

コンパクトプロセスの構築

— 高圧マイクロエンジニアリングと超臨界流体との融合 —

鈴木 明*、川波 肇、川崎 慎一郎、畑田 清隆

持続可能な発展をめざすためには、大量集中生産方式をベースに構築された産業構造・社会システムおよび技術体系を早期に変革していくことが強く望まれる。必要なものを必要な場所で必要な量、かつ多品種で生産しうる分散適量生産方式の実現に向けて高速で制御性の高いコンパクトプロセスの確立が求められており、そのコア技術としてマイクロリアクタ技術と超臨界流体利用技術の融合が注目されている。これらを実現するためには、急速熱交換や精密な温度制御等高圧マイクロエンジニアリングの基盤確立が初めに必要であり、次にそれに基づいたプロセス開発が行われる。ここでは、超臨界水条件下での有機合成を中心に、無機合成、および二酸化炭素を用いた革新的塗装技術についても議論する。

キーワード: 分散適量生産方式、コンパクトプロセス、マイクロリアクタ、超臨界流体、急速熱交換

Establishment of compact processes

– Integration of high-pressure micro-engineering and supercritical fluid –

Akira Suzuki*, Hajime Kawanami, Shin-ichiro Kawasaki and Kiyotaka Hatakeda

In order to realize sustainable development, it is anticipated that industrial structure, social and technical systems based on large-scale production at concentrated sites must be changed in the near future. Establishment of highly controllable compact processes with high speed reaction is desired to realize distributed production with multi-purpose low-volume production. Integration of high-pressure micro-engineering and supercritical fluid has received considerable attention as a core technology for compact processes. To realize the technology, basic developments for high-pressure micro-engineering such as rapid heat exchange and precise temperature control were firstly needed, and then process developments on basic engineering followed. As applications of compact processes, organic synthesis under supercritical water is discussed, and inorganic synthesis and an innovative coating process using supercritical carbon dioxide are also described.

Keywords: Low-volume production at distributed site, compact process, micro-reactor, supercritical fluid, rapid heat exchange

1 研究の背景・目的

化学産業の中核である大量集中生産方式は、現在の私達の生活水準の向上に大きく寄与し、20世紀後半の繁栄をもたらした。同方式を用いれば、製品コストを飛躍的に低下させることが可能であり、多くの人々が優れた製品をなにごとなく使うことが可能となった。一般に製造コストはおよそ生産量の0.6乗で増加すると言われており、このスケールアップ則に従うと、ある生産規模で1,000円/kgの製造コストは、その10万倍の生産規模では1/100の10円/kgとなることを意味する($10^{5 \times 0.6} \div 10^5 = 10^{-2}$)。この大量集中生産方式の劇的な経済効果は、多くの分野・製品で生産規模の拡大(スケールアップ)へとつながった。しかし、同方式は一方的かつ大量の化石資源の使用を前提としたシステムであり、回収・再利用のバランスをとることが難しく、循環システムの構築は極めて困難であった。

また、大量生産の裏側では、化石資源の大量消費(→枯渇)、化石資源の地球規模の移動に伴う大量のエネルギー消費、さらには大量の廃水・廃棄物の発生などが起こり、地球温暖化や有機物汚染・化学物質汚染など多くの地球環境問題を引き起こしている。

持続可能な発展を目指すためには、大量集中生産方式をベースに化石資源のみに依存して構築された産業構造・社会システムおよび技術体系を早期に変革していくことが強く望まれる。具体的には、バイオマスなどの再生可能資源の利用を第一義に考え、かつ資源・エネルギー循環の容易な低環境負荷型の安全で小回りのきく効率的プロセスの構築が不可欠となる。すなわち、必要なものを必要な場所で必要な量、かつ多品種で生産しうる分散適量生産方式(地域適量生産方式とも言う)の実現である。そのためには、高速で制御性の高いコンパクトプロセスの確立が求め

産業技術総合研究所 コンパクト化学システム研究センター 〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹4-2-1
Research Center for Compact Chemical System, AIST 4-2-1 Nigatake, Miyagino, Sendai 983-8551, Japan * E-mail: suzuki-akira@aist.go.jp

Original manuscript received December 11, 2009, Revisions received April 5, 2010, Accepted April 7, 2010

られる。ここで言うコンパクトプロセスとは、資源・エネルギー循環の容易な低環境負荷型の安全で小回りのきく効率的なプロセスのことで、高速で制御性の高い機能を有しており、分散適量生産方式を実現することができる。

マイクロリアクタはコンパクト性及び反応場の精密な制御可能性などから分散適量生産方式のコア技術として大きな期待を集めている^[1]。一般的には幅数 μm ～数百 μm のマイクロ空間内の化学反応を行なうための装置を指し、その目的・機能により、マイクロ反応器、マイクロ混合器、マイクロ熱交換器などに分類される。マイクロリアクタは単位体積当たりの表面積（比表面積）が大きいため、熱交換の効率が極めて高くなり、急速温度操作（加熱・冷却）や精密温度制御が可能となる。また、リアクタ比表面積が大きいことは、界面での反応が効率よく起こることを意味する。さらに、マイクロ流路は拡散距離が短いことから分子拡散による混合が急速に進行するため、高速かつ効率的な混合が行なわれる。これらの特徴は、コンパクトプロセスに求められる条件（高速で制御性が高い）と良く合致している。しかし、従来のマイクロリアクタは加工が容易なシリコン、ガラス、プラスチック系の材料が主体で構成されていて、以下に述べるような、マイクロリアクタの特性をより効果的に利用できる高温・高圧環境下では使用できない。現在、高温高圧に耐えられるマイクロリアクタの技術は確立されていない。

一方、超臨界流体は臨界点（飽和蒸気圧曲線の終点）を越えた流体として定義され、物質の3態、固体、液体、気体のどれにも属さない第4の流体と言われる。しかし特別な流体ではなく、高い密度に圧縮しても液化することのない不凝縮性の流体として理解される。この超臨界流体は、温度・圧力を変化させることにより密度を気体から液体相当まで大きく連続的に変えることができ、それに応じて粘性、拡散係数などの輸送物性や誘電率、イオン積などの溶媒物性が大きく変化する^{[2][3]}。特に、臨界点（374℃・

22 MPa）を越えた水である超臨界水の誘電率は有機溶媒並であり、高温で唯一安定な反応溶媒と考えることができる。また、イオン積を 10^{-10} 程度まで高くすることが可能であり、超臨界水に酸・塩基触媒の役割を期待することができる。これら物性は、超臨界水の高速化学反応への適用を示唆するものであり、超臨界水利用技術も分散適量生産方式のコア技術として期待されている。

