

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289280

研究課題名(和文) 海洋バイオマスの亜臨界水分解特性の解明と燃料変換の基礎研究

研究課題名(英文) Study on property of subcritical water hydrolysis and fuel production from marine biomass

研究代表者

佐古 猛 (Sako, Takeshi)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：20324329

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では海洋バイオマス中の大型藻類から、複数のクリーン燃料をカスケード生産するための基盤技術を開発した。アオサからのバイオエタノール原料であるグルコース生成に関しては180℃の希硫酸が収率80%以上と効果的であった。ホンダワラの油化では、350℃の条件において、亜臨界水や超臨界プロパノール等に比べて、ギ酸水溶液が油分収率向上に適していた。ホンダワラのガス化・水素製造に関してはアルカリ触媒存在下、高圧過熱水蒸気を用いると700℃でガス化率は93%まで上昇し、有機物1g当たり1.7Lの水素が生成した。

研究成果の概要(英文)：In this study, fundamental technology of cascade treatment and fuel production from marine biomass was developed. Production of glucose, which is raw material of bio ethanol, from sea lettuce was investigated by some types of hydrolysis, and dilute sulfuric acid was most effective at 453 K. For the bio oil production from sargassum fulvellum, oil yield was the highest when formic acid aqueous was used as a solvent at 623 K. Gasification and hydrogen production from sargassum fulvellum was studied by high pressure superheated steam and alkali catalyst. At 973 K, gasification rate reached 93% and 1.7 L/g of hydrogen gas was produced from 1g of organic component in sargassum fulvellum.

研究分野：化学工学

キーワード：海洋バイオマス 亜臨界水 燃料変換

1. 研究開始当初の背景

日本は新しいタイプの資源大国として世界中から注目されている。一つは国内に大量にある工業製品由来の都市鉱山、もう一つは200カイリ経済水域がもたらす海洋資源である。200カイリの排他的経済水域では、島国の日本は約450万km²という広大な面積を持っている。これは日本の陸地の11.8倍に相当し、世界第6位の大きさである。バイオマスの生産とバイオマスによる二酸化炭素の固定化という観点から見ると、藻類の成長速度は陸生バイオマスの10倍以上であり、陸生バイオマスならば1年かかる量の二酸化炭素の固定を、藻類では1ヶ月ほどで達成してしまう高い能力を持っている。そのために早期に大型藻類を食料、燃料、化学原料等として使用し、大気に放出された大量の二酸化炭素の固定源として活用するための総合利用システムを実現することが重要である。この場合、環境低負荷で高機能性の亜臨界水が反応や分離の溶媒として大きな役割を果たすと期待される。

大型藻類の燃料化では、不燃の水分や灰分の含有率が高いために、生成した燃料の発熱量よりも燃料化に要するエネルギーの方が大きくなる恐れがある。大型藻類の含水率は85~95%である。また低位発熱量は灰分が多いので10~20MJ/dry-kgと低い。例えば含水率85wt%、低位発熱量20MJ/kgの大型藻類を単純に乾燥して燃料として使うことを想定すると、1kgの大型藻類(含水)の乾燥エネルギーは2.2MJ、燃焼エネルギーは2.4MJ、プラスのエネルギーは0.2MJ/kgであり、燃料としての価値は低い。この結果から判断して、大型藻類を燃料として利用するためには、大型藻類から高発熱量の燃料を省エネルギーで生成する技術の開発が必要である。その実現に不可欠なものは、高含水率の大型藻類を脱水・乾燥せずに高効率で分解・改質できる亜臨界水と高性能触媒である。

2. 研究の目的

海洋バイオマス中の大型藻類から、複数のクリーン燃料をカスケード生産するための基盤技術を開発する。大部分の大型藻類は大量に存在する未利用資源であり、難分解性のリグニンを含まないといった長所を持っている半面、海底で低密度に存在するので栽培や収集が困難、含水率が高い、海藻特有の難分解性多糖類を含有するといった課題がある。本研究では、亜臨界水を用いて大型藻類を燃料化するための基盤技術を開発するために、(1)大型藻類の高密度・高生長栽培と省エネルギー収穫技術の開発、(2)亜臨界水+酸触媒の加水分解力の定量化と精密制御技術の開発、(3)亜臨界水+酸触媒により大型藻類中の主要成分を加水分解した時の反応特性の把握、(4)大型藻類のカスケード式燃料化プロセスの開発を目指す。

