

(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2012-523478

(P2012-523478A)

(43) 公表日 平成24年10月4日(2012.10.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 L 1/02 (2006.01)	C 1 0 L 1/02	4 G 1 4 6
C 1 0 L 3/06 (2006.01)	C 1 0 L 3/00 A	4 H 0 0 6
C 0 7 C 31/04 (2006.01)	C 0 7 C 31/04	4 H 0 1 3
C 0 7 C 29/151 (2006.01)	C 0 7 C 29/151	4 H 0 3 9
C 0 7 C 43/04 (2006.01)	C 0 7 C 43/04 D	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-504824 (P2012-504824)	(71) 出願人	511000197
(86) (22) 出願日	平成22年4月7日 (2010.4.7)		ユニバーシティ オブ サザン カリフォルニア
(85) 翻訳文提出日	平成23年11月28日 (2011.11.28)		アメリカ合衆国, カリフォルニア州 90089-2561, ロサンゼルス, イーイービー 131, 3740 マックリントックアベニュー
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/030245		
(87) 国際公開番号	W02010/118137	(74) 代理人	100125689
(87) 国際公開日	平成22年10月14日 (2010.10.14)		弁理士 大林 章
(31) 優先権主張番号	61/168,307	(74) 代理人	100125335
(32) 優先日	平成21年4月10日 (2009.4.10)		弁理士 矢代 仁
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	オラー, ジョージ, エー
			アメリカ合衆国, カリフォルニア州 90210, ビバリー ヒルズ, 2252 グローミング ウェイ
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 石油を燃料、派生物のための環境的に二酸化炭素ニュートラルな原材料、および再生可能炭素源とすること

(57) 【要約】

本発明は、石油を本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料および原材料とする方法を提供する。石油燃焼から発生した二酸化炭素を捕集および精製した後、水蒸気および軽質炭化水素留分あるいは水素と組み合わせ、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを形成させるのに十分な反応条件下において反応させ、前記メタノールおよび/またはジメチルエーテルは、合成炭化水素および生成物の誘導のための燃料または原料として利用可能である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

石油を本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料およびメタノールまたはジメチルエーテルを生成するための再生可能炭素源とするための方法であって、

二酸化炭素を生成させるのに十分な精製条件または燃焼条件に石油を晒すことと、

前記生成された二酸化炭素を捕集および精製することと、

メタノールまたはジメチルエーテルを生成させるのに十分な反応条件下において、前記精製された二酸化炭素を、水および適切な軽質炭化水素留分と組み合わせることまたは水から生成された水素と組み合わせることであって、前記石油から生成された前記二酸化炭素は大気中に放出されず、これにより、前記石油を本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料および再生可能炭素源とする、ことと、
を含む、方法。

10

【請求項 2】

前記メタノールまたはジメチルエーテルを燃料または原料として用いるためにリサイクルすることと、

前記原料から作られた前記メタノール若しくはジメチルエーテル燃料または生成物を、更に使用して二酸化炭素を発生させることと、

前記メタノール燃料からまたはメタノール原料から作られた生成物から生成された前記二酸化炭素が大気中に解放されないように、前記生成された二酸化炭素に対して、前記捕集ステップ、組み合わせステップ、リサイクルステップおよび変換ステップを繰り返すことと、

20

をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

発電所において前記石油の燃焼がエネルギーを生成させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記二酸化炭素、適切な軽質炭化水素留分および水は、適切なモル比において組み合わせられ、および別個のステップまたは単一のステップにおいて反応させられ、これによりメタノールが生成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記適切な炭化水素留分は、メタン、エタン、プロパンおよびブタン類を含む飽和炭化水素である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 6】

二酸化炭素を生成する間に前記石油を燃焼させることと、

前記生成された二酸化炭素を吸着剤上に捕集することと、

前記吸着剤を処理して、前記捕集された二酸化炭素を前記吸着剤から放出させ、メタノールまたはジメチルエーテルの生成に用いられるようにすることと、

をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記吸着剤は、十分な加熱、減圧、真空、ガスパージ、またはこれらの組み合わせによって処理され、これにより、前記捕集された二酸化炭素が放出される、請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 8】

前記吸着剤は、高表面積を有するナノ構造支持体上に沈着されたポリアミノ含有ポリマーである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリアミノ含有ポリマーはポリエチレンイミンであり、前記支持体は、ナノ構造の融解シリカまたはアルミナである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

水素および一酸化炭素の混合物を形成させるのに十分な水蒸気改質反応条件下において、二酸化炭素と、適切な軽質炭化水素留分および水蒸気とを反応させることと、

50

水素および一酸化炭素の混合物を形成させるのに十分な乾燥改質反応条件下において、二酸化炭素と、適切な軽質炭化水素留分とを反応させることと、

前記水蒸気改質および乾燥改質中において生成された前記水素および一酸化炭素を組み合わせ、一酸化炭素 1 モルに対して水素約 2 モルのモル比の水素および一酸化炭素の混合物を、メタノールを形成する反応のために形成することと、
をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記水蒸気改質および前記乾燥改質は、単一のバイリフォーミングステップにおいて同時に行われる、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記軽質炭化水素留分、水蒸気および二酸化炭素は、単一のステップにおいて適切なモル比において反応させられ、これにより、水素および二酸化炭素の混合物が約 2 : 1 のモル比において形成される、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記バイリフォーミングは、触媒の存在下で約 800 ~ 1100 の温度において行われる、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記触媒は、高表面積のナノ構造の溶融アルミナまたはヒュームドシリカの支持体上に設けられる、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記触媒は、V、Ti、Ga、Mg、Cu、Ni、Mo、Bi、Fe、Mn、Co、Nb、Zr、La もしくは Sn、またはそれらの酸化物を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記触媒は、単一の金属触媒、単一の金属酸化物触媒、金属および金属酸化物の混合触媒、または少なくとも 1 つの金属酸化物および別の金属酸化物の混合触媒を含み、前記触媒は、酸化物支持体上に任意選択的に設けられる、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記触媒は、NiO、または、NiO、 V_2O_5 : Ni_2O_3 、 $Ni_2V_2O_7$ および $Ni_3V_2O_5$ の混合触媒である、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記触媒は、ヒュームドアルミナ上に支持された NiO またはヒュームドシリカ上に支持された NiO / V_2O_5 である、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 9】

