

溫室效應氣體—二氧化碳去除方式之簡介

產基會粘愷峻、中興工程藍文忠

一、前言

地球能夠生生不息，太陽扮演了一個很重要的角色，因為太陽不斷地供給地球能量，其為地球上能量的主要來源。原本地球上要是只靠太陽的能量供給並不能達到目前的溫度水平，並不適合人類萬物居住，但是為什麼會有目前的氣溫呢？這是因為在地球的大氣中存在著所謂的「溫室氣體」，太陽不斷發射出光線，其中有部分進入地球，當其進入地球穿越大氣層時，因為大氣或雲的吸收等等而造成太陽光的減弱最後大概只有五成左右到達地面，其中主要的光線為紫外光及可見光，當地球表面吸收這些光線後，會有部分光線以能量較低的紅外光釋放出來，當這些紅外光往地球外輻射時，因為大氣中有部分氣體會吸收紅外光的能量而將其保留在地球上，產生了保溫的效果，此種氣體就是前面所提過的溫室氣體，而此種效應稱作溫室效應。一般而言，造成地球氣候溫暖化的自然界所存在氣體主要有五種，包括二氧化碳、甲烷、一氧化二氮、臭氧及水蒸氣等。在所有的溫室氣體效應中對全球溫暖化之貢獻以二氧化碳最大。

而自從工業革命以來，人類的經濟活動大量使用化石燃料，已造成大氣中二氧化碳等溫室氣體的濃度急速增加，產生愈來愈明顯的全球增溫、海平面上升及全球氣候變遷加劇的現象，對水資源、農作物、自然生態系統及人類健康等各層面造成日益明顯的負面衝擊，據統計，過去 200 年來，大氣中二氧化碳濃度已由工業革命前 280 ppm，迅速上昇到現在 353ppm，使得溫室效應加強。若二氧化碳濃度按此速率增加，預計至 2030 年時全球平均溫度將較目前高出 1.5~4.5°C。造成更嚴重的全球暖化、海平面上升、生態系統失衡，進而對全球生物的生存產生巨大威脅。因此，如何減少及管制其排放量，避免全球溫度持續上升，甚至進一步升高海平面破壞生態環境，是世界各國關注的課題。對台灣而言，雖然我國並非京都議定書的簽約會員國之一，但由於溫室效應氣體的減量計畫已成為國際性公約，若不能妥善回應，勢必對我國經濟發展與成長造成衝擊。

二、處理二氧化碳之方法

目前處理二氧化碳之方法可區分為物理方式與化學方式兩大類。物理方式可再區分為物理吸收、物理吸附、低溫冷凝、薄膜分離，而化學方式則係指化學吸收方式，針對各分離方式茲以下述提出說明。

(一) 物理方式

- 1.物理吸收係指使用有機或無機溶劑，如 Propylene Carbonate、Dimethyl Ether of Polyethylene Glycol 及海水作為吸收液，利用二氧化碳在這些溶液中的溶解度隨著壓力變化的原理來吸收。其優點是在高壓及低溫下進行吸收，吸收容量大，吸收液用量少，且吸收效率隨著壓力增加或溫度降低而增加。而在吸收達飽和之後，採用降壓或常溫氣提的方式將二氧化碳分離而使溶液再生，但由於二氧化碳在溶液中的溶解度須滿足亨利定律，因此這種方法適用於二氧化碳分壓較高且去除率要求不高的條件。此外，此法消耗熱能較化學吸收法小，且吸收液不具腐蝕性，但會因硫化物的存在而導致劣化減少其再生次數。
- 2.物理吸附是指以碳素系或 Zeolite 固體吸附劑來吸附二氧化碳，操作方式可分兩種，一為變化壓力的 PSA(Pressure Swing Adsorption)法來達到吸脫附二氧化碳，另一為使用溫度變化的 TSA(Temperature Swing Adsorption)法進行吸脫附，有時也可採用兩種方式的組合型態來吸脫附。此法優點是操作簡單且維修較容易，而缺點是需先對排放氣中之 SO_x 及水氣作前處理，以避免這些氣體毒害吸附劑，且因吸附劑吸附效率低，通常須加裝兩段以上之吸附系統以增加吸附量，因此目前大處理量之實際應用案例少，應用範圍較窄。
- 3.低溫冷凝主要是利用兩階段壓縮冷凝方式將二氧化碳液化或是固化成乾冰，然後以蒸餾方式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，不純物包括 SO_x 及 NO_x 等，純化後的二氧化碳可儲存於深海或再利用。此法缺點是極為耗能（冷凝及蒸餾），且低溫冷凝設備昂貴，維修不易，因此未來發展不被看好。
- 4.薄膜分離係指讓排放氣通過 Polyamide Resin 及 Cellulose Acetate 等薄膜，選擇性地將二氧化碳與其他氣體分離。此法需在高壓下進行，壓力大約在 17~35atm，主要優點是操作簡單，但缺點是薄膜耐久性差，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。另外，可利用不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，未來應有不錯的應用前景。

