(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公表特許公報(A)　　(11)公表番号
特表2023-533330
(P2023-533330A)
(43)公表日　令和5年8月2日(2023.8.2)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ０１Ｆ	*33/301 (2022.01)*	Ｂ０１Ｆ	33/301		４Ｇ０３６
Ｂ０１Ｊ	*35/10 (2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	35/10	３０１Ｇ	４Ｇ１６９
Ｂ０１Ｊ	*37/18 (2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	37/18		
Ｂ０１Ｊ	*37/00 (2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	37/00	Ｋ	
Ｂ０１Ｊ	*23/889 (2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	23/889	Ｚ	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全40頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-501296(P2023-501296)
(86)(22)出願日　令和3年7月9日(2021.7.9)
(85)翻訳文提出日　令和5年2月14日(2023.2.14)
(86)国際出願番号　PCT/AU2021/050739
(87)国際公開番号　WO2022/006639
(87)国際公開日　令和4年1月13日(2022.1.13)
(31)優先権主張番号　2020902374
(32)優先日　令和2年7月9日(2020.7.9)
(33)優先権主張国・地域又は機関
オーストラリア(AU)
(81)指定国・地域　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,
最終頁に続く

(71)出願人　590003283
コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション
オーストラリア２６０１オーストラリアン・キャピタル・テリトリー、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート
(74)代理人　110003708
弁理士法人鈴榮特許綜合事務所
(72)発明者　ジュー、ユートン
オーストラリア国、 オーストラリアン・キャピタル・テリトリー ２６０１、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート（番地なし）、コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダスト
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　触媒活性足場を調製するためのプロセス

(57)【要約】
本開示は、概して、足場材料から触媒活性足場を調製するためのプロセスに関し、特に、足場の表面から犠牲材料を化学的に除去することによって、足場の表面を活性化させて、足場の表面上の触媒反応性部位を提供することに関する。
【選択図】図１

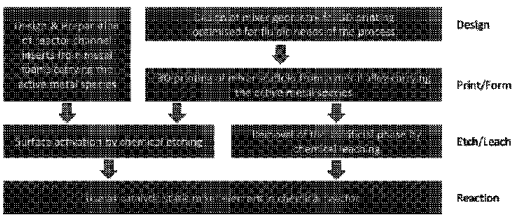


Figure 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
活性触媒材料と、任意選択的な不活性材料と、を含む、足場材料を含む、触媒活性静的ミキサーであって、
前記足場材料が、前記足場の縦軸に沿って周期的に繰り返される相互接続されたセグメントの格子の形態であり、各セグメントが、見通し外の構成で複数の通路及び細孔を画定するように構成され、前記複数の通路が、前記触媒活性静的ミキサーの縦軸に沿った所定の長さ内における回数に対応して、２００m^{-1}超だけ、前記局所的な流れの方向を変更すること、又は前記流れを分割することにより、前記流れを横切る方向に前記流体を再分配することによって、反応物の流動中及び反応中に、１つ以上の流体反応物を分散及び混合するために構成され、
前記複数の通路が、複数の細孔によって画定され、
前記細孔が、前記細孔内に１つ以上のサブ細孔を含み、
前記細孔が、前記サブ細孔よりも少なくとも約１００倍大きい、触媒活性静的ミキサー。
【請求項２】
前記触媒活性静的ミキサーの質量が、サブ細孔を有しない前記足場材料の総質量と比較したときに、約０．５重量％～６０重量％の範囲内である、請求項１に記載の触媒活性静的ミキサー。
【請求項３】
前記触媒活性静的ミキサーの表面積が、サブ細孔を有しない前記足場材料の表面積と比較したときに、少なくとも約３０％大きい、請求項１又は２に記載の触媒活性静的ミキサー。
【請求項４】
前記活性触媒材料が、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、銅、ロジウム、金、銀、コバルト、イリジウム、オスミウム、レニウム、クロム、又は混合金属合金若しくはこれらの金属酸化物、ゼオライト、及び金属有機フレームワークを含む群から選択される、先行請求項のいずれか一項に記載の触媒活性静的ミキサー。
【請求項５】
前記細孔内の前記１つ以上の細孔の細孔サイズが、約０．０５μｍ～５００μｍの範囲である、先行請求項のいずれか一項に記載の触媒活性静的ミキサー。
【請求項６】
前記不活性材料が、マグネシウム、又はその金属酸化物、ケイ素、シリコーン、ポリマー、セラミックス、及び金属酸化物を含む群から選択される、先行請求項のいずれか一項に記載の触媒活性静的ミキサー。
【請求項７】
前記足場材料が、ニッケル、チタン、アルミニウム、タングステン、ニオブ、モリブデン、スチール、ステンレス鋼、銅、コバルトクロム、チタン系合金、ニッケル系合金、パラジウム系合金、ニッケル－アルミニウム系合金、白金系合金、ルテニウム系合金、ロジウム系合金、金、白金、パラジウム、及び銀のうちの１つ以上である、先行請求項のいずれか一項に記載の触媒活性静的ミキサー。
【請求項８】
前記触媒活性足場の表面積が、約０．５m^2／ｇ～７５０m^2／ｇの範囲である、先行請求項のいずれか一項に記載の触媒活性静的ミキサー。
【請求項９】
前記触媒活性足場の総細孔容積が、約０．２cm^3／ｇ～１０cm^3／ｇの範囲である、先行請求項のいずれか一項に記載の触媒活性静的ミキサー。
【請求項１０】
前記触媒活性静的ミキサーのアスペクト比（Ｌ／ｄ）が、少なくとも７５である、先行請求項のいずれか一項に記載の触媒活性静的ミキサー。

【請求項１１】
足場材料から触媒活性静的ミキサーを調製するためのプロセスであって、前記足場材料が、足場の縦軸に沿って周期的に繰り返される相互接続されたセグメントの格子の形態であり、各セグメントが、見通し外の構成で複数の通路及び細孔を画定するように構成され、前記複数の通路が、前記静的ミキサーの縦軸に沿った所定の長さ内における回数に対応して、２００ｍ$^{-1}$超だけ、前記局所的な流れの方向を変更すること、又は前記流れを分割することにより、流れを横切る方向に前記流体を再分配することによって、反応物の流動中及び反応中に、１つ以上の流体反応物を分散及び混合するために構成され、前記複数の通路が、複数の細孔によって画定され、前記足場材料が、活性触媒材料及び非活性材料を含み、前記プロセスが、（ｉ）少なくとも約０．５重量％の非活性材料を、足場材料の表面から化学的に除去することによって、前記足場材料の前記表面を活性化させて、前記触媒活性静的ミキサーに、前記足場材料上の触媒活性部位と、前記足場材料の前記細孔内の触媒活性サブ細孔と、を提供するステップであって、前記足場材料が、選択的又は非選択的化学プロセスを使用して活性化される、ステップを含む、プロセス。
【請求項１２】
前記足場材料が、不活性材料を更に含む、請求項１１に記載のプロセス。
【請求項１３】
前記選択的化学プロセスが、前記足場材料から少なくとも約０．５重量％の犠牲材料を除去するための化学的浸出であり、前記犠牲材料が、前記非活性材料である、請求項１１又は１２に記載のプロセス。
【請求項１４】
前記非選択的化学プロセスが、前記足場材料から少なくとも約０．５重量％の犠牲材料を除去するための化学的エッチングであり、前記犠牲材料が、前記活性触媒材料、前記非活性材料、前記任意選択的な不活性材料、又はこれらの組み合わせである、請求項１１又は１３に記載のプロセス。
【請求項１５】
前記化学的エッチングプロセスが、エッチング溶液の使用を含む、請求項１４に記載のプロセス。
【請求項１６】
前記化学的浸出プロセスが、浸出溶液の使用を含む、請求項１３に記載のプロセス。
【請求項１７】
前記細孔が、前記サブ細孔よりも少なくとも約１００倍大きい、請求項１１～１６のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１８】
前記細孔が、前記サブ細孔よりも少なくとも約１０００倍大きい、請求項１１～１７のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１９】
前記触媒活性足場からの前記犠牲材料の質量損失が、前記足場材料の総質量に基づいて、約０．５重量％～６０重量％の範囲である、請求項１１～１８のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項２０】
前記活性触媒材料が、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、銅、ロジウム、金、銀、コバルト、イリジウム、オスミウム、レニウム、クロム、又は混合金属合金若しくはこれらの金属酸化物、ゼオライト、及び金属有機フレームワークを含む群から選択される、請求項１１～１９のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項２１】
前記非活性材料が、クロム、チタン、銅、鉄、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、銀、又はこれらの金属酸化物、及び炭素系材料を含む群から選択される、請求項１１～２０のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項２２】

前記不活性材料が、マグネシウム、又はその金属酸化物、ケイ素、シリコーン、ポリマー、セラミックス、及び金属酸化物を含む群から選択される、請求項１１～２１のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２３】

前記足場材料が、ニッケル、チタン、アルミニウム、タングステン、ニオブ、モリブデン、スチール、ステンレス鋼、銅、コバルトクロム、チタン系合金、ニッケル系合金、パラジウム系合金、ニッケル－アルミニウム系合金、白金系合金、ルテニウム系合金、ロジウム系合金、金、白金、パラジウム、及び銀のうちの１つ以上である、請求項１１～２２のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２４】

前記触媒活性静的ミキサーの表面積が、サブ細孔を有しない前記足場材料の表面積と比較したときに、少なくとも約３０％だけ増加する、請求項１１～２３のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２５】

前記触媒活性足場の表面積が、約０．５m^2／ｇ～７５０m^2／ｇの範囲である、請求項１１～２４のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２６】

前記触媒活性足場の総細孔容積が、約０．２cm^3／ｇ～１０cm^3／ｇの範囲である、請求項１１～２５のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２７】

前記サブ細孔の細孔サイズが、約０．０５μｍ～５００μｍの範囲である、請求項１１～２６のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２８】

前記触媒活性静的ミキサーのアスペクト比（Ｌ／ｄ）が、少なくとも７５である、請求項１１～２７のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２９】

前記プロセスが、ステップｉｉ）前記触媒活性静的ミキサーの前記表面を水素ガスと接触させることによって、金属酸化物不純物を除去するための更なる活性化ステップを含む、請求項１１～２８のいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本開示は、概して、足場材料から触媒活性足場を調製するためのプロセスに関し、特に、足場の表面から犠牲材料を化学的に除去することによって、足場の表面を活性化させて、足場の表面上の触媒反応性部位を提供することに関する。

【背景技術】

【０００２】

連続フロー化学反応器は、一般に、管状の反応チャンバを含み、反応物流体が反応チャンバに連続的に供給されて化学反応を受け、反応チャンバから流出する生成物を連続的に形成する。反応チャンバは、典型的には、反応への／反応から出る熱の伝達を容易にするために、例えば、シェルアンドチューブ熱交換器構成において、加熱／冷却流体中に浸漬される。

【０００３】

触媒反応に使用される連続フロー反応器は、典型的には、化学反応が起こり得る触媒表面を提供する固体触媒粒子が反応チャンバに充填されている充填床反応チャンバを用いる。静的ミキサーは、充填床反応チャンバと接触する前に、及びこれらのチャンバの下流で、流体ストリームを事前混合して、反応器管の中央領域と外部領域との間で熱を伝達するために使用される。静的ミキサーは、充填層反応チャンバにおける反応前に反応物の混合を促進し、これらのチャンバの下流での熱伝達の望ましいパターンを促進するために、流体流動を中断する固体構造を含む。

【０００４】
触媒的活性足場、特に静的ミキサーの足場を調製するための代替的な又は改善されたプロセスに関するニーズが存在し、当該プロセスは、反応物化学及び／又は電気化学的反応物のより効率的な混合、熱伝達、及び触媒反応を提供することが可能である触媒静的ミキサー技術の柔軟性及び有用性などの様々な望ましい特性を提供することができる。
【発明の概要】
【０００５】
本発明者らは、触媒活性足場の調製のための代替方法の重要な研究開発に着手し、得られた静的ミキサーの足場が連続フロー化学反応器で使用することができるように、足場、例えば、静的ミキサー足場の表面に触媒表面を設けることができることを特定した。
【０００６】
一態様では、活性触媒材料と、任意選択的に不活性材料と、を含む、足場材料を含む、触媒活性静的ミキサーが提供され、当該触媒活性足場材料は、足場の縦軸に沿って周期的に繰り返される相互接続されたセグメントの格子の形態であり、各セグメントは、見通し外の構成で複数の細孔及び通路を画定するように構成され、当該複数の通路は、触媒活性足場材料の縦軸に沿った所定の長さ内における回数に対応して、２００m^{-1}超だけ、局所的な流れの方向を変更すること、又は流れを分割することにより、流れを横切る方向に流体を再分配することによって、反応物の流動中及び反応中に、１つ以上の流体反応物を分散及び混合するために構成され、複数の通路は、複数の細孔によって画定され、細孔は、細孔内に１つ以上のサブ細孔を含み、細孔は、サブ細孔よりも少なくとも約１００倍大きい。細孔内の１つ以上の細孔の細孔サイズは、約０．１μｍ～５００μｍの範囲である。触媒活性足場材料は、触媒静的ミキサー又は触媒活性一体型多孔性インサートの形態である。細孔内のサブ細孔を含む触媒活性足場材料は、サブ細孔を有しない足場の表面積と比較したときに、少なくとも約３０％大きい表面積を有する。触媒活性足場の質量損失は、サブ細孔を有しない足場の総質量と比較したときに、約０．５重量％～６０重量％の範囲である。
【０００７】
一実施形態では、活性触媒材料は、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、銅、ロジウム、金、銀、コバルト、イリジウム、オスミウム、レニウム、クロム、又は混合金属合金若しくはこれらの金属酸化物、ゼオライト、及び金属有機フレームワークを含む群から選択され得る。例えば、活性材料は、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、銅、ニッケル、コバルト、銀、又は混合金属合金若しくはこれらの金属酸化物であり得る。
【０００８】
一実施形態では、足場材料は、ニッケル、チタン、アルミニウム、タングステン、ニオブ、モリブデン、スチール、ステンレス鋼、銅、コバルトクロム、チタン系合金、ニッケル系合金、パラジウム系合金、ニッケル－アルミニウム系合金、白金系合金、ルテニウム系合金、ロジウム系合金、金、白金、パラジウム、及び銀のうちの１つ以上であり得る。
【０００９】
別の実施形態では、触媒活性足場の表面積は、約０．５m^2／ｇ～７５０m^2／ｇの範囲であり得る。いくつかの実施形態では、触媒活性足場の総細孔容積は、約０．２cm^3／ｇ～１０cm^3／ｇの範囲であり得る。
【００１０】
一実施形態では、触媒活性静的ミキサーのアスペクト比（Ｌ／ｄ）は、少なくとも７５である。
【００１１】
別の態様では、足場材料から触媒活性足場を調製するためのプロセスが提供され、足場材料は、足場の縦軸に沿って周期的に繰り返される相互接続されたセグメントの格子の形態であり、各セグメントは、見通し外の構成で複数の通路及び細孔を画定するように構成され、当該複数の通路は、静的ミキサーの縦軸に沿った所定の長さ内における回数に対応して、２００m^{-1}超だけ、局所的な流れの方向を変更すること、又は流れを分割するこ

