

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-504423

(P2013-504423A)

(43) 公表日 平成25年2月7日(2013.2.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B01D 53/62 (2006.01)	B01D 53/34 135Z	4D002
B01D 53/14 (2006.01)	B01D 53/14 102	4D020
C01B 31/20 (2006.01)	B01D 53/14 103	4G146
	C01B 31/20 ZABB	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-529788 (P2012-529788)	(71) 出願人	503416353 アルストム テクノロジー リミテッド ALSTOM Technology Ltd スイス国 バーデン ブラウン ボヴェリ シュトラッセ 7 Brown Boveri Strasse 7, CH-5400 Baden, Switzerland
(86) (22) 出願日	平成22年9月1日 (2010.9.1)	(74) 代理人	100077861 弁理士 朝倉 勝三
(85) 翻訳文提出日	平成24年5月14日 (2012.5.14)	(72) 発明者	コザク フレデリク ゼット アメリカ合衆国 テネシー 37923 ノックスビル メドウフィールド・ドライブ 830
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/047425		
(87) 国際公開番号	W02011/034725		
(87) 国際公開日	平成23年3月24日 (2011.3.24)		
(31) 優先権主張番号	12/560,004		
(32) 優先日	平成21年9月15日 (2009.9.15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	12/622,653		
(32) 優先日	平成21年11月20日 (2009.11.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	12/639,597		
(32) 優先日	平成21年12月16日 (2009.12.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロセスガスから二酸化炭素を除去する方法

(57) 【要約】

本発明は、プロセスガスから二酸化炭素を除去する方法であって、a) アンモニア性溶液を、少なくとも第1吸収器を含んでなる吸収装置に導入し；b) 前記第1吸収器において、アンモニア性溶液をプロセスガスと接触させて、アンモニア性溶液によってプロセスガス中の二酸化炭素の一部を捕捉し；c) アンモニア性溶液を吸収装置から排出し；d) アンモニア性溶液を冷却して、捕捉した二酸化炭素の少なくとも一部を固体塩として沈殿させ；e) 冷却したアンモニア性溶液を分離器に導入し、分離器において、沈殿した固体の少なくとも一部をアンモニア性溶液から除去し、その後、アンモニア性溶液を分離器から排出し；f) アンモニア性溶液を加熱し；及びg) 加熱したアンモニア性溶液を前記吸収装置に再導入することを含んでなる二酸化炭素の除去法に係る。本発明は二酸化炭素除去システムにも係る。

【選択図】 図2

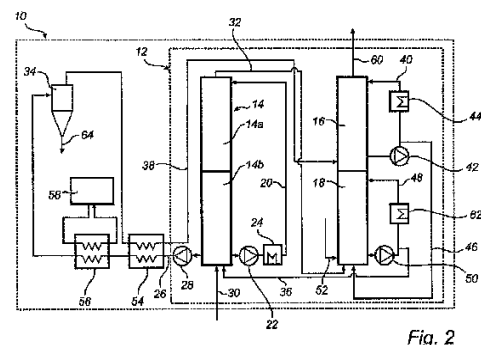


Fig. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロセスガスから二酸化炭素を除去する方法であって、該方法は、

- a) アンモニア性溶液を、少なくとも第 1 吸収器を含んでなる吸収装置に導入し；
- b) 前記第 1 吸収器において、アンモニア性溶液をプロセスガスと接触させて、アンモニア性溶液によってプロセスガス中の二酸化炭素の一部を捕捉し；
- c) アンモニア性溶液を吸収装置から排出し；
- d) アンモニア性溶液を冷却して、捕捉した二酸化炭素の少なくとも一部を固体塩として沈殿させ；
- e) 冷却したアンモニア性溶液を分離器に導入し、分離器において、沈殿した固体の少なくとも一部をアンモニア性溶液から除去し、その後、アンモニア性溶液を分離器から排出し；
- f) アンモニア性溶液を加熱し；及び
- g) 加熱したアンモニア性溶液を前記吸収装置に再導入することを含んでなる二酸化炭素の除去法。

10

【請求項 2】

工程 b) におけるアンモニア性溶液の温度が約 10 - 20 である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

工程 b) におけるアンモニア性溶液の温度が約 15 である、請求項 2 記載の方法。

20

【請求項 4】

工程 d) において、アンモニア性溶液を約 0 - 10 に冷却する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

工程 d) において、アンモニア性溶液を約 5 に冷却する、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

工程 f) において、アンモニア性溶液を少なくとも 7 に加熱する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

工程 f) において、アンモニア性溶液を約 7 - 15 に加熱する、請求項 6 記載の方法。

30

【請求項 8】

工程 f) において、アンモニア性溶液を約 7 - 10 に加熱する、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

工程 d) の冷却及び工程 f) の加熱を、熱交換器によって、少なくとも部分的に達成し、前記熱交換器において、工程 c) における吸収装置から排出されたアンモニア性溶液が加熱媒体であり、工程 e) において分離器から排出されたアンモニア性溶液が冷却媒体である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

工程 d) の冷却を、熱交換器によって、少なくとも部分的に達成し、前記熱交換器において、冷却媒体として冷水を使用する、請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 11】

分離器がハイドロサイクロンである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

分離器において、固体と一緒にいくつかの液体溶液を除去して、懸濁液又はスラリーを形成し、前記懸濁液又はスラリーが、懸濁液又はスラリーの質量の約 10 - 20 % の固体含量を有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

さらに、h) 第 1 吸収器とは別個の吸収装置における第 2 吸収器において、加熱したア

50

ンモニア性溶液をプロセスガスと接触させ、前記第 2 吸収器において、アンモニア性溶液は、プロセスガス中の二酸化炭素の少なくとも一部を吸収及び溶解することを含んでなる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 4】

プロセスガスから二酸化炭素を除去するための二酸化炭素除去システムであって、当該システムは、

少なくとも第 1 吸収器を含んでなり、前記第 1 吸収器は、当該第 1 吸収器内において、プロセスガスとアンモニア性溶液との間の接触を可能にして、プロセスガスの二酸化炭素の少なくとも一部をアンモニア性溶液によって捕捉するように配置されている吸収装置；

前記吸収装置から排出された後、捕捉した二酸化炭素を含むアンモニア性溶液を冷却するように配置された第 1 熱交換器；

冷却されたアンモニア性溶液中の固体の少なくとも一部を除去するように配置された分離器；

前記分離器から排出された後、アンモニア性溶液を加熱するように配置された第 2 熱交換器；及び

前記吸収装置と前記第 1 熱交換器との間、前記第 1 熱交換器と前記分離器との間、前記分離器と前記第 2 熱交換器との間、及び前記第 2 熱交換器と前期吸収装置との間を接続し、これらの間でアンモニア性溶液の流動を許容するように配置された配管を含んでなる二酸化炭素除去システム。

