

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5668988号
(P5668988)

(45) 発行日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(24) 登録日 平成26年12月26日(2014.12.26)

(51) Int.Cl. F I
B O I D 7/00 (2006.01) B O I D 7/00

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-201395 (P2011-201395)	(73) 特許権者	591196474 有限会社桐山製作所 東京都荒川区東日暮里2丁目31番11号
(22) 出願日	平成23年9月15日(2011.9.15)	(74) 代理人	100068076 弁理士 和田 肇
(65) 公開番号	特開2013-59750 (P2013-59750A)	(72) 発明者	桐山 弥太郎 東京都荒川区東日暮里2丁目31番11号 有限会社桐山製作所内
(43) 公開日	平成25年4月4日(2013.4.4)	(72) 発明者	桐山 時男 東京都荒川区東日暮里2丁目31番11号 有限会社桐山製作所内
審査請求日	平成25年7月23日(2013.7.23)	(72) 発明者	板倉 啓祐 東京都荒川区東日暮里2丁目31番11号 有限会社桐山製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 昇華性物質の精製装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

昇華性物質を含有する固体混合物から、昇華性物質を減圧下で精製する装置であって、昇華槽と、前記昇華槽を収容して前記昇華槽内の前記固体混合物を加熱する加熱装置と、前記昇華槽内に挿入して設けられ、不活性ガスを前記昇華槽内に吸入させるためのガス吸入管とを有する昇華ユニットと、

前記昇華槽と連通させて設けた結晶析出槽と、前記析出槽内に設けた結晶析出管と、前記析出管の上端側から前記析出管内に挿入して設け、前記析出管内に冷媒及び熱媒を導入して流通させる冷媒・熱媒導入管と、前記析出槽の下端部に連結して設けた結晶受器とを有し、前記析出管内に冷媒を流通させると共に、前記昇華槽内で発生した昇華蒸気を前記吸入管から吸入した不活性ガスと一緒に前記析出槽内に導入させて前記蒸気を前記析出管の外壁面に結晶として付着させた後、前記析出管内の冷媒を熱媒と交換して前記付着した結晶を前記熱媒の熱により前記外壁面から剥離させ、前記受器に落下させて回収する結晶析出ユニットとを備え、

前記加熱装置は、マイクロ波加熱装置で構成され、
 前記吸入管は、管の先端に複数本に分岐した分岐ノズルを有し、
 前記受器は、熱媒を流通させるジャケットを有している
 ことを特徴とする昇華性物質の精製装置。

【請求項2】

前記析出管は、上部側から下端部に向けて次第に縮径するテーパが付与されているこ

とを特徴とする請求項 1 に記載の昇華性物質の精製装置。

【請求項 3】

前記冷媒・熱媒導入管は、管の先端を前記析出管の略中央部ないし中央部より上部側に位置させるように配置して設けてあることを特徴とする請求項 1 に記載の昇華性物質の精製装置。

【請求項 4】

前記結晶析出ユニットは複数基備え、当該各ユニットは、下流側の前記ユニットの前記析出槽を上流側の前記ユニットの前記結晶受器と連通させて配置されていることを特徴とする請求項 1 に記載の昇華性物質の精製装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、昇華性物質を含有する固体混合物から、昇華性物質を分離精製する装置に関する。さらに詳しくは、特に昇華性物質を含有する固体混合物から、昇華性物質のみを、その特性（昇華性）を利用して、他の固体混合物から精密に分離精製し、工業的製造にも対応できる昇華性物質の精製装置に関する。

【背景技術】

【0002】

昇華性物質を精製する手段として、昇華精製法が知られているが、特に近年、電子材料や化学触媒などの先端産業分野で固体混合物を取扱うことが多くなり、その精製法が一層注目されるようになってきた。具体的な材料としては、例えば、有機 EL 素材、液晶、フォトレジスト、配位化合物触媒などがある。

20

【0003】

従来から、昇華法は分離精製手段として知られているが、工業的な規模での大量処理に適した方法は多くない。

【0004】

従来の昇華法による分離精製法として、例えば、特開 2004-141777 号公報、特開 2006-95350 号公報に記載の技術が挙げられる。これらの技術による方法は、原料蒸気を冷風と共に混合し、フィルター上に昇華性物質を析出させた後、エアにて逆洗し、析出結晶を剥離させて回収するものである（例えば、特許文献 1、2 参照）。しかし、これらの方法は、フィルターの閉塞や大量処理困難などの問題があり、工業的観点からは必ずしも満足し得ないものであった。

30

【0005】

そこで、本発明者らは、上記問題を解消すべく研究、実験を行なった結果、本発明に先行して、特開 2009-106917 号公報に記載の技術（以下、「先行技術」という）を開発した。

