

(21)申請案號：102114462

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl.：

B01J20/04 (2006.01)**B01J20/08 (2006.01)****B01J20/02 (2006.01)****B01J20/30 (2006.01)****B01D53/14 (2006.01)**

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：陳三元 CHEN, SAN YUAN (TW)；蘇芳儀 SU, FANG YI (TW)；張博學 CHANG, PO HSUEH (TW)

(74)代理人：蔡清福

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 27 頁

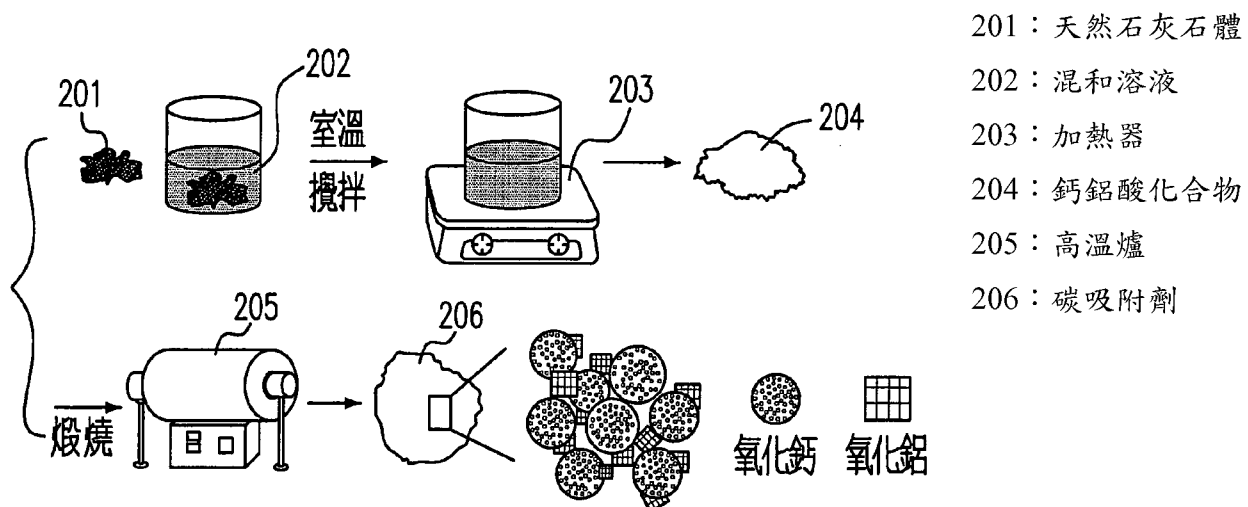
(54)名稱

碳吸收劑及其製造方法與使用方法

CARBON ADSORBENT, THE MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND THE USING METHOD THEREOF

(57)摘要

本案係提供一種碳吸收劑，包括：複數氧化鈣(CaO)；複數非結晶之氧化鋁(Al_2O_3)，分散於該複數氧化鈣(CaO)中，以形成一鈣鋁基多孔洞結構；以及複數抗燒結離子，分散於該鈣鋁基多孔結構中，其中該複數抗燒結離子包括鋁離子、鎂離子、鈉離子、鐵離子、鎳離子、鉍離子、鋅離子、矽、其他金屬離子或其任意組合。



第二圖

發明摘要

※ 申請案號：102114462

※ 申請日：

102. 4. 23

※IPC 分類：

B01J 20/04 (2006.01)

20/08 (2006.01)

20/02 (2006.01)

20/30 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

碳吸收劑及其製造方法與使用方法/ Carbon Adsorbent, the manufacturing method thereof, and the using method thereof

【中文】

本案係提供一種碳吸收劑，包括：複數氧化鈣（CaO）；複數非結晶之氧化鋁（Al₂O₃），分散於該複數氧化鈣（CaO）中，以形成一鈣鋁基多孔洞結構；以及複數抗燒結離子，分散於該鈣鋁基多孔結構中，其中該複數抗燒結離子包括鋁離子、鎂離子、鈉離子、鐵離子、鎳離子、鋇離子、鋅離子、矽、其他金屬離子或其任意組合。

【英文】

A Carbon Adsorbent is provided. The Carbon Adsorbent includes a plurality of Calcium oxides (CaO), a plurality of amorphous Aluminium oxides (Al₂O₃) which are dispersed within the plurality of Carbon oxides (CaO) to form a Calcium-Aluminum based porous structure, and a plurality of anti-sintering ions which are dispersed within the Calcium-Aluminum based porous structure, wherein the plurality of anti-sintering ions include Aluminum ion, Magnesium ion, Sodium ion, Iron ion, Nickel ion, Barium ion, Zinc ion, Silicon, other metal ions or an arbitrary combination thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（二）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

201：天然石灰石體

202：混和溶液

203：加熱器

204：鈣鋁酸化合物

205：高溫爐

206：碳吸附劑

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

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)

碳吸收劑及其製造方法與使用方法/Carbon Adsorbent, the manufacturing method thereof, and the using method thereof

【技術領域】

【0001】 本案係關於一種吸附二氧化碳裝置及其製造方法與使用方法，尤指一種碳吸收劑及其製造方法與使用方法。

【先前技術】

【0002】 近年來全球面臨暖化的威脅，人類普遍使用石化燃料並濫伐森林，造成溫室氣體大幅增加，造成氣候極端異常且日趨嚴重。世界各先進國家體認保護地球大氣環境的重要性，共同制定『京都議定書』了來管制二氧化碳、氧化亞氮、甲烷、氫氟碳化物、全氟碳化物、六氟化硫這六種主要溫室效應氣體之產生量，其中 CO₂ 佔了所有溫室氣體總貢獻的 72%。而化石燃料及煤礦等又是目前發電最主要的原料，因此如何將化石燃料及煤礦在中高溫燃燒過程中所產生的二氧化碳直接捕捉，這對於未來發電、石化、水泥或鋼鐵產業，則是一項相當重要而必需的考量。而在所有能捕獲二氧化碳的材料中，尤以氧化鈣(CaO)之二氧化碳吸附容量為最高，其理論值吸附量高達 0.786 g CO₂/g CaO，此外其具備對二氧化碳的高選擇性、吸附速率高、大量存在且成本便宜等優勢，十分適合用以捕獲二氧化碳的材料；但相對的，氧化鈣也有著循環時材料容易劣化，導致再生次數少之缺點。而台灣蘊藏豐富的石灰石尤其中央山脈以東，自花蓮和平至瑞穗區段間之蘊藏量即超過 3000 億公噸，可謂取之不盡用之不竭；因此有必要發展低成本、高性能並可量化製程技術的二氧化碳固體吸附劑，以達到節能減碳及最佳利用的最終目標。

【0003】 目前文獻報導中大多以氧化鈣系列材料來做為中高溫的捕碳材料，但該如何選擇廉價高效 CO₂ 吸附劑便是技術經濟性的關鍵。天然

石灰石(Natural Limestone)由於價格低廉且分布廣泛可被應用於 CO₂ 捕獲。但隨著循環吸脫附次數增加，Natural Limestone 吸收 CO₂ 能力會嚴重衰減，不僅會大量失去活性，且對環境造成一定程度的污染。

【0004】 目前亦有專利及研究指出利用有機酸將天然石灰石進行改質，但仍具有下述情形，即天然石灰石無法具備高吸附效率、天然石灰石無法具備快速吸附/脫附之動力、天然石灰石在經過二氧化碳多次吸附/脫附循環後，捕獲效能嚴重下降。因此在本發明中將藉由酸化及抗燒結離子添加效應的改質，來提高天然石灰石快速吸收 CO₂ 的能力並可抵抗多次循環劣化的特性。

【0005】 爰是之故，申請人有鑑於習知技術之缺失，乃經悉心試驗與研究，並一本鍥而不捨的精神，終發明出本案「碳吸收劑及其製造方法與使用方法」，用以改善上述習知技術之缺失。

【發明內容】

【0006】 本案之一面向係提供一種碳吸收劑之製造方法，包括下列步驟：提供一天然石灰石體，其中該天然石灰石體具有一第一比表面積；將該天然石灰石體成形為該所成形體，其中該所成形體具一第二比表面積，且該第二比表面積大於該第一比表面積；將一抗燒結離子與該所成形體反應，以形成一鈣-抗燒結離子化合物；以及提供一溫度以加熱該鈣-抗燒結離子化合物，以使該鈣-抗燒結離子化合物形成具一鈣-抗燒結離子-氧相結構之該碳吸收劑。

【0007】 本案之另一面向係提供一種碳吸收劑之使用方法，包括下列步驟：藉由置放一第一碳吸收劑於一第一環境下而吸附一二氧化碳氣體，以形成一第二碳吸收劑，其中該第一環境具有一第一溫度與一第一氣體；以及藉由置放該第二碳吸收劑於一第二環境下而脫附該二氧化碳氣體，以還原成該第一碳吸收劑，其中該第二環境具有該第一溫度與一第二氣體，且該第二碳吸收劑之該二氧化碳氣體在該第二氣體中自該第二碳吸收劑流向該第二氣體。

