

亜臨界水処理を用いたアオサからの効率的ガス生成

日大生産工(PD) ○中川 一人

1. 緒言

近年、地球温暖化対策およびカーボンニュートラルの観点から、バイオマス燃料利用の促進が国内外で進められており、バイオマス燃料としてバイオマスエタノールの利用が拡大している。しかし、現在バイオマスエタノールの主要原料はトウモロコシやサトウキビであり、食糧とトレードオフの関係にあるため農産物の価格高騰を招いている。そこで、下水汚泥¹⁾、食品廃棄物²⁾などの廃棄物系バイオマス、稲ワラや間伐材など未利用バイオマス³⁾、海藻類などの海洋バイオマス⁴⁾の利用が検討されている。特に、我が国で豊富に存在し生産可能な藻類は、資源および食糧との競合が避けられ、成長が速く、また、大量のCO₂を吸収するため⁹⁾、有望なバイオマス資源および大気中のCO₂削減が期待されている。また、藻類の一種であるホンダワラなど物質濃縮能力を利用したレアメタルの回収も検討されている。

藻類など含水率の高いバイオマスを利用したエネルギー変換には嫌気性の微生物を用いたメタン発酵が一般的である⁷⁾。しかし、メタン発酵は簡便であるが反応時間が長く、変換効率も悪い。また、常圧でガスを得る方法もあるがバイオマスの水分を揮発させる必要がある、含水量が多い場合は、水分の除去に多くのエネルギーが必要であるため、藻類のガス化は効率的に限界がある。そのため、海洋バイオマスの利用法として水分を含んだ状態で処理が可能であり、反応時間が短い水熱ガス化反応^{8,9,10)}が注目されている。

一方、バイオマスを完全にガス化するためには高価なPtの利用や873K程度の高温が必要となり^{11,12)}、反応装置や必要エネルギーの点から実用化が難しく、触媒による効率的なガス化¹³⁾や高温高圧水プロセスを用いた573K程度の低温でのH₂生成も検討されている¹⁴⁾。また、ガス生成を実用化するには経済性の点から生産能力が高い必要がある。しかし、大型のバッチ式反応装置を用いたガス化はエネルギーロスが大きく、反応装置の価格の問題から利用が困難である。このため、流通式反応装置に使用し連続的なガス生成が望ましく、グルコースを用いた流通式反応装置によるガス化反応も検

討されている¹⁵⁾。また、実用化には反応時間を短くし、有用なバイオガスが高収率である必要がある。

そこで本報告では、緑藻類の一種であるアオサから、短時間で効率的にH₂およびCH₄を得ることを目的とし、亜臨界水処理を用いたアオサのガス生成の効率化を検討した。

2. 水熱ガス化

2.1 実験方法

2.1.1 実験材料

実験材料には千葉県南房総市千倉町沿岸で採取したアオサを用いた。アオサを洗浄した後、乾燥炉を用いて383Kで2h乾燥した。乾燥したアオサの有機微量元素分析結果をTable1に示す。なお、C、H、NおよびS値は水分を除いたものである。

水熱ガス化には試験溶液として、乾燥後ミルにより粉碎し、1.0wt%で純水と混合したものをを用いた。

2.1.2 実験装置

水熱ガス化はFig.1に示す流通式反応装置を用いた。反応部は Hastelloy C 製、内径φ5mmとし、反応容器の長さを変化させ反応時間を0.5s~300sとした。

Table2に水熱ガス化の試験条件を示す。なお、1回の試験で用いた試験溶液は1.0ℓ(アオサの量は10.0g)とした。試験溶液は高圧ポンプで5.0g/min送液し、混合部で523~923Kに加熱した純水(20.0g/min)を送液して急速昇温させ、反応を開始させた。所定の反応時間を経過した反応液は送液した冷却水(20.0g/min)を送液して急速冷却した。試験圧力は背圧弁で調整した。反応

Table1 Organic element of sea lettuce.

