

鈣迴路捕獲二氧化碳技術

徐恆文^{1*} 陳威丞² 張名惠³ 周揚震³

摘要

經濟部能源局長期推動低碳能源相關的技術研發，其中「二氧化碳捕獲與封存」便是非常關鍵的技術。能源基金支持發展之鈣迴路捕獲CO₂技術，已放大至1.9 MWt試驗廠規模。其特色是結合了燃燒後捕獲之碳酸化反應與純氧燃燒之煅燒再生吸附劑技術，並利用蘊藏量豐富的石灰石(CaCO₃)為原料。石灰石先經由煅燒成石灰(CaO)作為吸附劑，其有高的吸附容量，可捕獲90%以上的二氧化碳，失去捕獲活性的吸附劑可完全作為水泥生產與排煙脫硫的原料，使吸附劑幾乎完全不需要成本，亦無廢棄物衍生問題，深具發展潛力。

關鍵詞：CO₂捕獲、鈣迴路、化學迴路、煅燒、碳酸化

1. 前言

臺灣2010年二氧化碳(CO₂)排放量為2.7億噸，人均排放全球19名，總排放量20名(IEA, 2012a)，因此CO₂減量是需要嚴肅積極面對的問題。依據國際能源總署(International Energy Agency, IEA) 2012年對能源技術之減碳貢獻分析，其中二氧化碳捕獲與封存(Carbon Capture and Storage, CCS)及再生能源為未來關鍵的減碳技術。但若以單一技術來看，CCS為未來最具減碳潛力之技術，且所占的貢獻百分比，若以大氣溫度上升至攝氏6度的情境，下降至我們所期望的大氣溫度上升至攝氏2度的情境，至2050年將達14%，累積貢獻量更達17% (IEA, 2012b)，可見其對減碳的重要性。

二氧化碳捕獲(CO₂ Capture)約佔整體CCS成本的70%，為降低CCS成本的關鍵技術。一般將其分成燃燒前、燃燒後與富氧燃燒的三大類，全球目前進展如表1所示(IEA, 2013)。其中

燃燒後捕獲技術發展相對成熟，已達示範廠與先導試驗廠規模，由於其對現有的燃燒系統影響極小，且完全適用於數量龐大已在商業運轉的燃煤機組，因此市場潛力最大。燃燒前捕獲之燃煤氣化複循環發電，亦已進展至先導試驗廠規模。另一亦被看好的純氧燃燒技術，由於不需要捕獲程序，可直接產生高濃度的CO₂，適用於既有機組的改善，惟空氣分離成本仍高而耗能，有待進一步的性能提升。

除此之外，利用化學物質本身的反應與還原的特性之化學迴路技術(Chemical looping)，可將燃燒煙氣中之CO₂濃度提升至95%以上，亦被認為頗具突破性的碳捕獲技術。依據載體的不同，可將化學迴路區分為兩種型式(Fan *et al.*, 2012)，型式一為燃燒及氣化系統，是以氧為載體(Oxygen carrier)，利用還原反應將金屬氧化物還原，並釋出氧氣作為燃燒與氣化所需，再以空氣與還原金屬氧化為金屬氧化物。常用的金屬氧化物如鐵(Fe)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鈷(Co)

¹工業技術研究院綠能與環境研究所 正工程師

²工業技術研究院綠能與環境研究所 資深研究員

³工業技術研究院綠能與環境研究所 研究員

*通訊作者, 電話: 03-5916253, E-mail: hsuhw@itri.org.tw

收到日期: 2013年09月04日

修改日期: 2013年10月15日

接受日期: 2013年10月28日

等氧化物。另一型式二是以二氧化碳為載體(CO₂ carrier)，主要以碳酸化(Carbonation)捕獲CO₂，再以煅燒(Calcination)釋出CO₂並再生，如鈣迴路技術(Calcium looping)；若能結合設計良好的熱回收系統，化學迴路技術可大幅降低額外能源耗用及捕獲成本，深具未來發展潛力。

經濟部能源局有鑑於CCS對於我國減碳重要性，自2006年即已開始投入淨煤與碳捕獲與封存技術的推動，其中鈣迴路捕獲技術已從3 kWt規模之實驗系統，並與臺灣水泥公司合作於和平水泥廠將其放大至1.9 MWt試驗廠(徐恆文等，2012)，成效最為顯著。鈣迴路法是以產量豐富且價格低廉的石灰石為吸附劑原料，煅燒後的石灰有極高的吸附容量(理論值786 g CO₂/kg)，是極佳的捕獲CO₂吸附劑。臺灣東部石灰石蘊藏量豐富，提供發展鈣迴路技術良好的契機。

近十年來由於CO₂大量排放所衍生地球暖化問題，格外引起大家的重視。鈣迴路捕獲

CO₂技術之優異特性，也開始受到美國、歐洲與我國的重視，除實驗室研究外，亦紛紛進行MWt級的試驗廠測試研究工作。其中主要發展團隊除工業技術研究院在能源局補助計畫支持的團隊外，另有西班牙國家煤碳研究院科學研究高級委員會(INCAR-CSIC)、德國斯圖加特大學(University Stuttgart)、德國達姆斯塔特大學(Technical University Darmstadt -TUD)及美國俄亥俄州立大學(Ohio State University)等團隊，比較整理如表2 (柳萬霞等，2012a)。鈣迴路捕獲技術以歐洲發展的最為積極，且有大型工程公司的參與，而我國在此技術發展上已居於領先群中，且有別於歐洲使用雙流體化床系統，以開發旋轉窯純氧煅燒技術為主要專利佈局方向，並冀望有更多的國內相關單位參與，將有助於我國技術精進與大型商品化技術的發展。

