

(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
2010 年 11 月 11 日(11.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/128599 A1

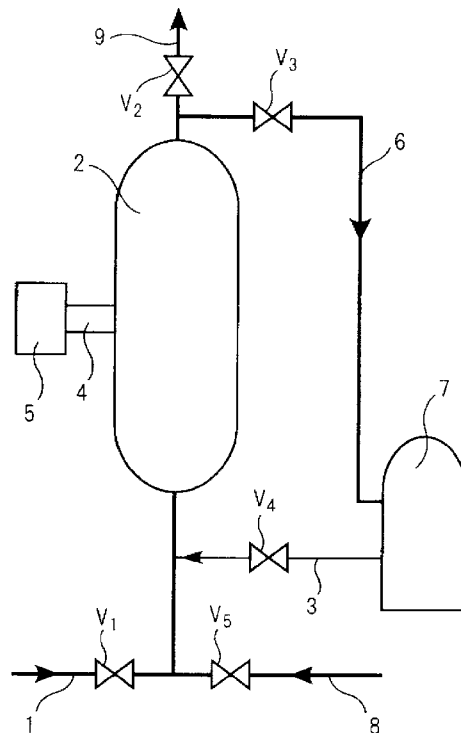
- (51) 国際特許分類:
B01J 20/18 (2006.01) *B01J 20/06* (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01) *B01J 20/20* (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01) *B01J 20/34* (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) *C01B 31/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/003163
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 10 日(10.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-113817 2009 年 5 月 8 日(08.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中尾憲治 (NAKAO, Kenji) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木公仁 (SUZUKI, Kimihito) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 藤本健一郎 (FUJIMOTO, Kenichiro) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 平初雄 (TAIRA, Hatsu) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

[続葉有]

(54) Title: HYBRID ADSORBENT AND METHOD FOR COLLECTION OF CARBON DIOXIDE FROM GAS

(54) 発明の名称: ハイブリッド吸着剤及びガス中の二酸化炭素の回収方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a method for collecting carbon dioxide from a gas, which comprises: adsorbing carbon dioxide contained in the gas on a hybrid adsorbent that comprises a mixture of an adsorbent and iron oxide nanoparticles; irradiating the hybrid adsorbent with a microwave to cause carbon dioxide that has been adsorbed on the hybrid adsorbent to be detached from the hybrid adsorbent; and collecting carbon dioxide that has been detached from the hybrid adsorbent.

(57) 要約: このガス中の二酸化炭素の回収方法では、吸着剤とナノ粒子酸化鉄とを混合したハイブリッド吸着剤に、ガス中の二酸化炭素を吸着させ、前記ハイブリッド吸着剤にマイクロ波を照射して、前記ハイブリッド吸着剤に吸着されている前記二酸化炭素を前記ハイブリッド吸着剤から脱離させ、前記ハイブリッド吸着剤から脱離した前記二酸化炭素を回収する。



GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

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：

ハイブリッド吸着剤及びガス中の二酸化炭素の回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハイブリッド吸着剤と、このハイブリッド吸着材を用いて高炉ガスや燃焼排ガス等の二酸化炭素含有ガスから二酸化炭素を分離して回収する方法とに関する。

本願は、2009年5月8日に、日本に出願された特願2009-113817号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化を防止するために有効な対策の早期実施が望まれている。大気中の二酸化炭素は、地球温暖化を引き起こす温室効果ガスの主成分である。そのため、火力発電所等から排出される燃焼排ガス及び製鉄所の高炉ガス中の二酸化炭素を分離して回収し、この二酸化炭素を固定化又は有効利用できれば、地球温暖化を大きく抑制できると考えられる。

[0003] 二酸化炭素含有ガスから二酸化炭素を分離して回収する方法として、アミン系吸収液を用いる化学吸収法及び吸着剤を用いる物理吸着法が実用化されている。

アミンを用いる化学吸収法は、1930年代に開発され尿素合成プラントで実用化されている。しかし、特許文献1に示すように、吸収液としてモノエタノールアミン等のアルカノールアミンの水溶液を用いた場合、この水溶液が装置を腐食しやすいため、高価な耐食鋼の装置を用いる必要がある。また、特許文献1では、吸収液から二酸化炭素を脱離させるために高いエネルギーを必要とする。

[0004] 活性炭またはゼオライトを吸着剤として用いる吸着法については、真空ポンプを用いた減圧によって吸着剤から二酸化炭素を脱離させる圧カスウィング（PSA）法が小規模な装置に対して普及している。このPSA法は、非

特許文献 1 に示すように、乾式法であるため化学吸収法では必要とされる腐食対策が不要であるというメリットを有する。しかしながら、P S A 法は、真空ポンプを用いて二酸化炭素を脱離させる際に高いエネルギーを必要とするという欠点を有する。また、非特許文献 2 に示すように、大規模な装置を用いた場合には、装置内の充填層の層厚が厚くなり、二酸化炭素の脱離の際に圧力損失 ΔP が大きくなる。そのため、層上部に必要な到達真空度（数 k P a レベル）を確保できず、二酸化炭素の回収量が低下する。また、この層上部に必要な到達真空度を確保するためには、高性能の真空ポンプが必要である。この場合には、二酸化炭素を脱離させるために必要とされるエネルギーがさらに増加する、という問題が生じる。

[0005] 特許文献 2 には、産業廃水处理、生活廃水处理、上水处理等の水処理、溶剤回収または空気浄化に使用されて老廃化した活性炭を再生する際に、マイクロ波加熱の下で老廃炭を水蒸気等の活性炭賦活用ガスと接触させる方法が開示されている。しかし、二酸化炭素の脱離に関する内容は開示されておらず、マイクロ波照射方法に関する詳細な内容も開示されていない。

[0006] 特許文献 3 に示すように、本発明者らは、これまでに、ガス中の二酸化炭素の分離回収技術として、物理吸着法に使用する吸着剤から二酸化炭素を脱離させる際にマイクロ波を照射することによって、従来法よりもエネルギー消費量を低減可能にする方法を見出している。この特許文献 3 には、吸着剤としてゼオライト、活性炭、あるいは、ゼオライトと活性炭との混合物が有効であることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1：日本国特開 2 0 0 6－2 4 0 9 6 6 公報

特許文献 2：日本国特開昭 5 1－4 3 3 9 4 公報

特許文献 3：日本国特開 2 0 0 8－2 7 3 8 2 1 公報

非特許文献

[0008] 非特許文献 1：川井利長、鈴木謙一郎、化学装置、V o l . 3 1（8）、p.