ジメチルエーテルを生成するのに十分な条件下において水を除去することによりメタノールを脱水し、後続する改質時において前記脱水からの水をリサイクルすることをさらに含む、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 2 0】

酸性 塩基性またはゼオライト触媒の存在下において、エチレンまたはプロピレンを形成させるのに十分な条件下において、前記ジメチルエーテルを反応させることをさらに含む、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

合成炭化水素、化学的物質またはポリマーを生成するのに十分な条件下においてエチレンまたはプロピレンを変換することをさらに含む、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

ガソリンを含む混合物中において任意選択的に、前記燃焼されたメタノールでエネルギーを生成する発電所において前記生成されたメタノールを燃焼させることであって、前記燃焼させることにおいて二酸化炭素も生成させ、前記生成された二酸化炭素をリサイクルしてメタノールを生成する、ことをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

天然ガスおよび軽質石油ガスを含む混合物において任意選択的に、エネルギーを生成す

10

20

30

40

50

る発電所において前記生成されたジメチルエーテルをディーゼル油の代替品として燃焼させることであって、前記燃焼させることにおいて二酸化炭素も生成させ、前記生成された二酸化炭素をリサイクルしてメタノールを生成し、ジメチルエーテルをさらに生成する、ことをさらに含む、請求項 19 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

エネルギーおよび燃料は、現代の生活において欠かせないものである。最も広範に用いられている燃料の種類として、化石燃料がある。石油などの化石燃料は本質的には、炭素および水素を多様な比率で含む炭化水素である。

10

【背景技術】

【0002】

任意の炭素含有燃料と同様、石油は、燃焼されると二酸化炭素を形成するため、人間の時間スケールからみて再生可能ではない。また、二酸化炭素は温室効果ガスであるため、石油の燃焼は、地球温暖化に寄与している。炭素割当 (carbon quota) の導入または二酸化炭素放出の捕集を行い、その後これを地下または海底に隔離することにより、有害な二酸化炭素放出を軽減することが提案されている。しかし、このような隔離は高コストであり、一時的な解法にしかならず、また、地質学的イベント (例えば、地震および地滑り) が起こった場合、隔離された二酸化炭素が放出され壊滅的結果となる危険性もある。

20

そのため、その二酸化炭素排出を効果的に対処することにより石油利用を環境に優しいものとするのと同時に、石油を再生可能炭素源にすることが望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】米国特許出願公報第 2006 / 0235088 号

【特許文献 2】米国特許出願公報第 2007 / 0254969 号

【特許文献 3】米国特許出願公報第 2008 / 0319093 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0004】

本発明は、石油の精製または燃焼によって発生した二酸化炭素の化学的リサイクルにより、石油を本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料ならびにメタノールまたはジメチルエーテルおよびそれらの派生製品の生成のための再生可能炭素源とする方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

1 つの実施形態において、前記方法は、二酸化炭素を生成させるのに十分な精製条件または燃焼条件に石油を晒すことと、前記生成された二酸化炭素を捕集および精製することと、メタノールまたはジメチルエーテルを生成させるのに十分な反応条件下において、前記二酸化炭素を、水および適切な軽質炭化水素留分、好適には、飽和炭化水素 (メタン、エタン、プロパンおよびブタン類) と組み合わせることまたは水素と組み合わせることとあって、前記石油から生成された前記二酸化炭素は、大気に放出されず、これにより、石油を二酸化炭素ニュートラルな燃料とする、ことを含む。

40

【0006】

前記方法は、二酸化炭素から生成されたメタノールを燃料または原料として用いることと、前記メタノールまたは派生ジメチルエーテル燃料あるいは前記原料から作られた生成物を、二酸化炭素を発生させる反応条件に晒すことと、前記メタノール燃料からまたは前記メタノール原料から作られた生成物から生成された前記二酸化炭素も大気に逆に放出されないように、前記生成された二酸化炭素に対して、前記捕集、組み合わせ、リサイクル

50

および晒すステップを繰り返すこととをさらに含み得る。

【0007】

一例において、前記二酸化炭素、メタン/天然ガスおよび水は、約3:2:1のモル比で組み合わせられ、別個のステップまたは単一のステップにおいて反応させられ、これによりメタノールが生成される。

【0008】

1つの実施形態において、米国特許出願公報第2006/0235088号および2007/0254969号中に開示のように、二酸化炭素がギ酸および関連中間体に電気化学的に還元され、その後、前記ギ酸および関連中間体をギ酸メチル中間体を通じてメタノールに変換することが可能である。

10

【0009】

1つの実施形態において、前記方法は、石油を精製または燃焼させて二酸化炭素を生成することと、前記生成された二酸化炭素を吸着剤上に捕集することと、前記吸着剤を処理して、前記捕集された二酸化炭素を前記吸着剤から放出させ、メタノールまたはジメチルエーテルの生成に用いられるようにすることとを含む。前記吸着剤は、例えば十分な加熱、減圧、真空、ガスパージまたはこれらの組み合わせによって処理され、これにより、前記捕集された二酸化炭素が放出される。前記吸着剤は、二酸化炭素捕集に適した任意の公知の材料でよく、好適には、前記吸着剤は、米国特許出願公報第2008/0293976号中に開示された、高表面積を有するナノ構造支持体（例えば、ナノ構造溶融シリカまたはアルミナ）上に沈着されたポリアミノ含有ポリマー（例えば、ポリエチレンイミン）を含む。

20

【0010】

1つの実施形態において、前記方法は、水素および一酸化炭素の混合物を形成させるのに十分な水蒸気改質反応条件下において、前記二酸化炭素と、適切な軽質炭化水素留分および水蒸気とを反応させることと、水素および一酸化炭素の別の混合物を形成させるのに十分な乾燥改質反応条件下において、前記二酸化炭素と、適切な炭化水素留分とを反応させることとをさらに含む。その後、前記水蒸気および乾燥改質中において生成された前記水素および一酸化炭素を組み合わせる全体的バイリフォーミングプロセスを行い、一酸化炭素1モルに対して水素約2モルのモル比の水素および一酸化炭素の混合物を、メタノールまたはジメチルエーテルを形成する反応のために形成する。水素と一酸化炭素混合物とのモル比は、少なくとも2:1であり、好適には2:1~2.1:1である。

