多成分不飽和脂肪酸の液液平衡についての一考察[†]

松葉 頼重

播磨化成工業(株)^{††}

高橋照男・北村吉朗

岡山大学工学部 精密応用化学科^{†††}

オレイン酸, リノール酸, リノレン酸を主成分とする種々の組成の脂肪酸混合物を用いて, n -ヘプタン-10wt% 含水アセトニトリル系での多成分系液液平衡データを実験的に求め, その相関方法について考察した. その結果, 多成分系における含水アセトニトリル相への脂肪酸 i 成分の分配量 y_i は, n -ヘプタン相中の全脂肪酸濃度を x とした場合, これに等しい濃度のときに純 i 成分系が示す含水アセトニトリル相での脂肪酸濃度 y_i^* と, n -ヘプタン相での溶質(脂肪酸)基準の i 成分モル分率 X_i とを用いて次式で与えられることがわかった.

$$y_i = y_i^* X_i$$

また, 用いた脂肪酸について y_i^* と x との相関式を得た.

緒 言

一般に, 動植物油脂から得られる脂肪酸は, 鎖長や不飽和度が異なる多くの成分から成っており, 従来, 特定の用途以外はそのまま混合物として利用されることが多かった. しかし最近になって, 魚油中に含まれる EPA (エイコサペンタエン酸) やアラキドン酸など高度不飽和脂肪酸に重要な生理活性作用があることなどが分かり, それらを有効に活用するための分離精製技術の開発が待たれるようになってきた. また, 高度不飽和脂肪酸に限らず, 脂肪酸混合物中から特定成分のみを効率よく分離できる工業的手法が確立されれば, 脂肪酸の利用分野はさらに広がるものと考えられる.

長鎖脂肪酸には多くの異性体が存在し, それらの分離には含まれる成分の物理的または化学的性質の違いが利用される. しかし, 炭素数の等しい脂肪酸混合物の分離を不飽和度の差に基づいて行おうとすると, 分子構造が似ていることもあって困難な場合が多い. たとえば蒸留では, 炭素数の等しい脂肪酸間の蒸気圧はかなり近接しており, 不飽和度の差による分離は困難である. また冷却晶析(溶剤分別)の場合も, 不飽和度の高い成分では

堅固な結晶状態が得られにくく, 固液分離することが不可能となる. 実験室規模では, このような目的に液体クロマトグラフィーが用いられるが⁴⁾, エステル化などの前処理工程を要するとともに, 使用される充填剤もかなり高価で大量処理には向いていない. また脂肪酸との間で化学反応を起こし回収率が低下するなどの問題点もある.

一方, 穏和な条件下でしかも比較的多量の処理が可能な方法として, 液液系での抽出分離とりわけ二溶剤を用いた分別抽出操作が考えられる. これに関連して, Scholfield ら⁸⁾ は炭素数 18 およびそれ以上の鎖長を有する脂肪酸エステルにペンタン-ヘキサンとアセトニトリルとから成る溶剤系が有効であり, 向流分配操作を行うことによって高レベルの分離が可能であることを示している. また, Butterfield¹⁾ らは CDCD (Counter Double Current Distribution) を用いた場合に, さらに効率的な分離が可能であることを報告している. しかし, これらを含め既往の研究では分離実験の結果についての記述しかみられず, 脂肪酸の液液平衡関係についてはほとんど触れられていない.

分別抽出による脂肪酸の工業的規模での分離を考えるには, 装置設計並びに操作条件を決める上で多成分系の液液平衡データが必要となる. しかし, 天然に産する脂肪酸混合物の種類はきわめて多く, その組成は多様であり, 特定の多成分系に限定して平衡関係を求めてもデー

[†] 1988年4月27日受理; 化学工学協会第20回秋季大会(姫路, 1987年10月)にて発表

^{††} 〒675 加古川市野口町水足 671-4

^{†††} 〒700 岡山市津島中 3-1-1

Table 1 Composition of samples

Sample	Composition [wt%]					
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Others
A	2.1	1.1	58.2	27.1	9.7	1.8
B	3.9	2.2	54.4	10.7	26.9	1.9
C	1.7	0.9	32.3	54.2	9.6	1.3
D	5.6	2.9	15.1	21.3	54.3	0.8
E	2.9	1.2	13.1	51.7	30.4	0.7
F	5.8	3.0	15.6	16.4	58.3	0.9
C16:0 : Palmitic			C18:0 : Stearic			
C18:1 : Oleic			C18:2 : Linoleic			
C18:3 : Linolenic						

