

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7078055号
(P7078055)

(45)発行日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(24)登録日 令和4年5月23日(2022.5.23)

(51)国際特許分類		F I			
B 0 1 J	19/32	(2006.01)	B 0 1 J	19/32	
B 0 1 F	25/40	(2022.01)	B 0 1 F	5/00	D
B 0 1 J	23/63	(2006.01)	B 0 1 J	23/63	Z
B 0 1 J	35/04	(2006.01)	B 0 1 J	35/04	Z

請求項の数 13 (全18頁)

(21)出願番号	特願2019-554898(P2019-554898)	(73)特許権者	503220392 ディーエスエム アイピー アセツ ビー・ブイ・ DSM IP ASSETS B.V. オランダ国, 6411 テーイーヘーレン, ヘット オーバールーン 1 Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen, Netherlands
(86)(22)出願日	平成30年5月1日(2018.5.1)	(74)代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(65)公表番号	特表2020-520299(P2020-520299A)	(74)代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(43)公表日	令和2年7月9日(2020.7.9)	(74)代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/061069		
(87)国際公開番号	WO2018/202640		
(87)国際公開日	平成30年11月8日(2018.11.8)		
審査請求日	令和3年1月19日(2021.1.19)		
(31)優先権主張番号	17168885.6		
(32)優先日	平成29年5月1日(2017.5.1)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 デバイスを通して輸送される材料を処理及び条件付けするためのデバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応器管の中を流れる流体を処理するために入口端部及び出口端部を有する反応器管であって、前記流体を混合するために前記反応器管内には複数の格子構造が流れ方向に直列に配置されており、各格子構造が、多角形の形態の流れ断面により流路に境界をつける3セットの平行パーティションからなり、隣接する格子構造の前記パーティションのセットが互いに関してオフセット及び/又は回転されている、反応器管であって、
直列に配置された3つの格子構造のうち2つでは、前記反応器管の中心軸が2つのパーティションの交線を通り、第3の格子構造では、前記多角形の1つの中央を通り、且つ前記格子構造が酸化物プライマー層及び触媒層によりコーティングされている、反応器管。

【請求項2】

前記平行パーティションの各セットにおいて、隣接するパーティションが等間隔であることを特徴とする、請求項1に記載の反応器管。

【請求項3】

前記3セットの平行パーティションがいずれの場合にも120度の角度で交差することと、前記パーティションが正三角形の形態の流れ断面により流路に境界をつけることを特徴とする、請求項1又は2に記載の反応器管。

【請求項4】

前記流れ方向の前記格子構造の長さが前記正三角形の辺の長さにほぼ相当することを特徴とする、請求項3に記載の反応器管。

【請求項 5】

隣接する格子構造の前記パーティションのセットが、前記パーティションの1つの平面に垂直の方向に、互いに関してオフセットされていることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の反応器管。

【請求項 6】

隣接する格子構造の前記パーティションのセットが、互いに関して60度の角度で回転されていることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の反応器管。

【請求項 7】

前記格子構造の方向付けが周期的に繰り返されることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の反応器管。

10

【請求項 8】

前記格子構造の方向付けがいずれの場合にも3つの格子構造の後に繰り返されることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の反応器管。

【請求項 9】

前記反応器管の三角形の高さが1～10mmである、請求項1～8のいずれか一項に記載の反応器管。

【請求項 10】

前記反応器管の周期的な単位長さが3～30mmである、請求項1～9のいずれか一項に記載の反応器管。

【請求項 11】

前記プライマー層が、酸化セリウム及び酸化亜鉛を含有する混合酸化物であることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の反応器管。

20

【請求項 12】

前記触媒層がパラジウムナノ粒子を含有することを特徴とする、請求項1～11のいずれか一項に記載の反応器管。

【請求項 13】

請求項1～12のいずれか一項に記載の複数の反応器管を特徴とする、水素化反応器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、特定の設計を有するデバイスを通して輸送される材料を処理するためのデバイスに関する。本発明に従うデバイス(=反応器管)は、デバイスを通して輸送される流体又は流動化材料のための混合器又は熱交換器として有用である。またデバイスは、均一条件及び不均一条件下で化学反応を実行するためにも有用である。

30

【0002】

アルキンの選択的水素化は、ファインケミカル(例えば、ビタミン、芳香化合物など)の製造のために重要な反応である。最近では、これらの水素化は、不連続的に動作されるスラリー反応器において実行されることが多い。触媒の取扱い及び反応後のその分離は、プロセスの効率を大きく制限し得る。さらに、攪拌容器における不連続製造は、デッドタイム、安全性の問題、及び低い表面積対体積比によって影響を受ける。これらの欠点を克服するために、多相触媒水素化のための構造化管状反応器が、可能性のある解決法である。これらは、良好な混合、高いガス分散、及び低い圧力降下と、触媒担持及び熱交換のための表面積が増大した規則的形狀のジオメトリの利点とを結びつける。

40

【0003】

新規のデバイス(反応器管)は、管の内部に非常に特別な配置を有する。これにより、改善された反応条件が可能になる。反応器管は、反応器管の中を流れる流体を処理するために入口端部及び出口端部を有し、流体を混合するために反応器管内には複数の格子構造が流れ方向に直列に配置されており、各格子構造は、(正)多角形の形態の流れ断面により流路に境界をつける3セットの平行パーティションからなり、隣接する格子構造のパーティションのセットは、互いに関してオフセット及び/又は回転されている。

【0004】

50

従って、本発明は、反応器管の中を流れる流体を処理するために入口端部及び出口端部を有する反応器管（RT）に関し、流体を混合するために反応器管内には複数の格子構造が流れ方向に直列に配置されており、各格子構造は、（正）多角形の形態の流れ断面により流路に境界をつける3セットの平行パーティションからなり、隣接する格子構造のパーティションのセットは、互いに関してオフセット及び/又は回転されている。

【0005】

本特許出願の一部である図面は、本発明に従う反応器管を示す。

【0006】

本発明に従うデバイスは、良く知られた技術によって製造することができる。例えば、米国特許第5'639'070号明細書、米国特許第5'732'323号明細書及び米国特許第106'676'892号明細書などに記載される方法である選択的レーザー焼結（SLS）によって、あるいは電子ビーム溶解（EBM）によって製造することができる。

