

マイクロ波化学合成法の高速反応特性に基づく

フロー式マイクロ波化学合成装置

生産用、ラボ実験用

平成26年9月



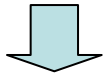
株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ

マイクロ波化学合成法の実用技術化への取組み

ラボ用マイクロ波化学合成装置

- ・市場状況: **2000年** 当時で複数種の国内・外製品
- ・弊社製品: GM(グリーンモチーフ) I c

2004年発売開始



以来、大学、研究所、民間企業に百数十台納入

マイクロ波化学合成法はまだ汎用、実用技術の域に達していない

- ・弊社知見の限りでは、**2009年段階**で汎用性が高い装置は見当たらない
- ・生産現場で利用できる実用技術とするには汎用性、品質性、現場操業性等を具備したマイクロ波化学合成装置の提供が不可欠



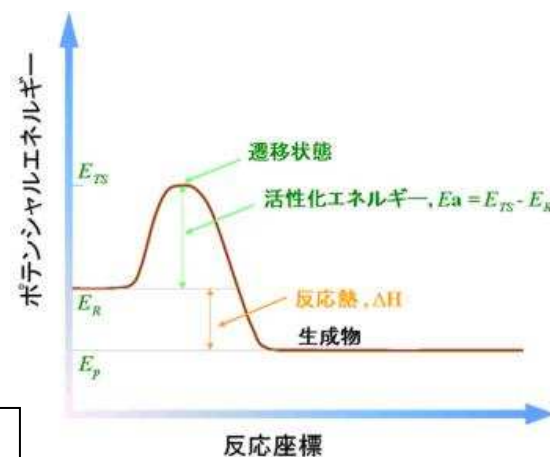
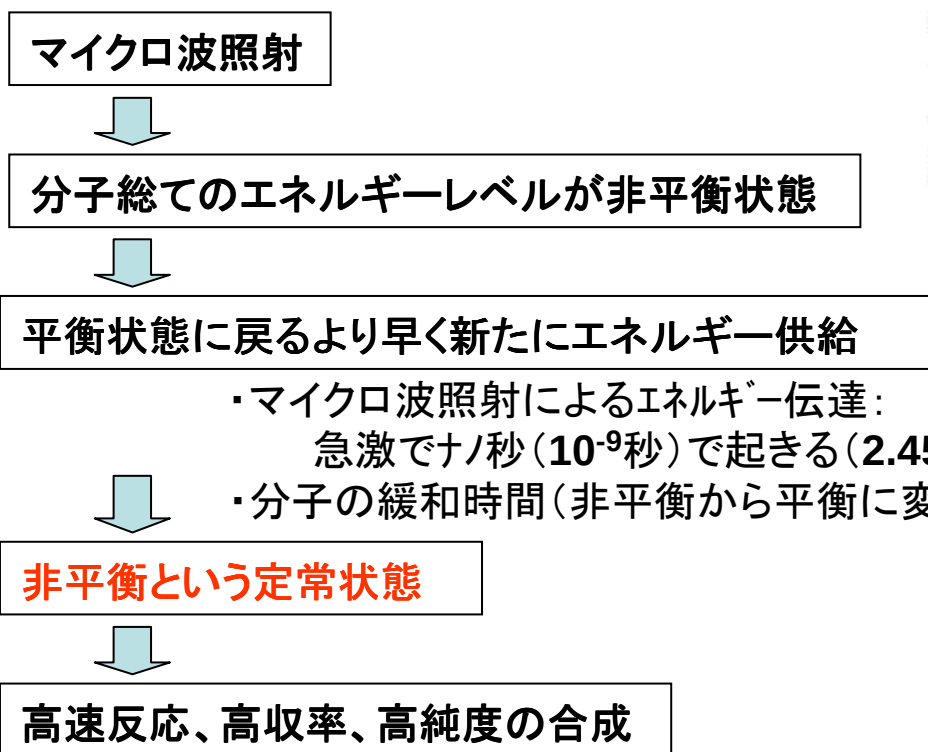
生産用マイクロ波化学合成装置

2010年10月: 開発着手

2014年6月: 工業生産用フロー式3KWマイクロ波化学合成装置完成

マイクロ波化学合成法の特長

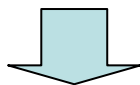
特長の**高速、高収率、高純度**のメカニズム



従来加熱法: エネルギー供給速度が遅く、総ての分子が一度に非平衡状態とはならない

マイクロ波法と加熱法(従来法)の比較(ラボ実験)

マイクロ波法で反応速度が10～1,000倍の大幅な増加

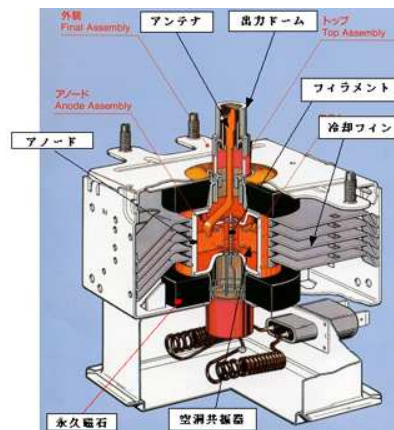
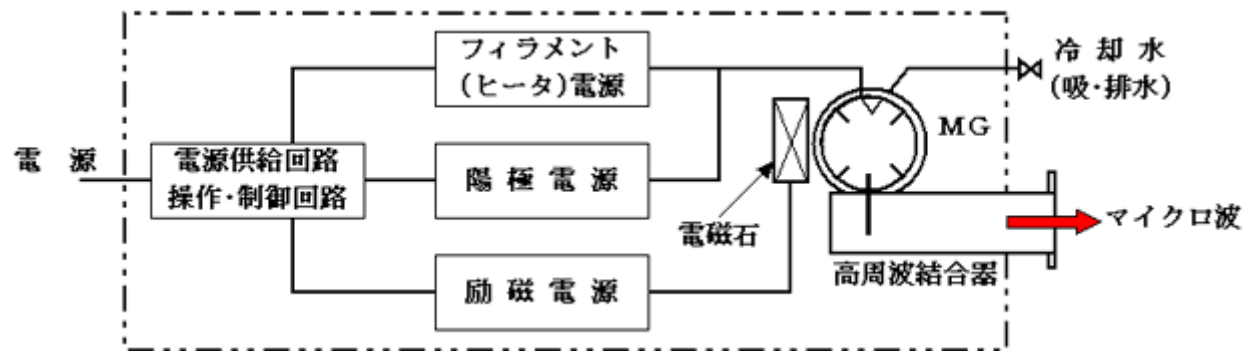


管路を流れる反応試剤へ一定時間のマイクロ波照射で反応完了の、
フロー式マイクロ波化学合成装置実現の可能性を示唆

柳田祥三・松村竹子著「化学を変えるマイクロ波熱触媒」(発売元 株式会社化学同人)から引用								
反 応	マイクロ波法			加熱法(従来法)			マイクロ波法／従来法	
	温度	時間	収率	温度	時間	収率	時間	収率
脱アシル化反応	65℃	2.5分	92%	75℃	2,400分	92%	1/960	1.00
アルケン類合成	90℃	1.5分	90%	90℃	1080分	76%	1/720	1.25
ベックマン転位	—	10分	96%	—	6,000分	93%	1/600	1.03
芳香族求核置換反応	—	2分	99%	—	240分	99%	1/120	1.00
アルデヒド・ケトン還元反応	130℃	3分	90%	130℃	240分	40%	1/80	2.25
還元アミノ化	—	5分	97%	—	300分	10%	1/60	9.70
脱保護基反応によるアミン生成	—	2.5分	92%	—	120分	53%	1/48	1.73
Diels－Alder反応	325℃	10分	87%	138℃	240分	67%	1/24	1.30
ピリジン合成	—	5分	70%	—	90分	92%	1/18	0.76
イミダゾール合成	—	20分	85%	100℃	360分	95%	1/18	0.90
固相ペプチド合成	55℃	6分	99.7%	55℃	30分	79.0%	1/5	1.25
ジオキソラン誘導体合成	120℃	15分	95%	130℃	15分	35%	1/1	2.71

マグネトロンと駆動電源、マイクロ波伝送方法

マイクロ波を発振するのはマグネトロンと呼ばれる電子管で、磁石による磁界を加えた二極真空管



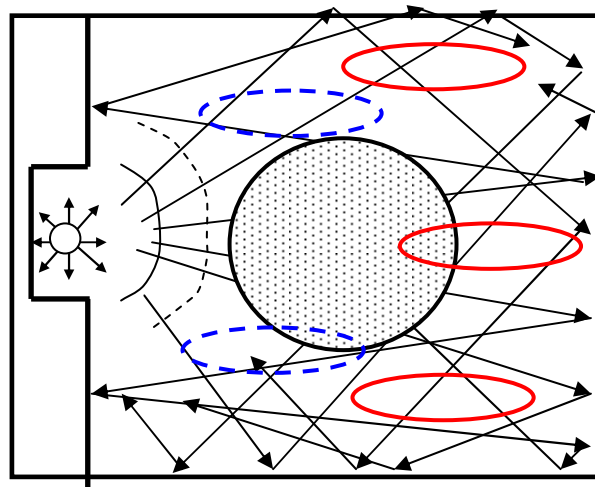
電磁波の伝送

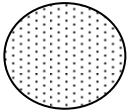
長・中・短波 : 金属導体

マイクロ波 : 金属パイプ
(導波管)

