(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7019575号
(P7019575)

(45)発行日　令和4年2月15日(2022.2.15)

(24)登録日　令和4年2月4日(2022.2.4)

(51)国際特許分類		FI		
B01J 19/24 (2006.01)		B01J	19/24	A
B01F 25/40 (2022.01)		B01F	5/00	D
B05B 7/14 (2006.01)		B05B	7/14	

請求項の数　34　（全51頁）

(21)出願番号　特願2018-533253(P2018-533253)
(86)(22)出願日　平成28年12月21日(2016.12.21)
(65)公表番号　特表2019-501764(P2019-501764A)
(43)公表日　平成31年1月24日(2019.1.24)
(86)国際出願番号　PCT/AU2016/051267
(87)国際公開番号　WO2017/106916
(87)国際公開日　平成29年6月29日(2017.6.29)
審査請求日　令和1年7月2日(2019.7.2)
(31)優先権主張番号　2015905354
(32)優先日　平成27年12月23日(2015.12.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
オーストラリア(AU)
(31)優先権主張番号　2016903998
(32)優先日　平成28年10月3日(2016.10.3)
最終頁に続く

(73)特許権者　590003283
コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション
オーストラリア２６０１オーストラリアン・キャピタル・テリトリー、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート
(74)代理人　100108855
弁理士　蔵田 昌俊
(74)代理人　100103034
弁理士　野河 信久
(74)代理人　100153051
弁理士　河野 直樹
(74)代理人　100179062
弁理士　井上 正
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　連続流通触媒反応器のための静的ミキサー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

１つ以上の流体状反応物質の反応に使用するための連続流通化学反応器であって、該連続流通化学反応器は、

互いに流体連通した１つ以上の反応チャンバー区画であって、各反応チャンバー区画に挿入するための一体的なモジュールとして構成された静的ミキサー要素を格納し、ここで前記連続流通化学反応器のアスペクト比（Ｌ／ｄ）は７５超である、１つ以上の反応チャンバー区画と、

ここで、各静的ミキサー要素は、触媒反応性部位、ならびに主要な流れに対する横方向に向かって流体を再分配することにより、混合、前記１つ以上の流体状反応物質と前記触媒反応性部位との接触、および伝熱を改良するように構成された複数の通路を画定する一体的な足場を含み、各静的ミキサー要素を格納するための各反応チャンバー区画に対する各静的ミキサー要素の体積変位率％が５～２０％であり、使用時に、断面温度差が１０℃／ｍｍ未満の温度差と、体積流量が少なくとも０．１ｍｌ／分で、前記反応チャンバー区画の両端間での圧力降下（Ｐａ／ｍで）が１００，０００未満の圧力降下と、を提供するように構成されており、

前記１つ以上の反応チャンバー区画に前記１つ以上の流体状反応物質を供給するための１つ以上の反応物質入口と、

反応生成物を含む生産物ストリームを受け入れるための、前記静的ミキサー要素と流体連通した１つ以上の出口とを含む、

連続流通化学反応器。
【請求項２】
前記連続流通化学反応器は、１つ以上の管状反応チャンバー区画を備える管状連続流通反応器である、請求項１に記載の連続流通化学反応器。
【請求項３】
前記足場が触媒材料から形成されること、前記触媒材料が足場の少なくとも一部に差し込まれ、組み入れられ、および／または埋め込まれること、ならびに、前記足場の表面の少なくとも一部が前記触媒材料を含むコーティングを含むこと、のうちの少なくとも１つによって、前記触媒反応性部位が設けられている、請求項１または２に記載の連続流通化学反応器。
【請求項４】
前記足場の表面の少なくとも一部が触媒材料を含むコーティングを含み、前記コーティングが電着コーティングである、請求項１ないし３のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項５】
前記足場の表面の少なくとも一部が触媒材料を含むコーティングを含み、前記コーティングがコールドスプレーコーティングである、請求項１ないし３のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項６】
触媒材料が、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のうちの少なくとも１つから選択される、請求項１から５のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項７】
触媒材料が、鉄、コバルト、銅、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタルおよびクロムのうちの少なくとも１つから選択される金属、またはこれらの金属合金、サーメットもしくは金属酸化物を含む、請求項１から６のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項８】
触媒材料が、ニッケルまたはニッケル合金を含む、請求項１から７のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項９】
前記足場が、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物を含む、またはこれらからなる、請求項１から８のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項１０】
前記足場が、チタン、アルミニウムもしくはステンレス鋼を含む、またはこれらからなる、請求項１～９のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項１１】
前記足場の構成が、反応物質のラジアル方向および横方向混合および伝熱を向上させるための数値流体力学ソフトウェアを使用して決定される、請求項１から１０のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項１２】
前記足場が、反応物質の混合および伝熱を容易にするために構成された複数の通路を画定する複数の一体的な単位を有する、メッシュ構成として設けられている、請求項１から１１のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項１３】
前記足場が、らせん体の表面に複数の開口部を含むらせん体として提供される、請求項１から１１のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項１４】
前記足場が、少なくとも２５００のレイノルズ数（Ｒｅ）の乱流において動作するように構成されている、請求項１から１３のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。

【請求項１５】
前記足場が、２５００～６０００の範囲のレイノルズ数（Ｒｅ）の乱流において動作するように構成されている、請求項１から１３いずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項１６】
各反応チャンバー区画および格納された触媒活性静的ミキサー要素の直径（ｍｍ）が５～１５０の範囲である、請求項１から１５のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項１７】
前記連続流通化学反応器の前記アスペクト比（Ｌ／ｄ）が１００超である、請求項１から１６のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項１８】
前記連続流通化学反応器の前記アスペクト比（Ｌ／ｄ）が１００超から５００未満の範囲である、請求項１から１６のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項１９】
前記足場が、前記静的ミキサー要素の長手方向の軸に沿った所定の長さにおける回数に対応する、２００ｍ－１を越える回数で、局所的な流れの方向を変更、または分割することにより、混合を改良するように構成された、請求項１から１８のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項２０】
前記連続流通化学反応器が、前記連続流通化学反応器、チャンバー区画、触媒式静的ミキサー、またはこれらの流体状構成要素の温度を制御するための熱交換器システムを含む、請求項１から１９のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
【請求項２１】
前記熱交換器システムが、前記連続流通化学反応器、チャンバー区画、触媒式静的ミキサーまたはこれらの流体状構成要素の温度を制御するための制御装置を含む、請求項２０に記載の連続流通化学反応器。
【請求項２２】
前記熱交換器システムが、シェルアンドチューブ型熱交換器を含む、請求項２１に記載の連続流通化学反応器。
【請求項２３】
連続流通化学反応をもたらすためのシステムであって、
請求項１から２２のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器、
前記連続流通化学反応器の中を通る１つ以上の流体状反応物質および前記流体状反応物質の任意の生成物を対象にした流体の流動をもたらすためのポンプ、
前記連続流通化学反応器、チャンバー区画、静的ミキサー、またはこれらの流体状構成要素の温度の制御を可能にするための１つ以上の熱交換器、ならびに
前記１つ以上の流体状反応物質または前記流体状反応物質の供給源もしくは生成物の、濃度、流量、温度、圧力および滞留時間から選択される前記システムのパラメーターのうちの１つ以上を制御するための制御装置、を含む、システム。
【請求項２４】
１つ以上の流体状反応物質の触媒反応による生成物を合成するための方法であって、請求項１から２２のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器、または請求項２３に記載のシステムを用意する工程、
前記１つ以上の反応物質入口を介して、少なくとも第１の流体状反応物質を前記連続流通化学反応器に供給する工程、
前記連続流通化学反応器またはその制御手段を動作させて、前記静的ミキサーによって前記少なくとも第１の流体状反応物質の流動および触媒反応をもたらす工程、ならびに
前記少なくとも第１の流体状反応物質の触媒反応の生成物を含む生産物ストリームを得る工程を含む、方法。
【請求項２５】
少なくとも第１の流体状反応物質と第２の流体状反応物質との不均一触媒反応による生成

物を合成するための請求項２４に記載の方法であって、
請求項１から２２のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器、または請求項２３に記載のシステムを用意すること、
１つ以上の反応物質入口を介して、少なくとも第１の流体状反応物質および第２の流体状反応物質または前記流体状反応物質の供給源を前記連続流通化学反応器に供給すること、
前記連続流通化学反応器またはその制御手段を動作させて、前記静的ミキサーによって前記第１の流体状反応物質および第２の流体状反応物質の流動および触媒反応をもたらすこと、ならびに
少なくとも前記第１の流体状反応物質と第２の流体状反応物質との触媒反応の生成物を含む生産物ストリームを得ること、を含む方法。
【請求項２６】
前記静的ミキサー要素の両端間の圧力差（Ｐａ／ｍで）が、１０，０００未満である、請求項２４または２５に記載の方法。
【請求項２７】
前記静的ミキサー要素の両端間の圧力差が、少なくとも１ｍｌ／分の体積流量に維持される、請求項２４から２６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２８】
連続流通化学反応器チャンバーのための静的ミキサー要素を調製するための方法であって、該方法は、
１つ以上の反応チャンバー区画に格納するための一体的なモジュールとして構成された静的ミキサー要素を用意する工程と、ここで、前記一体的なモジュールは複数の通路を画定する一体的な足場を含むものであり、
触媒コーティングを前記足場の表面の少なくとも一部に適用して、前記表面に複数の触媒反応性部位を設ける工程と、を含み、
各静的ミキサー要素は、触媒反応性部位、ならびに主要な流れに対する横方向に向かって流体を再分配することにより、混合、１つ以上の流体状反応物質と触媒反応性部位との接触、および伝熱を改良するように構成された複数の通路を画定する一体的な足場を含み、
各静的ミキサー要素を格納するための各反応チャンバー区画に対する各静的ミキサー要素の体積変位率％が５～２０％の範囲であり、使用時に、断面温度差が１０℃／ｍｍ未満の温度差と、体積流量が少なくとも０．１ｍｌ／分で、前記反応チャンバー区画の両端間での圧力降下（Ｐａ／ｍで）が１００，０００未満の圧力降下と、を提供するように構成されている、方法。
【請求項２９】
前記静的ミキサー要素は、管状反応チャンバー区画内に格納するための一体的なモジュールとして構成されている、請求項２８に記載の方法。
【請求項３０】
前記静的ミキサー要素は、付加製造によって調製された静的ミキサー要素である、請求項２８又は２９に記載の方法。
【請求項３１】
前記触媒コーティングを前記足場の表面の少なくとも一部に適用する工程が電着によるものである、請求項２８から３０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３２】
前記触媒コーティングを前記足場の表面の少なくとも一部に適用する工程がコールドスプレーによるものである、請求項２９から３０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３３】
前記触媒コーティングが、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のうちの少なくとも１つから選択される触媒材料を含む、請求項２８から３２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３４】
前記足場の材料が、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のうちの少なくとも１

つから選択される、請求項２８から３３のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【発明の分野】
【０００１】
本開示は、触媒材料を含む触媒式静的ミキサーに関する。静的ミキサーは、連続流通化学反応器、たとえば不均一触媒反応のための管状連続流通化学反応器と一緒に使用するために、構成されることが可能である。本開示は、静的ミキサーを調製するための方法にも関する。本開示は、静的ミキサーを含む連続流通化学反応器、連続流通化学反応器を含むシステム、連続流通反応器を使用して生成物を合成するための方法および静的ミキサーを使用して触媒材料をスクリーニングするための方法にも関する。
【発明の背景】
【０００２】
連続流通化学反応器は一般に、管状反応チャンバーを含み、反応物質流体が反応チャンバーに継続的に供給されて、反応チャンバーから流れ出る生成物を継続的に形成する化学反応を受ける。反応チャンバーは一般的に、加熱用のまたは冷却材としての流体中に沈められており、たとえばシェルアンドチューブ型熱交換器構成においては、反応に加わる熱の伝達または反応から出た熱の伝達を容易にするために沈められている。
【０００３】
触媒反応において使用される連続流通反応器は一般的に、反応チャンバーには、化学反応が起き得る触媒表面を提供する固体触媒粒子が詰められた、充填床反応チャンバーを用いる。静的ミキサーは、充填床反応チャンバーおよびこれらのチャンバーの下流側と接触する前に流体ストリームを予備混合して、反応管の中心領域と外側流域との間で熱を伝達するために、使用される。静的ミキサーは、流体流を妨害して、充填床反応チャンバー内での反応前における反応物質の混合を促進するため、および、これらのチャンバーの下流側において望ましい伝熱のパターンを促進するための、中実な構造を含む。静的ミキサーは、一部の反応物質が反応の活性化のための触媒を必要としないため、充填床とは無関係に使用されもする。
【０００４】
反応収率の上昇によってプロセスの生産性を改善するために、容易な取り外しおよび容易な置きかえが行われ、さらなる再設計の改良を可能にし、反応物質としての化学物質および／または電気化学的反応物質のより効率的な混合、伝熱および触媒反応をもたらすことができる、連続流通化学反応器のための改良型の静的ミキサーおよび／または反応チャンバーを開発することには、明確な必要性が存在する。
【発明の概要】
【０００５】
本発明者らは、代替的な連続流通化学反応器に関する著しい研究および開発を実施してきたが、得られる静的ミキサーが連続流通化学反応器と一緒に使用することが可能になるような触媒表面を静的ミキサーに設けることができることを確認した。驚くべきことに、付加製造された静的ミキサーの表面に触媒材料を導入することは、容易な取り外しおよび容易な置きかえが行われ、さらなる再設計の改良を可能にし、連続流通化学反応器内における反応物質の効率的な混合、伝熱および触媒反応をもたらすように構成され得る、触媒式静的ミキサーを提供することができることが発見された。静的ミキサーは、インサート材として、または、静的ミキサーが反応管自体の区画の一体的な部分になった状態のモジュール型パッケージとして、インライン式連続流通反応器と一緒に使用するために設けられてもよい。
【０００６】
したがって、第１の側面において、連続流通化学反応器チャンバーのためのモジュールとして構成された静的ミキサー要素であって、ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する触媒活性な足場を含み、足場の表面の少なくとも一部が、表面に触媒反応性部位を設けるための

触媒材料を含む、静的ミキサー要素が提供される。
【０００７】
静的ミキサー要素は、付加製造された静的ミキサーであってもよい。静的ミキサー要素は、連続流通反応器チャンバーへの組立てのためのモジュール型インサート材として構成されてもよい。モジュールは、反応器の区画の一体的な部分として静的ミキサーを提供してもよい。
【０００８】
第２の側面において、連続流通化学反応器チャンバーのための静的ミキサー要素を調製する方法であって、
ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する足場を含む静的ミキサー要素を用意する工程ならびに
足場の表面の少なくとも一部に触媒コーティングを適用する工程
を含む、方法が提供される。
【０００９】
足場の表面の少なくとも一部に触媒コーティングを適用する工程は、電着またはコールドスプレーを含んでもよく、またはこれらからなってもよい。触媒コーティングは、表面に複数の触媒反応性部位を設けるための、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のうちの少なくとも１つから選択される触媒材料を含んでもよい。本方法は、付加製造によって静的ミキサーの足場を調製する工程を含んでもよい。足場の材料は、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のうちの少なくとも１つから選択されてもよい。
【００１０】
第３の側面において、ここで記述されたいずれかの態様による１個以上の静的ミキサー要素を含む１種以上の流体状反応物質の反応において使用するための、連続流通化学反応器が提供される。
【００１１】
第４の側面において、連続流通化学反応をもたらすためのシステムであって、
ここで記述されたいずれかの態様による静的ミキサーを含む連続流通化学反応器、
反応器の中を通る１種以上の流体状反応物質および流体状反応物質の任意の生成物を対象にして流体の流動をもたらすためのポンプ、
反応器、チャンバー区画、静的ミキサーまたはこれらの流体状構成要素の温度の制御を可能にするための１個以上の熱交換器ならびに
１種以上の流体状反応物質または流体状反応物質の供給源もしくは生成物の濃度、流量、温度、圧力および滞留時間から選択されるシステムのパラメーターのうちの１つ以上を制御するための制御装置
を含む、システムが提供される。
【００１２】
第５の側面において、１種以上の流体状反応物質の触媒反応による生成物を合成するための方法であって、
ここで記述されたいずれかの態様による静的ミキサー要素またはシステムを含む連続流通化学反応器を用意する工程、
１個以上の反応物質入口を介して少なくとも第１の流体状反応物質を反応器に供給する工程、
化学反応器または化学反応器の制御手段を動作させて、静的ミキサーによって少なくとも第１の流体状反応物質の流動および触媒反応を起こす工程および
少なくとも第１の反応物質の触媒反応の生成物を含む生産物ストリームを得る工程
を含む、方法が提供される。
【００１３】
第６の側面において、ここで記述されたいずれかの態様による静的ミキサー要素またはシステムを使用して触媒反応性に関して触媒材料をスクリーニングする方法であって、
所定の反応器のセッティングにおいて、所定の触媒材料を用いて、静的ミキサーを含む連

続流通化学反応器を動作させる工程および
生産物ストリームから得られた生成物の収率を測定する工程
を含む、方法が提供される。
【００１４】
第７の側面において、連続流通化学反応器チャンバーのための触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素の設計および製造の方法であって、
ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する足場を含むプロトタイプ型静的ミキサー要素を設計する工程、
プロトタイプ型静的ミキサー要素を付加製造する工程、
触媒コーティングをプロトタイプ型静的ミキサー要素の足場の表面に適用して、プロトタイプ型触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素を形成する工程、
触媒コーティングに対する適性または連続流通化学反応器内における動作性能および耐久性のうちの少なくとも１つに関してプロトタイプ型ＣＳＭを試験する工程、
静的ミキサー要素を再設計して、触媒コーティングに対する適性または連続流通化学反応器内における動作性能および耐久性のうちの少なくとも１つを改良する工程ならびに
ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する再設計された足場を含む、再設計された静的ミキサー要素を製造し、触媒コーティングを足場の表面に適用して、触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素を形成する工程
を含む、方法が提供される。
【００１５】
上記側面のさらなる態様が、下記において記述されている。
【００１６】
次に、例示にすぎないが、添付の図面を参照しながら、本開示の好ましい態様をさらに記述および提示する。
【図面の簡単な説明】
【００１７】
【図１】図１は、一部の態様によるいくつかの異なる静的ミキサーを示している。
【図２】図２は、一部の態様による静的ミキサーを示している。
【図３】図３は、一部の態様によるコールドスプレーシステムの概略図を示している。
【図４】図４は、一部の態様による足場をコールドスプレーするための足場支持システムを示している。
【図５】図５は、他の態様による足場をコールドスプレーするための足場支持システムを示している。
【図６】図６は、図５の足場支持システムと一緒に使用するための支持部材を示している。
【図７Ａ】図７Ａは、一例による静的ミキサーをコーティングするための方法を示している。
【図７Ｂ】図７Ｂは、図６Ａの方法によってコーティングされた静的ミキサーを示している。
【図８－１】図８Ａおよび図８Ｂは、コールドスプレー堆積を使用して触媒によってコーティングされた一例による静的ミキサーに関する、コーティングされた表面と無コーティングの表面（それぞれ、断面）との差異を示している。
【図８－２】図８Ｃおよび図８Ｄは、コールドスプレーを使用して触媒材料によってコーティングされた一例による静的ミキサーの表面の詳細な画像を示している。
【図９】図９Ａおよび図９Ｂは、電着を使用して触媒材料によってコーティングされた一例による静的ミキサーの表面の詳細な画像を示している。
【図１０】図１０は、本開示のＣＳＭを含む連続流通反応器システムの概略例を示している。
【図１１】図１１は、一態様による触媒の組Ｎｉ－ＣＳ－ＳＳ－Ｃ－Ｒ１－４および基材

