

公 告 本

修正
年 月 日
85.1.12 補充

申請日期	84.2.14
案 號	84101298
類 別	B01T 20/02

A4
C4
(1996年1月修正)

314477

Int. Cl⁶ 以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具遲滯現象的CO吸附劑
	英 文	CO Adsorbents with Hysteresis
二、發明 創作人	姓 名	彭向東 隆納·彼蘭德治 迪摩西·克里斯多福·葛登
	國 籍	1) 中國 2)3)美國
	住、居所	美國賓州艾倫鎮塔馬瑞克道345號 美國賓州礦野·希瑟巷5422號 美國賓州艾倫鎮漢姆斯廣場4104號
三、申請人	姓 名 (名稱)	氣體產品及化學品股份公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道7201號
	代 表 人 姓 名	威廉·F·馬許

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

具遲滯現象的CO吸附劑

本發明為有關於一種組合物，其合成和一種使用吸附劑自混合氣體中分離出一氧化碳的吸附分離方法，該吸附劑包含附著在大孔徑無定形氧化物載體上的亞銅化合物。該組合物的製備為將二價銅化合物浸漬到載體上接著將該二價銅化合物還原成相對的亞銅化合物。還原反應之進行可以藉由使用一種還原性氣體，較佳為在相對低溫度至最高可達 150 °C 的合成氣，較佳為先經過高於 250 °C 的溫度處理。本發明所描述的吸附劑皆由附著在大孔徑的載體上的有限大小的 CuCl 粒子所組成，該載體包括氧化鋁和矽膠。被用以支撐 CuCl 微粒子的載體物質成分具有低分散力、高銅含量、沒有分散物、且經過適當的熱處理。本質大的活性組份 (即是，CuCl 粒子) 和其於脫附中產生的遲滯現象使得吸附劑於變壓吸附的分離方法中具有高工作容量和高選擇性。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

314477

修正
85.1.12 補充

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美國 國(地區) 申請專利，申請日期：4/29/1994 案號：08/235593，☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明的領域

本發明為有關於一種使用吸附劑自混合氣體中分離出一氧化碳的吸附分離方法，該吸附劑為活性的複合含銅組合物，其製備為將二價銅化合物浸漬到載體上而製得。

先前技藝的簡述

一氧化碳和氫都是在化學工業中廣泛地被使用的氣體。目前被用以生產純氫和一氧化碳的技術為以蒸氣重組甲烷，藉著用胺溶液洗滌而除去二氧化碳以及最後低溫分離一氧化碳和氫。然而，業界相當有興趣於發展出一種能夠分離一氧化碳和氫的吸附程序。吸附系統優於低溫分離的主要原因在於前者之能源需求低，可以產生高純度的氫和不需要任何液態的冷劑。發展能產生高純度一氧化碳的吸附系統之主要技術上的障礙在於發展出一種能夠自蒸氣甲烷重組廢氣中將稀薄未反應的甲烷與大量的一氧化碳加以分離。相對於甲烷，吸附劑對於一氧化碳的選擇性必需高以產生高純度的一氧化碳。一氧化碳的化學品使用者對於一氧化碳的產品純度要求越來越高，以使得於使用一氧化碳合成程塑膠和聚胺基甲酸酯泡沫時不會產生不必要的副反應。在目前的許多應用上，一氧化碳裡面的甲烷純度規格是接近 25 ppm 或更低。因此，可以產生這種純度的一氧化碳的吸附劑必須具備高度的一氧化碳選擇性。除了高度的一氧化碳選擇性之外，這個方法的吸附劑也必須展現大的一氧化碳工作容量。一氧化碳工

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

作容量愈大，則吸附床愈小而且此吸附分離的資金成本愈低。

美國專利 3789106 揭露沸石和絲光沸石的使用，該沸石和絲光沸石的鈉離子已經與銅和其他的金屬進行了離子交換以供吸附一氧化碳。其主要的目的是將微量的一氧化碳自混合氣體中移除。在這個專利的例子中，銅離子在沸石的或絲光沸石的分子篩結構中變成陽離子以取代鈉。

美國專利 4019879 揭露使用沸石性分子篩以吸附分離一氧化碳，該沸石性分子篩經過離子交換以將亞銅的陽離子導入結構之內。二價銅的離子可以先被浸漬到沸石的結構中，接著二價銅的離子於離子交換程序中被還原成亞銅的離子。

美國專利 4470829 揭露一種選擇性吸附一氧化碳的吸附劑，該吸附劑於一具體實施例中包含一種銅鹵化物，一種鋁鹵化物和一種聚苯乙烯或其衍生物；於第二具體實施例中包含一種銅鹵化物，鋁鹵化物和活性碳或石墨。該吸附劑的製造為在烴溶劑中將該三種成份混合然後將溶劑驅離。

美國專利 4587114 揭露將亞銅的或二價銅化合物使用溶劑而浸漬於碳載體上，該溶劑於浸漬之後被驅離以製造一氧化碳吸附劑。該些溶劑包括水，鹽酸或甲酸銨水溶液，具有 1 到 7 個碳原子的一級醇或二級醇，丙酮，醋酸乙酯，甲酸，乙酸，苯，甲苯，丙腈，乙腈和氨水。

美國專利 4713090 揭露一種一氧化碳吸附劑，該吸附劑包含一種矽石及(或)氧化鋁的複合載體和帶有一種銅化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

發明說明 (3)

物的活化的碳化合物質，該物質藉由一種溶劑的協助而被浸漬於載體上，該溶劑包括氨甲酸的水溶液，氨水和選自丙腈，乙腈，二乙基胺，二甲基甲醯胺和 N—甲基吡咯烷酮的含氮溶劑。