【0007】

コンピューター支援設計（CAD）も使用される。

【0008】

さらに、印刷構造（好ましくは、金属である）によって、熱伝導が著しく良くなり、結合した反応器-熱交換器ユニットを印刷する可能性も与えられる。互いに固定させる必要のある複数の部分を有する構造（漏れ及び圧力降下の可能性）ではなく、印刷により、構造を「1つの部分」で作り出すことができる。

【0009】

本発明に従って本方法により使用され得る材料は、鋼（例えば、ステンレス鋼（例えば、17-4又はEOS Stainless Steel GP1）など）、又はマルエージング鋼（EOS Maraging Steel MS1など）、チタンTi6Al4V、チタンTi6Al4V ELI、チタングレード2、コバルト-クロム（例えば、CoCr MP1など）、ASTM F75である。本発明に従ってEBM法により使用され得る付加的材料は、チタンアルミナイド、インコネル（625&718）、ステンレス鋼（例えば、17-4）、工具鋼（例えば、H13）、アルミニウム（例えば、6061）、硬質金属（例えば、NiWC）、銅（例えば、GRCop-84）、ベリリウム（例えば、AlBeMet）、非晶質金属、ニオブである。

【0010】

従って、本発明は反応器管（RT'）に関し、これは、鋼（ステンレス鋼（例えば、17-4）又はEOS Stainless Steel GP1）、又はマルエージング鋼（EOS Maraging Steel MS1など）など）、チタンTi6Al4V、チタンTi6Al4V ELI、チタングレード2、コバルト-クロム（例えば、CoCr MP1など）、ASTM F75、チタンアルミナイド、インコネル（625&718）、工具鋼（例えば、H13）、アルミニウム（例えば、6061）、硬質金属（例えば、NiWC）、銅（例えば、GRCop-84）、ベリリウム（例えば、AlBeMet）、非晶質金属、又はニオブから反応器管が製造された、反応器管（RT'）である。

【0011】

デバイス（反応器管）の三角形構造は、増大された表面積（より大きい触媒表面）、改善された分散品質、及び低減された圧力降下を有する。三角形構造は面積対外周比（体積対表面積）の低いジオメトリを有し、さらに、流体の加速及び減速を最小限にするように軸方向の開放断面積の変化が低減され、従って、圧力降下が低減される。

【0012】

モノリス反応器と同様に、三角形の流路は軸方向に延在する（図1を参照）。横断流路を有するモノリス反応器とは異なり、三角形構造は、三角形の流路の半径方向に移動された層で作られる。この配置により、開放断面積を一定に保持しながら、半径方向の混合、及び層の間の気泡の崩壊が可能になる。

【0013】

好ましい実施形態では、層及び内側三角形の辺の長さは等しい長さであり、合計3つの層

20

30

40

50

(A - B - C 層化) が 1 つの周期的な単位を形成し、その後、層化が繰り返される。(図 1 を参照)。

【 0 0 1 4 】

好ましい実施形態では、反応器管の平行パーティションの各セットにおいて、隣接するパーティションは等間隔である。

【 0 0 1 5 】

従って、本発明は反応器管 (R T 1) に関し、これは、平行パーティションの各セットにおいて、隣接するパーティションが等間隔である、反応器管 (R T) 又は (R T ') である。

【 0 0 1 6 】

好ましい実施形態では、本発明に従う反応器管の 3 セットの平行パーティションはいずれの場合にも 1 2 0 度の角度で交差し、パーティションは、正三角形の形態の流れ断面により流路に境界をつける。

【 0 0 1 7 】

従って、本発明は反応器管 (R T 2) に関し、これは、3 セットの平行パーティションがいずれの場合にも 1 2 0 度の角度で交差し、パーティションが正三角形の形態の流れ断面により流路に境界をつける、反応器管 (R T)、(R T ') 又は (R T 1) である。

【 0 0 1 8 】

好ましい実施形態では、本発明に従う反応器管の流れ方向の格子構造の長さは、正三角形の辺の長さにほぼ相当する。

【 0 0 1 9 】

従って、本発明は反応器管 (R T 3) に関し、これは、流れ方向の格子構造の長さが正三角形の辺の長さにほぼ相当する、反応器管 (R T)、(R T ')、(R T 1) 又は (R T 2) である。

【 0 0 2 0 】

好ましい実施形態では、本発明に従う反応器管の隣接する格子構造格子構造の長さのパーティションのセットは、パーティションの 1 つの平面に垂直の方向に互いに関してオフセットされている。

【 0 0 2 1 】

従って、本発明は反応器管 (R T 4) に関し、これは、隣接する格子構造のパーティションのセットが、パーティションの 1 つの平面に垂直の方向に互いに関してオフセットされた、反応器管 (R T)、(R T ')、(R T 1)、(R T 2) 又は (R T 3) である。

【 0 0 2 2 】

好ましい実施形態では、本発明に従う反応器管の隣接する格子構造のパーティションのセットは、互いに関して 6 0 度の角度で回転されている。

【 0 0 2 3 】

従って、本発明は反応器管 (R T 5) に関し、これは、隣接する格子構造のパーティションのセットが互いに関して 6 0 度の角度で回転された、反応器管 (R T)、(R T ')、(R T 1)、(R T 2)、(R T 3) 又は (R T 4) である。

【 0 0 2 4 】

好ましい実施形態では、本発明に従う反応器管の格子構造の方向付けは、周期的に繰り返される。

【 0 0 2 5 】

従って、本発明は反応器管 (R T 6) に関し、これは、格子構造の方向付けが周期的に繰り返された、反応器管 (R T)、(R T ')、(R T 1)、(R T 2)、(R T 3)、(R T 4) 又は (R T 5) である。

【 0 0 2 6 】

好ましい実施形態では、本発明に従う反応器管の格子構造の方向付けは、いずれの場合にも 3 つの格子構造の後に繰り返される。

【 0 0 2 7 】

10

20

30

40

50

従って、本発明は反応器管（RT7）に関し、これは、格子構造の方向付けがいずれの場合にも3つの格子構造の後に繰り返された、反応器管（RT）、（RT'）、（RT1）、（RT2）、（RT3）、（RT4）、（RT5）又は（RT6）である。

【0028】

好ましい実施形態では、本発明に従う反応器管の格子構造の繰り返された方向付けは押出部品である。

【0029】

従って、本発明は反応器管（RT8）に関し、これは、格子構造が押出部品である、反応器管（RT）、（RT'）、（RT1）、（RT2）、（RT3）、（RT4）、（RT5）、（RT6）又は（RT7）である。