タの利用価値は低いであろう。むしろ、広い範囲の脂肪酸混合物に適用できる記述方法であることが望ましい。そこで本研究では、既往の研究^{1,2,8)}から有効と考えられる *n*-ヘプタンと10wt%含水アセトニトリルを溶剤として用いた場合の脂肪酸混合物の平衡関係を実験的に求め、広範囲の脂肪酸系に適用できる実用的な相関方法について検討した。実験には、蒸留による分離が困難なオレイン酸、リノール酸、リノレン酸を主成分とする脂肪酸混合物を用いた。これらの脂肪酸は、炭素数がいずれも18で二重結合の数だけが各々1, 2, 3と異なっている。

1. 実 験

炭化水素系溶剤として *n*-ヘプタン、極性溶剤として10wt%含水アセトニトリルを用いた。両溶剤は試薬特級をそのまま、また水は蒸留水を用いた。不飽和脂肪酸としては、試薬のオレイン酸 (C18:1)、リノール酸 (C18:2)、およびアマニ油を加水分解して得られたリノレン酸 (C18:3) を用いた。ただし、これらの試料中にはパルミチン酸 (C16:0) やステアリン酸 (C18:0) など、他の脂肪酸成分も少量含まれている。なお、アセトニトリルの含水量は、後述の含水量を変化させた一連の予備実験によって、アセトニトリル相への脂肪酸分配量が最大になる10wt%を選んだ。

平衡関係に対する脂肪酸組成の影響を調べるために、主要3成分の割合が組み合わせ的に変わるように、6種類の試料を上述の原料から調製した。Table 1 にこれら試料のガスクロマトグラフィーによる分析データを示す。なお、未同定の成分が0.7~1.9wt%含まれているが、これらの成分については平衡データを整理する際には除外し、Table 1 に示した5成分で正規化した値を用いた。また、広い濃度範囲での平衡関係を得るために、上述の調製試料各々に対して、二溶剤の使用比率および全脂肪酸濃度を Table 2 に示す3水準で変化させて実験を行った。操作手順は次に示す通りである。

Table 2 Experimental conditions

Solvent/volumeratio (<i>n</i> -heptane/acetone/nitrile)			Concentration of feed (sample/total solvent)		
[—]			[kg·m ⁻³]		
1:3	1:1	3:1	10	50	100

分液ロートに所定量の溶剤と脂肪酸を入れ、振とう機によって15分間激しく振とう後、静置し分液した。得られた二液相の体積を測定後、ロータリー・エバポレータを用いて脱溶剤し、残留物の重量から各相中に含まれる全脂肪酸量を求めた。これらの実験は全て20°Cの恒温室内で行った。脂肪酸組成は、常法により⁷⁾試料をメチルエステルにした上で、DEGSバックドカラムを取り付けたガスクロマトグラフィーにより分析し求めた。

2. 結果および考察

2.1 アセトニトリルの最適含水量の決定

n-ヘプタンとアセトニトリルの相互溶解度は水を加えることによって変化する。このため、含水量は脂肪酸の分配関係に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、C18:3の分配係数と分離係数が含水量によりどう変化するからあらかじめ検討し、最適なアセトニトリルの含水量を決定した。なお、この実験では試料としてTable 1のFを使用し、Table 2の実験条件の内、溶剤比として1:1、試料濃度として50kg·m⁻³を用いた。

ここで、*i*成分(脂肪酸)の分配係数 K_i および分離係数 α_i は次式で定義される。

$$K_i = y_i / x_i \quad (1)$$

$$\alpha_i = K_i / K_{C18:1} \quad (2)$$

x_i , y_i はそれぞれ *n*-ヘプタン相および含水アセトニトリル相における *i* 成分濃度を表し、分離係数はC18:1を基準にしたものである。

Fig. 1 にアセトニトリル中の含水量を変化させて、C18:3の分配係数 K_i 並びに分離係数 α_i を求めた結果を示す。含水量が増えれば α_i の値は次第に大きくなり、やがて一定値に漸近する傾向がある。一方含水量の増加にしたがって、 K_i は極大値を経た後に急激に低下する。この場合、 K_i が極大となるところで含水アセトニトリル相へのC18:3の分配量は最大となる。すなわち、このときの含水量が抽出分離操作における最適含水量と考えられる。なお、含水量がこれより少ないと、二溶剤の相互溶解度が増加し脂肪酸成分間の分離性能が悪くなり、含水アセトニトリル相への脂肪酸分配量も減少する。また逆に、含水量が多くなっても分離係数はさほど増加せず、むしろ脂肪酸分配量の減少の方が問題となってくる。図より明らかなように、この極大を示す含水量は10wt%

