

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3890406号

(P3890406)

(45) 発行日 平成19年3月7日(2007.3.7)

(24) 登録日 平成18年12月15日(2006.12.15)

(51) Int. Cl.		F I		
CO1B	7/03	(2006.01)	CO1B	7/03 Z A B A
BO1D	53/68	(2006.01)	BO1D	53/34 1 3 4 A
BO1J	7/00	(2006.01)	BO1J	7/00 Z

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-243429 (P2002-243429)	(73) 特許権者	304023318 国立大学法人静岡大学 静岡県静岡市駿河区大谷836
(22) 出願日	平成14年8月23日(2002.8.23)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
(65) 公開番号	特開2004-83302 (P2004-83302A)	(74) 代理人	100091351 弁理士 河野 哲
(43) 公開日	平成16年3月18日(2004.3.18)	(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
審査請求日	平成14年8月23日(2002.8.23)	(74) 代理人	100084618 弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100092196 弁理士 橋本 良郎
		(72) 発明者	上野 晃史 静岡県天竜市緑恵台556-101

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガス導入管およびガス導出管を備えた加熱可能な容器内に、塩化カルシウムを収容する工程、および

前記容器内に前記ガス導入管から空気を導入しつつ前記塩化カルシウムを1073K以上に加熱し、生じた塩化カルシウム熔融塩と前記空気中の酸素とを反応させて塩素ガスと酸化カルシウムとを得、前記塩素ガスを、前記ガス導出管を介して速やかに連続的に前記容器外に排除する工程

を具備することを特徴とする塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項2】

前記空気は、前記塩化カルシウム熔融塩の内部まで吹き込まれることを特徴とする請求項1に記載の塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項3】

ガス導入管およびガス導出管を備えた加熱可能な容器内に、塩化カルシウムを収容する工程、

前記容器内に前記ガス導入管から不活性ガスを導入しつつ前記塩化カルシウムを融点以上の温度に加熱して、塩化カルシウム熔融塩を得る工程、および

前記容器内の温度を1073K以上に昇温し、前記ガス導入管から導入されるガスを酸素に切り替え、前記塩化カルシウム熔融塩と前記酸素とを反応させて塩素ガスと酸化カルシウムとを得、前記塩素ガスを、前記ガス導出管を介して速やかに連続的に前記容器外に排

10

20

除する工程

を具備することを特徴とする塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項 4】

前記酸素は、前記塩化カルシウム熔融塩の内部まで吹き込まれることを特徴とする請求項 3 に記載の塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項 5】

前記酸素は、 30 ml/min 以上 75 ml/min 以下の流量で前記容器内に導入されることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項 6】

前記塩化カルシウム熔融塩と前記酸素との反応は、前記酸化カルシウムの融点未満の温度で行なわれることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項 7】

前記塩化カルシウム熔融塩と前記酸素との反応は、金属酸化物粉末の存在下で行なわれることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項 8】

前記金属酸化物粉末は、前記塩化カルシウム重量の $1/10$ 以上 $1/5$ 以下の範囲の重量で添加されることを特徴とする請求項 7 に記載の塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項 9】

前記金属酸化物粉末は、シリカ粉末およびチタニア粉末からなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項 10】

前記金属酸化物粉末は、比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項 11】

前記金属酸化物粉末は、比表面積 $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のチタニア粉末を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【請求項 12】

前記塩化カルシウムは、塩化水素を含有する焼却炉排ガスにスラリー状の水酸化カルシウム水溶液、または酸化カルシウム微粉末を散布して得られたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩素ガスの回収方法に係り、特に塩化カルシウムから塩素ガスを回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスチックの大量生産は、大量消費、大量廃棄につながり、プラスチックの廃棄処理にもなう環境への影響が危惧されている。特に、ポリ塩化ビニルは構成元素として多量の塩素を含んでいるため、環境面の安全性が最も問題視されている。最近、「ダイオキシン類に関する法規制」が施行され、これにおいては、焼却炉温度を 800 以上に設定し、十分な量の酸素雰囲気下、分解ガスの滞留時間を3秒以上とした条件で焼却することによって、ダイオキシンの生成を抑制できると指導されている。しかしながら、この法規制によりダイオキシン等の有機塩素化合物の生成が抑制されたところで、その分だけ無機塩素（塩化水素）の排出量が増大する。したがって、塩化水素を、安全かつ経済的に処理する

10

20

30

40

50

技術が求められている。

【0003】

一方、ホスゲン (COCl_2) を原料とする化学プラントにおいても、多量の塩化水素が発生する。例えば、ポリウレタンの原料となるMDI (メチレンジイソシアナート) やTDI (トルレンジイソシアナート) の合成プロセスや、ビスフェノールからPC (ポリカーボネート) を合成するプロセスでは、ホスゲンが用いられるために多量の塩化水素が発生する。こうした塩化水素から塩素ガスを回収し、再びホスゲンの製造に利用しようという試みがなされている。例えば、シリカ担持酸化クロム触媒の存在下で塩化水素を酸素と反応させることによって、塩化水素の70%を塩素ガスとして回収できることが報告されている。(米国特許第4,822,589号、同第4,803,065号)。また、欧州特許936184A2には、チタニア担持酸化ルテニウム触媒を作用させることにより、塩化水素の90%を塩素ガスに転換できることが記載されている。アメリカでも、Air Products社を中心に研究組合(コンソーシアム)を組織し、塩化水素からの塩素ガス回収が取り組まれている。アメリカで検討されている方法は、CCP法(Catalyst Carrier Process)と称され、2基の反応塔を用いて塩化水素から塩素ガスが回収される。第一の反応塔では、塩化水素と酸化銅とが反応して塩化銅が生成する。これをライザーにより第二の反応塔に輸送し、反応塔の下部から吹き込まれた酸素ガスと反応させて酸化銅を生成するとともに、塩素ガスを回収する(米国特許第4,994,256号、同第5,154,911号)。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した塩素ガスの回収方法は、いずれも化学プラントから副生する高純度(99%以上)の塩化水素を対象としたものである。焼却炉排ガスにおける塩化水素濃度はたかだか1%内外であるので、こうした焼却炉排ガスから塩素ガスを回収するために、従来の方法を適用することはできない。

20

【0005】

現在のところ焼却炉排ガスは、スラリー状の消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)水溶液、または生石灰(CaO)微粉末を散布することにより、塩素を塩化カルシウム(CaCl_2)として固定し、これを埋め立てることによって処理されている。この塩化カルシウムそのものは、特別管理廃棄物に指定されているので埋め立てに要する費用も高く、また必ずしも環境的に安全な方法であるといえない。