10

【0030】

好ましい実施形態では、直列に配置された3つの格子構造のうち2つでは、反応器管の中心軸は多角形の1つの中央を通り、第3の格子構造ではパーティションを通る。

【0031】

従って、本発明は反応器管（RT9）に関し、これは、直列に配置された3つの格子構造のうち2つでは、反応器管の中心軸が多角形の1つの中央を通り、第3の格子構造ではパーティションを通る、反応器管（RT）、（RT'）、（RT1）、（RT2）、（RT3）、（RT4）、（RT5）、（RT6）、（RT7）又は（RT8）である。

【0032】

本発明に従う反応器管の全体寸法は変動し得る。これも、目的の用途の必要に応じて、要件に容易に適應され得るといふ本デバイスの利点である。

20

【0033】

反応器管の適切な（そしてまた好ましい）寸法は以下の通りである。

反応器管のパイプ内径は1～100mm（好ましくは、10～50mm、より好ましくは10～30mm）である。

【0034】

従って、本発明は反応器管（RT10）に関し、これは、管反応器のパイプ内径が1～100mm（好ましくは、10～50mm、より好ましくは10～30mm）である、反応器管（RT）、（RT'）、（RT1）、（RT2）、（RT3）、（RT4）、（RT5）、（RT6）、（RT7）、（RT8）又は（RT9）である。

30

【0035】

反応器管の全長は、100～2000mm（好ましくは、100～1000mm、より好ましくは100～500mm）である。

【0036】

従って、本発明は反応器管（RT11）に関し、これは、反応器管の全長が100～2000mm（好ましくは、100～1000mm、より好ましくは100～500mm）である、反応器管（RT）、（RT'）、（RT1）、（RT2）、（RT3）、（RT4）、（RT5）、（RT6）、（RT7）、（RT8）、（RT9）又は（RT10）である。

【0037】

反応器管の内側三角形の辺の長さ（図1においてaで示される）は、1～10mm（好ましくは、1～5mm、より好ましくは2～3mm）である。

40

【0038】

従って、本発明は反応器管（RT12）に関し、これは、反応器管の内側三角形の辺の長さが1～10mm（好ましくは、1～5mm、より好ましくは2～3mm）である、反応器管（RT）、（RT'）、（RT1）、（RT2）、（RT3）、（RT4）、（RT5）、（RT6）、（RT7）、（RT8）、（RT9）、（RT10）又は（RT11）である。

【0039】

反応器管の三角形の高さ（図1においてbで示される）は、1～10mm（好ましくは、

50

1 ~ 5 mm、より好ましくは 2 ~ 3 mm) である。

【0040】

従って、本発明は反応器管 (RT13) に関し、これは、反応器管の三角形の高さが 1 ~ 10 mm (好ましくは、1 ~ 5 mm、より好ましくは 2 ~ 3 mm) である、反応器管 (RT)、(RT')、(RT1)、(RT2)、(RT3)、(RT4)、(RT5)、(RT6)、(RT7)、(RT8)、(RT9)、(RT10)、(RT11) 又は (RT12) である。

【0041】

反応器管の周期的な単位長さは、3 ~ 30 mm (好ましくは、6 ~ 20 mm、より好ましくは 6 ~ 9 mm) である。好ましい周期的な単位長さは、三角形の高さの 3 倍である。

10

【0042】

従って、本発明は反応器管 (RT14) に関し、これは、反応器管の周期的な単位長さが 3 ~ 30 mm (好ましくは、6 ~ 20 mm、より好ましくは 6 ~ 9 mm) である、反応器管 (RT)、(RT')、(RT1)、(RT2)、(RT3)、(RT4)、(RT5)、(RT6)、(RT7)、(RT8)、(RT9)、(RT10)、(RT11)、(RT12) 又は (RT13) である。

【0043】

反応器管の空隙率は、65 ~ 85 % (好ましくは、70 ~ 80 %、より好ましくは 72 ~ 78 %) である。

【0044】

従って、本発明は反応器管 (RT15) に関し、これは、反応器管の空隙率が 65 ~ 85 % (好ましくは、70 ~ 80 %、より好ましくは 72 ~ 78 %) である、反応器管 (RT)、(RT')、(RT1)、(RT2)、(RT3)、(RT4)、(RT5)、(RT6)、(RT7)、(RT8)、(RT9)、(RT10)、(RT11)、(RT12)、(RT13) 又は (RT14) である。

20

【0045】

反応器管は、1つの部分で製造することができる。従来技術の反応器管の多くは、複数の部分を有するタイプの反応器管である (これは、1つの同一の部品が数回組み立てられることを意味する)。反応器管は、例えば、印刷方法によって製造することができる。従来技術で知られている任意の他の方法も反応器管を製造するために使用することができる。

30

【0046】

従って、本発明は、反応器管 (RT)、(RT')、(RT1)、(RT2)、(RT3)、(RT4)、(RT5)、(RT6)、(RT7)、(RT8)、(RT9)、(RT10)、(RT11)、(RT12)、(RT13)、(RT14) 又は (RT15) のいずれかの製造方法にも関し、ここで、反応器は 1つの部分で製造される (例えば、印刷による)。

【0047】

さらに、本発明に従う反応器管の内部の格子構造は、酸化物プライマー層及び触媒層によりコーティングされ得る。

【0048】

従って、本発明は反応器管 (RT16) に関し、これは、反応器管の内部の格子構造が酸化物プライマー層及び触媒層によりコーティングされた、反応器管 (RT)、(RT')、(RT1)、(RT2)、(RT3)、(RT4)、(RT5)、(RT6)、(RT7)、(RT8)、(RT9)、(RT10)、(RT11)、(RT12)、(RT13)、(RT14) 又は (RT15) である。

40

【0049】

このコーティングのために、反応器管は、特定の化学反応 (特に、水素化プロセス) のために改善された触媒特性を示す。

【0050】

格子構造をコーティングする酸化物プライマー層は、非酸性 (好ましくは、塩基性又は両

50

性)である。適切な非酸性の金属酸化物層は、 ZnO 、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 MgO 、 CuO 又は Al_2O_3 を含む。