(二) 化學方式

化學方式即係指化學吸收法，利用吸收劑與二氧化碳產生化學反應來達到二氧化碳回收，並利用逆反應使吸收劑再生，因此化學吸收是最有效率的回收二氧化碳方法。此法不但可以獲得高二氧化碳脫除率，且適合處理二氧化碳分壓低的混合氣體。但其主要缺點有三：第一，吸收劑與其他氣體（氧氣、SO_x 或 COS）發生不可逆的化學反應，使吸收劑再生次數減少，因而增加操作成本；第二，由於吸收劑均

為鹼液，會對吸收塔、再生塔及周邊管線造成腐蝕作用；第三，操作變數多，因此操作較為繁瑣。現將常用之方法簡述如下：

1. 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而起，主要是利用碳酸鉀溶液吸收二氧化碳成碳酸氫鉀，再生時則將碳酸氫鉀加熱分解即可產生逆反應，可將分解得到的碳酸鉀再利用。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高至 105~120°C，壓力提高至 2.3MPa，且在同溫度下以降壓的方式來再生吸收劑，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、磷酸鹽和硼酸鹽）和有機活性劑（有機胺和醛酮等有機物）。
2. 醇胺吸收法，一般常用之醇胺有一級醇胺如MEA(Monoethanolamine)、二級醇胺如DEA、DIPA及三級醇胺如MDEA(N-Methyldiethanolamine)及TEA等。一級和二級醇胺的鹼性較強，故其與二氧化碳反應有較快的速率，但由於其反應的產物為Carbamate，使得其吸收容量限制於 0.5mol-CO₂/mol-醇胺。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 1mol-CO₂/mol-醇胺。近來，立體障礙醇胺（如AMP, 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol)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 1mol-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。
3. 氫氧化鈉吸收法，利用強鹼溶液作為吸收劑，氫氧化鈉是常使用的化學溶劑，已有相當多的研究探討氫氧化鈉濃度對二氧化碳吸收效率的影響，並也常以此系統比較不同氣液接觸吸收之效能。除了氫氧化鈉，LiOH及KOH也能被使用於吸收二氧化碳。

三、未來具應用潛力之回收技術

由於目前回收技術的成本還是很高，以致於在實際應用上業者投入意願不高，故開發更具有競爭性和經濟性之回收技術是未來研發方向。可能具應用潛力的研究技術包括薄膜材質的改良、吸收劑或固體吸附劑的應用、二氧化碳水合物的形成以及高效率氣液接觸器的開發等，現分述如下：

(一) 高溫薄膜分離

由於煙道氣之溫度都高於 350°C，因此先要降溫至 150°C 才能將二氧化碳從煙

道氣回收。目前美國能源部 Los Alamos 國家實驗室開發一種新穎的複合高分子薄膜，其由 Polybenzimidazole 膜與不銹鋼金屬支撐體所構成，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。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。因此如何研究出一種同時具有高氣體透過率及分離度的材料是未來研究方向，或許使用陶瓷材料將會是未來研究方向。

