

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5114497号
(P5114497)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 39/14 (2006.01)
B O 1 J 20/04 (2006.01)
B O 1 J 20/32 (2006.01)
A 6 1 L 9/01 (2006.01)

B O 1 D 39/14 L
 B O 1 J 20/04 C
 B O 1 J 20/32
 A 6 1 L 9/01 E

請求項の数 19 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-547313 (P2009-547313)
 (86) (22) 出願日 平成20年1月25日(2008.1.25)
 (65) 公表番号 特表2010-516392 (P2010-516392A)
 (43) 公表日 平成22年5月20日(2010.5.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/001046
 (87) 国際公開番号 W02008/094480
 (87) 国際公開日 平成20年8月7日(2008.8.7)
 審査請求日 平成22年1月27日(2010.1.27)
 (31) 優先権主張番号 11/627, 465
 (32) 優先日 平成19年1月26日(2007.1.26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 507021621
 エーエーエフマックウェイ インコーポ
 レイテッド
 アメリカ合衆国、ケンタッキー州 402
 23、ルイスビル、スイート 600、オ
 ームズビー パーク プレイス 1030
 0
 (74) 代理人 100103285
 弁理士 森田 順之
 (72) 発明者
 オズボーン、マイク
 アメリカ合衆国、ケンタッキー州 402
 41、ルイスビル、スプリングステッド
 サークル 3201

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学試薬を含むろ過媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) H_2O 、 $KMnO_4$ 、 $NaNO_3$ および Na_3PO_4 を混合して含浸溶液を形成する工程と、

(b) 前記含浸溶液を加熱する工程と、

(c) 活性アルミナ支持体と、凝集塊を得るに足る量の前記含浸溶液とを混合する工程と、

(d) 前工程で得た混合物を硬化させて凝集塊を形成させる工程と、

(e) 該凝集塊を粒子状にする工程と、

(f) 得られた粒子を所望の形状に圧縮成型する工程と、

(g) 成型された粒子からろ過媒体を形成する工程と

を含むろ過媒体の製造方法。

【請求項 2】

前記硬化工程 (d) が $50 - 60^{\circ}C$ の温度範囲の加湿された環境で行われることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記粒子が $40 - 80$ メッシュの範囲の粒径を有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記の工程 (a) と工程 (c) の混合および工程 (d) の硬化をタンブラー内で行い、

その硬化を部分硬化とすることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記加熱工程 (b) において前記含浸溶液が $90 - 95^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で加熱されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記硬化工程 (d) が 50°C で実施されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記混合工程 (a) において、 NaMnO_4 を混合することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記含浸溶液を形成させる際の KMnO_4 に対する NaNO_3 の比が、 $1 : 1$ から $4 : 1$ であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記含浸溶液を形成させる際の KMnO_4 に対する Na_3PO_4 の比が、 $1 : 1$ から $4 : 1$ であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

H_2O 、 KMnO_4 、 NaNO_3 、 Na_3PO_4 および NaHCO_3 を混合して、 KMnO_4 対 NaHCO_3 対 NaNO_3 の比が、 $15 : 15 : 2$ から $15 : 15 : 8$ までの範囲内である含浸溶液を形成する工程と、

凝集塊を形成するに足る量の前記含浸溶液と、活性アルミナ支持体とを混合する工程と

、
前工程で得た混合物を加熱する工程と、
加熱した混合物を硬化させて凝集塊を形成させる工程と
を含む過媒体の製造方法。

【請求項 11】

H_2O 、 KMnO_4 、 NaNO_3 、 Na_3PO_4 および NaHCO_3 を混合して、 KMnO_4 対 NaHCO_3 対 NaNO_3 の比が $3 : 3 : 1$ である含浸溶液を形成する工程と、
この含浸溶液を加熱する工程と、

凝集塊を形成するに足る量の前記含浸溶液と、活性アルミナ支持体とを混合する工程と

、
前工程で得た混合物を加熱する工程と、
加熱した混合物を硬化させて凝集塊を形成させる工程と
を含む過媒体の製造方法。

【請求項 12】

H_2O 、 KMnO_4 、 NaNO_3 、 Na_3PO_4 および NaHCO_3 を混合して、 KMnO_4 対 NaHCO_3 対 NaNO_3 の比が、 $15 : 15 : 0.1$ から $15 : 15 : 4$ までの範囲内である含浸溶液を形成する工程と、

凝集塊を形成するに足る量の前記含浸溶液と、活性アルミナ支持体とを混合する工程と

、
前工程で得た混合物を加熱する工程と、
加熱した混合物を硬化させて凝集塊を形成させる工程と
を含む過媒体の製造方法。

【請求項 13】

前記含浸溶液が KMnO_4 、 NaHCO_3 および Na_3PO_4 を $15 : 15 : 2$ の比で含むことを特徴とする請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

前記含浸溶液中の活性アルミナ支持体と H_2O が重量基準で同じ量であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 記載の方法において、粒子を所望の形状に圧縮成形する工程が、2 - 5 の圧縮

10

20

30

40

50

比で行われることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 16】

前記含浸溶液が MnO_4^- をその飽和点で含有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 17】

圧縮成形された粒子が少なくとも 4 重量パーセントの MnO_4^- を含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】

少なくとも 2.0% (w t / v) の $KMnO_4$ を含浸溶液に溶かすに足る量で $KMnO_4$ を使用することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 19】

請求項 1 に記載の方法で形成されたる過媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、臭気除去用の化学試薬を含む固体ろ過媒体を利用した流体用または空気用フィルターに関する。

【背景技術】

【0002】

消臭のために空気流に活性炭などの活性化された材料を使用することは、よく知られている。従来の炭素系吸着剤は、臭気に対して広い範囲の効力を有することが判っている。しかしながら、空気流から臭気を除去するこのような活性炭による吸着技術は、比較的短時間しか効果がなく、臭気濃度が低い場合にはあまり効果が無く、高い相対湿度では急激に性能が劣化し、時には活性炭ろ過媒体に亘って比較的高い差圧が生じる場合がある。臭気は、活性炭の孔に吸着される。このように吸着された臭気は、温度変化などの条件、吸着面の過飽和および優先的に吸着される気体または蒸気によって、程度は異なるが脱着してしまう場合がある。この作用は、吸着された臭気の異型の脱着臭気複合体の生成の結果、多かれ少なかれ、全ての吸着材に生じる。その結果、比較的多量の活性炭がこのようなフィルター装置に必要なが、比較的多量の活性炭を使用しても、比較的大きな差圧の問題は、解決しないままである。