【0051】

好ましくは、酸化物プライマー層は、 ZnO と、任意選択的に少なくとも1つのさらなる金属酸化物とを含み、ここで、金属は Cr 、 Ce 、 Mn 、 Mg 、 Cu 及び Al からなる群から選択される。

【0052】

従って、本発明は反応器管(RT17)に関し、これは、酸化物プライマー層が非酸性(好ましくは、塩基性又は両性)である、反応器管(RT16)である。

【0053】

従って、本発明は反応器管(RT18)に関し、これは、酸化物プライマー層が ZnO 、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 MgO 、 CuO 又は Al_2O_3 を含む、反応器管(RT16)又は(RT17)である。

【0054】

従って、本発明は反応器管(RT19)に関し、これは、酸化物プライマー層が ZnO と、任意選択的に少なくとも1つのさらなる金属酸化物とを含み、金属が Cr 、 Ce 、 Mn 、 Mg 、 Zn 、 Cu 及び Al (好ましくは、 Cr 、 Ce 、 Mn 、 Zn 、 Cu 及び Al)からなる群から選択される、反応器管(RT16)、(RT17)又は(RT18)である。

【0055】

反応器管の金属合金のコーティングは、一般的に知られているプロセス、すなわちディップコーティングなどによって行われる。

【0056】

通常、本発明の反応器管は、反応器管の全重量に基づいて、 $0.001 \sim 3.0 \text{ wt} \%$ (好ましくは、 $0.01 \sim 2.5 \text{ wt} \%$ 、より好ましくは $0.1 \sim 2.0 \text{ wt} \%$)の ZnO を含む。

【0057】

従って、本発明は反応器管(RT20)に関し、これは、本発明の反応器管が、反応器管の全重量に基づいて、 $0.001 \sim 3.0 \text{ wt} \%$ (好ましくは、 $0.01 \sim 2.5 \text{ wt} \%$ 、より好ましくは $0.1 \sim 2.0 \text{ wt} \%$)の ZnO を含む、反応器管(RT16)、(RT17)、(RT18)又は(RT19)である。

【0058】

本発明の好ましい実施形態では、非酸性の金属酸化物層は、 ZnO 及び少なくとも1つのさらなる金属酸化物を含み、ここで、金属は Cr 、 Ce 、 Mn 、 Mg 、 Zn 、 Cu 及び Al (好ましくは、 Cr 、 Ce 、 Mn 、 Zn 、 Cu 及び Al)からなる群から選択される。

【0059】

本発明のより好ましい実施形態では、非酸性の金属酸化物層は、 ZnO 及び Al_2O_3 を含む。

【0060】

ZnO 及び Al_2O_3 の混合物が使用される場合、 $ZnO : Al_2O_3$ の(モル)比は $2 : 1 \sim 1 : 2$ であることが好ましい。

【0061】

従って、本発明は反応器管(RT21)に関し、これは、非酸性の金属酸化物層が ZnO 及び Al_2O_3 を含む、反応器管(RT16)、(RT17)、(RT18)、(RT19)又は(RT20)である。

【0062】

従って、本発明は反応器管(RT21')に関し、これは、 $ZnO : Al_2O_3$ の比が $2 : 1 \sim 1 : 2$ である、反応器管(RT21)である。

【0063】

また好ましくは、酸化物プライマー層は、 CeO_2 と、任意選択的に少なくとも1つのさらなる金属酸化物とを含み、ここで、金属は Zn 、 Cr 、 Mn 、 Mg 、 Cu 及び Al から

10

20

30

40

50

なる群から選択される。

【0064】

通常、本発明の管反応器は、反応器管の全重量に基づいて、0.001～3.0wt%（好ましくは、0.01～2.5wt%、より好ましくは0.1～2.0wt%）のCeO₂を含む。

【0065】

従って、本発明は反応器管（RT22）に関し、これは、酸化物プライマー層が、CeO₂と、任意選択的に少なくとも1つのさらなる金属酸化物とを含み、ここで、金属がZn、Cr、Mn、Mg、Cu及びAlからなる群から選択される、反応器管（RT16）、（RT17）又は（RT18）である。

10

【0066】

従って、本発明は反応器管（RT23）に関し、これは、管反応器が、反応器管の全重量に基づいて、0.001～3.0wt%、好ましくは0.01～2.5wt%、より好ましくは0.1～2.0wt%のCeO₂を含む、反応器管（RT22）である。

【0067】

本発明の好ましい実施形態では、非酸性の金属酸化物プライマー層は、CeO₂及び少なくとも1つのさらなる金属酸化物を含み、ここで、金属はZn、Cr、Ce、Mn、Mg、Cu及びAlからなる群から選択される。

【0068】

本発明のより好ましい実施形態では、非酸性の金属酸化物プライマー層は、CeO₂及びAl₂O₃を含む。CeO₂及びAl₂O₃の混合物が使用される場合、CeO₂：Al₂O₃の（モル）比は2：1～1：2であることが好ましい。

20

【0069】

従って、本発明は反応器管（RT24）に関し、これは、反応器管が、反応器管の全重量に基づいて、0.001～3wt%、好ましくは0.01～2.5wt%、より好ましくは0.1～2.0wt%のCeO₂と、少なくとも1つのさらなる金属酸化物とを含み、ここで、金属がZn、Cr、Ce、Mn、Mg、Cu及びAlからなる群から選択される、反応器管（RT22）又は（RT23）である。

【0070】

従って、本発明は反応器管（RT25）に関し、これは、非酸性の金属酸化物プライマー層がCeO₂及びAl₂O₃を含む、反応器管（RT22）、（RT23）又は（RT24）である。

30

【0071】

従って、本発明は反応器管（RT25'）に関し、これは、CeO₂：Al₂O₃の（モル）比が2：1～1：2である、反応器管（RT25）である。

【0072】

本発明の別のより好ましい実施形態では、非酸性の金属酸化物プライマー層は、CeO₂及びZnOを含む。CeO₂及びZnOの混合物が使用される場合、CeO₂：ZnOの比は2：1～1：2であることが好ましい。

【0073】

従って、本発明は反応器管（RT26）に関し、これは、非酸性の金属酸化物プライマー層がCeO₂及びAl₂O₃を含む、反応器管（RT22）、（RT23）又は（RT24）である。