【請求項 1 5】

第 1 及び第 2 熱交換器が相互に協働して、第 1 熱交換器において冷却されるアンモニア性溶液を、第 2 熱交換器において加熱されるアンモニア性溶液を冷却媒体として少なくとも部分的に冷却し、第 2 熱交換器において加熱されるアンモニア性溶液を、第 1 熱交換器において冷却されるアンモニア性溶液を加熱媒体として少なくとも部分的に加熱する、請求項 1 4 記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロセスガスをアンモニア性溶液と接触させることによって、プロセスガスから二酸化炭素を除去する方法に係る。

【背景技術】

【0002】

今日世界で使用されるエネルギーの多くは、石炭、油及び天然ガスのような炭素及び水素を含有する燃料、又は他の有機燃料の燃焼によるものである。このような燃焼は、高レベルの二酸化炭素を含有する煙道ガスを発生させる。地球温暖化に関する関心のため、大気中への二酸化炭素の放出の減少についての要求が増大しており、このため、煙道ガスを大気中に放出する前に、煙道ガスから二酸化炭素を除去するための方法が開発されている。

【0003】

国際公開WO 2006/022885には、煙道ガスから二酸化炭素を除去するための 1 つの方法が開示されており、該方法は、CO₂ 吸収器において、アンモニア性溶液又はスラリーによって煙道ガスから二酸化炭素を捕捉することを含む。CO₂ は、吸収器において、アンモニア性溶液によって、約 0 - 20 の低温で吸収され、その後、アンモニア性溶液を、再生器において、高圧及び高温で再生し、アンモニア性溶液から CO₂ を高純度のガス状二酸化炭素として放出することを含む。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、アンモニア性溶液によって二酸化炭素を吸収する方法を改良することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

この目的は、以下の記載から明らかになる他の目的と共に、1態様に従って、プロセスガスから二酸化炭素を除去する方法であって、a)アンモニア性溶液を、少なくとも第1吸収器を含んでなる吸収装置に導入し；b)前記第1吸収器において、アンモニア性溶液をプロセスガスと接触させて、アンモニア性溶液によってプロセスガス中の二酸化炭素の一部を捕捉し；c)アンモニア性溶液を吸収装置から排出し；d)アンモニア性溶液を冷却して、捕捉した二酸化炭素の少なくとも一部を固体塩として沈殿させ；e)冷却したアンモニア性溶液を分離器に導入し、分離器において、沈殿した固体の少なくとも一部をアンモニア性溶液から除去し、その後、アンモニア性溶液を分離器から排出し；f)アンモニア性溶液を加熱し；及びg)加熱したアンモニア性溶液を前記吸収装置に再導入することを含んでなる二酸化炭素の除去法によって達成される。

10

【0006】

吸収装置は1つ又はいくつかの吸収器を含んでなる。最もシンプルなデザインでは、吸収装置は唯1つの吸収器を含んでなる。このシンプルなデザインは、二酸化炭素の除去法を簡素化するものであり、装置の維持コストを低減するものである。吸収器は、この吸収器内において、アンモニア性溶液とプロセスガスとの間の直接接触を行うことができるいかなるデザインのものでよい。

【0007】

アンモニア性溶液をプロセスガスと接触させることにより、プロセスガスとアンモニア性溶液との間の形成された界面を横断することによって、プロセスガスから二酸化炭素が除去され、アンモニア性溶液により捕捉される。

20

【0008】

アンモニア性溶液がどれだけ二酸化炭素を捕捉できるか、すなわち、アンモニア性溶液が何時飽和に達するかについては限度がある。この限度は、例えば、溶液の圧力及び温度に左右される。アンモニア性溶液を冷却することによって、二酸化炭素を溶解する溶液の能力が低減され、これによって、捕捉された二酸化炭素の少なくとも一部が固体塩として沈殿する。吸収装置において、アンモニア性溶液が飽和に達しておらず、溶液の冷却前に個体が沈殿していない場合は、d)におけるアンモニア性溶液の冷却は、捕捉された二酸化炭素の固体塩の形で沈殿を可能にするものである。このように、捕捉された二酸化炭素の少なくとも一部は、沈殿した固体の少なくとも一部を分離器により除去することによって、アンモニア性溶液から分離される。

30

【0009】

分離器から排出されたアンモニア性溶液は、分離器が、沈殿した固状の二酸化炭素のみを除去するものであるため、二酸化炭素で飽和されている。f)においてアンモニア性溶液を加熱することによって、二酸化炭素を溶解させる溶液の能力は増大され、固体の沈殿を生ずることなく、さらに二酸化炭素を捕捉するために、アンモニア性溶液を吸収装置に戻すことができる。

【0010】

アンモニア性溶液を冷却し、固体を除去し、及び溶液を再加熱することによって、アンモニア性溶液のほとんどを、固体の沈殿を生ずることなく、さらに二酸化炭素を捕捉するために吸収装置に戻すことができる。このように、全溶液ストリームを再生する必要はない。代わりに、かなり小さい容積の固体、及び任意に、分離器によって除去されかつかなり高い二酸化炭素濃度を有する少量の溶液を再生器に移すことができる。再生器は、高純度の二酸化炭素を放出させるために、再生される溶液、懸濁液又はスラリーに高圧及び高温をかけるものであるため、溶液、懸濁液又はスラリーの容積が低減され、二酸化炭素の濃度が増大される場合には、エネルギーの消費はかなり減少される。

40

【0011】

また、アンモニア性溶液を冷却することにより固体の沈殿を惹起することによって、吸収装置から排出されるアンモニア性溶液は沈殿した固体を含有していない場合であっても

50

、固体塩の形の二酸化炭素がアンモニア性溶液から除去される、すなわち、吸収装置から排出されるアンモニア性溶液は、二酸化炭素リッチではあるが、完全には飽和又は過飽和されておらず、なお分離器によって固体形の二酸化炭素の除去が可能ではある。これは、吸収装置及び吸収器内での固体の沈殿が、冷却を行わない場合と比べて、低減又は完全に停止されることを暗示する。固体の沈殿は、固体がパイプ、弁、ポンプ、吸収器等を詰まらせ、アンモニア性溶液の流れによる増大された研磨によって吸収装置の磨耗を増大させるため、望ましいものではない。吸収装置において沈殿がない又はわずかなものである場合には、吸収装置をアンモニア性溶液中の固体沈殿物に適合するものとする必要はなく、これによって、吸収装置を、例えば、充填物質を使用する場合には、より効果的な充填物質によって（さもなければ、充填物質が詰まりを生じ、過剰な圧力損失を生ずる）、より簡単かつより効果的な二酸化炭素の捕捉を行うようにデザインできる。また、吸収装置の維持費を大いに低減できる。

