

フラッシュ加水分解による藻類からの脂肪酸生産プロセスの開発

研究代表者 東京農工大学 大学院工学研究院 応用化学部門 教授 伏見 千尋

1. 緒言

藻類は成長率や脂質含有率が高く、排水にも利用できることから、次世代原料として研究開発が行われている。さらに、Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage (CCSU)としても期待されている[文献 1 など参照]。脂質の中でもトリグリセロールやそこから得られる脂肪酸（パルミチン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸など）は様々な化学品・日用品・食品・燃料に変換できる有望な物質である。一方で、藻類からのこれらの物質の生産には、培養に必要な栄養素量と、収穫した藻類の乾燥や脂質回収へのエネルギー投入量が多いという問題がある。このことから、藻類の実用化のためにはエネルギー投入量の削減と、収穫された藻体からの栄養素回収が重要となる。

水熱液化法は、藻類を温度 250-350 °C の亜臨界水中で分解反応し、オイル分（トリグリセロールから生成する脂肪酸など）を生成する技術である。同時に、窒素分を主とする水溶性栄養素が水に溶けることで栄養分の再利用も可能となる。さらに、ヘキサンなどの溶媒を用いた通常の油分抽出法と比較して、エネルギー消費の非常に大きい 2 つの工程（藻類の乾燥と、抽出後の溶媒の蒸留）が不要になるため、プロセスとしてのエネルギー消費量が半分以下と少なくなることが利点としてあげられる。

研究者らはこれまでに、藻類の水熱液化反応によるオイル（脂肪酸など）生産の実験とプロセス設計の研究を実施してきた[文献 2-7 参照]。しかし、水熱液化プロセスでは反応時間 30-60 分が必要であり、さらに、回分操作で行われるために熱回収が困難となる。プロセス設計の観点からは、反応装置のスケールアップの際の装置費と運転操作で大きな問題となっていた。

そこで、研究者のグループで検討を重ねた結果、反応時間が約 10 s と短時間で脂質が加水分解されて脂肪酸に変換され、さらに固体のバイオ燃料中間体(biofuels intermediate: BI)として残るフラッシュ加水分解が有望であるということがわかった。この方法では、反応後に生成した固体の BI から溶媒を用いて脂質を抽出する際の抽出量の増加が見込まれ、さらに水溶液中に栄養素の回収も見込めることから水熱液化の利点を残しつつ、水熱液化よりも大幅に緩い条件・安価な条件で藻類からの油分・脂質の生成ができると期待できる。既往の研究[文献 8]では、藻類から低濃度スラリーを 20.7 MPa で管型反応器に供給をして約 300 °C で 10 s 反応したときの BI と水溶液中の生成物分布についての実験結果が報告されている。

研究者はこの文献 8 での実験室規模の実験値に基づき、藻類フラッシュ加水分解プロセスを設計し、必要エネルギー量とコストの試算を行った。その結果、藻類濃度 1-7wt% では、藻類濃度が高いほどエネルギー量が大幅に減少することがわかった[文献 9]。しかし既

往の研究では、フラッシュ加水分解反応での藻類濃度に対する反応性を調べた実験、および分離した脂肪酸を用いた分離の収率や速度を測定した実験研究がなかった。そこで、本研究では、亜臨界水で藻類のフラッシュ加水分解反応を行い、短時間での脂肪酸と水溶性成分の生成回収実験を行うことを目的とした。特に、試料として供給する藻類濃度が、フラッシュ加水分解反応の生成物・反応性に与える影響に着目した。

2. 実験

2.1 実験条件の検討

本研究の実験条件を表 1 に示す。微細藻類の一種である *Dunaliella* は比較的低温 (250 °C) の水熱液化法でも脂質抽出率が高いことが報告されている [文献 10]。本研究では藻体試料として *Dunaliella* 粉末(サンライフ製)を使用した。