2 マイクロリアクタと超臨界水の融合

2002年頃まで、超臨界水・高温高圧水による化学プロセスは、有機化合物の分解（加水分解、熱分解など）は可能だが、合成には不向きであるというのが常識であった^[4]。事実、物理化学的あるいは分光学的には、超臨界水に通常の水には無い酸・塩基性が示されてきたものの、実際にバッチ式反応装置を用いて超臨界水有機合成実験を行っても、全く目的物質が得られなかったり、あるいは収率がとても低かったりという結果の連続であった^{[5][7]}。このことから、超臨界水を有機合成に利用することは極めて困難であると考えられ、超臨界水応用の研究はしばらくの間停滞期（死の谷）に入っていた。当然その間、関連研究資金も先細りとなり、仕方なく使い古された液体クロマトグラフィ用ポンプや高圧細管を用いて自前で加工を繰り返しながらラボスケールで小型の流通式反応装置を製作し反応を行っていたところ、突然、収率が向上することが分かった。詳細に調べていくと、上述の困難の原因が、反応温度における保持時間を厳密に制御しても、その反応温度に到達するまでの加熱時間（あるいは冷却時間）が長ければ、その加熱域（冷却域）で原料や目的生成物の分解、副反応などが起こり、結果として目的生成物が得られないことにある、と理解されるに至って研究は急速に進展した^[8]。図1は、本反応における急速熱交換の重要性をイメージ図として表現している。超臨界水有機合成の発端となった反応例を以下に紹介する。

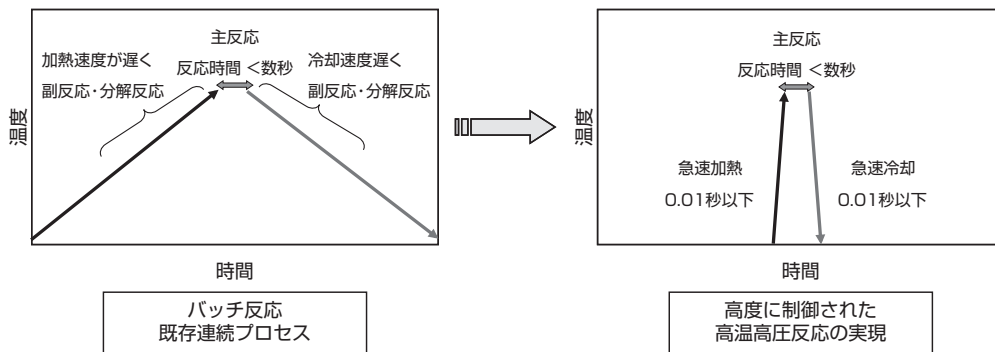


図1 超臨界水有機合成における開発ポイント（急速熱交換の必要性）

超臨界水は反応性が高く加熱・冷却に時間がかかると、副反応・分解反応が起こり主反応が阻害される。反応場への急速な投入・離脱が必須の条件。

ナイロンの原料であるεカプロラクタムの合成は、従来濃硫酸を酸触媒としてシクロヘキサノンオキシムのベックマン転位反応で行われている。しかし、この合成方法では、使用後の濃硫酸をアンモニアで中和する必要があり、その結果、大量の硫酸アンモニウムが発生、その処分が環境上・経済上問題となっていた。これに対し、超臨界水の酸触媒機能を利用してベックマン転位反応を行なう方法が提案された^{[5][8]}。実験結果を表1に示す。反応条件は400℃・40 MPaと同一であるが、バッチ操作では数%の収率に留まり、連続マイクロ反応では、80%以上と飛躍的に収率が增大した。この違いは反応時間（ここでは室温から反応温度までの到達時間+反応温度での保持時間）にあり、バッチ操作では昇温速度が遅いため、昇温過程で原料のシクロヘキサノンオキシムがシクロヘキサノンに分解されてしまうことが原因であった。これに対し、連続マイクロ反応では原料に超臨界水を直接混合することで加熱を行っており、極めて短時間のうちに反応温度まで昇温できたためベックマン転位反応が主に進行し、εカプロラクタムが高収率で合成された。これは、明らかに、マイクロ反応場と超臨界水とを組み合わせることにより単独では成し得なかった効果が得られたことを示しており、有機合成反応における超臨界水とマイクロ反応場との融合の結果である。これ以降、超臨界水に加え、臨界点以下の高温高压水の領域を含め数多くの実験的な検討が行われ、水を用いた有機合成の可能性が大きく拓けた。その後の実用化への課題は、原料物質の反応場への急速な投入（すなわち急速昇温）と生成物の反応場からの急速な離脱（急速冷却）の効率的な実現であった。

3 高温高压マイクロデバイスと高压マイクロエンジニアリングの確立

前章で議論した急速熱交換（急速加熱および急速冷却）を達成するためには、εカプロラクタム合成で採用された直接熱交換方式か、あるいは極めて高効率な間接熱交換方式の開発が必要であった。直接熱交換方式とは、加熱の場合、常温の原料と超臨界水との直接的な混合により目的温度までの加熱を達成するものであり、冷却の場合、高温高压反応物に冷却水を直接混合することにより必要な温度（反応の停止する温度）までの冷却を行う。必要な超臨界水および冷却水の温度や質量流量は熱収支計算から決定される。直接熱交換方式における熱交換速度は、原料と超臨界水、あるいは高温高压反応物と冷却水とがいかにかに混合されて平衡温度に到達するかで決まるため、混合器の混合性能に依存する。したがって、直接熱交換方式は急速混合が可能な高压マイクロ混合器の開発に帰着する。

表1 超臨界水によるε-カプロラクタム合成（実験結果）

バッチ反応では収率低いが、連続マイクロ反応では高収率達成。反応時間（加熱時間含む）の違いによる差が顕著。

| 実験装置 | 反応温度(℃) | 反応圧力(MPa) | 反応時間(sec) | 収率(%) |
|----------|---------|-----------|-----------|-------|
| バッチ反応 | 400 | 40 | 180 | 1.9 |
| 連続マイクロ反応 | 400 | 40 | 0.625 | 83.0 |

一方、間接熱交換方式で急速熱交換がどこまで可能かについては具体的な伝熱コンセプトに基づき後述する。

3.1 高压マイクロ混合器（直接熱交換方式）

超臨界水反応の熱交換方式として高压マイクロ混合器が使われる場合、超臨界水は粘性係数が常温の値に比べ10分の1以下と低く、かつ高流量が設定できることから、高レイノルズ数の乱流条件を適用しやすい。常圧付近のマイクロ操作では、圧力損失を大きくとることができないため流量を低くせざるを得ないが、高压マイクロ操作では、混合器で生じる許容圧力損失に比較的余裕があるため高流量が設定できる。したがって、高压マイクロ混合器は従来のマイクロ混合器のように層流条件で拡散を制御する混合方式とは異なり、強制乱流をベースとした混合方式を採用している。具体的な混合器構造としては、市販のT字型継手、スワール流れを積極的に利用したスワールミキサー、そして混合部で2液が衝突する中心衝突型混合器などが挙げられる。図2にT字型継手の例として、Swagelok社の一般型SS-100-3 (STD TEE)、マイクロ型SS-1F0-3GC (LDV TEE)を示した。Standard T字型継手 (STD TEE)の流路内径1.3 mmと比べ、Low Dead Volume T字型継手(LDV TEE)の流路内径は300 μmと小さく、大きなレイノルズ数（乱流効果）に基づく良好な混合結果が報告されている^[9]。

混合性能の比較・評価として、図3に2種類のT字継手の数値計算結果を示す。計算条件は圧力が30 MPa一定で、超臨界水は463℃、33 g/min、原料は15℃、12 g/minで供給され、混合後温度は400℃である。いずれ

