

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6521299号  
(P6521299)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>B O 1 J</b>	<b>20/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	20/08	C
<b>B O 1 J</b>	<b>20/28</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	20/28	Z
<b>C O 1 F</b>	<b>7/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 1 F	7/02	G
<b>C O 4 B</b>	<b>38/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B	38/06	D

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-65096 (P2015-65096)	(73) 特許権者	000173809
(22) 出願日	平成27年3月26日(2015.3.26)		一般財団法人電力中央研究所
(65) 公開番号	特開2016-34633 (P2016-34633A)		東京都千代田区大手町1丁目6番1号
(43) 公開日	平成28年3月17日(2016.3.17)	(74) 代理人	100101236
審査請求日	平成30年3月22日(2018.3.22)		弁理士 栗原 浩之
(31) 優先権主張番号	特願2014-158056 (P2014-158056)	(72) 発明者	小林 誠
(32) 優先日	平成26年8月1日(2014.8.1)		神奈川県横須賀市長坂2-6-1 一般財
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		団法人電力中央研究所 エネルギー技術研
			究所内
		審査官	駒木 亮一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化物吸収剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハロゲン化物を除去可能なアルミン酸ナトリウムを含有する多孔質化したハロゲン化物吸収剤であって、

複数の細孔径で、細孔量が多くなるピークが存在する多孔体とし、

細孔径の細孔量が多くなるピークは、

2 μmから20 μmの間の細孔径での第1ピークと、

0.1 μmから1.0 μmの間の細孔径での第2ピークとが存在している

ことを特徴とするハロゲン化物吸収剤。

【請求項2】

ハロゲン化物を除去可能なアルミン酸ナトリウムを含有する多孔質化したハロゲン化物吸収剤であって、

複数の細孔径で、細孔量が多くなるピークが存在する多孔体とし、

細孔径の細孔量が多くなるピークは、

2 μmから20 μmの間の細孔径での第1ピークと、

0.02 μmから1.8 μmの間の細孔径での第2ピークとが存在している

ことを特徴とするハロゲン化物吸収剤。

【請求項3】

請求項2に記載のハロゲン化物吸収剤において、

前記第2ピークは、0.3 μmから1.8 μmの間の細孔径である

10

20

ことを特徴とするハロゲン化物吸収剤。

【請求項4】

ハロゲン化物を除去可能なアルミン酸ナトリウムを含有する多孔質化したハロゲン化物吸収剤であって、

複数の細孔径で、細孔量が多くなるピークが存在する多孔体とし、  
細孔径の細孔量が多くなるピークは、

2 μmから20 μmの間の細孔径での第1ピークと、

0.3 μmから1.8 μmの間の細孔径での第2ピークと、

0.02 μmから0.2 μmの間の細孔径での第3ピークとが存在している

ことを特徴とするハロゲン化物吸収剤。

10

【請求項5】

請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のハロゲン化物吸収剤において、  
アルミン酸ナトリウムの粉体、成形助剤、気孔形成剤が原料とされて成形されている  
ことを特徴とするハロゲン化物吸収剤。

【請求項6】

請求項4に記載のハロゲン化物吸収剤において、

アルミン酸ナトリウムの粉体、複数種類の成形助剤、気孔形成剤が原料とされて成形さ  
れている

ことを特徴とするハロゲン化物吸収剤。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロゲン化物吸収剤に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、資源の有効利用や廃棄物の減量化が求められており、バイオマスや廃棄物から製造した原料ガスを発電機器（燃料電池やガスタービン、ガスエンジン等）の燃料ガスとすることが考えられている。バイオマスや廃棄物から製造した原料ガスには腐食性の高い不純物として、塩化水素やフッ化水素等のハロゲン化物が含まれているため、燃料電池やガスタービン、ガスエンジン等の発電機器の燃料ガスとして用いるには、事前に不純物を除去する必要がある。

30

【0003】

ガス中のハロゲン化物を除去する技術として、アルカリ性の固体物質との化学反応を利用した乾式の不純物除去システムが考えられ、アルミン酸ナトリウムを含む吸収剤を用いることが従来から行われている。アルミン酸ナトリウムは本来水溶性である上に、乾燥された固体の状態でも空気中で吸湿して液状化する潮解性を有しているため元来成形し難い材料であったため、熱をかけて焼結させる過程でアルミン酸ナトリウムを生成する原料、例えば、炭酸ナトリウムとアルミナゾルの混合物を原料として使い、高温で焼成することによりアルミン酸ナトリウムを合成することで製造されていた（例えば、特許文献1）。

【0004】

40

ハロゲン化物を除去するための吸収剤として、細孔分布が除去性能を大きく左右することが知られている。即ち、ハロゲン化物が吸収されると吸収剤には体積変化が生じるため、細孔がたとえば0.1 μm以下の細孔のみからなる場合には、その小さい細孔が、塩化水素等のハロゲン化物とアルミン酸ナトリウムの反応時に生ずる体積変化により閉塞してハロゲン化物の除去性能が低下する虞があった。