30

【0006】

塩化カルシウムから塩素を回収する方法が見出されれば、塩化カルシウムを埋め立てに供する必要がなくなるのみならず、生じた塩素を資源として有効に再利用することが期待できる。

【0007】

そこで本発明は、塩化カルシウムから塩素ガスを回収する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の一態様にかかる塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法は、ガス導入管およびガス導出管を備えた加熱可能な容器内に、塩化カルシウムを収容する工程、および前記容器内に前記ガス導入管から空気を導入しつつ前記塩化カルシウムを1073K以上に加熱し、生じた塩化カルシウム熔融塩と前記空気中の酸素とを反応させて塩素ガスと酸化カルシウムとを得、前記塩素ガスを、前記ガス導出管を介して速やかに連続的に前記容器外に排除する工程を具備することを特徴とする。

40

【0009】

本発明の他の態様にかかる塩化カルシウムからの塩素ガスの回収方法は、ガス導入管およびガス導出管を備えた加熱可能な容器内に、塩化カルシウムを収容する工程、

50

前記容器内に前記ガス導入管から不活性ガスを導入しつつ前記塩化カルシウムを融点以上の温度に加熱して、塩化カルシウム熔融塩を得る工程、および前記容器内の温度を1073 K以上に昇温し、前記ガス導入管から導入されるガスを酸素に切り替え、前記塩化カルシウム熔融塩と前記酸素とを反応させて塩素ガスと酸化カルシウムとを得、前記塩素ガスを、前記ガス導出管を介して速やかに連続的に前記容器外に排除する工程を具備することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を説明する。

10

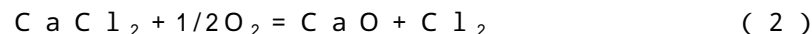
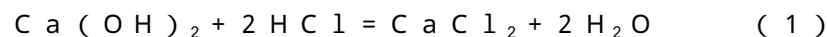
【0011】

焼却炉排ガス中の塩化水素から塩素を固定するに当たって、上述したようにスラリー状の消石灰または微粉末状の生石灰を散布して、塩化カルシウムとすることが常識となっている。そこで本発明者らは、こうしたプロセスにより生成する塩化カルシウムに着目し、この塩化カルシウムから塩素ガスを回収する方法を見出した。

【0012】

例えば水酸化カルシウム（消石灰）による塩素固定反応は、以下に示す反応式（1）にしたがって進行する。また、塩化カルシウムと酸素とによる塩素ガスの生成反応は、下記反応式（2）で表わされる。

【0013】



20

反応式（2）で表わされる反応は吸熱反応であり、ここにおける平衡定数Kは、塩化カルシウムの融点（762）を越える1100 K近辺においてもわずかに（ 6×10^{-6} ）程度である。このため、塩化カルシウムと酸素との反応は、熱力学的にはほとんど進行しない。しかしながら、平衡に至るまでの速度を速めることにより、塩化カルシウムからの塩素ガス回収速度を高めることが可能となる。塩化カルシウムの融点未満の温度では、反応式（2）で表わされる反応は固体表面においてのみ進行する。この場合には、固体（塩化カルシウム）内部から表面に向かう塩素イオンの拡散、あるいは固体表面から内部に向かう酸素イオンの拡散過程が律速となる。したがって、塩素ガスの生成速度が遅く、平衡に到達するまでの時間も長い。しかも固体状態では、塩素ガスの生成反応に寄与するのは、表面に存在する塩化カルシウムのみである。

30

【0014】

一方、762 以上に加熱することにより塩化カルシウムは融解して液体となるので、塩素イオンや酸素イオンの固体内における拡散過程は無視することができる。また、熔融塩とした場合には、表面に存在するものに限らず、全ての塩化カルシウム分子が反応に寄与することができるため、塩素ガスの生成速度が速められる。したがって、反応式（2）における平衡に到達するまでの時間も著しく短くなる。さらに、生成する塩素ガスを系外に取り除くことによって、反応式（2）で表わされる反応を恒常的に進行させることができる。

40

【0015】

以上の知見に基づいて、本発明においては熔融状態の塩化カルシウムを対象とし、塩化カルシウムから塩素ガスの回収を可能とした。

【0016】

【実施例】

以下、具体例を示して、本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】

まず、市販の塩化カルシウム六水和塩（ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）2 mgを用いて、塩化カルシウムの熱挙動を調べた。He雰囲気下、室温から1000 の範囲で示差熱・重量測定（DTA/TG）を行なって、得られた結果を図1のグラフに示す。図1中、曲線aはD

50

T A の測定結果であり、曲線 b は T G の測定結果を表わす。

【 0 0 1 8 】

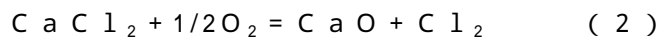
曲線 a に示されるように、1 0 1 および 1 6 1 には結晶水の脱離（脱水）による吸熱ピークが存在する。7 6 2 近辺に観測される吸熱ピークは塩化カルシウムの融解によるものであり、融解とともに蒸発による若干の重量減少も観測された。塩化カルシウム水和物を 2 0 0 以上で加熱することにより無水塩化カルシウムが生成することは曲線 b から明らかであり、この無水塩化カルシウムは 7 6 2 を越えると熔融することが確認された。

【 0 0 1 9 】

すでに説明したように、塩化カルシウムからの塩素ガスの生成反応は次式で示される。

10

【 0 0 2 0 】



この反応の熱力学的挙動を求めるため、2 9 8 K ~ 1 5 0 0 K の範囲の温度における C a C l₂ や C a O、O₂ や C l₂ のギブス自由エネルギー（G）を用いて熱力学平衡値（K）を算出した。その結果を表 1 にまとめる。

【 0 0 2 1 】

【表 1】

表 1

温度 (K)	G (kcal/mol)				ΔG (kcal/mol)	K (atm ⁻¹)	ln(K)
	CaCl ₂	O ₂	CaO	Cl ₂			
298	-199.510	-14.611	-154.432	-15.891	36.493	1.726×10^{-27}	-61.624
300	-199.560	-14.702	-154.450	-15.990	36.471	2.699×10^{-27}	-61.177
400	-202.557	-19.714	-155.568	-21.449	35.397	4.573×10^{-20}	-44.532
500	-206.008	-24.910	-156.968	-27.120	34.375	9.438×10^{-16}	-34.597
600	-209.830	-30.257	-158.604	-32.963	33.392	6.876×10^{-13}	-28.006
700	-213.968	35.733	-160.441	-38.952	32.442	7.438×10^{-11}	-23.322
800	-278.380	-41.319	-162.455	-45.065	31.520	2.451×10^{-9}	-19.827
900	-223.037	-47.005	-164.624	-51.288	30.628	3.654×10^{-8}	-17.125
1000	-227.915	-52.780	-166.935	-57.610	29.760	3.134×10^{-7}	-14.976
1100	-233.359	-58.636	-169.373	-64.019	29.285	1.519×10^{-6}	-13.392
1200	-239.316	-64.567	-171.928	-70.509	29.163	4.885×10^{-6}	-12.229
1300	-245.479	-70.568	-174.593	-77.072	29.098	1.283×10^{-5}	-11.264
1400	-251.833	-76.633	-177.358	-83.704	29.088	2.879×10^{-5}	-10.455
1500	-258.363	-82.760	-180.219	-90.399	29.125	5.709×10^{-5}	-9.771

