(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4002054号

(P4002054)

(45)発行日　平成19年10月31日(2007.10.31)　(24)登録日　平成19年8月24日(2007.8.24)

(51)Int.Cl.		F I		
B01D 53/02	(2006.01)	B01D	53/02	Z
B01J 20/04	(2006.01)	B01J	20/04	A
B01J 20/30	(2006.01)	B01J	20/04	B
B01J 20/34	(2006.01)	B01J	20/30	
C01F 5/00	(2006.01)	B01J	20/34	E

請求項の数 9　(全 23 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2000-233360(P2000-233360)
(22)出願日　平成12年8月1日(2000.8.1)
(65)公開番号　特開2001-70726(P2001-70726A)
(43)公開日　平成13年3月21日(2001.3.21)
審査請求日　平成12年8月1日(2000.8.1)
審判番号　不服2004-838(P2004-838/J1)
審判請求日　平成16年1月13日(2004.1.13)
(31)優先権主張番号　09/370006
(32)優先日　平成11年8月6日(1999.8.6)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　591035368
エア　プロダクツ　アンド　ケミカルズ　インコーポレイテッド
ＡＩＲ　ＰＲＯＤＵＣＴＳ　ＡＮＤ　ＣＨＥＭＩＣＡＬＳ　ＩＮＣＯＲＰＯＲＡＴＥＤ
アメリカ合衆国　ペンシルヴェニア　アレンタウン　ハミルトン　ブールヴァード　７２０１
７２０１　Ｈａｍｉｌｔｏｎ　Ｂｏｕｌｅｖａｒｄ，　Ａｌｌｅｎｔｏｗｎ，　Ｐｅｎｎｓｙｌｖａｎｉａ　１８１９５－１５０１，　ＵＳＡ
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二酸化炭素吸着のための圧力スイング吸着方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

二酸化炭素を含有しているガス流から二酸化炭素を吸着するための圧力スイング吸着方法であって、当該ガス流を酸化マグネシウム含有吸着剤と３００～５００℃の範囲の温度で接触させることを含み、当該吸着剤が次の化学式、

【化１】

$$\{(M_2CO_3)_m(2MHCO_3)_{(1-m)}\}_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)} \bullet xH_2O$$

（この式中のＭはアルカリ金属であり、０≦ｍ≦１、０≦ｎ≦０．９２５、０≦ｐ＜１であり、ｘは水和の度合いを表し、但しｎが０に等しい場合当該ＭｇＯは（$MgCO_3$）$_y$・（Ｍｇ（ＯＨ）$_2$）$_{(1-y)}$・ｘH_2O（この式では、０．１≦ｙ≦０．９であり、ｘは水和の度合いを示す）の脱水とCO_2の除去により作られるものとする）
により表されることを特徴とする圧力スイング吸着方法。

【請求項２】

ｎの値が０より大きく、前記吸着剤がＭのイオン及び炭酸塩イオンをマグネシウム塩の

水溶液に加えて作られたMとマグネシウムとの複塩沈殿物であり、且つMのＭｇに対する原子比が０．００６～１．８５の範囲内にある、請求項１記載の方法。

【請求項３】

前記マグネシウム塩をマグネシウムの硝酸塩、塩化物及び酢酸塩より選ぶ、請求項２記載の方法。

【請求項４】

前記Mのイオン及び炭酸塩イオンをアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属炭酸水素塩として前記マグネシウム塩の溶液に加える、請求項２又は３記載の方法。

【請求項５】

前記アルカリ金属をリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ぶ、請求項１から４までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項６】

前記複塩沈殿物における前記Mのマグネシウムに対する原子比が１．０以上である、請求項２から５までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項７】

前記沈殿物における前記Mのマグネシウムに対する原子比が１．０未満である、請求項２から５までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項８】

前記複塩沈殿物が分離し、そして前記アルカリ金属のマグネシウムに対する原子比が１．０未満になるまで水で洗浄されている、請求項７記載の方法。

【請求項９】

前記温度が３５０～４５０℃の範囲にある、請求項１～８までのいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、３００～５００℃の範囲の温度のガス流から二酸化炭素を吸着するための方法であって、酸化マグネシウムを含有している吸着剤を利用する吸着方法に関する。もう一つの側面において、本発明は独特な組成を有する増進された酸化マグネシウム吸着剤に関する。

【０００２】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

２０世紀のうちの大部分の間、二酸化炭素を他のガスから除去することは考慮に入れるべき産業上の研究テーマであった。この目的のために多くのプロセスが開発された。二酸化炭素を分離除去するための最も普通の方法は、選択的な吸着を必要とし、収着剤における二酸化炭素と化学物質との可逆的な化学反応を伴うことがよくある。よく知られた方法は、二酸化炭素を含有しているガス流を苛性液、例えばアルカノールアミン溶液あるいは、Na_2CO_3 のような金属炭酸塩を生成することによりCO_2 を吸着する、ソーダ、アンモニア及び／又は炭酸塩を含有する溶液を通しバブリングさせることを必要とする。このタイプの方法は、水の存在下でCO_2 をK_2CO_3 と反応させて$KHCO_3$ を生成させることを開示するＪ．Ａｌの米国特許第１８３１７３１号明細書（１９３１）に記載される。このアルカリ炭酸塩はアンモニアで再生することができる。これらの液の系は、高価であり、下流の機器へ液を同伴しがちであり、一般に高い維持費が必要であり、そして事実上中程度の温度、例えば２５～５０℃、のみで実用的である。

【０００３】

液体の系につきまとう上述の問題を回避するために固体状態の吸着剤が多数開発された。例えば、Ｃｌａｒｋｅらの米国特許第３１４１７２９号明細書（１９６４）には、リチウム又は二価金属の酸化物と三価金属の酸化物とのコゲル（ｃｏｇｅｌ）、例えばMgO・Al_2O_3 といったもの、を用いて雰囲気からCO_2 を除去することが記載されている。また、Ｈｅｅｓｉｎｋらの米国特許第５５２０８９４号明細書（１９９６）にも、ＣａＯ

、ＭｇＯ又は$CaCO_3$・ＭｇＯの固体吸着剤で煙道ガスといったような高温ガス流からCO_2を除去することが開示されている。これらの系は、手の込んだ作業手順、例として競合する種を除去するためにガス流を前処理すること等、を必要とし、あるいは極端な再生条件を必要とする。

【０００４】

いくつかの特許文献に、アルミナに担持された吸着剤を用いてガス流からCO_2を除去することが記載されている。Ｆｕｃｈｓの米国特許第３５１１５９５号明細書（１９７０）には、アルミナ等の高表面積の担体に被覆された又は含浸されたアルカリ金属炭酸塩との反応によりCO_2を除去することが開示されている。Ｇｉｄａｓｐｏｗらの米国特許第３８６５９２４号明細書（１９７５）には、アルミナと一緒に粉砕したアルカリ金属炭酸塩でCO_2を除去することが記載されている。Ｓｌａｕｇｈらの米国特許第４４３３９８１号明細書（１９８４）には、多孔質のアルミナ担体に含浸させたアルカリ金属又はアルカリ土類金属のか焼した酸化物又は分解性の塩でCO_2を除去することが開示されている。Ｈｏｇａｎらの米国特許第４４９３７１５号明細書（１９８５）には、アルミナ上のか焼したアルカリ金属化合物を使ってオレフィン流からCO_2を除去することが開示されている。これらの特許文献のおのおのにおいて、吸着剤の再生は温度スイング操作での加熱によりなされる。

【０００５】

CO_2吸着技術の一部ではないながら、炭酸マグネシウムの錯体又は複塩が、Ａ Ｃｏｍｐｒｅｈｅｎｓｉｖｅ Ｔｒｅａｔｉｓｅ ｏｎ Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ ａｎｄ Ｔｈｅｏｒｅｔｉｃａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ, Ｊ．Ｗ．Ｍｅｌｌｏｒ, Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ, Ｎ．Ｙ．, Ｖｏｌ． ４, ｐｐ．３６７－３７６（１９６０）に記載されている。この参考文献には、アルカリ金属と炭酸マグネシウムとの結晶性の複塩、例えば$K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$又は$KHMg(CO_3)_2 \cdot H_2O$等、を加熱すると、$CO_2$が発生してＭｇＯと$K_2CO_3$の混合物が残ることになることが開示されている。アルカリ金属とマグネシウムを化学量論上の割合で含有しているこれらの炭酸塩の複塩は知られてはいるものの、非化学量論的な複塩への言及もこの系列の物質をCO_2吸着剤として研究もしくは使用することへの言及も、知られてはいない。

【０００６】

Ｎａｌｅｔｔｅらの米国特許第５４５４９６８号明細書（１９９５）には、そこに記載された組成物を複塩として言及してはいないが、平らなシートに成形することができこれらのシートを通って流れるガス流から二酸化炭素を収着するのに用いられる金属炭酸塩とアルカリ金属炭酸塩との混合物のペーストを作ることが記載されている。このペーストは、金属炭酸塩、好ましくは炭酸銀、の粉末とブレンドされるアルカリ金属炭酸塩、例えばK_2CO_3、の水溶液を作ることにより調製される。言及されているその他の金属は亜鉛とマグネシウムである。次いでペーストを平らなシートにし、スクリーンの間で押さえつけ、そして加熱して水を追い出し炭酸銀を酸化銀に変える。CO_2とH_2Oは操作中にK_2CO_3と反応して$KHCO_3$を生成し、これが次にＡｇＯと反応して$AgCO_3$と$K_2CO_3 + H_2O$を生じさせると述べられている。再生は、例えば１６０～２２０℃に加熱して、炭酸銀からCO_2を遊離させることでなされる。最高の作業温度は２５０℃であると述べられている。Ｎａｌｅｔｔｅらの収着剤は、実際には、吸着剤の再生を圧力スイングによりよりもむしろ熱スイングで行わなくてはならない高温操作において特に、完全に満足のいくものではないことがわかった。従って、CO_2吸着剤における更なる改良は非常に望ましいものである。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、次の一般化学式で表される酸化マグネシウム含有吸着剤、

