

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/137416 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/04 (2006.01) *B01D 53/81* (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01) *C01B 33/26* (2006.01)
B01D 53/68 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057296
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 14 日(14.03.2013)
- (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 2012-060693 2012 年 3 月 16 日(16.03.2012) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 米山 健太郎(YONEYAMA, Kentaro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 昇(FUJIWARA, Noboru); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 林 一好, 外(HAYASHI, Kazuyoshi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 - 1 2 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ACIDIC GAS TREATING AGENT, METHOD FOR PRODUCING SAME AND ADDITIVE FOR ACIDIC GAS TREATING AGENTS

(54) 発明の名称: 酸性ガス処理剤及びその製造方法並びに酸性ガス処理剤用添加剤

(57) Abstract: Provided are: an acidic gas treating agent which is capable of suppressing problems caused by an ammonia gas, while maintaining or improving the fluidity of sodium hydrogen carbonate; a method for producing the acidic gas treating agent; and an additive for acidic gas treating agents. This additive for acidic gas treating agents is composed of an aluminosilicate salt and is used for removal of an ammonia gas that is released from sodium hydrogen carbonate. This method for producing an acidic gas treating agent comprises a step wherein a formulation is obtained by mixing and pulverizing an aluminosilicate salt and sodium hydrogen carbonate. This acidic gas treating agent contains sodium hydrogen carbonate and an aluminosilicate salt in an amount of 0.1-10% by mass relative to the sodium hydrogen carbonate.

(57) 要約: 炭酸水素ナトリウムの流動性を維持ないし向上しつつ、アンモニアガスによる問題を抑制することができる酸性ガス処理剤及びその製造方法並びに酸性ガス処理剤用添加剤を提供する。酸性ガス処理剤用添加剤は、アルミノケイ酸塩からなり、炭酸水素ナトリウムから放出されるアンモニアガスの除去に用いられる。酸性ガス処理剤の製造方法は、アルミノケイ酸塩と炭酸水素ナトリウムとを混合及び粉碎して製剤化する工程を含む。酸性ガス処理剤は、炭酸水素ナトリウムと、炭酸水素ナトリウムに対して 0.1 ~ 10 質量%の量のアルミノケイ酸塩と、を含む。



WO 2013/137416 A1

明 細 書

発明の名称：

酸性ガス処理剤及びその製造方法並びに酸性ガス処理剤用添加剤

技術分野

[0001] 本発明は、都市ごみ廃棄物焼却炉、産業廃棄物焼却炉、発電ボイラ、炭化炉、民間工場等の燃焼施設において発生する有害な塩化水素や硫黄酸化物等の酸性ガスの処理に関する。

背景技術

[0002] 有害な塩化水素や硫黄酸化物といった酸性ガスを含む排ガスは、水酸化カルシウム（消石灰とも称される）や炭酸水素ナトリウム（重曹又は重碳酸ソーダとも称される）等のアルカリ剤を含む処理剤で処理され、その後バグフィルター（BF）等の集塵機で除塵された後、煙突から排出される。

[0003] 炭酸水素ナトリウムは、水酸化カルシウムに比べ反応性が高く、酸性ガスを安定的に処理できると共に未反応分が少なく、環境負荷低減に有効なアルカリ剤である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-62663号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、炭酸水素ナトリウムは、その製造過程で用いられるアンモニアを不純物として含む。このため、酸性ガス処理剤の製剤化の際、炭酸水素ナトリウムからpHの上昇によりアンモニアガスを放出し、作業環境を悪化させる問題が生じうる。また、そのような酸性ガス処理剤は、夏季のような高温環境下で保存される場合にも、アンモニアガスを放出し、その使用環境を悪化させうる。

[0006] また、炭酸水素ナトリウムは、吸湿により流動性が低下しやすく、それに

より酸性ガス処理剤の保存安定性が低下しうる。そのため、流動性の低下を改善すべく、シリカを混合することがある。しかしながら、炭酸水素ナトリウム由来のアンモニアガスの問題は解消せず、むしろ、合成シリカ等はアンモニアガスを放出して、問題をより悪化させうる。