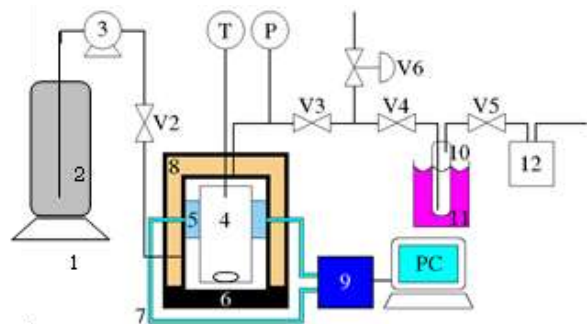
3. 研究の方法

(1) 大型藻類の高密度・高生長栽培と省エネルギー収穫技術の開発

本項目では内容積100Lの水槽内で海洋深層水を用いて浮遊培養法による大型藻類の栽培を試みた。培養液として深層水のみ、窒素分等を添加した深層水を用いた。対象物はサガラメとし、初期湿潤量は300gだった。培養液ごとに生長過程において重量測定を行い、生長速度を測定した。

(2) 亜臨界水+酸触媒の加水分解力の定量化と精密制御技術の開発

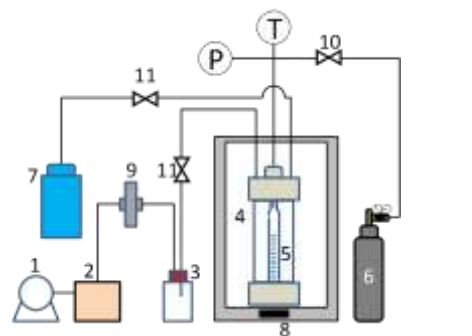
本項目では、図1に示す高耐食性の高温高压用吸光光度計を用いて150~300℃の亜臨界水単独および亜臨界水+酸触媒(固体酸触媒を含む)の溶媒極性と酸強度の測定を試みた。



1: 天秤、2: 蒸留水、3: 高压ポンプ、4: セル、5: 可視窓、6: スターラー、7: ファイバー、8: ジャケット、9: UV/VIS 吸光光度計、10: トラップ瓶、11: 冷却用水、12: 真空ポンプ、T: 温度計、P: 圧力計、V2~5: バルブ、V6: 背圧弁

図1 高温高压用吸光光度計

(3) 亜臨界水+酸触媒により大型藻類を加水分解した時の反応特性の把握



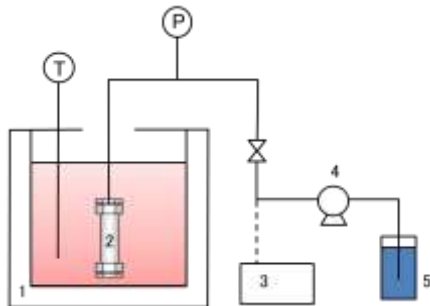
1: 真空ポンプ、2: バキュームコントローラー、3: トラップ瓶、4: ポリカーボネート容器、5: 反応管、6: 窒素ポンプ、7: 冷却水タンク、8: スターラー、9: フィルター、10: ストップバルブ、11: テフロン製バルブ、T: 熱電対、P: 圧力計

図2 マイクロ波加熱装置

本項目では加熱源としてマイクロ波装置を使用した。実験装置を図2に示す。反応容器は内容積 10cm³ のパイレックス製である。本装置でアオサの亜臨界水加水分解を行った後、反応容器内容物は水で回収してろ過し、ろ液は HPLC 分析によりグルコース等の定量を行った。ろ過残渣は乾燥後重量測定を行った。

