



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201731581 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：106106263

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 24 日

(51) Int. Cl. :

B01D53/56 (2006.01)**B01D53/80 (2006.01)****B01D53/82 (2006.01)****B01D53/04 (2006.01)****B01J20/04 (2006.01)**

(30) 優先權：2016/03/07

歐洲專利局

16 158 979.1

2016/03/14

美國

62/307,603

(71) 申請人：歐米亞國際公司 (瑞士) OMYA INTERNATIONAL AG (CH)

瑞士

(72) 發明人：拉波特 克里斯多福 LAPORTE, CHRISTOPHE (CH)；福瑞 丹尼爾 FREY,

DANIEL (CH)；黑特曼 凱 麥克斯 HETTMANN, KAI MAX (DE)；倫奇 山

繆 RENTSCH, SAMUEL (CH)；吉紹 戴特列夫 GYSAU, DETLEF (CH)；甘納

派翠克 A C GANE, PATRICK A. C. (GB)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 70 頁

(54) 名稱

用於吸收 NO_x 之包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及／或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料

A PARTICULATE EARTH ALKALI CARBONATE-COMPRISING MATERIAL AND/OR

PARTICULATE EARTH ALKALI PHOSPHATE-COMPRISING MATERIAL FOR NO_x UPTAKE

(57) 摘要

本發明係關於使用至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及／或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料吸收氣態介質及／或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法以及包含該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及／或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的吸附材料。

The present invention relates to a process for taking up one or more nitrogen oxide(s) from a gaseous and/or aerosol or liquid medium using at least one particulate earth alkali carbonate-comprising material and/or at least one particulate earth alkali phosphate-comprising material as well as an adsorbing material comprising said at least one particulate earth alkali carbonate-comprising material and/or at least one particulate earth alkali phosphate-comprising material.

指定代表圖：

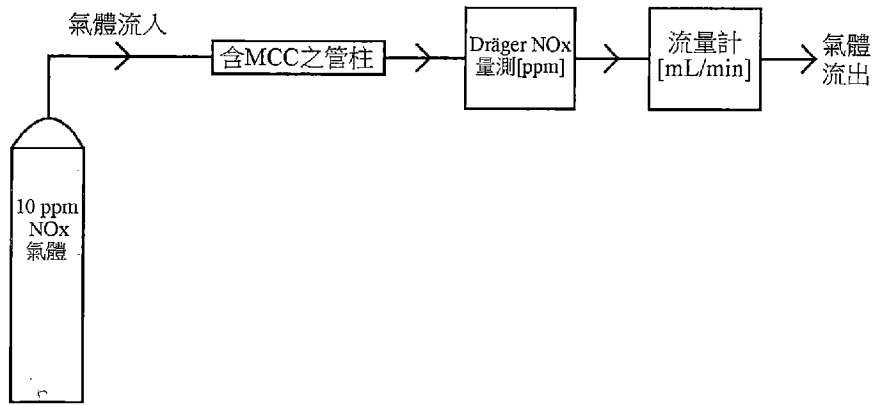


圖1

發明摘要

※ 申請案號：106106263

※ 申請日：106/02/24

※IPC 分類：

B01D 53/56 (2006.01)**B01D 53/80** (2006.01)**B01D 53/82** (2006.01)**B01D 53/04** (2006.01)**B01J 20/04** (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於吸收 NO_x 之包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽的材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽的材料

A PARTICULATE EARTH ALKALI CARBONATE-COMPRISING MATERIAL AND/OR PARTICULATE EARTH ALKALI PHOSPHATE-COMPRISING MATERIAL FOR NO_x UPTAKE

【中文】

本發明係關於使用至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法以及包含該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的吸附材料。

【英文】

The present invention relates to a process for taking up one or more nitrogen oxide(s) from a gaseous and/or aerosol or liquid medium using at least one particulate earth alkali carbonate-comprising material and/or at least one particulate earth alkali phosphate-comprising material as well as an adsorbing material comprising said at least one particulate earth alkali carbonate-comprising material and/or at least one particulate earth alkali phosphate-comprising material.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於吸收 NO_x 之包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽的材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽的材料

A PARTICULATE EARTH ALKALI CARBONATE-COMPRISING MATERIAL AND/OR PARTICULATE EARTH ALKALI PHOSPHATE-COMPRISING MATERIAL FOR NO_x UPTAKE

【0001】 本發明係關於使用至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法以及包括該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的吸附材料。

【0002】 在過去三十年裏，氣態介質、氣溶膠介質及液體介質，諸如空氣、水及土壤的污染已經成為重大環境問題，尤其是在城市區域中。污染物，諸如氮氧化物 (NO_x) 造成城市空氣質量問題，例如光化學煙霧，且被認為會不利地影響人類以及動物及植物的健康。此等污染物典型地自諸如熱電廠及機動車輛之燃燒過程及/或諸如工廠之製造過程排放於環境中。

【0003】 另外，由於對流層臭氧主要由氮氧化物 (NO_x) 與易揮發有機化合物在日光及一氧化碳存在下於大氣中反應而形成，故該等污染物又稱為臭氧前驅物。此外，此類反應可能產生包含過氧乙醯硝酸酯(peroxyacetyl

nitrate, PAN) 之光化學煙霧，尤其在夏季期間，以及酸雨。兒童、患有肺病（諸如哮喘）的人及在室外工作或鍛煉的人易受光化學煙霧的不良影響，諸如破壞肺組織及減弱肺功能。

【0004】 在此項技術中，已經進行若干嘗試以降低環境中諸如氮氧化物（NO_x）之污染物的濃度。

【0005】 舉例而言，WO 2006/000565 中描述了一種對諸如 NO_x 之空氣污染物具有光催化活性的建築材料，其中該光催化活性由以物理方式與水泥混合之 TiO₂ 奈米粒子的存在引起。US 6,136,186 中描述一種用於氧化氣體或水中之有機污染物的光催化反應器，其中該光催化劑為在多孔表面上形成的最終摻雜有另一金屬催化劑之含 TiO₂ 或二元 TiO₂ 之多孔層或表面。EP 1 559 753 係關於含有呈銳鈦礦形式之 TiO₂ 的光催化性矽酸鉀塗料。該塗料經設計用於住宅及公共建築物以提供抗污染物、自清潔特性。

【0006】 此項技術中已知使用碳酸鈣化合物進行例如工業廢水處理。舉例而言，JP-A-H07-223813 提及在表面上具有多個孔的適用作助濾劑之多孔碳酸鈣化合物。

【0007】 然而，此項技術中仍需要用於降低氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中氮氧化物之濃度的方法，該等方法提供改良的吸附環境中之氮氧化物（NO_x）之能力並具有增加之效率。

【0008】 因此，本發明之一目的係提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物的方法。另一目的亦可見於提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物以有效地降低氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中氮氧化物之量的方法。又一目的可

見於提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物的方法以替代或減少基於 TiO_2 之材料之使用。另一目的可見於提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物的方法，實現該方法及相應設施之低總體能量消耗。又一目的可見於在提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物的方法，使此類方法之效率增加，尤其關於時間及化學物質之消耗方面。

【0009】 一或多種前述及其他問題係藉由如本文在獨立申請專利範圍中所定義之主題來解決。本發明之有利具體實例定義於對應申請專利範圍子項中。

【0010】 根據本申請案之一態樣，提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法。該方法包括以下步驟，更佳由以下步驟組成：

- a) 提供包含氮氧化物之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質，
- b) 提供藉由 BET 氮氣法所量測的 BET 比表面積在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，及
- c) 使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料按任何次序接觸，以將該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之該一或多種氮氧化物之至少一部分吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/

或孔中，及

d) 視情況在步驟 c)之前及/或期間及/或之後，提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料並使該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。

【0011】 應理解，出於本發明之目的，以下術語具有以下含義：

【0012】 術語「吸收 (taking up/uptake)」在本發明之含義中係指（但不限於）以物理方式及/或以化學方式將一或多種氮氧化物吸附、撿取及/或結合至包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中，以使得該包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面及/或孔至少部分與該一或多種氮氧化物或其反應產物接觸。

【0013】 術語「氮氧化物」係指包含氮氧化物或可由氮氧化物與水（例如空氣濕氣）反應獲得的化合物。因此，術語氮氧化物較佳包含選自包含以下之群的化合物： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。

【0014】 在本發明之含義中，術語「氣態介質」係指以氣態或蒸氣狀態存在，尤其在 -10°C 至 100°C 溫度範圍中以氣態或蒸氣狀態存在之介質。

【0015】 在本發明之含義中，術語「氣溶膠」係指在空氣或諸如霧、粒狀空氣污染物及煙塵之另一氣體中包含精細固體粒子及/或液滴之膠體的介質。尤其在 -10°C 至 100°C 溫度範圍中。

【0016】 在本發明之含義中，術語「液體介質」係指以液態存在，尤

其在-10°C至 50°C溫度範圍中以液態存在的介質。

【0017】 在包含鹼土金屬碳酸鹽之材料及包含鹼土金屬磷酸鹽之材料中，術語「鹼土金屬」在本發明之含義中係指鹼土金屬之二價陽離子，如鎂離子、鈣離子、鋇離子或其混合物，較佳為鎂離子、鈣離子或其混合物，最佳為鈣離子。

【0018】 術語「包含鹼土金屬碳酸鹽之材料」係指以包含鹼土金屬碳酸鹽之材料之總乾重計，包含至少 40.0 wt%之鹼土金屬碳酸鹽之材料。較佳地，以包含鹼土金屬碳酸鹽之材料之總乾重計，該材料包含至少 60.0 wt%且更佳至少 80.0 wt%，最佳 90 wt%至 100 wt%之鹼土金屬碳酸鹽。

【0019】 術語「包含鹼土金屬磷酸鹽之材料」係指以包含鹼土金屬磷酸鹽之材料之總乾重計，包含 8.0 wt%至 100 wt%之鹼土金屬磷酸鹽之材料。較佳地，以包含鹼土金屬磷酸鹽之材料之總乾重計，該材料包含 20.0 wt%至 80.0 wt%且更佳 25.0 wt%至 60.0 wt%之鹼土金屬磷酸鹽。

【0020】 在本發明之含義中，粒狀材料之「BET 比表面積 (specific surface area, SSA)」定義為該粒狀材料之表面積除以該粒狀材料之質量。如本文所使用，比表面積係使用 BET 等溫線(ISO 9277:2010)，藉由氮氣吸附量測且以 m^2/g 為單位。

【0021】 術語「包含碳酸鈣之材料」係指以包含碳酸鈣之材料之總乾重計，包含至少 40.0 wt%之碳酸鈣的材料。較佳地，以包含碳酸鈣之材料之總乾重計，該材料包含至少 60.0 wt%且更佳至少 80.0 wt%，最佳 90 wt%至 100 wt%的碳酸鈣。在一較佳具體實例中，包含碳酸鈣之材料為天然研磨碳酸鈣 (natural ground calcium carbonate, NGCC) 及/或沈澱碳酸鈣 (precipitated

calcium carbonate, PCC)。

【0022】 術語「乾燥」粒狀材料係指 10 g 材料已經在烘箱中於 150 °C 下加熱直至質量恆定至少 1 小時的材料。質量損失表示為以初始材料質量計之損失的 wt%。此質量損失歸因於材料濕度。

【0023】 在本發明說明書及申請專利範圍中使用術語「包含 (comprising)」的情況下，其不排除具有主要或次要功能意義之其他未指明之要素。出於本發明之目的，術語「由……組成 (consisting of)」視為術語「包含 (comprising of)」之較佳具體實例。若在下文中將一群組定義為包含至少某一數目之具體實例，則此亦理解為揭示較佳僅由此等具體實例組成之群組。

【0024】 不論何時使用術語「包括 (including)」或「具有 (having)」，此等術語均意圖等同於如上文所定義之「包含 (comprising)」。

【0025】 除非另外明確規定，否則當提及單數名詞使用不定冠詞或定冠詞，例如「一 (a/an)」或「該 (the)」時，此包括該名詞之複數。

【0026】 如「可獲得 (obtainable)」或「可定義 (definable)」及「獲得 (obtain)」或「定義 (define)」之類術語可互換使用。此例如意謂，除非上下文另外明確規定，否則術語「獲得」不意圖指例如具體實例必須藉由例如遵照術語「獲得」之步驟順序獲得，即使術語「獲得」或「定義」始終包括之此類限制性理解作為較佳具體實例。

【0027】 根據本發明的另一態樣，提供藉由用於吸收如本文所定義之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物之方法獲得的包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料。

【0028】 根據本發明之另一態樣，提供包含如本文所定義的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的吸附材料。

【0029】 根據本發明之又另一態樣，提供如本文所定義的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的用途。較佳地，該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質包含一或多種氮氧化物，其選自包含以下之群： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。在一個具體實例中，該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料呈粉末、顆粒狀粉末、懸浮液（諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液）、管柱、筒柱、塗料、塗層、過濾材料、金屬筐（較佳為緊鄰於高速公路或廢物焚化廠置放之金屬筐）、建築材料、與不同於該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之固體材料的混合物形式及類似形式。

【0030】 根據本發明方法之一個具體實例，步驟 a)之介質為選自包含以下之群的氣態介質及/或氣溶膠：空氣、環境空氣、排放煙氣、工廠煙氣、家庭煙氣、工業煙氣、交通工具排氣、霧、煙塵及其混合物，或步驟 a)之介質為選自包含以下之群的液體介質：雨水、飲用水、工業廢水、城市廢

水、農業廢水及其混合物。

【0031】 根據本發明方法之另一具體實例，氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質包含一或多種氮氧化物，其選自包含以下之群： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。