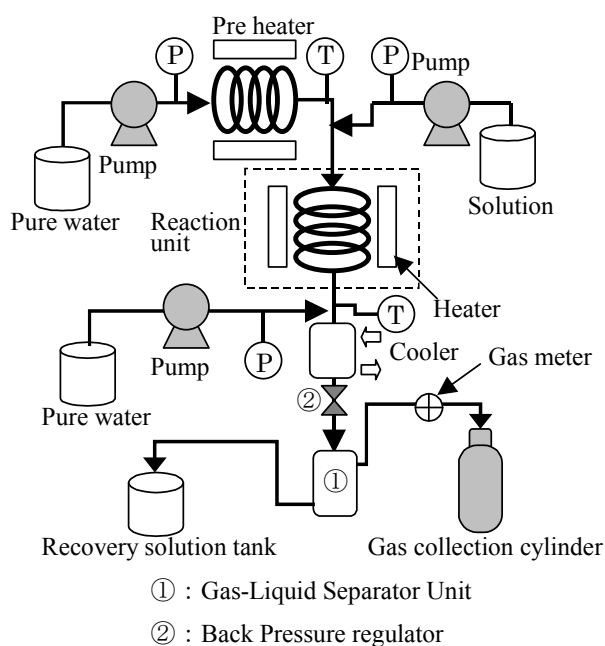
	(wt%)
C	39.6
H	6.8
N	5.2
S	4.2
H ₂ O	16.8

後は、ガス、溶液および残留物の3相が認められた。反応後は大気圧まで減圧して気液分離を行い、液体クロマトグラフによる有機酸の分析および全有機炭素測定装置による溶解性有機炭素(TOC)の水溶化率を求めた。また、ガスは室温まで冷却後、バルブを開放し、ガスメータにより生成量を測定し、赤外線ガス分析装置により分析した。残留物は383Kで2h乾燥させた後重量測定およびX線回折により定性分析を行った。

2.2 実験結果および考察

Fig.2 に反応時間 180s でのガス生成に及ぼす反応温度の影響を示す。なお、用いたアオサが分解し、すべて CH_4 および CO_2 などの炭素分子1個を含む化合物に変化した際のガス生成量は、標準状態で約 7.4l である。

試験温度 673K 未満ではガスの生成はなかった。試験温度 673K 以上ではガス生成が認められたが生成量は少なく、生成量が最も多い 723K でも 170ml と理論値の 1/50 以下であった。また、生成したガスも CO および CO_2 であり、有用な H_2 や CH_4 の生成は認められなかった。



T : Thermo couples P : Pressure gauge
Fig.1 Schematic diagram of flow-through experimental apparatuses.

Table 2 Testing condition of the hydrothermal gasification.

Temperature(K)	523~723
Pressure(MPa)	40
Time(s)	0.5~300

Fig.3 に試験温度 473K, 573K および 723K, 反応時間 0.5s~300s でのガス生成量、反応後の TOC 水溶化率および残留量を示す。いずれの試験温度でも、残留物として NaCl が認められた。これは、アオサに付着していた塩分が晶出したためだと考えられる。

試験温度 473K では、試験時間の増加に伴い残留物が減少し、TOC が増加した。しかし、試験時間 300s でも

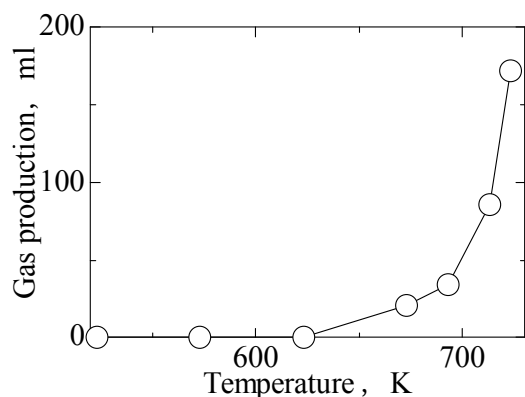


Fig.2 Effects of reaction temperature on gas product.

