

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97121343

※申請日期： 97.6.6

※IPC 分類：C01B 31/02 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

用於產生一氧化碳以供製造奈米碳材料的整合性方法

INTEGRATED PROCESSES FOR GENERATING CARBON  
MONOXIDE FOR CARBON NANOMATERIAL PRODUCTION

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商林德公司

LINDE, INC.

代表人：(中文/英文)

約翰 P 馬克

MARK, JOHN P.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州摩里山丘市山脈大道575號

575 MOUNTAIN AVENUE, MURRAY HILL, NEW JERSEY 07974,

U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 凱文 麥凱基  
MCKEIGUE, KEVIN
2. 江偉斌  
JIANG, WEIBIN
3. 瑞馬張德倫 克里辛那摩西  
KRISHNAMURTHY, RAMACHANDRAN

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 中華人民共和國 P.R.C.
3. 美國 U.S.A.

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年06月06日；60/933,599
2. 美國；2007年06月06日；60/933,600
3. 美國；2007年06月06日；60/933,598
4. 美國；2007年10月17日；11/974,954
5. 美國；2007年10月17日；11/974,953
6. 美國；2007年10月17日；11/974,952

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本揭示案大體而言係關於用於製造奈米碳材料之方法，且更特定而言，係關於基於共同原料之部分氧化產生一氧化碳且使用由此產生之一氧化碳製造奈米碳材料之整合性方法。

本申請案根據35 U.S.C. §119(e)主張2007年6月6日申請之美國專利申請案第60/933,599號及2007年6月6日申請之美國專利申請案第60/933,600號及2007年6月6日申請之美國專利申請案第60/933,598號之優先權，該等申請案以引用之方式全部併入本文中。

### 【先前技術】

包括單壁碳奈米管、多壁碳奈米管及碳奈米纖維之各種奈米碳材料可使用適合商業方法經由布達特反應(Boudart reaction)由一氧化碳製造。該方法可包括供應一氧化碳及觸媒前驅體氣體給混合區，該觸媒前驅體氣體保持在觸媒前驅體分解溫度以下。另一可用方法包括藉由在足以催化製造碳奈米管之溫度下，在反應器單元中使金屬催化粒子與有效量之含碳氣體接觸來製造碳奈米管。所得碳奈米管包含大部分單壁碳奈米管，且可使用之金屬催化粒子包括第VIII族金屬或第VIb族金屬。利用布達特反應之其他方法亦可用以製造奈米碳材料。

上述方法之特徵為某些缺點及缺陷。舉例而言，高毒性及可燃性一氧化碳進料氣體之儲存及處理引起許多安全問

題。另外，該等方法通常引起大量溫室氣體之排放，諸如每噸所製造之奈米碳材料排放約4噸二氧化碳。

為避免或減少上文提及之缺陷引起之效應以及出於改良總方法效率之目的，需要使用更好方法製造奈米碳材料。

### 【發明內容】

在若干實施例中，提供獲得奈米碳材料之方法。一種方法包含將煙氣流、二氧化碳氣流及氧氣流組合以形成組合氣流，且在轉化反應器中，使組合氣流中之煙經歷轉化過程以形成包含氫、一氧化碳、二氧化碳、氧之未反應部分及煙之未反應部分的轉化氣流，接著藉由使轉化氣流經歷脫氧而自轉化氣流中移除氧之未反應部分，以產生包含氫、一氧化碳、二氧化碳及煙之未反應部分之脫氧氣流。移除氧之未反應部分之步驟可在脫氧設備中進行。

可隨後(例如)使用一階段或多階段膜分離器或者使用變壓吸附方法以形成主流及副產物流而自脫氧氣流中分離氫，其中主流包含一氧化碳、二氧化碳及煙之未反應部分，且副產物流包含氫。

可隨後將主流引導至奈米碳材料製造單元以製造奈米碳材料及二氧化碳，且一氧化碳可再循環且引導至轉化反應器中。或者，可使主流經歷進一步分離以移除大部分二氧化碳及煙之未反應部分，以形成大體上純的一氧化碳氣流，隨後可將其引導至奈米碳材料製造單元。該主流之純化將合意地製造某些類型之奈米碳材料，尤其單壁碳奈米管。

分離脫氧氣流之其他方法亦可用，包括(但不限於)低溫分離方法。在一實施例中，分離該氣流之方法將主要視製造規模及奈米碳材料製造方法所需之一氧化碳純度而定。

在一實施例中，本發明提供一種用於製造奈米碳材料之設備，其包含將煙、二氧化碳及氧之混合物轉化成包含氫、一氧化碳、二氧化碳、氧之未反應部分及煙之未反應部分之轉化氣流的轉化反應器，及與轉化反應器流體流通之脫氧單元。脫氧單元可用於自轉化氣流中移除氧之未反應部分且產生包含氫、一氧化碳、二氧化碳及煙之未反應部分之脫氧氣流。

設備可另外包括與脫氧單元流體流通之一階段或多階段膜分離器，以用於自脫氧氣流中分離氫且形成包含一氧化碳、二氧化碳及煙之未反應部分之主流。

在一實施例中，設備可另外包括與脫氧單元流體流通之變壓吸附單元或低溫分離單元來替代膜分離器，以用於自脫氧氣流中分離氫且形成包含一氧化碳、二氧化碳及煙之未反應部分之主流。

