

氏名 (本籍)	滝沢 憲治 (秋田県)
学位の種類	博士 (農学)
学位記番号	博 甲 第 6947 号
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	生命環境科学研究科
学位論文題目	Optimization of Hydrolysis and Esterification for Biodiesel Production from Wet Microalgae (含水微細藻類からのバイオディーゼル生産のための加水分解およびエステル化の最適化)
主査	筑波大学教授 博士 (農学) 北村 豊
副査	筑波大学教授 博士 (農学) 張 振亜
副査	筑波大学准教授 博士 (生物工学) 楊 英男
副査	筑波大学准教授 博士 (農学) 野口 良造

論 文 の 要 旨

近年、高い脂質含量および増殖能力の点から微細藻類が有望なバイオディーゼル原料として注目されている。通常、微細藻類からのバイオディーゼル生産は培養、収穫、脱水、脂質抽出および抽出された脂質のトランスエステル化の手順を経る。一方で微細藻類から直接バイオディーゼルの生産する直接トランスエステル化法もまた研究が進んでいる。この方法は脂質抽出工程を経ないため、抽出損失および有機溶媒のコストが無いという利点がある。しかしトランスエステル化反応は水分により著しく阻害される。そのため高水分原料である微細藻類は乾燥工程が必要であり、製造コストの増加を招いている。本研究では水分のエステル化阻害を最小化するため、加水分解処理の適用性を検討した。

はじめに炭素数 16 のトリグリセリドであるトリパルミチンおよび遊離脂肪酸 (FFA) であるパルミチン酸の脂肪酸メチルエステル (FAME) 生産に水分が与える影響を調べたところ、トリパルミチンに比べパルミチン酸に対する水分の影響は少なかった。このことからトリグリセリドを FFA へ加水分解することにより高水分試料における FAME 生産が可能であることが示唆された。

次に市販のクロレラ粉末を原料とし、 L_{27} 直交表により加水分解条件の検討が行われた。実験因子および水準は温度 (100、120 および 140 °C)、含水率 (70、80 および 90%)、硫酸量 (100、200 および 300 mL/kg-dry algae) および反応時間 (20、40 および 60 min) と設定された。その結果、本条件において反応温度は有意水準 1% で有意、酸および時間は 5% 有意水準で有意に加水分解に影響を与えることが分かった。また温度×含水率および含水率×酸による交互作用も有意水準 5% で有意であった。 L_{27} 直交による実験結果から主効果として有意であった温度および酸の条件を、一次元配置法により経時変化を観察することで詳細に検討された。その結果、温度が高ければ高いほど、また酸量が多ければ多いほど、最大 FAME 量に達する時間は減少した。さらに過剰な温度および酸触媒は加水分解により生成された FFA をさらに分解させることが示唆された。この実験

により求められた良好な条件で行われた加水分解およびエステル化の二段階反応により得られた FAME は含水藻体からの直接トランスエステル化に比べ 181.7%増加した。乾燥藻体の直接トランスエステル化が含水藻体に比べ 135.4%の増加であったことから、加水分解が FAME 生成速度を促進していることが分かった。

最後に加水分解およびエステル化の同時反応 (SHE) を実験的に明らかにし、その最適化を図った。L₂₇ 直交表を用い SHE に与える様々な因子の影響を検討した。実験因子および水準は温度 (130、140 および 150 °C)、含水率 (70、80 および 90%)、硫酸量 (200、300 および 400 mL/kg-dry algae)、メタノール量 (含水藻体に対するメタノールの比 1.33、2 および 2.67) および反応時間 (1、2 および 3 h) と設定された。この結果、含水率の SHE への影響が非常に強く、その寄与率は 70.9%であった。反応時間もまた有意水準 1%で有意であった。交互作用は含水率×温度が有意水準 1%、含水率×メタノール量が有意水準 5%で有意であった。続いて SHE に影響する因子 (含水率、温度、酸触媒量およびメタノール量) が、一次配置法により経時変化を見ることで詳細に検討された。SHE は二段階反応に比べ、長い反応時間を必要とするが、一方でより多い FAME が得られた。また含水率が高いとエステル化が阻害され、メタノール濃度が高いと加水分解が阻害されることから水分量およびメタノール量のバランスが SHE に重要であることが分かった。さらに触媒の回収性およびバイオディーゼルへの溶存性の観点から、塩酸の触媒効果が検討され、硫酸と等モル濃度において、塩酸は硫酸と同等の触媒能力が得られることが分かった。

今後、この技術を検証するには実験のスケールアップが求められる。加水分解により得られた FFA が水と分離され反応液の上澄みから回収されることができれば、その後のエステル化が容易に行われることができる。また加水分解処理のエネルギー評価を脂質抽出からのトランスエステル化および乾燥後の直接トランスエステル化と比較することで行い、その優位性を検討する必要があると考えられる。

審 査 の 要 旨

注目される微細藻類からのバイオ燃料生産において、油脂の抽出を経ずにバイオディーゼルの製造する直接エステル化の有効性は知られていたが、含水率の高い微細藻類への応用は疑問視されていた。著者は、高含水率微細藻類からの脂肪酸メチルエステル生成において、脂質の遊離脂肪酸への加水分解が有効であることを確認した後、詳細な実験を行って、加水分解あるいは同時加水分解・エステル化 (SHE) を反応工学的に解析し、その特性を明らかにした。得られた工学的資料は、従来の方法と比較して SHE が効率性および経済性に優れ、微細藻類からのバイオディーゼル生産の可能性を高めることを示す貴重な知見である。したがって本論文は生命産業科学の発展に資する優れた学位論文であるといえる。

平成 26 年 1 月 23 日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士 (農学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。