

水熱処理による大型藻類からの化石原燃料代替成分の生成

Hydrothermal Treatment of Macroalgae to Produce Substitutes for Fossil Raw Materials and Fuels

七條 保治*
Yasuji SHICHIJO

吉田 恵太
Keita YOSHIDA

石田 柚葉
Yuzuha ISHIDA

岡島 いづみ
Izumi OKAJIMA

抄 録

地球温暖化などの環境問題が深刻化する中、化石原料および化石燃料の代替としてバイオマスのエネルギー利用が注目されている。中でもマリンバイオマスは、大部分が未利用資源として存在しており、食料との競合が少なく、成長速度が速い等の利点を持つ。日鉄ケミカル&マテリアル(株)と静岡大学は、コンブの水熱処理によるオイル、タール、ピッチ、炭素材料などの開発を行ってきた。本稿では水熱処理実験の結果について述べる。

Abstract

As environmental problems such as global warming become more serious, the use of biomass energy as an alternative to fossil raw materials and fossil fuels has been attracting attention. In particular marine biomass is a largely unused resource, and has the advantages of being less competitive with food and having a fast growth rate. Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. and Shizuoka University have been developing oil, tar, pitch, and carbon materials by the hydrothermal treatment of kelp. This paper describes the results of this hydrothermal treatment.

1. はじめに

近年、気候変動対策として、化石燃料に代わる再生可能でクリーンなエネルギー源であるバイオマスの利用が注目を集めている。特に、木質系バイオマスと比較して、成長速度が速く、土地や水を必要とせず、人の生活とバッティングしない、コンブをはじめとする大型藻類(マリンバイオマス)を有効活用することは、世界第6位の排他的経済水域を有する日本にとって極めて重要な課題である。本稿では、コンブの水熱処理により、化石原料および化石燃料などの代替が可能な多様な生成物を得る技術について概要を紹介する。

2. バイオマスの亜臨界水による分解

コンブをはじめとする大型藻類(マリンバイオマス)は、極めて含水率が高いため、水を反応溶媒とし、乾燥前処理を必要としない、水熱処理が有効である。バイオマスの水熱処理に関する研究は液化¹⁾、ガス化²⁾、炭化³⁾、発酵前処理⁴⁾など、これまで多数報告されているが、木質バイオマスに関する報告が主であった。最近では、微細藻類を対

象とした、微細藻類の液化技術や、油含有率の高い微細藻類からの油分抽出後の抽出残渣の炭化または液化に水熱処理を用いる報告なども増えている^{5,6)}。本稿で紹介するコンブの水熱処理は、バイオマスを亜臨界状態で水熱分解処理して各種生成物を得る手法であり、コンブが固定した炭素を余すところなく利用することが可能である。

図1は水の状態図である。水の臨界温度は374℃、臨界圧力は22.1MPaであり、温度と圧力が臨界点を越えた領域を超臨界水と呼ぶ。また、いずれかが臨界点を下回る領域を亜臨界水と呼び、高温高压の水の性質を生かして、抽出^{7,8)}、分解反応^{9,10)}、物質合成^{11,12)}など、様々な利用技術が検討されている。亜臨界水は、温度、圧力によって誘電率やイオン積という水の反応性に大きな影響を与える物性を容易かつ大幅に変えることができるという特徴を有している(図2)。バイオマスの液化反応で検討するケースが多い反応条件である300~360℃の亜臨界水では、誘電率は10~20程度と極性の弱い有機溶媒並みの値となるために、誘電率の低い有機物を溶解するようになる。また、イオン積は水のイオン解離の尺度であり、水のイオン積は室温、大気圧下では 10^{-14} mol²/kg²であるが、250~300℃の

* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) 総合研究所 新材料開発センター 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 〒804-8503