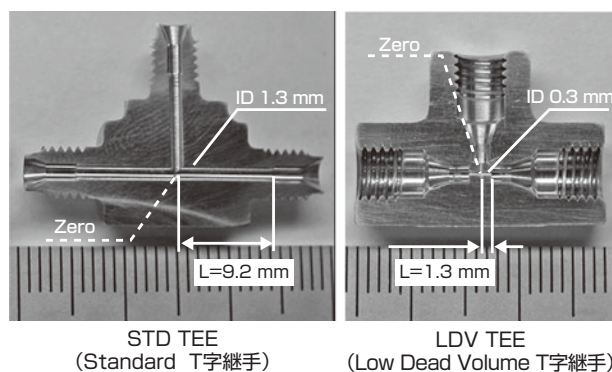


図2 T字継手 (STD, LDV)
市販の1/16インチT字継手(左が標準タイプ、右が混合流路を0.3 mmとしたマイクロタイプ)

も 30 MPa の水の物性値で計算を行った。この条件における STD (内径 1.3 mm) と LDV (内径 0.3 mm) のレイノルズ数はそれぞれ 16,700 と 72,500 となる。図 3 より、STD の場合下部から流入する低温流体と左から流入する超臨界水が混合され、混合後流体の下部流路に温度遷移域が形成され、流路内に温度勾配を生じている。一方、LDV は内径 300 μm 、長さ 1.3 mm のマイクロ流路内でほぼ均一な温度となり、迅速な流体混合が達成されている。混合後流体について、混合器中心から下流方向の鉛直断面における最高温度と最低温度をプロットしたグラフを図 4 に示す。図より、STD では継手出口 (混合点から 9.2 mm) においても温度が収束しないのに対して、LDV では混合点からわずか 1.3 mm の出口部において急速に温度が均一化することが示されている。流路内で平均して昇温速度を概算すると、STD は 31,000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、LDV は 270,000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ と約 9 倍の違いがある。この昇温速度、すなわち混合速度の違いは、副反応を生じるような繊細な合成反応の精密制御が可能であることを示す結果である。

図 5 には私達が開発したマイクロスワールミキサーの写

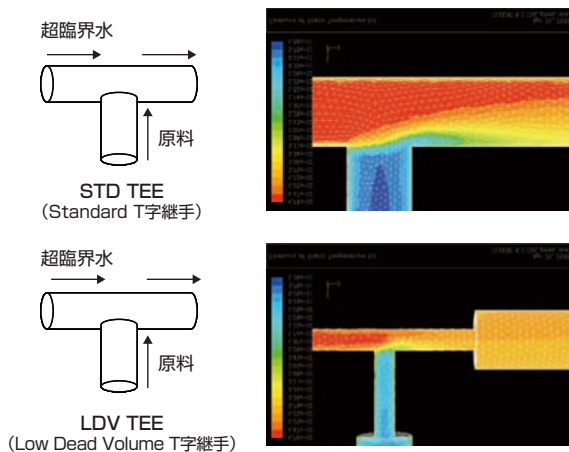


図 3 T 字継手による流体混合数値計算結果(温度コンター図) STD TEE では継手出口でも温度が一様となっていないが、LDV TEE では長さ 1.3 mm のマイクロ流路出口でほぼ均一に混合。

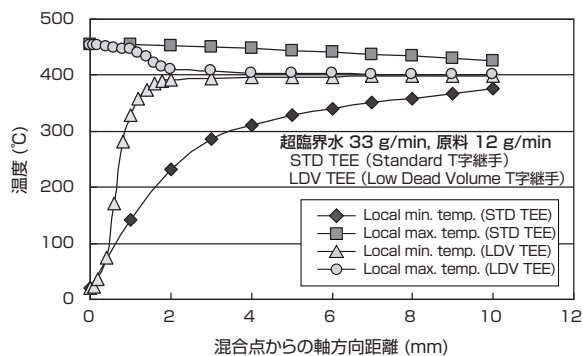


図 4 混合後流体の温度プロファイル STD TEE では温度が収束しにくい、LDV TEE では急速に均一化されている。

真と数値計算結果を示す^[10]。左から常温の原料が供給され、中心軸から 60° の角度から 2 分割された超臨界水が供給される。更に、超臨界水は混合器中心から相互に偏芯して接続されていて、混合器中心部で 2 分割された超臨界水により旋回流を発生させることができる。原料流体は、旋回流により軸方向のみならず周方向の慣性力を付与されるため、混合性能が向上すると考えられる。T 字継手の場合には、流体が必ず直角に曲がるため、曲がり部で渦を生じる。この渦領域は滞留を引き起こす原因となるため、滞留時間の増加が危惧される。一方、マイクロスワールミキサーは混合後の流体が常時旋回しているため、混合中心部付近で滞留域を形成しにくい。図 6 に示した中心衝突型混合器は、上部に上下可動式のニードルを有する原料導入管 (原料はニードル外表面にそって薄層状に導入) と、下部に複数の超臨界水導入管を有する流体混合部 (中心衝突部) との連結構造から構成され、迅速な混合と加熱を実現している^[11]。原液は超臨界水からの伝熱の影響を受けない構造 (ニードル内管の冷却媒体による冷却効果、外部フィンによる放熱効果および小型金属シールリングによる伝熱抑制) となっており、ほぼ室温のまま混合場に導入される。また、この混合器では、流体混合部におけるニードル長を連続的に変えることができ、それにより混合状態を制御することが可能である。

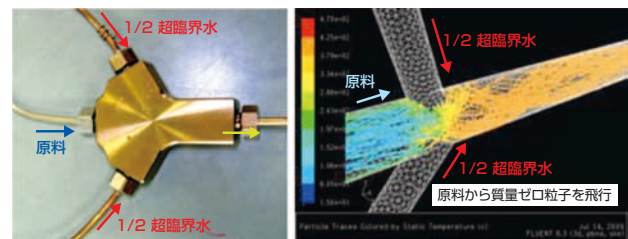


図 5 マイクロスワールミキサー写真と数値計算結果 (原料の流線) 超臨界水を二分割して旋回流を形成し原液と混合。T 字混合で起こる渦の発生を防止する構造。

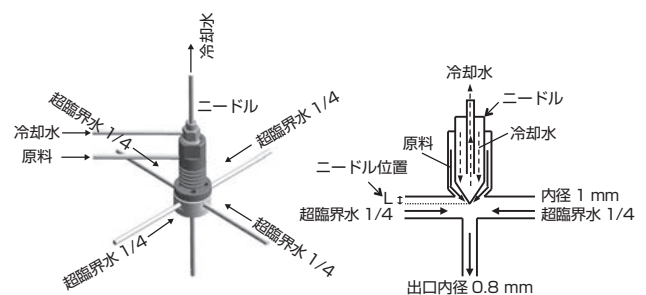


図 6 中心衝突型混合器 超臨界水は 4 分割され、原液は上部から中心衝突部へ向けて導入される。ニードルが上部から挿入されており混合状態を調節しうる。

3.2 高圧マイクロ熱交換器（間接熱交換方式）

超臨界水反応操作における熱交換器は、効率的な超臨界水製造および反応温度までの急速な昇温を実現する加熱器として、また反応後、反応停止温度域までの急速な冷却を行なう冷却器としての役割を担う。高圧マイクロ熱交換器は耐圧設計の観点から高圧マイクロチューブの採用が基本となり、チューブ内をマイクロ空間として利用する。前述したように超臨界水プロセスではある程度の圧力損失は許容できるため質量流量を大きく設定できる。そのため、マイクロチューブ内は激しい乱流状態（高レイノルズ数）となるため、管内（受熱側・低温側）境膜伝熱係数は極めて大きな数値が期待できる。問題は管外（与熱側・高温側）境膜伝熱係数をいかに大きく設定できるかにかかる。一般的な超臨界水製造装置では、加熱源としてニクロム炉からの対流伝熱および輻射伝熱を利用しているが、ニクロム炉の熱がマイクロチューブ表面へ伝わる速度である管外境膜伝熱係数は極めて小さく、それが全体の伝熱速度（総括伝熱係数）を律速する。

