

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4861173号
(P4861173)

(45) 発行日 平成24年1月25日(2012.1.25)

(24) 登録日 平成23年11月11日(2011.11.11)

(51) Int.Cl.	F 1
C08G 18/82 (2006.01)	C08G 18/82
B01D 1/00 (2006.01)	B01D 1/00 Z
B01J 19/00 (2006.01)	B01J 19/00 321

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-522266 (P2006-522266)
(86) (22) 出願日	平成16年7月20日 (2004.7.20)
(65) 公表番号	特表2007-501106 (P2007-501106A)
(43) 公表日	平成19年1月25日 (2007.1.25)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2004/008074
(87) 國際公開番号	W02005/016512
(87) 國際公開日	平成17年2月24日 (2005.2.24)
審査請求日	平成19年5月31日 (2007.5.31)
(31) 優先権主張番号	10335451.4
(32) 優先日	平成15年8月2日 (2003.8.2)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	504213548 バイエル マテリアルサイエンス アクチ エンゲゼルシャフト Bayer MaterialScien ce AG ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし) D-51368 Leverkusen, Germany
(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マイクロ蒸発器を用いて物質混合物から揮発性化合物を除去するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのマイクロ蒸発器を用いて反応性又は非反応性の物質混合物から少なくとも 1 種の揮発性化合物を除去するための方法において、マイクロ蒸発器が、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ の水力直径を有する物質混合物の搬送のための流路、及び少なくとも $10^3 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ の蒸発器比表面積を有し、かつ、少なくとも 1 種のポリイソシアナートを含有する物質混合物から、少なくとも 1 種のモノマージイソシアナートを揮発性化合物として除去することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応性又は非反応性の物質混合物から揮発性化合物を除去するための方法に関する。

【0002】

通常、工業的には、非反応性、感温性の物質混合物から揮発性物質を蒸発させるために薄膜蒸発器が使用されている。これには、例えらせんコイル型蒸発器、流下液膜式蒸発器、遠心蒸発器が含まれる。らせんコイル型蒸発器の場合、特に出口で圧力を保持しながら蒸発器を運転した際に、生成物はしばしば過熱されてしまう。流下液膜式蒸発器又は遠心蒸発器の場合には 1 mm までないし 0.1 mm までの比較的大きな膜厚が達成されるが、これは物質移動及び熱伝達に不利な影響を及ぼすため、より長い滞留時間が必要となる

。

【0003】

M. K. Drost, Ch. Call, J. Cuta, R. Wegeng, Microchannel combustor/evaporator thermal processes, Microscale Thermophysical Engineering, 1:321-332, 1997から、セラミック焼成室に連結され、焼成生成物から焼成室の表面への熱伝達を高める、マイクロ構造化蒸発器は公知である。数 kg/h 又はそれを上回る範囲内の蒸発性能を有する、多物質混合物から揮発性化合物を蒸発させるためのマイクロ構造化蒸発器は、ここには記載されていない。

【0004】

本発明は、運転条件下で低粘度である物質混合物から、揮発性物質を、穏和な運転条件下で、即ち、出来るだけ低い温度、短い滞留時間及び狭い滞留時間分布で除去するという課題に基づいている。

【0005】

本発明の対象は、少なくとも1つのマイクロ蒸発器を用いて反応性又は非反応性の物質混合物から少なくとも1種の揮発性化合物を除去するための方法において、マイクロ蒸発器が、 $5 \sim 1000 \mu m$ の水力直径を有する物質混合物の搬送のための流路、及び少なくとも $10^3 m^2 / m^3$ の蒸発器比表面積を有することを特徴とする方法である。

【0006】

有利な実施態様において、マイクロ蒸発器の流路は $30 \sim 500 \mu m$ の水力直径を有する。

10

20

【0007】

他の有利な実施態様において、加熱媒体の搬送のための流路も、 $5 \sim 1000 \mu m$ 、特に有利に $30 \sim 500 \mu m$ の水力直径を有する。

【0008】

物質混合物及び加熱媒体の導通のためのマイクロ蒸発器の流路は、任意の幾何学的形状を有してよい。流路の横断面は例えば円形、半円形、角型、特に長方形又は三角形であつてよい。流路の幾何学的形態とは無関係に、本発明の意味において水力直径が特徴的な量として用いられる。水力直径は、横断面積(F)の4倍を横断面の円周(U)で除すことにより与えられる。

