

# 94 年度「環保署/國科會空污防制科研合作計畫」

## 成果完整報告

### 溫室氣體二氧化碳之回收利用及技術研究

#### 以先進技術分餾器回收廢氣中二氧化碳之可行性研究

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC 94-EPA-Z-036-001-

執行期間：九十四年一月一日至九十四年十二月三十一日

總計畫主持人：陳郁文

計畫主持人：陳嘉明

共同主持人：陳泰祥

計畫參與人員：張孟溫、盧佩珍

執行單位：大同大學化學工程系

中 華 民 國 九 十 五 年 一 月 二 十 五 日

## 中文摘要

由於溫室效應的影響，工業大量排放的二氧化碳之減量一直是目前各方面所關心的重要議題。除了各種以二氧化碳為原料的反應研究被大量探討外，前提是需先將廢氣中的二氧化碳分離與濃縮出來，才能用以作為後續反應原料。本計畫探討以美國 SeQual 公司發展出來的一種特殊變壓吸附（Pressure Swing Adsorption，簡稱 PSA）裝置，稱為先進技術分餾器（Advanced Technology Fractionator，簡稱 ATF），用來分離與濃縮二氧化碳的可行性。相較於傳統的 PSA 氣體管路複雜，壓縮機的開關震盪較大，產出氣體的濃度與流量也較不穩定，而 ATF 的特點是使用 12 個床體以及一個特殊的旋轉閥，巧妙地控制氣流的通路，使得吸附與脫附能妥善配合，整個裝置體積也可以大幅縮小。本計畫評估修改 SeQual 的 ATF 模組與旋轉閥控制，嘗試改變不同的操作條件（廢氣成分、廢氣流量、旋轉閥轉速等），以達到分離濃縮二氧化碳之目的。

關鍵詞：二氧化碳、廢氣回收、先進分餾器、變壓吸附裝置

## English Abstract

Due to the green house effect, the reduction and recovery technology of carbon dioxide becomes an important research topic nowadays. In addition to the researches about using carbon dioxide as a reactant, the recovery and concentration of carbon dioxide from waste gas are also necessary. The Advanced Technology Fractionator (ATF), a special device of modified pressure swing adsorption, is developed by SeQual Technologies Inc. in the United States. Compared with the traditional PSA process, the gas production of ATF is more stable, the pressure fluctuation is less, and the device size is also more compact. In this study, the feasibility and performance of using an ATF to recover carbon dioxide were investigated. The ATF module was modified so that the rotary valve rotational speed could be adjusted. Various operation conditions including gas composition, gas flow rate, and rotary valve speed were varied to achieve the goal of separating and concentrating carbon dioxide from simulated waste gas.

Keywords: Carbon dioxide, waste gas recovery, Advanced Technology Fractionator, Pressure Swing Adsorption

## 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	III
一、前言.....	1
二、研究目的.....	2
三、文獻探討.....	3
四、執行方法.....	8
五、年度主要工作內容及重要發現與成果.....	9
六、主要建議意見及未來或後續執行建議.....	11
七、參考文獻.....	12
圖表.....	14
計畫成果自評.....	38
可供推廣之研發成果資料表.....	39

## 一、前言

二氧化碳是導致全球暖化(Global Warming)主要因素之一，雖然自然界生物的活動會排放二氧化碳，碳元素的轉換與循環，使得大氣中二氧化碳的濃度一直維持在平衡的狀態，但最近數十年來，因為大量化石燃料的使用結果，僅靠植物的光合作用與其他轉換機制，無法消化化石燃料燃燒所產生之大量二氧化碳(談駿嵩，2003)。因此，大氣中二氧化碳濃度從 1958 年的 315 ppm 增加到 1996 年的 362 ppm，目前二氧化碳濃度為 378 ppm。相對於全球人口的增加，全球能源需求也跟著增加，由於目前之能源供應仍有將近 85% 為化石燃料，短期內極難有巨幅改變，因此二氧化碳的排放量勢必隨著增加。

依照京都議定書之規定：工業化國家最遲必須在 2012 年之前，將導致地球暖化的二氧化碳及其他五種廢氣排放量降低到比 1990 年時低 5.2% 的水準。作為地球村之一員，台灣也不能置身事外，我國在 2000 年時能源使用之二氧化碳總排放量為 22,815 萬公噸，如不盡速做出適當處理與減量，預估在 2010 年會超過 29,000 萬公噸，僅中油公司在 2005 年二氧化碳排放量即達 1,300 萬公噸。我國目前二氧化碳排放量約在全世界排名第 24 位，京都議定書在今年 2 月 16 日正式生效，各國溫室氣體排放量受到嚴格管制。台灣雖不是京都議定書締約國，但勢必仍有一天會遭到京都議定書或其他公約之衝擊，所以應積極研發能降低二氧化碳排放之技術(談駿嵩，2004；顧洋，2004)。

近年來各種不同的溫室氣體如二氧化碳之排放減量與回收的方式，已廣泛的被學術界與工業界進行各種研究。一般認為化學吸收法是目前最有效率的方式，但化學吸收法仍存在這後續處理的問題。對於其他各種物理與化學方法比較，各種方法均有其特點及缺點。本計畫所探討的商用先進技術分餾器，即為使用物理吸附方法的應用之一，原係設計於氧氣分離與濃縮使用。希望能經由實驗探討，尋求此裝置應用於二氧化碳回收與減量之可行性與操作方式。

## 二、研究目的

本計畫評估使用 ATF 分離濃縮二氧化碳之可行性，測試其分離濃縮二氧化碳的效率，然後修改 SeQual 的 ATF 模組與旋轉閥控制，嘗試改變不同的操作條件，以達到分離濃縮二氧化碳之目的。

一般火力電廠所排放出來的廢氣組成如表一所示，除了氮氣以外，二氧化碳與水蒸氣為主要組成。依據 ATF 文獻記載，ATF 管柱使用的吸附劑對二氧化碳及水蒸氣有非常強的吸附能力。因此我們可以利用脫附方式，將二氧化碳由 ATF 頂端脫附出來，達到分離的目的。實驗首先架設 ATF 系統。廢氣組成可由空氣壓縮機與二氧化碳鋼瓶氣體組配，但其中氧氣濃度顯然較高。此外可以利用鋼瓶標準氣體經由一個靜態混合器模擬火力電廠的廢氣組成，為了排除水氣對 ATF 吸附劑的影響，在進入 ATF 前先將水氣移除，再將其導入現有的 ATF 系統中。為使氣體順利流動，使用一氣體 Pump 進行加壓動作。ATF 有兩個氣體排放出口，加壓吸附時之下端出口為少量氧氣與氮氣之出口，減壓脫附時上端為二氧化碳與氮氣之出口。經由改變不同之廢氣成分、廢氣流量、旋轉閥轉速、加壓與減壓循環等，探討 ATF 濃縮分離二氧化碳之效果。

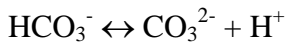
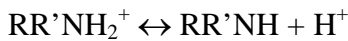
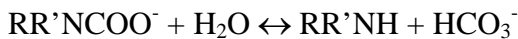
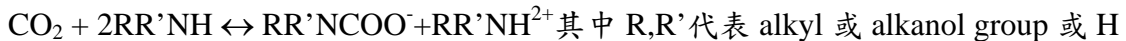
### 三、文獻探討

二氧化碳主要的處理技術可以分為物理處理及儲存、化學處理及生物固定三類(談駿嵩、馬振基, 2003), 而一般處理煙道氣中二氧化碳主要的方法大致有化學溶劑吸收法、低溫冷凝法、薄膜分離法、物理吸收法、物理吸附法等。目前常用的處理方式主要以化學溶劑吸收法為主, 但由於採用化學溶劑吸收法時, 不但其處理率不彰, 且會產生廢水污染的問題, 因此如何回收二氧化碳並以再利用已成為目前發展的新趨勢。

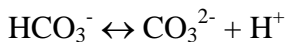
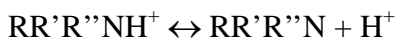
化學性的方法, 主要有醇胺吸收法、氨水吸收法、液鹼吸收法及熱碳酸鉀法等(Erga et. al., 1995)。, 分別概述如下:

醇胺吸收法一般常用於去除二氧化碳化學溶劑之醇胺類有一級醇胺(如 MEA)、二級醇胺(如 DEA、DIPA), 及三級醇胺(如 MDEA)。目前國外已有以醇胺去除二氧化碳之系統。目前國外已有以醇胺去除二氧化碳之系統。主要化學反應機制如下述:

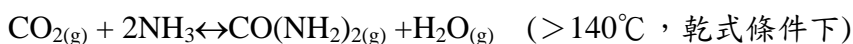
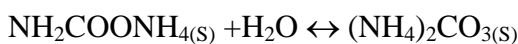
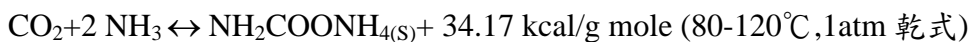
對於一級醇胺或二級醇胺與二氧化碳之反應如下(zwitterion 機制):



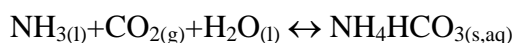
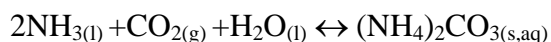
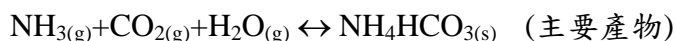
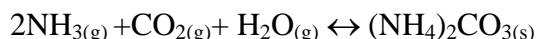
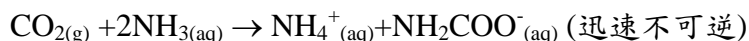
而三級醇胺與二氧化碳之反應:



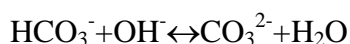
國內, 白氏等人(1997)曾對氨水吸收法描述原理如下。



以下為室溫下反應：



液鹼吸收法使用常見的吸收劑有氫氧化鈉、氫氧化鎂、氫氣化鈣等高鹼度溶液。吸收劑較便宜是液鹼吸收法的特色。鹼液用來吸收二氧化碳時吸收劑濃度高，所以操作維護的困難性較高，需注意腐蝕問題。化學反應機制如下：



而熱碳酸鉀法利用熱碳酸鉀物化特性，將碳酸鉀溶液置於加壓和 70 ~ 120°C 的條件下吸收二氧化碳，再利用減壓，加熱的過程，使吸收液與二氧化碳分離後再生。其特性為所需熱量較小、腐蝕性高、需在加壓的環境下使用、可大量的應用，目前用於天然氣和石油精製等實績甚多。

化學性吸收法是目前最常見的處理方法，大多採用 monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA) 與 methyldiethanolamine (MDEA) 為吸收劑，但由於此類吸劑具高腐蝕性、高揮發性且在氧氣或其他不純物存在的情形下，會與 amine 反應造成設備腐蝕，吸收劑的劣化率太高，需大量補充吸收劑，而且再生時需加熱，所需的能源太高，仍然無法應用在大型電廠等大量排放二氧化碳的場所。