54 (1989)

非特許文献2：若村修、芝村謙太郎、上野山清、新日鉄技報、No. 345、
p. 55 (1992)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述したように、二酸化炭素の吸着剤を用いた物理吸着による分離回収法において、吸着した二酸化炭素を吸着剤から脱離させる方法としては、系（充填層）内を減圧して吸着剤から二酸化炭素を脱離する圧カスウィング（P S A）法が一般に用いられている。しかしながら、このP S A法は、上述した問題点を有するため、大規模操業には適していない。また、吸着剤から二酸化炭素を脱離させる方法として、系（充填層）内の温度を上げる熱スウィング（T S A）法も考えられる。このT S A法では、加熱した二酸化炭素を用いて吸着剤を加熱し、吸着した二酸化炭素を吸着剤から脱離させ、低温の窒素や空気等の気体を用いて吸着剤を冷却した後、二酸化炭素含有ガスを流通させて二酸化炭素を吸着させる。T S A法における昇温と降温とは、基本的に気体と固体（吸着剤）との間の伝熱に依存する。したがって、T S A法では、P S A法に比べて二酸化炭素の脱離に時間がかかるという問題がある。

[0010] そこで、本発明者らは、以上の従来技術の問題点に鑑み、T S A法において昇温と降温とを短時間で実施することができれば、P S A法よりもより効率的に吸着剤から二酸化炭素を脱離させることができると考えた。そこで、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、二酸化炭素の脱離時にマイクロ波を照射することにより効率的に二酸化炭素を脱離できることを見いだした（特許文献3参照）。しかし、二酸化炭素の回収コストをより低減するためには、二酸化炭素の脱離に必要なエネルギーを更に低減し、二酸化炭素の回収量を更に増加させる必要がある。

[0011] 従って、本発明は、物理吸着法によって吸着剤から二酸化炭素を脱離させる際に、従来法よりもエネルギー消費を低減することができるガス中の二酸

化炭素の回収方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、二酸化炭素回収エネルギー原単位を更に低減可能な吸着剤として、吸着剤中によりマイクロ波を吸収しやすい物質が混合されたハイブリッド吸着剤を用いることで上記課題を解決できると考えた。そこで、本発明者らは、この物質を鋭意検討した結果、ナノ粒子酸化鉄が効果的であることを見出した。すなわち、本発明者らは、ナノ粒子酸化鉄を吸着剤中に混合したハイブリッド吸着剤を用いることで、より低エネルギーで二酸化炭素を脱離でき、二酸化炭素の回収量を増加できることを見出した。

本明細書で用いる用語「二酸化炭素回収エネルギー原単位」は、単位質量（例えば、1 kg）の二酸化炭素を回収するために必要とされるエネルギー量を表す。すなわち、二酸化炭素回収エネルギー原単位は、照射マイクロ波の電力量を使用電力量に換算し、この使用電力量を脱離した二酸化炭素の質量で除して計算される。

[0013] 本発明の要旨は、以下の通りである。

（１）本発明の一態様に係るハイブリッド吸着剤は、二酸化炭素を吸着する吸着剤と；10 nm以上500 nm以下の平均粒子径を有するナノ粒子酸化鉄と；を含有する。

[0014] （２）上記（１）に記載のハイブリッド吸着剤では、前記ナノ粒子酸化鉄の混合量が、0.1 mass %以上50 mass %以下であってもよい。

[0015] （３）上記（１）に記載のハイブリッド吸着剤では、前記ナノ粒子酸化鉄の平均粒子径が、20 nm以上200 nm以下であってもよい。

[0016] （４）上記（１）に記載のハイブリッド吸着剤では、前記吸着剤の平均粒子径が、0.5 μ m以上50 μ m以下であってもよい。

[0017] （５）上記（１）に記載のハイブリッド吸着剤では、前記ナノ粒子酸化鉄は、マグネタイト、ヘマタイト、ウスタイトの少なくとも一つを含んでもよい。

[0018] （６）上記（５）に記載のハイブリッド吸着剤では、前記ナノ粒子酸化鉄

は、マグネタイトであってもよい。

[0019] (7) 上記(1)に記載のハイブリッド吸着剤では、前記吸着剤は、活性炭、結晶性ゼオライトの少なくとも一つを含んでもよい。

[0020] (8) 上記(7)に記載のハイブリッド吸着剤では、前記吸着剤は、 $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ の化学式で示される結晶性ゼオライトであってもよい。

[0021] (9) 上記(1)に記載のハイブリッド吸着剤は、結合材により成形して使用されてもよい。

[0022] (10) 本発明の一態様に係るガス中の二酸化炭素の回収方法では、上記(1)～(9)のいずれか一項に記載のハイブリッド吸着剤に、ガス中の二酸化炭素を吸着させ；前記ハイブリッド吸着剤にマイクロ波を照射して、前記ハイブリッド吸着剤に吸着されている前記二酸化炭素を前記ハイブリッド吸着剤から脱離させ；前記ハイブリッド吸着剤から脱離した前記二酸化炭素を回収する。

発明の効果

[0023] 本発明の二酸化炭素含有ガス中の二酸化炭素の回収方法を用いることにより、従来よりも安価かつ効率的に二酸化炭素含有ガスから二酸化炭素を分離回収することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1] 図1は、本発明の二酸化炭素の回収方法を実施するための回収装置の一例を示す説明図である。

[図2] 図2は、2塔の吸着塔を用いた場合のタイムスケジュールの一例である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

