

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

中高溫捕碳劑研製鑑定與反應器測試技術開發研究
Development of Regenerable CaO-based Mixed Sorbent
for CO₂ Capture at Medium-high Temperature

計畫編號：1022001INER034

受委託機關(構)：國立交通大學材料系

計畫主持人：陳三元

聯絡電話：(03)5712121 ext 31818

E-mail address：sanyuanchen@mail.nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：余慶聰

報告日期：102年11月15日

目錄

目錄	I
中文摘要	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	4
一、二氧化碳固態捕獲材料的簡介.....	9
貳、研究方法與過程.....	17
一、Ca _{1-x} -M _x -Al-CO ₃ 混合氧化物粉體研製.....	17
參、主要發現與結論.....	18
一、7:1 Ca-Mg/Al CO ₃ LDH 之基本特性與熱性質.....	18
二、7:1 Ca-Mg _x /Al CO ₃ LDH 之不同 Mg 含量對於 CO ₂ 捕獲趨勢.....	22
三、不同合成溫度及時間對於 7:1 Ca-Mg _x /Al CO ₃ LDH 之影響.....	24
四、二氧化碳捕獲循環迴圈測試.....	25
五、以 Ti 及 Zr 合成 Ca-M/Al LDH 之特性及 CO ₂ 捕獲效能.....	29
六、結論.....	34
肆、參考文獻.....	36

中文摘要

本計畫目的為研發與製備出可適用於中高溫環境(300~500°C)之高效能二氧化碳捕獲劑以應用於固定床/流動床之量化技術。此項研究由於涉及複雜之材料設計、最佳化及改質等技術，其中隱含較為繁複與艱深之學理，如化學程式與熱動力學等，因此藉由已建立的Ca-Al-CO₃ LDH 系統之中高溫捕碳劑進行材料結構與特性改質，意即將 Ca-Al-CO₃ LDH 原有之捕碳溫度範圍從 600~750°C 調整至 300~500°C，且仍具備其優異捕碳效能，並建立其製程最佳化。本研究主要以不同莫爾比例之 3:1 Ca_{1-x}/M_x/Al LDH 與 7:1 Ca_{1-x}/M_x/Al LDH (M=Mg, Zr, Ti)，調控其不同 x 值比例於高溫區間進行二氧化碳捕獲研究。接著分別探討其不同煅燒溫度與合成時間對於二氧化碳捕獲的影響，實驗結果顯示目前仍以 7:1 Ca_{1-x}/Mg_x/Al LDH, x=0.3 於煅燒 600°C 後以 700°C 環境溫度為最適化之參數比例。

關鍵字：捕獲劑，二氧化碳捕獲，煅燒。

Abstract

In this work, development of regenerable CaO-based mixed sorbent for CO₂ capture and applied to fixed bed/fluidized bed technology at medium-high temperature. The study is involved in the design, optimization and modification techniques, which implies more complicated and difficult theoretical evaluation, such as chemical and thermal dynamics programmed. By modifying material structure and characteristics based on high-temperature (600~750°C) Ca-Al-CO₃ LDH system, we expect to develop the intermediate-temperature (300~500°C) CO₂ sorbents. In this study, with different molar ratio of 3:1 and 7:1 Ca_{1-x}M_x/Al LDH (M = Mg, Zr, Ti) was synthesized, in which, different x values also be control for carbon dioxide capture research. However, the effects of different calcination temperatures, and the synthesis time for carbon dioxide capture is discussion. The experimental results show that the 7:1 Ca_{1-x}Mg_x/Al LDH, x = 0.3, after calcination at 600°C and absorption at 700°C is optimized parameters.

Keywords : sorbent, carbon dioxide capture, calcination

計畫參與人員：陳三元、張博學、盧俞伶

所屬單位：國立交通大學材料系

壹、計畫緣起與目的

全球氣候溫暖化的問題，是世界各國相當關注的目標，當所有減量策略都緩不濟急時，二氧化碳捕捉及封存(Carbon dioxide Capture and Storage, 簡稱 CCS)為新能源技術尚未實現前之可行措施。CCS 於 2005 年被聯合國之 IPCC 組織評估為可行方式之一，預期採用 CCS 可降低 CO₂ 減量成本的 30% 以上。然而儘管 CCS 已於 2008 年被富比世 (Forbes) 列為投資顧問看好之十一項新興科技產業之一，卻至今未被正式商業化，如何降低其成本效益為 CCS 技術是否成功之關鍵，因此 CCS 亦被美國國家工程學院評估為本世紀 14 項科技大挑戰之一。IPCC 推估，到 2100 年時，全球排出的二氧化碳中，有 220-2,200 GtCO₂ 噸是「可捕捉回收」的。若依歐洲碳排放交易市場 \$40USD/噸 CO₂ 之交易價來評估，則估計全世界 CO₂ 減量技術之產值將達 8,800~88,000 億美元。而依我國能源會議規劃，單僅工業部門於 2025 年須至少減少 160 百萬公噸之 CO₂ 排放，若再包括火力發電廠之 CO₂ 排放減量，若換算其 2025 年之碳排放交易價值將超過 100 億美金以上。

儘管美國這個能源消耗大國雖沒有加入簽署，但仍積極執行各項技術研發工作，美國能源局也針對 CCS 技術建立技術藍圖，並預估

CCS 技術在 2020~2025 年時將可逐漸商業化。因此 CO₂ 減量技術勢在必行。依文獻回顧資料，在眾多之 CO₂ 捕獲技術中，吸收、吸附與薄膜三大類技術應為目前較為可行之技術。為了大幅降低二氧化碳的排放量，各先進國家紛紛致力於減少溫室氣體排放、節能科技與減碳技術的相關研究，是目前世界各先進國家面對未來永續發展的目標而積極進行的研究領域，對於能源始終仰賴進口且大量使用化石能源的台灣而言，無疑是最迫切需要的減碳技術。因此，如何捕捉自工廠產出的二氧化碳且再利用，以減少大氣中的二氧化碳含量，乃為當今最重要的任務。

在中低溫(300-500°C)下，發展從混合氣體中分離二氧化碳的薄膜或吸附劑對於減少二氧化碳的排放和以二氧化碳作為化石合成原料的火力發電場或煉鋼場來說，可是相當重要的。然而，到目前為止，極少數有可以滿足在中低溫下分離二氧化碳的吸附劑或薄膜。過去在本研究實驗室，曾針對中高溫(500-700°C)CO₂ 補捉，以鈣-鋁層狀水滑石(Ca-Al LDH)材料系統等氧化物為主，進行深入的研究，以奈米多孔性材質合成，及強化奈米微粒結構複合材料等作為研究主題，來進行奈米粉體及多孔結構之二氧化碳吸附劑之研製。至今已累積相當多的經驗，不僅將這方面的研究發表於學術期刊上同時

也協助核能研究所進行專利的申請。過去對於 CO₂ 在低溫低壓的捕集，雖然可以在燃燒後下使用溶劑完成，但是管件腐蝕、溶劑揮發及再生能量高為缺點。例如商用 Selexol 製程約有 6% 能量損失，但利用耐中低溫的固體吸附劑則無上述缺點，具有高的效率及較低成本。同時可藉著中低溫所產生的能量來進行 CO₂ 轉化合成，將使得捕集程序與能源效率得到更佳的組合。因此這中低溫 CO₂ 捕集之吸附劑開發，則更顯得重要。

層狀水滑石(Layer Double Hydroxides, LDHs)是由帶正電荷的層狀金屬薄片，陰離子為了要平衡電荷，而插入薄片中，形成層層堆疊結構。LDH 的應用範圍廣泛，除了如：催化劑的使用、污染水質的吸附劑、藥物釋放；近年來更發現其煅燒後的氧化物可被用於對二氧化碳的捕捉。其捕獲溫度範圍乃為低溫範圍(200°C 以下)的捕獲，以 Mg-Al LDH 為主，其最大缺點乃為捕獲效能不足，而中高溫範圍(600~750°C)的捕獲則以 Ca-Al LDH 為主。由先前計畫配合，本研究室乃建立一套完整的 Ca-Al LDH 粉體之製程與捕獲技術，雖然其粉體捕獲效率優異且穩定性高，但為使本研究材料擴大其應用領域之功能性且更符合實際產業應用，因此，本研究水滑石(Hydrotalcite, Htlts)類吸附劑為層狀結構，Al、Mg 離子藉由 CO₃²⁻ 及 OH⁻ 鍵結，利

用具有微孔層間的金屬離子來進行 CO₂ 吸附，同時可以利用不同金屬離子的置換或組成的改變，來調控不同適用溫度之最大優勢。本研究將針對中低溫製程燃燒後捕集 CO₂ 需求，研製適用於溫度 300-500°C 之固體中溫吸附劑。吸附劑成份包含鹼性金屬 Mg, Ca, Sr, 與 Al 形成之層狀結構氧化物，並加入 LiCl 與 SnCl₄ 等作為促進劑，探討吸附劑特性與結構解析，以建立中溫 TGA 吸附 CO₂ 熱力/動力參數，並進一步探討及評估 CO₂ 吸附與能源轉換研究。同時在本計畫，將以化學合成法來進行奈米粉體的合成的研究，並進一步探討 (CaO,MgO)-based LDH 多孔材料研製，改變其化學組成、合成溫度、燒結溫度、不同比例的結構，來分析其對二氧化碳的吸附特性與機制，並建立其製程最佳化參數。最後搭配已有的再生程序技術，發展一個可在中高溫(300~500°C)下捕獲二氧化碳且具備高捕獲效率及高穩定性與再生再利用之效能的新穎式複合材料。