【0009】

30

水力直径 = $4F/U$

流路の寸法が極めて小さいため、マイクロ構造蒸発器内では、慣用の蒸発器、例えば流下液膜式蒸発器等に比べて熱伝達及び物質移動が速く、かつ効率的である。本発明の意味におけるマイクロ蒸発器は、少なくとも $10^3 m^2 / m^3$ の蒸発器比表面積を有する。非マイクロ構造化蒸発器、例えば流下液膜式蒸発器は、通常 $0.5 \sim 10^3 m^2 / m^3$ 未満の蒸発器比表面積を有する。ここで、蒸発器比表面積は蒸発器の有効容積に対する熱交換面積の割合により与えられる。また、有効容積は、慣用の、即ち非マイクロ構造化蒸発器及びマイクロ構造化蒸発器において、全容積から内部取付部品の体積を減じることにより与えられる。

【0010】

40

本発明による方法によれば、物質混合物は液状でマイクロ構造蒸発器中に搬入される。熱の供給によって揮発性成分の蒸発が可能となり、物質混合物はマイクロ蒸発器の出口で二相で気/液混合物として排出される。ここで、蒸発はわずかな滞留時間に基づき穏和に行われ、即ち出来るだけわずかな過熱で物質混合物中の比較的易揮発性である物質が沸騰する。本発明の意味における易揮発性成分は、該成分が運転条件下でマイクロ蒸発器内又はマイクロ蒸発器の出口で部分的に又は完全に蒸発することにより特徴付けられる。

【0011】

マイクロ構造蒸発器の流路内では蒸発の際に蒸気泡からなる二相のフローが生じ、その際、該蒸気泡の最大径は流路の寸法により制限される。これにより高い相界面が生じ、該相界面によって揮発性物質の気相への迅速な移行が可能となり、それにより短い滞留

50

時間で高い蒸発速度が保証される。更に、流路中に生じる気泡フローは、該気泡フローの周囲の液相の内部の渦形成によって、相界面への高められた物質移動及び流路壁から液相への高められた熱伝達をもたらす。

【0012】

本発明による方法により処理される物質混合物の典型的な粘度は、-100～500、有利に0～400、特に有利に50～250の運転温度で最大5Pa·s、有利に最大100mPa·sである。

【0013】

有利に、本発明による方法における温度は-100～500、有利に0～400、特に有利に50～250である。圧力は有利に0～100バール、特に有利に0～10バール、極めて特に有利に0～1バールである。滞留時間は有利に0.001～60秒、特に有利に0.01～10秒である。

【0014】

本発明による方法により使用することができるようなマイクロ蒸発器は、例えば層状に薄い金属プレートから構成されており、その際、各プレートは多数の平行な流路を有する。プレートの流路がその下及び/又はその上に存在するそれぞれのプレートの流路に対して垂直となるように、プレートは例えば相互に交差して配置されている。相応して、伝熱媒体及び物質混合物は直交流式にマイクロ蒸発器を導通し：加熱媒体ないし物質混合物は一つおきの層を導通する。プレートは例えば100～1000μmの厚さを有する。流路は例えば0.5～20cm、有利に1～10cmの長さ及び有利に5～1000μm、特に有利に30～500μmの水力直径を有する。

【0015】

加熱媒体として、慣用の加熱媒体、例えば水蒸気、加圧水又は伝熱油を使用することができる。

【0016】

マイクロ構造蒸発器は任意の金属性材料、例えば鋼、特殊鋼、チタン、ハステロイ、インコネル又は他の金属合金で仕上げられていてよい。

【0017】

前記方法は付加的な処理工程として連続的処理に組み込まれてよい。前記方法は、所望の生成物の濃縮のための、又は化学平衡の移動のための、循環流の繰り返しの再循環によるバッチ式に実施される方法における付加的な処理工程としても使用され得る。前記方法は例えば蒸発工程として化学工業又は製薬工業又は食品工業の任意のプロセスに組み込まれてよい。

【0018】

前記方法は、単工程で、又は多工程でマイクロ構造蒸発器を数回直列接続することにより実施されてよい。多工程の方法の場合、蒸発は種々の圧力-及び温度水準で実施されてよい。