美國專利 4914076 揭露一種選擇性吸附一氧化碳的吸附劑，該吸附劑包含一種氧化鋁或矽石氧化鋁的載體，其上浸漬有二價銅鹽，該二價銅鹽被攜帶於一含有還原劑的溶劑，之後溶劑被驅離而二價銅鹽被還原成亞銅鹽。被用來沉積二價銅化合物的溶劑是含還原劑的水。其他被確認過的溶劑包括福馬林，甲酸，醇和其類似物。該還原劑包括低價的鐵，錫，鈦和鉻金屬鹽和低度氧化的有機化合物，其包括醛，醣，甲酸，乙二酸等等。

美國專利 4917711 揭露一種選擇性吸附一氧化碳的吸附劑，該吸附劑之製造來自固體形式混合或溶劑與載體的混合，該載體來自沸石，氧化鋁，矽膠，矽酸鋁，鋁磷酸鹽，並與一種亞銅化合物組合，其中亞銅化合物可以衍生自一種藉著溶劑附著於載體上的二價銅化合物，該溶劑選擇自水，含鹽酸的水溶液，具有 1 到 7 個碳原子的一級醇或二級醇，丙酮，醋酸乙酯，具有 4 到 7 個碳原子的烴，丙腈和乙腈。

美國專利 5175137 ； 5126310 和 5258571 揭露以銅為主的一氧化碳吸附劑，該吸附劑之製造來自使用一種例如檸檬酸銨的分散劑以高度地分散銅使其成為單層。

五、發明說明 (4)

這些先前技藝專利嘗試在載體上高度地分散亞銅離子而製得一氧化碳選擇性吸附劑，使其有效地自氣體混合物中吸附大量的一氧化碳。然而，不像本發明，這些吸附劑於吸附和脫附一氧化碳時跟隨傳統的藍牟耳(Langmuir)類型等溫線。本發明藉由提供一種新的吸附劑而克服這些限制，該吸附劑使用亞銅離子在大孔徑載體上進行吸附和脫附時具有料想不到地高度遲滯現象，此現象之細節將會在下面被進一步描述。

發明要旨

本發明為有關於一種吸附劑，該吸附劑自混合氣體中選擇性地分離出一氧化碳，該吸附劑包含附著在大孔徑無定形氧化物載體上具有粒徑大約 1 到 100 毫微米的氯化亞銅粒子。

此氯化亞銅粒子較佳為晶體。

較佳的，粒子的粒徑為大約 16 到 51 毫微米。

較佳的，無定形氧化物為選自氧化鋁，矽石，矽石—氧化鋁和其混合物。較佳的，大孔徑載體之平均孔徑為大約 50 到 150 埃。

較佳的，大孔徑載體之表面積為大約 100 到 600 平方公尺／克。

較佳的，吸附劑的製備為將載體與氯化銅的溶液接觸以將氯化銅浸漬到載體上，除去溶劑，將被浸漬的載體加熱到至少 200 °C 並且將氯化銅還原成氯化亞銅。

五、發明說明 (5)

更佳的，本發明為有關於一種吸附劑，該吸附劑自混合氣體中選擇性地吸附一氧化碳，該混合氣體包含一氧化碳和至少一選自二氧化碳，甲烷和氮的其他氣體，該吸附劑包含：附著在大孔徑無定形氧化物載體上具有粒徑大約 1 到 100 毫微米的氯化亞銅粒子，該大孔徑載體之平均孔徑為大約 50 到 150 埃，其中吸附劑的製備為將載體與氯化銅的溶液接觸以將氯化銅浸漬到載體上，除去溶劑，將被浸漬的載體加熱到至少 200 °C 並且將氯化銅還原成氯化亞銅。

本發明也是有關於一種合成吸附劑的方法，該吸附劑自混合氣體中選擇性地吸附一氧化碳，該吸附劑包含附著在大孔徑無定形氧化物載體上具有粒徑大約 1 到 100 毫微米的氯化亞銅粒子，該方法包含：將載體與氯化銅的溶液接觸以將氯化銅浸漬到載體上，除去溶劑，將被浸漬的載體加熱到至少 200 °C 並且將氯化銅還原成氯化亞銅。

較佳的，溶劑藉由在至少大約 100 °C 的溫度被驅離。

較佳的，該加熱在 250 °C 的溫度進行。

更佳的，該加熱在氮或空氣中進行。

更佳的，該加熱在 420 °C 的溫度進行。

較佳的，還原氯化銅的還原劑選自包括氫，一氧化碳和合成氣。

較佳的，氯化銅被浸漬在載體上的量為至少 15 重量百分比，該重量百分比乃基於銅重量對載體重量的比。

本發明也是有關於一種自混合氣體中選擇性地吸附一氧化碳的方法，該混合氣體包含一氧化碳和至少一選自二氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

碳，甲烷和氮的其他氣體，該方法包含：（1）使混合氣體接觸一種吸附劑，該吸附劑包含附著在大孔徑無定形氧化物載體上具有粒徑大約 1 到 100 毫微米的氯化亞銅粒子，（2）選擇性地將一氧化碳吸附在吸附劑之上，和（3）個別地將一氧化碳自吸附劑上脫附以回收一氧化碳。

較佳的，那些氯化亞銅粒子是晶體。

更佳的，在吸附期間氯化亞銅晶體粒子與一氧化碳進行相變化而形成氯化亞銅—一氧化碳晶體。

更佳的，氯化亞銅—一氧化碳晶體在較低壓力下於一氧化碳脫附期間進行相變化而形成氯化亞銅晶體粒子。

較佳的，混合氣體在一連串的步驟中穿過一或多個該吸附劑床，其包含：（a）於一吸附劑床中自混合氣體吸附一氧化碳，（b）在吸附之後將該吸附劑床脫附，（c）以一氧化碳沖洗該吸附劑床，（d）將該吸附劑床抽空以回收一氧化碳，（e）將氣體灌入該吸附劑床以將吸附劑床再加壓到吸附的壓力。

