

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4638357号

(P4638357)

(45) 発行日 平成23年2月23日 (2011. 2. 23)

(24) 登録日 平成22年12月3日 (2010. 12. 3)

(51) Int. Cl.

C O 1 B 3/26 (2006. 01)

F I

C O 1 B 3/26

請求項の数 8 外国語出願 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2006-88 (P2006-88)	(73) 特許権者	591035368
(22) 出願日	平成18年1月4日 (2006. 1. 4)		エア プロダクツ アンド ケミカルズ
(65) 公開番号	特開2006-188425 (P2006-188425A)		インコーポレイテッド
(43) 公開日	平成18年7月20日 (2006. 7. 20)		A I R P R O D U C T S A N D C H
審査請求日	平成18年2月9日 (2006. 2. 9)		E M I C A L S I N C O R P O R A T E
(31) 優先権主張番号	11/029, 059		D
(32) 優先日	平成17年1月4日 (2005. 1. 4)		アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ンタウン ハミルトン ブールヴァード
			7 2 0 1
			7 2 0 1 H a m i l t o n B o u l e
			v a r d , A l l e n t o w n , P e
			n n s y l v a n i a 1 8 1 9 5 - 1 5
			O 1 , U S A
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロチャネル触媒反応装置中の液体燃料の脱水素化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

初めに、パイ電子共役有機ポリマーが水素化された形態で存在し、次に、脱水素化条件下において反応装置内で触媒脱水素化して、水素と副生成物である脱水素化パイ電子共役有機ポリマーとを形成させる、可逆的な水素化／脱水素化が可能な、該パイ電子共役有機ポリマーからの水素の提供方法であって、

該脱水素化段階における改良が、次の各ステップ；

(a) 液体形態で、可逆的な水素化／脱水素化が可能である該パイ電子共役有機ポリマーを、脱水素化触媒を組込んでいるマイクロチャネル反応装置に入れるステップ；

(b) 液相条件下において該パイ電子共役有機ポリマーの脱水素化を実施し、それにより該パイ電子共役有機ポリマーと該副生成物である脱水素化パイ電子共役有機ポリマーとが、該液相中に残るステップ；

(c) 副生成物である脱水素化パイ電子共役有機ポリマーと気体水素とが含まれている反応生成物を回収するステップ；

(d) 該液相の脱水素化パイ電子共役有機ポリマーと気体水素とが含まれている該反応生成物を、気体水素分画と液相の副生成物である脱水素化パイ電子共役有機ポリマーとに分離するステップ；

(e) 該気体水素を回収するステップ；そして、

(f) 該液体副生成物である脱水素化パイ電子共役有機ポリマーを回収するステップ：を含む水素の提供方法。

10

20

【請求項 2】

ステップ (b) における該脱水素化が、0.2 気圧～100 気圧の圧力において実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

脱水素化温度が 60～300℃である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

該脱水素化を、複数のマイクロチャネル反応装置内で実施し、ここで後続の各反応装置内の圧力が前の反応装置内の圧力よりも低い、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

該パイ電子共役有機ポリマーの蒸気圧が、200℃において 10 mmHg 未満である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

各マイクロチャネル反応装置内で生成される水素の体積が同量である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

該脱水素化を、複数のマイクロチャネル反応装置内で実施し、ここで後続の各反応装置内の温度が前の反応装置内の温度よりも高い、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

熱交換流体を運搬するための熱交換マイクロチャネルが、該脱水素化を実施するための反応チャンバーに隣接して、該マイクロチャネル反応装置内に準備されている、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

水素自動車（フリーダムカーと称されることもある）には、外国産原油への依存を減らし、そして公害を減らすための計画の一部として相当な関心が持たれている。現在、水素自動車の設計が何種類もあり、一つの例は、一般的に F C V と称される燃料電池を動力源とする自動車である。F C V は、電気を発生させる燃料電池に水素を供給し自動車を推進する電動機に電力を供給するために用いられる。別の種類の水素自動車は、水素内燃機関（H I C E）に基づいている。両設計では、水素は、燃焼の副生成物として水が生成する燃料源である。

【0002】

両タイプの水素自動車（すなわち、F C V 自動車及び H I C E 自動車）に関する課題の中心のひとつは、燃料供給である。ガソリンスタンド、必要とされる製品及び配給装置の全てを考慮にいと、水素の配給に大きなインフラが必要となるだけでなく、該自動車それ自体での燃料の使用及び燃料の取扱いに関する課題がある。専用の燃料電池推進システム及び水素内燃機関に進みうる前に、燃料のインフラを見越さなくてはならない。

【0003】

水素自動車内で使用するための 2 種の水素源には、天然ガス（化石燃料）の改質、又は電気分解法を用いて水から作成することが含まれる。一度、水素ガスが発生するとその後の自動車に対する充填のために貯蔵されるか、又は液体燃料に転化されなければならない。水素ガスの貯蔵には、シリンダー貯蔵容器への圧縮及び移動が必要となる。そして、気体水素を自動車に貯蔵しようとする、そのような貯蔵シリンダーは高価で、そしてアクセシビリティの際には安全上の問題を起こす可能性がある。あるいは、金属水素化物のキャニスター内に低圧で水素を貯蔵することもできるが、現在のところ、水素化物キャニスターは、シリンダーよりも非常に高価である。

【0004】

液体メタノール及び他のアルコールが特に魅力的な水素源として売り込まれている、と

10

20

30

40

50

いうのは、要求に応じて純粋な水素を放出させる触媒の上でそれらを転化させることができるからである。現場で液体燃料を気体水素に転化することで、気体貯蔵の欠点が克服される。さらに、メタノール等の燃料、及び他のアルコールは過度に高価ではなく、そして今日、液体燃料を扱うインフラが所定の位置に存在する。メタノール及びアルコールは燃料源として好適であるが、それらは燃焼工程内で消費される。さらに、上記触媒転化の副生成物（二酸化炭素及び水）は、水素源に容易には転化させることができない。

【0005】

水素の貯蔵及び使用を具体的に説明する代表的な特許は、次の通りである。

Hydrogen Generation by Methanol Autothermal Reforming In Microchannel Reactors, Chen, G. ら、American Institute of Chemical Engineers, Spring Meeting, March 30-April 3, 2003, 1939~1943 ページには、吸熱蒸気改質反応及び発熱部分酸化反応を実施するための手段として、マイクロチャネル反応装置を使用することが開示されている。両反応とも、気相で実施される。

【0006】

Scherer, G. W. ら、Int. J. Hydrogen Energy, 1999, 24, 1157 には、エネルギー貯蔵のために、触媒気相水素化と通常の芳香族分子（ベンゼン及びトルエン等）の気相高温脱水素化とを経由して、水素を貯蔵及び輸送する可能性が開示されている。

【0007】

米国特許出願公開第2004/0199039号明細書には、狭い反応チャンバー及び組込まれた反応装置内で、炭化水素の気相脱水素化のための方法が開示されている。脱水素化用の炭化水素の例には、プロパン及びイソブタンからプロピレン及びイソブテンが、それぞれ含まれる。Jones ら及びBesser らによる論文が該公報に開示されており、そこには、マイクロ反応装置中でシクロヘキサンの気体脱水素化が記述されている。Jones らは、報告された150 kPa のフィード圧と1 Pa の排出圧を用いている。

