

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-503875

(P2016-503875A)

(43) 公表日 平成28年2月8日(2016.2.8)

(51) Int.Cl.

F23D 14/18 (2006.01)

F 1

F 23 D 14/18
F 23 D 14/18

テーマコード(参考)

C

E

3 K 0 1 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2015-547379 (P2015-547379)
 (86) (22) 出願日 平成25年11月21日 (2013.11.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年6月12日 (2015.6.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/071258
 (87) 国際公開番号 WO2014/092965
 (87) 国際公開日 平成26年6月19日 (2014.6.19)
 (31) 優先権主張番号 61/736,173
 (32) 優先日 平成24年12月12日 (2012.12.12)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒バーナ

(57) 【要約】

触媒バーナは、多孔性拡散部材と、多孔性分配部材とを含む。少なくとも1つのシールは、多孔性拡散部材と多孔性分配部材との間に延在し、それによって、酸化チャンバを画定する。熱及び排気流を生成するように燃料流の酸化反応に触媒作用を及ぼすための触媒媒体粒子は、酸化チャンバ内に配置される。触媒媒体粒子は、担体粒子を含む。担体粒子は、耐火材料を含み、担体粒子のうちの少なくとも一部は、酸化触媒を含む外部コーティングを有する。触媒媒体粒子は、少なくとも0.6の空隙率を有する。

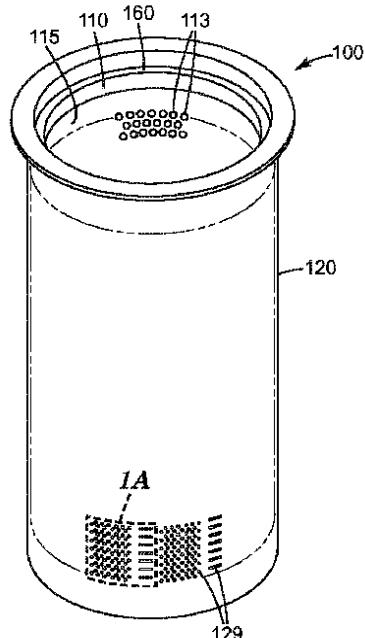


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

触媒バーナであって、
多孔性拡散部材と、
多孔性分配部材と、
前記多孔性拡散部材と前記多孔性分配部材との間に延在し、それによって、酸化チャンバを画定する、少なくとも1つのシールと、
熱及び排気流を生成するように燃料流の酸化反応に触媒作用を及ぼすための触媒媒体粒子と、を備え、

前記触媒媒体粒子が、前記酸化チャンバ内に配置され、前記触媒媒体粒子が、担体粒子を含み、各担体粒子が、耐火材料を含み、前記担体粒子のうちの少なくとも一部が、酸化触媒を含む外部コーティングを有し、前記触媒媒体粒子が、少なくとも0.6の空隙率を有する、触媒バーナ。

【請求項 2】

前記多孔性拡散部材が、第1の開放端部を備え、前記多孔性分配部材が、前記多孔性拡散部材の内側に少なくとも部分的に配置され、前記多孔性分配部材が、第2の開放端部を備える、請求項1に記載の触媒バーナ。

【請求項 3】

第1の端部キャップを更に備え、前記多孔性拡散部材が、第3の開放端部を更に備え、前記第1の端部キャップが、前記第1の開放端部を被覆する、請求項1又は2に記載の触媒バーナ。

【請求項 4】

第2の端部キャップを更に備え、
前記第1の端部キャップが、前記多孔性分配部材の長手方向軸に沿って内方に延在する整合ピンを備え、
前記多孔性分配部材が、第4の開放端部を更に備え、
前記第2の端部キャップが、前記整合ピンを受容するように適合された前記第2の端部キャップ内の中央開口を除き、前記第4の開放端部を被覆する、
請求項3に記載の触媒バーナ。

【請求項 5】

前記多孔性拡散部材が、円筒形の導管又は円錐台形の導管のうちの少なくとも1つを備える、請求項3又は4に記載の触媒バーナ。

【請求項 6】

前記外部コーティングが、不連続である、請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒バーナ。

【請求項 7】

前記空隙率が、少なくとも0.65である、請求項1～6のいずれか一項に記載の触媒バーナ。

【請求項 8】

前記多孔性分配部材及び前記多孔性拡散部材が、1～6ミリメートルの平均距離で、互いから分離されている、請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒バーナ。

【請求項 9】

前記触媒媒体粒子が、0.5ミリメートル～3ミリメートルの平均粒子直径を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒バーナ。

【請求項 10】

前記担体粒子が、サドル形状である、請求項1～9のいずれか一項に記載の触媒バーナ。

【請求項 11】

前記担体粒子が、それらの長さに沿って、実質的に一定の断面プロファイルを有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の触媒バーナ。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

前記酸化触媒が、パラジウムを含む、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の触媒バーナ。

【請求項 1 3】

前記パラジウムが、物理的気相成長によって堆積される、請求項 1 2 に記載の触媒バーナ。

【請求項 1 4】

前記外部コーティングが、前記担体粒子と接触する酸化セリウムを含み且つ前記酸化触媒を含む外層を支持する、内層を含む、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の触媒バーナ。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

(連邦支援の研究の声明)

本発明は、米国エネルギー省により授与された契約第 D E - E E 0 0 0 3 4 9 1 号に基づいて、米国政府の支援で為されたものである。政府は本発明において一定の権利を有する。

【0 0 0 2】

(発明の分野)

本開示は、触媒バーナ、及びそれらにおいて使用される触媒媒体に関する。

20

【背景技術】**【0 0 0 3】**

商業的なボイラにおいて、ガス状炭化水素燃料源は、ボイラ内に含有される熱交換器の内側で、熱エネルギーに変換される。典型的に、熱交換器の内側の空間は、ボイラのサイズを最小化するために小さく保持される。動作及び環境コストを最小化するために、燃料が効率的に熱エネルギーに変換され、有害な副生成物（例えば、NO_x、CO）の量が、最小化されることが望ましい。

【0 0 0 4】

この問題に対処するための以前の試みは、一般的に、同心、同軸の円筒として配向され、ステンレス鋼といった熱抵抗性金属から構築される、穿孔された分配器及び拡散器プレート（この専門用語は、「プレート」が平坦でない可能性がある場合でさえも、一般的に使用される）を通じて、ガス - 空気混合物の流体力学を制御することを対象とした。これらの設計は、コンパクトであり、NO_x 放出を低減した一方、低減は、厳しさを増す放出基準を満たすには不十分になっている。

30

【発明の概要】**【課題を解決するための手段】****【0 0 0 5】**

本開示は、分配器及び拡散器プレート間に配置される高空隙率の充填された触媒媒体粒子床を創出することによって、前述の問題を克服する。触媒媒体粒子は、有効燃焼温度を低下させ、このため、生成される熱的 NO_x の量を低減させる。充填された触媒媒体粒子床は、触媒の存在下の燃料の適切な滞留時間を達成するために望ましい。しかしながら、触媒媒体粒子床の厚さ（又は深さ）及び空隙率（）は、触媒媒体粒子床内の燃焼された燃料の熱伝導率に大いに影響する。厚すぎる、及び / 又は空隙率が低すぎる触媒媒体粒子床に対して、燃焼反応からの熱は、触媒媒体粒子床から非効果的に除去され、床の温度を急速に増加させ、触媒の安全性限界温度を潜在的に超過し、このため、それを不活性にする。