(4) 大型藻類から複数の燃料を連続的に生成するためのカスケード式反応プロセスの開発

本項目では、①亜臨界水加水分解による大型藻類からのグルコース生成、②亜臨界水による油化、③高圧過熱水蒸気によるガス化・水素製造について検討した。装置は全てバッチ式で内容積約 9cm³ の SUS316 製反応管を用いた。一例としてガス化実験装置を図3に示す。亜臨界水加水分解及び油化は、図3の装置のサンドバスをソルトバスとし、反応管には圧力計やバルブ等の配管を設置せずに、密閉容器の状態で使用した。①については、糖化後の溶液を HPLC 分析によりグルコース等の定量を行った。②については、亜臨界水油化後に反応管を急冷してから、まず初めに反応管内のガス生成物を回収してガスクロにて定性・定量分析を行った。その後、反応管内容物を n-ヘキサンで回収・ろ過し、n-ヘキサン可溶分を油分（軽質）とした。n-ヘキサン不溶分は水で回収・ろ過し、ろ液中の成分を水可溶分とした。更に n-ヘキサン及び水不溶分をテトラヒドロフランで回収・ろ過し、ろ液中の成分を油分（重質）、濾過残渣を残渣とした。溶液に溶解した成分はエバポレーターにより溶媒を除去後に重量測定を行い、残渣は乾燥後に重量測定することで収率を求めた。③については、ガス化後に反応管を急冷し、反応管内のガス生成物を回収して、ガスクロにより定量分析を行った。その後、反応管内容物を水で回収・ろ過し、ろ液中の成分を水可溶分として TOC 分析を行った。ろ過残渣は乾燥後に重量測定を行った。



1: サンドバス、2: 反応管、3: ガス回収バッグ、4: 高圧ポンプ、5: 蒸留水、T: 温度計、P: 圧力計

図3 バッチ式ガス化実験装置

4. 研究成果

(1) 大型藻類の高密度・高生長栽培と省エネルギー収穫技術の開発

海洋深層水を培養液として用い、大型藻類としてサガラメを浮遊培養したところ、鉄分を添加することで葉幅、葉長ともに無添加よりも大きくなり、成長速度が増すことが明らかになった。また、添加する養分によって固体中の元素割合が変化する傾向が見られた。燃料源として大型藻類を利用する場合、固体中の炭素割合が多い方が発熱量が高くなり燃料として望ましいことから、エネルギー作物としての大型藻類の培養に適した養分があると考えられる。しかし現在のところ、成長速度が増す養分と炭素割合が増す養分が異なることから、どちらがよりエネルギー作物として適しているか、エネルギー収支等から検討する必要がある。

(2) 亜臨界水+酸触媒の加水分解力の定量化と精密制御技術の開発

図1の装置を用いて亜臨界水+酸触媒の溶媒特性と酸強度の決定を行おうと試みたが、データのばらつきが大きく、安定してデータを取ることができなかった。この要因に関してはまだ特定できていないことから、今後も引き続き、原因の追究を進めていく予定である。

そのため、本研究期間中は要因の特定と並行して別の方法での酸強度の定量化を検討した。ここでは固体酸触媒として耐熱性陽イオン交換樹脂である RCP145H と、発煙硫酸により活性炭をスルホン化させた触媒（以降、スルホン化活性炭と表記）のスルホン酸基量の定量を行った。その結果、RCP145H のスルホン酸基量は 0.8mmol/g、スルホン化活性炭のスルホン酸基量は 0.5mmol/g と、RCP145H の方が高い値だった。これらの触媒を用いて 210℃、1.9MPa（飽和水蒸気圧）の亜臨界水によりセルロースを 10 分間加水分解した。その結果を図4に示す。比較として、スルホン化処理なしの活性炭の結果も表記する。

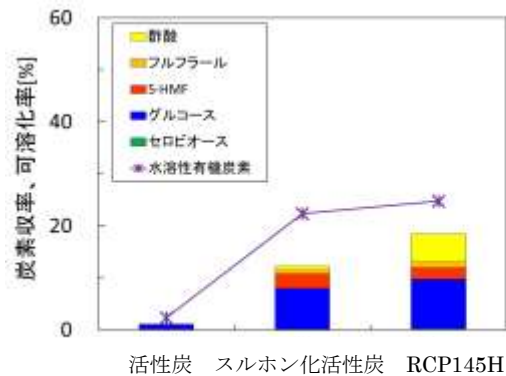


図4 セルロースの加水分解における固体酸触媒の効果（210℃、飽和水蒸気圧、10分、100wt%固体酸触媒（対セルロース））

スルホン化していない活性炭ではセルロースは殆ど分解が進行していないが、固体酸触媒を添加することで加水分解が進行し、グルコース収率は両触媒でほぼ同じだった。しかしグルコースの過分解物である酢酸の生成率がスルホン化活性炭の方が大幅に低下したことから、スルホン基が少ないことがグルコースの過分解抑制に効果的であったと考えられる。

