

(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
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175337 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/14 (2006.01) *C01B 31/20* (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061441
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 23 日(23.04.2014)
- (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 2013-093386 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社 I H I (IHI CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 奥野 真也(OKUNO, Shinya); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目 1 番 1 号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 中村 至高(NAKAMURA, Shiko); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目 1 番 1 号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 村本 知哉(MURAMOTO, Tomoya); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目 1 番 1 号 株式会社 I H I 内 Tokyo

(JP). 西山 裕一(NISHIYAMA, Yuichi); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目 1 番 1 号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 上野 俊一朗(UENO, Shunichiro); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目 1 番 1 号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

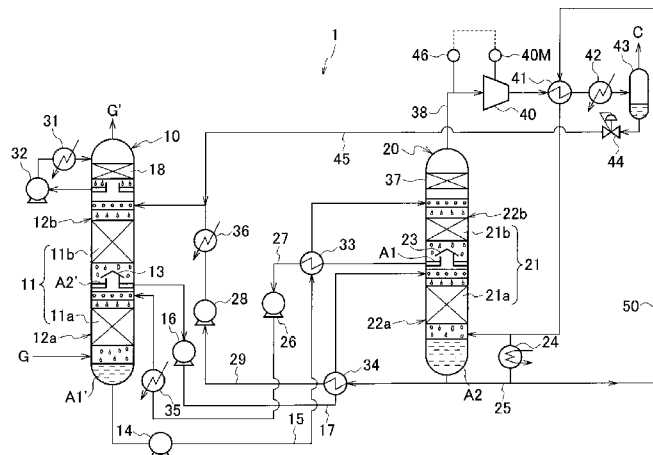
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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,

[続葉有]

(54) Title: DEVICE FOR RECOVERING AND METHOD FOR RECOVERING CARBON DIOXIDE

(54) 発明の名称: 二酸化炭素の回収方法及び回収装置



(57) Abstract: Provided are a device for recovering and a method for recovering carbon dioxide that can have reduced operating costs, and have a reduced energy required for renewing an absorbing solution. The absorbing device and renewing device of the recovery device are configured in at least two stages; gas is routed through the first absorbing section of the absorbing device and then is supplied to a second absorbing section; the first renewing section of the renewing device has an external heating means; and the second renewing section is heated by means of heat from the gas released from the first renewing section. The recovered gas discharged from the renewing device is compressed by a compressor, the heat from the recovered gas is recovered by a heat recovery system and supplied to the renewing device, and condensed water from the recovered gas is separated by a liquid-gas separator. A circulation system for the absorbing solution has a first circulation system, which circulates between the first absorbing section and the second renewing section, and a second circulation system, which circulates between the second absorbing section and the first renewing section, and the water from the liquid-gas separator is supplied to the absorbing solution recycling from the first renewing section to the second absorbing section.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/175337 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

吸収液の再生に要するエネルギーを削減して操業費用を低減可能な二酸化炭素の回収方法及び回収装置を提供する。回収装置の吸収装置及び再生装置は２段以上に構成され、ガスは吸収装置の第１吸収部を経て第２吸収部に供給され、再生装置の第１再生部は外部加熱手段を有し、第２再生部は第１再生部から放出されるガスの熱で加熱される。再生装置から排出される回収ガスを圧縮器で圧縮し、熱回収システムで回収ガスの熱を回収して再生装置へ供給し、回収ガスの凝縮水を気液分離器で分離する。吸収液の循環システムは、第１吸収部と第２再生部とを循環する第１循環系と、第２吸収部と第１再生部とを循環する第２循環系を有し、第１再生部から第２吸収部へ還流する吸収液に気液分離器の水を供給する。

明 細 書

発明の名称 ： 二酸化炭素の回収方法及び回収装置

技術分野

[0001] 本発明は、燃焼ガスなどの二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素を分離回収し、清浄なガスを大気に還元するための二酸化炭素の回収方法及び回収装置に関する。

背景技術

[0002] 火力発電所や製鉄所、ボイラーなどの設備では、石炭、重油、超重質油などの燃料を多量に使用しており、燃料の燃焼によって排出される硫黄酸化物、窒素酸化物及び二酸化炭素は、大気汚染防止や地球環境保全の見地から放出に関する量的及び濃度的制限が必要とされている。近年、二酸化炭素は地球温暖化の主原因として問題視され、世界的にも排出を抑制する動きが活発化している。このため、燃焼排ガスやプロセス排ガスの二酸化炭素を大気中に放出せずに回収・貯蔵を可能とするために、様々な研究が精力的に進められ、二酸化炭素の回収方法として、例えば、P S A（圧力スウィング）法、膜分離濃縮法や、塩基性化合物による反応吸収を利用する化学吸収法などが知られている。

[0003] 化学吸収法においては、主にアルカノールアミン系の塩基性化合物を吸収剤として用い、その処理プロセスでは、概して、吸収剤を含む水性液を吸収液として、ガスに含まれる二酸化炭素を吸収液に吸収させる吸収工程と、吸収された二酸化炭素を吸収液から放出させて吸収液を再生する再生工程とを交互に繰り返すように吸収液を循環させる（例えば、下記特許文献1参照）。再生工程においては、二酸化炭素を放出させるための加熱が必要であり、二酸化炭素回収の操業費用を削減するには、再生のために加熱／冷却に要するエネルギーを低減することが重要となる。この点に関し、特許文献1に示されるように、再生工程において二酸化炭素を放出した高温の吸収液（リーン液）を、吸収工程において二酸化炭素を吸収した吸収液（リッチ液）と熱

交換することによって、熱エネルギーを回収して再生工程で再利用することができる。

[0004] また、再生工程から排出される二酸化炭素を含んだガスは、回収利用可能な熱エネルギーを含んでいるので、その回収を目的として、下記特許文献2では、再生塔から排出される二酸化炭素を含んだガスを圧縮する圧縮器と、圧縮器から吐出するガスの熱交換を行う熱交換器とを用いて、再生塔が保有する吸収液を熱交換器に供給してガスとの熱交換によって加熱して再生塔に戻すことを記載する。

また、燃焼ガスなどの二酸化炭素を含むガスから二酸化炭素を分離回収し、清浄なガスを大気に還元する装置が、下記特許文献3、特許文献4及び特許文献5に記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2009-214089号公報
特許文献2：特開2010-235395号公報
特許文献3：特開2008-307520号公報
特許文献4：特開2012-538号公報
特許文献5：特開2005-254212号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 吸収液の再生に必要とされるエネルギーには、吸収液の温度上昇に要する顕熱、吸収液から二酸化炭素を放出する際の反応熱、及び、吸収液の水分蒸発による熱損失を補うための潜熱がある。上述の先行技術では、これらに関する熱エネルギーが回収されるが、潜熱に関するエネルギーの回収及び再利用においては、効率的に未だ改善の余地がある。

[0007] 環境保全のために二酸化炭素の回収を普及させるには、経済的観点から、可能な限りエネルギー効率を高めて回収に要する費用を削減することが望ま

しい。吸収液からの熱エネルギーの回収効率を高めることは、省エネルギーにおいて重要であり、又、二酸化炭素の回収効率に対しても有効に作用し得る。

[0008] 本発明の課題は、上述の問題を解決し、吸収液を再生するために要するエネルギーを削減して操業費用を低減可能な二酸化炭素の回収方法及び回収装置を提供することである。

[0009] 又、本発明の課題は、装置や吸収液への負担を軽減でき、二酸化炭素の回収率を低下させずに吸収液の再生に要するエネルギーを削減して二酸化炭素の回収コストを低減可能な二酸化炭素の回収方法及び回収装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するために、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、潜熱に関する熱エネルギーの十分な回収を容易に行う上で、回収二酸化炭素に含まれる水蒸気量の低減が有効であり、吸収工程及び再生工程を各々少なくとも2段階に区分する構成を利用すると装置構成において有利であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 本発明の一態様によれば、二酸化炭素の回収装置は、ガスを吸収液に接触させて前記ガスに含まれる二酸化炭素を前記吸収液に吸収させる吸収装置であって、第1吸収部及び第2吸収部を有し、前記ガスは前記第1吸収部を経て前記第2吸収部に供給されるように配設される前記吸収装置と、前記吸収装置で二酸化炭素を吸収した前記吸収液を加熱し二酸化炭素を放出させて前記吸収液を再生する再生装置であって、第1再生部及び第2再生部を有し、前記第1再生部は外部加熱手段を有し、前記第2再生部は前記第1再生部から放出されるガスの熱によって加熱されるように配設される前記再生装置と、前記第1吸収部と前記第2再生部との間で前記吸収液を循環させる第1循環系と、前記第2吸収部と前記第1再生部との間で前記吸収液を循環させる第2循環系とを有する循環システムと、前記再生装置から排出される水蒸気及び二酸化炭素を含んだ回収ガスをそのまま圧縮する圧縮器と、前記圧縮器

によって圧縮された前記回収ガスの熱を回収して前記再生装置へ供給する熱回収システムとを有することを要旨とする。

[0012] 上記回収装置は、更に、前記熱回収システムによって熱を回収した回収ガスから凝縮する水を分離する気液分離器と、前記第2循環系において前記第1再生部から前記第2吸収部へ還流する吸収液に、前記気液分離器において分離した水を供給する水供給路とを有すると良い。

[0013] 又、本発明の一態様によれば、二酸化炭素の回収方法は、ガスを吸収液に接触させて前記ガスに含まれる二酸化炭素を前記吸収液に吸収させる吸収処理であって、第1吸収工程及び第2吸収工程を有し、ガスは前記第1吸収工程を経て前記第2吸収工程に供給される前記吸収処理と、前記吸収処理で二酸化炭素を吸収した前記吸収液を加熱し二酸化炭素を放出させて前記吸収液を再生する再生処理であって、第1再生工程及び第2再生工程を有し、前記第1再生工程では外部加熱手段を利用して加熱し、前記第2再生工程では前記第1再生工程において放出されるガスの熱によって加熱する前記再生処理と、前記第1吸収工程と前記第2再生工程との間で前記吸収液を循環させる第1循環工程と、前記第2吸収工程と前記第1再生工程との間で前記吸収液を循環させる第2循環工程と、前記再生処理から排出される水蒸気及び二酸化炭素を含んだ回収ガスをそのまま圧縮する圧縮工程と、前記圧縮工程によって圧縮された回収ガスの熱を回収して前記再生処理へ供給する熱回収工程とを有することを要旨とする。

