

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6031645号

(P6031645)

(45) 発行日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 20/04 (2006.01)

B O 1 J 20/04 Z A B B

B O 1 D 53/50 (2006.01)

B O 1 D 53/50 I O O

B O 1 J 20/30 (2006.01)

B O 1 J 20/30

C O 1 F 11/02 (2006.01)

C O 1 F 11/02 Z

請求項の数 18 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2012-81277 (P2012-81277)
 (22) 出願日 平成24年3月30日(2012.3.30)
 (65) 公開番号 特開2013-208588 (P2013-208588A)
 (43) 公開日 平成25年10月10日(2013.10.10)
 審査請求日 平成27年3月10日(2015.3.10)

(73) 特許権者 501204525
 国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術
 研究所
 東京都三鷹市新川6丁目38番1号
 (73) 特許権者 592222204
 パウレックス株式会社
 東京都台東区上野桜木2丁目5番1号 佐
 藤ビル1F
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
 (72) 発明者 高橋 千織
 東京都三鷹市新川6丁目38番1号 独立
 行政法人海上技術安全研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱硫剤、脱硫方法及び脱硫剤の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸化カルシウム (C a (O H)₂) の1次粒子が複数集合した2次粒子を有し、前記2次粒子に含まれる水酸化カルシウム (C a (O H)₂) の含有量が炭酸カルシウム (C a C O₃) の含有量より多く、前記1次粒子間又は前記1次粒子内に細孔を有し、前記1次粒子及び前記細孔にアルカリ金属塩化物が添加されていることを特徴とする脱硫剤。

【請求項2】

水酸化カルシウム (C a (O H)₂) の1次粒子が複数集合した2次粒子を有し、前記2次粒子に含まれる水酸化カルシウム (C a (O H)₂) の含有量が炭酸カルシウム (C a C O₃) の含有量より多く、

水酸化カルシウム (C a (O H)₂) の含有量は、水酸化カルシウム (C a (O H)₂) 、炭酸カルシウム (C a C O₃) 及び酸化カルシウム (C a O) の含有量合計に対して70%以上であり、前記1次粒子間又は前記1次粒子内に細孔を有し、前記1次粒子及び前記細孔にアルカリ金属塩化物が添加されていることを特徴とする脱硫剤。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の脱硫剤であって、
 前記細孔は、30nm以上の径を有する細孔の総面積が全細孔の総面積の20%以上であることを特徴とする脱硫剤。

【請求項4】

請求項1又は2に記載の脱硫剤であって、

前記細孔は、30 nm以上の径を有する細孔の総体積が全細孔の総体積の50%以上であることを特徴とする脱硫剤。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の脱硫剤であって、

前記アルカリ金属塩化物の平均粒径は、30 nm以上5 μm以下であることを特徴とする脱硫剤。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の脱硫剤であって、

前記アルカリ金属塩化物は、塩化ナトリウム及び塩化カリウムの少なくとも1つを含むことを特徴とする脱硫剤。

10

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の脱硫剤であって、

前記アルカリ金属塩化物は、脱硫剤との重量比において0.5%以上5%未満添加されていることを特徴とする脱硫剤。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の脱硫剤であって、

前記2次粒子は焼成された粒子であることを特徴とする脱硫剤。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の脱硫剤であって、

炭酸カルシウム (CaCO_3) を含むことを特徴とする脱硫剤。

20

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項に記載の脱硫剤であって、

前記1次粒子間にバインダ材を有することを特徴とする脱硫剤。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか1項に記載の脱硫剤であって、

前記1次粒子の粒径は、10 μm以下であることを特徴とする脱硫剤。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか1項に記載の脱硫剤を用いた脱硫方法であって、

450℃以下の排気ガスに臨ませて脱硫を行うことを特徴とする脱硫方法。

【請求項13】

請求項12に記載の脱硫方法であって、

前記2次粒子及び前記アルカリ金属塩化物を多数配置したユニットを用いて脱硫を行うことを特徴とする脱硫方法。

30

【請求項14】

溶媒にアルカリ金属塩化物を溶解させアルカリ金属塩化物溶液とする第1工程と、

前記アルカリ金属塩化物溶液を水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) の粒子に混ぜて混合物とする第2工程と、

前記混合物を混練して混練物とする第3工程と、

前記混練物を焼成して焼成物とする第4工程と、

前記焼成物を粉砕して粉砕物とする第5工程と、

を備えたことを特徴とする脱硫剤の製造方法。

40

【請求項15】

請求項14に記載の脱硫剤の製造方法であって、

前記アルカリ金属塩化物は、塩化ナトリウム及び塩化カリウムの少なくとも1つを含むことを特徴とする脱硫剤の製造方法。

【請求項16】

請求項14又は15に記載の脱硫剤の製造方法であって、

前記第4工程において、250℃以上350℃以下で焼成を行うことを特徴とする脱硫剤の製造方法。

【請求項17】

50

請求項 14～16 のいずれか 1 項に記載の脱硫剤の製造方法であって、

前記第 1 工程と前記第 2 工程との間、又は、前記第 2 工程と前記第 3 工程との間、にさらにバインダ材を混合する第 6 工程を備えたことを特徴とする脱硫剤の製造方法。

【請求項 18】

請求項 14～17 のいずれか 1 項に記載の脱硫剤の製造方法であって、

前記粉砕物を分粒し、所定の粒径範囲の 2 次粒子を選別する第 7 工程を備えたことを特徴とする脱硫剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脱硫剤、脱硫方法及び脱硫剤の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境への影響の観点から、燃焼機関から排出される排ガスに含まれる硫黄成分を除去することが必要とされている。窒素酸化物（ NO_x ）、硫黄酸化物（ SO_x ）及び粒子状物質（PM）の削減と温室効果ガス（GHG）の削減を両立するために、燃焼機関での改善のみならず、排ガスの後処理装置が導入されている。このとき、選択還元法（SCR）、排気ガス再循環装置（EGR）、排熱回収システム等を後処理装置として適用するには、排ガス中の硫黄分やスス等を除去することが必要である。

【0003】

例えば、船舶燃料は残渣油を使用しているため、燃料中の硫黄分濃度が高い。このため、船舶から排出される排ガスでは硫黄酸化物（ SO_x ）濃度が高く、直接的に環境への影響が問題にされるだけでなく、選択還元法（SCR）や排気ガス再循環装置（EGR）等の排ガス処理技術や排熱回収機器の導入の障害となることがある。

