

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15350

研究課題名(和文) マイクロリアクターによる複数相スラグ流を利用したバイオプラスチック原料製造

研究課題名(英文) Bioplastic materials production with multi-phases segmented flow using a microreactor

研究代表者

村中 陽介 (Muranaka, Yosuke)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40756243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロリアクターを使用して実現可能な特殊な流動状態であるスラグ流の反応/抽出同時操作への応用を試みた。2相スラグ流により、グルコースをバイオプラスチックの原料として期待されるHMFへと転換し、85%の高収率を達成した。さらに、2相ではなく3相以上のスラグを規則的に流す“複合スラグ流”を実現した。これをフルクトースからHMF、さらにHMFからグリコール酸への一貫多段反応/抽出へと適用し、2相系では達成しなかったフルクトース反応率(反応速度)を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全ての反応は平衡に制限され、これを突破して反応を進めることは不可能である。スラグ流を利用した反応/抽出の同時操作により生成物を常に反応場から取り出すことで、反応平衡を常時目的生成物側へと偏らせることで、反応速度の向上を達成した。これを3相での反応、抽出、さらに異なる相への抽出/反応へと拡張することで、その中間の抽出操作において発生する平衡による制限も軽減することに成功した。本成果は未だ適用系が限定的であるなどの課題が残るものの、今後の化学品製造効率の飛躍に向けた大きな可能性を示すものである。

研究成果の概要(英文)：A segmented flow is one of the unique flow state which can be only realized by a microreactor. By utilizing this segmented flow, a one-pot flow reaction/extraction was examined. Two-phases segmented flow enabled a very efficient simultaneous reaction/extraction, and glucose was converted into HMF, which is one of the promising chemical as a material of bioplastic, at remarkably high yield of 85%. Furthermore, two-phases segmented flow was expanded to three-phases segmented flow by controlling the apparatus with the developed algorithm. The developed three-phases segmented flow was applied to reaction/extraction-extraction/reaction system, in concrete from fructose to HMF (reaction/extraction) and from HMF to glycolic acid (extraction/reaction). As the result, the fructose reaction rate was accelerated beyond the two-phases segmented flow system.

研究分野：化学工学

キーワード：スラグ流 マイクロリアクター 反応分離

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、再生可能資源としてバイオマス資源が注目を浴びている。バイオマスを活用する際には、資源の地域分散性が常に問題となる。本研究ではバイオマス資源の地産地消を目指し、マイクロリアクターを利用したバイオマスからの有価物製造を検討する。バイオマスは通常固体として得られ、マイクロリアクターによる固体原料の取り扱いについては世界の各機関により研究が進められているが、本研究では基礎検討として水溶性のバイオマス原料である糖類からのバイオプラスチック原料製造を試みる。バイオマス利用促進に向けて、経済性の観点からは可能な限りの高付加価値製品を製造することが必須である。環境配慮の観点ではカーボンニュートラル（大気中の CO<sub>2</sub> 濃度を増加させない）社会実現の可能性が着目されており、そのためにはバイオマスの生産速度と消費速度をマッチングすることが重要である。バイオプラスチックはこれらの経済性、環境配慮を同時に満足する製品である上、十分な製品機能を発現しながらも生分解性を有するため、近年世界で大きく取り上げられている海洋流出ゴミからのマイクロプラスチック発生問題の解決にも繋がる。

マイクロリアクターには地域分散性への対応、立ち上がりの迅速さなどの他に、内部の流動状態が緻密にコントロール可能であり、マイクロ空間でのみ発現する特殊な流動状態であるスラグ流が実現可能であるという利点を有する。スラグ流の概念図を Figure 1 に示す。スラグ流とは 2 種類以上の非混合性流体（例：気体と液体、水と油、水と油と気体、など）をマイクロ流路に流した際に、それぞれの流体が塊（スラグ）となって規則的に流路内を通過する流れである。スラグ流では各スラグで内部循環流が生成しスラグ間での物質移動が促進されることが知られており、これを利用したガス吸収操作などが広く研究されている<sup>1</sup>。スラグ流を反応/抽出操作に応用することで、目的の化合物を高収率で得ることが可能である。例として、水/油系スラグ流を利用したグルコースからの 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) 製造が挙げられる<sup>2</sup>。Figure 1 右側に反応/抽出操作へのスラグ流適用の概念図を示す。HMF 製造では、水相で反応生成した HMF は反応相では過分解を起こすため、油相へと迅速に抽出し安定に回収することで収率・選択率の向上が期待できる。一方で、HMF の水/油間での平衡関係は無視出来ず、これを突破して収率を上回することは理論上不可能である。

