

(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
2015年4月23日(23.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/056657 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 53/14 (2006.01) C07C 321/14 (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01) C07C 321/16 (2006.01)
B01D 53/52 (2006.01) C07C 323/12 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) C07C 323/52 (2006.01)
B01D 53/77 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/077264

(22) 国際出願日: 2014年10月10日(10.10.2014)

(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 2013-215064 2013年10月15日(15.10.2013) JP

(71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP). 関西電力株式会社 (THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒5308270 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番16号 Osaka (JP).

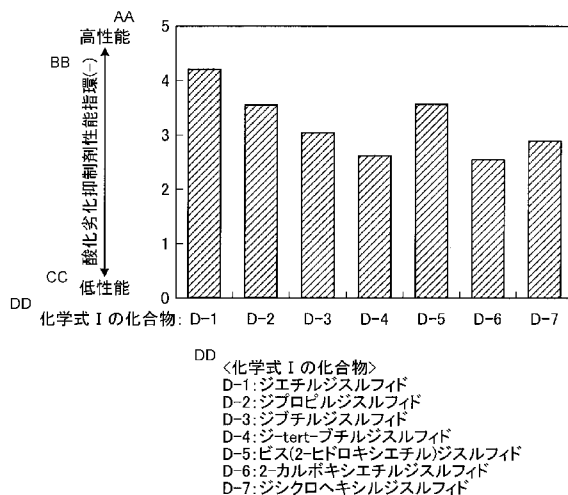
(72) 発明者: 田中 裕士 (TANAKA, Hiroshi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 平田 琢也 (HIRATA, Takuya); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 大石 剛司 (OISHI, Tsuyoshi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 遠藤 崇彦 (ENDO, Takahiko); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 川▲崎▼ 晋平 (KAWASAKI, Shimpei); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE AMINE ABSORPTION SOLUTION, AND METHOD AND DEVICE FOR REMOVING CO₂ AND/OR H₂S

(54) 発明の名称: 複合アミン吸収液、CO₂又はH₂S又はその双方の除去装置及び方法

[図1]



(57) Abstract: A composite amine absorption solution absorbs the CO₂ and/or H₂S within a gas, the composite amine absorption solution being created by dissolving, in water, at least one type of amine compound (1) and a disulfide compound (2) which is an oxidation degradation inhibitor for the absorption solution, wherein the disulfide compound is represented by the following chemical formula (I): R¹-S-S-R². In the formula, R¹ and R² represent a C₁₋₄ alkyl group, hydroxyethyl group, carboxyethyl group, cyclohexyl group, or dibutyl thio carbamoyl group.

(57) 要約: 複合アミン吸収液は、ガス中のCO₂又はH₂S又はその双方を吸収する吸収液であって、1) 少なくとも一種のアミン化合物と、2) 吸収液の酸化劣化抑制剤であるジスルフィド化合物とを、水に溶解してなり、前記ジスルフィド化合物が、下記化学式 (I) で表される化合物である。 R¹-S-S-R² (I) ここで、R¹又はR²は、炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシエチル基、シクロヘキシル基、ジブチルチオカルバモイル基のいずれかである。

D-1 Diethyl disulfide
D-2 Dipropyl disulfide
D-3 Dibutyl disulfide
D-4 Di-tert-butyl disulfide
D-5 Bis(2-hydroxyethyl) disulfide
D-6 2-carboxyethyl disulfide
D-7 Dicyclohexyl disulfide
AA High performance
BB Oxidation degradation inhibitor performance index
CC Low performance
DD Compounds of chemical formula (I)



(74) 代理人: 酒井 宏明, 外(SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 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, 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, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (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：

複合アミン吸収液、 CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置及び方法 技術分野

[0001] 本発明は、ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する複合アミン吸収液、 CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置及び方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、地球の温暖化現象の原因の一つとして、 CO_2 による温室効果が指摘され、地球環境を守る上で国際的にもその対策が急務となってきた。 CO_2 の発生源としては化石燃料を燃焼させるあらゆる人間の活動分野に及び、その排出抑制への要求が一層強まる傾向にある。これに伴い大量の化石燃料を使用する火力発電所などの動力発生設備を対象に、ボイラの燃焼排ガスをアミン系 CO_2 吸収液と接触させ、燃焼排ガス中の CO_2 を除去・回収する方法及び回収された CO_2 を大気へ放出することなく貯蔵する方法が精力的に研究されている。また、前記のような CO_2 吸収液を用い、燃焼排ガスから CO_2 を除去・回収する工程としては、吸収塔において燃焼排ガスと CO_2 吸収液とを接触させる工程、 CO_2 を吸収した吸収液を再生塔において加熱し、 CO_2 を放出させると共に吸収液を再生して再び吸収塔に循環して再使用するものが採用されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 前記 CO_2 吸収液及び工程を用いて燃焼排ガスのような CO_2 含有ガスから CO_2 を吸収除去・回収する方法においては、これらの工程は燃焼設備に付加して設置されるため、その操業費用もできるだけ低減させなければならない。特に前記工程の内、再生工程は多量の熱エネルギーを消費するので、可能な限り省エネルギープロセスとする必要がある。

[0004] そこで、従来では再生塔からセミリーン溶液の一部を外部へ抜き出し、リーン溶液と熱交換器で熱交換させると共に、次いでスチーム凝縮水と熱交換器で熱交換させ、抜き出し位置より下部側に戻して、再生塔に下部側に供給

するセミリーン溶液の温度を上昇させ、スチーム消費量の低減を図ることが提案されている（例えば、特許文献2（実施例8、図17）参照）。

[0005] 一方、CO₂吸収液もその性能の向上を図るために、吸収性能の向上に寄与する吸収液の提案がある（特許文献3）。

[0006] ところで、CO₂吸収液はその吸収性能のみならず、吸収液を再生させる際の放出能力も重要であるが、従来では、吸収性能の向上を迫及したものが多く、再生性能が良好な吸収液の検討は少ないのが現状である。

[0007] そこで、排ガスからのCO₂回収にあたり、前記の如く蒸気が必要となるため、運転コスト低減の目的から、少ない蒸気量で所望のCO₂回収量を達成できる省エネルギー性を発現させるため、吸収能力のみならず再生能力も兼ね備えた吸収液の提案がある（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平7-51537号公報

特許文献2：特許第4690659号公報

特許文献3：特開2008-307519号公報

特許文献4：特許第4634384号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献4の提案よりも、さらに吸収液の劣化による吸収液損失の低減化が切望されている。

[0010] 本発明は、前記問題に鑑み、吸収能力のみならず再生能力も兼ね備えた複合アミン吸収液、CO₂又はH₂S又はその双方の除去装置及び方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、ガス中のCO₂又はH₂S又はその双方を吸収する吸収液であって、1）少なくとも一種のアミン

化合物と、２）吸収液の酸化劣化抑制剤であるジスルフィド化合物とを、水に溶解してなり、前記ジスルフィド化合物が、下記化学式（Ⅰ）で表される化合物であることを特徴とする複合アミン吸収液にある。



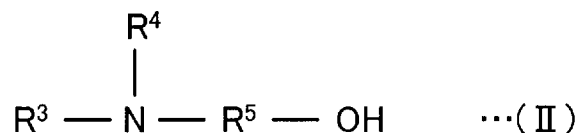
ここで、 R^1 又は R^2 は、炭素数１～４のアルキル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシエチル基、シクロヘキシル基、ジブチルチオカルバモイル基のいずれかである。