20

【0003】

ガスフィルターの支持体として活性化されたアルミナを使用することは、知られている。活性化されたアルミナは、種々の複合された方法で試薬がコートまたは含浸されている。活性アルミナを含浸する際の大きな問題は、所望の度合いの活性および抗摩耗性を維持しながら、含浸材料または支持体を破壊せずに効果的な化学成分をアルミナに経済的に含浸させるということである。十分な強度および所望の性能を維持しながら活性アルミナに含浸させるのが特に難しい材料は、アルカリ金属の過マンガン酸塩、特に過マンガン酸カリウムである。しかしながら、過マンガン酸イオンは、早い反応速度および無機および有機部分に対して広い反応プロフィールを有し、従って液体洗浄用途における脱臭に乾式支持形態で長い間使用されている。また過マンガン酸イオンは、広範囲の臭気に対して性能を有することが証明されてきた歴史がある。過マンガン酸イオンは、アルデヒド、還元された硫黄化合物、不飽和炭化水素、アルコール類、フェノール類、アミン類、硫化水素、二酸化硫黄などと反応することができる強酸化剤である。従って、過マンガン酸塩が含浸した支持材を有するろ過媒体が必要とされている。

30

40

【0004】

満足のいく過マンガン酸塩などの酸化剤を含む活性化されたアルミナ型 (alumin a f o r m s) を製造するため初期の開発では、アルミナ出発原料をペレット化し、アルミナのペレットを排気してペレットの孔を空にし、アルミナ型に酸化剤が効果的に含浸できるようにしている。アルミナ型の含浸は、通常、型に含浸溶液を噴霧して行われていた。酸化剤を含浸させた後、アルミナ型を乾燥させて分離した水を除去する。過マンガン

50

酸塩が含浸したアルミナ複合体の製造のための現在使用されている商業的な方法を適合させようとする際の問題として、アルミナ中で酸化剤の所望の均一な配分を得ることが難しいということがある。さらに所望の過マンガン酸塩濃度、所望のペレットサイズまたは形状および所望の物理的強度を有するろ過媒体を経済的に形成することが、未だに課題になっている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、好ましくはアルミナ系の含浸されたペレットおよびこのペレットの製造方法を提供し、ここではペレットは、流体流の処理に使用するために過マンガン酸塩を含む少なくとも1つの酸化剤が含浸している。過マンガン酸塩は、アルミナ系の粒子、ペレット、タブレットまたはその他の所望の形状を有する媒体に費用の点で効果的な濃度で含浸され、そしてフィルターカートリッジ内に設置される、ばらの状態で使用される、発泡体、合成繊維およびファイバーガラスに機械的または接着によって取り付けられる、または流体流から臭気を取り除くために当業者に知られている他の方法で流体流と接触させられる。過マンガン酸塩類の少なくとも一部は、過マンガン酸カリウムなどの低価格の過マンガン酸塩源の形態の含浸溶液内に置かれる。水および種々の塩も含浸溶液内に導入され、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 BO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- およびこれらの組み合わせなどのイオンおよびイオン化合物を加え、含浸溶液の過マンガン酸塩の溶解度を向上させ、さらに別の消臭剤を加え、および/または形成されたタブレット、ペレットまたは他の形状の媒体の硬度または物理的強度を向上させる。好ましくはアルミナ系のペレットまたはタブレットは、過マンガン酸カリウムを含む含浸溶液を活性化されたアルミナと混合して含浸溶液を含浸させ、所望の形状に形成することによって作製される。

【0006】

本発明のその他の特徴は、添付の図面および特許請求の範囲に関連する以下の詳細な説明から明らかになる。

【0007】

添付図面を参照すると、ろ過媒体カートリッジの1つの態様および試薬を含むろ過媒体の試験データを開示しているが、他のカートリッジ、カセット、基材およびろ過媒体およびろ過媒体の組成物を含有または支持するその他の手段は、本発明の開示内容を一読すれば当業者に知られることになるので、本発明は上記態様に限定されるものではないことを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】従来技術と比較した本発明によるろ過媒体のいくつかの態様の性能特性を示す実施例で得られた試験データの表である。

【図2】 NaNO_3 を含む本発明の選択された態様の選択されたデータのグラフである。

【図3】 Na_3PO_4 を含む本発明の選択された態様の選択されたデータのグラフである。

【図4】気体流内に設置するための形状を有するフィルターカセットの態様の斜視図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明は、閉鎖された環境において流体、特に空気から臭気を除去するための化学試薬に関する。臭気除去は、フィルターカートリッジに含まれるろ過媒体、または機械的または接着によって発泡体、合成繊維およびファイバーガラスなどの基体にろ過媒体が取り付けられる他の媒体保持手段または支持材料、または当業界で知られている流体をろ過媒体と接触させる手段などを介して流体を通過させて臭気を酸化させることによって行われる。過マンガン酸塩は、硫化水素または有機物などから発せられる臭気を酸化させる、即ち

これら硫化物および有機物を迅速かつ効率的に臭気のない酸化物に変換させるので、過マンガン酸塩は、フィルターのろ過媒体内に組み込まれる。このろ過媒体は、過マンガン酸塩が含浸した活性化された親水性基材を含む。基材としては、シリカアルミナ、ゲル、活性化されたボーキサイトおよび活性化されたクレーなどが挙げられる。基材は、活性化されたアルミナを含むものであることが好ましい。過マンガン酸塩は、タバコ、人体および料理臭などの臭気の大半を二酸化炭素、水またはいくつかの他の無臭の酸化物に酸化することが知られている。基材中にある量含まれる水は、酸化反応を起こすために必要である。水がないと、過マンガン酸塩は、活性過マンガン酸塩イオンを放出するイオン化を行えない。これがろ過媒体が親水性基材、好ましくはアルミナを含む理由である。

