



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102036735 A

(43) 申请公布日 2011.04.27

(21) 申请号 200980118559.1

B01J 20/06 (2006.01)

(22) 申请日 2009.05.14

(30) 优先权数据

08/02892 2008.05.28 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.11.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/055838 2009.05.14

(87) PCT申请的公布数据

W02009/144143 FR 2009.12.03

(71) 申请人 罗地亚管理公司

地址 法国欧贝维利耶

(72) 发明人 V·哈勒 G·米格纳尼

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

B01D 53/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

处理气体以降低其二氧化碳含量的方法

(57) 摘要

本发明方法是处理气体以降低其二氧化碳含量的方法。其特征在于使该气体与至少一种稀土金属的化合物接触,从而将二氧化碳吸附在该化合物上并获得二氧化碳被贫化的气体。该化合物可以更特别地基于氧化物,并且该稀土金属可以尤其选自铈、镧或镨。

1. 处理气体以降低其二氧化碳含量的方法,其特征在于使该气体与至少一种稀土金属的化合物接触,从而将二氧化碳吸附在该化合物上并获得二氧化碳被贫化的气体。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于使用至少一种稀土金属的化合物,该化合物基于氧化物、羟基氧化物、硝酸盐或者碳酸盐。

3. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于使用基于选自铈、镧或镨的至少一种稀土金属的化合物。

4. 根据以上权利要求之一的方法,其特征在于使用至少一种稀土金属的化合物,该化合物还包含铈。

5. 根据以上权利要求之一的方法,其特征在于使用基于铈和至少一种选自镨和除铈以外的稀土金属的元素的化合物,该化合物的铈的含量为至少50质量%,更特别是至少70%。

6. 根据权利要求5的方法,其特征在于使用其中上述稀土金属是镧或镨的化合物。

7. 根据权利要求5或6的方法,其特征在于使用其中铈的含量为至少80%的化合物。

8. 根据以上权利要求之一的方法,其特征在于或者使用至少一种稀土金属的化合物,该化合物还含有镨,或者使用至少两种稀土金属的化合物,所述化合物为固溶体的形式。

9. 根据以上权利要求之一的方法,其特征在于使用基于上述元素的氧化物的化合物。

10. 根据以上权利要求之一的方法,其特征在于它包括将二氧化碳从至少一种稀土金属的化合物解吸的附加阶段,在该阶段结束时回收二氧化碳。

11. 根据权利要求10的方法,其特征在于通过使热气体通过所述化合物而进行该解吸阶段,该气体尤其是至多250°C的温度下的气体。

处理气体以降低其二氧化碳含量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及处理气体以降低其二氧化碳含量的方法。

背景技术

[0002] 已知二氧化碳 (CO₂) 是一种对温室效应有贡献的气体。出于生态原因,越来越需要限制其产生量。

[0003] 已经存在使得可以俘获气体中的 CO₂ 的方法,所述气体特别是工业装置例如燃气轮机或锅炉排放的废气。

[0004] 这些方法中的一些使用溶剂介质中的胺。这些方法的缺点是胺的高成本和在高温下它们的不稳定性。其它方法采用基于碱土金属例如钡或钙或者基于碱金属例如钾的无机材料。这些材料在俘获 CO₂ 方面是有效的,但是具有仅仅在高温下例如在高于 350°C 的温度下才能够将 CO₂ 释放的缺点。

[0005] 因而,需要如下的方法:其中用于俘获 CO₂ 的化合物是对温度稳定的,并且,优选地,能够在比已知方法低的温度下释放 CO₂。

发明内容

[0006] 本发明的主题是提供这样的化合物。

[0007] 以此为目的,本发明的用于处理气体以降低其二氧化碳含量的方法的特征在于使该气体与至少一种稀土金属的化合物接触,从而将二氧化碳吸附在该化合物上并获得二氧化碳被贫化的气体。

[0008] 稀土金属化合物的使用具有如下优点:它使得可以尤其在可低于 300°C 并且甚至至多 250°C 的温度下并且此外在比现有技术方法情况下窄的温度范围(也就是具有可小于 300°C 的大小的范围)内实现吸附的 CO₂ 的最大释放。