(二) 再生離子交換樹脂

此法是依據離子交換反應的可逆平衡原理，利用具有一定壓力的二氧化碳溶於水後生成碳酸，其解離之產物 H^+ 和 HCO_3^- 可代替酸或鹼解離提供的 H^+ 或 OH^- ，用於離子交換樹脂的置換反應，使樹脂回復至原始狀態。國內興達電廠已初步使用煙道氣中二氧化碳於再生廢水處理用之離子交換樹脂，雖然其具有不需使用強酸、強鹼及較少廢水之優點，但仍有一些缺點如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。若要實際應用，煙道氣需先降溫及對二氧化碳進行純化，才能發揮此技術之功效。

(三) 乾式吸收法

與濕式吸收法不同，在於使用固體吸收劑取代液體吸收劑，目前研究中之固體吸收劑有 K_2CO_3 ($<145^\circ C$)及 CaO ($<860^\circ C$)，可見其操作溫度範圍大於濕式吸收法，且具有二氧化碳去除效果高、吸收劑使用率高、吸收劑耗損低、壓降低、設備體積小、能源耗用低等優點。未來在實際應用上，若能創造吸收後生成物之再利用價值，則此技術將會具有競爭力。

(四) 二氧化碳水合物

在低溫與高壓下，將水與二氧化碳形成二氧化碳水合物，此技術還在評估其二氧化碳去除效率及能源耗用，目前工研院已規劃測試單元，以進行開發整體技術於工業上應用。

(五) 高效率氣液接觸器

在漩渦管式接觸器內，氣體以高壓方式進入且與吸收劑混合之後產生反應，優勢在於可製造很多微細的霧滴，而加速二氧化碳被吸收的速率。另外，以往常用之填充塔目前也採用高效率的規整填料，以增加吸收劑與二氧化碳接觸機會，進而提昇吸收二氧化碳之效率。已開發一段時間的超重力氣液接觸器，其能將液體切割成微小液滴，因此易於與二氧化碳反應，提升速率應可達 10 倍以上，未來若能改善其氣體容量，則其應用潛力將不可限量。

四、結 語

為抑制人為溫室氣體的排放，防制氣候變遷，聯合國於 1992 年地球高峰會舉辦之時，通過「聯合國氣候變化綱要公約(United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC)」，對「人為溫室氣體」(Anthropogenic Greenhouse Gas)排放做出全球性管制的宣示。為落實溫室氣體排放管制工作，1997 年 12 月於日本京都舉行聯合國氣候變化綱要公約第三次締約國大會，通過具有約束效力的京都議定書，以規範工業國家未來之溫室氣體減量責任。

我國雖非氣候綱要公約締約國，且我國目前定位在開發中國家，依議定書之協議並無減量責任，但是基於地球村一份子之責任，也有遵守議定書內容的義務。再者，我國乃貿易大國，倘若國際間施以經濟制裁的手段，將對我國經濟體系造成極大衝擊，是故國內工業界，也紛紛提出其因應策略，除了提高能源使用效率，加強節約能源措施，在發電過程中改用天然氣以減少散發二氧化碳外，並嘗試引進二氧化碳儲存、回收再利用的技術。目前先進各國均展開研發諸如太陽能、地熱、風力、核融合等替代能源，並早已投入經費從事二氧化碳控制技術之研發，因此我們必須努力加快腳步，迎頭趕上新的科技文明里程。

五、參考文獻

1. Li, M. H.; Xiao, J.; Li, C. W. Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol + Monoethanolamine. Chem. Eng. Sci. 2000 , 55, 161.
2. Li, M. H.; Liao, C. H. Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of Monoethanolamine + N-Methyldiethanolamine. Chem. Eng. Sci. 2002 , 57, 4569.
3. Rochelle, T.G.; Dang, H. CO₂ Absorption Rate and Solubility in Monoethanolamine/Piperazine/Water. Separation and Purification Technology , 2003 , 38, 337.
4. Tan, C. S.; Lin, C. C.; Liu, W. T. Removal of Carbon Dioxide by Absorption in a Rotating Packed Bed. Ind. Eng. Chem. Res . 2003 , 42, 2381.
5. 鄭仲恩，「以超重力技術自排放氣體中移除二氧化碳」，國立清華大學化工所碩士論文，民國 93 年 7 月。
6. 經濟部工業局，以吸收法回收二氧化碳之技術手冊，九十一年十一月。

7. 林佳璋；劉文宗，二氧化碳回收技術，工研院化工所。