

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6886926号  
(P6886926)

(45) 発行日 令和3年6月16日 (2021.6.16)

(24) 登録日 令和3年5月19日 (2021.5.19)

(51) Int. Cl.

F I

F 1 6 L 9/10 (2006.01)

F 1 6 L 9/10

C O 4 B 41/87 (2006.01)

C O 4 B 41/87

G

C O 1 B 3/36 (2006.01)

C O 1 B 3/36

C O 1 B 3/24 (2006.01)

C O 1 B 3/24

C O 1 C 3/02 (2006.01)

C O 1 C 3/02

A

請求項の数 15 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-560510 (P2017-560510)  
 (86) (22) 出願日 平成28年5月12日 (2016.5.12)  
 (65) 公表番号 特表2018-525574 (P2018-525574A)  
 (43) 公表日 平成30年9月6日 (2018.9.6)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/060711  
 (87) 国際公開番号 W02016/184776  
 (87) 国際公開日 平成28年11月24日 (2016.11.24)  
 審査請求日 令和1年5月10日 (2019.5.10)  
 (31) 優先権主張番号 15168207.7  
 (32) 優先日 平成27年5月19日 (2015.5.19)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155  
 ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ  
 エア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ  
 ィヒスハーフェン・アム・ライン カール  
 -ボッシュ・シュトラッセ 38  
 Carl-Bosch-Strasse  
 38, 67056 Ludwigsha  
 fen am Rhein, Germa  
 ny  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気密性、熱浸透性のある多層セラミックス複合チューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

500 ~ 1700 の温度で1000 W / m<sup>2</sup> / Kを超える熱伝達係数を有し、かつ  
 少なくとも2つの層、すなわち非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの層と酸化物繊維  
 複合セラミックスの層とを含み、

前記酸化物繊維複合セラミックスの層の厚さは0.5 mm ~ 3 mmであり、

前記非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの層の厚さは3 mm ~ 4.5 mmであり、

前記2つの層は、摩擦で又は接着で互いに接合し、1つの成分を形成し、且つ、

前記酸化物繊維複合セラミックスは、酸化物セラミックス粒子から構成され、及びセラ  
 ミックス、酸化物及び/又は非酸化物の繊維を含むマトリックスである、  
 多層複合チューブ。

【請求項 2】

前記非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの層の厚さは3 mm ~ 1.5 mmである、  
 請求項 1 に記載の多層複合チューブ。

【請求項 3】

前記複合チューブのチューブ内径は20 mm ~ 1000 mmである、請求項 1 又は 2 に  
 記載の多層複合チューブ。

【請求項 4】

前記複合チューブは開放気孔率 < 5 %を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載  
 の多層複合チューブ。

## 【請求項 5】

酸化物繊維複合セラミックス層の厚さは、全壁厚の 50%未満である、請求項 1～4 のうちいずれか 1 項に記載の多層複合チューブ。

## 【請求項 6】

酸化物繊維複合セラミックス層の厚さは全壁厚の 25%未満である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の多層複合チューブ。

## 【請求項 7】

前記非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの弾性率は、前記酸化物繊維複合セラミックスの弾性率よりも大きい、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の多層複合チューブ。

## 【請求項 8】

前記非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの熱伝導率は、前記酸化物繊維複合セラミックスの熱伝導率よりも大きい、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の多層複合チューブ。

## 【請求項 9】

酸化物繊維複合セラミックスとして、 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}/\mu\text{ライト}$ 、 $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{C}/\mu\text{ライト}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\mu\text{ライト}$ 、 $\mu\text{ライト}/\text{Al}_2\text{O}_3$  及び/又は  $\mu\text{ライト}/\mu\text{ライト}$  を使用する、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の多層複合チューブ。

## 【請求項 10】

酸化物繊維複合セラミックスの繊維は  $10 \sim 12 \mu\text{m}$  の範囲の直径を有する、請求項 1～9 のうちいずれか 1 項に記載の多層複合チューブ。

## 【請求項 11】

前記チューブは、周辺領域において、ポリマー、非孔質セラミックス、熱分解炭素及び/又は金属材料で含浸又は被覆されている、請求項 1～10 のうちいずれか 1 項に記載の多層複合チューブ。

## 【請求項 12】

金属製ガス輸送導管が、多層複合チューブの少なくとも 1 層と、少なくとも所定領域内で長手方向に重なる、請求項 1～11 のうちいずれか 1 項に記載の多層複合チューブ。

## 【請求項 13】

吸熱反応のための二重チューブ反応器であって、前記反応器は、請求項 1～12 のうち少なくとも 1 項に記載の 2 つの多層複合チューブを含み、ここで 1 つの複合チューブは他の複合チューブを囲み、内側複合チューブは両端で開放であり、外側チューブは一端で閉塞されている、二重チューブ反応器。

## 【請求項 14】

蒸気及び/又は二酸化炭素を使用した炭化水素の改質による合成ガスの製造、炭化水素の熱分解による水素と熱分解炭素の同時生産、メタンとアンモニア又はプロパンとアンモニアからのシアン化水素酸の調製、炭化水素の水蒸気分解によるオレフィンの調製及び/又は、エチレン、アセチレンを形成及びベンゼンを形成するメタンのカップリングのための、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の多層複合チューブの使用法。

## 【請求項 15】

軸方向の温度制御を有する反応器、向流反応器、膜反応器における反応チューブ、放射管、フレームチューブ及び/又は回転管炉のための回転チューブとしての、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の多層複合チューブの使用法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、気密多層複合チューブ、又は、 $500 \text{ W/m}^2/\text{K}$  を超える熱伝達係数を有し、かつ少なくとも 2 つの層、すなわち非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの層と酸化物繊維複合セラミックスの層とを含む、多層複合チューブの領域に関する。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

吸熱反応は、化学工業における付加価値連鎖の開始時に頻繁に起こるが、例として、石油留分の分解、天然ガス又はナフサの改質、プロパンの脱水素化、ベンゼンを生成するメタンの脱水素芳香族化又は炭化水素の熱分解が挙げられる。これらの反応は強吸熱性であり、すなわち技術的及び経済的に関心を引く収率を達成するためには、500 ~ 1700 の範囲の温度が必要である。

## 【 0 0 0 3 】

例えば、天然ガス又はナフサから合成ガス及び水素を製造する方法は、高圧及び高温で実施される吸熱反応の工程を含む。先行技術による標準的な方法は、蒸気（水蒸気改質）又は二酸化炭素（乾式改質）を使った天然ガスの改質である。この方法は、複数の反応チューブに分散させた触媒が必要となる。反応チューブは炉に設置し、バーナーで着火する。チューブ壁の機能は、熱流を外部熱源から反応容積に伝達し、2つの空間の圧力差を維持しながら反応容積を周囲熱源から密封することである。固定床反応器のチューブは、典型的には、チューブの全長にわたって直径が均一な円筒形である。チューブの材料は、典型的にはステンレス鋼である。場合によっては、セラミック材料が使用される。

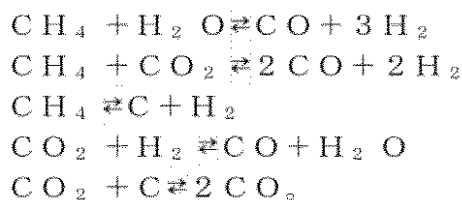
## 【 0 0 0 4 】

工業的な改質工程は、30バールまでの圧力と900 までの温度で運転されるが、この値は反応チューブの出口における生成ガスの温度を表す。工業的工程では、熱伝達性及び平衡性は制限されている。用語「熱伝達制限」は、反応速度が非常に速くなるために平衡変換がほぼ局所的に達成されるが、さらなる反応熱は反応チューブの壁を介して十分な早さで供給することができないことを意味する。従って、反応チューブの長さ及び断面積にわたって壁温度との大きな差が確立され、これにより転化率が制限される。平衡制限は、反応の平衡転化率が温度とともに上昇することを意味する。慣習的な初期組成の  $H_2O : CH_4 = 3 : 1 \text{ mol/mol}$  を有する混合物の場合、平衡転化率は900 及び30バールで86.7%に制限される。金属反応器材料を使用する場合、反応温度は、金属反応器材料及び使用される触媒の耐熱性によって、上記900 に制限される。

## 【 0 0 0 5 】

より高い反応温度である1300 以上は、多くの理由により望ましいものであるが、より高い平衡転化率（>99.9%）を達成し、合成ガス製造に関連する後続の無触媒反応が十分な速さの反応速度を達成するために、特に望ましい。例えば以下の反応である：