本論文就鈣迴路捕獲技術原理與特色，以及技術突破方法做一說明，來展現鈣迴路捕獲技術之優越性與市場潛力。

表1 CO₂捕獲技術應用於火力電廠與工業部門

	捕獲方法	燃燒前捕獲(合成氣轉換氫氣)	燃燒後捕獲	純氧燃燒	其他
電廠	燃氣	蒸汽重組與複循環發電	天然氣複循環發電	純氧燃燒	化學迴路(Cheical looping)燃燒
	燃煤	氣化複循環發電	粉煤燃燒鍋爐	純氧燃燒	化學迴路(Cheical looping)燃燒
	生質燃料	氣化複循環發電	生質燃料燃燒鍋爐	純氧燃燒	化學迴路(Cheical looping)燃燒
工業應用	鋼鐵業	氫氣還原	高爐煙氣捕獲	純氧燃燒高爐	-
	石油煉製	氫氣燃料蒸汽生產	製程加熱器和熱電整合等煙氣捕獲	製程加熱器和熱電整合等純氧燃燒	-
	化工	-	製程加熱器，熱電整合與蒸汽裂解等煙氣捕獲	製程加熱器和熱電整合等純氧燃燒	-
	水泥	-	旋轉窯	旋轉窯純氧燃燒	鈣迴路(Calcium looping)
	造紙	黑液氣化	製程加熱器和熱電整合等煙氣捕獲	製程加熱器和熱電整合等純氧燃燒	-

■示範廠 ■先導試驗廠 □實驗室級或概念設計

表2 全球鈣迴路捕獲技術主要發展者

技術發展機構	國家	發展狀況
工業技術研究院(ITRI)	中華民國	3 kWt/1.9 MWt (2013)，氣泡式流體化床碳酸化爐與旋轉窯純氧煅燒爐
國家煤碳研究院科學研究高級委員會(INCAR-CSIC)	西班牙	30 kWt/1.7 MWt (2011) (歐盟FP7計畫)，循環式流體化床碳酸化爐與煅燒爐
能源系統與技術研究所(EST)，達姆斯塔特大學(Technical University Darmstadt)	德國	1 MWt (2010)，循環式流體化床碳酸化爐與煅燒爐
燃燒與電廠技術研究院(IFK) 斯圖加特大學(University of Stuttgart)	德國	10 kWt/200 kWt (2010) (參與歐盟FP7計畫)，氣泡式流體化床碳酸化爐與循環式流體化床煅燒爐
俄亥俄州立大學(Ohio State University)	美國	120 kWt，挾帶床酸化爐與煅燒爐，水合反應器為氣泡式流體化床

2. 鈣迴路技術特色

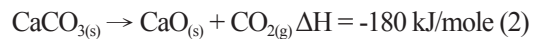
2.1 基本原理

以石灰石(碳酸鈣， CaCO_3)進行 CO_2 捕獲及再生的基本觀念，如圖1所示，整個系統裝置主要由碳酸化爐(carbonator)與煅燒爐(calciner)組成。含 CO_2 之燃燒煙氣進入碳酸化爐於600-700°C下與吸附劑 CaO (氧化鈣)反應生成 CaCO_3 (碳酸鈣)，反應如方程式(1)所示。生成的 CaCO_3 則進入煅燒爐中，經約850-950°C高溫脫附再生成 CaO ，反應如方程式(2)所示。再生之 CaO 則送回至碳酸化爐，再次進行碳酸化反應。脫附放出之高濃度 CO_2 則可另外收集後將其封存或作其他的再利用，多次循環使用後失去足夠活性的 CaO 吸附劑則會排放，可完全作

為水泥原料或排煙脫硫吸收劑或其他的用途。另需補充新鮮之 CaCO_3 進入煅燒爐以產生新鮮的 CaO 吸附劑，以維持系統的平衡與高的捕獲效率。如此反覆碳酸化-煅燒迴路操作，可將煙氣中之 CO_2 捕獲並提濃至90%以上。

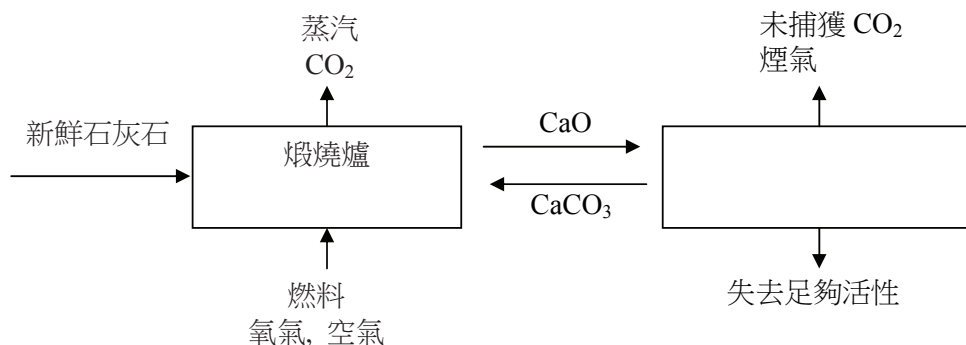


依據壓力溫度介於600-700°C之間



依據壓力溫度介於850-950°C之間

目前使用的 CaO 來源主要為煅燒石灰石(CaCO_3)而來，石灰石在自然界中礦藏量豐富且價格便宜，但由於其煅燒會產生二氧化碳，因此得到的 CaO 必須重複利用才能達到 CO_2 減量之目的。使用 CaO 作為吸附劑有許多優點，其相對於其他化學吸收劑而言，其成份安全、穩定、價格便宜，且吸附量較大($44/56 = 0.786 \text{ g}$

