

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5219133号
(P5219133)

(45) 発行日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)

(24) 登録日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 10/00 (2006. 01)

B O 1 J 10/00 Z

B O 1 D 19/00 (2006. 01)

B O 1 D 19/00 H

B O 1 D 19/00 1 O 1

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-157706 (P2008-157706)
 (22) 出願日 平成20年6月17日 (2008. 6. 17)
 (65) 公開番号 特開2009-297684 (P2009-297684A)
 (43) 公開日 平成21年12月24日 (2009. 12. 24)
 審査請求日 平成23年5月13日 (2011. 5. 13)

(73) 特許権者 505127721
 公立大学法人大阪府立大学
 大阪府堺市中区学園町1番1号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108578
 弁理士 高橋 詔男
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100107836
 弁理士 西 和哉
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気液反応装置及びその気液分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加圧下で反応基質を含む液体材料と反応気体とが反応して生成物が生成される反応容器
 を有する気液反応装置であって、

気体透過性材料で形成され、加圧された状態で未反応の前記反応気体及び前記生成物が
 流通する気体透過性管体と、

前記気体透過性管体の周囲を囲んで内部に收容する收容体と、

前記反応容器と前記気体透過性管体との間に設けられ、前記反応気体を密封した状態で
 、前記反応容器で生成された前記生成物を前記気体透過性管体に排出する生成物排出装置
 と、

を有することを特徴とする気液反応装置。

【請求項 2】

請求項 1 記載の気液反応装置において、

前記生成物排出装置は、

内部に液溜空間を有し、天部において第 1 排出管を介して前記反応容器と接続され、底
 部において第 2 排出管を介して前記気体透過性管体と接続される液溜部と、

前記第 2 排出管を開閉するバルブと、

前記液溜空間に溜められた前記生成物の液面の位置を計測する液面計と、

前記液面の位置が所定位置に達したときに前記バルブを開き、前記液面の位置が所定位
 置に達していないときに前記バルブを閉じるように制御する排出制御器と、

10

20

を備えることを特徴とする気液反応装置。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の気液反応装置において、

前記収容体の内部を真空吸引する吸引装置を有することを特徴とする気液反応装置。

【請求項 4】

請求項 3 記載の気液反応装置において、

前記収容体の内部の気圧を計測する計測装置と、

前記計測装置の計測結果に基づいて前記吸引装置の駆動を制御する制御装置とを有することを特徴とする気液反応装置。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の気液反応装置において、

前記気体透過性管体は、前記収容体の内部で螺旋状に巻回されて配置されることを特徴とする気液反応装置。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の気液反応装置において、

前記液体材料と前記反応気体とを加圧下で反応させる反応容器を有し、

前記液体材料と前記反応気体とは、前記反応容器内に連続的に供給されて反応することを特徴とする気液反応装置。

【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の気液反応装置において、

前記液体材料と前記反応気体とを加圧下で反応させる反応容器を有し、

前記液体材料と前記反応気体とは、前記反応容器内に間欠的に供給されて反応することを特徴とする気液反応装置。

【請求項 8】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の気液反応装置において、

前記液体材料と前記反応気体とを加圧下で反応させる反応容器を有し、

前記反応気体は、前記反応容器内に供給されて密封され、

前記液体材料は、前記反応容器内に連続的に供給されて前記反応気体と反応することを特徴とする気液反応装置。

【請求項 9】

反応容器内で加圧されて、反応基質を含む液体材料と反応気体とが反応して生成物が生成される気液反応装置の気液分離方法であって、

気体透過性材料で形成され、収容体の内部に周囲を囲まれて収容された気体透過性管体に、加圧された状態で未反応の前記反応気体及び前記生成物を流通させる工程と、

前記反応気体を密封した状態で、前記反応容器で生成された前記生成物を前記気体透過性管体に排出する工程と、

を有することを特徴とする気液反応装置の気液分離方法。

【請求項 10】

請求項 9 記載の気液反応装置の気液分離方法において、

前記収容体の内部を真空吸引する吸引工程を有することを特徴とする気液反応装置の気液分離方法。

【請求項 11】

請求項 10 記載の気液反応装置の気液分離方法において、

前記収容体の内部の気圧を計測する工程と、

計測した気圧に基づいて前記真空吸引の駆動を制御する工程とを有することを特徴とする気液反応装置の気液分離方法。

【請求項 12】

請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載の気液反応装置の気液分離方法において、

前記気体透過性管体は、前記収容体の内部で螺旋状に巻回されて配置されることを特徴とする気液反応装置の気液分離方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 3】

請求項 9 から 1 2 のいずれか一項に記載の気液反応装置の気液分離方法において、
前記液体材料と前記反応気体とを、前記反応容器内に連続的に供給して反応させることを特徴とする気液反応装置の気液分離方法。