10

【0012】

第1吸収器においてプロセスガスと接触する際のアンモニア性溶液の温度を制御することは好都合であり、このように、第1吸収器の温度、すなわち、二酸化炭素をアンモニア性溶液によって捕捉する際の温度を制御することもできる。温度が低減されるため、アンモニア性溶液によってプロセスガスから二酸化炭素を捕捉する速度も低減する。温度を上げる場合には、ガス状アンモニアが放出され、アンモニア性溶液から枯渇される速度が増大する。このように、吸収器の温度は、捕捉速度とアンモニアの消耗との兼ね合いである。第1吸収器においてプロセスガスと接触する際のアンモニア性溶液の温度が約10 - 20、特に約15であることが好都合であるとの知見を得た。吸収装置のデザインによっては、他の温度も興味深い。

20

【0013】

吸収装置から排出された後、アンモニア溶液を冷却する場合（工程d）、アンモニア性溶液を、第1吸収器におけるアンモニア性溶液の温度より低い温度に冷却できる。アンモニア性溶液を冷却する温度が低ければ低いほど、より多くの固体が沈殿される。しかし、必要な冷却エネルギーも増大する。アンモニア性溶液が大気圧下の水溶液であれば、アンモニア性溶液を、好ましくは0より低い温度には冷却しない。アンモニア性溶液を、約0 - 10の温度、特に約5の温度に冷却することが好都合であるとの知見を得た。もちろん、システムのデザインによっては、他の温度も興味深い。

30

【0014】

アンモニア性溶液は分離器から排出されると、本質的に、二酸化炭素で飽和されているが、低減された固体含量を持つか、又は固体を含有しない。ついで、溶液を、既に冷却されている温度よりも高い温度まで加熱し、このようにして、アンモニア性溶液を、二酸化炭素によって少し飽和されているか、又は二酸化炭素によって飽和されていないものとする。溶液を加熱すればするほど、アンモニア性溶液は、二酸化炭素による飽和度がより低いものとなり、又は飽和されていないものとなる。しかし、より加熱することは、より多くのエネルギー消費を必要とする。また、アンモニア性溶液のより高い温度は、ガス状アンモニアがアンモニア性溶液から放出されるため、アンモニア性溶液のアンモニアの枯渇を増大させる。上記工程f)では、アンモニア性溶液を、好ましくは、少なくとも7に、例えば、約7 - 15、特に約7 - 10に加熱できるとの知見を得た。もちろん、システムのデザインによっては、他の温度も興味深い。

40

【0015】

アンモニア性溶液の冷却及び/又は加熱は、それぞれ、熱交換器を使用して行われる。同一の熱交換器によって冷却及び加熱を少なくとも部分的に行うことが有利であることが理解されている。熱交換器では、工程c)において吸収装置から排出されたアンモニア性溶液が加熱媒体であり、工程e)において分離器から排出されたアンモニア性溶液が冷却媒体である。このようにして、エネルギーが保存される。冷却されかつ分離されたアンモニア性溶液を、吸収装置から排出されたアンモニア性溶液を冷却するための冷却媒体として使用するだけでは、吸収装置から排出されたアンモニア性溶液を冷却するには必ずしも

50

十分ではなく、このため、冷水のような普通の冷却媒体を追加的に使用することが好都合である。普通の冷却媒体は、分離されたアンモニア性溶液と同一の熱交換器に、又は別個の熱交換器に接続される。このように、吸収装置から排出されたアンモニア性溶液を、初めに分離器からのアンモニア性溶液によって冷却し、ついで、普通の冷却媒体によって追加的に冷却することができる。或いは、アンモニア性溶液を冷却又は加熱媒体として使用せず、代わりに、普通の冷却媒体及び加熱媒体を使用することができる。

【 0 0 1 6 】

分離器は、アンモニア性溶液から固体沈殿物又は物質を分離、除去できるいかなるタイプの分離器であってもよい。分離器に課される要求によっては、ハイドロサイクロン形の分離器を使用することが好都合である。ハイドロサイクロンは、アンモニア性溶液から固体を除去するための効果的な手段であろう。固体を含んでなるアンモニア性溶液の懸濁液又はスラリーは分離器に入り、ここで、懸濁液又はスラリーは、固体が低減された又は固体フリーの形のオーバーヘッド溶液及び固体リッチのアンダーフローに分離される。ハイドロサイクロンに入る固体含有アンモニア性溶液の固体含量は、ハイドロサイクロンに入る固体含有アンモニア性溶液の約 5 - 10 質量%であることが好都合であるとの知見を得た。理想的には、本質的に全ての固体をアンモニア性溶液から除去し、本質的に固体を含まないオーバーヘッド溶液を生成する。オーバーヘッドの固体含量がオーバーヘッド溶液の 0 - 1 質量%であることが好都合であるとの知見を得た。液体ストリーム中の固体を移動することを容易なものとするため、アンダーフローは少量の液体溶液を含有することもでき、従って、少量のアンモニア性溶液がアンダーフローに分離されてもよい。アンダーフローにおける液体の量は、液体ストリームにおいて固体を移動させるに十分なものであり、ただし、この移動を許容するに必要なものよりも多く二酸化炭素濃度を低下させてはならない。アンダーフローは、アンモニア性溶液から生ずる懸濁液又はスラリーでもよい。

【 0 0 1 7 】

使用する分離器のタイプに関係なく、固体の大部分又は本質的に全部をアンモニア性溶液から懸濁液又はスラリーに除去することが好都合であり、懸濁液又はスラリーにおいて、液体の量を、液体中において固体の移動を可能にするが、この移動を許容するために必要なものよりも多く二酸化炭素濃度が低減しないように均衡化する。固体含量は懸濁液又はスラリーの少なくとも 10 質量%、例えば、懸濁液又はスラリーの約 10 - 20 質量%であることが好都合であろう。

