

WO 2023/214564 A1

(74) 代理人: 弁理士法人 I P X (IPX PATENT PARTNERS); 〒1070052 東京都港区赤坂八丁目5番34号 TODA BUILDING 青山5階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

monoxide; and a third reaction unit for generating a carbonous material from unreacted carbon monoxide discharged from the second reaction unit.

(57) 要約: 【課題】一酸化炭素から炭素有価物を生成した後に、未反応の一酸化炭素を炭素材料に変換するようにして、一酸化炭素の利用効率の向上を図った製造装置等を提供すること。【解決手段】本発明の一態様によれば、炭素有価物および炭素材料を製造する装置が提供される。この装置は、二酸化炭素から一酸化炭素を生成する第1の反応部と、一酸化炭素から炭素有価物を生成する第2の反応部と、第2の反応部から排出される未反応の一酸化炭素から炭素材料を生成する第3の反応部とを備える。

明 細 書

発明の名称： 製造装置、製造システムおよび製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、製造装置、製造システムおよび製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、温室効果ガスの一種である二酸化炭素（ CO_2 ）は、その大気中の濃度が上昇を続けている。大気中の二酸化炭素の濃度の上昇は、地球温暖化を助長する。したがって、大気中に放出される二酸化炭素を回収することは重要であり、さらに回収した二酸化炭素を炭素有価物に変換して再利用できれば、炭素循環社会を実現することができる。

また、地球規模の施策としても、気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書にもあるように、地球温暖化の原因となる二酸化炭素について、先進国における削減率を、1990年を基準として各国別に定め、共同で約束期間内に削減目標値を達成することが定められている。

[0003] その削減目標を達成するため、製鉄所、精錬所または火力発電所から発生した二酸化炭素を含む排気ガスも対象となっており、これらの業界における二酸化炭素の削減に関して、様々な技術改良が行われている。かかる技術の一例としては、 CO_2 回収・貯留（CCS）が挙げられる。しかしながら、この技術では、貯留という物理的な限界があり、根本的な解決策とはなっていない。

その他、例えば、特許文献1には、二酸化炭素から一酸化炭素を製造する二酸化炭素還元システムが開示されている。この二酸化炭素還元システムは、二酸化炭素を含む排気ガスを発生する燃焼炉と、排気ガスから二酸化炭素を分離する二酸化炭素分離装置と、分離された二酸化炭素を一酸化炭素に還元する還元装置とを備えている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2019／163968号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、一酸化炭素を炭素有価物に変換する際には、一酸化炭素と水素との比率を厳密に制御する必要がある。また、一酸化炭素の炭素有価物への転化率を100%とすることは困難であるため、一酸化炭素の炭素有価物への変換反応後には、未反応の一酸化炭素を廃棄することになる。これに対して、一酸化炭素の炭素材料への変換には、その反応の厳密な制御を要しない。

本発明では上記事情に鑑み、一酸化炭素から炭素有価物を生成した後に、未反応の一酸化炭素を炭素材料に変換するようにして、一酸化炭素の利用効率の向上を図った製造装置等を提供することとした。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様によれば、炭素有価物および炭素材料を製造する装置が提供される。この装置は、二酸化炭素から一酸化炭素を生成する第1の反応部と、一酸化炭素から炭素有価物を生成する第2の反応部と、第2の反応部から排出される未反応の一酸化炭素から炭素材料を生成する第3の反応部とを備える。

[0007] かかる態様によれば、一酸化炭素の利用効率の向上を図りつつ、炭素有価物および炭素材料を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の製造システムの第1実施形態の構成を示す概略図である。

[図2]第1実施形態における第1の反応器の構成を示す模式図である。

[図3]本発明の製造システムの第2実施形態の構成を示す概略図である。

[図4]本発明の製造システムの第3実施形態の構成を示す概略図である。

[図5]第4実施形態における第1の反応部の構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の製造装置、製造システムおよび製造方法について、添付図面に示す好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

<<第1実施形態>>

まず、本発明の製造システムの第1実施形態について説明する。

図1は、本発明の製造システムの第1実施形態の構成を示す概略図である。図2は、第1実施形態における第1の反応器の構成を示す模式図である。

[0010] 図1に示す製造システム10は、炭素有価物および炭素材料を製造する製造装置100（以下、単に「製造装置100」とも言う。）と、製造装置100に接続され、排ガス（二酸化炭素を含む原料ガス）を供給する高炉（ガス供給部）1および還元ガスを供給する還元ガス供給部2とを備えている。

なお、本明細書中では、ガスの流れ方向に対して上流側を単に「上流側」、下流側を単に「下流側」とも記載する。また、本明細書中では、金属の純度を高めるために行う「精錬」も、「製錬」に含まれるものとする。

[0011] 本実施形態では、ガス供給部を高炉（製錬所に関連する炉）1として説明するが、ガス供給部は、製錬所に関連する他の炉であってもよい。好ましい他の炉としては、シャフト炉、転炉、電気炉等が挙げられる。また、ガス供給部は、ゴミ焼却場、製紙工場、セメント工場、火力発電所、精油所、エチレンクラッカー、製油所、化学工場から選ばれる少なくとも1つの事業所のCO_x排出源であってもよい。各炉では、内容物の燃焼、熔融、精錬等の際に、二酸化炭素を含む排ガスが生成（発生）する。

ゴミ焼却場にける燃焼炉（焼却炉）の場合、内容物（廃棄物）としては、例えば、プラスチック廃棄物、生ゴミ、都市廃棄物（MSW）、廃棄タイヤ、バイオマス廃棄物、家庭ゴミ（布団、紙類）、建築部材等が挙げられる。なお、これらの廃棄物は、1種を単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

[0012] 排ガスは、通常、二酸化炭素および一酸化炭素に加えて、窒素、酸素、水蒸気、メタン等の他のガス成分を含む。排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度は、特に限定されないが、生成ガスの製造コスト（炭素材料への変換効率

）を考慮すると、１体積％以上が好ましく、５体積％以上がより好ましい。

ゴミ焼却場にける燃焼炉からの排ガスの場合、二酸化炭素が５体積％以上１５体積％以下、窒素が６０体積％以上７０体積％以下、酸素が５体積％以上１０体積％以下、水蒸気が１５体積％以上２５体積％以下で含まれる。

[0013] 高炉１からの排ガス（高炉ガス）は、例えば、高炉１において銑鉄を製造する際に発生するガスであり、二酸化炭素が５体積％以上４５体積％以下、窒素が５５体積％以上６０体積％以下、一酸化炭素が１０体積％以上４０体積％以下、水素が１体積％以上１０体積％以下で含まれる。

また、転炉からの排ガス（転炉ガス）は、転炉において鋼を製造する際に発生するガスであり、二酸化炭素が１５体積％以上２０体積％以下、一酸化炭素が５０体積％以上８０体積％以下、窒素が１５体積％以上２５体積％以下、水素が１体積％以上５体積％以下で含まれる。

なお、排ガスには、二酸化炭素を１００体積％で含む純ガスを使用してもよい。

[0014] ただし、排ガスを使用すれば、従来、大気中に排出していた二酸化炭素を有効利用することができ、環境への負荷を低減することができる。これらの中でも、炭素循環という観点からは、製錬所で発生した二酸化炭素を含む排ガスが好ましい。

また、高炉ガスや転炉ガスは、炉から排出された未処理のガスをそのまま使用してもよく、例えば、一酸化炭素等を除去する処理を施した後の処理済みガス（後述する。）を使用してもよい。未処理の高炉ガスおよび転炉ガスは、それぞれ上述のようなガス組成であり、処理済みガスは、燃焼炉からの排ガスで示したガス組成に近いガス組成となる。本明細書では、以上のようなガス（製造装置１００に供給される前のガス）をいずれも排ガスと呼ぶ。

[0015] 還元ガス供給部２は、例えば、水の電気分解により水素を発生させる水素発生装置で構成される。この水素発生装置には、水を貯留したタンクが接続されている。

水素発生装置によれば、多量の水素を比較的安価かつ簡便に生成すること

ができる。また、製造装置１００内で発生する凝縮水を再利用できるという利点もある。なお、水素発生装置での電気エネルギーの消費が大きいため、再生可能エネルギーとしての電力を使用することが有効である。

再生可能エネルギーとしては、太陽光発電、風力発電、水力発電、波力発電、潮力発電、バイオマス発電、地熱発電、太陽熱および地中熱から選択される少なくとも１つを利用した電気エネルギーが使用可能である。

[0016] なお、水素発生装置には、副生水素を発生する装置を使用することもできる。副生水素を発生する装置としては、例えば、塩化ナトリウム水溶液を電気分解する装置、石油を水蒸気改質する装置、アンモニアを製造する装置等が挙げられる。

また、還元ガス供給部２をコークス炉とすることもできる。この場合、コークス炉からの排ガスを還元ガスとして使用するようにしてもよい。コークス炉からの排ガスは、水素およびメタンを主成分とし、水素を５０体積％以上６０体積％以下で含むためである。

[0017] 本実施形態の製造装置１００は、炭素有価物および炭素材料を製造する装置であり、ガス切換部３と、２つの第１の反応器４ａ、４ｂ（第１の反応部４）と、１つの第２の反応器（第２の反応部）５と、１つの第３の反応器（第３の反応部）６とを備えている。

高炉（溶鉱炉）１は、ガスラインＧＬ１を介して、ガス切換部３に接続され、還元ガス供給部２は、ガスラインＧＬ２を介して、ガス切換部３に接続されている。

各ガスラインＧＬ１、ＧＬ２の途中には、これを通過するガスの温度を調整する温調部、ガスを加圧する加圧部、ガス中の不純物を除去する不純物除去部等の少なくとも１つを配置するようにしてもよい。

ガス切換部３は、例えば、分岐ガスラインと、この分岐ガスラインの途中に設けられたバルブのような流路開閉機構とを含んで構成することができる。

[0018] ガス切換部３は、２つのガスラインＧＬ３ａ、ＧＬ３ｂを介して、それぞ

れ第1の反応器4 a、4 bの入口ポートに接続されている。

かかる構成により、高炉1から供給された排ガス（二酸化炭素を含む原料ガス）は、ガスラインGL 1、ガス切換部3およびガスラインGL 3 a、GL 3 bを通過して、各第1の反応器4 a、4 bに供給される。