【0010】

10

基材は、ペレット、タブレットまたは当業界で知られている他の形状のアルミナを多く含むことが好ましい。媒体および当該媒体を流体、好ましくは空気流などの処理に使用するために過マンガン酸塩を含む少なくとも1つの酸化剤に含浸させる媒体の製造方法が提供される。過マンガン酸塩は、所望の濃度で費用の掛からない方法でペレット状、タブレット状または他の形状の媒体に含浸され、所望の硬度を有するろ過媒体を形成し、流体流中に設置され、それに含まれる臭気を除去する。過マンガン酸塩は、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} および / または Ca^{2+} の過マンガン酸塩の形態で基材に含浸させるのが好ましい。

【0011】

20

活性化されたアルミナ基材は、実質的に均一に金属過マンガン酸塩に含浸されると有利である。ろ過媒体の製造方法では、最初に活性化されたアルミナ支持材が供される。活性化されたアルミナは、ミクロ粒子の形態で市販されている。予め定められた粒径分布のミクロ粒子状の活性化されたアルミナを供することによって、強度および他の物理的特性が向上したペレット、タブレットまたは他の形状の媒体を得ることができるだけでなく、より均一に含浸した最終的なアルミナ含有媒体が得られる。活性化されたアルミナは、再水和できることが好ましい。その後活性化されたアルミナは、金属過マンガン酸塩を含む含浸溶液と混合され、これによりアルミナは実質的に均一に分布した過マンガン酸塩を含むことになる。圧縮によって媒体を形成する場合、過マンガン酸塩を含むアルミナは、凝集した塊を形成するための熱および湿度条件下で部分的に硬化される。水和および可溶化に關与する水を加えることは、不溶性の過マンガン酸塩は、反応しないので、過マンガン酸塩を溶液中に維持するために必要である。媒体を圧縮によって形成する場合、過マンガン酸塩が含浸した粒子は、形成された媒体に所望の強度特性および抗摩耗性を供するために必要な化学結合が不足するので、部分的に水和した材料が再形成される場合、硬化を最後まで進めないことが必要である。圧縮によって媒体を形成する場合、部分的に硬化した凝集塊は、好ましくは40 - 80メッシュの粒径の粒子になるように粒状化され、所望の形状に圧縮される。硬化は、媒体が形成されると完了する。水和化および硬化は、所望の強度特性および通気孔容量を得るためにペレット化の前および / または間に行われる。

30

【0012】

過マンガン酸塩は、アルミナにペレット化の前、ペレット化を行っている間、またはペレット化の後のいずれの段階で含浸させてもよく、この含浸は、アルミナ好ましくはミクロ粒子状の活性化されたアルミナを過マンガン酸塩含有含浸溶液と実質的に均一に過マンガン酸塩をアルミナ基材に分布させる方法で混合することによって行われる。この混合は、典型的にはアルミナ基材を過マンガン酸塩と水を含む溶液に機械的に混合することによって行われる。過マンガン酸塩は、アルミナ基材に吸収される。アルミナ基材に吸収される過マンガン酸塩の量は、溶液中の過マンガン酸塩の濃度から予測することができる。過マンガン酸塩溶液を固体材料、例えばアルミナなどと接触させる場合、吸収される過マンガン酸塩の量は、溶液中の過マンガン酸塩の濃度に比例する。従って溶液中の過マンガン酸塩の溶解度が高いほど、最終的な媒体の過マンガン酸塩の濃度が高くなり、これにより酸化能が高くなる。しかしながら、過マンガン酸塩源がより安価なものである場合、過マンガン酸塩のカリウム塩の水に対する溶解度は、室温で約4% (wt/v) にしかならず

40

50

、過マンガン酸塩源が高価なものである場合、過マンガン酸塩のカリウム塩の水に対する溶解度は、室温で約40% (wt/v) と高くなる。本発明の含浸溶液は、少なくとも20% (wt/v) の濃度で溶液中に過マンガン酸塩を含むのが好ましく、より高い濃度が望ましい。

【0013】

Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 BO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- およびこれらの組み合わせなどのイオンおよびイオン化合物の1つ以上を過マンガン酸カリウム含有溶液に導入すると、溶液中に種々の過マンガン酸塩が形成され、よって溶液中の過マンガン酸塩の溶解度が向上する。しかしながら、注目すべき重要なことは、 Mg^{2+} または Ca^{2+} を炭酸塩または重炭酸塩として CO_3^{2-} と共に、または Mg^{2+} または Ca^{2+} を硫酸塩または重硫酸塩として SO_4^{2-} と共に、または Mg^{2+} または Ca^{2+} をリン酸塩またはその他として PO_4^{3-} と共に加えると、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 MgSO_3 または CaSO_3 などの望ましくない析出物の原因になるので、これらの組み合わせは、避けるべきである。従って、 H_2O 、 KMnO_4 と Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 BO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- およびこれらの組み合わせからなる群または Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 BO_3^{2-} 、 NO_3^- およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの塩添加イオンまたはイオン化合物を混合することによって、過マンガン酸塩の溶解度が向上した含浸溶液が得られる。例えばナトリウムカチオンを過マンガン酸カリウム含有溶液中に導入することによって、溶液中に過マンガン酸ナトリウム塩が形成され、溶液中の過マンガン酸塩の溶解度が向上する。過マンガン酸ナトリウム塩は、過マンガン酸カリウム塩よりはるかに含水性である。過マンガン酸ナトリウムは、乾式基準で約2倍以上、過マンガン酸カリウムより高価であるので、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどからナトリウムカチオンを導入することによって、過マンガン酸カリウムを単独で使用した場合より、より経済的に濃縮された過マンガン酸塩溶液が得られる。この溶液は、過マンガン酸塩の溶解度および/または酸化電位をもたらすためにpHを調整のために加えられる塩基または酸を含んでもよい。この過マンガン酸塩溶液を基材好ましくは活性化されたアルミナに含浸させる。