[0014] 上記回収方法は、更に、前記熱回収工程の後の回収ガスから凝縮する水を分離する分離工程と、前記第2循環工程において前記第1再生工程から前記第2吸収工程へ循環する吸収液に、前記分離工程において分離した水を供給する水供給工程とを有すると良い。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、ガスに含まれる二酸化炭素を回収するプロセスにおいて、吸収液の再生に使用する熱の回収効率が向上し、二酸化炭素の回収率を低下させずに再生に要する熱エネルギーを削減できるので、運転コストの軽減

に有効な二酸化炭素の回収方法及び回収装置が提供される。回収ガスから得られる凝縮水を用いた吸収液の濃度補整を、温度調整にも有利な形態で行うことができ、二酸化炭素の回収及び吸収液の再生を効率的に行うことができるので、吸収液に対する再生時の負荷が軽減され、効率よく安定的に吸収液を利用することができるため、操業費及び設備維持費の低減に有効である。特殊な装備や高価な装置を必要とせず、一般的な設備を活用して簡易に実施できるので、経済的に有利である。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明に係る二酸化炭素の回収装置の第1の実施形態を示す概略構成図

。

[図2]本発明に係る二酸化炭素の回収装置の第2の実施形態を示す概略構成図

。

[図3]本発明に係る二酸化炭素の回収装置の第3の実施形態を示す概略構成図

。

[図4]本発明に係る二酸化炭素の回収装置の第4の実施形態を示す概略構成図

。

発明を実施するための形態

[0017] 化学吸収法による二酸化炭素の吸収プロセスにおいては、ガスに含まれる二酸化炭素を低温の吸収液に吸収させる吸収処理と、吸収された二酸化炭素を吸収液から放出させて吸収液を再生する高温の再生処理との間で吸収液を循環させて、吸収処理と再生処理とを交互に繰り返す。再生処理における吸収液の再生度は吸収液の加熱温度に依存し、温度が高いほど二酸化炭素ガスを放出して吸収液の残留二酸化炭素濃度が低くなる（参照：Jong I. Lee, Frederick D. Otto and Alan E. Mather, "Equilibrium Between carbon Dioxide and Aqueous Monoethanolamine Solutions", J. appl. Chem. Biotechnol. 1976, 26, PP541-549）。従って、通常、再生処理における吸収液は、外部熱源から供給される熱エネルギーを用いた外部加熱手段によって沸騰温度近辺に維持される。再生処理において二酸化炭素を放出した高温の再生吸収液

（リーン液）は、吸収処理で二酸化炭素を吸収した吸収液（リッチ液）と熱交換することによって、加熱されたリッチ液が再生処理に供給されるので、熱エネルギーが回収・再利用される。しかし、再生処理において吸収液から放出される二酸化炭素を含んだガスは、その熱を含んだ高温の状態で排出され、排出ガスに含まれる熱量は無駄になる。排出ガスの温度低下、つまり、再生装置の頂部温度の低下は、上述のリッチ液とリーン液との熱交換率を下げることによって可能であるが、熱交換において回収される顕熱が減少するため、熱量の削減には寄与しない。

[0018] 本発明では、吸収処理及び再生処理を、各々、少なくとも二段階に区分して2組の吸収工程及び再生工程を構成し、吸収液を循環させる循環路も独立した2つの経路に分離して各組の吸収工程及び再生工程間で吸収液を個別に循環させるように循環システムを構成する。1つの再生工程では外部エネルギー源を利用する外部加熱手段によって吸収液を積極的に加熱するが、この工程で放出される高温のガスは、もう1つの再生工程に供給されて熱源となることで吸収液が加熱再生される。つまり、ガスからの放出回収熱が吸収液の再生に直接利用される。更に、再生装置からの排出ガスを圧縮して、放出される熱エネルギーを回収する熱交換器を導入し、回収熱エネルギーを再生装置に供給するように構成することによって、外部熱源から供給される熱エネルギーの利用効率は格段に高くなる。この際、熱エネルギーを回収した排出ガスから水分が凝縮するので、この凝縮水を吸収液に供給して吸収液の濃度調整に利用する。上述のように吸収装置及び再生装置で使用する吸収液を独立した2組の経路によって循環させる構成は、吸収液から気化する水蒸気が一方の経路から他方の経路へ移動することによって、一方の経路の吸収液が濃縮され易いという問題がある。しかし、この問題を効果的に解消する手段として、上述の排出ガスから分離される凝縮水の利用は好都合である。又、再生装置からの排出ガスには吸収剤（アミン化合物）等が混入し得るが、再生装置を二段階に区分することで頂部温度は低下するため、吸収剤の混入量は格段に減少する。この点は、排出ガスを圧縮する圧縮器や装置接続部の

シール材がガス中の混入物による腐食等を受け難くなる点でも有利な構成である。

[0019] 尚、上記構成において、2組の経路を循環する吸収液は、各々、個別に選定可能となるので、各経路の処理条件に応じて適した特性に各々調整することができる。つまり、異なる組成に調製した2種類の吸収液の使用も可能になる。吸収液に含まれる吸収剤は、概して、吸収性及び再生性の両方に優れたものを開発するのは難しく、何れか一方に優れているのが一般的であるので、異なる濃度・組成の吸収液が使用可能な構成では、各循環系の吸収工程及び再生工程の処理条件に特化した吸収液を選択して用いることにより、吸収効率及び再生効率の低下を回避しつつ再生に要するエネルギーの削減を有利に進めることができる。

[0020] 以下、本発明の二酸化炭素の回収方法及び回収装置について、図面を参照して詳細に説明する。

[0021] 図1は、本発明の二酸化炭素の回収装置の一実施形態を示す。回収装置1は、二酸化炭素を含有するガスGを吸収液に接触させて二酸化炭素を吸収液に吸収させる吸収装置10と、二酸化炭素を吸収した吸収液を加熱して二酸化炭素を吸収液から放出させ、吸収液を再生する再生装置20とを有する。回収装置1に供給されるガスGについて特に制限はなく、燃焼排ガスやプロセス排ガスなどの様々なガスの取扱いが可能である。吸収装置10及び再生装置20は、各々、塔形の向流型気液接触装置として構成され、接触面積を大きくするための充填材11、21が各々内部に装填されている。吸収液として、アルカノールアミン類等の二酸化炭素に親和性を有する化合物を吸収剤として含有する水性液が用いられる。充填材11、21は、処理温度における耐久性及び耐腐食性を有する素材製で、所望の接触面積を提供し得る形状のものを適宜選択して使用することができ、概して、ステンレス鋼、炭素鋼等の鉄系金属材料製のものが用いられるが、特に限定されない。更に、必要に応じて、吸収装置10に供給されるガスGを二酸化炭素の吸収に適した低温に維持するための冷却塔を設けてもよい。

[0022] 二酸化炭素を含んだガスGは、吸収装置10の下部から供給される。吸収装置10内は、充填材11aが収容される下側の第1吸収部12aと、充填材11bが収容される上側の第2吸収部12bとに区画され、第1吸収部12aと第2吸収部12bとの間には、水平環状板の中央穴周縁に管状壁が立設された区画部材13が介在する。区画部材13は、管状壁の上端穴の上方を笠が覆い、吸収装置10の内側壁と区画部材13の管状壁との間において水平環状板上に液溜まりが形成されるように構成されている。吸収装置10下部から供給されるガスGは、塔内を上昇して第1吸収部12aの充填材11aを通過した後に、区画部材13の管状壁内孔を通して第2吸収部12bの充填材11bを通過する。一方、吸収液は、第1及び第2吸収液の2つに分けられ、第1吸収液は、吸収装置10の第1吸収部12a上部に供給されて、充填材11aを流下した後に吸収装置10底部に貯留され、第2吸収液は、吸収装置10の第2吸収部12b上部に供給されて、充填材11bを流下した後に区画部材13の液溜まりに貯留され、第1吸収部12aには流下せずに塔外へ導出されるように構成されている。ガスGが充填材11a、11bを通過する間に2つの吸収液と順次気液接触してガスG中の二酸化炭素が吸収液に吸収される。第1吸収部12aを通過した後のガスの二酸化炭素濃度は低下しているので、第2吸収液は、第1吸収液が接触するガスGより二酸化炭素濃度が低いガスと接触する。第1吸収部12aにおいて二酸化炭素を吸収した第1吸収液（リッチ液）A1'は、吸収装置10底部に貯留され、ポンプ14によって、吸収装置10底部と再生装置20上部とを接続する第1供給路15を通じて再生装置20へ供給される。第2吸収部12bにおいて二酸化炭素を吸収した第2吸収液（リッチ液）A2'は、区画部材13の液溜まりに貯留され、ポンプ16によって、吸収装置10中央部と再生装置20中央部とを接続する第2供給路17を通じて再生装置20へ供給される。二酸化炭素が除去されたガスG'は、吸収装置10の頂部から排出される。

[0023] 吸収液が二酸化炭素を吸収することによって発熱して液温が上昇するので

、必要に応じて、ガスG'に含まれ得る水蒸気等を凝縮するための冷却凝縮部18が吸収装置10頂部に設けられ、これにより、水蒸気等が塔外へ漏出するのをある程度抑制できる。これを更に確実にするために、吸収装置外に付設される冷却器31及びポンプ32を有し、冷却凝縮部18下に貯留される凝縮水の一部（塔内のガスG'を含んでも良い）は、ポンプ32によって冷却器31との間で循環させる。冷却器31で冷却されて塔頂部に供給される凝縮水等は冷却凝縮部18を低温に維持し、冷却凝縮部18を通過するガスG'を確実に冷却する。塔外へ排出されるガスG'の温度は60℃程度以下が好ましく、より好ましくは45℃以下となるようにポンプ32の駆動が制御される。図1の構成において、冷却凝縮部18で凝縮する水は充填材11bに供給されるが、凝縮水は塔内の吸収液の組成変動を補整するために使用できるので、必要に応じて第1及び第2吸収液の濃度組成を検知して濃度変動の割合に応じて凝縮水を分配して充填材11a, 11bに供給するように構成すると良く、冷却凝縮部18における凝縮水の供給は、後述する再生装置20における凝縮水による補整を勘案して適宜設定・変更することができる。

