

(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
2017年7月27日(27.07.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/126149 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 53/04 (2006.01) B01J 20/06 (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01) B01J 20/34 (2006.01)
B01D 53/56 (2006.01) C01B 31/20 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) F01K 17/04 (2006.01)
B01D 53/82 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074629

(22) 国際出願日: 2016年8月24日(24.08.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-009558 2016年1月21日(21.01.2016) JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉川 晃平(YOSHIKAWA Kohei); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 金枝 雅人

(KANEEDA Masato); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 中村 英博(NAKAMURA Hidehiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 青島 真裕(AOSHIMA Masahiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 嶋崎 俊勝(SHIMAZAKI Toshikatsu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

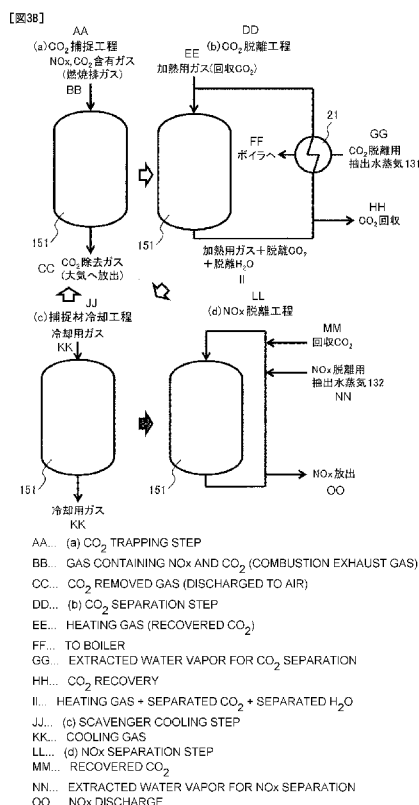
(74) 代理人: ポーレル特許業務法人(POLAIRE I.P.C.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町二丁目13番11号 Tokyo (JP).

(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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: CARBON DIOXIDE SEPARATION/RECOVERY DEVICE, COMBUSTION SYSTEM USING SAME, THERMAL POWER GENERATION SYSTEM USING SAME, AND METHOD FOR SEPARATING AND RECOVERING CARBON DIOXIDE

(54) 発明の名称: 二酸化炭素分離回収装置、これを用いた燃焼システム及び火力発電システム並びに二酸化炭素の分離回収方法



(57) Abstract: This carbon dioxide separation/recovery device for separating and recovering carbon dioxide from a gas to be processed, which contains nitrogen oxides and carbon dioxide, with use of a carbon dioxide scavenger is provided with a carbon dioxide trapping unit that comprises a carbon dioxide scavenger. The carbon dioxide trapping unit comprises: a gas inlet for introducing the gas to be processed; a heating unit for heating a scavenger heating gas to a predetermined temperature, said scavenger heating gas being used when carbon dioxide trapped by the carbon dioxide scavenger is separated therefrom; a cooling gas feed port for introducing a scavenger cooling gas that is used when the carbon dioxide scavenger is cooled; and a moisture mixing part for adding moisture to a nitrogen oxide separation gas that is used when nitrogen oxides are separated from the carbon dioxide scavenger. Consequently, NOx accumulated in the carbon dioxide scavenger is separated, thereby suppressing decrease in the performance of the carbon dioxide scavenger and reducing the running cost.

(57) 要約: 窒素酸化物及び二酸化炭素を含有する処理対象ガスから二酸化炭素捕捉材を用いて二酸化炭素を分離回収するための二酸化炭素分離回収装置であって、二酸化炭素捕捉材を有する二酸化炭素捕捉ユニットを備え、二酸化炭素捕捉ユニットは、処理対象ガスを導入するガス流入口と、二酸化炭素捕捉材に捕捉された二酸化炭素を脱離する際に用いる捕捉材加熱用ガスを所定の温度にする加熱ユニットと、二酸化炭素捕捉材を冷却する際に用いる捕捉材冷却用ガスを導入する冷却用ガス導入口と、二酸化炭素捕捉材から窒素酸化物を脱離する際に用いる窒素酸化物脱離用ガスに水分を添加する水分混合部と、を含む。これにより、二酸化炭素捕捉材に蓄積されたNOxを脱離し、二酸化炭素捕捉材の性能の低下を抑制し、ランニングコストの低減することができる。

WO 2017/126149 A1



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

二酸化炭素分離回収装置、これを用いた燃焼システム及び火力発電システム並びに二酸化炭素の分離回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素分離回収装置、これを用いた燃焼システム及び火力発電システム並びに二酸化炭素の分離回収方法に関する。

背景技術

[0002] 温室効果ガスの排出による地球温暖化が世界的な問題となっている。温室効果ガスには、二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4)、フロン類 (CFCs) 等がある。これらの中で影響が最も大きいものは CO_2 であり、火力発電所や製鉄所などからの CO_2 分離除去システムの構築が緊急の課題となっている。

[0003] また、 CO_2 は、人体にも影響を与える。例えば、 CO_2 を高濃度に含むガスを吸引した場合には健康被害を引き起こすため、室内など、密閉された空間においては CO_2 濃度の管理が必要である。特に、宇宙ステーションなど、外気と室内空気との換気が困難な環境においては、 CO_2 を除去する装置が必要である。他にも、食品や化学製品の製造時において CO_2 が悪影響を与える可能性があることから、 CO_2 を除去するシステムが求められている。

[0004] 上記課題の解決策としては、化学吸収法、物理吸収法、膜分離法、吸着分離法、深冷分離法などがある。その中に、固体の CO_2 捕捉材を用いた CO_2 分離回収法が挙げられる。 CO_2 捕捉材を用いた CO_2 除去システムでは、 CO_2 捕捉材を充填した捕捉材容器に CO_2 含有ガスを導入し、 CO_2 捕捉材とガスを大気圧、もしくは加圧させて接触させることで CO_2 を捕捉除去する。その後、捕捉材を加熱、もしくは捕捉材容器内を減圧することで捕捉した CO_2 を脱離させ、除去する。 CO_2 を脱離させた CO_2 捕捉材は冷却、もしくは減圧した後に再度 CO_2 含有ガスを流通させて CO_2 の捕捉除去に使用される。

- [0005] 火力発電所などからの燃焼排ガスには窒素酸化物（ NO_x ）及び硫黄酸化物（ SO_x ）が含まれており、これらガスが捕捉材に吸着もしくは吸収されることで捕捉材性能が劣化する場合がある。ガス中の NO_x 及び SO_x の影響を低減するための方法としては反応容器の上流側で NO_x 及び SO_x を除去する装置を設置することが一般的である。
- [0006] 特許文献1には、 CO_2 を分離回収する装置として、 NO_x などの不純物を除去した後にゼオライト膜を用いて CO_2 の膜分離をし、さらに、アミン吸収法または圧カスイング吸着法（PSA）により CO_2 を分離回収する装置が記載されている。
- [0007] 特許文献2には、ボイラ排ガスに脱硝、集塵及び脱硫の各処理を施し、その後、二酸化炭素捕捉材を充填した二酸化炭素の捕捉をする装置が記載されている。この装置には、二酸化炭素の捕捉をする捕捉塔の上流及び下流に流路切り替え弁を設置してあり、これにより、捕捉した二酸化炭素を水蒸気により脱離することができるようになっている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2012-236134号公報
特許文献2：特開2013-059703号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 特許文献1に記載の装置には、 CO_2 分離材であるゼオライト膜の上流側において NO_x などの分離材劣化成分を除去する構成は記載されているが、分離材に NO_x が流通し、分離材性能が劣化した場合に分離性能を回復する手段については記載されていない。
- [0010] 特許文献2に記載の装置には、前段に脱硝装置を設置することは記載されているが、二酸化炭素捕捉材に蓄積された NO_x を脱離する操作については記載されていない。

