

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820380

研究課題名(和文) インテリジェント・イオン液体を用いた藻類オイル生産に向けた湿式抽出プロセスの構築

研究課題名(英文) Wet oil extraction of micro algae with intelligent ionic liquids

研究代表者

相田 卓 (Aida, Taku)

東北大学・環境科学研究科・助教

研究者番号：00466541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：藻類からのバイオ燃料生産プロセスにおいて、オイル抽出のための乾燥工程は、エネルギー消費が大きいため課題となっている。本研究の目的は水溶液におけるイオン液体(IL)の界面活性剤の性質と熱応答性を利用した藻類オイルの湿式抽出プロセスの構築である。本研究は本用途におけるIL構造と相平衡の関係を明確にし、抽出・分離プロセスに必要な知見の獲得を行った。本検討を通して、イオン液体を用いる微細藻類の湿式抽出法は従来の乾燥とヘキサンによる抽出法と同程度の抽出率を保ち、イオン液体のリサイクルも可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The production of oil from algae requires multiple steps. Organic solvents such as hexane are used for the extraction of oil from the algae, however currently an energy consuming drying pretreatment step is required. This study investigates a wet extraction method using ionic liquid surfactants. This method extracts the oil from the algae within the culture with ionic liquids by two steps: (1) extraction oil from the algae into the aqueous phase by formation of oil in water micelles at warm temperatures, and (2) separation of oil and ionic liquid and water at low temperatures. In this study, equal oil extraction yields were obtained between the (A) ionic liquid wet extraction method and (B) the current extraction method, using drying and hexane extraction. The recovery of ionic liquid after the phase separation was 80 to 100%. These results show that the ionic liquid wet extraction method can be a promising method for oil extraction from algae.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 高分子化学 分離工学 抽出 微細藻類 イオン液体 相平衡

1. 研究開始当初の背景

藻類由来のバイオ燃料の生産に向けた研究開発が盛んに行われている。バイオ燃料を生産するまで幾段もの工程が必要であるが、想定されているプロセスでは藻類から炭化水素を抽出する際、有機溶媒を使用するため、高含水の藻類の乾燥が不可欠である。しかし、この乾燥工程でプロセス全体の90%ものエネルギーが投入されるとの報告もあり、省エネプロセスの開発が急務である。

本申請ではイオン液体 (IL) の本来の利点に加え、水溶液中での界面活性剤の性質と温度応答性を利用して本課題を解決する。本研究の概略を図1に示す。本プロセスは培養後の藻の溶液にILを添加し、やや高温 (工場の廃熱利用が可能な150 前後の熱水) で界面活性剤として使用することで水溶液中でオイル抽出を行い、乾燥工程を省略する。後段の分離においては溶液を低温にし、ILの温度応答性を利用してILを不溶性にすることで水・オイル・ILを相分離させ、オイルの回収、水の除去、ILのリサイクルを行う。

◎本研究の発想: インテリジェント・イオン液体 (界面活性剤と熱応答性材料の融合)

① 高温・親水性 (エマルジョン形成) ② 低温・疎水性 (相分離)

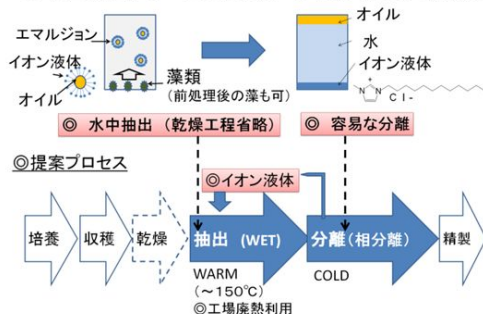


図1 本研究の概略図

2. 研究の目的

本研究の目的は水溶液中におけるイオン液体 (IL) の界面活性剤の性質と熱応答性を利用した藻類オイルの湿式抽出プロセスの構築である。

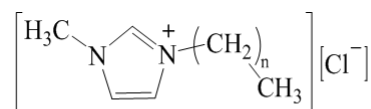
3. 研究の方法

本研究は本用途におけるILの化学構造と相平衡の関係を明確にし、抽出・分離プロセスに必要な知見の獲得を行う。これらの結果に基づいて、界面活性剤の効果、温度応答性の効果に最適なイオン液体を設計し、最後に、実藻類の抽出を行い、本手法の課題を明確にする。