【0006】

上記先行技術は、昇華性物質を含有する固体混合物を昇華槽に仕込み、真空ポンプを用いて全系内を減圧し、昇華槽の外周に設けたジャケットに熱媒を流して加熱し、昇華槽で発生した昇華蒸気を、外部から吸引した不活性ガスと共に導入管を經由して、析出槽に導入する。そして、析出槽内にあって内部に冷媒が循環した析出管の外壁周面に結晶を析出させて、付着した結晶を自然剥離、または析出管内の冷媒を熱媒に交換することにより熱により熱剥離させ、直下の結晶回収受器に落下させて回収するように構成したものである（特許文献 3 参照）。

40

【0007】

先行技術によれば、上述したフィルターの閉塞等の問題は解消することができる。しかし、先行技術によっても、昇華速度や純度等において工業的観点から未だ満足し得ない点があり、改良を加えるべき余地が残されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】特開2004-141777号公報

【特許文献2】特開2006-95350号公報

【特許文献3】特開2009-106917号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明は上記のような実情に鑑み、先行技術を基にして、先行技術の有する特長的技術はそのまま活用し、工業的製造を考慮し、昇華速度を先行技術よりさらに高めると共に付着結晶の熱剥離を容易にし、かつ、高純度の結晶を得ることができる昇華性物質の精製装置を提供することを目的とするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記目的を達成するため、本発明者は、さらに研究、実験を繰返して行なった結果、その発明を完成したので、ここに開示する。

【 0 0 1 1 】

即ち、本発明のうち、1つの発明(第1の発明)は、昇華性物質を含有する固体混合物から、昇華性物質を減圧下で精製する装置であって、

昇華槽と、前記昇華槽を収容して前記昇華槽内の前記固体混合物を加熱する加熱装置と、前記昇華槽内に挿入して設けられ、不活性ガスを前記昇華槽内に吸入させるためのガス吸入管とを有する昇華ユニットと、

20

前記昇華槽と連通させて設けた結晶析出槽と、前記析出槽内に設けた結晶析出管と、前記析出管の上端側から前記析出管内に挿入して設け、前記析出管内に冷媒及び熱媒を導入して流通させる冷媒・熱媒導入管と、前記析出槽の下端部に連結して設けた結晶受器とを有し、前記析出管内に冷媒を流通させると共に、前記昇華槽内で発生した昇華蒸気を前記吸入管から吸入した不活性ガスと一緒に前記析出槽内に導入させて前記蒸気を前記析出管の外壁面に結晶として付着させた後、前記析出管内の冷媒を熱媒と交換して前記付着した結晶を熱剥離させ、前記受器に落下させて回収する結晶析出ユニットとを備え、

前記加熱装置は、マイクロ波加熱装置で構成され、

前記吸入管は、管の先端に複数本に分岐した分岐ノズルを有し、

30

前記受器は、所要時に熱媒を流通させるジャケットを有していることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

本発明の他の1つの発明(第2の発明)は、第1の発明の昇華性物質の精製装置において、前記析出管は、上部側から下端部側に向けて次第に縮径するテーパが付与されていることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

本発明の他の1つの発明(第3の発明)は、前記昇華性物質の精製装置において、前記冷媒・熱媒導入管は、管の先端を前記析出管の略中央部ないし中央部より上部側に位置させるように配置して設けてあることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

本発明の他の1つの発明(第4の発明)は、前記昇華性物質の精製装置において、前記結晶析出ユニットは複数基備え、当該各ユニットは、下流側の前記ユニットの前記析出槽を上流側(昇華ユニットに近い方の側)の前記ユニットの前記結晶受器と連通させて配置されていることを特徴とする。

40

【 0 0 1 5 】

なお、本発明において、「熱媒」とは、加熱用の流体を意味する用語として使用されている。また、「テーパ」の用語は、直線状に縮径する形状及び任意のカーブを付して縮径する形状等を含む概念として用いられている。要は、上部側から上端部側に向けて次第に縮径する全ての形状を含むものである。

【発明の効果】

50

【0016】

本発明によれば、次のような作用効果を奏する。

(1) 加熱装置としてマイクロ波加熱装置を採用したので、昇華槽内の原料(固体混合物)全体を平均して加熱できるので、昇華速度を向上できる。また、吸入管は、管の先端に複数本に分岐した分岐ノズルを有する構成を採用したので、キャリアーガス(不活性ガス)を平均的に分散して吸入するので昇華速度を速くすることができる。したがって、上記両者の相乗作用により、昇華速度を効率よく向上して処理量を増大し、工業化に際して有利になる。

(2) 第2の発明によれば、結晶析出管は上部側から下端部側に向けて縮径からテーパ構成になっているので、析出管に付着した結晶が容易に剥離して固体のまま結晶受器に回収できる。したがって、この受器から昇華操作が連続して行うことが可能になる。

(3) 第3の発明によれば、結晶析出管の上部側に厚く付着した結晶が上部側からすばやく熱剥離して、付着結晶を固体のまま結晶受器に落下して回収される。

(4) 第4の発明によれば、昇華の操作回数を増やして製品結晶の純度を効率良く高めることができる。

(5) 上記のように、本発明によれば、昇華速度を向上すると共に製品結晶の純度を高め、工業的な規模での大量処理に適応可能な昇華性物質の精製装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一実施形態の昇華性物質の精製装置の全体のフローを概略的に示す系統図である。