【０００８】

【化３】

$$\{(M_2CO_3)_m(2MHCO_3)_{(1-m)}\}_n\,(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)} \bullet xH_2O$$

【０００９】
（この式中のＭはアルカリ金属であり、０≦ｍ≦１、０≦ｎ≦１．３０、０≦ｐ＜１であり、ｘは当該吸着剤の水和の度合いを表し、ただし更に、ｎが０に等しい場合当該ＭｇＯは（$MgCO_3$）$_y$・（Ｍｇ（ＯＨ）$_2$）$_{(1-y)}$・ｘH_2O（この式では、０．１≦ｙ≦０．９であり、ｘは水和の度合いを表す）の脱水とCO_2の除去により作られるものとする）
を使用する、３００～５００℃の範囲の温度でガス流から二酸化炭素を除去するための方法が提供される。アルカリ金属塩とマグネシウム塩とを含有するこの式により表される吸着剤は、複塩と呼ばれる。この式から明らかなとおり、これらの吸着剤は、CO_2吸着のプロセスの段階に応じて、いくらかのＭｇＯに加えて追加のＭｇＯか又は$MgCO_3$のいずれかを常に含有している。更に、この吸着剤は、当該吸着剤の効率を向上させることが分かっているアルカリ金属を含有してもよくあるいは含有しなくてもよい。マグネシウムに対するアルカリ金属の原子比は、常に０～２．６０の範囲内にある。好ましくは、アルカリ金属は、少なくとも０．００６、より好ましくは少なくとも０．０８、のマグネシウムに対するアルカリ金属の原子比でもって存在する。
【００１０】
操作の間に、アルカリ金属炭酸塩は上記の式により示された炭酸水素塩に変えられることもあるが、当該アルカリ金属が炭酸塩の形で存在しようとあるいは炭酸水素塩の形で存在しようと、マグネシウムに対するアルカリ金属の原子比は２．６０を超えることができない。そのような複塩におけるマグネシウムに対するアルカリ金属の通常の化学量論的な比率は、従来技術の説明で引用したＭｅｌｌｏｒにより開示されているように、２．０である。本発明の発明者らは、これらの非化学量論的な組成は新しく、且つ、下記の例のデータにより示されるように、３００～５００℃の範囲の温度のもとでCO_2含有ガス混合物からCO_2を可逆的に吸着するためのプロセスにおいて使用する場合に明らかに有利なものであると確信する。解釈のために言えば、非化学量論的なる用語は、列挙された式のｎがゼロに等しくないことを意味する。
【００１１】
本発明のもう一つの側面は、下式
【００１２】
【化４】

$$\{(M_2CO_3)_m(2MHCO_3)_{(1-m)}\}_n\,(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)} \bullet xH_2O$$

【００１３】
（この式中のＭはアルカリ金属であり、０≦ｍ≦１、０．００３＜ｎ≦０．９２５、０≦ｐ＜１であり、ｘは水和の度合いを表す）
により表されるアルカリ金属とマグネシウムの非化学量論的な複塩である。Ｍｇに対するＭの原子比は０．００６～１．８５の範囲にあり、好ましくは少なくとも０．０８である。
【００１４】
【発明の実施の形態】

圧力スイング吸着（ＰＳＡ）は、ガスを分離するための最も効率的な方法のうちの一つである。ＰＳＡは、ガス流から二酸化炭素を除去又は回収するのに非常に効果的であることが分かっている。本発明は、多くの吸着剤のCO_2容量が小さくあるいは多くの吸着剤が脱着により再生するのが困難である３００～５００℃程度の高温でそのような系を運転する問題を解決しようとするものである。一般に、ＰＳＡシステムは当該技術において周知であり、それらの操作の詳しい説明は必要としない。ＰＳＡプロセスは、充填吸着塔における運転圧力又は吸着しようとする種の分圧を変えることにより所定の温度に保持しながら吸着機能と脱着機能の間を循環する一連の工程を使用する。この説明の目的上、圧力スイング吸着は、大気圧及び大気圧を超える圧力での運転を包含し、そして少なくともサイクルの脱着工程では、時として真空スイング吸着と呼ばれるプロセスではあるものの、大気圧未満の圧力での運転を包含しようとするものである。二酸化炭素の高温ＰＳＡ吸着において本発明により可能にされる改良は、特にこのプロセス（方法）向けに開発されそしてこのプロセスにおいて使用される吸着剤に負うものである。

【００１５】

本発明の吸着剤の全ては、酸化マグネシウムとそして通常は炭酸マグネシウムを含有し、そしてこの炭酸マグネシウムはCO_2吸着プロセスにおいて生成する。好ましい吸着剤はまた、吸着剤に水の許容量を付与することが分かったアルカリ金属をも含有する。アルカリ金属は、炭酸塩又は炭酸水素塩の形で存在することができる。そのような吸着剤は、様々なプロセスレベルの水蒸気又はスチームの存在下でCO_2に対する実用的な容量を維持することができる。アルカリ金属を含有している吸着剤は、マグネシウム前駆物質の塩を１種のアルカリ金属又はアルカリ金属の混合物で処理し、続いて熱により活性化／分解することで調製することができる。とは言え、好ましい方法は、３００～５００℃で運転するＰＳＡ系において使用するのに特に適合した吸着剤を生成する前駆物質を使用して、アルカリ金属－マグネシウム炭酸塩の複塩を調製することによる。

【００１６】

高温のスチームの存在下で行う測定（例６参照）を除いて、報告されるCO_2容量の値は全て、吸着工程については７１ｋＰａ（０．７０ａｔｍ）のCO_2を使用し、再生工程についてはN_2パージを使用して測定された。吸着剤の性能特性は、それらを調製するのに用いられる方法論に依存するそれらの化学的及び物理的な性質によって決定される。これらの酸化マグネシウムを基にした物質を調製する手法は、CO_2の高温ＰＳＡ吸着におけるそれらの優れた性能を決定するのに重要である。本発明の方法により作られた吸着剤は、乾燥環境かあるいは湿潤環境のいずれかにおいてCO_2に対し高い可逆的容量を発揮し、そして反復するサイクル運転の間でも安定である。本発明で用いられるＭｇＯと複塩を基にした吸着剤は、物理的性質と吸着特性とに関し、高表面積のＭｇＯと明らかに異なる。通常の高表面積ＭｇＯは、CO_2に対する動的容量がはるかに低く、且つ湿潤条件下でそのCO_2容量を維持することができない。本発明のＰＳＡの運転は、例えば水素の製造、煙道ガスの浄化等のような、３００～５００℃の範囲の温度で二酸化炭素を除去することの恩恵を被る広い範囲の用途において使用することができる。

【００１７】

本発明の吸着剤は、化学的には次の一般式

【００１８】

【化５】

$$\{(M_2CO_3)_m(2MHCO_3)_{(1-m)}\}_n\ (MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)} \bullet xH_2O$$

【００１９】

に従う組成物であり、この式のＭはアルカリ金属、すなわちＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、もし

くはＣｓ、又はアルカリ金属の混合物を表す。この一般式中にはアルカリ金属の組み合わせが含まれる。例えば、任意の数のアルカリ金属の混合物を本発明の吸着剤を作るのに利用することができる。これらのアルカリ金属の中では、ナトリウムとカリウムが、吸着剤のためにより高いCO_2容量をもたらすことが分かったことから、より好ましいものである。下付文字に言及すると、ｍは０～１の値を有し、ｐは０から１未満までの、好ましくは０．９５以下の、値を有する。これらの値から、アルカリ金属は炭酸塩又は炭酸水素塩の形でもって任意の割合で存在することができ、一方、マグネシウムは炭酸塩又は酸化物の形でもって存在することができるが、いくらかの酸化マグネシウムが常に存在しなくてはならないことが明らかである。本発明の幅広い側面では、下付文字のｎの値は０～１．３０である。従って、MのＭｇに対する原子比は２．６０を超えない。こうして、ｍが１に等しい場合、全てのアルカリ金属は炭酸塩として存在する。ｍが０に等しい場合、全てのアルカリ金属は炭酸水素塩として存在する。最後に、上記の一般式において、ｘの値は吸着剤の水和の度合いを示し、そしてそれは重要な事柄ではなく完璧のために含められるものである。この値は、例えば、１から１５まで変化することができるが、よくあるのは４である。

【００２０】

吸着剤がアルカリ金属を含有しない場合、吸着剤は本質的に酸化マグネシウムからなるが、全てのタイプの酸化マグネシウムが高温でのCO_2の吸着に有効なわけではない。本発明によると、アルカリ金属で増進されない酸化マグネシウムから本質的になる吸着剤は、$(MgCO_3)_y \cdot (Mg(OH)_2)_{(1-y)} \cdot xH_2O$（この式において、０．１≦ｙ≦０．９であり、ｘは水和の度合いを示す）の脱水とCO_2の除去によって作られなくてはならない。この転化は、不活性雰囲気中で所定時間、一般には数時間、約３００～５００℃の温度で加熱して行われる。その結果得られた生成物は、ＰＳＡで必要とされる高温で良好な可逆的CO_2容量を示す。

