

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年2月27日 (27.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/015900 A1

- (51) 国際特許分類: B01D 53/86, B01J
23/22, 23/30, 27/053, 23/42
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08121
- (22) 国際出願日: 2002年8月8日 (08.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-242596 2001年8月9日 (09.08.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒100-8315 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本城 新太郎 (HONJO, Shintaro) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 高品 徹 (TAKASHINA, Toru) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広

島市西区 観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 飯田 耕三 (IIIDA, Kozo) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 今井 哲也 (IMAI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 岩下 浩一郎 (IWASHITA, Koichiro) [JP/JP]; 〒100-8315 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 長安 立人 (NAGAYASU, Tatsuto) [JP/JP]; 〒100-8315 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

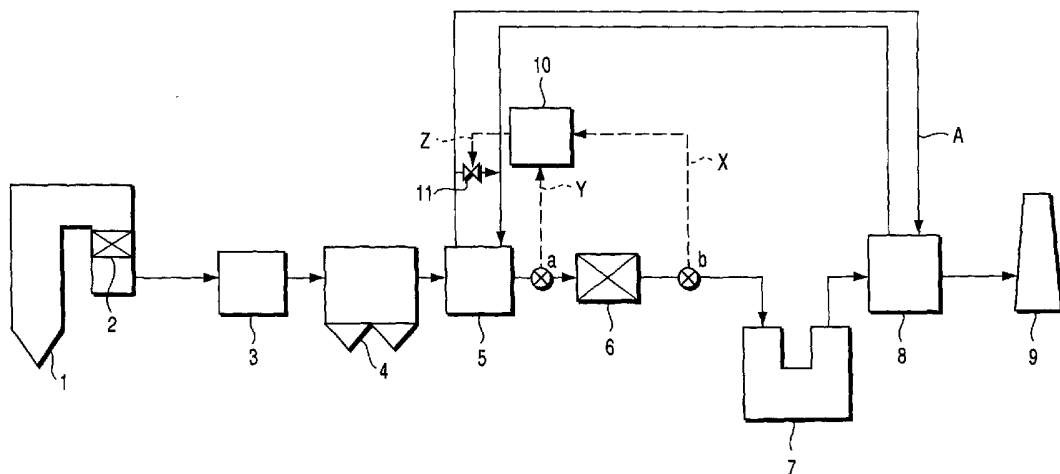
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮特許綜合法律事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, DK, ES, GB, IT, NL).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING MERCURY IN FLUE GAS

(54) 発明の名称: 排ガスの水銀除去方法及び装置



(57) Abstract: An apparatus for removing mercury in a flue gas, characterized in that it has a catalytic oxidation unit (6) for oxidizing metallic mercury, which is contained in an exhaust combustion gas containing SO_x and mercury, into mercury chloride by using a solid catalyst at a reaction temperature of 300°C or lower, a wet desulfurization unit (7) for removing mercury with an alkaline absorbing solution, and a temperature control unit (10) for controlling the temperature of the above oxidation reaction of metallic mercury into mercury chloride.

[続葉有]



WO 03/015900 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

S O_x 及び水銀を含有する燃焼排ガス中の金属水銀を、固体触媒により反応温度 300℃以下で塩化水銀に酸化する触媒酸化装置 6 と、アルカリ吸収液によって水銀を除去する湿式脱硫装置 7 と、金属水銀を塩化水銀に酸化するときの前記反応温度を制御する温度制御装置 10 とを具備したことを特徴とする排ガスの水銀除去装置。

明 細 書

排ガスの水銀除去方法及び装置

技術分野

本発明は排ガスの水銀除去方法及び装置に関し、さらに詳しくは、多量な排ガスを脱硫するシステムにおいて、排ガス中から金属水銀を有効に除去する方法及び装置に関する。

背景技術

周知の如く、石炭や重質油焼き排ガス中には水銀等の有害微量物質が存在しており、この有害微量物質は現状の排煙処理システムでは一般に除去が困難である。水銀は、主に排ガス中に金属水銀 (Hg) あるいは塩化水銀 (HgCl₂) で存在すると考えられている。HgCl₂は、水に容易に吸収されるため、脱硫吸収塔等で除去することができるが、金属水銀 (Hg) は水への溶解度が極めて低いために、脱硫吸収塔で吸収されず、金属水銀蒸気として、煙突より排出されるおそれがある。そのため、従来はHg除去技術として、例えば活性炭吸着法や次亜塩素酸ソーダ吸収法が用いられている。

活性炭吸着法としては、排ガス中に活性炭粉末を吹き込んでバグフィルターで回収する方法等が既に実用化されている。しかし、主にゴミ焼却排ガスを対象としており、発電所排ガス等の大容量ガスにはコストが大きく適さない。

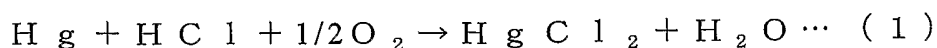
また、次亜塩素酸ソーダ吸収法として、例えば冷却塔の冷却水あるいは脱硫吸収塔の吸収液、又は、湿式電気集じん機の供給水あるいは循環水等に、次亜塩素酸ソーダ等の添加剤を直接添加する方法が知られている。しかし、いずれも、排

ガス処理プラントの主要機器に添加剤を加えるものであり、添加剤によって、その本質的な機能が阻害される懸念がある。

例えば、冷却塔ではSO_xを吸収して消費されるだけでなく、低pHであることから酸化剤が分解するため消費量が大きくなる、吸収塔ではSO_xを吸収して消費されると同時に排出規制物質である過酸化物質等が生成する、湿式電気集じん機では循環水がやはりSO_xを酸化吸収して酸性となり、金属材料の腐食要因となること等が考えられる。また、主にゴミ焼却排ガスのような少量のガスを対象としており、発電所排ガス等の大容量ガスにはやはり適さない。

一方、上記したように金属水銀は水に溶けにくいので、脱硫装置を通過してしまうが、水溶性にできれば脱硫装置で除去可能である。そこで、触媒が充填されている脱硝装置において、該触媒上で金属水銀を、水に溶けやすい塩化水銀に変換することにより、後流の脱硫装置で除去可能とすることが考えられる。即ち、脱硝装置の前段に、金属水銀を塩化水銀に変換する塩素化剤（塩化水素等）を注入する排煙処理方法が有効である。

ここで、HCl共存下では触媒上で下記（1）式に示す反応によって金属水銀が塩化水銀に酸化することを見いだした。



水銀は図3に示すように平衡上HCl濃度が高く、温度が低いほど金属水銀より塩化水銀が安定となる。

しかしながら、脱硝触媒は設置場所がエアヒーター（AH）の前流であり、使用温度が300～450℃と限られる

ため、C 1 含有量の少ない燃料では塩化水銀が安定となるよう過剰に塩素化剤（H C 1 等）を添加する必要があった。ところで、必要以上の塩素化剤を添加することは、システム中の煙道や後流装置の腐食原因物質となってしまう、最終的にはプラント設備の寿命を短くしてしまう問題があった。また、塩素化剤の注入量により、ユーティリティーコストが増大してしまうという問題があった。