(3) 亜臨界水+酸触媒により大型藻類を加水分解した時の反応特性の把握

マイクロ波加熱装置を用いてセルロース類を含むアオサの加水分解を検討した。生成物としてグルコース、キシロース、5-ヒドロキシフルフラール(5-HMF)及びフルフラールが得られた。各収率は以下の通り定義した。

グルコース収率[%] = $(\text{生成グルコース量}[\text{g}]/180.2[\text{g/mol}]) / (\text{試料中のセルロース}[\text{g}]/162.1[\text{g/mol}]) \times 100$

キシロース収率[%] = $(\text{生成キシロース量}[\text{g}]/150.0[\text{g/mol}]) / (\text{試料中のヘミセルロース}[\text{g}]/132.0[\text{g/mol}]) \times 100$

5-HMF 収率[%] = $(\text{生成 HMF 量}[\text{g}]/126.1[\text{g/mol}]) / (\text{試料中のセルロース}[\text{g}]/162.1[\text{g/mol}]) \times 100$

フルフラール収率[%] = $(\text{生成フルフラール量}[\text{g}]/96.1[\text{g/mol}]) / (\text{試料中のヘミセルロース}[\text{g}]/132.0[\text{g/mol}]) \times 100$

アオサの亜臨界水加水分解をマイクロ波加熱により行った際の、グルコース収率の反応温度依存性を図5に示す。ここでは加熱源の比較として、図3と同様の装置で熱源がソルトバスとなったものでも同様の実験を行った。グラフには外部加熱と表記する。200℃、1.6MPa(200℃の飽和水蒸気圧)の亜臨界水中において、反応時間30分でグルコース収率は最大値を取ることで、外部加熱におけるグルコース収率の温度依存性と比較すると、外部加熱では160℃の亜臨界水処理でもグルコース生成が見られなかったが、内部加熱であるマイクロ波では140℃でもグルコース生成が見られた。同様にグルコース、キシロース、5-HMF及びフルフラールの収率を検討すると、マイクロ波を用いる場合は各生成物の収率はいずれも200℃で最大値をとることが明らかになった。外部加熱よりもマイクロ波加熱の方が低温でも加水分解が進行したのは、アオサの組成に起因すると考えられる。アオサにはデンプンやセルロース以外にキシロースなどの多様な組成物を持つ。特にキシロースは、アオサ内ではセルロースやデンプンの表面上に付着するように存在し、グルコース

生成の障害になる。一方でキシロースはヒドロキシ基を多く持ち、マイクロ波の影響を受けやすいと推測される。そのためマイクロ波により振動されセルロース等から外れたと考えられる。

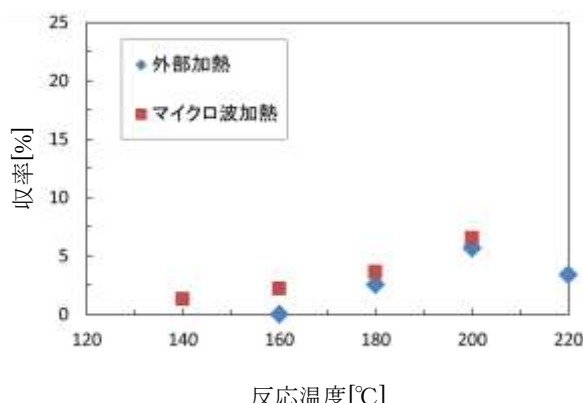


図5 マイクロ波加熱と外部加熱によるアオサの亜臨界水糖化におけるグルコース収率の比較(飽和蒸気圧、30分、5wt%スラリー)