【００２１】

発明者らは、アルカリ金属炭酸塩又は炭酸水素塩でのＭｇＯ吸着剤の増進（ｐｒｏｍｏｔｉｏｎ）は吸着剤の性能を実質的に向上させるということを見いだした。この増進は、前駆物質の$(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot xH_2O$にアルカリ金属炭酸塩又は炭酸水素塩の水溶液を加えることで行うことができる。この混合物を平衡させるのに若干の時間、例えば数分から１時間まであるいはそれ以上をかけるべきであり、そして次に固形物を回収し、乾燥させ、そして先に説明したように活性化させる。そのような増進が、湿潤条件下での吸着剤の性能を高めることが分かった。

【００２２】

上記の手順により３００～５００℃の範囲の温度で運転するCO_2を吸着するためのＰＳＡプロセスにおいて有効である吸着剤が製造されるとは言え、アルカリ金属とマグネシウムの複塩を調製する方がはるかに好ましい。この手順では、アルカリ金属イオンと炭酸塩イオンをマグネシウム塩の水溶液に取り入れる。いずれの可溶性マグネシウム塩も使用することができるものの、マグネシウムの硝酸塩、塩化物又は酢酸塩を使うのが好ましい。そのような溶液に、アルカリ金属イオンと炭酸塩イオンを、好ましくはアルカリ金属炭酸塩又は炭酸水素塩として、加える。一般には、乾燥した炭酸塩又は炭酸水素塩をマグネシウム塩溶液に加えるが、アルカリ金属化合物の水溶液を使用してもよい。あるいは、アルカリ金属をマグネシウム塩溶液へマグネシウム塩と同じアニオンを持つ塩として加えてもよく、そして炭酸塩を別個に、例えば炭酸アンモニウムとして、取り入れてもよい。本発明の重要な側面は、母液から回収できる沈殿物が生成するように、マグネシウム塩の溶液にアルカリ金属イオンと炭酸塩イオンの両方を取り入れることにある。反応物を一緒にするとほとんど即座に生成し始めるこの沈殿物は、複塩である。沈殿物の回収はろ過又は遠心分離により行うことができ、沈殿物はその後乾燥させて活性化される。

【００２３】

複塩の活性化は、好ましくは、３００～５００℃の範囲内の温度で流動する乾燥不活性ガス、例えば窒素等、の中で加熱して行われる。活性化の時間は実験で決めることができる

が、一般には数時間である。あるいはまた、活性化はＰＳＡプロセスを実施しながら現場で行うことができる。CO_2 の吸着のためのＰＳＡプロセスは、通常、吸着した二酸化炭素の脱着のためのサイクルにおけるパージ工程を含むが、ＰＳＡプロセス温度は活性化のための有効範囲内にあるので、この工程を活性化のために利用することができる。

【００２４】

このプロセスで生成した沈殿物におけるアルカリ金属のマグネシウムに対する原子比に応じて、活性化工程は回収工程と乾燥工程の後で行うことができる。とは言え、この原子比が必要とされる０．００６～２．６０の範囲にない場合、あるいはたとえそれがこの範囲にあっても低い方の値が所望される場合には、この比を一つ以上の水洗浄工程により調節することができる。沈殿物の水での洗浄はアルカリ金属の一部分を取り除き、その結果複塩吸着剤の組成を微調整する非常に重宝な方法を与える。マグネシウムに対するアルカリ金属の所望の原子比を得るのに必要とされる洗浄の程度は、最初の沈殿物の組成に依存するが、実験でたやすく決定することができる。各洗浄の後で分析しながら複数回の洗浄を行うことは、アルカリ金属を除去しすぎることなく所望の組成に到達する簡単な方法である。洗浄工程は、沈殿物を脱イオン水で単純に処理しそして優先的に溶解するアルカリ金属塩を含有している水をろ過又は遠心分離して除去することを伴う。

【００２５】

発明者らは、これらの吸着剤の性能はマグネシウムに対するアルカリ金属の原子比を好ましくは０．０８～２．６０である所定の範囲内に調節することにより大いに高めることができることを見いだした。次いで、この沈殿物の水での浸出の後に、上記の如く乾燥と活性化を行う。こうして調製した組成物は、乾燥環境か湿潤環境のいずれでも CO_2 に対し高い可逆的容量を示し、繰り返されるサイクル運転下で安定である。それらは、当該技術で以前から知られている物質を５倍上回る改良に相当する１２．９ｍｍｏｌ／ｇ（５７質量％）ほどの高い可逆的 CO_2 容量を有する。

【００２６】

吸着の等温様式や吸着及び脱着の速度等のようなこれらの複塩の重要な特性は、合成の条件に対する注意深い配慮を通して制御することができる。それらの独特な特性のために、これらの材料を３００～５００℃の範囲の温度で広い範囲の用途向けのＰＳＡプロセスにおいて使用することができる。合成の特質に対する吸着剤特性の感受性は、特定の運転の要求条件に応じてこれらの特性を適合させる可能性をもたらす。吸着剤を、最終製品において低レベルの CO_2 を要求する用途での CO_2 の除去に合わせ、あるいは大量の CO_2 の除去を必要とするが製品流ではより高いレベルの CO_2 を許容することができる運転に合わせることが可能である。本発明により提供されるより効果的な吸着剤のうちの一部は、従来技術の物質の５倍ほどの高い脱着速度を証明している。

【００２７】

３５０～４００℃で７１ｋＰａ（０．７０ａｔｍ）の乾燥した二酸化炭素のもとに本発明の非化学量論的な複塩のＰＳＡサイクルを使用する際の CO_2 に対する容量は、塩の組成と調製の条件とに応じて、１グラムの吸着剤当たりの CO_2 量が１．１ｍｍｏｌから１２．９ｍｍｏｌまで（４．８～５７質量％）変化することができる。洗浄された複塩は、一般に、容量がわずかに低下しているが、洗浄していない塩よりも速い収着速度を示す。更に、そのような洗われた、マグネシアに富む生成物は、慣用の方法により、例えば $Mg(OH)_2$ の脱水により、調製された高表面積のＭｇＯよりも CO_2 に対する容量が実質的に高い。

【００２８】

３００～５００℃で行われるＰＳＡプロセスでは、ナトリウム及びカリウムの複塩は低レベルの水蒸気の存在下での CO_2 に対するそれらの容量のほとんど全てを保持することが分かった。例えば、カリウムの複塩の容量は、乾燥した二酸化炭素に富む条件に対して湿った二酸化炭素（２．７ｋＰａ（２０Ｔｏｒｒ）H_2O）のもとで１０％増加した。この物質は、１．０１ＭＰａ（１０気圧）のスチームの存在下において CO_2 を吸着するその容量のうちの約７５％を保持することもできた。

【００２９】
【実施例】
本発明の他の利点と特徴は、例示するだけであって本発明を不当に限定するものと解釈すべきでない以下の例から、当業者にとって明らかになろう。
【００３０】
（例１）
この例は、$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の調製と特性を提示する。６０ｇの$K_2CO_3$を、４００ｍｌの蒸留水に２０．０ｇの$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$を溶解して調製し急速に撹拌している溶液に数分かけて徐々に加えた。即座にスラリーが生じ、そしてそれを更に６０分間かき混ぜ、その後固形物を一晩沈降させた。ろ過で固形物を分離して乾かし、次いで１２０℃のオーブンで１６時間乾燥させた。この白色の粉末をN_2ガスのパージ下に４００℃で３時間加熱して活性化した。
【００３１】
試料を誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析で測定して、活性化していない粉末について$(K_2CO_3)_{0.90}(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の組成に相当する１．８０のＫ：Ｍｇ比を持つことが分かった。そのCO_2容量は、熱重量分析器（ＴＧＡ）により測定して、３５０℃と４００℃でそれぞれ０．４８及び１．６５ｍｍｏｌ／ｇであった。この試料について、それを４００℃の乾燥N_2と乾燥CO_2の交互のパージガス流にさらすことにより、ＴＧＡサイクル安定性試験も行った。３２サイクル後に、吸着剤は１．６ｍｍｏｌ／ｇの安定した容量を持っていた（図１参照）。この試料についてのデータと、例２～４、６、８～１１及び１７～２０で説明するものについてのデータを、表１に要約して示す。この例は、$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の典型的な調製と、その吸着特性及び安定特性を説明するものである。
【００３２】
（例２）
この例では、$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の洗浄がその組成と吸着特性とに及ぼす効果を示す。例１で説明したとおりに、$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の水性スラリーの入った四つのビーカーを用意した。第１のスラリー試料（ａ）は、洗浄せずにろ過して乾かした。第２、第３及び第４のスラリー試料（ｂ）、（ｃ）及び（ｄ）は、ろ過して乾かし、次に２５０ｍｌ分の蒸留水でそれぞれ１、３及び７回洗浄した。K_2CO_3含有量は、例えば７回洗浄した試料のみが０．００３モル％のK_2CO_3を含有していたように、洗浄を増加させるにつれて減少した。これらの四つの試料のCO_2容量をＴＧＡにより３５０℃、３７５℃及び４００℃で測定した。データは表１に示される。洗浄した試料は洗浄しなかった試料よりも３５０℃での容量が大きかったが、４００℃では洗浄しなかった試料の容量がより大きかった。
【００３３】
（例３）
この例は、反応物の比率が$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の組成と吸着特性とに及ぼす効果を示す。６０ｇの$K_2CO_3$を、５００ｍｌの蒸留水に２２．２６ｇの$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$を溶解して調製し急速に撹拌している溶液に数分かけて徐々に加えた。得られたスラリーを更に６０分間かき混ぜ、その後一晩沈降させた。固形物をろ過して乾かし、次にろ過ケークのうちの半分の試料（ａ）を「未洗浄」試料として取りのけた。ろ過ケークのうちの他方の半分の試料（ｂ）を３回洗浄及びろ過した。両方の試料（ａ）と（ｂ）を１２０℃のオーブンで１６時間乾燥させた。同じ手順を、３７．０９ｇ及び７４．１８ｇの$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$を使ってもう２回繰り返し、追加の未洗浄及び洗浄試料（ｃ）、（ｄ）、（ｅ）及び（ｆ）を調製した。化学量論的な組成に基づけば、これらの３回の調製の反応物のモル比は１５０％の炭酸カリウムが過剰の試料（ａ）と（ｂ）、５０％の炭酸塩が過剰の試料（ｃ）と（ｄ）、そして２５％の炭酸塩が不足の試料（ｅ）と（ｆ）に相当するものであった。５０％の炭酸塩過剰

