(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2017-509732
(P2017-509732A)
(43)公表日　平成29年4月6日(2017.4.6)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C10G 9/16	**(2006.01)**	C10G	9/16		4G169
B01J 23/10	**(2006.01)**	B01J	23/10	M	4H129

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 19 頁）

(21)出願番号　特願2016-544866(P2016-544866)
(86)(22)出願日　平成26年11月19日(2014.11.19)
(85)翻訳文提出日　平成28年8月29日(2016.8.29)
(86)国際出願番号　PCT/US2014/066254
(87)国際公開番号　W02015/105589
(87)国際公開日　平成27年7月16日(2015.7.16)
(31)優先権主張番号　201410014102.9
(32)優先日　平成26年1月13日(2014.1.13)
(33)優先権主張国　中国(CN)

(71)出願人　390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州　１２３４５、スケネクタデイ、リバーロード、１番
(74)代理人　100137545
弁理士　荒川　聡志
(74)代理人　100105588
弁理士　小倉　博
(74)代理人　100129779
弁理士　黒川　俊久
(74)代理人　100113974
弁理士　田中　拓人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭化水素を分解する方法及び装置

(57)【要約】
炭化水素を分解する方法が、炭化水素を用意するステップと、炭化水素を、炭化水素にアクセス可能な内表面を有する装置に供給するステップとを含み、内表面は、ペロブスカイト材料及び調整材料を備え、装置内のコークス収率は、ペロブスカイト材料のない装置内のコークス収率よりも低く、装置内の一酸化炭素収率は、調整材料のない装置内の一酸化炭素収率よりも低い。関連する装置もまた記載される。
【選択図】図１

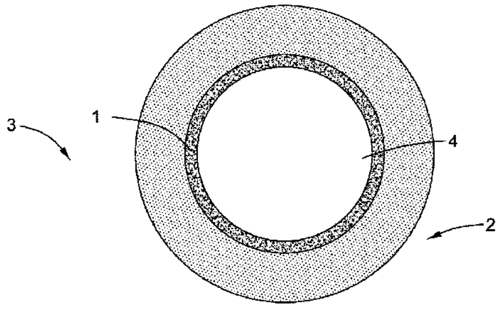

FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項１】

炭化水素を分解する方法であって、
炭化水素を用意するステップと、
炭化水素を、炭化水素にアクセス可能な内表面を有する装置に供給するステップとを含んでおり、内表面が、ペロブスカイト材料及び調整材料を備え、
装置内のコークス収率がペロブスカイト材料のない装置内のコークス収率よりも低く、
装置内の一酸化炭素収率が調整材料のない装置内の一酸化炭素収率よりも低い、方法。

【請求項２】

調整材料が、酸化ジルコニウム、ドープ酸化ジルコニウム又はそれらの前駆体もしくは組合せを含む、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

ペロブスカイト材料は式$A_aB_bO_{3-}\delta$でのものである、請求項１に記載の方法。
式中、
０．９＜ａ≦１．２、
０．９＜ｂ≦１．２、
－０．５＜d＜０．５であり、
Ａは第１の元素及び適宜第２の元素を含んでいて、第１の元素が、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）及びそれらの組合せから選択され、第２の元素が、イットリウム（Ｙ）、ビスマス（Ｂｉ）、ランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジム（Ｐｒ）、ネオジム（Ｎｄ）、プロメチウム（Ｐｍ）、サマリウム（Ｓｍ）、ユウロピウム（Ｅｕ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、ルテチウム（Ｌｕ）及びそれらの組合せから選択され、
Ｂは銀（Ａｇ）、金（Ａｕ）、カドミウム（Ｃｄ）、セリウム（Ｃｅ）、コバルト（Ｃｏ）、クロム（Ｃｒ）、銅（Ｃｕ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、エルビウム（Ｅｒ）、ユウロピウム（Ｅｕ）、鉄（Ｆｅ）、ガリウム（Ｇａ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ホルミウム（Ｈｏ）、インジウム（Ｉｎ）、イリジウム（Ｉｒ）、ランタン（Ｌａ）、ルテチウム（Ｌｕ）、マンガン（Ｍｎ）、モリブデン（Ｍｏ）、ニオブ（Ｎｂ）、ネオジム（Ｎｄ）、ニッケル（Ｎｉ）、オスミウム（Ｏｓ）、パラジウム（Ｐｄ）、プロメチウム（Ｐｍ）、プラセオジム（Ｐｒ）、白金（Ｐｔ）、レニウム（Ｒｅ）、ロジウム（Ｒｈ）、ルテニウム（Ｒｕ）、アンチモン（Ｓｂ）、スカンジウム（Ｓｃ）、サマリウム（Ｓｍ）、スズ（Ｓｎ）、タンタル（Ｔａ）、テルビウム（Ｔｂ）、テクネチウム（Ｔｃ）、チタン（Ｔｉ）、ツリウム（Ｔｍ）、バナジウム（Ｖ）、タングステン（Ｗ）、イットリウム（Ｙ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、亜鉛（Ｚｎ）、ジルコニウム（Ｚｒ）及びそれらの組合せから選択される。

【請求項４】

ペロブスカイト材料が、$SrCeO_3$、$SrZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$、$BaMnO_3$、$BaCeO_3$、$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$、$BaZr_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.2}O_3$、$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_3$、$BaZrO_3$、$BaZr_{0.7}Ce_{0.3}O_3$、$BaCe_{0.5}Zr_{0.5}O_3$、$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$、$BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_3$、$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$、$La_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Ce_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.05}$、$Ce_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.45}$、$Y_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Y_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$、$Bi_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Bi_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$、$Pr_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Pr_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$又はそれらの組合せを含む、請求項１に記載の方法。

