

マイクロ波化学の産業展開



技術解説

塚原保徳*

Industrial development of microwave chemical process

Key Words : Microwave, Hybrid catalyst, Microwave flow reactor

1 はじめに

1970年代につくられた生産プロセスは、革新がないまま老朽化を迎え、設備更新の時期が迫っている。そのような状況下で、マイクロ波プロセスは、従来の化学プロセスとは全く異なる機構で反応を促進する極めて高効率な化学プロセスとして、次世代の生産プロセスとして期待されている。

マイクロ波とは、波長約1 mm ~ 1 m (300 MHz ~ 300 GHz) の電界と磁界が直交した電磁波であり、レーダーや加速器、電子レンジなど工学分野から我々の身の回りの家電製品まで広く利用されている。マイクロ波加熱は、マイクロ波の振動電磁場との相互作用により誘電体、磁性体を構成する双極子、空間電荷、イオン、スピンなどが激しく振動・回転することによって起こる内部加熱であり、短時間で目的温度に達することが可能である。マイクロ波の化学は、1986年の *Tetrahedron Letters* に掲載された R. Gedye や R. J. Giguere による有機反応から始まった。現在に至るまで、マイクロ波化学は、有機合成、錯体合成、ナノ粒子合成、高分子合成等に適用され、急速・選択加熱、内部均一加熱、非平衡局所加熱の特殊加熱モードによる、反応時間短縮、高収率、選択性向上などの効果が報告されてきた。国際学術論文発表数は、1995年に400報だったものが、現在は数千報以上にものぼり、ラボスケールにおいては

極めて注目され、マイクロ波効果の制御が可能になれば、革新的な新規反応場を用いた魅力的な化学プロセスと認識されている。しかしながら、未だ、化学プロセスとして大型産業化された報告は無い。

マイクロ波プロセスを産業展開する場合、乗り越えなければならない障壁がいくつか存在する。1つめは、最適なマイクロ波反応系の構築である。最適な系を設計できない場合は、単なる加熱手段となる可能性が高いからである。2つめは、マイクロ波リアクターのスケールアップである。これは、電磁波であるマイクロ波の浸透深さ、化学反応下におけるリアクター内の電場解析などの観点から、マイクロ波化学反応装置設計が難しい為である。3つめは、マイクロ波プロセスの制御システム構築である。これは、マイクロ波化学プロセスは、新しい概念の化学プロセスのため、通常プロセスの制御とは異なった全く新しい制御方法が必要となる為である。

これらの障壁を越えて初めて、安全性を確保したプロセスとして産業界にも応用展開可能になると考えられる。

本稿では、マイクロ波化学プロセスの産業展開へ向けたマイクロ波反応系の構築、マイクロ波リアクターのスケールアップとマイクロ波プロセスの制御システム構築の取り組みと、マイクロ波化学プラントの立ち上げを紹介する。

2 マイクロ波と固体触媒を用いた革新的反応系構築

マイクロ波とマイクロ波に適した固体触媒の組み合わせが、新たな化学反応場を創出し、高効率かつ環境負荷の小さい化学反応プロセスを達成する。

固体触媒は、(i) 触媒と反応液の分離が容易でエネルギーロスが小さい、(ii) 廃水や中和などの後工程が少なく、副生物が少ないため Eファクターが



* Yasunori TSUKAHARA

大阪大学大学院理学研究科 博士取得
(2004年)
現在、大阪大学大学院工学研究科 特任
准教授 マイクロ波化学株式会社 取締役
CSO 理学博士
TEL : 06-6879-4348

小さい、(iii) リサイクルが容易、等の非常に優れた特徴を持つ。一方で、現在化学プロセスで多く用いられている均一系触媒に比べ、触媒コストが高いことや反応速度が遅いなどのデメリットが挙げられる。本反応系では、マイクロ波を組み合わせた高効率触媒の開発と触媒の長寿命化と低コスト化により、これらの問題点を解消した。

新たに開発したマイクロ波に適した固体触媒は、誘電損失係数・磁性損失係数の大きい特性をもった物質と反応活性点を有する物質を組み込むことにより、マイクロ波を選択的に吸収することを可能としたハイブリッド触媒であり、マイクロ波照射条件下で局所的に高温・高圧な反応場を形成する。その結

果、バルク相に比べ、著しく高い触媒活性を実現する(図1)。筆者らを中心としたグループは、バルク温度に対して擬似触媒における界面での高温状態の観測に成功しており、この状態を非平衡局所加熱と呼んでいる(図2)。¹⁾ このような特殊な加熱手段を可能にするのはマイクロ波特有と言える。