【0032】 根據本發明方法之又一具體實例，以氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質之總體積計，該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質包含總量為至多 1500 ppm，較佳至多 700 ppm 且更佳總量在 1 ppm 至 600 ppm 範圍內的一或多種氮氧化物。

【0033】 根據本發明方法之一個具體實例，步驟 b)的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料及/或步驟 d)的至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料係以粉末、顆粒狀粉末、懸浮液（諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液）、管柱、筒柱、塗料、塗層、過濾材料、金屬筐（較佳為緊鄰於高速公路或廢物焚化廠置放之金屬筐）、建築材料、與不同於該步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料及/或該步驟 d)之至少一種粒狀碳酸鈣材料之固體材料的混合物、雲母、黏土、滑石形式及類似形式提供。

【0034】 根據本發明方法之另一具體實例，步驟 b)的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料為表面改質碳酸鈣，或表面改質碳酸鈣與磷灰石、碳酸鎂、水菱鎂礦及/或白雲石之混合物。

【0035】 根據本發明方法之又一具體實例，步驟 d)之至少一種包含粒

狀碳酸鈣之材料為至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC)，及/或至少一種沈澱碳酸鈣 (PCC)，其具有 i) 藉由光散射法測定的 $<30 \text{ nm}$ ，更佳為 40 nm 至 $2\,000 \text{ }\mu\text{m}$ 且最佳為 60 nm 至 $400 \text{ }\mu\text{m}$ 之體積中值粒徑 d_{50} ，及/或 ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積，及/或 iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 2 ，更佳 ≥ 3 ，較佳在 3.2 至 5.5 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0036】 根據本發明方法之一個具體實例，步驟 b) 之至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料為至少一種表面改質碳酸鈣 (MCC)，其具有 i) 藉由光散射法測定的 $\geq 1 \text{ }\mu\text{m}$ ，更佳為 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 且最佳為 $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 的體積中值粒徑 d_{50} ，及/或 ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，及/或 iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 1.1 ，更佳 ≥ 1.3 ，較佳在 1.5 至 3 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} ，及/或 iv) 由注汞孔隙率測定法 (mercury intrusion porosimetry) 量測計算的 $0.150 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.300 \text{ cm}^3/\text{g}$ 且較佳 $0.178 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.244 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的粒子內注入比孔隙體積 (intra-particle intruded specific pore volume)。

【0037】 根據本發明方法之另一具體實例，步驟 d) 之至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料及/或步驟 b) 之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的水分含量為至少 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^2$ 。

【0038】 根據本發明方法之又一具體實例，該方法包含另一步驟 e)：在步驟 c) 期間及/或之後，使該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料曝露於 UV 及/或可見光。

【0039】 根據本發明方法之一個具體實例，該方法包含另一步驟 f)：在一或多個步驟中洗滌步驟 c)中或步驟 e)（若存在）中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料以自該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面及/或孔移除一或多種氫氧化物及/或其反應產物。

【0040】 根據本發明方法之另一具體實例，洗滌步驟 f)係藉由使步驟 c)或步驟 e)（若存在）中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料與水、有機溶劑、至少一種鹼性反應鹽（較佳為 Na_2CO_3 或 Li_2CO_3 ）之水溶液或至少一種鹼（較佳為氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鎂、氨、氫氧化銨、有機胺或其混合物）接觸來進行。

【0041】 根據本發明方法之又一具體實例，洗滌步驟 f)中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料作為至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料再用於方法步驟 b)中。

【0042】 如上文所述，用於吸附氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氫氧化物的本發明方法包含步驟 a)、步驟 b)及步驟 c)且視情況包含步驟 d)。在下文中，提及本發明且尤其用於吸附氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氫氧化物之本發明方法的前述步驟之其他細節。熟習此項技術者應理解，本文所描述之許多具體實例可組合或一起應用。

步驟 a)之表徵：提供氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質

【0043】 根據本發明之方法之步驟 a)，提供包含一或多種氮氧化物之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質。

【0044】 在本發明之含義中，術語「一或多種」氮氧化物意思指該氮氧化物包含一或多種類型的氮氧化物，較佳由一或多種類型的氮氧化物組成。

【0045】 在本發明之一個具體實例中，該一或多種氮氧化物包含一種類型的氮氧化物，較佳由一種類型的氮氧化物組成。或者，該一或多種氮氧化物包含兩種或多於兩種類型的氮氧化物，較佳由兩種或多於兩種類型的氮氧化物組成。舉例而言，該一或多種氮氧化物包含兩種或三種或四種類型的氮氧化物，較佳由兩種或三種或四種類型氮氧化物組成。

【0046】 應瞭解，本發明方法之步驟 a)中提供的氣態介質可為任何氣態介質及/或氣溶膠介質，只要其包含一或多種氮氧化物即可。因此，本發明方法之步驟 a)中所提供的氣態介質及/或氣溶膠介質可為包含一或多種氮氧化物之任何天然或人造氣態介質及/或氣溶膠介質。

【0047】 步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質較佳為選自包含以下之群的介質：空氣、環境空氣、排放煙氣、工廠煙氣、家庭煙氣、工業煙氣、交通工具排氣、霧、煙塵及其混合物。

【0048】 在本發明之一個具體實例中，氣態介質及/或氣溶膠介質包含選自包含以下之群的氮氧化物： NO 、 NO_2 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。

【0049】 應瞭解，氣態介質及/或氣溶膠介質較佳包含氮氧化物之混

合物。舉例而言，氣態介質及/或氣溶膠介質較佳包含兩種或多於兩種選自包含以下之群的化合物： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 。

【0050】 在本發明之一個具體實例中，氣態介質及/或氣溶膠介質包含 NO_2^- 及 NO_3^- 作為氮氧化物。舉例而言，氣態介質及/或氣溶膠介質包含由 NO_2^- 及 NO_3^- 組成之氮氧化物。或者，氣態介質及/或氣溶膠介質包括包含 NO_2^- 及 NO_3^- ，較佳由 NO_2^- 及 NO_3^- 組成之氮氧化物，及一或多種選自包含以下之群的另外的氮氧化物： NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 。

【0051】 氣態介質及/或氣溶膠介質可包含任何量的一或多種氮氧化物。然而，為了在本發明之方法中實現氮氧化物之充分吸附，較佳地，氣態介質及/或氣溶膠介質包含以氣態介質及/或氣溶膠介質之總體積計總量為至多 1500 ppm 的一或多種氮氧化物。舉例而言，氣態介質及/或氣溶膠介質包含以氣態介質及/或氣溶膠介質之總體積計總量為至多 700 ppm，更佳總量在 1 ppm 至 600 ppm 範圍內的一或多種氮氧化物。

【0052】 或者，步驟 a) 中提供包含一或多種氮氧化物之液體介質。

【0053】 應瞭解，本發明方法之步驟 a) 中所提供的液體介質可以為任何液體介質，只要其包含一或多種氮氧化物即可。因此，本發明方法之步驟 a) 中所提供的液體介質可以為包含一或多種氮氧化物之任何天然或人造液體介質。

【0054】 應瞭解，液體介質可以為水性液體或有機液體。

【0055】 術語「水性」液體係指溶劑包含水，較佳由水組成之系統。在一個具體實例中，水性液體另外包含至少一種有機溶劑，諸如可與水混

溶或不可與水混溶的溶劑。舉例而言，有機溶劑可選自包含以下之群：甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、四氫呋喃、甲苯、苯、乙醚、石油醚、二甲亞砷及其混合物。較佳地，該水性液體包含以水性液體之總重量計至少 50.0 wt%，較佳至少 60.0 wt%，更佳至少 70.0 wt%，甚至更佳至少 80.0 wt%且最佳至少 90.0 wt%，例如至少 95.0 wt%之量的水。舉例而言，該水性液體由水組成。

【0056】 與此相對，術語「有機」液體係指溶劑包含有機溶劑，較佳由有機溶劑組成之系統。較佳地，該有機溶劑為不可與水混溶的溶劑。舉例而言，有機溶劑可選自包含以下之群：甲苯、苯、乙醚、石油醚、二甲亞砷及其混合物。在一個具體實例中，有機液體包含以有機液體之總重量計至少 90.0 wt%，較佳至少 92.0 wt%，更佳至少 94.0 wt%，甚至更佳至少 96.0 wt%且最佳至少 98.0 wt%，例如至少 99.0 wt%之量的有機溶劑。舉例而言，該有機液體由有機溶劑組成。

【0057】 步驟 a)之液體介質較佳為選自包含以下之群的任何介質：雨水、飲用水、工業廢水、城市廢水、農業廢水及其混合物。

【0058】 應瞭解，該液體介質可包含固體物質。在液體介質包含固體物質之情況下，該固體物質較佳為不影響氮氧化物吸附於至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽及/或磷酸鹽之材料之表面上的物質。亦即，該液體介質較佳不含至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料。

【0059】 較佳地，該液體介質包含以該液體介質之總重量計 ≤ 30.0 wt%，較佳 ≤ 20.0 wt%，更佳 ≤ 15.0 wt%，甚至更佳 ≤ 10.0 wt%且最佳 ≤ 8 wt%，

例如 0.5 wt%至 8 wt%之量的固體物質。舉例而言，該液體介質不含固體物質。

【0060】 在本發明之一個具體實例中，該液體介質包含一或多種氮氧化物，其選自包含以下之群： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。應瞭解，該一或多種氮氧化物係溶解於該液體介質中。

【0061】 應瞭解，該液體介質較佳包含氮氧化物之混合物。舉例而言，該液體介質較佳包含兩種或多於兩種選自包含以下之群的化合物： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 。

【0062】 在本發明之一個具體實例中，該液體介質包含 NO_2^- 及 NO_3^- 作為氮氧化物。舉例而言，該液體介質包含由 NO_2^- 及 NO_3^- 組成之氮氧化物。或者，該液體介質包括包含 NO_2^- 及 NO_3^- ，較佳由 NO_2^- 及 NO_3^- 組成之氮氧化物，及一或多種選自包含以下之群的另外的氮氧化物： NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 。

【0063】 應瞭解，不帶電氮氧化物，諸如 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 可能在液體介質中不穩定且因此，特定氮氧化物可能與其分解產物一起存在。

【0064】 液體介質可包含任何量的該一或多種氮氧化物。然而，為了在本發明之方法中實現氮氧化物之充分吸附，較佳地，該液體介質包含以液體介質之總體積計總量為至多 1500 ppm 之一或多種氮氧化物。舉例而言，該液體介質包含以液體介質之總體積計總量為至多 700 ppm，更佳總量在 1 ppm 至 600 ppm 範圍內的一或多種氮氧化物。

【0065】 步驟 a)中所提供的液體介質之 pH 可在寬範圍內變化且較佳在典型地關於此類液體介質所觀察的 pH 範圍中。因此應瞭解，步驟 a)之液體介質的 pH 值較佳為 2 至 12。舉例而言，步驟 a)之水性製劑較佳在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下具有 6 至 11 且更佳 7 至 10 之 pH 值。

步驟 b)之表徵：提供至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料

【0066】 根據本發明之方法之步驟 b)，提供至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料。

【0067】 應瞭解，表述「至少一種」包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或「至少一種」包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料意思指，本發明之方法中可以提供一或多種類型的包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料。

【0068】 因此，應注意該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料可為一種類型的包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料。或者，該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料可為兩種或多於兩種類型的包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的混合物。舉例而言，該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料可為兩種或三種類型的包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，如兩種類型的包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的混合物。

【0069】 在本發明之一個具體實例中該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料為一種類型的包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料。

【0070】 舉例而言，該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料為包含碳酸鈣之材料及/或包含碳酸鎂之材料，較佳為包含碳酸鈣之材料。或者或另外，該至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料為包含磷酸鈣之材料及/或包含磷酸鎂之材料，較佳為包含磷酸鈣之材料。

【0071】 在一個具體實例中，步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，較佳步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料為表面改質碳酸鈣。

【0072】 或者，步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料為表面改質碳酸鈣與磷灰石、碳酸鎂、水菱鎂礦及/或白雲石之混合物。

【0073】 在本發明之含義中，「白雲石」為具有化學組成 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (「 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 」) 之碳酸鈣-鎂-礦物質。白雲石礦物質含有以白雲石之總重量計至少 30.0 wt% 之 MgCO_3 ，較佳超過 35.0 wt%、超過 40.0 wt%，典型地 45.0 wt% 至 46.0 wt% 之 MgCO_3 。

【0074】 「水菱鎂礦」或鹼性碳酸鎂（水菱鎂礦之標準工業名稱）係在富含鎂之礦物質（諸如蛇紋石）及成分改變之富含鎂之火成岩中發現的天然存在之礦物質，而且亦作為方鎂石大理石中水鎂石之成分變化的產物。水菱鎂礦具有化學組成 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。應瞭解，水菱鎂礦為碳酸鎂之極其特殊的礦物質形式且以小針狀晶體或者針狀或葉片狀晶體集合體

天然存在。除天然水菱鎂礦以外，亦可製備合成水菱鎂礦（或沈澱碳酸鎂）。

【0075】 「磷灰石」為一種天然存在之礦物質且其化學組成為 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$ 。個別礦物質之晶體單位晶胞式的化學組成為 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ 及 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl})_2$ 。

【0076】 「表面改質碳酸鈣」為天然研磨碳酸鈣或沈澱碳酸鈣與二氧化碳及一或多種 H_3O^+ 離子供體之反應產物，其中二氧化碳藉由 H_3O^+ 離子供體處理就地形成及/或由外部來源供應。