(1) イオン液体 - 水の2成分系における相平衡測定

イオン液体 - 水の2成分系における相平衡

測定およびデータの蓄積を行った。イオン液体にはバイオマスの反応・溶解の報告が豊富に存在するイミダゾリウム系のイオン液体を用いて、そのカチオン種の側鎖長が及ぼす相挙動の温度応答性を観察した。実験には、イオン液体としてカチオンのアルキル鎖長の異なる4種類のイミダゾリウム塩化物 ($[C_n\text{mim}][\text{Cl}]$; $n=12, 14, 16$, および 18 を用いた。図2に用いたイオン液体の化学構造式を示す。イオン液体を 0.10 mol/L の水溶液とし、 $5 \sim 40$ において相状態を目視観察した。相平衡測定は本予算で購入した可視窓付高温高压セルを用いて測定を行った。また $n=18$ のイオン液体に対し DSC (示差走査熱量測定) を用いて相転移温度に及ぼす濃度の影響 ($0.01 \sim 0.10 \text{ mol/L}$) を測定した。各濃度条件において $40 \sim 5$ の冷却時に導電率の変化を測定することにより、液相から結晶相への相転移温度を決定した。また、各相におけるミセルの形成を DLS で確認した。



$n=11$: $[C_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$, $n=13$: $[C_{14}\text{mim}][\text{Cl}]$
 $n=15$: $[C_{16}\text{mim}][\text{Cl}]$, $n=17$: $[C_{18}\text{mim}][\text{Cl}]$

図2 本研究で検討を行ったイオン液体 (IL) の化学構造

(2) イオン液体を用いた藻類オイル湿式抽出

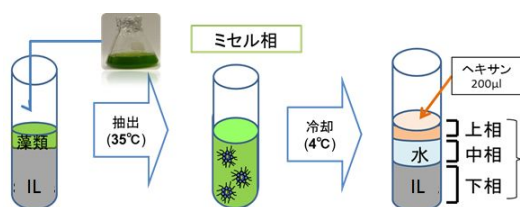


図3 イオン液体を用いた藻類オイル湿式抽出実験の簡略図。(3000 μL の微細藻類に対し、アルキル側鎖長の異なるILを添加し、 35 で抽出を行い、その後 4 で冷却し相分離させ、各相に存在するオイルを定量する。)

ILを用いた藻類オイル湿式抽出法の評価を行った。実験の概略図を図3に示す。培養液を含んだ *B. braunii* を $3000 \mu\text{L}$ 準備し、 0.1 mol/L に調整された各ILを添加した。添加量は $50, 150, 300, 750, 1500 \mu\text{L}$ ずつ加え、攪拌により均一相にした後、恒温槽で 35 , 3 時間抽出を行った。その後、室温状態に戻した試験管を 4 で 24 時間冷却した。相分離後の上相にオイルがあり、 n -ヘキサンを $200 \mu\text{L}$ 加えスポイトを用いて分離した後、GC 用マイクロバイアルに取り出し、GC-FID

分析を行った。GC-FID 分析の内部標準液には、植物細胞内に存在しない n-トリアコンタンを 1 wt%含む酢酸エチル溶液を用いた。

4. 研究成果

(1) イオン液体 水の 2 成分系における相平衡測定

図 4 に I L 水溶液における相状態の温度依存性を示す。本温度条件において I L のアルキル側鎖が短い系は均一相となり、長鎖の系では相分離を示した。これは、側鎖の延長にともない、I L 間の疎水性相互作用が増大し、会合しやすくなったためだと考える。なお、n=18 の I L 水溶液において温度条件 30 以上で均一相を形成することを確認した。

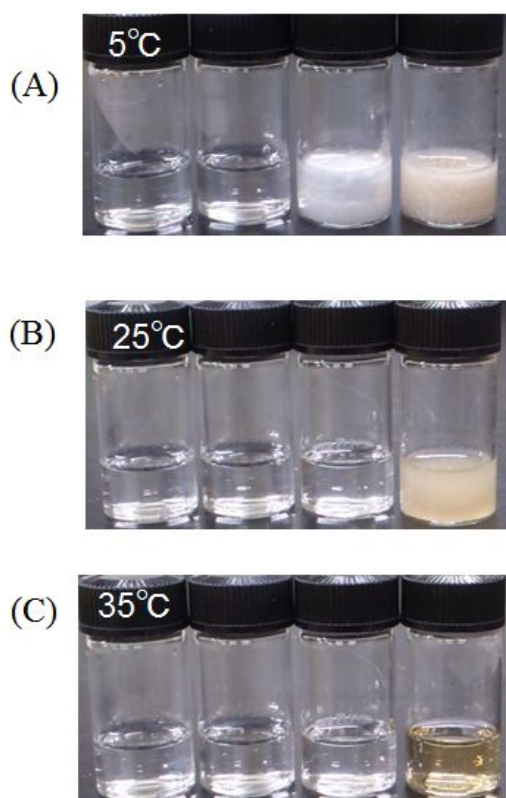


図 4 イオン液体 $[C_n \text{mim}][\text{Cl}]$ ($n=12, 14, 16, 18$) の水溶液 (0.10 mol/L) における相状態の温度依存性 (A): 5, (B): 25, (C): 35 (左から $n=12, n=14, n=16, n=18$)。