本発明で使用する吸着剤は、二酸化炭素吸着能を有する吸着剤のうち、マイクロ波を吸収して誘電損失効果または導電損失効果により効果的に発熱する物質である。

[0026] 例えば、吸着剤として、活性炭、活性コークス、及び、ゼオライト、活性アルミナ、モンモリロナイトのような粘土化合物が使用される。特に、吸着剤は、二酸化炭素吸着能に優れた結晶性ゼオライト（A型、X型、Y型、モルデナイト（MOR）型等）及び活性炭を少なくとも一つ含むことが好ましい。更には、吸着剤は、 $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ の化学式で示される結晶性ゼオライト（モレキュラーシーブ13X（MS-13X））であることがより好ましい。この結晶性ゼオライトは、二酸化炭素の吸着量が多く、マイクロ波を吸収しやすいため、吸着剤として効果的である。吸着剤として、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する粉末を使用することができる。また、より効率良くナノ粒子酸化鉄と接触させるために、この吸着剤の平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0027] 本発明においては、上記吸着剤とナノ粒子酸化鉄とを混合したハイブリッド吸着剤を使用する。吸着剤に混合するナノ粒子酸化鉄は、マグネタイト（ Fe_3O_4 ）、ヘマタイト（ Fe_2O_3 ）、ウスタイト（ FeO ）の少なくとも一つを含む。特に、このナノ粒子酸化鉄は、磁性を有するマグネタイトであることがより好ましい。このマグネタイトは、マイクロ波を吸収しやすいため、効率的に加熱される。なお、ウスタイトは、不定比化合物であるため、 Fe と O との比は、正確に1対1ではない。

[0028] 本明細書で用いる用語「ハイブリッド吸着剤」は、上述したゼオライト等の吸着剤と上述したナノ粒子酸化鉄とを混合して得られる吸着剤である。

本明細書で用いる用語「ナノ粒子酸化鉄」は、例えば、物理蒸発（Physical Vapor Synthesis, PVS）法によって製造される酸化鉄である。この酸化鉄は、例えば、 20nm ～ 100nm 程度の平均粒子径を有する。

[0029] なお、ハイブリッド吸着剤中のナノ粒子酸化鉄は、 10nm 以上 500nm 以下の粒子径を有する。ハイブリッド吸着剤中のナノ粒子酸化鉄は、 20nm 以上 200nm 以下の平均粒子径を有することが好ましい。より好ましくは、ナノ粒子酸化鉄の平均粒子径は、 20nm 以上 100nm 以下である。このナノ粒子酸化鉄は、例えば平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 程度の

吸着剤と効率よく接触させることができる。そのため、マイクロ波を吸収して昇温された酸化鉄粒子から吸着剤への伝熱が効果的に行われる。なお、平均粒子径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 程度である一般的な酸化鉄試薬を吸着剤に混合した場合には、上述した伝熱が十分に行われない。ハイブリッド吸着剤中のナノ粒子酸化鉄の混合量（配合量）は、 $0.1\text{ mass}\% \sim 50\text{ mass}\%$ であることが好ましい。ナノ粒子酸化鉄の混合量が、 $0.1\text{ mass}\%$ 以上であれば、ナノ粒子酸化鉄から吸着剤への伝熱を十分に行うことができる。また、ナノ粒子酸化鉄の混合量が、 $50\text{ mass}\%$ 以下であれば、吸着剤による二酸化炭素の吸着量を十分に確保できる。より好ましくは、ナノ粒子酸化鉄の混合量は、 $2\text{ mass}\% \sim 30\text{ mass}\%$ である。この場合には、伝熱量と二酸化炭素の吸着量とのバランスが最適化され、より効率的に二酸化炭素を回収することができる。また、二酸化炭素の吸着量を十分に確保するために、ハイブリッド吸着剤中の吸着剤の混合量は、 $50\text{ mass}\% \sim 99.9\text{ mass}\%$ であることが好ましい。また、ハイブリッド吸着剤は、粉末でも使用できる。しかしながら、一般的な吸着剤と同様に、圧力損失を抑えるためにガスの流速に応じて、粘土等の結合材を用い、ハイブリッド吸着剤を $2\text{ mm} \sim 5\text{ mm}$ 程度の球状またはペレット状に造粒（成形）することが好ましい。なお、この結合材の量は、ハイブリッド吸着剤の量の外数として評価される。

[0030] 一般的な酸化鉄試薬は、液相法によって製造できる。例えば、次のような方法を用いて、酸化鉄試薬が製造される。すなわち、硫酸鉄水溶液にアルカリを添加して水酸化鉄を含んだ白濁液を得る。この白濁液に酸化性ガスを吹き込んで水酸化鉄を酸化させ、酸化鉄の沈殿物を得る。この沈殿物を濾過回収後乾燥させることにより酸化鉄の試薬を製造することができる。一方、ナノ粒子酸化鉄は、例えば物理蒸発（Physical Vapor Synthesis, PVS）法によって製造される。すなわち、原料の金属鉄を加熱することによって鉄原子の蒸気を生成させ、この蒸気を酸素ガスと接触させて、鉄酸化物（酸化鉄）の分子ならびにクラスターを形成させる。ナノ粒子酸化鉄は、平均粒子径を例えば 20 nm 程度に制御するために、この鉄酸化物を瞬時に冷却して製造さ

れる。従って、ナノ粒子酸化鉄は、一般的な酸化鉄試薬とは、全く異なる製造方法で製造される。そのため、ナノ粒子酸化鉄の平均粒径（直径）は、一般的な酸化鉄試薬の平均粒子径よりも1～2桁小さい。

[0031] 以下、添付図面に基づいて、本発明のハイブリッド吸着剤を用いた二酸化炭素の回収方法について好適な実施形態を詳細に説明する。

本発明の実施形態では、例えば、図1に示すような回収装置を用いて、吸着工程と、洗浄工程と、脱離工程と、冷却工程とを繰り返し、二酸化炭素を回収する。

吸着工程では、切替弁V1及びV2が開状態かつ切替弁V3～V5が閉状態にある。この吸着工程では、除湿した二酸化炭素を含有したガスが流路1を通して吸着塔2内のハイブリッド吸着剤を充填した充填層（図示せず）に導入される。吸着塔2内では、他のガスに比べて二酸化炭素が優先的に吸着され、吸着されなかったガスは、流路9を通して排出される。この吸着工程では、流路6は、閉じられている。

