

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289302

研究課題名(和文) 藻類の水熱液化による栄養素循環利用型高効率バイオディーゼル合成法とシステム設計

研究課題名(英文) Development of efficient method and system design of biodiesel production from microalgae with hydrothermal liquefaction and nutrients recycle

研究代表者

伏見 千尋 (Fushimi, Chihiro)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50451886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：水熱液化油分からのBDF生産費用を200円/L程度にするために、培養槽を現状の2500万円から500万円/ha以下へ削減、培養と脱水工程で現状の1/10以下への電力削減、栄養素の90%の回収と培養槽で再利用、の必要性を示した。溶媒抽出工程に蒸気再圧縮法を導入し、省エネルギー量とコストを試算した。活性炭で水熱液化での藻類から水相からのN分収率が向上した。活性汚泥法により固体から生物学的なリン除去が長時間できた。水熱液化での油分は、BDF収率が通常の溶媒抽出法での油分を大きく上回り、これがBDF生産に有効であることを示した。抽出後に生成する固体残渣の処理のため、藻類残渣の酸化反応性を解明した。

研究成果の概要(英文)：To reduce total biodiesel fuel (BDF) production to less than 200 yen/L-BDF, the reduction of raceway pond construction cost from 25 to 5 Myen/ha, recycling 90% of nutrients by hydrothermal liquefaction (HTL) are required. The power of paddle wheel and dewatering have to be reduced 1/10 compared with the present technology. We calculated energy consumption and cost by introducing energy-saving technology in solvent extraction process. We found 0.5wt% of activated carbon significantly enhances total nitrogen recovery in the aqueous phase in hydrothermal liquefaction. Phosphorus can be removed from waste water by using anaerobic and aerobic activated sludge for relatively long time. FAME yields from HTL oil were significantly higher than those from solvent-extracted oil under all investigated reaction conditions. Thus, we investigated the reactivity of solid residue from HTL of microalgae in oxidizing atmosphere by using a thermobalance reactor.

研究分野：化学エネルギー工学

キーワード：バイオマス バイオディーゼル 藻類 水熱液化 栄養素

1. 研究開始当初の背景

藻類バイオマスは他のバイオマスに比べて光合成効率が高く、単位面積あたりに生成する油分が圧倒的に多い。さらに生成した油分からバイオディーゼル燃料(BDF)の合成も可能なことから、燃料油生成の資源として有望視され、実用化に向けて研究開発が行われている[1,2]。

藻類バイオマスからの BDF 大規模生産システム実現のためには、i) 生成した BDF が価格競争力(¥100/L-BDF 程度)を持つこと、ii) 物質とエネルギーの両面から生産プロセスが持続可能であること、iii) 正味の化石燃料利用の削減効果を持つこと、が強く求められる。

研究代表者らの既往の研究で[3,4]、藻類培養から BDF 合成までの大規模システムを想定し、個々の工程について各種文献での報告値を基に全体のシステム設計を行った。その結果、亜臨界水を用いた水熱液化による油分抽出工程 + 超臨界メタノール法による BDF 合成法の組合せが、最も安価(1×10^2 円/L-BDF 程度)で投入エネルギーが少ない(0.26 MJ/MJ-BDF)ことと、経済面と物質量の両方の観点から、水熱液化後の水相と固体残渣から窒素分とリン分を中心とした栄養素の90%以上を回収し、次の培養に循環再利用する必要があることを明らかにした。

これまでに、藻類バイオマスや下水汚泥からの水熱液化による油分(biocrude)生成の研究が行われ[5]、乾燥を用いた従来法よりも油分生成の省エネルギー化が可能であることが報告されている[6]。また、廃食油やパーム油などの油脂を用いた超臨界メタノール法による BDF 合成も研究されており[7]、この方法が従来のアルカリ触媒法よりも経済的であることも示されている[8]。藻類バイオマスから水熱液化で生成した biocrude は雑多な油状化合物の混合物であるため、これを用いて BDF 合成を行う際には、油脂とは異なる反応性を示すことが予想される。しかし、水熱液化で生成した biocrude を用いた超臨界メタノール法による BDF 合成の反応性に関する知見は無い。栄養素再利用に関しても、水熱液化後の生成物中の窒素やリン分の回収に関する知見は無いことから、新規技術開発が必要である。