【0019】

本発明による方法は反応性又は非反応性物質混合物の場合に用いられる。本発明の意味における反応性物質混合物とは、相互に反応し合う成分を含有する物質混合物であると解釈される。そのような物質混合物の易揮発性成分は、例えば反応の低分子副生成物か、又は反応成分が溶解している溶剤であることができる。それに対して、本発明の意味における非反応性物質混合物とは、成分が相互に反応し合わない物質混合物であると解釈される。そのような物質混合物中に含有されている易揮発性成分は、同様に、例えば溶剤又は低分子副生成物であることができる。

【0020】

反応性物質混合物から揮発性成分を蒸発させるための方法の例として、以下のものを挙げることができる：重縮合反応における、例えばエステル、オリゴエステル、ポリエステル又はポリアミドの製造における、水又は他の低分子物質の分離；ジフェニルカーボナートと芳香族ビスフェノールとの縮合によるオリゴマー又はポリマーの形成におけるフェノ

ール分離；高い蒸気圧を有する分離可能な成分の形成を伴う反応（例えばホスゲンとアルコールとの反応によるジアルキルカーボナートの形成におけるHCl分離）；熱分解条件下で蒸発可能な有用生成物が生じる熱分解反応、例えばポリエステルから大環状モノ-又はジラクトンへの分解；熱分解条件下で反応性のガス状成分が有用生成物から生じ、かつ分離される熱分解、例えば、ウレタンの熱分解の際に縮合物として生じるイソシアナートからのガス状アルコールの分離。

【0021】

非反応性物質混合物から揮発性成分を蒸発させるための方法の例として、以下のものを挙げることができる：ポリイソシアナート樹脂からの揮発性モノマー（ジイソシアナート）の分離；（特にファインケミストリーにおける）感温性物質を有する物質混合物からの10 穏やかな溶剤除去；ポリマー溶液からの溶剤-及びモノマー分離；例えば蒸留残分からの揮発性有用物質の分離；アルコール飲料からのエタノールの分離。更に、低温工学技術における使用も可能である。

【0022】

本発明による方法に関する利点は、マイクロ蒸発器内での滞留時間が短く、従って温度負荷が低いために、前記処理工程における感温性生成物の分解が慣用の蒸発器と比較して低減されるか又は完全に回避されることである。それに伴って、より高い収率及びより高い生成物品質が保証される。更に、幾何学的形状に起因する小さな気泡の形成によって表面積-対-容積の比が増加するため、極めて効率的な蒸発が可能である。これは例えばポリマーからの残存溶剤又は残存モノマーの除去の際に特に重要である。20

【0023】

揮発性成分の蒸発のためのマイクロ蒸発器の使用は、反応性物質混合物の場合にも有利であり、それというのも、反応平衡が所望の生成物に向かって移動し、それに伴って収率が増加され得るためである。

【0024】

前記方法の実施のための所要空間及び調達費用は、マイクロ構造蒸発器の小型の構造様式のためにわずかである。

【0025】

本発明による方法は特に、例えばポリウレタン被覆系において使用されているポリイソシアナートからモノマージイソシアナートを分離するために使用することができる。ジイソシアナートは通常有毒な作業物質であると評価されており、かつ部分的に極めて高い蒸気圧を有する。従って、作業衛生上の理由から、ジイソシアナートは塗料系においてモノマーの形で存在してはならない。ジイソシアナートはまず適当な改質反応を用いて生理的に懸念のないより高分子のポリイソシアナートに変換されねばならない。前記の変換は大抵はジイソシアナート過剰で行われる。未反応のモノマージイソシアナートの残分は蒸留により反応混合物から除去される。30

【0026】

ここで、蒸留の後にポリイソシアナート中に含まれているモノマーの、即ち有毒なジイソシアナートの残留含分が出来る限り少ないことが重要である。本発明による方法を用いた場合、0.5%未満の所望の残留含分にまで、特定の場合には0.1%未満の所望の残留含分までのモノマージイソシアナートの分離に成功する。この場合、ポリイソシアナートがわずかな滞留時間及び狭い滞留時間分布によって比較的わずかな熱負荷を受けるに過ぎないことは有利である。それに伴って、蒸留の間のイソシアナート基の副反応は回避され、更に、特に明色のポリイソシアナートが得られる。40

