

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/043630 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 53/14 (2006.01) B01D 53/82 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) B01D 53/83 (2006.01)
B01D 53/78 (2006.01) C01B 32/50 (2017.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/031316

(22) 国際出願日: 2017年8月31日(31.08.2017)

(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 2016-172182 2016年9月2日(02.09.2016) JP
特願 2016-242666 2016年12月14日(14.12.2016) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社
(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY,

INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 末松 三豪 (SUEMATSU, Mitsutake); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 上等 和良 (UERA, Kazuyoshi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 高野 与一 (TAKANO, Yoichi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-

(54) Title: CARBON DIOXIDE ABSORBENT, AND METHOD AND APPARATUS FOR SEPARATING AND RECOVERING CARBON DIOXIDE WITH USE OF SAID ABSORBENT

(54) 発明の名称: 二酸化炭素吸収剤、該吸収剤を用いた二酸化炭素の分離回収方法及び分離回収装置

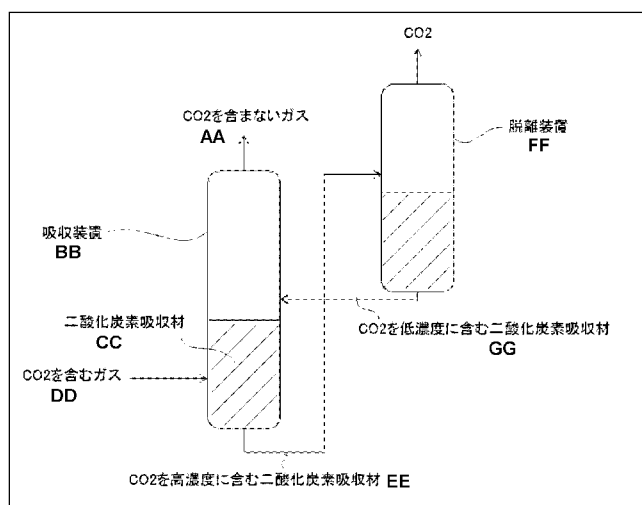
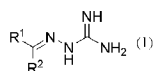


FIG. 1:

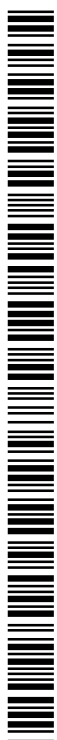
AA Gas containing no CO2
BB Absorption device
CC Carbon dioxide absorbent
DD Gas containing CO2
EE Carbon dioxide absorbent containing CO2 at high concentration
FF Separation device
GG Carbon dioxide absorbent containing CO2 at low concentration



(57) Abstract: A carbon dioxide absorbent which contains an alkylidene aminoguanidine represented by general formula (1). (In the formula, each of R¹ and R² independently represents a hydrogen atom or an optionally substituted hydrocarbon group having 1-18 carbon atoms.)

(57) 要約: 下記一般式(1)で表されるアルキリデンアミノグアニジンを含む、二酸化炭素吸収剤。(式中、R¹及びR²は、各々独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1~18の炭化水素基である。)

[続葉有]



WO 2018/043630 A1



1 六本木ヒルズ森タワー 2 3 階 T M I
総合法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

二酸化炭素吸収剤、該吸収剤を用いた二酸化炭素の分離回収方法及び分離回収装置

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素吸収剤、該吸収剤を用いた二酸化炭素の分離回収方法、及び分離回収装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化の原因物質として大気中の二酸化炭素が着目されており、大規模な排出源である火力発電所、製鉄所、セメント工場等から排出される排ガス中の二酸化炭素を分離回収する検討がなされている。

[0003] 従来、ガス中に含まれる二酸化炭素の分離は種々の方法により行なわれてきた。例えば、アンモニア製造過程での二酸化炭素の除去等、塩基性の吸収剤と接触させて二酸化炭素を吸収除去する方法が一般的に行なわれている。このような方法は、化学吸収法に分類され、吸収塔で化学的に吸収された二酸化炭素は、再生塔で吸収剤を加熱することにより吸収剤から放出されて回収される。化学吸収法のプロセスでは、二酸化炭素の高効率な除去と高純度の二酸化炭素の回収が可能であることを特徴としている。

[0004] 排ガスからの二酸化炭素の分離回収に対して、化学吸収法に代表される従来の分離回収技術を用いた場合、分離に要する付加的なエネルギーの比重が大きくなるため、経済性が非常に大きな問題となる。この分離に要するエネルギーは、化学吸収法の場合、二酸化炭素を吸収させた吸収剤を加熱して、二酸化炭素を放出させる工程での熱エネルギーが最も大きい。化学吸収法で用いられる従来の塩基性の吸収剤としては、炭酸カリウム水溶液や、モノエタノールアミン水溶液に代表されるアルカノールアミン水溶液が使われており、これらを基本技術として、より分離エネルギーの小さな吸収剤の検討がなされている。

[0005] 特許文献1及び特許文献2では、特定のモノアミン水溶液を用いた燃焼排ガスからの二酸化炭素の除去方法が提案されている。特許文献3及び特許文献4では、特定のジアミン水溶液を用いた燃焼排ガスからの二酸化炭素の除去方法が提案されている。これらの方法は、モノエタノールアミン水溶液を用いた方法より改善はされているものの、さらなる省エネルギー化と高効率化が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第2871334号公報

特許文献2：特許第2895325号公報

特許文献3：特開平7-313840号公報

特許文献4：特表2010-514549号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記のように、従来の二酸化炭素吸収剤における1つの課題は、二酸化炭素の分離回収時におけるさらなる省エネルギー化である。また、従来の吸収剤では、二酸化炭素を吸収させる工程においてガスと接触させる際に、少量のアミン化合物が揮発損失してしまうという問題があるため、二酸化炭素吸収剤に含まれるアミン化合物の揮発性を下げることが課題の一つである。

[0008] また、従来の化学吸収法では、110℃～130℃程度の温度までスチーム加熱を行って、吸収剤を沸騰させて再生を行っている。そのため、この方法では、非常に大きな熱エネルギーを必要とする。さらに、この再生工程において二酸化炭素吸収剤に含まれるアミン化合物が熱分解する懸念があるため、二酸化炭素吸収剤の熱安定性も課題である。

[0009] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、二酸化炭素吸収放出性能が高く、揮発性が低く、かつ、熱安定性にも優れる二酸化炭素吸収剤、該二酸化炭素吸収剤を用いた二酸化炭素の分離回収方法、及び二酸化炭素分

離回収装置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

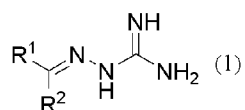
[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のアルキリデンアミノグアニジンを用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明は以下のとおりである。

[1]

下記一般式（1）で表されるアルキリデンアミノグアニジンを含む、二酸化炭素吸収剤。

[化1]



（式中、R¹及びR²は、各々独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～18の炭化水素基である。）

[2]

さらに、溶媒を含む、

[1]に記載の二酸化炭素吸収剤。

[3]

前記溶媒が、水、グリコール系溶媒、アルコール系溶媒、及び非プロトン性極性溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含む、

[2]に記載の二酸化炭素吸収剤。

[4]

前記グリコール系溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びジエチレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含む、

[3]に記載の二酸化炭素吸収剤。

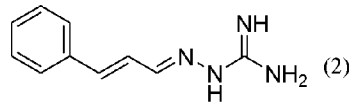
[5]

前記アルキリデンアミノグアニジンが、下記式（2）で表される化合物を

含む、

〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の二酸化炭素吸収剤。

[化2]



