

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-506936

(P2025-506936A)

(43)公表日 令和7年3月13日(2025.3.13)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 3/26 (2006.01)	C 0 1 B 3/26	4 G 1 4 0
B 0 1 J 38/00 (2006.01)	B 0 1 J 38/00	Z
B 0 1 J 38/12 (2006.01)	B 0 1 J 38/12	C

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全13頁)

(21)出願番号	特願2024-552012(P2024-552012)	(71)出願人	503148834
(86)(22)出願日	令和5年3月1日(2023.3.1)		シェブロン ユー . エス . エー . インコーポレイテッド
(85)翻訳文提出日	令和6年10月29日(2024.10.29)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94583、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6001
(86)国際出願番号	PCT/US2023/014278	(74)代理人	110000855
(87)国際公開番号	WO2023/167928		弁理士法人浅村特許事務所
(87)国際公開日	令和5年9月7日(2023.9.7)	(72)発明者	ルオ、フービン
(31)優先権主張番号	17/683,964		アメリカ合衆国 94583-0806
(32)優先日	令和4年3月1日(2022.3.1)		カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6001
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	リー、リン
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,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)		アメリカ合衆国 94583-0806
	最終頁に続く		カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6001
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 交互の固定床反応器システムおよび流動床反応器システムならびに方法

(57)【要約】

本開示は、他の生成物の中で水素を生成するためのシステムおよび方法に関する。いくつかの実施形態では、方法は、固定床モードでクラッキングする工程を実施し、流動床モードで流す工程を実施することを連続的に含む。このような連続プロセスは、例えば、吸熱クラッキングする工程で使用するために有益な熱が生成されるように、流動床モード中に触媒を再生する工程を含む、いくつかの利点をもたらす。

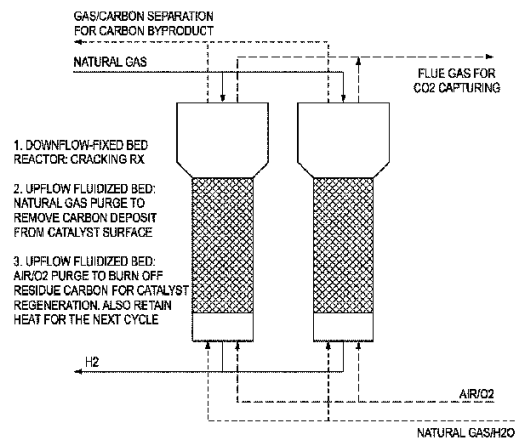


FIG. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

水素および固体炭素を生成するための方法であって、

触媒の存在下で、少なくとも(1)水素および(2)前記触媒の表面に堆積した炭素副生成物を生成するのに適した条件下で、反応器内で軽質炭化水素流をクラッキングする工程であって、前記軽質炭化水素流が下方向に流れ、前記反応器が固定床反応器モードにある、クラッキングする工程；

前記反応器を通して、軽質炭化水素ガス、過熱蒸気、不活性ガス、またはそれらの混合物を上方向に流す工程であって、前記反応器が流動反応器モードにあり、この条件が、前記堆積した炭素副生成物の少なくとも一部から全てまでを前記触媒の表面から分離するの

10

に適している、流す工程；および  
酸化剤を前記炭素副生成物と反応させることによって前記触媒を再生する工程を含む、方法。

**【請求項 2】**

前記工程が連続的に実行される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

再生する工程からの熱を、前記クラッキングする工程に利用する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

軽質炭化水素をクラッキングするために、触媒を再生する工程からの熱の少なくとも一部を使用する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 5】**

前記堆積した炭素副生成物の少なくとも一部から全てまでを前記触媒の表面から分離するのに適した条件が、約 0.05 ~ 約 5 メートル / 秒の空塔速度を含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 6】**

第 1 の反応器と並列に動作する第 2 の反応器を使用する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記第 2 の反応器が再生モードで動作する間、前記第 1 の反応器が生成モードで動作する、請求項 3 に記載の方法。

30

**【請求項 8】**

前記第 2 の反応器が生成モードで動作する間、前記第 1 の反応器が再生モードで動作する、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 9】**

第 2 の反応器および第 3 の反応器を使用する工程をさらに含み、各反応器が前記第 1 の反応器と並列に動作し、前記第 1 の反応器、前記第 2 の反応器、および前記第 3 の反応器のうちの少なくとも 1 つが再生モードで動作する間、残りの前記第 1 の反応器、前記第 2 の反応器、および前記第 3 の反応器のうちの少なくとも 1 つが生成モードで動作する、請求項 1 に記載の方法。

40

**【請求項 10】**

前記不活性ガスが窒素である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記反応器が、固定床反応器モードと流動反応器モードとを交互に繰り返す、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 12】**

