

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289372

研究課題名(和文) 水蒸気加熱技術を用いた微細藻類からのバイオディーゼルと高付加価値物質の共生

研究課題名(英文) Co-production of biodiesel and high value added by-products from microalgae employing the hydrothermal technology

研究代表者

吉川 邦夫 (YOSHIKAWA, KUNIO)

東京工業大学・環境・社会理工学院・教授

研究者番号：70134848

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、水蒸気加熱処理を用いて、微細藻類から効果的に油分を抽出するだけでなく、副生成物も有効に利用することにある。水蒸気加熱処理技術を微細藻類からの油分抽出に利用することによって、単に高い発熱量を有するバイオオイルが抽出できるだけでなく、固体肥料と微細藻類の培養液も製造することができる。バイオオイルから製造された脂肪酸メチルエステルは、適切に改質することによって、バイオディーゼルとして利用することが可能である。水溶性残渣は、微細藻類の培養液として有効に機能し、固体残渣も植物の成長促進に効果的であることも示された。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to effectively extract oil from microalgae together with efficacious utilization of by-products employing the hydrothermal treatment technology (HTT). HTT is the state of the art technology in clean alternative energy production. The outstanding merit of this technology is not only the energy efficiency, but also the zero-waste emission. The key mechanism of this HTT promotes exclusively the worthy production of co-products, i.e., solid fertilizer and algae re-cultivation medium rather than the ordinary greater bio-oil heating value. The converted FAME (Fatty Acid Methyl Ester) compositions have found to be a good candidate for biodiesel upgrading. The aqueous residue also performed well in the production of microalgae. Additionally, the solid residue has shown some positive effects on the plant growth.

研究分野：工学

キーワード：エネルギー生成・変換 バイオマス 再生可能エネルギー バイオ燃料 微細藻類

1. 研究開始当初の背景

微細藻類は、バイオ燃料製造用の非可食性のバイオマス資源として近年注目され、特に、中性脂肪を多く含む微細藻類を大量培養し、中性脂肪を抽出して、バイオディーゼル燃料を製造するプロセスが集中的に研究されている。

これまで検討されている中性脂肪の抽出プロセスは、微細藻類を乾燥させ、ヘキサンを用いて中性脂肪を抽出するというもので、乾燥に多量のエネルギーを要することから、例えば、発電所の廃熱を利用する等の未利用の熱源がない限り、エネルギー的に自立しえないと言われている。それに加えて、中性脂肪抽出後のヘキサンの処理が必要という問題点もある。

一方で、現状の技術レベルで推定されるバイオディーゼルの製造コストは、市販されている軽油の価格を大幅に上回っており、微細藻類利用の経済性を高めるために、中性脂肪抽出残渣の肥料や飼料などへの利用も不可欠とされているが、その検討もほとんど進んでいない。

2. 研究の目的

本研究は、機械的な脱水処理を行った微細藻類に対して、温度 200-250℃、圧力 2-3MPa 程度の飽和水蒸気を添加して水蒸気加熱処理を行うことによって、乾燥工程やヘキサン抽出工程なしに、中性脂肪（バイオオイル）を抽出するか、微細藻類を水熱液化してバイオオイルを生成し、バイオディーゼルの高効率な製造を行うと同時に、処理残渣の高付加価値化をめざすものである。