圖示的簡要描述

圖 1 為在（a）一氧化碳吸附之前和在（b）之後銅／ SiO_2 吸附劑的X光繞射圖形。

圖 2 為在 30 °C 和 50 °C 之銅／ SiO_2 吸附劑顯示遲滯現象時一氧化碳的等溫線。

圖 3 為在 30 °C 之銅／ Al_2O_3 吸附劑顯示遲滯現象時一氧化碳的等溫線。

五、發明說明 (7)

圖 4 為在 30 °C 之銅 / Al_2O_3 吸附劑顯示遲滯現象時一氧化碳的等溫線。

圖 5 為在高表面積吸附劑，LaRoche A201 Al_2O_3 ，孔徑 100 Å，表面積 325 m^2/g （微孔徑的）；以及低表面積吸附劑，Alcoa CSS-105 Al_2O_3 ，表面積 113 m^2/g （大孔徑的），中二氧化碳的等溫線，圖形顯示在高表面積吸附劑上有較大量的二氧化碳雜質被共吸附。

發明的詳細描述

本發明為有關於一種吸附劑組合物，其合成和一種使用該吸附劑自混合氣體中選擇性地吸附一氧化碳的方法，該混合氣體典型地含有二氧化碳，氫，甲烷，氮，和其他可能的氣體或雜質。本發明的一氧化碳吸附劑包含附著在大孔徑或間孔徑的載體上，該載體典型地選擇自氧化鋁，矽石，矽石—氧化鋁和矽膠。吸附劑組合物的特徵是存在有限定大小的氯化亞銅粒子作為活性實體以供一氧化碳吸附，其中氯化亞銅粒子大小範圍是大約 1 到 100 毫微米，更佳為 16 到 51 毫微米。些氯化亞銅粒子較佳的是在高度地結晶狀態。當此種氯化亞銅晶體微粒子吸附劑被暴露在適當的一氧化碳壓力中的時候，載體上氯化亞銅的表面形成固體的氯化亞銅—一氧化碳複合物。圖 1A 和 B 的 X 光繞射圖形證實吸附劑的表面有吸附劑吸附一氧化碳而形成塊狀氯化亞銅—一氧化碳複合物的機制。圖 1A 顯示在一氧化碳不存在之下，本發明

五、發明說明(8)

之支撐在無定形氧化物載體上的氯化亞銅晶體粒子是吸附劑的主要相，該吸附劑是依照下述的實施例 4 而被製備。X光繞射圖形顯示氯化亞銅具有晶體性質，而且繞射圖形尖峰的寬度顯示粒子大小。

當一氧化碳吸附到飽和時，氯化亞銅相的X光繞射尖峰變成小很多而且伴隨有相對於氯化亞銅一氧化碳大複合物(bulk complexes)的粉末圖形出現。圖 1B 證實了氯化亞銅一氧化碳大複合物的存在，該圖顯示那個相改變組合物的特性尖峰。

以總複合組合物為計算基礎時，本發明的技術所欲達到的銅含量是大於大約 15 重量%的銅。然而在沒有固有分散性質的載體上，較低的含量是可接受的。

無定形氧化物載體是習知技藝且廣為人知因而不需要進一步的描述。每個如此的載體都是選自具有大孔徑結構的無定形氧化物，尤其指相反於具有一般分子大小(例如甲烷分子)的孔徑者。更明確地，無定形氧化物載體應該不能具備分子篩和捕捉分子(例如甲烷)的效果。無定形氧化物包括氧化鋁，矽石氧化鋁，矽石，二氧化鈦和其混合物。無定形一詞通常代表非晶性的分子結構。例如沸石的晶體物質不被包括在內。大孔隙性載體結構之大部分孔隙之直徑為大約 20 埃至 500 埃，較佳為 50 到 150 埃。大孔隙性是用於避免對分子(例如甲烷)產生篩分和避免增強表面親和力。

本發明的複合物支撐的吸附劑的氯化亞銅活性成份最容易以易溶於水的氯化銅的形式被浸漬在載體上。因此，在大

五、發明說明 (9)

多數的環境之下氯化銅試劑被和水混合並被浸漬在無定形氧化物載體上，接著氯化銅浸漬物被轉化成氯化亞銅，其為吸附一氧化碳的活性成份。

較佳地，製造本發明的複合組合物的合成方法包括將二價銅化合物溶解在水溶液中。加入二價銅化合物到載體上直到適當所需要的重量含量的二價銅化合物是很重要的。對氧化鋁載體而言至少 15 重量%的含量是適當的。複合組合物的還原，特定言之二價銅離子到亞銅離子，藉著在溫度大於 100 °C 與還原的氣體接觸，例如一氧化碳、氫或合成氣（氫，一氧化碳，和可能 CO₂，甲烷和氮的一種組合），也是重要的。二者擇一地，加熱，較佳為在惰性的氣體中，在大約 150 到 450 °C，較佳為至少 200 °C，更佳為至少 250 °C，接著與還原氣體接觸以協助提供組合物最高活性。

圖 2 顯示在 30 °C 和 50 °C 之本發明的氯化亞銅—二氧化矽吸附劑的一氧化碳吸附量或等溫線與平衡一氧化碳壓力的關係。每一溫度獲得有二組的資料。較低或吸附支線之獲得為啓始自乾淨的吸附劑而且使用逐漸增加的平衡一氧化碳壓力，而較高或脫附支線之獲得為啓始自一氧化碳在高的平衡壓力且已經飽和的樣品而操作至低的平衡壓力。圖 2 所顯示的等溫線不同於那些基於原子性分散的氯化亞銅的一氧化碳吸附劑所獲得的藍牟耳 (Langmuir) 類型等溫線。在吸附和脫附之間有大的遲滯現象；即，等溫線有個別的吸附和脫附支線。第二，等溫線的形狀不隨溫度而有重大的改