で調製した未洗浄の試料（ｃ）が、ＴＧＡにより測定した３７５℃及び４００℃でのCO_2容量が一番大きかった。これらのデータは要約して表１に示される。

【００３４】

（例４）

この例は、一般式$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$を有する吸着剤の押出しペレットの調製を示す。３９３ｇのK_2CO_3を、３．０リットルの蒸留水に２４３ｇの$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$を溶解して調製し急速に撹拌している溶液に数分かけて徐々に加えた。この反応物の比率は化学量論的な複塩を生成するのに必要とされる炭酸塩が５０モル％過剰なものに相当した。即座にスラリーが生じ、そしてそれを更に６０分間かき混ぜ、その後固形物を一晩沈降させた。ろ過で固形物を分離して、押出し成形に適切な乾き度にした。この固形物のうちの小部分を試料（ａ）として取りのけ、活性化し、そして測定を行って３７５℃での容量が２．１７ｍｍｏｌ／ｇであることが分かった。湿ったペーストの残りをバインダーなしで押し出し成形して、ペレット化した試料（ｂ）を作った。

【００３５】

外径３．２ｍｍ（１／８インチ）のこれらの押出しペレットをN_2ガスのパージ下に３２５℃で６時間活性化した。活性化したペレットのCO_2容量は乾燥ガス条件下に３７５℃で２．２６ｍｍｏｌ／ｇであった。この試料について、それを３７５℃の乾燥N_2と乾燥CO_2の交互のパージガス流にさらすことにより、ＴＧＡサイクル安定性試験も行った。１１サイクル後に、吸着剤は２．４ｍｍｏｌ／ｇの安定した容量を持っていた（図１参照）。このようにして調製した押出しされた物質の吸着特性は沈殿したままの粉末に匹敵するものであった。この例の試料についてのデータは表１に示される。

【００３６】

【表１】

表　1（その１）

複塩により調製され式 $(M_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}$
（式中のＭ＝Li，Na，Ｋ、又はCs）を有する吸着剤の概要

例 （試　料）	アルカリ金属M	洗浄回数	350:375:400℃での CO_2 容量（mmol/g）**	ICPによるＭ／Mg比（Ｍ＝Ｋ，Na，Cs又はLi）
1	K	0	0.48:－　:1.65	1.81
2 (a)	K	0	0.61:1.16:1.55	1.67
2 (b)	K	1	2.50:1.96:1.52	0.28
2 (c)	K	3	1.28:1.26:1.04	0.021
2 (d)	K	7	1.04:0.95:0.85	0.006
3 (a)	K	0	1.14:2.19:1.89	1.40
3 (b)	K	3	1.71:1.89:1.89	0.77
3 (c)	K	0	1.21:2.45:2.02	1.45
3 (d)	K	3	1.87:1.60:1.11	0.28
3 (e)	K	0	0.06:0.07:0.11	6.77
3 (f)	K	3	0.73:0.56:0.45	0.14
4 (a)	K	0	1.74:2.17:1.47	0.58
4 (b)	K	0	1.71:2.26:1.36	0.58
6	K	3	3.38:2.15:1.50	0.28

** 吸着：71kPa (0.70atm) CO_2 、脱着：N_2 パージ

【００３７】
【表２】

表　1（その２）

複塩により調製され式 $(M_2CO_3)_r\ (MgCO_3)_p\ (MgO)_{(1-p)}$
（式中のＭ＝Li，Na，Ｋ、又はCs）を有する吸着剤の概要

例 （試　料）	アルカリ金属 M	洗浄 回数	350:375:400℃ での CO_2容量 (mmol/g) **	ICPによるＭ／Mg比 （Ｍ＝Ｋ，Na， Cs又はLi）
8 (a)	Na	0	4.47:4.19:3.45	0.88
8 (b)	Na	3	3.34:2.94:0.79	0.31
9 (a)	Na	0	6.97:7.37:2.65	0.55
9 (b)	Na	1	2.67:1.24:0.69	0.094
9 (c)	Na	2	1.86:1.72:1.06	0.026
9 (d)	Na	3	1.12:1.05:0.92	0.008
10	Na	0	1.22:2.29:3.29	2.41
11(a)	Na	0	11.90:12.89:1.73	0.36
11(b)	Na	0	6.16:11.21:2.54	0.36
17(a)	Li	0	0.17:0.13:0.13	0.95
17(b)	Li	3	1.16:0.74:0.44	0.32
18(a)	Cs	0	1.54:1.53:1.35	0.20
18(b)	Cs	3	1.07:0.98:0.89	0.096
19	NaK	0	－ :2.15:1.55	0.247 及び 0.241
20(a)	KH	0	1.54:1.27:1.09	0.860 *
20(b)	KH	3	1.12:1.00:0.91	0.006 *

* $KHCO_3$ ／MgO 比
** 吸着：71kPa (0.70atm) CO_2 、脱着：N_2 パージ

【００３８】
（例５）
この例では、低湿度が例１の吸着剤の吸着特性に及ぼす効果を説明する。吸着剤のCO_2容量を、乾燥CO_2／乾燥N_2のサイクル条件下にＴＧＡでそのCO_2容量を測定し次にそれを湿潤CO_2／乾燥N_2のサイクル条件下に測定したそのCO_2容量と比較して求めた。この湿潤CO_2は２．７ｋＰａ（２０Ｔｏｒｒ）の蒸気圧の水を含有しており、そしてこれは乾燥したCO_2供給流を室温の水蒸気で飽和させて生じさせた。こうして、例１のカリウムの複塩は、４００℃の乾燥及び湿潤条件下で試験してそれぞれ１．６及び１．８ｍｍｏｌ／ｇのCO_2容量を持つことが分かった。これらのサイクルは図２に示される。

【００３９】
$(K_2CO_3)_n\ (MgCO_3)_p\ (MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$が水蒸気の存在下でその

CO_2 容量を保持する能力は、塩基性酸化物によって示される挙動の型にはまらない。例えばＭｇＯは、類似の試験条件下では、２．７ｋＰａ（２０Ｔｏｒｒ）の蒸気圧の水の存在下において乾燥条件下でのそのCO_2 容量に比べてそのCO_2 容量の９０％を失う。この実験で、$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の$CO_2$ 吸着特性は処理するガス中の低レベルの水により有意の影響を受けないことが証明された。

【００４０】

（例６）

この例は、$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$に及ぼす高温スチームの影響を示す。例３の試料（ｄ）について説明したように、カリウムの複塩を調製して３回洗浄した。この粉末材料について観測された特性を再現しようとして、カリウムの複塩（ＫＤＳ）のバインダーなしの押出しペレットを例４で説明したとおりに調製した。結果は、表１で報告されるデータにより示されるように完全に好都合なものであった。これらのペレットを用い、３０ｋＰａ（０．３０気圧）のCO_2 と１．０１ＭＰａ（１０気圧）のスチームの存在下でのそれらのCO_2 ／H_2O二元系の収着特性を測定するために、やはり実験を行った。およそ４ｇの押出しペレットの試料を反復する吸着及び脱着サイクルにかけた。吸着工程は、３７５℃において３０ｋＰａ（０．３０ａｔｍ）のCO_2 と１．０１ＭＰａ（１０ａｔｍ）のH_2Oの流動二元混合物に当該物質を暴露することからなるものであった。この後に、同じ温度の乾燥N_2 のパージ下で脱着を行った。７回のそのようなサイクルの後に、容量は１．５ｍｍｏｌ／ｇで安定し、この物質が３７５℃で１．０１ＭＰａ（１０気圧）のスチームの存在下に、同じ温度での乾燥条件下におけるそのCO_2 容量に比べそのCO_2 についての容量の７５％を維持することが立証された。このサイクルの安定性は図３に図示される。この実験により、１ＭＰａ（１０ｂａｒ）の水蒸気が$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の$CO_2$ 容量に及ぼす影響は大きくないことが証明された。