当研究室のプロセスの事前検討 [文献 9] より、反応温度 205–320 °C の範囲では、280 °C のときに脂質単位重量あたりに投入するエネルギーが最小になることが示唆された。従って、本実験研究では、反応温度は 280 °C に設定した。設定圧力は、加熱炉温度における飽和圧力よりも高くする必要がある。本研究では、10 MPa に設定した。また、設定反応時間は 10 s とした。微細藻類を含むスラリー(藻スラリー)の粘度は、藻体濃度が 10–15 wt% の範囲において急激に増大することが報告されており [文献 11]、この範囲での藻類スラリーの供給は困難と考えた。従って、本実験での藻体濃度の上限を 10 wt% とした。既往の研究における藻体濃度は 1 wt% であることから、本研究では藻体濃度 1–10 wt% の範囲で実験を行うこととした。

表 1 設定したフラッシュ加水分解反応器での実験条件

Algae strain	<i>Dunaliella</i>
Temperature	280 °C
Pressure	10 MPa
Retention time	10 s
Slurry concentration	1–5 wt%

2.2 実験装置 (予熱部と電気炉) の設計

フラッシュ加水分解装置の新規作製に先立ち、連続的に亜臨界水を生成する実験装置の設計を行った。特に、藻類のスラリー供給部と予熱部については、反応温度に十分な熱供給が必要である一方、予熱部 (反応器外) で加水分解が進行しないような細かい設計が必要であるため、まずこの部分の設計に注目した。既往の研究でのフラッシュ加水分解実験装置では、目的温度より高温の亜臨界水と藻類スラリーを混合することで藻体の加熱を行

っている[文献 12,13]。この手法は藻体の加熱が比較的容易であるが、藻体濃度が低い条件（概ね 1wt%以下）でしか実験を行うことができないため、本研究の目的に合致しない。そこで本研究では、藻体濃度の操作範囲の拡大を可能にするために、藻スラリーを直接加熱する新しい方法を考案した(図 1 参照)。

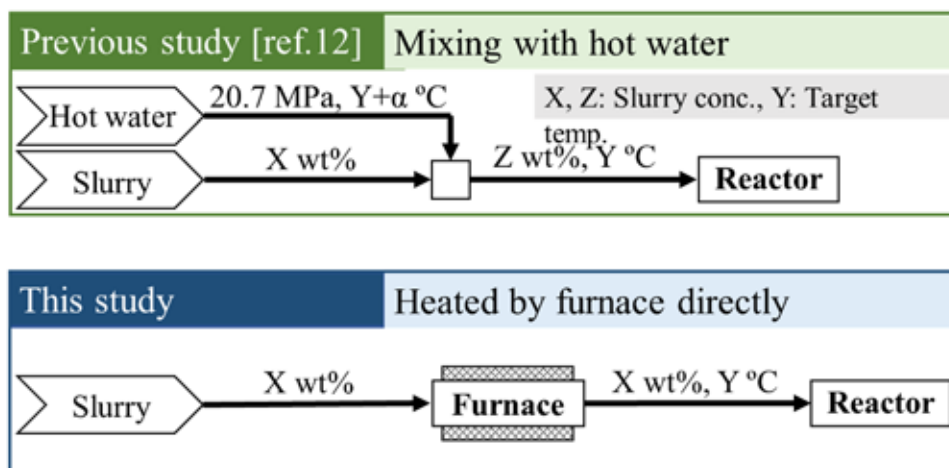


図 1 加熱方法の違いの概念図

概略図を図 2 に示す。加圧ポンプにより藻類スラリーを加圧し、加熱炉にて目標温度まで加熱する。反応後は冷却水と混合し、最後に減圧を行い、生成物を回収する。また、反