## 【 数 1 】



## 【 0 0 0 6 】

生成物の組成は、主に出発物質のC : O : H比によって決定される。従って、触媒を用いて個々の反応の選択性を高める必要はない。

## 【 0 0 0 7 】

こうした1300 を超える温度は、セラミック材料の、好ましくは酸化物セラミックスの使用を必要とする。セラミック材料の、特に酸化物セラミックスの利点は、1800 までの高い耐熱性、化学的不動態性、耐食性及び高強度である。セラミック材料の最大の欠点は、その脆性が高いことである。この特性は破壊靱性  $K_{IC}$  によって記述され、例えば、金属についてはDIN EN ISO 12737に従って、又はモノリシックセラミックスについてはDIN EN ISO 15732に従って測定される。鋼は強靱な材料の代表の1つであるが、鋼の場合、 $K_{IC}$  は

【数 2】

$$\approx 50 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

である。モノリシックセラミックスの場合、例えば酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) 又はアルファアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の場合、 $K_{IC}$  は

【数 3】

$$\approx 3 - 5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

である。結果として、モノリシックセラミックスは、 $> 0.5$  パールの圧力を有する圧力装置には適さない。なぜなら、これらの材料は、「破壊前の亀裂」の基準を確保することができず、その代わりに突然、前兆なく破壊が起こることがあるためである。

【0008】

代替品は、酸化物セラミックスの多孔質マトリックスに埋め込まれた酸化物繊維からなる繊維複合セラミックスによって提供される。繊維複合セラミックスの多孔率は、25% ~ 50% の範囲の値を達成することができる。繊維複合セラミックスの利点は、1300

以上の高い耐熱性、温度変化への高い耐性、擬延性変形、破断挙動である。繊維複合セラミックスは、

【数 4】

$$K_{IC} \approx 10 - 50 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

の破壊靱性を達成することができる。多孔質構造の結果として、繊維複合セラミックスは、同じ化学組成を有するモノリシックセラミックスと比較して、比較的低い密度、比較的低い弾性率及び比較的低い熱伝導率を有する。表 1 は、これらのパラメータの測定に関する関連標準のリストを含む。

【0009】

【表 1】

表 1：モノリシックセラミックスと複合セラミックスの構造、機械的及び熱物理学的パラメータの測定に関する関連標準のリスト

パラメータ	モノリシックセラミックス	繊維複合セラミックス
密度、多孔率	DIN EN 623-2	DIN V ENV 1389
弾性率	DIN V ENV 843-2	DIN EN 658-1
破壊靱性 <sup>1</sup>	DIN EN ISO 15732	3点曲げ試験 (Single-edge-notch-bend <sup>2</sup> )
熱拡散率	DIN EN 821-2	DIN V ENV 1159-2
比熱容量	DIN EN 821-3	DIN V ENV 1159-3

【0010】

<sup>1</sup>：金属材料の破壊靱性は DIN EN ISO 12737 に従って測定する。

<sup>2</sup>：M. Kuntz, Risswiderstand keramischer Faserverbundwerkstoffe、カールスルーエ工科大学論文、Shaker Verlag、1996 年

【0011】

熱伝導率は、以下の関係で定義される。

【0012】

$$\text{熱伝導率} = \text{密度} \times (\text{比熱容量}) \times \text{熱拡散率}$$

【0013】

一例として、表 2 は、モノリシックセラミックスの特性と酸化アルミニウムをベースとする繊維複合セラミックスの特性との比較を含む。

【 0 0 1 4 】

【表 2】

表 2：モノリシックセラミックスと複合セラミックスの物性の比較

パラメータ	モノリシックセラミックス Friatec Degussit® AL23	繊維複合セラミックス WHIPOX® N610/45
多孔率 (%)	0	26
密度 ( $\frac{g}{cm^3}$ )	3.8	2.9
弾性率 (GPa)	380	110
熱伝導率 ( $\frac{W}{m \cdot K}$ )	30 (100° Cにおいて) 5.5 (1000° Cにおいて)	5.7 (200° Cにおいて) 2.7 (1000° Cにおいて)

10

【 0 0 1 5 】

繊維複合セラミックスの多孔質構造の欠点は、0.5 バールを超える圧力を有する圧力装置の製造に適さないことである。さらに、同じ化学組成を有する非多孔質モノリシックセラミックスと比べて熱伝導率が劣っていることは欠点であり、すなわちこの材料の層を通して熱流を伝達するときの欠点である。

【 0 0 1 6 】

DE 2 8 2 1 5 9 5 A 1 は、セラミック材料から構成される内側チューブと、内側チューブ上に収縮する金属又はセラミック材料から構成される少なくとも 1 つの外側チューブとを含む高強度セラミックス複合チューブを開示している。ここでは繊維複合セラミックスに関する言及は見出されない。

20

【 0 0 1 7 】

DE 3 9 0 7 0 8 7 A 1 には、金属 - セラミック粉末から構成される内側チューブの繊維複合材料製の壁と、金属から構成される外側チューブとを有する高圧容器が記載されている。セラミックの内側チューブ又は外側チューブを有する多層構造体についての言及はない。

【 0 0 1 8 】

DE 1 0 2 0 0 6 0 3 8 7 1 3 A 1 は耐圧体を開示しており、例えば、鋼で構成される本体と、本体の外側を取り囲むセラミック繊維複合材料の第 1 の層と、第 1 の層の上に配置された繊維強化プラスチック及び / 又は繊維強化セラミックスで構成される少なくとも 1 つの第 2 の層からなる圧力管を開示している。プラスチックで構成される第 2 の層は、管の外側の加熱を防止する。純粋なセラミックの外側管を用いた実施例は言及されていない。セラミックの内管又は繊維複合セラミックで構成される内管を有する多層構造に関する言及はない。

30

【 0 0 1 9 】

DE 1 0 2 0 1 2 2 1 9 8 7 0 A 1 は、鋼と、本体の外側を少なくとも部分的に取り囲む繊維複合材料で構成された層から構成される複合体を製造する方法を開示している。繊維複合材料を形成するには、繊維材料を含む本体を、包む前又は包んだ後に樹脂を含浸させて加熱する。利点は、この方法を現場で行うことができ、痛んだ圧力導管の改修を操作を中断せずに実施可能なことである。セラミックの内側チューブ又は繊維複合セラミックスからなる内側チューブを有する多層構造に関する言及はない。

40

【 0 0 2 0 】

DE 1 0 2 0 0 4 0 4 9 4 0 6 A 1 は、少なくとも 1 つの長繊維強化複合材料 ( 1 ) と少なくとも 1 つの短繊維強化複合材料 ( 2 ) とで作られた多層成形部品を記載している。長繊維強化複合材料 ( 1 ) は、連続セラミックス繊維及びセラミックスマトリックス材料を含み、短繊維強化複合材料 ( 2 ) は、平均長さが 1 ~ 5 0 mm の範囲のセラミック繊維及びセラミックスマトリックス材料を含み、長繊維強化複合材料 ( 1 ) と短繊維強化複合材料 ( 2 ) とが、それらの領域にわたって互いにしっかりと接合されている。セラミックス層と繊維複合層との組み合わせについての言及はない。

50

## 【 0 0 2 1 】

US 6 7 3 3 9 0 7 は、内部セラミック支持構造層と外部セラミック断熱層との複合体を記載している。断熱層の厚さは 2 ~ 5 mm であり、断熱層の気孔率は > 2 0 % である。構造の気孔率により、モノリシックセラミックと繊維複合セラミックは両方とも、同じ化学組成を有する非多孔質モノリシックセラミックと比較すると熱伝導率が劣る。セラミック支持構造は、セラミックマトリックス構造の連続繊維からなることが可能で、3 ~ 1 0 mm の厚さを有する。断熱層の弾性率及び熱伝導率は、セラミック支持構造のそれぞれ対応する値よりも低いことが述べられている。反応チューブの機能に関する上記の要求の観点からは、互いにかかなりの圧力差を有する 2 つの空間を分離するのに多孔質複合構造が不適当であることが欠点である。さらに、複合構造体の熱伝導が劣るため、壁を過熱せずに吸熱反応に必要な熱流を伝達することができない。

10

## 【 0 0 2 2 】

US 2 0 1 5 / 0 7 8 5 0 5 は、核燃料の最終貯蔵のための、気密で 2 層のシリコンカーバイド製複合材管を記述しており、この管は高密度モノリシック SiC 層と多孔質 SiC - SiC 繊維複合セラミック層とを含む。セラミック群のうち SiC セラミックの利点は、比較的高い熱伝導率及び高い温度変化抵抗性である。SiC セラミックの欠点は、酸化又は浸炭雰囲気に関して耐薬品性が比較的低いことである。エッケル (Eckel) ら (NASA Technical Memorandum、ワイオミング州、1989 年 9 月 12 日 ~ 16 日) 及びハルム (Hallum) ら (NASA Technical Memorandum、イリノイ州シカゴ、1986 年 4 月 27 日 ~ 5 月 1 日) による熱力学的分析は、メタン、CO 及び / 又は水蒸気の 0 . 1 % ~ 1 % 体積分率の工業的な範囲で酸化還元サイクルが起こる可能性があり、SiC セラミックが腐食されることを示している。ハルムらの図 4 は、SiC セラミックの焼結過程における温度の影響を示している。1100 を超えると腐食が激しくなり、個々の結晶が表面から剥離する。この腐食は、還元と酸化の間で変化する雰囲気によってさらに補強される。結果として、酸化反応雰囲気及び、還元と酸化との間で周期的に変化する反応雰囲気における吸熱反応のための反応材料として、SiC セラミックは考慮されていない。