Fig. 1 Influence of water content on distribution coefficient and separation factor

で、この値が最適含水量と考えられる。そこで、以下に示す実験では極性溶剤として10wt%含水アセトニトリルを採用した。

2.2 分配係数および分離係数

Fig. 2 に、含水アセトニトリル相並びに *n*-ヘプタン相中のリノレン酸 (C18:3) の濃度すなわち y_i 対 x_i の関係を示す。なお、図上部に x_i をモル濃度から重量濃度に換算した値も合わせて示す。また、両軸の値の比は分配係数 K_i を与える。図より、データは全体にかなりばらつきが大きく、かつ明らかにサンプルの種類によって分配係数が偏っていることがわかる。これは、C18:3の平衡関係が溶液中に存在する他の脂肪酸の影響を受けたためと考えられる。また、 $10\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の比較的低濃度の範囲でもやはり分配係数は一定ではない。

次に、全ての脂肪酸について y_i 対 x_i の関係を Fig. 3 に合わせて示す。なお、この図と次の Fig. 4 の図上部に示した重量濃度への換算には C18:2 の分子量を用いている。図より、C18:3 の場合と同様他の脂肪酸の場合も分配係数はかなりばらつき、かつ低濃度域においても試料中に含まれる他の脂肪酸による影響が認められる。従来、多段分別抽出操作においては、比較的低濃度の低い場合に操作範囲内で分配係数が一定という仮定が用いられることが多い³⁾。しかし、本研究で扱うような系においてはこの仮定が成立せず、段数計算に大きな誤差をもたらす可能性がある。このため、より設計計算の精度を上げるためにはこの平衡関係についての検討が必要である。

次に、同じデータから算出したオレイン酸基準の分離係数 α_i と *n*-ヘプタン相全脂肪酸濃度 x との関係を見ると、Fig. 4 に示すように広い濃度範囲で良好な相関関係が得られる。すなわち、分離係数の値は本実験範囲で

Fig. 2 Relationship between concentrations of solute in *n*-heptane and acetonitrile phase (C18:3)

Fig. 3 Relationship between concentrations of solute in *n*-heptane and acetonitrile phase (all components)

は *n*-ヘプタン相中の全脂肪酸濃度 x のみによって決まり、脂肪酸組成の影響はほとんど受けられないように見受けられる。このように比較的簡単な関係が成立するのは、次に考察するような理由によるものであろう。

2.3 平衡関係の考察

脂肪酸は、 $-\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ の3つの官能基グループから成っており、分子間相互作用はこれらグループ間の相互作用の結果として生じる。このように少ない官能基グループから成る系の平衡関係の推算には、グループ溶液論⁶⁾が有効とされている。しかし、本研究で取り扱っている系に関しては、推算に必要なグ

Fig. 4 Separation factors based on C18:1

ループ間相互作用パラメータの一部はまだ確定されておらず、今の段階でその適用性を議論することはできない。むしろ、多成分脂肪酸のような限定された系では、次に述べる考え方に従った方がより実用的で簡便な取り扱いが可能となる。

いま、2つの溶剤 I, II への多成分脂肪酸の分配について考えることにする。これらの溶剤について次の仮定をしよう。

(1) 2つの溶剤の内、一方は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ と類似の構造を持つ炭化水素系のもの、他方は $-\text{COOH}$ を完全に溶媒和し、不飽和結合とも親和性のある極性溶剤とする。

(2) 溶質濃度による両溶剤の相互溶解度の変化は小さく、溶剤としての性質に影響を与えない。

これらの仮定を満足する系では、脂肪酸分子は次のような溶存状態にあると推論できる。まず、炭化水素系の溶剤相 (I 相) 中では、脂肪酸はカルボキシル基の水素結合によって会合状態にあると考えられる。一般的に、長鎖脂肪酸ではこの会合の程度は分子種によってあまり変化しない⁵⁾。そこで、この相における i 成分 (脂肪酸) の活量係数 r_i^I は、相中の i 成分の濃度 x_i ではなく、そこでの全脂肪酸濃度 x の関数になると考えられる。