[0012] 第２の発明は、第１の発明において、前記ジスルフィド化合物が、アミン化合物に対して１～２０重量％添加してなることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[0013] 第３の発明は、第１の発明において、前記アミン化合物が、少なくとも一種の１級アミン化合物、又は少なくとも一種の２級アミン化合物、又は少なくとも一種の３級アミン化合物、又はそれらの混合物であることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[0014] 第４の発明は、第３の発明において、前記アミン化合物が、少なくとも一種の１級アミン化合物、又は少なくとも一種の２級アミン化合物、又はそれらの混合物の際、前記酸化劣化抑制剤として、ジスルフィド化合物にさらに３級アミン化合物を含有し、前記３級アミン化合物が、下記化学式（Ⅱ）で表される化合物であることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[化１]



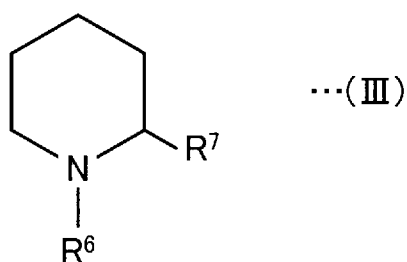
ここで、 R^3 は炭素数１～４のアルキル基、 R^4 は炭素数１～４のアルキル基又はヒドロキシエチル基、 R^5 は炭素数２～４のアルキル基である。

[0015] 第５の発明は、第４の発明において、前記ジスルフィド化合物と３級アミン化合物とが、１級アミン化合物、又は２級アミン化合物、又はそれらの混合物に対して、１～２０重量％添加してなることを特徴とする複合アミン吸

収液にある。

[0016] 第6の発明は、第3の発明において、前記アミン化合物が、少なくとも一種の1級アミン化合物、又は少なくとも一種の2級アミン化合物、又はそれらの混合物の際、前記酸化劣化抑制剤として、ジスルフィド化合物にさらに少なくとも一種のピペリジン化合物を含有し、前記ピペリジン化合物が、下記化学式(III)で表される化合物(但し、ピペリジンを除く)であることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[化2]

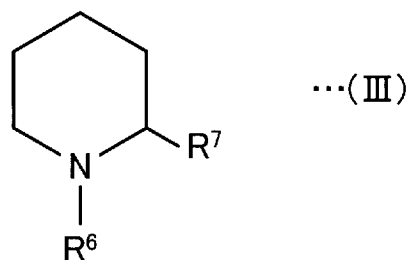


ここで、R⁶は、H、炭素数1～4のアルキル基、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基であり、R⁷はH、炭素数1～4のアルキル基のいずれかである。

[0017] 第7の発明は、第6の発明において、前記ジスルフィド化合物とピペリジン化合物とが、1級アミン化合物又は2級アミン化合物又はそれらの混合物に対して、1～20重量%添加してなることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[0018] 第8の発明は、ガス中のCO₂又はH₂S又はその双方を吸収する吸収液であって、1) 少なくとも一種の1級アミン化合物、又は少なくとも一種の2級アミン化合物、又はそれらの混合物と、2) 吸収液の酸化劣化抑制剤とを、水に溶解してなり、前記酸化劣化抑制剤が、下記化学式(III)の構造を有し、ピペリジンを除くピペリジン化合物であることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[化3]



ここで、 R^6 は、H、炭素数1～4のアルキル基、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基であり、 R^7 はH、炭素数1～4のアルキル基のいずれかである。

[0019] 第9の発明は、第8の発明において、前記ピペリジン化合物が、1級アミン化合物又は2級アミン化合物又はそれらの混合物に対して、1～20重量%添加してなることを特徴とする複合アミン吸収液にある。

[0020] 第10の発明は、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、再生塔で CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去して再生した溶液を吸収塔で再利用する CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置であって、第1乃至9のいずれか一つの発明の複合アミン吸収液を用いてなることを特徴とする CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置にある。

[0021] 第11の発明は、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、再生塔で CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去して再生した溶液を吸収塔で再利用する CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法であって、第1乃至9のいずれか一つの発明の複合アミン吸収液を用いて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去することを特徴とする CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法にある。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、酸化抑制剤としてジスルフィド化合物を添加することで

、アミン吸収液よりも速く酸化反応を進め、反応に関与する物質を安定化合物とし、アミン吸収液を酸化劣化から守るようにしている。この結果、ジスルフィド化合物の添加により、ガス中の酸素等によるアミン吸収液の酸化による劣化を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、ジスルフィド化合物の酸化劣化抑制剤の性能指数を示す図である。

[図2]図2は、ピペリジン化合物の酸化劣化抑制剤の性能指数を示す図である。

[図3]図3は、ジスルフィド化合物の添加の有無による試験例及び比較例の結果を示す図である。

[図4]図4は、酸化抑制剤の添加の有無による試験例及び比較例の結果を示す図である。

[図5]図5は、ピペリジン化合物の添加の有無による試験例及び比較例の結果を示す図である。

[図6]図6は、実施例3に係るCO₂回収装置の構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下に添付図面を参照して、本発明の好適な実施例を詳細に説明する。なお、この実施例により本発明が限定されるものではなく、また、実施例が複数ある場合には、各実施例を組み合わせるものも含むものである。

実施例 1

[0025] 本発明による実施例1に係る複合アミン吸収液は、ガス中のCO₂又はH₂S又はその双方を吸収する吸収液であって、1)少なくとも一種のアミン化合物と、2)吸収液の酸化劣化抑制剤であるジスルフィド化合物とを、水に溶解してなり、前記ジスルフィド化合物が、下記化学式(1)で表される化合物である。



ここで、R¹又はR²は、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシエチル基、

カルボキシエチル基、シクロヘキシル基、ジブチルチオカルバモイル基のいずれかである。

[0026] 1) の少なくとも一種のアミン化合物は、 CO_2 又は H_2S を吸収する公知の吸収液であり、少なくとも一種の1級アミン化合物、又は少なくとも一種の2級アミン化合物、又は少なくとも一種の3級アミン化合物、又はそれらの混合物である。

[0027] ここで、1級アミンとしては、例えばモノエタノールアミン(MEA)、2-アミノ-1-プロパノール(2A1P)、2-アミノ-1-ブタノール(2A1B)、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール(AMB)、1-アミノ-2-プロパノール(1A2P)、1-アミノ-2-ブタノール(1A2B)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)のいずれか一つを挙げることができる。

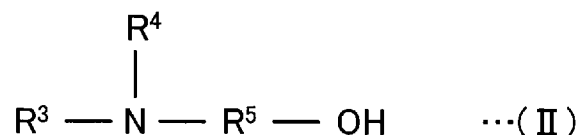
[0028] 2級アミン化合物は、2級モノアミン及び2級ジアミンのいずれか1種又はこれらの混合物であることが好ましい。

[0029] 2級モノアミンとしては、例えば2-メチルアミノエタノール、2-エチルアミノエタノール、2-n-プロピルアミノエタノール、2-n-ブチルアミノエタノール、2-n-ペンチルアミノエタノール、2-イソプロピルアミノエタノール、2-sec-ブチルアミノエタノール、2-イソブチルアミノエタノールの少なくとも一種から選ばれた化合物を挙げることができるが本発明はこれに限定されるものではない。

[0030] また、2級ジアミンとしては、例えばピペラジン、2-メチルピペラジン、2,3-ジメチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、N,N'-ジメチルエタンジアミン、N,N'-ジメチルプロパンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチルプロパンジアミン、N,N'-ジイソプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジターシャールブチルエタンジアミンの少なくとも一種から選ばれた化合物を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0031] 3級アミン化合物は、下記化学式(II)で表される化合物である。

[化4]



ここで、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシエチル基、 R^5 は炭素数2～4のアルキル基である。