30

【0011】

前記水蒸気改質および前記乾燥改質は、単一のバイリフォーミングステップとして同時に行うことができる。一例において、約800~1100の温度において触媒の存在下でバイリフォーミングを行う。適切な触媒を挙げると、単一の金属触媒、単一の金属酸化物触媒、金属および金属酸化物の混合触媒、または少なくとも1つの金属酸化物および別の金属酸化物の混合触媒がある。前記触媒は、酸化物支持体上に配置することができる。一例において、前記触媒は、V、Ti、Ga、Mg、Cu、Ni、Mo、Bi、Fe、Mn、Co、Nb、Zr、LaもしくはSn、またはその酸化物を含む。例えば、前記触媒は、NiOであるか、または、NiO、V₂O₅:Ni₂O₃、Ni₂V₂O₇およびNi₃V₂O₅の混合触媒であり得る。前記触媒は、高表面積ナノ構造ヒュームドアルミナまたはヒュームドシリカの支持体上に、設けられ得る。一例において、前記触媒は、ヒュームドアルミナ上で支持されたNiOまたはヒュームドシリカ上で支持されたNiO/V₂O₅である。

40

【0012】

本プロセスにおいて用いられる適切な炭化水素源は、好適にはメタン、天然ガス、または軽油留分であり、任意の利用可能な源（例えば、採炭に伴う炭層メタンまたは他の任意の天然源）から得ることができる。

【0013】

本プロセスによる二酸化炭素の化学的リサイクルに必要な水素は、水から直接（例えば

50

、電気分解もしくは他の任意の開裂手段、または光化学もしくは熱分解により）生成することができ、任意のエネルギー源（例えば、化石燃料を燃料とする発電所によって生成された電力）を用いて例えばオフピーク期間時においてあるいは任意の代替エネルギー源（例えば、太陽エネルギー、風エネルギー、水力エネルギーまたは原子力エネルギー）を用いて、生成することが可能である。

【0014】

一例において、本発明によって生成されたメタノールは、ジメチルエーテルを生成するのに十分な条件下において水を除去することにより、脱水され、前記除去された水は、改質時（例えば、前記パイリフォーミングプロセスにおいて）再利用される。

【0015】

本プロセスに従って生成されたメタノールは、そのまま利用することもできるし、あるいは、ジメチルエーテルに変換することもできる。メタノールおよびジメチルエーテルは、多様な派生生成物の生成のための燃料または化学的原料として、その後利用することができる。その後、メタノール燃料または原料から作られる生成物は二酸化炭素を発生させる反応条件に晒すことができる。メタノール燃料またはそれから作られた生成物から生み出された二酸化炭素もまた大気へ放出されないように、発生した二酸化炭素に対して捕集、組み合わせ、リサイクル及び晒す手段が繰り返し実行される。

【0016】

本プロセスに従って生成されたジメチルエーテルは、酸性 塩基性触媒またはゼオライト触媒の存在下において、エチレンまたはプロピレンを形成させるのに十分な条件下において反応させることができる。その後、エチレンまたはプロピレンを変換して、合成炭化水素、化学物質、ポリマー、またはこれらから誘導された多様な生成物を生成することができる。

【0017】

合成炭化水素、化学物質、およびポリマーは使用または更なる処理に晒すことができ、結果的に燃焼して二酸化炭素を発生する。前記生成されたメタノールもまた、燃料として燃焼させることで、エネルギーを生成しおよび二酸化炭素を生成することができ、前記生成された二酸化炭素は、メタノール生成のためのその他の処理ステップへとリサイクルされる。その結果、前記二酸化炭素が大気内に放出されるのが回避され、これにより、二酸化炭素を処理または隔離する手間が省ける。

【0018】

方法は、石油燃焼からの電力またはエネルギーのコジェネレーション時において、実行することができる。例えば、前記方法は、石油を燃料とする発電所において、実行することができる。本方法に従って生成されたメタノールは、ガソリンを含む混合物中において任意選択的に、燃焼されたメタノールと共にエネルギーを生成する発電所において、燃焼させることができる。メタノールの燃焼から生成された二酸化炭素は、メタノール生成のためにリサイクルされる。同様に、本方法に従って生成されたジメチルエーテルは、天然ガスを含む混合物中において任意選択的に、二酸化炭素を生成しつつエネルギーを生成する発電所において、燃焼させることができる。このようにして生成された二酸化炭素は、追加のジメチルエーテルを生み出すのに使用することができるメタノールの生成のためにリサイクルされる。

【0019】

このように、本プロセスを用いれば、メタノール、ジメチルエーテルおよびその派生生成物の生成のために、石油の精製または燃焼から二酸化炭素をリサイクルすることが有利に可能になり、このリサイクルは、統合された、効率的かつ経済的な生産工程において行われる。前記生産工程は、二酸化炭素を大気内に放出しないため、環境に優しい。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明は、石油燃焼からの二酸化炭素の捕集、単離および精製のためのプロセスと、二酸化炭素からメタノールおよびジメチルエーテルへの化学的リサイクルとに関する。

10

20

30

40

50

【0021】

本発明の好適な実施形態は、石油を本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料およびメタノールまたはジメチルエーテルを生み出すための再生可能炭素源とする方法に関する。前記方法は、二酸化炭素を生成させるのに十分な精製または燃焼条件に石油を晒すことと、前記生成された二酸化炭素を捕集および精製することと、メタノールまたはジメチルエーテルを生成させるのに十分な反応条件下において、前記精製された二酸化炭素を、水および適切な軽質炭化水素留分と組み合わせることまたは水から生み出される水素と組み合わせることであって、前記石油から生成された前記二酸化炭素は大気中に取り込まれず、これにより、前記石油を本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料および再生可能炭素源とする、こととを含む。