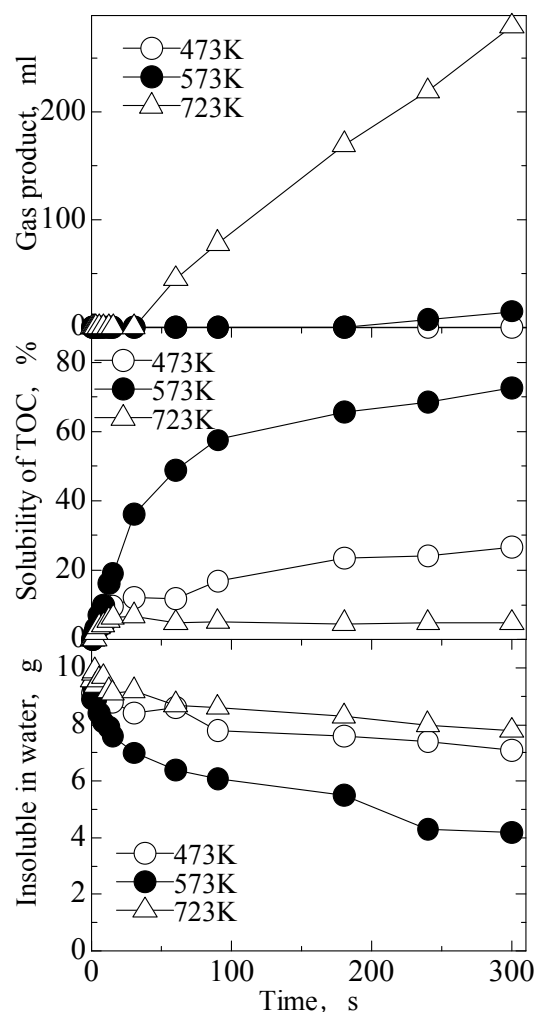


Fig.3 Effects of reaction time on hydro-thermal reaction.

TOC は約 25%であり、ガス生成も認められなかった。また、X 線回折の結果、残留物のほとんどがアオサの主成分であるアルギン酸であった。試験温度 573K では、試験時間 12s までの残留物はアルギン酸のみであったが試験時間 15s では炭化物も認められた。試験時間 30s 以上は TOC が増加に伴い残留物は減少し、300s では TOC が約 70%となった。また、試験時間 240s 以上では少量の CO および CO₂ が生成したが、300s でも約 15ml であった。試験温度 723K では、3s では残留物は炭化物のみであった。8s 以上では残留物の減少に伴い、TOC が増加した。TOC は 30s で約 5%となったがその後横這となった。また、ガス生成は開始より 60s 後であった。反応液の液クロマトグラフ分析結果、423K では、低分子化したアルギン酸のみであるのに対し、573K では HCOOH、CH₃COOH、C₆H₄(COOH)₂ および低分子化したアルギン酸が認められ 723K では有機酸のみとなった。また、予備試験として 723K で 30s 間反応させた溶液部のみを用いてガス生成を行った結果、反応開始後 3s でガス生成し、反応後の溶液の TOC は少なくなった。

これらのことから、試験温度 423K および 473K では、アオサの主成分であるアルギン酸が加水分解により低分子化し水溶化することにより TOC の水溶化率が増加した。一方、723K では、高温であるためアルギン酸が低分子化および水溶化することなく炭化物となり、この炭化物は直接ガス化せず、超臨界水より有機

酸に分解され、この有機酸が水熱合成によりガス化したと考えられる。

以上のことから、アオサより流通式反応装置を用いて短時間かつ効率的にガス生成を行うためには、アオサの主成分であるアルギン酸を効率的に水溶化する必要がある。また、効率的に水溶化する温度条件とガス化する温度条件は異なるため、連続的な水熱ガス化には、2 種の温度条件を併用する必要がある。

3. 水溶化を併用した水熱ガス化

3.1 実験方法

Fig.4 にアオサの水溶化反応部を有する流通式反応装置を示す。なお、実験条件は先の水熱ガス化と同様である。

アオサの水溶化は予備実験により最も効率が良かった試験温度 523K、反応時間 180s(TOC の水溶化率：74%)とした。反応後、溶液は TOC の分析を行った。また、ガスは室温まで冷却後、バルブを開放し、ガスメータにより生成量を測定し、赤外線ガス分析装置により分析した。