【0008】

米国特許第6,802,875号明細書には、燃料電池用の水素供給システムが開示されており、該燃料電池には燃料（イソプロピルアルコール、メタノール、ベンゼン、メチルシクロヘキサン、及びシクロヘキサン等）貯蔵用の燃料チャンバー、触媒脱水素化反応装置、気液分離装置が含まれ、ここで副生成物が液化され、そして脱水素化気体反応生成物と、水素及び脱水素化副生成物用の回収チャンバーとから分離される。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、有機化合物の可逆的水素化／脱水素化による水素を貯蔵及び提供するための改良法を提供し、ここで当初の有機化合物は、完全に又は部分的に水素化された状態にある。続いて、該有機化合物を触媒脱水素化し、そして脱水素化されたか又は部分的に脱水素化された有機化合物の副生成物と水素とを含む反応生成物を回収する。

該有機化合物の脱水素化を経由して水素を発生させる経路の改良と、脱水素化されたか又は部分的に脱水素化された有機化合物の回収とは、次の各段階；

- ・水素化有機化合物（典型的には、脱水素化においてパイ電子共役（ π -conjugated）基質を形成する水素化基質）を、脱水素化触媒を組込むマイクロチャネル反応装置に導入する段階；
- ・該水素化有機化合物が液相中に存在する条件下で、該水素化有機化合物の脱水素化を実施する段階；
- ・液相の脱水素化有機化合物と気体水素とが含まれている反応生成物を生成させる段階；
- ・気体水素から液相の脱水素化有機化合物を分離する段階；そして、
- ・該水素と該液相の脱水素化有機化合物とを回収する段階；

に関する。

【0010】

本発明を実施することによって大きな優位性が達成され、そしてこれらは、下記；

- ・液体有機化合物の脱水素化を実施し、所望の搬送圧において水素を発生させることができること；
- ・該液体有機燃料源と液体脱水素化有機化合物とが該液相内にあるので、該反応副生成物を液化又は急冷する必要性がないこと；
- ・水素化及び脱水素化の両状態で、低揮発性液体有機燃料として拡張された（extended）パイ電子共役基質を用いることで、次の使用のための放出された水素の分離を容易化できること；
- ・該水素化有機化合物（該水素生成物中の脱水素化反応生成物及び該水素化パイ電子共役基質の燃料源等）のエントレインメントが基本的にない条件下で脱水素化を実施できること；
- ・自動車内で使用するために適合させた小型の触媒反応装置中で脱水素化を実施できること；
- ・過度の高温及び高圧の必要なく水素を発生させ、それによって安全上の心配を減らすことができること；そして
- ・水素を遊離させるために該燃料電池又はICエンジンからの廃熱を使用できること；を含む。

10

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0011】

本明細書に記載される方法において、該燃料源は、穏やかな温度において液相条件下で炭素－炭素不飽和結合を形成し、触媒脱水素化できる有機化合物である。さらに、該燃料源は、該水素生成物中で液体燃料の損失及びエントレインメントを避けるため、低蒸気圧を有するものとして記載することができる。該蒸気圧は、200℃において10mmHg未満であることが好ましい。

【0012】

2004年4月27日に出願した同時係属の米国特許出願シリアルナンバー10/833,484号（参照し、本明細書に組み入れる）では、いくつかのパイ電子共役（文献中でギリシャ文字 π を用いて記載されることも多い）分子が、液体有機化合物の形の水素燃料源として示唆されている。これらのパイ電子共役基質は、単結合及び二重結合の交互の連続とともに特徴的に描かれる。分子軌道理論では、2種の原子間の古典的に記載される単結合は σ 結合と称され、そして2つのダンベル型の「p」電子軌道を真横方向からオーバーラップさせた結合から生ずる。それは、分子軸に沿って左右対称であり、そして2つの結合電子を含んでいる。「二重」結合では、さらに、該分子軸と垂直の2つの「p」軌道が側面方向からオーバーラップし、そしてパイ結合（又は、 π 結合）として記述される。それはまた、2つの電子によって占められているが、これらの電子は、通常、それほど強くなく保持され、そしてさらに動きやすい。この結果は、これらのパイ電子共役分子が総合的なエネルギーが低い、すなわち、それらのパイ電子を該二重結合上に局在化させるか又は閉じ込める場合よりもそれらがさらに安定であることになる。

30

40

【0013】

さらなる安定性に対する経験的な結果は、触媒水素化／脱水素化法を経由した水素の貯蔵及び搬送は、エネルギー集約性が少なく、そして温和な温度及び圧力で実施できることである。これは、以下によって表される。最も一般的な、高度のパイ電子共役基質は、芳香族化合物（ベンゼン及びナフタレン）である。該芳香族化合物は、例えば、適切な触媒の存在下で、約150℃において、10～50atm（ H_2 ）で容易に水素化できる一方、大気圧におけるシクロヘキサン及びデカヒドロナフタレン（デカリン）の徹底的な触媒脱水素化は、気相状態を生じさせる過度の高温においてのみ可能である。

【0014】

水素燃料源として好適な有機化合物に関する本明細書の目的において、「拡張されたパ

50

「パイ電子共役基質」は、拡張された多環芳香族系炭化水素、窒素ヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質、窒素以外のヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質、パイ電子共役有機ポリマー又はオリゴマー、イオンを含むパイ電子共役基質、複数の窒素ヘテロ原子を有するパイ電子共役単環基質、少なくとも1つの三重結合群を有するパイ電子共役基質、及び主要な成分として上記分類のパイ電子共役基質を有するコールタール又はピッチの選択された分画、又は前述の2種以上の組み合わせを含むように規定される。

【0015】

実施形態の一つでは、該パイ電子共役基質は、それらの飽和対応物（例えば、少なくとも部分的に水素化された拡張されたパイ電子共役基質）に対して、約 20 kcal/mol H_2 未満、そして一般的には $15.0 \text{ kcal/mol H}_2$ 未満の水素化の標準的なエンタルピー変化 $|\Delta H_{\text{H}_2}^0|$ を有する。この値は、燃焼法又は非経験的 D F T 法によって決定できる。水素を貯蔵及び放出させかつ該基質を再水素化させる水素化／脱水素化サイクルの目的において、該パイ電子共役基質は、異なるレベルの完全又は部分的な水素化及び脱水素化（該水素化及び脱水素化反応の転化度によって決まり、該基質のバルク又は個々の分子のどちらかに関する）の間にサイクルされ、そして存在することができる。

10

【0016】

本発明に従う有用な液相パイ電子共役基質はまた、種々の環置換基（*n*-アルキル、分岐鎖アルキル、アルコキシ、ニトリル、エーテル及びポリエーテル等）を有することができ、それらの置換基は、その際に水素化／脱水素化平行に不利に作用することなく、一部の特性（該基質の融解温度を下げる等）を改良することができる。上記置換基は、12以下の炭素数を有することが好ましい。「複数の窒素ヘテロ原子を有するパイ電子共役基質」のセクションで下記に記載するように、アルキル置換基（そして、アルコキシ置換基であることも期待される）は、有利には、水素化の熱係数、 $\Delta H_{\text{H}_2}^0$ を、実際に若干下げることができる。

20

拡張されたパイ電子共役基質

【0017】

本発明の方法に関して好適な拡張されたパイ電子共役基質の分類は、次の通りにさらに具体的に規定される。

拡張された多環芳香族系炭化水素 (EPAH)

本明細書の目的において、「拡張された多環芳香族系炭化水素」は、下記；

30

(1) 4環以上を有する縮合環系を含む多環芳香族系炭化水素、ここで該縮合環系の全ての環は、六員環の芳香族 6π 系 (s e x t e t) 構造体として表される；又は、

