(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3949800号
(P3949800)
(45)発行日　平成19年7月25日(2007.7.25)　(24)登録日　平成19年4月27日(2007.4.27)

(51)Int.Cl.		F I		
G01N 17/00	(2006.01)	G01N	17/00	
G01N 1/00	(2006.01)	G01N	1/00	101R
G01N 27/26	(2006.01)	G01N	27/26	351Z

請求項の数 3　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平9-345440
(22)出願日　平成9年12月15日(1997.12.15)
(65)公開番号　特開平11-173971
(43)公開日　平成11年7月2日(1999.7.2)
審査請求日　平成13年8月17日(2001.8.17)
審判番号　不服2004-18567(P2004-18567/J1)
審判請求日　平成16年9月9日(2004.9.9)

(73)特許権者　000004400
オルガノ株式会社
東京都江東区新砂１丁目２番８号
(74)代理人　100067541
弁理士　岸田　正行
(74)代理人　100108361
弁理士　小花　弘路
(74)代理人　100087398
弁理士　水野　勝文
(74)代理人　100103506
弁理士　高野　弘晋
(72)発明者　大江　太郎
埼玉県戸田市川岸１丁目４番９号　オルガノ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高圧反応容器の腐食検出方法および腐食検出装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

反応容器を耐圧容器内に配置した構造を有する反応装置であり反応容器に設けた流通経路により反応容器外面と耐圧容器内面の間の空隙と反応容器内が流体的に連絡している反応装置において、該反応容器内で空気を用いた超臨界水酸化分解を行うとともに、超臨界水酸化分解反応に用いる空気の一部をバイパスして該空隙に腐食検出用気体として供給し、該腐食検出用気体を取り出して該腐食検出用気体の組成変化を監視し、該腐食検出用気体の組成が大きく変化した際に腐食ありと判断することを特徴とする高圧反応容器の腐食検出方法。

【請求項２】

空気を用いた超臨界水酸化分解反応を行う反応容器を耐圧容器内に配置した構造を有する反応装置であり反応容器に設けた流通経路により反応容器外面と耐圧容器内面の間の空隙と反応容器内が流体的に連絡している反応装置において、超臨界水酸化分解反応に用いる空気の一部をバイパスして該空隙に腐食検出用気体として供給する気体供給手段と、該腐食検出用気体を取り出す気体取出手段と、取り出された腐食検出用気体の組成変化を監視し、該腐食検出用気体の組成が大きく変化した際に腐食ありと判断する監視手段を設けたことを特徴とする高圧反応容器の腐食検出装置。

