



(10) 授权公告号 CN 110267738 B

(45) 授权公告日 2022.09.20

(21) 申请号 201780085775.5

(22) 申请日 2017.11.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110267738 A

(43) 申请公布日 2019.09.20

(30) 优先权数据
2017-020456 2017.02.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.08.06

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/041090 2017.11.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/146888 JA 2018.08.16

(73) 专利权人 日商科莱恩触媒股份有限公司
地址 日本东京文京区本驹込2丁目28番8号
(邮递区号:113-0021)

(72) 发明人 中嶋直仁 砂田健一郎 塩谷靖
金贤中

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 马爽 臧建明

(51) Int.Cl.
B01J 20/08 (2006.01)
B01D 53/68 (2006.01)
B01D 53/82 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1744939 A, 2006.03.08
JP 2001017831 A, 2001.01.23
WO 2006064645 A1, 2006.06.22
TW 200628216 A, 2006.08.16
CN 101448561 A, 2009.06.03
CN 1372488 A, 2002.10.02

审查员 郑夏蓉

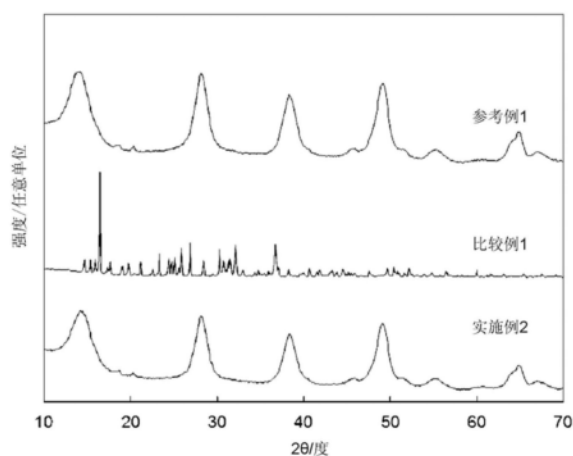
权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

卤素气体的去除剂、其制造方法以及去除卤素气体的系统

(57) 摘要

本发明提供一种用于将废气中的氯等卤素气体还原去除的去除剂、其制造方法、使用其的卤素气体去除方法以及去除卤素气体的系统。一种卤素气体去除剂,其至少含有作为主体材料的拟薄水铝石、与作为客体材料的含硫还原剂。以拟薄水铝石与含硫还原剂的合计量为基准,优选为以硫元素换算计包含1重量%~8重量%的还原剂,进而优选为进而包含碱土类金属元素、过渡金属元素、锌族元素的氧化物、碳酸盐、碳化氢盐中的至少一种无机化合物作为第三成分。



1. 一种卤素气体去除剂,其至少含有拟薄水铝石与含硫还原剂,其中以所述卤素气体去除剂总重量为基准,所述拟薄水铝石的含量为30重量%以上,并且以所述拟薄水铝石与所述含硫还原剂的合计重量为基准,所述含硫还原剂的含量以所述含硫还原剂中的硫元素换算计为0.5重量%~10重量%。

2. 根据权利要求1所述的卤素气体去除剂,其中以卤素气体去除剂总重量为基准,拟薄水铝石的含量为40重量%以上。

3. 根据权利要求1所述的卤素气体去除剂,其中以拟薄水铝石与含硫还原剂的合计重量为基准,含硫还原剂的含量以硫元素换算计为1重量%~8重量%。

4. 根据权利要求1所述的卤素气体去除剂,其中含硫还原剂选自由硫代硫酸盐、亚硫酸盐、连二亚硫酸盐及连四硫酸盐所组成的群组。

5. 根据权利要求4所述的卤素气体去除剂,其中含硫还原剂为含水盐。

6. 根据权利要求1所述的卤素气体去除剂,其进而包含选自由金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐及碳酸氢盐所组成的群组中的至少一种无机化合物。

7. 根据权利要求6所述的卤素气体去除剂,其中金属选自由碱土类金属元素、过渡金属元素及锌族元素所组成的群组。

8. 根据权利要求6所述的卤素气体去除剂,其中以卤素气体去除剂总重量为基准,所述无机化合物为1重量%~40重量%。

9. 根据权利要求6所述的卤素气体去除剂,其中所述无机化合物选自由氢氧化镁、碳酸镁、碳酸钙、针铁矿、碳酸锌及氧化锌所组成的群组。

10. 根据权利要求6所述的卤素气体去除剂,其中拟薄水铝石、含硫还原剂及无机化合物的重量组成在将拟薄水铝石、含硫还原剂及无机化合物的合计重量设为100时,为40~98:1~25:1~40。

11. 根据权利要求6所述的卤素气体去除剂,其中以卤素气体去除剂总重量为基准,拟薄水铝石、含硫还原剂及所述无机化合物的合计重量为90重量%~100重量%。

12. 根据权利要求1所述的卤素气体去除剂,其中在使用Cu K α 射线的X射线衍射测定中,拟薄水铝石的020衍射峰值与拟薄水铝石单独的测定时相比较而偏移至高角度侧。

13. 根据权利要求1所述的卤素气体去除剂,其中通过水银压入法所测定的直径3.0nm~500nm的细孔的容积总和为0.05 mL /g~1mL /g。

14. 根据权利要求13所述的卤素气体去除剂,其中通过水银压入法所测定的直径10nm~500nm的细孔的容积总和相对于直径3.0nm~500nm的细孔的容积总和为10%以上。

15. 根据权利要求1所述的卤素气体去除剂,其中含硫还原剂为硫代硫酸盐,所述硫代硫酸盐包含非晶质状态。

16. 根据权利要求1所述的卤素气体去除剂,其中含硫还原剂为硫代硫酸盐五水合物。

17. 一种卤素气体去除剂的制造方法,其为如权利要求1所述的卤素气体去除剂的制造方法,所述卤素气体去除剂的制造方法包括以下步骤:将拟薄水铝石、含硫还原剂及任意选择的分散介质混合和/或混炼,继而进行成型后加以干燥。

18. 根据权利要求17所述的卤素气体去除剂的制造方法,其中在30℃~90℃下进行干燥。

19. 一种卤素气体去除系统,其包括:如权利要求1所述的卤素气体去除剂及卤化氢和/

或SO₂的吸收处理剂,其中所述吸收处理剂联结于所述卤素气体去除剂的后段。

20.根据权利要求19所述的卤素气体去除系统,其中吸收处理剂为选自由生石灰、消石灰及沸石所组成的群组中的至少一种材料。

卤素气体的去除剂、其制造方法以及去除卤素气体的系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种卤素气体的去除剂、其制造方法、使用其的卤素气体去除方法以及去除卤素气体的系统,其是用于通过使卤素系气体、尤其是在半导体等制造时的蚀刻气体或清洗剂中所使用的卤素系废气效率良好地与固体氧化物进行反应并固定化,而将所述废气再分离且不使其引起环境污染。

背景技术

[0002] 卤素系气体中有 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ClF_3 、 BrF_3 、 BrF_5 ,广义上也包含 SiF_4 、 BCl_3 之类的多种卤化非金属气体。之前,作为卤素系气体去除方法,有在洗涤器(scrubber)中利用大量的水去除的湿式去除方法、及使卤素系气体与固体接触而分解、固定化的干式去除方法,近年来,就操作的容易度等而言,广泛使用干式去除方式。所述情况下,由于去除剂管柱(column)的去除能力下降或伴随其的管柱的更换等而废气漏出,且也有扩散的风险,因此需要一种可尽量减少更换频率的高去除能力的去除剂。作为对应的方法,自之前以来实施有将废气通入填充有粒状的活性炭或活性氧化铝、碱石灰的管柱中而将其去除的方法。然而这些管柱所使用的材料、例如活性炭即使能吸附卤素系气体,也无法将其分解,因此有废弃后有害气体脱离并带来麻烦之虞。进而,活性炭也有与卤素气体反应并发生热失控的危险性。因此,作为去除剂,谋求一种可通过除氧化还原以外的化学反应将卤素系气体分解、固定化的材料。

[0003] 此处,若有害气体为氯化氢之类的酸性气体,则可使去除剂中包含碱性的材料、例如消石灰等并将所述有害气体中和、形成盐而将其去除(专利文献1),但在氯气等共价键性的气体的情况下,在仅进行中和的处理中所述效果小。因此,为了促进卤素系气体的分解而提出有一种将氧化铁等材料与碱材料混合而成的材料(例如专利文献2)。虽然通过所述方式可一定程度上提高去除性能,但并不能充分地满足更高去除能力化的要求。

[0004] 在此种去除能力进一步提升的要求中,提出有一种包含含硫还原剂与氧化锌、及膨润土(bentonite)等成型助剂的去剂(专利文献3)。其通过使用在锌的氧化物等中添加有亚硫酸盐、硫代硫酸盐等还原剂、及成型助剂的去剂,而将卤素系气体还原,并使所生成的卤化氢固定化为锌化合物。提出了通过选择硫代硫酸盐的五水合物作为所述专利文献3的含硫还原剂,并使其与碳酸氢钠等碱金属盐组合而提高去除性能(专利文献4)。