(2) 5員環を縮合させた六員環の芳香族 6π 系環を含む2環より多い多環芳香族系炭化水素；

のどちらかを有する分子として規定される。

【0018】

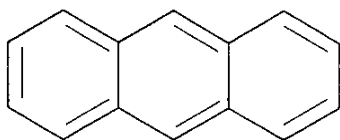
該 EPAH 分子は特定の種類の拡張されたパイ電子共役基質を表す、というのは、それらのパイ電子は該分子上で大きく非局在化されるからである。一方、熱力学的基礎に基づいて、大きな分子（すなわち、4環よりも相当大きい分子）が一般的に好ましく、水素化の一般的なエンタルピーの変化値、 $\Delta H_{\text{H}_2}^0$ 、それと共に可逆的な水素化の容易性は、該 EPAH 分子の「外観」の形態または構造に大きく依存しうる。基本的に、最高の芳香族の共鳴安定化エネルギーを有する該 EPAH 分子は、標準的な水素化のエンタルピー係数（絶対値）、 $\Delta H_{\text{H}_2}^0$ が最も低い。「Polycyclic Hydrocarbons」Academic Press, 1964、Chapter 6の中で、E. Clar によって教示されるように、縮合環基質の異性体の安定性は、芳香族 6π 系の数とともに増加することが一般則である。

40

【0019】

例えばアントラセンは；

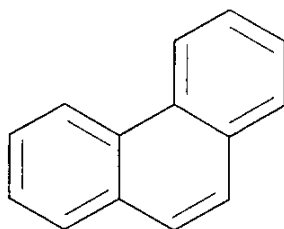
【化 1】



ベンゼンの場合のように、1つの芳香族6 π 系（通常、一つの環の中で、3組の交互に入れ替わる単結合及び二重結合か又は内部円によって表される）を有し、一方、フェナントレンは；

10

【化 2】



20

2つの芳香族6 π 系を有し、その結果として、フェナントレンは、さらに4.4 kcal /モル安定である（それぞれの分子の相対的な生成熱に基づく）。

【0020】

所与の縮合環数のEPAHにおいて、水素化／脱水素化拡張されたパイ電子共役基質として、最も多くの芳香族6 π 系を有するように表され、さらに反応温度において液体のままである構造異性体が好ましい。燃料源として特に有用な多環芳香族系炭化水素又はそれらの誘導体の非限定的な例には、ピレン、ペリレン、コロネン、オバレン、ピセン及びルビセンが含まれる。

【0021】

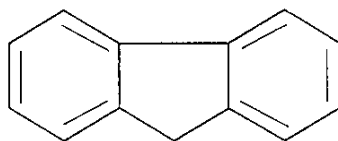
5員環を含むEPAHは、5員環を縮合させた6員環の芳香族6 π 系を含む分子として規定される。驚くべきことに、これらの五員環を含むパイ電子共役基質は、有効な可逆的水素貯蔵基質を提供する、というのは、それらは、6員環内の対応するパイ電子共役系よりも水素化の ΔH^0 の係数が小さいからである。3つの一列の縮合6員環（アントラセン）を水素化する場合、 ΔH^0 の計算値（PM3）は、-17.1 kcal /モルH₂である。

30

【0022】

中心の6員環を5員環で置換すると、分子（フルオレン、C₁₃H₁₀）；

【化 3】



40

が得られる。

【0023】

5員環を有する縮合環構造の非限定的な例には、フルオレン、インデン及びアセナフレンが含まれる。

【0024】

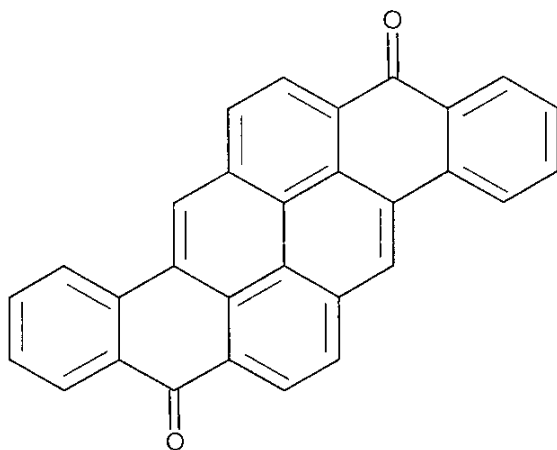
50

拡張された多環芳香族系炭化水素はまた、1種以上の炭素環構造体が環構造内にケトン基を含み、そして該ケトン基を有する該環構造が、芳香族6 π 系として表される少なくとも1つの炭素環構造体に縮合されている構造体を含む。水素化可能なケトン置換基を結合されるポリ芳香族基質中に導入することで、許容可能な熱容量及び水素貯蔵容量が達成できる。

【0025】

従って、ピラントロン顔料；

【化4】



10

20

の場合、標準的な水素化エンタルピーの計算値は、 $-14.4 \text{ kcal/mol H}_2$ である。

【0026】

窒素ヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質も燃料源として用いることができる。

窒素ヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質は、下記；

(1) 5員環の芳香環中に窒素原子を含む5員環の環状不飽和炭化水素；又は、

(2) 6員環の芳香環中に窒素原子を含む6員環の環状芳香族系炭化水素、

ここで、N複素環式分子が、窒素のヘテロ原子をも含みうる1種以上の6員環芳香族6 π 系構造体に縮合されている；

を有するN複素環式分子として規定される。

【0027】

該分子の全体的な外観「形態」が、標準的な水素化エンタルピー、 ΔH^0 に大きな影響を与えることが観察されている。最大数のピリジン様芳香族6 π 系を含むNヘテロ原子多環炭化水素が最も好ましい構造体であり、そして標準的な水素化のエンタルピー、 $\Delta H^0_{H_2}$ の係数が最も低い。6員環に2個のN原子を導入する（すなわち、炭素を置換する）と、さらなる優位性（窒素の相対位置の置換パターンによって決まる $\Delta H^0_{H_2}$ の効果）が付与される。

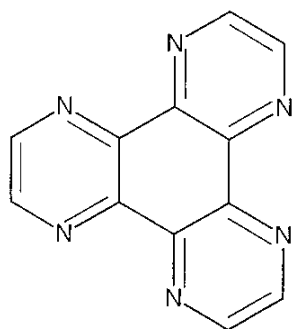
【0028】

特にゲルマン例が、1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン ($C_{18}H_6N_6$)；

30

40

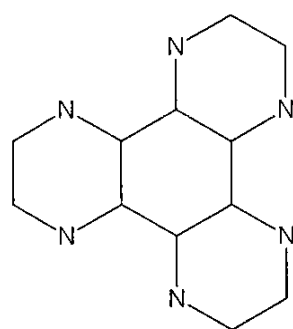
【化 5】



10

及びその過水素化誘導体である $C_{12}H_{24}N_6$ 系；

【化 6】



20

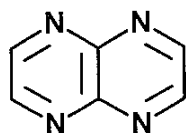
によって与えられ、対応する全てが炭素のトリフェニレン、ペルヒドロトリフェニレン系の場合の $-14.2 \text{ kcal/mol H}_2$ の水素化の $\Delta H_{H_2}^0$ (DFT法計算値) と比較して、水素化の $\Delta H_{H_2}^0$ (DFT法計算値) は、 $-11.52 \text{ kcal/mol H}_2$ である。