即ち、脱硝装置の後流には、通常、エアヒーター、集塵器、ガスヒーター（熱交換器）、脱硫吸収塔の順に配置されているが、特に、冷却が行われる熱交換器において塩素化剤による装置の腐食・破損への影響が大きい。また、脱硫吸収塔においても、塩素化剤が混入されてしまうため、吸収液の塩素濃度が上昇してしまい、塔内の金属部分の腐食・破損が問題となる。更に、脱硫吸収塔の塩素濃度が上昇すると、脱硫の際の酸化性能低下、または脱硫性能自身の低下という問題が生じてしまい、システム全体の性能低下を引き起こしかねない。さらには、塩濃度の増加に伴い、吸収液の発泡性が増加し、吸収塔内圧損の上昇により、運転動力の増加をもたらす可能性もある。

発明の開示

本発明は、金属水銀を固体触媒により反応温度 300℃以下で塩化水銀に酸化した後、アルカリ吸収液によって水銀を除去することにより、C 1 含有量の少ない燃料であっても、なおかつ塩素化剤（H C 1 等）を添加しなくても金属水銀を安定して塩化水銀に酸化しえる排ガスの水銀除去方法を提供

することを目的とする。

また、本発明は、 SO_x 及び水銀を含有する燃焼排ガス中の金属水銀を、固体触媒により反応温度 300°C 以下で塩化水銀に酸化する触媒酸化装置と、アルカリ吸収液によって水銀を除去する湿式脱硫装置と、金属水銀を塩化水銀に酸化するときの前記反応温度を制御する温度制御装置とを具備した構成とすることにより、上記と同様、金属水銀を安定して塩化水銀に酸化しえる排ガスの水銀除去装置を提供することを目的とする

上記目的を達成するために、本発明に係る排ガスの水銀除去方法は、固体触媒により金属水銀を塩化水銀に酸化する触媒酸化装置と、アルカリ吸収液によって水銀を除去する湿式脱硫装置と、金属水銀を塩化水銀に酸化するときの反応温度を制御する温度制御装置とを備えた水銀除去装置を用いて、 SO_x 及び水銀を含有する燃焼排ガス中の水銀を除去する方法であり、金属水銀を固体触媒により反応温度 300°C 以下で塩化水銀に酸化した後、アルカリ吸収液によって水銀を除去することを特徴とする。

また、本発明に係る排ガスの水銀除去装置は、 SO_x 及び水銀を含有する燃焼排ガス中の金属水銀を、固体触媒により反応温度 300°C 以下で塩化水銀に酸化する触媒酸化装置と、アルカリ吸収液によって水銀を除去する湿式脱硫装置と、金属水銀を塩化水銀に酸化するときの前記反応温度を制御する温度制御装置とを具備したことを特徴とする。

本発明において、燃焼排ガスと固体触媒の反応温度を 60

～200℃に制御することが好ましい。これは、上記温度範囲内であれば、塩化水銀が安定であるからである。

本発明において、反応温度300℃以下で塩化水銀に酸化するのは、燃料の性状によらず、燃料中Cl含有量が低い場合にも塩化水銀が安定となる温度域となるからである。

本発明において、前記触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度及び／又は触媒酸化装置出口の燃焼排ガス中の金属水銀もしくは塩化水銀濃度を測定し、この測定値に基づいて前記温度制御装置で触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度を制御することが好ましい。

本発明において、前記触媒酸化装置の上流にヒータあるいはスチームによる加熱手段とクーラによる冷却手段の少なくともいずれかを備えた温度制御手段を備えることが好ましい。これは、前記触媒酸化装置の入口の燃焼排ガス温度を制御するためである。また、前記酸化触媒装置の上流にガスガスヒータ等の熱交換手段（熱交換器）を備えることが好ましい。これは、前記触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度を制御するためである。

このような本発明によれば、発電所排ガス等の大容量ガスに含有する水銀、特に金属水銀蒸気を除去することが可能な排煙処理システム内の水銀除去において、Cl含有量の少ない燃料であっても、なおかつ塩素化剤（HCl等）を添加しなくても安定に水銀を塩化水銀に酸化できることで、後流装置に悪影響を与えず、システムの効率的な運転及び性能維持が可能となる。

具体的には、塩素化剤を添加しないことで触媒酸化装置後流に設置される熱交換器や脱硫吸収塔等の装置について、腐食・破損の問題を有効に防止できる。また、脱硫吸収塔の塩素濃度上昇によって、脱硫の際の酸化性能や脱硫性能が低下すること、または吸収液の発泡性増加を防止して、脱硫性能を含めたシステム全体の性能維持あるいは性能向上を図ることができる。

更に、本発明によれば、塩化水素等の塩素化剤の噴霧設備が不要であり、塩素化剤等のユーティリティーコストも不要となる。更には、焼却排ガス等のより低温で排出される排ガス源への適用も可能であり、触媒温度を制御することにより安定した水銀除去システムとして効率的な運転及び性能維持が可能となる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る排ガスの水銀除去装置の説明図；

図 2 は、本発明の他の実施例に係る排ガスの水銀除去装置の概略説明図；

図 3 は、排ガス条件における温度と金属水銀／塩化水銀の平行組成比を示す特性図；

図 4 は、本発明の更に他の実施例に係る排ガスの水銀除去装置の説明図。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について更に詳細に説明する。

本発明の排ガス処理では、硫黄酸化物（ SO_x ）及び水銀（ Hg ）を含む排ガスを触媒酸化装置で金属水銀を塩化水銀

に酸化し、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う。そして、この触媒酸化装置入口の排ガス温度を測定して、触媒酸化装置の上流にヒータあるいはスチーム等の加熱手段、及び／又はクーラ等の冷却手段を使用した温度制御手段か、ガスガスヒータ（GGH）等の熱交換器を設置し、所定の温度範囲に制御する。また、触媒酸化装置出口排ガスの金属水銀あるいは塩化水銀濃度を連続的に測定して、該水銀濃度に基づいて前記温度制御手段あるいは前記熱交換器で触媒酸化装置入口の排ガス温度を制御する。これによって、最も有効な温度で効率的に金属水銀を酸化できる。

これらの方法を用いた場合のシステム（排ガスの水銀除去装置）の一例を、図1に示す。以下、本発明の処理方法について、これらの添付図面を参照しながら、その具体的な実施形態を詳細に説明する。