圖1 CaO 捕獲 CO_2 碳酸化-煅燒循環迴路基本概念圖

CO₂/g CaO)。

碳酸化爐是展現鈣迴路系統的性能指標，主要以捕獲效率與轉化率來表示。捕獲效率(capture efficiency, E_{carb})的定義為CO₂進料量中被吸附劑捕獲的比率：

$$E_{carb} = \frac{CO_2 \text{進料量} - \text{出口} CO_2 \text{量}}{CO_2 \text{進料量}} \quad (3)$$

另外，CaO轉化率(conversion, X)則是估計操作效能的另一指標，表示CaO經碳酸化爐後吸附CO₂生成CaCO₃的比率：

$$X = \frac{CaO \text{進料量} - CaO \text{出料量}}{CaO \text{進料量}} \\ = \frac{CaCO_3 \text{生成量}}{CaO \text{進料量}} \quad (4)$$

由於吸附反應只在顆粒表面進行，而不會是100%重量的吸附劑皆會發生反應，因此會存在一個於該溫度壓力下最大的轉化率(或稱為平衡轉化率， X_{max} 或 X_{ave})，其與粒子大小及表面孔隙度相關；由於吸附劑經多次循環煅燒後，表面的孔隙度會減少，吸附劑粒子漸漸失去活

性，因此最大轉化率也會隨之下降，而實際操作的轉化率會低於此值。而由於捕獲之CO₂莫耳數與CaO轉化之莫耳數相同，因此可以用簡易的質量平衡可得到捕獲效率(E_{carb})與轉化率(X)之關係式：

$$F_{CaO} X = F_{CO_2} E_{carb} \quad (5)$$

其中 F_{CaO} 為CaO進入碳酸化爐之通量(mol/m² s)， F_{CO_2} 則為CO₂進入碳酸化爐之通量(mol/m² s)。

2.2 高溫廢熱利用

鈣迴路法除了使用天然的石灰石為吸附劑原材料，失去足夠活性廢棄吸附劑可完全作為水泥原料與排煙脫硫吸收劑，可達零廢棄物排放製程外，其另一特色即製程生成的高溫廢熱，能有價值的熱回收整合應用，額外增加發電量，使其能源耗用較常用的化學吸收法(乙醇胺)來得低許多(Fan *et al.*, 2012)。圖2為鈣迴路法用於燃煤發電廠之燃燒後CO₂捕獲的典型

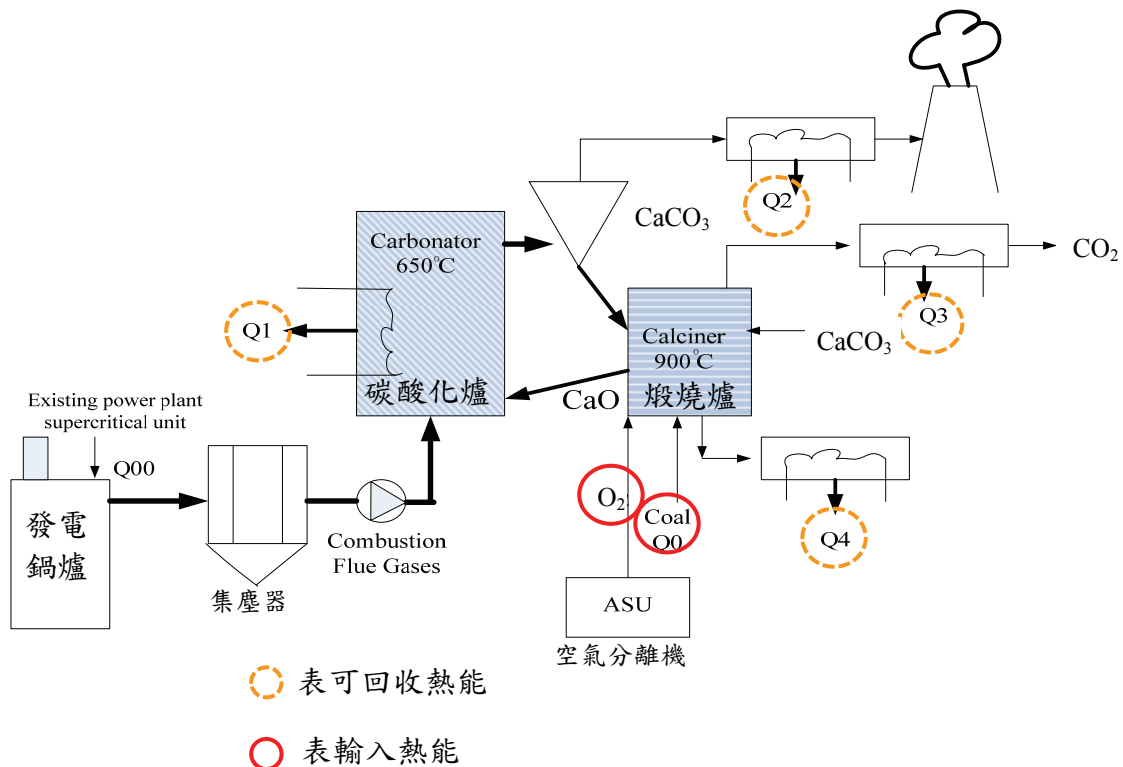


圖2 燃煤電廠結合鈣迴路捕獲CO₂流程示意圖

流程圖(Romeo *et al.*, 2008)，鈣迴路法除煅燒製程與空氣分離需耗用能源外，在碳酸化爐(放熱反應)、高溫煙氣排放前冷卻、煅燒後高溫CO₂冷凝分離與失去足夠活性高溫吸附劑粉體冷卻等，皆能將其有效的熱回收生產蒸汽用於發電或加熱等，如圖2所示。

