

マイクロ波液相化学反応と装置化技術

高温高压流体技術研究所
近田 司

【緒 言】

家庭用電子レンジとして利用されているマイクロ波は、単なる加温手段ではなく、通常加熱に較べて反応(処理)速度が格段に向上する等非常に大きな潜在能力を有していることが各種の基礎研究で次第に明らかになってきている。このような基礎研究の底辺の拡がりに連れて、マイクロ波加熱の効果をベースとした実用化プロセスの開発にも大いに関心が集まり始めている。そこで、本報告では化学反応の中の液相反応に関し、これをマイクロ波加熱でスケールアップ、連続装置化していく上での検討課題について述べる。

【マイクロ波加熱時の発熱量】

ある物質がマイクロ波を吸収すると、吸収した量に応じて物質自身が発熱し、その発熱量は(1)式によって示される。ここで、(1)式右辺の第1項はイオン性物質等の伝導による損失項であり、第2項は極性物質等による誘電損失項、そして第3項は磁性損失項である。液相反応では、通常は第2項の影響が最も大きいと考えられるが、実際には各項が互いに影響しあっていて各々を分離、定量することは困難であるため、総和としての発熱量を評価することが現実的である。

$$P = \frac{1}{2} \sigma |E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu'' |H|^2 \quad \text{—— (1)}$$

P : 単位体積当たりの発生熱量 [W/m ³]	σ : 導電率 [S/m]
E : 電界強度 [V/m]	f : 周波数 [1/sec]
ϵ_0 : 真空中の誘電率 [F/m]	ϵ'' : 誘電損失率 [-]
μ_0 : 真空中の透磁率 [H/m]	μ'' : 磁気損失率 [-]
H : 磁界強度 [A/m]	

表1には、一定条件のマイクロ波を照射したときの種々の溶媒の温度上昇幅を示す。表より明らかな通り、表中の右側の溶媒はマイクロ波の照射によって温度が顕著に上昇する。逆に、左側の溶媒はほとんど上昇しない。これらの結果は、分子内に双極子モーメントを有していて誘電率が高い溶媒は(1)式右辺第2項が作用して温度が上昇する、という解釈を導き出す。しかしながら、トルエンの結果はその解釈が絶対的では無いということも同時に示している。

一方、図1には純水あるいは希薄NaOH溶液を、一定条件下でマイクロ波照射したときの昇温曲線を示す。図より、イオン性溶液の方が昇温性が良いことが分かる。但し、両者の差異が顕著になるのは温度170℃程度以上においてであり、誘電損失率等が温度と共に変化することを示唆している。

表1 各種溶媒のマイクロ波吸収特性

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	1(°C)*		113
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	4		
	23	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	112
	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OH}$	108
	7	CH_2OH CH_2OH	205
		Water	90

*マイクロ波(2.45GHz)を300W・10min照射したときの温度上昇幅

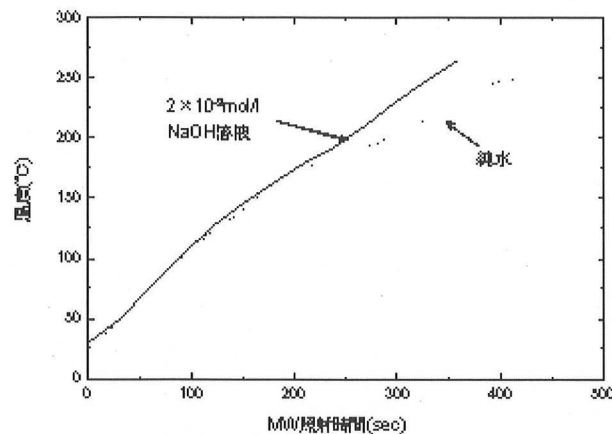


図1 イオン性溶液の昇温性

【連続反応器の特性】

基礎試験(回分反応)の結果を受けて試験規模を大型化する場合、通常は反応の連続化が図られることになるが、ここでは「原料が移動する」ことに起因する新たな現象に直面する。その代表例が、原料のショートパスに基づく反応率の低下である。