本発明では、 SO_x 及び水銀を含有する排ガスを、固体触媒下、金属水銀を塩化水銀に酸化し、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う。このような処理方法を実施する際、システム内の装置である脱硫吸収塔においては、排ガスは石灰スラリー循環液などの吸収液と接触して SO_x が吸収、除去される。また、排ガス中に含まれる水銀のうち塩化水銀（ HgCl_2 ）も上記吸収液に溶解、除去される。しかし、水銀のうち金属水銀（ Hg ）は、通常のままでは水への溶解度が極めて低いため、吸収液で除去されず、金属水銀蒸気として脱硫排ガスに含有し、脱硫吸収塔7を通過してしまう。

そこで、本発明においては、脱硫装置の上流で触媒酸化装

置により、金属水銀を水溶性の塩化水銀に変換してから、脱硫吸収塔に導くものである。

図1のシステムにおいて、ボイラー1の下流には、脱硝装置2、エアヒーター(A/H)3、集じん器4、熱エネルギーを回収する熱交換器5、触媒酸化装置6、脱硫吸収塔(湿式脱硫装置)7、再加熱器8、煙突9が順次配置されている。また、前記システムは、触媒酸化装置6の入口aのガス温度Y及び出口bのHg濃度が信号として送られる温度制御装置10、この温度制御装置10からの流量調整信号が送られる熱媒流量調製弁11を備えている。

前記システムにおいて、集じん器4は、排ガスを脱硫吸収塔7に導入する前に、粗集じんできるものであればよく、特に限定されるものではない。また、脱硫吸収塔7は、一般に排煙処理で用いられている湿式脱硫装置や吸収塔の前段に冷却塔を設置した脱硫装置などでよく、特に限定されるものではない。

上記のような湿式法による脱硫システムでは、脱硫吸収塔7の後流には、再加熱器8などが設けられていて、これらの装置を経て排ガスは煙突9から大気中に放出される。ここで、再加熱器8では、脱硫吸収塔7前段の熱交換器5で回収した熱エネルギーによって、温度低下した燃焼排ガスを加熱する。これは、温度低下した排ガスをそのまま煙突から放出すると、例えば水蒸気による白煙が発生してしまう問題があるからである。そこで、燃焼排ガスを放出する際には、浄化後のガスを加熱して、高温ガスにしてから排出することが行われてお

り、湿式法の設備である脱硫装置 7 の下流では、熱の供給を行う再加熱器 8 が設けられている。

なお、熱交換器 5 と再加熱器 8 は熱媒 A を媒体として熱エネルギーを交換する方式のガスヒータで構成されている。ここで、熱交換器 5 と再加熱器 8 はそれぞれ排ガスの温度を冷却、加熱するものであればよく、別々の系統であっても直接熱交換するガスガスヒータであってもよい。

ボイラー 1 からの排ガス中には燃料中の Cl が HCl として存在しており、触媒酸化装置 6 の触媒上で金属水銀 (Hg) が塩化水銀 (HgCl_2) に酸化される。脱硫吸収塔 7 では、排ガス中の SO_2 の除去と同時に HgCl_2 の除去が行われる。排ガス中の HCl 濃度は Hg 濃度に比べ圧倒的に大きいため、過剰の HCl が含まれるが、脱硫装置で石灰乳等のアルカリ水溶液に吸収されるので、煙突から排出することはない。脱硫吸収塔 7 において Hg が除去された排ガスは、再加熱器 8 に導入され、熱交換器 5 で回収した熱エネルギーによって加熱され、煙突 9 から排出される。

このように本発明においては、固体触媒下で水銀の酸化処理を行い、水溶性に変換した排ガス中の水銀を湿式脱硫処理工程で除去する。しかし、燃料中の Cl 含有量によっては水銀の酸化処理する最適温度が変化するため、温度が高すぎたり低すぎたりすることで金属水銀が十分酸化されず、排出されてしまう問題が生じうる。

そこで、本実施の形態では、触媒酸化装置 6 の入口 a のガス温度及び／又は出口 b の金属水銀または塩化水銀濃度によ

り、触媒酸化装置 6 のガス温度を前流に設置した熱交換器 5 に供給する熱媒 A の流量を調節することで最適な温度に制御するものである。

ガス温度を検出して制御する場合、触媒酸化装置 6 入口 a でのガス温度 Y を検出し、温度制御装置 10 にて燃料の種類によって予め設定されている基準温度と比較され、その変化量から流量調整信号 Z が熱媒流量調整弁 11 に送られる。熱媒流量調整弁 11 の調整によって、熱交換器 5 に供給される熱媒量が変化し、熱交換器 5 出口のガス温度は適正な温度に制御される。

このように、図 1 の排ガスの水銀除去装置は、 SO_x 及び水銀を含有する燃焼排ガス中の金属水銀を、固体触媒により反応温度 $300^{\circ}C$ 以下で塩化水銀に酸化する触媒酸化装置 6 と、アルカリ吸収液によって水銀を除去する脱硫吸収塔 7 と、金属水銀を塩化水銀に酸化するときの前記反応温度を制御する温度制御装置 10 等を具備しているため、上述したように熱交換器 5 出口のガス温度を適正な温度に制御でき、もって Cl 含有量の少ない燃料であっても、また塩素化剤 (HCl 等) を添加しなくても金属水銀を安定して塩化水銀に酸化して排ガス中の金属水銀を有効に除去できる。

以下に、水銀濃度を検出して制御する場合について説明する。

触媒入口 a の金属水銀濃度は燃料の種類によって決まるが、触媒出口 b での金属水銀あるいは塩化水銀濃度は金属水銀の酸化率と下記 (2) 式、(3) 式の関係で表される。

$$C_{out} = C_{in}(1 - \eta) \quad \dots (2)$$

$$C'_{out} = C_{in} \cdot \eta \quad \dots (3)$$

C_{in} : 入口Hg濃度

C_{out} : 出口Hg濃度

C'_{out} : 出口HgCl₂濃度

η : 金属水銀の酸化率

そのため、触媒温度と金属水銀の酸化率の関係から、最適温度を求められる。

そこで、本発明の実施形態では、触媒酸化装置6の入口aでのガス温度Y及び触媒酸化装置6の出口bでの金属水銀または塩化水銀濃度Xを検出し、温度制御装置10に送る。温度制御装置10では、金属水銀または塩化水銀濃度Xより水銀酸化率を算出し、燃料の種類によって予め設定した触媒温度と金属水銀の酸化率の関係から、最適温度を算出する。また、ガス温度Yと比較され、その変化量から流量調整信号Zが熱媒流量調整弁11に送られる。熱媒流量調整弁11の調整によって、熱交換器5に供給される熱媒量が変化し、熱交換器5出口のガス温度は適正な温度に制御される。

本発明で対象とする排ガスは、例えば石炭、重質油等の硫黄や水銀を含む燃料を燃焼する火力発電所、工場等のボイラ排ガス、あるいは、金属工場、石油精製所、石油化学工場等の加熱炉排ガスであり、二酸化炭素、酸素、SO_x、ばい塵又は水分を含む排出量の多いものである。

