



二氧化碳捕獲封存及再利用

CO₂ Capture, Storage and Utilization (CCSU)

談駿嵩

清大化工系榮譽退休教授

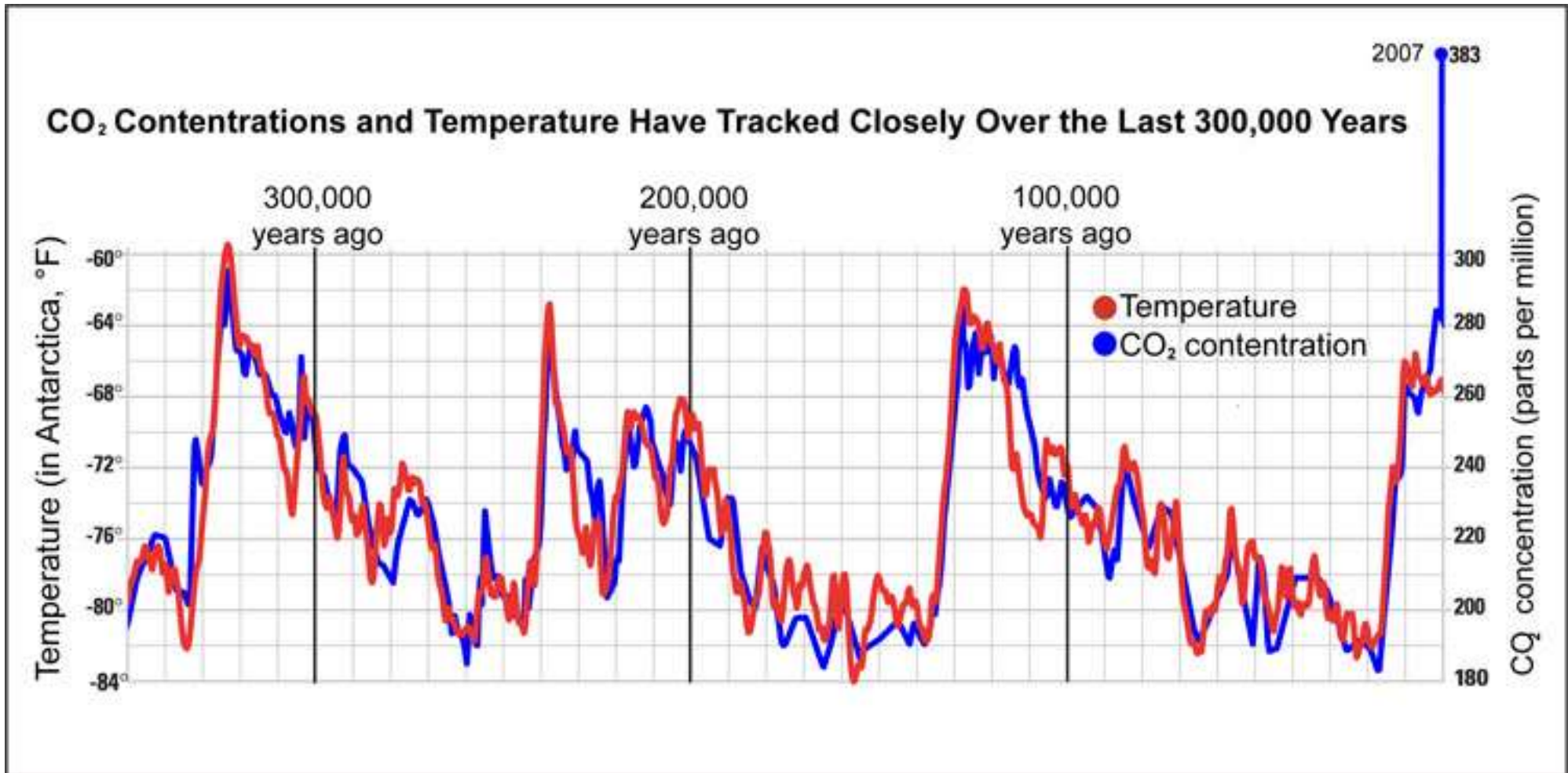
- I、背景說明
- II、CCSU及相關技術
- III、結語

2022, 10, 28



I、背景說明

溫度與CO₂之變化

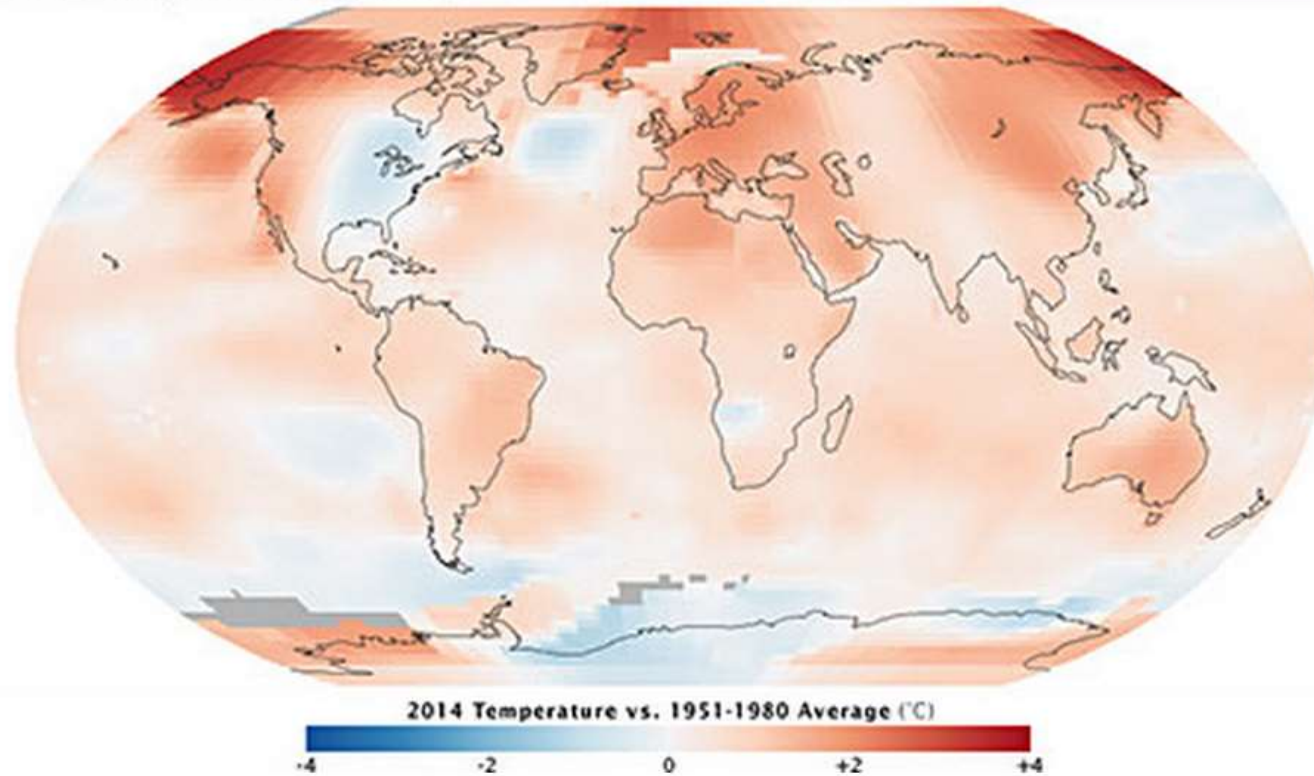


1980

2012



2014 Temperature Anomaly



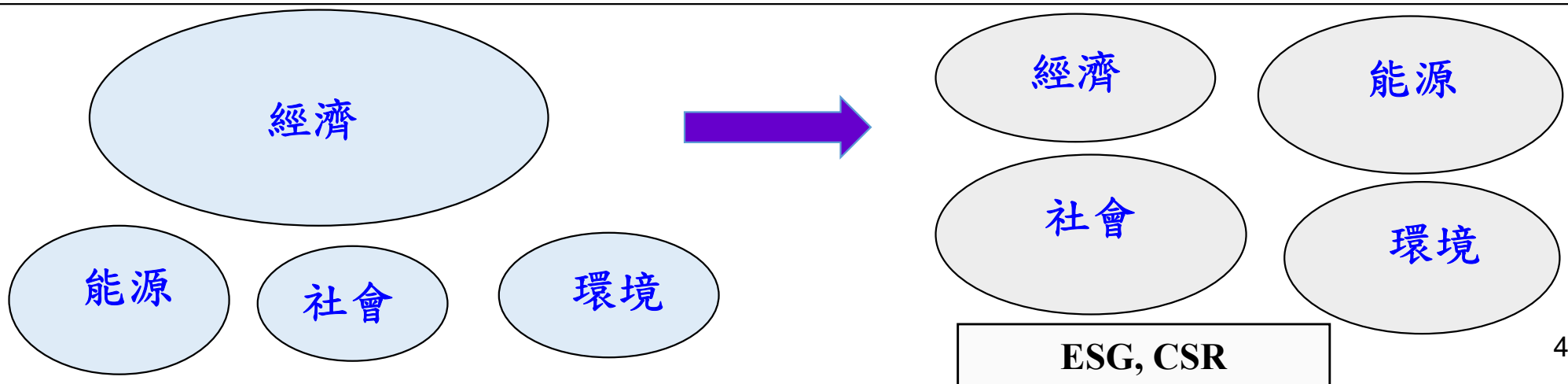
2014年平均氣溫與1951~1980平均值之比較

國際減碳相關法規與會議

- 1988年聯合國成立「政府間氣候變化專門委員會」(IPCC)，1992年5月聯合國通過「氣候變化綱要公約」(Framework Convention on Climate Change, FCCC)。
- 1995年於柏林舉行第一屆締約國大會 (Conference of the Parties, COP)，之後每年舉辦一屆，2021年於Glasgow舉行的大會，已是第26屆。
- 2005年2月16日京都議定書正式生效，此議定書只管制已開發之39個國家，未訂定開發中國家之減量責任，但現已被第21屆COP(2015)中決議的巴黎協定所取代。此協定於2016年11月4日正式通過，該協定將減碳義務從已開發國家擴大到整個世界，並確立於2023年開始每5年檢討成效。

永續發展 (Sustainable Development)