在此以每噸CO₂捕獲量來計算其能源平衡關係，鈣迴路系統中之能量輸入來自煅燒所需的熱量，而可回收的能量則包括碳酸化爐放熱、高濃度CO₂冷卻、高濃度CO₂冷卻與熱粉體放熱等，計算說明如下：

1. 輸入能量

為煅燒用燃料能量輸入，完成90%煅燒每小時所需熱量 = 880.97 kW (在850°C以上)。加乘安全係數10%，因此，每小時提供850°C以上顯熱預估為969.1 kW/hr

2. 可回收能量

(1). 碳酸化爐650°C放熱(含煅燒過高溫粉體) = 205,428 W

煅燒完成之CaO從850°C降到650°C =

$$\dot{m} \int_{650}^{850} C_p dT = 136 \text{ kg/hr} \times m(H_{650} - H_{850}) = 136 \text{ kg/hr} \times ((-7,122.1 \text{ kJ/kg}) - (-7,252.4 \text{ kJ/kg})) = 130.3 \text{ kW/hr}$$

(2). 碳酸化爐放熱 = 低濃度CO₂煙氣與反應粉體總質量 × 相對焓值 - 待處理煙氣總質量 × 相對焓值 - 降溫至650°C的CaO總質量 × 相對焓值 =

$$5,520.8 \text{ kg/hr} \times (-6,449.1 \text{ kJ/kg}) - (2,420.8 \text{ kg/hr} \times (-10,785 \text{ kJ/kg})) - (3,100 \text{ kg/hr} \times (-2,975.3 \text{ kJ/kg})) = 75.6 \text{ kW/hr} \text{ (相對焓值由 Aspen Plus 模擬計算)}$$

(3). 高濃度CO₂放熱至150°C =

$$\dot{m} \int_{850}^{150} C_p dT = 607.3 \text{ kg/hr} \times m(H_{150} - H_{850}) = 607.3 \text{ kg/hr} \times ((-8,031.3 \text{ kJ/kg}) - (-8,831.0 \text{ kJ/kg})) = 134.9 \text{ kW/hr}$$

(4). 低濃度CO₂煙氣放熱至136°C =

$$\dot{m} \int_{650}^{136} C_p dT = 2,532.1 \text{ kg/hr} \times m(H_{650} - H_{136}) =$$

$$2,532.1 \text{ kg/hr} \times ((-1,727.9 \text{ kJ/kg}) - (-1,107.8 \text{ kJ/kg})) = 436.1 \text{ kW/hr}$$

(5). 失去足夠活性粉體放熱至150°C =

$$\dot{m} \int_{650}^{150} C_p dT = 172.3 \text{ kg/hr} \times m(H_{650} - H_{150}) = 172.3 \text{ kg/hr} \times ((-9,403.2 \text{ kJ/kg}) - (-9,840.6 \text{ kJ/kg})) = 20.9 \text{ kW/hr}$$

在忽略應用溫度範圍問題的條件下，以上5項總回收每小時可用總能量為797.8 kW。

3. 每小時能量損失

$$\text{輸入能量} - \text{可回收能量} = 969.1 \text{ kW} - 797.8 \text{ kW} = 171.3 \text{ kW}$$

由以上計算能源平衡結果顯示，每噸CO₂捕獲量之能量淨損失為171.3 kW，約佔輸入能量的17.68%。

2.3 CO₂收支平衡計算

為了解鈣迴路捕獲CO₂系統之淨捕獲CO₂量，在此以每小時捕獲1噸CO₂之能源局補助計畫，建立於台泥和平廠的先導試驗廠為例。說明如下：

1. CO₂捕獲量：

1.0公噸／小時(水泥廠煙氣0.61公噸／小時，加煅燒爐中柴油燃燒所產生之0.32公噸／小時，補充新鮮CaCO₃煅燒時CO₂產生之0.07公噸／小時，總計1.0公噸／小時CO₂量)

2. 廢熱回收可減少CO₂排放量：

本案若在經濟可行的條件下應可回收熱能797.8 kW/hr，依據台電燃煤電廠平均發電效率，以35%轉換電力來計算約可產生279.2 kWh的電力。

279.2 kWh的電力以101年電力排放係數0.532計算，可減少148.6 kg CO₂。

3. 每捕獲1噸CO₂額外CO₂產生量：

(1). 捕獲系統用電CO₂產生量 = 130 kWh × 0.532 (101年電力排放係數) = 每噸CO₂捕獲系統用

電約排放69.1 kg CO₂。

- (2). 生產氧氣CO₂產生量=使用量(kg/hr) × 耗電量(度/kgO₂) × 電力排放係數÷CO₂捕獲量
 生產氧氣CO₂產生量=450 × 0.264 × 0.532 (101年電力排放係數)=每捕獲1噸CO₂生產氧氣用電約排放63.2 kg CO₂。
- (3). 每噸CO₂液化CO₂產生量=耗電約120 kWh × 0.532 (101年電力排放係數)=每噸CO₂液化約排放63.8 kg CO₂。
- (4). 柴油生產過程之CO₂產生量=每捕獲1噸CO₂約產生43 kg CO₂。
- (5). 石灰石生產CO₂產生量=每捕獲1噸CO₂約產生21 kg CO₂。但失去足夠活性石灰石可作為水泥原料，故不應納入捕獲CO₂額外增加量而應予刪除。
 合計每捕獲1噸CO₂額外產生CO₂量約為239 kg CO₂。