【0077】 在本發明之上下文中， H_3O^+ 離子供體為布朗斯特酸（Brønsted acid）及/或酸鹽。

【0078】 在本發明之一較佳具體實例中，表面改質碳酸鈣係藉由包含以下步驟之方法獲得：(a)提供天然或沈澱碳酸鈣之懸浮液，(b)將至少一種在 20°C 下 pK_a 值為 0 或小於 0 或在 20°C 下 pK_a 值為 0 至 2.5 之酸添加至步驟 a) 之懸浮液中，及(c)在步驟(b)之前、期間或之後，用二氧化碳處理步驟(a)之懸浮液。根據另一具體實例，表面改質碳酸鈣係藉由包含以下步驟之方法獲得：(A)提供天然或沈澱碳酸鈣，(B)提供至少一種水溶性酸，(C)提供氣態 CO_2 ，(D)使步驟(A)之該天然或沈澱碳酸鈣與步驟(B)之該至少一種酸及與步驟(C)之 CO_2 接觸，該方法之特徵在於：(i)步驟 B)之至少一種酸在 20°C 下之 pK_a 大於 2.5 且小於或等於 7，與其第一可用氫之電離相關聯，且對應陰離子在失去此第一可用氫時形成，能夠形成水溶性鈣鹽，及(ii)在使該至少一種酸與天然或沈澱碳酸鈣接觸之後，另外提供至少一種水溶性鹽，在含氫鹽之情況下，其在 20°C 下之 pK_a 大於 7，與第一可用氫之電離相關聯且其鹽陰離子能夠形成不溶於水的鈣鹽。

【0079】 「天然研磨碳酸鈣」(ground calcium carbonate, GCC) 較佳選自含有碳酸鈣之礦物質，該等礦物質選自包含大理石、白堊、石灰石及其混合物之群。天然碳酸鈣可包含其他天然存在之組分，諸如碳酸鎂、矽酸鋁等。

【0080】 一般而言，天然研磨碳酸鈣之研磨可為乾式或濕式研磨步驟，且可用任何習知研磨裝置，例如在使得粉碎主要由用次級主體衝擊引起之條件下，亦即，在以下一或多者中進行：球磨機、棒磨機、振動研磨機、輓碎機、離心衝擊研磨機、垂直砂磨機、磨碎機、針磨機、錘磨機、磨粉機、撕碎機、碎塊機、刀切割機或熟練技術人員已知之其他此類設備。在含有碳酸鈣礦物之材料包括含有濕式研磨碳酸鈣之礦物材料的情況下，可在使得自體研磨發生之條件下及/或藉由水平球磨研磨及/或熟習此項技術者已知之其他此類方法來進行研磨步驟。可藉由熟知方法，例如藉由在乾燥前絮凝、過濾或強制蒸發，對由此獲得的濕式處理之含有研磨碳酸鈣之礦物材料進行洗滌及脫水。後續乾燥步驟（必要時）可以單個步驟，諸如噴霧乾燥，或以至少兩個步驟進行。亦常見此類礦物材料經受選礦步驟（諸如浮選、漂白或磁力分離步驟）以移除雜質。

【0081】 在本發明之含義中，「沈澱碳酸鈣」(Precipitated calcium carbonate, PCC) 為一般藉由二氧化碳與氫氧化鈣於水性環境中反應後沈澱或藉由使鈣及碳酸根離子（例如 CaCl_2 及 Na_2CO_3 ）自溶液沈澱析獲得的合成材料。製造 PCC 之其他可能方式為石灰鹼法，或索耳未法 (Solvay process)，其中 PCC 為氨製造之副產物。沈澱碳酸鈣以三種主要結晶形式存在：方解石、霰石及六方方解石，且此等結晶形式各自存在多種不同多晶型物（晶

體慣態)。方解石具有三方晶系結構，其典型晶體慣態為諸如偏三角面體 (S-PCC)、菱面體 (R-PCC)、六方稜柱形、軸面、膠狀 (C-PCC)、立方體及稜柱形 (P-PCC)。霰石為斜方晶結構，其典型晶體慣態為雙晶六方稜柱形晶體，以及不同類別之細長稜柱形、彎曲葉片狀、陡錐狀、鑿子狀晶體，分枝樹狀及珊瑚或蠕蟲樣形式。六方方解石屬於六方晶體系統。所獲得的 PCC 漿液可以機械方式脫水及乾燥。

【0082】 根據本發明之一個具體實例，該沈澱碳酸鈣為較佳包含霰石、六方方解石或方解石礦物晶體形式或其混合物之沈澱碳酸鈣。

【0083】 沈澱碳酸鈣可在用二氧化碳及至少一種 H_3O^+ 離子供體處理之前藉由與用於研磨如上文所描述之天然碳酸鈣相同之方式進行研磨。

【0084】 根據本發明之一個具體實例，天然或沈澱碳酸鈣呈重量中值粒徑 d_{50} 為 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $10.0\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $5.0\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.4\ \mu\text{m}$ 至 $3.0\ \mu\text{m}$ ，最佳為 $0.6\ \mu\text{m}$ 至 $1.2\ \mu\text{m}$ ，尤其為 $0.7\ \mu\text{m}$ 之粒子形式。根據本發明之另一具體實例，天然或沈澱碳酸鈣呈頂切粒徑 d_{98} 為 $0.15\ \mu\text{m}$ 至 $55\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $40\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $2\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ ，最佳為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ ，尤其為 $4\ \mu\text{m}$ 之粒子形式。

【0085】 天然及/或沈澱碳酸鈣可以乾燥形式或懸浮於水中之形式使用。較佳地，相應漿液中天然或沈澱碳酸鈣之含量以該漿液之重量計在 $1\ \text{wt}\%$ 至 $90\ \text{wt}\%$ ，更佳 $3\ \text{wt}\%$ 至 $60\ \text{wt}\%$ ，甚至更佳 $5\ \text{wt}\%$ 至 $40\ \text{wt}\%$ ，且最佳 $10\ \text{wt}\%$ 至 $25\ \text{wt}\%$ 之範圍內。

【0086】 用於製備表面反應碳酸鈣之一或多種 H_3O^+ 離子供體可為任何強酸、中強酸或弱酸，或其混合物，從而在製備條件下產生 H_3O^+ 離子。

根據本發明，至少一種 H_3O^+ 離子供體亦可為酸性鹽，從而在製備條件下產生 H_3O^+ 離子。

【0087】 根據一個具體實例，至少一種 H_3O^+ 離子供體係在 20°C 下 pK_a 為 0 或小於 0 之強酸。

【0088】 根據另一具體實例，至少一種 H_3O^+ 離子供體係在 20°C 下 pK_a 值為 0 至 2.5 之中強酸。若在 20°C 下 pK_a 為 0 或小於 0，則酸較佳選自硫酸、鹽酸或其混合物。若在 20°C 下 pK_a 為 0 至 2.5，則 H_3O^+ 離子供體較佳選自 H_2SO_3 、 H_3PO_4 、草酸或其混合物。該至少一種 H_3O^+ 離子供體亦可為酸性鹽，例如 HSO_4^- 或 H_2PO_4^- ，藉由諸如 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 之相應陽離子至少部分中和；或 HPO_4^{2-} ，藉由諸如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 之相應陽離子至少部分中和。該至少一種 H_3O^+ 離子供體亦可為一或多種酸與一或多種酸性鹽之混合物。

【0089】 根據另一具體實例，至少一種 H_3O^+ 離子供體為弱酸，當 20°C 下量測時其 pK_a 值大於 2.5 且小於或等於 7，與第一可用氫之電離相關聯，且具有能夠形成水溶性鈣鹽之相應陰離子。隨後，另外提供至少一種水溶性鹽，在含氫鹽之情況下，當在 20°C 下量測時其 pK_a 大於 7，與第一可用氫之電離相關聯，且其鹽陰離子能夠形成不溶於水之鈣鹽。根據較佳具體實例，該弱酸在 20°C 下之 pK_a 值為大於 2.5 至 5，且更佳該弱酸選自由以下組成之群：乙酸、甲酸、丙酸及其混合物。該水溶性鹽之例示性陽離子選自由鉀、鈉、鋰及其混合物組成之群。在一個更佳具體實例中，該陽離子為鈉或鉀。該水溶性鹽之例示性陰離子選自由以下組成之群：磷酸根、磷酸二氫根、磷酸單氫根、草酸根、矽酸根、其混合物及其水合物。在一更佳具體實例中，該陰離子係選自由以下組成之群：磷酸根、磷酸二氫根、磷

酸單氫根、其混合物及其水合物。在一最佳具體實例中，該陰離子係選自由以下組成之群：磷酸二氫根、磷酸單氫根、其混合物及其水合物。水溶性鹽之添加可逐滴進行或在一個步驟中進行。在逐滴添加之情況下，此添加較佳在 10 分鐘之時段內發生。更佳在一個步驟中添加該鹽。

【0090】 根據本發明之一個具體實例，至少一種 H_3O^+ 離子供體選自由以下組成之群：鹽酸、硫酸、亞硫酸、磷酸、檸檬酸、草酸、乙酸、甲酸及其混合物。至少一種 H_3O^+ 離子供體較佳選自由以下組成之群：鹽酸；硫酸；亞硫酸；磷酸；草酸； H_2PO_4^- ，藉由諸如 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 之相應陽離子至少部分中和； HPO_4^{2-} ，藉由諸如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 之相應陽離子至少部分中和；及其混合物，該至少一種酸更佳選自由以下組成之群：鹽酸、硫酸、亞硫酸、磷酸、草酸或其混合物，且該至少一種 H_3O^+ 離子供體最佳為磷酸。

【0091】 可將一或多種 H_3O^+ 離子供體以濃溶液或較稀溶液之形式添加至懸浮液中。較佳地， H_3O^+ 離子供體與天然或沈澱碳酸鈣之莫耳比為 0.01 至 4，更佳為 0.02 至 2，甚至更佳為 0.05 至 1，且最佳為 0.1 至 0.58。

【0092】 作為替代方案，亦可在天然或沈澱碳酸鈣懸浮之前將 H_3O^+ 離子供體添加至水中。

【0093】 在接下來之步驟中，用二氧化碳處理天然或沈澱碳酸鈣。若將諸如硫酸或鹽酸之強酸用於天然或沈澱碳酸鈣之 H_3O^+ 離子供體處理，則自動形成二氧化碳。或者或另外，二氧化碳可由外部來源供應。

【0094】 H_3O^+ 離子供體處理與用二氧化碳處理可同時進行，當使用強酸或中強酸時情況如此。亦可首先例如用在 20°C 下 pK_a 在 0 至 2.5 範圍內之

中強酸進行 H_3O^+ 離子供體處理，其中就地形成二氧化碳，且因此，二氧化碳處理將自動地與 H_3O^+ 離子供體處理同時進行，隨後用外部源供應之二氧化碳進行額外處理。

【0095】 較佳地，懸浮液中氣態二氧化碳之濃度以體積計係使得比率(懸浮液之體積):(氣態 CO_2 之體積)為 1:0.05 至 1:20，甚至更佳為 1:0.05 至 1:5。

【0096】 在一較佳具體實例中， H_3O^+ 離子供體處理步驟及/或二氧化碳處理步驟重複至少一次，更佳數次。根據一個具體實例，經至少約 5 分鐘，較佳至少約 10 分鐘，典型地約 10 分鐘至約 20 分鐘，更佳約 30 分鐘，甚至更佳約 45 分鐘且有時約 1 小時或超過 1 小時之時間段添加至少一種 H_3O^+ 離子供體。

【0097】 在 H_3O^+ 離子供體處理及二氧化碳處理之後，在 20°C 下量測之水性懸浮液之 pH 值自然地達到大於 6.0、較佳大於 6.5、更佳大於 7.0、甚至更佳大於 7.5 之值，由此製備出呈 pH 值大於 6.0、較佳大於 6.5、更佳大於 7.0、甚至更佳大於 7.5 之水性懸浮液形式的表面反應之天然或沈澱碳酸鈣。

【0098】 關於表面反應天然碳酸鈣之製備的其他細節揭示於 WO 00/39222 A1、WO 2004/083316 A1、WO 2005/121257 A2、WO 2009/074492 A1、EP 2 264 108 A1、EP 2 264 109 A1 及 US 2004/0020410 A1 中，此等參考文獻之內容特此包括於本申請案中。

【0099】 類似地，獲得表面反應沈澱碳酸鈣。如由 WO 2009/074492 A1 可詳細獲知，表面反應沈澱碳酸鈣係藉由在水性介質中使沈澱碳酸鈣與 H_3O^+ 離子及與溶解於水性介質中且能夠形成不溶於水之鈣鹽的陰離子接觸

以形成表面反應沈澱碳酸鈣之漿液而獲得，其中該表面反應沈澱碳酸鈣包含形成於至少部分沈澱碳酸鈣之表面上之該陰離子之至少部分結晶之不溶性鈣鹽。

【0100】 該等溶解鈣離子對應於相對於藉由 H_3O^+ 離子溶解沈澱碳酸鈣而自然產生之溶解鈣離子過量之溶解鈣離子，其中該等 H_3O^+ 離子僅以該陰離子之相對離子形式（亦即，經由以酸或非鈣酸鹽之形式添加陰離子）提供，且不存在任何其他鈣離子或產鈣離子源。

【0101】 該等過量之溶解鈣離子較佳藉由添加可溶性中性或酸式鈣鹽，或藉由添加就地產生可溶性中性或酸式鈣鹽之酸或者中性或酸式非鈣鹽來提供。

【0102】 該等 H_3O^+ 離子可藉由添加該陰離子之酸或酸式鹽，或添加同時用以提供該等過量溶解鈣離子之全部或部分的酸或酸式鹽來提供。

【0103】 在製備表面反應天然或沈澱碳酸鈣之另一較佳具體實例中，使天然或沈澱碳酸鈣與酸及/或二氧化碳在至少一種選自由以下組成之群的化合物存在下反應：矽酸鹽、二氧化矽、氫氧化鋁、鹼土金屬鋁酸鹽（諸如鋁酸鈉或鋁酸鉀）、氧化鎂或其混合物。較佳地，該至少一種矽酸鹽係選自矽酸鋁、矽酸鈣或鹼土金屬矽酸鹽。此等組分可在添加酸及/或二氧化碳之前添加至包含天然或沈澱碳酸鈣之水性懸浮液中。

