

(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
2025年6月5日(05.06.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/115648 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 20/22 (2006.01) C01B 32/50 (2017.01)
B01D 53/14 (2006.01) C07C 211/27 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/040611

(22) 国際出願日: 2024年11月15日(15.11.2024)

(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 2023-200852 2023年11月28日(28.11.2023) JP

(71) 出願人: 川崎重工業株式会社 (KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI)

KAISHA) [JP/JP]; 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 (JP).

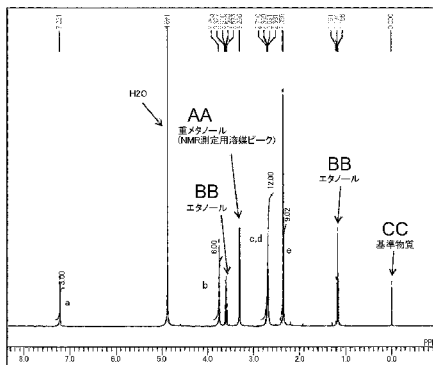
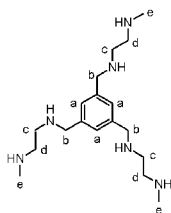
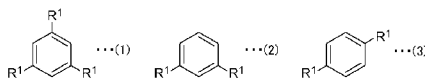
(72) 発明者: 奥村 雄志 (OKUMURA, Takeshi). 西部 祥平 (NISHIBE, Shohei). 沼口 遼平 (NUMAGUCHI, Ryohei).

(74) 代理人: 弁理士法人三協国際特許事務所, 外(SANKYO PATENT ATTORNEYS OFFICE et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,

(54) Title: SOLID ABSORBER, AND METHOD FOR ABSORBING AND DESORBING ACIDIC GAS BY USING SAME

(54) 発明の名称: 固体吸収材ならびにそれを用いた酸性ガスの吸収および脱離方法



AA Deuterated ethanol (peak of NMR measurement solvent)
BB Ethanol
CC Standard substance

(57) Abstract: This solid absorber reversibly absorbs an acidic gas, and comprises a porous base material and an acidic gas absorbing agent supported on the porous base material. The acidic gas absorbing agent contains at least one amine represented by any one of general formulae (1), (2), and (3). (In formulae (1), (2), and (3), R¹ represents the group -(CH₂)_l-NH-[(CH₂)₂NH]_m-(CH₂)_n-CH₃, and, in R¹, l represents 1 or 2, and m and n each independently represent an integer of 0-2.)

[続葉有]

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 固体吸収材は、酸性ガスを可逆的に吸収する固体吸収材であって、多孔質基材と、前記多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを含み、前記酸性ガス吸収薬剤は、一般式(1)、(2)および(3)のうちのいずれかで表される少なくとも1つのアミンを含む。(式(1)、(2)および(3)中、 R^1 は基: $-(CH_2)_l-NH-[(CH_2)_2NH]_m-(CH_2)_n-CH_3$ で表され、かつ、 R^1 において、 l は1または2を示し、 m および n はそれぞれ独立して0~2の整数を示す。)

明 細 書

発明の名称：

固体吸収材ならびにそれを用いた酸性ガスの吸収および脱離方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸性ガスを可逆的に吸収する固体吸収材、ならびにそれを用いた酸性ガスの吸収および脱離方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、火力発電所、製鐵所の高炉、製鐵所の転炉、ボイラー等の燃焼設備から排出される燃焼排ガスに含まれる、二酸化炭素、 NO_x （窒素酸化物）、 SO_x （硫黄酸化物）、 HCl 等の酸性ガスを可逆的に吸収する固体吸収材が知られている。また、これらの酸性ガス、特に二酸化炭素を大気等から直接捕集するDAC（Direct Air Capture）に、このような固体吸収材を適用する技術も開発されている。このような固体吸収材は、一般的に、多孔質基材（例えば多孔質粒子）に、酸性ガスを可逆的に吸収する液状化学物質であるアミンを担持させてなる。

[0003] このような固体吸収材の例として、特許文献1には、窒素原子上に少なくとも2つイソプロピル基を有するポリアミンを支持体に担持したポリアミン担持体を含有する二酸化炭素分離材が記載されている。

[0004] また、このような固体吸収材の他の例として、特許文献2には、多孔質粒子と、多孔質粒子に担持された酸性ガス吸収剤（例えばアミン）とからなる酸性ガス吸収材が記載されている。特許文献2に記載の酸性ガス吸収材では、多孔質粒子は、直径2 nm以上200 nm以下のナノメートル領域の細孔径を有するメソ孔と、直径0.2 μm を超えるマイクロメートル領域の細孔径を有するマクロ孔とを含む二元細孔を有し、マクロ孔が空孔であり、メソ孔が酸性ガス吸収剤で充填されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-9185号公報

特許文献2：特開2020-75215号公報

発明の概要

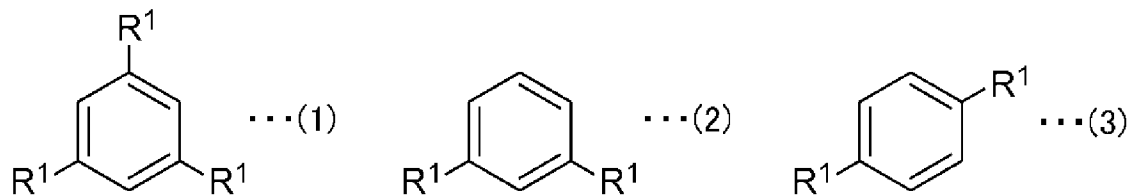
[0006] 本開示は、低吸湿性であり、かつ効率よく酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収することができる固体吸収材を提供することを目的とする。

[0007] 本開示の第一の局面に係る固体吸収材は、酸性ガスを可逆的に吸収する固体吸収材であって、

多孔質基材と、前記多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを含み、

前記酸性ガス吸収薬剤は、下記一般式(1)、(2)および(3)のうちのいずれかで表される少なくとも1つのアミンを含む。

[化1]

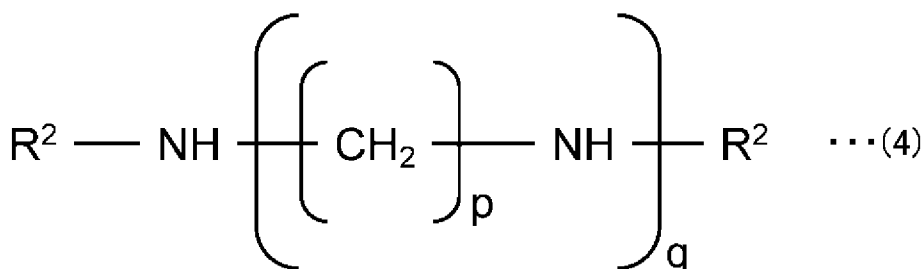


(式(1)、(2)および(3)中、R¹は基：-(CH₂)_l-NH-[(CH₂)₂NH]_m-(CH₂)_n-CH₃で表され、かつ、R¹において、lは1または2を示し、mおよびnはそれぞれ独立して0~2の整数を示す。)

[0008] あるいは、本開示の第一の局面に係るもう一つの固体吸収材は、多孔質基材と、前記多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを含み、

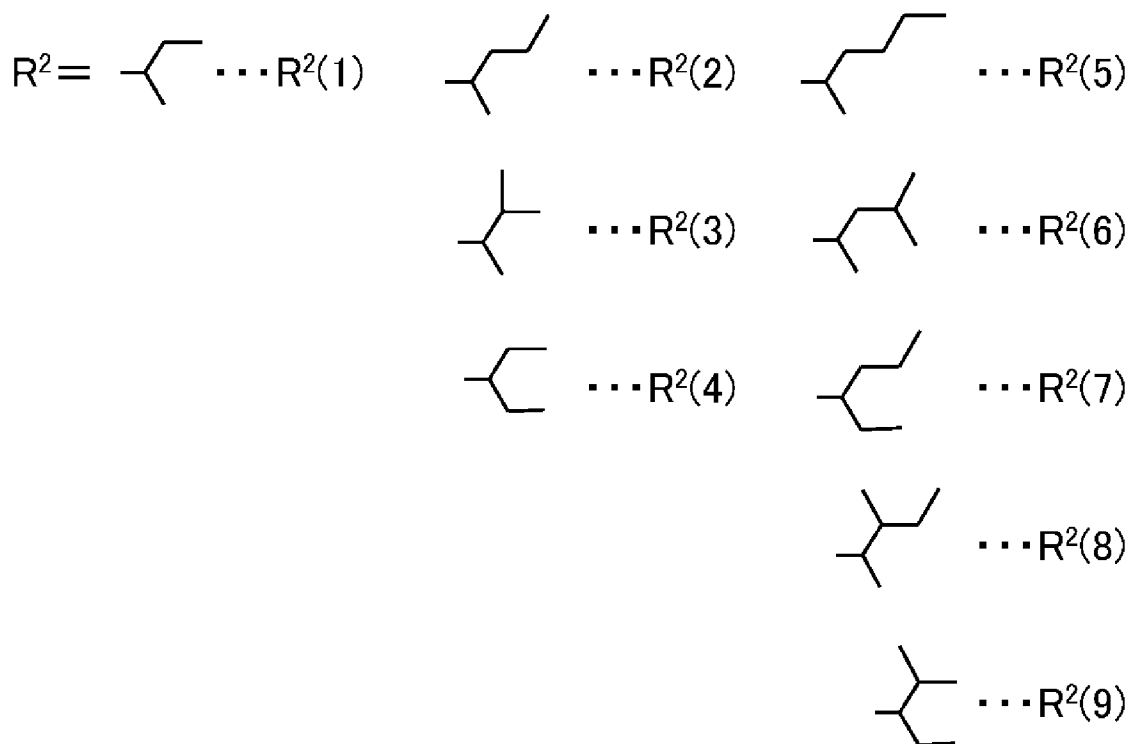
前記酸性ガス吸収薬剤は、下記一般式(4)で表される少なくとも1つのアミンを含む。

[化2]



(式(4)中、2つの R^2 基は同一または異なる構造であってもよく、 p は2または3を示し、 q は2～5の整数を示し、かつ、 R^2 は下記 $R^2(1) \sim R^2(9)$ ：

[化3]



のうちのいずれかで表される基である。)

[0009] 本開示の第二の局面に係る酸性ガスの吸収および脱離方法は、第一の局面に係る固体吸収材および第一の局面に係るもう一つの固体吸収材のいずれか1つの固体吸収材に処理対象のガスを接触させて酸性ガスを吸収させる工程と、

酸性ガスを吸収した前記固体吸収材に、蒸気を接触させることによって、前記固体吸収材から酸性ガスを脱離させる工程と、を含む。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、低吸湿性であり、かつ効率よく酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収することができる固体吸収材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施例1の目的物である(1-1)で表されるアミンにおける

水素の存在位置 a ～ e および測定された 1H-NMR チャートを示す図である。

[図2] 図 2 は、実施例 2 の目的物である (2-1) で表されるアミンにおける水素の存在位置 a ～ e および測定された 1H-NMR チャートを示す図である。

[図3] 図 3 は、実施例 3 の目的物である (3-1) で表されるアミンにおける水素の存在位置 a ～ c および測定された 1H-NMR チャートを示す図である。

[図4] 図 4 は、実施例 4 の目的物である (4-4) で表されるアミンにおける水素の存在位置 a ～ g および測定された 1H-NMR チャートを示す図である。

[図5] 図 5 は、実施例 5 において測定された 1H-NMR チャートを示す図である。

[図6] 図 6 は、実施例 6 の目的物である (4-3) で表されるアミンにおける水素の存在位置 a ～ i および測定された 1H-NMR チャートを示す図である。

[図7] 図 7 は、実施例における固体吸収材の重量当たりの二酸化炭素飽和吸収量 (mol/kg) の測定結果を示すグラフである。

[図8] 図 8 は、実施例における固体吸収材の重量当たりの水分飽和吸収量 (mol/kg) の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 前述したような酸性ガスを可逆的に吸収する固体吸収材は、一般的に、酸性ガス分離システム（特に二酸化炭素分離システム）において利用される。酸性ガス分離システムとしては、例えばバッチ処理方式、移動層方式（連続処理方式）等のシステムが挙げられる。これらの酸性ガス分離システムでは、固体吸収材に酸性ガスを吸収させる工程と、蒸気等を用いて固体吸収材から酸性ガスを脱離させる工程（すなわち固体吸収材を再生する工程）とが繰り返し行われる。そのため、当該固体吸収材には、酸性ガス、特に二酸化炭

素を効率よく吸収および脱離することが求められる。

[0013] また、このような酸性ガス分離システムにおいて、固体吸収材が水分を過剰に吸収していると、固体吸収材が粘着性を示し、ハンドリングが悪くなってしまう。固体吸収材のハンドリングが悪いと、固体吸収材の移動を伴う移動層方式のシステムにおいて、固体吸収材の酸性ガスの吸収特性が著しく低下する。バッチ処理方式のシステムにおいても、固体吸収材のハンドリングが悪い場合、固体吸収材の交換作業が困難となる。そのため、固体吸収材は低吸湿性を有すると好適である。

[0014] 本発明者らは、低吸湿性であり、かつ効率よく酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収することができる固体吸収材について、様々な研究を重ねた。そして、多孔質基材と当該多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを含む固体吸収材において、酸性ガス吸収薬剤が所定の一般式で表される少なくとも1つのアミンを含むと、このような効果が発揮され得ることが分かった。また、当該固体吸収材は、一般的には有効に利用できない排熱を用いて酸性ガスを脱離できることも分かった。