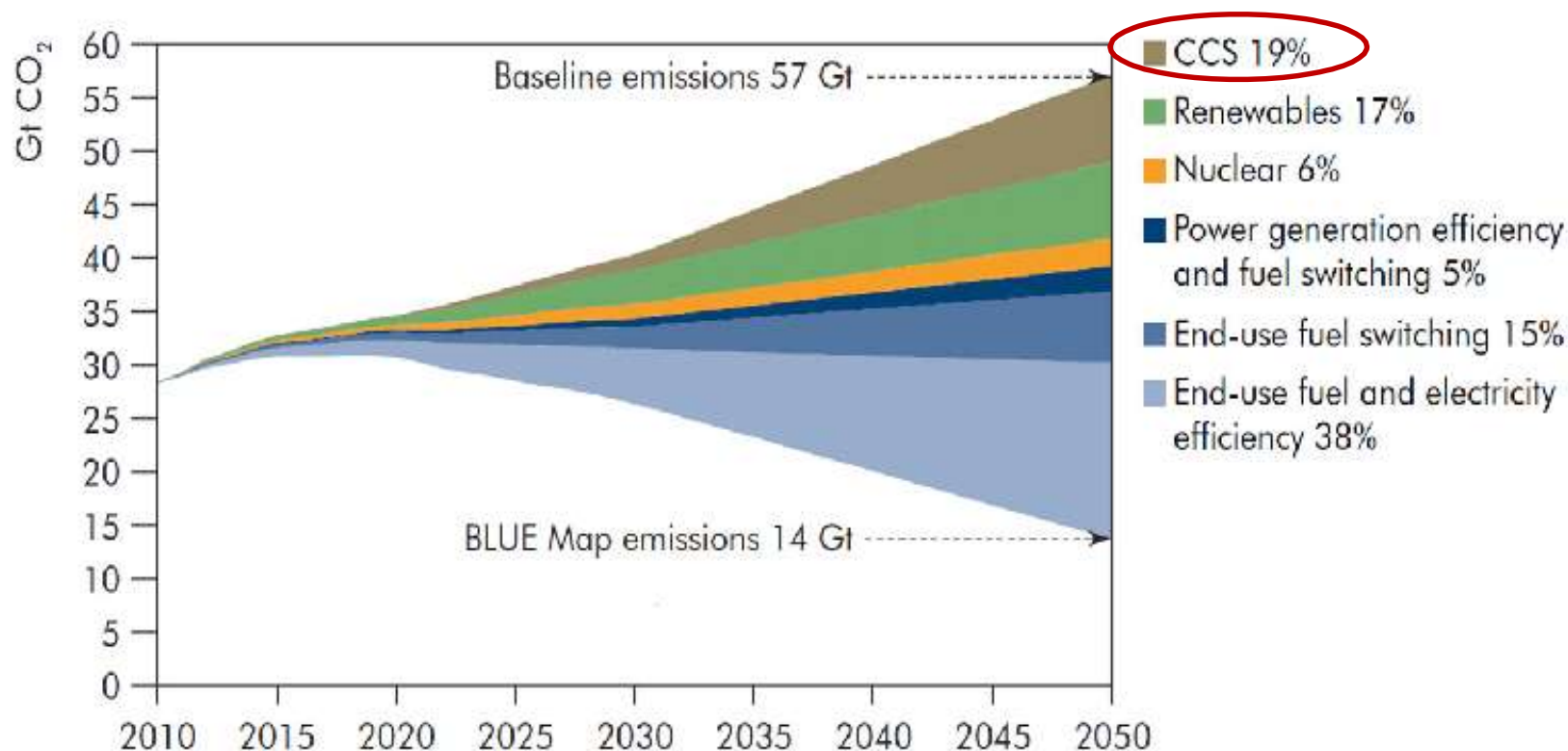
3E (economics, energy and environment) + S (social responsibility)





- 為防止暖化，**COP26**中決議全球升溫應控制在**1.5 °C**內。
- 在**COP26**前，2050年時全球希望CO₂排放量要控制在140億噸，亦即需削減430億噸CO₂ (2020年全球排放量315億噸，因新冠疫情之故較2018及2019 分別減少約20及19億噸)。
- **2021年**IEA預估**2035**年時，**CCSU**的貢獻度需**40億噸**；**2050**年時，**CCSU**的貢獻度需**76億噸**，方能使全球升溫控制在**2 °C**範圍內。

IEA Technology Roadmap, 2019



COP26的197個國家於2021年11月13日達成以下部份結論

- 人類活動已造成地球快速的升溫，因此巴黎協定中的碳預算已快耗竭，至本世紀末全球氣溫增幅應低於1.5 °C。
- 期望全球至2050年實現零碳排。
- 逐步減少未經溫室氣體排放處理的燃煤發電(Phase down 而非Phase out)，及廢除無效率化石燃料的補貼。
- 支援發展中國家的能源轉型。
- 在2022年底前進行檢討，審視是否能符合2030年的階段性碳排目標 - 全球碳排減少45%(對比2010年)，最好能50%。
- 已開發國家在2025年前將共同資金增加一倍，幫助發展中國家適應氣候變遷。
- 於海運及航空中使用綠色燃料，盡力於2050年達到碳中和。
- 除CO₂外，對甲烷也需採取積極行動加以減排。
- 估計未來30年需投入100 -150兆美元促使能源的轉型。

淨零碳排

- **碳中和(Carbon Neutrality)**：CO₂排放量 = 移除量，可使用抵換做為移除手段。**淨零碳排(Net Zero Carbon Emission)**，CO₂排放量 = 移除量，但不能依靠抵換做為移除手段，**淨零排放(Net Zero Emission)**，針對所有的溫室氣體，除CO₂外還包括甲烷、CFC-11、CFC-12、N₂O、PFCs及SF₆。
- 所謂的**負碳排放技術**是能除去的碳比排放出的碳還多的技術。技術包括：**CCSU**包括生質能加上碳捕獲封存再利用(**BECCSU**)及直接空氣捕獲封存再利用(**DACCSU**)、大規模造林(**Massive Afforestation**)及加速風化(**Enhanced Weathering**)。
- 現在的科技水準還不能又減少CO₂排放，又支撐全球經濟的成長，因此負碳排放技術在未來需要快速的篩選及發展。

發電方式	生命週期平均產生一度電的CO ₂ 排放量 (g/kwh)
煤	820
油	700
天然氣	490
風力、核能	12
太陽光電	48
水力	18

國內目前的綠電憑證只包括：風電、太陽光電、水力及地熱，生質能不在其內。

- **歐洲綠色新政**已於2019年正式揭示**2050年要達到碳中和**，歐洲議會2020年通過將2030年溫室氣體排放量(相比1990年)從原40%的減排目標提高到60%。歐洲議會還否決了可依靠森林和草原等碳匯來實現2030年氣候目標的提議，而且否決將發展中國家的碳減排專案納入歐盟的氣候目標，稱**歐盟2030年的目標應該只依賴歐盟國內減排**。
- **英國**於2020年11月18日提出的10項減碳政策，其中之一的CCUS，會於2025前投入**10億英鎊**，希望在**2030年後，每年捕獲CO₂一千萬噸**；另一項為2030年時生產5 GW 的低碳氫氣，氫氣的生產會與再生能源及 CCUS 密切的結合。
- **美國 Sustainable Development Solutions Network USA**針對六項碳排放部門(包括電力、交通運輸、建築、工業生產、土地利用及材料等部門，幾佔美國CO₂排放的全部)於2020年提出America's Zero Carbon Action Plan (**ZCAP**)，其中**四項策略之一即為CCS**。另美國總統拜登於2021年宣佈將2021年碳排放社會成本訂在每噸51美元，取代川普政府所訂的每噸1美元。
- **中國大陸**在十五(1991至1996年)起即將CCUS納入，十三五中之目標為五年內CCS達到2千萬噸CO₂，2060達到碳中和，另也訂定2030及2050年CCUS的目標。
- **日本**於2019年發布啟動3項具體行動，其中重要行動之一為實現碳循環，當年亦發佈碳循環技術路線圖，除CCS技術外，亦訂出CCU技術中之產品及其成本目標。



• 美國

- 2010年美國成立一橫跨14個聯邦部會之機構，此機構由DOE及EPA部長共同領導。此機構就技術發展、法規及管理、教育及公眾認知等方向加以推動CCSU。
- 美國環保署自2011年起將已視為污染物的CO₂以清潔空氣法進行管理，雖無罰則，但規定新設及既有工廠都需要申請排放許可。
- 45Q稅負抵減條款，於2022年8月將用於CCS的每噸50美元提升到85美元；DAC用於CCS每噸180美元，用於CCU每噸130美元，其中包括EOR。

• 中國

- 曾提出GreenGen計畫，其與美國FutureGen的操作模式差異在於，FutureGen仰賴私人企業的出資，而GreenGen則是由國營事業全力的投入。
- 中國原擬2012年起徵收碳稅，但目前以碳交易為主，就8個碳排放市場進行交易試點，並為企業設定“半強制的(half-mandatory)”的溫室氣體排放目標。

• 歐盟

- 歐盟於2020提供10億歐元資金，用於可再生能源、清潔氫氣、儲能和CCSU專案。
- 大型公司如BASF, Total, ExxonMobil, Borealis, INEOS等之間的合作，並配合塑膠回收再利用與循環經濟，共同推動CCSU。



- 歐盟碳市場

- 在COP26後 2021年12月歐洲碳價曾超過90歐元/噸，2022年8月又超過90歐元/噸且接近100歐元，**預估到2025年會超過120歐元/噸**。
- 瑞士碳市場於2020與歐盟碳市場完成連接，規劃每年於3月及11月舉行兩次拍賣，2020年拍賣成交價相比2019上漲了近40%。

- 韓國碳市場 2020年12月時碳價上漲至22.1美元/噸。韓國交易所稱於 2020年1-9月間，該交易所的碳排放權交易金額名列全球第二，較2015年開業時大增48.8倍。

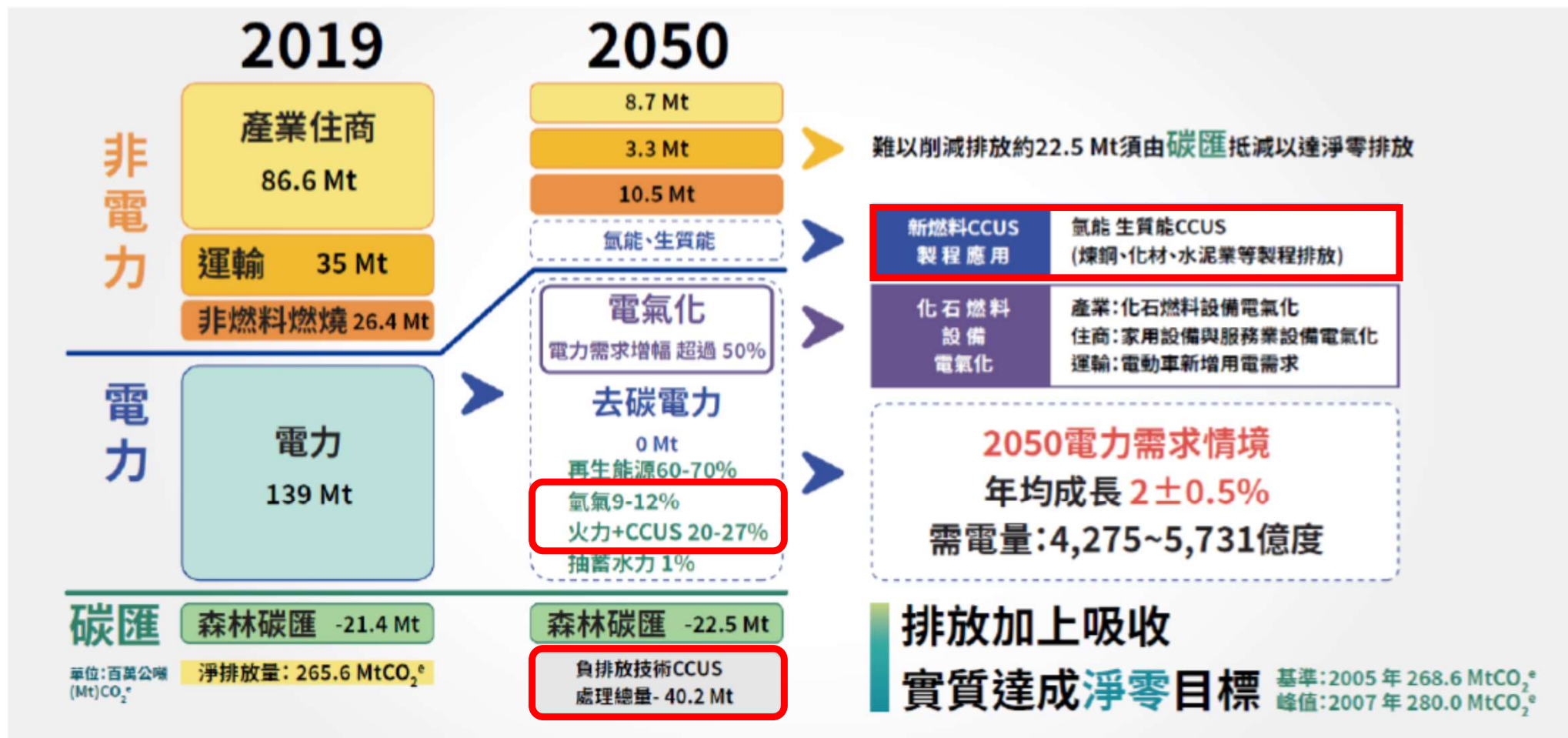
- 美國區域溫室氣體減排行動(RGGI)中以拍賣為主，每季舉行一次拍賣，2020年拍賣成交價格7.41美元/噸，較2019年同期上漲32%。