物理性的方法則主要有吸附、氣體分離薄膜等。分別概述如下：

低溫冷凝法利用兩階段壓縮冷凝方式將二氧化碳液化或固化成乾冰，然後以蒸餾方法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，其中之不純物包括 SO<sub>x</sub> 及 NO<sub>x</sub> 等。

而薄膜分離法使廢氣通過 polyamide resin 及 cellulose acetate 等薄膜，選擇性將二氧化碳與其他氣體分離，此法需在高壓條件下進行，壓力大約為 17 ~ 35 atm，其主要優點為操作程序簡單，但其缺點為薄膜耐久性差，且分離效率低(Yeon et. al., 2005)。



物理回收法利用二氧化碳在溶劑中的溶解度隨著壓力變化的原理，來吸收二氧化碳。其特點為：

- $P > 25 \text{ atm}$ ，
- 效率隨T、P、溶解度、氣體組成而改變。

常見之商業化程序如下：

Technology	Solvent	Licensors
Purisol	n-Methylpyrrolodine	Lurgi
Rectisol	Methanol	Lurgi, Linde
Selexol	DimethylEther of PG	Norton

物理吸附法常見之商業化程序如物理吸附法主要是利用吸附劑對進料氣體的選擇性吸附達到分離的效果，常用的吸劑有 zeolite 13X 或活性炭等。

物理吸附法又可依利用改變溫度或壓力增加吸附劑的吸附及脫附效率而分為變溫吸附法(Temperature swing adsorption, TSA)和變壓吸附法(Pressure swing adsorption, PSA)(Farla et. al., 1995; Warmuzinski and Tanczyk, 1997; Gomes and Yee, 2002; Chou and Chen, 2004)。變溫吸附法是常使用的循環吸附程序，用於分離、純化氣體混合物的製程。一般的固定式吸附系統包括一個吸附塔及一個脫附塔並聯所組成，使系統可以連續操作，而不至於中斷；由於吸附是一種放熱反應，在同樣的壓力下，利用氣體的吸附量隨溫度的變化有所不同（低溫吸附、高溫脫附）用來分離混合氣體。利用加熱的氣體充進吸附塔中來加溫以進行吸附劑的再生是一非常簡便的方法；但由於加熱步驟較緩慢，通常是速率限制步驟，因此每個循環時間通常需要數個小時甚至一天。

變壓吸附法(Pressure swing adsorption, PSA)也是一經常使用的循環吸附程序，用於分離、純化氣體混合物的製程。一般可分別由二個或以上充填吸附劑的充填床所組成，分別經過加壓，吸附，均壓及排出的順序循環操作。其原理主要是利用吸附劑對各氣體不同的選擇性來分離氣體，當氣體經過充填床時，較強吸性的氣體其吸附速率較快，在短時間即可吸附較多的量，而弱吸附性的氣體其吸附速率較慢，可吸附的量較少，因此在吸附時可以得到較高濃度的弱吸附性的氣體，而在低壓脫附時可以得到較高濃度的強吸附性的氣體。

由於 TSA 在加熱及冷卻循環的週期通常需要數個小時甚至一天，而 PSA 一個週期通常僅需要數分鐘，甚至數秒鐘即可完成，因此在單位時間所能處理的氣體量 TSA 較

PSA 小，使得發展 PSA 的經濟價值遠較 TSA 高出很多。本計畫研究所用的設備先進技術分餾器即為一種進階多模組的變壓吸附裝置。

各種處理二氧化碳分離之技術比較如表一所示(Air products and chemicals Inc.)，一般認為化學吸收法是目前最有效率的方式，但化學吸收法仍存在這後續處理的問題。對於其他各種物理與化學方法比較，各種方法均有其特點及缺點。本計畫所探討的商用先進技術分餾器，即為使用物理吸附方法的應用之一。物理吸附法具有進料氣體壓力範圍廣、二氧化碳壓力低、二氧化碳純度中至高，以及二氧化碳回收率中至高等特點。綜合比較以上各種辦法，物理吸附法為一具競爭力且值得研究與探討的辦法。

PSA 可視為 ATF 之基本原理模組，傳統的 PSA 通常採用兩套床體交互操作，每一組床體操作流程可分為加壓(Pressurization)、吸附(Adsorption)、減壓(Depressurization)、脫附(Desorption)四個階段，一般常用之系統操作流程如圖一所示。系統床體中氣體濃度的動態行為可以用下列模式來描述(Gomes and Yee, 2002)：

Mass balance in gas phase for component i:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial v c_i}{\partial z} + c_i \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0$$

Overall mass balance:

$$C_0 \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial C_0}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \sum_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad \text{where } C_0 = \sum_i c_i$$

Mass transfer rate:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - q_i)$$

Adsorption equilibrium:

$$q_i^* = q_{is} \frac{b_i c_i}{1 + \sum_i b_i c_i}$$

其中  $c_i$  表示第  $i$  物種之氣體濃度， $C_0$  表示氣相之總濃度， $q$  表示吸附相之濃度， $D_L$  表示 dispersion 係數， $\varepsilon$  表示床體孔隙度， $v$  表示流體流速， $z$  表示床體軸向座標， $t$  表示時間座標， $b$  表示吸附模式之吸附係數。上述模式並假設溫度效應的影響可以被忽略，以及氣相及固相之間可以保持快速的區域平衡。對於多成分系統，上述模式必須使用複雜的數值方法例如證交配置法求得數值解。因計畫時間關係，我們未及求得數值解與實驗結果之比較，僅以實驗結果做一探討與分析。

先進技術分餾器是美國 SeQual 公司發展出來的一種特殊變壓吸附裝置，目前應用

於分離空氣中的氧氣，以提供病人使用。傳統的 PSA 使用兩個以上的床體，針對所欲分離之對象，選用對不同氣體具有不同吸附能力的吸附劑，透過加壓與減壓，進行吸附與脫附，以達到分離特定氣體之目的。加壓與減壓的操作循環則以電磁閥控制，氣體管路很複雜，壓縮機的開與關震盪較大，產出氣體的濃度與流量也較不穩定。

ATF 的特點是使用 12 個床體以及一個旋轉閥(Rotary valve)，系統架構如圖二所示，經由巧妙地控制氣流的通路，使得吸附與脫附能妥善配合，而得到比傳統 PSA 較穩定的氧氣供氣量，壓縮機的開與關震盪較小，整個裝置體積也可以大幅縮小。12 床體之 ATF 模組實際圖片顯示於圖三。

依據 ATF 文獻記載，ATF 管柱使用的吸附劑對二氧化碳及水蒸氣有非常強的吸附能力，如圖四所示。因此我們可以利用脫附方式，將二氧化碳由 ATF 頂端脫附出來，達到分離的目的。實驗系統架設如圖五所示，首先架設 ATF 系統。廢氣組成可由空氣壓縮機與二氧化碳鋼瓶氣體組配，但其中氧氣濃度顯然較高。此外可以利用鋼瓶標準氣體經由一個靜態混合器模擬火力電廠的廢氣組成，為了排除水氣對 ATF 吸附劑的影響，在進入 ATF 前先將水氣移除，再將其導入現有的 ATF 系統中。為使氣體順利流動，使用一氣體 Pump 進行加壓動作。ATF 有兩個氣體排放出口，加壓吸附時之下端出口為少量氧氣與氮氣之出口，減壓脫附時上端為二氧化碳與氮氣之出口。經由改變不同之廢氣成分、廢氣流量、旋轉閥轉速、加壓與減壓循環等，探討 ATF 濃縮分離二氧化碳之效果。

## 四、執行方法

綜合前述的研究方法，本研究之具體進行步驟如下：

1. 實驗系統架設如圖五所示，改裝 ATF 裝置的床體，使其床體輸入端與兩輸出端可與系統輸出入管線相連接。
2. 修改旋轉閥的控制，使其可將 12 個床體分別設定為進料加壓吸附、減壓脫附及清洗等區域。經由一外加變頻器控制，可以設定與控制旋轉閥之轉速，代表設定不同之吸附與脫附之週期。
3. 改變不同變因，逐一改變操作參數如廢氣流量、廢氣流量、旋轉閥轉速、加壓與減壓循環等。
4. 進行吸附實驗。
5. 以 GC 進行二氧化碳濃度量測。
6. 探討不同操作溫度之二氧化碳濃縮與吸附分離效果。
7. 以實驗設計法，訂定 4 因子之 16 組實驗比較，探討不同操作因素相互間之影響與重要性。
8. 結果分析與比較。

實驗使用美國 SeQual 公司的 ATF，做為主要分離二氧化碳的裝置。廢氣來源則是利用鋼瓶所儲存的標準氣體，分別經由氣體流量計（CO<sub>2</sub>: Dwyer RMA23, O<sub>2</sub>: Dwyer RMA23, N<sub>2</sub>: Dwyer RMA55）利用靜態混合器混合模擬出一般火力發電廠所排放廢氣的組成，再修改 SeQual 的 ATF 裝置，使 ATF 原本以大氣為氣源的接口得以改接鋼瓶所混合模擬的火力發電廠排放廢氣，而原本 ATF 的排氣口則配合 GC（中國層析 GC-9800 Porapak T 50/80mesh）採樣口改裝，以自動取樣器取樣，使得模擬廢氣經 ATF 後的二氧化碳濃度可以連續量測。

## 五、年度主要工作內容及重要發現與成果

二氧化碳之濃度以氣體色層分析儀(中國層析, GC9800)進行分析, 先以自動氣體取樣器取樣, 後以 TCD 進行濃度量測, 使用分析管柱為 Porapak T。正式吸附分離實驗前需先進行二氧化碳之濃度校正曲線, 結果如圖六所示, 利用校正曲線可以回歸出分析方程式, 求得不同積分面積之二氧化碳濃度。

首先進行 ATF 操作分析, 在固定進料氣體流速、二氧化碳濃度與 ATF 旋轉閥轉速之情形下, 監測不同時間之出口二氧化碳濃度。圖七為固定廢氣組成與進料速率之 ATF 動態分析, 從圖中可以看出在很短時間內二氧化碳之出口端即可達到穩定之濃度, 顯見 ATF 在氣體出口濃度的穩定性上較傳統之雙床式 PSA 為佳。且二氧化碳出口與入口體積濃度比為 23%/9.1%, 且在一小時之操作時間內濃度變化相當穩定, 可見 ATF 有穩定之濃縮分離效果。

在二氧化碳進料濃度對吸附分離的影響方面, 雖然一般工廠或燃油電廠廢氣中二氧化碳濃度不會超過 20%, 為了確認其趨勢我們實驗分別對 9% 至 24% 的濃度範圍進行探討。圖八為改變不同二氧化碳入口濃度對吸附分離效果的影響, 圖中虛線為二氧化碳進料莫耳流速, 實線為二氧化碳出口端莫耳流速。由圖中可以發現二氧化碳出口流速會隨著入口流速增加而增加, 且大部分之二氧化碳均如預定的由 ATF 上端二氧化碳出口收集, 但濃縮效果之變化並不顯著。圖九為相同實驗條件下 ATF 兩出口端之二氧化碳濃度比, 從圖中可以發現, 在 13% 與 19% 之二氧化碳廢氣組成範圍間, 均可以達到接近兩倍之濃縮比, 在此範圍內, 應有一較佳之濃縮比組成。其他組成雖然比值稍低, 但減少之比例並不顯著。