【 0 0 1 8 】

他の態様によれば、本発明の目的は、プロセスガスから二酸化炭素を除去するための二酸化炭素除去システムであって、当該システムは、少なくとも 1 つの吸収器を含んでなり、前記第 1 吸収器は、当該第 1 吸収器内において、プロセスガスとアンモニア性溶液との間の接触を可能にして、プロセスガス中の二酸化炭素の少なくとも一部をアンモニア性溶液によって捕捉するように配置されている吸収装置；吸収装置から排出された後、捕捉した二酸化炭素を含むアンモニア性溶液を冷却するように配置された第 1 熱交換器；冷却されたアンモニア性溶液中の固体の少なくとも一部を除去するように配置された分離器；分離器から排出された後、アンモニア性溶液を加熱するように配置された第 2 熱交換器；及び吸収装置と第 1 熱交換器との間、第 1 熱交換器と分離器との間、分離器と第 2 熱交換器との間、及び第 2 熱交換器と吸収装置との間を接続し、これらの間でアンモニア性溶液の流動を許容するように配置された配管を含んでなる二酸化炭素除去システムによって達成される。

【 0 0 1 9 】

前記二酸化炭素除去システムを、上述の方法の実施において使用することが好都合であろう。

【 0 0 2 0 】

第 1 及び第 2 熱交換器を相互に協働させて、第 1 熱交換器において冷却されるアンモニア性溶液を、第 2 熱交換器において加熱されるアンモニア性溶液を冷却媒体として少なくとも部分的に冷却し、第 2 熱交換器において加熱されるアンモニア性溶液を、第 1 の熱交

換器において冷却されるアンモニア性溶液を加熱媒体として少なくとも部分的に加熱するように配置することが好都合であろう。

【0021】

方法に関する上述の検討は、システムについても適用可能である。この検討にも引用する。

【0022】

次に、図面を参照して、好適な具体例について検討する。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明による方法の各工程を示すプロセスフローチャートである。

10

【図2】本発明による二酸化炭素除去システムの概略正面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

プロセスガスは、二酸化炭素を含有する各種のプロセスガスであり、例えば、加熱炉、プロセスヒーター、焼却炉、パッケージボイラー、及び発電ボイラーのような各種の燃焼装置からの煙道ガスである。

【0025】

アンモニア性溶液は、アンモニアを含有する各種の溶液、例えば、液体溶液、特に水溶液である。アンモニア性溶液におけるアンモニアは、アンモニウムイオン及び／又は溶解した分子状アンモニアの形である。

20

【0026】

アンモニア性溶液によるプロセスガスからのCO₂の捕捉は、アンモニア性溶液がCO₂を各種の形で、例えば、溶解した分子状CO₂、炭酸塩又は炭酸水素塩の形で吸収又は溶解することによって達成される。

【0027】

アンモニア性溶液中において形成された固体は、主として、炭酸アンモニウム及び炭酸水素アンモニウム、特に炭酸水素アンモニウムである。

【0028】

二酸化炭素除去システムは、システムの各種の部材を接合し、アンモニア性溶液及びプロセスガスが、それぞれ、システムを通して流動できるように配置されている配管を含んでなる。配管は、アンモニア性溶液及びプロセスガスの流動をそれぞれ制御するために、必要に応じて、弁、ポンプ、ノズル等を包含できる。

30

【0029】

吸収装置の1個又は数個の吸収器は、アンモニア性溶液をプロセスガスと接触させることができる各種のデザインを有することができる。吸収器が塔の形のデザインを持ち、ここで、アンモニア性溶液は塔の頂部から塔の底部に流動し、プロセスガスは塔の底部から塔の頂部に流動し、このようにして、塔において、溶液とガスとが出会い、相互に混じり合い、溶液とガスとの間の界面を生じ、この界面を横断して二酸化炭素がガスから溶液に移動することができる。塔において充填物を使用することによって、ガス／溶液の接触が増大され、すなわち、界面の面積が増大され、これによって、二酸化炭素の捕捉が改善される。吸収装置内における、装置への又は装置からのプロセスガス及びアンモニア性溶液の各流動は、少なくとも1つのポンプシステムによって及び／又は重力の作用によって制御される。

40

【0030】

塔形の吸収器が使用される場合には、プロセスガスは、塔の下方部分に接続されたパイプを介して塔に入り、塔内を上方に移動し、塔の上方部分に接続されたパイプを介して塔から排出され、一方、アンモニア性溶液は、塔の上方部分に接続されたパイプを介して塔に入り、重力の作用によって、塔内を下方に移動し、塔の下方部分に接続されたパイプを介して塔から排出される。アンモニア性溶液及び／又はプロセスガスは、追加的に、塔内を循環される。アンモニア性溶液を循環させる場合、アンモニア性溶液を、塔の上方部分

50

で導入する代わりに、塔の下方部分で導入して、再循環ループが溶液を塔の上方部分に移動できるようにする。再循環を行うために、塔に配管システムを組み合わせたことができる。

【0031】

塔の温度を制御するため、熱交換器を塔と組み合わせることができる。熱交換器は、例えば、アンモニア性溶液用の再循環ループを形成できる。アンモニア性溶液による二酸化炭素の捕捉は発熱反応であるため、熱交換器を使用してアンモニア性溶液を冷却し、吸収器の内部を所望の本質的に一定の温度に維持することができる。

【0032】

吸収装置のデザイン及び吸収装置に課される要求によっては、プロセスガスから所望の量の二酸化炭素を除去するために、複数個の吸収器を使用することが好都合である。

10

【0033】

複数個の吸収器を使用する場合には、各吸収器は同一の又は異なるデザインを有することができる。吸収器を相互に直列に接続して、プロセスガス及び/又はアンモニア性溶液を、1つの吸収器から他の吸収器へ直列に流動させることができる。しかし、ガス及び溶液が、直列に接続された吸収器の間を異なる方向で流動できることが理解されなければならない。例えば、吸収装置が3個の直列に接続された吸収器(x、y及びzと表示する)を含んでなる場合、ガスの流動は、吸収器xから吸収器y、吸収器zに向かうものであり、一方、アンモニア性溶液の流動は、例えば、吸収器yから吸収器x、吸収器zに向かうものであり、或いは他の各種の順序でもよい。

20

【0034】

図1を参照して、本発明による好適な方法について詳述する。

【0035】

工程1において、水溶液の形のアンモニア性溶液を、プロセスガスと共に、パイプを通して吸収装置に導入する。吸収装置は1個又は複数個の、好ましくは充填塔形の吸収器を含んでなる。