未反応の軽質炭化水素ガス、過熱蒸気、不活性ガス、またはそれらの任意の混合物から水素を分離する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記クラッキングする工程中に水素を分離する工程；

50

前記流す工程中に分離された炭素副生成物を分離する工程；および

前記再生する工程で形成された任意の二酸化炭素の少なくとも一部から実質的に全てまでを分離または捕捉する工程

をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

未反応の軽質炭化水素ガス、過熱蒸気、不活性ガス、またはそれらの任意の混合物を前記反応器の入口に再循環させる工程をさらに含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 5】

未反応の軽質炭化水素ガスを前処理して、触媒を害する不純物の実質的な部分を除去する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 6】

生成された任意の二酸化炭素の実質的な量を捕捉する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

水素を生成するための方法であって、

( 1 ) 第 1 の反応器において、固定床モードでクラッキングする工程を実行し、流動床モードで流す工程を連続して実行する工程であって；

前記クラッキングする工程が、触媒の存在下で、少なくとも ( 1 ) 水素および ( 2 ) 前記触媒の表面に堆積した炭素副生成物を生成するのに適した条件下で、反応器内でメタンを含む軽質炭化水素流をクラッキングする工程を含み、前記メタンを含む軽質炭化水素流が下方向に流れ、前記反応器が固定床反応器モードにあり；

20

前記流す工程が、前記反応器を通して、メタンを含む軽質炭化水素ガス、過熱蒸気、不活性ガス、またはそれらの混合物を上方向に流す工程を含み、前記反応器が流動反応器モードにあり、流れの空塔速度が、前記堆積した炭素副生成物の少なくとも一部から全てまでを前記触媒の表面から分離するのに十分である、実行する工程；

および

( 2 ) 前記クラッキングする工程で使用するための熱を発生させるように、前記流す工程中に酸化剤を前記炭素副生成物と反応させることによって前記触媒を再生する工程

を含む、方法。

【請求項 1 8】

第 2 の反応器を前記第 1 の反応器と並列して動作させることをさらに含み、前記第 1 の反応器が前記流す工程を実行する間、前記第 2 の反応器が固定床モードでクラッキングする工程を実行する、請求項 1 4 に記載の方法。

30

【請求項 1 9】

反応器システムであって、

固定床構成の軽質炭化水素触媒を含む反応器槽を含み；

前記反応器槽が、下方向に流れる軽質炭化水素フィードを受け入れて、炭素副生成物を触媒表面に堆積させながら水素を生成するように構成され；

前記反応器槽が、上方向に流れる軽質炭化水素ガス、過熱蒸気または不活性ガスを受け入れて前記軽質炭化水素触媒を流動化し、その後酸化剤を受け入れることで、堆積した炭素副生成物を除去するように構成され；

40

前記反応器システムが、固定床反応器モードと流動床反応器モードとを順次交互に繰り返すように構成されている、

反応器システム。

【請求項 2 0】

並列に動作可能に接続された第 2 の反応器をさらに含む、請求項 1 6 に記載の反応器システム。

【請求項 2 1】

前記反応器槽がガス解放ゾーンを含む、請求項 1 6 に記載の反応器システム。

【請求項 2 2】

50

前記ガス解放ゾーンが、前記反応器槽が流動化されている間にガスと固体を分離するか、触媒を還元するか、または両方を行うように構成された槽直径を含む、請求項 18 に記載の反応器システム。

【請求項 23】

軽質炭化水素、天然ガス、または両方から水素を分離するように構成されたセパレータをさらに含む、請求項 16 に記載の反応器槽。

【請求項 24】

熱交換器をさらに含む、請求項 16 に記載の反応器システム。

【請求項 25】

並列に動作可能に接続された第 2 の反応器および第 3 の反応器をさらに含む、請求項 16 に記載の反応器システム。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、交互の固定反応器システムおよび流動反応器システムならびに方法を使用して、水素および/または他の生成物を生成するためのシステムならびに方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素は、将来のクリーンエネルギーのより重要な選択肢の 1 つである。残念ながら、水素を生成するための多くの既存の方法およびシステムは、費用対効果が低く、かつ/または二酸化炭素のような温室効果ガス排出をもたらす。費用対効果の高い方法で水素を生成する解決策が必要とされている。そのような解決策がエネルギー集約的でなく、かつ/または実質的な量の捕捉不可能な二酸化炭素を生成しなかったら、さらに有利であろう。 20

【発明の概要】

【0003】

有利には、本出願は、費用対効果の高い方法で有利に水素を生成し、エネルギー集約的でなく、かつ/または実質的な量の捕捉不可能な二酸化炭素を生成しない新しいシステムおよび方法に関する。