10

【0022】

本発明によれば、石油利用から形成された二酸化炭素に化学的リサイクルを行ってメタノールおよび/またはジメチルエーテルを生成することにより、メタノール、およびジメチルエーテルの生成のための再生可能炭素源として石油を用いることが有利に可能となる。また、前記メタノールまたはジメチルエーテルを燃焼させて二酸化炭素を生成し、その後前記二酸化炭素を回収しリサイクルして、より多くのメタノールまたはジメチルエーテルを生成した場合、これらの化合物も、環境的にニュートラルとなる。なぜならば、前記二酸化炭素は、大気中に放出されるのではなく、連続的に化学的にメタノールとジメチルエーテルを生み出すためにリサイクルされるからである。

20

【0023】

このようにして、有利なことに、本発明により、石油を本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料とする。本明細書中において用いられるような、「環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料」とは、当該石油燃料の利用に起因して、二酸化炭素が環境内に放出または取り込まれることがない（すなわち、二酸化炭素が大気中に放出されないもしくは隔離されない）ように用いられる石油燃料を指す。よって、石油を本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料とする本プロセスは、石油を用いたときの炭素排出量を低減させ、環境に優しい。本明細書中において用いられるような、「本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料」および「実質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料」とは、石油の利用により生成される二酸化炭素の総量のうち少量（例えば10%未満、好適には5%未満、より好適には3%未満）を除いた二酸化炭素が環境中に放出または取り込まれないように用いられる（すなわち、精製または燃焼される）石油を意味する。

30

【0024】

一実施形態において、二酸化炭素は、石油の精製または燃焼の後に捕集され、精製され、反応によってメタノールへと化学的リサイクルされる。このメタノールは、燃料または化学的原料として用いることができる。メタノールは、ジメチルエーテルに変換することができ、ジメチルエーテルは、運送用の燃料または加熱および調理用の家庭用ガスとして、利用することができる。メタノールおよびジメチルエーテルは、エチレンまたはプロピレンに変換することができる。エチレンまたはプロピレンは、合成炭化水素、化学的物質およびポリマーの構成要素として用いることができる。前記合成炭化水素、化学的物質およびポリマーは、多様な生成物の生成に用いることができる。

40

【0025】

本プロセスは、二酸化炭素の発生を伴う、任意の石油の精製または燃焼方法同様に任意の石油からのエネルギー生成方法もまた共に、用いることが可能である。例えば、本プロセスは、発電所および工場における任意の石油精製プロセスまたは石油燃焼から形成される二酸化炭素をリサイクルすることに用いることが可能である。本プロセスに従って生成されたリサイクルされたメタノールは、ガソリン（フレックス燃料）を含む混合物中において任意選択的にまたは、前記燃焼されたメタノールと共にエネルギーを生成する任意の発電所において、輸送燃料として燃焼させることができ、これにより再度二酸化炭素が生成される。

【0026】

50

石油の精製または燃焼により生成される二酸化炭素の捕集、単離および精製は、適切な公知の方法（例えば、膜分離）を用いて、または適切な吸収装置もしくは吸収材料を用いて、行われる。ナノ構造によって支持された吸着剤（例えば、ヒュームドシリカ）を用いることによってガス混合物から二酸化炭素を捕集および可逆的吸着するための適切なプロセスについて、米国特許第 7,378,561 号に開示されている。本明細書中、同文献の内容全体は参照により組み込まれる。捕集された二酸化炭素は、例えば加熱、減圧、真空、ガスパーズ、またはこれらの組み合わせを通じて容易に放出させることができ、本明細書中に記載の反応に用いることができる。二酸化炭素を利用する前に、二酸化炭素の精製を、任意の適切な公知の方法（例えば、二酸化炭素中の汚染物質および不純物の吸収）によって行う。その後、前記捕集されかつ / または精製された二酸化炭素は、リサイクルされ、メタノールまたはジメチルエーテルに変換される。

10

【0027】

石油の精製の軽質炭化水素留分（ $C_1 \sim C_4$ のアルカンを優先的に含む）及び二酸化炭素はメタノールおよび / またはジメチルエーテルへと変換される。この変換は、バイリフォーミング（米国特許出願公報第 2008/0319093 号中に記載）と呼ばれる変換プロセスによって行われ、この変換プロセスは、メタンの水蒸気（ H_2O ）改質および乾燥（ CO_2 ）改質の特定の組み合わせを用いて、2つのステップまたは単一のステップにおいて行われる。この方法は、水素および一酸化炭素の混合物（ H_2/CO ）を約 2 : 1 のモル比で生成するのに十分な特定のモル比の反応物質中において、水蒸気（湿潤）および乾燥（ CO_2 ）改質の条件の組み合わせ下においてメタン（ C_1 アルカン）及びより高級の同族体を反応させることを含み、前記モル比は、このような H_2 および CO の混合物をメタノールまたはジメチルエーテルのみに変換させるのに十分である。好適な実施形態において、水素および一酸化炭素のモル比は、2 : 1 ~ 2 : 1 である。有利なことに、前記反応物質の混合物は、その化学成分を分離させることなく処理されて、副産物を発生することなく前記反応物質全てがメチルアルコールまたはジメチルエーテルに実質的に変換される。

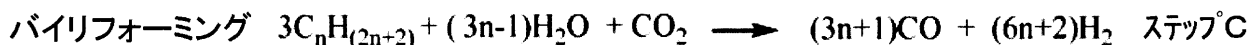
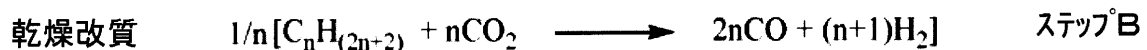
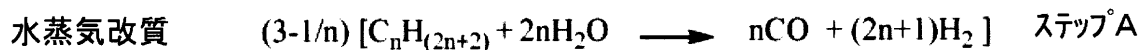
20