3. 研究の方法

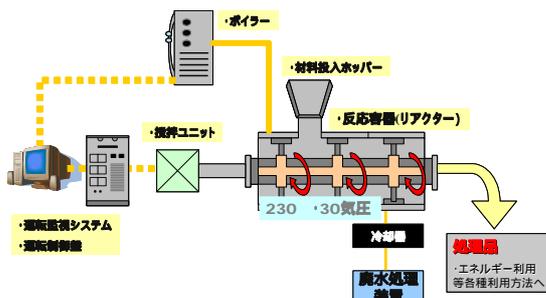


図1 水蒸気加熱技術の原理

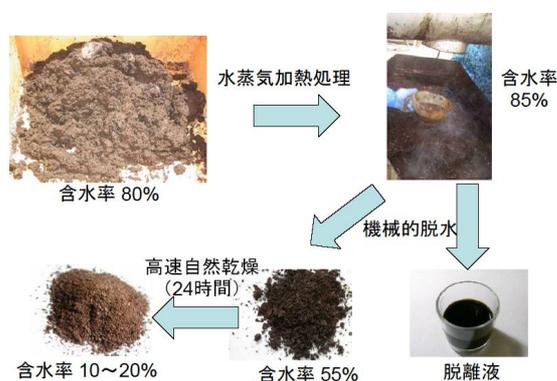


図2 高含水バイオマスの水蒸気加熱処理

図1に示されている、本研究の中核となる水蒸気加熱技術の原理は以下の通りである。原料となる脱水された微細藻類を反応容器内に投入し、温度 200-250℃、圧力 2-3MPa 程度の飽和水蒸気をボイラーで生成して、反応容器内に充填する。充填中から、攪拌翼で反応容器内の攪拌を開始し、反応容器内が所定の温度に達したら水蒸気を供給しながら一定時間放置して、その後に、反応容器内から水蒸気を抜き出す。抜き出された水蒸気は、冷却器で冷却して凝縮水とし、後述する油分抽出液体残渣と混ぜて有効利用を図る。一方、反応容器内の処理済み微細藻類は、放出弁をあけて、系外に取り出す。

脱水後の含水率 80%程度の微細藻類を本技術で処理した場合、図2に示すように、生成物はスラリー状となるものの、微細藻類の細胞膜が加水分解反応によって分解されるため、油分を含む拘束水が自由水となり、脱水特性が向上する。その結果、再度機械的脱水が可能となり、油分を含む脱離液と固体残渣が得られる。脱離液の油水分離によって油分を得ることができ、同時に、加水分解反応によって固体残渣中の糖分やタンパク質が増大するため、原料である微細藻類の成分に応じて、肥料や飼料として利用が可能な、付加価値の高い固体残渣を得ることができる。この固体残渣は、すでに拘束水が自由水に変化していることから、天日乾燥や通風乾燥によって容易に乾燥可能である。

したがって、本処理に必要なエネルギー量は、微細藻類を反応温度まで加熱するのに要するエネルギーのみであり、従来の油分抽出プロセスのように、微細藻類を乾燥させる場合に比べて、遥かに少ないエネルギー消費で油分抽出と固体残渣の高付加価値化が同時に行えることになる。さらに、油分が分離された脱離液も、有機質が溶解していることから、液体肥料・飼料としての利用が想定される。

4. 研究成果

(1) 微細藻類の水蒸気加熱処理条件が生成物に及ぼす影響

ラボ規模の水熱処理実験装置を用いて、微細藻類からのバイオオイルの抽出実験を行った。最初に、水熱処理の反応温度と反応時間が、バイオオイル、固体残渣、水溶性残渣ならびにガス状生成物の生成量に及ぼす影響を検討した。

図3、4に示すように、反応温度が 230℃、反応時間が 60 分の時に、3.5%という最大のバイオオイル収率が得られ、同時に、エネルギー回収率も最大値の 37.3%が得られた。また、バイオオイルの発熱量は、反応温度が 190℃、反応時間が 60 分の時に、36MJ/kg という最大値が得られ、その値は、酸素濃度ではなく、灰分の含有量に主に依存することを示した。

栄養素の挙動については、図5に示すよう

に、窒素分はその大部分が、水溶性残渣に移行し、固体残渣中に残留する窒素分は少ないものの、反応温度の上昇に伴って、バイオオイル中に移行する窒素分が増加することを見出した。その一方で、反応温度の上昇に伴って pH 値が低下しても、水溶性残渣中に移行するリン分は増加せず、大部分のリン分は固体残渣中に残留するのに対して、カリ分は可溶性であるため、反応温度によらずに、その大部分が水溶性残渣中に移行し、固体残渣中にはほとんど残らないことを明らかにした。