〔６〕

前記アルキリデンアミノグアニジンの含有量が、前記二酸化炭素吸収剤の総量に対して、５．０質量％以上８０．０質量％以下である、

〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収剤。

〔７〕

前記溶媒の総含有量が、前記二酸化炭素吸収剤の総量に対して、１．０質量％以上９５．０質量％以下である、

〔２〕～〔６〕のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収剤。

〔８〕

〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収剤と、二酸化炭素を含むガスと、を接触させることにより、前記二酸化炭素吸収剤に前記二酸化炭素を吸収させる接触工程と、

前記二酸化炭素を吸収した前記二酸化炭素吸収剤を加熱することにより、前記二酸化炭素吸収剤から前記二酸化炭素を脱離させる脱離工程と、を含む、

二酸化炭素の分離回収方法。

〔９〕

前記接触工程における温度が、０℃以上６０℃未満である、

〔８〕に記載の二酸化炭素の分離回収方法。

〔１０〕

前記脱離工程における温度が、６０℃以上１２０℃以下である、

〔８〕又は〔９〕に記載の二酸化炭素の分離回収方法。

〔１１〕

〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収剤を備え、二酸化炭素を含有するガスと前記二酸化炭素吸収剤とを接触させて、前記二酸化炭素吸収剤に前記二酸化炭素を吸収させる吸収装置と、

該吸収装置において前記二酸化炭素を吸収した前記二酸化炭素吸収剤を加熱することによって、前記二酸化炭素吸収剤から前記二酸化炭素を脱離する脱離装置と、を有する、

二酸化炭素分離回収装置。

〔１２〕

脱離した前記二酸化炭素を回収するための回収装置を有する、

〔１１〕に記載の二酸化炭素分離回収装置。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、二酸化炭素吸収放出性能が高く、揮発性が低く、かつ、熱安定性にも優れる酸化炭素吸収剤、該二酸化炭素吸収剤を用いた二酸化炭素の分離回収方法、及び二酸化炭素分離回収装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図１]本実施形態の二酸化炭素分離回収装置を示す模式図

[図２]実施例において二酸化炭素吸収量及び回収量の評価に用いた装置の模式図

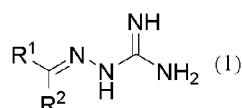
発明を実施するための形態

[0014] 以下に本発明の実施形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0015] 〔二酸化炭素吸収剤〕

本実施形態の二酸化炭素吸収剤は、下記一般式（１）で表されるアルキリデンアミノグアニジンを含有する。

[化３]



(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～18の炭化水素基である。)

[0016] 上記式(1)で表されるように、アミノグアニジン部位とアルキリデン部位を併せ持つことにより、高い二酸化炭素吸収放出性能が発揮され、また、揮発性が低く、かつ、熱安定性にも優れるものとなる。

[0017] 特に、高い二酸化炭素吸収性能に関して、アルキリデン部位を有しないアミノグアニジンは二酸化炭素と容易に反応し、重炭酸アミノグアニジンを与えることが知られており、上記構造を有するアルキリデンアミノグアニジンにおいてもアミノグアニジン部位が二酸化炭素との高い反応性に関与していると推測され、アミノグアニジン部位が二酸化炭素と容易に反応して、重炭酸アミノグアニジン構造を形成するものと考えられる。

[0018] 高い二酸化炭素放出性能に関して、重炭酸アミノグアニジンは120℃付近で二酸化炭素を放出するのに対し、意外なことにアルキリデン部位を有するアルキリデンアミノグアニジンは重炭酸アミノグアニジンよりも低温で二酸化炭素を放出することが本発明者らの検討により明らかになった。

[0019] 更に、重炭酸アミノグアニジンを120℃に加熱すると二酸化炭素の放出と共に熱分解反応も同時に進行するが、上記構造を有するアルキリデンアミノグアニジンは120℃で熱分解することではなく、アルキリデン部位が分子の熱安定性の向上に寄与しているものと推察される。その上、上記構造を有するアルキリデンアミノグアニジンは加熱した場合の揮発性も低く、この点についてもアルキリデン部位が揮発性を抑える効果関与しているものと推察される。

[0020] 以上のとおり、下記一般式(1)で表されるアルキリデンアミノグアニジンを含む本実施形態の二酸化炭素吸収剤は、高い二酸化炭素吸収放出性能を発揮し、また、揮発性が低く、かつ、熱安定性にも優れるものである。そのため、本実施形態の二酸化炭素吸収剤を用いることにより、省エネルギーで安定且つ連続的に二酸化炭素を分離回収することが可能となり、さらに連続して効率の良い二酸化炭素の分離回収方法を達成することが可能となる

。

[0021] なお、本実施形態において「二酸化炭素吸収剤」とは、特定の条件下において二酸化炭素を吸収することができるものであり、特に、別の条件下において二酸化炭素を脱離することもできるものである。また、本実施形態の二酸化炭素吸収剤は、二酸化炭素の他、その他の酸性ガスを吸収するものであってもよい。

[0022] (アルキリデンアミノグアニジン)

本実施形態においては、上記一般式(1)で表されるアルキリデンアミノグアニジンを用いる。一般式(1)中、 R^1 及び R^2 で表される炭素数1~18の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アリール基、アルキル基とアリール基とが結合した基、アルキレン基とアリール基とが結合した基などが挙げられる。このなかでも、アリール基、アルキル基とアリール基とが結合した基、アルキレン基とアリール基とが結合した基が好ましく、アルキレン基とアリール基とが結合した基がさらに好ましい。

[0023] アルキル基としては、特に制限されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、デキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。

[0024] シクロアルキル基としては、特に制限されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロオクタデシル基等が挙げられる。

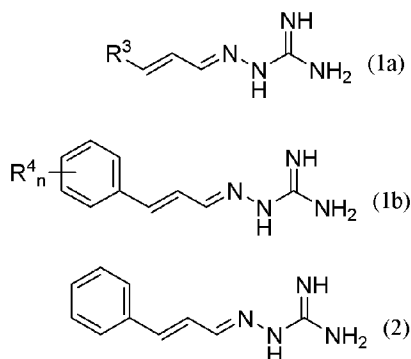
[0025] アルケニル基としては、特に限定されないが、例えば、ビニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、オクチニル基、デシニル基、ドデシニル基、ヘキサデシニル基、オクタデシニル基等が挙げられる。

。

- [0026] アルキレン基としては、特に制限されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。
- [0027] アリール基としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。
- [0028] 炭化水素基の炭素数は、1～18であり、好ましくは2～16であり、より好ましくは4～14であり、さらに好ましくは6～12である。
- [0029] 炭化水素基の水素原子を置換する置換基としては、特に限定されないが、例えば、硫黄原子を含む基、窒素原子を含む基、又は酸素原子を含む基が挙げられる。
- [0030] 上記一般式(1)で表されるアルキリデンアミノグアニジンとしては、特に限定されないが、例えば、1-メチルエチリデンアミノグアニジン、1-メチルプロピリデンアミノグアニジン、1-メチルブチリデンアミノグアニジン、1,3-ジメチルブチリデンアミノグアニジン、1,2-ジメチルプロピリデンアミノグアニジン、1-メチルペンチリデンアミノグアニジン、2,6-ジメチル-4-ヘプチリデンアミノグアニジン、2-フリルメチリデンアミノグアニジン、ベンジリデンアミノグアニジン、4-ジメチルアミノフェニルメチレンアミノグアニジン、4-メトキシフェニルメチレンアミノグアニジン、4-ヒドロキシフェニルメチレンアミノグアニジン、1-フェニルエチリデンアミノグアニジン、1-メチル-3-フェニルアリリデンアミノグアニジン、ジフェニルメチレンアミノグアニジン、1-(2,4-ジヒドロキシフェニル)ベンジリデンアミノグアニジン、2-メチルアリリデンアミノグアニジン、2-ブテン-1-イリデンアミノグアニジン、1-メチルヘキシリデンアミノグアニジン、3-フェニルアリリデンアミノグアニジン、2-メチルプロピリデンアミノグアニジン等が挙げられる。
- [0031] これらの中でも、アルキリデンアミノグアニジンが、下記式(1a)で表されるアリリデンアミノグアニジンを含むことが好ましく、下記式(1b)で表されるフェニルアリリデンアミノグアニジンを含むことがより好ましく、下記式(2)で表される3-フェニルアリリデンアミノグアニジンを含む

