

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

2019 年度

修士論文

モルデナイトの水熱安定性及びアルギン酸の水熱処理への  
添加効果の検討

2019 年 7 月 26 日提出

指導教員 布浦 鉄兵 准教授

47-176662 小川 拓哉

## 目次

第1章 緒論 .....	3
1.1 エネルギー動向 .....	3
1.2 再生可能エネルギー .....	5
1.3 バイオマス .....	5
1.3.1 バイオマスの定義 .....	5
1.3.2 バイオマス利用の現状 .....	7
1.4. 藻類バイオマス .....	8
1.4.1 藻類バイオマスの概要 .....	8
1.4.2 藻類バイオマスの利用に関する既往研究 .....	9
1.5 高温高圧水の概要 .....	11
1.6 研究目的 .....	13
第2章 実験方法及び分析方法 .....	14
2.1 実験方法 .....	14
2.1.1 モルデナイト (MOR) の水熱安定性試験 .....	14
2.1.2 アルギン酸の高温高圧水処理 .....	14
2.1.3 試薬 .....	15
2.1.4 溶融塩浴 .....	16
2.1.5 装置 .....	16
2.1.6 ガスサンプリング装置 .....	19
2.1.7 実験操作 .....	20
2.1.7.1 モルデナイトの水熱安定性試験 .....	20
2.1.7.2 アルギン酸 Na の水熱処理 .....	20
2.2 分析方法 .....	23
2.2.1 粉末 X 線回折計 (XRD) .....	23
2.2.2 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) .....	23

2.2.3 GC-TCD .....	23
2.2.4 TOC.....	25
2.2.5 GC-MS .....	25
2.2.6 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) .....	26
第3章 モルデナイトの水熱安定性評価 .....	27
3.1 反応温度の影響について .....	27
3.2 反応時間の影響について .....	29
3.3 Si と Al の損出量について .....	32
第4章 アルギン酸ナトリウムの水熱処理 .....	33
4.1 アルギン酸ナトリウムの分解率.....	33
4.1.1 反応温度の影響.....	33
4.1.2 反応時間の影響.....	34
4-2 TOC 分解率について .....	36
4.3 気体生成物の挙動.....	40
4.3.1 反応温度の影響.....	40
4.3.2 反応時間の影響.....	41
4.4 液体生成物の挙動.....	46
4.4.1 反応温度の影響.....	46
4.4.2 反応時間の影響.....	48
4.5 カーボンバランス.....	49
第5章 総括及び今後の展望.....	52
5.1 総括.....	52
5.2 今後の展望 .....	52
謝辞.....	53
参考文献.....	54

# 第1章 緒論

## 1.1 エネルギー動向

1970年代までの高度経済成長期に日本国内でのエネルギー消費は国内総生産（GDP）よりも高い伸び率で増加した。しかし、1970年代の二度のオイルショックを経て、製造業を中心とした省エネルギー化が進み、省エネルギー型製品の開発も盛んに行われるようになった。こうした背景から日本のGDP当たりのエネルギー消費は他国と比較しても低く、省エネ先進国である欧州と比較しても遜色が見られないことから日本のエネルギー利用効率が高いことが分かる。(図1-1, 図1-2) [1]

しかし、日本のエネルギー自給率は非常に低い。これは石炭から石油や天然ガスへの燃料転換に伴って化石資源に乏しい日本が海外からの輸入に依存していることや東日本大震災後に原子力の発電量がゼロになったことが要因である、2014年には過去最低の6.4%に低下している。

また日本は原油の多くを中東地域から輸入している。(図1-3)[1] 中東の情勢は非常に不安定であり、原油価格やエネルギー資源の確保は国際情勢の影響を受けやすい。今後は化石燃料の枯渇や低炭素社会の実現のためにも化石燃料依存からの脱却を図り、持続可能性の高い再生可能エネルギーの利用が求められている。

