

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-514669

(P2015-514669A)

(43) 公表日 平成27年5月21日 (2015.5.21)

| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|-----------------|-------------|
| CO1B 31/02 (2006.01) | CO1B 31/02 1O1B | 4G140 |
| CO1B 3/38 (2006.01) | CO1B 31/02 1O1F | 4G146 |
| | CO1B 3/38 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2015-506978 (P2015-506978)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年12月5日 (2014. 12. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/000077
 (87) 国際公開番号 W02013/158160
 (87) 国際公開日 平成25年10月24日 (2013. 10. 24)
 (31) 優先権主張番号 61/624, 723
 (32) 優先日 平成24年4月16日 (2012. 4. 16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 514261926
 シーアストーン リミテッド ライアビリ
 ティ カンパニー
 アメリカ合衆国 ユタ州 プロボ サウス
 1910 イースト 808 スイート
 2
 (74) 代理人 100102978
 弁理士 清水 初志
 (74) 代理人 100102118
 弁理士 春名 雅夫
 (74) 代理人 100160923
 弁理士 山口 裕孝
 (74) 代理人 100119507
 弁理士 刑部 俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素を還元することによって固体炭素を生成するための方法

(57) 【要約】

2段階反応プロセスは、ガス状二酸化炭素を還元剤と反応させて、一酸化炭素および水を形成する。水の少なくとも一部分が凝縮されて、乾燥したテールガスを形成する。乾燥したテールガスは、還元剤の可能な追加によって反応させて、一酸化炭素の少なくとも一部分を固体炭素および水に変換する。他の方法は、供給ガス混合物を反応させて、反応混合物を形成することと、反応混合物から水を凝縮させて、乾燥した反応混合物を形成することと、乾燥した反応混合物を再循環ガスと混合して、触媒変換器供給ガス混合物を形成することと、触媒変換器を通して触媒変換器供給ガス混合物を流して、水を含有するテールガス混合物および固体炭素を形成することと、熱交換器を通してテールガス混合物を流すことを含む。

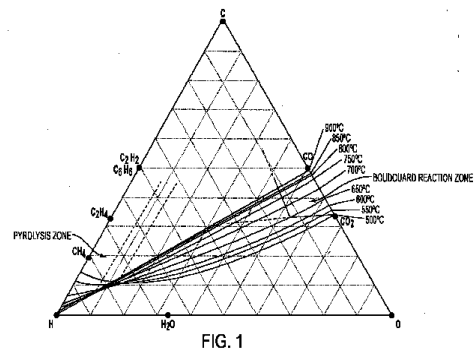


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 の反応条件下で、二酸化炭素を含む第 1 の供給混合物を水素含有還元剤と反応させて、前記第 1 の供給混合物の少なくとも一部分を、一酸化炭素および水蒸気を含む第 1 のテールガスに変換することと、

前記第 1 のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した第 1 のテールガスを形成することと、

第 2 の反応条件下で、前記乾燥した第 1 のテールガスを反応させて、前記乾燥した第 1 のテールガス中の前記一酸化炭素の少なくとも一部分を、水蒸気を含む第 2 のテールガスおよび固体炭素に変換することと

を含む、2 段階反応方法。

10

【請求項 2】

前記二酸化炭素を前記水素含有還元剤と反応させることが、前記還元剤のモル量よりも高い前記二酸化炭素のモル量を反応させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記二酸化炭素を前記水素含有還元剤と反応させることが、前記二酸化炭素を水素ガス (H_2) と反応させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記二酸化炭素を前記水素含有還元剤と反応させることが、前記二酸化炭素を炭化水素と反応させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記第 2 のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した第 2 のテールガスを形成することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 2 のテールガスを、前記乾燥した第 1 のテールガスと混合することをさらに含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 1 の反応条件が、第 1 の金属の存在下での一酸化炭素の形成を促進するように適合された温度範囲を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記温度範囲が、約 400 ~ 約 1,200 である、請求項 7 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記第 1 の金属が、周期表の 5 族、6 族、7 族、8 族、9 族、および 10 族の元素、ランタニドの元素、およびアクチニドの元素、ならびに任意のそのような元素の酸化物、合金、および混合物から成る群から選択される材料を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 2 の反応条件が、第 2 の金属の存在下での前記固体炭素の形成を促進するように適合された温度範囲を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記温度範囲が、約 400 ~ 約 1000 である、請求項 10 に記載の方法。

40

【請求項 12】

前記温度範囲が、約 550 ~ 約 700 である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 2 の金属が、周期表の 5 族、6 族、7 族、8 族、9 族、および 10 族の元素、ランタニドの元素、およびアクチニドの元素、ならびに任意のそのような元素の酸化物、合金、および混合物から成る群から選択される材料を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

二酸化炭素および還元ガスを含む供給ガス混合物を反応させて、一酸化炭素および水を含む反応混合物を形成することと、

前記反応混合物から水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した反応混合物を形成す

50

ることと、

前記乾燥した反応混合物を再循環ガストリームと混合して、触媒変換器供給ガス混合物を形成することと、

触媒の存在下で、触媒変換器を通して前記触媒変換器供給ガス混合物を流して、水を含むテールガスおよび固体炭素を形成することと、

熱交換器を通して前記テールガスを流して、そこから水の一部分を凝縮させ、かつ前記再循環ガストリームを形成することと

を含む、二酸化炭素の２段階還元のための方法。

【請求項 15】

前記触媒が、金属を含む、請求項 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

触媒の存在下で、触媒変換器を通して前記触媒変換器供給ガス混合物を流すことが、前記一酸化炭素の少なくとも一部分および前記還元ガスの少なくとも一部分を、固体炭素および水に変換することを含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

触媒の存在下で、触媒変換器を通して前記触媒変換器供給ガス混合物を流すことが、カーボンナノチューブを形成することを含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 18】

追加的な還元ガスを前記触媒変換器供給ガス混合物と混合することをさらに含む、請求項 14 に記載の方法。

20

【請求項 19】

前記還元ガスが、水素、炭化水素、およびアルコールのうちの少なくとも一つを含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 20】

前記テールガス混合物から前記固体炭素を分離することをさらに含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 21】

第 1 の反応条件下で、ガス状二酸化炭素および水素を含む第 1 の供給混合物を反応させて、その中の前記二酸化炭素および前記水素の少なくとも一部分を、第 1 のテールガス中の一酸化炭素および水蒸気に変換することと、

30

前記第 1 のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した第 1 のテールガスを形成することと、

前記乾燥した第 1 のテールガスを、乾燥した第 2 のテールガスと混合して、第 2 の供給混合物を形成することと、

第 2 の反応条件下で、前記第 2 の供給混合物を反応させて、前記第 2 の供給混合物から、前記第 2 の供給混合物中の炭素酸化物の少なくとも一部分を、水および未反応ガスを含む第 2 のテールガスならびに固体炭素に変換することと、

前記第 2 のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、前記乾燥した第 2 のテールガスを形成することと

を含む、ガス状二酸化炭素および水素を固体炭素および水に変換するための 2 段階反応方法。

40

【請求項 22】

前記第 1 の供給混合物を反応させることが、第 1 の反応ゾーン中で前記第 1 の供給混合物を反応させることを含み、かつ前記第 2 の供給混合物を反応させることが、第 2 の反応ゾーン中で前記第 2 の供給混合物を反応させることを含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

第 1 の反応条件下で、ガス状二酸化炭素およびメタンを含む第 1 の供給混合物を反応させて、その中の前記二酸化炭素および前記メタンの少なくとも一部分を、第 1 のテールガス中の一酸化炭素および水蒸気に変換することと、

前記第 1 のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した第 1 のテール

50

ガスを形成することと、

前記乾燥した第1のテールガスを、乾燥した第2のテールガスと混合して、第2の供給混合物を形成することと、

第2の反応条件下で、前記第2の供給混合物を反応させて、前記第2の供給混合物から、前記第2の供給ガス中の炭素酸化物の少なくとも一部分を、水および未反応ガスを含む第2のテールガスならびに固体炭素に変換することと、

前記第2のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、前記乾燥した第2のテールガスを形成することと

を含む、ガス状二酸化炭素およびメタンを固体炭素および水に変換するための2段階反応方法。

10

【請求項24】

前記第2の供給混合物中の不活性ガスの蓄積を制御するために、前記第1のテールガス、前記第2のテールガス、前記乾燥した第1のテールガス、前記乾燥した第2のテールガス、および前記第2の供給混合物から成る群から選択されるガスの一部分を含むベントガスを吐出させることをさらに含む、請求項21または請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記乾燥した第2のテールガスを圧縮することをさらに含む、請求項21または請求項23に記載の方法。

【請求項26】

前記固体炭素が、カーボンナノチューブを含む、請求項21または請求項23に記載の方法。

20

【請求項27】

前記固体炭素が、グラファイト、グラフェン、カーボンブラック、煤煙、繊維状炭素、バックミンスターフラレン、カーボンナノチューブ、カーボンプレートレット、アモルファス炭素、およびナノダイヤモンドから成る群から選択される少なくとも1つの材料を含む本質的に純粋な炭素の少なくとも1つの同素体およびモルフォロジを含む、請求項21または請求項23に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

優先権の主張

本出願は、2012年4月16日に出願された、米国仮特許出願第61/624,723号、名称「Method for Producing Solid Carbon by Reducing Carbon Oxides」の出願日の恩典を主張するものであり、その開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本開示の実施形態は、固体炭素への炭素含有原料の変換に関し、より具体的には、一酸化炭素、二酸化炭素、またはそれらの組み合わせを含有する混合物を種々のモルフォロジの固体炭素に変換する方法に関する。

【背景技術】

40

【0003】

2012年2月9日に公開された米国特許出願公開第2012/0034150A1号は、本明細書の背景情報を開示し、その開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0004】

追加的な情報は、以下の文書で開示され、それぞれの開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

1. Dallas B. Noyesの名義で2012年4月16日に出願された米国特許出願第61/624,702号の恩典を主張する、「Methods and Structures for Reducing Carbon Oxides with

50

Non Ferrous Catalysts」について本願と同日に出願された、国際特許出願第____号(代理人整理番号3525-P10945.1PC)、

2. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に米国特許出願第61/624,573号の恩典を主張する、「Methods and Systems for Thermal Energy Recovery from Production of Solid Carbon Materials by Reducing Carbon Oxides」について本願と同日に出願された、国際特許出願第____号(代理人整理番号3525-P10946.1PC)、

3. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に米国特許出願第61/624,753号の恩典を主張する、「Methods and Reactors for Producing Solid Carbon Nanotubes, Solid Carbon Clusters, and Forests」について本願と同日に出願された、国際特許出願第____号(代理人整理番号3525-P11001.1PC)、

4. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に米国特許出願第61/624,513号の恩典を主張する、「Methods for Treating an Offgas Containing Carbon Oxides」について本願と同日に出願された、国際特許出願第____号(代理人整理番号3525-P11002.1PC)、

5. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に米国特許出願第61/624,848号の恩典を主張する、「Methods for Using Metal Catalysts in Carbon Oxide Catalytic Converters」について本願と同日に出願された、国際特許出願第____号(代理人整理番号3525-P11248.1PC)、

6. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に米国特許出願第61/624,462号の恩典を主張する、「Methods and Systems for Capturing and Sequestering Carbon and for Reducing the Mass of Carbon Oxides in a Waste Gas Stream」について本願と同日に出願された、国際特許出願第____号(代理人整理番号3525-P11249.1PC)、

7. Dallas B. Noyes の名義で2012年7月13日に米国特許出願第61/671,464号の恩典を主張する、「Methods and Systems for Forming Ammonia and Solid Carbon Products」について本願と同日に出願された、国際特許出願第____号(代理人整理番号3525-P11361.1PC)、および

8. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月23日に米国特許出願第61/637,229号の恩典を主張する、「Carbon Nanotubes Having a Bimodal Size Distribution」について本願と同日に出願された、国際特許出願第____号(代理人整理番号3525-P11771PC)。

【0005】

固体炭素は、数多くの商業的用途を有する。これら用途は、タイヤ、インク等のフィルター材料としてのカーボンブラックおよび炭素繊維の使用等の長期間にわたる使用、種々の形態のグラファイト(例えば、遮熱剤としての熱分解グラファイト)のための使用、およびバックミンスターフラーレンおよびカーボンナノチューブのための革新的かつ新たに出現した用途を含む。種々の形態の固体炭素を製造するための従来の方法は、一般的に、好適な触媒の存在下での炭化水素の熱分解を含む。炭化水素は、多量の入手可能性があり、比較的低価格であるため、一般的に、炭素源として使用される。固体炭素の生成における、炭素源としての炭素酸化物の使用は、殆ど未開発のままであった。

