



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201742670 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 16 日

(21) 申請案號：105117878

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 06 日

(51) Int. Cl. :

*B01J20/22 (2006.01)**B01D53/04 (2006.01)**B01D53/62 (2006.01)**B01J20/30 (2006.01)**C07F5/06 (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)；林杰燕 LIN, CHIEH YEN (TW)；張博學

CHANG, PO HSUEH (TW)；徐華珮 HSU, HUA PEI (TW)

(74) 代理人：蔡清福；蔡馭理

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 21 頁

(54) 名稱

中高溫捕碳劑及其製造方法

MIDDLE-HIGH-TEMPERATURE CO₂ SORBENT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57) 摘要

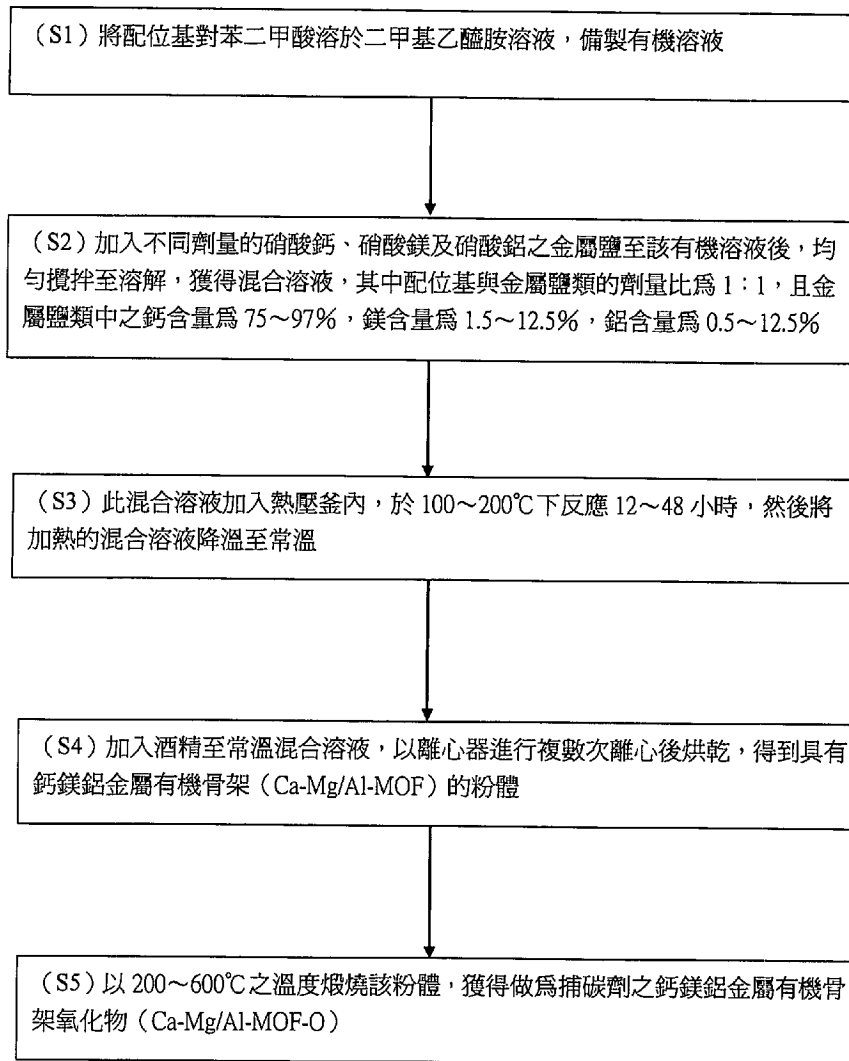
本發明提供一種捕碳劑，包括由 75~97mol% 的鈣、1.5~12.5mol% 的鎂以及 0.5~12.5mol% 的鋁的材料所構成之一金屬有機骨架(Metal-organic Framework；MOF)。

A CO₂ sorbent is provided. The CO₂ sorbent includes the material having 75-97 mol% of calcium, 1.5-12.5 mol% of magnesium and 0.5-12.5 mol% of aluminum to form a metal-organic framework.

指定代表圖：

符號簡單說明：

S1~S5 . . . 步驟



第一圖

201742670

201742670

發明摘要

※ 申請案號： 105117878

※ 申請日： 105.6.6

※IPC 分類：

B01J20/22(2006.01)
B01D53/04(2006.01)
B01D53/62(2006.01)
B01J20/30(2006.01)
C07F5/06(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

中高溫捕碳劑及其製造方法

MIDDLE-HIGH-TEMPERATURE CO₂ SORBENT AND

MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本發明提供一種捕碳劑，包括由75~97mol%的鈣、1.5~12.5 mol%的鎂以及0.5~12.5 mol%的鋁的材料所構成之一金屬有機骨架 (Metal-organic Framework ; MOF)。

【英文】

A CO₂ sorbent is provided. The CO₂ sorbent includes the material having 75-97 mol% of calcium, 1.5-12.5 mol% of magnesium and 0.5-12.5 mol% of aluminum to form a metal-organic framework.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(一)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

S1~S5 步驟

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

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)

中高溫捕碳劑及其製造方法

MIDDLE-HIGH-TEMPERATURE CO₂ SORBENT AND
MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種中高溫捕碳劑及其製造方法，特別是關於一種具有鈣鎂鋁金屬有機骨架之中高溫捕碳劑及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 自工業革命以來，由於人類經濟活動的快速成長及經濟活動與發展等，對能源需求與日俱增，使過量的溫室氣體如二氧化碳被排放至地球大氣層中，特別是火力發電廠、石化廠、水泥廠及鋼鐵廠等，都會排放出高濃度之二氧化碳，這種人為的溫室效應使得全球暖化現象因而日趨嚴重。近年來，為了減緩溫室效應，捕獲、儲存二氧化碳的技術受到重視。最有潛力之技術乃是使用鹼性金屬氧化物作為固態捕獲劑，其中氧化鈣(CaO)材料最廣泛使用於碳減技術。

【0003】 氧化鈣基捕碳劑相較於鹼金屬矽基(Alkali silicate-based sorbents)、鹼金屬鋯基(Alkali zirconate-based sorbents)等捕碳劑，其優點為原料易取得、成本低、無毒性、及具備高理論捕碳量(0.786 g CO₂/g CaO)。氧化鈣的捕碳轉化率高，主要是因為形成碳酸鈣(CaCO₃)速率快而且係屬於熱力學上相當穩定之物質。然而其缺點為，長時間的使用後由嚴重顆粒聚集所造成之燒結現象，將使有效反應面積大量減少，使得顆粒聚集而導

致孔結構被破壞，其愈趨緻密的結構也使二氧化碳氣體擴散效果不佳，故此不利於反應之條件造成整體捕碳效能下降。因此，爲了提昇捕碳劑的穩定性與捕碳量，在材料之研製上仍有問題尚待克服。

