

二氧化碳再利用成為新興產業之可能性

清大化工系 談駿嵩

前言

二氧化碳(CO₂)為主要溫室氣體，其對地球暖化貢獻度高達 60%以上，因此減少 CO₂ 排放以降低地球暖化對氣候變遷所造成的衝擊勢在必行。CO₂ 減排技術可分為捕獲、封存及再利用等三部分，主要是先利用 CO₂ 捕獲技術捕獲發電廠、水泥廠、鋼鐵廠、石化廠等主要排放源所排放之 CO₂，再將捕獲之 CO₂ 進行封存或再利用。CO₂ 封存技術可分為海底及陸上封存，但由於台灣地底或海洋封存 CO₂ 的場址及封存量現仍在評估中，尤其是民眾對於 CO₂ 陸地封存仍有疑慮，在未來 20 年內恐無法實施，因此如何再利用 CO₂ 或許是在 CO₂ 捕獲後之一可行途徑。

CO₂ 是一無毒、不可燃且來源不虞匱乏的氣體，由於其結構中含有碳原子，早在幾十年前便被認為是一低廉的碳源。雖然再利用 CO₂ 已有一些實例，但應用面仍不夠廣，主要是受制於 CO₂ 為一非常穩定的物質，不易活化而與其他物質進行反應。目前以 CO₂ 做為碳源所製造的主要產品包括尿素(氮肥)、水楊酸(藥物添加劑)、碳酸酯(塑膠)等，其中又以尿素生產量為最大，占使用量的八成以上。但用於生產這些產品之 CO₂ 用量只佔全球排放量不到 5%，對於溫室效應的減緩仍有限。假若能夠以排放氣中捕獲之 CO₂ 做為原料以生產其他化學或能源產品，不但可取代原本需從煤、石油或天然氣中所獲得的起始物，也可因再利用 CO₂ 而對溫室效應的減緩有所助益。在此情形下，再利用 CO₂ 或可成為一新興之產業，也因此各先進國家無不致力於開發具有潛力的 CO₂ 再利用技術。

CO₂ 再利用技術

在以 CO₂ 做為碳源所製造的產品中，最具應用潛力的產品包括甲醇(Methanol)、碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, DMC)及二甲基醚(Dimethyl Ether, DME)。本文即以此三項產品加以說明，但需強調的是 CO₂ 再利用絕不侷限於此三項產品，其他 CO₂ 再利用之方向及項目可參考表 1 及 2。

甲醇

甲醇很輕、揮發度高、無色、易燃及有毒，通常可用作溶劑、防霜劑、燃料或中和劑之用。甲醇現已廣泛應用於醫藥、農藥、染料、塗料、塑料、合成纖維、合成橡膠等生產中，此外也用於溶劑和工業及民用燃料中。倘若能解決甲醇腐蝕問題而在汽車中使

用甲醇以取代汽油做為燃料，由於甲醇之燃燒效率及燃燒後之CO₂排放均較汽油為佳，更可大幅減少CO₂之排放。

工業甲醇生產方法有多種，早期用木材或木質素生產的方法，現已淘汰。氣甲烷水解法是可製得甲醇，但因生產成本高，無法實際應用於工業中。甲烷部分氧化法可以生產甲醇，此製程較為簡單，故建廠成本低；但因氧化過程不易控制，常由於深度氧化而生成碳的氧化物和水，降低甲醇產率，因此迄今仍未工業化；但因具有上述優點，此研究一直沒有中斷。

現今工業上幾乎都是採用在高壓下 CO 及 CO₂ 經由催化劑與氫反應合成出甲醇。由於催化劑易受硫化物毒害而失去活性，因此進料中必須去除硫化物。隨著甲醇合成催化劑技術的不斷發展，目前趨勢是由高壓朝向低、中壓發展。高壓製程一般是使用鋅鉻催化劑，在 300 至 400 °C 及 30 MPa 下合成甲醇。在 1966 年 ICI 提出低壓甲醇法，打破了高壓法的壟斷。此低壓製程採用銅基催化劑，操作壓力為 5 MPa，所用的合成塔為熱壁多段冷激式，結構簡單，每段催化劑層上部裝有菱形冷激氣分配器，使冷激氣均勻地進入催化劑層，用以調節塔內溫度。此後德國 Lurgi 公司亦開發出低壓製程。中壓製程法是在低壓製程基礎上進一步發展起來的。由於低壓法操作壓力低，導致設備體積相當龐大，不利於甲醇的大量生產，因此發展了壓力為 10 MPa 左右的中壓製程。