[0011] 本発明者は、比較的低温で CO_2 分離材中の NO_x を脱離させる条件を見出すことで、材の劣化抑制とランニングコストの低減が可能と考えた。

[0012] 本発明は、二酸化炭素捕捉材に蓄積された NO_x を脱離し、二酸化炭素捕捉材の性能の低下を抑制し、ランニングコストを低減することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の二酸化炭素分離回収装置は、窒素酸化物及び二酸化炭素を含有する処理対象ガスから二酸化炭素捕捉材を用いて二酸化炭素を分離回収するための装置であって、二酸化炭素捕捉材を有する二酸化炭素捕捉ユニットを備え、二酸化炭素捕捉ユニットは、処理対象ガスを導入するガス流入口と、二酸化炭素捕捉材に捕捉された二酸化炭素を脱離する際に用いる捕捉材加熱用ガスを所定の温度にする加熱ユニットと、二酸化炭素捕捉材を冷却する際に用いる捕捉材冷却用ガスを導入する冷却用ガス導入口と、二酸化炭素捕捉材から窒素酸化物を脱離する際に用いる窒素酸化物脱離用ガスに水分を添加する水分混合部と、を含む。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、二酸化炭素捕捉材に蓄積された NO_x を脱離し、二酸化炭素捕捉材の性能の低下を抑制し、ランニングコストの低減することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] H_2O 及び CO_2 の流通有無による NO_x 捕捉特性の違いを示すグラフである。

[図2] H_2O 及び CO_2 を同時に流通させることで NO_x が脱離することを示すグラフである。

[図3A]火力発電所のボイラの燃焼排ガスから CO_2 を分離回収する装置の配置を示す概略構成図である。

[図3B]本発明の CO_2 分離回収装置における操作手順を示すフロー図である。

[図4] CO_2 脱離工程における NO_x 脱離を抑制するための構成を示す概略図

である。

[図5A]図4の気熱交換器を通過した低質熱媒を、高濃度 H_2O 発生装置の伝熱管に送る構成を示す概略図である。

[図5B]高濃度 H_2O 発生装置を示す概略構成図である。

[図5C]高濃度 H_2O 発生装置にて発生させた加湿燃焼排ガスを NO_x 脱離に用いる例を示す概略構成図である。

[図6]捕捉材の一種であるセリア (CaO_2) の表面における現象を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明は、火力発電所などからの排ガスに含まれる CO_2 を、吸着材を用いて分離回収する技術に関し、特に、 NO_x による吸着材被毒の影響を低減するための技術に関する。

[0017] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明の範囲は下記に挙げる例に限定されるものではない。

[0018] 本発明者は、二酸化炭素捕捉材 (CO_2 捕捉材) 中に含まれる NO_x を脱離させ、該捕捉材性能を回復するための手段を鋭意検討した結果、 Ca 酸化物を含む CO_2 捕捉材に H_2O 及び CO_2 を同時に流通させた場合に、 NO_x の脱離が促進されることを見出した。本現象の原因は、 H_2O 及び CO_2 の流通により酸化物表面に炭酸水素塩を形成するが、この炭酸水素塩と NO_x は、酸化物の表面の結合点 (吸着点) が共通であり、炭酸水素塩の形成によって NO_x と酸化物の結合を弱め、 NO_x の脱離を促進するためと考えている。

[0019] この現象を利用して、 NO_x 及び CO_2 を含有するガスから固体の CO_2 捕捉材を用いて CO_2 を分離回収するための装置であって、 CO_2 捕捉材を充填した捕捉容器と、該捕捉容器に CO_2 含有ガスを流通させる装置と、該捕捉容器に高濃度の H_2O ガスを流通させる装置と、該捕捉容器に高濃度の CO_2 を流通させる装置と、該捕捉容器から CO_2 を除去したガスを排出させる装置と、該捕捉容器から CO_2 を排出させる装置と、該捕捉容器から NO_x を含むガスを排出させる装置と、を含む CO_2 分離回収装置を用いることにより、捕捉

材中に含まれる NO_x を脱離できると考えられる。

[0020] CO_2 及び H_2O を捕捉するために使用する捕捉材は、どのような物質でも良い。例として、金属酸化物、複合酸化物、水酸化物が挙げられる。前記 CO_2 捕捉材としては、単一の種類のものを用いてもよいし、複数の種類を組み合わせてもよい。また、一方を担体として用い、もう一方を含浸などの方法を用いて担持してもよい。

[0021] 金属酸化物としては、多孔質の金属酸化物が好ましく、更に好ましくは、Ce、Ce以外の稀土類金属、及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属を含む酸化物もしくは複合酸化物を用いることである。捕捉材として特に望ましい金属酸化物は、セリア（セリウム酸化物： CeO_2 ）を骨格とし、Ce以外の稀土類金属及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属が混入したもの、又はCe原子の一部が当該金属に置換されたものである。このような捕捉材は、複数種類の金属酸化物の結晶が混在する構造を有するものであってもよい。

[0022] 前記組み合わせの酸化物を用いた場合には、 H_2O を接触させた後も CO_2 吸着が可能であり、かつ、 CO_2 脱離温度を低温化することが可能である。これは、上記酸化物においては、酸化物表面が H_2O と反応することでヒドロキシル基（ $-\text{OH}$ ）が形成され、本官能基と CO_2 の反応により表面に炭酸水素塩（ $-\text{CO}_3\text{H}$ ）の形状で CO_2 を吸着できるためと考えている。

[0023] 図6は、望ましい捕捉材の一種であるセリア（ CeO_2 ）の表面における現象を模式的に示したものである。

[0024] 本図においては、 CeO_2 の表面に吸着している NO_x （図中左側）が、 CO_2 及び H_2O のアタックを受け、 NO_x が脱離し、 CO_2 及び H_2O が CO_3H となって吸着する（図中右側）。

[0025] 本捕捉材を合成する方法としては、含浸法、混練法、共沈法、ゾルゲル法などの調製方法が挙げられる。例えば、Ceの硝酸塩を含んだ溶液に、アンモニア水、水酸化Na、水酸化Caなどの塩基性の化合物を加えることで、pHを7～10に調整し、沈殿させて得てもよい。沈殿により酸化物が形成

される場合には、そのまま用いてもよいし、焼成により更に酸化させてもよい。

[0026] 金属酸化物及び金属の複合酸化物として、他にもシリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、ゼオライトなどを用いてもよい。また、比表面積向上や耐熱性向上、使用金属量の低減などのために、シリカ、アルミナ又はゼオライトに、Ce、稀土類金属、及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属を含む酸化物もしくは混合酸化物などを担持してもよい。

[0027] 前記 CO_2 分離回収装置を用いた CO_2 の回収は、例えば、次の手順を用いれば良い。

[0028] CO_2 回収の工程は、 CO_2 吸着工程、 CO_2 脱離工程及び捕捉材冷却工程の3工程を1サイクルとして繰り返す。

[0029] CO_2 吸着工程においては、 NO_x 及び CO_2 を含有するガスを捕捉材容器に流通させてガス中の CO_2 を捕捉する。そして、 CO_2 を除去したガスは、該捕捉材容器から排出される。 CO_2 脱離工程においては、捕捉材を、加熱手段を用いて加熱し、吸着時との温度差により脱離した CO_2 を捕捉材容器から排出する。捕捉材冷却工程においては、冷却手段を用いて捕捉材を冷却し、その後再度 CO_2 吸着工程を開始する。

[0030] さらに、 NO_x 捕捉による CO_2 捕捉材の CO_2 捕捉性能の低下に応じて、 NO_x 脱離工程を行う。 NO_x 脱離工程においては、高濃度の H_2O 及び高濃度の CO_2 を捕捉材容器に流通させ、脱離した NO_x を捕捉材容器から排出する。

[0031] 前記 CO_2 捕捉工程においては、 CO_2 捕捉を促進するために捕捉材温度は低温であることが好ましい。好ましくは 100°C 以下、より好ましくは 50°C 以下である。

[0032] 前記加熱手段としては、伝熱を用いた加熱手段、ガス・捕捉材間の熱伝達を用いた加熱手段、電気抵抗によるヒータ、誘電加熱、誘導加熱などの電磁的手段を用いた加熱手段が挙げられる。