40

【0074】

従って、本発明は反応器管（RT26'）に関し、これは、CeO₂：ZnOの比が2：1～1：2である、反応器管（RT26）である。

【0075】

そのようにコーティングされた要素（単数又は複数）は次に、Pdナノ粒子が含浸される。ナノ粒子は、一般的に知られている方法、すなわち前駆体としてPdCl₂を使用し、次にこれを水素で還元することによって合成される。

50

【0076】

音波処理ステップを含むプロセスによって金属合金がPdナノ粒子で含浸されるプロセスを使用することも可能である。音波処理は、サンプル中の粒子を攪拌するために音響エネルギーを適用する行為である。超音波周波数(20kHz超)が通常使用され、超音波処理(ultrasonication又はultra-sonication)としても知られているプロセスがもたらされる。これは通常、超音波浴又は超音波プローブを用いて適用される。

【0077】

このような方法は、通常(そして好ましくは)、以下のステップを含む：

- (a) 任意選択的にポリエチレングリコールを添加して、Pd塩の水溶液を調製するステップ
- (b) ステップ(a)の溶液を加熱し、溶液に音波処理を行うステップ
- (c) 還元剤、好ましくは、ギ酸塩の溶液をPd溶液に添加するステップ
- (d) 金属酸化物粉末を添加するステップ
- (e) ステップ(d)で得られた懸濁液をろ過及び乾燥させるステップ。

10

【0078】

以下において、音波処理ステップが含まれる方法のステップは、以下でより詳細に議論される。

【0079】

[ステップ(a)]

Pd塩を水(又は水性溶媒(水が少なくとも1つの他の溶媒と混合されていることを意味する))中に溶解させる。一般的に知られており、使用されている任意のPd塩を使用することができる。適切な塩はPdCl₂又はNa₂PdCl₄である。1つのPd塩であることも、2つ以上のPd塩の混合物であることも可能である。さらに、少なくとも1つの界面活性剤を溶液に添加することが有利である。適切なものは、すなわちポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルピロリドン(PVP)又はグルコサミドである。

20

【0080】

[ステップ(b)]

ステップの溶液を通常高温まで加熱する。通常、溶媒(又は使用される溶媒混合物)の沸点よりも高い温度までは加熱しない。通常、30~80の間の温度まで加熱する。音波処理は通常30~50kHzの周波数で実行する。音波処理ステップの持続期間は、通常、少なくとも10分であり、好ましくは20分超(適切及び好ましい範囲は30~120分)である。音波処理ステップの最長持続期間は重要でない。音波処理ステップは、超音波浴又は水浸探触子の使用により実行することができる。又はさらに、両方の方法の組合せも可能である。

30

【0081】

[ステップ(c)]

ステップ(b)の溶液に還元剤を添加する。通常、ギ酸ナトリウム溶液である。しかしながら、他のギ酸塩(又はギ酸塩の混合物)も使用され得る。任意選択的に(代わりに、又は加えて)、H₂ガス、L-アスコルビン酸、及び/又はギ酸を添加することも可能である。

40

【0082】

[ステップ(d)]

ステップ(c)の溶液に金属酸化物粉末(又は金属酸化物粉末の混合物)を添加する。通常、反応混合物を攪拌する。

【0083】

[ステップ(e)]

最後に、ステップ(d)の懸濁液をろ過し、結果として得られるドーブされた金属酸化物粉末を通常洗浄及び乾燥させる。

【0084】

50

従って、本発明は反応器管（RT27）に関し、これは、非酸性の金属酸化物プライマー層がPdナノ粒子で含浸された、反応器管（RT16）、（RT17）、（RT18）、（RT19）、（RT20）、（RT21）、（RT21'）、（RT22）、（RT23）、（RT24）、（RT25）、（RT25'）、（RT26）又は（RT26'）である。

【0085】

通常、非酸性の金属酸化物プライマー層の上にあるPdナノ粒子は、0.5~20nm、好ましくは2~15nm、より好ましくは5~12nmの平均粒径を有する（平均粒径は、電子顕微鏡法によって測定され得る）。

【0086】

従って、本発明は反応器管（RT28）に関し、これは、Pdナノ粒子が、0.5~20nm、好ましくは2~15nm、より好ましくは5~12nmの平均粒径を有する、反応器管（RT27）である。

【0087】

本発明に従う反応器管は、反応器管の全重量に基づいて、0.0001~1wt%、好ましくは0.001~0.1wt%のPdナノ粒子を含む。

【0088】

従って、本発明は反応器管（RT29）に関し、これは、反応器が、反応器管の全重量に基づいて、0.0001~1wt%、好ましくは0.001~0.1wt%のPdナノ粒子を含む、反応器管（RT27）又は（RT28）である。

【0089】

好ましい実施形態では、反応器管は、混合器もしくは熱交換器として使用するため、又は単相及び多相化学反応（例えば、高速、発熱、混合感受性又は温度感受性の反応など）の連続処理のために設計される。反応器管は、反応物の高速混合と、極めて増強された熱伝達とを提供する。反応器の特定の設計は、良好な熱伝達及び非常に高い機械的安定性を保証するために極めて重要である。これにより、高温及び高圧になるまで処理する可能性が得られる。

【0090】

化学プラントで使用されることが多い従来のバッチ反応器の場合、エネルギー散逸は、攪拌機の回転速度によって制御され得る。連続系の場合、流量のみを変化させることができ、これは、滞留時間及びその分布に直接関連する。この相関関係はバッチ反応器と比べて不利であるが、数値流体力学（CFD）の助けにより設計され、そして例えば上記のSLS法で製造された多孔質要素の明確に定義されたジオメトリによって対処することができる。

【0091】

図3には、簡略化された実験装置のスキームが示される。本発明に従う反応器管をどのようにして使用できるかが分かる。

【0092】

有機分子中の官能基の水素化は、高速多相発熱反応の例である。このような反応は、有機合成に利用可能な環境的に許容できる反応経路の一部である。例えば、ビタミンA及びビタミンEの前駆体、すなわち中間体は、3つの主要なタイプの反応によって生成される。そのうちの1つは、多相、すなわち3相反応の触媒選択的水素化であり、反応混合物は、液相、非溶解固体触媒相、及び気相を含む。

【0093】

特に、Pdナノ粒子がコーティング及びドーブされた本発明の反応器管が、有機出発材料、特に、炭素-炭素三重結合を含む有機出発材料、より具体的にはアルキノール化合物の選択的触媒水素化において使用される。