【0005】

炭酸ナトリウムとアルミナゾルの混合物を原料として用いてアルミン酸ナトリウムを合成した吸収剤は、焼結時に炭酸ガスが放出されて非常に微細な細孔が形成されるため初期の性能が高いが、細孔の分布に対しては考慮されていないため上述の細孔閉塞が起きて吸収剤内部に未反応のアルミン酸ナトリウムが残る恐れがあり、ハロゲン化物吸収剤の性能

50

を向上させる余地が残されているのが現状の技術であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第3571219号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記状況に鑑みてなされたもので、ハロゲン化物が吸収されて体積変化が生じても、ハロゲン化物の吸収性能の低下を抑制することができるハロゲン化物吸収剤を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するための請求項1に係る本発明のハロゲン化物吸収剤は、ハロゲン化物を除去可能なアルミン酸ナトリウムを含有する多孔質化したハロゲン化物吸収剤であって、複数の細孔径で、細孔量が多くなるピークが存在する多孔体とし、細孔径の細孔量が多くなるピークは、 $2\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の間の細孔径での第1ピークと、 $0.1\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ の間の細孔径での第2ピークとが存在していることを特徴とする。つまり、細孔量の分布が複数の細孔径のところでピークを有する、いわゆる多元細孔分布となっている多孔体としたことを特徴とする。

20

【0009】

請求項1に係る本発明では、複数の細孔径で細孔量が多くなるピークが存在しているため、ハロゲン化物が吸収されて体積変化（膨張・収縮）が生じて相対的に小さな細孔が閉塞されたとしても、相対的に大きな細孔ではガスの流通が妨げられない。このため、塩化水素等のハロゲン化物とアルミン酸ナトリウムの反応時に体積変化が生じても、ハロゲン化物の吸収性能が低下することを抑制することが可能になる。

【0010】

細孔量が多くなるピークの細孔径は、約 $1\mu\text{m}$ を挟んで存在させることが好ましく、一桁程度異なる値にすることが好ましい。

【0011】

そして、請求項2に係る本発明のハロゲン化物吸収剤は、ハロゲン化物を除去可能なアルミン酸ナトリウムを含有する多孔質化したハロゲン化物吸収剤であって、複数の細孔径で、細孔量が多くなるピークが存在する多孔体とし、細孔径の細孔量が多くなるピークは、 $2\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の間の細孔径での第1ピークと、 $0.02\mu\text{m}$ から $1.8\mu\text{m}$ の間の細孔径での第2ピークとが存在していることを特徴とする。

30

【0012】

請求項2に係る本発明では、複数の細孔径で細孔量が多くなるピークが存在しているため、ハロゲン化物が吸収されて体積変化（膨張・収縮）が生じて相対的に小さな細孔が閉塞されたとしても、相対的に大きな細孔ではガスの流通が妨げられない。このため、塩化水素等のハロゲン化物とアルミン酸ナトリウムの反応時に体積変化が生じても、ハロゲン化物の吸収性能が低下することを抑制することが可能になる。

40

【0013】

また、請求項3に係る本発明のハロゲン化物吸収剤は、請求項2に記載のハロゲン化物吸収剤において、前記第2ピークは、 $0.3\mu\text{m}$ から $1.8\mu\text{m}$ の間の細孔径であることを特徴とする。

【0014】

請求項1から請求項3に係る本発明では、細孔量が多くなるピークの径を、1次と2次の範囲で2つのピークを規定したことで、ハロゲン化物の吸収度合い（吸収速度）と体積変化の状況とをバランスさせることができ、ハロゲン化物を含有するガスの流通抵抗が高すぎる状態になることをなくして、ハロゲン化物吸収剤の内部まで有効に吸収させること

50

ができる。

【0015】

また、請求項4に係る本発明のハロゲン化物吸収剤は、ハロゲン化物を除去可能なアルミン酸ナトリウムを含有する多孔質化したハロゲン化物吸収剤であって、複数の細孔径で、細孔量が多くなるピークが存在する多孔体とし、細孔径の細孔量が多くなるピークは、2 μmから20 μmの間の細孔径での第1ピークと、0.3 μmから1.8 μmの間の細孔径での第2ピークと、0.02 μmから0.2 μmの間の細孔径での第3ピークとが存在していることを特徴とする。

【0016】

請求項4に係る本発明では、細孔量が多くなるピークの径を1次、2次、3次の範囲の3つのピークを規定したことで、ハロゲン化物の吸収度合い（吸収速度）と体積変化の状況とを細かくバランスさせることができ、ハロゲン化物を含有するガスの流通抵抗が高すぎる状態になることをなくして、ハロゲン化物吸収剤の内部まで有効に吸収させることができる。

10

【0017】

また、請求項5に係る本発明のハロゲン化物吸収剤は、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のハロゲン化物吸収剤において、アルミン酸ナトリウムの粉体、成形助剤、気孔形成剤が原料とされて成形されていることを特徴とする。

【0018】

請求項5に係る本発明では、安価なアルミン酸ナトリウムの粉体と、成形助剤、気孔形成剤とを混合して混練・成形し、焼成することで、有機助剤の部位で多孔化し、複数の細孔径で細孔量が多くなるピークが存在するハロゲン化物吸収剤を得ることができる。