とにより、流れを横切る方向に流体を再分配することによって、反応物の流動中及び反応中に、１つ以上の流体反応物を分散及び混合するために構成され、当該足場材料は、活性触媒材料及び非活性材料を含み、当該プロセスは、（ｉ）少なくとも約０．５重量％の非活性材料を、足場材料の表面から化学的に除去することによって、足場材料の表面を活性化させて、触媒活性静的ミキサーに、足場材料の表面上の触媒活性部位と、足場材料の細孔内の１つ以上のサブ細孔と、を提供するステップであって、足場材料の表面が、選択的又は非選択的化学プロセスを使用して活性化され得る、ステップ、を含む。別の実施形態では、足場材料は、不活性材料を更に含み得る。例えば、選択的化学プロセスは、足場材料から少なくとも約０．５重量％の犠牲材料を除去するための化学的浸出であり得、犠牲材料は、非活性材料である。化学的浸出プロセスは、浸出溶液の使用を含み得る。別の例では、非選択的化学プロセスは、足場材料から少なくとも約０．５重量％の犠牲材料を除去するための化学的エッチングであり得、犠牲材料は、活性触媒材料、非活性材料、任意選択の不活性材料、又はこれらの組み合わせである。化学的エッチングプロセスは、エッチング溶液の使用を含み得る。

【００１２】

一実施形態では、細孔は、サブ細孔より少なくとも約１００倍大きくてもよい。例えば、細孔は、サブ細孔よりも少なくとも約１０００倍大きくてもよい。

【００１３】

一実施形態では、触媒活性足場からの犠牲材料の質量損失は、足場材料の総質量に基づいて、約０．５重量％～６０重量％の範囲であり得る。

【００１４】

別の実施形態では、触媒活性静的ミキサーの表面積は、サブ細孔を有しない足場材料の表面積と比較したときに、少なくとも約３０％増加し得る。

【００１５】

一実施形態では、活性触媒材料は、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、銅、ロジウム、金、銀、コバルト、イリジウム、オスミウム、レニウム、クロム、又はこれらの金属酸化物、ゼオライト、及び金属有機フレームワークを含む群から選択され得る。非活性材料は、クロム、チタン、銅、鉄、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、又はこれらの金属酸化物、及び炭素系材料を含む群から選択され得る。不活性材料は、マグネシウム、又はその金属酸化物、ケイ素、シリコーン、ポリマー、セラミックス、金属酸化物を含む群から選択され得る。

【００１６】

足場材料は、チタン、アルミニウム、タングステン、ニオブ、モリブデン、スチール、ステンレス鋼、銅、コバルトクロム、チタン系合金、ニッケル系合金、パラジウム系合金、ニッケル－アルミニウム系合金、白金系合金、ルテニウム系合金、ロジウム系合金、金、白金、パラジウム、及び銀であり得る。例えば、足場材料は、ニッケル系合金であり得る。別の例では、足場材料は、ニッケル金属フォームであり得る。

【００１７】

別の実施形態では、触媒活性静的ミキサーの表面積は、約０．５m^2／ｇ～７５０m^2／ｇの範囲であり得る。別の実施形態では、触媒活性静的ミキサーの総細孔容積は、約０．２cm^3／ｇ～１０cm^3／ｇの範囲であり得る。また別の実施形態では、サブ細孔の細孔サイズは、約０．０５μｍ～５００μｍの範囲であり得る。

【００１８】

別の実施形態では、プロセスは、ステップｉｉ）触媒活性足場の表面を水素ガスと接触させることによって金属酸化物不純物を除去するための更なる活性化ステップを含む。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

本開示の好ましい実施形態を、添付の図面を参照して、単なる例として、更に説明及び例示する。

【００２０】

【図１】（ａ）化学的浸出プロセス及び（ｂ）化学的エッチングプロセスを介して触媒活性足場を調製するための一般的な経路を示している。
【図２Ａ】（ａ）未処理のモネル足場及び（ｂ）化学的浸出プロセスを使用して処理されたモネル触媒静的ミキサーの走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像を示している。
【図２Ｂ】（ａ）未処理のモネル足場及び（ｂ）化学的浸出プロセスを使用して処理されたモネル触媒静的ミキサーの走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像を示している。
【図３Ａ】（ａ）未処理のインコネル足場及び（ｂ）化学的エッチングプロセスを使用して処理されたインコネル触媒静的ミキサーの走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像を示している。
【図３Ｂ】（ａ）未処理のインコネル足場及び（ｂ）化学的エッチングプロセスを使用して処理されたインコネル触媒静的ミキサーの走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像を示している。
【図４Ａ】（ａ）未処理のニッケルフォーム及び（ｂ）化学的エッチングプロセスを使用して処理されたニッケルフォームの走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像を示している。
【図４Ｂ】（ａ）未処理のニッケルフォーム及び（ｂ）化学的エッチングプロセスを使用して処理されたニッケルフォームの走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像を示している。
【図５Ａ】ＣＳＭの各セット上におけるエタノール中の酢酸ビニルの酢酸エチルへの還元に関する、液体流量に対する酢酸ビニル変換の散乱プロット（ａ）及び（ｃ）、並びに水素対基質モル比（ｈｙｄｒｏｇｅｎ　ｔｏ　ｓｕｂｓｔｒａｔｅ　ｍｏｌａｒ　ｒａｔｉｏ、Ｈ／Ｓ比）に対する散布図（ｂ）を示している。反応は、（ａ）及び（ｂ）についてはｐ＝２０ｂａｒ、Ｔ＝１２０℃、ｃ（酢酸ビニル）＝２Ｍで、（ｃ）については０．５Ｍ、（ａ）及び（ｂ）については$V_{G,N}$（H_2）＝５０ｍL_N／分、及び（ｃ）については$V_{G,N}$（H_2）＝可変で行った。
【図５Ｂ】ＣＳＭの各セット上におけるエタノール中の酢酸ビニルの酢酸エチルへの還元に関する、液体流量に対する酢酸ビニル変換の散乱プロット（ａ）及び（ｃ）、並びに水素対基質モル比（ｈｙｄｒｏｇｅｎ　ｔｏ　ｓｕｂｓｔｒａｔｅ　ｍｏｌａｒ　ｒａｔｉｏ、Ｈ／Ｓ比）に対する散布図（ｂ）を示している。反応は、（ａ）及び（ｂ）についてはｐ＝２０ｂａｒ、Ｔ＝１２０℃、ｃ（酢酸ビニル）＝２Ｍで、（ｃ）については０．５Ｍ、（ａ）及び（ｂ）については$V_{G,N}$（H_2）＝５０ｍL_N／分、及び（ｃ）については$V_{G,N}$（H_2）＝可変で行った。
【図５Ｃ】ＣＳＭの各セット上におけるエタノール中の酢酸ビニルの酢酸エチルへの還元に関する、液体流量に対する酢酸ビニル変換の散乱プロット（ａ）及び（ｃ）、並びに水素対基質モル比（ｈｙｄｒｏｇｅｎ　ｔｏ　ｓｕｂｓｔｒａｔｅ　ｍｏｌａｒ　ｒａｔｉｏ、Ｈ／Ｓ比）に対する散布図（ｂ）を示している。反応は、（ａ）及び（ｂ）についてはｐ＝２０ｂａｒ、Ｔ＝１２０℃、ｃ（酢酸ビニル）＝２Ｍで、（ｃ）については０．５Ｍ、（ａ）及び（ｂ）については$V_{G,N}$（H_2）＝５０ｍL_N／分、及び（ｃ）については$V_{G,N}$（H_2）＝可変で行った。
【図６】一定のＨ／Ｓ＝５での液体流量に対するクマリン変換率の散布図を示している。液体及び気体の流量は、一定のＨ／Ｓ比を維持するために、連動させて変化させた。
【図７】２ｍＬ／分及びＨ／Ｓ＝５の液体流量でのＣＳＭの３セット上におけるシンナムアルデヒドの水素化に関する生成物組成を示している。
【図８】２ｍＬ／分及びＨ／Ｓ＝５の液体流量でのＣＳＭの２セット上におけるリナロールの水素化に関する生成物組成を示している。
【図９】２ｍＬ／分及びＨ／Ｓ＝５の液体流量でのＣＳＭの２セット上における２，５－ジクロロニトロベンゼンに関する水素化の変換率を示している。
【発明を実施するための形態】
【００２１】
本開示は、以下の様々な非限定的な実施形態を説明し、当該実施形態は、反応物化学及び／又は電気化学的反応物のより効率的な混合、熱伝達、及び触媒反応を提供することが可能である触媒静的ミキサー技術の柔軟性及び有用性などの様々な望ましい特性を提供す

ることができる、静的ミキサーの触媒活性足場（ｃａｔａｌｙｔｉｃａｌｌｙ　ａｃｔｉｖｅ　ｓｃａｆｆｏｌｄｓ　ｏｆ　ｓｔａｔｉｃ　ｍｉｘｅｒ、ＣＳＭ）を調製するための代替又は改善されたプロセスを特定するために行われた調査に関する。足場の表面から、例えば、静的ミキサーなどの足場の表面から、犠牲材料を化学的に除去することは、連続フロー化学反応器における反応物の効率的な混合、熱伝達、及び触媒反応を提供することができるということが驚くべきことに見出された。本発明によって説明される技術は、用途と、用いられる触媒及び／又は足場のタイプとに依存し得ることが理解されよう。本発明者らはまた、驚くべきことに、本明細書に説明されるように、足場の表面から犠牲材料を化学的に除去すると、静的ミキサー足場などの触媒的に活性な複雑な三次元構造のための改善された技術が提供されることを特定した。

【００２２】

充填床などの現在の不均一触媒系と比較して、本発明の静的ミキサーは、様々な利点を提供することが示されている。静的ミキサーは、静的ミキサーの再設計及び構成の柔軟性を可能にするが、連続フロー化学反応器の特定の動作性能パラメータの下で動作するように触媒的に活性化させることができる堅牢な商業的に生存可能な足場を提供すること、例えば、連続フロー反応器内における望ましい混合及び流動条件を提供すること、並びに充填床システムと比較して増強された熱及び質量伝達特性及び低減された背圧を提供すること、において他の困難及び課題を提示する。

【００２３】

選択的又は非選択的化学プロセスによって足場の表面から犠牲材料を化学的に除去することは、足場の表面、例えば静的ミキサー足場の表面を、触媒的に活性化するのに驚くほど好適であり、多種多様な足場材料を用いる用途にも好適であることを見出した。

【００２４】

例えば、静的ミキサー足場は、インライン連続フロー反応器システムと一緒に使用するためのインサートを提供する足場として構成することができる。静的ミキサー足場はまた、化学製造に極めて重要であり、微細化学物質及び特殊化学物質、医薬品、食品及び農薬、消費者製品、及び石油化学物質の製造を含む幅広い範囲の不均一触媒作用を提供することもできる。

【００２５】

一般用語

本明細書全体を通して、特に別段の記載がない限り、又は文脈上別段の要求がない限り、単一のステップ、物質の組成物、ステップの群、又は物質組成物の群を参照することは、これらのステップ、物質組成物、ステップの群、又は物質組成物の群のうちの１つ及び複数（すなわち、１つ以上）を包含すると解釈されるべきである。したがって、本明細書で使用される場合、単数形「ａ」、「ａｎ」、及び「ｔｈｅ」は、文脈が明確に他のことを指示しない限り、複数の態様を含む。例えば、「ａ」への言及には単一並びに２つ以上が含まれ、「ａｎ」への言及には単一並びに２つ以上が含まれ、「ｔｈｅ」への言及には単一並びに２つ以上などが含まれる。

【００２６】

当業者は、本明細書における開示が、具体的に説明されるもの以外の変更及び修正を受けやすいことを理解するであろう。本開示は、全てのそのような変更及び修正を含むことを理解されたい。本開示はまた、個別又は集合的に、本明細書で言及又は示されるステップ、特徴、組成物、及び化合物の全て、並びに当該ステップ若しくは特徴のうちの任意の及び全ての組み合わせ、又は任意の２つ以上も含む。

【００２７】

本明細書に説明される本開示の各例は、特に断りのない限り、本開示のそれぞれ及び全ての他の例に準用されるものとする。本開示は、例示のみを目的とする、本明細書に説明の特定の例によって範囲が限定されるべきではない。機能的に等価な製品、組成物、及び方法は、本明細書に説明されるように、明らかに本開示の範囲内である。

【００２８】

用語「及び／又は」、例えば「Ｘ及び／又はＹ」は、「Ｘ及びＹ」又は「Ｘ又はＹ」のいずれかを意味すると理解されるものであり、両方の意味又はいずれかの意味の明示的な支持を提供すると解釈されるものとする。

【００２９】

本明細書全体を通して、「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅ）」という語、又は「含む「（ｃｏｍｐｒｉｓｅｓ）」」若しくは「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」などの変更は、記載した足場、整数若しくはステップ、又は足場、整数若しくはステップの群を含むことを意味するが、任意の他の足場、整数若しくはステップ、又は足場、整数若しくはステップの群を除外しないことを意味すると理解されよう。

【００３０】

具体的な用語

「触媒活性静的ミキサー」という用語は、活性触媒材料及び非活性材料を含む足場材料から調製された触媒活性足場を意味すると理解されるものとする。

【００３１】

「活性触媒材料」という用語は、触媒活性を提供することができる材料を意味すると理解されるものとする。

【００３２】

「非活性材料」という用語は、任意選択的に、不活性材料を含み得る。非活性材料が、本明細書に説明される基質製造プロセス中に完全に又は部分的に犠牲にされ得ることが理解されるものとする。

【００３３】

「犠牲にされた成分（ｓａｃｒｉｆｉｃｅｄ　ｃｏｍｐｏｎｅｎｔ）」又は「犠牲にされた材料（ｓａｃｒｉｆｉｃｅｄ　ｍａｔｅｒｉａｌ）」又は「犠牲材料（ｓａｃｒｉｆｉｃｉａｌ　ｍａｔｅｒｉａｌ）」という用語は、静的ミキサー足場の表面から選択的又は非選択的に除去される材料（その少なくとも一部）を意味することが理解されるものとする。化学的エッチング（非選択的）プロセスでは、本明細書で定義される犠牲材料は、（１）活性触媒材料又は（２）活性触媒材料と非活性材料との組み合わせのいずれかであり得る。化学的浸出（選択的）プロセスでは、本明細書で定義される犠牲材料は、非活性材料であり得る。

【００３４】

「不活性材料」という用語は、触媒活性ではなく、活性触媒材料として関与しない材料からなる。本明細書で定義される不活性材料は、基質製造プロセス（すなわち、化学的浸出プロセス又は化学的エッチングプロセス）中に溶解される場合があるか、又は溶解されない場合があることが理解されるものとする。言い換えると、不活性材料は、化学的エッチング又は化学的浸出の間に溶解することができる。あるいは、不活性材料は、化学的エッチング又は化学的浸出中に未溶解のままであり得るが、非触媒性であり、任意選択的に存在する材料として定義される。

【００３５】

いくつかの先行技術の刊行物が本明細書で言及されるが、この言及は、これらの文書のいずれもがオーストラリア又は他のいかなる国において当該技術分野における共通の一般的知識の一部を形成するという承認を構成しないことが明確に理解されよう。

【００３６】

他に定義されない限り、本明細書で使用される全ての技術用語及び科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解される意味と同じである。本明細書に説明されているものと類似又は同等の方法及び材料を本発明の実施又は試験に使用することができるが、好適な方法及び材料を以下に説明する。矛盾する場合は、定義を含む本明細書が優先される。更に、材料、方法、及び例は、単なる例示であり、限定することを意図するものではない。

