

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6931270号  
(P6931270)

(45) 発行日 令和3年9月1日(2021.9.1)

(24) 登録日 令和3年8月17日(2021.8.17)

(51) Int.Cl. F I  
**B O 1 J 10/00 (2006.01)** B O 1 J 10/00 1 O 4

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-109180 (P2016-109180)	(73) 特許権者	000176763
(22) 出願日	平成28年5月31日(2016.5.31)		三菱ケミカルエンジニアリング株式会社
(65) 公開番号	特開2017-213519 (P2017-213519A)		東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
(43) 公開日	平成29年12月7日(2017.12.7)	(74) 代理人	100181766
審査請求日	令和1年5月14日(2019.5.14)		弁理士 小林 均
		(74) 代理人	100187193
			弁理士 林 司
		(72) 発明者	樋口 正守
			東京都中央区日本橋本石町1-2-2 三
			菱化学エンジニアリング株式会社内
		(72) 発明者	国友 信秀
			東京都中央区日本橋本石町1-2-2 三
			菱化学エンジニアリング株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロナノバブル発生装置を備えた気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反応方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

気密に密封された反応槽と、該反応槽に反応物質を含有する液体を供給する液体供給装置と、該反応槽に加圧された反応気体を含有する気体を供給する加圧気体供給装置とを備えた気液反応装置であって、

前記反応槽内には、前記反応槽の内壁面から分離してマイクロナノバブル発生装置が設けられ、

該マイクロナノバブル発生装置には、前記反応槽の液相に存在する前記液体及び前記反応槽の気相に存在する前記気体のみ<sup>10</sup>が供給され、該マイクロナノバブル発生装置により、前記反応槽の液相に前記気体のマイクロナノバブルを発生させることを特徴とする気液反応装置。

## 【請求項 2】

前記マイクロナノバブル発生装置から、前記気体のマイクロナノバブルを含有させた前記液体を、前記反応槽の液相に供給することを特徴とする、請求項 1 に記載の気液反応装置。

## 【請求項 3】

前記マイクロナノバブル発生装置が、液流を用いて駆動する方式のものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の気液反応装置。

## 【請求項 4】

前記マイクロナノバブル発生装置に前記反応槽の液相に存在する前記液体を加圧して供

10

20

給し、これにより生じる負圧により前記反応槽の気相から前記気体を吸い込むことにより、前記液体にマイクロナノバブルを含有させることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の気液反応装置。

【請求項 5】

前記マイクロナノバブル発生装置が、前記反応槽の気相に設けられることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の気液反応装置。

【請求項 6】

前記マイクロナノバブル発生装置が、前記反応槽の液相に設けられることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の気液反応装置。

【請求項 7】

前記マイクロナノバブル発生装置が、前記反応槽の気相及び液相に跨がって設けられることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の気液反応装置。

【請求項 8】

前記マイクロナノバブル発生装置に前記液体を加圧して供給する手段として、反応槽の外部に設置したポンプを用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の気液反応装置。

【請求項 9】

前記マイクロナノバブル発生装置に前記液体を加圧して供給する手段として、反応槽の内部に設置したポンプを用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の気液反応装置。

【請求項 10】

前記マイクロナノバブル発生装置に前記液体を加圧して供給する手段として、反応槽の内部に設けたポンプインペラを、反応槽の外部から電磁力、磁力等を印加して回転駆動することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の気液反応装置。

【請求項 11】

前記加圧気体供給装置は、前記反応槽の気相における前記気体の圧力に応じて、前記気体の供給量を制御する供給制御装置を備えることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の気液反応装置。

【請求項 12】

前記反応槽を気密に密封された状態に保持しつつ、前記反応槽の液相の前記液体を排出する排出装置を備えることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の気液反応装置。

【請求項 13】

前記排出装置は、前記反応槽の液相の液位に応じて前記液体の排出量を制御する排出制御装置を備えることを特徴とする、請求項 12 に記載の気液反応装置。

【請求項 14】

前記請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の気液反応装置により、反応物質を含有する液体と反応気体との反応を行うことを特徴とする、気液反応方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応物質を含有する液体と、反応気体を含有する気体とを、反応槽で反応させる気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反応方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

反応物質を含有する液体（以下、「反応物質含有液体」ともいう。）と、反応気体を含有する気体（以下、「反応気体」ともいう。）とを混合して気液反応を高い効率で行うためには、両者の接触面積を大きくすることが重要である。

【0003】

この要求を満たすために、特許文献 1 に記載されるような、反応槽内に反応物質含有液

10

20

30

40

50

体と反応気体を投入して密閉加温し、攪拌により両者の接触面積を大きくして気液反応を行うバッチ式または連続式プロセス法、回転軸に近接して多数のディスクを取り付けたものを反応物質含有液体に一部浸潤する状態で回転させディスク表面に形成される溶液の薄膜に気体を作用させるディスク法、反応気体に反応物質含有液体のジェット流を噴出させて接触反応させるジェット法等が採用されている。

#### 【 0 0 0 4 】

工業規模で大量かつ効率的に気液反応を行う方法としては上記バッチ式または連続式プロセス法が有利であるが、気液反応の効率を高くするためには、反応気体雰囲気下で、液相と気相との接触面積を大きくするために激しく攪拌を行うことが必要となる。さらに、気液反応の効率を高くするためには、気液反応を高温・高圧下で行うことも必要となる。気液反応を効率的に行う技術として、特許文献 2 には、図 7 に示すように、ベンゼンをシクロヘキサンにする気液反応において、ベンゼンを含む液体を収容した反応器 110 から、ポンプ 105 によりこの液体を抜き出して高せん断装置 140 に供給し、この高せん断装置 140 でこの液体に平均気泡直径 100  $\mu\text{m}$  の水素ガス気泡を含有させて反応器 110 に還流する気液反応装置が開示されている。また、特許文献 3 には、図 8 に示すように、芳香族ニトロ化合物を芳香族アミン化合物にする気液反応において、芳香族ニトロ化合物溶液 208 をバイアル瓶 209 からフィルター 207 を通して抜き出し、水素ガスを導入して水素マイクロバブルを含有させ、触媒固定官に導入して水素化反応を進行させた後、バイアル瓶 209 に還流する気液反応装置が開示されている。

