

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246127

研究課題名(和文)油糧バイオマスから健康機能物質とバイオ燃料の同時製造を実現する新反応・分離技術

研究課題名(英文)A novel reaction and separation technology for simultaneous production of bioactive compounds and biofuels from oil biomass

研究代表者

米本 年邦 (Yonemoto, Toshikuni)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40125688

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,900,000円

研究成果の概要(和文)：油糧バイオマスに含まれる抗酸化活性の高いビタミンE類(トコトリエノール、トコフェロール)や血中コレステロール濃度を下げる植物ステロールなどの脂溶性健康機能物質を選択的に回収すると同時に、軽油代替燃料となる高品質脂肪酸エステルを製造する独創的な反応・分離技術を開発した。溶媒との親和性に応じて大きく膨潤・収縮するイオン交換樹脂を充填する際に有効な容量可変式反応器を考案、油分を転化率100%で脂肪酸エステルに変換したところ、溶解度の低下によってステロールが室温で結晶化し、容易に回収できることを見出した。また、トコフェロールの回収率100%達成、トコトリエノールの高収率回収に世界に先駆け成功した。

研究成果の概要(英文)：Oil biomass contains triglyceride, its hydrolysate (free fatty acid, FFA) and lipid-soluble bioactive compounds such as vitamin E (tocopherol and tocotrienol) and phytosterol. However, no industrial technology to efficiently recover bioactive compounds with lower thermal stability has been established. We have proposed a novel reaction and separation technology at 50 and atmospheric pressure using ion-exchange resins as catalysts and adsorbents. The technology enables the complete conversions of both triglyceride and FFA to biodiesel and selective recovery of vitamin E from oils. Especially, tocotrienol has succeeded to be recovered at the highest ratio, more than 60%. The solubility of phytosterol in biodiesel becomes lower than that in oils, so that phytosterol has been crystallized at room temperature and easily recovered. Therefore, this novel technology to simultaneously produce vitamin E, phyrosterol and biodiesel from biomass gives profitability to the enterprise.

研究分野：反応・分離工学

キーワード：プロセスシステム設計 反応・分離技術

1. 研究開始当初の背景

動植物や藻由来の油糧バイオマスには、ビタミンE類であるトコフェロールやトコトリエノールをはじめ、植物ステロールや EPA、DHA などの ω -3 脂肪酸 (多価不飽和脂肪酸) など、多くの健康機能物質が含まれている。しかし、これら脂溶性健康機能物質の回収は非常に困難である。なぜなら、表1に大豆や米糠の組成例を示すように、健康機能物質は極低濃度で存在、かつ、熱安定性が低く容易に生理活性を失う、大半を占める油脂 (トリグリセリド) やその分解物遊離脂肪酸の沸点が高く除去しにくい、ためである。

現在、工業的なトコフェロールの分離回収は、食用油の製造工程で排出される脱臭留出物 (スカム油) を原料として、図1に示す多段式の分子蒸留を主体とする高温で煩雑なプロセスで行われている。しかし、回収された濃縮液は、高温での分解損失のためトコフェロール回収率が 50% と低く、不純物が多く混入するため純度も 35% と低い。さらに熱安定性が低いトコトリエノールに関しては、回収自体ができておらず、市販に至っていない。一方、分子蒸留後に得られる脂肪酸エステルは、軽油代替燃料バイオディーゼルとして利用できる可能性があるが、トリグリセリドが混在するため純度が低く低品質である。つまり、健康機能物質回収とバイオ燃料製造は、目的物が異なるだけの表裏一体のプロセスであり、両者の同時製造を目指した技術開発が極めて有効である。

代表者は、これまで高品質のバイオディーゼル燃料製造を目的とした研究に取り組み、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂をエステル化およびエステル交換の固体触媒として用いる新規な連続合成技術を確立、さらに、燃料合成と同時にビタミンE類回収を行う新規回収法 (図2) を提案している。しかし、得られる燃料中には、他にもステロールなどの健康機能物質が残存していることが分かり、これらを回収できれば採算性がさらに向上する。そこで、分離対象をさらに拡大し、より汎用性の高い反応・分離技術の開発に取り組むこととした。