参考文献:

- [1] Y. Chisti, *Biotechnol. Advances*, 25, 294-306, 2007
- [2] 新しいエネルギー-藻類バイオマス、渡邊信(編), 2010
- [3] C. Fushimi, M. Kakimura, *Proceedings of APCSEET2013* (No. B-4-3), Narita, Japan, 2013
- [4] 柿村麻依、伏見千尋、第22回日本エネルギー学会大会講演要旨集 (No. 3-5-2), 2013
- [5] D. L. Barreiro et al., *Biomass Bioenergy*, 53, 113-127, 2013
- [6] D. L. Sills et al., *Env. Sci. Technol.*, 47,

687-694, 2013 など

[7] J.-S. Lee, S. Saka, *Bioresource Technol.*, 101, 7191-7200, 2010

[8] Y. Lim et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 5370-5378, 2009 など

2. 研究の目的

藻類バイオマスからの大規模 BDF 生産プラントを想定し、1) 価格競争性を持った資源循環型 BDF 生成システムの設計を行うこと、2) 水熱液化と超臨界メタノール法の組合せによる BDF 合成の反応性の詳細解析、および3) 水熱液化後の固体残渣から窒素分とリン分を高効率で回収する技術を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、以下の 4 つの課題に取り組んだ。それぞれの計算、実験方法について概略する。

(1) 藻類からの大規模バイオディーゼル生産のシステム設計

プロセスシミュレーター Aspen Plus® ver. 8.6 を用いて各プロセスのモデルを設計し、消費熱量・電力を算出した。また、Aspen Process Economic Analyzer® ver. 8.4 を用いて、固定費、用役費を算出した。

(2) 水熱液化での水相への栄養素の回収

微細藻類 *Fistulifera* sp. を平板リアクターにより大量培養し試料とした。培養液を遠心分離機にて 10 g-dry-algae/L に濃縮(9400 rpm, 15 min)した。水熱液化抽出は高温・高圧オートクレーブ(TPR-1, 耐圧硝子工業製, 容量 300 mL)を使用した。モデル物質としての活性炭(関東化学製, 比表面積 1016 m²/g)は乾燥藻体基準で 0.5wt% 投入した。反応器を 10 /min 程度で昇温し、反応温度 300 , 最高到達圧力 9-10 MPa, 攪拌速度 300 rpm の条件で 100 mL の濃縮後培養液について水熱液化処理を行い、水相の N 分は吸光光度計(UVmini-1240, SHIMADZU 製)で紫外吸光光度法を行う事により定量した。水相中の P 分はフローインジェクション分析装置(FIA-300, 三菱化学アナリティック製)においてモリブデン青法で定量を行った。ガス生成物はガスクロマトグラフ(SHIMADZU 製 GC2014, カラム: Porapak Q, Molecular Sieve 5A)での測定を行った。チャーは凍結乾燥を行ったあと秤量し、バイオオイルはアセトン完全に蒸発させた後秤量し、どちらも CHN 分析装置(MICRO CODER JM10, J-SCIENCE 製)により元素分析を行った。またモデル物質として、グリシンを用いて、同様の実験を行った。

(3) 水熱液化油からの超臨界メタノール法による BDF 製造

微細藻類試料は *Fistulifera* sp. を用いた。溶媒抽出法ではクロロホルム-メタノール溶液

を用いて凍結乾燥した微細藻類からオイルを抽出した。HTLでは30 g-dry-algae/Lに濃縮した試料100 mlをHTL反応器(TPR-1, 耐圧硝子工業)に入れ、300 °C, 30 min, 10 MPaで反応してオイルを得た。塩酸を用いた酸触媒法でオイルをFAMEへ転化し、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID, GC-2014, 島津製作所)でオイルの脂肪酸成分の定量分析を行った。