20

## 【 0 0 2 3 】

US 2 0 1 2 / 0 0 0 3 1 2 8 には、非多孔質モノリシックセラミックス製のチューブと金属製の供給導管との間の接続部品が記載されている。セラミックスチューブの気孔率は、5 % より小さい。US 2 0 1 2 / 0 0 0 3 1 2 8 は、セラミックスチューブと、セラミックスチューブの端部を取り囲む金属接続部品との間の摩擦接続をベースとしている。摩擦接続は、2 つの同心円状に配置された金属リングで確実となり、内側リングは接続導管の一部となっている。外側収縮リングは、内側リングよりも低い熱膨張を有する。これは、加熱時に内部収縮リングがセラミックスチューブから外れる傾向を抑制するためと言われている。この解決策の欠点は、金属収縮リングが選択されているために、セラミックスチューブと内側収縮リングとの間の半径方向の押付け力が温度によって変化することである。最悪の場合、接続の不浸透性が損なわれたり、セラミックスチューブが損傷を受けることがある。さらに、収縮リングに囲まれていないセラミックスチューブの最大部分は、US 2 0 1 2 / 0 0 0 3 1 2 8 において保護されていないままであり、すなわちこの材料の脆性の問題は未解決のままとなっている。

30

40

## 【 0 0 2 4 】

少なくとも 2 つの層を有するチューブ、すなわち非多孔質モノリシック酸化物セラミックスから構成される層と、酸化物繊維複合セラミックスから構成される層とを有するチューブは、JP 2 0 0 3 0 5 3 1 6 6 のように、セラミックス中空繊維と混同してはならない：膜技術において使用されるセラミックス中空繊維は、約 0 . 5 ~ 4 mm の外径を有するキャピラリチューブを有する。US 4 2 2 2 9 7 7 及び US 5 7 0 7 5 8 4 は、セラミックス中空系膜の製造を記載している。管壁は、30  $\mu$ m ~ 500  $\mu$ m の範囲の壁厚を有することができ、モノリシックであり、すなわち、その機械的特性は、従来のモノリシックセラミックスの特性と同一である。このことは、セラミックス中空繊維が剛性で脆く、

50

従って繊維複合セラミックスの場合のように擬延性変形挙動を達成するのに適していないことを意味する。JP 2003053166に記載されている非多孔質と多孔質のセラミックスの組合せは、キャピラリチューブを脆くし、破損しやすいものとしている。

#### 【0025】

このように、従来技術においては、1～50バールの作動圧力及び1400 までの反応温度で使用可能で、外部熱源を、通常は加熱チャンバーを用いて加熱可能である反応チューブの製造に適した材料は、開示されていない。

#### 【0026】

繊維複合セラミックスと金属チューブで構成される補強材の組み合わせに基づいた解決策は、金属材料の熱的及び化学的制限を、すなわち約950 までの最大反応温度及び、酸化/還元の間で変化する雰囲気中での腐食しやすさを克服するには、適切ではない。繊維複合セラミックス及び成形セラミックス体から構成される補強材を層状に組み合わせることに基づく解決策は、(i)層を通る有効な熱伝達及び、(ii)耐薬品性及び、(iii)50バールまでの圧力差における反応容積の周囲の加熱チャンバーからの密閉性、に関するどの説も含まない。特に、反応物の導入のための、及び生成物流が反応チューブへ排出されるためのチューブ端部と金属導管との間における移行部の気密封止については、未解決である。

#### 【0027】

周囲の加熱チャンバーからの反応容積の分離は、従来技術における必要な温度の関数として次の方法で解決される。300 未満までの範囲の温度では、典型的にはポリマーが封止要素として使用される。さらに、ポリマー含浸が可能である。400 未満までの温度では、はんだ又は接着剤を使用した接着で取り付けられた金属スリーブが使用される。1000 未満までの温度では、金属スリーブは、摩擦体をもたらすよう収縮される(例えば、DE 1995105401)。前述の金属スリーブは、この使用のために0.3～1mmの範囲の薄い壁を有していなければならない。このような金属スリーブを使用する場合、800 を超える高温では3バールを超えない圧力差しか達成できない。なぜなら、金属が流れ始めてしまうからである。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0028】

【特許文献1】DE 2821595A1

【特許文献2】DE 3907087A1

【特許文献3】DE 102006038713A1

【特許文献4】DE 102012219870A1

【特許文献5】DE 102004049406A1

【特許文献6】US 6733907

【特許文献7】US 2015/078505

【特許文献8】US 2012/0003128

【特許文献9】JP 2003053166

【特許文献10】US 4222977

【特許文献11】US 5707584

【特許文献12】DE 1995105401

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0029】

従って、本発明の目的は、以下の特性プロファイル、すなわち(i)

#### 【数5】

$$\text{熱伝達係数} > 500 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

10

20

30

40

50

の熱浸透性、( i i ) 約 1 4 0 0 までの耐熱性、( i i i ) 約 5 0 バールまでの耐圧性又は約 1 0 0 バールまでの圧力差での耐性、( i v ) 還元性雰囲気及び  $10^{-2.5}$  バール ~ 1 0 バールの酸素分圧を有する酸化性雰囲気への耐腐食性、及び ( v ) D I N E N 9 9 3 - 1 1 に従った温度変化耐性を有する反応チューブに適した材料を提供することにある。

【 0 0 3 0 】

本発明の更なる目的は、( i ) 1 1 0 0 を超える耐熱性、( i i ) 4 0 バールまでの耐圧性、( i i i ) 酸化性雰囲気及び還元性雰囲気に対する耐食性、及び ( i v ) 温度変化耐性を有する、材料間の、すなわち反応チューブと、生成物及び出発材料のための金属製ガス輸送導管との間の、接続ユニット / 接続部品を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 3 1 】

上記目的は、多層複合チューブによって、及び、熱伝達係数が  $> 500 \text{ W} / \text{m}^2 / \text{K}$  で、少なくとも 2 つの層、すなわち非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの層及び酸化物繊維複合セラミックスの層を含む、多層複合チューブの区域によって達成される。

【 0 0 3 2 】

多層複合チューブの内側層は、非多孔質モノリシック酸化物セラミックスから構成され、外側層は、酸化物繊維複合セラミックスから構成されることが有利である。

【 0 0 3 3 】

2 つの層は、有利には、摩擦接合又は接着接合によって互いに接着する。関連する摩擦接合部は、例えば、ねじ接続又はプレス接合である。本発明の目的のための関連する接着接合は、はんだ付け、接着剤結合、焼結である。すべての接合の種類は、先行技術である ( W . T o c h t e r m a n n , F . B o d e n s t e i n : K o n s t r u k t i o n s e l e m e n t e d e s M a s c h i n e n b a u e s , p a r t 1 , G r u n d l a g e n , V e r b i n d u n g s e l e m e n t e , G e h a e u s e , B e h a e l t e r , R o h r l e i t u n g e n u n d A b s p e r r v o r r i c h t u n g e n , S p r i n g e r - V e r l a g , 1 9 7 9 年 ) 。

20

【 0 0 3 4 】

多層複合チューブの壁は、有利には、少なくとも領域内で 2 つの層を、すなわち非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの層と酸化物繊維複合セラミックスの層とを含む；すなわち、多層複合チューブは、複合チューブ区域であることも可能である。例として、ゾーン又は点に分割され、2 つの層の領域のみに存在する複合チューブが挙げられる。しかし、外部温度に、例えば 1 1 0 0 を超える加熱チャンバーを用いて曝される、少なくとも 2 つの層、すなわち、非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの層と酸化物繊維複合セラミックスの層とを含む、複合チューブの壁全体であることが好ましい。

30

【 0 0 3 5 】

多層複合チューブは、有利には、外部温度に、例えば 1 1 0 0 を超える加熱チャンバーを用いて曝されるチューブ区域に、金属層を有さない。

【 0 0 3 6 】

内側チューブは、有利には、その周りに巻かれた酸化物繊維複合セラミックスの層を有する。2 つの層は、摩擦で又は接着で互いに接合し、1 つの成分を形成することができる。この成分の特性は、酸化物繊維複合セラミックス層の耐熱性及び変形挙動によって決定される。不浸透性は、酸化物セラミックスから構成される内側チューブによってもたらされる。酸化物セラミックスの内側チューブを使用する場合、チューブ壁の内部は高い耐薬品性及び耐摩耗性を有し、酸化アルミニウムの場合は  $> 14000 \text{ MPa}$ 、酸化ジルコニウムの場合は  $> 12000 \text{ MPa}$  の硬度を有する。