【請求項５】

ペロブスカイト材料の重量が調整材料の重量以下である、請求項１に記載の方法。

【請求項６】

ペロブスカイト材料と調整材料との重量比が約７：３～約７：９３の範囲内にある、請求項１に記載の方法。

【請求項７】

内表面がペロブスカイト材料と調整材料の反応生成物を備える、請求項１に記載の方法。

【請求項８】

内表面が酸化イットリウムを備える、請求項１に記載の方法。

【請求項９】

炭化水素を分解する装置であって、炭化水素にアクセス可能な内表面を有し、内表面がペロブスカイト材料及び調整材料を備えており、

装置内のコークス収率が、ペロブスカイト材料のない装置内のコークス収率よりも低く、

装置内の一酸化炭素収率が、調整材料のない装置内の一酸化炭素収率よりも低い、装置。

【請求項１０】

調整材料が、酸化ジルコニウム、ドープ酸化ジルコニウム又はそれらの前駆体もしくは組合せを含む、請求項９に記載の装置。

【請求項１１】

ペロブスカイト材料が式$A_aB_bO_{3-\delta}$のものである、請求項９に記載の装置。

式中、

$0.9 < a \leqq 1.2$、

$0.9 < b \leqq 1.2$、

$-0.5 < \delta < 0.5$であり、

Ａは、第１の元素及び適宜第２の元素を含んでいて、第１の元素が、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）及びそれらの組合せから選択され、第２の元素が、イットリウム（Ｙ）、ビスマス（Ｂｉ）、ランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジム（Ｐｒ）、ネオジム（Ｎｄ）、プロメチウム（Ｐｍ）、サマリウム（Ｓｍ）、ユウロピウム（Ｅｕ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、ルテチウム（Ｌｕ）及びそれらの組合せから選択され、

Ｂは、銀（Ａｇ）、金（Ａｕ）、カドミウム（Ｃｄ）、セリウム（Ｃｅ）、コバルト（Ｃｏ）、クロム（Ｃｒ）、銅（Ｃｕ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、エルビウム（Ｅｒ）、ユウロピウム（Ｅｕ）、鉄（Ｆｅ）、ガリウム（Ｇａ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ホルミウム（Ｈｏ）、インジウム（Ｉｎ）、イリジウム（Ｉｒ）、ランタン（Ｌａ）、ルテチウム（Ｌｕ）、マンガン（Ｍｎ）、モリブデン（Ｍｏ）、ニオブ（Ｎｂ）、ネオジム（Ｎｄ）、ニッケル（Ｎｉ）、オスミウム（Ｏｓ）、パラジウム（Ｐｄ）、プロメチウム（Ｐｍ）、プラセオジム（Ｐｒ）、白金（Ｐｔ）、レニウム（Ｒｅ）、ロジウム（Ｒｈ）、ルテニウム（Ｒｕ）、アンチモン（Ｓｂ）、スカンジウム（Ｓｃ）、サマリウム（Ｓｍ）、スズ（Ｓｎ）、タンタル（Ｔａ）、テルビウム（Ｔｂ）、テクネチウム（Ｔｃ）、チタン（Ｔｉ）、ツリウム（Ｔｍ）、バナジウム（Ｖ）、タングステン（Ｗ）、イットリウム（Ｙ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、亜鉛（Ｚｎ）、ジルコニウム（Ｚｒ）及びそれらの組合せから選択される。

【請求項１２】

ペロブスカイト材料が、$SrCeO_3$、$SrZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$、$BaMnO_3$、$BaCeO_3$、$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$、$BaZr_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.2}O_3$、$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_3$、$BaZrO_3$、$BaZr_{0.7}Ce_{0.3}O_3$、$BaCe_{0.5}Zr_{0.5}O_3$、$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$、$BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_3$、$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$、$La_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Ce_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.05}$、$Ce_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.45}$、$Y_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Y_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$、$Bi_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Bi_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$、$Pr_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Pr_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$又

はそれらの組合せを含む、請求項９に記載の装置。
【請求項１３】
ペロブスカイト材料が$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$を含む、請求項９に記載の装置。
【請求項１４】
内表面がペロブスカイト材料と調整材料の反応生成物を備える、請求項９に記載の装置。
【請求項１５】
内表面が酸化イットリウムを備える、請求項９に記載の装置。
【請求項１６】
ペロブスカイト材料と調整材料との重量比が約７：３～約７：９３である、請求項９に記載の装置。
【請求項１７】
ペロブスカイト材料の重量が調整材料の重量以下である、請求項９に記載の装置。
【請求項１８】
内表面を備える管を備える、請求項９に記載の装置。
【請求項１９】
内表面がペロブスカイト材料及び調整材料の皮膜を備える、請求項９に記載の装置。
【請求項２０】
炭化水素が、エタン、プロパン、ブタン、ナフサ、原油の常圧及び減圧蒸留の塔底油又はそれらの組合せを含む、請求項９に記載の装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、一般に、炭化水素の分解（クラッキング）方法及び装置に関する。具体的には、本発明は、コークスの蓄積が望ましくない、炭化水素を分解する方法及び装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
炭化水素分解プロセス中に、炭素材の堆積物（例えばコークス）の蓄積が、通常、装置部品の内表面、例えば、炉装置のラジアントチューブ内表面上に生じる。ラジアントチューブ内表面は、コークスの層で徐々に被覆され、これによりラジアントチューブ金属温度（ＴＭＴ）が上がり、ラジアントコイル中の圧力降下が増す。また、コークス蓄積は、ストレス破断、熱疲労及び延性などの機械的特性を炭化により悪化させることによって、ラジアントチューブのような装置部品の物理的特徴に悪影響を与える。
【０００３】
装置部品のデコーキング（脱コークス）のために、炭化水素分解が周期的に止められなければならない。典型的に、デコーキングは、蒸気／空気によるコークスの燃焼によって実施される。そのようなデコーキング操作は、操作モード、炭化水素のタイプ及び炭化水素スループットに応じて、おおよそ１０～８０日おきに必要とされ、そのようなデコーキング操作のために炭化水素フィーディングが止められなければならないため、生産ロスが生じる。
【０００４】
炉用管内表面などの装置部品上でのコークス蓄積の不利点を克服するための種々の方法が考えられてきた。これらの方法として、炉に用いられる金属基板のクロム含有量を増大させた合金への冶金学アップグレード、硫黄、ジメチルスルフィド（ＤＭＳ）、ジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）、又は硫化水素などの添加剤の、フィードストックへの添加及びフィードストックの蒸気希釈の増大が挙げられる。
【０００５】
上述のある方法がある産業では一般的に用いられているが、炭化水素を分解する新たな方法及び装置を提供することが望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】米国特許出願公開第２０１３／２６７７５０号明細書

【発明の概要】

【０００７】

一態様では、本発明の実施形態は、炭化水素を分解する方法であって、炭化水素を用意するステップと、炭化水素を、炭化水素にアクセス可能な内表面を有する装置に供給するステップとを含み、内表面は、ペロブスカイト材料及び調整材料を備え、装置内のコークス収率は、ペロブスカイト材料のない装置内のコークス収率よりも低く、装置内の一酸化炭素収率は、調整材料のない装置内の一酸化炭素収率よりも低い、方法に関する。