【0104】 或者，矽酸鹽及/或二氧化矽及/或氫氧化鋁及/或鹼土金屬鋁酸鹽及/或氧化鎂組分可在天然或沈澱碳酸鈣與酸及二氧化碳開始反應時添加至天然或沈澱碳酸鈣之水性懸浮液中。關於在至少一種矽酸鹽及/或二氧化矽及/或氫氧化鋁及/或鹼土金屬鋁酸鹽組分存在下製備表面反應天然或

沈澱碳酸鈣之其他細節揭示於 WO 2004/083316 A1 中，此參考文獻之內容特此包括於本申請案中。

【0105】 表面改質碳酸鈣可保持於懸浮液中，視情況藉由分散劑進一步穩定化。可使用熟習此項技術者已知之習知分散劑。較佳分散劑包含聚丙烯酸及/或羧基甲基纖維素。

【0106】 或者，可乾燥上述水性懸浮液，由此獲得顆粒或粉末形式的固體狀（亦即，乾燥或含有不使其呈流體形式之少量水）表面反應天然或沈澱碳酸鈣。

【0107】 表面改質碳酸鈣可具有不同粒子形狀，諸如玫瑰花、高爾夫球及/或大腦之形狀。

【0108】 本發明方法之一個特殊要求在於，如藉由 BET 氮氣法所量測，該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的 BET 比表面積在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內。此為有利的，因為假設較大表面積，較佳結合較高的粒子內注入比孔隙體積使得將氮氧化物更高效地吸附於該等粒子之表面上及/或孔中成為可能。

【0109】 較佳地，步驟 b) 之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料為至少一種表面改質碳酸鈣 (MCC)。

【0110】 如藉由光散射法所測定，該至少一種表面改質碳酸鈣 (MCC) 之體積中值粒徑 d_{50} 較佳 $\geq 1 \text{ }\mu\text{m}$ ，更佳為 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 且最佳為 $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 。歸因於表面改質碳酸鈣 (MCC) 特有的粒子內注入比孔隙體積之存在，表面積不會隨粒度增加而減小，故此種粒度係有利的。

【0111】 就吸附氫氧化物而言，至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）具有高 BET 比表面積的情形係有利的。因此，如藉由 BET 氮氣法所量測，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）之 BET 比表面積較佳為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且最佳為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0112】 或者或另外，如藉由光散射法所測定，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} 較佳 ≥ 1.1 ，更佳 ≥ 1.3 ，較佳在 1.5 至 3 之範圍內。若未另作指示，否則該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} 係以體積計，亦即， $d_{98}(\text{vol})/d_{50}(\text{vol})$ 。

【0113】 值 d_x 表示如下直徑，相對於該直徑， $x\%$ 之粒子的直徑小於 d_x 。此意謂 d_{98} 值為所有粒子中有 98% 具有較小的粒徑。 d_{98} 值亦表示為「頂切 (top cut)」。 d_x 值可以體積或重量百分比給出。因此， $d_{50}(\text{wt})$ 為重量中值粒徑，亦即，所有顆粒中有 50 wt% 小於此粒徑，且 $d_{50}(\text{vol})$ 值為體積中值粒徑，亦即，所有顆粒中有 50 vol.% 小於此粒徑。

【0114】 使用 Malvern Mastersizer 2000 雷射繞射系統評估體積中值顆粒直徑 d_{50} 。使用 Malvern Mastersizer 2000 雷射繞射系統量測之 d_{50} 或 d_{98} 值指示使得分別 50 體積% 或 98 體積% 之粒子之直徑小於此值的直徑值。使用米氏理論 (Mie theory) 分析藉由該量測獲得的原始資料，其中粒子折射率為 1.57 且吸收指數為 0.005。

【0115】 重量中值顆粒直徑係藉由沈降方法測定，該方法為有關重力場中沈降行為之分析。該量測係用 Sedigraph™ 5100 或 5120 (Micromeritics Instrument 公司) 進行。該方法及儀器為熟習此項技術者已知的且常用於測定填料及顏料之顆粒大小。該量測係在 0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之水溶液中進行。使

用高速攪拌器分散樣品且加以音波處理。

【0116】 該等方法及儀器為熟習此項技術者已知的且常用於測定填料及顏料之顆粒大小。

【0117】 如上文所提及，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）之特徵較佳在於特有的粒子內注入比孔隙體積，其增加粒子之表面積，使得氫氧化物可以更充分地吸附於表面改質碳酸鈣（MCC）粒子上。較佳地，如由注汞孔隙率測定量測法所計算，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）之粒子內注入比孔隙體積為 $0.150 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.300 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且較佳為 $0.178 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.244 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

【0118】 如藉由汞壓孔率測定法量測值所測定，該至少一種表面改質碳酸鈣之粒子內孔徑較佳在 $0.004 \mu\text{m}$ 至 $1.6 \mu\text{m}$ 範圍內，更佳在 $0.005 \mu\text{m}$ 至 $1.3 \mu\text{m}$ 範圍內，尤佳為 $0.006 \mu\text{m}$ 至 1.15 且最佳為 $0.007 \mu\text{m}$ 至 $1.0 \mu\text{m}$ 。

【0119】 比孔隙體積係使用注汞孔隙率測定量測法，使用最大施加汞壓為 414 MPa ($60\,000 \text{ psi}$ ，相當於 $0.004 \mu\text{m}$ 之拉普拉斯喉直徑 (Laplace throat diameter)) 之 Micromeritics Autopore V 9620 汞壓孔率計量測。在每一壓力步驟使用之平衡時間為 20 秒。樣品材料密封在具有 5 cm^3 腔室之粉末穿透計中用於分析。資料係使用軟體 Pore-Comp (Gane, P.A.C., Kettle, J.P., Matthews, G.P. 及 Ridgway, C.J., 「Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations」, Industrial and Engineering Chemistry Research, 35(5), 1996, 第 1753-1764 頁)，針對汞壓縮、穿透計擴展及樣品材料壓縮進行校正。

【0120】 累積注入量資料中可見之總孔隙體積可分成兩個區域，其中

自 $214 \mu\text{m}$ 下至約 $1-4 \mu\text{m}$ 之注入量資料顯示起重要作用的在任何聚結結構之間樣品之粗粒填充。在此等直徑以下為粒子自身之精細粒子間填充。若其亦具有粒子內孔，則此區域呈現雙重峰，且藉由獲取汞注入比峰拐點細（亦即，比該雙峰反曲點細）之孔的比孔隙體積定義比粒子內孔隙體積。此三個區域之總和得到粉末之全部總孔隙體積，但主要取決於初始樣品壓縮/在分佈之粗糙孔端處粉末之沈降。

【0121】 藉由獲取累積注入量曲線之第一階導數，揭露基於等效拉普拉斯直徑之孔徑分佈，不可避免地包括孔遮蔽。微分曲線明確顯示粗糙聚結孔結構區域、粒子間孔區域及粒子內孔區域（若存在）。在知曉粒子內孔徑範圍的情況下，可自總孔隙體積中減除剩餘粒子間及聚結物間孔隙體積，以每單位質量的孔隙體積（比孔隙體積）提供單獨內部孔隙之所需孔隙體積。當然，該減除之原理適用於分離關注之其他孔徑區中的任一者。

【0122】 因此，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）較佳具有

i) 藉由光散射法測定的 $\geq 1 \mu\text{m}$ ，更佳為 $1 \mu\text{m}$ 至 $100 \mu\text{m}$ 且最佳為 $1.5 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 之體積中值粒徑 d_{50} ，及/或

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，及/或

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 1.1 ，更佳 ≥ 1.3 ，較佳在 1.5 至 3 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} ，及/或

iv) 自注汞孔隙率測定量測法計算的 $0.150 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.300 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且較佳 $0.178 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.244 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的粒子內注入比孔隙體積。

【0123】 在一個具體實例中，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）

較佳具有

i) 藉由光散射法測定的 $\geq 1 \mu\text{m}$ ，更佳為 $1 \mu\text{m}$ 至 $100 \mu\text{m}$ 且最佳為 $1.5 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 之體積中值粒徑 d_{50} ，或

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，或

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 1.1 ，更佳 ≥ 1.3 ，較佳在 1.5 至 3 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} ，或

iv) 自注汞孔隙率測定量測法計算的 $0.150 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.300 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且較佳 $0.178 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.244 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的粒子內注入比孔隙體積。

【0124】 舉例而言，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）較佳具有

i) 藉由光散射法測定的 $\geq 1 \mu\text{m}$ ，更佳為 $1 \mu\text{m}$ 至 $100 \mu\text{m}$ 且最佳為 $1.5 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 之體積中值粒徑 d_{50} ，及

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，或

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 1.1 ，更佳 ≥ 1.3 ，較佳在 1.5 至 3 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} ，或

iv) 自注汞孔隙率測定量測法計算的 $0.150 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.300 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且較佳 $0.178 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.244 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的粒子內注入比孔隙體積。

【0125】 舉例而言，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）較佳具有

i) 藉由光散射法測定的 $\geq 1 \mu\text{m}$ ，更佳為 $1 \mu\text{m}$ 至 $100 \mu\text{m}$ 且最佳為 $1.5 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 之體積中值粒徑 d_{50} ，或

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至

200 m²/g 且最佳為 30 m²/g 至 160 m²/g 的 BET 比表面積，及

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 1.1 ，更佳 ≥ 1.3 ，較佳在 1.5 至 3 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} ，或

iv) 自注汞孔隙率測定量測法計算的 0.150 cm³/g 至 1.300 cm³/g，且較佳 0.178 cm³/g 至 1.244 cm³/g 的粒子內注入比孔隙體積。

【0126】 舉例而言，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）較佳具有

i) 藉由光散射法測定的 $\geq 1 \mu\text{m}$ ，更佳為 1 μm 至 100 μm 且最佳為 1.5 μm 至 20 μm 之體積中值粒徑 d_{50} ，或

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 10 m²/g 至 200 m²/g，較佳為 15 m²/g 至 200 m²/g 且最佳為 30 m²/g 至 160 m²/g 的 BET 比表面積，或

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 1.1 ，更佳 ≥ 1.3 ，較佳在 1.5 至 3 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} ，及

iv) 自注汞孔隙率測定量測法計算的 0.150 cm³/g 至 1.300 cm³/g，且較佳 0.178 cm³/g 至 1.244 cm³/g 的粒子內注入比孔隙體積。

【0127】 舉例而言，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）較佳具有

i) 藉由光散射法測定的 $\geq 1 \mu\text{m}$ ，更佳為 1 μm 至 100 μm 且最佳為 1.5 μm 至 20 μm 之體積中值粒徑 d_{50} ，及

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 10 m²/g 至 200 m²/g，較佳為 15 m²/g 至 200 m²/g 且最佳為 30 m²/g 至 160 m²/g 的 BET 比表面積，或

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 1.1 ，更佳 ≥ 1.3 ，較佳在 1.5 至 3 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} ，及

iv) 自注汞孔隙率測定量測法計算的 0.150 cm³/g 至 1.300 cm³/g，且較佳

0.178 cm³/g 至 1.244 cm³/g 的粒子內注入比孔隙體積。

【0128】 或者，該至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）較佳具有

i) 藉由光散射法測定的 $\geq 1 \mu\text{m}$ ，更佳為 $1 \mu\text{m}$ 至 $100 \mu\text{m}$ 且最佳為 $1.5 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 之體積中值粒徑 d_{50} ，及

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，及

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 1.1 ，更佳 ≥ 1.3 ，較佳在 1.5 至 3 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} ，及

iv) 自注汞孔隙率測定量測法計算的 $0.150 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.300 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且較佳 $0.178 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.244 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的粒子內注入比孔隙體積。

【0129】 鑒於表面改質碳酸鈣之有利表面特性，步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料較佳為至少一種表面改質碳酸鈣（MCC）。

【0130】 在一個具體實例中，步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的水分含量為至少 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^2$ 。舉例而言，步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的水分含量在 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^2$ 至 $0.3 \text{ mg}/\text{m}^2$ 範圍內。

【0131】 步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料可以任何形式提供，尤其適於使大表面積暴露於氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中存在之一或多種氮氧化物的任何形式。

【0132】 因此，步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料較佳以粉末、顆粒狀粉末、懸浮液（諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液）、管柱、筒柱、塗料、塗層、過濾材料、金屬筐（較佳為緊鄰於高速公路或廢物焚化廠置放之金屬筐）、建築材料、與不同於該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之固體材料的混合物、雲母、黏土、滑石形式及類似形式提供。

步驟 c)之表徵：使氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸

【0133】 根據本發明之方法之步驟 c)，使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料按任何次序接觸，由此將氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物之至少一部分吸收至至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的表面上及/或孔中。

【0134】 一般而言，可藉由熟習此項技術者已知之任何習知方式使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。

【0135】 舉例而言，接觸步驟 c)係藉由將步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料添加

至步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中進行。在該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料係以粉末、顆粒狀粉末及/或懸浮液（諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液）形式提供的情況下，此具體實例尤佳。舉例而言，有機溶劑可選自包含以下之群：甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、四氫呋喃、甲苯、苯、乙醚、石油醚、二甲亞砷及其混合物。

【0136】 或者或另外，接觸步驟 c)係藉由將步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質傳送穿過步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料進行。在該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料係以管柱、筒柱或過濾材料形式提供的情況下，此具體實例尤佳。

【0137】 或者或另外，接觸步驟 c)係藉由將步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質傳送越過步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料進行。在該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料係以塗料、塗層、過濾材料及/或建築材料形式提供的情況下，此具體實例尤佳。