チャンバー炉式(マルチモード)／導波管炉式(シングルモード)の特性

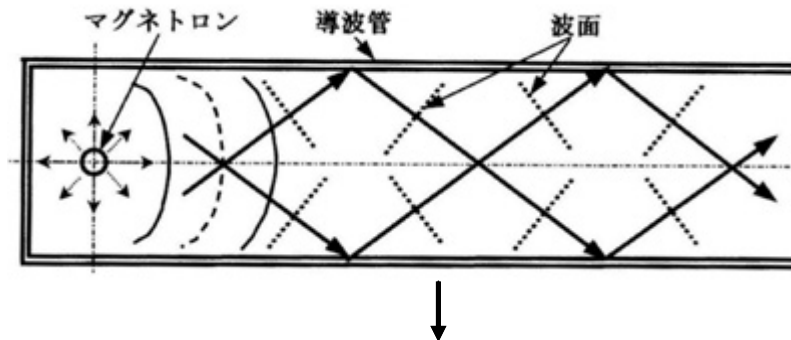
チャンバー炉式／マルチモード



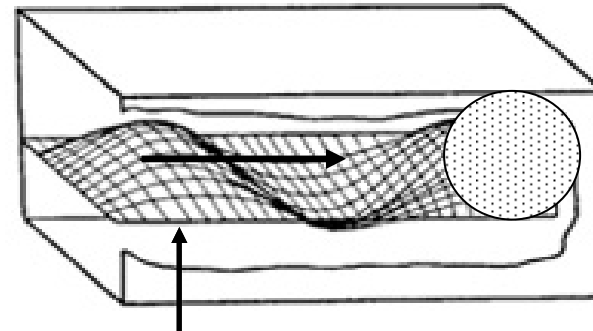
-  : ホットスポット
-  : コールドスポット
-  : 被照射物質

被照射物質に均等にマイクロ波が照射されるよう、チャンバー内にターネーブル、金属製回転式反射板(扇風機羽根のような形状)を設けたりする

導波管炉式／シングルモード



海の波と同じに、この波が進行してくる



合成されて単一(シングル)モードの進行波になる

工業生産用マイクロ波化学合成装置の装置コンセプト

【合成エネルギー供給制約】

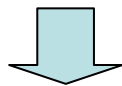
- ・加熱方式合成装置：供給エネルギーの制約条件はゆるい

⇒合成能力ton／時間以上の装置が可能

- ・マイクロ波方式合成装置：供給エネルギーはマイクロ波発振器容量で制約

経済性の点から単体最大容量6KW

⇒合成能力は多くても数kg／時間程度の装置

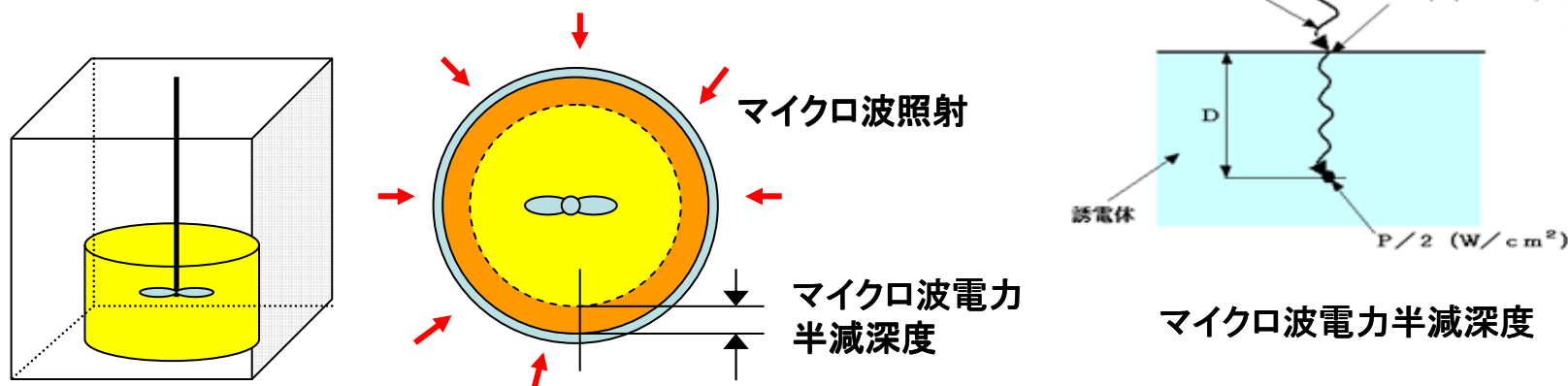


【装置コンセプト】

グラム～キログラム単位で市場取引される、主として高機能材料の合成を、
合成能力1kg／時間の水準で行えるマイクロ波化学合成装置

工業生産用マイクロ波化学合成装置の方式選定

1. 大容量容器使用チャンバー炉方式(バッチ式)

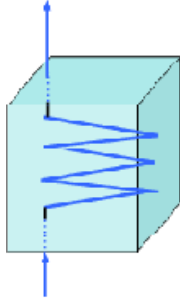


【問題点】

- ①マイクロ波電力半減深度の点からマイクロ波照射は容器壁近傍の反応試剤に限られ、攪拌により均一照射を図らねばならない
- ②このためマイクロ波合成法の高速、高収率、高純度の特長が減殺される
- ③ラボから生産へのスケールアップで反応空間の差のため新たなプロセス開発が必要
- ④バッチ式のためバッチ間の品質のバラツキを避けがたい

工業生産用マイクロ波化学合成装置の方式選定

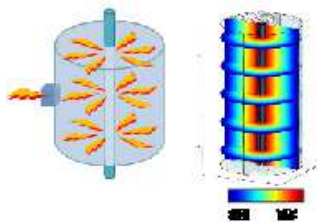
2. フロー式マイクロ波照射管使用チャンバー炉方式



【問題点】

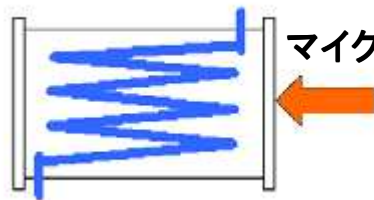
- ①チャンバー内マイクロ波電力分布が一定でなく、マイクロ波照射の再現性で問題発生が危惧される
- ②大空間でのマイクロ波照射管の位置固定で問題発生が危惧される
- ③マイクロ波電力吸収効率予想のための実験が難しい

3. フロー式直線流通管使用共振空洞方式(産総研殿開発、産総研殿プレス発表資料転載))



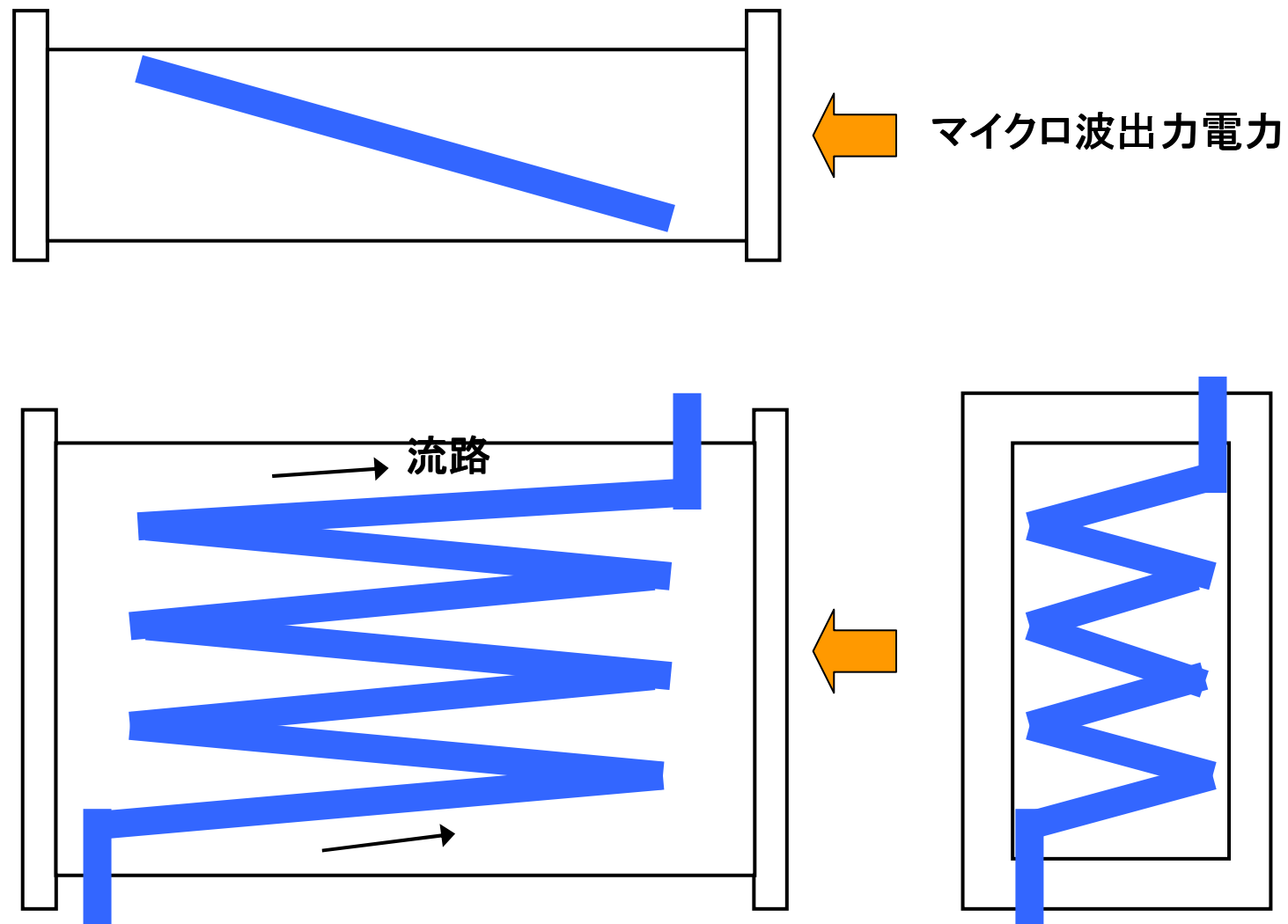
4. フロー式マイクロ波照射管使用導波管炉方式(この方式を採用)