【0008】 本案之又一面向係提供一種碳吸收劑之製造方法，包括下列

步驟：提供一天然石灰石體；提供一酸液；提供一抗燒結前驅物，該抗燒結前驅物包含一抗燒結離子；混合該複數天然石灰石顆粒、該酸液及該抗燒結前驅物來形成一鈣-抗燒結離子化合物；以及提供一溫度以加熱該鈣-抗燒結離子化合物，以使鈣-抗燒結離子化合物該形成具一鈣-抗燒結離子-氧相結構之該碳吸收劑。

【0009】 本案之再一面向係提供一種碳吸收劑，包括：複數氧化鈣（CaO）；複數非結晶之氧化鋁（Al₂O₃），分散於該複數氧化鈣（CaO）中，以形成一鈣鋁基多孔洞結構；以及複數抗燒結離子，分散於該鈣鋁基多孔結構中，其中該複數抗燒結離子包括鋁離子、鎂離子、鈉離子、鐵離子、鎳離子、鋇離子、鋅離子、矽、其他金屬離子或其任意組合。

【圖式簡單說明】

【0010】

第一圖：本案一較佳實施例之碳吸附劑之製程示意圖。

第二圖：本案一較佳實施例之碳吸附劑之一步驟製程示意圖。

第三圖：顯示本案一較佳實施例之製造碳吸附劑製程中產物之 X 光繞射光譜分析圖。

第四圖(a)與(b)：分別顯示本案一較佳實施例之碳吸附劑表面孔隙分析（BET）與孔隙大小及分佈量之分析圖。

第五圖(a)-(d)：分別顯示本案一較佳實施例之鈣鋁酸化合物與天然石灰石體鍛燒前後之掃描式電子顯微鏡影像（SEM）。

第六圖(a)-(b)：分別顯示本案一較佳實施例之鈣鋁酸化合物之不同比例的穿透式電子顯微鏡影像（TEM）。

第七圖(a)-(d)：分別顯示本案一較佳實施例之鈣鋁酸化合物之掃描式電子顯微鏡影像及其元素分析圖（EDX）。

第八圖：顯示本案一較佳實施例之碳吸附劑之熱重分析圖（TGA）。

第九圖：顯示本案一較佳實施例之不同製程之碳吸附劑之熱重分析圖。

【實施方式】

【0011】 本發明將可由以下的實施例說明而得到充分瞭解，使得熟習本技藝之人士可以據以完成之，然本案之實施並非可由下列實施例而被限制其實施型態。

【0012】 本發明可應用於資源永續發展及節能減碳與產氫之產業如台泥廠、台電廠及鋼鐵產業，亦可用作二氧化碳捕獲劑、甲醇或甲烷等化學品、氫能源及燃料電池產品中。其係藉由一天然石灰石體(Natural Limestone Body)經一酸化處理例如醋酸及調控 pH 值，該酸化處理可使其顆粒細化外還可令石灰石孔洞增加並提高其表面積，並加入適當比例的抗燒結離子，例如鋁離子 (Al^{3+})、鎂離子 (Mg^{2+})、鋅離子 (Zn^{2+}) 等或其他抗燒結離子，以合成出一鈣鋁酸化合物，再藉由一高溫下鍛燒該鈣鋁酸化合物形成一碳吸收劑，可以直接將此碳吸收劑應用在 500-750°C 之中高溫以捕捉二氧化碳(CO_2)。而此碳吸收劑材料具有抗燒結、高比表面積及顆粒尺寸奈米化特性。

【0013】 研究結果顯示此碳吸收劑起始吸附能力為 60(wt %); 在經過 50 次中高溫吸脫附 CO_2 循環後，仍保有原先的 93 % 吸附能力，這對於未來應用於台電、水泥及鋼鐵產業在節能減碳方面，將會扮演著舉足輕重的角色。

【0014】 請參閱第一圖及第二圖，第一圖為本案一較佳實施例之碳吸附劑之製程示意圖，而第二圖為本案一較佳實施例之碳吸附劑之一步驟製程示意圖。第一圖及第二圖之製程所使用的材料分別包含天然石灰石體 101 及 201、去離子水 102、酸液 103、加熱器 104 及 203、醋酸鈣粉體 105、抗燒結前驅物 106、鈣鋁酸化合物 107 及 204、高溫爐 108 及 205 與碳吸附劑 109 及 206。

【0015】 以下介紹本發明的概念：

【0016】 本發明以天然石灰石體 101 經酸化，可將該天然石灰石體 101 轉變成一第一粉體，其中相較於天然石灰石體 101，該粉體具有較小的顆粒尺寸，且具有較大的比表面積；並再加入適當比例的抗燒結離子到該粉體以改質該粉體，來合成出具有高吸附動力、高捕獲效能之碳吸收劑，

其具有經過於中高溫多次吸/脫附 CO_2 循環後還保持穩定與不劣化之特性。本發明要被酸化的原料亦可採用複數天然石灰石體 101 或複數天然石灰石體 201。本發明之一天然石灰石體之組成成分包含氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鐵(Fe_2O_3)、氧化鎂(MgO)、氧化鈣(CaO)、氧化鈉(Na_2O)、氧化鉀(K_2O)、氧化鈦(TiO_2)、氧化磷(P_2O_5)、氧化錳(MnO)及氧化鉻(Cr_2O_3)，且其組成之重量百分比依序為 0.49, 0.06, 0.1, 161, 54.86, 0.01, 0.02, < 0.01, 0.04, 0.02, < 0.002，其中該天然石灰石體 101 之組成成分更包含銅(Cu)、鋇(Ba)、鋅(Zn)及鎳(Ni)，其含量以單位為百萬分之一 (ppm) 表示如下 < 5, 21, 11, < 2；該天然石灰石體 101 作為一大型的天然石灰石顆粒，且具有一顆粒尺寸和一比表面積；此外，關於本文中提及「燒結」係指加熱一種或多種固體（金屬、氧化物、氮化物等）粉末到一定溫度，使該等粉末後開始收縮且在低於熔點溫度下變成緻密、堅硬的燒結體的過程，本發明所應用之一抗燒結離子係指一離子於一溫度下具有一抗燒結性質，即指該離子在該溫度下不會發生一系列的物理化學反應，使其孔隙率接近於零，達到緻密化的現象。其中該溫度範圍為 $500\text{-}750^\circ\text{C}$ ，該離子係選自於鋁離子、鎂離子、鐵離子、鎳離子、鋇離子、鋅離子、矽、其他金屬離子或其任意組合之一。

【0017】 實施例一：

【0018】 在常溫常壓條件下將濃度 98%的醋酸 103 和去離子水 102 以重量比 1:1 置於一容器中，再將一天然石灰石體 101 加入該容器中；此時醋酸 103/天然石灰石體 101 的莫爾比為 3/1，均勻攪拌 12 小時；接著在 80°C 烘箱 104 內除去水分得到一乾燥醋酸鈣粉體 105。再將該醋酸鈣粉體 105 與一抗燒結前驅物 106 反應，其中該抗燒結前驅物 106 於本實施例係以一已配置好的工業級硝酸鋁水溶液，此時鈣/鋁的重量比為 20/1，均勻攪拌 12 小時後，直接進行乾燥加熱脫水得到一鈣鋁酸化合物 107，其中該鈣鋁酸化合物 107 具有一多孔結構。最後將該鈣鋁酸化合物 107 於該高溫爐 108 進行 700°C 鍛燒處理，即可得到具有抗燒結、高捕獲效能之碳吸附劑 109，其製程如第一圖所示。