[0005] 虽然通过所述专利文献4中所示的方法,卤素气体的去除能力在一定程度上提升,但在近年的半导体工厂的迅速大规模化、大量生产化所引起的卤素气体排出量剧增的状况中,谋求一种具有更高性能的去剂。

[0006] 如上所述,虽然卤素系气体的去除技术已进步,但实际情况是来自市场的需求(needs)谋求速度更高且性能更高的去剂,现状未能满足所述要求。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利特开2005-177576

- [0010] 专利文献2:日本专利特开平7-275646
[0011] 专利文献3:日本专利4913271号公报
[0012] 专利文献4:日本专利4952250号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 本发明的目的在于提供一种通过使卤素系气体、尤其是在半导体等制造时的蚀刻气体或清洗剂中所使用的卤素系废气效率良好地分解而提高所述废气的去除能力的、卤素气体去除剂。

[0015] 本发明的另一目的根据以下记载而明确。

[0016] 解决问题的技术手段

[0017] 本发明人等人鉴于所述实际状况,为了解决现有技术的缺点,以卤素气体去除剂的去除能力提升为课题进行了努力研究。其结果,作为用于解决本发明的课题的思考,获得了如下那样的见解、方针。

[0018] (1) 为了提高卤素气体的分解去除能力,注意到专利文献3、专利文献4 中对卤素去除有效的硫代硫酸盐,并调查了其卤素分解机构。如后述的比较例1所示那样,制备设为硫代硫酸钠五水合物100%的样品,结果,若单独为硫代硫酸盐,则其去除能力未被确认到,且非常低。根据所述情况发现,还原剂并非卤素分解的主角,而是作为通过与由其他材料所构成的反应场(主体(host))的组合才提升活性的客体(guest)起作用。

[0019] (2) 因此,自多种材料中探索到各种主体材料,结果发现,拟薄水铝石(pseudoboehmite)与硫代硫酸盐的组合显示出异常高的活性效果。

[0020] (3) 关于拟薄水铝石与硫代硫酸盐之间的主体-客体相互作用的内容的详细情况,尚未充分明确,但考虑到如下假设:拟薄水铝石与由其载持的硫代硫酸盐发生如对拟薄水铝石的X射线衍射(X-ray diffraction,XRD)图案带来变化那样的强相互作用,从而提高卤素还原性能。也考虑到,优选为作为此种相互作用的结果,成为非晶质状态的硫代硫酸盐的不稳定化的水合水提高卤素还原性能。

[0021] (4) 另外,本发明人等人发现,通过进而添加碱土类金属、锌族、过渡金属等的无机化合物,例如碳酸镁、氧化锌、碳酸锌等作为第三成分,可进一步提升去除能力。

[0022] (5) 进而,本发明人等人也发现,通过使去除剂的结构最佳化,具体而言,通过改变去除剂的成型方法并有意地调整细孔容积分布,而达成去除性能的明显提升,

[0023] 从而完成了本发明。

[0024] 即,本发明涉及以下:

[0025] 1. 一种卤素气体去除剂,其至少含有拟薄水铝石与含硫还原剂。

[0026] 2. 根据所述1所述的去除剂,其以去除剂总重量为基准,含有拟薄水铝石40重量%以上。

[0027] 3. 根据所述1或2所述的去除剂,其以拟薄水铝石与还原剂的合计重量为基准,以硫元素换算计含有1重量%~8重量%的还原剂。

[0028] 4. 根据所述1~3中任一项所述的去除剂,其中,还原剂选自由硫代硫酸盐、亚硫酸盐、连二亚硫酸盐及连四硫酸盐所组成的群组。

- [0029] 5. 根据所述4所述的去除剂,其中,还原剂为含水盐。
- [0030] 6. 根据所述1~5中任一项所述的去除剂,其进而包含选自由金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐及碳酸氢盐所组成的群组中的至少一种无机化合物。
- [0031] 7. 根据所述6所述的去除剂,其中,金属选自由碱土类金属元素、过渡金属元素及锌族元素所组成的群组。
- [0032] 8. 根据所述6或7所述的去除剂,其中,以去除剂总重量为基准,所述无机化合物的含量为1重量%~40重量%。
- [0033] 9. 根据所述6~8中任一项所述的去除剂,其包含选自由氢氧化镁、碳酸镁、碳酸钙、针铁矿、碳酸锌及氧化锌所组成的群组中的至少一种无机化合物作为所述无机化合物。
- [0034] 10. 根据所述6~9中任一项所述的去除剂,其中,拟薄水铝石、含硫还原剂及无机化合物的重量组成在将各者的合计设为100时,为40~98:1~25:1~40。
- [0035] 11. 根据所述6~10中任一项所述的去除剂,其中,以去除剂总重量为基准,拟薄水铝石、含硫还原剂及所述无机化合物的合计重量为90重量%~100重量%。
- [0036] 12. 根据所述1~11中任一项所述的去除剂,其中,在使用Cu K α 射线的XRD测定中,拟薄水铝石的020衍射峰值与拟薄水铝石单独的测定时相比较而偏移至高角度侧。
- [0037] 13. 根据所述1~12中任一项所述的去除剂,其中,通过水银压入法所测定的直径3.0nm~500nm的细孔的容积总和为0.05ml/g~1ml/g。
- [0038] 14. 根据所述13所述的去除剂,其中,通过水银压入法所测定的直径3.0 nm~500nm的细孔的容积总和为0.11ml/g~0.5ml/g。
- [0039] 15. 根据所述13或14所述的去除剂,其中,通过水银压入法所测定的直径10nm~500nm的细孔的容积总和相对于直径3.0nm~500nm的细孔的容积总和而为10%以上。
- [0040] 16. 根据所述15所述的去除剂,其中,通过水银压入法所测定的直径10 nm~500nm的细孔的容积总和相对于直径3.0nm~500nm的细孔的容积总和而为40%以上。
- [0041] 17. 根据所述4~16中任一项所述的去除剂,其中,含硫还原剂为硫代硫酸盐,所述硫代硫酸盐的至少一部分是以非晶质状态存在。
- [0042] 18. 根据所述1~17中任一项所述的去除剂,其中,含硫还原剂为硫代硫酸盐五水合物。
- [0043] 19. 根据所述1~18中任一项所述的去除剂,其中,卤素气体的卤素选自由氟、氯、溴及碘所组成的群组。
- [0044] 20. 一种去除剂的制造方法,其为根据所述1~19中任一项所述的去除剂的制造方法,所述制造方法包括:将拟薄水铝石、含硫还原剂及任意选择的分散介质混合和/或混炼,继而进行成型后加以干燥。
- [0045] 21. 根据所述20所述的制造方法,其中,在30℃~90℃下进行干燥。
- [0046] 22. 根据所述21所述的制造方法,其中,在40℃~55℃下进行干燥。
- [0047] 23. 根据所述20~22中任一项所述的制造方法,其中,通过柱塞挤出机进行成型。
- [0048] 24. 一种去除剂的用途,其为根据所述1~19中任一项所述的去除剂的用途,所述去除剂是用以在下述条件下,自含有卤素气体的气体中去除卤素气体:
- [0049] 温度:200℃以下;及
- [0050] 含卤素气体的气体的空间速度:100h⁻¹~1000h⁻¹。

[0051] 25. 一种卤素气体去除系统, 其中, 在根据所述1~19中任一项所述的去除剂的后段, 进而连结有卤化氢和/或 SO_2 的吸收处理剂。

[0052] 26. 根据所述25所述的系统, 其中, 吸收处理剂为选自由生石灰、消石灰及沸石所组成的群组中的至少一种材料。

[0053] 27. 一种自含卤素的气体中去除卤素气体的方法, 其包括: 使含卤素的气体与根据所述1~19中任一项所述的去除剂接触。

[0054] 发明的效果

[0055] 根据本发明, 主要

[0056] (1) 可将卤素系气体、尤其是自半导体等制造时的蚀刻气体或清洗装置等中排出的卤素气体效率良好地去除, 且可提高去除能力。

[0057] (2) 可减少卤素气体发生脱附、再分离并引起环境污染的风险。

[0058] (3) 可提供一种防止伴随去除剂的劣化而发生的漏出的、安全性高的去除剂、其制造方法、使用其的系统。

[0059] (4) 可提供一种实现高速的处理速度的、环境安全性更优异的去除剂、其制造方法、系统, 以便能应对来自排出源的卤素气体排出速度的增加。

[0060] (5) 通过去除剂的去除能力的提升, 可使去除剂成本下降, 并且降低管柱更换频率, 从而减少重大事故的发生风险。

[0061] (6) 通过将可吸收有在去除剂劣化前发生穿透之虞的酸性气体(卤化氢、亚硫酸气体)的处理剂连结于去除剂的后段, 可提升总的有害气体去除能力。

附图说明

[0062] 图1表示本发明的卤素气体去除系统的一例。(经改良的卤素气体去除系统的构成)