- 中國碳價平均起價為 50 元人民幣/噸，預計到 2025 年將升至 71 元人民幣，2030 預估會升至 93 元人民幣；2018 與 2019 年度的交易量達到 21.9 億元人民幣。

台灣減碳目標及作法

- 2015年通過溫室氣體減量及管理法(溫管法)，其中訂定2050年時CO₂排放量為2005年的一半，亦即2050年時，CO₂的排放量需減少1億2,245萬噸。惟規劃溫管法時沒有碳中和之考量，因此CO₂排放量需更加減少，方有可能達到碳中和。溫管法現將修改為氣候變遷因應法，其中第38條加入CCSU，並明訂環保署為封存之中央目的事業主管單位。。
- 於2015年發佈自主減碳承諾(INDC)，2030年CO₂排放減至2005年的20%，其中能資源整合＋地熱發電＋碳捕存合計600萬噸，惟依據IEA之建議，2030年台灣在CCSU上的貢獻度約需400萬噸。
- 減碳相關法規包括：
 - ✓ 技術相關：能源管理法、再生能源發展條例
 - ✓ 管理監督：溫室氣體減量及管理法(氣候變遷因應法)
 - ✓ 經濟財源：能源稅法（尚未通過），環保署目前規劃收取碳費。
- 現也有學者提出碳稅、碳權、碳主權基金(除碳費)、溫管基金、無碳電力憑證、綠色金融等方式，目的是希望鼓勵更多的產業(包括直接以及非直接排放CO₂的產業)及廠商投入負碳之CCSU項目。

臺灣2050淨零轉型路徑

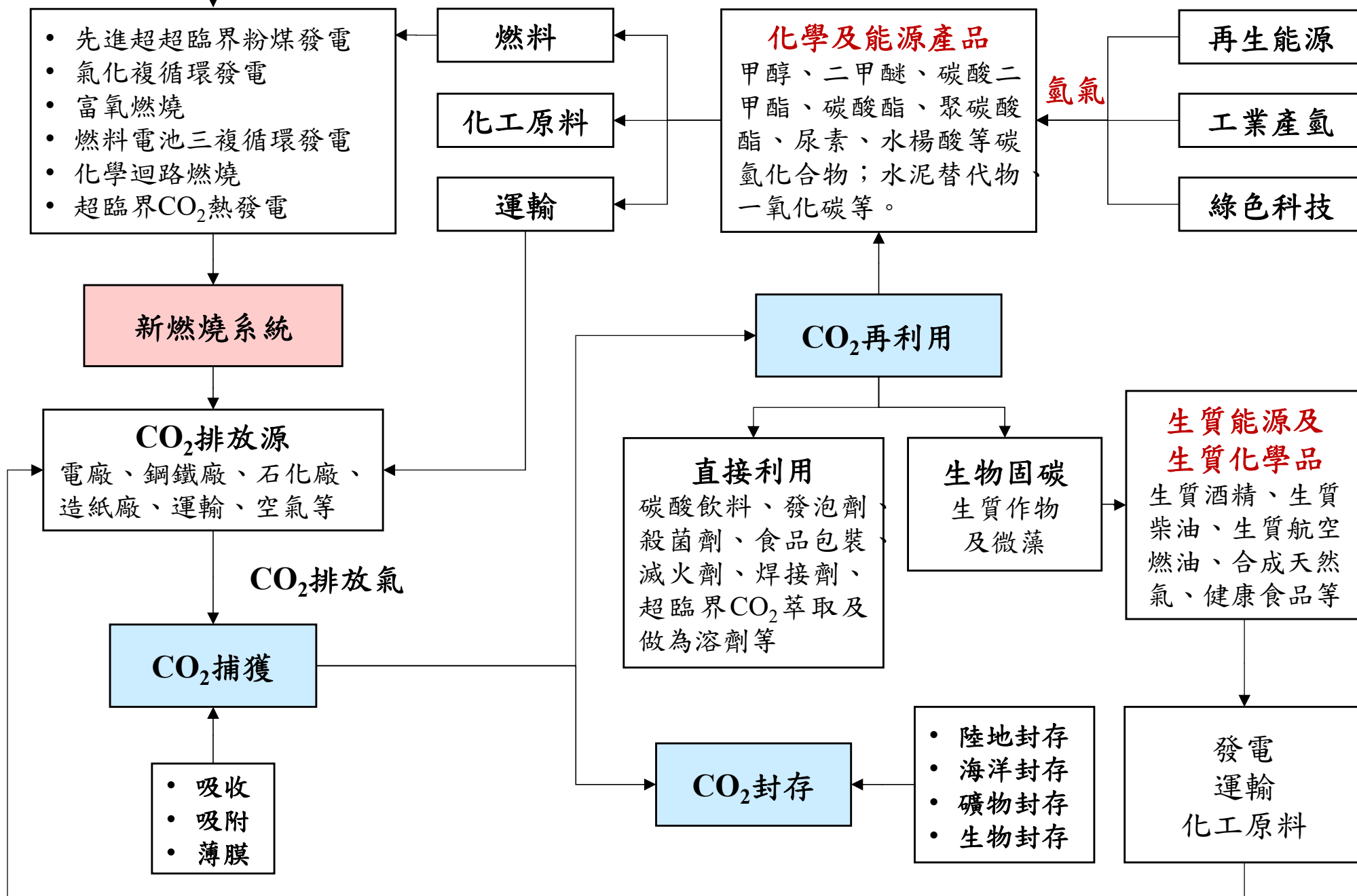


2030年CCUS目標400萬噸，且需進入示範階段，亦即單一CO₂捕獲廠每年需捕獲1.8~18萬噸

台灣2019年CO₂排放量為2.56億噸，佔全球排放總量的0.76%，全球排名第22位；又進口能源依存度達97.8%，即使未來大力發展再生能源，但以化石燃料產生之能源仍會佔有相當的比例。

Fossil fuels、Bio-based fuels、CO₂-derived fuels、廢塑膠及廢棄物

II、CCSU技術 期望建立之零碳排放產業結構

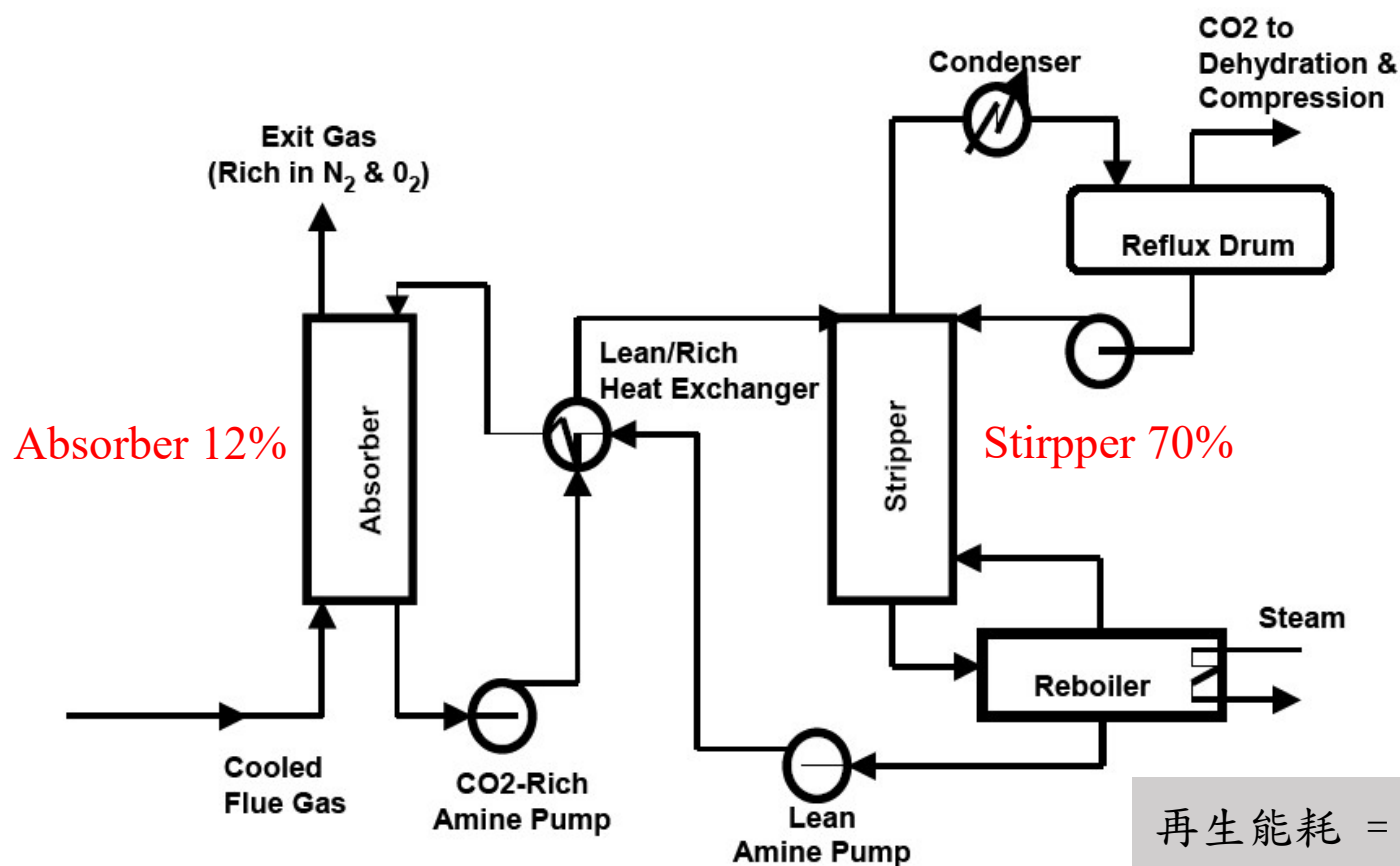


CO₂排放源

CO ₂ 排放源	CO ₂ 濃度(mol %)	所需的功 (kJ/mol CO ₂ capture)
Natural Gas (power)	3~5	10.7~12.7
Coal (power)	10~15	7.8~11.3
Ethylene production	7~12	9.4~12.8
Cement production	14~33	5.2~12.6
Iron and steel production	20~27 (16~42)	5.3~6.4 (3.7~7.1)
Hydrogen production	30~45, >98	0-4.0
Ammonia processing	>98	0
Natural gas processing	96~99	0
Ethanol (Fermentation)	96~99	0

- CO₂捕獲效率與成本會因處理氣體中CO₂的濃度不同而有所不同。
- 全球目前大部分之CO₂捕獲工廠，其CO₂來源主要來自天然氣田、合成氣或產氫廠，因此CO₂濃度很高，甚至超過95%，但燃煤電廠之CO₂含量只有10~15%，因此捕獲成本會更高，也因此2020年時全球自燃煤電廠捕獲CO₂的量只不過240萬噸；而台灣現又欲將燃煤電廠改為燃氣電廠，但燃氣電廠中CO₂含量只有3~5%，其更難在低成本下捕獲CO₂。
- 自燃煤及燃氣電廠捕獲CO₂的成本分別為自天然氣田、乙醇或產氫廠工廠中捕獲CO₂成本的3~4倍及5.5~7倍，因此必須開發高效率、低能耗之捕獲技術。

CO₂捕獲：化學吸收法(液相) (可能是2030前最主要之CO₂捕獲技術)



Compression 10%
Transportation 8%

期望達到的目標

- 純度 > 99%
- 電力成本增加 < 35%
- 能耗 < 2.0 GJ/ton

再生能耗 = 反應熱 + 潛熱 + 顯熱 + 熱損失

Typical Amine Absorption Unit for CO₂ Recovery from Flue Gas

過去研發示範案例資金的分配約為，CO₂捕獲成本佔73%，壓縮11%，運輸3%，封存8%，監測5%，就此換算CCS全鏈條成本佔了90%左右，運輸和封存約佔10%左右。