(4) 大型藻類から複数の燃料を連続的に生成するためのカスケード式反応プロセスの開発

① 亜臨界水加水分解による大型藻類からのグルコース生成

セルロースやヘミセルロースを含むアオサからのグルコース生成を検討した。各手法でアオサからグルコースを生成した際の収率の比較を図6に示す。

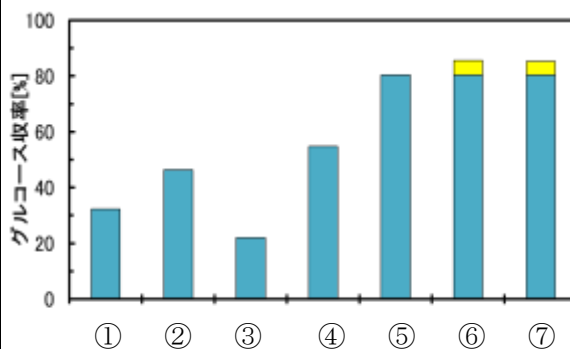


図6 アオサからのグルコース生成法の収率の比較(①酵素糖化72時間、②亜臨界水前処理190℃、20分+酵素糖化72時間、③亜臨界水処理300℃、30分、④亜臨界水+RCP145H処理180℃、50分、⑤3wt%希硫酸処理180℃、3分、⑥⑤+3wt%希硫酸処理180℃、3分、⑦⑤+酵素糖化72時間)

酵素糖化のみでは反応時間72時間でもグルコース収率は32%、190℃の亜臨界水で20分前処理した後に72時間酵素糖化を行うとグルコース収率は48%まで上昇した。また亜臨界水と固体酸触媒の組み合わせではグルコース収率は55%と、酵素糖化よりも効果的だった。一方、180℃の3%希硫酸水溶液で3分処理するとグルコース収率は80%と大幅に

収率が上昇した。この時の残渣を更に希硫酸処理または酵素糖化处理すると、グルコース収率はどちらも 5%程度の増加に留まったことから、糖化後の残渣はそのまま油化やガス化等の原料とした方が効率的であると考えられる。ここで得られたグルコースは基礎化学品としての利用も、バイオエタノール原料としての利用も可能である。

② 亜臨界水による油化

本項目ではホンダワラの油化を検討した。図 7 中の各収率は以下の通り定義した。

油分収率 [%]

$$= (\text{油分の重量 [g]} / \text{ホンダワラ中の有機物の重量 [g]}) \times 100$$

水可溶分収率 [%]

$$= (\text{水可溶分の重量 [g]} / \text{ホンダワラ中の有機物の重量 [g]}) \times 100$$

$$\text{残渣収率 [%]} = (\text{残渣の重量 [g]} / \text{ホンダワラ中の有機物の重量 [g]}) \times 100$$

$$\text{ガス収率 [%]} = (\text{ガスの重量 [g]} / \text{ホンダワラ中の有機物の重量 [g]}) \times 100$$

反応温度 350℃、反応時間 5 分において亜臨界水中で油化を行うと、残渣の収率は熱分解油化と比べて低くなった。これは反応場が水が存在することで炭化が抑制され、加水分解が進行したためと考えられる。溶媒を 1-プロパノール等の有機溶媒に変更しても、収率に大きな影響はなかった。一方、水素化分解を促進させるためにぎ酸水溶液中で油化を行うと残渣収率は熱分解の半分程度の 25%まで低下し、油分収率は 52%となった。これは熱分解油化時の油分収率 7%、亜臨界水のみでの 35%に比べて高い値である。この時得られた油分の発熱量も亜臨界水のみでの油分の約 20MJ/kg に対して 30MJ/kg と高い値を得ることができたことから、ホンダワラの油化には 350℃のぎ酸水溶液が適していることが明らかになった。

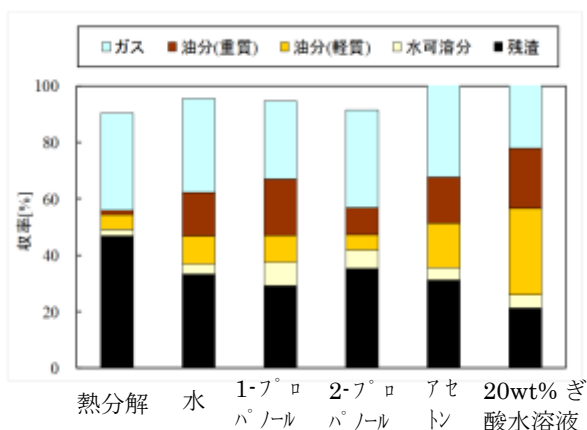


図 7 ホンダワラの油化における生成物収率の溶媒依存性 (350℃、0.1MPa (熱分解) または

16.5MPa (熱分解以外)、5 分)