20

【0019】

また、請求項6に係る本発明のハロゲン化物吸収剤は、請求項4に記載のハロゲン化物吸収剤において、アルミン酸ナトリウムの粉体、複数種類の成形助剤、気孔形成剤が原料とされて成形されていることを特徴とする。

【0020】

請求項6に係る本発明では、安価なアルミン酸ナトリウムの粉体と、複数種類の成形助剤、気孔形成剤とを混合して混練・成形し、焼成することで、有機助剤の部位で多孔化し、複数の細孔径で細孔量が多くなるピークが存在するハロゲン化物吸収剤を得ることができる。

30

【0021】

このため、安価なアルミン酸ナトリウムの粉体を使用して多孔質化することで、ハロゲン化物の吸収性能を落とさずに、ハロゲン化物吸収剤を製造することが可能になる。

【0022】

そして、強度補強添加剤を含有させることができ、強度補強添加剤で補強されたハロゲン化物吸収剤を得ることができる。これにより、ペレットや粒にして容器に充填する際に衝撃が加わっても破損することがない。強度補強添加剤としては、例えば、グラスファイバーが適用される。

【発明の効果】

40

【0023】

本発明のハロゲン化物吸収剤は、ハロゲン化物が吸収されて体積変化が生じても、ハロゲン化物の吸収性能の低下を抑制することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の第1実施例に係るハロゲン化物吸収剤を製造するための工程を説明する概念図である。

【図2】本発明の第1実施例に係るハロゲン化物吸収剤の細孔分布を説明するグラフである。

【図3】本発明の第1実施例に係るハロゲン化物吸収剤の細孔構造の模式図である。

50

【図4】評価条件を説明する表図である。

【図5】本発明の第1実施例に係るハロゲン化物吸収剤によるハロゲン化物(HCl)の出口濃度の経時変化を表すグラフである。

【図6】本発明の第1実施例に係るハロゲン化物吸収剤の使用前後の組成を説明する説明図である。

【図7】本発明の第2実施例に係るハロゲン化物吸収剤を製造するための工程を説明する概念図である。

【図8】本発明の第2実施例に係るハロゲン化物吸収剤の細孔分布を説明するグラフである。

【図9】本発明の第2実施例に係るハロゲン化物吸収剤の使用前後の組成を説明する説明図である。

10

【図10】比較例のハロゲン化物吸収剤の細孔分布を説明するグラフである。

【図11】比較例のハロゲン化物吸収剤の細孔構造の模式図である。

【図12】比較例のハロゲン化物吸収剤によるハロゲン化物(HCl)の出口濃度の経時変化を表すグラフである。

【図13】比較例のハロゲン化物吸収剤の使用前後の組成を説明する説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明のハロゲン化物吸収剤は、アルミン酸ナトリウムの粉体、成形助剤、気孔形成剤を混練して成形し、成形品を焼成することにより、ハロゲン化物を除去可能なアルミン酸ナトリウムを含有する多孔質化したハロゲン化物吸収剤(多孔体)としたものである。

20

【0026】

安価なアルミン酸ナトリウムの粉体を気孔形成剤と共に成形助剤を混合して水分を加えて混練し、混練物を成形し、焼成することで、気孔形成剤の部位で細孔が形成され、多孔質化したアルミン酸ナトリウムを含有するハロゲン化物吸収剤を得ることができる。また、混練の過程で空気が混合し、空気中の炭酸ガスが放出されることにより、細孔が形成され、多孔質化したアルミン酸ナトリウムを含有するハロゲン化物吸収剤を得ることができる。

【0027】

本発明のハロゲン化物吸収剤は、アルミン酸ナトリウムの粉体を使用していることで、安価な原料を用いて製造することができる。また、水分を後から混合して混練するため、乾燥のために多くのエネルギーを必要とせず、製造コストを抑制することができる。

30

【0028】

図1から図6に基づいて本発明の第1実施例を説明する。

【0029】

図1に基づいて本発明の第1実施例に係るハロゲン化物吸収剤の製造の状況を説明する。図1には本発明の第1実施例に係るハロゲン化物吸収剤を製造するための工程を概念的に表したものである。

【0030】

図に示すように、アルミン酸ナトリウムの粉体(アルミン酸ソーダ)1と、成形助剤としての可塑剤2、気孔形成剤3、強度補強添加剤4(例えば、グラスファイバー)を混練する。即ち、水分を添加して原料を混練する。次に、押し出し成形により、例えば、ペレット状の原料剤を作成し、形状が維持できるように、原料剤を予備的に乾燥させる。

40

【0031】

原料剤を予備的に乾燥させた後、所定の温度で原料剤を焼成し、ハロゲン化物吸収剤を得る。尚、ハロゲン化物吸収剤は、ペレット状の他に、粒状、球状、ハニカム状等に加工することができ、容器等に充填した際にガスの流れが阻害されないようになっている。