2. 研究の目的

本研究では、油糧バイオマスに含まれる酸化活性の高いビタミンE類や血中コレステロール濃度を下げる植物ステロールなどの脂溶性健康機能物質を選択的に回収すると同時に、高品質脂肪酸エステル (バイオディーゼル燃料) を製造する独創的な反応・分離技術を確立することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、反応・分離装置としてイオン交換樹脂を充填したカラム型反応器を用い、原料を所定流量で供給する流通 (連続) 式の実験を行う。この際、樹脂が溶媒との親和力に応じて大きく膨潤、収縮するため、カラム

表1 油糧バイオマスの組成例

成分	大豆		米糠	
	脱臭留出物 (スカム油)	原油	脱臭留出物 (スカム油)	原油
トコフェロール	9.1	0.18	2.4	0.06
トコトリエノール	-	-	2.3	0.08
遊離脂肪酸	41	0.5	44	14
トリグリセリド	9	96	14	82
ステロール	17	0.33	5	2
他 (炭化水素)	23.9	2.99	32.3	1.86

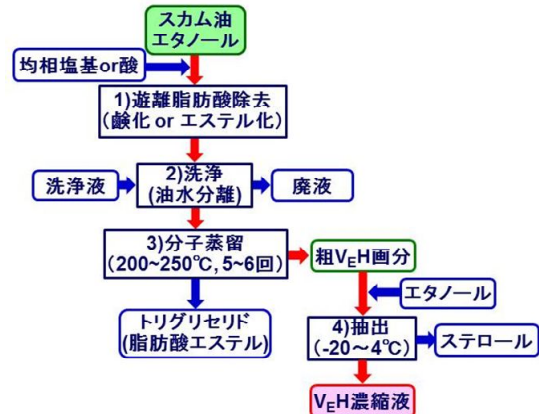


図1 現行のビタミンE類回収法

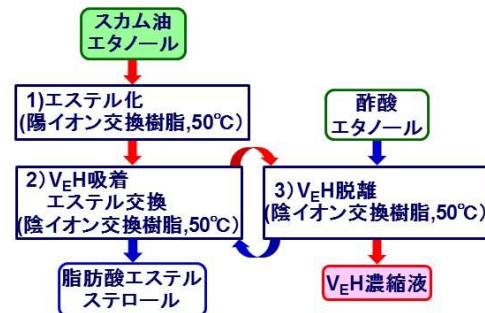


図2 研究代表者の新規ビタミンE類回収法

内にデットスペースが生じ、反応や分離の効率が低下することが問題となる。そこでまず、出口フィルター部が可動する容量可変式反応器の設計・製作に取り組み、工程2)のエステル交換による脂肪酸エステル合成と樹脂再生における有効性を検討した。次に、ビタミンE (VEH) 濃縮液の回収率や純度を最大化させる工程2)と3)の操作条件の最適化を行った。最後に、新たな分離対象である植物ステロールを脂肪酸エステル中から回収する手法について検討した。

4. 研究成果

(1) 容量可変式反応器の開発と有効性の検討

図3に設計・製作した容量可変式反応器の概略を示す。反応部は、内径 8cm、高さ 40.5cm のガラス製カラムで、下端を固定し、上端は液漏れ防止シールを施した上蓋をモーター駆動のシリンダに接続した。カラムの両端には、樹脂の流出を防ぐため金属焼結板フィルターを設置し、ジャケットへの温水循環によりカラムを所定温度に保持した。反応器容量の調節は、上蓋の上下動により行われ、その

動きは制御盤に組み込まれたプログラムによってコントロールされる。プログラムは、上蓋の停止位置と移動速度を制御因子としてパソコンで作成した。本装置の有効性を証明するため、モデル油を用いて脂肪酸エステルの連続合成実験を行い、上蓋の高さ位置を固定した状態と樹脂の膨潤程度に応じて変化させた状態での反応挙動を比較・検討した。