【0004】 本案申請人鑑於習知技術中的不足，經過悉心試驗與研究，並一本鍥而不捨之精神，終構思出本案「中高溫捕碳劑及其製造方法」，能夠克服先前技術的不足，以下爲本案之簡要說明。

【發明內容】

【0005】 本發明爲了克服先前技術中的缺陷，提出一種中高溫捕碳劑及其製造方法，以特定含量之鈣、鎂、鋁構成金屬有機骨架，製作出高孔隙率的氧化物做爲捕碳劑，在400-700°C的中高溫下，可達到幾乎像純氧化鈣之高CO₂捕捉量，同時具有高穩定性，且經過多次捕碳/再生/捕碳循環後仍高達90%之轉化率。

【0006】 根據上述構想，本發明提供一種捕碳劑，包括由75~97 mol%的鈣、1.5~12.5 mol%的鎂以及0.5~12.5 mol%的鋁的材料所構成之一金屬有機骨架（Metal-organic Framework；MOF）。

【0007】 又依據上述構想，本發明提供一種捕碳劑製造方法，其步驟包括：將複數個金屬鹽溶於一有機溶液，獲得一混合溶液，其中該混合溶液包括75~97 mol%的鈣、1.5~12.5 mol%的鎂以及0.5~12.5 mol%的鋁，且鈣、鎂及鋁源自該複數個金屬鹽；在加熱該混合溶液後，進行降溫以及烘乾，獲得具有一鈣鎂鋁金屬有機骨架（Ca-Mg-Al-MOF）之一粉體；以及煅燒該粉體，獲得一捕碳劑。

【0008】 復依據上述構想，本發明提供一種捕碳金屬有機骨架，其係

包括由75~97 mol%的鈣、1.5~12.5 mol%的鎂以及0.5~12.5 mol%的鋁的材料所製成。

【0009】 再依據上述構想，本發明提供一種捕碳劑製造方法，其步驟包括：提供一金屬有機骨架，其中該金屬有機骨架係由75~97 mol%的鈣、1.5~12.5 mol%的鎂以及0.5~12.5 mol%的鋁的材料所構成。

【圖式簡單說明】

【0010】

第一圖是本發明的一實施形態的中高溫捕碳劑的製造方法的流程圖。

第二圖是本發明的一實施形態的鈣鎂鋁金屬有機骨架在不同反應時間下的X光繞射光譜分析圖。

第三圖是本發明的一實施形態的鈣鎂鋁金屬有機骨架在不同反應溫度下的X光繞射光譜分析圖。

第四圖是利用醋酸鈣來取代硝酸鈣製備本發明的一實施形態的捕碳劑，在不同溫度條件（(a) 80 °C、(b) 100°C、(c) 120°C、(d) 200°C）下合成85Ca-7.5Mg-7.5Al-MOF之X光繞射光譜分析。

第五圖是以掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察本發明的一實施形態的97Ca-(3-x)Mg/xAl-MOF之微觀形貌。

第六圖是以掃描式電子顯微鏡觀察本發明的一實施形態的97Ca-(3-x)Mg/xAl-MOF在600°C煅燒後之捕碳劑之微觀形貌。

第七圖是本發明的一實施形態的不同鈣、鎂、鋁比例所組成之捕碳劑之二氧化碳捕獲量之測試圖。

第八圖，其為本發明的一實施形態的經不同溫度反應而成之

85Ca-7.5Mg/7.5Al-MOF-O之組成的捕碳劑來測試在複數次吸脫附循環下的二氧化碳捕獲量之曲線圖。

第九圖分別是以97Ca-3Mg-MOF-O與97Ca-2.5Mg/0.5Al-MOF-O組成之捕碳劑在複數次吸脫附循環下的二氧化碳捕獲量之曲線圖。

【實施方式】

【0011】 本案所提出之「中高溫捕碳劑及其製造方法」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，然而本案之實施並非可由下列實施例而被限制其實施型態，熟習本技藝之人士仍可依據除既揭露之實施例的精神推演出其他實施例，該等實施例皆當屬於本發明之範圍。

【0012】 本發明利用水熱合成法製備以鈣基為主，並混合具有鎂、鋁成份的有機金屬骨架 (Ca-Mg/Al-MOF)，利用其結構的多孔性與元素的均一分布，並透過不同成份及不同反應條件之調控來合成出具多孔性之氧化鈣基奈米材料捕獲劑 (Ca-Mg/Al-MOF-O)。在中高溫 (400-700°C) 下具高捕獲量、高穩定性等優異二氧化碳捕獲效能之鈣鎂鋁捕獲劑。

【0013】 第一圖是本發明的一實施形態的中高溫捕碳劑的製造方法的流程圖。首先，將配位基對苯二甲酸 (H₂BDC) 溶於二甲基乙醯胺 (DMA) 溶液，備製一有機溶液 (步驟S1)，再依需要加入不同劑量的硝酸鈣、硝酸鎂及硝酸鋁等金屬鹽至該有機溶液後，均勻攪拌至溶解，獲得一混合溶液。其中配位基與金屬鹽類的劑量比為1:1，且金屬鹽類中之鈣含量為75~97 mol%，鎂含量為1.5~12.5 mol%，鋁含量為0.5~12.5 mol% (即鈣+鎂+鋁=100) (步驟S2)。將此混合溶液加入熱壓釜 (autoclave) 內，於100~200

°C下反應12~48小時。將加熱的混合溶液降溫至常溫（步驟S3）後，再加入酒精以離心器進行複數次離心，然後進行烘乾，即可得到具有鈣鎂鋁金屬有機骨架（Ca-Mg/Al-MOF）的粉體（步驟S4）。最後，以200~600°C之溫度煨燒該粉體，來獲得做為捕碳劑之鈣鎂鋁金屬有機骨架氧化物（Ca-Mg/Al-MOF-O）（步驟S5）。

【0014】 根據上述步驟，調整鈣、鎂、鋁含量分別為97 mol%、2.5 mol%及0.5 mol%，即以97Ca-2.5Mg/0.5Al-MOF為組成來測試粉體合成之反應製備條件。請參閱第二圖，第二圖是本發明的一實施形態的鈣鎂鋁金屬有機骨架在不同反應時間下的X光繞射光譜分析圖。第二圖的橫軸是繞射角度，縱軸是強度。如第二圖所示，當反應溫度固定在120°C時，反應時間分別設定為8、12、18、48小時，其中在12、18、48小時的反應時間下，皆可獲得具相同晶相、良好結構之粉體。請參閱第三圖，第三圖是本發明的一實施形態的鈣鎂鋁金屬有機骨架在不同反應溫度下的X光繞射光譜分析圖。第三圖的橫軸是繞射角度，縱軸是強度。如第三圖所示，當反應時間固定在18小時，反應溫度分別為100°C、120°C以及200°C時，皆可生成具相同晶相、良好結構之粉體。

