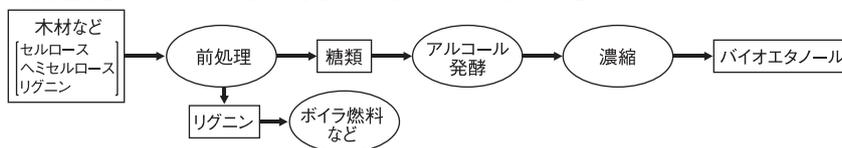


バイオマス有効利用技術とその評価技術

バイオマスの有効活用技術の開発は、化石資源枯渇に備えた代替エネルギー確保や二酸化炭素(CO₂)削減対策の観点から、今後のエネルギー対策の重要な柱の一つである*1)。バイオマスエネルギー利用の一例としてバイオエタノールの利用が始まっている。トウモロコシやサトウキビなどに含まれるデンプンや糖類から、酵素や微生物を利用してバイオエタノールを製造する法が実用化されており、米国やブラジルでは大規模に製造され、自動車用燃料として使用されている。しかし、トウモロコシやサトウキビなどの利用は、将来的に飼料や食料としての利用と競合することが危惧されており、食料との競合がなく、存在量も多い樹木や草本系などのセルロースを主成分とするバイオマス(以下、セルロース系バイオマス)を利用したバイオエタノール製造技術の研究開発が進められている*1)~*3)。

これらセルロース系バイオマスからのバイオエタノール製造には、主成分であるセルロース(糖類であるグルコース<ぶどう糖>分子が重合したもの)やヘミセルロース(グルコース以外の糖類が重合したもの)を、エタノール発酵することのできる糖類へと転換する前処理プロセスが必要になる(第1図)。前処理方法のひとつとして、超臨界・亜臨界水を利用した分解処理技術が注目されている*4)*5)。本報では、セルロース系バイオマスの有効利用に関わる超臨界・亜臨界水応用技術例を既往の文献例や当社での実施例などを基に紹介するとともに、関連する分析評価方法などについても紹介する。

第1図 木材などのセルロース系バイオマスからのバイオエタノール製造プロセス



技術本部
応用化学事業部
技術部

増田 薫

E-1 超臨界・亜臨界水によるバイオマス利用技術

1-1 高温・高圧水の性質

超臨界流体応用技術の分野で用いられる代表的な物質はCO₂と水である。超臨界CO₂の利用技術についてはすでに報告*6)したので、ここでは超臨界・亜臨界水処理技術について簡単に説明する*4)*7)*8)。

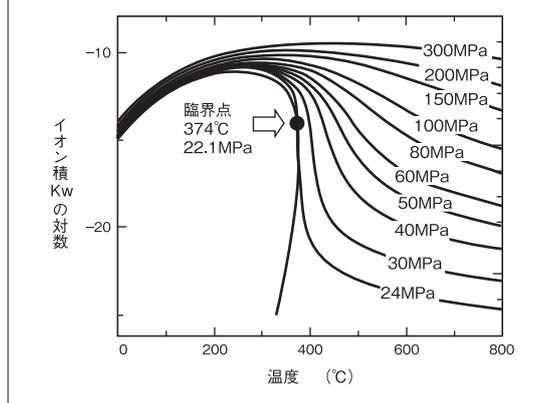
水は常圧下では100℃で沸騰して水蒸気に変化し、密度が低い状態(気体)に変化するが、加圧しながら(あるいは密閉しながら)加熱することにより、高密度状態を保つことができる。すなわち、密度の高い液体の水を高温下で利用することができる。身近な例では、圧力鍋による調理方法(数気圧の圧力下で100℃以上の液体の水を利用する)もこれにあたり、工業的には水熱反応と呼ばれる技術がある。超臨界・亜臨界水応用技術も臨界点付近で密度の高い水を利用する同様のプロセスと考えることができるが、臨界温度が非常に高く(374.2℃)、高温での分子運動の活性化により様々な化学反応が加速される。また、臨界点付近における物性の変化を利用できる点に特徴がある*7)*8)。

臨界点付近で大きく変化する水の物性変化*7)の例として、水のイオン積の温度変化を第2図に示す。イオン積(K_w)とは水中の水素イオン濃度([H⁺])と水酸化物イオン濃度([OH⁻])の