[0024] 再生装置20内は、充填材21aが収容される下側の第1再生部22aと、充填材21bが収容される上側の第2再生部22bとに区画され、第1再生部22aと第2再生部22bとの間には、区画部材13と同様の構造によって液溜まりを形成する区画部材23が介在する。吸収装置10底部から第1供給路15を通じて供給される第1吸収液A1'は、再生装置20の第2再生部22b上部に導入されて、充填材21bを流下した後に区画部材23の液溜まりに貯留され、第1再生部22aには流下せずに塔外へ導出されるように構成される。吸収装置10の第2吸収部12bから第2供給路17を通じて供給される第2吸収液A2'は、第1再生部22a上部に供給されて、充填材21aを流下した後に再生装置20底部に貯留される。

[0025] 再生装置20の底部には、外部からの供給エネルギーを用いて吸収液を積極的に加熱するための外部加熱手段としてリボイラーが付設される。即ち、

再生装置 20 外に付設されるスチームヒーター 24 と、塔底部に貯留される第 2 吸収液 A2 をスチームヒーター 24 を介して循環させる循環路 25 とが付設される。塔底部の第 2 吸収液 A2 の一部が循環路 25 を通してスチームヒーター 24 に分流され、高温蒸気との熱交換によって継続的に加熱されて塔内へ還流される。従って、底部の第 2 吸収液 A2 は、積極的に加熱されて二酸化炭素を十分に放出し、又、充填材 21a も間接的に加熱されて充填材 21a 上での気液接触による二酸化炭素の放出が促進される。第 2 吸収液から放出される二酸化炭素及び水蒸気を含む高温のガスは、上昇して第 1 再生部 22a の充填材 21a を通過した後に、区画部材 23 の管状壁内孔を通過して第 2 再生部 22b の充填材 21b を通過する。この間に、充填材 21a を流下する第 2 吸収液 A2'、及び、充填材 21b を流下する第 1 吸収液 A1' は加熱され、これらの吸収液中の二酸化炭素が放出される。外部加熱手段のない第 2 再生部 22b に供給される第 1 吸収液 A1' は、外部加熱手段による積極加熱を受けず、第 1 再生部 22a から放出されるガスの熱によってのみ加熱されるので、その温度は第 2 吸収液 A2' より低い。従って、第 1 吸収液と第 2 吸収液が同じ組成である場合は、区画部材 23 の液溜まりの第 1 吸収液 A1 の再生度は、塔底部の第 2 吸収液 A2 の再生度より低くなり、セミリーン液となる。二酸化炭素を放出した第 1 吸収液 A1 は、区画部材 23 の液溜まりからポンプ 26 によって、再生装置 20 中央部と吸収装置 10 中央部とを接続する第 1 還流路 27 を通じて吸収装置 10 の第 1 吸収部 12a の上部へ還流される。再生装置 20 底部に貯留されて二酸化炭素を十分に放出した第 2 吸収液 A2（リーン液）は、ポンプ 28 によって、吸収装置 10 上部と再生装置 20 底部とを接続する第 2 還流路 29 を通じて吸収装置 10 の第 2 吸収部 12b の上部へ還流される。この結果、第 1 吸収液 A1、A1' が第 1 吸収部 12a と第 2 再生部 22b との間を往復する第 1 循環系が、第 1 供給路 15 及び第 1 還流路 27 によって構成され、第 2 吸収液 A2、A2' が第 2 吸収部 12b と第 1 再生部 22a との間を往復する第 2 循環系が、第 2 供給路 17 及び第 2 還流路 29 によって構成される。再生装置 20

において吸収液から放出された二酸化炭素を含むガスは、再生装置 20 頂部から排出される。

[0026] 第 2 再生部 22 b で二酸化炭素を放出した第 1 吸収液 A 1 は、第 1 還流路 27 を還流する間に第 1 熱交換器 33 を通過する。第 1 熱交換器 33 は、第 1 供給路 15 と第 1 還流路 27 との間で熱交換を行うように設置されるので、第 1 吸収液 A 1 は、第 1 供給路 15 の第 1 吸収液 A 1' によって冷却され、更に、冷却水を用いた冷却器 35 によって二酸化炭素の吸収に適した温度まで十分に冷却された後に第 1 吸収部 12 a 上部に導入される。又、第 1 再生部 22 a で二酸化炭素を放出した第 2 吸収液 A 2 は、第 2 還流路 29 を流れる間に第 2 熱交換器 34 を通過する。第 2 熱交換器 34 は、第 2 供給路 17 と第 2 還流路 29 との間で熱交換を行うように設置されるので、第 2 吸収液 A 2 は、第 2 供給路 17 の第 2 吸収液 A 2' によって冷却され、更に、冷却水を用いた冷却器 36 によって同様に十分に冷却された後に、第 2 吸収部 12 b 上部に導入される。熱交換器には、スパイラル式、プレート式、二重管式、多重円筒式、多重円管式、渦巻管式、渦巻板式、タンクコイル式、タンクジャケット式、直接接触液-液式等の様々な種類があり、本発明における第 1 及び第 2 熱交換器 33, 34 として何れのタイプを使用しても良いが、装置の簡素化及び清掃分解の容易さの点ではプレート式が優れている。

[0027] 再生装置 20 における加熱によって吸収液から放出される二酸化炭素を含む回収ガス C は、水蒸気及び吸収剤の放出を抑制するために再生装置 20 上部に設けられる凝縮部 37 を通過した後に、頂部から排気管 38 を通って排出される。本発明においては、再生装置 20 から排出される回収ガス C から熱を回収して再利用するために、圧縮及び熱交換による熱回収システムを有し、熱回収効率を高めるために、再生装置 20 から排出される回収ガス C は、冷却による水蒸気の凝縮分離を経ることなく、そのまま圧縮する。この圧縮によって発生するガス圧縮熱及び水の凝縮熱の両方を纏めて回収して再利用する。詳細には、回収装置 1 は、再生装置 20 と直接連通するように排気管 38 上に設けられる圧縮器 40 と、再生装置 20 底部の第 2 吸収液 A 2 の

一部を分流して再生装置外との間を循環させる循環路50と、圧縮器40によって圧縮された回収ガスCと前記循環路50の第2吸収液A2との間で熱交換を行うように設置される熱交換器41とを有する。熱交換において、回収ガスCに含まれる水蒸気が冷却凝縮して凝縮熱を放出するので、熱交換器41では、圧縮熱と共に水の凝縮熱も回収される。回収ガスCと吸収液との熱交換には、一般的に気-液熱交換に用いられる種々の熱交換器から適宜選択して使用可能であり、例えば、直接接触式やフィンチューブ型、プレート式等の熱交換器が挙げられる。本発明の再生装置20は、再生部を2段に構成しており、1段構成の場合に比べて再生装置20の塔頂温度は低いので、吸収剤の塔外への排出は凝縮部37において適正に防止される。従って、圧縮器40や接続部のシール材の腐食防止の観点において好適な構成である。熱交換器41による熱交換後の第2吸収液A2は、再生装置20の底部に還流される。つまり、回収ガスCから回収した熱は第2吸収液A2を介して再生装置20の第1再生部22aへ供給される。尚、この実施形態では、熱交換後の第2吸収液A2を直接再生装置20に還流しているが、スチームヒーター24を介して再生装置20へ還流するように循環路50を接続してもよい。

[0028] 上記熱回収システムによる熱回収を経た回収ガスCは、冷却水を用いた冷却器42によって十分に冷却し、含まれる水蒸気を可能な限り凝縮した後、気液分離器43によって凝縮水を除去して回収される。回収ガスCの二酸化炭素は、例えば、地中又は油田中に注入することによって、地中での炭酸ガス固定及び再有機化が可能である。圧縮器40による回収ガスCの圧力は、回収二酸化炭素の処理において注入圧等の作業圧として利用するなど、有効活用が可能である。

[0029] 気液分離器43は、加えられた圧力を開放する減圧手段として設けられる減圧弁44を有する水供給路45によって第2還流路29の冷却器36下流側と接続され、気液分離器43において分離された凝縮水は、減圧弁44によって、吸収装置10への導入に適した圧力に減圧調整されて、水供給路4

5から第2還流路29の第2吸収液A2に添加され、吸収装置10の第2吸収部12b上部に還流される。つまり、凝縮水は、吸収装置10へ供給する第2吸収液A2の組成変動の補整に用いられる。減圧弁44は、例えば圧力調整弁や背圧弁として一般に使用されるものを利用すればよい。

[0030] 排気管38には、再生装置20内の圧力を検出するために圧力計46が接続され、検出される圧力値に応じて圧縮器40のモーター40Mの出力を制御することによって、再生装置20内の圧力を一定に維持するように圧縮器40の作動が調整される（図中、破線で表す接続は、電気接続を示す）。モーター40Mの制御において、例えばインバータ等を用いた出力制御を利用すると、エネルギー効率が良い。

[0031] 上述の実施形態において、凝縮水の圧力開放及び調整は、減圧弁44の代わりに膨張器を用いて行うように変更することも可能であり、この場合、膨張器と圧縮器40とが同軸ロータで協働駆動するヒートポンプとして構成すると、作動効率が向上する。或いは、エジェクタを利用して流動凝縮水を減圧したり、タービン等を用いて加圧凝縮水の流動圧から動力エネルギーを回収して圧縮器の駆動等に利用するように構成してもエネルギー効率を改善できる。又、上述の実施形態は、複数組の圧縮器及び熱交換器を用いて回収熱量を増加させるように変形することができる。つまり、熱交換器41を経た回収ガスCが、冷却器42に至る前に2組目の圧縮器及び熱交換器を通過するように排気管38上に直列に接続して圧縮及び熱交換を再度繰り返すことによって、2組目の熱交換器での熱交換による分だけ熱回収量が増加する。必要に応じて、3組以上の圧縮器及び熱交換器を設置して多段階の圧縮及び熱交換の組み合わせを適宜繰り返すことができる。このような複数段の熱交換において、循環路50を分岐させて吸収液が並列に熱交換するように構成しても、或いは、吸収液の流れが回収ガスCの流れと対向して直列に熱交換器を通過するように構成してもよい。尚、各熱交換器による熱回収毎に、回収ガスから凝縮水を分離するように気液分離器を配置すると更に好ましい。