五、發明說明 (10)

變。改為等溫線隨著溫度增加而朝向較高的壓力改變。第三，吸附和脫附支線皆展現似相轉變的現象，即，在小的壓力差區域有著一氧化碳吸附量的驟然變化。這些區域被稱為相轉變區域。全部這三個特徵都可以獨特地歸因於在吸附劑表面形成有氯化亞銅—一氧化碳晶粒，其中一氧化碳被吸附到 1 到 100 毫微米的大粒子中在氯化亞銅吸附劑晶格裡面，此現象相反於一氧化碳被早先吸附劑中原子大小層的氯化亞銅吸附。

圖 2 等溫線的吸附支線的形狀顯示本發明的吸附劑表面上很少有原子地分散的氯化亞銅，在低壓力區域很少有一氧化碳吸附被觀察到，例如在 30 °C 低於 2.7 個大氣壓。如果本發明的吸附劑表面上有原子地分散的氯化亞銅，而且如果一氧化碳的吸附是由於一氧化碳化學的吸附，則在這個壓力區域藍牟耳 (Langmuir) 類型等溫線將會被觀察到。因此，本發明的發明人相信本發明的吸附劑吸附一氧化碳是藉由不祇化學的吸附之外的機制，即，形成大的銅—一氧化碳複合物。

圖 2 中等溫線的脫附支線的形狀決定於氯化亞銅—一氧化碳大的複合物分解的熱力學性質。從氯化亞銅粒子到氯化亞銅—一氧化碳粒子的相轉變有關的動力學障礙導致一氧化碳吸附的低限壓力產生，藉此，導致圖 2 顯示的遲滯現象。吸附劑的溫度依附性也是獨特的，由於氯化亞銅—一氧化碳形成和分解的性質導致溫度增加曲線朝向高壓力側移動。

五、發明說明 (11)

在被還原狀態的銅，銅在一價或銅金屬的狀態，對於一氧化碳的束縛具有活性，在二價狀態的銅則不具有活性。然而，在二價狀態的銅非常易於溶解在水溶液裡面，而在一價狀態的銅則略微的溶解在強酸或鹼裡面。因此，從二價的銅開始，接著在原位被還原成一價銅或銅金屬的狀態以製得吸附劑組合物是較簡單且較易於製造的方法。

下列的實施例描述製造本發明的一氧化碳吸附劑的技術。

實施例 1

44.4 克的 Davison 等級 59 的矽膠在 600 °C 空氣中被預乾 4 小時，然後被浸漬於 17.0 克的 Aldrich $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 48.8 毫升的去離子水，然後在 120 °C 空氣中被乾燥 12 小時，然後在 420 °C 氮氣 (APCI ，零等級) 中被熱處理 6 小時。在等溫線測量之前樣品被以共生混合氣體在 150 °C 活化 12 個小時。這個樣品在 30 和 50 °C 的一氧化碳等溫線被顯示在圖 2 。可以看出那些等溫線由吸附和脫附支線所組成，即是，在脫附時有強烈的遲滯現象。在 30 °C ，這個吸附劑在 7 大氣壓下有 1.6 毫莫耳／克的一氧化碳飽和容量，和在 0.1 和 1.0 大氣壓之間的 1.2 毫莫耳／克的工作容量。

實施例 2

五、發明說明 (12)

5.05 磅 LaRoche A201 氧化鋁在 400 °C 空氣中被預乾 14 小時，然後被浸漬於 970 克的 Aldrich $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 915 毫升的去離子水，然後在室溫空氣中被乾燥 5 小時，然後在 129 °C 空氣中被乾燥 15 小時。上述樣品再一次被浸漬於 850 克的 Aldrich $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 802 毫升的去離子水，然後在室溫空氣中被乾燥 4 小時，然後在 250 °C 氮氣中被乾燥 15 小時。樣品被以共生混合氣體在 150 °C 活化 15 個小時。圖 3 顯示，樣品在 30 °C 的等溫線展現遲滯現象。這個吸附劑在 8.5 大氣壓下有 1.8 毫莫耳／克的一氧化碳容量，和在 0.1 和 1.0 大氣壓之間的 1.1 毫莫耳／克的一氧化碳工作容量。

實施例 3

40 克的 Alcoa CSS-105 氧化鋁被浸漬於 21.1 克的 Aldrich $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 28 毫升的去離子水，然後在室溫空氣中被乾燥過夜，然後在 250 °C 氮氣中被乾燥 7 小時，最後被以共生混合氣體在 150 °C 活化 11 個小時。圖 4 顯示樣品在 30 °C 的等溫線。樣品展現遲滯現象且在 8 大氣壓下有 1.7 毫莫耳／克的一氧化碳容量，和在 0.1 和 1.0 大氣壓之間的 1.4 毫莫耳／克的一氧化碳工作容量。如圖 5 所顯示，與由高表面積載體（325 平方公尺／克）製備的樣品比較之下，樣品載體物質的低表面積（113 平方公尺／克）導致 CO_2 吸附量降

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

低，此現象顯示基於低表面積載體的吸附劑具有較高的選擇性。

實施例 4

24 克的 Davison 等級 59 的矽膠在 600 °C 空氣中被預乾 6 小時，然後被浸漬於 13.5 克的 Aldrich $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 27 毫升的去離子水，然後在室溫空氣中被乾燥 8 小時然後在 120 °C 空氣中被乾燥 12 小時，然後在 420 °C 氮氣中被熱處理 6 小時，然後被以共生混合氣體在 150 °C 活化 15 個小時。產生的吸附劑展現遲滯現象且在 6 大氣壓下有 2.1 毫莫耳／克的一氧化碳飽和容量，和在 0.1 和 1.0 大氣壓之間的 1.9 毫莫耳／克的一氧化碳工作容量。