【0004】

一実施形態では、本出願は、水素および/または固体炭素を生成するための方法に関する。方法は、触媒の存在下で、少なくとも (1) 水素および (2) 触媒の表面に堆積した炭素副生成物を生成するのに適した条件下で、反応器内で軽質炭化水素流をクラッキングする工程を含む。軽質炭化水素流は通常、下方向に流れ、反応器は通常、クラッキング中の動作の第 1 段階では固定床反応器モードにある。連続的に反応すると、固体炭素副生成物の蓄積に起因して反応器床全体の圧力降下が増加し、触媒も経時的に不活性化される可能性がある。軽質炭化水素の転化率が 20% 超、または 30% 超、または 50% 超低下し、かつ/または反応器全体の圧力降下が 5 p s i 超、または 10 p s i 超、または 20 p s i、または 50 p s i 超で増加すると、動作の第 1 段階は相対的に完了されなければならない、動作の第 2 段階が開始し得る。動作の第 2 段階では、反応器が流動反応器モードにあり、条件が、堆積した炭素副生成物の少なくとも一部から全てまで ( a t l e a s t a p o r t i o n u p t o a l l ) を触媒の表面から分離するのに適している間、軽質炭化水素ガス、過熱蒸気、不活性ガス、またはそれらの混合物が、反応器を通過して上方向に流される。触媒表面から除去される固体炭素副生成物の量が実質的に減少または停止した時に、動作の第 2 段階が完了するものとし、動作の第 3 段階が開始されるものとする。動作の第 3 段階では、空気、酸素、または適切な酸化剤の混合物が反応器を通過して上方向に流れ、酸化剤を炭素副生成物と反応させることによって触媒を再生させる。 40

【0005】

別の実施形態では、本出願は、第 1 の反応器において、最初に固定床モードでクラッキングする工程を実施し、次いで、流動床モードで流す工程を連続して実施する工程を含む、水素を生成するための方法に関する。クラッキングする工程は、触媒の存在下で少なく 50

とも(1)水素および(2)炭素副生成物を生成するのに適した条件下で、反応器内でメタンを含む軽質炭化水素流をクラッキングする工程を含む。メタンを含む軽質炭化水素流は下方向に流れており、反応器は固定床反応器モードにある。炭素と触媒との分離工程は、一般に反応器を通して、メタンを含む軽質炭化水素ガス、過熱蒸気、不活性ガス、またはそれらの混合物を上方向に流す工程を含む。反応器は流動反応器モードにあり、流れの空塔速度は、堆積した炭素副生成物の少なくとも一部から実質的に全てまでまたは全てまで(at least a portion up to substantially all or all)を触媒の表面から分離させるのに十分である。触媒再生工程は、空気、酸素、蒸気、または任意の他の酸化剤などの酸化剤を流して、クラッキングする工程で使用するための熱が発生するように、酸化剤を炭素副生成物と反応させることによって触媒を再生する工程を含む。 10

【0006】

別の実施形態では、本出願は、固定床構成の軽質炭化水素触媒を含む反応器槽を含む反応器システムに関する。反応器槽は、下方向に流れる軽質炭化水素フィードを受け入れて、炭素副生成物を触媒表面に堆積させながら水素を生成するように構成される。反応器槽は、上方向に流れる軽質炭化水素ガス、過熱蒸気、または不活性ガスを受け入れて軽質炭化水素触媒を流動化し、その後酸化剤を受け入れることで、堆積した炭素副生成物を除去するように構成される。反応器システムは、固定床反応器モードと流動床反応器モードとを連続して交互に繰り返すように構成される。 20

【0007】

本開示の例示的な実施形態のこれらおよび他の目的、特徴および利点は、添付の特許請求の範囲と併せて、本開示の例示的な実施形態の以下の詳細な説明を読めば明らかになるであろう。

【0008】

本開示の様々な実施形態は、さらなる目的および利点と共に、添付の図面と併せて以下の説明を参照することによって最もよく理解され得る。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】2つの反応器が並列に接続された反応器システムおよび/または方法の代表的な実施形態を示す。 30

【0010】

【図2】セパレータおよび1つ以上の熱交換器を有する反応器システムおよび/または方法の代表的な実施形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の実施形態の説明は、数字を引用する非限定的な代表的な例を提供して、本発明の様々な態様の特徴および教示を具体的に説明する。説明された実施形態は、別個に、または実施形態の説明の他の実施形態と組み合わせて実現可能であると認識されるべきである。実施形態の説明を検討する当業者は、本発明の記載された異なる態様を学習および理解することができるはずである。実施形態の説明は、詳細に網羅されていないが実施形態の説明を読んだ当業者の知識の範囲内にある他の実現例が、本発明の応用と一致すると理解される程度まで、本発明の理解を容易にするはずである。 40