【0022】

表1に示されるように、298K～1500Kの温度範囲においては、ギブス自由エネルギー変化（ ΔG ）は正であることから、前記反応式（2）で表わされる反応は熱力学的には進行しがたい。反応温度が上昇するとともに平衡値（K）は増加し、塩化カルシウムの融点を越えると、 1.5×10^{-6} 程度まで増加する。このことは、融点以上の温度では、観測可能値（ppm以上のオーダー）の塩素ガスが気相中に存在していることを示唆している。反応により生じた塩素ガスを、速やかにかつ連続的に反応系外に取り出すことによって、塩化カルシウムからの塩素ガスの生成反応を恒常的に進行させることが可能となる。

【0023】

塩化カルシウムからの塩素ガスの回収に用いる反応装置の一例の概略を、図2に示す。

【0024】

図示するように、装置は、石英製ガス導入管6（内径6mm）が差し込まれた石英製反応管1、導入ガス切り替え用四方コック2、ヒーター3、熱電対4、および塩素ガス捕集用KI水溶液5から構成される。石英製反応管1内に塩化カルシウムを収容し、例えばガス導入管6から不活性ガスとしてのHeガスを導入しつつ、塩化カルシウムの融点（762）以上に加熱することによって、塩化カルシウム熔融塩が形成される。なお、Heガスに限定されず、ArガスやN₂ガス等の任意の不活性ガスを導入することができる。熔融塩が形成された後、導入ガス切り替え四方コック2によりHeガスを酸素ガスに切り替え、温度を800以上に昇温すると、酸素と塩化カルシウム熔融塩とが反応して、塩素ガスと酸化カルシウムとが生成される。酸素ガスの流量は、ガス導入管の内径に応じて適宜選択することができる。内径が6mmのガス導入管を用いる場合には、酸素ガスの流量は、30ml/min以上75ml/min以下の範囲内とすることが好ましい。

10

【0025】

なお、酸素と塩化カルシウム熔融塩とが良好に反応するには、800以上に加熱する必要があることが本発明者らによって見出されている。この際、生成した酸化カルシウムが熔融するのを避けるため、加熱温度は酸化カルシウムの融点未満にとどめることが望まれる。

【0026】

あるいは、導入ガス切り替え用四方コック2を設けずに、ガス導入管6から常に空気を導入しつつ、石英製反応管1内の塩化カルシウムを加熱してもよい。加熱温度が塩化カルシウムの融点を越えると熔融塩が生じ、さらに800を越えると、空気中の酸素が塩化カルシウム熔融塩と反応して、塩素ガスと酸化カルシウムとが生成する。すでに説明したように、内径6mmのガス導入管を介して酸素ガスを導入する場合には、酸素ガスの流量は30ml/min以上75ml/min以下とすることが望まれる。同様のガス導入管を用いて、酸素ガスの代わりに空気を導入する場合には、空気の流量は次のように推測される。空気における酸素の含有量は、通常知られているように20mol%程度である。したがって、内径が同一のガス導入管を用いて空気を導入する場合、その流量を、前述の酸素ガス流量の5倍程度とすることによって、同等の量の酸素を供給することができる。

20

【0027】

ガス導入管6の長さを調整することによって、塩化カルシウム熔融塩の所望の領域に酸素ガスを吹き込むことができる。例えば、導入管を短くした場合には、塩化カルシウム熔融塩の表面のみに酸素ガスが吹き込まれる。一方、導入管を長くした場合には、酸素ガスは塩化カルシウム熔融塩の内部まで吹き込まれるので、より十分に攪拌されて気液間の接触を高めることができる。

30

【0028】

反応により生成した塩素ガスは、KI水溶液5中のKIと反応してヨウ素（I₂）を遊離する。これを定量分析することによって、溶液中に捕集された塩素ガス量が算出される。定量分析には、分光光度計による比色法と、デンプンを指示薬としてチオ硫酸ソーダで滴定する化学分析法とを併用した。

【0029】

（実施例1）

図2に示した装置の反応管1に1.5gの塩化カルシウムを充填し、50ml/minのHe気流中で200まで昇温した後、この温度で30分間加熱して試料中の水分を除去した。さらに、He気流中で加熱・昇温を続け、所定温度に昇温したことを確認してから、四方コックを用いて導入ガスをHeから酸素（50ml/min）に切り替えて反応を開始した。

40

【0030】

ここでは、ガス導入管6を短くして、酸素が熔融塩の表面のみに吹き込まれるような構成とした。反応温度は800、850および900として実験を行なった。塩素ガス捕集用のKI水溶液5を一定時間ごとに切り替えて、一定時間ごとに発生した塩素ガスの

50

量を、比色法および滴定法により分析した。単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図3のグラフに示し、また、塩素ガスの総発生量を図4のグラフに示した。塩素ガスの総発生量は、図3の結果を積算して算出した。図4の結果から、反応温度が高くなるほど、塩素ガスの発生速度も大きくなることが確認された。

【0031】

図3に示されるように、塩素ガスの発生量は、反応開始後60分までは安定しているが、60分を経過すると著しく低下する。これは、塩化カルシウム熔融塩の表面に酸化カルシウムが膜状に生成し、この膜状酸化カルシウムが酸素ガスと塩化カルシウム熔融塩との接触を妨げることによるものと考えられる。

【0032】

(実施例2)

本実施例においては、塩化カルシウム熔融塩の内部まで酸素が吹き込まれるようにガス導入管6を長くして、図2に示した装置を変更した。こうした装置を用いた以外は前述の実施例1と同様の手法により、1.5gの塩化カルシウムを900に加熱して塩素ガスを発生させ、その量を前述と同様の手法により測定した。

【0033】

単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図5のグラフに示し、塩素ガスの総発生量を図6のグラフに示した。これらのグラフには、酸素を塩化カルシウム熔融塩の表面にのみ吹き込んだ場合(実施例1の900)の結果も併せて示してある。