【０００８】

別の態様では、本発明の実施形態は、炭化水素にアクセス可能な内表面を有する、炭化水素を分解する装置であって、内表面は、ペロブスカイト材料及び調整材料を備え、装置内のコークス収率は、ペロブスカイト材料のない装置内のコークス収率よりも低く、装置内の一酸化炭素収率は、調整材料のない装置内の一酸化炭素収率よりも低い、装置に関する。

【０００９】

本発明の上記の他の特徴、態様及び利点については、図面と併せて以下の詳細な説明を参照することによって理解を深めることができるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】本発明のある実施形態に係る装置の管の概略断面図を示す。

【図２】実施例５の実験手順のタイムライン及び主なパラメータを示す。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

特に定義されない限り、本明細書中で用いられる技術用語及び科学用語は、本開示が属する技術における当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。本明細書中での「含む、備える、挙げられる」、「含む、備える（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」、又は「有する」及びそれらの変形の使用は、後に記載される品目及びその均等物、並びに付加的な品目を包含することが意味される。

【００１２】

本明細書及び特許請求の範囲で用いる近似表現は、数量を修飾し、その数量が関係する基本的な機能に変化をもたらさない許容範囲内で変動し得る数量を表現する際に適用され得る。したがって、「約」のような用語で修飾された値は、その厳密な数値に限定されない。場合によっては、近似の表現は、その値を測定する機器の精度に対応する。本明細書及び特許請求の範囲に記載された範囲の上下限は、互いに結合及び／又は入れ替えることができ、そうした範囲が特定されていても、文言上又は文脈から別途明らかでない限り、その範囲内に属するあらゆる中間範囲が包含される。

【００１３】

明細書及び特許請求の範囲において、単数形で記載したものであっても、前後関係から明らかでない限り、複数の場合も含めて意味する。さらに、本明細書中で用いられる接尾辞「（ｓ）」は、通常、それが修飾する用語の単数及び複数の双方を含むことによって、その用語の１つ又は複数を含むことが意図される。

【００１４】

本明細書で用いる「又は」という用語は、それ以外のものを除外するものではなく、言及した部品が１以上存在することを意味し、文脈から別途明らかでない限り、言及した部品の組合せが存在する事例をも包含する。

【００１５】

本明細書中で用いられる「してよい、し得る（ｍａｙ）」及び「であってよい、であり

得る（ｍａｙ　ｂｅ）」という用語は、一組の状況内の発生の可能性、指定された性質、特性、もしくは機能の所有を示し、かつ／又は、条件付きの（ｑｕａｌｉｆｉｅｄ）動詞と関連する能力、性能、もしくは可能性の１つもしくは複数を表すことによって、別の動詞を条件付ける。したがって、「してよい、し得る」及び「であってよい、であり得る」の使用は、修飾された用語が、示された性能、機能、又は使用について、明らかに適切である、可能である、又は適していることを示す一方で、ある状況では、修飾された用語は、時折、適切でない、可能でない、又は適していない場合があることを考慮に入れている。例えば、ある状況では、事象又は性能が予想され得る一方で、状況が違えば、事象又は性能が発生し得ない。この相違は、「してよい、し得る」及び「であってよい、であり得る」という用語によって捕捉される。

【００１６】

明細書の全体を通じて、「ある実施形態」その他への言及は、本発明に関連して記載される特定の要素（例えば、特徴、構造及び／又は特性）が、本明細書中に記載される１以上の実施形態に含まれ、そして他の実施形態に存在してもしなくてもよいことを意味する。また、記載される本発明の特徴は、種々の実施形態では好適な方法で組み合わされてよいことが理解されるべきである。

【００１７】

本発明の実施形態は、コークス及び一酸化炭素収率を引き下げる、炭化水素を分解する方法及び装置に関する。

【００１８】

本明細書中で用いられる「装置」という用語は、炭化水素の分解に用いられ得る装置を指す。ある実施形態では、装置は、炉用管、管継手、反応ベッセル及びラジアントチューブの１以上を備える。装置は、管の配列が走る火室を備える熱分解炉であってよい。管の配列及び対応する継手は、長さが数百メートルであってよい。管の配列は、直管を備えても蛇行する管を備えてもよい。

【００１９】

ある実施形態では、炭化水素にアクセス可能な装置の内表面は、ペロブスカイト材料及び調整材料の皮膜を備える。ある実施形態では、図１に示されるように、内表面１は、装置３の管２内にあり、炭化水素（不図示）は、内部空間４を通過する。

【００２０】

本明細書中で用いられる「炭化水素分解」、「炭化水素を分解」という用語、又はそれらの変形は、炭化水素が装置内で分解されて、分子がより小さな材料が得られるプロセスを指すが、これに限定されない。炭化水素として、エタン、ヘプタン、液体石油ガス、ナフサ、ガス油、原油の常圧及び減圧蒸留の塔底油又はそれらの組合せが挙げられ得る。

【００２１】

本明細書中で用いられる「コークス」という用語又はその変形は、石炭、石油、木材、炭化水素及び炭素を含有する他の材料に由来する炭素質の固体もしくは液体、又は炭素質の固体もしくは液体を形成する微粒子もしくは巨大分子を指すが、これに限定されない。

【００２２】

本明細書中で用いられる「ペロブスカイト材料」という用語又はその変形は、ABO_3ペロブスカイト構造を有し、かつ式$A_aB_bO_{3-\delta}$（式中、０．９＜ａ≦１．２、０．９＜ｂ≦１．２、－０．５＜δ＜０．５であり、Ａは、第１の元素及び適宜第２の元素を含み、第１の元素は、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）及びそれらの組合せから選択され、第２の元素は、イットリウム（Ｙ）、ビスマス（Ｂｉ）、ランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジム（Ｐｒ）、ネオジム（Ｎｄ）、プロメチウム（Ｐｍ）、サマリウム（Ｓｍ）、ユウロピウム（Ｅｕ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、ルテチウム（Ｌｕ）及びそれらの組合せから選択され、Ｂは、銀（Ａｇ）、金（Ａｕ）、カドミウム（Ｃｄ）、セリウム（Ｃｅ）、