一方、還元ガス供給部2から供給された水素（還元物質）を含む還元ガスは、ガスラインGL 2、ガス切換部3およびガスラインGL 3 a、GL 3 bを通過して、各第1の反応器4 a、4 bに供給される。

[0019] 第1の反応器4 a、4 bは、二酸化炭素から一酸化炭素を生成可能（二酸化炭素を一酸化炭素に変換可能）である。各第1の反応器4 a、4 bは、図2に示すように、還元剤（還元体）4 Rをそれぞれ充填（収容）した複数の管体4 1と、複数の管体4 1を内部空間4 3に収納したハウジング4 2とを備える多管式の反応装置（固定層式の反応装置）で構成されている。かかる多管式の反応装置によれば、還元剤4 Rと排ガスおよび還元ガスとの接触の機会を十分に確保することができる。その結果、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率を高めることができる。

なお、第1の反応器4 a、4 bは、管体4 1を省略して、ハウジング4 2の内部空間4 3に還元剤4 Rを充填した反応器（すなわち、単純反応器）で構成することもできる。

本実施形態の還元剤4 Rは、例えば、粒子状（顆粒状）、鱗片状、ペレット状等であることが好ましい。かかる形状の還元剤4 Rであれば、管体4 1への充填効率を高めることができ、管体4 1内に供給されるガスとの接触面積をより増大させることができる。

[0020] 還元剤4 Rが粒子状である場合、その体積平均粒径は、特に限定されないが、1 mm以上50 mm以下であることが好ましく、1 mm以上30 mm以下であることがより好ましい。この場合、還元剤4 Rと排ガス（二酸化炭素）との接触面積をさらに高め、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率をより向上させることができる。同様に、還元物質を含む還元ガスによる還元剤4 Rの再生（還元）もより効率よく行うことができる。

粒子状の還元剤 4 R は、より球形度が高まることから、転動造粒により製造された成形体であることが好ましい。

[0021] また、還元剤 4 R は、担体に担持させるようにしてもよい。

担体の構成材料としては、排ガス（酸化ガス）との接触や反応条件等により変性し難ければよく、例えば、炭素材料（グラファイト、グラフェン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、活性炭等）、 Mo_2C のような炭化物、ゼオライト、モンモリロナイト、 ZrO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MgO 、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 のような酸化物およびこれらを含む複合酸化物等が挙げられる。

[0022] これらの中でも、担体の構成材料としては、ゼオライト、モンモリロナイト、 ZrO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 およびこれらを含む複合酸化物が好ましい。かかる材料で構成される担体は、還元剤 4 R の反応に悪影響を及ぼさず、還元剤 4 R の担持能に優れる点で好ましい。ここで、担体は、還元剤 4 R の反応には関与せず、還元剤 4 R を単に支持（保持）する。

かかる形態の一例としては、担体の表面の少なくとも一部を還元剤 4 R で被覆する構成が挙げられる。

[0023] 還元剤 4 R は、金属および金属酸化物の少なくとも一方（酸素イオン伝導性を備える酸素キャリア）を含む。金属および金属酸化物の少なくとも一方は、二酸化炭素を還元することができれば、特に限定されないが、第 3 族～第 13 族に属する金属元素から選択される少なくとも 1 種を含有することが好ましく、第 3 族～第 12 属に属する金属元素から選択される少なくとも 1 種を含有することがより好ましく、ランタン、チタン、バナジウム、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、マンガン、クロムおよびセリウム等のうちの少なくとも 1 種を含有することがさらに好ましく、鉄および／またはセリウムを含有する金属酸化物または複合金属酸化物が特に好ましい。これらの金属酸化物は、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が特に良好なため有用である。

ここで、金属には、上記金属元素 1 種のみからなる金属単体、および上記

金属元素2種以上からなる合金が含まれる。

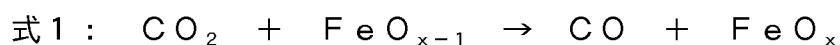
[0024] また、各第1の反応器4 a、4 bにおいて、還元剤4 R（金属および金属酸化物のうちの少なくとも一方）自体で管体（円筒状の成形体）4 1を作製してもよい。さらに、還元剤4 Rで、ブロック状、格子状（例えば、網状、ハニカム状）等の成形体を作製し、ハウジング4 2内に配置するようにしてもよい。これらの場合、充填剤としての還元剤4 Rは省略するようにしてもよいし、併用してもよい。

[0025] これらの中では、還元剤4 Rで網状体を作製し、ハウジング4 2内に配置する構成が好ましい。かかる構成の場合、各第1の反応器4 a、4 b内で排ガスおよび還元ガスの通過抵抗が高まるのを防止しつつ、還元剤4 Rと排ガスおよび還元ガスとの接触の機会を十分に確保することもできる。

なお、2つの第1の反応器4 a、4 bの容積は、互いにほぼ等しく設定され、処理する排ガスの量（高炉1のサイズや製造装置100のサイズ）に応じて、適宜設定される。また、2つの第1の反応器4 a、4 bの容積は、排ガスおよび還元ガスの種類、還元剤4 Rの性能等に応じて異ならせてもよい。

[0026] 以上のような構成によれば、ガス切換部3においてガスライン（流路）を切り換えることにより、例えば、酸化前の還元剤4 Rが収容された第1の反応器4 aに、ガスラインGL 3 aを介して排ガスを供給し、酸化後の還元剤4 Rが収容された第1の反応器4 bに、ガスラインGL 3 bを介して還元ガスを供給することができる。このとき、第1の反応器4 aでは下記式1の反応が進行し、第1の反応器4 bでは下記式2の反応が進行する。

[0027] なお、下記式1および式2では、還元剤4 Rに酸化鉄（ FeO_{x-1} ）が含まれる場合を一例として示している。



その後、ガス切換部3においてガスラインを上記と反対に切り換えることにより、第1の反応器4 aでは上記式2の反応を進行させ、第1の反応器4

bでは上記式1の反応を進行させることができる。

すなわち、第1の反応器4aと第1の反応器4bとに、排ガスと還元ガスとが切り換えて供給される。

[0028] なお、上記式1および式2に示す反応は、いずれも吸熱反応である。このため、製造システム10は、還元剤4Rに排ガスまたは還元ガスを接触させる際（すなわち、排ガスまたは還元ガスと還元剤4Rとの反応の際）に、還元剤4Rを加熱する還元剤加熱部（図1中、図示せず。）をさらに有することが好ましい。

かかる還元剤加熱部を設けることにより、排ガスまたは還元ガスと還元剤4Rとの反応における温度を高温に維持して、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率の低下を好適に防止または抑制するとともに、還元ガスによる還元剤4Rの再生をさらに促進することができる。

[0029] ただし、還元剤4Rの種類によっては、上記式1および式2に示す反応が発熱反応となる場合がある。この場合、製造システム10は、還元剤加熱部に代えて、還元剤4Rを冷却する還元剤冷却部を有することが好ましい。かかる還元剤冷却部を設けることにより、排ガスまたは還元ガスと還元剤4Rとの反応の際に、還元剤4Rが劣化するのを好適に阻止して、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率の低下を好適に防止または抑制するとともに、還元ガスによる還元剤4Rの再生をさらに促進することができる。

つまり、製造システム10には、還元剤4Rの種類（発熱反応または吸熱反応）の違いによって、還元剤4Rの温度を調整する還元剤温調部を設けることが好ましい。

[0030] ここで、第1の反応器4a、4bにおける二酸化炭素の一酸化炭素への転化率は、70%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。二酸化炭素の前記一酸化炭素への転化率の上限は、通常、98%程度である。

このような転化率は、使用する還元剤4Rの種類、排ガスに含まれる二酸化炭素の濃度、還元物質の種類、還元ガスに含まれる還元物質の濃度、第1

の反応器 4 a、4 b の温度、排ガスおよび還元ガスの第 1 の反応器 4 a、4 b への流量（流速）、排ガスと還元ガスとの切り換えのタイミング等を調整することにより設定可能である。

[0031] 第 1 の反応器 4 a、4 b の出口ポートには、それぞれガスライン G L 4 a、G L 4 b が接続され、これらがガス合流部 J において合流して、ガスライン G L 4 を構成している。また、ガスライン G L 4 a、G L 4 b の途中には、必要に応じて、それぞれバルブ（図示せず。）が設けられる。

例えば、バルブの開度を調整することにより、第 1 の反応器 4 a、4 b を通過する排ガスおよび還元ガスの通過速度（すなわち、還元剤 4 R による排ガスの処理速度および還元ガスによる還元剤 4 R の処理速度）を設定することができる。

[0032] ガスライン G L 4 は、第 2 の反応器 5 の入口ポートに接続されている。すなわち、第 2 の反応器（第 2 の反応部）5 は、ガスライン G L 4 a、G L 4 b およびガスライン G L 4 を介して、第 1 の反応器 4 a、4 b（第 1 の反応部）に接続されている。これにより、第 1 の反応器 4 a、4 b からの排出ガスを混合ガスとして第 2 の反応器 5 に供給することができる。

第 2 の反応器 5 は、一酸化炭素から炭素有価物を生成可能（一酸化炭素を炭素有価物に変換可能）である。具体的には、第 2 の反応器 5 では、混合ガスに含まれる一酸化炭素と水素とから、炭素有価物の一種であるオレフィン系化合物を生成する。すなわち、第 2 の反応器 5 では、いわゆる、フィッシャー・トロプシュ反応が行われる。

第 2 の反応器 5 には、第 1 の反応器 4 a、4 b で説明したのと同様の反応器を使用することができる。この場合、管体 4 1 には、例えば、鉄、コバルト、ルテニウム、ニッケル、モリブデン、アルミニウム、ケイ素のうち少なくとも 1 種を含む触媒が充填される。