【0029】

別の典型例は、ピラジン [2, 3-b] ピラジン；

30

【化 7】



であり、水素化の $\Delta H_{H_2}^0$ (DFT法計算値) は、 $-12.5 \text{ kcal/mol H}_2$ である。

【0030】

上記に示す 5 員環類 (特に窒素ヘテロ原子が、該 5 員環中に含まれる) を含むパイ電子共役芳香族分子は、この類の化合物の水素化の $\Delta H_{H_2}^0$ の最低のポテンシャルの係数を付与し、従って本発明に従う液相条件下のもと、マイクロチャネル反応装置内で、脱水素化用に有効な基質である。この類に適合する 5 員環中の窒素ヘテロ原子を有する多環芳香族系炭化水素の非限定的例には、N-アルキルインドール (N-メチルインドール、1-エチル-2-メチルインドール等)；N-アルキルカルバゾール (N-メチルカルバゾール及び N-プロピルカルバゾール等)；インドロカルバゾール (インドロ [2, 3-b] カルバゾール及びインドロ [3, 2-a] カルバゾール等)；並びに 5 員環及び 6 員環中に窒素原子を有する他の複素環式構造体 (N, N', N'-トリメチル-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a: 2', 3'-c] カルバゾール、1, 7-ジヒドロベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジピロール、及び 4H-ベンゾ [d e f] カルバ

40

50

ゾールが含まれる。

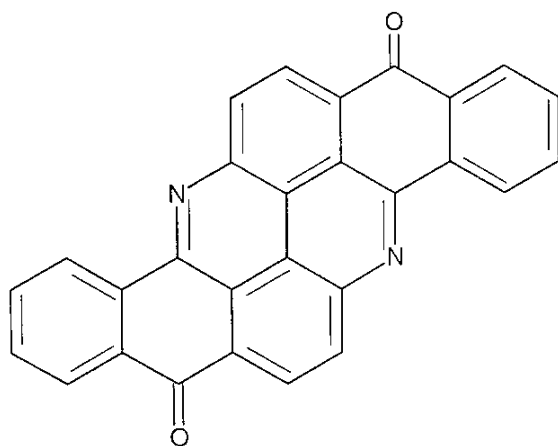
【0031】

窒素ヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質は、該環構造中にケトン基を有する構造体も含むことができ、ここで該ケトン基を有する該環構造は、芳香族6 π 系として表される1種以上の炭素環構造体に縮合されている。

【0032】

上記構造体の例は、下記構造；

【化8】



10

20

の市販の建染め染料であるフラバントロン分子であって、該環構造中に窒素ヘテロ原子とケトン基との両方を含み、そして酸素原子を含む全ての部位に水素原子を1つ添加する場合に $-13.8 \text{ kcal/mol H}_2$ の好ましい水素化の ΔH^0 (PM3計算値)を有する多環芳香族化合物である。

【0033】

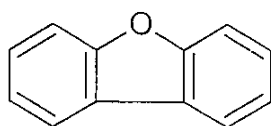
窒素原子以外のヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質も燃料源として用いることができ、そして本明細書の目的において「窒素以外のヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質」は、少なくとも2つの環（ここで、該縮合環系のそのような環の少なくとも2つは、6員環の芳香族6 π 系構造体又は5員環の5 π 系をあらわし、ここで、少なくとも一つの環は窒素以外のヘテロ原子を含む）を有する縮合環系を含む多環芳香族系炭化水素を有する分子として規定される。

30

【0034】

酸素ヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質の例は、ジベンゾフラン ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$)；

【化9】



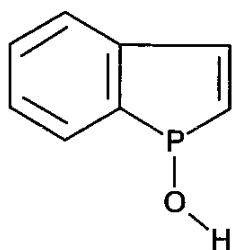
40

であり、水素化の $\Delta H^0_{\text{H}_2}$ (DFT法計算値)は、 $-13.5 \text{ kcal/mol H}_2$ である。

【0035】

リンのヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質の例は、ホスフィンドールー1-オール；

【化 1 0】



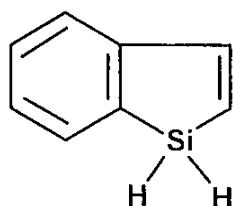
10

である。

【0 0 3 6】

ケイ素のヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質の例は、シラインデン；

【化 1 1】



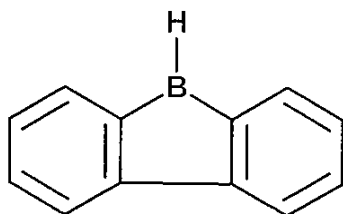
20

である。

【0 0 3 7】

ホウ素のヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質の例は、ボラフルオレン；

【化 1 2】



30

である。

【0 0 3 8】

窒素以外のヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質の非限定的例には、ジベンゾチオフエン、1-メチルホスフィンドール、1-メトキシホスフィンドール、ジメチルシラインデン、及びメチルボラインドールが含まれる。

【0 0 3 9】

40

ヘテロ原子を含むパイ電子共役有機ポリマー及びオリゴマーも、燃料源として用いることができる。本明細書の目的において、「ヘテロ原子を含むパイ電子共役有機ポリマー及びオリゴマー」は、少なくとも2回の繰返し単位を含み、そして2つの二重結合及びヘテロ原子（ホウ素、窒素、酸素、ケイ素、リン及び硫黄から成る群から選択される）を有する5員環構造又は共有結合の芳香族6π系として表される1種以上の構造体を含む分子として規定される。通常、オリゴマーは、3回～12回の繰返し単位を有する分子であろう。モノマーの化学構造に大きなバリエーションがあり、そして該モノマー単位中の該環構造中に炭素原子を置換するヘテロ原子（N、S、O等）の包含が多い上、これらのパイ電子共役ポリマー及びオリゴマーの全ては、化学的な不飽和及び拡張されたパイ結合の構造的特徴を有する。一般的に、硫黄のヘテロ原子を有する分子は、脱水素化が相対的に容易

50

でありうる一方、微量の硫黄原子が存在する潜在的影響のために、燃料電池用途において嫌われる恐れがある。

【0040】

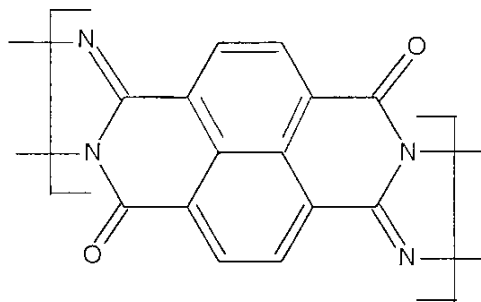
この種のポリマー及びオリゴマーに固有の化学的な結合及び不飽和は、拡張されたパイ電子共役系を表し、従って、これらのパイ電子共役ポリマー及びオリゴマー（特に、該環構造中で炭素原子を置換する窒素又は酸素ヘテロ原子を有するポリマー及びオリゴマー）は、潜在的に水素化に好適な基質である。これらのパイ電子共役有機ポリマー及びオリゴマーは、共有結合の芳香族6 π 系を少なくとも1つ含む繰返し単位、又は5員環構造体を含む繰返し単位を含みうる。芳香環及び小さなポリ芳香族系炭化水素（ナフタレン等）部分は、ヘテロ原子及び／又はオレフィンに関連することが多いこれらの導電性ポリマー及びオリゴマーと共通である。

10

【0041】

例えば、ヘテロ芳香族のはしご型ポリマー又はオリゴマーは、下記；

【化13】



20

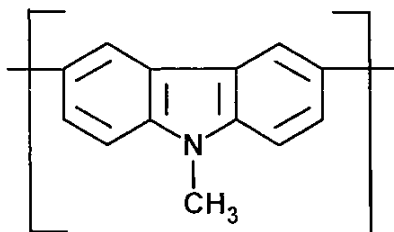
の窒素原子を含む不飽和結合に関連してナフタレン部分を有するモノマーを含む繰返し単位を含む。