[0033] 伝熱を用いた加熱手段としては、例えば捕捉材容器の内部に伝熱管を設置

する、捕捉材容器の壁面を伝熱面として利用するなどの手段が挙げられる。伝熱管や伝熱面に利用する熱媒はガス、液体、もしくはその両方が挙げられる。熱媒の例としては、火力発電所のボイラからの高温燃焼排ガスや、蒸気タービンからの抽出水蒸気、プラントの高温排ガスが挙げられる。

[0034] ガス・捕捉材間の熱伝達を用いる加熱手段としては、例えば捕捉材容器に高温の加熱ガスを流通させるなどの手段が挙げられる。流通するガスとしては、例えば前記熱媒の例として示した火力発電所のボイラからの高温燃焼排ガスや、蒸気タービンからの抽出水蒸気、プラントの高温排ガスが挙げられる。

[0035] 前記加熱工程においては CO_2 脱離の促進のため、捕捉材温度は好ましくは 100°C 以上、より好ましくは 150°C 以上であることが好ましい。

[0036] 前記冷却手段としては、伝熱を用いた冷却手段、ガス・捕捉材間の熱伝達を用いた冷却手段が挙げられる。

[0037] 伝熱を用いた冷却手段としては、例えば捕捉材容器の内部に伝熱管を設置する、捕捉材容器の壁面を伝熱面として利用するなどの手段が挙げられる。これらの伝熱機器は、流通させる熱媒もしくは冷媒を変えることで、加熱手段として共用しても良い。流通する冷媒としては、例えば大気、河川や海洋からの冷却水などが挙げられる。

[0038] ガス・捕捉材間の熱伝達を用いる冷却手段としては、例えば捕捉材容器に低温の冷却ガスを流通させるなどの手段が挙げられる。冷却ガスとしては、例えば大気、吸着工程において排出された CO_2 除去ガスなどが挙げられる。

[0039] NO_x 脱離工程において流通させる高濃度 H_2O および高濃度 CO_2 含有ガスとしては、例えばプラント排ガスや蒸気タービンからの抽出水蒸気、及びその混合ガスなどが挙げられる。 NO_x 脱離における H_2O 分圧は1気圧以下でも可能であることから、高圧・高温の H_2O は必ずしも必要ではない。

[0040] 前記高濃度 H_2O を精製するために、高濃度の CO_2 を含むガスを加熱した水に流通し、 H_2O 濃度を高めてもよい。 H_2O 分圧は、1気圧以下でよい。したがって、前記水の温度は 100°C 以下でもよい。一方、 CO_2 脱離に使用

する加熱ガスは100℃以上が必要であるため、加熱ガスの温度を高めるために使用し、温度が低下した熱媒を用いて前記水の加熱を行ってもよい。

[0041] CO₂を脱離させる加熱工程において、H₂O及びCO₂を同時に流通させた場合には、吸着工程において吸着したNO_xが脱離して回収CO₂に混入する可能性がある。本作用を抑えるためには、加熱ガス中のH₂O濃度を低減することが有効と考えられる。この方法としては、例えば加熱ガスを除湿材に流通させてH₂O濃度を低減する、凝縮器など冷却機に流通させてH₂Oを凝縮させて低減する、などの方法が挙げられる。

[0042] 前記凝縮器でのガス冷却によるガス加熱負荷増加に対しては、熱交換器を設置し、凝縮器の上流側と下流側のガス間で熱交換してもよい。

[0043] 脱離工程において発生するH₂Oは吸着工程もしくは冷却工程において捕捉したH₂Oと考えられる。従って、これらの工程において予めH₂O濃度を低減させてもよい。

[0044] 前記NO_x脱離工程の必要有無の判断には、前記CO₂捕捉材の性能がNO_x流通によって劣化したか否かを調べる必要がある。CO₂捕捉材性能劣化の判断方法には、出口CO₂ガス濃度の向上を測定する、CO₂含有ガス流通時のCO₂捕捉による発熱を測定する、などの方法が挙げられる。この場合、捕捉容器又は配管等にCO₂ガス濃度センサ、温度センサ等を付設する。

[0045] 前記CO₂捕捉材の性能劣化については、NO_x以外にSO_xも捕捉材の性能を劣化させる原因となる。NO_x及びSO_xによる劣化を判断するために、捕捉容器出口にNO_x及びSO_xの濃度を測定するための機器（NO_xガス濃度センサ、SO_xガス濃度センサ）を導入してもよい。また、NO_x及びSO_xの吸着・脱離の機構を利用してもよい。CO₂捕捉材に捕捉されたNO_xはH₂O及びCO₂を含むガスの流通により脱離するが、SO_xは本条件において脱離しない。したがって、NO_x脱離工程の実施後にCO₂捕捉材性能が回復しない場合にはSO_x捕捉による劣化とみなすことができる。

[0046] また、CO₂捕捉工程においてSO_xが流通した場合には、SO_xは脱離しないため、SO_xによる劣化は捕捉容器における上流側のCO₂捕捉材におい

て劣化度合いが高い。一方、 NO_x 、 H_2O 及び CO_2 が流通する場合には、 NO_x は捕捉・脱離を繰り返すため、 NO_x による劣化は、 SO_x による劣化と比べ、捕捉容器内の CO_2 捕捉材に均一に発生しやすい。したがって、捕捉容器内の CO_2 捕捉材の CO_2 捕捉時の温度上昇の低下は、 SO_x による劣化の場合は上流側において顕著であり、 NO_x による劣化の場合は上流及び下流ともに発生すると考えられる。本現象を評価するために、捕捉容器内に可動または不可動な温度計測機器（温度センサ）を複数設置し、前記 CO_2 捕捉材の温度を測定して劣化を評価してもよい。

[0047] CO_2 吸着分離の方法としては、吸着材を固定して使用する固定床方式と、吸着材を循環させて使用する流動床などの方式が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。

[0048] 以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例 1

[0049] (NO_x 吸着試験)

NO_x とともに H_2O 及び CO_2 のいずれか又は両方を含む場合における NO_x の吸着特性について以下の方法により評価した。 CO_2 捕捉材として、第一稀元素製の高比表面積 CeO_2 を用いた。

[0050] CO_2 捕捉材は、直径40mmの金型を使用して、プレス機により200kgfでペレット化し、破碎したのち篩を用いて0.5～1.0mmの粒状に整粒した。その後、メスシリンダーを用いて20.0mlを測り、ステンレス製反応管中に固定した。2.0L／分で N_2 ガスを流通させながら、電気炉を用いて200℃に昇温して1時間保持することにより、不純物及び捕捉材に吸着したガスを除去した。その後、 CO_2 捕捉材温度を50℃に冷却し、電気炉で試料温度を50℃に保ちながら、流通するガス組成の異なる4つの条件において出口 NO_x 濃度を測定した。

[0051] 表1は、各条件におけるガス組成及び2000秒後の出口 NO_x 濃度を示したものである。

[0052] 条件(1)は、一酸化窒素(NO)に H_2O 及び CO_2 のいずれも加えない

場合である。

[0053] 条件（２）は、一酸化窒素（NO）にH₂Oを加えた場合である。

[0054] 条件（３）は、一酸化窒素（NO）にCO₂を加えた場合である。

[0055] 条件（４）は、一酸化窒素（NO）にH₂O及びCO₂の両方に加えた場合である。

[0056] [表1]

表1 各条件におけるガス組成

条件	概要	ガス組成					2000 秒後 出口 NO _x 濃度 (ppm)
		N ₂ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	NO (ppm)	
(1)	NO 流通	95	0	5	0	150	0
(2)	NO+H ₂ O 流通	83	0	5	12	150	1
(3)	NO _x +CO ₂ 流通	83	12	5	0	150	5
(4)	NO _x +H ₂ O+CO ₂ 流通	71	12	5	12	150	90

