



(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 I455757 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：100120512

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 13 日

(51)Int. Cl. : **B01J20/04 (2006.01)** **B01J20/30 (2006.01)**
C01F5/00 (2006.01) **C01F5/14 (2006.01)**
C01F5/24 (2006.01) **B01D15/20 (2006.01)**
B01D53/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/15 日本 2010-136148
2010/11/04 日本 2010-247245

(71)申請人：協和化學工業股份有限公司(日本) KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
(JP)
日本

(72)發明人：立藤智子 TACHIFUJI, TOMOKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

WO 02/076577A2

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 0 頁

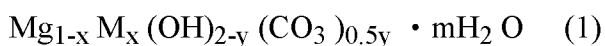
(54)名稱

複合氫氧化鎂，其製造方法及吸附劑

A COMPOSITE MAGNESIUM HYDROXIDE, A PRODUCTION PROCESS THEREOF AND AN ADSORBENT

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種含有碳酸基且具有高的 BET 法比表面積之複合氫氧化鎂，其製造方法及吸附劑。本發明係關於以下述式(1)表示且藉由 BET 法測得之比表面積為 100 ~ 400 m²/g 之複合氫氧化鎂，暨其製造方法及吸附劑。



(其中，式中 M 表示選自由 Zn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺ 及 Ba²⁺ 所組成之群組中之至少一種 2 價金屬離子。x、y 及 m 滿足下述條件：

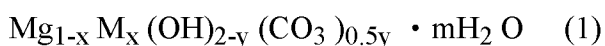
$$0 < x \leq 0.5$$

$$0.02 \leq y \leq 0.7$$

$$0 \leq m \leq 1.)$$

There is provided a composite magnesium hydroxide which contains a carbonate group and has a large BET specific surface area. a production process thereof and an adsorbent.

The composite magnesium hydroxide of the present invention is represented by the following formula (1) and has a specific surface area measured by the BET method of 100 to 400 m²/g.



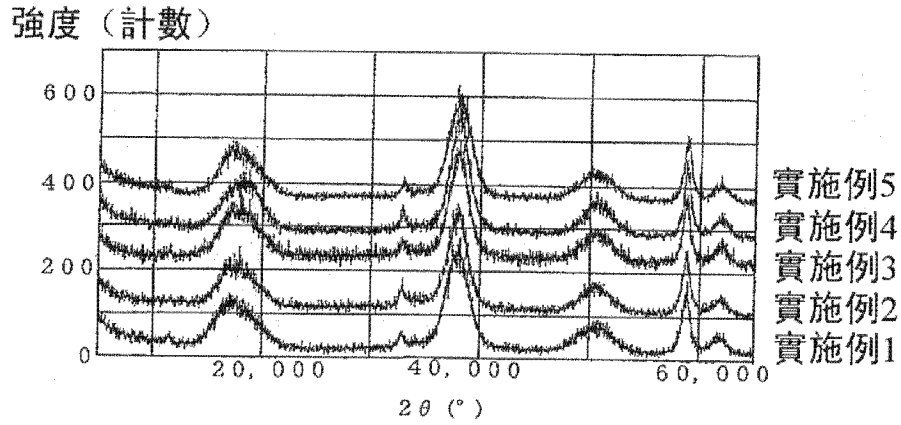
(wherein M is at least one divalent metal ion selected from the group consisting of Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} and Ba^{2+} , and x, y and m satisfy the following conditions :

$$0 < x \leq 0.5$$

$$0.02 \leq y \leq 0.7$$

$$0 \leq m \leq 1.)$$

圖 1



發明專利說明書公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100120512

B01J 20/04 (2006.01)

※申請日：100/06/13

※IPC 分類：

20/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C01F 5/00 (2006.01)

複合氫氧化鎂，其製造方法及吸附劑

5/14 (2006.01)

A COMPOSITE MAGNESIUM HYDROXIDE, A
PRODUCTION PROCESS THEREOF AND AN
ADSORBENT

5/24 (2006.01)

B01D 15/20 (2006.01)

53/02 (2006.01)

二、中文發明摘要：

● 本發明之目的在於提供一種含有碳酸基且具有高的 BET 法比表面積之複合氫氧化鎂，其製造方法及吸附劑。本發明係關於以下述式(1)表示且藉由 BET 法測得之比表面積為 100~400 m²/g 之複合氫氧化鎂，暨其製造方法及吸附劑。



(其中，式中 M 表示選自由 Zn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺ 及 Ba²⁺ 所組成之群組中之至少一種 2 價金屬離子。x、y 及 m 滿足下述條件：

$$0 < x \leq 0.5$$

$$0.02 \leq y \leq 0.7$$

$$0 \leq m \leq 1。)$$

三、英文發明摘要：

There is provided a composite magnesium hydroxide which contains a carbonate group and has a large BET specific surface area. a production process thereof and an adsorbent.