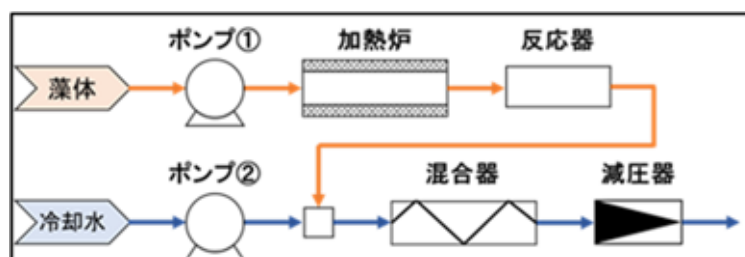


図 2 実験装置概略図(設計用)

応時間を正確に測定するためには加熱炉出口にて藻類スラリーが目標温度に丁度到達する必要がある。SUS316 管(内径 4.35 mm)の中で藻類スラリーを室温約 20 °C から 280 °C まで加熱する場合、加熱炉の設計に必要なパラメータは、加熱炉長さ L [m], スラリー流速 u [cm/s], 加熱炉温度 T [°C] の 3 つとなる。そこで、加熱炉温度が 290–320 °C の場合の加熱炉長さ L と、流速 u の関係について計算を行った。図 3 に計算結果を示す。設定圧力 10 MPa であるため、加熱炉温度の上限は約 310 °C (飽和圧力: 9.87 MPa) とし、使用するポンプの制約からスラリー流量は 10–50 mL/min となる。計算結果と以上の制約条件から、本実験では $L = 1.0$ m, $u = 3.42$ cm/s, $T = 300$ °C として加熱炉を設計した。

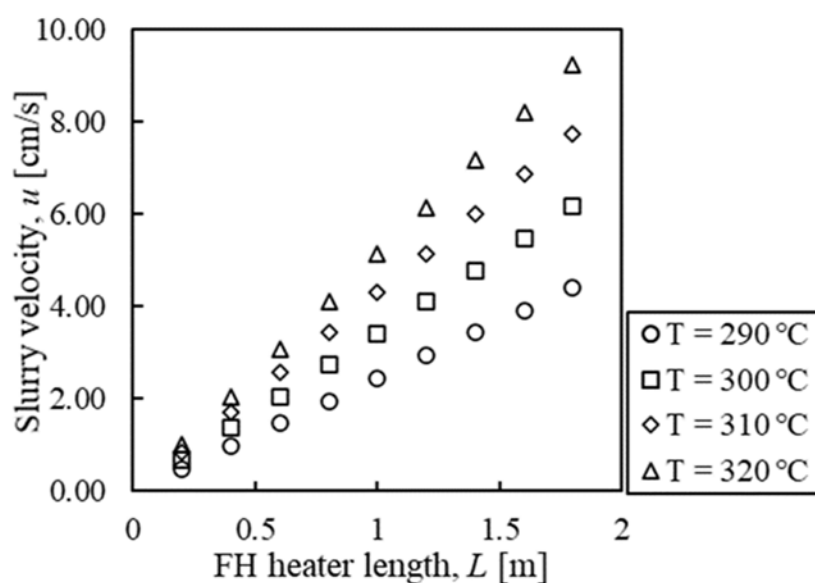


図3 各温度におけるフラッシュ加水分解の予熱部ヒーター長さ
とスラリー流速の関係

2.3 設計した実験装置と実験方法

図4に設計・作製した実験の装置図を示す。実験では、二つの高圧プランジヤーポンプを使用し、ポンプ1から藻類スラリーを供給した。電気炉上部からスラリーを供給し、そこでスラリーの予熱をし、電気炉(長さ1 m)下部に設置したスタティックミキサーにより混合をして温度のムラがないようにした。電気炉出口(予熱部出口)で温度を測定して、反応器入口において藻類スラリーが設定温度になっていることを確認した。反応器は電気炉直下に設置してフラッシュ加水分解反応を行った。反応後の藻類スラリーに、ポンプ2から冷却水を供給することで反応を急速に停止(quench)した。反応器出口にスタティックミキサーを置くことで、反応後のスラリーと冷却水の混合を促進した。その後、背圧弁で圧力を低下した後に、BIを中心とする生成物を回収した。

