

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年11月15日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/153793 A1

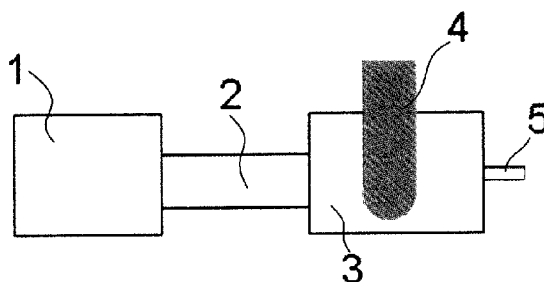
- (51) 国際特許分類:
G01N 22/00 (2006.01) H05B 6/68 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061944
- (22) 国際出願日: 2012年5月10日(10.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-105591 2011年5月10日(10.05.2011) JP
特願 2011-258087 2011年11月25日(25.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 西岡 将輝(NISHIOKA, Masateru) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: MATERIAL STATE MEASUREMENT, DETECTION METHOD, AND DETECTION DEVICE

(54) 発明の名称: 物質の状態の測定、検出方法及び検出装置

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for conveniently and safely detecting the state of a material in a chemical reactor or reaction device without the use of a dedicated sensor and without touching the material. [Solution] A method for measuring and detecting, by irradiating microwaves, the temperature, phase state, and composition of an irradiated material, the presence of foreign matter or bubbles, changes in these characteristics, or the progress of a chemical change; the method comprising the steps of irradiating the material with microwaves, and measuring and detecting the state of the irradiated material on the basis of a change from before to after microwave irradiation.

(57) 要約: 【課題】 化学反応炉や反応装置内の物質の状態を、専用のセンサーを用いることなく非接触で簡便かつ安全に検出する方法を提供する。 【解決手段】 マイクロ波を照射することにより、被照射物質の温度、相状態、組成、異物や気泡の有無、それらの変化又は化学変化の進行を測定、検出する方法であって、前記物質にマイクロ波を照射し、マイクロ波の照射前後の変化から、被照射物質の状態を測定、検出する方法。



WO 2012/153793 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：物質の状態の測定、検出方法及び検出装置

技術分野

[0001] 本発明は、化学反応を行う化学反応炉および装置において、物質の状態の測定、検出方法及び検出装置に関し、さらには運転中の安全性を高め、反応生成物である製品の品質を向上させる方法および装置に関する。

背景技術

[0002] 化学反応を安全かつ安定に制御するためには、反応物質の温度や圧力、組成などを正確に制御しなければならない。このためには精密なセンサーを複数取り付けることなどが行われるが、設置コストが制約になる。また、センサーの耐薬品性や耐圧、耐熱性を考慮した反応器設計が必要となり、反応装置の形状も複雑になっていた。反応装置の形状が複雑になると反応物質の流動が不安定になるため、製品である反応生成物の品質へも影響を及ぼしていた。センサー由来の反応場の乱れ、汚染といった問題もある。さらにセンサー類は定期交換などメンテナンスが必要となる。また、反応装置によっては、スペースやセンサーどうしの干渉の問題でセンサーをつけられない場合もある。そのため、多数のセンサーを用いることなく反応装置内の物質の状態を測定、検出する技術が必要であった。

[0003] 化学反応場に電磁波を照射することで、反応物質を加熱するマイクロ波化学反応装置が提案されている（特許文献1）。また、最近ではより工業生産に適した連続生産が可能なフロー式マイクロ波反応装置も開示されている（特許文献2）。このようなマイクロ波化学反応装置では、電磁波であるマイクロ波をもっぱら加熱と反応促進のために利用している。

[0004] 一方、マイクロ波を利用して温度を測定する方法も提案されている（特許文献3～7）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特表平11-514287号公報
特許文献2：特開2005-322582号公報
特許文献3：特開昭47-12089号公報
特許文献4：特開昭56-119265号公報
特許文献5：特開平5-505681号公報
特許文献6：特開平5-293087号公報
特許文献7：特開2006-284542号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、上記の従来技術は化学反応装置の加熱や反応促進のためであり、化学反応の進行のモニタリング、物質の状態（温度、相状態、組成、異物や気泡の有無、それらの変化及び化学反応の進行）等の検出を行うものではない。また、温度測定に関しては、化学反応炉や反応装置内の物質の温度を非接触で測定する方法ではない。

したがって、化学反応炉や反応装置内の物質の状態（温度、相状態、組成、異物や気泡の有無、それらの変化及び化学反応の進行）を、専用のセンサーを用いることなく非接触で簡便かつ安全に検出することが望まれている。本発明はこの要望に応える検出方法および検出装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題は以下の手段により解決された。

(1) マイクロ波を照射することにより、被照射物質の温度、相状態、組成、異物や気泡の有無、それらの変化又は化学変化の進行を測定、検出する方法であって、前記物質にマイクロ波を照射し、マイクロ波の照射前後の変化から、被照射物質の状態を測定、検出する方法。

(2) 前記被照射物質が、固体、液体、気体又はそれらの混合物である(1)記載の、測定、検出する方法。

(3) 前記被照射物質の状態の測定、検出が、該物質の温度、組成もしくは

物質に含まれる異物の有無、または、これらを組み合わせの測定、検出である（１）または（２）記載の方法。

（４）前記被照射物質が液体であり、液体中に存在する固形物の有無もしくは量を測定、検出する、もしくは液体中に存在する気泡の有無もしくは量を測定、検出する（１）～（３）のいずれかに記載の方法。

（５）前記被照射物質が気体であり、気体中に存在する固体、液体又は両者の混合物の有無又は量を測定、検出する（１）または（２）記載の方法。

（６）前記被照射物質による前記マイクロ波の吸収量、反射量、吸収もしくは反射マイクロ波の位相の変化、又はこれらの変化を組み合わせた情報をもとに、被照射物質の状態を測定、検出する（１）～（５）のいずれかに記載の方法。

（７）（１）～（６）のいずれかに示す照射前後のマイクロ波の変化として、幅をもった周波数範囲における個々の周波数成分の、マイクロ波吸収量の変化、反射量の変化、位相の変化又はこれらの変化を組み合わせた情報をもとに、被照射物質の状態を測定、検出する方法。

（８）（１）～（７）のいずれかに示す照射前後のマイクロ波の変化として、共振周波数の変化をもとに被照射物質の状態を測定、検出する方法。

（９）加熱用のマイクロ波を発生するマイクロ波源と、前記マイクロ波を伝達する導波管、同軸管又は同軸線路と、化学反応場となるマイクロ波照射空間とからなり、さらに前記マイクロ波源には、照射したマイクロ波エネルギーの出力および／あるいはマイクロ波照射空間から反射されるマイクロ波エネルギーの出力を計測できる機能を有する、化学反応炉又は化学反応装置内の物質の状態を測定、検出する装置。

（１０）加熱用のマイクロ波を発生するマイクロ波源と、前記マイクロ波を伝達する導波管、同軸管又は同軸線路と、化学反応場となるマイクロ波照射空間とからなり、さらに前記マイクロ波照射空間には、内部の電界強度又は磁界強度を計測するためのセンサーを有する、化学反応炉又は化学反応装置内の物質の状態を測定、検出する装置。

(11) 加熱用のマイクロ波を発生するマイクロ波源と、前記マイクロ波を伝達する導波管、同軸管又は同軸線路と、化学反応場となるマイクロ波照射空間とからなり、さらに前記マイクロ波照射空間には、内部の電界強度又は磁界強度を計測するためのセンサーを有する化学反応炉又は反応装置によって製造される化学物質の品質を安定に維持する検出装置。

(12) 加熱用のマイクロ波を発生するマイクロ波源と、前記マイクロ波を伝達する導波管、同軸管又は同軸線路と、この導波管に接続したサーキュレータと該サーキュレータの下方に設けたダミーロードと、前記導波管の他端に設けた化学反応場となるマイクロ波照射空間とからなり、さらに前記マイクロ波照射空間には、内部の電界強度又は磁界強度を計測するためのセンサーを有し、

前記マイクロ波源から発生したマイクロ波は入射波として前記サーキュレータを介して、前記マイクロ波照射空間に伝達され、化学反応場の反応物で吸収されなかったエネルギーの一部は反射波として再び前記導波管に戻って、前記サーキュレータにより入射波と分離させ反射波のみがダミーロードに伝達され、該ダミーロード内に取り付けられた反射波モニターにより測定される検出装置。

(13) 化学反応場となる前記のマイクロ波照射空間としてシングルモードマイクロ波照射空間を用いた(11)または(12)記載の検出装置。

(14) 前記シングルモードマイクロ波照射空間がマイクロ波を反射するブランジャーを有する(13)記載の検出装置。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、化学反応炉や反応装置内の物質の状態（温度、相状態、組成、異物や気泡の有無、それらの変化及び化学反応の進行）を、専用のセンサーを用いることなく非接触で簡便かつ安全に検出することができる。より詳しくは本発明によれば複雑な構成の装置を用いることなくマイクロ波の吸収量や反射量、位相、共振周波数等を検出することで、反応装置内の物質に関して、温度、相状態、組成、異物や気泡の有無、それらの変化及び化学

変化の進行などを測定、検出できる

[0009] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は本発明の検出装置の構成の一実施形態を模式的に示す説明図である。

[図2]図2は本発明の検出装置の構成の他の一実施形態を模式的に示す説明図である。

[図3]図3は本発明の検出装置の構成の他の一実施形態を模式的に示す説明図である。

[図4]図4は本発明の検出装置の構成の他の一実施形態を模式的に示す説明図である。

[図5]図5は本発明の検出装置の構成の他の一実施形態を模式的に示す説明図である。

[図6]図6は本発明の検出装置の構成の他の一実施形態を模式的に示す説明図である。

[図7]図7は本発明の検出装置の構成の他の一実施形態を模式的に示す説明図である。

[図8]図8は実施例1におけるエチレングリコール温度とマイクロ波の反射率（反射波÷入射波）の関係を示すグラフである。

[図9]図9は実施例2における共振周波数をF r e sと棒状サンプル表面の温度を実測した結果を示すグラフである。

[図10]図10は実施例3における反応管内に析出した異物の検出例を示すグラフである。

[図11]図11は実施例4の温度センシングにおける水の温度と共振周波数の関係を示すグラフであり、(a)は計算結果、(b)は実際の測定結果である。

[図12]図12は実施例4の異物（気泡）センシングにおける反射波の強度の

経時変化を示すグラフである。

[図13]図13は実施例4の異物（気泡）センシングにおいて図12に示した4つの時間に高速度カメラで気泡を撮影した写真である。

[図14]図14は実施例5で使用した検出装置を模式的に示す説明図である。

[図15]図15は実施例5であらかじめ計測した水温と共振周波数の関係を示すグラフである。

[図16]図16は実施例5で水温制御を行った結果を示すグラフである。

[図17]図17は実施例6で使用した検出装置を模式的に示す説明図である。

[図18]図18は実施例6であらかじめ計測したアルミナ触媒温度と共振周波数の関係を示すグラフである。

[図19]図19は実施例6でアルミナ触媒温度制御を行った結果を示すグラフである。

[図20]図20は実施例7で用いた TM_{110} モードとなるキャビティと反応管、電界強度分布を模式的に示す説明図である。

[図21]図21は実施例8で用いた TM_{210} モードとなるキャビティと反応管、電界強度分布を模式的に示す説明図である。

[図22]図22は実施例9で用いた TM_{020} モードとなるキャビティと反応管、電界強度分布を模式的に示す説明図である。

[図23]図23は実施例10で用いた検出装置を模式的に示す説明図である。

[図24]図24は実施例10におけるエタノール濃度を变化させた時間と共振周波数の関係を示すグラフである。

[図25]図25は実施例10におけるエタノール濃度と共振周波数の関係を示すグラフである。

[図26]図26は実施例11においてY型ミキサーを用いたときの時間と共振周波数の関係を示すグラフである。

[図27]図27は実施例11においてあらかじめ濃度50%になるように混合したエタノールをY型ミキサーを用いずに供給したときの時間と共振周波数の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明において用いるマイクロ波とは周波数で空間の電界と磁界が変化することで伝播する波動をいい、好ましくは300MHzから30GHzの周波数をもつ波動である。

物質にマイクロ波を照射すると、物質のもつ誘電率や透磁率により物質によってマイクロ波の吸収量が異なる。この誘電率や透磁率はさらに物質の温度や密度、固体か液体か気体か、異物や気泡の混入があるかなどによって異なり、また照射する電磁波の周波数によっても異なる。このためマイクロ波照射前後の吸収量や反射量、位相、すなわち、それらの変化を調べることで、マイクロ波を照射した物質の温度や組成、状態などの情報を間接的に、しかし効果的に知ることが可能となる。電磁波は非接触で物質に照射することができるため、反応装置の形状が複雑になることもない。また、最近では、マイクロ波による加熱により反応をおこなうマイクロ波化学反応装置もあり、本発明によれば加熱に利用するマイクロ波をうまく利用してモニタリングすることにより、反応装置内の物質の状態を併せて検出することが可能となる。