#### 【 0 0 0 5 】

しかしながら、上記特許文献 2 のような気液反応装置では、気液反応を高い効率で行うためには、反応器 110 内の圧力を通常 5 MPa ~ 20 MPa という高圧とする必要があるが、高せん断装置 140 を含むベンゼンを含む液体の循環経路をこのような高圧力に維持して運転するのは難しく、装置の設置・運転・維持を経済的・効率的に行うのは難しい。

#### 【 0 0 0 6 】

また、上記特許文献 3 のような気液反応装置は、水素マイクロバブルを含有させた芳香族ニトロ化合物溶液 208 を触媒固定官を通して気液反応を行うため大量に処理することが難しく、また、気液反応を高温・高圧下で行うことが難しいため、工業規模で大量かつ効率的に気液反応を行う装置として適当ではない。

#### 【 0 0 0 7 】

本発明者等は、工業規模で大量かつ効率的に気液反応を行うことができ、しかも、装置の設置・運転・維持を経済的・効率的に行うことのできる気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反応方法を鋭意研究し本発明を成したものである。

#### 【 先行技術文献 】

##### 【 特許文献 】

#### 【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2007 / 100052 号

【 特許文献 2 】 特表 2010 - 531882 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2014 - 005217 号公報

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 9 】

本発明の気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反応方法の課題は、工業規模で大量かつ効率的に気液反応を行うことができ、しかも、装置の設置・運転・維持を経済的・効率的に行うことのできる気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反応方法を提供することにある。

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 1 0 】

上記課題を解決するため、本発明の気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反

10

20

30

40

50

応方法は、気液反応装置の反応槽内にはマイクロナノバブル発生装置を設けると共に、このマイクロナノバブル発生装置に、反応槽の液相に存在する反応物質含有液体及び反応槽の気相に存在する反応気体を供給し、反応気体のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体を液相に供給することを特徴とするものである。

【0011】

さらに、マイクロナノバブル発生装置としては、図6にその概要を示して後で説明するような、多量のマイクロナノバブルを経済的に発生することのできる液流方式のものを用い、このマイクロナノバブル発生装置に反応槽の液相に存在する反応物質含有液体を加圧して供給し、これにより生じる負圧により反応槽の気相から反応気体を吸い込むようにすることにより、前記課題の解決を一層図ることができる。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明の気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反応方法は、次のような優れた効果を奏するものである。

【0013】

バッチ式または連続式プロセス法の気液反応を採用し、気密に密封された反応槽内で、高温・高圧下で気液反応を行うことにより、気液反応を工業規模で大量かつ効率的に行うことができる。

【0014】

また、マイクロナノバブル発生装置を用いて、反応気体のマイクロナノバブルを反応物質含有液体に含有させることにより、激しい攪拌を行うことなく液相と気相との接触面積を大きくでき、気液反応を効率的・経済的に行うことができる。

20

【0015】

また、反応気体のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体を、マイクロナノバブル発生装置から液相に供給することにより、液相を攪拌することができ、気液反応を効率的・経済的に行うことができる。

【0016】

また、マイクロナノバブル発生装置を反応槽内に設けることにより、反応槽内を安定的に高圧力に維持でき、装置の設置・運転・維持を経済的・効率的に行うことができる。さらに、マイクロナノバブル発生装置として液流方式のものを用い、このマイクロナノバブル発生装置に反応槽の液相に存在する反応物質含有液体を加圧して供給し、これにより生じる負圧により反応槽の気相から反応気体を吸い込み、反応気体のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体を液相に供給することにより、液相の反応物質含有液体を一層効率的・経済的に攪拌することができる。

30

【0017】

また、このようなマイクロナノバブル発生装置を用いることにより、マイクロナノバブルの個数平均直径及び総バブル数を、マイクロナノバブル発生装置に供給される反応物質含有液体の圧力、流量だけでなく、反応槽の気相に存在する反応気体の圧力によっても調整することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0018】

【図1】本発明の気液反応装置の第1実施形態を示す模式図である。

【図2】本発明の気液反応装置の第2実施形態を示す模式図である。

【図3】本発明の気液反応装置の第3実施形態を示す模式図である。

【図4】本発明の気液反応装置の第4実施形態を示す模式図である。

【図5】本発明の気液反応装置の第5実施形態を示す模式図である。

【図6】本発明の気液反応装置において好適に用いることのできるマイクロナノバブル発生装置の概要を示す断面図である。

【図7】従来例である、特許文献2（特表2010-531882号公報）の図1である。

50

【図 8】従来例である、特許文献 3（特開 2014-005217 号公報）の図 1 である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態を、添付の図面も参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の説明においては、還元反応の代表例である有機化合物の水素添加反応を行なう気液反応について主として説明するが、本発明の気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反応方法は、これらの油脂、脂肪酸、合成樹脂等の有機化学物質または無機化学物質を使用する気液反応に使用することも当然可能である。

【0020】

1. 本発明の一般的な事項

まず、本発明の気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反応方法（以下、「本発明の装置及び方法」ともいう。）の一般的な事項について説明する。