回収した固体BIの質量から、BI recovery ratio (g-BI/g-raw alga)を求めた。さらに回収したBIに純水を加えてスラリーを作製したのち、ヘキサンと1 mol/Lの塩酸(pH制御のため)を供給した。その懸濁液を2時間攪拌し、遠心分離した後に脂質を抽出した。抽出後に、ヘキサン溶媒を蒸発させて脂質を回収した。その際の脂質の重量から、Oil recovery ratio (g-oil/g-BI)を求めた。

さらに、回収した脂肪酸を酸触媒(HCl)とメタノール混合物を供給し、85 °C、1時間反応して脂肪酸メチルエステル化(Fatty Acid Methyl Ester, FAME)に変換した後、ガスクロマトグラフ(GC2014, FID検出器)で、回収した各脂肪酸について、定性・定量分析を行った。(本分析方法の詳細については、文献6参照。)

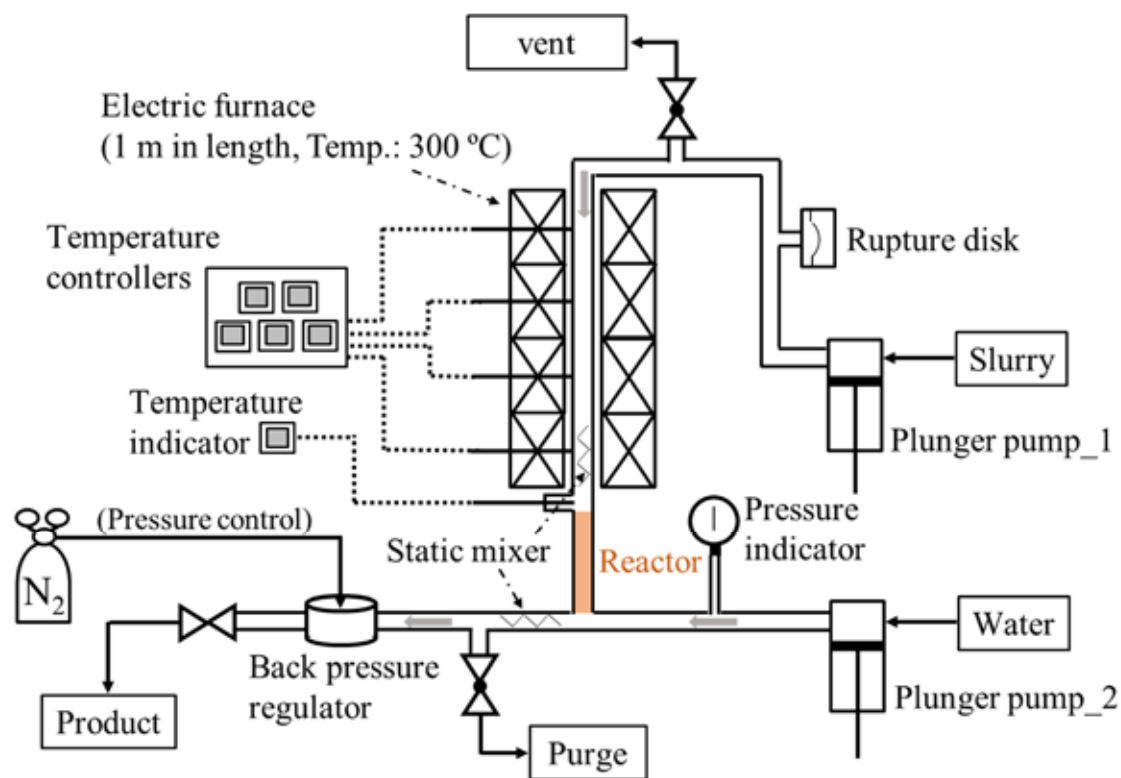


図4 設計・作製したフラッシュ加水分解実験装置図

3. 実験結果と考察

今回の実験では、藻類スラリーが SUS316 管の中で閉塞し、スラリーが予熱部や反応器に供給できないことや、反応後の BI を含むスラリーが回収部で回収できないことが多発した。配管の細かい部分の組み直し、配管接続部の形状の微修正と BI の回収方法の改善を繰り返した結果、圧力 10 MPa、反応温度 220-230 °C、藻類スラリー濃度 1,3,5wt% でデータを取ることができたため、本報告書においてはその条件での結果を報告する。