目前中高溫環境(600°C~750°C)普遍所使用的 CaO 捕碳劑，其捕獲效率約為 70 wt% 仍屬最為優異。然而；最大缺陷乃於於幾次捕獲循環迴圈後捕獲量則大幅下降至 30 wt%，雖然已成功研發出 Ca/Al LDH 捕碳劑，且搭配再生程序既可克服上述之捕碳劑因燒結作用而捕獲效能劣化之趨勢。但是上述兩種捕碳劑皆只是用於 600°C~750°C，

為了使其捕碳劑不應受限於環境溫度之限制且能夠擴大其應用領域之功能性皆更能符合實際產業應用，因此，本研究將承續 Ca-Al LDH 系統，利用摻雜第三成分之物質(觸媒)，藉由材料結構設計與其特性之改質以瞭解觸媒活性與材料捕獲熱力/動力學間的相互關係，進而研發出可將 Ca-Al LDH 原有之捕碳溫度範圍 600~750°C 調整至 300~500°C，且仍具備其優異捕碳效能與穩定性，以求更加全面化之應用領域，並建立其製程最佳化參數。然而，為日後落實於產業界之應用，因此必須對捕獲劑造粒技術通盤了解，故擁有良好的機械強度、耐磨耗性、高 CO₂ 捕獲能力之捕獲劑是本研究所追求之目標，並且針對粉體與黏著劑的比例、噴霧水滴大小、水總量、反應時間、煅燒溫度及時間之相互關係建立其造粒技術之參數，再藉由流體化床分析，如水蒸氣含量、進量速率與溫度及操作壓力對於粉體結構及二氧化碳捕獲的影響。最後搭配已有的再生程序技術，發展一個可在中高溫(300~500°C)下捕獲二氧化碳且具備高捕獲效率及高穩定性與再生再利用之效能的新穎式複合材料。除此之外，致力於推廣至工業界如發電廠或鋼鐵廠等相關工業進行二氧化碳捕獲/再利用的可行性，以利產學合作達到共享的成果。

一、 二氧化碳固態捕獲材料的簡介

(一) 低溫固態吸附劑

1. 含碳基吸附劑對二氧化碳的吸附效果為物理性且吸附力較弱，使得此類材料對於溫度敏感並且二氧化碳選擇率低。

2. 沸石因 Al 原子在 Si 基之分子篩上，使得整體骨架帶負電荷，再由孔洞中可交換之陽離子補償(通常為鹼金屬陽離子)，使電荷平衡。因這些結構特性，使得沸石可吸附許多氣體分子，包含二氧化碳這類酸性氣體分子。

3. 金屬有機骨架複合物是由過渡金屬離子以及有機配位基組成之三維延伸網狀孔洞材料，孔洞大小範圍由 3 Å-20 Å，其巨大結構以及化學差異性，在氣體儲存、陰離子交換、分子分離與觸媒領域有極大的應用潛力。

4. 鹼金屬碳酸鹽類吸附劑，50-100°C 為其有效吸附溫度範圍，120-200°C 為其脫附範圍。當反應溫度增高時，吸附二氧化碳效率將減低，而不同之 CO₂ 以及 H₂O 濃度對於二氧化碳之吸附效率亦有些微影響。

5. 胺類固態吸附劑為具有 NH_x 基團之有機或高分子，可於低溫環境下藉由化學與具酸性之二氧化碳鍵結，但因液態胺類二氧化

碳吸附劑需要高能量才能使得材料能回復而重複使用以及長期使用下容易腐蝕管線，導致二氧化碳吸收設備損壞。

(二) 中高溫固態吸附劑

1. 鹼性陶瓷材料(Alkali ceramic based adsorbents)

整合目前相關文獻得知，Pannocchia 等人，利用不同比例之 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 摻雜 Li_2ZrO_3 於 $500\text{-}600^\circ\text{C}$ 進行捕獲 CO_2 ，其最大量約為 25 wt%。Quinn 等學者，以 Li_4SiO_4 為捕獲劑於 550°C 進行 CO_2 捕獲，最大量為 26 wt% (5–6 mmol/g)。上述團隊雖然具有不錯之 CO_2 捕獲效能，但捕獲溫度乃礙於高溫區間。

2. 層狀水滑石

近年來，層狀水滑石(layered double hydroxides LDHs)，又稱為 hydrotalcite-like compounds (HTLcs)，因其廣泛的功能性而獲得許多關注，其化學式為 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot (n\text{H}_2\text{O})^{x-}$ ， M^{2+} 與 M^{3+} 分別為二價、三價陽離子， A^{n-} 為補償陰離子根。其結構為帶正電的 brucite-like $[\text{M}(\text{II})(\text{OH})_2]$ 層狀結構，層間插入補償陰離子根。 M^{2+} 、 M^{3+} 佔據層內八面體中心位置，其頂點由 OH 基所構成，如圖 1 所示。

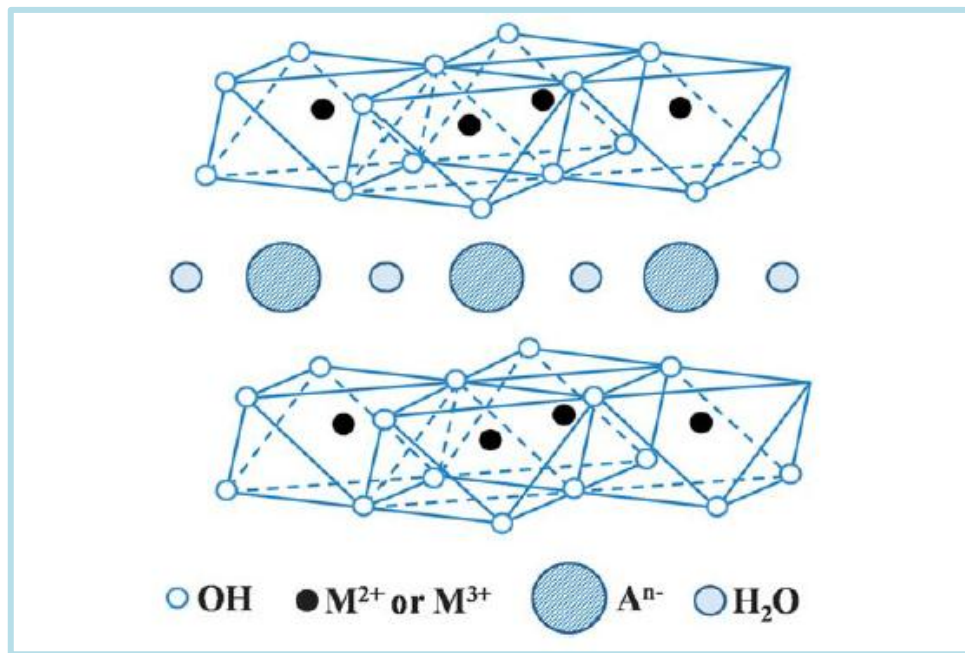
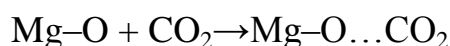


圖 1、LDH 結構示意圖。

一般而言，LDH 二氧化碳捕獲劑於中高溫度條件下(200-500 °C)有中等程度的二氧化碳捕獲量(<10 wt%)，而 LDH 也擁有吸/脫附動力快和穩定性佳的優點。此類陶瓷材料當中以 Mg-Al-CO₃-LDH 為中溫區捕獲之代表。

Hutson 等人探討不同的二價金屬離子(Ca²⁺、Mg²⁺)及不同的補償陰離子根(CO₃²⁻、Fe(CN)₆⁴⁻、Cl⁻和 ClO₄⁻)對二氧化碳捕獲的影響。而 Mg-Al-CO₃-LDH 有最高的 basic site density (692 μmol g⁻¹)，利於對二氧化碳的物理吸附，總吸附量為 2.29 mmol g⁻¹ (10.1 wt%)，而 Ca-Al-ClO₄-LDH 物理吸附特性差，主要以化學吸附為主，二氧化碳總捕獲量為最高的 3.55 mmol g⁻¹ (15.6 wt%)。

在Mg-Al-CO₃ LDH系統中，由Ram Reddy團隊研究煅燒溫度對二氧化碳吸附量之影響得知，400°C為Mg-Al系統二氧化碳吸附量最大值之煅燒溫度，其吸附作用式為下列化學式所示。



Mg-O 與二氧化碳之間的作用力大於二氧化碳與 Zeolite 之間的作用力但又比鹼性金屬氧化物之作用力弱，才使得此類別的吸附劑作用範圍落於中溫區。Wang 研究團隊進行了結構的修飾將 Mg²⁺換成 Co²⁺、Ca²⁺，因為 Co 可以促進煅燒階段的 decarbonation 反應，讓樣品在 550°C 的煅燒溫度下幾乎可煅燒完全以利於化學吸附，因此 Ca-Co-Al 系統具有最好的捕獲二氧化碳能力。

3. 鎂基捕獲劑

相較於氧化鈣，氧化鎂的二氧化碳捕獲溫度(<200°C)與再生溫度(~500°C)較低，因此在能量上的需求也較氧化鈣低，但是純氧化鎂的捕獲劑其二氧化碳捕獲量相當低(~2 wt%)。酸性的二氧化碳會與鹼性的 O²⁻ site 反應並被吸附，O²⁻ site 鹼性的強弱由配位數決定，在氧化鎂晶體邊緣及角落的低配位數 O²⁻ 其表面鹼性較高，利於吸附弱酸性的二氧化碳。因此近期氧化鎂基材捕獲劑相關研究多致力於增加其表面積。Xiao 團隊提出一個由 MgCO₃ 及 K₂CO₃ 組成的混合捕獲劑，於 375°C 將 CO₂ 捕獲量提升至 8.55wt%。由圖 2XRD 分析得知，CO₂