【請求項 1 4】

請求項 9 から 1 2 のいずれか一項に記載の気液反応装置の気液分離方法において、
前記液体材料と前記反応気体とを、密閉された前記反応容器内に間欠的に供給して反応させることを特徴とする気液反応装置の気液分離方法。

【請求項 1 5】

請求項 9 から 1 2 のいずれか一項に記載の気液反応装置の気液分離方法において、
前記反応気体を、前記反応容器内に供給して密封し、
前記液体材料を、前記反応容器内に連続的に供給して前記反応気体と反応させることを特徴とする気液反応装置の気液分離方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気液反応装置及びその気液分離方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

液体原料と反応ガスを混合し、化学反応により所定の生成物を得る気液反応装置及びその反応方法として、反応容器内に原料液と反応ガスとを投入し、密閉加温することにより反応ガスを原料液に溶解させて、容器内を所定時間攪拌するバッチ式プロセスを用いるものが知られている。ところが、上記のバッチ式プロセスを用いた場合には、生産量を増やすために比較的大きな容量の反応容器を使用するため、容器内の均一混合や温度調整が困難であり、選択性の高い反応制御を行うことが容易ではない。

20

【0003】

そこで、近年では、比較的小さな断面積を有する流路内に原料溶液と反応ガスとを流通させながら種々の化学反応を起こさせるフロープロセスの気液反応装置が注目されている。この種の気液反応装置では、混合・加熱・反応等を行う化学反応領域部と、これらを連通させる流路とが設けられており、原料液と反応ガスとを供給することにより、所定の化学反応が実行されるように構成されている。このように、フロー型の気液反応装置を用いた場合には、選択性の高い反応制御を行って高純度の生成物を得ることができる。加えて、フロー型の気液反応装置は、一般に反応領域の容量がバッチ式よりも小さいため、温度等の化学反応条件の精密制御が可能となり、一酸化炭素や弗素、水素に代表される危険性の高いガス種を反応ガスとして高圧下で使用する場合でも、爆発等のリスクを低減できる。

30

【0004】

例えば、特許文献 1 には、フロー型の気液反応装置を用い、微小流路中で反応基質溶液と弗素を含む反応ガスとを流通させることにより直接弗素化する方法が開示されている。この技術では、化学反応を効率的に行えとともに、高い除熱効率を達成できるため、発熱反応を伴う合成反応を安全に行える点、収率向上が期待できる点及び取扱性が容易な点から特に注目されている。

40

また、特許文献 2 には、微小流路内への反応ガス導入部を複数有する気液反応装置を用いることにより、気液混相流での反応を効率的に行う技術が開示されている。

【0005】

これらの気液反応装置では、気液反応工程の後に、気液分離工程、生成液に含まれる溶存ガス（反応ガス）の分離工程及び生成物の濃縮工程が通常行われる。気液分離工程とは、気体状の未反応ガスと液体状の生成液の混合群（二相流）を気相と液相とに二相分離する工程である。溶存ガス分離工程とは、大気圧より大きな圧力下で気体と液体とを接触させた場合、反応ガス圧に応じた飽和溶解量に相当する反応ガスが生成液中に溶存しており

50

、この生成液中に溶存する反応ガスを分離・除去する工程である。溶存ガス分離工程では、反応圧力から大気圧に圧力解放する方法、冷却により溶存ガスを再揮発化する方法、超音波脱気、ヘリウム脱気、減圧脱気等を用いた脱気装置を用いる方法等が採られる。濃縮工程とは、溶媒中の生成物濃度を上げる工程であり、減圧蒸留器（エバポレータ）で濃縮させる方法、特定成分のみを液液抽出法や固液抽出法を用いて分離・濃縮する方法、カラム分取で濃縮する方法が知られている。

【特許文献１】特表２００１－５２１８１６号公報

【特許文献２】特開２００７－１０５６６８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【０００６】

しかしながら、上述したような従来技術には、以下のような問題が存在する。

上記の技術では、後工程である気液分離工程、溶存ガス分離工程及び濃縮工程をそれぞれ個別に行っているため、多数の装置とその制御、並びに操作工数を要し生産性に劣るといった問題があった。

特に、上記濃縮工程は、高圧下反応後に圧力解放するため、生成液及び未反応ガスが自有的な流体圧力が無駄になるという問題があった。

【０００７】

本発明は、以上のような点を考慮してなされたもので、反応工程後の後工程を効率的に行える気液反応装置及びその気液分離方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【０００８】

上記の目的を達成するために本発明は、以下の構成を採用している。

本発明の気液反応装置は、加圧下で反応基質を含む液体材料と反応気体とが反応して生成物が生成される反応容器を有する気液反応装置であって、気体透過性材料で形成され、加圧された状態で未反応の前記反応気体及び前記生成物が流通する気体透過性管体と、前記気体透過性管体の周囲を囲んで内部に収容する収容体と、前記反応容器と前記気体透過性管体との間に設けられ、前記反応気体を密封した状態で、前記反応容器で生成された前記生成物を前記気体透過性管体に排出する生成物排出装置と、を有することを特徴とするものである。