3.2 実験結果及び考察

3.2.1 ガス生成に及ぼす水溶化の影響

Fig.5 に反応時間 180s でのガス生成量に及ぼす反応温度の影響を示す。いずれの温度でも水溶化を併用しない場合に比べガス生成量は 8 倍以上となった。また、反応温度が高くなるにつれてガス生成量が増加し、水溶化によりガス生成を効率的に行うことができた。生成したガスは H₂ および CH₄ などバイオガスの生成が認められた。しかし、生成したガス量の約 80%は CO および CO₂ であった。また、反応温度が高くなるにつれて H₂ の生成量は多くなったが、CO₂ および CH₄ の生成量の増加はわずかであった。

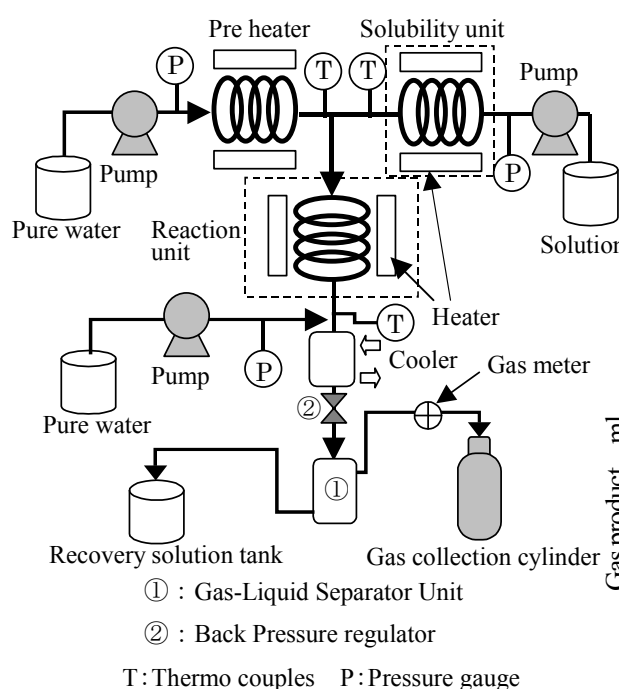


Fig.4 Schematic diagram of flow-through experimental apparatuses.

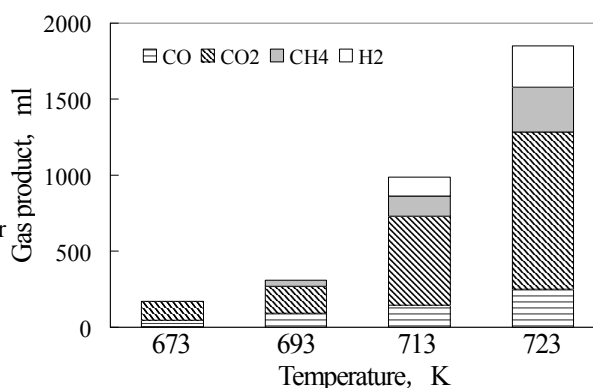


Fig.5 Effects of reaction temperature on gas product.

Fig.6に試験温度 723K でのガス生成量に及ぼす反応時間の影響を示す。試験時間 2s でガス生成が認められ、短時間でガス生成した。試験時間 120s までは試験時間が長くなるにつれガス生成量は急激に増加したが、120s 以上ではガス生成量は緩やかに増加しており、120s 以上では反応時間を長くしても効率的にガス生成量が生じないことが分かった。

また、**Fig.7**に示す試験後の溶液の TOC 分析結果より、最もガス生成量が多かった試験温度 723K、試験時間 120s でも、利用できた TOC は約 20%であった。

以上のことより、アオサを水溶化させることにより、短時間でガス生成することができ、有用な H_2 および CH_4 を得ることができた。しかし、 CH_4 の生成量は最も多い 723K、でも 296ml であり、4%しか TOC を有効利用できなかった。

4. 結言

本実験では、アオサより流通式反応装置を用いて、効率的かつ短時間でガス生成することを目的し、亜臨界水処理によるガス生成の効率化について検討し、以下の結論を得た。

- 1) 亜臨界水処理を併用することにより、723K でガス生成の開始時間を 60 s から 2 s と短時間でガス化することができ、ガス生成量も 8 倍になった。
- 2) 亜臨界水処理温度が 723K 以上では、アオサが炭化物となるため、TOC の水溶化率も低下し、ガス生成量も減少した。

