

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成25年8月1日(2013.8.1)

【公表番号】特表2012-532754(P2012-532754A)

【公表日】平成24年12月20日(2012.12.20)

【年通号数】公開・登録公報2012-054

【出願番号】特願2012-520008(P2012-520008)

【国際特許分類】

B 0 1 J 20/10 (2006.01)

B 0 1 D 53/64 (2006.01)

B 0 1 D 53/70 (2006.01)

B 0 1 J 20/32 (2006.01)

C 0 1 B 33/40 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 20/10 Z A B C

B 0 1 D 53/34 1 3 6 A

B 0 1 D 53/34 1 3 4 E

B 0 1 J 20/32 Z

C 0 1 B 33/40

【手続補正書】

【提出日】平成25年6月13日(2013.6.13)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 1】

本発明は、最小限の化合物、好適には非官能化物である固体吸収材を含有する、燃焼排ガス中の重金属およびダイオキシンを低減するための組成物に関する。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 6】

本発明の目的は、最初に述べたような組成物を提供することによる、従来技術の欠点の解決策を見出すことである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 7】

実際、全く思いがけなくそして予測できない手段で、塩としてのハロゲン化物を添加した無機化合物が、製造および適用が簡単で危険でない同一でただひとつの無機化合物を用いることによって、燃焼排ガス中に存在する特にガス状でのダイオキシンおよび重金属の共に且つ効果的な低減を可能とすることを見出したのである。

本発明は、燃焼排ガス中の重金属およびダイオキシンを低減させるための、無機化合物

、好適には非官能化物である固体吸収材料を含む組成物であって、前記無機化合物がダーナー（D a n a）の分類による「パリゴルスカイト - セピオライト（p a l y r o r s k i t e - s e p i o l i t e）」群のフィロケイ酸塩から選択され、前記無機化合物が、ハロゲン化物塩を添加されていて且つ初期の結晶構造を保持していて、前記ハロゲン化物塩が組成物の質量に基づいて無水ベースで 0 . 5 質量% ~ 2 0 質量% の量で存在することを特徴とする、前記組成物に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 4】

有利には、本発明による無機化合物は粉末状にある、すなわち粒子のサイズは過半数が（90%より多くが）1 mmより小さく且つ基本的に1 μ mより大きい、すなわち本発明による無機化合物は好適には1 mm未満の d_{90} を有する。

d_{90} とは、粒子の90%がその値より小さいサイズを有するような、粒子サイズに係る分布曲線の補間値である。

予想外に、ハロゲン化物塩を添加したこれらの無機化合物が、特にガス状で効率よく重金属、特に水銀そして特に燃焼排ガス中の水銀金属 Hg^0 を低減させる可能性を与え、一方でこれら無機化合物が添加なしで有するダイオキシンを低減させる特性、特に初期の結晶構造を保持していることを示すことができた。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃焼排ガス中の重金属およびダイオキシンを低減させるための、無機化合物、好適には非官能化物である固体吸収材料を含む組成物であって、前記無機化合物がダーナーの分類による「パリゴルスカイト - セピオライト」群のフィロケイ酸塩から選択され、前記無機化合物が、ハロゲン化物塩を添加されていて且つ初期の結晶構造を保持していて、前記ハロゲン化物塩が組成物の質量に基づいて無水ベースで 0 . 5 質量% ~ 2 0 質量% の量で存在することを特徴とする、前記組成物。

【請求項 2】

前記無機化合物が、ダーナーの分類によるセピオライトの下位群のフィロケイ酸塩のグループから選択される請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ハロゲン化物塩が、アルカリハロゲン化物又はアルカリ土類のハロゲン化物などであり、好適には $NaCl$ 、 $NaBr$ 、 NaI 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 $CaCl_2$ 、 $CaBr_2$ 、 CaI_2 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 又は NH_4I もしくはこれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ハロゲン化物塩が、組成物の質量に基づいて無水ベースで 1 質量% ~ 1 5 質量%、特に 1 . 5 質量% ~ 1 0 質量% のハロゲン化物塩の量で存在する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ハロゲン化物塩を添加した無機化合物が、70 ~ 170 m^2/g 、好適には 80 ~ 140 m^2/g そして特に 90 ~ 130 m^2/g の範囲からなるBET比表面積を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記ハロゲン化物塩を添加した無機化合物が、窒素脱着等温線に適用された B J H 法により測定される $0.15 \sim 0.32 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好適には $0.20 \sim 0.30 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、そして特に $0.22 \sim 0.28 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲からなる細孔容積を有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

重金属およびダイオキシンを低減するための組成物を製造する方法であって、工程：

ダーナーの分類による「パリゴルスカイト - セピオライト」群のフィロ珪酸塩から選択される無機化合物、好適には非官能化物である固体吸着材を提供する工程、

前記組成物の質量に基づいて無水ベースで $0.5 \text{ 質量}\% \sim 20 \text{ 質量}\%$ の量となる割合でハロゲン化物塩を提供する工程、および

前記無機化合物と前記ハロゲン化物塩とを接触させて、ハロゲン化物塩を添加した無機化合物を形成する工程を含む、前記方法。

【請求項 8】

前記無機化合物と前記ハロゲン化物塩との接触が攪拌によって達成される請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記提供される無機化合物が、 $0.1 \sim 100 \text{ g} / \text{kg}$ 、有利には $2 \sim 90 \text{ g} / \text{kg}$ の範囲からなる湿度を有する請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記接触が室温で行われる請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記ハロゲン化物塩が液状中、水相中にある請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記無機化合物と前記ハロゲン化物塩とを接触させるための前記工程が、任意的に攪拌を用いての前記無機化合物上への前記ハロゲン化物塩の噴霧である請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記無機化合物とハロゲン化物塩とを接触させるための前記工程が、任意的に攪拌しながら液相中、前記ハロゲン化物塩中での前記無機化合物の浸漬である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

液相中での前記ハロゲン化物塩が、前記溶液の全質量に基づいて $1\% \sim 30\%$ 、特に $5\% \sim 27\%$ 、好適には $10\% \sim 27\%$ の範囲からなるハロゲン化物塩の含有量を有する水溶液である請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

さらに、好適には $60 \sim 200$ 、特に $75 \sim 170$ の範囲からなる温度でハロゲン化物塩を添加した前記無機化合物を乾燥および / 又は脱集塊化するための 1 つ以上の工程を含む請求項 7 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記ハロゲン化物塩が、アルカリハロゲン化物又はアルカリ土類ハロゲン化物などであり、好適には NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 CaCl_2 、 CaBr_2 、 CaI_2 、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 又は NH_4I もしくはこれらの混合物からなる群から選択される請求項 7 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

燃焼排ガス中の、好適にはガス状態でのダイオキシンの重金属、特に水銀、そしてその中でも水銀金属 Hg^0 を低減するための請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物の利

用法。

【請求項 18】

塩基性剤、例えば石灰と共に混合物としての請求項 17 に記載の利用法。