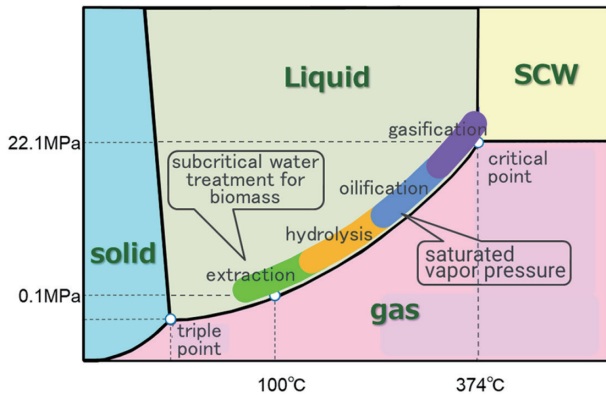


図1 水の状態図
Phase diagram of water

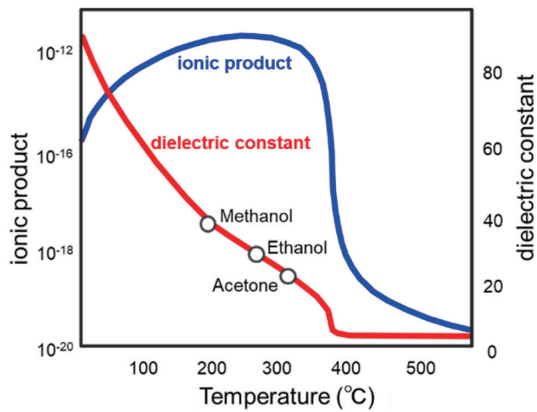


図2 水のイオン積と誘電率の温度変化
Temperature dependence of ionic product and dielectric constant of water

飽和水蒸気圧下の亜臨界水ではその値は 10^{-11} 程度まで増大する。すなわち、亜臨界水領域では水が解離して酸やアルカリ触媒の役割をする水素イオンや水酸イオンが多く生成するために、加水分解のようなイオン反応を促進するようになる。

3. コンプの水熱処理実験の結果

3.1 使用したコンプについて

大型藻類は多種多様であり、藻類の種類や産地、海水から引き揚げた後の処理などによって含まれる成分の組成や割合が著しく異なる。例えば、ヒトエグサなどの緑藻類には多糖であるラムナン硫酸が多く含まれるが、ワカメやコンプなどの褐藻類は多糖であるアルギン酸や糖アルコールであるマンニトールなどが多く含まれる。本稿で用いたコンプは、三陸沖で採取したコンプを冷凍保管後、解凍、水洗浄、粗粉碎、乾燥したものを使用した。図3は女川沖で繁茂するコンプの様子である。

乾燥コンプの元素分析および含まれる糖類とその割合を表1に、コンプの主成分であるアルギン酸、マンニトール、グルコースの構造式を図4に示す。冷凍・解凍後に水洗浄したことで、通常多く含まれるマンニトールなどの低分子分および水溶性の無機分が流出していることがわかる。ま



図3 女川の海中写真
Underwater photos of Onagawa

表1 コンプの元素分析値および有機物の組成
Elemental analysis values and composition of organic matter

Elemental analysis values		Composition of organic matter	
Carbon	35.1	Fucose	2.9
Hydrogen	4.0	Rhamnose	—
Nitrogen	1.5	Arabinose	—
Oxygen	38.7	Galactose	1.4
Chlorine	4.4	Glucose	18.1
Sulfur	0.79	Xylose	0.4
Sodium	4.6	Mannose	0.7
Magnesium	1.3	Fructose	—
Phosphorus	0.12	Ribose	—
Potassium	2.7	Glucuronic acid	—
Calcium	1.6	Galacturonic acid	—
Overall composition		Alginate	65.3
Water	7.0	Mannitol	1.3
Organic	70.1	Others	9.8
Inorganic	22.9		

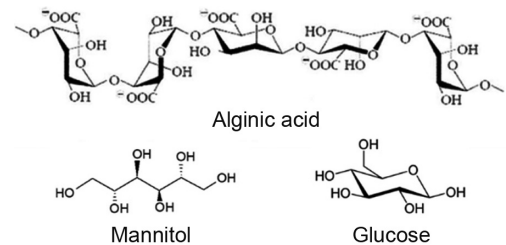


図4 アルギン酸、マンニトール、グルコースの構造式
Structural formulas of alginic acid, mannitol, and glucose

た構成多糖を酸分解した後の単糖類としてはグルコースが最も多いことが特徴である。

3.2 水熱処理実験について

本稿での水熱処理は静岡大学の装置を用いて行ない、生成物の分析・評価は日鉄ケミカル&マテリアル(株)と静岡大学で協力して実施した。水熱処理は、図5に示すように、バルブを取り付けた内容積 9cm^3 のステンレス製バッチ反応管に所定量のコンプと水を仕込んで密閉し、反応温度に加熱した溶融塩浴(ソルトバス)に浸けることで反応管内を所定温度・圧力に昇温昇圧して行なった。所定の時間経過後急冷して反応を停止させ、その後、生成ガスを回収し、ヘキサンとテトラヒドロフランに可溶性成分と水溶性有機物を含む水層、未反応分と半炭化物を含む固体残渣に分け