[0032] 洗浄工程では、吸着塔2内のハイブリッド吸着剤が十分な量の二酸化炭素を吸着した時点で、切替弁V1を閉じ切替弁V4を開いて、流路1を流路3に切り替える。さらに、製品タンク7から、既に回収した二酸化炭素の一部をキャリアガスとして吸着塔2内に流し、吸着塔2内に滞留する窒素等の不純物成分を流路9から排出する。

[0033] 脱離工程では、切替弁V2を閉じ切替弁V3を開いて、流路9を流路6に切り替える。流路3及び流路6が開いた状態で、吸着塔2に連結された導波管4を通してマイクロ波発振器5からマイクロ波を吸着塔2内のハイブリッド吸着剤に照射する。マイクロ波が照射されたハイブリッド吸着剤は、誘電損失効果または導電損失効果によりハイブリッド吸着剤の内部から熱を発生するため、急速かつ均一に加熱される。その結果、ハイブリッド吸着剤に吸着した二酸化炭素は、ハイブリッド吸着剤から効率的に脱離する。脱離後の二酸化炭素は、流路6を通して（この際、流路9は、閉じられている）、製品タンク7に回収される。

[0034] 冷却工程では、再び切替弁V 2を開き切替弁V 3を閉じて、流路6を流路9に切り替える。更に、切替弁V 4を閉じ切替弁V 5を開いて、流路3を流路8に切り替える。さらに、流路8から乾燥した窒素や空気などの冷却ガスを導入して、二酸化炭素の脱離後のハイブリッド吸着剤を冷却する。

冷却工程の後、切替弁V 5を閉じ切替弁V 1を開いて、流路8を流路1に切り替える。再度、二酸化炭素を含有したガスを流路1を通して吸着塔2内に導入し、二酸化炭素の吸着（吸着工程）を行う。このようにして、吸着工程と、洗浄工程と、脱離工程と、冷却工程とを繰り返す。

[0035] 以上では、二酸化炭素の分離回収を行う工程を平易に説明するために、吸着塔2が1つである例を説明した。しかしながら、通常は、2～4塔の吸着塔を並列に設け、吸着及び脱離のタイミングを調整することにより、連続的に二酸化炭素の分離回収が行なわれる。

[0036] 図2に2塔の吸着塔を用いた場合のタイムスケジュール例を示す。このスケジュール例では、A塔で冷却工程、吸着工程、または、洗浄工程（不純物成分の排出）が行われている間に、B塔では脱離工程（マイクロ波照射）が行われる。また、A塔で脱離工程（マイクロ波照射）が行われている間に、B塔では冷却工程、吸着工程、洗浄工程（不純物成分の排出）が行われる。このようにして、連続的に二酸化炭素の分離回収（脱離工程）を行うことができる。一般に吸着時間が脱離時間よりも短いため、燃焼排ガス等の連続的に排出されるガスから二酸化炭素を回収する際に、二酸化炭素を吸着できない時間が生じる場合がある。この場合には、吸着塔の前（ガス流れの上流）にガスホルダーを設けて、ガスの導入時間を調整する。

[0037] また、3塔以上の吸着塔を並列に設けて、各工程（例えば、吸着工程や脱離工程）の配管を切り替えることにより、より円滑に連続的な二酸化炭素の分離回収を行うことができる。

[0038] 本発明の方法は、二酸化炭素を含有していれば、どのようなガスにも適用できる。特に、石炭火力発電所の燃焼排ガス（二酸化炭素濃度：約15 vol. %）や高炉ガス（BFG）（二酸化炭素濃度：約20 vol. %）、熱

風炉排ガス（二酸化炭素濃度：約25 vol. %）のような比較的高濃度の二酸化炭素を含むガスに対して好適に適用することができる。

[0039] 物理吸着法では、ガス中の二酸化炭素濃度が高いほど吸着剤に吸着される二酸化炭素の量が増加するため、二酸化炭素回収エネルギー原単位を低く抑えることができる。そのため、ガス中の二酸化炭素濃度は、10 vol. %以上であることが望ましい。例えば、二酸化炭素濃度の高いBFG（約20 vol. %）または高炉の熱風炉排ガス（約25 vol. %）が最適である。二酸化炭素濃度が10 vol. %未満の場合、吸着剤の単位質量当りの二酸化炭素の吸着量が急激に低下し、多量の吸着剤が必要となる。そのため、10 vol. %未満の二酸化炭素濃度のガスから二酸化炭素を回収することは、経済的に好ましくない。

[0040] また、水蒸気は、極性が強く二酸化炭素の吸着を阻害するので、二酸化炭素含有ガスに高濃度（例えば、数 vol. %～十数 vol. %）の水蒸気が含まれている場合には、事前に除湿することが好ましい。吸着剤と水蒸気との親和性が吸着剤の種類により異なるため、吸着剤の種類に応じて除湿の程度を変える必要がある。例えば、ゼオライト系吸着剤（ゼオライト）は、水蒸気との親和性が強いため、 -40°C ～ -60°C 程度の露点まで除湿される必要がある。また、例えば、活性炭系吸着剤（活性炭）は、水蒸気との親和性が弱いため、 10°C ～ 20°C 程度の露点まで除湿されればよい。加えて、より多くの二酸化炭素をハイブリッド吸着剤に吸着させ、且つハイブリッド吸着剤へのマイクロ波吸収効率を上昇させるためには、ガスを吸着塔に導入する前にハイブリッド吸着剤を事前乾燥することが好ましい。例えば、除湿したガスを吸着剤に流しながら、マイクロ波を照射して加熱することによって、水分を除去することができる。吸着塔の出口（ガス流れの下流）に湿度計を設け、この湿度計によって出口ガスの湿度が下がり安定したことを確認して、十分に事前乾燥することができたと判断できる。