コバルト（Ｃｏ）、クロム（Ｃｒ）、銅（Ｃｕ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、エルビウム（Ｅｒ）、ユウロピウム（Ｅｕ）、鉄（Ｆｅ）、ガリウム（Ｇａ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ホルミウム（Ｈｏ）、インジウム（Ｉｎ）、イリジウム（Ｉｒ）、ランタン（Ｌａ）、ルテチウム（Ｌｕ）、マンガン（Ｍｎ）、モリブデン（Ｍｏ）、ニオブ（Ｎｂ）、ネオジム（Ｎｄ）、ニッケル（Ｎｉ）、オスミウム（Ｏｓ）、パラジウム（Ｐｄ）、プロメチウム（Ｐｍ）、プラセオジム（Ｐｒ）、白金（Ｐｔ）、レニウム（Ｒｅ）、ロジウム（Ｒｈ）、ルテニウム（Ｒｕ）、アンチモン（Ｓｂ）、スカンジウム（Ｓｃ）、サマリウム（Ｓｍ）、スズ（Ｓｎ）、タンタル（Ｔａ）、テルビウム（Ｔｂ）、テクネチウム（Ｔｃ）、チタン（Ｔｉ）、ツリウム（Ｔｍ）、バナジウム（Ｖ）、タングステン（Ｗ）、イットリウム（Ｙ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、亜鉛（Ｚｎ）、ジルコニウム（Ｚｒ）及びそれらの組合せから選択される）である材料を指すが、これに限定されない。

【００２３】
　ある実施形態では、ペロブスカイト材料は、式ｎ（$A_aB_bO_{3-}δ$）であってよく、式中、ｎ＝２、３、４、８その他であり、式$A_aB_bO_{3-}δ$は、その簡略形である。

【００２４】
　ある実施形態では、ABO_3ペロブスカイト構造では、Ａ陽イオンは、立方八面体配位中で１２個の陰イオンによって取り囲まれ、Ｂ陽イオンは、八面体配位中で６個の陰イオンによって取り囲まれ、そして酸素陰イオンは、２個のＢ陽イオン及び４個のＡ陽イオンによって配位される。ある実施形態では、ABO_3ペロブスカイト構造は、角を共有するBO_6八面体から構築される。ある実施形態では、ABO_3ペロブスカイト構造は、歪んだ誘導体を含む。歪みは、規則的な剛性八面体の回転もしくは傾きのため、又は歪んだBO_6八面体の存在のためであり得る。ある実施形態では、ABO_3ペロブスカイト構造は、立方晶系である。ある実施形態では、ABO_3ペロブスカイト構造は、六方晶系である。

【００２５】
　ある実施形態では、Ａは第１の元素のみを含む。第１の元素は、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）及びルビジウム（Ｒｂ）から選択される単一の元素であっても元素の組合せであってもよい。

【００２６】
　ある実施形態では、Ａは第１の元素及び第２の元素の組合せを含む。第２の元素は、イットリウム（Ｙ）、ビスマス（Ｂｉ）、ランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジム（Ｐｒ）、ネオジム（Ｎｄ）、プロメチウム（Ｐｍ）、サマリウム（Ｓｍ）、ユウロピウム（Ｅｕ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）及びルテチウム（Ｌｕ）から選択される単一の元素であっても元素の組合せであってもよい。

【００２７】
　同様に、Ｂは、銀（Ａｇ）、金（Ａｕ）、カドミウム（Ｃｄ）、セリウム（Ｃｅ）、コバルト（Ｃｏ）、クロム（Ｃｒ）、銅（Ｃｕ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、エルビウム（Ｅｒ）、ユウロピウム（Ｅｕ）、鉄（Ｆｅ）、ガリウム（Ｇａ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ホルミウム（Ｈｏ）、インジウム（Ｉｎ）、イリジウム（Ｉｒ）、ランタン（Ｌａ）、ルテチウム（Ｌｕ）、マンガン（Ｍｎ）、モリブデン（Ｍｏ）、ニオブ（Ｎｂ）、ネオジム（Ｎｄ）、ニッケル（Ｎｉ）、オスミウム（Ｏｓ）、パラジウム（Ｐｄ）、プロメチウム（Ｐｍ）、プラセオジム（Ｐｒ）、白金（Ｐｔ）、レニウム（Ｒｅ）、ロジウム（Ｒｈ）、ルテニウム（Ｒｕ）、アンチモン（Ｓｂ）、スカンジウム（Ｓｃ）、サマリウム（Ｓｍ）、スズ（Ｓｎ）、タンタル（Ｔａ）、テルビウム（Ｔｂ）、テクネチウム（Ｔｃ）、チタン（Ｔｉ）、ツリウム（Ｔｍ）、バナジウム（Ｖ）、タングステン（Ｗ）、イットリウム（Ｙ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、亜鉛（Ｚｎ）及びジルコニウム（Ｚｒ）から選択される単一の元素であっても元素の組合せであってもよい。