また、 $[C_{18} \text{mim}][\text{Cl}]$ 水溶液の DSC の測定より、15, 30 および 60 付近で相転移することを確認した。図 5 に $[C_{18} \text{mim}][\text{Cl}]$ 水溶液の偏光顕微鏡観察写真を示す。25 において液晶相に特有のオイリーストリークが確認され、40, 70 においては暗視野となった。このことから、15 付近の相転移は I L の結晶相から液晶相への転移、30 付近の相転移は液晶相からミセル相への転移、60 付近ではミセル相から等方相への相転移であるこ

とを確認した。また I L 水溶液の相挙動に及ぼす I L 濃度の検討により、 $n=18$ の I L であれば 0.02 mol/L 以上の水溶液を媒体とすることで 30 以上での抽出、15 以下での分離を行う藻類油脂の抽出・分離プロセスの実現が期待できると考えた。

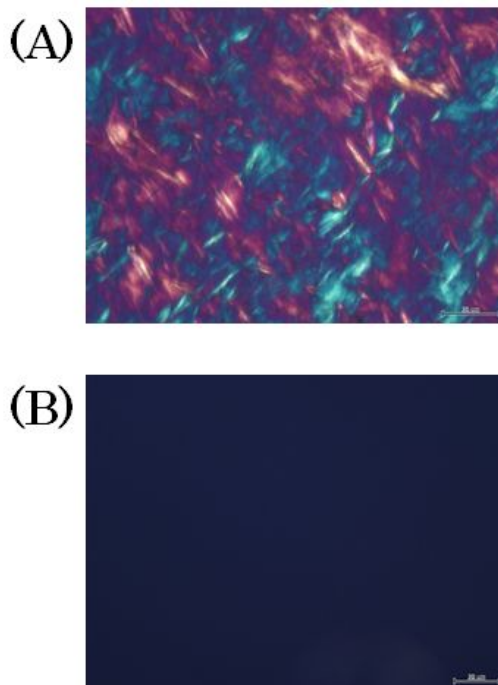


図 5 $[C_{18} \text{mim}][\text{Cl}]$ 水溶液 (0.08 mol/L) の偏光顕微鏡観察写真 (A: 25, B: 40)。

(2) イオン液体を用いた藻類オイル湿式抽出

図 6 に I L を添加した藻体スラリーの 35 と 4 における相状態の観察結果を示す。検討を行った I L において、アルキル鎖長が短い $[C_{12} \text{mim}][\text{Cl}]$ と $[C_{14} \text{mim}][\text{Cl}]$ は、水との親和性が高く、4 に冷却をしても相分離が認められなかった。一方、I L のアルキル鎖長が長い $[C_{16} \text{mim}][\text{Cl}]$ と $[C_{18} \text{mim}][\text{Cl}]$ は、4 に冷却後に相分離することを確認した。このことから、以後の藻類オイル抽出実験は $[C_{16} \text{mim}][\text{Cl}]$ と $[C_{18} \text{mim}][\text{Cl}]$ で行い、オイル抽出率、相分離後のオイル分布および I L 回収率の評価を行った。

図 7 に I L を用いた藻類オイル湿式抽出における、分離後の各相 (上相, 中相, 下相) のオイル収率を示す。上相におけるオイル収率は、 $[C_{16} \text{mim}][\text{Cl}]$ を用いた抽出においては約 80%, $[C_{18} \text{mim}][\text{Cl}]$ ではほぼ 100%であった。I L を用いた湿式抽出法が、藻体を乾燥し、ヘキサンで抽出を行う従来法と同等の抽出率であることを明らかにした。