【0036】

工程2において、第1吸収塔に接続された別個のパイプを介して、プロセスガスと共に、アンモニア性溶液を第1吸収塔に導入する。アンモニア性溶液はパイプを介して、塔の頂部で吸収塔に入り、その後、アンモニア性溶液は第1吸収器の充填物等を通して下方に流動する。同時に、プロセスガスはパイプを介して、塔の底部で吸収塔に入り、その後、プロセスガスは第1吸収器の充填物等を通して上方に流動する。このようにして、アンモニア性溶液及びプロセスガスは、第1吸収塔において、向流方向で流動するため、これらは出会い、相互に接触する。塔の充填物は、塔内において、液相及びガス相の間の混合及び接触面積(界面)を増大させるように機能する。プロセスガス中の二酸化炭素がガス相から液相に移動し、このようにして、アンモニア性溶液によって捕捉される。アンモニア性溶液及び/又はプロセスガスを、吸収器内において、再循環させることもできる。このように、アンモニア性溶液を、パイプを介して、吸収塔の底部において吸収器から排出し、ポンプによって吸収器の頂部に戻し、吸収器に再導入することができる。この吸収器の外部での再循環の間、アンモニア性溶液の温度を熱交換器によって調節することもできる。

30

40

【0037】

システムのデザインによっては、アンモニア性溶液及び/又はプロセスガスを、吸収装置に導入した後、第1吸収器に導入する前に、1個又は数個の吸収器を通過させておくことも理解されなければならない。

【0038】

工程3において、アンモニア性溶液を、パイプを介して、第1吸収器及び吸収装置から排出する。

【0039】

工程4では、アンモニア性溶液を少なくとも1個の熱交換器に導入し、冷却する。冷却

50

の結果、捕捉された二酸化炭素の一部が塩として沈殿する。2個の別個の熱交換器を使用することが好ましく、第1熱交換器は、冷却媒体として、冷却されたアンモニア性溶液をするものであり、第2熱交換器は、冷却媒体として、冷水を使用するものである。

【0040】

工程5では、塩固体を含む冷却されたアンモニア性溶液をハイドロサイクロンに導入する。ハイドロサイクロンでは、アンモニア性溶液を、固体リッチのアンダーフロー及び固体含量1質量%未満のオーバーヘッド溶液に分離する。このようにして、ハイドロサイクロンによって、固体の大部分がアンモニア性溶液から除去される。固体リッチのアンダーフローを再生器に移し、ここで、捕捉した二酸化炭素を、高純度の二酸化炭素ガストリームの形で除去するために、高温及び高圧下に供する。ついで、このようにして再生されたアンダーフローからのアンモニア性溶液を、さらに二酸化炭素を捕捉するために、二酸化炭素除去システムに再導入する。

【0041】

工程6では、アンモニア性溶液、すなわち、ハイドロサイクロンからのオーバーヘッド溶液を再加熱する。エネルギーを節約するため、再加熱を、好ましくは、上記工程4と同じ第1熱交換器により、加熱源として、工程4において冷却されたアンモニア性溶液を使用して行うことができる。必要であれば、温水のような一般的な加熱源を使用する追加の熱交換器を使用することもできる。アンモニア性溶液の加熱において、溶液は二酸化炭素について不飽和状態になり、なんら沈殿を惹起することなく、溶液がさらに二酸化炭素を捕捉することが可能になる。

【0042】

工程7では、再加熱されたアンモニア性溶液を吸収装置に再導入して、第1吸収塔において又は吸収装置において複数個の吸収器が使用される場合には異なる吸収器において、プロセスガスからさらに二酸化炭素を捕捉する。

【0043】

方法は連続式であることが理解されなければならない。このように、上述の全ての工程が、アンモニア性溶液の異なった部分に関与して、同時に行われる。

【0044】

図2を参照して、本発明による好適な方法を実施するように設定された本発明による好適な二酸化炭素除去装置10を詳述する。図2において、理解を容易なものとするために、配管を矢印によって示している。

【0045】

二酸化炭素除去システム10は吸収装置12を含んでなり、この吸収装置12は、3個の吸収塔、すなわち、第1吸収塔14、第2吸収塔16及び第3吸収塔18を含んでなる。第1吸収塔は、上方の充填床14a及び下方の充填床14bを含んでなる。

【0046】

第1吸収塔プロセスガス入口配管30は第1吸収塔14の底部に接続されており、例えば、発電所からの二酸化炭素含有プロセスガスを第1吸収塔14に導入できる。第1吸収塔プロセスガス出口配管32は第1吸収塔14の頂部に接続されており、プロセスガスを、塔14を底部から頂部まで流動した後、塔14から第3吸収塔18に向かって排出できる。

【0047】

第1吸収塔再循環ループ20が第1吸収塔14に接続されており、アンモニア性溶液は、配管を通して、吸収塔14の底部から塔14の頂部に流動できる。ループ20にはポンプ22が設置されており、アンモニア性溶液の循環を行う。また、アンモニア性溶液の温度を制御するため、ループ20には熱交換器24が設置されている。

【0048】

第1吸収塔アンモニア性溶液出口配管26が設置されており、アンモニア性溶液を第1吸収塔の底部からハイドロサイクロン34に向かって導く。出口配管26は、第1吸収塔14からのアンモニア性溶液の出口流量を制御するため、出口ポンプ28を含む。

【0049】

10

20

30

40

50

第1吸収塔アンモニア性溶液入口配管36が配置されており、アンモニア性溶液を、第3吸収塔から第1吸収塔の底部に流動させ、ここで、再循環ループ20によって第1吸収塔に再循環されるアンモニア性溶液と合わせ、一緒に再循環させることができる。

【0050】

アンモニア性溶液をハイドロサイクロン34から第2吸収塔16の底部に流動させるために、第2吸収塔アンモニア性溶液入口配管38が配置されており、ここで、塔16に設置された再循環ループ40によって第2吸収塔に再循環されるアンモニア性溶液と合わせ、一緒に再循環させることができる。

【0051】

第2吸収塔再循環ループ40が第2吸収塔16に接続されており、アンモニア性溶液は、配管を通して、吸収塔16の底部から塔16の頂部に流動できる。ループ40にはポンプ42が設置されており、アンモニア性溶液の循環を行う。また、アンモニア性溶液の温度を制御するため、ループ40には熱交換器44が設置されている。

