



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I668049 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：104107628

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 10 日

(51)Int. Cl.：

B01J20/30 (2006.01)**B01J20/32 (2006.01)****B01J20/04 (2006.01)****B01J20/08 (2006.01)****B01D53/04 (2006.01)****B01D53/62 (2006.01)**

(30)優先權：2014/03/14 印度

866/MUM/2014

(71)申請人：印度商瑞來斯實業公司 (印度) RELIANCE INDUSTRIES LIMITED (IN)

印度

(72)發明人：阿庫里 撒太那瑞亞那 瑞蒂 AKURI, SATYANARAYANA REDDY (IN)；騫賈普
 鈞 蘇拉吉特 SENGUPTA, SURAJIT (IN)；東哥拉 瑞傑司爾 DONGARA,
 RAJESHWER (IN)；達司 艾斯特 庫碼爾 DAS, ASIT KUMAR (IN)；艾姆蒂
 維奈 AMTE, VINAY (IN)；亞達福 艾希瓦尼 YADAV, ASHWANI (IN)；巴吉派
 普拉莫得 庫碼爾 BAJPAI, PRAMOD KUMAR (IN)；布胡尼亞 哈里帕達
 BHUNIA, HARIPADA (IN)

(74)代理人：李貞儀；童啓哲

(56)參考文獻：

TW 201300162A1

審查人員：蘇家弘

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：5 共 27 頁

(54)名稱

已穩定無機氧化物載體及從中得到用於捕獲二氧化碳之吸附劑

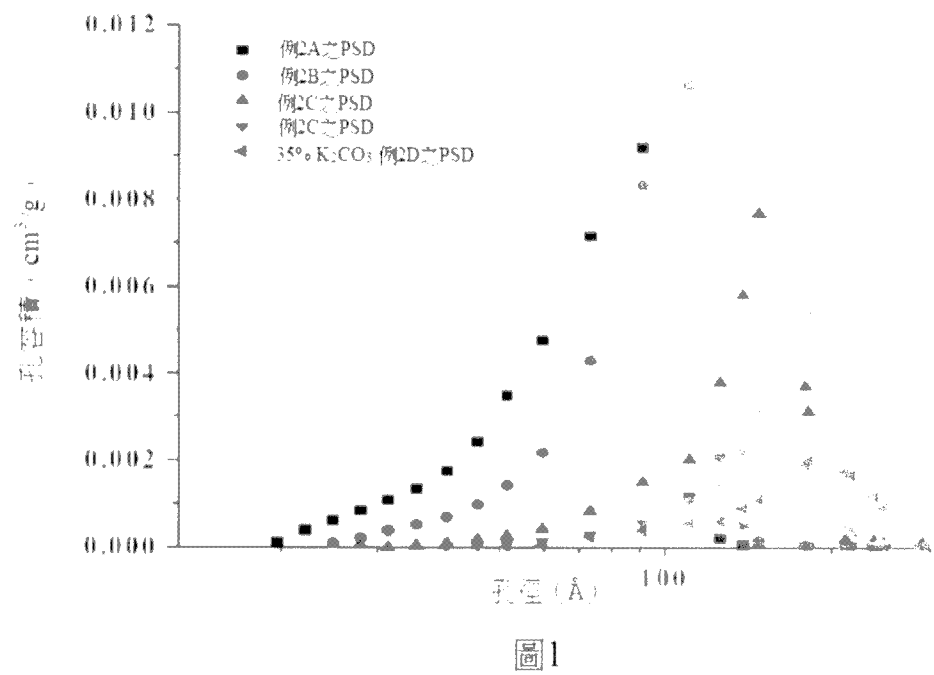
STABILIZED INORGANIC OXIDE SUPPORTS AND ADSORBENTS DERIVED THEREFROM FOR
 CARBON DIOXIDE CAPTURE

(57)摘要

本發明涉及一種已穩定無機氧化物載體，用於從多種氣體中捕獲二氧化碳，其經過多次迴圈後，仍具有高再生容量。製備已穩定無機氧化物載體之方法包括採用煅燒或蒸汽加熱來穩定含氧化鋁前體、浸漬鹼金屬或鹼土金屬化合物於已穩定含氧化鋁前體及乾燥浸漬了鹼金屬或鹼土金屬化合物之已穩定含氧化鋁前體。已穩定無機氧化物載體能夠在較低溫度(100 與 150℃之間)下進行再生。再生後載體之二氧化碳吸附容量是在理論二氧化碳吸附容量之 70 與 90%之間。

The present invention relates to a stabilized inorganic oxide support for capturing carbon dioxide from gases having high regeneration capacities over many cycles. The method for preparing the stabilized inorganic oxide support includes stabilizing an alumina-containing precursor by either calcining or steaming, impregnating an alkali or alkaline earth compound into the stabilized alumina- and drying the alkali or alkaline earth compound-impregnated stabilized alumina-. The stabilized inorganic oxide support can be regenerated at lower temperatures between 100 and 150 °C. The carbon dioxide adsorption capacity of the regenerated support is between 70 and 90 % of the theoretical carbon dioxide adsorption capacity.