【利点】

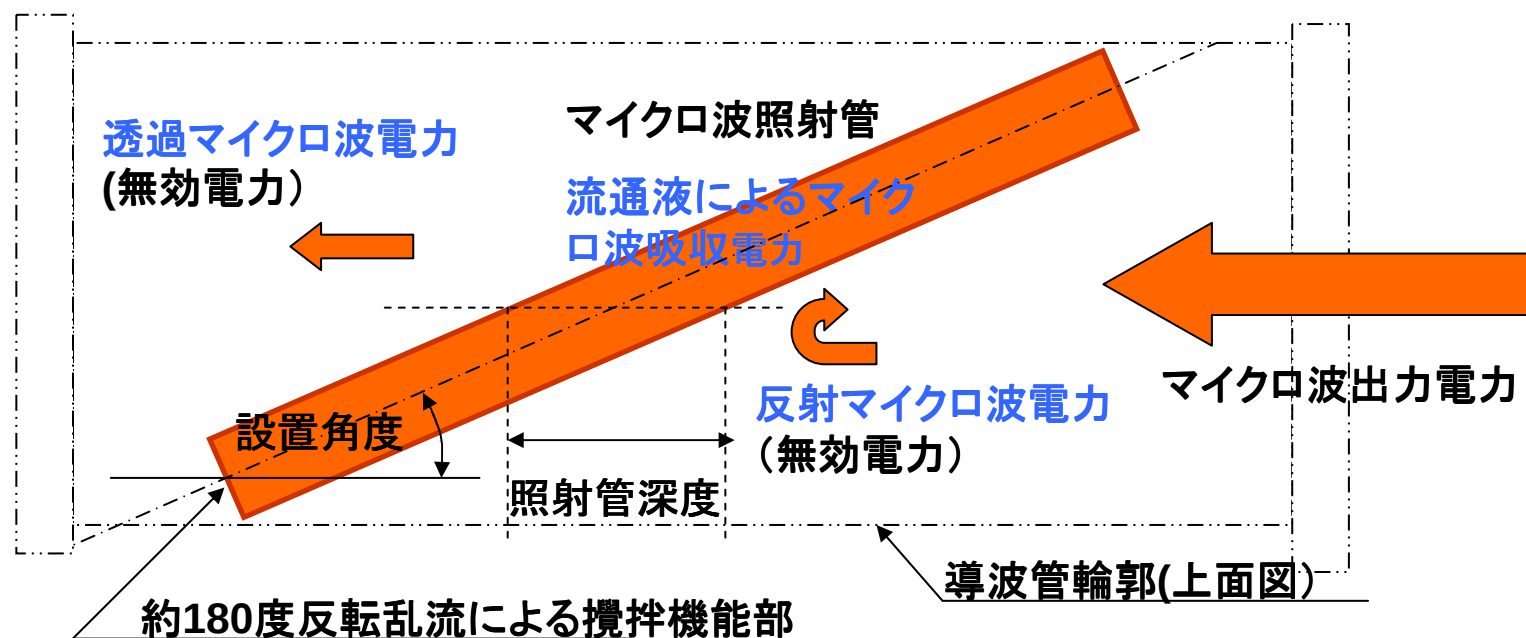


- ①導波管内電力分布が一定で現象の再現性が期待できる
- ②マイクロ波電力吸収効率予想のための実験が比較的容易
- ③JISサイズ導波管は10KW電力搬送可能で大容量化の余地が大
- ④ラボ実験用GM I cでも使用できる

フロー式マイクロ波導波管炉内での照射管配置概念図



マイクロ波吸収効率／照射管でのマイクロ波出力電力の挙動



入射マイクロ波電力の収支

入射マイクロ波電力＝反射電力(無効電力)＋流通液による吸収電力＋透過電力(無効電力)

反射電力＝f (流通管設置角度、流通管断面形状、流通管投影占有面積、反応試剤特性)

吸収電力＝f (反応試剤特性、流通管断面形状、流通管投影占有面積)

透過電力＝f (流通管断面形状、流通管投影占有面積)

フロー式導波管炉設計上の留意点

・入射マイクロ波電力吸収性能最大化

入射マイクロ波電力＝反射電力＋反応試剤への吸収電力＋透過電力

- ・反射電力の最少化：マイクロ波照射管設置角度最適化による電場変化率最少化
- ・透過電力の最少化：導波管断面に対するマイクロ波照射管の投影面積最大化
- ・反応試剤のマイクロ波電力半減深度を考慮したマイクロ波照射管断面形状の選択
- ・流通管有効長さの最大化

・マイクロ波照射均一性

- ・マイクロ波電力半減深度を考慮したマイクロ波照射流通管断面寸法・形状
- ・複数の流通路反転部分での乱流発生による攪拌機能

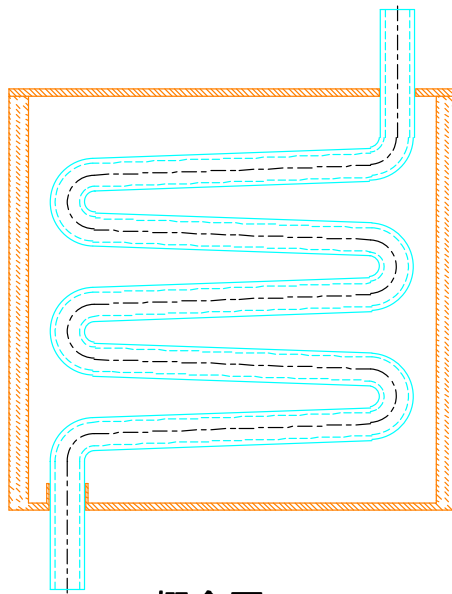
・耐薬品性

- ・接液部すべてにテフロン使用

・装置機能性

- ・マイクロ波導波管炉体：内部観察機能、漏液検知機能、漏液拡散防止機能、マイクロ波照射管取替え簡便化機能
- ・マイクロ波照射管：取扱上の機械的強度、内部洗浄機能