③ 高圧過熱水蒸気によるガス化・水素製造

ここでは対象物をホンダワラとしたガス化・水素製造を試みた。ガス生成量の反応温度依存性を図 8 に示す。図 8 中の各収率等は以下の通り定義した。

分解率 (D. E.) [%]

$$= \{1 - (\text{残渣中の炭素の重量 [g]} / \text{仕込み海藻中の炭素重量 [g]})\} \times 100$$

ガス化率 (G. E.) [%]

$$= (\text{生成ガス中の炭素重量 [g]} / \text{仕込み海藻中の炭素重量 [g]}) \times 100$$

水可溶分中の炭素収率 (TOC) [%]

$$= (\text{水溶液中の炭素の重量 [g]} / \text{仕込んだ大型藻類中の炭素重量 [g]}) \times 100$$

図 8 より、10MPa の高圧過熱水蒸気中でガス化を行うと、反応温度の上昇に伴いガス生成量が増加し、650℃から 700℃の間で特に水素生成量が増加した。700℃では有機物 1g 当たり 1.7L の水素、0.3L のメタン及び二酸化炭素が生成した。この時ガス化率は 93%だった。この時ホンダワラの分解率は 100%、水可溶分中の炭素収率は 2%だったことから、残り 5%は、今回回収を行わなかった油分として残留している可能性がある。

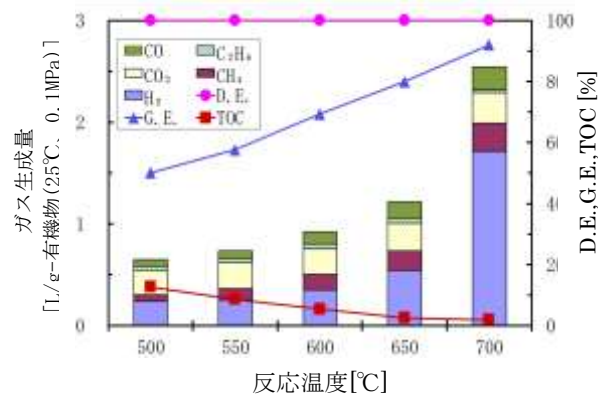


図 8 ホンダワラの高圧過熱水蒸気ガス化の反応温度依存性 (10MPa、20 分、H₂O/C モル比 = 15、20 wt%KOH (対有機分))

以上より、亜臨界水や高圧過熱水蒸気を反応溶媒として用いると、温度条件や触媒または添加剤をコントロールすることによって、大型藻類から高収率で液体または気体燃料を製造できるプロセスを見出すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 0件）

〔学会発表〕（計 5件）

- ①平尾一陽、岡島いづみ、佐古猛、小杉知佳、加藤敏郎、今井基文、永倉靖大、後藤裕康、高圧過熱水蒸気を用いた海洋バイオマスのガス化、第 18 回化学工学会学生発表会、2016. 3. 5、静岡大学（静岡県浜松市）
- ②林京佑、岡島いづみ、佐古猛、高圧過熱水蒸気を用いた海洋バイオマスのガス化、化学工学会第 46 回秋季大会、2014. 9. 18、九州大学（福岡県福岡市）
- ③野村昌平、岡島いづみ、佐古猛、超臨界・亜臨界流体を用いたマリンバイオマスの油化技術の開発、化学工学会第 79 年会、2014. 3. 20、岐阜大学（岐阜県岐阜市）
- ④野村昌平、岡島いづみ、佐古猛、超臨界・亜臨界流体を用いたマリンバイオマスの油化、化学工学会第 45 回秋季大会、2013. 9. 16、岡山大学（岡山県岡山市）
- ⑤林京佑、鳥井昭吾、岡島いづみ、佐古猛、高圧過熱水蒸気を用いた海洋バイオマスのガス化、化学工学会盛岡大会、2013. 8. 8、岩手大学（岩手県盛岡市）

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐古 猛 (SAKO, Takeshi)
静岡大学・工学部・教授
研究者番号：20324329

(2) 研究分担者

岡島 いづみ (OKAJIMA, Idzumi)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：40436910

(3) 研究分担者

孔 昌一 (KONG, Chang Yi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：60334637

(4) 研究協力者

吉川 昌之 (YOSHIKAWA, Masayuki)