[0032] 再生装置20において、第1再生部22aの底部で加熱された第2吸収液

A 2 の温度を T_1 とし、第 2 熱交換器 3 4 から第 1 再生部 2 2 a 上部へ導入される第 2 吸収液 A 2' の温度を T_2 とすると、 $T_1 > T_2$ となる。又、第 1 再生部 2 2 a から放出されるガスによって第 2 再生部 2 2 b で加熱された液溜まりの第 1 吸収液 A 1 の温度を T_3 とし、第 1 熱交換器 3 3 から第 2 再生部 2 2 b へ導入される第 1 吸収液 A 1' の温度を T_4 、第 1 再生部 2 2 a から第 2 再生部 2 2 b へ放出されるガスの温度を t_1 、第 2 再生部 2 2 b から放出されるガスの温度を t_2 とすると、 $t_1 > T_3 > T_4$ 、 $t_1 > t_2$ となる。一般的に、再生装置における吸収液は、再生度を高めるために吸収液の沸点近辺に加熱され、熱交換性能が高い熱交換器を用いて熱回収率を高めて温度差 ($T_1 - T_2$) が小さくなると、第 1 再生部 2 2 a から放出されるガスの温度 t_1 も高くなる。このガスがそのまま再生装置 2 0 から排出すれば、顕熱分のエネルギーを放出するだけでなく、水蒸気と共に多量の潜熱分のエネルギーも放出することになる。しかし、本発明においては、第 1 再生部 2 2 a から放出されるガスの熱量を第 2 再生部 2 2 b において回収して吸収液の再生に利用し、ガスの温度を t_1 から t_2 へ低下させて顕熱の放出量を削減する。ガスの温度低下に伴って水蒸気の凝縮も進行するので、第 2 再生部 2 2 b から放出されるガスに含まれる水蒸気及び潜熱も減少する。尚、上述の構成においては、吸収液から気化する水蒸気の凝縮水は、吸収装置 1 0 内では第 2 吸収部 1 2 b の第 2 吸収液 A 2, A 2' へ、再生装置 2 0 内では第 2 再生部 2 2 b の第 1 吸収液 A 1, A 1' に供給されるが、第 1 再生部 2 2 a における第 2 吸収液 A 2 からの気化水量が第 2 吸収部 1 2 b において補われる凝縮水量を超え易い傾向があるので、第 2 吸収液の濃度上昇を抑制するための希釈水として気液分離器 4 3 の凝縮水を利用するように構成することは有用である。尚、同一組成の第 1 吸収液及び第 2 吸収液を使用する場合、気化による濃度変動が大きい時に、第 1 吸収液及び第 2 吸収液の濃度を均一化するために、第 1 吸収液の一部を第 2 吸収液に混合するか、或いは、第 2 液の一部を第 1 吸収液に混合してもよい。この場合、吸収液の部分混合に起因するエネルギー損失は、運転条件（吸収液の循環量等）の調整によっ

て低減可能であり、再生後の第1吸収液A1及び吸収後の第2吸収液A2'の二酸化炭素濃度が同程度になるように運転条件を調整して吸収液を混合するとよい。

[0033] 図1の回収装置1の稼動によって実施される回収方法について説明する。

[0034] 吸収装置10において、燃焼排ガスやプロセス排ガスなどの二酸化炭素を含有するガスGを底部から供給し、ポンプ14, 16, 26, 28を駆動して第1及び第2吸収液A1, A2を循環させ（第1及び第2循環工程）、第1及び第2吸収部12a, 12bの上部から各々供給されると、充填材11a, 11b上でガスGと第1及び第2吸収液A1, A2とが気液接触して、吸収液に二酸化炭素が吸収される吸収処理（第1及び第2吸収工程）が進行する。二酸化炭素は、低温において良好に吸収されるので、概して50℃程度以下、好ましくは40℃以下となるように第1及び第2吸収液A1, A2の液温又は吸収装置10（特に充填材11a, 11b）の温度を調整する。吸収液は二酸化炭素の吸収によって発熱するので、これによる液温上昇を考慮し、液温が60℃を超えないように配慮することが望ましい。吸収装置10に供給されるガスGについても、上述を勘案して、必要に応じて冷却塔を用いて予め適正な温度に調整するとよい。第1及び第2吸収液A1, A2として、二酸化炭素に親和性を有する化合物を吸収剤として含有する水性液が用いられる。吸収剤としては、アルカノールアミン類やアルコール性水酸基を有するヒンダードアミン類などが挙げられ、具体的には、アルカノールアミンとして、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン（MDEA）、ジイソプロパノールアミン、ジグリコールアミン等を例示することができ、アルコール性水酸基を有するヒンダードアミンとしては、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP）、2-（エチルアミノ）エタノール（EAE）、2-（メチルアミノ）エタノール（MAE）等を例示でき、上記のような化合物の複数種を混合使用しても良い。吸収液の吸収剤濃度は、処理対象とするガスに含まれる二酸化炭素量や処理速度、吸収液の流動性や消耗損失抑制

等に応じて適宜設定することができ、概して、10～50質量％程度の濃度で使用され、例えば、二酸化炭素含有量20％程度のガスGの処理について、濃度30質量％程度の吸収液が好適に使用される。

[0035] 本発明においては、第1及び第2吸収液A1、A2として、同じ吸収剤を含んだ同質の吸収液を用いることも、或いは、1) 吸収剤濃度の異なる吸収液、2) 吸収剤の種類や含有組成割合が異なる吸収液を用いることも可能である。例えば、1) の形態では、再生装置20における加熱温度が相対的に高い第2吸収液A2の吸収剤濃度が第1吸収液より低くなるように設定することによって、第1再生部22a（第1再生工程）での第2吸収液A2の熱変質を抑制して耐熱性を高め、第1吸収液A1は吸収能を高くすることができる。従って、耐熱性に難のある吸収剤の中から吸収性及び再生性（再生容易性）の良いものを選択して用いることが可能となる。2) の形態では、第1吸収部12a（第1吸収工程）で処理するガスの二酸化炭素濃度が第2吸収部12b（第2吸収工程）より高く、二酸化炭素の吸収が容易な条件であるので、第1吸収液A1については吸収液の再生性を優先し、ガスの二酸化炭素濃度が相対的に低い第2吸収部12bで接触する第2吸収液A2については、吸収性を優先して吸収剤を選択することによって、全体として吸収効率を低下させずに吸収液の再生を容易にして再生に要するエネルギーを削減することができる。再生性の良い吸収液を第1吸収液A1として使用することにより、第2再生部22b（第2再生工程）における低めの温度での再生度が高まり、第1吸収部12aへ還流する吸収液をリーン液に近づけることができる。一般的に使用が好まれるモノエタノールアミン（MEA）は、吸収性が高い吸収剤であり、他方、再生性の良い吸収剤としては、AMPやMDEAが挙げられる。屢々、AMPやMDEAの吸収性を改善する目的でMEAを混合して吸収液が構成され、混合割合によって吸収性及び再生性をある程度調整することができる。従って、本発明においてこの手法を利用して第1及び第2吸収液を調製すると、各吸収液の特性を活かして吸収処理及び再生処理を効率よく実施できる。例えば、第1吸収液A1として、MDEA

又はAMPの濃度が相対的に高く再生性の良い吸収液を使用し、第2吸収液A2として、MEAの濃度が相対的に高く吸収性の高い吸収液を使用すると、再生エネルギーを削減する上で好ましい。

[0036] ガスGの供給速度及び第1及び第2吸収液の循環速度は、ガスGに含まれる二酸化炭素量、吸収液の二酸化炭素吸収能及び充填材における気液接触効率等を考慮して、吸収が良好に進行するように適宜設定される。各吸収液の循環によって、吸収処理／再生処理が繰り返し実行される。

[0037] 二酸化炭素を吸収した第2吸収液A2'は、第2供給路17から第1再生部22aに供給されるが、この間に、再生装置20から還流する第2吸収液A2との熱交換によって加熱される（第2熱交換工程）。第1再生部22aにおいて外部熱により加熱される第2吸収液A2の温度T1は、使用する吸収液組成や再生条件によって異なるが、概して100～130℃程度（沸点付近）に設定され、これに基づく、第2吸収液A2'の第2熱交換器34の出口温度、つまり、第1再生部22aへの導入温度T2は、90～125℃程度とすることができる。第1再生部22aから第2再生部22bへ放出されるガスの温度t1は、85～115℃程度となり、又、第1再生部22aから放出されるガスによって第2再生部22bで加熱された第1吸収液A1の温度T3は、85～115℃程度となる。第1熱交換器33における熱交換（第1熱交換工程）によって、第2再生部22bに導入される第1吸収液A1'の温度T4は、80～110℃程度とすることができる。第2再生部22bから放出されるガスの温度t2は、100℃以下に低下させることが可能である。

[0038] 第2再生部22bにおいて第1再生部22aより低い温度において再生を行うことにより、再生装置20上部の温度t2は、投入される第1吸収液A1'の温度T4に近い温度に低下させることができる（ $t2 < t1$ 、 $T4 < T3 < t1$ ）。従って、凝縮部37を通過する回収ガスに含まれる吸収剤は減少し、排気管38に設けられる機器や材料の吸収剤による腐食を防止できる。低い温度で吸収液の再生を進行させるには、吸収液の二酸化炭素含有量

が高いことが重要であるが、第1吸収部12aにおいて二酸化炭素濃度が高いガスと接触する第1吸収液は、相対的に二酸化炭素含有量が高くなり易いので、第2再生部22bにおいてガスの熱を利用した再生を行う上で都合がよい。

