

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6754572号  
(P6754572)

(45) 発行日 令和2年9月16日(2020.9.16)

(24) 登録日 令和2年8月26日(2020.8.26)

(51) Int.Cl.

F 1

BO 1 J 19/00	(2006.01)	BO 1 J	19/00	N
BO 1 F 3/08	(2006.01)	BO 1 F	3/08	Z
BO 1 F 5/00	(2006.01)	BO 1 F	5/00	D
BO 1 J 3/00	(2006.01)	BO 1 J	3/00	A

請求項の数 25 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-553161 (P2015-553161)
(86) (22) 出願日	平成26年1月15日 (2014.1.15)
(65) 公表番号	特表2016-507369 (P2016-507369A)
(43) 公表日	平成28年3月10日 (2016.3.10)
(86) 國際出願番号	PCT/GB2014/050103
(87) 國際公開番号	W02014/111703
(87) 國際公開日	平成26年7月24日 (2014.7.24)
審査請求日	平成29年1月12日 (2017.1.12)
(31) 優先権主張番号	1300709.1
(32) 優先日	平成25年1月15日 (2013.1.15)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	英國 (GB)
(31) 優先権主張番号	1302109.2
(32) 優先日	平成25年2月6日 (2013.2.6)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	英國 (GB)

(73) 特許権者	511093498 ザ ユニバーシティ オブ ノッティンガム
	イギリス国 ノッティンガムシャー エヌジー7 2アールディー ノッティンガム ユニバーシティ パーク
(74) 代理人	110000578 名古屋国際特許業務法人
(72) 発明者	レスター エドワード イギリス国 ノッティンガム エヌジー7 2アールディー ユニバーシティー パーク ザ ユニバーシティ オブ ノッティンガム内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】混合反応装置、及び関連する工程

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

前駆体流体と、前記前駆体流体よりも高温度の第2の流体とを混合することによってナノ粒子を析出する混合反応装置であって、

前記前駆体流体の流れを受け入れるように構成された入口領域と、混合流を送出するよう構成された出口領域とを有する、第1の流体導管と、

前記第2の流体を受け入れるように構成された、第2の流体導管と、を備え、

前記第2の流体導管は、前記第1の流体導管内の流れと直角を成す方向に、前記第1の流体導管内に延在し、前記第2の流体を前記第1の流体導管内へと導入する開口を有し、

前記前駆体流体の温度及び混合流体の温度とは独立した第2の流体の温度を制御する加熱器が前記第2の流体導管の周囲に設けられ、

前記開口が、前記第1の流体導管を通る流れと直角を成す方向を向く、

前記第1の流体導管が、均一な断面を有し、前記第1の流体導管が、前記第1の流体導管内の凹部を埋めるための凹部成形具を備え、前記凹部成形具が、少なくとも部分的に前記均一な断面の輪郭を形成する、

混合反応装置。

## 【請求項 2】

前記入口領域が、前記出口領域と同軸上にある、請求項1に記載の混合反応装置。

## 【請求項 3】

前記入口領域、及び出口領域両方における流れが、垂直方向に上向きであるように構成

された、請求項 1 又は 2 に記載の混合反応装置。

【請求項 4】

前記入口領域が、前記前駆体流体を受け入れる单一の入口孔を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 5】

前記第 2 の流体導管が、前記第 1 の流体導管の全幅にわたって延在する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 6】

前記第 2 の流体導管が、前記第 1 の流体導管を貫通して延在し、対向する 2 つの方向から前記開口に向けて、前記第 2 の流体を流すように構成される、請求項 5 に記載の混合反応装置。 10

【請求項 7】

前記開口が、前記第 1 の流体導管の流れ領域中心部に、前記第 2 の流体を直接導入する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 8】

前記第 1 の流体導管が円形の断面を有し、前記第 2 の流体が、前記第 1 の流体導管の中心軸上に導入される、請求項 7 に記載の混合反応装置。

【請求項 9】

前記第 2 の流体が、前記第 1 の流体導管の断面における複数の領域に導入され、前記複数の領域が、前記第 1 の流体導管の中心軸に対して回転対称を成す、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。 20

【請求項 10】

前記開口が、前記第 2 の流体導管の側壁を貫通して形成される、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 11】

前記第 2 の流体導管が複数の開口を備える、請求項 10 に記載の混合反応装置。

【請求項 12】

前記開口が、前記第 2 の流体導管の軸方向に沿って距離をあけて備えられる、請求項 1 ~ 1 に記載の混合反応装置。 30

【請求項 13】

前記開口が、前記第 2 の流体導管の周方向に沿って距離をあけて備えられる、請求項 1 ~ 1 又は 1 ~ 2 に記載の混合反応装置。

【請求項 14】

前記混合反応装置が、向かい合う 2 つの孔と、3 つ目の側孔とを有する T 字片を備え、前記第 1 の流体導管が、前記向かい合う孔の間に領域を有し、前記第 2 の流体導管が前記側孔を介して導入される、請求項 1 ~ 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 15】

前記混合反応装置が、向かい合う第 1 の一対の孔と、向かい合う第 2 の一対の孔とを有する十字片を備え、前記第 1 の一対の孔が前記第 2 の一対の孔に対して 90 度を成し、前記第 1 の流体導管が前記第 1 の一対の孔の間に領域を有し、前記第 2 の流体導管が前記第 2 の一対の孔を介して導入される、請求項 1 ~ 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。 40