天然氣是製造甲醇的主要原料，因之目前甲醇生產工廠很多是位於天然氣產區。天然氣的主要組分是甲烷，還含有少量的烷烴、烯烴與氮氣。以天然氣生產甲醇包括蒸汽轉化、催化部分氧化、非催化部分氧化等方法，其中蒸汽轉化法應用最為廣泛，其是在管式爐中常壓或加壓下進行。由於所獲得的合成氣中，氫過量而 CO 與 CO₂ 不足，因此需添加 CO₂ 以達到合適的比例；或可採用另一種方法即是以天然氣為原料的二段轉化法，此是在第一段轉化中進行天然氣的蒸汽轉化，只有約 1/4 的甲烷進行反應，第二段進行天然氣的部分氧化，以獲得所欲合成氣的比例，另也因溫度可提高到 800 °C 以上，殘留的甲烷量可以減少而增加合成甲醇的氣體組分。

為再利用 CO₂，現也有以 CO₂ 為原料生成甲醇之製程，稱之為 Carbon Dioxide Hydrogenation to Form Methanol via Reverse-Water Gas-Shift Reaction (the CAMERE process)。此製程採用 Cu/ZnO/ZrO₂/Ga₂O₃ (5:3:1:1) 催化劑，在 300 °C 級 2.76 MPa 下合成甲醇，但至目前，尚無商業化之工廠。

目前全球以甲醇做為基礎原料之需求量超過了 3400 萬噸，以每噸 550 美元計，每年產值高達 6000 億台幣，此尚不包括以甲醇代替汽油之使用量(單就中國大陸來看，只在汽油中添加甲醇，未來可能每年需求量即會超過 700 萬噸)。若以 CO₂ 為原料生成甲醇之製程確具成本競爭性，或以 CO₂ 減量排放考量，在再利用 CO₂ 中生成甲醇，每年產值是相當的高。

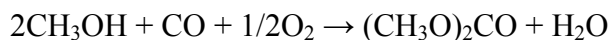
碳酸二甲酯

碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, DMC) 是近年來頗受重視的一種用途廣泛的基礎有機合成原料。DMC能代替劇毒的硫酸二甲酯和光氣進行甲基化、羧基化、羧基甲氧基化等反應，此外因有較高的含氧率(高達53%)，具有提高辛烷值的功能，可取替代甲基叔丁基醚(MTBE)作為燃料油添加劑。

目前已經工業化生成DMC的方法有四種：光氣法、酯交換法、甲醇液相氧化羧基化法和甲醇氣相氧化羧基化兩步法。光氣法由於使用劇毒的光氣為原料，已逐漸被淘汰；酯交換法的原料為碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯，因原料受到石化行業的約定，取得不易；甲醇羧基化法催化劑中氯離子易流失而導致催化劑失活及設備腐蝕等的問題，不易推廣。鑒於以上存在的問題，開發新的DMC合成技術一直是過去研究的主題，其主要集中在以下幾條路徑：甲醇氣相氧化羧基化直接合成法、甲醇和二氧化碳直接合成法、尿素和甲醇合成法以及甲醇電羧基化合成法。

甲醇氣相氧化羧基化直接合成法

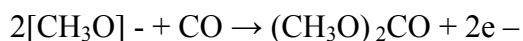
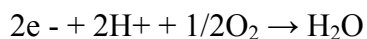
美國Dow Chemical首先開發了甲醇氣相氧化羧基化直接合成法，其是以CO為反應物，進行氣-固相催化反應



此法具有原料便宜及易得、毒性小、製程簡單、成本低等特點，但因存在DMC選擇性和催化劑容易失活等問題，因此又開發出了金屬氯化物和金屬氧化物兩類催化劑。但如同甲醇羧基化法，金屬氯化物催化劑中氯離子的流失會造成催化劑失活及設備腐蝕設備等缺點，因而現今大多朝向金屬氧化物做為催化劑的方向發展。此類催化劑多含有氧化銅以及載體，如 La_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , BaO_2 , 活性碳等。在 140°C 及 2.1 MPa 下操作，DMC生成率介於4至6.5%間。

甲醇電羧基化法

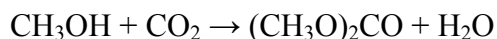
甲醇電羧基化法是1970年代末所開發出的一種合成方法，其反應式為：



此反應途徑又可分為間接合成和直接合成法。間接合成法有的並不需催化劑，只需介質，如 Br^- , I^- 等，起氧化和還原劑的作用，即可使電化學反應得以進行。但由於此合成法在液相中進行時需以鹵離子為介質，反應複雜和產品難於分離均是需解決問題。直接合成法是将固體催化劑置於電極之上形成電催化劑，例如採用浸於 SiO_2 纖維中的 H_3PO_4 做為電解質，分別以含 PdCl_2 、 CuCl_2 的石墨做為電極，在室溫下進行反應生成DMC，如此可避開間接法的缺點，但生成DMC的電效率較低。