【0019】 一醋酸鈣粉體 105 的 X 光繞射光譜分析如第三圖(a)所示，該醋酸鈣粉體 105 之 X 光繞射峰位置（特徵峰）以 2θ 表示，該等特徵峰分

別為 5.91、8.09、10.82、12.44、13.30、14.36、16.42、21.89、23.57、25.78、27.61，其與 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) NO.39-0529 (醋酸鈣之 X 光繞射光譜圖，未顯示) 之數據比較後，得知兩者間主要特徵峰相符合，藉由兩者間相符合特徵峰可以證實已成功將該天然石灰石體 101 改質成一醋酸鈣粉體 105。而第三圖(b)與(c)顯示不同鈣/鋁比之鈣鋁酸化合物 107，其中發現隨著摻入鋁離子數量的增加， 2θ 為 9.5 之特徵峰 (第三圖中箭頭處) 的訊號強度增強，再藉由感應耦合電漿元素分析 (ICP-EA) (未顯示) 比較該醋酸鈣粉體 105 與不同鈣/鋁比之鈣鋁酸化合物 107，發現隨著摻入鋁離子數量的增加，確實有和該醋酸鈣粉體作用之抗燒結離子如鋁離子所形成之該鈣鋁酸化合物 107，再相較於原本的醋酸鈣之 ICP-EA 圖形後，可以發現其特徵峰有明顯改變，即證明鋁離子與醋酸鈣會形成該鈣鋁酸化合物 107；該鈣鋁酸化合物 107 經過一高溫 700 °C 熱處理或燒結後會進一步形成以一氧化鈣為主相之一碳吸附劑 109，其中氧化鋁以似非結晶相分散在於該氧化鈣基材，而稱之為具一鈣-抗燒結離子-氧相之多孔結構之該碳吸收劑，如第三圖(d)所示，其中該鈣-抗燒結離子-氧相於本實施例中係以鈣-鋁-氧 (Ca-Al-O) 相所表示。再進一步利用表面積孔隙分析儀來分析該碳吸收劑 109，結果如第四圖(a)及(b)所示，經高溫熱處理後的該碳吸收劑 109 仍維持其多孔的結構特性；該碳吸收劑 109 經表面積孔隙分析儀(BET)之氮氣吸附-脫附曲線量測，得知其平均孔洞體積為 0.11 cm³/g、比表面積為 15.356 m²/g、平均孔隙大小為 28.4 nm。

進一步利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察一天然石灰石體 101 經酸化及添加鋁離子步驟後的該碳吸收劑 109 微觀結構，如第五圖(a)及(b)所示，其分別顯示該鈣鋁酸化合物 107 及該碳吸收劑 109 之電子顯微鏡圖，相較於第五圖(c)所示表面光滑的該天然石灰石體 101 及第五圖(d)所示經鍛燒後之天然石灰石結構電子顯微鏡圖，得知在改質後該鈣鋁酸化合物 107 的顆粒尺寸明顯變小甚至達到奈米等級，且在改質後該鈣鋁酸化合物的顆粒的表面粗糙度增加顯示該鈣鋁酸化合物 107 的比表面積會比原來未改質的天然石灰石體 101 的比表面積大上許多。由第五圖(b)可知，經過高溫熱處理 700 °C 後的該碳吸收劑 109，其微觀結果顯示仍具有許多孔隙的多孔結構及

高比表面積，且可和二氧化碳反應的面積係大於以 700 °C 溫度鍛燒後的該天然石灰石結構（如第五圖(d)）。該鈣鋁酸化合物 107 之微結構亦可由本案一較佳實施例之該鈣鋁酸化合物之不同比例的穿透式電子顯微鏡影像（TEM）來觀察，如第六圖(a)及(b)所示，其中第六圖(a)為該鈣鋁酸化合物於一高倍率觀察下之 TEM 圖，其顯示該鈣鋁酸化合物係具一多孔結構且證實該鈣鋁酸化合物尺寸可達至奈米等級；第六圖(b)為以更高倍率下觀察第六圖(a)方框處之 TEM 圖，其再一次證實該化合物具有複數奈米等級的孔洞分佈。。

【0020】 第七圖(a)-(d)分別顯示本案一較佳實施例之一鈣鋁酸化合物之掃描式電子顯微鏡影像及其元素分析圖；第七圖(a)為該鈣鋁酸化合物之掃描式電子顯微鏡影像；第七圖(b)為第七圖(a)之元素分析圖，其可證實鈣、鋁離子之存在且鈣離子為該化合物之主相；第七圖(c)與(d)分別表示第七圖(a)中之鈣與鋁的元素分佈圖（能量發散 X 光螢光分析儀，Energy-dispersive X-ray spectroscopy）。從第七圖(c)及(d)可知，所合成之一鈣鋁酸化合物之鋁係均勻分佈於鈣基材間，進一步表示藉由鋁的均勻分散，該鈣鋁酸化合物中之鈣經燒結後不易產生聚集。

【0021】 本發明所發展出來的該碳吸收劑 109，具有非常快速的吸附動力與高吸附能力，其中利用添加的高溫抗燒結鋁離子及天然石灰石體本身具有之複數種抗燒結離子來使該碳吸收劑 109 中之氧化鈣不易經過多次的吸/脫附二氧化碳循環程序後產生聚集而使碳吸收劑 109 劣化，是以本發明之該碳吸收劑 109 具有不劣化且保持原有的優秀吸/脫附二氧化碳之性能。為了驗證上述特性，熱重分析儀(Thermo Gravimetric Analyzer, TGA)亦應用於本發明中，用以測試該碳吸收劑 109 對於二氧化碳捕捉的特性，其測試結果如第八圖所示，其中發現該碳吸收劑 109 可於 1.5 分鐘內達到吸附 CO₂ 最大值的能力，就其結果證明本發明之該碳吸收劑 109 具有優越且快速的吸附二氧化碳能力。

【0022】 實施例二：

【0023】 針對一酸液 103，可以以乳酸及草酸取代實施例一中所使用之醋酸，經酸化該天然石灰石體後所得粉體的鈣含量重量百分比如表一所

示。可發現表一中所列舉之各該酸液與該天然石灰石體反應所形成之鈣含量相近，表示可吸附的二氧化碳含量亦是相近的，即表一中所列舉之酸液皆可應用於本發明中。

表一

酸液	鈣含量(wt%)
醋酸	35-39
乳酸	34-36
草酸	39-42

【0024】 實施例三：

【0025】 針對抗燒結離子之鋁離子的來源，可以以醋酸鋁取代實施例一中的硝酸鋁，其中鈣/鋁重量百分比如表二所示。表二所提供之兩種抗燒結鋁化合物參與反應後所產生之一碳吸收劑經本發明所提出之實驗（未顯示）證實具有相似的吸附二氧化碳能力及抗劣化的行為。

表二

抗燒結鋁化合物	鈣/鋁比例(Ca/Al wt%)
硝酸鋁	19/1-21/1
醋酸鋁	20/1-23/1

【0026】 實施例四：

【0027】 針對實施例一中之醋酸/天然石灰石體莫爾比，所有比例與相對應之醋酸鈣含量如表三所示。從表三發現當醋酸/天然石灰石體莫爾比大於 3/1 時，所形成之醋酸鈣含量皆可維持在相對高之一比例，該比例約 33-40%，其亦表示當醋酸/天然石灰石體莫爾比大於 3/1 時，後續所產生之該碳吸附劑具有氧化鈣的比例相對高，則可吸附相對多之二氧化碳及具有抗劣化之性質。

表三

醋酸/石灰石(molar ratio)	醋酸鈣含量(wt%)
1/1	20-23
3/1	30-35
5/1	32-36
7/1	36-41
10/1	37-42

【0028】 實施例五：

【0029】 針對實施例一中之鈣鋁酸化合物 107 材料，探討及分析不同鈣/鋁比例之該鈣鋁酸化合物與二氧化碳（CO₂）吸附量之關係，其如表四及第八圖所示。其中第八圖係顯示一碳吸附劑之熱重分析圖（TGA），其實驗溫度為 700 °C、反應時間為 60 分鐘、實驗環境可為一具有 CO₂ 氣體之一混和氣體或一高純度 CO₂ 氣體來進行該碳吸收劑對 CO₂ 吸附行為之研究，其中觀察一次微分其重量百分比與時間之關係圖可知，該碳吸收劑可於 1.5 分鐘內達成最高 CO₂ 吸附量。表四之數據係根據不同鈣/鋁比例之碳吸附劑之 TGA 圖所整合，由表四可知鈣/鋁比例與 CO₂ 吸附量係成一正比關係，且當該比例由 7/1 改變為 20/1 時，其對應之 CO₂ 吸附量亦由 43.2 % 增加到約 60 wt%。由表四可知雖不同鈣/鋁比例之碳吸附劑對二氧化碳吸附量不同，但於本發明製程下之所有的比例之碳吸附劑仍具有相對高之 CO₂ 吸附能力且由 TGA 實驗亦可知該等碳吸附劑具有相當高抗劣化之性質，如第九圖所示，其中該圖表示該碳吸附劑(a)與經 700 °C 鍛燒後之該天然石灰石結構(b)利用 TGA 進行 30 次循環吸附脫附 CO₂ 氣體之程序，其中係利用於一第一溫度、一第一實驗環境、及一第一反應時間下進行 CO₂ 之吸附程序，其中該第一溫度係為 700 °C、該第一反應時間為 25 分鐘、該第一實驗環境包含一氣體且該氣體至少包含一 CO₂ 氣體；亦利用於一第二溫度、一第二實驗環境、及一第二反應時間下進行 CO₂ 之脫附程序，其中該第二溫度係為 700 °C、該第二反應時間為 8 分鐘、該第二實驗環境至含一氣體且該氣

體至少包含一 N_2 氣體。

表四

鈣/鋁比例(wt%)	CO ₂ 吸附量(wt%)
7/1	43.2
13/1	54.3
20/1	60.1

【0030】 實施例六:

【0031】 相對於實施例一中之實驗步驟，本發明另提出一種一步驟(one pot)製程來合成一碳吸收劑 206，如第二圖所示。該製程係利用具有一特定比例結構之一配方，其中該配方包含一天然石灰石體 201 以及一混和溶液 202，該混和溶液包含一酸液、一去離子水以及一抗燒結鋁化合物；利用該配方來形成一鈣鋁酸化合物 204；以及鍛燒該鈣鋁酸化合物 204，以形成該碳吸收劑 206。其中一較佳實施例為將該天然石灰石體 201 與混和溶液 202 同時置入容器中在常溫常壓下反應 12 hr，其中該天然石灰石體 201 與該混和溶液 202 具有一配方，該配方之重量百分比例如下：醋酸/去離子水/天然石灰石體 201/硝酸鋁為 10/18/20/2，接著再以一加熱器 203 直接進行乾燥加熱脫水得到鈣鋁酸化合物，最後將該鈣鋁酸化合物 107 於該高溫爐 205 進行一高溫鍛燒處理，即可得到具有抗燒結、多孔洞及高捕獲效能之碳吸附劑 206。其中該加熱器 203 係為一烘箱、一加熱板或任何可供給熱源之裝置。

【0032】 在一較佳實施例中，該天然石灰石體具有一第一總表面積和一第一總質量以及該第一比表面積是該第一總表面積對該第一總質量的比率；該天然石灰石體更包含至少一天然石灰石顆粒，但不以此為限。將該天然石灰石體以該一步驟(one pot)製程來製備所述之碳吸附劑，其中該天然石灰石體與該混和溶液 202 包含一酸液、一去離子水以及一抗燒結鋁化合物反應以形成一鈣鋁酸化合物 204；以及鍛燒該鈣-鋁酸化合物 204，以形成具一鈣-鋁-氧相之多孔結構的該碳吸收劑 206，其中該鈣鋁酸化合物 204 具有一第二總表面積和一第二總質量及該第二比表面積是該第二總表面積對

該第二總質量的比率；且該第二比表面積大於該第一比表面積。

【0033】 在一較佳實施例中，採用固定醋酸/去離子水/石灰石/硝酸鋁的比例於本發明所述之不同製程下，發現對於該碳吸收劑之 CO₂ 吸附量之變因僅為一反應時間，而該反應時間大於 5 小時時，能使各該製程中之反應物反應完全，達成具有優越且快速的吸附 CO₂ 之能力與高 CO₂ 吸附量及抗劣化之特性的該碳吸收劑，如表五所示。表五所使用的實驗配方為醋酸/去離子水/石灰石/硝酸鋁之重量百分比為 10/18/20/2。

表五

反應的時間(hr)	CO ₂ 吸附量(wt%)	30 cycle 後之 CO ₂ 吸附量 (wt%)
1	58.9	40.2
3	59.8	50.3
5	60.1	58.5
12	61.9	59.8
36	62.4	60.1

【0034】 雖然目前天然礦物與市售的氧化鈣具有高的捕捉二氧化碳轉化率，但在形成碳酸鈣後，需再經過高溫脫附二氧化碳才可繼續使用；因此在中高溫吸/脫附二氧化碳多次循環後，會因為高溫燒結作用而使粉體聚集進而降低其可捕捉二氧化碳的比表面積，使其吸附能力呈現快速劣化的趨勢，此情況無法應用於鋼鐵廠、煉油廠、台電廠及台泥廠之最佳二氧化碳捕捉劑。而本研究發明的一碳吸收劑，除了利用酸化來使反應面積增加外，更進一步添加少量的鋁離子，抑制氧化鈣的聚集，使該碳吸收劑除了維持高吸附能力外更可在中高溫多次吸/脫附二氧化碳循環後保持穩定不劣化之性質。該碳吸收劑於具有 CO₂ 之一氣體且 700 °C 下反應 25 分鐘進行 CO₂ 吸附，於具有 N₂ 環境之一氣體且 700 °C 下反應 8 分鐘進行 CO₂ 脫附，在經 30 次循環吸附脫附程序後，達到幾乎不劣化且保持高吸附能力之性質，如第九圖所示。

【0035】 實施例

1. 一種碳吸收劑之製造方法，包括下列步驟：

提供一天然石灰石體，其中該天然石灰石體具有一第一比表面積；

將該天然石灰石體成形為一所成形體，其中該所成形體具一第二比表面積，且該第二比表面積大於該第一比表面積；

將一抗燒結離子與該所成形體反應，以形成一鈣-抗燒結離子化合物；
以及

提供一溫度以加熱該鈣-抗燒結離子化合物，以使該鈣-抗燒結離子化合物形成具一鈣-抗燒結離子-氧相結構之該碳吸收劑。

2. 如實施例 1 所述之方法，其中：

該所成形體是一粉體；以及

該天然石灰石體至少包括鈣離子、鋁離子、鎂離子、鐵離子、鎳離子、鋇離子、鋅離子、矽、其他金屬離子或其任意組合；

該天然石灰石體具有一第一總表面積和一第一總質量，且該所成形體具有一第二總表面積和一第二總質量；以及

該第一比表面積是該第一總表面積對該第一總質量的比率，且該第二比表面積是該第二總表面積對該第二總質量的比率。

3. 如實施例 1-2 所述之方法，其中：

形成該所成形體之步驟係使用一酸液，其中該酸液係為一醋酸、一草酸或一乳酸，且其反應時間選擇自 1-36 小時的時間範圍；以及

具有該抗燒結離子之一化合物至少包含一硝酸鋁或一醋酸鋁。

4. 如實施例 1-3 所述之方法，其中：

該碳吸收劑係為具鈣-抗燒結離子-氧相之一多孔洞結構；

該碳吸收劑中之鈣/鋁之重量比率選擇自 3-20 倍的比率範圍；以及

該酸液與該天然石灰石體之莫爾比率選擇自 1-10 倍的比率範圍。

5. 一種碳吸收劑之使用方法，包括下列步驟：

藉由置放一第一碳吸收劑於一第一環境下而吸附一二氧化碳氣體，以形成一第二碳吸收劑，其中該第一環境具有一第一溫度與一第一氣體；
以及

藉由置放該第二碳吸收劑於一第二環境下而脫附該二氧化碳氣體，以

還原成該第一碳吸收劑，其中該第二環境具有該第一溫度與一第二氣體，且該第二碳吸收劑之該二氧化碳氣體在該第二氣體中自該第二碳吸收劑流向該第二氣體。

6. 如實施例 5 所述之方法，其中：

該第一溫度選擇自 500-750°C 的溫度範圍；

該第一氣體包含至少一二氧化碳氣體；以及

該第二氣體包含至少一氮氣氣體。

7. 一種碳吸收劑之製造方法，包括下列步驟：

提供一天然石灰石體；

提供一酸液；

提供一抗燒結前驅物，該抗燒結前驅物包含一抗燒結離子；

混合該天然石灰石體、該酸液及該抗燒結前驅物來形成一鈣-抗燒結離子化合物；以及

提供一溫度以加熱該鈣-抗燒結離子化合物，以使該鈣-抗燒結離子化合物形成具一鈣-抗燒結離子-氧相結構之該碳吸收劑。

8. 如實施例 7 所述之方法，其中：

該方法為一步驟反應，且於常溫常壓下具有一反應時間，其中該反應時間選擇自 1-36 小時的時間範圍。

9. 一種碳吸收劑，包括：

複數氧化鈣 (CaO)；

複數非結晶之氧化鋁 (Al_2O_3)，分散於該複數氧化鈣 (CaO) 中，以形成一鈣鋁基多孔洞結構；以及

複數抗燒結離子，分散於該鈣鋁基多孔結構中，其中該複數抗燒結離子包括鋁離子、鎂離子、鈉離子、鐵離子、鎳離子、鋇離子、鋅離子、矽、其他金屬離子或其任意組合。

10. 如實施例 9 所述之碳吸收劑，其中：

該碳吸收劑係為具一多孔洞結構之一鈣-抗燒結離子-氧化合物，且該化合物之一比表面積決定二氧化碳吸附量程度；該複數非結晶之氧化鋁與該複數抗燒結離子決定該比表面積於一吸/脫附二氧化碳氣體循環程序中之穩定度。

【0036】 綜合以上所述，本案之具備快速吸附動力、高穩定性、高效能、低能源損耗、製程簡便及低成本之碳吸附劑，可應用於鋼鐵廠、水泥廠及發電廠等產業，以達到節能減碳的效果。本發明還具有容易進行量化生產，及可與任何製造二氧化碳的產業之製程結合的優點。