[0033] ここで、オレフィン系化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上であってもよい。中でも、オレフィン系化合物は、エチレンを含むことが好ましい。エ

チレンを含むオレフィン系化合物は、各種の工業製品の原料として有用であるためである。

なお、触媒の種類を変更することにより、第2の反応器5では、混合ガスに含まれる一酸化炭素と水素とから、オレフィン系化合物以外の他の炭素有価物を生成することもできる。他の炭素有価物としては、例えば、含酸素化合物、芳香族化合物等が挙げられる。

[0034] 含酸素化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド、アセトン、ブタノール等が挙げられ、これらの1種または2種以上であってもよい。中でも、含酸素化合物は、メタノールを含むことが好ましい。メタノールを含む含酸素化合物は、各種の工業製品の原料として有用であるためである。

この場合、使用可能な触媒としては、例えば、チタン、銅、銀、亜鉛、ロジウム、マンガン、ニッケル、アルミニウム、ケイ素のうちの少なくとも1種を含む触媒が挙げられる。

[0035] 一方、芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられ、これらの1種または2種以上であってもよい。中でも、芳香族化合物は、トルエンを含むことが好ましい。トルエンを含む芳香族化合物は、各種の工業製品の原料として有用であるためである。

この場合、使用可能な触媒としては、例えば、モリブデン、タングステン、レニウム、ニッケル、アルミニウム、ケイ素のうちの少なくとも1種を含む触媒が挙げられる。

なお、触媒は、担持触媒でもよく、ゼオライトのような複合酸化物でもよく、複合酸化物に金属を担持して構成してもよい。

[0036] また、第1の反応器4 a、4 bから排出された排ガスおよび還元ガスは、合流させることなく、別途に同タイミングで第2の反応器5に供給し続ける連続方式を採用することもでき、第2の反応器5の出口ポートを閉じた状態で排ガスのみを供給（封入）した後、還元ガスを供給し、続いて第2の反応器5の出口ポートを開けるバッチ方式を採用することもできる。また、2つ

の第2の反応器5を設け、それぞれに交互に排ガスと還元ガスとを供給する方式を採用することもできる。

[0037] 第1の反応器4 a、4 b（第1の反応部4）における第1の反応温度は、第2の反応器（第2の反応部）5における第2の反応温度より高いことが好ましい。この場合、第1の反応器4 a、4 bでの反応熱を第2の反応器5で有効利用することができる。

具体的には、第1の反応温度と第2の反応温度との差は、100℃以上であることが好ましく、150℃以上500℃以下であることがより好ましく、200℃以上400℃以下であることがさらに好ましい。これにより、第1の反応器4 a、4 bおよび第2の反応器5における反応効率を向上させつつ、熱の利用効率も高めることもできる。

なお、第2の反応器5の反応温度は、100℃以上400℃以下であることが好ましく、150℃以上350℃以下であることがより好ましく、200℃以上300℃以下であることがさらに好ましい。

[0038] 第1の反応器4 a、4 b（第1の反応部4）における第1の反応圧力は、第2の反応器（第2の反応部）5における第2の反応圧力より低いことが好ましい。この場合、第1の反応器4 a、4 bの前段から昇圧減圧を繰り返すことなく、ガス（排ガス、還元ガスおよび混合ガス）を第2の反応器5へ供給できる。すなわち、段階的（効率的）にガスを昇圧できることから、エネルギー利用効率を高めることができる。

第2の反応圧力は、1 MP a G超であることが好ましく、1, 5 MP a G以上5 MP a G以下であることがより好ましく、2 MP a G以上4 MP a G以下であることがさらに好ましい。これにより、第2の反応器5における反応効率をより向上させることができる。

[0039] ガスラインG L 4の途中には、ガス成分除去部12が配置されている。このガス成分除去部12は、第1の反応器4 a、4 bからの排出ガスからCOの沸点より高い沸点を有するガス成分を除去する。かかるガス成分（不純物ガス成分）を除去することにより、第2の反応器5における反応を阻害する

成分が少なくなり、その効率をより高めることができる。

本実施形態では、ガス成分としては、例えば、 H_2O 、 CO_2 、メタン、エタン、メタノール、エタノール、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等を挙げることができる。

[0040] ガス成分除去部12は、第1の反応器4a、4bからの排出ガス（混合ガス）を冷却する冷却器で構成してもよく、排出ガスを昇圧し、 CO の沸点より高い沸点を有するガス成分を液化する凝縮器で構成してもよく、第2の反応器5で反応させるべき分子の通過を許容し、それ以外の分子の通過を阻止する分離膜、または第2の反応器5で反応させるべき分子の通過を阻止し、それ以外の分子の通過を許容する分離膜で構成してもよく、冷却器と凝縮器と分離膜との任意のもしくは全ての組み合わせで構成してもよい。

冷却器は、後述と同様の構成の冷却器を使用することができる。

一方、凝縮器は、昇圧するためのコンプレッサーと気液分離器とで構成することができる。

一方、分離膜は、金属、無機酸化物または金属有機構造体（Metal Organic FRAME（登録商標） frameworks : MOF）で構成することができる。

[0041] ここで、金属としては、例えば、チタン、アルミニウム、銅、ニッケル、クロム、コバルトまたはこれらを含む合金等が挙げられる。金属を用いる場合、分離膜は、好ましくは、空孔率が80%以上の多孔質体とされる。

無機酸化物としては、例えば、シリカ、ゼオライト等が挙げられる。

また、金属有機構造体としては、例えば、硝酸亜鉛水和物とテレフタル酸ジアニオンとの構造体、硝酸銅水和物とトリメシン酸トリアニオンとの構造体等が挙げられる。

[0042] 分離膜は、隣接する空孔同士が連通する連続空孔（筒壁を貫通する細孔）を備える多孔質体で構成されていることが好ましい。かかる構成の分離膜であれば、 H_2O または CO の透過率を高めて、 H_2O と H_2 との分離および／または CO と CO_2 との分離をより円滑かつ確実に行うことができる。

分離膜の空孔率は、特に限定されないが、10%以上90%以下であることが好ましく、20%以上60%以下であることがより好ましい。これにより、分離膜の機械的強度が極端に低下するのを防止しつつ、 H_2O または CO の透過率を十分に高く維持することができる。

なお、分離膜の形状は、特に限定されず、円筒状、四角形、六角形のような角筒状等が挙げられる。

[0043] 二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率をより高める観点からは、酸化状態の還元剤4Rの還元（再生）効率を高めることが有効である。

この場合、分離膜の平均孔径は、600 pm以下であるのが好ましく、400 pm以上500 pm以下であるのがより好ましい。これにより、 H_2O と H_2 との分離効率をより向上させることができる。

なお、分離膜は、通常、ハウジングに収容した状態で使用される。この場合、ハウジング内の分離膜の外側の空間は、減圧してもよいし、キャリアガス（スウィープガス）を通過させるようにしてもよい。キャリアガスとしては、例えば、ヘリウム、アルゴンのような不活性ガス等が挙げられる。

[0044] また、分離膜は、親水性を備えることが好ましい。分離膜が親水性を有すれば、水の分離膜に対する親和性が高まり、 H_2O が分離膜をより円滑に透過し易くなる。

分離膜に親水性を付与する方法としては、無機酸化物中の金属元素の比率を変更（例えば、 Al/Si 比を高める等）して分離膜の極性を向上させる方法、分離膜を親水性ポリマーで被覆する方法、分離膜を親水性基（極性基）を有するカップリング剤で処理する方法、分離膜に対してプラズマ処理、コロナ放電処理等を行う方法等が挙げられる。

さらに、分離膜の表面電位を調整することにより、水に対する親和性を制御するようにしてもよい。

[0045] 一方、分離膜において、 CO と CO_2 との分離を優先させて行う場合、 H_2O と H_2 との分離および CO と CO_2 との分離の双方を同時に行う場合には、分離膜の構成材料、空孔率、平均孔径、親水性または疎水性の程度、表面

電位等を適宜組み合わせ設定するようにすればよい。

かかる分離膜で第1の反応器4 a、4 bの管体4 1を構成することも考えられるが、この場合、分離膜が熱により劣化するため、第1の反応器4 a、4 bの温度（反応温度）を高温に設定することができない。

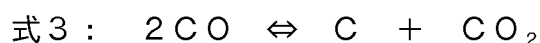
これに対して、分離膜を第1の反応器4 a、4 b外に配置することにより、第1の反応器4 a、4 bの温度を比較的高温に設定することができ、よって、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率および還元ガスによる還元剤4 Rの再生（還元）効率をより高めることができる。

[0046] ガス成分除去部1 2を通過した排ガスおよび還元ガスの混合ガス（排出ガス）が第2の反応器5に供給される。すなわち、第1の反応器4 a、4 bにおける還元剤4 R（金属および金属酸化物の少なくとも一方）との未反応の水素（還元物質）を、第2の反応器5における一酸化炭素の炭素有価物への変換に使用するように構成されている。

このように、未反応の水素（還元物質）を再利用することにより、原料の無駄を削減することができる。

[0047] 第2の反応器5の出口ポートには、ガスラインG L 5が接続されている。このガスラインG L 5は、第3の反応器6の入口ポートに接続されている。すなわち、第3の反応器（第3の反応部）6は、ガスラインG L 5を介して、第2の反応器（第2の反応部）4に接続されている。これにより、第2の反応器5からの排出ガスを第3の反応器6に供給することができる。

第3の反応器6は、第2の反応器5から排出される未反応の一酸化炭素から炭素材料を生成（変換）可能である。具体的には、第3の反応器6では、混合ガス（排出ガス）に含まれる一酸化炭素から、いわゆる、次の式3に示すブドワール反応により炭素材料を生成する。



第3の反応器6には、第1の反応器4 a、4 bで説明したのと同様の反応器を使用することができる。この場合、管体4 1には、例えば、ロジウム、ニッケル、セリウム、プラチナ、次のような触媒のうちの1種または2種以