【0034】

図5および6の結果から、酸素ガスを塩化カルシウム熔融塩内部に吹き込んで攪拌効果を高め、塩化カルシウム熔融塩と酸素ガスとを十分に接触させることによって、塩素発生速度が高められることが確認された。化学量論的には、1.5gの塩化カルシウムからは900mgの塩素ガスが発生する。酸素ガスを塩化カルシウム熔融塩の中に吹き込むことにより、30分で100mg、1時間で170mgの塩素ガスが発生したことが、図6のグラフに示されている。これは、塩素ガスの発生理論量の11%、および19%に相当する。

【0035】

塩化カルシウム熔融塩の内部に酸素ガスを吹き込んだ場合でも、図5のグラフに示されるように、反応時間が50分をすぎると塩素ガスの発生速度が著しく低減する。これは、反応により生成した酸化カルシウムの微粒子が塩化カルシウム熔融塩中を浮遊して、酸素と塩化カルシウム熔融塩との接触を妨げるためと考えられる。

【0036】

(実施例3)

本実施例においては、前述の実施例2と同様にガス導入管6を長くした装置を用いて、1.5gの塩化カルシウムを900に加熱して塩素ガスを発生させ、その量を前述と同様の手法により測定した。ここでは、塩化カルシウム熔融塩中に吹き込む酸素ガスの流量を毎分30ml、50ml、および75mlの3種類とした。酸素ガスの流量を変化させることによって、反応系外に取り出す塩素ガスの量が変化する。

【0037】

単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図7のグラフに示し、塩素ガスの総発生量を図8のグラフに示した。これらのグラフに示されるように、塩素ガスの発生速度が最大となるには、最適な酸素の流量が存在する。具体的には、酸素の流量が50ml/minのときに塩素ガス発生量は最大となる。

【0038】

これは、次のように推測される。ガス導入管から塩化カルシウム熔融塩に吹き込まれた酸素は、熔融塩中で所定の大きさの気泡となる。形成される気泡の大きさによって酸素と塩化カルシウム熔融塩との接触状態が変化し、気泡の大きさは、ガス導入管の内径および酸素流量に依存する。本実施例において用いられたガス導入管6の内径は6mmであり、酸素流量が50ml/minの際に最適な大きさの気泡が形成されたと考えられる。

10

20

30

40

50

【0039】

しかしながら、いずれの酸素流速においても、反応時間が40分を過ぎると、塩素ガスの発生量が著しく低減することが確認された。これは、前述したように、生成した酸化カルシウム微粒子が塩化カルシウム熔融塩中を浮遊して、酸素と塩化カルシウム熔融塩との接触を妨げるためであると考えられる。

【0040】

(実施例4)

本実施例においては、塩化カルシウムの量を3.0gとした以外は、前述の実施例2と同様に900℃に加熱して塩素ガスを発生させ、その量を同様の手法により測定した。ここでは、酸素流量は50ml/minとした。

10

【0041】

単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図9のグラフに示し、塩素ガスの総発生量を図10のグラフに示した。各グラフには、1.5gの塩化カルシウムを用いた際の結果も併せて示してある。いずれのグラフからも、塩化カルシウムの使用量にかかわらず同様な結果が得られることがわかる。すなわち、塩化カルシウム熔融塩と酸素との反応により生じる塩素ガスの発生速度は、使用する塩化カルシウムの量にはそれほど依存しないことが確認された。

【0042】

(実施例5)

本実施例においては、塩化カルシウムの量を3.0gに変更した以外は、前述の実施例3と同様に900℃に加熱して塩素ガスを発生させ、その量を前述と同様の手法により測定した。すなわち、塩化カルシウム熔融塩中に吹き込む酸素の流量を毎分30ml、50ml、および75mlの3種類とした。

20

【0043】

単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図11のグラフに示し、塩素ガスの総発生量を図12のグラフに示した。これらのグラフに示されるように、3.0gの塩化カルシウムを用いた際の塩素ガス発生速度は、酸素の流速が50ml/minのときに最大である。これは、図7および図8のグラフに示した結果(塩化カルシウムの使用量:1.5g)の場合と同様である。このことから、塩素ガスの発生速度を最大とするのには、最適な酸素流速が存在することが確認された。

30

【0044】

なお、酸素流速が30ml/minや75ml/minの場合の塩素ガス発生速度は、1.5gの塩化カルシウムを使用したときの結果とは、かなり異なっている。このことから、すでに説明したような「塩化カルシウム熔融塩と酸素との反応による塩素ガス発生速度は、使用する塩化カルシウムの量にはそれほど依存しない」という結論は、塩素ガス発生速度を最大とするのに最適な酸素流速(50ml/min)の場合に限られることが推測される。

【0045】

(実施例6)

前述の実施例に示されるように、ガス導入管を長くして酸素を塩化カルシウム熔融塩に十分に接触させた場合でも、ある程度の時間が経過すると塩素ガスの発生速度が低下する。本発明者らは、この原因を次のように考えた。すなわち、反応により生成した酸化カルシウム微粒子が塩化カルシウム熔融塩中に浮遊して、酸素と塩化カルシウム熔融塩との反応を阻害するためである。

40

【0046】

そこで、酸化カルシウム浮遊粒子を凝集・分離する金属酸化物粉末を塩化カルシウム熔融塩に添加することによって、酸化カルシウムに起因した反応阻害を抑制するのを可能とした。

【0047】

図2に示した装置の反応管1に3.0gの塩化カルシウムと、金属酸化物粉末としてのシ

50

リカ粉末（比表面積 $740 \text{ m}^2/\text{g}$ ） 0.3 g とを充填し、 $50 \text{ ml}/\text{min}$ のHe気流中で 200 まで昇温した。その後、この温度で30分間加熱して試料中の水分を除去した。さらに、He気流中で加熱・昇温を続け、 900 に昇温したことを確認してから、四方コックを用いて導入ガスをHeガスから酸素ガスに切り替えて、塩素ガスを発生させた。酸素ガスの流量は $50 \text{ ml}/\text{min}$ とし、酸素ガスが塩化カルシウム熔融塩の内部まで吹き込まれるように、ガス導入管6は長くした。

【0048】

発生した塩素ガスの量を、前述と同様の手法により測定した。単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図13のグラフに示し、塩素ガスの総発生量を図14のグラフに示した。これらのグラフには、シリカ粉末を添加していない場合の結果も併せて示してある。これらのグラフから、シリカ粉末を添加することによって、塩素ガス発生初期速度が促進されるのみならず、反応の経過にともなう塩素ガス発生速度の低下も著しく改善されることが確認された。