【符號說明】

【0037】

101、201：天然石灰石體

102：去離子水

103：酸液

104、203：加熱器

105：醋酸鈣粉體

106：抗燒結前驅物

107、204：鈣鋁酸化合物

108、205：高溫爐

109、206：碳吸附劑

202：混和溶液

申請專利範圍

1. 一種碳吸收劑之製造方法，包括下列步驟：
提供一天然石灰石體，其中該天然石灰石體具有一第一比表面積；
將該天然石灰石體成形為一所成形體，其中該所成形體具一第二比表面積，且該第二比表面積大於該第一比表面積；
將一抗燒結離子與該所成形體反應，以形成一鈣-抗燒結離子化合物；
以及
提供一溫度以加熱該鈣-抗燒結離子化合物，以使該鈣-抗燒結離子化合物形成具一鈣-抗燒結離子-氧相結構之該碳吸收劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中：
該所成形體是一粉體；以及
該天然石灰石體至少包括鈣離子、鋁離子、鎂離子、鐵離子、鎳離子、鋇離子、鋅離子、矽、其他金屬離子或其任意組合；
該天然石灰石體具有一第一總表面積和一第一總質量，且該所成形體具有一第二總表面積和一第二總質量；以及
該第一比表面積是該第一總表面積對該第一總質量的比率，且該第二比表面積是該第二總表面積對該第二總質量的比率。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中：
形成該所成形體之步驟係使用一酸液，其中該酸液係為一醋酸、一草酸或一乳酸，且其反應時間選擇自 1-36 小時的時間範圍；以及
具有該抗燒結離子之一化合物至少包含一硝酸鋁或一醋酸鋁。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中：
該碳吸收劑係為具鈣-抗燒結離子-氧相之一多孔洞結構；
該碳吸收劑中之鈣/鋁之重量比率選擇自 3-20 倍的比率範圍；以及
該酸液與該天然石灰石體之莫爾比率選擇自 1-10 倍的比率範圍。
5. 一種碳吸收劑之使用方法，包括下列步驟：
藉由置放一第一碳吸收劑於一第一環境下而吸附一二氧化碳氣體，以形成一第二碳吸收劑，其中該第一環境具有一第一溫度與一第一氣體；以及
藉由置放該第二碳吸收劑於一第二環境下而脫附該二氧化碳氣體，以

還原成該第一碳吸收劑，其中該第二環境具有該第一溫度與一第二氣體，且該第二碳吸收劑之該二氧化碳氣體在該第二氣體中自該第二碳吸收劑流向該第二氣體。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中：

該第一溫度選擇自 500-750°C 的溫度範圍；

該第一氣體包含至少一二氧化碳氣體；以及

該第二氣體包含至少一氮氣氣體。

7. 一種碳吸收劑之製造方法，包括下列步驟：

提供一天然石灰石體；

提供一酸液；

提供一抗燒結前驅物，該抗燒結前驅物包含一抗燒結離子；

混合該天然石灰石體、該酸液及該抗燒結前驅物來形成一鈣-抗燒結離子化合物；以及

提供一溫度以加熱該鈣-抗燒結離子化合物，以使該鈣-抗燒結離子化合物形成具一鈣-抗燒結離子-氧相結構之該碳吸收劑。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中：

該方法為一步驟反應，且於常溫常壓下具有一反應時間，其中該反應時間選擇自 1-36 小時的時間範圍。

9. 一種碳吸收劑，包括：

複數氧化鈣 (CaO)；

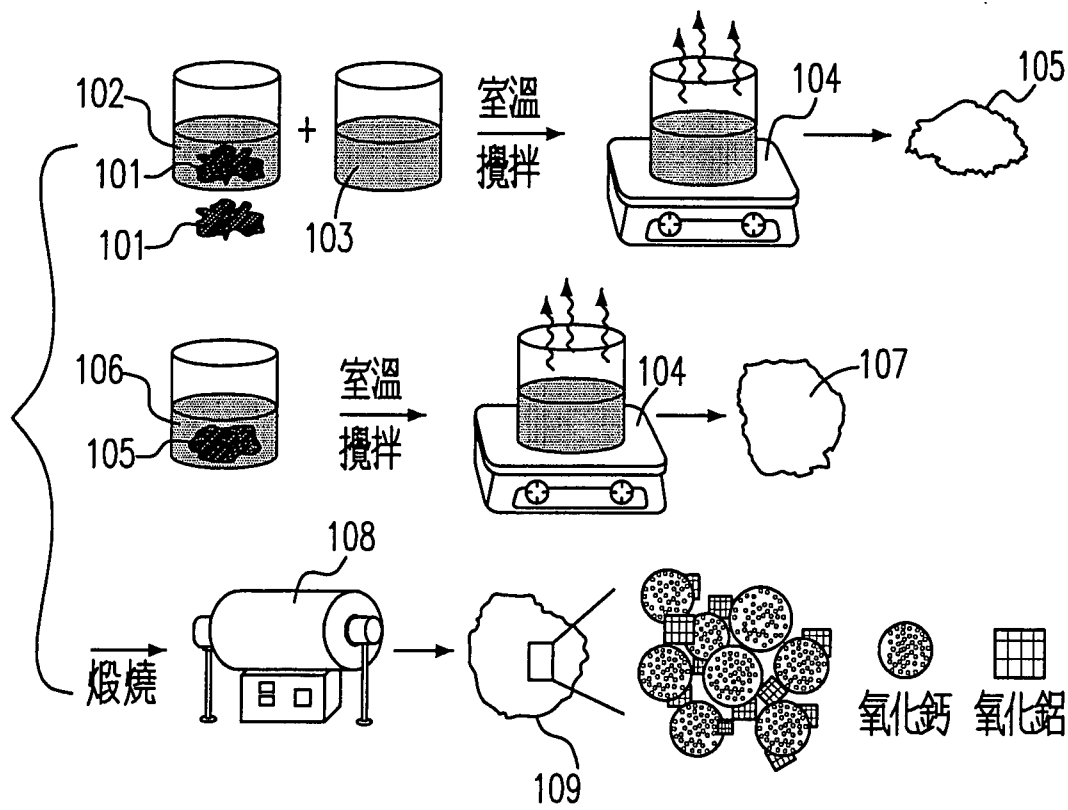
複數非結晶之氧化鋁 (Al_2O_3)，分散於該複數氧化鈣 (CaO) 中，以形成一鈣鋁基多孔洞結構；以及

複數抗燒結離子，分散於該鈣鋁基多孔結構中，其中該複數抗燒結離子包括鋁離子、鎂離子、鈉離子、鐵離子、鎳離子、鋇離子、鋅離子、矽、其他金屬離子或其任意組合。

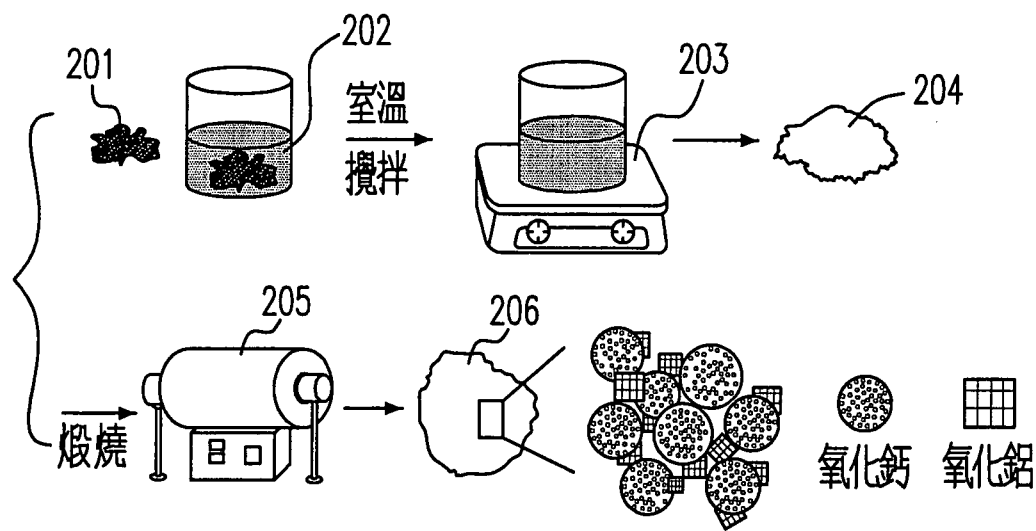
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之碳吸收劑，其中：

該碳吸收劑係為具一多孔洞結構之一鈣-抗燒結離子-氧化合物，且該化合物之一比表面積決定二氧化碳吸附量程度；該複數非結晶之氧化鋁與該複數抗燒結離子決定該比表面積於一吸/脫附二氧化碳氣體循環程序中之穩定度。