[0041] マイクロ波の周波数としては、 300MHz ～ 300GHz の広範囲の周波数を使用することができる。ただし、実際にマイクロ波を使用する際には

、通信関係の規制によって周波数帯が限定される。即ち、日本においては2, 450 MHz又は915 MHzの周波数が使用される。更に、アメリカでは、5, 800 MHzの周波数も利用可能である。

[0042] 導波管4は、上記の説明（図1）では、1本であった。しかしながら、充填層の形状及び寸法に応じて複数の導波管4を吸着塔に配置することが好ましい。また、充填層の幅が広い（円筒の場合には、充填層の径が大きい）場合には充填層の周方向に導波管4を複数配置し、充填層が長い場合には充填層の長さ方向に導波管4を複数配置することが好ましい。

[0043] 充填層は、何れの形状を有してもよい。充填層の形状が角筒状及び円筒状の場合、吸着塔の内周は、31.4 cm以下（充填層の形状が円筒形の場合、吸着塔の内径が10 cm以下）であることが好ましい。さらに、吸着塔の内周は、15.7 cm以下（充填層の形状が円筒形の場合、吸着塔の内径が5 cm以下）であることがより好ましい。吸着塔の内周が31.4 cm超の場合には、マイクロ波が充填層の中心まで到達しにくく、充填層内の加熱が不均一になり易い点で問題である。

[0044] また、吸着塔の内周が小さい場合には、単位充填量当りの充填層の抜熱面積が小さいため、マイクロ波照射時に十分に抜熱（放熱）されず、冷却に時間がかかる。そのため、吸着塔の内周の下限は、ハイブリッド吸着剤の寸法から決定される。例えば、直径0.2 cmの球状に成形されたハイブリッド吸着剤を使用する場合、円筒形の充填層は、吸着剤の直径の約5倍の直径（1 cm）を有する必要があるため、吸着塔の最低内周は、31.4 cmとなる。吸着塔の内周が小さくなるほど、充填層の単位長さ当りの充填量が少なくなるため、充填層の長さを長くする必要がある。しかしながら、充填層が長くなると圧力損失が上昇するため、短い充填層を複数本配置することが好ましい。なお、吸着塔の内周の下限は、マイクロ波照射の効率及び抜熱効率からは決定されない。

[0045] 吸着が発熱反応であるため、吸着塔での吸着温度が低いほど二酸化炭素の吸着速度及び吸着量が増加する。しかしながら、経済性を考慮すると、吸着

温度は、常温であることが好ましい。吸着時間は、ハイブリッド吸着剤の性能や吸着塔の基数等から総合的に決定される。吸着とは異なり、脱離温度は、高いほど脱離速度及び脱離量が増加する。しかしながら、500℃以上、特に600℃以上の高温では、ゼオライト系吸着剤（ゼオライト）を含むハイブリッド吸着剤は、ゼオライトの細孔の崩壊を起こし易く、冷却に長時間を要する。そのため、できるだけ低い温度で効率的な脱離を行うことが望ましい。

温度計測には、マイクロ波照射による電磁界の影響を受けない光ファイバー温度計を用いることができる。

[0046] マイクロ波を連続照射すると急速に充填層の温度が上昇するため、昇温速度の制御が困難である。このため、マイクロ波を間欠的に照射して、昇温速度を制御しながら、吸着剤を直接加熱する。この方法では、雰囲気温度が上昇することなく、比較的低温で脱離を行うことができる。間欠的なマイクロ波照射では、マイクロ波照射とマイクロ波休止を交互に行う。具体的には、例えば30秒のマイクロ波照射と30秒のマイクロ波照射休止とをそれぞれ5回交互に繰り返す。脱離時間、マイクロ波照射時間、及び照射間隔は、吸着剤の性能やマイクロ波出力、導波管の配置などから総合的に決定される。

[0047] また、ハイブリッド吸着剤を保持する吸着塔の外壁を SiO_2 、 MgO 、 Si_3N_4 、 AlN 、 BN のうち、いずれかの物質で構成する。上記物質は、単独ではマイクロ波を吸収せず（マイクロ波照射によって温度が上昇しない）、かつ比較的熱伝導性が良い（温められても冷めやすい）。そのため、上記物質を吸収塔に使用することにより、マイクロ波を効率的に吸着剤に吸収させることができる。例えば、 SiO_2 は、石英ガラスを用いることができる。また、例えば、 MgO 、 Si_3N_4 、 AlN 、及び BN は、それぞれの物質を成型後に焼成によって製造された耐火物を用いることができる。

[0048] さらに、例えば、吸着塔の外壁に突起を設けることにより、放熱が促進され、充填層の温度上昇を抑制しながら二酸化炭素を脱離させることができる。外表面積を多くするために、この突起は、フィン状、円柱状、または、錘

状であることが好ましい。

[0049] 本発明では、吸着剤とナノ粒子酸化鉄とを混合したハイブリッド吸着剤に、ガス中の二酸化炭素を吸着させている。さらに、このハイブリッド吸着剤にマイクロ波を照射して、吸着後の二酸化炭素をハイブリッド吸着剤から脱離させ、脱離した二酸化炭素を回収している。

外壁の外側からの間接外部加熱や加熱した流通ガスによる内部加熱のような従来技術では、雰囲気ガスから吸着剤への対流熱伝達により吸着剤が加熱されるため、加熱時に吸着剤から放熱することはできない。マイクロ波加熱の場合、ハイブリッド吸着剤自身が発熱するため、吸着材表面から雰囲気ガスへと外部への放熱を行うことができる。本発明では、ハイブリッド吸着剤中のナノ粒子酸化鉄が、より多くのマイクロ波を吸収するので、吸着剤を単独で用いた場合よりも、さらに効率が向上する。