【0004】

そこで、排ガス中の硫黄成分を除去するための脱硫剤に関する技術が開示されている。例えば、石灰、石灰石、ドロマイト、生石灰、消石灰を原料とし、酸化カルシウム（ CaO ）を主成分とし、内部にミクロ孔とマクロ孔とを有する脱硫剤が開示されている（特許文献 1）。また、多孔質石灰石を物理的に破碎・分級し、又は平均粒径が 50 重量% 通過径で 1.0～500 μm の範囲にある石灰石粉とセメントとを混合し、水を添加して造粒及び硬化させた脱硫剤が開示されている（特許文献 2）。また、炭酸カルシウム系材料を主成分とし、これにアルカリ金属化合物（塩化ナトリウム、塩化カリウム）を添加した脱硫剤が開示されている（特許文献 3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 10－43544 号公報

【特許文献 2】特開平 11－221432 号公報

【特許文献 3】特開平 9－201513 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、硫黄成分やススの排出を低減する直接的な環境負荷低減と共に、SCR、EGR、排ガス処理装置等の後処理装置の導入を促進するためには、排ガス温度を下げずに比較的低温（450℃以下）で硫黄成分やススを除去することが望ましい。

【0007】

特に、船舶機関排ガス処理では、（1）低温領域（排ガス温度が 450℃以下）での脱硫が可能、（2）高い空間速度条件下で脱硫が可能、（3）反応により排ガスの温度を大きく低下させない、（4）圧力損失が低い、（5）脱硫剤やその副製生物等により下流側の装置にトラブルや性能低下を招かない、（6）脱硫処理プロセスが単純で運転・保守

が容易、(7) 装置がコンパクトである、(8) 安価である、等の要件を満たすことが望ましい。

【0008】

本発明は、上記の課題を鑑み、上記課題の少なくとも1つを解決することができる脱硫剤、脱硫方法及び脱硫剤の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

請求項1に対応した脱硫剤は、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の1次粒子が複数集合した2次粒子を有し、前記2次粒子に含まれる水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の含有量が炭酸カルシウム (CaCO_3) の含有量より多く、前記1次粒子間又は前記1次粒子内に細孔を有し、前記1次粒子及び前記細孔にアルカリ金属塩化物が添加されていることを特徴とする。

10

【0010】

このように、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を主成分とし、1次粒子が複数集合した2次粒子を含むことにより、低温領域 (450°C 以下) において脱硫作用を発現することを可能とした。また、粒径の大きな2次粒子とすることにより、ハンドリングを容易とし、下流側の装置への流れ込みが少なくなり、装置への悪影響を低減することができる。また、このように細孔を有することによって、1次粒子の集合体である2次粒子内に排ガス等が浸透し易くなり、脱硫作用がより顕著となる。

【0011】

請求項2に対応した脱硫剤は、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の1次粒子が複数集合した2次粒子を有し、前記2次粒子に含まれる水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の含有量が炭酸カルシウム (CaCO_3) の含有量より多く、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の含有量は、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、炭酸カルシウム (CaCO_3) 及び酸化カルシウム (CaO) の含有量合計に対して70%以上であり、前記1次粒子間又は前記1次粒子内に細孔を有し、前記1次粒子及び前記細孔にアルカリ金属塩化物が添加されていることが好適である。水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の含有量を70%以上とすることにより低温領域 (450°C 以下) における脱硫作用がより顕著となる。また、このように細孔を有することによって、1次粒子の集合体である2次粒子内に排ガス等が浸透し易くなり、脱硫作用がより顕著となる。

20

30

【0013】

また、前記細孔は、30nm以上の径を有する細孔の総面積が全細孔の総面積の20%以上であることが好適である。特に、前記細孔は、30nm以上の径を有する細孔の総面積が全細孔の総面積の40%以上であることが好適である。また、前記細孔は、30nm以上の径を有する細孔の総体積が全細孔の総体積の50%以上であることが好適である。特に、前記細孔は、30nm以上の径を有する細孔の総体積が全細孔の総体積の80%以上であることが好適である。このような細孔を有することにより、脱硫剤に排ガス等が浸透し易くなり、脱硫作用がより顕著となる。

【0014】

また、前記アルカリ金属塩化物の平均粒径は、30nm以上5 μm 以下であることが好適である。アルカリ金属塩化物は細孔を形成する役割を果すので、アルカリ金属塩化物の平均粒径を好適な範囲にすることによって、細孔は排ガス等が浸透し易い大きさとなり、脱硫作用がより顕著となる。

40

【0015】

また、前記アルカリ金属塩化物は、塩化ナトリウム及び塩化カリウムの少なくとも1つを含むことが好適である。これらのアルカリ金属塩化物は、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の1次粒子間や1次粒子内に組織的に入り込んだ状態で脱硫剤に添加される。これにより、1次粒子間や1次粒子内に形成される細孔の容積を増大させ、その径分布が最適化される。

【0016】

50

前記アルカリ金属塩化物は、脱硫剤との重量比において0.5%以上5%未満添加されていることが好適である。脱硫剤との重量比において1%以上3%以下添加されていることがより好適である。アルカリ金属塩化物の添加量が0.5%未満であると、添加量が少なすぎて脱硫剤内の細孔の形成への影響が十分でなく、5%以上となると脱硫剤の2次粒子表面や周辺に塩化物が晶出し易くなり脱硫作用への悪影響が大きくなる。

【0017】

また、前記2次粒子は焼成された粒子であることが好適である。焼成処理を行うことによって、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)の1次粒子間の結合が強まり、1次粒子の集合体である2次粒子の機械的な強度が増加する。また、添加されたアルカリ金属塩化物やバインダによる細孔の形成が焼成処理により促進される。

10

【0018】

また、脱硫剤は、炭酸カルシウム(CaCO₃)を含むことが好適である。炭酸カルシウム(CaCO₃)は、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)の焼成処理により副製生物として生成され、特に最適な焼成温度(250℃以上350℃以下)において生成される。

【0019】

また、脱硫剤は、前記1次粒子間にバインダ材を有することが好適である。バインダを添加することにより、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)の1次粒子間の結合が強まる。また、バインダは、脱硫剤に形成される細孔構造の維持に寄与する。また、焼成処理においてバインダから発生するガスにより細孔の形成が促進される。

【0020】

また、前記1次粒子の粒径は、10μm以下であることが好適である。水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)の1次粒子の粒径が小さいほど硫黄酸化物(SO_x)との反応率が高くなる。特に、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)を1次粒子の集合体である2次粒子に成形する場合、1次粒子の粒径を小さくしてもハンドリングが容易であり、下流側装置への流出も抑制されるので、1次粒子の粒径は10μm以下としても問題がない。