40

【0 0 0 6】

触媒媒体粒子床の厚さに依存して、球形触媒媒体粒子（例えば、約 0 . 3 6 の空隙率を有する単分散球形粒子）又は破碎された粒子の場合といった、低空隙率において、床温度は、8 0 0 を超過し得る。

50

【0007】

本明細書において使用される際、用語「空隙率」は、粒子で完全に充填される容器における、粒子間の空隙空間の体積の、全容器体積 ($V_{\text{容器}}$ 、立方センチメートル (cm^3) で表記) に対する比率を指し、以下の式によって定義される：

【0008】

【数1】

$$\frac{V_{\text{容器}} - V_{\text{外部}}}{V_{\text{容器}}}$$

(1)

10

式中、 $V_{\text{外部}}$ は、立方センチメートル (cm^3) での外部体積であり、全ての固体材料、開放孔、及び不透過性部分を含む。外部体積は、以下として定義される。

【0009】

【数2】

$$V_{\text{外部}} = W - S$$

(2)

20

式中、 W は、グラムでの飽和重量であり、 S は、グラムでのばね上であり、試験液体は、立方センチメートル当たり 1 グラム (g/cm^3) の密度を有する水である。これらの用語は、例えば、ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania からの ASTM Designation C 20-00 (Reapproved 2010)、「Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water」における、燃焼した耐火れんがに対して説明される手順に従って、計算することができる。

30

【0010】

高い床温度は、触媒を不活性化させる、及び / 又は表面を揮発させ、排気流と共に系から排出させ得る。触媒媒体粒子は、低い NO_x 放出を達成することができる一方、高い触媒床温度は、触媒の有効性を漸進的に低減する。

【0011】

より大きい空隙率において、床温度は、空隙率の増加と共に減少し、触媒媒体粒子の寿命の増加を伴い、0.6 を超える空隙率まで、床温度は、典型的に、800 を超過せず、パラジウム触媒は、長い寿命を呈しつつ、依然として、低い NO_x 放出を達成する。

【0012】

一部の実施形態において、触媒媒体粒子は、内部空隙空間を実質的に含まないか、又は更には含まない。

40

【0013】

したがって、一態様において、本開示は、触媒バーナを提供し、
多孔性拡散部材と、
多孔性分配部材と、

多孔性拡散部材と多孔性分配部材との間に延在し、それによって、酸化チャンバを画定する、少なくとも 1 つのシールと、

熱及び排気流を生成するように燃料流の酸化反応に触媒作用を及ぼすための触媒媒体粒子と、を備え、触媒媒体粒子が、酸化チャンバ内に配置され、触媒媒体粒子が、担体粒子

50

を含み、各担体粒子が、耐火材料を含み、担体粒子のうちの少なくとも一部が、酸化触媒を含む外部コーティングを有し、触媒媒体粒子が、少なくとも0.6の空隙率を有する。

【0014】

一部の実施形態において、多孔性拡散部材及び多孔性分配部材は、実質的に平行の多孔性プレートを備える。一部の実施形態において、多孔性拡散部材は、第1の開放端部を備え、多孔性分配部材は、多孔性拡散部材の内側に少なくとも部分的に配置され、多孔性分配部材は、第2の開放端部を備える。

【0015】

本開示の特徴及び利点は、発明を実施するための形態、及び添付の特許請求の範囲を考慮することで更に深い理解が得られるであろう。

10

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本開示に従う例示的な触媒バーナ100の概略的な斜視図である。

【図1A】図1の領域1Aの拡大した詳細である。

【図2】例示的な触媒バーナ200の概略的な断面図である。

【図3】例示的な触媒媒体粒子270の拡大した概略的な断面図である。

【図4】例示的な触媒バーナ400の概略的な断面図である。

【図5】触媒媒体粒子Eの調製において調製される例示的なサドル形状の担体粒子の顕微鏡写真である。

【図6】本開示に従う触媒バーナを含む例示的なボイラの概略的な断面図である。

20

【0017】

明細書及び図面において、繰り返し使用される参照記号は、本開示における同じ又は同様の特性又は要素を表すことが意図される。当業者により多くの他の修正及び実施形態が考案され得、これらは本開示の原理の領域及び趣旨の範囲内となることが理解されるべきである。図は、縮尺どおりに描かれていない場合もある。

【発明を実施するための形態】

【0018】

図1を参照すると、例示的な触媒バーナ100は、多孔性分配部材115内の穴113(図1Aを参照されたい)を通過し、バーナ中の内部で酸化され、次いで、多孔性拡散部材120内の穴129を通って、排気流(図示せず)として放出される、燃料流(図示せず)のために、入口開口110と、隣接するシール160とを有する。

30

【0019】

触媒媒体粒子以外の触媒バーナの構成要素は、熱(例えば、最高で少なくとも800)及び燃料流の酸化による腐食に耐えることが可能な任意の材料を含み得る。ステンレス鋼(例えば、グレード304又は316)が、例示的なかかる材料である。

【0020】

触媒バーナは、例えば、当該技術分野において既知のとおり、本明細書において例示されないものを含む、任意の好適な設計を有し得る。種々の設計の例としては、円筒形(例えば、図1~3に示されるような)、円錐台形(例えば、PCT公開出願第WO 2011/076220 A1号(Mölle et al.))、平行プレート、及び回転構造(例えば、米国特許第5,474,443号(Viessmann et al.)に説明されるような)が挙げられる。

40

【0021】

多孔性分配部材は、典型的に、そこを通って延在する複数の穴を伴う壁を備え、例えば、円筒形の管、円錐管、中空回転構造、又はこれらの組み合わせとして形状化され得るが、これは、必要条件ではない。穴は、任意の形状(例えば、スリット及びノ丸い穴)並びにパターンであってもよいが、好ましくは、触媒媒体粒子がそれらを通過しないように十分にサイズ決定される。一部の実施形態において、多孔性分配部材の壁内の複数の穴は、壁の総表面積に基づいて、1~30面積パーセント、好ましくは5~25面積パーセント、及びより好ましくは5~15面積パーセントを成すが、これは、必要条件ではな

50

い。好ましくは、穴は、フラッシュバック点火を防止するように、十分に小さくあるべきである。穴形状及びサイズの選択は、燃料流の組成及びその圧力に依存し得る、当業者には既知であろう。一部の実施形態において、多孔性分配部材は、焼結した多孔性の金属フリットを含む。

【0022】

同様に、多孔性拡散部材は、典型的に、そこを通って延在する複数の穴を伴う壁を備え、例えば、円筒形の管、円錐管、中空回転楕円体、又はこれらの組み合わせとして形状化され得るが、これは、必要条件ではない。前述のとおり、穴は、任意の形状及びパターンであってもよいが、好ましくは、触媒媒体粒子がそれらを通過しないように十分にサイズ決定される。一部の実施形態において、多孔性分配部材の壁内の複数の穴は、壁の総表面積に基づいて、10～90面積パーセント、好ましくは15～45面積パーセントを成すが、これは、必要条件ではない。一部の実施形態において、多孔性拡散部材は、ワイヤメッシュを含む。

【0023】

典型的に、多孔性拡散部材は、多孔性拡散部材と多孔性分配部材との間に実質的に一定の間隙を有する、酸化チャンバ（例えば、触媒媒体粒子で少なくとも部分的に充填される）を創出しつつ、多孔性分配部材を少なくとも部分的に囲繞するように適合される。住居用ボイラにおける使用に対して、間隙は、典型的に、0.5ミリメートル～3ミリメートルである一方、より高い間隙は、商業的及び産業的ボイラとの使用を意図したより大きいバーナで典型的である。