【0028】

メタノール形成のための本発明のプロセスの個々のステップを、以下の反応において例示する。

30

【化 1】



40

【0029】

メタノールを生成するプロセスは、前記改質ステップを別個に行うことにより、実行することができる。ステップ A およびステップ B の改質による生成物を、 H_2 と CO との比率が 2 : 1 に近くなるように混合した後、前記混合物を前記メタノール生成ステップへと導入する。2つの改質ステップを組み合わせ、後続のメタノール変換（ステップ D）のための、比率が約 2 : 1 の水素および一酸化炭素の混合物を得る単一のステップ C（バイリフォーミング）とすることもできる。ステップ C は示された基質比率に従う。

【0030】

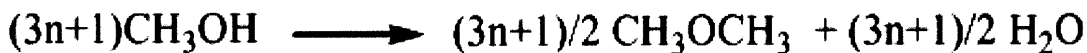
50

上記のプロセスにより、いかなる副産物を発生させることなく、二酸化炭素がメタノールに完全にリサイクルされるので、二酸化炭素が大気へ放出されないし、二酸化炭素を隔離させる必要もない。その結果、顕著な経済的利点および環境利点が得られる。例えば、公知の天然ガスのトリリフォーミングプロセスの場合のように、メタンの乾燥改質、水蒸気改質および部分酸化の組み合わせを単一のステップにおいて行い、前記酸化ステップにおいて大量の余分な副産物として CO_2 が発生するのは対照的に、本プロセスを用いれば、二酸化炭素からメタノールへの変換において、制御向上、高選択性および高収量が可能となり、また、副産物も全く発生せず、望ましくない不要な二酸化炭素の原因となる、同時に行われる部分酸化に関連する不利点も伴わない。

【0031】

ジメチルエーテルを生成する際、メタノール脱水から得られた水をアルカンを伴う二酸化炭素のバイリフォーミングにおいてリサイクルすることができる。これは、純水の入手が困難である乾燥地域において、特に有用である。

【化2】



【0032】

メタンの場合、特に、脱水の間に生じる水は全体的にリサイクルすることができる。

【化3】



【0033】

メタノールの脱水は、水除去に十分な温度において、適切なシリカ、アルミナまたは他の固体酸触媒（例えば、重合スルホン酸触媒（例えば、ナフィオン-H））上において行うことが可能である。動作温度は、100 ~ 200 である。

【0034】

メタンを使用する CO_2 のリサイクルのためのバイリフォーミングプロセスにより、メタノール合成に必要な、モル比が少なくとも2対1である H_2/CO 混合物が生成される。後続のメタノール合成ステップにおいて、実質上全ての水素がメタノールに変換される。米国特許出願公報第2006/0235088号および第2007/0254969号に開示のように、直接触媒転換によりまたはギ酸メチル中間体を用いた反応によりこの後続ステップを行うことが可能であるが、以上の構成に限定されるものではない。

【0035】

本発明の好適な実施形態において、メタンの水蒸気および乾燥改質の特定の組み合わせを用いて、1モルの一酸化炭素に対して少なくとも2モルの水素に近い H_2 対 CO のモル比を達成して、メタノールへ変換する。単一ステップのバイリフォーミングの変換温度は、約800 ~ 約1100 であり、好適には約850 ~ 約950 である。触媒または触媒の組み合わせを用いることができる。適切な触媒を挙げると、アルカリ酸化物、アルカリ性酸化物または金属酸化物（例えば、V、Ti、Ga、Mg、Cu、Mo、Bi、Fe、Mn、Co、Nb、Zr、LaまたはSn）がある。触媒は、単独で用いてもよいしあるいは組み合わせて用いてもよく、適切な高表面積支持体（例えば、シリカまたはアルミナ）上において支持され得る。例示的な単一の金属酸化物または金属酸化物の組み合わせを挙げると、 NiO 、 $\text{NiO}:\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、金属-金属酸化物（例えば、 $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $(\text{M}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5)$ ）、および混合酸化物（例えば、 $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_5$ および $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ）がある。好適な実施形態において、前記触媒は、ヒュームドアルミナ上に支持された NiO またはヒュームドシリカ上に支

10

20

30

40

50

持された $\text{NiO} / \text{V}_2\text{O}_5$ である。他にも多数の関連する金属および金属酸化物触媒ならびにそれらの組み合わせが利用可能であることが理解される。前記変換反応のために、適切な反応器が利用可能である。例えば、連続流式反応器を適切な反応条件下において用いることができる。

【0036】

二酸化炭素の化学的なりサイクルのための本プロセスに必要なエネルギーは、任意の適切な源から得ることができる。例えば、本プロセスを石油を燃やす発電所において行う場合、ピークでない使用期間において前記発電所そのものによって生成されたエネルギーを利用することができる。他の例において、任意の代替エネルギー（太陽、風、水（水力など）または原子力エネルギー源を利用することができる。石油の精製または燃焼からの二酸化炭素をリサイクルしてメタノールおよび / またはジメチルエーテルを生成する本プロセスは、効果的なエネルギー保存および燃料生成を行うプロセスであり、任意の利用可能なエネルギーを用いて、有用な生成物を生成し、二酸化炭素放出を無くすることができる。

10

【0037】

簡便かつ経済的な炭化水素源が無い場合、本プロセスにおいて、水素を直接用いることができる。水の電気分解または開裂を用いた公知の方法によって二酸化炭素を還元するために必要とされる水素を得ることができる。この目的のためのエネルギーは、上記に挙げたエネルギー源のうちいずれかから得ることもできるし、または、光分解的な、熱的な、もしくは酵素的な方法によって得ることも可能である。リサイクルされた二酸化炭素の変換のための必要な水素源として水を用いることについて、米国特許出願公報第 2007 / 0254969 号中に開示がある。

20

【0038】

実施形態において、 CO_2 からメタノールへの効率的かつ経済的な水溶液電気化学変換が提供される。米国特許出願公報第 2007 / 0254969 号中に記載のように、 CO_2 は、ギ酸への良好な選択性と共に、電気化学的に還元可能である。