[0009] 通过阅读以下说明书以及用于对本发明进行举例说明的多种具体的但非限制性的实施例,本发明的其它特征、细节和优点将会变得更加明显。

[0010] 在本说明的下文中,术语“稀土金属”指的是选自元素周期表中原子序数在 57 和 71(含)之间的元素以及钷组成的组的元素。

[0011] 术语“比表面积”应当理解为通过根据标准 ASTM D 3663-78 的氮吸附确定的 B. E. T 比表面积,该标准由期刊“The Journal of the American Chemical Society, 60, 309(1938)”中记载的 Brunauer-Emmett-Teller 方法建立。

[0012] 此外,在其结束时给出表面积值的煅烧是在空气中的煅烧。此外,除非另外指明,对于给定的温度和时间长度所给出的比表面积值对应于在恒定的温度下在所给时间长度内的煅烧。

[0013] 本发明的主要特征是使用稀土金属化合物俘获或吸附待处理的气体中所含的 CO₂。该化合物可以基于氧化物、羟基氧化物、硝酸盐或者碳酸盐。

[0014] 应当注意,对于本说明书,当涉及稀土金属化合物时,术语“氧化物”应当理解为不

仅有氧化物的含义,而且还有碳酸化氧化物的含义,因为氧化物经常可以通过与空气的简单接触而碳酸化,并且它们也可以包含硝酸盐。在这种情况下,优选使该化合物经历第一再生热处理以便至少部分地从表面去除硝酸盐和碳酸盐。该处理可以通过在气流下(特别是空气流,该空气可以包含蒸气)在大于或者等于用于在 CO₂ 的储存后将材料再生的方法中使用的温度的温度下加热而进行。由于方法的经济性问题,该温度将尽可能低,通常低于 500℃,优选低于 300℃。

[0015] 根据本发明的一种优选实施方案,该化合物基于选自铈、镧或镨的至少一种稀土金属。该实施方案更特别地适用于该化合物是氧化物形式的情况。可以更特别地提及基于铈和镧的化合物,基于铈和镨的化合物,或者基于铈、镧和镨的化合物,这些元素更特别地在该化合物中仍然为氧化物形式。

[0016] 根据另一种实施方案,使用至少一种稀土金属的化合物,该化合物还包含锆。该化合物可以包含一种或者多种稀土金属。

[0017] 在该实施方案的范围内,特别可以提及基于铈和锆的化合物,基于铈、锆和镨的化合物,基于铈、锆和镧的化合物,或者基于铈、锆、镨和镧的化合物。

[0018] 在该实施方案中,该化合物可以更特别地基于提及的元素(铈、锆和其它稀土金属)的氧化物。

[0019] 通常,在基于铈和选自锆和稀土金属的至少一种其它元素的化合物的情况下,铈的比例可以特别是至少 50% 并且更特别是至少 70%, 该比例以铈氧化物 CeO₂ 当量相对于该化合物中以氧化物表示的铈和其它元素的总质量来表示。铈含量可以更特别地为至少 80%, 甚至至少 90%。

[0020] 以上所给的比例更特别地适用于在该化合物中铈和其它元素为氧化物形式的情况。

[0021] 这些比例可以更特别地适用于除了铈以外的稀土金属为镧和 / 或镨的情况。

[0022] 除铈以外的稀土金属或者锆的比例(按以上所述表示)通常为至少 0.5%, 更特别是至少 1%。

[0023] 根据另一种优选实施方案,在本发明的方法中,使用另外包含锆的至少一种稀土金属的化合物,或者至少两种稀土金属的化合物,该化合物以固溶体的形式存在。

[0024] 术语“固溶体”应当理解为化合物的 X 射线衍射图表明在化合物中存在单一的均匀相。例如,对于最富含铈的化合物,该相实际上对应于结晶二氧化铈 CeO₂ 的相,其晶胞参数相对于纯二氧化铈或多或少地偏移,从而反映了其它元素即锆或稀土金属掺入铈氧化物的晶格中并从而获得真正的固溶体。

[0025] 还有利的是使用基于铈、锆和任选的至少一种其它稀土金属的化合物,其中该化合物的表面的铈以及任选的该至少其它稀土金属的含量比该化合物中铈以及必要时的该至少其它稀土金属的平均含量高,相反,该同一化合物内部的铈以及必要时的该至少其它稀土金属的含量比该平均含量低。

[0026] 优选使用具有高比表面积(比表面积)的化合物。因而,可以使用具有至少 40m²/g, 更特别地至少 70m²/g 并且更特别地至少 100m²/g 的比表面积的化合物,这些表面积值适用于在其制备过程中已经过在至少等于 500℃ 的温度下的煅烧的化合物。

