

## 海洋性バイオマスからの船舶燃料製造における基礎検討

## Examination of marine fuel production from seaweed biomass.

○澤口正博<sup>1</sup>, 齊藤寛延<sup>2</sup>, 平野勝巳<sup>3</sup>Masahiro Sawaguchi<sup>1</sup>, Hironobu Saito<sup>2</sup>, Katumi Hirano<sup>3</sup>

Abstract: The hydrolysis-pyrolysis of seaweed biomass was examined to produce marine fuel. It was proved that the reaction pressure rose with severity of the hydrolysis reaction conditions and promoted degradation of the protein. As a result, marine fuel yield rose but the nitrogen concentration of marine fuel was increased. On the other hand, protein did not decompose at atmospheric pressure, so that marine fuel yield decreased and the nitrogen concentration of marine fuel was reduced.

## 1. 緒言

未利用エネルギー資源として生ゴミや植物などの陸性バイオマスや海藻などの海洋性バイオマスが注目されている。これらのエネルギー利用時に排出される二酸化炭素量は、バイオマスが成長時に吸収する量と同等であるため環境負荷が低いことが特長である(カーボンニュートラル)。バイオマスの主な構成成分は多糖類、脂質、タンパク質であり、このうち多糖類はバイオエタノールの原料として、脂質はバイオディーゼル燃料の原料として既に用いられている。ただし、目的とする単成分の高純度分離が必要な上に、目的成分以外の廃棄物が排出されることが問題である。そこで、タンパク質を含むバイオマスの包括的利用法の検討を行った。

当研究室は、熱分解法による海藻からの軽油代替燃料製造を試みた。先行研究の結果、熱分解前に加水分解を行うことにより、燃料中の窒素濃度を低下できることが判明した。ただし、液体燃料の収率が低く、燃料中の窒素濃度は軽油規格を上回ることが問題であった<sup>[1]</sup>。

そこで本年度は、加水分解条件を苛酷化して液体燃料収率の改善を図ると共に、常圧下の開放系反応装置を用いて、圧力が液化特性に及ぼす影響について検討した。なお、窒素濃度の規制が緩い船舶燃料を製品としてとして実験を行った。

## 2. 実験

## 2.1 供試材の調整

ホンダワラ(海藻)を乳鉢にて3mm程度に粗粉碎後110°Cで3h減圧乾燥し、得られた試料をボールミルで粒径100 $\mu$ m以下に微粉碎して粉碎試料を得た。

## 2.2 加水分解

## 2.2.1 密閉系反応

110°Cで3h減圧乾燥した粉碎試料を6g、純水を14g、溶媒として鉱油を18g 電磁誘導攪拌式オートクレーブ(内容積200ml)に封入し、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260, 290, または320°Cまで昇温して反応させた。反応後は直ちに室温まで空冷し、生成ガスはテドラーバッグに回収後GC-TCDによる組成定量分析を行った。回収したスラリーは常圧~減圧蒸留操作によって水溶性成分、ガソリン留分、軽油留分、および釜残分に分別した。釜残分はトルエンを用いて固液分離し、トルエン可溶分(重油留分、船舶燃料)とトルエン不溶分(残渣)に分別した。各生成物について元素組成分析、FT-IRによる官能基分析を行った。

## 2.2.2 開放系反応

単蒸留装置(内容積300ml)を改造したものに粉碎試料を6g、純水を14g、鉱油を18g投入した。窒素ガスを10ml/min.で流通させ、内容物を200rpmで攪拌しながら所定温度まで加熱して反応させた。反応終了後は直ちに常温まで空冷し、ガスはテドラーバックに回収してGC-TCDによる組成定量分析を行った。スラリーは直接回収して上記と同様の手順で蒸留~固液分離、および分析を行った。

## 3. 結果と考察

## 3.1 密閉系反応

Fig. 1 にオートクレーブを用いた場合の残渣および重油留分の収率を、Fig. 2 にこのときの窒素濃度を示す。

Fig. 1 より、反応温度を上昇させると残渣収率が減少し、重油留分収率が上昇することがわかる。このとき、

1: 日大理工・学部・応化 2: 日大理工・院(前)・応化 3: 日大理工・教員・応化

反応終了時圧力は 4.5MPa(260℃)から 9.0MPa (320℃)まで上昇した。Fig. 2 より、反応温度が 290℃で含窒素ガスが生成するが、320℃ではこれが減少して水溶性成分中の窒素量が増加すると共に、残渣中の窒素が重油留分に移行することがわかる。このため、重油留分中の窒素濃度は約 1.3wt%になった。