【0015】 第四圖是利用醋酸鈣來取代硝酸鈣製備本發明的一實施形態的捕碳劑，在不同溫度條件（(a) 80 °C、(b) 100°C、(c) 120°C、(d) 200°C）下合成85Ca-7.5Mg-7.5Al-MOF之X光繞射光譜分析。第四圖的橫軸是繞射角度，縱軸是強度。在本實施例中，除了以醋酸鈣來取代硝酸鈣之外，其餘步驟皆與前述製造方法相同，只是改變了熱壓釜內的反應溫度。由第四圖可知，即使金屬有機骨架中的鈣的來源改變，在100~200°C的溫度範圍內，

皆可生成具相同晶相、良好結構之粉體。

【0016】 請參閱第五圖及第六圖。第五圖及第六圖分別是以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察本發明的一實施形態的 $97\text{Ca}-(3-x)\text{Mg}/x\text{Al-MOF}$ 及以 600°C 煅燒後之捕碳劑之微觀形貌。第五及六圖中，左上 (a) 圖之 97-Ca-Mg-MOF 是鈣 $97\text{ mol}\%$ 、鎂 $3\text{mol}\%$ 之金屬有機骨架，因其不包含鋁，所以是用來做為本發明之對照。從第五圖可知， Ca-Mg/Al-MOF 粉體由具有明顯輪廓及平滑表面之 $200\sim 300\text{ nm}$ 大小之方形顆粒所組成，其中第五 (b) 圖之 $\text{C}_{97-2.5\text{M}/0.5\text{A-MOF}}$ (即鈣 $97\text{ mol}\%$ 、鎂 $2.5\text{ mol}\%$ 、鋁 $0.5\text{ mol}\%$ 之金屬有機骨架) 具有最均一之微觀形貌。從第六圖可知，煅燒後之粉體呈現分散圓形顆粒，直徑大小為 $40\sim 100\text{ nm}$ ，具有相當大的活性反應面積，有利於後續二氧化碳吸脫附反應。 600°C 煅燒後 $\text{C}_{97-2.5\text{M}/0.5\text{A-MOF-O}}$ 之捕碳劑如第六 (b) 圖所示，具有更小且更均勻的米顆粒均一分布的型態。

【0017】 請參閱第七圖，其為本發明的一實施形態的不同鈣、鎂、鋁比例所組成之捕碳劑之二氧化碳捕獲量之測試圖。第七圖的橫軸是時間 (分)，縱軸是吸附的二氧化碳 (克) /捕碳劑 (克) ($\text{g CO}_2/\text{g sorbent}$) 的重量百分比，即二氧化碳捕獲量 (wt%)。從第七圖可知，經由熱重量分析 (TGA)，當鈣含量為 $50\text{ mol}\%$ ，其二氧化碳捕獲量僅有 10% ，而當鈣含量為 $97\text{ mol}\%$ 時，則可達至 72% 之捕獲量，由此可發現二氧化碳捕獲量隨著鈣含量之增加而呈現上升趨勢，並可發現這些 Ca/Mg/Al-MOF-O 具有快速捕獲二氧化碳的能力。故當本發明之捕碳劑之鈣含量在 $75\text{ mol}\%$ 以上為佳， $85\text{ mol}\%$ 以上為較佳， $97\text{ mol}\%$ 為更佳。

【0018】 為了確認本發明在中高溫下之碳捕獲穩定度，需測試本發明

在不同溫度下的二氧化碳捕獲量之循環捕獲迴圈效果。故以特定組成之捕碳劑在高溫700°C之二氧化碳環境下進行吸附測試，然後在750°C之氮氣環境下除去二氧化碳，如此進行複數次，測試其循環捕獲迴圈效果。請參閱第八圖，其為本發明的一實施形態的經不同溫度反應而成之

85Ca-7.5Mg/7.5Al-MOF-O之組成的捕碳劑來測試在複數次吸脫附循環下的二氧化碳捕獲量之曲線圖。第八圖的橫軸是循環次數，縱軸是二氧化碳捕獲量 (wt%)。如第八圖所示，本發明之上述組成之捕碳劑在三種中溫度，即400°C、450°C及550°C的環境下，其二氧化碳捕獲量雖然逐漸降低，但其「穩定性」(即N次循環後的二氧化碳捕獲量/初始二氧化碳捕獲量)分別為54.4%、74.8%以及96.6%。從第八圖可知，當本發明在超過400°C的環境下，二氧化碳捕獲量的穩定性會急遽上昇，代表本發明適合在中高溫下捕碳。

【0019】 再者，為了確認本發明在重複使用下的劣化程度，需測試其循環捕獲迴圈效果。請再參閱第九圖，是以兩種組成之捕碳劑在複數次吸脫附循環下的二氧化碳捕獲量之曲線圖，第九圖的橫軸是時間(分)，縱軸是二氧化碳捕獲量 (wt%)。其中第九(a)圖是以97Ca-3Mg-MOF-O之組成來測試，進行30次的捕脫碳循環，在此不加鋁的捕碳劑中，當循環到第8次以後，二氧化碳捕獲量會逐漸下降，這是以往技術製成的捕碳劑常見的技術瓶頸。第九(b)圖是以本發明之97Ca-2.5Mg/0.5Al-MOF-O之組成來測試，進行30次的吸脫附循環，從圖中可發現即使經過30次循環，其二氧化碳捕獲量幾乎沒有降低(約原本91%的二氧化碳捕獲量)，又，雖然圖未顯示，但經過100次的二氧化碳吸脫附循環迴圈後，仍能保有原先77%之二氧化碳捕獲量，足見本發明良好的抗劣化功效。從第八圖及第九圖可知，本

發明利用金屬有機骨架製備之二氧化碳捕獲劑，利用其均勻元素分散特性置入抗劣化成分鎂、鋁，能有效提高使用效能以及中高溫（400-700°C）下捕獲劑之穩定度，使其經多次重複使用後依然不劣化，保持良好反應結構。

【0020】 請再參照下表一，其顯示各種鈣、鎂、鋁比例下的二氧化碳捕獲量及穩定性。除了本發明的捕碳劑之外，也包含先前技術中的捕碳劑。從表一可以看出，本發明的捕碳劑同時具有較高的二氧化碳捕獲量與穩定性。

【0021】 【表一】

含 Ca 比例 (%)	Mg/Al 比例	初始二氧化碳捕獲量 (wt%)	30 次循環後二氧化碳捕獲量 (wt%)	穩定性 (%)
85	1/0	61	58	95
85	5	48	47	98
85	1	37	35	94
85	0/1	40	39	97
97	1/0	72	43	59
97	5	71	68	95
97	2	68	63	91
97	1	65	60	92
97	0/1	60	47	78