$$r_i^I = r_i^I(x) \quad (3)$$

ここで、

$$x = \sum x_i \quad (4)$$

一方、上述の仮定を満たす極性溶剤相 (II 相) 中では、脂肪酸分子は完全に溶媒和されており、水素結合による

脂肪酸分子間の会合性は無視できる。したがって、この相における脂肪酸の活量係数 r_i^II の値は濃度に関係なく一定になると考えられる。

$$r_i^II = \text{一定} \quad (5)$$

平衡状態では次式を得る。

$$r_i^II y_i = r_i^I x_i \quad (6)$$

ここで、 y_i は極性溶剤相中の i 成分濃度を表す。

Eqs. (3), (5), (6) より次式を得る。

$$r_i^II y_i = r_i^I(x) x_i \quad (7)$$

さらに、炭化水素系溶剤相中の溶質 (脂肪酸) 基準のモル分率 X_i を用いれば、Eq. (7) を次のように表せる。

$$r_i^II y_i / X_i = r_i^I(x) x \quad (8)$$

一方、 i 成分のみから成る純成分系を考えると、Eq. (7) と同様の次式が成立する。

$$r_i^II y_i^* = r_i^I(x_i^*) x_i^* \quad (9)$$

ただし、 x_i^* , y_i^* は純成分系での成分濃度を表す。

次に、多成分系と純成分系の2つの系において、炭化水素系溶剤相中の脂肪酸濃度が等しい場合、すなわち、

$$x = x_i^* \quad (10)$$

となる場合について考えよう。この場合、この相における活量係数の値は互いに等しくなるので、Eq. (8) および Eq. (9) の右辺は等しい。したがって、次の関係が成立する。

$$r_i^II y_i / X_i = r_i^II y_i^* \quad (11)$$

書き換えると、

$$y_i = y_i^* X_i \quad (12)$$

すなわち、含水アセトニトリル相への脂肪酸 i 成分の分配量 y_i は、 n -ヘプタン相中の全脂肪酸濃度を x とした場合、これに等しい脂肪酸濃度のときに純 i 成分系が示す含水アセトニトリル相での脂肪酸濃度 y_i^* と、 n -ヘプタン相での溶質 (脂肪酸) 基準の i 成分モル分率 X_i との積で与えられる。この関係が成立すれば、分配係数および分離係数の値は炭化水素系溶剤相中の全脂肪酸濃度のみによって決まる。Eq. (12) が示すこのような関係は、先に述べた実験結果 (Fig. 4) とよく一致している。

次に、ここで取り扱っている系での y_i^* と $x (=x_i^*)$ との関係を求めよう。この場合、上述の仮定が成立する系であれば、 y_i^* は純 i 成分を用いた実験から求める必要はなく、多成分系の実験データから Eq. (12) によって算出することができる。また逆に、この方法によってデータに相関関係が得られない場合には、溶剤に関する前述の仮定が成立していないということになる。そこで、各脂肪酸成分について、横軸に n -ヘプタン相中の全脂肪酸濃度 x を、縦軸に Eq. (12) から計算される含水アセトニトリル相中の純 i 成分濃度 y_i^* をとってプロットした結果を Fig. 5 に示す。図に示されるように、平衡データ

Fig. 5 Concentration of pure i -component, y_i^* , as a function of total concentration of solutes in n -heptane phase, x

はサンプルの種類にかかわらず、各脂肪酸成分ごとにそれぞれ1本の相関線で表される。さらに、比較的高濃度の範囲でもこの関係が成立しており、前述の仮定が広い濃度範囲で成立していることがわかる。

本実験範囲では、この相関線は両対数紙上で直線となり、次式で与えられる。

$$y_i^* = ax^b \quad (13)$$

Table 3 に、各成分について最小自乗法によって求めた a と b の値を示す。ここで、係数 a の値は成分間の分離の難易性の目安になる。C18 どうしで比較するとこの値はかなり異なっており、抽出によってこれらの成分を分離することは充分可能と考えられる。一方、C16:0 と C18:1 とでは値が接近しており、この溶剤系では抽出分離がむずかしいことが予想される。

脂肪酸の抽出分離に関連して、Butterfield ら²⁾ はアマニ油およびサフラワー油から得られた脂肪酸のカルボキシル基をメチル基および極性のアルコール基でエステル化し、 n -ヘキサンと水を含まないアセトニトリルの二溶剤系で向流分配実験を行っている。それによると、エステル基の極性が高くなるほどアセトニトリル相への溶質の分配量は増加するが、分離係数の値は対応するメチルエステルの場合とほとんど変わらないことを報告している。これは本実験結果と同様の結果であり、先に述べた

Table 3 Correlation parameters

Component	a	b
C16:0	1.33	0.599
C18:0	0.497	0.659
C18:1	1.43	0.600
C18:2	3.22	0.575
C18:3	6.86	0.549