としてのオレイン酸を使用した変換における、気液比の影響を示している。溶媒：ＥｔＯＡｃ、圧力＝１６ｂａｒ、Ｔ＝１４０℃、総流量＝２．３０ｍｌ／分、τ＝６．５分。
【図１２】図１２は、一部の態様による異なる３種の触媒の組および基材としてのビニルアセテートを使用した変換における、反応器圧力の影響を示している。溶媒：ＥｔＯＨ、Ｔ＝１４０℃、総流量＝２．３０ｍｌ／分、Ｇ／Ｌ＝５．００、τ＝４．６～５分。
【図１３】図１３は、触媒の組Ｐｔ－ＥＰ－Ｔｉ－Ａ－Ｐ１－５および基材としてのビニルアセテートを使用した活性化の調査を示している。溶媒：ＥｔＯＨ、圧力＝１６ｂａｒ、Ｔ＝１４０℃、総流量＝３．００ｍｌ／分、Ｇ／Ｌ＝５．００、τ＝４．７分。
【図１４】図１４は、オレイン酸（黄色の棒線）およびビニルアセテート（青色の棒線）の水素化のための、異なる６種の触媒の組（表１を参照されたい）の比較を示している。ＯＡに関しては、次の条件が使用された：Ｔ＝１４０℃、ｐ＝１６ｂａｒ、Ｇ／Ｌ＝３．６、τ＝６分。ＶＡｃに関しては、次の条件が使用された：Ｔ＝１４０℃、ｐ＝１６ｂａｒ、Ｇ／Ｌ＝５、τ＝５分。
【図１５】図１５は、０．５ｍＬ／分の液体流量、５ｍＬ／分の水素ガス流量、２４ｂａｒの状態で１２０℃において、ステンレス鋼アルミニウム合金（Ｎｉ－ＣＳ－ＳＳ－Ａ－２－８）へのニッケルコールドスプレーコーティングを使用した、ベンジルシアニドからフェニルエチルアミンへの還元を示している。
【図１６】図１６は、ステンレス鋼アルミニウム合金（Ｎｉ－ＣＳ－ＳＳ－Ａ－２－８）へのニッケルコールドスプレーコーティングおよび直列になった１２セット反応器モジュールを使用して、１２０℃の温度を用いた、ビニルアセテートからエチルアセテートへの変換を示している。
【発明の詳細な説明】
【００１８】
本開示は、次の様々な非限定的な態様を記述しており、これらの態様は、容易な取り外しおよび容易な置きかえが可能であり、さらなる再設計の改良を可能にし、連続流通化学反応器と一緒に使用するための反応物質の効率的な混合、伝熱および触媒反応をもたらす、静的ミキサーを確認するために実施された調査に関する。驚くべきことに、付加製造された静的ミキサーの表面に触媒材料を導入することは、連続流通化学反応器内における反応物質の効率的な混合、伝熱および触媒反応をもたらし得ることが発見された。付加製造を使用して開発された静的ミキサーを含む連続流通化学反応器は、商業的に適切な流量で動作することも可能であり、下記においてさらに詳述される管理可能な背圧（流動抵抗の指標）を用いて、このような動作を提供してもよい。ここで記述された少なくともいくつかの態様によれば、静的ミキサーは有利には、インサート材として、または、静的ミキサーが反応管自体の区画の一体的な部分になった状態のモジュール型パッケージとして、インライン式連続流通反応器と一緒に構成および使用されることが可能である。少なくともここで開示されている一部の態様によれば、静的ミキサーのさらなる利点は、静的ミキサーが、シングルパスインライン式連続流通反応器と一緒に構成および使用されることが可能であるという点である。静的ミキサーは、管状であってもよいし、管状連続流通化学反応器と一緒に使用されてよい。
【００１９】
静的ミキサーは慣例的に、化学反応器と一緒に使用された場合、充填床システムを使用して反応前に要素を予備混合するため、流体状構成要素を混合することを対象としてきた。上記のように、化学反応器は、一般的に充填床システムを使用し、したがって、本発明の静的ミキサーが動作できる、より高い流量の動作を対象としていない。
【００２０】
現在の不均一触媒系、たとえば充填床に比較して、本発明の静的ミキサーは、様々な利点を提供することを示してきた。付加製造技術（すなわち、３Ｄ印刷）は、静的ミキサーの再設計および構成における自由度を可能にするが、連続流通化学反応器に関する特定の動作性能パラメーターで動作するように、たとえば、連続流通反応器内部における望ましい混合条件および流動条件ならびに充填床システムに比較して改良された伝熱および物質移

動特性ならびに低下した背圧をもたらすように触媒コーティングされ得る頑健で商業的に成立可能な足場をもたらすときに、他の困難さおよび難点も提供する。さらに、電着およびコールドスプレー法は、驚くべきことに、静的ミキサーを触媒コーティングするのに適することが発見されており、多種多様な金属触媒を用いる用途に適していた。

【００２１】

下記においてさらに記述されているように、静的ミキサーは、インライン式連続流通反応器システムと一緒に使用するためのインサート材を提供するための要素として、構成されることが可能である。静的ミキサーは、不均一触媒反応を提供することも可能であり、不均一触媒反応は、ファインケミカルおよび特殊化学物質、医薬、食品ならびに農薬、消費者製品ならびに石油化学製品の製造を含む広範な範囲に及ぶ化学的な製造に関して著しく重要である。静的ミキサーインサート材のさらなる詳細および態様が、下記において記述されている。

特殊用語

「要素」は、連続流通反応器システムの形成において、１個以上の他の構成要素と一緒に使用することができる、個別の単位を指す。要素の例には、ここで記述された「インサート材」または「モジュール」が挙げられる。

【００２２】

「シングルパス型反応器」は、流体状構成要素が、１回の機会で反応器を通過し、すでに通過した反応器に戻るようにリサイクルされることがない、方法またはシステムにおいて使用される、反応器を指す。

【００２３】

「アスペクト比」は、単一の単位または要素の長さ対直径（Ｌ／ｄ）の比を意味する。

一般用語

本特許明細書を通して、そうではないと具体的に記載されていない限りまたはそうではないことが文脈により要求されていない限り、単一の工程、当該組成物、工程の群または当該組成物の群への言及は、当該の工程、当該組成物、工程の群または当該組成物の群のうちの１つおよび複数（すなわち、１つ以上）を包含するように理解すべきである。したがって、ここで使用されているとき、単数形「１つの（ａ）」、「１つの（ａｎ）」および「その」は、そうではないと文脈により明確に述べられていない限り、複数の側面を含む。たとえば、「１つの（ａ）」への言及は、単数および２つ以上を含み、「１つの（ａｎ）」への言及は、単数および２つ以上を含み、「その」への言及は、単数および２つ以上を含む等である。

【００２４】

ここで、当業者は、本開示が、具体的に記述されたもの以外の変形形態および修正形態に影響され得ることを理解されよう。本開示が、すべてのこのような変形形態および修正形態を含むことを理解すべきである。本開示は、本特許明細書において個別的にまたは集合的に言及または提示された、工程、特徴、組成物および化合物のすべて、ならびに、前記工程または特徴の任意の組合せおよびすべての組合せまたはいずれか２つ以上も含む。

【００２５】

ここで記述された本開示の各例は、そうではないと具体的に記載されていない限り、変更すべき点は変更した上で、ありとあらゆる他の例に適用されることになる。本開示は、例示の目的のためにのみ意図されているここで記述された具体例によって、範囲を限定されるべきではない。機能的に等価な生成物、組成物および方法は、ここで記述された本開示の範囲に明確に含まれる。

【００２６】

「および／または」という用語、たとえば「ＸおよびＹ／またはＹ」は、「ＸおよびＹ」または「ＸまたはＹ」のいずれかを意味するように理解すべきであり、両方の意味またはいずれかの意味に関する明示的な裏付けを提供するように理解すべきである。

【００２７】

本特許明細書を通して、「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅ）」という語句または変更形態、たと

えば「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅｓ）」もしくは「含める」は、記載された要素、整数もしくは工程または要素、整数もしくは工程の群の包含を含意するが、任意の他の要素、整数もしくは工程または要素、整数もしくは工程の群の排除を含意するわけではないと理解される。

【００２８】

いくつかの従来技術の刊行物がここで言及されているが、この言及は、これらの文献のいずれかが、当技術分野、オーストラリアまたは任意の他の国において一般的な常識の一部を形成するという認可を構成するわけではないことは、明確に理解されよう。

【００２９】

そうではないと規定されていない限り、ここで使用されている専門用語および科学技術用語は、本発明が属する技術分野の当業者が一般的に理解するものと同じ意味を有する。ここで記述された方法および材料と同様のまたは等価な方法および材料を、本発明の実用または試験において使用することができるが、適切な方法および材料が、下記において記述されている。矛盾する場合、定義を含めて、本特許明細書が優先する。さらに、材料、方法および例は、説明用のものにすぎず、限定を加えるものであるように意図されていない。

静的ミキサー

静的ミキサーが、化学反応器チャンバーのための一体的な要素を提供できることは、理解されよう。連続流通化学反応器チャンバーのための静的ミキサー要素は、ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を分散および混合するために構成された複数の通路を画定する触媒活性な足場を含んでもよい。足場の表面の少なくとも実質的な部分が、触媒材料を含んでもよいことは、理解されよう。触媒材料は、足場の表面に触媒反応性部位を設けるために、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のうちの少なくとも１つから選択されてもよい。

【００３０】

静的ミキサーは、それぞれが連続流通化学反応器または連続流通化学反応器の反応器チャンバーに挿入するために構成された、１個以上の要素として用意されてもよい。静的ミキサー要素は、連続流通化学反応器または連続流通化学反応器のチャンバーに組み立てるための、モジュール型インサート材として構成されてもよい。静的ミキサー要素は、インライン式連続流通化学反応器または連続流通化学反応器のチャンバーのためのインサート材として構成されてもよい。インライン式連続流通化学反応器は、リサイクルループ型反応器またはシングルパス型反応器であってもよい。一態様において、インライン式連続流通化学反応器は、シングルパス型反応器である。

【００３１】

静的ミキサー要素は、主要な流れに対する横方向、たとえば、静的ミキサー要素の中心にある長手方向の軸に対するラジアル方向および正接または方位角方向に向かって流体を再分配する目的で、混合特性および伝熱特性を改良するために構成されてもよい。静的ミキサー要素は、（ｉ） 最大数に近い反応部位を活性化するように、流れに対して、可能な限り大きな触媒表面積を確保すること、ならびに、（ｉｉ） （ａ） 反応物質分子が静的ミキサー要素の表面とより頻繁に接触するように、および（ｂ） 流体からまたは流体に向かって熱が効率的に伝達されるように、流動混合を改善することのうちの少なくとも１つのために構成されてもよい。静的ミキサー要素は、特定の用途との相関関係のために、様々な幾何学的構成またはアスペクト比を有するように用意されてもよい。静的ミキサー要素により、流体状反応物質を混合し、活性化のための触媒材料のすぐ近くに置くことが可能になる。静的ミキサー要素は、反応器チャンバーのハウジングの内面または内面付近においてさえ、たとえば乱流および混合を改良する乱流流量と一緒に使用するために構成されてもよい。静的ミキサー要素は、層流と乱流の両方に関する伝熱特性および物質移動特性を改良するように構成されることが可能であることも、理解されよう。

【００３２】

構成は、効率、化学反応の度合いまたは他の特性、たとえば圧力降下（所定のまたは所望の流量を保持しながら）、滞留時間の分配または伝熱係数を改良するために設計されても

よい。上記のように、慣例的な静的ミキサーは、本発明の静的ミキサーによって提供される触媒反応環境から生じてもよい、改良された伝熱要件に具体的に対処するためには、これまでに開発されてこなかった。

【００３３】

足場または静的ミキサーの構成は、数値流体力学（ＣＦＤ）ソフトウェアを使用して決定されてもよく、ＣＦＤソフトウェアは、足場の触媒反応性部位において、反応物質または反応物質の反応性中間体の接触および活性化を改良すべく、反応物質の混合のための構成を改良するために使用されることが可能である。ＣＦＤに基づいた構成の決定は、下記の部においてさらに詳細に記述されている。

【００３４】

静的ミキサー要素、足場またはこれらの反応器チャンバーは、下記の部において記述されてもいるように、付加製造によって形成されてもよい。静的ミキサーは、付加製造された静的ミキサーであってもよい。静的ミキサーおよび後続する触媒コーティングの付加製造は、（連続流通化学反応器内にある反応物質の）効率的な混合、伝熱および触媒反応のために構成された、静的ミキサーを提供することが可能であり、静的ミキサーは、信頼性および性能に関して物理的に試験されてもよく、任意に、付加製造（たとえば、３Ｄ印刷）技術を使用してさらに再設計および再構成されてもよい。付加製造は、予備的な設計および試験の自由度、ならびに、より商業的に成立可能で持続可能な静的ミキサーの開発を促進するための静的ミキサーのさらなる再設計および再構成をもたらす。

【００３５】

静的ミキサー要素は、次の一般の非限定的な例としての構成のうちの１つ以上から選択される構成において、用意されてもよい：

・らせん体を有する開放型の構成、
・ブレードを有する開放型の構成、
・波形プレート、
・多層設計、
・チャネルまたは穴を有する閉鎖構成。

【００３６】

一態様において、静的ミキサーの足場は、１種以上の流体状反応物質の混合を促進するために構成された複数の通路を画定する複数の一体的な単位を有するメッシュ構成において、用意されてもよい。

【００３７】

別の態様において、静的ミキサー要素は、反応器チャンバーの中を通って流れる流体の混合を促進するための複数の開口部を画定するように構成された相互接続されたセグメントの格子によって用意された、足場を含んでもよい。足場は、伝熱と流体混合の両方を促進するように構成されてもよい。

【００３８】

様々な態様において、幾何形状または構成は、比表面積、体積変位比、コールドスプレーのための視線確保容易度（ｌｉｎｅ－ｏｆ－ｓｉｇｈｔ　ａｃｃｅｓｓｉｂｉｌｉｔｙ）、高い流量のための強度および安定性、付加製造を使用した製作に対する適性から選択される静的ミキサー要素の１種以上の特徴を改良するため、ならびに、度合いが大きなカオス的移流、乱流混合、触媒相互作用および伝熱のうちの１つ以上を得るために、選択されてもよい。

【００３９】

一部の態様において、足場は、カオス的移流または乱流混合、たとえば断面的な、（流れに対して）横方向へのもしくは局所的な乱流混合を改良するように構成されてもよい。足場の幾何形状は、局所的な流れ方向を変更させるようにまたは静的ミキサー要素の長手方向の軸に沿った所与の長さにおいて、たとえば２００ｍ$^{-1}$超、任意に４００ｍ$^{-1}$超、任意に８００ｍ$^{-1}$超、任意に１５００ｍ$^{-1}$超、任意に２０００ｍ$^{-1}$超、任意に２５００ｍ$^{-1}$超、任意に３０００ｍ$^{-1}$超、任意に５０００ｍ$^{-1}$超で、流れを特定の回数

より多く分割するように構成されてもよい。足場の幾何形状または構成は、静的ミキサーの所与の容積において、たとえば１００ｍ－３超、任意に１０００ｍ－３超、任意に１×１０４ｍ－３超、任意に１×１０６ｍ－３超、任意に１×１０９ｍ－３超、任意に１×１０１０ｍ－３超で、特定の数より多い流れ分割構造を含んでもよい。

【００４０】

足場の幾何形状または構成は、実質的に管状または直線状であってもよい。足場は、複数のセグメントから形成されてもよく、または複数のセグメントを含んでもよい。セグメントの一部またはすべては、直線状のセグメントであってもよい。セグメントの一部またはすべてはたとえば、多角形プリズム、たとえば長方形プリズムを含んでもよい。足場は、複数の平坦な表面を含んでもよい。直線状のセグメントは、互いに対して角度を付けられていてもよい。直線状のセグメントは、足場の長手方向の軸に対するいくつかの異なる角度、たとえば異なる２種、３種、４種、５種または６種の角度で配置されていてもよい。足場は、繰り返された構造を含んでもよい。足場は、足場の長手方向の軸に沿って周期的に繰り返される、複数の類似した構造を含んでもよい。足場の幾何形状または構成は、足場の長さに沿って一貫していてもよい。足場の幾何形状は、足場の長さに沿って異なってもよい。直線状のセグメントは、１個以上の曲がったセグメントによって接続されていてもよい。足場は、１個以上のらせん状セグメントを含んでもよい。足場は一般に、らせん体を画定してもよい。足場は、らせん体の表面に複数の開口部を含む、らせん体を含んでもよい。

【００４１】

静的ミキサーの寸法は、用途に応じて変更されてもよい。静的ミキサーまたは静的ミキサーを含む反応器は、管状であってもよい。静的ミキサーまたは反応管はたとえば、１～５０００、２～２５００、３～１０００、４～５００、５～１５０または１０～１００の範囲の直径（ｍｍで）を有してもよい。静的ミキサーまたは反応管はたとえば、少なくとも約１、５、１０、２５、５０、７５、１００、２５０、５００または１０００の直径（ｍｍで）を有してもよい。静的ミキサーまたは反応管はたとえば、約５０００未満、２５００未満、１０００未満、７５０未満、５００未満、２５０未満、２００未満、１５０未満、１００未満、７５未満または５０未満の直径（ｍｍで）を有してもよい。静的ミキサー要素または静的ミキサー要素を含む反応器チャンバーのアスペクト比（Ｌ／ｄ）は、特定の反応のための工業的な規模の流量に適した範囲で提供されてもよい。アスペクト比はたとえば、約１～１０００、２～７５０、３～５００、４～２５０、５～１００または１０～５０の範囲であってもよい。アスペクト比はたとえば、約１０００未満、７５０未満、５００未満、２５０未満、２００未満、１５０未満、１００未満、７５未満、５０未満、２５未満、２０未満、１５未満、１０未満、９未満、８未満、７未満、６未満、５未満、４未満、３未満または２未満であってもよい。アスペクト比はたとえば、約１超、２超、３超、４超、５超、６超、７超、８超、９超、１０超、１５超、２０超、２５超、５０超、７５超または１００超であってもよい。

【００４２】

静的ミキサー要素または反応器は一般に、大きな比表面積（すなわち、内表面積と、静的ミキサー要素および反応器チャンバーの容積との比）を有するように用意される。比表面積は、充填床反応器システムによってもたらされる比表面積より小さくてもよい。比表面積（$ｍ^{2}ｍ^{-3}$）は、１００～４０，０００、２００～３０，０００、３００～２０，０００、５００～１５，０００または１２０００～１０，０００の範囲であってもよい。比表面積（$ｍ^{2}ｍ^{-3}$）は、少なくとも１００、２００、３００、４００、５００、７５０、１０００、２０００、３０００、４０００、５０００、７５００、１００００、１２５００、１５０００、１７５００または２００００であってもよい。比表面積は、ＢＥＴ等温式法を含むいくつかの技法によって測定できることは、理解されよう。

【００４３】

静的ミキサー要素は、層流流量または乱流流量のための特性、たとえば混合および伝熱を改良するために構成されてもよい。中空パイプ内を流れるニュートン流体の場合、層流お

よび乱流とレイノルズ数（Ｒｅ）値との相関関係は一般的に、Ｒｅが＜２３００である場合において層流流量をもたらし、２３００＜Ｒｅ＜４０００である場合において過渡的な状態をもたらし、Ｒｅが＞４０００である場合において一般に乱流をもたらすであろうことは、理解されよう。静的ミキサー要素は、混合、反応の度合い、伝熱および圧力降下のうちの１つ以上から選択される改良された特性をもたらすように、層流流量または乱流流量のために構成されてもよい。特定の種類の化学反応をさらに改良することは、それ自体特段の考慮を要求することは、理解されよう。

【００４４】

一態様において、静的ミキサー要素は一般に、少なくとも０．０１、０．１、１、５、５０、１００、１５０、２００、２５０、３００、３５０、４００、５５０、６００、６５０、７００、７５０、８００、８５０、９００、９５０、１０００、１１００、１２００、１３００、１４００、１５００、１６００、１７００、１８００、１９００、２０００、２５００、３０００、３５００、４０００、４５００、５０００、５５００、６０００、６５００、７０００、７５００、８０００、８５００、９０００、９５００、１００００のＲｅで動作するために構成されてもよい。静的ミキサー要素は、約０．１～２０００、１～１０００、１０～８００または２０～５００の一般に層流Ｒｅ範囲において動作させるために構成されてもよい。静的ミキサー要素は、約１０００～１５０００、１５００～１００００、２０００～８０００または２５００～６０００の一般に乱流Ｒｅ範囲を動作させるために構成されてもよい。

【００４５】

ミキサーを内包するための反応器チャンバーに対する静的ミキサーの体積変位率％は、１～４０、２～３５、３～３０、４～２５、５～２０または１０～１５の範囲である。ミキサーを内包するための反応器チャンバーに対する静的ミキサーの体積変位率％は、４０％未満、３５％未満、３０％未満、２５％未満、２０％未満、１５％未満、１０％未満または５％未満であってもよい。

【００４６】

静的ミキサーの構成は、断面的な微視的な乱流を改良するように提供されてもよい。このような乱流は、３Ｄ印刷法および／または表面コーティングから生じたＣＳＭの幾何形状またはＣＳＭ表面の微視的な粗さを含む、様々な供給源から生じてもよい。たとえば、乱流長さスケールは、より良好な混合を提供するために低減されてもよい。乱流長さスケールはたとえば、微視的な長さスケールの範囲であってもよい。

【００４７】

静的ミキサーの構成は、反応器内の伝熱特性、たとえば出口断面における温度差の低減を改良するように提供されてもよい。ＣＳＭの伝熱はたとえば、約２０℃／mm未満、１５℃／mm未満、１０℃／mm未満、９℃／mm未満、８℃／mm未満、７℃／mm未満、６℃／mm未満、５℃／mm未満、４℃／mm未満、３℃／mm未満、２℃／mm未満または１℃／mm未満の温度差を有する断面または横方向温度プロファイルをもたらしてもよい。