【0032】

アルミン酸ソーダ1、可塑剤2と気孔形成剤3を混合し、水を添加して混練物を形成し、焼成しているため、気孔形成剤3が焼滅して細孔が形成され、多孔質化したアルミン酸

50

ナトリウムを含有するハロゲン化物吸収剤を得ることができる。また、混練の過程で空気が混合し、焼成時の反応によりガス成分が形成され、生成したガスが放出されることにより細孔が形成され、多孔質化したアルミン酸ナトリウムを含有するハロゲン化物吸収剤を得ることができる。

【0033】

焼成されたハロゲン化物吸収剤は、粒子と粒子の間隙が、例えば、5  $\mu\text{m}$ の径（2  $\mu\text{m}$ から20  $\mu\text{m}$ の間の任意の径）を中心（第1ピーク）とする細孔となり、粒子内の細孔が、例えば、0.4  $\mu\text{m}$ の径（0.1  $\mu\text{m}$ から1.0  $\mu\text{m}$ の間の任意の径）を中心（第2ピーク）とする細孔となる。

【0034】

図2に基づいて本発明の第1実施例に係るハロゲン化物吸収剤の細孔の分布、即ち、細孔径の細孔量が多くなる細孔径の分布を説明する。細孔径の分布は、水銀圧入法により、水銀の侵入量を検出し、細孔の大きさ（径）と体積を測定して導き出したものである。

【0035】

図2には本発明の第1実施例に係るハロゲン化物吸収剤の細孔分布を説明するためのグラフを示してあり、図中横軸が細孔径で、縦軸が細孔の容積である。

【0036】

アルミン酸ナトリウムの粉体（アルミン酸ソーダ）1と、成形助剤としての可塑剤2、有機助剤、無機助剤、あるいはそれらの混合物として導入される気孔形成剤3、強度補強添加剤4を用いて作成したハロゲン化物吸収剤は、図に実線で示すように、約5  $\mu\text{m}$ の径を中心分布する細孔の容積、即ち、細孔量（粒子と粒子の間隙の量）が多くなってピークが存在している（第1ピーク）。そして、約0.4  $\mu\text{m}$ の径を中心分布する細孔の容積、即ち、細孔量（粒子内の細孔）が多くなってピークが存在している（第2ピーク）。

【0037】

ハロゲン化物吸収剤の細孔分布のピークの径を複数存在させていることで、ハロゲン化物（例えば、 $\text{HCl}$ ）の吸収度合い（吸収速度）と体積変化の状況とをバランスさせることができ、ハロゲン化物（例えば、 $\text{HCl}$ ）を含有するガスの流通抵抗が高すぎる状態になることをなくして、ハロゲン化物（例えば、 $\text{HCl}$ ）を的確に吸収させることができる。

【0038】

尚、図2には、後述する模擬ガスを流通させた後（使用後）の細孔の分布を点線で示してある。

【0039】

図3に基づいて上述したハロゲン化物吸収剤の粒子の状況を説明する。

図3には本発明の第1実施例に係るハロゲン化物吸収剤の内部に粒子が集合して形成される細孔構造の状況を模式的に表した説明図を示してある。

【0040】

図に示すように、ハロゲン化物吸収剤を構成する組成物の粒子11の間隙12（約5  $\mu\text{m}$ の径の細孔）が形成され、粒子11自体に細孔13（約0.4  $\mu\text{m}$ の径の細孔）が形成されている。ガスが導入されてハロゲン化物（例えば、 $\text{HCl}$ ）が吸収されると、粒子11の細孔13の表面部位で体積変化（膨張・収縮）が生じて閉塞していくが、粒子11の間隙12では体積変化（膨張・収縮）が生じて閉塞せず、ハロゲン化物吸収剤の内部に向けてガスが浸み込み続ける。

【0041】

粒子11の中の細孔13で体積変化が進んでも、即ち、一つの粒子11の細孔13が体積変化して閉塞が生じて、隣接する粒子11に向けてハロゲン化物（例えば、 $\text{HCl}$ ）が隙間12を伝わって浸み込み続けるため、中心側の粒子11に向けてハロゲン化物（例えば、 $\text{HCl}$ ）が浸み込み、中心部に存在する粒子11の中までハロゲン化物（例えば、 $\text{HCl}$ ）を浸み込ませることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

図 4 から図 6 に基づいて上述したハロゲン化物吸収剤のハロゲン化物（例えば、H C l）の除去性能を説明する。

## 【 0 0 4 3 】

図 4 には性能評価を実施するために用いた模擬ガスの組成及び温度、圧力条件を説明する表図、図 5 にはハロゲン化物（H C l）の出口での濃度の経時変化を表すグラフ、図 6 にはハロゲン化物吸収剤の使用前後の組成の説明を示してある。

## 【 0 0 4 4 】

図 4 に示すように、模擬ガスとしては、H<sub>2</sub>O が 5.0（体積％）、CO が 20.0（体積％）、H<sub>2</sub> が 12.0（体積％）、CO<sub>2</sub> が 5.0（体積％）、CH<sub>4</sub> が 1.5（体積％）、N<sub>2</sub> が 56.4（体積％）、O<sub>2</sub> が 0.0（体積％）で H C l が 900（ppm）の組成を適用した。模擬ガスを流通させる条件は、温度が 450、圧力（絶対圧）が 0.98（MPa）とされている。