私達は高圧マイクロ加熱器の加熱法として、マイクロチューブそのものに電気を流し、ジュール発熱を行なう方法

を提案した^[12]。この方法を採用できれば、管外境膜伝熱係数は見かけ上無限大と考えることができ、伝熱は金属伝熱抵抗と管内境膜伝熱係数のみで決定されることになる。マイクロチューブに電気を流す方式としては電磁誘導方式と、直接通電方式の2通りが考えられるが、電磁誘導方式では誘導コイルを外部に設置することが必須であり、装置のコンパクト化という観点から制限を受けるため、今回は直接通電方式を採用した。図7に、直接通電方式を用いた高圧マイクロ加熱器（チューブ構成：内径 0.25 mm、外径 1.6 mm、長さ 200 mm）の概念図を、図8に評価結果を示す。伝熱性能は供給する純水の流量の増加につれて良好となるが、これは流量の増加により管内境膜伝熱係数が増大したためである。総括伝熱係数は最大 10,000 W/m²・℃、熱効率 95 % 以上と極めて効率的な加熱が実現できており、この結果を昇温速度に換算すると、最大 150,000 °C / 秒となる。これは、数ミリ秒で水を臨界温度以上に昇温できることを示しており、超臨界水の直接混合による昇温時間に匹敵する結果である。

本稿では、高圧マイクロ冷却器について記述を省略するが、マイクロチューブの外側に冷却ジャケットを設けることにより簡便に高圧マイクロ冷却器を構築することができる。冷却器では、冷却水の流量を大きくすることにより管外境膜伝熱係数を大きくすることができ、加えて冷却時は加熱時よりも温度差を大きく設定することができるため、比較的大きな伝熱速度をとることはそれほど難しくない。

3.3 ナンバリングアップ戦略と高圧マイクロエンジニアリングの構築

マイクロリアクタの実用化における課題として、処理量増加の達成をいかに行うかが重要なポイントとなる。従来の化学工学ではこれをスケールアップ（例えば、反応器径の拡大など）で対応するが、マイクロリアクタではマイクロ特有のメリットを生かすために、当然スケールアップ法を採用できない。そのため、並列化法（ナンバリングアップ）が

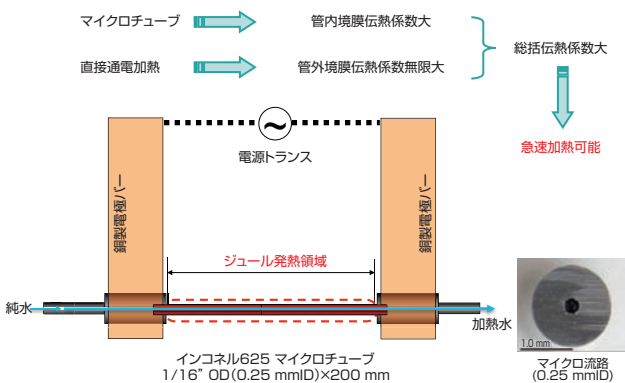


図7 直接通電加熱による高圧マイクロ加熱器の原理概念図
直接通電加熱の採用により、総括伝熱係数が極めて大きくなる。

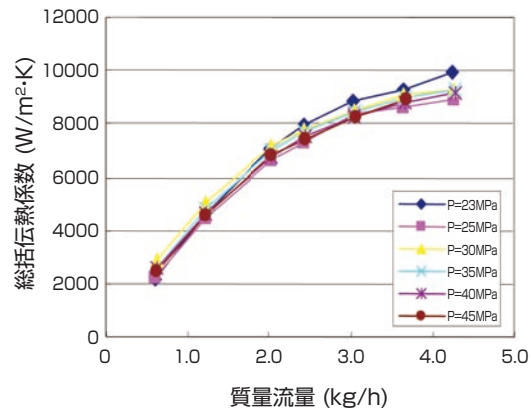
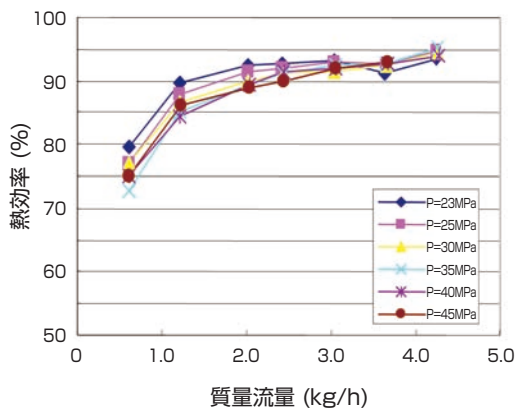


図8 高圧マイクロ加熱器の評価結果
最大熱効率 95 %、総括伝熱係数 10,000 W/m²・Kと極めて効率的な加熱が実現。

選定されるが、通常のマイクロリアクタでは基本構造当たりの処理量が小さいため、現実的な並列数とまらないケースが多い。これに対し、高圧マイクロリアクタはある程度の圧力損失を許容できるため、基本構造当たりの流量を大きくできるというメリットがある。上記高圧マイクロ加熱器もマイクロチューブ（内径 0.25 mm、外径 1.6 mm、長さ 200 mm）1 本当たり最大 5 kg/h の処理が可能であり、この高圧構造を維持したまま基本構造のモジュール化（5 本マイクロチューブ / モジュール）、更にはモジュールの並列化（4 モジュール / 装置）により 100 kg/h 規模のナンバリングアップが可能となる。ナンバリングアップ戦略のイメージを図 9 に、試作したナンバリングアップ装置の写真を図 10 に示す。この装置では、加熱を各モジュール毎の直接通電加熱（12.5 kW / モジュール × 4 モジュール）で、冷却を各モジュールの外側に設けたジャケットに冷却水を循環する方式で行った。その結果、熱交換性能は基本構造と同等であることを確認し、1 m × 2 m 程の面積で設置できるコンパクトプロセスにより、年間数百トン規模の物質生産に匹敵する熱のやり取りを急速かつ安定して行えることを実証した。ここで用いられた直接通電加熱による高圧マイクロ加熱器の

能力を従来法の電気炉加熱方式と比較すると、熱効率はほぼ 2 倍、伝熱係数は 100 倍以上と推測され、熱効率の差がエネルギー必要量の差に直結するためエネルギーコストは 2 分の 1 になる。更に、伝熱係数の差が必要伝熱面積、すなわち加熱管総長さにはほぼ比例すると考えられ、加熱管は 1/100 以下になる。100 kg/h の生産能力では上述したように、高圧マイクロ加熱器では加熱管総長さが 4 m（200 mm × 5 本 / モジュール × 4 モジュール / 装置 = 4,000 mm）となるが、電気炉加熱方式では 400 m 以上となり、設備が大型化してしまう。