The composite magnesium hydroxide of the present invention is represented by the following formula (1) and has a specific surface area measured by the BET method of 100 to 400 m²/g.



(wherein M is at least one divalent metal ion selected from the group consisting of Zn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺ and Ba²⁺, and x, y and m satisfy the following conditions :

$$0 < x \leq 0.5$$

$$0.02 \leq y \leq 0.7$$

$$0 \leq m \leq 1.)$$

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種含有碳酸根離子且 BET(布厄特，Brunauer Emmett Tellern)法比表面積大的複合氫氧化鎂，其製造方法及使用其之吸附劑。

【先前技術】

氫氧化鎂自古以來眾人所知，由於其為固體鹼，故而可於廣泛領域用於酸性物質之吸附(中和)。例如於醫藥用途中用作製酸劑，於工業用途中用作排煙脫硫劑或排水中和劑，於農業用途中用作酸性土壤之中和劑。對於該種酸性物質之吸附(中和)，較理想的是與酸性物質之接觸面積較大，即 BET 法比表面積較大。作為氫氧化鎂之製造方法，已知有使海水與熟石灰反應之海水法、或利用脫羧水使氧化鎂水和之水和法等。但是，藉由該等方法合成之氫氧化鎂粒子之 BET 法比表面積不超過 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

作為獲得 BET 法比表面積大的氫氧化鎂粒子之方法，已知有於生成氫氧化鎂之過程中，添加阻礙氫氧化鎂之結晶成長之二價陰離子之方法。即，若使鎂鹽溶液與鹼金屬之氫氧化物或氨水於碳酸根離子之存在下反應，則獲得含有碳酸基且 BET 法比表面積為 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上之含碳酸基之氫氧化鎂(專利文獻 1)。該含碳酸基之氫氧化鎂係與氯化氫氣體或 SO_x 氣體、乙酸系氣體暫態反應的極有效之酸性氣體吸附

劑。但是，對硫化氫氣體或甲硫醇效果不充分。

(專利文獻 1)WO2008/123566 號公報

【發明內容】

因此，本發明之目的在於提供一種不僅對氯化氫氣體、SO_x 氣體、乙酸系氣體，而且對硫化氫氣體或甲硫醇亦具有優異之吸附性能的 BET 法比表面積較大之複合氫氧化鎂及其製造方法。另外，本發明之目的在於提供含有該複合氫氧化鎂之吸附劑。

本發明者為了改善上述問題而進行努力研究，結果發現，若使 Cu 或 Zn 等其他金屬氫氧化物載持於含碳酸基之 BET 法比表面積較大之氫氧化鎂粒子表面，則獲得硫化氫或甲硫醇之吸附能力優異之複合氫氧化鎂，從而完成了本發明。

【實施方式】

<複合氫氧化鎂>

本發明之複合氫氧化鎂係以下述式(1)表示。



式中，M 表示選自由 Zn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、及 Ba²⁺ 所組成之群組中之至少一種 2 價金屬離子。

可根據所吸附之物質選擇金屬離子。例如於欲具有硫化氫氣體之吸附能力之情形時，較佳為使 Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 等複合化。尤其是 Cu²⁺ 或 Ni²⁺ 吸附硫化氫氣體之速度較快，持續性亦優異。

式中， x 滿足 $0 < x \leq 0.5$ ，較佳為滿足 $0 < x \leq 0.2$ ，更佳為滿足 $0 < x \leq 0.1$ 。

式中， y 滿足 $0.02 \leq y \leq 0.7$ ，較佳為滿足 $0.04 \leq y \leq 0.6$ ，更佳為滿足 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 。

式中， m 滿足 $0 \leq m \leq 1$ ，較佳為滿足 $0 \leq m \leq 0.6$ ，更佳為滿足 $0 \leq m \leq 0.4$ 。

本發明之複合氫氧化鎂之藉由 BET 法測得之比表面積為 $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $120 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $150 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

< 煨燒物 >

本發明包括將上述複合氫氧化鎂於 350°C 以上煨燒而獲得之煨燒物。

< 製造方法(1) >

本發明之複合氫氧化鎂可向 BET 法比表面積為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上之含碳酸基之氫氧化鎂之漿料中添加選自由 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 及 Ba^{2+} 所組成之群組中的至少一種 2 價金屬之鹽之水溶液並混合，使 2 價金屬之氫氧化物載持於含碳酸基之氫氧化鎂之表面而製造。

(含碳酸基之氫氧化鎂)