【0042】

誘導体化カルバゾールモノマーの繰返し単位から形成されたパイ電子共役ポリマー又はオリゴマー；

30

【化14】



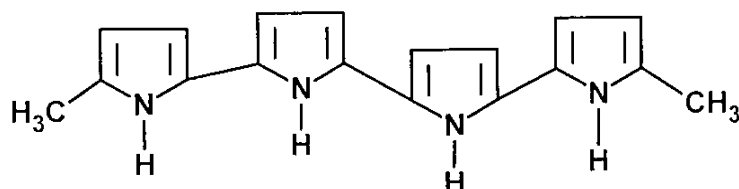
40

も、燃料源として用いることができる。窒素原子を有する5員環構造を含む他のオリゴマーも本発明の主部である。

【0043】

例えば、下記；

【化 1 5】



のような、メチル基で終わる 4 個のピロールモノマーを有するピロールオリゴマーは、 $-12.5 \text{ kcal/mol H}_2$ の水素化の $\Delta H_{\text{H}_2}^0$ の非経験的 DFT 法計算値を有する。

10

【0044】

拡張されたパイ電子共役基質として本発明に従う特に有用なこの種のパイ電子共役有機ポリマー及びオリゴマーの他の構成要素は、ポリインドール、ポリアニリン、ポリ（メチルカルバゾール）、及びポリ（9-ビニルカルバゾール）である。

【0045】

イオン性パイ電子共役基質も、燃料源（すなわち、水素源）として用いることができる。これらのイオン性パイ電子共役基質は、基相互間に不飽和結合及び／又は不飽和環系を含むパイ電子共役カチオン及び／又はアニオンを有する基質として規定される。第 2 級アミン官能基（ HNR_2 ）を含むパイ電子共役系は、強塩基（水素化チウム又は水素化カリウム等）を用いた反応で、容易に脱プロトン化し、対応するリチウムアミド又はカリウムアミド塩を生じさせる。そのような系の例には、カルバゾール、イミダゾール及びピロール並びに N-リチウムカルバゾールが含まれる。イオン性パイ電子共役基質の非限定的な例には、N-リチオカルバゾール、N-リチオインドール、及び N-リチオジフェニルアミン並びに対応する N-ナトリウム、N-カリウム及び N-テトラメチルアンモニウム化合物が含まれる。

20

【0046】

複数の窒素ヘテロ原子を有するパイ電子共役単環式基質は、水素燃料源の別形態である。本明細書の目的において、「複数の窒素ヘテロ原子を有するパイ電子共役単環式基質」は、芳香環構造（該芳香環は、別の芳香環に縮合されていない）中に、2 つ以上の窒素原子を有する 5 員環又は 6 員環を有する分子として規定される。複数の窒素ヘテロ原子を有するパイ電子共役単環式基質は、アルキル、N-モノアルキルアミノ及び N, N-ジアルキルアミノ置換基を該環上に有する。複数の窒素ヘテロ原子を有するパイ電子共役単環式基質の非限定的な例は、ピラジンである。

30

【0047】

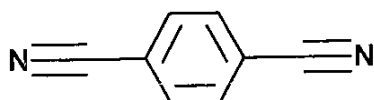
三重結合群を有するパイ電子共役基質も、燃料源として用いることができる。本明細書の目的において、「三重結合群を有するパイ電子共役基質」は、炭素-炭素間三重結合及び炭素-窒素間三重結合を有する分子として規定される。そのようにして記載されたパイ電子共役分子は、時折、炭素-窒素間二重結合（すなわち、列 $\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{C}$ - 中のようなイミノ基）を導入した交互の炭素-炭素間単結合及び炭素-炭素間二重結合（すなわち、 $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ - 等）として通常記載される原子列をさらに含む。

40

【0048】

実例は、1, 4-ジシアノベンゼン；

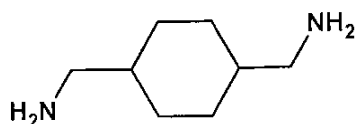
【化 1 6】



50

によって提供され、1, 4-アミノメチルシクロヘキサン；

【化17】



に、可逆的に水素化される。

【0049】

該反応に関するエンタルピー、 $\Delta H_{H_2}^0$ は、 $-16.4 \text{ kcal/mol H}_2$ である。

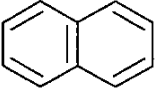
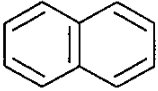
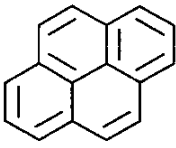
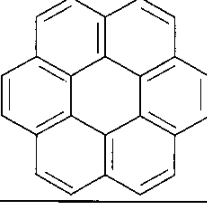
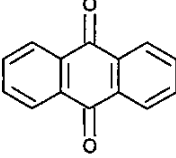
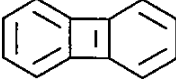
【0050】

表1aは、代表的な拡張された多環芳香族系炭化水素基質（アルキル等の置換基群を該基質に導入することで、その一部を液体水素燃料源として用いるか又は液体に転化させることができる）、ひいては関連の特性データを提供する。比較データは、ベンゼン（1）、ナフタレン（2、3）、アントラセン（46）及びフェナントレン（47）である。

【0051】

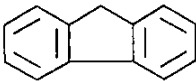
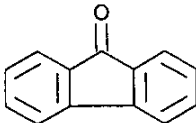
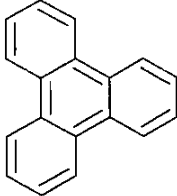
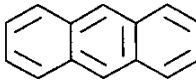
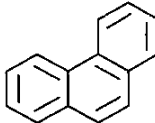
【表 1】

表 1 a

基質番号	基質構造	$\Delta H_{H_2}^{\circ}$ (300 K) (計算値)	$\Delta H_{H_2}^{\circ}$ (298 K) (実験値)	T _{95%} °C (計算値)	T _{95%} °C (実験値)
1		-15.6	-16.42	319	318
2 ^a	 cis	-15.1	-15.29	244	262
3 ^b	 trans	-15.8	-15.91	273	280
6		-14.6		226	
7		-13.0		169	
22		-13.9		206	
26		-52.2			
27		-17.9		333	

【 0 0 5 2 】

【表 2】

28		-14.4		223	
31		-14.1		216	
34		-14.2		216	
46		-15.8		271	
47		-14.8		237	

^a cis-デカリンを形成させるための水素化熱^b trans-デカリンを形成させるための水素化熱

【0053】

表1bは、窒素ヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質を示し、該基質の一部は液体であるか、又は液体に転化でき、従って水素燃料源として適合する。特性データが含まれる。

【0054】

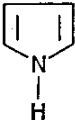
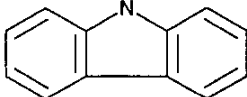
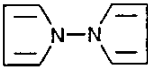
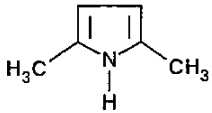
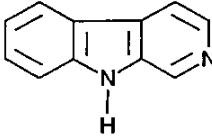
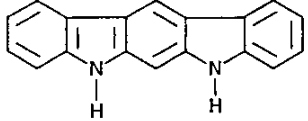
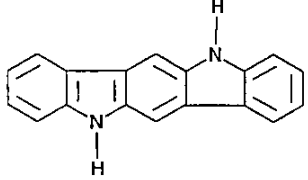
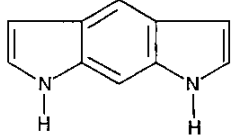
10