[0032] 3級アミン化合物としては、例えばN-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N-エチル-N-メチルエタノールアミン、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノールを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0033] なお、3級アミン化合物は、後述するように酸化劣化抑制剤としても機能するが、吸収液としても用いることができる。この吸収液として用いる場合には、3級アミン化合物を一種で用いる以外に、1級アミン及び2級アミンとの混合物に対して、1級及び2級アミン化合物よりも、再生エネルギーが低い3級アミン化合物を添加して、再生塔での再生性能向上に寄与する場合に適用するのが好ましい。

[0034] 酸化劣化抑制剤であるジスルフィド化合物は、例えばジエチルジスルフィド、ジプロピルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、ジ-tert-ブチルジスルフィド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、2-カルボキシエチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィドを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0035] 図1は、ジスルフィド化合物の酸化劣化抑制剤の性能指数を示す図である。

ここで、酸化劣化抑制剤の性能指数とは、アミン吸収剤が有しているラジカル反応速度と、酸化劣化抑制剤が有しているラジカル反応速度との差をい

う。

図1に示すように、ジエチルジスルフィド(D-1)、ジプロピルジスルフィド(D-2)、ジブチルジスルフィド(D-3)、ジ-tert-ブチルジスルフィド(D-4)、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド(D-5)、2-カルボキシエチルジスルフィド(D-6)、ジシクロヘキシルジスルフィド(D-7)においては、酸化劣化抑制効果が確認された。

[0036] すなわち、ジスルフィド化合物は、アミン吸収液よりも速く酸化反応を進め、反応に関与する物質を安定化合物とし、アミン吸収液を酸化劣化から守るようにしている。この結果、ジスルフィド化合物の添加により、ガス中の酸素等によるアミン吸収液の酸化による劣化を抑制することができる。

[0037] また、アミン化合物に、ジスルフィド化合物を添加する割合としては、1～20重量%、より好ましくは2～10重量%とするのが好ましい。

[0038] これは、下記「表1」に示すように、20重量%を超えると吸収容量の低下が大きくなり、好ましくないからである。

一方、1重量%未満であると夾雑物の影響を排除できず、好ましくないからである。

[表1]

(表1) (50°C、10mol%dryCO₂条件)

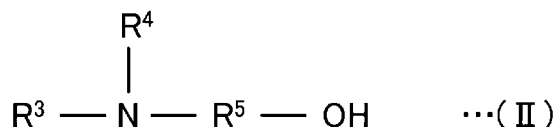
アミン化合物に対する ジスルフィド化合物濃度(重量%)	吸収容量比
0	1(基準)
10	0.99
20	0.96
30	0.93

[0039] また、吸収液として、少なくとも一種の1級アミン化合物、又は少なくとも一種の2級アミン化合物、又はそれらの混合物を適用する場合には、酸化劣化抑制剤として、ジスルフィド化合物にさらに3級アミン化合物を含有す

るようにしてもよい。

ここで、3級アミン化合物は、下記化学式(II)で表される化合物である。

[化5]



ここで、R³は炭素数1～4のアルキル基、R⁴は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシエチル基、R⁵は炭素数2～4のアルキル基である。

[0040] 3級アミン化合物としては、例えばN-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N-エチル-N-メチルエタノールアミン、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノールを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

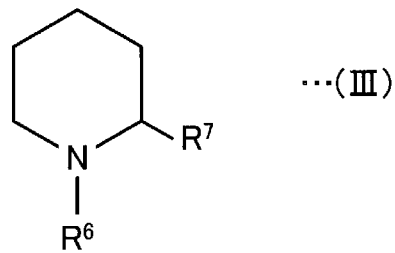
[0041] ジスルフィド化合物と3級アミン化合物とを酸化劣化抑制剤として用いる場合、1級アミン化合物、又は2級アミン化合物、又はそれらの混合物に対して、1～20重量%、より好ましくは2～10重量%添加してなるのが好ましい。

ジスルフィド化合物と3級アミン化合物との配合比率は70：30～30：70とするのが好ましい。

[0042] また、吸収液として、少なくとも一種の1級アミン化合物、又は少なくとも一種の2級アミン化合物、又はそれらの混合物を適用する場合には、酸化劣化抑制剤として、ジスルフィド化合物にさらに少なくとも一種のピペリジン化合物を含有してもよい。ここで、ピペリジン化合物は、下記化学式(III)で表される化合物(但し、ピペリジンを除く)である。

[0043]

[化6]



ここで、 R^6 は、H、炭素数1～4のアルキル基、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基であり、 R^7 はH、炭素数1～4のアルキル基のいずれかである。

[0044] 前記化学式 (III) で表されるピペリジン化合物としては、例えば1-メチルピペリジン、1-エチルピペリジン、1-プロピルピペリジン、1-ブチルピペリジン、2-メチルピペリジン、2-エチルピペリジン、2-プロピルピペリジン、2-ブチルピペリジン、1-(2-アミノエチル)-2-メチルピペリジン、1-(3-アミノプロピル)-2-メチルピペリジンを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0045] ジスルフィド化合物とピペリジン化合物とを酸化抑制剤として用いる場合、1級アミン化合物、又は2級アミン化合物、又はそれらの混合物に対して、1～20重量%、より好ましくは2～10重量%添加してなるのが好ましい。

ジスルフィド化合物とピペリジン化合物との配合比率は70：30～30：70とするのが好ましい。

[0046] 図2は、ピペリジン化合物の酸化劣化抑制剤の性能指数を示す図である。図2に示すように、1-メチルピペリジン (P-1)、1-エチルピペリジン (P-2)、1-プロピルピペリジン (P-3)、1-ブチルピペリジン (P-4)、2-メチルピペリジン (P-5)、2-エチルピペリジン (P-6)、2-プロピルピペリジン (P-7)、2-ブチルピペリジン (P-8)、1-(2-アミノエチル)-2-メチルピペリジン (P-9)、1-(3-アミノプロピル)-2-メチルピペリジン (P-10) においては、酸化劣

化抑制効果が確認された。よって、ピペリジン化合物の添加により、ガス中の酸素等によるアミン吸収液の酸化による劣化を抑制することができる。

[0047] [試験例]

以下に、本実施例の効果を示す試験例について説明する。

[0048] [試験例 1 及び 2]

本試験例では、アミン吸収液として、2 級モノアミンを用い、2 級ジアミンとしてピペラジン系化合物を用いて 2 級アミン系複合吸収剤とした。

次に、図 1 におけるジブチルジスルフィド (D-3) 及びビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド (D-5) を用いて、2 級複合アミン化合物に含有させてアミン吸収液酸化劣化速度比を求め、試験例 1、試験例 2 (試-1、試-2) とした。

比較として、化学式 (1) で表されるジスルフィド化合物を添加しない場合を比較例 1 (比-1) とし、3 級アミン化合物 (メチルジエタノールアミン (MDEA)) を添加した場合を比較例 2 (比-2) とした。

[0049] 図 3 は、ジスルフィド化合物の添加の有無による試験例及び比較例の結果を示す図である。

ここで、酸化劣化速度比とは、酸化劣化抑制剤を添加しない場合のアミン吸収剤の酸化劣化速度に対する、酸化劣化抑制剤を添加した場合のアミン吸収剤の酸化劣化速度の比をいう。

[0050] 図 3 に示すように、ジスルフィド化合物の添加により、2 級複合アミン系吸収剤においても、ガス中の酸素等によるアミン吸収液の酸化による劣化を抑制することができることが確認された。