【0014】

ナトリウム、カルシウムまたはマグネシウムなどのカチオンを過マンガン酸カリウム含有溶液に導入することによって、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸カルシウムまたは過マンガン酸マグネシウムの形態の過マンガン酸塩を含浸溶液に加える場合より、低コストで効果的な酸化能を有するろ過媒体を実現することができる。1つ以上のイオンまたはイオン化合物を導入することによる過マンガン酸塩の溶解度の向上は、ペレット内の酸化機能を有する成分の濃度を高めることができ、媒体の効率を向上させ、かつ、臭気の漏出 (break through) 前の本発明のろ過媒体を有するフィルターが作動状態にある時間を増加することができる。このようにしてより安価な過マンガン酸塩、即ち過マンガン酸カリウムのアルミナ系のペレットに含浸する溶液に対する低溶解度の問題を避けることができる臭気を継続的に除去するための経済的な流体フィルターが、構造的に信頼できるろ過媒体を供しながらも、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸カルシウムまたは過マンガン酸マグネシウムを単独で添加することに関わる追加の費用を発生させずに提供される。

【0015】

硝酸塩は、臭気の減少に効果があると知られている酸化剤である。含浸溶液は、少なくとも1つのアルカリ金属過マンガン酸塩と水溶性硝酸塩を含むと有利であり、その組成は、約0.5 - 95.5重量パーセントの過マンガン酸塩と0.5 - 95.5重量パーセントの硝酸塩とを含む。好ましい態様では、含浸溶液の組成は、反応物で飽和した水を含み、この場合反応物は、約20 - 75重量パーセントのアルカリ金属過マンガン酸塩と約25 - 80重量パーセントの水溶性硝酸塩とを含み、最も好ましくは反応物は、約33重量

パーセントの過マンガン酸塩と67重量パーセントの硝酸塩とを含む。これら2つの好ましい態様において、好ましくは過マンガン酸塩は、含浸溶液に過マンガン酸カリウムとして添加され、硝酸塩は、硝酸ナトリウムの形態で添加される。

【0016】

好ましい態様において、含浸溶液に対する過マンガン酸塩の溶解度を向上させるためにナトリウムイオンを添加する方法は、過マンガン酸カリウムを含む含浸溶液に硝酸ナトリウムの形態のナトリウムを添加することを含む。過マンガン酸カリウムと硝酸ナトリウムとの組み合わせは、気体流からの臭気の除去に相乗的に作用する。通常過マンガン酸カリウムは、室温で約4パーセントの飽和条件下で水に可溶性であり、過マンガン酸ナトリウムは、室温で40パーセント以上の可溶性を有する。しかしながら、過マンガン酸カリウムの溶解度は、硝酸ナトリウムの添加によって12パーセント(wt/v)以上、さらには20パーセント(wt/v)以上まで上げることができる。含浸溶液に対する過マンガン酸塩の溶解度を向上させることに加えて、硝酸塩は、アルミナ基材に含浸される。従って、過マンガン酸カリウムと硝酸ナトリウムを添加することによって、過マンガン酸カリウムを単独で導入した場合に較べて、多量の過マンガン酸塩を含む含浸溶液を得ることができ、さらに第2の酸化剤、硝酸塩が供される。この溶解度の増加および硝酸塩の添加により、ろ過媒体への含浸のための高度に効果的かつ効率的な酸化剤溶液が得られる。ここで注目すべき重要なことは、含浸溶液への過マンガン酸塩の添加は、過マンガン酸塩と過マンガン酸ナトリウムなどの過マンガン酸塩によって行われ、これは本発明の範囲内である。過マンガン酸塩と硝酸塩は、含浸溶液中で少なくとも1:1 - 約4:1の比で維持されるのが好ましい。過マンガン酸塩は、飽和するまで含浸溶液に加えられると有利である。含浸溶液の1つの態様では、この溶液は、約0.5 - 20重量パーセントの過マンガン酸カリウムと、約0.5 - 42重量パーセントの硝酸ナトリウムと、約48 - 99重量パーセントの水を含むと有利である。別の態様では、水性の組成物の場合は、約4 - 約16重量パーセントの過マンガン酸カリウムと、約8 - 約33重量パーセントの硝酸ナトリウムと、約59 - 88重量パーセントの水とを含む。さらに別の態様では、含浸溶液は、その中の過マンガン酸カリウムの溶解度および反応性を最大限にするために調整されたpHの水溶液中に多くの硝酸ナトリウムを含み、この溶液は過マンガン酸塩で飽和している。当然のことながら、過マンガン酸ナトリウムなどの他の過マンガン酸塩も過マンガン酸カリウムと共に含浸溶液に加えてもよく、これも本発明の範囲内である。

【0017】

リン酸ナトリウムおよびリン酸ナトリウムと硝酸ナトリウムとの組み合わせも過マンガン酸カリウムの形態で含浸溶液に導入される過マンガン酸塩の溶解度を高めることに効果的であることが知られている。またある量の重炭酸ナトリウムも過マンガン酸塩の効果的な可溶化剤として知られている。ある量の過マンガン酸カリウムならびにリン酸ナトリウムおよび硝酸ナトリウムのいずれかまたは両方と重炭酸ナトリウムとの組み合わせを含む含浸溶液もまた効果的であることが知られている。当然のことながら、含浸溶液にある量の過マンガン酸塩と共に添加される Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 BO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるイオンおよびイオン化合物は、本発明の範囲内である。

【0018】

含浸溶液は、基材または支持材、例えばアルミナ三水和物などの活性化されたアルミナを含浸するために使用される。1つの方法では、少なくとも部分的な再水和が可能な市販の粒状の活性化アルミナが供される。その後この粒状の活性化アルミナは、過マンガン酸塩および好ましくはナトリウム塩を含む含浸液と混合され、実質的に均一に過マンガン酸塩が分布したアルミナ材を含む複合混合物が得られる。この複合混合物は、再水和され、部分的に硬化されて、アルミナ含有媒体に所望の強度および抗摩耗性を与え、これによりこれを通ずる流体中の臭気成分とのペレットの反応性に不利にならない程度に基材の孔を満たすことなく媒体が形成される。含浸溶液が含浸したアルミナは、当業者に知られているあらゆる好適な方法によって所望の形状にペレット化または成形される。例えば、含浸