【0006】

10

20

30

40

50

炭素酸化物、特に二酸化炭素は、炭化水素燃焼の排気ガス等の点排出源から、またはいくつかのプロセスオフガスから抽出され得る、多量のガスである。二酸化炭素はまた、空気からも抽出され得る。点排出源は、空気よりも著しく高い二酸化炭素濃度を有するので、該排出源は、しばしば、二酸化炭素を採取するための経済的な源である。しかしながら、空気の即時的な入手可能性は、空気中の二酸化炭素から固体炭素生成物の局所的製造を通しての輸送コストを排除することによって、コストの相殺を提供し得る。

【0007】

二酸化炭素は、発電および化学プロセスの副産物として益々入手可能になり、また安価になっており、ここで、1つの課題は、二酸化炭素の捕捉およびその後の隔離によって（例えば、地質学的形成物中へ注入することによって）、大気中への二酸化炭素の排出を削減する、または排除することであり得る。例えば、二酸化炭素の捕捉および隔離は、いくつかの「グリーン」石炭燃焼発電所の基礎である。現在の実務において、二酸化炭素の捕捉および隔離は、多大なコストを必要とする。

10

【0008】

種々の平衡が識別されている、炭素、酸素、および水素の関与する多種多様な反応がある。炭化水素の熱分解は、一般的に酸素が殆どまたは全く存在しない状態で、固体炭素の生成に好都合である水素と炭素との間の平衡を伴う。「一酸化炭素の不均化反応」とも称される Boudouard 反応は、一般的に水素が殆どまたは全く存在しない状態で、固体炭素の生成に好都合である炭素と酸素との間の平衡の範囲である。ボッシュ反応は、同じく固体炭素の生成に好都合である反応条件下で、炭素、酸素、および水素の全てが存在する平衡の範囲内である。

20

【0009】

炭化水素の熱分解と、Boudouard 反応と、ボッシュ反応との関係は、図1で示されるように、C-H-O 平衡状態図に関して理解され得る。図1のC-H-O 平衡状態図は、カーボンナノチューブ（「CNT」）を含む固体炭素までの種々の既知のルートを示す。炭化水素の熱分解反応は、HとCを結ぶ平衡線上、および破線の左上への三角形の左縁部の近くの領域の中で起こる。熱分解ゾーンとボッシュ反応ゾーンとの間の遷移は、反応器温度によって変化し得るので、2つの破線が示されている。Boudouard 反応または一酸化炭素の不均化反応は、OとCを結ぶ平衡線の近く（すなわち、三角形の右縁部）で起こる。本図を横切る種々の温度に関する平衡線は、固体炭素が形成されるおよその領域を示す。各温度について、固体炭素は、関連する平衡線の上側の領域で形成され得るが、一般的に、平衡線の下側の領域では形成されない。Boudouard 反応ゾーンは、三角形の右側に現れる。このゾーンでは、熱力学的にボッシュ反応よりも Boudouard 反応が好ましい。熱分解ゾーンと Boudouard 反応ゾーンとの間の領域、および特定の反応温度曲線の上側では、熱力学的に Boudouard 反応よりもボッシュ反応が好ましい。

30

【0010】

CNTは、強度、電流容量、ならびに熱および電気伝導性を含む、その固有の材料特性のため、有益である。現在のCNTのバルク用途としては、複合材の製造における樹脂への添加物としての用途が挙げられる。CNTの用途に関する研究および開発は、多種多様な使用用途で非常に活発であるか、または検討中である。CNTの広範囲にわたる使用に対する1つの障害は、製造コストであった。

40

【0011】

米国特許第7,794,690号（Abatzoglou他）は、有機材料からの炭素の隔離のための、乾燥改質プロセスを教示する。Abatzoglouは、随意に3D乾燥改質触媒を伴う、2D炭素隔離触媒を利用する方法を開示している。例えば、Abatzoglouは、第1段階で、3D触媒上で有機材料（例えば、メタン、エタノール）およびCO₂を乾燥改質して合成ガスを形成し、それに続いて、CNTおよびカーボンナノフィラメントを形成するために2D炭素鋼触媒上で合成ガスを炭素隔離するための、2段階プロセスを開示している。2D触媒は、非多孔性金属担体もしくはセラミック担体上の

50

活性金属（例えば、Ni、Rh、Ru、Cu-Ni、Sn-Ni）、またはモノリス担体上の鉄系触媒（例えば、鋼）であり得る。3D触媒は、類似の組成であり得るか、または類似の担体上の複合触媒（例えば、Ni/ZrO₂-Al₂O₃）であり得る。Abatzoglouは、鉄をそのアルファ相へと変態させるために、その共晶点を超える温度で触媒の表面に不活性ガストリームを通過させることによる、2D触媒の事前活性化を教示している。Abatzoglouは、2段階プロセスにおいて水を最小限にすること、または乾燥改質の第1段階中に、反応ガス混合物中に低濃度（0～10重量%）の水を添加することを教示している。

【発明の概要】

【0012】

いくつかの実施形態において、2段階反応プロセスは、第1の反応条件下で、炭素源を有する第1の供給混合物を還元剤と反応させて、第1の供給混合物の少なくとも一部分を、一酸化炭素および水を含む第1の生成物混合物に変換することを含む。第1の生成物混合物から水の少なくとも一部分が凝縮されて、第1の乾燥した生成物混合物を形成する。第1の乾燥した生成物混合物は、第2の反応条件下で反応させて、第1の乾燥した生成物混合物中の一酸化炭素の少なくとも一部分を、水を含む第2の生成物混合物および固体炭素に変換する。

10

【0013】

いくつかの実施形態において、二酸化炭素の2段階還元のための方法は、二酸化炭素および還元ガスを有する供給ガス混合物を反応させて、一酸化炭素および水を有する反応混合物を形成することを含む。反応混合物から水の一部が凝縮されて、乾燥した反応混合物を形成する。乾燥した反応混合物は、再循環ガスと混合されて、触媒変換器供給ガス混合物を形成する。触媒変換器供給ガス混合物は、金属の存在下で、触媒変換器を通して流れて、水を含む触媒変換器テールガス混合物および固体炭素を形成する。触媒変換器テールガス混合物は、熱交換器を通して流れて、水の一部を凝縮させ、かつ再循環ガスを形成する。

20

【0014】

本明細書のある実施形態において、反応時の水の分圧は、水の再循環および凝縮を含む種々の手段によって調節されて、例えば生成される炭素生成物の構造または組成の他の態様に影響を及ぼす。水の水蒸気分圧は、ある所望の炭素同素体を得るのを支援すると思われる。

30

【0015】

ある実施形態では、触媒を反応に使用する前に該触媒を活性化することを必要とすることなく、鋼系触媒を含む、安価で容易に入手可能な様々な触媒が説明される。鋼を含む鉄合金は、アルファ鉄（オーステナイト）、ガンマ鉄、およびデルタ鉄を含む、種々の鉄の同素体を含み得る。いくつかの実施形態において、本明細書で開示される反応は、有利には鉄系触媒を利用するが、鉄は、アルファ相ではない。ある実施形態では、主にオーステナイト相の鉄を含むステンレス鋼が、触媒として用いられる。

【0016】

鉄系触媒（例えば、鋼、スチールウール）を含む触媒は、追加的な固体担体を必要とすることなく使用され得る。ある実施形態において、本明細書で開示される反応は、触媒のためのセラミック担体または金属担体を必要とすることなく進行する。固体担体を省略することは、反応器の装備を簡略化し、かつコストを削減し得る。

40

【0017】

ある実施形態において、二酸化炭素を固体炭素生成物に変換するための2段階反応プロセスは、第1の反応条件下で、ガス状二酸化炭素および水素を有する第1の供給混合物を反応させて、二酸化炭素および水素の少なくとも一部分を、一酸化炭素および水に変換し、かつ第1の生成物混合物を形成することを含む。第1の生成物混合物から水の少なくとも一部分が凝縮されて、乾燥した第1の生成物混合物を形成する。乾燥した第1の生成物混合物は、乾燥した第2の生成物混合物の再循環ストリームと混合されて、一酸化炭素を含む第2の供給混合物を形成する。第2の供給混合物は、第2の反応条件下で反応して、

50

第2の供給混合物から、第2の供給混合物中の一酸化炭素の少なくとも一部分を、水および未反応ガスを含む第2のガス状生成物ならびに固体炭素に変換する。第2のガス状反応生成物から水の少なくとも一部分が凝縮されて、乾燥した第2の生成物混合物を形成する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

本開示の特徴および利点は、添付図面と関連してなされる以下の詳細な説明を参照することにより明らかになるであろう。

【0019】

【図1】C - H - O平衡状態図である。

10

【図2】本開示のプロセスがどのように行われ得るのかを示す、簡略化したプロセスフロー図である。

【図3】本開示のプロセスがどのように行われ得るのかを示す、簡略化したプロセスフロー図である。

【図4】本開示のプロセスがどのように行われ得るのかを示す、簡略化したプロセスフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本開示は、炭素源と還元剤とを反応させるための方法を含む。本方法は、種々のモルフォロジーの固体炭素生成物を製造するために、および炭素酸化物を固体炭素および水に変換するために使用され得る。固体炭素生成物としては、グラファイト（例えば、熱分解グラファイト）、グラフェン、カーボンブラック、繊維状炭素、バックミンスターフラーレン、単層CNT、または多層CNTが挙げられ得る。固体炭素生成物のタイプ、純度、および均一性は、反応条件（時間、温度、圧力、反応物質の分圧、および/または触媒特性）によって制御され得る。

20

【0021】

本方法は、触媒の存在下で、および任意の特定の所望のタイプの固体炭素のために最適化された反応条件下で、水素またはメタン等の様々な還元ガスのいずれかによる二酸化炭素の還元によって、固体炭素生成物を生成するために、ボッシュ反応を使用する。この触媒変換プロセスは、様々な分離技術に、および様々な二酸化炭素生成プロセスに組み込まれ得る。

30

【0022】

本方法は、全般的にボッシュ反応に基づき、図1で示される相状態図の内側領域（すなわち、Boudouard反応ゾーンと熱分解ゾーンとの間の領域）での反応を含み、該内側領域では、固体炭素と、炭素の化合物と、水素と、酸素との間に平衡が確立され得る。図1の中央領域は、CNTおよび他の形態の固体炭素の形成に好都合である複数のポイントを有する。生成される固体炭素のタイプは、触媒、反応ガス、および反応条件の選択および処理によって選択的に制御することができる。したがって、これらの方法は、CNT等の有益な固体炭素生成物の生成のための新しいルートを開く。

【0023】

40

プロセスは、2つの多量の原料、すなわち、炭素酸化物（例えば、二酸化炭素、一酸化炭素）および還元剤を使用する。還元剤は、好ましくは、炭化水素ガス（例えば、天然ガス、メタン、エタン、エチレン等）、アルコール（例えば、メタノール、エタノール等）、水素（ H_2 ）ガス、またはそれらの混合物である。炭化水素ガスは、追加的な炭素源としての、および炭素酸化物の還元剤としての双方の二重機能を果たし得る。「合成ガス」は、主に一酸化炭素および水素を含み、かつ合成ガスは、混合物中に炭素酸化物および還元ガスの双方を有する。合成ガスは、反応ガス混合物の全部または一部分として使用され得る。

【0024】

本方法の還元プロセスは、固体炭素生成物および水の形成をもたらす。水は、その後

50

凝縮され得、かつ加熱の目的で、または低圧動力抽出サイクルの一部として潜熱が抽出され得る。水は、有用な副産物として抽出され得、関連する水の潜熱は、別のプロセスに使用され得る。

【0025】

本明細書で開示される方法は、経済的に有益な原料として、二酸化炭素を使用する。多くの工業プロセスにおいて、二酸化炭素は、望ましくない廃棄物であり、関連する廃棄コストを有し得る。固体炭素の生成における供給物として二酸化炭素を使用することは、廃棄コストを低減または排除し得、また同時に、二酸化炭素を販売可能な生成物に変換し得る。したがって、本方法は、化石燃料の燃焼プロセスに組み込まれ得る。本明細書で開示されるプロセスと化石燃料の燃焼プロセスとを組み合わせることはまた、そのようなプロセスによる固体炭素生成物の形成が既存の分離および隔離方法よりも経済的であり得るので、有益であり得る。

10

【0026】

二酸化炭素は、最高5体積%、最高20体積%、最高60体積%、さらにはそれよりも高い濃度等の種々の濃度で多くの天然ガス鉱床に存在する。H₂S、SO₂、および他の硫黄化合物等の、他の化合物が、しばしば、天然ガス中に存在する。「スイートガス」(すなわち、硫黄分を殆どまたは全く含まないガス)を形成するために、坑井現場では、しばしば、硫黄含有化合物の除去が行われる。天然ガスが消費者に送達される前に二酸化炭素を除去することが、本明細書で開示される技術を介して効果的に達成され得る。