[0039] 再生装置20底部に貯留される第2吸収液A2は、部分循環加熱によって沸点付近に加熱され、この時、吸収液の沸点は組成（吸収剤濃度）及び再生装置20内の圧力に依存する。加熱において、吸収液から失われる水の気化潜熱及び吸収液の顕熱の供給が必要であり、加圧によって気化を抑制すると、沸点上昇により顕熱が増加する。従って、これらのバランスを考慮すると、再生装置20内を100kPa程度に加圧し、吸収液を120～130℃に加熱する条件設定を適用すると、エネルギー効率上好ましい。尚、圧縮器40の作動は、再生装置20の内圧を下げる作用を有するので、再生装置20内を加圧するには、排気管38からの排気を開閉弁（図示せず）等によって制御して圧力を高めた後に、圧縮器40の作動を制御しながら再生装置20の内圧及び圧縮器40の出口圧力を調整すればよい。

[0040] 再生装置20において、吸収液から放出される二酸化炭素を含んだ回収ガスCは、圧縮器40によって直ぐに圧縮されて（圧縮行程）、圧力増加によりガス温度が上昇し、熱交換によって熱回収し易くなる。熱交換器41による熱回収工程において、温度低下により回収ガスCに含まれる水蒸気が凝縮して水の凝縮熱も放出する。効率的に熱回収するには、圧縮後の温度が120～500℃程度、好ましくは、吸収液の沸点より5℃程度高い温度となるように、圧縮器40による圧縮率を調節するとよい。回収ガスCに含まれる水蒸気量によっても異なるが、概して、圧縮工程によって回収ガスCの圧力が0.3～2.0MPa程度となるように設定すると好ましい。複数の圧縮器を用いて多段階の圧縮工程を行う場合は、後段になるに従って高圧が必要となるので、例えば、3段階の圧縮を行う場合には、1段目の圧縮工程による圧力は0.3～1.0MPa程度、2段目の圧縮行程では0.5～1.5MPa程度、3段目の圧縮行程では1.0～2.0MPa程度とな

るように設定するとよい。

[0041] 圧縮によって発生する圧縮熱及び水の凝縮熱は、熱交換器 4 1 における熱交換処理において、再生装置 2 0 から循環する一部の第 2 吸収液 A 2 を介して回収され、これが再生装置 2 0 の第 1 再生部 2 2 a へ還流することで、回収熱は再生装置 2 0 の吸収液に供給される。これにより、スチームヒーター 2 4 による再生装置 2 0 の第 2 吸収液 A 2 の加熱に要する熱エネルギーが削減できる。上述の熱回収工程後の回収ガス C から凝縮する凝縮水は、気液分離器 4 3 による分離工程を経た後、減圧弁 4 4 によって圧力が開放されて、第 2 還流路 2 9 を流れる第 2 吸収液 A 2 に添加され（水供給工程）、吸収装置 1 0 の第 2 吸収部 1 2 b へ還流される。気液分離器 4 3 の凝縮水の温度は 4 0 ~ 5 0 °C 程度であり、減圧弁 4 4 での減圧による気化に伴って更に低下するので、吸収装置 1 0 への導入に都合がよく、冷却器 3 6 における冷却熱量の削減にも有効である。又、第 1 再生部 2 2 a から第 2 再生部 2 2 b への水蒸気の移行によって第 2 吸収液に起こり易い濃縮を補整する濃度調整を行う点でも、第 2 還流路 2 9 への凝縮水の添加は好適である。尚、水供給路 4 5 を分岐させて第 1 還流路 2 7 にも接続するように変更すると、気液分離器 4 3 の凝縮水の一部を分取して第 1 還流路 2 7 の第 1 吸収液 A 1 の希釈に利用することができ、吸収液の濃度調整の自由度が高まる。

[0042] 図 2 は、本発明の二酸化炭素の回収方法及びそれを実施する回収装置の第 2 の実施形態を示す。この回収装置 2 は、圧縮後の回収ガス C と熱交換する吸収液の流路が第 1 の実施形態とは異なり、熱回収工程で回収される熱は、吸収装置 1 0 から再生装置 2 0 へ導入される直前の第 2 吸収液 A 2' に供給される。

[0043] 詳細には、第 2 供給路 1 7 の第 2 熱交換器 3 4 下流側から分岐して熱交換器 4 1 a を経て第 2 供給路 1 7 に合流する循環路 5 1 が設けられ、吸収装置 1 0 の第 2 吸収部 1 2 b から送出されて第 2 熱交換器 3 4 を経た後の第 2 吸収液 A 2' の一部は、直接再生装置 2 0 に供給されずに、循環路 5 1 を通って熱交換器 4 1 a における熱交換処理を経た後に第 2 供給路 1 7 に還流して

再生装置 20 の第 1 再生部 22 a へ供給されるように構成されている。熱交換器 41 a は、排気管 38 の圧縮された回収ガス C と循環路 51 の第 2 吸収液 A 2' との熱交換を行うように設置される。従って、再生装置 20 から排出される回収ガス C から回収される熱は、第 2 吸収液 A 2' を介して再生装置 20 の第 1 再生部 22 a に供給される。

[0044] 図 2 の回収装置 2 における熱回収工程では、吸収工程後の第 2 吸収液 A 2' の一部を、再生工程に供給する前に回収ガス C と熱交換しており、第 2 吸収液 A 2' の第 1 再生部 22 a への導入温度 T_2 を図 1 の温度より高くすることができ、例えば、 $95 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 程度とすることができる。これに伴って、第 1 再生部 22 a から第 2 再生部 22 b へ放出されるガスの温度 t_1 、及び、第 2 再生部 22 b で加熱された第 1 吸収液 A 1 の温度 T_3 も高くすることができる。この実施形態は、第 2 熱交換器 34 における熱交換を補う必要がある場合に有用であり、逆に、第 2 熱交換器 34 の小型化が可能でもある。更にこれを強化する場合には、第 2 供給路 17 が循環路 51 を介して再生装置 20 に接続されるように変更して、第 2 供給路 17 の第 2 吸収液 A 2' が全て熱交換器 41 a を経るように構成することができる。

[0045] 図 2 の実施形態において、上記の点以外は、図 1 の実施形態と同様に構成されているので、説明は省略する。

[0046] 図 3 は、本発明の二酸化炭素の回収方法及びそれを実施する回収装置の第 3 の実施形態を示す。この回収装置 3 も、圧縮後の回収ガス C と熱交換する吸収液の流路が第 1 の実施形態とは異なり、熱回収工程で回収される熱は、吸収装置 10 から再生装置 20 の第 2 再生部 22 b へ導入される直前の第 1 吸収液 A 1' に供給される。

[0047] 詳細には、第 1 供給路 15 の第 1 熱交換器下流側から分岐して熱交換器 41 b を経て第 1 供給路 15 に合流する循環路 52 が設けられ、吸収装置 10 の第 1 吸収部 12 a から送出されて第 1 熱交換器 33 を経た後の第 1 吸収液 A 1' の一部は、直接再生装置 20 に供給されずに、循環路 52 を通って熱交換器 41 b における熱交換処理を経た後に第 1 供給路 15 に還流して再生

装置 20 の第 2 再生部 22 b へ供給されるように構成されている。熱交換器 41 b は、排気管 38 の圧縮された回収ガス C と循環路 52 の第 1 吸収液 A1' との熱交換を行うように設置される。従って、再生装置 20 から排出される回収ガス C から回収される熱は、第 1 吸収液 A1' を介して再生装置 20 の第 2 再生部 22 b に供給される。

[0048] 図 3 の回収装置 3 における熱回収工程では、吸収工程後の第 1 吸収液 A1' の一部を、再生工程に供給する前に回収ガス C と熱交換しており、第 2 再生部 22 b に導入される第 1 吸収液 A1' の温度 T4 を図 1 の温度より高くすることができ、例えば、85～115℃程度とすることができる。これに伴って、第 2 再生部 22 b 底部の第 1 吸収液 A1 の温度 T3、及び、第 2 再生部 22 b から放出されるガスの温度 t2 も高くすることができる。この実施形態は、第 1 熱交換器 33 における熱交換を補う必要がある場合に有用であり、逆に、第 1 熱交換器 33 の小型化が可能でもある。更にこれを強化する場合には、第 1 供給路 15 が循環路 52 を通じて再生装置 20 に接続されるように変更して、第 1 供給路 15 の第 1 吸収液 A1' が全て熱交換器 41 b を経るように構成することができる。

[0049] 図 3 の実施形態において、上記の点以外は、図 1 の実施形態と同様に構成されているので、説明は省略する。

[0050] 図 4 は、本発明の二酸化炭素の回収方法及びそれを実施する回収装置の第 4 の実施形態を示す。この回収装置 4 は、図 1～図 3 の構成を組み合わせたものであり、熱回収システムは、圧縮後の回収ガス C が、再生装置 20 底部の第 2 吸収液 A2、第 1 再生部 22 a に導入される直前の第 2 吸収液 A2'、及び、第 2 再生部 22 b に導入される直前の第 1 吸収液 A1' の全てと順次熱交換するように構成される。

[0051] 詳細には、再生装置 20 から回収ガス C を排出する排気管 38 a 上には、回収装置 1～3 と同様に、再生装置 20 と直接連通するように設けられる圧縮器 40 と、再生装置 20 底部の第 2 吸収液 A2 の一部を分流して再生装置外との間を循環させる循環路 50 と、圧縮器 40 によって圧縮された回収ガ

スCと前記循環路50の第2吸収液A2との間で熱交換を行うように設置される熱交換器41とが設けられ、回収ガスCから凝縮する凝縮水を分離するための気液分離器43も有する。更に、この実施形態では、排気管38aには、熱交換器41と気液分離器43との間に熱交換器41c及び熱交換器41dが設けられ、熱交換器41cは、排気管38aの回収ガスCと第2供給路17の第2吸収液A2'との熱交換を行い、熱交換器41cは、排気管38aの回収ガスCと第1供給路15の第1吸収液A1'との熱交換を行う。再生装置20の第2吸収液A2は、熱交換器41による熱交換後に再生装置20の底部に還流され、第2供給路17の第2吸収液A2'は、熱交換器41cによる熱交換後に第1再生部22aの上部へ投入され、第1供給路15の第1吸収液A1'は熱交換器41dによる熱交換後に第2再生部22bの上部へ投入される。圧縮された回収ガスCから回収される熱は、循環路50の第2吸収液A2、第2供給路17の第2吸収液A2'、及び、第1供給路15の第1吸収液A1'に順次伝達され、これらを介して再生装置20に供給される。熱交換器41、41c、41dでの熱交換において、回収ガスCの温度は段階的に低下し、回収ガスCに含まれる水蒸気が冷却凝縮して凝縮熱を放出するので、これらの熱交換器において圧縮熱と共に水の凝縮熱も回収される。