上が充填される。触媒としては、例えば、（１）タングステン、レニウム、オスミウム、タンタル、モリブデン、ニオブ、イリジウム、ルテニウム、ハフニウム、テクネチウム、ロジウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム、白金、トリウム、ルテチウム、チタン、パラジウム、プロトアクチニウム、ツリウム、スカンジウム、鉄、イットリウム、エルビウム、コバルト、ホルミウム、ニッケル、ジスプロシウム、テルビウム、キュリウム、カドリニウム、ベリリウム、マンガン、アメリカシウム、プロメチウム、ウラン、銅、サマリウム、金、アクチニウム、ネオジウム、バークリウム、銀、ゲルマニウム、プラセオジウム、ランタン、カリホルニウム、カルシウム、ユウロピウム、イッテルビウム、セリウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、アルミニウム、マグネシウム、プルトニウム、ネプチニウム、アンチモン、亜鉛、鉛、カドミウム、タリウム、ビスマス、ポロニウム、スズ、リチウム、インジウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、ガリウム、セシウム、シリコンまたはテルルを含む元素（元素単体または複合体）、（２）上記元素の硫化物、ホウ化物、酸化物、塩化物、水酸化物、窒化物および有機金属化合物、（３）上記（１）または（２）のいずれかと、硫黄および／または硫化物（有機硫黄化合物を含む）との混合物、（４）上記（１）または（２）のいずれかと、ホウ素および／またはホウ化物（有機ホウ素化合物を含む）との混合物等が挙げられる。

[0048] ガスラインGL 5の途中には、炭素有価物を回収する第１の回収部７とガスラインGL 5を通過する混合ガスの圧力を高める圧力調整部８とが設けられている。

第１の回収部７は、例えば、分離塔、吸収塔等で構成することができる。

また、圧力調整部８により混合ガス（第１の回収部７を通過した後のガス）の圧力を高めることにより、式３に記載の反応の平衡を右側にシフトする（傾ける）ことができ、よって、炭素材料の生成効率をより高めることができる。

具体的には、圧力調整部８による加圧後の混合ガスの圧力は、０．１MP

a G以上であることが好ましく、0.1 MP a G以上10 MP a G以下であることがより好ましく、0.1 MP a G以上5 MP a G以下であることがさらに好ましく、0.1 MP a G以上3 MP a G以下であることが特に好ましく、0.1 MP a G以上2 MP a G以下であることが最も好ましい。なお、圧力の下限値は、0.2 MP a G以上であってもよく、0.5 MP a G以上であってもよい。混合ガスの圧力を調整することにより、炭素材料の生成効率をさらに高めることができる。

かかる圧力調整部8は、バルブ、圧力調整バルブ等を含んで構成することができる。なお、圧力調整部8は、必要に応じて設けるようにすればよく、省略してもよい。

[0049] なお、ガスラインGL5の途中には、混合ガスを冷却する冷却器および気液分離器（図示せず。）を設けるようにしてもよい。

冷却器は、混合ガスを冷却することにより、凝縮水（液体）を生成させる。

かかる冷却器は、配管の周囲に冷媒を通過させるためのジャケットを配置したジャケット式の冷却装置、第1の反応器4a、4bと同様の構成（図2参照）とし、管体内に混合ガスを、管体の周囲に冷媒をそれぞれ通過させる多管式の冷却装置、エアフィンクーラー等を含んで構成することができる。

[0050] 気液分離器は、冷却器で混合ガスを冷却する際に生じる凝縮水を混合ガスから分離する。このとき、凝縮水には、混合ガス中に残存する不要ガス成分（特に、二酸化炭素）を溶解して除去することができるという利点がある。

気液分離器は、例えば、単なる容器、旋回流式分離器、遠心分離器、表面張力式分離器等で構成することができる。これらの中でも、気液分離器は、構成が単純であり、安価であること等から、単なる容器で構成することが好ましい。この場合、容器内の気液界面には、気体の通過は許容するが、液体の通過を阻止するフィルタを配置するようにしてもよい。

[0051] 以上のように、混合ガスから水や不要ガス成分を除去しておけば、一酸化炭素の濃度がより高い混合ガスを第3の反応器6に供給することができる。

よって、一酸化炭素の炭素材料への変換効率の低下を防止または抑制して、その生成量をより増大させることができる。

[0052] 第3の反応器（第3の反応部）6における第3の反応温度は、第1の反応器4 a、4 b（第1の反応部4）における第1の反応温度より低いことが好ましい。この場合、第1の反応器4 a、4 bでの反応熱を第3の反応器6で有効利用することができる。

具体的には、第3の反応温度は、850℃以下であることが好ましく、800℃以下であることがより好ましく、750℃以下であることがさらに好ましい。これにより、炭素材料の生成効率を向上させつつ、熱の利用効率も高めることもできる。なお、第3の反応温度の下限値は、通常、600℃以上である。

[0053] 第3の反応器6の出口ポートには、ガスラインGL7が接続されている。

ガスラインGL7の第3の反応器6の反対側の端部には、第2の回収部9が接続されている。

第2の回収部9は、第3の反応器6で生成されたガス（生成ガス）から炭素材料を回収する。この第2の回収部9は、例えば、エルトリエーション装置、遠心分離装置、電気集塵装置、フィルタ装置のうちの1種または2種以上を組み合わせることで構成することができる。

第2の回収部9は、返還ガスラインGL8を介して、ガスラインGL1に接続されている。上述したように、第3の反応器6では、一酸化炭素から炭素材料以外に、二酸化炭素も含む生成ガスが生成される。

したがって、生成ガスは、第2の回収部9を通過することにより、炭素材料と二酸化炭素を含む生成ガスとに分離される。

[0054] そして、第2の回収部9で炭素材料が回収された後の生成ガスは、返還ガスラインGL8およびガスラインGL1を介して、第1の反応器4 a、4 bに返還される。

かかる構成によれば、第2の回収部9を通過した後の生成ガスを廃棄することなく有効利用することができる。その結果、二酸化炭素の排出量を削減

して、サーキュラーエコノミー（物質循環型社会）を実現することができる。特に、第2の回収部9を通過した後の生成ガスは、二酸化炭素の濃度が十分に高いため、排ガスと混合しても、第1の反応器4a、4bにおいて、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が低下するのを好適に防止することができる。

[0055] また、上記構成によれば、固形不純物の含有量が極めて少ない炭素材料が生成される。具体的には、炭素材料中の固形不純物の含有量は、1質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましく、0.01質量%以下であることがさらに好ましい。炭素材料中の固形不純物の含有量の下限値は、特に限定されないが、通常、0.001質量%以上である。このように固形不純物の含有量が少ない炭素材料は、各種電子機器、各種成形品等に使用しても、それらの特性の低下を防止することができる。

なお、固形不純物としては、例えば、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、アルミニウム、クロム、およびこれらを含む合金のうちの少なくとも1種が挙げられる。

[0056] このような炭素材料は、製錬用の還元剤、二次電池材料（例えば、負極活物質、負極または正極の導電助剤）、タイヤ用の充填剤、樹脂材料用またはゴム材料用の着色剤、UV保護・吸収材、燃料電池電極材料および放熱剤のうちの少なくとも1つに好適に使用される。

例えば、炭素材料を鉱石とともに高炉1に供給すれば、炭素材料が製錬用の還元剤として機能し、目的とする金属を製造（製錬）することができる。このため、純度の高い金属が確実に得られる。

また、例えば、炭素材料をイオン二次電池の負極活物質に使用すれば、イオン二次電池における短期での短絡の発生や、充放電特性の低下等を防止することができる。

さらに、例えば、炭素材料をタイヤ用の充填剤に使用すれば、タイヤの弾性や柔軟性の経時的低下をより好適に抑制することができる。

[0057] 次に、製造システム10の使用方法（炭素有価物および炭素材料を製造す

る方法) について説明する。

[1] まず、ガス切換部3においてガスライン(流路)を切り換えることにより、高炉1と第1の反応器4aとを連通し、還元ガス供給部2と第1の反応器4bとを連通する。

[2] 次に、この状態で、高炉1からガスラインGL1を介して、排ガスを第1の反応器4aに供給する。第1の反応器4aでは、還元剤4Rは、排ガス(二酸化炭素を含む原料ガス)との接触により二酸化炭素を還元して一酸化炭素に変換する。このとき、還元剤4Rは、二酸化炭素との接触により酸化状態とされる。

[0058] 上記工程[2]における第1の反応器4a(排ガス、還元剤4R)の温度(第1の反応温度)は、500℃以上であることが好ましく、650℃以上1100℃以下であることがより好ましく、700℃以上1000℃以下であることがさらに好ましい。

また、第1の反応器4a(排ガス、還元剤4R)の圧力(第1の反応圧力)は、1MPaG未満であることが好ましく、0.9MPaG以下であることがより好ましく、0.2MPaG以上0.8MPaG以下であることがさらに好ましい。

反応条件を上記範囲に設定すれば、例えば、二酸化炭素を一酸化炭素へ変換する際の吸熱反応による還元剤4Rの急激な温度低下を防止または抑制することができるため、第1の反応器4aにおける二酸化炭素の還元反応をより円滑に進行させることができる。

[0059] [3] 上記工程[1]～[2]と並行して、タンクから水(還元ガス原料)を水素発生装置(還元ガス供給部2)に供給し、水から水素を生成する。

[4] 次に、水素発生装置からガスラインGL2を介して、水素を含む還元ガスを第1の反応器4bに供給する。第1の反応器4bでは、還元ガス(水素)との接触により酸化状態の還元剤4Rが還元(再生)される。このとき、水が生成される。この場合、水素は、オンサイト製造してもよいが、別場所で精製した後、パイプラインまたはボンベから供給してもよい。水素は

、グリーン水素であれば製造方法はこだわらない。また、水素の一部のみに、グリーン水素を使用してもよい。

[0060] 上記工程〔４〕における第１の反応器４ｂ（還元ガス、還元剤４Ｒ）の温度（反応温度）は、５００℃以上であることが好ましく、６５０℃以上１１００℃以下であることがより好ましく、７００℃以上１０００℃以下であることがさらに好ましい。