【図2】図1の前記精製装置の使用状態及び作用を示す説明図である。

【図3】前記精製装置に採用した冷媒及び熱媒の回路図の一例を概略的に示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、図面を参照して本発明の昇華性物質の精製装置の実施形態の一例について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、特許請求の範囲に記載された本発明の内容を限定するものではない。また、以下に説明される構成の全てが、本発明の必須要件であるとは限らない。

【0019】

図1ないし図3は本発明の一実施形態を示す。

【0020】

図1ないし図3に示すように、本実施形態の昇華性物質の精製装置は、昇華ユニット1と、第1の結晶析出ユニット2と、第2の結晶析出ユニット3と、真空ポンプPと、冷媒供給循環装置4と、熱媒供給循環装置5とを備える。また、本実施形態では第2の結晶析出ユニットに隣接して設けたコールドトラップ6を備える。

【0021】

昇華ユニット1は、昇華槽10と、マイクロ波加熱装置11と、ガス吸入管12とを備える。昇華槽10は加熱装置11のキャビネット11a内に収容して設置される。昇華槽10は、槽10の上端部から突出させて設けた原料仕込部13を備える。仕込部13は上端に仕入口13aを有していると共に中間部には開閉バルブ14を備える。

【0022】

原料となる昇華性物質を含有する固体混合物X(図2参照)は仕込部13から昇華槽10内に投入されて槽10内に仕込まれる。槽10内に仕込まれた固体混合物Xは、加熱装置11により加熱される。これより、混合物X中の昇華性物質を昇華させる。

【0023】

ガス吸入管12は、管12aを昇華槽10内に気密を保持して挿入して設けてある。ガス吸入管12は、管12aの先端に複数本に分岐した分岐ノズル12bを有している。本

10

20

30

40

50

実施形態の分岐ノズル 1 2 b は三方（3 本）に分岐したノズルで構成されているが、ノズル 1 2 b の分岐本数は任意に増減可能である。

【 0 0 2 4 】

ガス吸入管 1 2 の上端部は、図示しないがガス供給部と管路 1 5 により流量調整弁 1 6 を介在して接続されている。これにより、不活性ガス 1 7 は弁 1 6 により流量を調整され、分岐ノズル 1 2 b で平均的に分散されて昇華槽 1 0 内に吸入される。

【 0 0 2 5 】

第 1 の結晶析出ユニット 2 は、昇華ユニット 1 と隣接させて配置されている。前記析出ユニット 2 は、結晶析出槽 2 0 と、結晶析出管 2 1 と、冷媒・熱媒導入管 2 2 と、結晶受器 2 3 とを備える。析出槽 2 0 は導入管 2 4 を介して昇華槽 1 0 と連通して配設されている。

10

【 0 0 2 6 】

前記析出管 2 1 は、気密性を保持して析出槽 2 0 内に挿入して、槽 2 0 内に設けてある。析出管 2 1 は、上部側から下端部側に向けて次第に縮径するテーパが付与されている。析出管 2 1 は、突出上端部に流体出口 2 5 を有している。

【 0 0 2 7 】

前記冷媒・熱媒導入管 2 2 は、気密性を保持して析出管 2 1 の上端側から析出管 2 1 内に挿入して設けてある。前記導入管 2 2 は、冷媒及び熱媒を所要時に選択的に析出管 2 1 内に導入して析出管 2 1 内を流通させ、析出管 2 1 を冷却及び加熱するものである。

【 0 0 2 8 】

前記冷媒・熱媒導入管 2 2 は、管の先端 2 2 a を析出管 2 1 内の略中央部ないし中央部より上部側に位置させるように配置して設けてある。即ち、導入管 2 2 は、導入管 2 2 の析出管 2 1 への挿入部位の長さを短く調節して設けてある。これにより、析出管 2 1 内に熱媒を導入して析出管 2 1 を加熱する際に、析出管 2 1 の上部側の方が管 2 1 の下部側に比べて高温に加熱される。

20

【 0 0 2 9 】

前記結晶受器 2 3 は、析出槽 2 0 の下端部に着脱可能に連結して設けてある。受器 2 3 の下端部には、開閉バルブ 2 6 を有する流出管 2 7 が設けてある。また、結晶受器 2 3 は、受器 2 3 の外周面を包囲させて設け、所要時に熱媒を流通させるジャケット 2 8 を有している。前記ジャケット 2 8 は流体入口及び流体出口（それぞれ符号省略）を有している。

30

【 0 0 3 0 】

本実施形態の析出槽 2 0 は、槽 2 0 の外周面を包囲させて設け、所要時に熱媒を流通させるジャケット 2 9 を有している。前記ジャケット 2 9 は流体入口及び流体出口（いずれも符号省略）を有している。