湿式脱硫装置としては、従来の装置が使用できる。湿式脱硫に使用する吸収液としては、炭酸カルシウム、酸化カルシ

ウム、水酸化カルシウム、炭酸ソーダ、苛性ソーダ等の吸収剤の水溶液(アルカリ吸収液)が挙げられる。

本発明における固体触媒としては、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 WO_3 の少なくとも1種類及び/又はゼオライトなどの担体に、Pt、Ru、Rh、Pd、Ir、V、W、Mo、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mnのうち少なくとも1種類(活性種)を担持した触媒が挙げられる。また、前記固体触媒として、ケイ素(Si)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)から選択される少なくとも1種のIV族金属の水酸化物もしくは酸化物及び/又はアルミニウム(Al)の水酸化物もしくは酸化物等の担体に、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)から選択される少なくとも1種のVIII族金属及び硫酸銀もしくは硫酸銀の前駆物質とを含有させ、焼成安定化して得た固体触媒を用いることもできる。

ここで、担体としては、特にチタンを用いるのが好ましく、チタンの複合酸化物を担体として、バナジウム、タングステン又はモリブデンの酸化物のうち少なくとも一種の酸化物を活性金属種として担持させた触媒の活性が良好である。

本発明では、分解触媒の比表面積や固体酸量を増大させるために、複合酸化物化したTi酸化物を用いるのが好ましい。Tiの複合酸化物を形成する金属としては、例えばシリコン(Si)、ジルコニウム(Zr)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)が挙げられる。即ち、TiとSi、TiとZr、TiとAl、TiとWなどの複合酸化物を用いることができ

る。これらいずれの複合酸化物ともに、硫酸塩を形成しにくいため安定な構造を維持することができ、比表面積や固体酸量の増大が可能である。

また、TiとSi+Zr、TiとSi+W、TiとSi+Al、TiとZr+Al、TiとZr+Wなどの三成分系の複合酸化物を用いることができる。

また、複合酸化物の場合における担体組成は、特に限定されるものではないが、例えばチタンが70～95重量部に対して、シリコン(Si)、ジルコニウム(Zr)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)等の酸化物が30～5重量部とするのが好ましい。ここで、この酸化物の範囲を上記のように設定したのは、触媒の固体酸量が最も多くなる(活性が高い)範囲として設定しており、上記範囲を外れると十分な固体酸量が得られないからである。

複合酸化物を形成する場合の元素の原料は、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等のいずれの金属塩でもよく、水溶液にした状態でアンモニアや炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液を滴下して共沈させる。また、金属アルコキシド原料を各々使用して、加水分解等により複合水酸化物を得ることができる。共沈や加水分解等により形成した複合水酸化物ケーキは洗浄後、乾燥させた上で200～650℃の範囲で焼成することにより、複合酸化物が得られる。ここで、焼成温度を上記のように設定したのは、焼成温度が200℃未満では金属塩を酸化物の状態にとどめることができず、650℃を超えると粒子同士がくっつき合い触媒の表面積が少なくなるからである。

本発明の触媒では、上記複合酸化物を担体にして、Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Mnのうち少なくとも1種以上担持して用いる。上記酸化物はいずれも酸化能力を有し、金属を塩化水銀に酸化することができる。また、いずれの酸化物とも硫黄化合物や重金属に対する耐久性に優れている特徴を有する。

本発明に係る触媒組成物の成分及び組成比は特に限定されるものではないが、代表例として一種の酸化物又は複合酸化物からなる担体100重量部に対して、触媒成分が五酸化バナジウム等の一成分系では1～20重量部が好ましい。同様に、二成分系では五酸化バナジウムが1～10重量部と三酸化タングステンが2～25重量部の配合、五酸化バナジウムが1～10重量部と三酸化モリブデンが2～25重量部の配合が好ましい。同様に、三成分系では五酸化バナジウムが1～10重量部と三酸化タングステンが1～20重量部と三酸化モリブデンが1～20重量部の配合が好ましい。

ここで、担持金属は担持量が多いほど活性が高くなるが、多すぎると副反応等（例えば、 $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ への酸化反応）の望ましくない反応を促進する可能性があるため、上述した範囲に設定することが好ましい。ちなみに、 SO_3 は機器の腐食を引き起こす等の問題がある。なお、上記金属酸化物は単独で使用することもできるし、これに無機物等を添加したり、基材に担持して使用することもできる。

また、本発明で使用する固体触媒として、ケイ素、チタン、ジルコニウムから選択される少なくとも1種のIV族金属の

水酸化物もしくは酸化物及び／又はアルミニウムの水酸化物もしくは酸化物からなる担体に、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金から選択される少なくとも1種のVIII族金属及び硫酸根もしくは硫酸銀の前駆物質とを含有させ、焼成安定化して得た触媒を用いることができる

触媒酸化装置に使用される触媒は、ペレット状、板状、円筒状、コルゲート状、ハニカム状等の一体成型された任意の形状とすればよい。なお、ガスとの接触面積を大とすることが好ましいことは当然であるが、粉体状触媒の充填密度の程度によっては排ガスの流動背圧が上がり好ましくない。この対策としては通常は粉体をその比表面積を過度に低下させることなく所定の密度に圧縮して得た、例えばハニカム状の成型体を使用するのが好ましい。

本発明における水銀除去効果を確認するため、以下の実験を行ったが、本発明はこれら実施例の記載によって何ら限定されるものではない。

次に、下記ハニカム触媒1～5を作る方法について説明する。

[ハニカム触媒1, 2の調製]

まず、硫酸チタニル($TiSO_4$)水溶液及びコロイダルシリカ水溶液を、重量比で $TiO_2 : SiO_2 = 90 : 10$ になるように混合し、この混合水溶液を $70^\circ C$ に加熱した。つづいて、加熱した混合水溶液に、アンモニア水溶液を $pH = 7$ になるまで滴下して共沈物スラリーを形成させた。次に、このスラリーを $70^\circ C$ で2時間攪拌・熟成した後、濾過・洗

浄を行い、ケーキ物を得た。次いで、上記ケーキ物を100℃で乾燥し、さらに500℃で5時間焼成を行い、 TiO_2 ： SiO_2 複合酸化物を得た。この複合酸化物を複合酸化物1とする。

複合酸化物1の100重量部に対して、メタバナジン酸アンモニウムを V_2O_5 が5重量部となるようにメチルアミン水溶液に溶解させ、粉末上の上記酸化物上に滴下し混練・乾燥を繰り返して V_2O_5 を担持した。このサンプルを500℃、5時間焼成し、粉末触媒1を得た。