その結果を図4に示す。油と反応量論分のメタノールからなる原料溶液の供給 ($116 \text{ cm}^3/\text{h}$) に伴い、樹脂層の高さは最大で 14% 程度減少し、その際、カラム上部に生じた液相の通過時間はカラム全体の 37% となった。上蓋位置を変化させて液相を最小化することで、カラムを満たしていたメタノールおよび生成エステル (FAME) が反応器から速やかに流出した。その結果、エステル生産性が増大し、製品中の残存メタノール量が低減することが分かった。同様に、樹脂の再生工程でも容量可変式とすることで、再生効率が増大し、再生に必要な溶液量を 20% 削減できることが明らかとなった。

(2) ビタミンE類の吸着・脱離条件の最適化

実際にビタミンE類(トコフェロールとトコトリエノール)、植物ステロール、スクアレンなどの脂溶性健康機能物質を含む米糠由来脱臭留出物を原料として、本反応・分離技術を用いた機能物質回収と脂肪酸エステル製造の実験を行った。実際には、工程1)のエステル化で遊離脂肪酸を100%除去することはできず、僅か数%の残存でもビタミンE類濃度と同程度となることが分かった。そして、次の工程2)のビタミンE類の吸着において、供給液に残存する僅かな遊離脂肪酸が樹脂に吸着したビタミンE類と再交換を生じてビタミンE類を溶離させ、続く工程3)の脱離で回収されるビタミンE類量を著しく低下させることを見出した。そこで、この遊離脂肪酸とビタミンE類の競争的な吸着メカニズムの解明に取り組み、その結果、吸着工程での原料供給量の制御によってビタミンE類吸着量を最大化できることを見出した。この成果は、特許として出願した(特願 2014-22613)。

最適条件で行った回収実験での脱離結果を図5に示す。回収液中の不純物は遊離脂肪酸のみであり、全てのビタミンE類を回収した流出液体積 $V_{\text{elution}}=48 \text{ cm}^3$ の濃縮液のビタミンE類純度は78%であり、従来法の35%よりも著しく増大した。また、この時のトコフェロールの回収率は100%で分解損失がないこと、熱安定性の低いトコトリエノールでも68%と高い収率で回収できること、を明らかにした。

(3) 植物ステロールの回収法の検討

植物ステロールは、油中で溶解しているものの、油を多量の極性溶媒で希釈し零度以下に冷却すると結晶化する。現在、この特性を用いてステロールの回収が行われている。[P.

Shao et al., Food Bioprod. Process, 85, 85 (2007)]. これに対し、本法では、工程2)のビタミンE類の吸着において、並行して進行するエステル交換反応によるトリグリセリドの脂肪酸エステルへの転化率を100%とする操作条件