捕獲後生成新產物 $K_2Mg(CO_3)_2$ ，捕獲量的提升來自於增加了 CO_2 的化學吸附。然而， K_2CO_3 會阻塞捕獲劑的孔洞，使得捕獲劑的孔洞性變差，因此 K_2CO_3 有一最佳添加量。

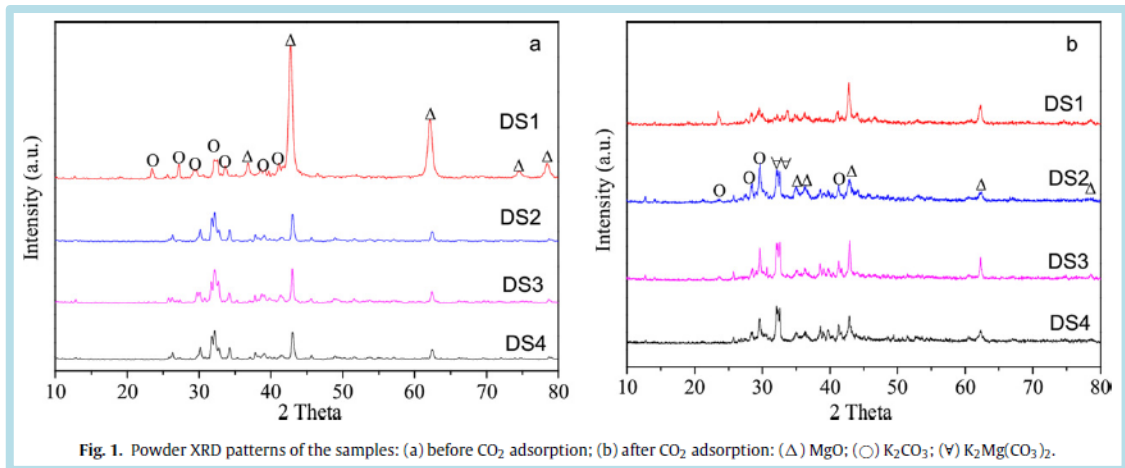
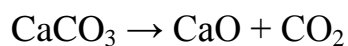
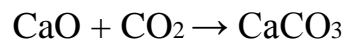


Fig. 1. Powder XRD patterns of the samples: (a) before CO_2 adsorption; (b) after CO_2 adsorption: (Δ) MgO ; (\circ) K_2CO_3 ; (∇) $K_2Mg(CO_3)_2$.

圖 2、煅燒後及 CO_2 捕獲後的 MgO/K_2CO_3 捕獲劑 XRD 分析。

4. 鈣基捕獲劑

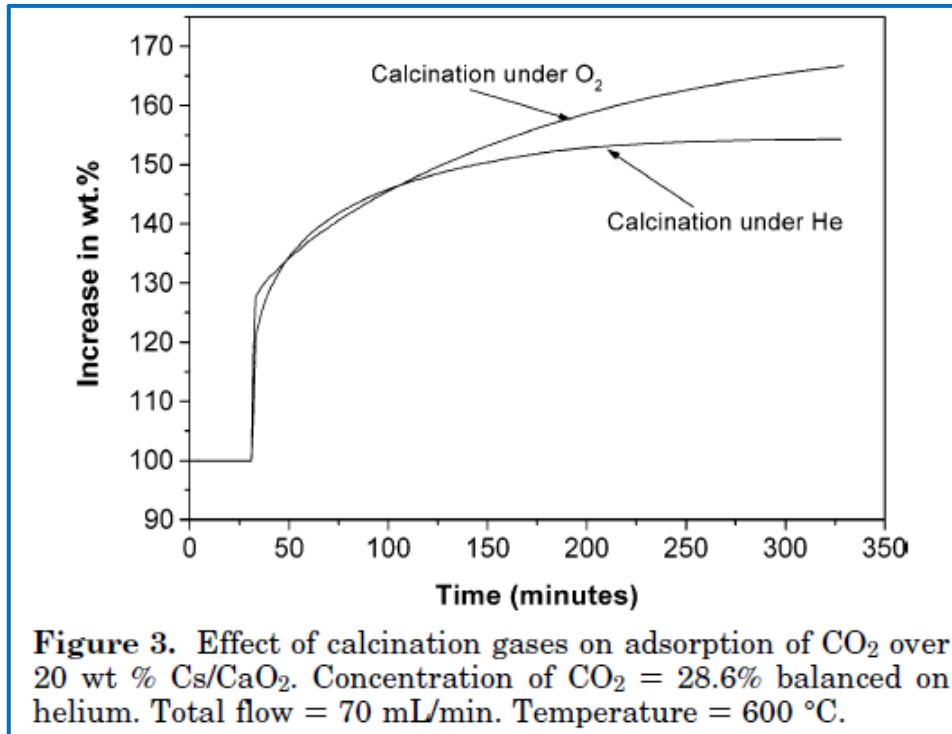
基於吸附量、吸附速率及成本上等各種考量，氧化鈣是目前最被廣泛使用作為二氧化碳捕獲劑之來源。而氧化鈣通常從石灰石中取得，石灰石礦物(Limestone)的價格低廉且分布廣泛，可應用於高溫吸/脫附二氧化碳，吸附溫度範圍通常為 $600-700^\circ C$ 之間，而脫附溫度通常高於 $900^\circ C$ ，其化學反應式如下：



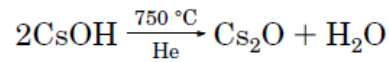
於高溫條件下，鈣基捕獲劑可達到最佳的二氧化碳捕獲效果，但將鈣基捕獲劑應用在中高溫條件進行二氧化碳捕獲時，其捕獲效果

仍優於其他基材的捕獲效果。

整合目前相關文獻得知，Roesch 等人，利用 CaO 為基材混摻不同含量的 CsOH，於不同溫度區間測試二氧化碳捕獲量。由 XPS 結果指出，二氧化碳的吸附較傾向發生在 Cs₂O 而非 CaO，因 Cs₂O 表面的鹼性(surface basicity)較強，利於吸附弱酸性的 CO₂。而 Roesch 團隊隨後探討粉體煅燒之氣氛，實驗結果得知，用氬氣煅燒，CsOH 是進行 dehydration 反應生成 Cesium oxide Cs₂O。用足夠的氧氣煅燒則是完全氧化，經 XPS 確認生成物為 Cesium superoxide CsO₂，因此，捕獲劑於氧氣環境下進行煅燒乃具有較優異之捕獲效能，如圖 3 所示。由圖 4 結果指出，於高溫 600 °C 下的捕獲量為 66wt%，而與本研究相關之捕獲溫度範圍(450°C)，最大捕獲量約為 32wt%，優於前述其他種類基材的二氧化碳捕獲劑。



Dehydration:



Oxidation:

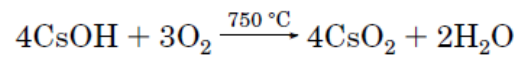


圖 3、不同煅燒氣氛對於 CO₂ 捕獲之影響。

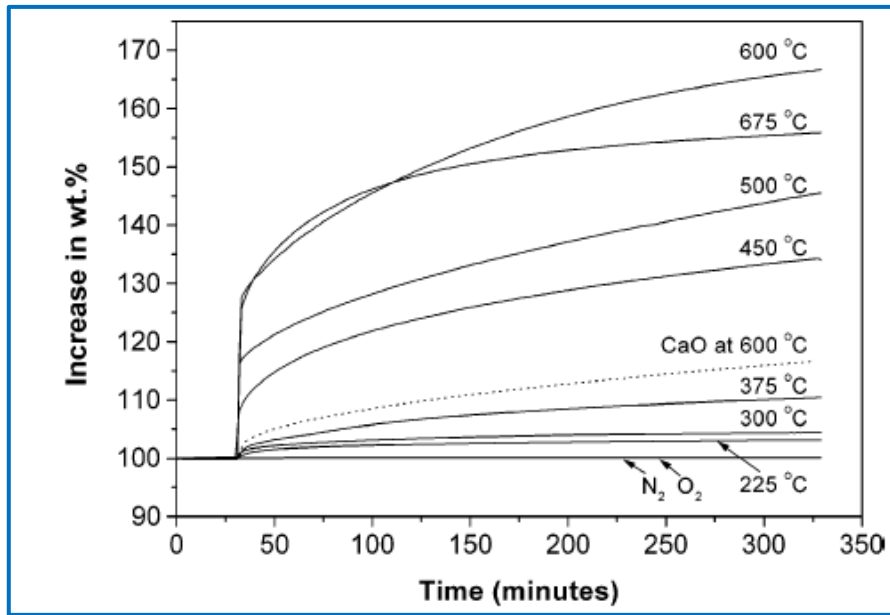


圖 4、不同溫度對於二氧化碳吸附的影響。

貳、研究方法與過程

一、 $\text{Ca}_{1-x}\text{-M}_x\text{-Al-CO}_3$ 混合氧化物粉體研製

擬先利用現有設備，以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作為層狀陽離子來源， Na_2CO_3 、 NaOH 作為層間陰離子來源，並作為調控 pH 值之反應溶劑，利用低溫均相沉澱法藉由離子置換程序進行合成，來調配不同(Ca,M)/Al 比例溶液之層狀雙氫氧化化合物，(M=Mg, Ti, Zr)。其合成示意圖如下所示：