【0021】

本発明の装置及び方法は、バッチ式または連続式プロセス法の気液反応であって、気密に密封された反応槽に、反応物質を含有する液体（反応物質含有液体）及び加圧された反応気体を含有する気体（反応気体）を供給して液相及び気相を形成し、気液反応を行うものである。また、気液反応の反応効率を向上させるために、気液反応を高温・高圧下で行うのが好ましい。

【0022】

○気液反応

本発明の装置及び方法が適用できる気液反応としては、特に制限はなく、通常、高温または高温・高圧下で行われる既知の気液反応に適用することができる。

例えば、ラジカルカルボニル化反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応、直接フッ素化反応、酸素酸化反応（アルコールからアルデヒドを得る反応、アルケンからエポキシを得る反応、光一重項酸素酸化反応、エステルの位酸化反応等）、水素化反応（還元糖の水素添加による糖アルコール製造、オレフィンの水素化反応、カルボニル化合物の水素化反応、シアノ基の水素化反応、天然油脂の不飽和グリセリドの水素添加による硬化油の製造、不飽和脂肪酸をニッケル触媒により水素添加する反応等）、アルカンの光ハロゲン化反応、Heckカルボニル化反応に適用できる。

【0023】

○反応物質を含有する液体（反応物質含有液体）

本発明の装置及び方法において用いられる反応物質含有液体は、反応物質のみを含有していてもよいし、反応物質及び溶媒を含有していてもよい。

【0024】

溶媒としては、水、有機溶媒、イオン液体（イオン性液体、イオン性流体、常温融解塩とも称される）、液体の無機化合物等の 1 種または 2 種以上を用いることができる。有機溶媒としては、ヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ブチルアルデヒド等のアルデヒド類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジ-n-オクチルフタレート等のエステル類、トリエチルアミン、ピロリジン、ピペリジン等のアミン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール等のジオール類、アセトニトリル等のニトリル類、ピリジン等の複素芳香族化合物、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロエタン等のハロゲン溶媒、酢酸、蟻酸等のカルボン酸類、スルホン酸類、フロリナート（登録商標）等のフッ素系不活性液体が挙げられ、これらの 2 種以上の任意の割合の混合溶媒を用いることもできる。液体の無機化合物としては、硫酸、リン酸、亜リン酸等のリン酸類、硝酸、過酸化水素水等が挙げられる。溶媒としては、中でも、水系溶媒

10

20

30

40

50

と有機溶媒が好ましく、更に好ましくは芳香族炭化水素、炭化水素類やアルコール類が好ましく、特に芳香族炭化水素が好適である。

【0025】

溶媒を用いる場合には、その使用量に制限はなく、用いる反応物質の濃度が溶媒1リットルに対して通常0.001モル以上、好ましくは0.02モル以上、さらに好ましくは0.1モル以上で、20モル以下、好ましくは10モル以下、さらに好ましくは5モル以下となるような量の溶媒を用いることが好ましい。溶媒の量が上記の範囲よりも多いと生産性が低下し、少ないと触媒あるいは反応物質を溶解させてしまう点で不利となる。

【0026】

○反応気体を含有する気体（反応気体）

反応気体としては、オゾン、水素、ヘリウム、フッ素、塩素、一酸化炭素、二酸化炭素、二酸化硫黄、塩化水素ガス、アンモニアガス、メタン、エタン、プロパン、エチレンガス、アセチレンガス等が挙げられ、酸素は一重項酸素及び三重項酸素が挙げられる。また、これらの混合ガス、あるいはこれらの反応ガスと他の気体との混合ガスを用いてもよい。

【0027】

気体成分中の反応気体の濃度については、特に制限はないが、体積割合で0.01～100%の範囲から選択され、好ましくは0.1%以上、より好ましくは5%以上で、特に好ましくは10%以上である。反応気体の濃度が上記範囲よりも低いと十分な反応効率を得ることが難しくなる。

【0028】

○触媒

本発明の装置及び方法では、気液反応に、触媒を使用してもよいし、使用しなくてもよいが、通常は、触媒を使用した方が気液反応を効率的に行えるため好ましい。

【0029】

触媒としては、周期律表第4～12族の元素（金属）及びランタノイドから選ばれる元素（金属）の少なくとも一種を含有するものを好適に用いることができ、また、触媒は、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、活性炭等の多孔質材料の表面に担持させて用いることができる。例えば、還元糖の水素添加反応を行う場合には、ラネーニッケル触媒等を用いることができる。

【0030】

触媒を使用する場合、好適には、均一系触媒を、反応槽内の液相に存在する反応物質含有液体に含有させて用いる。触媒の使用量としては、特に制限はないが、反応物質に対して有効成分量として0.1ppm以上、特に1ppm以上、10%以下、特に1%以下とすることが好ましい。

【0031】

○反応条件

本発明の装置及び方法は、上記のように、バッチ式または連続式プロセス法の気液反応を採用し、気密に密封された反応槽内で、通常、高温・高圧下で気液反応を行うものであるが、反応槽内の温度、反応槽内の圧力、反応時間等の条件については、気液反応、反応物質、反応気体の種類等に応じて、最適な範囲を適宜設定することができる。

【0032】

例えば、還元糖の水素添加反応を行う場合には、反応槽内の温度の下限値を好ましくは20℃以上、より好ましくは50℃以上さらに好ましくは80℃以上、特に好ましくは110℃以上とし、上限値を好ましくは350℃以下、より好ましくは300℃以下、さらに好ましくは250℃以下、特に好ましくは200℃以下とし、水素圧力の下限値を好ましくは0.1MPa以上、より好ましくは0.5MPa以上、さらに好ましくは1MPa以上、特に好ましくは5MPa以上とし、上限値を好ましくは30MPa以下、より好ましくは25MPa以下、さらに好ましくは20MPa以下とし、反応時間を好ましくは30分以上9時間以下とする。