【 0 0 3 1 】

第 2 の結晶析出ユニット 3 は、第 1 の結晶析出ユニット 2 と隣接させて配置されている。第 3 の前記ユニット 3 は、第 2 の前記ユニット 2 と同様に構成されている。

【 0 0 3 2 】

即ち、第 2 の結晶析出ユニット 3 は、結晶析出槽 3 0 と、結晶析出管 3 1 と、冷媒・熱媒導入管 3 2 と、結晶受器 3 3 とを備える。析出槽 3 0 は第 1 の結晶析出ユニット 2 の前記結晶受器 2 3 と導入管 3 4 を介して連通して配設されている。

40

【 0 0 3 3 】

析出管 3 1 は、前記析出管 2 1 と同様に析出槽 3 0 内に挿入して、槽 3 0 内に設けてある。析出管 3 1 は、前記と同様に、上部側から下端部側に向けて次第に縮径するテーパが付与されている。析出管 3 1 は、突出上端部に流体出口 3 5 を有している。

【 0 0 3 4 】

冷媒・熱媒導入管 3 2 は、前記導入管 2 2 と同様の手段により、析出管 3 1 の上端部から管 3 1 内に挿入して設けてある。導入管 3 2 は前記導入管 2 2 と同様に冷媒及び熱媒を選択的に析出管 3 1 内に導入して管内を流通させ、析出管 3 1 を冷却及び加熱するもので

50

ある。

【 0 0 3 5 】

前記冷媒・熱媒導入管 3 2 は、前記導入管 2 2 と同様に管の先端 3 2 a の析出管 3 1 内に対する位置を調整して設けてある。

【 0 0 3 6 】

結晶受器 3 3 は、析出槽 3 0 の下端部に着脱可能に設けてある。受器 3 3 は、下端部に開閉バルブ 3 6 を有する流出管 3 7 を有している。また、受器 3 3 及び析出槽 3 0 は、前記受器 2 3 及び析出槽 2 0 と同様に、外周面を包囲させて設けたジャケット 3 8 及び 3 9 を備える。

【 0 0 3 7 】

前記コールドトラップ 6 は、接続管 6 1 を有し、この接続管 6 1 を第 2 の結晶析出ユニット 2 の結晶受器 3 3 に設けた導入管 6 0 と接続させ、受器 3 3 と連通させて配置されている。前記トラップ 6 は、外周面を包囲させて設け、冷媒を流通させてトラップ 6 を冷却するためのジャケット 6 2 を備える。前記ジャケット 6 2 は流通入口及び流体出口（いずれも符号省略）を有している。

【 0 0 3 8 】

前記トラップ 6 の下端部には、開閉バルブ 6 3 を有する流出管 6 4 が設けてある。また、トラップ 6 の上端部には吸引口管 6 5 を備え、この口管 6 5 を管路 6 6 によりポンプ P と接続させてある。上記により、ポンプ P を稼動することにより、全系内、即ち、本実施形態では昇華槽 1 0 内、析出槽 2 0 内、受器 2 3 内、析出槽 3 0 内、受器 3 3 内、及びトラップ 6 内を減圧して真空状態（減圧状態）にする。

【 0 0 3 9 】

なお、前記トラップ 6 は、昇華蒸気が受器 3 3 から仮に流出した際に、これを捕集して、外部へ排出されるのを防止するために設けたものである。このトラップ 6 は所望に応じて設けるもので、省略することも可能である。トラップ 6 を省略する場合には、受器 3 3 の導入管 6 0 をポンプ P と接続する。

【 0 0 4 0 】

冷媒供給循環装置 4 は、図 3 に示すように、ハウジング 4 0 内に、図示しないが、冷媒用の貯槽、冷却ないし冷凍機、温度調整用のヒータ、ポンプ、コンプレッサー、及び温度制御手段等を備えている。また、循環装置 4 は、吐出口 4 1 及び戻り口 4 2 を備え、貯槽内の冷媒を前記ポンプ等により吐出口 4 1 から送給し、戻り口 4 2 から貯槽内へ戻して循環させるように構成されている。

前記循環装置 4 は、流体輸送用の管路 L_1 , L_2 により第 1 及び第 2 の結晶析出ユニット 2 及び 3 と接続されている。これにより、貯槽内の冷媒を管路を通して前記両ユニット 2 , 3 に導入し、所定部を流通させて循環させるように構成されている。前記管路の所定部には、管路（流通路）を開閉する弁が介装して設けてある。この点については、追ってさらに説明する。なお、前記トラップ 6 にも冷媒を導入し、流通させて循環させる。

【 0 0 4 1 】

熱媒供給循環装置は、図 3 に示すように、ハウジング 5 0 内に、図示しないが熱媒用の貯槽、加熱器、温度調整の冷却器、ポンプ、及び温度制御手段等を備えている。また、前記循環装置 5 は、吐出口 5 1 及び戻り口 5 2 を備え、貯槽内の熱媒を前記ポンプにより吐出口 5 1 から送給し、戻り口 5 2 から貯槽内へ戻して循環させるように構成されている。