本發明之複合氫氧化鎂係將 BET 法比表面積為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上之含碳酸基之氫氧化鎂漿料作為原料(以下有時稱為原料漿料)。

原料漿料可使水溶性鎂鹽與鹼金屬氫氧化物或氨水於碳酸鹽之存在下於水中進行反應而製造。

作為水溶性鎂鹽，可列舉硫酸鎂、氯化鎂、硝酸鎂、乙酸鎂等。

作為鹼金屬氫氧化物，可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀等。亦可使用氨水代替鹼金屬氫氧化物。

作為碳酸鹽，可列舉碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、碳酸氫鉀、碳酸銨等。

反應溫度較佳為 5~60°C。反應時間較佳為 3~180 分鐘。清洗較佳為利用固形物成分之 5~50 倍重量之水並藉由通水清洗或乳化清洗而進行。乾燥溫度較佳為 90~350°C。

藉由於碳酸鹽之存在下使水溶性鎂鹽與鹼金屬氫氧化物或氨水反應，可抑制氫氧化鎂之結晶成長，獲得 BET 法比表面積較大之含碳酸基之氫氧化鎂。

(2 價金屬鹽)

2 價金屬係選自由 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 及 Ba^{2+} 所組成之群組中之至少一種。作為該等之鹽，可列舉氯化物、硫酸鹽、硝酸鹽、乙酸鹽等。具體而言，可列舉氯化鋅、硫酸鋅、硝酸鋅、乙酸鋅、氯化銅、硫酸銅、硝酸銅、乙酸銅、氯化鎳等。

可向含碳酸基之氫氧化鎂漿料中添加 2 價金屬之鹽之水溶液並混合，而載持 2 價金屬。

載持溫度較佳為 5~60°C。另外，載持時間較佳為 5~120 分鐘。

若利用如此預先製作 BET 法比表面積大的含碳酸基之氫氧化鎂，然後向此漿料中添加 Zn 或 Cu 等 2 價金屬之鹽之水溶液的方法進行合成，則可根據用途而容易地合成多種複合氫氧化鎂，並且複合化之 2 價金屬離子不均勻地存在於粒子表面，因而易以少量之添加量獲得 2 價金屬離子之效果。

<製造方法(2)>

本發明之複合氫氧化鎂可藉由於 CO_3 離子之存在下，使 Mg 離子與選自由 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 及 Ba^{2+} 所組成之群組中之至少一種 2 價金屬離子以及 OH 離子於水中接觸而製造。

本發明之複合氫氧化鎂亦可將鎂鹽與 Zn 或 Cu 等其他金屬之鹽的混合金屬鹽水溶液及鹼性物質於 CO_3 離子之存在下反應而合成。但是，於將氫氧化鎂用作吸附劑之情形時，使 Cu 或 Zn 等其他金屬氫氧化物析出至氫氧化鎂粒子表面而合成時可利用少量之其他金屬量獲得 Cu 或 Zn 等之效果，故而較佳。但是，由於 Cu 或 Zn 之水溶液為弱酸性，故而若藉由製造方法(1)之方法進行合成，則 BET 法比表面積較載持前稍有降低。若藉由製造方法(2)，則無此擔憂。

反應方法僅將水溶性鎂鹽之水溶液部分變更為將水溶性鎂鹽與 Zn 或 Cu 等之水溶性 2 價金屬鹽水溶液混合而成的

水溶液，其餘與製造方法(1)中記載之原料漿料之製造方法完全相同。

< 吸附劑 >

本發明包括含有上述複合氫氧化鎂之吸附劑。吸附劑較佳為將複合氫氧化鎂於粒徑為 0.05~20 mm 之範圍內進行造粒之造粒物。另外，於將吸附劑填充至管柱等中並通入酸性氣體而使用之情形時，就通氣性、氣體接觸性之觀點而言，噴霧造粒品或擠出造粒品較為優異。

吸附劑較佳為用於酸性氣體吸附用途。吸附劑較佳為用於有機溶劑中之酸性物質吸附用途。吸附劑較佳為用於除臭用途。

本發明包括含有上述複合氫氧化鎂之化學過濾器。

為了吸附硫化氫氣體或甲硫醇，複合氫氧化鎂之式(1)中之 x 較佳為 0.001 以上，更佳為 0.01 以上。

[實施例]

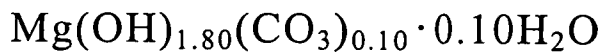
以下，藉由實施例說明本發明。

[實施例 1]

(原料漿料)