【００４１】

比較のために、ハイドロタルク石（ＨＴＣ）の粉末にK_2CO_3 の水溶液を含浸させて調製した炭酸カリウムで変性した二重層の水酸化物を用いて、同様の実験を行った。ハイドロタルク石（ＨＴＣ）は、３．２ｍｍ（１／８”）の押出しペレットの形でアルコア（Ａｌｃｏａ）社により供給されるマグネシウムアルミニウムヒドロキシカーボネートであった。ペレットを炭酸カリウムの０．５、２．０及び５．０モル溶液で含浸して試料を作った。この増進されたＨＴＣを４００～５００℃に２時間加熱して活性化した。元素分析から、これらの試料はそれぞれ３．６６、１６．８及び２８．１質量％のK_2CO_3 を含有し、Ｍｇ：Ａｌ比はおよそ３．０であることが示された。三つの試料は全て、乾燥サイクル条件下では０．２８～０．３９ｍｍｏｌ／ｇという４００℃でほぼ同じCO_2 容量を持っていた。上記の湿潤条件下では、ＨＴＣ試料は０．５ｍｍｏｌ／ｇのCO_2 容量で安定した。図３に示したように、安定化した後のカリウム複塩ＫＤＳのスチーム存在下でのCO_2 容量は、増進されたＨＴＣのそれのなおも３倍であった。

【００４２】

（例７）

この例では、$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の$CO_2$ 吸着速度を測定した。カリウム複塩の試料を、例２で説明したように調製し３回洗浄した。その容量を通常のやり方でもってＴＧＡにより測定した。そのCO_2 脱着の速度を、予めCO_2 で飽和した試料を４００℃でN_2 パージに暴露することによる重量損失の速度を監視して測定した。脱着速度定数（k_{des}）を、図４に示したように脱着プロファイルを一次の速度表現にフィッティングして計算した。洗浄した複塩についての速度定数は例６で説明した増進ハイドロタルク石（ＨＴＣ）のそれより５倍速いことが示された。

【００４３】

（例８）

この例では、$(Na_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の調製と特性を示す。５０ｇの$Na_2CO_3$ を、４００ｍｌの蒸留水に１０．０ｇのＭｇ（NO_3

$)_2$・$6H_2O$を溶解して調製し急速に撹拌している溶液に数分かけて徐々に加えた。得られた濃厚スラリーを更に６０分間かき混ぜ、その後一晩スラリーを静置した。固形物をろ過して乾かし、そして半分を集めて「未洗浄」生成物の試料（ａ）として取りのけた。残りのろ過ケークの試料（ｂ）を２５０ｍｌ分の蒸留水で３回洗浄した。二つの試料（ａ）と（ｂ）を１２０℃のオーブンで１６時間乾燥させた。白色の粉末を、N_2ガスのパージ下に４００℃で３時間加熱して活性化した。

【００４４】

未洗浄の試料と洗浄した試料をＩＣＰ分析により測定して、試料（ａ）と（ｂ）についてそれぞれ$(Na_2CO_3)_{0.44}(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$及び$(Na_2CO_3)_{0.16}(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の組成に相当する０．８８及び０．３１のＮａ：Ｍｇ比を持つことが分かった。未洗浄試料（ａ）の可逆CO_2容量は、ＴＧＡにより３５０℃で測定して４．４７ｍｍｏｌ／ｇであった。これらのデータは表１に要約して示される。

【００４５】

公称組成が$(Na_2CO_3)_{0.16}(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の試料（ｂ）について、それを３７５℃の乾燥$N_2$と乾燥$CO_2$の交互のパージガス流にさらすことにより、ＴＧＡサイクル安定性試験を行った。２０回のそのようなサイクルの後に、吸着剤は２．５ｍｍｏｌ／ｇの安定した容量を持っていた（図１参照）。この例は、$(Na_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の典型的な調製とその吸着特性及び安定特性を例示する。

【００４６】

（例９）

この例は、$(Na_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の洗浄がその組成と吸着特性とに及ぼす効果を示す。３０１．０ｇの量のNa_2CO_3を、３リットルの蒸留水に２４３．０ｇの$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$を溶解して調製し急速に撹拌している溶液に数分かけて徐々に加えた。この反応物の化学量論上の量は５０モル％過剰の炭酸塩に相当した。得られた濃厚スラリーを更に３０分間かき混ぜ、その後一晩スラリーを静置した。固形物をろ過により分離して乾かし、そしておよそ４０％を集めて「未洗浄」生成物の試料（ａ）として取りのけた。残りのろ過ケークを１．５リットルの蒸留水で洗浄し、次いでこの固形物の第二の分を試料（ｂ）として取りのけた。この手順を、未洗浄、１回洗浄、２回洗浄、及び３回洗浄の全部で四つの試料ができるまで、もう２回繰り返して試料（ｃ）と（ｄ）を調製した。一番大きな容量は未洗浄の試料について見られた（３７５℃で７．３７ｍｍｏｌ／ｇ）。データは表１に要約して示される。

【００４７】

（例１０）

この例では、マグネシウムに対するアルカリ金属の比の大きな$(Na_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の調製を説明する。５０ｇの$Na_2CO_3$を第１のビーカー中の２００ｍｌの蒸留水に溶解した。１０ｇの$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$を第２のビーカー中の３０ｍｌの蒸留水に溶解した。６０～７０℃に保持した温水浴に両方のビーカーを入れた。二つの溶液が浴の温度に達するのに十分な時間をかけてから、二つの溶液を一緒にして第３のビーカーに入れた。次いで、第３のビーカー中で得られた沈殿物を５分間かき混ぜ、それから上記の温水浴へ戻して更に４時間入れた。温水浴からビーカーを取り出して、固形沈殿物を室温で一晩沈降させた。この試料をろ過して乾かし、次いで１２０℃のオーブンで一晩乾燥させた。試料をＩＣＰで分析して、Ｎａ／Ｍｇ比が２．４１であることが分かった。四つの試料のCO_2容量をＴＧＡにより３５０℃、３７５℃及び４００℃で測定した。データは表１に示される。

【００４８】

（例１１）

この例は、$(Na_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の押出しペレットの調製を説明する。例４で説明した手順を、３．０リットルに代えて３．７５リッ

トルの蒸留水を使って繰り返した。ろ過により集めた固形生成物は少しも洗浄しなかった。固形物の少量の試料を、試料（ａ）として取りのけ、乾燥し、活性化し、そして測定して、３７５℃で１２．９ｍｍｏｌ／ｇの容量を持つことが分かった。固形分の残りの試料（ｂ）を部分的に乾燥させて、バインダーを加えずに湿潤ペーストとして押し出し成形した。外径３．２ｍｍ（１／８インチ）のこれらのペレットをN_2 ガスのパージ下に３２５℃で６時間活性化した。活性化したペレットのCO_2 容量は３７５℃で１１．２ｍｍｏｌ／ｇであった。これらのデータは表１に要約して示される。

【００４９】

試料（ｂ）について、ペレットを３７５℃の乾燥N_2 と乾燥CO_2 の交互のパージガス流にさらすことにより、ＴＧＡサイクル安定性試験も行った。３１回のそのようなサイクル後に、吸着剤は８．９ｍｍｏｌ／ｇの容量を持っていた（図１参照）。このようにして作製した押出しされた物質の吸着特性は沈殿したままの粉末に匹敵するものであった。

【００５０】

（例１２）

この例は、低湿度が$(Na_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の吸着特性に及ぼす効果を示す。例１１で説明したとおりにナトリウム複塩の押出しペレットを調製した。低湿分レベルがこの物質のCO_2 容量に及ぼす効果を、乾燥CO_2 ／乾燥N_2 の循環条件下にＴＧＡによりそのCO_2 容量を測定し、次いでそれを湿潤CO_2 ／乾燥N_2 の循環条件下に測定したそのCO_2 容量と比較して測定した。この湿潤CO_2 は、２．７ｋＰａ（２０Ｔｏｒｒ）の蒸気圧の水を含有しており、そしてこれは乾燥したCO_2 の流れを室温の水蒸気で飽和させて生じさせた。こうして、$(Na_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$は、４００℃の乾燥及び低湿度条件下で試験してそれぞれ１１．６及び７．２ｍｍｏｌ／ｇのCO_2 容量を持つことが示された。低湿度条件下で、このナトリウム複塩はそのCO_2 容量の６０％より多くを保持した。この実験で、$(Na_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$が低レベルの水蒸気の存在下で$CO_2$ についてのその容量の大部分を保持することが証明された。

【００５１】

（例１３）

この例は、$MgCl_2\cdot 6H_2O$からの$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の調製と特性を示す。２０．７ｇの$K_2CO_3$ を、４００ｍｌの蒸留水に１０．２ｇの$MgCl_2\cdot 6H_2O$を溶解して調製し急速に撹拌している溶液に数分かけて徐々に加えた。即座にスラリーが生じ、そしてそれを更に６０分間かき混ぜ、その後固形物を一晩沈降させた。ろ過で固形物を分離して乾かし、次いで１２０℃のオーブンで１６時間乾燥させた。この白色の粉末をN_2 ガスのパージ下に４００℃で３時間加熱して活性化した。この試料のCO_2 容量は、熱重量分析器により測定して、４００℃で０．６６ｍｍｏｌ／ｇであった。３００℃と５００℃でも測定を行った。これは、対アニオンを異にするマグネシウム塩源を使って調製した$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の例である。例１３から１６についてのデータは表２に要約して示される。

