

微細藻類由来脂肪酸の炭化水素への転換を目的とした水熱分解法の検討

日大生産工(院) ○本井 慶史

日大生産工 岡田 昌樹, 佐藤 敏幸, 日秋 俊彦, 元日大生産工 矢木 修身

1. 背景

微細藻類の生体代謝を利用した油生産は、再生可能かつカーボンニュートラルな有機資源(バイオ燃料)の製造方法として注目されている。バイオ燃料の生産は、主に微細藻類中に蓄積されたトリグリセリドのエステル交換反応により、軽油代替燃料であるバイオディーゼル燃料を得るものである。しかし、このエステル交換反応を利用したバイオ燃料の生産には、藻類中の水分を乾燥させなければならないことや副生成物のグリセリンの処理といった課題が挙げられる。そこで新たな抽出法として水熱分解法が検討されている。

水熱分解法は、バイオマスなどの有機物を高温高压の熱水中で熱分解反応(加水分解および重合)させる方法¹⁾である。高温高压水は、触媒無し²⁾の反応においてトリグリセリドを遊離脂肪酸とグリセリンに分解するため、長鎖炭化水素を生成するために油を処理する候補の一つである。また、反応場に水を用いるため、反応の前処理として行われる藻類の乾燥工程を必要とせず、多量の水を含んだ微細藻類をそのまま反応原料として用いる事ができるといった利点を有し、遊離脂肪酸や炭化水素を含んだバイオ原油や気体留分、固体残留物が生産される。

既往の研究において、飽和脂肪酸であるステアリン酸(C18:0)の超臨界水(反応条件:Ar置換, 反応温度400℃, 飽和蒸気圧 25 MPa)中での反応²⁾では、ステアリン酸の転化率は2%と安定であった。これは超臨界水中ではカルボキシル基が安定することが起因しており、遅い反応速度であるために低い転化率を示した。一方で、固体酸・塩基触媒や水酸化アルカリを添加した反応において、ステアリン酸の転化率の向上ならびに生成物の変化が報告されている。

そこで本報告では、油生産能の高い微細藻類 *Scenedesmus* sp. に多く含まれる脂肪酸の一種である不飽和脂肪酸のオレイン酸(C18:1)を原料に用いて、水熱分解法による生成物の変化について検討した結果を報告する。

2. 実験方法および測定方法

2.1. 実験装置

実験で用いた回分式反応器を Fig.1 に示す。回分式反応器は主にSUS 316 製 1/2 inch パイプ(内径 4.25 mm)を用いた。反応器の容積は 17.4 cm³である。反応器の加熱には、電気管上炉を使用した。

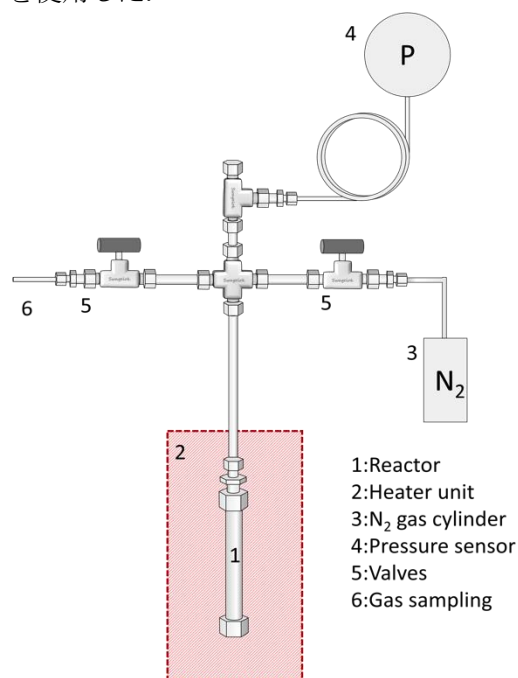


Fig.1 回分式反応器

2.2. 実験操作

反応器に蒸留水 3 mL, オレイン酸 0.9 mLを仕込み、反応器内の脱気および窒素置換を行い、装置を密閉した。密閉後、所定の温度に設定した電気炉内に反応器を入れ、保持時間60分ならびに温度 300, 350, 400℃にて反応を行った。各温度における反応圧力は 8.58, 16.5, 29.4 MPa (飽和蒸気圧)であった。反応時間経過後、反応器を冷水浴に浸すことによって反応を停止させ、ヘキサン 10 mLを用いて得られた生成物を回収した。回収後、試料の濃縮を行い、GC-MSを用いて定性を行った。

Examination of the hydrothermal cracking for the purpose of the switch to the hydrocarbon of the fatty acid derived from a microalga

