

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成21年5月14日(2009.5.14)

【公表番号】特表2002-521192(P2002-521192A)

【公表日】平成14年7月16日(2002.7.16)

【出願番号】特願2000-562137(P2000-562137)

【国際特許分類】

B 0 1 J 19/00 (2006.01)

B 0 1 J 23/46 (2006.01)

B 0 1 J 33/00 (2006.01)

C 0 1 B 3/16 (2006.01)

C 0 1 B 3/38 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 19/00 3 0 1 A

B 0 1 J 23/46 3 0 1 M

B 0 1 J 23/46 3 1 1 M

B 0 1 J 33/00 G

C 0 1 B 3/16

C 0 1 B 3/38

【誤訳訂正書】

【提出日】平成21年3月25日(2009.3.25)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】特許請求の範囲

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

入口及び出口を有する熱化学反応用の反応チャンバの容積当たりの反応速度を高める方法であって、

(a) 上記熱化学反応用の反応チャンバ内に反応物質流が通過する多孔性挿入物を置いて、該多孔性挿入物を有する反応チャンバは 3 mm 以下の熱移動距離を有し、

(b) 上記熱化学反応用の反応チャンバはバルク反応物質流に平行な6インチ(15.24cm)以下の長さ、2インチ(5.08cm)以下の高さ、を有し、

(c) 熱化学反応用の反応チャンバと熱的に接触している状態に熱転移チャンバを設けて、熱転移チャンバと反応チャンバとの間の壁を横断して熱を移動させる、

各工程を備え、当該多孔性挿入物は多孔性モノリス、ファイバー又はこれらの組合せを含むか、或いは当該多孔性挿入物は粉末を含み、当該粉末は当該反応チャンバの内面上の隆起形状と接触することを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記多孔性挿入物は、多孔性モノリス、ファイバー又はこれらの組合せを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

触媒は、前記多孔性挿入物上にあることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記多孔性挿入物は多孔性モノリスを含み、当該多孔性モノリスはその上に溶液堆積法による界面層を有し、該溶液堆積法による界面層上に触媒金属を有することを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記多孔性挿入物は、多孔性モノリスと溶液堆積法による界面層との間に緩衝層を有することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記緩衝層は、金属酸化物からなることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記多孔性モノリスは、金属フォーム、セラミックフォーム、ハニカム、チューブバンク、又は積層型マイクロチャネルアセンブリであることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記多孔性挿入物は前記熱化学反応用の反応チャンバの内面上の隆起形状と接触することを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 9】

前記熱化学反応は炭化水素蒸気改質熱化学反応である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記多孔性挿入物は、前記熱化学反応用の反応チャンバから取り外し可能であることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記多孔性挿入物は、粉末であることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記熱化学反応は、水性ガス転化熱化学反応であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

入口及び出口を有する熱化学反応用の反応チャンバの容積当たりの反応速度を高める容器であって、

(a) 当該熱化学反応用の反応チャンバ内に配置された多孔性挿入物を具備し、当該多孔性挿入物は運転中に反応物質流が通過し、該多孔性挿入物を有する熱化学反応用の反応チャンバは 3 mm 以下の熱移動距離を有し、

(b) 上記熱化学反応用の反応チャンバは、バルク反応物質流と平行な 6 インチ (15.24 cm) 以下の長さ、2 インチ (5.08 cm) 以下の高さ、とを有し、

(c) 上記熱化学反応用の反応チャンバと熱接触状態にある熱転移チャンバを備え、熱転移チャンバと上記熱化学反応用の反応チャンバとの間の壁を横断して熱を移動させ、

当該多孔性挿入物は多孔性モノリス、ファイバー又はこれらの組合せを含むか、或いは当該多孔性挿入物は粉末を含み、当該粉末は当該熱化学反応用の反応チャンバの内面上の隆起形状と接触する

ことを特徴とする容器。

【請求項 14】

前記多孔性挿入物は、前記熱化学反応用の反応チャンバの内面上の隆起形状と接触することを特徴とする請求項 13 に記載の容器。

【請求項 15】

触媒物質が、前記多孔性挿入物上にあることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の容器。

【請求項 16】

前記多孔性挿入物は、多孔性担体と触媒物質との間に、溶液堆積法による界面層を有することを特徴とする請求項 14 に記載の容器。

【請求項 17】

前記多孔性挿入物は、セラミックフォーム、ハニカム、チューブバンク又は積層型マイクロチャネルアセンブリである多孔性モノリスであることを特徴とする請求項 16 に記載の容器。