ことが好ましい。このようなアルキリデンアミノグアニジンを用いることにより揮発性が低下し、二酸化炭素吸収放出性能及び熱安定性がより向上する傾向にある。

[化4]



[0032] R³は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～16の炭化水素基であり、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アリール基、アルキル基とアリール基とが結合した基、アルキレン基とアリール基とが結合した基であり、より好ましくはアリール基、アルキル基とアリール基とが結合した基、アルキレン基とアリール基とが結合した基であり、さらに好ましくはアルキレン基とアリール基とが結合した基である。

[0033] また、R⁴は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキレン基である。さらに、nは0～5であり、好ましくは0～3であり、より好ましくは0～1である。

[0034] 上記の式(1)で表されるアルキリデンアミノグアニジンは、原料となるアミノグアニジン塩と、アルキリデン骨格を形成するアセトン、メチルイソブチルケトン等のカルボニル化合物とを、水又はメタノール等のアルコール溶媒中で、必要に応じて塩酸、硫酸、硝酸、炭酸等の酸を添加して反応させることにより合成することができる。

[0035] アルキリデンアミノグアニジンの含有量は、二酸化炭素吸収剤の総量に対して、好ましくは1.0質量%以上であり、より好ましくは5.0質量%以

上、さらに好ましくは10.0質量%以上である。また、アルキリデンアミノグアニジンの含有量は、二酸化炭素吸収剤の総量に対して、好ましくは100.0質量%以下であり、より好ましくは80.0質量%以下、さらに好ましくは70.0質量%以下であり、よりさらに好ましくは65.0質量%以下であり、さらにより好ましくは50.0質量%以下である。アルキリデンアミノグアニジンの含有量が1.0質量%以上であることにより、二酸化炭素吸収剤中のアルキリデンアミノグアニジンの効果がより有効に発揮される傾向にある。また、アルキリデンアミノグアニジンの含有量が100.0質量%以下、特に80.0質量%以下であることにより、二酸化炭素吸収反応に寄与するアルキリデンアミノグアニジンに対して、適量の水分子が水和し、二酸化炭素とアルキリデンアミノグアニジンとの反応性がより向上し、二酸化炭素吸収放出性能がより向上する傾向にある。

[0036] (溶媒)

本実施形態の二酸化炭素吸収剤は、溶媒をさらに含有することが好ましい。溶媒としては、アルキリデンアミノグアニジンの溶解性又は分散性に応じて適宜選択できるが、脱離工程において揮発しにくいという観点からは、蒸気圧が低く沸点の高い溶媒が好ましく、アルキリデンアミノグアニジンと二酸化炭素の反応を妨げにくいという観点からは、アルキリデンアミノグアニジンと反応性しない溶媒が好ましく、省エネルギー化の観点からは、比熱が低く熱伝導性のよい溶媒が好ましい。

[0037] このような溶媒としては、特に限定されないが、例えば、水；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールのようなグリコール系溶媒；エタノール、メタノール、ブタノール、ペンタノール、シクロヘキサノールのようなアルコール系溶媒；グリセリン等の3つ以上のヒドロキシル基を有する多価アルコール系溶媒；ジメチルスルホキシドのような非プロトン性極性溶媒；2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネ

ート等のカーボネート系溶媒；又はシリコンオイル等からなる群より選ばれる少なくとも1種以上が挙げられる。このなかでも、水、グリコール系溶媒、アルコール系溶媒、非プロトン性極性溶媒が好ましく、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、メタノール、エタノールがより好ましく、水、エチレングリコールがより好ましい。このような溶媒を用いることにより、溶媒分子が溶媒和、及び溶媒の二酸化炭素溶解度からアルキリデンアミノグアニジンと二酸化炭素の反応性がより向上する傾向にある。また、溶媒の粘性も低く、二酸化炭素吸収放出性能がより向上する傾向にある。さらに、水、エチレングリコールを用いることで粘性をより一層低下させることができる。溶媒は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0038] 上記溶媒の中でも、本実施形態の二酸化炭素吸収剤は、水をさらに含有することが好ましい。水を含有することにより、二酸化炭素吸収反応に寄与するアルキリデンアミノグアニジンに対して、水分子が水和し、二酸化炭素とアルキリデンアミノグアニジンとの反応性がより向上し、二酸化炭素吸収放出性能がより向上する傾向にある。

[0039] 水の含有量は、二酸化炭素吸収剤の総量に対して、好ましくは1.0質量%以上であり、より好ましくは5.0質量%以上であり、さらに好ましくは10.0質量%以上である。また、水の含有量は、二酸化炭素吸収剤の総量に対して、好ましくは99.0質量%以下であり、より好ましくは95.0質量%以下であり、さらに好ましくは90.0質量%以下である。水の含有量が1.0質量%以上であることにより、二酸化炭素吸収反応に寄与するアルキリデンアミノグアニジンに対して、適量の水分子が水和し、二酸化炭素とアルキリデンアミノグアニジンとの反応性がより向上し、二酸化炭素吸収放出性能がより向上する傾向にある。また、水の含有量が99.0質量%以下であることにより、二酸化炭素吸収剤中のアルキリデンアミノグアニジンの効果がより有効に発揮される傾向にある。なお、水の含有量の最適値は、用いるアルキリデンアミノグアニジンによって異なり得る。

[0040] グリコール系溶媒の含有量は、二酸化炭素吸収剤の総量に対して、好ましくは1.0質量%以上であり、より好ましくは5.0質量%以上であり、さらに好ましくは10.0質量%以上である。また、グリコール系溶媒の含有量は、二酸化炭素吸収剤の総量に対して、好ましくは99.0質量%以下であり、より好ましくは95.0質量%以下であり、さらに好ましくは90.0質量%以下である。グリコール系溶媒の含有量が1.0質量%以上であることにより、二酸化炭素吸収反応に寄与するアルキリデンアミノグアニジンに対して、適量の溶媒分子が溶媒和し、二酸化炭素とアルキリデンアミノグアニジンとの反応性がより向上し、二酸化炭素吸収放出性能がより向上する傾向にある。また、グリコール系溶媒の含有量が99.0質量%以下であることにより、二酸化炭素吸収剤中のアルキリデンアミノグアニジンの効果がより有効に発揮される傾向にある。なお、グリコール系溶媒の含有量の最適値は、用いるアルキリデンアミノグアニジンによって異なり得る。

[0041] また、水及びグリコール系溶媒以外の溶媒の含有量は、二酸化炭素吸収剤の総量に対して、好ましくは1.0質量%以上であり、より好ましくは5.0質量%以上であり、さらに好ましくは10.0質量%以上である。また、水及びグリコール系溶媒以外の溶媒の含有量は、二酸化炭素吸収剤の総量に対して、好ましくは99.0質量%以下であり、より好ましくは95.0質量%以下であり、さらに好ましくは90.0質量%以下である。水及びグリコール系溶媒以外の溶媒の含有量が1.0質量%以上であることにより、二酸化炭素吸収反応に寄与するアルキリデンアミノグアニジンに対して、適量の溶媒分子が溶媒和し、二酸化炭素とアルキリデンアミノグアニジンとの反応性がより向上し、二酸化炭素吸収放出性能がより向上する傾向にある。また、水及びグリコール系溶媒以外の溶媒の含有量が99.0質量%以下であることにより、二酸化炭素吸収剤中のアルキリデンアミノグアニジンの効果がより有効に発揮される傾向にある。