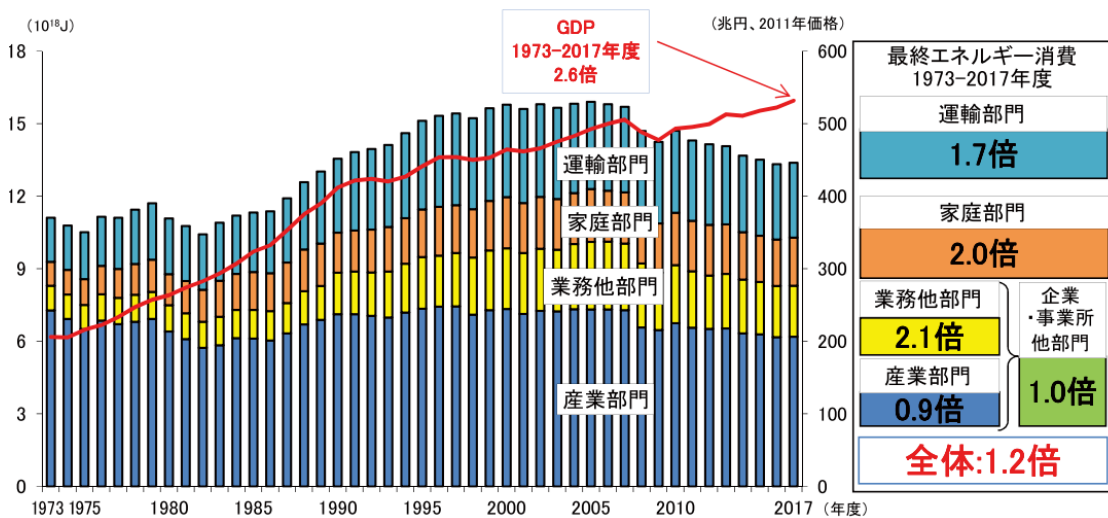


図1-1. 最終エネルギー消費と実質GDPの推移[1]