40

【 0 0 3 7 】

1 4 0 0 では、例えば、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムは、 $10^{-2.5}$  バール ~ 1 0 バールの酸素分圧の全範囲にわたって安定であるが、他のすべてのセラミック材料は、還元と酸化との間の移行を経るため、腐食する ( D a r k e n , L . S . , & G u

50



rry, R. W. (1953年). Physical chemistry of metals. McGraw-Hill)。

【0038】

多層複合チューブの内側チューブの直径は、有利には20mm～1000mm、好ましくは50mm～800mm、特に100mm～500mmである。少なくとも2つの層から構成される全壁厚は、有利には0.5mm～50mm、好ましくは1mm～30mm、特に2mm～20mmである。ここで、酸化物繊維複合セラミックス層の厚さは、全壁厚の90%未満、好ましくは50%未満、特に25%未満であることが有利である。有利には、酸化物繊維複合セラミックス層の厚さは全壁厚の少なくとも10%である。モノリシック酸化物セラミックス層の厚さは、0.5mm～45mm、好ましくは1mm～25mm、特に好ましくは3mm～15mmであることが有利である。酸化物繊維複合セラミックスの層の厚さは、有利には0.5mm～5mm、好ましくは0.5mm～3mmである。

10

【0039】

多層複合チューブの長さは、有利には0.5～20m、好ましくは1～10m、特に1.5～7mである。

【0040】

本発明による、非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの少なくとも1つの層と、酸化物繊維複合セラミックスの少なくとも1つの層を含む多層複合チューブは、開放気孔率 < 5%、好ましくは < 4%、特に好ましくは < 3%、より好ましくは < 2%、特に < 1%である。多層複合チューブは、気密であることが特に有利である。本発明の目的のために、用語「気密」は、DIN EN 623-2に従って、開放気孔率がゼロである固体を指す。許容される測定誤差は < 0.3%である。

20

【0041】

非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの密度は、有利には、酸化物繊維複合セラミックスの密度よりも大きい。非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの密度は、有利には

【数6】

$$1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \sim 7000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3},$$

30

特に

$$2000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \sim 5000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

の範囲であり、例えばムライト（酸化アルミニウムの約70%）の場合は

【数7】

$$2800 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3},$$

40

又は純度が99.7%を超える酸化アルミニウムの場合は

【数8】

$$3700 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

である。繊維複合セラミックスの層の密度は、

【数 9】

$$500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \sim 3000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

の範囲にある。複合構造におけるモノリシックセラミックスと繊維複合セラミックスの密度の比は、有利には 1 : 1 ~ 3 : 1、特に 1 : 1 ~ 2 : 1 の範囲である。

【0042】

非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの材料依存弾性率は、有利には、酸化物繊維複合セラミックスの弾性率よりも大きい。非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの弾性率は、有利には 100 GPa ~ 500 GPa、特に 150 GPa ~ 400 GPa の範囲であり、例えばムライト（酸化アルミニウムの約 70 %）の場合 150 GPa、又は純度が 99.7 % を超える酸化アルミニウムの場合は 380 GPa である。繊維複合セラミックスの層の弾性率は 40 GPa ~ 200 GPa の範囲にある。これら弾性率は 25 における値である。複合構造におけるモノリシックセラミックスと繊維複合セラミックスの弾性率の比は、有利には 1 : 1 ~ 5 : 1、特に 1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲である。

10

【0043】

非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの材料依存熱伝導率は、有利には、酸化物繊維複合セラミックスの熱伝導率よりも大きい。非多孔質モノリシック酸化物セラミックスの熱伝導率は、有利には

【数 10】

20

$$1 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}} \sim 50 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}, \text{特に } 2 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}} \sim 40 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$$

の範囲であり、例えばムライト（酸化アルミニウムの約 70 %）の場合

【数 11】

$$6 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}},$$

又は純度が 99.7 % を超える酸化アルミニウムの場合は

【数 12】

30

$$30 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$$

である。繊維複合セラミックスの層の熱伝導率は、

【数 13】

$$0.5 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}} \sim 10 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}, \text{好ましくは } 1 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}} \sim 5 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$$

の範囲である。これら熱伝導率は 25 における値である。複合構造におけるモノリシックセラミックスと繊維複合セラミックスの熱伝導率の比は、有利には 1 : 1 ~ 10 : 1、特に 1 : 1 ~ 5 : 1 の範囲である。

40

【0044】

圧力反応器は、以下の圧力範囲で設計されている；有利には 0.1 バール<sub>abs</sub> ~ 100 バール<sub>abs</sub>、好ましくは 1 バール<sub>abs</sub> ~ 70 バール<sub>abs</sub>、より好ましくは 1.5 バール<sub>abs</sub> ~ 50 バール<sub>abs</sub>、特に 5 バール<sub>abs</sub> ~ 30 バール<sub>abs</sub> である。

【0045】

反応チャンバーと加熱チャンバーとの間の圧力差は、有利には 0 バール ~ 100 バール、好ましくは 0 バール ~ 70 バール、より好ましくは 0 バール ~ 50 バール、特に 0 バール ~ 30 バールである。

【0046】

50

多層複合チューブの熱伝達係数は、有利には  
【数 1 4】

$$> 500 \frac{W}{m^2 K},$$

好ましくは

【数 1 5】

$$> 1000 \frac{W}{m^2 K},$$

より好ましくは

【数 1 6】

$$> 2000 \frac{W}{m^2 K},$$

特に

【数 1 7】

$$> 3000 \frac{W}{m^2 K}$$

である。熱伝達係数を測定する手順は、当業者に知られている（C b 章：W a e r m e d u r c h g a n g、V D I - W a e r m e a t l a s、第 8 版、1997 年）。この定義によると、以下ようになる：

【数 1 8】

$$k_{loc} = \frac{1}{R_w A}$$

式中、

【数 1 9】

$$R_w = \sum_{j=1}^n \left( \frac{\delta}{\lambda A_{mj}} \right)_j$$

$$A_{mj} = \left( \frac{A_2 - A_1}{\ln \frac{A_2}{A_1}} \right)_j$$

であり、ここで、記号は以下の意味を有する：

【数 2 0】

$R_w$ :多層円筒壁の熱伝達抵抗  $\frac{K}{W}$ 、

$k_{loc}$ :多層円筒壁の熱伝達係数  $\frac{W}{m^2 K}$ 、

$A$ :円筒壁面積  $m^2$ 、

$\lambda$ :均質層の熱伝導率  $\frac{W}{m K}$ 、

$\delta$ :均質層の厚さ  $m$ 、

$n$ :多層円筒壁の層の数、

$1$ :円筒状の層の内側、

$2$ :円筒状の層の外側、

$m$ :平均面積。

10

20

30

40

50

## 【0047】

本発明の多層複合チューブは、その長さにわたって可変断面積及び可変壁厚を有することができる。例えば、多層複合チューブは、ガスの流れ方向に漏斗状に広げたり狭くしたりすることができ、流れ方向に狭くなる断面は固定床に有利であり、広くなる断面は流動床に有利である。

## 【0048】

多層複合チューブの2つの端部において、有利には、外側層の周辺領域を封止することができる。封止された端部は、金属製ガス輸送導管、分配器、収集器又は周囲の加熱チャンバーのシェルを通る導管と複合チューブの気密接続の移行部の役目を果たす。

## 【0049】

非多孔質モノリシック酸化物セラミックスとして、当業者に既知のすべての酸化物セラミックスを、特に、Informationszentrum Technische Keramik (IZTK): Brevier technische Keramik. Fahner Verlag, Lauf (2003年)に記載されているものに類似の酸化物セラミックスを使用することが可能である。少なくとも99質量%の $Al_2O_3$ 及び/又はムライトを含む非多孔質モノリシック酸化物セラミックスが好ましい。非多孔質セラミックスとしては、特に、Haldenwanger Pythagoras 1800Z (商標) (ムライト)、Alsint 99.7 (商標)はFriatec Degussit (登録商標) AL23 (酸化アルミニウム)を使用することが可能である。

## 【0050】

繊維複合材料は、セラミックス繊維が、特に長繊維が巻取り体または織物として間に埋め込まれているセラミックス粒子から構成されるマトリックスを有する。ここで使用される用語は、繊維強化セラミックス、複合セラミックス及び繊維セラミックスである。マトリックス及び繊維は、原則としてすべての既知のセラミック材料からなり、この場合、炭素もまたセラミック材料であると考えられる。

## 【0051】

本発明の目的において、「酸化物繊維複合セラミックス」は、酸化物セラミックス粒子から構成され、セラミックス、酸化物及び/又は非酸化物の繊維を含むマトリックスである。