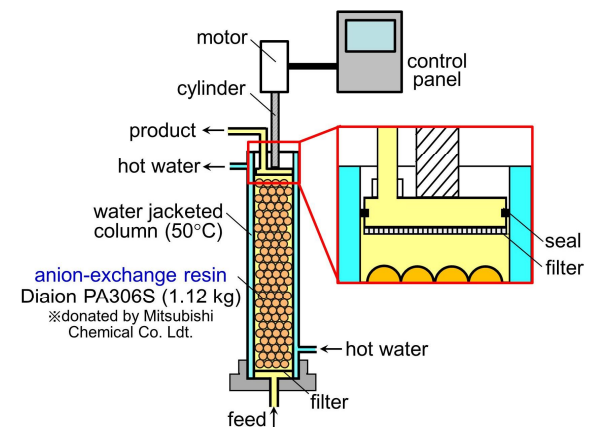


図3 開発した容量可変式反応器の概略

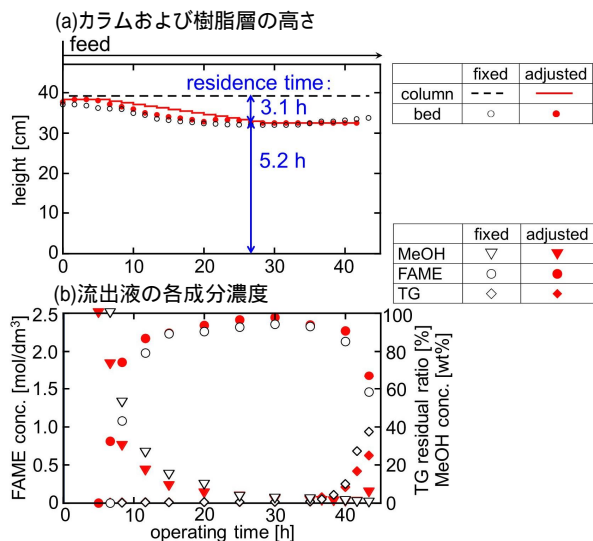


図4 エステル合成に及ぼす容量可変の影響

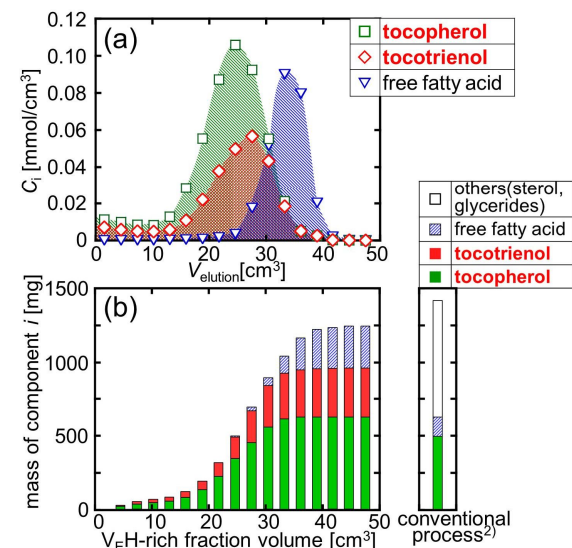


図5 脱離工程での流出液の成分濃度(a)と各流出量での濃縮液成分組成(b)

を設定したところ、流出液温度が室温まで下がると植物ステロールが析出することを見出した。これは、トリグリセリド（油脂）が脂肪酸エステルに変換されて溶液の極性が上がり、ステロールの溶解度が低下したためと考えられる。その結果、濾過操作のみでステロールを簡単に回収でき、同時に、脂肪酸エステルも高純化されるため、製品利用が可能となることが分かった。

以上より、本研究で構築したイオン交換樹脂を触媒・吸着剤とした反応・分離技術によって、実原料である米糠脱臭留出物から、トコフェロールとトコトリエノール、植物ステロール、脂肪酸エステルを同時製造できる条件を確立することができた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計7件)