されたアルミナを押し出し、圧縮（煉炭製造で行われるような）またはタンブリングによって凝集することができる。ペレット化する方法では、丸みを帯びたペレットが作製されるようにアルミナを含浸溶液と共にタンブリングする。丸みを帯びた過媒体のペレットが好ましい。なぜならこの幾何学構造によって流体流に対する抵抗が小さくなり、かつ、流体流と接触する実質的に露出した表面積が大きくなり、従って過媒体全体の圧力降下が高速で進行する反応によって小さくなる。丸みを帯びた形状は、さらに抗摩耗性に優れているので、ペレットの摩耗を最小限にする。好ましいペレット化の方法は、圧縮成形機で粒子を圧縮することである。この方法は、反応表面積が重要な状況において、タブレットを供する場合に有利であり、球形、サドル状、ラッシュヒリング、クロスパーティションリング、ボールリング、カスケードリングなどが丸みを帯びたタブレットまたは楕円形のタブレットと同様に圧縮成形機で形成することが可能である。圧縮成形機は、圧縮比が好ましくは約 2 - 5、より好ましくは約 3 . 15 - 3 . 40 となるように設定される。ペレット化の後、部分的に水和したペレットを湿潤雰囲気中で放置または加熱して、水和反応を完了させ、圧縮されたペレット内の未結合の水または補充された水分を利用して完成した媒体に所望の物理的および化学的特性が得られる。

10

【0019】

別の工程は、過マンガン酸塩を含む含浸溶液の調製である。 NO_3^- 、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 BO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} などのイオンまたはイオン化合物の 1 つ以上の水性含浸溶液を調製し、過マンガン酸カリウムを加えながら、溶液が飽和するまで攪拌する。しかしながら、ここで注目すべき重要なことは、 Mg^{2+} または Ca^{2+} を炭酸塩または重炭酸塩として CO_3^{2-} と共に、または Mg^{2+} または Ca^{2+} を硫酸塩または重硫酸塩として SO_4^{2-} と共に、または Mg^{2+} または Ca^{2+} をリン酸塩またはその他として PO_4^{3-} と共に加えると、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 MgSO_3 または CaSO_3 などの望ましくない析出物の原因になるので、これらの組み合わせは、避けるべきである。またある量の他の過マンガン酸塩を加えてもよい。好ましくは室温で 100 ml 当たり少なくとも 12 g、より好ましくは 100 ml 当たり 40 g の過マンガン酸塩の溶液中での溶解度が得られるのに十分な量のイオンまたはイオン化合物が溶液中に存在する。溶液の温度は、30 °C を超える、好ましくは約 90 - 95 °C の範囲で維持され、さらに溶液中の過マンガン酸塩の溶解度を向上させる。他の試薬をさらなる臭気除去能を付与するために加えることができる。

20

30

【0020】

噴射ノズルが含浸溶液を導入するタンブリングミル内で含浸溶液と活性化されたアルミナ基材を混合することによって含浸溶液を基材に含浸させる。含浸溶液の凝集効果により基材を球状または楕円状のペレットに凝集させる。基材および含浸溶液の供給量ならびにタンブリングミルの回転速度は、所望の大きさのペレットを作製するために調整される。これとは別に媒体を圧縮成形機で成形してもよい。媒体が圧縮成形される場合、含浸溶液と活性化されたアルミナを混合し、これらを凝集した塊を供する加熱された湿潤環境で部分的に硬化される。この凝集塊を好ましくは約 40 - 80 メッシュの粒径に粒状化し、圧縮して所望の形状にする。硬化は、その後所望の強度を有する媒体が形成されたら終了する。また媒体をペレット、タブレットまたは他の形状の媒体を形成する前、間および/または後に硬化を実施することができる当業界で知られている他の方法で形成してもよい。

40

【0021】

その後含浸されたアルミナを含む媒体を硬化させて確実に所望の密度および強度が得られるようにしてもよい。硬化の度合い（媒体の形成前、形成中または形成後）は、媒体の強度および孔容積などの所望の特性に依存する。形成された媒体の硬化のための充分な一連の条件は、湿潤条件で約 55 - 60 °C、最大で 99 . 9 °C で約 4 時間硬化することである。硬化工程中にすべての未結合の水を除去しながら媒体を水和化させることによって、摩耗抵抗を有する媒体が得られる。しかしながら、水和化は必ずしも必要ではなく、

50

従って硬化段階中の湿度を下げてよい。

【0022】

この方法により、過マンガン酸塩からなる酸化剤が酸化媒体に実質的に均一に配分された過マンガン酸塩 - アルミナ複合過媒体が得られる。

【実施例】

【0023】

実施例 1

タブレット形状の気相媒体を 15 g の KMnO_4 、15 g の NaHCO_3 および 10 g の NaNO_3 を溶液タンクに入れて作製した。100 g の活性化されたアルミナ (AA) を乾燥粉末ミキサーに入れた。100 g の水を溶液タンクに入れ、90 - 95°C に加熱して KMnO_4 、 NaHCO_3 および NaNO_3 を溶解し、イオン溶液を形成した。AA をイオン溶液と混合し、水分が約 26 - 32 パーセントになるまで約 50°C で硬化させた。硬化させた混合物は、水分を約 26 - 32 パーセントに維持しながら、均一な粒子に粒状化した。得られた粒子をすぐに圧縮比が 3.15 - 3.40 に設定されている圧縮成形機に入れた。粒子を圧縮し、タブレット状にした。得られたタブレットをタブレットが重量で約 15 - 20 パーセントの遊離な水を含むまで約 50 - 60°C で加湿オープン中で硬化させた。

10

【0024】

実施例 2 - 15

図 1 の表に示すように NaNO_3 の量を変えてそして Na_3PO_4 を溶液タンクに導入して実施例 1 の方法に従ってタブレットを作製した。

20

【0025】

実施例 1 - 15 で作製されたペレットを以下の手順に従って硬度、% 摩耗、水分含有量および任意に水浸出 (water leaching) およびガス容積 (gas capacity) を測定するために試験した。

【0026】

実施例 1 - 15 で形成されたペレットの硬度を YPD 200 C 硬度計を用いて測定した。この硬度計は、タブレットをプレスするための力を伝達するモーターを使用し、センサーのブリッジに圧力信号を増幅させ、この信号は A/D トランスファー回路を介して硬度値を算出するのに使用される。粒状またはペレット化された媒体の 10 個のサンプルを個々のバッチとして各実施例の媒体からランダムに取り出し、それぞれの硬度を試験した。各バッチを順に基準プレートの中央に置き、「スタート」キーを押した。バッチのタブレットが粉碎された際の表示値が各実施例の硬度である。これを各実施例のタブレットバッチで繰り返し、その結果を図 1 の表に示す。