【0024】

一部の実施形態において、多孔性分配部材及び／又は多孔性拡散部材は、中空である。

【0025】

図2に示される一実施形態において、触媒バーナ100（図1に示される）の同じ外部の全体外観を有する、触媒バーナ200は、多孔性拡散部材220を備え、これは、そこを通る複数の穴（図示せず）を伴う壁222を有する円筒形の導管221を備え、これは、第1及び第2の開放端部225、227を備える。そこを通る複数の穴233を伴う壁232を有する円筒形の導管231を備える、多孔性分配部材230は、多孔性拡散部材220の内側に配置され、第3及び第4の開放端部235、237を備える。第1の開放端部225は、第1の端部キャップ240によって被覆され、多孔性拡散部材220の長手方向軸250に沿って内方に延在する整合ピン245を備える。第2の端部キャップ244は、整合ピン245を受容するように適合された中央開口239を除き、第4の開放端部237を被覆する。環状シール260は、多孔性拡散部材220と多孔性分配部材230との間に延在し、それによって、（第1の端部キャップ240と組み合わせて）酸化チャンバ270を画定する。

【0026】

触媒媒体粒子280は、酸化チャンバ270内に配置され、熱及び排気流を生成するように燃料流内の酸化反応に触媒作用を及ぼす。触媒媒体粒子280は、耐火材料を含む担体粒子284を含む。触媒媒体粒子は、少なくとも0.6の空隙率で充填される。

【0027】

任意に、管状スクリーンは、形成され得る触媒媒体粒子のいかなる断片も、多孔性拡散部材内の穴を内方に通過することを防止するように、多孔性分配部材の内側に配置され得る。

【0028】

ここで、図3を参照すると、担体粒子184は、酸化触媒182を含む外部コーティング186を有する。外部コーティング186は、担体粒子184と接触する酸化セリウムを含む内層188を備え、酸化触媒を含む外層189を支持する。

【0029】

図4に示される別の実施形態において、触媒バーナ100（図1に示される）の同じ外部の全体外観を有する、円筒形に形状化された触媒バーナ400は、多孔性拡散部材42

0を備え、これは、そこを通る複数の穴（図示せず）を伴う壁422を有する円筒形の導管421を備え、これは、第1及び第2の開放端部425、427を備える。そこを通る複数の穴433を伴う壁432を有する円筒形の導管431を備える、円筒形に形状化された多孔性分配部材430は、多孔性拡散部材420の内側に配置され、第3及び第4の開放端部435、437を備える。第1の開放端部425は、端部キャップ440によつて被覆される。第3の開放端部435は、端部キャップ440内の溝446に係合し、それによつて、シールを形成する。環状シール460は、多孔性拡散部材420と多孔性分配部材430との間に延在し、それによつて、（端部キャップ440と組み合わせて）酸化チャンバ470を画定する。触媒媒体粒子480は、酸化チャンバ470内に配置される。

10

【0030】

使用中、触媒媒体粒子は、熱及び排気流を生成するように燃料流の酸化反応に触媒作用を及ぼす。触媒媒体粒子は、複数の担体粒子を含み、それらのうちの少なくとも一部は、それらのそれぞれの外表面の少なくとも一部分上に外部コーティングを有する。担体粒子は、典型的に、それらを作製するために使用されるプロセス（例えば、押出又は成型によつて）により、意図的に形状化される（即ち、例えば、破碎された粒子又は粉末と同様に、ランダムに形状化されない）が、これは、必要条件ではない。触媒媒体粒子の寸法の選択は、典型的に、バーナのサイズ、及び多孔性分配部材と多孔性拡散部材との間の空間によつて、少なくとも部分的に制御される。一部の実施形態において、触媒媒体粒子は、0.5～20ミリメートル、0.5～6ミリメートル、0.5～3ミリメートルの平均粒子直径（即ち、粒子の最も大きい寸法）又は最も大きいものを有するが、他の粒子直径もまた使用することができる。外部コーティングは、典型的に、比較的薄いため、触媒媒体粒子の形状及びサイズは、典型的に、担体粒子と実質的に同じである。

20

【0031】

拡散部材と分配部材との間の平均空間は、一般的に、触媒媒体粒子の平均粒子直径よりも大きい。一部の実施形態において、拡散部材と分配部材との間の平均空間は、0.5～20ミリメートル、0.5～10ミリメートル、又は1～6ミリメートルであるが、これは、必要条件ではない。

【0032】

一部の実施形態において、例えば、担体粒子の形状は、成型プロセスに起因するよう、既定される。担体粒子は、耐火材料（即ち、1つ以上の耐火材料）を含み、且つそれからなつてもよい。好適な耐火材料の例としては、アルミナ（例えば、アルファアルミナ、ベータアルミナ、ガンマアルミナ、イータアルミナ、及び／又はシータアルミナ）、ムライト、チタン酸アルミニウム、ジルコニア、ジルコン、シリカ、耐火粘土（不純カオリナイト）、コーディエライト、シリコンカーバイド、並びにこれらの混合物が挙げられる。好適な耐火材料の追加の例としては、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、セリウム、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオビウム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、銀、サマリウム、インジウム、鉄、スズ、アンチモン、バリウム、ランタン、ハフニウム、タングステン、レニウム、イリジウム、白金、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される金属の酸化物が挙げられる。好ましい耐火材料は、無機金属酸化物（例えば、アルミナ及びムライト）を含む。好ましくは、耐火材料は、比較的低い熱膨張率を有する、並びに／又は破断及び破碎を伴うことなく、多くの熱サイクルに耐えることが可能である。

30

【0033】

有用な担体粒子は、商業的な源から取得され得るか、又は既知の方法に従つて、調製され得る。例えば、アルミナ担体粒子は、概して、米国特許第4,314,827号（Leitheiser et al.）、同第4,518,397号（Leitheiser et al.）、同第4,881,951（Monroe et al.）号に説明されるように、アルミナ前駆体（例えば、コロイドベーマイト）を含むスラリ若しくはゾル

40

50

- ゲルを押出及び任意に形状化（例えば、カーリング）すること、押出物を所望の長さに切断すること、押出物粒子を乾燥させること、任意にそれらを焼成すること、並びに、次いで、それらを焼結することによって作製することができる。好適なサドル形状の担体粒子は、以降の実施例の項における触媒媒体粒子Eの調製で説明され、図5に示されるように、湾曲した先端を伴う中空の針を通してペーマイトゾル-ゲルを押出することによって、調製することができる。

【0034】

一部の実施形態において、担体粒子は、それらの長さに沿って、実質的に一定の断面プロファイルを有する。これは、特に、押出プロセスによって形成される担体粒子の場合である。

10

【0035】

触媒媒体粒子は、それらの間の実質的空間を充填する（例えば、それらは、少なくとも0.6の空隙率で充填される）。一部の実施形態において、空隙率は、少なくとも0.63、少なくとも0.65、少なくとも0.68、少なくとも0.70、少なくとも0.72、少なくとも0.75、少なくとも0.78、又は更には少なくとも0.80である。好ましくは、触媒媒体粒子は、順序付けられた配列で充填されない。

【0036】

所望の空隙率で充填される任意の形状、又は形状の組み合わせを使用することができる。所望の空隙率で充填される形状化された粒子の例としては、湾曲したロッド、湾曲した管、及びサドル形状の粒子（例えば、以降の実施例におけるような）が挙げられる。