指定代表圖：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

已穩定無機氧化物載體及從中得到用於捕獲二氧化碳之吸附劑/

STABILIZED INORGANIC OXIDE SUPPORTS AND ADSORBENTS

DERIVED THEREFROM FOR CARBON DIOXIDE CAPTURE

【技術領域】

【0001】 本公示涉及已穩定無機氧化物載體及吸附劑，用於捕獲來自多種氣體（具體是煙道氣）中的二氧化碳，及製備已穩定無機氧化物載體或吸附劑之方法。

【本說明書中使用的術語之定義】

本說明書以下使用的措詞“載體”是指但不限於指一種“吸附劑”。

本說明書以下使用的措詞“捕獲二氧化碳”是指但不限於指“吸附二氧化碳”。

術語“孔容積”定義為多孔材料中空氣容積與多孔材料總容積之比率。

術語“孔大小分佈”定義為在多孔材料之代表容積中，每個孔大小之相對豐度。

術語“孔體積初始潤濕浸漬工藝”描述一種合成多相催化劑使用的工藝。金屬前體溶解於含水或有機溶液中，然後添加至具有相同於添加溶液容積之孔容積之催化劑載體中。透過毛細作用，將溶液浸入孔中。催化劑然後經乾燥從多孔催化劑載體中脫除揮發性組份，並沉積金屬於催化劑表面。

【先前技術】

【0002】 背景：

【0003】 二氧化碳之平均大氣濃度穩步攀升，從一個世紀前工業革命之前的280 ppm水準到2010年已超過390 ppm。大氣中二氧化碳水準日益不斷增加，原因是全球工業快速增長以滿足對能源日益增加的需求。發電廠、煉油廠等主要工業廠家及其他生產廠，如水泥廠、鋼廠及鋁廠等，造成大多數二氧化碳排放進入環境。大氣中二氧化碳之增加水準被視為全球變暖原因之一。為了阻止全球變暖，採取預防措施，如使用核能、風能等低碳或無碳能源，及其他替代方法（如捕獲並封存二氧化碳）近些年已受到鼓勵。捕獲加封存二氧化碳似乎是當今減少二氧化碳排放之最有前途手段。

【0004】 現有知識：

【0005】 在多種捕獲燃燒後產生的二氧化碳方法（例如，固體吸附、溶劑吸附、薄膜及低溫分離）中，固體吸附途徑更具有優越性，因其能夠提升二氧化碳捕獲容量、減少再生能量及運作成本，易於改造現有技術。採用固體乾燥再生式化學吸附途徑具有巨大潛力，能夠選擇性吸收並釋放二氧化碳。然而，迄今報導的有關化學吸附途徑之主要缺點是吸附劑之再生性差，如高再生溫度及多次迴圈吸附容量差。高再生溫度之主要原因是在二氧化碳化學吸附過程中，在吸附劑表面形成穩定的中間物質，需要高溫才能將其完全分解。（例如，像 $\text{KAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 之類穩定的物質會在耐鉀鹽吸附劑表面形成）。

【0006】 因此，感覺需要提供已穩定載體及從中得到用於捕獲二氧化碳之吸附劑，在捕獲二氧化碳過程中，儘量減少/防止穩定的中間物質之形成，從而大大降低完全再生吸附劑所需的溫度，延長連續運作之生命週期。

【發明內容】

【0007】 目的：

【0008】 本公示之部份目的在此描述如下：

【0009】 本公示之一個目的是，部份解決先有技術中的一個或多個問題，或至少提供一種有用的選擇。

【0010】 本公示之另一個目的是，提供一種已穩定無機氧化物載體，用於製備一種從多種氣體中捕獲二氧化碳之吸附劑。

【0011】 本公示還有一個目的就是，提供一種已穩定無機載體，用於製備一種從多種氣體中捕獲二氧化碳之吸附劑，其中，在捕獲二氧化碳過程中，顯著減少在吸附劑表面穩定的中間物質之形成。

【0012】 本公示之另外一個目的是，提供一種已穩定無機載體，用於製備一種從多種氣體中捕獲二氧化碳之吸附劑，其中，已穩定載體具有更長的連續運作壽命，在多次吸附-再生迴圈過程中表現出穩定的吸附容量。

【0013】 本公示之又一個目的是，提供一種製備已穩定無機氧化物載體之方法。

【0014】 本公示再有一個目的就是，提供一種從已穩定無機載體得到的吸附劑，用於從多種氣體中捕獲二氧化碳，其中，在多次吸附-再生過程中，吸附劑表現出卓越的再生特性及穩定的二氧化碳吸附容量。

【0015】 本公示更有一個目的就是，提供一種吸附劑，用於從多種氣體中捕獲二氧化碳，其中，進行吸附劑再生之溫度大大降低，從而減少能量需求。

【0016】 本公示之另一個目的是，提供一種方法，用於製備一種從多種氣體中捕獲二氧化碳之吸附劑。

【0017】 參閱附圖並根據以下描述，本公示之其他目的和優點將更為明顯，而描述本身並沒有限定本公示範圍之意圖。

【0018】 發明概述：

【0019】 在先有技術中，與製備CO₂吸附劑之載體相關的問題是，再生後載體之二氧化碳吸附容量顯著降低或減少而無法投入商業使用。為解決此問題，本發明提供一種方法，用於製備一種CO₂吸附劑之載體，其擁有顯著的二氧化碳吸附容量及生命期可延長達11次迴圈。

【0020】 本發明涉及一種製備已穩定無機氧化物載體之方法。用於從多種氣體中捕獲二氧化碳，所述方法包括以下步驟：

【0021】 a. 透過熱處理，穩定至少一種選自 γ -氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、勃姆石、假勃姆石及水鋁礦之含氧化鋁前體，得到已穩定含氧化鋁前體，其具有選自 γ 、 η 、 θ 、 δ 及 α 中的至少一種形式；

【0022】 b. 將至少一種鹼金屬或鹼土金屬化合物浸漬於已穩定氧化鋁中；及

【0023】 c. 乾燥浸漬了鹼金屬或鹼土金屬之已穩定氧化鋁，得到一種已穩定無機氧化物載體。

【0024】 作為選項，此方法包括用至少一種鹼金屬浸漬含氧化鋁前體之預先步驟，即在20 -50°C（偏好20-30°C）溫度範圍內，用鹼金屬氫氧化物處理含氧化鋁前體10-20分鐘，並在80 -140°C（偏好120°C）溫度範圍內，在烘箱中乾燥10 -24小時後，才將含氧化鋁前體穩定。