20

【0027】

開示される方法は、主炭素源として炭素酸化物を使用して、バックミンスターフラーレンおよびカーボンナノチューブ等の固体炭素生成物を生成する。したがって、本方法は、固体炭素および水への炭素酸化物の触媒変換を含む。本方法は、大気、燃焼ガス、プロセスオフガス、坑井ガス、ならびに他の炭素酸化物の天然および産業的供給源等の種々の供給源に由来する炭素酸化物を使用し得る。炭素酸化物は、アミン吸収および再生等によって、これらの供給源から分離され、必要に応じて濃縮され得る。

30

【0028】

ポッシュ反応は、本明細書で説明されるように、還元剤(例えば、水素、炭化水素等)を使用して、炭素酸化物を、固体炭素(例えば、グラファイト、グラフェン、カーボンブラック、繊維状炭素、バックミンスターフラーレン、単層CNT、多層CNT、カーボンプレートレット、ナノダイヤモンド等)および水に還元する。反応は、約650を超える温度、例えば約680を超える温度で、触媒の存在下で行われ得る。CNT、グラファイト、またはC₆₀フラーレンの形成において、二酸化炭素と水素とのポッシュ反応は、穏やかな発熱性であり(熱を生成し)、化学量論で進行する。

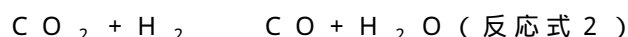
40



反応式1におけるCNTの形成は、650で約24.9 kcal/molを放出する(すなわち、H = -24.9 kcal/mol)。反応式1におけるグラファイトの形成は、650で約23.8 kcal/molを放出する。反応式1におけるC₆₀フラーレンの形成は、650で約13.6 kcal/molを放出する。反応式1におけるカーボンランプブラックの形成は、吸熱性であり、650で約147.5 kcal/molを消費する(すなわち、Hは、+147.5 kcal/molである)。ポッシュ反応は、可逆的であり、反応式1の逆において、固体炭素は、水によって酸化されて、酸素シフト反応で二酸化炭素および水素を形成する。

【0029】

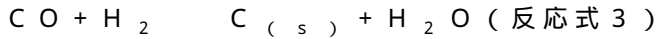
ポッシュ反応は、実際には、エネルギーの全体的な放出(すなわち、正味の反応が発熱性である)を有する2段階の反応である。反応式1で示される反応の第1段階では、二酸化炭素が水素と反応して、逆水性ガスシフト反応で一酸化炭素および水が生じる。



反応式2は、650で僅かに吸熱性であり、約8.47 kcal/molの熱入力が必要とする(すなわち、H = +8.47 kcal/mol)。反応式1で示される反応の

50

第2段階では、一酸化炭素が水素と反応して、固体炭素および水を形成する。



【0030】

反応式3は、化学量論的量の反応物質によって、または過剰CO₂もしくはH₂によって起こり得る。反応式3は、650で発熱性であり、CNTが形成されるときに、33.4 kcal/mol (1.16 × 10⁴ ジュール/グラムC(s))を放出する(すなわち、H = -33.4 kcal/mol)。反応式3のHの値は、その特定の炭素生成物に対する反応式1のHの値と反応式2のHの値との差によって、他の炭素生成物について計算され得る。

【0031】

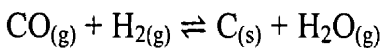
本方法は、炭素酸化物からの固体炭素、具体的には、異なる形状またはモルフォロジのCNTの作成を対象とする。炭素酸化物は、主炭化水素の燃焼による、大気からの、または他の何らかの供給源からの生成物であり得る。炭素酸化物および還元剤は、反応温度に予熱された反応ゾーン中へ注入され得る。反応は、一般的に、触媒の存在下で起こる。触媒組成物および結晶粒径は、結果として生じる固体炭素生成物のモルフォロジに影響を及ぼし得る。反応器の温度および圧力、反応ガスの滞留時間、ならびに触媒の結晶粒径を含む反応条件は、選択された特徴を有する固体炭素生成物を得るように制御され得る。供給混合物および生成物混合物は、過剰な水を除去し、反応ガス混合物中の水蒸気の分圧を制御するために、1つまたは複数の凝縮器に通過させてもよい。水の分圧は、形成される固体炭素のタイプおよび特徴(例えば、モルフォロジ)、ならびに炭素形成の速度論に影響を及ぼすと思われる、1つの要因である。

【0032】

炭素活量(A_c)は、特定の反応条件(例えば、温度、圧力、反応物質、濃度)の下で、固体炭素が形成するかどうかの指標として使用することができる。いかなる特定の理論にも束縛されるものではないが、炭素活量は、固体炭素のどの同素体が形成されるのかを決定するための主要なメトリックであると考えられる。より高い炭素活量は、CNTの形成をもたらす傾向があり、より低い炭素活量は、黒鉛型の形成をもたらす傾向がある。

【0033】

ガス状反応物質から固体炭素を形成する反応のための炭素活量は、反応平衡定数にガス状生成物の分圧を掛けて、反応物質の分圧で割ったものとして定義することができる。例えば、Kの反応平衡定数を有する反応



において、炭素活量A_cは、K · (P_{CO} · P_{H₂} / P_{H₂O})として定義される。したがって、A_cは、COおよびH₂の分圧に正比例し、かつH₂Oの分圧に反比例する。より高いP_{H₂O}は、CNTの形成を阻害する傾向がある。この反応の炭素活量はまた、モル分率および全圧に関しても表され得る: A_c = K · P_T (Y_{CO} · Y_{H₂} / Y_{H₂O})。式中、P_Tは、全圧であり、Yは、種のモル分率である。反応平衡定数は、全般的に、温度によって変動するので、炭素活量は、全般的に、温度によって変動する。炭素活量はまた、消費されるモル数とは異なるモル数のガスが生成される反応の全圧によっても変動する。固体炭素の同素体の混合物およびそのモルフォロジは、反応器中の触媒および反応ガスの炭素活量を変えることによって達成することができる。

【0034】

固体炭素は、本方法の炭素酸化物還元プロセスを通して、数多くの異なるモルフォロジで生成され得る。生成され得る固体炭素のモルフォロジのいくつかとしては、グラファイト(例えば、熱分解グラファイト)、グラフェン、カーボンブラック、繊維状炭素、バクスターフラーレン、単層CNT、多層CNT、プレートレット、またはナノダイヤモンドが挙げられる。

【0035】

還元反応に好適な還元剤としては、水素または炭化水素ガスが挙げられ得る。炭化水素

10

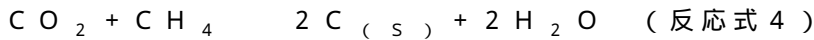
20

30

40

50

ガスは、水素と炭素の一部分との双方を提供し得る。いくつかの用途では、天然ガス中に見られる炭化水素ガスを含む、低級炭化水素アルカン（例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、およびヘキサン）等の一般に入手可能な炭化水素ガスのうちの1つまたは複数からなる還元ガス混合物が経済的であり得る。一実施形態において、還元ガスはメタンを含み、発熱反応において熱を放出する。



【0036】

固体炭素の所望の種の形成に好ましい反応速度論は、好適な触媒の使用を通して確立され得る。例えば、周期表の5族～10族（例えば、ニッケル、モリブデン、クロム、コバルト、タングステン、バナジウム、ルテニウム、プラチナ、イリジウム、鉄等）、アクチニド、ランタニドから等の、2族～15族からの金属、またはそのような金属を含有する化合物（例えば、炭化鉄）は、反応式1～反応式4のいずれかの反応速度を速め得る。周期表は、種々の族の付番方式を有し得ることに留意されたい。本明細書で使用されるとき、2族は、Beを含む族であり、3族は、Scを含む族であり、4族は、Tiを含む族であり、5族は、Vを含む族であり、6族は、Crを含む族であり、7族は、Mnを含む族であり、8族は、Feを含む族であり、9族は、Coを含む族であり、10族は、Niを含む族であり、11族は、Cuを含む族であり、12族は、Znを含む族であり、13族は、Bを含む族であり、14族は、Cを含む族であり、かつ15族は、Nを含む族である。いくつかの実施形態において、市販の金属は、特別な調製を伴わずに使用される。触媒は、より低い温度での作用を促進し得る。CNTを形成する反応において、より高い反応速度は、より小さい直径のCNTに対応し得、より低い反応速度は、より大きい直径のCNTに対応し得る。

10

20

30

【0037】

触媒は、固体材料中で、ナノ粒子の形態であるか、またはドメインもしくは結晶粒および結晶粒界の形態であり得る。触媒は、固体炭素生成物の所望の直径（例えば、CNTの直径）の特有の寸法に関連する結晶粒径を有するように選択され得る。触媒粉末は、エアロゾル溶液を注入することによって、反応ゾーン中またはその近くに形成され得、よって、キャリア溶媒の蒸発時に、選択された粒径分布をもたらす。あるいは、粉末状の触媒は、キャリアガス中に同伴され、反応器に送達され得る。触媒および反応条件を選択することによって、プロセスは、固体炭素生成物の選択されたモルフォロジを生成するように調整され得る。いくつかの実施形態において、触媒は、反応に関与しない不活性酸化物等の、基材または担体上に形成され得る。しかしながら、基材は、必要ではなく、他の実施形態において、触媒材料は、別の材料と結びついていないバルク金属または金属の粒子等の、独立材料（例えば、流動床反応器中で使用され得るような、遊離した粒子、シェーピング、またはショット）である。

40

50

【0038】

触媒は、多種多様な触媒前駆体から形成され得る。そのような触媒前駆体は、分解して、所望の触媒を形成し得る。触媒前駆体は、それらの分解温度が反応ゾーンの温度未満であるように選択され得、よって、触媒前駆体が反応ゾーン中へ導入されたときに、該触媒前駆体が分解して、触媒粒子を形成する。触媒粒子のサイズは、触媒前駆体の使用によって制御され得る。すなわち、その場で触媒粒子を形成することによって、触媒粒子は、他の手段による可能なサイズよりも小さくおよび/または均一なサイズに保たれ得る。CNTのモルフォロジおよび直径は、触媒粒子の特性を制御することによって制御され得る。

【0039】

触媒前駆体は、水または別の溶媒中に混合され、溶解されて、触媒前駆体の溶液を作製し得る。結果として生じる溶液は、触媒を形成するために、乾燥され得る。いくつかの実施形態では、ガス流中の噴霧化、ノズルを通した溶液の直接噴霧、静電噴霧、回転付属具の表面からの溶液の散布、およびそれらの組み合わせ等によって、溶液を噴霧して、加熱したチャンパ内でエアロゾルを形成し得る。いくつかの実施形態において、触媒前駆体は、加熱された表面に触媒前駆体の溶液を配置し、溶媒の蒸発を可能にし、次いで、触媒前

50

駆体の燃焼を可能にすることによって燃焼され得る。他の方法としては、高真空（例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ トール）および高温（例えば、 $900 \sim 1300$ ）での真空蒸着プロセスによって、触媒を作成することが挙げられる。触媒は、副次的な分散および抽出を介して固体担体上で担持される金属ナノ粒子として供給され得る。好適な触媒は、例えば、米国特許出願公開第2012/0034150A1号で説明されている。触媒は、流動床で見られるように移動され得るか、または炭素含有ガスが反応器を通して流れかつ触媒と反応する場合は反応器中に固定され得る。

【0040】

触媒粒子は、CNTが成長する核形成サイトであり得る。触媒粒子は、金属材料の一部の中のドメインまたは結晶粒であり得るか、または不活性基材（例えば、石英円板）上に堆積された触媒金属の不連続のナノ粒子であり得る。CNTのサイズは、核形成サイトのサイズに比例し得る。触媒粒径とその上に形成されるCNTの直径との比率は、約1.2～約1.6であり得る。粒径とCNT直径との相関関係に関する1つの可能な理論的基礎は、Nasibulin他の「Correlation Between Catalyst Particle and Single walled Carbon Nanotube Diameters, 43 Carbon 2251-57 (2005)」で開示されている。

10

【0041】

触媒は、炭素形成反応の進行に好適な任意の金属であり得る。種々の市販グレードのニッケル、モリブデン、プラチナ、クロム、コバルト、およびタングステン、ならびにそれらの合金が、触媒として有用であり得る。種々のグレードのクロム、モリブデン、コバルト、タングステン、またはニッケルを含有する合金もしくは超合金が使用され得、例えば、インコネル（登録商標）の商品名で、New Hartford、New YorkのSpecial Metals Corp.、から市販されている材料、またはハステロイ（登録商標）（例えば、ハステロイ（登録商標）B-2、ハステロイ（登録商標）B-3、ハステロイ（登録商標）C-4、ハステロイ（登録商標）C-2000、ハステロイ（登録商標）C-22、ハステロイ（登録商標）C-276、ハステロイ（登録商標）G-30、ハステロイ（登録商標）N、またはハステロイ（登録商標）W）の商品名で、Kokomo、IndianaのHaynes International, Inc.、から市販されている材料である。触媒は、プレート、円筒、ペレット、（例えば、鋼ショットとして）種々の直径の球、またはそれらの組み合わせ等の、固体形態であり得る。

