

モルデナイトの水熱安定性及びアルギン酸ナトリウムの水熱処理への添加効果の検討

環境システム学専攻 47-176662 小川拓哉

指導教員：布浦鉄兵 准教授

2019年9月修了

キーワード：モルデナイト，アルギン酸ナトリウム，高温高压水処理

1. 緒言

近年、世界的に化石燃料の枯渇やCO₂排出による地球温暖化が問題視されている。バイオマスの利用は有効な手段の一つとされている。特に大型藻類などの藻類バイオマスは陸上植物と比較して短時間で成長し、さらに海域を利用して生産するため食料生産と競合しないという利点を有しており、次世代のエネルギー資源として利用が期待されている。

藻類バイオマスの利用技術としては微生物発酵などの生物学的変換や熱分解、水熱処理などの熱力学的変換が存在するが前者は処理時間が長いという課題が存在する。そこでより短時間にバイオマスからバイオオイル、バイオガス、化成品などの有用物質を得られる水熱処理に着目した。既往研究ではセルロースやリグノセルロース由来の糖質を300°C以下の水熱処理を行うことでヒドロメチルフルフラール(HMF)や乳酸、フルフラールなど有用な化成品を得られることが知られている。^[1]しかし、大型藻類の褐藻類の主要成分である多糖類のアルギン酸Naは水熱処理において有用物質生産の可能性があるにもかかわらず報告は少ない。

そこで本研究では固体酸触媒を使用したアルギン酸Naの水熱処理について検討を行った。固体酸触媒としてはゼオライトの結晶構造の1種であるモルデナイトを選定した。一般的にゼオライトは高温高压水中の数時間の反応で結晶構造の崩壊による触媒劣化が起こるとされている。しかし、モルデナイトは240°Cの高温高压水中でも結晶構造を維持し、安定であることが報告され^[2]、高温高压水中においても触媒利用の可能性が示唆されている。そこで本研究ではモルデナイトの高温高压水中における水熱安定性について検討を行い、アルギン酸Naの高温高压水処理における有用化合物の生成におけるモルデナイトの添加効

果の検討を行うことを目的とした。

2. 実験方法

2.1 モルデナイト(MOR)の水熱安定性試験

MORの高温高压水中における安定性についての検討を行った。MORはSiO₂/Al₂O₃比の異なる2種類を使用した。

MOR15(SiO₂/Al₂O₃=15)

MOR240(SiO₂/Al₂O₃=240)

実験は内容積10 mLのSUS316製の回分式反応器を用いて行った。反応器内にMOR0.2gと純水6mLを封入した。その後、反応器を溶融塩浴に浸漬させ所定の温度に達した時を反応開始とした。なお、反応条件は温度250-350°Cとした。既定の反応時間が経過したら、即座に反応器を水浴に移して反応を停止させた。反応後のMORと反応溶液についてそれぞれ分析しMORの水熱安定性を評価した。実験後のMORはXRDを使用し、結晶構造の変化について分析を行った。反応溶液の分析にはICP-MSを使用しSiとAlの溶出量を測定した。

2.2 アルギン酸Naの高温高压水処理

MORの触媒効果を確認することを目的にアルギン酸ナトリウムの高温高压水処理を行った。実験はFig.1に示した内容積20 mLのSUS316製の回分式反応器回分式反応器で行った。反応器内にアルギン酸Na水溶液(1%)を所定量封入しMORを使用する場合は封入量を1gとした。また封入作業はN₂ガスで置換したグローブボックス内で行った。その後、反応器を溶融塩浴に浸漬させ所定の温度に達した時を反応開始とした。なお、反応条件は反応温度250-400°C、反応時間5-60分、触媒有無とした。既定の反応時間が経過したら、即座に反応器を水浴に移して反応を停止させた。実験後に得られる生成物(気相、水相)について分析を行うことでモルデナイトの添加効果の検討を行った。気相成分は

