

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成25年10月24日(2013.10.24)

【公表番号】特表2013-505832(P2013-505832A)

【公表日】平成25年2月21日(2013.2.21)

【年通号数】公開・登録公報2013-009

【出願番号】特願2012-532246(P2012-532246)

【国際特許分類】

B 0 1 D 53/64 (2006.01)

B 0 1 J 20/10 (2006.01)

B 0 1 J 20/12 (2006.01)

B 0 1 J 20/18 (2006.01)

B 0 1 J 20/20 (2006.01)

【F I】

B 0 1 D 53/34 1 3 6 A

B 0 1 J 20/10 Z A B A

B 0 1 J 20/10 D

B 0 1 J 20/12 C

B 0 1 J 20/18 B

B 0 1 J 20/20 B

B 0 1 J 20/12 A

B 0 1 J 20/10 C

B 0 1 J 20/18 E

B 0 1 J 20/20 D

【手続補正書】

【提出日】平成25年9月3日(2013.9.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乾燥した物質的な粒子の混合物を有する組成物であって、前記粒子のそれぞれは平均直径約 12 μ m 未満を有し、且つ多孔質吸着物質、およびハロゲン化合物源、および窒素源をそれぞれ含み、前記窒素源は酸化状態 - 3 の窒素を有するものである、組成物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の組成物において、前記窒素源はアンモニウム、アンモニア、アミン、アミド、イミン、および第 4 級アンモニウムから成る群から選択されるものである、組成物。

【請求項 3】

請求項 1 記載の組成物において、前記粒子は平均直径約 7 μ m 未満を有するものである、組成物。

【請求項 4】

請求項 1 記載の組成物において、前記ハロゲン化合物源および前記窒素源は単一の試薬から提供されるものである、組成物。

【請求項 5】

請求項 1 記載の組成物において、前記多孔質吸着物質は炭素質チャー、活性炭、再活性

炭、ゼオライト、シリカ、シリカゲル、アルミナ粘土、またはその組み合わせから成る群から選択されるものである、組成物。

【請求項 6】

請求項 1 記載の組成物において、前記多孔質吸着物質は少なくとも約 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有するものである、組成物。

【請求項 7】

請求項 1 記載の組成物において、前記組成物は前記組成物 100 グラムあたり 0.15 当量以上のハロゲン化合物濃度を有するものである、組成物。

【請求項 8】

請求項 1 記載の組成物において、前記組成物は乾燥混合物である、組成物。

【請求項 9】

請求項 1 記載の組成物において、前記粒子は約 $7 \mu\text{m}$ 未満の平均直径を有し、前記単一の試薬はハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化アミン、およびハロゲン化第 4 級アンモニウムから成る群から選択されるものである、組成物。

【請求項 10】

請求項 9 記載の組成物において、前記組成物の 15 重量% ~ 約 70 重量% の濃度で、前記単一の試薬は臭化アンモニウムである、組成物。

【請求項 11】

燃焼排ガス流から水銀を除去するための組成物であって、
多孔質水銀吸着物質と、

ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化アミン、ハロゲン化第 4 級アンモニウム、およびその組み合わせから成る群から選択される少なくとも 1 つの試薬との乾燥した物質的な混合物を有し、

前記多孔質水銀吸着物質および少なくとも 1 つの試薬のそれぞれは、個別に、約 $12 \mu\text{m}$ 未満の平均粒子径を有するものである、組成物。

【請求項 12】

請求項 11 記載の組成物において、前記組成物は平均粒子径約 $10 \mu\text{m}$ 未満を有するものである、組成物。

【請求項 13】

請求項 11 記載の組成物において、前記組成物は平均粒子径約 $7 \mu\text{m}$ 未満を有するものである、組成物。

【請求項 14】

請求項 11 記載の組成物において、前記多孔質水銀吸着物質は炭素質チャー、活性炭、再活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカゲル、アルミナ粘土、またはその組み合わせから成る群から選択されるものである、組成物。

【請求項 15】

請求項 11 記載の組成物において、前記多孔質水銀吸着物質は少なくとも約 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有するものである、組成物。

【請求項 16】

請求項 11 記載の組成物において、前記多孔質水銀吸着物質はさらに、疎水性強化試薬を有するものである、組成物。

【請求項 17】

請求項 16 記載の組成物において、前記疎水性強化試薬は元素ハロゲン、フッ化塩、有機フッ素化合物、フッ素化ポリマー、およびその組み合わせから成る群から選択されるものである、組成物。