【化 4】

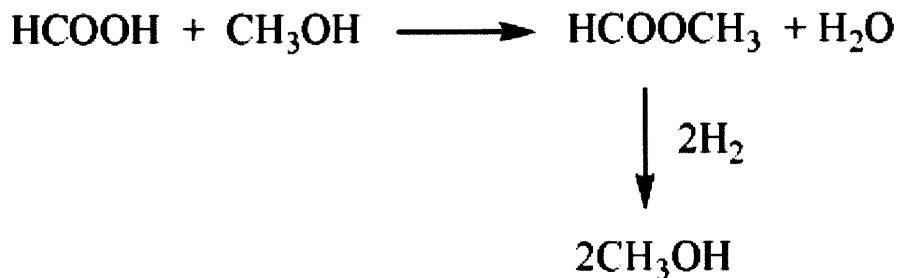


30

【0039】

その後、ギ酸と、（前記プロセスからリサイクルされることとなる）メタノールとを化合させてギ酸メチルを形成する。その後、ギ酸メチルを水素化して、比較的緩やかな条件下において 2 モルのメタノールのみを形成する。

【化 5】



40

【0040】

この実施形態により、大幅なエネルギー節約が可能となる。なぜならば、水素はメタノール生成のみに用いられ、必要な水素がギ酸そのものから得ることができるからである。

【0041】

有利なことに、本プロセスにより、二酸化炭素をリサイクルしてメタノールおよび / ま

50

たはジメチルエーテルを生成する実質的に完全なリサイクルが達成され、これにより、石油を再生可能でありかつ環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料および化学的源とするための効率的かつ経済的方法が得られる。

【 0 0 4 2 】

本プロセスにおいて、石油燃焼において形成された二酸化炭素を捕集および化学的リサイクルして、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを得る。その結果、電力の効率的かつ経済的なコージェネレーションならびにメタノールおよびジメチルエーテルの生成（加えてこれらから誘導された多様な生成物）を、実質的な有用性および価値を有する統合された工業サイクルにおいて行うことが可能となる。また、本プロセスにより、石油を燃料とする発電所におけるオフピーク期間における負荷管理を効率的に行うことも可能となる。

10

【 0 0 4 3 】

本発明に従って生成されたメタノールおよびジメチルエーテルは、それら自体としても、さらに変換された他の生成物としても、様々に応用して利用可能である。例えば、メタノール、ジメチルエーテルおよびその派生生成物は、合成内燃（ICE）燃料としても、ガソリン-メタノール混合燃料（最小ガソリン含有量が少なくとも15容量パーセントである燃料が得られるようにメタノールをガソリンに付加することにより調製されたもの）としても、ディーゼル燃料としても、あるいは燃料電池用の燃料としても利用可能である。メタノールおよびジメチルエーテルはまた、簡便なエネルギー保存材料および運送材料であり、これにより、LNGまたはLPGの利用および運送に固有の不利点および危険性が最小化または排除される。ジメチルエーテルはまた、簡便な家庭用ガスでもあり、天然ガスの代替物として利用可能であるし、あるいは、天然または液化石油ガスと混合することも可能である。ジメチルエーテルは高セタン値ディーゼルの代用品である。

20

【 0 0 4 4 】

メタノールおよびジメチルエーテルはまた、誘導された炭化水素生成物およびポリマーであるオレフィンを生成するための原材料としても、簡便に用いられる。メタノール、ジメチルエーテルまたはメタノールから誘導された他の化学物質によって作られ得る多様な生成物が周知であり、例えば、基本的化学物質（例えば、ホルムアルデヒド、酢酸、メチルtert-ブチルエーテル（MTBE）、オレフィン（例えば、エチレンおよびプロピレン））を、エタノールおよびプロパノール、高級オレフィン、ポリオレフィン、合成炭化水素、および芳香族化合物、多様な他のポリマー、および化学物質（例えば、クロロメタン、メチルアミン、メタクリル酸メチル、およびテレフタル酸ジメチル）の形成に用いることができ、その後これらの物質をさらに処理して、製品（例えば、塗料材料、樹脂材料、シリコン材料、接着剤材料、不凍剤材料、プラスチック材料、および建設材料）を製造することができる。メタノール、ジメチルエーテルおよびその派生生成物の上記および他の用途は周知であり、当業者であれば理解する。これらの製品は、炭素を大気中に放出するのでなく、炭素を保持する。これらの材料（特にポリマー）の寿命後は、これらの材料をリサイクルし、新規の樹脂製品にすることができる。さらに、リサイクル利用できない材料については、上述のようにして回収された二酸化炭素と共に燃焼させた後リサイクルして、メタノールを作ることができる。

30

40

【 0 0 4 5 】

メタノールの別の用途として、食用または飼料用の単細胞タンパクの調製源がある。ここでも、二酸化炭素は、排気として放出されるのではなく、回収されてメタノールとなるように利用される。

【 0 0 4 6 】

開示された本発明は、それをメタノール燃料および派生製品へリサイクルすることにより石油を処理または燃焼する間、環境への二酸化炭素の放出を恒久的に回避または軽減することができる。石油の任意の使用により生成された二酸化炭素を大気へ放出しないように捕集およびリサイクルし、これにより、石油を二酸化炭素ニュートラル燃料及び原材料とする。リサイクル方法を要望通り何度でも繰り返すことができる。記載されている通り

50

、メタノールは、それ自身またはガソリン、エタノールまたは同様の液体と混合されて、発電所において燃焼され電気を発生する燃料として使用することができる。燃焼された後、二酸化炭素は将来的に使用するためのメタノールを作る再利用のために捕集および回収されることができる。このように、生成された二酸化炭素を収集およびリサイクルすることにより、大気中への二酸化炭素放出が回避されるか、あるいは、長時間の維持はできない地下または海中への一時的な隔離の必要性が回避される。

【0047】

本発明の範囲は、本明細書中に開示された特定の実施形態に限定されない。なぜならば、これらの実施形態は、本発明の態様の例示を意図しているからである。任意の同等の実施形態が当業者にとって明らかであり、このような実施形態も、本発明の範囲内に含まれる。

