

產業中二氧化碳之減量

談駿嵩*

摘要

由於我國二氧化碳排放量已高居世界第 24 位，為盡國際村一份子的責任以及因應可能於年底通過之京都議定書所帶來的影響，另也為提升競爭力，國內產業有必要進行二氧化碳之減量。本文就國內工業中二氧化碳排放現況、製程中二氧化碳減量之因應策略及技術以及二氧化碳回收和再利用技術的發展作一報導，另也提出在減量過程中產業界應留意的事項。

【關鍵字】：1.京都議定書

*國立清華大學化學工程學系教授

一、前　　言

自工業革命以來，由於人類大量使用化石燃料及大量砍伐森林，已導致大氣中溫室氣體濃度大幅升高。在溫室效應中，二氧化碳之貢獻度超過 50%，其在大氣濃度中也由工業革命前之 280ppmv 增至 1994 年之 358ppmv。這幾年來全世界氣溫已明顯升高，且兩極冰山也呈現破裂融解現象，為後代子孫著想，是有必要採取適當措施加以抑制 CO₂ 之排放。

事實上自 1988 年於加拿大舉行之"變遷的大氣-對全球安全的意義"會議及 1992 年於巴西舉行之地球高峰會議後，國際上對此已有初步共識，特別是 1997 年京都會議中已要求各先進國家於 2008 年至 2012 年間將 CO₂ 排放量降至 1990 年水準之下。雖然迄今已有近 115 個國家批准京都議定書，惟這些國家 CO₂ 排放量佔附件一國家 1990 年排放總量之 44.3%左右，距離公約生效所需之 55%，尚差 10.7%。現美國總統小布希雖違背其競選承諾，拒絕簽署京都議定書，但若俄羅斯同意簽署(其 CO₂ 排放量佔 1990 年總排放量之 17.4%)，在今年 12 月於義大利召開之 COP9 (第九次締約國大會) 中，京都議定書即會生效。雖然美國不簽署京都議定書，但在全世界壓力之下，也已提出在 2050 年時將完全回收排放氣中之 CO₂。由於我國去年二氧化碳排放量已近 2 億 4 千萬噸，排名為第 24 位(京都議定書中被管制國家共 38 個)，屆時我國勢必需對溫室氣體減量作一承諾，也因此我們必須正視京都議定書一旦通過後對我國的影響，特別是對產業的影響。

二、國內現況

就國內來言，政府及民間已相當重視溫室氣體之減量。在 1992 年行政院即成立了全球變遷小組探討及規劃溫室氣體對我國可能產生之影響及相關政策。近年來工業局、環保署、能委會、國科會等單位也補助國內學研界進行研究計畫，惟研究內容較少觸及減量技術；此外政府更在輕油裂解及煉鋼環評中將 CO₂ 排放納入以決定能否設立，即使在 CO₂ 尚未列為法定污染物情形下。由於我國 1997 二氧化碳排放量為 1 億 9 千萬噸左右，若以 1997 年為排放基準，顯然不利於我國產業之發展，

雖然我國排放基準年迄今尚未確定，基於未雨綢繆，也基於提升各工業之世界競爭能力，國內工業界是有必要就 CO₂ 減量進行研發及規劃。

在過去幾十年，國內工業所排放之二氧化碳大致佔全國總排放量 50~55 %間，其中又以民生化工產業，包括鋼鐵、石化、水泥、紡織及造紙產業，排放量較大，超過了工業部門排放量 50%。也因這些數據，使得國內一般人士將這些產業視為排放 CO₂ 之元兇，但是這些產業中許多產品是製造業的基礎，雖然耗能但各先進國均不敢忽視的。事實上一個國家產業之發展絕不可只偏重少數幾個產業，而且各產業間常具有關聯性，民生化工產業既然是製造業的基礎之一，自不能使其萎縮而喪失國際競爭力及影響到其他產業之發展，因而必須檢視國內產業結構及在各產業中減量排放之可能性，如此方能改變社會觀感同時再創各產業的榮景。

就民生化工產業結構上來言，要能有效減少二氧化碳排放，必須要使各工業加以升級，其中可能方式包括了基礎產品以自給自足為原則、外移能源使用不經濟的產品、生產附加價值高且低 CO₂ 排放量之產品、獎勵高科技產業(如生化技術相關產業)之發展等。由於這些因應策略受到政府政策、投資環境、能源結構等諸多因素之影響，因而民生化工產業需特別留意國內外 CO₂ 減量之發展趨勢。