20

【0021】

このような脱硫剤は、低温(450℃以下)の排気ガスに臨ませて脱硫処理を行う際に適用可能である。また、前記2次粒子及び前記アルカリ金属塩化物を多数配置したユニットを用いて脱硫を行うことが好適である。

【0022】

請求項14に対応した脱硫剤の製造方法は、溶媒にアルカリ金属塩化物を溶解させアルカリ金属塩化物溶液とする第1工程と、前記アルカリ金属塩化物溶液を水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)の粒子に混ぜて混合物とする第2工程と、前記混合物を混練して混練物とする第3工程と、前記混練物を焼成して焼成物とする第4工程と、前記焼成物を粉碎して粉碎物とする第5工程と、を備えたことを特徴とする。なお、溶媒は水とし、アルカリ金属塩化物水溶液とすることが好適である。

30

【0023】

このように、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)を主成分とし、1次粒子が複数集合した2次粒子(焼成物)とすることにより、低温領域(450℃以下)において脱硫作用を発現することが可能となる。また、粒径の大きな2次粒子とすることにより、ハンドリングを容易とし、下流側の装置への流れ込みが少なくなり、装置への悪影響を低減することができる。特に、アルカリ金属塩化物を溶液として添加することにより、均質で微細な結晶として脱硫剤内に分散させることができ、脱硫剤の反応率を高めることができる。また、結晶化時に発生する余剰の溶媒(水)の蒸発により細孔の容積を増大させ、また数も増やすことができる。

40

【0024】

また、前記アルカリ金属塩化物は、塩化ナトリウム及び塩化カリウムの少なくとも1つを含むことが好適である。これらのアルカリ金属塩化物は、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)の1次粒子間や1次粒子内に組織的に入り込んだ状態で脱硫剤に添加される。こ

50

れにより、1次粒子間や1次粒子内に形成される細孔の容積を増大させ、その径分布が最適化される。

【0025】

また、前記第4工程において、250℃以上350℃以下で焼成を行うことが好適である。このような温度範囲において焼成処理を行うことによって、主成分である水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の炭酸カルシウム (CaCO_3) や酸化カルシウム (CaO) への変化が抑制される。

【0026】

また、前記第1工程と前記第2工程との間、又は、前記第2工程と前記第3工程との間、にさらにバインダ材を混合する第6工程を備えることが好適である。バインダを添加することにより、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の1次粒子間の結合が強まる。また、バインダは、脱硫剤に形成される細孔の維持に寄与する。また、焼成処理においてバインダから発生するガスにより細孔の形成が促進される。

【0027】

また、前記粉砕物を分粒し、所定の粒径範囲の2次粒子を選別する第7工程を備えることが好適である。脱硫剤の2次粒子は、その平均粒径が0.1mm以上50mm以下であることが好適である。このような平均粒径とすることにより、排ガス等が1次粒子まで十分に浸透可能である共に、2次粒子のハンドリングが容易となる。

【発明の効果】

【0028】

水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の1次粒子が複数集合した2次粒子を有し、前記2次粒子に含まれる水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の含有量が炭酸カルシウム (CaCO_3) の含有量より多く含む脱硫剤とすることにより、低温領域 (450℃以下) において脱硫作用が得られる。また、粒径の大きな2次粒子とすることにより、ハンドリングを容易とし、装置への悪影響を低減することができる。

【0029】

また、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の含有量を70%以上とすることにより低温領域 (450℃以下) における脱硫作用がより顕著となる。

【0030】

また、アルカリ金属塩化物の平均粒径を30nm以上5μm以下とすることにより、脱硫剤内に形成される細孔が排ガス等が浸透し易い径となり、脱硫作用がより顕著となる。

【0031】

また、塩化ナトリウム及び塩化カリウムの少なくとも1つを含むことにより、1次粒子間や1次粒子内に形成される細孔の容積が増大し、その径分布が最適化され、脱硫作用がより顕著となる。

【0032】

また、30nm以上の径を有する細孔の総面積が全細孔の総面積の20%以上とすることにより、脱硫剤に排ガス等が浸透し易くなり、脱硫作用がより顕著となる。また、30nm以上の径を有する細孔の総体積が全細孔の総体積の50%以上とすることにより、脱硫剤に排ガス等が浸透し易くなり、脱硫作用がより顕著となる。

【0033】

また、アルカリ金属塩化物を脱硫剤との重量比において0.5%以上5%未満添加することにより、細孔を好適に形成することができ、2次粒子表面や周辺への塩化物の晶出が抑制され、脱硫作用がより顕著となる。

【0034】

また、2次粒子を焼成することにより、1次粒子の集合体である2次粒子の機械的な強度が増加し、アルカリ金属酸化物やバインダによる細孔の形成が促進される。

【0035】

また、最適な焼成温度 (250℃以上350℃以下) とすることにより炭酸カルシウム (CaCO_3) が含有され、この場合に脱硫作用がより顕著となる。

10

20

30

40

50

【0036】

また、1次粒子間にバインダ材を有することにより、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の1次粒子間の結合が強まり、細孔の形成が促進され、脱硫作用がより顕著となる。

【0037】

また、1次粒子の粒径を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより、硫黄酸化物（ SO_x ）との反応率が高くなる。

【0038】

また、溶媒にアルカリ金属塩化物を溶解させアルカリ金属塩化物溶液とする第1工程と、前記アルカリ金属塩化物溶液に水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の粒子を混ぜて混合物とする第2工程と、前記混合物を混練して混練物とする第3工程と、前記混練物を焼成して焼成物とする第4工程と、前記焼成物を粉碎して粉碎物とする第5工程と、を備えることにより、低温領域（ 450°C 以下）において脱硫作用を発現する脱硫剤を形成することができる。

10

【0039】

また、塩化ナトリウム及び塩化カリウムの少なくとも1つを添加することにより、1次粒子間や1次粒子内に形成される細孔の容積を増大させ、その径分布が最適化される。

【0040】

また、 250°C 以上 350°C 以下で焼成を行うことにより、主成分である水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）や酸化カルシウム（ CaO ）への変化が抑制され、低温領域（ 450°C 以下）において脱硫作用が顕著な脱硫剤を形成することができる。