甲醇和CO₂ 直接合成法

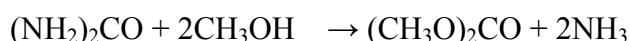
甲醇和CO₂直接合成法是1980 年代開發的一種路徑，該法反應原理為：



該反應為放熱反應，因此低溫有利於反應的進行。此法最突出之處是有效的利用CO₂，另具成本低、生產過程簡單等特點。由於CO₂十分穩定，催化劑成為該反應的關鍵，目前催化劑研究一般集中在有機金屬催化劑、鹼催化劑及金屬氧化物催化劑。使用之有機金屬催化劑包括Ti(OCH₃(CH₂)₃)₄、Co₂(CO)₈、CH₃O₂Co(CO)₄等，反應溫度在80至150 °C間，壓力在2.0至2.5 MPa間。使用之鹼催化劑包括鹼金屬和鹼土金屬的碳酸鹽、磷酸鹽、氫氧化物及有機胺等，反應溫度約在100 °C，壓力約在5 MPa。使用之金屬氧化物催化劑包括ZrO₂、CeO₂-ZrO₂、ZrO₂-SiO₂ (ZrSiO) 、V₂O₅-SiO₂ (VSiO) 及MoO₃-SiO₂ 等，反應溫度約在140 °C，壓力約在0.6 MPa。

甲醇與尿素反應合成法

此法是1990年代後期開發的一種路徑，該法反應原理為：



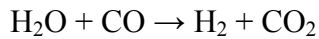
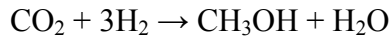
該反應分兩步進行，首先是尿素與甲醇反應生成氨基甲酸甲酯，然後氨基甲酸甲酯再與甲醇催化反應生成DMC。所用之催化劑一般分為鹼金屬化合物、有機錫化合物、鋅類化合物及Ga和In的化合物。從反應活性來看有機錫化合物的活性最高，鋅類化合物如ZnO的活性也不錯，但由於有機錫化合物及鋅類化合物都是均相催化劑，因此產物的分離和催化劑的回收有所困難，另產率低也仍待克服。

目前全球 DMC 需求量不高約 20 萬噸，以每噸 1200 美元計，每年產值約 80 億台幣，但此不包括替代 MTBE 之使用量。MTBE 年需求量約 1350 萬噸，以每噸 860 美元計，每年產值約 3800 億台幣，因此 DMC 若能完全替代 MTBE，是具有前景。

二甲基醚

二甲基醚(Dimethyl Ether, DME)是一種特性與丙烷及丁烷類似，十六烷值與柴油接近，單位重量熱值較甲醇為高且不含硫的清潔燃料，可用以取代柴油。此外DME可以用作推進劑、發泡劑、溶劑、萃取劑等，高濃度的DME可以用作麻醉劑，另DME也可做為Freon的替代品，也可用於製冷劑中。

過去生產 DME 的製程是以甲醇經一觸媒固定床予以脫水製造而成，程序複雜，現則注重於先以二氧化碳與氫合成甲醇進而製造二甲基醚之製程，其反應式如下：



為使此製程早日商業化，目前國際上主要有三家公司：丹麥Haldor-Topsoe、美國Air Products and Chemicals Inc.和日本NKK，積極進行此製程之開發。此外中國大陸也積極開發DME生產製程，主要是大陸將DME生產列為主要建設項目，此外政府鼓勵以 DME 替代柴油。目前中國化工集團已具40萬噸/年DME設計技術，並正建廠中。

目前全球 DME 需求量約 375 萬噸，以每噸 510 美元計，每年產值約 630 億台幣，但此不包括替代柴油之使用量。全球柴油年需求量約 120,000 萬噸，以每噸 700 美元計，每年產值約 28 兆台幣，因此 DME 若能完全替代柴油，是非常具有前景的一項產品。

結語

由於許多已經簽署京都議定書的國家必須於 2008 至 2012 年間將排放之 CO_2 達到減量目標，但至目前國際間對於 CO_2 再利用的途徑仍在規劃及建立中，因之即早切入，可掌握先機及商機。至於台灣，直至今日，地底或海洋封存 CO_2 的場址及封存量仍在評估中，未來欲能處理捕獲之 CO_2 ， CO_2 再利用應是一值得推動的 CO_2 減量途徑。基於 CO_2 只是一碳源，分子中不帶有氫，若要生產碳氫化合物，氫的來源即相當重要，因此在考慮 CO_2 再利用時，也需考量如何在最少能源消耗下獲得氫氣。