化學吸收法之研發方向

吸收劑配方

- 吸收劑之組成: 增進吸收速率及吸收量、降低腐蝕性以增加吸收劑濃度、降低黏度、降低氧氣溶解度、低蒸氣壓、減少補充量、降低再生能耗等
- 抗氧、降低SO_x 及NO_x 影響等以增加使用壽命
- 吸收劑包括醇胺、Amino Acid、離子液體、添加奈米顆粒之Nano Fluid等

製程及操作

- 設備與操作：吸收塔中填充物、再生塔、高速旋轉塔 (RPB)等，目的以增加氣液接觸面積、增加質傳和熱傳速率、降低吸收塔體積等。
- 最佳化製程操作條件

比較基礎

- CO₂捕獲量/體積/時間
- 純度 (水含量需低以避免壓縮機及輸送管件之腐蝕)
- 能耗 (需使用再生能源)
- 捕獲成本

國外CO₂捕獲工廠(均使用Amine類吸收劑之化學吸收法)

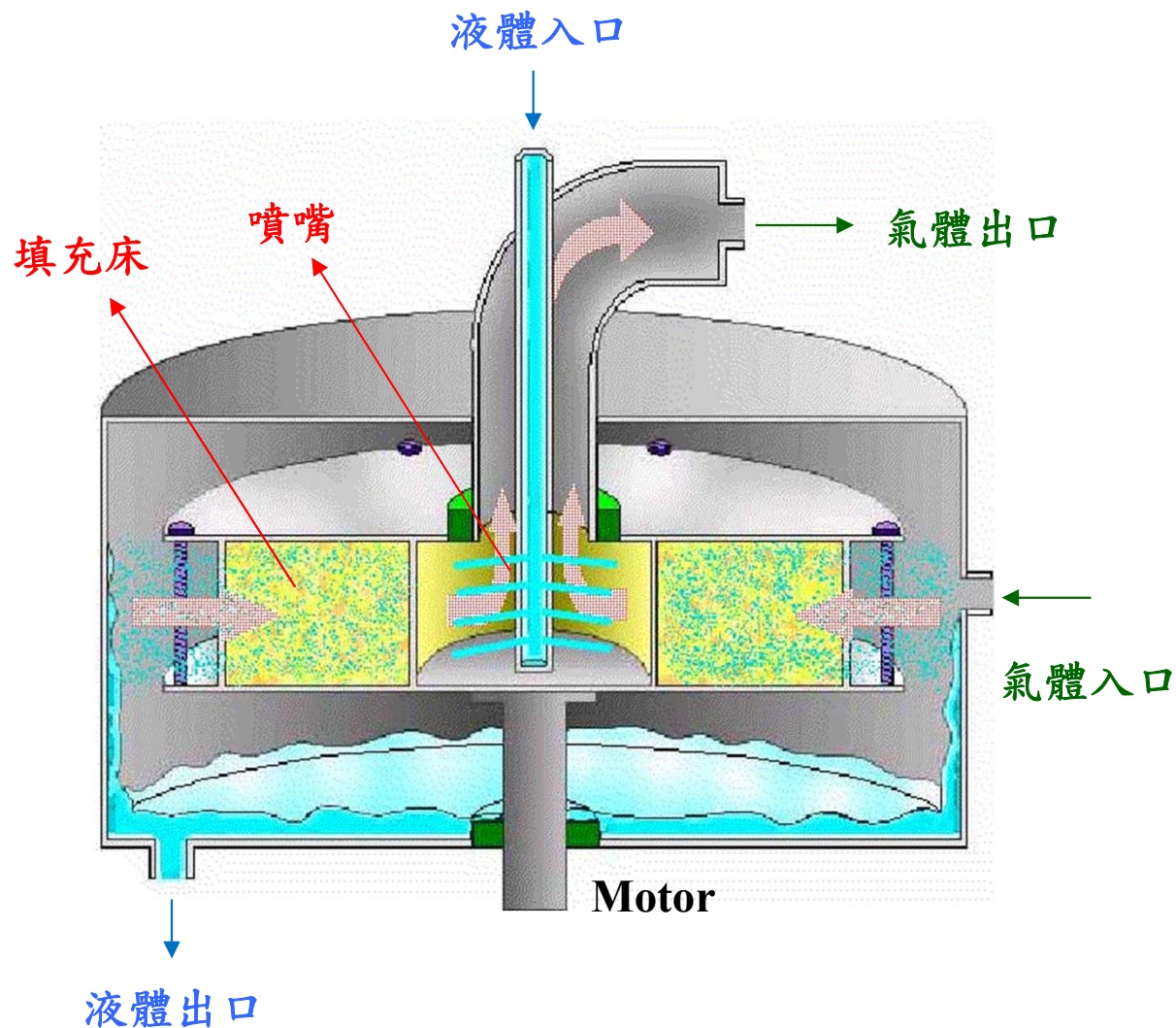
計畫	國家	運轉時間	用途	年捕獲量 (百萬噸/年)	經額 (百萬美金)	註
Sleipner	挪威	1996	CCS	0.9	100	北海油田
Boundary Dam	加拿大	2014	EOR	1	1,400	全球第一座燃煤電廠之捕獲
Petra Nova	美國	2017	EOR	1.6	1,000	美國第一座燃煤電廠之捕獲
Japan CCS	日本	2016	CCS	0.1	300億日元，年運作費60億日元	

國內自燃煤鍋爐之CO₂捕獲工廠

計畫	技術	捕獲量	投入經費	狀態
中鋼、清大	在RPB 中進行化學醇胺吸收，在PB 中再生	0.1 噸/天		停止運作
台塑石化、清大	在RPB中進行化學醇胺吸收，在PB 中再生	2.2 噸/天	約3,500萬	停止運作
長春、清大、工研院	在兩個串聯之RPB中進行化學醇胺吸收，在RPB中再生	0.175 噸/天	約1,800萬	運轉中
台塑、成大、工研院	在PB中進行羧酸系鉀鹽吸收，在PB 中再生	0.1 噸/天		計畫進行中
台電中火減碳園區	化學醇胺吸收	6 噸/天	約7.95億	招標中



製程強化：超重力旋轉床 (Process Intensification: Rotating Packed Bed, RPB)



- 高速旋轉可產生至少50 G以上的重力場。
- 液體從中心進入，經由噴嘴向外噴出；氣體由外側進入，靠壓力由外向內與液體逆向接觸。
- 由於液膜非常薄，因此氣液接觸比表面積大於傳統固定床，此外因氣液流速快，可大幅提升氣液質傳及熱傳速率。



傳統固定床與超重力旋轉床比較

Dow Chemical
次氯酸生產



固定床×1
(直徑6米、高30米)

製程強化

旋轉床×3
(直徑3米、高3米)

- 產率提高10%
- 設備投資節省70%
- 單元節能30%

	傳統固定床	超重力旋轉床
液相流動推動力	重力 G	離心力 20-1000 G
液相流動形態	厚膜、大液滴	薄膜、微滴
氣液兩相停留時間	長 1-100 s	短 0.01-0.1 s
填充物比表面積	小 10-100 m ² /m ³	大 100-1000 m ² /m ³
質傳比表面積	小	大
氣液表面更新速率	慢 10 ⁻² -10 ⁻³ s	快 10 ⁻⁵ -10 ⁻³ s
質傳單元高度 (HTU)	高 30-100 cm	低 1-3 cm
設備體積與重量	大	小

- 使用超重力旋轉床進行CO₂捕獲，將有助於減少設備體積，進而降低設備及操作成本。
- 在旋轉床中操作亦有利於處理高黏度之吸收劑。



再生時旋轉床與傳統固定床之對比

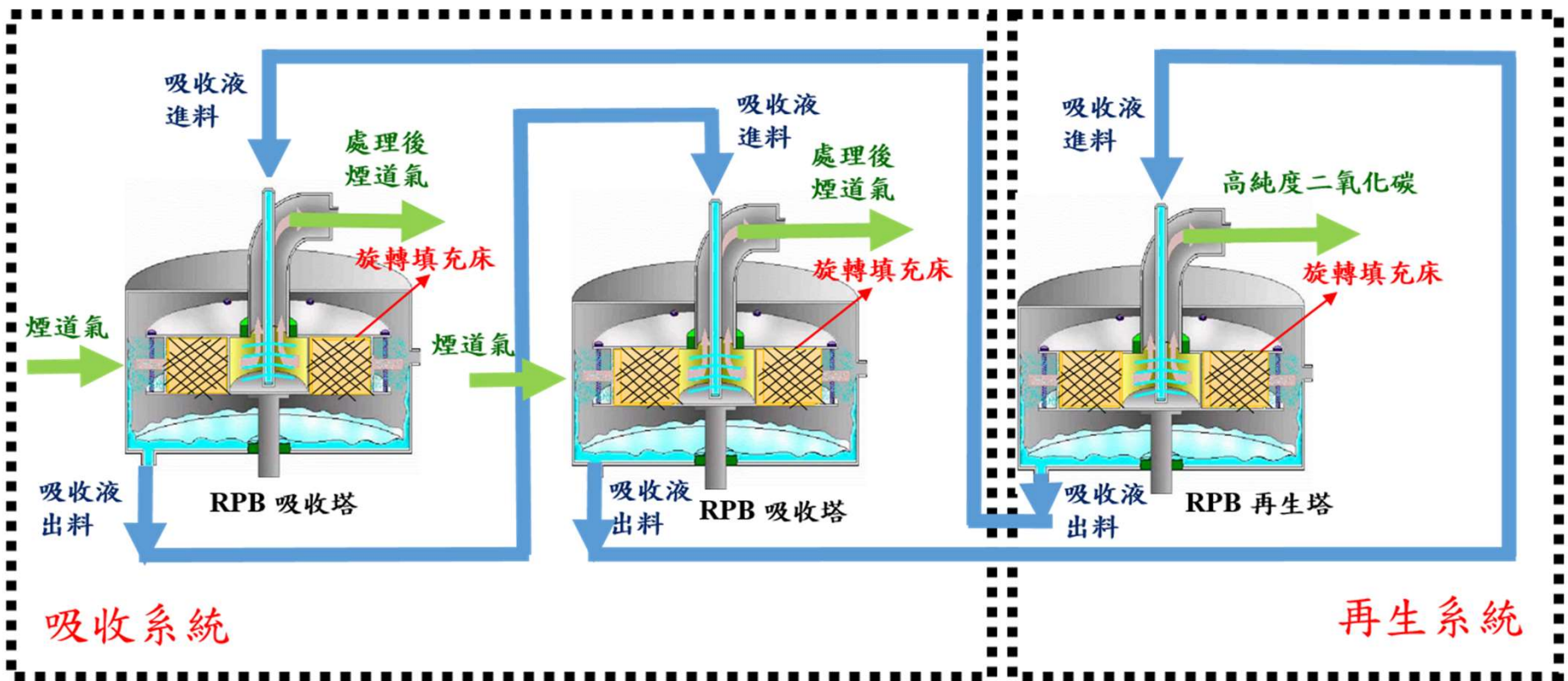
	Packed Bed Pilot Plant ^f	RPB	Packed Bed Pilot Plant ^{g,h}	RPB
Size of Packing				
Diameter, cm	42.7	16 (Outer) 7.6 (Inner)	12.5	16 (Outer) 7.6 (Inner)
Height, m	3.05 × 2 874	0.02 0.311	2.52 30.9	0.02 0.311
Operating Conditions				
Reboiler Temperature, °C	117	120	120	120
Pressure, atm	1.6	2.0	N/A	2.0
Liquid Flow Rate, L/min	23.1	0.1	3.3	0.4
Liquid Phase				
MEA Concentration, wt%	32.9	30	30	30
CO ₂ -rich Loading, mol/mol	0.538	0.484 ^j	0.521 ^c	0.484 ^j
Lean CO ₂ Loading, mol/mol	0.272	0.245	0.332 ^c	0.281
Q_L/V_{gen}^a , min ⁻¹	0.0264	0.32	0.108	1.28
Regeneration Efficiency, %	49.4	49.4	36.3	42.0
Regeneration Energy, GJ/(ton CO ₂) ^b	5.08^b	3.96	4.62^c	4.51
Heat loss, GJ/(ton CO ₂) ^d	0.87	0.11	0.82 ^e	0.50
Rotational Energy, GJ/(ton CO ₂) ⁱ (electricity)	-	0.09	-	0.03