[0015] 本明細書において、「排熱」とは、各種製造業、発電所等から不可避免的に生じる40℃以上100℃以下の一般的には有効に利用できない低温の熱エネルギー、太陽光による一般的には有効に利用できない低温の熱エネルギー等を意味する。そのため、本実施形態における固体吸収材は、環境面においても優れている。

[0016] 本明細書において、「酸性ガス」とは、一般的に、燃焼排ガス、大気、閉鎖空間雰囲気中等に含まれている、二酸化炭素、 NO_x (NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_3 等の窒素酸化物)、 SO_x (硫黄酸化物)、 HCl 等の酸性ガスを意味する。これらのうち、環境面において良好な効果を発揮するとの観点から、吸収される対象となる酸性ガスは、二酸化炭素であることが好ましい。

[0017] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施形態に限定されるものではなく、

本発明の趣旨を損なわない範囲で種々の変更をすることができる。

[0018] 1. 固体吸収材

本実施形態における固体吸収材を、以下詳細に説明する。なお、本明細書において、「固体吸収材」とは、酸性ガスを可逆的に吸収することができる固体吸収材を意味する。また、本明細書において、「酸性ガス（特に二酸化炭素）を可逆的に吸収することができる」とは、酸性ガス（特に二酸化炭素）を吸収（または回収）および脱離（すなわち、固体吸収材の再生）することができることを意味する。本実施形態における固体吸収材は、第1の固体吸収材および第2の固体吸収材を包含する。

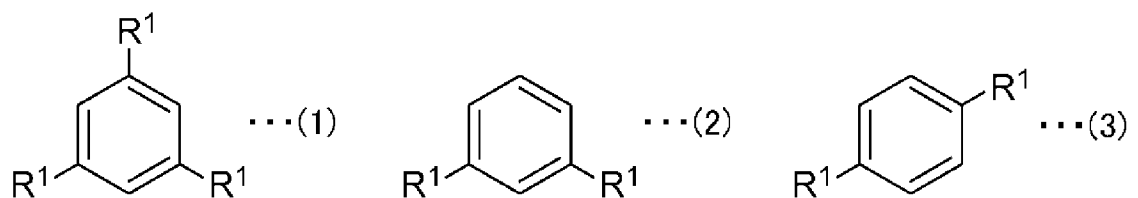
[0019] [第1の固体吸収材]

第1の固体吸収材は、多孔質基材と、当該多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを含む。まず、第1の固体吸収材における酸性ガス吸収薬剤を以下詳細に説明する。

[0020] (酸性ガス吸収薬剤)

第1の固体吸収材における酸性ガス吸収薬剤は、下記一般式(1)、(2)および(3)のうちのいずれかで表される少なくとも1つのアミン（以下、「第1の固体吸収材のアミン」とも称する）を含む。

[化4]



[0021] 式(1)、(2)および(3)中、R¹は基： $-(CH_2)_l-NH-[(CH_2)_2NH]_m-(CH_2)_n-CH_3$ で表され、かつ、R¹において、lは1または2を示し、mおよびnはそれぞれ独立して0～2の整数を示す。

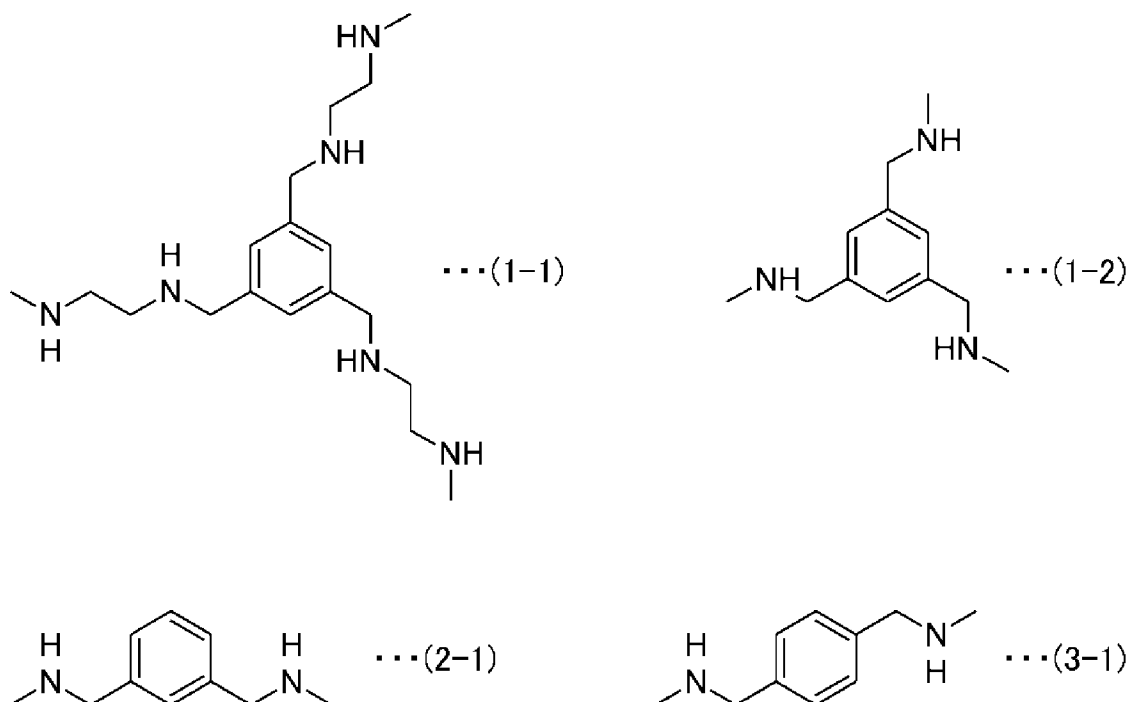
[0022] R¹において、lは1であることが好ましい。lが1であると、顕著に安定した構造の第1の固体吸収材のアミンを高い収率で得ることができ、最終的に固体吸収材の製造効率を向上させることができる。

[0023] R¹において、mは0または1を示すことが好ましい。mが0または1であると、最終的に、良好な低吸湿性特性を有し、より効率的に酸性ガス、特に二酸化炭素を脱離できる固体吸収材を製造することができる。

[0024] R¹において、nは0または1を示すことが好ましく、0であることがより好ましい。nが0であると、最終的に、より効率的に酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収できる固体吸収材を製造することができる。

[0025] 第1の固体吸収材における酸性ガス吸収薬剤は、上記一般式(1)、(2)および(3)のうちのいずれかで表されるアミンの2つ以上の混合物であってもよいし、これらのうちの単一のアミンを含んでもよく、またはこれらのうちの単一のアミンであってもよい。

[0026] より具体的には、第1の固体吸収材のアミンは、下記(1-1)、(1-2)、(2-1)および(3-1)のうちのいずれかで表される構造を有することが好ましい。



[0027] 第1の固体吸収材のアミンが上記のうちのいずれかで表される構造を有すると、最終的に、良好な低吸湿性を有し、かつより効率的に酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収できる固体吸収材を製造することができる。

- [0028] 第1の固体吸収材のアミンの合成方法は、特に限定されず、当業者に公知の任意の方法によって合成すればよい。例えば、第1の固体吸収材のアミンは、次の方法によって合成することができる。具体的には、複数のアルデヒド基を有するベンズアルデヒドを出発物質として用いて、アミンを有する修飾鎖を還元的アミノ化の反応によって導入すればよい。
- [0029] より具体的には、例えば、上記（1-1）、（2-1）および（3-1）のうちのいずれかで表される構造を有する第1の固体吸収材のアミンは、後の実施例で詳細に述べる方法によって合成することができる。
- [0030] 第1の固体吸収材の総質量に対する上記第1の固体吸収材のアミンの含有量は、特に限定されないが、10質量%以上であることが好ましい。第1の固体吸収材のアミンの含有量が25質量%以上であると、最終的に製造される固体吸収材が、より効率的に酸性ガス、特に二酸化炭素を吸収および脱離することができる。第1の固体吸収材のアミンの含有量は、10質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることがさらに好ましい。また、第1の固体吸収材のアミンの含有量の上限値は、特に限定されないが、例えば、50質量%以下である。
- [0031] 酸性ガス吸収薬剤は、上記の少なくとも1つの第1の固体吸収材のアミンのみから構成されていてもよいが、本実施形態における第1の固体吸収材の効果を奏する限り、他の化合物を含んでも構わない。例えば、酸性ガス吸収薬剤は、第1の固体吸収材のアミン以外のアミン化合物、ポリエチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、アミン合成時に（不可避に）含有されるアミン系または非アミン系の副生成物等を含んでも構わない。
- [0032] （多孔質基材）
多孔質基材は、前述した酸性ガス吸収薬剤を担持する。
- [0033] 多孔質基材の種類は、特に限定されない。具体的には、多孔質基材は、前述の酸性ガス吸収薬剤を担持することができ、かつ、酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収するために利用可能な多数の細孔を有する当業者に公知の任意の材料からなる基材を用いることができる。

[0034] 多孔質基材としては、例えば、シリカゲルまたはメソポーラスシリカ等のシリカ、活性アルミナ等のアルミナ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、マグネシア、活性炭、金属有機構造体（MOF）等が挙げられる。多孔質基材は粉末を利用してもよい。また、多孔質基材は、粉末と適宜バインダーを用いて成形してもよく、例えば、多孔質基材の製造の時点で粒状（典型的には1 mm～5 mm）にしてもよい。

[0035] （固体吸収材の製造方法）

第1の固体吸収材は、多孔質基材と、当該多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを含む。第1の固体吸収材の製造方法を以下説明する。

[0036] （1）酸性ガス吸収薬剤溶液の調製工程

まず、酸性ガス吸収薬剤に含まれる前述した少なくとも1つの第1の固体吸収材のアミンを溶媒（水またはアルコール）に溶かし、酸性ガス吸収薬剤溶液を調製する。

[0037] 調製した第1の固体吸収材のアミンを含む酸性ガス吸収薬剤溶液の温度は、特に限定されないが、10℃以上100℃以下であることが好ましい。アミンを含む溶液の粘度は温度の上昇に伴って低下することが知られているため、酸性ガス吸収薬剤溶液の温度が10℃以上であると、多孔質基材に均一にアミンを担持することができる。また、酸性ガス吸収薬剤溶液の温度が100℃以下であると、アミンの酸化および／または蒸発を抑制することができる。

[0038] 酸性ガス吸収薬剤溶液中の第1の固体吸収材のアミンの濃度は、特に限定されないが、第1の固体吸収材のアミンの種類に応じて、5質量%以上70質量%以下の範囲の適切な値に調整すればよい。溶液中の第1の固体吸収材のアミン濃度が低すぎると、多孔質基材へのアミンの担持量が不十分となるおそれがある。また、溶液中の第1の固体吸収材のアミン濃度が高すぎると、アミンが多孔質基材の細孔を閉塞して、第1の固体吸収材の酸性ガス吸収性能を低下させるおそれがある。

[0039] （2）含浸工程

次いで、酸性ガス吸収薬剤溶液を湛えた浸漬容器に多孔質基材（例えば前述の多孔質粒子）を投入し、多孔質基材に酸性ガス吸収薬剤溶液を含浸させる。多孔質基材の浸漬時間は、細孔内部が十分に脱気される時間であれば、特に限定されない。例えば、浸漬時間は、24時間とすることができる。この際、浸漬時間を短縮するために、酸性ガス吸収薬剤溶液を攪拌したり、または浸漬容器に超音波振動を与えてもよい。

[0040] (3) 乾燥工程

その後、多孔質基材を酸性ガス吸収薬剤溶液から引き揚げて、付着している余分な液体を吸引濾過等の方法で除去する。さらに、その後、酸性ガス吸収薬剤溶液に含浸させた多孔質基材を、室温に近い温度下において、通気乾燥または減圧乾燥させる。乾燥後、第1の固体吸収材を得ることができる。

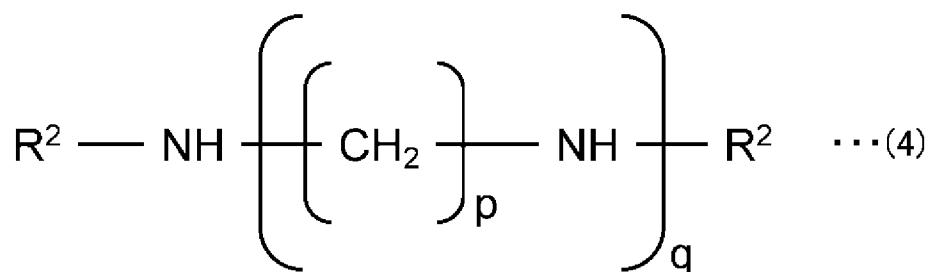
[0041] [第2の固体吸収材]

第2の固体吸収材も、多孔質基材と、当該多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを含む。まず、第2の固体吸収材における酸性ガス吸収薬剤を以下詳細に説明する。

[0042] (酸性ガス吸収薬剤)