10

【0049】

なお、金属酸化物粉末として添加されるシリカ粉末の量は、塩化カルシウムの重量の $1/10$ から $1/5$ とすることが好ましい。シリカ粉末が少なすぎる場合には、酸化カルシウムを凝集・分離するという効果を十分に得ることが困難となる。一方、シリカ粉末が多すぎる場合には、塩化カルシウム熔融塩と酸素ガスとの接触が損われるおそれがある。

【0050】

（実施例7）

本実施例においては、比表面積の異なるシリカ粉末を用いて、実施例6と同様に 3.0 g の塩化カルシウムから塩素ガスを発生させ、その量を測定した。シリカ粉末としては、比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ および $740 \text{ m}^2/\text{g}$ の3種類のものを用いた。

20

【0051】

単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図15のグラフに示し、塩素ガスの総発生量を図16のグラフに示した。シリカ粉末を添加しない場合の結果も示してある。これらのグラフに示されるように、いずれの場合も、塩素ガス発生初期速度が促進されるだけでなく、反応の経過にともなう塩素ガス発生速度の低減も改善される。その効果は、添加されるシリカ粉末の比表面積が大きいほど顕著であった。

【0052】

なお、比表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満のシリカ粉末は、シリカ粉末の単位重量当たりの凝集効率が低下するという点で不利である。したがって、酸化カルシウムを凝集・分離するために使用するには、シリカ粉末の比表面積は $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが望まれる。シリカ粉末の比表面積が大きくなるほど酸化カルシウムを凝集・分離する効果が向上するものの、粉末が微細すぎる場合には、取り扱いの点で弊害が生じるおそれがある。酸化カルシウムを凝集・分離する効果と取り扱いの容易さとを考慮して、シリカ粉末の比表面積の上限は $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度とすることが好ましい。

30

【0053】

このように、塩化カルシウム熔融塩中に浮遊する酸化カルシウム微粒子をシリカ粉末で凝集・分離するときの効率は、添加されるシリカ粉末の物性、特にその比表面積の大きさに依存することが確認された。

40

【0054】

（実施例8）

シリカ粉末をチタニア粉末（比表面積 $44 \text{ m}^2/\text{g}$ ）およびアルミナ粉末（比表面積 $186 \text{ m}^2/\text{g}$ ）に変更した以外は前述の実施例6と同様に、 3.0 g の塩化カルシウムを 900 に加熱して、塩素ガスを発生させ、その量を同様の手法で測定した。

【0055】

単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図17のグラフに示し、塩素ガスの総発生量を図18のグラフに示した。これらのグラフには、シリカ粉末（比表面積 $740 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を添加した場合の結果も併せて示してある。これらのグラフから明らかなように、チタニア粉

50

末を添加することによって、塩素ガスの発生初期速度や、反応経過にともなう塩素ガス発生速度の低減を抑制することができる。一方、アルミナ粉末の場合には添加効果が確認されず、塩素ガスの総発生量が低減した。

【0056】

本実施例の結果から、酸化カルシウムを凝集・分離する金属酸化物粉末として、シリカ粉末のみならずチタニア粉末も使用できることが確認された。

【0057】

(実施例9)

本実施例においては、シリカ粉末を比表面積の異なるチタニア粉末に変更した以外は前述の実施例6と同様に、3.0gの塩化カルシウムから塩素ガスを発生させ、その量を測定した。チタニア粉末としては、比表面積 $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ および $4.4\text{ m}^2/\text{g}$ の2種類のものを用いた。

10

【0058】

単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図19のグラフに示し、塩素ガスの総発生量を図20のグラフに示した。チタニア粉末を添加しない場合の結果も示してある。これらのグラフに示されるように、いずれの場合も、塩素ガス発生初期速度が促進されるだけでなく、反応の経過にともなう塩素ガス発生速度の低減も改善される。その効果は、添加されるチタニア粉末の比表面積が大きいほど顕著であった。

【0059】

なお、比表面積が $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のチタニア粉末は、チタニア粉末の単位重量当たりの凝集効率が低下するという点で不利である。したがって、酸化カルシウムを凝集・分離するために使用するには、チタニア粉末の比表面積は $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが望まれる。シリカ粉末の場合と同様にチタニア粉末の場合も、比表面積が大きくなるほど酸化カルシウムを凝集・分離する効果が向上するものの、粉末が微細すぎる場合には、取り扱いの点で弊害が生じるおそれがある。酸化カルシウムを凝集・分離する効果と取り扱いの容易さとを考慮して、チタニア粉末の比表面積の上限は $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 程度とすることが好ましい。

20

【0060】

このように、塩化カルシウム熔融塩中に浮遊する酸化カルシウム微粒子をチタニア粉末で凝集・分離するときの効率、添加されるチタニア粉末の物性、特にその比表面積の大きさに依存することが確認された。

30

【0061】

(実施例10)

本実施例においては、塩化カルシウム熔融塩中に吹き込まれる酸素ガス気泡の大きさや数を変化させた。具体的には、内径6mmの石英管の代わりに、球状の底部に内径2~3mmの孔を5個有する石英管を用いた以外は、実施例4と同様に3.0gの塩化カルシウムから塩素ガスを発生させ、その量を測定した。

【0062】

単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図21のグラフに示し、塩素ガスの総発生量を図22のグラフに示した。これらのグラフには、内径6mmの石英管を用いた場合の結果も比較のために併せて示してある。図21および図22のグラフから明らかなように、酸素ガス流量が $5.0\text{ ml}/\text{min}$ の場合には、塩化カルシウム熔融塩中に吹き込まれる酸素ガス気泡の大きさや数は、塩素ガスの発生反応に大きな影響を及ぼさない。

40

【0063】

なお、図21および図22のグラフには、内径2~3mmの孔を10個有する石英管を用いた場合の結果も示してある。同様の内径の孔を5個設けた場合とは異なって、孔が10個の石英管を用いた場合には塩素ガスの発生効率は低下している。この原因は、次のように推測される。すなわち、一定の流量で酸素ガスが導入されている場合、石英管に設けられる孔の数が多くなると孔から塩化カルシウム熔融塩中に吹き込まれる酸素ガス気泡の速度が低下する。その結果、攪拌効果が低下して、塩化カルシウム熔融塩と酸素との接触が

50

損なわれる。したがって、石英管に設ける孔の適切な個数は、酸素ガスの流量に応じて変化し、これらの間には最適な組み合わせが存在すると考えられる。

【0064】

(実施例11)

酸素ガス流量を100 ml/minおよび150 ml/minに変化させた以外は前述の実施例10と同様に、球状底部に内径2~3 mmの孔を5個有する石英管を用いて3.0 gの塩化カルシウムから塩素ガスを発生させ、その量を測定した。