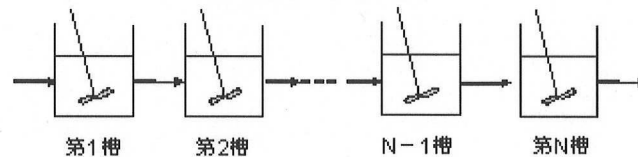


図2 多段CSTRの概要

即ち、いま図2の多段CSTRを想定すれば、反応を無視した流れのみの影響に基づく原料の濃度変化は(2)式で示され、これを図示すれば図3が得られる。反応器が1基($N=1$)の場合、流通開始と同時に曲線が立ち上がる(成分Aが出口から排出される)ことが分かる。これは、言い換えればほとんど反応器内に滞留することなく排出される成分が相当多いことを意味している。逆に平均滞留時間の4倍が経過しても、約2%の未置換成分(更に長時間反応器に滞在する成分)が存在する。このような連続反応器の欠点は、槽数の増加によって緩和され、ピストン流れに漸近することになる。

$$\frac{C_{AN}}{C_{A0}} = 1 - \left[1 + \frac{t}{\tau} + \frac{1}{2!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^2 + \cdots + \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{N-1} \right] e^{-t/\tau} \quad (2)$$

C_{AN} : 時間 t におけるA成分の N 槽出口濃度 C_{A0} : A成分の供給濃度
 t : 流通時間 τ : 平均滞留時間
 N : 槽数

連続反応器においては、このほかにも原料の移動に伴って生起する同様の現象として、ガスホールドアップやドライアップ等が挙げられる。

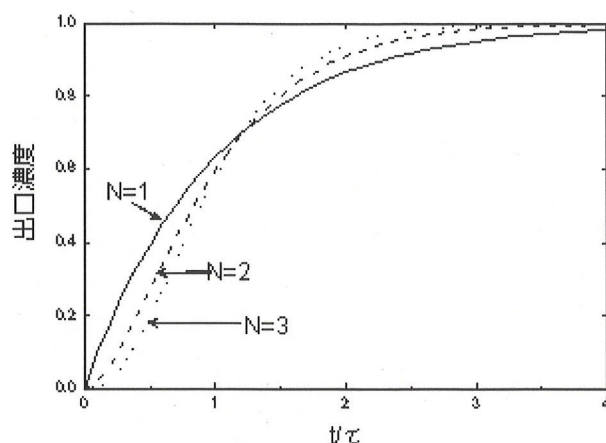


図3 多段CSTRにおける時間と出口濃度との関係

【マイクロ波連続装置の試作】

当所では、これまで液相反応を中心にマイクロ波化学の検討を行ってきており、この一環として二相溶媒法による流体フェライトの合成方法も開発した。今回、この二相溶媒法を更に発展させることを目的として、このための小型連続装置を試作した。図4にその概要を示す。

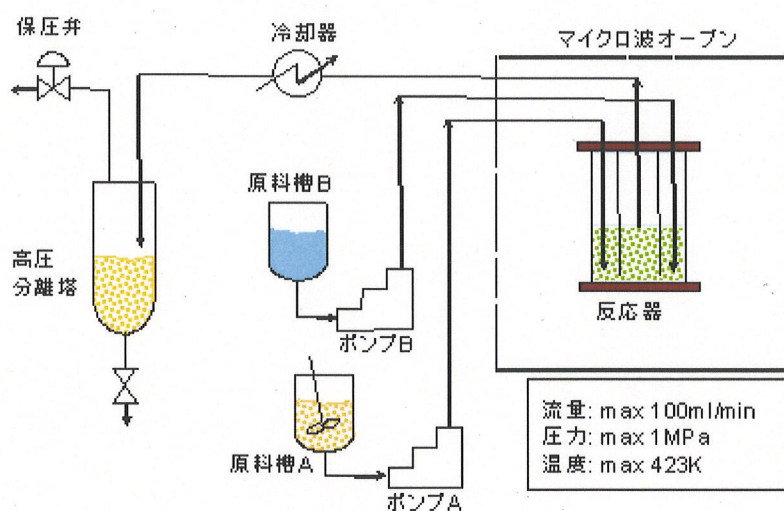


図4 試作連続装置の概要

【謝 辞】

図4の小型連続装置は、科学技術振興機構(JST)H18年度シーズ発掘試験研究費によって製作した。