4. 每捕獲1噸CO₂淨額外增加CO₂產生量：

額外CO₂產生量－廢熱回收可減少CO₂排放量=239－149=90 kg CO₂

由以上結果，可以計算出每小時捕獲1噸CO₂系統之淨捕獲量，等於捕獲1噸減去額外增加CO₂產生量0.090噸，求得每小時CO₂淨捕獲量為0.91噸。在此將收支平衡整理如圖3所示。

3. 提升鈣迴路吸附劑性能

氧化鈣作為吸附劑其有很高的理論二氧化碳吸附量，但氧化鈣易於煅燒過程中易發生局部燒結而劣化，使再生後之二氧化碳吸附量會逐漸的減少。一般影響吸附劑活性的因素，包括表面積、表面厚度、化學成份、煅燒溫度、碳酸化及煅燒兩者的反覆循環之反應型式、

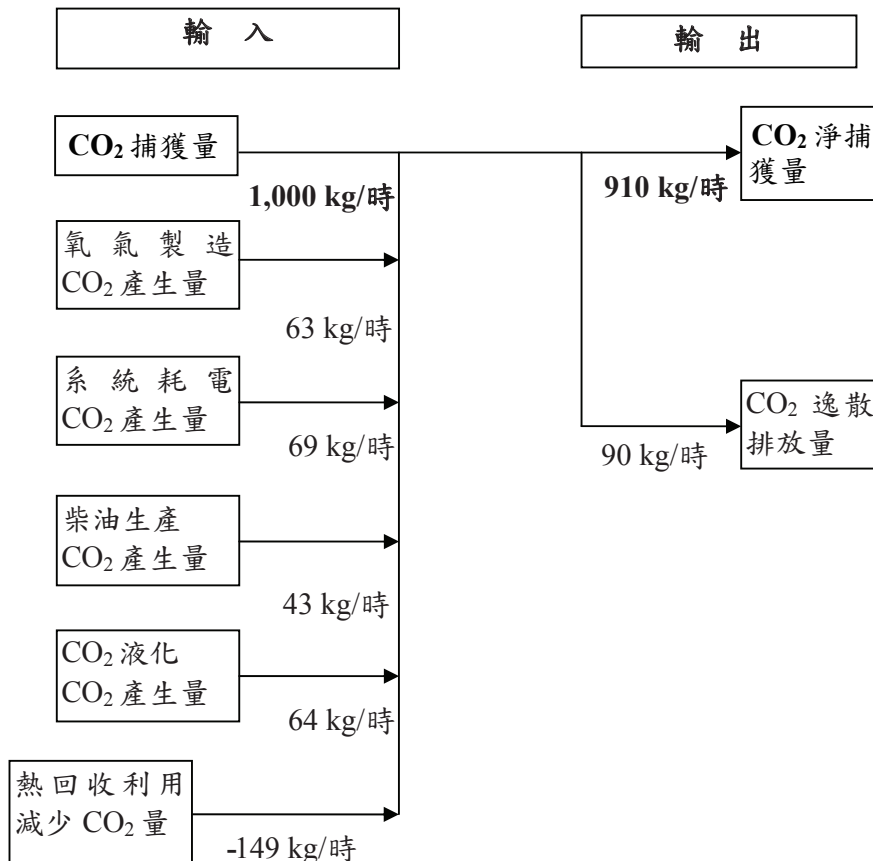


圖3 CO₂收支平衡圖

煅燒過程 CO_2 濃度等。吸附劑的再生對於應用 $\text{CaO}/\text{CaCO}_3/\text{CO}_2$ 可逆化學系統捕獲 CO_2 而言，並不是反應的限制步驟，只要提供足夠高的反應溫度，反應則會持續的發生。主要考量因素反而是 CaO 在多次循環的利用率，通常在20次循環或更多次數循環以後利用率會顯著的減少，這是由於氧化鈣的劣化造成活性的下降，使得二氧化碳吸附量降低。這主要是因為煅燒過程中，氧化鈣比表面積因為“氧化鈣內部孔洞阻塞”及“粉末間的燒結”等現象，造成比表面積的減少，其中尤以燒結現象是其主要原因。碳酸化是一氣固反應，會在 CaO 表面生成 CaCO_3 固體物質，形成一道阻力因而影響反應速率。碳酸化在開始時有非常快的反應速率，接著因需要擴散通過形成的 CaCO_3 表層，使反應步驟變的非常慢，此為反應的控制步驟。當 CaO 表面反應生成的 CaCO_3 厚度超過50 nm後，二氧化碳的吸附是為擴散方式通過 CaCO_3 層的緩慢吸附所控制。然而天然石灰石的孔洞大部分為微孔或巨孔，因此 CaCO_3 層常未達到50 nm累積厚度時，許多微孔洞即已被堵塞，使二氧化碳無法與內部的氧化鈣表面接觸，於是隨著循環再生的次數增加產生了劣化的情形，降低了吸附材料的比表面積，因此減緩了二氧化碳的吸附量。