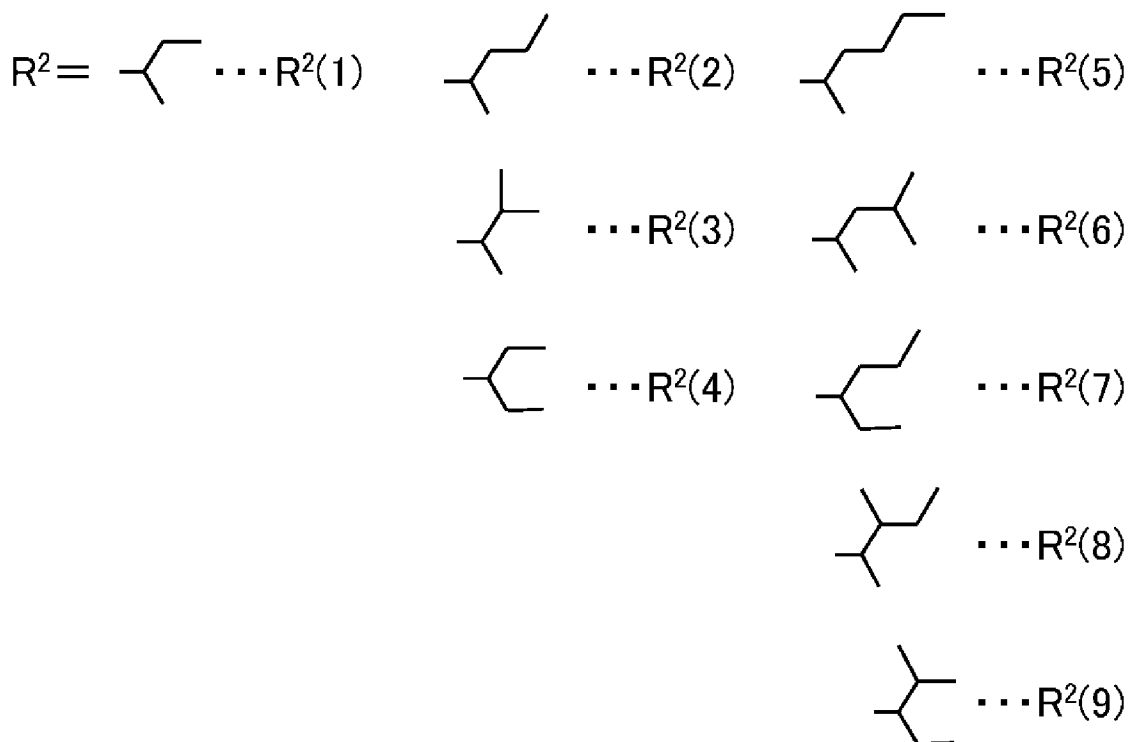
第2の固体吸収材における酸性ガス吸収薬剤は、下記一般式(4)で表される少なくとも1つのアミン（以下、「第2の固体吸収材のアミン」とも称する）を含む。

[化6]



[0043] 式(4)中、2つの R^2 基は同一または異なる構造であってもよく、 p は2または3を示し、 q は2～5の整数を示し、かつ、 R^2 は下記 $R^2(1) \sim R^2(9)$ ：

[化7]



のうちのいずれかで表される基である。

[0044] 本明細書において、「2つの R^2 基は同一または異なる構造であってもよい」とは、上記一般式(4)中の末端の2つの R^2 基は、上記 $R^2(1) \sim R^2(9)$ のうちのいずれかで表される同一の基であってもよいし、または上記 $R^2(1) \sim R^2(9)$ のうちのいずれかで表される互いに異なる基であってもよいことを意味する。

[0045] p は、3であることが好ましい。 p が3であると、最終的に、良好な低吸湿性特性を有し、より効率的に酸性ガス、特に二酸化炭素を脱離できる固体吸収材を製造することができる。

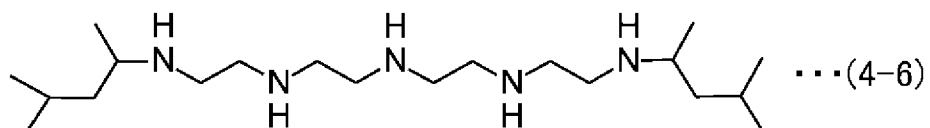
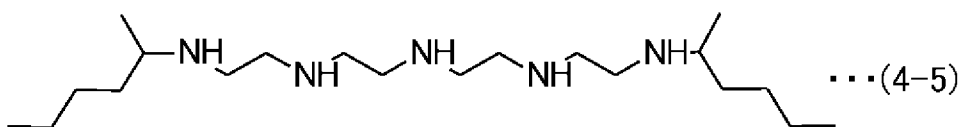
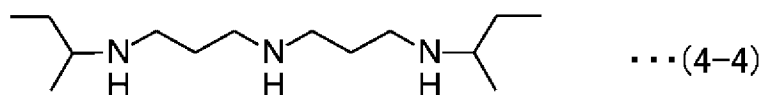
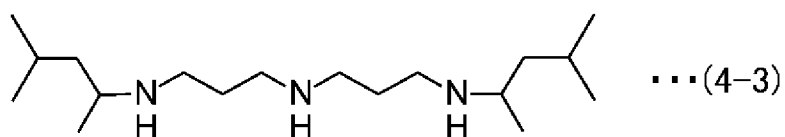
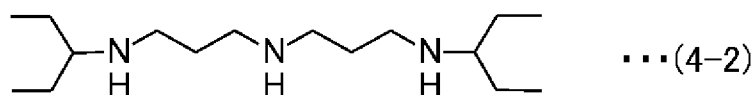
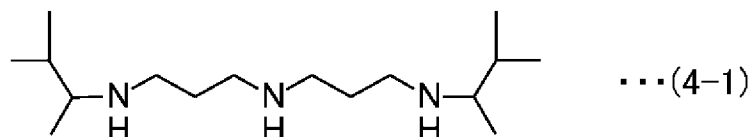
[0046] q は、2または3を示すことが好ましく、2であることがより好ましい。 q が2であると、最終的に、良好な低吸湿性を有し、より効率的に酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収できる固体吸収材を製造することができる。

[0047] 第2の固体吸収材における酸性ガス吸収薬剤は、上記一般式(4)で表されるアミンの2つ以上の混合物であってもよいし、これらのうちの単一のア

ミンを含んでもよく、またはこれらのうちの単一のアミンであってもよい。

[0048] より具体的には、第2の固体吸収材のアミンは、下記（４－１）～（４－６）のうちのいずれかで表される構造を有することが好ましい。

[化8]



[0049] 第2の固体吸収材のアミンが上記のうちのいずれかで表される構造を有すると、最終的に、良好な低吸湿性を有し、かつより効率的に酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収できる固体吸収材を製造することができる。

[0050] さらに、第2の固体吸収材のアミンは、上記（４－１）～（４－３）のうちのいずれかで表される構造を有することがより好ましい。第2の固体吸収材のアミンが上記（４－１）～（４－３）のうちのいずれかで表される構造を有すると、最終的に、より確実に、良好な低吸湿性を有し、かつより効率

的に酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収できる固体吸収材を製造することができる。

[0051] 第2の固体吸収材のアミンの合成方法は、特に限定されず、当業者に公知の任意の方法によって合成すればよい。例えば、第2の固体吸収材のアミンは、次の方法によって合成することができる。まず、市販されている基：—NHを有するポリアミン、または当業者に公知の任意の方法によって得られる基：—NHを有するポリアミンに、当業者に公知の反応、例えばハロゲン化アルキルの付加反応またはケトンと末端アミノ基との還元的アミノ化による反応によって、鎖状アルキル基を導入する。

[0052] より具体的には、例えば、上記（4-1）、（4-2）および（4-3）のうちのいずれかで表される構造を有する第2の固体吸収材のアミンは、後の実施例で詳細に述べる方法によって合成することができる。

[0053] 第2の固体吸収材の総質量に対する上記第2の固体吸収材のアミンの含有量の好ましい量は、前述した第1の固体吸収材の総質量に対する第1の固体吸収材のアミンの含有量の好ましい量と同じである。

[0054] 酸性ガス吸収薬剤は、上記の少なくとも1つの第2の固体吸収材のアミンのみから構成されていてもよいが、本実施形態における第2の固体吸収材の効果を奏する限り、前述した第1の固体吸収材の場合と同様に、他の化合物を含んでも構わない。

[0055] 第2の固体吸収材における多孔質基材および固体吸収材の製造方法の詳細も、前述した第1の固体吸収材と同様である。

[0056] このように、本実施形態における第1および第2の固体吸収材は、低吸湿性の特性を有し、かつ効率よく酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収することができる。さらに、本実施形態における第1および第2の固体吸収材は、一般的には有効に利用できない排熱を用いて固体吸収材から酸性ガスを脱離させることができるため、環境面においても優れている。

[0057] 2. 酸性ガスの吸収および脱離方法

本実施形態における酸性ガス（特に二酸化炭素）の吸収および脱離方法は

、前述の実施形態における第1または第2の固体吸収材に処理対象のガスを接触させて酸性ガスを吸収させる工程と、酸性ガスを吸収した当該固体吸収材に、蒸気を接触させることによって、当該固体吸収材から酸性ガスを脱離させる工程とを含む。

[0058] 本明細書において、「処理対象のガス」とは、酸性ガス、特に二酸化炭素を含有するガス、すなわち気体であれば、特に限定されない。このようなガスとしては、例えば、石炭、重油、天然ガス等を燃料とする火力発電所、コークスで酸化鉄を還元する製鉄所の高炉、銑鉄中の炭素を燃焼して製鋼する製鉄所の転炉、各種製造所におけるボイラー等の燃焼設備から排出される燃焼排ガス、ガソリン、重油、軽油等を燃料とする自動車、船舶、航空機等の輸送機器から排出されるガス等が挙げられる。また、処理対象のガスの他の例として、酸性ガス、特に二酸化炭素を含んでいる大気、潜水調査船、宇宙ステーション等の密閉空間における人の呼吸、機器のエネルギー変換等で排出される二酸化炭素を含む周囲雰囲気等も挙げられる。

[0059] 処理対象のガス中の酸性ガス含有量および温度は、前述の実施形態における第1または第2の固体吸収材が接触した際に酸性ガスを吸収可能な条件であれば、特に限定されない。例えば、酸性ガスが二酸化炭素である場合、二酸化炭素分圧が0.04 kPa～50 kPaであり、温度が20℃～60℃であればよい。

[0060] 例えば、酸性ガスが二酸化炭素である場合、二酸化炭素を脱離させる工程では、当業者に公知の任意の方法のように、固体吸収材に、例えば50℃以上の蒸気を接触させることによって、二酸化炭素を脱離させてもよい。さらに、効率的に二酸化炭素を脱離させるとの観点から、二酸化炭素を脱離させる工程では、減圧条件下で蒸気を接触させることが好ましい。減圧条件は、5 kPa以上100 kPa以下であることが好ましく、15 kPa以上30 kPa以下であることがより好ましい。

[0061] 一方、前述の実施形態において説明した通り、酸性ガスを吸収した第1および第2の固体吸収材は、一般的には有効に利用できない排熱を用いても、

酸性ガスを脱離させることができる。そのため、酸性ガスを脱離させる工程では、環境面において優れるとの観点から、排熱による低温蒸気を接触させることによって、固体吸収材から酸性ガスを脱離させることが好ましい。例えば、酸性ガスが二酸化炭素である場合、排熱の温度は、 40°C 以上 100°C 以下であることが好ましく、 50°C 以上 70°C 以下であることがより好ましい。

[0062] 本実施形態における方法を、例えば中規模または大規模における酸性ガス分離システム（特に二酸化炭素分離システム）に採用することによって、環境面においても優れ、かつ効率よく排ガスから酸性ガス（特に二酸化炭素）を吸収および脱離可能なシステムを達成することができる。

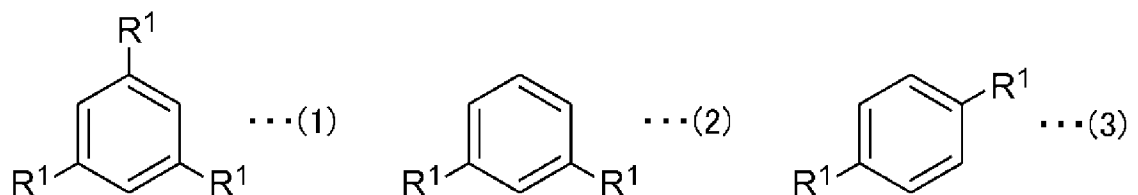
[0063] [本開示のまとめ]

以上に説明した具体的な実施形態には、以下の構成を有する開示が含まれている。

[0064] 本開示の第1の態様の固体吸収材は、酸性ガスを可逆的に吸収する固体吸収材であって、

多孔質基材と、前記多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを含み、
前記酸性ガス吸収薬剤は、下記一般式（1）、（2）および（3）のうちのいずれかで表される少なくとも1つのアミンを含む。

[化9]