設備可另外包括與膜分離器流體流通之奈米碳材料製造單元，其中奈米碳材料製造單元製造奈米碳材料及二氧化碳氣流；及與奈米碳材料製造單元流體流通之用於再循環一氧化碳之構件，其用於將二氧化碳氣流引導至轉化反應器。

### 【實施方式】

除非另外描述，否則下文使用以下定義及縮寫：

術語"單壁碳奈米管"定義為由大體上化學純之碳製得且具有在約0.4與約4奈米之間之直徑的中空、大體上呈圓柱形的管。

術語"多壁碳奈米管"定義為由大體上化學純之碳製得且具有在約3與約100奈米之間的外徑之密排的大體上呈圓柱形之管的同軸配置。

術語"碳奈米管"係指單壁碳奈米管及多壁碳奈米管。

術語"碳奈米纖維"定義為具有在約1與100奈米之間的直徑之由大體上化學純之碳製得的大體上呈圓柱形之結構，其為密排截錐之堆疊配置。

術語"奈米碳材料"定義為在至少一個方向上具有小於100奈米之尺寸之由大體上化學純之碳製得的結構。奈米碳材料包括：芙、單壁碳奈米管、多壁碳奈米管、碳奈米角、碳奈米纖維及單層及多層石墨板。

術語"煙"定義為有機化合物，其分子僅由碳及氫組成。

術語"觸媒"定義為在方法中改變化學反應之速度或產率而自身大體上不消耗或另外化學上不改變之物質。

術語"貴金屬"係指與大多數鹼金屬相對之高度抗腐蝕或抗氧化且不易溶解之金屬。實例包括(但不限於)鉑、鈮、金、銀、鈾或其類似物。

術語"鹼金屬"係指能夠容易地氧化之任何非貴金屬。實例包括(但不限於)鎳、鉬、鎢、鈷或其類似物。

術語"布達特反應"係指以下化學反應(I)：



術語"重整"係指藉由通常在觸媒存在下使用熱、壓力使分子化學重組(重整)以形成不同產物之化學方法。

術語"乾重整"係指使用二氧化碳重整例如烴之化合物(諸如甲烷)產生合成氣之方法。

術語"蒸汽重整"係指使用水重整例如烴之化合物(諸如甲烷)產生合成氣之方法。

術語"合成氣(syngas)"為術語"合成氣體(synthesis gas)"之縮寫，且係指含有不同量之一氧化碳及氫之氣體混合物。

術語"部分氧化"為一種類型之乾重整，且係指藉由將預熱之烴及氧注入燃燒室中來將含烴氣體轉化成氫、一氧化碳及諸如二氧化碳、水及其他烴之額外痕量組分之混合物的方法，其中烴之氧化係以小於完全燃燒所需之氧之化學計量量發生。

術語"催化部分氧化"係指在觸媒存在下在適當支撐結構上進行之部分氧化，該觸媒諸如貴金屬，諸如鉑、鈀或銻；或鹼性過渡金屬，諸如鎳。

術語"冷箱"係指含有諸如換熱器及蒸餾塔之低溫處理儀器之裝置，其可用於將至少一氧化碳及氫之混合物分離成一氧化碳及氫之個別氣流。若低分子量烴存在於混合物中，則其亦可使用該裝置分離。

術語"膜"係指薄障壁，其允許存在於流體混合物中之一些物質以比其他物質大之速率通過。

術語"變壓吸附"係指使用吸附劑以在高壓下優先吸附流

體混合物中之至少一種物質且在較低壓力下釋放至少一部分所吸附物質之分離方法。

### 實施方式

在製造奈米碳材料之反應器上游併入重整或部分氧化製程允許根據需要產生一氧化碳，而無需將一氧化碳運送至製造場所或就地儲存大量一氧化碳。在整合性方法中，幾乎所有二氧化碳排放皆可由碳奈米管製造過程消除。此可藉由使二氧化碳副產物再循環且使其與部分氧化方法之進料混合來達到。整合性方法更適於各種規模或分布的製造廠，包括相對少量之氫副產物將另使純化及壓縮不經濟之彼等工廠。

合成氣可藉由諸如甲烷之烴之乾重整方法獲得。可使用各種烴，且使用該等烴之乾重整方法在此項技術中為已知。乾重整之一種可能路徑，亦即部分氧化，可藉由反應(II)示意地說明：



更具體而言，反應(II)所示之部分氧化方法通常係在高溫(例如約700°C與約1,400°C之間的溫度)及高壓(例如高達約150個大氣壓之壓力)下進行。該方法可在觸媒存在下進行。適當觸媒可選自此項技術中已知之各種可用選擇。舉例而言，可使用之觸媒可包含貴金屬，例如鉑、鈀或銻；或者過渡鹼金屬，諸如鎳。金屬可嵌埋於諸如氧化鋁或沸石之多孔載體中。

各種條件可用於進行反應(II)所說明之部分氧化方法。

可選擇用於部分氧化之最適當條件，亦即溫度、壓力、觸媒及煙/氧比率。舉例而言，可使用高於約 $1,000^{\circ}\text{C}$ 之溫度（諸如約 $1,300^{\circ}\text{C}$ ），及高達150個大氣壓之壓力。