【0025】 在穩定過程中，含氧化鋁前體之形式轉化據認為在決定載體之二氧化碳吸附容量中起著關鍵作用。

【0026】 相對於理論二氧化碳吸附容量，新鮮載體之二氧化碳吸附容量處於95-98% 範圍，而相對於理論二氧化碳吸附容量，再生後載體之二氧化碳吸附容量處於70-85% 範圍。相比於公知載體之二氧化碳吸附效率，採用本公示之方法製備的載體，再生後二氧化碳吸附效率至少是其3.5倍。

【圖式簡單說明】

【0027】 附圖之一圖1示出根據本公示，例2A、2B、2C和2D中已穩定氧化鋁載體之孔大小分佈，及例2D中的吸附劑含有浸漬於例2D中已穩定氧化鋁載體上35% 重量之 K_2CO_3 ；

【0028】 附圖之圖2示出根據本公示，已穩定氧化鋁載體之氨之溫度編程解吸附率（TPD）；

【0029】 附圖之圖3示出根據本公示，已穩定氧化鋁載體之X光衍射圖（XRD）；

【0030】 附圖之圖4示出下述之X光衍射圖率：（a）例2D中的已穩定氧化鋁載體；（b）例2D中的吸附劑，其具有浸漬於例2D中已穩定氧化鋁載體表面之35% K_2CO_3 ；

【0031】 附圖之圖5示出根據本公示，例2D中吸附劑之二氧化碳吸附容量。

【實施方式】

【0032】 在一個方面，本公示提供一種已穩定無機氧化物載體，用於製備一種從多種氣體中捕獲二氧化碳之吸附劑。在另一個方面，本公示還提供一種製備已穩定無機氧化物載體之方法。

【0033】 根據本公示之已穩定無機氧化物載體是一種含氧化鋁載

體，其中包括選自 γ -氧化鋁、 η -氧化鋁、 θ -氧化鋁、 δ -氧化鋁、 α -氧化鋁及氧化矽-氧化鋁中的一種或多種氧化鋁形式。

【0034】 根據本公示之一個方案，已穩定無機氧化鋁載體包括選自 γ -氧化鋁、 η -氧化鋁、 δ -氧化鋁、 θ -氧化鋁和 α -氧化鋁（偏好 α -氧化鋁）中的至少一種氧化鋁形式。根據另一個方案，已穩定無機氧化物載體包括氧化矽-氧化鋁。

【0035】 根據本公示製備已穩定無機氧化物載體之方法通常包括以下步驟：

【0036】 a. 透過熱處理，穩定至少一種選自 γ -氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、勃姆石、假勃姆石及水鋁礦之含氧化鋁前體，得到穩定的含氧化鋁前體，其具有選自 γ 、 η 、 θ 、 δ 及 α 中的至少一種氧化鋁形式；

【0037】 b. 將至少一種鹼金屬或鹼土金屬化合物浸漬於已穩定氧化鋁中，得到浸漬了鹼金屬或鹼土金屬化合物之已穩定氧化鋁；及

【0038】 c. 乾燥浸漬了鹼金屬或鹼土金屬之已穩定氧化鋁，得到一種已穩定無機氧化物載體。

【0039】 作為選項，用至少一種鹼金屬浸漬含氧化鋁前體，即用鹼金屬氫氧化物將其處理後，才在550-800°C溫度範圍內穩定含氧化鋁前體。適合本公示目的之鹼金屬氫氧化物之非限定性示例包括氫氧化鈉。在20-50°C溫度範圍內，用鹼金屬氫氧化物溶液處理 γ -氧化鋁10-20分鐘，得到一種浸漬了鹼金屬之 γ -氧化鋁。浸漬了鹼金屬之 γ -氧化鋁然後在80-140°C（偏好120°C）溫度範圍內乾燥10-24小時（偏好12小時）。

【0040】 根據本公示之一個方案，在20-30°C溫度範圍內，用鹼金屬

氫氧化物溶液處理 γ -氧化鋁。浸漬了鹼金屬之 γ -氧化鋁在120°C下，在烘箱中乾燥12小時。含氧化鋁前體（ γ -氧化鋁）/其浸漬了鹼金屬之形式需經煅燒加以穩定。煅燒含氧化鋁前體是以一種有效的方式進行，至少部份將含氧化鋁前體轉化為一種化合物，此化合物具有選自 η -氧化鋁、 δ -氧化鋁、 θ -氧化鋁和 α -氧化鋁中的至少一種氧化鋁形式。根據本公示之一個示例方案，已浸漬鹼金屬之 γ -氧化鋁乾燥後，在氧化或惰性環境中，在550-1100°C溫度範圍內進行煅燒。

【0041】 含氧化鋁前體之穩定主要包括優化表面積、孔容積及含氧化鋁前體之表面氫氧基濃度，還包括透過轉化較不穩定的四面體 Al^{3+} 物質，優化鋁晶格中的八面體 Al^{3+} 物質。根據本公示對含氧化鋁前體進行穩定，所提供已穩定載體能夠在捕獲二氧化碳過程中，儘量減少像 $\text{KAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 之類穩定的中間物質形成於從此載體得到的吸附劑表面。由於較少形成穩定的中間物質，可以在較低溫度進行再生而不會導致損毀。因此，此工藝提供的吸附劑具有改善的再生特性及穩定的吸附容量。

【0042】 根據本公示，穩定方法步驟之選擇取決於所使用的含氧化鋁前體之性質。適合含氧化鋁前體之非限定性示例包括勃姆石、假勃姆石、水鋁礦、一種或多種氧化鋁形式及氧化矽-氧化鋁。根據本公示之一個示例方案，含氧化鋁前體包括 γ -氧化鋁。根據本公示之另一個示例方案，含氧化鋁前體包括氧化矽-氧化鋁。