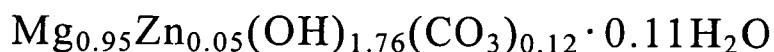
於室溫攪拌條件下以 10 分鐘之滯留時間連續注加 1.5 mol/L 之硫酸鎂水溶液 12 L、及將總鹼濃度製備成 3.0 N 之苛性鈉與碳酸鈉之鹼混合液(2NaOH : Na₂CO₃ = 90 : 10)11.4 L，而進行反應。過濾所得之約 23.4 L 之反應漿料，以 21 L

之水進行通水清洗後進行脫水，利用櫃式乾燥機於 105°C 下乾燥 18 小時。利用乳鉢粉碎乾燥物，通過網眼為 150 μm 之金屬絲網，獲得 1040 g 之 BET 法比表面積為 260 m^2/g 之下述式所示之白色粉末。



(2 價金屬之載持)

於 50 g 之該白色粉末中添加 500 ml 之水，於攪拌下添加 1.0 mol/L 之氯化鋅水溶液 43.2 ml 後，於室溫下攪拌並保持 30 分鐘。過濾所得之反應漿料，以 1 L 之水進行通水清洗後，進行脫水，利用櫃式乾燥機於 105°C 下乾燥 18 小時。利用乳鉢將乾燥物粉碎，通過網眼為 150 μm 之金屬絲網，獲得 48.9 g 之 BET 法比表面積為 206 m^2/g 之下述式所示之白色粉末。

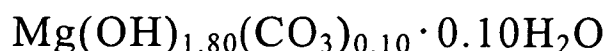


[實施例 2]

(原料漿料)

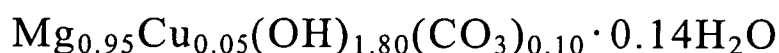
於室溫攪拌條件下以 10 分鐘之滯留時間連續注加 1.5 mol/L 之硫酸鎂水溶液 12 L、及將總鹼濃度製備成 3.0 N 之苛性鈉與碳酸鈉之鹼混合液(2NaOH : Na₂CO₃ = 90 : 10)11.4 L，而進行反應。過濾所得之約 23.4 L 之反應漿料，以 21 L 之水進行通水清洗後，進行脫水，利用櫃式乾燥機於 105°C 下乾燥 18 小時。利用乳鉢將乾燥物粉碎，通過網眼為 150 μ

m 之金屬絲網，獲得 1040 g 之 BET 法比表面積為 $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 之下述式所示之白色粉末。



(2 價金屬之載持)

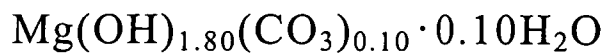
於 50 g 之該白色粉末中添加 500 ml 之水，於攪拌下添加 1.0 mol/L 之硫酸銅水溶液 43.2 ml 後，於室溫下攪拌並保持 30 分鐘。過濾所得之反應漿料，以 1 L 之水進行通水清洗後，進行脫水，利用櫃式乾燥機於 105°C 下乾燥 18 小時。利用乳鉢將乾燥物粉碎，通過網眼為 $150 \mu\text{m}$ 之金屬絲網，獲得 49.3 g 之 BET 法比表面積為 $214 \text{ m}^2/\text{g}$ 之下述式所示之白色粉末。



[實施例 3]

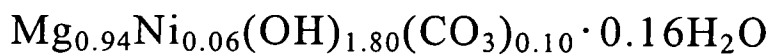
(原料漿料)

於室溫攪拌條件下以 10 分鐘之滯留時間連續注加 1.5 mol/L 之硫酸鎂水溶液 12 L、及將總鹼濃度製備成 3.0 N 之苛性鈉與碳酸鈉之鹼混合液 ($2\text{NaOH} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 90 : 10$) 11.4 L，而進行反應。過濾所得之約 23.4 L 之反應漿料，以 21 L 之水進行通水清洗後，進行脫水，利用櫃式乾燥機於 105°C 下乾燥 18 小時。利用乳鉢將乾燥物粉碎，通過網眼為 $150 \mu\text{m}$ 之金屬絲網，獲得 1040 g 之 BET 法比表面積為 $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 之下述式所示之白色粉末。



(2 價金屬之載持)

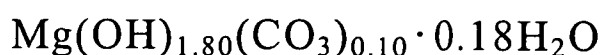
於 50 g 之該白色粉末中添加 500 ml 之水，於攪拌下添加 1.0 mol/L 之氯化鎳水溶液 43.2 ml 後，於室溫下攪拌並保持 30 分鐘。過濾所得之反應漿料，以 1 L 之水進行通水清洗後，進行脫水，利用櫃式乾燥機於 105°C 下乾燥 18 小時。利用乳鉢將乾燥物粉碎，通過網眼為 150 μm 之金屬絲網，獲得 48.5 g 之 BET 法比表面積為 225 m^2/g 之下述式所示之淡綠色粉末。