【0065】

単位時間当たりの塩素ガスの発生量を図23のグラフに示し、塩素ガスの総発生量を図24のグラフに示した。これらのグラフには、酸素ガス流量が50 ml/minの場合の結果も併せて示してある。図23から明らかなように、塩素ガス発生初期速度は酸素ガス流量の増加とともに増大したが、酸化カルシウムの生成とともに塩素ガス発生速度は抑制された。また、塩素ガス総発生量を最大とするために導入酸素ガス流量に最適値が存在することが、図24のグラフから明らかである。石英管底部の孔が5個の場合には、100 ml/minの酸素ガス流量で塩素ガス総発生量が最大となる。このときの塩素ガスの発生量は、内径6 mmの石英管を用いた場合(酸素ガス流量50 ml/min)の塩素ガス発生量の約1.8倍になった。

10

【0066】

以上の結果から、塩素ガス総発生量を最大とするには、塩化カルシウム熔融塩中で発生する酸素ガス気泡の大きさを抑制することが好ましいことが確認された。石英管底部の孔の数と酸素ガス流量(供給量)との最適な組み合わせを選択することによって、これを達成することができる。

20

【0067】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の態様によれば、塩化カルシウムから塩素ガスを回収する方法が提供される。

【0068】

本発明の方法により、塩素ガスとともに酸化カルシウムが塩化カルシウムから回収され、塩素ガスはポリ塩化ビニル製造などの工業原料として、一方の酸化カルシウムは消石灰として、塩素固定用に循環利用することができる。したがって、ポリ塩化ビニル中の塩素に関する物質循環システムを構築することが可能となり、その工業的価値は絶大である。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】塩化カルシウムのTG/DTA測定結果を示すグラフ図。

【図2】実施例に用いた反応装置の概略図。

【図3】単位時間当たりの塩素ガス発生量の反応温度依存性を表わすグラフ図。

【図4】塩素ガスの総発生量の反応温度依存性を表わすグラフ図。

【図5】酸素の吹き込み位置が単位時間当たりの塩素ガス発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図6】酸素の吹き込み位置が塩素ガスの総発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図7】単位時間当たりの塩素ガス発生量の酸素流量依存性を表わすグラフ図。

40

【図8】塩素ガスの総発生量の酸素流量依存性を表わすグラフ図。

【図9】CaCl₂充填量が単位時間当たりの塩素ガス発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図10】CaCl₂充填量が塩素ガスの総発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図11】単位時間当たりの塩素ガス発生量の酸素流量依存性を表わすグラフ図。

【図12】塩素ガスの総発生量の酸素流量依存性を表わすグラフ図。

【図13】シリカ粉末の添加が単位時間当たりの塩素ガス発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図14】シリカ粉末の添加が塩素ガスの総発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図15】シリカ粉末の比表面積が単位時間当たりの塩素ガス発生量に及ぼす影響を表わ

50

すグラフ図。

【図16】シリカ粉末の比表面積が塩素ガスの総発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図17】金属酸化物粉末の種類が単位時間当たりの塩素ガス発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図18】金属酸化物粉末の種類が塩素ガスの総発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図19】チタニア粉末の比表面積が単位時間当たりの塩素ガス発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図20】チタニア粉末の比表面積が塩素ガスの総発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図21】酸素ガス気泡の大きさおよび数が単位時間当たりの塩素ガス発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。 10

【図22】酸素ガス気泡の大きさおよび数が塩素ガスの総発生量に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図23】単位時間当たりの塩素ガス発生量の酸素流量依存性を表わすグラフ図。

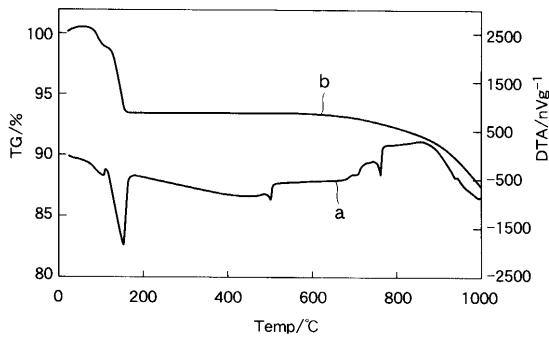
【図24】塩素ガスの総発生量の酸素流量依存性を表わすグラフ図。

【符号の説明】

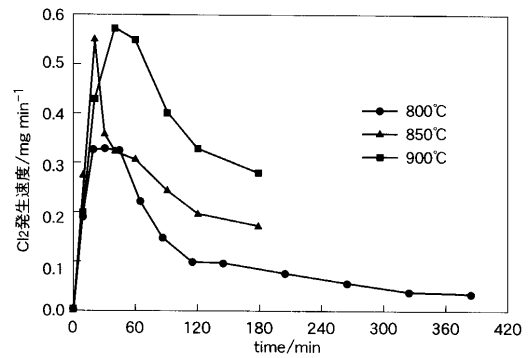
- 1 ... 石英製反応管
- 2 ... 導入ガス切り替え用四方コック
- 3 ... ヒーター
- 4 ... 熱電対
- 5 ... 塩素ガス捕集用KI水溶液
- 6 ... 石英製ガス導入管
- 7 ... 生成ガス導出管