以上のことから、密閉系では反応温度を上昇させると圧力が上昇して残渣の分解が促進し、重油留分の収率が上昇するが、これは主に窒素を含むタンパク質の分解によると考えられる。さらに、圧力の上昇によりガス化が抑制され、水溶性成分の収率が上昇すると考えられる。

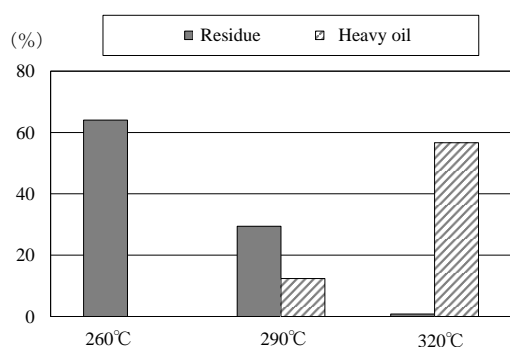


Fig.1 Yield of heavy oil and residue of seaweed in seal type reactor [wt%- organic basis]

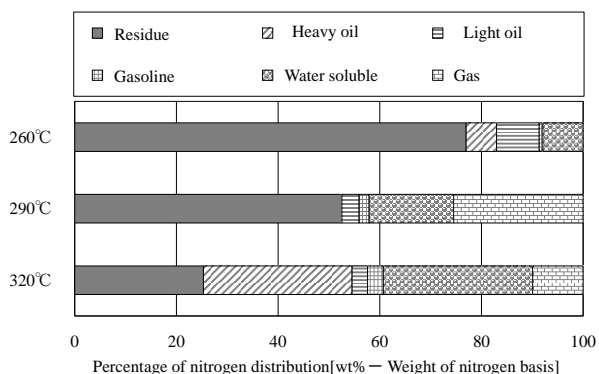


Fig.2 Nitrogen distribution of seaweed hydrolyzate in seal type reactor

### 3. 2 開放系反応

Fig. 3 に改造型単蒸留装置を用いた場合の残渣および重油留分収率を、Fig. 4 にこのときの窒素濃度を示す。

Fig. 3 を Fig. 1 と比較すると、残渣収率は密閉系に比べて高く、反応温度上昇に伴う収率低下割合も低いことがわかる。また、このときの重油留分収率は密閉系とは異なり、反応温度上昇に伴って低下傾向を示すことがわかる。Fig. 4 より開放系では窒素のほとんどが残渣

に残留することがわかる。このため、重油留分中の窒素濃度は 1wt%以下となった。

以上のことから、開放系ではタンパク質ほとんど分解しないと考えられる。このため、重油留分の収率は密閉系に比べて低下するが、窒素濃度は大きく低下すると考えられる。

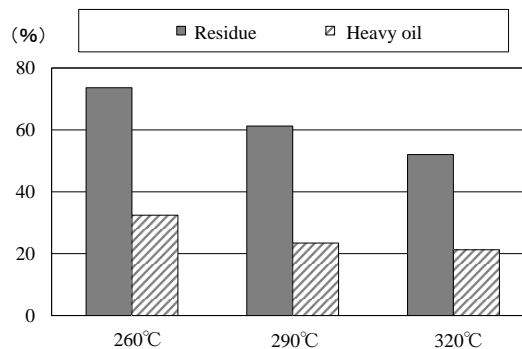


Fig.3 Yield of heavy oil and residue of seaweed in open type reactor [wt%- organic basis]

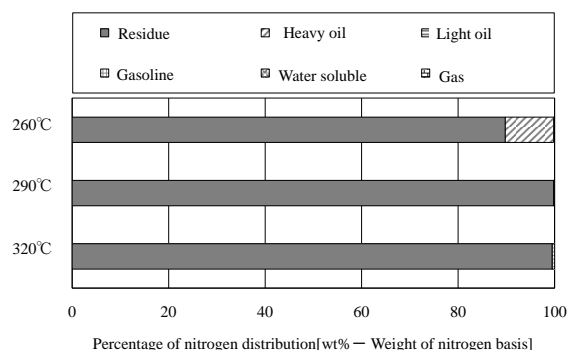


Fig.4 Nitrogen distribution of seaweed hydrolyzate in open type reactor

### 4. 結言

加水分解条件を苛酷化して液体燃料収率の改善を図ると共に、圧力が液化特性に及ぼす影響について検討した結果、以下のことが判明した。

- ① 反応圧力を上昇させるとタンパク質の分解が促進して、液体燃料の収率が上昇するが、窒素含有率が高くなる。
- ② 一方、常圧で反応させるとタンパク質がほとんど分解せず、液体燃料の収率は低下するが、窒素含有率が大きく低下する。

### 5. 参考文献

[1] 関谷浩人:平成 25 年度修士論文(2014)