【００５２】

（例１４）

この例では、$MgCl_2\cdot 6H_2O$からの$(Na_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の調製と特性を説明する。１５．９ｇの$Na_2CO_3$ を、４００ｍｌの蒸留水に１０．２ｇの$MgCl_2\cdot 6H_2O$を溶解して調製し急速に撹拌している溶液に数分かけて徐々に加えた。即座にスラリーが生じ、そしてそれを更に６０分間かき混ぜ、その後固形物を一晩沈降させた。ろ過で固形物を分離して乾かし、次いで１２０℃のオーブンで１６時間乾燥させた。この白色の粉末をN_2 ガスのパージ下に４００℃で３時間加熱して活性化した。この試料のCO_2 容量は、熱重量分析器により測定して、４００℃で１．１７ｍｍｏｌ／ｇであった（表２参照）。これは、対アニオンを異にするマグネシウム塩源を使って調製した$(Na_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH$

$_2$Ｏの例である。

【００５３】

（例１５）

この例は、Ｍｇ（CH_3CO_2）$_2$・４H_2Oからの（K_2CO_3）$_n$（$MgCO_3$）$_p$（ＭｇＯ）$_{(1-p)}$・ｘH_2Oの調製と特性を示す。K_2CO_3の２Ｍ溶液５０ｍｌを、１００ｍｌの蒸留水に１０．７２ｇのＭｇ（CH_3CO_2）$_2$・４H_2Oを溶解して調製した溶液に３０分かけて一滴ずつ加えた。徐々に無色のスラリーが生じ、炭酸塩の添加完了後にそれを更に６０分間かき混ぜた。このスラリーを一晩沈降させた。ろ過で固形物を分離して乾かし、次いで１２０℃のオーブンで１６時間乾燥させた。この白色の粉末をN_2ガスのパージ下に４００℃で３時間加熱して活性化した。

【００５４】

この試料をＩＣＰ分析により測定して、活性化していない粉末について（K_2CO_3）$_{0.34}$（$MgCO_3$）$_p$（ＭｇＯ）$_{(1-p)}$・ｘH_2Oの組成に相当する０．６８６のＫ：Ｍｇ比を持つことが分かった。そのCO_2容量は、熱重量分析器（ＴＧＡ）により測定して、４００℃で１．０７ｍｍｏｌ／ｇであった。これは、対アニオン源として酢酸マグネシウム塩を使用し、またアルカリ金属炭酸塩の水溶液を用いる別様式の炭酸塩添加を使用して調製した（K_2CO_3）$_n$（$MgCO_3$）$_p$（ＭｇＯ）$_{(1-p)}$・ｘH_2Oの例である。データは表２に要約して示される。

【００５５】

（例１６）

この例は、Ｍｇ（CH_3CO_2）$_2$・４H_2Oからの（Na_2CO_3）$_n$（$MgCO_3$）$_p$（ＭｇＯ）$_{(1-p)}$・ｘH_2Oの調製と特性を示す。Na_2CO_3の２Ｍ溶液５０ｍｌを、１００ｍｌの蒸留水に１０．７２ｇのＭｇ（CH_3CO_2）$_2$・４H_2Oを溶解して調製した溶液に３０分かけて一滴ずつ加えた。徐々に無色のスラリーが生じ、炭酸塩の添加完了後にそれを更に６０分間かき混ぜた。このスラリーを一晩沈降させた。ろ過により固形物を分離して乾かし、次いで１２０℃のオーブンで１６時間乾燥させた。この白色の粉末をN_2ガスのパージ下に４００℃で３時間加熱して活性化した。

【００５６】

この試料をＩＣＰ分析により測定して、活性化していない粉末について（Na_2CO_3）$_{0.12}$（$MgCO_3$）$_p$（ＭｇＯ）$_{(1-p)}$・ｘH_2Oの組成に相当する０．２３４のＮａ：Ｍｇ比を持つことが分かった。そのCO_2容量は、熱重量分析器（ＴＧＡ）で測定して、４００℃で１．３０ｍｍｏｌ／ｇであった。これは、対アニオンを異にするマグネシウム塩源を使用し、また別様式の炭酸塩添加を使用して調製した（Na_2CO_3）$_n$（$MgCO_3$）$_p$（ＭｇＯ）$_{(1-p)}$・ｘH_2Oの例である。データは表２に要約して示される。

【００５７】

【表３】

表　2

塩化マグネシウム及び酢酸マグネシウムから調製した式
$(K_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}$ を有する吸着剤の概要

例	可溶性マグネシウム塩	300:400:500℃での容量（mmol/g）*	ICPによるM／Mg比（M＝K，Na，Cs又はLi）
13	$MgCl_2$	0.74:0.66:0.66	－
14	$MgCl_2$	1.15:1.17:1.13	－
15	$Mg(CH_3CO_2)_2$	1.11:1.07:0.91	0.686
16	$Mg(CH_3CO_2)_2$	1.47:1.30:0.96	0.234

* 吸着：71kPa（0.70atm）CO_2、脱着：N_2 パージ

【００５８】
（例１７）
この例では、リチウムとマグネシウムの炭酸塩の複塩である$(Li_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の調製と特性を示す。１５０ｍｌの蒸留水に３７．５ｇの$(NH_4)_2CO_3$を溶解して調製した$(NH_4)_2CO_3$の溶液を、１００ｍｌの蒸留水に１０．０ｇの$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$と１０．７ｇの$LiNO_3$を溶解して調製した混合金属硝酸塩の別の溶液に６０分かけて一滴ずつ加えた。炭酸塩の添加完了後、得られたスラリーを１５分間混合した。ろ過により固形物を集めた。この固形物の半分を取りのけて「未洗浄」の試料（ａ）とした。残りの試料（ｂ）は、２５０ｍｌ分の蒸留水で３回洗浄した。未洗浄及び洗浄した試料（ａ）と（ｂ）をＩＣＰで分析して、それぞれ０．９５及び０．３２のＬｉ：Ｍｇ比を持つことが分かった。試料（ｂ）のCO_2吸着特性がより好都合であり、３５０℃での容量は１．１６ｍｍｏｌ／ｇであった。これらのデータは表１に要約して示される。この例はまた、アルカリ金属イオンと炭酸塩イオンをマグネシウム塩溶液に別々に加えることによりアルカリ金属炭酸塩をマグネシウム塩と組み合わせる別様式も例示している。
【００５９】
（例１８）
この例では、セシウムとマグネシウムの炭酸塩の複塩である$(Cs_2CO_3)_n(MgCO_3)_p(MgO)_{(1-p)}\cdot xH_2O$の調製と特性を示す。１６．８ｇの$Cs_2CO_3$を、５０ｍｌの蒸留水に３．０ｇの$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$を溶解して調製し急速に撹拌している溶液に数分かけて徐々に加えた。即座にスラリーが生じ、そしてそれを１２０分間かき混ぜ、その後固形物を一晩沈降させた。ろ過により固形物を集めた。半分を取りのけて「未洗浄」の試料（ａ）とした。残りの試料（ｂ）は、１００ｍｌ分の蒸留水で３回洗浄した。未洗浄及び洗浄した試料（ａ）と（ｂ）をＩＣＰで分析して、それぞれ０．２０及び０．１０のＣｓ：Ｍｇ比を持つことが分かった。試料（ａ）のCO_2吸着特性がより好都合であり、３５０～３７５℃での容量は１．５３ｍｍｏｌ／ｇであった。これらのデータは表１に要約して示される。
【００６０】
（例１９）
この例では、混成アルカリ金属とマグネシウムの炭酸塩の複塩である$(NaKCO_3)_n$

（$MgCO_3$）$_p$（MgO）$_{(1-p)}$・xH_2Oの調製と特性を示す。１０３．５ｇのK_2CO_3及び７９．５ｇのNa_2CO_3の物理的混合物を、乳鉢と乳棒を使って粉砕した。この混合物を、２リットルの蒸留水に１２８．２ｇの$Mg(NO_3)_2・6H_2O$を溶解して調製し急速に撹拌している溶液に数分かけて徐々に加えた。得られたスラリーを６０分間かき混ぜ、次いで一晩沈降させた。固形物をろ過により分離して乾かし、次いで例４で説明したように押し出してペレットを作りそして活性化した。

【００６１】

この試料をＩＣＰ分析により測定して、Ｎａ：Ｋ：Ｍｇ比が０．２４７：０．２４１：１．００であることが分かった。そのCO_2容量は、ＴＧＡで測定して、３７５℃と４００℃でそれぞれ２．１５及び１．５５ｍｍｏｌ／ｇであった。この試料についてのデータは表１に要約して示される。

【００６２】

（例２０）

この例では、炭酸水素カリウム複塩である（$KHCO_3$）$_n$（$MgCO_3$）$_p$（MgO）$_{(1-p)}$・xH_2Oの調製と特性を示す。４５ｇの$KHCO_3$を、４００ｍｌの蒸留水に２０．０ｇの$Mg(NO_3)_2・6H_2O$を溶解して調製し急速に撹拌している溶液に数分かけて徐々に加えた。得られたスラリーを６０分間かき混ぜ、次いで固形物を一晩沈降させた。固形物をろ過により分離した。半分を取りのけて「未洗浄」の試料（ａ）とした。残りの試料（ｂ）は、２５０ｍｌ分の蒸留水で３回洗浄した。

【００６３】

未洗浄及び洗浄した試料（ａ）と（ｂ）をＩＣＰで分析して、それぞれ０．４３及び０．００３のＫ：Ｍｇ比を持つことが分かった。試料（ａ）のCO_2吸着特性がより好都合であり、３５０℃での容量は１．５４ｍｍｏｌ／ｇであった。データは表１に要約して示される。