[0012] 物質にマイクロ波を照射すると式1に示す吸収がおこる。

[数1]

$$P = \frac{1}{2} \sigma |E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu'' |H|^2 \quad (\text{式1})$$

[0013] ここで、Pは物質が吸収する単位体積当たりのエネルギー損失 [W/m³]、Eは電界強度 [V/m]、Hは磁場強度 [A/m]、σは電気伝導度 [S/m]、fは周波数 [s⁻¹]、ε₀は真空の誘電率 [F/m]、ε_r''は物質の誘電損失率、μ₀は真空の透磁率 [H/m]、μ_r''は物質の磁気損失率である。この中で、電気伝導度σ、誘電損失率ε_r''、磁気損失率μ_r''は、物質固有の値であり、一例としては、柳田他著、マイクロ波の新しい工業利用技術、エヌ・ティ・エス出版、2003、p. 6に紹介されている。このため、反応場中にマイクロ波を照射したとき、そのマイクロ波の吸収量を測定

することができれば、反応場中の物質を測定、検出することが可能となる。具体的には、たとえば水は周波数 2.5 GHz の電磁波領域では、誘電損失率 $\varepsilon_r'' = 10$ であるのに対し、空気は誘電損失率が $\varepsilon_r'' = 0$ であるため、空間に水が無い場合はマイクロ波の吸収はないが、空間に水が満たされている場合はマイクロ波吸収が大きく、透過するマイクロ波は小さくなるなどの関係があり、この関係式をもとに、空間内の水分量を測定、検出できる。

また、2種類以上の物質の混合物であった場合、上記の電気伝導度、誘電損失率、磁気損失率は、その混合物の混合割合などによって決まってくる。既知の物質に対して、あらかじめ組成に対する電気伝導度、誘電損失率、磁気損失率などを計測しておけば、その関係式をもとに反応場中の物質の組成を知ることが可能となる。

また、同じ物質であっても、物質の温度によって誘電率が異なることが知られている（特開 2008-116385 号公報）。これを利用すれば、マイクロ波の吸収量を測定することで物質の温度の情報を測定、検出することが可能となる。

さらには、物質の誘電率の温度による応答の違いは照射するマイクロ波の周波数によっても異なることが知られている（J. B. Hasted et al., Chemical Physics Letters 118 (1985) 622-625,）。特定の周波数だけでなく幅広い周波数のマイクロ波を照射すれば、それぞれの周波数におけるマイクロ波の吸収量の違いから、物質の組成や温度などの情報を知ることができる。

また、マイクロ波は物質を通過する際、その誘電率 ε_r' および透磁率 μ_r' に応じて式 2 に示すように伝搬速度が異なる。

$$c = c_0 / (\sqrt{\varepsilon_r' \mu_r'}) \quad [\text{m/s}] \quad \text{式 2}$$

ここで c_0 は真空中の光速 $[\text{m/s}]$ であり、 ε_r' は物質の誘電率、 μ_r' は透磁率である。一般的な物質は ε_r' 、 μ_r' とも 1 以上であることから、伝搬速

度 c は真空中の光速 c_0 より遅くなる。照射したマイクロ波と物質を透過したマイクロ波とは位相が異なるため、位相差を検出することで物質の誘電率や透磁率を測定、検出することができ、物質の組成や温度などを測定、検出する手がかりとなる。

[0014] 化学反応場にマイクロ波を照射し反応物を加熱すると同時に、上記のマイクロ波と物質との関係を利用して物質の状態、すなわち、マイクロ波の吸収量や反射量、位相を検出することにより、反応装置内の物質に関して、温度、相状態、組成、異物や気泡の有無、それらの変化及び化学変化の進行を測定、検出することができる。

本発明においては、反応場となる反応管の内部にセンサー類を取り付ける必要がないため、センサーによって、反応場内の流体の乱れを起こすなどの弊害がない。

センシングは、例えば、反射波解析で行うことができる。具体的には、マイクロ波反射率と温度などのセンシング対象との関係をグラフ化した検量線をあらかじめ作っておき、それに基づいてセンシングを行う。このときマイクロ波は加熱とセンシングの両方に関与する。反応管はキャビティのマイクロ波が集中する位置に設置され、化学プロセス装置として効率よく働くよう設計されている。

温度センシングにおいては、後述するように、得られたデータをフィードバックしてマイクロ波照射をコントロールすることで設定温度に温度制御が行える。

相変化のセンシングにおいては、化学反応場に液体を流通させたときは、固体が発生する場合と、気体が発生する場合を検出する。気体を流通させたときは、固体が発生する場合と、液体が発生する場合を検出する。これらは異物の有無として検出される。

化学変化の進行においては、液体中の固体の析出など、異物の有無として検出されるもののほか、組成の変化として検出することもできる。本発明によれば化学プロセス装置内で原料の消費と反応生成物の生成が検出できるの

で、別途サンプリングや分析を行わなくてよいというメリットがある。

本発明において対象とする化学反応場とは、物質が化学反応しうる場であるが、便宜上化学反応と付記するが、必ずしも化学反応まで至ることを条件としない。化学反応しない、または化学反応前の場であって、マイクロ波による加熱されるだけの場であってもよい。

[0015] 本発明の好ましい実施形態を以下に説明する。

図1に本発明の検出装置の好ましい実施形態の一例を示す。これは、加熱用のマイクロ波を発生するマイクロ波源1と、電磁波を伝達する導波管2、化学反応場となるマイクロ波照射空間3および反応物4（図示の容器の内部に存在するマイクロ波被照射物を示す。）からなる。また反応場3には、反応場中のマイクロ波照射状態を「安定化」させるための電界強度あるいは磁界強度をモニターするセンサー5がある。従来はこのセンサー出力を利用してマイクロ波入射波パワーを制御するだけだが、本発明では同時にセンサー出力を解析して反応管内の状態を検出、測定できる。マイクロ波源1が出力するマイクロ波強度とセンサー5の信号強度を比較することで、反応物4のマイクロ波吸収量を求めることができる。あらかじめ、反応物4の温度とマイクロ波吸収量を測定しておけば、センサー5の信号から反応物4の温度を決定することが可能となる。また、反応物4に対する物質の組成とマイクロ波吸収量の関係を測定しておけば、センサー5の信号から反応物4の組成を決定することができる。

[0016] 図2は本発明の検出装置の別の実施形態を示す。マイクロ波源1から発生したマイクロ波は入射波としてサーキュレータ6を介して、マイクロ波照射空間3に伝達される。反応物4で吸収されなかったエネルギーの一部は反射波として再び導波管2に戻ってくる。サーキュレータ6により入射波と分離させ反射波のみが減衰器7に伝達される。減衰器内に取り付けた反射波モニター8により、反応物4からの反射波を測定することができる。反射波は減衰器7に伝達される。減衰器により減衰された反応物4からの反射波は、パワーメータ（反射波モニター8）で測定することが出来る。このとき、減衰

器、パワーメーターのかわりに、ダミーロードを用いる構成をとる。この反射波モニター 8 の信号および／もしくはセンサー 5 の信号および／もしくはマイクロ波源が出力するマイクロ波強度の信号から、反応物 4 のマイクロ波吸収量を求めることができる。具体的には下記式から求められる。

$$\text{マイクロ波吸収量 } P_{abs} = P_f - P_r \quad \text{--- (式 A)}$$

ただし、 P_{abs} はマイクロ波吸収量、 P_f は入射波パワー、 P_r は反射波パワーとする。

もしくは

マイクロ波反射率

$$R_{ef} = P_r / P_f \quad \text{--- (式 B)}$$

なお、図 2 のサーキュレータ 6 や減衰器 7、反射波モニター 8 の代わりに、導波管 2 に方向性結合器を取付け、入射波と反射波をモニターすることで同様の計測が可能になる。また、導波管 2 のかわりに、広帯域化やコンパクト化に優れた同軸管を用いても良い。さらに、導波管 2 のかわりに、同軸ケーブルなど結線が容易な同軸線路を用いても良い。

[0017] 本発明の検出装置の好ましい実施形態を図 3 を参照してさらに説明する。

マイクロ波反応炉もしくは反応装置の加熱手段として、シングルモードとよばれるマイクロ波照射方法が知られている（和田雄二、竹内和彦監修、マイクロ波化学プロセス技術、シーエムシー出版、p 80~91、2006年3月刊）。図 3 (a) は、この TE_{10} モードとよばれるシングルモードマイクロ波照射手段を組み合わせた実施形態を示す。マイクロ波源 1 から照射したマイクロ波は導波管 2 からアイリスとよばれる開口部 10 を介して、マイクロ波照射空間 3 に照射される。マイクロ波はプランジャー 9 により反射されるがその際に入射波と反射波が重なり、図 3 (b) に示すような電界強度を有する TE_{10} の定在波が形成される。図 3 (b) の位置は図 3 (a) に対応している（以下の図も同様）。マイクロ波照射空間 3 のマイクロ波進行方向の長さ L が、照射したマイクロ波の波長 λ の整数倍と同じ寸法 ($L = n\lambda$) になるよう、プランジャー 9 の位置を調整した場合、プランジャー 9 に

より反射された反射波と入射波が重なり、定在波が形成される。このときの定在波の状態を TE_{10n} と呼ばれている。図3 (b)には $n=1$ の条件(TE_{101})における定在波形成時の電界強度分布を示す。このとき、反応物4の誘電率 ϵ_r' に応じてマイクロ波の波長が $1/\sqrt{\epsilon_r'}$ 倍に短くなる。このためプランジャー9の位置を調整する必要がある。このプランジャー9の位置をモニターすることで、反応物4の状態を検出することができる。プランジャー9の位置の他に電界もしくは磁界センサー4もしくは反射波モニター8もしくはそれらの組合せにより、反応物4の状態を検出することも可能である。また、本発明は TE_{10} モードに限定されるものではない。

プランジャー9の位置の調整方法の例として、反射率 Ref (式B)が最小になるように調整する方法や、反射波 Pr が最小になるように調整する方法、マイクロ波吸収量 $Pabs$ (式A)が最大になるように調整する方法が挙げられる。ただし、本発明は上記調整方法に限定されるものではない。

[0018] 本発明の検出装置のさらに別の実施形態が図4 (a)に示される。図4 (b)は図4 (a)のマイクロ波照射空間の電界強度を示す。

流通型のマイクロ波反応炉もしくは反応装置の加熱のために、 TM_{mn0} (特許第4759668号公報、特開2009-080997公報参照) m は0以上、 n は1以上の整数)によるマイクロ波照射方法が知られている。図4は、図2のマイクロ波照射空間3に代えて、この TM_{010} とよばれるシングルモードマイクロ波照射に組み合わせたものである。周波数を調整できる信号発生源13から発生したマイクロ波を、増幅器12で増幅し円筒型のマイクロ波照射空間14に照射する。この円筒管の中心軸には、反応物が流通できるよう反応管15が配置されている。このとき信号発生源13で発生させるマイクロ波の周波数を適切に調整すると、マイクロ波照射空間14内に定在波を形成することができる。マイクロ波の周波数を、 TM_{010} の定在波の形成条件と一致するように調整する。定在波の形成する周波数を共振周波数と呼ぶが、共振周波数においては、反射波が極小となるため、反射率 Ref (式B)が最小になるように調整する方法や、反射波 Pr が最小になるように調整する方法、

マイクロ波吸収量 P_{abs} (式 A) が最大になるように、照射する周波数を調整する方法が挙げられる。ただし、本発明は上記調整方法に限定されるものではない。たとえば、電界強度分布 11 に示すよう中心が最も強い電界強度になり、円筒軸の長手方向に電界強度が均一になる $TM_{0,10}$ の定在波を形成すれば、反応管 15 内の反応物を均一に加熱することができる。このときの信号発生源 13 の周波数は、反応物の誘電率によって決まるため、周波数をモニターすることで、反応物の状態を検出することができる。本実施形態は $TM_{m,n0}$ (m は 0 以上、 n は 1 以上の整数) の定在波に限定されるものではなく、また円筒型のマイクロ波照射空間に限定されるものでもない。信号発生源 13 と増幅器 12 を用いる構成に限定されるものではなく、周波数を調整できるマイクロ波発生源でも実現可能である。