## 【 0 0 3 3 】

## 2. 本発明の第1の特徴

本発明の装置及び方法は、上記のようなバッチ式または連続式プロセス法の気液反応を行うが、この反応において、反応槽内に設けたマイクロナノバブル発生装置により、反応槽の液相に存在する反応物質含有液体に、反応槽の気相に存在する反応気体のマイクロナノバブルを含有させ、これを液相に供給することを第1の特徴とするものである。

## 【 0 0 3 4 】

このように、バッチ式または連続式プロセス法の気液反応を採用し、気密に密封された反応槽内で、高圧下好ましくは高温・高圧下で気液反応を行うことにより、気液反応を工業規模で大量かつ効率的に行うことができる。

10

## 【 0 0 3 5 】

また、マイクロナノバブル発生装置を用いて、反応気体のマイクロナノバブルを反応物質含有液体に含有させることにより、激しい攪拌を行うことなく液相と気相との接触面積を大きくでき、気液反応を効率的・経済的に行うことができる。

## 【 0 0 3 6 】

また、反応気体のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体を、マイクロナノバブル発生装置から液相に供給することにより、特に培養槽攪拌機を設置しなくても液相を適度に攪拌することができ、気液反応を効率的・経済的に行うことができる。

## 【 0 0 3 7 】

また、マイクロナノバブル発生装置を反応槽内に設けることにより、マイクロナノバブル発生装置を反応槽外部に設ける場合に比べ、反応槽内を安定的に高圧力に維持でき、装置の設置・運転・維持を経済的・効率的に行うことができる。

20

## 【 0 0 3 8 】

## ○反応気体のマイクロナノバブル

本発明では、反応物質含有液体に反応気体のマイクロナノバブルを含有させるが、本発明の「マイクロナノバブル」とは、「マイクロバブル」及び/又は「ナノバブル」を意味する。「通常の気泡」は水中を急速に上昇して表面で破裂して消えるのに対し、「マイクロバブル」といわれる直径50  $\mu\text{m}$ 以下の微小気泡は、水中で縮小していつて消滅し、この際に、フリーラジカルと共に、直径100 nm以下の極微小気泡である「ナノバブル」を発生し、この「ナノバブル」はある程度の長時間水中に残存する。

30

## 【 0 0 3 9 】

本発明においては、個数平均直径が100  $\mu\text{m}$ 以下の気泡を「マイクロバブル」といい、個数平均直径が1  $\mu\text{m}$ 以下の気泡を「ナノバブル」という。マイクロナノバブル、ナノバブル等の気泡を測定する方法としては、電気的検知帯法、共振式質量測定法、粒子軌跡解析法等が一般に用いられている。

## 【 0 0 4 0 】

極微小気泡である「ナノバブル」は、「ウルトラファインバブル」とも呼ばれる。なお、現在、ISO（国際標準化機構）において、ファインバブル技術に関する国際標準の作成が検討されており、国際標準が作成されれば、現在一般的に用いられている「ナノバブル」との呼称が、「ウルトラファインバブル」に統一される可能性もある。

40

## 【 0 0 4 1 】

マイクロナノバブルの個数平均直径が大きすぎると、マイクロナノバブルが液相中で上昇するに伴ってマイクロナノバブル内の圧力低下によってマイクロナノバブルが膨張し、その結果、マイクロナノバブルの比表面積（単位重量あたりの表面積）が増加することによって気液反応の促進効果が低くなる。

## 【 0 0 4 2 】

また、マイクロナノバブルの比表面積を増加させるためには、反応物質と接触させる反応物質含有液体中の単位体積当たりのマイクロナノバブルの数（以下「総バブル数」という。）も重要となる。反応物質含有液体1 mLあたりの総バブル数が $10^5$ 個以上、好ましくは $10^6 \sim 10^9$ 個、より好ましくは $10^7 \sim 10^{10}$ 個となるように発生させるこ

50

とが好ましい。

【0043】

これらのマイクロナノバブルの個数平均直径及び総バブル数は、気液反応、反応物質、反応気体の種類等に応じて、最適な範囲を適宜設定することができ、後で述べるマイクロナノバブル発生装置の構造、発生条件等により調節・設定することができる。

【0044】

反応物質含有液体に反応気体のマイクロナノバブルを含有させることにより、反応物質含有液体中に反応気体を長期間残留させることができ、気液反応における物質移動の制限を減少させることができる。マイクロナノバブルの個数平均直径が小さくても反応速度に対して悪影響はないが、反応気体の反応物質含有液体の飽和度には制限があるため、マイクロナノバブルの個数平均直径が小さすぎても経済的には非効率となる。また総バブル数はマイクロナノバブル発生装置の設定条件上発生させることが可能であり、反応物質との反応にあたりマイクロバナノブルが安定に存在できれば、多ければ多いほど好ましい。

【0045】

○マイクロナノバブル発生装置

マイクロナノバブル発生装置としては、公知あるいは市販されている装置を用いることができ、例えば、ある程度の高圧で十分な量の気体を水中に溶解させた後、その圧力を解放してやることで溶解した気体の過飽和条件を作り出す「加圧溶解型マイクロナノバブル発生装置」や、液流を起こして液体と気体からなる混合流体をループ状の流れとして攪拌混合し、液流によって発生した乱流により気泡が細分化する現象を利用した「ループ流式バブル発生ノズル」等を用いることができる。

