

炭素による藻類の水熱液化での栄養素循環利用と油分回収の増進

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 准教授 伏見 千尋

1. 緒言

光合成効率が高く、単位面積あたりに生成する油分が他のバイオマスより圧倒的に多い藻類が石油代替の再生可能エネルギー資源として再び注目を集めている。さらに藻類は二酸化炭素の回収や下水処理の観点からも有望であることから、世界各国で研究開発が行われている(文献 1 など参照)

藻類から生成した油分を用いた液体バイオ燃料・化学品合成の実用化には、大きな課題がある。まず、藻類は成長の際に大量の栄養素(窒素、リンなど)を必要とするため、肥料の運転費が高く(文献 2)、さらに肥料製造に大きなエネルギーが必要になる(文献 3)ことが問題となる。このため、肥料の使用量の大幅な削減が求められる。排水処理場での余剰の窒素やリン分を藻類培養の栄養素として利用することも想定されているが、これまでの研究から、生活排水からでは藻類培養に必要な栄養素の供給は不十分であることが明らかとなっており(文献 4)、新たな技術開発が必要である。さらに、藻類からの油分(脂質など)の回収率が現状 20–35%程度に留まっていることが課題となっている。生成燃料 1 L 当たりの生産費用を大幅に低減するために、この油分の回収率を 50%以上に増加する必要がある。

藻類を 250–350 °C, 5–20 MPa の亜臨界水で反応し油分を生成する水熱液化法では、反応後の水中に栄養素の一部が回収できる(文献 1,4 など参照)。さらに、ヘキサンなどの溶媒を用いた通常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。これらのことから、水熱液化は実用化に有利であると考えられ、この数年で基礎研究が世界中で数多く行われている。既往の研究では、炭酸ナトリウムなどの均一系(水溶性)触媒を用いることで、油分の生成量が増加することが、既往の実験室規模の実験で数多く報告されている。しかし、大規模プラントでの実用化を考えると、均一系触媒を用いた場合は、水熱液化反応後の水相を次の培養工程に再利用することが困難である。また、不均一系(固体) Ni 系触媒も費用面で大きな問題があり、どちらの触媒を用いたプロセスも実現性が乏しい。そのため、水熱液化後に生成する固体残渣である炭素を油分回収かつ栄養素回収の触媒や吸着剤として使用することが、費用面と水相の培養工程での再利用の観点から望ましい。

研究代表者らは、固体残渣の代替物として活性炭を用いることにより、藻類の水熱液化後の水中の窒素分の回収率が有意に増加することを世界で初めて明らかにした(文献 5 参照)。しかし、回収の機構や炭素の役割について詳細が不明である。これらを解明できれば、固体残渣からの炭素を有効利用し、かつ従来よりも大幅に安価な方

法で、窒素を中心とする栄養素の増進回収が期待できる。

図 1 にアミノ酸の亜臨界水中での熱分解反応機構について示す (文献 6,7)。アミノ酸の熱分解は主に 2 つの反応があり、1 つは脱アミノ(deamination)反応であり、アンモニアが分解生成物として生成する。もう 1 つは、脱炭酸(decarboxyl) 反応であり、二酸化炭素を放出してアミン類が生成する。アンモニアを栄養素として再循環するためには、なるべく脱アミノ反応が促進されることが望ましい。

本研究では、活性炭を主とする各種炭素分を藻類バイオマスの水熱液化の触媒・生成物吸着剤に用いて、亜臨界水の反応場と分離の機能を強化することにより、従来では回収率が低かった栄養素および油分の飛躍的な増進回収を目指した。そのために、モデル物質を用いて水熱液化を行い、その効果について実験的に調べた。