三、二氧化碳減量技術

二氧化碳減量技術大概可分為間接及直接兩種方式。由於二氧化碳排放與使用之化石燃料有關，亦即與能源使用量有關，因之間接方式是在製程中降低對化石燃料之依賴度及提升能源使用效率，直接方式則是將排放之 CO₂ 直接加以回收、儲存及再利用。

3.1 製程中二氧化碳減量技術

就製程中 CO₂ 減量來言，其作法包括了製程之更新及製程中能源使用效率之提升。前者即是引入清潔生產概念，在開發任何新製程時均需符合永續發展，亦即不但要具經濟效益，同時亦要降低能源依賴度及減少污染物排放以降低對環境之影響，除此之外製程亦需具高度安全性。在這些前提之下，最常見之作法包括觸媒更新及反應途徑改變等。觸媒更新可增進反應轉化率及選擇性，因此除可增加產率

外，亦可減少能源使用量，在此方面的例子不勝枚舉，這也是相當多學術和研究單位研究的重點。至於反應途徑改變，最常見的即是更換原料，此除可避免使用毒性原料外，亦可減少後續分離及處理之程序。以製造 dimethyl carbonate 為例，若以甲醇與 CO₂ 取代光氣做為原料，產品中會產生水，因之要去除水份方能增加產率，但若以甲醇之去水化合物取代甲醇做為原料，則不但省略除水之程序，所生成之 carbonyl 化合物亦可回收再經處理而成為反應原料^[1]。另以氧化反應為例，若使用空氣進行反應，則相當多能源用來加熱空氣中不參與反應之氣體，但若使用金屬氧化物為原料及觸媒，則可大幅降低能源依賴度，此外轉化率與產率亦較使用空氣為高，相對的生產成本也大幅降低^[2]。

在現有製程中有很多方法可提升能源使用效率，其中包括了加強能源管理、改進鍋爐操作並改善其電機設備及操作、改變能源來源、使用高效率設備、建立汽電共生系統、全廠電腦控制整合並採用最新控制策略及方法、加強各項設備之維修、廢熱及資源之回收及再利用等。以民生化工產業需求大量蒸汽來言，鍋爐之改進即可大幅降低 CO₂ 排放量。當然若能有效改變能源來源，對 CO₂ 減量亦有所助益。就產生同一熱值並以使用液態天然氣(LNG)作為比較基礎，使用燃料油及煤所排放之 CO₂ 較使用 LNG 分別高出 53% 及 84%，只是 LNG 之價格遠較燃料油及煤為高。

在 1998 年全國能源會議中已有初步結論，在 2020 年時工業部門要較 1997 年提升 28% 能源使用效率。依民生化工產業現有製程來言，要達成此目標雖非易事，但以技術快速更新的角度來看也並非全然不可能。以製造乙烯為例，國內三輕所耗能源為 8.9×10^6 kcal/ton，到五輕已降為 6.2×10^6 kcal/ton，到六輕更降為 6.0×10^6 kcal/ton；再以苯乙烯為例，在 1960 年代時，生產一噸苯乙烯約 0.4 公秉油當量，但現有製程已將低到 0.15 公秉油當量，而這些 CO₂ 減量排放成效除使用新觸媒及設備外，提升製程中各單元操作能源使用效率也是造成大幅 CO₂ 減量的原因。就過去數年國內石化工廠所進行的多項提升能源使用效率項目來看，如廢熱及廢液回收、蒸餾塔中能源回收及改裝規則結構填充物(structure packing)、熱交換器維修及更新等，CO₂ 減量之成效均在 0.1~3.0% 間，若每家工廠均付出心力，積少成多，CO₂ 排放是可以減量的。除 CO₂ 減量外，事實上各工廠所投資的成本也因效率的提升及減少使用化石燃料，在 6 個月至 2 年內即可回收，因而不但具經濟效益並可提高產

業競爭力。

另在製程中常會產生一些廢棄物，此外許多下游最終產品，如塑橡膠及纖維產品，大多使用後即丟棄而未加以回收，若能充分回收及再利用這些廢棄或丟棄之物質，是可提供製程中所需之部份能源。國內目前單自工業產生之廢塑橡膠及纖維幾達 28 萬公噸，當然廢塑橡膠產生之熱值視種類而異，但若以平均一公斤可產生 12,000 kcal 之熱量為準，若能將此作為能源，必能大幅減少產業排放之 CO₂ 總量。事實上國內已有部份工廠開始以廢塑橡膠作為原料以生成燃料油，惟所能處理之總量不到 10%。基於產品生命週期之考量，先進國家現亦發展新的處理塑膠製程，此是將廢棄之塑膠，例如聚苯乙烯，再經熱或觸媒裂解成單體，例如苯乙烯，如此可不斷地使用及再製造，不但可增進能源使用效率且可減少廢棄物對環境之影響。