図 11 に、以上述べてきたことも含めて高圧マイクロエンジニアリング構築の過程について整理した。マイクロリアクタ技術と超臨界流体利用技術の融合に向けて、急速熱交換等技術課題の明確化が土台にあり、それらを解決するための加工・接合技術等基盤技術の確立、混合器等高圧デバイス化そして各種高圧装置化の検討・構築を経て、応用プロセス開発へとステージを着実に上げてきている。

4 高圧マイクロエンジニアリングによるコンパクトプロセスの構築

4.1 超臨界水による有機合成プロセス

超臨界水・高温高圧水による有機合成プロセスは、マイクロエンジニアリング技術によるミリ秒～マイクロ秒オーダーでの急速昇温・急速冷却を実現することで、先に説明したバックマン転位反応を筆頭に、超臨界水は合成反応場として不適であるという常識を覆すこととなった^[8]。その他の一例として、芳香族のニトロ化を紹介する。ニトロ化法は、古くから硝酸と硫酸などの混酸法が汎用的であり、その製法（硫酸によるニトロニウムイオンの発生）はほとんど変わってない。しかし、混酸法は、安全性の問題に加えて廃硫酸の処理に問題があり、新たなニトロ化技術の開発

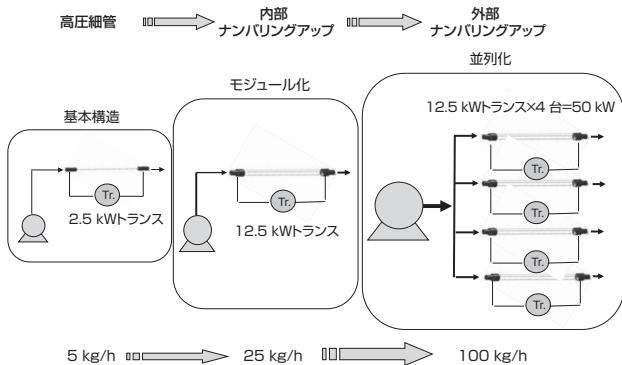


図 9 ナンバリングアップ戦略
基本構造のモジュール化、モジュールの並列化で処理量増加に対応。

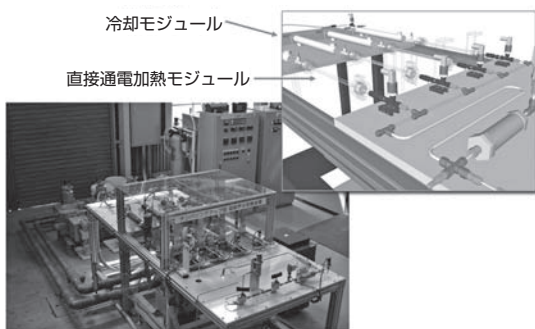


図 10 100 kg/h 級マイクロリアクタープラント
(モジュールの 4 系列並列動作)
直接通電デバイス単体での熱交換能力を維持したまま処理量アップに成功。

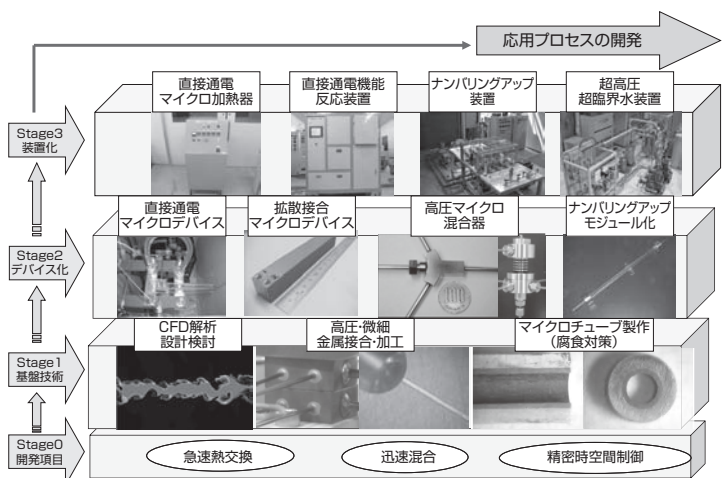


図 11 高圧マイクロエンジニアリングの構築
基盤技術構築からデバイス化、装置化を経て応用プロセス開発へ。

が望まれている。これに対し、我々は、ニトロニウムイオンを硫酸により発生させるのではなく、高圧マイクロエンジニアリング技術を用いて希硝酸を高温高圧水中でイオン化あるいはラジカル化させるニトロ化法を検討し、これらの問題を解決した。この場合、強烈な腐食性環境のため、硝酸導入後の高温高圧部はすべてチタンライニングを施したインコネルのマイクロチューブ、継手などの部材を新たに開発することで、高温高圧条件でありながら硝酸などの強酸を安全に取り扱うことに初めて成功した。これら耐高温高圧チタンライニングの部材を用いて、ナフタレンの硝酸によるニトロ化を行った。実験装置の概略を図12に、その実験結果を図13に示す。反応条件として圧力を40 MPa一定にして、温度を200～325℃の範囲で実施した。ナフタレンのニトロ化は225℃以上で進行し、反応時間わずか1.3秒ながら250℃でニトロナフタレンの収率が最大値91% (1-ニトロナフタレン収率85%、2-ニトロナフタレン収率6%)を実現した。しかも、より爆発性の高いジニトロナフタレン、トリニトロナフタレンなどがほとんど生成しないことも明らかとなった。

なおこの方法は、この他、ベンゼン、ピリジンなどの比較的広範囲な芳香族化合物のニトロ化にも有効である。さらに、高圧マイクロリアクタを用いたニトロ化法として、爆発性の高い硝酸アセチルをニトロ化剤に用いながらも精密な時空間制御・反応制御により、安全に反応を行うプロセスを開発した。この方法では、マイクロ混合器により硝酸アセチルを瞬時に発生させるが、その時の発熱を僅か±0.2℃に抑えることができ、反応温度40℃、反応時間1.8秒

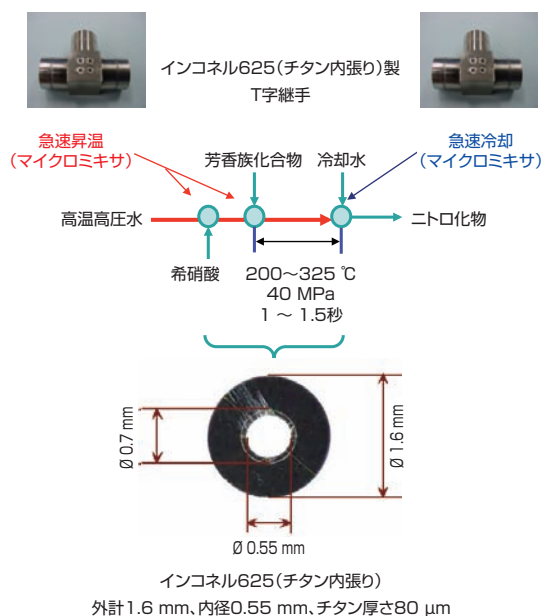


図12 高温高圧水下での無触媒ニトロ化実験装置の概要
硝酸投入後から急冷まではチタン内張りインコネル管および継手を使用。

でフェノールのニトロ化を収率96%、選択率ほぼ100%で実現した。反応は40℃という低温で行うため、腐食はほとんど起こらない上、未反応の硝酸アセチルは、反応後に水中で全て加水分解するため、系外では安全に取り扱うことができる。なお、この方法は、高圧条件ながら反応を低温で実現できるため、さまざまな置換基を有する芳香族化合物に適応でき、特に医薬中間体を用いるニトロ化にも有効である。この他、急速混合・急速昇温・急速冷却による精密制御により、水中でありながら超高速・高効率な有機反応として、ピナコール転位、クライゼン転位、エステル化などを実現している^{[13]-[15]}。更に現在では、バイオマス原料として糖類を用いた有用な化合物、例えば近年血圧降下などの生理活性が報告されている5-ヒドロキシメチルフルフラールの高収率・高選択率合成も実現している^[16]。