【請求項 18】

請求項 11 記載の組成物において、前記多孔質水銀吸着物質はさらに、1 若しくはそれ以上の酸化剤を有するものである、組成物。

【請求項 19】

請求項 18 記載の組成物において、前記 1 若しくはそれ以上の酸化剤はハロゲン塩から

選択されるものである、組成物。

【請求項 20】

請求項 18 記載の組成物において、前記酸化剤は、前記組成物 100 グラムあたり約 0.15 当量以上またはそれと同等を有するものである、組成物。

【請求項 21】

請求項 11 記載の組成物において、前記少なくとも 1 つの試薬は臭化アンモニウムである、組成物。

【請求項 22】

請求項 11 記載の組成物において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記組成物の約 10 重量% 以上である、組成物。

【請求項 23】

請求項 11 記載の組成物において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記組成物の約 15 重量% 以上である、組成物。

【請求項 24】

請求項 11 記載の吸着剤において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記組成物の約 30 重量% 以上である吸着剤。

【請求項 25】

請求項 11 記載の組成物において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記組成物の約 15 重量% ~ 約 70 重量% である、組成物。

【請求項 26】

請求項 11 記載の組成物において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記組成物の約 15 重量% ~ 約 50 重量% である、組成物。

【請求項 27】

請求項 11 記載の組成物において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記組成物の約 20 重量% ~ 約 50 重量% である、組成物。

【請求項 28】

請求項 11 記載の組成物において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記組成物の約 20 重量% ~ 約 40 重量% である、組成物。

【請求項 29】

請求項 11 記載の組成物において、前記組成物は乾燥混合物である、組成物。

【請求項 30】

燃焼排ガス流から水銀を除去する吸着剤を調製する方法であって、多孔質水銀吸着物質と、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化アミン、およびハロゲン化第 4 級アンモニウムから成る群から選択される少なくとも 1 つの試薬とを乾燥混合し、且つ同時粉碎する工程であって、約 12 μm 以下の平均粒径を有する乾燥混合物を生成するものである、前記乾燥混合し、且つ同時粉碎する工程を有するものである、方法。

【請求項 31】

請求項 30 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質および少なくとも 1 つの試薬は、前記混合物中で物理的に結合していないものである、方法。

【請求項 32】

請求項 30 記載の方法において、前記混合物が平均粒子径約 10 μm 未満となるまで同時粉碎を行うものである、方法。

【請求項 33】

請求項 30 記載の方法において、前記混合物が平均粒子径約 7 μm 未満となるまで同時粉碎を行うものである、方法。

【請求項 34】

請求項 30 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質は炭素質チャー、活性炭、再活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカゲル、アルミナ粘土、またはその組み合わせから成る群から選択されるものである、方法。

【請求項 35】

請求項 30 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質は少なくとも約 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有するものである、方法。

【請求項 36】

請求項 30 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質はさらに、疎水性強化試薬を有するものである、方法。

【請求項 37】

請求項 30 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質はさらに、1 若しくはそれ以上の酸化剤を有するものである、方法。

【請求項 38】

請求項 37 記載の方法において、前記 1 若しくはそれ以上の酸化剤はハロゲン塩から選択されるものである、方法。

【請求項 39】

請求項 37 記載の方法において、前記酸化剤は、前記混合物 100 グラムあたり約 0.15 当量以上 またはそれと同等 を有するものである、方法。

【請求項 40】

請求項 30 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの試薬は臭化アンモニウムである、方法。

【請求項 41】

請求項 30 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記混合物の約 10 重量 % 以上である、方法。

【請求項 42】

請求項 30 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記混合物の約 15 重量 % 以上である、方法。

【請求項 43】

請求項 30 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記吸着剤の約 30 重量 % 以上である、方法。

【請求項 44】

請求項 30 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記混合物の約 15 重量 % ~ 約 70 重量 % である、方法。

【請求項 45】

請求項 30 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記混合物の約 15 重量 % ~ 約 50 重量 % である、方法。

【請求項 46】

請求項 30 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記混合物の約 20 重量 % ~ 約 50 重量 % である、方法。

【請求項 47】

請求項 30 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの試薬は前記混合物の約 20 重量 % ~ 約 40 重量 % である、方法。

【請求項 48】

請求項 30 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの試薬は、前記混合物 100 グラムあたり約 0.15 当量以上 またはそれと同等 を有するものである、方法。

【請求項 49】

三酸化硫黄 (SO_3) を含む燃焼排ガス流から水銀を除去する方法であって、前記燃焼排ガス流に、多孔質水銀吸着物質とハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化アミン、およびハロゲン化第 4 級アンモニウムから成る群から選択される少なくとも 1 つの乾燥試薬との乾燥混合物を注入する工程を有し、前記乾燥混合物は約 $12 \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有するものである、方法。