如反應流程(II)所示產生之合成氣可包括氫、一氧化碳、剩餘未反應之二氧化碳及剩餘未反應之氧。可另外藉由移除所有其他組分（亦即氫、未反應之二氧化碳及未反應之氧）來處理該混合物以獲得經純化的一氧化碳。純化方法可如下所述。

可藉由使用部分氧化方法將合成氣流脫氧而自合成氣流中移除氧之未反應部分。進行脫氧方法所需之適當方法及儀器可選自許多已知選擇。因此，可形成包含氫、一氧化碳及二氧化碳之脫氧氣流。

可將氫自脫氧氣流中分離以形成包含一氧化碳、二氧化碳及煙之未反應部分之主流，及包含氫之副產物流。該氫自脫氧合成氣之分離可藉由使用膜之分離來完成。

可選擇適當的膜。可使用各種膜，包括聚合、金屬多孔支撐物等等，且膜在此項技術中為已知。膜可包含沈積於多孔氧化鋁支撐物上之薄二氧化矽層。孔可具有在約5與約10奈米之間的直徑。可藉由在約 $600^{\circ}\text{C}$ 與 $650^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度下氫氛圍中化學氣相沈積原矽酸四乙酯直至氫滲透性已達到所要程度而於氧化鋁基板上形成二氧化矽層。由此與一氧化碳氣流分離之氫無需進一步純化。取而代之的是氫可視需要回收且輸出以用作燃料，如下文所討論。

在已如上文所討論分離氫後，可將包含一氧化碳、二氧

化碳及煙之未反應部分之主流引導至奈米碳材料製造單元以使用上文所示之布達特反應(I)來製造奈米碳材料及二氧化碳氣流。包括由布達特反應所形成之氣流之二氧化碳氣流可再循環且用於部分氧化中。進行布達特反應以製造奈米碳材料所需之條件在此項技術中為已知且熟習此項技術者可選擇最佳條件。

視所要奈米碳材料之特定類型、尺寸及純度而定，可理想地自主流移除二氧化碳及煙之未反應部分且將大體上純的一氧化碳進料至奈米碳材料製造單元中。此可藉由若干可用方法中之任一種完成，包括：膜方法、變壓吸附方法、吸附方法等等。在各狀況下，可將經純化一氧化碳氣流引導至奈米碳材料製造單元且可將二氧化碳及煙氣流再循環至重整單元。

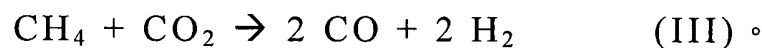
現參看圖1，將煙1引導至預處理反應器A。煙預處理反應器單元允許硫移除；使可能存在之各種烯烴飽和；且視需要預先重整煙1。離開預處理反應器A後，煙經由管線3進入煙轉化反應器B中。煙轉化反應器B可為進行催化部分氧化方法之催化部分氧化設備。煙轉化反應器B亦可為自動熱催化重整器或非催化部分氧化設備，其分別用於進行自動熱催化重整方法或非催化部分氧化方法。

可將煙氣流3、氧氣流2及再循環二氧化碳氣流9全部引導至煙轉化反應器B中，其中轉化過程可在約700°C與約1,400°C之間的溫度及高達150個大氣壓之壓力下視需要在適當觸媒存在下進行。

隨後反應產物經由管線4離開煙轉化反應器B。氣流可包含氫、一氧化碳、二氧化碳、未反應之氧、諸如甲烷之未反應之煙及水。在各種熱回收過程後，將該氣流4引導至脫氧單元C以移除痕量未反應之氧。隨後，經由壓縮單元D將與來自第二階段膜F之再循環氣流11組合之氣流5壓縮，且經由管線6引導至第一階段膜單元E。滲透廢氣流10可含有大多數氫且可作為燃料輸出。將具有相對較高壓力之一氧化碳富集氣流7引導至第二階段膜單元F以產生較高純度一氧化碳氣流，其進一步用作奈米碳材料製造單元G之原料8以製造奈米碳材料。隨後，將來自奈米碳製造單元G之二氧化碳副產物氣流9再循環回煙轉化單元B。

奈米碳製造單元G可包含若干子單元，包括奈米碳製造反應器、用於將固體奈米碳產物與排出氣流分離之分離器、用於分離及再循環未反應之進料氣體之裝置，及視需要用於將不需要之副產物與二氧化碳副產物氣流分離之裝置。

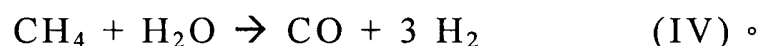
現參看圖2，合成氣可藉由諸如甲烷之煙之乾重整方法獲得，但不使用氧。無氧乾重整之一種可能路徑可由反應(III)示意地說明：



更具體而言，反應(III)所示之乾重整方法通常係在高溫(例如約700°C與約1,000°C之間的溫度)及高壓(例如高達約150個大氣壓之壓力)下進行。該方法可在觸媒存在下進行。適當觸媒可選自各種已知選擇。舉例而言，可使用之

