

博士学位論文審査要旨

2015年2月17日

論文題目： Study on Succinic Acid Extraction by Liquid Membranes and Aqueous Two-phase Systems Containing Ionic Liquids (イオン液体を含む液膜および水性2相法によるコハク酸の抽出に関する研究)

学位申請者： AULIA INDAH PRATIWI

審査委員：

主査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 松本 道明
副査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 塩井 章久
副査： 九州大学大学院工学研究院 教授 後藤 雅宏

要旨：

本論文は、重要な化学中間体であり、また生分解性樹脂の原料でもあるコハク酸の分離を、発酵液からの回収を想定して、近年環境適応型溶媒として注目されているイオン液体を含む含浸液膜法、高分子溶媒法および水性2相法を用いて検討し、その分離機構をまとめたものである。研究の背景と目的を述べた第一章に続いて、第二章では、イオン液体の一種の4級アンモニウム塩をポリフッ化ビニリデン膜に含浸した液膜相および塩酸水溶液を回収相に用いてコハク酸の上り坂輸送を観測した。またその膜透過機構を検討し、透過係数がコハク酸のイオン液体の分配係数に比例することから膜透過が溶解拡散機構に従い、また透過種がコハク酸のジアニオン種であることを明らかにしている。さらに第三章では、含浸液膜よりも安定であると期待される液膜の一種であるポリ塩化ビニルと4級アンモニウム塩を混合して製膜した高分子溶媒膜を用いて、コハク酸の分離機構を検討している。含浸液膜とは異なり、回収相を炭酸ナトリウム水溶液とした場合に、上り坂輸送を観測し、コハク酸のすべての化学種が透過に関与していることを明らかにしている。第四章ではイオン液体/塩系および水溶性有機溶媒/塩系の水性2相抽出系を用いて、コハク酸の抽出を検討している。コハク酸の抽出には水溶性有機溶媒/塩系では水相のpHが、イオン液体/塩系ではイオン液体の水和能が重要な役割を果たしていることを明らかにしている。さらに水酸化ナトリウムをコハク酸を含む水溶性有機溶媒およびイオン液体に添加することにより、コハク酸のナトリウム塩として定量的に回収できることを明らかにしている。第五章では、塩に代わり環境負荷の小さな糖を用いた水性2相抽出法によるコハク酸の抽出を検討している。発酵液で想定されるコハク酸濃度の80%以上抽出することができる条件を明らかにしている。

以上のように、本研究は発酵液からのコハク酸の回収を想定して、イオン液体を含む含浸液膜法、高分子溶媒法および水性2相法によるコハク酸の分離法をまとめたものであり、発酵における物質生産プロセスにおいて新しい分離法を提供するものである。本論文はイオン液体を用いたコハク酸の分離に関する先駆的な研究であり、これらの成果はこの分野の発展に多大なる寄与をするものである。よって本論文は博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2015年2月17日

論文題目： Study on Succinic Acid Extraction by Liquid Membranes and Aqueous Two-phase Systems Containing Ionic Liquids (イオン液体を含む液膜および水性2相法によるコハク酸の抽出に関する研究)

学位申請者： AULIA INDAH PRATIWI

審査委員：

主査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 松本 道明

副査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 塩井 章久

副査： 九州大学大学院工学研究院 教授 後藤 雅宏

要 旨：

本論文提出者は、理工学研究科博士課程(後期)に在学中である。本論文の主たる内容は、*Journal of Chemical Engineering Japan*, Vol. 46, No. 6, pp. 383-388, Vol. 47, No.4, pp.314-318に掲載され、十分な評価を受けている。2015年1月31日午前10時から約1時間半にわたり学術講演会が開催され、種々の質疑・討論が行われたが、提出者の説明によって十分な理解が得られた。講演会終了後、審査委員により学位論文に関係した諸問題に関して口頭試問を実施した結果、十分な学力を確認できた。提出者は英語による論文発表および口頭発表を行っており、十分な語学能力を有すると認められる。よって、総合試験の結果は合格であると認められる。

博士學位論文要旨

論文題目： Study on Succinic Acid Extraction by Liquid Membranes and Aqueous Two-phase Systems Containing Ionic Liquids (イオン液体を含む液膜および水性2相法によるコハク酸の抽出に関する研究)

氏名： Aulia Indah Pratiwi

要旨：

Succinic acid is widely used in many industrial sectors; pharmacy, textile, food, etc. The bio-production of succinic acid from renewable resource was desired because the petrochemical production of succinic acid became costly. Ethanol, acetate, malate, pyruvate, lactate, malate, and formate were known as by-products of fermentative production of succinic acid. In this study, the extraction and separation techniques of succinic acid by liquid membranes (LMs) and aqueous two-phase system (ATPS) containing ionic liquids (ILs) were exploited.

In chapter 1, the background and purpose of this study were outlined.

In chapter 2, successful permeation of succinic acid through supported liquid membranes including IL (SILM), Aliquat 336, was demonstrated by using hydrochloric acid as the receiving solution. The pH for optimum condition of permeation was found to coincide that in the fermentation process. Based on the permeability and distribution ratio approach, it was suggested that permeation proceeded via an anion-exchange reaction. A di-anion species was involved in the permeation of succinic acid through the SILM. From the proportional relation between the permeability and the distribution ratio, the permeation was found to obey the solution diffusion mechanism.

In chapter 3, successful permeation of succinic acid through polymer inclusion membrane (PIM) including Aliquat 336 was demonstrated by using sodium carbonate as the stripping agent. PIMs showed complex permeation behavior involving un-dissociated, mono-anionic and di-anionic forms of succinic acid as the species permeated. Permeability of the mono-anionic form of succinic acid was largest among these species, and the optimum pH range for succinic acid permeation was found to be around 4 to 5. SILM and PIM had different optimum conditions.

The ATPS with water-miscible alcohols/salts and ionic liquids/salts was studied for improving extraction performance of succinic acid (Chapter 4). The phase separation abilities were in the order of *t*-butanol > 1-propanol > 1-hexylmethyl imidazolium bromide > 2-propanol \approx 1-octylmethyl imidazolium bromide > 1-butylmethyl imidazolium bromide > ethanol. In the cases of alcohols, undissociated succinic acid was considered to be extracted species because it was critical to control the pH of the salt solution, suggesting that undissociated succinic acid may be integrated in the hydrogen bonding network in the alcohol-rich phase. On the other hand, the extraction behavior of succinic acid with ATPS using ionic liquids was affected by the salts used, suggesting that the formation of water pool in ionic liquid and the distribution of succinic acid and succinate to the water pool. The ATPS with 1-octylmethyl imidazolium bromide and ammonium sulfate system gave highest extractability. Succinic acid extracted into 1-propanol was quantitatively precipitated by adding sodium hydroxide to the extracted phase and recovered as crystallized sodium succinate.

In chapter 5, the ATPS using sugar to extract succinic acid was examined with alcohol (1-propanol) and ionic liquid (1-butylmethylimidazolium trifluoromethanesulfonate). It was found that the extracted species was an undissociated form of succinic acid in both cases. Maltose has higher ability to induce ATPS than sucrose and other sugars (mono- and disaccharides) with 1-propanol. The pH condition of ATPS technique is very important in order to attain high extractability.

In conclusion, the main findings obtained in this study were summarized along with some future prospects.