

低溫捕捉二氧化碳用聚乙烯亞胺/煆矽固體吸收劑之結構性質與反應性研究

楊智翔、林仁斌*

中國文化大學化學工程與材料工程學系

*Email: lrb@faculty.pccu.edu.tw

摘要

本研究以含浸法將不同重量的聚乙烯亞胺(PEI)負載於煆矽載體上,探討製備條件對PEI/煆矽固體吸收劑結構性質的影響,並以熱重分析氣固反應裝置評估固體吸收劑之熱穩定性與其在低溫(30~110°C)下對二氧化碳(CO₂)的反應性與捕捉能力。研究結果顯示所製備之PEI/煆矽固體吸收劑的氮氣吸附/脫附等溫線都屬type IV等溫線,且遲滯現象屬H3型。煆矽試樣在PEI負載後,由於小孔洞(< 2 nm)與部分中孔洞的阻塞而造成固體吸收劑的比表面積大幅降低。PEI/煆矽固體吸收劑在初始階段(< 3分鐘)與CO₂的反應是非常快速的,之後反應的速率則趨於平緩,在20分鐘後幾可達到吸收劑的最終捕捉量。以PEI/煆矽重量配比为1.4/1所製得的固體吸收劑在90°C時有最大的CO₂捕捉量(3.38 mmol/g 吸收劑),但每單位PEI重量的CO₂捕捉量則是以配比为1.2/1所製得的固體吸收劑在75°C時為最高(6.49 mmol/g PEI)。反覆多次的吸附/脫附測試結果顯示PEI/煆矽固體吸收劑是可再生利用的且具有良好的熱化學安定性。

關鍵字: 二氧化碳、固體吸收劑、聚乙烯亞胺、煆矽

國科會計畫編號: NSC 101-2221-E-034-015

1 簡介

工業革命以來,由於人類經濟活動的快速成長,大幅開發、利用地球天然資源,如大規模砍伐森林以取得耕地,大量開採和利用煤、石油和天然氣等化石燃料以取得能源。這些人類活動使得大氣中的 CO₂ 等溫室氣體濃度升高,導致的溫室效應與日俱增。溫室效應若未減緩,對於整個地球生態環境、氣候變異、人類活動都將會有深遠且無法挽回的影響[1]。

目前常用的二氧化碳分離固定化技術大致可以分為幾

類:(1)物理吸收法;(2)化學吸收法;(3)物理吸附法;(4)低溫蒸餾法;(5)膜分離法。就二氧化碳的化學吸收法而言,常用的吸收劑是液體溶液,目前商業化的液體吸收劑是以醇胺系列為主,其優點在於吸收劑與 CO₂ 的反應是可逆的,可藉由提高操作溫度而將已被吸收的 CO₂ 氣體釋出並加以收集,因此,吸收劑可再生使用而能減少操作成本。但由於吸收劑均為鹼性溶液,會對吸收塔、再生塔及周邊管線造成腐蝕作用。此外,因其熱容值較大需耗費更多的能量才能使其再生[1,2]。再者,設備體積大、操作變數多,因此操作也較為繁瑣;使用固體吸收劑吸收 CO₂ 將可有設備簡單、加裝容易,固體產物易於處理等優點。然而,對於固體吸收劑較少人使用,值得進一步研究開發[1]。

目前開發中的胺系固體吸收劑之研究動向主要在修飾固體載體表面以衍生出能與 CO₂ 反應的胺基組成分。文獻上,載體的選擇主要有高碳飛灰、活性碳、奈米碳管、中孔隙的二氧化矽以及三氧化二鋁等[3]。常見的胺基表面修飾方法可分為兩大類,第一類是以含浸法在載體表面負載不同含量的醇胺分子。醇胺的選用除了常用於液體化學吸收法的醇胺外,尚有使用聚乙烯亞胺(Polyethyleneimine, PEI)、聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG)等。第二類則是在載體表面進行多樣的官能化與表面衍生化反應,目的在於使所製備的固體吸收劑具有能與 CO₂ 反應的胺基。