【0012】

本出願は、潜在的な他の生成物の中でも水素および/または固体炭素を生成するための方法およびシステムに関する。

【0013】

クラッキングする工程

方法は、一般に、触媒の存在下で、少なくとも(1)水素および(2)触媒の表面に堆積した炭素副生成物を生成するのに適した条件下で、反応器内で軽質炭化水素流をクラッキングする工程を含む。使用される軽質炭化水素は、特に限定されず、例えば、メタン、 50

エタンなどの  $C_1 \sim C_6$  もしくは  $C_1 \sim C_4$  もしくは  $C_1 \sim C_2$  アルカン、または天然ガスを純粋に、または可能性のある少量の他の成分、例えば二酸化炭素、 $H_2S$  などの硫黄化合物、水、窒素、およびそれらの混合物との任意の適切な混合物で含み得る。いくつかの実施形態では、軽質炭化水素流はまた、蒸気、過熱蒸気、窒素のような不活性ガス、またはそれらの任意の混合物を含み得る。すなわち、使用される軽質炭化水素または混合物は、得られた生成物が、少なくとも水素と、潜在的に触媒の表面に堆積する炭素副生成物とを含むような任意の適切な組成物を含み得る。特に有用な組成物は、メタンまたは天然ガスを含む軽質炭化水素流、例えば、約 80% 超、または約 90% 超、または約 95% 超、または約 99% 超のメタンを含む軽質炭化水素流を含み得る。

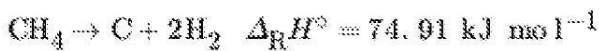
#### 【0014】

10

適切なクラッキング触媒および関連する適切な条件は、システムの構成、出発材料、所望の生成物および他の要因に応じて異なり得る。一般に、適切な軽質炭化水素クラッキング触媒および関連する適切な条件は、より重質の 1 つまたは複数の炭化水素をより軽質の炭化水素、炭素、またはそれらの混合物に変換する任意の触媒および条件を含む。適切な触媒および反応条件は、例えば、活性炭、鉄鉱石、またはニッケル系または鉄系触媒などの金属熱分解触媒、アルミナ、 $TiO_2$ 、または  $SiO_2$  などの支持体上に  $Ni$ 、 $La$ 、 $Fe$ 、 $Mo$ 、 $Co$ 、 $Pd$  などの金属を有する金属系触媒、非担持  $Fe$ 、鉄鉱石（廃棄物）、活性炭等を、以下の反応式に従って約 500 超、または約 600 超、または約 700 超、または約 1000 超の温度と共に含むことができる。

#### 【化 1】

20



#### 【0015】

典型的には、反応器は、クラッキングする工程中、固定床反応器モードにある。すなわち、軽質炭化水素流を加熱しながら反応器内の下方向に流し、上述の条件下で一連のトレイ上などの固定位置の一連の触媒上を通過させて、(1) 水素および(2) 触媒の表面に堆積した炭素副生成物を形成する。水素は、任意の便利な様式で分離され得る。一実施形態では、膜セパレータなどのセパレータを使用して、未反応の軽質炭化水素流から生成水素を分離することができる。未反応の軽質炭化水素流は、反応器の入口に再循環され得る。必要に応じて、再循環の前に未反応の軽質炭化水素流を処理して、触媒を害し得る不純物の実質的な部分を除去することができる。水素は、輸送、貯蔵または使用のために冷却し、かつ/またはさらに精製することができる。以下でさらに説明するように、触媒を再生する工程からの熱をクラッキングする工程で使用することができる。

30

#### 流す工程および再生工程

固定反応器モードでクラッキングした後、反応器モードを流動反応器モードに切り替える。このような交代は、流動再生工程の後に反応器モードが固定反応器モードに戻されるように、連続して行われてもよい。流動反応器モードでは、堆積した炭素副生成物の少なくとも一部から全てまでを触媒の表面から分離するのに適した条件下で、軽質炭化水素ガス、蒸気、過熱蒸気、不活性ガス、またはそれらの混合物が反応器を通過して上方向に流される。続いて、酸化剤を炭素副生成物と反応させることによって触媒を再生する。一般に、固体炭素は、反応して  $CO_2$  を形成する前に実質的な部分が取り出されることが望ましい場合がある。

40

#### 【0016】

堆積した炭素副生成物を分離し、酸化剤を反応させるための条件は、特定の反応器、反応物、所望の生成物などに応じて変化し得る。いくつかの実施形態では、堆積した炭素副生成物の少なくとも一部から全てまでを触媒の表面から分離するのに適した条件は、炭素堆積物を破壊または剪断して触媒表面から分離させるのに適した乱流強度を使用することを含む。そのような乱流は、任意の好都合な方法、例えば毎秒約 0.05メートル、約 0.1メートル、または約 0.5メートル、または約 1メートルから最大約 5メートルもし