【0046】

3. 本発明の第2の特徴

本発明の装置及び方法は、反応槽内に設けるマイクロナノバブル発生装置として液流方式のものをを用い、このマイクロナノバブル発生装置に反応槽の液相に存在する反応物質含有液体を加圧して供給し、これにより生じる負圧により反応槽の気相から反応気体を吸い込み、反応気体のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体を液相に供給することを第2の特徴とするものである。

【0047】

このようなマイクロナノバブル発生装置を用いることにより、反応気体のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体の液相への供給を効率的・経済的に行うことができ、液相の反応物質含有液体を一層効率的・経済的に攪拌することができる。

【0048】

さらに、マイクロナノバブルの個数平均直径及び総バブル数を、マイクロナノバブル発生装置に供給される反応物質含有液体の圧力、流量だけでなく、反応槽の気相に存在する反応気体の圧力によっても調整することができる。

【0049】

この液流方式のマイクロナノバブル発生装置について、図6を用いて説明する。

マイクロナノバブル発生装置4としては、液流方式、すなわち、液流によりマイクロナノバブルを発生させる方式のものをを用いることができ、この液流方式のマイクロナノバブル発生装置の代表的なものとしては、ノズル型のマイクロナノバブル発生装置を挙げることができる。このノズル型のマイクロナノバブル発生装置は図6に示すようなものである。

【0050】

図6において、反応槽の液相に存在する反応物質含有液体E（以下、「液体E」ともいう。）は、加圧されてノズルの入口部11から供給され、管の縮径に伴って流速を上げていき、のど部12で乱流を発生させる。反応槽の気相に存在する反応気体Fは、液体Eの流れによって生じる負圧により、気体入口14から吸引され、吸引部13において液体Eと混合され、のど部12での乱流によりマイクロナノバブルとなる。このようにして形成された、反応気体のマイクロナノバブルを含有する反応物質含有液体Gは、出口部15か

10

20

30

40

50

ら、液相に供給される。

【 0 0 5 1 】

4 . 本発明の実施形態

つぎに、図 1 ~ 5 を用いて、本発明の第 1 実施形態 ( 図 1 ) 、第 2 実施形態 ( 図 2 ) 、第 3 実施形態 ( 図 3 ) 、第 4 実施形態 ( 図 4 ) 及び第 5 実施形態 ( 図 5 ) について説明する。

【 0 0 5 2 】

第 1 実施形態乃至第 5 実施形態ではマイクロナノバブル発生装置 4 としてノズル型のも  
のを用いているが、このマイクロナノバブル発生装置 4 が、第 1 実施形態及び第 5 実施形  
態では反応槽 1 の気相 D に設けられており、第 2 実施形態では反応槽 1 の液相 C に設けら  
れており、第 3 実施形態及び第 4 実施形態では反応槽 1 の気相 D 及び液相 C に跨がって設  
けられている。第 1 実施形態及び第 5 実施形態のように、マイクロナノバブル発生装置 4  
を反応槽 1 の気相 D に設ける場合には、マイクロナノバブル発生装置 4 の出口に、反応  
体 B のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体 A を、液相 C 内に導いて供給す  
るための配管 8 を設ける。

【 0 0 5 3 】

また、第 4 実施形態では、反応槽 1 の液相 C に存在する反応物質含有液体 E をマイク  
ロナノバブル発生装置 4 に供給するためのポンプとして、他の実施形態のように、反応槽 1  
の外部に設けたポンプ 5 を用いず、反応槽 1 の内部に設けたポンプを用いるものであって  
、例えばポンプインペラ ( ポンプ羽根車 ) を反応槽 1 の内部に配置するようにしたインター  
ナナルポンプ 6 を用いている。第 4 実施形態では、マイクロナノバブル発生装置 4 を反応  
槽 1 の気相 D 及び液相 C に跨がって設けているが、もちろん、第 1 実施形態及び第 5 実  
施形態のように、反応槽 1 の気相 D に設けることもできるし、第 2 実施形態のように、反  
応槽 1 の液相 C に設けることもできる。

【 0 0 5 4 】

また、第 5 実施形態は、第 1 実施形態の気液反応装置に、液相 C の反応物質含有液体 A  
を攪拌するための、反応槽攪拌機 7 を設けたものである。

【 0 0 5 5 】

まず、図 1 を参照しながら、本発明の第 1 実施形態について説明する。

第 1 実施形態では、次のようにして、反応物質を含有する液体 ( 反応物質含有液体 ) A  
と、反応気体を含有する気体 ( 反応気体 ) B との気液反応を行う。

1 ) 気密に密封された反応槽 1 に、液体供給装置 2 から、反応物質を含有する液体 ( 反応  
物質含有液体 ) A を供給し、加圧気体供給装置 3 から、加圧された反応気体を含有する気  
体 ( 反応気体 ) B を供給し、反応槽の液相 C 及び気相 D を形成する。

2 ) 反応槽内の温度を、ヒーター等の加熱手段 ( 図示せず ) により所定温度まで上昇させ  
、また、反応槽内の圧力を、加圧気体供給装置 3 により所定圧力まで上昇させて、反応槽  
内を高温・高圧状態として、気液反応を開始する。

3 ) ポンプ 5 により、反応槽 1 の液相 C から反応物質含有液体 A を抜き出し、加圧して、  
反応槽 1 の気相 D に設けた、ノズル型のマイクロナノバブル発生装置 4 に供給する。

4 ) 反応物質含有液体 A の流れによって生じる負圧により、マイクロナノバブル発生装置  
4 に、反応槽 1 の気相 D から反応気体 A を吸い込む。

5 ) このようにして、反応気体 B のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体 A  
は、マイクロナノバブル発生装置 4 の出口に設けられた配管 8 を通じて、液相 C 内に導か  
れて供給される。