實施例 5

20 克的 Davison 等級 636 的矽膠在 600 °C 空氣中被預乾 6 小時，然後被浸漬於 12.8 克的 Aldrich $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 16 毫升的去離子水，然後在室溫空氣中被乾燥 7 小時然後在 120 °C 空氣中被乾燥 12 小時，然後在 420 °C 氮氣中被熱處理 5 小時，然後被以共生混合氣體在 150 °C 活化 14 個小時。產生的吸附劑展現遲滯現象且在 7 大氣壓下有 1.4 毫莫耳／克的一氧化碳飽和容量。

五、發明說明 (14)

實施例 6

160.6 克的 Alcoa CSS-105 氧化鋁被浸漬於 78.8 克的 Aldrich $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 75 毫升的去離子水，然後在室溫空氣中被乾燥 15 小時然後在 250°C 空氣中被乾燥 6 小時，然後被以共生混合氣體在 150°C 活化 15 個小時。產生的吸附劑展現遲滯現象且在 6.6 大氣壓下有 1.25 毫莫耳／克的一氧化碳容量。

產生 CuCl 粒子，因此遲滯現象，的銅含量範圍決定於載體物質的分散能力。例如矽膠等對於 CuCl 具有低分散能力的載體而言，任何含量皆會形成 CuCl 粒子和有遲滯現象的等溫線。對於有高度分散性的氧化鋁而言，較佳為銅含量高於 15 重量％以在表面上產生適當大小的 CuCl 粒子。

實施例 7

80 克的 LaRoache A201 氧化鋁被浸漬於 25.3 克的 Aldrich $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 36 毫升的去離子水，然後在室溫空氣中被乾燥 23 小時然後在 120°C 空氣中被乾燥 12 小時，然後在 420°C 氮氣中被熱處理 6 小時，然後被以共生混合氣體在 150°C 活化 15 個小時。產生的吸附劑展現低遲滯現象且在 7.7 大氣壓下有 0.81 毫莫耳／克的一氧化碳容量。這個樣品的銅含量只有 11.6 重量％。

五、發明說明 (15)

浸漬之後的熱處理和風乾也是適當的以產生具有實質遲滯現象的等溫線。後熱處理以在氮氣或在空氣中以高於 250 °C 的溫度進行。

實施例 8

25 克的 Davision 等級 59 的矽膠在 580 °C 空氣中被預乾 15 小時，然後被浸漬於 2.4 克的 Aldrich $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 27 毫升的去離子水，然後在室溫空氣中被乾燥 5 小時然後在 120 °C 空氣中被乾燥 12 小時，然後被以共生混合氣體活化。產生的樣品沒有展現遲滯現象且在 7.5 大氣壓下有 0.26 毫莫耳／克的一氧化碳容量。樣品在 420 °C 下在氮氣中被處理 6 小時之後，樣品展現遲滯現象且在 7.5 大氣壓下有 0.34 毫莫耳／克的一氧化碳容量。

本發明產生的吸附劑可應用於變壓吸附分離程序中以回收一氧化碳。其步驟包含 (1) 以與進料相反的方向用純粹的氫加壓至高於周遭的壓力 (200 psig)，(2) 以 200 psig 壓力的包含一氧化碳，甲烷，氫和氮的混合氣體進料，(3) 將管柱順流地 (cocurrent) 解壓至 25 psig。(這個解壓流出物被再循環到進料端以確保高一氧化碳回收)，(4) 順流地以 0 到 5 psig 的一氧化碳產品沖洗，(5) 以 80 托的真空抽出純的一氧化碳產品。然後再循環步驟 1 到 5。

五、發明說明 (16)

本發明與專利文獻中傳統的 CuCl 不同處在於活性成份 (即是 CuCl) 的物理形狀，一氧化碳與吸附劑交互作用的機制，達成活性成份的需要形態之製備方法。本發明的吸附劑所需要的 CuCl 粒子大小範圍為 1 到 100 毫微米，不同於已知的吸附劑之高度分散的 CuCl 。本發明的吸附劑對於一氧化碳的吸附在於一氧化碳與 CuCl 粒子在載體表面上進行反應，形成大的 $\text{CuCl}(\text{CO})$ 複合物。這個程序包括 $\text{Cu}-\text{CO}$ 鍵的形成和 $\text{Cu}-\text{Cl}$ 鍵的斷裂，即是從 CuCl 到 $\text{CuCl}(\text{CO})$ 晶體的相轉變。這個相轉變由圖 1 的 X 光繞射圖形被證實。這種交互作用的結果是一氧化碳等溫線的遲滯現象，其於圖 2 到 4 被證實。本發明的吸附劑的製備目標在於在載體表面上形成 CuCl 粒子。此目標經由以下的步驟達成：(1) 使用具有低分散力的載體 (例如，矽膠)，(2) 當載體具有高分散力 (例如，氧化鋁) 時使用高銅含量，(3) 不使用分散劑，(4) 適當的後熱處理 (見實施例 8)。

過去製備中使用大孔徑載體物質的理由在於相對於 CH_4 和 CO_2 改良對於一氧化碳的選擇性。在那些已知的吸附劑裡面使用大孔徑載體的缺點在於其導致吸附劑的容量低。然而，本發明的吸附劑既能達到高的工作容量且能達到高的選擇性。高的工作容量經由以下數點達成：(1) 活性成份的大本質 (即是，表面的 CuCl 粒子)，和 (2) 脫附時的遲滯現象。此大的本質使比較多的 CuCl 可以被裝載在一載體物質的表面，導致高的整體一氧化碳容量。遲滯現象使一

五、發明說明 (17)