20

30

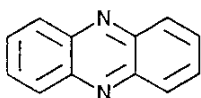
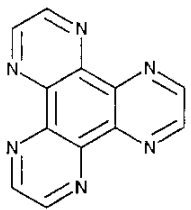
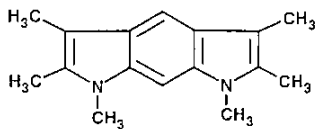
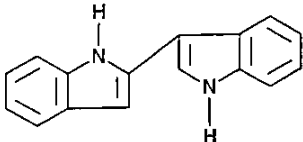
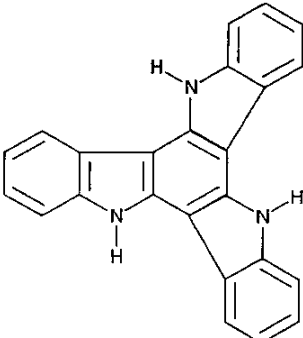
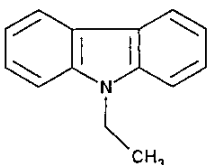
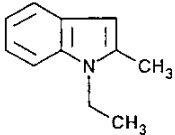
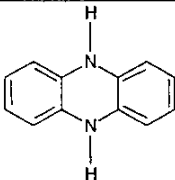
【表 3】

表 1 b

基質番号	基質構造	$\Delta H_{H_2}^\circ$ (300 K) (計算値)	$\Delta H_{H_2}^\circ$ (298 K) (実験値)	$T_{95\%}$ °C (計算値)	$T_{95\%}$ °C (実験値)
4		-13.2	-13.37	248	274
5		-15.2	-14.96	268	262
8		-12.2		153	
9		-11.9		164	
10		-12.5		182	
11		-11.2		117	
12		-10.6		96	
13		-10.7		87	
14		-11.4		131	

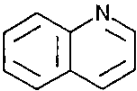
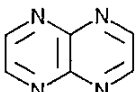
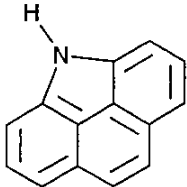
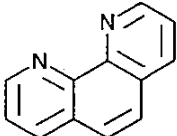
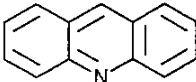
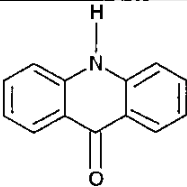
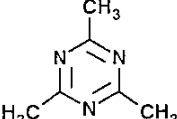
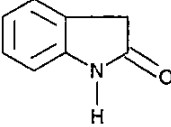
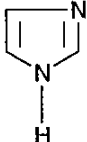
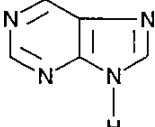
【0055】

【表 4】

15		-14.4		225	
16		-11.5		124	
17		-9.7		66	
18		-11.7		132	
19		-8.7		27	
20		-12.1*	-12.4*	128	128
21		-12.4		164	
23		-14.2		220	

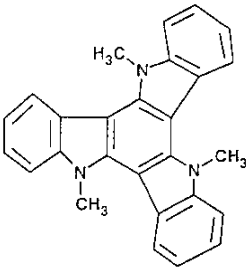
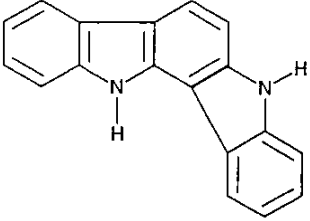
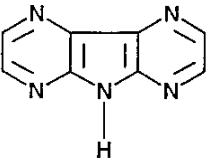
【0056】

【表 5】

24		-14.8		239	
25		-12.5		168	
30		-12.2		139	
35		-13.8		201	
36		-15.1		245	
37		-12.5		163	
38		-15.2		413	
39		-9.9		82	
40		-8.8		70	
41		-6.4			

【0057】

【表 6】

42		-9.0			
43		-10.5		88.	
53		-13.5			
54		-7.7			

* 計算及び実験データは、両方とも150℃

【0058】

表1cは、窒素以外のヘテロ原子を有する拡張されたパイ電子共役基質を示しており、該基質の一部は、液体であるか又は液体に転化でき、従って、燃料として用いるために適合する。特性データが含まれる。ジフェニルシランに関する比較データも示す。

【0059】

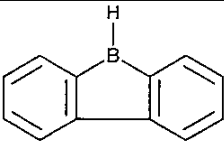
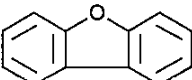
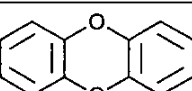
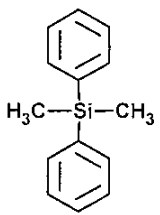
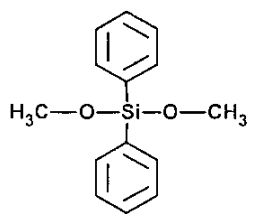
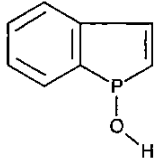
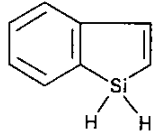
10

20

30

【表 7】

表 1 c

基質番号	基質構造	$\Delta H_{H_2}^\circ$ (300 K) (計算値)	$\Delta H_{H_2}^\circ$ (298 K) (実験値)	T _{95%} °C (計算値)	T _{95%} °C (実験値)
29		-10.2		52	
32		-13.5		197	
33		-16.4		285	
44		-15.6		275	
45				273	
55		-17.0			
56		-16.4			

【0060】

表 1 d は、パイ電子共役有機ポリマー及びオリゴマーを示しており、それらの一部は、液体であるか又は液体に転化でき、従って、燃料として用いるために適合する。特性データが含まれる。フェニレンオリゴマーに関する比較データも示す。

【0061】

10

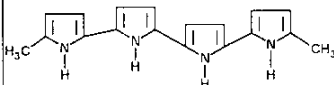
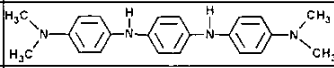
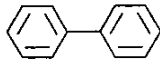
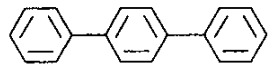
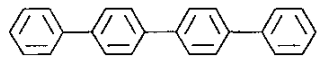
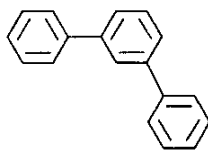
20

30

40

【表 8】

表 1 d

基質番号	基質構造	$\Delta H_{H_2}^{\circ}$ (300 K) (計算値)	$\Delta H_{H_2}^{\circ}$ (298 K) (実験値)	$T_{95\%}$ °C (計算値)	$T_{95\%}$ °C (実験値)
52		-12.5			
57		-15.1			
48		-16.0		298	
49		-15.7			
50		-15.6			
51		-15.8			

【0062】

通常、反応条件下で固体でありうる水素化拡張されたパイ電子共役基質を、2成分以上の混合物を用いて液体に転化できる。ある場合では、混合物は、共融混合物を形成しうる。例えば、クリセン（1, 2-ベンゾフェナントレン、融点250℃）及びフェナントレン（融点99℃）は、95.5℃で、共晶の融解（*eutectic melting*）を形成することが報告されており、そしてクリセン、アントラセン及びカルバゾール（融点243℃）から成る3成分系の場合、192℃において共晶が観察される（*Pascal, Bull. Soc. Chim. Fr.* 1921, 648）。該多環芳香族分子の環構造上の置換基として、*n*-アルキル、アルキル、アルコキシ、エーテル又はポリエーテル基（特に、最大約12の炭素原子の種々の鎖長の上記置換基を使用）を導入することによって、それらの融点を下げることができる場合が多い。しかし、これはどんなに費用をかけた場合でも「デッドウェイト」になり、そして水素容量が減少しうる。上記のように、一定の置換基（ニトリル及びアルキン等）では、さらなる水素容量が提供されうる、というのは、各ニトリル基が2モル当量の水素を収容できるからである。