[0042] 溶媒の総含有量は、二酸化炭素吸収剤の総量に対して、好ましくは1.0質量%以上であり、より好ましくは5.0質量%以上であり、さらに好まし

くは10.0質量%以上である。また、溶媒の総含有量は、二酸化炭素吸収剤の総量に対して、好ましくは99.0質量%以下であり、より好ましくは95.0質量%以下であり、さらに好ましくは90.0質量%以下である。溶媒の総含有量が1.0質量%以上であることにより、二酸化炭素吸収反応に寄与するアルキリデンアミノグアニジンに対して、適量の溶媒分子が溶媒和し、二酸化炭素とアルキリデンアミノグアニジンとの反応性がより向上し、二酸化炭素吸収放出性能がより向上する傾向にある。また、溶媒の総含有量が99.0質量%以下であることにより、二酸化炭素吸収剤中のアルキリデンアミノグアニジンの効果がより有効に発揮される傾向にある。

[0043] (他のアミン化合物)

本実施形態の二酸化炭素吸収剤は、必要に応じて、アルキリデンアミノグアニジン以外の他のアミン化合物を含有してもよい。他のアミン化合物を含有することにより、二酸化炭素の吸収量や放出量といった二酸化炭素吸収剤の性能を補助的に向上させることができる。

[0044] 他のアミン化合物としては、アルキリデンアミノグアニジンと二酸化炭素との反応を妨げなければ特に制限はないが、蒸気圧の低い又は沸点の高いものが好ましく、二酸化炭素との反応熱の小さいものがより好ましい。

[0045] このような他のアミン化合物としては、特に限定されないが、例えば、モノエタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-2-ブタノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、3-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、アニリン、シクロヘキシルアミン等の第一級アミン類；2-メチルアミノエタノール、2-エチルアミノエタノール、2-イソプロピルアミノエタノール、2-プロピルアミノエタノール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-tert-ブチルアミノエタノール、2-n-ブチルアミノエタノール、ピペリジン等の第二級アミン類；2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-ジメチルアミノ-2-ブ

ロパノール、N-エチル-N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、1-ヒドロキシエチルピペリジン等の第三級アミン類；1, 3-ジアミノプロパン-2-オール、エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-1, 2-エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-1, 2-エチレンジアミン、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)-1, 2-エチレンジアミン、N, N, N'-トリス(2-ヒドロキシエチル)-1, 2-エチレンジアミン、N, N, N'-トリス(2-ヒドロキシプロピル)-1, 2-エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)-1, 2-エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)-1, 2-エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、N, N, N'-トリス(2-ヒドロキシエチル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、N, N, N'-トリス(2-ヒドロキシプロピル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン等のジアミン類；ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、1-ヒドロキシエチルピペラジン等のピペラジン類；ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等が挙げられる。

[0046] (その他の成分)

本実施形態の二酸化炭素吸収剤は、必要に応じて、酸成分、アルカリ成分、塩、消泡剤、分散安定剤、界面活性剤、粘度調整剤、及び腐食防止剤等のその他の成分をさらに含有してもよい。

[0047] 上記酸成分、アルカリ成分、又は塩は、アルキリデンアミノグアニジンか

ら二酸化炭素が脱離する性能を調整する目的で、添加することができる。

[0048] また、上記消泡剤、分散安定剤、界面活性剤、粘度調整剤、及び腐食防止剤等は、二酸化炭素吸収剤の形態に応じて、適宜選択して添加することができる。本実施形態の二酸化炭素吸収剤の形態としては、特に限定されないが、例えば、均一溶液、分散液、又はエマルジョン等の液体；粉体、膨潤ゲル状、又は成形体等の固体等様々な形態を取ることが可能である。また、多孔質の支持体に担持させて使用することも可能である。

[0049] 〔二酸化炭素の分離回収方法〕

本実施形態の二酸化炭素の分離回収方法は、上記二酸化炭素吸収剤と、二酸化炭素を含むガスと、を接触させることにより、二酸化炭素吸収剤に二酸化炭素を吸収させる接触工程と、二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収剤を加熱することにより、二酸化炭素吸収剤から二酸化炭素を脱離させる脱離工程と、を含む。図1に、本実施形態の二酸化炭素分離回収装置の一例を示す模式図を示す。

[0050] (接触工程)

接触工程は、二酸化炭素吸収剤と、二酸化炭素を含むガスと、を接触させることにより、二酸化炭素吸収剤に二酸化炭素を吸収させる工程である。接触方法は、二酸化炭素吸収剤の形態に応じて適したものを選択することができる、特に限定されない。例えば、二酸化炭素吸収剤が液体である場合には、溶液に対して二酸化炭素を含むガスを吹き込む又は溶液と二酸化炭素を含むガスとを気液混合することにより、二酸化炭素吸収剤と二酸化炭素を含むガスとを接触させることができる。また、二酸化炭素吸収剤が固体である場合には、二酸化炭素を含むガスを固体中に通過させる、二酸化炭素を含むガス中に固体を散布する、又は二酸化炭素を含むガス中に固体を設置することにより、二酸化炭素吸収剤と二酸化炭素を含むガスとを接触させることができる。

[0051] 接触工程における温度は、好ましくは0℃以上60℃未満であり、より好ましくは20℃以上60℃未満であり、さらに好ましくは40℃以上60℃

未満である。接触工程における温度が上記範囲内であることにより、より効率的に二酸化炭素吸収剤が二酸化炭素を吸収する傾向にある。

[0052] (二酸化炭素を含むガス)

二酸化炭素を含むガスとしては、特に限定されないが、例えば、火力発電所排ガス、鉄鋼所排ガス、セメント工場排ガス、化学プラント排ガス、バイオ発酵ガス、天然ガス等が挙げられる。これらガスは、特に省エネルギーで二酸化炭素を分離することが求められるものであり、本発明が特に有効である。なお、ガス中の二酸化炭素の濃度、ガスの圧力、及びガスの温度は特に制限されず、広い範囲の条件のガスにおいて本実施形態を適用することができる。また、二酸化炭素を含むガスは、二酸化炭素以外の酸性ガス等を含有してもよい。上記排ガス等が二酸化炭素以外の酸性ガス等を含有する場合、その他の酸性ガスを除去する公知の工程を組み合わせることが好ましい。具体的には、二酸化炭素以外の酸性ガス等を含有するガスに対して本実施形態の二酸化炭素の分離回収方法を適用する態様、又は、二酸化炭素以外の酸性ガス等を含有するガスから公知手段によりその他の酸性ガスを除去した後、本実施形態の二酸化炭素の分離回収方法を適用する態様が挙げられる。

[0053] [脱離工程]

脱離工程は、二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収剤を加熱することにより、二酸化炭素吸収剤から二酸化炭素を脱離させる工程である。この脱離工程における加熱温度は、好ましくは60℃以上120℃以下であり、より好ましくは65℃以上110℃以下であり、さらに好ましくは70℃以上100℃以下である。脱離工程における温度が上記範囲内であることにより、より効率的に二酸化炭素吸収剤から二酸化炭素が脱離する傾向にある。

[0054] [二酸化炭素分離回収装置]

