

熱分解法による海藻の液体燃料化に関する基礎検討 Basic study on pyrolysis of marine biomass for liquid fuel production

○北島貴大¹, 小関辰明¹, 関谷浩人², 平野勝巳³
Takahiro Kitajima¹, Tatuaki Koseki¹, Hiroto Sekiya², Katumi Hirano³

Abstract: The hydrolysis - pyrolysis experiments using cellulose (polysaccharides), alginic acid (polysaccharides) and egg white albumin (protein) as a model compound of the seaweed were carried out and analyzed in attention to each reaction properties and nitrogen movement. As a result, it became clear that protein decomposes prior and a part becomes water-soluble through the hydrolysis process, so that nitrogen can be removed beforehand. In addition, nitrogen of the peptide bond in protein becomes the amino group of the molecular end and can be removed as gas through the pyrolysis process. The interaction between polysaccharides and protein may occur and form nitrogen compounds when the hydrolysis load is increased.

1. 緒言

石油などの化石エネルギー資源は枯渇が危惧され、燃焼時の CO₂ 排出等による環境負荷の問題が顕在化している。一方、植物性バイオマスは、賦存量も豊富なために枯渇の心配がなく、燃焼時に発生した CO₂ は次世代の成長時に吸収されるため環境負荷が低い（カーボンニュートラル）。その中でも、海洋性の植物バイオマスは成長速度が早く、海洋面積が広い日本にとって多くの収穫量が見込まれることから、石油代替資源として期待されている。

当研究室では海洋性植物バイオマスの海藻を包括的に熱分解し、船舶燃料を製造する検討を行ってきた。これにより、資源を移送することなく発生地に必要なエネルギーを供給することが可能である。先行研究の結果から、熱分解により海藻中の主な有機質である多糖類とタンパク質を包括的に液体燃料化することは可能だが、主にタンパク質に含まれる窒素が液体燃料中に残留する問題があることが判明した。

そこで、熱分解の前処理として加水分解を加え、タンパク質中のペプチド結合に存在する窒素を分子末端のアミノ基として、熱分解時にガスとして脱離させる検討を行った。本年度は、モデル化合物としてセルロース（多糖類）、アルギン酸（多糖類）および卵白アルブミン（タンパク質）を用いた加水分解実験を、ホンダワラ（海藻）を用いた加水分解～熱分解実験を行いそれぞれの反応特性と窒素移動に着目した相互作用の解析を行った。

2. 実験

2.1 供試材

粒径 100 μm 以下に粉碎したホンダワラ、セルロース、アルギン酸、または卵白アルブミンを 110℃、3 時間減圧乾燥した。これらの 2 種または 3 種を混合する場合は、一般的な海藻の構成成分割合と同じになるように調製した。

2.2 加水分解

内容積 200ml の電磁誘導攪拌式オートクレーブに供試材を 10 g、溶媒として純水を 90 g 封入し、さらに、窒素ガスを 0.5MPa まで充填した。内容物を 200rpm で水平攪拌しながら外部電気炉で 150℃または、175℃まで加熱し、0 分または 60 分間温度保持して反応させた。反応後は直ちに室温まで空冷し、生成ガスは GC-TCD により組成分析した。スラリーは固液分離操作によって水可溶分（WS）と水不溶分（WI）に分別した。このうち WI に対して元素組成分析を行った。

2.3 熱分解

単蒸留装置を改造した開放型反応装置に供試材を 20g、溶媒として軽油を 60g 封入し、窒素を 15ml/min. で流通させた。内容物を 150rpm で水平攪拌しながらマントルヒーターで 350℃まで加熱し、反応を行わせた。反応終了後は室温まで空冷して、生成ガスは GC-TCD による組成分析を行った。スラリーはヘキサンを用いた抽出操作により、ヘキサン不溶分（残渣）とヘキサン可溶分（液体燃料）に分別した。このうち液体燃料に対して元素組成分析を行った。

3. 結果および考察

Figure1 に 175℃、60 分間の温度保持における多糖類とタンパク質を海藻と同等の割合で混合した場合の多

糖類種による生成物収率の相違を, Table1 にこのとき得られた WI の加水分解における脱窒素率を示す. なお, 計算値については単独反応の結果に加成則が成り立つと仮定して算出した.