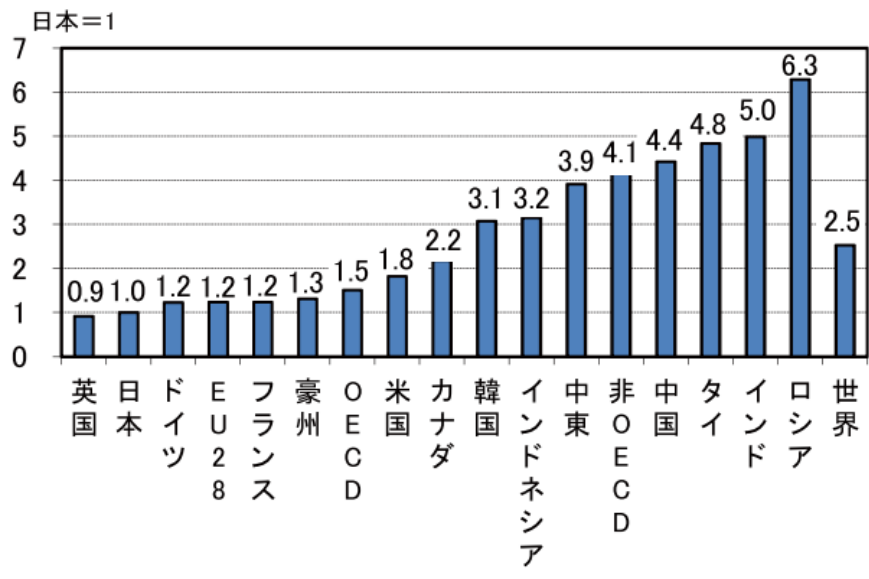


図 1-2. 実質 GDP 当たりのエネルギー消費の主要国・地域比較 (2016 年) <sup>[1]</sup>

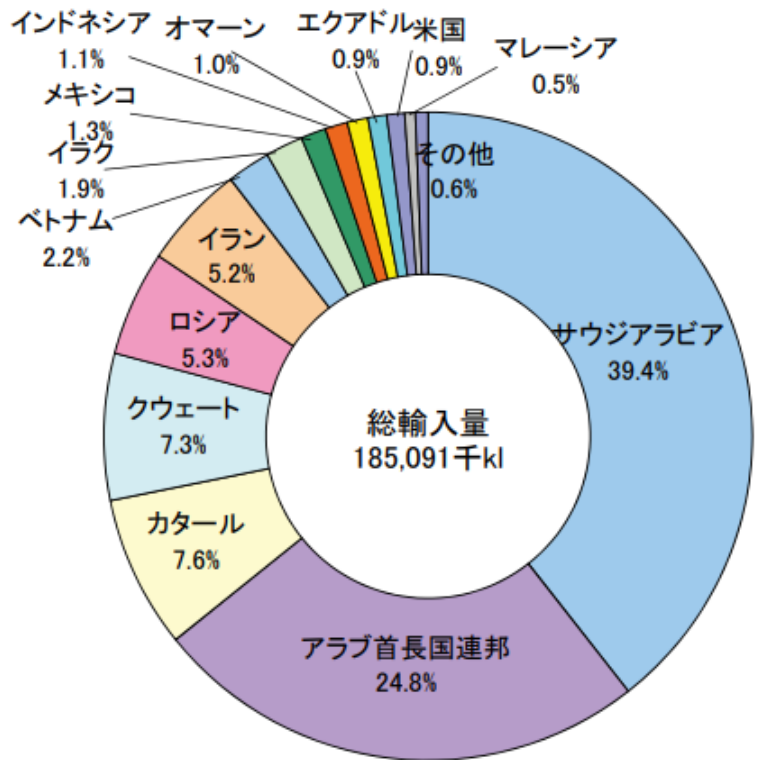


図 1-3. 原油の輸入先 (2017 年度) <sup>[1]</sup>

## 1.2 再生可能エネルギー

再生可能エネルギーとは、「エネルギー供給事業者による非化石エネルギー源の利用及び化石エネルギー原料の有効な利用の促進に関する法律」により「非化石エネルギー源のうち、エネルギー源として永続的に利用することができると認められるもの」として規定されている。

すなわち、再生可能エネルギーとは石油や石炭、天然ガスなどの有限な資源とは異なり、太陽光や風力、地熱といった地球資源で自然界に常に存在するエネルギーのことである。具体的には①太陽光、②風力、③水力、④地熱、⑤太陽熱、⑥大気中の熱その他自然界に存在する熱、⑦バイオマス（動植物に由来する有機物）の7種類である。

## 1.3 バイオマス

### 1.3.1 バイオマスの定義

「バイオマス：biomass=[bio]+[mass]」<sup>[2]</sup>は生物資源の量を表す概念である。一般的には化石資源を除いた「ある一定集積した動植物資源とこれを起源とする廃棄物の総称」とされることが多い。<sup>[3]</sup>バイオマスの種類は表 1-1<sup>[4]</sup>に示したように①廃棄物系バイオマス、②未利用系バイオマス、③生産系バイオマスと分類される。廃棄物系バイオマスは、廃棄される紙、家畜排せつ物、食品廃棄物、建設発生木材、製材工場残材、下水汚泥等があげられ、未利用バイオマスとしては、稲わら・麦わら・もみ殻等が、資源作物としては、さとうきびやトウモロコシなどが挙げられる。またバイオマスから得られるエネルギーのことをバイオエネルギー、またはバイオマスエネルギーと言う。

バイオマスは、光と水により再生可能な唯一の有機性資源であること、原料あるいは生産物である液体・気体燃料として貯蔵性・代替性があること、莫大な賦存量を有すること、バイオマス燃焼により放出されるCO<sub>2</sub>は再生時に固定・吸収されるため、地球規模でのCO<sub>2</sub>バランスを崩さずカーボンニュートラルであるといった特徴を有している。そのため、化石資源由来のエネルギーや製品をバイオマスで代替することによって地球温暖化を引き起こす温室効果ガスのひとつであるCO<sub>2</sub>の排出削減に大きく貢献することができ、京都議定書で定められたCO<sub>2</sub>削減目標を日本が達成するためには、バイオマスの利活用の推進が必要であるとされている。