10

## 【 0 0 4 5 】

図 5 には上述したハロゲン化物吸収剤を容器に充填し、図 4 に示した条件で模擬ガスを流通させた際の、容器の出口での H C l の濃度の経時変化を示してある。

## 【 0 0 4 6 】

上述したハロゲン化物吸収剤は、約 5 μm の径を分布の中心とする細孔と、約 0.4 μm の径を分布の中心とする細孔の細孔量を多くして、第 1 ピーク、第 2 ピークを存在させているため、中心部に存在する粒子 1 1 の細孔 1 3 の中まで H C l を浸み込ませることができる。

20

## 【 0 0 4 7 】

このため、図に示すように、所定時刻 T に至るまで、H C l の濃度を極めて低い値に維持することができ、その後 H C l の濃度が漸増し、長時間にわたって H C l の濃度が初期の値（900 ppm）に至ることがない。つまり、長時間にわたり、H C l の除去が良好に行われていることがわかる。

## 【 0 0 4 8 】

つまり、図 2 に点線で示したように、粒子 1 1 の細孔 1 3 の表面部位で体積変化が生じて約 0.4 μm の径の細孔の容積は減少するが、粒子 1 1 の間の大きな隙間である約 5 μm の径の細孔の容積の量は維持される。このため、ガスが浸透する通路が残されて、ハロゲン化物吸収剤の内部に向けてガスが浸み込み続けることが可能になる。

30

## 【 0 0 4 9 】

尚、所定時刻 T は、容器に充填されるハロゲン化物吸収剤の量と通気されるガスに含まれるハロゲン化物の濃度ならびに除去が行われる温度や圧力などの運転条件に応じて、容器の流通長さ、ハロゲン化物吸収剤の充填面の広さなどを決定して設定されるものであり、図 4 に示した結果は、除去の絶対量を検証したものではなく、除去の傾向を検証したものである。

## 【 0 0 5 0 】

図 6 には上述したハロゲン化物吸収剤の使用前後での組成の状況（化合物の組成の割合）を示してある。

40

## 【 0 0 5 1 】

図に示すように、使用後には、アルミン酸ナトリウムが大幅に減少し、炭酸ナトリウムが消失している。それらに替えて、塩化ナトリウムが生成し、アルミナが大幅に増加している。

## 【 0 0 5 2 】

ハロゲン化物吸収剤は、H C l を吸収すると、ナトリウム成分が塩化ナトリウムに変換されて残る。本実施例のハロゲン化物吸収剤では使用前にアルミン酸ナトリウムや炭酸ナトリウムの化合物として存在していたナトリウム成分の大半が、使用後に塩化ナトリウムとして残っていることから、H C l を吸収してナトリウム成分が有効に使用されていることがわかる。また、ナトリウムが塩化ナトリウムに変換されているため、アルミン酸ナト

50

リウムに含まれていたアルミニウム成分がアルミナになって残っている。このことから、HClを吸収してナトリウム成分が有効に使用されていることがわかる。

【0053】

つまり、第1実施例の細孔量のピークが複数の径で存在するハロゲン化物吸収剤は、使用後には、アルミン酸ナトリウムは殆ど残っておらず、炭酸ナトリウムは全く残っていないため、HClを吸収してナトリウム成分が有効に使用されていることがわかる。

【0054】

尚、上述した第1実施例では、第2ピークを $0.4\ \mu\text{m}$ の径、即ち、 $0.1\ \mu\text{m}$ から $1.0\ \mu\text{m}$ の間の径にしたが、 $0.02\ \mu\text{m}$ から $1.8\ \mu\text{m}$ の間の径、好ましくは、 $0.3\ \mu\text{m}$ から $1.8\ \mu\text{m}$ の間の径にすることも可能である。また、第1ピーク、第2ピークが存在する例を挙げて説明したが、ハロゲン化物吸収剤の細孔量のピークとして、3つ以上の他の径のピークが存在していてもよい。即ち、ハロゲン化物吸収剤に多元的な細孔分布が形成されていればよい。

【0055】

上述したハロゲン化物吸収剤は、ハロゲン化物を除去可能なアルミン酸ナトリウムを含有する多孔質化したハロゲン化物吸収剤であって、約 $5\ \mu\text{m}$ の径( $2\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ の間の任意の径)、約 $0.4\ \mu\text{m}$ の径( $0.1\ \mu\text{m}$ から $1.0\ \mu\text{m}$ の間の任意の径)の細孔径で、容積、即ち、細孔量が多くなるピークが存在する多孔体としたので、ハロゲン化物(HCl)が吸収されて体積変化が生じても、全ての細孔が閉塞してガスの流通が妨げられることが抑制される。このため、体積変化が生じても、ハロゲン化物(HCl)の吸収性能が低下することを抑制することが可能になる。