これは、ジスルフィド化合物が、アミン吸収剤酸化の連鎖反応に関与する物質を安定な化合物に速く変換し、吸収剤の酸化を抑制する機能を有するためと考えられる。

[0051] この結果、従来のアミン吸収液に比べ、吸収液のアミン化合物の劣化による吸収液損失の低減をさらに図ることができる。

[0052] [試験例 3、4 及び 5]

本試験例では、アミン吸収液として、2級モノアミンを用い、2級ジアミンとしてピペラジン系化合物を用いて2級アミン系複合吸収剤とした。

[0053] 次に、3級アミン化合物のN-メチルジエタノールアミンと、ジスルフィド化合物のジブチルジスルフィドとの混合酸化劣化抑制剤（M-1）を用いて、2級複合アミン化合物に含有させてアミン吸収液酸化劣化速度比を求め、試験例3（試-3）とした。

[0054] 3級アミン化合物のN-エチルジエタノールアミンと、ジスルフィド化合物のビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィドとの混合酸化劣化抑制剤（M-2）を用いて、2級複合アミン化合物に含有させてアミン吸収液酸化劣化速度比を求め、試験例4（試-4）とした。

[0055] ピペリジンの1-(3-アミノプロピル)-2-メチルピペリジンと、ジスルフィド化合物のジブチルジスルフィドとの混合酸化劣化抑制剤（M-3）を用いて、2級複合アミン化合物に含有させてアミン吸収液酸化劣化速度比を求め、試験例5（試-5）とした。

比較として、化学式（1）で表されるジスルフィド化合物を添加しない場合を比較例1（比-1）とした。

[0056] 図4は、酸化抑制剤の添加の有無による試験例及び比較例の結果を示す図である。

[0057] 図4に示すように、酸化抑制剤としてジスルフィド化合物と3級アミン化合物との添加（試-3，4）により、2級複合アミン系吸収剤においても、ガス中の酸素等によるアミン吸収液の酸化による劣化を抑制することができることが確認された。

また、図4に示すように、酸化抑制剤としてジスルフィド化合物とピペリジン化合物との添加（試-5）により、ガス中の酸素等によるアミン吸収液の酸化による劣化を抑制することができることが確認された。

特に、試験例3、4、及び5のように、アミン吸収剤酸化の連鎖反応において、ジスルフィド化合物と3級アミン化合物及びピペリジン化合物は、連鎖反応関与物質の安定化において、異なる機能を有するので、それらの相乗

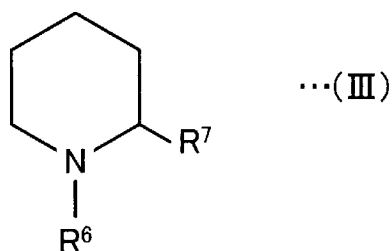
効果が発揮される。

[0058] この結果、従来のアミン吸収液に比べ、吸収液のアミン化合物の劣化による吸収液損失の低減をさらに図ることができる。

実施例 2

[0059] 本発明による実施例 2 に係る複合アミン吸収液は、ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液であって、1) 少なくとも一種の 1 級アミン化合物、又は少なくとも一種の 2 級アミン化合物、又はそれらの混合物と、2) 吸収液の酸化劣化抑制剤とを、水に溶解してなり、前記酸化劣化抑制剤が、下記化学式 (III) の構造を有し、ピペリジンを除くピペリジン化合物である。

[0060] [化7]



ここで、 R^6 は、H、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基であり、 R^7 はH、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基のいずれかである。

[0061] ピペリジン化合物の具体例は前述しているので、省略する。

[0062] ピペリジン化合物は、1 級アミン化合物又は 2 級アミン化合物又はそれらの混合物に対して、1 ～ 20 重量%、より好ましくは 2 ～ 10 重量%添加してなるのが好ましい。

[0063] [試験例]

以下に、本実施例の効果を示す試験例について説明する。

[0064] [試験例 6]

本試験例では、アミン吸収液として、2 級モノアミンを用い、2 級ジアミンとしてピペラジン系化合物を用いて 2 級アミン系複合吸収剤とした。

次に、図2における1-(3-アミノプロピル)-2-メチルピペリジン(P-10)を用いて、2級複合アミン化合物に含有させてアミン吸収液酸化劣化速度比を求め、試験例6)とした。

比較として、化学式(1)で表される1-(3-アミノプロピル)-2-メチルピペリジン(P-10)を添加しない場合を比較例1(比-1)とした。

図5は、ピペリジン化合物の添加の有無による試験例及び比較例の結果を示す図である。

[0065] 図5に示すように、ピペリジン化合物の添加により、2級複合アミン系吸収剤においても、ガス中の酸素等によるアミン吸収液の酸化による劣化を抑制することができることが確認された。

[0066] この結果、従来のアミン吸収液に比べ、吸収液のアミン化合物の劣化による吸収液損失の低減をさらに図ることができる。

実施例 3

[0067] 本発明のガス中のCO₂又はH₂S又はその双方を除去する方法で採用できるプロセスは、特に限定されないが、CO₂を除去する除去装置の一例について図6を参照しつつ説明する。

[0068] 本発明により処理されるガスとしては、例えば石炭ガス化ガス、合成ガス、コークス炉ガス、石油ガス、天然ガス、燃焼排ガス等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、CO₂やH₂S等の酸性ガスを含むガスであれば、いずれのガスでもよい。

[0069] 図6は、実施例3に係るCO₂回収装置の構成を示す概略図である。図6に示すように、実施例1に係るCO₂回収装置12は、ボイラやガスタービン等の産業燃焼設備13から排出されたCO₂とO₂とを含有する排ガス14を冷却水15によって冷却する排ガス冷却装置16と、冷却されたCO₂を含有する排ガス14とCO₂を吸収するCO₂吸収液(以下、「吸収液」ともいう。)17とを接触させて排ガス14からCO₂を除去するCO₂回収部18Aを有するCO₂吸収塔18と、CO₂を吸収したCO₂吸収液(以下、「リッチ溶液」とも

いう。) 19からCO₂を放出させてCO₂吸収液を再生する吸収液再生塔20とを有する。そして、このCO₂回収装置12では、吸収液再生塔20でCO₂を除去した再生CO₂吸収液(以下、「リーン溶液」ともいう。) 17はCO₂吸収塔18でCO₂吸収液として再利用する。

[0070] なお、図6中、符号13aは煙道、13bは煙突、34はスチーム凝縮水である。前記CO₂回収装置は、既設の排ガス源からCO₂を回収するために後付で設けられる場合と、新設排ガス源に同時付設される場合とがある。煙突13bには開閉可能な扉を設置し、CO₂回収装置12の運転時は閉止する。また排ガス源は稼動しているが、CO₂回収装置12の運転を停止した際は開放するように設定する。

[0071] このCO₂回収装置12を用いたCO₂回収方法では、まず、CO₂を含んだボイラやガスタービン等の産業燃焼設備13からの排ガス14は、排ガス送風機22により昇圧された後、排ガス冷却装置16に送られ、ここで冷却水15により冷却され、CO₂吸収塔18に送られる。

[0072] 前記CO₂吸収塔18において、排ガス14は本実施例に係るアミン吸収液であるCO₂吸収液17と向流接触し、排ガス14中のCO₂は、化学反応によりCO₂吸収液17に吸収される。

CO₂回収部18AでCO₂が除去された後のCO₂除去排ガスは、CO₂吸収塔18内の水洗部18Bでノズルから供給されるCO₂吸収液を含む循環する洗浄水21と気液接触して、CO₂除去排ガスに同伴するCO₂吸収液17が回収され、その後CO₂が除去された排ガス23は系外に放出される。