50

くは最大約4メートルの上昇流の空塔速度を使用して生成され得る。必要に応じて、分離された炭素副生成物は、任意の好都合な方法で分離され得る。

【0017】

触媒を再生するために用いられる酸化剤は、効率的な触媒再生が達成される限り、特に決定的ではない。いくつかの実施形態では、空気または純粋な酸素は、軽質炭化水素ガス、蒸気、過熱蒸気、不活性ガス、またはそれらの混合物の上方向に流れる流れと共に導入されてもよく、あるいはその後追加されてもよい。再生反応は、典型的には発熱性であり、生成された熱の少なくとも一部は、必要に応じてクラッキングする工程に使用されてもよい。再生反応で生成された二酸化炭素の少なくとも一部から全てまたはほぼ全ては、例えば、二酸化炭素捕捉隔離ユニットを介して分離または捕捉され得る。

10

【0018】

いくつかの実施形態では、流動反応器モードの間にガス解放ゾーンを使用することができる。存在する場合、そのようなガス解放ゾーンは、例えば、反応器が流動化されている間にガスと固体を分離するか、触媒を還元するか、または両方を行うように構成された槽直径を含んでもよい。

【0019】

いくつかの実施形態では、解放ゾーンは、触媒粒子から炭素生成物を分離させるように構成されてもよい。適切なガス速度では、触媒粒子は流動床ゾーンに戻ることができるが、より軽質の炭素生成物はガス流によって運び去られる。次いで、固体炭素生成物は、必要に応じて、ガス-固体分離プロセスにおいてガスから分離することができる。

20

【0020】

いくつかの実施形態では、1つまたは複数の熱交換器を使用することができる。1つまたは複数の熱交換器のタイプおよび位置は、特定のプロセス条件および機器に応じて変化し得る。いくつかの実施形態では、1つまたは複数の熱交換器を低温軽質炭化水素フィードと高温クラッキング生成物との間に配置して熱を回収し、それによって正味のエネルギー要件を低減することができる。追加的または代替的に、低温軽質炭化水素フィードと高温触媒再生生成物との間に1つまたは複数の熱交換器が存在して熱を回収し、それによって正味エネルギー要件を低減することができる。

【0021】

複数の反応器

いくつかの実施形態では、上述の方法を実行する、並行して動作する2つまたは3つ以上の反応器を有することが望ましい場合がある。この方式では、第1の反応器が生成モードで動作し、第2の反応器が再生モードで動作するか、またはその逆も可能である。2つ以上の並列反応器を反対するモードで動作させることにより、熱を共有することができ、それによってプロセスをより効率的にすることができる。例えば、再生モードで動作する反応器によって発生した熱を、熱を必要とする生成モードまたはクラッキングモードで動作する反応器に伝達することができる。熱交換器または他の機構を使用して、必要に応じて反応器間で熱を伝達することができる。

30

【0022】

具体的な実施形態

図1は、上述の方法の実施形態を使用する2つの並列反応器を示す。すなわち、天然ガスは、反応器の頂部に投入されて下方向に流れ、固定触媒床モードにわたってクラッキングされる。流動モードにおける上昇流は、触媒表面から炭素堆積物を除去し、空気または酸素パージは、熱を生成しながら触媒を再生する。2つの反応器のモードは、一方が生成またはクラッキング固定モードにある間、他方が流動モードまたは再生モードにあるように、交互に切り替わる。図2は、使用され得る追加の潜在的な実施形態、例えば天然ガスの前処理および/もしくは加熱、膜セパレータ、天然ガス再循環、熱回収、水素精製、二酸化炭素捕捉、ならびに/または固体炭素分離を示す。