前記循環装置 5 は、流体輸送用の管路 L_3 , L_4 により第 1 及び第 2 の結晶析出ユニット 2 及び 3 と接続されている。これにより、貯槽内の熱媒を管路を通して前記両ユニットに導入し、所定部を流通させて循環させるように構成されている。前記管路の所定部には、管路（流通路）を開閉する弁が介装して設けてある。この点については追ってさらに説明する。

【 0 0 4 2 】

本実施形態の昇華性物質の精製装置は上記構成を具備している。次に本実施形態の操作方法の一例及び作用等について説明する。

【 0 0 4 3 】

マイクロ波加熱装置 1 1 のキャビネット内に設置されている昇華槽 1 0 内に原料となる昇華物質を含有する固体混合物 X を仕込む。真空ポンプ P を稼動して装置内、即ち、昇華槽 1 0 , 析出槽 2 0 , 受器 2 3 , 析出槽 3 0 , 受器 3 3 , 及びトラップ 6 内を減圧して真空状態にする。

マイクロ波加熱装置により昇華槽の内容物（混合物 X ）を加熱する。昇華槽内の温度は、目的結晶物（昇華性物質）の融点に対して 3 ~ 5 程度下の温度に調整する。融点温度以上になると昇華槽内の固体混合物が溶解して液状になり、目的の結晶物が昇華し難くなる。

【 0 0 4 4 】

循環装置 4 で冷媒を設定温度に調整しておく。管路中の弁 B₁ , B₂ , B₃ , B₄ , B₅ を開け、弁 B₆ , B₇ , B₈ , B₉ を閉じる。この状態で循環装置を稼動し、析出槽 2 0 内の析出管 2 1、及び析出槽 3 0 の析出管 3 1 に、温度調整した冷媒を流通させて冷却する。

【 0 0 4 5 】

上記冷媒の流れ工程を図 3 を参照して具体的に説明する。循環装置 4 のポンプを稼動すると、装置 4 で温度調整されている冷媒は、吐出口 4 1 から送給され、管路を通過して導入管 2 2 から第 1 の析出管 2 1 内に導入される。この析出管 2 1 内に導入された冷媒は、管 2 1 内を流れて（流通して）流体出口 2 5 から流出し、管路を通過して導入管 3 2 から第 2 の析出管 3 1 内に導入される。この析出管 3 1 内に導入された冷媒は、管 3 1 内を流れて（流通して）流体出口 3 5 から流出し、管路を通過して戻り口 4 2 から装置 4 の貯槽に戻る。このように、冷媒は前記管路を通過して循環する。これにより、析出管 2 1 及び 3 1 は冷却される。

【 0 0 4 6 】

なお、図 3 には図示していないが、上記冷媒の流れの工程において、装置 4 の吐出口 4 1 から送給される冷媒をトラップ 6 のジャケット 6 2 内に導入して流通させ、トラップを冷却させるように構成する。上記冷媒の導入手段としては、例えば、吐出口 4 1 から送給される冷媒の一部を分岐管路を介してジャケット 6 2 へ分流して導入し、或いは、戻り口 4 2 から装置 4 の貯槽へ戻る途中において、上記戻り冷媒を迂回させてジャケット 6 2 に導入するように構成する等により行なうことができる。

【 0 0 4 7 】

循環装置 5 で熱媒を設定温度に調整しておく。管路中の弁 B₁₀ , B₁₆ を開け、弁 B₁₁ , B₁₂ , B₁₃ , B₁₄ , B₁₅ を閉じる。この状態で循環装置 5 を稼動し、第 1 のユニット 2 の析出槽 2 0 のジャケット 2 0 及び第 2 のユニット 3 の析出槽 3 0 のジャケット 3 9 に熱媒を流通させて加温する。この目的は、析出槽 2 0 及び 3 0 に結晶が析出槽 2 0 及び 3 0 に付着するのを防止するためである。

【 0 0 4 8 】

上記熱媒の流れ工程を具体的に説明する。循環装置 5 のポンプを稼動すると、貯槽内の温度調整された熱媒は、吐出口 5 1 から送給され、管路を通過して第 1 のユニット 2 の析出槽のジャケット 2 9 の流体入口からジャケット内に導入される。この熱媒は、ジャケット 2 9 を流れて（流通して）ジャケット 2 9 の流体出口から流出し、管路を通過して第 2 のユニット 3 の析出槽 3 0 のジャケット 3 9 の流体入口からジャケットに導入される。この熱媒はジャケット 3 9 内を流れて（流通して）流体出口から流出し、管路を通過して戻り口 5 2 から装置 5 の貯槽内に戻る。このように、熱媒は前記経路を通過して循環する。これにより、ジャケット 2 9 及び 3 9 は加温ないし加熱される。

【 0 0 4 9 】

一方、上記と同時に昇華槽 1 0 に挿入したガス吸入管 1 2 から不活性ガスを、流量調整弁 1 6 で流量を調整しながら昇華槽 1 0 内に吸入（吸引）させる。このように、前記不活性ガスを分岐ノズル 1 2 b で平均的に分散して吸入するので、昇華速度を速くすることができる。また、上述したように、加熱装置としてマイクロ波加熱装置を採用したので、昇