[0019] 本発明の検出装置の別の好ましい実施形態として、マイクロ波の位相を計ることで反応物の状態を検出する場合の構成例を図 5 に示す。ネットワークアナライザ 114 の出力を増幅器 12 を介してマイクロ波照射空間 3 に入射する。反応物 4 を透過したマイクロ波は減衰器 115 を介して再びネットワークアナライザに入力をする。ネットワークアナライザは二つのマイクロ波の強度比、位相差をリアルタイムで計測することができる。また、周波数の幅をもったマイクロ波を照射することができるため、それぞれの周波数に対する入射マイクロ波と反射マイクロ波の強度比や位相を得ることができるため、より正確な反応対象物質 4 の状態を検出することが可能である。

[0020] 本発明の検出装置は基本的にマイクロ波加熱装置に付随するものであるが、別の加熱源を使用しても差し障りはない。

本発明の検出装置のさらに別の実施形態として加熱源としてマイクロ波照射を用いない場合 (検出用に別途マイクロ波照射を行う) の、本発明を実現する構成の一例を図 6 に示す。加熱源が必要な場合は熱源 17 を用いても良い。

この実施形態は、熱交換器など、別プロセスの廃熱を利用して、エネルギー効率向上を目指す場合、従来の加熱方法を踏襲したい場合、冷却したい場

合などに用いることができる。

熱源としては電気炉、オイルバス、赤外線照射などを挙げることができる。加熱が不要である化学反応では、熱源 17 は用いなくても良い。冷却が必要な場合には熱源 17 を冷熱源としてもよい。冷熱源としては水冷やペルチエ素子などを挙げることができる。18 はアンテナである。本発明はここに挙げた加熱・冷却手法に限定される物ではない。加熱源としてマイクロ波を用いない場合であっても、図 1～図 5 と類似の形態をとることはできるため、本発明はこれらの構成例に限定されるものではない。

[0021] 本発明の検出装置のさらに別の実施形態を図 7 に示す。

この形態は、加熱源として電気炉、オイルバス、赤外線照射などの熱源 17 を用い、物質の状態を検出するためにネットワークアナライザ 114 を用いた構成である。ネットワークアナライザ 114 のポートから照射されるマイクロ波は、アンテナ 18 を介してマイクロ波照射空間 3 に照射される。熱源 17 により温度調整できる反応対象物 4 は一部のマイクロ波を吸収するが、吸収されなかったマイクロ波の一部はアンテナ 18 を介してネットワークアナライザ 114 のポートに戻される。ネットワークアナライザは幅広い周波数においてポートから出力されるマイクロ波とポートに戻ってくるマイクロ波の強度比や位相の変化を検出することができる。この強度比や位相変化から物質状態を検出することができる。なお、ネットワークアナライザの出力が不十分な場合は、増幅器 12 と減衰器 115 をネットワークアナライザとアンテナの間に挿入してもよい。

実施例

[0022] 次に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0023] 実施例 1

図 4 の検出装置を利用し、反射波の強度から反応物の温度測定を行った結果を示す。マイクロ波照射空間 14 として内径 90 mm 長さ 100 mm の円筒の空洞共振器を利用した。反応管 15 として内径 1 mm のテフロン（登録

商標)製チューブを用い、反応物としてエチレングリコールを50 mL/hの送液速度で流通させた。反応管出口におけるエチレングリコールの温度を、テフロン(登録商標)チューブ内に挿入した極細K型熱電対(熱電対直径0.25 mm)で実測を行っている。マイクロ波入射波電力PFと反射波電力PRを実測し、その比PF/PRをマイクロ波反射率とした。その結果を図8に示す。図より、反射率と温度の関係は、単調増加の関係にあり、この関係からマイクロ波照射時の反射率を実測することでエチレングリコールの温度を推算することができることが分かる。(この温度ではエチレングリコールは気化していない。)

[0024] 実施例2

図4の本発明の検出装置を利用し、周波数変化から反応物の温度の測定を行った結果を示す。反応物として、直径2 mmの棒状のプラスチック(ポリエーテルエーテルケトン)(PEEK:ビクトレックス社商標)を用い、この棒状サンプルがマイクロ波を吸収し発熱したときの温度と共振周波数(TM_{010} の定在波を形成できる最適周波数)の関係を測定した。棒状サンプルの表面の温度は、放射温度計により実測を行った。図4に示す形態では、電磁波照射空間14の内径と反応管15に充填された物質の誘電率の関係から導き出される共振周波数において、マイクロ波が効率よく電磁波照射空間内に照射することができる。この共振周波数を f_{res} と棒状サンプル表面の温度を実測した結果を図9に示す。図から、共振周波数を計測することで棒状サンプル表面の温度を推算できることがわかる。

[0025] 実施例3

図4の本発明の検出装置を用い、液中に存在する固体の異物を検出した結果を示す。構成は実施例1と同じである。反応溶液として硝酸銀10 mMおよびポリビニルピロリドン300 mMを混合したエチレングリコールを100 mL/hの流速で送液を行った。反応管外径2 mm、内径1 mmのテフロン(登録商標)管を用いた。この溶液を160°Cに加熱すると、硝酸銀がエチレングリコールにより還元され、粒子径15 nm程度の銀ナノ粒子が合成

されるが、このとき本来の目的のナノ粒子とは別に反応管壁に銀が析出することがある。本実施例では、目的外の反応である反応管壁への銀の析出を、共振周波数の変化から検出を試みた。その結果を図10に示す。図より、実験開始後、100分までは反応管内壁への銀の析出は認められず、共振周波数も $2459.5\text{MHz} \pm 0.5\text{MHz}$ の範囲で安定しているが、100分後から次第に共振周波数が小さくなる傾向が見られる。200分後には、共振周波数が大きく下がっている。このとき、反応管内壁には銀の析出が確認されており、マイクロ波による溶液加熱ができなくなった。このため、反応溶液温度も低下していることがわかる。析出による温度制御不能に陥る50分前の150分の時には、共振周波数が 2459MHz より下がっており、すでに反応管壁への異物の析出が始まっていることが予測される。この結果から、反応管内の異物の検出を行うことができることが分かる。

[0026] 実施例4

TM₀₁₀共振空洞の中心軸に沿うように長さ200mm、内径1mm外径3mmの石英管を挿入し反応管とした。TM₀₁₀の定在波が形成できるよう自動的に共振周波数を調整できるコントローラを有したマイクロ波発生器(IDX社製)を用い、マイクロ波照射時の共振周波数、入射波・反射波、キャビティ内電界強度を記録した。また、Comsol Multiphysics 4.0 (Comsol, Inc.社製)を用い共振周波数のシミュレーションを行った。

反応管内に水を満たし、マイクロ波加熱して反応管内の温度と異物(気泡)のセンシングを行った。

(1) 反応管内溶液の温度センシング

反応管内に水(誘電率 $\epsilon = 84 - 26i$ (10°C) ~ $59 - 4i$ (90°C)、導電率 $\sigma = 0.06\ \mu\text{S}/\text{cm}$)を充填した場合の共振周波数を計算した結果を図11(a)に示す。図11(b)は実際に反応管内のイオン交換水($\sigma = 0.06\ \mu\text{S}/\text{cm}$)をマイクロ波加熱したときの共振周波数と温度の関係を示す。40°Cから80°Cの範囲では1°Cに対し0.18MHzの変化があった。本実施例で用いたマイクロ波加熱装置は0.5MHzの周波数分解能があるため、温度を $\pm 1.5^\circ\text{C}$ の精度で検出できる。周波数カウ

ンターなどを用いれば、 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ を上回る分解能も期待できる。

(2) 反応管内の異物（気泡）のセンシング

イオン交換水をマイクロ波加熱し、沸騰により発生した気泡による反射波の変化を調べた。高速度カメラ(キーエンス製 VW-9000)により気泡発生の瞬間を撮影しながら、反射波信号を記録した結果を図12に示す。図13(a)～(d)は図12中の(1)～(4)の瞬間の高速度カメラの映像である。図12中(1)までは、反射波は低いレベルで安定している(図13(a))が、(2)気泡発生の瞬間から急激に反射波が増加していることがわかる(図13(b))。本実施例では $100\mu\text{sec}$ 以内で直径 $200\mu\text{m}$ の気泡の発生をセンシングできている。反射波の検出の感度を調整すれば、より小さな気泡のセンシングが期待でき、たとえば沸騰開始の予兆を検出し、マイクロ波出力を微調整することで沸騰への遷移を抑制するような制御が可能になると考えられる。

[0027] 実施例5

温度センサーなしで水の温度制御を行う実施例を、図14の装置を用いて行った。試料水として、純水(電気伝導度 $\sigma = 0.06\mu\text{S/cm}$)を用い、送液ポンプ22にて $0.5\text{mL/min} \sim 1\text{mL/min}$ の範囲でマイクロ波加熱部に供給した。水温は制御回路と別に設置した、温度計(熱電対23)により記録した。

反応管15として内径 1mm 外径 3mm と石英管を用い、 TM_{010} の定在波を形成できる円筒型の空洞を有したキャビティ14の中心軸に配置した。このキャビティ14に、電力および周波数を調整できる制御器116を用いてマイクロ波を供給した。この制御器116は TM_{010} の定在波が形成できるよう周波数を自動的に調整できる機能を有している。このときの共振周波数を周波数カウンタ20で計測を行い、あらかじめ求めておいた共振周波数と水温の対応関係から、水温の測定、検出を行った。なお共振周波数と水温の対応関係は10点の折線近似関数を用いている(折線回路21)。この方法により推定した水温が、目的の水温になるように制御装置内の増幅器12の増幅率を制御することでマイクロ波の出力の自動調整を行った。

最初にマイクロ波電力を6W一定にし、送液流量を0.5mL/minから1mL/minに変化させたときの水温の測定を行った。送液流量を増加させると、出口水温は低下するので、そのときの水温と、共振周波数の関係を計測し、図15に示す関係を得た。次に、この関係を元に、共振周波数から水温の換算式を折線近似により求め、制御回路に組み入れた。

この制御回路を用い、目標温度を55℃から90℃になるようにマイクロ波照射を行った。このとき制御回路には外部から温度計測からの信号は入力しておらず、温度センサーなしでの自動制御となっている。図16に温度制御の結果を示す。図16の一番上は設定温度と実際の制御温度を示し、2段目は出力、3段目は共振周波数の変化を示している。図16中460秒から段階的に設定温度を上昇させているのにもない、反応管出口の水温が制御できていることが確認できる。また、1830秒から250秒間の間、設定値を79℃一定にしている間では、水温は最大80.2℃、最初78.4℃であり、標準偏差では0.4℃の範囲で安定に制御できていることが確認できた。

[0028] 実施例6

図17に示した装置で、石英管15内に配置したアルミナ担持触媒30の温度センサーなしでの温度制御を行った。図14と同符号は同じものを示す。一般には非接触での温度計測には放射温度計を用いることが多いが、放射温度計は反応管外壁の表面温度を計測することになり、反応管内の触媒の温度測定は計測する赤外線の色長を選ぶなど特殊な工夫が必要であった。本実施例で反応管内の物質でも、誘電率の温度変化があれば検出可能であり、従来の放射温度計などでの非接触測定ができないような場合にも利用できる。

外径10mmの石英管15内中心部に外径6mm、内径4mmのアルミナチューブにパラジウムを担持した触媒30を配置した。この石英管15を長さ100mmの円筒型のキャビティ14の中心軸上に設置した。アルミナの温度は放射温度計25を用い、記録計24にて温度の時間変化の記録を行った。このとき用いた放射温度計の赤外線の計測波長は、石英管を透過する波長を選んだ。

最初にアルミナ触媒の温度と共振周波数の関係を知るために、マイクロ波電力を変化させながら、そのときの温度と共振周波数を測定した。その結果を図18に示す。次に、この関係を元に、共振周波数からアルミナの表面温度の換算式を折線近似により求め、制御回路に組み入れた。

この制御回路を用い、アルミナ触媒の温度を220℃から300℃となるようにマイクロ波照射を行った。このとき制御回路には外部から温度計測からの信号は入力しておらず、温度センサーなしでの自動制御となっている。図19に温度制御の結果を示す。最初280℃から段階的に設定温度を下げたが、オーバーシュートやアンダーシュートが発生しているもののおおむねアルミナ触媒の温度は設定温度になるよう制御されていることがわかる。

[0029] 実施例7

TM₁₁₀モードとなるキャビティを用いた以外は実施例4と同様にしてエチレングリコールの気泡のセンシングを行った。図20(a)にマイクロ波の照射手段として用いたTM₁₁₀となるキャビティ、図20(b)にその電界強度分布を示す。この場合、電界強度が極大となる場所が2か所あり、その部分に2本の反応管15を配置して同時に2本の反応管の気泡のセンシングを行った。その結果、マイクロ波の照射手段としては本実施例に示す形態でも同様の結果を得ることができることがわかった。