表 1-1. バイオマスの種類<sup>[4]</sup>

廃棄物系資源	木質系バイオマス	製材工場残材	
		建設発生木材	
	製紙系バイオマス	古紙	
		製紙汚泥	
	家畜排せつ物	黒液	
		牛ふん尿	
		豚ふん尿	
		鶏ふん尿	
	生活排水	その他家畜ふん尿	
		下水汚泥	
	食品廃棄物	し尿・浄化槽汚泥	
		食品加工廃棄物	
		食品販売廃棄物	卸売市場廃棄物
		食品小売業廃棄物	
厨芥類		家庭系厨芥 事業系厨芥	
その他	廃食用油		
	埋立地ガス		
	紙くず・繊維くず		
未利用系資源	木質系バイオマス	森林バイオマス	林地残材 間伐材 未利用樹
		その他木質系バイオマス	(剪定枝など)
	農業残さ系	稲作残さ	稲わら もみ殻
		麦わら	
		バガス	
	木質系バイオマス	その他農業残さ	
短周期栽培木材			
生産系資源	草本系バイオマス	牧草	
		水草	
		海藻	
	その他	藻類	
糖・でんぷん			
	植物油	パーム油 菜種油	

### 1.3.2 バイオマス利用の現状

バイオマス利用の多くは発電用燃料や輸送用燃料に用いられている。また、開発途上国を中心に、薪や炭といった形でのバイオマス利用も行われている。開発途上国では、経済の成長に伴い灯油、電気、都市ガスなどのエネルギーの商業的利用が増えることで、バイオマス利用の比率は低下することが考えられる。一方で、米国や欧州等の先進国では、気候変動問題への対応からバイオマス導入を政策的に推進する国が多くなってきている。世界的には2016年時点で一次エネルギー総供給の9.5%と比較的大きな割合を占め、先進国（OECD諸国）平均では5.4%、開発途上国（非OECD諸国）平均では12.7%であることが報告されている。（表1-2）

また、バイオマス利用に関しては、特に運輸部門において石油依存からの脱却や、温室効果ガス排出の抑制を目的とした政策が打ち出されており、例えばEUでは、2020年までに輸送用燃料のうち少なくとも10%をバイオ燃料とする目標が掲げられている。しかし、バイオ燃料の主な原料は、サトウキビやトウモロコシといった食料であることから、バイオ燃料の利用の急激な増大は、食料価格の高騰など、深刻な影響を与える可能性があることが指摘されている。さらに、バイオ燃料生産を目的とした森林伐採による耕地の増加なども予想される。こうした背景から、バイオ燃料の生産・消費による自然環境や食料市場への影響を抑えるために食料以外の原料として、稲わらや木材等のセルロース系原料、藻類や廃棄物を用いた次世代型バイオ燃料開発への取組が進められている。

表1-2. 世界各地域のバイオマス利用状況（2016年）<sup>[1]</sup>

	バイオマス (Mtoe)	一次エネルギー 総供給	シェア
<b>OECD</b>	283.0	5,274.8	5.4%
欧州	138.8	1,723.4	8.1%
米州	126.4	2,669.7	4.7%
アジア・オセアニア	17.8	881.7	2.0%
<b>非OECD</b>	1,025.1	8,088.2	12.7%
アフリカ	390.4	817.8	47.7%
中南米	124.5	617.1	20.2%
アジア(中国除く)	382.2	1,816.3	21.0%
中国	108.0	2,972.5	3.6%
非OECD欧州及びユーラシア	19.2	1,130.4	1.7%
中東	0.8	734.1	0.1%
<b>世界計</b>	1,308.1	13,761.4	9.5%
日本	8.0	425.6	1.9%