10

20

30

40

50

華槽内の原料（固体混合物）は全体的に平均して加熱されるので、昇華速度を向上できる。したがって、上記両者の相乗作用により、昇華速度を効率よく向上し、工業的な規模での大量処理に適応可能になる。

【 0 0 5 0 】

上記により、昇華槽の原料（前記固体混合物 X）中の目的物質は昇華し、この昇華蒸気は不活性ガスと共に導入管 2 4 を通って、第 1 ユニット 2 の第 1 の析出槽 2 0 内に導入される。そして、図 2 に示すように、時間の経過につれて、目的の物質は槽 2 0 内の第 1 の析出槽 2 0 の外壁面（外壁周面）に結晶 X₁ として凝縮付着してくる。また、前記昇華蒸気の一部は導入管 3 4 を通って第 2 のユニット 3 の第 2 の析出槽 3 0 内にも導入され、槽 3 0 の第 2 の析出管 3 1 の外壁面（外壁周面）にも少量ではあるが結晶 X₁ となって付着する。通常では、第 2 の析出管 3 1 に付着した結晶は第 1 の析出管 2 1 に付着した結晶より純度は良い。

10

【 0 0 5 1 】

上記のように、昇華槽 1 0 で発生した昇華蒸気の大部分は、第 1 の析出管 2 1 の外壁面に結晶 X₁ で析出し、結晶層が厚くなるにつれて、一部は自然に剥離し、直下の結晶受器 2 3 内に固体のまま落下する。析出管 2 1 は、上部側から下端部側に向けて先細となるテーパーが付与されているので、運転中でも結晶は剥離して落下し易くなっている。

【 0 0 5 2 】

昇華槽 1 0 に仕込んだ原料の固体混合物 X 中の昇華性物質が概ね昇華したのを待って、第 1 のユニット 2 の析出管 2 1 内の冷媒を熱媒に換えて、析出管の外壁面に付着した結晶 X₁ を熱剥離させ、下部（直下）の結晶受器 2 3 に落下させて結晶のまま回収する。

20

【 0 0 5 3 】

上記操作は例えば次のように行う。弁 B₆、B₈、B₁₁ を開け、弁 B₃、B₄、B₁₀、B₁₂、B₁₆ を閉じる。この状態で循環装置 5 のポンプを稼働すると、吐出口 5 1 から送給される熱媒は、管路を通過して導入管 2 2 から第 1 の析出管 2 1 内に導入される。この導入管内に導入された熱媒は、管 2 1 内を流通して流体出口 2 5 から流出し、管路を通過して戻り口 5 2 から装置の貯槽に戻る。このように、熱媒は前記経路を通過して循環する。これにより、析出管 2 1 は加熱される。

【 0 0 5 4 】

上記のように析出管 2 1 が加熱されると、管 2 1 の外壁面に付着した結晶は熱剥離して落下し、受器に回収される。この場合において、析出管 2 1 内に挿入した導入管 2 2 は、管の先端を析出槽 2 2 の略中央部ないし中央部より上部側に位置させるように配置して設けてあるので、析出管 2 1 は上部側の方が下半部側に比べて高温に加熱される。また、析出管は上記したように先細のテーパー構成になっている。したがって、上記両者の構成による相乗作用によって、付着結晶は上部側から熱剥離し易く、結晶の自重により短時間でスムーズに受器に落下する。

30

【 0 0 5 5 】

そして、前記受器 2 3 に落下した結晶が目的とする純度に達している場合は、第 1 及び第 2 の結晶受器 2 3 及び 3 3 のジャケット 2 8、3 8 に熱媒を流通して循環し、熱剥離させて、結晶のまま両受器 2 3、3 3 から回収することができる。前記両ジャケット 2 8、3 8 へ熱媒を循環させる操作は、管路中に設けた弁のうち、所定部位の弁を開閉操作して行う。

40

【 0 0 5 6 】

また、前記両受器 2 3、3 3 に落下した結晶を融点以上に加熱して液体にし、両受器の流出管 2 7、3 7 から流出して回収することもできる。通常は、液体で回収する方が多くなると思われる。前記結晶を液体化する場合には、結晶の融点以上に加熱した熱媒を前記両ジャケット 2 8、3 8 に導入して循環させることにより行える。

なお、両受器に落下させた結晶を、結晶のまま回収する場合には、例えば両受器 2 3、3 3 を両析出槽 2 0、3 0 から取り外して行う。

【 0 0 5 7 】

50

一方、前記第1の結晶受器23に落下させた結晶の純度が目的とする純度に達していない場合は、昇華操作を続行する。即ち、昇華槽10を目的の結晶の融点温度より3～5程度低い温度に加温すると共に第1の析出管21及び第1の析出槽20のジャケット28に前記温度の熱媒を導入して流通し、循環させて加熱する。また、第2の析出管31には冷媒を導入して流通し、循環させて冷却し、昇華操作を続行する。