GC-TCD、液相成分は HPLC、GC-MS で定性と定量を行った。

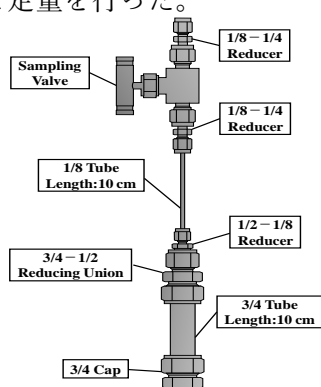


Fig.1 batch reactor

結果と考察

3.1 モルデナイトの水熱安定性試験

3.1.1 結晶構造の変化

Fig.2 に 250-350°C、1h での実験後の (a)MOR15, (b) MOR240 の XRD の測定結果を示した。MOR15, 240 とともに実験前 (Untreated) に確認された MOR の結晶構造を示す $2\theta = 6^\circ - 15^\circ$ と $20^\circ - 28^\circ$ のピーク強度は 250-300°C では変化が見られなかったが 350°C では著しい減衰が確認され結晶構造の崩壊が示唆された。

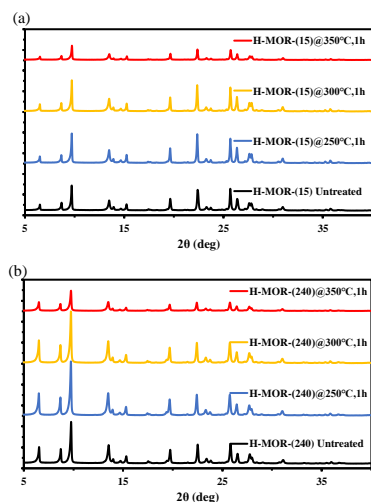


Fig.2 X-ray patterns ($5^\circ - 40^\circ$) of Mordenite in sub-critical water @250-350°C, 1h.

Table.1 と Table.2 に 250-350°C、1-6h での実験後の MOR15, MOR240 の結晶化度の変化を示した。Table.1, 2 より MOR15, MOR240 とともに反応温度の上昇ならびに反応時間の経過に伴い、結晶化度が減少する傾向が確認された。350°C において

結晶化度の減少が著しく現れ、結晶化度の結果からも結晶構造の崩壊が起きていることが示された。250-300°C では MOR15, MOR 240 とともに結晶化度の減少は確認されたが、実験後でも結晶化度は高く、結晶構造を維持していることが示唆された。

Table.1 Changes of crystallinity of MOR15

Reaction time[h]	Crystallinity[%]		
	250°C	300°C	350°C
1	92.6	87.5	44.7
3	112.8	85.7	35.7
6	86.7	78.5	22.5

Table.2 Changes of crystallinity of MOR240

Reaction time[h]	Crystallinity[%]		
	250°C	300°C	350°C
1	91.8	89.8	29.5
3	67.9	83.8	28.6
6	88.5	68	24.4

3.1.2 Si, Al の損失量

Table.3 と Table.4 に ICP-MS の測定結果から算出した MOR15 と MOR240 のそれぞれの Si と Al の損失量を示した。Si の損失量は MOR15 と MOR240 とともに全条件において 3-5 wt% と違いは見られなかった。しかし Al については MOR15 では 350°C での損失量が 250°C と 300°C に比べて 1 桁以上大きく、また MOR240 では 300°C の 6h と 350°C でしか Al の損失を確認することが出来なかった。この結果から MOR の結晶構造の崩壊は脱アルミの進行による影響が大きいということが考えられた。以上の結果から MOR15, MOR240 は高温高圧水中において 300°C までは優れた水熱安定性を示すことが確認され、水熱処理における触媒利用の可能性が示唆された。

Table.3 Amount of loss of Si and Al of MOR15

Time (h)	250°C		300°C		350°C	
	Si loss (wt%)	Al loss (wt%)	Si loss (wt%)	Al loss (wt%)	Si loss (wt%)	Al loss (wt%)
1	-3.27	-0.04	-4.79	-	-4.07	-0.43
3	-3.19	-0.01	-3.56	-0.006	-3.90	-0.41
6	-3.91	-0.004	-3.74	-0.001	-4.73	-0.38

Table.4 Amount of loss of Si and Al of MOR240

Time (h)	250°C		300°C		350°C	
	Si loss (wt%)	Al loss (wt%)	Si loss (wt%)	Al loss (wt%)	Si loss (wt%)	Al loss (wt%)
1	-4.11	-	-5.03	-	-4.81	-0.006
3	-4.90	-	-3.91	-	-4.66	-0.04
6	-3.00	-	-4.00	-0.007	-4.76	-0.05