【００４８】

足場は、使用したときに、静的ミキサーの両端間の圧力降下（すなわち、圧力差または背圧）（Ｐａ／mで）が、約０．１～１，０００，０００Ｐａ／m（または１ＭＰａ／m）の範囲であり、任意の値またはこれらの間にある任意の値の範囲を含むように、構成されてもよい。たとえば、静的ミキサーの両端間の圧力降下（Ｐａ／mで）は、約５００，０００Ｐａ／m未満、２５０，０００Ｐａ／m未満、１００，０００Ｐａ／m未満、５０，０００Ｐａ／m未満、１０，０００Ｐａ／m未満、５，０００Ｐａ／m未満、１，０００Ｐａ／m未満、７５０Ｐａ／m未満、５００Ｐａ／m未満、２５０Ｐａ／m未満、１００Ｐａ／m未満、７５Ｐａ／m未満、５０Ｐａ／m未満、２５Ｐａ／m未満、２０Ｐａ／m未満、１５Ｐａ／m未満、１０Ｐａ／m未満または５Ｐａ／m未満であってもよい。静的ミキサーは、特定の流量に対してより低い圧力降下をもたらすように構成されてもよい。この点に関して、ここで記述された静的ミキサー、反応器、システムおよび方法は、工業

用途に適したパラメーターによって提供されてもよい。上記圧力降下が維持されてもよく、ここで、体積流量は、少なくとも０．１ｍｌ／分、０．５ｍｌ／分、１ｍｌ／分、１．５ｍｌ／分、２ｍｌ／分、２．５ｍｌ／分、３ｍｌ／分、３．５ｍｌ／分、４ｍｌ／分、４．５ｍｌ／分、５ｍｌ／分、６ｍｌ／分、７ｍｌ／分、８ｍｌ／分、９ｍｌ／分、１０ｍｌ／分、２０ｍｌ／分、３０ｍｌ／分、４０ｍｌ／分、５０ｍｌ／分である。

静的ミキサーを調製するための方法

連続流通化学反応器チャンバーのための触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素を調製するための方法は、

ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する足場を含む静的ミキサー要素を用意する工程ならびに触媒コーティングを足場の表面に適用して、触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素を形成する工程

を含んでもよい。

【００４９】

静的ミキサー要素は、付加製造、たとえば３Ｄ印刷によって用意されてもよい。静的ミキサーおよび後続する触媒コーティングの付加製造は、（連続流通化学反応器内の反応物質の）効率的な混合、伝熱および触媒反応のために構成された静的ミキサーを提供することが可能であり、静的ミキサーは、信頼性および性能に関して物理的に試験されてもよく、任意に、付加製造（たとえば、３Ｄ印刷）技術を使用してさらに再設計および再構成される。付加製造を使用した元々の設計および開発の後に、静的ミキサーは、他の製造法、たとえばキャスティング（たとえば、インベストメントキャスティング）を使用して調製されてもよい。付加製造は、予備的な設計および試験の自由度、ならびに、より商業的に成立可能で持続可能な静的ミキサーの開発を促進するための静的ミキサーのさらなる再設計および再構成をもたらす。

【００５０】

静的ミキサー要素は、付加製造（すなわち、３Ｄ印刷）法によって製造されてもよい。たとえば、電子ビーム式３Ｄプリンタまたはレーザービーム式３Ｄプリンタが、使用されてもよい。３Ｄ印刷のための添加剤材料はたとえば、チタン合金を主体とした粉末（たとえば、４５～１０５マイクロメートルの直径範囲）またはコバルト－クロム合金を主体とした粉末（たとえば、ＦＳＸ－４１４）またはステンレス鋼もしくはアルミニウム－ケイ素合金であってもよい。レーザービーム式プリンタに関連する粉末直径は一般的に、電子ビーム式プリンタと一緒に使用されるものより低い。

【００５１】

３Ｄ印刷は良く理解されており、ビームまたは押出および焼結に基づいたプロセスによって供給された熱が促進する結合を用いて、材料を粉末床に順次堆積させるプロセスを指す。３Ｄ印刷可能なモデルは一般的に、コンピュータ支援設計（ＣＡＤ）パッケージによって作製される。ＳＴＬファイルから３Ｄモデルを印刷する前には、マニフォールドエラーおよび適用された補正について、一般的に検査する。この検査が実施されたらすぐに、ＳＴＬファイルは、「ｓｌｉｃｅｒ」と呼ぶソフトウェアによって処理され、ｓｌｉｃｅｒは、モデルを一連の薄層に変換し、特定の種類の３Ｄプリンタに調整された指示を内包するＧコードファイルを生成する。３Ｄ印刷法は、慣例的な製造経路によって課される製品設計の制限をなくすため、静的ミキサー要素の調製のための使用に関して有利である。この結果、３Ｄ印刷から受け継いだ設計の自由さにより、３Ｄ印刷がなかった場合のものに比べて、性能に関して、静的ミキサーの幾何形状をさらに最適化することができる。

【００５２】

触媒活性な足場は、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のうちの少なくとも１つから選択される触媒材料から調製されてもよい。静的ミキサーを調製するプロセスは、コールドスプレーまたは電着によって、触媒材料を含むコーティングを足場の少なくとも実質的な部分に適用する工程を含んでもよい。たとえば、コーティングは、足場の表面の少なくとも５０％に供給されてもよい。他の態様において、コーティングは、足場の表面

の少なくとも６０％、７０％、８０％、９０％、９５％、９８％または９９％に供給されてもよい。

【００５３】

電着または電気めっきは、金属塩を含有する溶液中に足場を配置すること、足場から間隔を置いた溶液中に第１の電極を配置すること、第２の電極を足場に接続すること、および、電極の両端に電圧をかけることを含んでもよい。次いで、ガルバニック反応が起こり、溶液中の金属イオンが足場の表面に凝集し、これにより、足場をコーティングまたはめっきする。一部の態様において、電気化学的フローセルを使用して、足場をコーティングしてもよく、ここで、足場は、アノードとして作用し、カソードは、足場を取り囲むように構成される。電着は、触媒材料からできた滑らかなコーティングを足場に供給してもよく（図９Ａおよび図９Ｂに提示のように）、視線確保容易度を要求しない。

【００５４】

コールドスプレーコーティング法は一般に、固体粒子を超音速に加速させて、粒子が付着し、表面をコーティングし、材料の堆積層を形成するように、基材の表面に弾道衝突することを含む。様々な金属粉末が、表面へのコールドスプレーのために使用されてもよく、たとえば高圧コールドスプレー、低圧コールドスプレー、運動学的金属化、パルス式ガス動的スプレーおよび真空コールドスプレーを含む、いくつかの異なる種類のコールドスプレー法およびシステムが存在する。粒子は、予備加熱されてもされなくてもよいが、粒子の温度は一般に、粒子の融点より低いままである。粒子は、３００ｍｓ－１～１４００ｍｓ－１の範囲の速度に加速されてもよく、粒子が表面に衝突したときに、粒子が塑性変形し、表面に結合する。

【００５５】

一部の態様において、粒子は、先細型～末広型のノズルを介して、加圧された気体と一緒にして、粒子をノズルの高圧側からノズルの低圧側に供給し、これにより、超音速固体粒子のストリームを伴う超音速気体ジェットを形成することによって、加速されてもよい。一部の態様において、固体粒子は、ノズルの低圧側において、気体ジェット中に供給されてもよい。ノズルは、図３に提示のｄｅ　Ｌａｖａｌノズルの形態であってもよい。気体は、ノズルを介して供給される前に、加熱されてもよい。

【００５６】

コールドスプレー法により一般的に、高密度な材料層が基材の表面に形成する。しかしながら、コールドスプレー条件が慎重に制御された場合、触媒作用に適した多孔性コーティングが、適切な基材、たとえば静的ミキサー足場上に形成され得る。一部の態様において、コールドスプレー法によって触媒材料を足場の表面上にコーティングして、触媒層を形成してもよい。一部の態様において、コールドスプレー堆積を使用して形成された触媒層の表面は、他の堆積法、たとえば電着に比較して、より粗い（図８Ａおよび図８Ｂに提示のように）ものであってもよい。

【００５７】

粗さの増大は、触媒層の表面付近にある流体状反応物質のマイクロスケール乱流混合を促進し得、触媒反応が起き得る触媒材料のより大きな表面積を提供することができる。一部の用途において、多孔性がより大きな触媒層、または、電着もしくは他の堆積法を使用して達成された粗さに比較して増大した粗さを有する触媒層を形成するために、触媒材料を足場に堆積させることが、好ましい。

【００５８】

既存のコールドスプレーシステムまたは方法を使用することは、いくつかの静的ミキサー足場をコールドスプレーするのに適さない可能性があり、理由は、足場が、衝突している気体ジェットから出た空気力によって損傷する可能性があるためである。したがって、一部の態様において、システムが、空気力による損傷を軽減または回避するために所定位置に配置されてもよい。

【００５９】

図６を参照すると、一部の態様は、触媒材料からできた層を足場に堆積させて、触媒材料

を含む静的ミキサーを形成するためのシステムであって、足場を緊張状態に維持するために足場の各端部を保持するように構成された第１のクランプおよび第２のクランプ、および、粒子が足場の表面に衝突し、塑性変形し、表面に結合する速度まで、固体粒子を足場に向かって加速させるように構成されたコールドスプレーシステムを含む、システムに関する。第１のクランプおよび第２のクランプは、コールドスプレーシステムによって異なる相対角度から足場をコーティングできるように、コールドスプレーシステムに対して回転可能であってもよい。第１のクランプおよび第２のクランプは、異なる足場の部分をコールドスプレーシステムによってコーティングできるように、第１のクランプから第２のクランプまで延在する軸に対して平行な方向に向かって、コールドスプレーシステムを基準にして移動可能であってもよい。第１のクランプおよび第２のクランプの片方または両方は、モーターによって回転するように駆動されてもよい。第１のクランプおよび第２のクランプの片方は、足場および他のクランプと一緒に自由に回転してもよい。一部の態様において、第１のクランプおよび第２のクランプの片方または両方は、張力を足場に加えるための緊張装置を含んでもよく、またはこの装置に連結されていてもよい。張力下の足場の保持は、図１０に提示のように、コールドスプレーシステムによって発生した空気力に起因して、足場における振動または曲げ応力を低減または軽減してもよい。

【００６０】

図５および図６を参照すると、一部の態様は、触媒材料の層を足場に堆積させて、触媒材料を含む静的ミキサーを形成するためのシステムであって、粒子が足場の表面に衝突し、塑性変形し、表面に結合する速度まで、足場に向かって固体粒子を加速させるように構成されたコールドスプレーシステム、および、コールドスプレーシステムによって発生した空気力によって足場を支持するように構成された支持部材を含む、システムに関する。支持部材は、足場の長さに沿って延在してもよく、コールドスプレーシステムのノズルに対して足場の反対側に配置されていてもよい。支持部材またはジグは、スリット管を含んでもよい。支持部材は、（図６に提示のように）足場をコールドスプレーするために、横方向への視線が足場に到達できるようにすべく、足場を収容するようおよび管の側壁の窓を画定するように構成された、概ね円筒形の管またはパイプを含んでもよい。足場は、コールドスプレーシステムによって異なる相対角度から足場をコーティングできるようにために、支持部材に対して回転可能であってもよい。足場は、異なる足場の部分をコールドスプレーシステムによってコーティングできるように、足場の長手方向の軸に対して平行な方向に向かって、支持部材および／またはコールドスプレーシステムを基準にして移動可能であってもよい。足場を支持部材に取り付けた後で、足場をコールドスプレーすることは、コールドスプレーシステムによって発生した空気力に起因して、足場における振動または曲げ応力を低減または軽減してもよい。

【００６１】

一部の態様において、足場は、旋盤のチャックに保持されてもよく、コールドスプレーノズルは、足場に沿って１回以上の走行を行って図７に提示のように足場の異なる部分をコーティングするために、足場の長手方向の軸に対して平行な方向に移動されてもよい。支持部材は、足場と一緒にチャックによって保持されてもよく、または、支持部材がチャックに保持され、足場が支持部材に保持されてもよい。足場は、足場の表面の異なる側面をコールドスプレーノズルに提供するために、連続するラウンドのコールドスプレーの間で、回転させてもよい。

【００６２】

一部の態様において、支持部材は、旋盤の本体に対して動かないように保持されてもよく、足場は、旋盤が支持部材に対して足場を回転させて、異なる角度から足場の表面をコーティングできるように、チャックに保持されてもよい。一部の態様において、足場は、足場と直接接触しなくてもよく、または、足場の部分とのみ接触してもよいが、それでもなお、コールドスプレー法中に足場が晒される空気力を低減または軽減することができる。

【００６３】

一部の態様は、触媒材料の層を足場に堆積させて、触媒材料を含む静的ミキサーを形成す

る方法に関し、コールドスプレーノズルを含むコールドスプレーシステムを使用して、粒子が足場の表面に衝突し、塑性変形し、表面に結合する速度まで、足場に向かって固体粒子を加速させ、ここで足場が、コールドスプレーシステムによって発生した空気力が足場に及ぼす効果を低減または軽減するように、支持部材によって支持されていること、足場の長手方向の軸に対して平行な方向にコールドスプレーノズルを移動させて、足場の１回以上のコールドスプレー走行を行って足場の長さに沿って足場の異なる部分をコーティングすること、ならびに、コールドスプレーノズルに対して足場を回転させて、異なる角度方向から足場をコーティングすることを含む、方法に関する。

【００６４】

一部の態様は、コールドスプレー法を使用して触媒材料によって足場をコーティングすることを含む、触媒式静的ミキサーを形成する方法に関する。一部の態様において、本方法は、最初に、付加製造法、たとえば３Ｄ印刷を使用して足場を形成することを含んでもよい。

触媒材料

足場の触媒反応性部位は、次のもののうちの少なくとも１つによって設けられてもよい：足場が、触媒材料から形成されること、触媒材料が、足場の少なくとも一部と一緒に差し込まれ、組み入れられ、および／または埋め込まれること、ならびに、足場の表面の少なくとも一部が触媒材料を含むコーティングを含むこと。一態様において、触媒反応性部位は、足場において、触媒材料を含むコーティングによって設けられる。

【００６５】

触媒材料が、必要とされる特定の反応または用途に応じて選択および変更されてもよいことは、理解されよう。触媒材料は、連続流通反応器の環境中に不均一触媒反応をもたらすように選択されてもよい。多種多様な不均一触媒化学反応は、多様な触媒材料からの選択によって提供されてもよく、限定されるわけではないが、次のものを含む：水素ガスを使用した水素化、液体水素供与体を使用した水素移動反応、触媒酸化、還元的アミノ化、鈴木カップリング、Ｓｏｎｏｇａｓｈｉｒａカップリング、Ｈｅｃｋカップリング、Ｓｔｉｌｌｅカップリング、根岸カップリング、Ｕｌｌｍａｎｎカップリング、Ｋｕｍａｄａカップリングを含む炭素－炭素カップリングおよび他の金属が触媒する型の有機変換。

水素化反応

水素ガスを使用した水素化または液体水素供与体を使用した水素移動反応は、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、ケトン、カルボン酸、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される１個以上の官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。

【００６６】

一態様において、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、ケトン、カルボン酸、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される官能基は、次のように水素化されてもよい：アルケンからアルカン、アルキンからアルケンおよび／またはアルカン、アルデヒドからアルコール、カルボニルからアルコール、ケトンからアルコール、カルボン酸からアルコール、エーテルからアルコール、エステルからアルコール、ハライドから水素、イミンからアミン、アミドからアミンおよびアルコール、窒素からアンモニア、ニトリルからアミンおよびニトロ基から水素、アミンおよび／またはアナリン。

【００６７】

一態様において、水素化は、１個以上のアルケン官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のアルケン官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のアルケン基を含む化合物を含み、モノオレフィンおよびジオレフィンを含んでもよい。一般的なモノオレフィンには、限定されるわけではないが、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブチレン、１－ペンテン、２－ペンテン、メチル－１－ブテン（たとえば２－メチル－１－ブテン）、メチル－２－ブテン（たとえば２－メチル－２－ブテン）、１－ヘキセン、２－ヘキセン、

３－ヘキセン、メチル－１－ペンテン、２，３－ジメチル－１－ブテン、１－ヘプテン、２－ヘプテン、３－ヘプテン、メチル－１－ヘキセン、メチル－２－ヘキセン、メチル－３－ヘキセン、ジメチルペンテン、エチルペンテン、オクテン、メチルヘプテン、ジメチル－ヘキセン、エチルヘキセン、ノネン、メチルオクテン、ジメチルヘプテン、エチルヘプテン、トリメチルヘキセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロペンテン、シクロヘプテン、メチルシクロヘキセン、ジメチルシクロペンテン、エチルシクロペンテン、シクロオクテン、メチルシクロヘプテン、ジメチルシクロヘキセン、エチルシクロヘキセン、トリメチルシクロ－ヘキセン、メチルシクロオクテン、ジメチルシクロオクテン、エチルシクロオクテンならびにこれらの組合せおよび異性体が挙げられる。モノオレフィン化合物は、分子１個当たりモノオレフィン化合物と同じ数の炭素原子を含有する対応するアルカン化合物に水素化されてもよい。

【００６８】

一般的なジオレフィンには、限定されるわけではないが、プロパジエン、１，２－ブタジエン、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，２－ペンタジエン、１，３－ペンタジエン、１，４－ペンタジエン、１，２－ヘキサジエン、１，３－ヘキサジエン、１，４－ヘキサジエン、１，５－ヘキサジエン、２－メチル－１，２－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、ヘプタジエン、メチルヘキサジエン、オクタジエン、メチルヘプタジエン、ジメチルヘキサジエン、エチルヘキサジエン、トリメチルペンタジエン、メチルオクタジエン、ジメチルヘプタジエン、エチルオクタジエン、トリメチルヘキサジエン、ノナジエン、デカジエン、ウンデカジエン、ドデカジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、メチルシクロ－ペンタジエン、シクロヘプタジエン、メチルシクロヘキサジエン、ジメチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンならびにこれらの組合せおよび異性体が挙げられる。ジオレフィン化合物は、分子１個当たりジオレフィン分子と同じ数の炭素原子を含有する対応するモノオレフィンに水素化されてもよい。たとえば、プロパジエンは、プロピレンに水素化され、１，２－ブタジエンおよび１，３－ブタジエンは、１－ブテンおよび２－ブテンに水素化され、１，３－ペンタジエンおよび１，４－ペンタジエンは、１－ペンテンおよび２－ペンテンに水素化され、イソプレンは、メチル－１－ペンテンおよびメチル－２－ペンテンに水素化され、１，３－シクロペンタジエンは、シクロペンテンに水素化される。あるいは、ジオレフィン化合物は、分子１個当たりジオレフィン化合物と同じ数の炭素原子を含有する対応するアルカン化合物にさらに水素化されてもよい。たとえば、プロパジエンは、プロパンに水素化され、１，２－ブタジエンおよび１，３－ブタジエンは、ブタンに水素化され、１，３－ペンタジエンおよび１，４－ペンタジエンは、ペンタンに水素化される。

【００６９】

アルケン含有化合物は、アルキン、アルデヒド、カルボニル、ケトン、カルボン酸、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。一般的な化合物は、限定されるわけではないが、ビニルアセテート、オレイン酸またはシンナムアルデヒドを含む。

【００７０】

一態様において、水素化は、１個以上のアルキン官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のアルキン官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のアルキン基を含む化合物を含む。一般的なアルキンには、限定されるわけではないが、アセチレン、プロピン（メチルアセチレンとも呼ぶ）、１－ブチン、２－ブチン、１－ペンチン、２－ペンチン、３－メチル－１－ブチン、１－ヘキシン、１－ヘプチン、１－オクチン、１－ノニン、１－デシンならびにこれらの組合せおよび異性体が挙げられる。アルキンは、対応するアルケンに水素化されてもよい。たとえば、アセチレンは、エチレンに水素化され、プロピンは、プロピレンに水素化され、ブチンは、対応するブテン（たとえば、１－ブテン、２－ブテン）に水素化される。あるいは、アルキン化合物は、分子１個当たりアルキン分子と同じ数の炭素原子を含有する対応するアルカン化合物に水素化されてもよい。たとえば、アセチレンは、エ

タンに水素化され、プロピンは、プロパンに水素化され、ブチンは、ブタンに水素化される。アルキン含有化合物は、アルケン、アルデヒド、カルボニル、ケトン、カルボン酸、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。一般的な化合物は、限定されるわけではないが、ビニルアセテート、オレイン酸またはシンナムアルデヒドを含む。