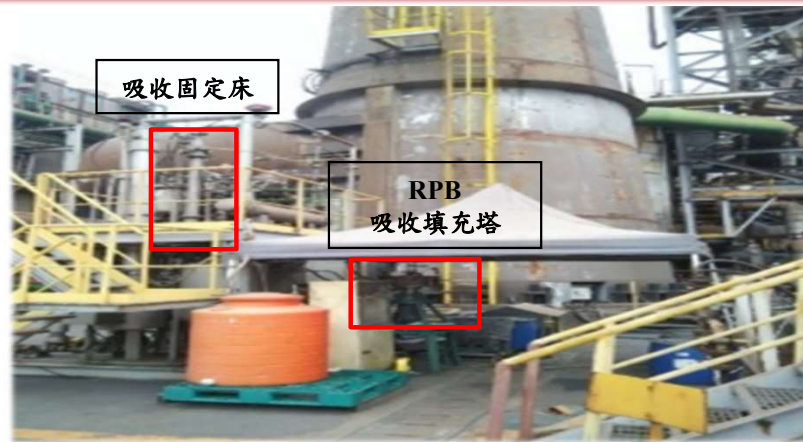
^a V_{gen} is the volume of packing. ^b Calculated from the reboiler duty, including heat loss (Dugas, 2006; Mangalapally et al., 2009). ^c This value is extracted from Mangalapally et al.(2009). ^d Estimated by eq(1). ^e Calculated based on the assumption of 1.5 kW heat loss that was set forth by Mangalapally and Hasse (2011). ^f Dugas, 2006. ^g Mangalapally et al., 2009. ^h Mangalapally and Hasse, 2011. ⁱ Estimated using the correlation from Keyvani and Gardner (1992). ^j Abu-Zahra et al., 2007.



清大自行開發之CO₂ 捕獲製程

- 所開發的化學吸收製程是使用兩個高速旋轉床(RPB)進行吸收，一個RPB進行再生，目的是取代傳統固定床(PB)面臨的問題。
- 吸收液中含有自行開發之吸收劑配方，其連續通過兩個RPB，含有CO₂之氣體則分別進入此兩個RPB，吸收是在擬穩態下進行CO₂之捕獲，第二個RPB出口的吸收液進入第三個RPB進行再生。製程之操作條件為：氣液進料及吸收塔之溫度為50 °C、氣液流量比200、再生壓力2 atm、再生溫度120 °C、轉速1200 rpm。

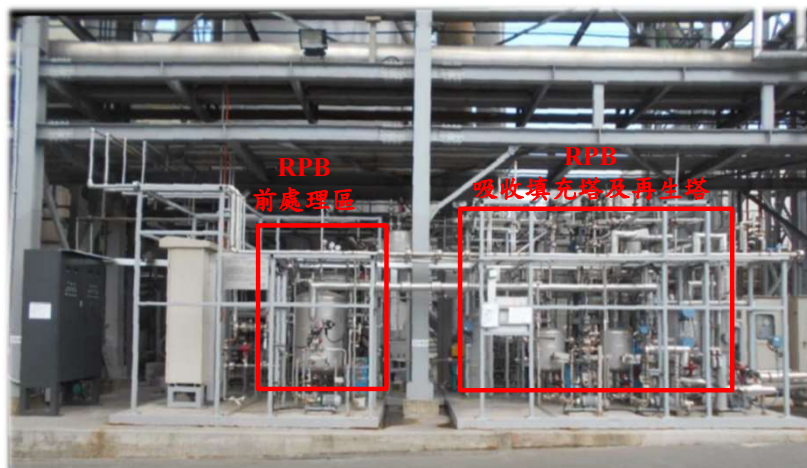




曾建立於中鋼公司，每日可捕獲0.1噸 (4公斤/h)的CO₂，旋轉床體積只需固定床的1/3。



曾建立於台塑石化麥寮廠，每日可捕獲2.2噸的CO₂ (92公斤/h)，再生能耗 < 3.0 GJ/ton of CO₂。



建立於長春化工，每日可捕獲0.175噸CO₂ (7.3公斤/h)，且再生能耗 < 2.8 GJ/ton of CO₂。



建立於清大實驗室，每日可捕獲9公斤CO₂，可測試新吸收劑配方並得到最佳操作條件。

與國際自燃煤電廠捕獲CO₂試驗及示範工廠之比較

位置	吸收塔 ¹	單位時間單位體積所捕獲量 ($\frac{\text{kg}}{\text{hr} \cdot \text{m}^3}$)	捕獲100 tons CO ₂ 所需反應器 體積 (m ³)
美國 (Austin)	PB	79.3	52.5
加拿大 (Regina)	PB	58.9	70.7
丹麥 (Esbjerg)	PB	30.5	136.6
義大利 (Brindisi)	PB	30.7	135.5
中國 (Miyun)	PB	41.5	100.4
中國 (Changchun)	PB	129.9	32.1
波蘭 (Jaworzno)	PB	63.5	65.6
澳洲 (Hazelwood)	PB	42.1	99
荷蘭 (Maasvlakte)	PB	94.2	44.2
美國 (RSAT)	PB	135	30.8
台塑麥寮試驗工廠(2015清大配方)	PB	63	66.1
台塑麥寮試驗工廠 (2015清大配方)	RPB	223.1	18.7
長春大發廠試驗工廠 (2020清大配方) ²	RPB	607.9	6.8
清大實驗室 (2020清大配方)	RPB	580.1	7.2
清大實驗室 (2021清大配方)	RPB	820.3	5.1

PB：Packed Bed；RPB：Rotating Packed Bed；國外工廠的數據是2016年的，這幾年吸收劑若有精進，捕獲量一定是會增加，惟因採用PB形式，增加量會受到限制。

實驗室 → Bench → 試驗工廠 (1 ~ 10噸/天) → 示範工廠1 (50噸/天) → 示範工廠2 (500噸/天) → 商業化(> 3,000噸/天)；**掌握到放大關鍵技術，不但可增加技術的競爭力，同時可因技轉而獲得碳權。**

到**2030年**能實施**TRL>7**的CO₂捕獲，捕獲成本**低於\$45/噸CO₂**，到**2050年**能實施**TRL>8**的CO₂捕獲，捕獲的CO₂可接近**100%**，捕獲成本能**低於\$36/噸 CO₂**。



CO₂捕獲：吸附技術(固相)

水泥及鋼鐵產業捕獲CO₂製程

- 鈣迴路捕獲CO₂製程是於600~700°C的溫度下以CaO吸附CO₂生成CaCO₃，於850~950°C的溫度下脫附所吸附之CO₂，使CaO反覆使用。
- 以鹼性廢水配搭轉爐石捕獲熱風爐排放氣中之CO₂。

固體吸附

- 新型吸附劑開發：Zeolite, Activated Carbon, Mesoporous Molecular Sieve, Carbon Nano Tube, Metal Oxides, Hydrotalcites, Carbon Fiber, Metal Organic Framework (MOF), etc.
- 吸附劑中嫁接或含浸化學吸收劑
- 製錠技術
- 低耗能脫附方式 (壓力PSA、真空VSA、溫度TSA、電流ESA等方式)
- 最佳化製程
- 開發同時能進行吸附與轉化反應的dual-function 觸媒



胺類改質中孔徑吸附材

清大化工

基材對胺類嫁接 矽材吸附劑之影響

胺類：3-aminopropyl aminosilane
方法：甲苯迴流法嫁接
吸附：15%CO₂/N₂, 35 °C

基材	S (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (nm)	CO ₂ 吸附量 (mmol/g)
MCM-41	864	0.62	3.8	0.39
SBA-15	782	0.73	6.7	0.45
PE-SBA-15	655	2.29	17.3	0.15

- ✓ SBA-15的孔徑大小和比表面積足以披覆較多的胺且避免孔道阻塞，是一適合作為嫁接胺類之基材。
- ✓ 3N-APS 的胺含量較高，所以可吸附CO₂的量較2N-APS和APS高。

基材對胺類含浸 矽材吸附劑之影響

胺類：Tetraethylenepentamine
方法：乙醇迴流法含浸
吸附：15%CO₂/N₂, 75 °C

基材	氮含量 (mmol N/g)	CO ₂ 吸附量 (mmol/g)
cal-SBA-15	10.95	2.67
as-SBA-15	10.65	3.45
Fumed Silica	10.71	3.97

Fumed silica作為基材的特色與優勢：

- ✓ 材料便宜取得；
- ✓ 對胺類分散性佳；
- ✓ 高CO₂ 吸附量；
- ✓ CO₂ 擴散至胺類的阻礙小。

以直接合成法製備 胺類矽材吸附劑

胺類：3-aminopropyl aminosilane
矽材：MCM type silica
吸附：15%CO₂/N₂, 35 °C

方法	氮含量 (mmol N/g)	CO ₂ 吸附量 (mmol/g)
直接合成法	3.46	1.18
後處理法	2.42	0.88

與後處理法相比，以一步合成法製備之胺基矽材吸附劑，具有：

- ✓ 較高的胺含量(多出43%)，
- ✓ 較高的CO₂ 吸附量(多 34 – 40%)，
- ✓ 合成時間較短。

以超臨界丙烷為溶劑製備 胺類嫁接矽材吸附劑

胺類：3-aminopropyl aminosilane
矽材：SBA-15
吸附：15%CO₂/N₂, 35 °C

溶劑	氮含量 (mmol N/g)	CO ₂ 吸附量 (mmol/g)
SC-Propane	3.11	1.23
Toluene	3.03	1.13

與甲苯迴流法相比，超臨界丙烷嫁接胺類優勢為：

- ✓ 可嫁接更多的胺類於基材上；
- ✓ 有較高的CO₂ 吸附量；
- ✓ 可縮短操作時間；
- ✓ 可不使用有機溶劑。

將粉末胺類吸附劑造錠



錠的性能要求：

- ✓ CO₂ 吸附量再生率需達到90% 以上。
- ✓ 抗碎強度需大於0.2 MPa。
- ✓ 耐用性測試達90%以上。

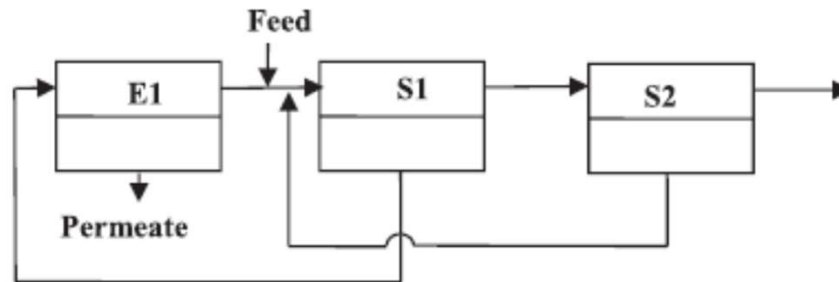
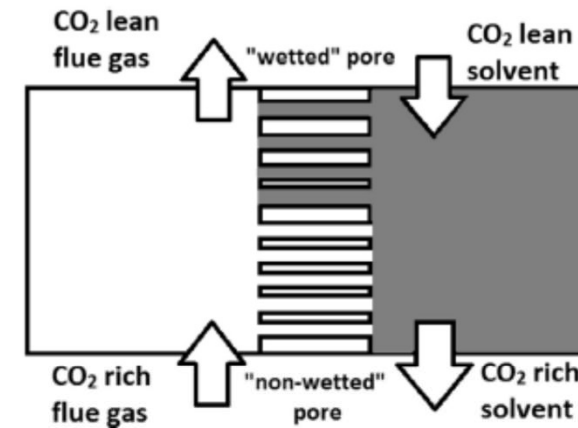