カセット式テフロン製フロー式マイクロ波照射装置

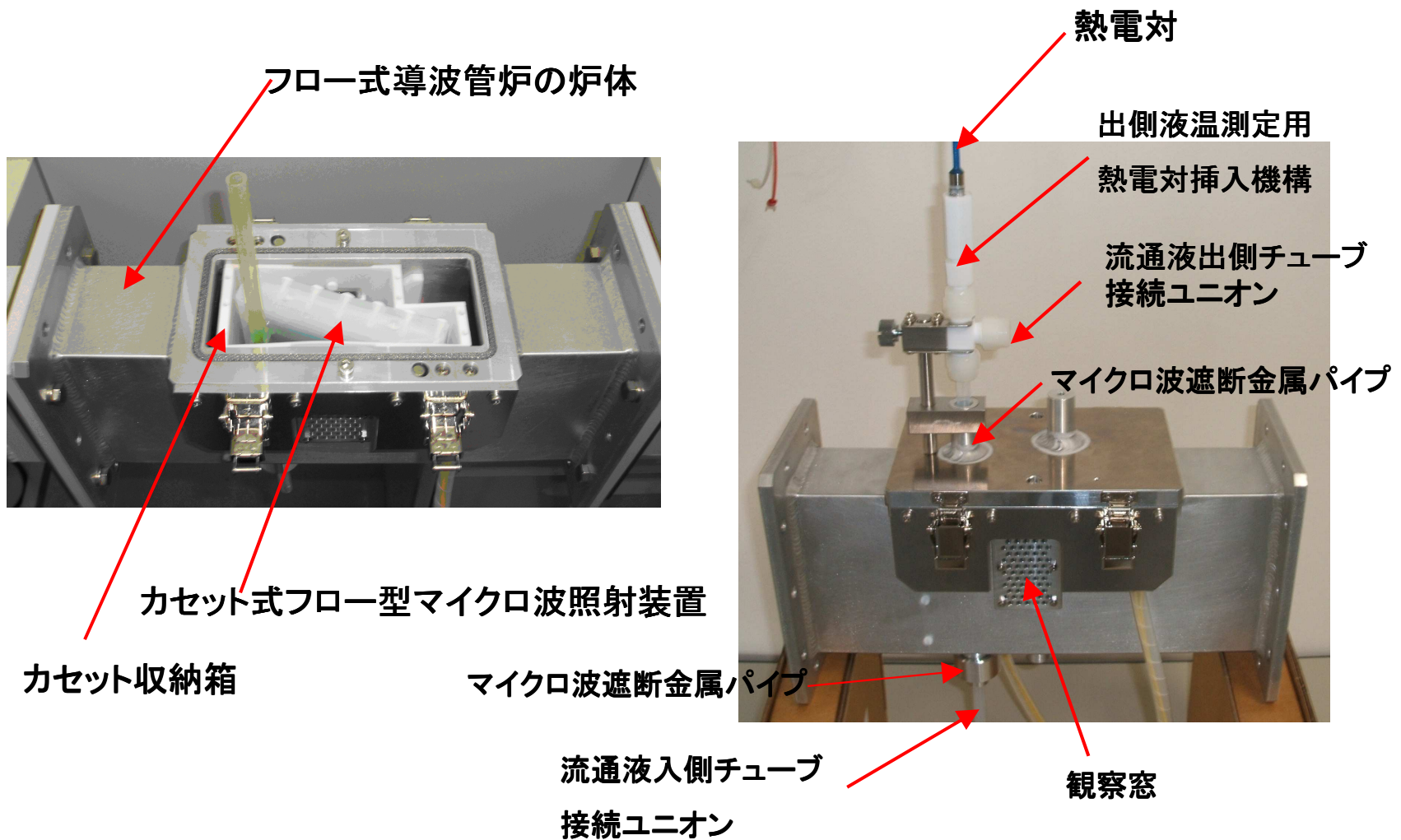


概念図



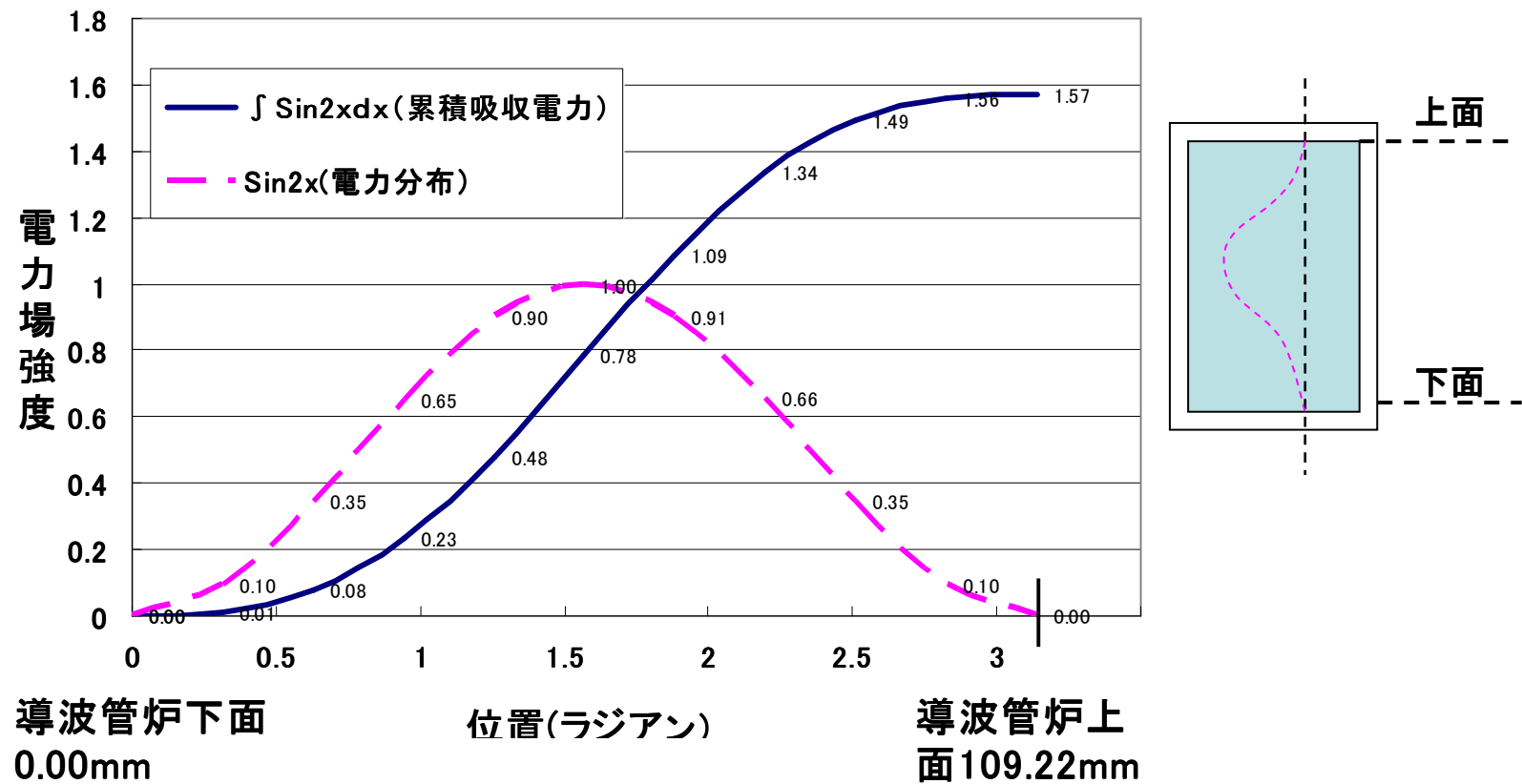
実物写真 (実用新案)

フロー式マイクロ波導波管炉の構成

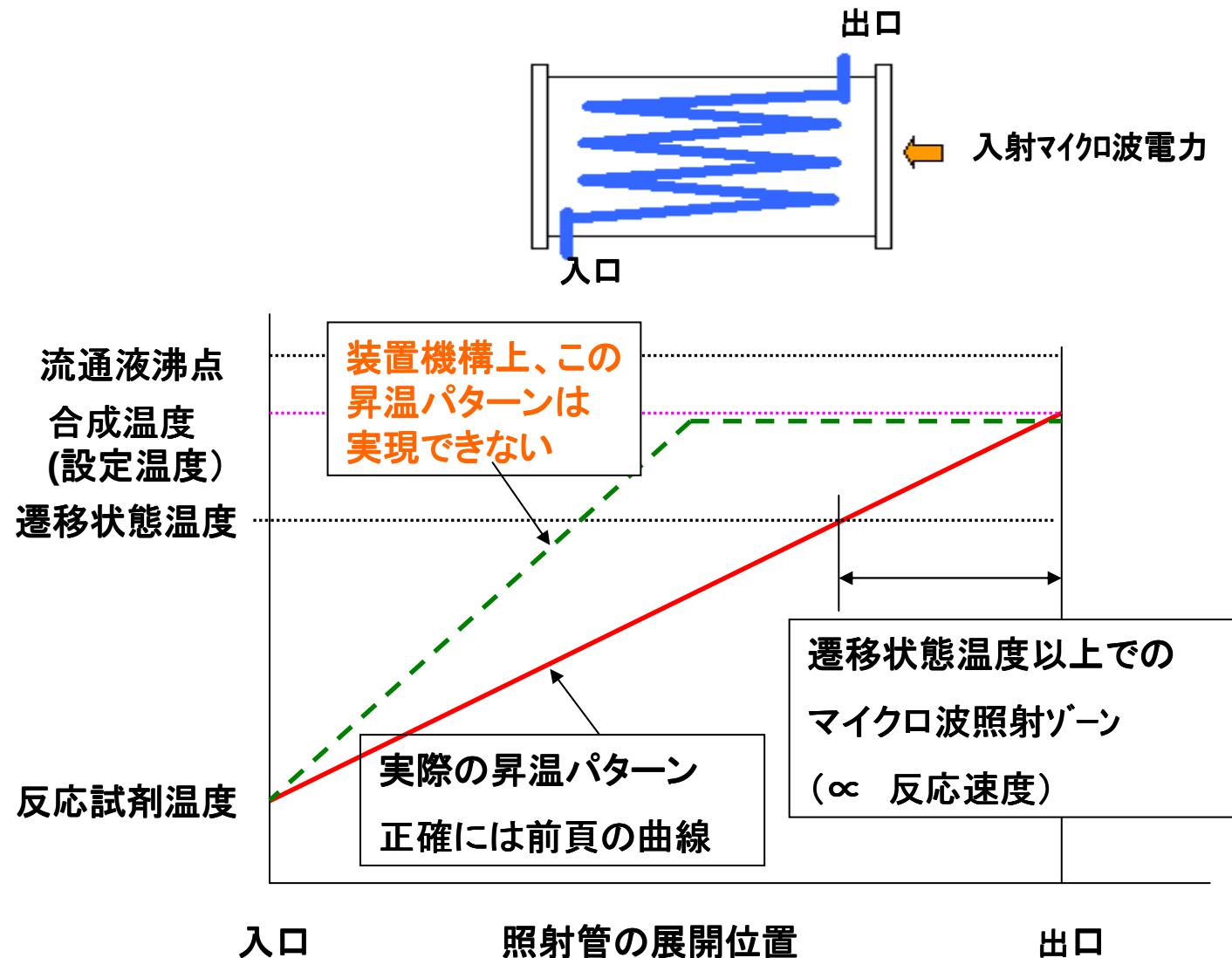


フロー式マイクロ波導波管炉における 導波管炉内電力分布と累積吸収電力

導波管縦方向電力分布と積分電力(吸収率100%の場合)

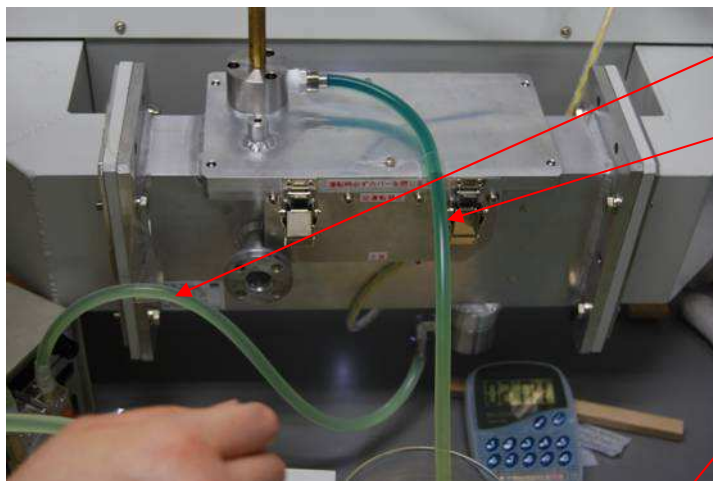


マイクロ波照射時間確保／単体の導波管炉での温度パターン



フロー式マイクロ波導波管炉による ラボスケール連続合成実験例

銅フタロシアニン連続合成

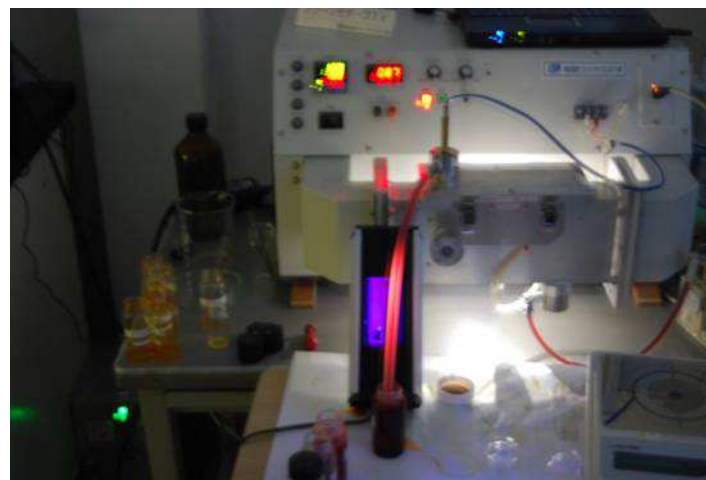


反応試剤(薄緑色)