【００７１】

一態様において、水素化は、１個以上のアルデヒド官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のアルデヒド官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のアルデヒド基を含む化合物を含む。一般的なアルデヒドは、限定されるわけではないが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ｎ－およびイソ－ブチルアルデヒド、ｎ－およびイソ－バレルアルデヒド、ｎ－ヘキサアルデヒド、ｎ－ヘプタアルデヒド、ｎ－オクタナール、２－エチルヘキサナール、２－エチルヘキサ－２－エナール（２－エチルプロピルアクロレイン）、ｎ－デカナール、２－エチルブタナール、プロパルギルアルデヒド、アクロレイン、グリオキサール、クロトンアルデヒド、フルフラール、アルドール、ヘキサヒドロベンズアルデヒド、α－シトロネラール、シトラール、クロラール、トリメチルアセトアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、テトラヒドロフルフラール、フェニルアセトアルデヒド、シンナムアルデヒド、ヒドロシンナムアルデヒドならびにこれらの組合せおよび異性体を含む。アルデヒド化合物は、分子１個当たりアルデヒド分子と同じ数の炭素原子を含有する対応するアルコール化合物に水素化されてもよい。たとえば、ホルムアルデヒドは、メタノールに水素化され、アセトアルデヒドは、エタノールに水素化され、プロピオンアルデヒドは、プロパノールに水素化される。アルデヒド含有化合物は、アルケン、アルキン、カルボニル、ケトン、カルボン酸、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。一般的な化合物は、限定されるわけではないが、ビニルアセテート、オレイン酸またはシンナムアルデヒドを含む。

【００７２】

一態様において、水素化は、１個以上のカルボニル官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のカルボニル官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のカルボニル基を含む化合物を含む。カルボニル官能基を含有する一般的な化合物は、アルデヒド、カルボニル、ケトン、カルボン酸、エステル、アミド、エノンおよびイミド基を含む他の種類の官能基を含有する、他の化合物を特徴としてもよい。カルボニル官能基を含有する化合物は、分子１個当たり同じ数の炭素原子を含有する対応するアルコール化合物に水素化されてもよい。カルボニルを含有する化合物は、アルケン、アルキン、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。一般的な化合物は、限定されるわけではないが、ビニルアセテート、オレイン酸またはシンナムアルデヒドを含む。

【００７３】

一態様において、水素化は、１個以上のカルボン酸官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のカルボン酸官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のカルボニル基を含む化合物を含む。一般的なカルボン酸を含有する化合物は、限定されるわけではないが、酢酸、シュウ酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸およびエイコサン酸ならびにこれらの異性体を含む。カルボン酸官能基を含有する化合物は、分子１個当たり同じ数の炭素原子を含有する対応するアルコール化合物に水素化されてもよい。カルボン酸を含有する化合物は、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、ケトン、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以

上から選択される他の官能基を含有してもよい。一般的な化合物は、限定されるわけではないが、ビニルアセテート、オレイン酸またはシンナムアルデヒドを含む。

【００７４】

一態様において、水素化は、１個以上のエーテル官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のエーテル官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のエーテル基を含む化合物を含む。一般的なエーテルは、限定されるわけではないが、ジエチルエーテル、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、グリコールエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンを含む。エーテル官能基を含有する化合物は、両方とも、アルコールを含有する化合物に水素化されてもよい。エーテルを含有する化合物は、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、カルボン酸、ケトン、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。

【００７５】

一態様において、水素化は、１個以上のエステル官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のエステル官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のエステル基を含む化合物を含む。エステルを含有する化合物は、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、カルボン酸、ケトン、エーテル、ハライド、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。

【００７６】

一態様において、水素化は、１個以上のイミン官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のイミン官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のイミン基を含む化合物を含む。イミン含有化合物は、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、カルボン酸、ケトン、エーテル、エステル、ハライド、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。

【００７７】

一態様において、水素化は、１個以上のアミド官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のアミド官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のアミド基を含む化合物を含む。アミドを含有する化合物は、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、カルボン酸、ケトン、エーテル、エステル、ハライド、イミン、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。

【００７８】

一態様において、水素化は、１個以上の窒素官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上の窒素官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上の窒素基を含む化合物を含む。窒素を含有する化合物は、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、カルボン酸、ケトン、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。

【００７９】

一態様において、水素化は、１個以上のニトリル官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のニトリル官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のニトリル基を含む化合物を含む。ニトリルを含有する化合物は、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、カルボン酸、ケトン、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素およびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。

【００８０】

一態様において、水素化は、１個以上のニトロ官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。たとえば、１個以上のニトロ官能基を含有する化合物は、好ましく

は１～約２０個の炭素原子および１個以上のニトロ基を含む化合物を含む。ニトロを含有する化合物は、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、カルボン酸、ケトン、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素およびニトリルのうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。

【００８１】

一態様において、水素化は、１個以上のハライド官能基を含有する化合物を水素化するためのものであってよい。このような水素化は、ハライド還元としても公知である。たとえば、１個以上のハライド官能基を含有する化合物は、好ましくは１～約２０個の炭素原子および１個以上のハライド基を含む化合物を含む。１個以上のハライド官能基を含有する化合物中のハライド官能基は、フルオリド（Ｆ－）、クロリド（Ｃｌ－）、ブロミド（Ｂｒ－）、ヨージド（Ｉ－）およびアスタチド（Ａｔ－）からなる群より選択される。ハライドを含有する化合物は、アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、カルボン酸、ケトン、エーテル、エステル、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される他の官能基を含有してもよい。たとえば、１個以上のハライド官能基を含有する一般的な化合物は、限定されるわけではないが、有機ハライド（たとえば、酸ハライド）を含む。

【００８２】

一態様において、水素化は、水素化化合物が上記官能基のうちのいずれか１つ以上を含む様々な保護基、たとえば保護エーテル（たとえば、ベンジルまたはシリル保護エーテル、Ｇｒｅｅｎら、Ｐｒｏｔｅｃｔｉｖｅ Ｇｒｏｕｐｓ ｉｎ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ、Ｗｉｌｅｙ－Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ、Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ、１９９９を参照されたい）を除去するものであってもよい。

【００８３】

アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、ケトン、カルボン酸、エーテル、エステル、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される１個以上の官能基を含有する化合物の水素化のための温度（℃）は、約１０～２００、２０～１９５、４０～１９０、６０～１８５、８０～１８０、１００～１７５、１２０～１７０、１４０～１６５の範囲であってもよい。たとえば、温度（℃）は、少なくとも約２０、４０、６０、８０、１００、１２０、１４０、１６０、１８０または２００であってもよい。たとえば、温度（℃）は、約２００未満、１９０未満、１８０未満、１７０未満、１６０未満、１５０未満、１４０未満、１００未満または５０未満であってもよい。温度は、これらの値の概ねいずれかにおいて、またはこれらの値のいずれかの間の範囲、たとえば約２０乃至２００℃、約５０乃至１８０℃または約１００乃至１５０℃の範囲において、提供されてもよい。

【００８４】

アルケン、アルキン、アルデヒド、カルボニル、ケトン、カルボン酸、エーテル、エステル、ハライド、イミン、アミド、窒素、ニトリルおよびニトロ基のうちの１つ以上から選択される１個以上の官能基を含有する化合物の水素化のための圧力（ｂａｒ）は、約１～５０、５～４０、１０～３０または１５～２０の範囲であってもよい。たとえば、圧力（ｂａｒ）は、少なくとも約１、５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５または５０であってもよい。たとえば、圧力（ｂａｒ）は、約５０未満、４０未満、３０未満、２０未満、１５未満、１０未満または５未満であってもよい。たとえば、圧力（ｂａｒ）は、約１６であってもよい。圧力（ｂａｒ）は、これらの値の概ねいずれかにおいて、またはこれらの値のいずれかの間の範囲、たとえば約５乃至５０または約１０乃至２５の範囲において、提供されてもよい。

【００８５】

静的ミキサーの足場は、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のうちの少なくとも１つを含んでもよく、またはこれらからなってもよい。足場は、たとえば金属または金属合金から形成された、金属足場であってもよい。足場は、触媒反応が可能な金属または金属合金、たとえばパラジウムから形成されてもよい。金属足場は、付加製造（すなわち

、３Ｄ印刷）に適した材料から調製されてもよい。金属足場は、触媒反応性を提供または改良するようなさらなる表面改質に適した材料、たとえば、ニッケル、チタン、パラジウム、白金、金、銅、アルミニウムまたはそれらの合金、および、たとえばステンレス鋼等の他の合金を含む金属から調製されてもよい。一態様において、足場のための金属は、チタン、ステンレス鋼ならびにコバルトおよびクロムの合金を含んでもよく、またはこれらからなってもよい。別の態様において、足場のための金属は、ステンレス鋼およびコバルトクロム合金を含んでもよく、またはこれらからなってもよい。付加製造法、すなわち、３Ｄ金属印刷を使用した場合、金属足場は、２つの主要な仕事を実施するために、具体的に設計されることが可能である：ａ）　触媒層または触媒層のための基材として作用すること、ｂ）　化学反応中における最適な混合性能のための流れガイドとして作用し、続いて、反応器の内部にある反応管（単相液体ストリームまたは多相ストリーム）の壁への発熱の伝達を補助すること。

【００８６】

足場または触媒材料は、鉄、アルミニウム、コバルト、銅、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタルおよびクロムまたはこれらの金属合金、サーメットもしくは金属酸化物のうちの少なくとも１つから選択される金属を含んでもよく、またはこれらからなってもよい。足場または触媒材料は、チタン、アルミニウム、ニッケル、鉄、銀、コバルト、クロムもしくはこれらの合金を含んでもよく、またはこれらからなっていてもよい。足場は、チタン、チタン合金またはステンレス鋼を含んでもよく、またはこれらからなってもよい。チタン合金は、たとえば、アルミニウムおよびバナジウムを含んでもよい。金属合金中に使用できる他の遷移金属の非限定的な例は、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルである。

【００８７】

一態様において、足場または触媒材料は、金属、半金属および金属酸化物のうちの少なくとも１つを含む。たとえば、足場または触媒材料は、次のもの：

鉄、コバルト、クロム、アルミニウム、バナジウム、銅、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、ルテニウム、イリジウムおよびロジウムまたはこれらの合金もしくは混合物から選択される金属、

Ｂｉ、ＣｄＴｅ、ＨｇＣｄＴｅ、ＧａＡｓまたはこれらの混合物から選択される半金属ならびに

ＰｂＯ、PbO_2、ＺｎＯ、TiO_2、ＣｏＯ、Al_2O_3またはこれらの混合物から選択される金属酸化物

のうちの１つ以上を含んでもよい。

【００８８】

足場の表面は、たとえば粗化、および／または、金属もしくは合金を、足場の表面の少なくとも一部、たとえばさらに堆積させた（スパッタリングされた）層に堆積させることによって、触媒反応性を提供または改良するように改質されてもよい。表面粗化は、酸処理、制御された気体雰囲気下での熱処理、物理気相成長、コールドスプレー、プラズマ溶射、イオン注入フレーム溶射熱分解電着、化学気相成長、グロー放電、スパッタリングおよびめっきまたは任意の機械的な手段のうちの任意の方法によって達成されてもよい。表面改質は、１つ以上の外層、たとえば１種以上の金属堆積（たとえば、スパッタリングした）層をもたらしてもよい。

【００８９】

触媒材料は、触媒自体を指してもよいし、または、触媒を含む材料もしくは組成物を指してもよい。触媒材料は、足場への触媒のコーティングを容易にするための１種以上の添加剤、たとえばバインダーを有する組成物中に提供されてもよい。触媒または触媒のコーティングは、部分的なコーティングまたは完全な層として足場に設けられてもよい。足場における触媒のコーティングまたは層は、１つ以上の層中に設けられてもよい。触媒は、ブラシ塗り、塗装、スラリースプレー、スプレー熱分解、スパッタリング、化学または物理

気相成長法、電気めっき、スクリーン印刷、テープキャスティング、電着、フレーム溶射、アーク溶射、プラズマ溶射、デトネーションスプレー、高速フレーム溶射、レーザー溶射またはコールドスプレーによって、足場に堆積されてもよい。足場の触媒材料またはコーティングは、金属堆積プロセスによって、たとえば電着またはコールドスプレーコーティングによって提供されてもよい。電気めっきおよびコールドスプレーコーティング法は、驚くべきことに、触媒式静的ミキサーにさらなる利点をもたらすことが示された。電気めっきおよびコールドスプレー法は、多孔性触媒コーティングの形成において、単一の工程プロセスを提供することができる。標準的な触媒コーティング法は一般的に、最初に、多孔性金属酸化物層を形成した後、第二に、予備形成された多孔性層に触媒をしみ込ませることである、二工程プロセスを含んできた。一態様において、足場における触媒材料またはコーティングは、含浸された触媒材料のための支持体としての、金属酸化物多孔性層を含まない。

【００９０】

触媒材料または触媒材料の組成物もしくはコーティングが、１種以上の添加剤を含んでもよいことは、理解されよう。添加剤は、足場または静的ミキサー表面における反応速度を改良するための触媒または助触媒を含んでもよい。１種以上の添加剤は、たとえば付加製造材料への添加によって、足場自体の中に（たとえばドープによって）導入されていてもよい。助触媒は、低い電気陰性度を有する材料を含んでもよい。適切な助触媒は、アルカリ金属（Ｋ、Ｃｓ）およびアルカリ土類（大部分はＢａ）から選択されてもよい。例外は、適度に高い電気陰性度を有する希土類（Ｌａ、ＣｅおよびＳｍ）を含んでもよいことは、理解されよう。

【００９１】

触媒材料は、解離触媒を含んでもよく、解離触媒は、モリブデン、タングステン、鉄、ルテニウム、コバルト、ホウ素、クロム、タンタル、ニッケルならびにこれらの合金、化合物および混合物からなる群より選択されてもよい。

【００９２】

一態様において、足場は、触媒材料を含むコーティングを含む金属足場である。別の態様において、金属足場は、チタン、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼、コバルト、クロム、これらの任意の合金またはこれらの任意の組合せを含む。別の態様において、金属足場は、ステンレス鋼およびアルミニウムのうちの少なくとも１つを含む。別の態様において、金属足場は、チタンまたはチタン合金を含む。さらなる態様において、触媒材料は、ニッケルを含む。金属足場がステンレス鋼またはコバルトクロム合金を含む、またはこれらからなる場合、さらなる利点が提供され得る。

【００９３】

一態様において、触媒活性な足場は、ステンレス鋼足場またはコバルトクロム合金足場であり、足場の表面は、白金またはニッケルから選択される金属を含む電着またはコールドスプレーコーティングによってもたらされる。

【００９４】

触媒式静的ミキサーの総重量に対するコーティングまたは触媒材料の重量％は、１～４０％、２～３５％、５～３０％、１０～２５％または１５～２０％の範囲であってもよい。触媒式静的ミキサーの総重量に対する、触媒材料を含むコーティングの重量％は、少なくとも１％、５％、１０％、１５％、２０％、３５％、３０％、３５％または４０％であってもよい。触媒式静的ミキサーの総重量に対して、触媒材料を含むコーティングの重量％は、５０％未満、４０％未満、３０％未満、２０％未満、１５％未満、１０％未満、５％未満または３％未満であってもよい。

連続流通システムおよび反応器

本開示は、１種以上の流体状反応物質の触媒反応に使用するための、連続流通化学反応器を提供する。反応器は、互いに流体連通下１個以上のチャンバー区画を含んでもよい。少なくとも１個のチャンバー区画が、静的ミキサー要素を含むことは、理解されよう。チャンバー区画は、チャンバーモジュールと呼んでもよく、ここで、各モジュールは、１個以

上の静的ミキサー要素を含んでもよい。静的ミキサー要素は、連続流通化学反応器への装入のために構成されることが可能であり、この静的ミキサー要素は、「静的ミキサーインサート材」と呼んでもよい。静的ミキサー要素またはインサート材は、１個以上のモジュールの形態で提供されてもよい。静的ミキサーが化学反応器の一体的な部分であることは、理解されよう。静的ミキサーとチャンバー区画は一緒になって、単一の単位として提供されてもよい反応器チャンバーを形成する。チャンバー区画は、静的ミキサーのためのハウジングを提供してもよい。チャンバー区画は、任意に、熱交換器システムを含んでもよく、熱交換器システムは、動作中に反応器チャンバーから取り出された熱を制御するために使用されてもよい。１個以上の静的ミキサー要素またはチャンバー区画は、直列にまたは平行な動作の使用のために構成されてもよい。静的ミキサーまたは静的ミキサーの反応器は、チャンバー区画に１種以上の流体状反応物質を供給するための１個以上の反応物質入口、および、反応の１種以上の生成物を含む生産物ストリームを受け入れるための、静的ミキサーと流体連通した１個以上の出口を含んでもよいことは、理解されよう。

【００９５】

一態様において、連続流通化学反応器は、管状またはプラグ型流通反応器である。

【００９６】

別の態様において、反応器は、反応器、チャンバー区画、触媒式静的ミキサーまたはこれらの流体状構成要素の温度を制御するための熱交換器を含む。熱交換器は、シェルアンドチューブ型熱交換器設計または構成であってもよい。

【００９７】

一態様において、反応器のアスペクト比はたとえば、静的ミキサー要素が反応器への挿入のために構成されてもよいように、静的ミキサーに関して上述したものと同様であってもよい。

【００９８】

本開示は、

ここで記述された態様のいずれかによる１個以上の静的ミキサーを含む連続流通化学反応器、

反応器の中を通る１種以上の流体状反応物質および流体状反応物質の任意の生成物を対象にした流体の流動をもたらすためのポンプ、

任意に、反応器、チャンバー区画、触媒式静的ミキサーまたはこれらの流体状構成要素の温度を制御するための１個以上の熱交換器ならびに

濃度、流量、温度、圧力および滞留時間、１種以上の流体状反応物質、流体状反応物質の供給源、キャリア流体または反応の生成物から選択される、システムのパラメーターのうちの１つ以上を制御するための制御手段

を含む、連続流通化学反応法のためのシステムも提供する。

【００９９】

システムは、チャンバー区画の前および／または後に構成されることが可能である、分散装置をさらに含んでもよい。分散装置は、１種以上の流体状反応物質を分散させるための静的ミキサーを含んでもよい。

【０１００】

システムは、任意の１種以上の流体状反応物質または流体状反応物質の生成物に関する濃度を確認および測定するために使用され得る、分光計をさらに含んでもよい。

【０１０１】

反応器、反応器チャンバー、チャンバー区画および静的ミキサーのうちの１つ以上はそれぞれ、その補完的連係（ｃｏｍｐｌｉｍｅｎｔａｒｙ　ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ）のために、モジュール型形態として提供されてもよい。システムは、複数の反応器を含んでもよく、複数の反応器は、同様のまたは異なる内部および／または外部構成であってもよい。反応器は、直列に動作してもよいし、または平行な状態で動作してもよい。システム、反応器または各チャンバー区画が、反応物質を供給するため、生成物を得るため、または、様々な反応物質および／もしくは生成物を再循環させるための、１個以上の入口および出

口を含んでもよい。
【０１０２】
反応器またはシステムが、様々な反応物質、反応物質供給源、中間生成物、または、チャンバー区画に供給されたおよびチャンバー区画内で製造された所望の生成物のリサイクルのために設計されていてもよいことも理解されよう。反応器またはシステムは、様々な設計および形態、たとえば管状反応器の形態で提供されてもよい。別の態様において、反応器は、シングルパス型反応器である。
【０１０３】
システムおよびプロセスは、より複雑なシステム、たとえば、石炭ガス化器、電界槽および／または天然ガスリフォーマー等を含むシステムおよびプロセスに統合されてもよい。
触媒プロセスおよび反応
静的ミキサーは、連続流通化学反応システムおよびプロセスに使用するためのものである。本方法は、インライン式連続流通プロセスであってもよい。インライン式連続流通プロセスは、リサイクルループプロセスまたはシングルパスプロセスであってもよい。一態様において、インライン式連続流通プロセスは、シングルパスプロセスである。
【０１０４】
上記のように、静的ミキサー要素を含む化学反応器は、連続的な方式で不均一触媒反応を実施することができる。化学反応器は、単相または多相供給物および生成物ストリームを使用してもよい。一態様において、基材供給物（１種以上の反応物質を含む）は、連続流体ストリーム、たとえば、ａ）　適切な溶媒中の溶質としての基材、またはｂ）　共溶媒を有するもしくは有さない液体基材のいずれかを含有する液体ストリームとして、供給されてもよい。流体ストリームが、１種以上の気体ストリーム、たとえば水素ガスまたは水素ガスの供給源によって提供されてもよいことは、理解されよう。基材供給物は、圧力駆動流を使用して、たとえばピストンポンプによって、反応器内に圧送される。
【０１０５】
本開示は、１種以上の流体状反応物質の触媒反応による生成物を合成するための方法であって、
ここで記述された態様のいずれかによる静的ミキサー要素またはシステムを含む連続流通化学反応器を用意する工程、
１個以上の反応物質入口を介して少なくとも第１の流体状反応物質を反応器に供給する工程
化学反応器または化学反応器の制御手段を動作させて、触媒式静的ミキサーによって少なくとも第１の流体状反応物質の流動および触媒反応をもたらす工程ならびに
少なくとも第１の反応物質の触媒反応の生成物を含む生産物ストリームを得る工程
を含む、方法も提供する。
【０１０６】
本方法は、少なくとも第１の流体状反応物質と第２の流体状反応物質との不均一触媒反応による生成物を合成するためのものであってもよく、
ここで記述された態様のいずれかによる静的ミキサー要素またはシステムを含む連続流通化学反応器を用意すること、
１個以上の反応物質入口を介して、少なくとも第１の流体状反応物質および第２の流体状反応物質またはこれらの流体状反応物質の供給源を反応器に供給すること、
化学反応器または化学反応器の制御手段を動作させて、静的ミキサーによって第１の流体状反応物質および第２の流体状反応物質の流動および触媒反応をもたらすこと、ならびに
少なくとも第１の流体状反応物質および第２の流体状反応物質の触媒反応の生成物を含む生産物ストリームを得ること
を含んでもよい。
【０１０７】
本方法において使用される様々なパラメーターおよび条件、たとえば温度、圧力ならびに材料および反応物質の濃度／量は、合成すべき生成物、関与する化学反応または機構、反応物質供給源、使用される触媒の選択、または、使用されている反応器の種類ならびに反