本実施形態の二酸化炭素分離回収装置は、上記二酸化炭素吸収剤を備え、二酸化炭素を含有するガスと前記二酸化炭素吸収剤とを接触させて、前記二酸化炭素吸収剤に前記二酸化炭素を吸収させる吸収装置と、該吸収装置において前記二酸化炭素を吸収した前記二酸化炭素吸収剤を加熱することによっ

て、前記二酸化炭素吸収剤から前記二酸化炭素を脱離する脱離装置と、を有する。

[0055] (吸収装置)

吸収装置は、上記二酸化炭素吸収剤を備え、二酸化炭素を含有するガスと二酸化炭素吸収剤とを接触させて、二酸化炭素吸収剤に二酸化炭素を吸収させるものである。吸収装置は、二酸化炭素吸収剤の形態に応じて、二酸化炭素を含有するガスと二酸化炭素吸収剤とを接触させる構成を有するものであれば特に制限されない。

[0056] 例えば、吸収装置は、二酸化炭素吸収剤を保持する吸収剤保持部と、当該吸収剤保持部に対して二酸化炭素を含有するガスを供給するガス供給部と、を備えることができる。また、吸収剤保持部から二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収剤を排出し、新たな二酸化炭素吸収剤を供給する観点から、吸収装置は、吸収剤保持部に保持された二酸化炭素吸収剤を排出する吸収剤排出部と、吸収剤保持部に新しい二酸化炭素吸収剤を供給する吸収剤供給部と、を有することもできる。なお、接触方法としては、上記したものが挙げられる。

[0057] さらに、二酸化炭素を含有するガスと二酸化炭素吸収剤とを接触させる際の温度を調整するために、吸収装置は加熱冷却機構を有していてもよいし、二酸化炭素濃度を測定できるように二酸化炭素濃度測定機構を有していてもよい。さらに、二酸化炭素を含有するガスと二酸化炭素吸収剤とを接触させる際の圧力を調整するために、吸収装置は加圧減圧機構を有していてもよい。

[0058] (脱離装置)

脱離装置は、吸収装置において二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収剤を加熱することによって、二酸化炭素吸収剤から二酸化炭素を脱離するものである。脱離装置は、二酸化炭素吸収剤の形態に応じて、二酸化炭素吸収剤から二酸化炭素を脱離させる構成を有するものであれば特に制限されない。

[0059] 例えば、脱離装置は、二酸化炭素吸収剤を保持する吸収剤保持部と、当該

吸収剤保持部から脱離した二酸化炭素を排出するガス排出部と、を備えることができる。また、二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収剤を吸収装置から脱離装置へ供給する手段は特に制限されず、一定時間運転した吸収装置を一度停止して、吸収装置内の二酸化炭素吸収剤を脱離装置へまとめて供給してもよいし、上記吸収剤排出部を利用して、連続的又は断続的に吸収剤保持部から、脱離装置へ二酸化炭素吸収剤を供給してもよい。

[0060] さらに、二酸化炭素吸収剤から二酸化炭素を脱離する際の温度を調整するために、脱離装置は加熱冷却機構を有していてもよいし、二酸化炭素濃度を測定できるように二酸化炭素濃度測定機構を有していてもよい。さらに、二酸化炭素を含有するガスと二酸化炭素吸収剤とを接触させる際の圧力を調整するために、脱離装置は加圧減圧機構を有していてもよい。

[0061] 脱離装置（「再生塔」又は「再生装置」ともいう）により、二酸化炭素を脱離した後の二酸化炭素吸収剤は、再度吸収装置において用いること（再利用）が可能である。

[0062] （回収装置）

本実施形態の二酸化炭素分離回収装置は、脱離した二酸化炭素を回収するための回収装置を有していてもよい。なお、ここで、回収した二酸化炭素は、石油増進回収法や植物工場などの農業用途；飲料や溶接などの産業ガス用途；化学合成用途等に用いること；二酸化炭素貯留（CCS）用途に用いることができる。また、これら用途に用いる前に回収した二酸化炭素を濃縮してもよい。

実施例

[0063] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

[0064] （合成例1）3-フェニルアリリデンアミノグアニジン（2）の合成

50 mLナス型フラスコに、アミノグアニジン塩酸塩1.332 g（12.0 mmol）、メタノール6 mL、及び12 N塩酸0.25 mLを加え、室温で10分間攪拌した。その後、シンナムアルデヒド1.609 g（12

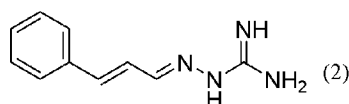
、2 mmol)を加え、磁気攪拌子を用いて室温で攪拌した。2時間攪拌した後、得られた反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液20 mLに滴下すると薄黄色結晶が析出した。これを濾取、水洗後、50℃で24時間真空乾燥して、薄黄色固体を2.213 g (11.8 mmol)得た。アミノグアニジン塩酸塩に対するモル収率は98%であった。

[0065] 得られた固体を¹H-NMRで分析し、下記式(2)で表される3-フェニルアリリデンアミノグアニジンであることを確認した。

¹H-NMR測定条件：

(DMSO-d₆, 500 MHz, δ ; ppm) = 5.5 (s ; 2H)、5.7-5.8 (br ; 2H)、6.7 (d ; 1H)、6.9 (dd ; 1H)、7.2 (dd ; 1H)、7.3 (dd ; 2H)、7.5 (d ; 2H)、7.8 (d ; 1H)

[化5]



[0066] また、微量融点測定器BY-1 ((株) 矢沢科学製)を用いて、得られた3-フェニルアリリデンアミノグアニジンの融点を測定したところ、190～192℃であった。

[0067] さらに、炭素、水素、窒素同時定量装置CHNコーダーMT-6 (ヤナコ分析工業(株))を用いて元素分析を行ったところ、以下の結果を得た。

計算値C, 63.81 ; H, 6.43 ; N, 29.77

実測値C, 63.26 ; H, 6.45 ; N, 29.43

[0068] (合成例2) 重炭酸3-フェニルアリリデンアミノグアニジンの合成

上記合成例1で得られた3-フェニルアリリデンアミノグアニジン9.50 g (10質量%)と、水85.5 g (90質量%)とを混合し、スラリー状の二酸化炭素吸収剤95 gを調製した。この二酸化炭素吸収剤を200 mLフラスコに充填してアルミブロックで25℃に加熱し、磁気攪拌子を用いて攪拌しながら、二酸化炭素(CO₂)純度99.5体積%を流速100 mL

／minで60分間通気（バブリング）した。その後、二酸化炭素吸収剤中の固体成分を濾取し、50℃で24時間真空乾燥して、薄黄色固体を11.0g得た。

[0069] 得られた固体を¹H-NMRで分析し、下記式（3）で表される重碳酸3-フェニルアリリデンアミノグアニジンであることを確認した。

¹H-NMR測定条件：

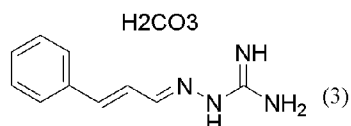
(DMSO-d₆, 500MHz, δ; ppm) = 5.5 (s; 2H)、5.7-5.8 (br; 2H)、6.7 (d; 1H)、6.9 (dd; 1H)、7.2 (dd; 1H)、7.3 (dd; 2H)、7.5 (d; 2H)、7.8 (d; 1H)

[0070] また、炭素、水素、窒素同時定量装置CHNコーダーMT-6（ヤナコ分析工業（株））を用いて元素分析を行ったところ、以下の結果を得た。

計算値C, 52.79; H, 5.64; N, 22.39

実測値C, 52.24; H, 5.49; N, 22.78

[化6]