装置起動直後に出てきた銅フタロシアニン(紺色)を含有した液

安定的に連続合成されている銅フタロシアニン
(マイクロ波出力300Wの下で流量設定調整により反応完結に必要なマイクロ波照射時間を確保)

発光物質連続合成



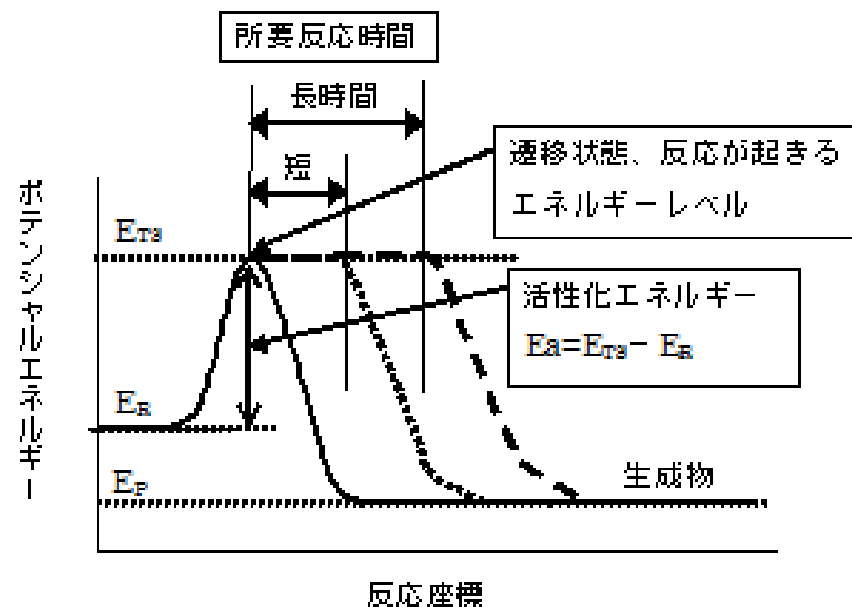
生産用のフロー式マイクロ波化学合成装置の コンセプトと性能・機能要件

装置コンセプト

グラム～キログラムの単位で市場取引される主として機能性材料の合成を、
フロー式で合成能力1.0Kg／時間の水準で行える装置

装置の要件

- ① 1kg／時間の水準の合成能力
(フロー式導波管炉の高性能化、
大容量マイクロ波発振器の使用)
- ② 反応試剤を遷移状態になる温度
以上に昇温できる性能
- ③ 流通中に反応完結のため、遷移
温度以上で、反応に固有の反応
速度に見合ったマイクロ波照射
時間が確保できる機能
- ④ フロー式を成立させるため流通路
での流通液沸騰回避機能



マイクロ波照射時間確保／機能分担複数炉方式の導入

導入の目的

- ①多品種の合成に対する汎用性の拡大
- ②単位時間当りの合成能力の増強

単体炉装置の問題点

遷移状態の温度以上でのマイクロ波照射時間の自由度が限定的で、多品種の合成に対する汎用性が狭い

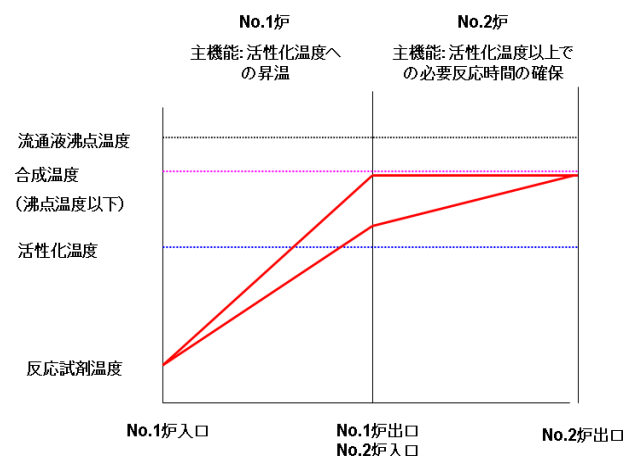
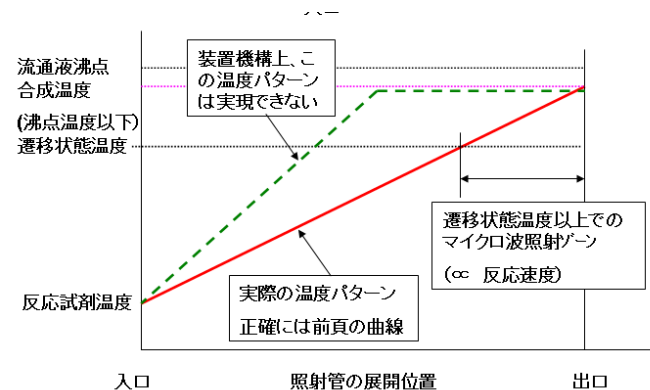
大容量マイクロ波発振器の使用→流通液
沸騰回避のための高流量運転→遷移状態での
マイクロ波照射時間の不足→反応未完

直列連結の機能分担複数炉方式の採用（実用新案）

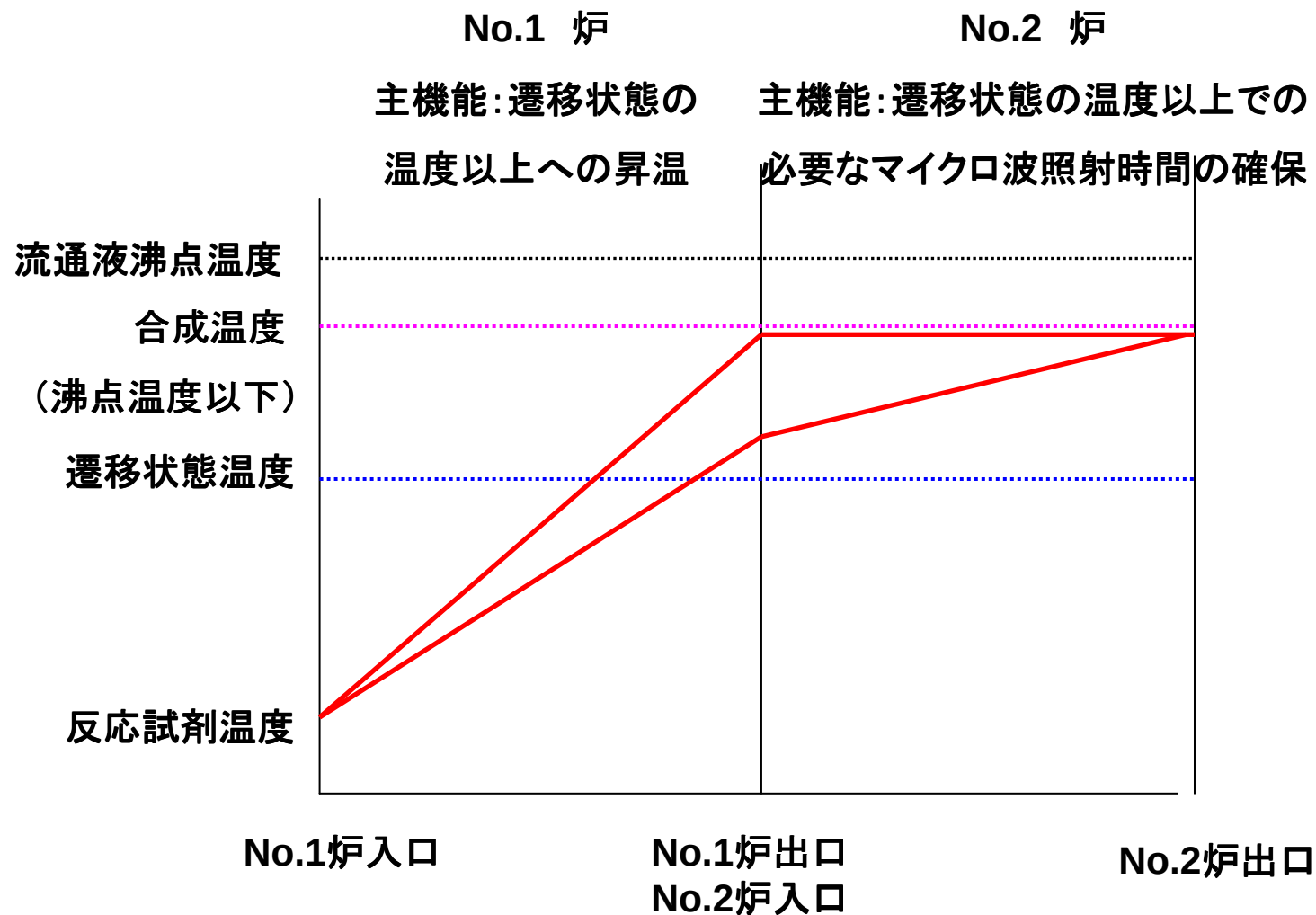
複数炉を直列連結した構成で各炉に機能を分散し、
遷移状態の温度以上でのマイクロ波照射時間を独立
して確保できるようにし、汎用性、合成能力を高める