。

【請求項 16】

第 2 の流体導管の輪郭が、前記第 2 の流体導管の下流の混合を向上させるように輪郭成形具によって変更され、前記輪郭成形具は上流方向により狭くなるように前記第 2 の流体導管から離れるにしたがって細く形成されており、及び / 又は前記輪郭成形具は第 1 の流体導管を通る流れと直角を成す方向に第 2 の流体導管の輪郭を延ばす、請求項 1 ~ 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 17】

前記出口領域の周囲に、混合流体の温度を制御するための加熱器、又は冷却器が設けら 50

れた、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 18】

前記入口領域が、前記前駆体流体の温度を制御するための加熱器、又は冷却器を備える、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 19】

前記出口領域に、第 3 の流体を受け入れるための入口孔をさらに備える、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 20】

前記入口孔が急冷用流体を受け入れるように構成された、請求項 19 に記載の混合反応装置。

10

【請求項 21】

前記入口領域が、前記前駆体流体と第 2 の流体との混合の均一性を高めるように、渦流を促進するように構成された、及び / 又は前記第 2 の流体を混合する前に前駆体流体の半径方向の温度勾配又は速度勾配を排除するように構成された、混合装置を備える、請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 22】

前記第 2 の流体が過熱水を含む、請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

【請求項 23】

前記前駆体流体が金属塩水溶液を含む、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置。

20

【請求項 24】

請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の混合反応装置においてナノ粒子を製造する方法であって、

第 1 の流体導管を介して前駆体流体を混合反応装置内に流すことと、

第 2 の流体導管を介して、第 2 の流体を前記第 1 の流体導管へと導入して混合流を生成することと、

前記第 2 の流体導管の周囲に設けられた加熱器を用いて前記第 2 の流体を加熱することで、前記前駆体流体の温度及び混合流体の温度とは独立した、前記混合反応装置における前記第 2 の流体の温度、を制御することと、を含む、

30

ナノ粒子を製造する方法。

【請求項 25】

前記ナノ粒子が金属、及び / 又は、金属酸化物を含む、請求項 24 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、流体の流れの効果的な混合を可能にする混合反応装置に関する。具体的には、1 つの流れを加熱流体か、加圧流体か、又は超臨界流体の流れとし、別の流れをより高密度な流体の流れとしてもよい。より好ましくは、1 つの流れを超臨界水 (  $\text{scH}_2\text{O}$  ) の流れとし、別の流れを金属塩水溶液等の金属を含む溶液の流れとしてもよい。最も好ましくは、本発明を用いて、配管を目詰まりさせずに、且つ、粒子サイズ及び粒子形状を高度に制御した状態で、高温水中における金属又は金属酸化物のナノ粒子を連続合成することができる。この反応装置及びその工程の、特に適した用途は、ナノ粒子を製造することである。

40

【0002】

寸法がナノメートルスケールである、金属及び金属酸化物の粒子の用途は幅広く、触媒、色素、研磨剤、紫外線吸収剤として、及び、セラミックスやバッテリにおいて用いられる（しかし、これらに限定されない）。こうした粒子が、金属塩水溶液と、加熱水、加圧水、又は超臨界水との化学反応によって形成され得ることはよく知られている。原則的に、この方法では、反応が連続工程として実施されるため、他のナノ粒子製造方法と比較し

50

て、費用及び実行可能性の面で明らかに優れている。

【0003】

ナノ粒子の製造に適した混合反応装置の1つが、欧州特許第1713569号に記載されている（例えば、平均粒径、中央粒径、又は最頻直径について、100nm未満、50nm又は10nm未満、5nm又は1nm、の粒子）。この反応装置は向流設計であり、過熱流体は、上向きに流れる金属塩水溶液等の前駆体流体内へ、下向きに導入される。この手法は好適な混合を確実にし、また、目詰まりを生じさせることなく、安定した均一のナノ粒子を製造する手法として示されている。

【0004】

国際公開第2011/148131号に開示されている別の手法としては、前駆体流体が2つの向かい合った水平導管から上向き流体導管へと導入される、並流混合機が説明されている。過熱流体が上向き流体導管内に上向きに導入されるため、下流での並流混合が生じる。過熱流体は、前駆体流体を含む流体導管の中へ上向きに延在する流体導管を介して導入される。

10

【0005】

本発明の目的は、ナノ粒子を製造する改良された混合反応装置、及び関連する工程を提供すること、又は、少なくとも従来技術の反応装置及び工程の、有用な代案を提供することである。

【0006】

本発明の第1の局面によれば、前駆体流体と、前駆体流体よりも高温の第2の流体とを混合することでナノ粒子を析出させる混合反応装置が提供され、該反応装置は、前駆体流体の流れを受け入れるように構成された入口領域と、混合流を送出するように構成された出口領域とを有する第1の流体導管と、第2の流体の流れを受け入れるように構成された第2の流体導管とを備え、第2の流体導管は、第1の流体導管内の流れとほぼ直角を成す方向に、第1の流体導管内へと延在し、第1の流体導管内に第2の流体を導入するための開口を有する。