20

【0041】

また、バインダ材を混合する第6工程を備えることにより、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の1次粒子間の結合が強まり、細孔の形成が促進され、脱硫作用が顕著な脱硫剤を形成することができる。

【0042】

また、粉碎物を分粒し、所定の粒径範囲の2次粒子を選別する第7工程を備えることにより、脱硫剤の2次粒子の平均粒径を 0.1mm 以上 50mm 以下とすることができ、脱硫作用が顕著であると共に2次粒子のハンドリングが容易な脱硫剤を形成することができる。

30

【0043】

なお、本明細書に記載の作用・効果は、出願時において想定されるものであり、これらの以外の作用・効果を奏するものであっても本発明の適用範囲内であり、これらの作用・効果を奏しないものであっても本発明の適用範囲内である。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】本発明の実施の形態における脱硫剤の製造方法を示すフローチャートである。

【図2】本発明の実施の形態における脱硫剤へのアルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）の添加の効果を示す図である。

【図3】アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を添加した脱硫剤内の硫黄の分布を示す図面代用写真である。

40

【図4】アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を添加しない脱硫剤内の硫黄の分布を示す図面代用写真である。

【図5】本発明の実施の形態における脱硫剤へのアルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）の添加の効果を示す細孔分布図である。

【図6】本発明の実施の形態における脱硫剤の細孔系の総面積の割合を示す。

【図7】本発明の実施の形態における脱硫剤の細孔系の総体積の割合を示す。

【図8】アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を2%添加した脱硫剤内のアルカリ金属塩化物の分布を示す図面代用写真である。

【図9】アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を粒粉のまま5%添加した脱硫剤内のア

50

ルカリ金属塩化物の分布を示す図面代用写真である。

【図10】アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を水溶液として5%添加した脱硫剤内のアルカリ金属塩化物の分布を示す図面代用写真である。

【図11】アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を2%添加した脱硫剤内の硫黄の分布を示す図面代用写真である。

【図12】アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を粒粉のまま5%添加した脱硫剤内の硫黄の分布を示す図面代用写真である。

【図13】アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を水溶液として5%添加した脱硫剤内の硫黄の分布を示す図面代用写真である。

【図14】アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を微粉末状態及び水溶液として添加した脱硫剤の脱硫の効果を示す図である。 10

【図15】アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を微粉末状態及び水溶液として添加した脱硫剤の細孔分布図である。

【図16】各焼成温度において製造した脱硫剤の細孔分布図である。

【図17】各焼成温度において製造した脱硫剤のX線回折測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0045】

<脱硫剤>

本発明の実施の形態における脱硫剤は、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を主成分とする。脱硫剤には、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の他に炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）や酸化カルシウム（ CaO ）が含まれる場合があるが、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の含有量は炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）や酸化カルシウム（ CaO ）よりも多いことが好ましい。特に、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の含有量は、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）及び酸化カルシウム（ CaO ）の含有量総量に対して70%以上であることが好適である。 20

【0046】

また、脱硫剤は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウム粒子を1次粒子とし、複数の1次粒子の集合体である2次粒子（粉砕物）として構成されていることが好ましい。ここで、脱硫剤の2次粒子は、その平均粒径が 0.1mm 以上 50mm 以下であることが好適である。 30

【0047】

また、脱硫剤の2次粒子は、1次粒子の間又は1次粒子内に多数の細孔を有することが好適である。細孔は、 30nm 以上の径を有する細孔の総面積が全細孔の総面積の20%以上であることが好適である。また、 30nm 以上の径を有する細孔の総面積が全細孔の総面積の40%以上であることがより好適である。また、細孔は、 30nm 以上の径を有する細孔の総体積が全細孔の総体積の50%以上であることが好適である。また、細孔は、 30nm 以上の径を有する細孔の総体積が全細孔の総体積の80%以上であることが好適である。

【0048】

また、脱硫剤は、アルカリ金属塩化物を含むことが好適である。アルカリ金属塩化物は、例えば、塩化ナトリウム（ NaCl ）、塩化カリウム（ KCl ）が挙げられる。アルカリ金属塩化物は、脱硫剤との重量比で0.5%以上5%未満、より好ましくは1%以上3%以下とすることが好適である。また、アルカリ金属塩化物の平均粒径は、 30nm 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好適である。 40

【0049】

<脱硫剤の製造方法>

図1のフローチャートに沿って、本実施の形態における脱硫剤の製造方法を説明する。

【0050】

ステップS1では、溶媒にアルカリ金属塩化物を溶解させてアルカリ金属塩化物溶液を生成する。溶媒は、水とすることが好適である。また、アルカリ金属塩化物は、塩化ナト 50

リウム (NaCl) 及び塩化カリウム (KCl) の少なくとも一方とすることが好適である。

【0051】

ステップS2では、ステップS1で生成したアルカリ金属塩化物溶液に水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) 粒子を混ぜて混合物を生成する。水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) 粒子は、一次粒子として、平均粒径が10 μm以下のものとすることが好適である。このとき、塩化ナトリウム (NaCl) 及び塩化カリウム (KCl) の混合比は、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) 粒子との重量比で2%程度することが好適である。これは、後述の焼成処理において最終生成物である脱硫剤を形成する際に、アルカリ金属塩化物の含有量を脱硫剤の重量比において0.5%以上5%未満添加するために好適だからである。

10

【0052】

ステップS3では、ステップS2で生成した混合物を混練して混練物とする。混練は、既存の攪拌装置、転動装置、押し出し装置等を用いて行うことができる。

【0053】

なお、ステップS1とS2との間に、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) 粒子をバインダと混ぜるステップを含めてもよい。また、それに代えて、ステップS2とS3との間に、混合物にバインダを混ぜるステップを含めてもよい。バインダとしては、セメントや樹脂等とすることができ。

【0054】

ステップS4では、ステップS3で生成した混練物を焼成して焼成物とする。焼成は、250℃以上350℃以下の温度で行うことが好適である。焼成温度がこの温度範囲よりも低い場合には、焼成が不十分となる。そうすると、最終生成物である脱硫剤が脆くなり、細粉化して取扱いが難しくなったり、使用時に下流側の装置に流出して悪影響を及ぼしたりするおそれが生ずる。また、脱硫剤に含まれる水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) の1次粒子間や1次粒子内に細孔が十分に形成されない。一方、焼成温度がこの温度範囲より高い場合には、最終生成物である脱硫剤の2次粒子にクラックが発生し、細粉化して取扱いが難しくなったり、使用時に下流側の装置に流出して悪影響を及ぼしたりするおそれが生ずる。また、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) が反応して炭酸カルシウム (CaCO₃) や酸化カルシウム (CaO) に変化し、脱硫剤中の水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) の濃度が低下する。その結果、低温 (450℃以下) での脱硫効果が低減する。これについては、脱硫剤の作用・効果として後述する。