【００３７】

触媒活性足場を調製するためのプロセス

本発明者らは、不均一触媒用途における連続フロー反応器内での使用のための、触媒活性足場（例えば、触媒活性静的ミキサー）の調製のための有効かつ拡張性のある方法を発見した。

【００３８】

本発明者らは、驚くべきことに、化学的エッチング又は浸出のような減算製造方法を使用し、活性及び非活性材料の組み合わせを含む予備形成された足場（例えば、静的ミキサー足場）から非活性材料の少なくとも一部分を除去することによって、触媒活性足場（例えば、触媒静的ミキサー、ＣＳＭ）を形成することができることを特定した。付加製造プロセス（３Ｄ印刷）を使用して、複数の細孔によって画定された複数の通路を含む見通し外の構成を有する静的ミキサーを形成することができる。化学的エッチング法又は化学的浸出法のいずれかを使用して足場の表面を活性化することによって、静的ミキサーの縦軸に沿った所定の長さ内における回数に対応して、２００m^{-1}超だけ、局所的な流れの方向を変更するか又は流れを分割することにより、流れを横切る方向に流体を再分配することによって、反応物の流動中及び反応中に、１つ以上の流体反応物を分散及び混合するために構成された複数の通路であって、複数の通路は複数の細孔によって画定され、細孔は細孔内に１つ以上のサブ細孔を含む、複数の通路を含む見通し外の構成を有する触媒静的ミキサーをもたらす細孔内にサブ細孔が作出される。触媒静的ミキサーの細孔は、サブ細孔よりも少なくとも約１００倍大きい。

【００３９】

驚くべきことに、より多くの活性材料が、環境に曝露されるように、例えば、反応物の流動中及び反応中に、１つ以上の流体反応物に曝露され得るように増加した表面活性を有する触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場の表面を提供する化学的浸出又はエッチングプロセスの結果として、足場の表面積が増加することが分かった。

【００４０】

本明細書に説明される静的ミキサーは、活性触媒材料及び非活性材料を含む足場材料から調製され得ることが理解されよう。非活性材料は、任意選択的に、不活性材料を含み得る。非活性材料は、基質製造プロセス中に完全に又は部分的に犠牲にされる。犠牲にされた成分は、犠牲材料と称され得る。不活性材料は、触媒活性ではなく、活性触媒材料として関与しない材料からなる。不活性材料は、基質製造プロセス中に溶解される場合があるか、又は溶解されない場合がある。

【００４１】

一度形成された触媒活性静的ミキサーは、活性触媒材料及び任意選択的に不活性材料を含む。犠牲になった非活性材料の量に応じて、触媒活性静的ミキサーはまた、非活性材料も含み得る。

【００４２】

活性触媒材料は、触媒活性静的ミキサーの表面上で金属酸化物を形成するように酸化することができる。触媒活性静的ミキサーは、形成する金属酸化物の水素化によって再活性化することができる。

【００４３】

得られた触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場は、ａ）３Ｄ印刷又は他の製造プロセスによって作出された設計の結果として調整された混合特性、及びｂ）エッチング／浸出プロセスの結果として、ニッケルなどの触媒活性金属を含有する高活性表面積を有する。

【００４４】

形成された足場が触媒活性でない場合、又は触媒活性が低い場合、犠牲材料を化学的にエッチング又は浸出させる減算方法は、次いで、高い多孔率及び表面積を有する触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場の形成を促進し、有効な触媒活性をもたらすことができることが理解されよう。本明細書に説明のプロセスは、化学合成における触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場の性能に役立つことが理解されよう。例えば、触媒活性静的ミキサー足場は、管状又はダクト反応器システム内において、水素化、酸化、及び他の

ものなどの一連の好適な不均一触媒用途のために使用することができる。

【００４５】

化学的浸出

化学的浸出を受ける静的ミキサーは、活性触媒材料と、化学的浸出プロセス中に犠牲にされる非活性触材料と、任意選択的に不活性材料と、を含む、ことが本開示から理解されよう。化学的浸出は、非活性材料（犠牲材料）の少なくとも一部分を、活性触媒材料を残して、静的ミキサー足場の表面から選択的に除去することができる。使用される条件に応じて、不活性材料は、溶解される場合があるか、又は溶解されない場合があることを理解されたい。触媒活性静的ミキサー足場の得られた表面は、触媒活性である細孔内にサブ細孔を含む。例えば、化学的浸出は、「所望の」触媒活性金属種（例えば、活性触媒材料、ニッケル）をそのままにして、印刷された合金マトリックスから犠牲金属相（すなわち、非活性材料）を溶解させることによって、犠牲金属相を選択的に除去し得る。特定の例において、ニッケルよりも高い量でモネル（ニッケル系合金足場材料）から銅を選択的に除去することは、本明細書に説明されるように、化学的浸出プロセス中に適用することができる。ニッケル及び銅は、重量に基づいて、モネルの２つの主要成分であることが理解されよう。得られた浸出材料（すなわち、触媒活性静的ミキサー）は、多孔性で、ニッケルに富み、銅が枯渇している可能性がある。

【００４６】

いくつかの実施形態又は例では、選択的化学プロセスは、犠牲材料を除去するための化学的浸出プロセスであり得る。化学的浸出プロセスにおける犠牲材料は、足場材料中に存在する非活性材料の選択的除去であり得ることが理解されよう。活性触媒種の選択的濃縮は、犠牲材料と比較して少なくとも２倍である。

【００４７】

実施形態では、選択的化学プロセスは、足場材料から少なくとも約０．５重量％の犠牲材料を除去するための化学的浸出であり得、犠牲材料は非活性材料である。

【００４８】

いくつかの実施形態又は例では、足場材料中の犠牲材料の質量損失（重量％）は、約０．５重量％～約６０重量％の範囲であり得る。例えば、質量損失（重量％）は、約０．５重量％～約４０重量％の範囲であり得る。犠牲材料の質量損失（重量％）は、約６０、５５、５０、４５、４０、３５、３０、２５、２０、１５、１０、５、１、又は０．５未満であり得る。犠牲材料の質量損失（重量％）は、少なくとも約０．５、１、１０、２０、３０、４０、５０、又は６０であり得る。出発足場材料中の犠牲材料の質量比（重量％）は、これらの上限値及び／又は下限値の任意の２つによって提供される範囲であり得る。

【００４９】

化学的浸出プロセスは、本明細書に説明される足場を本明細書に説明される浸出溶液に供して、複数の通路を画定する細孔内にサブ細孔を含む触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場を提供するステップを含み得る。

【００５０】

化学的エッチング

化学的エッチングを受ける静的ミキサーは、同じか又は異なっていて、かつ任意選択的に不活性材料である活性触媒材料及び非活性触媒材料から構成されていることは本開示から理解されよう。化学的エッチングプロセスは、いくつかの種を表面から溶解させることによって、足場の表面からこれらを非選択的に除去することができる。いくつかの実施形態又は例では、活性触媒材料及び非活性材料は同じであり、これらは、単一の活性触媒材料から作製されていることを意味し、化学的エッチングは、活性触媒材料から調製された触媒活性静的ミキサーをもたらす。この場合、犠牲材料は、活性触媒材料となる。そのような静的ミキサーは、不活性材料を含有する場合があるか、又は含有しない場合がある。エッチングプロセスは、活性触媒材料及び不活性材料の両方を犠牲にし得る。別の例では、活性触媒材料と非活性材料が異なり、化学的エッチングにより、非活性材料及び活性材料の両方の非選択的除去から調製された触媒活性静的ミキサーがもたらされる。この場合

、犠牲材料は、活性材料及び非活性材料の両方を含む。そのような静的ミキサーは、不活性材料を含有する場合があるか、又は含有しない場合がある。エッチングプロセスは、活性触媒材料及び不活性材料の両方を犠牲にし得る。両方の例において、足場の得られた表面は、触媒活性材料を含む。触媒活性静的ミキサー足場の表面は、複数の通路を画定する細孔内にサブ細孔を含有する。一例におけるインコネル（ニッケル－クロム系合金足場材料）からのニッケル及びクロムの非選択的除去。ニッケル及びクロムは、重量に基づいてインコネルの２つの主成分（重量）である。得られたエッチング層は、多孔性であり得るが、ニッケル又はクロムが有意に濃縮されていない可能性がある。別の例において、ニッケルフォーム又はただ１種の金属元素（無視できる量の不純物を有する）のみを含む他の足場材料において、本明細書に説明されるエッチングプロセスでは、足場の表面層を溶解し、触媒的に活性である高度に多孔性の表面を提供し得る。

【００５１】

化学的エッチングプロセスにおける犠牲材料は、足場材料中に存在する非活性材料及び／又は活性触媒材料の非選択的除去であり得ると理解されよう。

【００５２】

一実施形態では、非選択的化学プロセスは、足場材料から少なくとも約０．５重量％の犠牲材料を除去するための化学的エッチングであり得、犠牲材料は、活性触媒材料、非活性材料、任意選択的な不活性材料、又はこれらの組み合わせである。

【００５３】

いくつかの実施形態又は例では、足場材料中の犠牲材料の質量損失（重量％）は、約０．５重量％～約６０重量％の範囲であり得る。例えば、質量損失（重量％）は、約０．５重量％～約４０重量％の範囲であり得る。犠牲材料の質量損失（重量％）は、約６０、５５、５０、４５、４０、３５、３０、２５、２０、１５、１０、５、１、又は０．５未満であり得る。犠牲材料の質量損失（重量％）は、少なくとも約０．５、１、１０、２０、３０、４０、５０、又は６０であり得る。出発足場材料中の犠牲材料の質量比（重量％）は、これらの上限値及び／又は下限値の任意の２つによって提供される範囲であり得る。

【００５４】

化学的エッチングプロセスは、本明細書に説明される足場を、本明細書に説明されるエッチング溶液に供して、触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場を提供するステップを含み得る。

【００５５】

更なる活性化

本明細書で言及される減算プロセスを使用して触媒活性静的ミキサーが形成されると、活性触媒材料は、触媒活性静的ミキサーの表面を水素ガスと接触させることによって更に活性化させて、触媒活性静的ミキサーの表面上に形成する金属酸化物を除去することができる。

【００５６】

化学的浸出及びエッチング溶液

いくつかの実施形態又は例では、化学的浸出プロセスは、浸出溶液の使用を含み得る。いくつかの実施形態又は例では、化学的エッチングプロセスは、エッチング溶液の使用を含み得る。

【００５７】

例えば、浸出溶液及びエッチング溶液は、酸性、塩基性、酸化性、又は当該技術分野において既知の任意の他の浸出／エッチング溶液から選択され得る。浸出及びエッチング溶液は、使用される足場材料のタイプに基づいて選択され得ることが理解されよう。

【００５８】

例えば、塩基性溶液は、高度にアルカリ性の水溶液中に過硫酸塩及びアンモニアを含み得る。強塩基は、高度に反応性の酸素分子のその場で発生させる過硫酸イオンを活性化することが理解されよう。塩基性溶液は、より多くの塩基のうちの１つを含み得ることが理解されよう。一例では、塩基性溶液は、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アン

モニウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化セシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、又はこれらの組み合わせから選択され得る。例えば、塩基性溶液は、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、又はこれらの組み合わせから選択され得る。

【００５９】

酸性溶液は、より多くの酸のうちの１つを含み得ることが理解されよう。一例では、酸性溶液は、以下から選択され得るが、これらに限定されない：ＡＳＴＭ　Ｎｏ．３０、Ａｄｌｅｒ　Ｅｔｃｈａｎｔ、Ｋａｌｌｉｎｇ’ｓ　Ｎｏ．２、Ｋｅｌｌｅｒｓ　Ｅｔｃｈ、Ｋｌｅｍｍ’ｓ　Ｒｅａｇｅｎｔ、Ｋｒｏｌｌ’ｓ　Ｒｅａｇｅｎｔ、Ｎｉｔａｌ、Ｍａｒｂｌｅ’ｓ　Ｒｅａｇｅｎｔ、Ｍｕｒａｋａｍｉ’ｓ、Ｐｉｃｒａｌ、Ｖｉｌｅｌｌａ’ｓ　Ｒｅａｇｅｎｔ、Ｊｅｗｉｔｔ－Ｗｉｓｅ　ｅｔｃｈ、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、アクアレジア、塩化第二鉄、酢酸、フッ化水素酸、硝酸第二セリウムアンモニウム、臭化水素酸、クロム酸、又はこれらの組み合わせ。例えば、酸性溶液は、ＡＳＴＭ　Ｎｏ．３０、Ａｄｌｅｒ　Ｅｔｃｈａｎｔ、Ｎｉｔａｌ、マーブル試薬、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、塩化第二鉄、又はこれらの組み合わせから選択され得るが、これらに限定されない。

【００６０】

足場材料の表面からの種の酸化溶解に関して、浸出溶液又はエッチング溶液は、少なくとも１つの酸化剤（当該種を酸化するため）、酸化剤を溶解するための任意選択の溶媒（水又は非水溶媒）、及び種の酸化還元電位及び／又は種の溶解度を調整する任意の錯化剤を含有し得る、ことが理解されよう。一例では、酸化剤は、溶解酸素、過酸化水素（H_2O_2）、遊離塩素、クロム酸カリウム（$K_2Cr_2O_7$）、過マンガン酸カリウム（$KMnO_4$）、又はこれらの組み合わせから選択され得るが、これらに限定されない。

【００６１】

触媒活性足場の組成物

いくつかの実施形態では、活性触媒材料と、任意選択的な不活性材料と、を含む、足場材料を含む、触媒活性静的ミキサーが提供され、当該足場材料は、足場の縦軸に沿って周期的に繰り返される相互接続されたセグメントの格子の形態であり、各セグメントは、見通し外の構成で複数の通路及び細孔を画定するように構成され、当該複数の通路は、触媒活性静的ミキサーの縦軸に沿った所定の長さ内における回数に対応して、$200m^{-1}$超だけ、局所的な流れの方向を変更すること、又は流れを分割することにより、流れを横切る方向に流体を再分配することによって、反応物の流動中及び反応中に、１つ以上の流体反応物を分散及び混合するために構成され、複数の通路は、複数の細孔によって画定され、細孔は、細孔内に１つ以上のサブ細孔を含み、細孔は、サブ細孔よりも少なくとも約１００倍大きい。細孔内の１つ以上の細孔の細孔サイズは、約０．１μｍ～５００μｍの範囲であり得る。

【００６２】

いくつかの他の実施形態又は例では、足場材料から触媒活性静的ミキサーを調製するためのプロセスが提供され、足場材料は、足場の縦軸に沿って周期的に繰り返される相互接続されたセグメントの格子の形態であり、各セグメントは、見通し外の構成で複数の通路及び細孔を画定するように構成され、当該複数の通路は、静的ミキサーの縦軸に沿った所定の長さ内における回数に対応して、$200m^{-1}$超だけ、局所的な流れの方向を変更すること、又は流れを分割することにより、流れを横切る方向に流体を再分配することによって、反応物の流動中及び反応中に、１つ以上の流体反応物を分散及び混合するために構成され、当該複数の通路は、複数の細孔によって画定され、当該足場材料は、活性触媒材料及び非活性材料を含み、当該プロセスは、（ｉ）少なくとも約０．５重量％の非活性材料を、足場材料の表面から化学的に除去することによって、足場材料の表面を活性化させて、触媒活性静的ミキサーに、足場材料上の触媒反応性部位を提供するステップであって、当該足場材料が選択的又は非選択的化学プロセスを使用して活性化され、当該活性化ス