[0071] 〔二酸化炭素吸収量、回収量の評価方法〕

（実施例1）

上記合成例1で得られた3-フェニルアリリデンアミノグアニジン9.5g（10質量%）と、水85.5g（90質量%）とを混合し、スラリー状の二酸化炭素吸収剤95gを調製した。この二酸化炭素吸収剤を200mLフラスコに充填してアルミブロックで25℃に加熱し、磁気攪拌子を用いて攪拌しながら、二酸化炭素（CO₂）純度99.5体積%を流速100mL／minで60分間通気（バブリング）した。通気前と通気後の二酸化炭素吸収剤の重量を測定し、得られた重量から25℃における重量増加量を算出した。そして、25℃における重量増加量（CO₂吸収量）から、3-フェニル

アリリデンアミノグアニジン 1 mol に対して吸収した CO_2 の mol 量 (CO_2 吸収量 A) を算出した。なお、この装置図は図 2 に示す。

[0072] また、別途、二酸化炭素吸収剤を調製し、アルミブロックの加熱温度を 80°C にしたこと以外は上記と同様にして、 80°C における重量増加量を算出した。そして、 80°C における重量増加量 (CO_2 吸収量) から、3-フェニルアリリデンアミノグアニジン 1 mol に対して吸収した CO_2 の mol 量 (CO_2 吸収量 C) を算出した。同様にして、 40°C における CO_2 の mol 量 (CO_2 吸収量 B) 及び 100°C における CO_2 の mol 量 (CO_2 吸収量 D) も測定した。

[0073] 25°C において吸収された CO_2 mol 量と、 80°C において吸収された CO_2 mol 量との差分を CO_2 回収量 ($A - C$) として評価した。尚、室内は常圧・常温であった。その結果を表 1 に示す。

[0074] (実施例 2)

水に代えて、エチレングリコール (東京化成工業株式会社) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして二酸化炭素吸収剤を調製し、実施例 1 と同様の装置を用い、同条件下で CO_2 吸収量 A~D、及び CO_2 回収量 ($A - C$) を測定した。

[0075] (比較例 1)

3-フェニルアリリデンアミノグアニジンに代えて、モノエタノールアミン (東京化成工業株式会社) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして二酸化炭素吸収剤を調製し、実施例 1 と同様の装置を用い、同条件下で CO_2 吸収量 A~D、及び CO_2 回収量 ($A - C$) を測定した。

[0076] (比較例 2)

3-フェニルアリリデンアミノグアニジンに代えて、エチルアミノエタノール (東京化成工業株式会社) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして二酸化炭素吸収剤を調製し、実施例 1 と同様の装置を用い、同条件下で CO_2 吸収量 A~D、及び CO_2 回収量 ($A - C$) を測定した。

[0077] (比較例 3)

３－フェニルアリリデンアミノグアニジンに代えて、メチルジエタノールアミン（東京化成工業株式会社）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして二酸化炭素吸収剤を調製し、実施例１と同様の装置を用い、同条件下で CO_2 吸収量 $A \sim D$ 、及び CO_2 回収量（ $A - C$ ）を測定した。

[0078]（比較例４）

３－フェニルアリリデンアミノグアニジンに代えて、ジフェニルアミン（東京化成工業株式会社）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして二酸化炭素吸収剤を調製し、実施例１と同様の装置を用い、同条件下で CO_2 吸収量 $A \sim D$ 、及び CO_2 回収量（ $A - C$ ）を測定した。

[0079] [表1]

	組成				CO ₂ 吸収量				CO ₂ 回収量 (A-C)
	化合物		水 質量%	エチレング リコール 質量%	A (25℃)	B (40℃)	C (80℃)	D (100℃)	
	種類	質量%							
実施例 1	PAG	10	90	0	0.85	0.64	0.33	0.31	0.52
実施例 2	PAG	10	0	90	0.98	0.94	0.45	0.31	0.53
比較例 1	MEA	10	90	0	0.76	0.70	0.60	0.52	0.16
比較例 2	EAE	10	90	0	0.89	0.95	0.80	0.76	0.09
比較例 3	MDEA	10	90	0	0.63	0.64	0.51	0.48	0.12
比較例 4	DPA	10	90	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

PAG : ３－フェニルアリリデンアミノグアニジン

MEA : モノエタノールアミン

EAE : エチルアミノエタノール

MDEA : メチルジエタノールアミン

DPA : ジフェニルアミン

CO_2 吸収量単位 : $\text{CO}_2 \text{ mol} / \text{アミン mol}$

[0080] 表１より、本発明のアルキリデンアミノグアニジンを含有する二酸化炭素吸収剤（実施例１）は、室温における二酸化炭素吸収性能及び 80°C における二酸化炭素放出性能に優れ、比較例１～４よりも CO_2 回収量が大きく、省エネルギーで CO_2 を分離回収可能であることがわかった。また、水に代えてエチレングリコールを用いることにより、アルキリデンアミノグアニジン

均一に溶解させた二酸化炭素吸収剤（実施例 2）においては、水にアルキリデンアミノグアニジンのスラリー状に分散させた二酸化炭素吸収剤（実施例 1）と比較して、 CO_2 吸収量 A が大きくなり、 CO_2 回収量（ $A - C$ ）も増えることが分かった。

[0081] 〔二酸化炭素の脱離温度及び化合物の耐熱性の評価〕

（実施例 3）

上記合成例 1 で得られた 3-フェニルアリリデンアミノグアニジン（固体）を所定量測り取り、二酸化炭素の脱離温度の評価と、耐熱性の評価を行った。

[0082] 二酸化炭素吸収剤の二酸化炭素の脱離温度と耐熱性の評価は、示差走査熱量測定装置（セイコーインスツル社製）及び、熱重量測定装置（セイコーインスツル社製）を用いた。示差走査熱量測定による吸熱ピークと吸熱ピークを示した温度での熱重量減少から二酸化炭素の脱離温度及び融点を求めた。また、熱重量減少温度より、耐熱性を評価した。測定条件を以下に示す。

（示差走査熱量の測定条件）

容器 : アルミパン

昇温速度 : $10^\circ\text{C}/\text{min}$

雰囲気 : N_2

測定温度 : $30 - 330^\circ\text{C}$

（熱重量減少の測定条件）

容器 : アルミパン

昇温速度 : $10^\circ\text{C}/\text{min}$

雰囲気 : N_2

測定温度 : $30 - 350^\circ\text{C}$

[0083] （実施例 4）

3-フェニルアリリデンアミノグアニジンに代えて、上記合成例 2 で得られた重炭酸 3-フェニルアリリデンアミノグアニジン（固体）を用いたこと以外は、実施例 3 と同様に二酸化炭素の脱離温度及び化合物の耐熱性を評価

した。

[0084] (比較例 5)

3-フェニルアリリデンアミノグアニジンに代えて、重炭酸アミノグアニジン（東京化成工業株式会社）を用いたこと以外は、実施例 3 と同様に二酸化炭素の脱離温度及び化合物の耐熱性を評価した。

[0085] (比較例 6)

3-フェニルアリリデンアミノグアニジンに代えて、グアニジン炭酸塩（東京化成工業株式会社）を用いたこと以外は、実施例 3 と同様に二酸化炭素の脱離温度及び化合物の耐熱性を評価した。

[0086] [表2]

	アミン化合物	二酸化炭素の脱離温度 °C	融点 °C	熱重量減少温度 °C			
				5%	10%	30%	50%
実施例 3	PAG	※1	200	239	251	302	350
実施例 4	PAG (C)	80	200	103	110	265	334
比較例 5	AG (C)	110	分解	110	121	159	171
比較例 6	G (C)	※2	193	>350	>350	>350	>350