觸媒可包含貴金屬，例如鉑、鈀或銻；或者過渡鹼金屬，諸如鎳。金屬可嵌埋於諸如氧化鋁或沸石之多孔載體中。

實際上，為達到重整器單元之最佳可操作性及避免處理設備上焦炭之形成，可視需要使用乾重整與蒸汽重整之組合。蒸汽重整之一種可能路徑可由反應(IV)示意地說明：



若使用，則可選擇欲用於蒸汽重整之最佳條件(亦即溫度、壓力、觸媒)。對奈米碳材料製造而言，理想的為使重整器中產生之一氧化碳量最大化且使所產生之氫量最小化。因此，重整器之進料可僅包括與避免焦炭形成所需一樣多之蒸汽。

在圖2之一態樣中，如反應流程(III)所示產生之合成氣包括氫、一氧化碳、剩餘未反應之二氧化碳及剩餘未反應之煙。可另外藉由移除所有其他組分(亦即氫、未反應之二氧化碳及未反應之煙)達到所要程度來處理該混合物以獲得經純化一氧化碳。純化方法可如下所述。

可移除氫及未反應之煙，留下包含一氧化碳及二氧化碳之主流，及包含氫及未反應之煙之副產物氣流。該氫及未反應之煙自合成氣之分離可藉由使用如上所述之一個或複數個膜來完成。膜可與圖1所述相同。或者，該分離可使用諸如變壓吸附方法及/或低溫分離方法之其他適合方法來完成。

在已使用膜分離出氫及未反應之煙後，可將包含一氧化碳及二氧化碳之主流引導至奈米碳材料製造單元以使用如

上文所討論之布達特反應(I)來製造奈米碳材料及二氧化碳氣流。或者，可自主流移除二氧化碳達到所要程度來產生大體上純的一氧化碳氣流，可隨後將其引導至奈米碳材料製造單元中。二氧化碳氣流(包括存在於主流中之二氧化碳之未反應部分及由布達特反應形成之二氧化碳)可再循環且用於如上文所討論之乾重整或組合乾重整及蒸汽重整方法中。

參考圖2對其進行更詳細地描述。如可自圖2所見，可將煙201引導至預處理反應器2A。煙預處理反應器單元允許移除硫；使可能存在之各種烯烴飽和；且視需要允許預先重整煙201。一部分未經處理之煙氣流202可供應燃料給煙轉化反應器2B。

離開預處理反應器2A後，煙可經由管線203進入煙轉化反應器2B中。如圖2所示，採用煙轉化反應器2B以進行二氧化碳乾重整方法及催化蒸汽重整方法。若需要，則可選擇各種其他煙轉化反應器2B。

煙氣流203、蒸汽215及再循環二氧化碳氣流10可進入煙轉化反應器2B中，其中轉化過程可在約700°C與約1,000°C之間的溫度下及高達150個大氣壓之壓力下視需要在適當觸媒存在下進行。反應產物可作為氣流204離開煙轉化反應器2B。

在圖2中，氣流204包含氫、一氧化碳、未反應之蒸汽、未反應之二氧化碳，及未反應之煙，諸如甲烷。可隨後將氣流204引導至熱回收裝置2C，其包含處理熱鍋爐、各種

換熱器及將氣流204冷卻至所需下游溫度之冷卻塔(未圖示)。因此，氣流205可以與氣流204相同之化學組成但比氣流204低之溫度離開熱回收裝置2C。可在該過程中產生處理蒸汽215及來自水213之輸出蒸汽214。

隨後氣流205可進入第一階段膜單元2D，其中大多數氫及二氧化碳與該氣流之其餘部分分離，導致2種分離氣流之形成。該等2種氣流為包含大多數一氧化碳連同一部分未反應之二氧化碳及一部分未反應之煙之主流206，及主要包含氫連同大多數未反應之二氧化碳之滲透廢氣流216。

可隨後將滲透廢氣流216作為燃料引導至煙轉化單元2B中。燃料燃燒之產物可經由排出氣流217離開單元2B。隨後可將具有相對較高壓力之一氧化碳富集主流206引導至第二階段膜單元2E，其中將一氧化碳及剩餘未反應之二氧化碳進一步分離以產生較高純度之一氧化碳氣流207及富集二氧化碳之滲透氣流211。

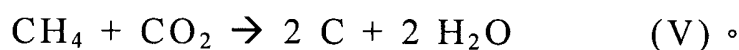
一氧化碳氣流207可進一步用作奈米碳材料製造單元2F之原料以製造奈米碳材料208及廢二氧化碳氣流209。富集二氧化碳之滲透氣流211可經由壓縮單元2G壓縮且隨後經由管線212再循環回第一階段膜單元2D中，且來自奈米碳材料製造單元2F之廢二氧化碳氣流209可經由壓縮單元2H壓縮且經由氣流210再循環至煙轉化單元2B中。

在一些情況下，奈米碳材料製造單元2F可包含若干子單元(未圖示)，包括奈米碳材料製造反應器、用於將固體奈

米碳材料產物 208 與排出氣流分離之裝置、用於分離及再循環未反應之進料氣體之子單元，及可能地用於將不需要之副產物與二氧化碳副產物氣流分離之裝置。

圖 2 所示之設備及方法之許多變化係可能的。重整器所需之熱可藉由燃燒來自重整器之氫產物之一部分而產生。另外，氫產物可出售且可使用天然氣對重整器加燃料。另外，由奈米碳材料反應器單元 2F 中之放熱反應釋放之熱可用以預熱重整器之進料，由此降低該過程所需之燃料量。