テップが、足場材料の細孔内に触媒活性サブ細孔をもたらす、ステップを含む。活性化ステップは、化学的浸出又は化学的エッチングなどの減算製造プロセスとして本明細書に説明される。

【００６３】

いくつかの実施形態又は例では、活性触媒材料、非活性材料、及び不活性材料の間に重複が存在し得ることが理解されよう。

【００６４】

活性触媒材料

本明細書に説明される活性触媒材料は、足場の表面に触媒活性を提供し得ることが理解されよう。活性触媒材料は、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、銅、ロジウム、金、銀、コバルト、イリジウム、オスミウム、レニウム、クロム、又は混合金属合金若しくはこれらの金属酸化物、ゼオライト、及び金属有機フレームワークを含む群から選択され得る。例えば、活性触媒材料は、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、銅、ニッケル、コバルト、銀、又は混合金属合金若しくはこれらの金属酸化物であり得る。

【００６５】

ゼオライトは、アルミナ（AlO_4）とシリカ（SiO_4）との相互連結四面体から作製された水和アルミノケイ酸塩鉱物であることが理解されよう。ゼオライトの構造は、アルカリ又はアルカリ土類金属（例えば、ナトリウム、カリウム、及びマグネシウム）と、それらの間のギャップに閉じ込められた水分子と、を有する、アルミニウム、酸素、及びケイ素の元素から構築された三次元結晶構造でとすることができる。ゼオライトは、規則的な配置で開放細孔を有する多くの異なる結晶構造によって形成される。

【００６６】

ＭＯＦは、各々が１つ以上の有機配位子に配位された複数の金属イオン又は金属クラスターを含む有機金属ポリマーフレームワークによって提供される１次元、２次元、又は３次元構造であることが理解されよう。ＭＯＦは、複数の細孔を含む多孔性構造を提供することができる。ＭＯＦは、結晶性又はアモルファスであり得、例えば、１次元、２次元、又は３次元ＭＯＦ構造は、アモルファス又は結晶性であり得ることが理解されよう。

【００６７】

非活性材料

本明細書に説明される非活性材料は、足場の表面から化学的浸出液又は化学的エッチング溶液に溶解し得ることが理解されよう。いくつかの実施形態又は例では、活性触媒材料と非活性材料との間にいくつかの重複があり得ることが理解されよう。例えば、活性触媒材料は、犠牲材料であり得、すなわち、非選択的化学的エッチングプロセス中に、活性触媒材料及び非活性材料の両方が、足場材料の表面から溶解され得ることが理解されよう。

【００６８】

非活性材料は、クロム、チタン、銅、鉄、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、銀、又はそれらの金属酸化物、ポリマー、及び炭素を含む群から選択され得る。

【００６９】

使用可能なポリマーの例としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリ塩化ビニル、若しくはこれらのコポリマー、又はこれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【００７０】

使用可能な炭素系材料の例としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェンナノシート、グラフェン量子ドット、グラフェンナノリボン、グラフェンナノ粒子、及びこれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。

【００７１】

不活性材料

本明細書に説明される不活性材料とは、足場材料中に存在し得るが、触媒活性静的ミキサーにおいて触媒活性材料として必要とされない、又は使用されない材料を意味している

ことが理解されよう。存在するとき、不活性材料は、少なくとも部分的に化学的エッチング又は化学的浸出にさらされ得る。不活性材料はまた、湿った空気中の腐食及び酸化にも耐え得る。不活性材料は、触媒静的ミキサーが触媒反応に使用されるとき、最小限の化学反応性を有し得る。不活性材料は、本明細書に説明される化学プロセスに足場がさらされるとき、無傷のままであり得る、ことが理解されよう。

【００７２】

いくつかの実施形態又は例では、不活性材料は、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、クロム、チタン、マグネシウム、銀、これらの金属酸化物、ケイ素、シリコーン、ポリマー、セラミックス、ゼオライト、金属有機フレームワークを含む群から選択され得る。

【００７３】

使用可能なポリマーの例としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリ塩化ビニル、若しくはこれらのコポリマー、又はこれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態又は例では、任意のポリエステル（ポリ（アルファ－ヒドロキシエステルを含む）、ポリエーテル（ポリエチレンオキシドを含む）、ポリスチレン及びポリメチルメタクリレートは、足場の形成のために使用することができる。他の実施形態又は例では、熱可塑性樹脂は、足場の形成のために使用することができる。更に別の実施形態では、非生分解性及び生分解性ポリマーは、足場の形成のために企図される。

【００７４】

足場材料及び触媒活性足場の表面特性評価

本明細書に説明されている、触媒活性静的ミキサーと、触媒活性静的ミキサーを製造するためのプロセスとは、触媒活性を有利に改善し、触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場の表面積を増加させることを示した。

【００７５】

いくつかの実施形態又は例では、出発足場材料中の犠牲材料対活性材料の質量比（重量％）は、約１：１００～５０：１の範囲であり得る。犠牲材料の比率は、約５０、４５、４０、３５、３０、２５、２０、１５、１０、５、又は１未満であり得る。活性材料の比率は、少なくとも１、１０、２０、３０、４０、５０、６０、７０、８０、９０、又は１００であり得る。出発足場材料における犠牲材料と活性材料との質量比（重量％）は、これらの上限値及び／又は下限値のうちのいずれか２つによって提供される範囲であり得る。

【００７６】

いくつかの実施形態又は例では、触媒活性足場における質量損失比（重量％）は、約２０：８０～８０：２０の活性材料対犠牲材料を提供し得る。犠牲材料の範囲は、約８０、７０、６０、５０、４０、３０、２０、又は１０未満であり得る。活性材料の範囲は、少なくとも１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、７５、８０、又は８５であり得る。触媒活性足場における質量損失比（重量％）は、これらの上限値及び／又は下限値のうちのいずれか２つによって提供される範囲であり得る。

【００７７】

いくつかの実施形態又は例では、出発足場材料の表面は、触媒活性金属から選択される活性材料を少なくとも約３０％（重量に基づく）含み得る。触媒活性金属は、本明細書に説明される活性材料のいずれか１つから選択され得ることが理解されよう。足場材料の表面は、少なくとも約３０％、４０％、５０％、６０％、７０％、又は８０％（重量に基づいて）の活性材料を含み得る。足場材料の表面は、約９５％、８５％、７５％、６５％、５５％、４５％、又は３５％（重量％）未満の活性材料を含み得る。足場材料の表面は、これらの上限値及び／又は下限値のうちのいずれか２つによって提供される範囲の重量％の活性材料を含み得る。

【００７８】

いくつかの実施形態又は例では、触媒活性足場（例えば、静的ミキサー）の質量損失は

、サブ細孔を有しない足場材料の総質量と比較したときに、約０．５重量％～６０重量％の範囲であり得る。例えば、触媒活性足場（例えば、静的ミキサー）の質量損失は、サブ細孔を有しない足場材料の総質量と比較したときに、約０．５重量％～４０重量％の範囲内であり得る。

【００７９】

足場材料が、本明細書に説明されるように、化学的浸出プロセスを受けると、触媒活性足場（例えば、静的ミキサー）の質量損失は、サブ細孔を有しない足場材料の総質量と比較したときに、約０．５重量％～６０重量％の範囲であり得る。例えば、質量損失（重量％）は、約０．５重量％～約４０重量％の範囲であり得る。例えば、犠牲材料の質量損失（重量％）は、約６０、５５、５０、４５、４０、３５、３０、２５、２０、１５、１０、５、１、又は０．５未満であり得る。犠牲材料の質量損失（重量％）は、少なくとも約０．５、１、５、１０、２０、３０、４０、５０、又は６０であり得る。出発足場材料中の犠牲材料の質量比（重量％）は、これらの上限値及び／又は下限値の任意の２つによって提供される範囲であり得る。

【００８０】

足場材料が、本明細書に説明されるように、化学的エッチングプロセスを受けると、触媒活性足場（例えば、静的ミキサー）の質量損失は、サブ細孔を有しない足場材料の総質量と比較したときに、約０．５重量％～６０重量％の範囲であり得る。例えば、質量損失（重量％）は、約０．５重量％～約４０重量％の範囲であり得る。例えば、犠牲材料の質量損失（重量％）は、約６０、５５、５０、４５、４０、３５、３０、２５、２０、１５、１０、５、１、又は０．５未満であり得る。犠牲材料の質量損失（重量％）は、少なくとも約０．５、１、５、１０、２０、３０、４０、５０、又は６０であり得る。出発足場材料中の犠牲材料の質量比（重量％）は、これらの上限値及び／又は下限値の任意の２つによって提供される範囲であり得る。

【００８１】

化学的エッチングプロセスは、本明細書に説明される足場を、本明細書に説明されるエッチング溶液に供して、触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場を提供するステップを含み得る。

【００８２】

いくつかの実施形態又は実施例では、サブ細孔を有しない足場材料の表面積と比較したときに、触媒活性足場（例えば、静的ミキサー）の表面積は、少なくとも約３０％大きくてもよい。

【００８３】

いくつかの実施形態又は例では、触媒活性足場（例えば、静的ミキサー）の表面積は、約０．５m^2／ｇ～７５０m^2／ｇの範囲であり得る。表面積（m^2／ｇ）は、約７５０、７００、６５０、６００、５５０、５００、４５０、４００、３５０、３００、２５０、２００、１５０、１００、５０、２５、１０、５、又は１未満であり得る。表面積（m^2／ｇ）は、少なくとも約０．５、１、５、１０、２０、４０、５０、８０、１００、１５０、２００、２５０、３００、３５０、４００、４５０、５００、５５０、６００、６５０、又は７００であり得る。触媒活性足場の表面積は、これらの上限値及び／又は下限値のうちのいずれか２つによって提供される範囲であり得る。

【００８４】

いくつかの実施形態又は例では、触媒活性足場（例えば、静的ミキサー）の総細孔容積は、約０．２cm^3／ｇ～１０cm^3／ｇの範囲であり得る。総細孔容積（cm^3／ｇ）は、約１０、９、８、７、６、５、４、３、２、１、０．５、又は０．２未満であり得る。総細孔容積（cm^3／ｇ）は、少なくとも約０．２、０．５、１、２、３、４、５、６、７、８、９、又は１０であり得る。触媒活性足場の総細孔容積は、これらの上限値及び／又は下限値のうちのいずれか２つによって提供される範囲であり得る。

【００８５】

本発明者らは、驚くべきことに、本明細書に説明される触媒活性静的ミキサーが、細孔

内に１つ以上のサブ細孔を含むことを見出した。一実施形態では、細孔は、サブ細孔より少なくとも約１００倍大きくてもよい。例えば、細孔は、サブ細孔よりも少なくとも約１０００倍大きくてもよい。例えば、足場材料は、細孔として定義することができる複数の通路を含み、これらの細孔は、約１ｍｍ～約１０ｍｍの範囲の細孔サイズを有し得る。本明細書に定義されているように、サブ細孔は、化学的浸出／エッチングプロセスによって、細孔内に提供することができることが予想外に見出された。

【００８６】

いくつかの実施形態又は例では、細孔内の１つ以上の細孔の細孔サイズは、約０．０５μｍ～５００μｍの範囲である。例えば、サブ細孔の細孔サイズは、約０．０５μｍ～５００μｍの範囲であり得る。細孔サイズ（μｍ）は、５００、４５０、４００、３５０、３００、２５０、２００、１５０、１００、７５、５０、２５、１０、５、１、０．５、０．１、又は０．０５未満であり得る。細孔サイズ（μｍ）は、少なくとも０．０５、０．１、０．５、１、２、５、７、１０、２０、５０、７０、１００、１５０、２００、２５０、３００、３５０、４００、４５０、又は５００であり得る。サブ細孔の細孔サイズは、これらの上限値及び／又は下限値のうちの任意の２つによって提供される範囲であり得る。

【００８７】

足場及び足場材料

実施形態又は例では、足場は、任意のデバイス又は装置に適用され得る。別の実施形態又は例では、足場は、複雑な３Ｄ構造であり得る。複雑な３Ｄ構造は、多孔性であり得る。実施形態又は例では、足場は、連続フロープロセスに好適であり得る。実施形態又は例では、足場は、静的ミキサーであり得るか、又は一体型多孔性インサートであり得る　実施形態又は例では、足場は静的ミキサーであり得る。

【００８８】

静的ミキサー足場は、足場材料から調製され得る。足場材料は、足場の縦軸に沿って周期的に繰り返される相互接続されたセグメントの格子の形態であり、各セグメントは、見通し外の構成で複数の通路及び細孔を画定するように構成される。複数の通路は、反応物の流動中、又は混合中に、１つ以上の流体反応物を分散及び混合するために構成される。足場材料は、金属、金属合金、サーメット、リン酸カルシウム若しくはポリマー、炭素系材料、又は炭化ケイ素のうちの少なくとも１つを含み得るか、又はそれらからなり得る。足場材料は、金属、金属合金、又は他の既知の印刷可能なポリマー金属複合材から形成され得る。例えば、金属又は金属合金は、チタン、ニッケル、アルミニウム、タングステン、ニオブ、モリブデン、鋼、ステンレス鋼、銅、コバルトクロム、チタン系合金、ニッケル系合金、パラジウム系合金、ニッケル－アルミニウム系合金、白金系合金、ルテニウム系合金、ロジウム系合金、金、白金、パラジウム及び銀であり得る。別の例では、金属又は金属酸化物は、ニッケル系合金、パラジウム系合金、及びニッケル－アルミニウム系合金であり得る。別の例では、金属は、ニッケル系合金であり得る。使用可能なポリマーの例としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリルアミド、ポリ塩化ビニル、又はこれらのコポリマー若しくはこれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。使用可能な炭素系材料の例としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェンナノシート、グラフェン量子ドット、グラフェンナノリボン、グラフェンナノ粒子、及びこれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。

【００８９】

足場材料は、本明細書に説明されるように、活性触媒材料、非活性材料、及び任意選択的に不活性材料を含み得る。

【００９０】

足場材料は、付加製造（すなわち、３Ｄ印刷）に好適な材料から調製され得る。足場材料は、触媒反応性を提供又は増強するために更なる表面改変に好適な材料、例えば、ニッ

ケル、チタン、パラジウム、プラチナ、金、銅、アルミニウム、又はそれらの合金を含む金属、及びステンレス鋼などの金属合金を含む他の金属から調製することができる。一実施形態では、足場材料は、チタン、ステンレス鋼、及びコバルトとクロムとの合金を含み得るか、又はそれらからなり得る。別の実施形態では、足場材料は、チタン、アルミニウム、又はステンレス鋼を含み得るか、又はそれらからなり得る。別の実施形態では、足場材料は、ステンレス鋼及びコバルトクロム合金を含み得るか、又はそれらからなり得る。別の実施形態では、足場材料は、ニッケル系合金、パラジウム系合金、ニッケル－アルミニウム系合金を含み得るか、又はそれらからなり得る。付加製造技術、すなわち３Ｄ金属印刷を使用して、足場材料は、ａ）触媒材料又は触媒材料のための基材として作用する、及びｂ）化学反応中の最適な混合性能のためのフローガイドとして作用し、続いて、反応器内部の反応器管（単相液体ストリーム又は多相ストリーム）の壁への放熱の伝達を助ける、という２つの主なタスクを行うように特に設計することができる。