脂肪酸の溶存状態に関する仮定が、エステルを用いた場合にも当てはまることを意味している。

多成分脂肪酸と二溶剤系の平衡関係が上述のような方法で相関できたことは、単に液液平衡関係を簡便に表示できるだけでなく、多段抽出操作の設計問題に対して多成分系蒸留の設計計算法を適用できるという大きな利点がある。すなわち、Eq. (12) の関係は、 X_i を液相中の i 成分のモル分率、 y_i^* を一定の温度で純 i 成分の示す蒸気圧、 y_i をその温度で多成分系 i 成分が示す蒸気圧と見なせば、気液平衡で言う Raoult の法則に相当するものであることがわかる。またこの場合、温度に相当する状態量は炭化水素系溶剤相における全溶質濃度 x となっている。したがって、たとえばマトリクス法⁹⁾ にこの平衡関係を組み込めば、多成分系の多段抽出計算が比較的容易に行えるものと考えられる。

結 言

炭素数が18で二重結合の数が異なる脂肪酸を主成分とする種々の組成の脂肪酸混合物を用いて、 n -ヘプタン-10wt%含水アセトニトリル系での多成分系液液平衡データを実験的に求めた。さらに、脂肪酸の溶剤中での会合性に関する考察によってこの平衡関係の相関方法を検討し、次の結論を得た。

含水アセトニトリル相への脂肪酸 i 成分の分配量 y_i は Eq. (12) によって与えられる。すなわち、 y_i は n -ヘプタン相中の全脂肪酸濃度 x が互いに等しいときに純 i 成分が示す含水アセトニトリル相中の脂肪酸濃度 y_i^* と、 n -ヘプタン相中の脂肪酸基準の i 成分モル分率 X_i との積で与えられる。また、各成分について y_i^* と x との関係は、比較的高い濃度範囲まで Eq. (13) によって相関できる。

Nomenclature

- a, b = constants in Eq. (13)
 K = distribution coefficient [-]
 X = solvent-free mole fraction of solute in n -heptane phase [-]
 x = concentration of solute in n -heptane

phase	[mol·m ⁻³]	<i>Anal. Chem.</i> , 38 , 86 (1966)
y = concentration of solute in acetonitrile		2) Butterfield, R.O.: <i>J. Am. Oil Chem. Soc.</i> , 46 , 320 (1969)
phase	[mol·m ⁻³]	3) Eguchi, W., H. Uehara and T. Kawabata: <i>Kagaku Kogaku</i> , 35 , 673 (1971)
α = separation factor	[-]	4) Emken, E.A., J.C. Hartman and C.R. Turner: <i>J. Am. Oil Chem. Soc.</i> , 55 , 561 (1978)
r = activity coefficient	[-]	5) Levy, O., G.Y. Markovits and I. Perry: <i>J. Phys. Chem.</i> , 79 , 239 (1975)
<Subscripts>		
i = i -component		6) Magnussen, T., P. Rasmussen and A. Fredenslund: <i>Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.</i> , 20 , 331 (1981)
<Superscripts>		
$\circ$ = pure component		7) Schlenk, H. and J.L. Gellerman: <i>Anal. Chem.</i> , 32 , 1412 (1960)
I = liquid phase I (n -heptane phase)		8) Scholfield, C.R., J. Nowakowska and H.J. Dutton: <i>J. Am. Oil Chem. Soc.</i> , 37 , 27 (1960)
II = liquid phase II (acetonitrile phase)		9) Wang, J.C. and G.E. Henke: <i>Hydrocarbon Process.</i> , 45 , 155 (1966)
Literature cited		

1) Butterfield, R.O., H.J. Dutton and C.R. Scholfield:

A Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Long-Chain Unsaturated Fatty Acids

Yorishige Matsuba

Harima Chemicals, Inc., Kakogawa 675

Teruo Takahashi and Yoshiro Kitamura

Dept. of Applied Chem., Okayama Univ., Okayama 700

Key Words : Extraction, Phase Equilibrium, Fatty Acid, Acetonitrile, Heptane

Liquid-liquid equilibria data for a system of n -heptane, acetonitrile (10 wt % water) and fatty acids (oleic, linoleic, linolenic) were experimentally investigated. A correlation method was proposed by taking account of association of fatty acids in each phase. In this correlation, the concentration of the i -component fatty acid in the acetonitrile phase, y_i , is related to the concentration of solute in the pure i -component system, y_i° , at the same concentration of total solutes in the n -heptane phase, x , and the solvent-free mole fraction of the i -component in the n -heptane phase, X_i , as follows.

$$y_i = y_i^\circ X_i$$

The experimental data were well correlated by this equation. In addition, y_i° is given as a function of x for each component mentioned above.