また、第１の反応器４ｂ（還元ガス、還元剤４Ｒ）の圧力（第１の反応圧力）は、１ＭＰａＧ未満であることが好ましく、０．９ＭＰａＧ以下であることがより好ましく、０．２ＭＰａＧ以上０．８ＭＰａＧ以下であることがさらに好ましい。

反応条件を上記範囲に設定すれば、例えば、酸化状態の還元剤４Ｒを還元（再生）する際の吸熱反応による還元剤４Ｒの急激な温度低下を防止または抑制することができるため、第１の反応器４ｂにおける還元剤４Ｒの還元反応をより円滑に進行させることができる。

実施形態では、上記工程〔２〕～〔４〕が二酸化炭素から一酸化炭素を生成する第１の生成工程を構成する。

[0061] 〔５〕次に、第１の反応器４ａ、４ｂを通過したガスは、合流して混合ガスが生成される。この時点で、混合ガスの温度は、通常、２００℃以上１０００℃以下である。この時点での混合ガスの温度が上記範囲であれば、第１の反応器４ａ、４ｂ内の温度が十分に高温に維持されていることを意味し、還元剤４Ｒによる二酸化炭素の一酸化炭素への変換や、還元ガスによる還元剤４Ｒの還元が効率よく進行していると判断することができる。

[0062] 〔６〕次に、混合ガスをガスラインＧＬ４を介してガス成分除去部１２に通過させる。このとき、第１の反応器４ａ、４ｂからの排出ガスからＣＯの沸点より高い沸点を有するガス成分が除去される。

本実施形態では、本工程〔６〕が第１の生成工程で生じた排出ガスから、ＣＯの沸点より高い沸点を有するガス成分を除去する除去工程を構成する。

〔７〕次に、ガス成分除去部１２を通過した混合ガスを第２の反応器５に

供給する。第2の反応器5では、一酸化炭素が炭素有価物に変換される。

本実施形態では、本工程[7]が一酸化炭素から炭素有価物を生成する第2の生成工程を構成する。

[0063] [8] 次に、第2の反応器5を通過した混合ガスを、ガスラインGL4を介して第1の回収部7に通過させる。これにより、炭素有価物が回収される。

[9] さらに、第2の反応器5から排出される未反応の一酸化炭素を含む混合ガスを、ガスラインGL5を介して圧力調整部8に通過させる。このとき、混合ガスの圧力が上昇する。

本実施形態では、本工程[9]が第2の生成工程で生じたガス（混合ガス）の圧力を高める圧力調整工程を構成する。

[10] 次に、圧力調整部8を通過した混合ガスを第3の反応器6に供給する。第3の反応器6では、一酸化炭素が炭素材料に変換される。

本実施形態では、本工程[10]が第2の反応器5から排出される未反応の一酸化炭素から炭素材料を生成する第3の生成工程を構成する。

そして、炭素材料を含む生成ガス（混合ガス）は、ガスラインGL7を介して第2の回収部9に排出される。

[0064] [11] 次に、第2の回収部9では、炭素材料を含む生成ガスから炭素材料が分離されて回収される。上述したように、炭素材料中の固形不純物の含有量は、1質量%以下であることが好ましい。

[12] 次に、第2の回収部9で炭素材料が回収された後の生成ガスは、返還ガスラインGL8およびガスラインGL1を介して、第1の反応器4a、4bに返還される。

この排ガスが上記工程[1]～[10]を経て、再度、炭素材料が生成される。

[0065] <<第2実施形態>>

次に、本発明の製造システムの第2実施形態について説明する。

図3は、本発明の製造システムの第2実施形態の構成を示す概略図である

。

以下、第2実施形態の製造システム10について説明するが、第1実施形態の製造システム10との相違点を中心に説明し、同様の事項については、その説明を省略する。

[0066] 第2実施形態では、ガスラインGL4a、GL4bの途中からガスラインGL6a、GL6bが分岐し、ガス合流部J1で合流して、ガスラインGL6を構成している。また、ガスラインGL4a、GL4bとガスラインGL6a、GL6bとの分岐部には、切換バルブが設けられている。

第1の反応器4a、4bから排出された排ガスは、ガスラインGL4a、GL4b、GL4を通過して、第2の反応器5に供給される。第1の反応器4a、4bから排出された還元ガスは、ガスラインGL6a、GL6b、GL6を通過し、例えば、水が除去された後、還元ガス供給部2に返還される。

。

[0067] すなわち、本実施形態では、第1の反応器4a、4bを通過した後の排ガスと第1の反応器4a、4bを通過した後の還元ガスとを分離するように構成されている。

そして、第1の反応器4a、4bを通過した後の排ガスは、第1の反応器4a、4bを通過した後の還元ガスと合流することなく、第2の反応器5に供給される。

かかる構成によれば、水の混入が低減された排ガスを第2の反応器5に供給することができる。よって、一酸化炭素の炭素材料への変換効率の低下を防止または抑制して、その生成量をより増大させることができる。

[0068] <<第3実施形態>>

次に、本発明の製造システムの第3実施形態について説明する。

図4は、本発明の製造システムの第3実施形態の構成を示す概略図である。

。

以下、第3実施形態の製造システム10について説明するが、第1実施形態の製造システム10との相違点を中心に説明し、同様の事項については、

その説明を省略する。

第3実施形態の製造システム10は、ガスラインGL1の途中（第1の反応部4の上流側）に、排ガスから二酸化炭素を分離する分離部11を備えている。

[0069] 分離部11を通過させることにより、排ガス中の二酸化炭素の濃度を高めることができる。これにより、第1の反応器4a、4bにおける二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率をより向上させることができる。

排ガスから二酸化炭素を分離する方法としては、例えば、低温分離方式（深冷方式）の分離器、圧カスイング吸着（PSA）方式の分離器、膜分離方式の分離器、温度スイング吸着（TSA）方式の分離器、アミン吸収式の分離器、アミン吸着式の分離器等が挙げられ、これらのうちの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0070] 上述した第1または第2実施形態では、第1の反応器4a、4bでは、還元剤4Rに排ガスが接触すると、二酸化炭素の還元反応により一酸化炭素が生成するとともに、二酸化炭素から離脱した酸素元素の少なくとも一部は、還元剤4Rに捕捉され、その後、還元剤4Rに還元ガスが接触すると、水素（還元物質）に引き渡され、水（還元物質の酸化物）が生成される。すなわち、第1の反応器4a、4bでは、二酸化炭素の還元反応の系（反応場）内で、酸素元素の少なくとも一部が分離可能となっている。

かかる二酸化炭素の還元反応の系内で酸素元素の少なくとも一部を分離可能な反応器には、図5に示す構成を採用することもできる。

[0071] <<第4実施形態>>

次に、本発明の製造システムの第4実施形態について説明する。

図5は、第4実施形態における第1の反応器の構成を示す模式図である。

以下、第4実施形態の製造システム10について説明するが、第1～第3実施形態の製造システム10との相違点を中心に説明し、同様の事項については、その説明を省略する。

[0072] 図5に示す第1の反応部4は、二酸化炭素の還元反応を電気化学的に（電

気エネルギーにより）行う反応器（反応セル、電解槽または電気化学セルとも呼ばれる。）で構成されている。

第1の反応部4は、ハウジング42と、ハウジング42内に設けられたカソード45、アノード46および固体電解質層47と、カソード45およびアノード46に電氣的に接続された電源48とを有している。

かかる構成において、ハウジング42内の空間は、カソード（還元体）45、アノード46および固体電解質層47の積層体によって、左右に区画されている。

[0073] ハウジング42は、カソード側入口ポート421aと、カソード側出口ポート421bと、アノード側入口ポート422aと、アノード側出口ポート422bとを備えている。カソード側入口ポート421aおよびカソード側出口ポート421bは、ハウジング42内の左側空間のカソード室に連通し、アノード側入口ポート422aおよびアノード側出口ポート422bは、ハウジング42内の右側空間のアノード室に連通している。

[0074] カソード45およびアノード46は、それぞれ、導電性を有する担体と、この担体に担持された触媒とで構成されている。

担体は、例えば、炭素繊維織物（カーボンクロス、カーボンフェルト等）、カーボンペーパーのような炭素材料で構成することができる。

また、触媒としては、例えば、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムのような白金族金属、金のような遷移金属、これらの金属の合金、これらの金属と他の金属との合金等が挙げられる。

[0075] 固体電解質層47は、例えば、スルホン酸基を有するフッ素系ポリマー膜（ナフィオン（登録商標）等）、スルホ系イオン交換樹脂膜等で構成することができる。

電源48には、再生可能エネルギーとしての電力を発生する電源を使用することが好ましい。これにより、炭素有価物を含む生成ガスの製造におけるエネルギー効率をより向上させることができる。

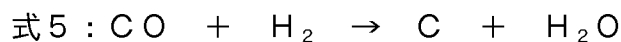
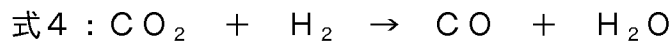
[0076] かかる第1の反応部4では、カソード側入口ポート421aから排ガス（

二酸化炭素および水）が供給されると、電源 4 8 から供給される電子と触媒との作用により、二酸化炭素および水の還元反応により一酸化炭素および水素が生成されるとともに、酸素イオンが生成される。

一酸化炭素および水素は、カソード側出口ポート 4 2 1 b からガスライン（ガスライン G L 4）に排出され、酸素イオンは、アノード 4 6 に向かって固体電解質層 4 7 内を拡散する。アノード 4 6 に到達した酸素イオンは、電子を奪い取られることにより、酸素に変換され、アノード側出口ポート 4 2 2 b から排出される。

かかる構成では、カソード側出口ポート 4 2 1 b から排出された一酸化炭素および水素は、第 2 の反応器 5 に供給される。この場合、ガスライン G L 4 の途中には、水素を除去する除去部を設けるようにしてもよい。

[0077] また、製造システム 1 0 では、第 1 の反応部 4 において次の式 4 の反応を、第 3 の反応部 6 において次の式 5 の反応を行うように構成してもよい。