## 【0052】

好ましい繊維及び/又はマトリックスの酸化物は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、希土類、Th、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、B、Al、Ga、Si、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Re、Ru、Os、Ir、Pt、Rh、Pd、Cu、Ag、Au、Cd、In、Tl、Pb、P、As、Sb、Bi、S、Se、Teからなる群の元素の酸化物及び、これら酸化物の混合物である。

## 【0053】

混合物は、繊維のための材料としてもマトリックスの材料としても有利に適している。繊維及びマトリックスは、一般に、異なる材料から構成されなければならない。

## 【0054】

原理的には、二成分系だけでなく、三級及びそれ以上の混合物も適切であり、重要である。混合物において、個々の構成成分は同じモル量としてもよいが、各成分が1%未満の濃度で存在するドーピングまで、個々の構成成分濃度が非常に異なる混合物を用いることが有利である。

## 【0055】

以下の混合物が特に有利である：酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウムの二元及び三元混合物（例えば、酸化ジルコニウム強化酸化アルミニウム）；炭化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合物；酸化アルミニウムと酸化マグネシウムとの混合物（MgOスピネル）；酸化アルミニウムと酸化ケイ素の混合物（ムライト）；ケイ酸アルミニウムとケイ酸マグネシウムの混合物；酸化アルミニウム、酸化ケイ素及び酸化マグネ

10

20

30

40

50

シウム三元混合物（コージライト）；ステアタイト（ケイ酸マグネシウム）；酸化ジルコニウム強化酸化アルミニウム；安定化された酸化ジルコニウム（ $ZrO_2$ ）；酸化セリウム（ $CeO_2$ ）、酸化スカンジウム（ $ScO_3$ ）又は酸化イットルビウム（ $YbO_3$ ）を必要に応じて安定剤として使用する酸化マグネシウム（ $MgO$ ）、酸化カルシウム（ $CaO$ ）又は酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ ）の形態の安定剤；チタン酸アルミニウム（酸化アルミニウムと酸化チタンの化学量論的混合物）；窒化ケイ素及び酸化アルミニウム（シリコン-アルミニウム酸窒化物サイアロン）である。

#### 【0056】

酸化ジルコニウム強化酸化アルミニウムとしては、 $ZrO_2$ を10～20mol%含む $Al_2O_3$ を用いることが有利である。 $ZrO_2$ を安定化するために、10～20mol%、好ましくは16mol%の $CaO$ 、10～20mol%、好ましくは16mol%の $MgO$ 、又は、5～10mol%、好ましくは8mol%の $Y_2O_3$ （「完全に安定化された」酸化ジルコニウム）、又は、1～5mol%、好ましくは4mol%の $Y_2O_3$ （「部分的に安定化された酸化ジルコニウム」）を有利に使用することができる。有利な三元混合物の一例では、 $Al_2O_3$ が80%、 $ZrO_2$ が18.4%及び $Y_2O_3$ が1.6%である。

10

#### 【0057】

上述の材料（混合物及び個々の構成成分）とは別に、酸化物-セラミックマトリックス中の玄武岩、窒化ホウ素、炭化タングステン、窒化アルミニウム、二酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛及び/又は炭化ホウ素から構成される繊維も考えられる。

20

#### 【0058】

少なくとも2つの層を通じて所望の補強を達成するために、繊維強化炭素の繊維は、放射状で円周方向に、及び/又は非多孔質セラミックスの第1の層上で互いに交差するように配置することができる。

#### 【0059】

可能な繊維は、酸化物繊維、炭化物繊維、窒化物繊維又はC繊維及びSiBCN繊維のクラスに属する強化繊維である。特に、セラミックス複合材料の繊維は、酸化アルミニウム、ムライト、炭化ケイ素、酸化ジルコニウム及び/又は炭素繊維である。ここでのムライトは、酸化アルミニウムと酸化ケイ素の混晶からなる。酸化物セラミック（ $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、ムライト）又は非酸化物セラミックス（C、SiC）で構成される繊維を使用することが好ましい。

30

#### 【0060】

クリープ耐性のある繊維を使用することが有利である。すなわち、1400℃までの温度範囲におけるクリープ領域で永久変形、すなわちクリープひずみの経時的な増加を示さない又は最小限の増加を示す繊維を使用することが有利である。3M社はNEXTEL繊維について、引張応力が70MPaで1000時間後の永久伸びが1%のときの温度限界を次のように示している：NEXTEL440：875℃、NEXTEL550及びNEXTEL610：1010℃、NEXTEL720：1120℃（参考：Nextel（商標）Ceramic Textiles Technical Notebook、3M、2004年）。

40

#### 【0061】

繊維は、有利には10～12μmの範囲の直径を有する。繊維は通常リネン織り又はサテン織りを織り合わされて織物シートを構成し、編んで管（hose）を形成し、又は型（pattern）の周りを周回する繊維束として形成されると好ましい。セラミックス複合系を製造するために、繊維束又は織られた繊維布には、例えば、将来のセラミックスマトリックスの成分を、有利には $Al_2O_3$ 又はムライトを含むスリップを浸透させる（Schmucker, M.（2007年）、Faserverstaerkte oxidkeramische Werkstoffe, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 38（9）, 698-704）。最終的に

50

、700を超えた熱処理によって、セラミックス繊維と、有利には $>50\text{MPa}$ 、好ましくは $>70\text{MPa}$ 、より好ましくは $>100\text{MPa}$ 、特に $>120\text{MPa}$ の引張強さを有するセラミックスマトリックスとから構成される高強度の複合構造が形成される。

#### 【0062】

セラミックス繊維複合材料として、 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}/\text{ムライト}$ 、 $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{C}/\text{ムライト}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ムライト}$ 、 $\text{ムライト}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び/又はムライト/ムライトを使用するのが好ましい。ここで、スラッシュの前の材料は繊維の種類を示し、スラッシュの後の材料はマトリックスの種類を示す。セラミックス繊維複合構造のためのマトリックス系として、シロキサン、Si前駆体及び、例えば酸化ジルコニウムを含む種々の酸化物を使用することも可能である。セラミックス繊維複合材料は、好ましくは少なくとも99質量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び/又はムライトを含む。

10

#### 【0063】

本発明では、3M(商標)NEXTEL(商標)312、NEXTEL(商標)440、NEXTEL(商標)550、NEXTEL(商標)610又はNEXTEL(商標)720などの酸化物セラミックス繊維をベースとする繊維複合材料を使用することが好ましい。特にNEXTEL610及び/又はNEXTEL720を使用することが好ましい。

#### 【0064】

マトリックスは、繊維の充填度(複合構造中の繊維の体積による割合)を20~40%で有し、複合構造の全固形分は50~80%の範囲にある。酸化物セラミックス繊維をベースとする繊維複合セラミックスは、酸化ガス雰囲気及び還元ガス雰囲気、化学的耐性があり(すなわち、空气中1200で15時間貯蔵した後の重量変化なし(参考:Nexel(商標)Ceramic Textiles Technical Notebook、3M、2004年))、1300を超える耐熱性を有する。繊維複合セラミックスは擬延性変形挙動を有する。従って、繊維複合セラミックスは温度変化に耐性があり、擬似的に強い破断挙動を有する。従って、成分の不具合は、成分破壊が起きる前の前兆が示される。

20

#### 【0065】

繊維複合材料は、有利には20%~50%の多孔度を有する。従って、DIN623-2の定義によると、気密ではない。

30

#### 【0066】

繊維複合材料は、有利には1500まで、好ましくは1400まで、特に好ましくは1300までの長期使用温度を有する。

#### 【0067】

繊維複合材料は、有利には $>50\text{MPa}$ 、好ましくは $>70\text{MPa}$ 、特に好ましくは $>100\text{MPa}$ 、特に $>120\text{MPa}$ の強度を有する。

#### 【0068】

繊維複合材料は、有利には0.2~1%の弾性変形限界を有する。

#### 【0069】

繊維複合材料は、有利にはDIN EN993-11に従った温度変化耐性を有する。

40

#### 【0070】

繊維複合材料は、有利には4~8.5の熱膨張係数 $[\text{ppm}/\text{K}]$ を有する。

#### 【0071】

繊維複合材料は、有利には

#### 【数21】

$$0.5 \sim 5 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$$

の熱伝導率を有する。

50

## 【0072】

セラミック繊維複合材料は、C V I（化学蒸気浸透）法、熱分解、特にL P I（液体ポリマー浸透）法、又はL S I（液体シリコン浸透）法などの化学反応によって製造することができる。