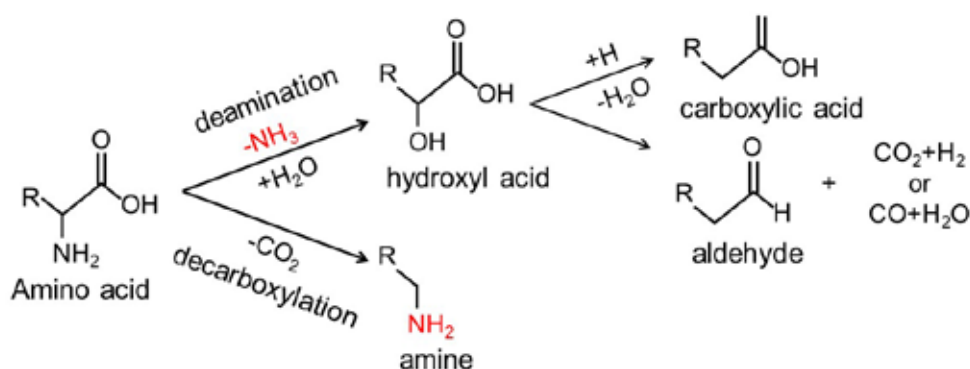


図 1 アミノ酸の亜臨界水中での分解反応機構図 (文献 6,7)

2. 実験

図 2 に水熱液化の実験装置図を示す。実験装置は主に、高温高压オートクレーブ (TPR-1, 容量: 300 mL, 耐圧硝子工業製)、フィルター(KOFLOK 製)、ニードルバルブ (Swagelok 社製)、背圧弁(Swagelok 社製)から構成されている。

ボンベ側バルブを開け、アルゴンガスボンベから反応器内にアルゴンガスを 2.5 MPa 程度になるように封入して、バルブを閉じた。反応器温度を測るための熱電対を反応器に差し込んだ。装置電源、MORTER 電源を入れ、300 rpm の攪拌速度に設定した。設定温度に達した時点で反応時間の測定を開始した。反応時間経過後、直ぐに実験装置の電源を落として、反応器温度が室温になるまで空冷した。

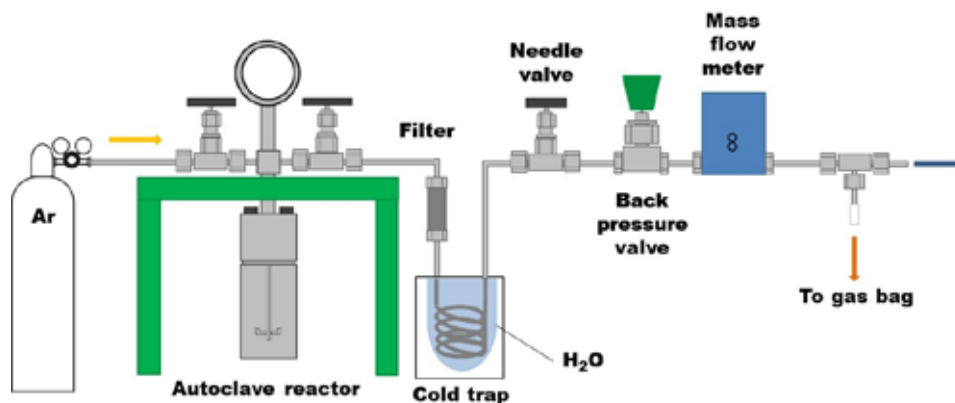


図 2 水熱液化実験装置図

2. 1. モデルアミノ酸（グリシン）と、活性炭・緻密炭を用いた水熱液化

2. 1. 1. 実験装置と方法

モデルアミノ酸として、グリシンを用いて、水熱液化実験を行い、熱分解の生成物を測定した。グリシン（特級、関東化学）の水熱液化反応を、260–300 °C、7–10 MPa の亜臨界水中で 0–30 分行った。触媒は炭素なし、活性炭（粉末、関東化学）有り、緻密炭（活性炭を N₂ 雰囲気下で 2000 °C、1 時間で焼成し、物理吸着力と表面官能基の量を減らしたもの）有りの 3 パターンで行った。表 1 に活性炭と、作製した緻密炭の違いを示す。焼成により、比表面積と表面の含酸素官能基（主に、カルボキシル基、ラクトン基、ヒドロキシル基）が大幅に減少していることが分かる。

反応後の水溶性成分を、吸光光度計（UVmini-1240、SHIMAZU）を用いて全窒素量の、FIA（Flow injection analysis、PD202、J-SCIENCE）を用いてアンモニウムイオン量の測定を行った（文献 8 参照）。