吸附與脫附之頻率為變壓吸附系統一個重要的操作參數, 因為改變頻率即為改變不同之吸附與脫附之週期時間。此一參數可以透過改變 ATF 之旋轉閥轉速來進行, 本計畫取得之商用 ATF 其預設之轉速為定頻 4RPM。為克服此一問題, 我們加裝一變頻器使其轉速得以任意改變。圖十為不同旋轉閥轉速對二氧化碳分離濃度之影響, 分別設定兩種不同入口濃度, 由圖中可以看出當轉速變大時, 對二氧化碳出口濃度反而有不利之影響。因為轉速變小時表示每一組管柱之吸附與脫附之週期均變長, 系統有較充裕之時間達到穩定的吸附脫附效果, 所以反應在較高的出口濃度上。圖十一為固定進料流量與固定二氧化碳進料組成為 13% 情形下, 不同旋轉閥轉速對 ATF 兩出口端之二氧化碳分離濃度之影響。和前圖之趨勢相同, 由圖中可以看出當轉速變大時, 對二氧化碳出口濃度比反而有不利之影響。這和此 ATF 原為低轉速之設計可能也有影響, 但明確之相互關係必須取得原始吸附劑之動力學資料與管柱設計資料, 才能進一步評估與確認。

在氣體進料量對系統的影響方面, 在固定進料壓力、二氧化碳濃度以及旋轉閥轉速之情形下, 改變不同之進料量, 探討 ATF 之分離的效果。圖十二為相同進料濃度但不同

進料速率(25L/min 至 38L/min)的影響，從圖中可以發現進料速率增加，對分離的效果也會增加，可能是因為系統大小固定情形下，進料量增加表示氣體線性流速增大，增加吸附之效果。圖十三為不同進料速率對 ATF 兩出口端之二氧化碳分離濃度之影響，可以發現在高進料時，兩出口端之二氧化碳濃度比會超過 3，表示有較佳之分離濃縮效果。圖十四則為相同條件下之二氧化碳回收比值，可以發現在不同進速條件下回收之比例均達 80% 以上，而回收的比值則頗為接近，顯示系統有一定之穩定性。因為我們使用之 ATF 系統為小型家用之系統，對真正大流量之工業廢氣是否也有如此之趨勢必須進一步之實驗或探討才能證實。

ATF 原設計之氧氣出口端流量較小，為分析出口端氣體流量之影響，分別以流量計控制不同之出口氣體流量(5~20 L/min)，再量測上方二氧化碳出口端之氣體實際流量與二氧化碳出口濃度加以分析。圖十五為控制不同氧氣端出口流量對二氧化碳回收的影響，從圖中可以發現若氧氣端出口流量增大，則二氧化碳回收之莫耳流量會有不利之影響。圖十六為控制不同氧氣端出口流量對二氧化碳回收率的影響，可以發現如同圖十五之趨勢一般，當流量增大時，會造成回收率急遽下降。因此，希望二氧化碳有較佳之回收率，必須控制下端出口流量為小流量之狀況。圖十七為前述操作條件之二氧化碳出口與氧氣出口之濃度比，由此可以發現不同之趨勢，亦即氧氣端出口流量較高時，可以有較佳之濃縮比，此一現象應和吸附劑之特性有關，目前使用之吸附劑為二氧化碳親和性強之吸附劑，如果找到一二氧化碳親和性弱之吸附劑，則應可以得到與圖十五與圖十六一致之趨勢，方便系統設計。

因為本系統之最終操作為希望能將 ATF 利用於實際製程產生之二氧化碳回收，分別控制不同之入口廢氣樣本濃度，以探討其回收與分離之效果，廢氣溫度分別控制在 20，40，50 及 85°C。圖十八顯示不同進料溫度下對二氧化碳濃縮比之影響，可以發現低溫時會有較佳之濃縮效果。對二氧化碳出口端流量及回收率之影響分為顯示於圖十九及圖二十。可以發現在高溫操作時有較好之結果。此一現象和圖十五至十七有類似之現象，可能和吸附劑之特性有關，實驗中亦發現高溫會改變吸附劑之特性，高溫時對二氧化碳會有不錯之再生與脫附效果。由圖十八至二十之結果，可以作為不同操作要求時之參數設定參考值。

表三亦列出十六組不同四個操作參數強弱設定值之實驗結果，以回收率及不同出口端二氧化碳濃縮比做為效能指標(performance index)。四個操作參數分別為二氧化碳入口濃度 5%(-), 20%(+)，進料流量 30 L/min(-), 35 L/min(+), 旋轉閥轉速 2.4rpm(-), 7.2rpm(+), 以及兩氣體出口端流量比 2(-), 3(+). 由結果可以發現(5%, 35L/min, 2.4 rpm, 3)之組合有最佳之回收率，(5%, 30L/min, 2.4 rpm, 2)之組合有最佳之二氧化碳濃縮比。油表中亦可看出四個操作因素相互之間之關係。

## 六、主要建議意見及未來或後續執行建議

本計畫已初步驗證小型之 ATF 系統對二氧化碳之回收與分離有一定之效果，值得進一步研究與開發。實驗進行中，我們亦探討溫度變化的影響，實際應用之工業廢氣溫度較室溫高，其中並包含許多水氣與懸浮微粒等雜質，因此前處理程序需詳加考量。

許多問題必須探討與克服，列舉如下：

- (1) 對二氧化碳低親和性之吸附劑尋找與開發；
- (2) 提昇出口二氧化碳純度以符合後續以二氧化碳為反應物之需求（詳見其他子計畫）；
- (3) 系統放大設計之研究與探討；
- (4) 以混成分離處理系統(Hybrid system)評估與開發等。

以上都是必須在研究經費支持與更多研究時間花費下才能獲得結論。期盼此一問題能有繼續延伸之研究，才能對二氧化碳分離與濃縮之效能有所提昇。

圖二十一為實驗室中正持續進行之系統修改與調整示意圖，試圖透過增加外循環之加壓、減壓循環，以六個電磁閥調整管路開關，用以提昇二氧化碳吸附與脫附能力，提昇二氧化碳之純化濃度。

## 七、參考文獻

- Cazorla-Amoro´s, D., Alcaniz-Monge, J. and Linares-Solano, A. 1996, "Characterization of Activated Carbon Fibers by CO<sub>2</sub> Adsorption," *Langmuir* 12, 2820-2824
- Cazorla-Amoro´s, D., Alcaniz-Monge, Casa-Lillo, M. A. and Linares-Solano, A. 1998, "CO<sub>2</sub> As an Adsorptive To Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons," *Langmuir* 14, 4589-4596
- Chou, C. T. and Chen, C. Y., 2004, "Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption," *Sep. and Puri. Tech.*, 39, 51-65.
- Chou, C. T. and Huang, W.-C., 1994, "Simulation of a Four-Bed Pressure Swing Adsorption Process for Oxygen Enrichment," *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 1250-1258.
- Chue, K. T., Kim, J. N., Yoo, Y. J., and Cho, S. H. 1995, "Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 591-598
- Erga, O, Juliussen, O. and Lidal, H., 1995, "Carbon dioxide recovery by means of aqueous amines," *Energy Convers. Mgmt.*, 36, 387-392.
- Farla, J. C. M., Hendriks, C. A. and Blok, K., 1995, "Carbon dioxide recovery from industrial processes," *Energy Convers. Mgmt.*, 36, 827-830.
- Gao, W., Butler, D., and Tomasko, D. L., 2004, "High-Pressure Adsorption of CO<sub>2</sub> on NaY Zeolite and Model Prediction of Adsorption Isotherms," *Langmuir* 20, 8083-8089
- Gomes, V. G. and Yee, W. K., 2002, "Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases," *Sep. and Puri. Tech.*, 28, 161-171
- Ko, D., Siriwardane, R., and Biegler, L. T. 2003, "Optimization of a Pressure-Swing Adsorption Process Using Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Sequestration," *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 339-348
- Lee, J.-S., Kim, J.-H., Kim, J.-T., Suh, J.-K., Lee, J.-M. and Lee, C.-H., **2002**, "Adsorption Equilibria of CO<sub>2</sub> on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite," *J. Chem. Eng. Data*, 47, 1237-1242
- Na, B.-K., Lee, H., Koo, K.-K. and Song, H. K. 2002, "Effect of Rinse and Recycle Methods on the Pressure Swing Adsorption Process To Recover CO<sub>2</sub> from Power Plant Flue Gas



Using Activated Carbon,” *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 5498-5503

Rajasree, R. and Moharir, A.S., 2000, “Simulation based synthesis, design and optimization of pressure swing adsorption (PSA) processes,” *Comp. And Chem. Eng.*, 24, 2493–2505.

Siriwardane, R. V., Shen, M.-S., Fisher, E. P. and Poston, J. A. **2001**, “Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon,” *Energy & Fuels* 15, 279-284

Warmuzinski, K. and Tanczyk, M., 1997, “Multicomponent pressure swing adsorption, Part I. modelling of large-scale PSA installations,” *Chem. Eng. and Proc.*, 36, 89-99.

Yeon, S. W., Lee K. S., Sea, B., Park, Y. I. and Lee, K. H., 2005, “Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas,” *J. of Mem. Sci.*, 257, 156-160.