- 1) N.Shibasaki-Kitakawa, K.Hiromori, T.Ihara, K.Nakashima, T.Yonemoto, Production of high quality biodiesel from waste acid oil obtained during edible oil refining using ion-exchange resin catalysts, *Fuel*, Vol.139 No.1, 2015, 11-17, 査読有, DOI:10.1016/j.fuel.2014.08.024
- 2) K.Nakashima, K.Endo, N.Shibasaki-Kitakawa, T.Yonemoto, A fusion enzyme consisting of bacterial expansin and endoglucanase for the degradation of highly crystalline cellulose, *RSC Advances*, Vol.83 No.4, 2014, 43815-43820, 査読有, DOI:10.1039/c4ra05891g
- 3) 北川尚美, 中島一紀, 米本年邦, 脂肪酸100%の油をも原料利用可能な高品質バイオディーゼル連続製造プロセスの開発, *ケミカルエンジニアリング*, Vol.59, No.2, 2014, 20-26, 査読無, <http://www.kako-sha.co.jp/chembackno.htm>
- 4) K.Nakashima, N.Shibasaki-Kitakawa, T.Miyamoto, M.Kubo, T.Yonemoto, Production of human secreted alkaline phosphatase in suspension and immobilization cultures of tobacco NT1 cell, *Biochemical Engineering Journal*, Vol.77, 2013, 177-182, 査読有, DOI:10.1016/j.bej.2013.06.004
- 5) N.Shibasaki-Kitakawa, K.Kanagawa, K.Nakashima, T.Yonemoto, Simultaneous production of high quality biodiesel and glycerin from Jatropha oil using ion-exchange resins as catalysts and adsorbent, *Bioresource Technology*, Vol.142, 2013, 732-736, 査読有, DOI:10.1016/j.biortech.2013.05.111
- 6) M.Kubo, K.Sekiguchi, N.Shibasaki-Kitakawa, T.Yonemoto, Kinetic model for formation of DMPO-OH in water under ultrasonic irradiation using EPR spin trapping method, *Research on Chemical Intermediates*, Vol.38 No.9, 2012, 2191-2204, 査読有, DOI:10.1007/s11164-012-0536-7
- 7) N.Shibasaki-Kitakawa, M.Murakami, M.Kubo, T.Yonemoto, A Kinetic Model Describing Antioxidation and Prooxidation of β -Carotene in the Presence of α -Tocopherol and Ascorbic Acid, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.89 No.5, 2012, 815-824, 査読有, DOI:10.1007/s11746-011-1980-z (**Edwin N. Frankel Award for Best Paper of 2012 受賞**)

〔学会発表〕(計30件)

- 1) N.Shibasaki-Kitakawa, Pilot scale production of high quality biodiesel from vegetable oils with high free fatty acid content using ion-exchange resin catalysts, 化学工学会第80回年会, 2015年3月21日, 芝浦工業大学豊洲キャンパス(東京都) **招待講演**
- 2) 廣森浩祐, 北川尚美, 米本年邦, 分子蒸留を必要としない樹脂を吸着剤としたトコトリエノールの高効率回収, 第26回ビタミンE研究会, 2015年1月10日, 北里大学薬学部コンベンションホール
- 3) K.Nakashima, K.Endo, N.Shibasaki-Kitakawa, T.Yonemoto, Construction and degradation properties of fusion enzymes composed of bacterial expansin and endoglucanase, 2014 AIChE Annual Meeting, 2014年11月19日, Hilton Atlanta (Atlanta, GA, USA)
- 4) 山崎功大, 北川尚美, 中島一紀, 米本年邦, 容量可変式樹脂充填反応器を用いたバイオディーゼルの連続合成, 化学工学会第46回秋季大会, 2014年9月18日, 九州大学伊都キャンパス(福岡)
- 5) 北川尚美, 大柳友克, 博吉汗斯琴高娃, 中島一紀, 米本年邦, イオン交換樹脂法によるパイロットプラントを用いた高品質バイオディーゼルの連続製造, 第23回日本エネルギー学会大会, 2014年7月20日, 九州大学箱崎キャンパス(福岡)
- 6) K.Hiromori, N.Shibasaki-Kitakawa, K.Nakashima, T.Yonemoto, A novel method for selective recovery of tocotrienol from rice bran deodorizer distillate using ion-exchange resin without molecular distillation, 105th AOCS Annual Meeting & Expo, 2014年5月5日, Henry B.Gonzalez Convention Center (San Antonio, TX, USA)
- 7) N.Shibasaki-Kitakawa, T.Oyanagi, S.Borjigin, K.Nakashima, T.Yonemoto, Continuous production of fatty acid ethyl ester from crude jatropha oil using ion-exchanger resin catalysts and evaluation of fuel quality, 105th AOCS Annual Meeting & Expo, 2014年5月4日, Henry B.Gonzalez Convention Center (San Antonio, TX, USA)
- 8) 遠藤孝治, 中島一紀, 北川尚美, 米本年邦, セルロース吸着性タンパク質を融合したセルラーゼの吸着および反応特性, 化学工学会第79年会, 2014年3月20日, 岐阜大学柳戸キャンパス(岐阜)