これまでに確認したエステル化やエーテル化をはじめとした種々の化学反応では、従来の反応系に対して数倍から数十倍の反応速度の上昇や収率の向上が確認されている。本プロセスは、これら以外にもマイクロ波と相互作用が認められる幅広い化学反応に適用が期待できる。²⁾

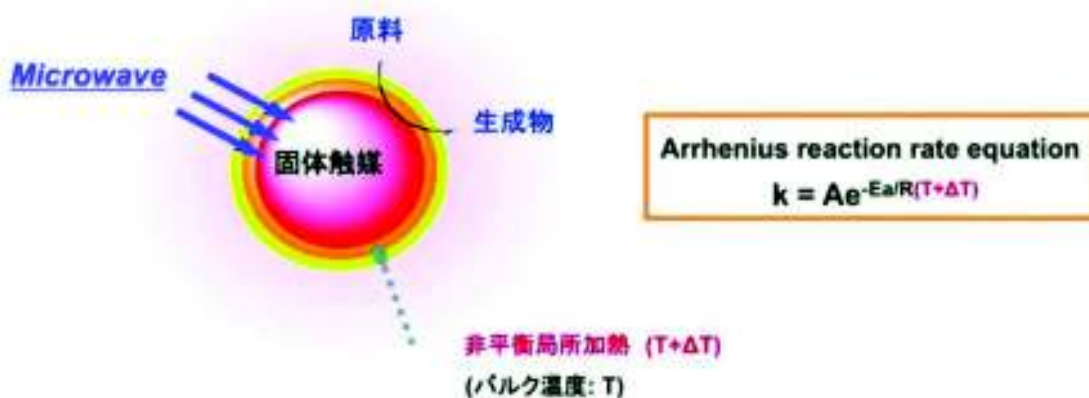


図1 マイクロ波による触媒の選択加熱

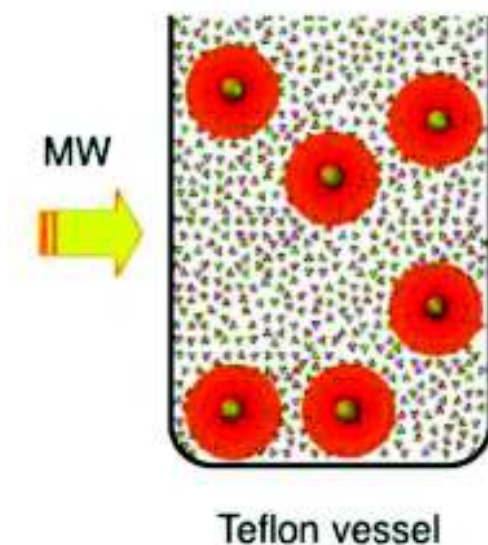


図2 マイクロ波法における固体触媒の非平衡局所加熱イメージ

3 マイクロ波化学反応装置スケールアップ

マイクロ波を用いた化学プロセスが1980年代からラボスケールにおいて極めて有効であると認識されながらも、国内外の一般化学プロセスにおいて産業化されてこなかった一因が、スケールアップの困難さである。筆者らは本課題を克服すべく、エンジニア、有機化学者、マイクロ波化学者を集め、2009年にマイクロ波の特長を生かした第一世代である小型流通型マイクロ波反応器のパイロット装置(MWF-G1)を完成した。本反応器は、上方に未充填空間を有した横型多段の流通型マイクロ波化学反応器である。本反応器は、仕切り板によって仕切られた、直列の複数の室を有し、複数の室の2以上の室に対して共通の未充填空間を有している。マイクロ波は、マイクロ波発信器から導波管、そして反応器の未充填空間へ伝送する方法を採用している。³⁾

反応器の設計に関しては、電磁場解析ソフト(Ansys: HFSS)を用い、cavity内で均一な電磁界となるように設計している。マイクロ波照射装置に関しては、マイクロ波照射数、出力、周波数、照射方法、照射角度を対象反応に合わせて設計している。本設計指針の内部構造、仕切り板、そして触媒により浸透深さの問題点を解決している。

2011年には、第二世代となる流通型マイクロ波反応器(MWF-G2)を完成させた。(図3) MWF-G2は、設計指針は第一世代のものを踏襲しながら、大幅なスケールアップを行い内容積200-250 Lにまで達した。現在、生産しているエステルにおいては、

フル生産で年産600トンの製造が可能になる装置であり、MWF-G2を用いてインクの原料となる脂肪酸エステル製造を行い、毎月インクメーカーへ出荷している。

本プロセスにおいては、従来プロセスに比べ、反応温度の低温下、反応時間の短縮、プロセスの短縮化が可能になり、消費エネルギー比較では、従来プロセスの1/3を達成している。(図4)