また、CO₂を吸収したCO₂吸収液19であるリッチ溶液は、リッチ溶液ポンプ24により昇圧され、リッチ・リーン溶液熱交換器25において、吸収液再生塔20で再生されたCO₂吸収液17であるリーン溶液により加熱され、吸収液再生塔20に供給される。

[0073] 吸収液再生塔20の上部から内部に放出されたリッチ溶液19は、底部から供給される水蒸気により吸熱反応を生じて、大部分のCO₂を放出する。吸収液再生塔20内で一部または大部分のCO₂を放出したCO₂吸収液はセミリ

ーン溶液と呼称される。このセミリーン溶液は、吸収液再生塔 20 の底部に至る頃には、ほぼ全ての CO_2 が除去された CO_2 吸収液（リーン溶液） 17 となる。このリーン溶液 17 はその一部が再生過熱器 26 で水蒸気 27 により過熱され、吸収液再生塔 20 内部に水蒸気を供給している。

[0074] 一方、吸収液再生塔 20 の頭頂部からは、塔内においてリッチ溶液 19 およびセミリーン溶液から放出された水蒸気を伴った CO_2 同伴ガス 28 が導出され、コンデンサ 29 により水蒸気が凝縮され、分離ドラム 30 にて水が分離され、 CO_2 ガス 40 が系外に放出されて、別途圧縮器 41 により圧縮され、回収される。この圧縮・回収された CO_2 ガス 42 は、分離ドラム 43 を経由した後、石油増進回収法（EOR : Enhanced Oil Recovery）を用いて油田中に圧入するか、帯水層へ貯留し、温暖化対策を図っている。

水蒸気を伴った CO_2 同伴ガス 28 から分離ドラム 30 にて分離・還流された還流水 31 は還流水循環ポンプ 35 にて吸収液再生塔 20 の上部と循環洗浄水 21 側に各々供給される。

[0075] 再生された CO_2 吸収液（リーン溶液） 17 は、リッチ・リーン溶液熱交換器 25 にて、リッチ溶液 19 により冷却され、つづいてリーン溶液ポンプ 32 にて昇圧され、さらにリーン溶液クーラ 33 にて冷却された後、 CO_2 吸収塔 18 内に供給される。なお、この実施の形態では、あくまでその概要を説明するものであり、付属する機器を一部省略して説明している。

[0076] このような装置において、アミン吸収液として、本実施例の複合アミン吸収液を適用することで、ガス中の酸素等によるアミン吸収液の酸化による劣化を抑制することができ、さらに吸収液の劣化による吸収液損失の低減を図ることができる。

符号の説明

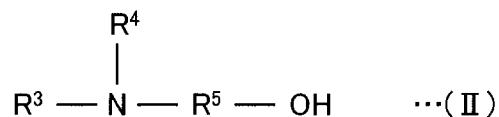
- [0077] 12 CO_2 回収装置
13 産業燃焼設備
14 排ガス
16 排ガス冷却装置

- 17 CO_2 吸収液（リーン溶液）
- 18 CO_2 吸収塔
- 19 CO_2 を吸収した CO_2 吸収液（リッチ溶液）
- 20 吸収液再生塔
- 21 洗浄水

請求の範囲

- [請求項1] ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液であって、
- 1) 少なくとも一種のアミン化合物と、
 - 2) 吸収液の酸化劣化抑制剤であるジスルフィド化合物とを、
- 水に溶解してなり、
- 前記ジスルフィド化合物が、下記化学式(Ⅰ)で表される化合物であることを特徴とする複合アミン吸収液。
- $$\text{R}^1-\text{S}-\text{S}-\text{R}^2 \cdots \text{(Ⅰ)}$$
- ここで、 R^1 又は R^2 は、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシエチル基、シクロヘキシル基、ジブチルチオカルバモイル基のいずれかである。
- [請求項2] 請求項1において、
- 前記ジスルフィド化合物が、アミン化合物に対して1～20重量%添加してなることを特徴とする複合アミン吸収液。
- [請求項3] 請求項1において、
- 前記アミン化合物が、少なくとも一種の1級アミン化合物、又は少なくとも一種の2級アミン化合物、又は少なくとも一種の3級アミン化合物、又はそれらの混合物であることを特徴とする複合アミン吸収液。
- [請求項4] 請求項3において、
- 前記アミン化合物が、少なくとも一種の1級アミン化合物、又は少なくとも一種の2級アミン化合物、又はそれらの混合物の際、
- 前記酸化劣化抑制剤として、ジスルフィド化合物にさらに3級アミン化合物を含有し、
- 前記3級アミン化合物が、下記化学式(Ⅱ)で表される化合物であることを特徴とする複合アミン吸収液。

[化1]



ここで、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシエチル基、 R^5 は炭素数2～4のアルキル基である。

[請求項5]

請求項4において、

前記ジスルフィド化合物と3級アミン化合物とが、1級アミン化合物、又は2級アミン化合物、又はそれらの混合物に対して、1～20重量%添加してなることを特徴とする複合アミン吸収液。

[請求項6]

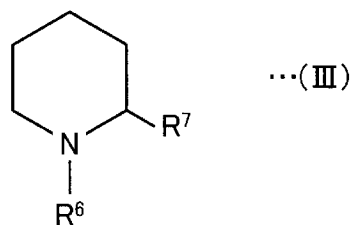
請求項3において、

前記アミン化合物が、少なくとも一種の1級アミン化合物、又は少なくとも一種の2級アミン化合物、又はそれらの混合物の際、

前記酸化劣化抑制剤として、ジスルフィド化合物にさらに少なくとも一種のピペリジン化合物を含有し、

前記ピペリジン化合物が、下記化学式(III)で表される化合物（但し、ピペリジンを除く）であることを特徴とする複合アミン吸収液。

[化2]



ここで、 R^6 は、H、炭素数1～4のアルキル基、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基であり、 R^7 はH、炭素数1～4のアルキル基のいずれかである。

[請求項7]

請求項6において、

前記ジスルフィド化合物とピペリジン化合物とが、1級アミン化合物又は2級アミン化合物又はそれらの混合物に対して、1～20重量%添加してなることを特徴とする複合アミン吸収液。

[請求項8]

ガス中の CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収する吸収液であって、

1) 少なくとも一種の1級アミン化合物、又は少なくとも一種の2級アミン化合物、又はそれらの混合物と、

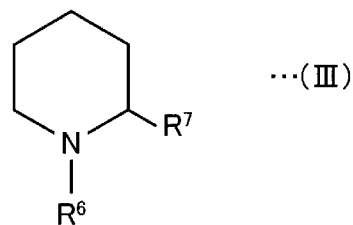
2) 吸収液の酸化劣化抑制剤とを、

水に溶解してなり、

前記酸化劣化抑制剤が、

下記化学式(III)の構造を有し、ピペリジンを除くピペリジン化合物であることを特徴とする複合アミン吸収液。

[化3]



ここで、 R^6 は、H、炭素数1～4のアルキル基、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基であり、 R^7 はH、炭素数1～4のアルキル基のいずれかである。

[請求項9]

請求項8において、

前記ピペリジン化合物が、1級アミン化合物又は2級アミン化合物又はそれらの混合物に対して、1～20重量%添加してなることを特徴とする複合アミン吸収液。

[請求項10]