積であり、一定温度・圧力の下では一定である。

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] \quad (1)$$

第2図 高温・高圧水のイオン積の変化



イオン濃度をモル濃度(mol/L)の単位で表すと、常温・常圧の水では $K_w=10^{-14}$ であるため、[H⁺]と[OH⁻]が等しい中性条件では[H⁺]= 10^{-7} となる。水素イオン指数pHの定義($pH=-\log([H^+])$)から、常温常圧下で中性の水のpHは7である。一方、第2図から、300℃付近の水では、 K_w は約 10^{-11} となる。したがって、この温度域の水は、中性において[H⁺]=[OH⁻]= $10^{-5.5}$ となり、常温常圧の水にくらべて[H⁺]と[OH⁻]が同時に一桁以上多く存在する状態となる。有機物の重要

参考文献

- *1) 小木知子:
日本エネルギー学会誌、
Vol.87 (2008) ,p.297
- *2) 齊木 隆:
日本エネルギー学会誌、
Vol.88 (2009) ,p.437.
- *3) 山本博巳:
日本エネルギー学会誌、
Vol.87 (2008) ,p.295.
- *4) 坂志朗:
日本エネルギー学会誌、
Vol.88 (2008) ,p.362.
- *5) 松永正弘ほか:
農林水産バイオリサイクル
研究-林産エコチーム-
2005年度~2006年度、
(2008) ,p.31
- *6) 増田 薫:
こべるにくす、
No.32,Oct (2007) ,p.11.
- *7) 川崎慎一郎ほか:
日本エネルギー学会誌、
Vol.88 (2009) ,p.176.
- *8) 長瀬佳之ほか:
神戸製鋼技報、
Vol.47 (1997) ,p.43.

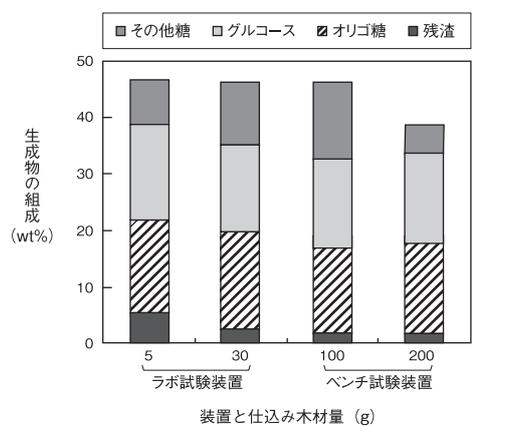
な分解反応機構である加水分解反応は酸 (H⁺) またはアルカリ (OH⁻) が触媒となって進行するが、300℃付近の高圧水であれば何も加えずに酸やアルカリを加えたときと同じような作用を期待することができる。神戸製鋼所が世界に先駆けて実用化したポリウレタンの合成残渣から原料モノマーを回収するケミカルリサイクルプロセスもこの原理を利用している*8)。

前述したように、セルロースやヘミセルロースはグルコースなどの糖類が重合したものであり、いずれも加水分解によって糖類を生成する。硫酸等の酸や酵素を使ってセルロースを分解する方法が研究開発されているが、超臨界・亜臨界水では、酸や添加物を加えずに同様の効果が得られる。

1-2 セルロース系バイオマスへの適用

超臨界・亜臨界水法によるセルロース系バイオマス (木材) の分解とアルコール発酵の研究が森林総研と神戸製鋼所の共同研究によって行われている*5)。200g程度の木粉を反応容器に仕込んで熱水を通水させるセミバッチ試験および木粉と水の混合スラリーを通液する連続式試験が実施されている。その研究成果によると、圧力15MPaにおいてスギ粉砕粉を処理すると、反応器内温度が160~200℃の中温域でまずヘミセルロースが分解し、それに由来する糖類が生成し、300℃前後の高温域でセルロースが分解してグルコースが生成することなどがわかった。その結果は、ラボ試験 (20g程度のサンプル) とベンチ装置の試験でほとんど変わらず、また、糖収率は約40%が得られ、亜臨界水処理による木材からの糖生産が十分可能であることが示された (第3図)。