4 マイクロ波化学プロセス制御システム

電磁波であるマイクロ波の投入エネルギーは、対象物との相互作用による損失という形でエネルギー変換される。マイクロ波化学プロセスを制御するには、マイクロ波反応器への投入エネルギーと、変換されたエネルギーを正確に見積もり、その情報のフィードバックによるシステム内のより正確な状況予測と、そのシステム制御がコア技術となる。産業に用いられるだろうマイクロ波反応器は、通常、外部から観察できないため、内部で異常が発生していても、その異常を容易に把握することができないが、マイクロ波情報処理装置等によって、マイクロ波照射領域で発生している異常を容易に検知できることが必要である。

筆者らは、2011年に第一世代マイクロ波オペレーションシステム(mOS-1)を開発し、2012年には第一世代を進化させ完成度をあげた第二世代マイクロ波オペレーションシステム(mOS-2)を完成させた。mOS-2には解析ソフトを組み合わせ、リア



図3 流通型マイクロ波反応装置 (MWF-G2)

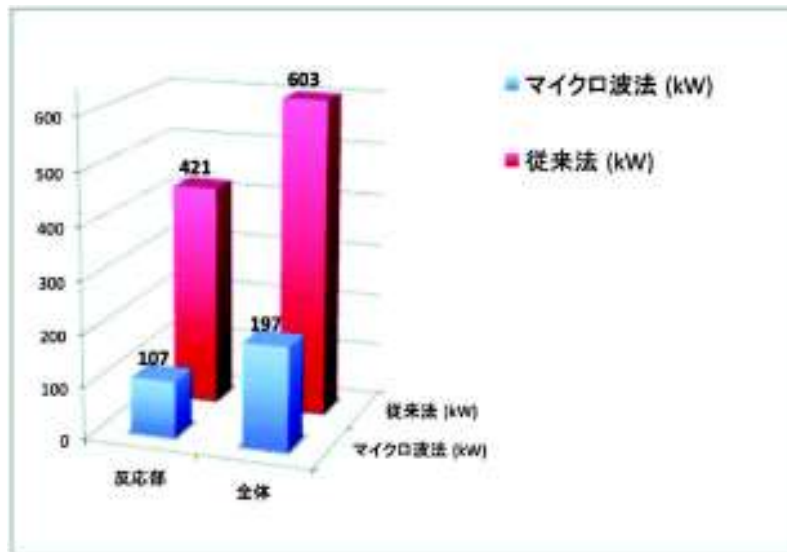


図4 マイクロ波法 vs 従来法の消費エネルギー比較 (某エステル製造プロセス)

ルタイムでエネルギー変換効率の観測を可能にし、熱暴走などのマイクロ波プロセスにおけるリスクを解析・通知するシステムとなっている。

5 マイクロ波化学プロセスを用いた化成品製造

植物由来のバイオディーゼル燃料 (BDF) は大気中の二酸化炭素 (CO₂) を増やさない代替エネルギーとして注目を集める一方、食用の植物油を BDF の原料に回すことが深刻な食糧不足につながりかねないという指摘もある。そのため筆者らは、工場などから大量に排出される低品質な動植物系廃油など非食用油の BDF 化に着目した。一般的なバイオディーゼル燃料の製造プロセスは、廃食用油などの油脂 (トリグリセリド) を多く含む高品質の油に対して、塩基触媒を用いてエステル交換反応を行うものである。一方、工業的に排出される遊離脂肪酸を多く含む低品質の油脂はダーク油と呼ばれ、従来法では処理が困難であることから、これまで再生エネルギーの対象としては扱われてこなかった。本プロセスでは、新規固体酸触媒の存在下でトリグリセリドのエステル交換反応、遊離脂肪酸のエステル化反応を“ワンポット”で行い、メチルエステル (BDF) を合成することに成功した (図5)。この結果、多種多様な非食用油脂からバイオディーゼルのつくることが可能になった。

本プロセスによる某工場からの工業廃油から合成

した BDF の分析結果を図6に示す。原料は遊離脂肪酸を約26%含有し、通常の方法では BDF 化することは困難であるが、本プロセスを適用した結果、メチルエステル収率は96%以上を達成し、規格値を全て満している。2011年には、製鉄所から排出された圧延廃油から BDF を製造し、独立行政法人交通安全環境研究所により2週間にわたりトラックによる実車試験を行い、B5、B20、B100において BDF としての基準値に達していることが証明されている。