40

【0023】

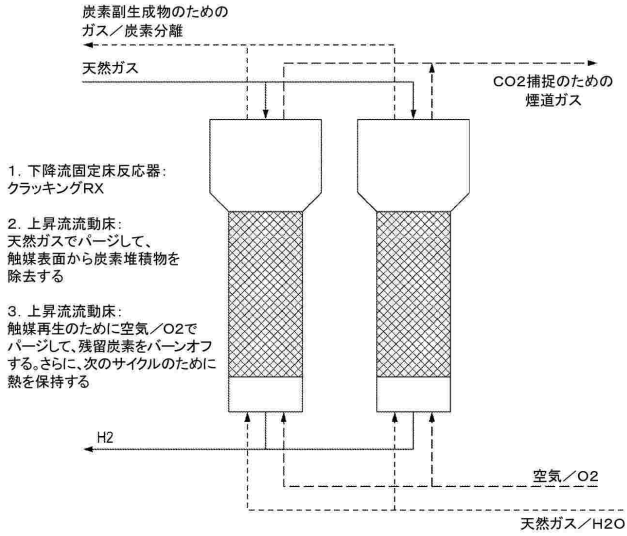
先行する明細書では、添付の図面を参照して様々な実施形態を説明した。しかしながら

50

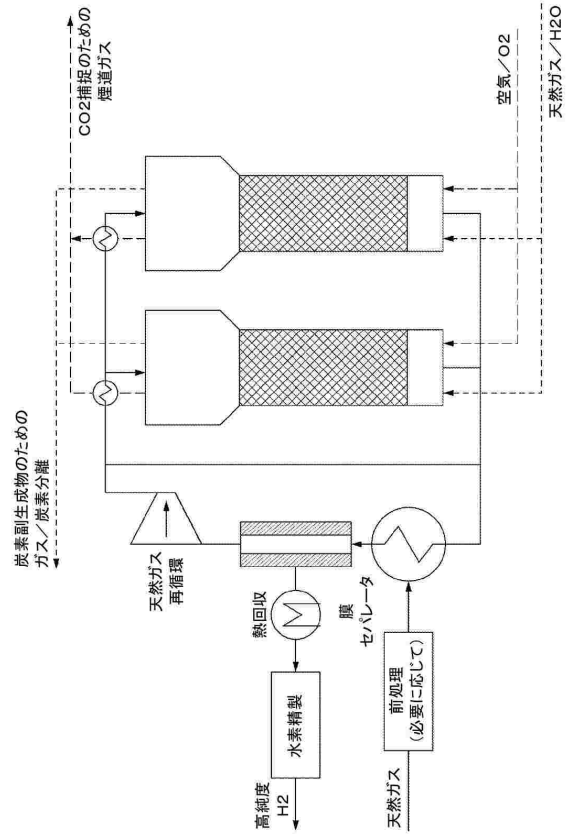
、添付の特許請求の範囲に記載される本発明のより広い範囲から逸脱することなく、様々な修正および変更を行うことができ、追加の実施形態が実現され得ることは明らかである。したがって、本明細書および図面は、限定的な意味ではなく例示的な意味と見なされるべきである。

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 23/14278

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC - INV. C10G 67/04, C10G 73/38, C10G 69/06 (2023.01)  
 ADD. C10G 69/00 (2023.01)  
 CPC - INV. C10G 67/0445, C10G 73/38, C10G 69/06  
 ADD. C10G 69/00  
 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)  
 See Search History document  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 See Search History document  
 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 See Search History document

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012/0219490 A1 (Noda et al.) 30 August 2012 (30.08.2012) para [0001], para [0035], para [0043], para [0045], para [0047], para [0061], para [0085]-[0096], para [0098], para [0103], para [0112], para [0125], para [0132], para [0137], para [0164], Fig. 1	1-2, 3a, 4a, 5a, 3b, 4b, 5b, 6-22
Y	US 2016/0075955 A1 (Axens) 17 March 2016 (17.03.2016) para [0038], para [0049].	1-2, 3a, 4a, 5a, 3b, 4b, 5b, 6-22
Y	US 6,506,510 B1 (Sioui et al.) 14 January 2003 (14.01.2003) col 4, ln 14-87, col 5, ln 1-5, col 6, ln 21-40, col 9, ln 31-48, col 13, ln 55-57, col 14, ln 32-38,	3a, 4a, 11-12, 14-15
L		10, 13
Y	US 2011/0005272 A1 (Wijmans et al.) 13 January 2011 (13.01.2011) para [0003], para [0009], para [0013].	10, 13
Y	US 4,979,448 A (Sheely et al.) 25 December 1990 (25.12.1990) col 1, ln 6-28, col 2, ln 32-56, col 5, ln 4-11, col 7, ln 23-26,	18-21
L	US 2013/0292300 A1 (Massachusetts Institute of Technology) 7 November 2013 (07.11.2013) para [0070].	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  
 "D" document cited by the applicant in the international application  
 "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  
13 June 2023

Date of mailing of the international search report  
**JUN 23 2023**

Name and mailing address of the ISA/US  
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450  
Facsimile No. 571-273-8300

Authorized officer  
Karl Rodriguez  
Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

10

20

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 23/14278

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely: 10
  
- 2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a). 20

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
-----see supplemental box-----

- 1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. 30
- 2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 40

- Remark on Protest
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 23/14278

Bx. III (Lack of Unity)