30

上記構成においては、前記生成物排出装置は、内部に液溜空間を有し、天部において第１排出管を介して前記反応容器と接続され、底部において第２排出管を介して前記気体透過性管体と接続される液溜部と、前記第２排出管を開閉するバルブと、前記液溜空間に溜められた前記生成物の液面の位置を計測する液面計と、前記液面の位置が所定位置に達したときに前記バルブを開き、前記液面の位置が所定位置に達していないときに前記バルブを閉じるように制御する排出制御器と、を備える構成を好適に採用できる。

【０００９】

また、上記の気液反応装置においては、前記収容体の内部を真空吸引する吸引装置を有する構成も好適に採用できる。

これにより、本発明では、収容体の内部に透過した気体を効果的に排除できるとともに、気体透過性管体の内部と外部との圧力差が大きくなり、圧力解放効果により生成物に含まれる溶存ガスや溶媒を効率的に排除することができる。

40

【００１０】

また、上記の気液反応装置においては、前記収容体の内部の気圧を計測する計測装置と、前記計測装置の計測結果に基づいて前記吸引装置の駆動を制御する制御装置とを有する構成も好適に採用できる。

これにより、本発明では、収容体の内部に透過した気体の量が多くなり気圧が大きくなったことを迅速に検知して、真空吸引による気体除去を円滑に行うことが可能になる。

【００１１】

また、上記の気液反応装置においては、前記気体透過性管体が、前記収容体の内部で螺

50

旋状に巻回されて配置される構成を好適に採用できる。

これにより、本発明では、気体透過性管体の内部から外部に気体を透過させる長さを大きくすることができ、より効果的な気体除去を実現できる。

【0012】

また、上記の気液反応装置においては、前記液体材料と前記反応気体とを加圧下で反応させる反応容器を有し、前記液体材料と前記反応気体とが、前記反応容器内に連続的に供給されて反応する構成を好適に採用できる。

これにより、本発明では、いわゆるフロー式気液反応処理を実施する際に、反応工程後の後工程を効率的に行うことが可能になる。

【0013】

また、上記の気液反応装置においては、前記液体材料と前記反応気体とを加圧下で反応させる反応容器を有し、前記液体材料と前記反応気体とが、密閉された前記反応容器内に間欠的に供給されて反応する構成を好適に採用できる。

これにより、本発明では、いわゆるバッチ式気液反応処理を実施する際に、反応工程後の後工程を効率的に行うことが可能になる。

【0014】

また、上記の気液反応装置においては、前記液体材料と前記反応気体とを加圧下で反応させる反応容器を有し、前記反応気体が前記反応容器内に供給されて密封され、前記液体材料が、前記反応容器内に連続的に供給されて前記反応気体と反応する構成を好適に採用できる。

これにより、本発明では、いわゆる気体封入式気液反応処理を実施する際に、反応工程後の後工程を効率的に行うことが可能になる。

【0015】

一方、本発明の気液反応装置の気液分離方法は、反応容器内で加圧されて、反応基質を含む液体材料と反応気体とが反応して生成物が生成される気液反応装置の気液分離方法であって、気体透過性材料で形成され、収容体の内部に周囲を囲まれて収容された気体透過性管体に、加圧された状態で未反応の前記反応気体及び前記生成物を流通させる工程と、前記反応気体を密封した状態で、前記反応容器で生成された前記生成物を前記気体透過性管体に排出する工程と、を有することを特徴とするものである。

【0016】

また、上記の気液反応装置の気液分離方法においては、収容体の内部を真空吸引する吸引工程を有する手順も好適に採用できる。

これにより、本発明では、収容体の内部に透過した気体を効果的に排除できるとともに、気体透過性管体の内部と外部との圧力差が大きくなり、圧力解放効果により生成物に含まれる溶存ガスや溶媒を効率的に排除することができる。

【0017】

また、上記の気液反応装置の気液分離方法においては、前記収容体の内部の気圧を計測する工程と、計測した気圧に基づいて前記真空吸引の駆動を制御する工程とを有する手順も好適に採用できる。