複合酸化物1の100重量部に対して、パラタングステン酸アンモニウムとメタバナジウム酸アンモニウムを各々 WO_3 は8重量部、 V_2O_5 は5重量部となるようにメチルアミン水溶液に溶解させ、粉末状の上記複合酸化物上に滴下し混練・乾燥を繰り返して WO_3 及び V_2O_5 を担持した。このサンプルを500℃、5時間焼成し、粉末触媒2を得た。

上記粉末触媒1及び2の100重量部に対して、バインダーとしてグラスファイバーを3重量部、カオリンを3重量部、さらに有機可塑剤として酢酸セルロースを3重量部及びアンモニア水を添加して混練した。この混練物を押し出し成形し、5.0mmピッチ(壁厚1.0mm)の一体型ハニカム成形物を得た。この成形物を乾燥させ、500℃、5時間焼成して有機可塑剤を除去することにより、ハニカム触媒1及び2を得た。

[ハニカム触媒3の調製]

ハニカム触媒1, 2の調製方法において、コロイダルシリ

カの代わりにオキシ塩化ジルコニウムを重量比で $TiO_2 : ZrO_2 = 90 : 10$ の割合で添加し、上記複合酸化物 1 と同様な方法で複合酸化物 2 を得た。複合酸化物 2 を用いてハニカム触媒 1, 2 と同様な方法によって、粉末触媒 3 を得て、さらにハニカム触媒 1, 2 の調製と同様な方法でハニカム触媒 3 を得た。

[ハニカム触媒 4 の調製]

$Zr(OH)_4$ 粉末を硫酸ニッケル水溶液(担体 100 重量部に対し、ニッケル金属に換算して 5 重量部となるような濃度)に含浸し、 $600^\circ C$ で 3 時間焼成して粉末触媒 4 を得た。ハニカム触媒 1, 2 と同様な方法によって、ハニカム触媒 4 を得た。

[ハニカム触媒 5 の調製]

TiO_2 粉末を塩化白金酸水溶液(担体 100 重量部に対し、Pt に換算して 0.5 重量部となるような濃度)に含浸し、 $500^\circ C$ で 3 時間焼成後、 $300^\circ C$ で 1 時間水素還元を行い、粉末触媒 5 を得た。ハニカム触媒 1 の調製と同様な方法によって、ハニカム触媒 5 を得た。

以下、本発明の実施例について説明する。

(実施例 1)

図 2 の排ガスの水銀除去装置を用いて、3 種の触媒について水銀の酸化率及び吸収瓶での水銀除去率を評価する試験を行った。本実施例 1 の装置では、 N_2 ガスに CO_2, O_2, H_2O 及び HCl を添加し、金属水銀の蒸気を混合して模擬ガス 11 を調整した。

模擬ガス 11 は触媒酸化装置 6 を備えたリアクタ 12 に通し、電気ヒータ 13 で触媒温度を制御した。触媒酸化装置 6 の出口のガスは一部を、吸収瓶 14 に通した。

試験条件としては、ガス量が 90 l (リットル) N/h (w)、触媒 SV が 3000 h^{-1} 、触媒温度が 120°C 、水銀濃度が $20 \mu\text{g/m}^3 \text{ N}$ 、HCl 濃度が 1 ppm であった。試験条件の一覧を下記表 1 に示す。

表 1

ガス量	90 l N/h
H_2O	7%
CO_2	12%
O_2	5%
N_2	B a l a n c e
HCl	1 ppm
Hg	$20 \mu\text{g/m}^3 \text{ N}$
P	常圧
温度	120°C
SV	3000 h^{-1}
触媒	① $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ② $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 / \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ③ $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 / \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$
液組成	$20 \text{ wt} \% \text{ CaSO}_4, 0.2 \text{ M CaCO}_3$
吸収液温度	50°C

この間、触媒の入口ガス a、出口ガス b をサンプリングし、水銀濃度を測定した。ここで出口ガス b では塩化水銀濃度を測定し、下記 (4) 式より触媒での酸化率を求めた。

水銀酸化率 (%) = 触媒出口 HgCl₂ 濃度 / 触媒入口 Hg 濃度 × 100 … (4)

また、吸収瓶出口ガス c もサンプリングし、吸収瓶での水銀除去率を下記 (5) 式より求めた。

$$\text{水銀除去率(-)} = (\text{触媒入口 H g 濃度} - \text{吸収瓶出口 H g 濃度}) / \text{触媒入口 H g 濃度} \times 100 \quad \dots (5)$$

この結果、ハニカム触媒 1、2、3 における水銀酸化率はそれぞれ 90%、94%、92% であり、いずれの触媒も高い水銀酸化性能を示すことが確認された。また、吸収瓶 14 での除去率はハニカム触媒 1、2、3 を用いた条件に対し、それぞれ 92%、95%、94% と高い水銀除去性能を示すことが確認された。よって、比較的低温下で低 HCl 濃度の条件においても水銀除去システムが有効であることが明らかになった。

(実施例 2)

実施例 1 と同様の条件にて、図 2 の装置を用いて更に低温下 (90℃) で別の触媒 2 種について水銀の酸化率及び吸収瓶での水銀除去率を評価する実験を行った。試験条件一覧を下記表 2 に示す。

表 2

ガス量	90 l N / h
H ₂ O	8 %
CO ₂	14 %
O ₂	4 %
N ₂	B a l a n c e
HCl	2 ppm
Hg	20 μg / m ³ N
P	常圧
温度	90 °C
SV	1500 h ⁻¹
触媒	④ NiSO ₄ / TiO ₂ ⑤ Pt / TiO ₂
液組成	20 wt % CaSO ₄ , 0.2 M CaCO ₃
吸収液温度	50 °C

この結果、ハニカム触媒 4、5 における水銀酸化率はそれぞれ 88 %、85 % と十分に高い水銀酸化性能を示すことが確認された。また、吸収瓶での水銀除去率はハニカム触媒 4、5 に対し、それぞれ 90 %、88 % と十分に高い水銀除去性能を示すことが確認された。

(実施例 3)

図 4 に示す排ガスの水銀除去装置を用いて 3 種の触媒について水銀の酸化率及び脱硫吸収塔での水銀除去率を評価する実験を行った。試験条件一覧を下記表 3 に示す。

表 3

ガス量	200 m ³ N / h
H ₂ O	8 %
CO ₂	14 %
O ₂	4 %
N ₂	B a l a n c e
SO ₂	500 p p m
HCl	5 p p m
Hg	10 μ g / m ³ N
P	常圧
温度	120 °C
SV	3000 h ⁻¹
触媒	① V ₂ O ₅ / TiO ₂ - SiO ₂ ② V ₂ O ₅ - WO ₃ / TiO ₂ - SiO ₂ ③ V ₂ O ₅ - WO ₃ / TiO ₂ - ZrO ₂
液組成	0.5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 20 wt % CaSO ₄