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I: Claims 1-2, 3a, 4a, 5a, 3b, 4b, 5b, and 6-15 is directed toward a process for producing hydrogen and solid carbon comprising: (1) sequentially conducting a cracking step in a fixed bed mode and conducting a flowing step in a fluidized bed mode in a first reactor; wherein the cracking step comprises cracking a light hydrocarbon stream comprising methane in a reactor in the presence of a catalyst under conditions suitable to produce at least (1) hydrogen and (2) a carbon byproduct deposited on a surface of the catalyst, wherein the light hydrocarbon stream comprising methane is flowing downward and wherein the reactor is in a fixed bed reactor mode; wherein the flowing step comprises flowing a light hydrocarbon gas comprising methane, a superheated steam, an inert gas, or a mixture thereof upward through the reactor wherein the reactor is in a fluidized reactor mode and wherein the superficial velocity of the flowing is sufficient to detach at least a portion up to all of the deposited carbon byproduct from the surface of the catalyst; and (2) regenerating the catalyst during the flowing step by reacting an oxidant with the carbon byproduct such that heat is generated for use in the cracking step.

10

Group II: Claims 16-22 is directed toward a reactor system comprising: a reactor vessel comprising light hydrocarbon catalyst in a fixed bed configuration; wherein said reactor vessel is configured to receive light hydrocarbon feed flowing downward to produce hydrogen while allowing carbon byproduct to be deposited on catalyst surface; wherein said reactor vessel is configured to receive a light hydrocarbon gas, a superheated steam, or an inert gas flowing upward to fluidize the light hydrocarbon catalyst and thereafter receive an oxidizing agent to remove deposited carbon byproduct; wherein the reactor system is configured to sequentially alternate between a fixed bed reactor mode and a fluidized bed reactor mode.

The inventions listed as Groups I-II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

20

Special Technical Features:

The invention of Group I includes the special technical feature of a process for producing hydrogen and solid carbon comprising: (1) sequentially conducting a cracking step and conducting a flowing step; wherein the reactor is in a fixed bed reactor mode during the cracking step; wherein the light hydrocarbon gas comprises methane; wherein the reactor is in a fluidized reactor mode during the flowing step; and wherein the superficial velocity of the flowing is sufficient to detach at least a portion up to all of the deposited carbon byproduct from the surface of the catalyst; and (2) regenerating the catalyst during the flowing step by reacting an oxidant with the carbon byproduct such that heat is generated for use in the cracking step, not required by Group II.

The invention of Group II includes the special technical feature of a reactor system comprising: a reactor vessel, not required by Group I.

Shared Technical Features:

The inventions of Groups I-II share the technical features of producing hydrogen and solid carbon comprising: cracking a light hydrocarbon stream in a reactor in the presence of a catalyst to produce at least (1) hydrogen and (2) a carbon byproduct deposited on a surface of the catalyst, wherein the light hydrocarbon stream is flowing downward; flowing a light hydrocarbon gas, a superheated steam, an inert gas, or a mixture thereof upward through the reactor wherein the conditions are suitable to detach at least a portion up to all of the deposited carbon byproduct from the surface of the catalyst; wherein the reactor is configured to sequentially alternate between a fixed bed reactor mode and a fluidized bed reactor mode.

30

-----Continued on Supplemental Box-----

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 23/14278

Bx. III (Lack of Unity)

However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is being obvious over US 2012/0219490 A1 to Noda et al. (hereinafter "Noda") in view of US 2016/0075955 A1 to Axens (hereinafter "Axens").