4.2 超臨界水による金属酸化物微粒子合成プロセス

超臨界水熱合成法は、金属塩水溶液を急速に超臨界状態まで加熱して加水分解・脱水反応で生成された金属酸化物の溶解度を激減させナノレベルの微粒子を得る方法である^{[17][18]}。亜臨界温度(200～300℃)では水熱合成反応の反応速度も低く、かつ水の誘電率は30程度と高いため、生成した結晶は大きく成長してしまうことが多い。一方、超臨界温度(代表的な温度は400℃、30 MPa)では、反応速度が高くなり、かつ誘電率も一桁となるため、生成した結晶は成長しない。したがって、この方法のポイントもいかに急速に超臨界状態まで加熱できるかにあり、この急速加熱を金属塩水溶液と超臨界水との直接混合で実現している。図14に硝酸アルミニウムを原料とした超臨界水熱合成法によるベーマイトの合成について、混合器種類を変化させて得られた生成物の粒子径分布を示した。用いた混合器は前述の16分の1インチ用STD TEE、スワールミキサー、中心衝突型混合器(ニードル位置を変化させた場合)である。反応条件は400℃・30 MPa・2秒とした。図より、標準的なT字混合器(流路径1.3 mm)と比較して、スワールミキサー、中心衝突型混合器とも粒子径が小

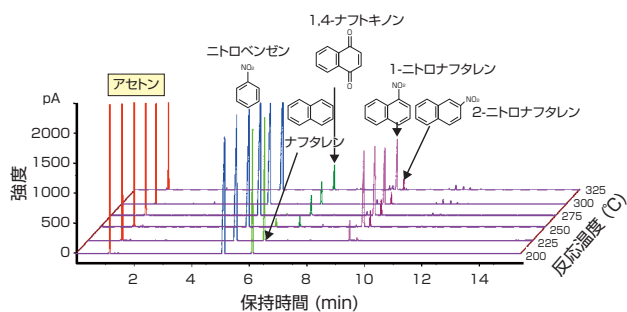


図13 ナフタレンのニトロ化実験結果
ニトロ化は225℃以上で進行し、250℃で最大収率91%を達成。

さく、シャープな分布を得た。中心衝突型混合器は流路クリアランスが狭い図中ニードル位置の $L = 1 \text{ mm}$ (図6 参照)の方が、流体混合性能が高いと考えられ、その結果急速混合による微細粒子が合成されたと考えられる。この技術は、単一酸化物だけでなく複合酸化物の合成においても有効性が示されており、蛍光体、強磁性体、透明電極、電池電極材料、触媒などと幅広い用途が期待されている。

4.3 超臨界二酸化炭素による革新的塗装プロセス

日本国内の全産業から排出される揮発性有機化合物 (VOC) の総量は約 150 万トン (2000 年度) で、その内 33 % 相当の 50 万トンが塗装工業からの排出であり、同工業が全産業の中で最大の VOC 排出業種となっている。VOC は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の原因物質であり、削減技術の開発が急務である。従来の有機溶剤系塗料によるスプレー塗装において大量に使用される希釈溶剤 (代表的な VOC 成分) を極少量の二酸化炭素に替えることにより、有機溶剤系塗装と同等の塗装仕上げ品質を確保したまま、VOC 発生を大幅に低減させる塗装法の開発を目指した。この技術の基本原理は米国のユニオンカーバイド社を中心に新規な塗装プロセス^[19]として開発されたが、同プロセスでは、塗料と二酸化炭素との混合方法として流体多段分割理論に基づく従来型のスタティックミキサが主に用いられており、迅速な混合を行うことが困難であった。そのため、ライン閉塞等の問題により使用できる塗料が限定されていた。これに対し、私達が開発した二酸化炭素塗装プロセスでは、混合方法として乱流混合理論に基づく高压マイクロ混合器を開発して使用しているため、極めて迅速な混合が可能となり塗料種類によらず安定的な塗装

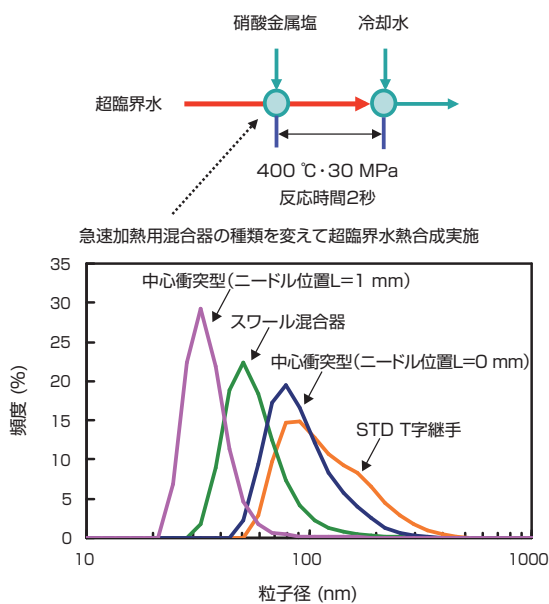


図 14 混合器によるペーサイト合成微粒子の粒子径分布
高压マイクロ混合器の違い (迅速混合性の違い) により、粒子径分布に大きな差が認められる。

操作が可能となった。二酸化炭素塗装技術の概略フローを図 15 に示す。塗料と二酸化炭素は、混合器で瞬時に混合され、二酸化炭素が塗料中に完全に溶解する。その結果として粘度が低下し、噴霧が可能となる。混合器は、超臨界水反応において急速熱交換を実現するために開発された中心衝突型マイクロ混合器を塗装用に改造して採用した。この方式で塗装 (混合器条件: $40 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 10 \text{ MPa}$) したサンプルを第三者機関で評価した結果、実用レベルの塗膜品質であることが確認された^[20]。したがって、希釈溶剤由来の VOC が基本的に削減可能であり、現状の希釈溶剤使用量 (年間数十万トン) からみて、その削減効果は莫大と推測される。

5 まとめと今後の展開

高温高压水下での有機合成・無機合成反応は、大量集中生産型の従来の合成プロセスを大きく変革する可能性を持っている。この反応場では、迅速かつ精密な温度・圧力・時空間制御を行うことにより効率かつ理想的な物質合成が可能となり、バルクケミカルに加えてファインケミカル合成や天然物変換による高付加価値物質の創出などが強く期待される。