煆矽為一種含矽合金或玻璃製作時產生的固體廢棄物[4],具有高比表面積與高吸水性,目前文獻上以非晶相二氧化矽作為吸收 CO₂ 固體吸收劑之載體的研究並不多見[2,5,6]。因此,若能有效利用煆矽為吸收劑載體,除了將有利於二氧化碳溫室氣體減量之化學吸收法的應用技術,亦會有助固體廢棄物之減量與回收再利用,將可提昇這種固體吸收劑在商業化時的競爭力,是很值得研究的方向。

因此,本研究將以含浸法製備不同重量配比的聚乙烯亞胺/煆矽固體吸收劑,探討吸收劑製備參數對其物理結

構與熱化學安定性的影響，並以熱重分析裝置測定所製得的吸收劑對 CO₂ 的捕捉能力，藉以得到聚乙烯亞胺/煆矽固體吸收劑的最佳組成成分以及吸附/脫附程序之可行操作條件。

2 實驗與分析方法

2.1 固體吸收劑之製備

將不同重量(0.0~1.6克)的PEI溶於20克的甲醇中，攪拌10分鐘後，加入1.0克之煆矽載體，在溫度40℃的恆溫水槽中以沉水式攪拌器攪拌2小時後，移入真空烘箱中以70℃乾燥8小時使之成泥餅狀，再以溫度105℃繼續乾燥8小時，以去除殘存的溶劑，再將吸收劑試樣研磨後放入試樣瓶中備用。

2.2 固體吸收劑之特性分析

吸收劑試樣之結構性質如比表面積、孔隙體積分佈等，是以比表面積分析儀(Micromeritics ASAP 2010)測得氮氣的吸附/脫附等溫線數據，並利用BET法與BJH法等加以分析。吸收劑之PEI負載量以及熱穩定性，則以熱重分析儀(Perkin-Elmer Pyris 1)加以檢測。固體吸收劑試樣之外觀樣貌則是以掃描式電子顯微鏡(Hitachi S-2400)加以觀察。

2.3 吸收劑之CO₂捕捉量測定

將固體吸收劑試樣(~10 mg)置於熱重分析儀(Perkin-Elmer Pyris 1)內之白金試樣盤中，首先通入每分鐘150 mL的氮氣，將溫度升至105℃並持溫1小時，以去除吸收劑表面的水氣及少量的CO₂吸附，之後再將溫度調整至特定的反應溫度(30~110℃)，並將氣體切換為每分鐘150 mL的CO₂，紀錄吸收劑試樣在反應時間(0~1小時)內之重量變化[6]。典型的吸收劑重量隨反應測試條件與時間之變化曲線，如圖1所示。

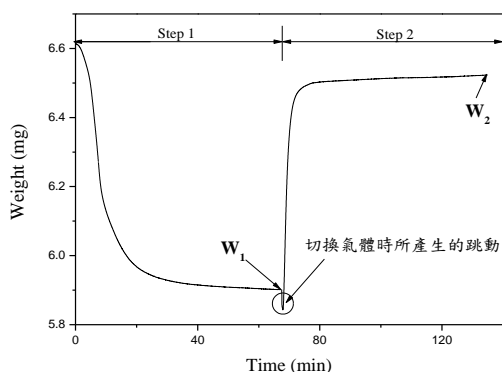


Figure 1: Typical operation curve of CO₂ adsorption on a PEI/silica fume solid sorbent.