20

30

【0042】

304ステンレス鋼は、広範囲にわたる温度、圧力、およびガス組成の下で、CNTの形成に触媒作用を及ぼすと思われる。しかしながら、304ステンレス鋼上のCNTの形成速度は、比較的低いと思われ、よって、304ステンレス鋼は、プロセス装置のための構造材料として有効に使用され得、通常動作においてその表面への最小限の堆積を伴う。対照的に、316Lステンレス鋼は、304ステンレス鋼よりもはるかに高い速度で固体炭素の形成に触媒作用を及ぼすと思われるが、また、炭素の種々のモルフォロジも形成し得る。したがって、316Lステンレス鋼は、高い反応速度を達成するために使用されるが、生成物のモルフォロジを制御するために、特定の反応条件が維持され得る。触媒は、約22重量%以下の量等のCrを含むように選択され得る。例えば、316Lステンレス鋼は、約16重量%～約18.5重量%のCrを含有する。触媒はまた、約8重量%以上の量等のNiを含むようにも選択され得る。例えば、316Lステンレス鋼は、約10重量%～約14重量%のNiを含有する。従来プロセスにおいて触媒として使用されるアルファ相の鉄とは対照的に、このタイプの鋼の触媒は、オーステナイト相の鉄を有する。316Lステンレス鋼によって観察される良好な結果を考慮すると、Niおよび/またはCrは、Feとの相乗効果を有し得る。

40

【0043】

一実施形態では、実質的に球状の触媒材料が、流動床反応器と併せて使用され得る。金属触媒上で成長するCNTのモルフォロジは、金属触媒の化学的性質、および触媒が処理

50

された方法に依存し得る。例えば、CNTのモルフォロジは、金属内の結晶粒径および結晶粒界の形状に関連し得る。例えば、これらの特徴の特有のサイズは、そのような金属触媒の存在下で形成されるCNTの特有の直径に影響を及ぼし得る。

【0044】

触媒材料の結晶粒径は、CNT生成物のサイズを少なくとも部分的に決定し得る。より小さい結晶粒径を有する金属は、より小さい直径のCNTを生成し得る。結晶粒径は、金属触媒の化学的性質および結晶粒が形成される熱処理方法の双方との関係によるものであり得る。

【0045】

金属結晶表面の結晶粒径も、CNT生成物のサイズを少なくとも部分的に決定し得る。結晶粒径および結晶粒界を含む結晶粒の分布は、当技術分野で知られている方法によって制御され得る。例えば、結晶粒径は、結晶粒の微細化または接種等によって、金属の核形成を制御することによって制御され得る。核形成を促進するための接種物としては、チタン、ホウ素、アルミニウムチタン (Al_3Ti)、二ホウ化チタン (TiB_2) 等が挙げられ得る。

10

【0046】

全般に、金属表面の結晶粒構造は、当技術分野で知られている方法によって変化され得る。例えば、金属構造は、複数のランダムに配向された結晶粒を形成するために、金属構造を再結晶させるのに十分な温度まで加熱され得る。あるいは、金属は、結晶粒構造、結晶粒界、および結晶粒径を変化させるために、熱処理または焼なましされ得る。例えば、金属は、該金属をその再結晶温度を超える温度まで加熱し、該温度をある期間維持し、次いで、該金属を冷却することによって焼なましされ得る。別の例として、金属は、該金属をある期間加熱して、該金属の微細構造内の結晶粒が再結晶化を通して新しい結晶粒を形成することを可能にすることによって焼なましされ得る。

20

【0047】

再結晶は、金属が塑性的に変形、焼なまし、またはそうでなければ熱処理され得るプロセスである。金属が加熱されるとき、熱処理は、金属構造中の結晶粒の成長に影響を及ぼす。結晶構造のサイズは、臨界温度を超える温度およびその温度での時間によって変動し得る。加えて、再結晶温度からのより速い冷却速度は、より大きい最大過冷却、およびより多い数の核生成サイトを提供し得、したがって、より微細な結晶粒の金属を生成する。したがって、一実施形態において、結晶粒径 - およびしたがって、ナノチューブのサイズ - は、触媒金属の核形成、触媒の熱処理温度、触媒金属が結晶化温度を超えている時間の長さ、および金属の冷却プロセスによって制御され得る。

30

【0048】

触媒の核形成は、パルスレーザー光の使用によって、例えば触媒または触媒前駆体に電磁パルスを通過させることによって、促進され得る。このレーザー光の使用は、結果として生じる触媒ナノ粒子のサイズ均一性を高め得る。

【0049】

触媒表面の酸化およびその後の還元は、結晶粒構造および結晶粒界を変化させる。いかなる特定の理論にも束縛されるものではないが、酸化は、酸化される領域中の金属触媒の表面を変化させると思われる。その後の還元は、触媒表面のさらなる変化をもたらし得る。したがって、触媒の結晶粒径および結晶粒界は、触媒表面を酸化および還元することによって、および触媒表面を還元ガスおよび酸化ガスに露出させる時間を制御することによって制御され得る。酸化および/または還元温度は、約500 ~ 約1,200、約600 ~ 約1,000、または約700 ~ 約900の範囲であり得る。結果として生じる結晶粒径は、約0.1 μm ~ 約500 μm 、約0.2 μm ~ 約100 μm 、約0.5 μm ~ 約10 μm 、または約1.0 μm ~ 約2.0 μm の範囲であり得る。いくつかの実施形態において、触媒は、固体炭素を形成する反応の前、またはその間に還元される、酸化した金属(例えば、錆のある鋼)であり得る。いかなる特定の理論にも束縛されるものではないが、酸化物の除去は、触媒材料の表面に空隙または凸凹を残し、触媒材料の全

40

50

表面積を増加させると考えられる。

【0050】

いくつかの実施形態において、触媒は、粉碎またはボールミル処理され得る。粉碎またはボールミルプロセスによる粉末は、触媒粒径の均一性を高めるために、収集され、篩にかけられ得る。触媒が粉末または粒状形態である場合、触媒は、キャリアガスまたは反応ガスによって反応器中へ搬送され得る。粒状形態の触媒はまた、流動床反応器でも使用され得る。流動床内の金属触媒粒子の動的作用は、カーボンナノチューブが形成され、触媒粒子表面から破砕されたときに、新しい触媒表面を継続的に露出させ得る。触媒粒子は、反応が進行するにつれて、炭素酸化物ガスおよび還元ガスと接触する触媒の表面積を増加させるように構成される。

10

【0051】

反応温度は、触媒の組成または触媒粒子のサイズに依存し得る。小さい粒径を有する触媒材料は、より大きい粒径を有する同じ触媒材料よりも低い温度で反応を触媒する傾向がある。例えば、ボッシュ反応は、粒径および組成、ならびに所望の固体炭素生成物に応じて、鉄系触媒について、約400 ~ 800 の範囲の温度で起こり得る。全般に、グラファイトおよびアモルファス固体炭素は、より低い温度で形成し、CNTは、より高い温度で形成する。CNTは、約680 を超える温度で形成し得る。全般に、本明細書で説明される反応は、広範囲にわたる圧力、ほぼ真空から4.0 MPa (580 psi) 以上の圧力で進行する。例えば、CNTは、約0.28 MPa (40 psi) ~ 約6.2 MPa (900 psi) の範囲の圧力で形成し得る。いくつかの実施形態において、CNTは

20

【0052】

金属触媒のウエハ等の固体バルク触媒を使用した場合、CNTは、一連の型で成長すると思われる。例えば、CNTは、米国特許出願公開第2012/0034150A1号で説明されるように、凝集塊、ピロー、フォレスト、繊維、パイル等を形成し得る。

【0053】

所望の固体炭素生成物の形成および収集を容易にするために、多種多様な反応器の設計が使用され得る。エアロゾルおよび流動床反応器は、固体炭素生成物の高容量連続生成に十分適している。流動壁反応器は、種々の物質（触媒、追加的な反応物質）の導入を提供する、および反応器の壁上の固体炭素生成物の蓄積を最小限にするまたは排除するといった利点を有する。

30

【0054】

いくつかの実施形態において、反応器は、エアロゾル反応器であり得、該エアロゾル反応器では、触媒がガス相中に形成されるか、または触媒が特定のサイズ分布のために予め形成され、選択され、液体またはキャリアガス溶液中へ混合され、次いで、（例えば、エレクトロスプレーを介して）反応器中へ噴霧される。次いで、触媒は、ガス相中に分布させたままにされ得るか、または炭素生成物の成長段階のための反応ゾーン中で固体表面に堆積され得る。触媒は、その後、反応ゾーンから生成物を輸送し得る。別の実施形態では、1つまたは複数の反応器が流動床反応器であり得、該反応器中では、触媒または触媒被覆粒子が反応器中へ導入され、固体炭素生成物が粒子の表面で成長する。固体炭素は、反応器中でエルトリエーションされ、反応ガス中に同伴されて反応器から搬送され得るか、または触媒粒子が採取され、固体炭素が表面から取り出され得る。

40

【0055】

反応器は、バッチ反応器であってもよく、該バッチ反応器では、触媒が、固定された固体表面であるか、または触媒が、固定された固体表面に載置され（例えば、不活性基材上に堆積された触媒ナノ粒子）、固体炭素は触媒上で成長し、反応器から触媒および固体炭素生成物が定期的に取り出される。あるいは、反応器は連続していてもよく、該反応器では、固体触媒または固体基材上に載置された触媒が、流れているガストリームを通過し

50

、結果として生じる固体炭素生成物が採取され、そして、固体表面が反応器に再導入される。固体基材は、触媒材料（例えば、クロム、モリブデン、コバルト、またはニッケルを含有する合金または超合金の固体片）、または触媒が載置される表面であり得る。

【0056】

一実施形態において、流動床反応器は、触媒を保持する一方で、固体CNT生成物をガス流中に同伴させ、所望のサイズに到達した時点で反応ゾーンからロフトされることを可能にするように設計され得る。反応器の形状、ガスの流速、または形状および流速の組み合わせは、エルトリエートの滞留時間、および（カーボンナノチューブの長さ等の）対応する固体炭素生成物のサイズを制御し得る。

【0057】

一実施形態において、流動床反応器の粒子は、実質的に均一な直径である。流動床における触媒の直径は、特定の反応器の構成、反応器を通る反応物質の流速、触媒の形状、触媒の密度、ならびに反応ガスおよび任意の不活性キャリアガスの密度に基づいて選択され得る。触媒粒子の直径は、触媒の、反応生成物との同伴を回避するように、および床を通る反応物質のチャネリングを回避するように選択され得る。ディフューザまたはスパージャーは、床の粒子を通して均一な流れパターンを提供し、粒子床を通るガスのチャネリングを制限または防止するように、ガス状反応物質を分布させ得る。

【0058】

触媒が製造対象を覆うシートまたはプレートである場合に、製造対象の表面全体が炭素生成物で均一に被覆される必要はない。固体表面の炭素堆積領域は、随意に、固体表面の一部での固体炭素の形成を促進するために、マスキングによって、または触媒を選択的に堆積させることによって、1つまたは複数の領域に制限することができる。

【0059】

固体炭素生成物は、エルトリエーション、遠心分離、電気集塵、または濾過等によって、ガストリームから、または該固体炭素生成物が形成する固体表面から収集され、分離され得る。ガストリームおよび触媒から固体生成物を分離するための技術は、反応器のタイプに依存し得る。例えば、固体炭素生成物は、電気泳動または熱泳動収集器、フィルタ等を使用して、またはエルトリエートが反応器を出るときに該エルトリエートを収集することによって、ガストリームから直接採取され得る。

【0060】

一実施形態では、固体炭素生成物を分離し、収集するために、サイクロン分離器が使用される。固体触媒または触媒を載置した固体表面について、固体炭素生成物は、固体担体材料の表面から擦り取られ得るか、またはそうでなければ削り取られ得る。あるいは、固体触媒を使用した場合、固体炭素生成物は、さらなる処理のために、表面が溶媒で洗い流され得る。

【0061】

いくつかの場合では、（例えば、反応ガスがアルゴン、窒素、またはヘリウム等の不活性パージガスによって置換されるパージチャンバを通して、反応器から固体炭素生成物を取り出すことによって）冷却前に反応ガス混合物から固体炭素生成物を取り出すことが有益であり得る。冷却前にパージすることは、所望の固体炭素生成物上での冷却プロセス中の望ましくないモルフォロジの堆積または成長を低減させるのを助ける。

【0062】

エアロゾルまたは流動床反応器において、成長ゾーンにおける滞留時間は、ガストリームの運きを打ち消す（重力、電磁力、または遠心力等の）1つまたは複数の力によって制御され得る。これらの力は、滞留時間の制御を助けるようにガス流を相殺し、よって、固体炭素生成物のサイズが制御され得る。

【0063】

別の実施形態において、触媒は、エレクトロスプレープロセスによってエアロゾル反応器中へ導入される。クーロン力は、触媒粉末を含有する懸濁液または溶液を、個々の粒子を形成する小さい液滴に分離する。エレクトロスプレーは、粒子が凝集または溶融する傾