例えば、超臨界水有機合成の発端として紹介した ϵ カプロラクタムは、1 工場当たり年間 10 万トン規模の生産が行われており、同量の硫酸と約半量のアンモニアを消費し、1.5 倍量の硫酸アンモニウムを廃棄物として排出している。これを年間 1 万トン規模の分散適量生産方式として超臨界水有機合成で行えば硫酸およびアンモニアを使用することなく、生産が可能となる。この達成のためには、基本単位 (構造) での処理量増大に向けて、高压マイクロエンジニアリングの更なる強化が必要であるが、年間 1 万トン規模のコンパクトプロセスは実現できる規模と考えられる。

一方、二酸化炭素塗装は揮発性有機化合物 (VOC) 削

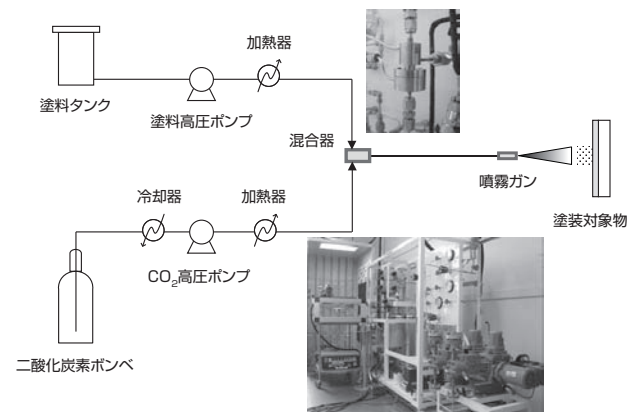


図 15 二酸化炭素塗装技術の概略構成
混合器として塗装用に開発された中心衝突型マイクロ混合器を採用。

減の中心的な技術として早期の普及が求められるが、同技術は単に VOC 削減を目的とするだけでなく、乾燥用エネルギーの減少などに伴う省エネルギー効果も期待でき、二酸化炭素削減技術として考えることもできる。さらに、二酸化炭素による霧化技術は、塗装、印刷、接着および機能性膜の塗布 (膜化) 技術として、また医薬品、ポリマーおよび機能性物質の微粒子化技術として、大きな広がりを与えさせる。

マイクロリアクタ技術と超臨界流体技術の融合を実現する高圧マイクロエンジニアリングの構築は、分散適量生産方式 (コンパクトプロセス) を実現し、持続可能な社会の形成に向けて大きな成果をもたらすことが期待できる。

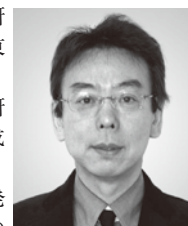
参考文献

- [1] K. Mae: Advanced chemical processing using microspace, *Chem. Eng. Sci.*, 62 4842-4851 (2007).
- [2] H. Weingärtner and E. U. Franck: Supercritical water a solvent, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2672-2692 (2005).
- [3] W. L. Marshall and E. U. Franck: Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10,000 bars new international formulation and its background, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10, 295-304 (1981).
- [4] P. G. Jessop, W. Leitner eds.: *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, WILEY-VCH, Weinheim (1999).
- [5] O. Sato, Y. Ikushima and T. Yokoyama: Noncatalytic Beckmann rearrangement of cyclohexanone-oxime in supercritical water, *J. Org. Chem.*, 63, 9100-9102 (1998).
- [6] Y. Ikushima, H. Hatakedo, O. Sato, T. Yokoyama and M. Arai: Acceleration of synthetic organic reactions using supercritical water, Noncatalytic Beckmann and pinacol rearrangements, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 1908-1918 (2000).
- [7] Y. Ikushima, K. Hatakedo, O. Sato, T. Yokoyama and M. Arai: Structure and base catalysis of supercritical water in the noncatalytic benzaldehyde disproportionation using water at high temperatures and pressures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 210-213 (2001).
- [8] Y. Ikushima, K. Hatakedo, M. Sato, O. Sato and M. Arai: Innovation in a chemical reaction process using a supercritical water microreaction system: environmentally friendly production of ϵ -caprolactam, *Chem. Commun.*, 2208-2209 (2002).
- [9] S. -I. Kawasaki, Y. Wakashima, A. Suzuki, Y. Hakuta and K. Arai: Continuous hydrothermal synthesis of nano particles using T-shape micro mixer, *Proc. 11th Euro. Meet. Supercrit. Fluids*, (Barcelona) P_PR_36 (2008).
- [10] Y. Wakashima, A. Suzuki, S. -I. Kawasaki, K. Matsui and Y. Hakuta: Development of a new swirling micro mixer for continuous hydrothermal synthesis of nano-size particles, *J. Chem. Eng. Japan*, 40 (8), 622-629 (2007).
- [11] K. Mae, A. Suzuki, T. Maki, Y. Hakuta, H. Sato and K. Arai: A new micromixer with needle adjustment for instant mixing and heating under high pressure and high temperature, *J. Chem. Eng. Japan*, 40 (12), 1101-1107 (2007).
- [12] Y. Wakashima, K. Hatakedo, S. -I. Kawasaki and A. Suzuki: Performance evaluation of a high pressure microtube as a high-speed heating device for supercritical state generation, *J. Chem. Eng. Japan*, 41 (2), 76-83 (2008).
- [13] M. Sato, N. Otabe, T. Tuji, K. Matsushima, H. Kawanami, M. Chatterjee, T. Yokoyama, Y. Ikushima and T. M. Suzuki: Highly-selective and high-speed Claisen rearrangement induced with subcritical water microreaction in the absence of catalyst, *Green Chem.*, 11, 763-766 (2009).
- [14] M. Sato, K. Matsushima, H. Kawanami and Y. Ikushima: A highly selective, high-speed, and hydrolysis-free O-acylation in subcritical water in the absence of a catalyst, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 6284-6288 (2007).
- [15] H. Kawanami, K. Matsushima, M. Sato and Y. Ikushima: Rapid and highly selective copper-free Sonogashira coupling in high-pressure, high-temperature water in a microfluidic system, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 5129-5132 (2007).
- [16] 産総研プレスリリース: 安価な糖から生理活性物質HMFを迅速に製造-高温高圧マイクロリアクターにより実現-, 2009年4月20日.
http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2009/pr20090420/pr20090420.html
- [17] T. Adschiri, K. Kanazawa and K. Arai: Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1019-1022 (1992).
- [18] T. Adschiri, K. Kanazawa and K. Arai: Rapid and continuous hydrothermal synthesis of boehmite particles in subcritical and supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2615-1618 (1992).
- [19] チンスー・リー, ケネス・ルック・ホイ, マーク・デイビッド・ドノフー: コーティングの液体噴霧塗布における希釈剤としての超臨界性流体, 特開平01-258770(日本特許1927328), 出願日1988年1月5日 (1988).
- [20] 鈴木明, 川崎慎一郎, 相澤崇史, 小野實信, 早坂裕, 雪下勝三, 早坂宜晃, 佐藤勲征, 千代窪毅, 中塚朝夫: 高圧マイクロ混合器を用いた二酸化炭素塗装技術の開発, *塗装工学*, 44 (7), 230-237 (2009).

