

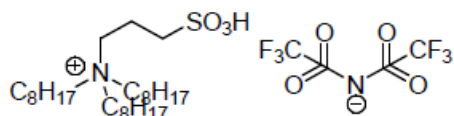
H13

アセタール化反応を利用した抽出および液膜法
による 1,3-プロパンジオールの分離

(同志社大・理工) 新佐光伸・(正)松本道明*・(正)近藤和生

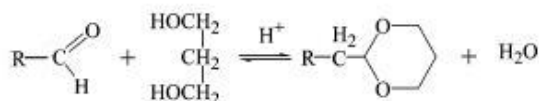
1. 緒言 1,3-プロパンジオール(1,3-PDO)はポリプロピレンテレフタレート(PTT)のモノマーの一つとして使われる重要な化学中間体であり、PTTは一般的によく用いられているポリエチレンテレフタレート(PET)に比べて高い伸縮性、耐久性を持つ優れた合成繊維原料である。1,3-PDOは従来化学合成法により製造されてきたが、近年、微生物発酵により1,3-PDOが生成されることが報告され、安価な環境にやさしい1,3-PDOの生産が期待されている。しかし発酵液からの1,3-PDOの回収は1,3-PDOの高い沸点と親水性のため困難となっている。この問題の解決のために、酸触媒下でアルデヒドを用いた反応抽出法、および液膜法を用いて1,3-PDOの回収を試みた。

2. 実験方法 塩酸を加えてpHが1.0~2.5になるように調整した約60 g/lの1,3-PDO水溶液をバイアル瓶に20 ml入れ、そこに抽出剤(o-キシレン、酢酸ブチル、1-ヘキサノール)を20 ml、1,3-PDOと等モルの様々なアルデヒドを加えて30の恒温槽で1時間振とうさせた。その後、GCおよびHPLCによりの各濃度を決定した。また酸触媒として塩酸の代わりに次に示す疎水性酸性イオン液体¹⁾を用いて同様の実験も行った。



Scheme.1 Hydrophobic Brønsted acidic ionic liquids (HBAILs)

さらに同様の反応プロセスを液膜法に応用した。ポリ塩化ビニル(PVC)1.3 gにテトラヒドロフランを20 ml加え、そこに酸性イオン液体を添加したブチルアルデヒド、またはベンズアルデヒドを加え、さらにキャリアとしてイオン液体トリオクチルメチルアンモニウム(TOMAC)を加えて24時間乾燥させてPVC含有膜を作成した。PVC含有膜をガラスセルに挟み込み、供給相に60 g/lの1,3-PDO水溶液を、受容相に蒸留水を加えて膜透過実験を行った。



Scheme.2 Reaction formula of 1,3-propanediol and aldehyde

3. 実験結果および考察 酸触媒による反応抽出の結果をFig.1に示した。pHが低いほど1,3-PDOの転換率が高く、よく抽出された。Fig.2には抽出率に及ぼす有機溶媒およびアルデヒドの効果を示した。溶媒によって抽出率は変化し、本研究の中ではo-キシレンが抽出剤として適していた。アセトアルデヒドが一番反応率の高い結果を示し、ベンズアルデヒドは難水溶性のためほとんど反応が生じなかった。そこでベンズアルデヒドを有機溶媒として用いた場合について行ったが反応率は30%程度であった。またアセトアルデヒドは水に可溶なため逆抽出に最適なアルデヒ

ドとは言えない。

そこで塩酸に代わり疎水性酸性イオン液体を使用した反応抽出の結果をFig.2に併せて示した。ブチルアルデヒドを溶媒に希釈した場合には高い反応率は得られなかったが、ベンズアルデヒドを溶媒とした酸性イオン液体ではこれまでで最大の反応率が得られた。

この結果を基に膜透過実験を行ったが、わずかな透過が認められたものの、透過率が1%未満となった。原因としてはアルデヒドの揮発性が高いため、膜作成時にあまり保持されなかったことが原因と考えられる。

4. 結論 アセタール化反応を用いた酸触媒による抽出ではpHが低いほど1,3-PDOが抽出された。アルデヒドではアセトアルデヒドが最も高い抽出率を示したが、アルデヒドとしては最も疎水的なベンズアルデヒドが好ましいと思われる。また疎水的な酸性イオン液体の使用は少量で水溶液のpHを変えずに反応抽出を可能にした。液膜では大きな透過が観測されなかったが、移動抵抗の所在について今後更に検討する。

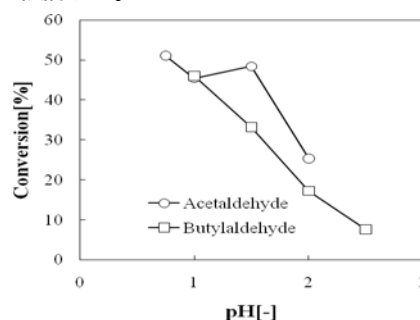


Fig.1 Effect of pH on conversion of o-xylene

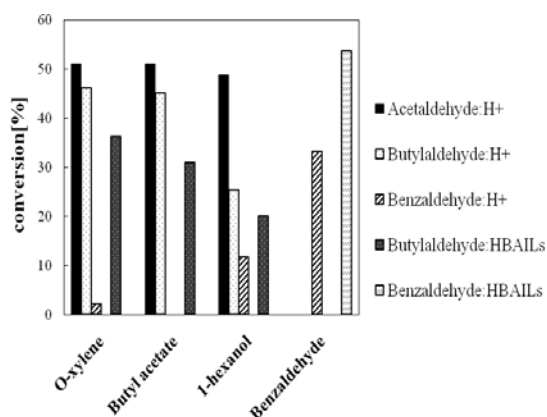


Fig.2 Effect of organic solvent on conversion in various solvents

参考文献

1) Y. Gu, C. Ogawa, S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **35**, 1176-1177 (2006)

* mmatsumo@mail.doshisha.ac.jp