[0063] 图2表示本发明的去除剂、其所使用的拟薄水铝石、硫代硫酸钠五水合物的XRD图案。(实施例2(拟薄水铝石-硫代硫酸钠五水合物)、参考例1(拟薄水铝石)、比较例1(硫代硫酸钠五水合物)的XRD图案)

[0064] 图3表示本发明的去除剂的XRD图案。(实施例2、自实施例2中将硫代硫酸钠温水提取出之后的残渣拟薄水铝石(残渣拟薄水铝石)、实施例13、参考例1的XRD图案)

[0065] 图4表示本发明的去除剂的细孔容积分布。(实施例13与实施例17的样品的细孔容积分布的差异)

具体实施方式

[0066] 即, 本发明为至少含有作为主体材料的拟薄水铝石、与作为客体材料的含硫还原剂的卤素气体去除剂。如下述那样, 作为含硫化合物, 只要为含有硫原子的还原剂(例如亚硫酸盐、硫代硫酸盐), 则可无特别限制地使用, 但以下为了使说明简洁, 以使用硫代硫酸盐作为含硫还原剂的实施方式为中心详细叙述。这些实施方式的说明也能够适用于使用除硫代硫酸盐以外的含硫还原剂的其他实施方式中, 若为本领域技术人员, 则能够通过参照这些说明而适当地理解其他实施方式。

[0067] 在本发明的卤素气体中, 例如, 除通过卤素元素彼此的键结所形成的氟(F_2)、氯

(Cl₂)、溴(Br₂)、三氟化氯(ClF₃)以外,也包含三氟化溴(BrF₃)、五氟化溴(BrF₅)、SiF₄、BCl₃之类的气体状的非金属卤素化合物。

[0068] 所谓本发明中的拟薄水铝石,为由Al₂O₃·nH₂O(n=1~2)的分子式表示的铝化合物,为共用棱且二层重叠的AlO₆八面体(八面体片(sheet)),并通过表面铝醇基(aluminol)的氢键而层叠。若将其加热,则稳定至300℃左右为止,但若成为400℃以上,则脱水而成为γ氧化铝。

[0069] 本发明的拟薄水铝石例如可获取粉末或分散于水中的形态(溶胶)者(例如,岳阳慧璟新材料(Wish Chemicals Yueyang)公司制造的维西(WISH) 6006等),两者均能够在本发明中使用。典型而言,本发明的去除剂如后述的实施例所示那样,是经由糊膏(paste)状态所制造,因此,作为拟薄水铝石原料,粉末形态者容易操作而优选。就卤素气体的吸附率或粒子的物理强度的维持的观点而言,拟薄水铝石粒子的比表面积优选为100m²/g~1000m²/g、更优选为150m²/g~450m²/g。比表面积可通过布厄特(Brunauer-Emmett-Tellern, BET)法测定。

[0070] 本发明中,拟薄水铝石优选为,直径3nm~500nm的细孔总容积为0.02 ml/g~2.0ml/g、更优选为0.05ml/g~1ml/g、特别优选为0.11ml/g~0.7ml/g,例如0.2ml/g~0.5ml/g。另外,所述拟薄水铝石优选为,直径10nm~500nm 的细孔总容积为0.002ml/g~2.0ml/g、更优选为0.005ml/g~1ml/g、特别优选为0.01ml/g~0.7ml/g,例如0.02ml/g~0.5ml/g。另外,直径10nm~500nm 的细孔的容积总和相对于直径3.0nm~直径500nm的细孔的容积总和优选为 10%以上、更优选为25%以上、进而优选为40%以上,例如60%以上或70%以上。关于上限,并无特别限制,例如可为90%以下或85%以下。关于细孔容积,此种范围优选的理由并不明确,但推测如下。即,若未满足所述范围,则无法充分地载持辅助卤素气体分解的硫代硫酸盐、和/或无法确保卤素气体与拟薄水铝石的充分的接触面积,因此去除性能下降。另外,若细孔总容积超过所述范围,则去除剂的物理强度下降,例如因使用时的管柱中的压力而破损,妨碍卤素气体的通过,从而分解速度容易下降。

[0071] 细孔容积总和如实施例栏中所记载那样,可通过水银压入法测定。

[0072] 以去除剂的总重量为基准,去除剂中的拟薄水铝石的含量例如可为30重量%以上、优选为40重量%以上。在本发明的一个实施方式中,以去除剂的总重量为基准,所述拟薄水铝石的含量为30重量%~99重量%、优选为45 重量%~95重量%、特别优选为50重量%~93重量%。在拟薄水铝石的量为所述范围内的情况下,能够获得尤其良好的卤素分解活性。

[0073] 作为本发明中的含硫还原剂,只要为具有硫原子的还原剂,则无特别限定。例如,可使用硫代硫酸盐、亚硫酸盐、连二亚硫酸盐、连四硫酸盐等。例如,在使用硫代硫酸盐作为含硫还原剂的情况下,作为其例子,可列举:硫代硫酸钠、硫代硫酸钾、硫代硫酸铵。另外,作为含硫还原剂,特别优选为使用对水进行水合的还原剂,例如处于水合物的形态的所述盐(含水盐)。尤其在所述之中优选为硫代硫酸盐的五水合物,例如硫代硫酸钠五水合物。

[0074] 以拟薄水铝石与还原剂的合计重量为基准,去除剂中的还原剂含量例如可为1重量%~70重量%、优选为5重量%~55重量%、特别优选为7重量%~ 50重量%,例如7重量%~30重量%。在含硫还原剂的量为所述范围内的情况下,能够达成尤其良好的卤素分解活性。再者,在所述还原剂为含水盐的情况下,本说明书中所示的还原剂的含量或比率只

要无特别记载,则为包含所述水合水而算出者。

[0075] 另外,本发明的去除剂优选为以拟薄水铝石与还原剂的合计重量为基准,以硫元素换算计可包含所述还原剂0.5重量%~10重量%、更优选为1重量%~8重量%,例如3重量%~7重量%或4重量%~6重量%。此种硫原子含有率如实施例栏中所记载那样,可通过氧气流中燃烧-红外线吸收法测定。

[0076] 在去除剂中可视需要添加除所述拟薄水铝石与还原剂以外的第三成分作为添加剂。作为此种添加剂,优选为金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐中的至少一种无机化合物。此处,所述金属优选为自碱土类金属元素、过渡金属元素、锌族元素中选择至少一种。作为所述无机化合物的优选例,例如可列举:氧化锌、氢氧化镁、碳酸镁、碳酸钙、碳酸锌、针铁矿(goethite)等。尤其在所述之中优选为氧化锌。所述情况下,以去除剂总重量为基准,无机化合物的含量优选为1重量%~50重量%、更优选为2重量%~40重量%、特别优选为3重量%~35重量%。在无机化合物的含量为所述范围内的情况下,发挥尤其良好的卤素去除能力。

[0077] 如上所述,本发明的卤素气体去除剂含有所述拟薄水铝石与所述含硫还原剂。另外,本发明的卤素气体去除剂进而也可包含所述无机化合物。再者,所述去除剂在不损及本发明的效果的范围内,也可包含其他成分,例如分散介质或成型助剂等。

[0078] 在本发明的一个实施方式中,所述去除剂实质上仅包括所述拟薄水铝石、所述含硫还原剂及任意选择的分散介质,或者实质上仅包括所述拟薄水铝石、所述含硫还原剂、所述无机化合物及任意选择的分散介质。

[0079] 在本发明的另一实施方式中,所述去除剂不包含碱金属盐(含硫还原剂除外)。在本发明的进而另一实施方式中,所述去除剂不包含膨润土。

[0080] 在本发明的一个实施方式中,以去除剂总重量为基准,所述去除剂中的所述拟薄水铝石与所述含硫还原剂的合计重量(在所述去除剂包含所述无机化合物的情况下,所述拟薄水铝石、所述含硫还原剂及所述无机化合物的合计重量)可为70重量%~100重量%、优选为80重量%~100重量%、特别优选为90重量%~100重量%,例如95重量%~100重量%。

[0081] 另外,在所述去除剂中,优选为拟薄水铝石、还原剂及无机化合物(任意)的重量组成在将各者的合计重量设为100时,以重量比计而为40~99:1~25:0~40,例如40~98:1~25:1~40。例如,在使用硫代硫酸盐五水合物作为还原剂的情况下,拟薄水铝石、硫代硫酸盐五水合物及无机化合物(任意)的重量组成优选为,在将各者的合计重量设为100时,以重量比计而为40~99:1~25:0~40,例如40~98:1~25:1~40。