[0027] 下面将给出可以在本发明中使用的化合物的几个例子。

[0028] 因而,可以特别使用具有稳定化的比面积的铈氧化物。这应当理解为即使在暴露于高温后仍具有高的比面积的铈氧化物。

[0029] 因而可以提及专利申请 EP-A-153227、EP-A-153228、EP-A-239478、EP-A-275733 中记载的铈氧化物。这些氧化物在 350 至 450°C 的温度下煅烧例如 6 小时后可以具有至少 85m²/g,特别是至少 100m²/g 的表面积。

[0030] 还可以使用 EP-A-300 852 中记载的铈氧化物,其在 800°C 至 900°C 的温度下煅烧至少 2 小时后具有至少 15m²/g 的比表面积,或者 EP-A-388567 中记载的铈氧化物,其在 350°C 至 450°C 的温度下煅烧至少 2 小时后具有至少 190m²/g 的表面积,此外还在 800°C 至 900°C 的温度下煅烧相同时间后具有至少 15m²/g 的比表面积。以上段落中记载的氧化物可以有利益地在它们使用之前经过在 500°C 下的重新煅烧。

[0031] 作为同样具有高的比面积的有利的化合物,也可以使用基于铈氧化物和锆氧化物的组合物,特别是存在至少 1 的铈 / 锆原子比的组合物。

[0032] 因而可以提及 EP-A-207857 中记载的铈氧化物,其在最高达 900°C 的温度下具有大于 10m²/g 的比表面积。该氧化物可以特别具有 1 至 20% 的锆氧化物含量,该含量是相对于二氧化铈的重量。也可以提及基于铈氧化物和锆氧化物的组合物,其构成 EP-A-605274 的主题,并且其中锆为铈氧化物中的固溶体。该组合物可以在 800°C 下煅烧 6 小时后具有至少 30m²/g 的比表面积。

[0033] 作为载体,也可以使用如下类型的具有高比表面的组合物:其基于铈氧化物和锆氧化物和至少一种选自除铈以外的稀土金属的氧化物的氧化物。

[0034] 这样的组合物特别记载于 EP-A-906244 中。在该文献中,组合物具有至少 1 的铈 / 锆原子比和在 900°C 下煅烧 6 小时后至少 35m²/g 的比表面积。该表面积可以更特别地为至少 40m²/g。它可以更特别地为至少 45m²/g。这些组合物通过如下方法制备:其中制备液体介质中的混合物,该混合物包含铈化合物、锆化合物和稀土金属化合物,所述锆化合物可以特别是通过用硝酸侵蚀碳酸锆而获得的硝酸氧锆;将所述混合物加热;回收获得的沉淀并煅烧该沉淀。起始混合物使用锆溶液制备,该锆溶液使得在该溶液的酸-碱滴定过程中达到当量点所需的碱的量符合 OH⁻/Zr 摩尔比 ≤ 1.65 的条件。

[0035] 可以使用的化合物也可以是基于铈氧化物和锆氧化物的化合物,并且其中锆的比例可以最高达 50% 的质量比,该比例以锆氧化物相对于铈氧化物表示。该比例通常为至少 0.5%。该比例因而可以为 1 至 40%,特别是 1 至 20%,更特别是 1 至 10%。根据一种变化方案,该组合物可以另外包含锆。这种组合物记载于 FR 2729309 A1 中,并且在 400°C 下煅烧 6 小时后具有至少 10m²/g,优选至少 60m²/g 并且更特别是至少 80m²/g 的比表面积。

[0036] 关于以上记载的在化合物的表面和内部铈和稀土金属的浓度不同的基于铈、锆和任选的至少一种其它稀土金属的化合物,这样的产品可以通过以下方法获得:将基于铈、锆和必要时的稀土金属的化合物用包含铈化合物和任选的稀土金属化合物的溶液浸渍,所述基于铈、锆和必要时的稀土金属的化合物预先根据以上所述专利申请之一的教导制备。

[0037] 下面将说明本发明的一种具体实施方案,该方案使用基于铈氧化物和另一种稀土金属的至少一种氧化物的组合物,并且该方案具有比表面积特别高的特征,因为在 1000°C 下煅烧 5 小时后该比表面积为至少 20m²/g。