【0056】

図7から図9に基づいて本発明の第2実施例を説明する。

【0057】

図7に基づいて本発明の第2実施例に係るハロゲン化物吸収剤の製造の状況を説明する。図7には本発明の第2実施例に係るハロゲン化物吸収剤を製造するための工程を概念的に表したものである。図1に示した部材と同一部材には同一符号を付してある。

【0058】

図に示すように、アルミン酸ナトリウムの粉体(アルミン酸ソーダ)1と、成形助剤としての可塑剤2、可塑剤2とは種類が異なる成形助剤としての第2可塑剤22、気孔形成剤3、強度補強添加剤4(例えば、グラスファイバー)を混練する。即ち、水分を添加して原料を混練する。次に、押し出し成形により、例えば、ペレット状の原料剤を作成し、形状が維持できるように、原料剤を予備的に乾燥させる。

【0059】

原料剤を予備的に乾燥させた後、所定の温度で原料剤を焼成し、ハロゲン化物吸収剤を得る。尚、ハロゲン化物吸収剤は、ペレット状の他に、粒状、球状、ハニカム状等に加工することができ、容器等に充填した際にガスの流れが阻害されないようになっている。

【0060】

アルミン酸ソーダ1、可塑剤2、第2可塑剤22と気孔形成剤3を混合し、水を添加して混練物を形成し、焼成しているため、気孔形成剤3が焼滅して細孔が形成され、多孔質化したアルミン酸ナトリウムを含有するハロゲン化物吸収剤を得ることができる。また、混練の過程で空気が混合し、焼成時の反応によりガス成分が形成され、生成したガスが放出されることにより細孔が形成され、多孔質化したアルミン酸ナトリウムを含有するハロゲン化物吸収剤を得ることができる。

【0061】

焼成されたハロゲン化物吸収剤は、粒子と粒子の間隙が、例えば、 $5\ \mu\text{m}$ の径( $2\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ の間の任意の径)を中心(第1ピーク)とする細孔となり、粒子内の細孔が、例えば、約 $1.3\ \mu\text{m}$ の径( $0.3\ \mu\text{m}$ から $1.8\ \mu\text{m}$ の間の任意の径)を中心(第2ピーク)とする細孔と、例えば、約 $0.1\ \mu\text{m}$ の径( $0.02\ \mu\text{m}$ から $0.2\ \mu\text{m}$ の間の任意の径)を中心(第3ピーク)とする細孔となる。



能になる。

【0071】

図9には上述したハロゲン化物吸収剤の使用前後での組成の状況（化合物の組成の割合）を示してある。

【0072】

図に示すように、第1実施例と同様に、使用後には、アルミン酸ナトリウムが大幅に減少し、炭酸ナトリウムが消失している。それらに替えて、塩化ナトリウムが生成し、アルミナが大幅に増加している。

【0073】

つまり、第2実施例の細孔量のピークが3つの複数の径で存在するハロゲン化物吸収剤は、使用後には、アルミン酸ナトリウムは殆ど残っておらず、炭酸ナトリウムは全く残っていないため、HClを吸収してナトリウム成分が有効に使用されていることがわかる。

【0074】

上述したハロゲン化物吸収剤は、ハロゲン化物を除去可能なアルミン酸ナトリウムを含有する多孔質化したハロゲン化物吸収剤であって、約5 $\mu\text{m}$ の径（2 $\mu\text{m}$ から20 $\mu\text{m}$ の間の任意の径）、約1.3 $\mu\text{m}$ の径（0.3 $\mu\text{m}$ から1.8 $\mu\text{m}$ の間の任意の径）、約0.1 $\mu\text{m}$ の径（0.02 $\mu\text{m}$ から0.2 $\mu\text{m}$ の間の任意の径）の細孔径で、容積、即ち、細孔量が多くなるピークが存在する多孔体としたので、ハロゲン化物（HCl）が吸収されて体積変化が生じて、全ての細孔が閉塞してガスの流通が妨げられることが抑制される。このため、体積変化が生じて、ハロゲン化物（HCl）の吸収性能が低下することを抑制

【0075】

図10から図13に基づいて比較例を説明する。

【0076】

図10には比較例のハロゲン化物吸収剤の細孔分布を説明するためのグラフを示してあり、図中横軸が細孔径で、縦軸が細孔の容積である。図10は図2、図8に対応したグラフとなっている。

【0077】

比較例として、アルミン酸ナトリウムの粉体（アルミン酸ソーダ）1と、成形助剤としての可塑剤2を用いて作成した（気孔形成剤3を用いずに作成した）ハロゲン化物吸収剤は、図に実線で示すように、約1 $\mu\text{m}$ の径を中心に分布する細孔の容積、即ち、細孔量（粒子と粒子の間隙の量）が多くなって、一つのピークが存在している。

【0078】

図11に基づいて比較例のハロゲン化物吸収剤の粒子の状況を説明する。

【0079】

図11には比較例のハロゲン化物吸収剤の内部に粒子が集合して形成される細孔構造の状況を模式的に表した説明図を示してある。図11は図3に対応した説明図となっている。

【0080】

図に示すように、ハロゲン化物吸収剤を構成する組成物の粒子15の間隙16（約1 $\mu\text{m}$ の径の細孔）が形成されている。ガスが導入されてハロゲン化物（例えば、HCl）が吸収されると、粒子15の間隙16（細孔）で体積変化が生じ、短い時間で閉塞が生じ、ハロゲン化物（例えば、HCl）が中心に向けて浸み込みにくくなる。