【００２８】
　ある実施形態では、ペロブスカイト材料は、$SrCeO_3$、$SrZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$、$BaMnO_3$、$BaCeO_3$、$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$、$BaZr_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.2}O_3$、$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_3$、$BaZrO_3$、$BaZr_{0.7}Ce_{0.3}O_3$、$BaCe_{0.5}Zr_{0.5}O_3$、$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$、$BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_3$、又は$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$を含む。例えば、$SrCeO_3$について、ＡはＳｒであり、ａ＝１であり、ＢはＣｅであり、ｂ＝１であり、そしてδ＝０である。$SrZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$について、ＡはＳｒであり、ａ＝１であり、ＢはＺｒ及びＣｅの組合せであり、ｂ＝１であり、そしてδ＝０である。$BaMnO_3$について、ＡはＢａであり、ａ＝１であり、ＢはＭｎであり、ｂ＝１であり、そしてδ＝０である。$BaCeO_3$について、ＡはＢａであり、ａ＝１であり、ＢはＣｅであり、ｂ＝１であり、そしてδ＝０である。$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$について、ＡはＢａであり、ａ＝１であり、ＢはＺｒ及びＣｅの組合せであり、ｂ＝１であり、そしてδ＝０である。$BaZr_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.2}O_3$について、ＡはＢａであり、ａ＝１であり、ＢはＺｒ、Ｃｅ及びＹの組合せであり、ｂ＝１であり、そしてδ＝０である。
【００２９】
　ある実施形態では、ペロブスカイト材料は、$La_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Ce_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.05}$、$Ce_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.45}$、$Y_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Y_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$、$Bi_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、$Bi_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$、$Pr_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$、又は$Pr_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$を含む。$La_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$について、ＡはＢａ及びＬａの組合せであり、第１の元素はＬａであり、第２の元素はＢａであり、ａ＝１であり、ＢはＣｅ、Ｚｒ及びＹの組合せであり、ｂ＝１であり、そしてδ＝０である。$Ce_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.05}$及び$Ce_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.45}$について、ＡはＣｅ及びＢａの組合せであり、第１の元素はＣｅであり、第２の元素はＢａであり、ａ＝１であり、ＢはＣｅ、Ｚｒ及びＹの組合せであり、ｂ＝１であり、そして各々δ＝－０．０５及び－０．４５である。$Y_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$及び$Y_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$について、ＡはＹ及びＢａの組合せであり、第１の元素はＹであり、第２の元素はＢａであり、ａ＝１であり、ＢはＣｅ、Ｚｒ及びＹの組合せであり、ｂ＝１であり、そして各々δ＝０及び－０．２である。$Bi_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$及び$Bi_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$について、ＡはＢｉ及びＢａの組合せであり、第１の元素はＢｉであり、第２の元素はＢａであり、ａ＝１であり、ＢはＣｅ、Ｚｒ及びＹの組合せであり、ｂ＝１であり、そして各々δ＝０及び－０．２である。同様に、$Pr_{0.1}Ba_{0.9}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_3$及び$Pr_{0.5}Ba_{0.5}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3.2}$について、ＡはＰｒ及びＢａの組合せであり、第１の元素はＰｒであり、第２の元素はＢａであり、ａ＝１であり、ＢはＣｅ、Ｚｒ及びＹの組合せであり、ｂ＝１であり、そして各々δ＝０及び－０．２である。
【００３０】
　ある実施形態では、ペロブスカイト材料は、$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$を含む。
【００３１】
　本明細書中で用いられる「調整材料」という用語又はその変形は、炭化水素分解の際に一酸化炭素収率を引き下げる材料を指す。調整材料は、１つの材料又は複数の材料の組合せを含み得る。ある実施形態では、調整材料は、酸化ジルコニウム、ドープ酸化ジルコニウム又はそれらの前駆体もしくは組合せを含む。
【００３２】
　ある実施形態では、炭化水素を分解する方法は、蒸気の存在により約７００℃～約９００℃の範囲の温度にて操作され、蒸気の、炭化水素に対する重量比は、約３：７～約７：３の範囲にあり、炭化水素として、エタン、ヘプタン、液化石油ガス、ナフサ、ガス油又はそれらの組合せが挙げられる。
【００３３】

ある実施形態では、炭化水素を分解する方法は、蒸気の存在下で約４８０℃～約６００℃の範囲の温度にて操作され、炭化水素は、原油の常圧及び減圧蒸留の塔底油を含み、蒸気の重量パーセンテージは、約１重量％～約２重量％の範囲にある。

【００３４】

ペロブスカイト材料は、調整材料と化学的に反応しても化学的に反応しなくてもよい。ゆえに、内表面は、ペロブスカイト材料及び調整材料の組合せ又は反応生成物を備えてよい。ある実施形態では、内表面は、ペロブスカイト材料、調整材料、ならびにペロブスカイト材料と調整材料の反応生成物の組合せを備える。

【００３５】

ペロブスカイト材料及び調整材料は、様々な方法、例えば、空気プラズマ溶射、スラリーコーティング、ゾルーゲルコーティング及び溶液コーティングを用いて装置に施工される皮膜にあってよい。ある実施形態では、ペロブスカイト材料及び調整材料は、スラリーコーティング法を用いて被覆される。

【００３６】

スラリー中の調整材料及びペロブスカイト材料の量は、用いられる具体的な調整材料及びペロブスカイト材料、ならび皮膜の作業条件に応じて、連続的な、強い、一酸化炭素を引き下げる、そして反コークス皮膜が形成される限り、変化してよい。ある実施形態では、ペロブスカイト材料と調整材料との重量比は、約７：３～約７：９３である。ある実施形態では、ペロブスカイト材料の重量は、調整材料の重量以下である。

【００３７】

スラリーはさらに、スラリー湿潤能力を高める、スラリー粘度を調整する、又は良好なグリーン皮膜強度を得るために、有機結合剤、無機結合剤、湿潤剤、溶媒又はそれらの組合せを含んでよい。有機結合剤、無機結合剤、湿潤剤、溶媒又はそれらの組合せがスラリー中に添加される場合、スラリー中の調整材料及びペロブスカイト材料の総重量パーセンテージは、約１０％～約９０％、好ましくは約１５％～約７０％、より好ましくは約３０％～約５５％であってよい。

【００３８】

ある実施形態では、スラリーは、ペロブスカイト材料、調整材料、酸化セリウム、酸化イットリウム、グリセロール及びポリビニルアルコール（ＰＶＡ）を含む。

【００３９】

スラリーは、様々な技術、例えばスポンジング、塗装、遠心分離、溶射、充填、ドレン及び浸漬の１以上によって、装置に施工されてよい。ある実施形態では、スラリーは、浸漬、即ち、被覆すべき部分をスラリー中に浸すことによって、施工される。ある実施形態では、スラリーは、充填及びドレンによって、即ち、被覆されるべき物品内にスラリーを満たした後に、例えば重力によって、スラリーを排出することによって、施工される。

【００４０】

スラリーが装置に施工された後、焼結プロセスが続いてよい。本明細書中で用いられる「焼結」という用語又はその変形は、限定されないが、焼結炉又は他の加熱施設において材料を加熱する方法を指す。ある実施形態では、焼結温度は、約８５０℃～約１７００℃の範囲にある。ある実施形態では、約１０００℃にて焼結される。

【実施例】

【００４１】

以下の実施例は、特許請求された本発明を実践する際に当業者に更なる指針を与えるために含まれる。これらの実施例は、添付された特許請求の範囲において定義される本発明を限定しない。

【００４２】

<u>実施例１：$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$粉末の調製</u>

$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$粉末を固相反応法によって調製した。化学量論量の高純度の炭酸バリウム、酸化ジルコニウム及び酸化セリウムの粉末（全て、Ｓｉｎｏｐｈａｒｍ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｒｅａｇｅｎｔ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．（ＳＣＲＣ）、中国、上海由来）を

エタノール中に混合し、約１６時間ボールミリングした。その後、生じた混合物を乾燥させ、空気中で約１４５０℃にて約６時間か焼すると、$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$粉末が形成された。か焼粉末をアルコールと混合し、約１６間ボールミリングした。アルコールを乾燥させた後、細かい$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$粉末（d_{50}＝１．５ミクロン）が調製された。