[0038] 该具体实施方案的组合物基本上由铈氧化物和稀土金属的一种或多种氧化物组

成。

[0039] 术语“基本上由...组成”应当理解为所考虑的这些组合物仅包含上述元素即铈和其它稀土金属的氧化物,并且它们不包含能够对该组合物的比表面积稳定性具有正面影响的其它元素(例如特别是锆)的氧化物。另一方面,该组合物可以包含可来自于特别是其制备过程,例如来自于使用的原料或起始反应物的元素,例如杂质。

[0040] 该稀土金属可以更特别地为钇、钆、镧或铈。根据一种变化方案,镧和铈组合地存在于该组合物中。

[0041] 该稀土金属氧化物的含量通常为至多 25 质量%,优选当稀土金属为镧时,更特别是至多 20 质量%,并且优选至多 15 质量%。最小含量是不关键的,但是它通常为至少 1 质量%,更特别是至少 2 质量%,并且优选至少 5 质量%。该含量以稀土金属的氧化物相对于整个组合物的质量表示。

[0042] 本发明的该具体实施方案的组合物可以另外具有在 1000°C 下煅烧 5 小时后至少 22m²/g 的比表面积。更一般地说,在相同的煅烧条件下可以获得至少约 25m²/g 的值。

[0043] 本发明的该具体实施方案的组合物的比表面积即使在更高的温度下也仍然可以保持高的值。因而,在 1100°C 下煅烧 5 小时后,这些表面积可以为至少 10m²/g,更特别地为至少 14m²/g。

[0044] 最后,该实施方案的组合物可以在 900°C 下煅烧 5 小时后具有至少 30m²/g 的比表面积。更一般地说,在相同的煅烧条件下可以获得至少约 35m²/g 的值。

[0045] 下面将说明这些组合物的具体制备方法。

[0046] 该方法的特征在于它包含下列阶段:

[0047] - 形成包含铈化合物的液体介质;

[0048] - 将该介质在至少 100°C 的温度下加热;

[0049] - 将在上一阶段结束时获得的沉淀与液体介质分离,向其中加入另一稀土金属的化合物并形成另一液体介质;

[0050] - 将如此获得的介质在至少 100°C 的温度下加热;

[0051] - 使得上一加热操作结束时获得的反应介质的 pH 值为碱性;

[0052] - 将上一阶段产生的沉淀分离并煅烧。

[0053] 该方法的第一阶段因而在于形成包含铈化合物的液体介质。

[0054] 该液体介质通常是水。

[0055] 该铈化合物优选选自可溶化合物。它可以特别是有有机或无机酸盐,例如硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、氯化物或硝酸铈铵。

[0056] 优选地,使用硝酸高铈。有利的是使用纯度为至少 99.5%、更特别地为至少 99.9% 的盐。硝酸高铈水溶液可以例如通过硝酸与水合二氧化铈的反应获得,所述水合二氧化铈常规地通过铈盐例如硝酸铈的溶液与氨水溶液在过氧化氢的存在下的反应制备。也可以优选使用根据文献 FR-A-2 570 087 中记载的硝酸铈溶液的电解氧化法获得的硝酸高铈溶液,它在此构成有利的原料。

[0057] 在此应当注意,铈盐的水溶液可以具有可通过加入碱或者酸而调节的一定的初始游离酸度。然而,尽可能使用实际具有上述一定的游离酸度的铈盐的初始溶液,而不是使用将或多或少强制地预先中和的溶液。该中和可以通过向上述混合物中加入碱性化合物而进

行,从而限制该酸度。该碱性化合物可以为例如氨水溶液或者碱金属(钠、钾等)氢氧化物的溶液,但是优选为氨水溶液。

[0058] 最后应当注意,当起始混合物包含基本上为 III 形式的铈时,优选的是在该方法的过程中使用氧化剂,例如过氧化氢。

[0059] 也可以使用溶胶作为起始的铈化合物。术语“溶胶”指的是由胶体尺度(即在约 1nm 和约 500nm 之间的尺度)的基于铈化合物(该化合物通常为铈氧化物和/或水合铈氧化物)的细固体颗粒组成的任何体系,该颗粒悬浮于含水液相中,所述颗粒还可以任选地包含残留量的键合或吸附的离子,例如硝酸根、乙酸根、氯根或铵。应当注意,在这样的溶胶中,铈可以完全以胶体形式存在,或者同时以离子形式和胶体形式存在。