[0082] 本发明的去除剂例如可通过如下方法制造,即:在拟薄水铝石与含硫还原剂、及任意选择的无机化合物中视需要添加分散介质并进行混合、混炼,继而进行成型后加以干燥。拟薄水铝石、含硫还原剂、例如硫代硫酸盐、及无机化合物通常是以粉末的形式被提供。所述情况下,对这些粉末进行测量、混合。例如,在制造一般的挤出圆柱状料粒(pellet)的情况下,可将规定量的拟薄水铝石与还原剂粉末(及任意选择的所述无机化合物)在混合混炼装置中充分地干式混合之后,相对于混合粉末1重量份而添加0.1重量份~1重量份的、优选为0.3重量份~0.5重量份的水并进行混炼。当添加水时,为了使混合物不会变得不均匀,理想的是分批投入。混炼中例如可使用揉溃机等食品制造用的捏和机等。分散介质除为了将

拟薄水铝石与还原剂(及任意选择的所述无机化合物)分散并均匀混合以外,也可被用来赋予用以在成型、干燥步骤中维持一定形状的凝聚力。作为分散介质而适宜地使用水,视需要也可使用醇等有机溶剂、其他添加剂。

[0083] 经混炼的原料继而可进行成型。若直接以粉末形态使用,则存在如下情况:通过伴随卤素气体的分解所生成的水而去除剂成为糊状,且卤素气体的处理变得困难。为了将卤素气体与去除剂的接触保持为一定,并且防止通过伴随卤素气体分解所产生的水而去除剂的形态崩坏,优选为赋予适当的机械强度与形态。

[0084] 本发明的去除剂的形状或尺寸可通过其使用形态而适宜选择,但一般而言,适宜地使用直径为1mm~6mm、长度为3mm~20mm左右的圆柱状料粒。然而,当然并不限于此,也可设为各种异形状的料粒、片剂形状、颗粒状及破碎粒状、或者通过喷雾干燥而形成的微粒子状等。

[0085] 本发明中,去除剂的细孔容积也能发挥重要的作用,因此优选为使用可赋予适度的机械压力的成型方法。优选为一面施加 $30\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 200\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力、特别优选为 $50\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力一面进行成型。作为对应的成型机,可使用一般的造粒机等。其中,适宜地使用能够进行所述压力的调整、另外每个成型体的均匀性优异的圆盘制粒机(disk pelleter)、柱塞挤出机(plunger extruder),其中特别优选为柱塞挤出机。

[0086] 继而可对经成型的去除剂进行干燥。本发明的还原剂优选为以水合的状态包含于去除剂中,因此干燥优选为低于所述水合水的脱离温度。例如,在将硫代硫酸盐用作还原剂的情况下,干燥温度优选为室温~95℃、更优选为30℃~90℃、进而优选为35℃~80℃、特别优选为40℃~70℃,例如40℃~55℃。干燥时间优选为10分钟~一个月、更优选为1小时~一周、特别优选为3小时~两天。若时间短,则由于残留的水分等而去除剂的物理强度、气体去除性能容易下降,若时间长,则去除剂生产效率容易下降。作为干燥的方法,可使用电热器等进行,视需要可在之后保管于放入有干燥剂等的容器中。

[0087] 在本发明的一个实施方式中,本发明涉及一种通过如下方法制造的卤素气体去除剂,所述方法包括:在将拟薄水铝石、含硫还原剂及任意选择的分散介质(以及在包含所述无机化合物的情况下所述无机化合物)混合和/或混炼,继而进行成型后加以干燥。此处,所述干燥例如可在30℃~90℃的温度、优选为40℃~55℃的温度下进行例如10分钟~一个月、优选为1小时~一周、更优选为3小时~两天。另外,所述成型例如可使用圆盘制粒机或柱塞挤出机、优选为柱塞挤出机进行。

[0088] 若使卤素气体通过利用所述那样的原料、配方、制造方法所获得的去除剂,则进行卤素气体的还原、分解,从而阻止卤素气体自去除剂中通过。但此时,存在如下情况:在卤素气体未经处理而通过(穿透)去除剂之前(即,在卤素气体穿透之前),视情况将卤素气体注入去除剂中之后,紧接着观察到卤化氢和/或亚硫酸气体通过去除剂而流出至外部。所述情况可理解为:即使去除剂的卤素气体分解去除能力残留,由于去除剂捕获作为分解产物的氯化氢等的能力不足,而酸性气体也会流出。而且,关于此种卤化氢和/或亚硫酸气体的通过,尤其在不包含所述无机化合物的情况下,推断为通过下述(1)~(3)式而产生者。另一方面,在包含所述无机化合物的情况下,按照下述(4)~(6)式,作为卤素气体的还原、分解产物的卤化氢或硫酸可通过中和而去除,进而也可抑制通过(2)~(3)式所产生的亚硫酸气体的生成。(再者,下述式(1)~(6)表示使用硫代硫酸钠五水合物的情况)

[0089] (不包含无机化合物的情况)

[0090] $4\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl}$ • • 式 (1)

[0091] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S} + 2\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ • • 式 (2)

[0092] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ • • 式 (3)

[0093] (包含无机化合物的情况:使用ZnO的例子)

[0094] $4\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl}$ • • 式 (4)

[0095] $\text{ZnO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ • • 式 (5)

[0096] $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ • • 式 (6)

[0097] 关于本发明中所示那样的有害气体去除剂,可去除气体量越大越佳。另一方面,不仅对气体量,也对其去除速度要求高性能。在半导体工厂等中,若每单位时间的卤素气体排出量增大,且其排出速度超过去除剂的处理速度,则作为有害气体的卤素气体漏出而成为污染的原因。本发明的去除剂能够将含卤素的废气的空间速度为100/h以上、进而500/h以上、或者1000/h以上的空间速度的卤素气体去除,也可在大型排出源的处理中使用。

[0098] 关于本发明的去除剂具有卤素气体的高速去除性能的理由,认为如下。即,推断原因在于:如式(1)所示那样,卤素气体通过硫代硫酸盐而被还原并产生氯化氢与硫酸,但在不包含无机化合物的情况下,所述氯化氢与硫代硫酸盐反应而变化为亚硫酸气体(式(2)),硫酸变化为亚硫酸气体与硫(式(3))且还原产物自反应场被排除,另一方面,在包含无机化合物的情况下,所述氯化氢与无机化合物反应而变化为正盐(氯化物)(式(5)),硫酸也变化为正盐(硫酸盐)(式(6))且还原产物自反应场被排除。认为:由氯气生成的氯化氢、硫酸自所述场被去除,由此平衡偏移至产物侧,因此本发明的去除剂具有高速去除性能。可理解为:本发明中所使用的拟薄水铝石具有酸性气体的固定功能,且这些效果有助于所述高去除性能。

[0099] 本发明的去除剂的使用方法并不特别限定,也可用于移动床或流动床,但通常用于固定床。例如,可填充于圆筒内(例如管柱内)并使含有卤素气体的排放气体(exhaust gas)在其中流通,从而安全且效率良好地去除排放气体中的卤素气体。关于此种卤素气体的去除,例如,可对包含0.01ppmv~100 vol%、优选为0.1ppmv~10vol%、更优选为1ppmv~5vol%的卤素气体的排放气体进行;和/或可在200℃以下、优选为10℃~100℃、更优选为20℃~90℃的温度、例如室温下进行;和/或可以1cm~1000cm、例如10cm~200cm的去除剂填充层厚度进行;和/或可以1h⁻¹~2000h⁻¹、例如100h⁻¹~1000h⁻¹的含卤素的气体的空间速度进行。

[0100] 如上所述,若利用本去除剂来分解卤素气体,则作为生成物质而生成氯化氢等卤化氢、硫酸等。在不包含无机化合物的情况下,这些中,卤化氢通过硫代硫酸盐而被进一步分解并成为亚硫酸气体。亚硫酸气体通过作为本去除剂的主体材料的拟薄水铝石而被固定,但若亚硫酸气体产生量超过其固定能力,则亚硫酸气体会通过(穿透)本去除剂。进而,无论是否包含无机化合物,若本发明的去除剂的酸性气体固定能力下降,则卤化氢气体会通过去除剂。若处理进一步进行且本去除剂的卤素气体分解能力(式(1)、式(4))下降,则卤素气体穿透并达到本去除剂的寿命。为了防止对环境的不良影响,需要不仅去除卤素气体,也去除作为其分解物的酸性气体(卤化氢、亚硫酸气体)。相对于这些分解物质,具有高比表面积与铝醇基的拟薄水铝石具有某种程度的吸附固定化的能力。然而,若卤素气体的