藉由式(1)可求得固體吸收劑之CO₂捕捉量。

$$\text{CO}_2\text{捕捉量} = \frac{W_2 - W_1}{W_1 \times M_{\text{CO}_2}} \times 10^3 \quad (\text{mmol/g sorbent}) \quad (1)$$

吸附反應後將溫度提昇至特定的脫附溫度(75~150℃)，分析CO₂的釋出量隨脫附溫度與時間的變化情形；並再次在相同吸附反應條件下測定CO₂的捕捉量，反覆多次吸附/脫附循環實驗以了解吸收劑之再生性與熱化學安定性。

3 結果與討論

3.1 吸收劑之熱穩定性與結構性質

圖2為PEI試樣與所製備不同配比的PEI/煆矽固體吸收劑之熱穩定性測試(在空氣流率150 mL/min下以10℃/min的升溫速度測試試樣之重量變化至750℃)結果。由圖中可觀察到PEI/煆矽固體吸收劑在105℃之前的重量損失是來自於吸收劑表面所吸附的水分子與氣體的逸失。PEI/煆矽固體吸收劑在200~230℃之間及300~450℃之間皆有顯著的重量下降(分別是由於PEI分子的熱分解與進一步的氧化反應所致)。與原始PEI試樣的熱穩定曲線比較後，可知PEI均勻分散於煆矽載體上的固體吸收劑之分解溫度的下降乃是由於其質傳阻力的減少所致。儘管如此，在本研究的CO₂捕捉溫度測試範圍(30~110℃)與脫附操作溫度(~150℃)下，固體吸收劑的熱穩定性大體上來說是安定的。此外，藉由最終殘留重量百分率可估算所製得固體吸收劑實際的PEI含量(參見表1)，其結果大致上皆與製備條件所設定之重量比例相符。

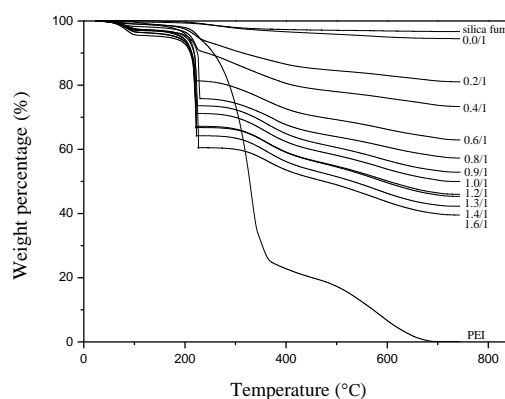


Figure 2: Thermal stability test for the prepared PEI/silica fume solid sorbents.

圖3為典型的PEI/煆矽固體吸收劑之氮氣吸附/脫附等溫線。根據IUPAC的分類，PEI/煆矽吸收劑之氮氣吸附/脫附等溫線都屬type IV等溫線，常見於具有中孔隙

範圍孔洞的物質，且氮氣吸脫附曲線具有一遲滯現象。這些固體吸收劑試樣的遲滯現象屬於 H3 型，常見於一般的平板型孔隙或是由小顆粒間空隙所形成的孔洞。

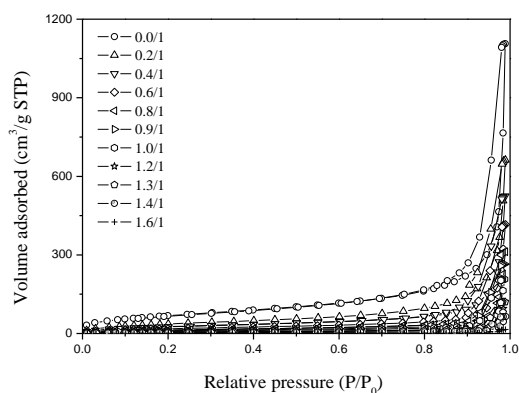


Figure 3: N₂ adsorption/desorption isotherms of the prepared PEI/silica fume solid sorbents.