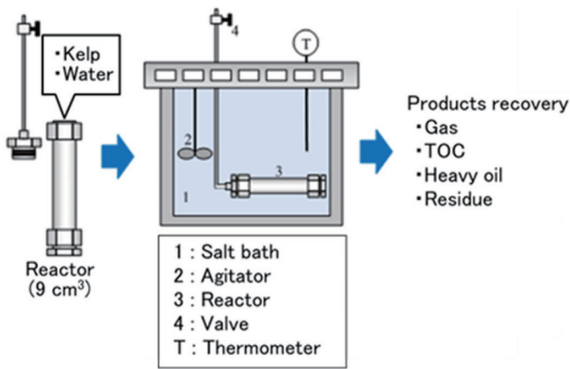


図5 コブの水熱処理の流れ

Experimental apparatus and hydrothermal treatment procedure

て回収した。溶剤に可溶性成分としては、軽質油、重質油、一部のタール・ピッチが含まれるが、本稿ではヘキサンとテトラヒドロフランに可溶性成分として合わせて溶剤可溶性(重質分)として取り扱った。今後、大量合成を実施する中で細かく分画し、定性・定量を行ないたい。生成ガスはガスクロマトグラフ-熱伝導度検出(GC-TCD)分析により定性、定量を行なった。水溶性成分を含む水層は水溶性有機炭素量(TOC)を測定した。溶剤可溶性(重質分)および残渣は重量測定を行ない、元素分析結果から各生成物の炭素収率と高位発熱量を算出した。

3.3 水熱処理条件と生成物について

バイオマスの水熱処理では、複雑な反応経路を経て生成物に至るため、その詳細については明らかになっていない部分が多いが、一般的には図6のスキームで進行すると考えられている¹³⁾。まず、比較的低温で多糖類の加水分解により単糖やオリゴ糖が生成する。温度の上昇とともに脱水反応が進み、次いで縮合反応・重合反応により重質化し、オイル・タール・ピッチ・炭素が生成する。

本稿では、コブの水熱処理の反応経路を推定するために、各生成物の炭素収率について、反応時間および反応温度の依存性を調べた。まず、コブを350℃、飽和水蒸気圧の亜臨界水で処理した際の各生成物の炭素収率の経時変化を図7に示す。コブは反応時間とともに分解が進行して固体分である残渣収率が急激に減少し、溶剤可溶性(重質分)が既に反応初期に生成していることがわかる。一方で、水溶性成分は反応初期に増加した後に反応時間に伴って減少傾向がみられることから、コブを形成する多糖類などの加水分解および低分子化のみが溶剤可溶性(重質分)生成に関与しているのではなく、一旦水溶性成分に分解した後に脱水・重合などが進行している可能性が示唆される。

次に、水熱処理温度を変化させて反応温度依存性を調べた。図8に炭素収率の反応温度依存性を示す。300℃までの低温域では、残渣の減少と溶剤可溶性(重質分)の増加

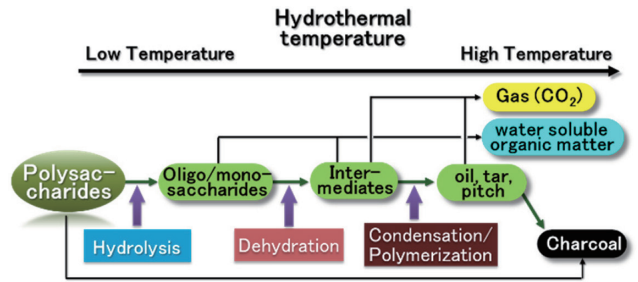


図6 水熱処理による多糖類からの炭化反応経路
Reaction pathway of formation of charcoal from polysaccharides by hydrothermal treatment

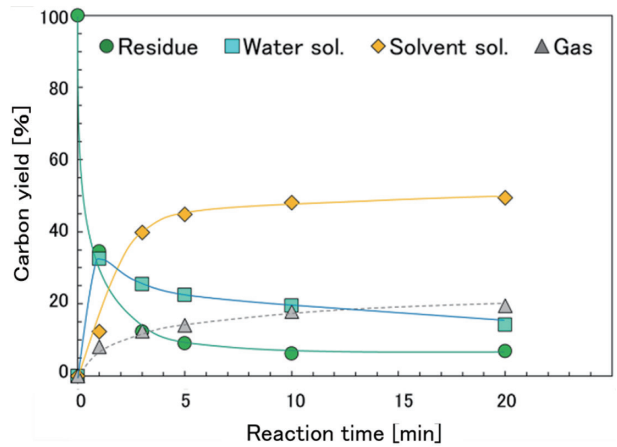


図7 水熱処理生成物炭素収率の反応時間依存性(反応温度350℃)