20

【0007】

本願の出願人は、ある状況においては、第2の流体と混合する前の、前駆体流体の大幅な予加熱を避けることが重要であると認めている。こうした予加熱の結果として粒子が析出される可能性があり、製造される粒子の質に悪影響を与え、ポンピングに問題が起きることになり得る。国際公開第2011/148131号の構成では、第2の流体が、前駆体流体の中に、前駆体流体の流れの方向と平行に延在する流体導管を介して導入される。この結果、前駆体流体と第2の流体との間で熱交換が行われ、前駆体が加熱されて、第2の流体が冷却される。

30

【0008】

本発明は、前駆体流体の流れの方向と直角を成す第2の流体導管を介して第2の流体を導入することで、上記の制約を解消する。これにより、第2の流体が混合地点の手前で前駆体流体と熱交換を行う機会がなくなるか、又は限られる。第2の流体導管が第1の流体導管内へ延在することで、第2の流体が第1の流体導管の側壁から離れて導入されることになり、好適な混合が確実となる。

40

【0009】

入口領域は、出口領域とほぼ同軸上にあってもよい。

混合反応装置は、入口領域及び出口領域両方における流れが、ほぼ垂直方向に上向きであるように構成されてもよい。

【0010】

入口領域は、前駆体流体を受け入れる単一の入口孔を有してもよい。

国際公開第2011/148131号の構成では、入口領域への入口孔を2つ設けている。これにより生じ得る問題がある。それは、流体混合域の振動、及び／又は、非対称混合に関する問題であり、両方の入口孔を通る流れが均等でないとき、流体流の様々な場所で混合環境が異なりがちになるという結果を及ぼし得る。本願の出願人は、前駆体流体用

50

に複数の入口孔を設けた構成が、何らかの形の不均等な流れをもたらしたり、又は流れに一方側から他方側への振動をもたらしたりする傾向にあり、製品の質に悪影響を与えることを見出した。

【0011】

第2の流体導管の開口は、第1の導管を通る流れと同じ方向を向いてもよい。

開口は、第1の導管を通る流れの方向とほぼ直角を成す方向を向いてもよい。

第1の導管は、第2の流体導管が接続する地点の下方、又は該地点の上方、又は該地点の下方の領域から該地点の上方の領域にわたって、いずれかにほぼ均一な断面を有してもよい。

【0012】

10

第1の導管は、第1の導管の凹部を埋めるのに適した成形具を備えてもよく、したがって、成形具は、開口地点の下方から上方にかけて、少なくとも部分的に第1の導管の均一な断面の輪郭を形成する。

【0013】

第2の流体導管は、第1の流体導管の全幅にわたって延在してもよい。

第2の流体導管は、第1の流体導管を貫通して延在し、第2の流体導管の両端から開口に向けて、第2の流体を流すように構成されてもよい。

【0014】

第2の流体が過熱流体である場合、当該流体の低い表面張力や粘度によって、流れを平均化すること及び流れの振動に関するいかなる問題も軽減されるであろうから、上記構成は特に適しているであろう。国際公開第2011/148131号に記載の構成で試みられているような、正常液体／流体を平均化することは、流体力学及び容積式ポンプ(positive displacement pumps)の特性からして不自然で困難なことである一方で、超臨界流体の場合には容易なことである。

20

【0015】

開口は、第1の流体導管の流れ領域中心部に、第2の流体を直接導入してもよい。第1の流体導管は円筒管であってもよい。

開口は、第2の流体導管の側壁を貫通して形成されてもよい。

【0016】

第2の流体導管は、複数の開口を備えてもよい。

30

複数の開口は、第2の流体導管の軸方向に沿って距離をあけて備えられてもよい。

複数の開口は、第2の流体導管の周方向に沿って距離をあけて備えられてもよく、例えば、第2の導管の水平側面に(径方向に)備えられても、又は第2の導管の上側に、整合する開口が対称的に備えられてもよい。

【0017】

反応装置は、向かい合う2つの孔と、3つ目の側孔とを有するT字片を備えてもよく、当該向かい合う2つの孔の間に、第1の流体導管が領域を有し、当該側孔を介して第2の流体導管が導入される。

【0018】

反応装置は、向かい合う第1の一対の孔と、向かい合う第2の一対の孔とを有する十字片を備えてもよく、第1の一対の孔が第2の一対の孔に対して90度を成し、第1の一対の孔の間に第1の流体導管が領域を有し、第2の一対の孔を介して第2の流体導管が導入される。