10

【0052】

第2吸収塔再循環ループ40には、第3吸収塔アンモニア性溶液入口配管46が接続されており、アンモニア性溶液を再循環ループ40から第3吸収塔18の底部に流動させ、ここで、塔18に設置された再循環ループ48によって第3吸収塔18に再循環されるアンモニア性溶液と合わせ、一緒に再循環させることができる。配管46及び再循環ループ40を通る流量を、それぞれ、配管46及びループ40に含まれる弁（図示されていない）によって制御する。

20

【0053】

第3吸収塔再循環ループ48が第3吸収塔18に接続されており、アンモニア性溶液は、配管を通して、吸収塔18の底部から塔18の頂部に流動できる。ループ48にはポンプ50が設置されており、アンモニア性溶液の循環を行う。また、アンモニア性溶液の温度を制御するため、ループ48には熱交換器62が設置されている。

【0054】

第3吸収塔の底部は、リーン供給物配管52を介して、リーンアンモニア性溶液の供給にも接続されている。例えば、再生プロセスからのリーンアンモニア性溶液は、このように、配管52を介して、第3吸収塔の底部にも供給され、ここで、リーン溶液は、配管46を介して第2吸収塔16から塔18の底部に供給されるアンモニア性溶液と共に、再循環ループ48によって第3吸収塔に再循環されるアンモニア性溶液と合わされ、一緒に再循環される。

30

【0055】

第3吸収塔再循環ループ48には、第1吸収塔アンモニア性溶液入口配管36が接続されており、アンモニア性溶液を再循環ループ48から第1吸収塔の底部に流動させ、ここで、第1吸収塔14に設置された再循環ループ20によって第1吸収塔14に再循環されるアンモニア性溶液と合わせ、一緒に再循環させることができる。配管36及び再循環ループ48を通る流量を、それぞれ、配管36及びループ48に含まれる弁（図示されていない）によって制御する。

【0056】

第1吸収塔プロセスガス出口配管32が第3吸収塔18の底部に接続されており、ガスは塔18に入り、吸収塔18を通過して上方に向かって流動する。プロセスガスが塔18の頂部に達すると、第2吸収塔16の底部を通過して第2吸収塔16に入る。第2吸収塔は、塔18の頂部を塔16の底部と接続する配管（図示していない）を介して、第3吸収塔の上に配置されている。二酸化炭素が除去されたプロセスガスを、塔16の頂部に接続されたガス出口60を介して、第2吸収塔16から排出する。

40

【0057】

第1吸収塔14の底部に接続された第1吸収塔アンモニア性溶液出口配管26は、第1吸収塔における二酸化炭素リッチのプロセスガスとの向流接触により二酸化炭素を富化するようになったアンモニア性溶液を第1吸収塔から排出し、吸収装置12から排出することを可能にする。出口配管26は、吸収装置12の外部にある第1熱交換器54に接続されており、この熱交換器54において、第1吸収塔14からのアンモニア性溶液を、ハイドロサイクロン34

50

からのより冷たいアンモニア性溶液との熱交換によって冷却する。

【0058】

第1熱交換器54は、冷水源に接続された第2熱交換器56に接続されており、この第2熱交換器56において、アンモニア性溶液を、冷水源58からの冷水と熱交換することによって、さらに冷却する。

【0059】

第2熱交換器56はハイドロサイクロン34に接続されており、沈殿した固体を含むアンモニア性溶液をハイドロサイクロン34に導入し、ここで、アンモニア性溶液を、固体リッチ供給物、すなわちアンダーフロー及び本質的に固体を含まないオーバーヘッド溶液に分離する。アンダーフローを、出口パイプ64を介して、システム10から、例えば、再生器（図示していない）に除去できる。

10

【0060】

ハイドロサイクロン34は第1の熱交換器54に接続されており、オーバーヘッド溶液を、第1吸収塔14から排出されるより温かいアンモニア性溶液との熱交換によって加熱する。

【0061】

第1熱交換器54は、入口配管38を介して第2吸収塔16に接続されており、アンモニア性溶液を吸収装置12に再導入できる。

【実施例】

【0062】

図2を参照して、特に好ましい具体例を、実施例によって詳述する。

20

【0063】

発電所の湿式煙道ガス脱硫システムからの煙道ガスを、二酸化炭素除去システム10及び吸収装置12に導入する前に、既存の前処理装置において冷却する。水で飽和された煙道ガスを冷却して、水を凝縮させる。この煙道ガスを圧縮し、さらに15、すなわち、第1吸収器14の温度に冷却する。

【0064】

煙道ガスを第1吸収塔14に導入し、充填塔を上方に通過させ、アンモニア性溶液と向流接触させる。アンモニア性溶液によってCO₂を捕捉する。システム10によって捕捉される二酸化炭素の約70%を第1吸収塔14において捕捉する。第1吸収塔を約15において作動することにより、この比較的高い温度での反応の速度が大きいとの利点が見られる。この高い操作温度のため、充填塔にいける固体の生成を回避することもできる。第3吸収器から第1吸収器へのアンモニア性溶液の流量を、第3吸収器へのリーン供給溶液の流量と一致させた。アンモニア性溶液を、循環ループ20内に配置したチルド水冷却熱交換器24を通過させることによって、反応の熱を塔14から除去する。

30

【0065】

アンモニア性溶液を、第3吸収塔18から第1吸収塔14にポンプを使用して送る。第1吸収塔14における循環の間に、溶液のCO₂含量は、煙道ガスからの捕捉によって増大する。アンモニア性溶液のCO₂含量は飽和濃度まで増大するが、比較的高い操作温度のため、固体が沈殿することはない。

【0066】

40

煙道ガスを第3吸収塔に導入する。煙道ガスは充填塔18を通過して上方に移動し、第3吸収塔18に導入されるリーンアンモニア性溶液と向流接触する。反応の熱を、循環ループ48におけるチルド水冷却熱交換器溶液を通過して溶液を循環させることによって除去する。再生プロセスからのリーン溶液を塔18の底部に導入して、既に存在する溶液と混合する。これには、上昇変化が小さいため、高水頭ポンプを必要としない（第3吸収器18の底部のように、リーン溶液供給タンクは地面に設置される）。処理される煙道ガス流量に応じて流動を制限する。第2吸収塔16から排出する追加のアンモニア性溶液も第3吸収塔に導入した。捕捉されるCO₂の約20%を第3吸収塔で捕捉する。

【0067】

第3吸収器において溶液を循環させて、通過する煙道ガスからCO₂を捕捉する。吸収ブ

50

ロセスのこの工程では、固体は生成されない。第3吸収器18を温度10で作動して、CO₂の大部分が既に除去されている煙道ガストリームからのCO₂の除去を促進する。循環する溶液が比較的リーンである（CO₂生成物にて飽和されていない）ため、固体は生成しない。