【請求項 18】

前記多孔性挿入物は、多孔性担体と溶液堆積法による界面層との間に蒸着された緩衝層を有する多孔性モノリスであることを特徴とする請求項 13～17 のいずれか 1 項に記載の容器。

【請求項 19】

前記緩衝層は、金属酸化物からなることを特徴とする請求項 18 に記載の容器。

【請求項 20】

前記多孔性挿入物は、粉末、多孔性モノリス、ファイバー又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項 13～19 のいずれか 1 項に記載の容器。

【請求項 21】

前記多孔性担体は、金属フォームであることを特徴とする請求項 16 に記載の容器。

【請求項 22】

前記多孔性担体は、多孔性セラミックであることを特徴とする請求項 16 に記載の容器。

【請求項 23】

前記溶液堆積法による界面層は、溶液堆積法による金属酸化物から形成されていることを特徴とする請求項 16 に記載の容器。

【請求項 24】

前記溶液堆積法による金属酸化物は、 $-Al_2O_3$ 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 及びこれらの組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項 23 に記載の容器。

【請求項 25】

前記多孔性挿入物は、前記熱化学反応用の反応チャンバから取り外し可能であることを特徴とする請求項 13～24 のいずれか 1 項に記載の容器。

【請求項 26】

前記多孔性挿入物は、蒸着金属酸化物である緩衝層を有する多孔性モノリスであることを特徴とする請求項 13 に記載の容器。

【請求項 27】

前記蒸着金属酸化物は、 Al_2O_3 、 TiO_2 及びこれらの組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項 26 に記載の容器。

【請求項 28】

Al_2O_3 は、 $-Al_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 及びこれらの組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項 27 に記載の容器。

【請求項 29】

前記緩衝層は、複数の副層を含むことを特徴とする請求項 26 に記載の容器。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0003

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0003】

【発明の背景】

発熱化学反応及び吸熱化学反応を含む熱化学反応は周知である。熱化学反応の例としては、限定されるものではないが蒸気改質、水性ガス転化反応及び燃焼などを含む水素及び炭化水素転化反応などを挙げることができる。ただし、これらに限定されるものではない。これらの反応は、通常、約 1000 までの温度で、触媒の存在下で行われる。熱化学反応固有の反応速度が、反応容器及び熱シンクまたは環境の間の熱転移速度よりも非常に速いので、生成物の反応速度は制限される。制限された反応速度は、典型的には慣用の熱化学反応容器内で数秒～数分である滞留時間として特徴づけられるであろう。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】 0 0 0 4

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【 0 0 0 4 】

例えば、水性ガス転化反応は、慣用的には、固定床反応器内で行われる。一酸化炭素及び水が二酸化炭素及び水素に転化する水性ガス転化反応は、固定床反応器内で行われる場合に、数倍秒 (multiple-second) の滞留時間 (運動障害) を被る。理論的な反応速度は、ミリ秒オーダーの滞留時間の可能性を示唆する。慣用の反応器に対して、反応速度を遅延させる要因が2種ある。第一の要因は、反応物質が多孔性ペレットを担持する触媒に拡散して出入りする拡散制限であり、第二の要因は、触媒担体の熱転移パラメータ (伝導度、長さ) 及び反応器の全体的な幾何学形状 (形状及び寸法) の組合せである熱転移制限である。水性ガス転化反応は、燃料電池の使用中に分配されたエネルギー生成物を支持する多重反応器燃料処理システムにとって重要であるので、より小型でより迅速な水性ガス転化反応器が必要である。

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 0 6

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【 0 0 0 6 】

反応容器と熱シンクとの間の熱転移を改良する努力は、生成反応速度における最も最近の改良によってのみなされている。よって、熱化学反応の分野において、反応容器と熱シンクとの間の熱転移速度を高めて、反応及び生成の理論的な固有反応速度にアプローチする方法及び装置が必要とされている。