20

30

【0055】

ステップS5では、ステップS4で得た焼成物を粉砕し、2次粒子となる粉砕物を生成する。この粉砕物が最終生成物である脱硫剤となる。粉砕は、ローラーミル、ボールミル等の物理的な粉砕手段により行うことができる。このとき、2次粒子 (粉砕物) の平均粒径を0.1mm以上50mm以下とすることが好適である。平均粒径をこの範囲とすることによって、脱硫剤の取扱いが容易となる。すなわち、平均粒径が0.1mm未満となると、使用時に下流側の装置に流出して悪影響を及ぼしたりするおそれが生ずるのでバグフィルターを設ける等の処置が必要となる。一方、平均粒径が50mmを超えると、排ガス等が2次粒子の外周から内部へと十分に浸透することができなくなり、脱硫剤の体積当たりの脱硫効果が低下する。

40

【0056】

なお、粉砕物に対して分粒を行い、好適な粒径の2次粒子 (粉砕物) のみを選定して脱硫剤としてもよい。分粒は、脱硫剤に含まれる2次粒子の平均粒径が0.1mm以上50mm以下となるように行うことが好適である。

【0057】

<脱硫剤の作用・効果>

本実施の形態における脱硫剤では、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) を主成分とすることによって低温 (450℃以下) において高い脱硫効果を発揮する。これは、脱硫剤

50

の製造中の焼成工程において、従来に比べて比較的低温（ 250°C 以上 350°C 以下）で焼成することによって水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）が炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）や酸化カルシウム（ CaO ）に変化することを抑制することによって得られる。

【0058】

ここで、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の1次粒子が複数集合した2次粒子を含む脱硫剤とすることにより、微粉末を扱うよりもハンドリングを容易とし、脱硫装置から下流側装置への脱硫剤の流出を抑制できる。したがって、下流側装置への悪影響を低減すると共に、バグフィルター等の設置を不要とすることができる。特に、脱硫剤の2次粒子の平均粒径を 0.1mm 以上 50mm 以下とすることによって、排ガス等を2次粒子の深部まで浸透させて脱硫剤の利用効率を向上させると共に、脱硫剤のハンドリングが容易となる。

10

【0059】

また、1次粒子の粒径を $10\mu\text{m}$ 以下とすることによって、1次粒子の比表面積が大きくなり、硫黄酸化物（ SO_x ）との反応率が高くなる。特に、本発明では、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の1次粒子の集合体である2次粒子に成形しているので、1次粒子の粒径を小さくしてもハンドリングの問題はなく、下流側装置への流出も抑制される。

【0060】

図2は、アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム： NaCl ）を無添加及び2%添加（脱硫剤との重量比）した場合の脱硫作用の時間的な変化を示す図である。図2に示されるように、アルカリ金属塩化物を添加することによって脱硫効果が向上すると共に、時間的な脱硫作用の低下が抑制される。

20

【0061】

図3及び図4は、塩化ナトリウム（ NaCl ）を添加した脱硫剤及び無添加の脱硫剤により排ガスの脱硫を行った後、走査電子顕微鏡（SEM）で元素マッピングを行った結果を示す。図中において、白いコントラストで示される領域は硫黄（S）が存在する領域である。図3及び図4に示されるように、塩化ナトリウム（ NaCl ）を添加した脱硫剤では2次粒子深部まで硫黄が浸入しているのに対して、塩化ナトリウム（ NaCl ）を添加していない脱硫剤では2次粒子の周辺近傍のみに硫黄が浸入している。塩化ナトリウム（ NaCl ）を添加した脱硫剤では2次粒子深部まで硫黄が浸入することにより、2次粒子全体に亘って脱硫に関与することができ、脱硫効果が向上したものと推察される。

30

【0062】

図5は、脱硫剤に形成された細孔の分布を示す図である。横軸は細孔の径（ d_p/nm ）であり、縦軸は各径の細孔の積分値（ $dV_p/d(d_p)$ ）を示す。比表面積、全細孔容積及び細孔径分布は、窒素吸着法を用いて測定した。測定には、BELSORP-mini II（日本ベル株式会社製）を用いた。細孔の比表面積測定は、日本工業規格JIS Z 8830に準拠して行った。また、細孔径分布及び細孔特性については日本工業規格JIS Z 8831に準拠して行った。

【0063】

図5に示されるように、アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を添加することによって、細孔径分布は径が大きい方へシフトした。塩化ナトリウム（ NaCl ）を添加しなかった脱硫剤では、比表面積は $21.2\text{m}^2/\text{g}$ であり、全細孔容積は $0.129\text{cm}^3/\text{g}$ であり、平均細孔径は 24.4nm であった。これに対して、塩化ナトリウム（ NaCl ）を添加した脱硫剤では、比表面積は $17.7\text{m}^2/\text{g}$ であり、全細孔容積は $0.164\text{cm}^3/\text{g}$ であり、平均細孔径は 36.96nm であった。すなわち、アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を添加することによって、比表面積は小さくなり、全細孔容量及び平均細孔径は大きくなった。

40

【0064】

図6は、細孔系の総面積の割合を示す。横軸は、脱硫剤に形成された細孔の径（ d_p ）を示し、縦軸は、横軸に示された細孔径以上の径を持つ細孔の総面積の全細孔の総面積に対する割合（パーセンテージ）を示している。図6に示されるように、アルカリ金属酸化

50

物（塩化ナトリウム）を添加しない場合、30 nm以上の径を有する細孔の総面積は全細孔の総面積の20%未満であった。一方、アルカリ金属酸化物（塩化ナトリウム）を添加した場合、30 nm以上の径を有する細孔の総面積が全細孔の総面積の20%以上となり脱硫効果が向上した。また、細孔は、30 nm以上の径を有する細孔の総面積が全細孔の総面積の40%以上である場合に脱硫効果の向上がより顕著であった。