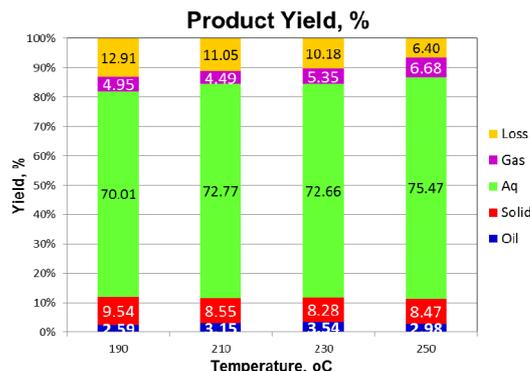


図3 生成物の収率

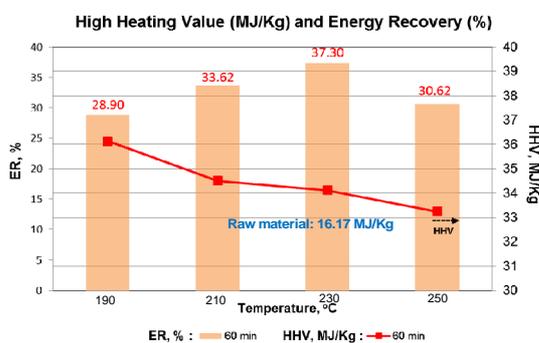


図4 バイオオイルの発熱量とエネルギー回収率

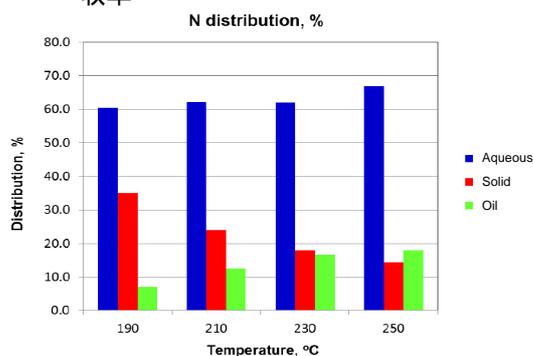


図5 窒素分布

(2) バイオオイルの特性解明と改質

最初に、抽出したバイオオイルの元素分析を行い、原油に比べて、酸素と窒素の含有量が多いことから、このバイオオイルから輸送用燃料を製造するためには、脱酸素と脱窒素の何らかの改質処理が必要であることがわかった。

図6に示すように、バイオオイルの酸値が、

バイオディーゼル製造の基準値とされる 0.5mg-KOH/g-oil を大幅に上回っていたことから、バイオオイル中には多くの酸性物質が含有されており、その結果として、遊離脂肪酸の含有量も高いことが推定された。遊離脂肪酸の含有量が高いことから、石鹸化反応を防ぐために、酸触媒を用いたエステル交換反応によって、バイオオイル中のトリグリセライドの脂肪酸メチルエステル(バイオディーゼル)への転換を提案した。

さらに、バイオオイル中には、C16~C18の、高品質なバイオディーゼルの製造に適した多不飽和脂肪酸が含有されていることも見出した。

最後に、バイオオイル中の脂肪酸の不飽和度を推定するために、ヨウ素値を測定した結果、いずれの水熱処理条件で抽出されたバイオオイルについても、バイオディーゼル燃料の基準値である 120g-I/100g-oil を上回っており、空気と接触すると、酸化しやすいことがわかった。

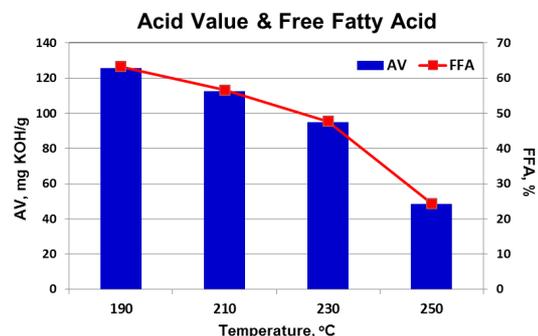


図6 バイオオイルの酸化値と遊離脂肪酸量

(3) 固体残渣の肥料への利用の検討

水蒸気加熱処理の反応時間を 60 分に固定して、反応温度を変えて得られた固体残渣の肥料としての利用を目的として、栄養素含有量を固体肥料の基準値と比較した結果、カリウムとイオウを除くほとんどの栄養素が十分な量含有されていることがわかった。