【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 0 7

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【 0 0 0 7 】

【発明の概要】

本発明は、入口及び出口を有する熱化学反応用の反応チャンバの反応チャンバ容積当たりの反応速度を高める方法及び装置である。ここで、高められた反応チャンバ容積当たりの反応速度の慣用の熱化学反応用の反応チャンバ容積当たりの反応速度に対する比率は、少なくとも2である。例えば、慣用の蒸気改質においては、滞留時間が秒オーダーであるのに対して、本発明では、滞留時間は2のファクター以下のミリ秒オーダーとなる。本発明の方法及び装置は、

(a) 熱化学反応用の反応チャンバ内に、反応物質流が実質的に完全に通過する多孔性挿入物を含み、多孔性挿入物を有する熱化学反応用の反応チャンバ容積は、1未満の平均気孔度と、3mm以下の熱移動距離と、を有する。

(b) 熱化学反応用の反応チャンバは、バルク反応物質流と平行な6インチ (15.24cm) 以下の長さ、2インチ (5.08cm) 以下の高さ、を有し、こうして、多孔性挿入物を貫通する高められた熱転移速度で反応熱を移動させる。

(c) 熱転移チャンバは、熱化学反応用の反応チャンバと熱接触状態にあり、熱転移チャンバは、熱転移チャンバと熱化学反応用の反応チャンバとの間の壁を横断して高められた熱転移速度で熱を移動させる。こうして、熱化学反応用の反応チャンバ容積当たりの反応速度を高め、高められた反応チャンバ容積当たりの反応速度の慣用の熱化学反応用反応チャンバ容積当たりの反応速度に対する比率を少なくとも2とする。

【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0008

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0008】

これらの特徴は、運動の実質的な障害を回避するために十分な速度で熱を移動させる反応速度と関連することが見いだされている。これらの特徴は、触媒熱化学反応及び非触媒熱化学反応の双方に効果的である。触媒化学反応にとって、多孔性挿入物上の触媒の添加は、慣用のシステムにおけるように拡散に対する反応物質の運動を制限するよりもむしろ、反応物質が触媒部位を通過することを可能とする。よって、本発明によれば、触媒化学反応にとって、双方の運動障害は実質的に減少し、理論的な反応速度または理論値に近い反応速度を達成し得る。特に、本発明により製造される水性ガス転化反応器は、同じ生成量を得るための慣用の処理装置の1/10～1/100のサイズである。

【誤訳訂正7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0011

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0011】

熱化学反応において、生成速度（反応速度）は、反応部位への熱転移速度（吸熱反応）又は反応部位からの熱転移速度（発熱反応）のいずれかによって制限される。高められた熱転移速度すなわち高められた反応速度を得るために、反応チャンバは、反応チャンバ内に多孔性挿入物（図示せず）を有する。多孔性挿入物を有する反応チャンバ容積は、1未満の平均気孔度と、3mm以下の移動距離と、を有し、こうして、高められた熱転移速度にて、多孔性挿入物を貫通して反応熱を移動させる。

【誤訳訂正8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0012

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0012】

多孔性挿入物は、粉末、多孔性モノリス（例えば、金属又はセラミックフォーム、ハニカム、チューブバンク、積層型マイクロチャネルアセンブリ、及びこれらの組合せであるがこれらに限定されない）、ファイバー（例えば、スチールウール）、又はこれらの組合せであってもよい。触媒反応の場合、消費された触媒の交換コストの観点から、多孔性挿入物は反応チャンバから取り外し可能であることが好ましい。多孔性挿入物は、反応チャンバ容積を貫通して反応物質を流通させるための単一又は多重の通路を有するように配置されてもよい。多孔性挿入物は、反応チャンバの内面上に置かれていても、又は反応チャンバの内面上に形成された隆起形状と接触していてもよい。

【誤訳訂正9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0013

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0013】

触媒熱化学反応の場合、好ましい多孔性挿入物は、その上に触媒物質を担持する多孔性担体である。より好ましくは、多孔性挿入物は、多孔性担体と触媒物質との間に溶液堆積法による界面層（solution deposited interfacial layer）を有する多孔性挿入物である。より好ましい多孔性挿入物は、多孔性担体と溶液堆積法による界面層との間に緩衝層を有する。