【0022】 本發明實屬難能的創新發明，深具產業價值，援依法提出申請。此外，本發明可以由本領域技術人員做任何修改，但不脫離如所附申請專利範圍所要保護的範圍。

【0023】

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種捕碳劑，包括由75~97 mol%的鈣、1.5~12.5 mol%的鎂以及0.5~12.5 mol%的鋁的材料所構成之一金屬有機骨架（Metal-organic Framework；MOF）。
2. 如申請專利範圍第1項所述之捕碳劑，其中該金屬有機骨架係由85~97 mol%的鈣、1.5~7.5 mol%的鎂以及0.5~7.5 mol%的鋁的材料所構成。
3. 一種捕碳劑製造方法，其步驟包括：

將複數個金屬鹽溶於一有機溶液，獲得一混合溶液，其中該混合溶液包括75~97 mol%的鈣、1.5~12.5 mol%的鎂以及0.5~12.5 mol%的鋁，且鈣、鎂及鋁源自該複數個金屬鹽；

在加熱該混合溶液後，進行降溫以及烘乾，獲得具有一鈣鎂鋁金屬有機骨架（Ca-Mg-Al-MOF）之一粉體；以及

煅燒該粉體，獲得一捕碳劑。
4. 如申請專利範圍第3項所述之捕碳劑製造方法，其中該有機溶液是將配位基對苯二甲酸（H₂BDC）溶於二甲基乙醯胺（DMA）溶液而成，該複數個金屬鹽包括：一鈣鹽、一鎂鹽以及一鋁鹽，該鈣鹽為硝酸鈣及醋酸鈣其中之一，該鎂鹽為硝酸鎂，該鋁鹽為硝酸鋁。
5. 如申請專利範圍第3項所述之捕碳劑製造方法，其中前述加熱步驟更包括：加熱該混合溶液至100~200°C進行反應12~48小時後，進行降溫以及烘乾。
6. 如申請專利範圍第3項所述之捕碳劑製造方法，其中該金屬有機骨架

係由85~97 mol%的鈣、1.5~7.5 mol%的鎂以及0.5~7.5 mol%的鋁的材料所構成。

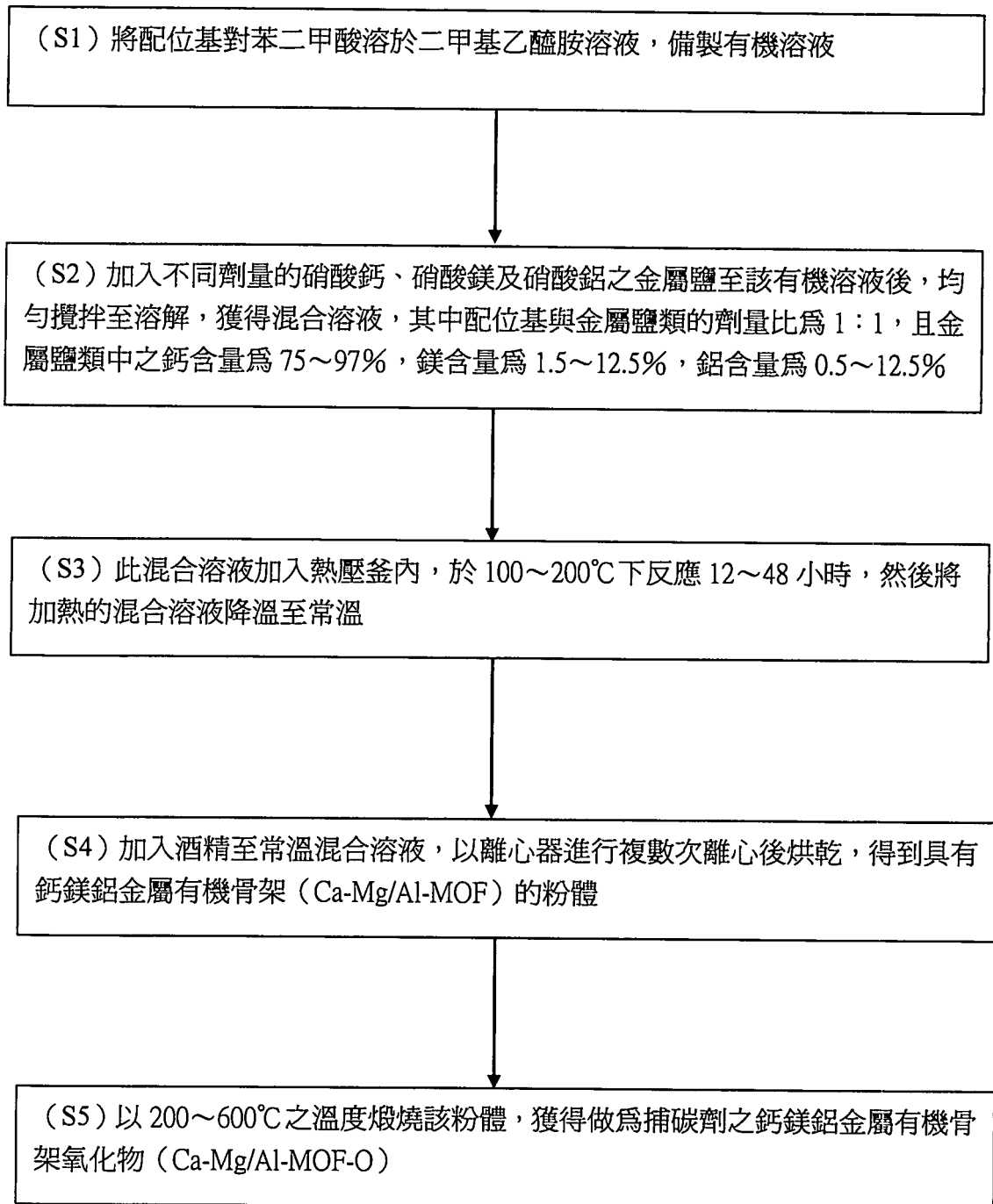
7. 如申請專利範圍第3項所述之捕碳劑製造方法，其中該粉體為200-300nm之顆粒，該捕碳劑為40-100nm之顆粒。