【0043】 根據本公示之一個方案， γ -氧化鋁用作含氧化鋁前體，透過熱處理 γ -氧化鋁，得到已穩定無機氧化物載體。熱處理通常包括煅燒 γ -氧化鋁。煅燒 γ -氧化鋁是以一種有效的方式進行，將一部份 γ -氧化鋁轉化為至少

一種氧化鋁形式，此氧化鋁形式選自 η -氧化鋁、 δ -氧化鋁、 θ -氧化鋁及 α -氧化鋁。根據本公示之一個示例方案，煅燒 γ -氧化鋁是在氧化或惰性環境中，在550-1100°C溫度範圍內進行。

【0044】 根據本公示之一個示例方案，所使用的浸漬於已穩定氧化鋁上的鹼金屬或鹼土金屬化合物是碳酸鉀。

【0045】 為穩定而煅燒含氧化鋁前體是在550-1100°C溫度範圍內，具體是在700-1100°C範圍內，更具體是在900-1100°C範圍內，並在氧化或惰性環境中進行，而為穩定而煅燒經浸漬的含氧化鋁前體是在550-800°C溫度範圍內進行。

【0046】 在已穩定無機載體中的鹼金屬或鹼土金屬化合物量範圍是5-60% 重量，具體是25-40% 重量，重量以相對於載體總重量來表示。

【0047】 浸漬鹼金屬或鹼土金屬化合物於含氧化鋁前體上所使用的浸漬工藝選自幹孔容積浸漬法及孔容積初始潤濕浸漬法中的至少一種。所使用的浸漬工藝是孔容積初始潤濕浸漬法工藝。

【0048】 在煅燒過程中， γ -氧化鋁全部或部份轉變為至少一種氧化鋁形式。根據本公示之一個方案，從煅燒 γ -氧化鋁得到的已穩定無機氧化物載體包括 γ -氧化鋁，並組合選自 η -氧化鋁、 δ -氧化鋁、 θ -氧化鋁和 α -氧化鋁中的至少一種氧化鋁形式。根據本公示之另一個方案，從煅燒 γ -氧化鋁得到的已穩定無機氧化物載體包括選自 η -氧化鋁、 δ -氧化鋁、 θ -氧化鋁和 α -氧化鋁中的至少一種氧化鋁形式。在此方案中，非 γ -氧化鋁之氧化鋁形式成為超越 γ -氧化鋁之主導。根據本公示方法得到的已穩定 γ -氧化鋁載體，其特徵在於載體顯示出170-320 m²/g表面積範圍；及0.2-0.55 cm³/g孔容積範圍。已穩定 γ -

氧化鋁載體表面部份或全部分佈於 γ -及 δ -氧化鋁中。

【0049】 根據本公示之另一個方案，氧化矽-氧化鋁用作含氧化鋁前體，透過熱處理氧化矽-氧化鋁，得到已穩定無機氧化物載體。熱處理主要包括煅燒氧化矽-氧化鋁。煅燒氧化矽-氧化鋁是在550-1100°C溫度範圍內進行。根據本公示之又一個方案，氧化矽-氧化鋁用作含氧化鋁前體，透過蒸氣加熱氧化矽-氧化鋁，得到已穩定無機氧化物載體。蒸汽加熱氧化矽-氧化鋁是在550-900°C溫度範圍內，在存在蒸氣下進行8-18小時。煅燒並蒸汽加熱氧化矽-氧化鋁，使氧化矽-氧化鋁轉變為更多晶體之形式。透過煅燒及/或蒸汽加熱氧化矽-氧化鋁載體得到的已穩定無機氧化物載體可能包括選自 η -氧化鋁、 δ -氧化鋁和 θ -氧化鋁中的至少一種氧化鋁形式。

【0050】 已穩定無機載體進一步用鹼金屬或鹼土金屬化合物浸漬10-24小時，隨後在80-140°C溫度範圍，具體是在120°C下乾燥。

【0051】 根據本公示方法得到的已穩定無機氧化物載體含有較低表面氫氧基濃度，導致在捕獲二氧化碳過程中較少形成穩定的中間物組份。而且，有效的穩定方法還能減少在氧化鋁晶格中的四面體及反應性更強的 Al^{3+} 物質，可將其轉化為穩定的八面體 Al^{3+} 位點。

【0052】 根據本公示方法得到的已穩定氧化矽-氧化鋁載體，其特徵在於載體顯示出200-550 m^2/g 表面積範圍；及0.18-0.95 cm^3/g 孔容積範圍。已穩定氧化矽氧化鋁載體部份或全部分佈於 δ -及 θ -氧化鋁中。已穩定載體之平均孔徑範圍是100-300 Å。

【0053】 根據本公示，已穩定載體之特徵還有，透過X光衍射圖圖案辨識在穩定含氧化鋁前體過程中轉變的氧化鋁形式，透過氨之溫度編程解

吸附率（TPD），按照總酸度來測量酸位。

【0054】 在又一個方面，本公示提供一種吸附劑，用於從多種煙道氣中捕獲二氧化碳。用於本公示目的之吸附劑包括用至少一種鹼金屬或鹼土金屬化合物浸漬的已穩定無機氧化物載體。

【0055】 適合鹼金屬或鹼土金屬化合物之非限定性示例包括鹼金屬或鹼土金屬碳酸鹽、鹼金屬或鹼土金屬碳酸氫鹽及鹼金屬或鹼土金屬氧化物。根據本公示之一個示例方案，浸漬於已穩定無機氧化物載體表面之鹼金屬或鹼土金屬化合物量範圍是5-60重量%（基於吸附劑總重量）。根據本公示之一個示例方案，鹼金屬或鹼土金屬化合物是碳酸鉀。

【0056】 在又一個方面，本公示提供一種製備吸附劑之方法，用於從多種煙道氣中捕獲二氧化碳。根據本公示製備吸附劑之方法包括浸漬至少一種鹼金屬或鹼土金屬化合物於已穩定載體表面之方法。