[0030] 実施例8

TM₂₁₀モードとなるキャビティを用いた以外は実施例4と同様にしてエチレングリコールの気泡のセンシングを行った。図21(a)にマイクロ波の照射手段として用いたTM₂₁₀となるキャビティ、図21(b)にその電界強度分布を示す。この場合、電界強度が極大となる場所が4か所あり、その部分に4本の反応管15を配置して同時に4本の反応管の気泡のセンシングを行った。その結果、マイクロ波の照射手段としては本実施例に示す形態でも同様の結果を得ることができることがわかった。

[0031] 実施例9

TM₀₂₀モードとなるキャビティを用いた以外は実施例4と同様にしてエチ

レングリコールの気泡のセンシングを行った。図22(a)にマイクロ波の照射手段として用いた TM_{020} となるキャビティ、図22(b)にその電界強度分布を示す。この場合、中心の電界強度が強いがその外側にも極大となる場所がある。この部分に螺旋の反応管を通し、気泡のセンシングを行った。その結果、マイクロ波の照射手段としては本実施例に示す形態でも同様の結果を得ることができることがわかった。

[0032] 実施例10

反応管内の溶液の混合比を計測した例を以下に述べる。図23に示す実験装置を用いた。これは、イオン交換水を送液するポンプ222と、エタノールを送液するポンプ223の二種類をY型のミキサー221を用いて混合し、マイクロ波加熱装置に導入するものである。マイクロ波加熱装置は、図5に示すものを用いた。最初、ポンプ222の流速を 0 ml/hr に、ポンプ223の流速を 30 ml/hr として、エタノール100%の反応溶液を反応管15に供給した。マイクロ波加熱装置は出口温度が 50°C となるようにフィードバック制御を行っている。図24において時間0のときは、すでに反応溶液の温度は 50°C で安定している。このときの、共振周波数は 2582.3 MHz であった。次に図24の棒グラフに示す時間のタイミングで、ポンプ222、ポンプ223の送液速度を変化させ、反応器へ供給するエタノールの組成比を変化させた。図24に示すとおり、エタノール濃度が0%のとき 2540.2 MHz だった共振周波数は、エタノール濃度が増加するにしたがい、段階的に上昇しているのがわかる。

図25はエタノールの組成比と、共振周波数の関係をまとめたものである。このグラフを用いれば、共振周波数から反応管内のエタノール組成を予測できることがわかる。エタノールと水の混合物以外の場合でも、予め図25のような関係を得ておけば、照射するマイクロ波を解析することで、反応管内の組成を求めることが可能である。

[0033] 実施例11

反応管内の溶液の混合比が時間で変動する様子を調べた例を示す。二種類

の溶液を混合するミキサーは、ミキサーの形状や流速、粘度により混合状態が異なり、均一に混合されないこともある。この場合、時間とともに溶液組成比が変化することがある。図24において300秒から900秒における、共振周波数の変動は、ミキサーでの混合が十分でないために、エタノールの組成比が変動することに起因する。これを確認するために、図23に示す装置を用い、ポンプ222にイオン交換水を、ポンプ223に100%エタノールをそれぞれ15ml/hで送液し、Y型ミキサーによりエタノール濃度50%になるように混合した。また、比較実験として、ポンプ222にあらかじめエタノール50%になるようイオン交換水で希釈した溶液を30ml/hで送液した。Y型ミキサーを用いた場合の結果を図26に示す。共振周波数が2557MHzから2563MHzの間で振動していることがわかり、この条件ではミキサーで均一に混合されていないことが考えられる。これに対し、図27に示すとおり、予めエタノール50%に調整した溶液を流した場合は、共振周波数は2559MHzでほぼ一定になっている。本方式を利用すれば、ミキサーでの混合状態を非接触で推測可能であることが分かる。

[0034] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

[0035] 本願は、2011年5月10日に日本国で特許出願された特願2011-105591、及び2011年11月25日に日本国で特許出願された特願2011-258087に基づく優先権を主張するものであり、これらはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0036]
- 1 マイクロ波源
 - 2 導波管もしくは同軸管もしくは同軸線路
 - 3 マイクロ波照射空間

- 4 反応物
- 5 センサー
- 6 サーキュレータ
- 7 減衰器
- 8 反射波モニター
- 9 プランジャー
- 10 アイリス
- 12 増幅器
- 13 信号発生源
- 14 マイクロ波照射空間
- 114 ネットワークアナライザー
- 115 減衰器
- 116 制御器
- 15 反応管
- 17 熱源
- 18 アンテナ
- 20 周波数カウンター
- 21 折線回路
- 22 送液ポンプ
- 23 熱電対
- 24 記録計
- 25 放射温度計
- 30 アルミナ担持触媒

請求の範囲

- [請求項1] マイクロ波を照射することにより、被照射物質の温度、相状態、組成、異物や気泡の有無、それらの変化又は化学変化の進行を測定、検出する方法であって、前記物質にマイクロ波を照射し、マイクロ波の照射前後の変化から、被照射物質の状態を測定、検出する方法。
- [請求項2] 前記被照射物質が、固体、液体、気体又はそれらの混合物である請求項1記載の、測定、検出する方法。
- [請求項3] 前記被照射物質の状態の測定、検出が、該物質の温度、組成もしくは物質に含まれる異物の有無、または、これらを組み合わせの測定、検出である請求項1または2記載の方法。
- [請求項4] 前記被照射物質が液体であり、液体中に存在する固形物の有無もしくは量を測定、検出する、もしくは液体中に存在する気泡の有無もしくは量を測定、検出する請求項1～3のいずれかに記載の方法。
- [請求項5] 前記被照射物質が気体であり、気体中に存在する固体、液体又は両者の混合物の有無又は量を測定、検出する請求項1または2記載の方法。
- [請求項6] 前記被照射物質による前記マイクロ波の吸収量、反射量、吸収もしくは反射マイクロ波の位相の変化、又はこれらの変化を組み合わせた情報をもとに、被照射物質の状態を測定、検出する請求項1～5のいずれかに記載の方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに示す照射前後のマイクロ波の変化として、幅をもった周波数範囲における個々の周波数成分の、マイクロ波吸収量の変化、反射量の変化、位相の変化又はこれらの変化を組み合わせた情報をもとに、被照射物質の状態を測定、検出する方法。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに示す照射前後のマイクロ波の変化として、共振周波数の変化をもとに被照射物質の状態を測定、検出する方法。
- [請求項9] 加熱用のマイクロ波を発生するマイクロ波源と、前記マイクロ波を

伝達する導波管、同軸管又は同軸線路と、化学反応場となるマイクロ波照射空間とからなり、さらに前記マイクロ波源には、照射したマイクロ波エネルギーの出力および／あるいはマイクロ波照射空間から反射されるマイクロ波エネルギーの出力を計測できる機能を有する、化学反応炉又は化学反応装置内の物質の状態を測定、検出する装置。

[請求項10]

加熱用のマイクロ波を発生するマイクロ波源と、前記マイクロ波を伝達する導波管、同軸管又は同軸線路と、化学反応場となるマイクロ波照射空間とからなり、さらに前記マイクロ波照射空間には、内部の電界強度又は磁界強度を計測するためのセンサーを有する、化学反応炉又は化学反応装置内の物質の状態を測定、検出する装置。

[請求項11]

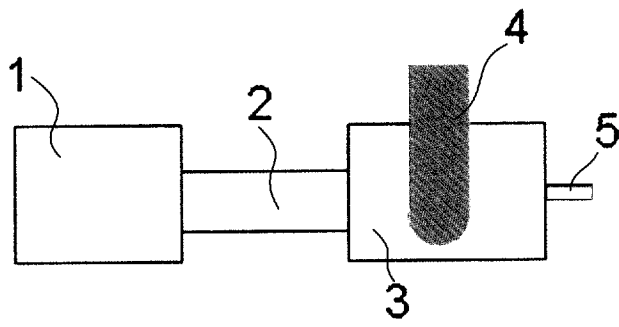
加熱用のマイクロ波を発生するマイクロ波源と、前記マイクロ波を伝達する導波管、同軸管又は同軸線路と、化学反応場となるマイクロ波照射空間とからなり、さらに前記マイクロ波照射空間には、内部の電界強度又は磁界強度を計測するためのセンサーを有する化学反応炉又は反応装置によって製造される化学物質の品質を安定に維持する検出装置。

[請求項12]

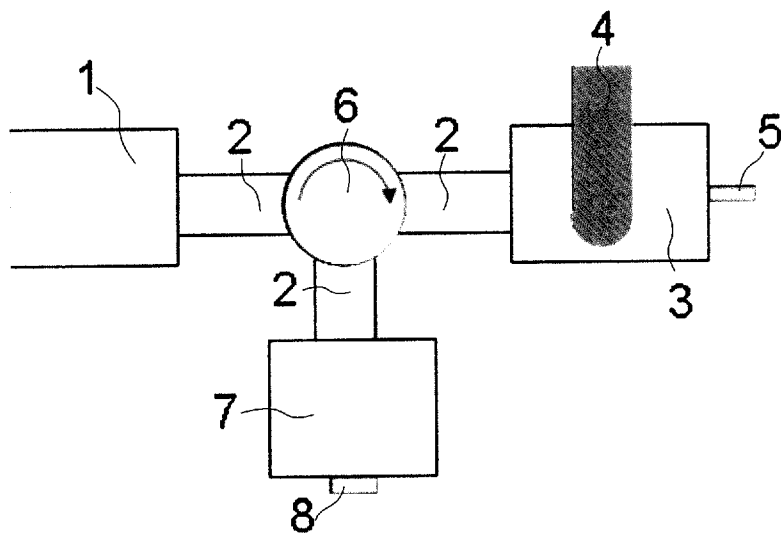
加熱用のマイクロ波を発生するマイクロ波源と、前記マイクロ波を伝達する導波管、同軸管又は同軸線路と、この導波管に接続したサーキュレータと該サーキュレータの下方に設けたダミーロードと、前記導波管の他端に設けた化学反応場となるマイクロ波照射空間とからなり、さらに前記マイクロ波照射空間には、内部の電界強度又は磁界強度を計測するためのセンサーを有し、前記マイクロ波源から発生したマイクロ波は入射波として前記サーキュレータを介して、前記マイクロ波照射空間に伝達され、化学反応場の反応物で吸収されなかったエネルギーの一部は反射波として再び前記導波管に戻って、前記サーキュレータにより入射波と分離させ反射波のみがダミーロードに伝達され、該ダミーロード内に取り付けた反射波モニターにより測定される検出装置。

- [請求項13] 化学反応場となる前記のマイクロ波照射空間としてシングルモードマイクロ波照射空間を用いた請求項 1 1 または 1 2 記載の検出装置。
- [請求項14] 前記シングルモードマイクロ波照射空間がマイクロ波を反射するブランジャーを有する請求項 1 3 記載の検出装置。

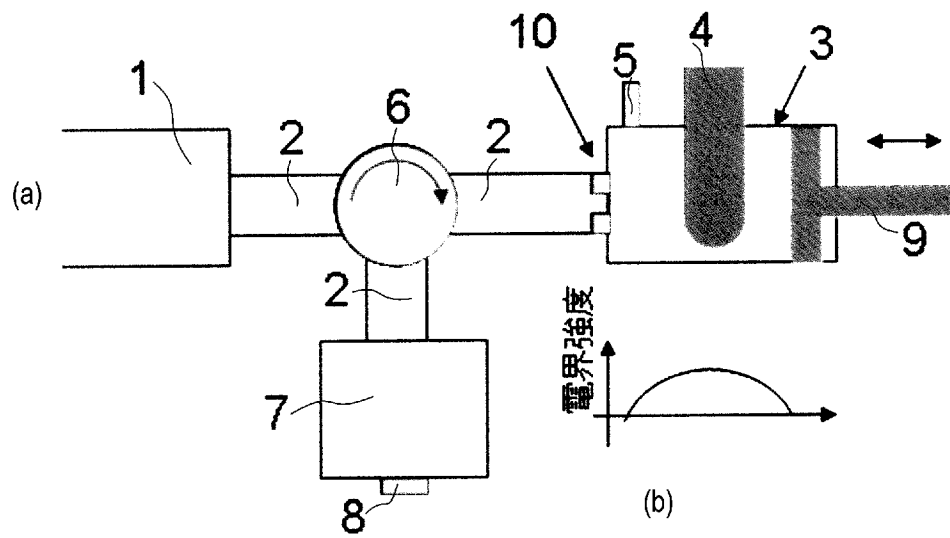
[図1]