Yoshifumi MOTOI, Masaki OKADA, Toshiyuki SATO, Toshihiko HIAKI and Osami YAGI

3.結果および考察

反応温度が反応におよぼす影響を検討した。Fig.2およびFig.3に各反応条件で得られたGC-MSのチャートを示す。いずれの反応温度においても、保持時間 18.6 minに未反応のオレイン酸のピークが確認された。一方、反応温度の上昇と共に原料であるオレイン酸のピークが低下し、保持時間21.3 min, 25.3 minならびに25.9 min付近に確認されたピークの強度が増加することが明らかとなった。そこで、標準試料を用いて各ピークの帰属を行ったところ、Table 1に示した成分であることが示唆された。ここで、得られた生成物分布に基づいて、本系における反応について考えると、オレイン酸は本系での反応において、炭素鎖長が異なる脂肪酸に変換されたと考えられる。M.Watanabeら²⁾やS.S.Toorら³⁾は、亜臨界水を用いた不飽和脂肪酸の反応において、脱炭酸は起こらず、ラジカル連鎖反応により軽質化を起こし、短鎖カルボニル化合物に変換されると報告している。本系においても同様の反応が進行し、炭素鎖長の異なる脂肪酸が形成したと推測している。

一方、反応後の試料からも相当量のオレイン酸が検出されていることから、オレイン酸は亜臨界水中においても、ある程度、安定に保持されることが明らかとなった。

さらに反応温度をあげ、400 °Cの超臨界水を用いた反応を検討した。その結果、抽出溶媒として用いたヘキサンに不溶な褐色の有機相の形成が確認された。そこでこの有機相のGC-MSによる分析を試みたところ、生成物に帰属されるピークは確認されなかった。このことは、400 °Cで生成した褐色の有機相を構成する成分が極めて高沸点な成分であること示唆している。つまり、反応温度の上昇にともない、ラジカル反応が促進され、より重質化した成分が形成している可能性が推測された。

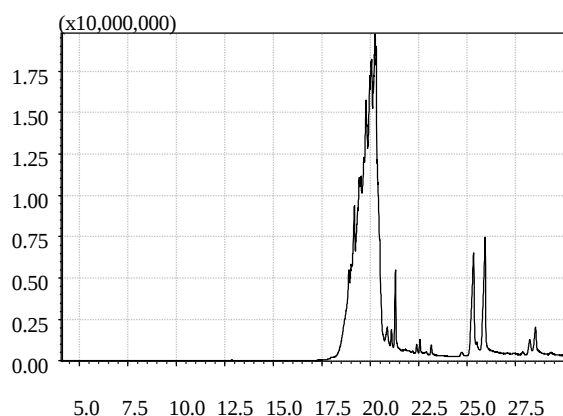


Fig.2 300°Cでの反応生成物のGC-MS測定

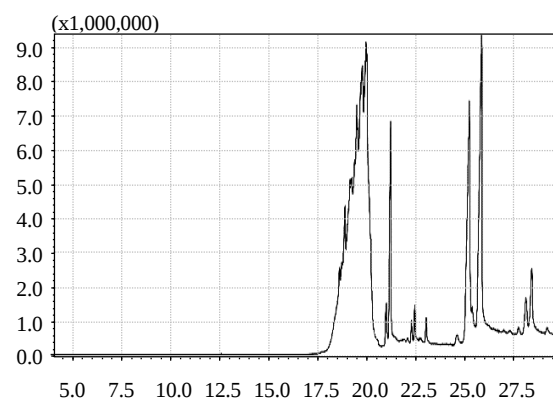


Fig.3 350°Cでの反応生成物のGC-MS測定

Table.1 各保持時間に予想される生成物

保持時間 [min]	温度[°C]	
	300 °C	350 °C
19.9	パルミトレイン酸 (C16:1)	
21.3	ミリスチン酸 (C14:1)	
25.3	パルミトレイン酸 (C16:1)	
25.9	パルミチン酸 (C16:0)	

一連の結果より、350 °Cまでの高温高圧水を用いた水熱分解によりオレイン酸はラジカル反応により低分子量化されることが明らかとなった。一方、400 °C以上の反応温度では逆に重質化が優位に進行してしまうことが明らかとなった。今後、LC-MSを用いた生成物の分析と合わせて、水素供与性溶媒や触媒の添加などにより反応の制御に向けた検討を行う必要があることが明らかとなった。

【参考文献】

- 1)U.Jena and K.C.Das.,”Comparative Evaluation of Thermochemical Liquefaction and Pyrolysis for Bio-Oil Production from Microalgae”,Energy Fuels 25 (2011) p.5472-5482
- 2)M.Watanabe, T.Iida and H.Inomata., “Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water”, Energy Conversion and Manegement 47 (2006) p.3344-3350
- 3)S.S.Toor, L.Rosendahl and A.Rudolf., “Hydrothermal liquefaction of biomass:A review of subcritical water technologies”, Energy 36 (2011) p.2328-2342