[0057] 図1は、各条件における出口NO_x濃度の経時変化を示したものである。

[0058] 本図から、条件（１）～（３）の場合、出口NO_x濃度が低いのに対し、条件（４）の場合には、出口NO_x濃度が非常に高くなっていることがわかる。

[0059] 表1に示すとおり、本実験においてガス流通後2000秒後のNO_x濃度を比較した場合、H₂O及びCO₂を同時に流通させた場合に出口NO_x濃度が大幅に増加している。

[0060] この結果より、H₂O及びCO₂の両方に加えた場合に、CO₂捕捉材におけるNO_xの吸着もしくは吸収を抑制する効果があることが分かった。

[0061] （NO_x脱離試験）

表1の条件（４）のガスを5000秒流通させた後、試料温度を50℃に保った状態で、NOを含まないがH₂O及びCO₂を含むガスを流通させてNO_xの脱離の有無を調べた。

[0062] 表2は、ここで用いたNOを含まないがH₂O及びCO₂を含むガスの組成を示したものである。

[0063]

[表2]

表 2 NO_x 脱離試験ガス組成

概要	ガス組成				
	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	NO (ppm)
NO _x 脱離試験	71	12	5	12	0

[0064] 図 2 は、NO を含まない H₂O 及び CO₂ を含むガスを流通させた場合における出口 NO_x 濃度の経時変化を示したものである。

[0065] 本図に示すように、NO を含まないが H₂O 及び CO₂ を含むガスの流通開始後 1000 秒程度で、出口 NO_x 濃度が最大となり、その後、漸減している。これは、ガスに含まれる H₂O 及び CO₂ により、NO_x が CO₂ 捕捉材から脱離したことを示している。

[0066] したがって、本試験より、H₂O 及び CO₂ を含むガスは、CO₂ 捕捉材から NO_x を脱離させる効果があることがわかった。

実施例 2

[0067] 図 3 A は、実施例 1 に示す CO₂ 捕捉材の特性を利用して、火力発電所のボイラの燃焼排ガスから CO₂ を分離回収する装置の構成を示したものである。通常、燃焼排ガスには、窒素酸化物及び二酸化炭素が含まれる。燃焼排ガスは、処理対象ガスとも呼ぶ。

[0068] 本図においては、CO₂ 分離回収装置 101 に加え、火力発電所のボイラ 11、排ガス浄化装置 12、低圧タービン 13 及び復水器 14 を示している。CO₂ 分離回収装置 101 の捕捉容器には、CO₂ 捕捉材が収納されている。これが CO₂ 捕捉ユニットを構成する。

[0069] ボイラ 11 から排出された燃焼排ガスは、排ガス浄化装置 12 において脱硝、脱硫、脱塵などの処理を行った後、CO₂ 分離回収装置 101 に運ばれる。CO₂ 分離回収装置 101 においては、CO₂ を除去した後、CO₂ 除去ガスは大気へ放出される。

[0070] ここで、CO₂ 分離回収装置 101 に導入される燃焼排ガスは、脱硝により

NO_xの含有量を低減したガスである。しかしながら、燃焼排ガスからは、NO_xが完全に除去されたわけではなく、燃焼排ガスは、NO_x及びCO₂を含有するガス（NO_x、CO₂含有ガス）である。このため、CO₂分離回収装置101のCO₂捕捉材は、NO_xにより徐々に被毒される。

[0071] 低圧タービン13（蒸気タービン）から水蒸気を抽出する系統は2系統あり、蒸気タービンの上流側（高圧・高温側）の水蒸気131（CO₂脱離用抽出水蒸気）はCO₂脱離工程における加熱ガスとの熱交換に、蒸気タービンの下流側（低圧・低温側）の水蒸気132（NO_x脱離用抽出水蒸気）はNO_x脱離工程に使用する。

[0072] なお、本図に示すCO₂分離回収装置101、ボイラ11及び排ガス浄化装置12は、燃焼システムの構成要素である。

[0073] また、本図に示すCO₂分離回収装置101、ボイラ11、排ガス浄化装置12、低圧タービン13及び復水器14は、火力発電システムの構成要素である。火力発電システムは、低圧タービン13のほか、高圧タービンを有していてもよい。また、低圧タービン13又は高圧タービンのような蒸気タービンが1つ含まれるものも火力発電システムである。

[0074] 図3Bは、本発明のCO₂分離回収装置における操作手順を示したものである。

[0075] 本図においては、（a）CO₂捕捉工程、（b）CO₂脱離工程、（c）捕捉材冷却工程及び（d）NO_x脱離工程が示されている。通常は、（a）→（b）→（c）→（a）・・・の順で工程を繰り返すようになっている。そして、NO_xの捕捉によってCO₂捕捉材のCO₂捕捉性能が劣化した場合には、（d）NO_x脱離工程を行う。

[0076] それぞれの工程に示す捕捉容器151には、Ce酸化物からなるCO₂捕捉材が充填されている。CO₂捕捉材が充填された捕捉容器151を含む二酸化炭素捕捉ユニットは、CO₂分離回収装置101の主要な構成要素である。捕捉容器151に流通するガスは、弁の開閉により切り換える構成となっている。各工程でガス流通のない状態、すなわち、弁が閉となっている配管及び

機器について記載は省略している。

- [0077] (a) CO_2 捕捉工程においては、 CO_2 捕捉材を充填した捕捉容器 151 に NO_x 及び CO_2 を含有するガス (NO_x 、 CO_2 含有ガス) である燃焼排ガスを流通させる。捕捉容器 151 から排出された CO_2 除去ガスは大気へ放出される。ここで、捕捉容器 151 に燃焼排ガス (処理対象ガス) を導入する部位を「ガス流入口」と呼ぶ。
- [0078] (b) CO_2 脱離工程においては、捕捉材中の CO_2 を、捕捉材を加熱することにより脱離させ、回収する。この CO_2 脱離工程では、回収した CO_2 を一部抜き取って加熱用ガスとして利用する。捕捉容器 151 に流通する加熱ガスは、捕捉容器 151 から排出された後、一部が回収 CO_2 として抜き出される。その後、気気熱交換器 21 にて蒸気タービンからの抽出水蒸気 131 と熱交換して加熱した後、再度捕捉容器 151 に加熱ガスとして流通させる。抽出水蒸気 131 は、熱交換の後、ボイラに還流され、再加熱される。ここで、気気熱交換器 21 は、捕捉材加熱用ガスを所定の温度にするための加熱ユニットの例である。また、捕捉材加熱用ガスは、二酸化炭素捕捉材に直接接触するように捕捉容器 151 に導入するようになっている。
- [0079] (c) 捕捉材冷却工程においては、大気を流通させて捕捉材を冷却する。ここで、二酸化炭素捕捉材を冷却する際に用いる捕捉材冷却用ガスを捕捉容器 151 に導入する部位を「冷却用ガス導入口」と呼ぶ。
- [0080] 上述のとおり、通常は (a) → (b) → (c) → (a) … の順で工程を繰り返すが、 NO_x の捕捉によって CO_2 捕捉材の CO_2 捕捉性能が劣化した場合には、(d) NO_x 脱離工程を行う。
- [0081] (d) NO_x 脱離工程においては、回収した CO_2 の一部と蒸気タービンからの抽出水蒸気 132 とを捕捉容器 151 に流通させて、 CO_2 捕捉材から NO_x を脱離させる。捕捉容器 151 から排出されたガスの一部を抜き出し、再度捕捉容器 151 に流通させる。脱離した NO_x は、大気に放出することなく、触媒による無害化、肥料等への有効利用等をして処理することが望ましい。ここで、二酸化炭素捕捉材から窒素酸化物を脱離する際に捕捉容器 1

5 1 に導入するガスを「窒素酸化物脱離用ガス」と呼ぶ。また、窒素酸化物脱離用ガスに水蒸気 1 3 2 を添加する部位を「水分混合部」と呼ぶ。

[0082] 本実施例のように CO_2 分離回収装置を操作することにより、 CO_2 を分離回収し、かつ、 CO_2 捕捉材の NO_x 捕捉による性能劣化を抑制することができる。言い換えると、 CO_2 捕捉材における NO_x 被毒を低減することができる。