まず、図4の装置について要部のみ説明し、図1と同部材は同符号を付して説明を省略する。図中の符番21は、空気Aと微分炭Bが連続的に供給されて燃焼され、燃焼排ガスが生じさせる燃焼炉を示す。この燃焼炉21には、空気予熱器22、電気集塵機23、冷却器24、触媒酸化装置6、脱硫酸吸収塔7、熱交換器26及び煙突9が順次接続されている。前記触媒酸化装置6の上下には、排ガス温度を制御するための電気ヒータ27が配置されている。前記冷却器24には、流量調節弁28を介装した配管29を経て冷却水が供給される。

燃焼炉21に空気Aと微粉炭Bを連続的に供給して燃焼させ、燃焼排ガスを生じさせた。その結果、燃焼排ガス中の水銀濃度は数 μ g / m³ Nと低いため、空気予熱器22の前流

に水銀蒸気Cを添加し、約 $10\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ とした。燃焼排ガスは、空気予熱器22、電気集塵機23、冷却水Eを供給された冷却器24を経て約 120°C のガスとして触媒酸化装置6に供給される。なお、電気ヒータ27は排ガス温度が放熱等で低下しないよう 120°C に制御した。触媒を経由した排ガスは石灰石Dを添加した吸収液スラリーを循環させた脱硫吸収塔7に供給され、排ガス中 SO_2 及び HgCl_2 を除去される。脱硫吸収塔7で浄化された排ガスは熱交換器26を経由して煙突9より排出される。

この間、触媒酸化装置6の入口a、出口bの水銀濃度を測定した。ここで出口bでは塩化水銀濃度を測定して触媒での酸化率を求めた。また、脱硫吸収塔7の出口cの水銀濃度を測定して脱硫吸収塔7での水銀除去率を求めた。

この結果、ハニカム触媒1、2、3における水銀酸化率はそれぞれ92%、95%、94%であり、いずれの触媒も高い水銀酸化性能を示すことが確認された。また、吸収瓶での除去率は触媒1、2、3を用いた条件に対し、それぞれ94%、96%、95%と高い水銀除去性能を示すことが確認された。よって、燃焼排ガスにおいても水銀除去システムとして有効であることが明らかになった。

(実施例4)

ハニカム触媒1を用い、図4の装置で実施例3と同じ条件にて触媒温度の制御を行い、水銀酸化性能の安定性について評価した。触媒入口aで排ガス温度Xを検出し、温度制御装置10に送られると基準温度との偏差をもとに流量調整信号

Zが冷却水Eの流量調整弁28に送られ、流量を調節することによって触媒入口ガス温度を制御した。この結果、ガス温度 120 ± 5 ℃で制御したとき、水銀の酸化率は 92 ± 1 %以内に制御可能であることを確認した。

また、同様に触媒出口bでの金属水銀濃度Yを検出し、同様に触媒入口ガス温度を制御した。この結果、ガス温度 120 ± 5 ℃で制御したとき、水銀の酸化率は 92 ± 1 %以内に制御可能であることを確認した。

よって、触媒温度制御によって安定した水銀酸化性能を保持できることが明らかとなった。

請 求 の 範 囲

1. 固体触媒により金属水銀を塩化水銀に酸化する触媒酸化装置と、アルカリ吸収液によって水銀を除去する湿式脱硫装置と、金属水銀を塩化水銀に酸化するときの反応温度を制御する温度制御装置とを備えた水銀除去装置を用いて、SO_x及び水銀を含有する燃焼排ガス中の水銀を除去する方法であり、

金属水銀を固体触媒により反応温度300℃以下で塩化水銀に酸化した後、アルカリ吸収液によって水銀を除去することを特徴とする排ガスの水銀除去方法。

2. 燃焼排ガスと固体触媒の反応温度を60～200℃に制御することを特徴とする請求項1記載の排ガスの水銀除去方法。

3. 前記触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度及び／又は触媒酸化装置出口の燃焼排ガス中の金属水銀もしくは塩化水銀濃度を測定し、この測定値に基づいて前記温度制御装置で触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度を制御することを特徴とする請求項1記載の排ガスの水銀除去方法。

4. 前記触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度及び／又は触媒酸化装置出口の燃焼排ガス中の金属水銀もしくは塩化水銀濃度を測定し、この測定値に基づいて前記温度制御装置で触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度を制御することを特徴とする請求項2記載の排ガスの水銀除去方法。

5. ヒータあるいはスチームによる加熱手段とクーラによる冷却手段の少なくともいずれかの温度制御手段を備え、前

記触媒酸化装置の入口の燃焼排ガス温度を制御することを特徴とする請求項 1 記載の排ガスの水銀除去方法。

6. ヒータあるいはスチームによる加熱手段とクーラによる冷却手段の少なくともいずれかの温度制御手段を備え、前記触媒酸化装置の入口の燃焼排ガス温度を制御することを特徴とする請求項 2 記載の排ガスの水銀除去方法。

7. ヒータあるいはスチームによる加熱手段とクーラによる冷却手段の少なくともいずれかの温度制御手段を備え、前記触媒酸化装置の入口の燃焼排ガス温度を制御することを特徴とする請求項 3 記載の排ガスの水銀除去方法。

8. ヒータあるいはスチームによる加熱手段とクーラによる冷却手段の少なくともいずれかの温度制御手段を備え、前記触媒酸化装置の入口の燃焼排ガス温度を制御することを特徴とする請求項 4 記載の排ガスの水銀除去方法。

9. ガスヒータによる熱交換手段を用いて触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度を制御することを特徴とする請求項 1 記載の排ガスの水銀除去方法。

10. ガスヒータによる熱交換手段を用いて触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度を制御することを特徴とする請求項 2 記載の排ガスの水銀除去方法。

11. ガスヒータによる熱交換手段を用いて触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度を制御することを特徴とする請求項 3 記載の排ガスの水銀除去方法。

12. ガスヒータによる熱交換手段を用いて触媒酸化装置入口の燃焼排ガス温度を制御することを特徴とする請求項 4 記

載の排ガスの水銀除去方法。

13. TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , WO_3 の少なくとも1種類及び／又はゼオライトである担体に、Pt, Ru, Rh, Rd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Mnのうち少なくとも1種類である活性種を担持した固体触媒を用いることを特徴とする請求項1記載の排ガスの水銀除去方法。

14. ケイ素、チタン、ジルコニウムから選択される少なくとも1種のIV金属の水酸化物もしくは酸化物及び／又はアルミニウムの水酸化物もしくは酸化物である担体に、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金から選択される少なくとも1種のVIII族金属及び硫酸銀もしくは硫酸銀の前駆物質とを含有させ、焼成安定化して得た固体触媒を用いることを特徴とする請求項1記載の排ガスの水銀除去方法。