[0060] 该混合物可以无区别地或者由初始为固态的化合物获得——该化合物将随后加入例如水中,或者直接由这些化合物的溶液获得。

[0061] 该方法的第二阶段在于将上一阶段中制备的介质在至少 100°C 的温度下加热。

[0062] 该介质的加热温度通常为 100°C 至 150°C,更特别地为 110°C 至 130°C。该加热操作可以通过将液体介质加入封闭腔(高压釜类型的封闭反应器)中而进行。在以上所给的温度条件下并且在含水介质中,作为举例说明可以具体指出,该封闭反应器中的压力可以在大于 1bar (10^5Pa) 的值和 165bar ($1.65 \times 10^7\text{Pa}$) 之间变化,优选在 5bar ($5 \times 10^5\text{Pa}$) 和 165bar ($1.65 \times 10^7\text{Pa}$) 之间变化。对于 100°C 附近的温度,也可以在开放反应器中进行加热。

[0063] 该加热可以或者在空气中或者在惰性气体(优选氮气)气氛中进行。

[0064] 加热的时间长度可以在宽的范围变化,例如 30 分钟至 48 小时,优选 1 至 5 小时。类似地,温度升高的速度不关键,因而可以通过将介质加热例如 30 分钟至 4 小时而达到设定的反应温度,这些值完全是作为举例给出的。

[0065] 在加热结束时获得沉淀,将该沉淀通过任何合适的手段与液体介质分离,例如通过提取含水母液。将其它稀土金属的化合物加入如此分离的沉淀中,形成第二液体介质。

[0066] 该稀土金属化合物可以与该方法的第一阶段中使用的铈化合物是相同种类。以上对于该化合物的所述内容因而在此适用于该稀土金属化合物,该稀土金属化合物可以更特别地选自硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、氯化物。

[0067] 在该方法的另一阶段,将第二液体介质在至少 100°C 的温度下加热。

[0068] 同样,以上对于该第一加热操作的所述内容在此同样适用于该第二加热操作。

[0069] 在该第二加热操作结束时,使得获得的反应介质的 pH 值为碱性。为此,将碱性化合物加入反应介质中。作为碱或者碱性化合物,可以使用氢氧化物类型的产品。可以提及碱金属或碱土金属的氢氧化物。也可以使用仲胺、叔胺或季胺。然而,在胺和氨水降低被碱金属或碱土金属阳离子污染的风险方面,胺和氨水可以是优选的。也可以提及脲。碱性化合物可以更特别地以溶液的形式使用。

[0070] 该介质达到的 pH 值可以更特别地为 8 至 10,更特别是 8 至 9。

[0071] 在该方法的最后阶段,随后将回收的沉淀煅烧。该煅烧使得可以发展所形成的产物的结晶度,它也可以根据对于本发明的该具体实施方案的组合物随后拟使用的温度进行调整和/或选择,此时要同时考虑如下事实:该产物的比表面积随着使用的煅烧温度的升高而降低。这样的煅烧通常在空气中进行,但是非常明显不将例如惰性气体或受控气氛(氧化性或还原性)中进行的煅烧排除在外。

[0072] 在实践中,煅烧温度通常限于 300°C 和 1000°C 的值的范围内。

[0073] 本发明的方法可以用于包含 CO₂ 的任何类型的气体的处理。

[0074] 这可以是例如由工业装置例如锅炉或燃气轮机产生的气体,在所述装置中将烃、煤或者任何产生 CO₂ 的燃料燃烧。这也可以是由石化精炼过程产生的气体,例如由催化裂化单元产生的气体,或者由水泥厂产生的气体。最后,本发明的方法也可以用于家用装置(例如气体或燃料锅炉)产生的气体。

[0075] 这些气体可以包含例如 50% 至 80% 的氮气、5% 至 20% 的二氧化碳 (CO₂)、2% 至 10% 的氧气 (O₂) 和任选的其它杂质,例如 SO_x、NO_x、灰尘或其它颗粒。这些气体可以具有从环境温度(即 15°C 至 25°C)到 850°C 的温度,特别是 40°C 至 500°C,这些温度是非限制性的并且纯粹作为举例说明而给出。

[0076] 以已知的方式,可以使气体经过预处理以去除杂质,例如 SO_x、NO_x、灰尘或其它颗粒,或者降低它们的量。

[0077] 气体的处理通过使气体与上述稀土金属化合物接触而进行。该接触操作可以在特别为该操作提供的反应器中或者在换热器或压缩机中或任选地在气体通过的装置的任何其它设备中进行。