20

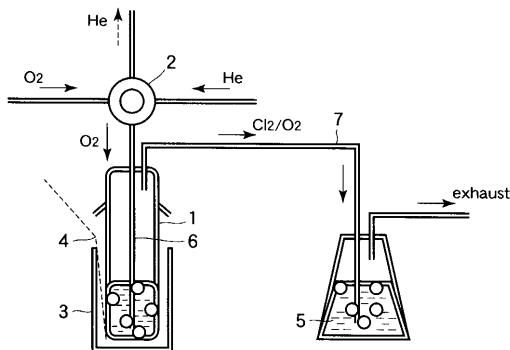
【図1】



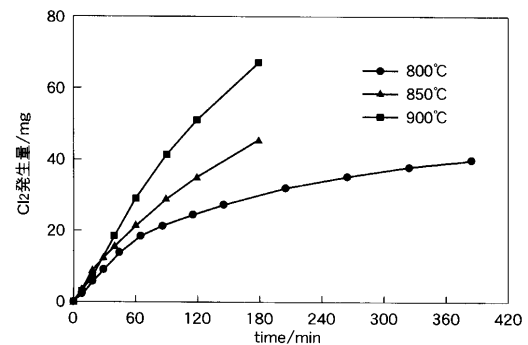
【図3】



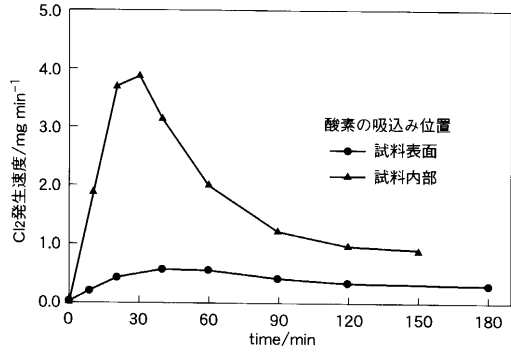
【図2】



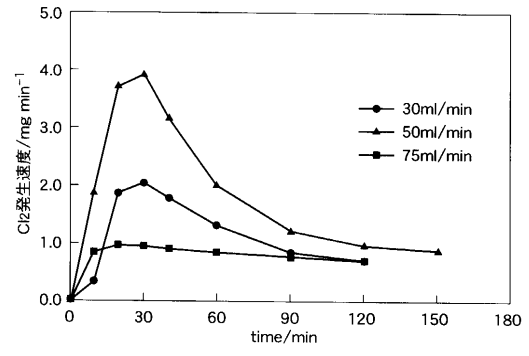
【図4】



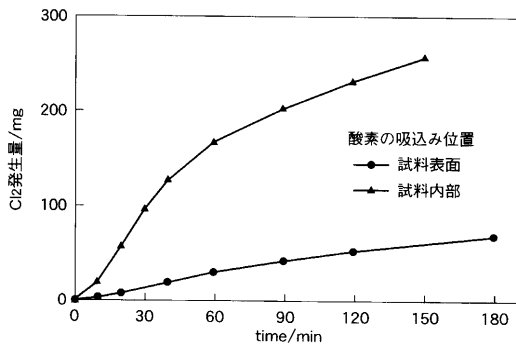
【 図 5 】



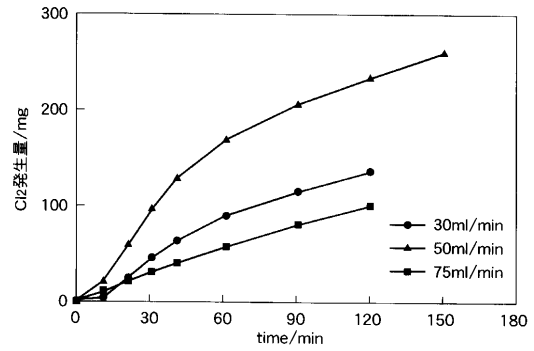
【 図 7 】



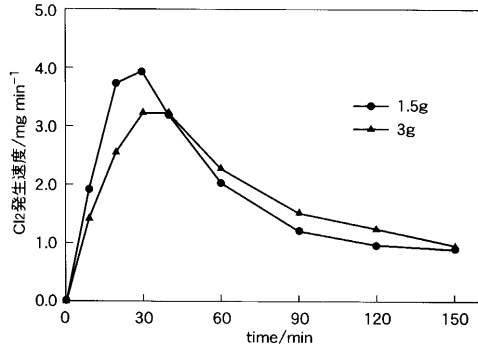
【 図 6 】



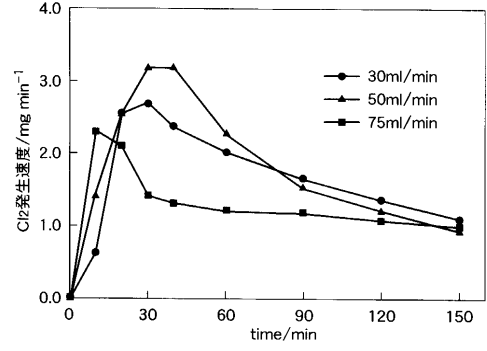
【 図 8 】



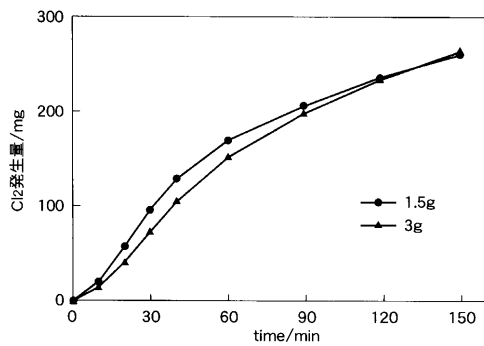
【 図 9 】



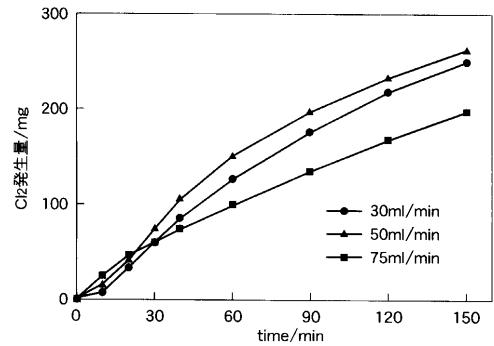
【 図 11 】



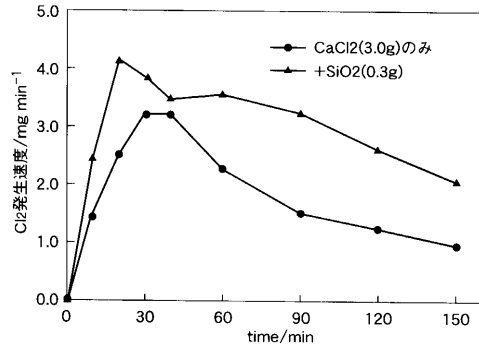
【 図 10 】



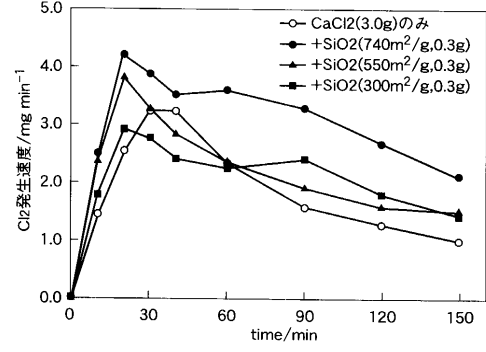
【 図 12 】



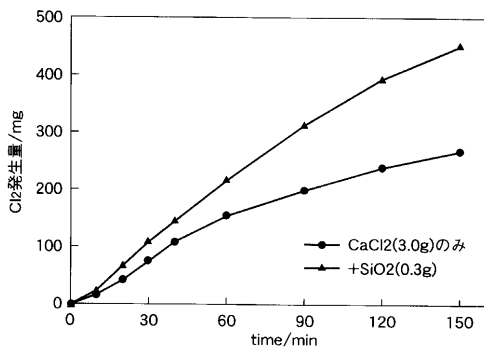
【 図 1 3 】



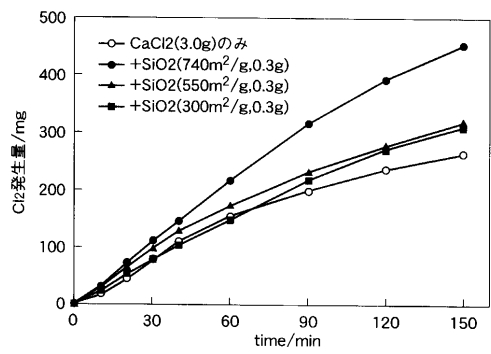
【 図 1 5 】



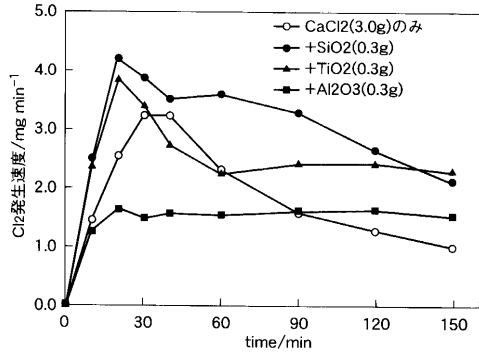
【 図 1 4 】



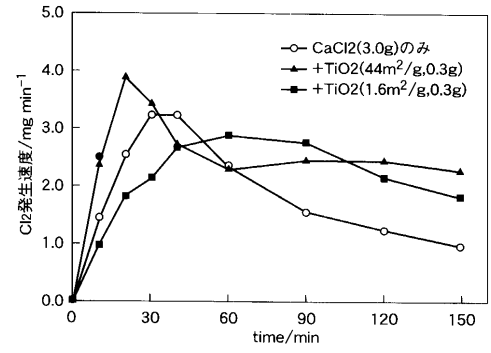