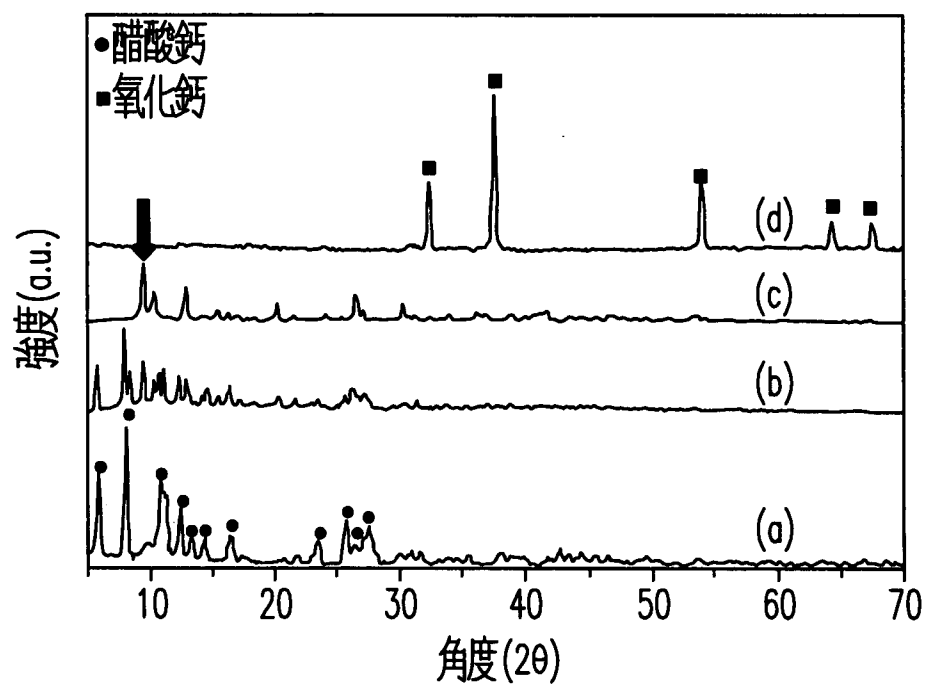
圖式



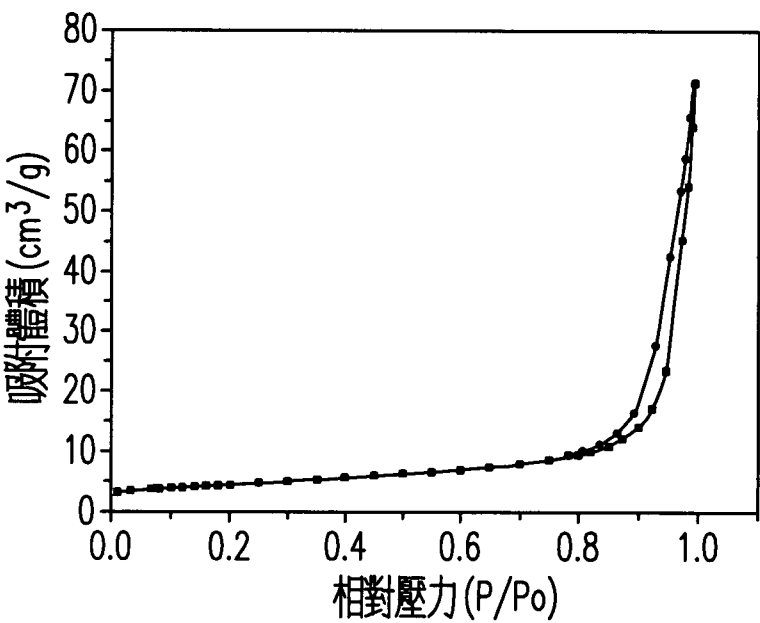
第一圖



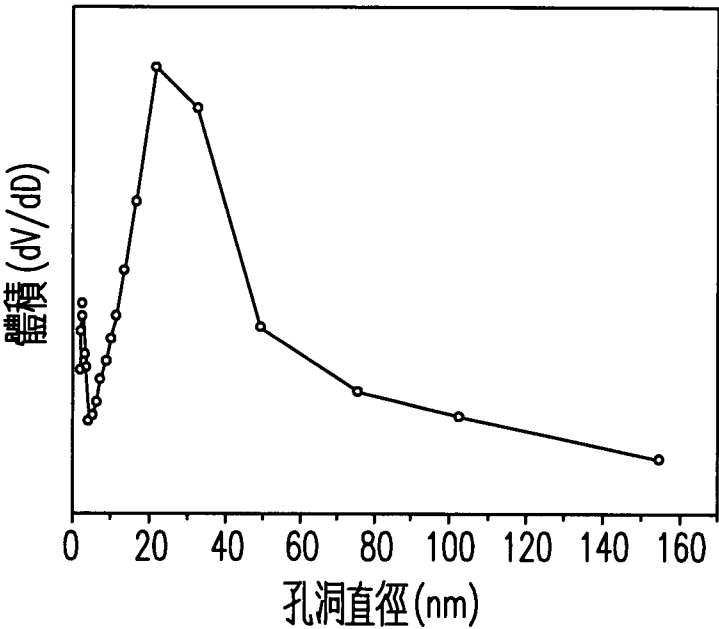
第二圖



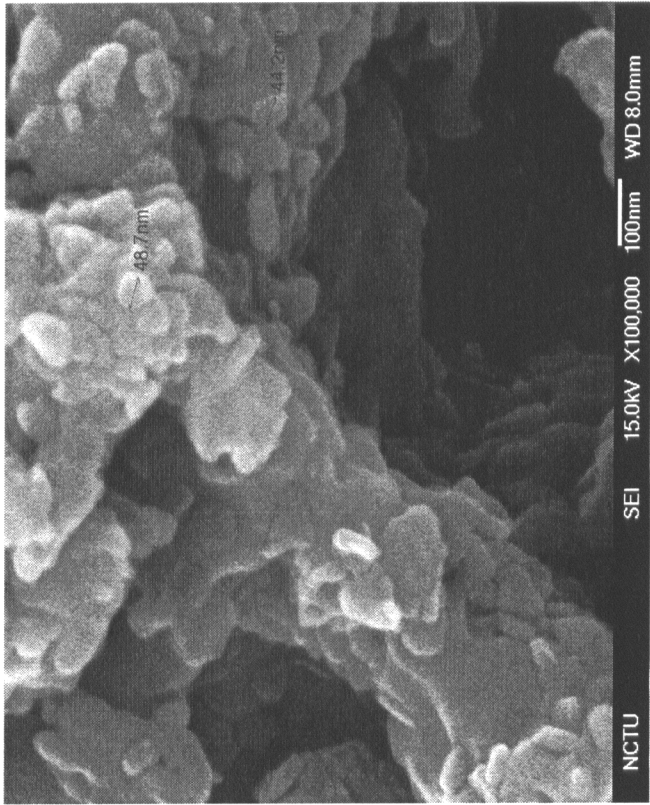
第三圖



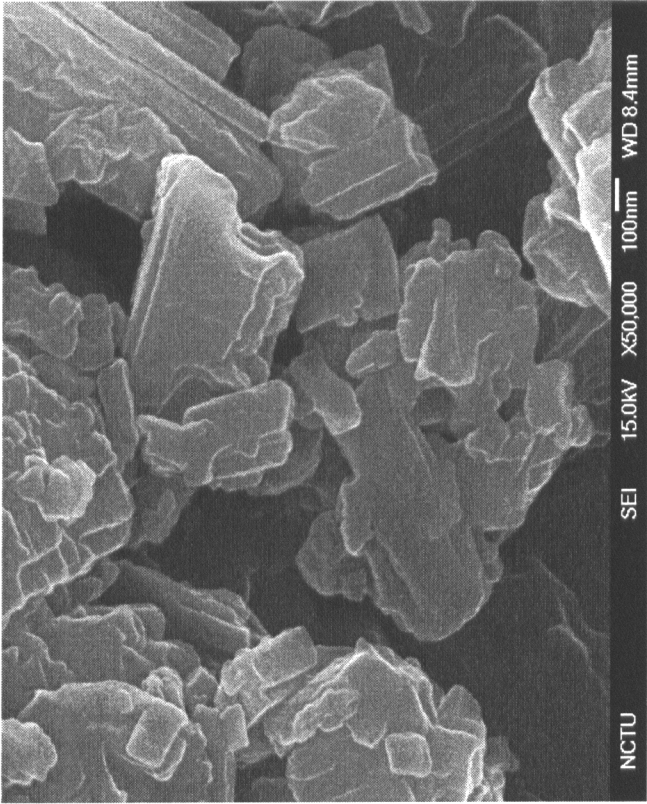
第四圖(a)