【0068】

次に、煙道ガスを第2吸収塔16に導入する。煙道ガスは充填床を通して上方に移動し、ループ40を介して循環するアンモニア性溶液と向流接触する。この吸収塔16を低温、約7で作動して、先の吸収塔14及び18から煙道ガスに失われたアンモニア蒸気を捕捉することを援助する。いくらかのCO₂（捕捉される総量の約10%）も第2吸収塔16において捕捉する。反応の熱を、チルド水冷却熱交換器44を通して吸収液を循環することによって回収する。

10

【0069】

第2吸収塔16に移ったアンモニア性溶液は、ハイドロサイクロンを出る際のように、溶解したCO₂によって飽和されている（炭酸水素アンモニウム）。吸収溶液の温度を熱交換器54によって部分的に上昇させて、アンモニア性吸収溶液を不飽和とし及び第2吸収塔16における固体の形成を防止する。温度上昇の一部を熱交換によって達成する。温度上昇の残りの部分については、第2吸収塔における反応熱によってまかなう。

【0070】

第2吸収塔16からのアンモニア性吸収液を第3吸収塔にポンプで送る。第3吸収塔18では、第2吸収塔からの溶液を、再生器からのリーン溶液及び既存の溶液と合わせる。この時点で、プロセスが再度開始され、循環ループが形成される。

20

【0071】

第1吸収塔14に収容された溶液から、CO₂化合物（炭酸水素アンモニウム）を、次のようにして除去する。すなわち、第1吸収塔14から溶液をポンプ28によって吸引し、熱交換器54に導入する。熱交換器における冷却を、ハイドロサイクロン34からの戻り個体フリー冷溶液によって達成する。次に、溶液を、第2熱交換器56を通過させて、十分に溶液を冷却して、かなりの量の固体を溶液から沈殿させる。第2熱交換器における冷却を冷水によって達成する。熱交換器54は、溶液の温度を13に低下させる。溶液の冷却プロセスにおいて、炭酸水素アンモニウムの溶解限度に達し、固体が沈殿し始める。

【0072】

30

ついで、固体を含む溶液を、チルド水によって冷却される第2熱交換器56に流動させる。この熱交換器56は溶液及び固体を5に冷却し、溶液からの固体の沈殿を完了させる。第2熱交換器の熱負荷の一部は、炭酸水素アンモニウム固体の結晶化の熱によるものである。リッチ飽和溶液は、吸収器のCO₂捕捉速度に対応する速度で、炭酸水素アンモニウムを放出する。スラリー中の固体は、この時点で、約10質量%に達する。

【0073】

この第2熱交換器56の熱負荷はプロセスの始動の間高い。プロセスの作動後、この熱交換器56の唯一の熱負荷は、プロセス溶液の温度を13から5にするために要求される比較的少ない冷却量である。この熱負荷は、実際には、リッチスラリー供給ストリームを冷却するものであり、溶液からの炭酸水素アンモニウムの結晶化の熱負荷を含む。

40

【0074】

熱交換器54及び56において生成したスラリーを、ついで、固体除去のため、ハイドロサイクロン34に送る。ハイドロサイクロンは、液状アンモニア性溶液の少量と共に、固体の本質的に全部を除去する。固体と一緒に充分な量の液体を除去して、パイプ及び下流の制御装置の詰りを防止する。

【0075】

スラリーアンダーフローをリッチ供給物保存タンクに送り、再生器に供給する。リッチ供給物タンクにおける液体レベルは、スラリーのインプット流量を再生器へのリッチ供給物（スラリー）のアウトプット流量と均衡化することによって制御される。

【0076】

50

本質的に固体フリーの（固体１％未満）オーバーヘッド溶液を第１熱交換器54に戻し、ここで、このオーバーヘッド溶液を、第１吸収塔14からの飽和溶液を冷却するために利用する。同時に、固体フリー溶液は約7 に加熱される。プロセス制御のために必要な温度における各種の差は、他の吸収器プロセス熱交換器24、44及び62への冷却媒体の流量を調節することによって補正される。

【0077】

ついで、固体フリー溶液を第２吸収塔16に送り、吸収プロセスを持続する。第２吸収塔16では、溶液を、塔内のものと合わせ、第３吸収器18から流入する煙道ガスからアンモニアを捕捉するために使用する。第３吸収器18における高アンモニア濃度は、第２吸収器16に流入する煙道ガスへの高アンモニア損失を生ずる。いくらかのCO₂も、第２吸収器において捕捉される（捕捉されるCO₂全体の約10％）。

10

【0078】

他の場合には、吸収器において生ずる発熱反応により、冷却は再循環ループにおいて増大されなければならないが、ハイドロサイクロン34への導入前にアンモニア性溶液を冷却することはプロセスの冷却負荷を増大させないことが注目されなければならない。

【0079】

吸収器には固体の炭酸水素アンモニウムは存在しない。このため、固体の存在には敏感であるが、優秀な物質移動を達成する充填物質の使用が可能である。循環を提供するポンプは、固体の存在には決して屈しない。また、ポンプのシールも固体の存在には屈しない。

20

【0080】

吸収装置12の外部の熱交換器54及び56において、炭酸水素アンモニウムが沈殿される。これらの熱交換器は吸収プロセスの外部にあり、固体の存在によって不利な影響を受けないように設定されている。

【0081】

ハイドロサイクロンから排出された後の固体フリーのアンモニア性溶液を、熱交換器54における熱交換によって再加熱し、沈殿を生ずるために使用された冷却を補う。この工程は、回収される各種の冷却のコストを節約し、これによって、プロセス全体のエネルギー量を低減する。

【0082】

アンモニアの捕捉のために第２吸収器16に送られる溶液は固体を含有しておらず、従って、吸収器における固体の析出は生じない。戻り溶液の温度は二酸化炭素の飽和温度よりも高く、従って、何ら固体の析出を生ずることなく、追加の炭酸水素アンモニウムを生成できる。

30

【0083】

第２吸収器16からの溶液を第３吸収器18に送り、供給されるリーン溶液と合わせ、CO₂の捕捉プロセスを再開する。この目的は、有害な影響を有することが示された溶液における固体の蓄積を防止することにある。

【0084】

再生器へのリッチスラリー供給物の固体質量％が増大するにつれて、生成する生成物CO₂の単位質量当たりの熱が減少する。この理由は、低質量％固体スラリーにおける固体を伴う比較的多量の液体に対する、高質量％のスラリーに伴う液体について要求される加熱の顕著な低減にある。