表 1 使用した活性炭と緻密炭の比較

	活性炭	緻密炭
比表面積 [m ² /g]	1080	110
含酸素官能基量 [mmol/g]	0.161	0.042

2. 1. 2. 結果と考察

使用したグリシンに含まれる全窒素量を基準にして、保持時間 30 分で実験を行った後に、水相中に回収した窒素回収率 R_N [wt%] の測定結果を図 3(a) に示す。窒素回収率 R_N [wt%] は以下の式 (1) から求めた。

$$R_N[\text{wt}\%] = \frac{N \text{ after HTL} [\text{mg}]}{N \text{ before HTL} [\text{mg}]} \times 100 \quad (1)$$

図 3(a) より、280 °C を除き 5 mg の活性炭投入による窒素回収率は低下しなかった。

また、活性炭 25、50 mg 投入時も窒素回収率の低下が見られなかったため、5 mg の活性炭および緻密炭ではアンモニウムイオンやメチルアミンの吸着が起こらないことがわかった。

260 °C と 300 °C において、反応時間を 0、5、10 分と変えて熱分解を行った結果を図 3(b) に示す。アンモニウムイオンの収率[mol%] は以下の式(2) から求めた。いずれの場合も脱アミノ反応の選択率は 30 分のときのものと変わらなかったため、30 分ではグリシンの熱分解は完全に終了していることがわかった。図 3(c) に、保持時間 30 分のときの、アンモニアの収率に対する温度の影響を示す。保持温度 260 °C の脱アミノ反応選択率が約 56 % と最も大きく、300 °C の場合が約 28 % と最も小さい値となった。また、活性炭や緻密炭の投入によって脱アミノ反応の選択率は変化することはなかったため、5 mg の活性炭はアミノ酸分解に影響を与えないことがわかった。

$$Y_A[\%] = \frac{\text{NH}_4^+ \text{ after HTL [mol]}}{\text{Glycine before HTL [mol]}} \times 100 \quad (2)$$