10

20

30

40

50

向がないように、該粒子が分離した状態を保つのを助ける。エレクトロスプレーはまた、結果として生じる炭素粒子を帯電させ、それらを静電収集器を使用してエアロゾルから採取するのをより容易にする傾向もある。

【0064】

エアロゾル反応器において、触媒粒子は、反応ゾーン中への輸送のために、キャリアガスまたは流体中へ噴霧され得る。触媒は、反応ガスと混合する前に、触媒調整プロセスにおいて予め調整され得る。不活性キャリアガスの加熱による触媒の調整は、単層CNTの特定のキラリティーの成長を促進し得る。例えば、ヘリウム環境中で触媒材料を加熱することは、金属特性を有するCNTのキラリティーの成長を促進し得る。固体炭素生成物への組み込みを通して、または固体炭素生成物への表面堆積によって、所望の固体炭素生成物の物理的性質を改質するために、1つまたは複数の物質が反応ゾーン中へ導入され得る。

10

【0065】

固体炭素生成物の物性は、固体炭素の表面への追加的な物質の適用によって、実質的に改質され得る。結果として生じる固体炭素の物理的性質を改質するために、改質剤（例えば、アンモニア、チオフェン、窒素ガス、および/または過剰水素）が、反応ガスに加えられ得る。改質および機能化は、反応ゾーン中で、または固体炭素生成物を取り出された後に行われ得る。

【0066】

例えば、金属イオン等の堆積させるべき物質を含有する水ストリームを注入することによって、いくつかの改質剤が、固体炭素の形成反応の完了間近に還元反応チャンバ中へ導入され得る。この物質はまた、キャリアガスの成分としても導入され得る。例えば、過剰水素は、いくつかのCNTの炭素格子の水素化を生じさせ得、CNTに半導体特性を生じさせる。

20

【0067】

反応ゾーンに加えられる少量の物質（例えば、硫黄）は、触媒上の炭素生成物の成長を迅速化する、触媒促進剤であり得る。そのような促進剤は、多種多様な化合物中にて反応器中へ導入され得る。そのような化合物は、化合物の分解温度が反応温度未満であるように選択され得る。例えば、硫黄が鉄系触媒のための促進剤として選択された場合、硫黄は、チオフェンガスとして、またはキャリアガス中のチオフェンの液滴として、反応ゾーン中へ導入され得る。硫黄含有促進剤の例としては、チオフェン、硫化水素、複素環硫化物、および無機硫化物が挙げられる。他の促進剤としては、鉛化合物およびピスマスが挙げられる。

30

【0068】

いくつかの実施形態において、触媒粒子は、CNTが成長するにつれて、周囲のマトリクスから取り出され、そして、触媒粒子は、CNTの端部の1つに埋め込まれ得る。したがって、触媒材料のいくつかは、反応中に、物理的に取り出され得、触媒を継続的に補充する必要がある。その上でCNTが成長する材料は、伝統的な意味では触媒とみなすことはできないが、それでも、本明細書および当技術分野では、炭素が該材料と反応すると考えられていないので、「触媒」と称される。さらに、CNTは、触媒がなければ全く形成することができない。走査電子顕微鏡画像において、触媒の端部は、それらから成長するチューブよりも大幅に大きい（例えば、直径の1.2~1.6倍）ように見える。この違いは、触媒を取り囲む炭素シェルに起因し得るか、触媒の粒径と触媒から成長するCNTの粒径との間の基本的な関係を暗示し得るか、またはいくつかの他の要因もしくは偶然に起因し得る。理由が何であれ、CNTのサイズを制御するための1つの方法は、触媒の粒径、または結晶粒径の制御を通して、触媒の粒径を所望のナノチューブサイズよりも若干大きく保つことであると思われる。

40

【0069】

炭素源を固体炭素生成物に変換するためのプロセスは、有利には2つ以上の段階で行われ得る。例えば、図2は、そのような方法で使用され得る、システム100を示す。炭素

50

源 102 および還元剤 104 は、第 1 の反応器 106 に進入する。炭素源 102 としては、ガス状 CO_2 、 CO 、および / または別の炭素含有化合物を含む供給混合物が挙げられ得る。還元剤 104 としては、 H_2 、 CH_4 等の炭化水素、またはそれらの任意の混合物が挙げられ得る。炭素源 102 および還元剤 104 は、第 1 の反応器 106 に進入する前に組み合わせられ得るか、または第 1 の反応器 106 内で混合され得る。いくつかの実施形態では、単一の供給源材料（例えば、合成ガス、 CO および H_2 の混合物）が、炭素源 102 および還元剤 104 の双方としての役割を果たし得る。

【0070】

第 1 の反応器 106 は、炭素源 102 および還元剤 104 を含有する、混合する、および / または反応させるように構成された任意の容器であり得る。例えば、第 1 の反応器 106 は、流動床であり得る。第 1 の反応器 106 は、炭素源 102 および還元剤 104 を反応させて第 1 の反応生成物混合物 108 を形成する条件を提供するように適合され得る。例えば、第 1 の反応器 106 は、材料の取り扱い、混合、温度の制御、圧力の制御等のための適切な手段を含み得る。第 1 の反応器 106 は、1 つまたは複数のセンサ、コントローラ等を含み得、また、第 1 の反応器 106 内の条件は、一定のままであり得るか、または処理中に変動し得る。例えば、コントローラは、1 つまたは複数のセンサから受け取る信号によって指示されるように、選択された条件を維持するように構成され得る。

10

【0071】

第 1 の反応生成物混合物 108 としては、 CO 、 H_2O 、 CO_2 等の、炭素源 102 と還元剤 104 との反応の生成物、および反応物質の 1 つまたは複数挙げられ得る。いくつかの実施形態において、炭素源 102 および還元剤 104 は、第 1 の反応器 106 中で実質的に完了まで反応し得、炭素源 102 および還元剤 104 の一方または双方を消費する。例えば、炭素源 102 は、過剰に提供され得、還元剤 104 は、第 1 の反応器 106 中で実質的または完全に化学量論的に消費され得る。そのような実施形態において、第 1 の反応生成物混合物 108 は、生成物（例えば、 CO および H_2O ）、および炭素源 102 の一部分を含み得、第 1 の反応器 106 を出る第 1 の反応生成物混合物 108 は、還元剤 104 を実質的に含み得ない。

20

【0072】

第 1 の反応生成物混合物 108 は、第 1 の分離器 110 に進入し得る。第 1 の分離器 110 は、例えば、乾燥した第 1 の反応生成物混合物 114 から凝縮物 112 を分離するように構成された凝縮器であり得る。凝縮物 112 は、第 1 の反応器 106 中で形成された、またはそうでなければ第 1 の反応生成物混合物 108 中に存在する、水または他の凝縮性物質を含み得る。乾燥した第 1 の反応生成物混合物 114 は、第 1 の分離器 110 の動作条件で凝縮しないガスを含み得る。例えば、乾燥した第 1 の反応生成物混合物 114 は、第 1 の反応器 106 中で形成された CO 、および炭素源 102 からの残りの未反応 CO_2 を含み得る。

30

【0073】

乾燥した第 1 の反応生成物混合物 114 は、第 2 の還元剤 115 および再循環混合物 126 のうちの 1 つまたは複数とともに、第 2 の反応器 116 に進入し得る。第 2 の還元剤 115 としては、 H_2 、 CH_4 等の炭化水素、またはそれらの任意の混合物が挙げられ得る。いくつかの実施形態において、第 2 の還元剤 115 は、第 1 の反応器 106 中へ導入される還元剤 104 と同じ組成を有し得る。

40

【0074】

第 2 の反応器 116 は、乾燥した第 1 の反応生成物混合物 114、第 2 の還元剤 115、および / または再循環混合物 126 を含有する、混合する、および / または反応させるように構成された任意の容器であり得る。例えば、第 2 の反応器 116 は、流動床であり得る。第 2 の反応器 116 は、乾燥した第 1 の反応生成物混合物 114、第 2 の還元剤 115、および / または再循環混合物 126 を反応させて固体 118 および第 2 の反応生成物混合物 120 を形成し得る条件を提供するように適合され得る。例えば、第 2 の反応器 116 は、材料の取り扱い、混合、温度の制御、圧力の制御等のための適切な手段を含み

50

得る。第2の反応器116は、1つまたは複数のセンサ、コントローラ等を含み得、また、第2の反応器116内の条件は、一定のままであり得るか、または処理中に変動し得る。例えば、コントローラは、1つまたは複数のセンサから受け取る信号によって指示されるように、選択された条件を維持するように構成され得る。

【0075】

第2の反応器116中で形成される固体118は、固体炭素の1つまたは複数の形態を含み得る。例えば、固体118としては、グラファイト（例えば、熱分解グラファイト）、グラフェン、カーボンブラック、繊維状炭素、バックミンスターフラーレン、単層CNT、多層CNT、プレートレット、またはナノダイヤモンドが挙げられる。形成される固体炭素生成物のタイプは、温度、圧力、流速、反応物質組成等の反応条件の種々のパラメータに依存し得る。固体118は、任意の適切な分離方法によって、第2の反応器116内で、または別のデバイス中で、第2の反応生成物混合物120から分離され得る。

10

【0076】

第2の反応生成物混合物120は、CO、H₂O、CO₂、H₂等の、乾燥した第1の反応生成物混合物114、第2の還元剤115、または再循環混合物126の反応の生成物、および反応物質の1つまたは複数を含み得る。いくつかの実施形態において、乾燥した第1の反応生成物混合物114および第2の還元剤115は、第2の反応器116中で実質的に完了まで反応し得、乾燥した第1の反応生成物混合物114および第2の還元剤115の一方または双方を消費する。例えば、乾燥した第1の反応生成物混合物114は、過剰に提供され得、また、第2の還元剤115は、第2の反応器116中で、実質的または完全に化学量論的に消費され得る。そのような実施形態において、第2の反応生成物混合物120は、生成物（例えば、H₂O）、および乾燥した第1の反応生成物混合物114の一部を含み得、第2の反応器116を出る第2の反応生成物混合物120は、第2の還元剤115を実質的に含み得ない。

20

【0077】

第2の反応生成物混合物120は、第2の分離器122に進入し得る。第2の分離器122は、例えば、再循環混合物126から凝縮物124を分離するように構成された凝縮器であり得る。凝縮物124は、第2の反応器116中で形成された、またはそうでなければ第2の反応生成物混合物120中に存在する、水または他の凝縮性物質を含み得る。再循環混合物126は、第2の分離器122の動作条件で凝縮しないガスを含み得る。例えば、再循環混合物126は、反応せず固体118を形成していないCOおよび/またはCO₂を含み得る。

30

【0078】

図3は、ガス状二酸化炭素を固体炭素に変換するための方法で使用され得る、別のシステム140を示す。図2で示されるシステム100と同様に、システム140は、第1の反応器106と、第1の分離器110と、第2の反応器116とを含む。第1の反応器106および第1の分離器110は、実質的に図2に関して上で説明されるように動作し得る。

【0079】

乾燥した第1の反応生成物混合物114は、第2の還元剤115および圧縮した再循環混合物158のうちの1つまたは複数とともに、第2の反応器116に進入する。第2の還元剤115としては、H₂、CH₄等の炭化水素、またはそれらの任意の混合物が挙げられ得る。

40

【0080】

第2の反応器116は、乾燥した第1の反応生成物混合物114、第2の還元剤115、および再循環混合物126を含有する、混合する、または反応させるように構成された任意の容器、例えば流動床であり得る。第2の反応器116からのアウトプット142としては、固体炭素、CO、H₂O、CO₂、H₂等の、反応物質および/または反応の生成物が挙げられ得る。アウトプット142は、固体分離器144に進入し得、そこでは、ガス148から固体146が分離され得る。例えば、固体分離器144は、サイクロンで

50

あり得る。固体分離器 144 中でガス 148 から取り出される固体 146 としては、グラファイト（例えば、熱分解グラファイト）、グラフェン、カーボンブラック、繊維状炭素、バックミンスターフラーレン、単層 CNT、または多層 CNT 等の固体炭素のうちの一つまたは複数の形態が挙げられる。

【0081】

ガス 148 は、乾燥した第 1 の反応生成物混合物 114、第 2 の還元剤 115、または圧縮した再循環混合物 158 の反応の生成物、および反応物質の一つまたは複数を含み得る。ガス 148 は、凝縮器 150 に進入し得る。凝縮器 150 は、再循環混合物 154 から凝縮物 152 を分離するように構成され得る。凝縮物 152 は、第 2 の反応器 116 中で形成された、またはそうでなければガス 148 中に存在する、水または他の凝縮性物質を含み得る。再循環混合物 154 は、凝縮器 150 の動作条件で凝縮しないガスを含み得る。例えば、再循環混合物 154 は、反応せず固体 146 を形成していない CO または CO₂ を含む。再循環混合物 154 は、圧縮機 156 に進入し得る。圧縮機 156 は、再循環混合物 154 の圧力を増加させることによって、圧縮した再循環混合物 158 を生成し得る。圧縮機 156 によって与えられる圧力の増加は、第 2 の反応器 116、サイクロン 144、または凝縮器 150 内等の、システム 140 内の圧力低下を補償し得る。図 3 には示されないが、システム 140 は、選択された圧力で材料を提供するように構成された一つまたは複数の追加的な圧縮機（例えば、炭素源 102 および / または還元剤 104 を圧縮するように構成された圧縮機）を含み得る。