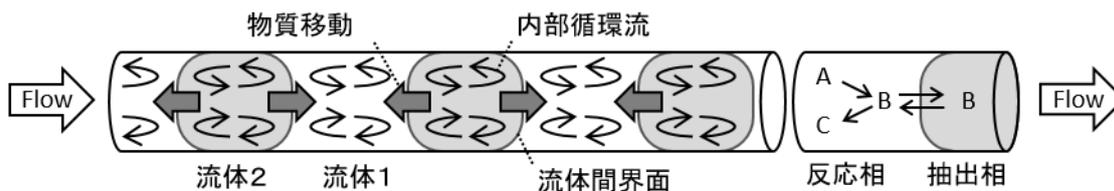


Figure 1. 二相スラグ流と反応/抽出への適用概念図

2. 研究の目的

本研究では、反応/抽出の同時操作の概念を発展させ、[水<sub>1</sub>/油/水<sub>2</sub>/油]のように 3 種以上の流体から成るスラグ流（以下、複合スラグ流）の利用により、Figure 2 に示すような反応 1 (in 水<sub>1</sub>相)/抽出 (水<sub>1</sub>相→油相→水<sub>2</sub>相)/反応 2 (in 水<sub>2</sub>相)を同時に進行させる一括反応手法の構築を検討する。中間生成物 (図中 B) を、随時、抽出相を介して他の反応相へと移動させ (水<sub>1</sub>相→油相→水<sub>2</sub>相)、最終生成物 (図中 P) へと転換する。結果、2 相スラグ流では避けられない中間生成物 (B) の副生成物 (図中 C) への転換を抑制することで、初期段階の反応 (反応 1) の平衡を突破可能とする一貫反応実現を試みる。実現に向け、以下の 2 点を大枠の研究目的として研究を推進し、平衡を突破する新規反応プロセスの確立を目指す。

1. 高温・高圧下での安定した複合スラグ流の操作法の確立
2. 複合スラグ流を利用した糖類の多段階反応によるグリコール酸の合成  
(複合スラグ流の新規反応場としての有用性実証)

本研究において提案する新規反応プロセスの確立を達成すれば、適用可能な反応系は多岐に亘り、今後の反応操作において非常に大きな意義をもつ。

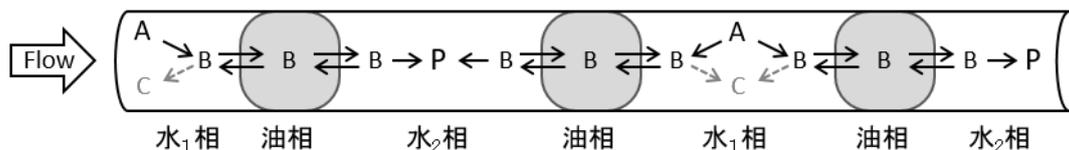


Figure 2. 複合スラグ流での多段反応/抽出概念図

本研究では、反応水相<sub>1</sub>において Fructose を原料とし HMF を合成すると同時に、油相を経由し HMF を反応水相<sub>2</sub>へと抽出し、反応水相<sub>2</sub>において HMF の酸化生成物であるグリコール酸を製造する。油相としては既往の報告にて HMF 合成に効果的であった Methyl isobutyl ketone (MIBK)を利用する。グリコール酸はバナジウムを触媒として HMF を水中で酸化することにより得られる。すなわち、[Fructose を溶解した酸性水溶液/抽出相としての MIBK/酸化

反応相であるバナジウム水溶液]を対象系として反応を実施し、「スラグ流による多段反応／抽出の一貫操作の可能性」を示す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 回分反応器を利用した HMF からのグリコール酸合成反応の条件決定