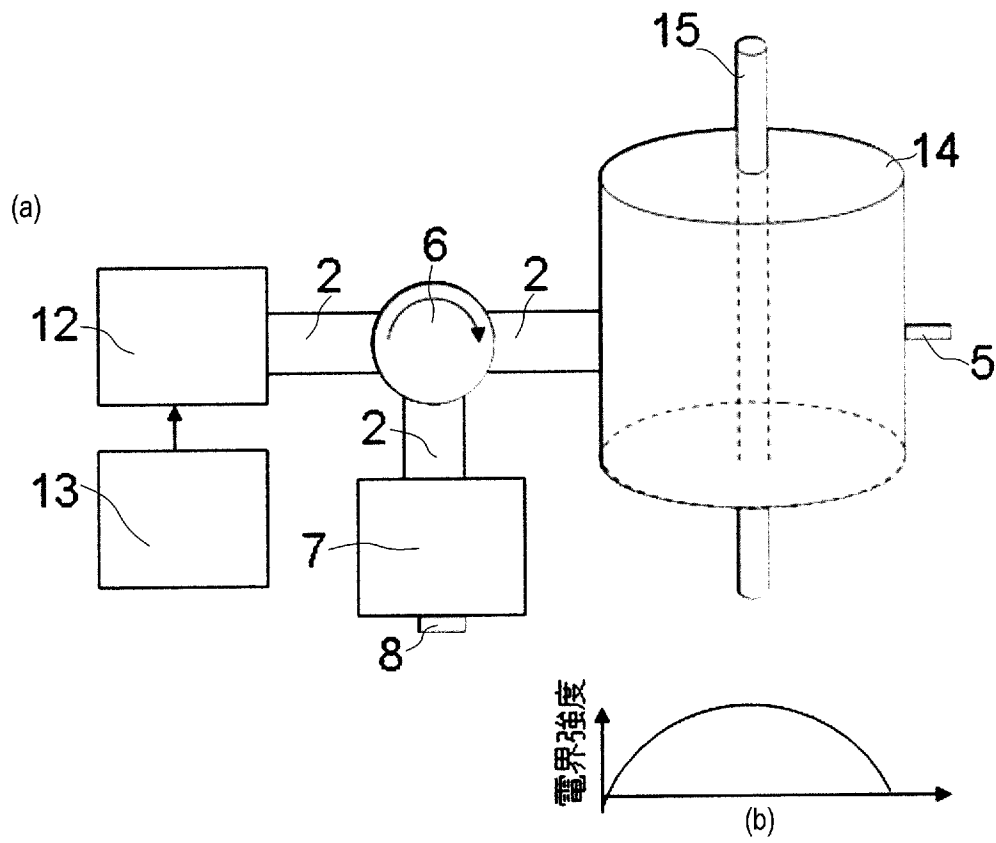
[図2]



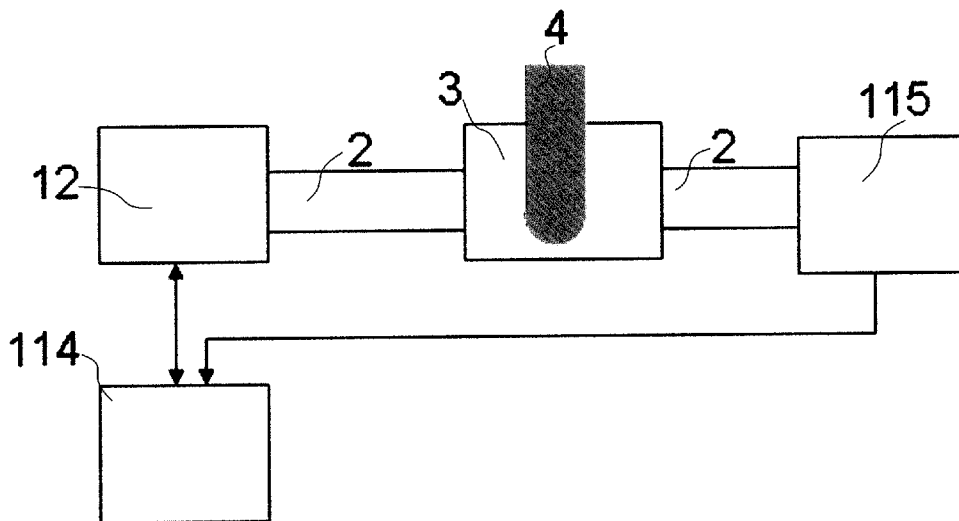
[図3]



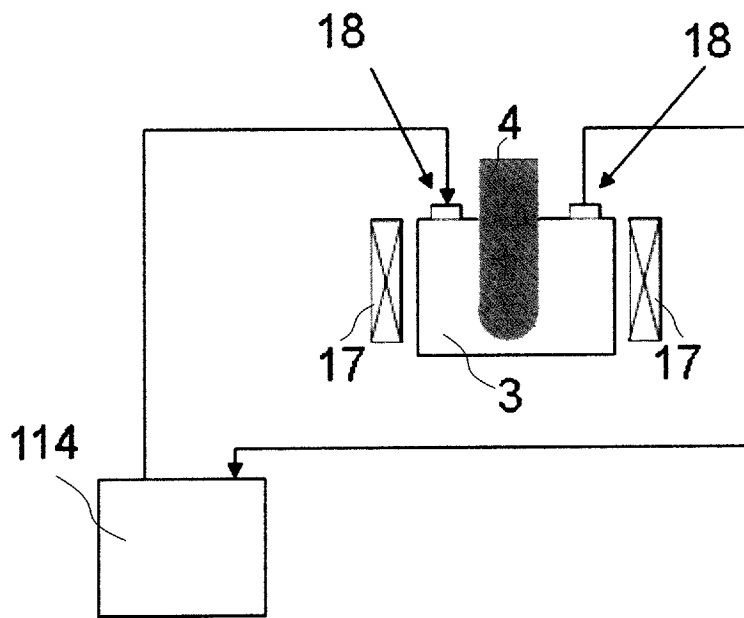
[図4]



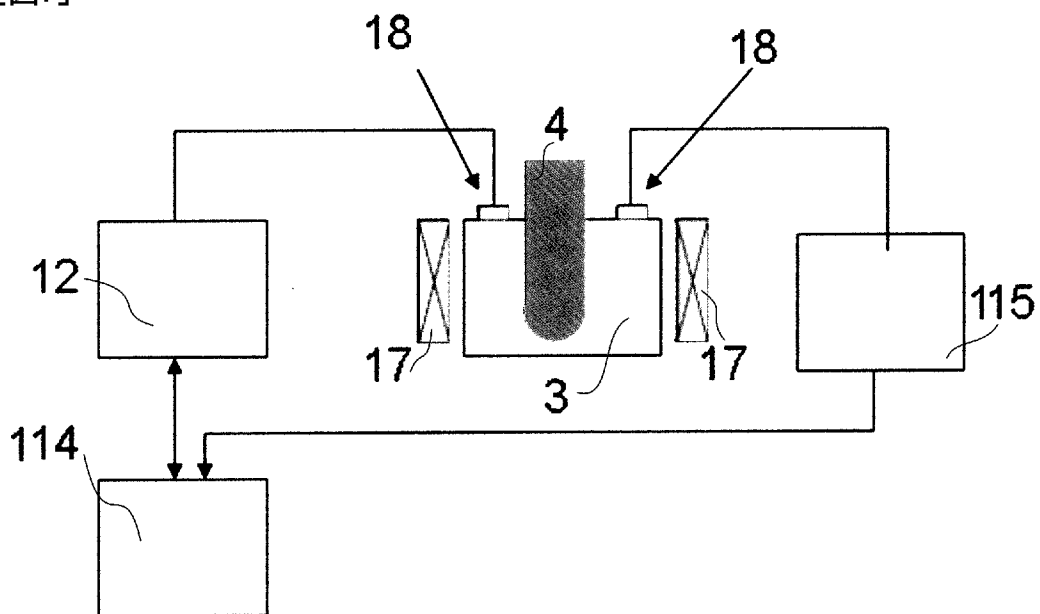
[図5]



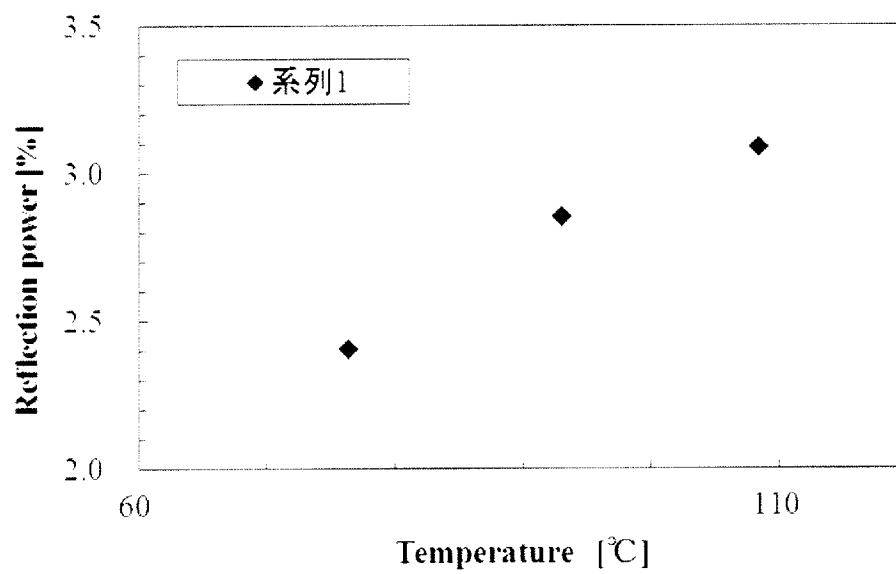
[図6]



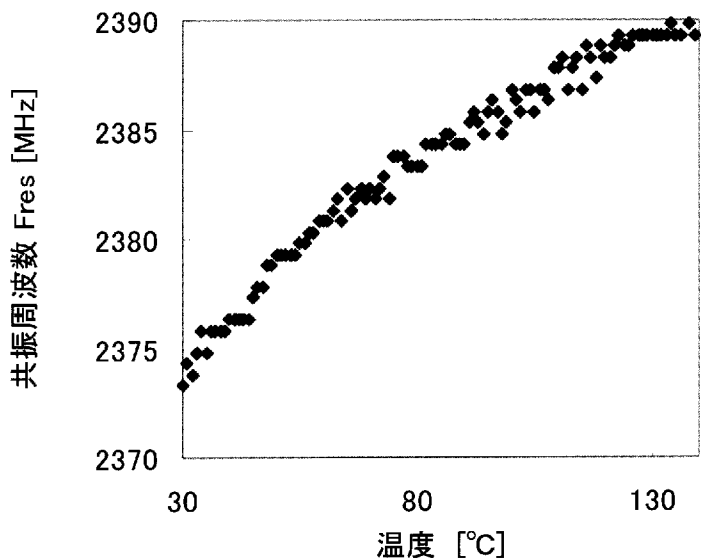
[図7]



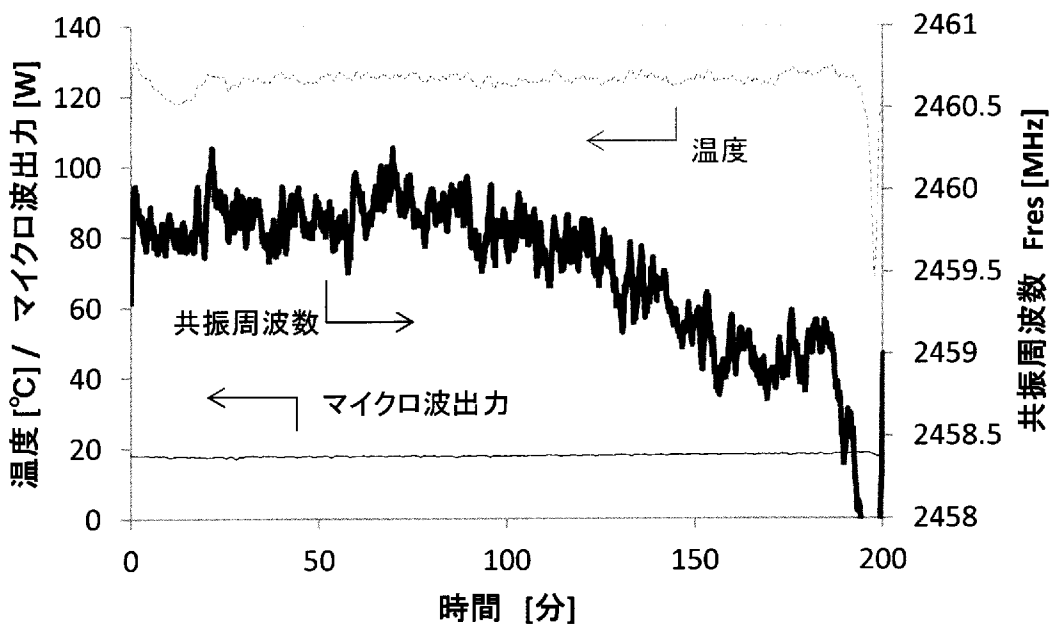
[図8]