【請求項 50】

請求項 49 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質と少なくとも 1 つの乾燥試薬とは 混合され、前記燃焼排ガス流中に注入される前に乾燥混合物を生成するものである、

方法。

【請求項 5 1】

請求項 4 9 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質と少なくとも 1 つの乾燥試薬とが前記燃焼排ガス流中に個別に注入されるものである、方法。

【請求項 5 2】

請求項 4 9 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの乾燥試薬は臭化アンモニウムである、方法。

【請求項 5 3】

請求項 4 9 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの乾燥試薬は前記乾燥混合物の約 1 0 重量 % 以上である、方法。

【請求項 5 4】

請求項 4 9 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの乾燥試薬は前記乾燥混合物の約 1 5 重量 % 以上である、方法。

【請求項 5 5】

請求項 4 9 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの乾燥試薬は前記乾燥混合物の約 3 0 重量 % 以上である、方法。

【請求項 5 6】

請求項 4 9 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの乾燥試薬は前記乾燥混合物の約 1 5 重量 % ~ 約 7 0 重量 % である、方法。

【請求項 5 7】

請求項 4 9 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの乾燥試薬は前記乾燥混合物の約 1 5 重量 % ~ 約 5 0 重量 % である、方法。

【請求項 5 8】

請求項 4 9 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの乾燥試薬は前記乾燥混合物の約 2 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 % である、方法。

【請求項 5 9】

請求項 4 9 記載の方法において、前記少なくとも 1 つの乾燥試薬は前記乾燥混合物の約 2 0 重量 % ~ 約 4 0 重量 % である、方法。

【請求項 6 0】

請求項 4 9 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質は、炭素質チャー、活性炭、再活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカゲル、アルミナ粘土、またはその組み合わせから成る群から選択されるものである、方法。

【請求項 6 1】

請求項 4 9 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質は少なくとも約 3 0 0 m² / g の表面積を有するものである、方法。

【請求項 6 2】

請求項 4 9 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質はさらに、疎水性強化試薬を有するものである、方法。

【請求項 6 3】

請求項 6 2 記載の方法において、前記疎水性強化試薬は、元素ハロゲン、フッ化塩、有機フッ素化合物、フッ素化ポリマー、およびその組み合わせから成る群から選択されるものである、方法。

【請求項 6 4】

請求項 4 9 記載の方法において、前記多孔質水銀吸着物質はさらに、1 若しくはそれ以上の酸化剤を有するものである、方法。

【請求項 6 5】

請求項 6 4 記載の方法において、前記 1 若しくはそれ以上の酸化剤はハロゲン塩である、方法。

【請求項 6 6】

請求項 6 4 記載の方法において、前記酸化剤は、前記混合物 1 0 0 グラムあたり約 0 .

15 当量以上またはそれと同等を有するものである、方法。

【請求項67】

請求項49記載の方法において、前記組成物は平均粒子径約10μm未満を有するものである、方法。

【請求項68】

請求項49記載の方法において、前記組成物は平均粒子径約7μm未満を有するものである、方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

酸化カルシウム（石灰）、水酸化カルシウム（消石灰）、炭酸カルシウム（石灰石）、炭酸マグネシウム（白雲石）、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、および炭酸ナトリウムなどの他のアルカリ性試薬も、硫黄酸化物の放出を制御するために利用されている。このような試薬の溶液注入は、化学的還元剤の亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムの水溶液を使用するCodanのSBS Injection（登録商標）技術に代表され、三酸化硫黄の除去をより選択的に効果的に行う。あるいは、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、または水酸化ナトリウムまたはチオ硫酸ナトリウムの溶液も使用することができる。ただし、これらの物質および方法はすべて、効果的に制御するためには比較的大量の試薬を使用する必要がある、より重要なことには、水銀吸着剤の注入とは独立した別の注入システムを導入する必要がある、この用途の費用と複雑さが増すという点で、不利である。アルカリを主成分とした試薬の場合、その後、セメントおよびコンクリート産業に販売するために回収される、フライアッシュの性質に対するこのような物質の負の影響にさらに不利な点が認められる。この不利な点は、アルカリ土類を主成分とした試薬を使用することで回避することができるが、これらの試薬はESP抵抗性を意図せず増加させるが、アルカリを主成分とした試薬がESPの操作に与える影響は通常最小限である。