40

【0019】

第2の導管の輪郭は、第2の導管の下流の混合を向上させるのに適応した輪郭であってもよい。

第2の導管の輪郭を、第2の導管に取り付けられた成形具、又は流体流れ制御器によって適応させてよい。

【0020】

成形具は、上流方向に向かって幅が狭くなるように、第2の流体導管から離れるにした

50

がって細く形成されてもよい。

成形具は、第1の導管を通る流れと直角を成す方向に、第2の導管の輪郭を延ばしてもよい。成形具の断面の輪郭は湾曲していててもよい。

#### 【0021】

混合流体の温度を制御するために、出口領域、又は出口領域の周囲に、加熱器、又は冷却器が設けられてもよい。

第2の流体に熱を供給するために、第2の導管の周囲に加熱器が設けられてもよい。

#### 【0022】

前駆体流体の温度を制御するために、入口領域に加熱器、又は冷却器が備えられてもよい。

10

混合反応装置は、第3の流体を受け入れるための入口孔を、さらに対向する出口領域に備えてよい。

#### 【0023】

入口孔は、急冷用流体を受け入れるように構成されてもよい。

第2の流体は過熱水を含んでもよい。

前駆体流体は金属塩を含んでもよい。

#### 【0024】

本発明の第2の局面によれば、第1の流体導管を介して混合反応装置内に前駆体流体を流すことによってナノ粒子を製造する方法であって、第1の流体導管における流れの方向とほぼ直角を成す方向に第1の流体導管の中へ延在する第2の流体導管を介して、第2の流体を第1の流体導管に、第1の流体へと導入する方法が提供される。

20

#### 【0025】

混合反応装置は、本発明の第1の局面による混合反応装置であってもよい。

ナノ粒子は金属、及び/又は、金属酸化物を含んでもよい。

本発明を、次に述べる図面を参照して、例として説明する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0026】

【図1】本発明の一実施形態による混合反応装置の断面概略図である。

【図2】第1の流体導管が成形具を備える、一実施形態による混合反応装置の断面概略図である。

30

【図3】第2の流体導管が、周方向に配置された複数の開口を備える、一実施形態における流れを示す断面概略図である。

【図4】軸方向に配置された複数の開口を有する第2の流体導管からの流れを示す、断面概略図である。

【図5】第1の流体導管を完全に横切って延在する第2の流体導管に設けられた、開口からの流れを示す断面概略図であって、当該開口が、第1の流体導管の断面の中心に位置している図である。

【図6】図5に示す流体導管の周囲の流れを概略的に表したものである。

【図7】本発明の別の実施形態の断面概略図であって、第2の流体導管が第1の流体導管を貫通して延在し、対向する2つの方向から開口に向けて第2の流体を流すように構成される図である。

40

【図8】下流の混合を向上させるように第2の流体導管の輪郭を変更するために、成形具が取り付けられた第2の流体導管の、周囲の流れの概略図である。

【図9】代替の成形具が取り付けられた第2の流体導管の、周囲の流れの概略図である。

【図10】本発明の一実施形態による工程によって得られた、ナノ粒子を分散した懸濁液を示す写真である。

【図11】図10の懸濁液の、沈殿後を表す写真である。

【図12】本発明の一実施形態による工程のフロー図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0027】

50

図1には、第1の流体導管1と第2の流体導管2とを備える混合反応装置1を示す。多くの実施形態において、導管1及び導管2は円筒管であり、スチール製であってもよい。

第1の流体導管1は、前駆体流体11の流れを受け入れる入口領域3と、混合流31を送出する出口領域4とを備える。本実施形態の第1の流体導管はT字片を備え、T字片には、前駆体11及び混合流31の、入口孔と出口孔とが同軸上にそれぞれある。T字片の入口孔には、圧縮継手16を介して円筒管14が接続され、前駆体流体11をT字片へ運ぶ。T字片の出口孔には、圧縮継手18を介して別の円筒管15が接続され、混合流31を反応装置から運び去る。

#### 【0028】

第2の流体導管2は、前駆体流体11と混合させる高温の第2の流体21を運ぶように構成されている。

第2の流体導管2は、第1の流体導管1内の、前駆体流体11の流れの中に突出する。該導管2は、第1の流体導管1の内側壁から、外向きに延在する。第2の流体導管2は、T字片の第3の孔を介して第1の流体導管1に入り、圧縮継手17を介してT字片に接続される。第2の流体導管2は、円形のスチールパイプであるのが好都合だが、これが必須ではないと理解されるであろう。

#### 【0029】

前駆体流体は、例えば、金属塩水溶液であってもよい。第2の流体21は、例えば、水等の超臨界流体であってもよい。代替案として、第2の流体は、近臨界状態、又は亜臨界状態の流体を含んでもよい。水に加えて、濃厚相のガス、及び炭化水素（例えば、アセトンなど）を含む、別の超臨界流体も考慮されるが、これらに限定はされない。第2の流体の高温度は、250より高くてよいし、又は500前後でもよい。前駆体流体の温度は、例えば周囲温度でもよい。前駆体流体と第2の流体との温度差は、約300～400であってもよい。第2の流体の圧力は、混合時に少なくとも22.5MPaであるのが好ましい。第2の流体の圧力は、5,10,20,30,40MPa、あるいはこれらより大きい圧力、又はこれらの値の間の範囲、又はこれらの値とゼロ（0）との間の範囲の圧力であってもよい。

#### 【0030】

導管1は、通常、垂直に真っ直ぐに延在し、それと直角を成すように（通常、水平に）導管2が延在する。

第2の流体導管2の端部5aには開口5が設けられ、開口5を介して、第2の流体21が第1の流体導管1内の前駆体流体11に導入される。第2の流体導管2の末端は開口5であり、開口5は第2の流体導管2の断面で規定される。したがって、開口5の向きは、第1の流体導管内で流体が流れる方向と直角を成している。