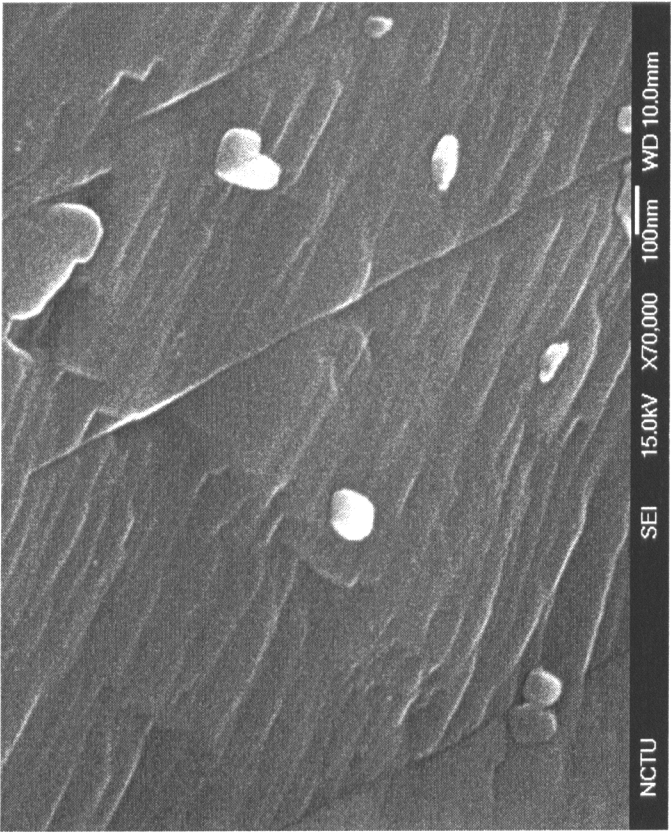
第四圖(b)



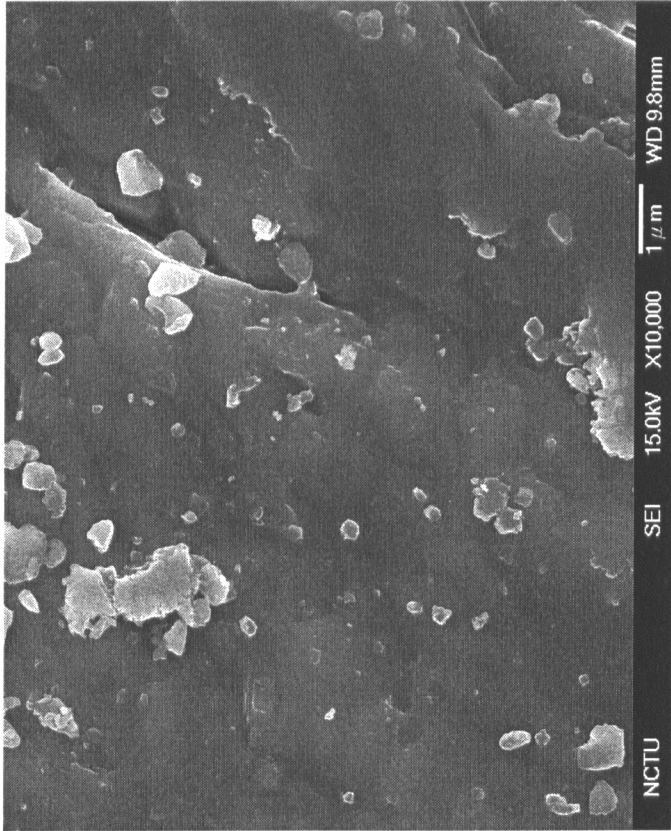
第五圖(b)



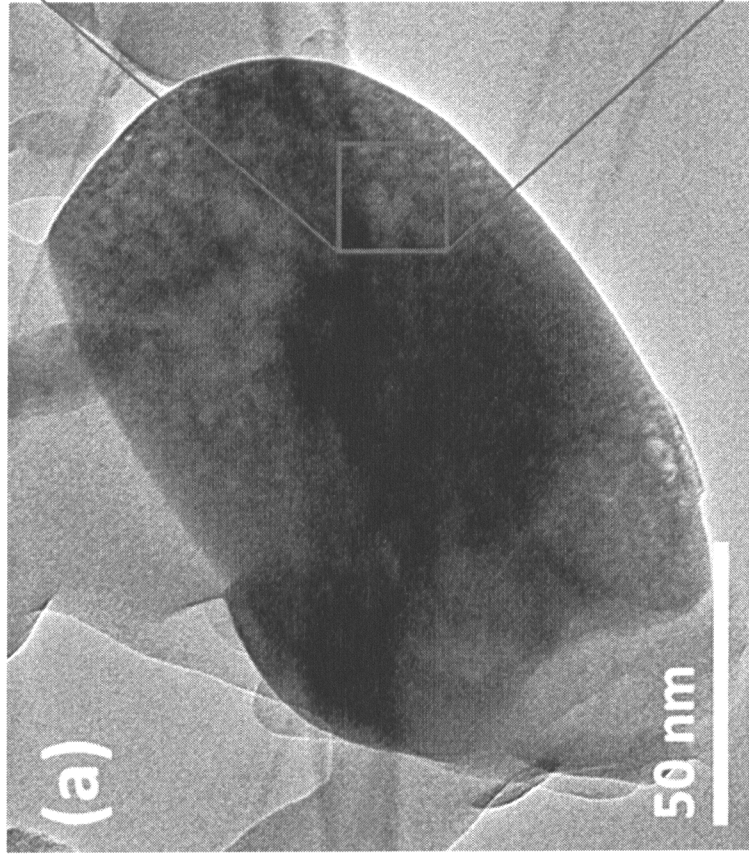
第五圖(a)



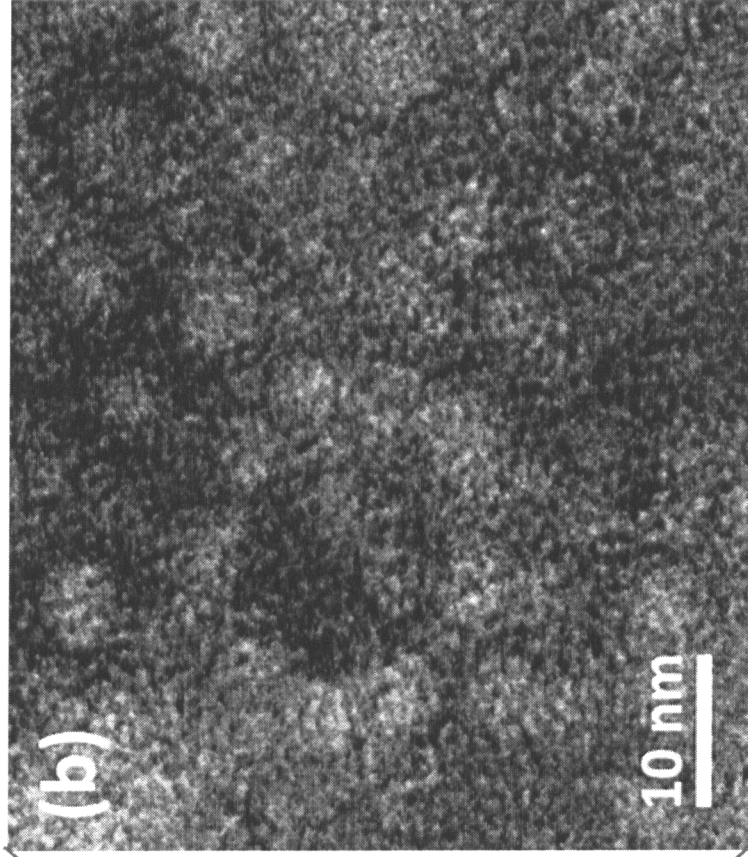
第五圖(c)



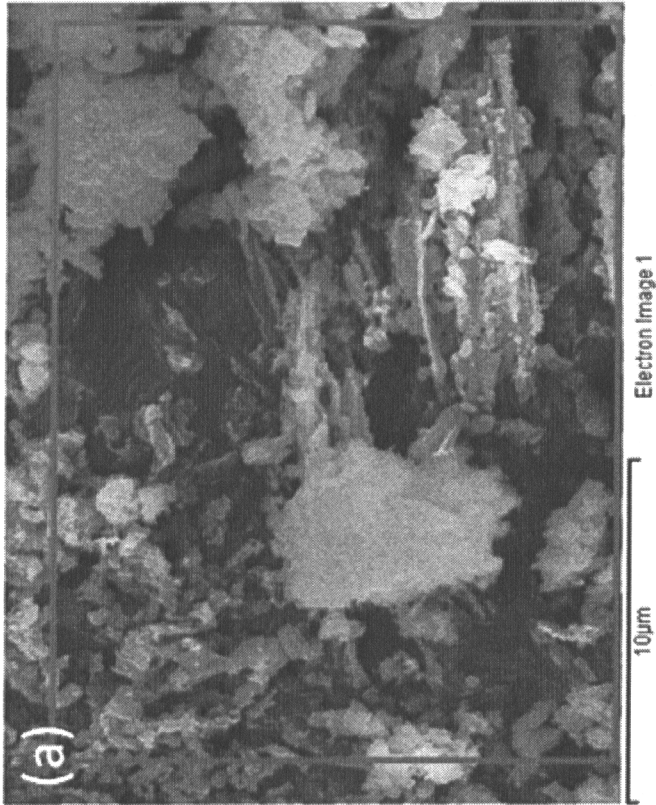
第五圖(d)