※1：二酸化炭素を含有していないので観測されず

※2：二酸化炭素を含有しているが観測されず

PAG：3-フェニルアリリデンアミノグアニジン

PAG (C)：重炭酸塩 3-フェニルアリリデンアミノグアニジン

AG (C)：重炭酸アミノグアニジン

G (C)：グアニジン炭酸塩

[0087] なお、実施例 3 は、二酸化炭素を吸収する前の 3-フェニルアリリデンアミノグアニジンを用いた例であり、実施例 4 は、二酸化炭素を吸収した後の 3-フェニルアリリデンアミノグアニジン（重炭酸塩 3-フェニルアリリデンアミノグアニジン）を用いた例である。

[0088] 表 2 より、本発明のアルキリデンアミノグアニジンを含有する二酸化炭素吸収剤は、構造の類似する重炭酸アミノグアニジンよりも二酸化炭素の脱離温度が低い（実施例 4、比較例 5 の比較）。また、熱重量減少温度も高いことから、耐熱性にも優れていることがわかった（実施例 3、比較例 5 の比較

）。また、構造の類似するグアニジン炭酸塩は耐熱性に優れてはいるものの、二酸化炭素の脱離は観測されず、二酸化炭素分離剤としては使用できないことがわかった（比較例6）。

[0089] 以上のことから、本発明の二酸化炭素吸収剤に含まれるアルキリデンアミノグアニジンは、二酸化炭素回収量、脱離温度及び、耐熱性において優れた性質を示すことが示された。

[0090] 本出願は、2016年9月2日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2016-172182）、2016年12月14日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2016-242666）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

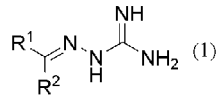
[0091] 本発明は、ガス中に含まれる二酸化炭素を吸収させた後、再度放出させて分離するための二酸化炭素吸収剤を提供することができ、さらに詳しくは、省エネルギーで安定に分離するための二酸化炭素吸収剤として産業上の利用可能性を有する。また、燃焼排ガスのような二酸化炭素を含有するガスからの二酸化炭素の分離方法として産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるアルキリデンアミノグアニジンを含む、

二酸化炭素吸収剤。

[化1]



（式中、R¹及びR²は、各々独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～１８の炭化水素基である。）

[請求項2] さらに、溶媒を含む、

請求項１に記載の二酸化炭素吸収剤。

[請求項3] 前記溶媒が、水、グリコール系溶媒、アルコール系溶媒、及び非プロトン性極性溶媒からなる群より選ばれる少なくとも１種以上を含む、

請求項２に記載の二酸化炭素吸収剤。

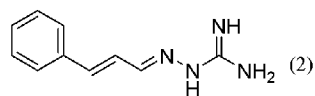
[請求項4] 前記グリコール系溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びジエチレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも１種以上を含む、

請求項３に記載の二酸化炭素吸収剤。

[請求項5] 前記アルキリデンアミノグアニジンが、下記式（２）で表される化合物を含む、

請求項１～４のいずれか１項に記載の二酸化炭素吸収剤。

[化2]