20

【0037】

触媒媒体粒子は、任意の好適な理論密度を有し得る。例えば、それらは、少なくとも1.5 g / cm³、少なくとも1.7 g / cm³、少なくとも1.9 g / cm³、少なくとも2.1 g / cm³、少なくとも2.3 g / cm³、少なくとも2.5 g / cm³、少なくとも2.7 g / cm³、少なくとも2.9 g / cm³、少なくとも3.0 g / cm³、少なくとも3.1 g / cm³、少なくとも3.3 g / cm³、少なくとも3.5 g / cm³、少なくとも3.6 g / cm³、少なくとも3.7 g / cm³、少なくとも3.8 g / cm³、又は更には少なくとも3.9 g / cm³の理論密度を有し得る。

【0038】

担体粒子のうちの少なくとも一部、好ましくは担体粒子のうちの少なくとも大部分又は更には、全ては、それらの外表面の少なくとも一部分上に外部コーティングを有する。外部コーティングによる被覆度は、典型的に、それを担体粒子上に堆積させるために使用されるプロセスに依存する。例えば、溶媒コーティングプロセスは、表面全体をコーティングするために効果的であり得る一方、物理的気相成長は、個々の担体粒子の表面の部分的被覆をもたらし得る。外部コーティングは、1つ以上の層（例えば、1つ、2つ、又は3つの層）を含んでもよい。外層は、任意の厚さを有してもよいが、典型的には、比較的薄い。例えば、1ナノメートル (nm) ~ 10ミクロン、好ましくは1ナノメートル ~ 1ミクロンの厚さを有してもよい。

30

【0039】

外部コーティングは、燃料流内の酸化可能なガスを酸化させるための酸化触媒を含む。かかる材料は、当該技術分野において既知であり、例えば、白金、イリジウム、オスミウム、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、これらの合金、これらの酸化物、及びこれらの組み合わせを含む材料が挙げられる。これらのうち、パラジウム及びその酸化物が好ましい。

40

【0040】

パラジウム系触媒は、メタン酸化に対する高い触媒活性を有することが既知である。これらの触媒における最も活性な相は、典型的に300 ~ 600で安定している酸化物形態にあると考えられる。約800を上回る昇温において、例えば、焼結を通じた活性表面積の減少に加え、酸化パラジウム (PdO) は、酸化物形態よりも活性でないと考えられる、Pd金属に分解する。重要なことに、金属形態もまた、酸化物よりも高い揮発性を

50

有し、したがって、バーナ動作中の蒸発プロセスを通じた触媒材料の損失に対するより大きいリスクを有する。これらの考慮事項は、300～600の最適温度範囲が、本開示に従う触媒バーナにおけるパラジウム触媒の効率的且つ長期の使用をもたらすということを示す。

【0041】

一部の実施形態において、外部コーティングは、内層及び外層を含み、これらの層は、異なる材料を含み得る。一実施形態において、内層（即ち、担体粒子と接触する層）は、酸化セリウムを含む。内層は、酸化触媒を含む外層を支持する。例示的な2層構造及びその調製は、以降の実施例における触媒媒体粒子Gの調製に説明される。

【0042】

一部の例示的な実施形態において、触媒活性パラジウムは、物理的気相成長を使用して、担体粒子上に堆積される。物理的気相成長は、パラジウム含有源又は標的から担体粒子へのパラジウムの物理転移を指す。物理的気相成長は、原子1個単位での堆積を伴うものとして見ることができるが、実際の実施では、パラジウムが転体につき2個以上の原子から構成される極めて微粒な転体として転移されてもよい。担体粒子の表面においては、パラジウムは、物理的、化学的、イオン的に、及び/又は別様に、表面と相互作用し得る。

【0043】

物理的気相成長（PVD）を行うための異なる手法が存在する。代表的な手法としては、スパッタ堆積法、蒸発法、及び陰極アーク堆積法が挙げられる。これらのうちのいずれか又は他のPVD手法を使用することができるが、使用されるPVD技法の特性が触媒活性に影響を与える場合がある。例えば、使用される物理的気相成長技法のエネルギーは、流動性に影響を与える場合があり、したがって、堆積パラジウム原子及びパラジウム群が担体の表面に大きな転体になって凝集する傾向がある。エネルギーが高くなると、これに応じてパラジウムの凝集傾向が増大する傾向がある。凝集が増大すると、これに応じて、触媒活性が低下する傾向がある。一般的に、化学種を堆積させるエネルギーは、蒸発法が最も低く、スパッタ堆積法（衝突する金属種のごく一部はイオン化されており、幾つかのイオン含量を含む場合がある）ではそれより高く、陰極アーク堆積法（数十パーセントのイオン含量となり得る）が最も高い。したがって、特定のPVD技法が、所望されるよりも大きな流動性を有する堆積パラジウムを生じる場合、代わりにより少ないエネルギーのPVD技法を使用することが有用であり得る。

【0044】

物理的気相成長は、一般的に、パラジウム源と担体粒子との間の視線型/表面型コーティング技術（line of sight/surface coating technique）である。これは、基板内にある内孔（ある場合）でなく、担体粒子の露出された外表面のみが、直接コーティングされることを意味する。源と直接の視線内にない内表面もまた、パラジウム源と直接の視線内にないが、一部の基板においては、堆積されたパラジウムの原子及び小群が、拡散により短い距離を経て多孔性担体粒子に浸透することができる。

【0045】

一部の好ましい実施形態において、活性パラジウム種は、担体粒子の最も外側の部分上で本質的に完全に収集される。これは、例えば、バーナシステム中の酸化性ガスと最も簡単に作用する触媒システムの表面であるので、望ましい場合がある。

【0046】

パラジウム金属は、金属、酸化物、又は他の何らかの酸化形態であってよく、例えば、0、+2、又は+4等の酸化状態を有してもよい。一般的に、パラジウムの少なくとも一部は、触媒バーナが燃焼を促進している間は、酸化された形態で存在することが好ましい。

【0047】

担体粒子上に物理的気相成長されるパラジウム金属は、一部の実施形態において、0.1nm～500nm、1nm～400nm、又は更には5nm～250nmの厚さを有し得る。

10

20

30

40

50

【0048】

ボイラにおける使用に対して、触媒バーナは、典型的に、源から燃料流を供給するための入口開口と流体連通する入口ポートを有する入口部材に連結され、ボイラ内に載置される。

【0049】

ここで図6を参照すると、例示的なボイラ600は、入口部材610に連結され、筐体630内の空洞615内に配置される触媒バーナ605を備える。入口部材610は、源から燃料流670を供給するための触媒バーナ605の入口開口625と流体連通する入口ポート620を備える。筐体630は、排気ポート640、及び熱交換流体（例えば、水）を循環させるための熱交換器コイル650を有する。一度酸化されると、燃料流は、触媒バーナ600から放出される排気流690に変換され、絶縁されたバッフル680周囲を通過し、熱交換コイル650を通って、次いで、排気ポート640を通じて排気される。

10

【0050】

ボイラは、例えば、凝縮物のためのドレインといった、1つ以上の追加の構成要素を更に含んでもよい。

【0051】

典型的な燃料流は、ガス状であり、典型的に、酸化可能な構成要素及び酸化構成要素（即ち、酸化剤）を含む。好適な酸化可能な構成要素の例としては、アセチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、他の酸化可能なガス状材料もまた使用され得る。好適な酸化構成要素の例としては、空気、酸素（純粋、又は例えば、空気内にあるような、窒素、二酸化炭素、及び／若しくは希ガスといった、他のガス（複数を含む）との組み合わせにおいて）、あるいは別の酸化ガス（例えば、亜酸化窒素）が挙げられる。