【誤訳訂正 1 0】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 1 5

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 1 5】

熱転移チャンバは、熱化学反应用の反応チャンバと熱的に接触している。熱転移チャンバは、高められた熱転移速度で、熱転移チャンバと熱化学反应用の反応チャンバとの間の壁106を横断して熱を移動させる。こうして、熱化学反应用のチャンバ容積当たりの反応速度を高めることができる。

【誤訳訂正 1 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 1 6

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 1 6】

界面層は、溶液堆積法による金属酸化物からなる界面層である。溶液堆積法による金属酸化物からなる界面層は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、酸化マグネシウム、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化スズ、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化ランタン系列、ゼオライト類及びこれらの組合せを含むが、これらに限定されるものではない。典型的には、多孔性担体は、界面層の熱膨張率と異なる熱膨張率を有する。したがって、高温触媒 ($T > 150$) にとって、緩衝層は2つの異なる熱膨張率の間で変遷することが必要である。

【誤訳訂正 1 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 1

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 2 1】

好ましい触媒の製造方法は、多孔性担体を選択する工程と、多孔性担体上に緩衝層を蒸着させる工程と、緩衝層上の界面層を溶液堆積法により形成する工程と、界面層上に触媒金属を堆積させる工程と、を含む。金属フォームが多孔性担体として用いられる場合には、金属フォームは緩衝層を蒸着する前に、エッチングされる。エッチングは、例えばHClなどの酸によってなされる。任意に、触媒層を界面層上に堆積させてもよい。

【誤訳訂正 1 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 3

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 2 3】

第1の多孔性挿入物をDegussa Corporationから入手した予め還元され安定化されている5wt% Ru/ ZrO_2 触媒(1/8インチ(0.32cm)押し出し物)からなる触媒物質で作った。触媒物質を粉碎して65~100メッシュに篩い分けした。

【誤訳訂正 1 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 4

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 2 4】

第2の多孔性挿入物を長さ0.5~2.5cm、ID7mmの石英管にフィットするように加工された80ポア/インチ(ppi)のNi金属フォームで作った。金属フォームをアセトン、クロロフォルム及び水を用いて超音波洗浄器で10分間隔で連続的に洗浄した。さらに、1M HCl内で、60℃で、30分間、エッチングした。エッチングした金属フォームをジルコニウムn-プロポキシド/1-プロパノール溶液(Aldrich)で飽和させ、水蒸気で72時間、環境中で加水分解させ、450℃で4時間焼成して、界面層を形成した。ZrO₂-被覆金属フォームを希釈RuCl₃水溶液(RuCl₃水和物、Aldrich)で飽和させた。所望のRu装填(loadings)が得られるまで、飽和处理工程を数回繰り返した。最後に、Ru触媒担持被覆金属フォームを一晩真空(vacuum)下で100℃で乾燥し、350℃で1時間焼成した。テストの前に、触媒を10%H₂/He混合物で350℃で少なくとも1時間かけて活性化した。

【誤訳訂正15】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0025

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0025】

触媒プラグ流反応器(PFR)システムを用いて、両方の多孔性挿入物をテストした。PFRは、熱転移チャンバとしてシングルゾーン炉内に形成されたものである。反応器システムは、反応器入口の直前に配置された蒸気発生器と、炉内に収納されたPFRと、反応器出口に配置されたコンデンサと、を含むものであった。多孔性挿入物を、中心が狭くなっているID 7mmの石英管に充填した。

【誤訳訂正16】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0027

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0027】

2個の熱電対を触媒PFRシステム内部に置いた。一方の熱電対を多孔性挿入物の上方に置いた。他方の熱電対を石英管の外側の多孔性挿入物に隣接するように置いて、炉温度を計測した。反応器入口に圧力ゲージを置いて、多孔性挿入物を横断する圧力差を計測した。

【誤訳訂正17】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0033

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0033】

第1の多孔性挿入物を用いて、触媒微粉末(65~100メッシュ)及び固有反応速度を概算計測した。接触時間を10ミリ秒~1秒まで変えた。図2a及び図2bは、長い接触時間及び短い接触時間に対する性能を示す。300℃にて、炭素に対する蒸気の比率が3:1の場合、Ruをベースとする触媒上での接触時間25ミリ秒が、一酸化炭素の98%以上を二酸化炭素及び水素に転化するに十分であった。50ミリ秒にて、所望の生産物(CO₂及びH₂)に対して100%の選択率で、99.8%のCO転化率が計測された。300℃、炭素に対する蒸気の比率が3:1の場合におけるCOの平衡転化率は99.93%であった。