【請求項３】

監視手段が、ジルコニア、ガルバニ電池、磁気圧力式、磁気ダンベル式もしくはポーラス式の酸素計、赤外線吸収式の一酸化炭素計または二酸化炭素計であって、該反応装置の

分解対象物が有機化合物である請求項２に記載の高圧反応容器の腐食検出装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、高圧反応容器の腐食検出方法および腐食検出装置に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
難燃性の有機化合物を完全酸化分解する方法として、有機化合物を超臨界水中で酸化分解する方法が知られている（特公平１－３８５３２号、米国特許第４１１３４４６号、米国特許第４３３８１９９号、米国特許第４５４３１９０号）。超臨界水酸化分解法は、短時間で難燃性有機物の完全酸化分解が可能であり、有機物は二酸化炭素と水にまで分解される。水を超臨界状態とするためには、温度３７４℃以上、圧力２２ＭＰａ以上としなければならず、反応容器は管型、ベッセル型を問わず耐圧性が必要となる。
【０００３】
しかしながら、処理する有機物がハロゲン原子や硫黄原子を含む場合、超臨界水中で酸化分解を行うと、塩素イオンや硫酸イオンなどの酸性イオンが生成し、反応器内の処理流体のｐＨが低下する結果、反応容器が腐食される。そのため、ハロゲン原子や硫黄原子を含む有機物を超臨界水酸化分解するための反応容器には、耐圧性とともに高度の耐食性が必要とされる。
【０００４】
反応容器を耐腐食性の素材で製作しても、反応容器が徐々に腐食することは避けられず、反応容器にピンホールが発生すると、高圧の流体がピンホールから急激に流出し、場合によっては、反応容器が破壊され、極めて危険である。
【０００５】
反応容器の腐食状況を監視する方法として、反応容器から排出される処理流体中の反応容器の材質の一部として用いられている元素の濃度を計測して、腐食状態を推定する方法がある。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上記の処理流体中の元素の濃度を計測して、腐食状態を推定する方法では、ピンホールのような局所的な腐食を検出することは困難である。従って、実際の腐食状況を知るには、装置を停止し反応容器を非破壊検査するか、運転中に腐食により高圧流体が漏れていることを目視により確認するしかない。この目視による方法は、高圧流体が有害物質である場合、特に危険である。
【０００７】
本発明が解決しようとする課題は、安全かつ確実に高圧反応容器の腐食状態を検出する方法および腐食検出装置を提供することである。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
上記課題を解決するための請求項１に記載の発明は、反応容器を耐圧容器内に配置した構造を有する反応装置であり反応容器に設けた流通経路により反応容器外面と耐圧容器内面の間の空隙と反応容器内が流体的に連絡している反応装置において、該反応容器内で空気を用いた超臨界水酸化分解を行うとともに、超臨界水酸化分解反応に用いる空気の一部をバイパスして該空隙に腐食検出用気体として供給し、該腐食検出用気体を取り出して該腐食検出用気体の組成変化を監視し、該腐食検出用気体の組成が大きく変化した際に腐食ありと判断することを特徴とする高圧反応容器の腐食検出方法に関するものである。
【００１２】
上記課題を解決するための請求項２に記載の発明は、空気を用いた超臨界水酸化分解反応を行う反応容器を耐圧容器内に配置した構造を有する反応装置であり反応容器に設けた流通経路により反応容器外面と耐圧容器内面の間の空隙と反応容器内が流体的に連絡して

いる反応装置において、超臨界水酸化分解反応に用いる空気の一部をバイパスして該空隙に腐食検出用気体として供給する気体供給手段と、該腐食検出用気体を取り出す気体取出手段と、取り出された腐食検出用気体の組成変化を監視し、該腐食検出用気体の組成が大きく変化した際に腐食ありと判断する監視手段を設けたことを特徴とする高圧反応容器の腐食検出装置に関するものである。

【００１３】

上記課題を解決するための請求項３に記載の発明は、監視手段が、ジルコニア、ガルバニ電池、磁気圧力式、磁気ダンベル式もしくはポーラス式の酸素計、赤外線吸収式の一酸化炭素計または二酸化炭素計であって、該反応装置の分解対象物が有機化合物である請求項２に記載の高圧反応容器の腐食検出装置に関するものである。

【００１４】

【発明の実施の形態】

本発明の高圧反応容器の腐食検出方法および腐食検出装置における、反応装置は、高圧反応を行う反応容器を耐圧容器で覆い密閉した構造を有しているものである。

【００１５】

本発明は、高圧反応を行う反応容器のピンホール腐食を検出するために、高圧反応容器外面と耐圧容器内面の間の空隙に腐食検出用の気体を供給し、腐食検出用気体の組成変化を監視することにより反応容器の腐食を検出することを特徴とするものである。

【００１６】

反応容器にピンホールの腐食が発生すると、反応容器内の化合物が流出して腐食検出用気体に混入するため、腐食検出用気体の化学組成が変化する。従って、検出用気体の化学組成の変化を監視することにより、反応容器のピンホールの発生を検出することができる。

【００１７】

検出用の気体としては、加水分解、熱分解、酸化分解による組成変化がなく、高圧反応を行う反応器内の組成と異なるものであればよく、例えば、空気、窒素、酸素等の気体が挙げられる。

【００１８】

また検出を明確とするために、分解対象物にトレーサーを混入してもよい。用いるトレーサーとしては、測定が容易で反応性のない物質が好ましく、希ガスやイオン等を挙げることができる。