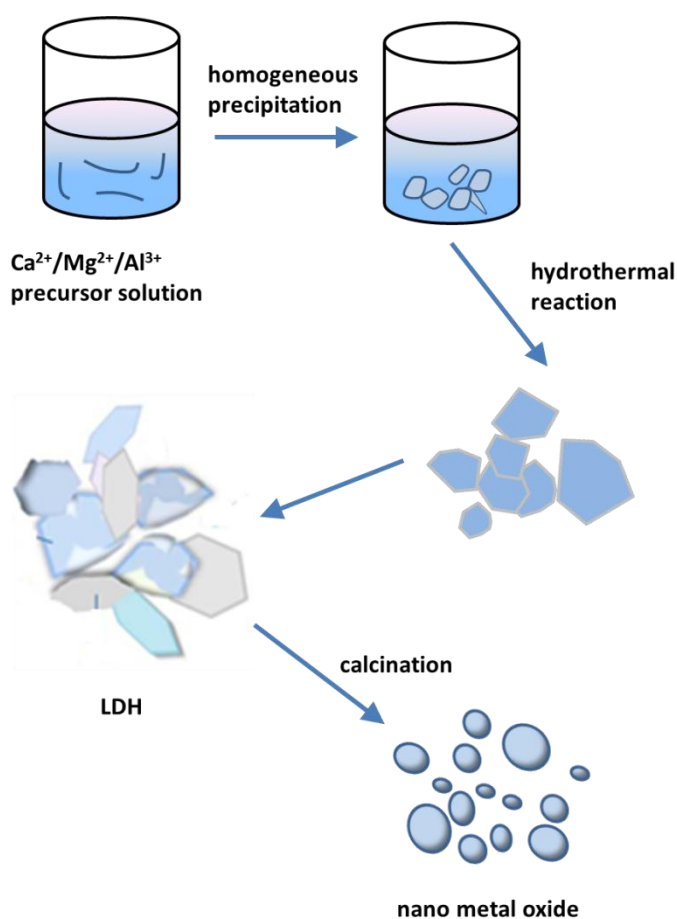


圖 5、實驗合成流程圖。

參、主要發現與討論

一、7:1 Ca-Mg/Al CO₃ LDH 之基本特性與熱性質

以水熱法合成 Ca-Al LDH 的方式，於實驗過程中添加 Mg²⁺ 離子，以達中高溫捕獲及抗劣化之效能。實驗過程中乃利用離子置換法導入不同比例含量的 Mg 離子插層至 LDH 金屬離子層中，分別與 Ca²⁺ 與 Al²⁺ 離子鍵結反應，以發展適用於中高溫之 CO₂ 捕獲劑。以 XRD 鑑定其不同莫耳比例與 Mg 含量 Ca-Mg/Al CO₃ LDH 之結構。

3:1 莫耳比之 Ca-Mg/Al CO₃ LDH 中高溫捕獲劑結構。由圖 6 觀察得知，隨著 Mg 含量的增加其皆具有 (003)與(006)的 LDH 特徵結構，且 Ca(OH)₂ 隨之增加，而 LDH 特徵結構(003)與(006)隨之減少，另外，(006)的位置乃朝向大角度位移，研判此現象乃因 Ca-Al LDH 結構中亦有 Mg-Al LDH 產生所導致，意即 Ca-Al 及 Mg-Al LDH 結構並存。以較少 Mg 含量之 Ca-Mg_{0.05}/Al CO₃ LDH 藉由 SEM 觀察其粉體形態，剛合成好之粉體則具有 Ca-Mg_{0.05}/Al CO₃ LDH 之六角平板特徵型態，此與 XRD 之結果趨勢雷同。將此粉體經 700°C 高溫煅燒後，觀察其粉體形貌，亦可發現六角平板特徵結構型態完全崩塌呈現分散粉體狀態，其粉體粒徑約為 200~300 nm。

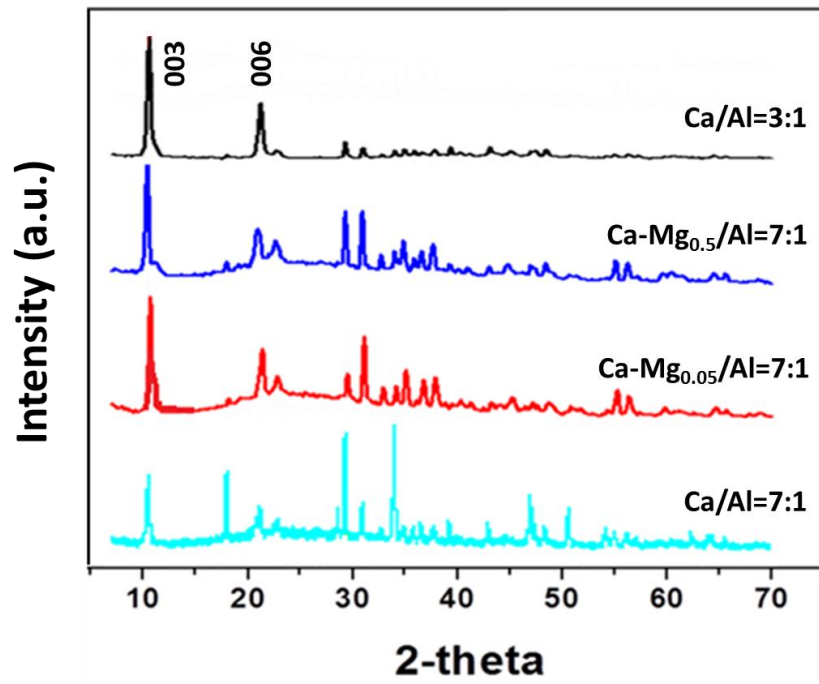


圖 6、不同莫耳比例與 Mg 含量 Ca-Mg/Al CO₃ LDH 之 XRD 結構鑑定圖。

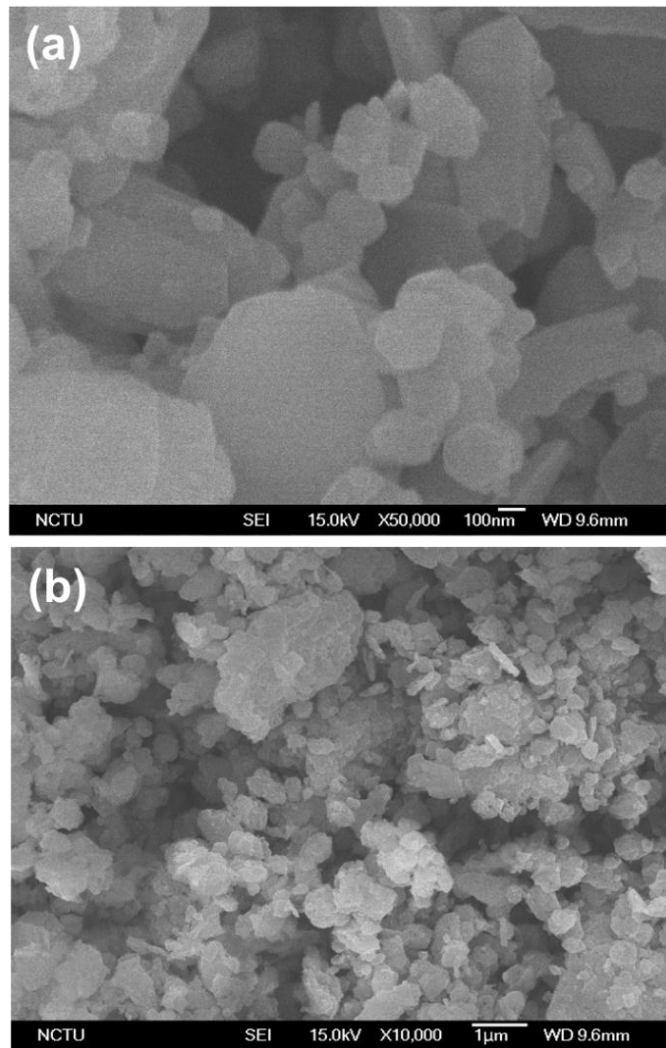


圖 7、7:1 Ca-Mg_{0.05}/Al CO₃ LDH 之 SEM 圖(a)未煅燒與(b)煅燒後。

本研究將設計藉由摻雜第三物質的實驗，去探討是否可改變捕獲劑的熱穩定性質而提升 CO₂ 在中高溫的捕獲能力。此階段之實驗乃以總莫耳數 7:1 之 Ca-Mg_x/Al CO₃ LDH，以調控不同 x 值之樣品進行熱性質分析，其結果如圖 8(a)及(b)所示，加熱條件為以每分鐘上升 1 °C 的升溫速率，分別在氮氣及二氧化碳下加熱，實線為含 Mg 的樣品熱分析結果，虛線則為不含 Mg 的樣品熱分析結果。

由室溫到 200°C 的區間，重量損失主要來自於水的散失，200°C 以上，樣品的主相醋酸鈣開始轉換成碳酸鈣，在 500°C 以上，碳酸鈣則開始轉換成氧化鈣。由(a)圖所示，在相同的溫度比較之下，7:1 含 Mg 比沒有 Mg 含量的重量損失略高一些。而(b)圖 7:1 Ca-Mg_{0.5}-Al LDH 在溫度 200-400°C 之間、400-800°C 兩個溫度區段，重量下降的趨勢和 7:1 Ca-Al LDH 及 7:1 Ca-Mg_{0.05}-Al LDH 兩者完全不同。此差異可能來自兩個原因，其中之一可能為摻雜 Mg 可讓樣品的熱穩定度下降，另外一個原因可能是硝酸鎂在高溫下轉換為氧化鎂，其重量損失的程度遠大於硝酸鈣轉換為氧化鈣的重量損失程度。