处理量增加,则视情况会超过其固定能力,且卤化氢或亚硫酸气体通过去除剂而被释放。在此种情况下,通过使可将较卤素气体更早穿透的卤化氢、和/或亚硫酸气体固定的酸性气体吸收处理剂连结于本发明的卤素气体去除剂的后段,可减少本发明的去除剂(例如处于去除剂管柱的形态)的更换频率。另外,卤化氢等酸性气体吸收处理剂与本发明的去除剂相比较,一般而言廉价,因此,作为系统,可实现更安全、且总体上运营成本低的系统。将此种系统的一例示于图1。

[0101] 在图1的去除系统中的酸性气体吸收装置中所使用的酸性气体处理剂只要为可将卤化氢和/或亚硫酸气体中和、固定的材料,则能够使用任意材料。例如,可使用氢氧化钠、碳酸钠、消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、生石灰(CaO)等碱性材料。生石灰对卤化氢、亚硫酸气体两者具有高去除性能而特别优选。另外,作为这些酸性气体的处理方法,也可使用利用除碱性材料以外的材料、例如活性炭或沸石(zeolite)等吸附材料或其他材料的、公知的方法。

[0102] 如此,在本发明中也发现,通过使可捕获卤素气体分解产物的处理剂连结于所述去除剂的后段,而可处理卤素气体穿透前的氯化氢等酸性气体,且总体上的安全性提高。

[0103] 因而,在本发明的一个实施方式中,本发明涉及一种卤素气体去除系统(或者卤素气体去除装置),其在所述去除剂的后方进而连结有卤化氢和/或 SO_2 的吸收处理剂。此处,所述吸收处理剂优选为选自生石灰、消石灰和/或沸石所组成的群组中的至少一种材料。

[0104] 另外,在本发明的一个实施方式中,本发明涉及一种自含卤素的气体中去除卤素气体的方法,所述方法包括:使含卤素的气体与所述去除剂接触。所述接触例如可对包含 $0.01\text{ppmv} \sim 100\text{vol}\%$ 、优选为 $0.1\text{ppmv} \sim 10\text{vol}\%$ 、更优选为 $1\text{ppmv} \sim 5\text{vol}\%$ 的卤素气体的排放气体进行;和/或可在 200°C 以下、优选为 $10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、更优选为 $20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 的温度、例如室温下进行;和/或可以 $1\text{cm} \sim 1000\text{cm}$ 、例如 $10\text{cm} \sim 200\text{cm}$ 的去除剂填充层厚度进行;和/或可以 $1\text{h}^{-1} \sim 2000\text{h}^{-1}$ 、例如 $100\text{h}^{-1} \sim 1000\text{h}^{-1}$ 的含卤素的气体的空间速度进行。

[0105] 以下示出实施例,对本发明进一步详细地加以说明,但本发明并不受以下例子任何限定。

[0106] 实施例

[0107] 以下的实施例、比较例中所使用的去除剂的物性评价、组成分析、性能评价是使用以下方法。

[0108] (1) 去除剂的振实密度(tap density)测定:将70g的去除剂放入100 ml量筒(measuring cylinder)中,读取敲击100次之后的去除剂填充容积,由此调查振实密度(g/ml)。所使用的机器为康塔仪器日本(Quantachrome Instruments Japan)公司制造的型号奥托泰普(Autotap)。

[0109] (2) 硫原子含有率测定:使用力可(LECO)日本公司制造的型号 SC632。助燃剂使用康凯加速剂(Com-Cat Accelerator)。各处理剂的硫原子含有率记载于表1~表3中。

[0110] (3) X射线衍射测定:使用思百吉(Spectris)股份有限公司制造的型号X'珀特PRO MPD(X'Pert PRO MPD),并通过使用Cu K α 射线的粉末X射线衍射法测定。

[0111] (4) 通过水银压入法的细孔分布测定:使用麦克(Micromeritics)公司制造的型号奥托珀尔(Autopore) III9420。通过将在保持为 110°C 的电气干燥机中干燥一晚的试样放入装有硅胶的干燥器(desiccator)中,并保持1小时以上,而使其降温至室温后用于分析中。

分析中使用大片单元 (cell) (5 ml×0.4ml)。

[0112] (5) 氯去除能力评价:将作为试验对象的处理剂20ml填充于内径2.23 cm的带夹套 (jacket) 的管状反应器中,使用质量流量控制器 (mass flow controller) 使含有1.0vol% 的氯 (Cl₂) 气的干燥氮以空间速度 (气体空间时速 (gas hourly space velocity, GHSV)) 500h⁻¹流通,调查通气量直至在被处理气体中探测到1ppmv的氯气或氯化氢 (HCl) 气体。当实际进行试验时,氯化氢气体仅为与氯气同时被探测到的情况、及较氯气更早被探测到的情况,未见到较氯气更晚被探测到的现象。反应器 (reactor) 温度的控制是通过使一定温度的水在夹套中循环来进行,并设为25℃或80℃。氯气的探测中使用气体技术 (Gastec) 公司制造的探测管 (产品编号8La),氯化氢气体的探测中使用气体技术 (Gastec) 公司制造的探测管 (产品编号14L),亚硫酸气体 (SO₂) 的探测中使用气体技术 (Gastec) 公司制造的探测管 (产品编号5La),每10min~15min进行分析。继而使用式 (7) 计算处理剂的氯去除能力 (L/kg)。

[0113] 氯去除能力 (L/kg) = 空间速度 (500h⁻¹) ×

[0114] 氯浓度 (1.0vol%) ×

[0115] 氯气处理时间 (h) ÷

[0116] 振实密度 (kg/L)

[0117] • • • • • 式 (7)

[0118] (6) 溴去除能力评价:将作为试验对象的处理剂20ml填充于内径2.23 cm的带夹套的管状反应器中,使用质量流量控制器 (mass flow controller) 使含有1.0vol% 的溴 (Br₂) 气的干燥氮以空间速度 (GHSV) 500h⁻¹流通,调查通气量直至在被处理气体中探测到1ppmv的溴气或溴化氢 (HBr) 气体。当实际进行试验时,溴化氢气体仅为与溴气同时被探测到的情况、及较溴气更早被探测到的情况,未见到较溴气更晚被探测到的现象。反应器 (reactor) 温度的控制是通过使一定温度的水在夹套中循环来进行,并设为25℃。溴气的探测中使用气体技术 (Gastec) 公司制造的探测管 (产品编号8La),溴化氢气体的探测中使用气体技术 (Gastec) 公司制造的探测管 (产品编号15L),亚硫酸气体 (SO₂) 的探测中使用气体技术 (Gastec) 公司制造的探测管 (产品编号5La),每10min~15min进行分析。继而使用式 (8) 计算处理剂的溴去除能力 (L/kg)。

[0119] 溴去除能力 (L/kg) = 空间速度 (500h⁻¹) ×

[0120] 溴浓度 (1.0vol%) ×

[0121] 溴气处理时间 (h) ÷

[0122] 振实密度 (kg/L)

[0123] • • • • • 式 (8)

[0124] 实施例1

[0125] 去除剂样品的制备方法如下。以拟薄水铝石成为90重量%、硫代硫酸钠五水合物成为10重量%的方式测量拟薄水铝石粉末与硫代硫酸钠五水合物粉末,使用擂溃机 (石川工厂 (股) 制造的型号18) 一面添加水一面混合,由此获得混炼饼 (cake)。使用圆盘制粒机 (不二派达 (Fuji Paudal) (股), 型号F-5) 将混炼饼制成直径约2mm、长度约6mm的粒状成型体。通过将所获得的成型体在保持为50℃的电气干燥机中干燥一晚,然后放入干燥器中保持1小时以上,而使其降温至室温后,获得实施例1的去除剂样品。将其硫原子含有率、振实

密度、氯去除能力的值示于表1。

[0126] 实施例2

[0127] 通过与实施例1同样的方法、条件制备拟薄水铝石为82重量%、硫代硫酸钠五水合物为18重量%的实施例2的去除剂样品。将其硫原子含有率、振实密度、氯去除能力的值示于表1。

[0128] 实施例3

[0129] 通过与实施例1同样的方法、条件制备拟薄水铝石为75重量%、硫代硫酸钠五水合物为25重量%的实施例3的去除剂样品。将其硫原子含有率、振实密度、氯去除能力的值示于表1。

[0130] 实施例4

[0131] 制备与实施例2相同的样品,并将试验温度设为80℃,除此以外,以相同的方法、条件进行氯去除能力评价。将其结果示于表1。

[0132] (参考例1)

[0133] 参考例1的样品的制备方法如下。通过仅将拟薄水铝石粉末在擂溃机中一面添加水一面混合而获得混炼饼,除此以外,以与实施例1相同的方法、条件制备成型体,对于所获得的样品,通过与实施例1相同的方法进行原子状硫含有率测定、振实密度测定、25℃下的氯去除能力评价,将其结果示于表1。

[0134] (比较例1)