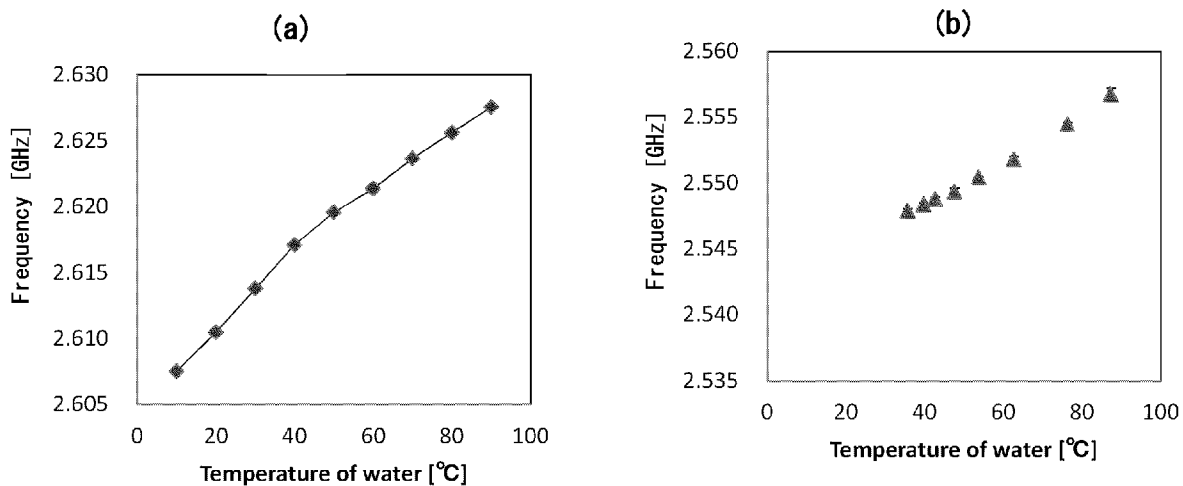
[図9]



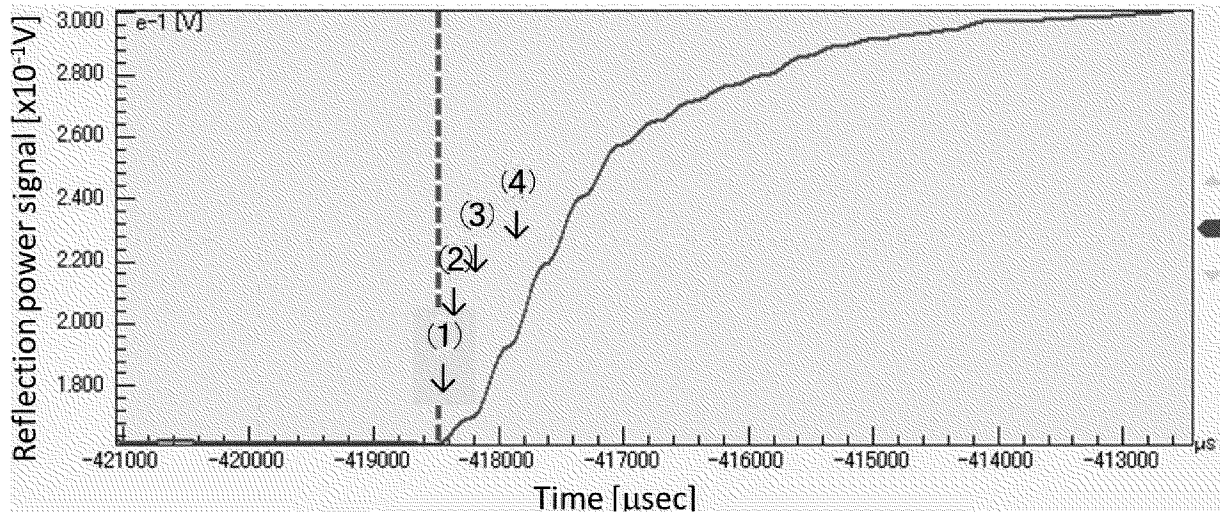
[図10]



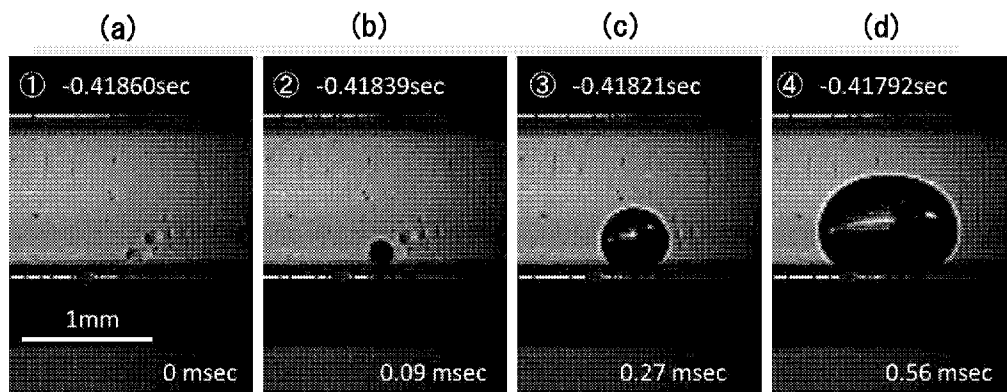
[図11]



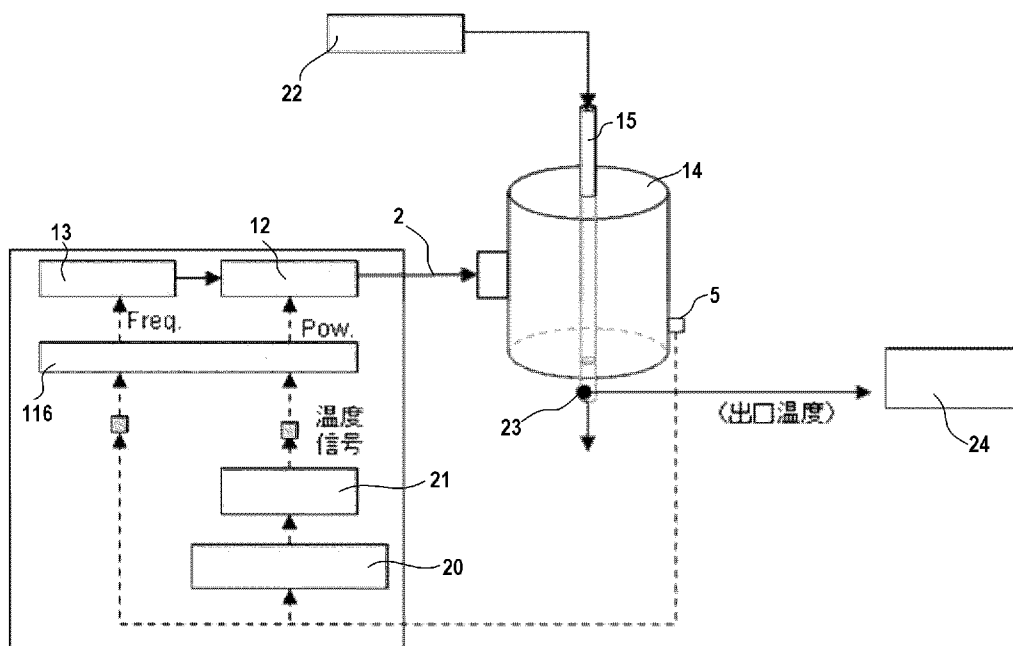
[図12]



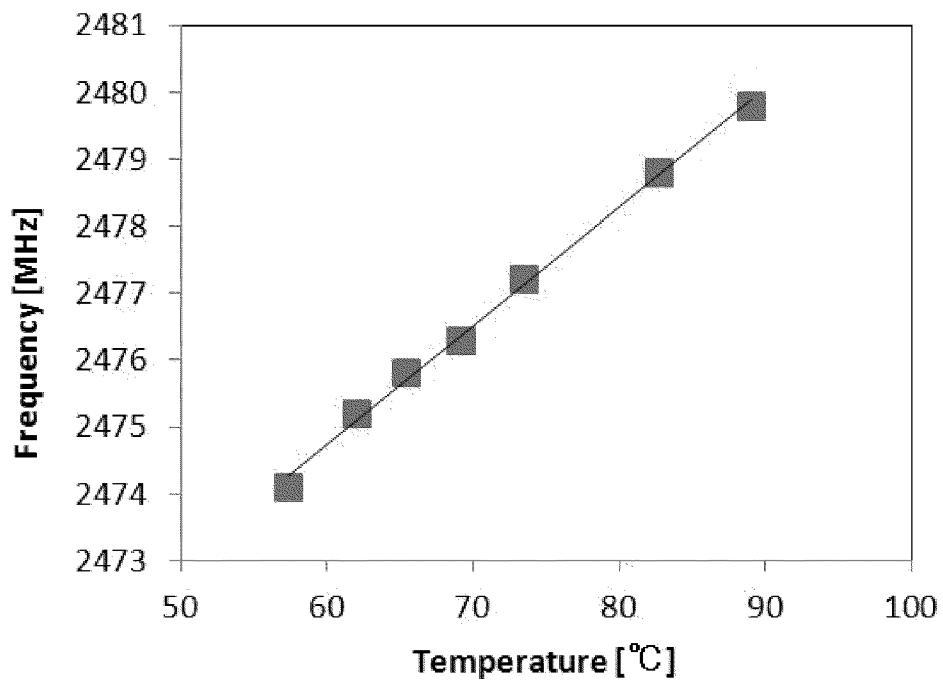
[図13]



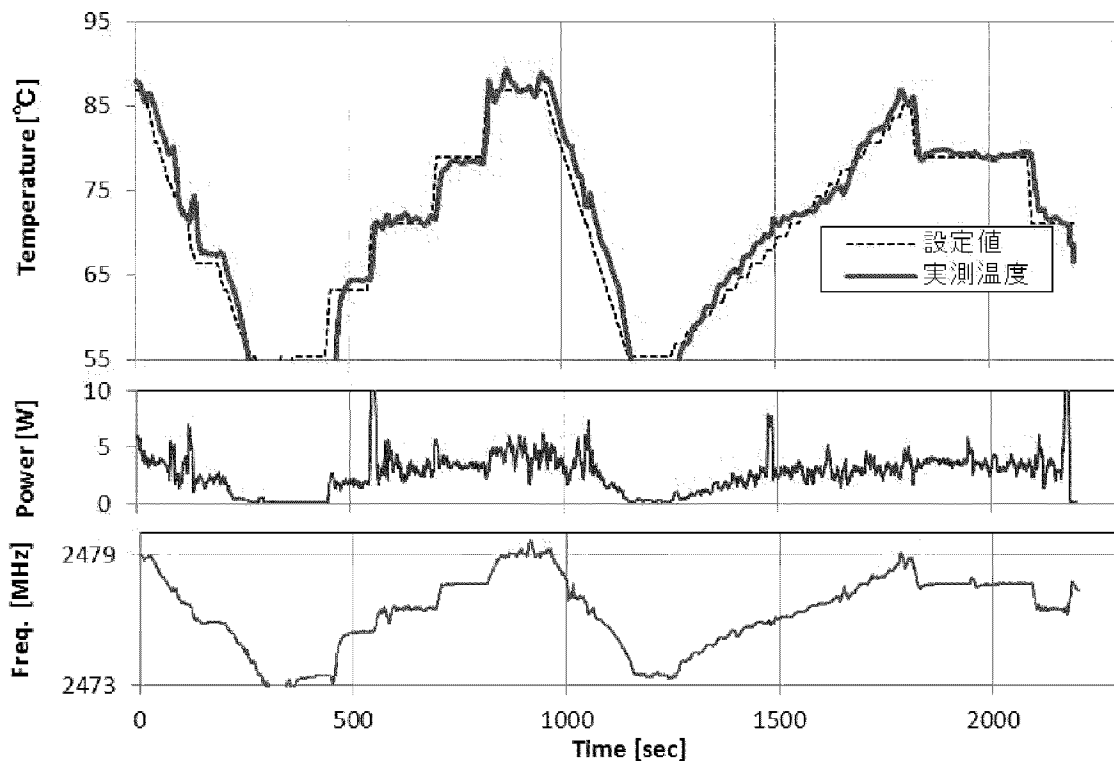
[図14]