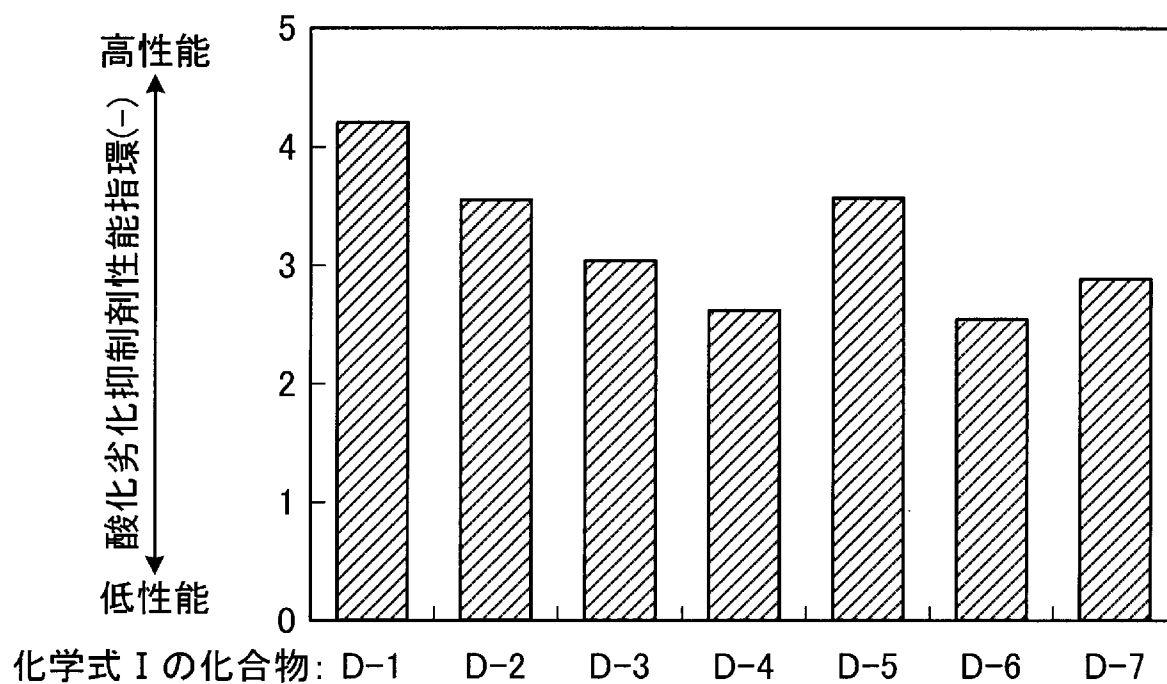
CO_2 又は H_2S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、再生塔で CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去して再生した溶液を吸収塔で再利用する CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置であって、

請求項 1 乃至 9 のいずれか一つの複合アミン吸収液を用いてなることを特徴とする CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去装置。

[請求項 11] CO_2 又は H_2S 又はその双方を含有するガスと吸収液とを接触させて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去する吸収塔と、 CO_2 又は H_2S 又はその双方を吸収した溶液を再生する再生塔と、再生塔で CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去して再生した溶液を吸収塔で再利用する CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法であって、

請求項 1 乃至 9 のいずれか一つの複合アミン吸収液を用いて CO_2 又は H_2S 又はその双方を除去することを特徴とする CO_2 又は H_2S 又はその双方の除去方法。

[図1]



〈化学式 I の化合物〉

D-1: ジエチルジスルフィド

D-2: ジプロピルジスルフィド

D-3: ジブチルジスルフィド

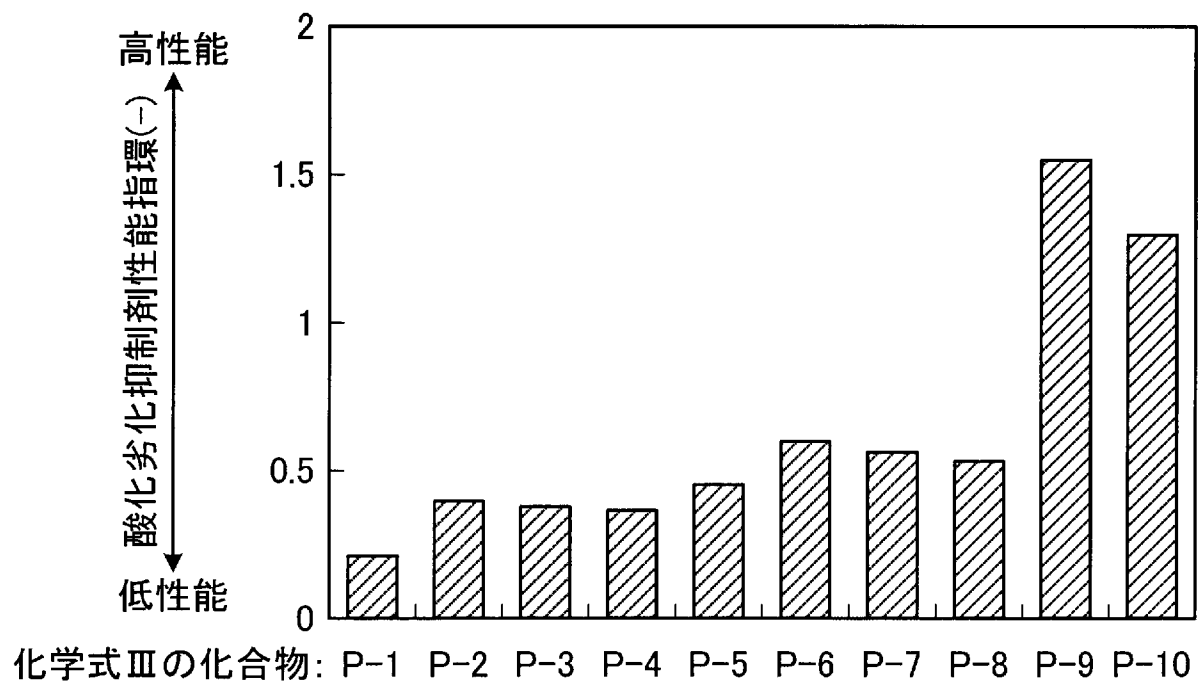
D-4: ジ-tert-ブチルジスルフィド

D-5: ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド

D-6: 2-カルボキシエチルジスルフィド

D-7: ジシクロヘキシルジスルフィド

[図2]