#### 【0031】

端部5aは、導管1の軸方向に延びる中心線上に開口5が設けられるように、第1の流体導管1内の径方向に延在する。

入口領域3は、出口領域4の垂直方向下方にある。この構成により、浮力を利用して、前駆体流体と第2の流体との逆混合が生じないことを確実にする。混合の予定地点の上流で生じる逆混合は、粒子の制御できない成長及び制御できない凝集による目詰まりを招きやすい。前駆体流体は、一般的に、第2の流体よりも密度が高い。これは、第2の流体が超臨界水で、前駆体が著しく低い温度の水溶液である場合に顕著である。この相対密度の差異は、前駆体に沈降傾向がある一方で、第2の流体に上昇傾向があるということを意味する。混合地点（開口5）の手前で、当該2つの流体は、浮力によって効果的に分離される傾向がある。すなわち、前駆体に対して働く第2の流体の浮力によって、第2の流体は前駆体に逆混合されない。

#### 【0032】

別の実施形態では、入口領域3が出口領域4の垂直方向上方になくてもよく、入口領域3が出口領域4の垂直方向下方でもよく、又は当該2つの領域がほぼ水平であってよい。

## 【0033】

第2の流体導管2が、第1の流体導管1内の流れと直角を成しているため、第2の流体導管2が第2の流体21を第1の流体導管1へ導入する地点にて、第2の流体21と前駆体流体11とが混合するまで、第2の流体21と前駆体流体11との熱交換は顕著には行われない。したがって、混合前の第2の流体21の冷却、及び前駆体流体11の加熱の、両方が防止される。導管2の端部5aの長さは比較的短く、且つ、導管2内の超臨界流体の速度は速い。そのため、前駆体11の流れに延在する導管2の当該端部に、超臨界流体が滞留する時間は、ほんの短時間である。したがって、前駆体流体11、第2の流体21、及び混合流31の温度は、例えば、混合反応装置に当該流体を搬送する各流体導管に備えられる加熱ジャケット、又は熱交換器によって、個別に調整可能である。これは、第2の流体が、前駆体流体の中へ前駆体流体の流れる方向に延在する管を介して反応装置に導入されるため、混合地点の上流領域において第2の流体が前駆体流体を加熱する傾向があるという、国際公開第2011/148131号に開示された構成とは対照的である。この前駆体の加熱によって、当該領域における粒子の非制御析出が増加し得るため、結果として、品質への悪影響（すなわち、粒子径分布の制御不良）、及び／又は、目詰まりが生じ得る。

10

## 【0034】

また、国際公開第2011/148131号に開示された混合反応装置における制約を克服することに加えて、本発明の構成が、欧州特許第1713569号に記載された向流構成の有用な代案を提供することも考慮した。欧州特許第1713569号に記載された向流混合機の作動が、当該混合機を通る流れの流量に応じて変更可能であることが知られている。本発明の構成は、向流混合機とは変更の方法が異なると考えられ、それにより、幅広い種類の運用的適用を、より良く最適化することが可能になり得る。例えば、本発明の構成は、大規模生産に応じたより容易な変更や、又は、変化する流れ状態へのより容易な適合が可能であろう。本発明は、超臨界流体、及び／又は、前駆体流体の流量が、毎時1立方メートル程度である製造において有利となり得る。

20

## 【0035】

図2において、第1の流体導管の断面領域の均一性を向上させ、流体が再循環し得る不動域を排除するよう、第1の流体導管1内には成形具6が固定されている。成形具6は、第2の流体導管2、及び第1の流体導管1の輪郭と合致し、且つ、第2の流体導管2がT字片に入るときに通る孔の周囲領域を埋めるように配置される。したがって、第1の流体流路1は、その長さにわたってほぼ円形の横断面を有し、それにより、不動域に粒子が堆積する可能性を排除する。前駆体流体11が混合領域の全容積にわたって流れるため、停滞域の発生は回避される。成形具6は、例えば、はんだ付けなどによって、第1の流体導管1の内壁に固定されてもよい。成形具6は、好都合には、セラミックのような耐熱性の不活性材料を含んでもよい。

30

## 【0036】

図3に、（円筒管の形状を有する）第2の流体導管2の周囲に、2つの開口5が距離をあけて備えられる、別の実施形態を示す。各開口5は、第2の流体導管2の側壁に形成され、第2の流体導管2の断面積よりも小さい断面積を有する。このような構成は、流れの方向に対して直角な方向を向いた单一の開口を有する構成よりも対称性が増すため、有利である。流れの対称性が向上すると、混合がより均一になり、均一な形状と粒子径を有する粒子が助長され、目詰まりが生じる可能性が低減される。流体の混合が全地点において均一に制御されるほど、実現が期待される、单一粒子径、单一形状の、望ましい粒子分布に近づく。

40

## 【0037】

図4に、第2の流体導管2の側壁に、第2の流体導管2の軸方向に沿って距離をあけて、複数の開口5が備えられる、さらに別の実施形態を示す。このような構成は、前駆体流体11と第2の流体21との混合の均一性の向上を促進し、また、特に大規模な反応装置に適用され得る。超臨界流体の流量の総容量が同じとき、複数の開口5を用いると、各開

50

口がそれぞれ、同一寸法の開口が 1 つしかない場合よりも遅い速度で、超臨界流体を噴出できる。このため、異なる粒子を製造するための異なる設定間で、超臨界流体を噴出する流速の変動範囲を狭く保つことができる。これにより、流体の流れ / 粒子径の予測可能性が、確実により高くなり得る。