氧化碳在變壓或真空吸附操作的解壓步驟中停留在吸附劑表面上，導致高的工作容量。吸附劑的高選擇性之獲得在於使用低表面積載體而沒有顯著的損失工作容量（實施例 3）。本發明的吸附劑也展現二個有益於一氧化碳分離程序的額外特徵。第一，遲滯現象使得解壓可以在非常低的壓力（例如，0.4 大氣壓在 30 °C）進行，使得程序可以使用真空沖洗，因此，消耗較少的一氧化碳和達到高的一氧化碳生產力。另一個特徵是本發明的吸附劑的等溫線的溫度依賴性。舉例來說，在 50 °C，本發明的吸附劑的脫附等溫線將會高於 1 個大氣壓，使得變壓吸附操作變成可能。

最近一氧化碳的純度規格已經變得更嚴格，需要僅有非常低的甲烷雜質在一氧化碳產品裡面，該雜質僅可有 25 ppm。本發明所描述技術產生的吸附劑可以將甲烷自一氧化碳產品中分離，以產生甲烷雜質低於 25 ppm 的高純度一氧化碳產品。這樣，本發明的複合組合物克服工業界使用高純度一氧化碳時未解決的問題而且得到解答。

本發明已揭示於前述的幾個具體實施例中，但是本發明的範圍應該確定於下列的申請專利範圍中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種自混合氣體中選擇性地分離出一氧化碳的吸附劑，該吸附劑包含附著在大孔徑無定形氧化物載體上具有粒徑 1 到 100 毫微米的氯化亞銅粒子。

2. 如申請專利範圍第 1 項的吸附劑，其中該氯化亞銅粒子是晶體。

3. 如申請專利範圍第 1 項的吸附劑，其中該粒子的粒徑是 16 到 51 毫微米。

4. 如申請專利範圍第 1 項的吸附劑，其中該無定形氧化物選自氧化鋁，矽石，矽石氧化鋁和其混合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項的吸附劑，其中該大孔徑的載體之平均孔徑為 50 到 150 埃。

6. 如申請專利範圍第 1 項的吸附劑，其中該大孔徑的載體之表面積為 100 到 600 平方公尺／克。

7. 一種合成吸附劑的方法，該吸附劑自混合氣體中選擇性地吸附一氧化碳，該吸附劑包含附著在大孔徑無定形氧化物載體上具有粒徑 1 到 100 毫微米的氯化亞銅粒子，該方法包含：將載體與氯化銅的溶液接觸以將氯化銅浸漬到

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

載體上，除去溶劑，將被浸漬的載體加熱到150-450℃並且將氯化銅還原成氯化亞銅。

8. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該溶劑藉由在溫度 100 °C 中乾燥而被驅離。

9. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中加熱在 250 °C 的溫度進行。

10. 如申請專利範圍第 9 項的方法，其中加熱在氮或空氣中進行。

11. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中加熱在 420 °C 的溫度進行。

12. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其中加熱在氮或空氣中進行。

13. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中還原氯化銅的還原劑選自氫，一氧化碳和合成氣。

14. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中氯化銅被浸漬在載體上的量為 15 重量百分比，該重量百分比乃基於銅重量對載體重量的比。

六、申請專利範圍

15. 一種自混合氣體中選擇性地吸附一氧化碳的方法，該混合氣體包含一氧化碳和選自二氧化碳，甲烷和氮的一或種其他氣體，該方法包含：（1）使混合氣體接觸一吸附劑，該吸附劑包含附著在大孔徑無定形氧化物載體上具有粒徑 1 到 100 毫微米的氯化亞銅粒子，（2）選擇性地將一氧化碳吸附在該吸附劑之上，和（3）個別地將一氧化碳自吸附劑上脫附以回收一氧化碳。

16. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其中該氯化亞銅粒子是晶體。

17. 如申請專利範圍第 16 項的方法，其中在吸附期間該氯化亞銅晶體粒子與一氧化碳進行相變化而形成氯化亞銅—一氧化碳晶體。

18. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中該氯化亞銅—一氧化碳晶體在較低壓力下於一氧化碳脫附期間進行相變化而形成氯化亞銅晶體粒子。

19. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其中該混合氣體在一連串的步驟中穿過一或多個吸附劑床，其包含：（a）於一吸附劑床中自混合氣體吸附一氧化碳，（b）在吸附之後將該吸附劑床脫附，（c）以一氧化碳沖洗該吸附劑床，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

314477

公告本

修正
年 月 日
85.1.12補充

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

(d) 將該吸附劑床抽空以回收一氧化碳，(e) 將氣體灌入該吸附劑床以將吸附劑床再加壓到吸附的壓力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