- 9) U.E. Selahattin, N. Shibasaki-Kitakawa, K. Nakashima, T. Yonemoto, Process optimization of regeneration of anion-exchange resin catalyst for biodiesel production, 化学工学会第79年会, 2014年3月19日, 岐阜大学柳戸キャンパス (岐阜)
- 10) 北川尚美, 米本年邦, バイオ燃料と健康機能物質の同時製造を実現する反応分離技術, 東北大学イノベーションフェア 2014, 2014年1月28日, 仙台国際センター (仙台)
- 11) N. Shibasaki-Kitakawa, T. Oyanagi, K. Nakashima, T. Yonemoto, Pilot plant production of high quality biodiesel without downstream purification process, Asian Congress on Biotechnology 2013, 2013年12月17日, Indian Institute of Technology Delhi (New Delhi, India)
- 12) 米本年邦, 北川尚美, 木村俊之, 食用油製造工程で排出する遊離脂肪酸残渣油を原料とした高品質バイオディーゼル燃料の連続製造技術の開発, 平成25年度環境省社会形成推進研究発表会 2013年12月11日, 中央大学駿河台記念館 (東京) **招待講演**
- 13) N. Shibasaki-Kitakawa, T. Ihara, T. Yonemoto, Simultaneous reaction and purification process for continuous production of high quality biodiesel from acid oils, 2013 AIChE Annual Meeting, 2013年11月7日, San Francisco Union Square (San Francisco, USA)
- 14) 北川尚美, バイオ燃料と健康機能物質の同時製造を可能にする反応分離技術の開発, INCHEM TOKYO 2013, 2013年10月31日, 東京ビッグサイト (東京) **招待講演**
- 15) 海老友稀, 中島一紀, 北川尚美, 米本年邦, セルロース系バイオマスの酵素分解における超音波前処理の影響, 化学工学会第45回秋季大会, 2013年9月18日, 岡山大学津島(東)キャンパス (岡山)
- 16) 廣森浩祐, 北川尚美, 中島一紀, 米本年邦, 陰イオン交換樹脂を吸着剤としたビタミンE類の回収, 化学工学会第45回秋季大会, 2013年9月16日, 岡山大学津島(東)キャンパス (岡山)
- 17) 北川尚美, 鮎川祐子, 中島一紀, 米本年邦, フリーラジカル存在下での生体膜脂質の共酸化速度論, 日本油化学会第52回年会, 2013年9月4日, 東北大学川内北キャンパス (仙台)
- 18) 北川尚美, 大柳友克, 中島一紀, 米本年邦, パイロットプラントを用いたジャトロファ粗油から高品質バイオディーゼル製造, 化学工学会盛岡大会 2013, 2013年8月8日, 化学工学会盛岡大会 2013, 岩手大学 (盛岡)
- 19) N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, High quality biodiesel production from acid oils using ion-exchange resin as catalysts and adsorbent, 2013 International Conference on QiR, 2013年6月26日, Sheraton Mustika Resort & Spa (Yogyakarta, Indonesia) **招待講演**
- 20) 北川尚美, 米本年邦, イオン交換樹脂を触媒・吸着剤とする高品質バイオディーゼルの連続合成プロセス, 第2回 JACI/GSC シンポジウム, 2013年6月7日, メルパルク大阪 (大阪)
- 21) N. Shibasaki-Kitakawa, M. Murakami, M. Kubo, T. Yonemoto, A kinetic model describing antioxidation and prooxidation of β -carotene in the presence of α -tocopherol and ascorbic acid, 104th AOCS Annual Meeting & Expo, 2013年4月30日, Palais des congress de Montreal (Montreal, Canada) **受賞招待講演**
- 22) 鮎川祐子, 北川尚美, 中島一紀, 米本年邦, 生体膜系におけるリン脂質とコレステロールの共酸化速度論, 化学工学会第78年会, 2013年3月18日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪)
- 23) 井原亨, 北川尚美, 中島一紀, 米本年邦, 廃棄脂肪酸油からの高品質バイオディーゼル連続合成プロセスの開発, 化学工学会第78年会, 2013年3月18日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪)
- 24) 北川尚美, 廃棄脂肪酸油を原料とした高品質バイオディーゼル燃料製造法, 東北大学イノベーションフェア, 2012年3月15日, 東京国際フォーラム (東京)
- 25) 中島一紀, 佐藤拓海, 北川尚美, 米本年邦, セルロースの酵素分解における超音波前処理の効果, 第64回日本生物工学会大会, 2012年10月26日, 神戸国際会議場 (神戸)
- 26) N. Shibasaki-Kitakawa, K. Kanagawa, K. Nakashima, T. Yonemoto, Simple Production Process of High Quality Biodiesel and Glycerin from Jatropha Oil Using Cation- and Anion-exchange Resins, World Congress on Oleo Science (WCOS 2012) & 29th ISF Congress, 2012年10月1日, アルカス SASEBO (佐世保)
- 27) 米本年邦, 北川尚美, イオン交換樹脂を触媒・吸着剤とした高品質バイオディーゼル製造技術, 技術紹介@日野自動車(株), 2012年9月19日, 日野自動車(株)本社工場 (東京)
- 28) N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, A New Biodiesel Production Process Using Ion-exchange Resins as Catalysts and Adsorbents, AICHEM (International Powder and Nanotechnology Forum 2012), 2012年6月19日 (Frankfurt, Germany) **招待講演**
- 29) N. Shibasaki-Kitakawa, T. Ihara, K. Nakashima, T. Yonemoto, High Quality Biodiesel Production from Waste Acid Oil Using Ion-exchange Resins as Catalysts and Adsorbents, 103th AOCS Annual Meeting, 2012年4月30日 (Long Beach, CA, USA)
- 30) Y. Sukegawa, Y. Kimura, K. Nakashima, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, Kinetic Analysis for Water-soluble Free Radical Induced Oxidation of Biomembrane Lipids, 103th AOCS Annual Meeting, 2012年4月30日