前段炉：反応試剤の遷移状態の温度以上（沸点以下）への昇熱機能

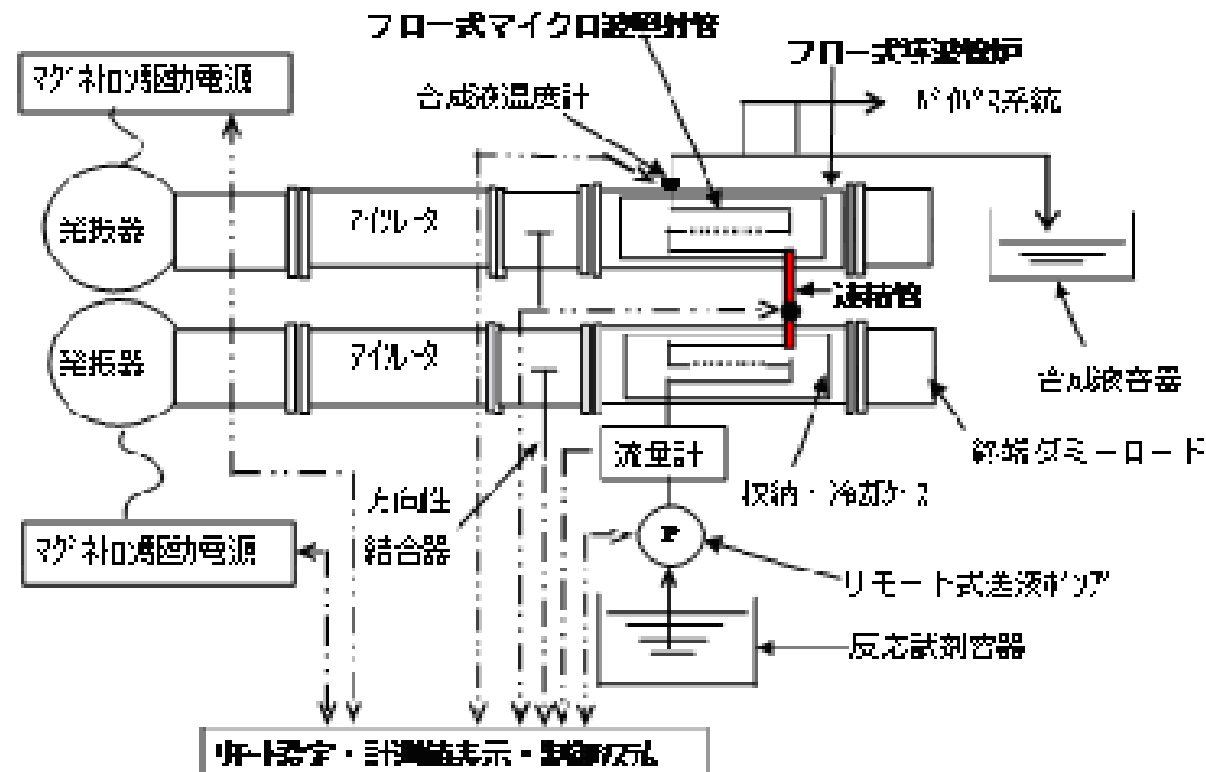
後段炉：遷移状態の温度以上での温度保持のもとで、反応完結に必要なマイクロ波照射
時間確保機能



マイクロ波照射時間確保／2炉直列連結での温度パターン



2炉直列連結の機能分担複数炉装置 システム構成



1.5KWフロー式導波管炉2炉直列連結型の
生産用フロー式3KWマイクロ波化学合成装置
(平成24年度ものづくり試作開発等支援補助金で製作)



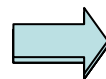
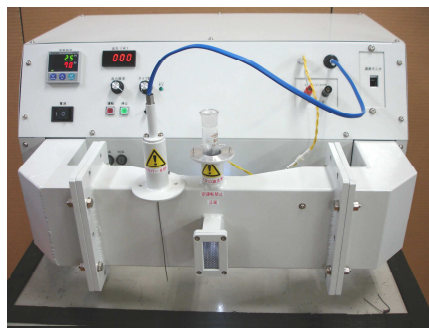
300Wフロー式導波管炉2炉直列連結型の
ラボ実験用フロー式600Wマイクロ波化学合成装置
(GM I c×2台)



フロー式生産移行への装置ラインアップと手順

GM I c(300W)による

基礎実験(試験管、フラスコ)



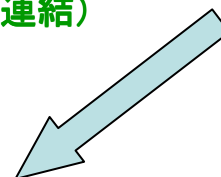
GM I cによる生産装置での

フロー式合成条件調査実験(フロー式導波管炉 1台)



GM I cによる生産装置での

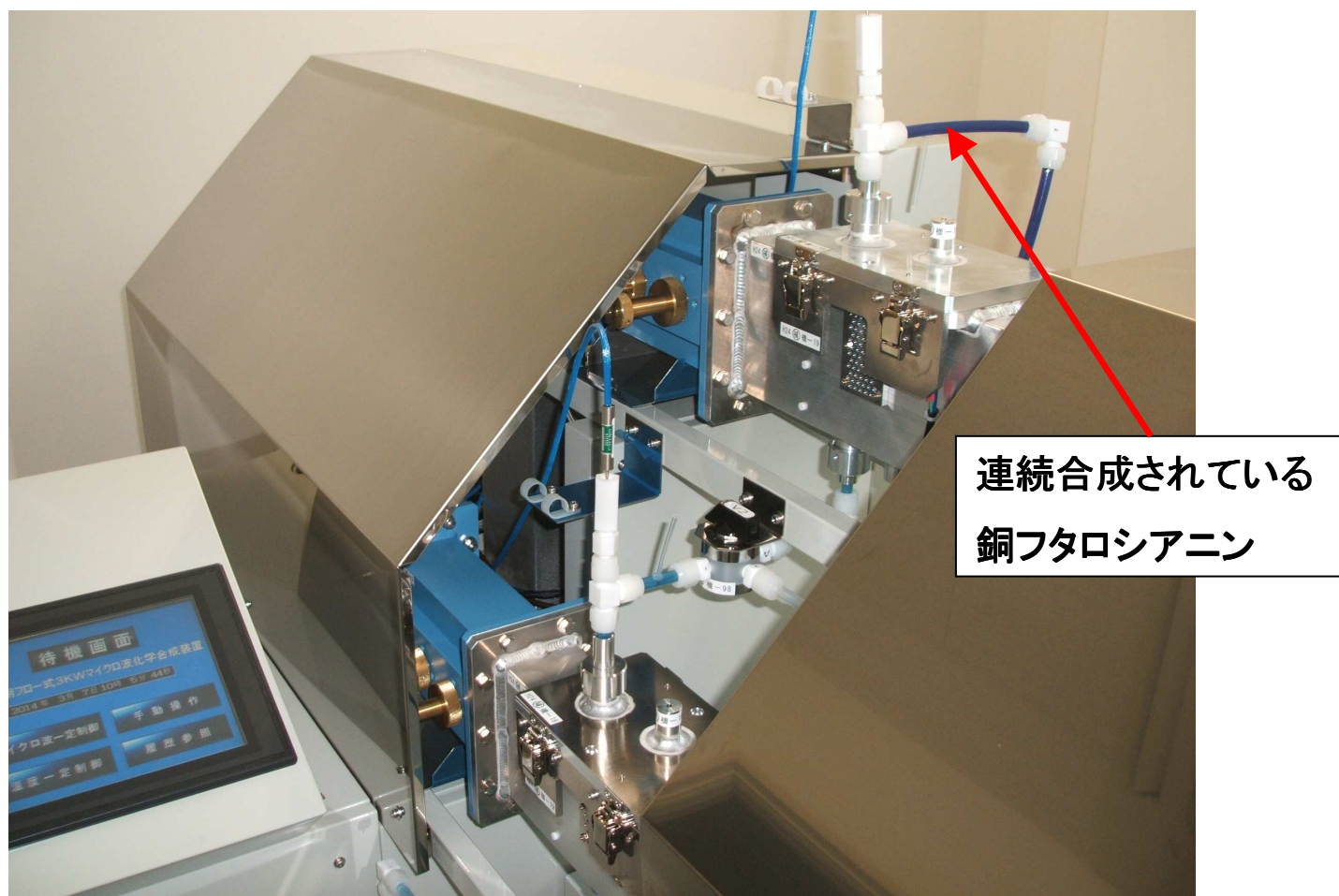
フロー式合成条件調査実験(2台連結)



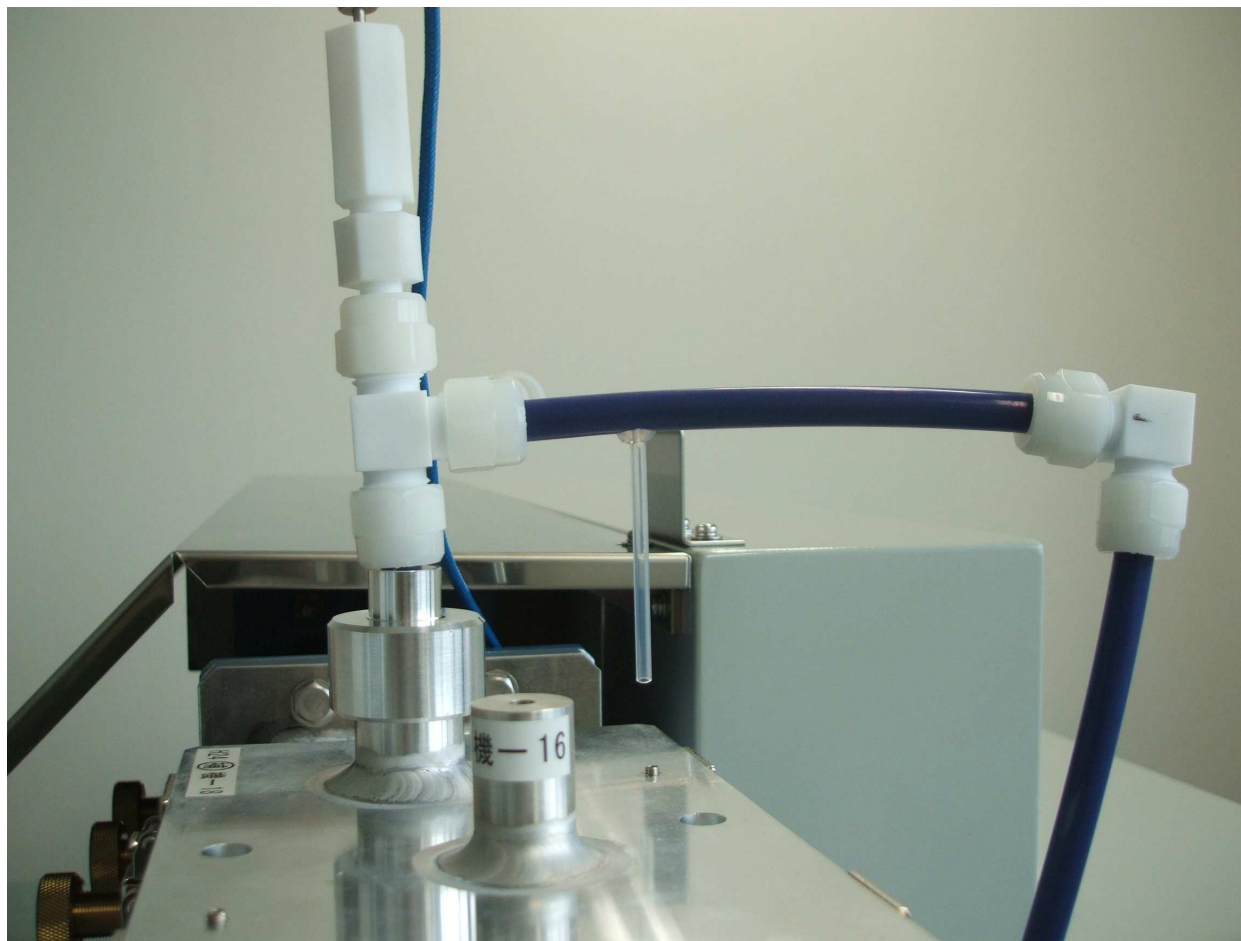
生産移行(3KW装置、フロー式導波管炉)