[0078] 该化合物必须已成形。

[0079] 它可以为例如挤出形式或者珠形式。成形的化合物可以另外包含粘结剂。该粘结剂选自在挤出技术中通常使用的那些,例如二氧化硅、氧化铝、勃姆石、粘土、硅酸盐、铝硅酸盐、硫酸钛、陶瓷纤维。这些粘结剂以通常使用的比例存在,即最高达约 30 重量%,更特别是最多约 15 重量%。

[0080] 该化合物也可以是陶瓷或金属基材上或者反应器内件(壁、分配器板)上或者换热器、压缩机或待处理气体可通过的任何设备的内件上的涂层(coating)的形式。

[0081] 在使待处理气体与基于稀土金属的化合物接触的过程中,气体的 CO₂ 吸附在该化合物上,从而回收 CO₂ 被贫化的气体。

[0082] 本发明的方法可以包括将二氧化碳从稀土金属化合物解吸的附加阶段,在该阶段结束时回收二氧化碳。该解吸可以通过使热气体通过该化合物而进行。该气体可以是例如天然气或者空气。

[0083] 该热气体的温度是使得 CO₂ 可以有效解吸的温度。本发明的一个重要优点是该气体的温度可以相对较低。该气体的温度可以特别为至多 350°C,更特别是至多 300°C,更特别是至多 250°C。

具体实施方式

[0084] 下面将给出实施例。

[0085] 实施例 1

[0086] 该实施例涉及可用于本发明方法中的基于稀土金属的化合物的制备。

[0087] 制备了四种化合物,下表 1 中给出了其组成。

[0088] 表 1

[0089]

化合物	CeO ₂ (wt%)	La ₂ O ₃ (wt%)	ZrO ₂ (wt%)	Pr ₆ O ₁₁ (wt%)	SBET ⁽¹⁾ (m ² /g)
实施例 1-A	90	0	5	5	70
实施例 1-B	80	3	10	7	45
实施例 1-C	90	5	0	5	73
实施例 1-D	86	4	10	0	73

[0090] (1) 这是在实施例中所给的制备结束时组合物的比表面积。

[0091] 下面给出各种化合物的制备。

[0092] 实施例 1-A

[0093] 该实施例说明了式 CeO₂-ZrO₂-Pr₆O₁₁ 的混合氧化物的制备,它具有表 1 中的组成并且通过上述 EP-A-906244 中所述类型的方法获得,可以参见该文献。

[0094] 将硝酸高铈溶液(根据文献 FR-A-2 570 087 获得)(通过加入 NH₄OH 预先中和,以使得 $r = -0.22$)、硝酸镨溶液和硝酸氧镨溶液(满足 OH⁻/Zr 摩尔比 = 1.17 的条件)以产生上述混合氧化物所需的化学计量比混合。

[0095] r 表示下式定义的铈溶液的中和程度:

$$[0096] \quad r = \frac{n3 - n2}{n1}$$

[0097] 其中 $n1$ 表示中和后溶液中存在的 Ce(IV) 的总摩尔数, $n2$ 表示将铈(IV) 盐水溶液贡献的初始游离酸度中和所实际需要的 OH⁻ 离子的摩尔数, $n3$ 表示通过加入碱而贡献的 OH⁻ 离子的总摩尔数。

[0098] 摩尔比 OH⁻/Zr 对应于在硝酸氧镨溶液的酸碱滴定过程中为了达到当量点所需添加的碱的量。

[0099] 随后将该混合物的浓度(以多种元素的氧化物表示)调整到 80g/l。然后使该混合物达到 150°C,持续 4 小时。

[0100] 然后将氨水溶液加入反应介质中,使得 pH 值大于 8.5。使如此获得的反应介质回流 2 小时。在沉降然后提取后,将固体产物再悬浮并将如此获得的介质在 100°C 处理 1 小时。然而将产物过滤出来,然后在 700°C 下在空气中煅烧 2 小时。