これにより、本発明では、収容体の内部に透過した気体の量が多くなり気圧が大きくなったことを迅速に検知して、真空吸引による気体除去を円滑に行うことが可能になる。

【0018】

また、上記の気液反応装置の気液分離方法においては、前記気体透過性管体が、前記収容体の内部で螺旋状に巻回されて配置される構成を好適に採用できる。

これにより、本発明では、気体透過性管体の内部から外部に気体を透過させる長さを大きくすることができ、より効果的な気体除去を実現できる。

【0019】

また、上記の気液反応装置の気液分離方法においては、前記液体材料と前記反応気体とを、前記反応容器内に連続的に供給して反応させる手順も好適に採用できる。

これにより、本発明では、いわゆるフロー式気液反応処理を実施する際に、反応工程後の後工程を効率的に行うことが可能になる。

【0020】

また、上記の気液反応装置の気液分離方法においては、前記液体材料と前記反応気体とを、密閉された前記反応容器内に間欠的に供給して反応させる手順も好適に採用できる。

これにより、本発明では、いわゆるバッチ式気液反応処理を実施する際に、反応工程後の後工程を効率的に行うことが可能になる。

【0021】

また、上記の気液反応装置の気液分離方法においては、前記反応気体を、前記反応容器内に供給して密封し、前記液体材料を、前記反応容器内に連続的に供給して前記反応気体と反応させる手順も好適に採用できる。

これにより、本発明では、いわゆる気体封入式気液反応処理を実施する際に、反応工程後の後工程を効率的に行うことが可能になる。

【発明の効果】

【0022】

本発明では、生成物に溶存する反応気体及び未反応の気体、さらには生成物に含まれる溶媒が、気液反応で得られた圧力と気体透過性管体の外部との圧力差により気体透過性管体を透過することで気体と液体とを分離できる。そのため、本発明では、後工程として気液分離工程、溶存気体分離工程、生成物濃縮工程をそれぞれ個別に設ける必要がなくなり、反応工程後の後工程を効率的に行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明の気液反応装置及びその気液分離方法の実施の形態を、図1ないし図5を参照して説明する。

なお、以下の説明に用いる各図面では、各部材を認識可能な大きさとするため、各部材の縮尺を適宜変更している。

【0024】

(第1実施形態)

図1は、本発明に係る気液反応装置の概略的な構成図である。

この図に示す気液反応装置1は、内部に反応空間11を有する反応管(反応容器)10、原料供給装置(液体材料供給装置)20、ガス供給装置(気体供給装置)30、後処理器60、貯留槽50を主体に構成されている。

【0025】

反応管10は、水平方向に沿って配置され、反応に用いる試薬、反応基質等に対する耐食性及び耐圧性に基づき、ステンレス、真鍮、フッ素系材料、ガラス、塩化ビニール、ポリカーボネイト等から選択された材料で形成されており、堅牢性を考慮してステンレスや真鍮が好適に用いられる。反応管10の大きさ(内径)については、特段の制限はないが、0.005~1000mmの範囲内のものが好適に用いられる。反応管10の容量についても同様に、特段の制限はないが、0.001~1Lの範囲内が好ましく、0.01~0.2Lの範囲内がより好ましい。反応管10の外壁には、温度測定用熱電対、加温用ヒータ、断熱材(いずれも図示せず)が設けられており、反応管10の温度は、熱電対の測定結果に基づいて加温用ヒータの作動を制御する制御器(図示せず)によって制御される。反応管10の反応空間11で反応・生成された生成物は、排出管44を介して後処理器60に排出される。

【0026】

原料供給装置20は、反応管10の反応空間11に対して、原料として反応基質を含む液体材料を供給するものであって、原料貯留槽21、送液装置22、逆止弁23を有している。原料貯留槽21に貯留された液体材料(原料)は、ポンプ等で構成される送液装置22により、反応管10の一端側(図1では左側)に接続された送液管24を介して反応管10の反応空間11に供給される。

【 0 0 2 7 】

ガス供給装置 30 は、反応管 10 の反応空間 11 に対して、反応ガス（反応気体）を供給するものであって、ガスポンプ 31、流量制御機器 32、逆止弁 33、圧力計 34、リリーフ弁 35 を有している。ガスポンプ 31 に貯蔵された反応ガスは、流量制御機器 32 によって流量制御された後に、逆止弁 33、圧力計 34、リリーフ弁 35 及び反応管 10 の一端側（図 1 では左側）に接続された導入管 36 を介して反応管 10 の反応空間 11 に供給される。

【 0 0 2 8 】

図 2 は、後処理器 60 の概略構成図である。

後処理器 60 は、中空管（気体透過性管体）61、圧力容器（収容体）62、排出管 47、圧力容器 62 内のガス（気体）を排出する排出管 63、電磁弁 64、圧力センサ（計測装置）65、制御装置 66 を主体に構成されている。

10

【 0 0 2 9 】

中空管 61 は、排出管 44 と接続され螺旋状に巻回して配置され、気体及び液体蒸気を透過（通過）させることが可能な細孔を有する気体透過性材料で、さらに耐薬品性、耐圧性に優れた可撓性材料で形成されている。これらの条件に適した材料としては、例えばセラミック、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ素化エチレンプロピレン（FEP）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、シリコンチューブ、Teflon（デュポン社、登録商標）AF（Teflon AF）等が挙げられる。