【 0 0 5 6 】

第 1 実施形態では、バッチ式プロセス法の気液反応を採用し、気密に密封された反応槽  
1 内で、高温・高圧下で気液反応を行うことにより、気液反応を工業規模で大量かつ効率  
的に行うことができる。

【 0 0 5 7 】

また、マイクロナノバブル発生装置 4 を用いて、反応気体 B のマイクロバナノブルを反

10

20

30

40

50

応物質含有液体 A に含有させることにより、激しい攪拌を行うことなく液相 C と気相 D との接触面積を大きくでき、気液反応を効率的・経済的に行うことができる。

【0058】

また、反応気体 B のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体 A を、マイクロナノバブル発生装置 4 から液相 C 内に導いて供給することにより、液相 C を攪拌することができ、気液反応を効率的・経済的に行うことができる。

また、マイクロナノバブル発生装置 4 を反応槽 1 内に設けることにより、反応槽 1 内を安定的に高圧力に維持することができ、装置の設置・運転・維持を経済的・効率的に行うことができる。

【0059】

さらに、マイクロナノバブル発生装置 4 として液流方式のものをを用い、このマイクロナノバブル発生装置に反応槽 1 の液相 C に存在する反応物質含有液体 A を加圧して供給し、これにより生じる負圧により反応槽 1 の気相 D から反応気体 B を吸い込み、反応気体 B のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体 A を、液相 C 内に導いて供給することにより、液相 C の反応物質含有液体 A を一層効率的・経済的に攪拌することができる。

また、このようなマイクロナノバブル発生装置 4 を用いることにより、マイクロナノバブルの個数平均直径及び総バブル数を、マイクロナノバブル発生装置 4 に供給される反応物質含有液体 A の圧力、流量だけでなく、反応槽 1 の気相 D に存在する反応気体 B の圧力によっても調整することができる。

【0060】

特に、第 1 実施形態のように、反応槽 1 の垂直方向下部から反応物質含有液体 A を抜き出し、反応槽 1 の垂直方向上部に設けたマイクロナノバブル発生装置 4 から、反応気体 B のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体 A を液相 C 内に導いて供給することにより、液相 C の反応物質含有液体 A を垂直上下方向に十分に攪拌することができる。

【0061】

気液反応を行う反応槽 1 には、通常、液相 C の反応物質含有液体 A を攪拌するために、図 5 に示す本発明の第 5 実施形態のように、反応槽攪拌機 7 が設けられるが、第 1 実施形態では、反応物質含有液体 A の循環により液相 C の反応物質含有液体 A を攪拌できるので、反応槽攪拌機 7 を設置する必要がないか、または、設置したとしても反応槽攪拌機 7 の駆動に要するエネルギーを低減できるので、装置の設置・運転・維持を経済的・効率的に行うことができる。

【0062】

液相 C における反応物質含有液体 A の攪拌状況は、反応槽 1 の容量、反応槽 1 の形状、液相 C の深さ等によって異なってくるため、液相 C の反応物質含有液体 A の攪拌を良好に行うために、マイクロナノバブル発生装置 4 の垂直上下方向の設置位置、傾き、設置個数等を調整・設計することができる。

【0063】

マイクロナノバブル発生装置 4 の垂直上下方向の設置位置については、第 1 実施形態及び第 5 実施形態のように、反応槽 1 の気相 D に設けることもできるし、第 2 実施形態のように、反応槽 1 の液相 C に設けることもできるし、第 3 実施形態及び第 4 実施形態のように、反応槽 1 の気相 D 及び液相 C に跨がって設けることもできる。

【0064】

また、マイクロナノバブル発生装置 4 の傾きについては、例えば、マイクロナノバブル発生装置 4 の傾きを、反応気体 B のマイクロバブルを含有させた反応物質含有液体 A を、反応槽 1 の垂直下方向に供給するように設定すれば、主として上下方向に対流するように攪拌を行うことができるし、反応気体 B のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体 A を、反応槽 1 の側壁の接線方向に供給するように設定すれば、螺旋状に下降するように攪拌を行うことができる。

【0065】

また、マイクロナノバブル発生装置 4 の垂直上下方向の設置個数については、例えば、

10

20

30

40

50

反応槽 1 の側壁に沿って等間隔に複数個のマイクロナノバブル発生装置 4 を設置するようにすれば、液相 C の反応物質含有液体 A の攪拌を均質に行うことができる。

【 0 0 6 6 】

気液反応が進行するに伴い、反応槽 1 の気相 D の圧力が低下してくるため、気相 D の圧力を一定に保ち、気液反応を均質・均一に行うために、反応槽 1 の気相 D の圧力をセンサーで計測し、この計測値に基づいて、加圧気体供給装置 3 からの反応気体 B の供給量を制御する供給制御装置を設けることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

また、第 1 実施形態では、バッチ式プロセス法の気液反応装置を示したが、反応槽 1 を気密に密封された状態に保持しつつ、反応槽 1 の液相 C の液体を排出する排出装置を設けることにより、連続式プロセス法の気液反応装置とすることもできる。この場合には、反応物質と反応気体との反応物を含有する反応槽 1 の液相 C の液体を、排出装置で連続的に排出しつつ、液体供給装置 2 及び加圧気体供給装置 3 から、それぞれ、反応物質を含有する液体（反応物質含有液体）A 及び加圧された反応気体を含有する気体（反応気体）B を連続的に供給する。