【 0 0 3 8 】

いくつかの実施形態では、前駆体の流れが混合しながら通過するカーテンを形成するのに十分な速度で、開口から第 2 の流体が圧送される。このようなカーテンは、過熱流体力学でもよい。

【 0 0 3 9 】

図 5 に、第 2 の流体導管 2 が第 1 の流体導管の全幅にわたって延在する、別の実施形態を示す。第 2 の流体導管 2 は、第 2 の流体導管 2 の側壁に形成され、第 1 の流体導管 1 を通る流れの方向を向いた、開口 5 を有する。開口が流れの方向を向き、第 1 の流体導管の中心軸を中心として回転対称を成す構成は、混合の均一性を向上させ、この構成において製造される粒子の形態のさらなる一貫性につながるため、有利である。第 2 の流体導管 2 が、このように第 1 の流体導管 1 の全幅にわたって延在するということは、前駆体 1 1 が第 2 の流体導管 2 内を流れることに起因して前駆体 1 1 の流れに加わるあらゆる振動が、図 6 に示すように平均化されることを意味する。これは、第 1 の流体流路 1 を通る流れの片側のみが第 2 の流体導管 2 の影響を受ける、図 1 に示す構成と対照的である。

10

【 0 0 4 0 】

流体が開口 5 に向かって単一の方向から流れるため、開口 5 から流れる第 2 の流体 2 1 の流れに、第 1 の導管の軸に対して横方向に微細な成分が含まれることも考えられ、それが原因で、混合に非対称が生じる可能性もある。

20

【 0 0 4 1 】

図 7 に示す実施形態では、第 1 の流体流路 1 に第 2 の流体導管 2 を完全に貫通させ、矢印 2 2 で示す向かい合う 2 方向から開口 5 に向かって、第 2 の流体 2 1 を第 2 の流体導管 2 内を通して流すことによって、上述の問題を解決、又は少なくとも改善する。第 2 の流体 2 が超臨界流体の場合は、超臨界流体の粘度が非常に低いため、流れを平均化することに関する問題や、又は流れの振動に関する問題が起きる可能性は低い。超臨界流体のこうした特徴により、このような不均衡はどれも一時的であろう。

【 0 0 4 2 】

30

ここでも、開口 5 は、第 2 の流体導管 2 の側壁に、第 1 の流体導管 1 を通る流れの方向を向いて設けられる。この実施形態では、開口 5 から流れる第 2 の流体 2 1 は、前駆体流体 1 1 の流れと同軸上を流れることになるため、結果として混合の均一性が高くなる。

【 0 0 4 3 】

混合の均一性を促進するために、入口領域 3 と出口領域 4 との境界部分近傍の流れ形状を変更することが有利になり得る。図 8 及び 9 に示す実施形態では、混合を促進するよう当該境界部分領域の流れを変更するために、第 2 の流体導管 2 に成形具 7 ( 又は、流体流れ制御器 7 ) が固定される。成形具 7 に追加して、又は成形具 7 の代わりに、成形具 / 流体流れ制御器を、第 1 の流体導管 1 の側壁に設けてもよい。

【 0 0 4 4 】

40

図 8 に、前駆体流体 1 1 の流れが第 2 の流体導管 2 の側壁に突き当たる停滯領域を、成形具が実質的に排除する実施形態を示す。第 2 の流体導管 2 が円形管である場合、流れの方向に対向する側壁の領域近傍に、流れが比較的停滯する領域が存在することになる。これを避けるために、当該領域を埋める成形具 7 が、第 2 の流体導管 2 に固定されてもよく、成形具 7 は、上流方向に次第に狭くなり、末部に細い先端領域を有する。こうして、第 2 の流体導管 2 近傍の流れの停滯は回避される。本実施形態の成形具 7 は、第 2 の流体導管 2 の輪郭を、第 1 の流体導管 1 における流れの方向と直角を成す方向に延ばすものではなく、テーパ状のフィンである。

【 0 0 4 5 】

このような成形具 7 は、いかなる適切な材料を含んでもよいが、好ましくは、セラミック

50

クのように耐熱性で、且つ、化学的に不活性な材料を含む。成形具7は、例えば、はんだ付け、ろう付け、又は機械的固定法など、いかなる便利な手段で第2の流体導管2に固定されてもよい。成形具7は、流れを対称にするために、前駆体の流れの中に設けられる導管2の全長にわたって延在すると理解されよう。

【0046】

図9に示す別の構成では、代替設計による成形具7が、第2の流体導管2に固定される。この代替の成形具7は、第2の流体導管2の輪郭を、第1の流体導管1における流れの方向と直角を成す方向に延ばすことによって、第2の流体導管の上流の混合を促進するよう構成されている。

【0047】

図8及び図9に示すような成形具7を用いることで、第2の流体導管2の幅、及び外面の詳細な輪郭を、均一な混合を促進するために容易に適応させてもよく、その結果として均一性の高い製品が提供され得る。