【誤訳訂正18】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0035

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0035】

第2の多孔性挿入物（被覆金属フォーム）での結果を図3に示す。300 で、CO転化率は10%以下であった。しかし、500 、炭素に対する蒸気の比率3:1の場合、計測された一酸化炭素の転化率は、接触時間50ミリ秒で、94%に達した。これらの条件下で、平衡転化率は94.53%であった。10ミリ秒ほどの短い接触時間での一酸化炭素の転化率は90%を越え、二酸化炭素及び水素に対する選択率100%を観察した。平衡CO₂選択率は、500 で93.52%であった。

【誤訳訂正19】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0037

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0037】

被覆金属フォームの第2の多孔性挿入物は、触媒粉末の第1の多孔性挿入物よりも高い活性温度を有していた。これは、次の2つの理由による。第一に、触媒薄め塗膜（washcoat）は、触媒粉末とは、わずかに異なる組成及び構造を有する。同じ薄め塗膜（washcoat）から作られた粉末での独立触媒テストは、より高い活性温度を必要とすることを立証した。2つの多孔性挿入物の間の他の相違は、被覆金属フォーム上の活性触媒の減少した重さ（約10%）であった。

【誤訳訂正20】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0038

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0038】

【実施例2】

本発明による炭化水素蒸気改質を示すために、実験を行った。

実施例1におけるような第1の多孔性挿入物（粉末）を用いて、5% Rh/ -Al₂O₃ 触媒上に25ミリ秒間、850 で、転化率100%でメタン蒸気改質を達成した（図4）。実施例1におけるように、第2の多孔性挿入物（被覆金属フォーム）を用いて、80ppiステンレススチール金属フォーム上の5% Rh/ -Al₂O₃ 触媒 / 界面層で、750 における性能と同じ性能を達成するために、操作温度を100 下げた。

【誤訳訂正21】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0041

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0041】

n-ブタン蒸気改質実験に対するさらなるデータを図5aに示す。80ppiステンレススチールの多孔性挿入物は、アルミナの界面層及びロジウムの触媒物質（アルミナ17.1wt%上のRh 15.6wt%、残りはステンレススチールフォーム、緩衝層なし）を有するものであった。条件は、炭素に対する蒸気の比率が3.58:1で、650 、滞留時間95ms（ミリ秒）であった。圧力降下は、極僅かから7psig を越えるまで増加し、界面層及び触媒層のクラッキング及びスポーリング（spalling）を引き起こした。触媒を空気中で再生させて、堆積した炭素を除去した。図5bは、比較的劣る性能を示す。圧力降下は、2日間にわずか5時間の操作時間を経た後、7psigを越えるまで増加した。

【誤訳訂正22】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】図面の簡単な説明

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 a は、熱交換チャンバを有する積層型反応チャンバの断面図である。

図 1 b は、熱交換チャンバを有する入れ子式反応チャンバの等角投影図である。

【図 2】

図 2 a は、粉末触媒多孔性挿入物と長時間接触させた場合の水性ガス転化に対する選択率と滞留時間とのグラフである。

図 2 b は、粉末接触多孔性挿入物と短時間接触させた場合の水性ガス転化に対する選択率と滞留時間とのグラフである。

【図 3】

図 3 は、被覆金属フォーム多孔性挿入物での水性ガス転化に対する種々の滞留時間での選択率と温度とのグラフである。

【図 4】

図 4 は、メタンに対する蒸気の比率が 2.5:1 である場合の種々の滞留時間でのメタン転化率と温度とのグラフである。

【図 5】

図 5 a は、界面層及び触媒物質を有する多孔性副層の多孔性挿入物での n-ブタン蒸気改質に対する転化率及び選択率と滞留時間とのグラフである。

図 5 b は、再生多孔性挿入物での n-ブタン蒸気改質に対する転化率及び選択率と時間とのグラフである。