超臨界メタノール法による微細藻類オイルの転化実験では、反応時間とメタノールの量がFAMEへの転化に与える影響を調べた。オイルとメタノールを入れたSUS製反応管(内容積2.28 ml)を反応温度まで加熱した流動砂浴(本研究で新規作製)に投入し、反応を行った。転化後の生成物からヘキサンを用いてFAME成分を分離し、GC-FIDで定量分析を行い、FAME収率を算出した。転化実験は反応温度320 °C、圧力13 MPa、モル比(メタノール:オイル)2:1:1, 42:1の条件で行った。

(4) 残渣の有効利用

上記で得られた藻類の残渣について、熱重量測定装置(TGA-50, 島津製作所製)を用いて、燃焼実験を行った。昇温速度5-30 °C/minで800 °Cまで燃焼させ、得られたTG曲線から以下に示すFWO法およびKAS法により活性化エネルギーを算出した。

FWO

法

$$\ln\beta = \ln \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 5.335 - 1.0516 \frac{E}{RT} \dots (1)$$

$$\text{KAS法: } \ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT} \dots (2)$$

ここで、 β は転化率、 β は昇温速度、Tは温度、Eは活性化エネルギー、Rは気体定数、Aは頻度因子である。

4. 研究成果

(1) 藻類からの大規模バイオディーゼル生産のシステム設計

藻類からの油分抽出工程には、ヘキサンなどの溶媒を用いた溶媒抽出法と、藻類を250-350 °C、5-20 MPa程度の亜臨界水中で熱分解させ、バイオオイル、水相、気相、チャーに分離する水熱液化(hydrothermal liquefaction: HTL)法の2種類がある。水熱液化法は、藻類の乾燥が必要ないため、エネルギー消費量が少なく、水相にアミノ酸の脱アミノ反応や脱炭酸反応によって生じたアンモニウムイオンやアミン類が窒素分として溶存しているため、水相を肥料の代替品にすることができるなどの利点がある。

まず、水熱液化、油分からのバイオディーゼル(BDF)転化工程において、超臨界メタノール法と通常のアルカリ触媒法をそれぞれ組み合わせたシステムを提案した。栄養分の再利用および副生グリセロールと未反応油を熱源に使用した藻類BDF生産システムに

ついて、主要機器費用や変動費を考慮し、より詳細な経済性とエネルギー収支の評価を行った。その結果、BDF生産費用を200円L⁻¹程度まで削減するためには以下のことが必要であることを明らかにした。

a) コンクリート製(約2500万円ha⁻¹)の培養槽が圧倒的に高価であるため、培養槽の建設費用の大幅削減が必須である。そのため、ブルーシートなどで、500万円ha⁻¹以下で培養槽を建設すること。

b) 培養槽のパドルホールと脱水のための電力が大きい。電力を一次エネルギー換算してエネルギー的に自立したシステムにするためには、これらの工程で現状の1/10程度以下の電力削減が必要となる。

c) 水熱液化での栄養素の90%の回収と、培養槽で再利用すること

さらに、溶媒抽出法での省エネルギーを目的として、溶媒抽出工程に蒸気再圧縮(Mechanical vapor recompression: MVR)プロセスまたは自己熱再生(Self-heat recuperation: SHR)プロセスを導入し、投入エネルギーと費用の試算を行った。蒸気再圧縮プロセスの導入により、ヘキサン回収に必要な一次エネルギーはベースケースの48.0%まで削減することができたが、コストは35.1%増加することを明らかにした。

(2) 水熱液化での水相への栄養素の回収

水熱液化抽出反応で生成する固体生成物(チャー)について着目し、その有効利用法を開発する。本研究ではバッチ式のオートクレーブを用いて既往の研究よりも緩い圧力条件下(7~11 MPa)の亜臨界水中で、チャー代替のモデル物質として活性炭を使用し、水熱液化に投入することでオイルおよび栄養素の回収率への影響を明らかにした。