[0101] 实施例 1-B

[0102] 该实施例说明具有表 1 中的组成的式 CeO₂-ZrO₂-La₂O₃-Pr₆O₁₁ 的混合氧化物的制备。

[0103] 操作方式与实施例 1-A 相同,另外将硝酸镧与其它前体加入。最终的煅烧在 850°C 下进行 2 小时。

[0104] 实施例 1-C

[0105] 该实施例说明具有表 1 中的组成的式 CeO₂-La₂O₃-Pr₆O₁₁ 的混合氧化物的制备。

[0106] 将包含 90 摩尔%的铈(IV) 离子并包含 50g CeO₂ 的硝酸高铈溶液 201.6ml 用 5.7ml 25%的氨水溶液中和,然后用 792.7ml 纯水稀释。然后将该溶液在 100°C 下加热 0.5 小时。在去除含水母液后,将包含 2.63g La₂O₃ 的硝酸镧溶液 6.1ml 和包含 2.63g Pr₆O₁₁ 的

硝酸镨溶液 5.3ml 加入该介质中。加入纯水以使得溶液的总体积为 1 升。然后将该溶液在 120℃ 下加热 2 小时。在将该溶液冷却到 85℃ 后,在搅拌下加入 25% 的氨水溶液以将 pH 值调整至 8.5。将获得的悬浮液通过真空吸滤器过滤,以获得沉淀。将沉淀在空气中在 300℃ 下煅烧 10 小时,然后在 700℃ 下煅烧 2 小时。

[0107] 实施例 1-D

[0108] 该实施例说明具有表 1 中的组成的式 $CeO_2-ZrO_2-La_2O_3$ 的混合氧化物的制备。

[0109] 操作方式与实施例 1-A 相同,加入硝酸镧来替代硝酸镨。

[0110] 对比实施例 2

[0111] 该实施例涉及已知用于储存 CO_2 的包含碱土金属元素的化合物的制备。将包含 4.10g 硝酸钡 (Prolabo Rectapur 99%) 和 17.5g 去离子水的溶液在 80℃ 下在装有磁力搅拌棒的烧杯中加热。

[0112] 将 15.69g 氧化铝用该溶液在 80℃ 下浸渍,所述氧化铝通过将勃姆石凝胶 (Sasol Pural SB1) 在 850℃ 下在空气中煅烧 2 小时而获得。

[0113] 然后将浸渍的氧化铝在 100℃ 下干燥 3 小时。使用相同量的硝酸钡溶液将该程序重复第二次。将如此获得的氧化铝在 100℃ 下干燥 3 小时。将获得的粉末在空气中在 500℃ 下煅烧 2 小时。

[0114] 如此获得的化合物 2-E 包含 80 重量%的氧化铝和 20 重量%的氧化钡 BaO。它具有 $81m^2/g$ 的比表面积。

[0115] 实施例 3

[0116] 该实施例给出了以上实施例的多种化合物上吸附的 CO_2 的释放温度的对比。

[0117] CO_2 的吸附在以下条件下进行。然后将在空气中包含 10% 的 CO_2 的合成气以 1L/h 的流速在环境温度下在 10g 的每一种化合物 1-A 至 2-E 上通过 1 小时。

[0118] 使用热重分析 (TGA) 技术进行该温度测量,该技术在于将精确称量的以上实施例的每种化合物约 20mg 在流速为 30ml/min 的合成气流下加热。在环境温度和 700℃ 之间以 $10^\circ C/min$ 的升温速率进行升温,这导致 CO_2 的释放以及 CO_2 在设备出口的气体中的排放。通过质谱确定排出该设备的气体中 CO_2 的含量。

[0119] 在下表 2 中对比了 CO_2 的离开温度的窗口,其特征在于 CO_2 开始排出的最小温度和 CO_2 的停止排出的最终温度。 CO_2 在这两个温度之间连续地排出。也提到了称为最大温度的温度,它对应于最多的 CO_2 排出时的温度。

[0120] 表 2

[0121]

化合物	最小温度 (°C)	最终温度 (°C)	最大温度 (°C)
1-A	50	240	120
1-B	50	220	100
1-C	50	250	100
1-D	50	240	120
2-E, 对比	80	630	240

[0122] 已发现,包含铈以及任选的锆、镧和 / 或镨的本发明化合物 (1-A 至 1-D) 得到在更窄的温度范围内 (通常为 50 至 250°C) 的 CO₂ 释放,而对比化合物 (2-E) 得到在更宽的窗口 (特别是最高达 630°C) 内的 CO₂ 释放。与化合物 2-E 的 240°C 相比,化合物 1-A 至 1-D 的 CO₂ 最大释放温度 (100 至 120°C) 也更低。