[0083] なお、捕捉容器 1 5 1 を複数設け、(a) ~ (d) の工程の際に機能する気気熱交換器 2 1、切換弁等の周辺機器をそれぞれの捕捉容器 1 5 1 に付設した構成としてもよい。このような構成により、(a) ~ (d) の工程を同時に並行して行うことが可能となる。

実施例 3

[0084] 図 4 は、本発明の CO_2 分離回収装置において、 CO_2 脱離工程における NO_x 脱離を抑制するための構成を示したものである。

[0085] CO_2 脱離工程以外の構成は、実施例 2 に示す構成と同じである。

[0086] 本実施例においては、加熱ガスとして回収 CO_2 を捕捉容器 1 5 1 に流通させる。捕捉容器 1 5 1 から排出されたガス（加熱ガス、脱離 CO_2 及び脱離 H_2O の混合ガス）を気気熱交換器 1 5 3 に流通させたのち、凝縮器 1 5 7 に流通させて H_2O を凝縮させ、除去する。その後、凝縮器 1 5 7 から排出されたガスは、気気熱交換器 1 5 3 に流通させ、熱交換して温度を上昇させる。その後、このガスを気気熱交換器 1 5 5 に流通させて更に蒸気タービンからの抽出水蒸気 1 3 1 と熱交換する。ここで、凝縮器 1 5 7 は、除湿部の例である。なお、水蒸気の発生源は、蒸気タービンに限定されるものではなく、太陽熱や排熱を利用してもよい。

[0087] 本構成により、気気熱交換器 1 5 5 における加熱負荷を低減し、かつ、ガス中の H_2O 濃度を低減することで、 CO_2 脱離工程中の NO_x 脱離を抑制し、回収 CO_2 の純度を高めることができる。

実施例 4

[0088] 図 5 A ~ 5 C は、燃焼排ガスを加湿する他の構成例を示したものである。

[0089] 図5 Aは、図4の気気熱交換器155を通過した抽出水蒸気131（凝縮して液体の水になってもよい。）を、後述の高濃度 H_2O 発生装置の伝熱管に送り、抽出水蒸気131から更に熱を回収する構成を示したものである。

[0090] 図5 Aに示す構成は、気気熱交換器155を流通した後の水蒸気が高濃度 H_2O 発生装置内の伝熱管に流通させること以外は、図4に示す実施例3と同様である。

[0091] 図5 Bは、高濃度 H_2O 発生装置（（e）高濃度 H_2O 発生工程）を示したものである。

[0092] 本図において、高濃度 H_2O 発生装置161は、伝熱管163を内蔵している。伝熱管163には、気気熱交換器155を通過した水蒸気又は水が導入される。この水蒸気又は水の熱により、高濃度 H_2O 発生装置161の内部に貯留している水が加熱され、燃焼排ガスに水蒸気が供給され、加湿燃焼排ガスとする。なお、伝熱管163は、図5 Aに示す気気熱交換器155と接続されている。また、高濃度 H_2O 発生装置161は、（d） NO_x 脱離工程に用いる水分混合部の例である。

[0093] 図5 Cは、加湿燃焼排ガスを利用する NO_x 脱離工程を示したものである。

[0094] 本図においては、 NO_x 脱離工程の際、捕捉容器151に供給する CO_2 含有ガスに加湿燃焼排ガスを混合し、 H_2O の比率を増やすことにより、 NO_x の脱離を促進する。

[0095] 本実施例においては、比較的低質な熱源である熱交換後の抽出水蒸気を高濃度 H_2O 発生装置の熱媒として用いることにより、消費熱量を低減することができる。

[0096] なお、本実施例の場合、捕捉容器151を複数設け、少なくとも（b）及び（d）の工程を同時に並行して行うことが効率的である。これらの工程に伴い、（e）の工程を同時に行う。

符号の説明

[0097] 11：ボイラ、12：排ガス浄化装置、13：低圧タービン、14：復水

器、21、153、155：気気熱交換器、101：CO₂分離回収装置、131、132：水蒸気、151：捕捉容器、157：凝縮器、161：高濃度H₂O発生装置、163：伝熱管。

請求の範囲

- [請求項1] 窒素酸化物及び二酸化炭素を含有する処理対象ガスから二酸化炭素捕捉材を用いて二酸化炭素を分離回収するための装置であって、
前記二酸化炭素捕捉材を有する二酸化炭素捕捉ユニットを備え、
前記二酸化炭素捕捉ユニットは、
前記処理対象ガスを導入するガス流入口と、
前記二酸化炭素捕捉材に捕捉された二酸化炭素を脱離する際に用いる捕捉材加熱用ガスを所定の温度にする加熱ユニットと、
前記二酸化炭素捕捉材を冷却する際に用いる捕捉材冷却用ガスを導入する冷却用ガス導入口と、
前記二酸化炭素捕捉材から窒素酸化物を脱離する際に用いる窒素酸化物脱離用ガスに水分を添加する水分混合部と、を含む、二酸化炭素分離回収装置。
- [請求項2] 請求項 1 記載の二酸化炭素分離回収装置であって、
前記二酸化炭素捕捉材は、セリウム酸化物を含むことを特徴とする二酸化炭素分離回収装置。
- [請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載の二酸化炭素分離回収装置であって、
前記捕捉材加熱用ガスは、前記二酸化炭素捕捉材よりも高い温度とし、前記二酸化炭素捕捉材に直接接触するように前記二酸化炭素捕捉ユニットに導入されることを特徴とする二酸化炭素分離回収装置。
- [請求項4] 請求項 3 記載の二酸化炭素分離回収装置であって、
前記二酸化炭素捕捉ユニットを複数有することを特徴とする二酸化炭素分離回収装置。
- [請求項5] 請求項 4 記載の二酸化炭素分離回収装置であって、
前記加熱ユニットは、前記捕捉材加熱用ガスと他の熱媒である流体との熱交換をする熱交換器であり、
前記熱媒は、前記熱交換器を通過した後、水を加熱し、前記窒素酸化物脱離用ガスに添加する水蒸気を発生させることを特徴とする二酸化炭素分離回収装置。

化炭素分離回収装置。

[請求項6] 請求項3～5のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離回収装置であって、

前記捕捉材加熱用ガスに含まれる水蒸気を除去する除湿部を含むことを特徴とする二酸化炭素分離回収装置。

[請求項7] 請求項6記載の二酸化炭素分離回収装置であって、

前記除湿部は、前記捕捉材加熱用ガスを冷却することにより水蒸気を液化して除去する凝縮器であることを特徴とする二酸化炭素分離回収装置。

[請求項8] 請求項7記載の二酸化炭素分離回収装置であって、

前記凝縮器の上流側の加熱ガスと前記凝縮器の下流側の加熱ガスとの熱交換をする気気熱交換器を含むことを特徴とする二酸化炭素分離回収装置。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離回収装置であって、