【0027】

本発明を以下に図をもとに詳説する。

【0028】

図1は、非反応性物質混合物からの揮発性化合物の蒸発のための本発明による方法の第一の実施態様の流れ図を示す。

【0029】

10

20

30

40

50

図2は、反応性物質混合物からの揮発性化合物の蒸発のための本発明による方法の第二の実施態様の流れ図を示す。

【0030】

図1は、非反応性物質混合物からの揮発性成分の蒸発のための流れ図を示す。液体物質混合物はポンプ2を用いた出発物質供給1によりマイクロ蒸発器3中に搬送される。マイクロ構造蒸発器3は層状に配置されている多数の平行な流路から成る。マイクロ蒸発器3の層に1つおきに物質混合物が導かれる。その間にある層中には、同様に多数の流路が配置されており、該流路には加熱媒体が導かれる。出発物質のための流路及び加熱媒体のための流路は例えば相互に平行して、又は相互に垂直に延びていてよい。加熱媒体はここには示されていない加熱媒体循環路から入口4に導入され、出口5を経て排出される。マイクロ蒸発器3から物質混合物が気／液混合物としてガス分離器6中に流れ、このガス分離器6から揮発性物質がガス状で排出される7。このガス分離器6から生成物9がポンプ8により装置の外部に搬出される。

【0031】

図2は、反応性物質混合物からの揮発性成分の蒸発のための流れ図を示す。液体物質混合物（出発物質）はポンプ2を用いた出発物質供給1により蒸発器中に搬送される。マイクロ構造蒸発器3は例えば図1に示されているのと同様に構成されている。加熱媒体は図1と同様にここには示されていない加熱媒体循環路から導入され4、かつ排出される5。物質混合物は気／液混合物としてマイクロ蒸発器3からガス分離器6中に流れ、このガス分離器6から揮発性物質がガス状で排出される7。このガス分離器6から生成物9がポンプ8により装置の外部に搬出される。場合により、この生成物流の一部は循環路10中で反応器11を導通し、ポンプ2によりマイクロ蒸発器3に返送される。

【0032】

実施例

粗生成物を以下の様に製造し、ここからジイソシアナートDesmodur W（登録商標）（H₁₂-MDI、Bayer社製の市販製品、NCO含分32.1質量%）を蒸発により分離した。

【0033】

攪拌容器にDesmodur W（登録商標）1586.0kgを窒素雰囲気下で装入した。攪拌しながら60に加熱し、1,1,1-トリメチロール-プロパンから出発した385のOH価を有するプロピレンオキシドポリエーテル21.5kg、ビスフェノール-Aから出発した200のOH価を有するプロピレンオキシドポリエーテル92.6kg、及び、1,1,1-トリメチロール-プロパンから出発した28のOH価を有するプロピレンオキシド／エチレンオキシドポリエーテル（プロピレンオキシド：エチレンオキシドの比=82.5:17.5）1470.0kgを、60~80の範囲内に制御された温度で連続して添加した。その後、混合物を100に加熱し、14.1質量%のNCO含分が得られるまで反応させた。なおも約40質量%のDesmodur W（登録商標）を含有する粗生成物を50に冷却した。

【0034】

実施例1

粗生成物を、30バールの蒸気（230）で加熱されかつ後接続された偏向分離器6を有するマイクロ構造蒸発器3に、温度60及び供給速度60kg/hで供給した。マイクロ構造蒸発器3は以下の流路寸法を有していた：長さ×幅×高さ：40mm×200μm×100μm。水力直径は133μmであった。熱伝達面積は0.135m²であり、蒸発器比表面積は2·10⁴m²/m³であった。マイクロ構造蒸発器3内での滞留時間は約0.3秒であった。留出物（Desmodur W（登録商標））21kg/hを圧力0.8ミリバールで偏向分離器6によってこの工程において分離した。このように7.8質量%のDesmodur W（登録商標）含分に濃縮された粗生成物を、次いで、230に加熱された薄膜蒸発器（蒸発器表面積1m²）に移し、この薄膜蒸発器を運転圧力0.5ミリバールで運転した。この薄膜蒸発器の出口で、2.55質量%のNCO含分を有するポリイソシ