[0007] 本発明は、以上の実情に鑑みてなされたものであり、炭酸水素ナトリウムの流動性を維持ないし向上しつつ、アンモニアガスによる問題を抑制することができる酸性ガス処理剤及びその製造方法並びに酸性ガス処理剤用添加剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、アルミノケイ酸塩が、炭酸水素ナトリウム由来のアンモニアガスを除去し、かつ、炭酸水素ナトリウムの流動性にも寄与することを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

[0009] (1) アルミノケイ酸塩からなり、炭酸水素ナトリウムから放出されるアンモニアガスの除去に用いられる酸性ガス処理剤用添加剤。

[0010] (2) 前記アルミノケイ酸塩が、平均粒径 $800\ \mu\text{m}$ 以下又は比表面積 $500\ \text{cm}^2/\text{g}$ 以上である (1) の製剤。

[0011] (3) アルミノケイ酸塩と炭酸水素ナトリウムとを混合及び粉砕して製剤化する工程を含む酸性ガス処理剤の製造方法。

[0012] (4) 前記アルミノケイ酸塩を前記炭酸水素ナトリウムに対して $0.1 \sim 10$ 質量%の量で混合する (3) の酸性ガス処理剤の製造方法。

[0013] (5) 混合する前記アルミノケイ酸塩が、平均粒径 $800\ \mu\text{m}$ 以下又は比表面積が $500\ \text{cm}^2/\text{g}$ 以上である (3) 又は (4) の酸性ガス処理剤の製造方法。

[0014] (6) さらにシリカを混合する (3) ～ (5) の酸性ガス処理剤の製造方法。

[0015] (7) 炭酸水素ナトリウムと、前記炭酸水素ナトリウムに対して $0.1 \sim 10$ 質量%の量のアルミノケイ酸塩と、を含む酸性ガス処理剤。

[0016] (8) さらにシリカを含む(7)の酸性ガス処理剤。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、炭酸水素ナトリウムの流動性を維持ないし向上しつつ、アンモニアガスによる問題を抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0019] (酸性ガス処理剤)

本発明の酸性ガス処理剤は、炭酸水素ナトリウムとアルミノケイ酸塩とを含む。アルミノケイ酸塩は、炭酸水素ナトリウム由来のアンモニアガスを除去しつつ、炭酸水素ナトリウムの流動性低下を抑制する。このため、本発明の酸性ガス処理剤によれば、アンモニアガスによる問題が抑制され、流動性も維持又は向上する。

[0020] アルミノケイ酸塩は、ケイ酸塩中にあるケイ素原子の一部をアルミニウム原子に置き換えた構造を持つ物質であり、一般的にガス吸着剤やイオン吸着剤として用いられ、酸性ガスやアンモニアガスを吸着することが知られている。アルミノケイ酸塩にアンモニアガスが吸着され及び低減されるメカニズムは、アルミノケイ酸塩へのアンモニアガスの物理吸着、及び／又は、アルミノケイ酸塩が有する1価のカチオンのイオン交換作用によるアンモニウムイオンの化学吸着によると考えられる。

[0021] このようなアルミノケイ酸塩は、例えば、ゼオライト、ベントナイト、カオリナイト、ハロイサイト、アンチゴライト、パイオライト、タルク、モンモリロナイト、サボナイト、パーミキュライト、白雲母、バラゴナイト、イライト、金雲母、黒雲母、マーガライト、ザンソフィライト、ドンパサイト、スドウ石、クリノクロア、シャモサイト、セピオライト、パリゴルスカイト、イモゴライト、アロフェン及びヒシングライト等からなる群から選択される1以上であってよい。アンモニアガスの除去効率又は流動性の観点から、ゼオライト又はベントナイトが好ましく、ゼオライトが特に好ましい。