30

【0027】

実施例 1 - 15 で形成されたペレットの摩耗を粒状またはペレット化された媒体の摩耗に対する抵抗を測定する薬剤タブレットの脆性を測定する機器を用いて測定した。各実施例からの質量が測定されたタブレットを含むホイールキャビティーハブを特定の速度で所定のサイクル数、回転させた。所定の数のサイクルで回転させた後、媒体を小さくなった片から分離し、媒体の質量を再度測定した。質量の違いは、媒体の摩耗抵抗性を示す。各実施例のタブレットを個別に試験した。

40

【0028】

粒状またはペレット化された媒体の 20 個のサンプルを個々のバッチとして各実施例の媒体からランダムに取り出し、摩耗に対する抵抗を測定した。各実施例からのバッチの重さを 0.0001 g の精度まで測定し、 W_1 として記録した。各バッチを手荒く扱って媒体が壊れないように個別にホイールハブ内に注意して入れた。タブレット脆性測定機器のスイッチを入れ、バッチを含むホイールキャビティーハブを 25 RPM で回転させた。100 回転後、ホイールハブの回転は自動的に停止し、ハブを開け、無傷のタブレットを取り除いた。これら無傷のタブレットの表面からダストを吹き払った。これら無傷のタブレットの重さを 0.0001 g の精度まで測定し、 W_2 として記録した。すべての観察さ

50

れた折れた媒体の小さい片も W_2 に含めた。各サンプルからの各バッチのタブレットの摩耗は、次の式から算出した。

【 0 0 2 9 】

【 数 1 】

$$\text{磨 耗} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} * 100\%$$

【 0 0 3 0 】

実施例 1 - 15 で形成されたペレットの水分をサンプルをその質量が一定になるまで乾燥させる計量乾燥法 (weighing-drying method) によって測定した。測定の始めに水分アナライザーを使用して、サンプルの重さを測定し、その後すぐにサンプルをインテグラルハロゲン加熱モジュールで加熱し、水分を気化させた。乾燥工程中、水分アナライザーは連続的にサンプルの重さを計った。乾燥が完了すると、水分は、乾燥前後に測定された重さの差によって求めた。バッチサンプルをランダムに各実施例の媒体から取り出した。各バッチを個別に水分アナライザーに入れ、セットアップキーを押し、サンプルを乾燥させるために温度を 105°C に設定した。セットアップキーを押し、標準乾燥モードを選択した。テア (Tare) / ゼロキーを押し、目盛りをゼロ (tare the balance) にした。加熱モジュールを開け、バッチサンプルをサンプルパン上に置いた。バッチサンプルの湿式重量 (WW) がスクリーンに示され、それを記録した。最高の結果を得るためにはバッチサンプルの湿式重量は、約 5 g から 8 g の間のものを使用し、サンプルを均一にサンプルパン上に分布した。加熱モジュールを閉じ、アナライザーは自動的に乾燥および測定工程を開始した。バッチサンプルの重量が一定になった後、乾式重量 (DW) を記録し、水分含有量 (MC) を次の式に従って自動的に算出した。

【 0 0 3 1 】

【 数 2 】

$$\text{水分含有量 \%} = \frac{\text{湿式重量 (WW)} - \text{乾式重量 (DW)}}{\text{湿式重量 (WW)}} * 100\%$$

【 0 0 3 2 】

加熱モジュールを開け、次のバッチサンプルを分析した。

【 0 0 3 3 】

実施例 1 - 15 からいくつかの実施例を選択し、これら実施例で形成されたペレットの水浸出量をこれら実施例のペレット 10 g をランダムにサンプリングして測定した。各サンプルを個別に 250 ml の円錐形のビーカーに入れ、ここに 350 ml / 分の流速で水を導入した。各ビーカーにおいて水が透明になるまで流した時間を分単位で記録した。ペレットをそれらがガス容量試験に適しているかを判断するために分析した。この分析では、最初にこれらペレットが水槽中で完全な状態を維持するほど十分な強度を持っているかを判断し、各サンプルからのペレットを粉碎して、ペレット内に水が充分浸透していないことを示す紫色がペレット内に残っているかを判断する。

【 0 0 3 4 】

選択した実施例からのペレットのガス容量は、実験室試験条件下で高濃度の汚染物質を含む気体流に晒した際に種々の未使用の新たに含浸されたまたは使用された粒状またはペレット化された媒体の除去能力を評価することによって測定した。漏出点容量 (break through capacity) は、1 容量 % の汚染物質を含む予熱加湿空気流を特定の条件下で既知量の粒状またはペレット化された媒体のサンプルを介して、排出される気体の汚染物質の濃度が 50 ppm に到達するまで通過させて測定した。使用した空気は、予熱加湿され、油を含まない、きれいな圧縮された空気である。汚染ガスは、窒素に

10

20

30

40

50

H₂S、Cl₂、SO₂、NH₃などの汚染物質を5%含むものであった。媒体は、選択された各実施例のペレットからランダムにサンプルとして取り出し、試験した。各サンプルの見掛け密度を測定した。汚染物質と空気の流速は、直径1インチの吸着管を介して1450cm³/分の総流量で1.0パーセント(vol./vol.)汚染物質ガス流が発生するように調節した。吸着管は、洗浄、乾燥し、1.0mgまでを概数として風袋を測定(tared)した。媒体によって形成される隙間を最小限にして媒体が管に確実に沈降するように吸着管を軽く叩きながら、1つの実施例からサンプルした媒体116mlを吸着管に入れた。吸着管は、116mlの媒体を含み、約22.9cmの深さの床が形成された。媒体が充填された吸着管の重さを1.0mgまでを概数として風袋を測定した。充填された管をそれから試験システムに移し、試験装置に接続し、汚染された気体が管の底部に入り、ろ過媒体を通過させ、そこでHoneywell Zellweger Analytix社のSPM(Single Point Monitor)で分析した。50ppmの漏出点が表示されたとき、開始から50ppmの漏出点まで経過した時間を記録した。これを各選択した実施例の各サンプルに対して繰り返し、次の式に従って各選択した実施例の各サンプルのガス容量を算出した。