藉由氮氣吸附/脫附數據並利用 BET 與 BJH 方法可得到吸收劑的比表面積與孔隙體積大小分佈。所得本研究所製備 PEI/矽煙吸收劑之比表面積、小孔洞(< 2 nm)體積、中孔洞(2~50 nm)體積以及總孔洞(< 300 nm)體積分列於表 1。由表 1 中可知隨著 PEI 負載量的增加，吸收劑的比表面積與孔隙體積皆對應性地減少，這是由於小孔洞與部分中孔洞的阻塞所致。

Table 1: The PEI contents and structural properties of the prepared PEI/silica fume solid sorbents.

PEI/SF wt. ratio	PEI content (%)	BET area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)		
			Micropore (< 2 nm)	Mesopore (2~50 nm)	Total pore (1.7~300 nm)
0.0/1	—	254.6	0.010	0.998	1.716
0.2/1	18.0	142.7	0.002	0.602	1.022
0.4/1	24.9	103.1	0.001	0.502	0.810
0.6/1	34.5	72.4	0.001	0.371	0.641
0.8/1	39.8	52.8	0.001	0.251	0.482
0.9/1	43.6	41.4	0	0.242	0.409
1.0/1	45.6	33.0	0	0.207	0.319
1.2/1	50.5	21.5	0	0.093	0.189
1.3/1	51.9	18.5	0	0.097	0.185
1.4/1	55.3	10.4	0	0.053	0.100
1.6/1	59.5	2.4	0	0.013	0.024

圖4 為矽煙試樣與特定配比的PEI/矽煙固體吸收劑之掃描式電子顯微鏡照片。由SEM照片中可觀察到原始矽煙載體(圖4(a))的表面形貌相對於圖4(b)、4(c)、4(d)的均較為粗糙。此外，在圖4(b)的PEI/矽煙(0.0/1)試樣可以觀察到其有較為緻密且一致的孔洞分佈。由圖4(c)的PEI/矽煙(1.0/1)吸收劑試樣照片，可見PEI的負載使試樣

表面變得較為平滑，且表面有些許分散的小顆粒附著。由圖4(d)則可以清楚觀察到較高的PEI負載使得吸收劑試樣表面有一層圓滑的PEI沉積。這些PEI負載使得矽煙原料的小孔洞及部分的中孔洞被阻塞，也使得固體吸收劑的比表面積隨著PEI的負載量的增加而隨之降低。此觀察結果與由氮氣吸脫附數據所得到的吸收劑結構性質(e.g. 比表面積、孔隙型態與大小分佈等)是相符的。

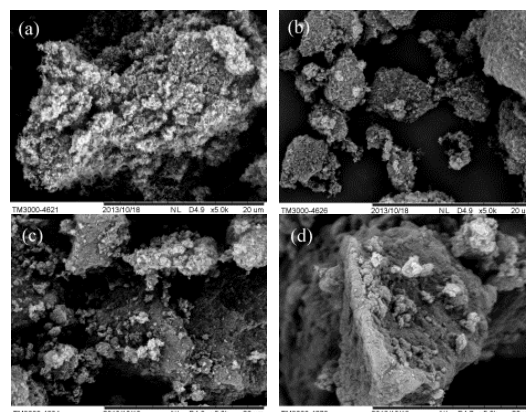
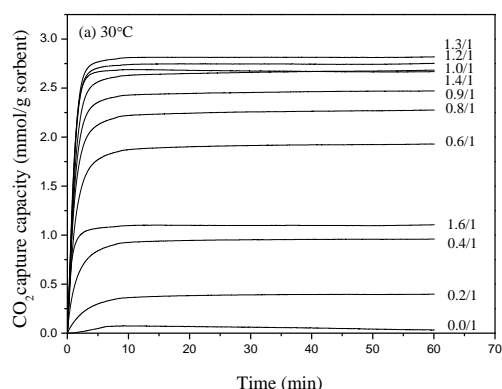


Figure 4: SEM micrographs of (a) the raw silica fume, (b) PEI/silica fume (0.0/1) solid sorbent, (c) PEI/silica fume (1.0/1) solid sorbent, and (d) PEI/silica fume (1.3/1) solid sorbent.