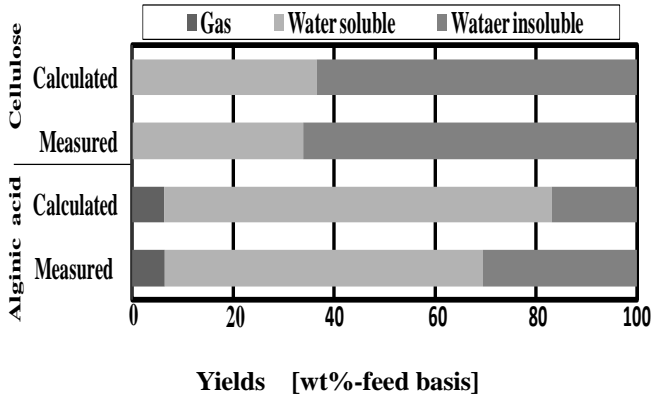


Figure1. The product yields of the polysaccharide with the protein(at 175°C,60min.)

Table1. The denitrification ratio at pyrolysis

	Calculated [wt%]	Measured[wt%]
Cellulose	91.2	52.3
Alginate acid	86.8	54.4

Figure1 より, ホンダワラを加水分解すると, 含有する多糖類種によって分解特性が大きく異なることが示唆される. すなわち, セルロースはあまり分解せずに WI 収率が高くなるが, アルギン酸は大きく分解して WI 収率が低下する. なお, このとき卵白アルブミンはほとんど分解して WS となることが確認されている. ただし, いずれの場合も計算値に比べて実測値の方が WI 収率は高く, 多糖類と卵白アルブミンの間で縮合等の相互作用が発現する可能性があることが判明した. Table1 より, このとき得られた WI の脱窒素率はいずれの場合も約 50%であり, 末端アミノ基を有するタンパク質分解物が選択的に WS に移行したことがわかる. ただし, いずれの場合も計算値に比べて実測値の方が脱窒素率は低く, 卵白アルブミンの窒素を含む分解物が, セルロースのヒドロキシ基またはアルギン酸のカルボキシル基等と置換または縮合して WI 中に残存した可能性があると考えられる.

Table2 にホンダワラおよび WI (加水分解したホンダワラ) の熱分解における脱窒素率を示す.

Table2. The denitrification ratio at pyrolysis

	Seaweed	150°C0min.	175°C60min.
Denitrification ratio[wt%]	71.9	89.0	85.1

これより, このとき得られた WI を熱分解すると脱窒素率は 85wt%以上となり, 前処理せずに熱分解した場合に比べて高くなることが判明した. さらに詳細には, 加水分解条件が温和な方が熱分解後の脱窒素率が高くなった. これについては, 加水分解条件を苛酷化すると多糖類の分解率が上昇して熱分解原料となる WI が減少することや, 多糖類と卵白アルブミン間の相互作用が大きくなって WI に残存する窒素が増加した可能性があると考えられる.

4. 結言

海藻のモデル化合物としてセルロース (多糖類), アルギン酸 (多糖類) および卵白アルブミン (タンパク質) を用いた加水分解実験を, ホンダワラ (海藻) を用いた加水分解~熱分解実験を行いそれぞれの反応特性と窒素移動に着目した相互作用の解析を行った結果, 以下のことが明らかになった.

- 加水分解前処理を加えるとタンパク質が優先的に分解し, 一部が水溶性となって予め窒素を除去できる.
- また, タンパク質中のペプチド結合部分の窒素が分子末端のアミノ基となり, 熱分解時にガスとして除去できる.
- ただし, 加水分解条件を苛酷化すると多糖類の分解率が上昇して熱分解原料が減少することや, 多糖類とタンパク質間の相互作用が大きくなって窒素残存率が上昇する可能性がある.

5. 参考文献

- [1]総合資源エネルギー調査会: 2030 年のエネルギー需給展望 (2005)
- [2]島崎康太: 平成 23 年度修士論文 (2012)