その結果、活性炭により、水熱液化において藻類から水相からのN分収率が向上した。これは、活性炭の反応促進効果によるものであると考えられる。

さらに、モデルアミノ酸であるグリシンの熱分解を行い、反応の選択性を測定した。活性炭の吸着効果の影響やアミノ酸分解反応への影響も同時に解明した。その結果、5mgの活性炭はグリシンの熱分解反応に影響を与えず、また、液相中のアンモニウムイオンおよびメチルアミンの物理吸着がないことがわかった。

また、固体からのリン分回収を目的として、高濃度にリンを含む食品製造工程からの排水に、嫌気・好気活性汚泥法を適用し、長期間にわたり生物学的なリン除去が達成できることを示した。

(3) 水熱液化油からの超臨界メタノール法によるBDF製造

溶媒抽出法と、水熱液化法の異なる抽出法で得た微細藻類脂分が、超臨界メタノール法によりBDF(脂肪酸メチルエステル Fatty acid

methyl ester: FAME)へ転化する際の反応性を調べた。

その結果、水熱液化法で得られた油分からは、75-80%がFAMEとなった。これは通常の溶媒抽出法で抽出された油分からのFAME収率(48-64%)を大きく上回る結果であった。さらに水熱液化での油分から作製したFAMEは320℃での安定性も高いことがわかり、水熱液化でのオイル分がBDF生産に有効であることを示した。

(4) 残渣の有効利用

藻類BDF燃料大規模化に向けては抽出後に生成される固体残渣の処理が問題となっている。持続可能な藻類BDF燃料生産に向けては、固体残渣の有効利用が不可欠である。そこで本研究では、有効利用に向けて、これまでに検討例のない藻類水熱液化後残渣の酸化雰囲気下での反応性を解明した。

藻類水熱液化後に生成される固体残渣を、酸化雰囲気下で反応させた。800℃にかけての燃焼実験において、転化率 = 0.2-0.5の範囲では活性化エネルギーが一定であり、FWO法では120.0 kJ/mol、KAS法では115.3 kJ/molであった。

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2件)

Chihiro Fushimi, Akihito Umeda, Comparison of biodiesel production by a supercritical methanol method from microalgae oil using solvent extraction and hydrothermal liquefaction processes, *Energy & Fuels* 30(10), 査読有, 7916-7922, 2016 <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.6b00904>

Chihiro Fushimi, Mai Kakimura, Ryo Tomita, Akihito Umeda, Tsuyoshi Tanaka, Enhancement of nutrient recovery from microalgae in hydrothermal liquefaction using activated carbon, *Fuel Processing Technology*, 査読有, 148, 282-288, 2016 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016301096>

[学会発表](計13件)

富田 遼、伏見 千尋、微細藻類水熱液化後に生成する残渣の酸化雰囲気下での反応性解明、第82回化学工学会年会 平成29年3月6-8日、芝浦工業大学(東京)

宇佐美 諒・伏見 千尋、炭素を用いた亜臨界水中でのアミノ酸分解メカニズムの解明、第82回化学工学会年会 平成29年3月6-8日、芝浦工業大学(東京)

Chiem Tachibana, Ryo Tomita, Chihiro Fushimi, Optimization of solvent extraction process by heat recovery in large-scale biofuel production from microalgae, 5th Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering (ASCON-IEEChE) 2016, Nov. 13-16, 2016, Yokohama, Japan

橘 智恵美、伏見 千尋、熱回収プロセスの導入による藻類バイオ燃料の大規模生産を想定した溶媒抽出システムの最適化、第48回化学工学会秋季大会 平成28年9月6-8日、徳島大学(徳島)