3.2 吸收劑對 CO₂ 之反應性與捕捉量

圖5 為不同重量配比的PEI/矽煙吸收劑在 30°C 與 100°C 時之 CO₂ 捕捉量與反應時間的關係圖，由圖中可知，固體吸收劑在初始階段吸附 CO₂ 的反應是非常快速的，但在 3 分鐘後反應速率則趨於平緩，此後 CO₂ 捕捉量的增加並不明顯，在反應時間為 20 分鐘時的 CO₂ 捕捉量已接近或相等於吸收劑最終的 CO₂ 捕捉量，高 PEI/矽煙配比(1.6/1)吸收劑試樣在較高溫度下，CO₂ 捕捉量仍可隨時間而緩慢增加，乃是由於較高 PEI 負載量吸收劑的 CO₂ 擴散阻力使得其達到 CO₂ 吸附/脫附最終平衡的時間增長所致。儘管如此，本研究皆以反應 1 小時的最終 CO₂ 捕捉量作為固體吸收劑之 CO₂ 捕捉量。



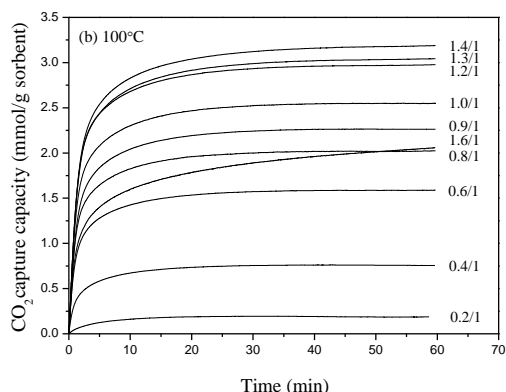


Figure 5: Effects of weight ratio on the reactivities of PEI/silica fume solid sorbents for CO₂ capture at (a) 30°C and (b) 100°C.

圖6(a)為本研究所製備的PEI/矽砂吸收劑在反應測試溫度(30~110°C)下的CO₂捕捉量(反應數據詳列於表2)。由圖中可觀察到PEI/矽砂固體吸收劑在重量配比为0.6/1(PEI含量為34.5%)以下的CO₂捕捉量是隨著反應溫度的增加而減少，這是由於聚乙烯亞胺對CO₂的化學吸附反應為放熱程序所致。而在吸收劑重量配比为0.8/1(PEI含量為39.8%)以上的CO₂捕捉量則是隨反應溫度的升高而增加，這些固體吸收劑分別在特定的吸附溫度下具有較佳的CO₂捕捉量，而此最佳的吸附溫度是隨著PEI負載量的增加而提高，這顯示高PEI負載量的吸收劑將增加CO₂在吸收劑中擴散時的質傳阻力。

Table 2: The CO₂ capture capacities of the prepared PEI/silica fume solid sorbents.

PEI/SF wt.ratio	CO ₂ capture capacity (mmol/g sorbent)						
	30°C	45°C	60°C	75°C	90°C	100°C	110°C
0.0/1	0.08	0.04	--	--	--	--	--
0.2/1	0.40	0.39	0.36	0.32	0.28	0.19	0.12
0.4/1	0.97	0.94	0.95	0.91	0.80	0.76	0.64
0.6/1	1.89	1.88	1.88	1.86	1.74	1.59	1.42
0.8/1	2.27	2.29	2.30	2.34	2.22	2.04	1.85
0.9/1	2.49	2.51	2.56	2.60	2.44	2.27	1.97
1.0/1	2.71	2.75	2.77	2.94	2.74	2.53	2.23
1.2/1	2.81	2.85	2.95	3.28	3.18	2.98	2.55
1.3/1	2.86	2.86	2.98	3.30	3.23	3.05	2.63
1.4/1	2.67	2.73	2.78	3.15	3.38	3.19	2.91
1.6/1	1.21	1.24	1.36	1.55	1.89	2.05	2.16