応器の材料および構成を含む本方法の変数の範囲に応じて選択されてもよいことは、理解されよう。たとえば、差異は、１種以上の流体状反応物質または共溶媒（たとえば、不活性キャリア）等が気体、液体、固体またはこれらの組合せである場合に存在する。たとえば、１種以上の流体状反応物質は、流体状キャリア、たとえば、液体キャリア中の溶質反応物質またはキャリアガス中の詳述した反応物質として供給されてもよい。１種以上の流体状反応物質は、気体、たとえば水素分子または水素の供給源を含む気体として供給されてもよい。

【０１０８】

本方法に関する温度（℃）は、－５０乃至４００の範囲であってもよいし、または、任意の整数もしくはこれらの間にある任意の整数の範囲であってもよい。たとえば、温度（℃）は、少なくとも約－５０、－２５、０、２５、５０、７５、１００、１５０、２００、２５０、３００または３５０であってもよい。たとえば、温度（℃）は、約３５０未満、３００未満、２５０未満、２００未満、１５０未満、１００未満または５０未満であってもよい。温度は、これらの値の概ねいずれかにおいて、または、これらの値のいずれかの間の範囲、たとえば約０乃至２５０℃、約２５乃至２００℃または約５０乃至１５０℃の範囲において、提供されてもよい。

【０１０９】

静的ミキサー要素に関して上述したように、本方法は、少なくとも約０．０１、０．１、１、５、５０、１００、１５０、２００、２５０、３００、３５０、４００、５５０、６００、６５０、７００、７５０、８００、８５０、９００、９５０、１０００、１１００、１２００、１３００、１４００、１５００、１６００、１７００、１８００、１９００、２０００、２５００、３０００、３５００、４０００、４５００、５０００、５５００、６０００、６５００、７０００、７５００、８０００、８５００、９０００、９５００または１００００のＲｅにおける動作を含んでもよい。本方法は、上記値のうちのいずれか２つによって提供されるＲｅ範囲における、動作を含んでもよい。本方法は、たとえば約５０～２０００、１００～１５００、１５０～１０００または２００～８００のＲｅ範囲の一般に層流における動作を含んでもよい。本方法は、たとえば約３０００～１５０００、４０００～１００００または５０００～９０００のＲｅ範囲の一般に乱流における動作を含んでもよい。

【０１１０】

ミキサーを内包するための反応器チャンバーに対する静的ミキサーの体積変位率％は、１～４０、２～３５、３～３０、４～２５、５～２０または１０～１５の範囲である。ミキサーを内包するための反応器チャンバーに対する静的ミキサーの体積変位率％は、４０％未満、３５％未満、３０％未満、２５％未満、２０％未満、１５％未満、１０％未満または５％未満であってもよい。

【０１１１】

静的ミキサーの構成は、断面の微視的な乱流を改良するように提供されてもよい。このような乱流は、ＣＳＭの幾何形状または３Ｄ印刷法から生じたＣＳＭ表面の微視的な粗さを含む、様々な供給源から生じてもよい。たとえば、乱流長さスケールは、より良好な混合を提供するために低減されてもよい。乱流長さスケールは、たとえば、微視的な長さスケールであってもよい。

【０１１２】

静的ミキサーの構成は、反応器内における伝熱特性、たとえば、出口断面における低減された温度差を改良するように提供されてもよい。ＣＳＭの伝熱はたとえば、約２０℃／mm未満、１５℃／mm未満、１０℃／mm未満、９℃／mm未満、８℃／mm未満、７℃／mm未満、６℃／mm未満、５℃／mm未満、４℃／mm未満、３℃／mm未満、２℃／mm未満または１℃／mm未満の温度差を有する断面または横方向温度プロファイルを提供してもよい。

【０１１３】

足場は、使用したときに、静的ミキサーの両端間の圧力降下（または背圧）（Ｐａ／mで

）が約０．１～１，０００，０００Ｐａ／ｍ（または１ＭＰａ／ｍ）の範囲であり、任意の値またはこれらの間の任意の値の範囲を含むように構成されてもよい。たとえば、静的ミキサーの両端間の圧力降下（または背圧）（Ｐａ／ｍで）は、約５００，０００Ｐａ／ｍ未満、２５０，０００Ｐａ／ｍ未満、１００，０００Ｐａ／ｍ未満、５０，０００Ｐａ／ｍ未満、１０，０００Ｐａ／ｍ未満、５，０００Ｐａ／ｍ未満、１，０００Ｐａ／ｍ未満、７５０Ｐａ／ｍ未満、５００Ｐａ／ｍ未満、２５０Ｐａ／ｍ未満、１００Ｐａ／ｍ未満、７５Ｐａ／ｍ未満、５０Ｐａ／ｍ未満、２５Ｐａ／ｍ未満、２０Ｐａ／ｍ未満、１５Ｐａ／ｍ未満、１０Ｐａ／ｍ未満または５Ｐａ／ｍ未満であってもよい。静的ミキサーは、特定の流量に対してより低い圧力降下を提供するように構成されてもよい。この点に関して、ここで記述された静的ミキサー、反応器、システムおよび方法は、工業用途に適したパラメーターを有するように提供されてもよい。上記圧力降下は、維持されてもよく、ここで、体積流量は、少なくとも０．１ｍｌ／分、０．５ｍｌ／分、１ｍｌ／分、１．５ｍｌ／分、２ｍｌ／分、２．５ｍｌ／分、３ｍｌ／分、３．５ｍｌ／分、４ｍｌ／分、４．５ｍｌ／分、５ｍｌ／分、６ｍｌ／分、７ｍｌ／分、８ｍｌ／分、９ｍｌ／分、１０ｍｌ／分、２０ｍｌ／分、３０ｍｌ／分、４０ｍｌ／分、５０ｍｌ／分、１００ｍｌ／分、５００ｍｌ／分、１０００ｍｌ／分である。

【０１１４】

本方法は、約１秒～約５時間の範囲である、静的ミキサーまたは反応器内における平均滞留時間を含んでもよい。平均滞留時間（分で）はたとえば、約３００未満、２５０未満、２００未満、１５０未満、１２０未満、１００未満、８０未満、６０未満、４５未満、３０未満、１５未満、１０未満、９未満、８未満、７未満、６未満、５未満、４未満、３未満、２未満、１未満、０．５未満または０．１未満であってもよい。平均滞留時間（分で）はたとえば、約０．１超、０．５超、１超、２超、３超、４超、５超、６超、７超、８超、９超、１０超、１５超、３０超、４５超、６０超、８０超、１００超、１２０超、１５０超、２００超または２５０超であってもよい。平均滞留時間は、上述したこれらの値のうちの任意の２つから選択された範囲として提供されてもよい。たとえば、平均滞留時間は、２～１０、３～８、４～７分または５～６分の範囲であってもよい。

【０１１５】

本方法は、少なくとも５％、１０％、１５％、２０％、２５％、３０％、３５％、４０％、４５％、５０％、５５％、６０％、６５％、７０％、７５％、８０％、８５％、９０％、９５％、９８％または９９％の生成物変換率（生成物に変換された反応物質の％）をもたらしてもよい。

【０１１６】

本方法は、水素化、酸化、炭素－炭素カップリングおよび還元的アミノ化から選択される不均一触媒反応を含んでもよい。一態様において、不均一触媒反応は、水素化反応である。水素化反応が、水素である少なくとも第１の流体状反応物質および水素化が可能な有機化合物である第２の反応物質を含むことは、理解されよう。水素供給源は、水素ガス（水素分子）または液体水素供与体であってもよい。水素化のための予備工程は、水素化が可能な有機化合物を導入する前に、たとえばより低い流量において、予備活性化のための水素ガスを導入することであってもよい。

【０１１７】

気体および液体の混合物を含む不均一な反応の場合、気体：液体比（体積／体積）は、少なくとも１：１、２：１、３：１、４：１、５：１、６：１、７：１、８：１、９：１、１０：１、１１：１、１２：１、１３：１、１４：１または１５：１であってもよい。気体：液体比（体積／体積）は、１５：１未満、１４：１未満、１３：１未満、１２：１未満、１１：１未満、１０：１未満、９：１未満、８：１未満、７：１未満、６：１未満、５：１未満、４：１未満、３：１未満または２：１未満であってもよい。気体：液体比（体積／体積）は、上述したこれらの値のうちの任意の２つから選択される範囲として提供されてもよい。たとえば、気体：液体比は、２：１～６：１の範囲であってもよい。

【０１１８】

静的ミキサーにおける触媒または触媒材料は、水素分子または水素の供給源に触媒材料を晒すことによって予備活性化する、たとえば水素化のための、化学的または物理的（加熱）な予備活性化法工程を必要としてもよい。一態様において、足場における触媒材料は、たとえば、少なくとも１分、２分、５分、１０分、１５分、２０分、２５分または３０分にわたって活性化用流体（たとえば、水素ガス）と接触させることによって、予備活性化される。予備活性化は、３０分未満、２５分未満、２０分未満、１５分未満、１０分未満、５分未満、２分未満または１分未満で起きてもよい。予備活性化は、３０分未満、２５分未満、２０分未満、１５分未満、１０分未満、５分未満、２分未満または１分未満で起きてもよい。予備活性化は、上記時間の値のうちの任意の２つの範囲の間で起きてもよい。

【０１１９】

触媒反応は、水素化触媒の使用を含む水素挿入反応であってもよい。水素挿入または水素化触媒は、上記酸素含有有機材料を形成するための反応物質の分子内結合、たとえば、炭素－酸素結合、への水素の挿入、不飽和結合から飽和結合への変換、保護基の除去、たとえばＯ－ベンジル基からヒドロキシル基への変換、または、アンモニアもしくはヒドラジンまたはこれらの混合物を形成するための窒素三重結合の反応、を促進する。水素挿入または水素化触媒は、コバルト、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、パラジウム、白金ならびにこれらの合金、化合物および混合物からなる群より選択されてもよい。一態様において、水素挿入または水素化触媒は、白金またはチタンを含む、またはこれらからなる。アンモニア合成において、触媒は、後続する反応のために、水素種供給源および窒素種供給源の解離吸着を促進してもよい。さらなる態様において、水素挿入または水素化触媒は、電着またはコールドスプレーを使用してコーティングされる。

設計プロセス

設計プロセスは、付加製造、たとえば３Ｄ印刷を含む、触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素を調製するための方法に関してここで上述された態様のいずれかを含んでもよい。付加製造は、予備的な設計および試験の自由度、ならびに、より商業的に成立可能な静的ミキサーの開発を促進するための静的ミキサーのさらなる再設計および再構成をもたらす。

【０１２０】

連続流通化学反応器チャンバーのための触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素の設計および製造のための方法は、

ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する足場を含むプロトタイプ型静的ミキサー要素を設計する工程、

プロトタイプ型静的ミキサー要素を付加製造する工程、

触媒コーティングをプロトタイプ型静的ミキサー要素の足場の表面に適用して、プロトタイプ型触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素を形成する工程、

触媒コーティングに対する適性または連続流通化学反応器内における動作性能および耐久性のうちの少なくとも１つに関してプロトタイプ型ＣＳＭを試験する工程、

触媒コーティングに対する適性または連続流通化学反応器内における動作性能および耐久性のうちの少なくとも１つを改良するように、静的ミキサー要素を再設計する工程ならびにミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する再設計された足場を含む再設計された静的ミキサー要素を製造し、触媒コーティングを足場の表面に適用して、触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素を形成する工程

を含んでもよい。

【０１２１】

触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素を調製するための方法は、ＣＳＭの性能、耐久性および製造可能性のうちの少なくとも１つの設計のための方法であってもよい。触媒コーティングを足場の表面に適用する工程は、電着またはコールドスプレーを含んでもよく、またはこれらからなってもよい。足場および触媒コーティングは、ここで記述されたこれらの任意の態様によって供給されてもよい。再設計された静的ミキサー要素の製造は、当技術

分野において公知の様々な方法、たとえばキャスティング（たとえば、インベストメントキャスティング）または付加製造によるものであってもよい。ＣＳＭを試験する工程、静的ミキサー要素を再設計する工程およびＣＳＭを製造する工程は、触媒コーティングに関する性能、耐久性、製造可能性または足場適性のうちの少なくとも１つをさらに改良するために、１回以上繰り返されてもよい。

【０１２２】

数値流体力学（ＣＦＤ）ソフトウェアは、所望の用途および関連する触媒反応によって決定される、ＣＳＭおよび足場に関する改良された様々な構成を得るために、設計（または再設計）において使用されることが可能である。たとえば、設計プロセスは、改良された伝熱特性をもたらしながらも、乱流、足場、したがって、触媒の付近における乱流長さスケールによって示されてもよい、改良された微視的および巨視的な混合特性を有する構成および幾何形状を開発するために使用されることが可能である。

【０１２３】

設計プロセスは、ソフトウェア、たとえばＣＡＤ幾何形状生成用ソフトウェア（たとえば、ＳｏｌｉｄＷｏｒｋｓ）の使用を含んでもよい。設計（または再設計）工程または静的ミキサーを調製するための方法は、ソフトウェア分析、たとえばＣＡＤ幾何形状生成用ソフトウェア（たとえば、ＳｏｌｉｄＷｏｒｋｓ）および／またはＣＦＤの使用を含んでもよい。たとえば、設計（または再設計）工程または静的ミキサーを調製するための方法は、次の工程を含んでもよい：

１ａ．　ソフトウェア、たとえばＣＡＤ幾何形状生成用ソフトウェアを使用して、ＣＳＭの足場のための初期構成を決定する工程。初期構成は、所望される特定の特徴、たとえば最大表面積、または、特定の金属堆積法により適した特徴、たとえばコールドスプレーのための視線確保容易度に基づいて決定されてもよい。

【０１２４】

１ｂ．　任意に、工程１ａからの初期構成によって足場またはＣＳＭの３Ｄ物理モデルを調製する工程。

【０１２５】

１ｃ．　任意に、製造、たとえば３Ｄ印刷、コールドスプレーまたは電気めっきのためのＣＳＭの構成の適性を調査および判定する工程。変更が所望される場合、前の工程を繰り返すことができる。

【０１２６】

１ｄ．　ＣＦＤソフトウェアによって読取り可能なフォーマット、たとえば「ｓｔｌ」ファイルフォーマットに変換する工程。

【０１２７】

ＣＦＤモデル化ソフトウェアパッケージ（たとえば、Ｆｌｏｗ－３Ｄ、ＡＮＳＹＳ　ＣＦＸ、ＡＮＳＹＳ　Ｆｌｕｅｎｔ）を含む、さらなる工程が提供されてもよい。ＣＦＤモデル化プロセスは、次の工程のうちの１つ以上を含んでもよい：

２ａ．　構成または幾何形状ファイル（たとえば、ＳＴＬフォーマット）をＣＦＤモデル化ソフトウェアにインポートする工程。

【０１２８】

２ｂ．　メッシュをモデルの幾何形状に形成する工程。たとえば反応チャンバーの幾何形状全体は、有限の容積に分解され、これらの容積のそれぞれにおいて、流体力学の式が解かれる。

【０１２９】

２ｃ．　材料特性を割り当てる工程。

【０１３０】

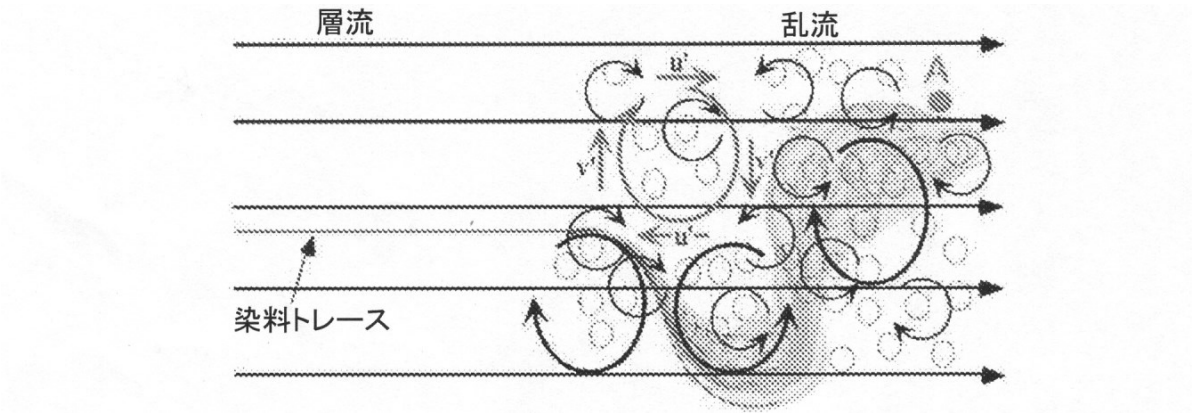
２ｄ．　物理的性質を割り当てる工程。何のプロセスが作用するかを決定する、たとえば、乱流効果、表面張力効果、伝熱等。

【０１３１】

２ｅ．　任意に、たとえば、どのように混合が起きているかを見てみたい場合において、

トレーサー粒子を割り当てる工程。
【０１３２】
２ｆ．　初期条件、たとえば入口における速度および圧力、必要に応じて温度、必要に応じて運動エネルギーを割り当てる工程。
【０１３３】
２ｇ．　境界条件を割り当てる工程。メッシュの外的な境界において何が起きるか、すなわち、どこが入口、出口、壁、対称性等であるかをソフトウェアに通知する。
【０１３４】
２ｈ．　合理的な長さの時間で所望の精度レベルにおいて結果を得ることができるように溶液プロセスを誘導する、数学的パラメーターを割り当てる工程。
【０１３５】
２ｉ．　後プロセス　－　結果（たとえば、乱流長さスケール、温度）を査定する工程。
【０１３６】
所定の触媒用途のための足場の構成を改良するために数値流体力学（ＣＦＤ）ソフトウェアを使用して、足場を含む静的ミキサーを調製する方法は、
１ａ．　ＣＡＤ幾何形状生成用ソフトウェアを使用して、足場のための初期構成を決定する工程、
１ｂ．　任意に、工程１ａからの初期構成によって足場の３Ｄ物理モデルを調製する工程、
１ｃ．　任意に、付加製造および表面堆積法のために足場の構成の適性を判定し、任意に、工程１ａ～１ｃを繰り返す工程、
１ｄ．　ＣＡＤ幾何形状ソフトウェアからの第１の電子データを、ＣＦＤソフトウェアによって読取り可能なフォーマットの第２のデータに変換する工程および
２．　ＣＦＤモデル化プロセスを実施する工程
を含んでもよい。
【０１３７】
一態様において、上記方法の工程２は、
２ａ．　第２のデータをＣＦＤソフトウェアにインポートする工程、
２ｂ．　メッシュをモデルの幾何形状に形成する工程および
２ｃ．　材料特性を割り当て、結果を査定する工程
を含んでもよい。
【０１３８】
設計プロセスは、触媒コーティングに関する性能、耐久性、製造可能性または足場適性のうちの少なくとも１つを最適化または改良するための、反復可能な手法をさらに含んでもよい。たとえば、幾何形状への特定の変更によって結果を改良することができる場合、（流体力学の知識に基づいた）変更を幾何形状に加えて、設計最適化手順を繰り返すことができる。
【０１３９】
初期の幾何形状は、静的ミキサー要素の様々な特徴、たとえば比表面積、体積変位比、コールドスプレーのための視線確保容易度、高い流量のための強度および安定性、付加製造を使用した製作に対する適性を改良するため、または、度合いが大きなカオス的移流、乱流混合、触媒相互作用もしくは伝熱を得るために、選択および最適化されてもよい。これらの特徴および着目する任意の他の特徴は、特定の用途に関する相対的な重要性に基づいて重み付けされてもよく、設計最適化の方法は、重量を増大させる特徴の改良を対象とすることができる。
【０１４０】
混合は、流れにおける２つ（以上）の別個の構成要素（すなわち、異なる化学種または異なる値、たとえば、温度を有するスカラー成分）が最終的に一緒になって、分子レベルで相互作用する、プロセスを指すことは、理解されよう。層流および乱流中におけるトレーサー輸送を示している、下記の図式を考慮する：
【０１４１】