10

【実施例】

【0048】

以下に示す実施例は、本発明の好適な実施形態を例示する目的のためのものであり、限定的なものではない。

【0049】

実施例 1

石油の精製または燃焼の間（例えば、発電所内で）生成された二酸化炭素を大気に放出するのではなく、捕集／精製プロセスを行う。二酸化炭素の除去は、二酸化炭素を吸収するか、または、二酸化炭素の効率的吸収が可能な点において公知である、吸着剤を含む任意の適切な吸収システム内を通過させることにより、行う。二酸化炭素除去のための効率的な吸収システムを挙げると、米国特許出願公報第 2008/0293976 号によれば、高表面積または活性を有するヒュームドシリカ、アルミナまたは他の適切なナノ構造支持体上に支持されたポリマーを含むポリエチレンイミンポリマーまたは他のポリアミノ基がある。その後、二酸化炭素を加熱または減圧付加により脱着させた後、隔離する代わりに化学的にリサイクルする。その後、このようにして得られた二酸化炭素を、本明細書中開示されるプロセスにおける反応物質および再生可能炭素源として用いることができる。

20

【0050】

実施例 2

実施例 1 に従って、任意の公知の適切な方法（例えば、開示されているようなナノ構造ヒュームドシリカ、アルミナによる吸収）を用いて、石油精製所および発電所または他の任意の工場からの排気から二酸化炭素を捕集および精製する。その後、本明細書中開示されているようなプロセスに従って、この二酸化炭素を隔離するのではなく、この二酸化炭素をメタノール、ジメチルエーテルまたは派生生成物に変換する。

30

【0051】

実施例 3

CO_2 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルカンを含む石油精製の軽質炭化水素留分、および水蒸気の適切なモル比の混合物を一つの単一ステップでバイリフォームし、これにより、流反応器中の 90% を超える CO_2 を、金属酸化物触媒（例えば、 $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{NiO}$ ）の存在下で約 800 ~ 850 の温度において変換して、1 モルの一酸化炭素に対して水素が約 2 . 05 モルであるモル比を有するガス混合物を生成する。触媒支持体は好適には、適切な大きなナノ構造表面を有する触媒シリカ（またはアルミナ）である。反応もまた、良く知られた水蒸気改質および乾燥改質ステップを使用する 2 つの別々のステップにおいて行うことができる。

40

【0052】

実施例 4

その後、実施例 3 の場合のように生成された水素および一酸化炭素を 2 : 1 の適切な比率で変換して、適切な銅基触媒を用いた触媒反応条件下においてメタノールを生成する。

【0053】

実施例 5

50

実施例 4 において生成されたメタノールを固体酸触媒（例えば、シリカ、アルミナまたは合成ポリマースルホン酸（例えば、ナフィオン - H））を用いて脱水して、ジメチルエーテルを生成する。

【0054】

実施例 6

実施例 5 中のジメチルエーテル生成プロセスにおいて生成された水をリサイクルして、メタン（天然ガス）を用いた CO_2 の連続的変換を可能とし、ジメチルエーテルを生成して、水を前記プロセスにおいて完全に再利用する。

【0055】

実施例 7

実施例 4 において生成されたメタノールは、ガソリンと混合した任意選択的に少量のエタノールと混合することにより役立つ輸送燃料へ変換される。燃料を発電所または他のエネルギー生成施設に輸送して、石炭、石油または天然ガスの代わりに燃焼させることができる。この工場において、生成された二酸化炭素を捕集し回収して、さらなるメタノールを生成するためにリサイクルする。

【0056】

実施例 8

実施例 5 および実施例 6 において生成されたジメチルエーテルを、ディーゼル代替品で利用して、液化石油ガスまたは天然ガス代替品として利用することができる。得られた燃料は、発電所または他のエネルギー生成施設に輸送して、石炭、石油または天然ガスの代わりに燃焼させることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成22年11月9日(2010.11.9)

【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】

石油を本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料およびメタノールまたはジメチルエーテルを生成するための再生可能炭素源とするための方法であって、

二酸化炭素を生成させるのに十分な精製条件または燃焼条件に石油を晒すことと、

前記生成された二酸化炭素を捕集および精製することと、

メタノールまたはジメチルエーテルを生成させるのに十分な反応条件下において、前記精製された二酸化炭素を、水および適切な軽質炭化水素留分と組み合わせることまたは水から生成された水素と組み合わせることであって、前記石油から生成された前記二酸化炭素は大気中に放出されず、これにより、前記石油を本質的に環境的に二酸化炭素ニュートラルな燃料および再生可能炭素源とする、ことと、
を含む、方法。

【請求項 2】

前記メタノールまたはジメチルエーテルを燃料または原料として用いるためにリサイクルすることと、

前記原料から作られた前記メタノール若しくはジメチルエーテル燃料または生成物を、更に使用して二酸化炭素を発生させることと、

前記メタノール燃料からまたはメタノール原料から作られた生成物から生成された前記二酸化炭素が大気中に解放されないように、前記生成された二酸化炭素に対して、前記捕集ステップ、組み合わせステップ、リサイクルステップおよび変換ステップを繰り返すことと、

10

20

をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

発電所において前記石油の燃焼がエネルギーを生成させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記二酸化炭素、適切な軽質炭化水素留分および水は、適切なモル比において組み合わせられ、および別個のステップまたは単一のステップにおいて反応させられ、これによりメタノールが生成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記適切な炭化水素留分は、メタン、エタン、プロパンおよびブタン類を含む飽和炭化水素である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

二酸化炭素を生成する間に前記石油を燃焼させることと、
前記生成された二酸化炭素を吸着剤上に捕集することと、
前記吸着剤を処理して、前記捕集された二酸化炭素を前記吸着剤から放出させ、メタノールまたはジメチルエーテルの生成に用いられるようにすることと、
をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記吸着剤は、十分な加熱、減圧、真空、ガスパージ、またはこれらの組み合わせによって処理され、これにより、前記捕集された二酸化炭素が放出される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記吸着剤は、高表面積を有するナノ構造支持体上に沈着されたポリアミノ含有ポリマーである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリアミノ含有ポリマーはポリエチレンジアミンであり、前記支持体は、ナノ構造の融解シリカまたはアルミナである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