Noda teaches a process for producing hydrogen and solid carbon (para [0001], The present invention relates to a method for simultaneously producing carbon nanotubes and hydrogen; CNTs are solid; A method is a process) comprising: cracking a light hydrocarbon stream in a reactor in the presence of a catalyst to produce at least (1) hydrogen and (2) a carbon byproduct deposited on a surface of the catalyst (para [0035], the present invention provides a method for simultaneously producing carbon nanotubes and hydrogen, in which using a carbon source containing carbon atoms and hydrogen atoms and being decomposed when heated, and a catalyst for producing carbon nanotubes and H<sub>2</sub> from the carbon source, the above carbon nanotubes are synthesized on a support in a heated state, placed in a reactor, and simultaneously, the above H<sub>2</sub> is synthesized from the above carbon source, the method comprising a synthesis step of flowing a source gas containing the above carbon source over the above support, on which the above catalyst is supported, to synthesize the above carbon nanotubes on the above support and simultaneously synthesize the above H<sub>2</sub> in a gas flow; and para [0137], After the synthesis of the carbon nanotubes and the hydrogen, the carbon nanotubes deposited or remaining on the surface or in the vicinity of the support, the catalyst, the catalyst carrier, and the like are separated by blowing a separation gas; and para [0103], the carbon source is an aromatic or methane; and para [0125], the carbon source is preferably a hydrocarbon composed only of a carbon atom and a hydrogen atom; Methane is a light hydrocarbon; Cracking refers to any process of breaking up organic compounds into smaller molecules; see US 2013/0292300 A1 to Massachusetts Institute of Technology, para [0070], The term "cracking" is art-recognized and refers to any process of breaking up organic compounds into smaller molecules; The carbon nanotubes are the carbon byproduct; It is reasonably understood that the conditions are suitable to produce products (1) and (2)), flowing a light hydrocarbon gas, a superheated steam, an inert gas, or a mixture thereof upward through the reactor (para [0043], It is preferred that the method for simultaneously producing carbon nanotubes and hydrogen according to the present invention comprises a separation step of flowing a separation gas over the above support, on which the above carbon nanotubes are synthesized, to separate the above carbon nanotubes from the above support into the above separation gas; and para [0137], the carbon nanotubes deposited or remaining on the surface or in the vicinity of the support, the catalyst, the catalyst carrier, and the like are separated by blowing a separation gas, such as an inert gas; and Fig. 1, which shows that the carbon nanotubes and the inert separation gas must flow upward through the reactor to exit) wherein the conditions are suitable to detach at least a portion up to all of the deposited carbon byproduct from the surface of the catalyst (para [0043], It is preferred that the method for simultaneously producing carbon nanotubes and hydrogen according to the present invention comprises a separation step of flowing a separation gas over the above support, on which the above carbon nanotubes are synthesized, to separate the above carbon nanotubes from the above support into the above separation gas; It is reasonably understood that the conditions are suitable to detach at least a portion of the deposited carbon nanotubes); wherein any of the steps can occur in a fixed bed or fluidized bed reactor mode (para [0095], the support of the catalyst and the synthesis of carbon nanotubes are performed on the surface of the particles in a fixed bed state or a fluidized bed state; and para [0164], when the synthesis of carbon nanotubes is performed in a fluidized bed state, rather than a fixed bed state, the carbon nanotubes peel off due to friction when the particles collide with each other, and therefore, the carbon nanotubes can be steadily separated during the synthesis, which is more preferred. In addition, the carbon nanotubes may be separated regularly or irregularly by passing the separation gas at high speed after the synthesis to intensify a fluidized state), but does not teach the process wherein the reactor is configured to sequentially alternate between a fixed bed reactor mode and a fluidized bed reactor mode; and wherein the light hydrocarbon stream is flowing downward. It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to configure the reactor to sequentially alternate between a fixed bed reactor mode and a fluidized bed reactor mode because the cracking step can be performed in a fixed bed reactor mode (para [0095], the synthesis of carbon nanotubes are performed on the surface of the particles in a fixed bed state), and the flowing/regenerating step can be conducted in a fluidized bed reactor mode to increase the rate at which the carbon byproduct is detached from the catalyst because the catalyst particles having more opportunities to contact each other (para [0164], the carbon nanotubes may be separated regularly or irregularly by passing the separation gas at high speed after the synthesis to intensify a fluidized state). Therefore, it would have been obvious to one of ordinary skill in the art to configure the reactor to alternate between fixed bed reactor mode and fluidized reactor mode in order to sequentially perform the production and regeneration steps within the same reactor. Axens teaches a reactor configured for upward and/downward flow (para [0038], The reactor that is used for carrying out the first hydrogenation stage a) can be of the fixed-bed type in an upward or downward flow, in a mixed liquid/gas phase, or in vapor phase; and para [0049], the hydrogenation reactor can be operated with a feedstock in upward flow ("upflow" mode according to English terminology) or in downward flow ("downflow" mode according to English terminology). Preferably, the first stage for hydrogenation of the liquid hydrocarbon feedstock is conducted in downward flow while the stream of gas containing hydrogen is sent either in co-current or in counter-current of said liquid hydrocarbon feedstock). It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to provide the light hydrocarbon stream flowing downward for the cracking step using the reactor design taught by Axens in order to collect the evolved hydrogen and carbon byproducts at separate ends of the reactor.

As the common features were known in the art at the time of the invention, they cannot be considered special technical features that would otherwise unify the groups.

Therefore, Groups I-II lack unity under PCT Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

Note:

Claims number 3 to 5 are repeated. For the purposes of this international search, the first claims 3-5 will be referred to as 3a, 4a, and 5a; and the following claims 3-5 will be referred to as 3b, 4b, and 5b.

10

20

30

40

## フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,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,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,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

ジャー キャニオン ロード 6001

(72)発明者 クパーマン、アレクサンダー

アメリカ合衆国 94583 - 0806 カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン  
ロード 6001

(72)発明者 オウヤン、シャオイン

アメリカ合衆国 94583 - 0806 カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン  
ロード 6001

Fターム(参考) 4G140 DA03 DB01