【0035】

【数3】

$$\text{ガス容量 (GM/CC)} = \frac{(K \times 10^{-5}) (C) (F) (T_b)}{V}$$

【0036】

ここで、

Kは、H₂Sの場合1.52、SO₂の場合2.86、Cl₂の場合3.17、CH₃SHの場合2.15、NH₃の場合0.76、NO₂の場合2.05、NOの場合1.39であり、

Cは、空気流中の汚染ガスの濃度(容量パーセント)を表し、

Fは、総流量(cc/分)を表し、

T_bは、50ppmの漏出点まで時間(分)を表し、

Vは、吸着管中の媒体によって形成されたカラムの容量(CC)を表す。

【0037】

実施例1-15の結果を図1の表に示した。ここで注目すべき重要な点は、これらの実施例は、単に本発明の選択された態様であり、含浸溶液に導入されるイオンまたはその濃度を限定する役割を果たすものではなく、その他の異なるイオンまたはイオン性化合物およびその濃度も本発明の範囲内である。例えば過マンガン酸塩の一部を過マンガン酸ナトリウムまたは過マンガン酸塩として含浸溶液に導入してもよく、これも本発明の範囲内である。

【0038】

NaNO₃もNa₃PO₄も含まない実施例15は、従来技術の例であり、本発明の製造方法によって製せられる本発明のろ過媒体の例との比較の基準としての役割を果たす。

図1に示すように、選択された実施例の媒体の平均ガス容量は、約0.0345g/ccであり、従来技術のガス容量は、約0.0248g/ccしかなかった。いくつかの態様は、従来技術の媒体に対して33パーセント以上のガス容量を有し、ガスフィルターカートリッジ、ばらの状態、発泡体、ワイヤー、合成繊維およびファイバークラスなどの基材に機械的にまたは接着によって装着された媒体または同じ容量のろ過媒体を有する当業者に知られている他の手段によって流体流に接触せられる媒体は、従来のものと比較して1/3の時間でろ過することができる。さらに硬度および摩耗については、殆どの態様で許容され得るものであり、それらの多くは従来技術よりも向上している。

【0039】

図2および3は、NaNO₃およびNa₃PO₄の濃度の関数(function)と

10

20

30

40

50

してガス容量および硬度に対する効果をグラフで示している。図2は、 KMnO_4 が15gで NaHCO_3 が15gで、実施例1、6、7および10のように NaCO_3 の量を変えた際のペレットのガス容量を示している。 NaNNO_3 の最適量は、約2 - 8gであり、また5gであると有利であることが容量および硬度曲線がこれらの範囲内で所望のレベルに到達することから、判る。表1の実施例7のタブレットは、15gの KMnO_4 、15gの NaHCO_3 および5gの NaNNO_3 を含み、 $0.046\text{ g} \cdot \text{H}_2\text{S} / \text{cc}$ のガス容量と61gの硬度を示し、これは NaNNO_3 を含まない実施例10と比較して著しく増加している。しかしながら、 NaNNO_3 の量が2g未満の場合、所望のペレット特性が得られ、これも本発明の範囲内である。

【0040】

図3は、 Na_3PO_4 の濃度の関数としてガス容量および硬度に対する効果をグラフで示している。図3は、 KMnO_4 が15gで NaHCO_3 が15gで、実施例5、10および14のように Na_3PO_4 の量を変えたペレットのガス容量を示している。 NaHCO_3 の最適量は、約0.1 - 4gであり、また2gであると有利であることが容量および硬度曲線がこれらの範囲内で所望のレベルに到達することから、判る。表1の実施例14のタブレットは、15gの KMnO_4 、15gの NaHCO_3 および2gの NaHCO_3 を含み、 $0.046\text{ g} \cdot \text{H}_2\text{S} / \text{cc}$ のガス容量と55gの硬度を示し、これは NaHCO_3 を含まない実施例10と比較して著しく増加している。しかしながら、 NaHCO_3 の量が0.1g未満の場合、所望のペレット特性が得られ、これも本発明の範囲内である。

【0041】

本発明のろ過媒体は、図4に示すようにゆるく詰められた酸化剤ペレットで満たされた多孔性のカートリッジなどのカセットまたは容器に使用の際に入れられる。図4はV字形のカートリッジフィルターカセット100を示す。当然のことながら、このカートリッジは、化学試薬を含むろ過媒体を収容するフィルターコンテナの一例であり、当業界で知られている他のコンテナも本発明の媒体を収容するのに使用することが可能である。例えば本発明の化学試薬を含む媒体をばらの状態、発泡体、ワイヤー、合成繊維およびファイバークラスなどの基材に機械的にまたは接着によって装着してもよく、または同じ容量のろ過媒体を有する当業者に知られている他の手段によって流体流に接触させてもよい。フィルターカセット100は、空気流を処理するための媒体のコンテナの一例であり、矩形の一对の側部パネル102を有し、一組のろ過媒体コンテナ101がその間を延びている。各ろ過媒体コンテナ101は、対向する矩形の端部プレート114と後方端部プレート（図示せず）および一組の対向する矩形の媒体スクリーン124で形成されている。一組のろ過媒体コンテナ101は、側部パネル102の角と角の間を延びたカセット100の密閉側部の最も外側の端部プレート114によってV字形を有する。フィルターカセット100の密閉側は、実質的に滑らかで平坦であり、かつ均一な表面を有し、前部プレート114と側部パネルの密閉縁部126で形成されている。端部プレート114と側部パネル縁部126は、任意に側部パネル102の密閉縁部の間に延びた窪み103を有し、端部プレート114の外方長手縁部に実質的に平行で近接しているのが好ましい。窪み103にはシール112が挿入される。シール112は蝶型シールまたはゲルシールであることが好ましい。端部プレート114の外方縁部上の摩擦低減手段122は、任意に設けられるものであり、図4ではハウジングまたはラックの案内部に係合する矩形の側部パネル102に実質的に垂直な外面に溝を有するクリップ状のものとして示されている。側部パネル102の側縁部の案内ノッチ110は、前部プレート114および後部プレートをそれぞれ有する密閉および非密閉側以外の側に位置する。側部パネル102は、任意にカセット100の密閉面に実質的に平行な側部パネル102の外縁と外縁との間で延びたストリップ状の少なくとも1つのガasketが位置する窪み108を有する。好ましくは圧縮ガasketなどのガasketが各窪みに位置する。任意に各矩形の側部パネル102は、密閉および非密閉側以外の側部に少なくとも1つの摩擦減少手段120を有する。図示の態様では、側部パネル102は、それぞれカセット100の非密閉面に隣接する角の

