

研討會技術建議

1. 改質胺基後應注意其氧化裂解問題，可能需要溶劑保護，避免材料測定結果偏差
2. 遇到吸附量不夠或脫附能耗過高的問題時，可思考使用的胺基量與級數
3. 以 PSM 進行胺基化的基材(Supporting material)應以中孔為主，微孔材料需要接枝合成才較有可能。

摘要

1. 胺類吸附劑設計的重點

Link: [Design of Amine-Containing Nanoporous Materials for Postcombustion CO2 Capture from Engineering Perspectives | Accounts of Chemical Research](#)

Deactivation route of amine functionalized adsorbent, and 抑制方法:

認識三種退化機制：

多孔載體的水熱退化、胺基形成尿素化學退化、胺基氧化

解決策略包括：

使用穩定的多孔載體（如噴霧乾燥組裝的巨孔矽膠），提升耐水熱性能和胺基分散性；

將 PEI（聚乙烯亞胺）的初級胺部分轉化成受阻次級胺，以降低脫附所需能量，提升循環穩定度；

添加磷酸鹽類氧化穩定劑，以蠟封 ppm 級金屬雜質，遏制氧化退化。

Amine 基的 deactivation 問題: 3、2 級胺不容易、1 級胺容易，

從吸附強度與穩定性觀點：

Route 1：cyanate 具高度反應性、吸附力強，但容易劣化，導致材料失活。

Route 2：較為穩定與可逆，是較理想的吸附路徑。

講者強調「將一級胺 (primary amines) 改為二級胺 (secondary amines)」能有效抑制 Route 1，因為異氰酸酯主要由一級胺生成，這樣可以顯著提升材料穩定性。



2. 孔道與 PSM 選用 amine 之間的關係

[Macroporous Silica with Thick Framework for Steam - Stable and High - Performance Poly\(ethyleneimine\)/Silica CO₂ Adsorbent - Min - 2017 - ChemSusChem - Wiley Online Library](#)

研究目標

研究以 聚乙烯亞胺 (PEI) 薄層填充於多孔矽膠 (像是 MCM-41、SBA-15、MCF 等)，提升 CO₂ 吸附效果與動力學性能。

支體比較

投影片中的曲線和表格比較了多種支體(SM、MCM-41、SBA-15、MCF)負載 PEI 50 wt%後的 CO₂ 吸附表現：

PEI/SM (Silica microsphere)：最大吸附量約 3.84 mmol g⁻¹，初速最快。

PEI/MCF：吸附量約 2.96 mmol g⁻¹。

PEI/SBA-15：約 2.53 mmol g⁻¹。

PEI/MCM-41：最低約 0.91 mmol g⁻¹，動力學也慢
[pmc.ncbi.nlm.nih.gov+12sciengine.com+12eprints.soton.ac.uk+12researchgate.net+2pmc.ncbi.nlm.nih.gov+2eprints.soton.ac.uk+2](#)。

動力學

PEI/SM 初速常數最高 (k₁≈0.50 min⁻¹)，其他依序為 MCF、SBA-15，再到 MCM-41 (最低 k₁≈0.22 min⁻¹)
[dds.sciengine.com+14s3-eu-west-](#)

1.amazonaws.com+14pmc.ncbi.nlm.nih.gov+14。

結論

支體孔道結構和孔徑影響 PEI 擴散行為與有效氨基暴露量。

MCF 與 SBA-15 在孔徑分布、結構穩定性與動力學上表現均衡。

MCM-41 因孔徑過小導致 PEI 堆積與擴散受限，因而吸附效果最差。

- MCF (Mesoporous Cellular Foam) 屬於三維連通的大孔材料，孔徑15~25 nm 4。

3. 胺基吸附劑在含氧環境下易降解

Link: [Oxidation-stable amine-containing adsorbents for carbon dioxide capture - PMC](#)