20

【0052】

本開示に従う触媒バーナは、例えば、住宅用、商業用、及び／又は産業用ボイラにおいて有用である。

【0053】

本明細書で使用される「備える（comprise）」、「有する（have）」、及び「含む（include）」といった語形は、法律的に等価且つ非限定的である。したがって、記載される要素、機能、工程、又は限定以外に、更なる記載されない要素、機能、工程、又は限定が存在し得る。

30

【0054】

本開示の選択された実施形態

第1の実施形態において、本開示は、触媒バーナを提供し、

多孔性拡散部材と、

多孔性分配部材と、

多孔性拡散部材と多孔性分配部材との間に延在し、それによって、酸化チャンバを画定する、少なくとも1つのシールと、

熱及び排気流を生成するように燃料流の酸化反応に触媒作用を及ぼすための触媒媒体粒子と、を備え、触媒媒体粒子が、酸化チャンバ内に配置され、触媒媒体粒子が、担体粒子を含み、各担体粒子が、耐火材料を含み、担体粒子のうちの少なくとも一部が、酸化触媒を含む外部コーティングを有し、触媒媒体粒子が、少なくとも0.6の空隙率を有する。

40

【0055】

第2の実施形態において、本開示は、第1の実施形態に従う触媒バーナを提供し、多孔性拡散部材が、第1の開放端部を備え、多孔性分配部材が、多孔性拡散部材の内側に少なくとも部分的に配置され、多孔性分配部材は、第2の開放端部を備える。

【0056】

第3の実施形態において、本開示は、第1又は第2の実施形態に従う触媒バーナを提供し、第1の端部キャップを更に備え、多孔性拡散部材が、第3の開放端部を更に備え、第

50

1の端部キャップは、第1の開放端部を被覆する。

【0057】

第4の実施形態において、本開示は、第3の実施形態に従う触媒バーナを提供し、第2の端部キャップを更に備え、

第1の端部キャップが、多孔性分配部材の長手方向軸に沿って内方に延在する整合ピンを備え、

多孔性分配部材が、第4の開放端部を更に備え、

第2の端部キャップが、整合ピンを受容するように適合された第2の端部キャップ内の中央開口を除き、第4の開放端部を被覆する。

【0058】

第5の実施形態において、本開示は、第3又は第4の実施形態に従う触媒バーナを提供し、多孔性拡散部材が、円筒形の導管又は円錐台形の導管のうちの少なくとも1つを備える。

【0059】

第6の実施形態において、本開示は、第1～第5の実施形態のいずれか1つに従う触媒バーナを提供し、多孔性拡散部材が、回転楕円状部分を備える。

【0060】

第7の実施形態において、本開示は、第1～第6の実施形態のいずれか1つに従う触媒バーナを提供し、外部コーティングが、不連続である。

【0061】

第8の実施形態において、本開示は、第1～第7の実施形態のいずれか1つに従う触媒バーナを提供し、空隙率が、少なくとも0.65である。

【0062】

第9の実施形態において、本開示は、第1～第8の実施形態のいずれか1つに従う触媒バーナを提供し、多孔性分配部材及び多孔性拡散部材が、1～6ミリメートルの平均距離で、互いから分離されている。

【0063】

第10の実施形態において、本開示は、第1～第9の実施形態のいずれか1つに従う触媒バーナを提供し、触媒媒体粒子が、0.5ミリメートル～3ミリメートルの平均粒子直径を有する。

【0064】

第11の実施形態において、本開示は、第1～第10の実施形態のいずれか1つに従う触媒バーナを提供し、担体粒子が、サドル形状である。

【0065】

第12の実施形態において、本開示は、第1～第11の実施形態のいずれか1つに従う触媒バーナを提供し、担体粒子が、それらの長さに沿って、実質的に一定の断面プロファイルを有する。

【0066】

第13の実施形態において、本開示は、第12の実施形態に従う触媒バーナを提供し、酸化触媒が、パラジウムを含む。

【0067】

第14の実施形態において、本開示は、第13の実施形態に従う触媒バーナを提供し、パラジウムが、物理的気相成長によって堆積される。

【0068】

第15の実施形態において、本開示は、第1～第14の実施形態のうちのいずれか1つに従う触媒バーナを提供し、外部コーティングが、担体粒子と接触する酸化セリウムを含み、酸化触媒を含む外層を支持する、内層を含む。

【0069】

第16の実施形態において、本開示は、第2の実施形態のうちのいずれか1つに従う触媒バーナを提供し、多孔性分配部材の第1の開放端部を被覆するガス入口部材を更に備え

10

20

30

40

50

、ガス入口部材が、ガス入口ポートを備える。

【0070】

第18の実施形態において、本開示は、多孔性分配部材の内側に少なくとも部分的に配置されるスクリーンを更に備える。

【0071】

第19の実施形態において、本開示は、ボイラを提供し、

筐体内の空洞内に配置される、本開示に従う触媒バーナであって、燃料流を供給するための入口ポートを備える入口部材に連結される、触媒バーナと、

筐体内に配置される熱交換流体を循環させるための、及び触媒バーナと流体連通する、熱交換器であって、筐体が、触媒バーナを通って入口ポートと流体連通する排気ポートを更に備える、熱交換器と、を備える。

10

【0072】

以下の非限定的な実施例によって本開示の目的及び利点を更に例示するが、これらの実施例に記載する特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものとして解釈されるべきではない。

【実施例】

【0073】

特に断らないかぎり、実施例及び本明細書の残りの部分におけるすべての部、パーセンテージ、及び比等は、重量基準である。

20

【0074】

パラジウム含量判定方法

触媒媒体粒子に対するパラジウム含量は、誘導結合プラズマ・発光分光法 (ICP-OES) 装置 (商品名OPTIMA 4300 DV from Perkin Elmer, Waltham, Massachusettsの下で入手) を使用して判定した。触媒媒体粒子は、0、0.5、1、及び2百万分率 (ppm) のパラジウムを含有する酸一致溶液標準物を使用して生成される外部較正曲線に対して分析した。0.5 ppmの品質管理標準物を使用して、分析中の検量線の精度を監視した。スカンジウムの0.5 ppm溶液を触媒媒体粒子及び標準物と共に処理して、内部標準物として用いた。

【0075】

触媒媒体粒子を、複製サンプルとして測定した。約100mgの各複製サンプルを、それぞれの酸洗浄した石英ビーカーの中へ計量した。約2mLの濃硫酸を、サンプルのビーカーと2つの空の対照ビーカーに加えた。ビーカーは、酸洗浄した石英ウォッチャグラスで覆い、2時間、加熱還流 (約337) した。次に、ビーカーの覆いの一部を取り、約0.5mLの溶液体積を得ることができるまで過剰な酸を蒸発させた。約1mLの30%過酸化水素、続いて、4mLの王水 (3:1 HCl:HNO₃) を各ビーカーに加え、溶液を、約90~100まで15分間加熱した。次いで、約10mLの脱イオン水を加え、溶液を、残りの固体が、部分的に溶解するまで徐々に加熱した。重複サンプル及び対照を冷却し、ポリプロピレン遠心分離管の中へ定量的に移し、脱イオン水で25mLに希釈し、ICP-OES装置に配置した。パラジウム含量は、触媒媒体粒子の全重量に基づき、パラジウムの重量パーセントとして報告される。