反応溶液として 0.20 mol/L HMF、0~1.96 mol/L  $H_2O_2$ 、0.0035~0.014 mol/L  $VCl_3$  溶液を調製し、耐圧ガラス容器または SUS 製回分反応器に反応溶液を 10 mL 密閉した。溶液調製の際は純水、HMF、 $VCl_3$  水溶液、過酸化水素の順に加え、作製後すぐに反応器への封入、反応の開始を実施した。反応器を予め 100~180 °C に設定したオイルバス中に投入し、~10 min の時間が経過した後に反応器を取り出し、流水により速やかに冷却した。反応液に対して HPLC 分析を行い、HMF 反応率とグリコール酸収率の変化を調べた。

#### (2) 高温・高圧条件での 3 相スラグ流の作成

水相に純水、油相に MIBK を用いて、水<sub>1</sub>/油/水<sub>2</sub> の 3 相スラグ流の作成を試みた。Figure 3 に装置の概略を示す。合計 4 つのシリンジポンプを用いてそれぞれに作成した水/油スラグ流を T 字ミキサーで合流させることにより複合スラグを作成した。各ポンプからの送液を電磁弁の開閉によって制御する場合と、ポンプの稼働順によって制御する場合の 2 通りを検討した。電磁弁制御では、4 つのポンプは所定流量で運転しておき、設定した順に従いいずれか 1 つのバルブが開くように制御した。ポンプ制御では、設定した順に従いいずれか 1 つのポンプが稼働するように制御した。なお、各電磁弁およびポンプの制御には LabVIEW (National Instruments 社) を利用した。合流直後の tube を PTFE とし、内部の流動状態を観察した。反応部には Hastelloy (外径 × 内径 = 1/8 inch × 1.78 mm) または PTFE (外径 × 内径 = 1/8 inch × 1.58 mm) の tube を使い、オイルバスの温度を 120 °C、流路全体を出口の背圧弁により 0.40 MPa とした。

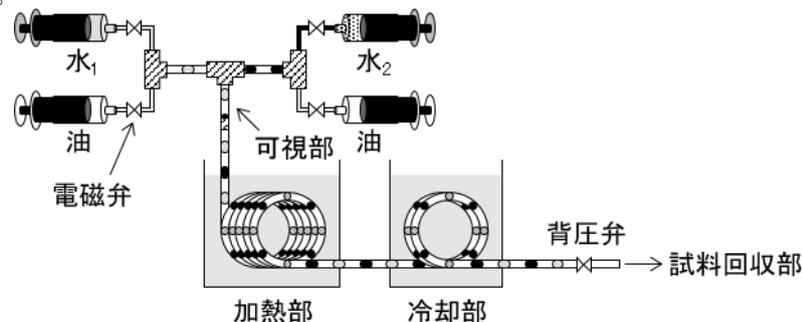


Figure 3. 複合スラグ流作成装置の概略図

#### (3) 3 相スラグ流を利用した Fructose からのグリコール酸一貫合成

Figure 3 の装置により複合スラグ流にて Fructose からグリコール酸の一貫製造を実施した。水相<sub>1</sub>に 1 wt% Fructose 塩酸水溶液 (pH = 2.0)、油相に MIBK、水相<sub>2</sub>に 0.28 mol/L  $H_2O_2$ 、0.0040 mol/L  $VCl_3$  水溶液を用い、反応管には Hastelloy 管 (外径 × 内径 × 加熱部長さ = 1/8 inch × 1.78 mm × 7.3 m) あるいは PTFE 管 (外径 × 内径 × 加熱部長さ = 1/8 inch × 1.58 mm × 9.3 m) を用いた。圧力は背圧弁により 0.40 MPa とし、反応温度は Hastelloy 管の場合は 110 °C、PTFE 管の場合は 120 °C とした。各ポンプの流量を変更することにより、反応時間 (滞留時間) を変更した。また、比較のため Hastelloy 管を用いて水相<sub>1</sub>と油相の 2 相スラグ流での HMF 合成を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) 回分反応器を利用した HMF からのグリコール酸合成反応の条件決定