8. 如申請專利範圍第3項所述之捕碳劑製造方法，其中煅燒該粉體的一煅燒溫度為200~600°C。

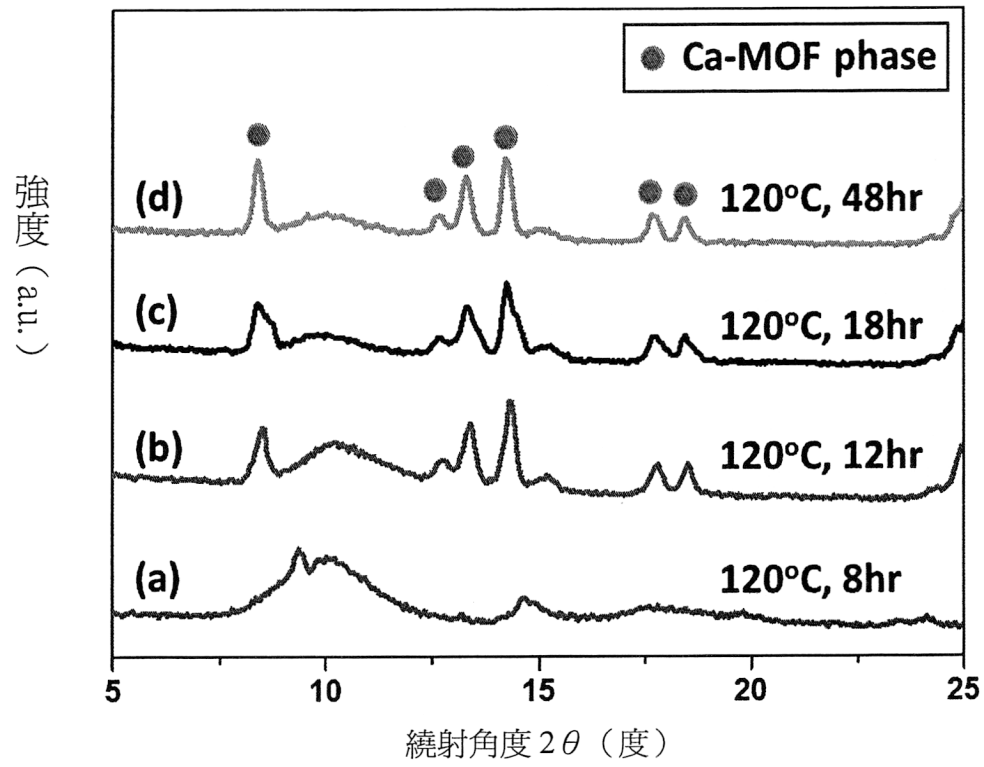
9. 一種捕碳金屬有機骨架，其係包括由75~97 mol%的鈣、1.5~12.5 mol%的鎂以及0.5~12.5 mol%的鋁的材料所製成。

10. 一種捕碳劑製造方法，其步驟包括：提供一金屬有機骨架，其中該金屬有機骨架係由75~97 mol%的鈣、1.5~12.5 mol%的鎂以及0.5~12.5 mol%的鋁的材料所構成。