【化１】



【０１４２】
上記の図式において、直線状の平行な黒い線が流線であり、これらの流線は、平均流に対して平行である。層流において、流体粒子は、層流領域中における線形染料トレースによって示されたように、流線を正確に追跡する。乱流において、数多くのサイズの渦流が、平均流に覆いかぶさる。染料が乱流領域に進入すると、染料は、平均流（流線）と渦流の両方によって指示された経路をトレースする。より大きな渦流は、流線を横切るように、染料を横方向に運搬する。より小さな渦流が発生するほど、染料フィラメントを展開させる（拡散させる）撹拌のスケールが小さくなる。この拡散こそが、より大きな渦流によって様々な場所に輸送された構成要素の局所的な混合を発生させる。
【０１４３】
乱流の記述は、１．乱流変動における「乱流運動エネルギー」によって示される乱流の強度、および、２．乱流スペクトルにおけるピークによって表された、このエネルギーを集中させるスケール、または等価には、「乱流長さスケール」という、少なくとも２種の量を必要とする。したがって、より高い乱流運動エネルギーを有する流れは、より激しい混合を伴うであろうし、一方で、より高い乱流長さスケールを有する流れは、より幅広な領域にわたって混合が起きることを示しているであろう。
【０１４４】
ＣＦＤ手順は、たとえば、温度勾配を平坦化したときの触媒式静的ミキサーの流体温度および関連する特性、気泡を含む二成分流、および、モデルの分解能を増大させ、どのように混合が分子レベル（化学反応のための長さスケールである）で起きるかに関する指標を提供する、マイクロ混合モデルといった、考慮すべきさらなる複雑な事項も可能にする。
触媒スクリーニング法
ここで記述された静的ミキサー要素またはシステムを使用して触媒反応性に関して触媒または触媒材料をスクリーニングする方法であって、
所定の触媒または触媒材料を含む静的ミキサーを含む連続流通化学反応器を用意する工程、
所定のセッティングにおいて反応器を動作させる工程および
生産物ストリームから得られた生成物の％を決定する工程
を含む、方法も提供される。
【０１４５】
触媒スクリーニング法は、所定の反応または反応方式において、たとえば所定の条件下または所定のセッティングにおいて動作する所与の化学的な流通反応器において使用するための効果的なまたは最適な触媒材料を決定するために使用されてもよい。スクリーニング方法は、特定の触媒が、特定の用途において使用された場合において効果的または有利であるかを判定するために使用されてもよい。いくつかの異なる触媒材料が、どれが最良の収率をもたらすまたは特定の用途のために最も効果的であるかを判定するために、特定の用途に関して選択およびスクリーニングされてもよい。各特定の用途は、ここで記述された反応または反応の種類のいずれかを確立するために、任意の適切な動作構成に設定され

た、たとえばここで記述された動作条件のいずれかに設定された、ここで記述された化学反応器のいずれかを含んでもよい。スクリーニングのために選択された触媒材料は、潜在的に適切な任意の触媒、たとえば、ここで記述された触媒のいずれかまたはここで記述された触媒のいずれかを含む化合物を含んでもよい。触媒材料は、ここで記述された堆積法のいずれかを使用して、静的ミキサー足場の表面上にコーティングされてもよく、スクリーニング方法は、異なる触媒材料を比較する代わりにまたはこの比較に加えて、異なる堆積方法の有効性を比較するために、使用されてもよい。

【０１４６】

［実施例］

次の例によって、本開示をさらに記述する。次の記述は、特定の態様を記述することを目的としたものにすぎず、上記記述に関して限定を加えるものであるように意図されていないと理解すべきである。

【０１４７】

図１および表１を参照すると、それぞれが連続流通水素化反応器内で一緒になって直列に動作するための４個で１組とした同一の静的ミキサーである、いくつかの異なる静的ミキサーが、実験を目的として製造された。Ｎｉ－ＥＰ－ＣｏＣｒ－Ａ－Ｐ２－１は、足場設計構成Ａ－Ｐ２－６の状態になるようにコバルトクロム合金足場（ＣｏＣｒ）に電気めっき（ＥＰ）されたニッケル触媒層（Ｎｉ）を内包する、３Ｄ印刷された静的ミキサーである。Ｎｉ－ＥＰ－Ｔｉ－Ａ－Ｐ２－３は、足場設計構成Ａ－Ｐ２－３の状態になるようにチタン足場（Ｔｉ）に電気めっき（ＥＰ）されたニッケル触媒層（Ｎｉ）を内包する、３Ｄ印刷された静的ミキサーである。Ｎｉ－ＣＳ－Ｔｉ－Ａ－Ｐ２－１は、足場設計構成Ａ－Ｐ２－１の状態になるようにチタン足場（ＴＩ）にコールドスプレー（ＣＳ）されたニッケル触媒層（Ｎｉ）を内包する、３Ｄ印刷された静的ミキサーである。Ｎｉ－ＣＳ－ＳＳ－Ｃ－Ｒ１－４は、足場設計構成Ｃ－Ｒ１－４の状態になるようにステンレス鋼（ＳＳ）足場にコールドスプレー（ＣＳ）されたニッケル触媒層（Ｎｉ）を内包する、静的ミキサーである。Ｐｔ－ＥＰ－Ｔｉ－Ａ－Ｐ１－５は、足場設計構成Ａ－Ｐ２－２の状態になるようにチタン足場（Ｔｉ）に電気めっき（ＥＰ）された白金触媒層（Ｐｔ）を内包する、３Ｄ印刷された静的ミキサーである。

【０１４８】

【表１】

表1．下記において記述された実験で使用された静的ミキサー（SM）。

CSMの識別名	m_{CSM} [g]	m_{cat} [g]	$V_{displaced}$ [ml]	$V_{reactor}$ [ml]	ϕ [%]
Ni-EP-CoCr-A-P2-6	24.4	1.0	3.1	13.9	81.7
Ni-EP-Ti-A-P2-3	11.5	N/V	2.7	14.3	84.3
Ni-CS-Ti-A-P2-1	11.3	2.0	N/V	N/V	N/V
Ni-CS-SS-C-R1-4	15.6	3.3	2.0	15.0	88.2
Pt-EP-Ti-A-P1-5†	16.2	N/V	2.9	14.1	83.2
X-X-Ti-A-P2-2	9.6	0.0	2.1	14.9	87.5

m_{CSM}＝4個で1組のCSM（連続流通反応器は、一度に4個のCSMを格納することができる）の総質量。m_{cat}＝この組のCSMにおける触媒の総量。$V_{displaced}$＝この4個で1組のCSMの合計体積変位。$V_{reactor}$＝CSMを反応器モジュールに挿入したときに残った反応器容積（空き容積＝17ml）。Φ＝CSMの多孔度（式1を参照されたい）。†Pt－EP－Ti－A－P1－5の組は、Ptによってコーティングされた3個の触媒ミキサーおよび第4の無コーティングの非触媒静的ミキサーのみからなっていた。

【０１４９】

ＣＳＭの多孔度Φは、

【０１５０】
【数１】

$$\Phi = \frac{V_{reactor}}{4\left(\frac{\pi}{4}d^2 l\right)} = \frac{\pi d^2 l - V_{displaced}}{\pi d^2 l} = 1 - \frac{V_{displaced}}{\pi d^2 l} \quad (1)$$

【０１５１】
を使用して計算することができる。
金属足場の付加製造
すべてのＳＭは、ＴｉＡｌ６４Ｖ粉末（４５～１０５マイクロメートルの直径範囲）またはコバルト－クロム超合金ＦＳＸ－４１４粉末のいずれかを使用して、電子ビーム式３Ｄプリンタ Ａｒｃａｍ　Ａ１によって製造された。機械プロセスパラメーターは、ＦＳＸ－４１４に関しては、試行錯誤によって設定されたが、Ｔｉ６Ａｌ４Ｖに関しては、合金に関して蓄積された過去の経験から既知だった。次いで、金属足場への触媒のコールドスプレーまたは電着のいずれかを行った。
金属足場への触媒のコールドスプレー
表２に示された異なるコールドスプレーシステムおよび方法を使用して、１２個の異なる足場をコーティングした。最も最適な冶金学的結合および多孔度を触媒層にもたらした条件は、列８～１１に提示されている。
【０１５２】
【表２】

表2. ニッケルコーティングのためのコールドスプレー条件。

	重量 g	気体温度 °C	気体圧力 Mpa	横断速度 mm s^{-1}	合計走行回数	折り返し	供給速度 rpm	引き離し mm	Ni担持量
1	4.56	700	3.5	200	8	2つの側 (半分)	1	30	0.65
2	3.51	700	3.5	200	2	1つの側	1	30	0.16
3	3.30	700	4.0	200	8	2つの側 (半分)	1	30	0.90
4	2.88	700	4.0	200	4	1つの側	1	30	0.58
5	2.30	700	4.0	200	4	4つの側 (4分の1)	1	30	1.56
6#	2.28	700	4.0	400*	4	4つの側 (4分の1)	0.5	30	0.53
7#	2.47	700	4.0	400	4	4つの側 (4分の1)	0.5	30	0.34
8#	2.31	700	4.0	300	4	4つの側 (4分の1)	0.5	30	0.53
9#	2.30	700	4.0	300	4	4つの側 (4分の1)	0.5	30	0.57
10	3.08	700	4.0	300	4	4つの側 (4分の1)	0.5	30	0.55
11	3.15	700	4.0	300	8	4つの側 (4分の1)	0.5	30	1.00
12**	3.12	700	4.0	300	4	4つの側 (4分の1)	0.75	30	1.08
13##	3.08	700	4.0	300	4	4つの側 (4分の1)	0.75	30	0.67

*1回目の走行は、200mm／秒。＃水素化の試行のために使用された;**1回目の走行は、1．0rpmの供給。＃＃1つの側が、スプレー縁部がスプレーされている最中にのみ移動した。

【０１５３】
コールドスプレー法において、足場は、図７Ａに示されたように片側が開いたアルミニウム管の中に保持された。この配置により、足場を効果的にコールドスプレーすることができ、同時に、キャリアガスの力による足場の破壊を防止することができた。３mmののど部を有する水冷された一体型の炭化タングステンノズルを装着したコールドスプレーシステムＰｌａｓｍａ　Ｇｉｋｅｎ　ＰＣＳ－１０００を使用して、ニッケル粉末（－２０～＋１０ミクロンの球状粒子）をスプレーした。図８Ａ～図８Ｄに示されたコールドスプレーされた３Ｄ足場のＳＥＭおよび光学画像によれば、表２の列８～１１に提示のコールドスプレーパラメーターは、高い多孔度および高い冶金学的結合を有するコーティングをもたらした。

金属足場への触媒の電着

電着法において、電気化学的フローセルを使用して、銅、ニッケルおよび白金をＴｉ－６Ａｌ－４Ｖ合金またはＣｏ－Ｃｒ静的ミキサー足場に堆積させた。ＳＭは、カソードになり、アノードによって取り囲まれたセルの中心に位置する。同心円状の幾何形状により、均一な電流の分配が維持される。

【０１５４】

電着は、堆積が視線に限定されないため、他の方法を使用して効率的に堆積することが困難な貴金属を含む数多くの金属および合金が可能であること、および、素早く安価な方法であることを理由として、この用途のために有用である。手順は、適切な溶液化学反応を選択すること、ミキサーの表面の前処理を行うこと、効果的なパルス電流プロファイルを発生させることおよび堆積後に清浄化することを含んでいた。それぞれの異なる足場ミキサー材料および触媒コーティングは、異なるめっき条件を必要としてもよい。条件が慎重に制御された場合、実質的に一様な触媒金属のコーティングが、図９Ａおよび図９Ｂのように製造された。

流通反応器による実験

連続流通反応器機構が、図１０の流れ図に示されている。機構は、触媒インサート材を格納している反応器モジュール、液体試薬ポンプ（Ｇｉｌｓｏｎ３０５ＨＰＬＣポンプ）を含む液体供給ライン、気体供給ラインならびに電子プロセスの制御およびデータのロギングからなる。

【０１５５】

図１０に図示のように、反応器モジュールは、それぞれが長さ１５ｃｍのステンレス鋼管（Ｓｗａｇｅｌｏｋ、８ｍｍのＯＤ、６ｍｍのＩＤ）から製造された４つの反応器区域を内包する。反応器モジュールは、各反応器区域の前後に位置する５個の温度プローブ（ＰＴ－１００）をさらに内包する。

【０１５６】

反応器モジュールは、触媒インサート材の切りかえを容易にするために、容易に取り外すことができる。試薬ポンプは、ニートの出発物質基材の溶液または溶媒に溶かした出発物質基材の溶液を含有する、基材供給物ストリームを供給する。水素ガスが水素シリンダー（Ｇ型シリンダー）から供給され、Ｔ字形の構成要素の中で液体ストリームと混合される。次いで、合流したストリームは、液気分散装置（Ｓｗａｇｅｌｏｋ　ＳＳ－４ＴＦ－９０）の中を通って流れた後で、反応器に進入する。反応器内部の圧力は、反応器の出口に位置するダイアフラム背圧調整装置（ＢＰＲ、Ｓｗａｇｅｌｏｋ　ＫＢＰ１Ｊ０Ａ４Ｄ５Ａ２０００）によって調整される。

【０１５７】

ＢＰＲを通過した後、任意に、高温の排出物が、冷却用流体として水道水を用いて動作するコイル型熱交換器内で冷却されてもよい。次いで、さらなる後処理のために生成物ストリームをボトルまたはフラスコの中に収集する。

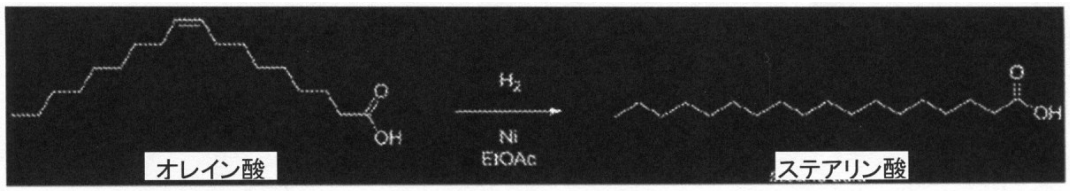
【０１５８】

反応器の入口にある圧力安全逃がし弁（Ｓｗａｇｅｌｏｋ、ＳＳ－４Ｒ３Ａ）、気体用管路内にある安全遮断弁（Ｂｕｅｒｋｅｒｔ、２／２方ソレノイド弁６０２７－Ａ０３）、気体用管路内にある逆流防止装置（Ｗｉｔｔ８５－１０）；気体用管路内にあるマス・フロー・コントローラー（Ｂｒｏｎｋｈｏｒｓｔ、ＭＦＣ　Ｆ－２０１ＣＶ－５００）ならびに液体ライン、気体用管路および反応器の入口にある圧力センサー（ｐＬ、ｐＧ、ｐＲ）という、さらなる安全部品ならびにプロセス制御およびモニタリング用の設備が、機構の中に据え付けられる。

【０１５９】

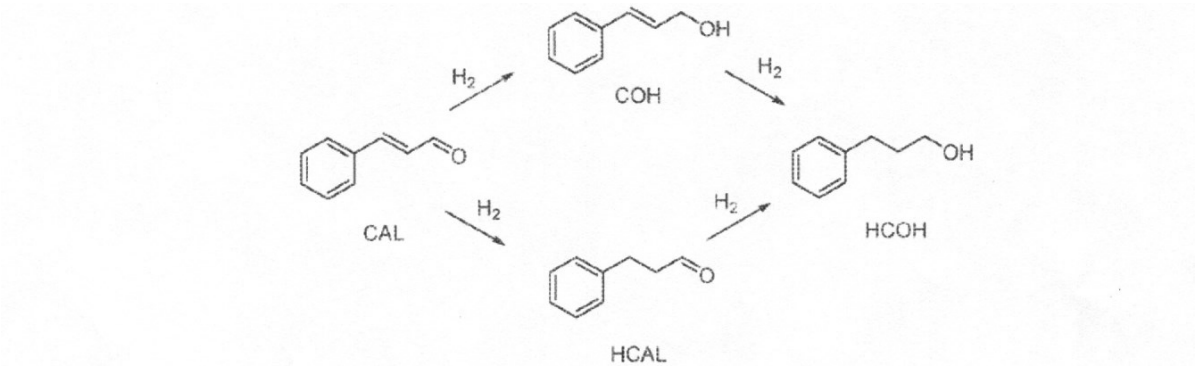
反応は、４つの反応器区域の内部において、触媒インサート材の固液界面で起きる。反応器システムの動作は、ＬａｂＶｉｅｗというソフトウェアによって制御されており、施設内で記録された。温度、圧力および気体流量のデータもまた、制御プログラムＬａｂＶｉｅｗによってモニタリングする。

【０１６０】
上記構成は、水素化反応のために調整されているが、最小限の変更を装置に加えて、金属が触媒する型のＣ－Ｃカップリング反応、酸化または他の有機反応のために反応器システムを使用することもできる。
【０１６１】
水素化反応に関してこの反応器を評価するために、一連の実験を実施して、オレイン酸（ＯＡ、スキーム１を参照されたい）、ビニルアセテート（Ｖａｃ）およびシンナムアルデヒド（ＣＡＬ、スキーム２を参照されたい）の水素化を調査した。
【０１６２】
【化２】



【化3】

【０１６３】
スキーム１．水素を使用したニッケル触媒によるオレイン酸からステアリン酸への還元。
【０１６４】
【化３】



【０１６５】
スキーム２．シンナミルアルコール（ＣＯＨ）、ヒドロシンナムアルデヒド（ＨＣＡＬ）およびヒドロシンナミルアルコール（ＨＣＯＨ）を生じさせる、シンナムアルデヒド（ＣＡＬ）の還元。
【０１６６】
上記反応器構成による一般的な水素化反応を、次のように実施した。反応器の内部にある第１の触媒インサート材を、１６ｂａｒ、１８０℃および１００ｍＬ$_N$／分の気体流量において水素を触媒インサート材に注ぎかけることによって活性化した。活性化を数時間（２．５乃至６時間）実施した。活性化の後、液体試薬ポンプを使用して、溶媒であるエチルアセテート（ＥｔＯＡｃ）によって反応器をフラッシングした。基材であるオレイン酸をエチルアセテートに溶解させて、１ｍｏｌ／Ｌの濃度にした。
【０１６７】
反応の開始前に、洗浄用の溶媒と一緒に水素ガスを導入し、反応のパラメーターを調節した：反応器内部の圧力、ｐＲ＝１６ｂａｒ、液体流量、ＶＧ，Ｒ＝０．２５ｍｌ／分、反応器内部の気体流量、ＶＧ，Ｒ＝２．０５ｍｌ／分（ＶＧ，Ｎ＝２１．２ｍＬ$_N$／分）、反応器温度、ＴＲ＝１４０℃。
【０１６８】
圧力および温度が安定化されたらすぐに、純粋な溶媒から調製された透明なストック溶液

に試薬ポンプを切り替えることによって、基材（ＯＡ）を反応器に供給した。反応器の中を通る合計流量は２．３ｍｌ／分であり、この結果、６分の平均滞留時間、τは、６分だった。反応開始から６分後、反応器の出口において、いくつかの画分に取り込まれた状態の生成物が収集された。生成物を含有する画分を合わせ、溶媒を蒸発によって除去した。

【０１６９】

溶媒の除去後に、白色のワックス状固体（ステアリン酸）が回収され、次いで、この固体を１Ｈ－ＮＭＲおよびＧＣによって分析した。反応の変換率を１Ｈ　ＮＭＲスペクトルから計算し、重水素化クロロホルム（Ｃａｍｂｒｉｄｇｅ　Ｉｓｏｔｏｐｅ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ　Ｉｎｃ．製）中において、分光計Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＣ－４００によって記録した。δ＝７．２６ｐｐｍにおける残留溶媒のピークを、内部標準として使用した。生成物の組成をＧＣ－ＦＩＤおよびＧＣ－ＭＳによって分析した。

【０１７０】

ＧＣ－ＦＩＤの結果も使用して、ＮＭＲ変換率を確認し、これによって、ＧＣに基づいた収率を計算した。ＧＣ質量分光計Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ　Ｃｌａｒｕｓ６００により、７０ｅＶのイオン化エネルギーによる陽イオンモードの電子衝撃イオン化を使用して、ＧＣ－質量スペクトルを得た。ＧＣカラムＰｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ　Ｅｌｉｔｅ－５ＭＳ（３０ｍ×０．２５ｍｍのＩＤ、０．２５μｍの膜厚）を用いて、２分間４０℃の温度プログラムにより、ガスクロマトグラフィーを実施し、次いで、１０℃／分で２８０℃に加熱し、７０のスプリット比によってこの温度に４分保持し、２５０℃のインジェクタ温度および移送ラインを２５０℃に設定した。超高純度ヘリウムを、０．７ｍｌ／分の流量でキャリアガスとして使用した。