実施例

[0050] 〔比較例 1〕

高炉ガス及び熱風炉排ガスのモデルガスとして、20 vol. %の二酸化炭素と80 vol. %の窒素との混合ガスを使用した。また、この混合ガスから二酸化炭素を回収するために、吸着剤として、ゼオライトである市販のモレキュラーシーブ13X（MS-13X）を用いた。後述のナノ粒子酸化鉄と吸着剤との混合による効果を明確にするために、この吸着剤を粘土のようなバインダーを使用することなく加圧成型した後、粉碎し、整粒して、吸着試料を作製した。この吸着試料を石英製パイプに40 g充填し、この石英製パイプ中に混合ガスを2 L/minの流速で流し、混合ガス中の二酸化炭素を約40℃で吸着剤に飽和吸着させた。二酸化炭素が吸着剤に吸着されている間は、石英管からの排出ガス中の二酸化炭素の濃度が20 vol. %未満に低下する。二酸化炭素が吸着剤に飽和吸着すると、再び排出ガス中の二酸化炭素の濃度が20 vol. %に戻る。そのため、排出ガス中の二酸化炭素濃度を測定して、上述した二酸化炭素濃度の変化から飽和吸着を確認した。二酸化炭素の吸着量は、二酸化炭素濃度が20 vol. %に安定するまで、

測定された二酸化炭素濃度の減少量を積算することにより求められる。この二酸化炭素の吸着量（ CO_2 吸着量）は、二酸化炭素の吸着率（mass%）として評価した。すなわち、吸着した二酸化炭素の質量を充填した吸着剤の質量で割ることにより二酸化炭素の吸着率が計算される。その後、石英製パイプ中に混合ガスをそのまま流通させながら、2,450MHz、200Wのマイクロ波を吸着剤に2分間照射して、吸着された二酸化炭素を吸着剤から脱離させた。排出ガス中の二酸化炭素濃度を測定しながら、二酸化炭素濃度が20vol.%に安定するまで二酸化炭素濃度の測定値と20vol.%との差分（二酸化炭素濃度の増加量）を積算して、脱離した二酸化炭素の量を求めた。この脱離した二酸化炭素の量（ CO_2 の脱離率）は、脱離率（%）として評価した。この脱離率は、脱離した二酸化炭素の質量を、吸着した二酸化炭素の質量で割ることにより計算される。さらに、エネルギー原単位Eは、下記（1）式により算出される。

$$E = P \times t / 60 / k_p / N_x \cdots \cdots (1)$$

ここで、マイクロ波の照射電力Pは、200W、マイクロ波の照射時間は、2minである。また、照射マイクロ波電力を使用電力に換算するための係数 k_p は、0.7である。 N_x は、脱離した二酸化炭素の質量（g）である。また、吸着剤の温度を熱電対で測定した。

[0051] 比較例1では、MS-13Xのみに二酸化炭素を吸着させ、マイクロ波によってMS-13Xを加熱し、MS-13Xから二酸化炭素を脱離させている。その結果、表1に示すように、二酸化炭素の脱離率は、21.5%、エネルギー原単位は、8.7kWh/kg- CO_2 であった。

[0052] [実施例1]

次に、吸着剤としてモレキュラーシーブ13Xに80nmの平均粒子径を有するマグネタイト（ Fe_3O_4 ）ナノ粒子を2.5mass%混合したハイブリッド吸着剤を用いる条件以外は、比較例1と同じ条件で、二酸化炭素の吸着及び脱離を行った。なお、このマグネタイト（ Fe_3O_4 ）ナノ粒子は、プラズマを利用した物理蒸発法によって作製された。その結果、表1に示す

ように、実施例 1 の二酸化炭素の脱離率は、28.6%であり、比較例 1 の脱離率よりも向上することができた。また、実施例 1 のエネルギー原単位は、7.3 kWh/kg-CO₂であり、比較例 1 のエネルギー原単位よりも下げることができた。

[0053] 〔実施例 2〕

ハイブリッド吸着剤中のマグネタイト (Fe₃O₄) ナノ粒子の混合量を 5.0 mass%にする条件以外は、実施例 1 と同じ条件で、二酸化炭素の吸着及び脱離を行った。その結果、表 1 に示すように、実施例 2 のハイブリッド吸着剤の最高到達温度は、比較例 1 及び実施例 1 における 55℃から 64℃まで上昇した。そのため、実施例 2 の二酸化炭素の脱離率は、32.1%であり、実施例 1 の脱離率よりも更に向上することができた。また、実施例 2 のエネルギー原単位は、5.8 kWh/kg-CO₂であり、実施例 1 のエネルギー原単位よりも更に下げることができた。

[0054] 〔実施例 3〕

ハイブリッド吸着剤中のマグネタイト (Fe₃O₄) ナノ粒子の混合量を 10 mass%にする条件以外は、実施例 1 と同じ条件で、二酸化炭素の吸着及び脱離を行った。その結果、表 1 に示すように、実施例 3 のハイブリッド吸着剤の最高到達温度は、比較例 1 及び実施例 1 における 55℃から 75℃まで上昇した。そのため、実施例 3 の二酸化炭素の脱離率は、33.2%であり、実施例 2 の脱離率よりも更に向上することができた。また、実施例 3 のエネルギー原単位は、5.4 kWh/kg-CO₂であり、実施例 2 のエネルギー原単位よりも更に下げることができた。

[0055] 〔実施例 4〕

ハイブリッド吸着剤中のマグネタイト (Fe₃O₄) ナノ粒子の混合量を 15 mass%にする条件以外は、実施例 1 と同じ条件で、二酸化炭素の吸着及び脱離を行った。その結果、表 1 に示すように、実施例 4 のハイブリッド吸着剤の最高到達温度は、比較例 1 及び実施例 1 における 55℃から 90℃まで上昇した。そのため、実施例 4 の二酸化炭素の脱離率は、36.6%で

あり、実施例 3 の脱離率よりも更に向上することができた。また、実施例 4 のエネルギー原単位は、 5.0 kWh/kg-CO_2 であり、実施例 3 のエネルギー原単位よりも更に下げることができた。