[實施例 4]

(原料漿料)

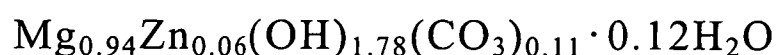
於室溫攪拌條件下以 10 分鐘之滯留時間連續注加 1.5 mol/L 之硫酸鎂水溶液 12 L、及將總鹼濃度製備成 3.0 N 之苛性鈉與碳酸鈉之鹼混合液(2NaOH : Na₂CO₃ = 90 : 10)11.4 L，而進行反應。過濾所得之約 23.4 L 之反應漿料，以 21 L 之水進行通水清洗後，於水中進行乳化而製成 10 L。利用乾燥機將其乾燥，獲得 950 g 之 BET 法比表面積為 263 m^2/g 之下述式所示之白色噴霧造粒粉末。



(2 價金屬之載持)

於 50 g 之該白色噴霧造粒粉末中添加 500 ml 之水，於攪

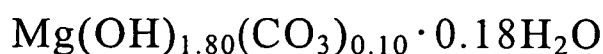
拌下添加 1.0 mol/L 之氯化鋅水溶液 43.2 ml 後，於室溫下攪拌並保持 30 分鐘。過濾所得之反應漿料，以 1 L 之水進行通水清洗後，進行脫水，利用櫃式乾燥機於 105°C 下乾燥 18 小時。將乾燥物通過網眼為 500 μm 之金屬絲網，獲得 48.0 g 之 BET 法比表面積為 180 m^2/g 之下述式所示之白色粉末。



[實施例 5]

(原料漿料)

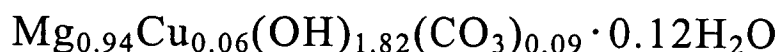
於室溫攪拌條件下以 10 分鐘之滯留時間連續注加 1.5 mol/L 之硫酸鎂水溶液 12 L、及將總鹼濃度製備成 3.0 N 之苛性鈉與碳酸鈉之鹼混合液(2NaOH : Na₂CO₃ = 90 : 10)11.4 L，而進行反應。過濾所得之約 23.4 L 之反應漿料，以 21 L 之水進行通水清洗後，於水中進行乳化而製成 10 L。利用乾燥機將其乾燥，獲得 950 g 之 BET 法比表面積為 263 m^2/g 之下述式所示之白色噴霧造粒粉末。



(2 價金屬之載持)

於 50 g 之該白色噴霧造粒粉末中添加 500 ml 之水，於攪拌下添加 1.0 mol/L 之硫酸銅水溶液 43.2 ml 後，於室溫下攪拌並保持 30 分鐘。過濾所得之反應漿料，以 1 L 之水進行通水清洗後，進行脫水，利用櫃式乾燥機於 105°C 下乾燥

18 小時。將乾燥物通過網眼為 500 μm 之金屬絲網，獲得 48.5 g 之 BET 法比表面積為 209 m^2/g 之下述式所示之水色粉末。



[比較例 1]

使用試劑特級氫氧化鈣。BET 法比表面積為 13.2 m^2/g 。

[比較例 2]

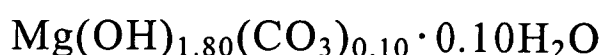
使用協和化學工業股份有限公司製造之氫氧化鎂「KISUMA 5」。BET 法比表面積為 5.9 m^2/g 。

[比較例 3]

使用協和化學工業股份有限公司製造之氫氧化鎂「Kyowasuimag F」。BET 法比表面積為 57.6 m^2/g 。

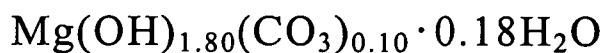
[比較例 4]

於室溫攪拌條件下以 10 分鐘之滯留時間連續注加 1.5 mol/L 之硫酸鎂水溶液 12 L、及將總鹼濃度製備成 3.0 N 之苛性鈉與碳酸鈉之鹼混合液(2NaOH : Na₂CO₃ = 90 : 10)11.4 L，而進行反應。過濾所得之約 23.4 L 之反應漿料，以 21 L 之水進行通水清洗後，進行脫水，利用櫃式乾燥機於 105°C 下乾燥 18 小時。利用乳鉢將乾燥物粉碎，通過網眼為 150 μm 之金屬絲網，獲得 1040 g 之 BET 法比表面積為 260 m^2/g 之下述式所示之白色粉末。



[比較例 5]