さらに、前記二酸化炭素捕捉材に窒素酸化物が蓄積することによる二酸化炭素の捕捉量の低下を検出するセンサを含むことを特徴とする二酸化炭素分離回収装置。

[請求項10] 請求項9記載の二酸化炭素分離回収装置であって、

前記センサは、前記二酸化炭素捕捉材が収納された容器のガス流出口における二酸化炭素の濃度を測定するものであることを特徴とする二酸化炭素分離回収装置。

[請求項11] 請求項9記載の二酸化炭素分離回収装置であって、

前記センサは、前記二酸化炭素捕捉材の温度を測定するものであることを特徴とする二酸化炭素分離回収装置。

[請求項12] 請求項9記載の二酸化炭素分離回収装置であって、

前記センサは、前記二酸化炭素捕捉材が収納された容器のガス流出口における窒素酸化物の濃度を測定するものであることを特徴とする

二酸化炭素分離回収装置。

[請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離回収装置と

、

ボイラと、を含む、燃焼システム。

[請求項14] さらに、排ガス浄化装置を含む、請求項13記載の燃焼システム。

[請求項15] 請求項1～12のいずれか一項に記載の二酸化炭素分離回収装置と

、

ボイラと、

排ガス浄化装置と、

蒸気タービンと、を含む、火力発電システム。

[請求項16] 窒素酸化物及び二酸化炭素を含有する処理対象ガスから二酸化炭素捕捉材を用いて二酸化炭素を分離回収するための方法であって、

前記二酸化炭素捕捉材に前記処理対象ガスを接触させて二酸化炭素を捕捉する二酸化炭素捕捉工程と、

前記二酸化炭素捕捉材を加熱することにより前記二酸化炭素捕捉材に捕捉された二酸化炭素を脱離させる二酸化炭素脱離工程と、

前記二酸化炭素捕捉材を冷却する捕捉材冷却工程と、

前記二酸化炭素捕捉材に二酸化炭素とともに水分を供給することにより前記二酸化炭素捕捉材から窒素酸化物を脱離させる窒素酸化物脱離工程と、を含む、二酸化炭素の分離回収方法。

[請求項17] 請求項16記載の二酸化炭素の分離回収方法であって、

前記二酸化炭素捕捉工程、前記二酸化炭素脱離工程及び前記捕捉材冷却工程をこの順に繰り返し、必要に応じて前記窒素酸化物脱離工程を行うことを特徴とする二酸化炭素の分離回収方法。

[請求項18] 請求項17記載の二酸化炭素の分離回収方法であって、

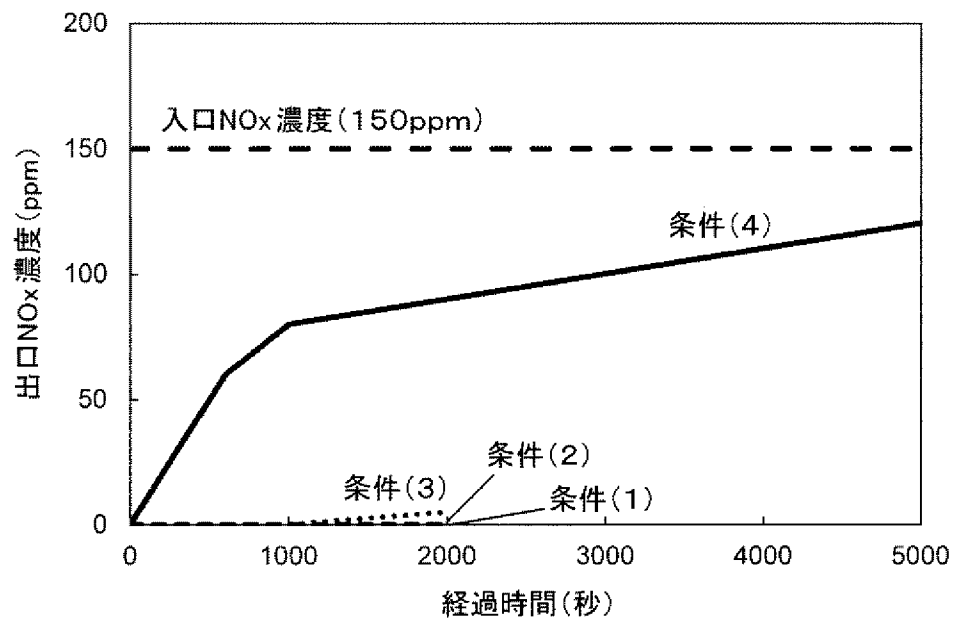
前記二酸化炭素捕捉材に窒素酸化物が蓄積することにより二酸化炭素の捕捉量が所定の値以下に低下した場合に、前記窒素酸化物脱離工程を行うことを特徴とする二酸化炭素の分離回収方法。

[請求項19] 請求項16～18のいずれか一項に記載の二酸化炭素の分離回収方法であって、

前記二酸化炭素脱離工程及び前記窒素酸化物脱離工程を同時に並行して行うことを特徴とする二酸化炭素の分離回収方法。

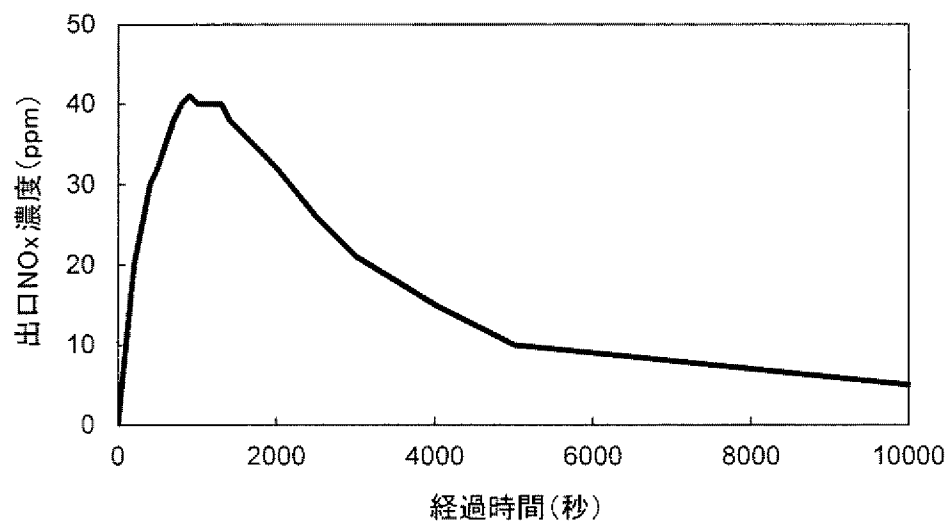
[図1]

図 1



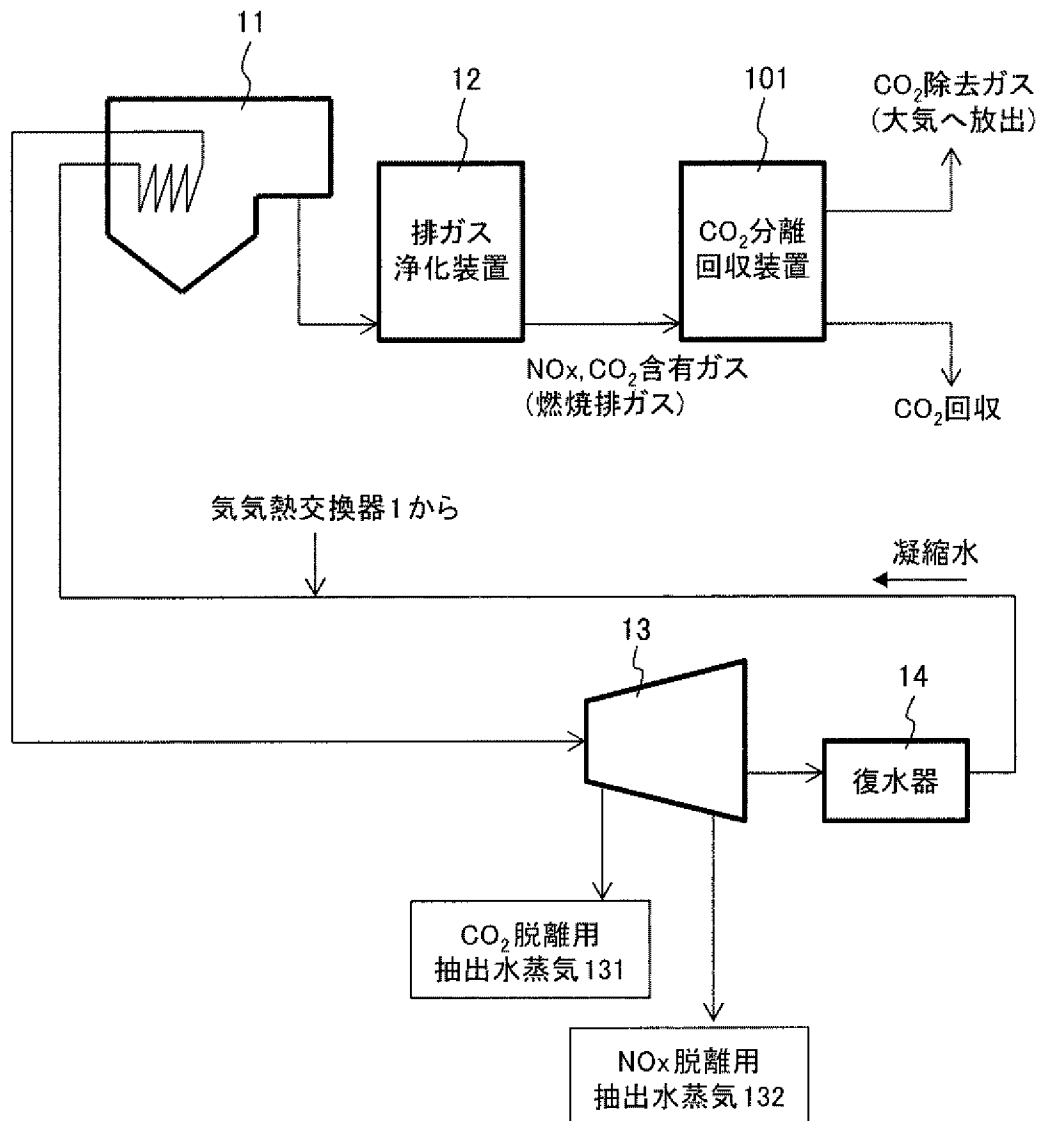
[図2]