[0022] 酸性ガス処理剤の原料として用いられるアルミノケイ酸塩は、酸性ガス処

理剤の製剤化のし易さの観点から粉体であるのが好ましい。前記粉体の平均粒径は、特に制限されないが、アンモニアガスの除去効率、又は酸性ガス処理剤の流動性を向上させるため、 $800\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.05\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であるのがより好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ であるのがさらに好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ であるのが最も好ましい。本明細書における平均粒径は、島津製作所製回折式粒度分布測定装置SALD-3100/2200による測定で求められる。

[0023] 前記アルミノケイ酸塩の比表面積は、特に制限されないが、アンモニアガスの除去効率の向上、又は酸性ガス処理剤用添加剤としての取り扱い易さから、島津製作所製SS-100形による測定で $500\text{cm}^2/\text{g}$ 以上であるのが好ましく、 $1,000\text{cm}^2/\text{g}\sim 10,000,000\text{cm}^2/\text{g}$ であるのがより好ましく、 $1,700\text{cm}^2/\text{g}\sim 1,000,000\text{cm}^2/\text{g}$ であるのがさらに好ましく、 $20,000\text{cm}^2/\text{g}\sim 100,000\text{cm}^2/\text{g}$ であるのが最も好ましい。

[0024] 前記アルミノケイ酸塩は、炭酸水素ナトリウム由来のアンモニアガスを除去しつつ、炭酸水素ナトリウムの流動性低下を抑制する態様で酸性ガス処理剤に含まれる。前記態様は、アンモニアガスが除去されうる限り、特に制限されないが、例えば、前記アルミノケイ酸塩と前記炭酸水素ナトリウムとが均一又は非均一に混合される。

[0025] 前記アルミノケイ酸塩は、炭酸水素ナトリウムに対し、 $0.1\sim 10$ 質量%の量で含有される。前記アルミノケイ酸塩が、炭酸水素ナトリウムに対し、 0.1 質量%以下の量で含有されると、酸性ガス処理剤のアンモニアガスの問題を十分に抑制することが困難である。他方、 10 質量%以上の量で含有されると、炭酸水素ナトリウムの流動性を十分に維持ないし向上することができず、酸性ガス処理効率が低下する。酸性ガス処理剤に含まれる炭酸水素ナトリウム由来のアンモニアガス除去効率の観点から、前記アルミノケイ酸塩の含有量は、酸性ガス処理剤に対し $0.1\sim 7$ 質量%の量であるのがより好ましく、 $0.5\sim 4$ 質量%であるのがさらに好ましく、 $1\sim 2$ 質量%の

量であるのが最も好ましい。なお、前記アルミノケイ酸塩の含有量は、前記酸性ガス処理剤のX線回折におけるピークからアルミノケイ酸塩を同定し、X線回折における当該アルミノケイ酸塩標品のピーク面積とその濃度とから作成されたアルミノケイ酸塩の検量線に基づき、前記酸性ガス処理剤のX線回折におけるアルミノケイ酸塩のピーク面積から決定される。

[0026] 前記酸性ガス処理剤は、酸性ガス処理効率の観点で、粉体であることが好ましい。この粉体の平均粒径は、大きすぎると酸性ガス処理効率が低く、小さすぎると取り扱いが煩雑である。このため、酸性ガス処理剤の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0027] 酸性ガス処理剤の原料として用いられる炭酸水素ナトリウムは、酸性ガス処理効率の観点で、粉体であることが好ましい。この粉体の平均粒径は、一般的に、酸性ガスと反応性の向上等の観点から、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 、さらには $0.011\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であってよい。

[0028] 炭酸水素ナトリウムは、上記のように酸性ガス処理効果が高い一方、その保存時に固着・固結が生じる場合がある。このような弊害を防止し、流動性を改善するため、本発明の酸性ガス処理剤は、さらにシリカを含むことが好ましい。シリカは、炭酸水素ナトリウムと併用されることで、シリカ単独の場合と比較して、酸性ガス処理剤の流動性、保存安定性をさらに改善できる。アルミノケイ酸塩は吸湿効果を有するため、シリカと組み合わせられることで、炭酸水素ナトリウムの固化の原因となる湿気が除去され、より酸性ガス処理剤の流動性、保存安定性が改善されるものと考えられる。