回分反応器を用いた HMF の分解反応における HMF 反応率、グリコール酸収率を Figure 4 に示す。Figure 4(a)より、本反応条件下においては、反応温度が HMF 反応率およびグリコール酸収率に与える影響は小さいことが示された。これは、100 °C でも HMF および過酸化水素が完全に消費され、かつグリコール酸が~200 °C 程度の熱に対して安定な物質であるため、それ以上の温度上昇が結果に影響を与えなかったためと考えられる。Figure 4(b)には反応時間による影響を示す。反応は 6 min 程度で完結していることが見て取れる。本研究を推進する過程において Fructose からの 2 相反応による HMF 合成の高効率化を検討しており、Fructose から HMF への反応は 180 °C 程度の条件下でも 15 min 程度の反応時間を要することを明らかにしている。そのため、本一貫反応系では後段の HMF からグリコール酸への転換反応の方が前段の反応よりも十分に迅速に進行すると判断できる。次に、過酸化水素の濃度を変更した際の結果を Figure 4(c)に示す。0.20 mol/L の HMF に対しては、1.0 mol/L 程度の過酸化水素があれば十分に反応が進行することが見て取れる。過酸化水素の濃度が更に増加すると、グリコール酸の収率が減少した。これは、酸化剤が過剰となり、生成したグリコール酸や中間体が酸化過分解された

ためである。続いて、Figure 4(d)に触媒である  $VCl_3$  の濃度の影響を示す。触媒濃度の増加に従って HMF 分解率およびグリコール酸収率も増加し、 $VCl_3$  の濃度が 0.014 mol/L で HMF 酸化反応が完結した。

1 wt% Fructose を原料として一貫反応を実施する場合、中間体の HMF 濃度は最大でも Fructose と等濃度の 0.0556 mol/L となる。この最大濃度と本項にて明らかとなった酸化剤および触媒の濃度比を考慮し、一貫反応の水相<sub>2</sub>には 0.28 mol/L  $H_2O_2$ 、0.0040 mol/L  $VCl_3$  溶液を用いることに決定した。