図 2



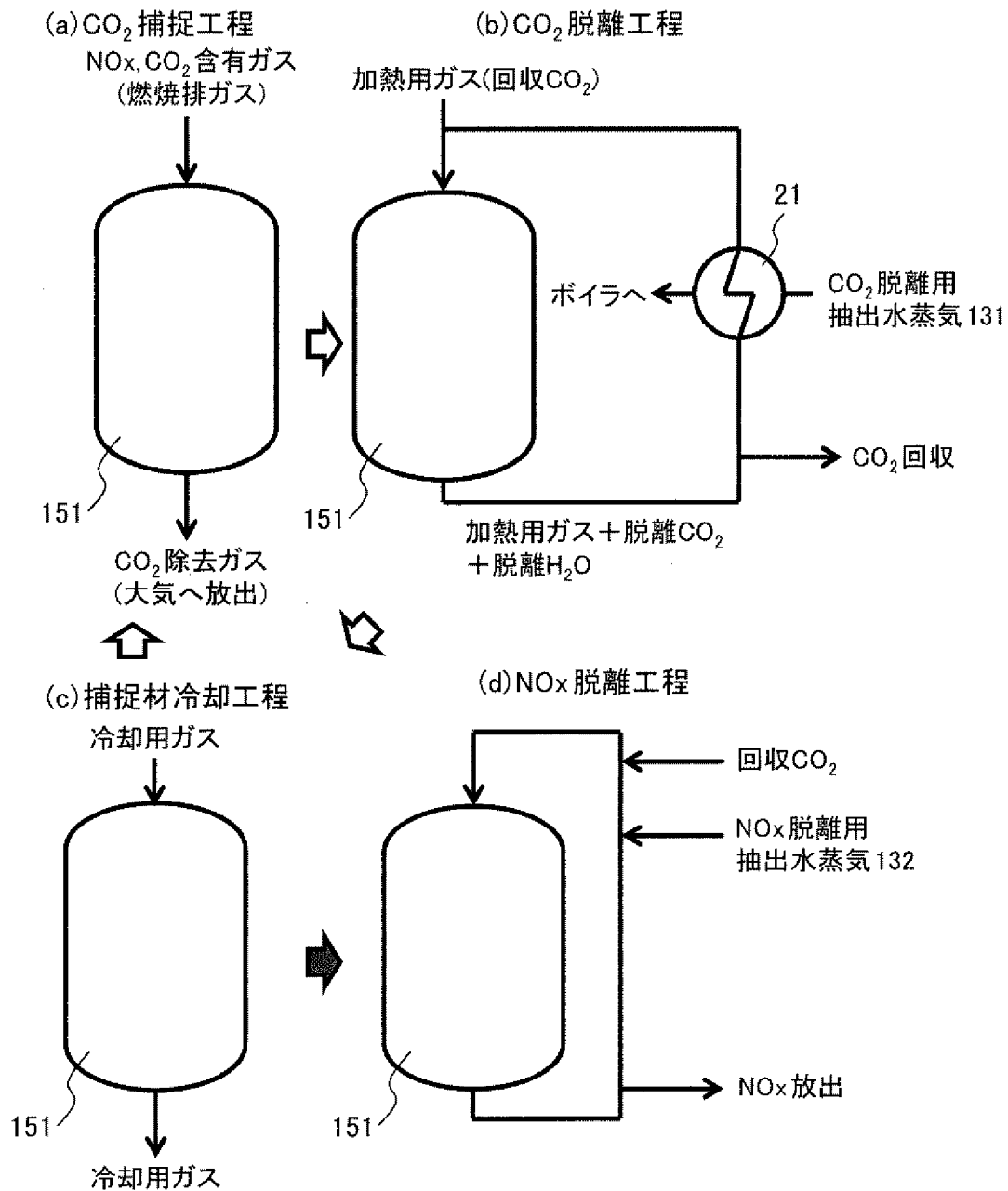
[図3A]

図 3A



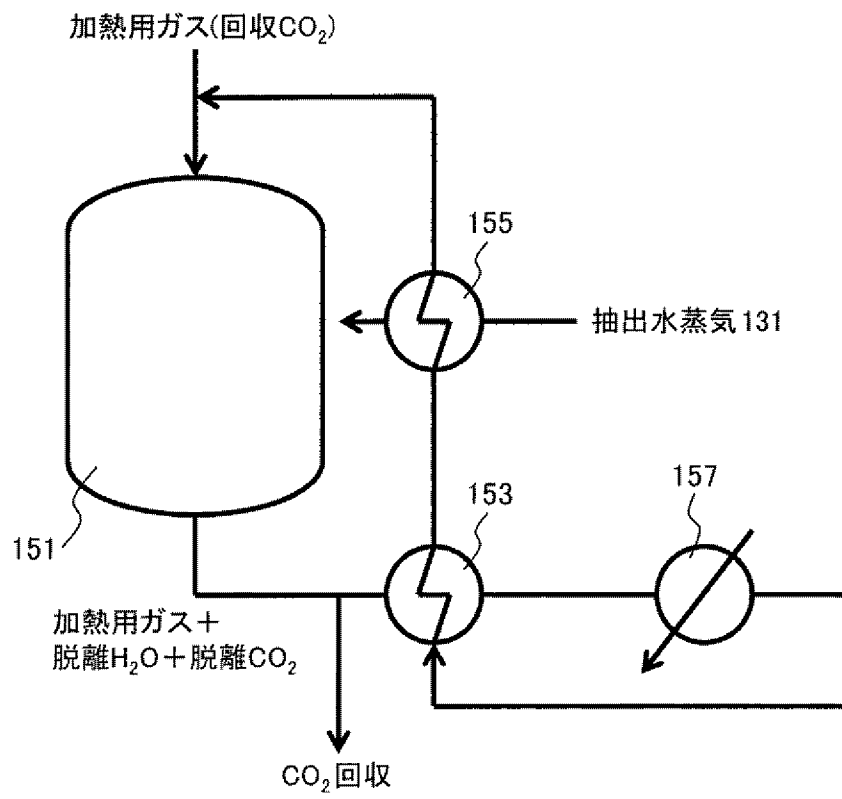
[図3B]

