化學迴路空氣分離新技術

重點摘述：

化學迴路程序(CLP, Chemical Looping Process)為一種新興燃燒技術，其固有的氣體分離效益，能夠使傳統化石燃料燃燒後所產出的氣體僅為水蒸氣與二氧化碳，省去了二氧化碳與其他氣體的分離程序，可大幅增進二氧化碳後續再利用或封存的價值。其利用金屬氧化物，又稱為載氧體，作為氧氣的載體，並藉由其於空氣中的氧化反應來分離氮氣與氧氣。

化學迴路空氣分離反應(CLAS, Chemical Looping Air Separation)為化學迴路程序的一種新興應用，其擷取了化學迴路程序中金屬氧化物中氧化的程序，並利用其於高溫低氧分壓環境下，自發性的釋放出氧氣達到產製氧氣的效益，產出的氧氣並具備高溫高純度的優勢，並可藉由上述優勢與如固態氧化物燃料電池(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)或整合型煤炭發電(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle)來達到最大經濟效益。

詳細說明：

進一步比較化學迴路空氣分離技術與傳統氧氣分離技術差異，化學迴路供氣分離技術源於高壓高溫固定床體系統，因此所產製出的氧氣，具備出口壓力與溫度較高之特色。比起傳統需將氧氣加壓灌儲至高壓容器後再使用的方式，如冷凍空氣分離法(CAS, Cryogenic Air Separation)或變壓吸附法(PSA, Pressure Swing Adsorption)等方式，化學迴路空氣分離技術因需先降溫再加壓氧氣，因此所需造成較高能耗與成本，因此較為劣勢[1,2]。

但若能利用其高溫高壓氣體特性，與富氧燃燒技術整合(Oxy-fuel Combustion)，作為其氧氣來源供給，則可大幅降低預熱氣體的能耗。根據澳洲紐卡斯爾大學(Newcastle University)團隊模擬計算結果，以CAS與CLAS作為燃燒之氧氣供應比較，CLAS其製氧能耗僅需CAS法的十分之一，約0.045 kWh/m³ [3,4]。

載氧體扮演著化學迴路空氣分離技術的核心，下表整理了適合作為載氧體的相關性質，選用首要考量到材料的氧化還原能力(即反應性)，以及其在各個價數間的穩定性。當金屬氧化物完全還原至金屬態時，其製氧能力最強。但載氧體之選用不能單純只其製氧能力，當載氧體經過多次價數轉換(結晶結構亦會變化)，其穩定性可能會下降。另外，當提高操作溫度與降低氧分壓時，雖然能夠加速載氧體的還原速率，但當操作溫度提高時，可能也會伴隨著載氧體顆粒間燒結情形。除此之外，當金屬氧化物完全還原成金屬態時，更須避免其達到或接近熔點溫度，造成載氧體顆粒完全熔融團聚，會嚴重降低其反應面積而導致性能衰退。

綜觀化學迴路空氣分離技術，除了單純作為製氧效益外，相對於其他商業方法，其所產出之氧氣溫度高，傳統如PSA或分子篩方式，產出之氧氣溫度普遍皆低於室溫，化學迴路製氧之氧氣可達至少200°C以上。其利基在於可直接提供富氧燃燒，省去預熱與加壓氣體之能耗。此外，考量到高溫氧氣的應用，搭配固態氧化物燃料電池(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)也是一種新興應用，SOFC的操作

溫度約在 800°C 上下，高溫氧氣可省去預熱氣體的能耗，可直接通入陰極作為氧氣來源，氧氣透過電解質傳遞氧離子至陽極與燃料氣體反應產生電與水。

表、載氧體性質需求表

性 質	需求	原 因
攜氧能力	高	高的材料攜氧能力能夠提供單位面積下載氧體所釋放或捕獲氧氣的容量。
氧氣氧化還原反應速率	快速	快速的氧氣氧化還原反應，能夠加速整個反應的進行。通常金屬氧化物中氧氣的氧化還原反應是藉由氧空缺的傳導來發生，好的氧離子導體能夠加速反應速率。
可再利用性與耐久性	高	提高材料的抗磨耗能力與增進材料結構的穩定性，能使載氧體在化學迴路程序內重複使用。
熱傳導性	快	高的載氧體顆粒熱導值，能夠增快顆粒間熱傳導速度，因而加速整個化學程序達到熱平衡。
熔點	高	化學迴路通常在高溫下操作，若材料熔點過低，易造成顆粒間熔融在一起，降低反應表面積。
積碳	抑制	碳會累積於載氧體表面而降低反應面積。另外，在化學迴路產氫程序中，積碳會與水蒸氣反應成一氧化碳或二氧化碳，因而降低產氫的濃度。
價格	低	低價的載氧體能夠降低二氧化碳捕獲的成本，也能促進更高規模的系統發展。
孔隙率	高	高的載氧體孔隙率能夠增加反應面積，增進質傳速度。
環境友善度	高	化學迴路本身為高度環保之程序，若載氧體材料會汙染環境，則對此技術優勢會大打折扣。

參考文獻

- [1] International energy agency, New method of detecting singlet oxygen production, technical study, 2007.
- [2] S. Farooq, D. M. Ruthven and H. A. Boniface, Numerical simulation of a pressure swing adsorption oxygen unit, Chemical Engineering Science, Vol. 44, pp. 2805-2816, 1989.
- [3] J. Fan and L. Zhu, A Novel Technique based on Coal Gasification Integrated with Chemical Looping Air Separation, Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications, Vol.5, 2015.

- [4] C. Zhou, K. Shah and B. Moghtader, Techno-Economic Assessment of Integrated Chemical Looping Air Separation for Oxy-Fuel Combustion: An Australian Case Study, *Energy Fuels*, Vol. 29, pp. 2074-2088, 2015.