圖 1a

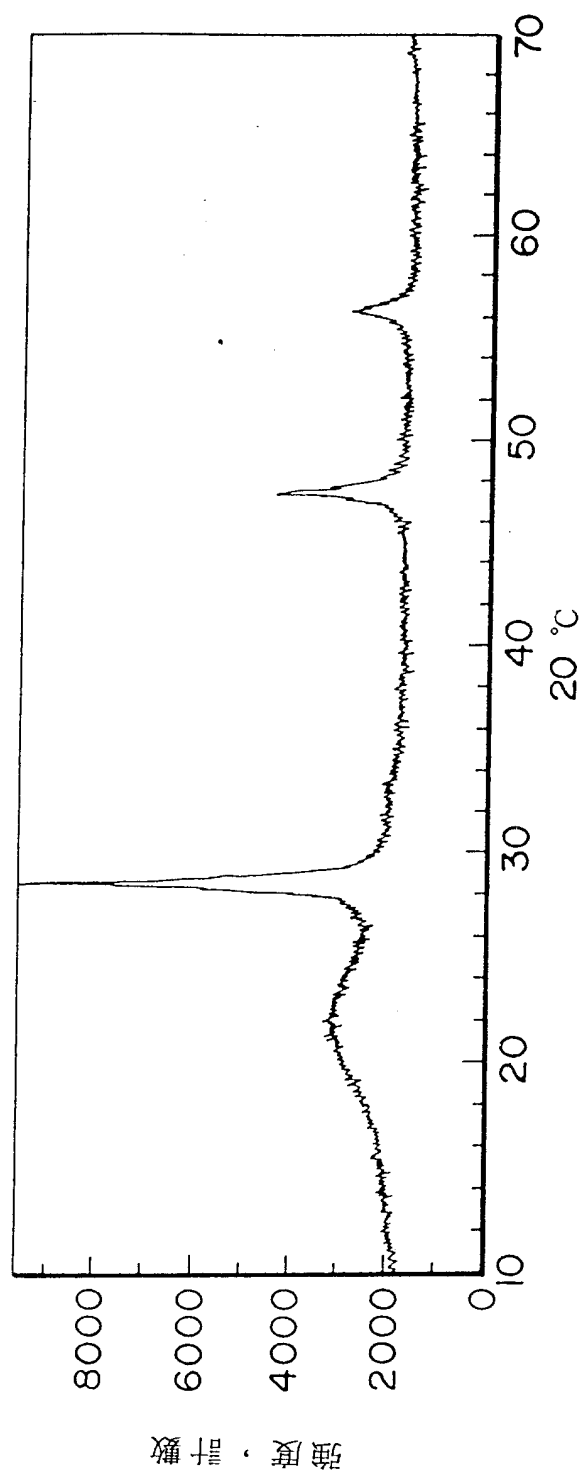


圖 1b

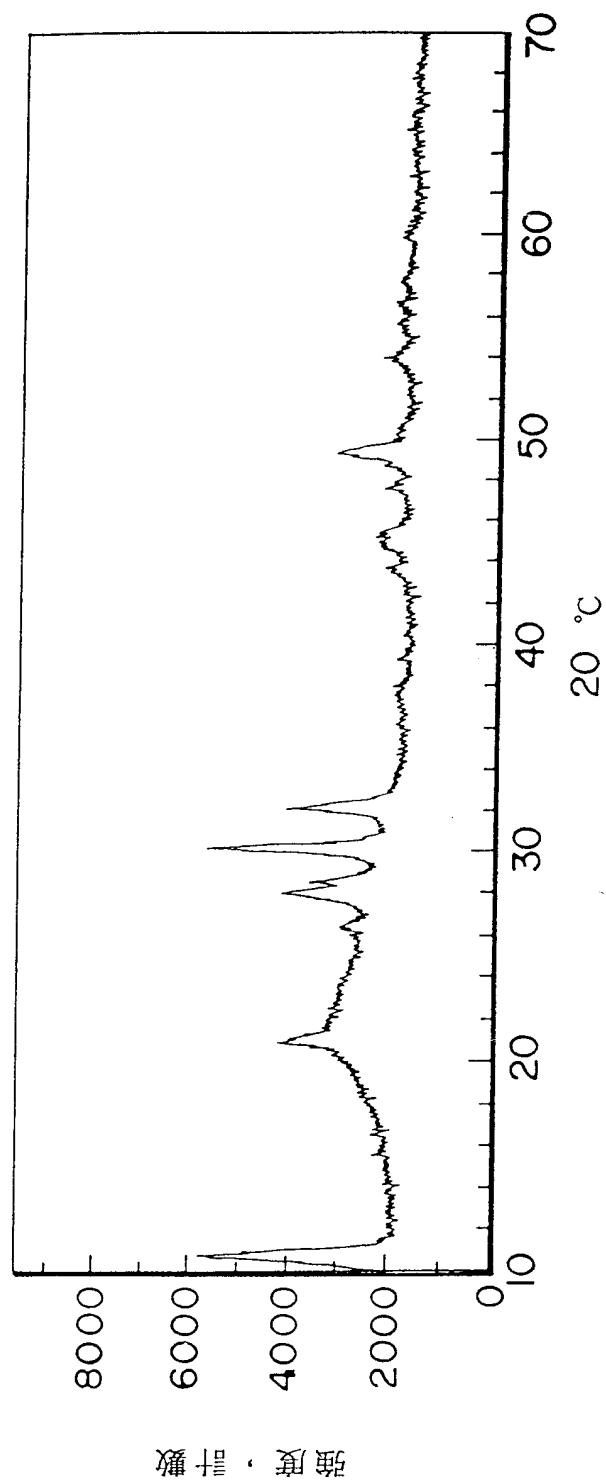


圖 2

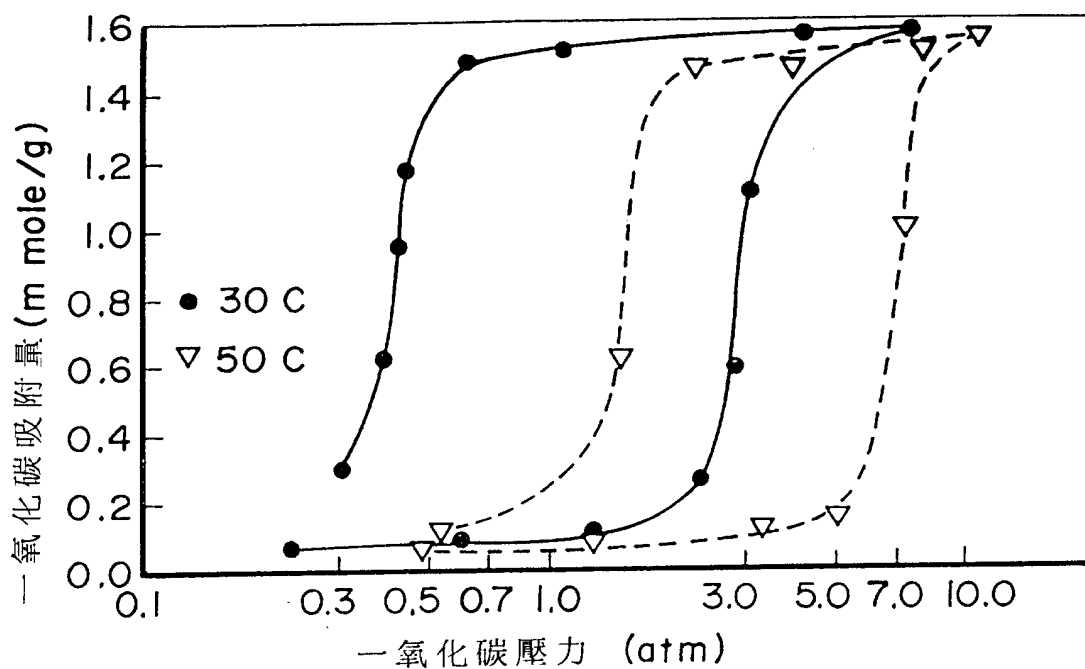


