

第2世代の超臨界流体抽出技術

出光石油化学(株)開発部 松井 茂

超臨界流体抽出法に関する基礎研究は、かなり古くから行われている。すでに、1861年に Gore は高圧 CO_2 が特異な溶解性を示すことを無機および有機化合物の溶解データで報告している。その後、種々のガス種を用いた(異常)溶解度データが報告され、あわせて天然物からのフレーバー成分の分離プロセス研究も提案された。

しかし、本格的な広範な実用的な抽出分離・精製の研究は1960年代に入り Max-Planck (研) の K. Zosel 一派によって行われた。これにより天然物からの抽出分離・精製および石炭の分解油抽出などの単純な抽出機能を主体とするいわゆる第1世代に属すると言われている基礎から応用研究の集大成がなされたとみなしてよいだろう。それらの成果が工業化されたのは1980年代に入ってからであり、主たる成果としてコーヒー豆の脱カフェイン(西独 HAG 社)とホップ・フロマの抽出(西独 SKW 社)、それらと時代を多少前後するが石油の脱歴が挙げられる。一方、それらの実用化に触発されたわが国では1980年代に入り産・官・学を含め50~60の機関で研究が熱心に行われた。やはり主流は天然物および石炭関連であり、わずかにフレーバーおよびバブリカ色素などの抽出が小規模スケールで実用化をみるに留まっている。

ところが、同時期に「反応と抽出」を同時に行う超臨界流体反応抽出法というマトリックス技術が偶然に実用化された。それは、水溶性触媒下で n -ブテンを直接水和させ sec -ブタノールを製造するというものである。原料 n -ブテンが溶剤となり選択的に sec -ブタノールを抽出し簡単な圧力および温度操作により容易に分離・精製が行えた。従来法に比較して大幅なコストダウンがはかれた。1985年に40,000トン/年の規模で商業化され、後に例を挙げる、いわゆる第2世代の超臨界流体抽出技術開発の先駆的成果となった。

さて、原理についての詳細は略するが、要は超臨界流体とは臨界温度、臨界圧力を超えた状態の流体である(気体でもなく液体でもない)。この状態は密度が大きく、溶解力も拡散係数も物質移動速度も最大等、液体にまさる特性をもっており、この特性を利用した超臨界流体を溶剤とする抽出分離技術が超臨界流体抽出分離技術である。従来の液体溶剤抽出法は抽出速度が遅く、溶剤と溶質の分離、精製に多量のエネルギーを必要とするが、当法は高圧操作を必要とするものの、速い抽出速度によって高効率抽出ができ、また省エネルギーも図れることなどに特徴を有している。なお、天然物からの抽出に CO_2 が多用されるのは、 31.2°C 、 73.9 bar で容易に超臨界状態となり、しかも無害であることによる。

さて、最近の発酵工業がらみでの超臨界流体抽出技術の注目される研究として数件あげられる。

①クエン酸発酵液から菌体などの固形物を除去後にクエン酸およびリンゴ酸などの副産物を根こそぎ有機溶剤で抽出し、さらにクエン酸以外を高圧 CO_2 により晶析させるいわゆる貧溶媒化で除去する。これにより従来の Ca 塩による晶析、硫酸による加水分解、さらに晶析など、これらの煩雑さを省略するもので、省エネルギープロセスとして期待される。²⁾

②発酵法によるエタノールの濃縮・精製工程における応用。通産省にて行われている研究であり、超臨界 CO_2 あるいは亜臨界 CO_2 抽出法と蒸留法とをマトリックス化したところに特徴がある。現在、ベンチ・スケールでの研究がほぼ終了している。今までに得られた主たる成果は、品質面において95度1級ならびに99度1級の規格を満たしている。一方、総コスト面では大幅な省エネルギーがはかれることが大きく寄与し従来法よりもすぐれているといわれている。^{3,4)} 研究着手時には、本法により10度前後のアルコールを90度以上に濃縮することは不可能と言われていただけに、品質規格まですべて解決したことは意義深い。今後のスケール・アップ研究の成果が待たれる。

③超臨界 CO_2 を反応触媒とし、*Mucor-miehei* 起源リパーゼの固定化酵素を用いた油脂のエステル交換反応。トリグリセリドの生産性は、 $300\text{ g/hr}\cdot\text{kg}$ -固定化酵素⁵⁾である。

これらのことから、発酵工業の分野も第2世代に属すると思われる超臨界流体抽出技術の開発時代に突入したと言ってよい。今後の成果が期待される。

1) Matsui, S.: *International Symposium on Supercritical Gas Extraction*, 11-1 (1987).

2) Arai, K. *et al.*: *2nd International Symposium on Supercritical Fluids*, P. 299 (1991).

3) Muto, T. *et al.*: *ibid*, P. 97 (1991).

4) Horizoe, H. *et al.*: *ibid*, P. 105 (1991).

5) 中村: バイオサイエンスとインダストリー, 1, 35 (1991).