【００１９】

腐食検出用流体として空気等の気体を用いて、気体の化学組成の変化を監視するための分析手段としては、ジルコニア、ガルバニ電池、磁気圧力式、磁気ダンベル式もしくはポーラス式の酸素計、赤外線吸収式の一酸化炭素計、二酸化炭素計が挙げられる。

【００２０】

例えば、高圧反応として、超臨界水酸化分解反応を行う場合、高圧反応容器内の化学組成は、空気と比べると酸素濃度が低く、二酸化炭素濃度が高いため、高圧反応容器にピンホールが発生して、高圧反応容器内の流体が漏出すると、検出用流体の酸素濃度が減少したり二酸化炭素濃度が増加する。従って、腐食検出用流体として空気を用い、その酸素濃度や二酸化炭素濃度を監視することにより、高圧反応容器の腐食を検出することができる。

【００２５】

本発明では、高圧反応を行う反応容器を耐圧容器内に設置しているため、反応容器にピンホールが発生して、反応容器内の高圧の内容物が漏出しても、系外に漏れることがないので安全である。

【００２６】

以下、図面に基づいて、本発明の実施形態を説明する。

【００２７】

（第１の参考形態）

図１に、本発明の第１の参考形態を示す。

【００２８】
図１は、超臨界水酸化分解装置の腐食検出方法の第１の参考形態を示すフロー図である。超臨界水酸化分解反応を行うコイル状の反応容器１ａは、耐圧容器２内に密閉状態で配置されている。分解対象物４と酸化剤としての空気３を超臨界水５と共に、反応容器１ａに供給する。反応容器１ａ内では、水の超臨界条件下で超臨界水酸化分解反応が進行し、分解処理物は水と二酸化炭素に分解され、超臨界水酸化分解処理流体取り出しライン７より取り出した後、冷却し減圧して系外に排出する。
【００２９】
反応容器１ａの腐食を検出するために、腐食検出流体として空気を流量制御弁１０を介して検出流体供給ライン６により耐圧容器２に導入し、腐食検出流体取り出しライン８により取り出し、流量制御弁９を経て腐食検出用気体の一部を分析装置１１に供給し、本分析装置１１で、腐食検出用気体のO_2，CO_2，ＣＯの濃度をモニタリングする。
【００３０】
反応容器１ａにピンホールが発生すると、反応容器内の処理流体が漏出するため、酸素濃度が低下し二酸化炭素濃度が上昇する。従って、分析装置１１で腐食検出気体の組成を分析し、モニタリングすることにより、ピンホールの発生を検出することができる。なお、反応容器１ａが激しく腐食して、破断した場合に備えて、安全弁１２を耐圧容器２に取り付けて耐圧容器内の圧力が急激に上昇するのを防げばよい。
【００３１】
（本発明の実施形態）
図２に、本発明の実施形態を示す。
【００３２】
図２は、超臨界水酸化分解装置の腐食検出方法の一実施形態を示すフロー図である。超臨界水酸化分解反応を行う反応容器１ｂは、耐圧容器２内に配置されている。ベッセル型の反応容器１ｂは流通経路１ｃにより、耐圧容器２内と流体的に連絡している。まず、分解対象物４と酸化剤としての空気３を超臨界水５と共に、反応容器１ｂに供給する。反応容器１ｂ内では水の超臨界条件となり、超臨界水酸化分解反応が進行する。水と二酸化炭素に分解した処理流体は、反応容器１ｂの上部の処理流体取り出しライン７より取り出した後、冷却し減圧して系外に排出する。
【００３３】
反応容器１ｂの腐食を検出するために、超臨界水酸化分解に用いる空気の一部をバイパスし、耐圧容器２内面と反応容器１ｂ外面の間の空隙部に導入し、検出流体取り出しライン８より取り出し、流量制御弁９を経てその一部を分析装置１１に供給し、本分析装置１１で、腐食検出用流体のO_2，CO_2，ＣＯの濃度をモニタリングする。
【００３４】
図２の装置では、内側の反応容器１ｂと外側の耐圧容器２とは、流通経路１ｃにより流体的に連絡しているため、反応容器１ｂにピンホール程度の腐食が発生しても、検出流体の空気の組成は大きく変化しない。反応容器１ｂに大きな割れ等による激しい腐食が発生すると、検出流体の空気の組成が大きく変化し、腐食を検出することができる。
【００３５】
（第２の参考形態）
図３に、本発明の第２の参考形態を示す。
【００３６】
図３は、超臨界水酸化分解装置の腐食検出方法の第２の参考形態を示すフロー図である。超臨界水酸化分解反応を行うコイル状の反応容器１ａは、耐圧容器２内に密閉状態で配置されている。分解対象物４と酸化剤としての空気３を超臨界水５と共に、反応容器１ａに供給する。反応容器１ａ内では、超臨界水酸化分解反応が進行し、分解対象物は水と二酸化炭素に分解され、処理流体取り出しライン７より取り出した後、冷却し減圧して系外に排出する。
【００３７】