談駿嵩，2003，”產業中二氧化碳之減量”，*工業污染防治*，**88**，115-122

談駿嵩，2004，”溫室氣體之國際管制動態”，*溫室氣體減量因應措施座談會*，10月，台北市。

談駿嵩、馬振基，2003，”溫室氣體二氧化碳之回收再利用技術”，*溫室氣體減量技術推廣研討會*，9月，台北市。

顧洋，2004，”溫室氣體減量管理及標準化規範之發展”，*溫室氣體減量因應措施座談會*，10月，台北市。

劉文豪，1996，*變壓吸附法回收二氧化碳之研究*·碩士論文·化學工程研究所·國立中央大學。


## 圖表

表一、燃油電廠廢氣的成分分析及其組成

成分	mole 分率
Sulfur Dioxide	0.0001
Nitric Oxide	0.0002
Carbon Dioxide	0.1551
Argon	0.0084
Oxygen	0.0001
Nitrogen	0.6988
Water	0.1374

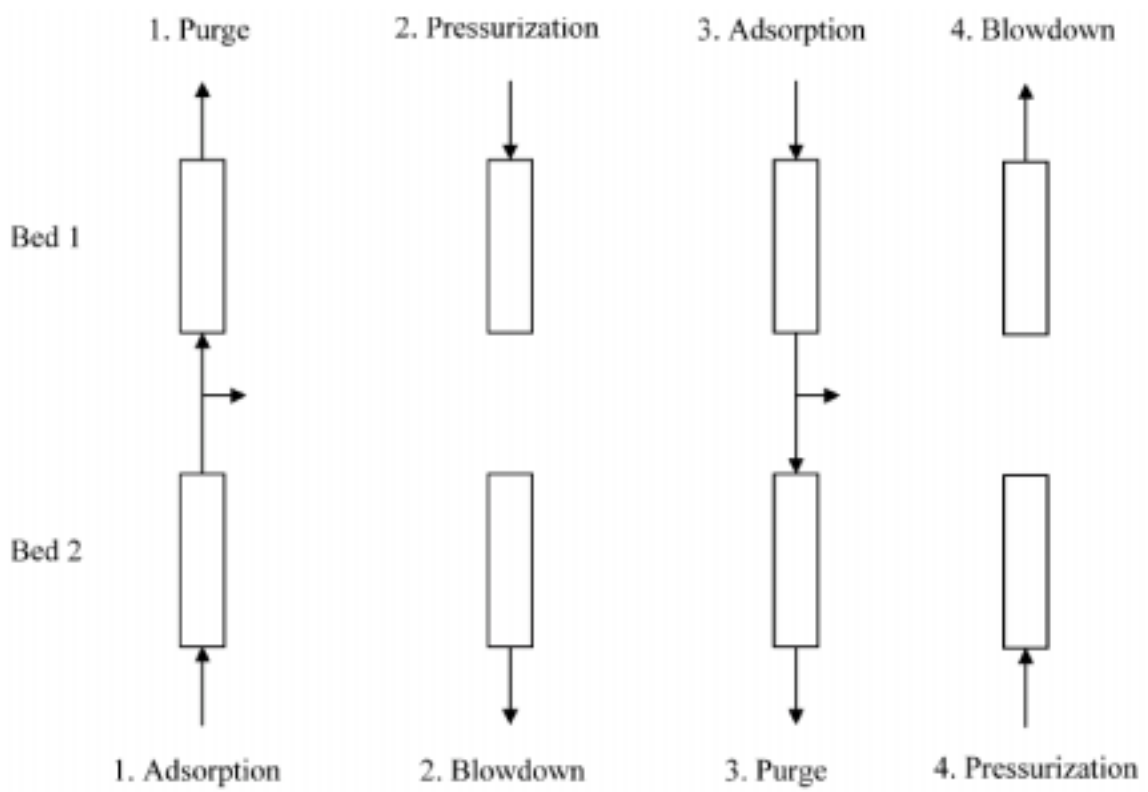
表二、各種不同二氧化碳分離技術處理能力比較(Air Products and Chemicals Inc.)

	<u>Adsorption</u>	<u>Membrane</u>	<u>Absorption</u>	<u>Cryogenic</u>
<b>Feed Pressure</b>	Low to High	Medium to High	Low to High	Medium to High
<b>CO<sub>2</sub> Pressure</b>	Low	Low	Low	Low to Medium
<b>CO<sub>2</sub> Purity</b>	Medium to High	Low to Medium	Medium to High	High
<b>CO<sub>2</sub> Recovery</b>	Medium to High	Low	High	High

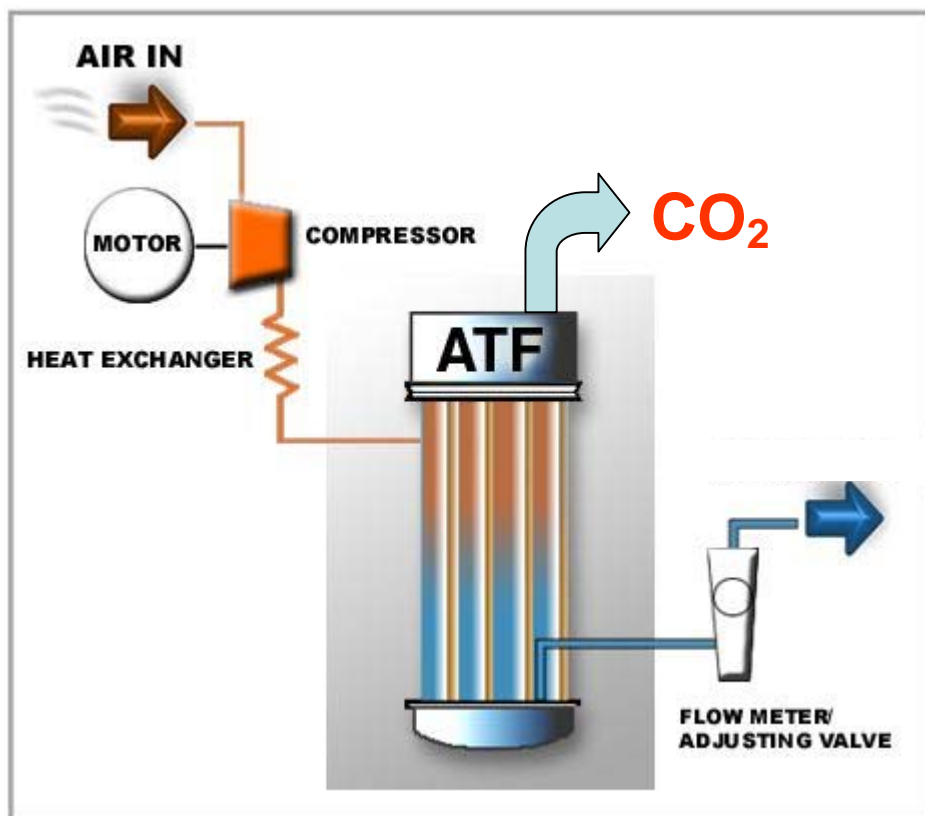
**AIR PRODUCTS** 

表三、四操作因素之 16 組實驗設定值與結果

CO2 conc. (%)	Total flow (L/min)	Valve (rpm)	Outlet flow ratio (CO2/O2)	Recovery (%)	Concentration ratio
5%	30	2.4	2	62%	1.3006
			3	76%	1.0718
		7.2	2	72%	1.1184
			3	74%	1.1079
	35	2.4	2	86%	1.1552
			3	89%	0.9977
		7.2	2	86%	1.1696
			3	88%	1.0447
20%	30	2.4	2	71%	1.0706
			3	75%	1.0747
		7.2	2	71%	1.1410
			3	74%	1.1099
	35	2.4	2	86%	1.0583
			3	86%	1.0545
		7.2	2	86%	1.0673
			3	86%	1.0522



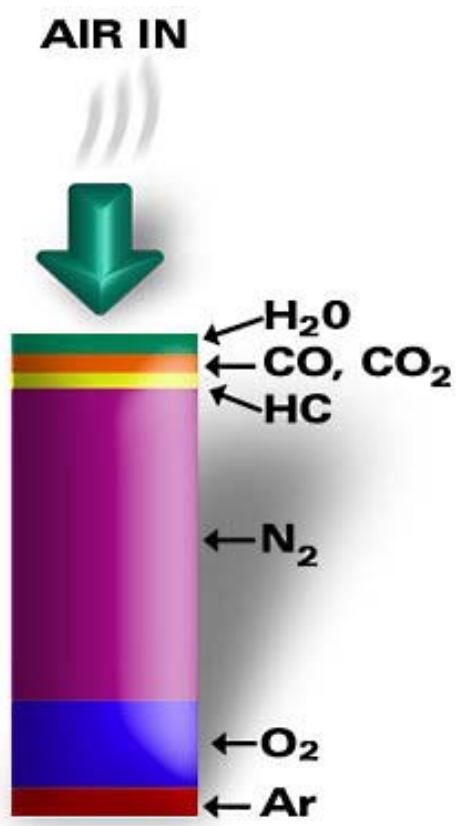
圖一、雙床體 PSA 之基本操作流程圖(Gomes & Yee, 2002)



圖二、ATF 系統架構圖

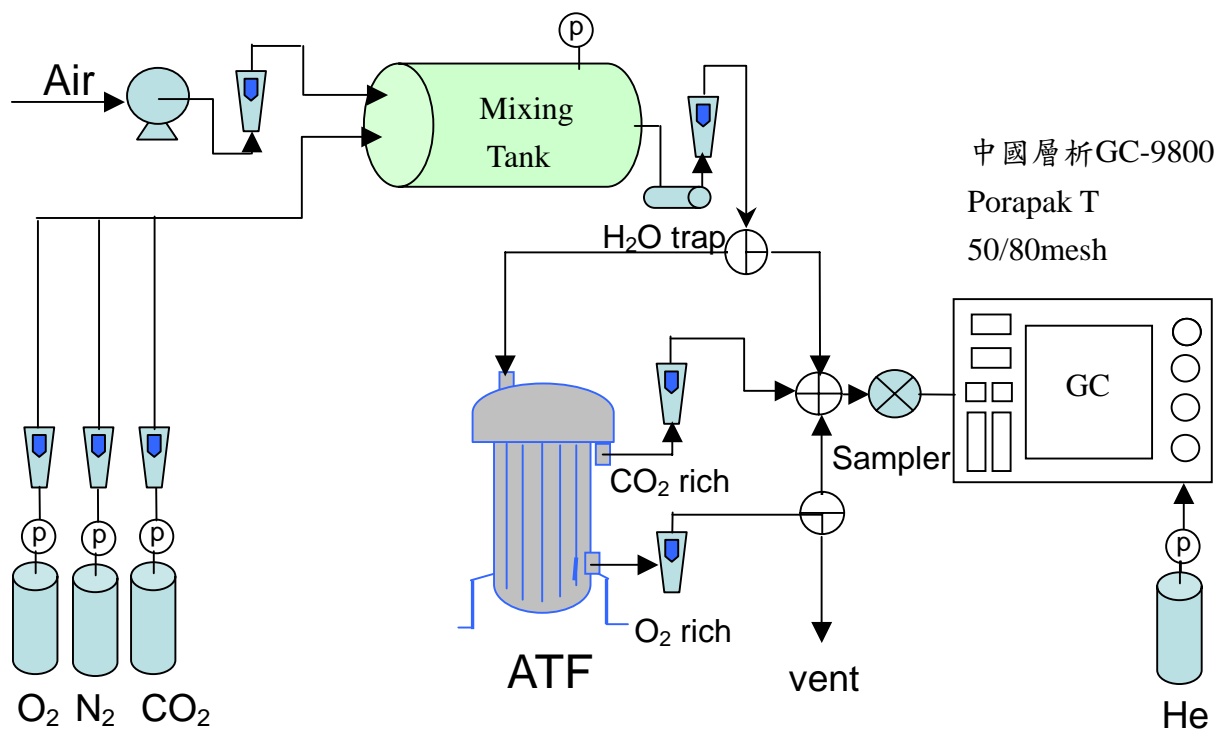


圖三、ATF 模組實體圖片(12 管柱)