【0065】

また、図7は、細孔系の総体積の割合を示す。横軸は、脱硫剤に形成された細孔の径（dp）を示し、縦軸は、横軸に示された細孔径以上の径を持つ細孔の総体積の全細孔の総体積に対する割合（パーセンテージ）を示している。図7に示されるように、アルカリ金属酸化物（塩化ナトリウム）を添加しない場合、30 nm以上の径を有する細孔の総体積は全細孔の総体積の50%未満であった。一方、アルカリ金属酸化物（塩化ナトリウム）を添加した場合、30 nm以上の径を有する細孔の総体積が全細孔の総体積の50%以上となり脱硫効果が向上した。また、細孔は、30 nm以上の径を有する細孔の総体積が全細孔の総体積の80%以上である場合に脱硫効果の向上がより顕著であった。

【0066】

また、走査電子顕微鏡観察（SEM観察）において、アルカリ金属塩化物の平均粒径が30 nm以上5 μm以下である場合に脱硫効果の向上が顕著であった。

【0067】

このように、2次粒子内部まで硫黄が浸入できた理由としては、アルカリ金属塩化物の添加により、結晶化に伴う水分の蒸発作用で、水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）の1次粒子間及び1次粒子内に形成される細孔の容量及び平均径が大きくなったためと考えられる。これにより脱硫剤内への排ガスの浸透が促進され、脱硫効果が向上したものと推察される。

【0068】

図8～図10は、それぞれ脱硫剤との重量比として塩化ナトリウム（NaCl）を水溶液として2%、粒粉として5%及び水溶液として5%添加した場合の走査電子顕微鏡（SEM）による元素マッピングの結果である。図8～図9において、白いコントラストとして観察される領域はアルカリ金属（NaCl）が存在する領域である。また、図11～図13は、これらの脱硫剤により排ガスの脱硫を行った後、走査電子顕微鏡（SEM）で元素マッピングを行った結果を示す。脱硫処理は、模擬排ガスとしてSO₂（800 ppm）を用いて、試験温度200℃及び試験時間40分で行った。図11～図13において、白いコントラストとして観察される領域は硫黄（S）が存在する領域である。

【0069】

図8に示されるように、アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を水溶液として2%添加した場合、脱硫剤の2次粒子内部まで略均一に塩化物が入り込んで分布した。このような場合、図11に示されるように、脱硫剤の2次粒子深部まで硫黄が浸入し、脱硫が効果的に行われた。なお、脱硫剤との重量比としてアルカリ金属塩化物を0.5%以上5%未満で添加した場合には同様の脱硫効果が得られた。特に、脱硫剤との重量比としてアルカリ金属塩化物を1%以上3%以下添加した場合に脱硫効果が顕著となった。

【0070】

一方、図9に示されるように、アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を粒粉として添加した場合、脱硫剤内に塩化ナトリウム（NaCl）が均一に分布しないことがわかった。このような場合、図12に示されるように、脱硫剤は全体としてあまり反応しておらず、部分的に反応が進む程度であった。

【0071】

また、図10に示されるように、アルカリ金属塩化物（塩化ナトリウム）を水溶液として5%添加した場合、脱硫剤の2次粒子表面や周辺に塩化物が晶出し易くなり、個々の粒子内においても偏析がみられ、濃度分布が大きくなった。これは、濃度が高すぎ、乾燥・焼成の過程で粒子表面にアルカリ金属塩化物が不均一に析出し易くなるためと推察される。このような場合、図13に示されるように、脱硫剤と反応している領域は限定された。

これは、アルカリ金属塩化物が局所的に析出していることが反応を阻害しているためと推察される。すなわち、アルカリ金属塩化物を添加しなかった場合に比べて脱硫効果は向上したが、向上の割合はアルカリ金属塩化物を0.5%以上5%未満で添加した場合に比べて低かった。

【0072】

以上のことから、アルカリ金属塩化物は、それ自体が硫黄酸化物(SO_x)と反応しているわけではなく、あくまでも触媒的な作用や細孔の形成を促進する作用を有しているものと推察される。また、アルカリ金属塩化物が局所的に偏在すると、その領域において脱硫作用がある水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)が相対的に減少するので、その領域における脱硫効果が低下するものと推察される。

10

【0073】

また、バインダを添加する効果もアルカリ金属塩化物の添加の効果と同様であると推察される。すなわち、バインダを添加し、混練及び焼成を行うことにより、脱硫剤に形成される細孔の全細孔容積及び平均細孔径を向上させる効果があると推察される。また、バインダを添加することによって、脱硫剤内の1次粒子の結合が強くなり、2次粒子の機械的な強度が向上する。

【0074】

図14は、アルカリ金属塩化物(塩化ナトリウム： NaCl)を水溶液にして添加した脱硫剤及びアルカリ金属塩化物(塩化ナトリウム： NaCl)を微粉末状態のままで添加した脱硫剤の脱硫作用の時間的な変化を示す図である。図14に示されるように、アルカリ金属塩化物を水溶液にして添加することによって脱硫効果が向上すると共に、時間的な脱硫作用の低下が抑制された。

20

【0075】

また、図15は、アルカリ金属塩化物(塩化ナトリウム： NaCl)を水溶液にして添加した脱硫剤及びアルカリ金属塩化物(塩化ナトリウム： NaCl)を微粉末状態のままで添加した脱硫剤に形成された細孔の分布を示す図である。アルカリ金属塩化物(塩化ナトリウム： NaCl)を微粉末状態のままで添加した脱硫剤では、比表面積は $11.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、全細孔容積は $0.116 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均細孔径は 41.38 nm であった。これに対して、アルカリ金属塩化物(塩化ナトリウム： NaCl)を水溶液にして添加した脱硫剤では、比表面積は $17.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、全細孔容積は $0.164 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均細孔径は 36.96 nm であった。

30

【0076】

図15に示されるように、アルカリ金属塩化物を溶液(水溶液)にして添加することによって、比較的小さい細孔径の容積が増加した。このため、微粉末状態のまま添加した脱硫剤に比べて溶液で添加した脱硫剤では、平均細孔径は小さくなったが、全細孔容積は増加した。これは、アルカリ金属塩化物を溶液(水溶液)にして添加することにより、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)の1次粒子の集合体全体にアルカリ金属塩化物が均一に混入し易くなり、アルカリ金属塩化物の結晶化時に水分が蒸発することが細孔形成に寄与し、比較的小さい径を有する細孔が増加したためと考えられる。これにより、脱硫効果が向上すると共に、時間的な脱硫作用の低下が抑制されたものと推察される。