在一實施例中，可自外部來源輸入額外量之二氧化碳且將其與重整器之進料混合以達到額外優點。當進料至重整器之烓為甲烷時，多至相等莫耳量之外部二氧化碳亦可經由氣流 218 進料至反應器中。在該等條件下，總過程可由總反應 (V) 示意地說明：



該過程提供消耗二氧化碳且因此防止其釋放至大氣中之方式，在大氣中二氧化碳被視為全球變暖之重要促成因素。因為總反應 (V) 為放熱的，且該過程之各個單元操作具有有效能量整合，所以碳奈米管之組合製造及外部產生二氧化碳之隔離可以極少或無需額外化石燃料燃燒來完成。

在參考圖 3 描述之其他情況下，合成氣亦可藉由反應流程 (III) 所示之乾重整方法來獲得。乾重整方法可大體上類似於關於圖 2 所述之彼方法，包括蒸汽重整之可選利用。如前所述，二氧化碳副產物可再循環且與重整器之進料混

合，其增加重整器所產生之一氧化碳量。

然而，可使用一些額外特徵。該等額外特徵可包括使用冷箱替代膜分離器用於氫及未反應之煙自合成氣之分離。該特徵可用於大規模製造廠。又，該方法允許產生氫作為有價值之副產物。

參考圖3可更詳細地對其進行描述。如自圖3可見，可將煙301引導至預處理反應器3A中。正與圖2相同，煙預處理反應器3A允許移除硫；使可能存在之各種烯烴飽和；且視需要預先重整煙301。一部分煙氣流302可供應燃料給煙轉化反應器3B。

在離開預處理反應器3A後，煙可經由管線303進入煙轉化反應器3B中。採用圖3中之煙轉化反應器3B進行二氧化碳乾重整方法及催化蒸汽重整方法。若需要，則可選擇各種其他煙轉化反應器3B。

煙氣流303、蒸汽316及再循環二氧化碳氣流313可在煙轉化反應器3B內在約700°C與約1,000°C之間的溫度下反應。反應產物可經由管線304離開煙轉化反應器3B。氣流304可包含氫、一氧化碳、二氧化碳，及未反應之煙，諸如甲烷。可隨後將該氣流304引導至熱回收裝置3C。熱回收裝置3C亦可含有處理熱鍋爐、各種換熱器及將氣流304冷卻之冷卻塔(未圖示)。

已冷卻至所需下游溫度之氣流304可隨後作為氣流305進入二氧化碳移除單元3D。氣流305以與氣流304相同之化學組成但比氣流304低之溫度離開熱回收構件3C。亦可在熱

回收構件3C中產生處理蒸汽316及輸出蒸汽315(來自水314)。在二氧化碳移除單元3D中，二氧化碳氣流312及耗盡二氧化碳之氣流306可自氣流305獲得。

隨後可將經分離之二氧化碳氣體312引導至二氧化碳壓縮單元3H且隨後作為氣流313再循環至煙轉化單元3B中。耗盡二氧化碳之氣流306可行進至一氧化碳分離單元3E以產生產物一氧化碳氣流307及原氫氣流309。可使用之典型一氧化碳分離裝置可包括冷箱、膜系統或變壓吸附單元。可選擇最適當之一氧化碳分離裝置。離開一氧化碳分離單元3E之廢氣流318可再循環且用作煙轉化單元3B之燃料。排出氣流319可包含燃燒供應至煙轉化單元3B之燃料之產物。

可將一氧化碳分離單元3E中產生之一氧化碳307引導至奈米碳材料製造單元3F。可將來自奈米碳材料製造單元3F之廢二氧化碳氣流311引導至二氧化碳壓縮單元3H且隨後可將壓縮氣流引導至煙轉化反應器3B。氣流308含有固體奈米碳產物且可(例如)包含沈積於篩網或過濾器上之固體奈米碳材料，或者可包含富集於奈米碳材料產物中之排出氣流(諸如一氧化碳、二氧化碳等等)。

奈米碳製造單元3F可包含若干子單元(未圖示)，諸如奈米碳製造反應器、用於將固體奈米碳產物與排出氣流分離之裝置、用於分離及再循環未反應之進料氣體之裝置，及可能地用於將不需要之副產物與二氧化碳副產物氣流分離之裝置。

原氫氣流309可進入通常包括吸附材料之變壓吸附裝置3G中。通常，該吸附材料為活性碳或沸石5A吸附材料。變壓吸附過程之產物可為處於高壓之氫，其將作為氣流310離開單元3G。存在於該氣流中之剩餘氣體將經由管線317離開單元3G，且可用作煙轉化單元3B中之燃料氣體。

可設計上述方法之許多變化。舉例而言，重整器所需之熱可藉由燃燒來自重整器之氫產物之一部分而產生。另外，氫產物可出售且可使用天然氣對重整器加燃料。另外，由奈米碳材料反應器單元3F中之放熱反應釋放之熱可用以預熱重整器之進料，由此降低該過程所需之燃料量。

在一實施例中，可自外部來源輸入額外量之二氧化碳且與重整器之進料混合以達到額外優點。當進料至重整器之煙為甲烷時，多至相等莫耳量之外部二氧化碳亦可經由氣流320進料至反應器中。在該等條件下，總過程可由總反應(V)示意地說明。將輸入二氧化碳添加至重整器會降低該過程產生之氫副產物之量。