CO₂捕獲：薄膜技術

- 使用薄膜時，希望薄膜具高CO₂ 穿透率及選擇率、耐溫、良好之機械性質等。

Kinetic diameter: CO₂ 3.3Å, N₂ 3.64Å, O₂ 3.46Å, CH₄ 3.80Å

- 斥水性高分子薄膜 (配搭吸收液)
- 無機膜 (分子篩配搭吸收液)
- 無機膜中嫁接吸收劑
- 高分子/無機複合膜 (可使離子及電子通過)
- 不同製程之開發
- 最佳化製程



挑戰：

- 提高CO₂/N₂ 之選擇率 (例如高於65)，CO₂ 穿透率 (高於10⁻⁶ mol/m²/s/Pa)，及降低成本 (由\$68降至\$48/ton CO₂，接近MEA \$36~60/ton CO₂)
- 需經長時間操作以掌握雜質 (SO₂, H₂S, NH₃, H₂O, Fly Ash) 對捕獲效率影響之程度。
- 提高薄膜使用次數及穩定性以降低操作成本

ExxonMobil 及一些化學公司現正大力開發熔融碳酸鹽燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)，其在600 °C以上的溫度下運行。MCFC的電解質為熔融碳酸鹽，一般為鹼金屬Li, K, Na, Cs的碳酸鹽混合物，膜材為 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ ，正極和負極分別為添加鋰的氧化鎳和多孔鎳。

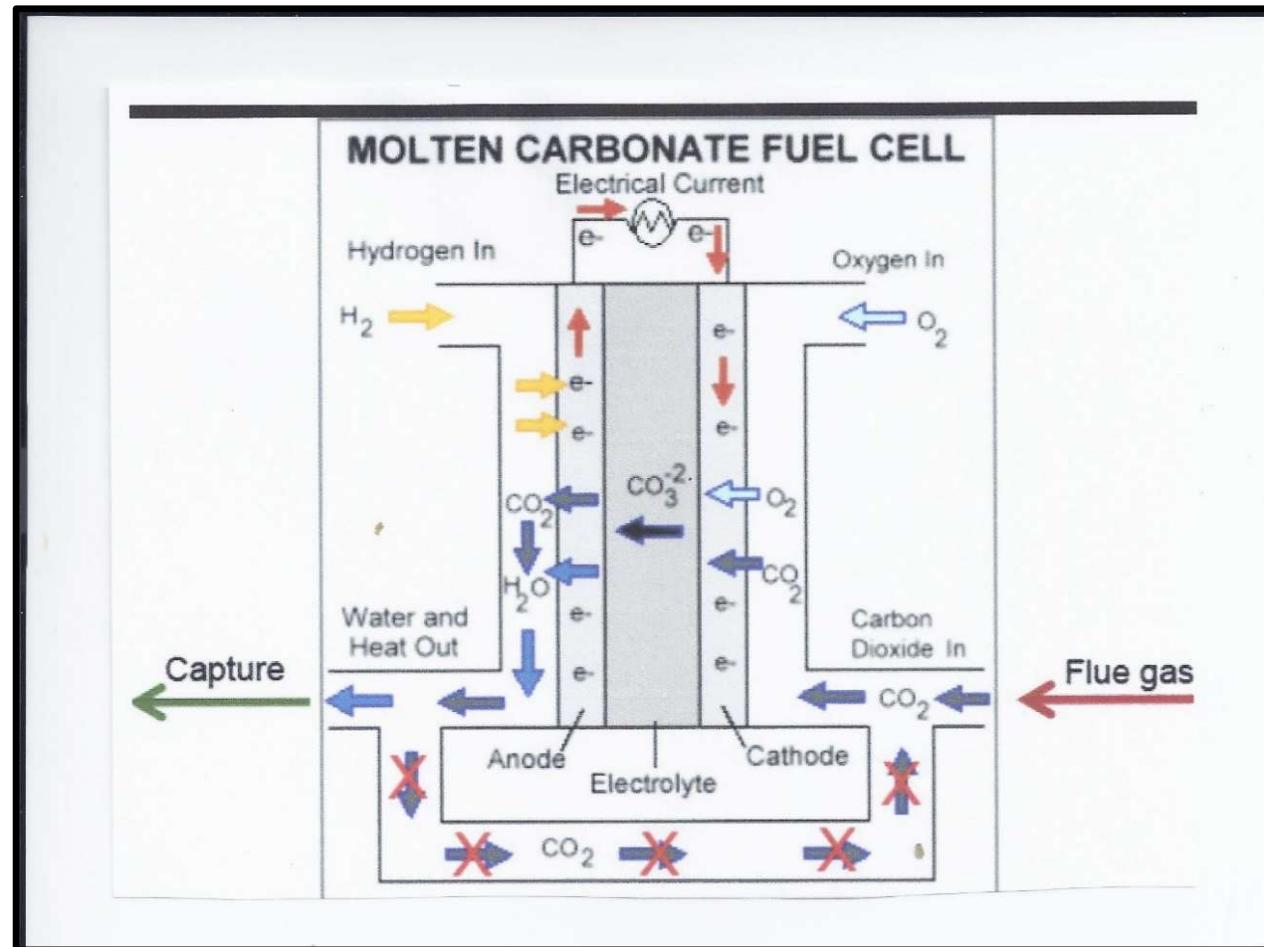
MCFC的電池反應如下：

陰極反應： $\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$

陽極反應： $2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$

電池反應： $\rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

隨著燃料電池發電， CO_2 變得更加濃縮，使其更容易和便宜的從電池的排氣中加以捕獲並儲存。



CO₂ 封存

- 封存

生物封存、礦物封存、海洋封存(只能封存於海床下)、地底封存(油氣田回收(Enhanced Oil Recovery, EOR)、甲烷回收(Enhanced Coal Bed Methane Recovery)、鹽水層(Saline Aquifer)，據估計台灣陸域地質可封存28億噸、西部平原區及沿海鹽水層可封存約459億噸之CO₂。

- 現今全球雖有135個CO₂封存項目(較2020增加71個)，但大部份項目是用於EOR，只有挪威Sleipner自1996起每年將捕獲的100萬噸CO₂封存於地下鹽水層中，至今尚無洩漏情事發生；另日本Japan CCS自2016起將每年捕獲的10萬噸CO₂封存於近海海床下鹽水層中，在2019停止封存以監測是否洩漏，歷經北海道地震並未發現洩漏情事，也因此鹽水層中封存，無洩漏是需加以驗證的項目。
- CO₂封存面臨的問題: 環評、封存場址資料、輸送管線、鑽井法規、注入成本、安全評估、後續監控、地震影響、人民接受度、財稅等。
- 雖然CCS較不會改變現有之產業結構，惟會有環境與民眾的疑慮，因此CCS發展速度會受到影響，目前能源局的想法是以沙盒推動CCS。



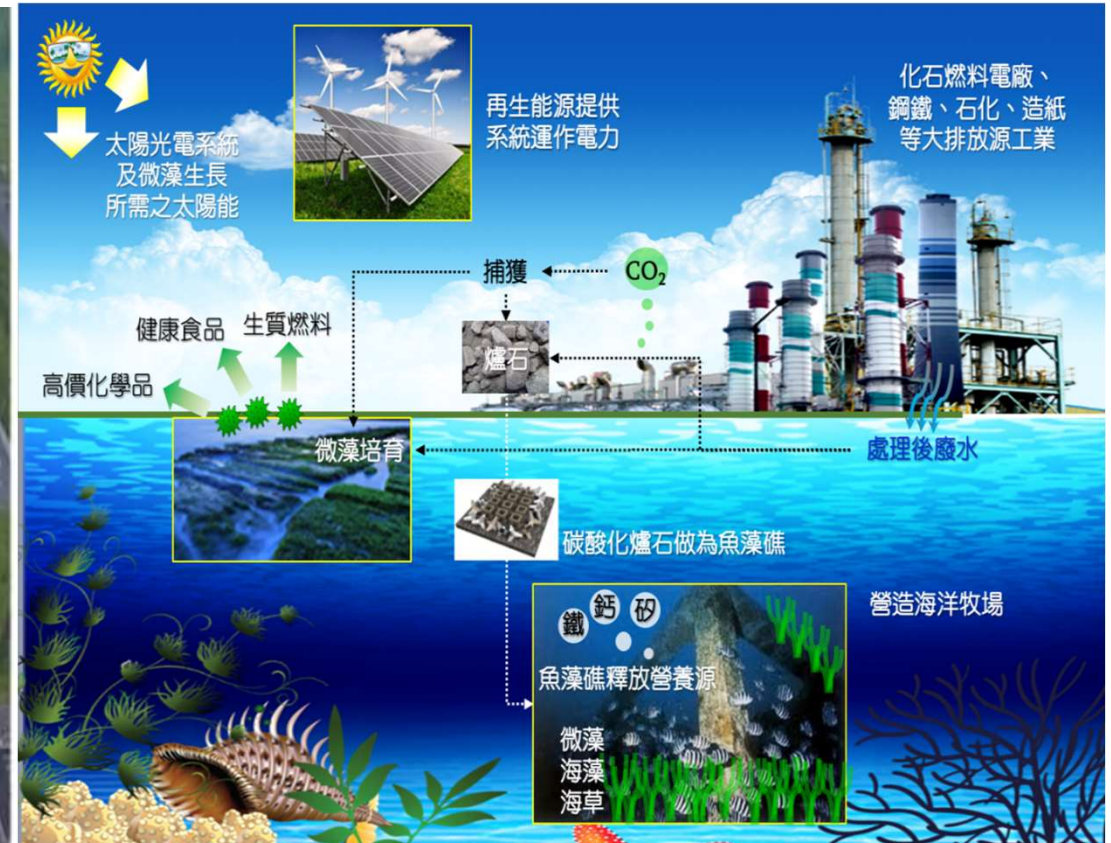
CO₂再利用

- CO₂再利用可分為：**直接利用**、**轉化成化學或能源產品**
- 直接利用**：碳酸飲料、殺菌劑、滅火劑、焊接劑、推進劑、**超臨界CO₂綠色溶劑**(萃取、反應、發泡、清洗、染色、微粒製備、地熱介質、壓縮儲能等應用)、**燃料電池**、**植物工廠**(溫室栽培)、**海洋牧場**、**生產微藻**、**建築材料**等