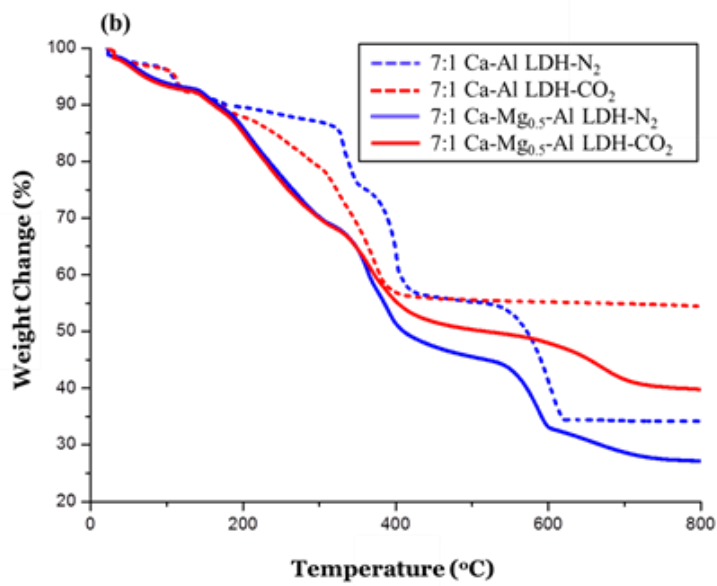
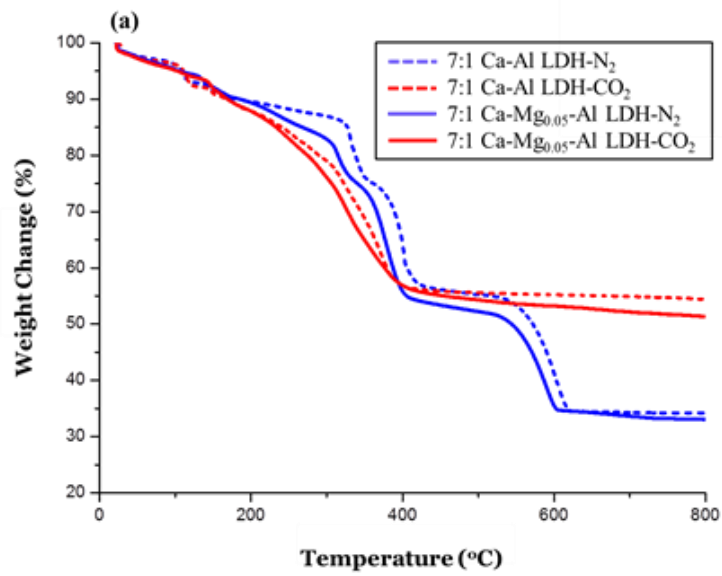


圖 8、7:1 之 $\text{Ca}_{1-x}\text{-Mg}_x/\text{Al CO}_3$ LDH 之熱性質分析。

二、7:1 $\text{Ca-Mg}_x/\text{Al CO}_3$ LDH 之不同 Mg 含量對於 CO_2 捕獲趨勢

將其不同 Mg 含量(x)之 7:1 $\text{Ca}_{1-x}\text{-Mg}_x/\text{Al CO}_3$ LDH 於煅燒 600°C

後以 700°C 環境進行二氧化碳捕獲兩小時，其結果如圖 9 所示。觀察圖 9 研究顯示 CO₂ 捕獲最大量約為 50 wt%，整體捕獲趨勢隨著 Mg 含量增加而降低。由此研究結果研判，本研究之固態捕獲劑乃可因捕獲環境溫度不同而適當調整其前驅物之比例，以達最適化之捕獲效能。此外，針對捕獲動能的部分進行觀察得知，所有不同 Mg 含量之固態捕獲劑皆於 25 分鐘左右達到飽和狀態，故具有優異之捕獲動能，而捕獲動力則呈現類似趨勢。

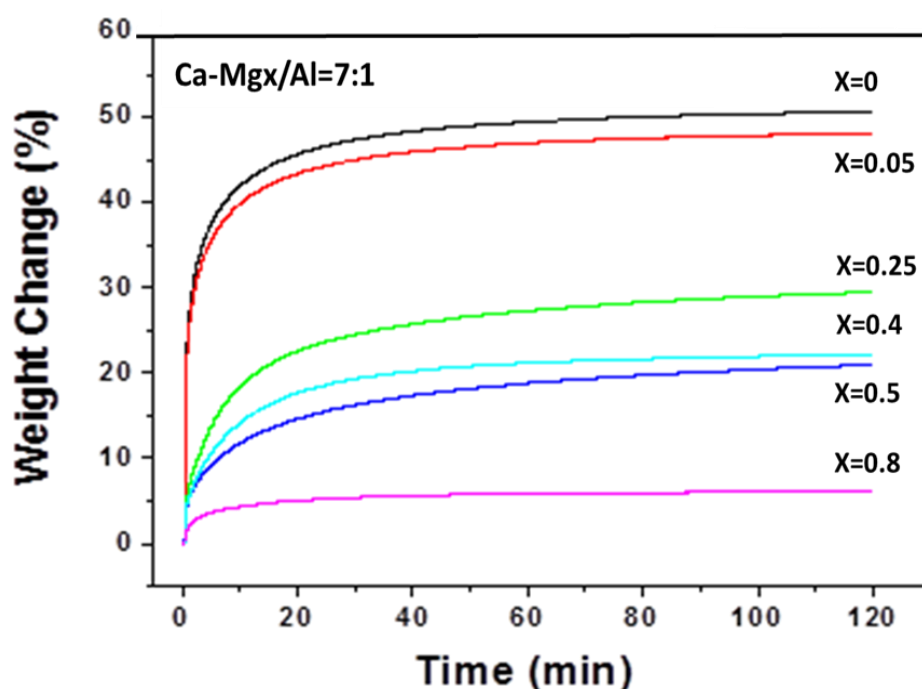


圖 9、7:1 Ca-Mg_x/Al CO₃ LDH 之不同 Mg 含量對於 CO₂ 捕獲趨勢。

三、不同合成溫度及時間對於 7:1 Ca-Mg_x/Al CO₃ LDH 之影響

為了解合成溫度及合成時間對於 Ca-Mg_x/Al CO₃ LDH 結構及特性之影響，本研究將以 7:1 Ca-Mg_{0.05}/Al LDH 為主，分別以 50°C 及 80°C 進行不同時間之合成(30min、1h 及 3h)，如圖 10 (a)~(d)所示。由圖 10 (a)~(d)觀察比較得知，50°C 合成溫度，其 LDH 結構隨著反應時間增加愈不利於 LDH 晶體結構成長，且 Ca(OH)₂ 隨之降低，而 CaCO₃ 隨反應時間增長而增加。觀察 80°C 合成溫度，LDH 結構隨著不同反應時間依序為 30 分鐘、1 小時及 2 小時於 11° 與 23° 皆具有(003) 及(006) LDH 特徵結構，其整體趨勢隨反應時間增加而較完整，而 CaCO₃ 隨著反應時間增加而減弱，結果正與 50°C 合成溫度相反。比較不同反應溫度之影響，結果顯示主要差異乃在於 80°C 合成的結晶性比較完整且兩小時後的 LDH 晶體較為完整。

經由 700°C 煅燒後，如圖(c),(d)所示，主要為氧化鈣及些微氫氧化鈣與碳酸鈣，而氫氧化鈣則是因為大氣中水氣所導致。因此由此研究可歸類出合成溫度 50°C 反應，於較長的反應時間，不利於層間水滑石結構 (LDH) 結晶。而提高合成溫度至 80°C 反應，乃於 2 小時的反應時間，具有較完整之層間水滑石結構 (LDH)。

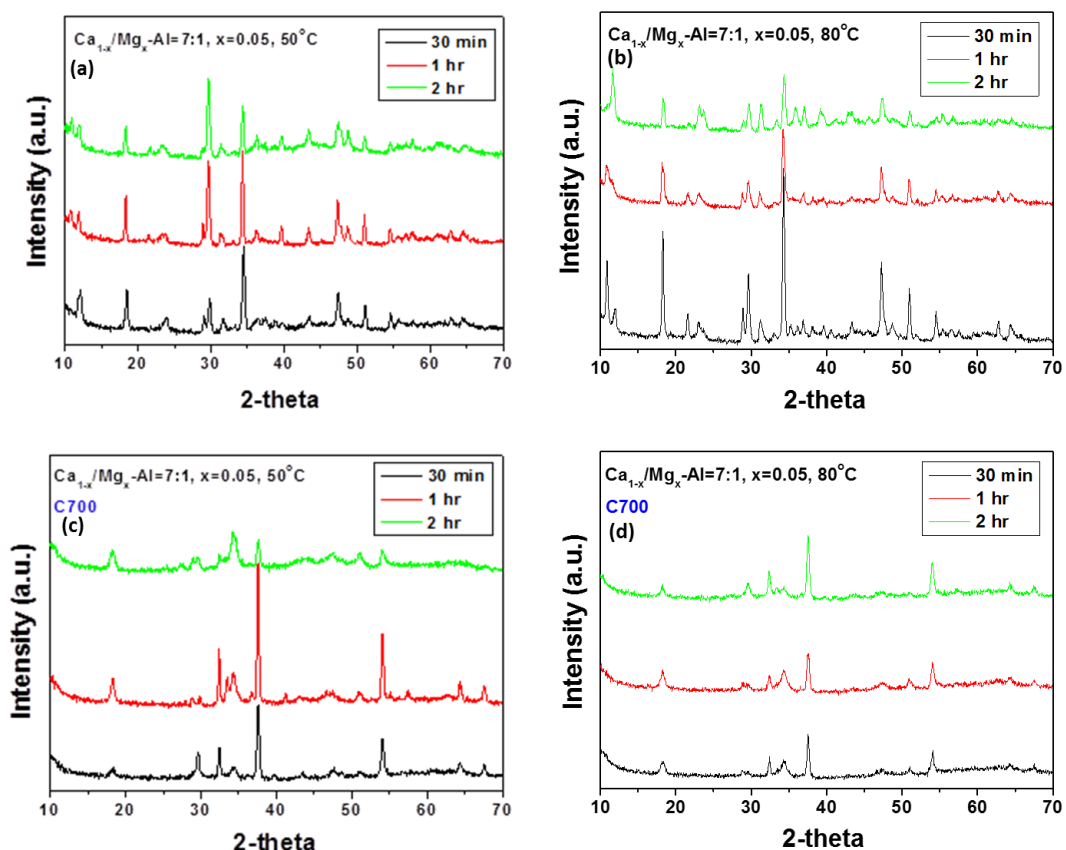


圖 10、7:1 Ca-Mg_x/Al LDH(x=0.05)分別於 50°C 與 80°C 反應及不同合成時間之 XRD 圖。

四、二氧化碳捕獲循環迴圈測試

由上述結果得知目前 Mg 含量添加乃為 $x=0.05$ 為最適化條件，因此將以此 7:1 Ca-Mg_{0.05}-Al LDH 粉體經 600°C 煅燒後進行多重捕獲迴圈之測試，以研究其抗劣化之效能。CO₂ 捕獲循環迴圈測試，其測試條件為捕獲與脫附時間分別為 25 分鐘與 8 分鐘，其溫度條件為 700°C 環境。觀察圖 11 得知，其 CO₂ 捕獲最大量為 46.5wt%，而先前研究不添加 Mg²⁺ 的 7:1Ca/Al LDH 其捕獲量約為 51 wt%。添加 Mg²⁺