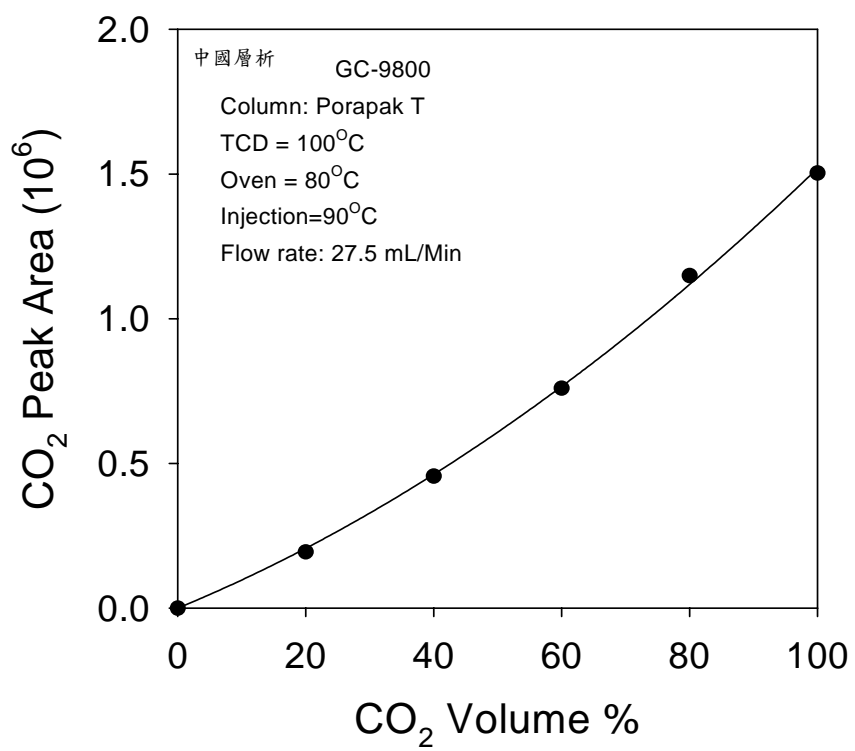


圖四、ATF 管柱對不同氣體的吸附行為

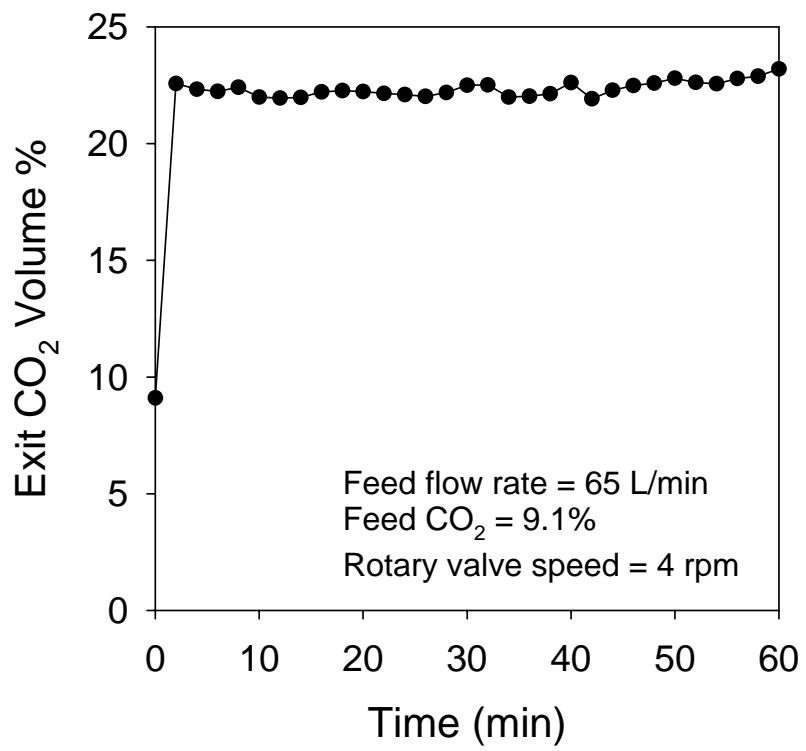




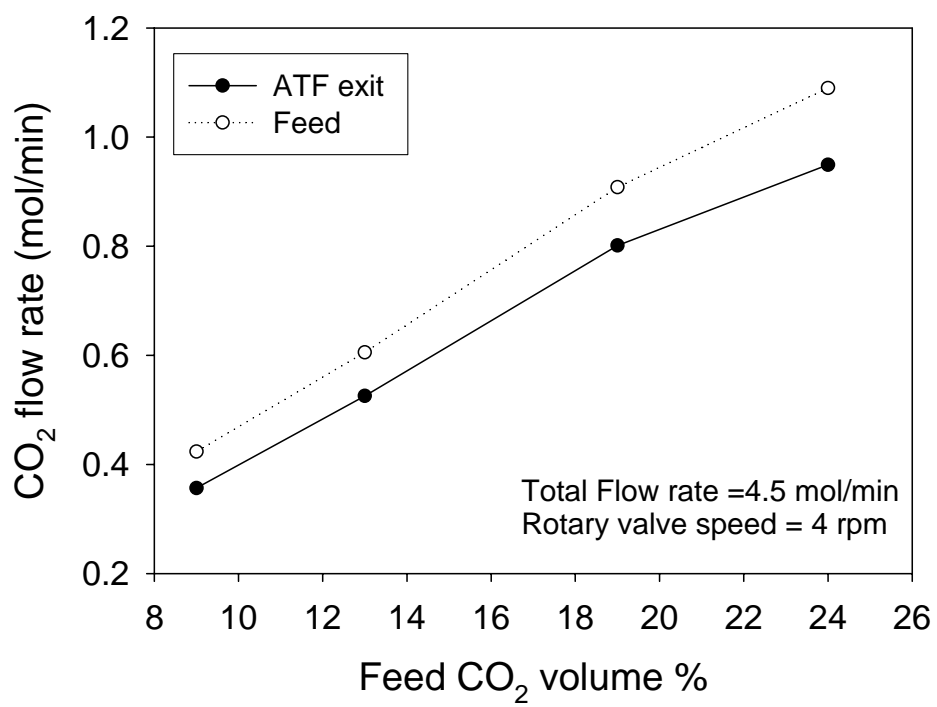
圖五、實驗裝置圖



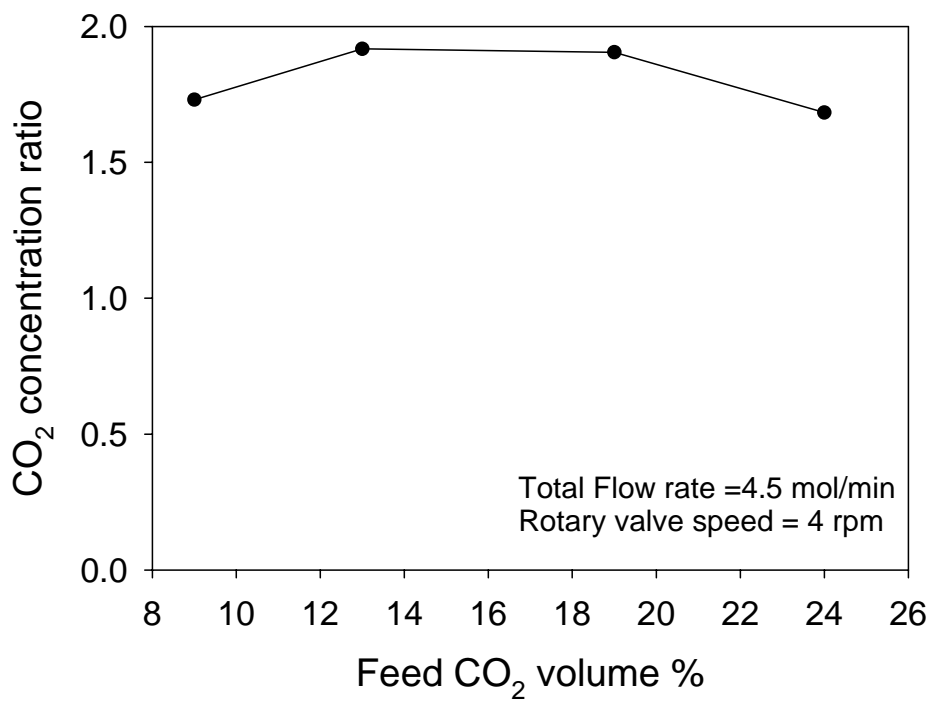
圖六、GC 之二氧化碳校正曲線



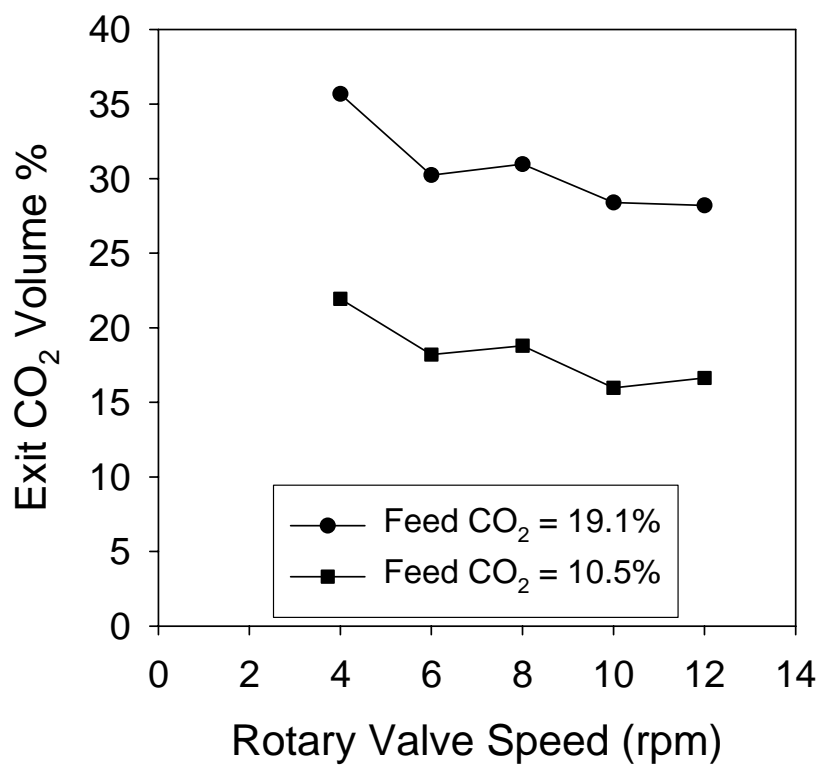
圖七、ATF 之長時間動態吸附效果



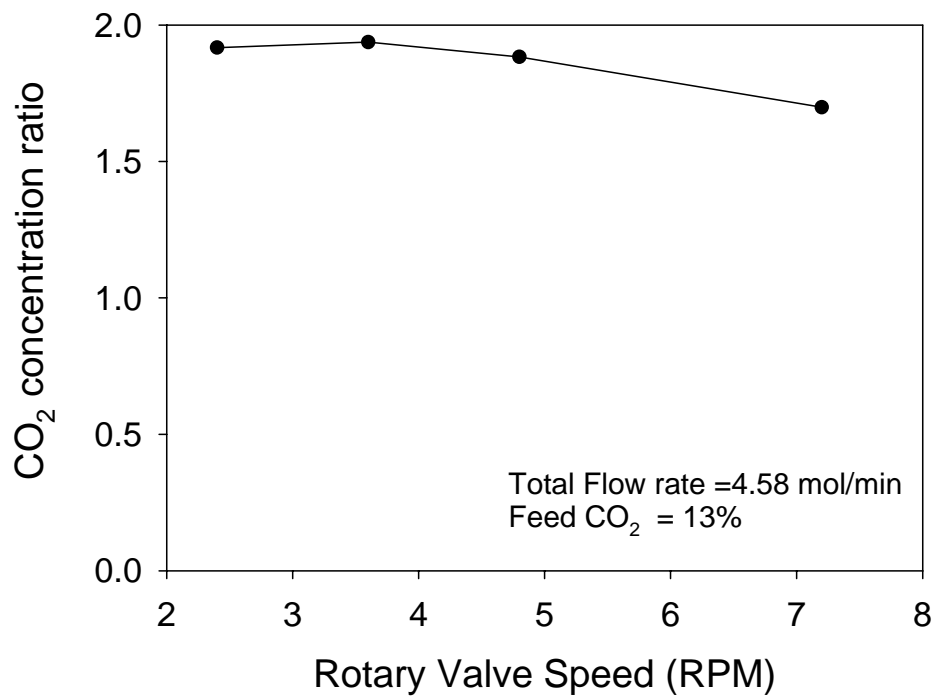
圖八、二氧化碳進料組成對出口二氧化碳莫耳流率的影響



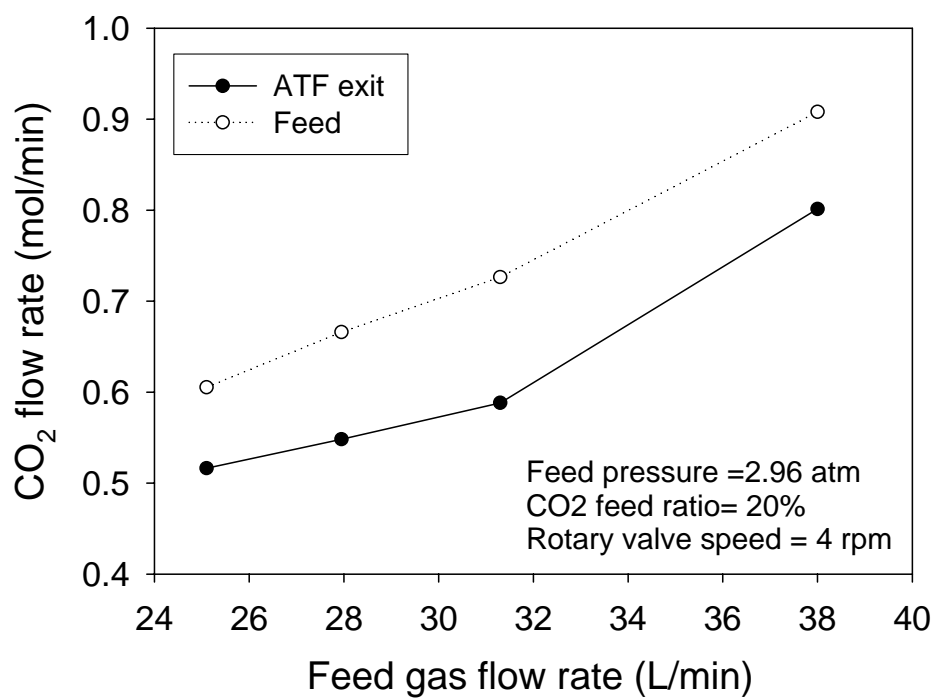
圖九、二氧化碳進料組成對 ATF 不同出口二氧化碳濃度比的影響



圖十、旋轉閥轉速對吸附分離的影響

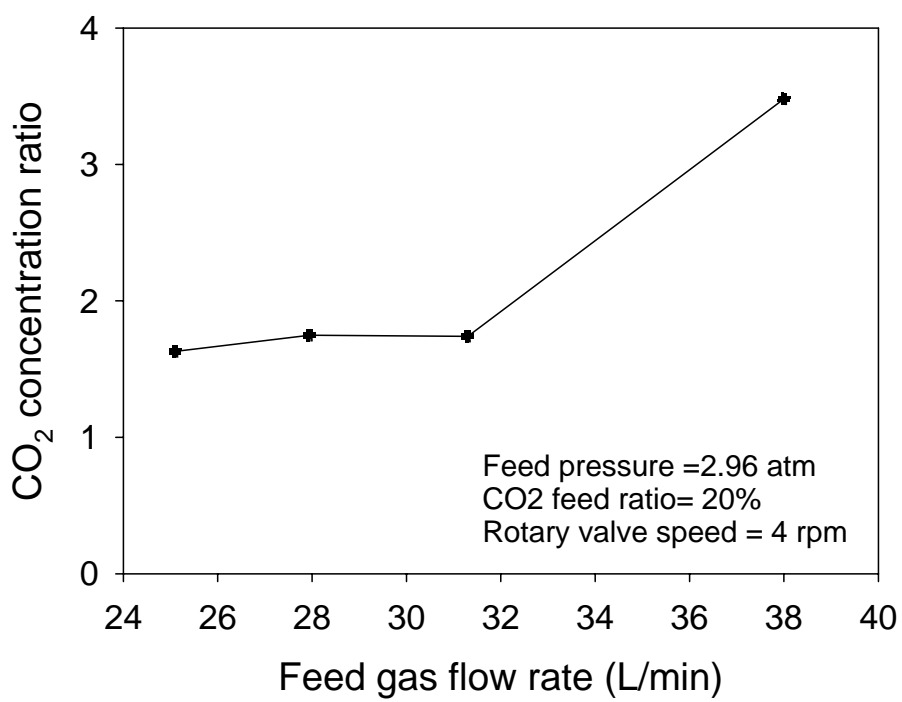