【0094】

従って、本発明は、有機出発材料、特に、炭素-炭素三重結合を含む有機出発材料、より具体的にはアルキノール化合物の選択的触媒水素化における、反応器管（RT28）、（

10

20

30

40

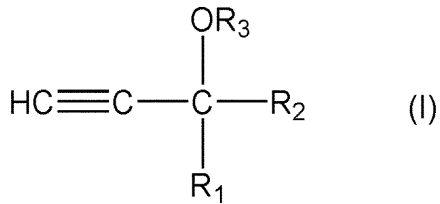
50

RT29)又は(RT30)の使用にも関する。

【0095】

従って、本発明は、反応器管(RT28)、(RT29)又は(RT30)を用いて、式(I)

【化1】



10

(式中、

R₁は線状もしくは分枝状C₁~C₃₅アルキル又は線状もしくは分枝状C₅~C₃₅アルケニル部分であり、ここで、C鎖は置換されていてもよく、

R₂は線状又は分枝状C₁~C₄アルキルであり、ここで、C鎖は置換されていてもよく、

R₃は、H又は-C(CO)C₁~C₄アルキルである)

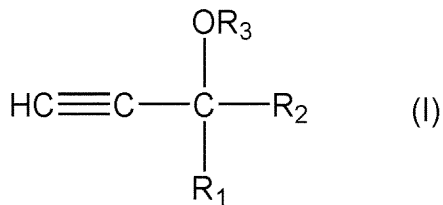
の化合物を反応させる方法(P)にも関する。

【0096】

好ましくは、本発明は、本発明に従う反応器管を用いて、式(I)

20

【化2】



(式中、

R₁は線状もしくは分枝状C₁~C₃₅アルキル又は線状もしくは分枝状C₅~C₃₅アルケニル部分であり、ここで、C鎖は置換されていてもよく、

R₂は線状又は分枝状C₁~C₄アルキルであり、ここで、C鎖は置換されていてもよく、

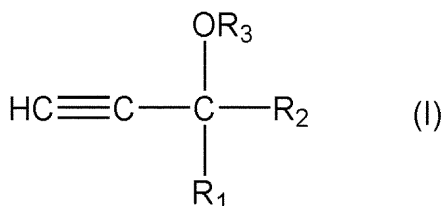
R₃は、H又は-C(CO)C₁~C₄アルキルである)

の化合物を反応させる方法に関する。

【0097】

従って、本発明は、反応器管(RT28)、(RT29)又は(RT30)を用いて、式(I)

【化3】



40

(式中、

R₁は線状もしくは分枝状C₁~C₃₅アルキル又は線状もしくは分枝状C₅~C₃₅アルケニル部分であり、ここで、C鎖は置換されていてもよく、

R₂は線状又は分枝状C₁~C₄アルキルであり、ここで、C鎖は置換されていてもよく、

50

R₃ は、H 又は - C (C O) C₁ ~ C₄ アルキルである)
 の化合物を反応させる方法 (P 1) にも関する。

【 0 0 9 8 】

水素は通常、H₂ ガスの形態で使用される。

【 0 0 9 9 】

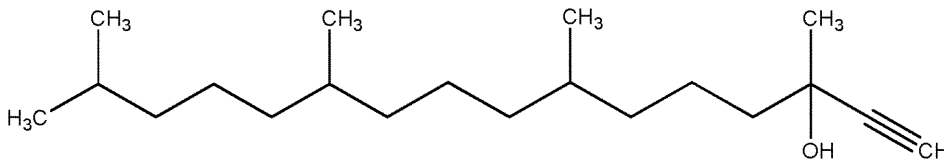
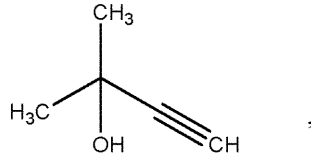
従って、本発明は方法 (P 2) にも関し、これは、水素がH₂ ガスの形態で使用される、
 方法 (P) 又は (P 1) である。