小松菜を用いた発芽試験によって、固体残渣には植物毒性がないことを明らかにし、25日間の室温下での小松菜の生育試験を行った。その結果を図7に示すが、苗丈と葉幅ならびに乾燥収量を測定した結果、小松菜の生育には窒素分が最も重要であり、化学肥料に比べて、固体残渣のほうが、より大きな生育促進効果を有することが明らかとなった。

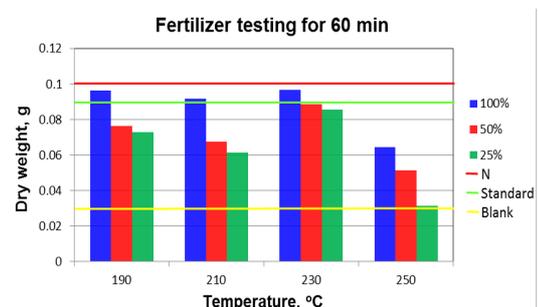


図7 固体残渣を用いた小松菜の生育試験

(4) 水溶性残渣の微細藻類の培養への利用の検討

水溶性残渣の微細藻類培養液としての利用可能性を検討した。pH 値を調整するために、水で 50 倍に希釈して、2 週間、12 時間おきに明暗を繰り返す微細藻類培養試験を行い、蒸留水及び標準培養液との培養性能の比較を行った。その結果、図 8 に示すように、蒸留水に比べると蛋白質、炭水化物、脂質共に生成量が上回り、水溶性残渣の培養液としての効果が確認されたが、標準培養液と比較した場合、蛋白質の生成量は上回ったものの、炭水化物と脂質の生成量は下回ったことがわかった。

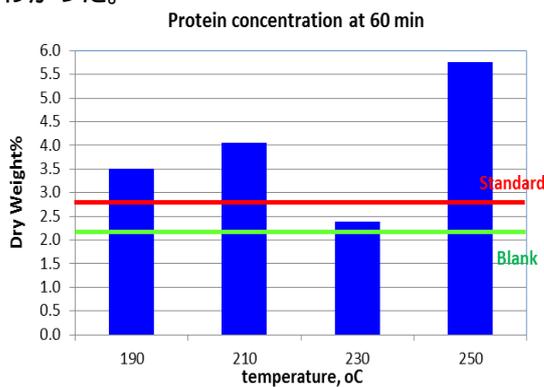


図 8 微細藻類の培養試験での蛋白質生成量

(5) 水蒸気加熱処理を前処理として用いた微細藻類ペーストからのバイオディーゼルの直接製造

微細藻類の培養を行い、得られたペースト状の微細藻類に対して、水蒸気加熱処理を行った。その結果、固体生成物中に、微細藻類中の脂肪酸の大部分が残留することが明らかとなった。また、微細藻類ペーストを 1 日室温で保存してから水蒸気加熱処理を行うと、保存しない場合に比べて、全脂肪酸と遊離脂肪酸の量が増加することがわかった。

これらの固体生成物に、メタノールと酸触媒を加えて、ガラス管中で、エステル化反応とエステル交換反応を同時に進行させ、GC-MS を用いて、反応後のバイオディーゼルの生成量を測定した。その結果、微細藻類ペーストを 1 日室温で保存することによって、バイオディーゼルの生成量が 19.3% 増加することが示された。

(6) ナノ触媒を用いた微細藻類の水熱液化によるバイオオイル製造

次に、経済性を考慮して、比較的低い温度・圧力での微細藻類の水熱液化の実現をめざし、ナノ触媒を添加して、乾燥させた微細藻類を温度 210、230 ならびに 250 で水熱液化し、バイオオイルを生成する実験を実施した。ナノ触媒として、nano-Ni/SiO₂ を使用し、比較用の酸触媒として合成ゼオライトを、アルカリ触媒として Na₂CO₃ を使用した。実験の結果、バイオオイルの収率は、nano-Ni/SiO₂ が一番高く、それに続くのが合