30

【0076】

触媒媒体粒子の調製

触媒媒体粒子Aの調製

1.8mmのガンマアルミナ球 (Sasol LLC, Houston, Texas) を、最初に、1200で8時間熱処理した (以降、担体粒子A)。担体粒子Aの空隙率は、方程式1及び2、並びにASTM C20-00 (各々以前に説明) を使用して計算される際、0.38である。次いで、Haned a et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. (1993), vol. 66, pp. 1279~1288で見出される修正された合成に基づき、セリウム及びアルミニウムの酸化物からなるナノ多孔性支持材料 (5.25重量%) を、担体粒子Aの表面上へ、金属酸化物ゾル及び金属塩溶液の制

40

50

御された溶媒蒸発を通じて、堆積させた。簡潔に述べると、担体粒子Aは、ベーマイト及び硝酸セリウムを含有する酸性水性ゾルで湿潤（ほぼ初期湿潤（incipient wetness）まで）され、溶媒を除去して、部分的に乾燥した、コーティングされた球を生成し、次いで、これを、600で4時間焼成して、金属酸化物（以降、「Ce/A1酸化物」と称される）コーティングを形成した。重量増加に基づき、Ce/A1酸化物の典型的な重量パーセンテージは、得られたコーティングされた担体粒子の約5重量パーセントであった。

【0077】

次いで、パラジウムを、マグネットロンスパッタ及び粒子搅拌器システムを使用して、種々の負荷レベルまで、Ce/A1酸化物でコーティングされた担体粒子上へ、物理的気相成長（PVD）によって堆積させた。Ce/A1酸化物でコーティングされた担体粒子の各サンプルを、図1及び2、並びに特に、ブレード42が穴44を含有しなかつたことを除き、米国特許出願公開第2009/054230 A1号（Veeraraghavan et al.）の段落[0074]～[0076]に説明されるPVD装置に配置した。粒子搅拌器16は、6.3mmのブレード間隙を有した。次いで、真空チャンバ14を、約 5×10^{-5} トール（6.6mPa）以下のバックグラウンド圧力まで排気し、アルゴンスパッタリングガスを、約10mトール（133.3mPa）の圧力でチャンバに入れた。読み出し装置を有するマスフローコントローラ（MKS Instruments, Inc., Wilmington, Massachusettsから入手）を使用して、チャンバ内のアルゴンの流速を制御し、アルゴンの流速を、47立方センチメートル毎分（sccm）に保持した。次いで、パラジウム堆積プロセスは、2時間の事前設定した期間、パラジウムスパッタ標的32に電力を印加することによって行い、粒子搅拌器シャフト40及びブレード42を6rpmで回転させた。パラジウム堆積プロセス期間は、2時間であった。印加されたパラジウムスパッタ標的電力は、110ワットであった。

10

20

30

40

50

【0078】

パラジウム堆積プロセスが完了した後、真空チャンバを、周囲条件まで空気で換気し、得られたコーティングされた粒子（触媒媒体粒子A）をPVD装置から取り出した。パラジウム含量は、パラジウム含量判定方法（以前）に従い、0.19重量パーセントPdであると判定された。

【0079】

触媒媒体粒子Bの調製

触媒媒体粒子Bは、50%の触媒媒体粒子Aとの50%（体積で）の担体粒子Aの混合物であった。

【0080】

触媒媒体粒子Cの調製

パラジウムを、触媒媒体粒子Aの調製の通りに、担体粒子A上に堆積させ、触媒媒体粒子Cを得た。触媒媒体粒子Cは、Ce/A1酸化物コーティングを含有しない。パラジウム含量は、パラジウム含量判定方法（以前）に従い、0.18重量パーセントPdであると判定された。

【0081】

触媒媒体粒子Dの調製

触媒媒体粒子Dの調製は、50%の触媒媒体粒子Cとの50%（体積で）の担体粒子Aの混合物であった。

【0082】

触媒媒体粒子Eの調製

サドル形状の担体粒子は、以下の通り、40重量パーセントの固体ベーマイトゲルを用いた針押出プロセスを使用して創出した。ベーマイトアルミナ粉末（4824部、Sasol North America Inc. Houston Texasからの「DISPERAL」として入手可能）を、水（7087部）及び70%の水性硝酸（212部）を含有する溶液を13分間高剪断混合することによって分散した。得られたゾル・ゲルを、使用前に、少なくとも1時間、時効処理した。

【0083】

時効処理したゾル-ゲルを、押出された部分のカーリングを誘導するように、約45°に切断される端部を有する、長軸に沿って圧接される10ゲージ針を通じて押出した。一度押出されると、サドル形状のゾル-ゲル粒子を剪断し、乾燥させ、燃焼する。燃焼プロファイルは、20 / 分のランプから750、18分の浸漬、20 / 分のランプから1200、48分の浸漬、及び25への20 / 分の冷却であった。

【0084】

図5は、燃料されたサドル形状のアルファアルミナ担体粒子の代表的な光学顕微鏡画像である。燃焼されたサドル形状のアルファアルミナ担体粒子は、約2ミリメートルの平均最長寸法を有した。これらの粒子の空隙率は、方程式1及び2、並びにASTM C20-00（各々以前に説明）を使用して計算される際、0.61である。この媒体は、以降、担体粒子Bと称される。パラジウムを、触媒媒体粒子Aの調製の通りに、担体粒子B上に堆積させ、0.21重量パーセントのPd含量を得、触媒媒体粒子Eを得た。触媒媒体粒子Eは、Ce/A1酸化物コーティングを含有しない。

10

【0085】

触媒媒体粒子Fの調製

触媒媒体粒子Fは、50%の触媒媒体粒子Eとの50%（体積で）の担体粒子Bの混合物であった。

【0086】

触媒媒体粒子Gの調製

約1.5mmの厚さ及び1,500g/m²の面密度を有する、Bekaert, Kortrijk, Belgiumからの商品名BEKAERT BEKINIT 100の下で入手可能なFeCrAl金属繊維メッシュを、900まで4時間熱処理して、担体メッシュAを得た。Ce/A1酸化物を、触媒媒体粒子Aに説明されるものと類似の方法を使用して塗布し、3.56重量パーセントのCe/A1酸化物含量を得た。次いで、物理的気相成長を使用して、250ワットで5分間、担体メッシュAをPdで蒸着コーティングして、0.06重量パーセントのPd含量（全基板質量に対して）を得た。図1及び2、並びに特に、基板が、Pd標的的に平行である平面支持体上に載置された（16の代わりに）ことを除き、米国特許出願公開第2009/054230 A1号（Veeraraghavan et al.）の段落[0074]～[0076]に説明されるPVD装置。

20

30

【0087】

性能試験

圧力低下試験

担体粒子A及びBの床にわたる圧力低下を、17mmの内径、及び3～20mmの床厚さを有する、垂直に充填された管において測定した。粒子の床又はメッシュを、いずれかの側上のメッシュスクリーン（150～160ミクロン開口のステンレス鋼メッシュ）によって適所に保持し、計測された空気が、床の底部に入り、粒子床を通って移動し、次いで、上部で大気に排気される。差圧は、媒体のちょうど上流の圧力、及び下流の大気圧を測定することによって計算した。同じ装置を使用して、担体メッシュAにわたる圧力低下を測定し、ここで、繊維メッシュは、充填された床と置き換わり、試験装置の内径に等しい直径を有する。表1及び2（以下）は、担体粒子A及びB、並びに担体メッシュAに対する結果を報告する。