日 (Long Beach, CA, USA)

研究者番号：50540358

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

- 1)名称：脂肪酸エステル連続製造用の陰イオン交換樹脂触媒の再生処理法
発明者：北川尚美, 米本年邦
権利者：東北大学
種類：特許
番号：特許願 2014-187188 号
出願年月日：平成 26 年 9 月 16 日
国内外の別：国内
- 2)名称：油からビタミン E 類の選択的な連続回収方法
発明者：北川尚美, 米本年邦, 廣森浩祐
権利者：東北大学
種類：特許
番号：特許願 2014-22613 号
出願年月日：平成 26 年 2 月 7 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

- 1)高品質バイオディーゼル連続製造装置紹介, 東北大学, You Tube
日本語版 (2,338 回再生,2015.5.12 現在)
<http://www.youtube.com/watch?v=27JGXhWU2BA>
英語版 (2,041 回再生,2015.5.12 現在)
<http://www.youtube.com/watch?v=kZAT7zoraGs>
- 2)東北大学研究シーズ集：
<http://www.rpip.tohoku.ac.jp/seeds/profile/194/lang:jp/>
<http://www.rpip.tohoku.ac.jp/seeds/profile/458/lang:jp/>
- 3)旺文社, 2013 年 5 月 14 日,「新規高品質バイオ燃料連続製造装置を完成」, 蛭雪時代 6 月号 p.153
- 4)日刊工業新聞, 2013 年 3 月 5 日 21 面,「粗油で 100%反応生産, 東北大学が設置, バイオディーゼル, 酸・アルカリの個体触媒使用, せっけん副生成解消」

6. 研究組織

(1)研究代表者

米本 年邦 (Yonemoto, Toshikuni)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40125688

(2)研究分担者

北川 尚美 (Shibasaki-Kitakawa, Naomi)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：00261503

中島 一紀 (Nakashima, Kazunori)
北海道大学・大学院工学研究科・准教授