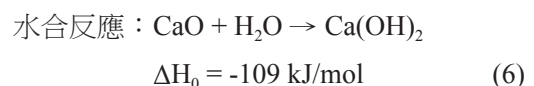
為抑制氧化鈣的劣化問題，針對氧化鈣或天然石灰石進行改質是常用的方法。改質方法包括利用以水合反應(hydration)製備氫氧化鈣吸附劑，中孔洞氧化鈣吸附劑之製備與改質(如乙醇及醋酸水溶液)，將金屬鹽類、鹼金屬、以及耐溫難熔物質摻混在吸附劑上，或者是以金屬或非金屬氧化物作為吸附劑之載體等(周揚震等，2013)。

工研院的研發中曾進行蒸汽水合改質技術與添加多孔性矽基材料於碳酸鈣吸附劑的改質方式評估，藉以提升碳酸鈣的吸附活性及穩定性，在經過了20次二氧化碳循環吸附脫附測試下：在粒徑100 μm 條件下，添加5.5 wt%的二氧化矽的改質碳酸鈣吸附劑，其碳酸化轉化率較

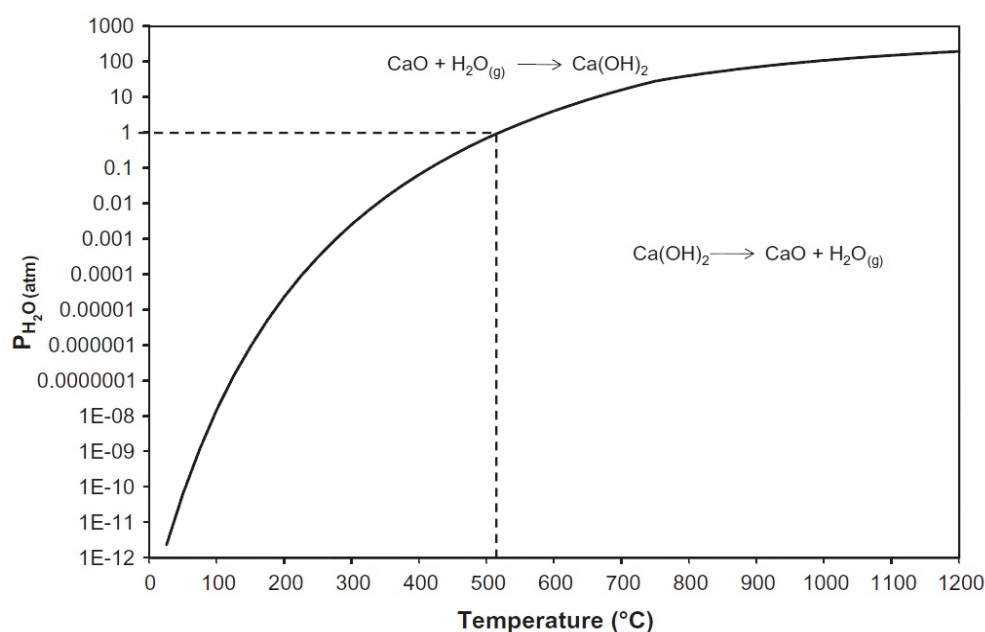
未改質的碳酸鈣吸附劑可提升約18.4%。而以蒸汽水合改質，在粒徑250~500 μm 與30%相對溼度條件下，其碳酸化轉化率較未改質的碳酸鈣吸附劑可提升約66.7%。由此結果顯示，蒸汽水合改質成效優於添加多孔性矽基材料。蒸汽水合改質除能有效增加 CaO 孔洞與反應速率外，並使失去足夠活性能力的氧化鈣再生；可直接利用於既有的鈣迴路系統中，達成提高循環次數與轉化率，及降低成本與能耗，為較具應用潛力之改質方式。

提升吸附劑再生循環效率為目前鈣迴路捕獲二氧化碳的重要研究之一。在碳酸化爐中通入蒸汽，能有效減緩粒子燒結的現象，藉以提高氧化鈣吸附劑碳酸化的效率，已被許多研究證實(Manovic and Anthony, 2010；Ramkumar and Fan, 2010；柳萬霞等, 2012b)。利用蒸汽或水合煅燒後的氧化鈣進行水合反應(Hydration)，為目前較具經濟效益的吸附劑活化方式之一(Wang *et al.*, 2012)，亦為能源局補助工研院計畫發展的重點。

水合反應為放熱反應，其反應式如式(6)所示，主要是將蒸汽或水通入反應器中，和氧化鈣反應生成氫氧化鈣。



水合反應與水氣分壓之熱力學關係如圖4所示，圖中顯示水氣分壓會隨著反應操作溫度上升而提高，當水合反應之操作溫度在510°C以上時，該反應之水氣分壓會大於1大氣壓；若將高溫煅燒(>850°C)後的氧化鈣吸附劑進行水合反應，為了避免降低吸附劑溫度過程造成的能量損耗，水合反應之操作溫度必須高於510°C，因此其操作壓力亦需大於1大氣壓。根據研究報告指出(Fan *et al.*, 2012)，經水合反應後氧化鈣的二氧化碳吸附能力及物理性質如表3所示，由表中結果可知，當吸附劑經鈣迴路程序連續操作16小時後，其每克吸附劑之二氧化碳吸附能力會逐漸由理論吸附量的43.81%下降至23.78%，主要是因為吸附劑比表面積及孔體積