水素および一酸化炭素の混合物を形成させるのに十分な水蒸気改質反応条件下において、二酸化炭素と、適切な軽質炭化水素留分および水蒸気とを反応させることと、
水素および一酸化炭素の混合物を形成させるのに十分な乾燥改質反応条件下において、二酸化炭素と、適切な軽質炭化水素留分とを反応させることと、
前記水蒸気改質および乾燥改質中において生成された前記水素および一酸化炭素を組み合わせ、一酸化炭素 1 モルに対して水素約 2 モルのモル比の水素および一酸化炭素の混合物を、メタノールを形成する反応のために形成することと、
をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記水蒸気改質および前記乾燥改質は、単一のバイリフォーミングステップにおいて同時に行われる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記軽質炭化水素留分、水蒸気および二酸化炭素は、単一のステップにおいて適切なモル比において反応させられ、これにより、水素および二酸化炭素の混合物が約 2 : 1 のモル比において形成される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記バイリフォーミングは、触媒の存在下で約 800 ~ 1100 の温度において行われる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記触媒は、高表面積のナノ構造の溶融アルミナまたはヒュームドシリカの支持体上に設けられる、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記触媒は、V、Ti、Ga、Mg、Cu、Ni、Mo、Bi、Fe、Mn、Co、N

b、Zr、LaもしくはSn、またはそれらの酸化物を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記触媒は、単一の金属触媒、単一の金属酸化物触媒、金属および金属酸化物の混合触媒、または少なくとも1つの金属酸化物および別の金属酸化物の混合触媒を含み、前記触媒は、酸化物支持体上に任意選択的に設けられる、請求項13に記載の方法。

【請求項17】

前記触媒は、NiO、または、NiO、 V_2O_5 ：Ni₂O₃、Ni₂V₂O₇およびNi₃V₂O₅の混合触媒である、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記触媒は、ヒュームドアルミナ上に支持されたNiOまたはヒュームドシリカ上に支持されたNiO/ V_2O_5 である、請求項16に記載の方法。

【請求項19】

ジメチルエーテルを生成するのに十分な条件下において水を除去することによりメタノールを脱水し、後続する改質時において前記脱水からの水をリサイクルすることをさらに含む、請求項10に記載の方法。

【請求項20】

酸性 塩基性またはゼオライト触媒の存在下において、エチレンまたはプロピレンを形成させるのに十分な条件下において、前記ジメチルエーテルを反応させることをさらに含む、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

合成炭化水素、化学的物質またはポリマーを生成するのに十分な条件下においてエチレンまたはプロピレンを変換することをさらに含む、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

ガソリンを含む混合物中において任意選択的に、前記燃焼されたメタノールでエネルギーを生成する発電所において前記生成されたメタノールを燃焼させることであって、前記燃焼させることにおいて二酸化炭素も生成させ、前記生成された二酸化炭素をリサイクルしてメタノールを生成する、ことをさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項23】

天然ガスおよび軽質石油ガスを含む混合物において任意選択的に、エネルギーを生成する発電所において前記生成されたジメチルエーテルをディーゼル油の代替品として燃焼させることであって、前記燃焼させることにおいて二酸化炭素も生成させ、前記生成された二酸化炭素をリサイクルしてメタノールを生成し、ジメチルエーテルをさらに生成する、ことをさらに含む、請求項19に記載の方法。

【請求項24】

メタノールまたはジメチルエーテルを生成させるのに十分な反応条件下における、前記精製された二酸化炭素と、水および適切な軽質炭化水素留分または水素との組み合わせに必要なエネルギーは全て、再生可能エネルギー源によって提供される、請求項1に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2010/030245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10L1/02 C07C29/151 C07C41/09
ADD.

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)

C10L C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/157673 A1 (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US]; OLAH GEORGE A [US]; PRAKASH G K SURYA [] 24 December 2008 (2008-12-24) cited in the application	1-6, 10-23
Y	page 9, line 14 - page 10, line 16 page 14, line 8 - page 15, line 28 page 18, line 10 - line 13 page 19, line 11 - line 13 page 19, line 28 - page 20, line 16 figure 1; example 5 ----- -/--	1,7-9

☒ 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 document 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 2010

Date of mailing of the international search report

17/08/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Keipert, Olaf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/030245

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/021700 A1 (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US]; OLAH GEORGE A [US]; GOEPERT ALAIN [US];) 21 February 2008 (2008-02-21) cited in the application page 1, line 10 - line 25 page 5, line 9 - line 28 page 6, line 15 - line 31 page 8, line 9 - line 12 page 8, line 30 - line 31 page 9, line 21 - line 25 -----	1,7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/030245

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008157673 A1	24-12-2008	AU 2008265668 A1	24-12-2008
		AU 2008265677 A1	24-12-2008
		CA 2690836 A1	24-12-2008
		CA 2690840 A1	24-12-2008
		CN 101679168 A	24-03-2010
		EP 2167420 A1	31-03-2010
		EP 2167451 A1	31-03-2010
		KR 20100036254 A	07-04-2010
		KR 20100022070 A	26-02-2010
		US 2008319093 A1	25-12-2008
		WO 2008157682 A1	24-12-2008
WO 2008021700 A1	21-02-2008	AU 2007284228 A1	21-02-2008
		CA 2659490 A1	21-02-2008
		EP 2054151 A1	06-05-2009
		JP 2010500168 T	07-01-2010
		KR 20090069271 A	30-06-2009
		US 2008293976 A1	27-11-2008

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 41/09 (2006.01)	C 0 7 C 41/09	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 1 B 31/20 (2006.01)	C 0 1 B 31/20	Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), 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, 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, 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

(72) 発明者 プラカシュ , ジーケー , スーリヤ
 アメリカ合衆国 , カリフォルニア州 9 1 7 4 5 , ハシエンダ ハイッ , 3 4 1 2 カスコ コー
 ト

F ターム(参考) 4G146 JA02 JB02 JC39
 4H006 AA02 AC41 AC43 BA05 BA68 BD33 BD52 BE20 BE40 FE11
 GN05 GP01
 4H013 BA01 BA02
 4H039 CA60 CA61 CB20 CL25