國內在化工製程研究上已具相當能量，若能藉由先進的材料及技術，例如催化劑、奈米、清潔生產製程、製程強化、材料、生化等，開發出將 CO_2 經濟生產出本文所述之能源產品或表 2 中其他產品，不但可適度解決 CO_2 排放問題，另也有機會創造出一新興的產業。

表 1. CO₂ 捕獲及再利用

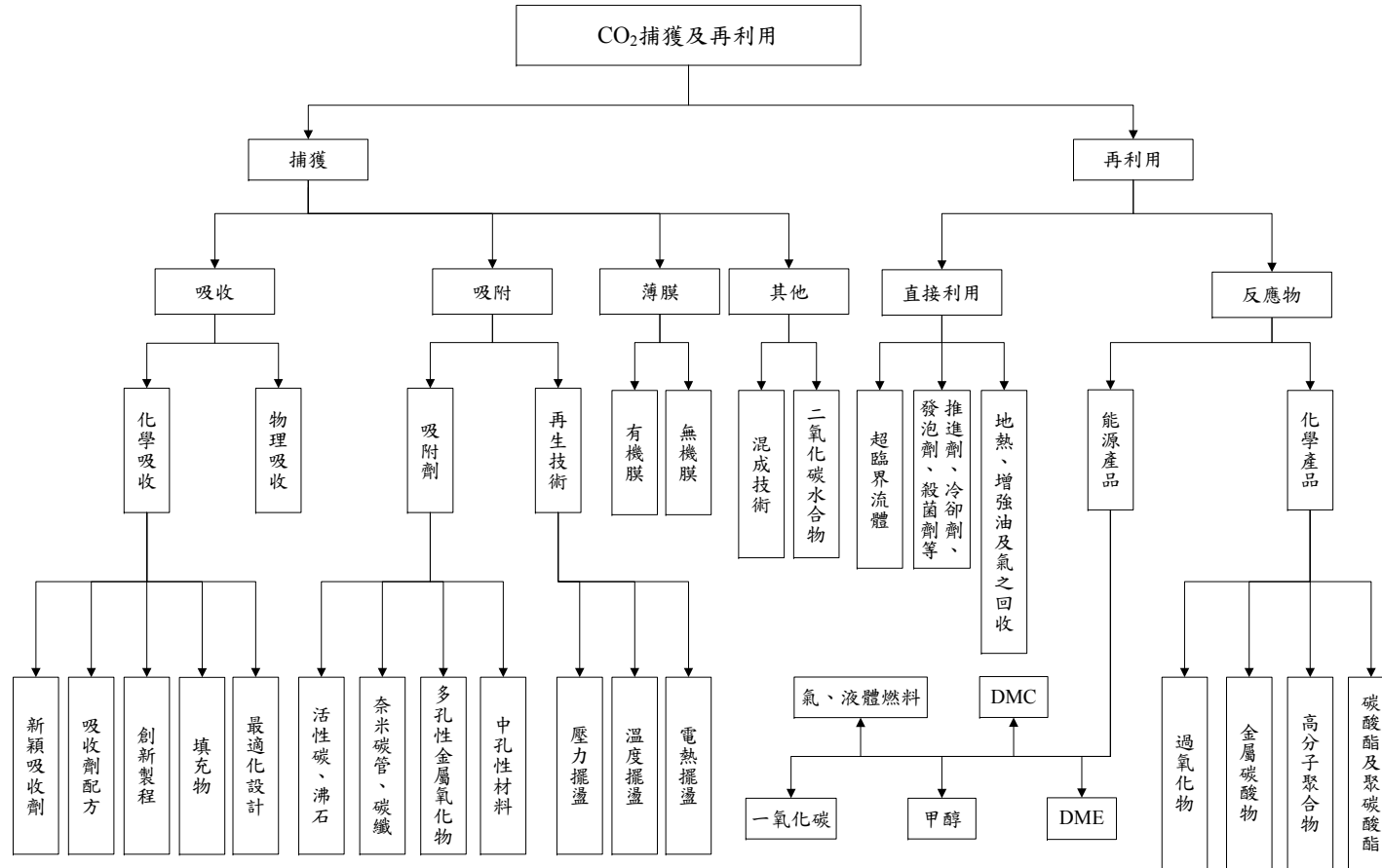


表 2. CO₂ 再利用之系統