【００４３】

実施例２：スラリーの調製

CeO_2ゾル（H_2O中２０重量％、Ａｌｆａ Ａｅｓａｒ ＃１２７３０）を、Ａｌｆａ Ａｅｓａｒ Ｃｏｍｐａｎｙ、米国、マサチューセッツ、Ｗａｒｄ Ｈｉｌｌから入手した。ポリビニルアルコール（ＰＶＡ、Ｍ．Ｗ．＝８８，０００～９７，０００）の１０％水溶液を調製した。ZrO_2ナノ粉末（９９．９％の純度％、D_{50}＝０．２μｍ）を、宣城晶瑞新材料有限公司（中国安徽省宣城市）から入手した。Y_2O_3粉末及びグリセロールを、ＳＣＲＣから入手した。

【００４４】

実施例１において調製した$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$粉末及び各スラリーの様々な量の他の成分（その詳細な組成を以下の表１に示す）を、速度ミキサー機上に取り付けたプラスチックジャー中に各々添加した。毎分約３０００回転（ｒｐｍ）の回転速度での約３分間の混合後、各スラリーが調製された。

【００４５】

【表１】

表1

	スラリー1	スラリー2	スラリー3
$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$ 粉体 (g)	7.87	0.79	3.94
CeO_2 ゾル (g)	11.92	11.92	11.92
Y_2O_3 (g)	0.18	0.18	0.18
ZrO_2 ナノ 粉体 (g)	0	7.08	3.94
グリセロール (g)	1.09	1.09	1.09
PVA 溶液 (g)	3.22	3.22	3.22

実施例３：クーポンへのスラリーの塗工

寸法が各々１０×３０×１mm^3である、Ｉｎｃｏｌｏｙ（登録商標）８００ＨＴ（その組成を、以下の表２に記載する）でできた複数のクーポンを基材として用いた。コーティングの前に、基材を、超音波及び脱イオン水の下で、ＨＣｌ（１０重量％水溶液）及びアセトンによってクリーニングした。

【００４６】

【表２】

表 2: Incoloy® 800HT の組成

元素	量 (wt%)
Ni	30-35
Cr	19-23
Fe	> 39.5
C	0.08-0.10
Mn	≤ 1.5
Si	≤1.0
P	0.015
S	≤ 0.015
Cu	≤0.75
Ti	0.15-0.60
Al	0.15-0.60
Al+Ti	0.85-1.20

クリーニングしたクーポンを、実施例２において調製したスラリー中に浸し、ディップコーティングによって各クーポン上に薄膜が形成された。被覆されたクーポンを約８０℃にて約２時間空気中で乾燥させてから管状炉中に入れて、約１０００℃にて約３時間真空中で焼結させた。

【００４７】

実施例４：ＸＲＤ分析

Ｘ線回折（ＸＲＤ）分析を行って、クーポン上の皮膜を調査した。$BaZr_{0.3}Ce_{0.7}O_3$及びY_2O_3が、スラリー１、スラリー２及びスラリー３で被覆した全てのクーポン上に見出された。ジルコン酸バリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ジルコニウムセリウムもまた、スラリー２で被覆したクーポン上に見出された。スラリー２で被覆したクーポン上の結晶相と同じ結晶相が、スラリー３で被覆したクーポン上に見出され、ＸＲＤはまた、スラリー３で被覆したクーポン上の酸化セリウムイットリウムの存在を示した。

【００４８】

実施例５：ジェット撹拌リアクタ（ＪＳＲ）試験

被覆クーポン及び無被覆クーポンを、ＪＳＲ中に挿入した。ＪＳＲにおいて、炭化水素あたり約５０ｐｐｍの硫黄（硫黄の源としてＤＭＤＳを用いた）を連続的に添加してエタンを約８８６℃にて分解させながら、クーポン上に堆積したコークスの量を、電子天秤を介して連続的に監視した。

【００４９】

実験は、３つの主な工程、即ち予備酸化、分解及びデコーキングからなった。産業分解コイルの表面状態を模倣するために、サンプルを最初に、分解ランに先立ってインサイチュで酸化させた。その目的のために、リアクタ温度を最初に、約２７°Ｃ／時の加熱ランプ及び一定のN_2流（約６．７・10^{-3}Ｎｌ／ｓ）により、約７５０℃に上げた。この温度に達すると、リアクタへの供給を、空気のみの一定流（約６．７・10^{-3}Ｎｌ／ｓ）に切り替えた。この予備酸化を、１２～１４時間持続させ、その後、温度を約７５０℃にて一定に維持して、N_2をリアクタに再び供給した（約６．７・10^{-3}Ｎｌ／ｓ）。

【００５０】

分解ランを始めるために、リアクタの温度を、前と同じN_2流（約６．７・10^{-3}Ｎｌ／ｓ）により、約９００℃に上げた。サンプルの重量を記録した（これが、重量測定のゼロ値であった）後、リアクタを約１０１０℃にさらに加熱した。リアクタに流を送る前に

、安定した蒸発及び混合を得るために、ＤＭＤＳを有する水（約１１．１１・１０$^{-6}$ｋｇ／ｓ）及びエタン（約０．０２７５Ｎｌ／ｓ）の、エバポレータへの供給を始め（希釈δ＝０．３３ｋｇのH_2O／C_2H_6ｋｇ）、そしてベントに送った。

【００５１】

リアクタ温度が約１０１０℃にて安定すると、分解混合物をリアクタ中に入れた。窒素がクロマトグラフィー分析の内部標準として作用した。分解ランは６時間持続し、その間中ずっと、Y_{C2H6}＝７０％の値を維持するようにエタンの変換を制御した。これは、約８８６℃のリアクタ温度及び約０．１秒の平均滞留時間によって達成した。分解ランの間、ガスクロマトグラフへ何回か（最大１２回）オンライン注入して、変換レベルを制御するためにリアクタの流出物を分析し、かつ産物分布を測定した。定量化のために、内部標準法（Ｋ．Ｍ．Ｖａｎ Ｇｅｅｍ，Ｓ．Ｐ．Ｐ．，Ｍ．Ｆ．Ｒｅｙｎｉｅｒｓ，Ｊ．Ｖｅｒｃａｍｍｅｎ，Ｊ．Ｂｅｅｎｓ，Ｇ．Ｂ．Ｍａｒｉｎ，Ｏｎ－ｌｉｎｅ ａｎａｌｙｓｉｓ ｏｆ ｃｏｍｐｌｅｘ ｈｙｄｒｏｃａｒｂｏｎ ｍｉｘｔｕｒｅｓ ｕｓｉｎｇ ｃｏｍｐｒｅｈｅｎｓｉｖｅ ｔｗｏ－ｄｉｍｅｎｓｉｏｎａｌ ｇａｓ ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ．Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ Ａ，２０１０．１２１７：ｐ．６６２３－６６３３．）を用いた。