参考文献

- 1) 柚山義人, 生物工学会誌, 86, 5, 234 (2008): Yuyama Y., *Seibutsu-kogaku Kaishi*, 86, 5, 234 (2008)
- 2) 森村茂, 関孝弘, 稲垣秀一郎, 生物工学会誌, 86, 5, 230 (2008): Morimura S., Seki T., Inagaki S., *Seibutsu-kogaku Kaishi*, 86, 5, 230 (2008)
- 3) Kumagai S., *JAE*, 86, 712 (2007)
- 4) 高橋正征, 太陽エネルギー, 26, 1, 12 (2000): Takahashi M., *Journal of Japan Solar Energy Society*, 26, 1, 12 (2000)
- 5) 嵯峨直恆, 化学と工業, 16, 534 (1989): Saga N., *the Chemical Society of Japan*, 16, 534 (1989)
- 6) *Journal of water & solid wastes management*, 109, 68 (2007)
- 7) 藪宏典, 生物工学会誌, 86, 5, 239 (2008) : Yabu H., *Seibutsu-kogaku Kaishi*, 86, 5, 239 (2008)
- 8) 村松幸彦, 水素エネルギーシステム, 32, 1, 10 (2007) : Muramatsu Y., *Journal of the Hydrogen Energy Systems*

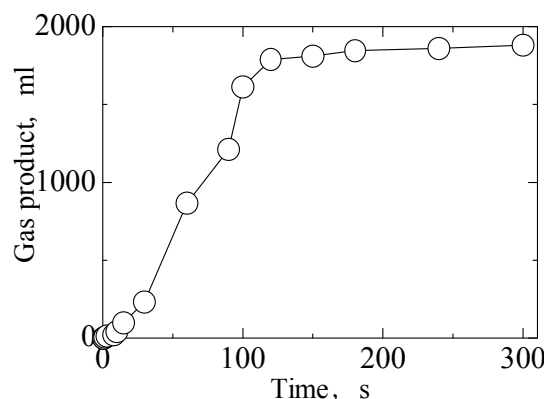


Fig.6 Gas product in temperature by sub-critical water conversion.

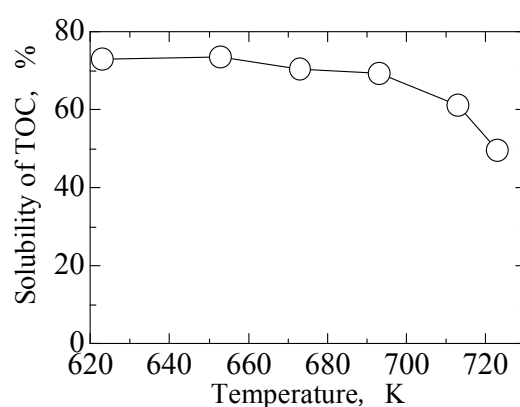


Fig.7 Effects of reaction temperature on solubility of TOC.

Society of Japan, 32, 1, 10 (2007)

- 9) 荒井康彦, 超臨界流体のすべて, (テクノシステム), p.479 (2002): Arai Y., *Fundamentals and Applications of supercritical Fluids*, (Techno System), p.479 (2002)
- 10) 渡邊賢, 阿尻雅文, 新井邦夫, 高分子論文集, 58, 631 (2001): Watanabe M., Adschiri T. and Arai K., *Koubunshi ronbunshu*, 58, 631 (2001)
- 11) M.J. Antal, S.G. Allen, D. Schulman and X. Xu., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4040 (2000)
- 12) Osada M., Sato T., Watanabe M., Shirai M. and Arai K., *Combust. Sci. and Tech.*, 178, 537 (2007)
- 13) T. Minowa and Z. Fang, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 31, 488 (1998)
- 14) 高橋麻耶子, 相澤雄一, 大田昌樹, 保科貴亮, 渡邊賢, 佐藤善之, 猪俣宏, 日本エネルギー学会誌, 87, 9, 706 (2008): Takahashi M., Aizawa Y., Ota M., Hoshina T., Watanabe M., Sato Y. and Inomata H., *J. Jap. Inst. Energy*, 87, 9, 706 (2008)
- 15) Yoshida T. and Oshima Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 4097 (2004)