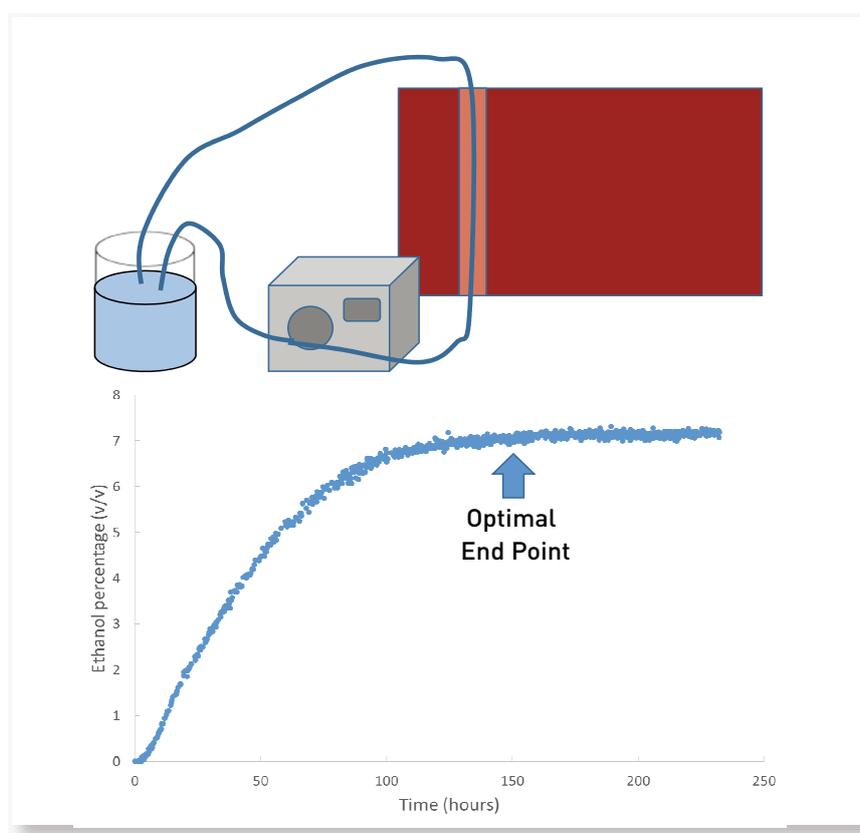


アルコール発酵のオンライン反応モニタリング



NMR分光法は、官能基の特異性が高いため、有機反応のモニタリングに最適な手法です。これにより、スペクトルの1つまたは複数のセクションを統合して、対象となる官能基の増減を追跡することができます。

Spinsolveは、多くの反応プロセスにおいて、このような反応モニタリングを極めて容易に設定・実行できるようになりました。標準的なPTFEチューブを使用して反応物を連続的に循環させることで、化学実験室のヒュームフード内に直接設置し、化学反応の進行をオンラインでモニターすることが可能となりました。

発酵は自然発生的な化学プロセスであり、実際に世界中で最も人気のあるプロセスの1つです。

このアプリケーションノートでは、シンプルな発酵プロセスをモニターし、化学変換率を簡単に求め、最適な終点がどこにあるかを確認することができることを紹介します。

発酵

ジュースのアルコール発酵は、フルクトースとグルコースがエタノールと二酸化炭素に変換されることで反応が進行します。



発酵中、二酸化炭素による特徴的な泡が観察されます。

発酵中のジュースの 1H NMRスペクトルを図1に示します。エタノールの CH_3 ピークは、他のピークと分離していることが明確に分かります。このピークの積分値から、試料中のエタノールの量を定量することができます。

図1

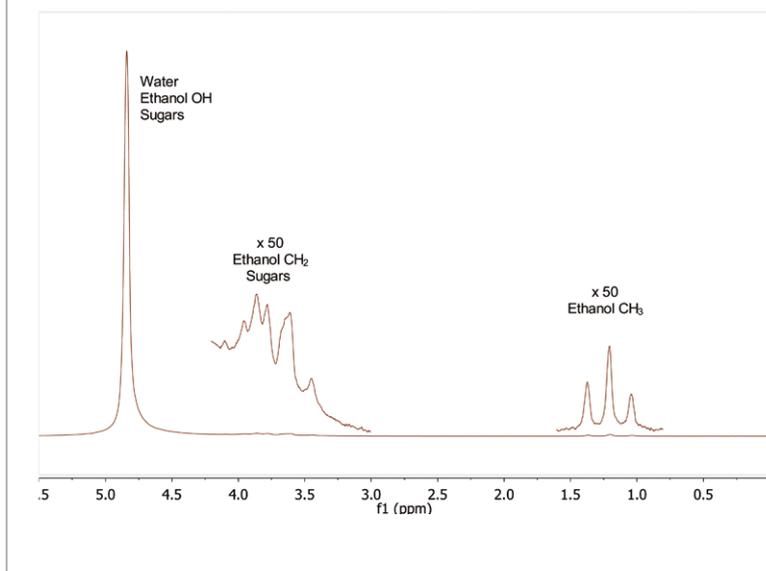


図1: 発酵中のジュースの標準的な 1H NMRスペクトル

フローのセットアップとキャリブレーション

オンラインモニタリングの典型的なセットアップを図2(a)に示します。反応混合物は、2.5 mm od (1.8 mm id) のPTFEチューブを用いて、マグネットの内部に送り込まれます。