第２の参考態様においては、耐圧容器２には腐食検出用流体を供給せず、空隙部の圧力を圧力計１４で監視する。反応容器２にピンホールが発生すると、空隙部の圧力が反応容器２内の圧力より高い場合は、空隙部の圧力が低下し、空隙部の圧力が反応容器２内の圧力より低い場合は、空隙部の圧力が上昇するので、空隙部の圧力の変動を監視することにより反応容器の腐食を検出することができる。

【００３８】

【実施例】

参考例１

図１に示したような腐食検出装置を用いて、腐食検出試験を行った。反応器は、外径１０．５ｍｍ×厚み１．８５ｍｍ×長さ１０ｍのハステロイＣ－２７６製のコイル型反応器を、耐圧容器は外径３００ｍｍ×厚み６ｍｍ×長さ０．５ｍのｓｕｓ３１６製の円筒状のものを用いた。表１に示したような条件で、トリクロロエチレン（以下、「ＴＣＥ」と略称する）とイソプロピルアルコール（以下、「ＩＰＡ」と略称する）の混合水溶液（ＴＣＥ濃度：０．５ｗｔ％、ＩＰＡ濃度：　２０ｗｔ％）を超臨界水酸化分解した。なお、反応器内の温度・圧力は６００℃、２５ＭＰａ、空隙部の温度、圧力は、５０℃、０．５ＭＰａであった。

【００３９】

【表１】

	空気（酸化剤）	分解対象物	腐食検出用空気
流量	0.1Nm^3／Hr	40ml／Hr	0.005Nm^3／Hr

【００４０】

腐食検出用気体としての空気は、取り出しラインより取り出し、圧力制御弁で０．００１Nm^3／Ｈｒの流量に調整した後、島津製作所製「ＣＧＴ－７０００」により、O_2，CO_2，ＣＯの各濃度を測定した。測定結果を表２に示す。

【００４１】

【表２】

	腐食なし			ピンホール腐食あり		
体積分率	O_2	CO_2	CO	O_2	CO_2	CO
	21	0	0	20.5	0.7	0

【００４２】

表２に示した結果から明らかなように、コイル型反応容器にピンホールの腐食が発生すると、空隙部に供給した空気の化学組成が変化（O_2が減少し、CO_2が増加する）するため、反応容器の腐食を検出することができる。

【００４３】

実施例１

図２に示したような腐食検出装置を用いて、腐食検出試験を行った。反応器は、外径２００ｍｍ×厚み６ｍｍ×長さ１ｍのハステロイＣ－２７６製のベッセル型反応器を、耐圧容器（ベッセル型）は外径４５０ｍｍ×厚み５０ｍｍ×長さ１．５ｍのｓｕｓ３１６製のものを用いた。表３に示したような条件で、ＴＣＥとＩＰＡの混合水溶液（ＴＣＥ濃度：０．５ｗｔ％、ＩＰＡ濃度：２０ｗｔ％）を超臨界水酸化分解した。なお、反応器内の温