【００９１】

一実施形態では、足場材料は、触媒活性表面を含む。別の実施形態では、足場材料は、チタン、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼、コバルト、クロム、それらの任意の合金、又はそれらの任意の組み合わせを含む。足場材料が、ニッケル又はニッケル系合金を含むか、又はそれからなる場合、更なる利点が提供され得る。

【００９２】

静的ミキサーは、連続フロー化学反応システム及びプロセスに使用される。当該プロセスは、インライン連続フロープロセスであり得る。インライン連続フロープロセスは、リサイクルループ又は単一パスプロセスであり得る。一実施形態では、インライン連続フロープロセスは、単一パスプロセスである。

【００９３】

上で言及されるように、静的ミキサー足場を含む化学反応器は、不均一触媒反応を連続的に行うことが可能である。化学反応器は、単相又は多相の供給流及び生成物ストリームを使用し得る。一実施形態では、基材供給物（１つ以上の反応物を含む）は、連続流体ストリームとして、例えば、ａ）適切な溶媒中の溶質としての基材、又はｂ）共溶媒を有する若しくは有しない液体基材、のいずれかを含有する液体ストリームとして、提供され得る。流体ストリームは、１つ以上の気体ストリームによって、例えば、水素ガス又はその供給源によって、提供され得ることが理解されよう。基材供給物は、例えば、ピストンポンプの手段によって、圧力駆動流動（ｐｒｅｓｓｕｒｅ　ｄｒｉｖｅｎ　ｆｌｏｗ）を使用して反応器中にポンプで送られる。

【００９４】

ミキサーを含有するための反応器チャンバに対する静的ミキサーの体積変位％は、１～６０、２～５０、３～４０、４～２２、５～１５、又は４０～６０の範囲である。ミキサーを含有するための反応器チャンバに対する静的ミキサーの体積変位％は、６０％、５０％、４０％、３５％、３０％、２５％、２０％、１５％、１０％、又は５％未満であり得る。

【００９５】

静的ミキサーの構成は、断面的な微視的な乱流を増強するために提供され得る。そのような乱流は、ＣＳＭの幾何学的形状又は３Ｄ印刷プロセスから生じるＣＳＭ表面の顕微鏡的粗さを含む様々な発生源から生じ得る。例えば、乱流長さスケールは、より良好な混合を提供するために低減され得る。乱流長さスケールは、例えば、顕微鏡的長さスケールであり得る。

【００９６】

静的ミキサーの構成は、反応器における熱伝達特性を、例えば、出口断面における低減された温度差を増強するために提供され得る。ＣＳＭの熱伝達は、例えば、約２０℃／ｍｍ、１５℃／ｍｍ、１０℃／ｍｍ、９℃／ｍｍ、８℃／ｍｍ、７℃／ｍｍ、６℃／ｍｍ、５℃／ｍｍ、４℃／ｍｍ、３℃／ｍｍ、２℃／ｍｍ、又は１℃／ｍｍ未満の温度差を有する断面又は横方向の温度プロファイルを提供し得る。

【００９７】
足場は、使用時に、静的ミキサー全体にわたる圧力降下（又は背圧）（Ｐａ／ｍ）が、約０．１～１０００，０００Ｐａ／ｍ（又は１ＭＰａ／ｍ）の範囲であり、その間の任意の値又は任意の値の範囲を含むように構成され得る。例えば、静的ミキサー全体にわたる圧力降下（又は背圧）（Ｐａ／ｍ）は、約５００，０００、２５０，０００、１００，０００、５０，０００、１０，０００、５，０００、１，０００、７５０、５００、２５０、１００、７５、５０、２５、２０、１５、１０、又は５Ｐａ／ｍ未満であり得る。静的ミキサーは、特定の流量に対して、より低い圧力降下を提供するように構成され得る。この点に関して、本明細書に説明される静的ミキサー、反応器、システム、及びプロセスには、産業用途に好適なパラメータが提供され得る。上記の圧力降下は、体積流量が少なくとも０．１、０．５、１、１．５、２、２．５、３、３．５、４、４．５、５、６、７、８、９、１０、２０、３０、４０、５０、１００、５００、１０００ｍＬ／分である場合に、維持され得る。

【００９８】
触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場は、例えば、触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場を、分子水素又は水素源に曝露することによる水素活性化のために、化学的又は物理的（加熱）活性化プロセスステップを必要とし得る。いくつかの実施形態又は例では、触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場を調製するための本明細書に説明されるプロセスは、ステップｉｉ）触媒活性足場の表面を水素ガスと接触させることによって金属酸化物不純物を除去するための更なる活性化ステップを含み得る。いくつかの実施形態又は例では、触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場は、例えば、２０℃～８００℃の温度勾配で、少なくとも１、２、５、１０、１５、２０、２５、又は３０時間、活性化流体（例えば、水素ガス）と接触させることによって、活性化され得る。活性化は、３０、２５、２０、１５、１０、５、２、又は１時間未満の間、起こり得る。活性化は、上記の時間値のうちの任意の２つの範囲の間で起こり得る。

【００９９】
触媒反応は、水素化触媒の使用を伴う水素挿入反応であり得る。水素挿入又は水素化触媒は、上記の酸素含有有機材料を形成する、反応物の分子内結合、例えば、炭素－酸素結合への水素の挿入、不飽和結合の飽和結合への変換、Ｏ－ベンジル基のヒドロキシル基への変換などのような保護基の除去、又はアンモニア若しくはヒドラジン若しくはこれらの混合物を形成する窒素三重結合の反応を促進する。水素挿入又は水素化触媒は、コバルト、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、パラジウム、白金、及びこれらの合金、化合物、及び混合物からなる群から選択され得る。一実施形態では、水素挿入又は水素化触媒は、プラチナ又はチタンを含むか、又はそれからなる。アンモニア合成において、触媒は、その後の反応のための水素種供給源及び窒素種供給源の解離吸着を促進し得る。更なる実施形態では、水素挿入又は水素化触媒は、浸出又はエッチングによって活性化される。

【０１００】
静的ミキサーは、化学反応器チャンバのための一体型足場を提供することができることが理解されよう。連続フロー化学反応器チャンバのための静的ミキサー足場は、ミキサーを通る反応物の流動中及び反応中に、１つ以上の流体反応物を分散及び混合するように構成された複数の通路を画定する触媒活性足場を含み得る。足場の表面の少なくとも実質的な部分は、触媒反応性部位を含み得ることが理解されよう。触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場は、足場の表面から犠牲材料を化学的に除去することによって足場の表面を活性化させて、足場の表面上の触媒反応性部位を提供することによって、調製され得る。

【０１０１】
静的ミキサーは、連続フロー化学反応器又はその反応器チャンバに挿入するために各々構成された１つ以上の足場として提供され得る。静的ミキサー足場は、連続フロー化学反応器又はそのチャンバ中に構築するためのモジュール式インサートとして構成され得る。静的ミキサー足場は、インライン連続フロー化学反応器又はそのチャンバのためのインサ

ートとして構成され得る。インライン連続フロー化学反応器は、リサイクルループ反応器又は単一パス反応器であり得る。一実施形態では、インライン連続フロー化学反応器は、単一パス反応器である。

【０１０２】

静的ミキサー足場は、静的ミキサー足場の中心縦軸に対して、例えば、半径方向及び接線方向又は方位方向に、メインフローを横切る方向に流体を再分配するための混合及び熱伝達特性を増強するために構成され得る。静的ミキサー足場は、（ｉ）最大数に近い数の反応部位を活性化するように可能な限り大きい触媒表面積が流れに確実に提示されること、及び（ｉｉ）（ａ）反応物分子が、静的ミキサー足場の表面により頻繁に接触し、（ｂ）熱が、流体から離れて又は流体に効率的に伝達されるように流動混合を改善すること、のうちの少なくとも１つのために構成され得る。静的ミキサー足場は、特定の用途に相関させるために、様々な幾何学的構成又はアスペクト比を備え得る。静的ミキサー足場は、流体反応物を混合し、活性化のために触媒材料と密接に近接させることを可能にする。静的ミキサー足場は、乱流流量とともに使用するために構成することができ、例えば、反応器チャンバハウジングの内面又はその近傍であっても、乱流を増強し、混合することができる。静的ミキサー足場は、層流及び乱流の両方に関して熱伝達及び質量伝達特性を増強させるように構成することができることも理解されよう。

【０１０３】

その構成はまた、効率、化学反応の程度、又は他の特性、例えば、圧力降下（所定又は所望の流量を保持しながら）、滞留時間分布、又は熱伝達係数を増強させるようにも設計され得る。前で言及されるように、従来の静的ミキサーは、本静的ミキサーによって提供される触媒反応環境から生じ得る、増強された熱伝達要件に具体的に対処するためにこれまで開発されてこなかった。

【０１０４】

足場又は静的ミキサーの構成は、足場の触媒反応性部位において、反応物又はその反応性中間体の接触及び活性化を増強するために反応物を混合するための構成を増強するために使用することができる計算流体力学（ＣＦＤ）ソフトウェアを使用して決定され得る。ＣＦＤによる構成の決定は、以下のセクションで更に詳細に説明する。

【０１０５】

静的ミキサー足場は、付加製造によって形成され得る。静的ミキサーは、付加製造された静的ミキサーであり得る。足場の表面上の静的ミキサー及び後続の触媒反応性部位の付加製造は、（連続フロー化学反応器中の反応物の）効率的な混合、熱伝達、及び触媒反応のために構成される静的ミキサーを提供することができ、当該静的ミキサーは、信頼性及び性能について物理的に試験することができ、任意選択的に、付加製造（例えば、３Ｄ印刷）技術を使用して、更に再設計及び再構成され得る。付加製造は、予備設計及び試験の柔軟性を提供し、より商業的に実行可能で耐久性のある静的ミキサーの開発を容易にするために、静的ミキサーの更なる再設計及び再構成を提供する。

【０１０６】

静的ミキサー足場は、以下の一般的な非限定的な例の構成のうちの１つ以上から選択される構成で提供され得る：

・螺旋を有する開放構成、
・ブレードを有する開放構成、
・波形プレート、
・多層設計、
・チャンネル又は穴を有する閉鎖構成。

【０１０７】

静的ミキサーの足場は、１つ以上の流体反応物の混合を容易にするために構成された複数の通路を画定する複数の一体型ユニットを有するメッシュ構成で提供され得る。

【０１０８】

静的ミキサー足場は、反応器チャンバを流れる流体の混合を促進するために複数の細孔

を画定するように構成された相互接続セグメントの格子によって提供された足場を含み得る。足場はまた、熱伝達並びに流体混合の両方を促進するようにも構成され得る。

【０１０９】

様々な実施形態では、幾何学的形状又は構成は、特定の表面積、容積変位率、高流量のための強度及び安定性、付加製造を使用した加工のための適合性から選択される静的ミキサー足場の１つ以上の特性を増強するように選択することができ、また、高度のカオス的移流（ｃｈａｏｔｉｃ　ａｄｖｅｃｔｉｏｎ）、乱流混合、触媒相互作用、及び熱伝達のうちの１つ以上を達成するように選択することができる。

【０１１０】

いくつかの実施形態では、静的ミキサー足場は、カオス的移流又は乱流混合、例えば、断面、横方向（流れに対して）又は局所乱流混合を増強するように構成され得る。静的ミキサー足場の幾何学的形状は、静的ミキサー足場の縦軸に沿った所定の長さ内におけるある特定の回数を超える、例えば、２００ｍ$^{-1}$を超える、任意選択的に４００ｍ$^{-1}$を超える、任意選択的に８００ｍ$^{-1}$を超える、任意選択的に１５００ｍ$^{-1}$を超える、任意選択的に２０００ｍ$^{-1}$を超える、任意選択的に２５００ｍ$^{-1}$を超える、任意選択的に３０００ｍ$^{-1}$を超える、任意選択的に５０００ｍ$^{-1}$を超える回数で、局所的な流れの方向を変更するように、又は局所的な流れを分割するように構成することができる。静的ミキサー足場の幾何学的形状又は構成は、静的ミキサーの所定の容積内におけるある特定の数を超える、例えば、１００ｍ$^{-3}$を超える、任意選択的に１０００ｍ$^{-3}$を超える、任意選択的に１×１０^{4}ｍ$^{-3}$を超える、任意選択的に１×１０^{6}ｍ$^{-3}$を超える、任意選択的に１×１０^{9}ｍ$^{-3}$を超える、任意選択的に１×１０^{10}ｍ$^{-3}$を超える数の流れ分割構造を含み得る。

【０１１１】

静的ミキサー足場の幾何学的形状又は構成は、実質的に管状又は直線状であり得る。静的ミキサー足場は、複数のセグメントから形成され得るか、又は複数のセグメントを含み得る。セグメントのいくつか又は全ては、直線セグメントであり得る。セグメントのいくつか又は全ては、例えば、矩形プリズムなどの多角形プリズムを含み得る。静的ミキサー足場は、複数の平面表面を含み得る。直線セグメントは、互いに対して角度を付けられ得る。直線セグメントは、例えば、足場の縦軸に対していくつかの異なる角度で、例えば、２つ、３つ、４つ、５つ、又は６つの異なる角度で、配列され得る。静的ミキサー足場は、繰り返し構造を含み得る。静的ミキサー足場は、足場の縦軸に沿って周期的に繰り返される複数の同様な構造を含み得る。静的ミキサー足場の幾何学的形状又は構成は、足場の長さに沿って一致し得る。静的ミキサー足場の幾何学的形状は、静的ミキサー足場の長さに沿って変化し得る。直線セグメントは、１つ以上の曲面セグメントによって接続され得る。足場は、１つ以上の螺旋セグメントを含み得る。静的ミキサー足場は、一般に、螺旋面を画定し得る。静的ミキサー足場は、螺旋面の表面に複数の細孔を含む螺旋面を含み得る。

【０１１２】

静的ミキサーの寸法は、用途に応じて変え得る。静的ミキサー、又は静的ミキサーを含む反応器は、管状であり得る。静的ミキサー又は反応器管は、例えば、１～５０００、２～２５００、３～１０００、４～５００、５～１５０、又は１０～１００の範囲の直径（ｍｍ）を有し得る。静的ミキサー又は反応器管は、例えば、少なくとも約１、５、１０、２５、５０、７５、１００、２５０、５００、又は１０００の直径（ｍｍ）を有し得る。静的ミキサー又は反応器管は、例えば、約５０００、２５００、１０００、７５０、５００、２５０、２００、１５０、１００、７５、又は５０未満の直径（ｍｍ）を有し得る。静的ミキサー足場、又は静的ミキサー足場を含む反応器チャンバのアスペクト比（Ｌ／ｄ）は、特定の反応のための工業規模の流量に好適な範囲で提供され得る。アスペクト比は、例えば、約１～１０００、２～７５０、３～５００、４～２５０、５～１００、又は１０～５０の範囲であり得る。アスペクト比は、例えば、約１０００、７５０、５００、２５０、２００、１５０、１００、７５、５０、２５、２０、１５、１０、９、８、７、６

、５、４、３、又は２未満であり得る。アスペクト比は、例えば、約１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１５、２０、２５、５０、７５、又は１００超であり得る。アスペクト比は、単一のユニット又は足場の長さ対直径（Ｌ／ｄ）の比を意味することが理解されよう。