【0138】 在本發明之一個具體實例中，使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸的步驟係在混合下進行。在本發明之一個具體實例中，接觸步驟 c)係在攪動下進行以確保步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼

土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料充分混合。該攪動可連續或不連續地進行。在該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料係以粉末、顆粒狀粉末及/或懸浮液（諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液）形式提供的情況下，此具體實例尤佳。

【0139】 應瞭解，使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與一定濃度步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸一段時間，該濃度及時間足以將該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中。

【0140】 一般而言，用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的量可取決於該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物含量及所用該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料而變化。

【0141】 應瞭解，接觸步驟 c)進行的時間足以將氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中。

【0142】 在一個具體實例中，該接觸進行的時間使得未偵測到氣態介

質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物量之進一步降低。在該接觸以分批製程進行的情況下，此為較佳的。該接觸時間可使用熟習此項技術者已知或本申請案中描述之常用方法憑經驗確定。

【0143】 舉例而言，足以使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸的時間在 0.1 毫秒至 4 週範圍內，較佳在 1 毫秒至 3 週範圍內，更佳在 2 毫秒至 1 天範圍內且最佳在 3 毫秒至 1 小時範圍內。接觸典型地在步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質完全覆蓋步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料時開始。

【0144】 應瞭解，接觸步驟 c)可重複一或多次。

【0145】 或者，接觸步驟 c)係以連續製程進行。

【0146】 應瞭解，接觸步驟 c)進行之溫度較佳在 -40°C 至 600°C 範圍內，更佳在 -30°C 至 450°C 範圍內且最佳在 -20°C 至 350°C 範圍內。

【0147】 步驟 c)中獲得的氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質之氮氧化物含量較佳低於步驟 a)中所提供的氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質之氮氧化物含量。

視情況選用之步驟 d)之表徵：提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料

【0148】 根據視情況選用之步驟 d)，在步驟 c)之前及/或期間及/或之後，提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料且使該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。

【0149】 應瞭解，步驟 d)之至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料較佳不同於步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料。

【0150】 表述「至少一種」包含粒狀碳酸鈣之材料意思指視情況選用之步驟 d)中可提供一或多種類型的包含粒狀碳酸鈣之材料。

【0151】 因此，應注意，該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料可為一種類型之包含粒狀碳酸鈣之材料。或者，該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料可為兩種或多於兩種類型之粒狀含碳酸鈣材料的混合物。舉例而言，該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料可為兩種或三種類型之包含粒狀碳酸鈣之材料，如兩種類型之含粒狀碳酸鈣之材料的混合物。

【0152】 較佳地，該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料為一種類型之包含粒狀碳酸鈣之材料。

【0153】 舉例而言，步驟 d)之至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料為至少一種天然研磨碳酸鈣及/或至少一種沈澱碳酸鈣。

【0154】 在一個具體實例中，步驟 d)之至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料為至少一種天然研磨碳酸鈣及至少一種沈澱碳酸鈣。或者，步驟 d)之至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料為至少一種天然研磨碳酸鈣或至少一種沈澱碳酸鈣，較佳為至少一種天然研磨碳酸鈣。

【0155】 在本發明之含義中，「天然研磨碳酸鈣」(Natural ground calcium carbonate, NGCC) 係獲自天然來源(諸如石灰石、大理石或白堊)且例如藉由旋風器或分類器經由濕式及/或乾式處理(諸如研磨、篩分及/或分餾)加工之碳酸鈣。

【0156】 根據本發明之一個具體實例，NGCC 係藉由乾式研磨獲得。根據本法明之另一具體實例，NGCC 係藉由濕式研磨且隨後乾燥獲得。

【0157】 一般而言，研磨步驟可用任何習知研磨裝置，例如在使得粉碎主要由次級主體衝擊引起之條件下，亦即，在以下一或多者中進行：球磨機、棒磨機、振動研磨機、輥碎機、離心衝擊研磨機、垂直砂磨機、磨碎機、針磨機、錘磨機、磨粉機、撕碎機、碎塊機、刀切割機或熟練技術人員已知之其他此類設備。在包含鹼土金屬碳酸鹽之材料包括包含濕式研磨碳酸鈣之材料的情況下，研磨步驟可在使得發生自體研磨之條件下及/或藉由水平球磨及/或熟習此項技術者已知之其他此類方法來進行。在乾燥前，可藉由熟知方法，例如藉由絮凝、過濾或強制蒸發，對由此獲得的濕式處理之包含研磨碳酸鈣之材料進行洗滌及脫水。可在單個步驟（諸如噴霧乾燥）或在至少兩個步驟中進行後續乾燥步驟。亦常見此類碳酸鈣材料經歷選礦步驟（諸如浮選、漂白或磁力分離步驟）以移除雜質。

【0158】 在本發明之一個具體實例中，NGCC 選自包含大理石、白堊、石灰石及其混合物之群。

【0159】 在本發明之含義中，「沈澱碳酸鈣」(PCC) 為一般藉由在二氧化碳與石灰於水性環境中反應之後沈澱或藉由鈣與碳酸根離子源於水中沈澱獲得的合成材料。PCC 可為霰石、六方方解石及方解石礦物晶體形式中之一或多種。較佳地，PCC 為霰石、六方方解石及方解石礦物晶體形式之一。

【0160】 霰石通常呈針狀形式，而六方方解石屬於六角晶體系統。方解石可以形成偏三角面體、稜柱、球形及菱面形式。PCC 可以不同方式製

造，例如藉由用二氧化碳沈澱、石灰鹼法或 PCC 作為氨製造之副產物的索耳未法。所獲得的 PCC 漿液可以機械方式脫水及乾燥。

【0161】 如藉由光散射法所測定，至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC) 及/或至少一種沈澱碳酸鈣 (PCC) 之體積中值粒徑 d_{50} 較佳 $<30 \mu\text{m}$ ，更佳為 40 nm 至 $2\,000 \mu\text{m}$ 且最佳為 60 nm 至 $400 \mu\text{m}$ 。

【0162】 對於吸附氮氧化物，至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC) 及/或至少一種沈澱碳酸鈣 (PCC) 具有高 BET 比表面積係有利的。因此，如利用 BET 氮氣法，使用 BET 等溫線 (ISO 9277:2010) 藉由氮氣吸附所量測，至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC) 及/或至少一種沈澱碳酸鈣 (PCC) 之 BET 比表面積較佳為 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0163】 或者或另外，如藉由光散射法所測定，至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC) 及/或至少一種沈澱碳酸鈣 (PCC) 之粒徑分佈 $d_{98}/d_{50} \geq 2$ ，更佳 ≥ 3 ，較佳在 3.2 至 5.5 範圍內。若未另作指示，否則至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC) 及/或至少一種沈澱碳酸鈣 (PCC) 之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} 係以體積計，亦即， $d_{98}(\text{vol})/d_{50}(\text{vol})$ 。

【0164】 因此，該至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC) 及/或至少一種沈澱碳酸鈣 (PCC) 較佳具有

i) 如藉由光散射法所測定的 $<30 \mu\text{m}$ ，更佳為 40 nm 至 $2\,000 \mu\text{m}$ 且最佳為 60 nm 至 $400 \mu\text{m}$ 的體積中值粒徑 d_{50} ，及/或

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，及/或

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 2 ，更佳 ≥ 3 ，較佳在 3.2 至 5.5 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0165】 舉例而言，該至少一種天然研磨碳酸鈣（NGCC）及/或至少一種沈澱碳酸鈣（PCC）較佳具有

i) 如藉由光散射法所測定的 $< 30 \text{ nm}$ ，更佳為 40 nm 至 $2\,000 \text{ }\mu\text{m}$ 且最佳為 60 nm 至 $400 \text{ }\mu\text{m}$ 的體積中值粒徑 d_{50} ，或

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，或

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 2 ，更佳 ≥ 3 ，較佳在 3.2 至 5.5 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0166】 在一個具體實例中，該至少一種天然研磨碳酸鈣（NGCC）及/或至少一種沈澱碳酸鈣（PCC）較佳具有

i) 如藉由光散射法所測定的 $< 30 \text{ nm}$ ，更佳為 40 nm 至 $2\,000 \text{ }\mu\text{m}$ 且最佳為 60 nm 至 $400 \text{ }\mu\text{m}$ 的體積中值粒徑 d_{50} ，及

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，或

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 2 ，更佳 ≥ 3 ，較佳在 3.2 至 5.5 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0167】 在一替代性具體實例中，該至少一種天然研磨碳酸鈣（NGCC）及/或至少一種沈澱碳酸鈣（PCC）較佳具有

i) 如藉由光散射法所測定的 $< 30 \text{ nm}$ ，更佳為 40 nm 至 $2\,000 \text{ }\mu\text{m}$ 且最佳為 60 nm 至 $400 \text{ }\mu\text{m}$ 的體積中值粒徑 d_{50} ，或

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，及

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 2 ，更佳 ≥ 3 ，較佳在 3.2 至 5.5 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0168】 或者，該至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC) 及/或至少一種沈澱碳酸鈣 (PCC) 較佳具有

i) 如藉由光散射法所測定的 $< 30 \text{ nm}$ ，更佳為 40 nm 至 $2\,000 \text{ }\mu\text{m}$ 且最佳為 60 nm 至 $400 \text{ }\mu\text{m}$ 的體積中值粒徑 d_{50} ，及

ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，及

iii) 藉由光散射法測定的 ≥ 2 ，更佳 ≥ 3 ，較佳在 3.2 至 5.5 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0169】 在一個具體實例中，該至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC) 及/或至少一種沈澱碳酸鈣 (PCC) 較佳為至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC)。

【0170】 在一個具體實例中，步驟 d) 之包含粒狀碳酸鈣之材料的水分含量為至少 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^2$ 。舉例而言，步驟 d) 之包含粒狀碳酸鈣之材料的水分含量在 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^2$ 至 $0.3 \text{ mg}/\text{m}^2$ 範圍內。

【0171】 步驟 d) 之包含粒狀碳酸鈣之材料可以任何形式提供，尤其適於使大表面積暴露於氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中存在之一或多種氫氧化物的任何形式。

【0172】 因此，步驟 d) 之包含粒狀碳酸鈣之材料較佳以粉末、顆粒狀

粉末、懸浮液（諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液）、管柱、筒柱、塗料、塗層、過濾材料、金屬筐（較佳為緊鄰於高速公路或廢物焚化廠置放之金屬筐）、建築材料、與不同於步驟 d) 之包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之固體材料的混合物、雲母、黏土、滑石形式及類似形式提供。

【0173】 應瞭解，在步驟 c) 之前及/或期間及/或之後，使至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b) 之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。

【0174】 在一個具體實例中，在步驟 c) 之前及期間及之後，使至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b) 之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。或者，在步驟 c) 之前或期間或之後，使至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b) 之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。

【0175】 較佳地，在步驟 c) 之前，使至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b) 之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。

【0176】 因此，用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法較佳包含以下步驟，更佳由以下步驟組成：

- a) 提供包含氮氧化物之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質，
- b) 提供藉由 BET 氮氣法所量測的 BET 比表面積在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，

c) 使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料按任何次序接觸，以將該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之該一或多種氮氧化物之至少一部分吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中，及

d) 在步驟 c)之前及/或期間及/或之後，提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料並使該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。

【0177】 應瞭解，用於吸附氣態介質或液體介質中之氮氧化物的方法可包含另一步驟 e)：在步驟 c)期間及/或之後，使步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料曝露於 UV 及/或可見光。舉例而言，術語「UV 光」係指波長在 10 nm 至 380 nm 範圍內的光。術語「可見光」係指波長在 380 nm 至 800 nm 範圍內的光。

【0178】 舉例而言，步驟 e)係在接觸步驟 c)期間進行。或者，步驟 e)係在接觸步驟 c)之後進行。

【0179】 因此，步驟 c)及步驟 e)係同時進行，或按給定次序分開進行。舉例而言，步驟 c)及步驟 e)係按給定次序分開進行，亦即，步驟 e)係在步驟 c)之後進行。或者，步驟 c)及步驟 e)係同時進行。

【0180】 應瞭解，步驟 e) 可重複一或多次。

【0181】 應瞭解，曝光步驟 e)可藉由熟習此項技術者已知適於使步驟

b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料曝露於 UV 及/或可見光的任何方式進行。

【0182】 舉例而言，此類 UV 及/或可見光曝光步驟可藉由相應燈實現。

【0183】 曝光步驟 e)可以分批或連續製程進行。較佳地，曝光步驟 e)係以連續製程進行。

【0184】 因此，用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法較佳包含以下步驟，更佳由以下步驟組成：

a) 提供包含氮氧化物之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質，

b) 提供藉由 BET 氮氣法所量測的 BET 比表面積在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，及

c) 使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料按任何次序接觸，以將該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之該一或多種氮氧化物之至少一部分吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中，

d) 視情況在步驟 c)之前及/或期間及/或之後，提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料並使該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸，及

e) 在步驟 c)期間及/或之後，使該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料曝露於 UV 及/或可見光。

【0185】 或者或另外，用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法包含另一步驟 f): 在一或多個步驟中洗滌步驟 c)及/或步驟 e)中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料以自該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面及/或孔移除該一或多種氮氧化物及/或其反應產物。

【0186】 在本發明之含義中，術語一或多種氮氧化物之「反應產物」係指藉由使至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料與一或多種氮氧化物接觸而獲得的產物。該等反應產物係在一或多種氮氧化物與位於該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面處的反應性分子（例如水分子）之間形成。

【0187】 步驟 f)係特別有利的，因為步驟 f)中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料可以作為步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料再使用。因此，此步驟明顯減少吸附劑之消耗且因此，此步驟適於增加本發明方法之總體效率，尤其就化學物質之消耗而言。