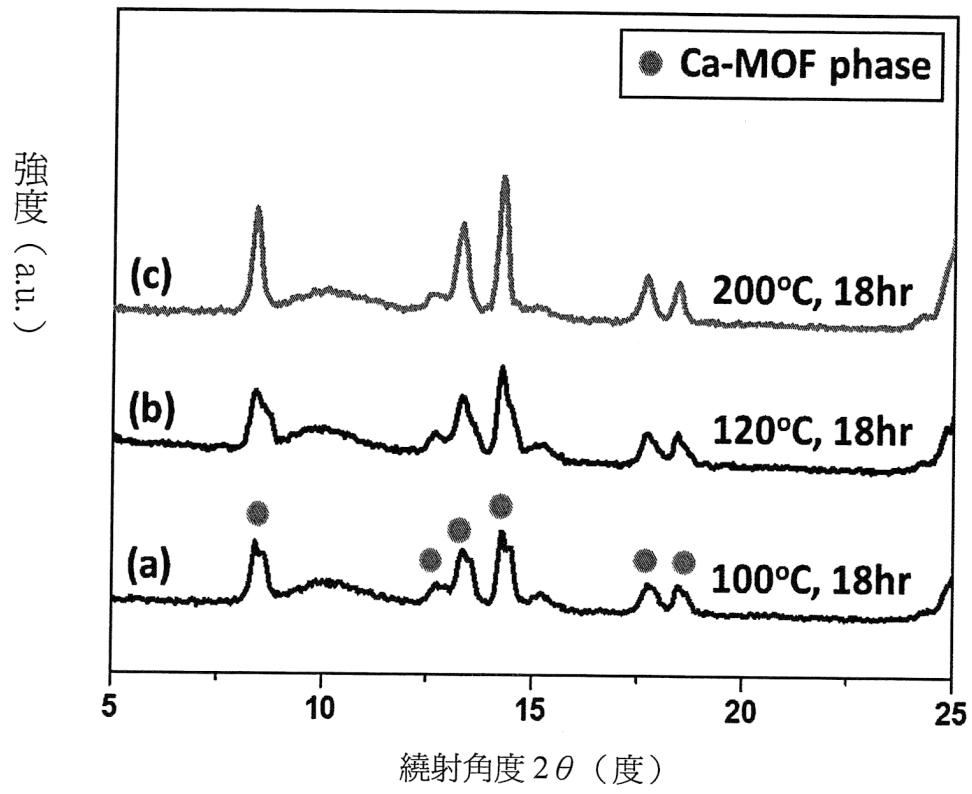
圖式



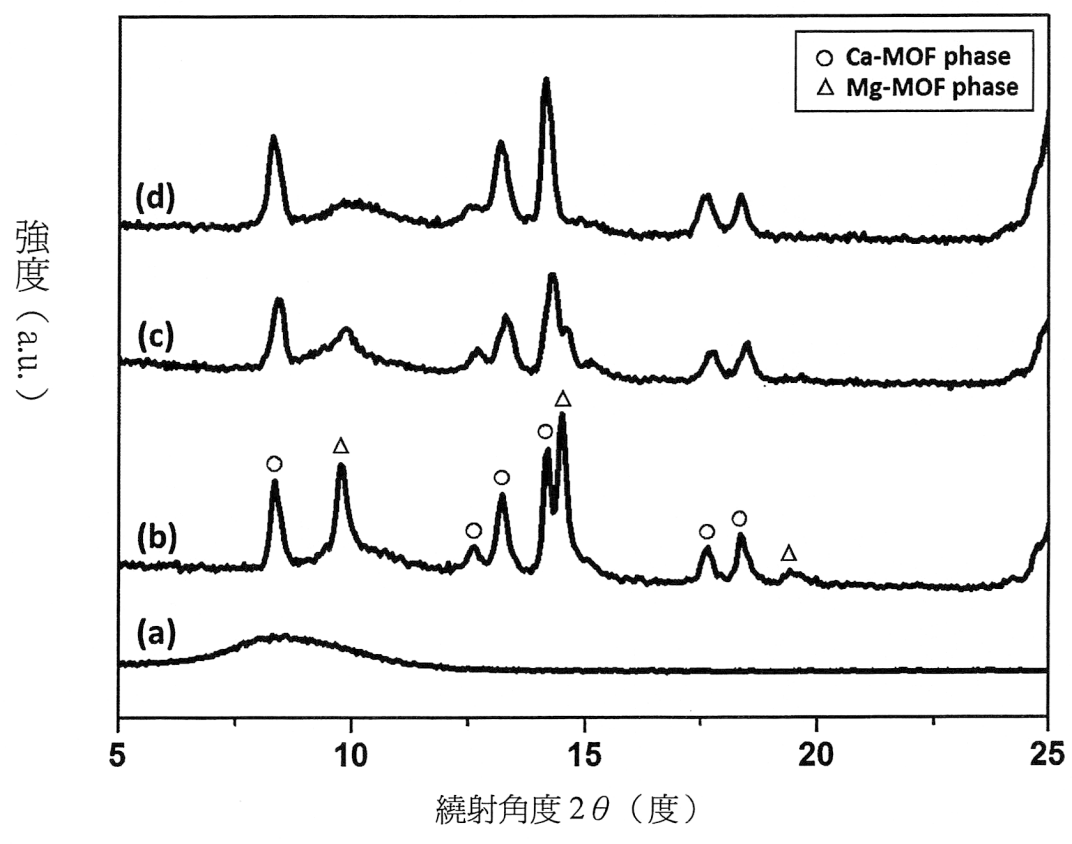
第一圖



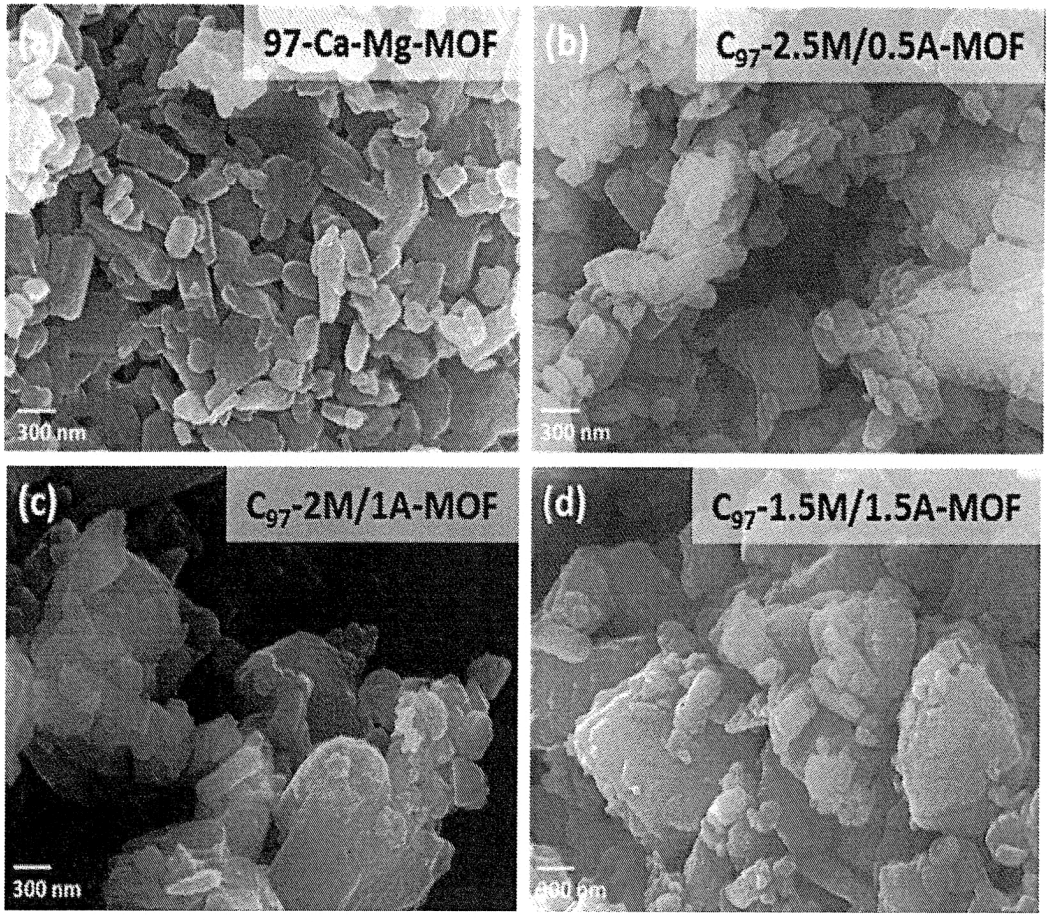