【００５２】

６時間の分解が完了すると、分解混合物をベントに送り（エタン供給はその直後に終了した）、そして窒素をリアクタに送った。同時に、リアクタ温度を約９００℃にセットして、エタンの流を止めた。セット温度に達すると、サンプルの重量を登録して、分解ランの始まりと終わりとの重量差異を算出した。これが堆積コークス（コークスゲイン）の重量である。

【００５３】

コークスを取り除くために、リアクタを約６．７・１０$^{-6}$ｋｇ／ｓの蒸気流により約７５０℃に冷却して、その温度に達すると、空気（約８．３・１０$^{-3}$Ｎｌ／ｓ）及び窒素（約８．３・１０$^{-3}$Ｎｌ／ｓ）の混合物をリアクタに供給した。この混合物をリアクタに流し始めるのと同時に、約２７℃／時の加熱ランプを用いて、リアクタの温度を再度約９００℃にセットした。リアクタが約９００℃に達すると直ぐに、空気流は維持するが窒素を遮断して、産業デコーキングの実施を模倣した。これらの条件を１５分間維持してから、リアクタへの供給をN_2のみ（約６．７・１０$^{-3}$Ｎｌ／ｓ）に戻した。最後に、そして「一晩の」モードとして、N_2流によりリアクタを約７５０℃に冷却して、次の分解ランを始めるまで、そのように維持した。サイクルが完了すると、リアクタを、「一晩の」モードに進める代わりに、室温に冷却した。

【００５４】

図２は、実験手順のタイムラインを要約し、かつ各ステージの主なパラメータを示す。操作パラメータ及び条件を、以下の表３に要約する。全ての冷却ステージ及び加熱ステージを、約２７℃／時のランプで実施した。サイクル毎に前もって約９００℃に加熱する手順は示さない。

【００５５】

【表３】

表 3: 操作パラメーター及び実験条件

クラッキング (6 時間)	
圧力 (105 Pa)	約 1.02
温度 (°C)	約 886
エタン流 ($Nl \cdot s^{-1}$)	約 0.0275
DMDS添加水流 (10^{-6} $kg \cdot s^{-1}$)	約 11.11
N_2 流 ($Nl \cdot s^{-1}$)	約 0.0067
冷却 (1 時間)	
温度 (°C)	約 750まで冷却
水流 (10^{-6} $kg \cdot s^{-1}$)	約 6.7
N_2 流 ($Nl \cdot s^{-1}$)	約 0.0067
デコーキング (30-40 分)	
温度 (°C)	約 900まで加熱
水流 (10^{-6} $kg \cdot s^{-1}$)	約 6.7
N_2 流 ($Nl \cdot s^{-1}$)	約 0.0083
空気流 ($Nl \cdot s^{-1}$)	約 0.0083
蒸気処理 (15 分)	
温度 (°C)	約 900
水流 (10^{-6} $kg \cdot s^{-1}$)	約 6.7
N_2 流 ($Nl \cdot s^{-1}$)	0
空気流 ($Nl \cdot s^{-1}$)	約 0.0083

合計で、５つの実験を実施した。以下の表４は、全ての実験の概要を示す。

【００５６】

【表４】

表 4

実験	サンプル	供給原料	サイクル	クラッキング時間（時間）	条件	デコーキング
A-B	無被覆クーポン	エタン	1回	6	T= 約 886°C; δ= 約 0.33 kg 水/kg エタン; 約50 ppm硫黄/炭化水素 DMDS添加	是
		エタン	2回	6		是
		エタン	3回	6		是
C	スラリー1で被覆したクーポン	エタン	1回	6		是
		エタン	2回	6		是
		エタン	3回	6		是
		エタン	4回	2		否
D	スラリー2で被覆したクーポン	エタン	1回	6		是
		エタン	2回	6		是
		エタン	3回	6		是
		エタン	4回	2		否
E	スラリー3で被覆したクーポン	エタン	1回	6		是
		エタン	2回	6		是
		エタン	3回	6		是
		エタン	4回	2		否

以下の表５は、実施した実験の全てのコーキング及びデコーキングデータを要約する。

表５から分かるように、被覆した全クーポンについて、無被覆クーポンと比較して、分解中のコークス形成の大幅な低下を観察することができる。
【００５７】
【表５】

表 5: 実施した実験のコーキング及びデコーキングデータ

クーポン	無被覆クーポン		スラリー1で被覆したクーポン		スラリー2で被覆したクーポン		スラリー3で被覆したクーポン	
サイクル	コークス増量	コークス減量	コークス増量	コークス減量	コークス増量	コークス減量	コークス増量	コークス減量
1回	39	35.3	5	2.8	10	7	10.2	9.5
2回	42.5	36	6.5	1.6	12	8.3	11.3	8.5
3回			9	2.9	17.2	12.5	12.6	9.3
4回 (2 時間)			6	デコーキングなし	11.4	デコーキングなし	8	デコーキングなし

排出物流の分析に２つのガスクロマトグラフ（ＧＣＳ）を用いた：熱伝導度検出器（ＴＣＤ）及び炎イオン化検出器（ＦＩＤ）を備えるＡｇｉｌｅｎｔ　６８９０Ｎ　Ｒｅｆｉｎｅｒｙ　Ｇａｓ　Ａｎａｌｙｚｅｒ（ＲＧＡ）及びＦＩＤ検出器を装備するＶａｒｉａｎ　３４００　ＧＣ。
【００５８】
表６は、無被覆クーポン及び被覆クーポンに対する分解実験中に測定した平均収率を示す。
【００５９】
【表６】