【0057】 浸漬鹼金屬或鹼土金屬化合物於已穩定載體表面可以採用相關的先有技術中公知的各種適用方法。此類浸漬方法之非限定性示例包括孔容積初始潤濕浸漬法。根據此方法，將一種金屬前體溶解于水中，得到其含水溶液。本公示方法中所使用的金屬前體包括鹼金屬或鹼土金屬前體。適合鹼金屬或鹼土金屬前體之非限定性示例包括鹼金屬或鹼土金屬碳酸鹽、鹼金屬或鹼土金屬碳酸氫鹽及鹼金屬或鹼土金屬氧化物。根據本公示之一個方案，鹼金屬或鹼土金屬前體是碳酸鉀。然後在由此得到的含水鹼金屬溶液中添加已穩定無機氧化物載體。已穩定無機氧化物載體浸入含水鹼金屬溶液中，保持一預定時間，之後在預定溫度下乾燥得吸附劑。浸漬於已穩定載體上的鹼金屬或鹼土金屬前體量範圍是5-60%重量（基於吸附

劑總重量)。

【0058】 根據本公示之吸附劑用於從乾燥煙道氣中捕獲二氧化碳。吸附劑之吸附容量至少是理論二氧化碳吸附容量之90%。根據本公示之吸附劑能夠在低很多的溫度下再生後，再用於捕獲二氧化碳氣體。吸附劑再生通常是在100-150°C溫度範圍及惰性氣流中進行。而且，根據本公示之吸附劑經多次迴圈吸附-再生後仍表現出穩定的吸附容量。吸附劑顯示出穩定的二氧化碳吸附容量是理論二氧化碳吸附容量之70-90%。

【0059】 參閱以下描述中的非限定性方案，說明本文方案及其各種特徵與優點。在本文方案中省略了對公知組份及處理工藝之描述，以免喧賓奪主。本文中所使用的示例只圖方便理解可以實施本文方案之方式，進而使本領域技術人員能夠實施本文方案。因此，這些示例不應詮釋為限定本文方案之範圍。

【0060】 例1

測量CO₂吸附容量：

在150 毫升/分鐘惰性氣體流中，吸附劑在固定床式反應器中用15%容積水蒸汽預處理10分鐘。吸附劑經預處理後，用含 8% 容積 CO₂ 模擬氣體混合物在 55°C下進行化學吸附，直至近乎完全飽和。二氧化碳已飽和吸附劑然後在 150°C 下，在存在惰性氣體中加熱，以再生已飽和吸附劑。由此得到的已再生吸附劑再用於捕獲二氧化碳。

【0061】 例2A

未經修改的γ-氧化鋁載體：

從商業源獲得的γ-氧化鋁透過孔容積初始潤濕浸漬法，用碳酸鉀浸漬得到一

種吸附劑。在一種典型的吸附劑製備方法中，50克 γ -氧化鋁在120°C下乾燥過夜，之後在室溫下，迅速添加至含水溶液（30毫升軟化水中含30克 K_2CO_3 ）中。由此得到的結果混合物然後在氮氣流中乾燥，隨後透過烘箱在120°C下乾燥12小時。浸漬於 γ -氧化鋁表面之 K_2CO_3 量透過ICP分析確定。浸漬的碳酸鉀發現大約是37% 重量。

【0062】 新鮮吸附劑之 CO_2 吸附容量及多次吸附-再生迴圈後之穩定的吸附容量也根據例1中描述的程式做了計算，發現分別是理論容量之91%及20%。在 CO_2 吸附過程中的溫度及已飽和二氧化碳之吸附劑再生溫度分別維持在55°C及130°C。

【0063】 表徵 γ -氧化鋁之表面積、孔容積、孔大小分佈、 NH_3 -TPD 用於酸度測量、磨損指數及形式分析。表1中列出了結果（參閱表1中對應於例2A之資料）。 γ -氧化鋁之孔大小分佈也示於附圖之圖1中。 γ -氧化鋁載體顯示出 N_2 表面積為 $188m^2/g$ 、總表面酸度為 NH_3/g 之0.55 mmol、孔容積為 $0.48cm^3/g$ 及孔徑為 $98\text{\AA}$ 。

【0064】 例2B

經700°C煅燒穩定的 γ -氧化鋁：

例2A中 γ -氧化鋁在空氣/氮氣流中，在700°C下煅燒6小時。由此得到的已穩定 γ -氧化鋁用作製備吸附劑之載體。此例中已穩定 γ -氧化鋁之物理化學及機械特性列於表1中（參閱表1中對應於例2B之資料）。經700°C煅燒後，觀察到相比於例2A之 γ -氧化鋁，氧化鋁總酸度減少，但發現孔徑增大約19%（從90-120 $\text{\AA}$ ）。此例中已穩定 γ -氧化鋁之孔大小分佈也示於附圖之圖1中。煅燒 γ -氧化鋁導致脫除游離水、毛細水、層間水。在高煅燒溫度下，此類水

之凝結導致孔徑增大，同時表面積及孔容積減小，表明壁晶體結構改變。

已穩定 γ -氧化鋁表面酸度減少可以歸結於氫氧基團高溫脫水。用於已穩定 γ -氧化鋁酸度測量之 NH_3 之溫度編程解吸附率示於附圖之圖2中。存在於例2B中已穩定 γ -氧化鋁中的氧化鋁形式是一種 η -與 γ -氧化鋁之混合物，如附圖之圖3所示。

【0065】 爲了製備吸附劑，此例中50 克已穩定 γ -氧化鋁室溫下添加至含水溶液（27毫升軟化水中含 26 克 K_2CO_3 ）中。由此得到的結果混合物在氮氣流中乾燥，隨後透過烘箱在 120°C 下乾燥12小時。浸漬的 K_2CO_3 量透過 ICP 分析確定，浸漬的 K_2CO_3 發現大約是 31% 重量。