15. SO_x 及び水銀を含有する燃焼排ガス中の金属水銀を、固体触媒により反応温度300℃以下で塩化水銀に酸化する触媒酸化装置と、アルカリ吸収液によって水銀を除去する湿式脱硫装置と、金属水銀を塩化水銀に酸化するときの前記反応温度を制御する温度制御装置とを具備したことを特徴とする排ガスの水銀除去装置。

16. 前記触媒酸化装置の上流にヒータあるいはスチームによる加熱手段とクーラによる冷却手段の少なくともいずれか一方を備えていることを特徴とする請求項15記載の排ガスの水銀除去装置。

17. 前記触媒酸化装置の上流にガスヒータによる熱交換手

段を備えていることを特徴とする請求項 1 5 記載の排ガスの水銀除去装置。

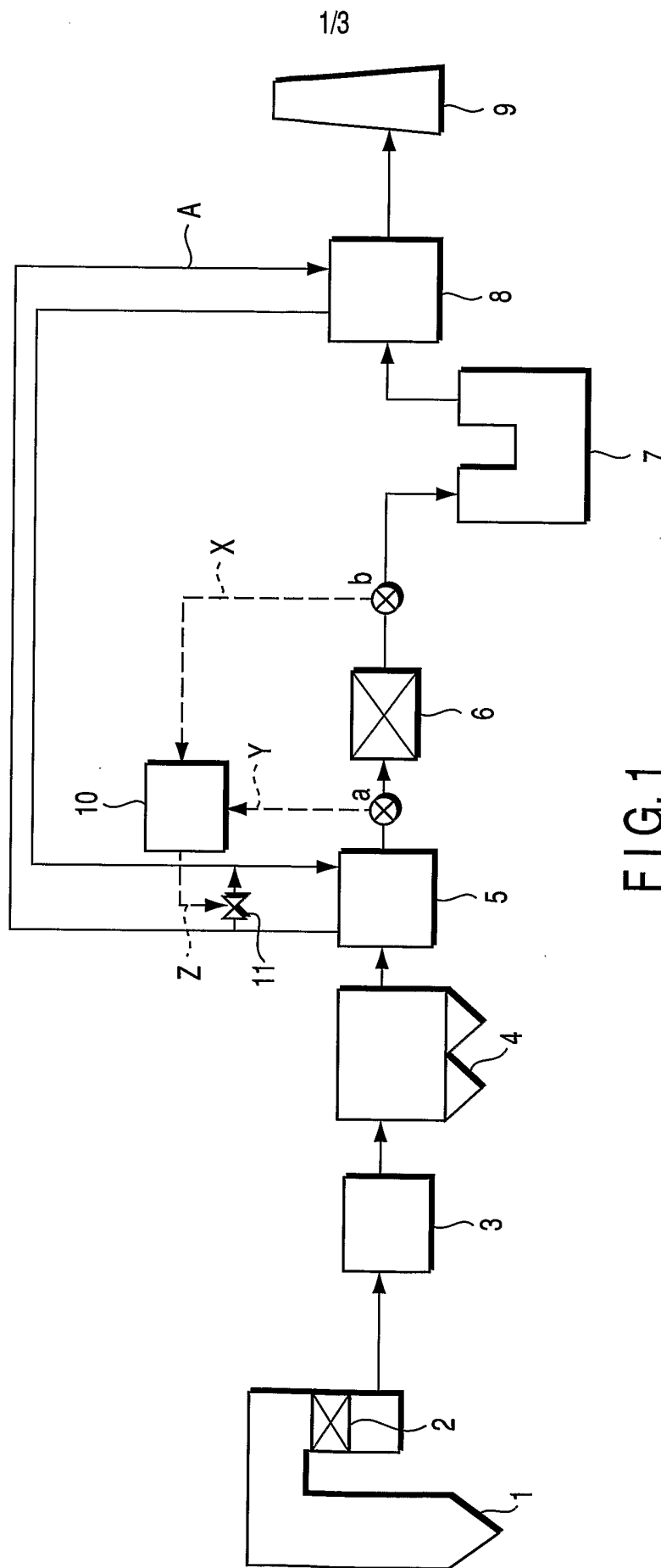


FIG. 1

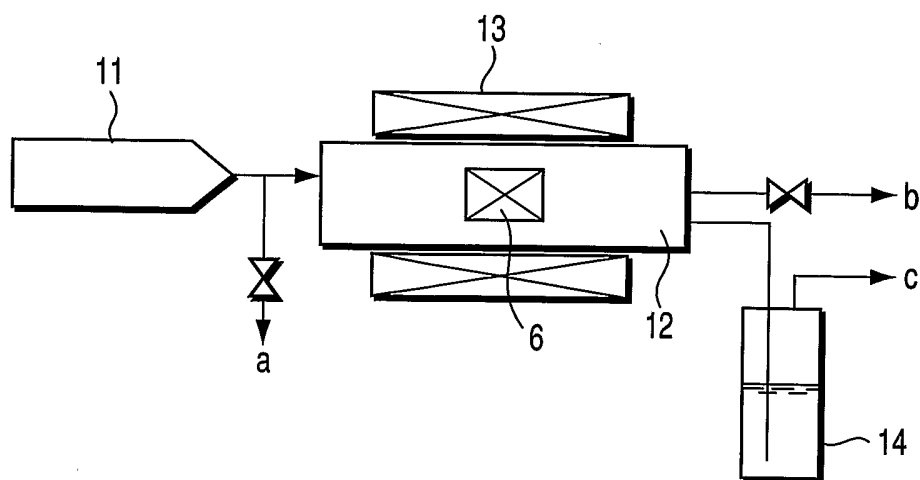


FIG. 2

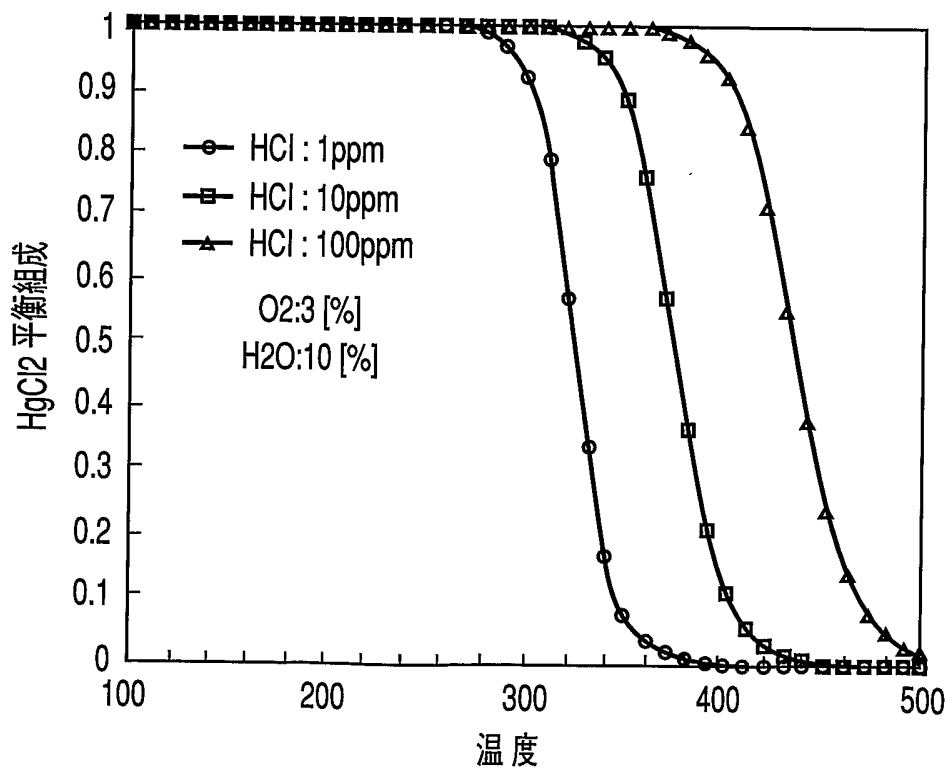


FIG. 3

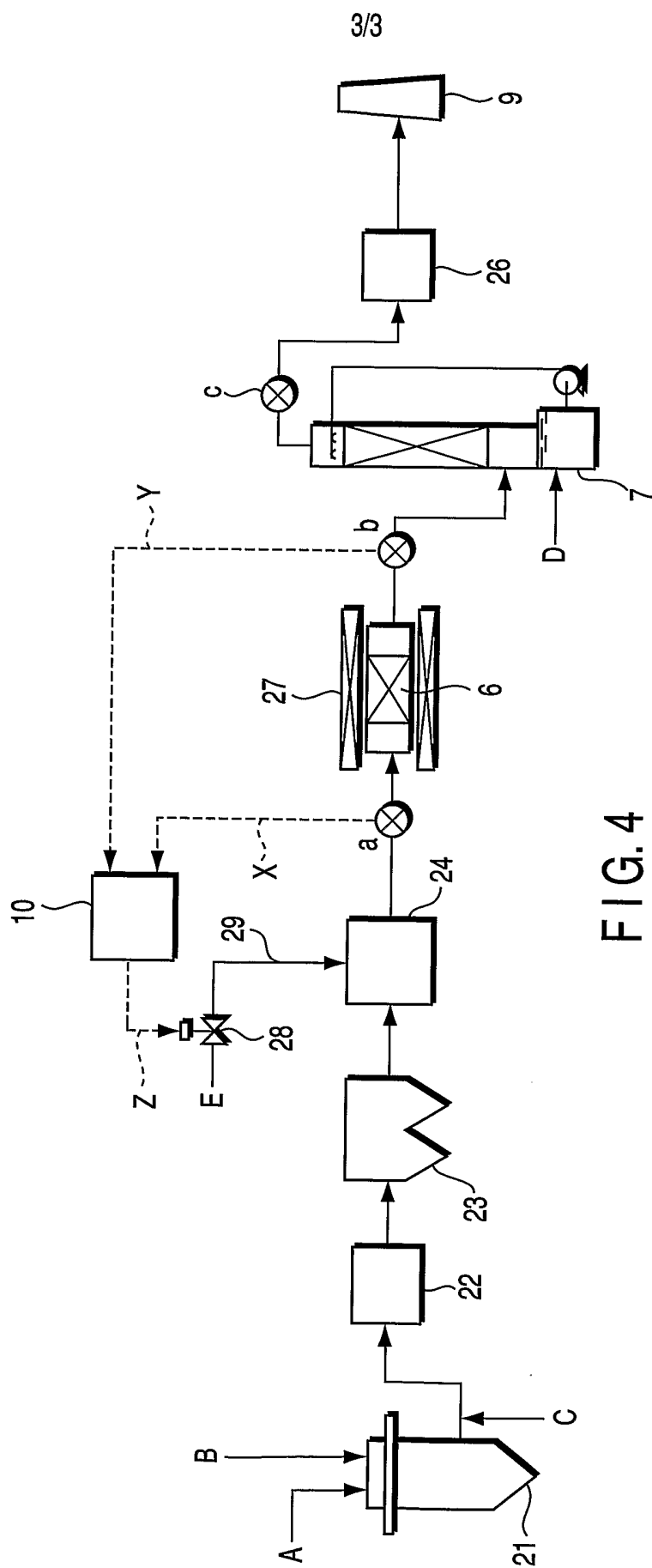


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D53/86, B01J23/22, B01J23/30, B01J27/053, B01J23/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94, B01D53/34,
B01D53/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS (SUIGIN* [ENKASUIGIN+ENKADAIICHISUIGIN+ENKADAINISUIGIN] *SHOKUBAI* [JOKYO+SHORI]) (in Japanese),

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 860197 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 August, 1998 (26.08.98), Claims 1, 3, 4; column 4, lines 28 to 31 Claim 3 & JP 10-230137 A Claims 1, 3, 4; Par. No. [0021]	1-13, 15-17 14
Y	JP 5-115750 A (Kawasaki Steel Corp.), 14 May, 1993 (14.05.93), Par. Nos. [0004], [0014] to [0016] (Family: none)	1-13, 15-17
A	JP 2000-197811 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 18 July, 2000 (18.07.00), Claims 1 to 8 (Family: none)	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 October, 2002 (30.10.02)Date of mailing of the international search report