【0081】

つまり、図10に点線で示したように、粒子15の間隙16（細孔）の表面部位で体積変化が生じて間隙16の容積が減少し、ガスが浸透する通路が潰されてなくなり、ハロゲン化物吸収剤の内部に向けてガスが浸み込み続けることができない状態になる。

【0082】

図12、図13に基づいて比較例のハロゲン化物吸収剤のハロゲン化物（例えば、HCl）の除去性能を説明する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 3 】

図 1 2 には比較例のハロゲン化物吸収剤を容器に充填し、図 4 に示した条件で模擬ガスを流通させた際の、容器の出口での H C l の濃度の経時変化を示してある。図 1 2 は図 5 に対応した説明図となっている。

## 【 0 0 8 4 】

比較例のハロゲン化物吸収剤は、細孔量が多くなる細孔径のピークが一つなので、ハロゲン化物（例えば、H C l）が中心に向けて浸み込みにくくなっている。このため、図に示すように、早い時間で H C l の濃度が急激に上昇し、その後 H C l の濃度が漸増する状態になる。このため、短時間で H C l の濃度が初期の値（9 0 0 p p m）に近づき、長時間にわたり、H C l の除去を行うことができないことがわかる。

10

## 【 0 0 8 5 】

図 1 3 には比較例のハロゲン化物吸収剤の使用前後での組成の状況（化合物の組成の割合）を示してある。図 1 3 は図 6、図 9 の状況に対応している。

## 【 0 0 8 6 】

図に示すように、使用後には、アルミン酸ナトリウム、炭酸ナトリウムが減少している。そして、塩化ナトリウム、アルミナが増加している。

## 【 0 0 8 7 】

比較例の本実施例のハロゲン化物吸収剤は、使用後に、塩化ナトリウムが残っていることから、H C l を吸収してナトリウム成分が使用されていることがわかる。また、ナトリウムが塩化ナトリウムに変換されているため、アルミン酸ナトリウムがアルミナになって残っている。

20

## 【 0 0 8 8 】

しかし、図 6、図 9 に示した本実施例のハロゲン化物吸収剤に比べて、アルミン酸ナトリウム、炭酸ナトリウムの減少の割合は少なく、H C l を吸収しているものの、使用後にアルミン酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの両方が未反応で残存しており、ナトリウム成分を使用する余地が残されていることがわかる。

## 【 0 0 8 9 】

つまり、細孔量のピークが複数の径で存在する第 1 実施例、第 2 実施例のハロゲン化物吸収剤は、細孔量のピークが一つの径で存在する比較例のハロゲン化物吸収剤に対し、ナトリウム成分を有効に使用して、長時間にわたり、H C l の除去を良好に行うことができる。

30

## 【 0 0 9 0 】

従って、本実施例のハロゲン化物吸収剤を用いることで、ハロゲン化物（H C l）の吸収により細孔内で体積変化が生じて、ハロゲン化物（H C l）の吸収性能が低下することを抑制することが可能になる。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 9 1 】

本発明は、ハロゲン化物吸収剤の産業分野で利用することができる。

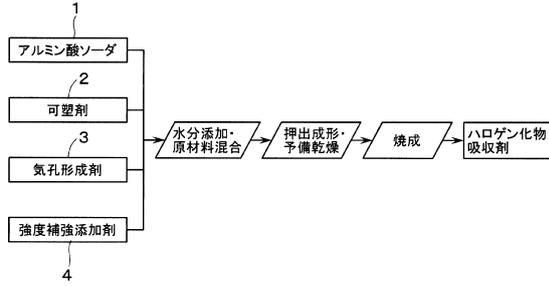
## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 9 2 】

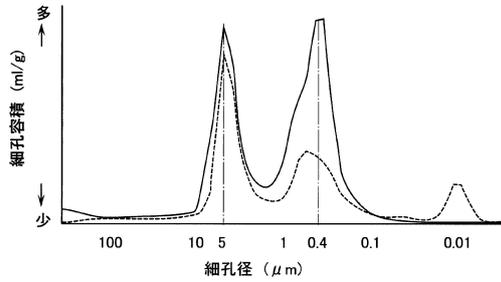
- 1 アルミン酸ソーダ
- 2 可塑剤
- 3 気孔形成剤
- 4 強度補強添加剤
- 1 1 粒子
- 1 2 隙間
- 1 3 細孔
- 2 2 第 2 可塑剤