該過程提供消耗二氧化碳且因此防止其釋放至大氣中之方式，在大氣中二氧化碳被視為全球變暖之重要促成因素。因為總反應(V)為放熱的，且該過程之各個單元操作具有有效能量整合，所以碳奈米管之組合製造及外部產生二氧化碳之隔離可以極少或無需額外化石燃料燃燒來完成。

上文所討論之所有方法整合流程可幫助消除實際上所有來自奈米碳材料製造過程之二氧化碳排放。亦可能輸入二

氧化碳以用作該方法之進料之一部分。因此整合性方法可用作以有價值產物(奈米碳材料)之形式隔離二氧化碳之有效方法。

應瞭解，本文中所述之方法及設備僅僅為示範性的，且熟習此項技術者可在不脫離本揭示案之主旨及範疇的情況下進行變更及修改。所有該等變更及修改欲包括在如上文所述之揭示案之範疇內。另外，所揭示之所有代表性實例未必為備選的，因為各個態樣可組合以提供所要結果。因此，吾人之揭示案僅受以下申請專利範圍限制。

### 【圖式簡單說明】

圖1示意地說明根據本發明之一實施例之用於製造奈米碳材料之設備。

圖2示意地說明根據本發明之另一實施例之用於製造奈米碳材料之設備。

圖3示意地說明根據本發明之另一實施例之用於製造奈米碳材料之設備。

### 【主要元件符號說明】

- |    |  |
|----|--|
| 1  | 煙  |
| 2  | 氧氣流                                      |
| 2A | 預處理反應器                                   |
| 2B | 煙轉化反應器                                   |
| 2C | 熱回收裝置，其包含處理熱鍋爐、各種換熱器及將氣流204冷卻至所需下游溫度之冷卻塔 |
| 2D | 第一階段膜單元                                  |

- 2E 第二階段膜單元
- 2F 奈米碳材料製造單元，其可包含若干子單元
- 2G 壓縮單元
- 2H 壓縮單元
- 3 管線/煙氣流
- 3A 預處理反應器
- 3B 煙轉化反應器
- 3C 熱回收裝置，其含有處理熱鍋爐、各種換熱器及將氣流304冷卻之冷卻塔
- 3D 二氧化碳移除單元
- 3E 一氧化碳分離單元
- 3F 奈米碳材料製造單元，其可包括若干子單元
- 3G 變壓吸附裝置，其通常包括吸附材料
- 3H 二氧化碳壓縮單元
- 4 管線/氣流，該氣流包含氫、一氧化碳、二氧化碳、未反應之氧、未反應之煙(諸如甲烷)及水
- 5 氣流
- 6 管線
- 7 具有相對較高壓力之一氧化碳富集氣流
- 8 奈米碳材料製造單元G之原料，其為較高純度之一氧化碳氣流
- 9 來自奈米碳製造單元G之二氧化碳副產物氣流
- 10 滲透廢氣流

- 11 再循環氣流
- 201 煙
- 202 一部分未經處理之煙氣流
- 203 管線/煙氣流
- 204 氣流，其包含氫、一氧化碳、未反應之蒸汽、未反應之二氧化碳及未反應之煙
- 205 氣流，其具有與氣流204相同之化學組成但比氣流204低之溫度
- 206 主流，其包含大多數一氧化碳連同一部分未反應之二氧化碳及一部分未反應之煙
- 207 較高純度之一氧化碳氣流
- 208 固體奈米碳材料產物
- 209 來自奈米碳材料製造單元2F之廢二氧化碳氣流
- 210 氣流
- 211 富集二氧化碳之滲透氣流
- 212 管線
- 213 水
- 214 來自水213之輸出蒸汽
- 215 蒸汽
- 216 滲透廢氣流，其主要包含氫連同大多數未反應之二氧化碳
- 217 排出氣流
- 218 氣流
- 301 煙

- 302 一部分煙氣流
- 303 管線/煙氣流
- 304 管線/氣流，該氣流包含氫、一氧化碳、二氧化碳，及未反應之煙，諸如甲烷
- 305 氣流，其具有與氣流304相同之化學組成但比氣流304低之溫度
- 306 耗盡二氧化碳之氣流
- 307 一氧化碳分離單元3E中產生之一氧化碳
- 308 氣流，其含有固體奈米碳產物且例如可包含沈積於篩網或過濾器上之固體奈米碳材料或者可包含富集於奈米碳材料產物中之排出氣流
- 309 原氫氣流
- 310 氣流
- 311 來自奈米碳材料製造單元3F之廢二氧化碳氣流
- 312 二氧化碳氣流
- 313 再循環二氧化碳氣流
- 314 水
- 315 來自水314之輸出蒸汽
- 316 蒸汽
- 317 管線
- 318 離開一氧化碳分離單元3E之廢氣流
- 319 排出氣流
- 320 氣流
- A 預處理反應器