Dependence of carbon yield on reaction time for 350℃

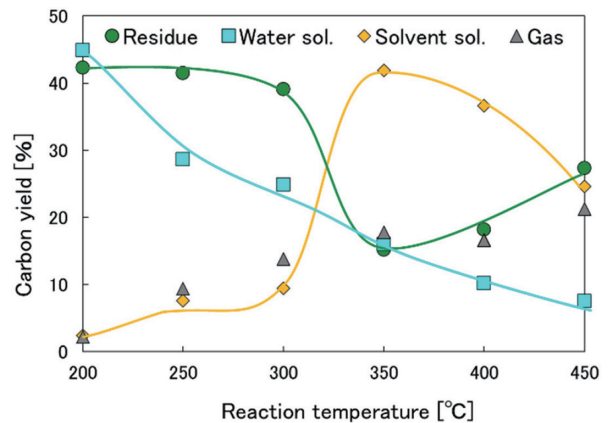


図8 水熱処理生成物炭素収率の反応温度依存性(反応時間5min)

Dependence of carbon yield on reaction temperature for 5min

は比較的緩やかであり、多糖類などの加水分解が進行して水溶性の低分子が生成していることが示唆される。300℃を超えると急激な溶剤可溶性(重質分)の増加がみられ、350℃で溶剤可溶性(重質分)の炭素収率は最大となった。この温度域で、水溶性低分子の脱水とこれに続く重合による重質化が同時に起こっている可能性がある。400℃以上では、炭化による残渣の増加と分解によるガス分の増加および溶剤可溶性(重質分)の減少がみられた。

3.4 水熱処理生成物の分析

コンブの水熱処理生成物について、核磁気共鳴 (NMR)、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS)、GC-TCD による解析を行なった。プロトン核磁気共鳴 (1H-NMR) の測定では、化学シフト 4ppm から 6ppm 付近のオレフィン由来のプロトンと糖鎖の酸素に隣接したプロトンが重なるが、炭素 13 核磁気共鳴 (13C-NMR) では、糖の環構造を形成する炭素は 60~100ppm に現われ、オレフィン炭素とは区別できるため、両者を測定して比較した。この結果、200℃の低温で水熱処理を行なった際の溶剤可溶分 (重質分) は、糖鎖の環構造は見られず、平均の構造としては不飽和脂肪酸に近いことがわかった。この傾向は反応温度を上げて大きく変わることはなく、低温の場合収率は少ないが、脱水により生成した二重結合が重合により減少し、重質化が進むことが示唆される。

図 9 は GC-MS による反応温度 350℃ の溶剤可溶分 (重質分) の分析結果である。加水分解および環開裂に伴い生成した中間体、アルギン酸由来の飽和 / 不飽和脂肪酸が検出された。このことは NMR の分析結果と一致している。ただし、GC-MS により検出される低分子分は全体の 10% 程度に過ぎず、多くはさらに重質化が進んだタール・ピッチ分であることがわかった。また、海藻は微量の脂質が含まれており、水熱処理による生成物と分けて評価する必要がある。

図 10 に示すように、GC-TCD による分解ガスの組成には水熱処理に特有の現象がみられる。スギの熱分解では、多様なガス成分が検出され、水素と CO が主成分であるが、水熱処理ではバイオマス種に関わらず、生成ガスのほとん

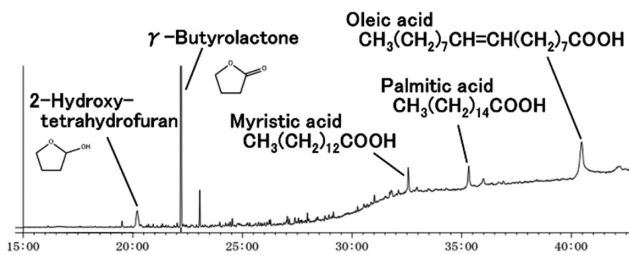


図 9 GC-MS による溶剤可溶分 (重質分) の分析 (反応温度 350℃, 反応時間 5 min)
Analysis of solvent-soluble matter (heavy matter) by GC-MS (Reaction temperature 350°C, reaction time 5 min)