【0058】

上記操作によって、第1の結晶受器23内の結晶は昇華して蒸気となり、導入管34を通して、第2のユニット3の析出槽30内へ導入され、析出管31の外壁面に結晶となって付着する。第1の受器23内の結晶が概ね全て昇華し、前記析出管31の外壁面に付着した後、前記析出管31内の冷媒を熱媒に交換して、付着結晶を熱剥離して第2のユニット3の結晶受器33に落下させて回収する。

10

【0059】

上記操作においては、第2の結晶析出ユニット3が昇華装置として機能する。即ち、昇華装置を多段(2段)でシリーズに接続した構成になる。なお、本実施形態では、結晶析出ユニットを2基(2セット)接続して設けた例を開示したが、その基数は所望に応じて任意に増加することができる。結晶析出ユニットを増加する場合には、増加する各結晶析出ユニットは、下流側の前記ユニットの析出槽を上流側(昇華ユニットに近い方の側)の結晶析出ユニットの結晶受器と連通させて配置する。結晶析出ユニットの増加により、昇華装置兼用の結晶析出装置の段数が増加することになる。

【0060】

20

なお、上記した冷媒及び熱媒の管路の回路構成は一例として開示したもので、上記以外の回路構成に任意に変更可能なこと勿論である。

【0061】

(試験例)

次に本実施形態の昇華性物質の精製装置を用いて実施した試験例及びその試験結果を示す。

【0062】

<使用装置の寸法等>

昇華槽 : 外径130mm×長さ300mm

両結晶析出槽 : 外径130mm×長さ500mm

両結晶析出管 : 管の上部側の外径50mm、管の下端部の外径20mm×長さ450mm

30

両結晶受器 : 外径130mm×長さ300mm

なお、ガス吸入管は、管の先端に3本(三方)に分岐した分岐ノズルを有する構成のガス吸入管を使用。

また、両結晶析出管の上端側から前記析出管内に挿入して設けた両冷媒・熱媒導入管は、管の先端を前記析出管の中央部より上部側に位置させるように配置して設けた。

<測定方法>

昇華性物質を含む原料の固体混合物、及び昇華精製した目的物の分析は、非極性充填剤でコーティングしたキャピラリーガスクロマトグラフィーによって行った。

40

カラム寸法 : 内径0.25mm×長さ30m

測定条件 : 注入温度150、カラム入口温度150、オープン温度200、検出器温度250

【0063】

<試験の実施方法及び試験結果>

第1及び第2の結晶析出ユニットの両結晶析出槽内に設けた両結晶析出管内に冷媒を導入流通して循環させ、両析出管内の温度が-10前後になるように十分冷却した。

【0064】

昇華槽にナフタレン100grとハイドロキノン10gr(いずれも研究用試薬)の固体混合物を仕込み、真空ポンプを稼動し、ガス吸入管を通して、流量調整弁により流量を

50

調節しながら、乾燥した窒素ガスを吸入（吸引）し、系内、即ち、昇華槽内、両析出槽内、両結晶受器内、及びトラップ内を50 mmHg ~ 150 mmHgの真空とする。また、昇華槽内の温度が75 ~ 77 程度になるように加熱装置の加熱温度を設定して、昇華槽を加熱した。

【0065】

昇華槽で発生した昇華蒸気は吸入ガスと共に導入管を通して第2のユニットの析出槽内に導入され、前記析出槽内の析出管の外壁面に結晶として付着し、時間の経過に伴って付着結晶層が次第に厚くなった。付着した結晶は針状又は板状であった。

【0066】

付着した結晶層の厚さが増すにつれて、付着した結晶の一部が剥離し、下部（直下）に設けた結晶受器に落下した。約4時間でナフタレンが大部分昇華し、昇華結晶が前記析出管の外壁面と前記受器に回収された。

【0067】

真空ポンプと熱媒供給循環装置のポンプはそのまま運転（稼動）して、前記析出管内に流通する冷媒を熱媒に交換した。3 ~ 5分後に析出管の外壁面に付着した結晶は全て剥離（熱剥離）して下部の前記受器に落下し、操作中に自然剥離して落下した結晶と一緒に全て前記受器に回収された。

前記受器に回収された結晶純度は95%であった。

【0068】

前記受器のジャケットに74 ~ 77 の熱媒を導入し、流通させて循環させ、第2の結晶析出ユニットの結晶析出管には-20 の冷媒を導入し、流通させて循環させ、昇華操作を続行した。

【0069】

約8時間昇華操作を続けて、第1のユニットの前記受器内の結晶の大部分を第2のユニットの前記析出管の外壁面に付着させた。昇華操作中に付着結晶の一部は前記析出管の下部の結晶受器に落下した。

【0070】

第2のユニットの前記析出管内の冷媒を熱媒に交換して、付着結晶を熱剥離させて前記結晶受器に落下回収し、結晶純度を測定したところ、純度は100%であった。

【0071】

なお、上記した実施形態は一例として開示したもので、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の技術思想を越脱しない範囲内において任意に変更可能なものである。