的 7:1Ca/Al LDH 於 CO₂ 捕獲穩定性方面，於 35 次捕獲迴圈後，其捕獲量仍具有優異的 46 wt%，捕獲維持率呈現非常優異之 99 wt%。

另外，3:1 Ca-Mg_{0.05}-Al LDH 亦具備非常優異之抗劣化效能，其穩定度達到 99 wt%。另外，將 7:1 Ca-Mg_{0.05}-Al LDH 粉體經 600°C 煅燒調整其捕獲溫度，如圖 12 所示，其測試條件乃為捕獲溫度條件為 450°C，脫附溫度為 750°C。由圖觀察顯示，二氧化碳最大捕獲量約為 45wt%，前 6 個迴圈劣化較快速，但在第七個迴圈開始捕獲量趨於穩定，且在之後的 14 個迴圈有高達 93%的二氧化碳捕獲維持率。

另外，整體的捕獲量在經二十個迴圈後，捕獲維持率仍有 65%。

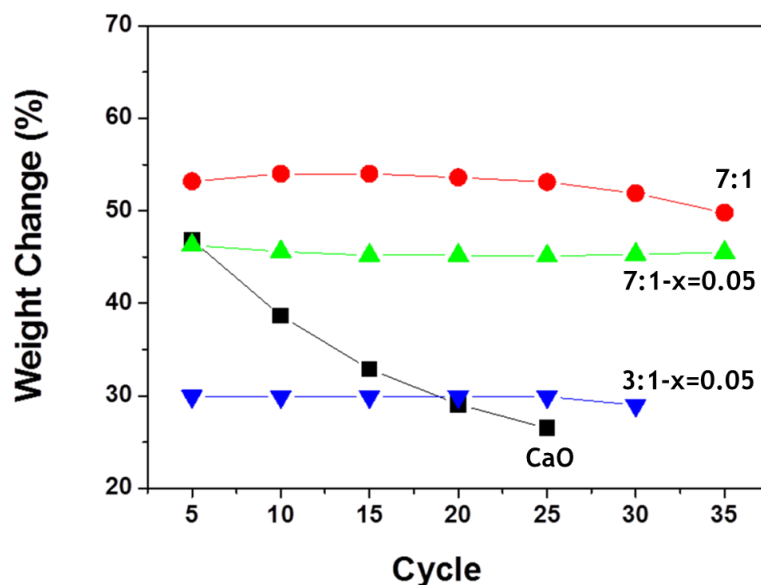


圖 11、固定 Mg 含量，x=0.05，之 3:1 與 7:1Ca_{1-x}-Mg_x/Al CO₃ LDH 於多重 CO₂ 捕獲迴圈測試。

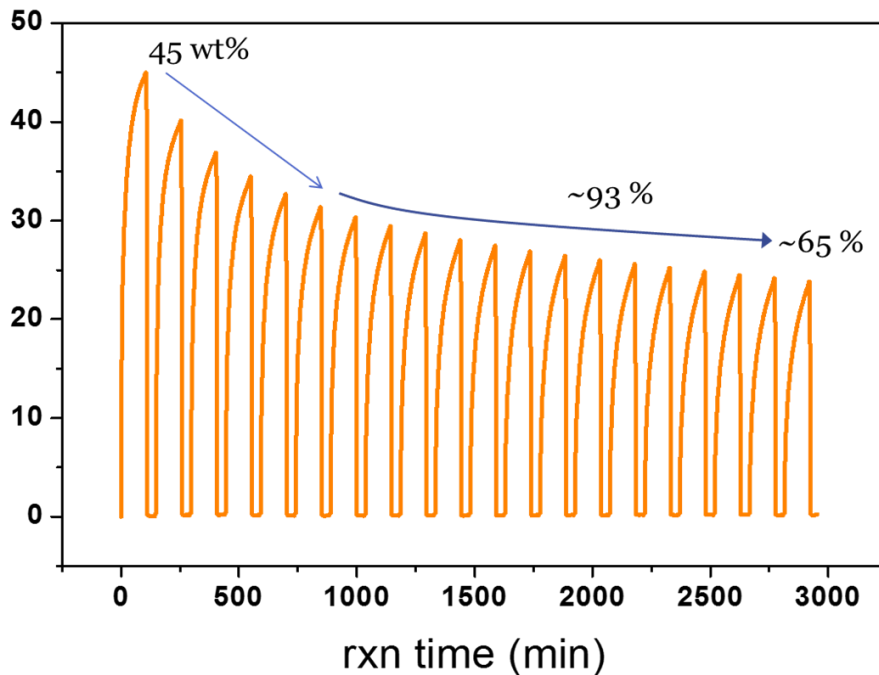


圖 12、固定 Mg 含量， $x=0.05$ ，之 $7:1\text{Ca}_{1-x}\text{-Mg}_x/\text{AlCO}_3$ LDH 於中溫環境之多重 CO_2 捕獲迴圈測試。

更進一步分析其經過 20 次捕獲迴圈後的粉體表面形態，如圖 13 所示。觀察其圖得知，經 20 個 CO_2 捕獲迴圈後，所呈現的 CaO 有團塊聚集的現象產生，此結構型態即可能為導致捕獲量下降之原因。為釐清此現象本研究利用 XRD 進行經過 20 次捕獲迴圈後的粉體結構，如圖 14 所示。此粉體成分主要為鈣鋁氧相 (Ca-Al-O) 及氧化鈣 (CaO)。Ca-Al-O 相的存在可使結構穩定度提升；CaO 則可與圖 13 的 SEM 相對照，再次確認其成分。綜合以上結果，即可推知圖 12 之 TGA 捕獲量變化之原因。

After 20 cycles (CaO)