執筆者略歴

鈴木 明 (すずき あきら)

1978年3月東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻修了。2002年工学博士 (東京工業大学) 1978年4月水処理エンジニアリング会社に就職。超臨界水酸化プロセスの研究に従事して世界初の同プロセスの実用化に成功。2003年4月、産業技術総合研究所に入所、超臨界流体エンジニアリングを中心に研究開発を推進し、現在、超臨界技術とマイクロ技術の協奏という観点から新規プロセスの確立を目指している。本論文では、全ての部分に関与するが、特に高圧マイクロエンジニアリングの構築と、革新的塗装装置の開発を主に担当した。



川波 肇 (かわなみ はじめ)

1997年3月東北大学大学院理学研究科化学第二学科博士後期過程修了。博士 (理学)。近畿大学理工学部助手などを経て2001年4月産業技術総合研究所に入所。有機合成・有機反応の立場から特に二酸化炭素と水の高圧高温条件下での化学を推進してきた。第4回グリーン・サステナブルケミストリー賞経済産業大臣賞 (2005年) を受賞。本論文では、高圧マイクロエンジニアリングを用いたコンパクトプロセスの構築、超臨界水による有機合成プロセスを担当。



川崎 慎一郎（かわさき しんいちろう）

1996年3月鹿児島大学大学院工学研究科機械工学専攻博士前期課程修了。1996年4月水処理エンジニアリング会社に就職し、難分解性有害廃棄物（ポリ塩化ビフェニル、ダイオキシンなど）の完全分解技術として超臨界水酸化プロセスの実用化研究に従事した。2006年3月東北大学大学院環境科学研究科環境科学専攻博士後期課程を修了し、博士（環境科学）。同年4月産業技術総合研究所に入所し、超臨界水および超臨界二酸化炭素利用技術のエンジニアリング研究を行っている。特にマイクロミキサーの開発に注力し、流体混合デバイスの基盤研究を中心として、超臨界水熱合成による金属酸化物微粒子合成の研究を行っている。本論文では、マイクロ混合器の開発、超臨界水による金属酸化物微粒子合成プロセスの開発を担当。



畑田 清隆（はたけだ きよたか）

2005年3月東北大学大学院環境科学科博士後期課程修了。博士（環境科学）。1966年産業工芸試験所入所。その後、組織変更に伴い東北工業試験所、東北工業技術研究所を経て産業技術総合研究所へ。超臨界水有機合成の発端となったε-カプロラクタム合成を実験的に明らかにした。本論文では、高温高压水条件下のニトロ化合物の連続合成系を本質的に担当。



査読者との議論

議論1 全体的に

コメント（原田 晃：産業技術総合研究所東北センター）

副題「高压マイクロエンジニアリングと超臨界流体との融合そして協奏」ですが、「融合」と「協奏」の意味について解説して下さい。

回答（鈴木 明）

副題として付けた「高压マイクロエンジニアリングと超臨界流体との融合そして協奏」は、単なる「1+1=2」的な融合ではなく、超臨界流体の特性が高压マイクロエンジニアリングを用いることで3にも4にもなるということ表現しております。近年、化学の世界でも「協奏的反応場」なる言葉も使われ始めています。ただし、「融合」という言葉の中にも単なる合流という意味合い以上の要素も含まれていると思いますので、読者の理解のためには「協奏」を削除し、「高压マイクロエンジニアリングと超臨界流体との融合」としたいと思います。

コメント（大和田野 芳郎：産業技術総合研究所研究コーディネータ）

専門外の読者のために、本稿で紹介されているコンパクトプロセスは、次のどちらに該当するかが書いてあるとよいと思います。

- 1) 従来不可能だった合成を可能にしている
- 2) 従来法に比べて低環境負荷または高い収率を実現している。

また、2) ならば、従来法と比べて、生産量(の可能性)や省エネルギーなどが定量的にどうなのか、どんな価値を目標とするのかを、できる範囲で示して下さい。例えば、「ナンバリングアップ戦略」の後半や、最後の「今後の展開」に、何の製法、どんな産業に用いられていくのか、やや具体的な将来像を示せるとよいと思います。

回答（鈴木 明）

本稿で紹介したコンパクトプロセスは、従来、大量集中生産方式で生産されていたバルクケミカルなどを、必要な場所で必要な量を生産する分散適量方式に転換するための高速で制御性の高いプロセスを意味しています。したがって、従来不可能だった合成を可能にするものではなく、従来法に比べて低環境負荷であり、かつ高収率を実現するプロセスです。本稿では、有機合成例として二つの反応例（ベッ

クマン転移、ニトロ化）を挙げておりますが、両者とも従来は濃硫酸を酸触媒として用いていましたが、コンパクトプロセスでは濃硫酸の役割を高温高压水が担うことにより、無触媒（硫酸未使用→低環境負荷）かつ高速（マイクロ反応→高収率）のプロセス構築が可能となりました。

以上の議論を明確化するため、「ナンバリングアップ戦略」の中で従来技術と比較してマイクロ熱交換の優位性を記述し、さらに「今後の展開」において、εカプロラクタム合成を例に取り、生産量増大の可能性などについて記述しました。

コメント（原田 晃）

この論文で使われている「コンパクトプロセス」という言葉は、一般的な意味合いよりは狭義な、化学工業に特化した意味を持っているものになっているように思います。専門外の読者のために、「コンパクトプロセス」とは何かをどこかで定義してはどうでしょうか。

回答（鈴木 明）

本文中に、「ここでいうコンパクトプロセスとは、資源・エネルギー循環の容易な低環境負荷型の安全で小回りのきく効率的なプロセスのことで、高速で制御性の高い機能を有しており、分散適量生産方式を実現することができる。」と記載しました。

議論2 循環システムの構築でのバランス

質問（原田 晃）

「1. 研究の背景・目的」の中での議論で、「回収と再利用のバランス」が重要と主張しているが、このことが循環システムの構築にとって必要条件になるのでしょうか。

回答（鈴木 明）

大量集中生産方式では、扱う量が極めて多量であり、ある工程から排出される副生物の回収や廃棄物の再生により他工程、あるいは他工場での再利用が可能としても、需要と供給のバランスや移動の問題などにより現実的な対処法となり得なかったと考えています。すなわち、循環システムの構築が困難であったと思われる。

議論3 従来法との比較

質問（原田 晃）

「2. マイクロリアクタと超臨界水の融合・協奏」ですが、論旨からすると、まず従来法との比較が必要ではないかと思いますが、いかがでしょうか。

回答（鈴木 明）

濃硫酸を用いたベックマン転移によるカプロラクタム合成は、収率98%と高効率プロセスです。一方、表1に記載した高温高压水のみによる収率は83%であり数値的には劣りますが、濃硫酸を全く使用しないという大きな優位性があります。ここでは、反応時間を精密に制御すれば超臨界水のみで収率が急激に上がるということを強調すべく、従来法の収率にはあえて言及しませんでした。

議論4 電磁誘導のメリット

質問（原田 晃）

「3.2 高压マイクロ熱交換器」の電磁誘導のメリットは何でしょうか。今回は「大きさ」で不採用になったとのことですが、どういうときはこちらのほうが優れているのでしょうか。

回答（鈴木 明）

直接通電と比べて、電磁誘導のメリットは漏電対策が不要であること、誘導コイルの巻き方により加熱強度を変えられることなどと考えられます。どちらが良いかはケースバイケースですが、誘導コイルを必要としないため、マイクロデバイス化には直接通電の方が優れていると考えています。