最後に、本手法における I L のリサイクルについて検討を行った。I L の回収率は、添加 I L の重量に対する、冷却分離後の固相と

して回収したILの重量として評価した。ILの回収率は、 $[C_{16}mim][Cl]$ を用いた抽出ではほぼ100%であるのに対し、 $[C_{18}mim][Cl]$ の回収率は80%であった。これは低温状態でも、 $[C_{18}mim][Cl]$ はミセルを形成しやすく、ILが中相に溶解しているため、回収率が低下したことに起因していると考えた。また中相のIL濃度については $[C_{16}mim][Cl]$ は臨界ミセル濃度以下であるのに対し、 $[C_{18}mim][Cl]$ の中相濃度は臨界ミセル濃度以上であった。このことより、 $[C_{18}mim][Cl]$ は冷却後も中相においてオイルとミセルを形成して、安定な状態でILが中相に存在していることが示唆された。

以上、ILを用いた微細藻類の湿式抽出法は従来のヘキサソ抽出法と同程度の抽出率を保ち、ILのリサイクルも可能であることを明らかにした。

本手法の課題として、相分離時の冷却によるエネルギー消費が大きいことが挙げられる。ここで、ILのアルキル側鎖長を長くすると、より高い温度で相分離は可能となるが、今度は相分離後にオイルが各相に分散し、オイルの回収率が低減するという問題が生じる。今後は、室温で相分離するILの合成とともに、オイル回収率を上げる手法の確立が望まれる。

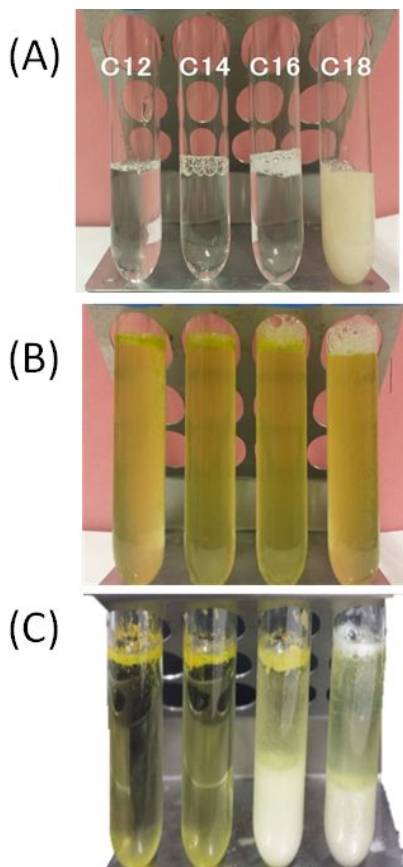


図6 イオン液体水溶液の相観察写真:(A)藻類添加前,(B)藻類添加後,35℃,(C)藻類添加後,35℃の抽出から4℃に冷却。

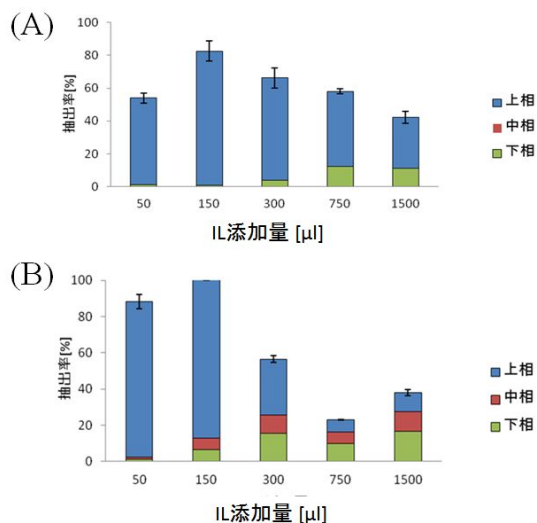


図7 イオン液体(IL)水溶液による藻類オイルの湿式抽出における冷却後の各相(上相,中相,下相)におけるオイル収率:(A) $[C_{16}mim][Cl]$,(B) $[C_{18}mim][Cl]$ 。

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 2 件)

1. Iguchi M., Hiraga Y., Sato Y., Aida T.M., Watanabe M., Smith Jr. R.L., Measurement of high-pressure densities and atmospheric viscosities of ionic liquids: 1-hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-Hexyl-methylimidazolium chloride, Journal of Chemical and Engineering Data, 査読あり, 59, 2014, 709-717, 10.1021/je4007844
2. Iguchi M., Kasuya K., Sato Y., Aida T.M., Watanabe M., Smith Jr. R.L., Viscosity reduction of cellulose + 1-butyl-3-methylimidazolium acetate in the presence of CO₂, Cellulose, 査読あり, 20, 2013, 1353-1367, 10.1007/s10570-013-9884-8

(学会発表)(計 0 件)

(図書)(計 0 件)

(産業財産権) 出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

相田 卓 (AIDA, TAKU)

東北大学・大学院環境科学研究科・助教

研究者番号：00466541

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：