[0056] 〔実施例 5〕

ハイブリッド吸着剤中のマグネタイト (Fe_3O_4) ナノ粒子の混合量を $20 \text{ mass}\%$ にする条件以外は、実施例 1 と同じ条件で、二酸化炭素の吸着及び脱離を行った。その結果、表 1 に示すように、実施例 5 のハイブリッド吸着剤の最高到達温度は、比較例 1 及び実施例 1 における 55°C から 121°C まで上昇した。そのため、実施例 5 の二酸化炭素の脱離率は、 42.9% であり、実施例 4 の脱離率よりも更に向上することができた。また、実施例 5 のエネルギー原単位は、 4.7 kWh/kg-CO_2 であり、実施例 4 のエネルギー原単位よりも更に下げることができた。

[0057] 〔実施例 6〕

吸着剤としてモレキュラーシーブ 13X に 40 nm の平均粒子径を有するヘマタイト (Fe_2O_3) ナノ粒子を $5.0 \text{ mass}\%$ 混合したハイブリッド吸着剤を用いる条件以外は、実施例 2 と同じ条件で、二酸化炭素の吸着及び脱離を行った。なお、このヘマタイト (Fe_2O_3) ナノ粒子は、プラズマを利用した物理蒸着法によって作製された。その結果、表 1 に示すように、実施例 6 の二酸化炭素の脱離率は、比較例 1 の脱離率よりも向上することができたが、実施例 2 の脱離率ほど向上しなかった。また、実施例 6 のエネルギー原単位は、比較例 1 のエネルギー原単位よりも低下したが、実施例 2 のエネルギー原単位ほど低下しなかった。

[0058] 〔比較例 2〕

マイクロ波照射の時間を長くして、吸着剤の最高到達温度を実施例 2 と等しい 64°C となるようにした条件以外は、比較例 1 と同じ条件で、二酸化炭素の吸着及び脱離を行った。比較例 2 の条件では、吸着剤としてモレキュラーシーブ 13X のみを使用した。その結果、表 1 に示すように、比較例 2 の最高到達温度は、比較例 1 の最高到達温度よりも高くなり、二酸化炭素の脱

離率は、比較例 1 の脱離率よりも向上した。しかしながら、脱離率の増加に対する投入エネルギーの増加割合が大きいため、比較例 2 のエネルギー原単位は、比較例 1 及び実施例 2 のエネルギー原単位よりも大きくなった。したがって、ナノ粒子酸化鉄を混合したハイブリッド吸着剤が、マイクロ波加熱による二酸化炭素の脱離に効果的であることがわかる。

[0059] 〔比較例 3〕

吸着剤として、モレキュラーシーブ 13X と一般的なマグネタイト (Fe_3O_4) 試薬 (関東化学製、鹿 1 級、平均粒子径約 $3\ \mu\text{m}$) とを混合した吸着剤を用いる条件以外は、実施例 2 と同じ条件で、二酸化炭素の吸着及び脱離を行った。その結果、表 1 に示すように、比較例 3 と同じ質量のナノ粒子酸化鉄を混合した実施例 2 及び 3 と比較すると、比較例 3 の二酸化炭素の脱離率及びエネルギー原単位は、ともに悪化した。この結果より、酸化鉄試薬ではなくナノ粒子酸化鉄を吸着剤に混合することにより、脱離率の向上及びエネルギー原単位の低減を効率的に行うことが可能であることがわかる。

[0060]

[表1]

表1

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2	比較例3
酸化鉄の種類	無し	Fe ₃ O ₄ ナノ粒子	Fe ₃ O ₄ ナノ粒子	Fe ₃ O ₄ ナノ粒子	Fe ₃ O ₄ ナノ粒子	Fe ₃ O ₄ ナノ粒子	Fe ₂ O ₃ ナノ粒子	無し	Fe ₃ O ₄ 一般試薬
酸化鉄の混合量 (mass%)	~	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0	5.0	~	5.0
CO ₂ 吸着量 (mass%)	12.7	12.8	12.8	13.3	13.0	11.7	12.5	12.7	13.2
最高到達温度 (°C)	55	55	64	75	90	121	61	64	68
CO ₂ の脱離率 (%)	21.5	28.6	32.1	33.2	36.6	42.9	32.0	27.5	28.4
エネルギー原単位 (kWh/kg-CO ₂)	8.7	7.3	5.8	5.4	5.0	4.7	6.6	10.2	7.4