【 0 0 6 8 】

反応槽 1 の液相 C の液位を一定に保ち、気液反応を均質・均一に行うために、前記排出装置には、反応槽 1 の液相 C の液位に応じて、液体供給装置 2 からの反応物質含有液体 A の供給量及び / または反応槽 1 の液相 C の液体の排出量を制御する排出制御装置を設けることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

さらに、反応槽 1 の液相 C に存在する反応物質含有液体 E を、マイクロナノバブル発生装置 4 に加圧して供給するための手段としては、第 1 実施形態乃至第 3 実施形態、第 5 実施形態のように、反応槽 1 の外部に設けたポンプ 5 を用いてもよいし、第 4 実施形態のように、反応槽 1 の内部にポンプインペラ（ポンプ羽根車）を有するインターナルポンプ 6 を用いてもよい。インターナルポンプ 6 は、一般に、ポンプインペラを一端に固定したポンプシャフトと、このポンプシャフトに連結しこれを回転駆動する電動機とを備えたものであるが、これらポンプインペラ、ポンプシャフト及び電動機の全てを反応槽 1 の内部に配置することもできるし、ポンプシャフトを反応槽 1 の壁を貫通するように設け、ポンプインペラを反応槽 1 の内部に配置し、電動機を反応槽 1 の外部に配置することもできる。さらに、反応槽 1 の内部に設けたポンプインペラを、ポンプシャフトのようなポンプインペラに連結して回転駆動する部材に依らず、反応槽 1 の外部から電磁力、磁力等を印加してポンプインペラを直接回転駆動することもできる。

【 0 0 7 0 】

このように、本発明の気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反応方法は、上記第 1 の特徴を備えることにより、次のような優れた効果を奏するものである。

○バッチ式または連続式プロセス法の気液反応を採用し、気密に密封された反応槽内で、高温・高圧下で気液反応を行うことにより、気液反応を工業規模で大量かつ効率的に行うことができる。

○マイクロナノバブル発生装置を用いて、反応気体のマイクロナノバブルを反応物質含有液体に含有させることにより、激しい攪拌を行うことなく液相と気相との接触面積を大きくでき、気液反応を効率的・経済的に行うことができる。

○反応気体のマイクロナノバブルを含有させた反応物質含有液体を、マイクロナノバブル発生装置から液相に供給することにより、液相を攪拌することができ、気液反応を効率的・経済的に行うことができる。

○マイクロナノバブル発生装置を反応槽内に設けることにより、反応槽内を安定的に高圧力に維持でき、装置の設置・運転・維持を経済的・効率的に行うことができる。（具体的には、マイクロナノバブル発生装置の内外圧差を小さくできるため、マイクロナノバブル発生装置の壁厚を小さくできる、既存のマイクロナノバブル発生装置を耐圧構造に変更することなく使用できる等の経済的なメリットがある。また、反応槽の外部に設ける装置、

10

20

30

40

50

配管等の部材の種類、数等を最小限にできるため、高圧による液漏洩を防止する設備・手間を最小限に抑えることができる。)さらに、マイクロナノバブル発生装置からマイクロバブルを含んだ反応物質含有液体を供給する点までの距離を最小にすることで、配管中のマイクロナノバブルの合一による効率低下を防ぐこともできる。

# 【 0 0 7 1 】

加えて、本発明の気液反応装置及びこの気液反応装置を用いた気液反応方法は、上記第2の特徴を備えることにより、次のような優れた効果を奏するものである。

○液相の反応物質含有液体を一層効率的・経済的に攪拌することができる。

○マイクロナノバブルの個数平均直径及び総バブル数を、マイクロナノバブル発生装置に供給される反応物質含有液体の圧力、流量だけでなく、反応槽の気相に存在する反応気体の圧力によっても調整することができる。

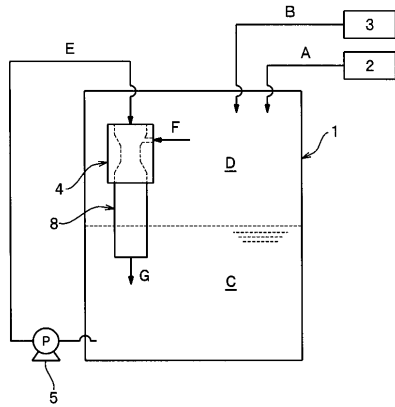
10

# 【符号の説明】

# 【 0 0 7 2 】

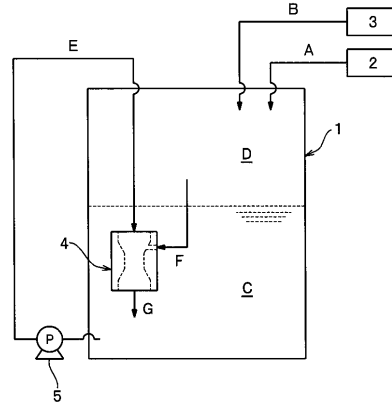
- |       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | 反応槽   |    |
| 2     | 液体供給装置  |    |
| 3     | 加圧気体供給装置                                      |    |
| 4     | マイクロナノバブル発生装置                                 |    |
| 5     | (反応槽の外部に設けた)ポンプ                               |    |
| 6     | (反応槽の内部に設けた)インターナルポンプ                         |    |
| 7     | 反応槽攪拌機  | 20 |
| 8     | 反応気体のマイクロナノバブルを含有する反応物質含有液体を液相内部に導いて供給するための配管 |    |
| A     | 反応物質を含有する液体(反応物質含有液体)                         |    |
| B     | 反応気体を含有する気体(反応気体)                             |    |
| C     | 反応槽の液相  |    |
| D     | 反応槽の気相  |    |
| E     | 反応槽の液相に存在する反応物質含有液体                           |    |
| F     | 反応槽の気相に存在する反応気体                               |    |
| G     | 反応気体のマイクロナノバブルを含有する反応物質含有液体                   |    |
| 1 1   | 入口部   | 30 |
| 1 2   | のど部   |    |
| 1 3   | 吸引部   |    |
| 1 4   | 気体入口  |    |
| 1 5   | 出口部   |    |
| 1 0 5 | ポンプ   |    |
| 1 1 0 | 反応器   |    |
| 1 4 0 | 高せん断装置  |    |
| 2 0 7 | フィルター   |    |
| 2 0 8 | 芳香族ニトロ化合物溶液                                   |    |
| 2 0 9 | バイアル瓶   | 40 |