BDF に用いられたハイブリッド触媒とマイクロ波化学プロセスは、BDF 以外の脂肪酸エステルにも適用でき、現在、未利用資源である工業廃油からの化成品製造・製品出荷を行っている。

日本の油脂の供給状況を見ると、油脂の総供給量約300万トンのうち輸出品が約90%弱をしめている⁴⁾。油脂産業 (食品、化学工業等) 全体で年間30万トン程度の工業廃油 (ダーク油等) が発生していると推定されるが、現在は殆どの量が焼却処分されている⁵⁾。近年、中国を始めとした新興国の発展やバイオ燃料市場の立ち上がりに伴い、世界中において農産物・油脂資源の争奪戦が始まっている。日本国内の未利用資源である工業廃油を有効利用することで、油脂資源の外部依存度を下げると同時に外貨の流出を防ぐことにもつながる。

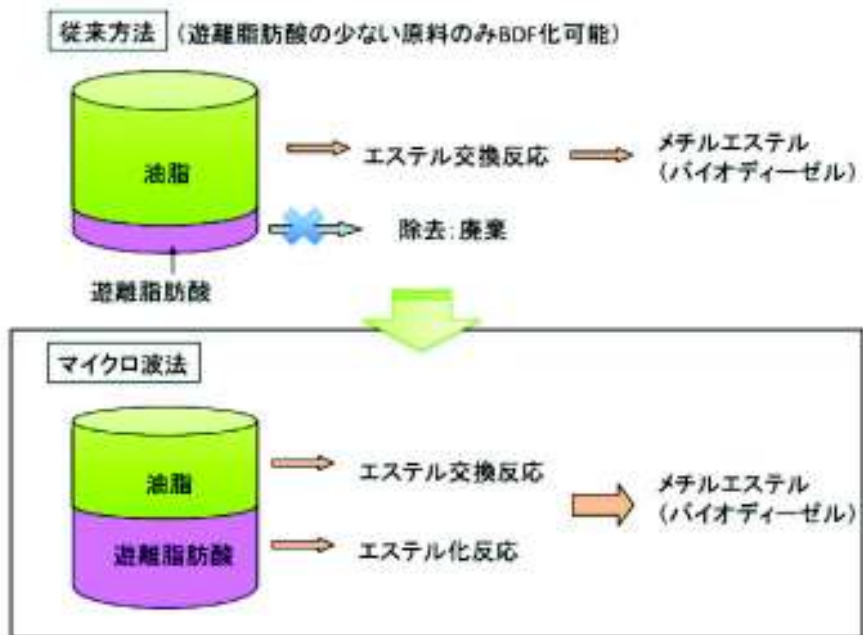
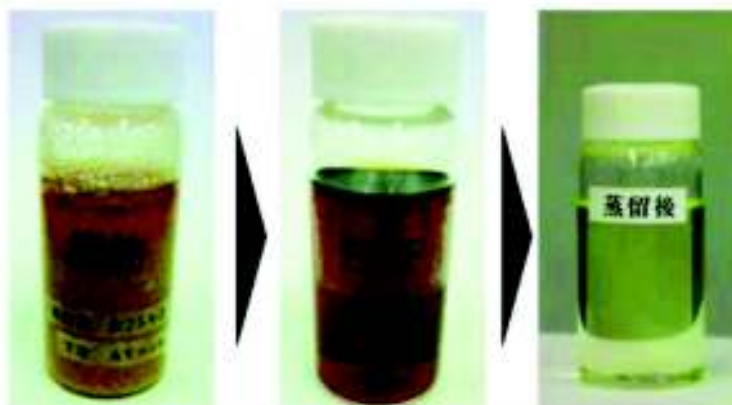


図5 従来法とマイクロ波法の違い



| 項目 | 単位 | 試験方法 | 規格 | 粗BDF |
|---------|------------------------|-------------|-----------|-------|
| 密度 | g/ml(15°C) | JIS K2248.5 | 0.86-0.90 | 0.89 |
| メタノール | 質量% | EN14110 | 0.20以上 | 0.00 |
| モノグリセリド | 質量% | EN14105 | 0.80以下 | 0.04 |
| 遊離グリセリン | 質量% | EN14105 | 0.02以下 | 0.00 |
| 全グリセリン | 質量% | EN14105 | 0.25以下 | 0.20 |
| 金属(Na) | ppm | EN14108 | 5以下 | 1.0未満 |
| 金属(K) | ppm | EN14109 | 5以下 | 1.0未満 |
| 金属(Ca) | ppm | prEN14538 | 5以下 | 1.0未満 |
| 水分 | ppm | JIS K2275 | 500以下 | 180 |
| 酸化 | mg-KOH/g | JIS K2501 | 0.5以下 | 0.31 |
| ヨウ素価 | g-I ₂ /100g | JIS K0070 | 120以下 | 107 |