20

【 0 0 3 0 】

圧力容器 62 は、中空管 61 の周囲を囲んで内部に収容するものである。排出管 47 は、後処理器 60 で後処理された生成物を貯留槽 50 に排出するものであり、中空管 61 と貯留槽 50 との間に設けられている（図 1 参照）。排出管 63 は、圧力容器 62 に接続され、圧力容器 62 内のガス（気体）を排出するものである。電磁弁 64 は、排出管 63 の中途に介装され、当該排出管 63 を開閉するものである。圧力センサ 65 は、圧力容器 62 内の気圧を計測するものであって、計測結果は制御装置 66 に出力する構成となっている。制御装置 66 は、圧力センサ 65 が出力した気圧に基づいて電磁弁 64 の開閉を制御する。

【 0 0 3 1 】

30

上記の気液反応装置 1 を適用可能な合成反応としては、特に制限はなく、既知の高圧下気液合成反応、または大気圧下気液合成反応に用いることができる。

例えば、ラジカルカルボニル化反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応、直接フッ素化反応、酸素酸化反応（アルコールからアルデヒドを得る反応、アルケンからエポキシを得る反応、光一重項酸素酸化反応、エステルの変位酸化反応など）、水素化反応（オレフィンの水素化反応、カルボニル化合物の水素化反応、シアノ基の水素化反応など）、アルカンの光ハロゲン化反応、Heck カルボニル化反応に対して適用可能である。特に、ラジカルカルボニル化反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応、直接フッ素化反応、Heck カルボニル化反応に対して好適であり、Heck カルボニル化反応に対しては最適である。

【 0 0 3 2 】

40

本実施形態では、反応基質を反応させる際に、触媒を用いてもよいし、使用しなくてもよい。触媒を用いる場合には均一系触媒が好適に用いられ、特に周期律表第 4 ~ 12 族の元素（金属）及びランタノイドから選ばれる元素（金属）の少なくとも一種を含有するものが用いられる。また、触媒は、周期律表第 4 ~ 12 族の元素（金属）及びランタノイドから選ばれる触媒金属以外の金属の少なくとも一種を含有するものであってもよい。さらに、触媒としては、ハロゲンを含むものであってもよい。

これらの触媒は、通常、反応基質を含む液体成分中に含有されて反応管 10 に供給される。触媒の使用量としては、特に制限はないが、反応基質に対して有効成分量として 0.1 ppm 以上、特に 1 ppm 以上、10 % 以下、特に 1 % 以下とすることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

50

また、本実施形態においては、反応基質を反応させる際に、溶媒を用いてもよいし、反応基質自体を溶媒と同等量用いて反応を行ってもよい。溶媒を用いる場合には、反応基質を溶解させて反応管 10 に供給してもよいし、反応基質とは別に供給してもよい。

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

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

【0034】

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

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

【0035】

次に、上記の気液反応装置 1 を用いて生成物（合成物）を生成する手順について説明する。

まず、流量制御機器 32 を用いて反応管 10 内のガス圧を所望値 MPa に制御する。このとき、反応管 10 内の反応空間 11 におけるガス圧は、圧力計 34 で計測されており、反応空間 11 におけるガス圧が MPa よりも低下した場合には流量制御機器 32 を用い、ガス圧が MPa となるように反応ガスを補填する。補填間隔としては、経時的または間欠的に行うことができる。

【0036】

そして、反応管 10 内のガス圧が安定したら送液装置 22 を作動させ、原料貯留槽 21 から原料液を所望の流速 (V mL/min) で送液管 24 を介して反応管 10 内に流入させる。

反応空間 11 に原料液が供給されると、反応ガスと原料液に含まれる反応基質とが反応することにより、反応ガス及び原料液（反応基質）の供給量に応じて生成物（生成液）が生成され、流体圧力を有した状態で未反応ガスとともに排出管 44 を介して後処理器 60

に向けて排出される。

【 0 0 3 7 】

生成物及び未反応ガスが排出管 4 4 を介して後処理器 6 0 の中空管 6 1 に達すると、中空管 6 1 の外部の圧力容器 6 2 内は略大気圧であり、生成物及び未反応ガスは流体圧力を有していることから、中空管 6 1 の内外での圧力差によって未反応ガスは、気体透過性を有する中空管 6 1 の管壁を透過して圧力容器 6 2 内に流出する。また、生成物に溶存する反応ガス及び生成物の溶媒も自有する流体圧力に応じて蒸気化され、中空管 6 1 の管壁を透過して圧力容器 6 2 内に流出する。

【 0 0 3 8 】

図 3 は、反応ガスとして一酸化炭素を用い、溶媒としてトルエンを用いたときに、生成物が有する流体圧力と、ガス回収量との関係の一例を示す図である。

この図に示されるように、生成物が自有する流体圧力が大きいほど、ガス回収量も大きくなる。すなわち、高い流体圧力を有した状態で生成物及び未反応ガスを後処理器 6 0 に導入することにより、より効果的にガスを流出・回収することができる。