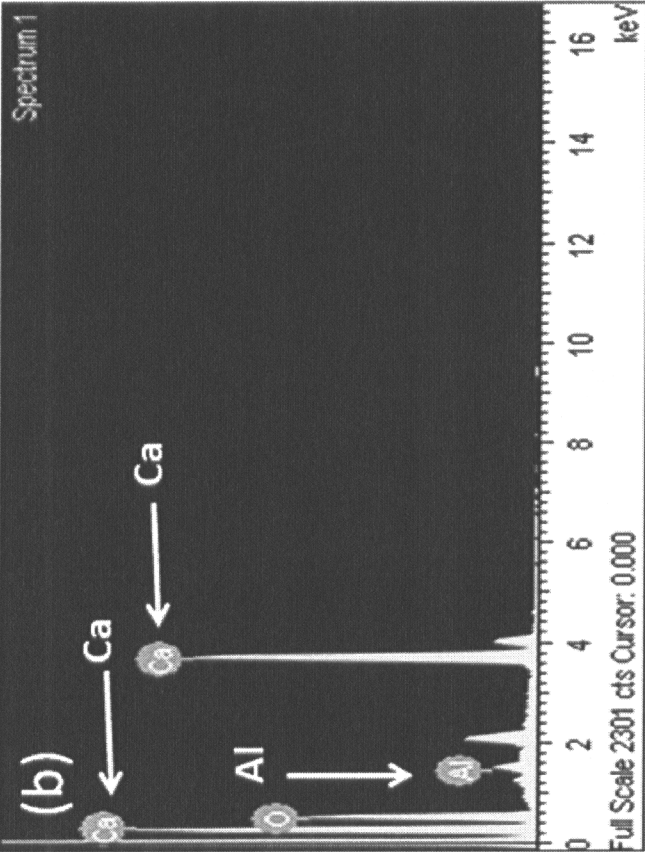
第六圖(a)



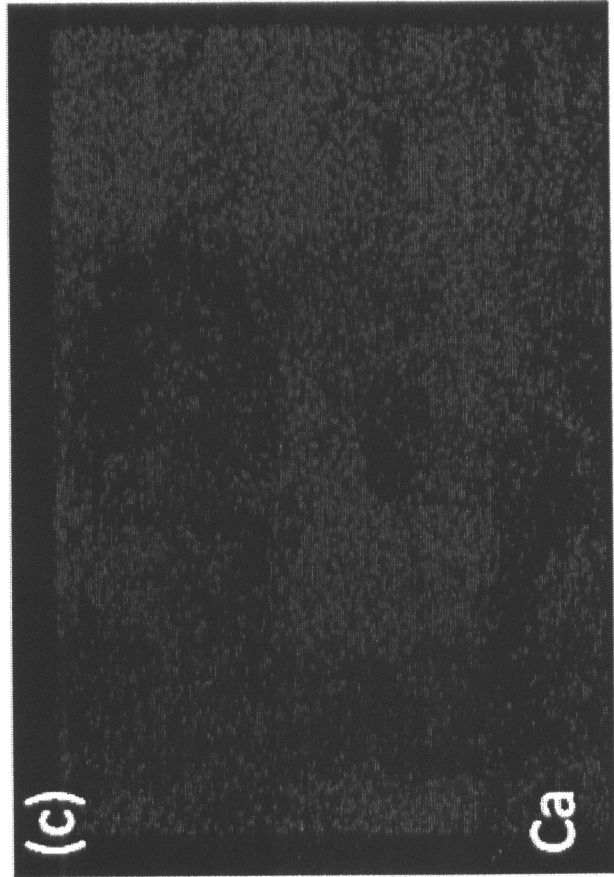
第六圖(b)



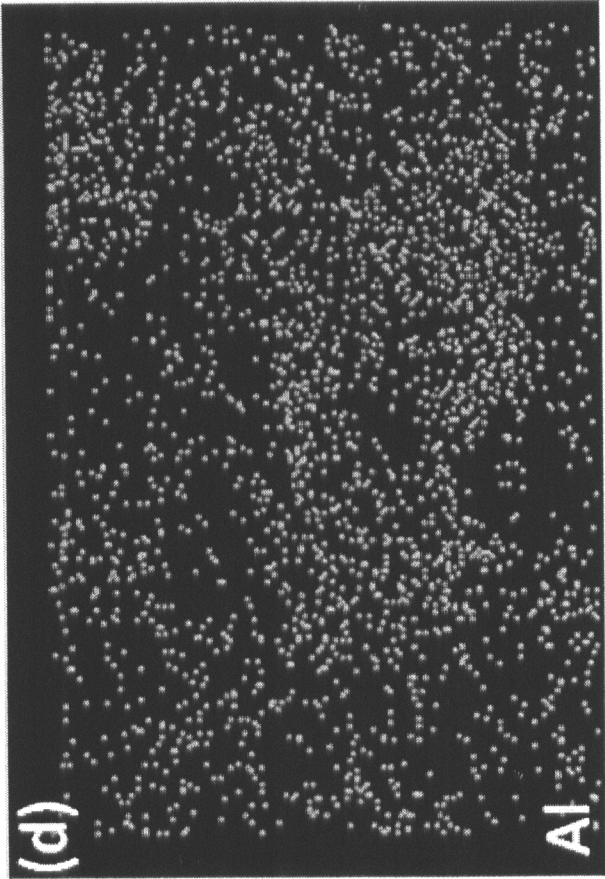
第七圖(a)



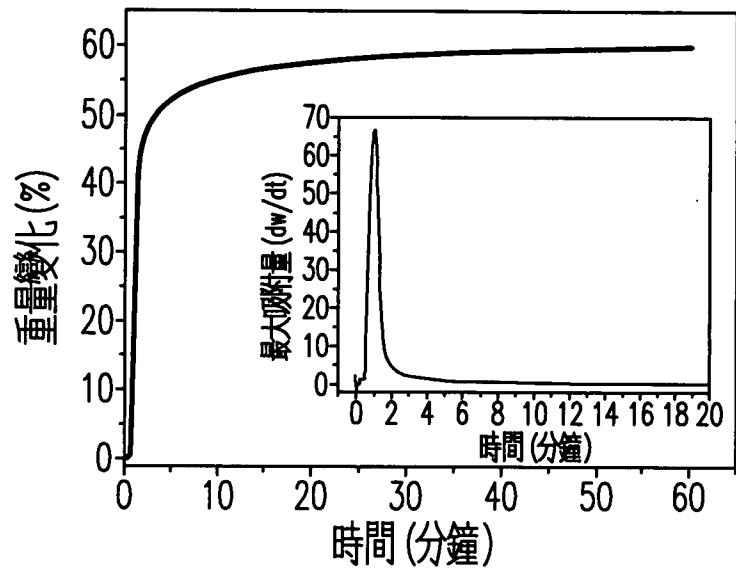
第七圖(b)



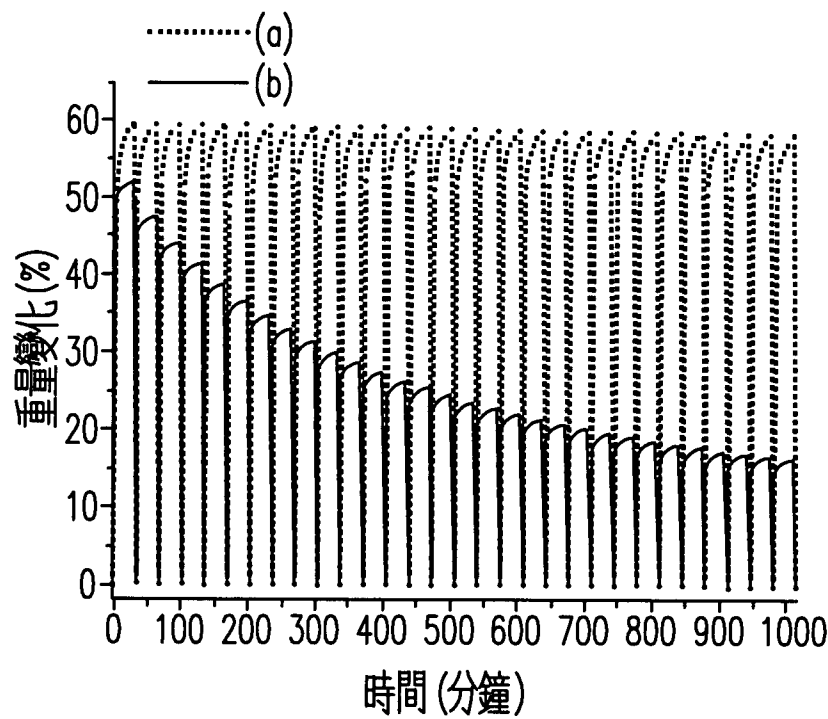
第七圖(c)



第七圖(d)



第八圖



第九圖