[0029] シリカの含有量は、酸性ガス処理剤の流動性改善の観点から、炭酸水素ナトリウムに対して20質量%以下であることが好ましい。前記シリカは、酸性ガス処理剤の流動性の改善及び固着・固結の防止する観点から、炭酸水素ナトリウムに対して $0.1 \sim 5$ 質量%の量で含まれるのがより好ましく、 $0.1 \sim 2$ 質量%の量で含まれるのが最も好ましい。なお、前記シリカの含有量は、前記酸性ガス処理剤のX線回折におけるピークからシリカを同定し、

次にX線回折におけるシリカのピーク面積とその濃度とから作成されたシリカの検量線に基づき、前記酸性ガス処理剤のX線回折におけるシリカのピーク面積から決定される。

[0030] シリカは、合成シリカ又は天然シリカのいずれでもよいが、炭酸水素ナトリウムの流動性及び保存安定性を改善するために、合成シリカであることが好ましい。なお、シリカの合成方法は特に制限されず、乾式であっても、湿式であってもよい。また、シリカは非晶質又は結晶質のいずれでもよいが、炭酸水素ナトリウムの流動性を改善するために、非晶質であることが好ましい。同様に、シリカは、親水性又は疎水性のいずれでもよいが、炭酸水素ナトリウムの流動性を改善するために、親水性であることが好ましい。なお、合成シリカは、その製造過程で用いられるアンモニアを不純物として含む場合もあるが、本発明の酸性ガス処理剤用添加剤であるアルミノケイ酸塩により、合成シリカ由来のアンモニアガスの問題も同時に抑制される。

[0031] 酸性ガス処理剤は、水酸化カルシウム、排ガス中のダイオキシンを吸着処理するための活性炭等をさらに含んでもよい。

[0032] (酸性ガス処理剤の使用)

本発明の酸性ガス処理剤の使用方法は、特に限定されず、従来どおりであってよい。例えば、酸性ガス処理剤の噴霧位置は、バグフィルタ、電気集塵機等の集塵機よりも上流側であってよい。酸性ガス処理剤の添加量は、酸性ガス処理剤添加前の排ガス又は集塵機よりも下流側の排ガス中の硫黄硫化物及び／又は塩化水素濃度を計測し、この計算値に応じて制御されるのが好ましい。通常は上記燃焼施設にて発生する主要な酸性ガスである塩化水素、硫黄酸化物の合計量に対し、炭酸水素ナトリウムが0.5～3当量となるように酸性ガス処理剤を添加するのが好ましく、0.7～1.5当量となるように酸性ガス処理剤を添加するのがより好ましい。

[0033] (酸性ガス処理剤の製造方法)