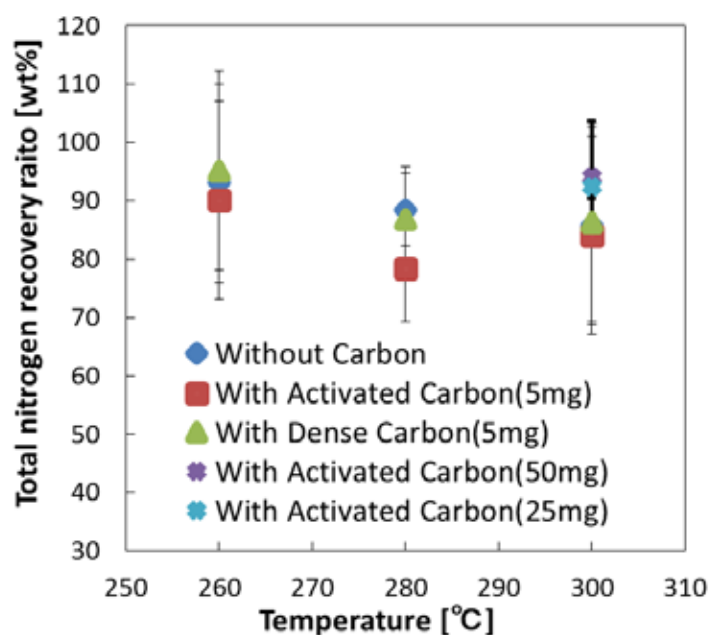


図 3(a) グリシンからの窒素回収率の温度依存性

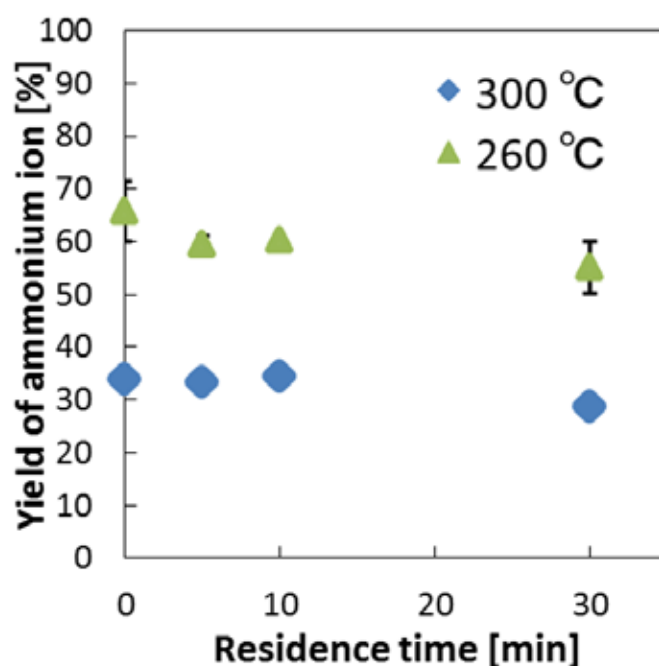


図 3(b) グリシンからのアンモニウムイオン収率の経時変化

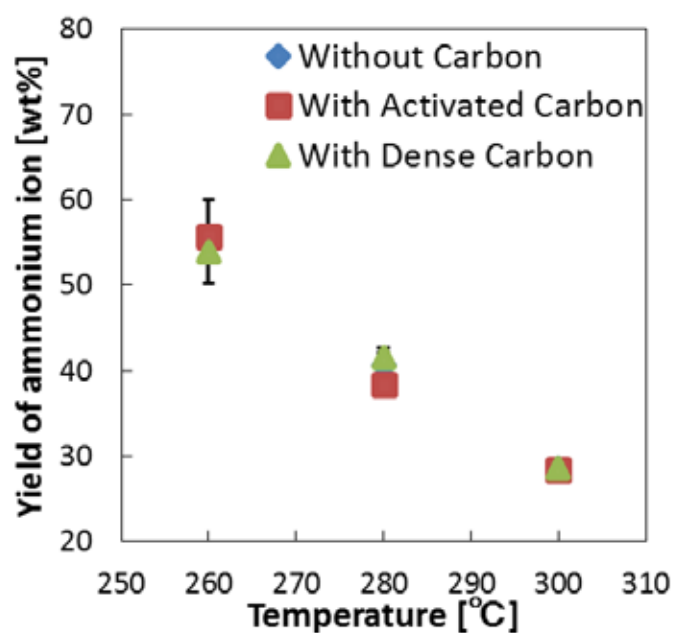


図 3(c) グリシンからのアンモニウムイオン収率の温度依存性

2. 2. 非水溶性モデル物質（キトサン）と活性炭を用いた水熱液化

水溶性のグリシンの熱分解に対する活性炭と緻密炭の顕著な効果が見られなかったため、非水溶性のキトサンをモデル物質として同様の実験を行った。図 4 にキトサンの亜臨界水中での反応機構を示す（文献 9）。キトサンは、脱アミノ(deamination)反応によりアンモニウムイオンとセルロースを生成する経路と、加水分解により非水溶