12 November, 2002 (12.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08121

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Electronic data base consulted during the international search
(name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L([B01D53/86 or B01D53/64 or B01D53/36 or B01D53/34]
and mercury and [mercury(W)chloride or mercuric(W)chloride
or mercurous(W)chloride])

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁷ B01D53/86, B01J23/22, B01J23/30,
B01J27/053, B01J23/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94
B01D53/34, B01D53/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS (水銀*[塩化水銀+塩化第一水銀+塩化第二水銀]*触媒*[除去+処理]),
WPI/L ([B01D53/86 or B01D53/64 or B01D53/36 or B01D53/34] and mercury and
[mercury(W)chloride or mercuric(W)chloride or mercurous(W)chloride])

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 860197 A1 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 1998. 08. 26, 請求項1, 請求項3, 請求項4, 第4欄第28行-第31行	1-13, 15-17
A	請求項3 & JP 10-230137 A, 請求項1, 請求項3, 請求項4, 【0021】	14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 10. 02

国際調査報告の発送日

12.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
井上 雅博



4G 3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-115750 A (川崎製鉄株式会社) 1993.05.14, 【0004】, 【0014】-【0016】 (ファミリーなし)	1-13, 15-17
A	JP 2000-197811 A (川崎重工業株式会社) 2000.07.18, 請求項1-8 (ファミリーなし)	1-17