本発明に係る酸性ガス処理剤の製造方法は、アルミノケイ酸塩と炭酸水素ナトリウムとを混合及び粉碎して製剤化する工程を含む。

- [0034] 前記製造方法において、アルミノケイ酸塩と炭酸水素ナトリウムとの混合する方法及び設備は、特に制限されないが、例えば、アルミノケイ酸塩及び炭酸水素ナトリウムをポリエチレン製密閉容器に入れる前に粉砕し、混合してよい。また、混合と粉砕とは、同時並行で行ってもよく、混合後に粉砕を行ってもよい。なお、粉砕は常法で行ってよい。
- [0035] アルミノケイ酸塩は、炭酸水素ナトリウムに対して0.1～10質量%の量で混合することが好ましい。酸性ガス処理剤のアンモニアガスの問題の抑制と酸性ガス処理効率とのバランスから、前記アルミノケイ酸塩は酸性ガス処理剤に対して0.5～4質量%の量で配合されるのがさらに好ましく、1～2質量%の量で配合されるのが最も好ましい。
- [0036] 本発明の酸性ガス処理剤の製造方法で用いられるアルミノケイ酸塩は、混合又は粉砕前において、平均粒径800 μm 以下又は比表面積が500 cm^2/g 以上であるのが好ましい。
- [0037] 酸性ガス処理剤の製造方法において、アルミノケイ酸塩と炭酸水素ナトリウムと共にさらにシリカを混合してもよい。酸性ガス処理剤の流動性及び保存安定性が、シリカ単独である場合と比較してより改善される。前期シリカは、前記アルミノケイ酸塩と前記炭酸水素ナトリウムの混合と同時に、又は酸性ガス処理剤の製剤化する時に混合されてもよいが、流動性維持の観点から、前記アルミノケイ酸塩と前記炭酸水素ナトリウムの混合と同時に混合されるのが好ましい。
- [0038] 炭酸水素ナトリウム、アルミノケイ酸塩及びシリカは、各々を粉砕したものを混合してもよく、各々を混合後に粉砕してもよい。
- [0039] (酸性ガス処理剤用添加剤)
- 本発明の酸性ガス処理剤用添加剤は、アルミノケイ酸塩からなり、炭酸水素ナトリウムから放出されるアンモニアガスを除去するために用いられる。
- [0040] 前記アルミノケイ酸塩の平均粒径は、特に制限されないが、800 μm 以下であるのが好ましく、500 μm ～0.05 μm であるのがより好ましく、200 μm ～0.1 μm であるのがさらに好ましい。また、前記アルミノ

ケイ酸塩の比表面積は、特に制限されないが、島津製作所製SS-100形による測定で $500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であるのが好ましく、 $1,000\text{ cm}^2/\text{g} \sim 10,000,000\text{ cm}^2/\text{g}$ であるのがより好ましく、 $1,700\text{ cm}^2/\text{g} \sim 1,000,000\text{ cm}^2/\text{g}$ であるのがさらに好ましい。

[0041] 前記アルミノケイ酸塩の酸性ガス処理剤に対する添加量は、前記酸性ガス処理剤から放出されるアンモニアガスの量に応じ、特に制限されないが、 $0.1 \sim 10$ 質量%の量である。前記アルミノケイ酸塩が、炭酸水素ナトリウムに対し、 0.1 質量%以下の量で配合されると、酸性ガス処理剤のアンモニアガスの問題を十分に抑制することが困難である。また、炭酸水素ナトリウムの流動性を維持ないし向上することができず、酸性ガス処理効率が低下する。酸性ガス処理剤に含まれる炭酸水素ナトリウム由来のアンモニアガス除去効率の観点から、前記アルミノケイ酸塩は、酸性ガス処理剤に対し $0.1 \sim 7$ 質量%の量で配合されるのがより好ましく、 $0.5 \sim 4$ 質量%の量で配合されるのがさらに好ましく、 $1 \sim 2$ 質量%の量で配合されるのが最も好ましい。

[0042] 本発明の酸性ガス処理剤用添加剤が添加される酸性ガス処理剤は、炭酸水素ナトリウムに加え、シリカを含むものであってよい。アルミノケイ酸塩とシリカとが併用されることで、シリカ単独である場合と比較して酸性ガス処理剤の流動性、保存安定性がさらに改善される。

実施例

[0043] 以下、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は実施例に制限されるものではない。

[0044] <試験方法>

酸性ガス処理剤由来のアンモニアガス濃度低減評価：

ソルベ法（アンモニアソーダ法とも称される）により合成され、平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎された炭酸水素ナトリウムを目開き $500\text{ }\mu\text{m}$ で篩分け、篩下を 200 g ビニール袋に分取した。以下に示される添加剤をそれぞれ所定の割合で混合し、 250 ml ポリエチレン容器に 50 g の混合物を加