[0052] この構成では、第2吸収液A2'の第2熱交換器34の出口温度は、90～125℃程度であり、第1再生部22aへの導入温度T2は、熱交換器41cによって95～130℃程度とすることができる。第1再生部22aから第2再生部22bへ放出されるガスの温度t1は、90～120℃程度となり、又、第1再生部22aから放出されるガスによって第2再生部22bで加熱された第1吸収液A1の温度T3は、85～120℃程度となる。第1熱交換器33における熱交換によって第1吸収液A1'の温度は80～110℃となり、第2再生部22bに導入される第1吸収液A1'の温度T4は、熱交換器41dによって85～115℃程度とすることができる。

[0053] 図4において、熱回収システムによる熱回収を経た排気管38aの回収ガ

スCは、冷却水を用いた冷却器42によって十分に冷却されて、水蒸気を可能な限り凝縮した後、気液分離器43によって凝縮水を除去した後に回収される。気液分離器43は、水供給路45によって第2還流路29の冷却器36下流側と接続され、気液分離器43で分離された凝縮水は、圧力を開放する減圧弁44によって適切な圧力に減圧調整されて、水供給路45から第2還流路29の冷却器36下流側の第2吸収液A2に添加され、吸収装置10の第2吸収部12b上部に還流される。

[0054] 図4の実施形態においても、図1～図3の実施形態において可能な応用・変更を同様に施すことが可能である。又、熱交換器41, 41c、41dの何れか1つを省略して2つの熱交換器のみで熱回収を行うように変更しても良い。図4の実施形態から2つの熱交換器を省略すると、図1～図3の実施形態と同様になる。

[0055] 上述のように、第1～第4の実施形態において、第1及び第2吸収液A1, A2は、互いに独立して吸収装置10と再生装置20との間で循環し、第1再生部22aより低い温度で再生を行う第2再生部22bを用いて2段階の再生工程を行うことによって、再生装置における熱エネルギーの利用効率が向上する。また、第1及び第2吸収液A1, A2のうち、第1吸収液A1を補助吸収液として、第2吸収液A2を主吸収液として捉えることができる。つまり、第1吸収液A1の役割には、再生装置における熱エネルギーの回収再利用と共に、二酸化炭素濃度が高いガスが第2吸収液A2に与える吸収負荷の低減が含まれる。換言すれば、図1～図4の装置構成は、回収装置の処理適応性を高める上でも有効である。

[0056] 第1～第4の実施形態において、吸収装置10における第1吸収部12aの充填材11aの充填容積 $\alpha 1$ と第2吸収部12bの充填材11bの充填容積 $\alpha 2$ との比 $\alpha 1 / \alpha 2$ は、再生装置20における第2再生部22bの充填材21bの充填容積 $\beta 2$ と第1再生部22aの充填材21aの充填容積 $\beta 1$ の比 $\beta 2 / \beta 1$ に実質的に等しくなるように設計し、更に、第1吸収液の循環量 $\gamma 1$ と第2吸収液の循環量 $\gamma 2$ との比 $\gamma 1 / \gamma 2$ を、上述の比 $\alpha 1 / \alpha$

2 及び $\beta 2 / \beta 1$ と実質的に等しくなるようにするとよい。前述したように、第 1 吸収液 A 1 は補助吸収液として見なすことができ、上記の比 $\alpha 1 / \alpha 2$ 及び $\gamma 1 / \gamma 2$ は、 $1 / 10 \sim 9 / 10$ 程度、好ましくは $4 / 10 \sim 8 / 10$ 程度になるように設定すると、熱エネルギーを効率的に利用するのに都合がよい。

[0057] 図 4 の実施形態における 3 つの熱交換器 4 1, 4 1 c, 4 1 d の熱回収による影響を調べるために、3 つの熱交換器 4 1, 4 1 c, 4 1 d のうちの 0 ～ 3 個を使用して回収ガス C から熱を回収する場合の再生エネルギー（二酸化炭素の回収に要するエネルギー量）を、プロセスシミュレータを用いた計算によって調べて、基本構造（単式の吸収装置及び再生装置による処理）での再生エネルギー（約 $2.8 \text{ GJ} / \text{t-CO}_2$ ）に対する割合を求めた。これを百分率で表すと、下記の表 1 のようになる。尚、この計算においては、第 1 及び第 2 熱交換器 3 3, 3 4, 及び、熱交換器 4 1, 4 1 c, 4 1 d の熱交換性能（熱供給流体の入口温度と熱受領流体の出口温度との温度差） ΔT を $10^\circ [\text{K}]$ とし、前述の比 $\alpha 1 / \alpha 2$ を $5 / 10$ として、二酸化炭素含有ガスから 90% の回収率で二酸化炭素を回収するように処理することを前提とする。

[0058] (表 1)

使用熱交換器の符号 再生エネルギーの割合

—	84.6%
4 1	72.0%
4 1 c	76.8%
4 1 d	80.4%
4 1 + 4 1 c	70.5%
4 1 + 4 1 d	64.1%
4 1 c + 4 1 d	72.1%
<u>4 1 + 4 1 c + 4 1 d</u>	<u>63.2%</u>
<u>基本構造</u>	<u>100%</u>

[0059] 表1から解るように、熱回収に使用する熱交換器を増加して熱の回収及び供給を繰り返すことによって再生エネルギーの低減効果が高まる。3つの熱交換器41、41c、41dの比較においては、熱交換器41を使用して再生装置20底部の第2吸収液A2に回収熱を供給するのが、再生エネルギーの低減に最も有効である。つまり、温度が高い部分へ回収熱を供給する方が有利である。

[0060] 但し、2つの熱交換器を使用する場合において、熱交換器41、41dを用いる形態の方が、熱交換器41、41cを使用する形態よりも再生エネルギーが少ない。この理由の1つとして、熱交換器41cにおける回収ガスCの入口温度と第2吸収液A2'の入口温度との差が小さいために熱交換性能が満足に発揮されないことが考えられる。熱交換器41dを使用した場合には、回収ガスCと第1吸収液A1'との入口温度の差において、熱交換性能が好適に発揮されるので、排気管38aへ放出される水蒸気量及び潜熱が増加しても熱は再度回収され、結果的に熱交換器41cを使用する場合より効率が良くなる。この優劣関係は、熱交換性能がより高い熱交換器の使用によって変化する。或いは、排気管38a上において熱交換器41の下流側に追加の圧縮器を設けても変わり、追加の圧縮器による圧縮熱によって熱交換器41cでも熱交換性能が充分に発揮されて第1再生部22aへ供給される回収熱が増加し、再生エネルギーが減少する。上述から、図4の構成において、熱交換器41と熱交換器41cとの間、及び、熱交換器41cと熱交換器41dとの間に各々追加の圧縮器を設けて回収ガスCの温度を上昇させるように変更することによって、熱交換器41c及び熱交換器41dでの熱回収効率が高まり、再生エネルギーを最も低減可能な形態となる。

[0061] 回収ガスCから分離回収される凝縮水は、変動する吸収液の組成を補整するために使用することができ、必要に応じて、気液分離器43の凝縮水の一部を分岐させて第1吸収液に添加するように変更しても良い。このような変更は、再生装置20内の吸収液の組成変動の程度や回収凝縮水の量及び液温を考慮して適宜選択すればよい。吸収剤の消耗・漏洩等によって吸収剤の追

加が必要な場合には、吸収装置へ導入する前の吸収液に凝縮水と共に添加して組成を調整することができる。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明は、火力発電所や製鉄所、ボイラーなどの設備から排出される二酸化炭素含有ガスの処理等に利用して、その二酸化炭素放出量や、環境に与える影響などの軽減に有用である。二酸化炭素の回収処理に要する熱エネルギーの低減が可能であり、操業費用の削減、省エネルギー及び環境保護に貢献可能な二酸化炭素の回収装置を提供できる。

請求の範囲

[請求項1] ガスを吸収液に接触させて前記ガスに含まれる二酸化炭素を前記吸収液に吸収させる吸収装置であって、第1吸収部及び第2吸収部を有し、前記ガスは前記第1吸収部を経て前記第2吸収部に供給されるように配設される前記吸収装置と、

前記吸収装置で二酸化炭素を吸収した前記吸収液を加熱し二酸化炭素を放出させて前記吸収液を再生する再生装置であって、第1再生部及び第2再生部を有し、前記第1再生部は外部加熱手段を有し、前記第2再生部は前記第1再生部から放出されるガスの熱によって加熱されるように配設される前記再生装置と、

前記第1吸収部と前記第2再生部との間で前記吸収液を循環させる第1循環系と、前記第2吸収部と前記第1再生部との間で前記吸収液を循環させる第2循環系とを有する循環システムと、

前記再生装置から排出される水蒸気及び二酸化炭素を含んだ回収ガスをそのまま圧縮する圧縮器と、

前記圧縮器によって圧縮された前記回収ガスの熱を回収して前記再生装置へ供給する熱回収システムと

を有する二酸化炭素の回収装置。

[請求項2] 更に、前記熱回収システムによって熱を回収した回収ガスから凝縮する水を分離する気液分離器と、

前記第2循環系において前記第1再生部から前記第2吸収部へ還流する吸収液に、前記気液分離器において分離した水を供給する水供給路とを有し、

前記第1循環系及び前記第2循環系は、互いに独立して個別に前記吸収液を循環させる請求項1に記載の二酸化炭素の回収装置。

[請求項3] 前記循環システムは、第1熱交換器及び第2熱交換器を有し、前記第1熱交換器は、前記第1循環系において、前記第1吸収部から前記第2再生部へ供給される吸収液と、前記第2再生部から前記第1吸収