## 【0073】

多層複合チューブの2つの端部又は一方の端部の封止は、様々な方法で行うことができる：

例えば、繊維複合セラミックス又は非多孔質モノリシックセラミックスから構成される外側層又は内側層を、ポリマー、非多孔質セラミックス、熱分解炭素及び／又は金属を浸透させる又は熱分解炭素及び／又は金属で被覆することで、封止を達成することができる（図1a及び図3a）。封止された領域は、封止領域としての役目を果たす。この変法は400を超えない温度範囲で 사용할 ことができる。複合チューブは、有利には、周辺領域においてのみ金属接続部品に被覆される。「周辺領域」とは、別の材料、好ましくは金属材料に移行する前の最後の区域を意味し、複合チューブの内径の0.05～10倍に相当する、好ましくは内径の0.1～5倍に相当する、特に内径の0.2～2倍に相当する長さを有する。含浸の厚さは、有利には、周辺領域における繊維複合セラミックスの全層厚に相当する。含浸の方法は、当業者に公知である。

## 【0074】

従って、本発明は、少なくとも2つの層、すなわち非多孔質モノリシックセラミックスの層、好ましくは酸化物セラミックスの層と、繊維複合セラミックスの層、好ましくは酸化物繊維複合セラミックスの層とを含む多層複合チューブに関する。複合チューブの外側層は、他の材料、好ましくは金属材料へ移行する前に、周辺領域において、ポリマー、非多孔質セラミックス、（熱分解）炭素及び／又は金属材料で、好ましくは金属材料で、含浸又は被覆されている。

## 【0075】

封止を行う別の実施可能な方法は、有利には、多層複合チューブの周辺領域上に金属で構成されるスリーブを設置することを含む。スリーブは、図1bに見られるように、重ね継ぎ手（overlap joint）（5）を用いて内側層と外側層との間の領域内に配置する（図1b）。金属で構成されるスリーブは、有利には、次の材料の1つ以上を含む：クロム、チタン、モリブデン、ニッケル鋼47Ni、合金80Pt20Ir、合金1.3981、合金1.3917又はトリメタル銅／インバー／銅。複合チューブの内径に対する重ね継ぎ手（5）の長さの比は、有利には0.05～10、好ましくは0.1～5、特に0.2～2の範囲である。この領域では、金属で構成されるスリーブは、当業者に既知の接合技術を用いて、内側層の外側に気密に接合する（Informationszentrum Technische Keramik（IZTK）：Brevier technische Keramik, Fahner Verlag, Lauf（2003年））。外側層は、金属で構成されるスリーブに接着剤で接合する。セラミックスの重なり長さは、すなわち外層と金属スリーブとを含み内層を持たない領域は、有利には、複合チューブ内径の0.05～10倍、好ましくは0.1～5倍、特に0.2～2倍である。

## 【0076】

従って、本発明は、少なくとも2つの層、すなわち非多孔質モノリシックセラミックスの層、好ましくは酸化物セラミックの層と、繊維複合セラミックの層、好ましくは酸化物繊維複合セラミックの層とを含む多層複合チューブに関する。金属で構成されるスリーブは複合チューブの端部に配置され、スリーブは内側層と外側層との間の領域に位置する。

## 【0077】

従って、上記より本発明は、少なくとも2つのセラミックス層と重なる少なくとも1つの金属製ガス輸送導管を含む接続部品に関する。ガス輸送導管は、多層複合チューブの長手方向に、すなわち出発材料の流れの方向に少なくとも2つのセラミックス層と重なり、重なった領域内では、少なくとも1つのセラミックス層は非多孔質モノリシックセラミッ

10

20

30

40

50

クス、好ましくは酸化物セラミックスを含み、少なくとも1つの他のセラミックス層は繊維複合セラミックス、好ましくは酸化物繊維複合セラミックスを含む。

【0078】

従って、上記より本発明は、金属層と、非多孔質モノリシックセラミックス層、好ましくは酸化物セラミックスと、繊維複合セラミックス層、好ましくは酸化物複合繊維セラミックスとを含む、金属材料とセラミック材料との間の移行領域におけるサンドイッチ構造に関する。有利には、金属層は、内側セラミックス層と外側セラミックス層との間に位置する。

【0079】

本発明は、有利には、金属チューブ（例えば少なくとも1つの金属製ガス輸送導管）を含む第1のチューブ領域を有する接続部品に関する。接続部品は、第1のチューブ領域と隣接する第2のチューブ領域を有し、繊維複合セラミックスの外側層と金属の内側層とを有する。接続部品は、第2のチューブ領域と隣接する第3のチューブ領域を有し、金属層、非多孔質モノリシックセラミックス層及び繊維複合セラミックス層を含むサンドイッチ構造を有する。また接続部品は、第3のチューブ領域と隣接する第4のチューブ領域を有し、少なくとも2つの層、すなわち非多孔質モノリシックセラミックスの層と繊維複合セラミックスの層を含む多層複合チューブを有する（図1b）。

【0080】

接続部品のサンドイッチ構造は、有利には、内側セラミックス層、中間金属層及び外側セラミックス層を含む。繊維複合セラミックスは、有利には外側セラミックス層である。非多孔質モノリシックセラミックス層は、有利には内側層である。代替として、繊維複合セラミックスは内側セラミックス層である。代替として、非多孔質モノリシックセラミックス層は外側層である。繊維複合セラミックスは、好ましくは酸化物である。非多孔質モノリシックセラミックスは、好ましくは、酸化物セラミックスである。

【0081】

第1のチューブ領域の長さは、多層複合チューブの内径の0.05倍より大きく、好ましくは0.1倍より大きく、特に0.2倍より大きい；第1のチューブ領域の長さは、有利には、複合チューブの全長の50%未満である。

【0082】

第2のチューブ領域の長さは、多層複合チューブの内径の0.05倍～1.0倍、好ましくは0.1倍～5倍、特に0.2倍～2倍である。

【0083】

第3のチューブ領域の長さは、複合チューブの内径の0.05倍～1.0倍、好ましくは0.1倍～5倍、特に0.2倍～2倍である。

【0084】

第3のチューブ領域では、金属チューブの壁厚、すなわち金属の重なりは、有利には全壁厚の0.01倍～0.5倍、好ましくは全壁厚の0.03倍～0.3倍、特に全壁厚の0.05倍～0.1倍である。

【0085】

第2のチューブ領域では、セラミックスの重なりは、有利には全壁厚の0.05倍～0.9倍、好ましくは全壁厚の0.05倍～0.5倍、特に全壁厚の0.05倍～0.25倍である。第2のチューブ領域では、スリーブの壁厚は、有利には全壁厚の0.05倍～0.9倍、好ましくは全壁厚の0.05倍～0.5倍、特に全壁厚の0.05倍～0.025倍である。

【0086】

モノリシックセラミックスの層の厚さは、有利には0.5mm～45mm、好ましくは1mm～25mm、特に好ましくは3mm～15mmである。酸化物繊維複合セラミックスの層の厚さは、有利には0.5mm～5mm、好ましくは0.5mm～3mmである。

【0087】

封止を行う別の実施可能な方法は、有利には、多層複合チューブの端部に金属で構成さ

10

20

30

40

50



れるスリーブを設置することを含む。スリーブの内側表面及び外側表面は、内側層及び外側層の領域に接合する（図1c）。内側層へは、当業者に既知の接合技術を用いて、気密に接合する（Informationszentrum Technische Keramik（IZTK）：Brevier technische Keramik, Fahnner Verlag, Lauf（2003年））。外側層へは、接着剤で接合する。

【0088】

本発明は、有利には、金属チューブ（例えば少なくとも1つの金属製ガス輸送導管）を含む第1のチューブ領域を有する接続部品を含む。接続部品は、第1のチューブ領域と隣接する第2のチューブ領域を有し、セラミックスの外側層と金属の内側層とを有する。接続部品は、第2のチューブ領域と隣接する第3のチューブ領域を有し、内側金属層、中間セラミックス層及び外側セラミックス層を含むサンドイッチ構造を有し、ここでセラミックス層の1つは非多孔質モノリシックセラミックス層を有し、他方のセラミックス層は繊維複合セラミックス層を有する。また接続部品は、第3のチューブ領域と隣接する第4のチューブ領域を有し、少なくとも2つの層、すなわち非多孔質モノリシックセラミックスの層と繊維複合セラミックスの層を含む多層複合チューブを有する（図1c）。

【0089】

繊維複合セラミックスは、有利には外側セラミックス層である。非多孔質モノリシックセラミックス層は、有利には内側層である。代替として、繊維複合セラミックスは内側セラミックス層である。代替として、非多孔質モノリシックセラミックス層は外側層である。繊維複合セラミックスは、好ましくは酸化物である。非多孔質モノリシックセラミックスは、好ましくは、酸化物セラミックスである。

【0090】

第1のチューブ領域の長さは、多層複合チューブの内径の0.05倍より大きく、好ましくは0.1倍より大きく、特に0.2倍より大きい；第1のチューブ領域の長さは、有利には、複合チューブの全長の50%未満である。