え密閉し、50℃に加熱した。加熱開始後、所定時間にアンモニアガス検知管にて、ポリエチレン瓶内のアンモニアガス濃度を測定した。

[0045] 添加剤

- 1) ゼオライト（ゼオライト#70、BET比表面積2,000 cm²/g、平均粒径200 μm以下）：日東粉化工業株式会社製、
- 2) ゼオライト（ゼオライト#600、BET比表面積17,800 cm²/g、平均粒径1.92 μm）：日東粉化工業株式会社製、
- 3) ゼオライト（ゼオライト#2300、BET比表面積23,100 cm²/g、平均粒径1.25 μm）：日東粉化工業株式会社製、
- 4) ベントナイト（クニゲルV1、BET比表面積1,500 cm²/g、平均粒径60 μm以下）：クニミネ工業株式会社製、
- 5) 親水性合成シリカ（トクシールU）：株式会社トクヤマ製。

[0046] 各添加剤のBET比表面積をSS-100（株式会社島津製作所製）で測定し、平均粒径を島津製作所回折式粒度分布測定装置SALD-3100/2200で測定した。

[0047] アルミノケイ酸塩によるアンモニアガスの低減についての評価を表1に示す。なお、表1中の組成比における括弧内の数値は、炭酸水素ナトリウムに対する割合である。また、表1中、n. d. はアンモニアガスを検知できなかったことを示し、t rはアンモニアガスを検知できるものの数値化できないほど極めて少量であることを示す。

[0048]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
組成比	炭酸水素ナトリウム(%)	97(100)	95(100)	97(100)	95(100)	97(100)
	ゼオライト#70(%)	3(3.09)	3(3.16)	-	-	-
	ゼオライト#600(%)	-	-	3(3.09)	3(3.16)	-
	ゼオライト#2300(%)	-	-	-	-	3(3.09)
	ベントナイト(%)	-	-	-	-	-
	合成シリカ(%)	-	2(2.11)	-	2(2.11)	-
	合計(%)	100	100	100	100	100
アンモニアガス	0時間(25℃)(ppm)	nd	nd	nd	nd	nd
	1時間(50℃)(ppm)	nd	nd	nd	tr	tr
	3時間(50℃)(ppm)	nd	nd	nd	nd	nd

		実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
組成比	炭酸水素ナトリウム(%)	95(100)	97(100)	95(100)	100	98
	ゼオライト#70(%)	-	-	-	-	-
	ゼオライト#600(%)	-	-	-	-	-
	ゼオライト#2300(%)	3(3.16)	-	-	-	-
	ベントナイト(%)	-	3(3.09)	3(3.16)	-	-
	合成シリカ(%)	2(2.11)	-	2(2.11)	-	2(2.04)
	合計(%)	100	100	100	100	100
アンモニアガス	0時間(25℃)(ppm)	nd	nd	24	140	110
	1時間(50℃)(ppm)	nd	5	18	>200	>200
	3時間(50℃)(ppm)	nd	2	12	>200	>200

[0049] 表1の実施例1～8と比較例1及び2より、アルミノケイ酸塩が炭酸水素ナトリウムと併用された場合、炭酸水素ナトリウムから放出されるアンモニアガスの量を低減できることがわかった。

[0050] また、実施例2、4、6、8、及び比較例2より、アルミノケイ酸塩が炭酸水素ナトリウム及びシリカと併用された場合、それらから放出されたアンモニアガスの量を低減できることがわかった。

[0051] 実施例1～8より、アルミノケイ酸塩の平均粒径が $800\mu\text{m}$ 以下かつ比表面積が 500 以上の場合、十分に炭酸水素ナトリウム又は合成シリカから放出されたアンモニアガスを低減できた。

[0052] 表1の実施例1～6及び実施例7及び8より、アルミノケイ酸塩としてベントナイトよりシリカゲルがアンモニアガスの量をより効率よく低減できた。

[0053] <試験方法>

酸性ガス処理剤の流動性改善評価：

ソルベ法（アンモニアソーダ法とも称される）により合成され、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下に粉砕された炭酸水素ナトリウムを目開き $500\mu\text{m}$ で篩分け、篩下を 200g ビニール袋に分取した。前記酸性ガス処理剤由来のアンモニアガス濃度低減評価において用いられた添加剤をそれぞれ所定の割合で混合し、パウダーテスター P T-D型（ホソカワミクロン社製）を用い、安息角、崩潰角を測定し、流動性改善の効果を評価した。測定手順はパウダーテスターの説明書に従い、測定値を表2に示す。