部へ還流される吸収液との間で熱交換を行い、前記第 2 熱交換器は、前記第 2 循環系において、前記第 2 吸収部から前記第 1 再生部へ供給される吸収液と、前記第 1 再生部から前記第 2 吸収部へ還流される吸収液との間で熱交換を行うように各々付設される請求項 1 又は 2 に記載の二酸化炭素の回収装置。

[請求項4]

前記熱回収システムは、

前記第 2 循環系における前記第 2 熱交換器と前記第 1 再生部との間の吸収液と、前記圧縮器によって圧縮した回収ガスとの熱交換を行う熱交換器を有し、これにより、回収ガスの熱が前記第 2 循環系の吸収液を介して前記第 1 再生部へ供給される請求項 3 に記載の二酸化炭素の回収装置。

[請求項5]

前記熱回収システムは、

前記第 1 循環系における前記第 1 熱交換器と前記第 2 再生部との間の吸収液と、前記圧縮器によって圧縮した回収ガスとの熱交換を行う熱交換器を有し、これにより、回収ガスの熱が前記第 1 循環系の吸収液を介して前記第 2 再生部へ供給される請求項 3 又は 4 に記載の二酸化炭素の回収装置。

[請求項6]

前記熱回収システムは、

前記第 1 再生部の吸収液を再生装置外との間で循環させる循環路と、

前記循環路の吸収液と、前記圧縮器によって圧縮した回収ガスとの熱交換を行う熱交換器とを有し、これにより、回収ガスの熱が前記循環路の吸収液を介して前記第 1 再生部へ供給される請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の二酸化炭素の回収装置。

[請求項7]

前記第 1 循環系の循環において前記第 2 再生部へ供給される吸収液の温度は、前記第 2 循環系の循環において前記第 1 再生部へ供給される吸収液の温度より低く構成される請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の二酸化炭素の回収装置。

- [請求項8] 前記第1循環系及び前記第2循環系は、各々、互いに組成が異なる第1吸収液及び第2吸収液を循環させる請求項1～7の何れか1項に記載の二酸化炭素の回収装置。
- [請求項9] 前記第1循環系を循環する前記第1吸収液は、前記第2循環系を循環する前記第2吸収液より吸収剤濃度が高い請求項8に記載の二酸化炭素の回収装置。
- [請求項10] 前記第1循環系を循環する前記第1吸収液は、前記第2循環系を循環する前記第2吸収液が含有する吸収剤より再生性が高い吸収剤を含有し、前記第2吸収液は、前記第1吸収液が含有する吸収剤より二酸化炭素の吸収能が高い吸収剤を含有する請求項8又は9に記載の二酸化炭素の回収装置。
- [請求項11] ガスを吸収液に接触させて前記ガスに含まれる二酸化炭素を前記吸収液に吸収させる吸収処理であって、第1吸収工程及び第2吸収工程を有し、ガスは前記第1吸収工程を経て前記第2吸収工程に供給される前記吸収処理と、
前記吸収処理で二酸化炭素を吸収した前記吸収液を加熱し二酸化炭素を放出させて前記吸収液を再生する再生処理であって、第1再生工程及び第2再生工程を有し、前記第1再生工程では外部加熱手段を利用して加熱し、前記第2再生工程では前記第1再生工程において放出されるガスの熱によって加熱する前記再生処理と、
前記第1吸収工程と前記第2再生工程との間で前記吸収液を循環させる第1循環工程と、
前記第2吸収工程と前記第1再生工程との間で前記吸収液を循環させる第2循環工程と、
前記再生処理から排出される水蒸気及び二酸化炭素を含んだ回収ガスをそのまま圧縮する圧縮工程と、
前記圧縮工程によって圧縮された回収ガスの熱を回収して前記再生処理へ供給する熱回収工程と

を有する二酸化炭素の回収方法。

[請求項12] 更に、前記熱回収工程の後の回収ガスから凝縮する水を分離する分離工程と、

前記第2循環工程において前記第1再生工程から前記第2吸収工程へ循環する吸収液に、前記分離工程において分離した水を供給する水供給工程とを有し、

前記第1循環工程及び前記第2循環工程は、互いに独立して個別に吸収液を循環させる請求項11に記載の二酸化炭素の回収方法。

[請求項13] 前記第1循環工程は、前記第1吸収工程から前記第2再生工程へ供給される吸収液と前記第2再生工程から前記第1吸収工程へ還流される吸収液との間で熱交換を行う第1熱交換工程を有し、前記第2循環工程は、前記第2吸収工程から前記第1再生工程へ供給される吸収液と前記第1再生工程から前記第2吸収工程へ還流される吸収液との間で熱交換を行う第2熱交換工程を有する請求項11又は12に記載の二酸化炭素の回収方法。

[請求項14] 前記熱回収工程は、

前記第2循環工程において前記第2熱交換工程を経て前記第1再生工程へ供給される前の吸収液と、前記圧縮工程によって圧縮した回収ガスとの熱交換を行う熱交換処理を有し、これにより、回収ガスの熱が前記第2循環工程の吸収液を介して前記第1再生工程へ供給される請求項13に記載の二酸化炭素の回収方法。

[請求項15] 前記熱回収工程は、

前記第1循環工程において前記第1熱交換工程を経て前記第2再生工程へ供給される前の吸収液と、前記圧縮工程によって圧縮した回収ガスとの熱交換を行う熱交換処理を有し、これにより、回収ガスの熱が前記第1循環工程の吸収液を介して前記第2再生工程へ供給される請求項13又は14に記載の二酸化炭素の回収方法。

[請求項16] 前記熱回収工程は、

前記第 1 再生工程における吸収液と、前記圧縮工程によって圧縮した回収ガスとの熱交換を行う熱交換処理を有し、これにより、回収ガスの熱が前記第 1 再生工程へ供給される請求項 11～15 の何れか 1 項に記載の二酸化炭素の回収方法。

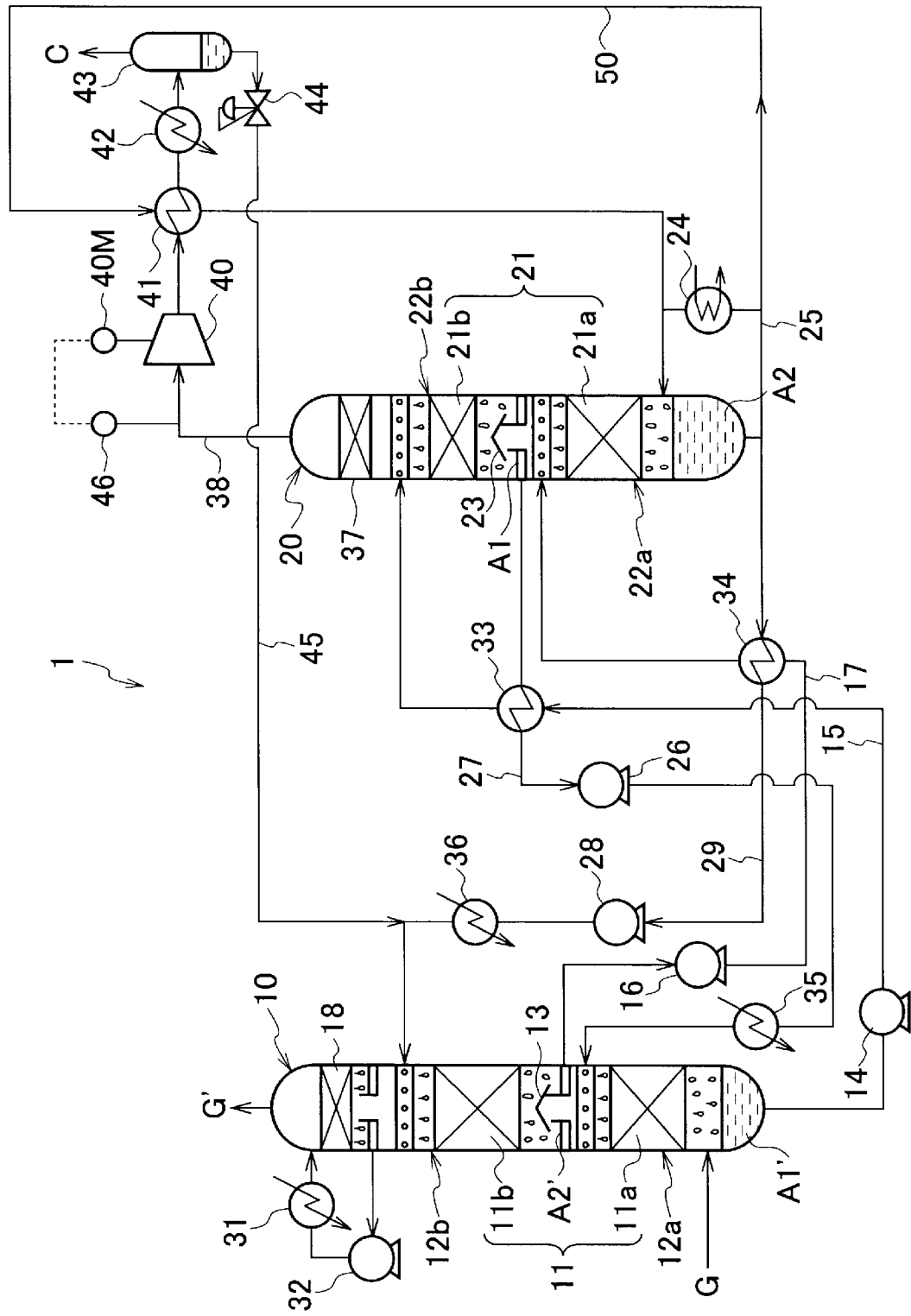
[請求項17] 前記第 1 循環工程の循環において前記第 2 再生工程へ供給される吸収液の温度は、前記第 2 循環工程の循環において前記第 1 再生工程へ供給される吸収液の温度より低い請求項 11～16 の何れか 1 項に記載の二酸化炭素の回収方法。

[請求項18] 前記第 1 循環工程及び前記第 2 循環工程において、各々、互いに組成が異なる第 1 吸収液及び第 2 吸収液を循環させる請求項 11～17 の何れか 1 項に記載の二酸化炭素の回収方法。