10

【0082】

本明細書で図示および説明されるシステム 100、140 の構成要素は、種々の温度および圧力で動作し得る。例えば、第 1 の反応器 106 または第 2 の反応器 116 は、少なくとも 450 の温度、例えば少なくとも 650 の温度で、または約 680 ~ 約 700 の温度で動作し得る。第 1 の反応器 106 または第 2 の反応器 116 は、約 0.28 MPa (40 psi) ~ 約 0.41 MPa (60 psi) の圧力で、または約 4.1 MPa (600 psi) の圧力で動作し得る。第 1 の分離器 110、第 2 の分離器 122、固体分離器 144、および凝縮器 150 は、第 1 の反応器 106 および / または第 2 の反応器 116 よりも低い温度で動作し得る。例えば、第 1 の分離器 110、第 2 の分離器 122、固体分離器 144、および凝縮器 150 は、約 100 未満、約 80 未満、さらには約 50 未満の温度で動作し得る。いくつかの実施形態において、熱は、一方の材料から回収され、もう一方へ伝達され得る。

20

30

【0083】

例えば、図 4 は、熱回収機能を有するシステム 200 を示す。炭素源 102 および還元剤 104 は、第 1 の熱交換器 202 に進入する。第 1 の熱交換器 202 は、シェルアンドチューブ式熱交換器、プレート式熱交換器、プレートフィン熱交換器、螺旋状熱交換器、または任意の他のタイプの熱伝達装置であり得る。第 1 の熱交換器 202 は、並流、向流、または直交流で動作するように構成され得る。炭素源 102 および還元剤 104 は、第 1 の熱交換器 202 に進入する前に、第 1 の熱交換器 202 内で、または第 1 の熱交換器 202 を出た後に組み合わせられ得る。図 4 で示される実施形態において、炭素源 102 および還元剤 104 は、第 1 の熱交換器 202 内で混合され、加熱された反応物質混合物 204 が第 1 の熱交換器 202 を出る。加熱された反応物質混合物 204 は、第 1 の熱交換器 202 に進入する炭素源 102 または還元剤 104 よりも高温であり得る。例えば、加熱された反応物質混合物 204 は、少なくとも 300 の温度、例えば少なくとも 500 の温度、または約 550 ~ 約 600 の温度であり得る。加熱された反応物質混合物 204 は、約 0.28 MPa (40 psi) ~ 約 0.41 MPa (60 psi) の圧力、または約 4.1 MPa (600 psi) の圧力であり得る。

40

【0084】

加熱された反応物質混合物 204 は、図 2 で図示および説明されるような第 1 の反応器 106 と類似し得る第 1 の反応器 206 に進入する。すなわち、第 1 の反応器 206 は、炭素源 102 および還元剤 104 を反応させて第 1 の反応生成物混合物 208 を形成する

50

条件で動作するように適合され得る。第1の反応器206は、第1の反応器206に進入する加熱された反応物質混合物204の温度よりも高い温度に加熱され得る。例えば、第1の反応器206は、少なくとも450の温度、例えば少なくとも650の温度、または約680～約700の温度に加熱され得る。

【0085】

第1の反応生成物混合物208は、第1の反応器206の動作温度とほぼ同じ温度で、第1の反応器206を出ることができる。第1の反応生成物混合物208から熱を回収するために、第1の反応生成物混合物208は、第1の熱交換器202に戻る。第1の反応生成物混合物208からの熱は、炭素源102および/または還元剤104に伝達される。第1の熱交換器202における熱の回収は、選択された動作温度に第1の反応器206を維持するために必要な加熱負荷を低減させる。したがって、図4で示されるように、第1の熱交換器202を有するシステム200は、そのような第1の熱交換器202を伴わないシステムよりもエネルギーコストが低くなり得る。

10

【0086】

冷却された第1の反応生成物混合物210は、約200未満の温度、例えば約150未満の温度で、または約80～約120の温度で、第1の熱交換器202を出て、凝縮器212に進入する。凝縮器212は、乾燥した第1の反応生成物混合物216（例えば、ガス状CO₂、CO等）から凝縮物214（例えば、液体水）を分離する。凝縮器212は、図2で図示および説明されるような第1の分離器110と類似し得る。

【0087】

凝縮器212は、約100未満、約80未満、さらには約50未満の温度で動作し得る。凝縮器212は、動作温度を制御するために、1つまたは複数の冷却手段を含み得る。第1の熱交換器202における第1の反応生成物混合物208からの熱の除去は、冷却された第1の反応生成物混合物210の温度を低減させることによって、凝縮器212の冷却負荷を低減させる。したがって、第1の熱交換器202は、システム200の冷却の必要性を低減させ得る。

20

【0088】

乾燥した第1の反応生成物混合物216は、第2の熱交換器218に進入し、還元剤220または再循環混合物240とともに加熱されるか、またはそれと混合され得る。第2の熱交換器218は、シェルアンドチューブ式熱交換器、プレート式熱交換器、プレートフィン熱交換器、螺旋状熱交換器、または任意の他のタイプの熱伝達装置であり得る。第2の熱交換器218は、並流、向流、または直交流で動作するように構成され得る。乾燥した第1の反応生成物混合物216、還元剤220、および再循環混合物240は、第2の熱交換器218に進入する前に、第2の熱交換器218内で、または第2の熱交換器218を出た後に組み合わせられ得る。図4で示される実施形態において、乾燥した第1の反応生成物混合物216、還元剤220、および再循環混合物240は、第2の熱交換器218内で混合され、加熱された第2の反応物質混合物222が第2の熱交換器218を出る。加熱された第2の反応物質混合物222は、第2の熱交換器218に進入する乾燥した第1の反応生成物混合物216、還元剤220、または再循環混合物240よりも高温であり得る。例えば、加熱された第2の反応物質混合物222は、少なくとも約300の温度、例えば少なくとも約500の温度、または約550～約600の温度であり得る。加熱された第2の反応物質混合物222は、約0.28MPa(40psi)～約0.41MPa(60psi)の圧力、または約4.1MPa(600psi)の圧力であり得る。

30

40

【0089】

加熱された第2の反応物質混合物222は、図2で図示および説明されるような第2の反応器116と類似し得る第2の反応器224に進入する。すなわち、第2の反応器224は、加熱された第2の反応物質混合物222の成分を反応させて固体炭素および他の生成物を形成する条件で動作するように適合され得る。反応生成物は、第2の反応生成物混合物226として、第2の反応器224を出ることができる。第2の反応器224は、第

50

2の反応器224に進入する加熱された第2の反応物質混合物222の温度よりも高い温度に加熱され得る。例えば、第2の反応器224は、少なくとも450の温度、例えば少なくとも650の温度、または約680～約700の温度に加熱され得る。第2の熱交換器218における熱の回収は、選択された動作温度に第2の反応器224を維持するために必要な加熱負荷を低減させる。したがって、図4で示されるように、第2の熱交換器218を有するシステム200は、そのような第2の熱交換器218を伴わないシステムよりもエネルギーコストが低くなり得る。

【0090】

第2の反応生成物混合物226は、サイクロン228に進入し得、ガス232から固体230が分離され得る。ガス232は、第2の熱交換器218に進入し、ガス232からの熱は、回収され、乾燥した第1の反応生成物混合物216、還元剤220、および/または再循環混合物240に伝達され得る。第2の熱交換器218を出る冷却されたガス234は、第2の凝縮器236に進入し、そこでは、再循環混合物240から凝縮物238が分離される。

10

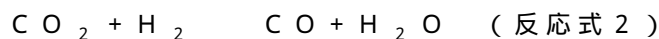
【0091】

システム200は、システム200内の圧力低下を補償するために、1つまたは複数の圧縮機を含み得る。例えば、圧力低下は、熱交換器202、218、反応器206、224、凝縮器212、236、サイクロン228、および/または関連する配管、弁、センサ、コントローラ等の中で起こり得る。

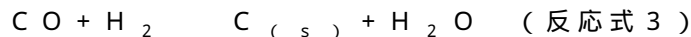
【0092】

図2～図4で示されるように、ガス状二酸化炭素を変換するためのプロセスを2つ以上の段階に分離することは、種々の利点を有し得る。例えば、熱力学または速度論のため、変換プロセス全体が起こる単一の反応器が、いくつかの応用について技術的に困難であり得るか、または経済的に実行不可能であり得る。上で説明されるように、二酸化炭素と水素とのボッシュ反応は、2段階反応である。第1の反応

20



は、逆水性ガスシフト反応であり、第2の反応よりもはるかに速い反応速度を有し得る。第2の反応



は、プロセスの反応速度全体を制御し得る。プロセスを2段階に分離することによって、2つの反応が切り離され得る。第1の反応器106、206は、第2の反応器116、224よりも比較的小さくなり得るが、それでも、第1の反応は、依然として第1の反応器106、206中で実質的に完了まで進行し得る。より小さい反応器は、生産、維持、および運転のコストが低くなり得る。

30

【0093】

さらに、2つの反応間での凝縮物の除去は、第2の反応が、単一の反応器で起こる反応よりも低い総水蒸気濃度を有する環境中で起こることを可能にする。水は、反応式2および反応式3の双方の生成物であるので、より低い水蒸気濃度が有益であり得る。したがって、反応が熱力学によって(すなわち、平衡条件によって)支配されている範囲で、より低い水蒸気濃度は、反応をさらに完了へ(すなわち、右側へ)推進する。より低い水蒸気濃度はまた、(例えば、反応容器または触媒の)金属の酸化を制限または防止するのにも有益であり得る。したがって、より低い水蒸気濃度は、プロセスの効率およびより低い維持コストに貢献し得る。

40

【0094】

反応器は、反応器の温度を制御するために、加熱および冷却機構と連結され得る。例えば、反応器は、生成物および過剰反応物質を、冷却機構を通して再循環させて、水蒸気を凝縮させるように構成され得る。次いで、生成物および/または過剰反応物質は、再加熱され、反応器を通して再循環され得る。再循環ガス中の水蒸気の一部を除去することによって、形成される固体炭素のモルフオロジが制御され得る。水蒸気の分圧を変化させることは、混合物の炭素活量を変化させる。反応器はまた、炭素生成物から水および未反応の

50

反応物質が分離される炭素収集器にも連結され得る。分離された炭素生成物は、システムから収集され、取り出される。

【0095】

本明細書で開示される方法は、主炭化水素燃料源の燃焼が熱の主供給源である、発電、化学プロセス、および製造プロセスに組み込まれ得る。そのようなプロセスからの結果として生じる燃焼ガスは、所望の固体炭素生成物を製造するための炭素の供給源として作用し得る炭素酸化物を含有する。本方法は、数多くの異なる生成能力に拡張可能であり、よって、例えば、本方法を念頭に置いて設計される工場は、大型の石炭燃焼発電設備の燃焼プロセスからの、または内燃エンジンからの炭素酸化物の放出物を取り扱うようにサイズ決定され得る。例えば、本方法は、大気、燃焼ガス、プロセスオフガス、ポर्टランドセ

10

【0096】

別の実施形態では、供給源ガス混合物からの炭素酸化物が、供給源混合物から分離され、濃縮されて、還元プロセスのための炭素酸化物原料を形成する。供給源ガス中の炭素酸化物は、当技術分野で知られている種々の手段を通して濃縮され得る。さらに別の実施形態において、多段階動力抽出プロセスでは、触媒変換プロセスが中間段階として用いられ得、該多段階動力抽出プロセスでは、所望の固体炭素生成物の形成のために、第1段階で燃焼ガスを還元プロセスの反応温度まで冷却する。次いで、冷却された燃焼ガスは、所望の還元反応の温度で、還元プロセスに通され、その後、追加的な動力抽出ステージに通

20

【0097】

本方法を発電のための炭化水素燃焼プロセスと連結することは、反応プロセスに必要とされる水素が、オフピークの電力を使用した水の電気分解によって形成され得るという点で、追加的な利点を有する。電気分解プロセスで形成される酸素は、燃焼プロセスのための可燃性混合物の少なくとも一部分として使用され得る。

【0098】

本明細書で開示される方法を、炭化水素を使用する燃焼または化学プロセスと連結すれば、プロセスの炭化水素の一部が還元剤ガスとして使用され得る。これは、還元剤ガスとして提供される水素ガスを形成するための、炭化水素の熱分解を含み得る。本開示のプロセスは、種々の入手可能な炭化水素供給源に適合され得る。