40

【0085】

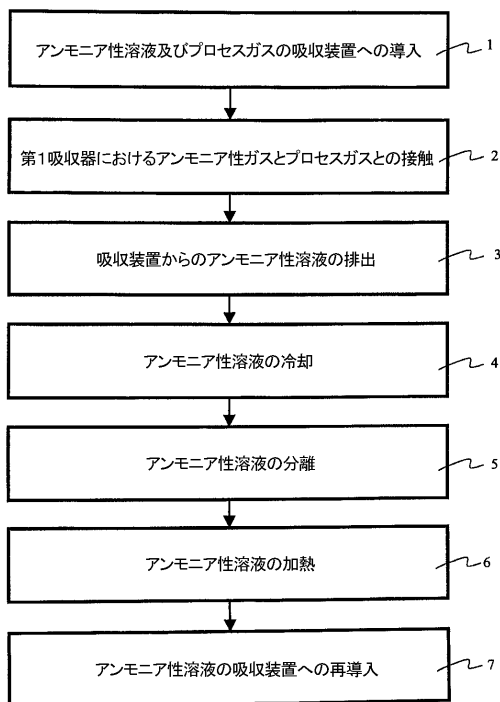
全体のプロセスの設備コストは、吸収塔のための熱交換器のサイズを適正に選択して、プロセスの条件を維持するために要求される熱を適正に除去することによって低減される。反応熱のいくらか及びプロセスによって要求される煙道ガスの冷却の多くは、吸収器に戻されるハイドロサイクロンのオーバーヘッドからの冷たい溶液を追加することによって除去される。

【0086】

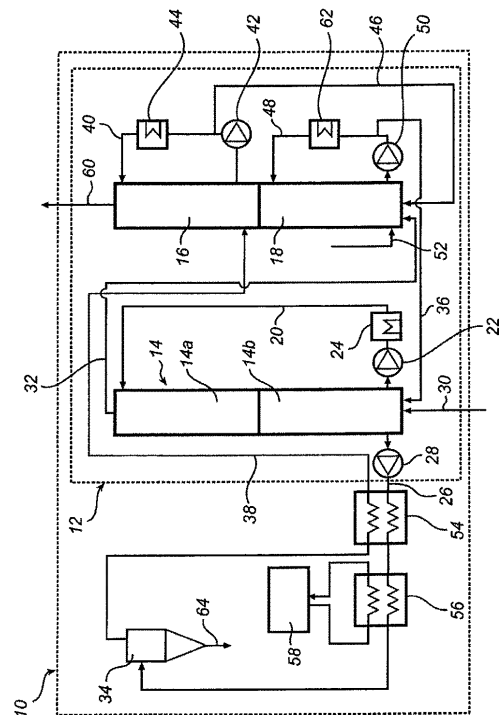
50

本発明をいくつかの好適な具体例を参照して記載したが、本発明の範囲を逸脱することなく、各種の変化をなすことができ、部材を均等物と置き換えることができることは、当業者によって理解されるであろう。加えて、本発明の本質的な範囲を逸脱することなく、本発明の教示に特別な設定又は物質を適合させるために、多くの変更をなすことができる。従って、本発明は、本発明を実施するために現時点で考えられる最良の形態として開示した特別な具体例に限定されるものではなく、本発明は、特許請求の範囲の範囲に含まれる全ての具体例を含むものであることが理解されなければならない。さらに、用語「第1」、「第2」等は、順番又は重要性又は時間的順序を意味するものではなく、むしろ、用語「第1」、「第2」等は、1つの部材を他の部材から区別するために使用されたものである。

【図1】



【図2】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/047425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D53/14 B01D53/18 B01D53/62 ADD.		
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) B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 108 958 A1 (FORSCHUNGSLEITZENTRUM DES MINI [DD]) 26 May 1972 (1972-05-26) figure 1	14
A		1
A	WO 2008/072979 A1 (SINVENT AS [NO]; SVENDSEN HALLVARD F [NO]; TOBIESEN FINN ANDREW [NO];) 19 June 2008 (2008-06-19) figure 1	1, 14
A	US 2009/191114 A1 (LIU JIAN [CN] ET AL) 30 July 2009 (2009-07-30) claims 1,8,12; figures 3,4	1, 14
A	US 2009/101012 A1 (GAL ELI [US] ET AL) 23 April 2009 (2009-04-23) figures 2A,2B, 2C	1, 14
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 November 2010		19/11/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer de Biasio, Arnaldo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/047425

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7 255 842 B1 (YEH JAMES T [US] ET AL) 14 August 2007 (2007-08-14) figures 1-3 -----	1,14
A	WO 2009/009725 A1 (POWERSPAN CORP [US]; ALIX FRANCIS [US]; DUNCAN JOANNA [US]) 15 January 2009 (2009-01-15) figure 1 -----	1,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/047425

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2108958	A1	26-05-1972	NONE	
WO 2008072979	A1	19-06-2008	AU 2007332216 A1 CA 2672641 A1 CN 101600490 A EP 2117683 A1 US 2010092359 A1	19-06-2008 19-06-2008 09-12-2009 18-11-2009 15-04-2010
US 2009191114	A1	30-07-2009	CN 101497452 A	05-08-2009
US 2009101012	A1	23-04-2009	AU 2008316968 A1 CA 2703208 A1 EP 2203240 A1 KR 20100072359 A WO 2009055419 A1	30-04-2009 30-04-2009 07-07-2010 30-06-2010 30-04-2009
US 7255842	B1	14-08-2007	NONE	
WO 2009009725	A1	15-01-2009	AU 2008274985 A1 CA 2693466 A1 CN 101687137 A EP 2167219 A1	15-01-2009 15-01-2009 31-03-2010 31-03-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(72)発明者 ペティグ アーリン ヴィ

アメリカ合衆国 テネシー 3 7 9 3 2 ノックスビル ヤーネル・ロード 1 2 5 1 5

Fターム(参考) 4D002 AA09 AC01 AC04 BA02 BA13 CA01 CA07 CA13 DA07 EA01
 EA08 EA13 GA02 GA03 GB08 GB11
 4D020 AA03 BA30 BB03 BC01 BC06 BC10 CB08 CB25 CC09 CC10
 CD04 DA01 DA02 DB06 DB07
 4G146 JA02 JB04 JB09 JC08 JC10 JC18 JC21 JC35 JC39