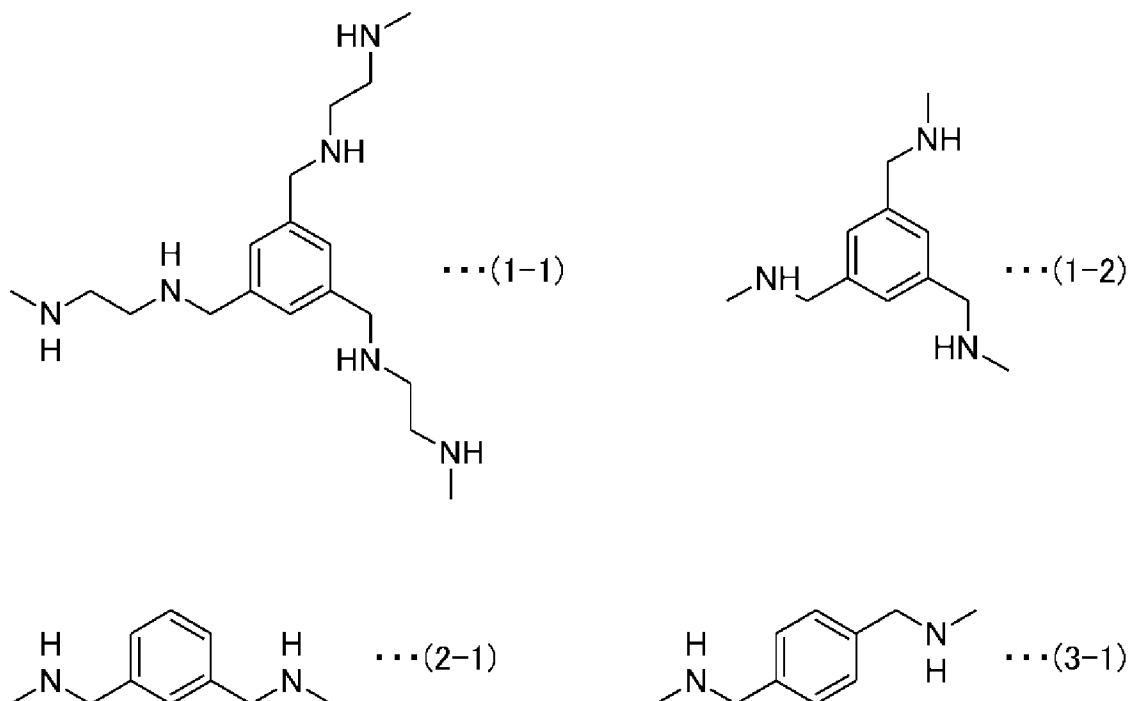


（式（1）、（2）および（3）中、R¹は基： $-(\text{CH}_2)_1-\text{NH}-[(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_m-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ で表され、かつ、R¹において、 l は1または2を示し、 m および n はそれぞれ独立して0～2の整数を示す。）

[0065] 第1の態様の固体吸収材によると、低吸湿性を有し、かつ効率よく酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収することができる。

[0066] 本開示の第2の態様の固体吸収材は、第1の態様の固体吸収材であって、前記アミンは、下記(1-1)、(1-2)、(2-1)および(3-1)のうちのいずれかで表される構造を有する。

[化10]

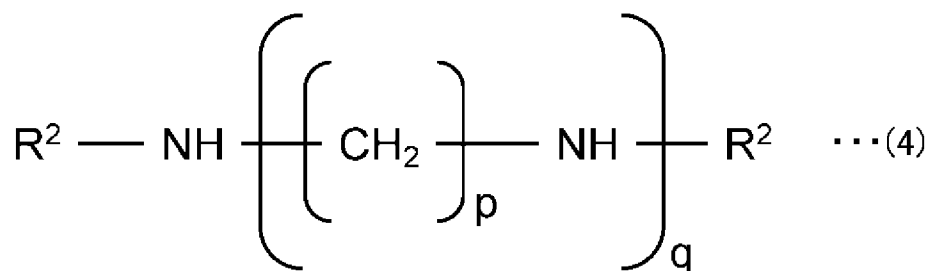


[0067] 第2の態様の固体吸収材によると、良好な低吸湿性であり、かつより効率よく酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収することができる。

[0068] 本開示の第3の態様の固体吸収材は、酸性ガスを可逆的に吸収する固体吸収材であって、

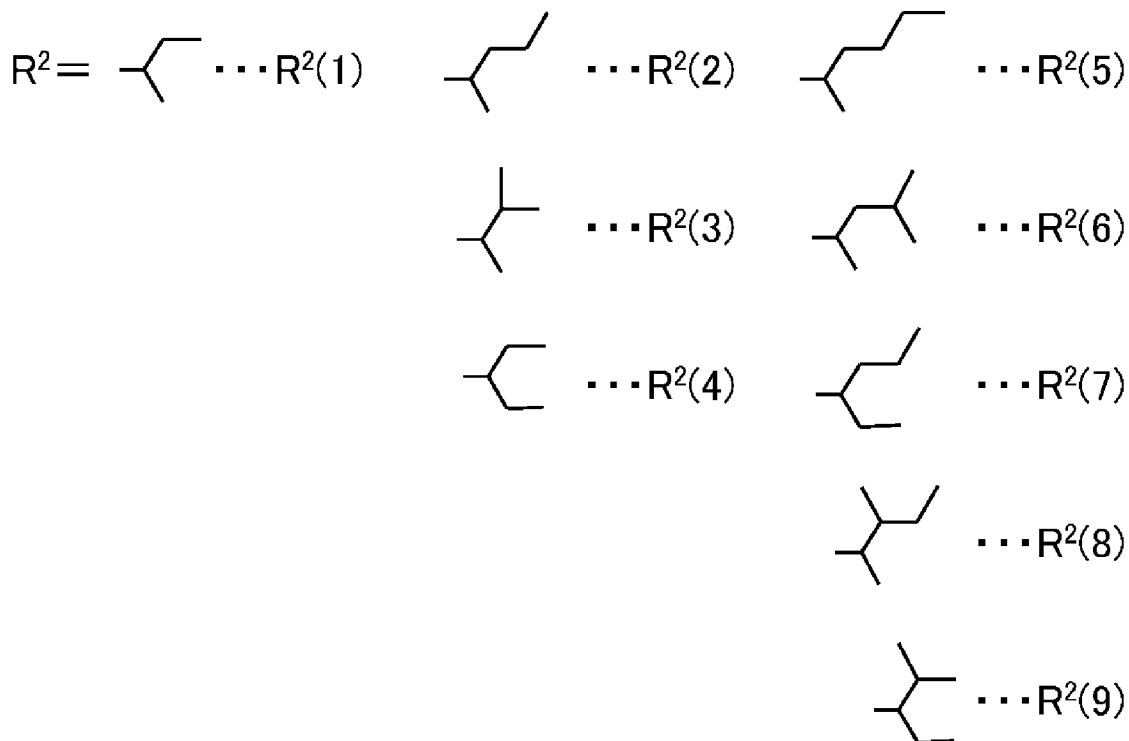
多孔質基材と、前記多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを含み、前記酸性ガス吸収薬剤は、下記一般式(4)で表される少なくとも1つのアミンを含む。

[化11]



(式(4)中、2つの R^2 基は同一または異なる構造であってもよく、 p は2または3を示し、 q は2～5の整数を示し、かつ、 R^2 は下記 $R^2(1) \sim R^2(9)$ ：

[化12]

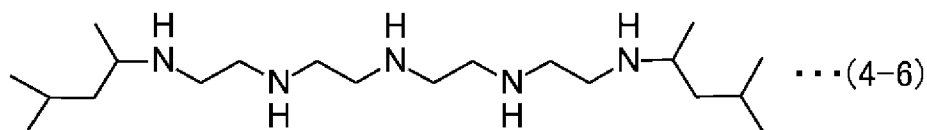
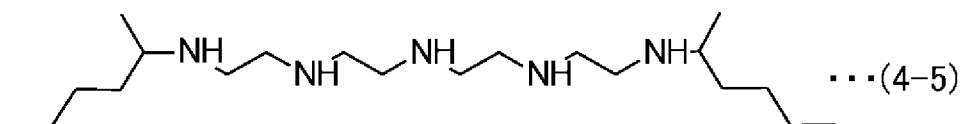
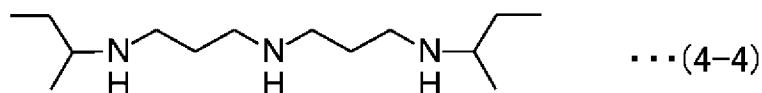
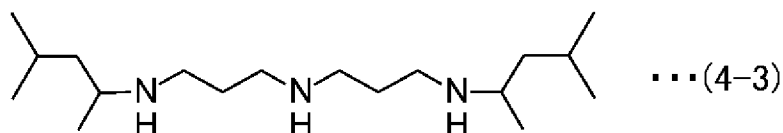
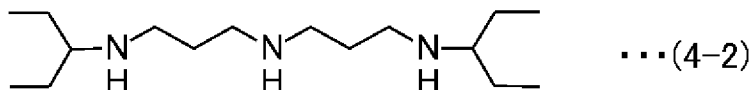
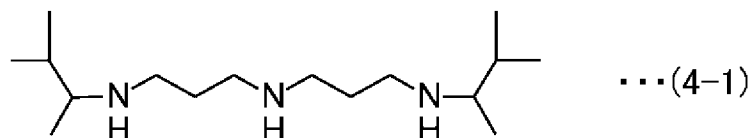


のうちのいずれかで表される基である。)

[0069] 第3の態様の固体吸収材によると、低吸湿性を有し、かつ効率よく酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収することができる。

[0070] 本開示の第4の態様の固体吸収材は、第3の態様の固体吸収材であって、前記アミンは、下記(4-1)～(4-6)のうちのいずれかで表される構造を有する。

[化13]



[0071] 第4の態様の固体吸収材によると、良好な低吸湿性を有し、かつより効率よく酸性ガス、特に二酸化炭素を可逆的に吸収することができる。

[0072] 本開示の第5の態様の酸性ガスの吸収および脱離方法は、第1～第4のいずれか1つの態様の固体吸収材に処理対象のガスを接触させて酸性ガスを吸収させる工程と、

酸性ガスを吸収した前記固体吸収材に、蒸気を接触させることによって、前記固体吸収材から酸性ガスを脱離させる工程と、を含む。

[0073] 第5の態様の酸性ガスの吸収および脱離方法によると、固体吸収材が低吸湿性であるため、例えば移動層方式およびバッチ処理方式の酸性ガス分離システムにおいて、固体吸収材のハンドリング性能の低下を防ぐことができる

。

実施例

[0074] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。

[0075] 本実施例では、本実施形態における第1および第2の固体吸収材を実際に製造し、製造した固体吸収材の二酸化炭素飽和吸収量（ kg/m^3 ）および水分飽和吸収量（ kg/m^3 ）の測定を行った。

[0076] まず、各実施例および比較例で用いた固体吸収材のアミン（すなわち、酸性ガス吸収薬剤）の合成方法、使用した多孔質基材、ならびに固体吸収材の製造方法を、以下詳細に説明する。なお、目的物のアミンの確認には、実施例5を除き、プロトン核磁気共鳴（ $^1\text{H-NMR}$ ）装置（日本電子（株）社製、「AL-400, ECZ400S」）、ガスクロマトグラフィー（GC）分析装置（島津製作所製、「GC-2010 Plus AF」）、およびガスクロマトグラフィー質量分析（GCMS）装置（島津製作所製、「GC/MS QP-2010 Plus」）を用いた。

[0077] [固体吸収材のアミンの合成方法]

（実施例1）

実施例1では、第1の固体吸収材のアミンである上記（1-1）で表される構造を有するアミンを用いた。合成方法を以下詳細に述べる。

[0078] まず、1, 3, 5-ベンゼントリカルボアルデヒド（基準物質）をN-BOC-メチルエチレンジアミンのエタノール溶液に添加して、添加した溶液を90℃で1.5時間加熱攪拌した。その後、反応溶液を0℃付近まで冷却し、還元剤を加えてイミンを還元した。次いで、クロロホルムと水を用いた液液抽出分離によって、イミンを還元させた反応物から親油性成分を回収した。その後、トリフルオロ酢酸を添加することによりイミンの保護基を除去し、回収した親油性成分から黄色油状物質として上記（1-1）で表される構造を有するアミンと想定される目的物を得た。なお、収率は54.6%であった。

[0079] 得られた物質が目的物の上記（１－１）で表される構造を有するアミンか否かは、以下のように確認した。

１Ｈ－ＮＭＲ：測定溶媒としては、重エタノールを用いた。図１に、実施例１の目的物である上記（１－１）で表されるアミンにおける水素の存在位置 a～e および測定された１Ｈ－ＮＭＲチャートを示す。１Ｈ－ＮＭＲチャートには、各ピークが a～e のいずれに該当するか、およびその水素数はいくつかが示されている。図１に示すように、１Ｈ－ＮＭＲチャートから、上記（１－１）で表されるアミンが生成していることが確認できた。

ＧＣおよびＧＣＭＳ：ＧＣによって生成物のピークを確認し、ＧＣＭＳによって生成物の質量分析を行い、上記（１－１）で表されるアミンを確認した。

[0080] （実施例２）

実施例２では、第１の固体吸収材のアミンである上記（２－１）で表される構造を有するアミンを用いた。合成方法を以下詳細に述べる。

[0081] まず、イソフタルアルデヒド（基準物質）をトルエンに溶解し、溶液にメチルアミン水溶液をさらに添加して、室温で３時間攪拌した。反応終了後、反応液のトルエン層を回収し、回収した溶液中の溶媒を揮発除去した。その後、得られた中間物質をアセトンに溶解し、溶液にメタノールをさらに添加しながら、還元剤によってイミンを還元した。次いで、クロロホルムと水を用いた液液抽出分離によって反応物から親油性成分を回収し、回収した親油性成分から褐色油状物質として上記（２－１）で表される構造を有するアミンと想定される目的物を得た。なお、収率は８３．３％であった。

[0082] 得られた物質が目的物の上記（２－１）で表される構造を有するアミンか否かは、以下のように確認した。

１Ｈ－ＮＭＲ：測定溶媒としては、重ジメチルスルホキシドを用いた。図２に、実施例２の目的物である上記（２－１）で表されるアミンにおける水素の存在位置 a～e および測定された１Ｈ－ＮＭＲチャートを示す。１Ｈ－ＮＭＲチャートには、各ピークが a～e のいずれに該当するか、およびその水

