

C120

## 溶媒抽出法を用いた 1,3-プロパンジオールの分離

(同志社大・理工) (正)松本道明\*・新佐光伸・(正)近藤和生

**1. 緒言** 1,3-プロパンジオールはバイオディーゼルの副生物であるグリセリンを発酵生産することにより得られる生分解性ポリマーの原料である。1,3-プロパンジオールは親水性の高い化合物であるために、蒸留による発酵液からの分離回収は困難で、反応を利用した溶媒抽出法が注目されている。これまでジオールの反応抽出には、ボロン酸とのエステル形成<sup>1)</sup>もしくはアルデヒドとのアセタール化反応に基づくものが知られている。本研究では 1,3-プロパンジオールのフェニルホウ酸および 4 級アンモニウム塩を用いた抽出ならびに酸触媒下でのアセトアルデヒドによる反応抽出について検討した。

**2. 実験方法****2.1 フェニルボロン酸による抽出**

n-ヘキサン:1-オクタノール = 1 : 4 の混合溶液中に 0.1M TOMAC と 0.1M フェニルホウ酸を溶解し、これを有機相とした。水相は 0.05M のジオールを pH8 ~ pH11.5 に調整した炭酸水素ナトリウム - 水酸化ナトリウム緩衝液に溶解して調製した。この有機相および水相それぞれ 10ml をバイアル瓶中で接触させ、30 の恒温槽で 3 時間振とうした。平衡後、HPLC により水相中のジオール濃度を測定した。

**2.2 酸触媒下でのアセトアルデヒドによる抽出**

水相は塩酸で pH を調整した 60 g/L の 1,3-プロパンジオールとそれと等モルのアセトアルデヒド溶液である。有機相は o-キシレン、酢酸ブチルおよびヘプタンを用いた。30 の恒温槽で 3 時間振とうした。平衡後、GC により有機相中の 2-メチルジオキサン濃度を測定した。

**3. 実験結果及び考察****3.1 フェニルボロン酸による抽出**

Fig. 1 にフェニルボロン酸と対カチオンとして TOMAC を用いた場合の結果を示した。Fig. 1 より pH の上昇とともに分配比  $D$  は増加しており、ジオールとフェニルホウ酸のエステルアニオンが抽出されていることを示している。しかし抽出はされているものの分配比は 0.2 以下であり極めて低いことがわかった。

**3.2 酸触媒下でのアセトアルデヒドによる抽出**

様々な有機溶媒中への 1,3-プロパンジオールの分配に及ぼす pH の影響を Fig. 2 に示した。その結果、pH の増加に伴い分配比が減少した。これは触媒である水素イオンの減少のためであり、溶媒への物理抽出がほぼ無視できることがわかる。また低 pH 領域で頭打ちとなっているのは平衡状態に達しているものと推察される。分配比の値はフェニルボロン酸の場合に比べてかなり高く、実用に近い値となっているものと考えられる。

**4. 結論** 1,3-プロパンジオールの抽出では、フェニルボロン酸を用いる系よりも、アセトアルデヒドとのアセタール化反応に基づく反応抽出のほうが効果的であった。しかし抽出反応が低 pH 側で起こること、揮発性のアセトアルデヒドの使用など問題も多く、今後の検討課題である。

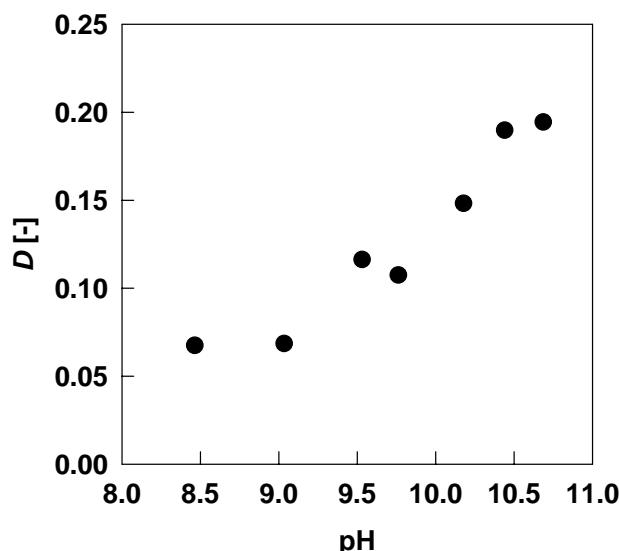


Fig.1 Effect of pH on extraction of 1,3-propanediol with phenylboronate

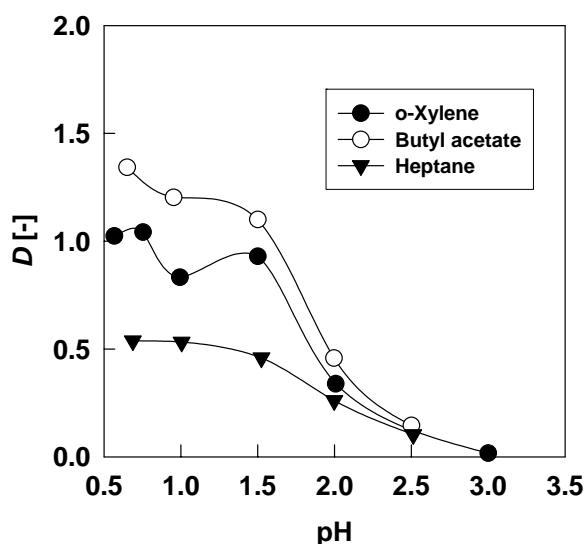


Fig.2 Effect of pH on extraction of 1,3-propanediol with acetaldehyde

**参考文献**

- 1) Matsumoto *et al.*, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* in press.

\* E-mail: mmatsu@ mail.doshisha.ac.jp