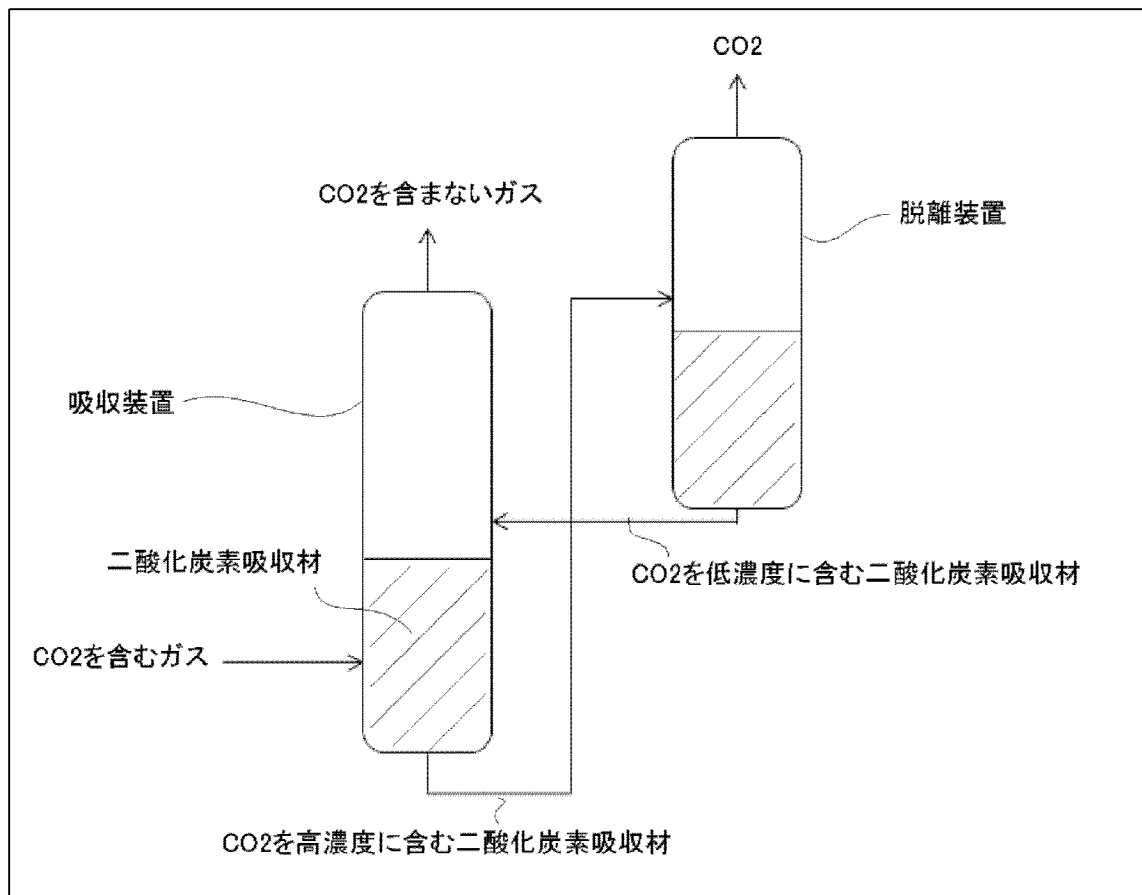


[請求項6] 前記アルキリデンアミノグアニジンの含有量が、前記二酸化炭素吸収剤の総量に対して、５．０質量％以上８０．０質量％以下である、

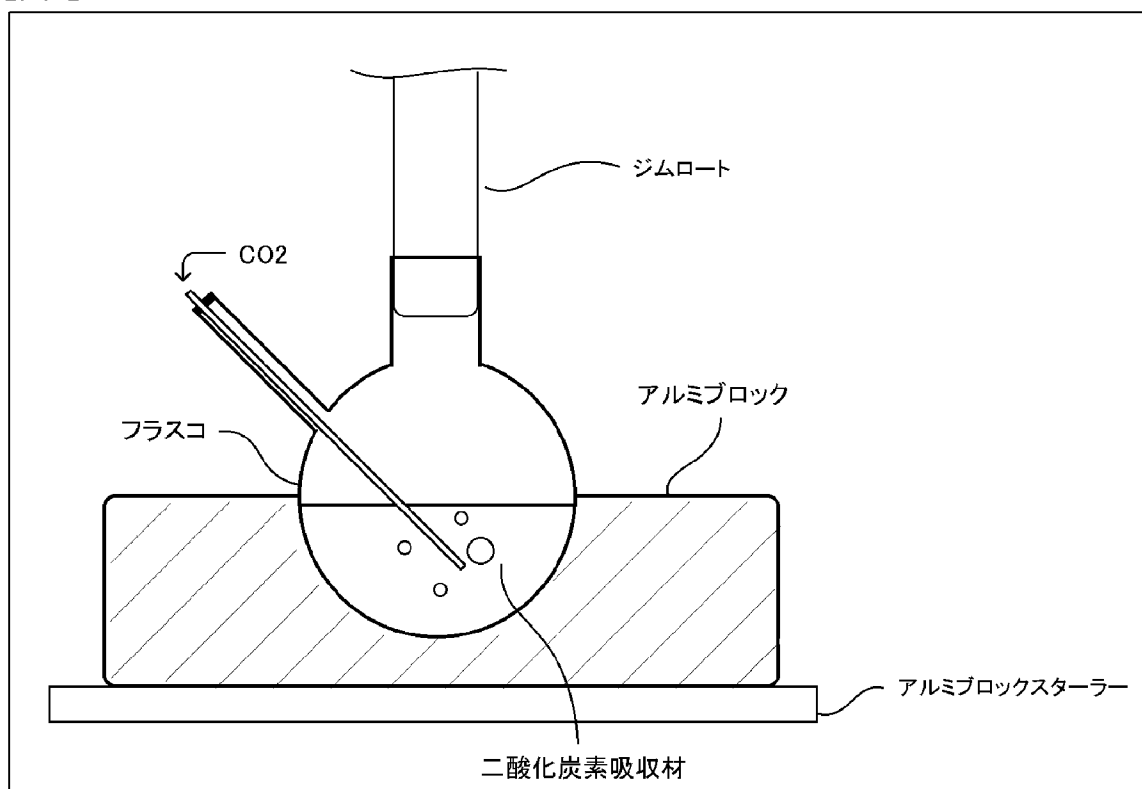
請求項１～５のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収剤。

- [請求項7] 前記溶媒の総含有量が、前記二酸化炭素吸収剤の総量に対して、10質量%以上95.0質量%以下である、
請求項2～6のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収剤。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収剤と、二酸化炭素を含むガスと、を接触させることにより、前記二酸化炭素吸収剤に前記二酸化炭素を吸収させる接触工程と、
前記二酸化炭素を吸収した前記二酸化炭素吸収剤を加熱することにより、前記二酸化炭素吸収剤から前記二酸化炭素を脱離させる脱離工程と、を含む、
二酸化炭素の分離回収方法。
- [請求項9] 前記接触工程における温度が、0℃以上60℃未満である、
請求項8に記載の二酸化炭素の分離回収方法。
- [請求項10] 前記脱離工程における温度が、60℃以上120℃以下である、
請求項8又は9に記載の二酸化炭素の分離回収方法。
- [請求項11] 請求項1～7のいずれか一項に記載の二酸化炭素吸収剤を備え、二酸化炭素を含有するガスと前記二酸化炭素吸収剤とを接触させて、前記二酸化炭素吸収剤に前記二酸化炭素を吸収させる吸収装置と、
該吸収装置において前記二酸化炭素を吸収した前記二酸化炭素吸収剤を加熱することによって、前記二酸化炭素吸収剤から前記二酸化炭素を脱離する脱離装置と、を有する、
二酸化炭素分離回収装置。
- [請求項12] 脱離した前記二酸化炭素を回収するための回収装置を有する、
請求項11に記載の二酸化炭素分離回収装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/031316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/14(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, B01D53/78(2006.01)i, B01D53/82(2006.01)i, B01D53/83(2006.01)i, C01B32/50(2017.01)i

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)

B01D53/14, B01D53/62, B01D53/78, B01D53/82, B01D53/83, C01B32/50

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII), CApus/REGISTRY(STN), CApus/WPIDS(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-236165 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 December 2012 (06.12.2012), claims; paragraph [0013]; examples 1 to 2; fig. 1 (Family: none)	1-12
Y	WO 2015/190504 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 17 December 2015 (17.12.2015), examples & US 2017/0129850 A1 examples & EP 3156394 A1 & CN 106458870 A & KR 10-2017-0019354 A	1-12

☒ 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
27 October 2017 (27.10.17)

Date of mailing of the international search report
14 November 2017 (14.11.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/031316

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	XIE, H. et al., Capturing CO ₂ for cellulose dissolution, Green Chemistry, 2014.01.30, Vol. 16, No. 5, p. 2422-2427, Supplementary information, ISSN 1463-9262, particularly, pages 2422 to 2423	3-12
A	CN 103694482 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 02 April 2014 (02.04.2014), (Family: none)	1-12
A	KR 10-2015-0050492 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 08 May 2015 (08.05.2015), (Family: none)	1-12
A	RAJAMANICKAM, R. et al., Tuning Organic Carbon Dioxide Absorbents for Carbonation and Decarbonation, Scientific Reports, 2015.06.02, Vol. 5, Article number 10688, p. 1-7, Supplementary information, ISSN 2045-2322	1-12
A	LI, T. et al., Screening and evaluating aminated cationic functional moieties for potential CO ₂ capture applications using an anionic MOF scaffold, Chem. Commun., 2013.10.28, Vol. 49, No. 97, p. 11385-11387, Supplementary information, ISSN 1359-7345	1-12
A	HENRY R. A. et al., The Hydrazinolysis of Nitroguanidine in Alcoholic Systems. Preparation and Reactions of 1,6-Dinitrobiguanidine, J. Am. Chem. Soc., 1953.02.20, Vol. 75, No. 4, p. 955-962, ISSN 0002-7863	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D53/14(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, B01D53/78(2006.01)i, B01D53/82(2006.01)i,
B01D53/83(2006.01)i, C01B32/50(2017.01)i

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.Cl. B01D53/14, B01D53/62, B01D53/78, B01D53/82, B01D53/83, C01B32/50

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN), CPlus/WPIDS (STN)

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
Y	JP 2012-236165 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012. 12. 06, 特許請求の範囲, 段落[0013], 実施例 1-2, 図 1 (ファミリーなし)	1-12
Y	WO 2015/190504 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2015. 12. 17, 実施例 & US 2017/0129850 A1, Examples & EP 3156394 A1 & CN 106458870 A & KR 10-2017-0019354 A	1-12

☑ 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

27. 10. 2017

国際調査報告の発送日

14. 11. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)

木原 啓一郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4 Q

4 8 6 7

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
Y	XIE, H. et al., Capturing CO ₂ for cellulose dissolution, Green Chemistry, 2014.01.30, Vol. 16, No. 5, p. 2422-2427, Supplementary information, ISSN 1463-9262, 特に第 2422-2423 頁	3-12
A	CN 103694482 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2014.04.02, (ファミリーなし)	1-12
A	KR 10-2015-0050492 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2015.05.08, (ファミリーなし)	1-12
A	RAJAMANICKAM, R. et al., Tuning Organic Carbon Dioxide Absorbents for Carbonation and Decarbonation, Scientific Reports, 2015.06.02, Vol. 5, Article number 10688, p. 1-7, Supplementary information, ISSN 2045-2322	1-12
A	LI, T. et al., Screening and evaluating aminated cationic functional moieties for potential CO ₂ capture applications using an anionic MOF scaffold, Chem. Commun., 2013.10.28, Vol. 49, No. 97, p. 11385-11387, Supplementary information, ISSN 1359-7345	1-12
A	HENRY R. A. et al., The Hydrazinolysis of Nitroguanidine in Alcoholic Systems. Preparation and Reactions of 1,6-Dinitrobiguanidine, J. Am. Chem. Soc., 1953.02.20, Vol. 75, No. 4, p. 955-962, ISSN 0002-7863	1-12