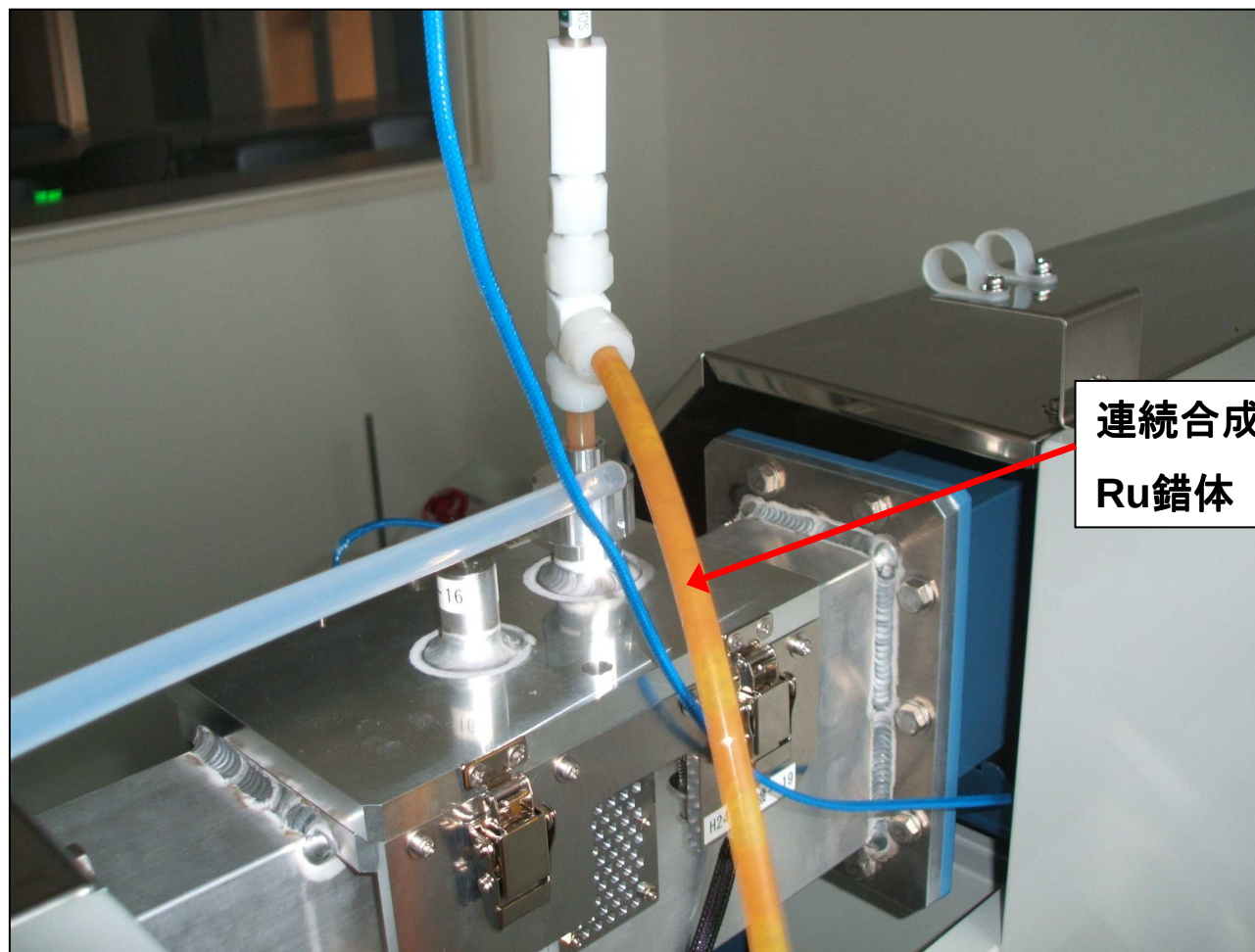
生産用装置による銅フタロシアニン連続合成



生産用装置による銅フタロシアニン連続合成

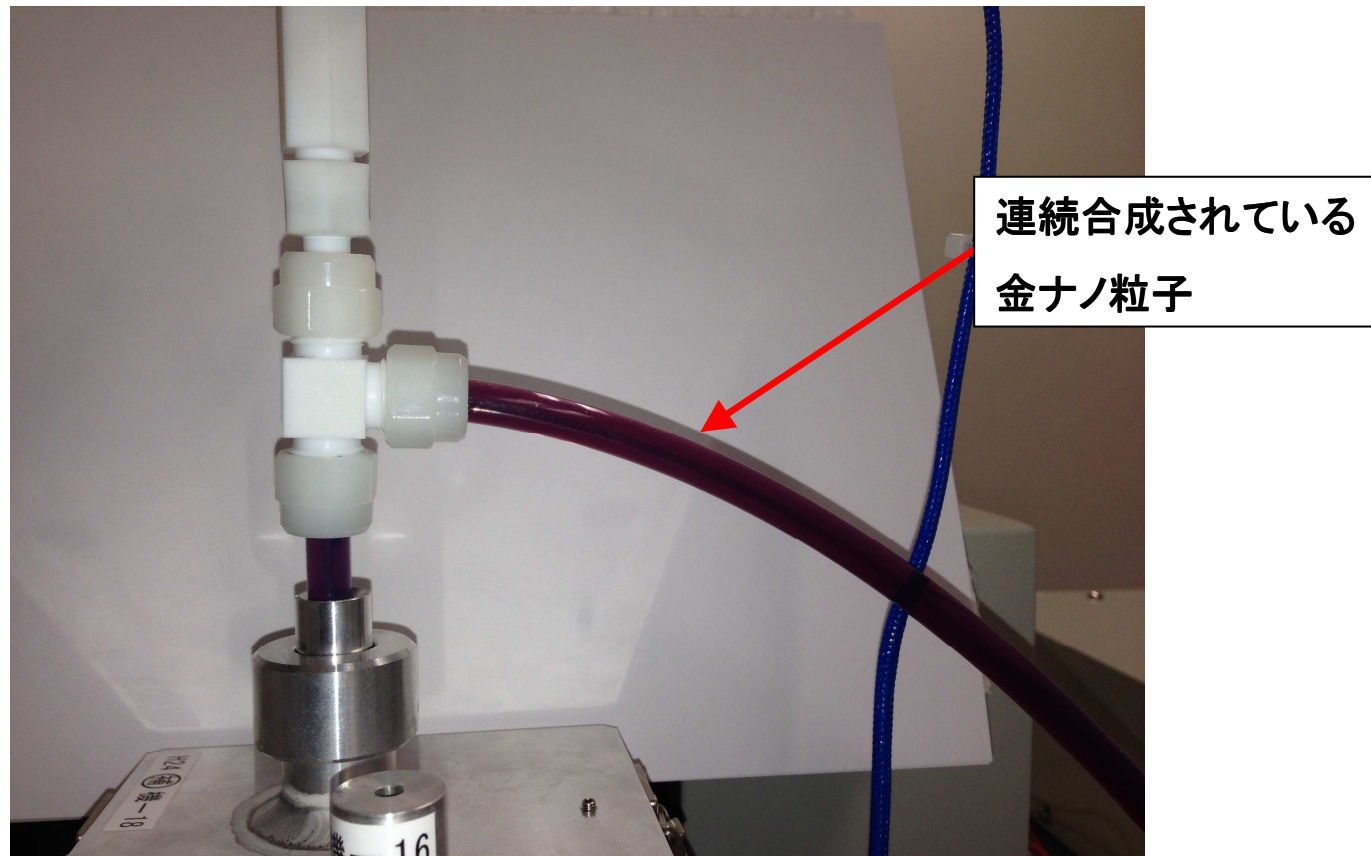


生産用装置によるRu錯体連続合成



連続合成されている
Ru錯体

生産装置による金ナノ粒子連続合成



公立大学法人 滋賀県立大学殿
の指導により合成

生産用装置で連続合成した
銅フタロシアニンおよびRu錯体



生産用装置でのRu錯体連続合成能力

反応試剤

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:68.6g

bpy:136.3g

エチレングリコール:1,400ml

操業条件

マイクロ波出力:3.00KW(1.5KW／炉×2炉)