圖 3

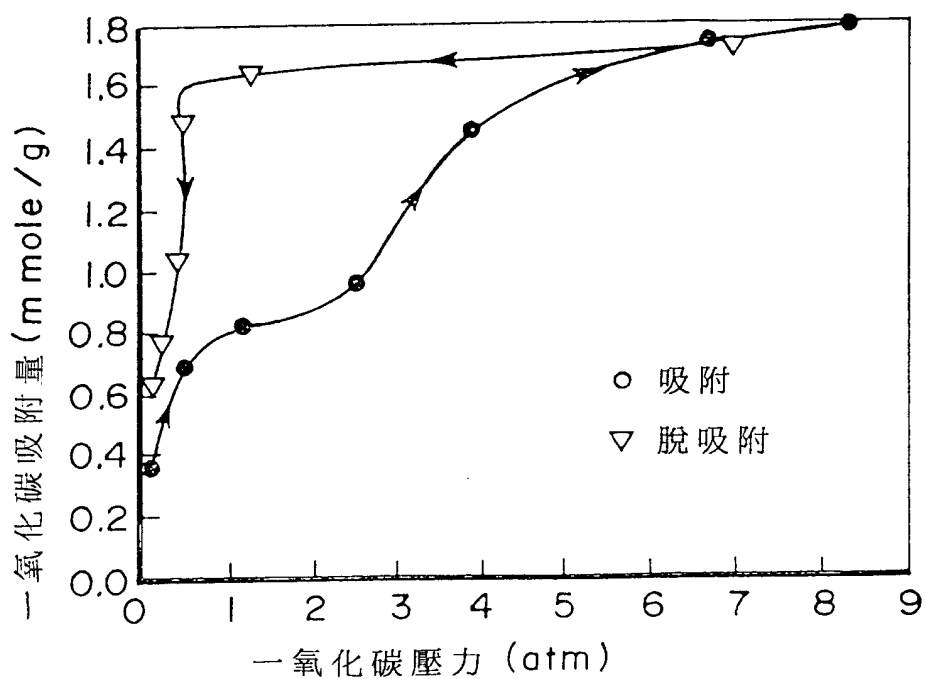


圖 4

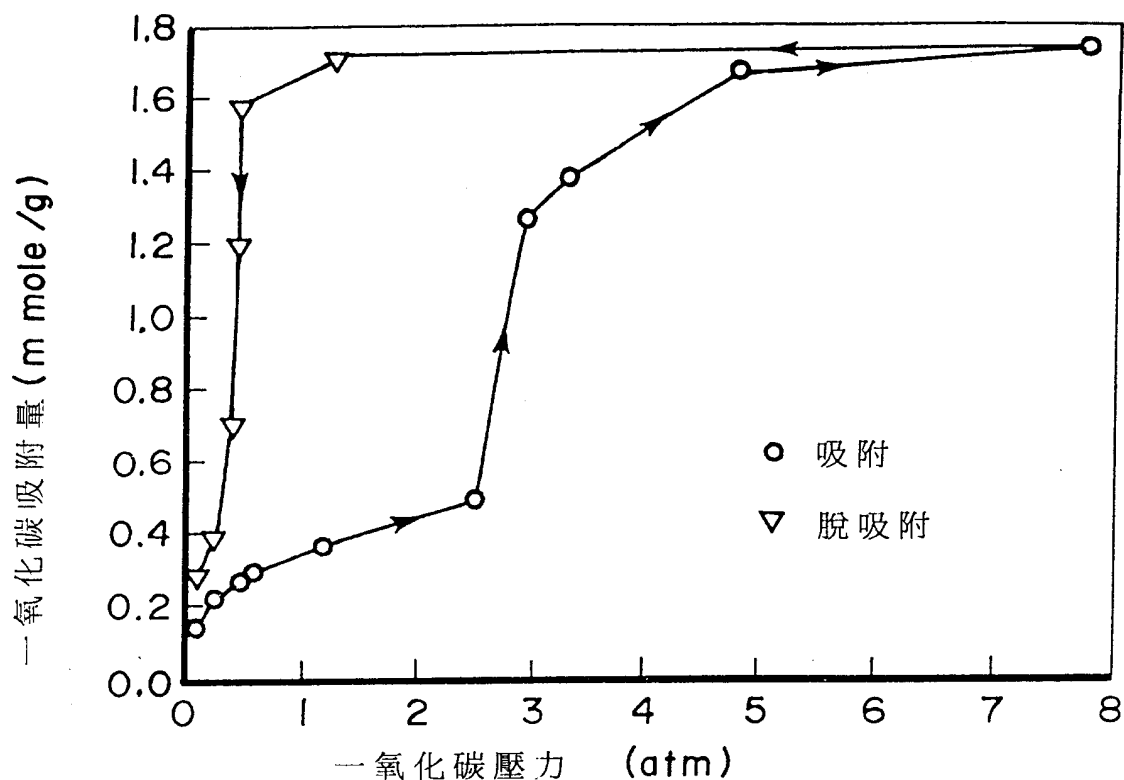


圖 5