圖十一、旋轉閥轉速對 ATF 不同出口二氧化碳濃度比的影響

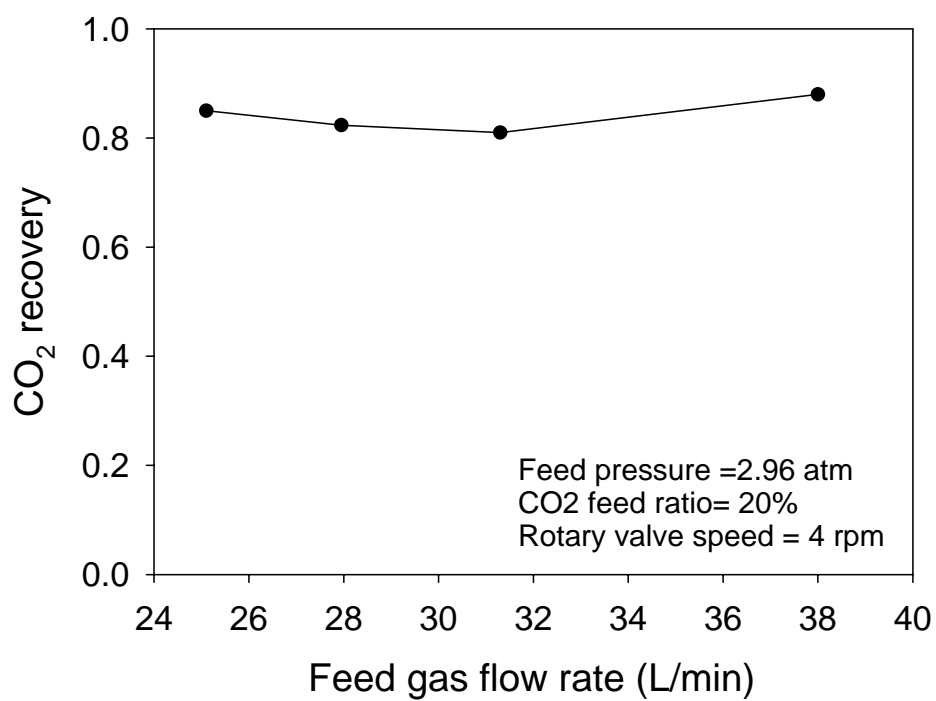


圖十二、進料流速對出口二氧化碳莫耳流率的影響

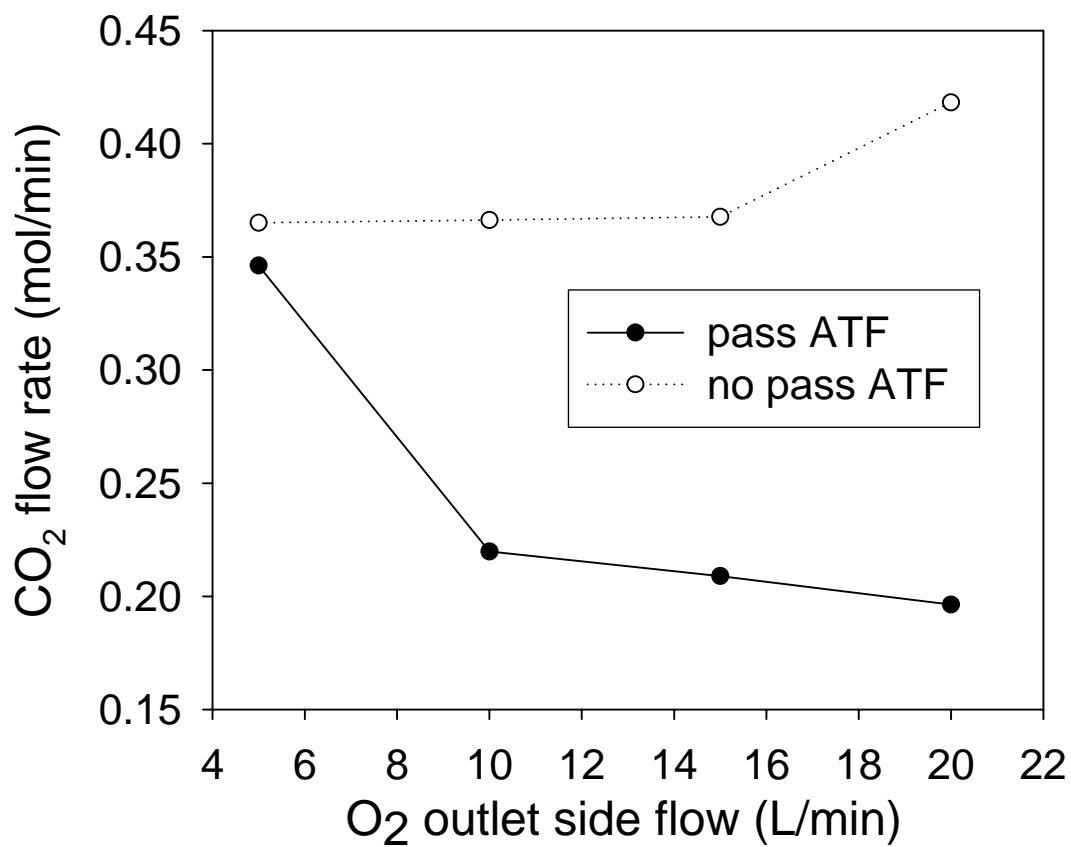




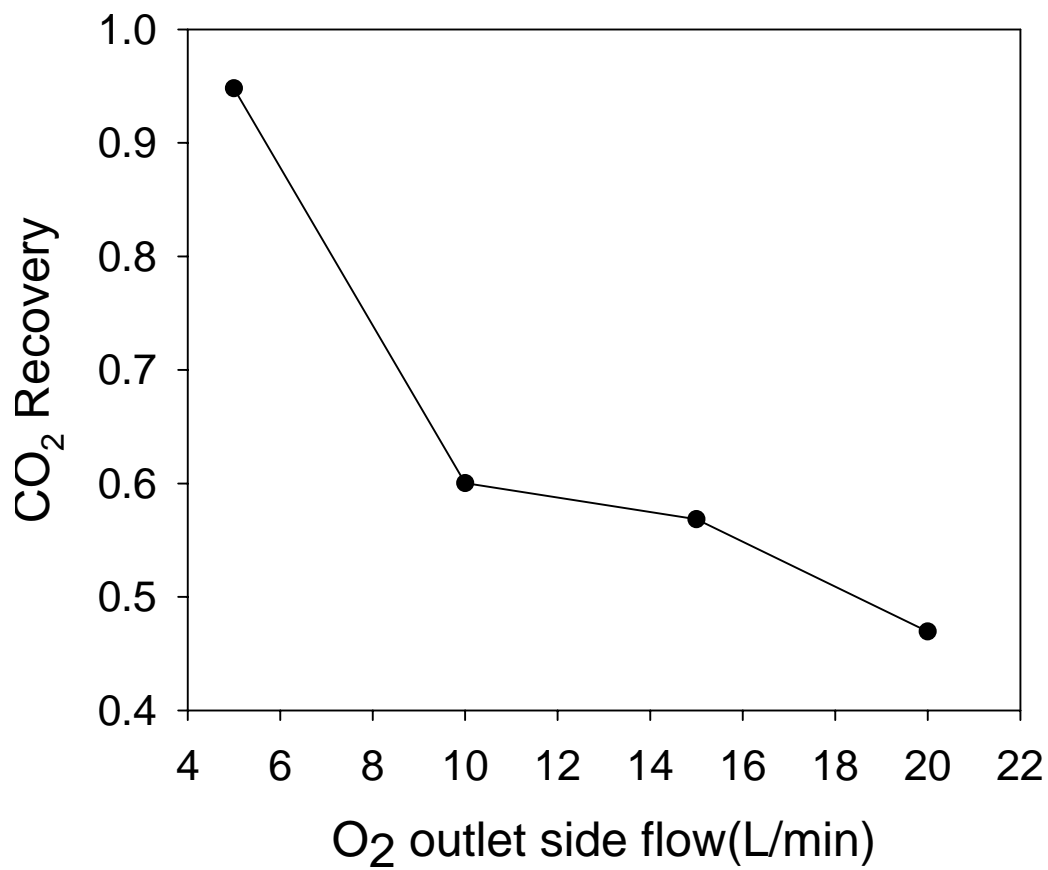
圖十三、進料流速對 ATF 不同出口二氧化碳濃度比的影響



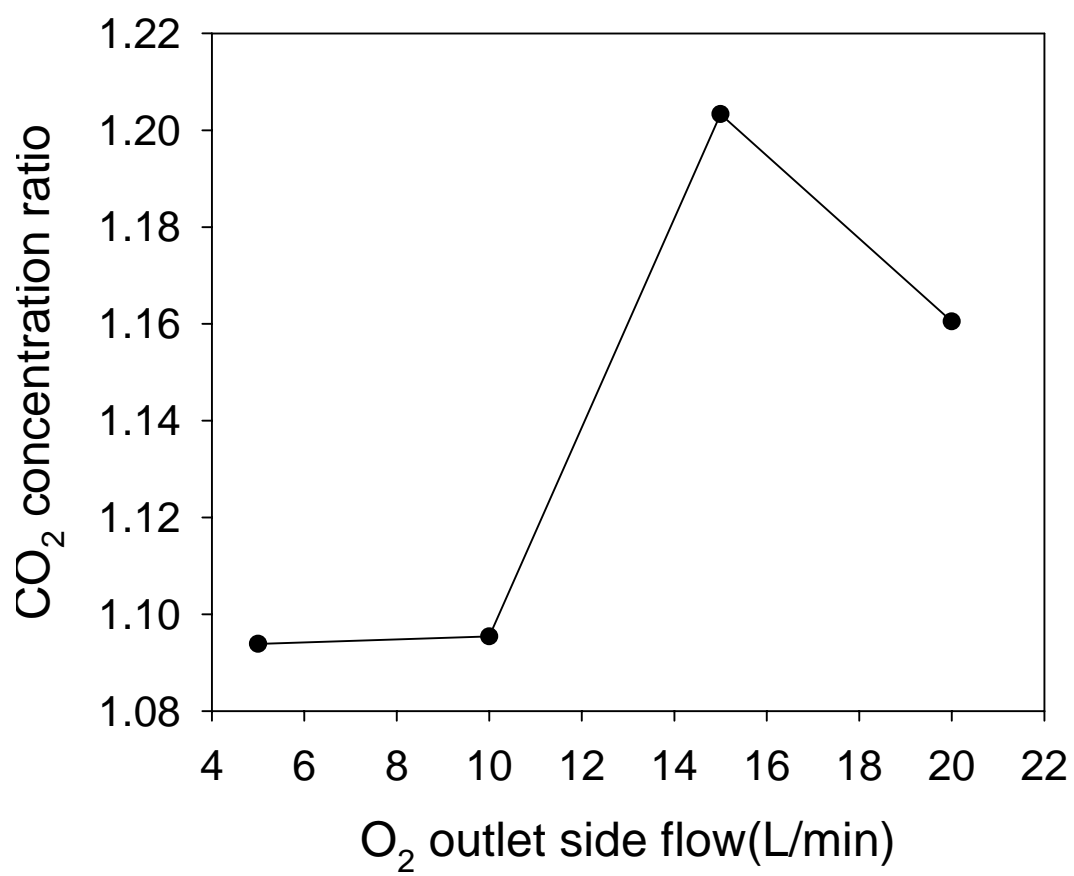
圖十四、進料流速對二氧化碳回收率的影響



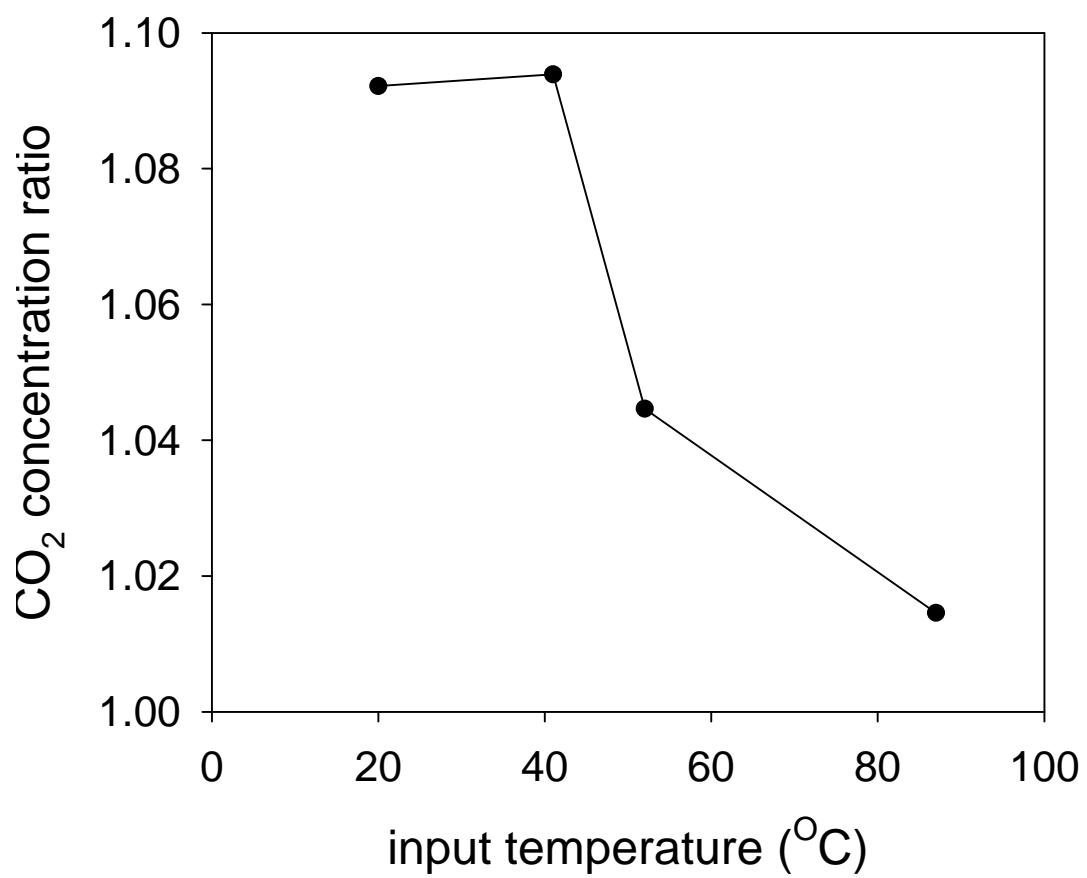
圖十五、不同氧氣出口端流量對二氧化碳出口端回收之影響



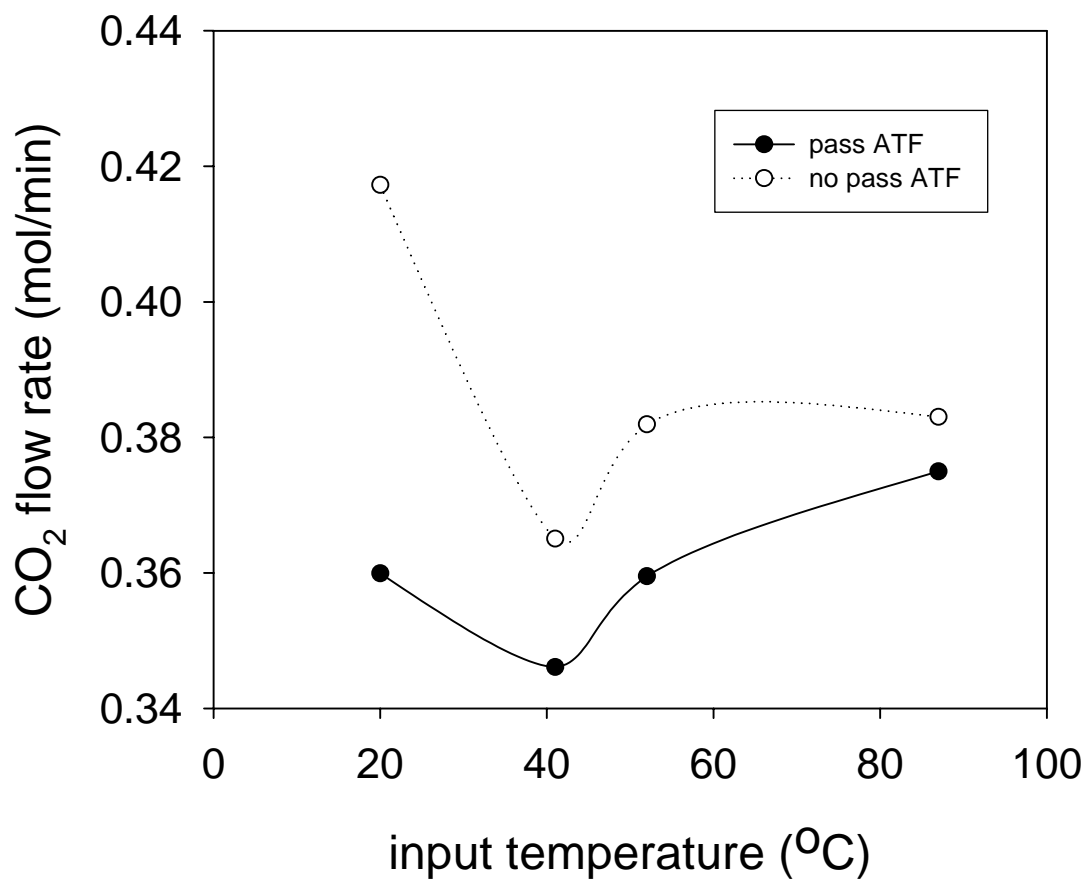
圖十六、不同氧氣出口端流量對二氧化碳回收率之影響



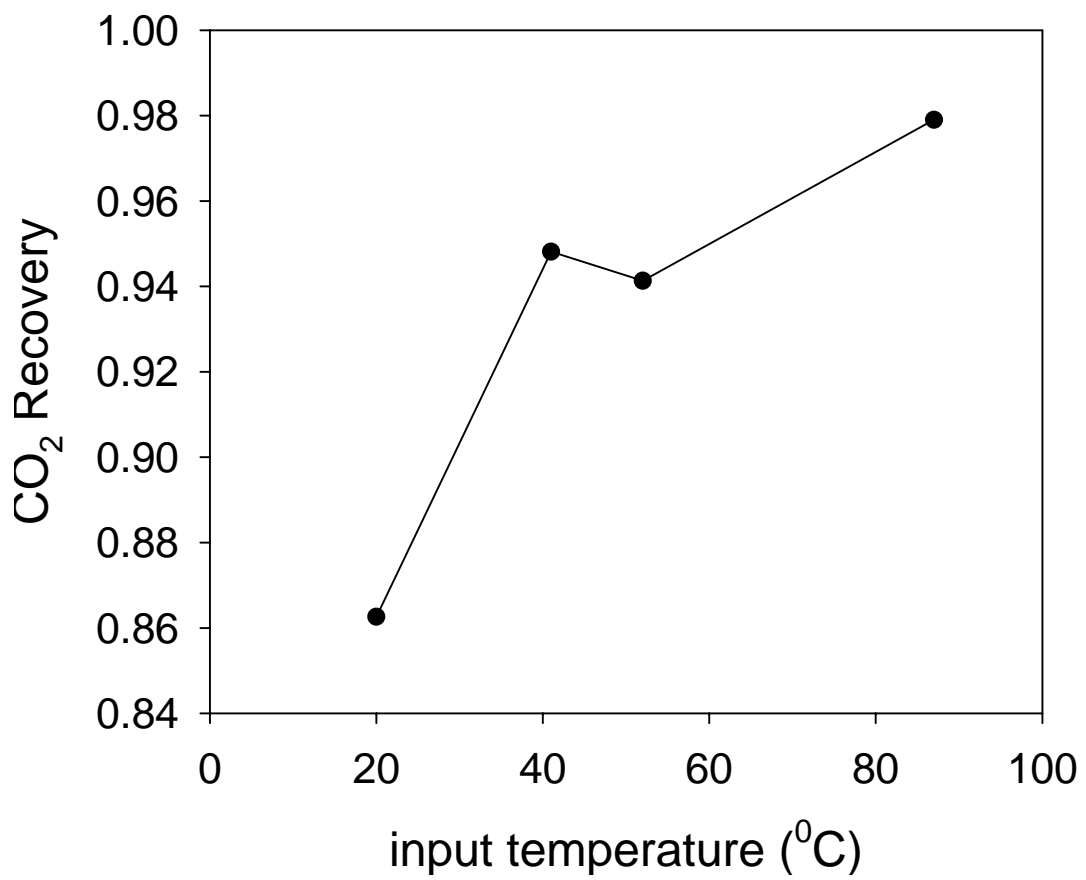
圖十七、不同氧氣出口端流量對二氧化碳濃縮比之影響



圖十八、不同廢氣進料溫度對二氧化碳濃縮比之影響