【0066】 吸附劑之 CO_2 吸附與再生研究遵循例1中描述的方法進行。此例中的吸附劑顯示出 CO_2 吸附容量是理論吸附容量之 98%，多次迴圈後穩定的吸附容量是理論吸附容量之 71%。維持吸附與再生溫度按例2A中所述。

【0067】 例2C

經 900°C 煅燒穩定的 γ -氧化鋁：

例2A中穩定 γ -氧化鋁按例2B中所述相同的方式進行，除了煅燒溫度。煅燒溫度維持在 900°C 。由此得到的已穩定 γ -氧化鋁用於製備吸附劑。在一種典型的吸附劑製備方法中，此例中65克已穩定 γ -氧化鋁在室溫下，迅速添加至含水溶液（30毫升軟化水中含30.3克 K_2CO_3 ）中。由此得到的結果混合物在氮氣流中乾燥，隨後透過烘箱在 120°C 下乾燥12小時。浸漬的 K_2CO_3 量透過ICP分析確定，浸漬的 K_2CO_3 發現是31%重量。 CO_2 吸附與再生研究按例1中所描述方式進行。此例中的吸附劑顯示出新鮮吸附容量是理論吸附容量

之98%，多次迴圈後穩定的吸附容量是理論吸附容量之78%。

【0068】 此例中已穩定 γ -氧化鋁載體也使用其各種物理化學特性來表徵（參閱表1中對應於例2C之資料）。此例中已穩定 γ -氧化鋁之總酸度減少大約26%（0.55-0.41 mmol NH_3/g ），孔徑增加大約74%（98-170Å），這是相比於例2A中已穩定氧化鋁載體而言。孔徑增大歸結于微晶形成。此例中已穩定 γ -氧化鋁載體之孔容積分佈也示於附圖之圖1中。表面積也急劇減小（從188 至 100 m^2/g ），原因是壁晶體結構改變。存在於例2C中已穩定 γ -氧化鋁中的氧化鋁形式主要是 δ -氧化鋁及微量 θ -氧化鋁（參閱附圖之圖3：例2C中已穩定 γ -氧化鋁之X光衍射圖）

【0069】 例2D

經950°C煨燒穩定的 γ -氧化鋁

例2A中穩定 γ -氧化鋁按例2B中所述相同的方式進行，除了煨燒溫度。煨燒溫度維持在950°C。由此得到的已穩定 γ -氧化鋁用於製備吸附劑。為此，所得56.7克已穩定 γ -氧化鋁室溫下添加至含水溶液（大約32毫升軟化水中含31.12克 K_2CO_3 ）中。由此得到的結果混合物在氮氣流中乾燥，隨後透過烘箱在120°C下乾燥12小時。浸漬的 K_2CO_3 量透過ICP分析確定，浸漬的 K_2CO_3 發現是31%重量。此例中吸附劑執行多次迴圈 CO_2 吸附-再生按例1中描述的方法進行。此例中的吸附劑顯示出新鮮 CO_2 吸附容量是理論吸附容量之95%，多次迴圈後穩定的吸附容量是理論吸附容量之85%（參閱附圖之圖5，瞭解例2D中吸附劑之多次迴圈二氧化碳吸附容量）。

【0070】 而且，附圖之圖4示出捕獲二氧化碳前後及吸附劑已飽和二氧化碳後，例2D中吸附劑X光衍射圖之對比分析。從圖4中發現，經 CO_2 吸

附及再生步驟後，在使用例2D中的已穩定 γ -氧化鋁載體製備的吸附劑中，極少形成像 $\text{KAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 之類不活躍組份。

【0071】 此例中已穩定氧化鋁載體之物理化學及機械特性示於表1（參閱表1中對應於例2D之資料）中。可以看出，相比於例2A中的已穩定氧化鋁載體，總酸度減少大約38%，孔徑增加82%（參閱附圖之圖1，瞭解已穩定 γ -氧化鋁載體及所含已穩定 γ -氧化鋁載體上浸漬了35%重量 K_2CO_3 之吸附劑之孔大小分佈）。隨著煅燒溫度升高，化學粘結的中間層氫氧基團從氧化鋁中脫除，導致表面酸位減少（參閱附圖之圖2，瞭解氨之溫度編程解吸附率）。XRD 分析顯示，存在於例2D中已穩定 γ -氧化鋁中的氧化鋁形式是一種 δ -及 θ -氧化鋁之混合物（參閱附圖之圖3）。

【0072】 例2E

經鹼金屬處理及700°C煅燒修改的 γ -氧化鋁

透過鹼金屬處理進行例2A中 γ -氧化鋁之穩定。在一個典型的方法中，99克例2A中 γ -氧化鋁室溫下添加至含水溶液（79.2毫升軟化水中含1克 NaOH ）中。由此得到的結果混合物在氮氣流中乾燥，隨後透過烘箱在120°C下乾燥12小時。已乾燥樣本在700°C下，在馬弗爐及空氣環境中煅燒6小時。由此得到的鹼金屬穩定的 γ -氧化鋁用作製備吸附劑之載體。為此，50克鹼金屬穩定的 γ -氧化鋁室溫下添加至含水溶液（27毫升軟化水中含27克 K_2CO_3 ）中。由此得到的結果混合物在氮氣流中乾燥，隨後透過烘箱在120°C下乾燥12小時。浸漬的 K_2CO_3 量透過ICP分析確定，浸漬的 K_2CO_3 發現是大約35%重量。此例中吸附劑之 CO_2 吸附-再生性能按例1中描述的程式進行評估。此例中的吸附劑顯示，相對於理論吸附容量， CO_2 吸附容量是98%，多次迴圈