【0091】

第2のチューブ領域の長さは、多層複合チューブの内径の0.05倍～10倍、好ましくは0.1倍～5倍、特に0.2倍～2倍である。

【0092】

第3のチューブ領域の長さは、複合チューブの内径の0.05倍～10倍、好ましくは0.1倍～5倍、特に0.2倍～2倍である。

【0093】

第3のチューブ領域では、金属チューブの壁厚、すなわち金属の重なりは、有利には全壁厚の0.01倍～0.5倍、好ましくは全壁厚の0.03倍～0.3倍、特に全壁厚の0.05倍～0.1倍である。

【0094】

第2のチューブ領域では、セラミックスの重なりは、有利には全壁厚の0.1倍～0.95倍、好ましくは全壁厚の0.5倍～0.95倍、特に全壁厚の0.8倍～0.95倍である。第2のチューブ領域では、スリーブの壁厚は、有利には全壁厚の0.05倍～0.9倍、好ましくは全壁厚の0.05倍～0.5倍、特に全壁厚の0.05倍～0.2倍である。

【0095】

モノリシックセラミックスの層の厚さは、有利には0.5mm～45mm、好ましくは1mm～25mm、特に好ましくは3mm～15mmである。酸化物繊維複合セラミックスの層の厚さは、有利には0.5mm～5mm、好ましくは0.5mm～3mmである。

【0096】

本発明は、有利には、金属チューブ（例えば少なくとも1つの金属製ガス輸送導管）を含む第1のチューブ領域を有する接続部品を含む。接続部品は、第1のチューブ領域と隣接する第2のチューブ領域を有し、内側セラミックス層、中間金属層及び外側セラミックス層を含むサンドイッチ構造を有し、ここでセラミックス層の1つは非多孔質モノリシッ

クセラミックス層を有し、他方のセラミックス層は繊維複合セラミックス層を有する。接続部品は、第2のチューブ領域と隣接する第3のチューブ領域を有し、少なくとも2つの層、すなわち非多孔質モノリシックセラミックスの層と繊維複合セラミックスの層を含む多層複合チューブを有する(図3b)。

【0097】

繊維複合セラミックスは、有利には内側セラミックス層である。非多孔質モノリシックセラミックス層は、有利には外側層である。代替として、繊維複合セラミックスは外側セラミックス層である。代替として、非多孔質モノリシックセラミックス層は内側層である。繊維複合セラミックスは、好ましくは酸化物である。非多孔質モノリシックセラミックスは、好ましくは、酸化物セラミックスである。

10

【0098】

第2のチューブ領域の長さは、多層複合チューブの内径の0.05倍~10倍、好ましくは0.1倍~5倍、特に0.2倍~2倍である。

【0099】

第2のチューブ領域では、金属チューブの壁厚、すなわち金属の重なりは、有利には全壁厚の0.01倍~0.5倍、好ましくは全壁厚の0.03倍~0.3倍、特に全壁厚の0.05倍~0.1倍である。

【0100】

第2のチューブ領域では、セラミックスの重なりは、有利には全壁厚の0.1倍~0.95倍、好ましくは全壁厚の0.5倍~0.95倍、特に全壁厚の0.8倍~0.95倍である。第2のチューブ領域では、スリーブの壁厚は、有利には全壁厚の0.05倍~0.9倍、好ましくは全壁厚の0.05倍~0.5倍、特に全壁厚の0.05倍~0.2倍である。

20

【0101】

モノリシックセラミックスの層の厚さは、有利には0.5mm~45mm、好ましくは1mm~25mm、特に好ましくは3mm~15mmである。酸化物繊維複合セラミックスの層の厚さは、有利には0.5mm~5mm、好ましくは0.5mm~3mmである。

【0102】

本発明は、有利には、金属チューブ(例えば少なくとも1つの金属製ガス輸送導管)を含む第1のチューブ領域を有する接続部品を含む。接続部品は、第1のチューブ領域と隣接する第2のチューブ領域を有し、内側セラミックス層、中間セラミックス層及び外側金属層を含むサンドイッチ構造を有し、ここでセラミックス層の1つは非多孔質モノリシックセラミックス層を有し、他方のセラミックス層は繊維複合セラミックス層を有する。第2のチューブ領域と隣接する第3のチューブ領域は、少なくとも2つの層、すなわち非多孔質モノリシックセラミックスの層と繊維複合セラミックスの層を含む多層複合チューブを有する(図3c)。

30

【0103】

繊維複合セラミックスは、有利には内側セラミックス層である。非多孔質モノリシックセラミックス層は、有利には外側層である。代替として、繊維複合セラミックスは外側セラミックス層である。代替として、非多孔質モノリシックセラミックス層は内側層である。繊維複合セラミックスは、好ましくは酸化物である。非多孔質モノリシックセラミックスは、好ましくは、酸化物セラミックスである。

40

【0104】

第2のチューブ領域の長さは、多層複合チューブの内径の0.05倍~10倍、好ましくは0.1倍~5倍、特に0.2倍~2倍である。

【0105】

第2のチューブ領域では、金属チューブの壁厚、すなわち金属の重なりは、有利には全壁厚の0.01倍~0.5倍、好ましくは全壁厚の0.03倍~0.3倍、特に全壁厚の0.05倍~0.1倍である。

【0106】

50

第2のチューブ領域では、セラミックスの重なり壁厚は、有利には全壁厚の0.1倍～0.95倍、好ましくは全壁厚の0.5倍～0.95倍、特に全壁厚の0.8倍～0.95倍である。第2のチューブ領域では、スリーブの壁厚は、有利には全壁厚の0.05倍～0.9倍、好ましくは全壁厚の0.05倍～0.5倍、特に全壁厚の0.05倍～0.2倍である。

【0107】

モノリシックセラミックスの層の厚さは、有利には0.5mm～45mm、好ましくは1mm～25mm、特に好ましくは3mm～15mmである。酸化物繊維複合セラミックスの層の厚さは、有利には0.5mm～5mm、好ましくは0.5mm～3mmである。

【0108】

多層複合チューブの端部は、有利には、含浸又は被覆、封止、金属-セラミックス結合及び金属スリーブの耐熱性の限界内の温度レベルまで温度調節される。有利な領域は、<1000（水ガラス）、<500（はんだ付け/マイカ封止）、<400（はんだ付け/グラファイト）、<300（ポリマー封止剤Kalrez）、<250（シリコーンゴム、Vitron）である。そのために適切な構造的溶液及び方法手順の概念は、当業者に既知である。複合チューブの全長の20%～99%、好ましくは全長の50%～99%、特に全長の90%～99%の中間領域は、加熱チャンバー内に配置され、1300以上の温度に、有利には900～1700に、好ましくは1000～1600に、特に1100～1500に加熱することができる。

【0109】

多層複合チューブは、典型的には、垂直に配置され、一方の端部に固定して取り付けられ、他方の端部には緩く取り付けられる。下端は固定して、上端は軸方向に移動可能なように配置されることが好ましい。この配置で、チューブは応力なしで熱膨張を受けることができる。

【0110】

解決策の1つの変形は、2つの同心チューブからなる（図2）。内側チューブは、有利には、10mm～100mm、好ましくは15mm～50mm、特に20mm～30mmの内側チューブ直径を有する。内側チューブは、両端で開放であるのが有利であり、外側チューブは、一端で閉鎖されているのが有利である。外側チューブは、有利には、20mm～1000mm、好ましくは50mm～800mm、特に100mm～500mmの内側チューブ直径を有する。開放部周辺領域では、内側チューブ及び外側チューブの壁が有利に密封される。主となる反応区域は、有利には、内側チューブと外側チューブとの間の環状空間内に配置される。この場合、反応物は、環状空間内に導入されて生成物流を内側チューブから取り出すことができ、又はその逆も可能である。供給導管及び排出導管の接続部は、チューブの開放端に配置されている。チューブの閉鎖端部は、（案内なしで）加熱空間にゆるやかに突き出て、そこで妨げられずに拡張することができる。このようにして、温度に起因する応力は軸方向に生じない。この構成により、多層複合チューブは一方の端部のみで取り付けられて低温封止され、閉鎖端部で妨げられずに熱膨張を受けることが確実に可能になる。図1b、1c及び1dに示されているように、開放端部を封止するための選択肢は、この変形例に適用することができる。

【0111】

従って、本発明は、吸熱反応のための二重チューブ反応器を含み、反応器は、 $>500\text{ W/m}^2/\text{K}$ の熱伝達係数を有する2つの多層複合チューブを含み、それぞれ少なくとも2つの層、すなわち、非多孔質モノリシックセラミックスの層と繊維複合セラミックスの層を含み、そこで1つの複合チューブは他の複合チューブを囲み、内側複合チューブは両端で開放であり、外側チューブは一端で囲まれている。

【0112】

繊維複合セラミックスは、有利には、2つの同心チューブを含む多層複合チューブの外側セラミックス層である。非多孔質モノリシックセラミックス層は、有利には内側層である。代替として、繊維複合セラミックスは内側セラミックス層である。代替として、非多