第二圖



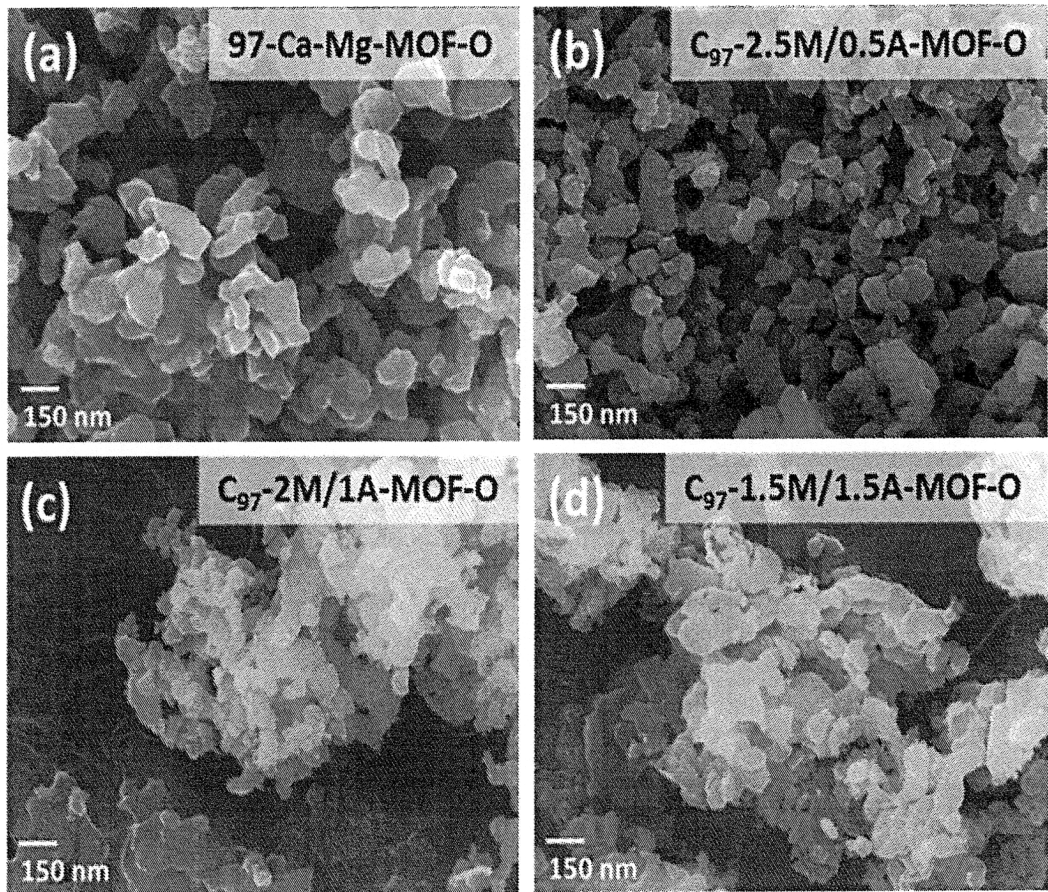
第三圖



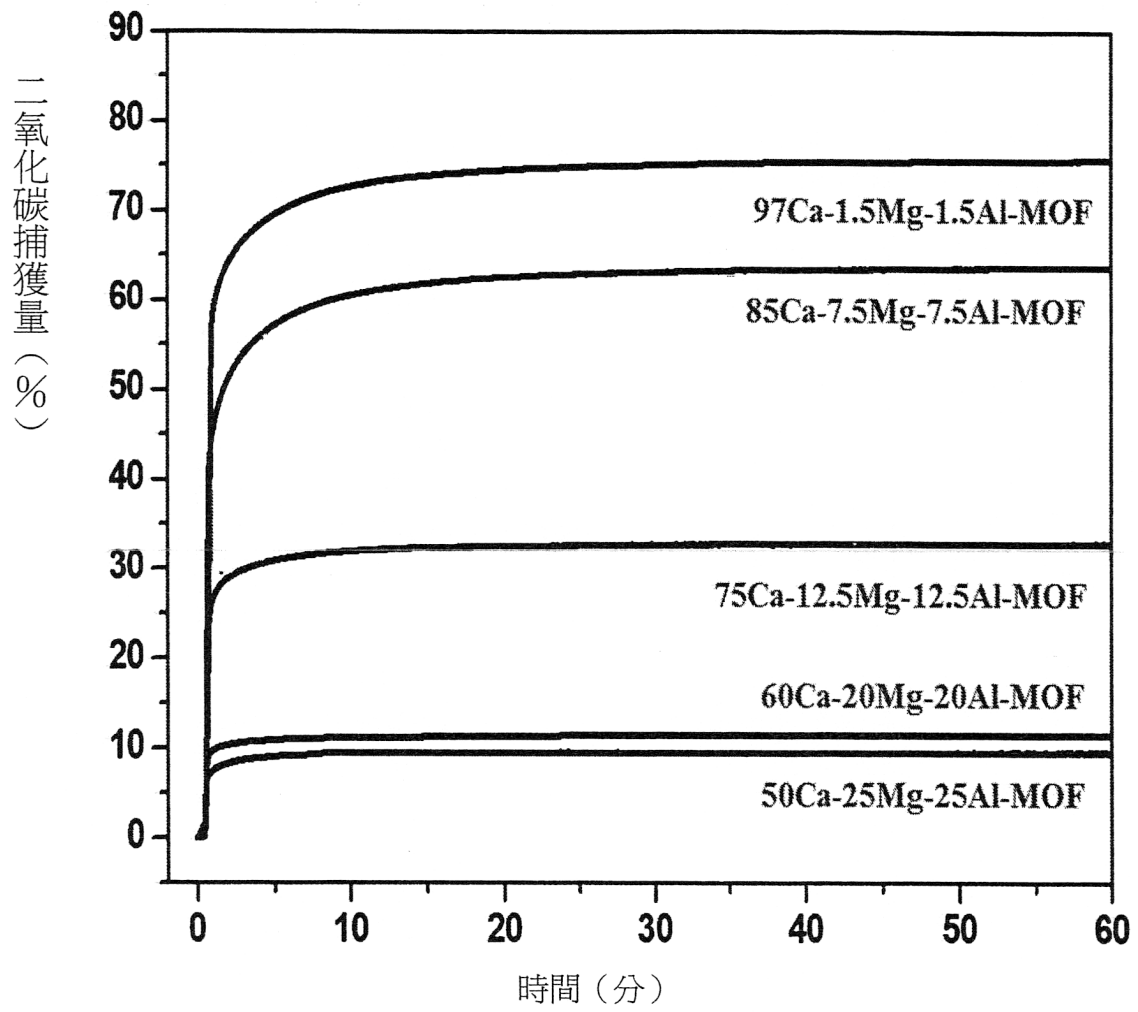
第四圖



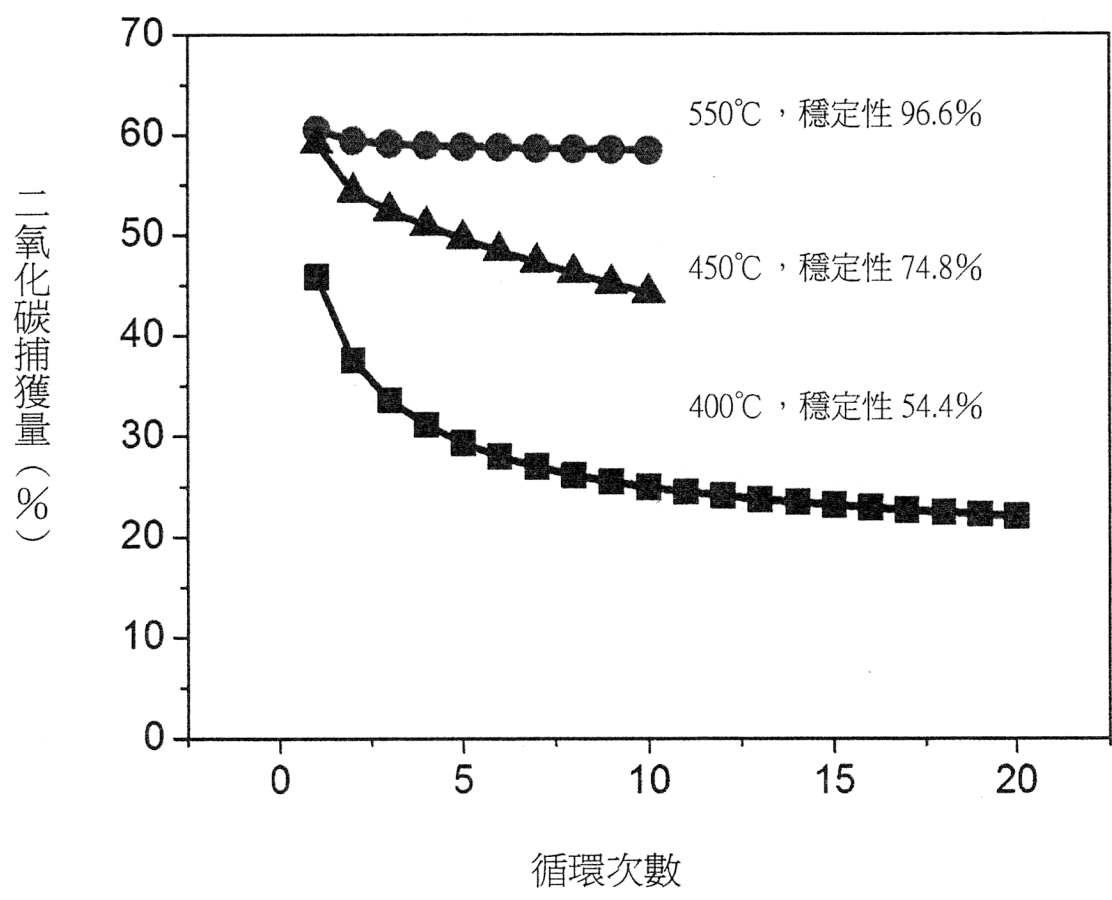