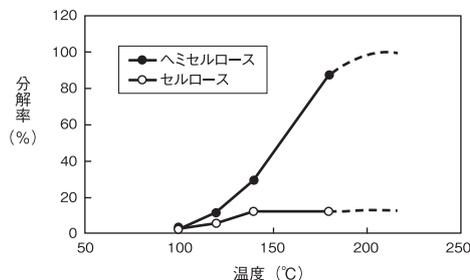
第3図 森林総研・神戸製鋼所の亜臨界水木材処理開発事例*5) スギ木粉の亜臨界水処理時における糖収率と生成物分布に及ぼす装置スケール依存性



また、当社におけるセルロース系バイオマス原料についての亜臨界水法による試験処理実績の例として草本系バイオマスの分解事例を第4図に示す。セミバッチ式装置を使い、バイオマス原料を反応容器に仕込んだあと、予熱器を通して亜臨界水を所定時間通水した。セルロースとヘミセルロ

ースの分解率を高速液体クロマトグラフィーによる分析結果から求めた。反応圧力3MPa、通水時間25分の条件において、木質系バイオマスと同様に、まず200℃以下の温度域でヘミセルロースが分解したが、セルロースの分解にはより高温が必要であることがわかった。

第4図 亜臨界水による草本系バイオマス処理試験結果 ヘミセルロースがセルロースよりも低温で分解する 180℃以上(点線)は推算値



ここで、バイオマスではないが、加水分解とは異なる反応機構による分解事例としてポリプロピレン樹脂の超臨界水処理試験結果を第1表に示す。ポリプロピレンの分子構造には加水分解機構によって切断される結合がないが、100%近くの分解率を示した。これは、超臨界水が加水分解作用だけでなく、熱分解促進効果を示す例であり、加水分解と異なり臨界点を超えるような高温領域が有効であったものと考えられる。高温の熱分解反応で発生したラジカルが水分子によって安定化される効果があったものと考えられる*8)。このように、より高温の超臨界水を使ってバイオマスを分解しガス化や水素製造を行う研究がなされている*9)。

第1表 超臨界水によるポリプロピレン樹脂の分解実験結果

分解条件				分解結果
反応器サイズ(L)	処理量(g)	温度(°C)	圧力(MPa)	分解率(wt%)
0.5	23	400	30	98

1-3 分析評価事例

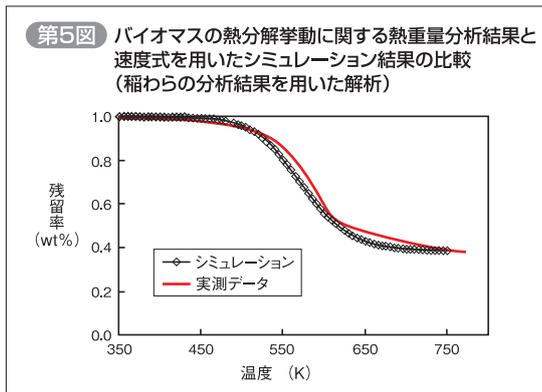
バイオマスは原料が多様であるため、組成や物性も多様である。したがって、バイオマス転換プロセスの開発には、原料に応じたプロセス設計や原料性状のばらつきを念頭においた設計が必要となる。そのためには、バイオマスの性状を正確かつ簡便に把握する方法が必要である。一方で、多種多様なバイオマスについて、従来の溶媒抽出等の手間のかかる前処理をとまなう分析方法を適用することには限界がある。そこで、熱重量分析法を利用してバイオマス原料構成成分の熱分解速度の速度定数、反応次数および活性化エネルギーを簡便に評価する方法が提案されている*10)。当社も京都大学のご指導のもと、本解析法の検討を行った。具体的には、昇温速度の異なる条件 (2, 5, および10℃/分) で熱重量分析を行い、温度変化と重量減少の昇温速度に対する依存性をもとに反応

参考文献

*9) 宗綱洋人ほか: 日本エネルギー学会誌、Vol.86 (200) ,p.147.