後穩定的吸附容量是70%。

【0073】 此例中鹼金屬穩定的氧化鋁載體之物理化學及機械特性列於表1中（參閱對應於例2E中的資料）。相比於例2A中未做修改的氧化鋁，經鹼金屬處理後， γ -氧化鋁之總酸度減少大約 18%，孔徑增加大約 13%（參閱附圖之圖2）。存在於此例中已穩定 γ -氧化鋁中的氧化鋁形式是一種 η 與 γ -氧化鋁之混合物，如附圖之圖3所示。

【0074】 例2F

經750°C蒸汽加熱修改的氧化矽-氧化鋁

透過蒸汽加熱來穩定根據Saint Gobain Siral 11/22得到的氧化矽-氧化鋁（Si/Al比率為0.66）。為了穩定氧化矽-氧化鋁，20克氧化矽-氧化鋁在750°C下，在固定床式反應器中煅燒6小時，之後用100% 蒸汽在150°C、2巴（絕對值）下處理12小時。由此得到的已穩定氧化矽-氧化鋁用作製備吸附劑之載體。為此，7克已穩定氧化矽-氧化鋁室溫下添加至含水溶液（13.2毫升軟化水中含7克 K_2CO_3 ）中。由此得到的結果混合物在氮氣流中乾燥，隨後透過烘箱在120°C下乾燥12小時。浸漬的 K_2CO_3 量透過ICP分析確定，發現大約是50%重量。利用例1中描述的吸附-再生研究來評估 CO_2 吸附容量。根據此例製備的吸附劑顯示出 CO_2 吸附容量是理論吸附容量之98%，多次迴圈後穩定的吸附容量是理論吸附容量之81%。

【0075】 此例中已穩定氧化矽-氧化鋁也使用其各種物理化學特性來表徵（參閱表1中對應於例2F之資料）。蒸汽加熱後，相比於未處理氧化矽-氧化鋁，總酸度減少達79%，孔徑減少達14%。已穩定氧化矽-氧化鋁之表面積顯著減少大約56%，而孔容積減少達10%。

表1：已穩定氧化鋁及已穩定氧化矽-氧化鋁之物理化學特性：

例	煨燒/蒸 汽加熱 溫度 (°C)	酸度 (mmol NH ₃ /g)		表面積 (m ² /g)	孔容積 (cm ³ /g)	孔徑 (Å)	Al (%)	XRD (形式)	CO ₂ CC	CO ₂ . CCR
		弱	強							
2A	-	0.14	0.41	188	0.48	98	4.4	γ	91 %	20%
2B	700	0.13	0.40	152	0.45	120	4.8	η、γ	98 %	71%
2C	900	0.12	0.29	100	0.42	170	5.8	δ	98 %	78%
2D	950	0.11	0.23	86	0.38	178	5.3	δ、θ	95 %	85%
2E	700	0.12	0.33	161	0.45	111	6.7	η、γ	98 %	70%
2F	750	0.10	0.08	228	0.29	172	53.2	無XRD 峰值	98 %	81%

CO₂CC:CO₂ 吸附容量；再生後 CO₂CCR:CO₂ 吸附容量

【0076】 此例中已穩定氧化矽-氧化鋁也使用其各種物理化學特性來表徵（參閱表1中對應於例2F之資料）。蒸汽加熱後，相比於未處理氧化矽-氧化鋁，總酸度減少達79%，孔徑減少達14%。已穩定氧化矽-氧化鋁之表面積顯著減少大約56%，而孔容積減少達10%。

【0077】 在本說明書全文，應理解“含有”一詞之含義是包括所陳述的單個元素、整體或步驟，也可以是包括多個元素、整體或步驟，但並不排除任何其他單個元素、整體或步驟，也不排除其他多個元素、整體或步驟。

【0078】 使用措辭“一種”、“至少”或“至少一種”，其含義是使用一個或多個元素或配料或數量，此用法可能出現在本公開說明書之方案中，旨

在達成一個或多個希望之目標或結果。

【0079】 本說明書中所有關於文檔、法案、材料、設備、文獻等之論述，其唯一目的是為本發明提供理據。不應將其視為承認，任何或所有此類事項形成了先有技術基礎之一部份或因其在本申請優先日之前已經存在而是本發明相關領域之公知常識

【0080】 透過引用本說明書中的非限定性方案，本文詳細說明了此類方案之特點和優點。說明中省略了公知的構件和加工工藝，避免本文方案顯得模糊。本文之舉例只圖便於理解實施本文方案之方式，進而使本領域技術人員能夠實施本文方案。由此可見，此類實例不應詮釋為限定本文方案之範圍。

【0081】 以上關於具體方案之敘述充分揭示了本文方案之一般性質，使其他人能夠應用現有知識，在不脫離一般概念情況下，輕鬆修改及/或調整以適合各種應用，因此，應該且意圖理解此類調整和修改是在等同所公開方案之意思和範圍內。應該理解，本文所用措辭或術語是用於敘述而非限定目的。因此，儘管本文方案措辭以“優選方案”進行敘述，本領域技術人員將會認同，在本文所述方案之精神和範圍內，本文方案能夠在實施中修改。

【0082】 技術先進性

【0083】 本公示涉及“已穩定無機氧化物載體及從中得到的捕獲二氧化碳之吸附劑”，其技術先進性包括但不限於實現：

- 一種已穩定無機氧化物載體，在捕獲二氧化碳過程中，儘量減少/降低像 $\text{KAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 之類穩定的中間物質形成於載體表面，從而儘量減少再生從已穩定無機氧化物載體得到的吸附劑所需能量；及
- 一種從已穩定無機氧化物載體得到的吸附劑，用於捕獲來自煙道氣之二氧化碳，在多次吸附-再生過程中，其表現出捕獲二氧化碳之穩定的吸附容量。

各種物理參數、外形尺寸和數量所給定的數值僅僅是近似值，其設想是，凡大於或小於賦予此類物理參數、外形尺寸和數量之值都應該在本公開說明書和權利要求之範圍內，除非在說明書中有相反之陳述。