植物工廠



海洋牧場



以微藻生產生質柴油之流程圖

Species Selection



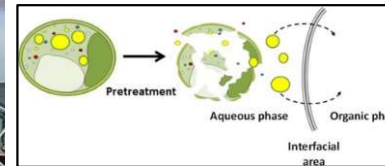
Algae cultivation



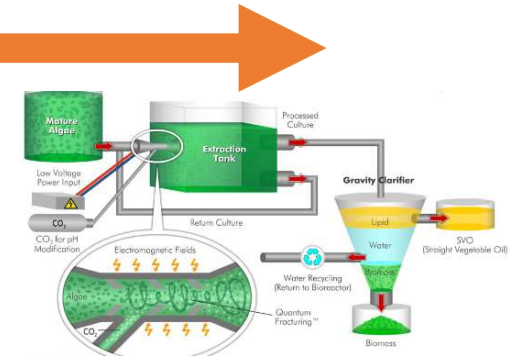
Harvesting



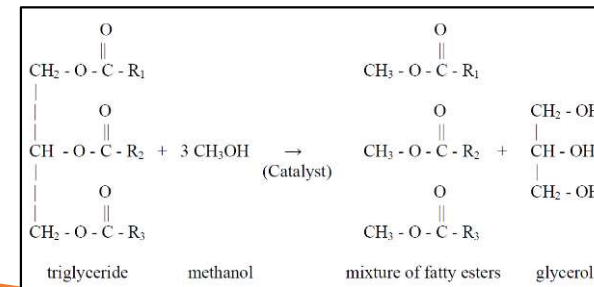
Pretreatment



Oil extraction



Transesterification



Bio-diesel fuel



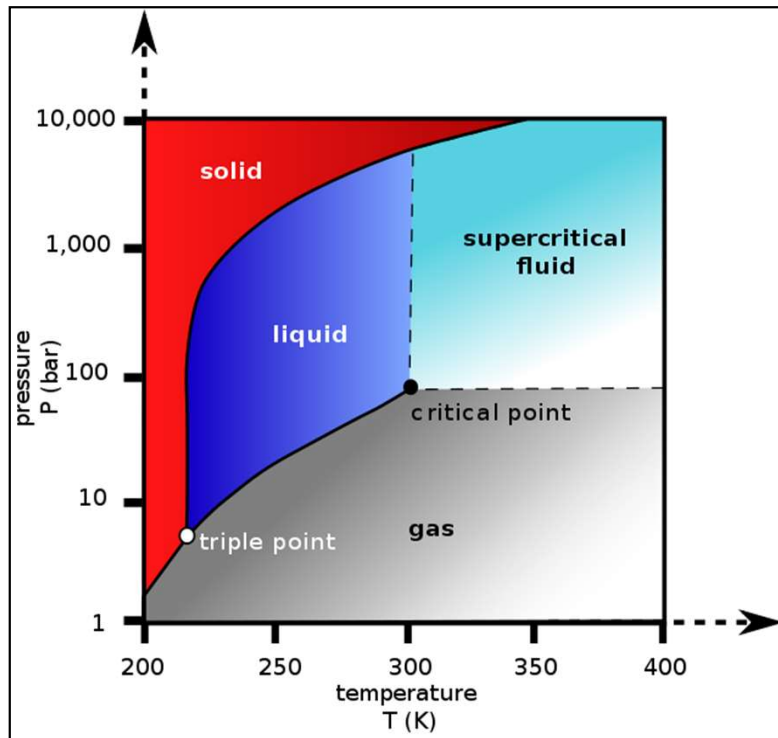
Soap and cosmetics



Glycerin recovery



超臨界CO₂ (Supercritical CO₂)



超臨界CO₂：

- CO₂臨界溫度304.2 K，壓力7.38 MPa
- 密度趨近液體
- 黏度趨近氣體
- 幾無表面張力
- 超臨界CO₂為親有機相
- 可調整操作溫度壓力改變溶解度
- 高質傳係數

四類綠色溶劑：

- 水
- 生質物溶劑，例如生質酒精
- 超臨界流體，例如超臨界CO₂、CO₂膨脹溶液等
- 離子(含陰陽離子)溶液，具高黏度與低蒸氣壓

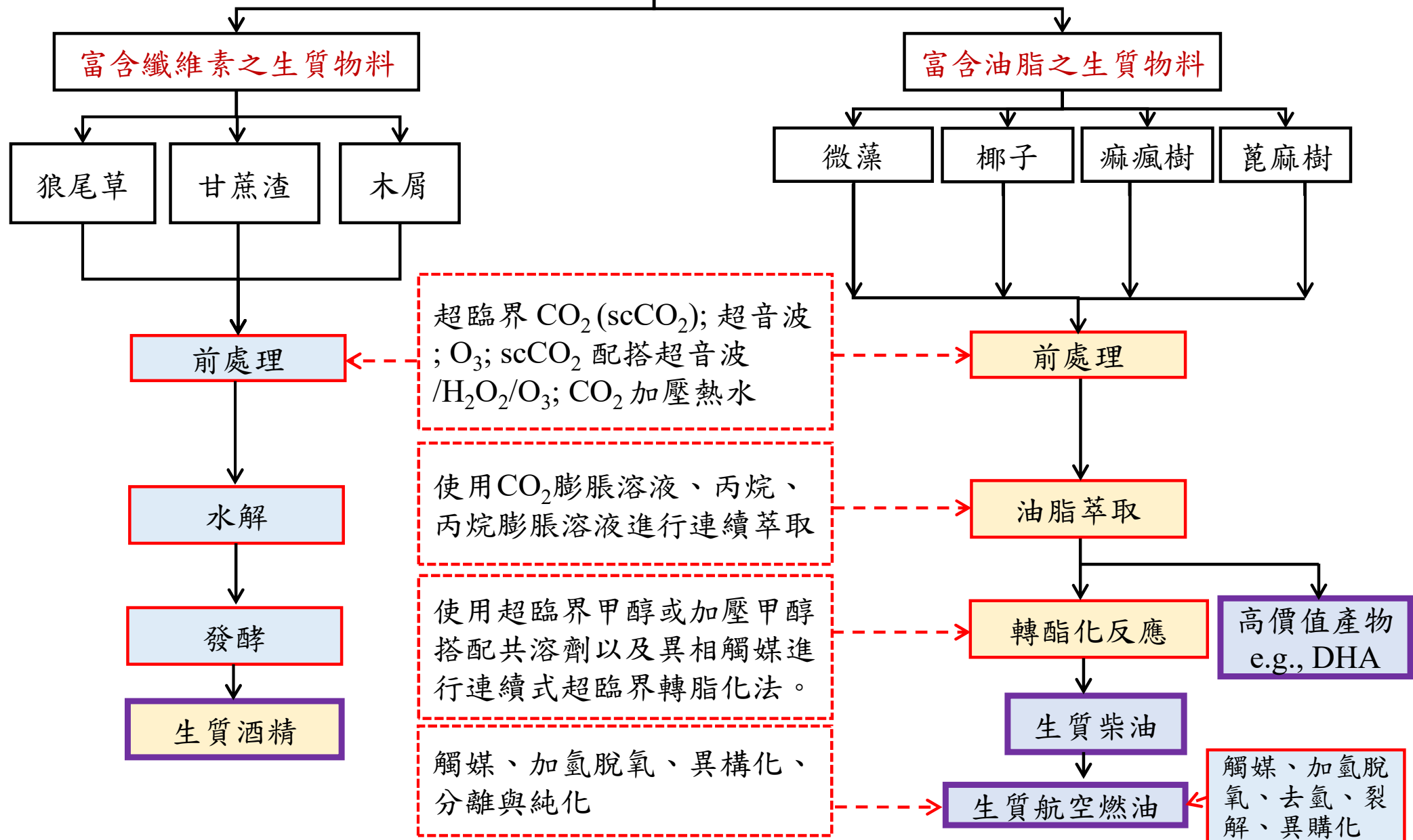
CO₂膨脹溶液之分類(CXLs)

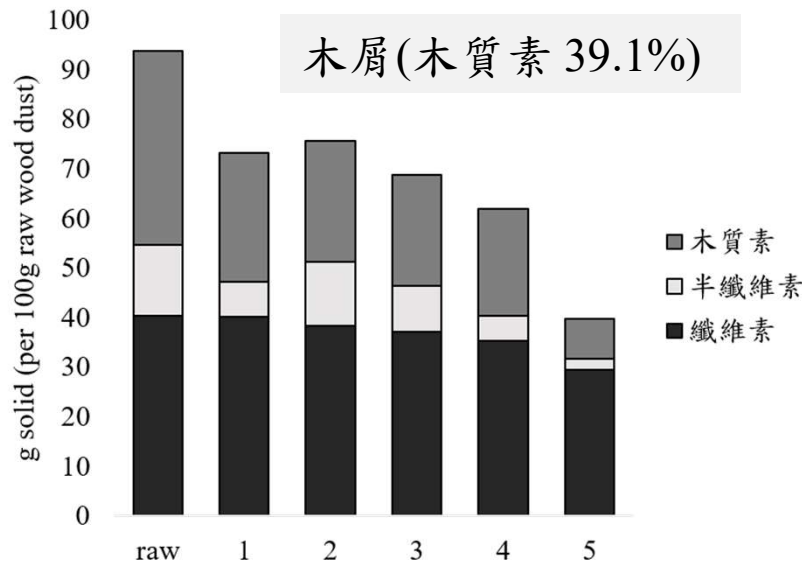
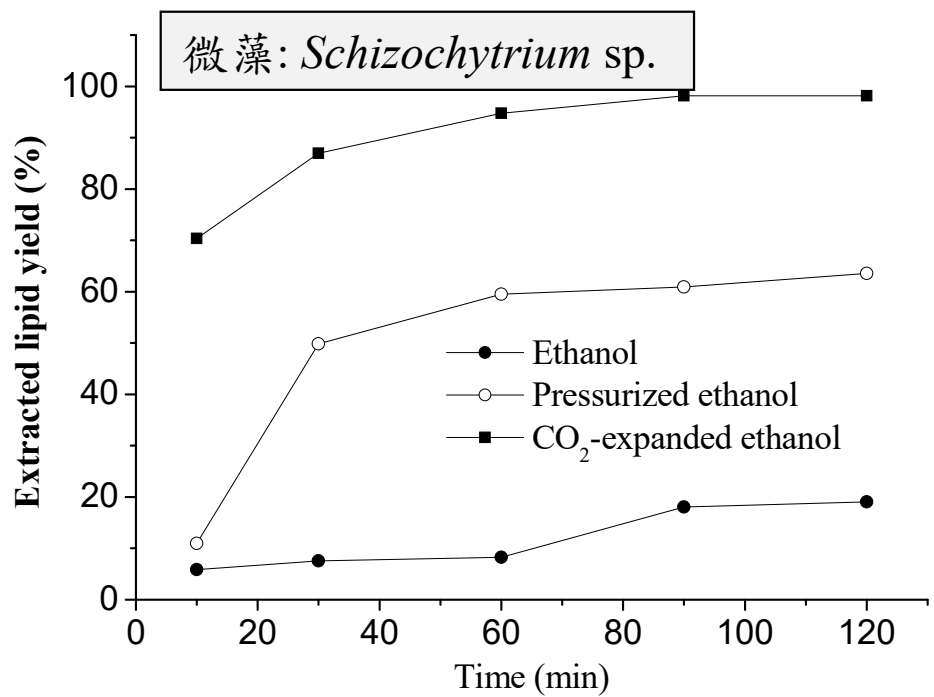
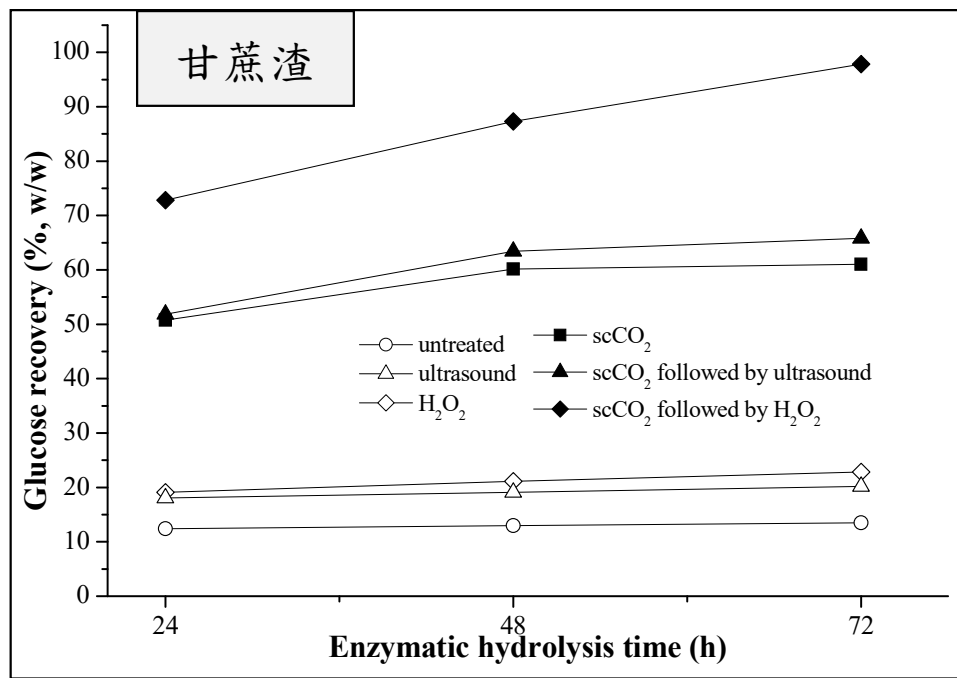
- 第一類：對CO₂溶解能力較差，無法膨脹，如**水**。
- 第二類：對CO₂溶解能力較佳，溶解CO₂後體積產生膨脹，密度與黏度等物理性質亦產生改變，如**甲醇、丙酮或甲苯**等。
- 第三類：介乎上述兩者之間，僅溶解部份CO₂，造成體積些微膨潤，如高分子或離子溶液。