【0048】

一実施形態による反応装置を用いた、ナノ粒子の製造工程は実証されており、これを本明細書に例として提示する。この工程では、前駆体流体は、周囲温度で、0.05モル濃度の硝酸鉄Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液である。反応装置へ流入する前駆体流体の流量は、10ml/分に保持された。第2の流体として超臨界水が用いられ、第2の流体流路を介して、20ml/分の固定流量、約25MPa(250バール、又は3500psi)の固定圧力で反応装置に流入された。水温は、増分50で、200から400まで変化させた。

【0049】

図10及び図11に、反応によって得られた製品を示す。サンプルAからサンプルEはそれぞれ、400から200までの温度で得られた製品である。製品の分析はまだはあるが、分析の結果は期待できるものである。得られたサンプルを、別の超臨界反応装置によって異なる構成で製造された粒子と比較すると、サンプル間の色に差異が認められた。これは、粒子径、及び/又は粒子分布の差異を示唆する。製造された粒子は、先行技術で製造される粒子とは異なるものである。

【0050】

超臨界水を第2の流体として用いる実施形態は開示されているが、これは必須事項ではなく、亜臨界水、又は別の流体を用いる応用例もある。

いくつかの実施形態では、第1の流体導管の入口領域に混合装置が設けられてもよい。前駆体と第2の流体との混合の均一性を高めるために、このような混合装置を、渦流を促進させることに用いてもよく、又は、第2の流体との混合前に、前駆体流体の半径方向の温度勾配や速度勾配を排除することに用いてもよい。当該混合装置は、入口領域に、例えば、静的ミキサ、又は静的螺旋状インサートを備えてよい。

【0051】

例示した実施形態は並流式混合反応装置であるが、いくつかの実施形態では、2つの流体を向流で混合するために、第2の流体導管における開口が前駆体流体の流れの方向に対向して設けられてもよい。

【0052】

先行技術による反応装置に関する多くの重要な課題を克服する、混合反応装置、及び関連する工程を開示した。本発明の実施形態は、前駆体流体、第2の流体、及び混合流体の温度制御の独立性を改良し、粒子の制御できない析出が生じ得る領域を排除する。前駆体流体と第2の流体との混合における、均一性の向上を促進する構成を開示したが、当該構成は、粒子径の制御を改良することが見込まれており、結果として粒径分布が狭くなる。

【0053】

以上、本発明の具体的な実施形態を説明したが、これら実施形態には、添付の請求項に記載の本発明の範囲を逸脱することなく、多数の修正及び変更がされ得ると理解されるであろう。