圖4 不同水氣分壓下水合反應之熱力學關係圖(Wang *et al.*, 2012)表3 氧化鈣於水合反應前後之二氧化碳捕獲能力及基本性質(Fan *et al.*, 2012)

時間 (小時)	被燒結之CaO			水合反應後之CaO		
	單位吸附劑與 CO ₂ 反應性 (%)	比表面積 (m ² /g)	孔體積 (cm ³ /g)	單位吸附劑與 CO ₂ 反應性 (%)	比表面積 (m ² /g)	孔體積 (cm ³ /g)
1	43.81	7.81	0.0465	55.95	29.55	0.2463
4	37.86	7.16	0.0374	54.23	33.01	0.2206
16	23.78	4.11	0.0106	53.56	34.00	0.1815

減少之故。若將循環煅燒後的氧化鈣吸附劑進行水合反應，將可大幅提升吸附劑的比表面積及孔體積，因而提升二氧化碳吸附能力，其每克吸附劑之二氧化碳吸附能力會由未蒸氣水合改質的43.81%提升至55.95%，連續操作16小時後附能力僅些微減緩至53.56%。

水合反應不但能減緩鈣迴路二氧化碳捕獲系統中之吸附劑的失去足夠活性現象，亦能將失去足夠活性的吸附劑再生恢復活性。依據文獻顯示(Yu *et al.*, 2012)，在經過15次碳酸化/煅燒循環後，吸附劑之二氧化碳捕獲效率隨著循環次數的增加而逐漸下降，其每克吸附劑之二氧化碳捕獲量已從理論吸附量的62%降低至32%，當以水合反應結合鈣迴路捕獲程序時，其捕獲量可再次提升至約53%。由於水合反應

是由粒子外部向內部逐漸反應完成，當水或水蒸汽和氧化鈣接觸反應生成氫氧化鈣時，此氫氧化鈣體積會較原來的氧化鈣膨脹約1.98倍，同時增加粒子的比表面積及孔洞體積，因此能將失去足夠活性的表面再一次更新，使其能恢復原有活性的80%。

工研院在經濟部能源局的補助計畫支持下，從2013年在既有鈣迴路技術基礎下，除在應用在水泥製程廢氣捕獲CO₂之最佳案例外，積極與美國俄亥俄州立大學合作，進行蒸氣水合系統結合鈣迴路系統開發，以進一步提升吸附劑循環次數與捕獲性能，使其能廣泛應用於發電、鋼鐵、石化與造紙業等燃燒廢氣之CO₂捕獲。

研究開發中將在既有的鈣迴路系統中加入

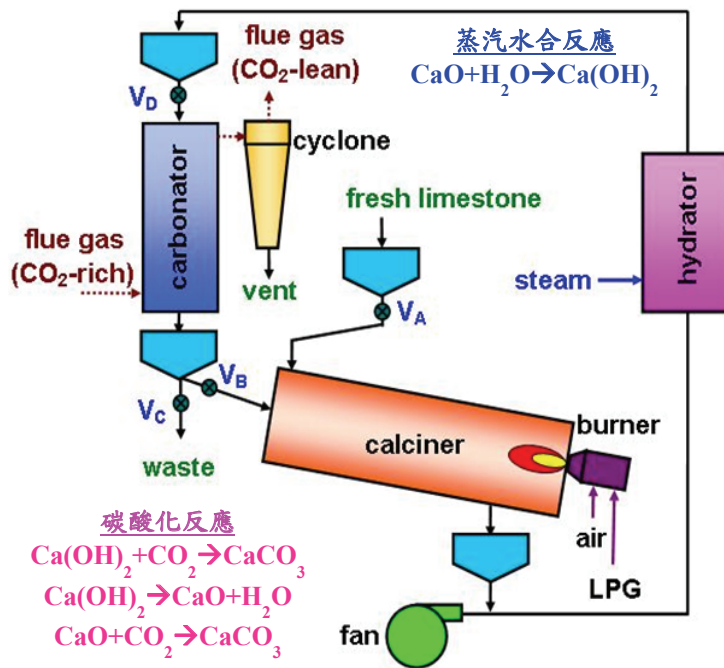


圖5 導入水合改質程序之鈣迴路系統示意圖

水合反應程序，系統示意圖如圖5所示。其運作流程如下：新鮮石灰石粉體經過煅燒爐煅燒成CaO後，輸送至水合反應器(Hydrator)內進行水合改質，藉以提升吸附劑之再生循環效率；經水合後之吸附劑再進入碳酸化爐中與CO₂反應生成CaCO₃，接著再送回煅燒爐內進行下一次煅燒/碳酸化循環。為了配合水合改質程序造成之吸附劑性質改變(粉體粒徑小於40 μm)，將設計與建造一新式之碳酸化爐，除了驗證水合改質後的吸附劑之捕獲效能外，亦提升操作之氣

體速度，以提升整體系統之捕獲容量。

4. 結 論

在經濟部能源局之能源基金的支持下，工研院與台泥合作建立了1.9MWt鈣迴路捕獲二氧化碳先導型試驗廠於2013年5月30日完工，如圖6所示。此試驗廠總捕獲量達每小時1.0公噸，在全球同型技術的示範計畫中，不僅超前其他國家，且為首座與水泥廠相互結合的鈣迴路