すなわち、第 1 の反応部 4 および第 3 の反応部 6 を通じて、ボッシュ反応を行うように構成することができる。なお、式 4 の反応および式 5 の反応は、同時に生じてよい。

[0078] この場合、第 1 の反応部 4 および第 3 の反応部 6 は、それぞれ第 1 の反応器 4 a、4 b で説明したのと同様の反応装置（熱交換器）を使用することができる他、プレート式反応装置、プレートフィン式反応装置、螺旋状反応装置等を使用することもできる。

また、使用可能な触媒は、第 2 族～第 1 5 族に属する金属元素から選択される少なくとも 1 種を含有することが好ましく、第 5 族～第 1 0 属に属する金属元素から選択される少なくとも 1 種を含有することがより好ましく、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、イリジウム、鉄等のうちの少なくとも 1 種を含有することがさらに好ましい。

[0079] 第1の反応部4における第1の反応温度は、400℃以上1200℃以下であることが好ましく、500℃以上1000℃以下であることがより好ましく、600℃以上800℃以下であることがさらに好ましく、680℃以上700℃以下であることが特に好ましい。

第1の反応部4における第1の反応圧力は、0.1MPaG以上5MPaG以下であることが好ましく、0.2MPaG以上4.5MPaG以下であることがより好ましく、0.25MPaG以上4MPaG以下であることがさらに好ましく、0.3MPaG以上3.5MPaG以下であることが特に好ましい。

[0080] また、第3の反応部6における第3の反応温度は、400℃以上1000℃以下であることが好ましく、450℃以上900℃以下であることがより好ましく、500℃以上800℃以下であることがさらに好ましく、550℃以上700℃以下であることが特に好ましい。

第3の反応部6における第3の反応圧力は、0.1MPaG以上5MPaG以下であることが好ましく、0.2MPaG以上4.5MPaG以下であることがより好ましく、0.25MPaG以上4MPaG以下であることがさらに好ましく、0.3MPaG以上3.5MPaG以下であることが特に好ましい。

[0081] 以上説明したような製造装置、製造システムおよび製造方法によれば、一酸化炭素から炭素有価物を生成した後に、未反応の一酸化炭素を炭素材料に変換することにより、一酸化炭素の利用効率の向上を図ることができる。

特に、生成される炭素材料は、固形不純物の含有量が少ないため、各種の用途に使用可能である。

[0082] さらに、次に記載の各態様で提供されてもよい。

[0083] (1) 炭素有価物および炭素材料を製造する装置であって、二酸化炭素から一酸化炭素を生成する第1の反応部と、前記一酸化炭素から前記炭素有価物を生成する第2の反応部と、前記第2の反応部から排出される未反応の前記一酸化炭素から前記炭素材料を生成する第3の反応部とを備える、製造装置

。

- [0084] (2) 上記(1)に記載の製造装置において、前記第1の反応部は、前記二酸化炭素を含む原料ガスとの接触によって生じる前記二酸化炭素の還元反応により前記一酸化炭素に変換する還元体を収容するとともに、前記二酸化炭素から離脱した酸素元素の少なくとも一部を前記還元反応の系内で分離可能な少なくとも1つの反応器を有する、製造装置。
- [0085] (3) 上記(2)に記載の製造装置において、前記還元体は、前記原料ガスとの接触により前記二酸化炭素を還元して前記一酸化炭素に変換するとともに酸化状態とされる還元剤であって、酸化状態の前記還元剤は還元物質を含む還元ガスとの接触により還元される還元剤である、製造装置。
- [0086] (4) 上記(3)に記載の製造装置において、前記第1の反応部は、複数の前記反応器を有し、各前記反応器には、前記原料ガスと前記還元ガスとが切り換えて供給される、製造装置。
- [0087] (5) 上記(4)に記載の製造装置において、前記反応器を通過した後の前記原料ガスと前記反応器を通過した後の前記還元ガスとを分離するように構成されている、製造装置。
- [0088] (6) 上記(5)に記載の製造装置において、前記反応器を通過した後の前記原料ガスは、前記第2の反応部に供給される、製造装置。
- [0089] (7) 上記(1)～(6)のいずれか1項に記載の製造装置において、さらに、前記第3の反応部で生成されたガスから前記炭素材料を回収する回収部を備える、製造装置。
- [0090] (8) 上記(7)に記載の製造装置において、前記第3の反応部は、前記一酸化炭素から前記炭素材料以外に、二酸化炭素を生成し、前記回収部と前記第1の反応部とを接続する返還ガスラインを介して、前記回収部で前記炭素材料を回収した後のガスを前記第1の反応部に返還するように構成されている、製造装置。
- [0091] (9) 上記(1)～(8)のいずれか1項に記載の製造装置において、前記炭素材料は、製錬用の還元剤、二次電池材料、タイヤ用の充填剤、樹脂材料

用またはゴム材料用の着色剤、UV保護・吸収材、燃料電池電極材料および放熱剤のうちの少なくとも1つに使用される、製造装置。

[0092] (10) 炭素有価物および炭素材料を製造するシステムであって、上記(1)～(9)のいずれか1項に記載の製造装置と、前記製造装置に接続され、二酸化炭素を含む原料ガスを供給するガス供給部とを備える、製造システム。

[0093] (11) 上記(10)に記載の製造システムにおいて、さらに、前記ガス供給部と前記第1の反応部との間に設けられ、前記原料ガスから前記二酸化炭素を分離する分離部を備える、製造システム。

[0094] (12) 上記(11)に記載の製造システムにおいて、前記ガス供給部は、製錬所に関連する炉である、製造システム。

[0095] (13) 上記(12)に記載の製造システムにおいて、前記製錬所に関連する炉は、高炉である、製造システム。

[0096] (14) 炭素有価物および炭素材料を製造する方法であって、二酸化炭素から一酸化炭素を生成する第1の生成工程と、前記一酸化炭素から前記炭素有価物を生成する第2の生成工程と、前記第2の反応部から排出される未反応の前記一酸化炭素から前記炭素材料を生成する第3の生成工程とを備える、製造方法。

もちろん、この限りではない。

[0097] 既述のとおり、本発明に係る種々の実施形態を説明したが、これらは、例として提示したものであり、発明の範囲を何ら限定するものではない。当該新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。当該実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

[0098] 例えば、本発明の製造装置および製造システムは、それぞれ上記実施形態に対して、他の任意の追加の構成を有していてもよく、同様の機能を発揮する任意の構成と置換されていてよく、一部の構成が省略されていてよい。

また、本発明の製造方法は、上記実施形態に対して、他の任意の追加の工程を有していてもよく、同様の機能を発揮する任意の工程と置換されていてもよく、一部の工程が省略されていてもよい。

上記実施形態では、還元ガスとして水素を含むガスを代表に説明したが、還元ガスには、還元物質として、水素に代えてまたは水素に加えて、炭化水素（例えば、メタン、エタン、アセチレン等）およびアンモニアから選択される少なくとも１種を含むガスを使用することもできる。

[0099] また、本発明における第１の反応器は、還元反応により二酸化炭素から離脱した酸素元素の少なくとも一部が還元反応の系内で分離されない構成の反応装置であってもよい。

かかる反応器としては、二酸化炭素と水素とを同時に還元剤４Ｒに接触させて、二酸化炭素の一酸化炭素への変換と、水素（還元物質）の水（への変換とを行う逆水性ガスシフト反応を利用する装置が挙げられる。

この反応器では、二酸化炭素から離脱した酸素元素の少なくとも一部は、還元反応の系（反応場）内から分離されることなく、水素と反応して水を生成する。

ただし、上述したような、二酸化炭素から離脱した酸素元素の少なくとも一部を、還元反応の系（反応場）内で分離可能な反応器を使用すれば、反応生成物である一酸化炭素と水とが系内に共存し難くなるため、化学平衡の制約による二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率の低下を防止または抑制することができる。

[0100] また、上記第１～第４実施形態の任意の構成を組み合わせるようにしてもよい。

例えば、第１の反応部４を図５に示すような電気化学セルで構成し、第３の反応部６を上記式５の反応を行う反応器で構成することができる。

符号の説明

[0101] １０ : 製造システム
 １００ : 製造装置

- 1 : 高炉
- 2 : 還元ガス供給部
- 3 : ガス切換部
- 4 : 第 1 の反応部
- 4 a : 第 1 の反応器
- 4 b : 第 1 の反応器
- 4 1 : 管体
- 4 2 : ハウジング
- 4 2 1 a : カソード側入口ポート
- 4 2 1 b : カソード側出口ポート
- 4 2 2 a : アノード側入口ポート
- 4 2 2 b : アノード側出口ポート
- 4 3 : 内部空間
- 4 5 : カソード
- 4 6 : アノード
- 4 7 : 固体電解質層
- 4 8 : 電源
- 4 R : 還元剤
- 5 : 第 2 の反応器 (第 2 の反応部)
- 6 : 第 3 の反応器 (第 3 の反応部)
- 7 : 第 1 の回収部
- 8 : 圧力調整部
- 9 : 第 2 の回収部
- 1 1 : 分離部
- 1 2 : ガス成分除去部
- G L 1 : ガスライン
- G L 2 : ガスライン
- G L 3 a : ガスライン

GL 3 b : ガスライン
GL 4 : ガスライン
GL 4 a : ガスライン
GL 4 b : ガスライン
GL 5 : ガスライン
GL 6 : ガスライン
GL 6 a : ガスライン
GL 6 b : ガスライン
GL 7 : ガスライン
GL 8 : 返還ガスライン
J : ガス合流部
J 1 : ガス合流部