本研究以PEI/矽砂重量配比为1.4/1(PEI含量為55.3%)時所製得的固體吸收劑在90°C時有較大的CO₂捕捉量(3.38 mmol/g 吸收劑)。而觀察所製備PEI/矽砂吸收劑之每單位PEI重量的CO₂捕捉量結果(如圖6(b)所示)，則是重量配比为1.2/1(PEI含量為50.5%)的固體吸收劑在

75°C時有最高的PEI利用率(6.49 mmol/g PEI)。本實驗所製得的PEI/矽砂固體吸收劑的CO₂捕捉量，相較於目前文獻上所報導使用PEI/各式載體固體吸收劑所得到的最佳CO₂捕捉量(3.45 mmol/g 吸收劑；6.90 mmol/g PEI)[7]亦不遜色。而由目前的文獻中亦可知聚胺(e.g. PEI)因具有高密度的胺基、較佳的CO₂捕捉能力、以及良好的熱化學安定性，被認為是修飾固體吸收劑的較佳胺基來源[8]。

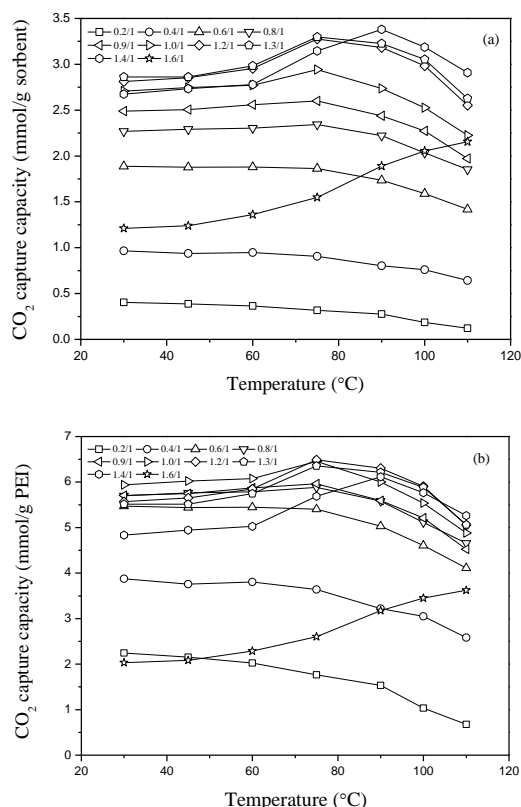


Figure 6: Effects of the adsorption temperature on (a) the CO₂ capture capacities (mmol/g sorbent) and (b) the PEI utilizations (mmol/g PEI) for the prepared PEI/silica fume solid sorbents.

3.3 吸收劑之吸附/脫附循環測試

本研究以 PEI/矽砂重量配比为 1.2/1 的固體吸收劑在 75°C 下吸附 CO₂ 1 小時後，再以不同的脫附溫度 (75~150°C) 觀察其 CO₂ 的脫附量隨操作溫度與時間的變化情形(如圖 7 所示)。由圖中可知隨著脫附溫度的增高，固體吸收劑達到完全脫附所需的時間也隨之減少。在脫附溫度為 105°C 時，吸收劑可在 55 分鐘內達到完全脫附，而在脫附溫度為 150°C 時，吸收劑則可在 17 分鐘內脫附 95% 的原始 CO₂ 吸附量。此外，從圖 7 中 CO₂ 吸附量的多次測試結果(3.29±0.03 mmol/g 吸收劑)可知本研究的 CO₂ 捕捉量測定誤差約為±0.9%。