[0135] 比较例1的样品的制备方法如下。将硫代硫酸钠五水合物的结晶破碎,并使用筛子制成1.5mm~3.0mm的颗粒。对于所获得的比较例1的样品,进行原子状硫含有率测定、振实密度测定、25℃下的氯去除能力评价,将其结果示于表1。

[0136] (比较例2)

[0137] 比较例2的样品的制备方法如下。以成为膨润土粉末为78重量%、硫代硫酸钠五水合物粉末为22重量%的组成的方式测量,使用擂溃机一面添加水一面混合,由此获得混炼饼。使用圆盘制粒机将混炼饼制成直径约2mm、长度约6mm的粒状成型体。通过将所获得的成型体在保持为50℃的电气干燥机中干燥一晚,然后放入干燥器中保持1小时以上,而使其降温至室温后,获得比较例2的样品。对于所获得的样品,进行原子状硫含有率测定、振实密度测定、25℃下的氯去除能力评价,将其结果示于表1。

[0138] 实施例5

[0139] 实施例5的样品的制备方法如下。通过实施例2的方法制备与实施例2 相同的成型体,继而将所获得的成型体在保持为150℃的电气干燥机中干燥一晚。对于所获得的样品,进行原子状硫含有率测定、振实密度测定、25℃下的氯去除能力评价,将其结果示于表1。

[0140] [表1]

[0141]

	原料混合比率	催化剂干燥温度	催化剂中的硫原子含有率	氯去除试验温度	氯化氢探测前的亚硫酸气体探测的有无	振实密度	氯去除能力
实施例 1	90 wt%拟薄水铝石 10 wt%硫代硫酸钠五水合物	50℃	2.6 wt%	25℃	有	0.86 g/ml	16 L/kg
实施例 2	82 wt%拟薄水铝石 18 wt%硫代硫酸钠五水合物	50℃	4.8 wt%	25℃	有	0.89 g/ml	20 L/kg
实施例 3	75 wt%拟薄水铝石 25 wt%硫代硫酸钠五水合物	50℃	6.6 wt%	25℃	有	0.93 g/ml	10 L/kg
实施例 4	82 wt%拟薄水铝石 18 wt%硫代硫酸钠五水合物	50℃	4.8 wt%	80℃	有	0.89 g/ml	31 L/kg
参考例 1	100 wt%拟薄水铝石	50℃	0 wt%	25℃	无	0.80 g/ml	6 L/kg
比较例 1	100 wt%硫代硫酸钠五水合物	无干燥步骤	25.8 wt%	25℃	(立即穿透)	1.00 g/ml	0 L/kg
比较例 2	78 wt%膨润土 22 wt%硫代硫酸钠五水合物	50℃	5.6 wt%	25℃	有	1.01 g/ml	2 L/kg
实施例 5	82 wt%拟薄水铝石 18 wt%硫代硫酸钠五水合物	150℃	5.0 wt%	25℃	有	0.88 g/ml	4 L/kg

[0142] 表1. 含拟薄水铝石-硫代硫酸盐的卤素去除剂的实施例、参考例与比较例

[0143] 实施例6

[0144] 实施例6的样品制备方法如下。对拟薄水铝石粉末与硫代硫酸钠五水合物粉末、氢氧化镁粉末以各自的重量组成成为58%、19%、23%的方式进行测量,使用擂溃机一面添加水一面混合,由此获得混炼饼。使用圆盘制粒机将混炼饼制成直径约2mm、长度约6mm的粒状成型体。通过将所获得的成型体在保持为50℃的电气干燥机中干燥一晚,然后放入干燥器中保持1小时以上,而使其降温至室温后,获得实施例6的去除剂样品。将对于所获得的样品进行原子状硫含有率测定、振实密度测定、25℃下的氯去除能力评价所得的结果示于表2。再者,表2的作为成型方式的D表示使用圆盘制粒机,P 表示使用柱塞挤出机。

[0145] 实施例7

[0146] 以拟薄水铝石与硫代硫酸钠五水合物、碳酸镁各自的重量组成成为58%、20%、22%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备实施例7的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0147] 实施例8

[0148] 以拟薄水铝石与硫代硫酸钠五水合物、碳酸钙各自的重量组成成为53%、18%、29%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备实施例8的样品,并

进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0149] 实施例9

[0150] 以拟薄水铝石与硫代硫酸钠五水合物、针铁矿各自的重量组成成为62%、18%、20%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备实施例9的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0151] 实施例10

[0152] 以拟薄水铝石与硫代硫酸钠五水合物、碳酸锌各自的重量组成成为57%、19%、24%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备实施例10的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0153] 实施例11

[0154] 以拟薄水铝石、硫代硫酸钠五水合物、氧化锌各自的重量组成成为78%、19%、3%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备实施例11的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0155] 实施例12

[0156] 以拟薄水铝石、硫代硫酸钠五水合物、氧化锌各自的重量组成成为71%、19%、10%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备实施例12的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0157] 实施例13

[0158] 以拟薄水铝石、硫代硫酸钠五水合物、氧化锌各自的重量组成成为60%、20%、20%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备实施例13的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0159] 实施例14

[0160] 以拟薄水铝石、硫代硫酸钠五水合物、氧化锌各自的重量组成成为43%、22%、35%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备实施例14的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0161] 实施例15

[0162] 对于以与实施例13完全相同的方法、条件所制备的样品,将以除试验温度(80℃)以外完全相同的方法、条件所进行的氯去除能力评价结果示于表 2。

[0163] 实施例16

[0164] 通过与实施例13完全相同的方法、条件制备成型体之后,继续在保持为 150℃的电气干燥机中干燥一晚,而制备实施例16的样品。对于所获得的样品,进行与实施例6相同的评价,并将其结果示于表2。

[0165] (比较例3)

[0166] 对氧化锌、膨润土、硫代硫酸钠五水合物以各自的重量组成成为39%、39%、22%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备比较例3的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0167] (比较例4)

[0168] 对氧化锌、水滑石(hydrotalcite)、硫代硫酸钠五水合物、膨润土以各自的重量组成成为32%、41%、22%、5%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件

制备比较例4的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0169] (比较例5)

[0170] 对氧化锌、X型沸石、硫代硫酸钠五水合物、膨润土以各自的重量组成成为40%、35%、20%、5%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备比较例5的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0171] (比较例6)

[0172] 对拟薄水铝石与草酸钠、氧化锌以各自的重量组成成为64%、9%、27%的方式进行测量,除此以外,通过与实施例6相同的方法、条件制备比较例6的样品,并进行与实施例6相同的评价,将其结果示于表2。

[0173] 实施例17

[0174] 实施例17的样品的制备方法如下。使用通过与实施例13相同的配方所获得的混炼饼,并使用柱塞挤出机将混炼饼制成直径约2mm、长度约6mm 的粒状成型体。通过将所获得的成型体在保持为50℃的电气干燥机中干燥一晚,然后放入干燥器中保持1小时以上,而使其降温至室温后,获得实施例17的去除剂样品。对于所获得的样品,进行与实施例6相同的评价,并将其结果示于表2。

[0175] [表2]

[0176] *成型方式D:圆盘制粒机

[0177] **成型方式P:柱塞挤出机

[0178]

	原料混合比率	催化剂干燥温度	催化剂中的硫原子含有率	成型方式	氯去除试验温度	氯化氢探测前的亚硫酸气体探测的有无	振实密度	氯去除能力
实施例 6	58 wt%拟薄水铝石 19 wt%硫代硫酸钠五水合物 23 wt%氢氧化镁	50℃	4.8 wt%	D	25℃	有	0.75 g/ml	22 L/kg
实施例 7	58 wt%拟薄水铝石 20 wt%硫代硫酸钠五水合物 22 wt%碳酸镁	50℃	5.1 wt%	D	25℃	有	0.70 g/ml	26 L/kg
实施例 8	53 wt%拟薄水铝石 18 wt%硫代硫酸钠五水合物 29 wt%碳酸钙	50℃	4.5 wt%	D	25℃	有	1.01 g/ml	22 L/kg
实施例 9	62 wt%拟薄水铝石 18 wt%硫代硫酸钠五水合物 20 wt%针铁矿	50℃	4.6 wt%	D	25℃	有	1.05 g/ml	22 L/kg
实施例 10	57 wt%拟薄水铝石 19 wt%硫代硫酸钠五水合物 24 wt%碳酸锌	50℃	4.8 wt%	D	25℃	无	0.96 g/ml	29 L/kg
实施例 11	78 wt%拟薄水铝石	50℃	4.8 wt%	D	25℃	有	0.90 g/ml	23 L/kg

[0179]