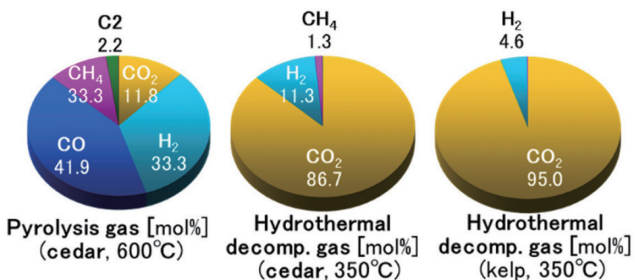


図 10 GC-TCD によるガス成分の分析
Analysis of gas components by GC-TCD

どが CO_2 である。特に、コンブを 350℃, 5 min で水熱処理したときの分解ガス組成は、95mol% が CO_2 であり水素が 4.6mol% であった。

3.5 コンブを構成する各成分の水熱処理

コンブを構成する有機成分は、それぞれ水熱処理に対する反応性が異なると考えられる。本稿で用いたコンブの組成を表 1 に示したが、アルギン酸、マンニトール、その他の有機成分に分けて、水熱処理を行ない、各生成物の炭素収率を調べた。アルギン酸については、海水に含まれる陽イオンと塩を作って存在しているものが多いことから、水に不溶なアルギン酸カルシウムもモデル物質として用いた。本稿で用いたコンブは解凍後に水で洗浄しているため、マンニトールが大幅に失われているが、一般的にコンブに含まれる水溶性低分子の典型例として用いた。その他については、アルギン酸を 2% 過酸化水素水および 2% 炭酸ナトリウムで処理した後、得られた固体成分を乾燥させてアルギン酸抽出後残渣とした。残渣中には、主成分としてアルギン酸以外の多糖類、その他微量のタンパク質、脂質などが含まれていると考えられる。

図 11 はアルギン酸、アルギン酸カルシウム、マンニトール、アルギン酸抽出残渣をそれぞれ 350℃, 飽和水蒸気圧の亜臨界水で 10 分反応させた際に得られた生成物の炭素割合を示したものである。アルギン酸、アルギン酸カルシウム、アルギン酸抽出残渣とともに亜臨界水で処理することで分解が進行すること、アルギン酸と比較してアルギン酸カルシウムの方がガス成分、油状成分、水溶性成分生成が進行していることから、陽イオンが配位している方がより分解が進行しやすい傾向にあることがわかる。アルギン酸の残渣が多いのは、酸により炭化が促進された可能性がある。またマンニトールは水溶性であるが、350℃の亜臨界水で処理するとガスの生成は確認されずに溶剤可溶分 (重質分) の生成が見られた。このことから、水溶性成分の

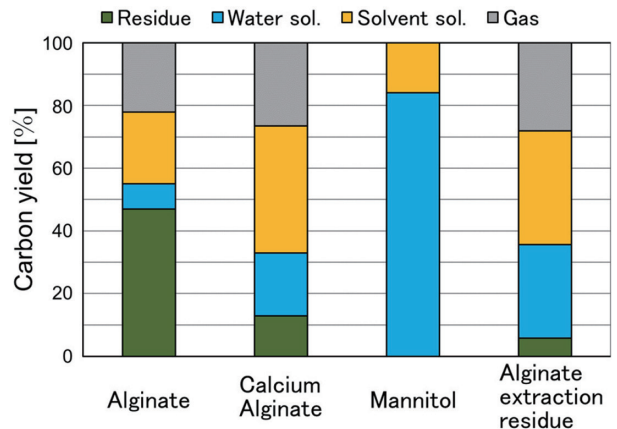


図 11 コンブの構成成分からの生成物収率の比較 (350℃, 飽和水蒸気圧, 10 分)
Product yield from kelp components (350°C, saturated water vapor pressure, 10 min)

脱水・重合による高分子量化・油状成分生成が亜臨界水中で進行している可能性が見られる。アルギン酸抽出残渣の生成物収率は、概ねコンブやアルギン酸カルシウムの結果と類似しており、コンブから有用成分としてアルギン酸を利用した後の残渣も、水熱処理によるエネルギー利用が可能であることが示唆された。