吸着剤の質量は、40gである。
マイクログラフ照射条件は、2,450MHz, 200W, 2min(比較例2のみ3min)である。

産業上の利用可能性

[0061] 物理吸着法において吸着剤から二酸化炭素を脱離させる時に、エネルギー消費量を従来よりも低減可能なガス中の二酸化炭素の回収方法を提供することができる。

符号の説明

[0062] 1 流路

- 2 吸着塔
- 3 流路
- 4 導波管
- 5 マイクロ波発振器
- 6 流路
- 7 製品タンク
- 8 流路
- 9 流路

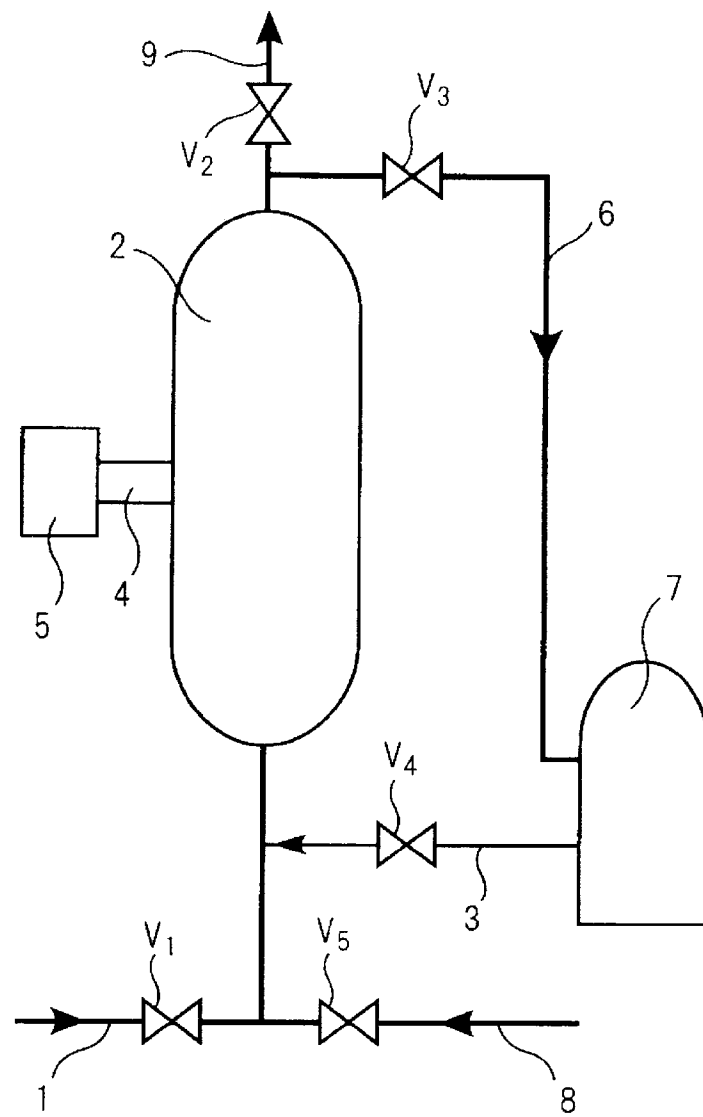
請求の範囲

- [請求項1] 二酸化炭素を吸着する吸着剤と；
10nm以上500nm以下の平均粒子径を有するナノ粒子酸化鉄と；
を含有する
ことを特徴とするハイブリッド吸着剤。
- [請求項2] 前記ナノ粒子酸化鉄の混合量が、0.1mass%以上50mass%以下であることを特徴とする請求項1に記載のハイブリッド吸着剤。
- [請求項3] 前記ナノ粒子酸化鉄の平均粒子径が、20nm以上200nm以下であることを特徴とする請求項1に記載のハイブリッド吸着剤。
- [請求項4] 前記吸着剤の平均粒子径が、0.5 μ m以上50 μ m以下であることを特徴とする請求項1に記載のハイブリッド吸着剤。
- [請求項5] 前記ナノ粒子酸化鉄は、マグネタイト、ヘマタイト、ウスタイトの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1に記載のハイブリッド吸着剤。
- [請求項6] 前記ナノ粒子酸化鉄は、マグネタイトであることを特徴とする請求項5に記載のハイブリッド吸着剤。
- [請求項7] 前記吸着剤は、活性炭、結晶性ゼオライトの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1に記載のハイブリッド吸着剤。
- [請求項8] 前記吸着剤は、 $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ の化学式で示される結晶性ゼオライトであることを特徴とする請求項7に記載のハイブリッド吸着剤。
- [請求項9] 結合材により成形して使用されることを特徴とする請求項1に記載のハイブリッド吸着剤。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載のハイブリッド吸着剤に、ガス中の二酸化炭素を吸着させ；
前記ハイブリッド吸着剤にマイクロ波を照射して、前記ハイブリッ

ド吸着剤に吸着されている前記二酸化炭素を前記ハイブリッド吸着剤から脱離させ；

前記ハイブリッド吸着剤から脱離した前記二酸化炭素を回収する；
ことを特徴とするガス中の二酸化炭素の回収方法。

[図1]



[図2]

A塔	冷却	吸着	洗浄	脱離
B塔	脱離	冷却	吸着	洗浄

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/18(2006.01)i, B01D53/02(2006.01)i, B01D53/04(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, B01J20/06(2006.01)i, B01J20/20(2006.01)i, B01J20/34(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)

B01J20/00-20/34, B01D53/02-53/12, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2003-070887 A (Otukasangyou-Interia Inc., Kojima Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Yumiko KONDO), 11 March 2003 (11.03.2003), claims 1, 3, 4; paragraphs [0042], [0043], [0050] to [0053] (Family: none)	1-4, 7, 9
X	JP 2009-082888 A (Panasonic Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), claims 1, 3, 7, 9, 10; paragraphs [0017], [0019] (Family: none)	1-3, 5, 6
Y	JP 2008-273821 A (Nippon Steel Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims 1, 2; paragraphs [0030], [0031] (Family: none)	1-10

☒ 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
20 July, 2010 (20.07.10)

Date of mailing of the international search report
27 July, 2010 (27.07.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003163

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-293501 A (Dowa Mining Co., Ltd., Dowa Iron Powder Co., Ltd.), 21 October 1994 (21.10.1994), paragraphs [0009] to [0011]; fig. 1 (Family: none)	1-10
A	JP 2006-159102 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), paragraph [0052] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J20/18(2006.01)i, B01D53/02(2006.01)i, B01D53/04(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i,
B01J20/06(2006.01)i, B01J20/20(2006.01)i, B01J20/34(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. B01J20/00-20/34, B01D53/02-53/12, 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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	JP 2003-070887 A（大塚産業インテリア株式会社、小島化学工業株式会社、紺藤由美子）2003.03.11, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項4】、【0042】、【0043】、【0050】～【0053】（ファミリーなし）	1-4, 7, 9
X	JP 2009-082888 A（パナソニック株式会社）2009.04.23, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項7】、【請求項9】、【請求項10】、【0017】、【0019】（ファミリーなし）	1-3, 5, 6

☒ 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

2 0 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 7 . 2 0 1 0

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）

樺澤 朝美

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4 Q

4 1 5 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-273821 A (新日本製鐵株式会社) 2008. 11. 13, 【請求項 1】、 【請求項 2】、【0030】、【0031】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 6-293501 A (同和鋳業株式会社、同和鉄粉工業株式会社) 1994. 10. 21, 【0009】 ~ 【0011】、【図 1】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-159102 A (松下電器産業株式会社) 2006. 06. 22, 【0052】 (フ ァミリーなし)	1-10