素数はいくつかが示されている。図2に示すように、 $^1\text{H-NMR}$ チャートから、上記(2-1)で表されるアミンが生成していることが確認できた。
GCおよびGCMS: GCによって生成物のピークを確認し、GCMSによって生成物の質量分析を行い、上記(2-1)で表されるアミンを確認した。

[0083] (実施例3)

実施例3では、第1の固体吸収材のアミンである上記(3-1)で表される構造を有するアミンを用いた。合成方法は、出発物質としてイソフタルアルデヒドではなくテレフタルジカルボキシアルデヒド(基準物質)を用いること以外は、上記実施例2と同様の手順で、上記(3-1)で表される構造を有するアミンと想定される目的物を得た。なお、収率は67.9%であった。

[0084] 得られた物質が目的物の上記(3-1)で表される構造を有するアミンか否かは、以下のように確認した。

$^1\text{H-NMR}$: 測定溶媒としては、重ジメチルスルホキシドを用いた。図3に、実施例3の目的物である上記(3-1)で表されるアミンにおける水素の存在位置a~cおよび測定された $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す。 $^1\text{H-NMR}$ チャートには、各ピークがa~cのいずれに該当するか、およびその水素数はいくつかが示されている。図3に示すように、 $^1\text{H-NMR}$ チャートから、上記(3-1)で表されるアミンが生成していることが確認できた。
GCおよびGCMS: GCによって生成物のピークを確認し、GCMSによって生成物の質量分析を行い、上記(3-1)で表されるアミンを確認した。

[0085] (実施例4)

実施例4では、第2の固体吸収材のアミンである上記(4-4)で表される構造を有するアミンを用いた。合成方法を以下詳細に述べる。

[0086] まず、オートクレーブに、3,3-ジアミノジプロピルアミン(基準物質)、メチルエチルケトン、およびパラジウムカーボンを仕込み、これらにエ

タノールを加えて混合物を均一化した。その後、混合物に水素ガスを 0.9 MPa で充填した。次いで、50℃にて90時間混合物を加熱した。その後、反応溶液を濾過し、さらに、溶媒を除去することにより、黄色油状物質として上記(4-4)で表される構造を有するアミンと想定される目的物を得た。なお、収率は99.6%であった。

[0087] 得られた物質が目的物の上記(4-4)で表される構造を有するアミンか否かは、以下のように確認した。

1H-NMR：測定溶媒としては、重クロロホルムを用いた。図4に、実施例4の目的物である上記(4-4)で表されるアミンにおける水素の存在位置a～gおよび測定された1H-NMRチャートを示す。1H-NMRチャートには、各ピークがa～gのいずれに該当するか、およびその水素数はいくつかを示されている。図4に示すように、1H-NMRチャートから、上記(4-4)で表されるアミンが生成していることが確認できた。

GCおよびGCMS：GCによって生成物のピークを確認し、GCMSによって生成物の質量分析を行い、上記(4-4)で表されるアミンを確認した。

[0088] (実施例5)

実施例5では、第2の固体吸収材のアミンである上記(4-2)で表される構造を有するアミンを用いた。合成方法は、上記(4-4)で表される構造を有するアミンと同様であり、最初にメチルエチルケトンに代えてジエチルケトンを用いること以外は、上記実施例4と同様の手順で、上記(4-2)で表される構造を有するアミンと想定される目的物を得た。なお、収率は、73.5%であった。

[0089] 得られた物質が目的物の上記(4-2)で表される構造を有するアミンか否かは、以下のように確認した。

1H-NMR：核磁気共鳴装置（ブルカー製、「BRUKER NMR 400MHz」）を用いて、1H-NMRを実施した。溶媒としては、CDCl₃（20～40mg/mL）を用いた。図5に、測定された1H-NMR

チャートを示す。図5に示す $^1\text{H-NMR}$ チャートから、上記(4-2)で表されるアミンが生成していることが確認できた。

[0090] (実施例6)

実施例6では、第2の固体吸収材のアミンである上記(4-3)で表される構造を有するアミンを用いた。合成方法は、上記(4-4)で表される構造を有するアミンと同様であり、最初にメチルエチルケトンに代えてメチルイソブチルケトンを用いること以外は、上記実施例4と同様の手順で、上記(4-3)で表される構造を有するアミンと想定される目的物を得た。なお、収率は97.9%であった。

[0091] 得られた物質が目的物の上記(4-3)で表される構造を有するアミンか否かは、以下のように確認した。

$^1\text{H-NMR}$ ：測定溶媒としては、重クロロホルムを用いた。図6に、実施例6の目的物である上記(4-3)で表されるアミンにおける水素の存在位置a～iおよび測定された $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す。 $^1\text{H-NMR}$ チャートには、各ピークがa～iのいずれに該当するか、およびその水素数はいくつかが示されている。図6に示すように、 $^1\text{H-NMR}$ チャートから、上記(4-3)で表されるアミンが生成していることが確認できた。

GCおよびGCMS：GCによって生成物のピークを確認し、GCMSによって生成物の質量分析を行い、上記(4-3)で表されるアミンを確認した。

[0092] (比較例1)

比較例では、多孔質基材に担持させるアミンとしてジエタノールアミン(DEA)を用いた(富士フイルム和光純薬(株)製、沸点： $217^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$)。DEAは、基材に担持させて、二酸化炭素を可逆的に吸収するための液状化学物質であるアミンとして広く使用されている。

[0093] [多孔質基材]

多孔質基材としては、日本国特許第6055134号に記載のシリカゲルを用いた。

[0094] [固体吸収材の製造方法]

まず、上記の多孔質基材を約300mL程度採取し、その質量を測定しておいた。次いで、溶媒として水またはエタノールを用い、上記で合成した実施例1～実施例6の各アミンまたは比較例のDEAの濃度45質量%のアミン溶液を調製し、調製した溶液を瓶の中に入れた。ここに多孔質基材を投入し、すべての多孔質基材を液中に浸漬させつつ、室温で8時間以上放置した。その後、瓶から多孔質基材を取り出し、遠心分離（1100rpm、1分間）を行った。遠心分離後、別の容器に多孔質基材を充填し、乾燥ガス（40℃、15L／分における窒素ガス）を流して、実施例1～実施例6の各アミンまたはDEAを担持した多孔質基材を通気乾燥させた。各アミン等を担持した多孔質基材を乾燥する乾燥槽の出口のガス温度が安定した時点から2時間経過後、乾燥を終了させ、溶媒を完全に除去した。このようにして、各アミンまたはDEAを担持した多孔質基材、すなわち、実施例1～実施例6および比較例における固体吸収材を得た。

[0095] 上記の方法で製造した各実施例および比較例の固体吸収材の二酸化炭素飽和吸収量および水分飽和吸収量は、以下の方法によって測定した。

[0096] [固体吸収材の重量当たりの二酸化炭素飽和吸収量（mol／kg）および水分飽和吸収量（mol／kg）の測定方法]

実施例1～実施例6および比較例における固体吸収材の重量当たりの二酸化炭素飽和吸収量および水分飽和吸収量は、次の方法によって測定した。まず、150mLの容積の円筒容器に、上記方法で製造した固体吸収材を充填した。次いで、円筒容器に40℃の窒素ガスを50L／minで供給することによって、事前に固体吸収材に吸収されていた二酸化炭素または水分（H₂O）を脱離させた。その後、固体吸収材を充填した容器の初期重量を測定した後、二酸化炭素または水分を含む各々所定の組成に調製したガスを50L／minで容器内へ供給した。その後、一定時間毎に容器の重量を測定し、その変化がほとんどなくなった時点において、二酸化炭素の吸収または水分の吸収が飽和に達したと判断した。そして、初期と飽和時の容器の重量変化

から、固体吸収材の重量当たりの二酸化炭素飽和吸収量（ mol/kg ）または固体吸収材の重量当たりの水分飽和吸収量（ mol/kg ）を算出した。なお、二酸化炭素飽和吸収量を測定する際は、二酸化炭素と窒素ガスを混合したガスを用いた。一方、水分飽和吸収量を測定する際は、窒素ガスを水に浸透させることにより湿度を調整したガスを用いた。

[0097] 各実施例および比較例の固体吸収材の重量当たりの二酸化炭素飽和吸収量および水分飽和吸収量の測定結果を、図7および図8のグラフに示す。

[0098] 図7に示されるように、本実施形態における第1または第2の固体吸収材である実施例1～6の固体吸収材は、比較例の固体吸収材と比較して、同等またはそれ以上に二酸化炭素を吸収することができていた。加えて、図8に示すように、実施例1～6の固体吸収材は、比較例の固体吸収材と比較して、顕著な低吸湿性を有していた。すなわち、実施例1～6の固体吸収材は、比較例の固体吸収材と比べて、低吸湿性のため、良好なハンドリングを有し、そのため、効率よく二酸化炭素を脱離することができる。これらの結果から、本実施形態における第1および第2の固体吸収材は、低吸湿性であり、かつ効率よく二酸化炭素を可逆的に吸収することができることが分かった。

[0099] 本出願は、2023年11月28日に出願された日本国特許出願特願2023-200852号を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

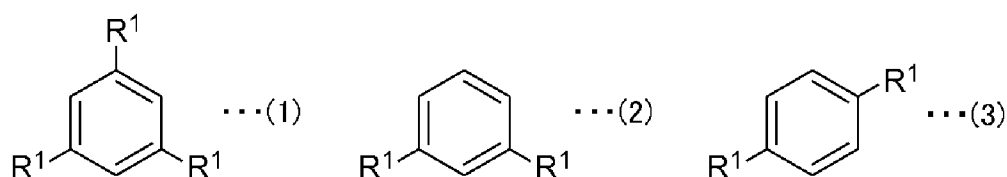
[0100] 今回開示された実施形態および実施例は、全ての点で例示であって制限的なものではないと解されるべきである。本発明の範囲は、前述した説明ではなくて請求の範囲により示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

[請求項1]

酸性ガスを可逆的に吸収する固体吸収材であって、
 多孔質基材と、前記多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを含み、
 前記酸性ガス吸収薬剤は、下記一般式（１）、（２）および（３）のうちのいずれかで表される少なくとも１つのアミンを含む、固体吸収材。

[化1]

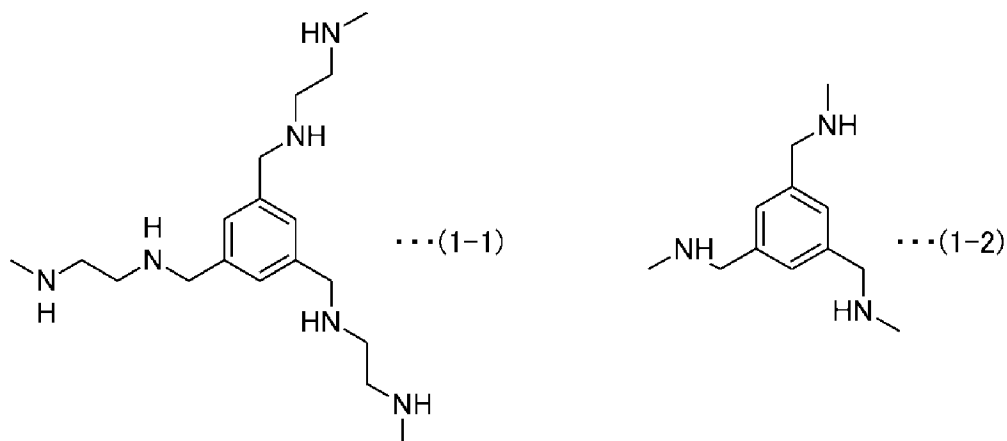


（式（１）、（２）および（３）中、 R^1 は基： $-(\text{CH}_2)_l-\text{NH}-[(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_m-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ で表され、かつ、 R^1 において、 l は１または２を示し、 m および n はそれぞれ独立して０～２の整数を示す。）

[請求項2]

前記アミンは、下記（１－１）、（１－２）、（２－１）および（３－１）のうちのいずれかで表される構造を有する、請求項１に記載の固体吸収材。

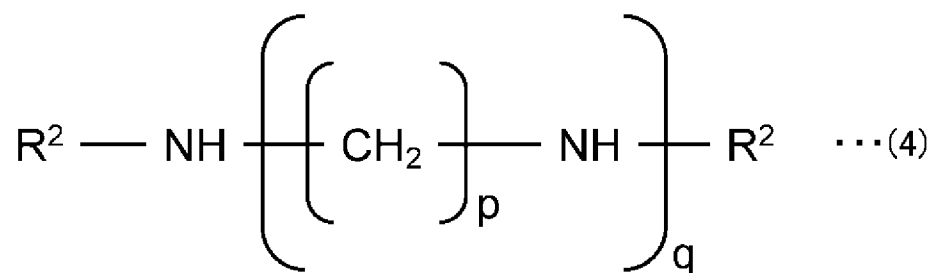
[化2]



[請求項3]