儘管本文著重強調優選方案，在不脫離本公示之原則下，認可制訂許多其他方案，認可對優選方案進行許多更改。對本領域技術人員而言，顯然可以根據本公示之內容，對本公示之優選方案和其他方案進行如此這般之更改，為此，應清楚地理解，本文敘述的事項，只是對本公示進行說明，而不是對其進行限定。

【符號說明】

（無）

【生物材料寄存】

（無）

【序列表】（請換頁單獨記載）

（無）

I668049

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

已穩定無機氧化物載體及從中得到用於捕獲二氧化碳之吸附劑/

STABILIZED INORGANIC OXIDE SUPPORTS AND ADSORBENTS
DERIVED THEREFROM FOR CARBON DIOXIDE CAPTURE

【中文】

本發明涉及一種已穩定無機氧化物載體，用於從多種氣體中捕獲二氧化碳，其經過多次迴圈後，仍具有高再生容量。製備已穩定無機氧化物載體之方法包括採用煅燒或蒸汽加熱來穩定含氧化鋁前體、浸漬鹼金屬或鹼土金屬化合物於已穩定含氧化鋁前體及乾燥浸漬了鹼金屬或鹼土金屬化合物之已穩定含氧化鋁前體。已穩定無機氧化物載體能夠在較低溫度（100與150°C之間）下進行再生。再生後載體之二氧化碳吸附容量是在理論二氧化碳吸附容量之70與90% 之間。

【英文】

The present invention relates to a stabilized inorganic oxide support for capturing carbon dioxide from gases having high regeneration capacities over many cycles. The method for preparing the stabilized inorganic oxide support includes stabilizing an alumina-containing precursor by either calcining or steaming, impregnating an alkali or alkaline earth compound into the stabilized alumina- and drying the alkali or alkaline earth compound-impregnated

stabilized alumina-. The stabilized inorganic oxide support can be regenerated at lower temperatures between 100 and 150 °C. The carbon dioxide adsorption capacity of the regenerated support is between 70 and 90 % of the theoretical carbon dioxide adsorption capacity.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

（無）

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

申請專利範圍

1. 一種製備已穩定無機氧化物載體之方法，用於從多種氣體中捕獲二氧化碳，所述方法包括以下步驟：
 - a. 透過熱處理，穩定至少一種選自 γ -氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、勃姆石、假勃姆石及水鋁礦之含氧化鋁前體，得到已穩定氧化鋁，其中熱處理採用選自煨燒及蒸汽加熱中的至少一種工藝；
 - b. 將至少一種鹼金屬或鹼土金屬化合物浸漬於已穩定氧化鋁中，得到浸漬了鹼金屬或鹼土金屬化合物之已穩定氧化鋁，其中鹼金屬或鹼土金屬化合物是選自鹼金屬或鹼土金屬碳酸鹽、鹼金屬或鹼土金屬碳酸氫鹽及鹼金屬或鹼土金屬氧化物中的至少一種化合物；及
 - c. 乾燥浸漬了鹼金屬或鹼土金屬之已穩定氧化鋁，其中乾燥步驟是在 80-140°C 溫度範圍（偏好 120°C）內進行，得到已穩定無機氧化物載體。
2. 如請求項 1 所述之方法，其中所述已穩定氧化鋁含有選自 γ 、 η 、 θ 、 δ 及 α 中的至少一種氧化鋁形式。
3. 如請求項 1 所述之方法，其中所述含氧化鋁前體需經浸漬鹼金屬之預先步驟之後，才將所述含氧化鋁前體經熱處理加以穩定，所述預先步驟包括：

在 20-50°C（偏好 20-30°C）溫度範圍內，用鹼金屬氫氧化物（偏好氫氧化鈉）處理所述前體 10-20 分鐘；及

- 在 80-140°C (偏好 120°C) 溫度範圍內，在烘箱中乾燥所述鹼金屬氫氧化物處理過的前體 10-24 小時，得到浸漬了鹼金屬之含氧化鋁前體。
4. 如請求項 1 所述之方法，其中煅燒是在氧化或惰性環境中，在 550-1100°C (偏好 700-1100°C，更偏好 900-1100°C) 溫度範圍內進行。
 5. 如請求項 1 所述之方法，其中蒸汽加熱是在 550-900°C 溫度範圍內進行。
 6. 如請求項 3 所述之方法，其中已乾燥鹼金屬氫氧化物處理過的含氧化鋁前體之熱處理是在 550-800°C 溫度範圍內進行。
 7. 如請求項 1 所述之方法，其中鹼金屬或鹼土金屬化合物是鹼金屬碳酸鹽，偏好碳酸鉀 (K_2CO_3)。
 8. 如請求項 1 所述之方法，其中在已穩定無機載體中的鹼金屬或鹼土金屬化合物量範圍是 5-60%重量，具體是 25-40%重量，重量以相對於載體總重量來表示。
 9. 如請求項 1 所述之方法，其中表徵載體之表面積範圍是 170-550 m^2/g ；孔容積範圍是 0.18-0.95 cm^3/g ；孔大小分佈範圍是 100-300Å。
 10. 如請求項 1 所述之方法，其中表徵載體之表面積範圍是 170-220 m^2/g ；孔容積範圍是 0.18-0.95 cm^3/g ；孔大小分佈範圍是 150-200Å。
 11. 如請求項 1 所述之方法，其中浸漬步驟是採用孔容積初始潤濕浸漬工藝來進行。
 12. 如請求項 1 所述之方法，其中載體擁有的二氧化碳吸附容量範圍是理論二氧化碳吸附容量之 95-98%。

13. 一種採用如請求項 1 所述之方法製備的催化劑，其中催化劑用在固定床式、沸騰床式及流化床式系統中，用於捕獲二氧化碳。