【0063】

一般的に、マイクロチャネル反応装置内で用いるために適合された脱水素化触媒には、国際純正応用化学連合（IUPAC）に従う周期表の4、5、6族及び8、9、10族の、微細に分割された又はナノ粒子の金属、並びにそれらの酸化物及び水素化物が含まれている。国際純正応用化学連合に従う周期表の4族のチタン、ジルコニウム；5族のタンタル及びニオブ；6族のモリブデン及びタングステン；8族の鉄、ルテニウム；9族のコバルト、ロジウム及びイリジウム；並びに10族のニッケル、パラジウム及び白金が好ましい。それらの中で最も好ましいのは、ジルコニウム、タンタル、ロジウム、パラジウム及び白金、又はそれらの酸化物前駆体（ PtO_2 等）並びに必要に応じてそれらの混合物である。

【0064】

これらの金属を、超微粉、ナノ粒子、若しくは骨格構造（白金黒若しくはラネーニッケル等）、又は炭素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、又は他の媒体（炭素又はアルミナ上

が好ましい)上に十分に分散されたか若しくは高表面積の支持体として微細に分割された形態内の中で、金属、酸化物及び水素化物のような触媒及び触媒前駆体として用いることができる。

【0065】

水素源を用いるための候補及び自動車用燃料としての水素源の使用が記述されており、その場で使用するための水素源の転化が記載されている。本明細書に記載される液体水素燃料源の改良された脱水素化段階の理解を容易にするために、図1を参照する。図1では、3つのマイクロチャネル反応装置であって、該反応装置を介した液体燃料の連続流を有する装置の使用が具体的に説明されている。該フローチャート内で具体的に説明されるこの反応装置のスキームは、該マイクロチャネル反応装置のそれぞれのチャンネル内で発生すべき一定体積の水素を提供するように設計されている。

10

【0066】

マイクロチャネル反応装置(モノリス反応装置を含むような定義によって表される)は、液相脱水素化法によく適合する。それらは、水素燃料源の脱水素化を実施する能力を提供し、さらに優れた熱交換及び質量移動が得られる。気相脱水素化では、それらの主要な欠陥の一つは、マイクロチャネル反応装置の両端の過度の圧力低下である。気体反応物質の加圧は、高コスト化をもたらす。しかし、本発明に従うと、該マイクロチャネル反応装置への供給が液体であるため、該反応装置を簡単に加圧することができる。所望の反応圧に該液体燃料をポンプすることができる。従って、圧力低下は水素の気相生成のように、克服不可能な問題とはなりえない。そして、加圧可能である利益として、該反応の生成物として簡単に高圧水素を発生させることができる。

20

【0067】

マイクロチャネル反応装置及びモノリス反応装置が、当業者に公知である。該マイクロチャネル反応装置は、2.0mm以下(好ましくは、1.0mm、ある実施形態では、50~500µm)の寸法(壁から壁、触媒はカウントせず)を有する反応チャンネルを少なくとも1つ有するものとして特徴付けられる。反応マイクロチャネルの高さ及び/又は幅は、2mm以下であることが好ましく、1mm以下であることがさらに好ましい。該チャンネル断面は、正方形、長方形、円形、楕円形等でありうる。反応チャンネルの全長は、該チャンネルを介した流れに平行である。これらの壁は、耐久性がありかつ熱伝導性が良好な非反応性材料から作られることが好ましい。大部分のマイクロチャネル反応装置は、隣接する熱交換マイクロチャネルを組込む。そして本発明の実施において、上記の反応装置スキームでは、一般的に、吸熱脱水素化のために要求される熱を供給することが必要である。実例となるマイクロチャネル反応装置は、米国特許出願公開第2004/0199039号明細書と、米国特許第6,488,838号明細書とに記載されている(参照によって組み入れる)。

30

【0068】

触媒変性され、そして触媒脱水素化用に用いられるモノリス支持体は、長く狭い細管チャンネル、円形、正方形又は長方形のハニカム構造であり、それによって、発生した気体及び液体が、容易に相互に該チャンネルを通過することができる。ハニカムモノリス触媒反応装置セル壁の間隔向けの典型的な寸法は、該プレート相互間で1~10mmの範囲にわたる。あるいは、該モノリス支持体は、100~800、好ましくは200~600セル/平方インチ(cpi)を有しうる。チャンネル又はセルは、正方形、六辺形、円形、楕円形等の形状でありうる。

40

【0069】

典型的な脱水素化プロセスでは、液体燃料2(N-エチルカルバゾール等)を、初期の事前選択された反応圧(1000psia等)に、ポンプ手段(図示せず)で加圧し、そして多岐管4を経由して、第一のマイクロチャネル反応装置8内の複数の反応チャンバー6に供給する(全体的な脱水素化圧力は、0.2~100気圧の範囲に渡りうる。)。示すように、脱水素化触媒粒子は、反応装置チャンバー6内にパックされているが、別法として、触媒を反応チャンバー6の壁の表面に埋め込む、含浸させる、又はコーティングす

50

ることができる。反応チャンネル6は、一直線のチャンネルか、又は該チャンネルの容積に大きな表面積を付与するような内部の特徴を有するチャンネルでありうる。

【0070】

ライン10を経由して、反応チャンバー6に隣接する一連の熱交換チャンネル12を通して、熱交換流体を循環させ、マイクロチャンネル反応装置に熱を供給する。熱交換流体は、ハイブリッドカー又は水素内燃機関の中で発生しうる燃焼の気体副生成物の形でありうるか、又は燃料電池操作に由来する熱を取り除くために用いられる熱交換流体でありうる。ある場合では、液体熱交換流体が用いられるところ（例えば、燃料電池からの熱交換流体）で、熱電ユニット又は燃焼ガスの使用を介した手段（図示せず）で、さらなる熱を加えうる。PEM（固体高分子型）燃料電池からの熱交換流体は、概して、約80℃の温度（脱水素化向けの下端の温度）で回収される。燃焼ガスを用いると、複数の燃料源の脱水素化に対応させるために必要な熱投入量を提供する熱交換流体の温度を上げることができる。より高い温度（リン酸燃料電池由来の200℃等）で作動する燃料電池からの熱交換流体も用いることができる。

10

【0071】

示される実施形態では、ある水素圧において、一般的に約60～300℃の温度において、マイクロチャンネル反応装置8内で脱水素化を実施する。脱水素化は、より高い温度、高温が有利である。例えば、所望の脱水素化反応速度を得るために、200℃以上が要求される。初期のそして部分的な液体燃料源の脱水素化が直ちに起きるので、反応装置チャンバーの出口付近で生じうるガスに対する液体の比の制御を容易にするために、当初の反応相内は高圧であることが望ましい。反応装置チャンバーの出口の途中にある反応チャンバー6における液体に対するガスの比が高いことと、該触媒が乾燥し、それにより反応速度が減少する。好ましい操作では、該触媒が該反応装置の壁面に被覆されている又はトリックリング若しくは脈流が維持されている場合や、触媒が反応チャンバー内にパックされている場合に、テイラー流を実施するように滞留時間を制御する。脈動流（pulsing）レジームは、Losey, M. W. ら、Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40, p 2555～2562によるマイクロチャンネル反応装置と通常の反応とに向けた数多くの参照（例えば、Carpentier, J. C. and Favier, M. AICHE J 1975 21 (6) 1213～1218）に記述されている。気体／液体比を適切に制御することで、液体有機化合物の薄膜は該触媒表面に接触したままであり、そして該液相から該気相への水素の質量移動及び反応速度を促進させる。