	19 wt%硫代硫酸钠五水合物 3 wt%氧化锌							
实施例 12	71 wt%拟薄水铝石 19 wt%硫代硫酸钠五水合物 10 wt%氧化锌	50℃	4.9 wt%	D	25℃	无	0.94 g/ml	31 L/kg
实施例 13	60 wt%拟薄水铝石 20 wt%硫代硫酸钠五水合物 20 wt%氧化锌	50℃	5.1 wt%	D	25℃	无	0.98 g/ml	31 L/kg
实施例 14	43 wt%拟薄水铝石 22 wt%硫代硫酸钠五水合物 35 wt%氧化锌	50℃	5.7 wt%	D	25℃	无	1.15 g/ml	24 L/kg

[0180] [表2]

实施例 15	60 wt%拟薄水铝石 20 wt%硫代硫酸钠五水合物 20 wt%氧化锌	50℃	5.1 wt%	D	80℃	无	0.98 g/ml	33 L/kg
实施例 17	60 wt%拟薄水铝石 20 wt%硫代硫酸钠五水合物 20 wt%氧化锌	50℃	5.1 wt%	P	25℃	无	0.96 g/ml	39 L/kg
实施例 16	60 wt%拟薄水铝石 20 wt%硫代硫酸钠五水合物 20 wt%氧化锌	150℃	5.4 wt%	D	25℃	有	0.95 g/ml	9 L/kg
比较例 3	39 wt%氧化锌 39 wt%膨润土 22 wt% 硫代硫酸钠五水合物	50℃	5.7 wt%	D	25℃	有	1.23 g/ml	2 L/kg

[0181]

[0182]

比较例 4	32 wt%氧化锌 41 wt%水滑石 22 wt%硫代硫酸钠五水合物 5 wt%膨润土	50℃	6.1 wt%	D	25℃	有	0.85 g/ml	15 L/kg
比较例 5	40 wt%氧化锌 35 wt% X 型沸石 20 wt%硫代硫酸钠五水合物 5 wt%膨润土	50℃	5.3 wt%	D	25℃	有	0.89 g/ml	13 L/kg
比较例 6	64 wt%拟薄水铝石 9 wt%草酸钠 27 wt%氧化锌	50℃	0 wt%	D	25℃	有	0.91 g/ml	3 L/kg

[0183] 表2无机化合物添加去除剂的实施例与比较例

[0184] 将所述实施例6～实施例17、比较例3～比较例6的测定结果示于表2。

[0185] 实施例18

[0186] 对于与实施例10相同的样品,进行25℃下的溴去除能力评价。将其结果示于表3。

[0187] 实施例19

[0188] 对于与实施例13相同的样品,进行25℃下的溴去除能力评价。将其结果示于表3。

[0189] (比较例7)

[0190] 对于以与比较例6相同的方法、条件制备的样品,进行25℃下的溴去除能力评价。将其结果示于表3。

[0191] 根据实施例18~实施例19、比较例7的结果,认为:即使卤素气体(氟、氯、溴、碘)不同,各处理剂的卤素去除性能也同等或与其接近。

[0192] [表3]

[0193]		原料混合比率	催化剂干燥温度	催化剂中的硫原子含有率	溴去除试验温度	溴化氢探测前的亚硫酸气体探测的有无	溴去除能力
	实施例 18	57 wt%拟薄水铝石 19 wt%硫代硫酸钠五水合物 24 wt%碳酸锌	50℃	4.8 wt%	25℃	无	31 L/kg
[0194]	实施例 19	60 wt%拟薄水铝石 20 wt%硫代硫酸钠五水合物 20 wt%氧化锌	50℃	5.1 wt%	25℃	无	32 L/kg
	比较例 7	64 wt%拟薄水铝石 9 wt%草酸钠 27 wt%氧化锌	50℃	0 wt%	25℃	有	2 L/kg

[0195] 表3溴气去除性能评价结果

[0196] (分析例1)

[0197] 对于参考例1的样品(拟薄水铝石)、比较例1的样品(硫代硫酸钠五水合物)、实施例2的样品(拟薄水铝石-硫代硫酸钠五水合物)进行X射线衍射测定,并将其结果示于图2。

[0198] 可知拟薄水铝石自身与硫代硫酸钠五水合物均示出特征性的XRD图案。其另一方面,两者的混合物即实施例2的样品的XRD图案仅见到由拟薄水铝石引起的衍射峰值,而未见到表示硫代硫酸钠五水合物的峰值,不仅如此,也未能看到新增加的峰值。根据所述情况而理解为:实施例2的样品中的硫代硫酸钠为非晶质。

[0199] (分析例2)

[0200] 对于实施例2的样品进行XRD测定作为分析用。另外,作为比较样品,对于将实施例2分散于温水中,并将硫代硫酸钠溶解去除、分离而获得的拟薄水铝石的样品(残渣拟薄水铝石)、进而拟薄水铝石(参考例1的样品)也同样地进行X射线衍射测定。将其结果示于图3。

[0201] 图3中,共同确认到在2θ角为14度附近(14±0.5度的范围内)归属于拟薄水铝石的大020衍射峰值、及在18.7度附近与20.3度附近由作为杂质的三羟铝石(bayerite)引起的小的峰值。未确认到三羟铝石的小的峰值位置根据样品的种类而发生变化。另一方面,关于归属于拟薄水铝石的峰值,若以参考例1的样品为基准,则包含拟薄水铝石与硫代硫酸钠五水合物的实施例2的样品(拟薄水铝石-硫代硫酸钠五水合物)偏移至高角度侧,实施例13

(拟薄水铝石-硫代硫酸钠五水合物-ZnO) 也显示出几乎相同的偏移。进而,自处理剂中去除硫代硫酸钠五水合物后的样品(残渣拟薄水铝石)的峰值位置与拟薄水铝石自身几乎相同。根据所述情况而推测到:硫代硫酸钠五水合物相对于拟薄水铝石而进行可逆的吸附,且所述情形引发拟薄水铝石的结构畸变。

[0202] 另外,图2的XRD的结果为,硫代硫酸钠五水合物其单独形成结晶,但若被载持于拟薄水铝石上,则变得观察不到其结晶峰值。所述情况推测为:硫代硫酸钠五水合物通过与拟薄水铝石的相互作用而被强烈吸附,并以非晶质的状态存在。暗示了:此种非晶质状态的硫代硫酸钠五水合物中水合水不稳定化并促进卤素气体的还原。

[0203] (分析例3)

[0204] 对于实施例2及实施例13的样品实施氯去除能力评价之后,测定在处理后的样品中所含的酸度。所述方法是使用了如下方法:使用研杵、研钵将氯去除能力评价后的样品粉碎,将所获得的粉碎粉0.1g分散于10.0ml的纯水中,继而对于其上清液的pH,使用pH试纸(马歇纳格尔(MACHERY-NAGEL)公司制造)来调查。其测定结果为:实施例2为pH 1,实施例13为pH 6。根据所述情况,在为不包含无机化合物的情形的实施例2中推测为:在进行了氯去除测试(test)的拟薄水铝石上吸附有酸成分(氯化氢和/或硫酸)。另外,在为包含无机化合物(氧化锌)的情形的实施例13中推测为:所生成的酸成分(氯化氢和/或硫酸)通过氧化锌而被中和。

[0205] (分析例4)

[0206] 对于实施例13、实施例17的样品,通过水银压入法进行细孔容积的总和的测定、与细孔分布测定。另外,对于相同配方、制造方法的样品,进行 25℃下的氯去除能力评价,并将其结果示于表4。另外,对于细孔分布,在图4中对两样品进行图示、比较。

[0207] 使用柱塞挤出机的实施例17的样品与使用圆盘制粒机的实施例13相比,氯去除能力增加近30%。作为其理由,细孔容积总和在两实施例中无大的差,相对于此,在直径10nm以上的大的细孔总容积中确认到显著的差。可理解为:由于柱塞挤出机与圆盘制粒机相比,成型时的压力低,因此即使为相同化学组成的去除剂,其细孔也不易被破坏,大的细孔残存,这些大的细孔有助于朝去除剂成型体内部的氯气的扩散与紧随其后的还原分解。

[0208] [表4]

实施例	成型机	细孔容积总和		振实密度	氯去除能力
		直径 3.0 nm~500 nm	直径 10 nm~500 nm		
实施例 13	圆盘制粒机 (D)	0.18 ml/g	0.04 ml/g	0.98 g/ml	31 L/kg
实施例 17	柱塞挤出机 (P)	0.21 ml/g	0.17 ml/g	0.96 g/ml	39 L/kg

[0210] 表4. 基于成型方法的去除性能的差异

[0211] 根据以上结果可作出下述考察。

[0212] (1) 在仅为硫代硫酸盐五水合物而不包含拟薄水铝石的情况下,未显示出卤素去除性能(比较例1)。

[0213] (2) 在仅为拟薄水铝石而不包含硫代硫酸盐五水合物的情况下,其去除性能明显低(参考例1),通过将所述两者组合的协同效果而显示出高去除性能(实施例1~实施例3)。