表 2 に BI 回収率とオイル回収率の結果を示す。藻類濃度を増加するほど BI の回収率は上がるということが分かる。また、BI の質量に対して油分の回収量は大きな影響がないことが分かる。このため、藻類濃度を上げるほど供給した藻類 1 g あたりの油分の回収率が増えるということが明らかになった。なお、元の藻類中の油分の抽出量に比べて、フラッシュ加水分解後の油分回収率はいずれも 2 倍以上増加していることから、当初の予想通り、フラッシュ加水分解によりその後の脂質の抽出回収が容易になっていることが明らかとなった。

表 2 BI 回収率とオイル回収率の実験結果
(10 MPa、220-230 °C、藻類スラリー濃度 1,3,5wt%)

Recovery ratio of BI and oils		
Raw alga	-	Oil ratio [g-oil/g-raw alga]
		0.0756
	BI recovery ratio [g-BI/g-raw alga]	Oil recovery ratio [g-oil/g-BI]
1 wt%	0.117	0.170
3 wt%	0.157	0.193
5 wt%	0.225	0.180

図 5 に抽出された油分中の各脂肪酸の割合を示す。今回実験に使用した Dunaliella(Raw) 中の脂肪酸は 50%以上がパルミチン酸(C16:0)であり、その他ステアリ

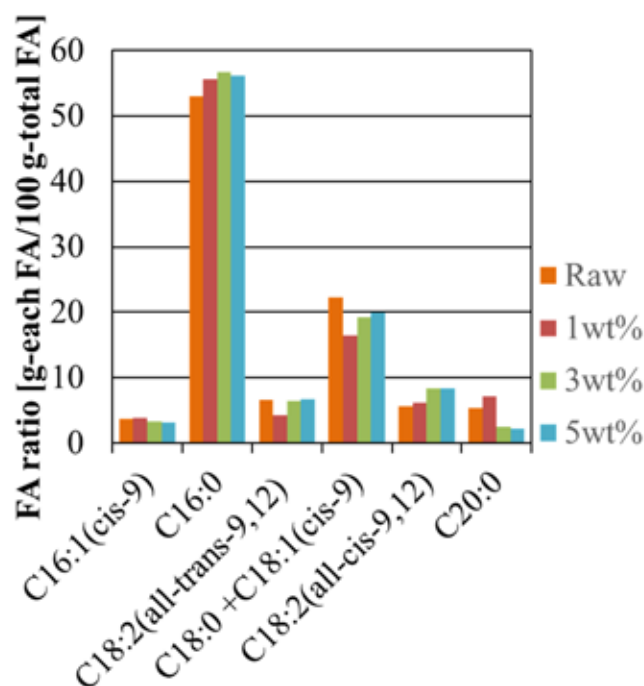


図 5 抽出された油分中の各脂肪酸の割合[%]

※注 1 : FA: Fatty Acid (脂肪酸)

※注 2 : 横軸の脂肪酸の表記 : C16:1 サピエン酸、C16:0 パルミチン酸、C18:2 共役リノール酸 (trans)、C18:0 ステアリン酸、C18:1 cis-9 オレイン酸、C18:2 リノール酸(cis)、C20:0 アラキジン酸

ン酸(C18:0)と cis-9 オレイン酸(C18:1, cis-9)の混合物が約 20%含まれることが分かる。フラッシュ加水分解の後に回収された油分の脂肪酸組成は、元の *Dunaliella* と大きな違いはなく、フラッシュ加水分解反応や藻類濃度に関わらず、ほぼ一定であった。これらのことから、脂肪酸はフラッシュ加水分解では分解されないことが分かった。