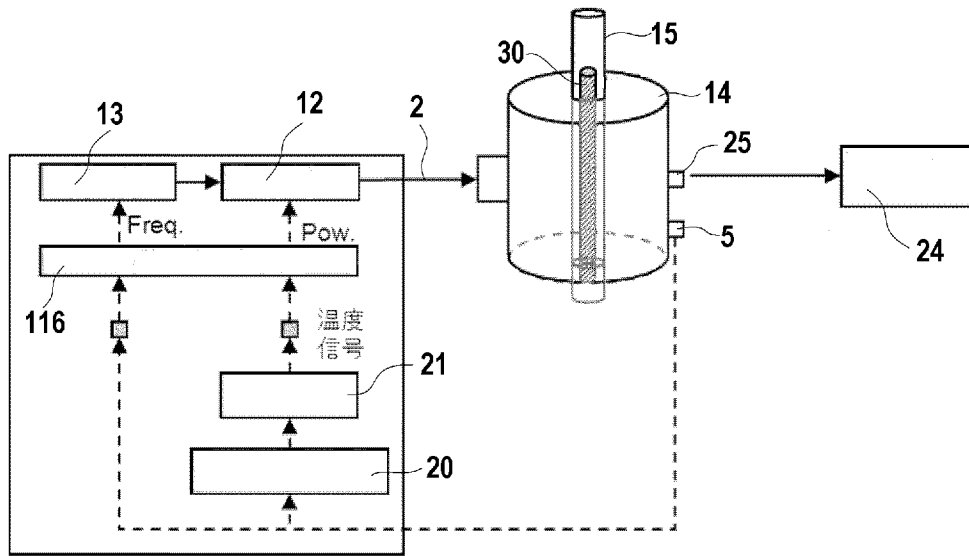
[図15]



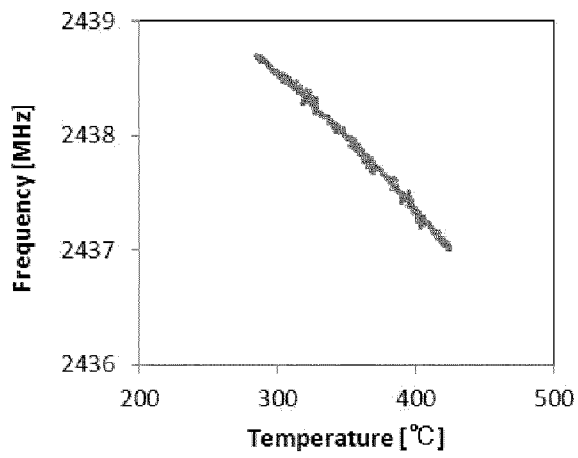
[図16]



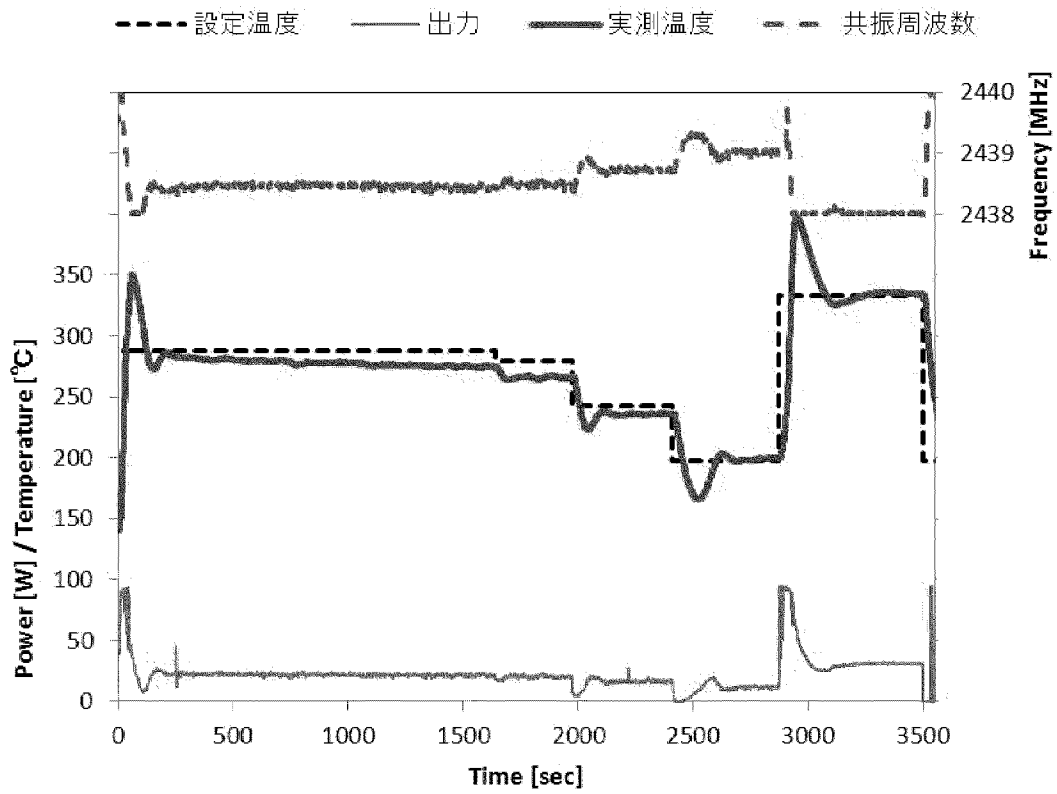
[図17]



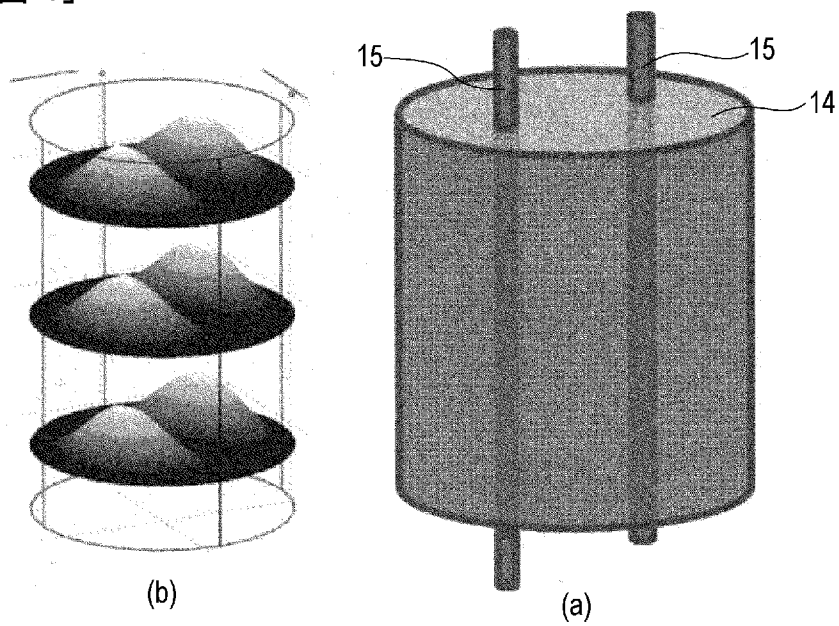
[図18]



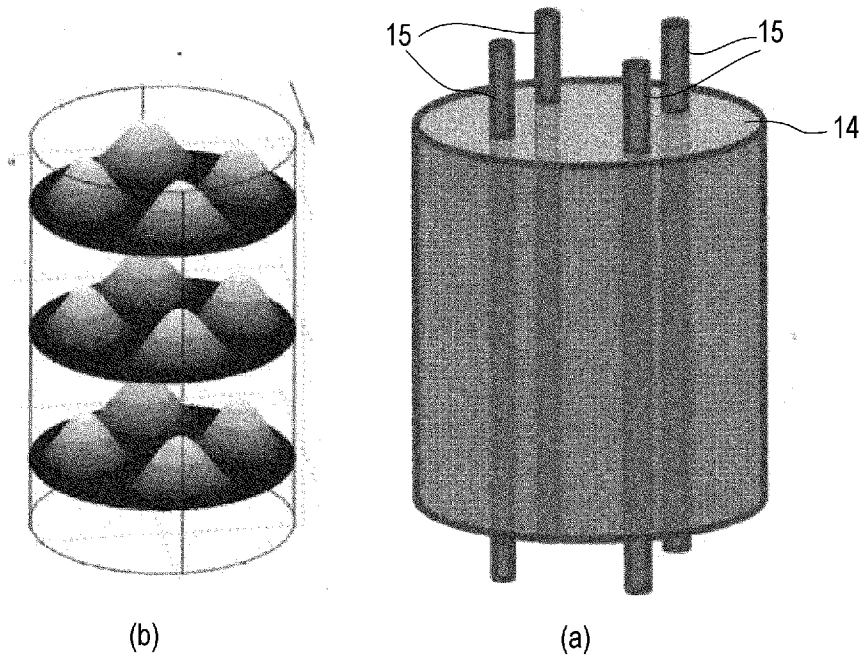
[図19]



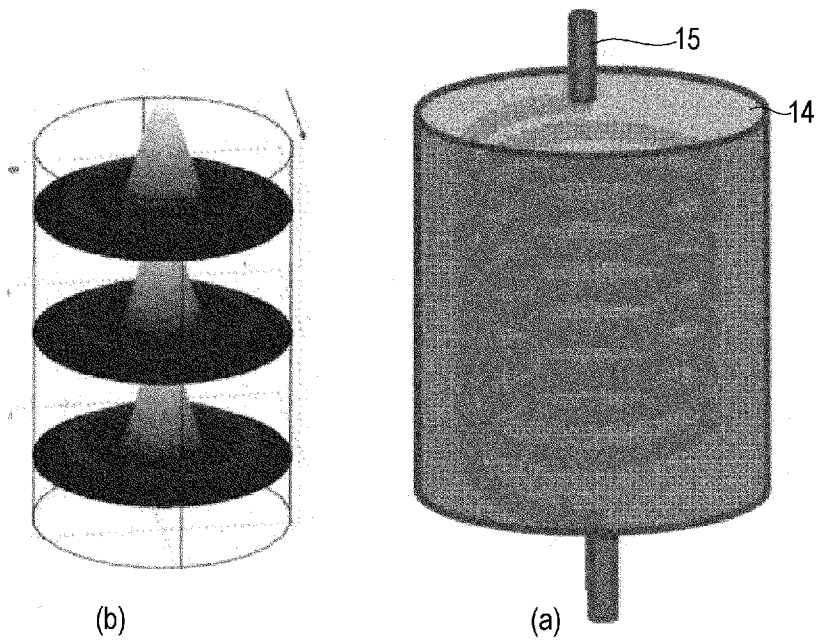
[図20]



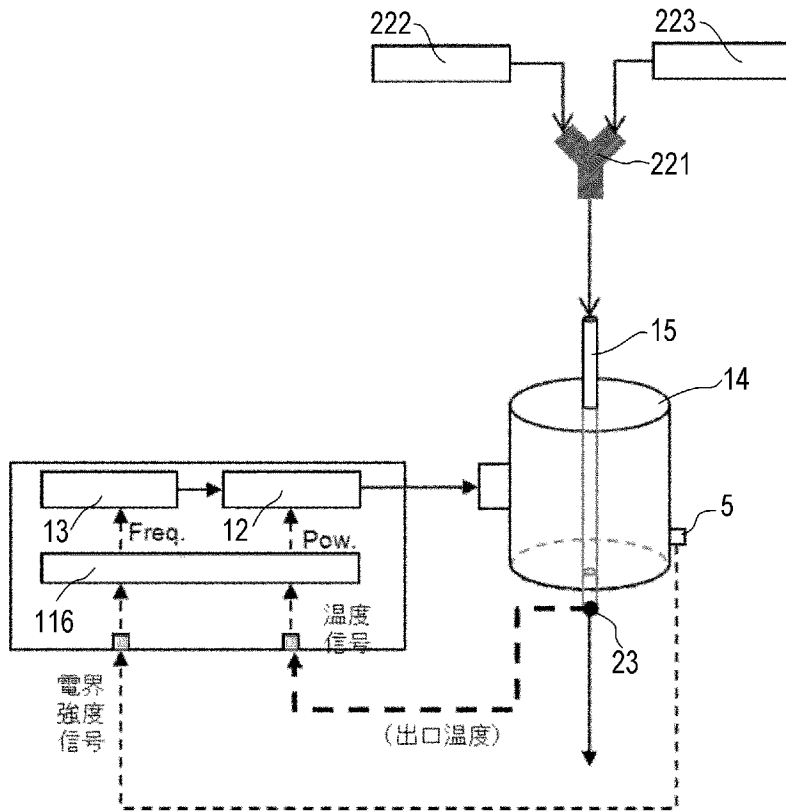
[図21]