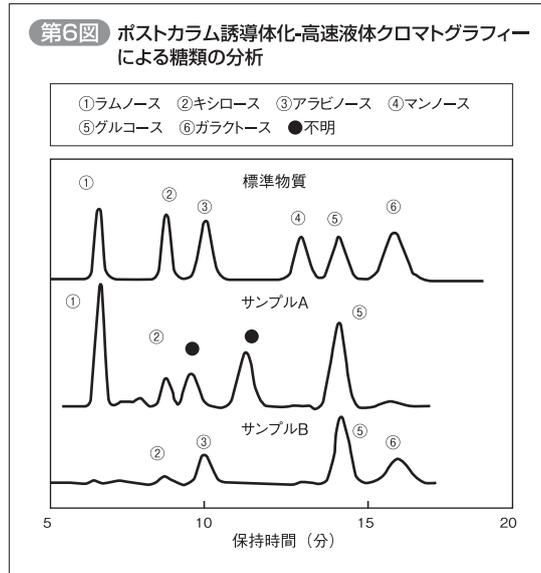
*10) 橋本健治ほか化学工学会 秋季大会研究発表講演要旨集、39th (2007) , D208.

速度式にフィッティングして反応次数や活性化エネルギーを算出する。詳細は参考文献*10)に示されているためここでは省略するが、稲わらをサンプルとして解析を行った結果、熱分解速度のパラメータとして反応次数2、活性化エネルギー180 kJ/molを導出した。第5図は求めた速度パラメータを基に熱分解挙動をシミュレーションした結果と実験結果の比較である。計算値と実測値はよく一致しており、また、求めた熱分解速度パラメータも参考文献の値*10)とほぼ一致する値が得られており、解析結果の妥当性が示された。このような分析手法を原料のスクリーニングあるいは試験前の予備検討として行うことによってプロセス開発の効率化が可能であると考えられる。



また、セルロースやヘミセルロースの分解を行って得られる各種糖類の分析法の事例を紹介する。第6図は、セルロースおよびヘミセルロースの代表的分解生成物であるグルコース、アラビノ

ース、キシロース、ガラクトース、ラムノースおよびマンノースの標準品のクロマトグラムと実試料の分析結果を示したものである。成分分離に高速液体クロマトグラフィー法を用い分離成分の検出に蛍光誘導体化ポストカラム法を用いて目的の糖類を分析する方法を利用した。蛍光誘導体化ポストカラム法では、カラムで分離した後のサンプルに糖類と特異的に反応する誘導体化試薬を作用させてから高感度な蛍光検出器に導くため、高感度かつ高選択性の分析を行うことができる。定量下限1 ppm程度で分析することができ、また、バイオマスの分解物のようにきょう雑物の存在が考えられるようなサンプルには有効である。



樹木や草本などのセルロース系バイオマスの有効活用の一例として超臨界水・亜臨界水処理方法の例を中心に事例を紹介した。超臨界・亜臨界法は、硫酸法などにくらべて、コスト面などに課題が残っている*5)が、廃液発生など環境負荷の面では有利と考えられ、今後の適用拡大が望まれる。

当社では、高圧試験分野の受託試験を行う中で、超臨界・亜臨界水を用いた試験体制の充実も図っている。第2表に当社が取り組んだ亜臨界水・超臨界水処理案件の受注および研究実績を示す。樹

木系や草本系バイオマスや食品廃棄物の処理試験の経験がある。試験装置についても、協力会社との連携も含めて2 mLレベルの超小型反応容器から0.8 Lまでのセミバッチ方式（水を流通させる方式）の反応容器、20 L程度までのバッチ式の反応容器などで対応可能である。これら試験装置と本稿で紹介した分析法などを組み合わせ、お客さまの研究開発を支援するための受託試験に対応できると考えている。

第2表 当社の亜臨界水・超臨界水処理試験実績例

目的	対象	反応様式
バイオマス関連	木質系バイオマスの分解 草本系バイオマスの分解	セミバッチ
高分子の分解リサイクル	ポリウレタンの分解 エポキシ樹脂の分解	バッチ
有害物の分解	汚染土壌の処理	セミバッチ
その他	タイヤ金型の洗浄 ナノコンポジット作製 炭素材料の表面改質	セミバッチ バッチ