図2

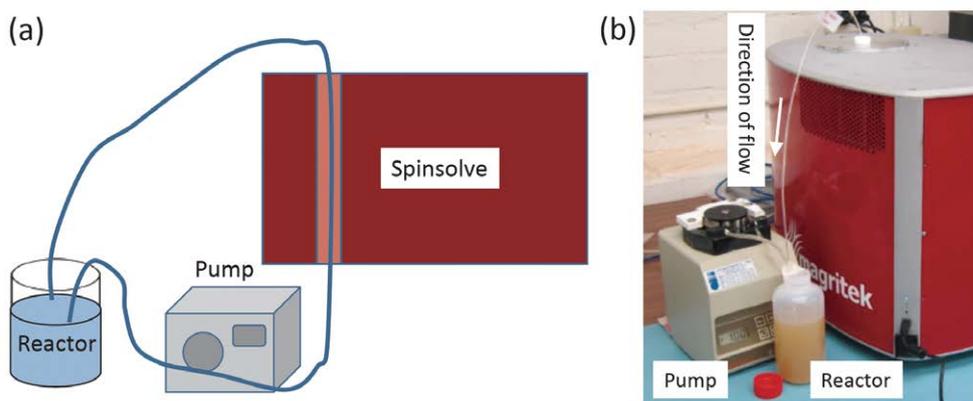


図2: (a) オンライン反応モニタリングの標準的なセットアップ (b) 発酵モニタリングにセットアップされたフローシステムの写真

フローシステムは、0.5 mL/minの一定流量で400 mLの水道水を用いて校正され、シム処理されました。その後、反応モニタリングプロトコルを設定し、30秒ごとに1次元プロトンスペクトルを記録しました。5, 20, 35, 50分後に、1mLのエタノールをリアクターに注入しました。これは、エタノールの体積濃度0.25、0.5、0.75、1.0%に相当します。

図3(a)は、CH₃ピークのシグナルの経時変化を示しています。各注入の約2分後に、ピーク積分値に明確なステップごとの反応が見られます。これは、サンプルがリアクターから測定部に循環される為に必要な時間で、この時間は内径の小さいトランスファーチューブを使用すれば短縮できますが、今回の実験では、循環時間の短縮は行いませんでした。

図3(b)の積分グラフは、簡単な校正、および測定の精度を示しています。60分後の平均積分値は42.5で、これはエタノール濃度1%に相当します。データの標準偏差は1.2、つまり0.03%のエタノール濃度です。

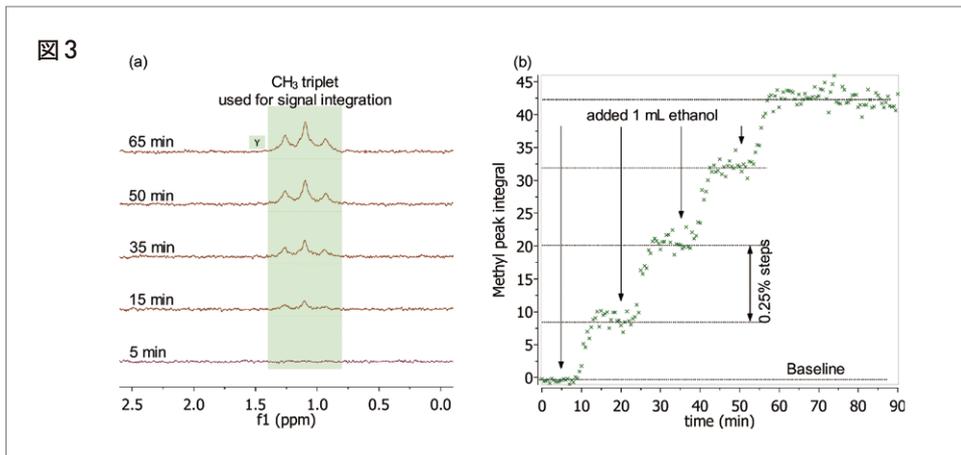


図3: 経時的なCH₃ピークのスペクトル領域(a)及び積分値(b)

発酵モニタリング

この実験では、400mLリンゴジュースにビール酵母を接種し発酵を行いました。最初にフローシステムをリンゴジュースサンプルでシム調整し、反応モニタリングプロトコルを10分ごとに1Dプロトンスペクトルを記録するよう設定しました。セットアップの写真は図2(b)に示されています。