度・圧力は６００℃、２５ＭＰａであった。

【００４４】

【表３】

	空気（酸化剤）	分解対象物	バイパス空気
流量	90Nm^3／Hr	40L／Hr	5Nm^3／Hr

【００４５】

腐食検出用気体としての空気は、検出用流体取り出しラインより取り出し、圧力制御弁で１Ｎｍ^3／Ｈｒの流量に調整した後、島津製作所製「ＣＧＴ－７０００」により、O_2，CO_2，ＣＯの各濃度を測定した。測定結果を表４に示す。表４中「腐食あり」の値は、ベッセル型反応容器に大きな割れのあるものを用いた場合の空気組成である。

【００４６】

【表４】

	腐食なし			ピンホール腐食あり		
体積分率	O_2	CO_2	CO	O_2	CO_2	CO
	21	0	0	18	2	0

【００４７】

表４に示した結果から明らかなように、反応容器に割れ等の大きな腐食が発生すると、空隙部に供給した空気の化学組成が変化し（O_2が減少し、CO_2が増加する）、反応容器の腐食を検出することができる。

【００４８】

【発明の効果】

本発明により、高圧反応を行う反応容器のピンホール腐食の発生を、安全かつ確実に検出することができ、高圧反応の内容物がピンホールより激しく漏出しても耐圧容器より漏れ出すことがないので安全である。

【図面の簡単な説明】

【図１】　第１の参考形態の一例を示すフロー図。

【図２】　本発明の実施形態の一例を示すフロー図。

【図３】　第２の参考形態の一例を示すフロー図。

【符号の説明】

１ａ、１ｂ　高圧反応容器

１ｃ　流通経路

２　耐圧容器

３　空気

４　分解対象物

５　超臨界水

６　腐食検出用流体供給ライン

７　超臨界水酸化分解処理流体取り出しライン

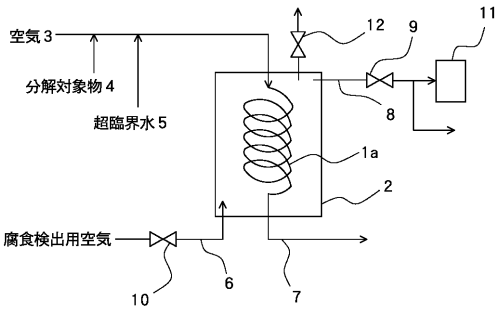
８　腐食検出用流体取り出しライン

９　圧力制御弁

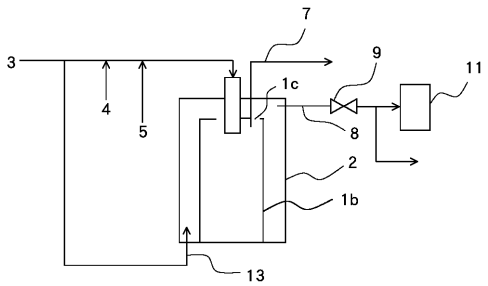
１０　流量制御弁

１１　分析装置
１２　安全弁
１３　空気バイパス
１４　圧力計

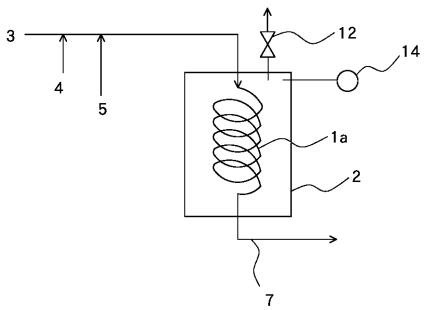
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　鈴木　明
埼玉県戸田市川岸１丁目４番９号　オルガノ株式会社総合研究所内

合議体
審判長　高橋　泰史
審判官　菊井　広行
審判官　黒田　浩一

(56)参考文献　国際公開第９６／０２４７１（WO，Ａ１）
特開平９－８５０７５（ＪＰ，Ａ）
特開平３－１１７８００（ＪＰ，Ａ）
実開昭４９－８６４２５（ＪＰ，Ｕ）
特開昭５６－１１７１３７（ＪＰ，Ａ）
特表平９－５０１４５８（ＪＰ，Ａ）
特開平９－３１４１５５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９７／０５０６９（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G01N 17/00-17/04
G01M 3/00- 3/40
B01J 3/00- 3/08