40

【0088】

【表1】

表1

流速 (s⁻¹ m)	圧力低下 (kPa) 担体メッシュA	圧力低下 (kPa)、 床厚さ = 3 mm 厚	
		担体粒子A	担体粒子B
20	0.13	0.14	0.08
40	0.38	0.43	0.24
60	0.76	0.88	0.47
80	1.24	1.44	0.74

10

【0089】

【表2】

表2

流速 (s⁻¹ m)	圧力低下 (kPa) 床厚さ = 20 mm	
	担体粒子A	担体粒子B
20	0.69	0.25
40	2.16	0.78
60	4.5	1.62
80	7.48	2.7

20

30

【0090】

(実施例1)

ボイラ試験は、住宅用サイズのボイラ (NTI Trinity Ti150, NY Thermal-St. John, New Brunswick, California から商業的に入手可能)において行った。バーナは、FeCrAl金属繊維メッシュと共に商業的に入手可能である。このメッシュを除去し、試験のための種々の媒体で置き換えた。実験は、30%の過剰空気 (EA)、及び15.8 ~ 158 MJ / 時 (15 ~ 150 kBTu / 時) (544 ~ 5440 MJ / 時 / m² (48 ~ 480 kBTu / 時 / ft²) の入力電力密度と同等) の燃焼率で行った。ボイラ入口水温度は、60 で一定に保持し、ボイラを通じた温度 (出口マイナス入口温度) は、11 であった。ガス放出は、ボイラの排気煙道でサンプリングし、冷却器を通過して、一連のガス分析器に送られる前にいかなる水蒸気も除去した。サンプリングされたガス内の二酸化炭素、一酸化炭素、及びメタン濃度は、Horiba VIA-510ガス分析器 (Irvine, California) を使用して、赤外吸収方法によって判定した。窒素酸化物 (NO_x) 濃度は、Teladyne Advanced Pollution Instrumentation, San Diego, California からの Teladyne T200 m NO_x 分析器を使用して、化学発光によって測定した。放出データは、サンプリングされたガスにおいて、0%酸素に希釈補正した。表3は、これらの試験からのNO_x放出結果を報告する。

40

【0091】

50

第1の2組のデータは、担体メッシュAを触媒媒体粒子Gと比較する。燃焼範囲を通じて、触媒媒体粒子Gは、担体メッシュAからの有意な偏差を示さない。これは、物理的気相成長の視線の制限によるものであり、メッシュ厚さを通じた制限された浸透を伴う表面コーティングをもたらす。この表面集中被覆は、燃料と触媒との間の不適切な接触を提供し、その有効性を制限する。第2の2組のデータは、触媒媒体粒子B及び触媒媒体粒子Aに対するものである。充填された媒体は、担体メッシュA及び触媒媒体粒子Gに対して、低及び高燃焼率の両方において、NO_x放出における有意な減少を示す。

【0092】

【表3】

10

表3

燃焼率		NO _x 放出 (体積によるppm)			
		担体メッシュA	触媒媒体粒子G	触媒媒体粒子B	触媒媒体粒子A
kBtu/時	KW				
15	4.4	5.8	4.7	3.1	1.5
30	8.8	9.3	9.3	8.0	11.6
50	14.7	12.8	11.7	13.7	12.8
100	29.3	24.5	24.5	15.7	14.2
150	44.0	23.4	22.2	14.8	14.0

20

【0093】

(実施例2)

バーナ試験は、カスタムオープンエアバーナにおいて行った。メタン及びドライエアを、マスフローコントローラ (Aalborg, Orangeburg, New York から AALBORG GFCSS-010066 として入手可能) を使用して計測し、一連の穿孔されたディスクを含有する混合チャンバを通じて送った。次いで、事前混合したガスを、実施例1のボイラバーナの形状を模倣し、平坦な面上に載置される、半円筒形のバーナヘッドにおいて燃焼させた。充填された床の温度を、Kタイプの熱電対 (Omega Engineering, Stamford, Connecticut) を使用して監視する一方で、放出は、実施例1で説明される方法を使用して測定した。ガスサンプリングにおける周囲ガスの取り込みにより、測定された二酸化炭素及び未燃メタン濃度を使用して、NO_x結果を、既知の入力に対する適切な燃焼生成物に拡大縮小した。表4、5は、担体B、担体A、触媒媒体粒子D、及び触媒媒体粒子Fに対するNO_x放出並びに充填された床温度データを要約する。最初に、NO_x放出における触媒の効果を比較すると、媒体に触媒作用が及ぼされる時、担体B及び担体Aの両方に対して、放出の有意な低下が存在する。しかしながら、表1、2に示される圧力低下の相違にもかかわらず、触媒媒体粒子Fに対するNO_x放出は、触媒媒体粒子Dに勝る最小限の改善を示す。しかしながら、媒体温度データにおいて、有意な相違がある。触媒媒体粒子Fに対して、充填された床温度は、燃焼条件の全てにおいて、600 を下回ったままであるだけでなく、それはまた、200 未満に低下する (触媒媒体粒子Dで見られるように) よりもむしろ、燃焼範囲全体にわたり、安定した322~575 を維持する。更に、触媒媒体粒子Fは、初期サイクリングの間に、触媒作用が及ぼされた球で見られるように、低い燃焼条件において、1200 の温度上昇を受けない。これは、触媒が活性であるが、熱的に安定している、より広い動作範囲につながる。これは、触媒の寿命に対する重要な意義を有する。

30

【0094】

40

【表4】

表4

電力密度、 BTU／時／ft ²	電力密度 (kW/m ²)	NO _x 放出 (体積によるppm)			
		担体粒子 B	担体粒子 A	触媒媒体粒子 D	触媒媒体粒子 F
29000	92	20.3	11.1	測定されず	測定されず
58000	183	12.7	17.5	7.7	3.9
116000	366	28.7	27.9	4.3	15.0
174000	549	41.9	43.4	22.7	15.6
232000	732	48.0	63.2	21.7	20.1
290000	915	68.3	72.9	29.7	22.4
348000	1098	89.5	97.0	34.0	28.3
406000	1281	79.8	74.3	26.1	22.8
464000	1464	90.3	87.2	32.3	30.0

10

20

【0095】

【表5】

表5

電力密度 (BTU／時／ft ²)	電力密度 (kW/m ²)	充填された床温度、°C			
		担体粒子 B	担体粒子 A	触媒媒体粒子 D	触媒媒体粒子 F
29000	92	306	286	測定されず	測定されず
58000	183	256	238	641	566
116000	366	192	173	1177	503
174000	549	125	101	147	457
232000	732	84	69	113	428
290000	915	64	56	90	402
348000	1098	53	50	78	378
406000	1281	50	43	67	358
464000	1464	46	42	61	342

30

【0096】

40

本開示に対する他の改変及び変形は、当業者により、添付の特許請求の範囲に更に特定して示される本開示の趣旨及び範囲から逸脱することなく実施され得る。様々な実施形態の様は、様々な実施形態の他の形態と全体的に、若しくは一部的に互換可能、又は結合され得るということが理解される。特許状への上記の出願の中で引用されている全ての参照、特許、又は特許出願は、一貫した方法で参照することによりそれら全体が本明細書に組み込まれる。これらの援用文献の一部と本出願との間に不一致又は矛盾がある場合には、先行の説明における情報を優先するものとする。特許請求される開示内容を当業者が実施することができるようするために、前述の記載は、「特許請求の範囲」及びそのすべての均等物によって規定される本開示の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