30

【実施例】

【0099】

セラミック材料を内張りし、約680 に維持し、その中にスチールウールを含む第1の管状炉の内部で、メタンガスを二酸化炭素と1:1の比率で混合する。メタンガスは、スチールウールの存在下で、二酸化炭素ガスと反応して、一酸化炭素、水、および水素の反応ガス混合物を形成する。反応ガス混合物は、約50 で動作する凝縮器に進入させて、反応ガス混合物から液体水を除去する。乾燥した反応ガス混合物は、セラミック材料を内張りし、約680 に維持し、その中にスチールウールを含む第2の管状炉に進入させる。乾燥した反応ガス混合物中の一酸化炭素および水素は、スチールウールの存在下で反

40

【0100】

プロセスがある期間にわたって進行した後、ガスの流れを止め、炉および凝縮機を室温まで冷却し、システムを不活性ガスでパージする。スチールウールを第2の管状炉から取り出し、そして、カーボンナノチューブをスチールウールから物理的に取り出す。カーボンナノチューブ上の任意の残留する金属は、所望であれば、酸で洗浄することによって除

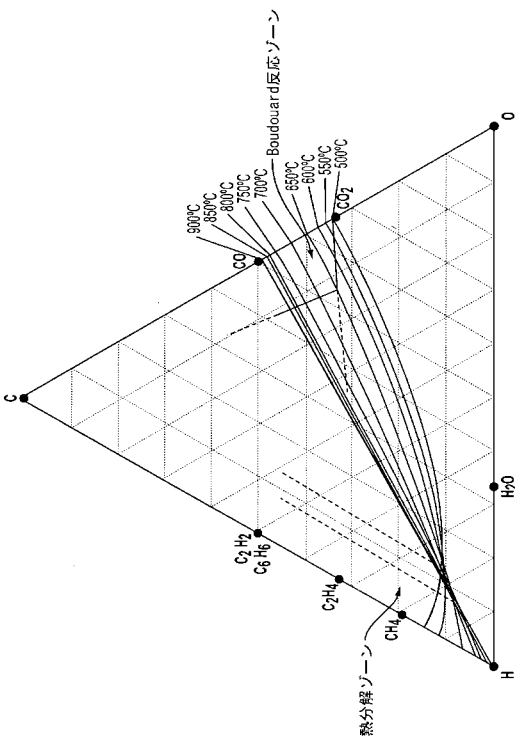
50

去され得る。

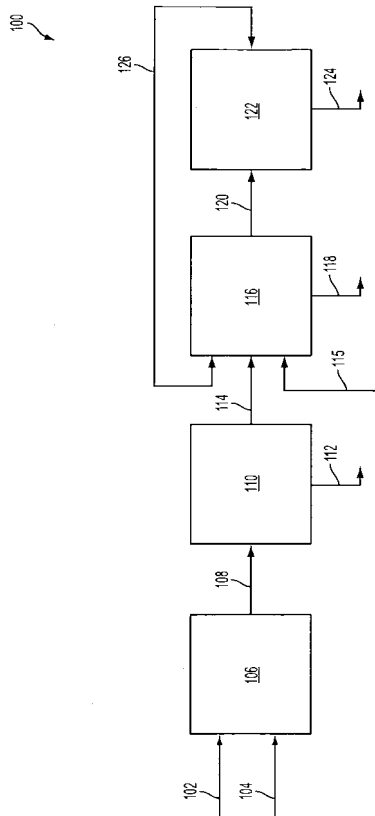
【0101】

上の説明は、具体的な説明を含むが、それらは、本発明の範囲を限定するものとしてではなく、単にある実施形態を提供するものとして解釈されるべきである。同様に、本発明の他の実施形態が、本発明の範囲から逸脱することなく考案され得る。例えば、一実施形態を参照して本明細書で説明される特徴はまた、本明細書で説明される他の実施形態でも提供され得る。したがって、本発明の範囲は、上の説明によってではなく、添付の特許請求の範囲およびそれらの法的等価物によってだけ示され、限定される。本明細書で開示される本発明に対する、特許請求の範囲の意味および範囲に入る全ての追加、削除、および修正は、本発明によって包含される。

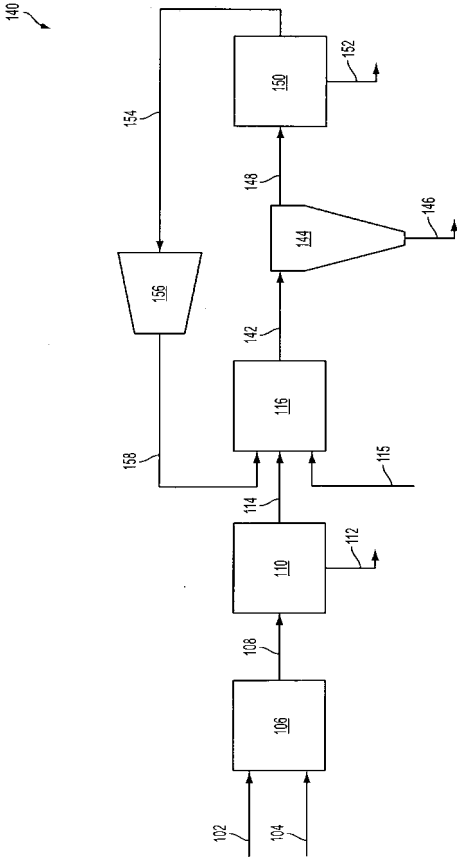
【図1】



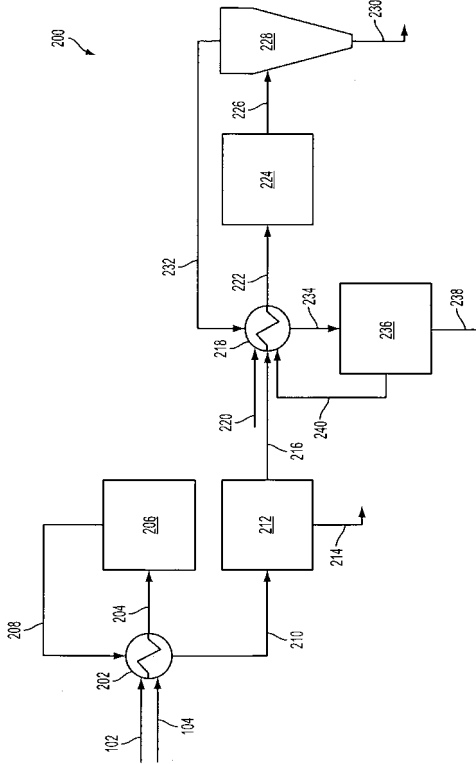
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成27年2月19日(2015.2.19)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

第 1 の反応条件下で、二酸化炭素を含む第 1 の供給混合物を水素含有還元剤と反応させて、前記第 1 の供給混合物の少なくとも一部分を、一酸化炭素および水蒸気を含む第 1 のテールガスに変換することと、

前記第 1 のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した第 1 のテールガスを形成することと、

第 2 の反応条件下で、前記乾燥した第 1 のテールガスを反応させて、前記乾燥した第 1 のテールガス中の前記一酸化炭素の少なくとも一部分を、水蒸気を含む第 2 のテールガスおよび固体炭素に変換することとを含む、2 段階反応方法。

【 請求項 2 】

前記二酸化炭素を前記水素含有還元剤と反応させることが、前記還元剤のモル量よりも高い前記二酸化炭素のモル量を反応させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【 請求項 3 】

前記二酸化炭素を前記水素含有還元剤と反応させることが、前記二酸化炭素を水素ガス (H₂) と反応させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【 請求項 4 】

前記二酸化炭素を前記水素含有還元剤と反応させることが、前記二酸化炭素を炭化水素と反応させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 2 のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した第 2 のテールガスを形成することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 2 のテールガスを、前記乾燥した第 1 のテールガスと混合することをさらに含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 1 の反応条件が、第 1 の金属の存在下での一酸化炭素の形成を促進するように適合された温度範囲を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記温度範囲が、約 400 ~ 約 1,200 である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 1 の金属が、周期表の 5 族、6 族、7 族、8 族、9 族、および 10 族の元素、ランタニドの元素、およびアクチニドの元素、ならびに任意のそのような元素の酸化物、合金、および混合物から成る群から選択される材料を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 2 の反応条件が、第 2 の金属の存在下での前記固体炭素の形成を促進するように適合された温度範囲を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記温度範囲が、約 400 ~ 約 1,000 である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記温度範囲が、約 550 ~ 約 700 である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 2 の金属が、周期表の 5 族、6 族、7 族、8 族、9 族、および 10 族の元素、ランタニドの元素、およびアクチニドの元素、ならびに任意のそのような元素の酸化物、合金、および混合物から成る群から選択される材料を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

二酸化炭素および還元ガスを含む供給ガス混合物を反応させて、一酸化炭素および水を含む反応混合物を形成することと、

前記反応混合物から水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した反応混合物を形成することと、

前記乾燥した反応混合物を再循環ガストリームと混合して、触媒変換器供給ガス混合物を形成することと、

触媒の存在下で、触媒変換器を通して前記触媒変換器供給ガス混合物を流して、水を含むテールガスおよび固体炭素を形成することと、

熱交換器を通して前記テールガスを流して、そこから水の一部分を凝縮させ、かつ前記再循環ガストリームを形成することと

を含む、二酸化炭素の 2 段階還元のための方法。

【請求項 15】

前記触媒が、金属を含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

触媒の存在下で、触媒変換器を通して前記触媒変換器供給ガス混合物を流すことが、前記一酸化炭素の少なくとも一部分および前記還元ガスの少なくとも一部分を、固体炭素および水に変換することを含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

触媒の存在下で、触媒変換器を通して前記触媒変換器供給ガス混合物を流すことが、カーボンナノチューブを形成することを含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 18】

追加的な還元ガスを前記触媒変換器供給ガス混合物と混合することをさらに含む、請求項14に記載の方法。

【請求項19】

前記還元ガスが、水素、炭化水素、およびアルコールのうちの少なくとも1つを含む、請求項14に記載の方法。

【請求項20】

前記テールガス混合物から前記固体炭素を分離することをさらに含む、請求項14に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

追加的な情報は、以下の文書で開示され、それぞれの開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

1. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に出願された米国特許出願第61/624,702号の恩典を主張する、「Methods and Structures for Reducing Carbon Oxides with Non Ferrous Catalysts」について本願と同日に出願された、国際特許出願 PCT/US2013/000072 (代理人整理番号3525-P10945.1PC)、

2. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に出願された米国特許出願第61/624,573号の恩典を主張する、「Methods and Systems for Thermal Energy Recovery from Production of Solid Carbon Materials by Reducing Carbon Oxides」について本願と同日に出願された、国際特許出願 PCT/US2013/000076 (代理人整理番号3525-P10946.1PC)、

3. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に出願された米国特許出願第61/624,753号の恩典を主張する、「Methods and Reactors for Producing Solid Carbon Nanotubes, Solid Carbon Clusters, and Forests」について本願と同日に出願された、国際特許出願 PCT/US2013/000073 (代理人整理番号3525-P11001.1PC)、

4. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に出願された米国特許出願第61/624,513号の恩典を主張する、「Methods for Treating an Offgas Containing Carbon Oxides」について本願と同日に出願された、国際特許出願 PCT/US2013/000075 (代理人整理番号3525-P11002.1PC)、

5. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に出願された米国特許出願第61/624,848号の恩典を主張する、「Methods for Using Metal Catalysts in Carbon Oxide Catalytic Converters」について本願と同日に出願された、国際特許出願 PCT/US2013/000071 (代理人整理番号3525-P11248.1PC)、

6. Dallas B. Noyes の名義で2012年4月16日に出願された米国特許出願第61/624,462号の恩典を主張する、「Methods and Systems for Capturing and Sequestering Carbon and for Reducing the Mass of Carbon Oxides in a Waste Gas Stream」について本願と同日に出願

された、国際特許出願 PCT/US2013/000081 (代理人整理番号 3525 - P11249.1PC)、

7. Dallas B. Noyes の名義で 2012 年 7 月 13 日に出願された米国特許出願第 61/671,464 号の恩典を主張する、「Methods and Systems for Forming Ammonia and Solid Carbon Products」について本願と同日に出願された、国際特許出願 PCT/US2013/000078 (代理人整理番号 3525 - P11361.1PC)、および

8. Dallas B. Noyes の名義で 2012 年 4 月 23 日に出願された米国特許出願第 61/637,229 号の恩典を主張する、「Carbon Nanotubes Having a Bimodal Size Distribution」について本願と同日に出願された、国際特許出願 PCT/US2013/000079 (代理人整理番号 3525 - P11771PC)。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