10

20

30

40

50

孔質モノリシックセラミックス層は外側層である。繊維複合セラミックスは、好ましくは酸化物である。非多孔質モノリシックセラミックスは、好ましくは、酸化物セラミックスである。

【0113】

二重層構造の結果として、モノリシック非多孔質セラミックス製チューブの不透過性及び耐熱性は、繊維複合セラミックスの緩やかな不具合挙動 (friendly failure behavior) (「破損前の亀裂」) と組み合わせることができる。封止された周辺領域を有する本発明による装置は、従来のように構成された周辺部で多層複合チューブを気密接続することができる。

【0114】

本発明のセラミックス多層複合チューブは、以下の工程に有利に使用される：

- ・ 蒸気及び / 又は  $\text{CO}_2$  を使用した炭化水素の改質による合成ガスの製造。
- ・ 炭化水素の熱分解による水素と熱分解炭素の同時生産。
- ・ メタンとアンモニア (Degussa) 又はプロパンとアンモニアからのシアン化水素酸の調製。
- ・ 炭化水素 (ナフサ、エタン、プロパン) の水蒸気分解によるオレフィンの調製。
- ・ エチレン、アセチレンを形成及びベンゼンを形成するメタンのカップリング。

【0115】

本発明のセラミック複合チューブは、以下の用途において反応チューブとして有利に使用される：

- ・ 軸方向の温度制御を有する反応器、例えば流動床反応器、シェルアンドチューブ型反応器、改質炉と解離炉。
- ・ 放射管、フレイムチューブ。
- ・ 向流反応器。
- ・ 膜反応器。
- ・ 回転管炉のための回転チューブ。

【図面の簡単な説明】

【0116】

さらなる目的、特徴、利点及び可能な使用法は、以下の図から導き出すことができる。ここでは、記述された及び / 又は図示されたすべての特徴は、それ自体で又は任意の組み合わせで、請求項又はその後方参照で組み合わせられる方法にかかわらず、本発明の主題を形成する。

【0117】

図は以下を示す：

【図1】図1aは、可変直径を有する気密多層複合チューブの概略図、図1b / 1c / 1dは、接続部品の概略図、

【図2】図2は、2つの同心チューブからなる解決法の変形例の概略図、

【図3】図3aは、可変直径を有する気密多層サンドイッチチューブの概略図、図3b / 3cは、接続部品の概略図である。

【0118】

次の略語を使用する：

- 1：非多孔質モノリシックセラミックス
- 2：繊維複合セラミックス
- 3：繊維複合セラミックスの封止領域
- 4：金属区域
- 5：金属区域と非多孔質モノリシックセラミックスとの間の重ね継ぎ手

【実施例】

【0119】

## 実施例 1 (比較例)

試験試料は、緻密なアルファアルミナ（製品番号 1 2 2 - 1 1 0 3 5 - 0 の F r i a t e c 製品）から構成されるモノリシック壁を有し、寸法（外径×内径×長さ）が 3 5 m m × 2 9 m m × 6 4 m m のチューブであった。管壁の熱伝達係数は、壁の内部を基準にして、 $k_{1.0.c} = 9 2 0 0 (W / m^2 / K)$  であった。チューブを溶接トーチの炎にさらした。溶接トーチにアセチレン及び酸素を供給し、溶接ヘッド型 G r 3、A、6 - 9、S 2 . 5 パーを装備した。炎は、化学量論比 = 1 . 1 5 空気 / アセチレンで中性に設定した。トーチ先端を、5 0 m m の距離で管壁に垂直に向けた。約 3 秒後、チューブは破損した。従って試験を終了した。この試験により、モノリシックセラミックスの熱衝撃感度が確認された。

10

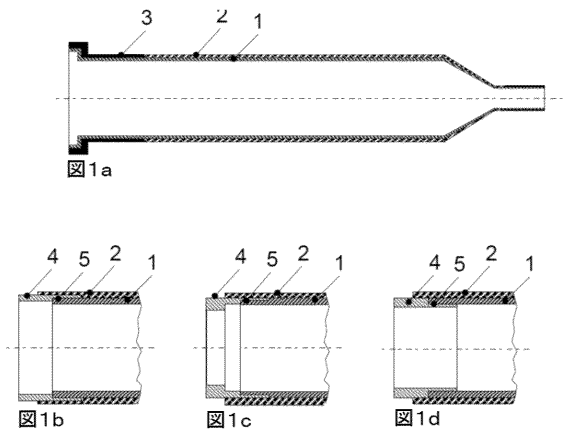
【 0 1 2 0 】

## 実施例 2

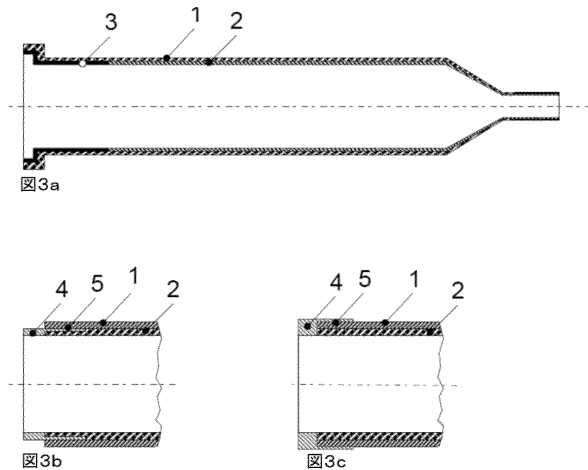
試験試料は、2 層の壁を有するチューブであった。チューブ芯の壁は、緻密なモノリシックアルファアルミナ（製品番号 1 2 2 - 1 1 0 3 5 - 0 の F r i a t e c 製品）からなり、寸法（外径×内径×長さ）は 3 5 m m × 2 9 m m × 6 4 m m であった。約 1 m m の層厚を有する繊維複合セラミック（セラミックシートタイプ F W 1 2）の層をチューブ芯に巻き付けた。管壁の熱伝達係数は、壁の内部を基準にして、 $k_{1.0.c} = 3 1 2 0 (W / m^2 / K)$  であった。チューブを溶接トーチの炎にさらした。溶接トーチにアセチレン及び酸素を供給し、溶接ヘッド型 G r 3、A、6 - 9、S 2 . 5 パーを装備した。炎は、化学量論比 = 1 . 1 5 空気 / アセチレンで中性に設定した。トーチ先端を、5 0 m m の距離で管壁に垂直に向けた。このケースでは、約 2 5 m m の長さ（ $T > 1 3 0 0$ ）の白色ホットスポットが 4 秒以内にチューブの外壁に形成された。炎を 2 0 秒後にチューブから取り除き、さらに 3 0 秒後に再びチューブに 2 0 秒間向けた。チューブはこの熱衝撃に損傷することなく耐えた。

20

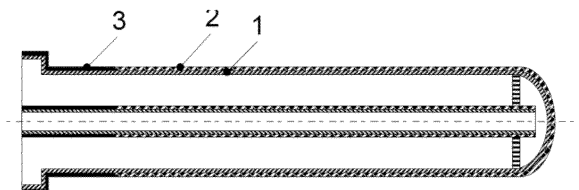
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>B 0 1 J</b>	<b>19/24</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b> 19/24 Z
<b>C 0 4 B</b>	<b>37/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 4 B</b> 37/02 Z
<b>C 0 4 B</b>	<b>35/80</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 4 B</b> 35/80

(72)発明者 コリオス, グリゴリオス  
ドイツ, 6 7 4 3 5 ノイシュタット、ルーレンダーヴェーク 1 5

(72)発明者 ターテ, スフェン  
ドイツ, 6 7 0 9 8 パート デュルクハイム、ゾンネンヴェントシュトラッセ 7 2

(72)発明者 テリャエチェ エランツ, カルロス  
ドイツ, 6 9 1 2 6 ハイデルベルク、ハーレンヴィーゼンシュトラッセ 1 1

(72)発明者 ツェルス, ベルント  
ドイツ, 6 7 2 6 9 グリュンシュタット、ホーホゲヴァンネ 3 9

審査官 黒田 正法

(56)参考文献 米国特許第 0 5 8 8 1 7 7 5 ( U S , A )  
特開平 0 6 - 2 3 8 1 5 6 ( J P , A )  
実開平 0 3 - 0 9 6 3 3 0 ( J P , U )  
米国特許第 0 5 6 3 8 8 9 8 ( U S , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

F 1 6 L	9 / 1 0
B 0 1 J	1 9 / 2 4
C 0 1 B	3 / 2 4
C 0 1 B	3 / 3 6
C 0 1 C	3 / 0 2
C 0 4 B	3 5 / 8 0
C 0 4 B	3 7 / 0 2
C 0 4 B	4 1 / 8 7