[0054] 保存安定性試験：

ソルベ法（アンモニアソーダ法とも称される）により合成され、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下に粉砕された炭酸水素ナトリウムを目開き $500\mu\text{m}$ で篩分け、篩下を 200g ビニール袋に分取した。前記酸性ガス処理剤由来のアンモニアガス濃度低減評価において用いられた添加剤をそれぞれ所定の割合で混合し、ビニール袋から空気を抜いて密閉し、荷重約 $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ、21日間静置した。圧力は均一に $1\text{t}/\text{m}^2$ かかっていることを想定している。

[0055] 圧縮固着性評価：

21日静置後のサンプルを 2mm 篩で10回振動し（1回につき 10cm ）、篩上の残分を％表示する。圧着固着性（％）より酸性ガス処理剤の保存安定性を評価した。測定値を表2に示す。

[0056] なお、表2中の組成比における括弧内の数値は、炭酸水素ナトリウムに対する量である。また、表2中の流動性における「－」は未測定を示す。

[0057]

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
組成比	炭酸水素ナトリウム(%)	98(100)	97(100)	98(100)	97(100)	100	98(100)
	ゼオライト #70(%)	2(2.04)	2(2.06)	—	—	—	—
	ゼオライト #2300(%)	—	—	2(2.04)	2(2.06)	—	—
	合成シリカ(%)	—	1(1.03)	—	1(1.03)	—	2(2.04)
	合計(%)	100	100	100	100	100	100
流動性	安息角(°)	58	43	46	42	60	51
	崩潰角(°)	25	18	19	18	35	35
保存安定性	圧着固着性(%)	—	2.2	10.1	8.6	56.1	14.9

[0058] 表2の実施例1、実施例3及び比較例1より、アルミノケイ酸塩を含む酸性ガス処理剤の安息角、崩潰角は小さく、流動性に優れていることがわかった。また、実施例1及び実施例3より、より平均粒径の小さい又は比表面積の大きいアルミノケイ酸塩を含む酸性ガス処理剤の安息角、崩潰角はより小さく、流動性により優れていることがわかった。

[0059] 表2の実施例1及び実施例2、実施例3及び実施例4より、アルミノケイ酸塩と共にシリカを含む酸性ガス処理剤の安息角、崩潰角はより小さく、流動性により優れていることがわかった。

[0060] 表2の実施例3及び比較例1並びに実施例2、4及び比較例2の対比から、アルミノケイ酸塩を含む酸性ガス処理剤は、アルミノケイ酸塩を含まない酸性ガス処理剤より圧着固着性が低く、保存安定性が改善していた。

[0061] 表2の実施例3及び実施例4より、アルミノケイ酸塩にさらにシリカを含む酸性ガス処理剤はシリカを含まない酸性ガス処理剤に対し、圧着固着性が低く、固結しにくかった。