成ゼオライトで、最も収率が低かったのが Na₂CO₃ であった。nano-Ni/SiO₂ を用い、水熱反応温度を 250 にした時に、30.0 重量% の最大収率が得られた。

さらに、どの触媒を用いた場合でも、触媒を用いない場合に比べて、生成されたバイオオイル中の酸素と窒素の含有量が減少し、その結果として、バイオオイルの発熱量が増加することがわかった。また、ナノ触媒は、少なくとも 2-3 回は回収・再利用が可能であることも示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Vo Thanh Phuoc, Kunio Yoshikawa, "Effect of the storage condition of microalgae on hydrochar lipids and direct esterification-transesterification of hydrochar lipids for biodiesel production", AIMS Energy, 5, 2017, 39-53, 査読有

Mohammad Saber, Aboali Golzary, Morteza Hosseinpour, Fumitake Takahashi, Kunio Yoshikawa, "Catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae using nanocatalyst", Applied Energy, 183, 2016, 566-576, 査読有

Peng Lin, Tantiphiphattana Manatchanok, Kunio Yoshikawa, "Nutrition characterization of aqueous phase produced by the hydrothermal treatment of microalgae", 日本エネルギー学会誌, 95, 2016, 289-295, 査読有

Manatchanok Tantiphiphattana, Lin Peng, Rujira Jitrung, Kunio Yoshikawa, "Hydrothermal treatment for production of aqueous co-product and efficient oil extraction from microalgae", Biological, Food, Veterinary and Agricultural Engineering, 9, 2015, 446-454, 査読有

〔学会発表〕(計 8 件)

M. Saber, K. Yoshikawa, "Catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae using nanocatalyst", 11th AOTULE Conference, Hong Kong, Nov.23-25, 2016

M. Saber, K. Yoshikawa, "Ultrasonic-assisted hydrothermal liquefaction of microalgae for bio-oil production", Japan-Korea-China Joint Symposium, Aatami, Japan, Oct.27-29, 2016

Vo Thanh Phuoc, Kunio Yoshikawa, "Recovery of inorganic flocculants (Fe, Al) via hydrothermal carbonization of

microalgae”, Japan-Korea-China Joint Symposium, Aatami, Japan, Oct.27-29, 2016

M. Saber, A. Golzary, K. Yoshikawa, “Catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae using nanocatalyst”, 6th International Conference on Algal Biomass, Biofuels and Bioproducts, San Diego, USA, June 26-29, 2016

V. T. Phuoc, K. Yoshikawa, “Hydrothermal carbonization of microalgae and direct esterification-transesterification of hydrochar for biodiesel production”, 6th International Conference on Algal Biomass, Biofuels and Bioproducts, San Diego, USA, June 26-29, 2016

Manatchanok Tantiphiphatthana, Lin Peng, Rujira Jitrwung, Kunio Yoshikawa, “Hydrothermal treatment for production of aqueous co-product and efficient oil extraction from microalgae”, International conference on energy, biomass, waste and environmental management, Montreal, Canada, May 11-12, 2015

Peng Lin, Tantiphiphatthana Manatchanok, Kunio Yoshikawa, “Nutrition characterization of aqueous phase produced by the hydrothermal treatment of microalgae TISTR8511”, 第2回アジアバイオマス科学会議, Tsukuba, Japan, January 13, 2015

Tantiphiphatthana Manatchanok, Kunio Yoshikawa, Rujira Jitrwung, “Hydrothermal Treatment for Production of Value-added Co-Product and Efficient Oil Extraction from Microalgae”, The 2014 China-Japan-Korea Joint Symposium on Waste Management Technologies and Energy Conversion, Dalian, China, October 21-22, 2014

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉川 邦夫 (YOSHIKAWA, Kunio)

東京工業大学・環境・社会理工学院・教授
研究者番号 : 70134848