【 図 1 6 】



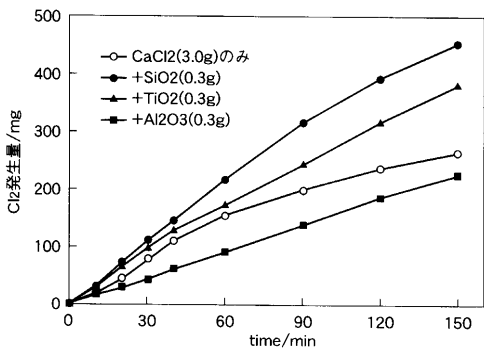
【 図 1 7 】



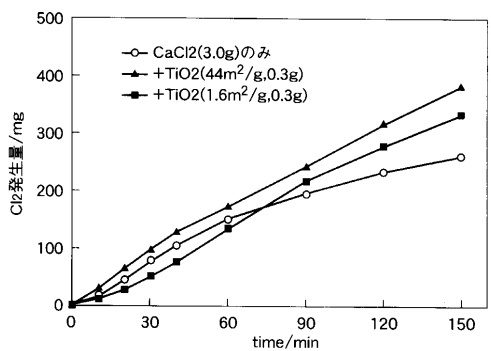
【 図 1 9 】



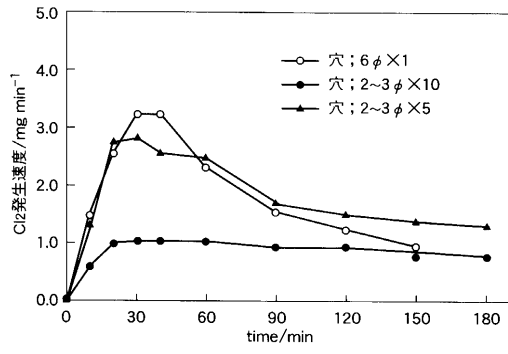
【 図 1 8 】



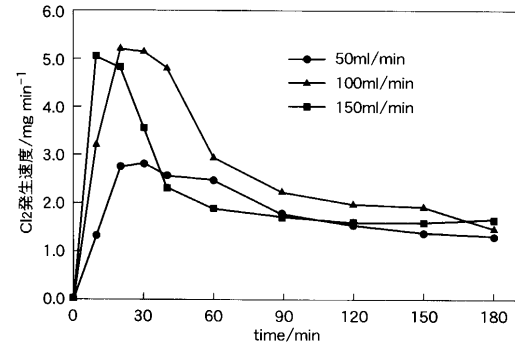
【 図 2 0 】



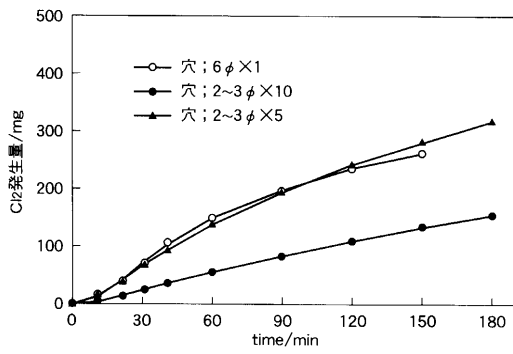
【 図 2 1 】



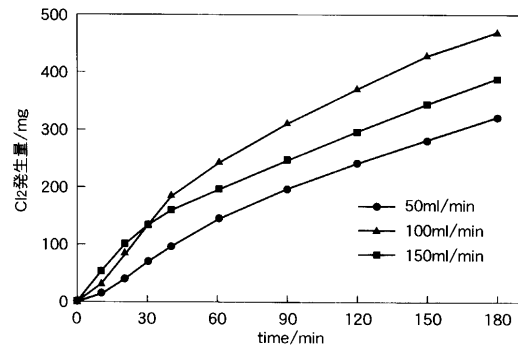
【 図 2 3 】



【 図 2 2 】



【 図 2 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 東 直人
静岡県浜松市有玉台3丁目8-12
- (72)発明者 近藤 剛史
静岡県浜松市布橋2-6-1 サンビレッジ201号室
- (72)発明者 鋤柄 俊満
静岡県浜松市城北3-3-47 本多マンション・城北212号室
- (72)発明者 阪田 祐作
岡山県岡山市学南町2丁目3-26

審査官 大工原 大二

- (56)参考文献 特表2003-502252(JP,A)
特表2002-503616(JP,A)
特開昭61-056251(JP,A)
特開昭54-142200(JP,A)
特開昭54-142199(JP,A)
特許第033040(JP,C2)
米国特許第235820(US,A)
米国特許第316195(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 7/00-11/24
JST7580(JDream2)
JSTPlus(JDream2)