3.2 アルギン酸 Na の高温高压水処理

3.2.1 アルギン酸 Na の分解率

Fig.3 に 250-400°C, 60 分, 触媒の有無でのアルギン酸 Na の分解率を示した。触媒の有無に関わらず、250-400°Cにおいて反応時間 60 分では 90%以上のアルギン酸が分解され、低分子化が進行したことが推察された。

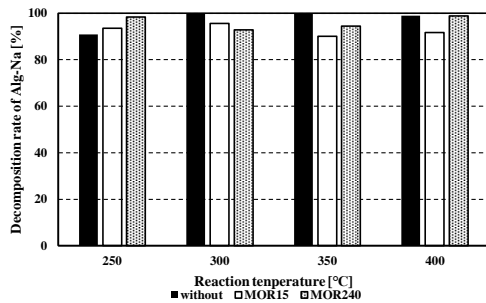


Fig.3 Decomposition rate of Alg-Na

3.2.2 気体生成物への影響

Fig.4 に無触媒での (a) 反応温度、(b) 反応時間の各気体生成物の収率に与える影響を示している。また炭素のガス化率 (CGE)と水素のガス化率(HGE)は以下の式より算出した。

$$CGE[\%] = \frac{\text{Carbon amount in gas products} + IC}{\text{Carbon amount in Alg-Na}}$$

$$HGE[\%] = \frac{\text{Hydrogen amount in gas products}}{\text{Hydrogen amount in Alg-Na}}$$

ガスの組成は主に H₂と CO₂であり、反応温度が高くなるにつれて増加傾向にあったことから水性ガスシフト反応と水蒸気改質反応が進行したと考えられる。また 400°Cにおいては反応時間の経過と共に H₂と CO₂の収率が増加した。Minowa ら^[3]はセルロースを超臨界水中で反応させ、セルロースから生成する水素とセルロース中の炭素分がメタン化反応することで反応時間とともにメタンが増加することを報告して

いる。しかし、本研究ではメタン化反応の進行は確認することは出来なかった。そのため水素はメタン化反応に消費されず生成量が増加したと考えられる。また、ガス化率については 400°Cにおいて炭素のガス化率は 5 分以降一定でありガス化は 5 分以降進行していないと考えられる。一方で水素のガス化率は 60 分以降も増加していることから、ガス化は 60 分以降も進行すると考えられる。またモルデナイトのガス化における影響は見られなかった。

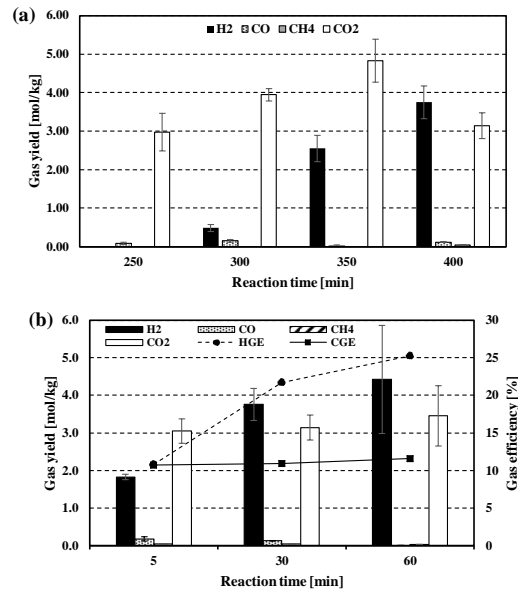


Fig.4 Effect of (a)temperature and (b)time on gasification.

(a):reaction time 30min (b):reaction temperature 400°C.

3.2.3 液体生成物への影響

Fig.5 に 250-400°C、反応時間 5 分、触媒有無での有機酸の収率に及ぼす反応温度の影響を示した。

無触媒では低温領域 (250°C) でリンゴ酸の収率が高い。これは水のイオン積の最大値付近の温度とほぼ一致しており、リンゴ酸はアルギン酸ナトリウムの加水分解により生じ、温度の上昇に伴い脱炭酸などの進行によって減少したと考えられる。高温領域(300°C以上)では酢酸と乳酸の収率が高い。これは酢酸、乳酸が高温領域において低分子化されにくい安定な物質であったことが原因であると考えられる。また、反応時間の経過に伴い有機酸の収率は減少傾向にあることが確認された。この原因につ