【 0 1 0 0 】

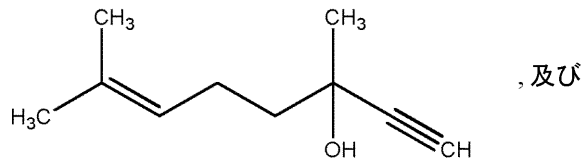
式 (I) の好ましい化合物は以下の通りである：

【 化 4 】

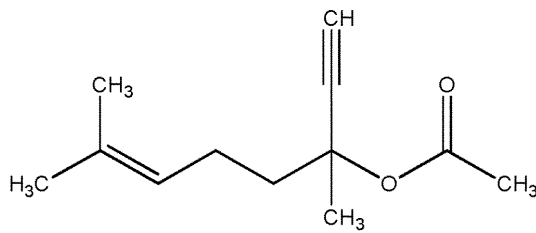
10



20



30



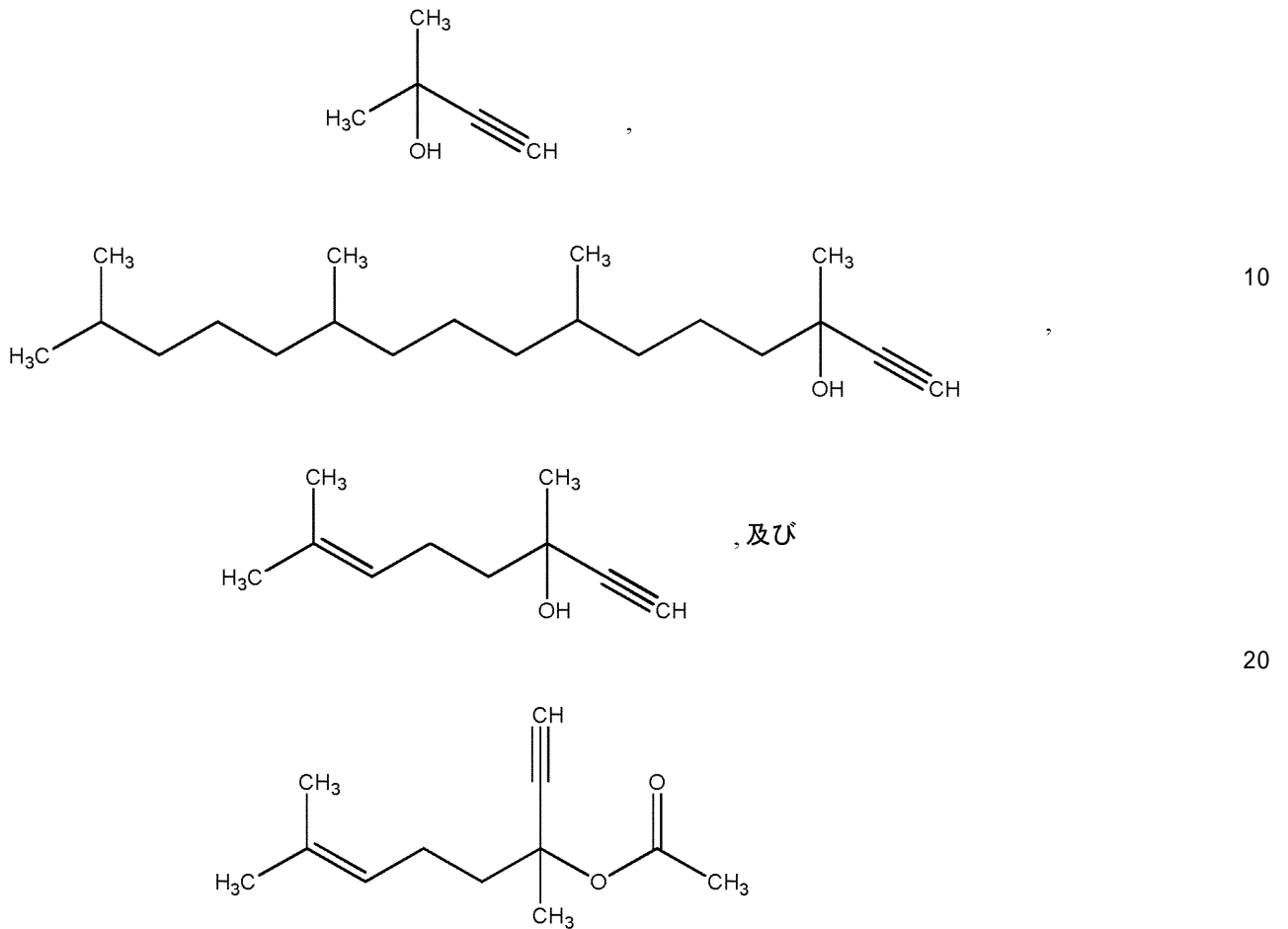
【 0 1 0 1 】

従って、本発明は方法 (P 3) にも関し、これは、以下の化合物が選択的に水素化される
 、方法 (P) 、 (P 1) 又は (P 2) である：

40

50

【化5】



【図面の簡単な説明】

【0102】

【図1】左側) 三角形構造及びパイプの図である。右側) 三角形構造の六角形単位セルである。

【図2】従来技術の構造化反応器の図(比較用)である。

【図3】簡略化された実験装置のスキームである。(1)ポンプ、(2)電気ヒーター、(3)水素タンク、(4)静的混合器、(5)ビューセル、(6)構造化反応器、(7)気液分離器、(8)オフガス冷却器、(9)窒素タンク。

【0103】

以下の実施例は、本発明を説明するのに役立つ。他に記載されなければ、割合は全て重量に関するものであり、温度は摂氏温度で示される。

【0104】

[実施例]

[実施例1 反応器管の製造]

記載される反応器(正確な寸法は以下に記載される)をレーザー焼結技術によって作製した。反応器管(reactor tube)をEOS Maraging Steel MS 1(登録商標)(EOS GmbHから)から製造した。この技術を用いて、コンピューター支援設計(CAD)ソフトウェアにおいてほぼ全ての形状の三次元構造を設計することができ、次に1つの単一の部品として製造することができる。これは、例えば、米国特許第5'639'070号明細書、米国特許第5'732'323号明細書及び米国特許第6'676'892号明細書に記載されるように、金属粉末の層を付着させ、CADモデルに対

30

40

50

応する選択された位置にエネルギーを向けて、新しい層を付着させる前にそれを焼結させ、再度手順を開始することによって行われる。

【0105】

反応器管（三角形構造を有する）の寸法：

- ・ パイプ内径：14 mm
- ・ 構造の全長：202.86 mm（28の周期的ユニット）
- ・ 内側三角形の辺の長さ：2.415 mm
- ・ 三角形の高さ：2.415 mm
- ・ 周期的な単位長さ：7.245 mm（3×三角形の高さ）
- ・ 空隙率：76.6%

10

【0106】

[触媒及びベース層でコーティングされた構造の作製]

三角形構造に、450℃で3時間熱的前処理を行った。プライマー溶液を調製するために、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (508 mmol) 及び700 mLの水をビーカーに添加した。塩が完全に溶解するまで混合物を攪拌子で攪拌した。溶液を90℃まで加熱し、 ZnO (508 mmol) を溶液にゆっくり添加した。90℃で攪拌を維持し、全ての ZnO が完全に溶解するまで、65%の硝酸を液滴状で添加した（最終 $\text{CHNO}_3 = 1\text{M}$ ）。その後、溶液を室温まで冷却し、0.45 μmのメンブレンフィルターによりろ過した。熱的前処理をした三角形構造の内部を50 mLのプライマー溶液ですすぐことにより、 ZnO/CeO_2 の付着を実施した。次に、構造を60℃、125 mbarで2時間乾燥させた後、か焼を450℃で1時間行った。このプロセスを3回繰り返した。テトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム(0.32 mmol)を96 mLのMillipore水中に溶解させ、PEG-MS40 (2 mmol)を添加した。溶液を60℃まで加熱し、この温度で音波処理を開始した。その後、新たに調製したギ酸ナトリウム溶液(16 mM、48 mL)を添加した。溶液をこの温度でさらに60分間音波処理し、次に室温まで冷却した。得られた溶液を、溶液がほぼ無色になるまで、垂直位置にある三角形構造を通して4回すすいだ。次に、構造化反応器を減圧下、40℃で2時間乾燥させた。 H_2 -Ar流(1:9、全流量450 mL/分)の下、300℃で4時間(温度勾配10℃/分)、構造に温度処理を行った。

20

【0107】

[反応器管を用いる選択的水素化反応]