講者強調，常見的 CO₂ 吸附材料如聚乙烯亞胺 (PEI) /矽膠複合物，在含氧環境 (如乾燥空氣中處理 24 小時) 會遭遇快速性能劣化。

 實驗證據

****左圖 (PEI/SiO₂) 與右圖 (0.37EB-PEI/SiO₂) **顯示：**

新鮮樣品在 15% CO₂ + 3% H₂O 與 100% CO₂ 下有良好吸附性能。

經氧氣老化 (O₂ aged) 後，吸附性能大幅下降，幾乎無 CO₂ 吸附量。

 氧化降解機制解析

1. 自由基反應鏈啟動

鐵離子 (Fe³⁺ / Fe²⁺) 存在於胺類中，可能來自吸附劑雜質或反應器腐蝕。

氧氣與金屬離子形成費頓 (Fenton) 反應，產生氨基自由基 (aminyl radical) 與過氧自由基。

2. 降解產物形成

自由基連鎖反應導致胺官能基斷裂，生成：

醛類 (formaldehyde, hydroxyacetaldehyde)

亞胺與不穩定的羥基中間體

降解物無法再捕捉 CO_2 ，造成吸附能力喪失。

表格顯示 PEI 與環氧丁烷修飾 PEI (EB-PEI) 中皆含有 ppm 級金屬雜質，尤其是：

Fe : 17 ppm (PEI) / 17 ppm (EB-PEI)

Cu : 6.85 ppm (PEI) / 6.93 ppm (EB-PEI)

這些微量金屬即可能觸發氧化降解反應。

解法與設計策略

化學穩定化處理：

使用螯合劑 (如磷酸鹽類) 與金屬雜質結合，阻斷 Fenton 反應。

在製備吸附劑過程中添加，可顯著提升氧化穩定性。

官能基改質：

將一級胺轉為二級胺 (以 epoxide 修飾)，降低胺的反應性，抑制脲與異氰酸酯副反應產生。

4. Zeolite 改質案例 (DAC 潛力)



[An ethylenediamine-grafted Y zeolite: a highly regenerable carbon dioxide adsorbent via temperature swing adsorption without urea formation - Energy & Environmental Science \(RSC Publishing\)](#)

改性方式：將乙二胺 (ethylenediamine, EDA) 化學接枝 (graft) 至 Y 型沸石 (Y zeolite) 孔道壁，形成有機-無機混合吸附劑。

優勢

保留沸石的微孔親水性，可歡迎水分子共吸附，有效抑制 CO_2 與胺之間形成尿素 (urea)。

經過 20 次溫控吸脫循環 (TSA, 吸附 at $\sim 15\% \text{CO}_2$ 濕熱氣流、脫附 at $>130^\circ \text{C}$)，仍能維持 $>1.1 \text{ mmol/g}$ 的 CO_2 工作容量

熱穩定性：EDA-Y zeolite 可耐受至少 180°C ，且胺基不易揮發，性能穩定

成本效益：使用商業現成的 Y 沸石，具備規模化製程條件



Paper: Direct and continuous conversion of flue gas CO₂ into green fuels using dual function materials in a circulating fluidized bed system

期刊：Chemical Engineering Journal 450 (2022) 138055

內容簡述：本研究展示了利用 Na/Ni/Al₂O₃ 雙功能材料 (DFM) 在循環流化床 (CFB) 系統中，實現連續 CO₂ 捕集與氫化製甲烷的技術。該方法能高效且穩定地將低濃度 CO₂ 直接轉換為高濃度 CH₄，CO₂ 捕集效率超過 88%，H₂ 轉換率超過 85%，甲烷選擇性大於 99%。

2. Combined capture and reduction of CO₂ to methanol using a dual function material

期刊：Chemical Engineering Journal, 2023, 144227

內容簡述：本論文探討了 Na/Al₂O₃ 雙功能材料在 CO₂ 捕集與原位氫化製甲醇的應用，詳細分析了材料的捕集效率、釋放溫度與氫化反應條件。

Prof. John Chung-en Liu, NTU 台灣碳稅政策

EU 的進口碳關稅是讓台灣制定碳稅政策的主因

避免台灣產業跑走，同時也在研擬課徵進口碳稅 (CBAM)

Dr Chao Huang Chen – ITRI CCU tech