〈化学式Ⅲの化合物〉

P-1: 1-メチルピペリジン

P-2: 1-エチルピペリジン

P-3: 1-プロピルピペリジン

P-4: 1-ブチルピペリジン

P-5: 2-メチルピペリジン

P-6: 2-エチルピペリジン

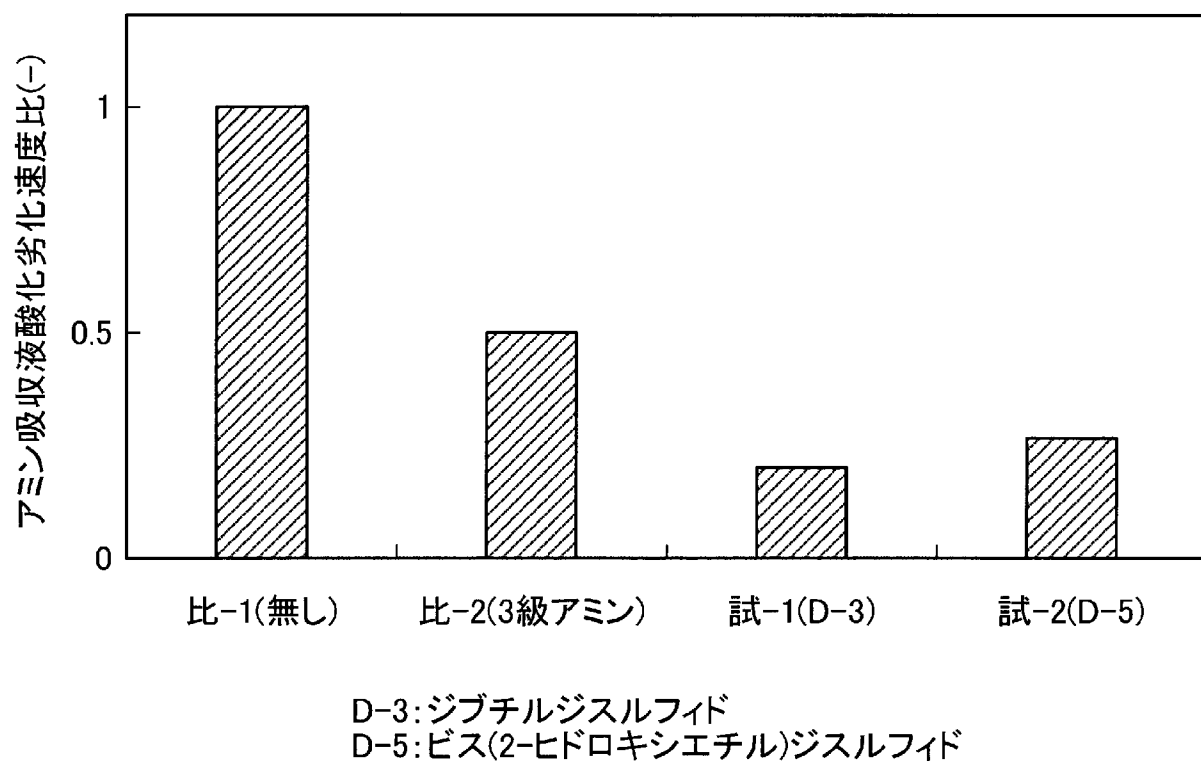
P-7: 2-プロピルピペリジン

P-8: 2-プロピルピペリジン

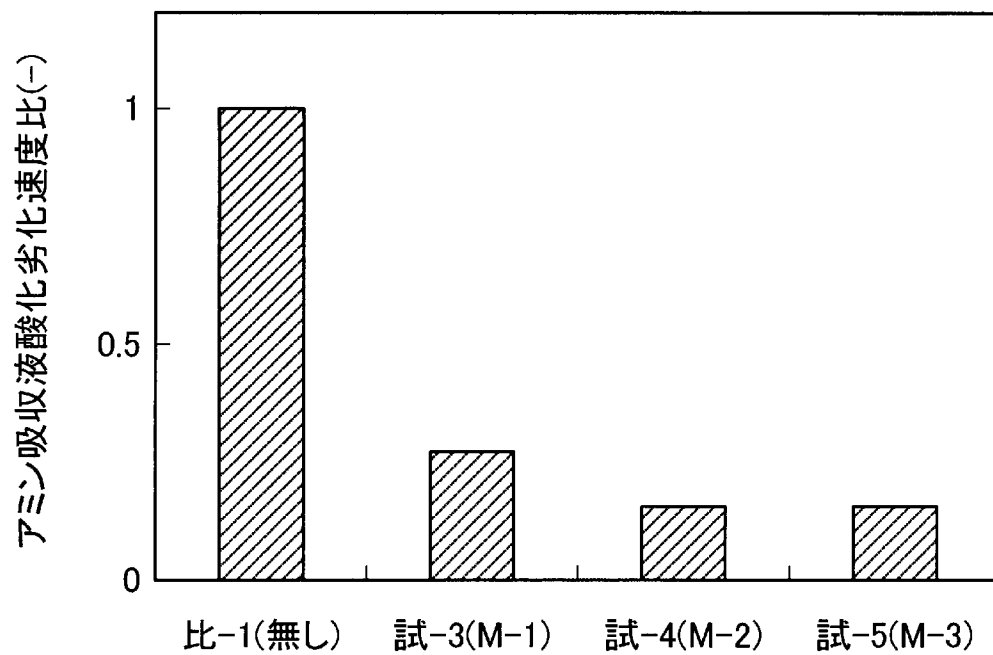
P-9: 1-(2-アミノエチル)-2-メチルピペリジン

P-10: 1-(3-アミノプロピル)-2-メチルピペリジン

[図3]



[図4]