中空管 6 1 において、未反応ガス、溶存ガス、溶媒等の各種気体が流出した後の生成物は、排出管 4 7 を介して貯留槽 5 0 に排出・貯溜される。

【 0 0 3 9 】

一方、圧力容器 6 2 内に流出した各種気体（未反応ガス、溶存ガス、溶媒蒸気）は、制御装置 6 6 の制御により電磁弁 6 4 が開かれることにより、排出管 6 3 を介して排出・回収される。上記各種気体の排出方法としては、圧力容器 6 2 内の気圧が所定の閾値を超えたことを圧力センサ 6 5 が検知し、その結果を制御装置 6 6 に出力したときに電磁弁 6 4 を開く方式、一定の間隔で電磁弁 6 4 の開閉を繰り返す方式等、各種選択可能である。

【 0 0 4 0 】

以上説明したように、本実施の形態では、気液反応における未反応ガス、生成物の溶存ガス及び溶媒、蒸気等の気体が気体透過性を有する中空管 6 1 の管壁を透過して流出するため、後工程として気液分離工程、溶存気体分離工程、生成物濃縮工程をそれぞれ個別に設ける必要がなくなり、反応工程後の後工程を効率的に行うことができるとともに、装置点数とその制御、並びに操作工数を低減することができ生産性の向上に寄与できる。また、本実施形態では、気液反応で得られた圧力を有した状態で未反応ガス及び生成物を中空管 6 1 に導入するため、これらが自有する流体圧力を効率的に利用することで、圧力付与手段を別途設ける必要がなくなり、装置の小型化、低価格化に寄与できる。

【 0 0 4 1 】

また、本実施形態では、中空管 6 1 を圧力容器 6 2 内で螺旋状に巻回しているため、限られた設置エリアに対しても上記各種気体の流出する時間・距離を大きく確保することが可能になり、より効果的な気体除去を実現できる。また、本実施形態では、圧力容器 6 2 内の気圧を計測した結果に応じて圧力容器 6 2 内の気体を排出できるため、圧力容器 6 2 内の気圧を一定値以下に維持することができ、安全性を高めることもできる。

【 0 0 4 2 】

（第 2 実施形態）

続いて、気液反応装置 1 の第 2 実施形態について、図 4 を参照して説明する。

この図において、図 1 乃至図 3 に示す第 1 実施形態の構成要素と同一の要素については同一符号を付し、その説明を省略する。

上記第 1 実施形態では、反応ガス及び原料液の双方が連続的に供給されて反応するフロー式気液反応プロセスを例示したが、第 2 実施形態では、反応ガスを反応管 1 0 等で密封し、原料液を連続的に供給する気体封入式気液反応プロセスについて説明する。

第 2 実施形態では、反応ガスを密封した状態で生成物を排出する生成物排出装置が設けられる点で第 1 実施形態と異なっており、他の構成は第 1 実施形態と同様であるため、以下、この点について説明する。

【 0 0 4 3 】

図 4 に示す気液反応装置 1 は、反応管 1 0 の下流側に反応ガスを密封した状態で生成物

10

20

30

40

50

を排出する生成物排出装置 40 が設けられている。

生成物排出装置 40 は、液溜部 41、バルブ 42 を有している。液溜部 41 は、内部に液溜空間 45 を有しており、反応管 10 とは排出管 44 で接続されている。反応管 10 において原料と反応ガスとの反応で生じた生成物は、排出管 44 を介してこの液溜空間 45 に溜められる。また液溜部 41 の底部には、排出管 47 が接続されている。排出管 47 の内部は、液溜部 41 の底部に液溜空間 45 に開口して設けられた排出孔 46 によって液溜空間 45 と連通している。排出管 47 には、上記バルブ 42 が設けられており、液溜部 41 に溜められた生成物は、バルブ 42 が開状態のときに、排出孔 46 から排出管 47 を介して上述した後処理器 60 に導入される。

【0044】

10

上記反応管 10 の反応空間 11 及びこの反応空間 11 と排出管 44 の内部を介して連通する液溜部 41 の液溜空間 45 は、バルブ 42 を閉状態とすることにより、排出管 44 の内部も含めて密封状態に維持される。

【0045】

また、液溜部 41 には、液面計 48 が設けられている。液面計 48 は、光や超音波を用いて液溜空間 45 に溜められた生成物の液面の位置（液位）を計測するものであり、液面の位置が所定位置に達したときに ON 信号を排出制御器 49 に出力し、液面の位置が所定位置よりも低下しているときに OFF 信号を排出制御器 49 に出力する。排出制御器 49 は、液面計 48 の出力に応じてバルブ 42 の開閉を制御する。