50

【図1】

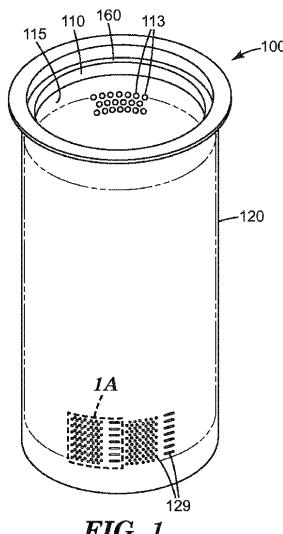


FIG. 1

【図1A】

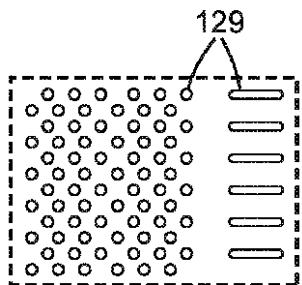


FIG. 1A

【図2】

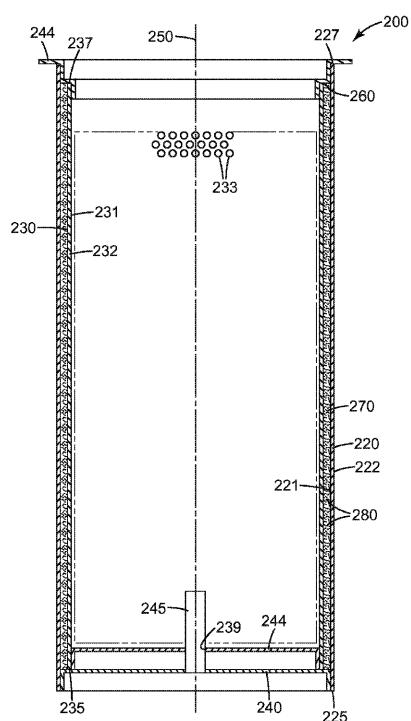


FIG. 2

【 図 3 】

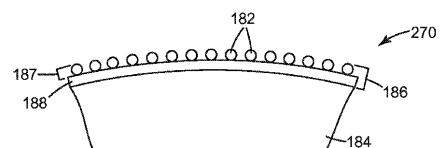


FIG. 3

【図4】

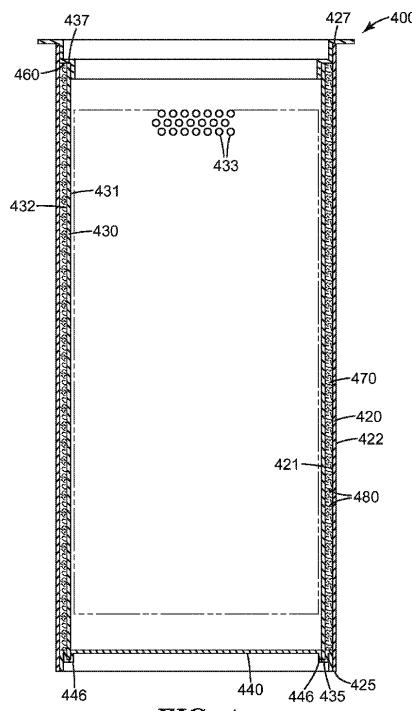


FIG. 4

【図5】

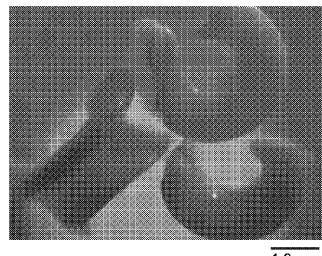


FIG. 5

【図6】

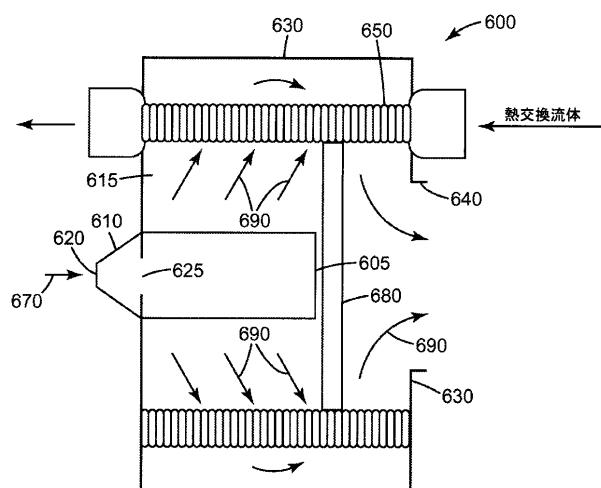


FIG. 6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/071258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F23D14/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
F23D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 542 074 A2 (LUEDI ROGER [CH]) 19 May 1993 (1993-05-19)	1-3,5-9, 11-13
A	column 2, line 12 - column 3, line 30; claim 13; figure -----	4,10,14
Y	US 3 291 187 A (VLADIMIR HAENSEL) 13 December 1966 (1966-12-13)	1-3,5-9, 11-13
A	column 3, line 40 - column 4, line 31 column 6, line 15 - column 7, line 56; figure 3 -----	4,10,14
A	US 2004/209206 A1 (HOCKADAY ROBERT G [US]) ET AL) 21 October 2004 (2004-10-21) paragraph [0066]; claim 8; figure 4 -----	1,12
A	US 2004/132607 A1 (WOOD THOMAS E [US]) ET AL) 8 July 2004 (2004-07-08) paragraph [0073] - paragraph [0074] ----- -/-	1,14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

17 January 2014

24/01/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theis, Gilbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/071258

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/053664 A1 (STALLER TRACY [US] ET AL) 26 February 2009 (2009-02-26) paragraph [0015] - paragraph [0022]; figures 1-3 -----	1
A	US 2004/121274 A1 (BOYES MICHAEL [GB]) 24 June 2004 (2004-06-24) paragraph [0037] - paragraph [0046]; figures 1-5 -----	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2013/071258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0542074	A2 19-05-1993	DE 4136918 A1		13-05-1993
		EP 0542074 A2		19-05-1993
US 3291187	A 13-12-1966	NONE		
US 2004209206	A1 21-10-2004	CA 2462970 A1		17-04-2003
		EP 1442254 A1		04-08-2004
		JP 4220386 B2		04-02-2009
		JP 2005505738 A		24-02-2005
		US 2004209206 A1		21-10-2004
		WO 03031874 A1		17-04-2003
US 2004132607	A1 08-07-2004	AT 366717 T		15-08-2007
		AU 2003304390 A1		25-02-2005
		CA 2512201 A1		17-02-2005
		CN 1735574 A		15-02-2006
		DE 60314908 T2		13-03-2008
		EP 1581463 A1		05-10-2005
		JP 2006513127 A		20-04-2006
		US 2004132607 A1		08-07-2004
		WO 2005014504 A1		17-02-2005
US 2009053664	A1 26-02-2009	NONE		
US 2004121274	A1 24-06-2004	AT 529701 T		15-11-2011
		EP 1431657 A1		23-06-2004
		ES 2375178 T3		27-02-2012
		GB 2396402 A		23-06-2004
		US 2004121274 A1		24-06-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 アーロン アール・ビーバー

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィス ボックス 33427,スリーエム センター

(72)発明者 トーマス イー・ウッド

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィス ボックス 33427,スリーエム センター

(72)発明者 アダム シー・シェンデル

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィス ボックス 33427,スリーエム センター

(72)発明者 バドリ ピーララギャバン

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィス ボックス 33427,スリーエム センター

(72)発明者 エバン クーン ルン ユウジ ハジメ

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィス ボックス 33427,スリーエム センター

F ターム(参考) 3K017 BA01 BA06 BB07 BD01