第五圖



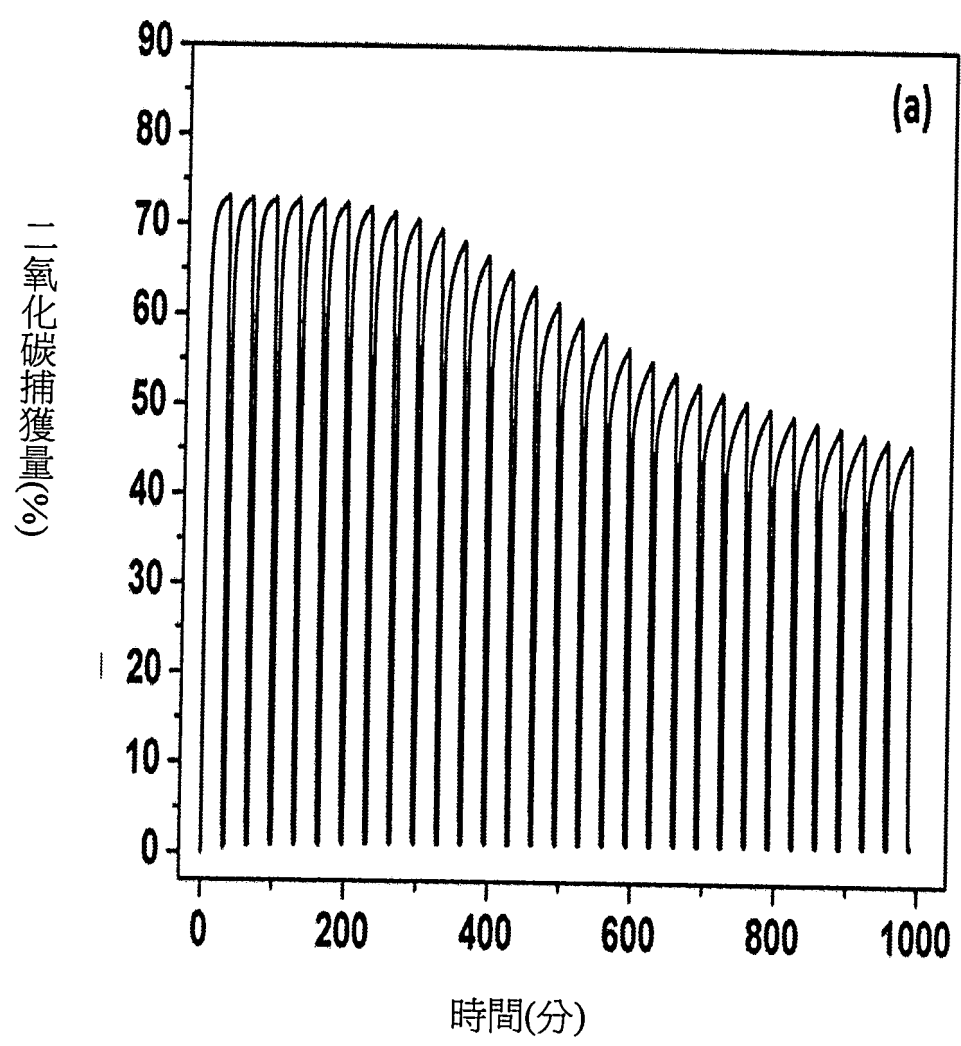
第六圖



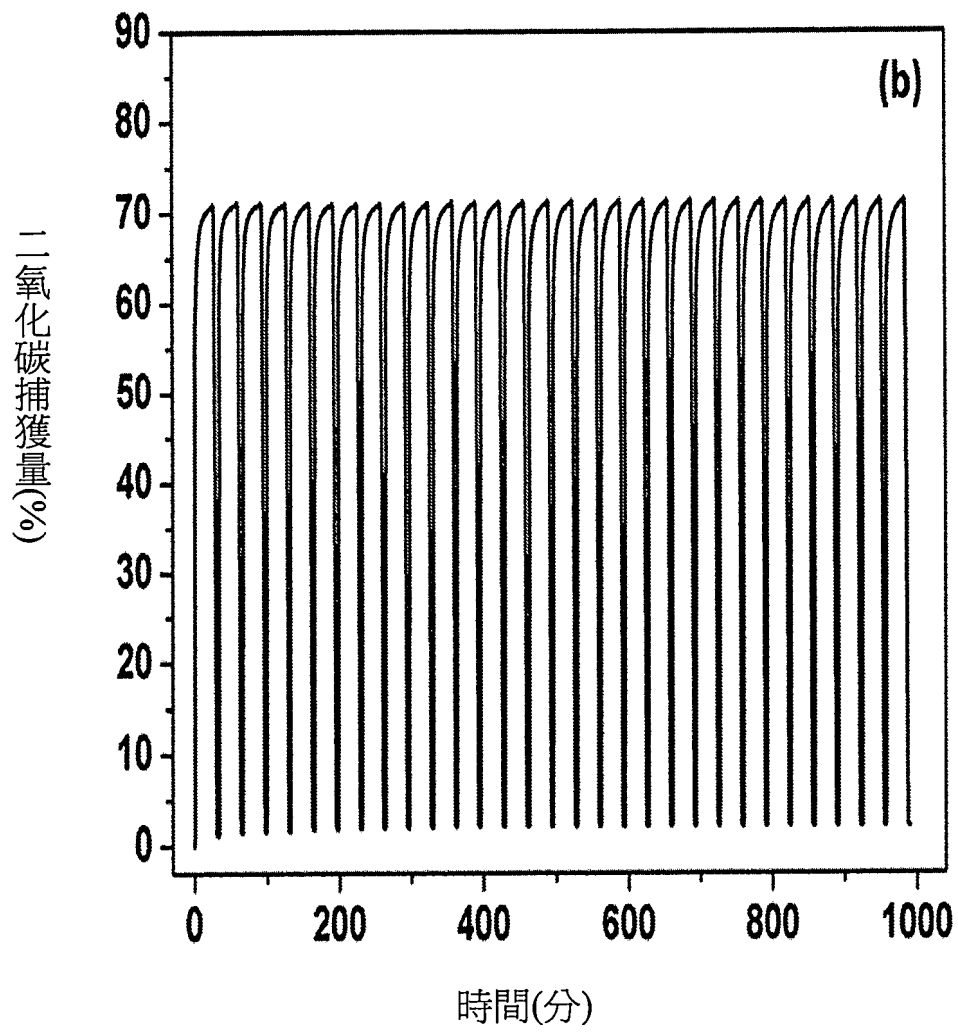
第七圖



第八圖



第九 (a) 圖



第九 (b) 圖