図 3B



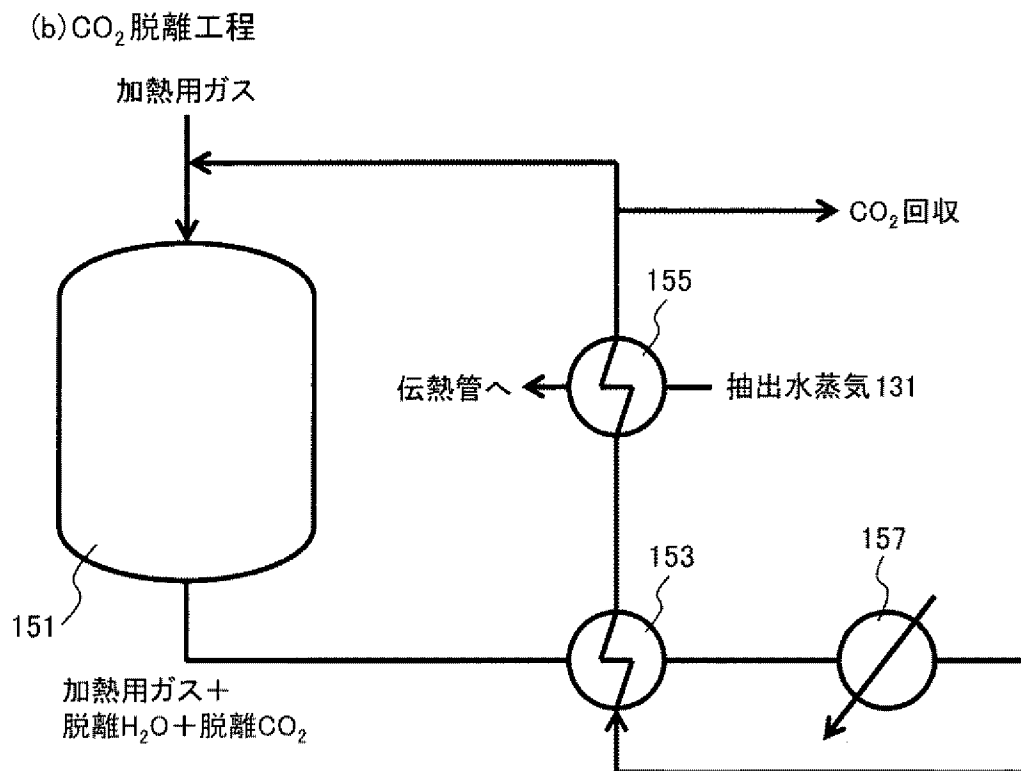
[図4]

図 4

(b) CO₂脱離工程

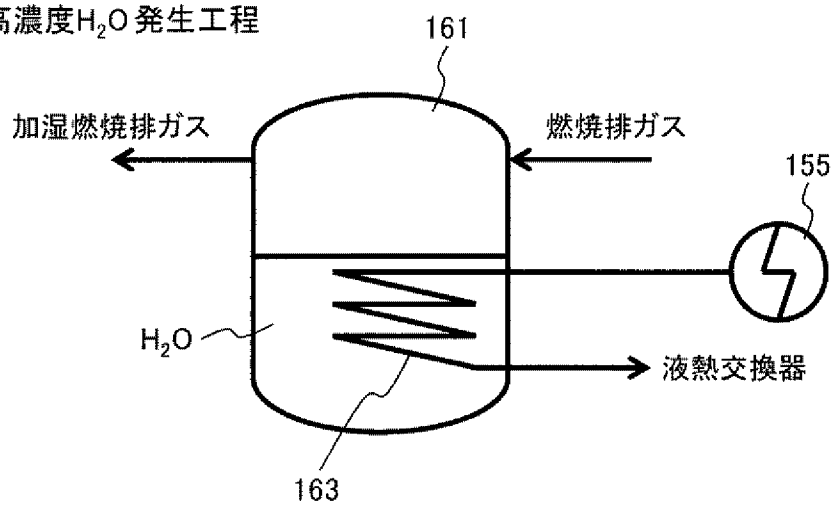
[図5A]

図 5A



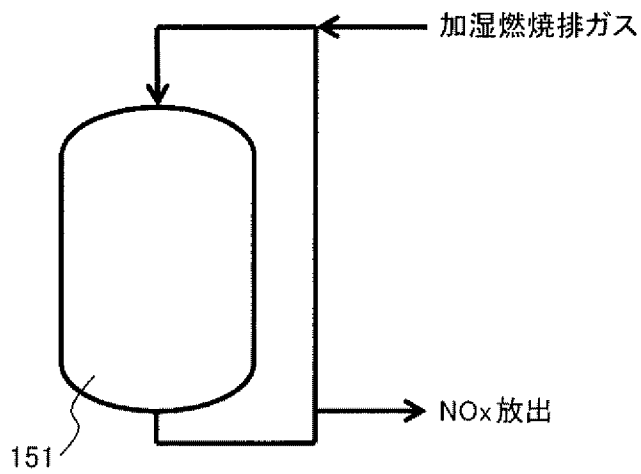
[図5B]

図 5B

(e) 高濃度H₂O 発生工程

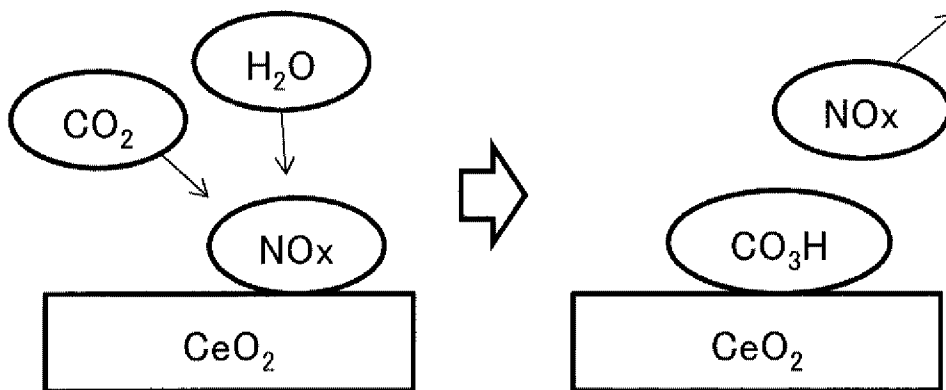
[図5C]

図 5C

(d) NO_x 脱離工程

[図6]

図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/04(2006.01)i, B01D53/50(2006.01)i, B01D53/56(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, B01D53/82(2006.01)i, B01J20/06(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)i, F01K17/04(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)

B01D53/04, B01D53/50, B01D53/56, B01D53/62, B01D53/82, B01J20/06, B01J20/34, C01B31/20, F01K17/04

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	JP 2015-150464 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 August 2015 (24.08.2015), claims 6 to 7; paragraphs [0020], [0030] & US 2016/0220943 A claims 6 to 7; paragraphs [0027] to [0028], [0038] & WO 2015/118728 A1 & CA 2922664 A	1-5, 9-19 6-8
Y	JP 2012-005943 A (Seibu Giken Co., Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims 1 to 2 & US 2012/0000365 A1 claims 1 to 2	6-8

☐ 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
21 September 2016 (21.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D53/04(2006.01)i, B01D53/50(2006.01)i, B01D53/56(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i,
B01D53/82(2006.01)i, B01J20/06(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)i,
F01K17/04(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 (IPC))

Int.Cl. B01D53/04, B01D53/50, B01D53/56, B01D53/62, B01D53/82, B01J20/06, B01J20/34, C01B31/20, F01K17/04

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y	JP 2015-150464 A (日立化成株式会社) 2015.08.24, 請求項 6-7, 【0020】, 【0030】 & US 2016/0220943 A, 請求項 6-7, [0027]-[0028], [0038] & WO 2015/118728 A1 & CA 2922664 A	1-5, 9-19 6-8
Y	JP 2012-005943 A (株式会社西部技研) 2012.01.12, 請求項 1-2 & US 2012/0000365 A1, 請求項 1-2	6-8

☐ 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

21.09.2016

国際調査報告の発送日

04.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高 美葉子

4 D

9 8 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3421