10

20

30

40

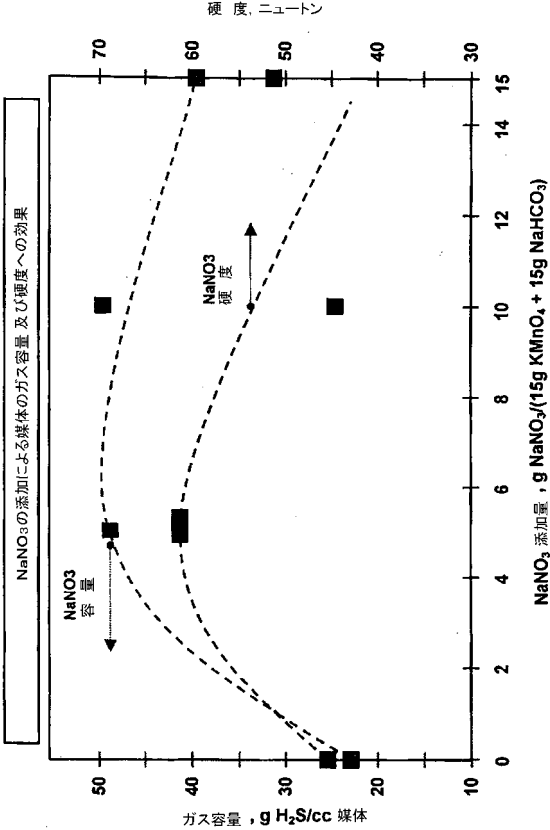
50

近くにフィンガーホール104を有する。またこの図にはフィンガーホール104の一部に隣接し、これを囲むノッチ106が再度パネル106に設けられている。

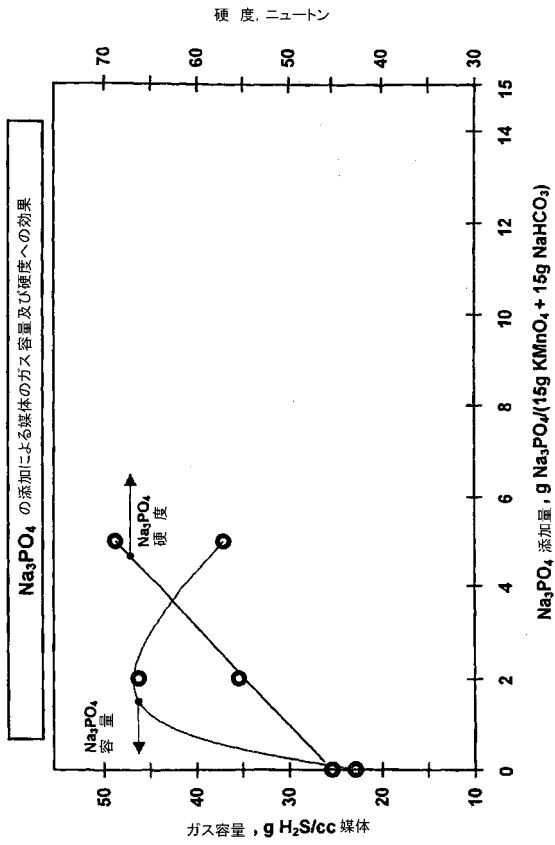
【 図 1 】

媒体への添加剤の効果											
実施例	組 成					試験データ					
	AA g	KMnO ₄ g	NaHCO ₃ g	NaNO ₃ g	Na ₂ PO ₄ g	硬 度 g	磨 耗 %	水 分 %	水浸出 試験 (min)	ガス容量 g/cc	
1	100	15	15	15		51	11.05	15.09	215	0.03782	
2	100	15	15	15	5	21	1.98	14.92			
3	100	15	15	15	5	52	1.09	15.11	260	0.02581	
4	100	15	15	15	5	27	8.51	14.89			
5	100	15	15	15	5	69	1.2	14.98	200	0.03728	
6	100	15	15	15	10	45	1.01	13.27	180	0.04852	
7	100	15	15	15	5	61	0.99	10.63	195	0.04594	
8	100	15	15	15	10	52	1.06	13.18	245	0.02902	
9	100	15	15	15	5	58	1.05	10.33	240	0.02917	
10	100	15	15	15		44	1.08	11.72	285	0.02304	
11	100	15	15	15	2	58	1.02	13.95	220	0.03072	
12	100	15	15	15	10	41	1.05	10.13	225	0.0294	
13	100	15	15	15	2	38	1.07	11.01	230	0.03064	
14	100	15	15	15	2	55	1.01	10.95	190	0.04614	
15	100	10	15	15		53	1.73	14.88	219	0.02484	
実施例1～14の平均						48	2.37	12.87	224	0.03446	

【 図 2 】



【図 3】



【図 4】

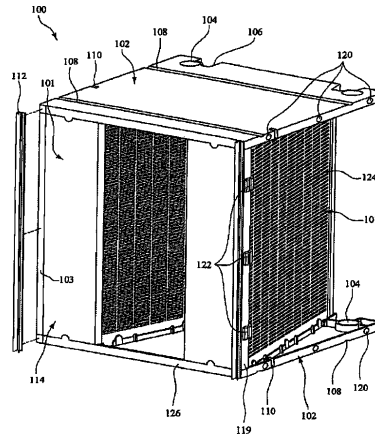


FIG. 4

フロントページの続き

- (72)発明者 ホー、チョン、シー
中国、江蘇省 蘇州市、ブロック バオダイ ガーデン 603# 1
- (72)発明者 ウェイ、ン、チアー
マレーシア、セランゴール州 40150、シャーアラム

審査官 三崎 仁

- (56)参考文献 国際公開第95/016518(WO, A1)
米国特許第05336431(US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- B01J20/00-20/34
 - B01D39/00-41/04
 - A61L9/00-9/22
 - B01D53/34-53/85