【図 1】

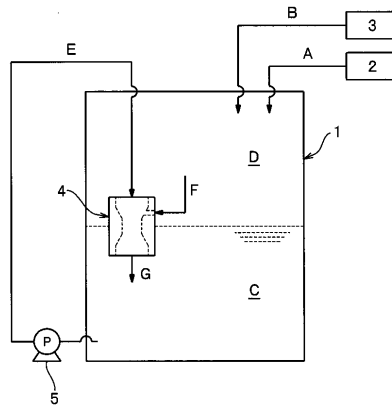


- 1 反応槽  
 2 液体供給装置  
 3 加圧気体供給装置  
 4 マイクロナノバブル発生装置  
 5 (反応槽の外部に設けた)ポンプ  
 8 反応気体のマイクロナノバブルを含有する反応物質含有液体を液相内部に導いて供給するための配管  
 A 反応物質を含有する液体(反応物質含有液体)  
 B 反応気体を含有する気体(反応気体)  
 C 反応槽の液相  
 D 反応槽の気相  
 E 反応槽の液相に存在する反応物質含有液体  
 F 反応槽の気相に存在する反応気体  
 G 反応気体のマイクロナノバブルを含有する反応物質含有液体

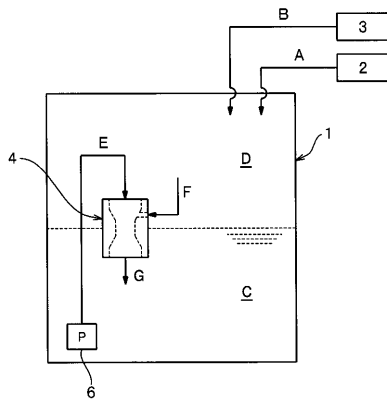
【図 2】



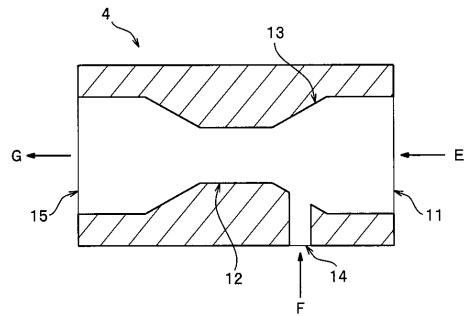
【図 3】



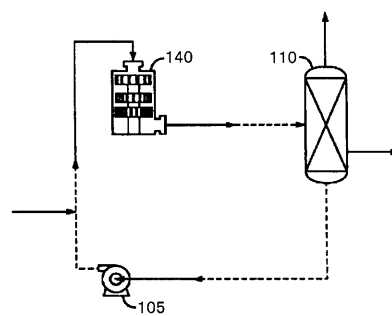
【図 4】



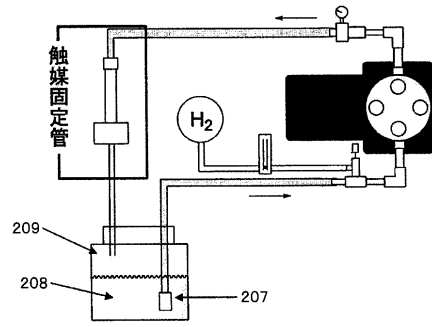
【図 6】



【図 7】



【図 8】



## フロントページの続き

- (72)発明者 小林 祐一  
東京都中央区日本橋本石町 1 - 2 - 2 三菱化学エンジニアリング株式会社内
- (72)発明者 熊田 和矩  
東京都中央区日本橋本石町 1 - 2 - 2 三菱化学エンジニアリング株式会社内
- (72)発明者 神 崎 鷹一  
三重県四日市市塩浜 1 9 1 番地 1 三菱化学エンジニアリング株式会社内
- (72)発明者 田中 伸宏  
三重県四日市市塩浜 1 9 1 番地 1 三菱化学エンジニアリング株式会社内

審査官 中村 泰三

- (56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 3 6 1 7 3 ( J P , A )  
特表 2 0 1 1 - 5 0 6 2 9 2 ( J P , A )  
特開平 0 3 - 1 4 8 2 3 4 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 0 0 8 3 1 1 ( U S , A 1 )  
特開 2 0 0 7 - 3 0 7 4 8 8 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 6 9 1 1 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 6 3 8 2 5 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 0 7 3 9 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 3 2 9 0 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 1 4 2 1 5 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 2 5 5 0 6 2 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 0 / 1 1 0 0 6 5 ( W O , A 1 )  
実開昭 5 3 - 1 4 0 7 3 7 ( J P , U )  
特開平 0 2 - 1 9 1 5 4 1 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 1 6 4 9 0 ( J P , A )  
特表 2 0 0 4 - 5 3 4 8 7 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 1 5 5 7 4 2 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 F  
B 0 1 J 1 0 / 0 0  
B 0 1 J 1 9 / 0 0  
C 0 2 F 1 / 7 2  
C 0 7 B