他の構成は、上記第 1 実施形態と同様である。

20

【0046】

上記の気液反応装置 1 を用いて生成物（合成物）を生成する際には、液溜部 41 に生成物が溜まっていない状態で反応ガスを反応管 10 の反応空間 11 に供給した場合、反応ガスが排出管 44 から液溜空間 45 に流入し、排出孔 46 を介して排出管 47 から流出してしまうことから、生成物の生成に際しては、まず、バルブ 42 を閉じる。ここで、送液管 24 及び導入管 36 には、それぞれ逆止弁 23、33 が設けられており、反応空間 11 の流体が送液管 24 及び導入管 36 を逆流することが阻止され、また排出管 47 もバルブ 42 によって閉じていることから、反応空間 11 及び液溜空間 45（及び排出管 44 の内部）は密封状態となる。

【0047】

30

そして、流量制御機器 32 を用いて反応管 10 内のガス圧を所望値 MPa に制御した後、反応空間 11 に原料液が供給されると、反応ガスと原料液に含まれる反応基質とが反応することにより、原料液（反応基質）の供給量に応じて生成物（生成液）が生成され、排出管 44 を介して液溜部 41 に排出される。

【0048】

液溜部 41 における液溜部 41 に溜まった生成物の液位（液面の位置）が所定位置に達して十分に生成物が液溜部 41 に溜まったかどうか、すなわち、排出孔 46 から生成物が流出しない程度に液溜部 41 の底部に生成物が溜まったかどうかは液面系 48 がモニターしており、液位が所定位置に達していないときには OFF 信号を排出制御器 49 に出力し、液位が所定位置に達しているときには ON 信号を排出制御器 49 に出力する。排出制御器 49 は、液面系 48 の出力に応じてバルブ 42 の開閉を制御する。すなわち、排出制御器 49 は、OFF 信号が出力されている間はバルブ 42 の閉状態を維持し、ON 信号が出力されるとバルブ 42 を開く。これにより、液溜部 41 に溜まった生成物は、排出孔 46 から排出される。

40

【0049】

このとき、排出孔 46 は生成物に覆われており、液溜空間 45 において反応ガスが存在する空間は、生成物の液面より上方に形成され、反応ガスは排出孔 46 から流出することなく密封される。そのため、上記気液反応装置 1 においては、反応ガスは密封された状態で、生成物のみが排出されることになる。

そして、排出孔 46 から排出された生成物は、排出管 47 を介して後処理器 60 に導入

50

され、上述した気体除去が行われる。

【0050】

このように、本実施形態では、反応管10の反応空間11及び液溜部41の液溜空間45を密封状態に維持しつつ、液溜部41の生成物を排出するため、反応ガスの消費量を必要最低限に抑制しつつ所定量の生成物を得ることが可能になる。そのため、本実施形態では、気液反応により生成物を得る工業プロセスに、上述した気液反応装置1及び気液反応方法を適用することにより、反応ガスの浪費を大幅に抑制することが可能になり、反応に用いる化学品のコストを低減することができる。

また、このような気体密封式の気液反応装置1においても、上述した後処理器60を用いて各種気体を除去するため、反応工程後の後工程の効率化と、反応ガスの浪費抑制との双方を実現することができる。

10

【0051】

(第3実施形態)

続いて、気液反応装置1の第3実施形態について、図5を参照して説明する。

この図において、図1乃至図3に示す第1実施形態の構成要素と同一の要素については同一符号を付し、その説明を省略する。

第3実施形態では、第1実施形態に対して後処理器60の構成が異なっており、他の構成は第1実施形態と同様であるため、以下、この点について説明する。

【0052】

図5に示すように、本実施形態の後処理器60には、制御装置66の制御の下、排出管63を介して圧力容器62の内部を真空吸引する吸引装置67が設けられている。

20

上記構成の気液反応装置1では、上記第1実施形態と同様の作用・効果が得られることに加えて、圧力容器62内部の各種気体を迅速に回収できるとともに、中空管61の内部と外部との圧力差をより大きくできるため、図3の関係図で示したように、気体の回収量を大きくすることができる。

【0053】

以上、添付図面を参照しながら本発明に係る好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されないことは言うまでもない。上述した例において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

30

【0054】

例えば、上記実施形態では、フロー式及び気体密封(封入)式の気液反応装置について説明したが、これ以外にも、反応容器内に原料液と反応ガスとを投入し、密閉加温することにより反応ガスを原料液に溶解させて、容器内を所定時間攪拌するバッチ式の気液反応装置にも同様に適用可能である。

【0055】

上述した貯留槽50は、通常大気圧下とするが、貯留槽50内を加圧して溶存ガスの気相再移動を抑制する構成としてもよい。また、貯留槽50を反応管10内のガス圧よりも低いとし、その差圧により溶存ガスを気相に再移動させることにより、未反応ガスを回収する構成とすることも可能である。