表 6:　４回のコーキングーデコーキングサイクルの平均収率
（１サイクル当たり１～１１回分析）

クーポン	無被覆クーポン	スラリー1で被覆したクーポン	スラリー2で被覆したクーポン	スラリー3で被覆したクーポン
成分	収率 (wt%)	収率 (wt%)	収率 (wt%)	収率 (wt%)
H_2	5.28	5.17	4.99	5.01
CO_2	0.02	0.19	0.02	0.02
CH_4	7.06	7.12	7.08	6.90
CO	0.17	0.93	0.07	0.06
C_2H_6	29.66	28.57	29.80	30.13
C_2H_4	51.13	50.64	50.67	50.53
C_3H_8	0.11	0.11	0.12	0.11
C_3H_6	0.75	0.78	0.81	0.80
C_2H_2	1.28	1.41	1.41	1.46
1,3-C_4H_6	0.58	1.13	1.03	1.03
ベンゼン	2.42	2.37	2.34	2.33

表６から分かるように、スラリー１で被覆したクーポンは、他のクーポン（被覆したもの及び被覆しなかったもの）よりも１０倍多いＣＯ及びCO_2を示した。CO_2生産の差異は、無被覆クーポンと比較するならば、スラリー２で被覆したクーポン及びスラリー３で被覆したクーポンについて見ることができなかったが、ＣＯの量は２倍低下した。
【００６０】
本発明のある一定の特徴のみが本明細書中に示され、かつ記載されてきたが、多くの修

正及び変更が当業者には思い浮かぶであろう。したがって、添付の特許請求の範囲は、本発明の真の精神の範囲内にあるような全ての修正及び変更を含むことが意図されていると理解されるべきである。

【図１】

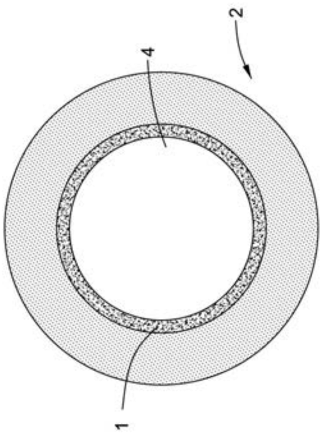

FIG. 1

【図２】

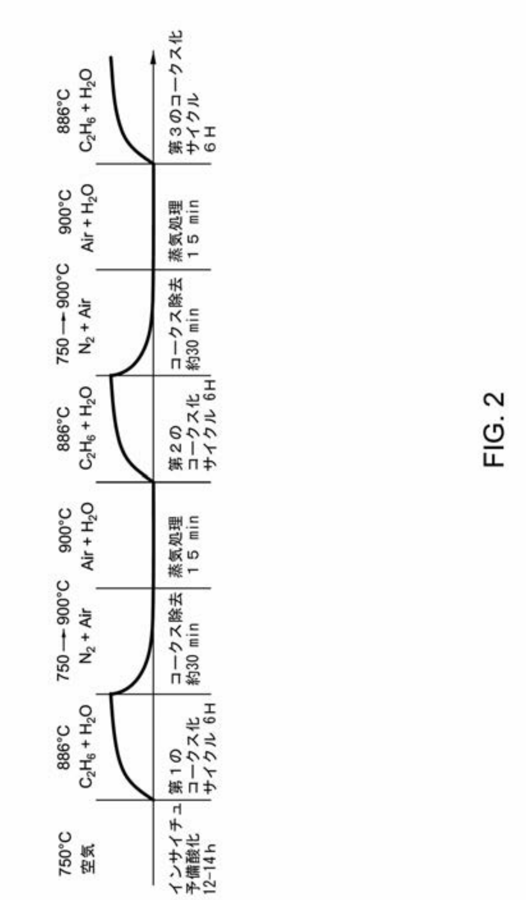

FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/066254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G9/20 B01J19/02 B01J19/24 B01J8/06 C10G75/00
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)
C10G B01J

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/295051 A1 (WANG SHIZHONG [CN] ET AL) 1 December 2011 (2011-12-01) examples 1-7	1-20
X	US 2013/267750 A1 (GU YANFEI [CN] ET AL) 10 October 2013 (2013-10-10) examples 1-9	1-20
X	US 2010/112408 A1 (YANG LEI [US] ET AL) 6 May 2010 (2010-05-06) paragraphs [0089], [0106], [0116]	1-20
X	US 2007/260101 A1 (CARRERA MARTIN E [US] ET AL) 8 November 2007 (2007-11-08) examples 5-C, 5-D table 5	1-20

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
9 February 2015	16/02/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bernet, Olivier

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/066254

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	URASAKI K ET AL: "Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 286, no. 1, 26 May 2005 (2005-05-26), pages 23-29, XP027814566, ISSN: 0926-860X [retrieved on 2005-05-26] paragraphs [0001], [02.1], [02.2] -----	1-20

3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2014/066254

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011295051 A1	01-12-2011	CN 102260519 A	30-11-2011
		EP 2390302 A2	30-11-2011
		US 2011295051 A1	01-12-2011
US 2013267750 A1	10-10-2013	CA 2821249 A1	28-06-2012
		CN 102557855 A	11-07-2012
		EP 2655564 A1	30-10-2013
		JP 2014509328 A	17-04-2014
		KR 20140017531 A	11-02-2014
		US 2013267750 A1	10-10-2013
		WO 2012087550 A1	28-06-2012
US 2010112408 A1	06-05-2010	US 2010112408 A1	06-05-2010
		WO 2010051441 A1	06-05-2010
US 2007260101 A1	08-11-2007	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,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,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,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,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 クール，ローレンス・バーナード
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・１２３０９、ニスカユナ、リサーチサークル、１
(72)発明者 ワン，シーチョン
中華人民共和国、２０１２０３、シャンハイ、カイルン・ロード、１８００
(72)発明者 ジョウ，ホン
中華人民共和国、２０１２０３、シャンハイ、ジャンジアン・ハイテク・パーク、カイルン・ロード、１８００
(72)発明者 ペン，ウェンチン
中華人民共和国、２０１２０３、シャンハイ、プードン・ニュー・エリア、カイルン・ロード、ナンバー１８００
(72)発明者 グ，ヤンフェイ
中華人民共和国、２０１２０３、シャンハイ、カイルン・ロード、１８００

Ｆターム(参考) 4G169 AA03 BA05A BA05B BA18 BB06A BB06B BC13A BC13B BC40A BC40B BC43A BC43B CC07 EA07 EC23 ED07 FA01 FA04 FB06 FB23 FB30 FC08
4H129 AA02 CA02 CA04 CA08 CA10 DA03 FA12 FA13 KC09X KC09Y KC40X KC40Y NA09 NA20 NA40