図6 BDFと分析結果

6 マイクロ波化学プロセスを用いた化成品製造プラント・マザー工場

2013年にマイクロ波化学プロセスを用いた化成品製造プラント（大阪工場1号ライン：3300m²）を大阪湾岸地区に立ち上げる。本工場は、製造拠点のみならず、パイロットプラントを併設し、スケールアップ、実証設備としての機能も有し、マイクロ波エンジニアリングの拠点としてマイクロ波化学プロセスのマザー工場（図7）を目指す。

1号ラインのターゲットはオレオケミカル分野で、工業廃油から化成品（脂肪酸エステル）を年産3200トン製造する。本プロセスは既存化学プロセスに比べ、省エネ、高効率、コンパクトの優位性を持ち、本プロセスから製造された化成品は、下記の特徴を有する。

- a) 飛躍的な製造工程の短縮化によるハイレベルコスト競争力
- b) 原料ソースの多様化と環境対応適正
- c) 高品質の製品

また、世界的に、天然資源より製造した「グリーンケミカル」市場の成長が見込まれる中、日本独自の技術・資源をベースとした本事業を立ち上げることで世界的な開発競争へ参入し新たな産業創出を果たす。さらに、東日本大震災に起因するエネルギー不足や地球温暖化などの社会的課題を解決する為の手段として省エネルギー・高効率の革新的な環境技術へのニーズが高まっているなか、従来技術より1/5～1/20の効率性を実現するマイクロ波化学プロセスを普及させることができれば大きなインパクトを社会に与える。

トを社会に与える。

エネルギー化学分野産業は世界におけるエネルギーの30%を消費しており、炭酸ガス排出量の22%を占めている。また、同産業は併せて世界全体で年間売上が500兆円とも言われている巨大産業であり、このうち1%だけでもマイクロ波化学プロセスに転換することができれば、エネルギー消費及びCO₂排出を削減出来るだけではなく、5兆円規模の新市場を創出することができる。本工場により、マイクロ波化学プロセスの優位性、安全性を自ら実証することにより、従来の化学プロセスを大幅に転換し、マイクロ波化学プロセスのマーケットを切り開き、2020年までに東南アジアにおけるマイクロ波化学総合プラントの創出を目指す。

引用文献

- 1) Y. Tsukahara, A. Higashi, T. Yamauchi, T. Nakamura, M. Yasuda, A. Baba, Y. Wada, *J. Phys. Chem. C* **2010** *114*, 8965-8970.
- 2) 「マイクロ波化学プロセス技術」第1編 マイクロ波基礎技術 第4章 “マイクロ波合成実験法” シームシー出版 2006
- 3) 特許第4874411号
- 4) 「世界の油脂原料事情」平成16年3月発行（財）油脂工業会館 油脂原料研究会
- 5) 「二段階反応法によるバイオディーゼル燃料（BDF）製造技術の研究開発」平成18年3月 NEDO 成果報告書

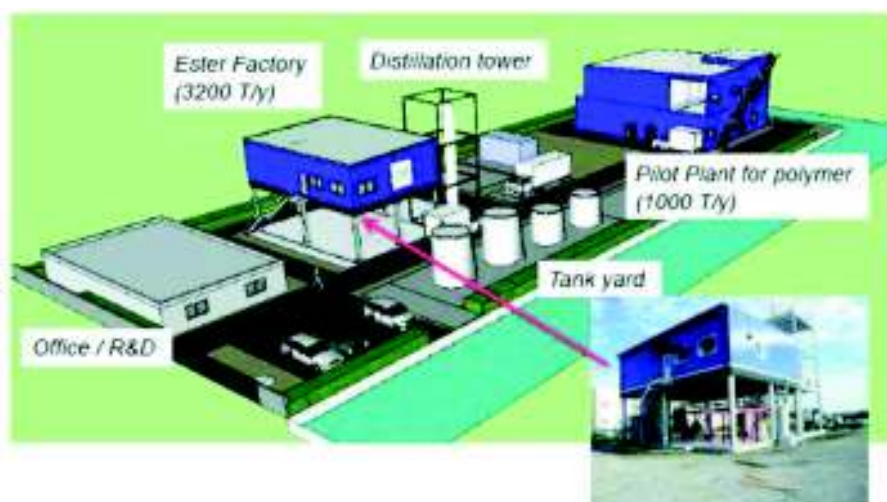


図7 マイクロ波化学マザープラントのイメージ