轉換生質材料生成燃料/化學品

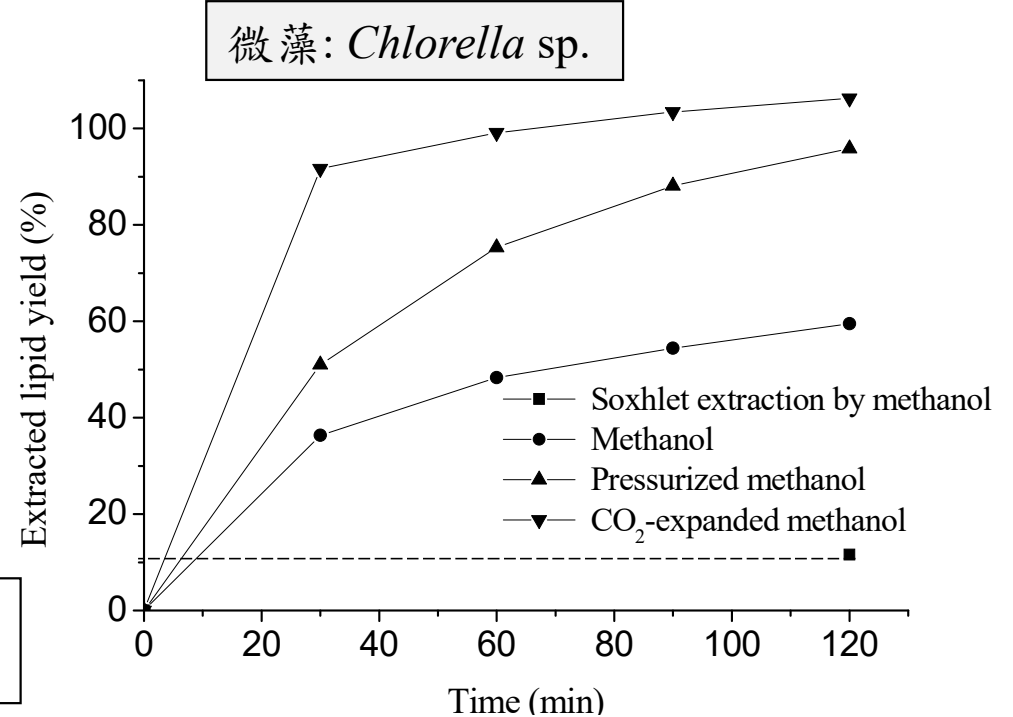
第一代是糧食作物，第二代與第三代是非糧食作物，第四代則是藉由基因重組之菌種直接捕獲空氣中CO₂，進而轉換成生質燃料。

生質物料





1. CO₂加壓THF水溶液, 2. H₂O₂ (1%), 3. H₂O₂ (3%), 4. CO₂加壓THF水溶液 → H₂O₂ (1%), 5. CO₂加壓THF水溶液 → H₂O₂ (3%)



超臨界/高壓CO₂之應用

- 分離純化

利用SCCO₂去除殘留之溶劑、利用反溶劑法(Anti-solvent)獲得窄分子量(小PDI)的高分子，如PBT、PET、PI、PS等

- 以反溶劑法製備微/奈米顆粒

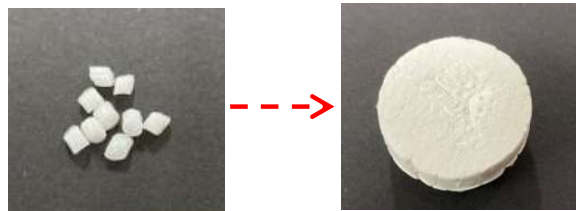
PMMA、Cyclo Olefin Copolymer、PI等

- 奈米複材

Epoxy Resin/PMMA + CNT + 石墨烯 + SCCO₂/溶劑

- 超臨界CO₂發泡

TPEE、NIPU等



- 觸媒製備

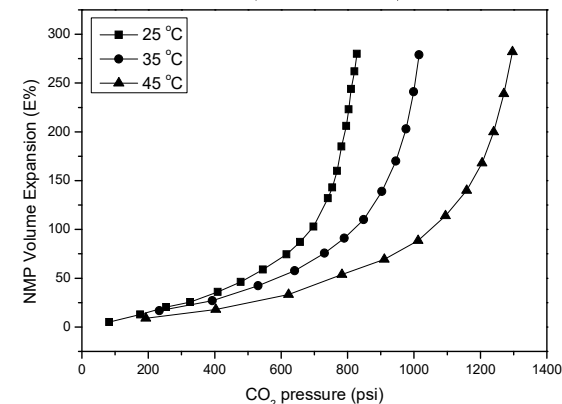
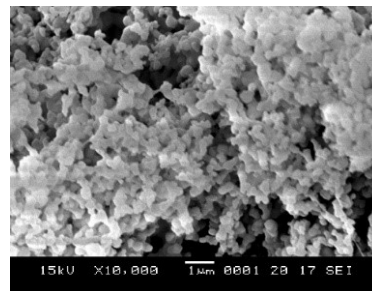
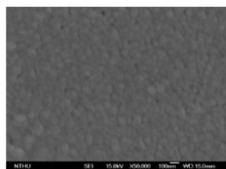
以化學流體沉積法(Chemical Fluid Deposition, CFD)製備Ru/MCM-41 or SBA-15 觸媒 (Dispersion of organometallic precursor followed by hydrogenation)

- 氫化反應

以高壓水、有機溶劑或1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP)為溶劑進行BPA、DOP、TPA、PET、PBT等之氫化，可達100%之氫化；在Trickle-bed中於氫氣中混摻CO₂，可增加質傳及氫氣的溶解度

- 銀膜

經由奈米懸浮液、Gas Anti-solvent、Supercritical Drying、Annealing (< 175 °C)等，製得高導電的銀膜 ($5.64 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)





CO₂再利用：轉化成化學或能源產品

• 轉化成化學產品

- 目前全球已有以CO₂生產尿素、水楊酸、碳酸酯、多元醇(NIPU之前驅物)等化學品(全球每年消耗約1億1千6百萬噸)，只是使用的CO₂量有限。
- 現台灣已有以CO₂為原料生產之化學品如碳酸乙烯酯、聚碳酸酯及醋酸，年產值達220億元新台幣，每年共消耗約27萬噸CO₂，完全符合碳循環經濟之概念。

• 轉化成能源產品

- 以CO₂做為碳源生產如甲醇、二甲醚、碳酸二甲酯、甲酸、甲烷、CO、合成氣(乾式重組)等，若這些能源產品取代化石燃料，因其市場需求量大，估計到2050時，這些能源產品可使用近30億噸的CO₂，符合碳循環經濟之概念及趨勢。
- 若要以CO₂做為碳源生產碳氫化合物，氫的來源(成本)即相當重要，此外亦需開發高效率的觸媒。
- 以生物技術，例如藉由代謝工程、基因等產生之大腸桿菌、藍綠菌或其他細菌，將CO₂轉化成化學或能源產品，是值得重視的研究項目。

氫氣生產之方式

- 產生氫氣方式：煤氣化、天然氣重組、甲烷裂解、電解水等。
- 未經CCS之煤氣化，稱之為**黑氫**、未經CCS之褐煤氣化，稱之為**棕氫**、核能電解產生的氫，稱之為**粉氫**。

Hydrogen Color	Production Using CH ₄
Gray (灰氫)	H ₂ 由天然氣經蒸氣重組所生產，但也會產出不少的副產品CO ₂ 。 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad \Delta H = +206 \text{ kJ/mol H}_2$ (濕式重組) $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2 \quad \Delta H = +247 \text{ kJ/mol H}_2$ (乾式重組) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2 \quad \Delta H = -41 \text{ kJ/mol H}_2$ (WGS)
Blue (藍氫)	H ₂ 是由天然氣經蒸氣重組所生產，但在重組中產生的CO ₂ 會經由CCS加以處理以實現淨零CO ₂ 之排放。
Green (綠氫)	H ₂ 經由再生能源的電力電解水而產生的，水電解產氫方法：鹼性電解產氫、質子交換膜電解產氫、固態氧化物電解產氫及其他電解方法 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5 \text{ O}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta H = +286 \text{ kJ/mol H}_2$
Turquoise (藍綠氫)	經由甲烷熱分解產生H ₂ ，但產生的碳是固體而不是氣體化合物。 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 \quad \Delta H = +37 \text{ kJ/mol H}_2$

- 藍色及綠色氫的成本不低，目前遠高於最低成本的灰色氫；至於藍綠氫的成本，未來可能會進一步的降低成本而成為氫氣主要來源之一。
- 以綠氫與CO₂反應所生成甲醇，即是諾貝爾化學獎得主 Olah教授所提倡的**甲醇經濟**。



結語

- 化石燃料在未來二十年中可能仍是國內電力主要的來源，若要達到2050年淨零碳排的目標，就必須藉助負碳排CCSU技術(包括BECCS及DACCS)。
- **BECCSU**是台灣可能達到2030年部分CCSU目標的最主要貢獻項目。
- 台灣97.8%能源依賴進口，因此應積極投入CCSU技術的開發，包括**精進**較成熟的技術，以及**開發**經由生命週期評估(LCA)及技術經濟分析(TEA)評估出的**前瞻技術與適合國內的產品**，目的為降低捕獲成本、安全封存、建立碳循環經濟的路徑。
- 基於以CO₂製得部分化學品因市場有限，不可能再大量生產而影響市場價格，因此**未來CCU的發展，應注重能源產品(包括生質能)**，只是能源化學品如甲醇、甲烷等，全球都還在研發階段，2030年在台灣不太可能有試驗工廠(因涉及環評、土地、觸媒、設計、興建等)。因此**在2030前**，選定的目標建議**一是直接使用CO₂**，例如超臨界CO₂、微藻、生質能、海洋牧場、加速風化等，**另一是製備不需使用氫氣為主的化學品**，如Polyol、NIPU等。
- 由於CCSU技術在國際上現仍處在發展階段，國內現投入尚不算太晚，未來趨勢很明顯的是，能掌握到關鍵技術就能具更高競爭力。



結語(續)

- CCUS成本與氫氣、再生能源、循環經濟等有密切的關聯性，因此需有效的加以結合，建議可在台灣成立多個CCUS的hub，這當然需有政策、法規、經費、融資、財稅、技術等之配合。
- 對於屬非直接排放CO₂的公司(產業包括半導體、光電、封裝、面板、金融、保險、服務等)，可由直接排放之碳當量(緊急發電、清洗、交通工具、冷媒、消防等)與間接排放之碳當量(主要為用電量)，規劃公司可能之減碳方案。建議可能之減碳途徑：
 - 與直接大CO₂排放的公司合作共同進行CCSU
 - 利用加壓CO₂取代毒性及管制化學品(包括冷媒、含氟化合物、有機溶劑等)
 - 除太陽光電及風力發電外也考慮利用生質燃料發電(包括正常及緊急發電)
 - 投入生質能源產業如微藻、農林物等
 - 參與將捕獲之CO₂用於製備氫氣或化學/能源產品
- 因應用於CCU的技術亦可應用到其他領域，例如VOCs(活性碳吸附)、酸性排放氣(吸收)之處理、晶圓及精密元件之清洗、CFD(chemical fluid deposition，取代CVD或CLD)等，可考慮直接或間接的投入，可有利於公司之ESG與CSR。



謝 謝 聆 聽
敬 請 指 正