40

【0077】

図16は、脱硫剤製造時における熱処理温度による脱硫剤の細孔形成への影響を示す細孔分布の図である。熱処理温度が 250°C では、比表面積は $12.29 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、全細孔容積は $0.136 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均細孔径は 44.4 nm であった。熱処理温度が 300°C では、比表面積は $16.13 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、全細孔容積は $0.123 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均細孔径は 30.39 nm であった。熱処理温度が 350°C では、比表面積は $19.96 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、全細孔容積は $0.128 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均細孔径は 25.68 nm であった。熱処理温度が 400°C では、比表面積は $22.32 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、全細孔容積は $0.129 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均細孔径は 23.08 nm であった。図16に示されるように、熱処理温度が 250°C から 400°C へと上昇すると、小

50

さい径の細孔が減少し、僅かに大きな径の細孔が増加した。熱処理温度400℃では、細孔分布が大きく変化した。電子顕微鏡観察（SEM）では脱硫剤の2次粒子にクラックが発生しており、その影響のためと考えられる。

【0078】

図17は、硫剤製造時における熱処理温度毎の脱硫剤のX線回折測定結果である。X線回折測定は、RINT2500VHF（株式会社リガク社製）を用いて行った。熱処理温度が上昇するにつれて、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）に起因する回折ピークが大きくなり、熱処理温度が400℃になると酸化カルシウム（ CaO ）に起因する回折ピークが発現した。

【0079】

このように、熱処理温度は、脱硫剤の構造だけでなく脱硫剤の組成も変える。熱処理温度が350℃以下では、熱処理を行わなかった場合と組成は略変わらないが、熱処理温度が400℃以上になると酸化カルシウム（ CaO ）が急激に増加する。これに伴って、熱処理温度が400℃以上では低温（450℃以下）での脱硫作用が低下した。

【0080】

これらのX線回折データから各熱処理温度における脱硫剤の組成の定量化（RIR法）を行ったところ、熱処理温度350℃以下では、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の含有量は、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）及び酸化カルシウム（ CaO ）の含有量総量に対して70%以上であった。これに対して、熱処理温度が400℃以上では、酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の含有量は、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）及び酸化カルシウム（ CaO ）の含有量総量に対して70%未満であった。

【0081】

これらの結果から、熱処理温度は350℃以下が好適であり、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の含有量は、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）及び酸化カルシウム（ CaO ）の含有量総量に対して70%以上である場合に低温（450℃）以下での脱硫作用が顕著となるといえる。また、熱処理温度が300℃近傍とすることが脱硫剤の細孔もより大きくできる点でより好適である。なお、脱硫剤の機械的な強度を考慮すると、焼成を十分に行うために熱処理温度は250℃以上とすることが好適である。

【産業上の利用可能性】

【0082】

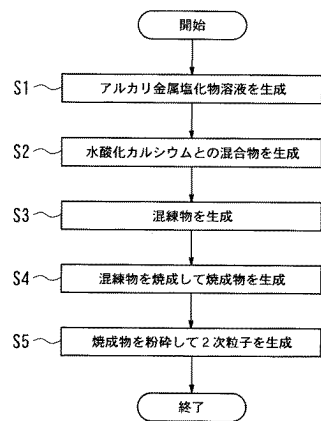
本発明は、低温（450℃以下）での脱硫処理に適用可能である。特に、大型船舶及び小型船舶に限らず、造船業、海運業をはじめとした海事産業全般、さらには環境面においても広く社会全般に対して大きな有益性をもたらすものである。