請求の範囲

- [請求項1] 炭素有価物および炭素材料を製造する装置であって、
二酸化炭素から一酸化炭素を生成する第1の反応部と、
前記一酸化炭素から前記炭素有価物を生成する第2の反応部と、
前記第2の反応部から排出される未反応の前記一酸化炭素から前記炭素材料を生成する第3の反応部とを備える、製造装置。
- [請求項2] 請求項1に記載の製造装置において、
前記第1の反応部は、前記二酸化炭素を含む原料ガスとの接触によって生じる前記二酸化炭素の還元反応により前記一酸化炭素に変換する還元体を収容するとともに、前記二酸化炭素から離脱した酸素元素の少なくとも一部を前記還元反応の系内で分離可能な少なくとも1つの反応器を有する、製造装置。
- [請求項3] 請求項2に記載の製造装置において、
前記還元体は、前記原料ガスとの接触により前記二酸化炭素を還元して前記一酸化炭素に変換するとともに酸化状態とされる還元剤であって、酸化状態の前記還元剤は還元物質を含む還元ガスとの接触により還元される還元剤である、製造装置。
- [請求項4] 請求項3に記載の製造装置において、
前記第1の反応部は、複数の前記反応器を有し、
各前記反応器には、前記原料ガスと前記還元ガスとが切り換えて供給される、製造装置。
- [請求項5] 請求項4に記載の製造装置において、
前記反応器を通過した後の前記原料ガスと前記反応器を通過した後の前記還元ガスとを分離するように構成されている、製造装置。
- [請求項6] 請求項5に記載の製造装置において、
前記反応器を通過した後の前記原料ガスは、前記第2の反応部に供給される、製造装置。
- [請求項7] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の製造装置において、

さらに、前記第3の反応部で生成されたガスから前記炭素材料を回収する回収部を備える、製造装置。

[請求項8] 請求項7に記載の製造装置において、

前記第3の反応部は、前記一酸化炭素から前記炭素材料以外に、二酸化炭素を生成し、

前記回収部と前記第1の反応部とを接続する返還ガスを介して、前記回収部で前記炭素材料を回収した後のガスを前記第1の反応部に返還するように構成されている、製造装置。

[請求項9] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の製造装置において、

前記炭素材料は、製錬用の還元剤、二次電池材料、タイヤ用の充填剤、樹脂材料用またはゴム材料用の着色剤、UV保護・吸収材、燃料電池電極材料および放熱剤のうちの少なくとも1つに使用される、製造装置。