性オリゴマーを生成する経路の二つが存在すると報告されている。この脱アミノ反応に対する活性炭の影響を調べた。

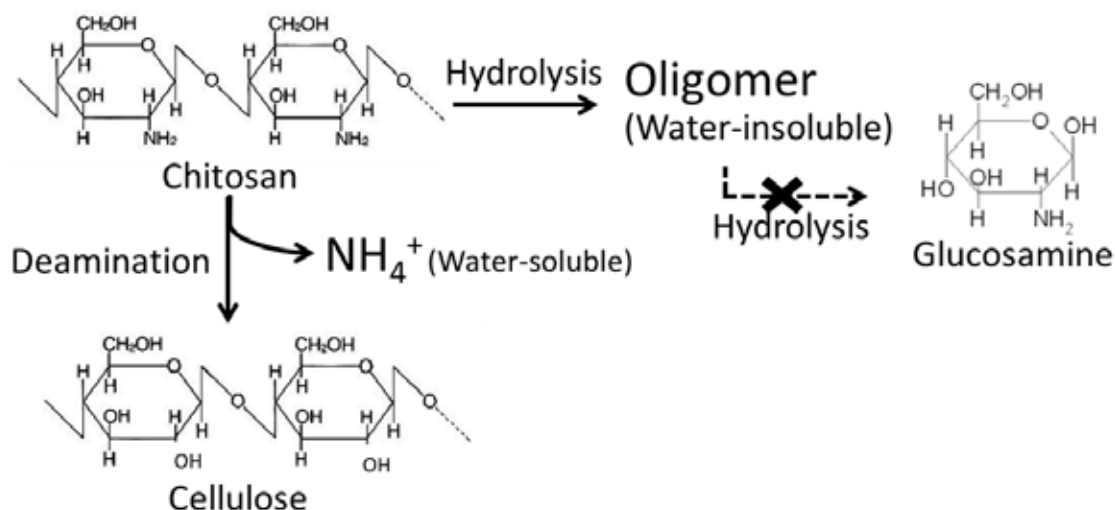


図4 亜臨界水中でのキトサンの分解反応（文献9）

2. 2. 1. 実験装置と方法

図2に示した実験装置で、キトサン（関東化学）の水熱液化反応を、温度 300 °C、圧力約 10 MPa の亜臨界水中で 0–30 分行った。触媒は、活性炭（粉末、関東化学）有り・無しでの 2 パターンで行った。反応後の水溶性成分を、吸光光度計 (UVmini-1240、SHIMAZU) を用いて全窒素量の、FIA (Flow injection analysis、PD202、J-SCIENCE) を用いてアンモニウムイオン量の測定を行った。全窒素の水相への回収率を窒素回収率とし、アンモニウムイオンの水相への回収率をアンモニウム回収率として、式(3)で定義した。

$$\text{Recovery ratio [\%]} = \frac{\text{N in the aqueous phase after HTL [mg]}}{\text{N in Chitosan before HTL [mg]}} \times 100 \quad (3)$$

2. 2. 2. 結果と考察

図5(a),(b)に、キトサンの 300 °C での亜臨界水中での分解における、窒素回収率とアンモニウム回収率の経時変化を示す。図5(a)より、活性炭の無い場合、300 °C での反応時間による窒素回収率の増加がほとんど見られないことから、300 °C に達した時に脱アミノ反応が完了していることが分かる。また、活性炭存在化では、反応時間の増加と共に、窒素回収率が増加する傾向があることが分かった。特に、反応時間 30 分の時には、窒素回収率が活性炭により微増することが分かった。

アンモニウムイオンについては(図5(b)参照)、活性炭存在化では、反応時間の増加と

共に、回収率が微増した。窒素回収率の増加に比べると、反応時間の増加によるアンモニウムイオンの回収率の増加割合は小さいため、アンモニウムイオン以外の水溶性窒素の分解が活性炭により少し増加する可能性が示唆される。また、反応時間 30 分のときのみ、活性炭によりアンモニウムイオン回収率の微増が見られた。