然而,若在150℃的温度下对实施例2的去除剂进行干燥,则去除性能明显下降(实施例5)。硫代硫酸盐五水合物在60℃~100℃下迅速进行水合水的脱离,且硫代硫酸盐在200℃下也不分解,因此硫代硫酸盐的水合水与卤素分解深深相关。

[0214] (3) 在硫代硫酸盐五水合物的组成以硫原子含有率计而为5重量%附近的情况下,有在去除能力最高、其以下、其以上中的任一情况下去除能力均降低的倾向(实施例1~实施例3)。

[0215] (4) 作为第三成分,氢氧化镁、碳酸镁、碳酸钙、针铁矿、碳酸锌、氧化锌显示出高的活性提升效果(实施例6~实施例17)。另外,关于碳酸锌、氧化锌,显示出抑制亚硫酸气体的穿透的效果(实施例10~实施例17)。这些无机化合物的效果暗示了其未体现于除拟薄水铝石以外的主体材料中(比较例3~比较例5),且拟薄水铝石作为必须要素起作用。

[0216] (5) 意图改变去除剂的结构,并将成型方法自圆盘制粒机变更为成型压力小的柱塞挤出机,结果去除能力明显提升(表4、实施例17)。在去除剂的细孔容积的总和中发现,若直径10nm以上的大的细孔所占比例大,则去除能力提升。根据所述情况而示出:为了拟薄水铝石、硫代硫酸盐五水合物、卤素气体快速进行反应而需要优选的空间。

[0217] (6) 如以上那样,推测为:卤素系气体与硫代硫酸盐的反应并非均匀场中的单纯的还原反应,而是在拟薄水铝石与硫代硫酸盐之间的相互作用下,例如一面被供给非晶质状态的硫代硫酸钠五水合物的水合水,一面在拟薄水铝石上进行反应。

[0218] (7) 若代替硫代硫酸盐而使用草酸钠作为还原剂(比较例6),则其氯去除能力明显下降。所述情况暗示了在还原剂的氧化还原电位等中存在最优选的值、或者其他因素。

[0219] (8) 在实施例2的情况下, SO_2 在处理开始的同时开始通过,继而氯化氢穿透,以处理量20L/kg检测到氯气。若将生石灰等碱剂管柱连结于所述实施例2的去除剂,则可防止 SO_2 或氯化氢等酸性有害气体的流出直至将卤素去除剂的能力使用完。

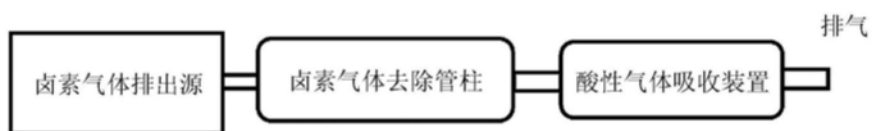


图1

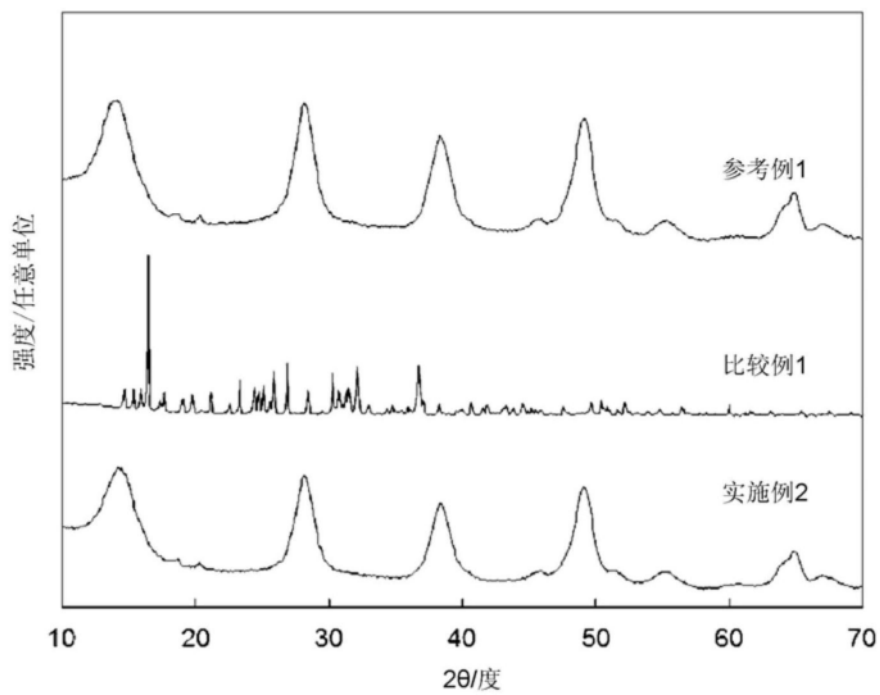


图2

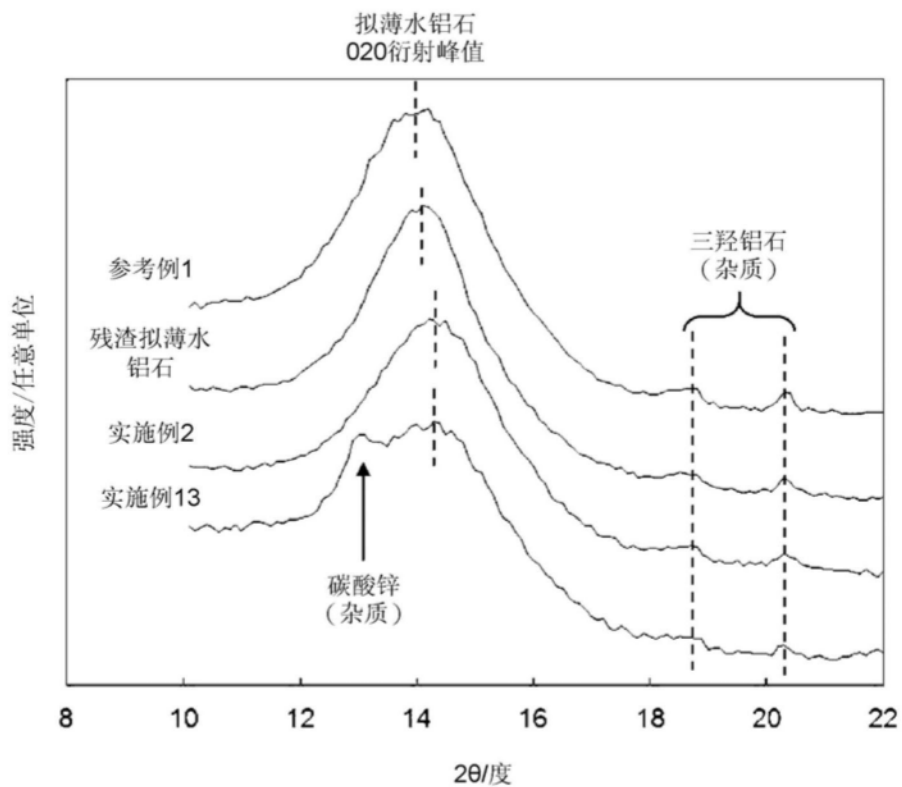


图3

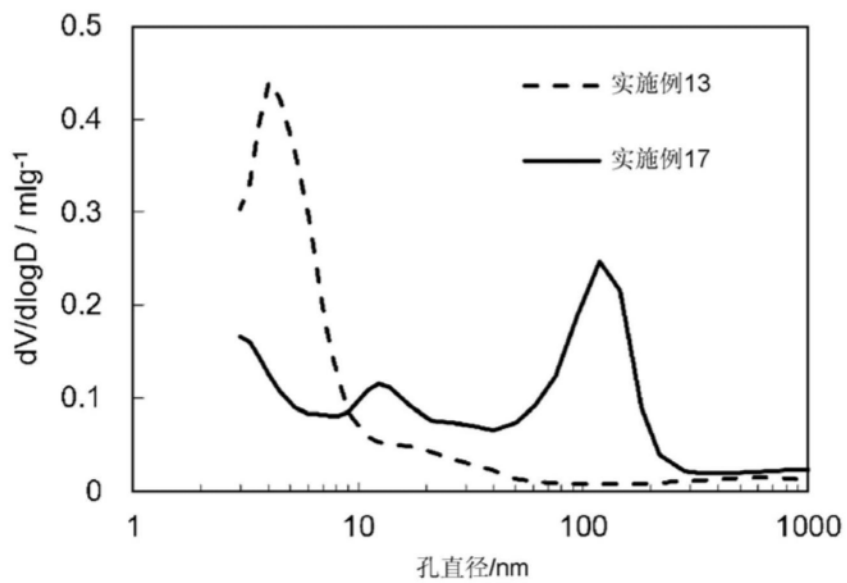


图4