【０１７１】

スプリット／スプリットレス注入口および２５０℃の検出器温度を有するガスクロマトグラフＡｇｉｌｅｎｔ６８５０Ｓｅｒｉｅｓ　ＩＩによって、ＧＣ－ＦＩＤ分析を実施した。Ｇｒａｃｅ　ＢＰＸ５キャピラリーカラム（２５ｍ×０．３２ｍｍのＩＤ、０．５０μｍの膜厚）によって分離を実施し、４０℃で２分の温度プログラム、次いで、１０℃／分で２８０℃まで加熱し、５０のスプリット比および２００℃のインジェクタ温度の状態で温度を４分保持した。高純度ヘリウムを、２．４ｍｌ／分の流量でキャリアガスとして使用した。試薬であるオレイン酸は、Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈから得ており、溶媒であるエチルアセテート（ＥｔＯＡｃ）、エタノール（ＥｔＯＨ）、イソプロパノール（ｉＰｒＯＨ）は、Ｍｅｒｃｋ　ＫＧａＡから得た。すべての試薬および溶媒は、さらなる精製なしで使用された。

【０１７２】

表３は、オレイン酸、ビニルアセテートおよびシンナムアルデヒドならびに表１に記載のＣＳＭを使用した水素化反応からの実験データを示している。

【０１７３】

【表３】

表3. オレイン酸（OA）、ビニルアセテート（VAc）およびシンナムアルデヒド（CAL）を使用した水素化反応からの実験データ。

	触媒	基材	圧力 [bar]	温度 [°C]	V_{tot} [ml/分]	G/L	τ [分]	変換率 [%]
1	Ni-CS-Ti-A-P2-1	OA	16	140	2.3	3.6	6.4	**16**
2	Ni-CS-Ti-A-P2-1	OA	16	140	2.3	6.7	6.4	**20**
3	X-X-Ti-A-P2-2	OA	16	140	2.3	3.6	6.5	**0**
4	Ni-EP-Ti-A-P2-3	OA	16	140	2.3	3.6	6.2	**9**
5	Ni-CS-SS-C-R1-4	OA	16	140	2.3	3.6	6.5	**26**
6	Ni-CS-SS-C-R1-4	OA	16	140	2.3	0.9	6.5	**1**
7	Ni-CS-SS-C-R1-4	OA	16	140	2.3	2.8	6.5	**20**
8	Ni-CS-SS-C-R1-4	OA	16	140	2.3	8.2	6.5	**44**
9	Ni-CS-SS-C-R1-4	OA	16	140	2.3	10.5	6.5	**55**
10	Ni-CS-SS-C-R1-4	OA	16	140	2.3	5.6	6.5	**27**
11	Pt-EP-Ti-A-P1-5	OA	16	140	2.3	3.6	6.1	**21**
12	Ni-EP-CoCr-A-P2-6	OA	16	140	2.3	3.6	6.0	**1**
13	Ni-CS-SS-C-R1-4	VAc	22	140	3.0	5.0	5.0	**74**
14	Pt-EP-Ti-A-P1-5	VAc	16	140	3.0	5.0	4.7	**100**
15	Ni-EP-CoCr-A-P2-6	VAc	20	140	3.0	5.0	4.6	**15**
16*	Pt-EP-Ti-A-P1-5	CAL	20	140	3.0	5.0	4.7	**89***

V_{tot}＝所与の温度および圧力（気体と液体流の合計）における反応器の中を通る合計体積流量。G／L＝気体対液体流の比。τ＝反応器内部の水力学的滞留時間。溶媒はEtOAcであり、基材の濃度は、1乃至2mol／Lだった。*）CALは、89%変換され、種々の異なる水素化生成物が生じた：HCOH16%、COH61%、HCAL7%、CAL11%、他5%（スキーム2を参照されたい）。

【０１７４】

表３は、同様の条件下において、表１から調製された異なる組のＳＭに関する性能の比較を示している。Ｇ／Ｌ比ならびに足場材料、コーティング法および触媒の選択は、基材の水素化（変換率％）に影響を与え得ることが分かる。無コーティングの組のＳＭ（Ｘ－Ｘ－Ｔｉ－Ａ－Ｐ２－２）を使用した対照実験は、オレイン酸の水素化を全く起こさなかった。この組のオレイン酸に関する実験で観察された最も高い変換率は、５５％だった（表３の記載事項９）。約１０％以上の変換率をもたらした実験の生成物ストリームは濁っていたが、溶媒の除去後に白色のワックス状固体が得られた。

【０１７５】

Ｇ／Ｌおよび反応器圧力というパラメーターは、反応器の性能に著しい影響を与えることが判明しており、したがって、これらの２種のパラメーターをより詳細に研究した。図１１は、Ｇ／Ｌに伴う変換率の線形増加を示している、Ｎｉ－ＣＳＭにおけるＯＡの水素化に関するパラメーターの調査を提示しており、より多量の水素が変換率を増大する。ＶＡｃの水素化のために反応器圧力を変更したとき（図１２を参照されたい）にも、同様の傾向が観察された。ここで、異なる３種の触媒の組を試験したが、これらの組のうちの１つは、２０ｂａｒ超の圧力において、非常に高い変換率をもたらしたが、そうではない場合の線形挙動からの漸近的な偏差が観察された。表３は、異なる条件および異なる６種の触媒の組において実施された、要約した１組のこれらの実験を収載している。記載事項３は、１組の非触媒ミキサーを使用した対照実験であるが、ここで、変換は観察されなかった。ＯＡが１０％超の変換率をもたらした実験の生成物ストリームは濁っていたが、溶媒の除去後に白色のワックス状固体が得られた。この材料は、反応器内に圧送された透明なストック溶液と顕著に異なっていた。これは、ワックス状固体であるステアリン酸が、ねばついた油状物であるオレイン酸から形成されたため、水素化反応の成功の明確な指標である。

【０１７６】

一連の繰返し反応を設定することによって、反応器の性能および触媒の長期的な性能に及ぼす活性化の影響を研究した。ここで、１組の条件を選択し、同じ反応を、Ｐｔ－ＣＳＭ組であるＰｔ－ＥＰ－Ｔｉ－Ａ－Ｐ１－５を使用して複数回実施した。特定の数の繰返し後、触媒を再度活性化した後で、さらなる実験を実施した。図１３は、この調査の結果を示しており、新たに活性化された触媒の場合、変換率がより高く、すなわち、８８．３乃至１００％であり、一方で、新たに活性化された触媒なしの場合、変換率が６５．３％に低下したことが明示されている。概して、触媒は、複数回の試行後でさえ触媒活性を保持しており、新たに活性化された触媒より概ね約２０％低い中等度～高い変換率を一般に生じさせたと言うことができる。

【０１７７】

表３の記載事項１６は、２種の反応性部分、すなわち、カルボニル基および二重結合を含有する基材である、シンナムアルデヒドの水素化を示している。ここで、Ｐｔ－ＣＳＭを使用して、２種の反応性基に対するこの触媒系の選択性を調査した。実験により、８９％というＣＡＬの合計変換率が生じ、これにより、６１％という大部分は、対応する不飽和アルコールであるシンナミルアルコール（ＣＯＨ）に水素化された。水素化されたアルデヒドであるヒドロシンナムアルデヒド（ＨＣＡＬ）は、７％見出され、完全に水素化された生成物であるヒドロシンナミルアルコール（ＨＣＯＨ）は、１６％見出された（未反応のＣＡＬ：１１％、同定されなかった他の生成物：５％）。この結果により、Ｐｔ触媒は、二重結合の還元よりアルデヒドの還元の方がより活性が高かったことが示されている。

【０１７８】

図１４は、ＯＡおよびＶＡｃという異なる２種の基材に関するこの調査において使用された、異なる６種のＣＳＭ組の比較を示している。これらの比較用条件下におけるＯＡの変換率は、すべての触媒の場合で比較的低かったが、最も良く実施されたものは、２６％におけるＮｉ－ＣＳ－ＳＳ－Ｃ－Ｒ１－４だったが、これは、最も多量のニッケルを含有するＣＳＭ組でもあった。ＯＡの水素化に関するこの組の良好な性能は、適用された触媒堆積法およびミキサーの３Ｄ設計が原因である。Ｎｉ－ＣＳ－ＳＳ－Ｃ－Ｒ１－４は、リボン状ミキサー設計の上にある比較的厚いＮｉ層を含有する、両方の最良の組合せだった。図１に示された多孔性３Ｄ印刷構造と比較して、この設計は、比較的平坦で、非多孔性であるが、視線堆積法、たとえばコールドスプレーに良く適合したため、ニッケルによってミキサーが完全に被覆された。対照的に、内部細孔を含めて、多孔性設計の表面全体を完全に被覆することは、コールドスプレーによって可能ではない。一方、沈めることに基づいた堆積法である電気めっきは、これらの構造の内部細孔さえ被覆すると理解されている。しかしながら、電気めっきによって生成した層は、ここで選択された条件に関しては厚い状態ではなく、コールドスプレーによって適用されたものと多孔性が等程度でもなく、したがって、組Ｎｉ－ＥＰ－ＣｏＣｒ－Ａ－Ｐ２－６およびＮｉ－ＥＰ－Ｔｉ－Ａ－Ｐ２－３の活性は、コールドスプレーによる場合のものと同じほどには高くなかった。ＶａｃとＯＡの反応に関しては、Ｐｔ－ＣＳＭ組、Ｐｔ－ＥＰ－Ｔｉ－Ａ－Ｐ１－５は、Ｎｉ－ＣＳ－ＳＳ－Ｃ－Ｒ１－４を含む他のすべてのものより優れていた。ここで、本発明者らは、より活性な触媒金属Ｐｔが、Ｎｉを主体としたＣＳＭと比較したときに、後者の方がより多量の触媒を含有していたにもかかわらず、システムの反応性を著しく増大させていると考えている。

【０１７９】

Ｔｉ合金ミキサーは、水素脆化により影響されやすいように思われた。気体状水素と一緒に長期間使用した後には、ミキサーが多孔性になり、機械的安定性を喪失し、崩壊し始めた。これは、多数の実験のために使用されてきたミキサーを反応器から取り出して、新たなミキサーと置きかえたときに、明らかになった。一インシデントにおいて、ミキサーがバラバラになり、反応器パイプから粗大な金属粒の形態でのみ取り出すことが可能であった。比較において、ＣｏＣｒ合金ＣＳＭに関しては脆化が観察されなかった。

【０１８０】

コールドスプレーされた１組のＮｉ　ＣＳＭを対象にして、ＩＣＰ－ＯＥＳを使用して、

予備的な浸出試験を実施した。この試験のために、定常状態条件において長期間の時間にわたって反応器を動作させて、合計で１Ｌ超のストック溶液を処理した。平均で、生成物ストリームは、１５７ｐｐｂのＮｉ、６２１ｐｐｂのＦｅおよび３４ｐｐｂのＣｒを含有していた。この結果により、Ｎｉ触媒は、基材に非常に良く結合していること、および、可溶性金属による汚染の大部分は、触媒層自体ではなくステンレス鋼反応管に由来する可能性があり、この汚染の総量が非常に少ないことが示されている。

ＳＭの設計を最適化するための数値流体力学（ＣＦＤ）の使用

ＣＦＤをＳＭの設計に適用して、付加製造されたバージョンの方が、反応物質を混合しているときにより良好であり、さらには、流動している反応物質に、触媒が堆積した表面積の最大量を付与することを確実にした。第１の設計は、流れを乱して乱流を生成するように互い違いになった時計回り方向および反時計回り方向を有するらせん状幾何形状を有する、メッシュとして想定された（図４Ａおよび図４Ｂ）。

【０１８１】

ＣＦＤ分析により、この幾何形状は、流れが利用できる直線状のチャネルが初めから終わりまで保たれていたという、著しい限定を有することが示された。これは、受けた妨害が最小だったことを意味する。

【０１８２】

幾何形状は、流れに対して平行に延びる直線状のチャネルを回避するように変更することによって、改善されてもよい。

さらなる流通反応器による実験

さらなる触媒式静的ミキサーを調製し、４連静的ミキサー系列（直列に一緒になった４個のモジュールで、「４セット」と呼ぶもの）または１２連静的ミキサー系列（直列に一緒になった１２個のモジュールで、「１２セット」と呼ぶもの）のいずれかで試験した。Ｐｄ－ＥＰ－ＳＳ－Ａ－３－７（４セット、パラジウム－エレクトロスプレーコーティング、ステンレス鋼およびアルミニウム合金基材）、Ｎｉ－ＣＳ－ＳＳ－Ａ－２－８（１２セット、ニッケル－コールドスプレーコーティング、ステンレス鋼およびアルミニウム合金基材）およびＰｄ－ＥＰ－ＳＳ－Ａ－２－９（１２セット、パラジウム－エレクトロスプレーコーティング、ステンレス鋼およびアルミニウム合金基材）という、３種のシステムを試験した。

Ｍａｒｋ１反応器（４セットシステム）を使用したニトロ化合物からアミンへの水素移動反応

【０１８３】

【化４】

【０１８４】

パラジウムコーティングされた静的ミキサーが存在する状況下で、メタノール中のアンモニウムホルメートを使用して、インサイチューで水素を生成した。ＭｅＯＨ（３ｍＬ）中のｐ－ニトロアニソール（１５３ｍｇ、１ｍｍｏｌ）およびアンモニウムホルメート（３１５ｍｇ、４．６ｍｍｏｌ）の溶液を、触媒式静的ミキサーＰｄ－ＥＰ－ＳＳ－Ａ－３－７を装着したＭａｒｋ　Ｉ反応器に通し、１３０℃、１１．５ｂａｒ、１ｍＬ／分の流量において加熱した。溶離液を収集し、溶媒を蒸発させて、１００％の変換率でｐ－メトキシアニリンを得た。

【０１８５】

表４に示されたパラメーターおよび変換率を用いて、同様の方法により、さらなる反応を実施した。

【０１８６】

【表４】

表4

	触媒	基材	温度 ℃	圧力 (bar)	生成物	変換率 %
1	Pd-EP-SS-A-3-7	4-ニトロアニソール	130	11.5	4-メトキシアニリン	100
2	Pd-EP-SS-A-3-7	2-ニトロアニソール	130	11.5	2-メトキシアニリン	10
3	Pd-EP-SS-A-3-7	3-ニトロアニソール	130	11.5	3-メトキシアニリン	20
4	Pd-EP-SS-A-3-7	ニトロベンゼン	130	11.5	アニリン	31
5	Pd-EP-SS-A-3-7	ニトロベンゼン	130	20	アニリン	36
6	Pd-EP-SS-A-3-7	4-ニトロトルエン	130	20	p-トルイジン	87
7	Pd-EP-SS-A-3-7	4-ニトロフェノール	130	20	4-アミノフェノール	17

RxnsはMeOH中の試行。流量＝1ml／分。濃度＝0．33M。

【０１８７】

Ｍａｒｋ１反応器を使用した水素移動反応によるアセトフェノンの脱ハロゲン化

【０１８８】

【化５】

【０１８９】

パラジウムコーティングされた静的ミキサーが存在する状況下で、メタノール中のアンモニウムホルメートを使用して、インサイチューで水素を生成した。ＭｅＯＨ（３ｍＬ）中の４－ブロモアセトフェノン（１００ｍｇ、０．５ｍｍｏｌ）およびアンモニウムホルメート（５１０ｍｇ、７．５ｍｍｏｌ）の溶液を、触媒式静的ミキサーＰｄ－ＥＰ－ＳＳ－Ａ－３－７を装着したＭａｒｋ　Ｉ反応器に通し、１３０℃、１２ｂａｒ、１ｍＬ／分の流量で加熱した。溶離液を収集し、溶媒を蒸発させて、アセトフェノン（６５％）、４－ブロモアセトフェノン（３３％）および２％のアセトフェノンホモダイマーを得た。

Ｍａｒｋ２反応器

Ｍａｒｋ２連続流通反応器機構は、液体用管路供給物、液体試薬ポンプ（Ｇｉｌｓｏｎ３０５ＨＰＬＣポンプ）、気体供給ラインならびに電子プロセス制御およびデータロギングを有し、Ｍａｒｋ１反応器のためのものと同様である。しかしながら、Ｍａｒｋ２反応器は、４個ではなく１２個の触媒インサート材を格納している。

【０１９０】

触媒は、たとえば２０ｂａｒにおいて１２０℃で１時間水素ガスを反応器に通すことによって、予備活性化されてもよい。

【０１９１】

所与の基材パラメーター、たとえば温度、溶媒、圧力、液体流量、水素ガス流量および濃度に関しては、これらのパラメーターは、基材から生成物への変換のための最良の反応条件を決定するために、変更されてもよい。

【０１９２】

この方法は、最良の反応条件が表５に列記された、種々の基材のために使用された。

Ｍａｒｋ２反応器を使用したビニルアセテートからエチルアセテートへの還元（表５の記載事項１、を参照されたい）

ビニルアセテートの溶液（３０ｍＬ、ＥｔＯＨ中の２Ｍ）を、１２０℃、２４ｂａｒ、１ｍＬ／分の液体流量および５ｍＬ／分の水素ガス流量において、触媒式静的ミキサーＮｉ－ＣＳ－ＳＳ－Ａ－２－８を装着したＭａｒｋ２反応器に通した。溶離液を収集して、１００％の変換率でエチルアセテートを得た。

【０１９３】

表５に示されたパラメーターおよび変換率を用いて、同様の方法により、さらなる反応を

実施した。

【０１９４】

【表５】

表5

	触媒	基材	溶媒	濃度 Mol/L	圧力 (bar)	V_L ml/分	V_G ml/分	変換率
1	Ni-CS-SS-A-2-8	ビニルアセテート[a]	EtOH	2	24	1	5	100 エチルアセテート
2	Ni-CS-SS-A-2-8	アセトフェノン	EtOH	2	24	1	5	6 1-フェニルエタン-1-オール
3	Ni-CS-SS-A-2-8	フェニルアセチレン	EtOH	2	16	1	5	100 エチルベンゼン
4	Ni-CS-SS-A-2-8	ベンジルシアニド[a]	EtOH	0.5	24	1	10	43 フェニルエチルアミン
5	Pd-EP-SS-A-2-9	ビニルアセテート[a]	EtOH	2	16	1	5	100 エチルアセテート
6	Pd-EP-SS-A-2-9	アセトフェノン	EtOH	1	24	1	5	54 1-フェニルエタン-1-オール
7	Pd-EP-SS-A-2-9	シンナムアルデヒド	EtOH	1	24	2	8	60 3-フェニルプロパノール 37 3-フェニルプロパノール
8	Pd-EP-SS-A-2-9	ベンジルシアニド	EtOH	1	24	1	8	78 2-フェニルエタン-1-アミン
9	Pd-EP-SS-A-2-9	4-ニトロアニソール	EtOAc	1	20	2	8	30 4-メトキシアニリン
10	Pd-EP-SS-A-2-9	3-ニトロアニソール	EtOAc	1	20	2	8	87 3-メトキシアニリン
11	Pd-EP-SS-A-2-9	2-ニトロアニソール	EtOAc	0.5	20	1	4	100 2-メトキシアニリン
12	Pd-EP-SS-A-2-9	4-ニトロトルエン	EtOAc	1	24	2	8	98 4-メチルアニリン
13	Pd-EP-SS-A-2-9	アゾベンゼン	EtOAc	1	20	2	8	61 アニリン
14	Pd-EP-SS-A-2-9	1-ブロモ-3-ニトロベンゼン	EtOAc	0.5	20	1	4	80 3-ブロモアニリン
15	Pd-EP-SS-A-2-9	(E)-(3-クロロプロパ-1-エン-1-イル)ベンゼン	EtOAc	0.5	20	1	4	2 プロピルベンゼン 59 1-プロピルベンゼン
16	Pd-EP-SS-A-2-9	1-クロロ-4-ニトロベンゼン	EtOAc	0.5	20	1	4	70 4-クロロアニリン
17	Pd-EP-SS-A-2-9	1-クロロ-2-ニトロベンゼン	EtOAc	0.5	20	1	4	86 2-クロロアニリン
18	Pd-EP-SS-A-2-9	1-クロロ-3-ニトロベンゼン	EtOAc	0.5	20	1	4	94 3-クロロアニリン
19	Pd-EP-SS-A-2-9	4-クロロ-4-ビニルベンゼン	EtOAc	0.5	20	1	4	62 1-クロロ-4-エチルベンゼン
20	Pd-EP-SS-A-2-9	4-クロロ-2-ニトロベンズアルデヒド	EtOAc	0.5	20	1	4	61 2-アミノ-4-クロロベンズアルデヒド

