q. Mu, H. Dai, and H. He, Surfactantaided hydrothermal synthesis and carbon dioxide adsorption behavior of three-dimensionally mesoporous calcium oxide single-crystallites with tri-, tetra-, and hexagonal morphologies. *J. Phys. Chem. C*, 112, 19248-19256(2008)
29. Roesch, A., E.P. Reddy, and P.G. Smirniotis, Parametric study of Cs/CaO sorbents with respect to simulated flue gas at high temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6485-6490(2005)
30. Feng, B., W. Liu, X. Li, and H. An, Overcoming the problem of loss-in-capacity of calcium oxide in CO₂ capture. *Energy and Fuels*, 20, 2417-2420(2006)
31. Fauth, D. J., E. A. Frommell, J. S. Hoffman, R. P. Reasbeck, H. W. Pennline,

Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture. Fuel Processing Technology, 86, 1503-1521(2005)

32.Kato, M., K. Nakagawa, K. Essaki, Y. Maezawa, S. Takeda, R. Kogo, Y. Hagiwara, Novel CO₂ absorbents using lithium containing oxide. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2, 467-475(2005)