【符号の説明】

【0072】

- 1 昇華ユニット
- 2 第1の結晶析出ユニット
- 3 第2の結晶析出ユニット
- 10 昇華槽
- 11 マイクロ波加熱装置
- 12 ガス吸入管
- 17 不活性ガス
- 20, 30 結晶析出槽
- 21, 31 結晶析出管
- 22, 32 冷媒・熱媒導入管
- 23, 33 結晶受器
- 28, 29, 38, 39 ジャケット
- X 固体混合物
- X₁ 結晶

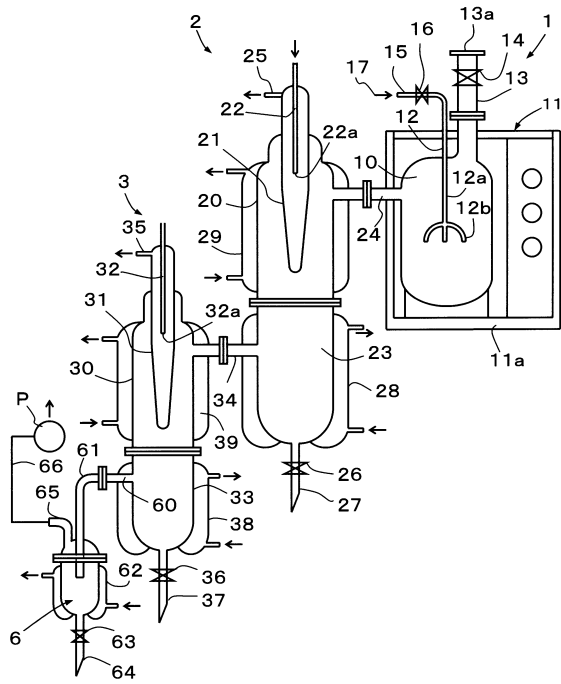
10

20

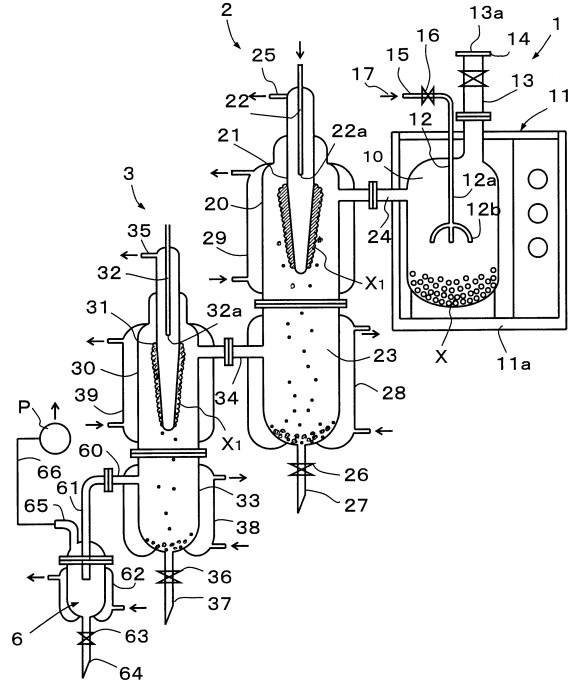
30

40

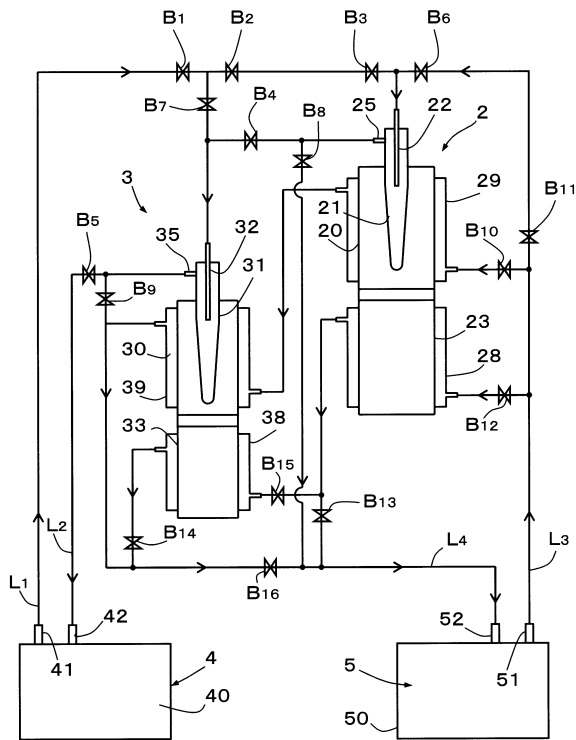
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 神田 和輝

- (56)参考文献 特開昭49-048626(JP,A)
特開2003-144907(JP,A)
特開2009-106917(JP,A)
特開2011-132091(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 1/00-8/00