いては次節の結果と合わせて考察する。

MOR15 を使用した場合には無触媒に比べて 250°C では有機酸の全収量は約 3 倍になることが示された（無触媒：2.34% ⇒ MOR15：7.73%）。また得られた有機酸には無触媒では見られなかったコハク酸の生成が確認された。MOR240 を使用した場合にも同様にコハク酸の生成が見られたが有機酸の全収率は無触媒と比べほぼ変化が見られなかった。

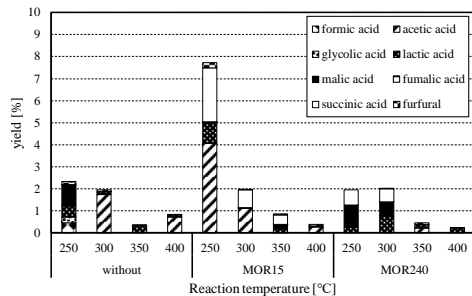
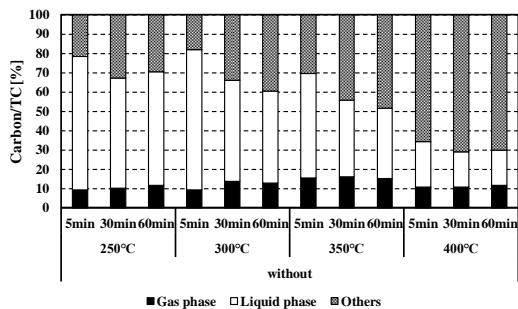


Fig.5 Yield of organic acid and furfural.

3.2.3 カーボンバランス

Fig.6 にアルギン酸 Na の無触媒での水熱反応後の炭素のマテリアルバランスを示す。250-300°C では反応時間 5 分で 80% が液相中に存在しているが反応時間の増加に伴い液相炭素の割合が減少した。350°C 以上ではその傾向が顕著に表れた。また、Fig.7 に示した固体生成物が実験後に確認された。固体生成物についての定性・定量分析は行えていないが、既往研究によるとセルロースの水熱処理においてフルフラール誘導体と有機酸による重合反応によってフミンや不溶性有機化合物を生成することが報告されている^[4]。前節での温度の上昇、反応時間の経過により有機酸の収率が減少したのは重合反応の進行によって有機酸が消費されたためであると推察した。250-400°C における炭素のガス化率は、10% 程度と微量であった。そのため液相炭素の多くは固相へ移行したため減少したと



推測した。

Fig.6 Carbon balance of Alg-Na after hydrothermal treatment.



Fig.7 solid product after experiment.

4. 結論

水熱条件でのモルデナイトの水熱安定性およびアルギン酸ナトリウムの水熱処理への添加効果を調査検討した。

モルデナイトの水熱安定性については 350°C では顕著な結晶構造の崩壊が確認されたが 300°C 以下の高温高压水において優れた水熱安定性を示すことが確認され、水熱処理における触媒利用の可能性が示された。

アルギン酸 Na の水熱処理について無触媒の場合でもリンゴ酸、乳酸、酢酸等の有用物質を得ることが出来た。またモルデナイトを固体酸触媒として使用した場合、有機酸の全収率の増加およびコハク酸の選択的生成に寄与することが明らかになった。

またアルギン酸 Na の水熱処理は反応温度の上昇および反応時間の経過に伴って重合反応が進行し、フミンと考えられる固体残渣が生成されることが考えられた。そのため固体残渣の生成を抑制し、有機酸の収率増加に寄与する触媒の探索が必要であると考えられる。

<参考文献>

- [1] Yosuke Muranaka, et al. "Selective production of valuable chemicals from biomass by two-step conversion combining pre-oxidation and hydrothermal degradation", Chemical Engineering Journal, 234, 189-194(2013)[2] Lutz, et al. "Investigation and modeling of hydrothermal stability of technically relevant zeolites". Adsorption, 11(3-4), 405-413, (2005)[3] Minowa, T., and Fang, Z., "Hydrogen production from cellulose in hot compressed water using reduced nickel catalyst: Product distribution at different reaction temperatures", JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN 31, 3, 488-491, (1998)[4] Daniel J. Hayes, et al. "The biofine process: Production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks, biorefineries-industrial processes and products". Wiley-VCH, New York, 139-164, (2008)