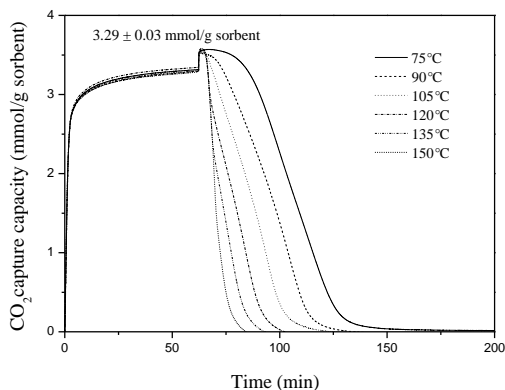


Figure 7: Effects of temperature on the CO₂ desorption of the PEI/silica fume (1.2/1) solid sorbent; adsorption at 75°C for 1 hr.

本研究以 PEI/矽砂重量配比为 1.2/1 之吸收剂在特定的 CO₂ 吸附/脱附条件(温度 75°C 下吸附 CO₂ 1 小时; 温度 105°C 脱附 CO₂ 75 分钟)下, 以十次的循环测试来探讨所制备固体吸收剂的热化学安定性与再生性。不同吸脱附循环次数下固体吸收剂的 CO₂ 捕捉量测试结果如图 8 与图 9 所示。由图中可观察到所制备之固体吸收剂是可再生利用的, 以十次 CO₂ 吸脱附循环测试而言, CO₂ 的捕捉量大致上是恒定的(十次循环测试后, 每克吸收剂的 CO₂ 捕捉量仅减退了 4.1%)。因此, 此种 PEI/矽砂固体吸收剂吸附/脱附 CO₂ 的反应程序可视为是完全可逆的。相较于本研究室先期计划以浆化后矽砂载体负载二异丙醇胺(DIPA)或胺丙基三乙氧基矽烷(APTS)而言 [6], 由于 PEI 的高分子量、低挥发性以及热化学安定性而使得所制备的 PEI/矽砂固体吸收剂在吸附/脱附循环测试后的 CO₂ 捕捉效能减退率皆低于 DIPA/矽砂与 APTS/矽砂固体吸收剂。

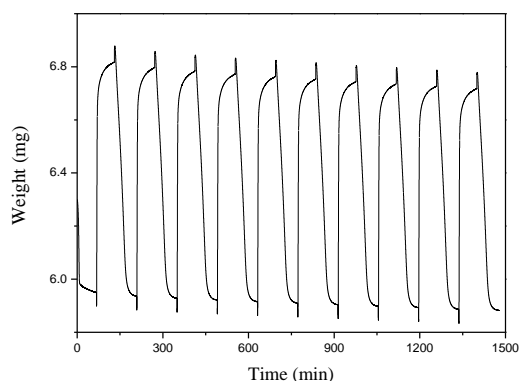


Figure 8: Multiple CO₂ adsorption/desorption cycling tests on the PEI/silica fume (1.2/1) solid sorbent.

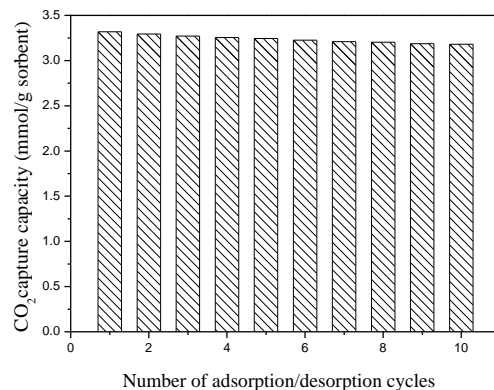


Figure 9: CO₂ capture capacity of the PEI/silica fume (1.2/1) solid sorbent in Fig. 8 as affected by the number of adsorption/desorption cycles.