10

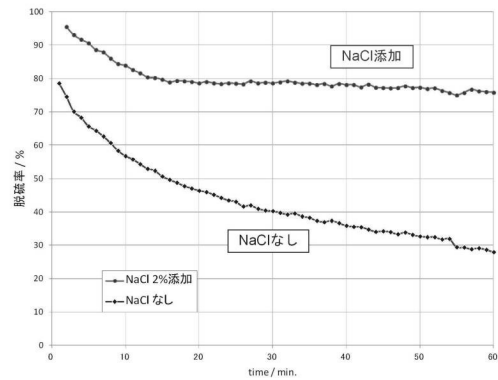
20

30

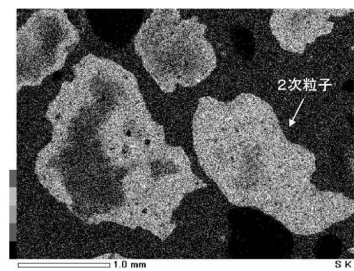
【図 1】



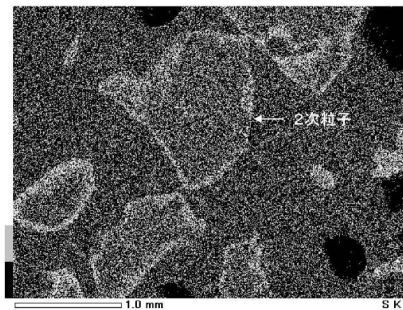
【図 2】



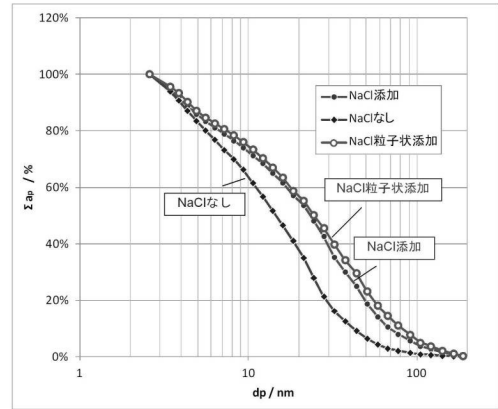
【図 3】



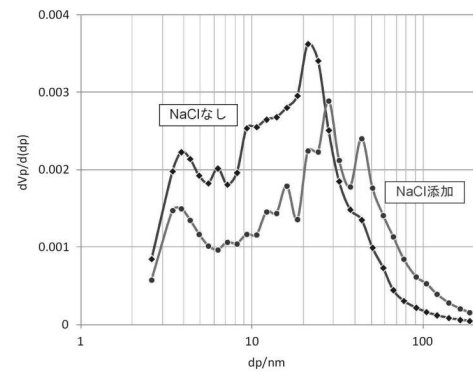
【図 4】



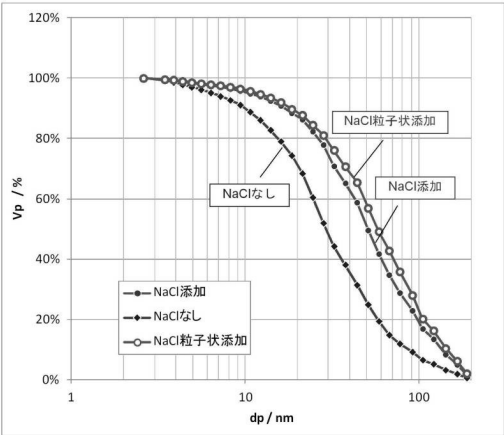
【図 6】



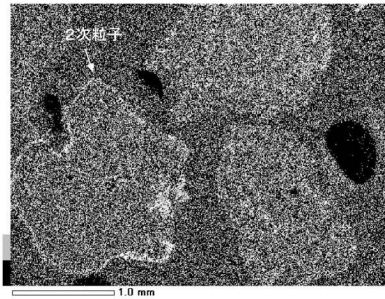
【図 5】



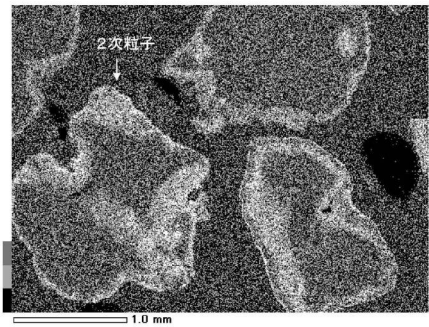
【図 7】



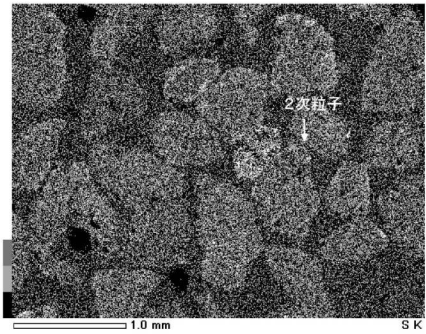
【図 8】



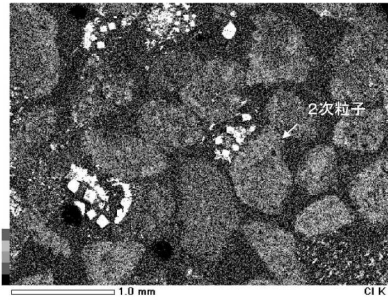
【図 1 1】



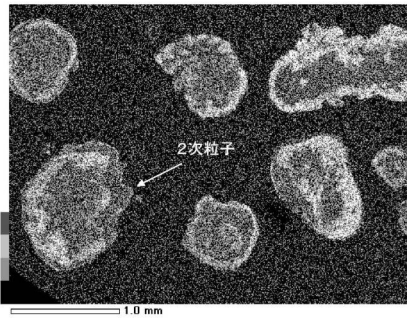
【図 1 2】



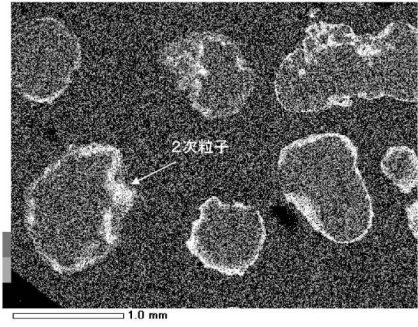
【図 9】



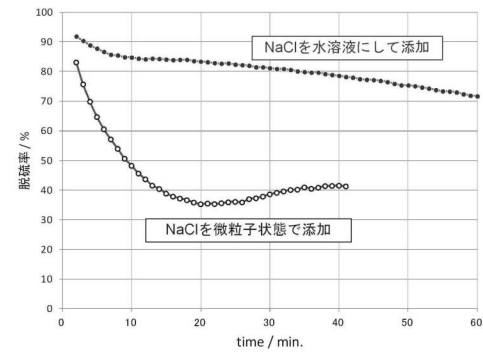
【図 1 0】



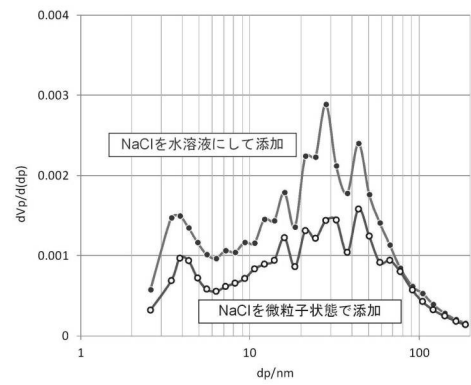
【図 1 3】



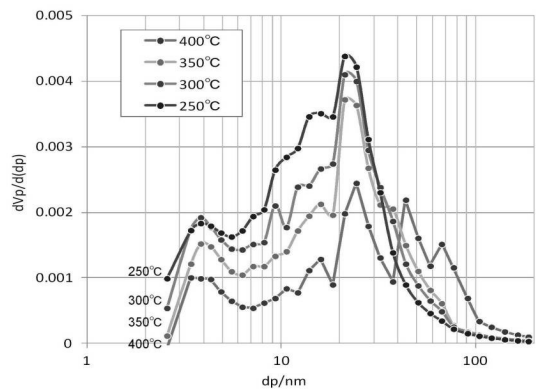
【図 1 4】



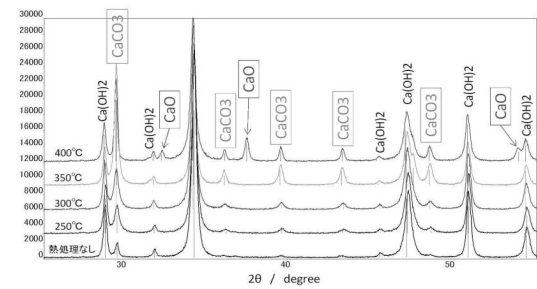
【図 1 5】



【図 1 6】



【図 1 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 安藤 裕友
東京都三鷹市新川6丁目38番1号 独立行政法人海上技術安全研究所内
- (72)発明者 宮田 修
東京都三鷹市新川6丁目38番1号 独立行政法人海上技術安全研究所内
- (72)発明者 安岡 淳一
東京都台東区上野桜木2丁目5番1号 佐藤ビル1F パウレックス株式会社内
- (72)発明者 芦田 清実
東京都台東区上野桜木2丁目5番1号 佐藤ビル1F パウレックス株式会社内

審査官 岩下 直人

- (56)参考文献 特開平08-168636 (JP, A)
特表2002-516247 (JP, A)
特開平07-136457 (JP, A)
特開2007-000721 (JP, A)
特開2002-029738 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J	20/04
B01D	53/50
B01J	20/30
C01F	11/02