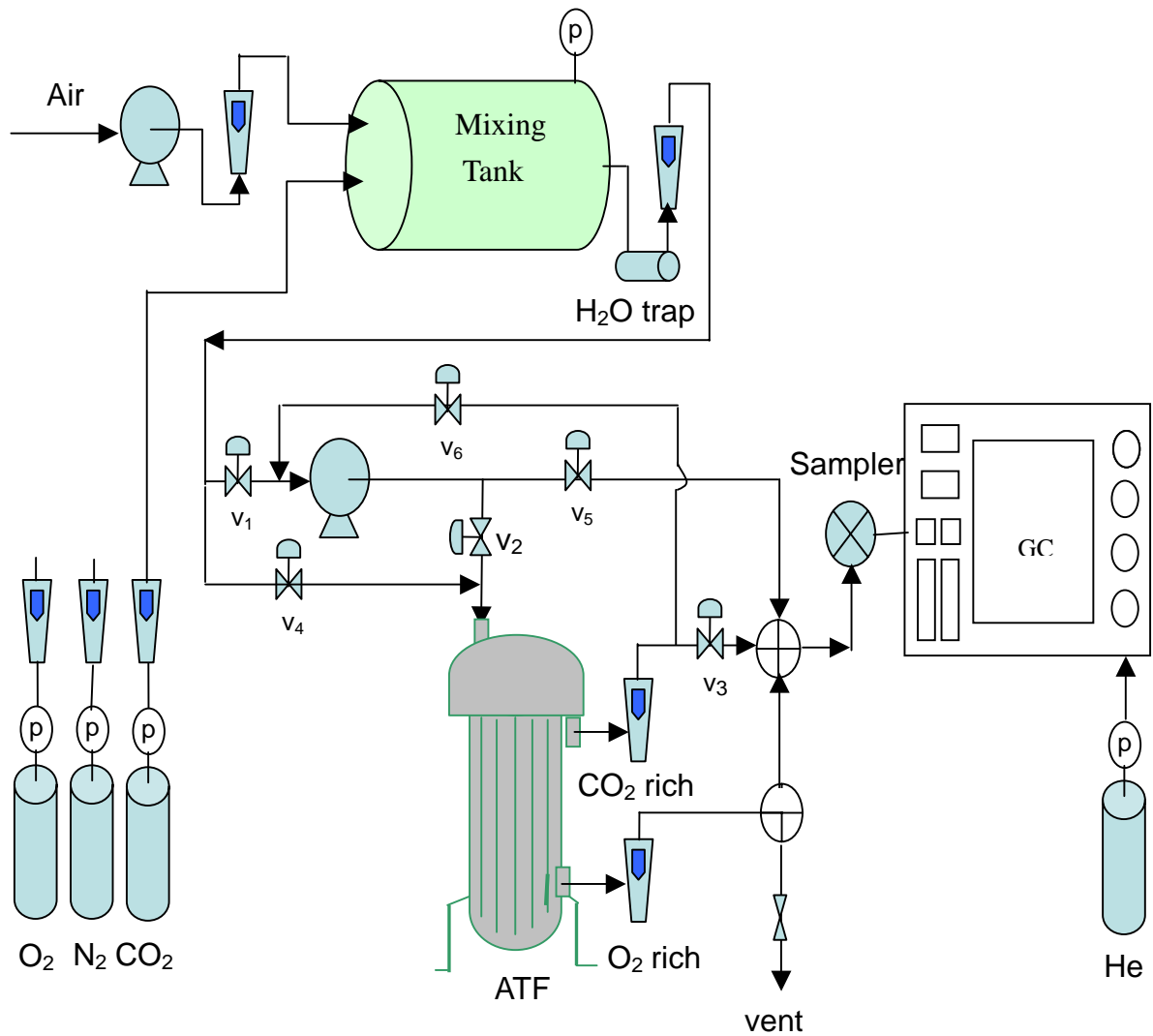


圖十九、不同廢氣進料溫度對二氧化碳出口端回收之影響



圖二十、不同廢氣進料溫度對二氧化碳回收率之影響





$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	Status
1	1	1	0	0	0	Normal Operation
0	0	0	1	1	1	Vacuum Operation
1	0	0	0	1	0	Feed Measurement

圖二十一、改良之實驗系統架構圖

## 計畫成果自評

本計畫執行結果與申請計畫時規劃達成成果如下：

1. 修改 ATF 系統使利用於二氧化碳之回收與分離。
2. 探討各種操作因素，如廢氣成分、廢氣流量、旋轉閥轉速、入口廢氣溫度等對 ATF 於二氧化碳之回收與分離之影響。
3. 修改旋轉閥設計使可以改變操作循環週期。
4. 評估以 ATF 在未更改吸附劑之情形下，使用物理吸附方法進行二氧化碳之回收與分離。

未來適合繼續研究之目標如下：

1. 提昇二氧化碳回收之濃度與濃縮比。
2. 尋找更適當之吸附劑，對二氧化碳低親和性，對水蒸氣有抵抗性，耐稍高溫度(煙道口廢氣)操作之特性等)。
3. 系統放大設計。

## 可供推廣之研發成果資料表

 可申請專利

 可技術移轉

日期：95年1月25日

<b>國科會補助計畫</b>	計畫名稱：以先進技術分餾器回收廢氣中二氧化碳之可行性研究 計畫主持人：陳嘉明 計畫編號：NSC 94-EPA-Z-036-001- 學門領域：化學工程
<b>技術/創作名稱</b>	NA
<b>發明人/創作人</b>	NA
<b>技術說明</b>	中文： 此技術目前仍處於評估與開發階段，ATF 為商業產品，如能更改適當吸附劑，可考慮此技術之實際放大運用。
	英文：
<b>可利用之產業 及 可開發之產品</b>	石化產業，燃煤發電廠，大量排放二氧化碳之工廠。 用以回收與濃縮分離二氧化碳，減少溫室氣體排放。
<b>技術特點</b>	物理吸附方式回收。
<b>推廣及運用的價值</b>	值得研究與開發之技術，如能開發成功，可實際應用於多數相關工廠製程。

1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。