10

20

30

40

50

【図1】

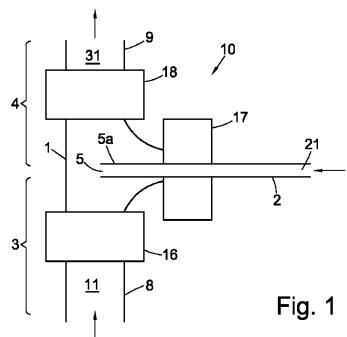


Fig. 1

【図3】

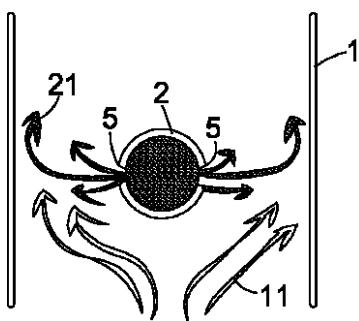


Fig. 3

【図2】

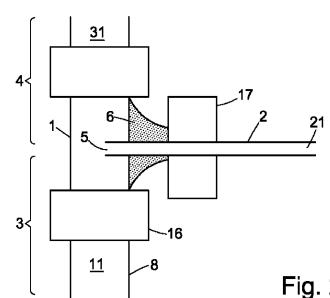


Fig. 2

【図4】

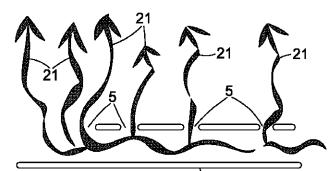


Fig. 4

【図5】

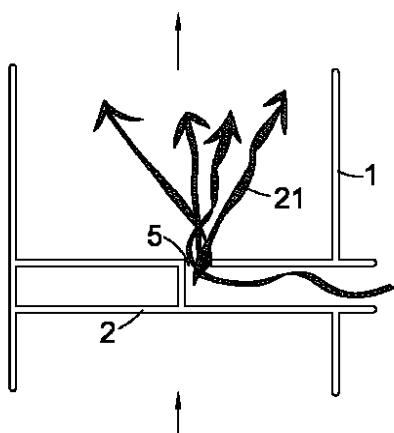


Fig. 5

【図6】

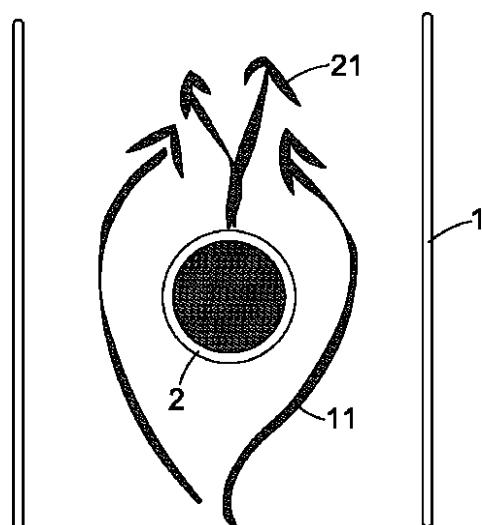


Fig. 6

【図7】

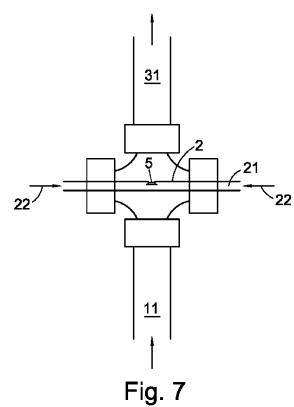


Fig. 7

【図8】

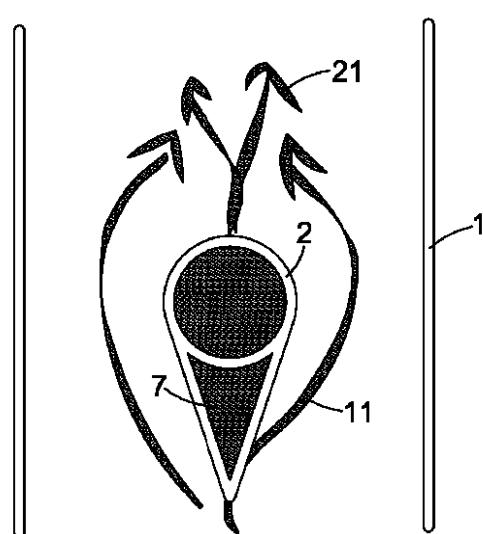


Fig. 8

【図9】

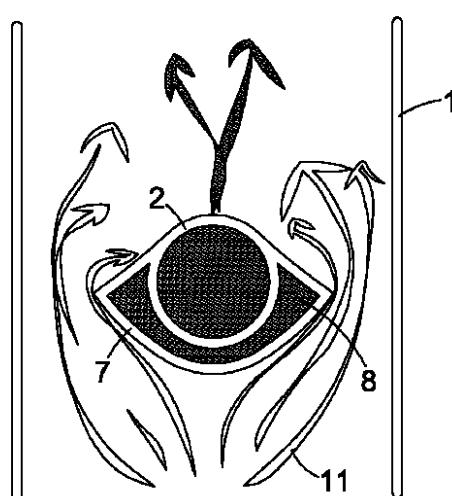


Fig. 9

【図10】

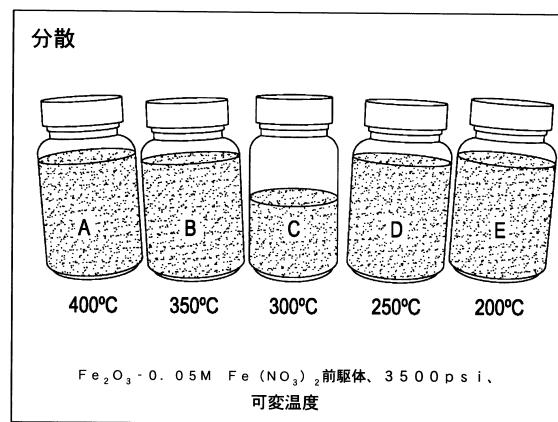


Fig. 10

【図 1 1】

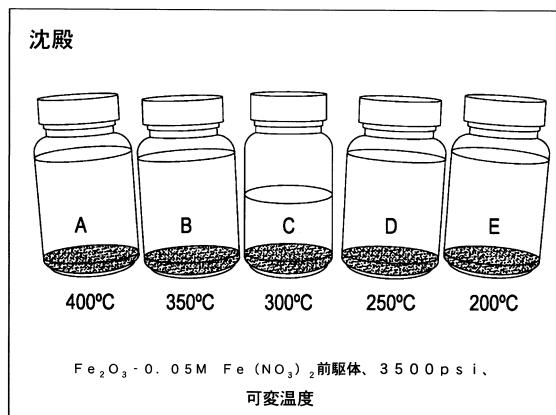


Fig. 11

【図 1 2】

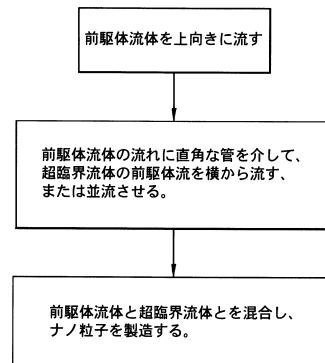


Fig. 12

---

フロントページの続き

前置審査

(72)発明者 ハドル トーマス

イギリス国 ノッティンガム エヌジー 7 2アールディー ユニバーシティー パーク ザ ユ  
ニバーシティ オブ ノッティンガム内

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特表2007-526113 (JP, A)

特開2002-292274 (JP, A)

仏国特許出願公開第02530967 (FR, A1)

特開2013-000677 (JP, A)

実開平02-058649 (JP, U)

米国特許出願公開第2012/0226073 (US, A1)

特開2010-069474 (JP, A)

特表2012-533423 (JP, A)

特開2005-177746 (JP, A)

特開平05-023565 (JP, A)

特開2008-012453 (JP, A)

米国特許第04519423 (US, A)

特開2013-173077 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 19/00

B01J 19/26

B01J 3/00

B01F 3/08

B01F 5/00