40

【0056】

また、上述した液面計、リリーフ弁、逆止弁については、必要に応じて用いればよく、個々に省略することも可能である。

反応管10内のガス圧については、通常一定値で制御されるが、実施する気液反応の化学特性に応じて気液反応中に値を変動させてもよい。

【0057】

また、第2実施形態では、気液反応後に反応管10内に封入された反応ガスを回収する目的で反応管10または液溜部41に連結された切替バルブを設置し、気液反応後に当該切替バルブを介して反応管10内に滞留する未反応ガスを回収する構成としてもよい。

50

【 0 0 5 8 】

また、気液反応後に回収された生成液については、生成物を分離後に溶媒を再利用する構成としてもよい。

上記実施形態における気液反応で用いる反応ガスについては、圧力及び温度の制御により超臨界状態（超臨界流体）であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 9 】

【図 1】本発明の実施の形態を示す図であって、気液反応装置の概略的な構成図である。

【図 2】気液反応装置における後処理器の概略的な構成図である。

【図 3】流体圧力とガス回収量との関係を示す図である。

【図 4】第 2 実施形態に係る気液反応装置の概略的な構成図である。

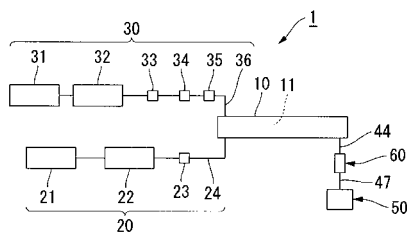
【図 5】第 3 実施形態に係る後処理器の概略的な構成図である。

【符号の説明】

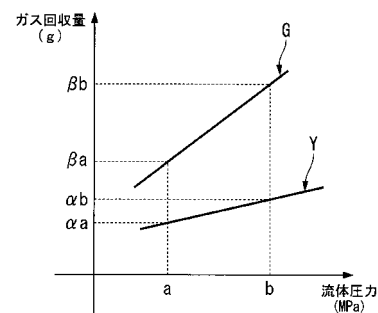
【 0 0 6 0 】

1 ... 気液反応装置、 10 ... 反応管（反応容器）、 11 ... 反応空間、 15 ... 予備反応管（予備反応装置）、 20 ... 原料供給装置（液体材料供給装置）、 30 ... ガス供給装置（気体供給装置）、 40 ... 生成物排出装置（排出装置）、 41 ... 液溜部、 60 ... 後処理器、 61 ... 中空管（気体透過性管体）、 62 ... 圧力容器（収容体）、 65 ... 圧力センサ（計測装置）、 66 ... 制御装置

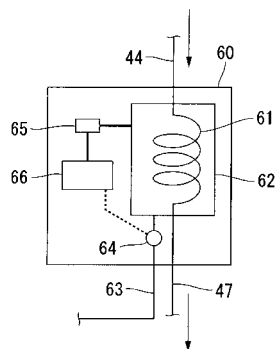
【図 1】



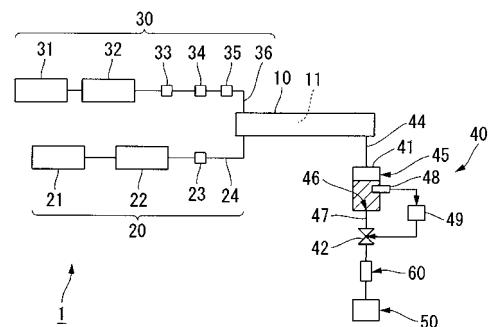
【図 3】



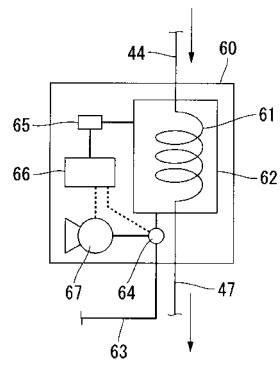
【図 2】



【図 4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 柳 日馨
大阪府堺市中区学園町 1 番 1 号 公立大学法人大阪府立大学内
- (72)発明者 福山 高英
大阪府堺市中区学園町 1 番 1 号 公立大学法人大阪府立大学内
- (72)発明者 新谷 幸弘
東京都武蔵野市中町 2 丁目 9 番 3 2 号 横河電機株式会社内
- (72)発明者 佐藤 光恵
東京都武蔵野市中町 2 丁目 9 番 3 2 号 横河電機株式会社内
- (72)発明者 竹中 一馬
東京都武蔵野市中町 2 丁目 9 番 3 2 号 横河電機株式会社内

審査官 増田 健司

- (56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 0 5 6 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 8 7 9 8 8 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 1 0 1 4 7 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 9 4 4 5 7 (J P , A)
特開昭 5 3 - 0 0 1 1 7 7 (J P , A)
特開昭 5 9 - 1 5 6 4 1 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 7 9 7 5 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J 1 0 / 0 0
B 0 1 D 1 9 / 0 0