流量:193ml/分

反応液温度:175℃ (反応試剤温度50℃)

合成結果

回収固形物重量:1.198g/10ml

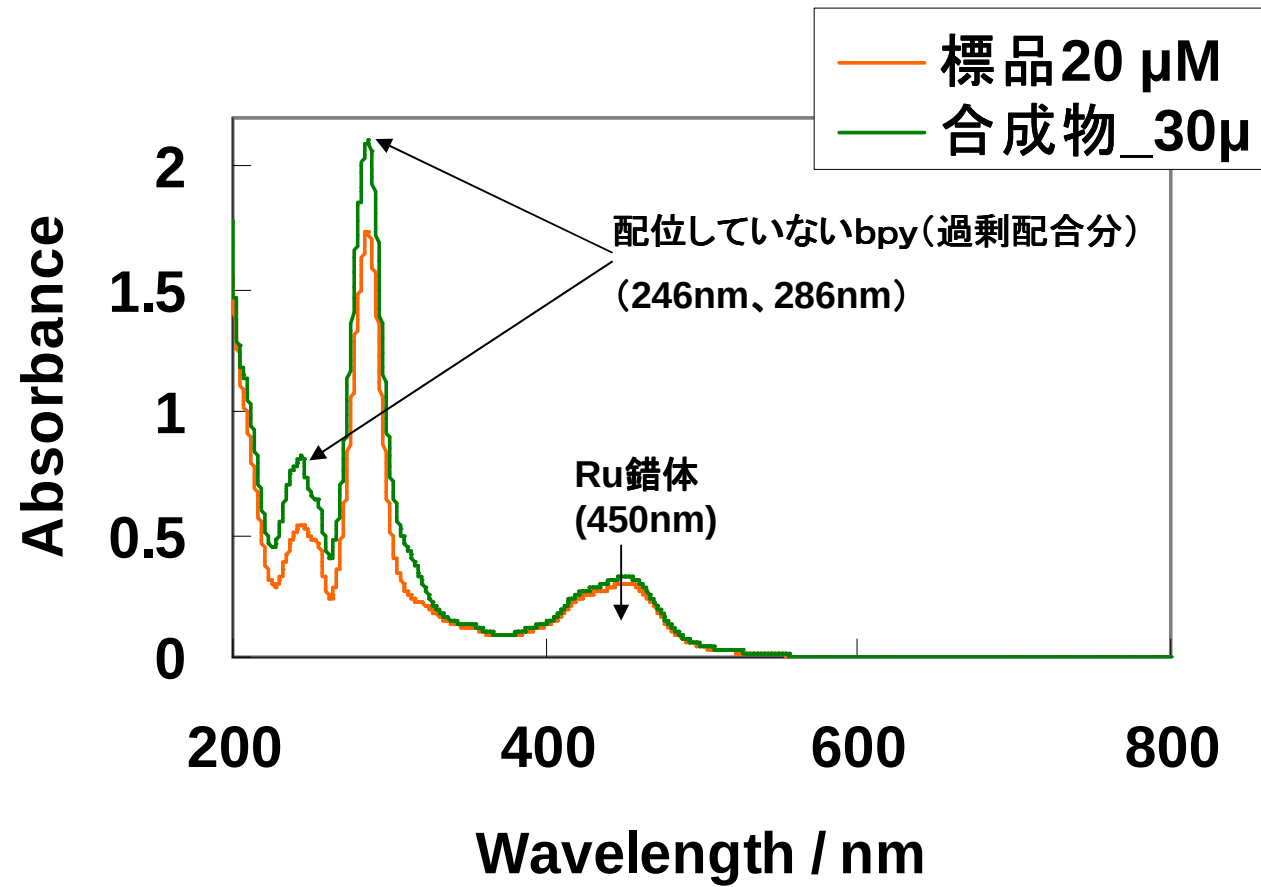
収率:93.4%

単位時間当りRu錯体収量(計算値):1,387g／時間

(マイクロ波出力3KW、年間稼働時間:7,008 時間 (=24時間／日×365日／年
×稼働率80%)とした場合の合成能力は9.7ton／年・台)

生産用装置によるRu錯体固形物の吸収スペクトル

サンプルと標品

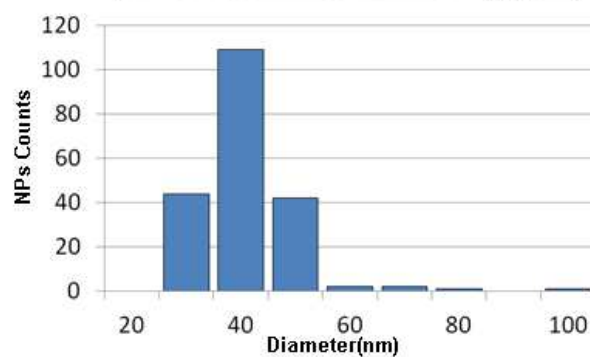
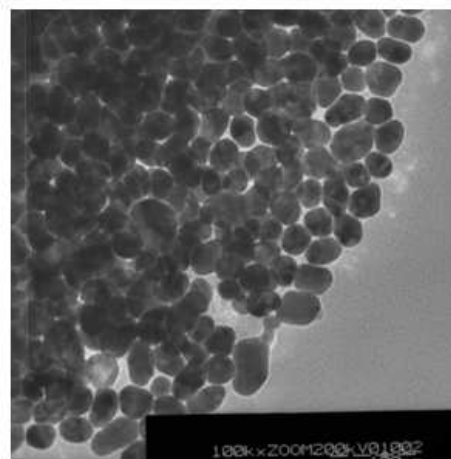


生産装置による金ナノ粒子合成品

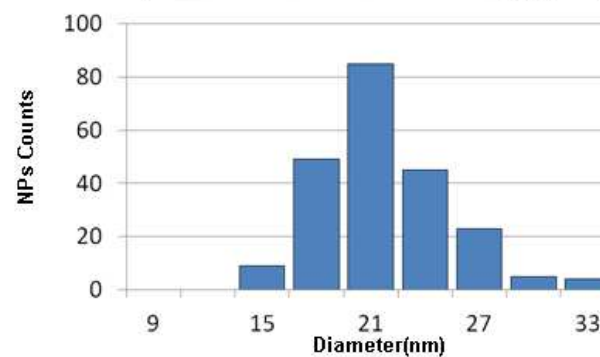
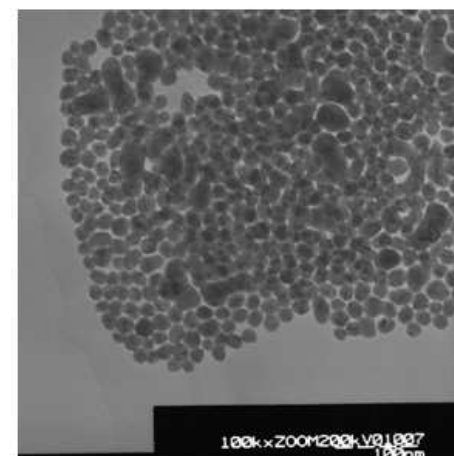
生産装置による金ナノ粒子合成品

Material : Ultra pure water (100mL), Citric acid (50mg), $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (38mg)

原料配合比
水:100ml
クエン酸塩:50mg
 $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:38mg



TotalCounts=200
Aver.Diam.=36.56nm



TotalCounts=230
Aver.Diam.=19.88nm

公立大学法人滋賀県立大学殿
の指導により合成

まとめ

マイクロ波化学合成の高速反応特性に基づく、
生産用のフロー式マイクロ波化学合成装置が実現

【フロー式に由来する利点】

- ・ラボから生産へのスケールアップに際し、バッチ式のような余分なプロセス開発不要
- ・マイクロ波照射管の内容積に対し表面積が大きく発熱による反応暴走の危険無し
- ・マイクロ波照射管を流通する反応試剤にマイクロ波が均一に照射され、品質が安定
(バッチ式のロット間の品質バラツキ、バッチアウトの問題なし)

【性能の特徴】

- ・合成可能品種に関する高い汎用性： 機能分担複数炉方式採用、接液部総テフロン化
- ・1Kg／時間の水準の合成能力(2炉方式3KW装置でRu錯体合成1.4Kg／時間)
- ・マイクロ波均一照射性能： フロー式照射管断面形状設計、乱流攪拌機能
- ・高いマイクロ波電力吸収効率(水でのベスト値90.9%)： 導波管炉設計

まとめ

【装置の特長】

- ・**コンパクト**: 本体設置スペース1400mmW × 1230mmD × 1310mmH
- ・**静置式**: キャスター付、床面工事不要
- ・**ユーティリティーは電力のみ**: 水、計装用エアー不要
- ・**接液部の耐薬品性**: 接液部は総テフロン製
- ・**詰りが発生しにくい流通路**: 最狭部流路直径6mm
- ・**着脱が簡単な流路系機構**: 15分程度で機器取替え可能、多品種少量生産が容易
- ・**全接液機器の内面洗浄可能**: 開放洗浄できるフロー式マイクロ波照射装置、その他

【制御】

- ・**マイクロ波出力一定制御**
- ・**フロー式マイクロ波導波管炉出口での流通液温度一定制御**
- ・**マニュアル運転**

お知らせ

実験協力サービスのお知らせ

ラボ実験用GM I cの貸出

貸出期間2週間で貸出を行っております。

生産用フロー式3KW(2炉式)マイクロ波化学合成装置による合成実験

弊社研究室に設置の装置で、お客様による自由な合成実験の対応を行っております。

【問合せ先】

株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ

〒601-3144 京都市南区上鳥羽火打形町3番地1

TEL.075-693-9480 FAX.075-693-9490

URL: <http://www.j-sl.com>

E-mail: mailbox@j-sl.com