【0188】 舉例而言，步驟 e)係在接觸步驟 c)之後進行。或者，步驟 f)

在曝光步驟 e) 之後進行。

【0189】 因此，步驟 c)及步驟 f)或步驟 e)及步驟 f)係按給定次序分開進行，亦即，步驟 f)係在步驟 c)或（若存在）步驟 e)之後進行。

【0190】 應瞭解，步驟 f)可以重複一或多次。

【0191】 應瞭解，洗滌步驟 f)可藉由熟習此項技術者已知適於自該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面及/或孔移除一或多種氮氧化物及其反應產物的任何方式進行。

【0192】 舉例而言，洗滌步驟 f)係藉由使步驟 c)或（若存在）步驟 e)中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料與水、有機溶劑至少一種鹼性反應鹽（較佳為 Na_2CO_3 或 Li_2CO_3 ）之水溶液或至少一種鹼（較佳為氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鎂、氨、氫氧化銨、有機胺或其混合物）接觸來進行。

【0193】 有機溶劑較佳包含不可與水混溶的溶劑，更佳由不可與水混溶的溶劑組成。舉例而言，該不可與水混溶的溶劑可選自包含以下之群：甲苯、苯、乙醚、石油醚、二甲亞砷及其混合物。在一個具體實例中，該有機溶劑包含以該有機溶劑之總重量計至少 90.0 wt%，較佳至少 92.0 wt%，更佳至少 94.0 wt%，甚至更佳至少 96.0 wt%且最佳至少 98.0 wt%，例如至少 99.0 wt%之量之不可與水混溶的溶劑。舉例而言，該有機液體由不可與水混溶的溶劑組成。

【0194】 或者，該有機溶劑為一種可與水混溶之溶劑。舉例而言，該有機溶劑可選自包含以下之群：甲醇、乙醇、丙酮及其混合物。

【0195】 在一個具體實例中，洗滌步驟 f)係藉由使步驟 c)或(若存在)步驟 e)中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料與水及有機溶劑之混合物接觸來進行。在此具體實例中，該有機溶劑可選自包含以下之群：甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、四氫呋喃、甲苯、苯、乙醚、石油醚、二甲亞砷及其混合物。較佳地，水及有機溶劑之混合物包含以該混合物之總重量計 50.0 wt%至 99.0 wt%，較佳 60.0 wt%至 98.0 wt%，更佳 70.0 wt%至 97.0 wt%之量的水。

【0196】 或者或另外，洗滌步驟 f)係藉由使步驟 c)或(若存在)步驟 e)中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料與至少一種鹼性反應鹽之水溶液接觸來進行。較佳地，該至少一種鹼性反應鹽之水溶液為 Na_2CO_3 或 Li_2CO_3 之水溶液。該至少一種鹼性反應鹽之水溶液較佳包含以該水溶液之總重量計在 1 wt%至 30 wt%，較佳 2 wt%至 20 wt%範圍內之量的至少一種鹼性反應鹽。該至少一種鹼性反應鹽之水溶液亦可包含以該水溶液之總重量計較佳 ≤ 10.0 wt%，較佳 ≤ 8.0 wt%，更佳 ≤ 6.0 wt%，甚至更佳 ≤ 4.0 wt%且最佳 ≤ 2.0 wt%之量的有機溶劑。

【0197】 或者或另外，洗滌步驟 f)係藉由使步驟 c)或(若存在)步驟 e)中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料與至少一種鹼之水溶液接觸來進行。

【0198】 該至少一種鹼可為適於自該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面及/或孔移除一或多種氫氧化物的任何鹼。在一個具體實例中，該至少一種鹼選自

包含以下之群，較佳由以下組成：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鎂及其混合物。

【0199】 應瞭解，該至少一種鹼之水溶液較佳包含以該水溶液之總重量計在 0.01 wt% 至 99 wt%，較佳 1 wt% 至 30 wt% 且最佳 2 wt% 至 25 wt% 範圍內之量的至少一種鹼。該至少一種鹼之水溶液亦可包含以該水溶液之總重量計較佳 ≤ 10.0 wt%，較佳 ≤ 8.0 wt%，更佳 ≤ 6.0 wt%，甚至更佳 ≤ 4.0 wt% 且最佳 ≤ 2.0 wt% 之量的有機溶劑。

【0200】 較佳地，洗滌步驟 f) 係藉由使步驟 c) 或 (若存在) 步驟 e) 中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料與水接觸來進行。

【0201】 如上文已提及的，由於步驟 f) 中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料可以作為步驟 b) 之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料再使用，故步驟 f) 係有利的。

【0202】 因此應瞭解，洗滌步驟 f) 中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料可在方法步驟 b) 中作為至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料再使用。

【0203】 因此，用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氫氧化物的方法可包含另一步驟 g)：將洗滌步驟 f) 中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料作為該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包

含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料再用於方法步驟 b)中。

【0204】 因此，在一個較佳具體實例中，用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法較佳包含以下步驟，更佳由以下步驟組成：

- a) 提供包含氮氧化物之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質，
- b) 提供藉由 BET 氮氣法所量測的 BET 比表面積在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，及
- c) 使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料按任何次序接觸，以將該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之該一或多種氮氧化物之至少一部分吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中，
- d) 視情況在步驟 c)之前及/或期間及/或之後，提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料並使該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸，
- e) 視情況在步驟 c)期間及/或之後，使該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料曝露於 UV 及/或可見光，及
- f) 在一或多個步驟中洗滌步驟 c)或（若存在）步驟 e)中獲得的至少一

種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料以自該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面及/或孔中移除該一或多種氮氧化物及其反應產物。

【0205】 或者，用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法包含以下步驟，更佳由以下步驟組成：

- a) 提供包含氮氧化物之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質，
- b) 提供藉由 BET 氮氣法所量測的 BET 比表面積在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，及
- c) 使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料按任何次序接觸，以將該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之該一或多種氮氧化物之至少一部分吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中，
- d) 視情況在步驟 c)之前及/或期間及/或之後，提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料並使該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸，
- e) 視情況在步驟 c)期間及/或之後，使該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料曝露於 UV 及/或

可見光，

f) 在一或多個步驟中洗滌步驟 c)或（若存在）步驟 e)中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料以自該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面及/或孔中移除該一或多種氮氧化物及其反應產物，及

g) 將洗滌步驟 f)中獲得的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料作為該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料再用於方法步驟 b)中。

【0206】 因此，本發明方法提供多種改良之特性。首先，可以有效地吸附氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物，亦即，該方法有效地減少氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中一或多種氮氧化物之量。另外，該方法可以用一種材料替換基於 TiO_2 之材料或減少該材料之用量來進行。除此之外，該方法允許降低總體能量消耗及增加效率，尤其關於時間及化學物質之消耗。

【0207】 鑒於獲得極佳結果，在另一態樣中，本發明提及一種藉由吸收如本文所定義之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法獲得的包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料。

【0208】 就用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法及其較佳具體實例的定義而言，當論述本發明之方法

之技術細節時，提及以上提供之陳述。

【0209】 應瞭解，該包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料係藉由用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法獲得，該方法包含以下步驟，更佳由以下步驟組成：

- a) 提供包含氮氧化物之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質，
- b) 提供藉由 BET 氮氣法所量測的 BET 比表面積在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，及
- c) 使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料按任何次序接觸，以將該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之該一或多種氮氧化物之至少一部分吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中，及
- d) 視情況在步驟 c)之前及/或期間及/或之後，提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料並使該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。

【0210】 或者，該包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料係藉由用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法獲得，該方法包含以下步驟，更佳由以下步

驟組成：

- a) 提供包含氫氧化物之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質，
- b) 提供藉由 BET 氮氣法所量測的 BET 比表面積在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，及
- c) 使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料按任何次序接觸，以將該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之該一或多種氫氧化物之至少一部分吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中，及
- d) 視情況在步驟 c)之前及/或期間及/或之後，提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料並使該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸，及
- e) 在步驟 c)期間及/或之後，使該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料曝露於 UV 及/或可見光。

【0211】 因此，應瞭解，如本文所定義，藉由吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氫氧化物的方法獲得的包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料包含至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，

以及存在於該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面及/或孔上的一或多種氮氧化物及/或其反應產物，較佳由其組成。

【0212】 根據另一態樣，本發明係指一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，其中一或多種氮氧化物吸收於該包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中。

【0213】 就該包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料、氮氧化物及其較佳具體實例之定義而言，當論述本發明之方法之技術細節時，另外提及以上提供之陳述。

【0214】 根據另一態樣，本發明係指一種包含至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之吸附材料。

【0215】 在一個具體實例中，該吸附材料呈粉末、顆粒狀粉末、水性懸浮液、管柱、筒柱、塗料、塗層、過濾材料、金屬筐（較佳為緊鄰於高速公路或廢物焚化廠置放之金屬筐）、建築材料形式及類似形式。

【0216】 特定言之，應瞭解，該吸附材料適於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物。

【0217】 就該包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料及其較佳具體實例之定義而言，當論述本發明之方法之技術細節時，另外提及以上提供之陳述。

【0218】 根據又一態樣，本發明係指至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸

鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之用途，其係用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物。

【0219】 較佳地，該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質包含選自包含以下之群的氮氧化物： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。

【0220】 在一個具體實例中，該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料呈粉末、顆粒狀粉末、懸浮液（諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液）、柱狀、筒狀、塗料、塗層、過濾材料、金屬筐（較佳為緊鄰於高速公路或廢物焚化廠置放之金屬筐）、建築材料、與不同於該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之固體材料之混合物的形式及類似形式。

【0221】 就該包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料及其較佳具體實例之定義而言，當論述本發明之方法之技術細節時，另外提及以上提供之陳述。

【0222】 本發明之範疇及關注點可根據意欲說明本發明之具體實例的以下實施例來更好地理解。然而，無論如何，該等實施例均不應理解為以任何方式限制申請專利範圍之範疇。

實施例

1. 量測方法

【0223】 以下描述在實施例中實施之量測方法。

粒狀材料之粒徑分佈：

【0224】 使用 Malvern Mastersizer 2000 雷射繞射系統 (Malvern Instruments 公司, Great Britain) 評價基於體積之中值粒徑 d_{50} (vol) 及基於體積之頂切粒徑 d_{98} (vol)。 d_{50} (vol) 或 d_{98} (vol) 值指示以體積計分別使 50% 或 98% 之粒子之直徑小於此值的直徑值。使用米氏理論分析藉由該量測獲得的原始資料，其中粒子折射率為 1.57 且吸收指數為 0.005。該等方法及儀器為熟習此項技術者已知的且常用於測定填充劑及顏料之粒徑分佈。

【0225】 基於重量之中值粒徑 d_{50} (wt) 係藉由沈降方法測定，該方法為有關重力場中沈降行為之分析。該量測用美國 Micromeritics Instrument 公司之 Sedigraph™ 5100 或 Sedigraph™ 5120 進行。該方法及儀器為熟習此項技術者已知的且常用於測定填充劑及顏料之粒徑分佈。該量測係在 0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之水溶液中進行。使用高速攪拌器分散樣品且加以音波處理。

孔隙率/孔隙體積

【0226】 比孔隙體積係使用注汞孔隙率測定量測法，使用最大施加汞壓為 414 MPa (60 000 psi，相當於 0.004 μm 之拉普拉斯喉直徑) 之 Micromeritics Autopore V 9620 汞壓孔率計量測。在每一壓力步驟使用之平衡時間為 20 秒。樣品材料密封在具有 5 cm^3 腔室之粉末穿透計中用於分析。資料係使用軟體 Pore-Comp (Gane, P.A.C., Kettle, J.P., Matthews, G.P. 及 Ridgway, C.J., 「Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations」, Industrial and Engineering Chemistry Research, 35(5), 1996, 第 1753-1764 頁)，針對汞壓縮、穿透計擴展及樣品材料壓縮進行校正。

【0227】 累積注入量資料中可見之總孔隙體積可分成兩個區域，其中

自 214 μm 下至約 1-4 μm 之注入量資料顯示起重要作用的在任何聚結結構之間樣品之粗粒填充。在此等直徑以下為粒子自身之精細粒子間填充。若其亦具有粒子內孔，則此區域呈現雙重峰，且藉由獲取汞注入比峰拐點細（亦即，比該雙峰反曲點細）之孔的比孔隙體積定義比粒子內孔隙體積。此三個區域之總和得到粉末之全部總孔隙體積，但主要取決於初始樣品壓縮/在分佈之粗糙孔端處粉末之沈降。

【0228】 藉由獲取累積注入量曲線之第一階導數，揭露基於等效拉普拉斯直徑之孔徑分佈，不可避免地包括孔遮蔽。微分曲線明確顯示粗糙聚結孔結構區域、粒子間孔區域及粒子內孔區域（若存在）。在知曉粒子內孔徑範圍的情況下，可自總孔隙體積中減除剩餘粒子間及聚結物間孔隙體積，以每單位質量的孔隙體積（比孔隙體積）提供單獨內部孔隙之所需孔隙體積。當然，該減除之原理適用於分離關注之其他孔徑區中的任一者。

水性懸浮液或溶液之 pH

【0229】 在 25°C 下，使用 Mettler Toledo Seven Easy pH 測定計及 Mettler Toledo InLab[®] Expert Pro pH 電極量測懸浮液或溶液之 pH。應瞭解，溫度為 25°C 意思指 25°C \pm 2°C。首先使用在 20°C 下 pH 值為 4、7 及 10 之市售緩衝溶液（來自 Aldrich）進行儀器之三點校準（根據片段法）。報導的 pH 值係藉由儀器偵測之終點值（當量測信號與最後 6 秒內之平均值之差小於 0.1 mV 時，則為終點）。