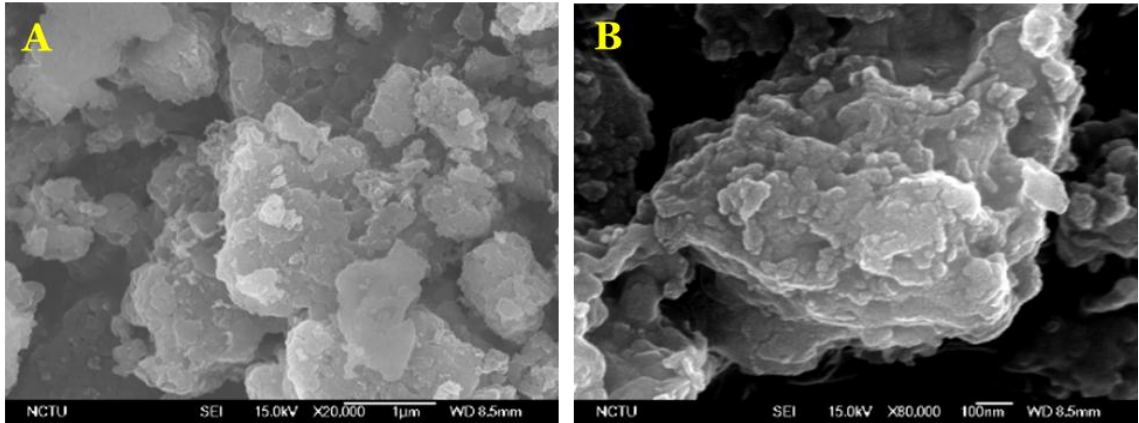


圖 13、Ca-Mg_{0.05}/Al₁-80-24-C700-T450-D750-20cyc LDH SEM 圖：(A) 低倍率及(B)高倍率。

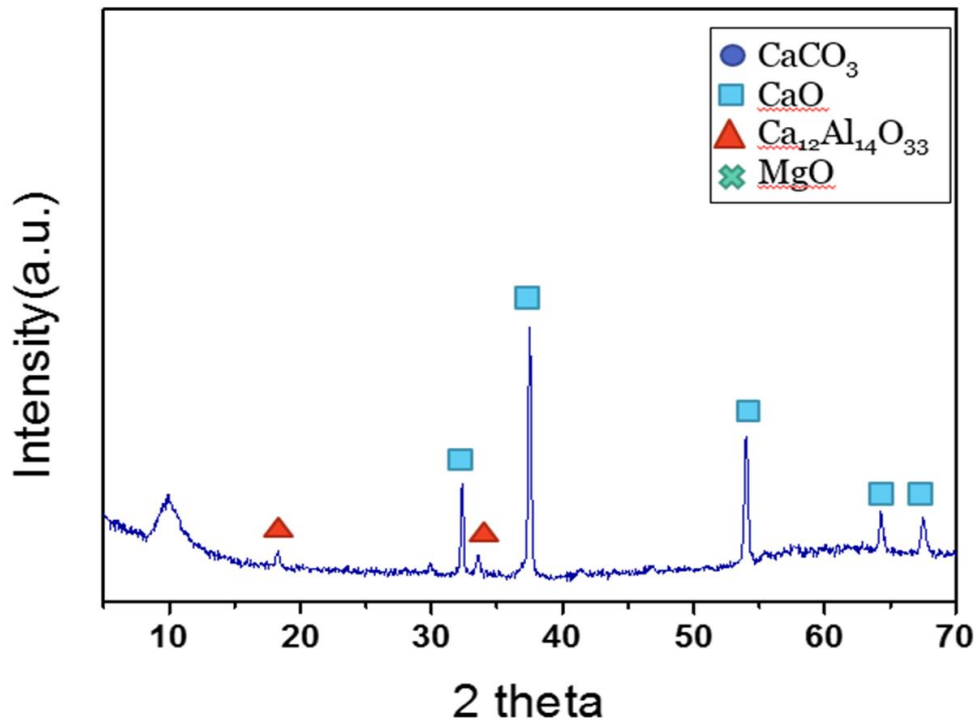


圖 14、Ca-Mg_{0.05}/Al 80-24-C700-T450-D750-20cyc 之 XRD 圖

五、以 Ti 及 Zr 合成 Ca-M/Al LDH 之特性及 CO₂ 捕獲效能。

圖 15 為不同 Ti 含量(x=0.05, 0.5)之 7:1 Ca-Ti_x/Al LDH 於 80°C 反應 24 小時之 XRD 結構鑑定圖。由圖 15 觀察得知，當 Ti 含量為 x=0.05 時，約莫於 11° 及 23° 具有(003)及(006) 之 LDH 特徵結構。當 Ti 含量增加至 x=0.5 時，其 LDH 結構乃不復存在，此現象研判由於 Ti 離子半徑大小關係，過多的 Ti 含量乃無法均一的分布於 LDH 的八面體晶格內，以至於無法排列構成 LDH 之結構。有鑑於此，下列之實驗乃以 0.05 Ti 含量之 7:1Ca_{1-x}-Ti_x/Al CO₃ LDH 為測是二氧化碳捕獲效能之粉體。

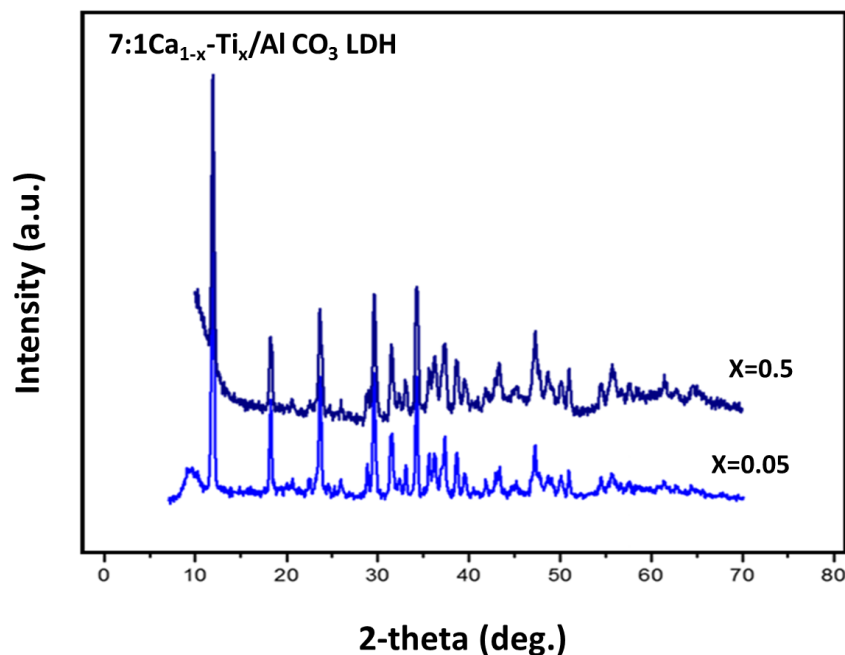


圖 15、不同 Ti 含量(x=0.05, 0.5)之 7:1 Ca-Ti_x/Al LDH 於 80°C 反應之 XRD 圖。

圖 16 為固定 Ti 含量($x=0.05$)之 7:1 Ca-Ti_x/Al LDH 於 80°C 反應 24 小時之後再以 600°C 進行高溫煅燒 1 小時，再進行不同溫度環境 (400°C、500°C、600°C、700°C、800°C) 測試其二氧化碳捕獲，以尋求最佳捕獲溫度之條件。觀察圖 16 得知，二氧化碳捕獲 100 分鐘後，其最大捕獲量乃於 700°C (~40 wt%)，其次為 600°C (~37 wt%)，其趨勢隨著環境溫度愈低而下降，特別的是 800 °C 之環境溫度，其捕獲量幾乎為零，此現象乃為脫附速率遠大於粉體捕獲速率。比較其捕獲動能之優勢，可發現環境溫度 600°C 時，具有較優異之捕獲動能。另外，7:1 Ca-Ti_{0.05}/Al LDH 粉體進行測試其二氧化碳多重捕獲迴圈效能，如圖 17 所示。由 17 觀察得知，經過 20 次的捕獲迴圈測試，測試條件乃為捕獲及脫附溫度皆於 700°C，捕獲時間為 25 分鐘，脫附時間為 13 分鐘，其 CO₂ 的捕獲維持率仍具有優異的 96%，而最大捕獲量約為 30 wt%，現階段本研究之中高溫 CO₂ 捕獲劑不僅具備優異之捕獲量且具有非常穩定之捕獲維持率。

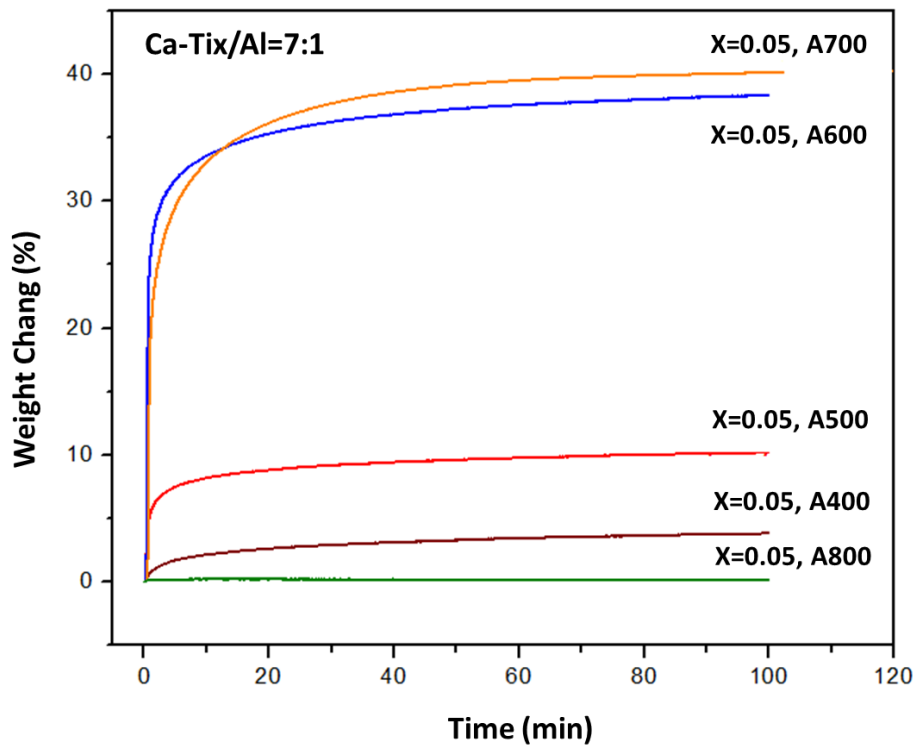


圖 16、固定 Ti 含量(x=0.05)之 7:1 Ca-Ti_x/Al LDH 之二氧化碳捕獲校能趨勢圖。

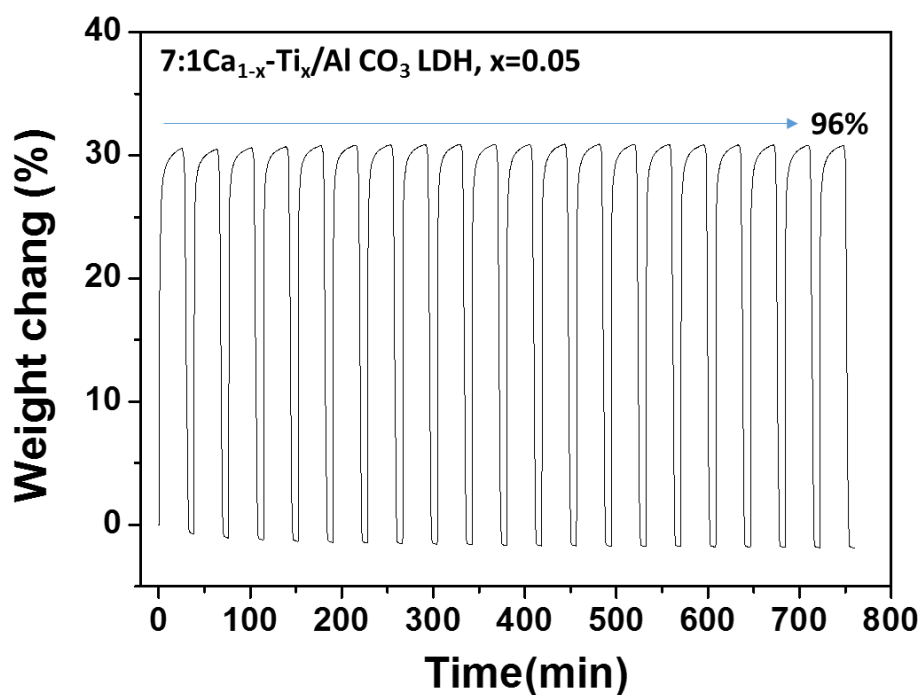


圖 17、固定 Ti 含量($x=0.05$)之 7:1 Ca-Ti_x/Al LDH 煅燒 600°C 之 CO₂ 捕獲循環迴圈測試。

此外，根據上述研究結果得知利用不同離子置換之合成，其離子量乃為 0.05 為目前最適化之條件，故以 Zr 進行置換離子之比例將固定為 0.05，其研究如下所示，圖 18 為固定 Zr 含量($x=0.05$)之 7:1 Ca-Zr_x/Al LDH 於 80°C 反應 24 小時之 XRD 圖。由圖中觀察得知，此粉體依然具備(003)及(006)之 LDH 特性結構。將上述 7:1 Ca-Zr_{0.05}/Al LDH 粉體先進行 600°C 煅燒後，進行測試其二氧化碳多重捕獲迴圈效能，結果如圖 19 所示。由 17 觀察得知，經過 20 次的捕獲迴圈測試，測試條件乃為捕獲及脫附溫度皆於 700°C，捕獲時間為 25 分鐘，脫附時間為 13 分鐘，其 CO₂ 的捕獲維持率仍具有優異