於室溫攪拌條件下以 10 分鐘之滯留時間連續注加 1.5 mol/L 之硫酸鎂水溶液 12 L、及將總鹼濃度製備成 3.0 N 之苛性鈉與碳酸鈉之鹼混合液(2NaOH : Na₂CO₃ = 90 : 10)11.4 L，而進行反應。過濾所得之約 23.4 L 之反應漿料，以 21 L 之水進行通水清洗後，於水中進行乳化而製成 10 L。利用乾燥機將其乾燥，獲得 950 g 之 BET 法比表面積為 263 m²/g 之下述式所示之白色噴霧造粒粉末。



藉由以下方法對上述實施例 1~5 及比較例 1~5 進行分析。

- (1) 鎂(Mg)、鋅(Zn)、銅(Cu)、鎳(Ni)：螯合滴定法
- (2) 碳酸(CO₂)：JIS R9101 氫氧化鈉溶液-鹽酸滴定法
- (3) 乾燥減量(H₂O)：日本藥局方外醫藥品規格 乾燥減量
- (4) BET 法比表面積：液氮吸附法裝置(Yuasa Ionics 製造，NOVA2000)
- (5) X 射線結構分析：自動 X 射線繞射裝置(Rigaku 製造，RINT2200V)
- (6) 造粒粒子外觀：掃描式電子顯微鏡(SEM)(日立製作所製造，S-3000N)

將組成分析及 BET 法比表面積之測定結果示於表 1。

圖 1 表示實施例 1~5 中所得之複合氫氧化鎂化合物之 X

射線繞射圖像。X 射線繞射圖案顯示實施例 1~5 中所得之粒子均為氫氧化鎂。

將實施例 5 之噴霧造粒品之 SEM 照片示於圖 2。由圖 2 得知，本申請發明之含碳酸基之複合氫氧化鎂係造粒性優異，易利用噴霧乾燥機或擠出造粒機等製成目標大小之造粒品。

[表 1]

	Mg(wt%)	Zn(wt%)	Cu(wt%)	Ni(wt%)	CO ₂ (wt%)	H ₂ O(wt%)	BET(m ² /g)
實施例 1	34.48	5.36	-	-	7.70	2.88	206
實施例 2	34.11	-	5.17	-	6.49	3.72	214
實施例 3	33.62	-	-	4.97	6.45	4.13	225
實施例 4	33.99	6.13	-	-	6.99	3.20	180
實施例 5	33.96	-	5.94	-	6.15	3.20	209
比較例 1	-	-	-	-	0.77	0.00	13.2
比較例 2	41.67	-	-	-	0.18	0.10	5.9
比較例 3	40.86	-	-	-	0.72	0.76	57.6
比較例 4	38.09	-	-	-	6.74	2.76	260
比較例 5	35.87	-	-	-	6.23	4.66	263

其次，藉由下述方法對上述實施例 1~5 及比較例 1~5 進行酸性氣體吸附試驗。將各酸性氣體之吸附試驗之結果示於表 2~4。

(1) 氯化氫氣體吸附失效試驗

於內徑為 14 mm 之玻璃製管柱中填充 0.5 g 之玻璃絨與粉末試樣。於該管柱中以 0.44 L/分鐘之流量通入 94.1 ppm 之氯化氫氣體，利用檢知管測定管柱出口濃度。失效時間係設為管柱出口濃度超過供給濃度之 0.5%(0.5 ppm)之時間。

(2) SO_x 氣體吸附失效試驗

於內徑為 14 mm 之玻璃製管柱中填充 0.5 g 之玻璃絨與粉

末試樣。於該管柱中以 0.44 L/分鐘之流量通入 136 ppm 之 SO₂ 氣體，利用檢知管測定管柱出口濃度。失效時間係設為管柱出口濃度超過供給濃度之 0.5%(0.7 ppm)之時間。

(3) 硫化氫氣體吸附試驗

將 30 mg 之粉末試樣放入容量為 1 L 之採樣袋中，於脫氣後填充 99.1 ppm 之硫化氫標準氣體，使用島津氣相層析儀 GC-14B(附有 FPD 檢測器)隨時間經過測定採樣袋內之硫化氫氣體濃度。管柱係使用填充管柱「β,β'-氧二丙腈 25%」。對於 180 分鐘之吸附時間以內硫化氫除去率為 100%之試樣，抽出採樣袋內之氣體，再次填充 99.1 ppm 之硫化氫標準氣體並再測定一次。

硫化氫除去率(%) = (吸附前氣體濃度 - 吸附後氣體濃度) / 吸附前氣體濃度 × 100

[表 2]