40

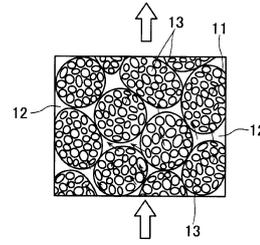
【図1】



【図2】



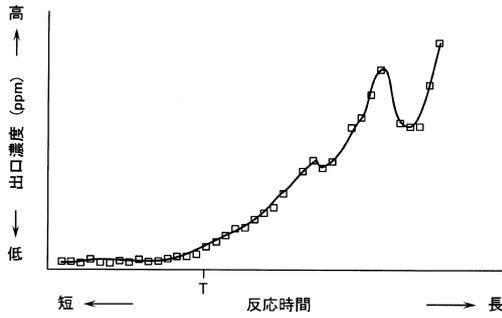
【図3】



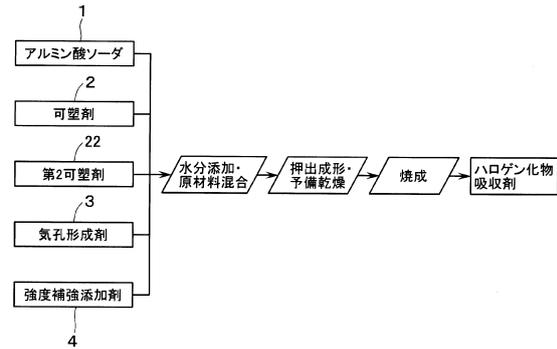
【図4】

項目	試験条件
温度(°C)	450
圧力(絶対圧)(MPa)	0.98
ガス組成(vol%)	
	H <sub>2</sub> O 5.0
	CO 20.0
	H <sub>2</sub> 12.0
	CO <sub>2</sub> 5.0
	CH <sub>4</sub> 1.5
	N <sub>2</sub> 56.4
	O <sub>2</sub> 0.0
	HCl 900 ppm

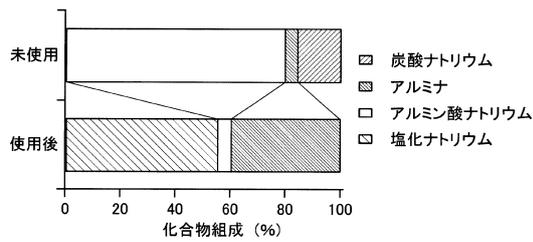
【図5】



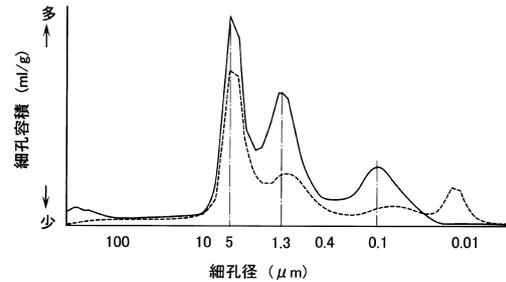
【図7】



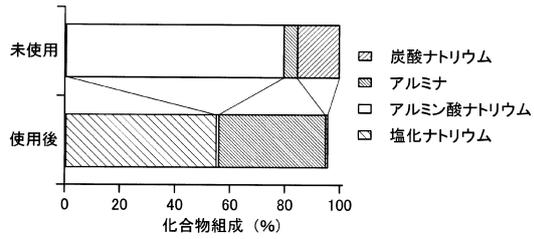
【図6】



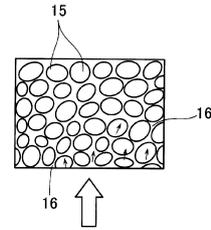
【図8】



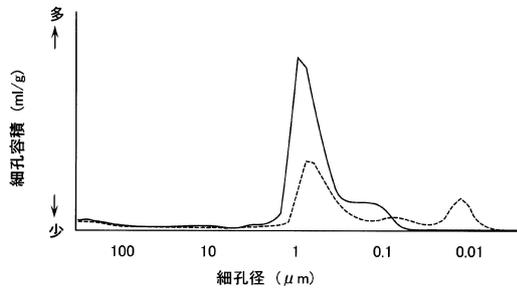
【図 9】



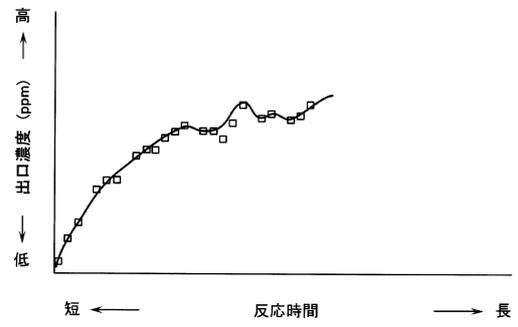
【図 11】



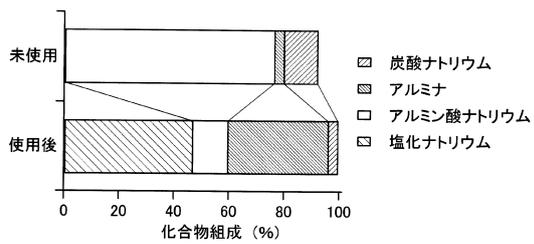
【図 10】



【図 12】



【図 13】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表平07-506048(JP,A)  
特開昭50-035055(JP,A)  
特表2002-502694(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J20/00-20/34

C01F1/00-17/00

C04B38/00-38/10

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

Japio-GPG/FX