粒狀材料之 BET 比表面積

【0230】 在本文獻通篇，粒狀材料之比表面積 (m^2/g) 係使用熟習此項技術者熟知之 BET 方法（使用氮氣作為吸附氣體）測定（ISO 9277:2010）。

接著，藉由用該比表面積乘以在處理之前粒狀材料之質量（以 g 表示）來獲得粒狀材料之總表面積（以 m^2 表示）。

【0231】 若粒狀材料為 MCC，則在藉由在 250°C 下加熱 30 分鐘時間段以調節樣品之後，根據 ISO 9277:2010，經由 BET 方法，使用氮氣量測比表面積。在該等量測之前，在布氏漏斗（Büchner funnel）內過濾樣品，使用去離子水沖洗且在烘箱內在 90°C 至 100°C 下乾燥隔夜。隨後，乾燥濾餅在研鉢中充分研磨，且在 130°C 下將所得粉末置於測濕度天平中直至達到恆重為止。比表面積係在任何表面處理之前進行量測。假定表面處理不會改變 BET 表面積。

固體含量

【0232】 使用來自瑞士（Switzerland）Mettler-Toledo 公司之水分分析儀 MJ33，利用以下設置測定懸浮液固體含量（亦稱為「乾重（dry weight）」）： 150°C 乾燥溫度；若質量在 30 秒時段內變化不超過 1 mg，則自動斷開；標準乾燥 5 g 至 20 g 懸浮液。

水分含量（濕度）

【0233】 在烘箱中在 150°C 下加熱 10 g 粉末樣品直至質量恆定維持至少 1 小時。質量損失表示為以初始樣品質量計損失的 wt%。此質量損失歸因於樣品濕度。

離子層析法

【0234】 藉由離子層析法（882 Compact IC plus，Metrohm）量測陽離子及陰離子。陰離子移動相： $1.0\text{ mmol/L NaHCO}_3$ 及 $3.2\text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ 。流量為 0.7 mL/min 。

【0235】 陽離子移動相：1.7 mmol/L HNO₃ 及 0.7 mmol/L DPA。流量為 0.9 mL/min。

【0236】 不同離子使用導電率偵測器量測。

2. 實施例

NO_x 氣體

【0237】 含有二氧化氮的合成空氣由 Pan Gas AG (瑞士) 提供。指定分析值為 10 ppm 二氧化氮 (不確定性±10%)。

表面改質碳酸鈣

a) 表面改質碳酸鈣 1 (MCC1) :

【0238】 MCC 1 具有 $d_{50}(\text{vol}) = 7.1 \mu\text{m}$, $d_{88}(\text{vol}) = 13.65 \mu\text{m}$, $d_{98}(\text{vol}) / d_{50}(\text{vol}) = 1.9$, SSA=66.0 m²/g 且粒子內注入比孔隙體積為 1.018 cm³/g (對於 0.004 μm 至 0.51 μm 之孔徑範圍) 及濕度=1.5%。

【0239】 藉由在混合容器中製備研磨碳酸鈣之 8 公升水性懸浮液, 藉由調整來自法國 Orgon 的藉由沈降測定基於重量之中值粒徑為 1.2 μm 之研磨石灰石碳酸鈣之固體含量, 由此獲得以水性懸浮液之總重量計 10 wt% 之固體含量, 來獲得 MCC 1。

【0240】 在混合漿液之同時, 在 70°C 溫度下, 經 10 分鐘時間將呈含有 30 wt% 磷酸之水溶液形式的 0.3 kg 磷酸添加至該懸浮液中。最後, 在添加磷酸之後, 再攪拌漿液 5 分鐘, 隨後將其自容器移出並乾燥。

pH(於去離子水中之 10 wt% 懸浮液)=7.9

b) 表面改質碳酸鈣 2 (MCC 2) :

【0241】 MCC 2 具有 $d_{50}(\text{vol}) = 6.6 \mu\text{m}$, $d_{88}(\text{vol}) = 15.1 \mu\text{m}$, $d_{98}(\text{vol})$

$d_{50}(\text{vol})=2.29$ ， $\text{SSA}=144 \text{ m}^2/\text{g}$ 並且粒子內注入比孔隙體積為 $0.811 \text{ cm}^3/\text{g}$ (對於在 $0.004 \mu\text{m}$ 至 $0.23 \mu\text{m}$ 之孔徑範圍) 及濕度= $6.77 \text{ wt}\%$ 。

【0242】 藉由在混合容器中製備研磨碳酸鈣之 450 公升水性懸浮液，藉由調整來自挪威 Hustadmarmor 的藉由沈降測定 90%基於重量之中值粒徑分佈小於 $2 \mu\text{m}$ 之經研磨大理石碳酸鈣之固體含量，由此獲得以該水性懸浮液之總重量計 $16 \text{ wt}\%$ 之固體含量，來獲得 MCC 2。

【0243】 在混合漿液之同時，在 70°C 溫度下，經 15 分鐘時間將呈含有 $30 \text{ wt}\%$ 磷酸之水溶液形式的 47.1 kg 磷酸添加至該懸浮液中。在添加酸之後，再攪拌漿液 5 分鐘，隨後將其自容器移出並乾燥。

pH (於去離子水中之 $10 \text{ wt}\%$ 懸浮液)= 7.5

c) 表面改質碳酸鈣 3 (MCC 3):

【0244】 MCC 3 具有 $d_{50}(\text{vol})=6.9 \mu\text{m}$ ， $d_{98}(\text{vol})=24.4 \mu\text{m}$ ， $d_{98}(\text{vol})/d_{50}(\text{vol})=3.5$ ， $\text{SSA}=26 \text{ m}^2/\text{g}$ 並且粒子內注入比孔隙體積為 $0.449 \text{ cm}^3/\text{g}$ (對於 $0.004 \mu\text{m}$ 至 $0.32 \mu\text{m}$ 之孔徑範圍) 及濕度= $1 \text{ wt}\%$ 。 pH (於去離子水中之 $10 \text{ wt}\%$ 懸浮液)= 8.4 。

【0245】 藉由在混合容器中製備研磨碳酸鈣之 1 000 公升水性懸浮液，藉由調整來自挪威 Hustadmarmor 的藉由沈降測定 $d_{50}(\text{wt})$ 為 $1.7 \mu\text{m}$ 及 $d_{98}(\text{wt})$ 為 $5 \mu\text{m}$ 之經研磨大理石碳酸鈣之固體含量，由此獲得以水性懸浮液之總重量計 $20 \text{ wt}\%$ 之固體含量，來獲得 MCC 3。

【0246】 在混合漿液之同時，在 70°C 溫度下，經 30 分鐘時間將呈含有 $30 \text{ wt}\%$ 磷酸之水溶液形式的 46 kg 磷酸添加至該懸浮液中。在添加酸之後，再攪拌漿液 5 分鐘，隨後將其自容器移出並乾燥。

實施例 1：環境空氣中 NO_x 之吸附

【0247】 將 100 g 改質碳酸鈣 1 均勻分佈於鋁盤 (24×17 cm) 之表面上。該材料在實驗室實驗台內部敞開式儲存數週。在一定時間段後，取出 5 公克材料並在室溫下與 30 g 去離子水 (MiliQ 水；電阻率 18 MΩcm；TOC<3 ppb) 混合且振盪 10 分鐘。過濾懸浮液並如下文所描述，藉由離子層析法分析。

【0248】 結果顯示於下表 1 中：

表 1：

改質碳酸鈣 1		
時間[小時]	NO ₂ [mg/kg 乾燥材料]	NO ₃ [mg/kg 乾燥材料]
0	2.64	7.51
65	5.63	7.78
90	6.78	8.07
120	7.99	7.87
287	15.15	10.02
431	18.89	10.05
931	32.99	13.44
1 412	42.61	22.99
2 108	62.17	40.93
3 260	71.73	86.94

實施例 2：

濃縮之人造 NO_x 氣體之吸附：

【0249】 將 5 公克改質碳酸鈣 1 置放於 Erlenmeyer 中。使用洗滌瓶系統使 10 ppm NO_x 氣體流過樣品，持續 1 分鐘。添加 30 g 水並振盪溶液。接著過濾溶液並藉由 IC 進行分析。

【0250】 結果概述於下表 2 中。

表 2：

NO ₂ [mg/kg 乾燥材料]		NO ₃ [mg/kg 乾燥材料]	
在與人造空氣接觸之前	在與人造空氣接觸之後	在與人造空氣接觸之前	在與人造空氣接觸之後
2.5	5.0	7.5	10.0

實施例 3

實驗設置

【0251】 實驗設置概述於下圖 1 中。

【0252】 使用乾燥管道 Scienceware® (Sigma Aldrich, 參考號 Z118559-12EA) 作為氣體管柱並在兩端填充約 1 cm 之玻璃絨 (Supelco, 參考號 2-0384)。該管柱之一端用相應頂端封閉。將樣品添加於該管柱中。該管柱之另一端用另一相同頂端封閉, 二者均具有氣體進口。

【0253】 接著將該管柱連接至 NO_x 氣瓶 (含 10 ppm NO_x 氣體之人造空氣) 且另一側連接至含有 Dräger NO_x 氣體偵測器之容器。最後, 此容器連接至流量計以便瞭解通過該管柱之氣體流量。

【0254】 氣體以約 200 mL/min 經 26 小時流過該管柱。藉由 Dräger 儀器量測 NO_x 量並隨時間手動地記錄。量測在室溫 (23±2°C) 下進行。

【0255】 氣體流量計: FlowMark™, Perkin Elmer, 部件號 N9307086, 系列號 PE200904。量測範圍 0-600mL/min。

【0256】 Dräger NO_x 氣體偵測器: Dräger PAC 7000 NO₂ (參考號 8318977, 系列號 ARHA-2302)。量測範圍 0-50 ppm。

試驗 3A 參考 (含玻璃絨之管柱)

【0257】 過濾管柱用鬆散填充之玻璃絨填充。使含有 NO_x 之氣體以下表 3 中所指示之流動速率通過。數分鐘後, 在過濾管柱之出口處量測 NO_x

濃度為 6.3 ppm，對應於原始含有 NO_x 之氣體的濃度。此顯示，NO_x 未經填充玻璃絨之過濾管柱吸附。

試驗 3B（含 5 g MCC1+NO_x 氣體之管柱）

【0258】 用 MCC1 填充過濾管柱。用 5 g 鬆散填充之粉末填滿整個管柱。將玻璃絨置放於該管柱之進口及出口上以避免粉末材料流出濾筒。

【0259】 使含有 NO_x 之氣體以下表 3 中所指示之流動速率通過。NO_x 量測值報導於下。此實施例說明 NO_x 自該氣流移除。

試驗 3C（含 5 g MCC2+NO_x 氣體之管柱）

【0260】 用 MCC2 填充過濾管柱。用 5 g 鬆散填充之粉末填滿整個管柱。將玻璃絨置放於該管柱之進口及出口上以避免粉末材料流出濾筒。

【0261】 使含有 NO_x 之氣體以下表 3 中所指示之流動速率通過。NO_x 量測值報導於下。此實施例說明 NO_x 自該氣流移除。

表 3：

時間 [小時]	試驗 3A		試驗 3B		試驗 3C	
	空氣流量 [mL/min] (1)	NO _x [ppm] (2)	NO _x [ppm] (1)	空氣流量 [mL/min] (2)	NO _x [ppm] (1)	空氣流量 [mL/min] (2)
0.00	200.0	0.0	0.0	200.0	0.0	198.0
0.02		1.2	0.0	199.0	0.0	226.0
0.03	198.0	2.3	0.0	194.0	0.0	211.0
0.05		3.3	0.0	200.0	0.0	200.0
0.07		4.2	0.0	200.0	0.0	212.0
0.08	201.0	4.7	0.2	196.0	0.3	208.0
0.17		5.9	0.4	206.0	0.4	207.0
0.25		6.2	0.4	199.0	0.4	205.0
0.5	202.0	6.3	0.5	192.0	0.4	208.0
1.0		6.3	0.5	192.0	0.4	197.0
2.0	200.0	6.3	0.4	179.0	0.4	200.0
3.0			0.4	203.0		
3.6					0.5	255.0
4.0			0.5	194.0	0.4	200.0
5.0			0.4	194.0	0.4	220.0
6.0					0.3	185.0
7.0					0.4	214.0
20.0						
21.0			0.4	225.0		
22.0			0.5	240.0		
23.0			0.4	206.0	0.3	199.0
24.0			0.4	210.0	0.3	206.0
25.0			0.4	221.0	0.3	218.0
26.0			0.4	215.0	0.4	225.0

【符號說明】

【0262】

無

申請專利範圍

1. 一種用於吸收氣態介質或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法，該方法包含以下步驟：
 - a) 提供包含一或多種氮氧化物之氣態介質或氣溶膠介質或液體介質，
 - b) 提供藉由 BET 氮氣法所量測的 BET 比表面積在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，及
 - c) 使步驟 a)之該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸，以將該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之該一或多種氮氧化物之至少一部分吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中，及
 - d) 視情況在步驟 c)之前及/或期間及/或之後，提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料並使該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b)之該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 a)之該介質為選自包含以下之群的氣態介質及/或氣溶膠介質：空氣、環境空氣、排放之煙氣、工廠煙氣、家庭煙氣、工業煙氣、交通工具排氣、霧、煙塵及其混合物，或步驟 a)之該介質為選自包含以下之群的液體介質：雨水、飲用水、工業廢水、城市廢水、農業廢水及其混合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質包含一或多種氮氧化物，其選自包含以下之群： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之方法，其中該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質包含以該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質之總體積計總量為至多 1500 ppm，較佳為至多 700 ppm 且更佳總量在 1 ppm 至 600 ppm 範圍內的該一或多種氮氧化物。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之方法，其中步驟 b) 之該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料及/或步驟 d) 之該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料係以粉末；顆粒狀粉末；懸浮液，諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液；管柱；筒柱；塗料；塗層；過濾材料；金屬筐，較佳為緊鄰於高速公路或廢物焚化廠置放之金屬筐；建築材料；與不同於步驟 b) 之該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料及/或步驟 d) 之該至少一種粒狀碳酸鈣材料之固體材料的混合物；雲母；黏土；滑石形式及類似形式提供。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之方法，其中步驟 b) 之該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料為表面改質碳酸鈣，或表面改質碳酸鈣與磷灰石、碳酸鎂、水菱鎂礦及/或白雲石之混合物。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之方法，其中步驟 d) 之該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料為至少一種天然研磨碳酸鈣 (NGCC) 及