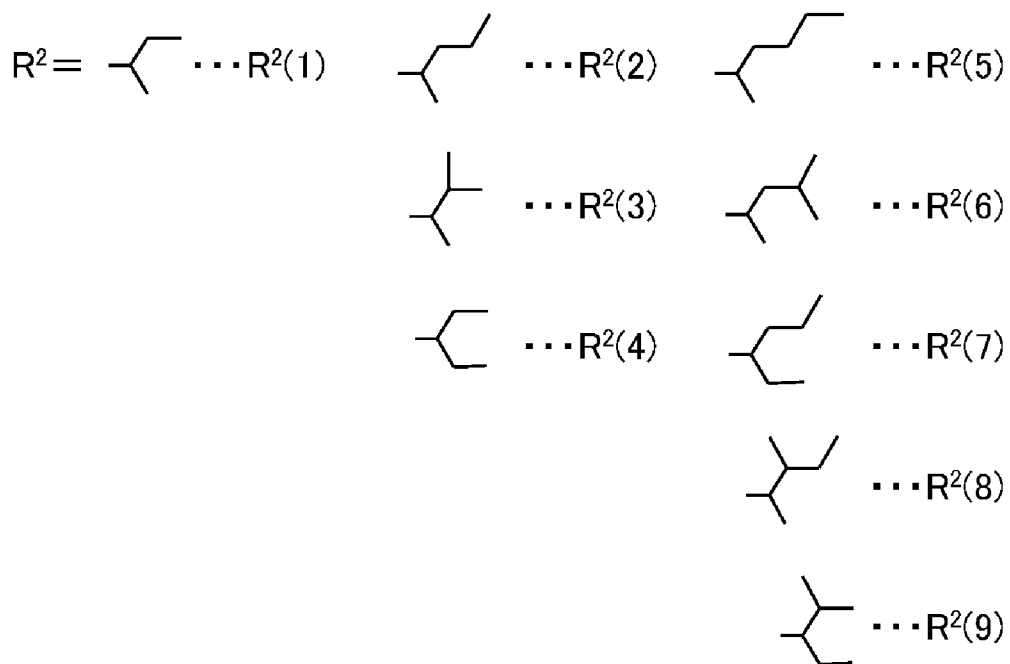
酸性ガスを可逆的に吸収する固体吸収材であって、
 多孔質基材と、前記多孔質基材に担持された酸性ガス吸収薬剤とを
 含み、
 前記酸性ガス吸収薬剤は、下記一般式（４）で表される少なくとも
 １つのアミンを含む、固体吸収材。

[化3]



（式（４）中、２つの R^2 基は同一または異なる構造であってもよく、 p は２または３を示し、 q は２～５の整数を示し、かつ、 R^2 は下記 $R^2(1) \sim R^2(9)$ ：

[化4]

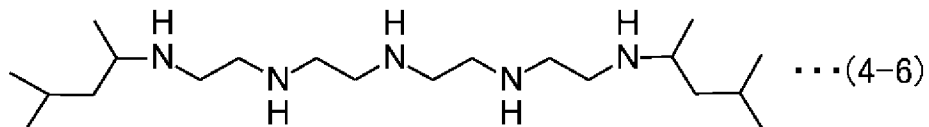
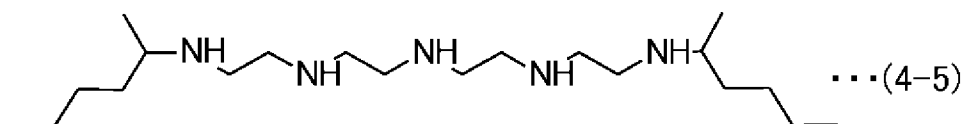
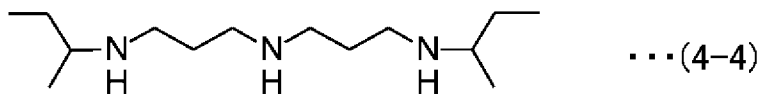
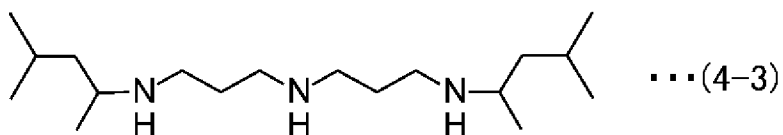
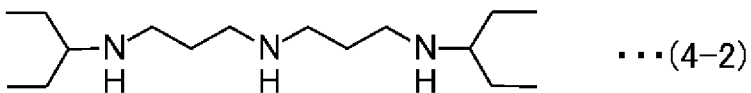
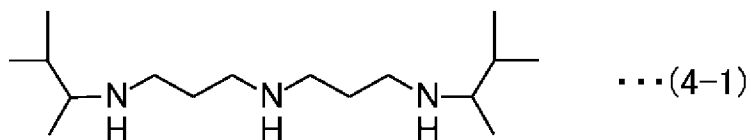


のうちのいずれかで表される基である。)

[請求項4]

前記アミンは、下記（４－１）～（４－６）のうちのいずれかで表される構造を有する、請求項３に記載の固体吸収材。

[化5]

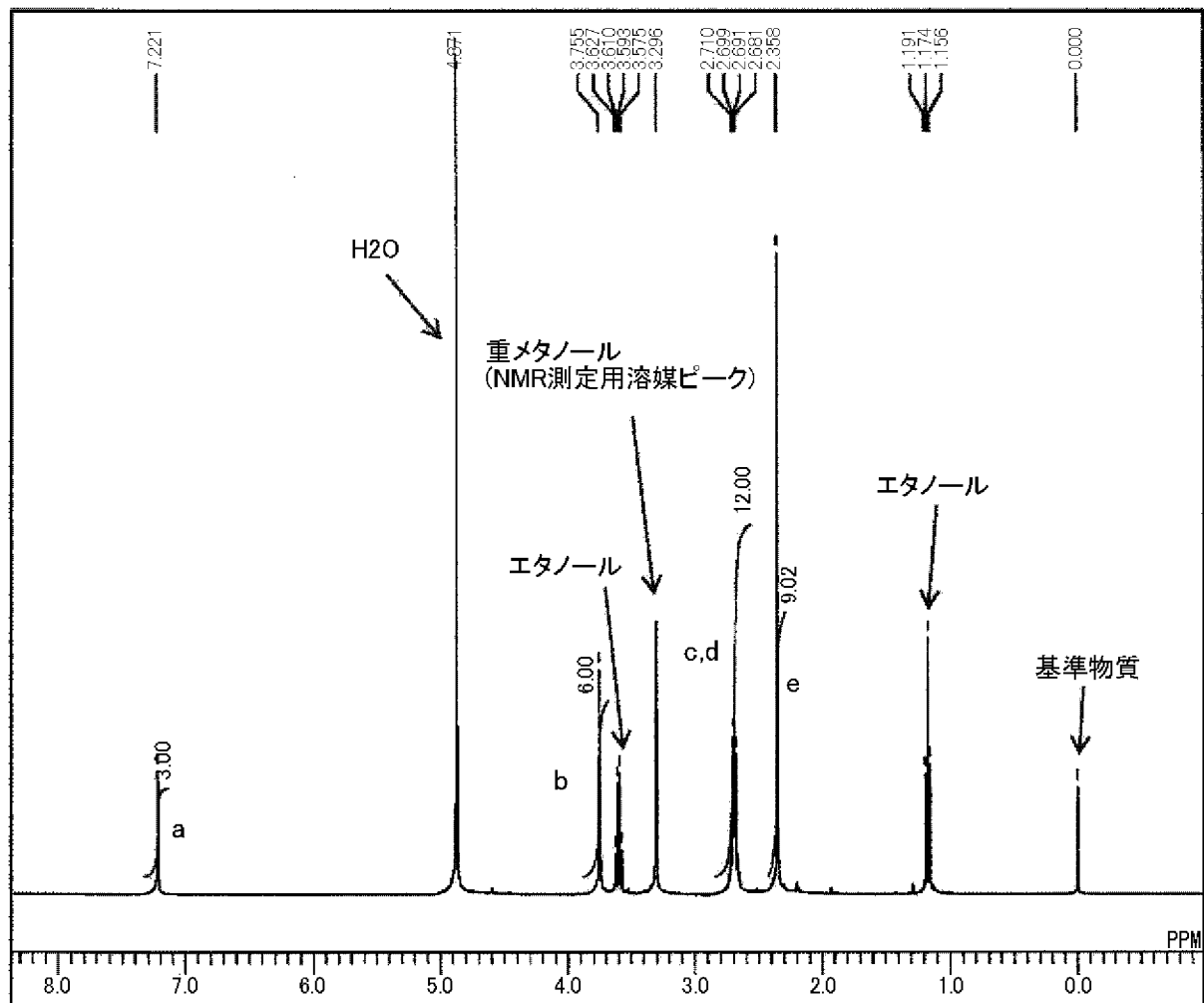
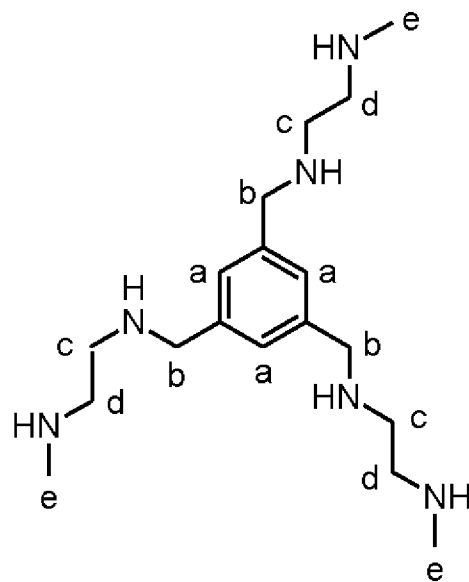


[請求項5]

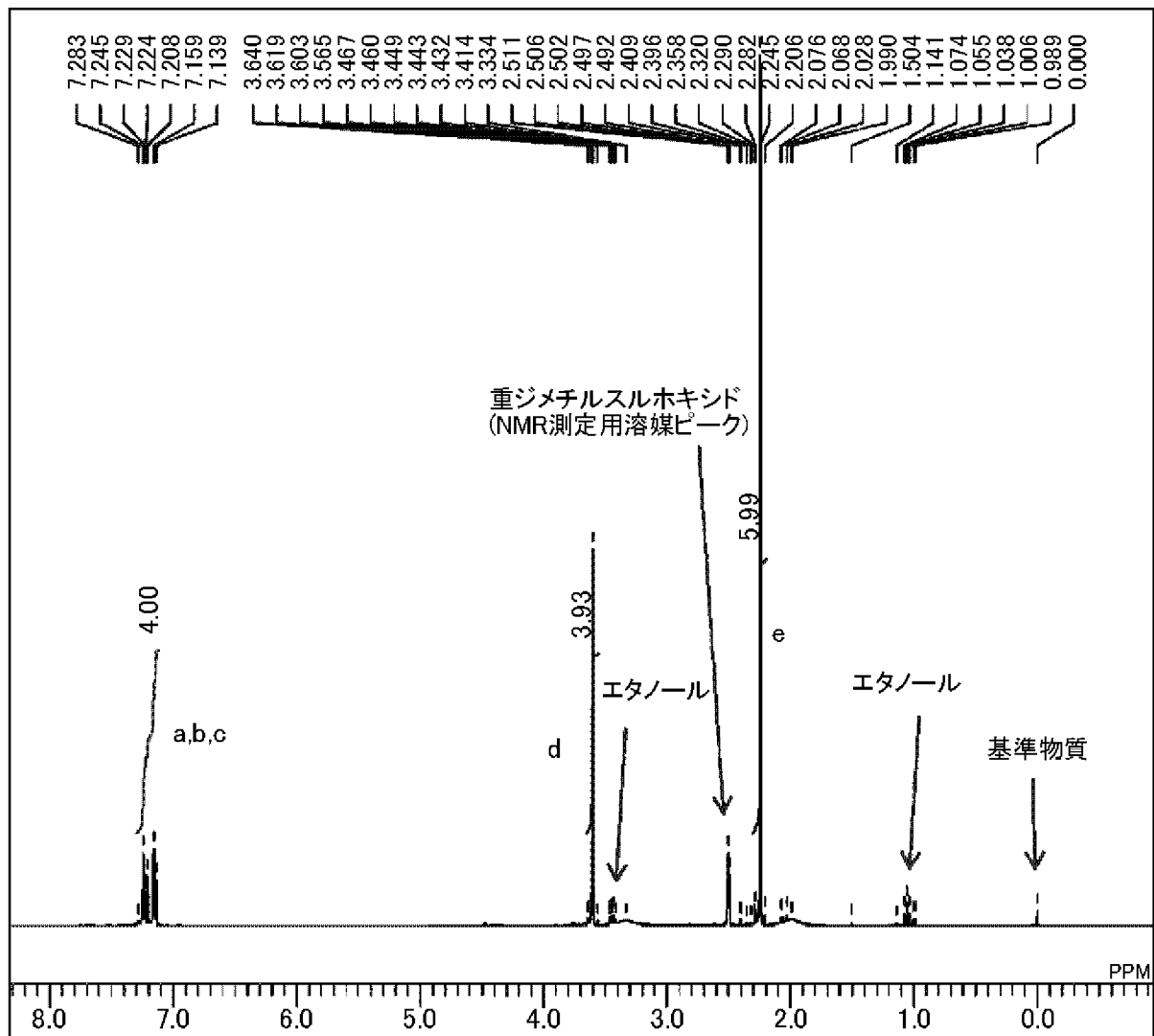
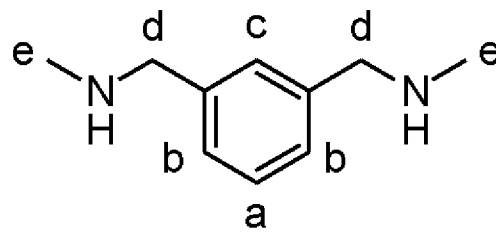
請求項1～4のいずれか1項に記載の固体吸収材に処理対象のガスを接触させて酸性ガスを吸収させる工程と、