請求の範囲

- [請求項1] アルミノケイ酸塩からなり、炭酸水素ナトリウムから放出されるアンモニアガスの除去に用いられる酸性ガス処理剤用添加剤。
- [請求項2] 前記アルミノケイ酸塩が、平均粒径 $800\ \mu\text{m}$ 以下又は比表面積 $500\ \text{cm}^2/\text{g}$ 以上である請求項1記載の製剤。
- [請求項3] アルミノケイ酸塩と炭酸水素ナトリウムとを混合及び粉碎して製剤化する工程を含む酸性ガス処理剤の製造方法。
- [請求項4] 前記アルミノケイ酸塩を前記炭酸水素ナトリウムに対して0.1～10質量%の量で混合する請求項3記載の酸性ガス処理剤の製造方法。
- [請求項5] 混合する前記アルミノケイ酸塩が、平均粒径 $800\ \mu\text{m}$ 以下又は比表面積が $500\ \text{cm}^2/\text{g}$ 以上である請求項3又は4記載の酸性ガス処理剤の製造方法。
- [請求項6] さらにシリカを混合する請求項3～5のいずれか1項記載の酸性ガス処理剤の製造方法。
- [請求項7] 炭酸水素ナトリウムと、
 前記炭酸水素ナトリウムに対して0.1～10質量%の量のアルミノケイ酸塩と、を含む酸性ガス処理剤。
- [請求項8] さらにシリカを含む請求項7記載の酸性ガス処理剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/04(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, B01D53/50(2006.01)i, B01D53/68(2006.01)i, B01D53/81(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C01B33/26(2006.01)n

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)

B01J20/00-20/34, B01D53/14-53/18, B01D53/34-53/85

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-68250 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), claims; paragraphs [0037] to [0056] (Family: none)	1-8
X	JP 2002-35547 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 February 2002 (05.02.2002), claims; paragraphs [0019] to [0028], [0045] (Family: none)	1-8
X	WO 2006/064645 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), paragraphs [0013] to [0015], [0051] to [0057] & JP 4952250 B & US 2007/0253879 A1 & EP 1842579 A1 & KR 10-2007-0087600 A	1-5, 7

☒ 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 application or patent 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
05 June, 2013 (05.06.13)

Date of mailing of the international search report
18 June, 2013 (18.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057296

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/033115 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 April 2003 (24.04.2003), page 5, lines 9 to 13; page 8, line 18 to page 9, line 25; examples 2, 3 & JP 4111137 B & US 2004/0258596 A1 & EP 1440724 A1	1-5, 7
A	JP 6-296858 A (Kuraray Chemical Co., Ltd.), 25 October 1994 (25.10.1994), claims (Family: none)	1-8
A	JP 2002-177738 A (Kurita Water Industries Ltd.), 25 June 2002 (25.06.2002), paragraphs [0030], [0031] (Family: none)	1-8
A	JP 6-114267 A (Meidensha Corp.), 26 April 1994 (26.04.1994), claims (Family: none)	1-8
A	JP 2002-177737 A (Kurita Water Industries Ltd.), 25 June 2002 (25.06.2002), paragraph [0032] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J20/04(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, B01D53/50(2006.01)i, B01D53/68(2006.01)i,
B01D53/81(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C01B33/26(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. B01J20/00-20/34, B01D53/14-53/18, B01D53/34-53/85

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

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 請求項の番号
X	JP 2008-68250 A (旭硝子株式会社) 2008.03.27, 特許請求の範囲, 【0037】-【0056】 (ファミリーなし)	1 - 8
X	JP 2002-35547 A (旭硝子株式会社) 2002.02.05, 特許請求の範囲, 【0019】-【0028】, 【0045】 (ファミリーなし)	1 - 8
X	WO 2006/064645 A1 (旭硝子株式会社) 2006.06.22, 【0013】- 【0015】, 【0051】-【0057】 & JP 4952250 B & US 2007/0253879 A1 & EP 1842579 A1 & KR 10-2007-0087600 A	1 - 5, 7

☒ 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

0 5 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

松本 瞳

4 Q

4 4 3 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

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 請求項の番号
X	WO 2003/033115 A1 (旭硝子株式会社) 2003.04.24, 第5頁第9-13行、第8頁第18行-第9頁第25行、例2、例3 & JP 4111137 B & US 2004/0258596 A1 & EP 1440724 A1	1-5, 7
A	JP 6-296858 A (クラレケミカル株式会社) 1994.10.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-177738 A (栗田工業株式会社) 2002.06.25, 【0030】, 【0031】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-114267 A (株式会社明電舎) 1994.04.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-177737 A (栗田工業株式会社) 2002.06.25, 【0032】 (ファミリーなし)	1-8