4. 水熱処理生成物の特徴と用途の可能性

コンブの水熱処理により得られる、溶剤可溶分(重質分)および残渣の、油状燃料・固形燃料としての可能性について、燃焼性の観点で調べた。

コンブを水熱処理することで得られた溶剤可溶分(重質分)および残渣の H/C モル比と O/C モル比の関係を図 12 に示す。図より、コンブを水熱処理することによって脱酸素が進行し、軽油や重油に近い O/C モル比および H/C モル比を有する油状成分が生成できたことがわかる。このときの油状成分の元素分析値と Dulong の式から求めた高位発熱量は、250℃から 400℃の水熱処理温度で得られる油状成分に対して、およそ 32~35 MJ/kg の範囲である。しかし、得られた油状成分はまだ流動性が悪いなどの問題もあることから、より高い油状成分収率を目指すだけでなく、生成油状成分のアップグレードについての検討も視野に入れて検証を進めていく予定である。

また、180℃から 250℃で水熱処理して得られた残渣は、O/C モル比が原料コンブのおよそ半分であり、加水分解が十分に進んでいない半炭化状態といえる。この残渣は、後焼成することにより、H/C モル比と O/C モル比をさらに下げることが可能である。図 12 に 400℃から 1000℃で焼成した時の H/C モル比と O/C モル比を示す。灰分が除けていない等の課題はあるが、固形燃料などの用途への利用可能性が示唆される。

5. おわりに

本稿で実施した実験は、ラボスケールのバッチ実験であるため、生成物の詳細データを得るためのサンプル量が不足している。今後は、スケールを上げたバッチ実験や連続流通装置の導入により、エネルギー利用のための正確な評価ができるようにしたい。また、将来の実用化に向けたプロセス課題の抽出、エンジニアリングデータの採取をすすめたい。

参考文献

- 1) Chanet, Y.H. et al.: J. Supercrit. Fluids. 95, 407-412 (2014)
- 2) Okolie, J.A.: Renew. Sust. Energ. Rev. 119, 109546 (2020)
- 3) Pauline, A.L., Joseph, K.: Fuel. 279, 118472 (2020)
- 4) Yoshida, H. et al.: Bioresour. Technol. 100, 2933-2939 (2009)
- 5) Hu, Y. et al.: Renew. Sust. Energ. Rev. 101, 476-492 (2019)
- 6) 中嶋光敏, 市川創作: スマートプロセス学会誌. 7 (2), 34-38

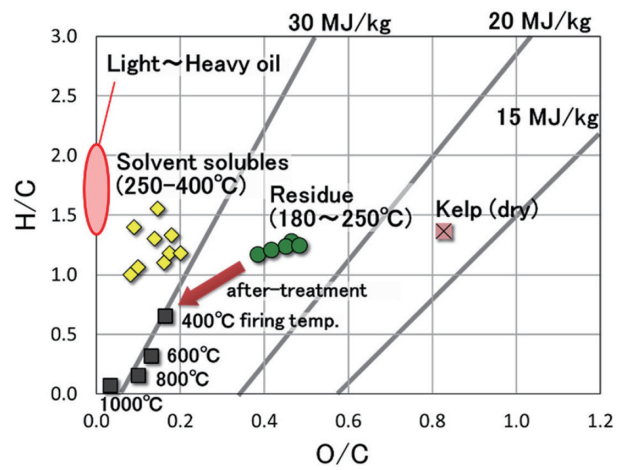


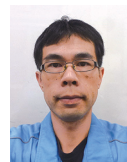
図 12 コンブの水熱処理により得られた成分の H/C モル比と O/C モル比
H/C and O/C molar ratios of components obtained by hydrothermal treatment of kelp

(2018)

- 7) Plaza, M., Turner, C.: TrAC Trends in Analytical Chem. 71
- 8) 後藤元信: 高圧力の科学と技術. 25, 234-238 (2015)
- 9) Modell, M.: "Supercritical Water Oxidation", Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Edt. By H.M. Freeman, McGraw Hill, 8 (1989)
- 10) 後藤元信: 化学工学. 77, 244-247 (2013)
- 11) 川崎慎一郎, 畑田清隆, 鈴木明: 高圧力の科学と技術. 20, 33-39 (2010)
- 12) 阿尻雅文, 高見誠一, 鈴木明, 北條大介, 青木宣明, 相田努, 成基明高: 高圧力の科学と技術. 25, (2015)
- 13) 井上誠一: 炭素. 270, 225 (2015)



七條保治 Yasuji SHICHIJO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 新材料開発センター
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80
〒804-8503



吉田恵太 Keita YOSHIDA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 新材料開発センター



石田柚葉 Yuzuha ISHIDA
静岡大学 工学部 化学バイオ工学科



岡島いづみ Izumi OKAJIMA
静岡大学 工学部 化学バイオ工学科
准教授 博士(工学)