- /或至少一種沈澱碳酸鈣 (PCC)，其具有
- i) 如藉由光散射法所測定的 $<30\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $40\ \text{nm}$ 至 $2\ 000\ \mu\text{m}$ 且最佳為 $60\ \text{nm}$ 至 $400\ \mu\text{m}$ 的體積中值粒徑 d_{50} ，及/或
 - ii) 如藉由 BET 氮氣法所量測的 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\ \text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $15\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $175\ \text{m}^2/\text{g}$ 且最佳為 $25\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\ \text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積，及/或
 - iii) 藉由該光散射法測定的 ≥ 2 ，更佳 ≥ 3 ，較佳在 3.2 至 5.5 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} 。
8. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之方法，其中步驟 b)之該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料為至少一種表面改質碳酸鈣 (MCC)，其具有
- i) 藉由該光散射法測定的 $\geq 1\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 且最佳為 $1.5\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ 之體積中值粒徑 d_{50} ，及/或
 - ii) 如藉由該 BET 氮氣法所量測的 $15\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\ \text{m}^2/\text{g}$ 且最佳 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $160\ \text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積，及/或
 - iii) 藉由該光散射法測定的 ≥ 1.1 ，更佳 ≥ 1.3 ，較佳在 1.5 至 3 範圍內之粒徑分佈 d_{98}/d_{50} ，及/或
 - iv) 自注汞孔隙率測定量測法計算的 $0.150\ \text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.300\ \text{cm}^3/\text{g}$ ，且較佳 $0.178\ \text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.244\ \text{cm}^3/\text{g}$ 的粒子內注入比孔隙體積。
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之方法，其中步驟 d)之該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料及/或步驟 b)之該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的水分含量為至少 $0.001\ \text{mg}/\text{m}^2$ 。

10. 如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之方法，其中該方法包含另一步驟 e)：在步驟 c)期間及/或之後，使該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料曝露於 UV 及/或可見光。
11. 如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之方法，其中該方法包含另一步驟 f)：在一或多個步驟中洗滌步驟 c)中或若存在，步驟 e)中獲得的該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料以自該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面及/或孔移除該一或多種氫氧化物及/或其反應產物。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該洗滌步驟 f)係藉由使步驟 c)或若存在，步驟 e)中獲得的該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料與水；有機溶劑；至少一種鹼性反應鹽，較佳 Na_2CO_3 或 Li_2CO_3 之水溶液；或至少一種鹼，較佳為氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鎂、氨、氫氧化銨、有機胺或其混合物接觸來進行。
13. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項之方法，其中洗滌步驟 f)中獲得的該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料作為該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料再用於方法步驟 b)中。
14. 一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，其係藉由如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之用於吸收

氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法獲得。

15. 一種吸附材料，其包含如申請專利範圍第 1 項或第 5 項至第 9 項中任一項所定義之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料。
16. 一種如申請專利範圍第 1 項或第 5 項至第 9 項中任一項所定義之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的用途，其係用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物，較佳該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質包含一或多種氮氧化物，其選自包含以下之群： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。
17. 如申請專利範圍第 16 項之用途，其中該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料呈粉末；顆粒狀粉末；懸浮液，諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液；管柱；筒柱；塗料；塗層；過濾材料；金屬筐，較佳為緊鄰於高速公路或廢物焚化廠置放之金屬筐；建築材料；與不同於該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之固體材料的混合物形式及類似形式。

圖式

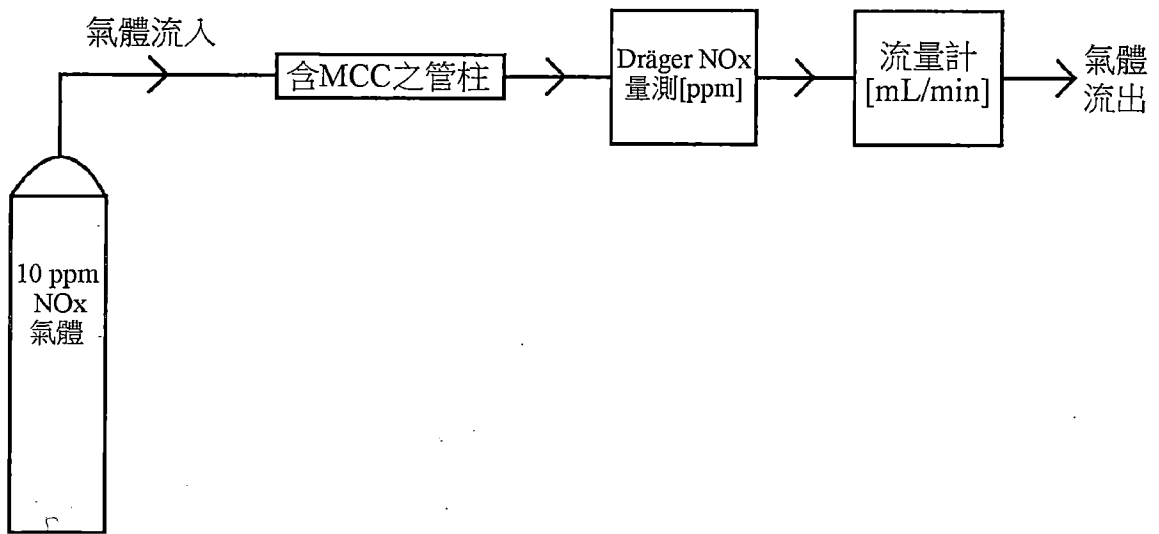


圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於吸收 NO_x 之包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽的材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽的材料

A PARTICULATE EARTH ALKALI CARBONATE-COMPRISING MATERIAL AND/OR PARTICULATE EARTH ALKALI PHOSPHATE-COMPRISING MATERIAL FOR NO_x UPTAKE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於使用至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法以及包括該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的吸附材料。

【先前技術】

【0002】 在過去三十年裏，氣態介質、氣溶膠介質及液體介質，諸如空氣、水及土壤的污染已經成為重大環境問題，尤其是在城市區域中。污染物，諸如氮氧化物 (NO_x) 造成城市空氣質量問題，例如光化學煙霧，且被認為會不利地影響人類以及動物及植物的健康。此等污染物典型地自諸如熱電廠及機動車輛之燃燒過程及/或諸如工廠之製造過程排放於環境中。

【0003】 另外，由於對流層臭氧主要由氮氧化物 (NO_x) 與易揮發有機化合物在日光及一氧化碳存在下於大氣中反應而形成，故該等污染物又稱為臭氧前驅物。此外，此類反應可能產生包含過氧乙醯硝酸酯 (peroxyacetyl

nitrate, PAN) 之光化學煙霧，尤其在夏季期間，以及酸雨。兒童、患有肺病（諸如哮喘）的人及在室外工作或鍛煉的人易受光化學煙霧的不良影響，諸如破壞肺組織及減弱肺功能。

【0004】 在此項技術中，已經進行若干嘗試以降低環境中諸如氮氧化物（NO_x）之污染物的濃度。

【0005】 舉例而言，WO 2006/000565 中描述了一種對諸如 NO_x 之空氣污染物具有光催化活性的建築材料，其中該光催化活性由以物理方式與水泥混合之 TiO₂ 奈米粒子的存在引起。US 6,136,186 中描述一種用於氧化氣體或水中之有機污染物的光催化反應器，其中該光催化劑為在多孔表面上形成的最終摻雜有另一金屬催化劑之含 TiO₂ 或二元 TiO₂ 之多孔層或表面。EP 1 559 753 係關於含有呈銳鈦礦形式之 TiO₂ 的光催化性矽酸鉀塗料。該塗料經設計用於住宅及公共建築物以提供抗污染物、自清潔特性。

【0006】 此項技術中已知使用碳酸鈣化合物進行例如工業廢水處理。舉例而言，JP-A-H07-223813 提及在表面上具有多個孔的適用作助濾劑之多孔碳酸鈣化合物。

【0007】 然而，此項技術中仍需要用於降低氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中氮氧化物之濃度的方法，該等方法提供改良的吸附環境中之氮氧化物（NO_x）之能力並具有增加之效率。

【0008】 因此，本發明之一目的係提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物的方法。另一目的亦可見於提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物以有效地降低氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中氮氧化物之量的方法。又一目的可

見於提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物的方法以替代或減少基於 TiO_2 之材料之使用。另一目的可見於提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物的方法，實現該方法及相應設施之低總體能量消耗。又一目的可見於在提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之氮氧化物的方法，使此類方法之效率增加，尤其關於時間及化學物質之消耗方面。

【發明內容】

【0009】 一或多種前述及其他問題係藉由如本文在獨立申請專利範圍中所定義之主題來解決。本發明之有利具體實例定義於對應申請專利範圍子項中。

【0010】 根據本申請案之一態樣，提供一種用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的方法。該方法包括以下步驟，更佳由以下步驟組成：

- a) 提供包含氮氧化物之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質，
- b) 提供藉由 BET 氮氣法所量測的 BET 比表面積在 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料，及
- c) 使步驟 a)之氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料按任何次序接觸，以將該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之該一或多種氮氧化物之至少一部分吸收至該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/

或孔中，及

d) 視情況在步驟 c)之前及/或期間及/或之後，提供至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料並使該至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料與步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料接觸。

【0011】 應理解，出於本發明之目的，以下術語具有以下含義：

【0012】 術語「吸收 (taking up/uptake)」在本發明之含義中係指（但不限於）以物理方式及/或以化學方式將一或多種氮氧化物吸附、撿取及/或結合至包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面上及/或孔中，以使得該包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之表面及/或孔至少部分與該一或多種氮氧化物或其反應產物接觸。

【0013】 術語「氮氧化物」係指包含氮氧化物或可由氮氧化物與水（例如空氣濕氣）反應獲得的化合物。因此，術語氮氧化物較佳包含選自包含以下之群的化合物： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。

【0014】 在本發明之含義中，術語「氣態介質」係指以氣態或蒸氣狀態存在，尤其在 -10°C 至 100°C 溫度範圍中以氣態或蒸氣狀態存在之介質。

【0015】 在本發明之含義中，術語「氣溶膠」係指在空氣或諸如霧、粒狀空氣污染物及煙塵之另一氣體中包含精細固體粒子及/或液滴之膠體的介質。尤其在 -10°C 至 100°C 溫度範圍中。

【0016】 在本發明之含義中，術語「液體介質」係指以液態存在，尤

【0028】 根據本發明之另一態樣，提供包含如本文所定義的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料的吸附材料。

【0029】 根據本發明之又另一態樣，提供如本文所定義的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料用於吸收氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質中之一或多種氮氧化物的用途。較佳地，該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質包含一或多種氮氧化物，其選自包含以下之群： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。在一個具體實例中，該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料呈粉末、顆粒狀粉末、懸浮液（諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液）、管柱、筒柱、塗料、塗層、過濾材料、金屬筐（較佳為緊鄰於高速公路或廢物焚化廠置放之金屬筐）、建築材料、與不同於該至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料之固體材料的混合物形式及類似形式。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示本發明之實驗設置。

【實施方式】

【0030】 根據本發明方法之一個具體實例，步驟 a) 之介質為選自包含以下之群的氣態介質及/或氣溶膠：空氣、環境空氣、排放煙氣、工廠煙氣、家庭煙氣、工業煙氣、交通工具排氣、霧、煙塵及其混合物，或步驟 a) 之介質為選自包含以下之群的液體介質：雨水、飲用水、工業廢水、城市廢

水、農業廢水及其混合物。

【0031】 根據本發明方法之另一具體實例，氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質包含一或多種氮氧化物，其選自包含以下之群： NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 、 N_4O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_4O_6 及其混合物。

【0032】 根據本發明方法之又一具體實例，以氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質之總體積計，該氣態介質及/或氣溶膠介質或液體介質包含總量為至多 1500 ppm，較佳至多 700 ppm 且更佳總量在 1 ppm 至 600 ppm 範圍內的一或多種氮氧化物。

【0033】 根據本發明方法之一個具體實例，步驟 b)的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料及/或步驟 d)的至少一種包含粒狀碳酸鈣之材料係以粉末、顆粒狀粉末、懸浮液（諸如水性懸浮液或於有機溶劑中之懸浮液）、管柱、筒柱、塗料、塗層、過濾材料、金屬筐（較佳為緊鄰於高速公路或廢物焚化廠置放之金屬筐）、建築材料、與不同於該步驟 b)之至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料及/或該步驟 d)之至少一種粒狀碳酸鈣材料之固體材料的混合物、雲母、黏土、滑石形式及類似形式提供。

【0034】 根據本發明方法之另一具體實例，步驟 b)的至少一種包含粒狀鹼土金屬碳酸鹽之材料及/或至少一種包含粒狀鹼土金屬磷酸鹽之材料為表面改質碳酸鈣，或表面改質碳酸鈣與磷灰石、碳酸鎂、水菱鎂礦及/或白雲石之混合物。

【0035】 根據本發明方法之又一具體實例，步驟 d)之至少一種包含粒