10

20

30

40

50

アナート樹脂が得られ、このポリイソシアナー^ト樹脂は、使用したDesmodur W(登録商標)の0.12質量%の残留含分を含有するに過ぎなかった。

【0035】

実施例2(比較例)

粗生成物を、温度60で、6バールの蒸気(160)で同時に加熱された導管を経て、供給速度30kg/hで、後接続された偏向分離器を有する流下液膜式蒸発器に供給した。熱伝達面積は0.314m²であり、蒸発器比表面積は1.57·10²m²/m³であった。蒸発器及び分離器を30バールの蒸気を用いて230に加熱した。蒸留を0.8ミリバールで実施した。この工程においてDesmodur W(登録商標)9kg/hの留出物量が得られた。

10

【0036】

このようにして14.4質量%のDesmodur W(登録商標)含分に濃縮された粗生成物を、引き続き、実施例1と同様に、230に加熱された薄膜蒸発器(蒸発器表面積1m²)に移し、この薄膜蒸発器を運転圧力0.5ミリバールで運転した。この薄膜蒸発器の出口で、2.90質量%のNCO含分を有するポリイソシアナー^ト樹脂が得られ、このポリイソシアナー^ト樹脂は、使用したDesmodur W(登録商標)の1.25質量%の残留含分を含有していた。

【0037】

実施例1と2との比較により、Desmodur W(登録商標)は流下液膜式蒸発器よりもマイクロ構造蒸発器を用いた場合に明らかにより効率的に分離され得ることが判明した。

20

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】非反応性物質混合物からの揮発性化合物の蒸発のための本発明による方法の第一の実施態様の流れ図。

【図2】反応性物質混合物からの揮発性化合物の蒸発のための本発明による方法の第二の実施態様の流れ図。

【符号の説明】

【0039】

1 出発物質の供給、 2 ポンプ、 3 マイクロ構造蒸発器、 4 加熱媒体入口
、 5 加熱媒体出口、 6 ガス分離器、 7 ガス状揮発性物質の排出、 8 ポンプ
、 9 生成物、 10 循環路、 11 反応器

30

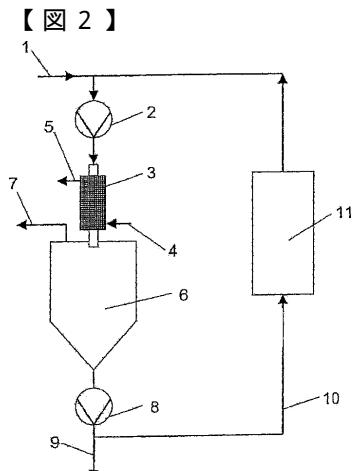
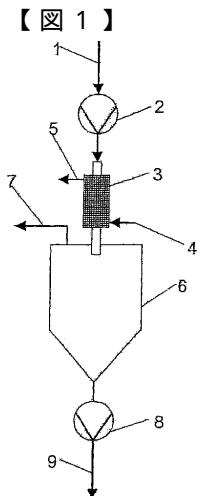


Fig. 2

Fig. 1

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 クルト-マンフレート キュッパー

ドイツ連邦共和国 キュールングスボルン フリット-ロイター-シュトラーセ 2 アー

(72)発明者 オスヴァルト ヴィルメス

ドイツ連邦共和国 ケルン エトムント-テル-メア-シュトラーセ 28

(72)発明者 ハルトムート シュテーンベック

ドイツ連邦共和国 ケルン トロルブルーメンヴェーク 13

(72)発明者 アルムート ザンヘン

ドイツ連邦共和国 アルンシュタット ゲーテシュトラーセ 35 テー

審査官 山本 吾一

(56)参考文献 特開2000-212243(JP, A)

特表2000-506432(JP, A)

特開2004-261911(JP, A)

特表2002-518661(JP, A)

神田和輝ら, 分析システムの集積化(29)気液二相流を利用したチャネル内蒸発による濃縮操作, 日本分析化学開年会講演要旨集, 日本, 社団法人日本分析化学会, 2002年 9月 5日, 51st, pp.223, 講演番号1J12

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00

B01D 1/00

B01J 10/00 - 19/00

B01B 1/00

F28D 1/00 - 21/00

JSTPlus(JDreamII)