【０１１３】

静的ミキサー足場又は反応器は、一般に、高い比表面積（すなわち、静的ミキサー足場及び反応器チャンバに関する、内部表面積と容積との比率）を有する。比表面積は、充填層反応器システムによって提供されるそれよりも、低くてもよい。比表面積（m^2m^{-3}）は、１００～４０，０００、２００～３０，０００、３００～２０，０００、５００～１５，０００、又は１２０００～１０，０００の範囲であり得る。比表面積（m^2m^{-3}）は、少なくとも１００、２００、３００、４００、５００、７５０、１０００、２０００、３０００、４０００、５０００、７５００、１００００、１２５００、１５０００、１７５００、又は２００００であり得る。特定の表面積は、ＢＥＴ等温技術を含むいくつかの技術によって測定であることが理解されよう。

【０１１４】

静的ミキサー足場は、層流流量又は乱流流量のために、混合及び熱伝達などの特性を増強するために構成され得る。中空パイプ内を流れるニュートン流体について、層流及び乱流とレイノルズ数（Ｒｅ）値との相関は、典型的には、Ｒｅが＜２３００である場合は層流流量、２３００＜Ｒｅ＜４０００である場合は過渡流、一般に、Ｒｅが＞４０００である場合は乱流を示すことが理解されよう。静的ミキサー足場は、層流流量又は乱流流量のために構成されて、混合、反応の程度、熱伝達、及び圧力降下のうちの１つ以上から選択される増強された特性を提供し得る。特定のタイプの化学反応を更に増強するには、それ自体の特定の考慮が必要であることが理解されよう。

【０１１５】

静的ミキサー足場は、一般に、少なくとも０．０１、０．１、１、５、５０、１００、１５０、２００、２５０、３００、３５０、４００、５５０、６００、６５０、７００、７５０、８００、８５０、９００、９５０、１０００、１１００、１２００、１３００、１４００、１５００、１６００、１７００、１８００、１９００、２０００、２５００、３０００、３５００、４０００、４５００、５０００、５５００、６０００、６５００、７０００、７５００、８０００、８５００、９０００、９５００、１００００のＲｅで動作するために構成され得る。静的ミキサー足場は、約０．１～２０００、１～１０００、１０～８００、又は２０～５００の一般に層流のＲｅ範囲で動作するために構成され得る。静的ミキサー足場は、約１０００～１５０００、１５００～１００００、２０００～８０００、又は２５００～６０００の一般に乱流のＲｅ範囲で動作するために構成され得る。

【０１１６】

ミキサーを含有するための反応器チャンバに対する静的ミキサーの容積変位％は、１～４０、２～３５、３～３０、４～２５、５～２０、又は１０～１５の範囲である。ミキサーを含有するための反応器チャンバに対する静的ミキサーの容積変位％は、４０％、３５％、３０％、２５％、２０％、１５％、１０％、又は５％未満であり得る。

【０１１７】

静的ミキサーの構成は、断面的な微視的な乱流を増強するために提供され得る。そのような乱流は、ＣＳＭの幾何学的形状と、又は表面コーティング及び／又は３Ｄ印刷プロセスから生じるＣＳＭ表面の顕微鏡的粗さと、を含む、様々な発生源から生じ得る。例えば、乱流長さスケールは、より良好な混合を提供するために低減され得る。乱流長さスケールは、例えば、顕微鏡的長さスケールの範囲であり得る。

【０１１８】

静的ミキサーの構成は、反応器における熱伝達特性を、例えば、出口断面における低減された温度差を増強するために提供され得る。ＣＳＭの熱伝達は、例えば、約２０℃／ｍｍ、１５℃／ｍｍ、１０℃／ｍｍ、９℃／ｍｍ、８℃／ｍｍ、７℃／ｍｍ、６℃／ｍｍ、

５℃／ｍｍ、４℃／ｍｍ、３℃／ｍｍ、２℃／ｍｍ、又は１℃／ｍｍ未満の温度差を有する断面又は横方向の温度プロファイルを提供し得る。

【０１１９】

足場は、使用時に、静的ミキサー全体にわたる圧力降下（すなわち、圧力差又は背圧）（Ｐａ／ｍ）が、約０．１～１，０００，０００Ｐａ／ｍ（又は１ＭＰａ／ｍ）の範囲であり、その間の任意の値又は任意の値の範囲を含むように構成され得る。例えば、静的ミキサー全体にわたる圧力降下（Ｐａ／ｍ）は、約５００，０００、２５０，０００、１００，０００、５０，０００、１０，０００、５，０００、１，０００、７５０、５００、２５０、１００、７５、５０、２５、２０、１５、１０、又は５Ｐａ／ｍ未満であり得る。静的ミキサーは、特定の流量に対して、より低い圧力降下を提供するように構成され得る。この点に関して、本明細書に説明される静的ミキサー、反応器、システム、及びプロセスには、産業用途に好適なパラメータが提供され得る。上記の圧力降下は、体積流量が少なくとも０．１、０．５、１、１．５、２、２．５、３、３．５、４、４．５、５、６、７、８、９、１０、２０、３０、４０、５０ｍＬ／分である場合に維持され得る。

【０１２０】

静的ミキサーを調製するためのプロセス

静的ミキサー足場は、３Ｄ印刷などの付加製造によって提供され得る。足場の表面上の静的ミキサー及び後続の触媒反応性部位の付加製造は、（連続フロー化学反応器中の反応物の）効率的な混合、熱伝達、及び触媒反応のために構成される静的ミキサーを提供することができ、当該静的ミキサーは、信頼性及び性能について物理的に試験することができ、任意選択的に、付加製造（例えば、３Ｄ印刷）技術を使用して、更に再設計及び再構成され得る。付加製造を使用した元の設計及び開発に続いて、静的ミキサーは、鋳造（例えば、インベストメント鋳造）などの他の製造プロセスを使用して調製され得る。付加製造は、予備設計及び試験の柔軟性を提供し、より商業的に実行可能で耐久性のある静的ミキサーの開発を容易にするために、静的ミキサーの更なる再設計及び再構成を提供する。

【０１２１】

静的ミキサー足場は、付加製造（すなわち、３Ｄ印刷）技術によって作製され得る。例えば、電子ビーム３Ｄプリンタ又はレーザービーム３Ｄプリンタが使用される場合がある。３Ｄ印刷のための付加材料は、例えば、チタン合金系粉末（例えば、４５～１０５マイクロメートルの直径範囲）又はコバルト－クロム合金系粉末（例えば、ＦＳＸ－４１４）又はステンレス鋼若しくはアルミニウム－ケイ素合金若しくはチタン系合金若しくはニッケル系合金若しくはパラジウム系合金若しくは白金系合金若しくはニッケル－アルミニウム系合金若しくはルテニウム系合金若しくはロジウム系合金であり得る。一実施形態では、３Ｄ印刷のための付加材料は、ニッケル系合金、パラジウム系合金、又はニッケル－アルミニウム系合金であり得る。レーザービームプリンタに関連する粉末の直径は、典型的には、電子ビームプリンタで使用されるものよりも小さい。

【０１２２】

３Ｄ印刷は、十分に理解されており、ビームによって供給される熱によって、又は押出及び焼結に基づくプロセスによって促進される融合を介して、粉末床上に材料を順次堆積させるプロセスを指す。３Ｄ印刷可能なモデルは、典型的には、コンピュータ支援設計（ＣＡＤ）パッケージで作出される。ＳＴＬファイルから３Ｄモデルを印刷する前に、典型的には、マニホールドエラー及び適用された修正について調べる。これを行うと、ＳＴＬファイルは、モデルを一連の薄層に変換し、特定のタイプの３Ｄプリンタに調整された命令を含むＧコードファイルを生成する「スライサー」と呼ばれるソフトウェアによって、処理される。３Ｄ印刷プロセスは、従来の製造経路によって強いられる製品設計に対する制限を排除することから、静的ミキサー足場を調製する際の使用に有利である。したがって、３Ｄ印刷から継承された設計の自由度により、静的ミキサーの幾何学的形状は、他の方法よりも性能を更に最適化することが可能である。

【０１２３】

触媒活性足場は、足場材料の表面から犠牲材料を化学的に除去して、足場の表面上の触

媒反応部位を提供することによって、調製され得る。

【０１２４】

いくつかの実施形態では、プロセスは、最初に、３Ｄ印刷などの付加製造プロセスを使用して足場を形成することを含み得る。

【実施例】

【０１２５】

本開示は、以下の実施例によって更に説明される。以下の説明は、単に特定の実施形態を説明する目的のためであり、上記説明について制限することを意図するものではないことを理解されたい。

【０１２６】

本開示は、足場の表面から犠牲材料及び／又は活性材料を化学的に除去することによって、足場の表面を活性化させて、足場又は静的ミキサー足場の表面上の触媒反応性部位を提供することによって、触媒活性足場又は触媒活性静的ミキサー足場を調製するための効果的かつ拡張可能なプロセスを提供する。図１を参照すると、プロセスは、選択的化学プロセス又は非選択的化学プロセスを含み得る。選択的化学プロセスは、犠牲材料を除去するための化学的浸出プロセスであるり得、非選択的化学プロセスは、犠牲材料及び／又は活性材料を除去するための化学的エッチングプロセスであり得る。使用される化学プロセスは、足場又は静的ミキサー足場のタイプによって決定することができる。

【０１２７】

実施例１：浸出法を使用して、３Ｄ印刷された足場から触媒活性足場を調製するための一般的なプロセス：

静的ミキサー足場を金属又は金属酸化物粉末から印刷し、次いで硫酸アンモニウム又は過硫酸アンモニウムを含有する１つ以上の浸出溶液に供した。

【０１２８】

Ｎｉ系触媒静的ミキサーを、上記の一般的なプロセスに従って、約６１％Ｎｉ、３５％Ｃｕ、２．２％Ｆｅ、１．３％Ｍｎ、及び０．５％Ｓｉの組成のモネル（合金４００）粉末から調製した。このプロセスは、足場から銅を選択的に除去し、足場の表面をニッケルで濃縮し、触媒活性静的ミキサー足場を形成する。

【０１２９】

触媒活性静的ミキサーの表面におけるＮｉ／Ｃｕ比は、未処理試料の１．７７と比較して、化学的浸出処理の後では４～８であった。

【０１３０】

活性化プロセス後に、Ｎｉ系触媒活性静的ミキサー足場を、触媒反応、例えば、水素化反応のためのＮｉ［０］型触媒として使用し得ることが理解されよう。

【０１３１】

実施例１ａ　化学的浸出によってモネル４００から調製したＮｉ系ＣＳＭ

実施例では、［２Ｍ］硫酸アンモニウム及び［５Ｍ］アンモニアの水溶液４５０ｍＬに、モネル静的ミキサー足場を添加し、１０日間放置し、１日に少なくとも１時間超音波処理した。失われたアンモニアを気体として置き換えるために、約３０ｍＬのアンモニア水溶液を３日に１回添加した。混合物は淡緑色に変わることが観察された。次いで、ミキサーを水中で洗浄し、［２Ｍ］過硫酸アンモニウム及び［５Ｍ］アンモニアの別個の４５０ｍＬの水溶液に添加し、ミキサーを１２日間放置して同じプロトコルを適用した。混合物は、$[Cu(NH_3)(OH_2)_2]^{2+}$の色であるサファイアブルーに変わることが観察された。次いで、触媒活性静的ミキサー足場を洗浄した。ＳＥＭ画像（図２）によって示されているように、未処理（図２ａ）及び処理（図２ｂ）のモネル静的ミキサーとの間には、目に見える差異がある。例えば、モネル静的ミキサーの表面積は、サブ細孔を有しない足場材料の表面積と比較したときに、少なくとも約３０％大きい。

【０１３２】

モネル静的ミキサーの質量損失は、サブ細孔を有しない足場材料の総質量と比較したときに、５重量％である。

【０１３３】
細孔内の１つ以上の細孔の細孔サイズは、約０．１μｍである。
【０１３４】
処理の前後のＮｉ：Ｃｕ比の変化を示しているＸＰＳ結果を下の表１に示す。ＸＰＳの結果から見ることができるように、ニッケル（すなわち、活性触媒種）の選択的濃縮は、銅（すなわち、犠牲材料）と比較して、少なくとも２倍である。これは、浸出剤及び浸出時間に左右される。例えば、過硫酸アンモニウムが７日間の浸出時間後に浸出剤として使用する場合、ニッケルの選択的濃縮は、銅と比較して、約７倍である。
【表１】

表１．様々な化学的浸出溶液によるモネルの処理前後のＮｉ：Ｃｕ比

浸出剤	[NH_3]	浸出時間	Ni:Cu 比
[1M]過硫酸アンモニウム	[7M]	7 日間	7.8:1
[0.2M]過硫酸アンモニウム	[5M]	7 日間	6.5:1
[0.5M]過硫酸アンモニウム	[5M]	3 日間	5.8:1
[0.5M]過硫酸アンモニウム	[7M]	7 日間	5.1:1
[1M]硫酸アンモニウム	[7M]	7 日間	4.2:1
なし(純粋モネル)	該当なし	該当なし	1.8:1

【０１３５】
実施例２：エッチング法を使用して、３Ｄ印刷された足場から触媒活性足場を調製するための一般的なプロセス：
静的ミキサー足場を、約６１％Ｎｉ、１６％Ｃｒ、８．５％Ｃｏ、３．４％Ａｌ、３．４％Ｔｉ、２．６％Ｗ、１．８％Ｔａ、１．８％Ｍｏ、及びより少量のＦｅ、Ｃ、Ｂ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｓｉ、及びＳの組成を有するインコネル粉末から印刷した。次いで、その静的ミキサー足場を、化学的エッチング溶液：マーブル試薬、［４．４Ｍ］塩酸水溶液中の［１Ｍ］硫酸銅に供した。化学的エッチングプロセスは、金属種、特に、合金材料内のＮｉ、Ｃｒ、及び他の金属種の非選択的表面エッチング及び酸化プロセスを提供し、それによって化学的に活性な静的ミキサー足場を形成することによって、増加した多孔性及び表面積を有する静的ミキサー足場の表面を提供する。
【０１３６】
Ｎｉ－酸化物をＮｉ［０］に還元するための追加の還元／活性化手順の後、触媒活性静的ミキサー足場は、水素化反応のためのＮｉ［０］型触媒として使用され得ることが理解されよう。
【０１３７】
実施例２ａ　化学的エッチングによってインコネル７３８から調製したＮｉ系ＣＳＭ
例では、インコネル静的ミキサー足場を、上記の一般的手順に従って調製し、その静的ミキサー足場を、１０滴の純粋な硫酸を添加した２５０ｍＬのマーブル試薬（［４．４Ｍ］塩酸水溶液中の［１Ｍ］硫酸銅）に浸漬した。ミキサーを２４時間放置し、溶液は、不透明な黒色に変わることが観察された。次いで、ミキサーを取り出し、水で徹底的に洗浄した。
【０１３８】
ＳＥＭ画像（図３）によって示されているように、未処理（図３ａ）及び処理（図３ｂ）のインコネル静的ミキサーとの間には、目に見える差異がある。例えば、インコネル静的ミキサーの表面積は、サブ細孔を有しない足場材料の表面積と比較したときに、少なくとも約３０％大きい。
【０１３９】
インコネル静的ミキサーの質量損失は、サブ細孔を有しない足場材料の総質量と比較したときに、５重量％である。