- B 烲轉化反應器
- C 脫氧單元
- D 壓縮單元
- E 第一階段膜單元
- F 第二階段膜單元
- G 奈米碳材料製造單元，其包含若干子單元

## 五、中文發明摘要：

本發明描述乾重整或部分氧化製造碳奈米管之反應器上游之整合性方法，其允許根據需要產生一氧化碳，而無需將一氧化碳運送至製造場所或就地儲存大量一氧化碳。亦提供允許進行該等整合性方法之設備。二氧化碳排放可由該碳奈米管製造方法消除。其可藉由使該二氧化碳副產物再循環且使其與該部分氧化方法之進料混合來達到。

## 六、英文發明摘要：

The integrated processes of the dry reforming or partial oxidation upstream of the carbon nanotube-producing reactor are described allowing the carbon monoxide to be produced on an as-needed basis, negating the need to transport carbon monoxide to the production site or store large quantities of carbon monoxide on-site. The apparatuses allowing to carry out such integrated processes are also provided. Carbon dioxide emissions may be eliminated from the carbon nanotube production process. This may be achieved by recycling the carbon dioxide byproduct and mixing it with the feed to the partial oxidation process.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種製造碳奈米管之方法，其包含：
  - (a) 產生包含一氧化碳、二氧化碳、氫及煙之合成氣；
  - (b) 將該氫及該煙自該合成氣分離以產生具有一氧化碳及二氧化碳之產物氣流以及具有氫及該煙之副產物氣流；
  - (c) 使用該產物氣流中之一氧化碳製造碳奈米管；及
  - (d) 將來自該產物氣流及來自該碳奈米管之製造之二氧化碳再循環。
2. 如請求項1之方法，其中產生合成氣包含：
  - (a) 將煙氣流與二氧化碳氣流組合以形成組合氣流；
  - (b) 將該組合氣流轉化以形成該合成氣。
3. 如請求項2之方法，其中將該組合氣流轉化包含在700°C與1,000°C之間的溫度下及高達150個大氣壓之壓力下乾重整。
4. 如請求項3之方法，其中將該組合氣流轉化另外包含蒸汽重整。
5. 如請求項3之方法，其中重整係在鉑、鈮、銻或鎳之觸媒存在下進行。
6. 如請求項2之方法，其另外包含預處理該煙氣流以移除雜質。
7. 如請求項2之方法，其中該煙為甲烷。
8. 如請求項1之方法，其中對產生合成氣而言，其包含：

(a) 將煙氣流、二氧化碳氣流及氧氣流組合以形成組合氣流；

(b) 將該組合氣流轉化以形成包含一氧化碳、二氧化碳、氫、未反應之煙及未反應之氧之轉化氣流；及

(c) 使該轉化氣流脫氧以移除該未反應之氧且形成該合成氣。

9. 如請求項8之方法，其中將該組合氣流轉化包含在700°C與1,400°C之間的溫度下及高達150個大氣壓之壓力下，在鉑、鈮、銻或鎳之觸媒存在下進行該煙之催化重整。

10. 如請求項8之方法，其另外包含預處理該煙氣流以移除雜質。

11. 如請求項8之方法，其中該煙為甲烷。

12. 如請求項1之方法，其另外包含將該產物氣流分離成一氧化碳氣流及二氧化碳氣流。

13. 如請求項1之方法，其另外包含將該副產物氣流中之氫純化且回收純氫。

14. 一種製造碳奈米管之設備，其包含：

(a) 合成氣製造單元，其用於製造包含一氧化碳、二氧化碳、氫及煙之合成氣；

(b) 分離單元，其用於將氫及該煙自該合成氣分離以獲得具有一氧化碳及二氧化碳之產物氣流以及具有氫及該煙之副產物氣流；

(c) 碳奈米管製造單元，其使用該產物氣流中之一氧化碳製造碳奈米管；及

- (d) 二氧化碳再循環裝置，其用於將來自該碳奈米管製造單元之二氧化碳再循環至該合成氣製造單元。
15. 如請求項14之設備，其中該合成氣製造單元包含二氧化碳氣體來源、烴氣體來源、將二氧化碳氣體及烴氣體組合成組合氣流之組合構件，及用於將該組合氣流轉化以形成該合成氣之轉化反應。
  16. 如請求項15之設備，其中該轉化反應器為乾重整器單元或乾重整器單元與蒸汽重整器單元之組合。
  17. 如請求項15之設備，其中該烴為甲烷。
  18. 如請求項14之設備，其中該合成氣製造單元包含二氧化碳氣體來源；烴氣體來源；氧氣來源；將二氧化碳氣體、烴氣體及氧氣組合成組合氣流之組合構件；及用於將該組合氣流轉化以形成包含一氧化碳、二氧化碳、氫、未反應之烴及未反應之氧之轉化氣流的轉化反應；及將該未反應之氧自該轉化氣流中移除且形成該合成氣之脫氧單元。
  19. 如請求項18之設備，其中該轉化反應器為具有鉑、鈀、銻或鎳之觸媒之催化重整器單元。
  20. 如請求項18之設備，其中該烴為甲烷。
  21. 如請求項14之設備，其中該分離單元為膜分離器、變壓吸附單元或低溫分離器。
  22. 如請求項14之設備，其另外包含用於將該產物氣流分離成一氧化碳氣流及二氧化碳氣流之純化單元，其中該純化單元為膜分離器、變壓吸附單元或低溫分離器。