図4は、反応の最初の数時間取得したスペクトル(a)と、メチルピークの積分値(b)を示します。発酵ではCO₂ガスが発生し測定部に入ってしまうことがあり、その結果、測定中にスペクトルが大きく歪んでしまいます。その例として図4(a)の10時間後のスペクトルをご覧ください。図4(b)では、このような悪いスペクトルの積分値は外れ値として簡単に識別でき、データを処理する際にフィルタリングすることができます。

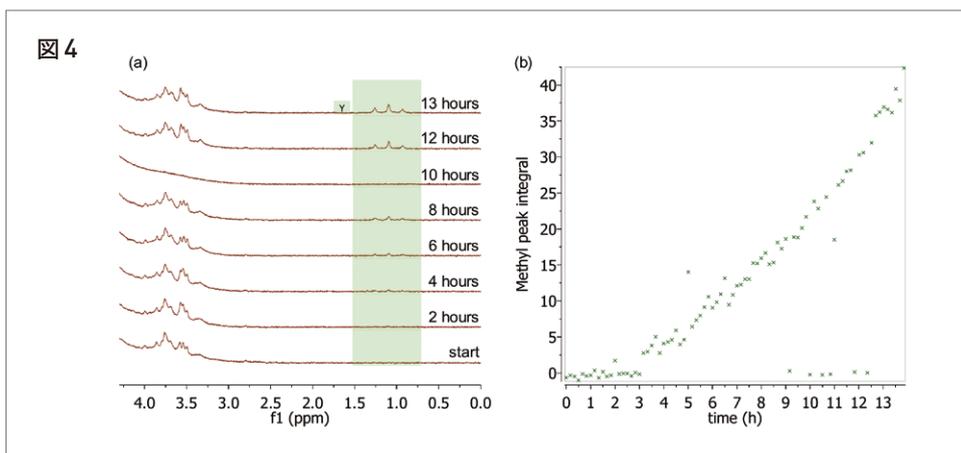


図4: 発酵初期13時間 (a) スペクトル (b) メチルピーク積分値

図5

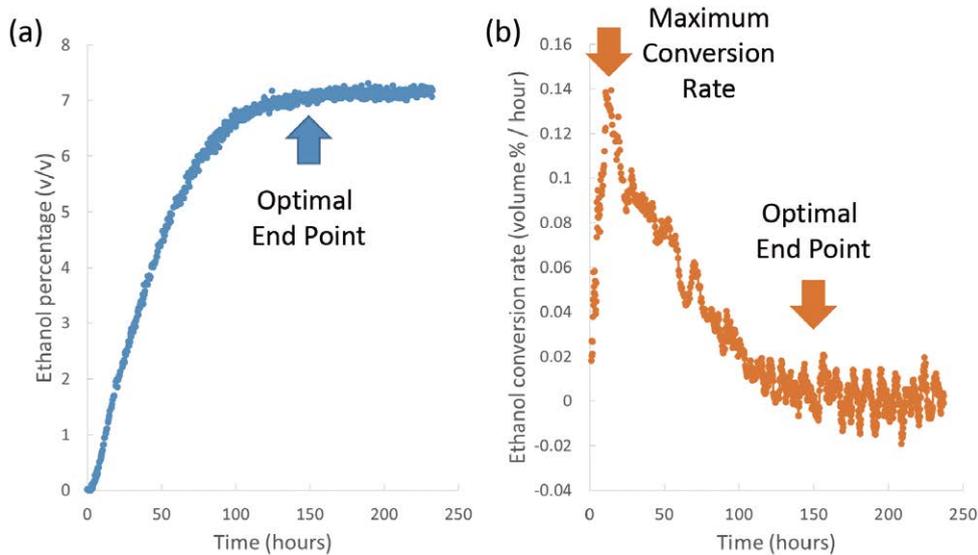


図5: (a) 発酵プロセスのオンラインモニタリングによる、歪曲データポイントのフィルタリング後のエタノールパーセント。
 (b) 曲線の傾斜はエタノール変換率

発酵プロセスは、合計10日間にわたってモニターされました。図3(b)の校正データを用いて、エタノールの割合と変換率を定量化することができ、これを図5に示します。反応の開始点と終了点は、転換率が基本的にゼロとなる3時間後と150時間後に容易に特定できます。転換率は、接種後14時間で最大となります。

このことから、オンライン反応モニタリングは、プロセスが予想外の経路をたどったり、反応が終点に達したりした場合に、ユーザーが適切な行動をとることができる貴重なツールであることがわかります。

まとめ

シンプルなフローのセットアップで、実験台上でオンライン反応モニタリングが可能であることが示されました。シム調整は、実験の開始時に反応物自体に対して行われ、必要に応じて追加のシム調整を行うことは可能ですが、10日間の実験中に追加のシム調整は必要とされませんでした。また、測定時にガスバブルが発生しても、その後の測定に支障はありませんでした。

製造元



販売元



海外事業部 海外事業課 (東京デモルーム)
 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町2-8-8
 宇津共栄ビル3F
 TEL: 03-3527-2745

<https://dsd.nakayama-co.jp>

Webサイトはこちら