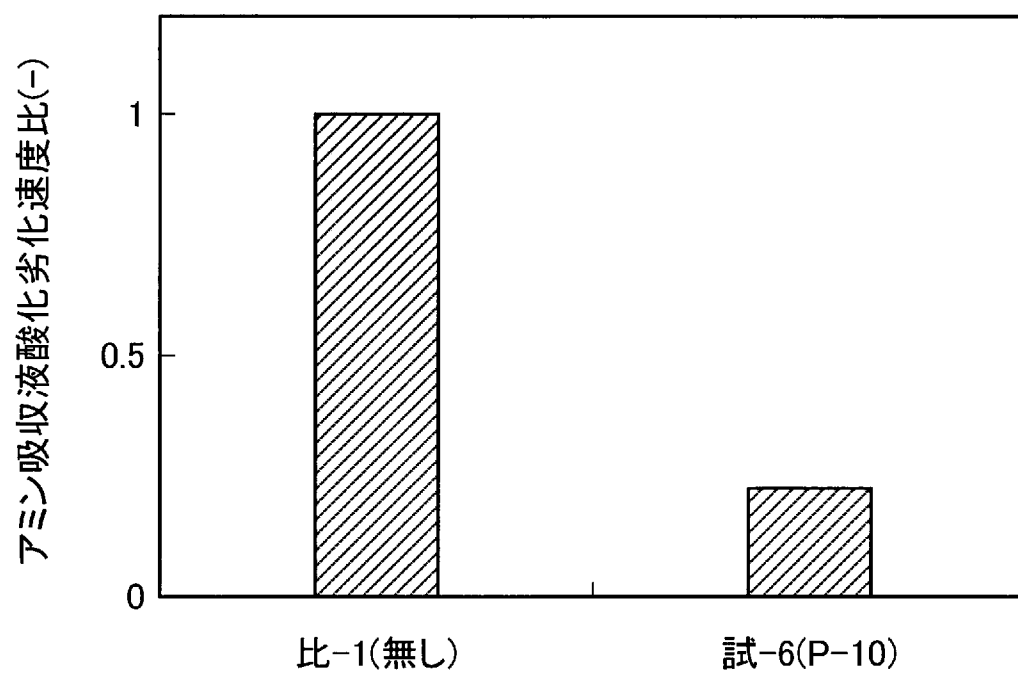


M-1: N-メチルジエタノールアミン及び
ジブチルジスルフィド混合物

M-2: N-エチルジエタノールアミン及び
ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド混合物

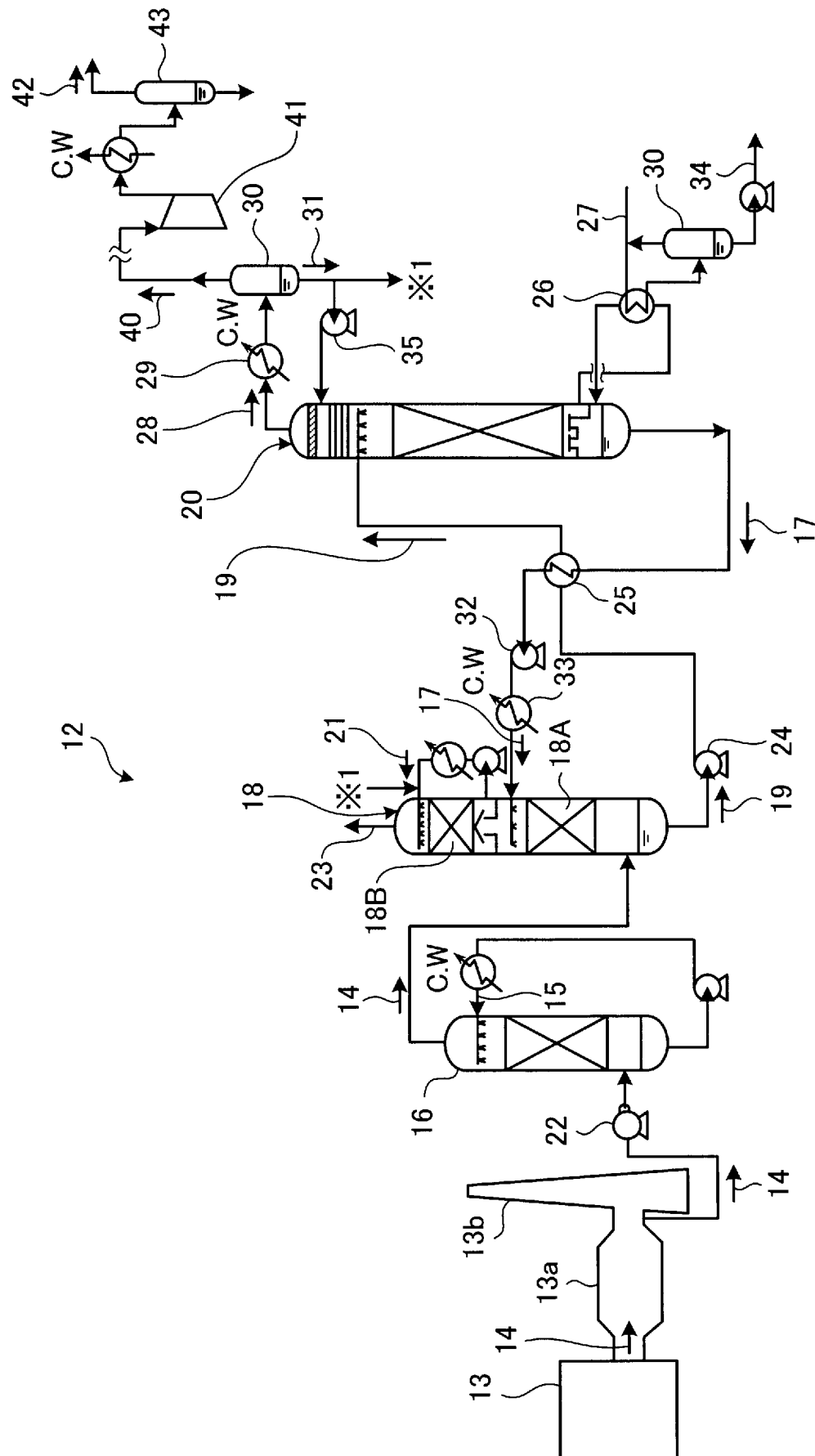
M-3: 1-(3-アミノプロピル)-2-メチルピペリジン及び
ジブチルジスルフィド混合物

[図5]



P-10: 1-(3-アミノプロピル)-2-メチルピペリジン

[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/14(2006.01)i, B01D53/34(2006.01)i, B01D53/52(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, B01D53/77(2006.01)i, C07C321/14(2006.01)i, C07C321/16(2006.01)i, C07C323/12(2006.01)i, C07C323/52(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, B01D53/34, B01D53/52, B01D53/62, B01D53/77, C07C321/14, C07C321/16, C07C323/12, C07C323/52

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)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-143745 A (Toshiba Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), claims 1, 4, 8, 9; paragraphs [0005], [0043], [0046] & JP 2012-143744 A & US 2012/0161071 A1 & EP 2705894 A1 & CA 2762180 A & AU 2011254003 A & CA 2762180 A1	8-11
A	JP 2006-136885 A (Institut Francais du Petrole), 01 June 2006 (01.06.2006), claims; paragraphs [0038], [0045], [0052], [0061] & US 2006/0104877 A1 & EP 1656983 A1 & FR 2877858 A & NO 20055258 A	1-11

☒ 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
28 November, 2014 (28.11.14)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077264

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-529420 A (IFP), 20 August 2009 (20.08.2009), claims; paragraphs [0027], [0035] & JP 4796155 B & US 2009/0199709 A1 & EP 1996313 A & WO 2007/104856 A1 & FR 2898284 A1 & AU 2007226446 A & AT 515316 T & ES 2368268 T	1-11
A	JP 2012-516762 A (BASF SE), 26 July 2012 (26.07.2012), claims; paragraph [0019]; examples & US 2010/0192770 A1 & EP 2391435 A & WO 2010/086449 A1 & CA 2750460 A & AU 2010209661 A & ES 2443307 T & PT 2391435 E & DK 2391435 T	1-11
A	JP 2012-245483 A (Toshiba Corp.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims; paragraphs [0042], [0045] & US 2012/0308451 A1 & EP 2529824 A1 & CA 2777326 A & AU 2012203051 A & CA 2777326 A1	1-11
A	JP 2008-307519 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; examples & US 2010/0180764 A1 & EP 2189207 A1 & WO 2008/156085 A1 & CA 2692154 A & RU 2010101220 A	1-11
A	JP 4634384 B2 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 16 February 2011 (16.02.2011), claims; examples (Family: none)	1-11

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, B01D53/34(2006.01)i, B01D53/52(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i,
B01D53/77(2006.01)i, C07C321/14(2006.01)i, C07C321/16(2006.01)i, C07C323/12(2006.01)i,
C07C323/52(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, B01D53/34, B01D53/52, B01D53/62, B01D53/77, C07C321/14, C07C321/16, C07C323/12, C07C323/52

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）

WPI

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 2012-143745 A（株式会社東芝）2012.08.02, 請求項1、4、8、9、【0005】、【0043】、【0046】等 & JP 2012-143744 A & US 2012/0161071 A1 & EP 2705894 A1 & CA 2762180 A & AU 2011254003 A & CA 2762180 A1	8-11
A	JP 2006-136885 A（アンスティテュ フランセ デュ ペトロール）2006.06.01, 特許請求の範囲、【0038】、【0045】、【0052】、【0061】等 & US 2006/0104877 A1 & EP 1656983 A1 & FR 2877858 A & NO 20055258 A	1-11

☒ 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 8 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 2 . 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）

井上 能宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4 Q

3 1 2 2

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
A	JP 2009-529420 A (イエフペ) 2009. 08. 20, 特許請求の範囲、【0027】、【0035】等 & JP 4796155 B & US 2009/0199709 A1 & EP 1996313 A & WO 2007/104856 A1 & FR 2898284 A1 & AU 2007226446 A & AT 515316 T & ES 2368268 T	1-11
A	JP 2012-516762 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2012. 07. 26, 特許請求の範囲、【0019】、実施例等 & US 2010/0192770 A1 & EP 2391435 A & WO 2010/086449 A1 & CA 2750460 A & AU 2010209661 A & ES 2443307 T & PT 2391435 E & DK 2391435 T	1-11
A	JP 2012-245483 A (株式会社東芝) 2012. 12. 13, 特許請求の範囲、【0042】、【0045】等 & US 2012/0308451 A1 & EP 2529824 A1 & CA 2777326 A & AU 2012203051 A & CA 2777326 A1	1-11
A	JP 2008-307519 A (三菱重工業株式会社) 2008. 12. 25, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2010/0180764 A1 & EP 2189207 A1 & WO 2008/156085 A1 & CA 2692154 A & RU 2010101220 A	1-11
A	JP 4634384 B2 (三菱重工業株式会社) 2011. 02. 16, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-11