酸性ガスを吸収した前記固体吸収材に、蒸気を接触させることによって、前記固体吸収材から酸性ガスを脱離させる工程と、を含む、酸性ガスの吸収および脱離方法。

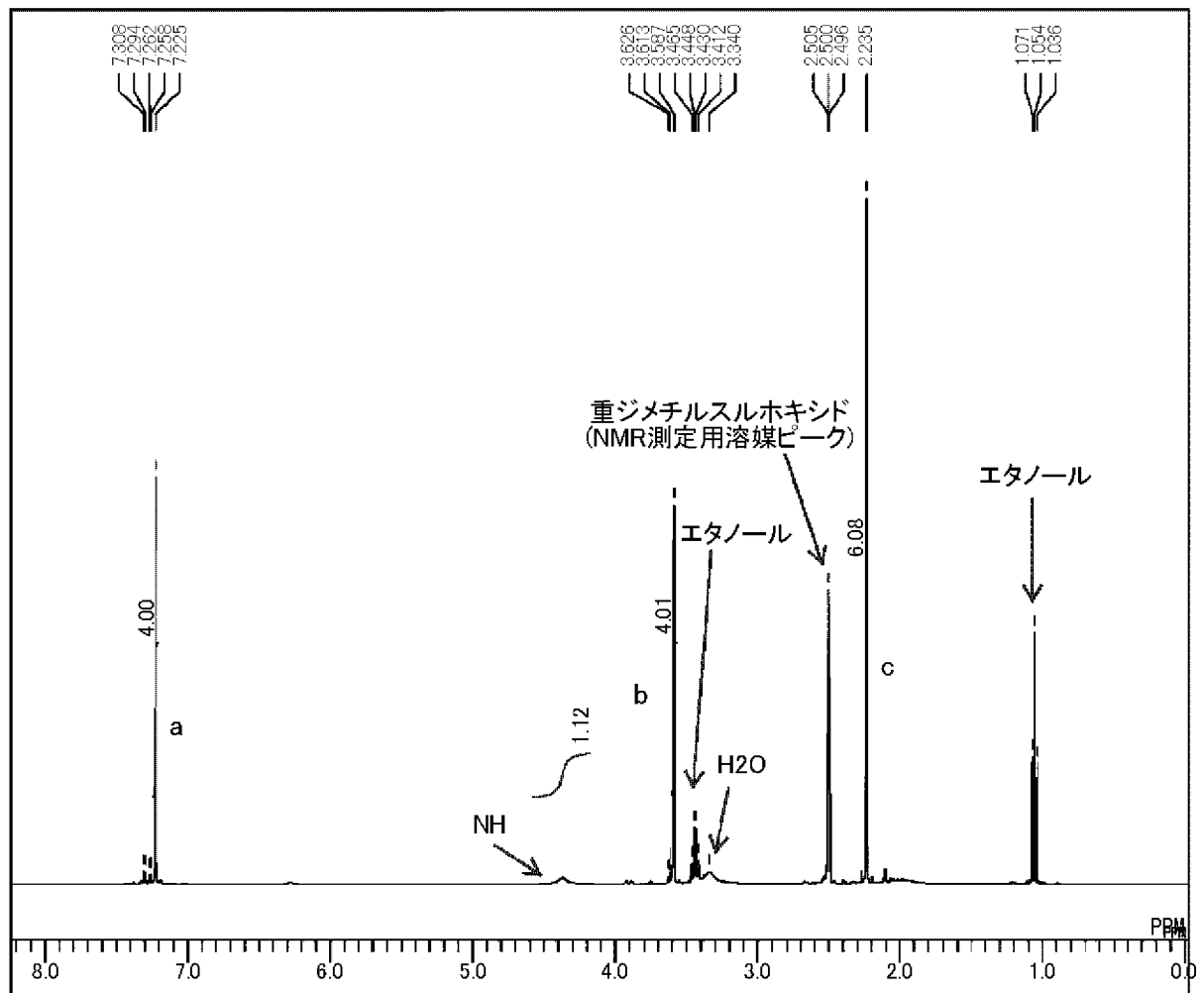
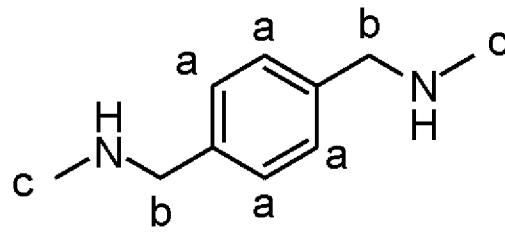
[図1]



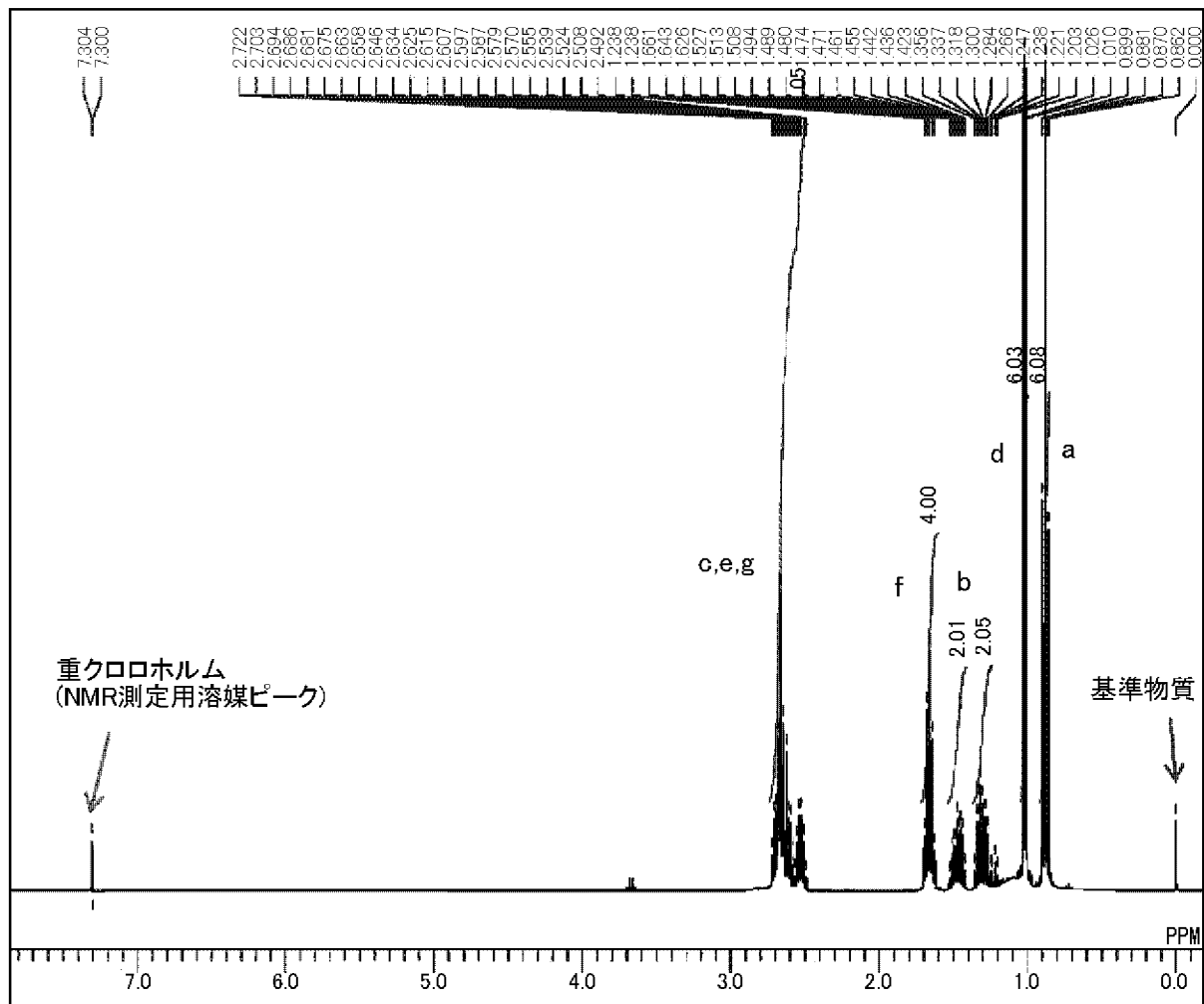
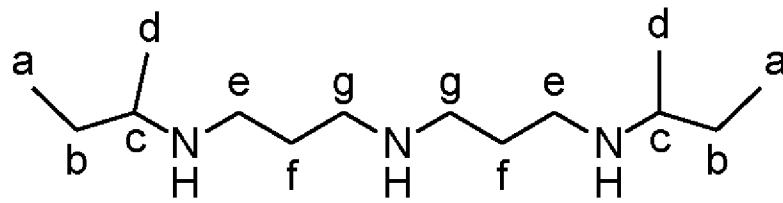
[図2]



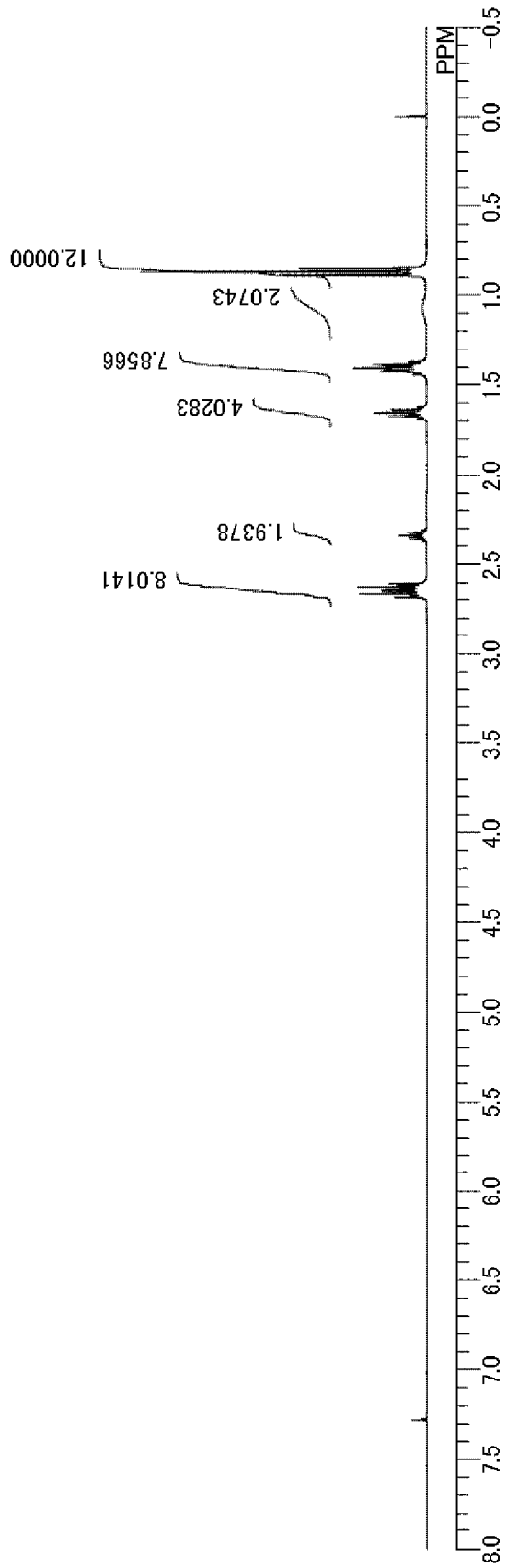
[図3]