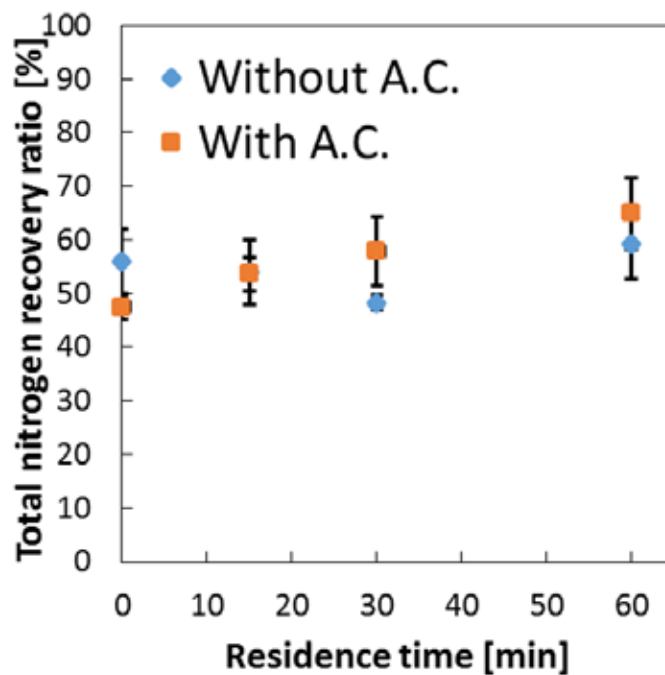


図 5(a) キトサンからの窒素収率の経時変化

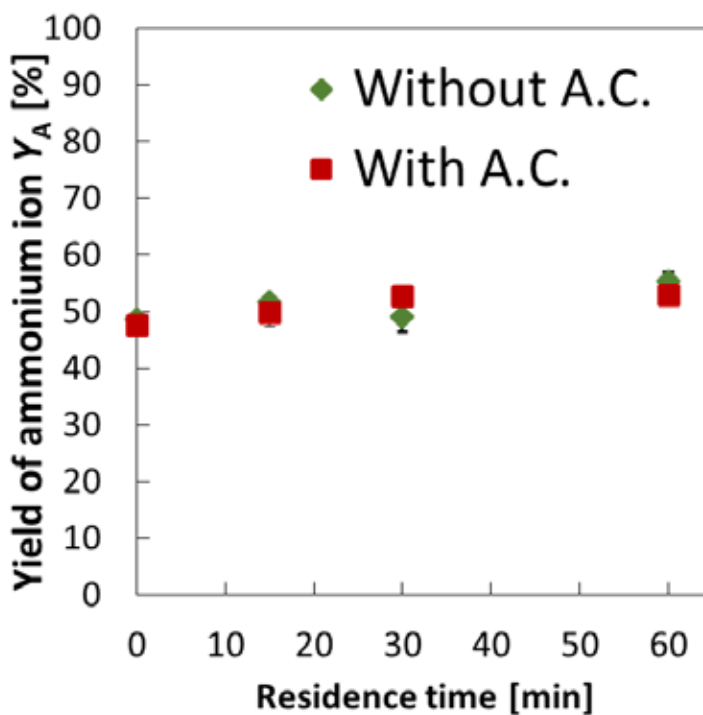


図 5(b) キトサンからのアンモニウムイオン収率の経時変化

3. まとめ

260–300 °C の亜臨界水を用いて、アミノ酸やタンパク質のモデル物質として、グリシンやキトサンの熱分解を行い、活性炭や緻密炭の反応への影響を調べた。

・活性炭はグリシンの熱分解反応に影響を与えず、また、液相中のアンモニウムイオンおよびメチルアミンの物理吸着がないことがわかった。

・キトサンの分解の場合、活性炭の使用により、反応時間 30 分のときのみ、窒素やアンモニウム回収率が微増した。また、活性炭存在化では、反応時間の増加に伴い、アンモニウムイオンを主とする窒素分の回収率が増加傾向にあることが分かった。

・そのほかの条件では、活性炭および緻密炭は、亜臨界水中でのグリシンやキトサンの熱分解反応に有意な影響を与えないことが分かった。

得られた結果より、活性炭は藻類中に存在する脂質や糖質との亜臨界水中の相互作用に影響を与えられられる。

なお、藻類中に含まれるリン分については、水熱液化後にも約 80–90%はチャー（固体残渣）に留まり、回収するにはチャーに硫酸などの強酸を用いる必要があることも分かった。残る約 10–20%の水溶性リン分は、Mg で回収可能であることが分かった。

4. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団より技術研究助成（2016 年度）の支援を受けて行いました。謝意を表します。

5. 参考文献

- 1) D. L. Barreiro et al., *Algal Research*, **11**, 234–241, 2015
- 2) 伏見 千尋ら、エネルギー・資源学会第 31 回カンファレンス発表論文（番号 25-1）、2015 年 1 月、東京
- 3) M. C. Johnson et al., *Algal Research*, **2**, 426–436, 2013
- 4) M. P. Caporgno et al. *Bioresource Technology*, **214**, 404–410, 2016
- 5) C. Fushimi et al. *Fuel Processing Technology*, **148**, 282–288, 2016
- 6) D. Klingler et al., *J. Supercritical Fluids*, **43**, 112–119, 2007
- 7) N. Sato et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 3217–3222, 2004
- 8) 宇佐美 諒、伏見 千尋、第 82 回化学工学会年会（芝浦工業大学）発表要旨 PA180、2017 年 3 月 6–8 日
- 9) A. T. Quitain et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5885–5888, 2001