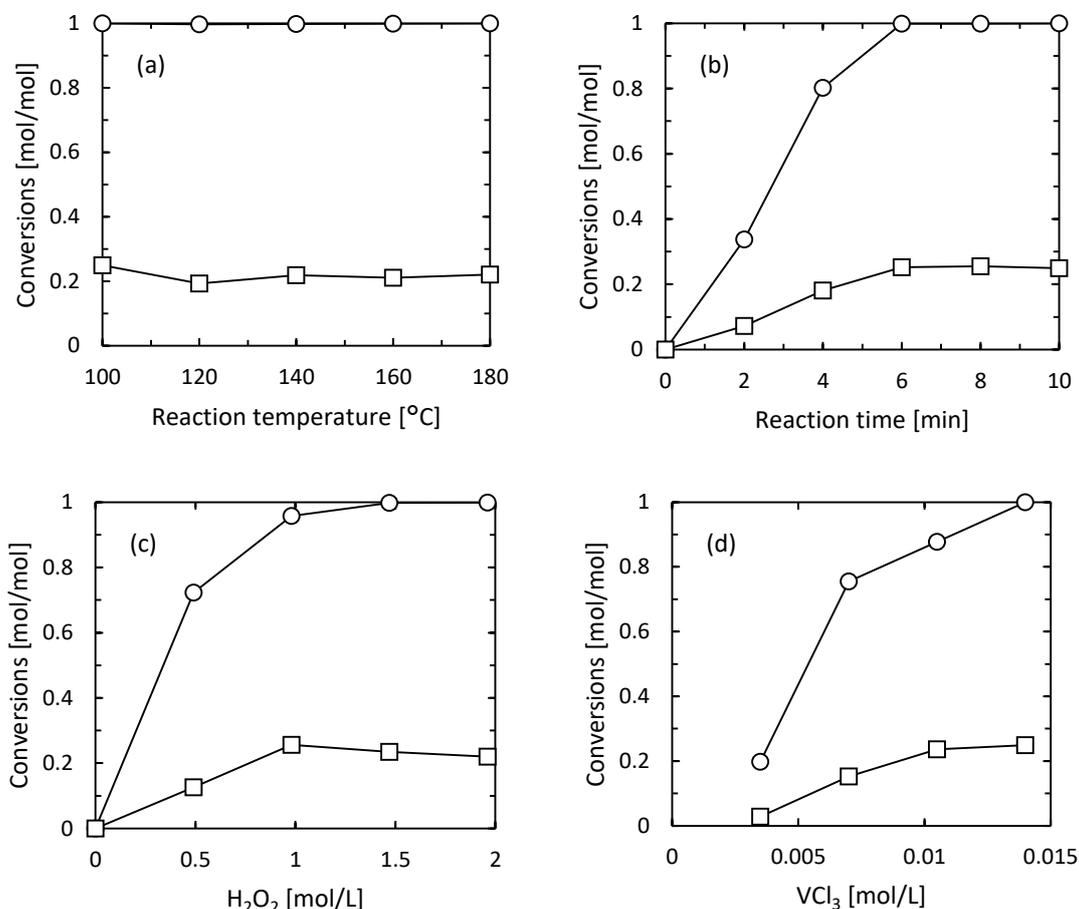


Figure 4. HMF の酸化反応による HMF 反応率(○)とグリコール酸収率(□)

変更条件—(a)反応温度、(b)反応時間、(c)過酸化水素濃度、(d)触媒濃度

基準条件—100 °C、10 min、HMF: 0.20 mol/L、 $H_2O_2$ : 0.98 mol/L、 $VCl_3$ : 0.014 mol/L

## (2) 高温・高圧条件での 3 相スラグ流の作成

親水性の Hastelloy 管と疎水性の PTFE 管を用いた場合について、電磁弁制御あるいはポンプ制御により 120 °C、0.40 MPa の高温・高圧下における複合スラグ流の作成を試みた。結果、常温・常圧時と同様に、十分に制御は可能であった。ただし、電磁弁制御の方がスラグ長さの調整が容易であった一方で、PTFE 管の場合は水相が分裂し、その分裂した一部が下流の異なる水相に追いついて合—するという現象が見られた。そのため一貫反応については、Hastelloy 管の場合は電磁弁制御により油相/水相(v/v) = 1.0、PTFE 管の場合はポンプ制御により油相/水相(v/v) = 1.3 にて実施することとした。

なお、今回選定した反応系においては条件が 120 °C、0.40 MPa であったが、より高温・高圧で操作する場合には電磁弁や流路材質などをより高い強度のものに変更する必要がある。

## (3) 3 相スラグ流を利用した Fructose からのグリコール酸一貫合成

複合スラグ流による Fructose からグリコール酸への一貫反応を実施した際の反応時間(滞留時間)と Fructose 反応率、HMF 収率、グリコール酸収率の関係を、2 相スラグでの HMF 合成実験の結果と共に Figure 5 に示す。Figure 5(a)より、3 相スラグでの反応により Fructose 反応率が増加したことが分かる。一方で、Figure 5(b)に示すように、Hastelloy 管では HMF とグリコール酸の合計収率が 2 相系反応時よりも低下したことが見て取れる。Hastelloy は親水性の材質であり、反応管内壁面には水相による被膜が形成され、油相が分散スラグとなることが知られている。つまり、Hastelloy 管では水相<sub>1</sub>と水相<sub>2</sub>が管壁被膜を経由して混合し、Fructose が HMF を経由せず直接酸化分解し、副生物が生成したことにより Fructose の反応率のみが増加したと考えられる。反応管材質を疎水性の PTFE へと変更し、管壁被膜を油相、分散スラグを水相とすることにより水相<sub>1</sub>と水相<sub>2</sub>の混合が抑制され、反応率(反応速度)の向上および目

的生成物の収率増加が達成された。すなわち、3相スラグ流を多段反応／抽出へと適用し、中間体→生成物へのステップを追加することにより原料→中間体の反応が促進され、本反応システムの有用性が示された。