アルカリ性試薬または他のSO_x反応性試薬を吸着剤自体の細孔構造に組み込んだ場合、目的は硫黄化合物を均一に除去することであり、そのような化合物存在下で水銀を除去することではなかった。活性炭およびSO_x反応性試薬を吸着剤の実質に組み込んだ他の吸着剤については、他にも多数の例が報告されているが、水銀の除去を目的としていないため、水銀の除去技術を前進させる例はないように思われる、または、水銀の吸着に利用できる細孔構造の大部分が硫黄酸化物の除去を目的として優先的に構成されているため、好ましい解決策を提供する可能性は低い。

高濃度の硫黄酸化物、特に三酸化硫黄を含む燃焼排ガス流中の水銀を除去するため、効果的に水銀を除去する系のどこかにアルカリ性または他の反応性試薬を個別に注入することに依存せず、本質的には1回の注入で効果的な、乾式吸着剤組成物を提供する必要がある。そのようなアルカリ性または他の反応性試薬が乾燥吸着剤組成物の一部として使用される場合、さらに、吸着剤の注入ポイントで局所的に水銀の除去能力を高めるために必要と考えられる物質のみを使用することでバランスオブプラントの操作に対するこれらの試薬の影響を制限し、また、多孔質吸着剤実質への取り込みを防ぎ、水銀除去の機会を増加させる必要がある。前記アルカリ性または他の反応性試薬の個別の注入がまだ必要と考えられる場合、効果的な水銀除去が行われ、バランスオブプラントの問題に対する影響が微々たるものであることと一致し、減量しなければ使用されないかもしれないそのような試薬の量を減少させることも必要である。

この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては、以下のものがある（国際出願日以降国際段階で引用された文献及び他国に国内移行した際に引用された文献を含む）。

【先行技術文献】

【特許文献】【手続補正3】【補正対象書類名】明細書【補正対象項目名】0008【補正方法】変更【補正の内容】【0008】【特許文献1】 米国特許第3,961,020号明細書【特許文献2】 米国特許第4,174,373号明細書【特許文献3】 米国特許第4,215,096号明細書【特許文献4】 米国特許第6,126,910号明細書【特許文献5】 米国特許第6,238,641号明細書【特許文献6】 米国特許第6,514,906号明細書【特許文献7】 米国特許第6,803,025号明細書【特許文献8】 米国特許第7,722,843号明細書【特許文献9】 米国特許出願公開第2005/0019240号明細書【特許文献10】 米国特許出願公開第2007/0041885号明細書【特許文献11】 米国特許出願公開第2007/0207923号明細書【特許文献12】 米国特許出願公開第2007/0219404号明細書【特許文献13】 米国特許出願公開第2007/0231230号明細書【特許文献14】 米国特許出願公開第2008/0182747号明細書【特許文献15】 米国特許出願公開第2009/0056538号明細書【特許文献16】 米国特許出願公開第2009/0081092号明細書【特許文献17】 米国特許出願公開第2009/0136401号明細書【特許文献18】 米国特許第7,722,843号明細書【特許文献19】 国際公開第2011/127323号【非特許文献】【手続補正4】【補正対象書類名】明細書【補正対象項目名】0009【補正方法】変更【補正の内容】【0009】【非特許文献1】 CAMPBELL, et al., Mercury Control with Activated Carbon: Results from Plants with High SO₃, Paper #08-A-174-Mega-AWMA, pp. 1-17; Proceedings from the 2008 Power Plant Pollution Control "MEGA" Symposium, August 25-28, 2008, Baltimore, Maryland【非特許文献2】 JARVIS, et al., SO₃ Removal as a Mercury Control Strategy: Reducing SO₃ helps control mercury emissions and can boost plant efficiency and decrease operating costs, Power Industry Services (2008), 1-9【非特許文献3】 LOONEY, et al., Activated Carbon Injection with SO₃ Flue Gas Conditioning Test at Gulf Power's Mercury Research Center, Paper #78, pp. 1-7; Proceedings fr

om the 2008 Power Plant Pollution Control "MEGA" Symposium, August 25 - 28, 2008, Baltimore, Maryland

【非特許文献4】 MACIAS - PEREZ, et al., SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part II: Effect of the activated carbon support, Fuel (February 20, 2008), 87(12): 2544 - 2550

【非特許文献5】 PRESTO, et al., Further Investigation of the Impact of Sulfur Oxides on Mercury Capture by Activated Carbon, Ind. Eng. Chem. Res. (November 2, 2007), 46(24): 8273 - 8276

【非特許文献6】 PRESTO, et al., Impact of Sulfur Oxides on Mercury Capture by Activated Carbon, Environ Sci Technol. (September 15, 2007), 41(18): 6579 - 6584

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】