[請求項10] 炭素有価物および炭素材料を製造するシステムであって、

請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の製造装置と、

前記製造装置に接続され、二酸化炭素を含む原料ガスを供給するガス供給部とを備える、製造システム。

[請求項11] 請求項10に記載の製造システムにおいて、

さらに、前記ガス供給部と前記第1の反応部との間に設けられ、前記原料ガスから前記二酸化炭素を分離する分離部を備える、製造システム。

[請求項12] 請求項11に記載の製造システムにおいて、

前記ガス供給部は、製錬所に関連する炉である、製造システム。

[請求項13] 請求項12に記載の製造システムにおいて、

前記製錬所に関連する炉は、高炉である、製造システム。

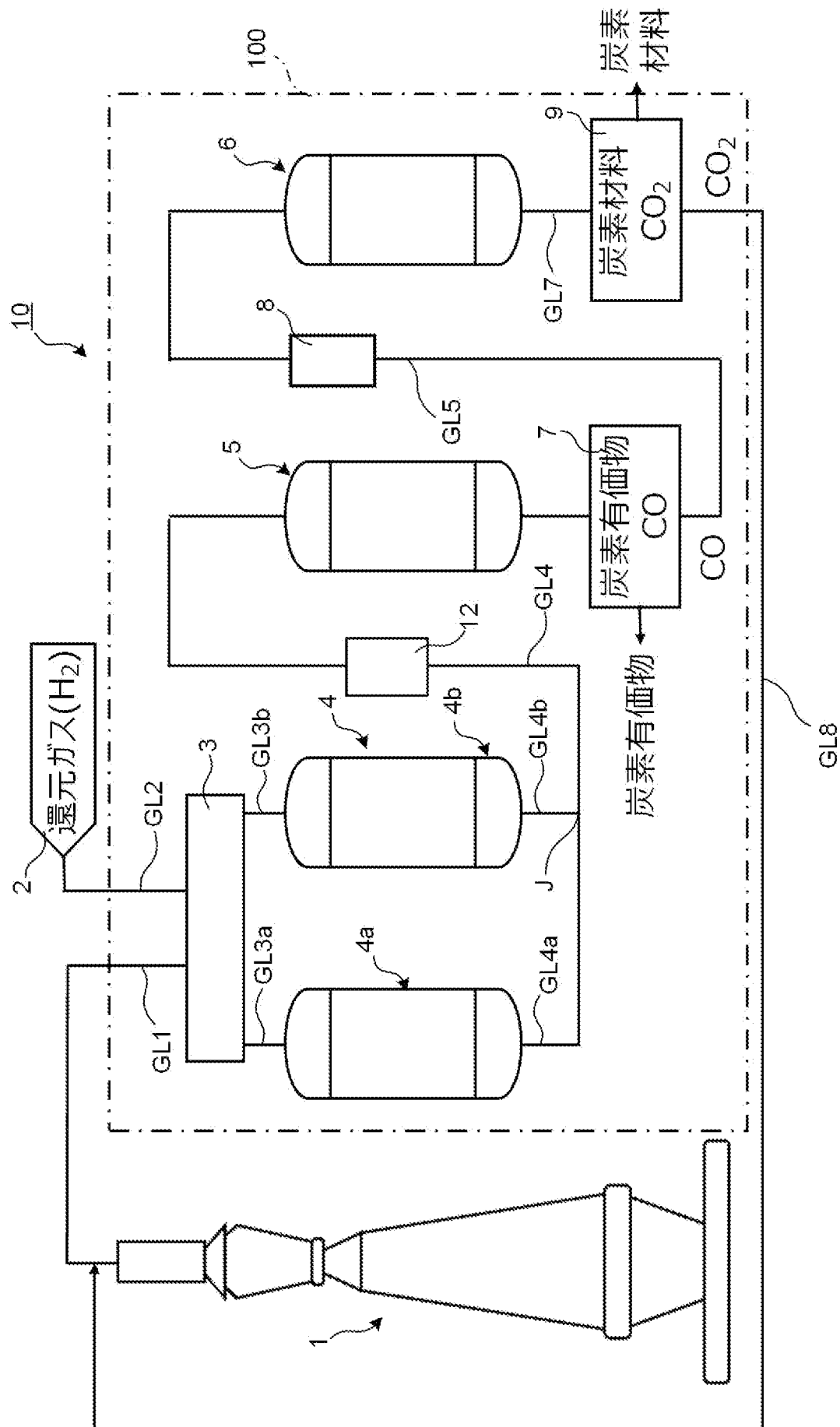
[請求項14] 炭素有価物および炭素材料を製造する方法であって、

二酸化炭素から一酸化炭素を生成する第1の生成工程と、

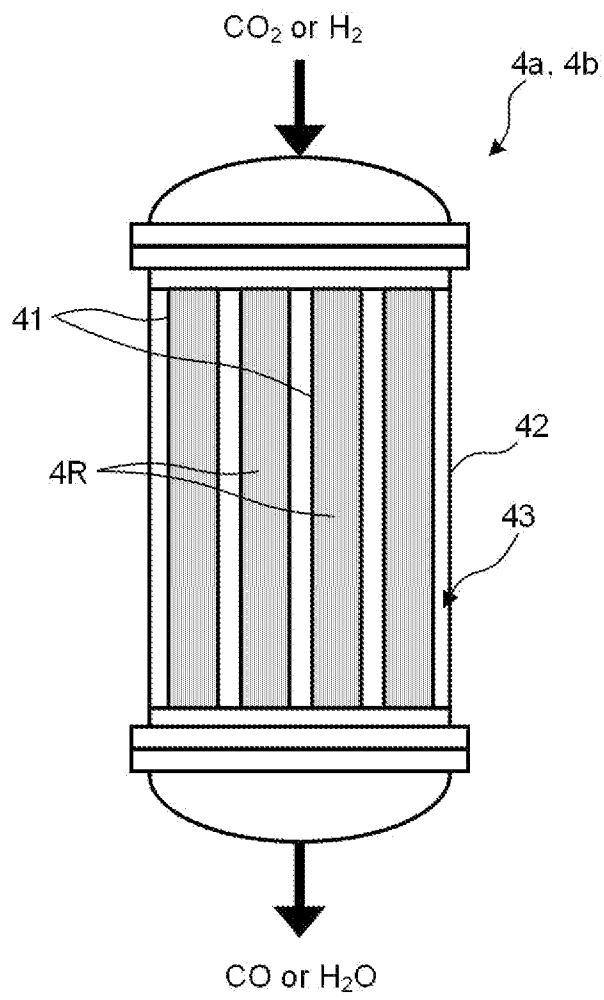
前記一酸化炭素から前記炭素有価物を生成する第2の生成工程と、

前記第 2 の反応部から排出される未反応の前記一酸化炭素から前記炭素材料を生成する第 3 の生成工程とを備える、製造方法。

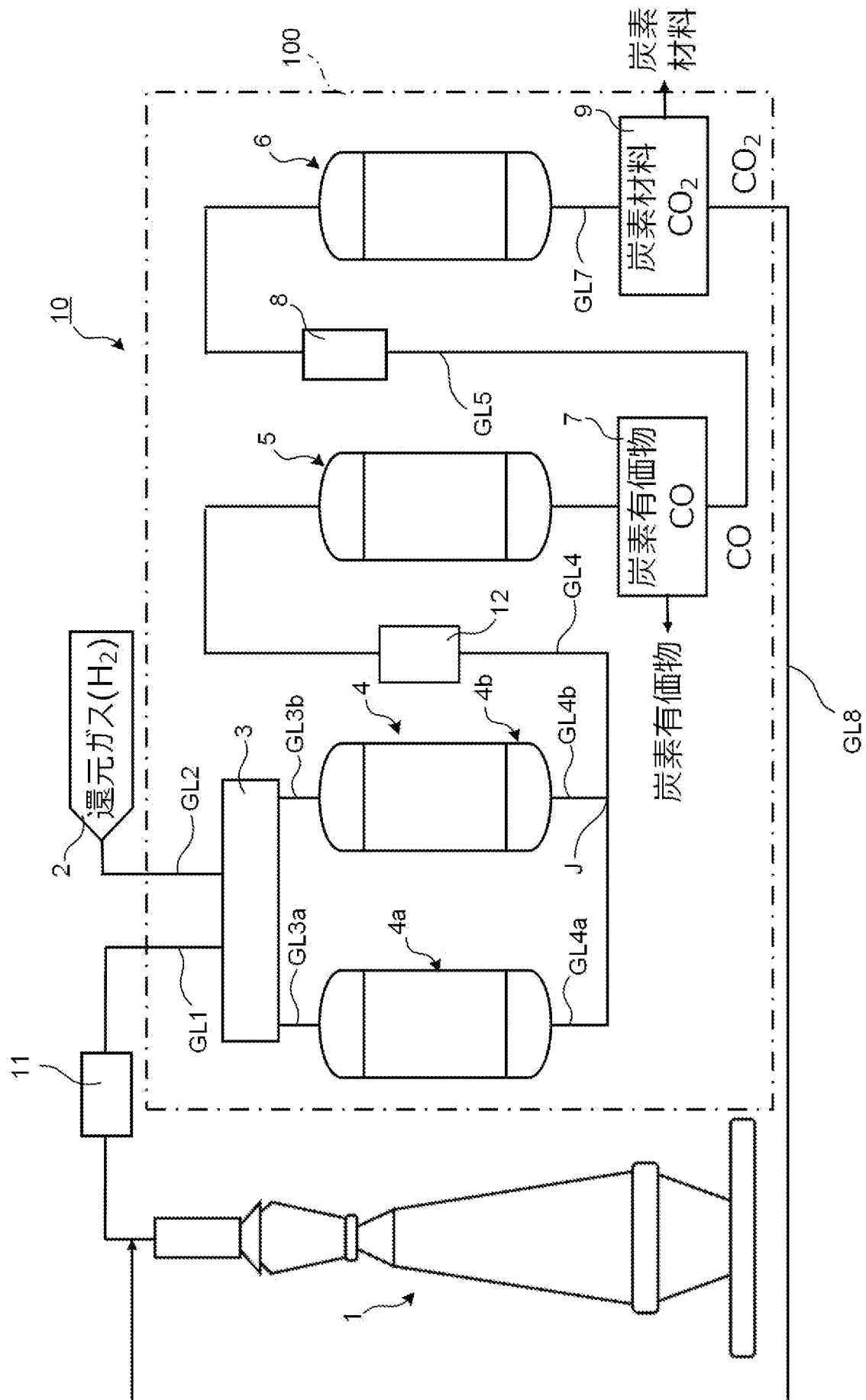
[図1]



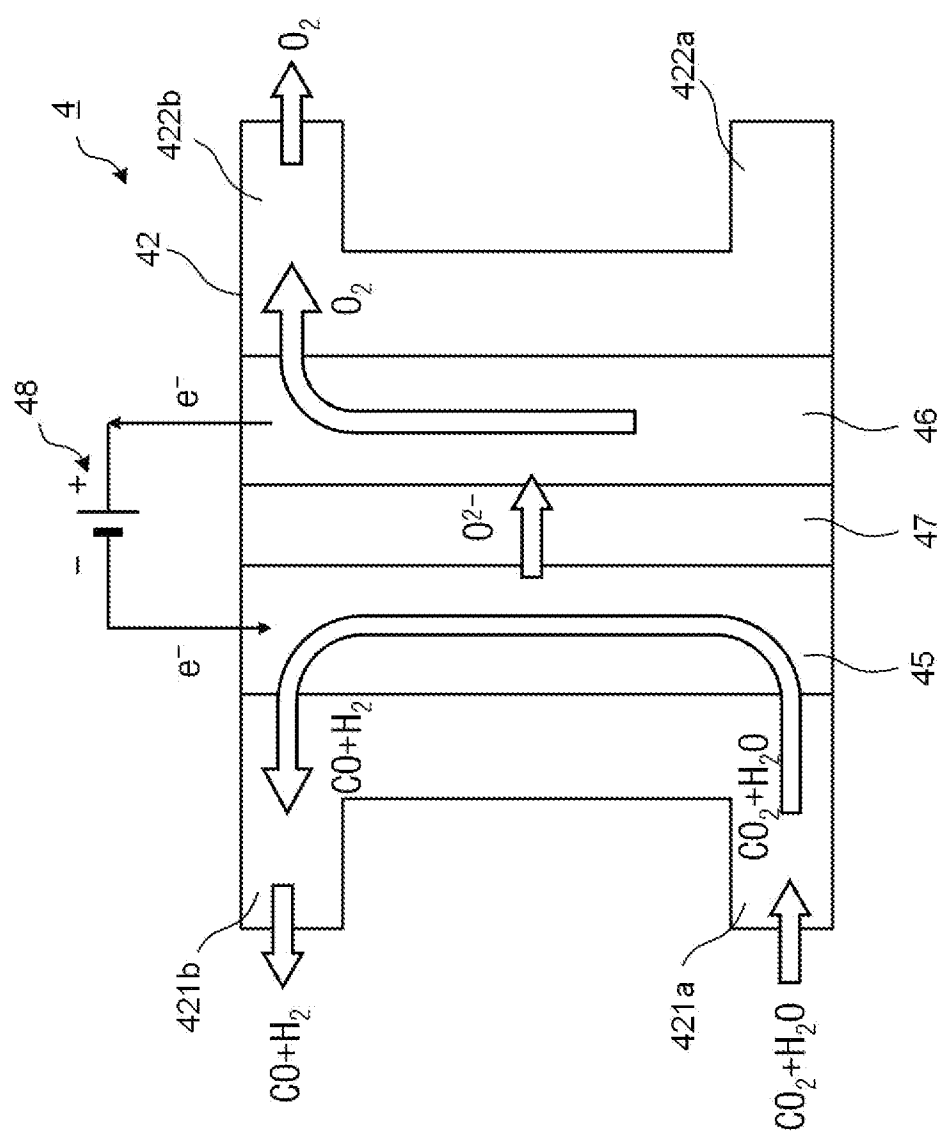
[図2]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/017051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/05(2017.01)i; **C01B 32/40**(2017.01)i; **C07C 1/04**(2006.01)i; **C07C 11/04**(2006.01)i; **C07C 11/06**(2006.01)i;
C25B 1/23(2021.01)i

FI: C01B32/05; C01B32/40; C07C1/04; C07C11/04; C07C11/06; C25B1/23

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)

C07C1/04; C07C11/04; C07C11/06; C01B32/05; C01B32/40; C25B1/23

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/163968 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 29 August 2019 (2019-08-29) claims 1-12, paragraphs [0010]-[0052], fig. 1-3	1-14
Y	JP 2017-533169 A (BASF SE) 09 November 2017 (2017-11-09) paragraphs [0056]-[0060]	1-14
Y	JP 2001-354406 A (HIROBE KK) 25 December 2001 (2001-12-25) claims 1-12, paragraph [0013]	1-14
Y	JP 2000-152799 A (MEIDENSHA CORP) 06 June 2000 (2000-06-06) paragraph [0023]	1-14
Y	JP 11-127883 A (MEIDENSHA CORP) 18 May 1999 (1999-05-18) paragraph [0027]	1-14
A	JP 2015-077120 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 23 April 2015 (2015-04-23) entire text	1-14



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

30 June 2023

Date of mailing of the international search report

18 July 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/017051

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/163968	A1	29 August 2019	US 2021/0009428 A1 claims 1-12, paragraphs [0031]-[0116], fig. 1-3 EP 3757064 A1 CN 111712461 A	
JP	2017-533169	A	09 November 2017	US 2017/0354956 A1 paragraphs [0067]-[0073] WO 2016/062853 A1 EP 3209416 A1 KR 10-2017-0072925 A CN 107074578 A	
JP	2001-354406	A	25 December 2001	(Family: none)	
JP	2000-152799	A	06 June 2000	(Family: none)	
JP	11-127883	A	18 May 1999	(Family: none)	
JP	2015-077120	A	23 April 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 32/05(2017.01)i; C01B 32/40(2017.01)i; C07C 1/04(2006.01)i; C07C 11/04(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; C25B 1/23(2021.01)i FI: C01B32/05; C01B32/40; C07C1/04; C07C11/04; C07C11/06; C25B1/23		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C1/04; C07C11/04; C07C11/06; C01B32/05; C01B32/40; C25B1/23		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2019/163968 A1（積水化学工業株式会社）29.08.2019（2019 - 08 - 29） 請求項1-12, [0010]-[0052], 図1-3	1-14
Y	JP 2017-533169 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ）09.11.2017 （2017 - 11 - 09） [0056]-[0060]	1-14
Y	JP 2001-354406 A（株式会社ヒロベ）25.12.2001（2001 - 12 - 25） 請求項1-12, [0013]	1-14
Y	JP 2000-152799 A（株式会社明電舎）06.06.2000（2000 - 06 - 06） [0023]	1-14
Y	JP 11-127883 A（株式会社明電舎）18.05.1999（1999 - 05 - 18） [0027]	1-14
A	JP 2015-077120 A（積水化学工業株式会社）23.04.2015（2015 - 04 - 23） 全文	1-14
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 30.06.2023		国際調査報告の発送日 18.07.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 磯部 香 4G 3637 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/017051

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/163968	A1	29.08.2019	US 2021/0009428 A1 請求項1-12, [0031]- [0116], 図1-3 EP 3757064 A1 CN 111712461 A	
JP	2017-533169	A	09.11.2017	US 2017/0354956 A1 [0067]-[0073] WO 2016/062853 A1 EP 3209416 A1 KR 10-2017-0072925 A CN 107074578 A	
JP	2001-354406	A	25.12.2001	(ファミリーなし)	
JP	2000-152799	A	06.06.2000	(ファミリーなし)	
JP	11-127883	A	18.05.1999	(ファミリーなし)	
JP	2015-077120	A	23.04.2015	(ファミリーなし)	