3.2 二氧化碳回收技術

雖然只有少數的化工製程中 CO₂ 為所生成的副產物，如水泥及氧化，但大部份製程中均需水蒸氣及動能，因而需使用鍋爐，使得 CO₂ 仍存在於排放氣中，因此如何將排放之 CO₂ 加以回收並再加以利用，是未來澈底解決溫室氣體方向之一。就鍋爐來言，CO₂ 排放濃度視使用之化石燃料而定，約在 8~15% 之間。由於此濃度與現有工廠，如製氨廠，有所不同，因此傳統技術未必能完全適用於自排放氣中回收 CO₂，也因如此目前尚未存在最佳之製程以回收 CO₂。依現有資料顯示，目前以吸收、吸附及薄膜方式較具未來商業化的可能。此三種方法之發展方向約略可分為兩類，一類偏重於材料，另一類偏重於操作。當使用吸收法時，材料即為吸收劑，較具發展歷史的吸收劑包括了一醇氨、二醇氨、三醇氨以及碳酸鉀水溶液，為能增進吸收率，立體障礙之醇氨業已於 1980 年代推出，現並有許多單位朝開發新吸收劑及配方、降低腐蝕性及揮發度、易再生等方面著手。至於操作方面，為能增進氣液接觸及降低界面質阻力，在填充塔中裝填規則結構填充物以及利用高速旋轉方式的操作均已有所報導^[3,4]。就使用吸附法時，所需材料即為吸附劑，活性碳、沸石均已出現於公開文獻中，在壓力擺盪吸附操作中，回收之 CO₂ 純度均可高於 99%，只是能否用於處理大量氣體仍待進一步評估。使用薄膜法時，材料即為薄膜，目前見諸文獻的有高分子薄膜、陶瓷薄膜以及沸石薄膜，其分離機制包括分子大小、吸附親和力及擴散等，操作方式計有 hollow fiber 及 spiral wound。經由高分子薄膜分離

程序可獲得 96~99%純度之 CO₂ 及 98%純度之氮氣，現已有試驗工廠運轉中。不論以何種方法回收 CO₂，成本是主要的考量，倘若能將回收每噸 CO₂ 成本降到美金 15 元以下，或許距實際應用即不會太遠。

3.3 二氧化碳之再利用

回收 CO₂ 後則需加以儲存或再利用。在儲存方面包括了深海或地底儲存，以及生物及化學固定法等，但若能將 CO₂ 再予以利用當然是最具經濟效益的。CO₂ 之利用包括了直接應用及轉化成化學物。在直接應用上，CO₂ 可用於製造碳酸飲料、焊接劑、殺菌劑、食品包裝等。由於 CO₂ 不具毒性，也不會自燃，此外較有機溶劑對環境之危害為小，因之超臨界狀態 CO₂ 現已漸被考慮用以取代有機溶劑，此稱之為綠色溶劑。另噴霧罐中過去均使用氟氯碳化合物作為推進劑，現已有公司採用 CO₂ 取代氟氯碳化合物，在此應用中尚需利用到奈米級吸附材料，因之材料及技術之開發是可增進 CO₂ 之應用。

國際上就 CO₂ 做為碳源將之轉化成化學物方面之研究相當多，現也有定期召開的國際性會議，例如自 1991 年後每兩年舉行之 CO₂ 利用會議。由於 CO₂ 是一相當穩定的化學物，因之常需觸媒方能在較溫和的狀態下進行化學反應。基於 CO₂ 排放量相當大，即使將 CO₂ 當作所有化學物的碳源，每年消耗的 CO₂ 量也是有限的，因而在 CO₂ 再利用上有一種考量即是所製造的化學品是大量且可快速消耗的。在此前提下由 CO₂ 與氫反應生成甲醇以用於內燃機、汽車及燃料電池，廣受重視。因當作燃料，除可大量生產，也可因市場大相對降低原生產者之阻力。此外就燃燒效率及燃燒後之碳氫化合物及 CO₂ 排放來言，使用甲醇均較汽油為佳，當然要以甲醇為主要燃料，亦須機械、交通、能源等產業之密切配合。根據美國 Brookhaven 國家實驗室之推估^[5]，若在交通上使用甲醇以取代汽油，可減少美國 45% 之 CO₂ 排放，此減量效果相當驚人。當然其他製備之化學品仍有開發之必要，因若在製程中可減少使用對環境有害之物質以及增進能源使用效率，自然可大幅降低 CO₂ 之排放量。