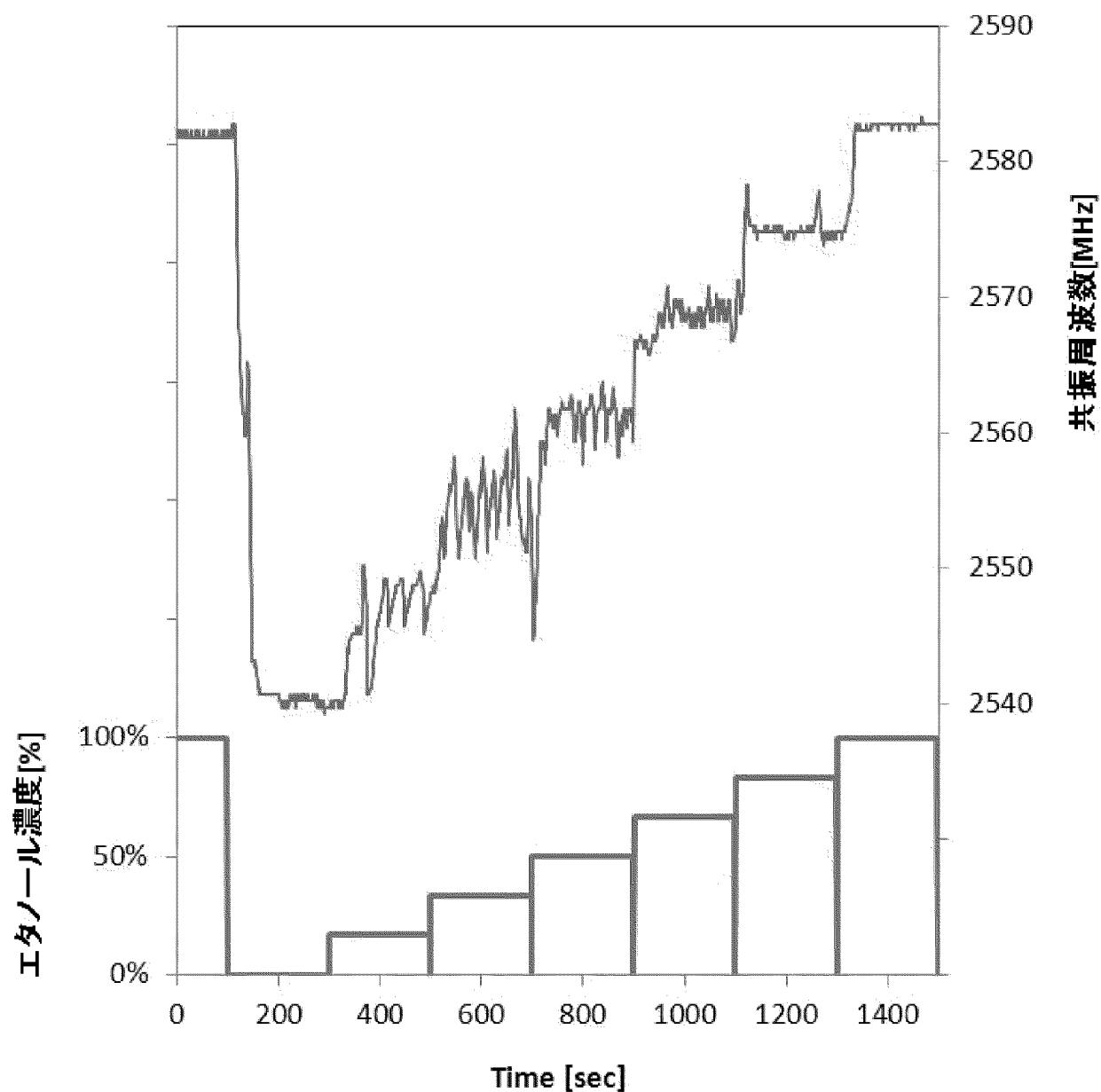
[図22]



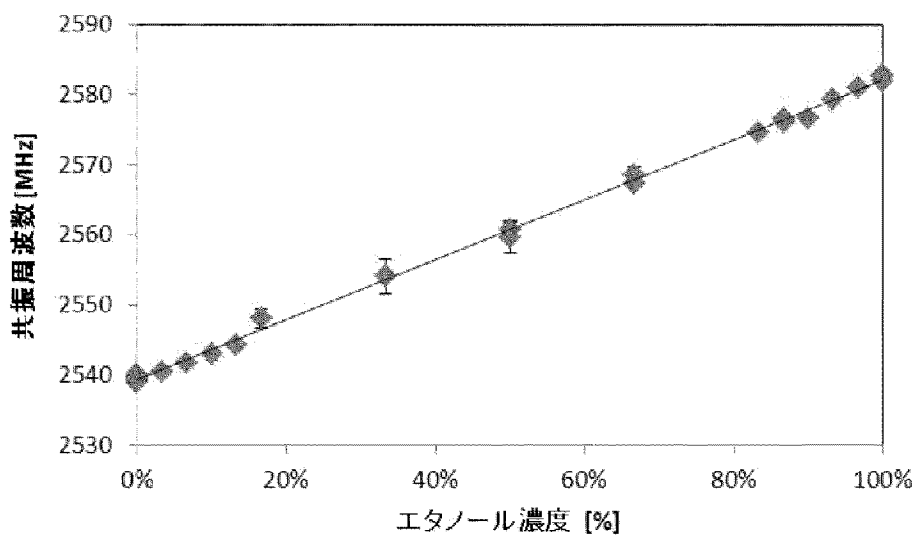
[図23]



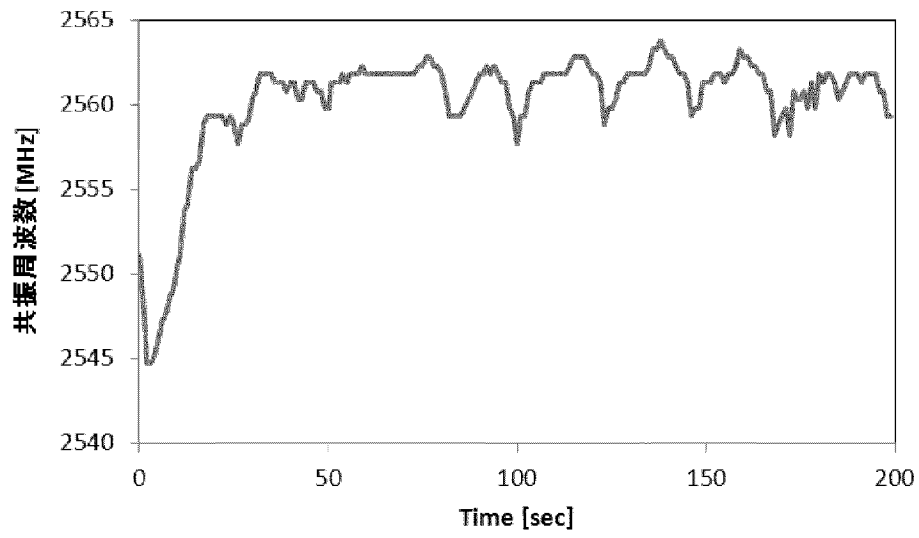
[図24]



[図25]

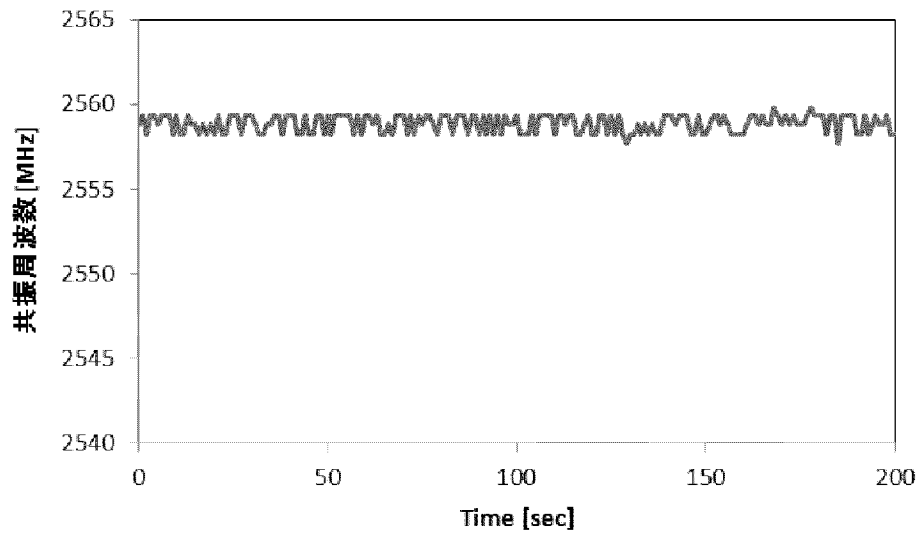


[図26]



i

[図27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N22/00(2006.01) i, B01J19/12(2006.01) i, H05B6/68(2006.01) i		
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) G01N22/00-G01N22/04, B01J19/00-B01J19/32, H05B6/00-H05B6/80		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-532239 A (Personal Chemistry i Uppsala AB.), 02 October 2002 (02.10.2002), paragraphs [0001], [0074] to [0076], [0087]; fig. 2 & US 6403939 B1 & EP 1151638 A & WO 2000/036880 A2	10-12 1-9, 13-14
Y	JP 62-79394 A (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.), 11 April 1987 (11.04.1987), claim 1; fig. 1 & US 4727231 A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 01 August, 2012 (01.08.12)		Date of mailing of the international search report 14 August, 2012 (14.08.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061944

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-266688 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraph [0017] (Family: none)	1-8
Y	JP 2005-501262 A (Rhino Analytics, L.L.C.), 13 January 2005 (13.01.2005), paragraph [0003] & US 2004/0239337 A1 & EP 1428033 A & WO 2003/019207 A1	1-8
Y	JP 2007-71820 A (Nippon Steel Corp.), 22 March 2007 (22.03.2007), claim 1 (Family: none)	1-8
Y	JP 2007-17454 A (Meidensha Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), claim 1; paragraph [0041] (Family: none)	1-8
Y	JP 2003-509689 A (SIK-Institute for Livsmedel Och Bioteknik AB.), 11 March 2003 (11.03.2003), paragraph [0038] & US 6456093 B1 & EP 1214581 A & WO 2001/020311 A1	1-8
Y	JP 2007-163474 A (Agilent Technologies Inc.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraph [0024] & US 2007/0139248 A1 & EP 1798570 A2	9
Y	JP 2008-247667 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraph [0023] (Family: none)	13-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N22/00(2006.01)i, B01J19/12(2006.01)i, H05B6/68(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N22/00-G01N22/04, B01J19/00-B01J19/32, H05B 6/00-H05B 6/80		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus(JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-532239 A (パーソナル ケミストリー イ ウプサラ ア ーバー) 2002.10.02, 【0001】, 【0074】 - 【0076】, 【0 087】, 図2 & US 6403939 B1 & EP 1151638 A & WO 2000/036880 A2	10-12 1-9, 13-14
Y	JP 62-79394 A (動力炉・核燃料開発事業団) 1987.04.11, 請求項1, 図1 & US 4727231 A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.08.2012	国際調査報告の発送日 14.08.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 比嘉 翔一 電話番号 03-3581-1101 内線 3292	2W 4005

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-266688 A (松下電器産業株式会社) 2006. 10. 05, 【0017】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2005-501262 A (ライノ・アナリティクス・エルエルシー) 2005. 01. 13, 【0003】 & US 2004/0239337 A1 & EP 1428033 A & WO 2003/019207 A1	1-8
Y	JP 2007-71820 A (新日本製鐵株式会社) 2007. 03. 22, 請求項1 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2007-17454 A (株式会社明電舎) 2007. 01. 25, 請求項1、【0041】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2003-509689 A (エスアイケイーインスチチュート フォー ライブスメデル オーク バイオテクニク アーベー) 2003. 03. 11, 【0038】 & US 6456093 B1 & EP 1214581 A & WO 2001/020311 A1	1-8
Y	JP 2007-163474 A (アジレント・テクノロジーズ・インク) 2007. 06. 28, 【0024】 & US 2007/0139248 A1 & EP 1798570 A2	9
Y	JP 2008-247667 A (株式会社豊田中央研究所) 2008. 10. 16, 【0023】 (ファミリーなし)	13-14