的 97%，而最大捕獲量約為 35 wt%，此部分比 Ti 置換得要來的些微優異。

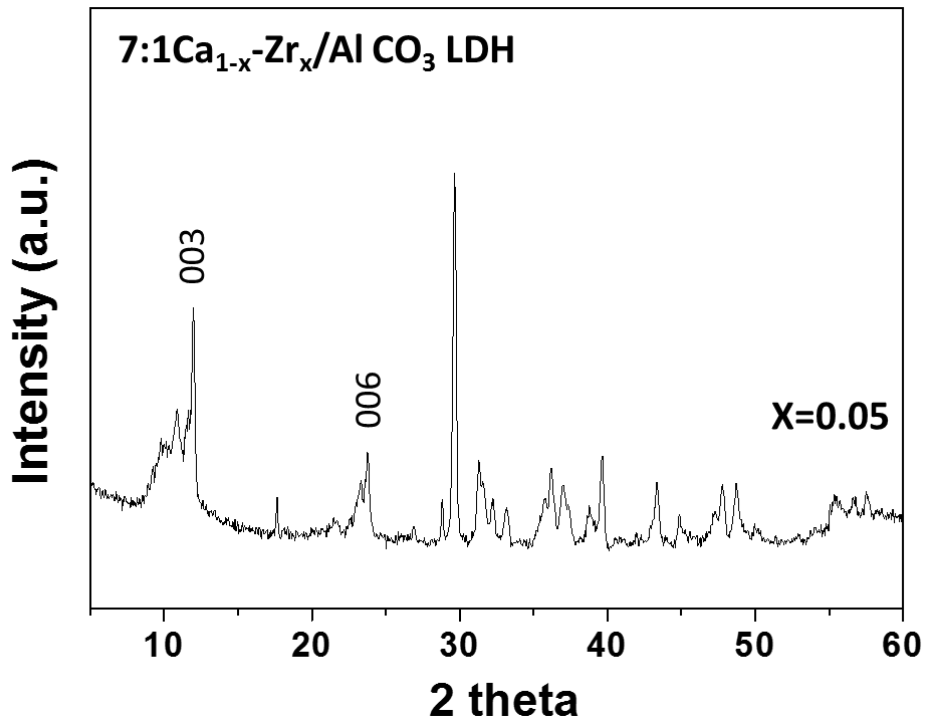


圖 18、固定 Zr 含量(x=0.05)之 7:1 Ca-Zr_x/Al LDH 於 80°C 反應之 XRD 圖。

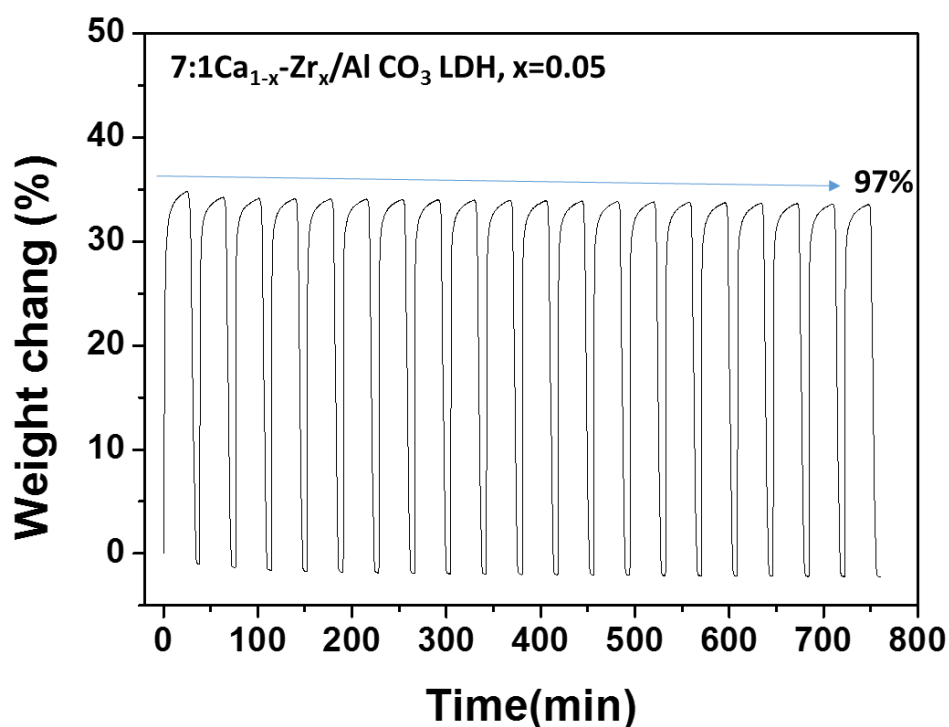


圖 19、固定 Zr 含量($x=0.05$)之 7:1 Ca-Ti_x/Al LDH 於 80°C 反應之 XRD 圖。

六、結論

1. 成功利用均相共沉澱水熱法合成不同 Mg 含量之 3:1, 7:1 Ca_{1-x}-Mg_x/Al LDH。
2. 7:1 Ca_{1-x}/Mg_x/Al LDH, $x=0.05$, 煅燒 600°C 於 700°C 進行捕獲循環測試, 最大捕獲量為 46wt%, 捕獲維持率為 99wt%。
3. 測試二氧化碳捕獲溫度為 450°C, 脫附溫度為 750 °C。結果顯示, 二氧化碳最大捕獲量約為 45wt%, 雖然前 6 個迴圈劣化較快速, 但在第七個迴圈開始捕獲量趨於穩定, 且在之後的 14

個迴圈有高達 93% 的二氧化碳捕獲維持率。而整體的捕獲量在經二十個迴圈後，捕獲維持率仍有 65%。因此，本研究成功研發出適用於中溫趨間的複合固態捕獲劑。

4. 7:1 Ca-Ti_{0.05}/Al LDH 粉體，經過 20 次的捕獲迴圈測試，其 CO₂ 的捕獲維持率仍具有優異的 96%，而最大捕獲量約為 30 wt%。另外， 7:1 Ca-Zr_{0.05}/Al LDH 粉體具有上述之優勢趨勢。
5. 可依未來測試環境溫度的不同，調整其 7:1 Ca_{1-x}/M_x/Al LDH 之 M(Mg, Ti, Zr)含量，以達最適化之 CO₂ 捕獲效能。

肆、參考文獻

1. C. S. Martavaltzi, and A. A. Lemonidou, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, 110, 119.
2. P. H. Chang, Y. P. Chang, S.Y. Chen, C. T. Yu, and Y. P. Chyou, *ChemSusChem*, 2011, 4, 1844.
3. S. C. Hsu, C. Lu, F. Su, W. Zeng, and W. Chen, *Chem. Eng. Sci.*, 2010, 65, 1354.
4. A. Arenillas, K. M. Smith, T. C. Drage, and C. E. Snape, *Fuel*, 2005,
5. 84, 2204.
6. H. Pfeiffer, E. Lima, V. Lara, J. S. Valente, *Langmuir*, 26, 4074 (2009).
7. S. Ma'mum, R. Nilsen, H. F. Svendsen, and O. Juliussen, *J. Chem. Eng. Data*, 2005, 50, 630.
8. K. S. Walton, M. B. Abney, and M. D. LeVan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, 91, 78.
9. Y. Liang, D. P. Harrison, R. P. Gupta, D. A. Green, and W. J. McMichael, *Energy Fuels*, 2004, 18, 569.
10. T. Stanimirova, G. Kirov, *Apply. Clay. Science.*, 22, 295 (2006).
11. R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, and J. A. Poston, *Energy Fuels*, 2001, 15, 279.
12. P. J. E. Harlick, and F. H. Tezel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 76, 71.
13. A. G. Okunev, V. E. Sharonov, Y. I. Aistov, and V. N. Parmon, *React.*

- Kinet. Catal. Lett., 2000, 71(2), 355.
14. G. R. Williams, and D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 3065.
 15. V. Rives, and S. Kannan, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 489.
 16. Q. Wang, Z. Wu, H. H. Yay, L. Chen, Y. Lui, I. Chang, Z. Zhong, Z. Luo, and A. Borgna, *Catal. Today*, 2011, 164, 198.
 17. S. F. Wu, Q. H. Li, J. N. Kim, and K. B. Yi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 180.
 18. H. Lu, P. G. Smirniotis, F. O. Ernst, and S. E. Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.*, 2009, 64, 1936.