圖6 1.9 MWt鈣迴路捕獲二氧化碳先導型試驗廠

CO₂捕獲廠。

鈣迴路捕獲二氧化碳先導型試驗廠的啟用，也將為臺灣打造綠色經濟的新契機，未來尤其對於二氧化碳排放大戶如發電、水泥、石化與鋼鐵等工業，捕獲二氧化碳將成為其商業的籌碼及模式。為達成政府永續能源政策綱領的減碳目標，臺灣預計2020年與2025年需經由碳捕獲分別減少490萬與3,672萬噸的CO₂排放量，屆時捕獲廠總投資將超過千億元，每年操作運轉所帶動之產值至少達數百億元，預計可掀起新興產業的契機。

鈣迴路捕獲CO₂技術與水泥製程的結合，其整體效益將大幅的提升，鈣迴路捕獲CO₂技術之高吸附容量及高溫廢熱可有效的回收再利用，以及後續蒸氣水合技術的導入，可使CO₂捕獲所需之額外能源消耗降低至原系統淨輸出的20%以下，並使二氧化碳捕獲成本每公噸可降低至30美元以下，深具未來發展潛力。

參考文獻

- 徐恆文、柳萬霞、黃欽銘，2012，“鈣迴路捕獲CO₂技術的展望與機會”，礦冶56卷，第二期，pp. 13-20。
- 柳萬霞、徐恆文、黃欽銘、陳威丞、歐陽湘，2012a，“燃燒後捕獲二氧化碳技術-鈣迴路捕獲CO₂技術國際現況與國內發展介紹”，工業污染防治，第121期，pp. 55-70。
- 柳萬霞、徐恆文、黃欽銘、陳威丞、張名惠、陳瑞燕等，2012b，“鈣迴路捕獲二氧化碳技術發展與實驗討論”，中華民國力學學會第三十六屆全國力學會議，國立中央大學。
- 周揚震、徐恆文、沈政憲、柳萬霞，2013，“提升鈣迴路二氧化碳捕獲程序吸附劑再生循環之可行性技術”，化工技術，第21卷第9期，pp. 160-171。
- Fan, L.S., L. Zeng, W. Wang and S. Luo, 2012, “Chemical Looping Processes for CO₂ Capture and Carbonaceous Fuel Conversion – Prospect and Opportunity,” *Energ. & Envi. Sci.*, Vol. 5 (6), pp. 7254-7280.
- International Energy Agency (IEA), 2012a, “CO₂ Emissions by Fuel,” 2012 Key World Energy Statistics, pp 45-57.
- International Energy Agency (IEA), 2012b, “ETP 2012 complete slide deck,” Energy Technology Perspectives 2012.
- International Energy Agency (IEA), 2013, Technology Roadmap Carbon Capture and Storage.
- Manovic, V. and Anthony, E.J., 2010, “Sintering and formation of a nonporous carbonate shell at the surface of CaO-based sorbent particles during CO₂-capture cycles,” *Energy Fuels*, Vol. 24, pp. 5790-5796.
- Ramkumar, S. and Fan, L. S., 2010, “Thermodynamic and experimental analyses of the three-stage calcium looping process,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 49, pp. 7563-7573.
- Romeo, Luis M., Abandas, J Carlos., Escosa, Jesus M., Pano, Jara., Gimenez, Antonio., Sanchez-Biezma, Andrés and Ballesteros, Juan C., 2008, “Oxyfuel carbonation calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, pp. 2809-2814.
- Wang, W. S., Wong, Ramkumar. D. and Fan, L. S., 2012, “Simulations and process analysis of the carbonation–calcination reaction process with intermediate hydration,” *Fuel*, Vol. 92, pp. 94-106.
- Yu, F.C., Phalak, N., Sun, Z. and Fan, L. S., 2012, “Activation Strategies for Calcium-Based Sorbents for CO₂ Capture: A Perspective,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 51, pp. 2133-2142.

CO₂ Capture Technology with Calcium Looping

Heng-Wen Hsu^{1*} Wei-Cheng Chen² Ming-Hui Chang³ Yiang-Chen Chou³

ABSTRACT

The Bureau of Energy of MOEA promotes relevant technology research and development of low carbon energy, among them the carbon capture and storage (CCS) is a very key technology. The energy fund supports development of the calcium looping technology for capturing CO₂ in a 1.9 MWt pilot plant. The distinguished feature is the combination of post-combustion capture technology using carbonation process and oxyfuel combustion calciner for sorbent regeneration, with the abundant limestone (CaCO₃) serves as raw materials. At first the limestone calcinate into lime (CaO) as the adsorbent, it has high absorption capacity and can capture more than 90% carbon dioxide. When the adsorbents lose activity and can be used as raw materials for cement production and flue gas desulfurization. The calcium looping process makes the adsorbent free and produces no materials that have extensive development potentiality in the future.

Keywords: CO₂ capture, calcium looping, chemical looping, calcination, carbonation

¹ Industrial Technology Research Institute, Green Energy and Environment Research Laboratories, Principal Engineer.

² Industrial Technology Research Institute, Green Energy and Environment Research Laboratories, Senior Researcher.

³ Industrial Technology Research Institute, Green Energy and Environment Research Laboratories, Researcher.

* Corresponding Author, Phone: 886-3-5916253, E-mail: hsuhw@itri.org.tw

Received Date: Sep. 04, 2013

Revised Date: Oct. 15, 2013

Accepted Date: Oct. 28, 2013