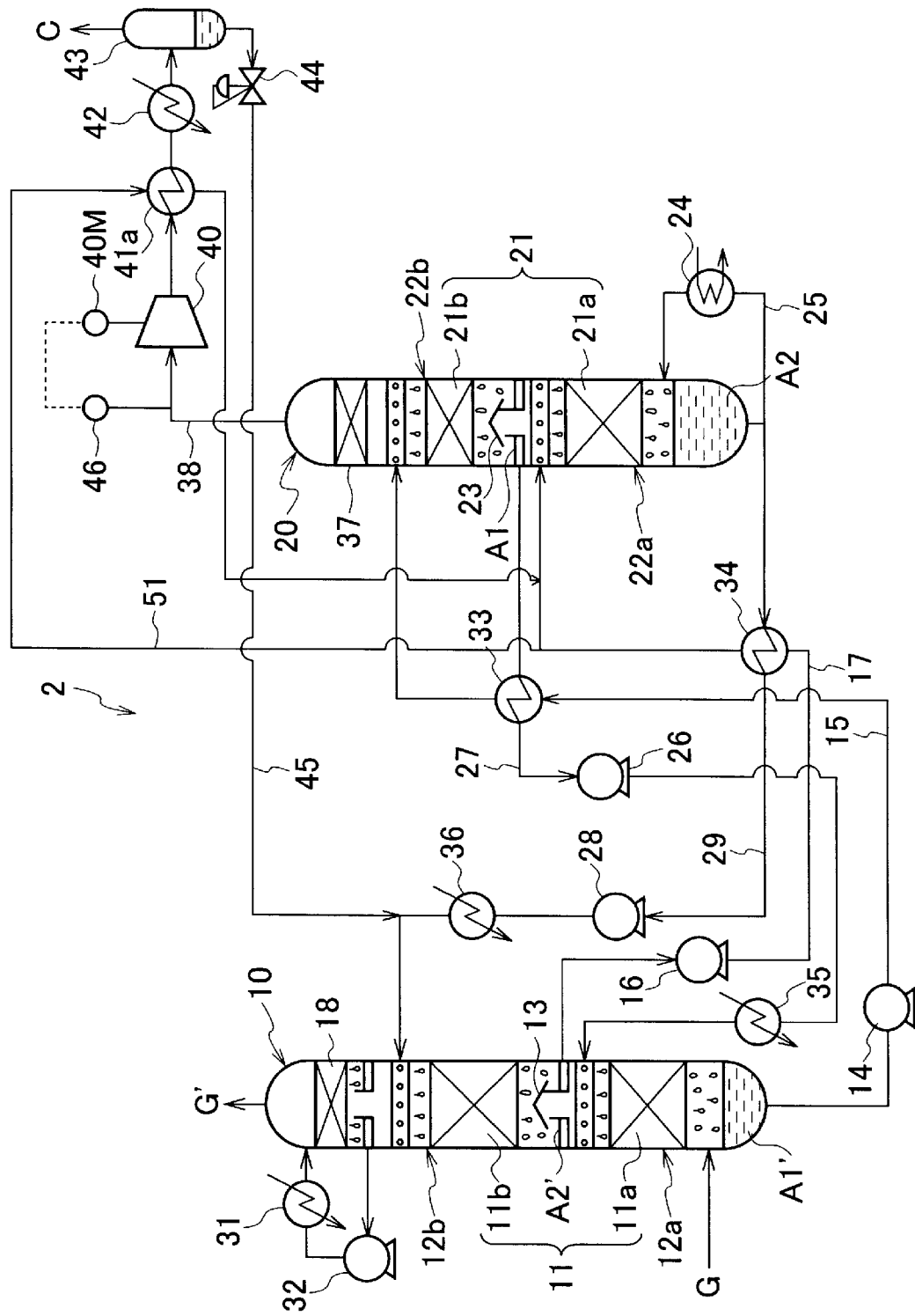
[請求項19] 前記第 1 循環工程において循環する前記第 1 吸収液は、前記第 2 循環工程において循環する前記第 2 吸収液より吸収剤濃度が高い請求項 18 に記載の二酸化炭素の回収方法。

[請求項20] 前記第 1 循環工程において循環する前記第 1 吸収液は、前記第 2 循環工程において循環する前記第 2 吸収液が含有する吸収剤より再生性が高い吸収剤を含有し、前記第 2 吸収液は、前記第 1 吸収液が含有する吸収剤より二酸化炭素の吸収能が高い吸収剤を含有する請求項 18 又は 19 に記載の二酸化炭素の回収方法。

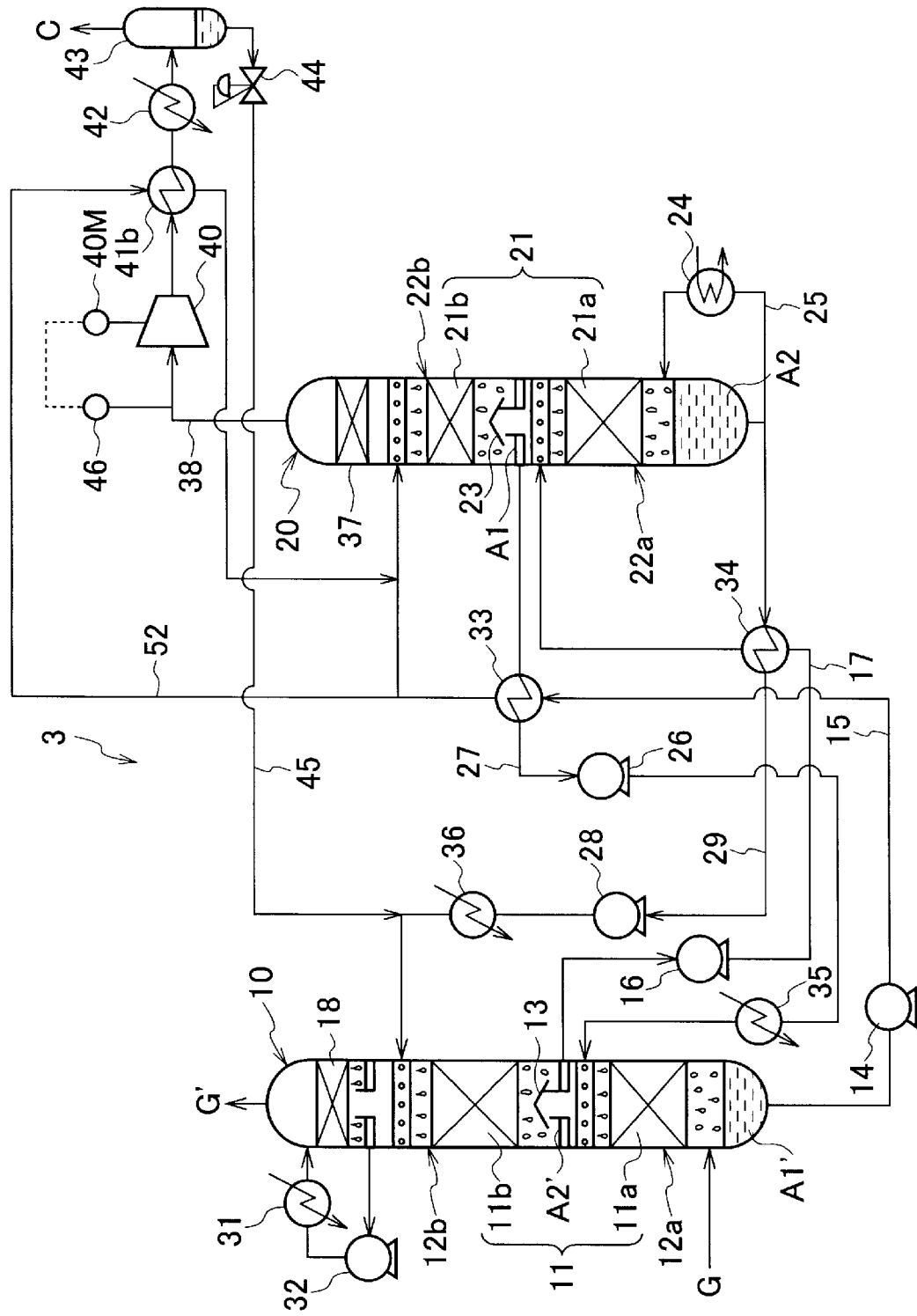
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/14(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)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)

B01D53/14-53/18, B01D53/34-53/85, C01B31/20

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y A	JP 51-023479 A (Giuseppe Giammarco), 25 February 1976 (25.02.1976), claims; page 2, upper left column, line 4 to upper right column, line 14; page 4, lower right column, line 14 to page 5, lower right column, line 14; page 6, lower right column, line 13 to page 7, upper left column, line 16; figures & GB 1501195 A & FR 2272720 A1	1, 6, 8, 10, 11, 16, 18, 20 2-5, 7, 9, 12-15, 17, 19
Y	JP 2011-213494 A (Nippon Steel Engineering Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims; paragraphs [0002], [0003], [0007], [0008]; fig. 1, 2, 4 to 7 & WO 2011/122559 A1	1, 6, 8, 10, 11, 16, 18, 20

☐ 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
08 July, 2014 (08.07.14)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2014 (22.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/14(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. B01D53/14-53/18, B01D53/34-53/85, C01B31/20

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y A	JP 51-023479 A（ジウゼツペ、ジアンマルコ）1976.02.25, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第4行－右上欄第14行、第4頁右下欄第14行－第5頁右下欄第14行、第6頁右下欄第13行－第7頁左上欄第16行、図 & GB 1501195 A & FR 2272720 A1	1, 6, 8, 10, 11, 16, 18, 20 2-5, 7, 9, 12-15, 17, 19
Y	JP 2011-213494 A（新日鉄エンジニアリング株式会社）2011.10.27, 特許請求の範囲、段落【0002】、【0003】、【0007】、【0008】、図1, 2, 4-7 & WO 2011/122559 A1	1, 6, 8, 10, 11, 16, 18, 20

☐ 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 8 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 7 . 2 0 1 4

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）

神田 和輝

4 Q

3 4 3 9

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