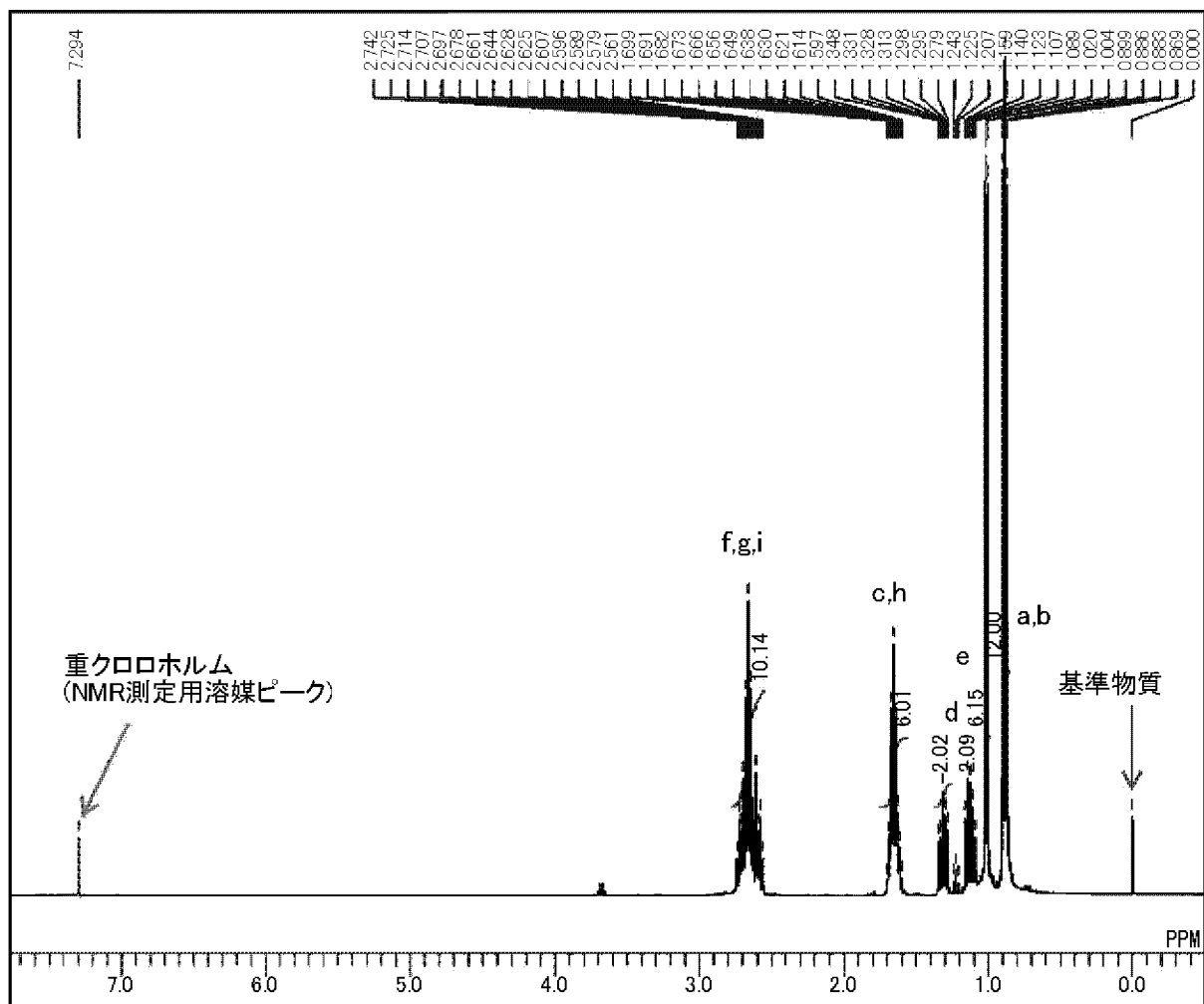
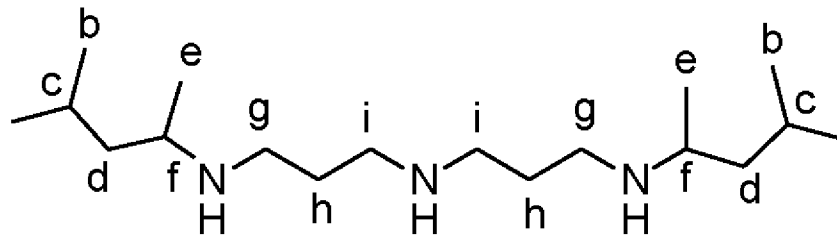
[図4]



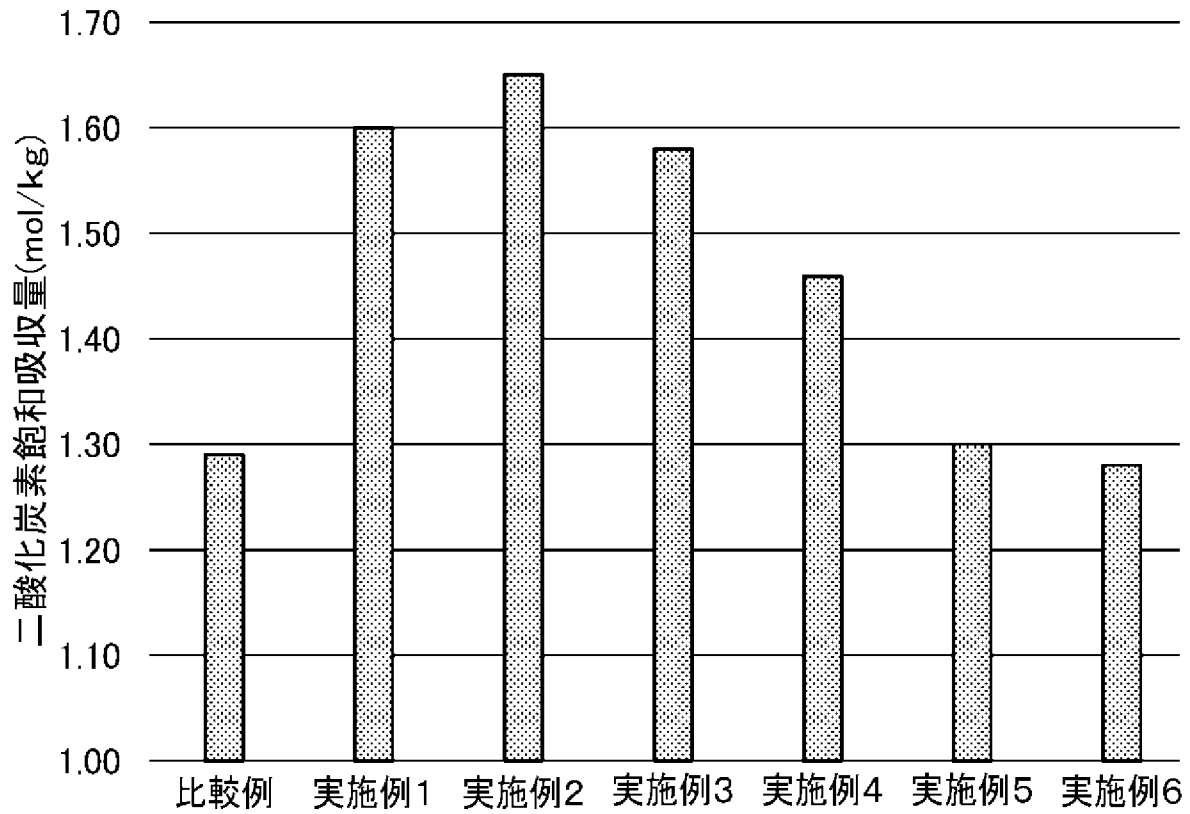
[5]



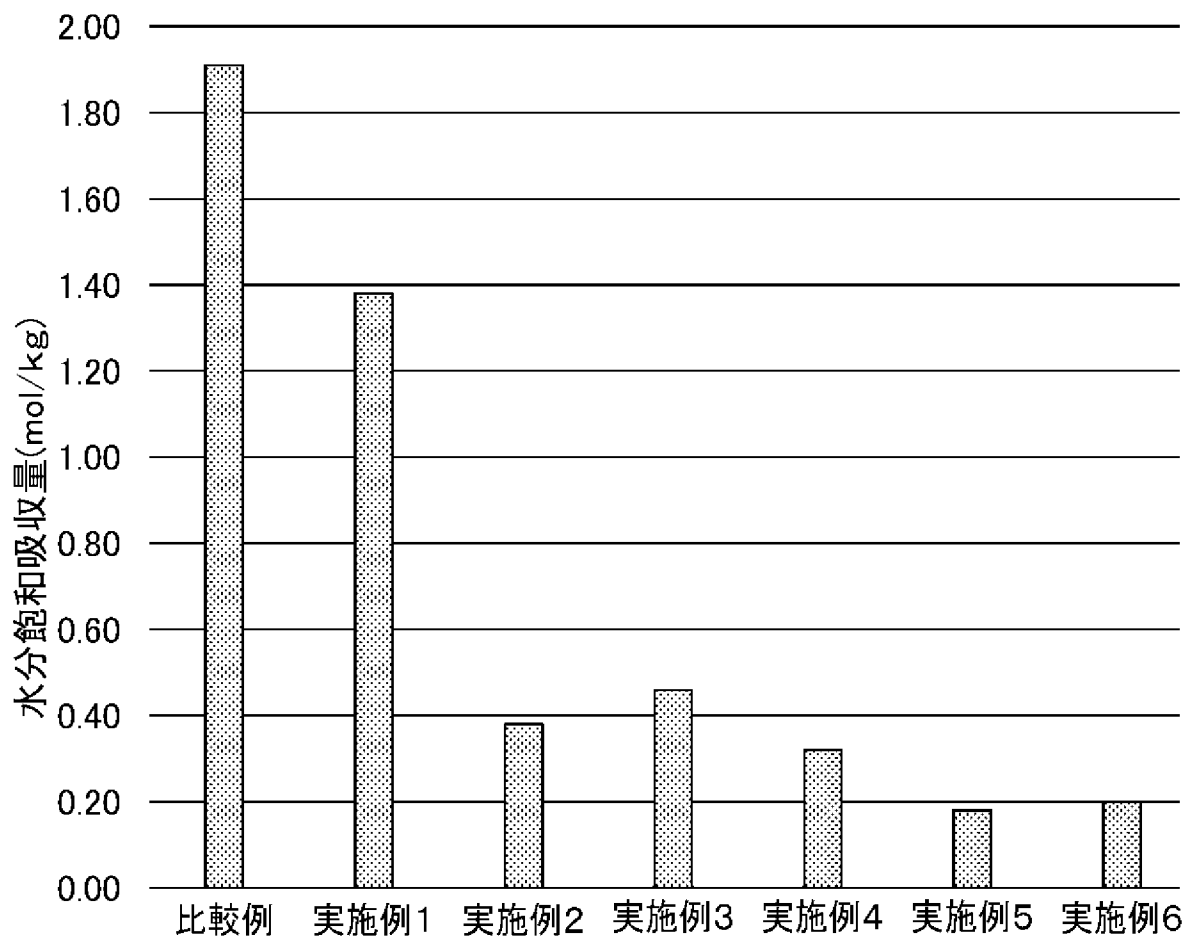
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/040611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J 20/22</i> (2006.01)i; <i>B01D 53/14</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/34</i> (2006.01)i; <i>C01B 32/50</i> (2017.01)i; <i>C07C 211/27</i> (2006.01)i FI: B01J20/22 A; B01J20/34 F; C01B32/50; C07C211/27; B01D53/14 100 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; B01J20/00-20/28; B0120/30-20/34; B01D53/14; C01B32/00-32/991; C07B31/00-61/00; C07B63/00-63/04; C07C1/00-409/44 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/157656 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 22 November 2012 (2012-11-22) paragraphs [0031], [0043]	1-2, 5
A		3-4
A	JP 2018-519146 A (BASF CORP.) 19 July 2018 (2018-07-19) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2023-143289 A (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) 06 October 2023 (2023-10-06) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2015-077537 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 23 April 2015 (2015-04-23) entire text, all drawings	1-5
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 16 January 2025		Date of mailing of the international search report 28 January 2025
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-049431 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 29 March 2022 (2022-03-29) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2023-033072 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 09 March 2023 (2023-03-09) entire text, all drawings	1-5
A	WO 2011/002767 A2 (NALCO COMPANY) 06 January 2011 (2011-01-06) the whole document	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/040611

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2012/157656	A1	22 November 2012	US	2014/0117280	A1	
				paragraphs [0073], [0086]			
JP	2018-519146	A	19 July 2018	US	2018/0050322	A1	
				the whole document			
JP	2023-143289	A	06 October 2023	WO	2023/182173	A1	
				the whole document			
JP	2015-077537	A	23 April 2015	US	2016/0220947	A1	
				the whole document			
JP	2022-049431	A	29 March 2022	(Family: none)			
JP	2023-033072	A	09 March 2023	US	2023/0102938	A1	
				the whole document			
WO	2011/002767	A2	06 January 2011	US	2010/0329953	A1	
				the whole document			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01J 20/22(2006.01)i; B01D 53/14(2006.01)i; B01J 20/34(2006.01)i; C01B 32/50(2017.01)i; C07C 211/27(2006.01)i
FI: B01J20/22 A; B01J20/34 F; C01B32/50; C07C211/27; B01D53/14 100

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））

B01D53/14-53/18; B01J20/00-20/28; B0120/30-20/34; B01D53/14; C01B32/00-32/991; C07B31/00-61/00; C07B63/00-63/04; C07C1/00-409/44

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 1971-2025年
日本国実用新案登録公報 1996-2025年
日本国登録実用新案公報 1994-2025年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2012/157656 A1（三菱瓦斯化学株式会社）22.11.2012（2012-11-22） 段落0031, 0043	1-2, 5
A		3-4
A	JP 2018-519146 A（ビーエーエスエフ コーポレーション）19.07.2018（2018-07-19） 全文、全図	1-5
A	JP 2023-143289 A（公益財団法人地球環境産業技術研究機構）06.10.2023（2023-10-06） 全文、全図	1-5
A	JP 2015-077537 A（三菱重工業株式会社）23.04.2015（2015-04-23） 全文、全図	1-5
A	JP 2022-049431 A（株式会社東芝）29.03.2022（2022-03-29） 全文、全図	1-5

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
16.01.2025

国際調査報告の発送日
28.01.2025

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

太田 一平 4Q 3841

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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
A	JP 2023-033072 A (株式会社東芝) 09.03.2023 (2023 - 03 - 09) 全文、全図	1-5
A	WO 2011/002767 A2 (NALCO COMPANY) 06.01.2011 (2011 - 01 - 06) the whole document	1-5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/040611

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2012/157656	A1	22.11.2012	US	2014/0117280	A1	
				paragraph 0073,0086			
JP	2018-519146	A	19.07.2018	US	2018/0050322	A1	
				the whole document			
JP	2023-143289	A	06.10.2023	WO	2023/182173	A1	
				the whole document			
JP	2015-077537	A	23.04.2015	US	2016/0220947	A1	
				the whole document			
JP	2022-049431	A	29.03.2022	(ファミリーなし)			
JP	2023-033072	A	09.03.2023	US	2023/0102938	A1	
				the whole document			
WO	2011/002767	A2	06.01.2011	US	2010/0329953	A1	
				the whole document			