	氯化氫氣體管柱出口濃度(ppm)							
	實施例 1	實施例 2	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 3	比較例 4	比較例 5
流通時間								
5 分鐘	0	0	0	0	0	0	0	0
10 分鐘	0	0	0	0	1.5	1.2	0	0
20 分鐘	0	0	0	0	-	-	0	0
30 分鐘	0	0	0	0	-	-	0	0
40 分鐘	1	0.4	0	0	-	-	3	0
50 分鐘	-	1.8	0	0	-	-	-	0
60 分鐘	-	-	0	0	-	-	-	0
70 分鐘	-	-	0	0	-	-	-	0
80 分鐘	-	-	0	0	-	-	-	0
90 分鐘	-	-	0	0	-	-	-	0
100 分鐘	-	-	0	0	-	-	-	0
110 分鐘	-	-	0	0	-	-	-	0
120 分鐘	-	-	0	0	-	-	-	0
失效時間 (分鐘)	40	50	120<	120<	10	10	40	120<

[表 3]

	SO ₂ 氣體管柱出口濃度(ppm)				
	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 3	比較例 5
流通時間 5 分鐘	0	0	20	17.5	0
10 分鐘	0	0	-	-	0
20 分鐘	0	0	-	-	0
30 分鐘	0	0	-	-	0
40 分鐘	0	0	-	-	0
50 分鐘	0	0	-	-	0
60 分鐘	0	0	-	-	0
70 分鐘	0	0	-	-	0
80 分鐘	0	0	-	-	0
90 分鐘	0	0	-	-	0
100 分鐘	0	0.5	-	-	0
110 分鐘	1.25	3.75	-	-	0.5
120 分鐘	-	-	-	-	1.25
失效時間(分鐘)	110	110	5>	5>	120

[表 4]

吸附時間		硫化氫除去率(%)											
		1分鐘	10分鐘	20分鐘	30分鐘	40分鐘	50分鐘	60分鐘	120分鐘	180分鐘			
實施例 1	第 1 次	44.83	88.19	96.39	97.91	98.68	99.07	99.33	99.91	100.00			
	第 2 次	36.03	68.23	73.83	76.80	78.39	80.81	82.44	89.19	92.35			
實施例 2	第 1 次	45.54	99.84	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00			
	第 2 次	38.83	91.53	99.40	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00			
實施例 3	第 1 次	24.26	61.02	96.82	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00			
	第 2 次	26.09	67.53	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00			
比較例 1	第 1 次	9.34	14.49	14.67	15.92	16.43	17.16	17.34	21.51	23.12			
比較例 2	第 1 次	0.00	0.00	0.00	1.56	4.24	5.02	6.00	12.99	14.53			
比較例 3	第 1 次	1.00	1.26	4.76	5.20	6.68	8.45	8.67	17.05	18.81			
比較例 4	第 1 次	17.19	17.39	17.46	17.57	19.62	20.26	26.52	33.83	34.63			

實施例 1~5 之 BET 法比表面積較大之複合氫氧化鎂與比較例 1~3 之通常之氫氧化鈣或氫氧化鎂相比，對用於試驗之全部酸性氣體之吸附率均較高。比較例 4~5 之 BET 法比表面積較大之含碳酸基之氫氧化鎂雖然對氯化氫氣體或 SO_x 氣體顯示出優異之吸附能力，但對硫化氫氣體吸附能力較低，均遜於複合化 Zn 或 Cu、Ni 之實施例 1~5。

(發明效果)

本發明之複合氫氧化鎂具有極高之 BET 法比表面積。本發明之複合氫氧化鎂不僅對氯化氫氣體、SO_x 氣體、乙酸系氣體，而且對硫化氫氣體或甲硫醇具有優異之吸附性能。本發明之複合氫氧化鎂由於鋅、銅等 2 價金屬不均勻地存在於氫氧化鎂表面，故而可藉由載持少量 2 價金屬而發揮複合化之效能。

根據本發明之製造方法，由於先合成 BET 法比表面積較大之含碳酸基之氫氧化鎂，並向其中添加欲複合化之金屬之金屬鹽水溶液，故而可容易地獲得 BET 法比表面積較大之複合氫氧化鎂。

另外，本發明之複合氫氧化鎂即使將鎂鹽與 Zn 或 Cu 等其他金屬鹽之混合金屬鹽水溶液及鹼性物質於 CO₃ 離子之存在下進行反應亦可合成。根據該方法，可獲得鋅、銅等 2 價金屬均勻分散的 BET 法比表面積較大之複合氫氧化鎂，可防止由複合化引起之 BET 法比表面積之下降。若根據用

途變更製造方法，則可選擇複合化金屬之分佈。

本發明之吸附劑不僅對氯化氫氣體、SO_x 氣體、乙酸系氣體，而且對硫化氫氣體或甲硫醇具有優異之吸附性能。

(產業上之可利用性)