20

30

【0072】

マイクロチャンネル反応装置8内の液体燃料の事前選択された初期の転化（例えば、発生すべき水素の1／3の体積）を達成すると、水素及び部分的に脱水素化された液体燃料を含む反応生成物を、ライン14によって気体／液体又は相分離装置16に送る。水素を、オーバーヘッドとしてライン18を経由して高圧で取り出し、そして部分的に脱水素化された高圧の液体燃料源を、底部の分画としてライン20を経由して取り出す。高圧分離は、水素オーバーヘッドの汚染と、未転化の液体炭化水素燃料（概して、脱水素化された副生成物よりも若干高い蒸気圧を有する）の持越し分とを最小化するために有利である。次いで、該水素から部分的に脱水素化された有機化合物の有効な分離を実施し、かつ水素化された生成物中への持越しを最小化するために、該反応生成物を急冷ひいては液体化する必要はない点が有利である。これは、脱水素化反応生成物が気相に存在する反応物質（イソプロパノール、シクロヘキサン及びデカリン等）を用いる脱水素化プロセスとは対照的に有利な特徴である。

40

【0073】

ライン20内の気体／液体分離装置16からの底部を、反応速度を維持するために同じ温度又は高温で、第二のマイクロチャンネル反応装置24内の反応チャンバー22に結合し、充填する。冷却された熱交換流体は、ライン26を経由して熱交換チャンネル6から取り出され、そして燃料電池に戻される。液体の場合、又は水素交換流体が燃焼ガスである場合には、次いで、ライン2を経由して大気に排出されることも多い。

50

【0074】

気体／液体分離装置16からの底部の回収に基づいて、得られ、そして部分的に脱水素化された液体燃料は、マイクロチャンネル反応装置内で生ずる通常の圧力低下に起因して、通常生ずる圧力よりもさらに低圧となりうる。第2のマイクロチャンネル反応装置24内の圧力は、設計条件に基づいて事前に選択されるが、N-エチルカルバゾールの場合、一般に30～200 psiaの圧力が用いられうる。第2のマイクロチャンネル反応装置内の反応チャンバー22内において、あらかじめしかし部分的に脱水素化された液体燃料の温度を維持する。第二のマイクロチャンネル反応装置24に対する加熱を、ライン10から多岐管30を経由して熱交換チャンネル31に供給する。第一のマイクロチャンネル反応装置8内で用いられるよりも第二のマイクロチャンネル反応装置24内で低い操作圧力を用いることで、該設計の反応温度において十分な脱水素化が可能となる。さらに、所望のガスに対する液体の比を提供するように（特に反応生成物が反応チャンバーの端部に近づくように）、第二のマイクロチャンネル反応装置内で転化を制御する。水素及びさらなる部分的脱水素化物が含まれている反応生成物を、多岐管32を経由して取り出し、そして気体／液体分離装置34内で分離する。気体／液体分離装置からのオーバーヘッドとしてライン36を経由して水素を取り出し、さらに気体／液体分離装置34の底部からライン38を経由して脱水素化液体燃料を取り出す。マイクロチャンネル反応装置24からライン39を経由して熱交換流体を取り出し、そしてライン28内の熱交換流体返送部に戻す。

10

【0075】

脱水素化の最終段階を、第三のマイクロチャンネル反応装置40内で実施する。ライン38内の部分的に脱水素された液体燃料を、設計に基づいて、同じ又はより高い温度で液体として反応チャンバー42に導入する。吸熱反応の場合、ライン10内の熱交換流体によって、多岐管44を経由して熱交換チャンネル45に熱を供給する。最終マイクロチャンネル反応装置40内で脱水素化が平行に近づいている、すなわち、これが所望の程度の脱水素化を実施するために要求される場合に、該反応装置の端部における圧力と、大気付近における圧力と、大気条件未満とにおける圧力において、最終の脱水素化反応が実施されるので、場合によっては、テイラー流又は脈流を維持することが特に重要である。大気圧付近において、液相から気相への水素の質量移動は非常に限定的である。しかし、低水素圧は、脱水素化反応の完了に有利である。

20

【0076】

第三のマイクロチャンネル反応装置40からの反応生成物を、多岐管48を経由して気体／液体分離装置46（オーバーヘッドとしてライン50を経由して水素を回収する箇所）に通す。該脱水素化液体燃料を、気体／液体分離装置46からの底部の分画としてライン52を経由して回収し、そして最後に水素化設備に送る。次いで、該脱水素化液体燃料を触媒水素化し、そして液体燃料源としてガソリンスタンドに戻す。

30

【0077】

ライン50内の水素化生成物が、微量の有機化合物を含む場合には、微量の有機不純物向けの吸着性ベッド（図示せず）又は適切な分離装置を介してガス流を通過させることで、必要に応じて該有機化合物を取り除くことができる。

【0078】

3つのマイクロチャンネル反応装置を用いる脱水素化工程が記載されているが、他の装置設計及び操作条件を用いることができ、そして本発明の文脈の範囲内に存在する。操作パラメータは、工程設計の一つである。記載したように複数の反応装置を用いることによって、反応チャンバー内で液体燃料の脱水素化が始まるので、気体／液体比をより良好に制御し、並びに種々の有機燃料源の脱水素化における最適圧を提供することが可能になる。

40

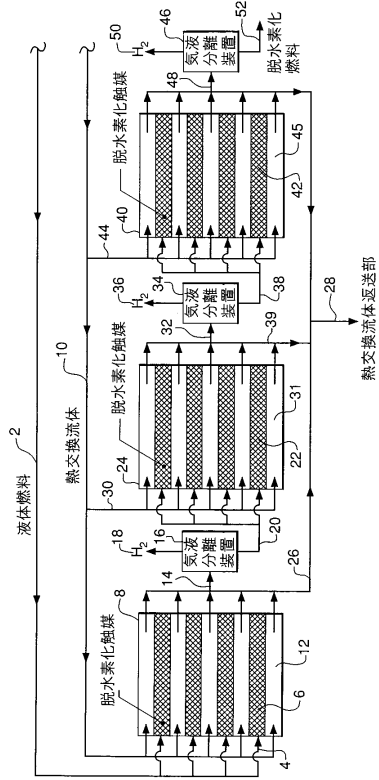
【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】図1は、液相中に液体燃料及び脱水素化副生成物を保持しながら液体燃料から水素を生成させるための脱水素化工程のフローチャートである。

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100139022

弁理士 小野田 浩之

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 バーナード アレン トーズランド

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18036, クーパーズバーグ, サンセット サークル 4609

(72)発明者 ガイド ピーター ペズ

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18103, アレンタウン, ベール ビュー ドライブ 3705

(72)発明者 プッシュピンダー シング プリ

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18049, エマオ, フォーン サークル 5098

審査官 岡本 恵介

(56)参考文献 特開2003-321201 (JP, A)

特開2003-299947 (JP, A)

米国特許出願公開第2004/0034111 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 3/00- 6/34