【００６４】

試料（ａ）について、それを３５０℃の乾燥N_2と乾燥CO_2の交互のパージガス流にさらすことにより、ＴＧＡサイクル安定性試験も行った。１１回のそのようなサイクル後に、この吸着剤は１．４ｍｍｏｌ／ｇの安定した容量を持っていた（図１参照）。

【００６５】

（比較例２１）

これは、上記に従来技術の説明のところで引用し検討した米国特許第５４５４９６８号明細書に開示された手順を使って調製した炭酸カリウム及び炭酸マグネシウムの吸着剤の特性を示す比較例である。

【００６６】

米国特許第５４５４９６８号明細書による四つの異なる組成物を次のとおりに調製した。調製した収着剤の目標組成は６０ｗｔ％$MgCO_3$、４０ｗｔ％K_2CO_3であった。４０ｍｌの脱イオン水に２０ｇのK_2CO_3を溶解した。この炭酸カリウム溶液を、ブレンダーで３４．５ｇの（$MgCO_3$）$_4・Mg(OH)_2・5H_2O$と５分間混合した。得られたペーストの試料（ａ）を、次に１２０℃のオーブンで一晩乾燥させた。同様のやり方でもって、目標組成がそれぞれ７８ｗｔ％$MgCO_3$／２２ｗｔ％K_2CO_3及び９５ｗｔ％$MgCO_3$／５ｗｔ％K_2CO_3の別の二つの代表的な組成物の試料（ｂ）及び（ｃ）を調製した。目標組成が５３／４７の組成物を、金属炭酸塩源として$Mg(OH)_2・MgCO_3・3H_2O$を使ったことを除き同様のやり方でもって調製した。２０ｇのK_2CO_3を４０ｇのH_2Oに溶解し、このK_2CO_3溶液を２５．４ｇの$Mg(OH)_2・MgCO_3・3H_2O$とブレンダーで５分間混合した。得られたペーストの試料（ｄ）をブレンダーから取り出し、１２０℃で一晩乾燥させた。

【００６７】

米国特許第５４５４９６８号明細書のこれらの四つの組成物をＴＧＡにより、収着特性と脱着特性とについて分析した。結果は表３に示される。

【００６８】

（例２２）
比較例２１により調製した米国特許第５４５４９６８号明細書の組成物のうちの一番良好なものにぴったりと匹敵する目標組成を持つカリウムーマグネシウム複塩組成物を、本発明の方法により調製した。この複塩の組成は、一般式（K_2CO_3）$_n$（$MgCO_3$）$_p$（MgO）$_{(1-p)}$・xH_2Oに対応していた。６ｇの$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$を４００ｍｌの脱イオン水にかき混ぜながら溶解し、そしてこの$Mg(NO_3)_2$溶液に１３．８ｇの固形K_2CO_3をかき混ぜながら加えた。得られた白色の沈殿物を１時間かき混ぜ、そして固形物を一晩沈降させた。減圧ろ過を利用し母液から固形物を分離し、そして周囲条件下に固形物をフィルター上で数時間乾燥させた。次に、この固形物の試料（ａ）をフィルターから取り除き、１２０℃で一晩乾燥させた。

【００６９】
試料（ｂ）を同じやり方で調製して、$MgCO_3$とK_2CO_3の質量比がわずかに異なるが例２１による米国特許第５４５４９６８号明細書の組成物のうちの一番良好なものになおも非常に近いものを得た。この場合には、５．２ｇの$Mg(NO_3)_2$を４００ｍｌの脱イオン水に溶解した。$Mg(NO_3)_2$が完全に溶解してから、この溶液に１８．３ｇのK_2CO_3をゆっくり加え、１時間かき混ぜ、そして次に１８時間沈降させた。固形物を減圧ろ過し、１２０℃で乾燥させた。

【００７０】
これらの物質は、固形物に代えてK_2CO_3の溶液を使い同様のやり方でもって調製することもできる。本発明により調製した二つの組成物の試料（ａ）と（ｂ）を、比較例２１による米国特許第５４５４９６８号明細書の組成物について行ったのと同じやり方で、CO_2の吸着特性についてＴＧＡにより分析した。結果は表３に示される。本発明により調製した収着剤は、可逆的CO_2容量が比較例２１の同等の組成物の試料（ｂ）について３５０℃で観測されたもののほぼ２倍であった。同様に、本発明の収着剤についての速度も、比較例２１による米国特許第５４５４９６８号明細書の一番良好な組成物の２倍ほど速かった。これらのデータは、本発明の方法により調製した吸着剤は吸着速度と脱着速度の速い吸着剤が必要とされる圧力スイング吸着での分離で使用するのに大変適していることを証明している。

【００７１】
本発明の方法により作られた収着剤のＳＥＭ、ＸＲＤ及びＢＥＴ表面積分析による分析結果から、この例の生成物は、比較例２１による米国特許第５４５４９６８号明細書の組成物とは全く対照的である７５ｎｍの球状粒子から構成されていることが示された。この例の試料（ａ）と（ｂ）のＢＥＴ表面積はそれぞれ３３m^2／ｇと６４m^2／ｇであった。ＸＲＤ分析と透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）分析の両方から得られたデータによれば、この例の試料（ａ）と（ｂ）の物質はアモルファスであった。

【００７２】
【表４】

表　3

本発明の吸着剤と UTC組成物との比較

例 （試　料）	吸着剤 調製法	Wt% $MgCO_3$: Wt% K_2O_3 *	350:400:450℃ での CO_2容量 (mmol/g) **	CO_2脱着速度定数 (95%, 400℃) k_{des} (min^{-1})
21(a)	UTC	60:40	0.92:1.14:1.14	0.088
21(b)	UTC	78:22	3.04:2.07:1.57	0.091
21(c)	UTC	95:5	1.14:1.63:0.74	0.062
21(d)	UTC	53:47	0.74:0.45:0.35	0.061
22(a)	本発明	82:18	5.41:2.03:－	0.223
22(b)	本発明	75:25	5.65:2.42:1.70	0.175

* 目標組成
** 吸着：71kPa (0.70atm) CO_2 、脱着：N_2 パージ

【００７３】
（比較例２３）
この例は、水酸化マグネシウムの脱水により調製した高表面積ＭｇＯの特性を示す。この物質は、５ｇのＭｇＯと２００ｍｌの蒸留水を入れたビーカーを９０～９５℃に３時間加熱して調製された。固形物をろ過により分離し、次いで炉に入れて３１５℃で焼成した。３時間後にこの材料の半分の試料（ａ）を炉から取り出し、合計して２４時間後に残りの試料（ｂ）を取り出した。得られた３時間及び２４時間焼成後のＭｇＯ試料（ａ）と（ｂ）は、表面積がそれぞれ１３９及び２３６m^2／ｇ、３７５℃での可逆的CO_2容量がそれぞれ０．３９及び０．３５ｍｍｏｌ／ｇであった。従来技術の高表面積酸化マグネシウムを代表するこれら二つの試料（ａ）と（ｂ）についてのデータは、表４に示される。
【００７４】
（例２４）
マグネシウムヒドロキシカーボネート（$MgCO_3$）$_4$・Ｍｇ（ＯＨ）$_2$・５H_2Oの脱水とCO_2除去により、本発明による酸化マグネシウム収着剤を調製した。（$MgCO_3$）$_4$・Ｍｇ（ＯＨ）$_2$・５H_2Oの試料を流動するN_2のもとで４００℃で２時間加熱して活性化することにより、第１の試料を調製した。得られたＭｇＯの試料（ａ）の表面積は２３m^2／ｇ、そして乾燥CO_2を使用しての４００℃での可逆的CO_2容量は１．１４ｍｍｏｌ／ｇであった。（$MgCO_3$）$_4$・Ｍｇ（ＯＨ）$_2$・５H_2Oを５００℃で２時間加熱して、第２の試料（ｂ）を調製した。この試料は４００℃と４５０℃での可逆的CO_2容量がより小さくて０．４７ｍｍｏｌ／ｇであり、焼成温度がCO_2を可逆的に収着するＭｇＯの製造を制御するのに重要な変数であることを証明している。これらの試料（ａ）と（ｂ）についてのデータは表４に要約して示される。例２３と２４は、有利な吸着特性を有するＭｇＯの生成においては調製の方法が中心的な重要事項であることを示している。より大きな表面積が必ずしもより大きなCO_2容量を規定するわけではない。
【００７５】
（例２５）
この例は、商業的に入手可能なＭｇＯ源を使用するK_2CO_3で増進された高容量のＭｇＯ吸着剤の調製と特性を示す。次のとおりに二つの試料を調製した。各５ｇの量の（Ｍｇ

CO_3）$_4$・Mg（OH）$_2$・5H_2OをK_2CO_3の二つの別々の溶液とそれぞれ混合した。試料（ａ）と（ｂ）を、それぞれ０．３M及び１．０MのK_2CO_3溶液を使って調製した。次に、これらの二つの試料を静置し、室温で１時間平衡させた。その後これらの液をろ過し、固形物を１２０℃で一晩乾燥させた。