【０１９５】

フェニルアセチレンからエチルベンゼンへの還元（表５、記載事項３を参照されたい）のための、最適化プロセスの一例が図１５に示されている。０．５ｍＬ／分の液体流量、５ｍＬ／分の水素ガス流量、１２０℃における２４ｂａｒというより有利な条件が、フェニルアセチレンからエチルベンゼンへの１００％の変換率のために必要とされることが発見された。

【０１９６】

図１６は、Ｎｉ－ＣＳ－ＳＳ－Ａ－２－８およびＭａｒｋ２反応器を使用したビニルアセテートからエチルアセテートへの変換に関しては、１００％の変換率を達成するために、１２０℃の最適温度が必要とされることを示している（表５、記載事項１を参照されたい）。

浸出実験

触媒式静的ミキサーからの触媒の潜在的な浸出を分析するために、複数の実験の出口を収集し、濃縮し、ＩＣＰ－ＯＥＳを実施した。下記の２つの表は、ニッケル触媒とパラジウム触媒の両方において定常状態に見えるときの、触媒式静的ミキサー浸出結果を示しており、反応中における静的ミキサーからの触媒の浸出が最小限であることを示している。

【０１９７】

【表６】

Ni-CS-SS-A-2-8	Cr	Fe	Ni
合計ppm	0.04	0.78	0.18
濃度（μmol/L）	1.27	24.13	5.02

【０１９８】

【表７】

Pd-EP-SS-A-2-9	Cr	Fe	Ni	Pd
合計ppm	0.24	0.63	0.30	<0.001
濃度（μmol/L）	8.12	19.66	8.56	<0.025

以下に、本願の出願当初の請求項を実施の態様として付記する。

［１］　連続流通化学反応器チャンバーのためのモジュールとして構成された静的ミキサー要素であって、前記ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する触媒活性な足場を含み、前記足場の表面の少なくとも一部が、前記表面に触媒反応性部位を設けるための触媒材料を含む、静的ミキサー要素。

［２］　前記モジュールが、連続流通化学反応器チャンバーへの挿入のために構成される、［１］に記載の静的ミキサー要素。

［３］　前記触媒反応性部位が、前記足場が前記触媒材料から形成されること、前記触媒材料が前記足場の少なくとも一部と一緒に差し込まれ、組み入れられ、および／または埋め込まれること、ならびに、前記足場の前記表面の少なくとも一部が前記触媒材料を含むコーティングを含むこと、のうちの少なくとも１つによって設けられている、［１］または［２］に記載の静的ミキサー要素。

［４］　前記足場の少なくとも一部が、前記触媒材料を含むコーティングを含む、［１］から［３］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。

［５］　前記コーティングが、電着またはコールドスプレーコーティングである、［３］または［４］に記載の静的ミキサー要素。

［６］　前記触媒材料が、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のうちの少なくとも１つから選択される、［１］から［５］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。

［７］　前記触媒材料が、鉄、コバルト、銅、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタルおよびクロムまたはこれらの金属合金、サーメットもしくは金属酸化物のうちの少なくとも１つから選択される金属を含む、［１］から［６］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。

［８］　前記触媒材料が、次のもの：

鉄、コバルト、銅、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、ルテニウム、イリジウムならびにロジウムまたはこれらの合金もしくは混合物から選択される金属、

Ｂｉ、ＣｄＴｅ、ＨｇＣｄＴｅ、ＧａＡｓまたはこれらの混合物から選択される半金属

ならびに

ＰｂＯ、ＰｂＯ$_2$、ＺｎＯ、ＴｉＯ$_2$、ＣｏＯ、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$またはこれらの混合物から選択される金属酸化物
のうちの少なくとも１つを含む、［１］から［７］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。
［９］　前記触媒材料が、ニッケルまたはニッケル合金を含む、［１］から［８］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。
［１０］　前記足場が、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物を含む、またはこれらからなる、［１］から［９］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。
［１１］　前記足場が、チタン、アルミニウムもしくはステンレス鋼を含む、またはこれらからなる、［１０］に記載の静的ミキサー要素。
［１２］　前記足場が、付加製造によって形成される、［１］から［１１］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。
［１３］　前記ミキサーを内包するための反応器チャンバーに対する前記静的ミキサーの体積変位率％が、３０未満である、［１］から［１２］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。
［１４］　前記足場の構成が、反応物質の混合および伝熱を向上させるための数値流体力学ソフトウェアを使用して決定される、［１］から［１３］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。
［１５］　前記足場が、反応物質の混合および伝熱を容易にするために構成された複数の通路を画定する複数の一体的な単位を有する、メッシュ構成として設けられている、［１］から［１４］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。
［１６］　前記足場の構成が、少なくとも約３０００のレイノルズ数（Ｒｅ）をもたらす、［１］から［１５］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素。
［１７］　［１］から［１６］のいずれか一項に記載の１個以上の静的ミキサー要素を含む、１種以上の流体状反応物質の反応に使用するための連続流通化学反応器。
［１８］　１個以上の触媒式静的ミキサーインサート材ならびに前記インサート材を収容および格納するために構成された少なくとも１個のチャンバー区画を含む、［１７］に記載の連続流通化学反応器。
［１９］　互いに流体連通した１個以上のチャンバー区画であって、少なくとも１個のチャンバー区画が、前記ミキサーによって流動および反応している最中の前記１種以上の流体状反応物質を分散および混合するために当該チャンバー区画の中に配置された前記静的ミキサー要素を含む、チャンバー区画と、
前記１個以上のチャンバー区画に前記１種以上の流体状反応物質を供給するための１個以上の反応物質入口と、
前記反応の生成物を含む生産物ストリームを受け入れるための、前記静的ミキサーと流体連通した１個以上の出口と
を含む、［１７］または［１８］に記載の連続流通化学反応器。
［２０］　前記反応器が、管状反応器である、［１７］から［１９］のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
［２１］　前記ミキサーを内包するための反応器チャンバーに対する前記静的ミキサーの体積変位率％が、約３０未満である、［１７］から［２０］のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
［２２］　前記反応器が、前記反応器、チャンバー区画、触媒式静的ミキサーまたはこれらの流体状構成要素の温度の制御を可能にするための熱交換器システムを含む、［１７］から［２１］のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
［２３］　熱交換器システムが、前記反応器、チャンバー区画、触媒式静的ミキサーまたはこれらの流体状構成要素の温度を制御するための制御装置を含む、［１７］から［２２］のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器。
［２４］　前記熱交換器システムが、シェルアンドチューブ型熱交換器を含む、［２３］に記載の連続流通化学反応器。

［２５］　連続流通化学反応をもたらすためのシステムであって、
［１］から［１６］のいずれか一項に記載の静的ミキサーを含む連続流通化学反応器または［１７］から［２４］のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器、
前記反応器の中を通る１種以上の流体状反応物質および前記流体状反応物質の任意の生成物を対象にした流体の流動をもたらすためのポンプ、
前記反応器、チャンバー区画、静的ミキサーまたはこれらの流体状構成要素の温度の制御を可能にするための１個以上の熱交換器ならびに
前記１種以上の流体状反応物質または前記流体状反応物質の供給源もしくは生成物の濃度、流量、温度、圧力および滞留時間から選択される前記システムのパラメーターのうちの１つ以上を制御するための制御装置
を含む、システム。
［２６］　１種以上の流体状反応物質の触媒反応による生成物を合成するための方法であって、
［１］から［１６］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素、［１７］から［２４］のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器または［２５］に記載のシステムを含む連続流通化学反応器を用意する工程、
前記１個以上の反応物質入口を介して、少なくとも第１の流体状反応物質を前記反応器に供給する工程、
前記化学反応器または前記化学反応器の制御手段を動作させて、前記静的ミキサーによって前記少なくとも第１の流体状反応物質の流動および触媒反応をもたらす工程ならびに
前記少なくとも第１の反応物質の触媒反応の生成物を含む生産物ストリームを得る工程
を含む、方法。
［２７］　少なくとも第１の流体状反応物質と第２の流体状反応物質との不均一触媒反応による生成物を合成するための［２６］に記載の方法であって、
［１］から［１６］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素、［１７］から［２４］のいずれか一項に記載の連続流通化学反応器または［２５］に記載のシステムを含む連続流通化学反応器を用意すること、
１個以上の反応物質入口を介して、少なくとも第１の流体状反応物質および第２の流体状反応物質または前記流体状反応物質の供給源を前記反応器に供給すること、
前記化学反応器または前記化学反応器の制御手段を動作させて、前記静的ミキサーによって前記第１の流体状反応物質および第２の流体状反応物質の流動および触媒反応をもたらすことならびに
少なくとも前記第１の流体状反応物質と第２の流体状反応物質との触媒反応の生成物を含む生産物ストリームを得ること
を含む、方法。
［２８］　前記静的ミキサーの両端間の圧力差（Ｐａ／ｍで）が、約１０，０００未満である、［２６］または［２７］に記載の方法。
［２９］　体積流量の圧力差が、少なくとも１ｍｌ／分である、［２６］から［２８］のいずれか一項に記載の方法。
［３０］　連続流通化学反応器チャンバーのための静的ミキサー要素を調製するための方法であって、
前記ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する足場を含む静的ミキサー要素を用意する工程ならびに
触媒コーティングを前記足場の表面の少なくとも一部に適用して、前記表面に複数の触媒反応性部位を設ける工程
を含む、方法。
［３１］　前記触媒コーティングを前記足場の前記表面の少なくとも一部に適用する前記工程が、電着またはコールドスプレーによるものである、［３０］に記載の方法。
［３２］　前記触媒コーティングが、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のう

ちの少なくとも１つから選択される触媒材料を含む、［３０］または［３１］に記載の方法。

［３３］　前記方法が、付加製造によって前記静的ミキサーの前記足場を調製する工程を含む、［３０］から［３２］のいずれか一項に記載の方法。

［３４］　前記足場の材料が、金属、金属合金、サーメットおよび金属酸化物のうちの少なくとも１つから選択される、［３０］から［３３］のいずれか一項に記載の方法。

［３５］　連続流通化学反応器チャンバーのための触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素の設計および製造のための方法であって、

前記ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する足場を含むプロトタイプ型静的ミキサー要素を設計する工程、

前記プロトタイプ型静的ミキサー要素を付加製造する工程、

触媒コーティングを前記プロトタイプ型静的ミキサー要素の前記足場の表面に適用して、プロトタイプ型触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素を形成する工程、

触媒コーティングに対する適性または連続流通化学反応器内における動作性能および耐久性のうちの少なくとも１つに関して前記プロトタイプ型ＣＳＭを試験する工程、

触媒コーティングに対する適性または連続流通化学反応器内における動作性能および耐久性のうちの少なくとも１つを改良するように、前記静的ミキサー要素を再設計する工程ならびに

前記ミキサーによって流動および反応している最中の１種以上の流体状反応物質を混合するために構成された複数の通路を画定する再設計された足場を含む前記再設計された静的ミキサー要素を製造し、触媒コーティングを前記足場の前記表面に適用して、前記触媒式静的ミキサー（ＣＳＭ）要素を形成する工程

を含む、方法。

［３６］　前記触媒コーティングを前記足場の前記表面に適用する前記工程が、電着またはコールドスプレーである、［３５］に記載の方法。

［３７］　前記設計工程および再設計工程のうちの少なくとも１つが、ＣＡＤ幾何形状生成用ソフトウェアの使用を含む、［３５］または［３６］に記載の方法。

［３８］　前記設計工程および再設計工程のうちの少なくとも１つが、数値流体力学モデル化の使用を含む、［３５］から［３７］のいずれか一項に記載の方法。

［３９］　［１］から［１６］のいずれか一項に記載の静的ミキサー要素を使用して触媒反応性に関して触媒材料をスクリーニングする方法であって、

所定の反応器のセッティングにおいて、所定の触媒材料を用いて、前記静的ミキサーを含む連続流通化学反応器を動作させる工程および

生産物ストリームから得られた生成物の収率を決定する工程

を含む、方法。

【図面】

【図１】

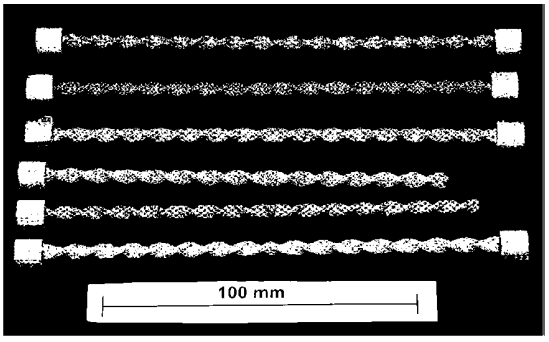


Figure 1

【図２】

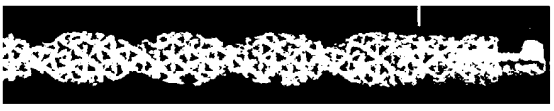


Figure 2

【図３】

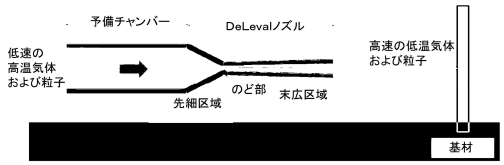


Figure 3

【図４】

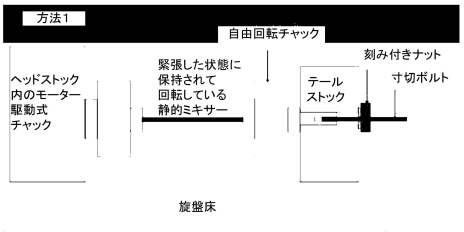


Figure 4

【図５】

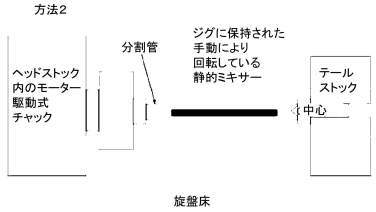


Figure 5

【図６】

Figure 6

【図７Ａ】

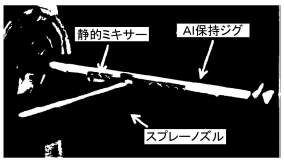


Figure 7A

【図７Ｂ】

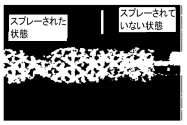


Figure 7B

【図８－１】

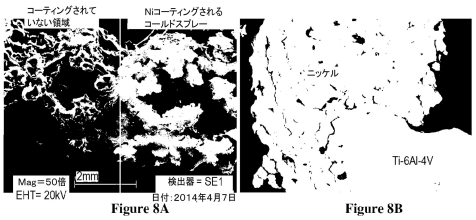


Figure 8A　Figure 8B

【図８－２】

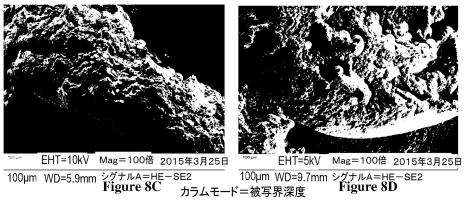


Figure 8C　Figure 8D

【図９】

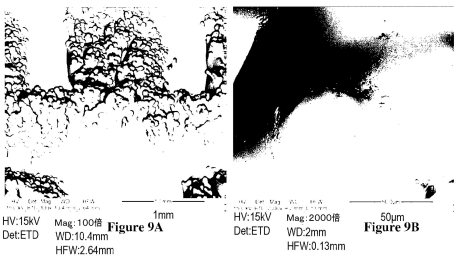


Figure 9A　Figure 9B

【図１０】

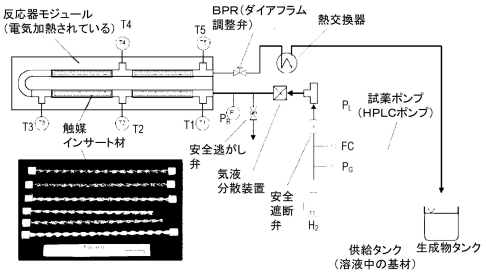


Figure 10

【図１１】

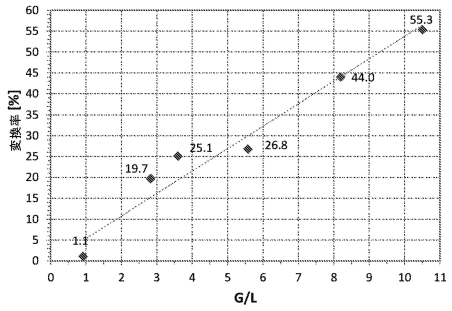


Figure 11

【図１２】

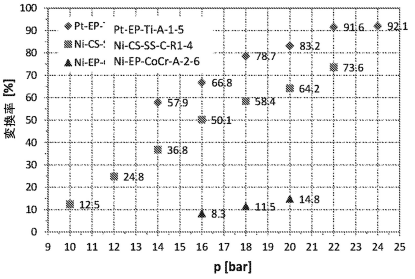


Figure 12

【図１３】

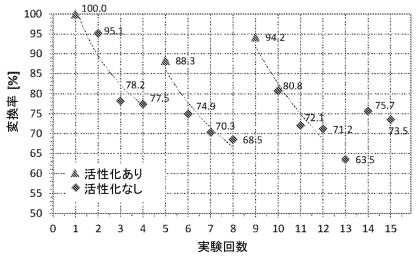


Figure 13

【図１４】

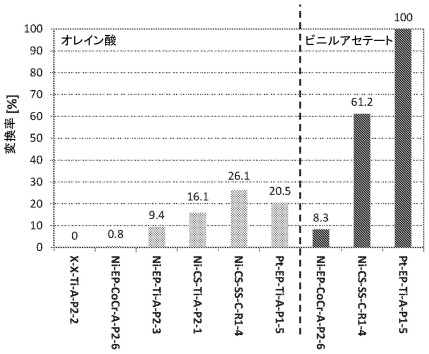


Figure 14

【図１５】

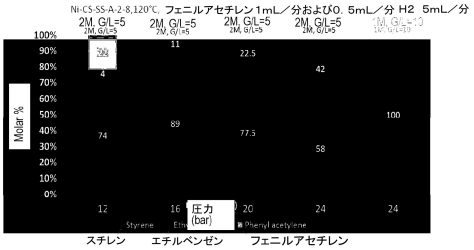


Figure 15

【図１６】

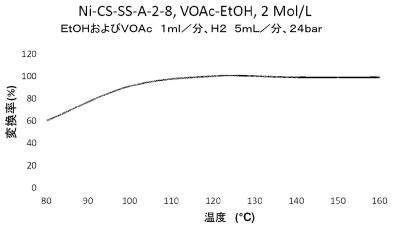


Figure 16

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関
オーストラリア(AU)
(74)代理人 100189913
鵜飼 健
(74)代理人 100199565
弁理士 飯野 茂
(72)発明者 ヘンリー、ウィリアム
オーストラリア国、ビクトリア ３１６８、クレイトン、リサーチ・ウェイ（番地なし）、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション気付
(72)発明者 タナクトシディス、ジョン
オーストラリア国、ビクトリア ３１６８、クレイトン、リサーチ・ウェイ（番地なし）、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション気付
(72)発明者 ホーヌング、クリスティアン
オーストラリア国、ビクトリア ３１６８、クレイトン、リサーチ・ウェイ（番地なし）、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション気付
(72)発明者 アーバン、アンドリュー・ジョーゼフ
オーストラリア国、ビクトリア ３１６８、クレイトン、リサーチ・ウェイ（番地なし）、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション気付
(72)発明者 フレイザー、ダーレン
オーストラリア国、ビクトリア ３１６８、クレイトン、リサーチ・ウェイ（番地なし）、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション気付
(72)発明者 グナセガラム、デイアラン・ロメッシュ
オーストラリア国、ビクトリア ３１６８、クレイトン、リサーチ・ウェイ（番地なし）、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション気付
(72)発明者 ホーン、マイケル・デイビッド
オーストラリア国、ビクトリア ３１６８、クレイトン、リサーチ・ウェイ（番地なし）、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション気付
(72)発明者 ベダー、ジェーン－ピエール
オーストラリア国、ビクトリア ３１６８、クレイトン、リサーチ・ウェイ（番地なし）、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション気付
(72)発明者 ロドプーロス、セオ
オーストラリア国、ビクトリア ３１６８、クレイトン、リサーチ・ウェイ（番地なし）、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション気付
審査官 壷内 信吾
(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１４／００７２４８１（ＵＳ，Ａ１）
特開２００７－２７８６８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２７５７０４（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第００８９４５２３（ＥＰ，Ａ１）
特表２００８－５３７９０４（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５０１６９１（ＪＰ，Ａ）

特開昭４９－０４３８９１（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０７８８７７６４（ＵＳ，Ｂ２）
特開昭５３－１１４７７３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０４１０１０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１４３０１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｂ０１Ｊ　１０／００－１２／０２，１４／００－１９／３２
Ｂ０１Ｆ　１／００－５／２６
Ｂ０１Ｊ　２１／００－３８／７４
Ｃ０７Ｂ　３１／００－６１／００，６３／００－６３／０４
Ｃ０７Ｃ　１／００－４０９／４４
Ｂ０５Ｂ　１／００－３／１８，７／００－９／０８