200911687

23. 如請求項14之設備，其另外包含用於自該副產物氣流純化及回收氫之精煉單元。

十一、圖式：

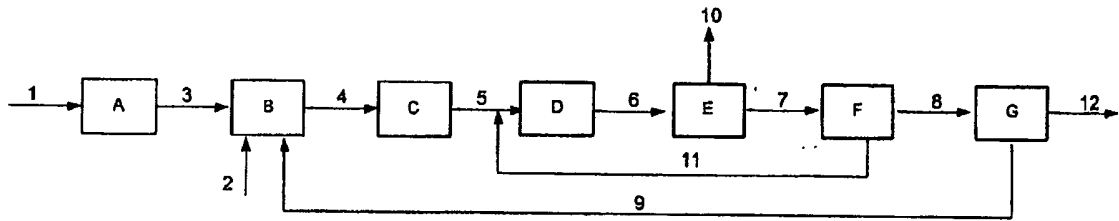


圖 1

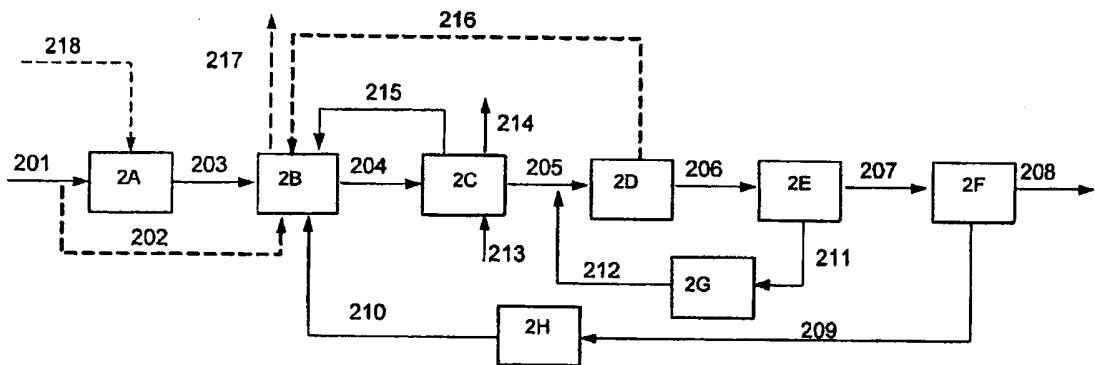


圖 2

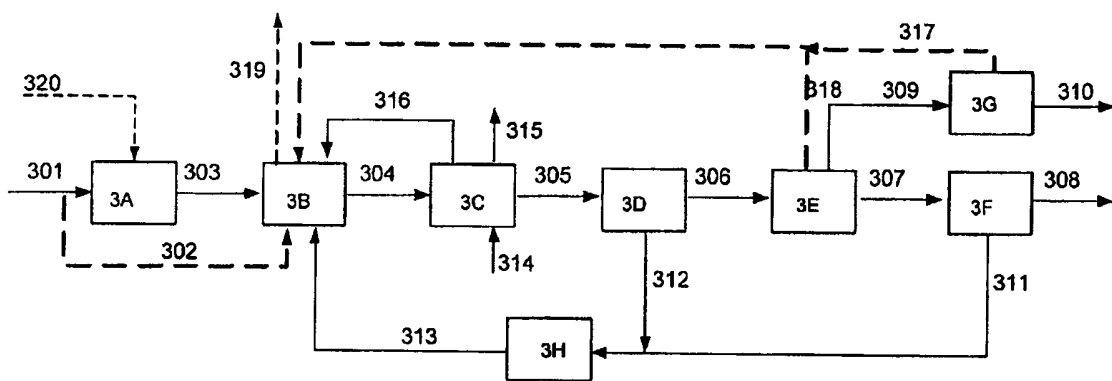


圖 3

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- |     |  |
|-----|--|
| 2A  | 預處理反應器                                   |
| 2B  | 烴轉化反應器                                   |
| 2C  | 熱回收裝置，其包含處理熱鍋爐、各種換熱器及將氣流204冷卻至所需下游溫度之冷卻塔 |
| 2D  | 第一階段膜單元                                  |
| 2E  | 第二階段膜單元                                  |
| 2F  | 奈米碳材料製造單元，其可包含若干子單元                      |
| 2G  | 壓縮單元                                     |
| 2H  | 壓縮單元                                     |
| 201 | 烴  |
| 202 | 一部分未經處理之烴氣流                              |
| 203 | 管線/烴氣流                                   |
| 204 | 氣流，其包含氫、一氧化碳、未反應之蒸汽、未反應之二氧化碳及未反應之烴       |
| 205 | 氣流，其具有與氣流204相同之化學組成但比氣流204低之溫度           |
| 206 | 主流，其包含大多數一氧化碳連同一部分未反應之二氧化碳及一部分未反應之烴      |
| 207 | 較高純度之一氧化碳氣流                              |
| 208 | 固體奈米碳材料產物                                |

- 209 來自奈米碳材料製造單元2F之廢二氧化碳氣流
- 210 氣流
- 211 富集二氧化碳之滲透氣流
- 212 管線
- 213 水
- 214 來自水213之輸出蒸汽
- 215 蒸汽
- 216 滲透廢氣流，其主要包含氫連同大多數未  
反應之二氧化碳
- 217 排出氣流
- 218 氣流

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)