【００７６】

次いで、試料（ａ）と（ｂ）をＩＣＰにより分析して、それぞれ０．３１及び０．７１のK：Mg比を持つことが分かった。これらの二つの試料についてカリウム含有量が増加するにつれて、吸着剤の表面積は試料（ａ）の１６．９m^2／ｇから試料（ｂ）の＜１m^2／ｇまで減少した。しかし、K_2CO_3での処理後の増進されたＭｇＯ試料のどちらもＸ線回折パターンに明らかな変化はなかった。ＴＧＡ法により測定した試料（ａ）の乾燥CO_2容量は、４００℃と４５０℃においてそれぞれ１．７６ｍｍｏｌ／ｇと１．４３ｍｍｏｌ／ｇであった。これらのデータは表４に要約して示される。

【００７７】

（例２６）

この例は、ＭｇＯ及びK_2CO_3で増進されたＭｇＯの吸着特性に及ぼす低湿度の効果を示す。４００℃で焼成した例２４の第一の方法で説明したとおりに調製した試料（ａ）のＭｇＯと、例２５のK_2CO_3で増進された試料（ａ）の、CO_2／H_2O二元系に対する収着特性を、ＴＧＡ手法（湿潤CO_2サイクルと乾燥N_2サイクルとの間を循環する）を使ってこの例のそれぞれ試料（ａ）及び（ｂ）として評価した。結果は表４に要約して示される。湿潤条件下でのCO_2容量は、試料（ａ）の増進されていないＭｇＯ収着剤と試料（ｂ）のK_2CO_3で増進されたＭｇＯ収着剤について、それぞれ０．９７ｍｍｏｌ／ｇと２．０２ｍｍｏｌ／ｇであった。増進されていない試料のCO_2容量は湿潤CO_2で低下したが、ＭｇＯをK_2CO_3で増進すると試料の容量と速度が向上し、ＭｇＯをK_2CO_3で増進することが水の存在下におけるＭｇＯの安定性を高めることが示された。

【００７８】

【表５】

表　4

MgO及び K_2CO_3／MgO の特性

例（試　料）	吸 着 剤	375:400:450 ℃ での CO_2容量 (mmol/g) ****	CO_2脱着速度 定数(75%) k_{des} (min^{-1})	表面積 (m^2/g)
23(a)	* MgO	0.39:0.37:－	－	139
23(b)	* MgO	0.35:0.36:－	－	236
24(a)	** MgO	－ :1.14:0.92	0.116	23
24(b)	** MgO	－ :0.47:0.47	0.127	
25(a)	K_2CO_3/**MgO	－ :1.76:1.43	0.338	16.9
*** 26(a)	** MgO	－ :0.97:0.61	0.159	
*** 26(b)	K_2CO_3/**MgO	－ :2.02:1.53	0.513	

* $Mg(OH)_2$ より　** Mgヒドロキシカーボネートより　*** 湿潤CO_2
**** 吸着：71kPa (0.70atm) CO_2 、脱着：N_2 パージ

【００７９】

（比較例２７）

この例は、$(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$に代えて$MgCO_3$の分解により調製したＭｇＯ収着剤の特性を示す。$MgCO_3$の試料を、流動窒素下に５００℃で２時間加熱することで分解してＭｇＯにした。得られた材料のＴＧＡでの分析から、CO_2圧力７１ｋＰａ（０．７０ａｔｍ）の乾燥CO_2／N_2の循環条件下に４００℃でのCO_2容量が０．１５ｍｍｏｌ／ｇであることが示された。同じようにして調製されたＭｇＯの別の試料を乾燥条件と低湿度条件の両方で試験して、４００℃でのCO_2容量がそれぞれ０．１３４及び０．０１３ｍｍｏｌ／ｇであることが分かった。乾燥条件の場合のＴＧＡによる測定では乾燥CO_2／乾燥N_2の循環を使用し、湿潤条件の場合は湿潤CO_2／乾燥N_2の循環を使用した。湿潤CO_2は、乾燥CO_2を室温の水蒸気で飽和させて生じさせた２．７ｋＰａ（２０Ｔｏｒｒ）の蒸気圧の水蒸気を含有していた。これらの結果から、$MgCO_3$の分解により調製したＭｇＯについては低レベルの湿度が収着剤のCO_2容量を９０％低下させることが示された。対照的に、本発明により調製した、例２４の試料（ａ）のＭｇＯは、例２６の試料（ａ）では湿潤条件下でのCO_2容量が４００℃でわずかに１５％だけ低下した。表４参照。

【００８０】

本発明のこのほかの態様は、前述の開示と特許請求の範囲の記載とから、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく当業者にとって明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図１】３５０～４００℃の範囲の温度での二酸化炭素の圧力スイング吸着をシミュレーションする多数のサイクルにわたる本発明のいくつかの吸着剤の挙動を示すグラフである。

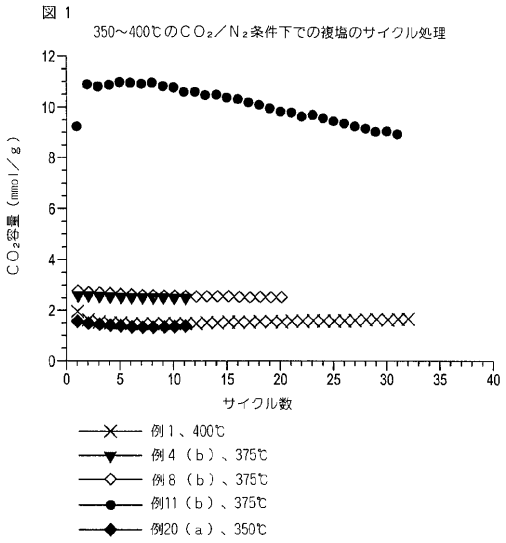
【図２】処理するガス流について乾燥条件下と湿潤条件下で本発明の吸着剤を用いる二酸化炭素のサイクル式の吸着を比較するグラフである。

【図３】湿潤条件下でのCO_2吸着の性能を、本発明の洗浄した複塩吸着剤についてもう一つのタイプの増進された吸着剤に対して比較するグラフである。

【図４】４００℃において本発明の洗浄した複塩の脱着速度をもう一つのタイプの増進された吸着剤と比較するグラフである。

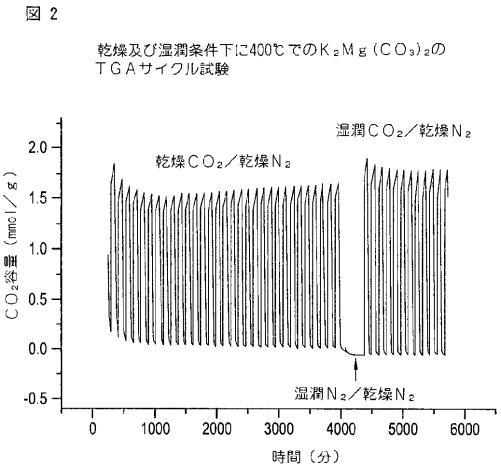
【図１】

図 1



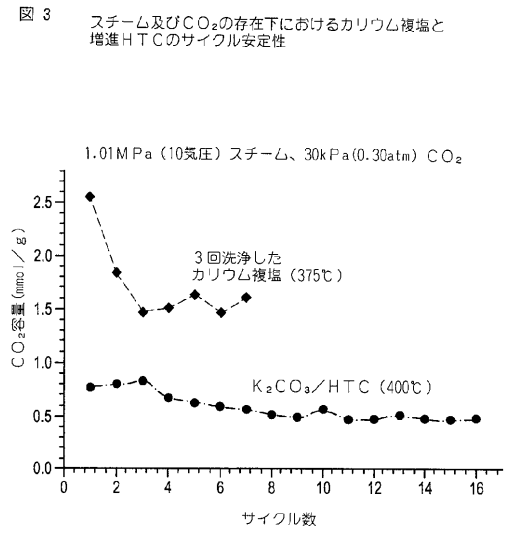
【図２】

図 2



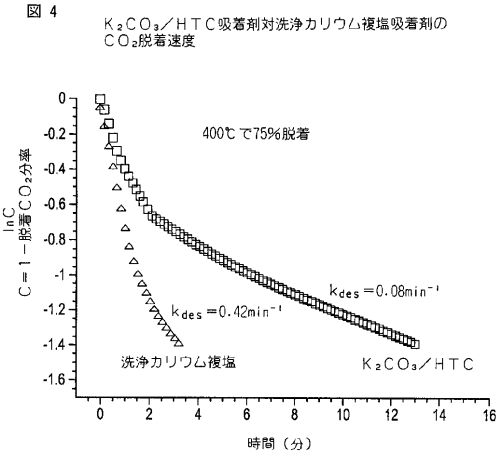
【図３】

図 3



【図４】

図 4



フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C01F 5/00

(74)代理人 100092624
弁理士 鶴田 準一
(74)代理人 100087871
弁理士 福本 積
(74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
(74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 スティーブン ジェラルド マヨーガ
アメリカ合衆国, ペンシルベニア １８１０３, アレンタウン, ウェブスター アベニュ １０３３
(72)発明者 トーマス リチャード ガフニー
アメリカ合衆国, ペンシルベニア １８１０３, アレンタウン, クリアビュー サークル １２１１
(72)発明者 ジェフリー リチャード ブルゾゾースキ
アメリカ合衆国, ペンシルベニア １８０６２, マクンギー ローワー マクンギー ロード ５５６０
(72)発明者 スコット ジェフリー ウェイゲル
アメリカ合衆国, ペンシルベニア １８１０４, アレンタウン, エルム ロード ２４６

合議体
審判長 大黒 浩之
審判官 斎藤 克也
審判官 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開平４－１７１０４２（ＪＰ，Ａ）