4. まとめ

藻類スラリー濃度を 10wt%まで供給可能なフラッシュ加水分解のための新規実験装置の設計と作製を行った。そして、微細藻類 *Dunaliella* のスラリー(藻類濃度 1, 3, 5wt%-dry alga)で 220-230 °C、滞留時間 15 s の条件で実験を行った。

主な結果は以下の通りであった

- 1) フラッシュ加水分解によりオイル抽出が促進された。
- 2) 藻類の濃度はオイル抽出および脂肪酸組成に影響を与えなかった。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE 21 世紀財団より技術研究助成 (2020 年度) の支援を受けて行いました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 例えば、資源エネルギー庁資料
https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy_environment/jisedai_karyoku/pdf/002_01_00.pdf (last access Dec. 22, 2021)など
- 2) R. Usami, K. Fujii, C. Fushimi, Improvement of bio-oil and nitrogen recovery from microalgae using two-stage hydrothermal liquefaction with solid carbon and HCl acid catalysis, *ACS Omega* **5**, 6684-6696, 2020
- 3) C. Fushimi, C. Tachibana, R. Usami, Optimization of Reaction Condition of Hydrothermal Liquefaction and Supercritical Methanol Method for Biofuel Production from Microalgae, *International Journal of Sustainable Biomass and Bioenergy* **1**, 1-5, 2018
- 4) C. Fushimi, M. Yazaki, R. Tomita, Reactivity of Solid Residue from Hydrothermal Liquefaction of Diatom in Oxidizing Atmosphere, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **90**, 68-78, 2018
- 5) C. Fushimi, C. Tachibana, R. Tomita, M. Sakurai, Optimization of energy consumption and cost in solvent recovery section for large-scale biofuel production from microalgae, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **51**, 809-816, 2018
- 6) C. Fushimi, A. Umeda, Comparison of biodiesel production by a supercritical methanol method from microalgae oil using solvent extraction and hydrothermal

- liquefaction processes, *Energy & Fuels* **30**, 7916–7922, 2016
- 7) C. Fushimi, M. Kakimura, R. Tomita, A. Umeda, T. Tanaka, Enhancement of nutrient recovery from microalgae in hydrothermal liquefaction using activated carbon, *Fuel Processing Technology* **148**, 282–288, 2016
 - 8) A. Teymouri, K. J. Adams, T. Dong, S. Kumar, Evaluation of lipid extractability after flash hydrolysis of algae, *Fuel*, **224**, 23–31, 2018
 - 9) K. Fujii, C. Fushimi, Design of fatty acid extraction process from microalgae biomass with flash hydrolysis, *Proc. 8th Asian Conference on Biomass Science*, Jan. 25, 2021 (英語論文執筆中)
 - 10) D. L. Barreiro, C. Zamalloa, N. Boon, W. Vyverman, F. Ronsse, W. Brilman, W. Prins, Influence of strain-specific parameters on hydrothermal liquefaction of microalgae, *Bioresource Technology*, **146**, 463–471, 2013
 - 11) H. Chen, Q. Fu, Q. Liao, H. Zhang, Y. Huang, A. Xia, X. Zhu, Rheological properties of microalgae slurry for application in hydrothermal pretreatment systems, *Bioresource Technology*, **249**, 599–604, 2018
 - 12) J. L. G.-Moscoso, W. Obeid, S. Kumar, P. G. Hatcher, Flash hydrolysis of microalgae (*Scenedesmus* sp.) for protein extraction and production of biofuels intermediates, *The journal of Supercritical Fluids*, **82**, 183–190, 2013
 - 13) J. L. G.-Moscoso, A. Teymouri, S. Kumar, Kinetics of Peptides and Arginine Production from Microalgae (*Scenedesmus* sp.) by Flash Hydrolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**, 2048–2058, 2015