4 結論

本研究開發用以吸收溫室氣體二氧化碳的聚乙烯亞胺/矽砂固體吸收劑。研究結果顯示所製備之 PEI/矽砂固體吸收劑的氮氣吸附/脱附等溫線都屬 type IV, 且遲滯現象屬 H3 型, 常見於一般的平板型孔隙或是由小顆粒間空隙所形成的孔洞。矽砂載體在負載 PEI 後, 由於小孔洞和部分中孔洞的阻塞而造成吸收劑的比表面積大幅降低。固體吸收劑在初始階段(< 3 分鐘)與 CO₂ 的反應是非常快速的, 之後反應的速率則趨於平緩, 在 20 分鐘後幾可達到吸收劑的最終 CO₂ 捕捉量。PEI/矽砂固體吸收劑重量配比为 0.6/1 (PEI 含量為 34.5%) 以下的 CO₂ 捕捉量隨著反應溫度的增加而減少; 而在重量配比为 0.8/1 (PEI 含量為 39.8%) 以上的 CO₂ 捕捉量則是隨反應溫度的升高而增加, 這些固體吸收劑分別在特定的吸附溫度下具有較佳的 CO₂ 捕捉量, 而此最佳的吸附溫度是隨著 PEI 負載量的增加而提高。本研究以 PEI/矽砂重量配比为 1.4/1 所製得的固體吸收劑 (PEI 含量為 55.3%) 在 90°C 時有最大的 CO₂ 捕捉量 (3.38 mmol/g 吸收劑), 但每單位 PEI 重量的 CO₂ 捕捉量則是以配比为 1.2/1 所製得的固體吸收劑 (PEI 含量為 50.5%) 在 75°C 時為最高 (6.49 mmol/g PEI)。隨著脱附溫度 (75~150°C) 的增高, PEI/矽砂固體吸收劑達到完全脱附所需的時間也隨之減少。反覆多次吸附/脱附循環測試結果顯示 PEI/矽砂固體吸收劑具有良好的熱化學安定性且可再生利用。本研究的結果有助於聚乙烯亞胺/矽砂固體吸收劑之開發, 並可作為後續的二氧化碳吸收設備和程序設計之基礎資料。

參考文獻

- [1] A. Sayari, Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, "Flue gas treatment via CO₂ adsorption", *Chemical Engineering Journal*, **171**, pp. 760-774, 2011.
- [2] M. Czaun, A. Goeppert, R. B. May, D. Peltier, H. Zhang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, "Organoamines-grafted on nano-sized silica for carbon dioxide capture", *Journal of CO₂ Utilization*, **1**, pp. 1-7, 2013.
- [3] A. Heydari-Gorji, A. Sayari, "CO₂ capture on polyethylenimine-impregnated hydrophobic mesoporous silica: experimental and kinetic modeling", *Chemical Engineering Journal*, **173**, pp. 72-79, 2011.
- [4] R. B. Lin, S. M. Shih, C. F. Liu, "Characteristics and reactivities of Ca(OH)₂/silica fume sorbents for low-temperature flue gas desulfurization", *Chemical Engineering Science*, **58**, pp. 3659-3668, 2003.
- [5] D. J. Fauth, M. L. Gray, H. W. Pennline, H. M. Krutka, S. Sjostrom, A. M. Ault, "Investigation of porous silica supported mixed-amine sorbents for post-combustion CO₂ capture", *Energy & Fuels*, **26**, pp. 2483-2496, 2012.
- [6] J. L. Liu, R. B. Lin, "Structural properties and reactivities of amino-modified silica fume solid sorbents for low-temperature CO₂ capture", *Powder Technology*, **241**, pp. 188-195, 2013.
- [7] X. Yan, L. Zhang, Y. Zhang, K. Qiao, Z. Yan, S. Komarneni, "Amine-modified mesocellular silica foams for CO₂ capture", *Chemical Engineering Journal*, **168**, pp. 918-924, 2011.
- [8] A. Goeppert, S. Meth, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, "Nanostructured silica as a support for regenerable high-capacity organoamine-based CO₂ sorbents", *Energy & Environmental Science*, **3**, pp. 1949-1960, 2010.