上記のように製造した(実施例1)反応器管を使用した。水素化プロセスのための配置は図3において見ることができる。

30

【0108】

典型的な水素化実験において、液相(10 wt%の2-メチル-3-ブチン-2-オール(MBY)、90 wt%の2-メチル-3-ブテン-2-オール(MBE))は、高速で系を回して再循環され、所望の反応温度に達するために加熱される。電気ヒーターは、2つの加熱カートリッジ(それぞれ、400 W)を備えた真鍮のブロック内にある。温度は、PID温度調節器によってヒーターの出口で直接制御される。背圧レギュレータは、反応器入口の圧力を制御する。圧力及び温度の安定化の後、流速を所望の値に調節し、外部タンクから純粋な水素を供給する(流量=1 nL/分)。水素の泡がビューセル内に見えたらすぐに、バルブV5を閉じて、同時にバルブV6を開く(スキーム3)。反応器に入る前に、気相及び液相は静的混合器(長さ=200 mm、直径=14 mm、空隙率=87%)において予め混合される。オフガスは液体から分離され、最終的な有機蒸気を凝縮するために冷却水で冷却される。熱損失を最小限にするために、三角形構造は熱的に絶縁される。各実験の後、装置を空にし、窒素を流す。所定の時間間隔で手動バルブから液体サンプルを取り出し、GC-450ガスクロマトグラフを用いて分析した。

40

【0109】

新規の反応器管の改善された特性を示すために、従来技術(国際公開第2010/142806号パンフレット)からの反応器管との比較試験を実行した。比較試験のための反応

50

器管を同じ方法で製造し、またそれを新規の反応器管と同じ方法でコーティングした。

【 0 1 1 0 】

【表 1】

表1: 反応を連続モードで実行し(活性を評価するため); 圧力を変更した

反応条件: ガス流量:1nL/分、液体流量:10kg/時、反応温度:90°C

実験	反応器 管タイプ	圧力 (パール)	活性 (mol/s mol Pd)
1	構造化(比較)	3	0.6159
2	三角形(本発明)	3	1.0812
3	構造化(比較)	5	0.8715
4	三角形(本発明)	5	1.5164
5	構造化(比較)	7	1.0923
6	三角形(本発明)	7	1.7406

10

20

【 0 1 1 1 】

新規の反応器管の活性が著しく改善されることが分かる。

【 0 1 1 2 】

30

40

50

【表 2】

表2: 反応を連続モードで実行し(活性を評価するため); 反応温度を変更した

反応条件: ガス流量:1nL/分、液体流量:10kg/時、圧力7バール

実験	反応器管タイプ	温度(°C)	活性(mol/s mol Pd)
7	構造化(比較)	90	1.0923
8	三角形(本発明)	90	1.7406
9	構造化(比較)	80	0.9378
10	三角形(本発明)	80	1.5314
11	構造化(比較)	70	0.7994
12	三角形(本発明)	70	1.2648
13	構造化(比較)	60	0.6901
14	三角形(本発明)	60	0.9687

【0113】

新規の反応器管の活性が著しく改善されることが分かる。

【0114】

【表 3】

表3: 反応をセミバッチモードで実行した(選択性を評価するため)

反応条件: 80°C、4バールのH₂、ガス流量:0.7nL/分、液体流量:70kg/時

実験	反応器管タイプ	転化率	選択性(MBE)	時間(分)
15	構造化(比較)	99.8%	89.3%	421
16	三角形(本発明)	99.9%	90.7%	390

【0115】

転化率及び選択性が改善される(より短い反応時間で)ことが分かる。

10

20

30

40

50

【 図 面 】

【 図 1 】

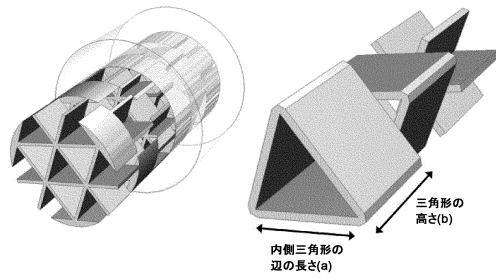


図1: 左側)三角形構造及びパイプの図。
右側)三角形構造の六角形単位セル。

【 図 2 】

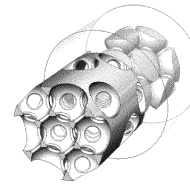


図2: 従来技術の構造化反応器の図(比較用)

10

20

【 図 3 】

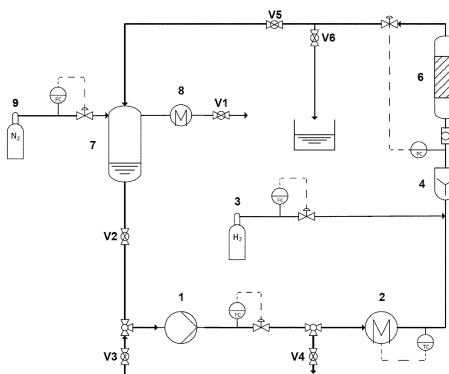


図3.: 簡略化された実験装置のスキーム。(1)ポンプ、(2)電気ヒーター、
(3)水素タンク、(4)静的混合器、(5)ビューセル、(6)構造化反応器(7)気液分離器、
(8)オフガス冷却器、(9)窒素タンク。

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 アルテイマー, マルコ
スイス, 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェク 576, ケアオブ ディーエス
エム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド, パテント デパートメント
- (72)発明者 ボンラス, ワーナー
スイス, 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェク 576, ケアオブ ディーエス
エム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド, パテント デパートメント
- (72)発明者 ゴイ, ロマン
スイス, 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェク 576, ケアオブ ディーエス
エム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド, パテント デパートメント
- (72)発明者 メドロック, ジョナサン, アラン
スイス, 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェク 576, ケアオブ ディーエス
エム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド, パテント デパートメント
- (72)発明者 ヴェルヌッシオ, セルジオ
スイス, 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェク 576, ケアオブ ディーエス
エム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド, パテント デパートメント
- (72)発明者 ヴォン ローア, フィリップ, ルドルフ
スイス, 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェク 576, ケアオブ ディーエス
エム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド, パテント デパートメント
- 審査官 長谷部 智寿
- (56)参考文献 特表2004-522567(JP,A)
特表2015-501211(JP,A)
国際公開第2014/024774(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B01J 19/00-19/32
B01J 35/02-35/10
B01F 25/40
B01J 23/63