本發明之複合氫氧化鎂由於與酸性物質之反應較快，故而用作具有速效性之酸性物質吸附劑、中和劑。另外，可期待用於各種填充料或陶瓷素材、食品添加物或製酸劑等多種用途。

【圖式簡單說明】

圖 1 係本發明之複合氫氧化鎂化合物之 X 射線繞射圖像。

圖 2 係藉由噴霧乾燥而造粒之本發明之複合氫氧化鎂化合物之 SEM 照片。

七、申請專利範圍：

1.一種複合氫氧化鎂，係以下述式(1)表示，且藉由 BET 法測得之比表面積為 $100\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ ；



(其中，式中 M 表示選自由 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Ni^{2+} 所組成之群組中之至少一種 2 價金屬離子，x、y 及 m 滿足下述條件：

$$0 < x \leq 0.5$$

$$0.02 \leq y \leq 0.7$$

$$0 \leq m \leq 1)。$$

2.如申請專利範圍第 1 項之複合氫氧化鎂，其中，藉由 BET 法測得之比表面積為 $120\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ 。

3.如申請專利範圍第 1 項之複合氫氧化鎂，其中，x 滿足 $0 < x \leq 0.2$ 。

4.如申請專利範圍第 1 項之複合氫氧化鎂，其中，y 滿足 $0.04 \leq y \leq 0.6$ 。

5.一種申請專利範圍第 1 項之複合氫氧化鎂之製造方法，其特徵在於，於 BET 法比表面積為 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上之含碳酸基之氫氧化鎂漿料中添加選自由 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Ni^{2+} 所組成之群組中之至少一種 2 價金屬之鹽之水溶液並混合，使 2 價金屬之氫氧化物載持於氫氧化鎂之表面。

6.一種申請專利範圍第 1 項之複合氫氧化鎂之製造方法，係包括：於 CO_3 離子之存在下，使 Mg 離子與選自由 Zn^{2+} 、

103 年3月11日 修正頁(半)

Cu^{2+} 及 Ni^{2+} 所組成的群中之至少一種 2 價金屬離子及 OH 離子於水中接觸。

7. 一種吸附劑，係含有申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之複合氫氧化鎂。

8. 如申請專利範圍第 7 項之吸附劑，其中，將複合氫氧化鎂於粒徑為 0.05~20 mm 之範圍內進行造粒。

9. 一種化學過濾器，係使用申請專利範圍第 7 或 8 項之吸附劑而成。

10. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之吸附劑，其係酸性氣體或有機溶劑中之酸性物質之吸附用或除臭用。

八、圖式：

圖1

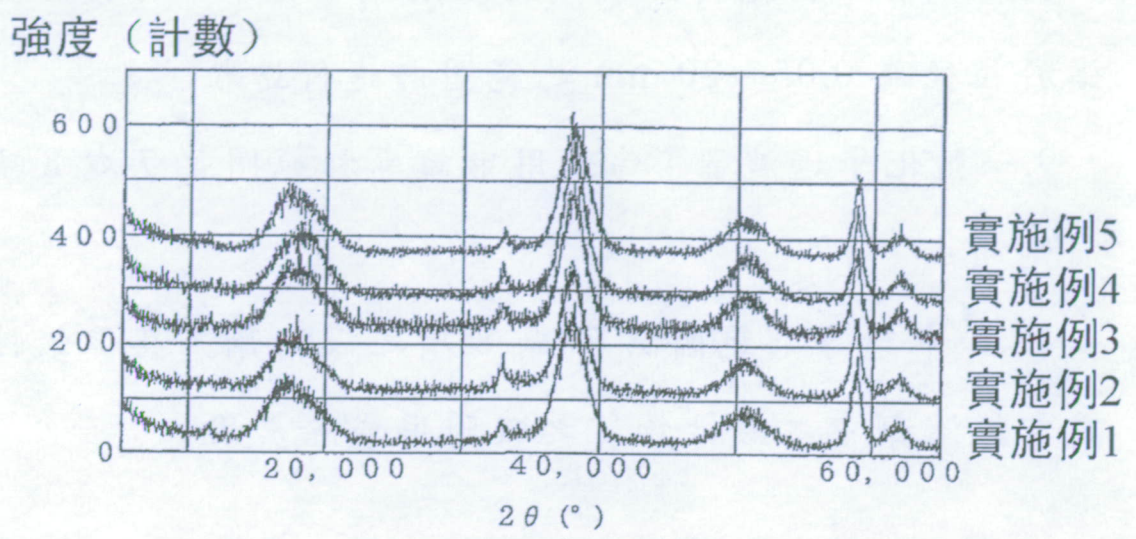


圖2