【０１４０】
細孔内の１つ以上の細孔の細孔サイズは、約０．１μｍである。
【０１４１】
実施例３　エッチング法を使用して、金属フォーム足場から触媒活性足場を調製するための一般的なプロセス：
ニッケルフォームを、塩酸、硝酸、塩化第二鉄、又はマーブル試薬を含有する１つ以上のエッチング溶液に供した。このプロセスは、フォームからニッケルの一部を除去し、フォームの表面を濃縮し、触媒活性静的ミキサー足場を形成する。
【０１４２】
活性化プロセス後に、Ｎｉ系触媒活性静的ミキサー足場を、触媒反応、例えば、水素化反応のためのＮｉ［０］型触媒として使用し得ることが理解されよう。
【０１４３】
実施例３ａ　化学的エッチングによってニッケルフォームから調製したＮｉ系ＣＳＭ
一例において、ニッケルフォームを、実施例３に上記した一般的手順に従って調製し、そのニッケルフォーム静的ミキサーを、３０重量％の塩化第二鉄３０ｍＬ中に１分間浸漬した。次いで、ミキサーを取り出し、水で徹底的に洗浄した。
【０１４４】
ＳＥＭ画像（図４）によって示されているように、未処理（図４ａ）及び処理（図４ｂ）のニッケルフォーム静的ミキサーとの間には、目に見える差異がある。例えば、ニッケル静的ミキサーの表面積は、サブ細孔を有しない足場材料の表面積と比較したときに、少なくとも約３０％大きい。
【０１４５】
ニッケルフォーム静的ミキサーの質量損失は、サブ細孔を有しない足場材料の総質量と比較したときに、５０重量％である。
【０１４６】
細孔内の１つ以上の細孔の細孔サイズは、約０．１μｍである。
【０１４７】
実施例４　触媒活性静的ミキサー足場の調製方法：
触媒活性静的ミキサー足場を、上記の一般的手順に従って調製し、一連の水素化反応について試験した。ＣＳＭを、６ｍｍの外径及び１５０ｍｍの長さを有する、以前の研究（ＷＯ２０１７／１０６９１６を参照されたい）で開示されたミキサー設計に印刷した。ＣＳＭ容積V_{CSM}及び残りの反応器容積V_Rは、標準ガラス管の長さにおける水の変位を使用して計算した。
【表２】

表２．下のＣＳＭに関する金属の充填量、触媒の説明、及び反応容積：インコネル７３８、モネル４００、Ｎｉフォーム（比較だけのために、ウォッシュコーティングされたＮｉ／Al_2O_3）

足場(印刷又はフォーム)	コーティング方法	触媒金属	支持体	CSM番号	金属充填量(mmol)	反応容積(mL)
インコネル738	エッチング処理	Ni	なし	4	308	13.29
モネル400	浸出処理	Ni	なし	4	326	12.32
Niフォーム	エッチング処理	Ni	なし	4	95.1	15.95
ステンレス鋼 316L	ウォッシュコーティング	Ni	γ-Al_2O_3	4	1.81	12.01

【０１４８】
実施例５　触媒活性化：
ＣＳＭの各セットを、空気中に保管した後、水素を使用して活性化させた。活性化プロ

セスは、好気性不動態化によって形成される触媒的に非活性化な金属酸化物を還元する。必要な条件を特定するために、ＣＳＭの小さなカットオフで温度プログラム還元（ＴＰＲ）を行った。このプロセスは、９５％N_2／５％H_2の一定のストリームを、２０℃～８００℃の定常温度勾配を用いて、炉中の触媒上を通過させ、気体混合物の熱伝導率の低下を記録することを含む。各ＣＳＭを活性化するためのプロトコルを、以下の表に詳述する。

【表３】

表３．ＣＳＭの各セットの活性化プロトコル

CSM	p(bar)	T(℃)	溶媒	V_L(mL/分)	ガス	$V_{G,N}$(mL_N/分)	t(h)
エッチングされたインコネル	24	200	EtOH	0.05	H_2	100	24
浸出させたモネル	24	200	EtOH	0.05	H_2	100	24
Ni フォーム	24	200	なし	0	H_2	200	6
Ni/Al_2O_3	1	800	なし	0	95% N_2、5% H_2	20	8*

＊ＣＳＭ当たりの還元時間。

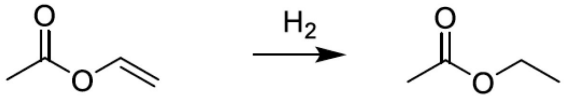
【０１４９】

実施例６　性能評価：

酢酸ビニルの酢酸エチルへの水素化：

酢酸ビニル水素化反応（スキーム１）を、活性ＣＳＭ及び各実験のための８つのブランクを充填したＭａｒｋ　ＩＩ水素化反応器で実施した（反応器の詳細な説明及び反応プロトコルについては、ＷＯ２０１７／１０６９１６及びＨｏｒｎｕｎｇ　ｅｔ　ａｌ．，Ｏｒｇ．Ｐｒｏｃｅｓｓ　Ｒｅｓ．Ｄｅｖ．２０１７，２１，９，１３１１－１３１９を参照されたい）。ＣＳＭは、条件パラメータに従って、各反応の前に条件付けた。複数の生成物画分が回収され、それらから定常状態を測定され得る。変換及び選択性データを、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトル及びＧＣ－ＭＳを使用して計算した。

【化１】



スキーム１．酢酸ビニルの酢酸エチルへの水素化のための反応スキーム。

【０１５０】

入力変数は、圧力、温度、液体滞留時間、及びＨ／Ｓ比であった。特に断りのない限り、全ての反応は、ｐ＝２４ｂａｒ及びＴ＝１２０℃で行い、基質は、酢酸エチル中の［０．５Ｍ］溶液として使用した。全ての溶媒は、Ｍｅｒｃｋから入手した。

【０１５１】

図５ａ及び５ｂは、浸出させたモネルＣＳＭ及びエッチングされたインコネルＣＳＭについて、２Ｍの酢酸ビニルでの変換結果を示しており、それらは、未処理インコネルＣＳＭ及びモネルＣＳＭと比較して、優れた性能を示している。未処理の試料の３０％の変換率に対して、処理されたモネルＣＳＭは、１ｍＬ／分で９５％の変換率を示し、処理されたインコネルＣＳＭは、同じ流量で、未処理の試料の８％に対して５５％の変換率を示した。図５ｃは、エッチングされたニッケルフォーム試料に関する０．５Ｍ酢酸ビニルでの変換結果を示しており、また、未処理試料と比較したときに、活性の大幅な改善も示している。処理されたニッケルフォームＣＳＭは、２ｍＬ／分で８８％の変換率を示したが、未処理試料では４７％の変換率を示した。これは、高い表面積、したがって触媒活性を有

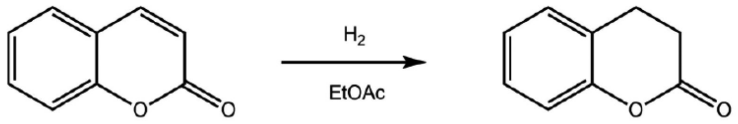
する触媒を作出するための化学的エッチング及び浸出プロセスの有効性を実証している。有利には、浸出及びエッチングされたＣＳＭは、水素利用可能性（Ｈ／Ｓ）及び滞留時間が増加するにつれて（すなわち、液体流量が減少するにつれて）、性能が改善される。

【０１５２】

クマリンの水素化：

浸出させたモネルＣＳＭの性能は、クマリンの水素化についても試験した（スキーム２参照を参照されたい）。

【化２】



スキーム２．クマリンの水素化のための反応スキーム。

【０１５３】

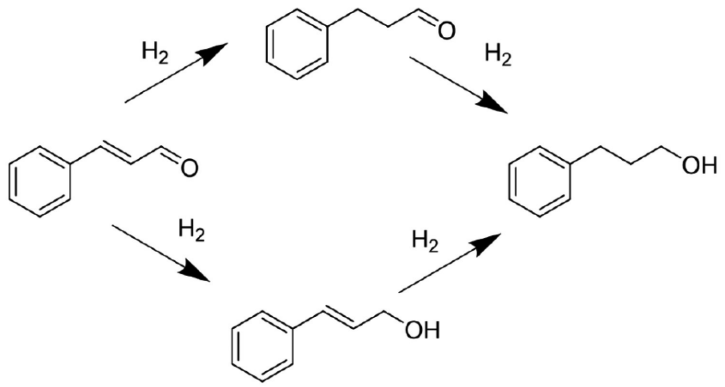
図６に見ることができるように、浸出させたモネルＣＳＭは、高い変換率で良好に機能した。クマリンの変換は、予想されるように、より長い滞留時間及びより低い液体流量においてより高かった。

【０１５４】

シンナムアルデヒド、リナロール、及び２，５－ジクロロニトロベンゼンの水素化：

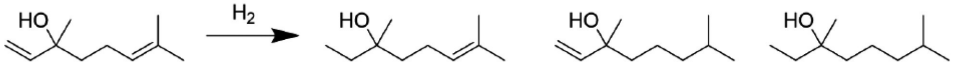
更なる試験反応を行って、浸出させたモネルＣＳＭの選択性を比較した。シンナムアルデヒド、リナロール、及び２，５－ジクロロニトロベンゼンの水素化は、以下のスキーム３、４、及び５に示されている：

【化３】



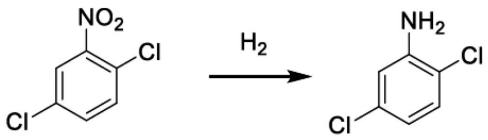
スキーム３．シンナムアルデヒドを、ヒドロシンナムアルデヒド、シンナミルアルコール、及び３－フェニル－１－プロパノールへと水素化するための反応スキーム。

【化４】



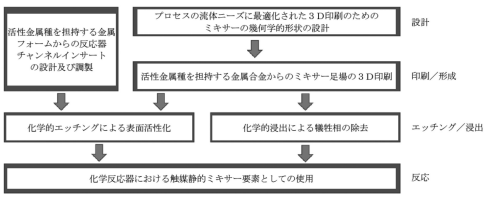
スキーム４．リナロールを、１，２－ジヒドロリナロール、６，７－ジヒドロリナロール、及び３，７－ジメチルオクタン－３－オールへの水素化のための反応スキーム。

【化５】

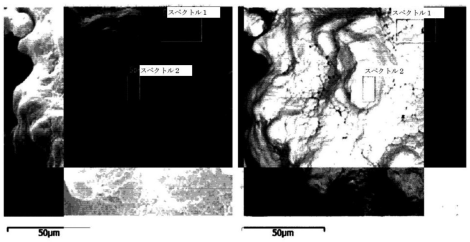


スキーム５．２，５－ジクロロニトロベンゼンの２，５－ジクロロアニリンへの水素化のための反応スキーム。

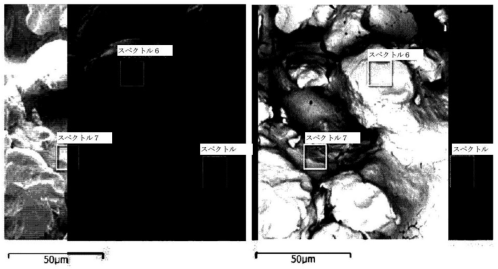
【０１５５】
スキーム３及び４の上記の場合、基材は両方とも、還元され得る２つの反応性部分を有するため、３つの可能な水素化生成物（２つの半水素化中間種及び１つの完全水素化種）に対する選択性を考慮しなければならず、シンナムアルデヒドの場合、これらはＣ－Ｃ二重結合及びカルボニル基であり、リナロールの場合、それらは末端Ｃ－Ｃ二重結合及び内部Ｃ－Ｃ二重結合である。
図７は、浸出させたモネルＣＳＭは、主にＣ－Ｃ二重結合を水素化し、主要生成物としてヒドロシンナムアルデヒド中間体、続いて、より少量の完全に水素化された３－フェニル－１－プロパノール及び他の未特定の副生成物をもたらしたことを示している。シンナミルアルコールは生成されなかった。
【０１５６】
リナロールを還元するために（図８）、浸出させたモネル触媒を使用したとき、驚くべき選択性が観察された。Ｎｉ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、並びに我々が試験した他のＮｉ、Ｐｄ、又はＲｕ型触媒については、２つのＣ－Ｃ二重結合のうちのいずれか１つの還元に対する強い選択性は観察されなかったが、一方で、浸出させたモネル触媒は、末端Ｃ－Ｃ二重結合を還元して、１，２－ジヒドロリナロールを生成し、６，７－ジヒドロリナロール又は３，７－ジメチルオクタン－３－オールを生成しなかった（少量の未反応の出発材料は残っている）。末端二重結合の還元に対するこの１００％の選択性は、予想外の有利な効果であり、Ｎｉ濃縮マトリックス内にＣｕ及び他の金属種を含有する、本開示の調製された触媒の合金タイプ及び性質の結果であると考えられた。
【０１５７】
図９は、２，５－ジクロロニトロベンゼンを、浸出させたモネルＣＳＭ及び未処理モネルＣＳＭ上で２，５－ジクロロアニリンへと水素化するための変換率を示している。繰り返すと、処理された試料は、未処理ＣＳＭの２４％に対して、８０％の変換率で有意により良好に機能する。
【図面】
【図１】