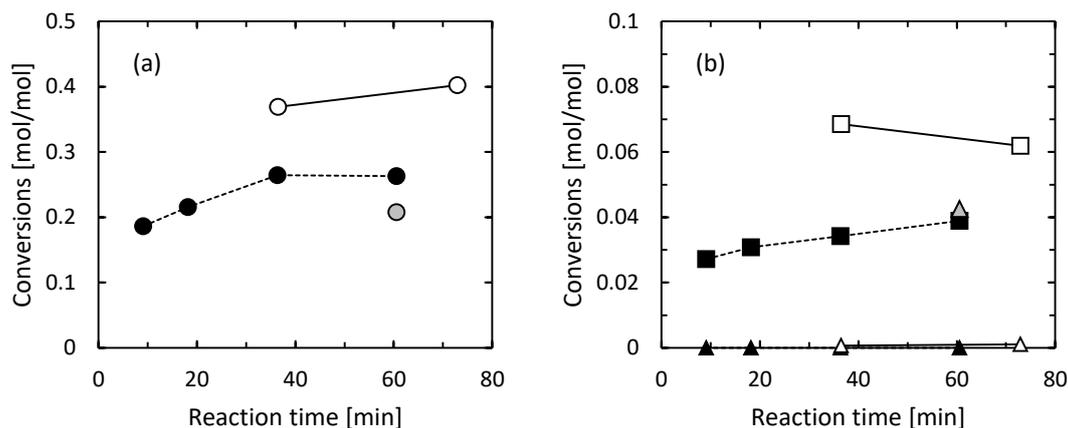


Figure 5. 複合スラグ流利用反応による(a)Fructose 反応率と(b)HMF、グリコール酸収率  
 ○: Fructose 反応率、□: グリコール酸収率、△: HMF 収率  
 白: PTFE、黒: Hastelloy、グレー: 2相スラグ流  
 反応条件—Fructose: 0.056 mol/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0.28 mol/L、VCl<sub>3</sub>: 0.0040 mol/L、  
 110 °C (Hastelloy (2相スラグ含む))、120 °C (PTFE)

#### (4) まとめと今後の課題

LabVIEW を利用して電磁弁あるいはポンプの稼働を制御することで、120 °C、0.40 MPa の高温・高圧下における複合スラグ流を安定に作成することに成功した。さらに複合スラグ流を利用し、2相スラグでの抽出物をさらに転換することにより反応率の向上が可能であることを示した。一方で、選択した反応系では前段と後段の反応条件に若干の乖離が存在し、そのことに起因して大幅な収率・選択率の向上は困難であった。本提案の新規反応場を最大限活用するには、まずは反応速度がマッチングした一貫反応系の選定が大前提である。加えて、装置や使用材質の性能により操作可能な条件が制限されること、材質により反応管内部の連続相(管内壁被膜)／分散相が入れ替わり、相同士の合一が起こり得ることなどの課題が見出された。

#### <引用文献>

1. N. Aoki, S. Tanigawa, K. Mae, “Design and operation of gas-liquid slug flow in miniaturized channels for rapid mass transfer”, *Chemical Engineering Science*, **66**, 6536-6543 (2011).
2. Y. Muranaka, H. Nakagawa, R. Masaki, T. Maki, K. Mae, “Continuous 5-Hydroxymethylfurfural Production from Monosaccharides in a Microreactor”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56(39)**, 10998-11005 (2017).
3. N. Aoki, R. Ando, K. Mae, “Gas-Liquid-Liquid Slug Flow for Improving Liquid-Liquid Extraction in Miniaturized Channels”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 4672-4677 (2011).
4. Y. Muranaka, K. Matsubara, T. Maki, S. Asano, H. Nakagawa, K. Mae, “5-Hydroxymethyl furfural Synthesis from Monosaccharides by a Biphasic Reaction-Extraction System Using a Microreactor and Extractor”, *ACS Omega*, **5**, 9384-9390 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Y. Muranaka, K. Matsubara, T. Maki, S. Asano, H. Nakagawa, K. Mae	4. 巻 5
2. 論文標題 5-Hydroxymethylfurfural Synthesis from Monosaccharides by a Biphasic Reaction - Extraction System Using a Microreactor and Extractor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9384-9390
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.0c00399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Muranaka, K. Matsubara, T. Maki, S. Asano, H. Nakagawa, K. Mae
2. 発表標題 HMF synthesis from glucose by reaction-extraction system using a microreactor
3. 学会等名 2019 AIChE Annual Meeting（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村中陽介
2. 発表標題 マイクロ技術を利用したバイオマスからの有価物製造
3. 学会等名 化学工学会 第85年会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村中陽介
2. 発表標題 マイクロ技術を利用したバイオマスからの有価物製造
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------