Chihiro Fushimi, Mai Kakimura, Ryo Tomita, Akihito Umeda, Tsuyoshi Tanaka, Enhancement of nutrient recovery from microalgae in hydrothermal liquefaction using activated carbon, Fifth International Symposium on Energy Challenges and Mechanics (ECM5), July 10-13, 2016, Inverness, Scotland, UK

梅田章仁、伏見千尋、超臨界メタノール法による微細藻類オイルからのバイオディーゼルへの転化、第11回バイオマス科学会議 平成28年1月20-21日 トキメッセ(新潟)

Chihiro FUSHIMI, Mai KAKIMURA, Takuma TATEISHI, Tsuyoshi TANAKA, Kinetic study of nutrients recovery from microalgae in hydrothermal liquefaction, Pacificchem 2015, Topic Area: (9) Chemistry of Clean Energy Conversion, Storage, and Production Session: Global Strategies for Algal Biomass for Bioenergy and Biorefinery (#407), Dec. 19, 2015, Hyatt Regency Waikiki, Honolulu, HI, USA

富田 遼・伏見 千尋、新規抽出法と各種転化法を組み合わせた大規模バイオディーゼル生産システム的设计、第80回化学工学会年会 平成27年3月19-21日 芝浦工業大学(東京)

柿村 麻依・伏見 千尋、固体生成物再利用による微細藻類の水熱液化反応での脂質と栄養素の高効率回収法の開発、第80回化学工学会年会 平成27年3月19-21日 芝浦工業大学(東京)

伏見千尋、柿村麻依、富田遼、水熱液化と超臨界メタノール法を組み合わせた微細藻類からのバイオディーゼル生産システム的设计、エネルギー・資源学会、第31回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス(平成27年1月27-28日)砂防会館(東京)

伏見千尋、柿村麻依、富田遼、水熱液化

と超臨界メタノール法を組み合わせた微細藻類からのバイオディーゼル生産システムの設計、第10回バイオマス科学会議(平成27年1月14-15日)産業技術総合研究所(筑波)

伏見千尋、柿村麻依、水熱液化と超臨界メタノール法による微細藻類バイオディーゼル大規模生産システム、第23回日本エネルギー学会大会(平成26年7月19-20日)九州大学(福岡)

Chihiro Fushimi, Mai Kakimura, Techno-economic study on bio-diesel production from microalgae by combination of hydrothermal liquefaction and supercritical methanol transesterification, 4th International Conference on Algal Biomass, Biofuels & Bioproducts, June 15-18, 2014, New Mexico, USA

[その他]

ホームページ等

東京農工大学 工学部 化学システム工学
科 伏見研究室 ホームページ
(<http://web.tuat.ac.jp/~cfushimi/>)

その他、論文

Chihiro Fushimi*, Chiemi Tachibana, Ryo Tomita, Makoto Sakurai, Journal of Chemical Engineering of Japan (ASCON-IEEChE 2016 Special Issue, 投稿中)

Chihiro Fushimi*, Ryo Tomita, Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering (7th Asian Particle Technology Symposium 国際会議特集号に選出、投稿準備中)

6. 研究組織

(1)研究代表者

伏見 千尋 (FUSHIMI, Chihiro)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：50451886

(2)研究分担者

寺田 昭彦 (TERADA, Akihiko)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：30434327

(3)連携研究者 該当なし

(4)研究協力者

HARPER, Willie

Air Force Institute of Technology, USA,
Associate Professor

柿村麻依 (KAKIMURA, Mai)

元 東京農工大学・大学院工学府・博士前期
課程学生 *平成27年3月修了

梅田章仁 (UMEDA, Akihito)

元 東京農工大学・大学院工学府・博士前期
課程学生 *平成28年3月修了

富田 遼 (TOMITA, Ryo)

元 東京農工大学・大学院工学府・博士前期
課程学生 *平成29年3月修了

橘 智恵美 (TACHIBANA, Chiemi)

東京農工大学・大学院工学府・博士前期課程
2年生

宇佐美 諒 (USAMI, Ryo)

東京農工大学・大学院工学府・博士前期課程
1年生