澳洲近年來相當注重於熱泵之開發，其是以 CH₄ 與 CO₂ 反應生成 CO 與 H₂，然後再將 CO 與 H₂ 反應製得 CH₄ 及 CO₂ 而放出能量，如此反覆反應提供熱源。此製程關鍵點包括了觸媒以及如何提供 CH₄ 與 CO₂ 所需之反應熱，後者可藉太陽能而達成。在日本則重視 methanation 反應，此是 CO₂ 與 H₂ 經由反應生成甲烷。由於

需氫氣，因之日本也有大型計畫欲經由光化學反應從水中生產氫氣。總之，能否再利用 CO₂，端視在反應中提供反應熱時所間接產生之 CO₂ 莫耳數是否較在反應中消耗的 CO₂ 莫耳數為少，若非如此，在反應中消耗一莫耳 CO₂ 的同時反會排放出更多的 CO₂。另一 CO₂ 再利用方式為 CO₂ 與環氧化物反應成聚碳酸酯或以甲醇與 CO₂ 生成二甲基碳酸，此製程不但可再利用 CO₂，另可取代使用光氣之傳統製程下，就環境保護及工安考量下，亦具正面效益。

四、結語

國際間目前採行了多項減量機制，如市場機制、法規機制、自願性協議、國際合作、研究發展和示範等，其中值得業界注意的是自願性協議。只有產業自行訂定減量目標，方有可能達到 CO₂ 之減量，此外也可避免政府實施特殊手段，如碳稅或能源稅，而影響到產業生產成本。在先進國家中，許多公司及公會均已率先訂定減量目標，例如歐洲化工協會宣佈 2005 年將較 1990 年提升 5% 之能源使用效率、日本化學工業允諾 2010 時較 1990 年降低 10% 能源耗用量、杜邦公司宣佈 2010 年時較 1990 年減少 65% 之溫室氣體排放量(因含氟氯碳化合物，所以在 CO₂ 上並未有如此高比例之減量)及總能源使用量與 1990 年相同、Shell 於 2002 年較 1990 年減少 10% CO₂ 排放量。未來國內如面臨減量，首先需訂定各產業 CO₂ 排放額度及建立排放交易制度，在此情況下國內產業也應比照先進國家訂定減量目標，如此方能顯現公平及公正性。惟要有精確之減量數字，各產業及各工廠必須先行建立製程及產品之耗能及 CO₂ 排放數據。

在 1996 年世界化工聯會中美國陶氏化學的一位非常高階主管曾提到，1970 年代時美國政府對各化工廠之環保有非常嚴格的要求，當時曾造成該公司內部相當大的反彈。但在反彈同時，公司主管及工程師也想是否真的無法解決，結果結論是與政府對抗是毫無意義的，他們重新檢討製程以尋求解決之道，最後不但符合環保法規，且因製程之改進而大幅提升了競爭力。若各個產業面臨溫室氣體減量之要求時，也能抱持著當時陶氏化學解決問題的心理，盡力地尋求解決之道，相信必能再創我國產業之榮景。

五、參考資料

1. Sakakura, T., Choi, J. C., Saito, Y., Masuda, T., Sako, T. and Oriyama, T., "Metal-Catalyzed Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Acetals", *J. Org. Chem.*, 64, 4506, 1999.
2. Vrieland, G. E. and Murchison, C. B., "Anaerobic Oxidation of Butane to Butadiene over Magnesium Molybdate Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 134, 101, 1996.
3. Aroonwilas, A. and Tontiwachwuthikul, P., "High-Efficiency Structured Packing for CO₂ Separation Using 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP)", *Sep. Purif. Technol.*, 121, 67, 1997.
4. Lin, C. C., Liu, W. T. and Tan, C. S., "Removal of Carbon Dioxide by Absorption in a Rotating Packed Bed", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2381, 2003.
5. Steinberg, M., "CO₂ Mitigation and Fuel Production", *Symposia, Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society*, 45, 74, 2000.