ある実施形態において、二酸化炭素を固体炭素生成物に変換するための 2 段階反応プロセスは、第 1 の反応条件下で、ガス状二酸化炭素および水素を有する第 1 の供給混合物を反応させて、二酸化炭素および水素の少なくとも一部分を、一酸化炭素および水に変換し、かつ第 1 の生成物混合物を形成することを含む。第 1 の生成物混合物から水の少なくとも一部分が凝縮されて、乾燥した第 1 の生成物混合物を形成する。乾燥した第 1 の生成物混合物は、乾燥した第 2 の生成物混合物の再循環ストリームと混合されて、一酸化炭素を含む第 2 の供給混合物を形成する。第 2 の供給混合物は、第 2 の反応条件下で反応して、第 2 の供給混合物から、第 2 の供給混合物中の一酸化炭素の少なくとも一部分を、水および未反応ガスを含む第 2 のガス状生成物ならびに固体炭素に変換する。第 2 のガス状反応生成物から水の少なくとも一部分が凝縮されて、乾燥した第 2 の生成物混合物を形成する。

[本発明1001]

第1の反応条件下で、二酸化炭素を含む第1の供給混合物を水素含有還元剤と反応させて、前記第1の供給混合物の少なくとも一部分を、一酸化炭素および水蒸気を含む第1のテールガスに変換することと、

前記第1のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した第1のテールガスを形成することと、

第2の反応条件下で、前記乾燥した第1のテールガスを反応させて、前記乾燥した第1のテールガス中の前記一酸化炭素の少なくとも一部分を、水蒸気を含む第2のテールガスおよび固体炭素に変換することと

を含む、2段階反応方法。

[本発明1002]

前記二酸化炭素を前記水素含有還元剤と反応させることが、前記還元剤のモル量よりも高い前記二酸化炭素のモル量を反応させることを含む、本発明1001の方法。

[本発明1003]

前記二酸化炭素を前記水素含有還元剤と反応させることが、前記二酸化炭素を水素ガス(H₂)と反応させることを含む、本発明1001の方法。

[本発明1004]

前記二酸化炭素を前記水素含有還元剤と反応させることが、前記二酸化炭素を炭化水素と反応させることを含む、本発明1001の方法。

[本発明1005]

前記第2のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した第2のテールガ

スを形成することをさらに含む、本発明1001の方法。

[本発明1006]

前記第2のテールガスを、前記乾燥した第1のテールガスと混合することをさらに含む、本発明1005の方法。

[本発明1007]

前記第1の反応条件が、第1の金属の存在下での一酸化炭素の形成を促進するように適合された温度範囲を含む、本発明1001の方法。

[本発明1008]

前記温度範囲が、約400 ~ 約1,200 である、本発明1007の方法。

[本発明1009]

前記第1の金属が、周期表の5族、6族、7族、8族、9族、および10族の元素、ランタニドの元素、およびアクチニドの元素、ならびに任意のそのような元素の酸化物、合金、および混合物から成る群から選択される材料を含む、本発明1007の方法。

[本発明1010]

前記第2の反応条件が、第2の金属の存在下での前記固体炭素の形成を促進するように適合された温度範囲を含む、本発明1001の方法。

[本発明1011]

前記温度範囲が、約400 ~ 約1000 である、本発明1010の方法。

[本発明1012]

前記温度範囲が、約550 ~ 約700 である、本発明1010の方法。

[本発明1013]

前記第2の金属が、周期表の5族、6族、7族、8族、9族、および10族の元素、ランタニドの元素、およびアクチニドの元素、ならびに任意のそのような元素の酸化物、合金、および混合物から成る群から選択される材料を含む、本発明1010の方法。

[本発明1014]

二酸化炭素および還元ガスを含む供給ガス混合物を反応させて、一酸化炭素および水を含む反応混合物を形成することと、

前記反応混合物から水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した反応混合物を形成することと、

前記乾燥した反応混合物を再循環ガストリームと混合して、触媒変換器供給ガス混合物を形成することと、

触媒の存在下で、触媒変換器を通して前記触媒変換器供給ガス混合物を流して、水を含むテールガスおよび固体炭素を形成することと、

熱交換器を通して前記テールガスを流して、そこから水の一部分を凝縮させ、かつ前記再循環ガストリームを形成することと
を含む、二酸化炭素の2段階還元のための方法。

[本発明1015]

前記触媒が、金属を含む、本発明1014の方法。

[本発明1016]

触媒の存在下で、触媒変換器を通して前記触媒変換器供給ガス混合物を流すことが、前記一酸化炭素の少なくとも一部分および前記還元ガスの少なくとも一部分を、固体炭素および水に変換することを含む、本発明1014の方法。

[本発明1017]

触媒の存在下で、触媒変換器を通して前記触媒変換器供給ガス混合物を流すことが、カーボンナノチューブを形成することを含む、本発明1014の方法。

[本発明1018]

追加的な還元ガスを前記触媒変換器供給ガス混合物と混合することをさらに含む、本発明1014の方法。

[本発明1019]

前記還元ガスが、水素、炭化水素、およびアルコールのうちの少なくとも1つを含む、

本発明1014の方法。

[本発明1020]

前記テールガス混合物から前記固体炭素を分離することをさらに含む、本発明1014の方法。

[本発明1021]

第1の反応条件下で、ガス状二酸化炭素および水素を含む第1の供給混合物を反応させて、その中の前記二酸化炭素および前記水素の少なくとも一部分を、第1のテールガス中の一酸化炭素および水蒸気に変換することと、

前記第1のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した第1のテールガスを形成することと、

前記乾燥した第1のテールガスを、乾燥した第2のテールガスと混合して、第2の供給混合物を形成することと、

第2の反応条件下で、前記第2の供給混合物を反応させて、前記第2の供給混合物から、前記第2の供給混合物中の炭素酸化物の少なくとも一部分を、水および未反応ガスを含む第2のテールガスならびに固体炭素に変換することと、

前記第2のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、前記乾燥した第2のテールガスを形成することと

を含む、ガス状二酸化炭素および水素を固体炭素および水に変換するための2段階反応方法。

[本発明1022]

前記第1の供給混合物を反応させることが、第1の反応ゾーン中で前記第1の供給混合物を反応させることを含み、かつ前記第2の供給混合物を反応させることが、第2の反応ゾーン中で前記第2の供給混合物を反応させることを含む、本発明1021の方法。

[本発明1023]

第1の反応条件下で、ガス状二酸化炭素およびメタンを含む第1の供給混合物を反応させて、その中の前記二酸化炭素および前記メタンの少なくとも一部分を、第1のテールガス中の一酸化炭素および水蒸気に変換することと、

前記第1のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、乾燥した第1のテールガスを形成することと、

前記乾燥した第1のテールガスを、乾燥した第2のテールガスと混合して、第2の供給混合物を形成することと、

第2の反応条件下で、前記第2の供給混合物を反応させて、前記第2の供給混合物から、前記第2の供給ガス中の炭素酸化物の少なくとも一部分を、水および未反応ガスを含む第2のテールガスならびに固体炭素に変換することと、

前記第2のテールガスから水の少なくとも一部分を凝縮させて、前記乾燥した第2のテールガスを形成することと

を含む、ガス状二酸化炭素およびメタンを固体炭素および水に変換するための2段階反応方法。

[本発明1024]

前記第2の供給混合物中の不活性ガスの蓄積を制御するために、前記第1のテールガス、前記第2のテールガス、前記乾燥した第1のテールガス、前記乾燥した第2のテールガス、および前記第2の供給混合物から成る群から選択されるガスの一部分を含むペントガスを吐出させることをさらに含む、本発明1021または本発明1023の方法。

[本発明1025]

前記乾燥した第2のテールガスを圧縮することをさらに含む、本発明1021または本発明1023の方法。

[本発明1026]



前記固体炭素が、カーボンナノチューブを含む、本発明1021または本発明1023の方法。

[本発明1027]

前記固体炭素が、グラファイト、グラフェン、カーボンブラック、煤煙、繊維状炭素、

バックミンスターフラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンプレートレット、アモルファス炭素、およびナノダイヤモンドから成る群から選択される少なくとも1つの材料を含む本質的に純粋な炭素の少なくとも1つの同素体およびモルフォロジを含む、本発明1021または本発明1023の方法。

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US2013/000077 |
|--|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 31/02(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(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) C01B 31/02; D01F 9/12; C01B 31/00; B82B 3/00; D01F 9/00; F02C 6/18; D01F 9/127; B82B 1/00 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: carbon dioxide, carbon monoxide, solid carbon, reducing agent, two-stage | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 2010-120581 A (NOYES, DALLAS, B.) 21 October 2010 See abstract: claims 1, 3, 4, 5, 10, 12, 13. | 1-27 |
| A | US 2008-0305029 A1 (MCKEIGUE, KEVIN et al.) 11 December 2008 See abstract: claims 1, 18. | 1-27 |
| A | US 2005-0074392 A1 (YANG, YUEMEI et al.) 7 April 2005 See abstract: claims 1, 31, 33. | 1-27 |
| A | US 2009-0136413 A1 (LI, ZHONGRUI et al.) 23 May 2009 See abstract: claims 1, 2. | 1-27 |
| A | US 2011-0120138 A1 (GAIFFI, SEVERINO et al.) 26 May 2011 See abstract: claim 1. | 1-27 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 12 July 2013 (12.07.2013) | | Date of mailing of the international search report 12 July 2013 (12.07.2013) |
| Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140 | | Authorized officer KIM Dong Seok  Telephone No. +82-42-481-8647 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/000077

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | | |
|--|------------------|-------------------------|------------------|----------------|------------|
| WO 2010-120581 A1 | 21/10/2010 | AU 2010-236807 A1 | 03/11/2011 | | |
| | | AU 2010-236807 A2 | 08/12/2011 | | |
| | | CA 2758694 A1 | 21/10/2010 | | |
| | | CN 102459727 A | 16/05/2012 | | |
| | | EA 201171258 A1 | 29/06/2012 | | |
| | | EP 2419553 A1 | 22/02/2012 | | |
| | | JP 2012-524015 A | 11/10/2012 | | |
| | | KR 10-2012-0094416 A | 24/08/2012 | | |
| | | MX 2011010864 A | 01/11/2011 | | |
| | | PE 10172012 A1 | 08/08/2012 | | |
| | | SG 175115 A1 | 28/11/2011 | | |
| | | US 2012-034150 A1 | 09/02/2012 | | |
| | | US 2008-0305029 A1 | 11/12/2008 | CN 101707864 A | 12/05/2010 |
| | | | | EP 2165009 A1 | 24/03/2010 |
| JP 2010-528974 A | 26/08/2010 | | | | |
| KR 10-2010-0037087 A | 08/04/2010 | | | | |
| TW 200911687 A | 16/03/2009 | | | | |
| US 2008-0305028 A1 | 11/12/2008 | | | | |
| US 2008-0305030 A1 | 11/12/2008 | | | | |
| US 2009-0208388 A1 | 20/08/2009 | | | | |
| US 2009-0220392 A1 | 03/09/2009 | | | | |
| US 2010-0074811 A1 | 25/03/2010 | | | | |
| WO 2009-011984 A1 | 22/01/2009 | | | | |
| US 2005-0074392 A1 | 07/04/2005 | AU 2003-303947 A1 | 23/11/2004 | | |
| | | EP 1575872 A2 | 21/09/2005 | | |
| | | JP 2006-511437 A | 06/04/2006 | | |
| | | JP 2011-046611 A | 10/03/2011 | | |
| | | JP 4685454 B2 | 18/05/2011 | | |
| | | US 7250148 B2 | 31/07/2007 | | |
| | | WO 2004-096704 A2 | 11/11/2004 | | |
| | | WO 2004-096704 A3 | 17/11/2005 | | |
| US 2009-0136413 A1 | 28/05/2009 | None | | | |
| US 2011-0120138 A1 | 26/05/2011 | AU 2006-242350 A1 | 09/11/2006 | | |
| | | CA 2606488 A1 | 09/11/2006 | | |
| | | CN 101273114 A0 | 24/09/2008 | | |
| | | EP 1888716 A2 | 20/02/2008 | | |
| | | WO 2006-119118 A2 | 09/11/2006 | | |
| | | WO 2006-119118 A3 | 22/02/2007 | | |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100142929
弁理士 井上 隆一

(74)代理人 100148699
弁理士 佐藤 利光

(74)代理人 100128048
弁理士 新見 浩一

(74)代理人 100129506
弁理士 小林 智彦

(74)代理人 100130845
弁理士 渡邊 伸一

(74)代理人 100114340
弁理士 大関 雅人

(74)代理人 100114889
弁理士 五十嵐 義弘

(74)代理人 100121072
弁理士 川本 和弥

(72)発明者 ノイズ ダラス ビー .

アメリカ合衆国 ユタ州 プロボ イースト 1450 ノース 1959

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA05 EC02 EC08

4G146 AA01 AA12 AB04 AB06 AD37 BA08 BA09 BA12 BC07 BC08

BC25 BC32A BC33A BC33B BC34A BC42 BC44 CA01 CA09

【要約の続き】