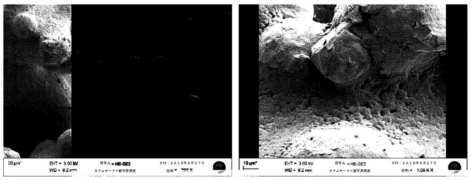
【図２Ａ】



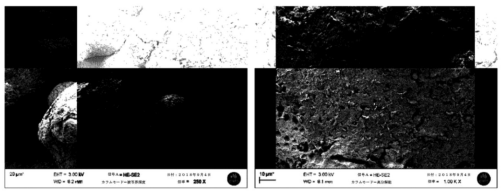
【図２Ｂ】



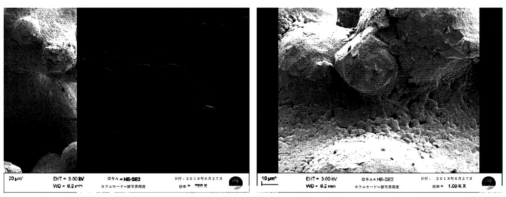
【図３Ａ】



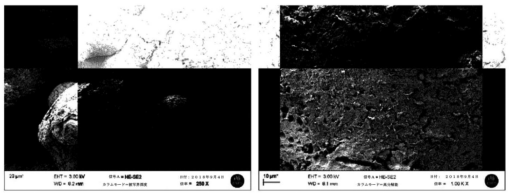
【図３Ｂ】



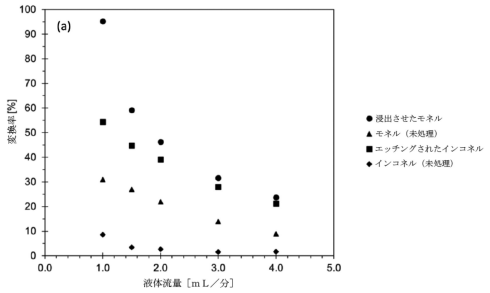
【図４Ａ】



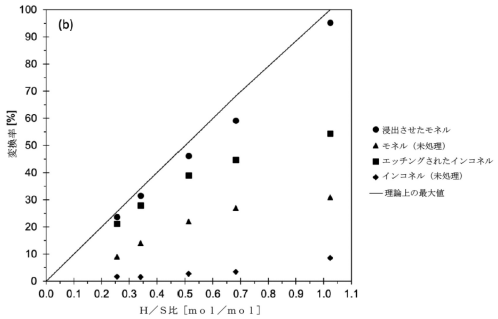
【図４Ｂ】



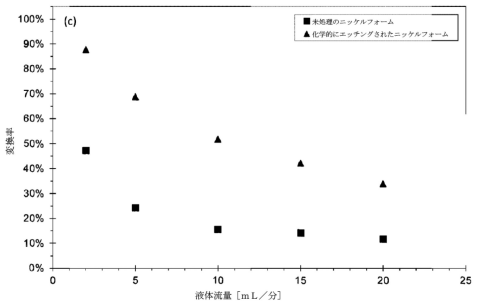
【図５Ａ】



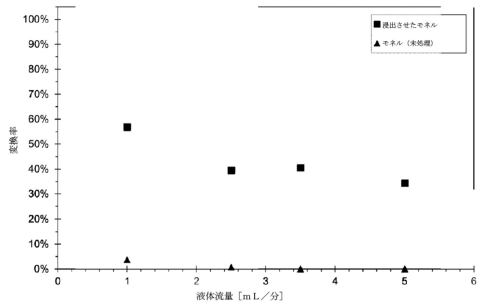
【図５Ｂ】



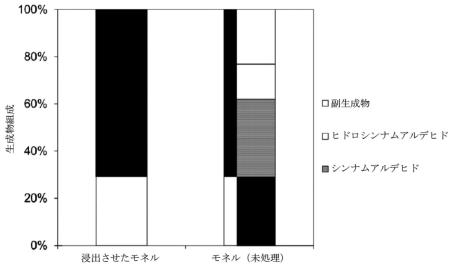
【図５Ｃ】



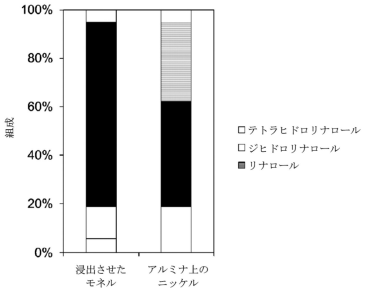
【図６】


浸出させたモネル
モネル（未処理）
変換率
液体流量［mL／分］

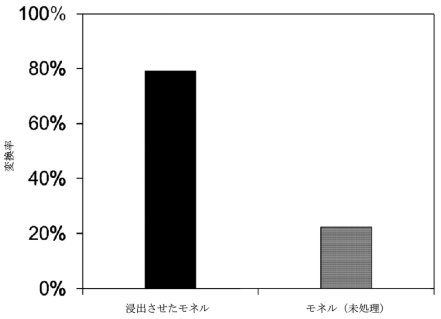
【図７】


副生成物
ヒドロシンナムアルデヒド
シンナムアルデヒド
生成物組成
浸出させたモネル
モネル（未処理）

【図８】


テトラヒドロリナロール
ジヒドロリナロール
リナロール
組成
浸出させたモネル
アルミナ上のニッケル

【図９】


変換率
浸出させたモネル
モネル（未処理）

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU2021/050739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01F 5/06 (2006.01) ***B01J 19/32 (2006.01)*** ***B01J 35/04 (2006.01)*** ***B01J 35/10 (2006.01)*** ***B01J 37/00 (2006.01)*** ***B01J 23/38 (2006.01)*** ***B01J 23/70 (2006.01)*** ***B01J 23/755 (2006.01)***

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)

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)

EPOQUE PATENW with IPC/CPC class marks; B01J21, B01J23, B01J25, B01J27, B01J29, B01J23/38, B01J23/70, B01J23/755, B01J31, B01J35/04, B01J35/10, B01J19/32, B01J2208/00823, B01J2208/00831, B01F5/06, B01F5/0601, B01F5/0602, B01F5/0605, B01J8/0292, B01J37, B01J37/06, B01D11/02, C22B3/04, B01J20/14, B01J20/226, C22C29 and keywords (catalyst, skeleton, scaffold, manufacture, static, mixer, structured, packing, pore, porous, size, distribution, leach, extraction, dissolve, acid, alkali, peroxide, chormate, permanganate, hydroxide). Espacenet with IPC/CPC Symbols: B01J37/06, B01J23/38, B01J23/755, B01J70. B01J23/8898 and a combination of keywords (below) Keywords: catalyst, scaffold, skeleton, foam, honeycomb, structured packing, static mixer, leaching, etching and similar terms thereof. Applicant/inventor names searched in Espacenet, Auspat and internal databases provided by IP Australia.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Documents are listed in the continuation of Box C	

[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

"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	Date of mailing of the international search report
22 September 2021	22 September 2021

Name and mailing address of the ISA/AU	**Authorised officer**
AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaustralia.gov.au	Kosala Gunatillaka AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. +61262223652

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International application No. PCT/AU2021/050739
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/106915 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION [AU]) 26 June 2017 Abstract; Figs. 1 – 3; table 1; and paragraphs [0050] - [0053], [0109] [0116] - [0119], [0127] - [0132]	1 - 29
Y	WO 2006/102675 A1 (VELOCYS, INC. et al.) 28 September 2006 Fig. 13; Example 18; Page 23, lines 11 - 14; page 31, line 29 to page 32, line 37; and page 33, lines 32 – 34	1 - 10
Y	US 2019/0344248 A1 (BASF SE) 14 November 2019 Claims 1- 2; paragraphs [0035] - [0044], [0096], [0103], [0112] [0121] - [0122], [0129], [0141] - [0143], [0192]	11 - 29
A	US 2014/0072481 A1 (SCAHILL) 13 March 2014 Abstract; Figs. 1 - 2 and claims 1- 2 and paragraphs [0033] - [0041]	1 - 10
A	US 2020/0061573 A1 (DSM IP ASSETS B.V.) 27 February 2020 Abstract; Figs. 1 - 2 and claims 1- 2 and examples	1 - 10
A	WO 2019/158456 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 22 August 2019 Claims 1 & 8 - 10; page 2, lines 1- 5; page 3, lines 1-15; page 4, lines 6 - 15 and page 1, lines 5 - 8	11- 29

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members	International application No. PCT/AU2021/050739

This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	**Publication Date**	**Publication Number**	**Publication Date**
WO 2017/106915 A1	26 June 2017	WO 2017106915 A1	29 Jun 2017
		AU 2016374658 A1	05 Jul 2018
		AU 2016374659 A1	05 Jul 2018
		AU 2016374659 B2	22 Oct 2020
		CA 3008443 A1	29 Jun 2017
		CN 108602084 A	28 Sep 2018
		CN 108602084 B	10 Aug 2021
		CN 108778476 A	09 Nov 2018
		EP 3393643 A1	31 Oct 2018
		EP 3393675 A1	31 Oct 2018
		EP 3393675 B1	26 May 2021
		JP 2019501764 A	24 Jan 2019
		KR 20180100579 A	11 Sep 2018
		KR 102191883 B1	17 Dec 2020
		US 2018369848 A1	27 Dec 2018
		US 10758927 B2	01 Sep 2020
		US 2019388859 A1	26 Dec 2019
		WO 2017106916 A1	29 Jun 2017
WO 2006/102675 A1	28 September 2006	WO 2006102675 A1	28 Sep 2006
		AU 2005229044 A1	13 Oct 2005
		AU 2005229044 B2	12 Aug 2010
		AU 2006226744 A1	28 Sep 2006
		AU 2006226744 B2	23 Feb 2012
		BR PI0508002 A	03 Jul 2007
		BR PI0508002 B1	29 Mar 2016
		BR PI0606335 A2	29 Sep 2009
		CA 2560831 A1	13 Oct 2005
		CA 2560834 A1	13 Oct 2005
		CA 2560879 A1	06 Apr 2006
		CA 2574113 A1	23 Feb 2006
		CA 2586971 A1	18 May 2006
		CA 2587412 A1	01 Jun 2006
		CA 2587546 A1	26 May 2006
		CA 2602493 A1	28 Sep 2006
		CA 2608400 A1	30 Nov 2006

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members	International application No. PCT/AU2021/050739

This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	**Publication Date**	**Publication Number**	**Publication Date**
		CA 2613674 A1	22 Mar 2007
		CA 2650499 A1	08 Nov 2007
		CN 1956776 A	02 May 2007
		CN 1956776 B	25 Jan 2012
		CN 1956777 A	02 May 2007
		CN 1956777 B	08 Jun 2011
		CN 101035601 A	12 Sep 2007
		CN 101035601 B	27 Oct 2010
		CN 101052463 A	10 Oct 2007
		CN 101052463 B	10 Jul 2013
		CN 101128257 A	20 Feb 2008
		CN 101128257 B	27 Oct 2010
		CN 101132853 A	27 Feb 2008
		CN 101132853 B	09 May 2012
		CN 101132854 A	27 Feb 2008
		CN 101132854 B	06 Jul 2011
		CN 101309747 A	19 Nov 2008
		CN 101443111 A	27 May 2009
		CN 101443111 B	17 Oct 2012
		CN 102258968 A	30 Nov 2011
		CN 102580593 A	18 Jul 2012
		CN 104525072 A	22 Apr 2015
		EP 1740303 A2	10 Jan 2007
		EP 1740304 A2	10 Jan 2007
		EP 1755777 A1	28 Feb 2007
		EP 1755777 B1	23 May 2012
		EP 1781389 A2	09 May 2007
		EP 1817102 A1	15 Aug 2007
		EP 1819435 A1	22 Aug 2007
		EP 1830952 A2	12 Sep 2007
		EP 1868714 A1	26 Dec 2007
		EP 1890802 A2	27 Feb 2008
		EP 1917099 A2	07 May 2008
		EP 2056960 A2	13 May 2009
		EP 2412415 A1	01 Feb 2012
		JP 2007530261 A	01 Nov 2007

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members	International application No. PCT/AU2021/050739

This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	**Publication Date**	**Publication Number**	**Publication Date**
		JP 4812746 B2	09 Nov 2011
		JP 2007530263 A	01 Nov 2007
		JP 4922156 B2	25 Apr 2012
		JP 2007530260 A	01 Nov 2007
		JP 4971975 B2	11 Jul 2012
		JP 2012061469 A	29 Mar 2012
		JP 5421342 B2	19 Feb 2014
		JP 2009535701 A	01 Oct 2009
		JP 5427603 B2	26 Feb 2014
		JP 2008507394 A	13 Mar 2008
		JP 5627837 B2	19 Nov 2014
		JP 2008537904 A	02 Oct 2008
		JP 5702909 B2	15 Apr 2015
		JP 2008520412 A	19 Jun 2008
		JP 5704786 B2	22 Apr 2015
		JP 2012130918 A	12 Jul 2012
		KR 20070086358 A	27 Aug 2007
		KR 100965032 B1	21 Jun 2010
		KR 20100038476 A	14 Apr 2010
		RU 2007134415 A	27 Apr 2009
		RU 2006133516 A	27 Apr 2008
		US 2006016215 A1	26 Jan 2006
		US 7305850 B2	11 Dec 2007
		US 2006083672 A1	20 Apr 2006
		US 7566441 B2	28 Jul 2009
		US 2006016216 A1	26 Jan 2006
		US 7610775 B2	03 Nov 2009
		US 2005271563 A1	08 Dec 2005
		US 7874432 B2	25 Jan 2011
		US 2006083675 A1	20 Apr 2006
		US 8062623 B2	22 Nov 2011
		US 2007017633 A1	25 Jan 2007
		US 8122909 B2	28 Feb 2012
		US 2005244304 A1	03 Nov 2005
		US 8124177 B2	28 Feb 2012
		US 2011182804 A1	28 Jul 2011

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members	International application No. PCT/AU2021/050739

This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	**Publication Date**	**Publication Number**	**Publication Date**
		US 8206597 B2	26 Jun 2012
		US 2005272965 A1	08 Dec 2005
		US 8378163 B2	19 Feb 2013
		US 2006102519 A1	18 May 2006
		US 8383872 B2	26 Feb 2013
		US 2012138151 A1	07 Jun 2012
		US 8869830 B2	28 Oct 2014
		US 2012302811 A1	29 Nov 2012
		US 9011781 B2	21 Apr 2015
		US 2009326279 A1	31 Dec 2009
		US 9101890 B2	11 Aug 2015
		US 2006129015 A1	15 Jun 2006
		US 9150494 B2	06 Oct 2015
		US 2015068608 A1	12 Mar 2015
		US 9752831 B2	05 Sep 2017
		US 2006120213 A1	08 Jun 2006
		US 2007085227 A1	19 Apr 2007
		US 2007246106 A1	25 Oct 2007
		US 2010071410 A1	25 Mar 2010
		US 2015336074 A1	26 Nov 2015
		WO 2005094982 A2	13 Oct 2005
		WO 2005094983 A2	13 Oct 2005
		WO 2006019658 A2	23 Feb 2006
		WO 2006036193 A1	06 Apr 2006
		WO 2006044819 A2	27 Apr 2006
		WO 2006053345 A1	18 May 2006
		WO 2006055609 A1	26 May 2006
		WO 2006057895 A2	01 Jun 2006
		WO 2006127889 A2	30 Nov 2006
		WO 2007032810 A2	22 Mar 2007
		WO 2007127322 A2	08 Nov 2007
		ZA 200608069 B	28 May 2008
		ZA 200708237 B	28 May 2008

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members	International application No. PCT/AU2021/050739

This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	**Publication Date**	**Publication Number**	**Publication Date**
US 2019/0344248 A1	14 November 2019	US 2019344248 A1	14 Nov 2019
		CN 109789400 A	21 May 2019
		EP 3515594 A1	31 Jul 2019
		JP 2019530570 A	24 Oct 2019
		KR 20190058486 A	29 May 2019
		SG 11201901336R A	29 Apr 2019
		WO 2018054740 A1	29 Mar 2018
US 2014/0072481 A1	13 March 2014	US 2014072481 A1	13 Mar 2014
US 2020/0061573 A1	27 February 2020	None	
WO 2019/158456 A1	22 August 2019	WO 2019158456 A1	22 Aug 2019
		EP 3752477 A1	23 Dec 2020
		TW 201936554 A	16 Sep 2019
		US 2021032185 A1	04 Feb 2021

End of Annex

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ０１Ｊ	*23/888(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	23/888	Ｚ	
Ｂ０１Ｊ	*23/755(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	23/755	Ｚ	
Ｂ０１Ｊ	*32/00 (2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	32/00		

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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

リアル リサーチ オーガナイゼーション気付

(72)発明者 ホーナング、クリスティアン
オーストラリア国、 オーストラリアン・キャピタル・テリトリー ２６０１、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート（番地なし）、コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション気付

(72)発明者 タナクチディス、ジョン
オーストラリア国、 オーストラリアン・キャピタル・テリトリー ２６０１、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート（番地なし）、コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション気付

(72)発明者 グエン、スアン
オーストラリア国、 オーストラリアン・キャピタル・テリトリー ２６０１、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート（番地なし）、コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション気付

(72)発明者 フレイザー、ダレン
オーストラリア国、 オーストラリアン・キャピタル・テリトリー ２６０１、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート（番地なし）、コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション気付

Ｆターム（参考） 4G036 AC70
4G169 AA01 AA08 AA11 BA18 BA22A BA27A BB02A BB02B BB04A BC10A BC16A BC16B BC31A BC31B BC32A BC33A BC50A BC50B BC55A BC56B BC58A BC58B BC59A BC60A BC60B BC62B BC64A BC66B BC67A BC67B BC68A BC68B BC70A BC71A BC72A BC73A BC74A BC75A BD05A BD05B CB02 CB62 CB70 CB75 CB77 DA05 EB11 EB14Y EC02X EC03X EC04X EC06X EC07X EC08X EC16X EC17X EC17Y EC27 FB44 FB48 FB49