## 1.4. 藻類バイオマス

### 1.4.1 藻類バイオマスの概要

藻類バイオマスは多細胞の大型藻類（海藻）と単細胞の微細藻類（植物プランクトン）に大別される。大型藻類（ジャイアントケルプ、コンブ、ワカメなどの海藻）は光合成に必要な光が十分届く海底の岩や石などの基質に仮根で付着する形で存在している。従来、大型藻類は食用や肥料として利用されており、20世紀には海藻類特有のアルギン酸などの多糖類が海藻から抽出され、食料品・医薬品・化粧品・ペンキ・生地の染色・石油掘削機の潤滑油・建築内装材・製紙など様々な分野で利用されている。一方、微細藻類は海洋に広く分布しており、健康食品やカロチノイド・フィコビルリンなどの色素物質やビタミン類などが抽出利用、水産生物の飼料などで事業利用が進んでいる。<sup>[3]</sup> 注目される海産バイオマスは海藻類のジャイアントケルプ、コンブ、ワカメ、ノリ、マクサ、アオサ、ホンダワラ、微細藻類では海産順化したスピルリナやドナリエラ、あるいは海産クロレラや珪藻類などである。

前節でも記述した通り、バイオマスの利用における最大の問題は食糧との競合である。その点において藻類バイオマスは日本の排他的経済水域内に大量に存在し、エネルギー作物やリグノセルロース系バイオマスに比べて成長速度が早く、効率的な栽培が可能であることや、成長の過程でCO<sub>2</sub>を吸収すること、構造中に難分解性のリグニンを含まないといったメリットを有している。<sup>[4-6]</sup> さらに、大型藻類は土地や淡水を必要とせず栽培することが出来る。また、東アジアのいくつかの国で食料、飼料、肥料として一部使用されているものの、その種は限られておりその量はトウモロコシやサトウキビなど他のエネルギー作物に比べ非常に少ない。<sup>[7-12]</sup> 以上の点から大型藻類はエネルギー作物やリグノセルロース系バイオマスに替わる次世代のエネルギー資源として利用が期待されている。

#### 1.4.2 藻類バイオマスの利用に関する既往研究

大型藻類などの藻類バイオマスは、熱分解や水熱液化およびバイオエタノール生産などのバイオリファイナリープロセスにおいて次世代のエネルギー資源としての利用が期待されている。

藻類バイオマスのエネルギー利用に関する既往研究では *Ulva*、*Saccharina*、*Laminaria* などの大型藻類から生物学的変換あるいは熱化学的変換を経てバイオエタノール、バイオガス、バイオオイルといった有用物質の生産に関する研究が報告されている。<sup>[13-15]</sup>

大型藻類を微生物発酵により処理することでバイオエタノールや揮発性脂肪酸を得ることができる。<sup>[16-17]</sup>しかし微生物発酵などは目的生成物に対する選択性が大きいというメリットはあるが、同時に処理時間が数日間と非常に長いといった課題も存在する。

一方で触媒を利用した熱分解や水熱処理のような熱化学的変換では、微生物発酵と比較し短時間で大型藻類から有用な物質を得られる。300-600°Cにおける熱分解では数時間で大型藻類からバイオオイルを得られることが報告されている。<sup>[18]</sup>また水熱処理においてはセルロースやリグノセルロースを対象にフラン誘導体や有機酸といった様々なプラットフォーム化学物質を得ることができ<sup>[19-20]</sup>、300°C以下で触媒を用いた水熱反応によってヒドロキシメチルフルフラール (HMF) や乳酸、フルフラールなどのプラットフォーム化学物質を得ることができる。<sup>[21-23]</sup>

しかし、大型藻類、特に褐藻類の主要な炭水化物で多糖類のアルギン酸を対象とした水熱処理に関する報告は少ない。アルギン酸は2つの単量体 D-マンヌロン酸と L-マンヌロン酸の 1,4-グリコシド結合を介して構成されている。(図 1-7) そのため、セルロースと構造が非常に似ており、セルロースと同様にアルギン酸の水熱処理によって有用物質を得られると期待される。また Aida らにより亜臨界水および超臨界水条件下で無触媒でのアルギン酸の水熱処理から有機酸などの有用物質が得られ、セルロースおよびグルコースなどのリグノセルロース系バイオマスと比較して、大型藻類由来のアルギン酸がバイオリファイナリープロセスにおける有望な原料になり得ることが報告されている。<sup>[24]</sup>

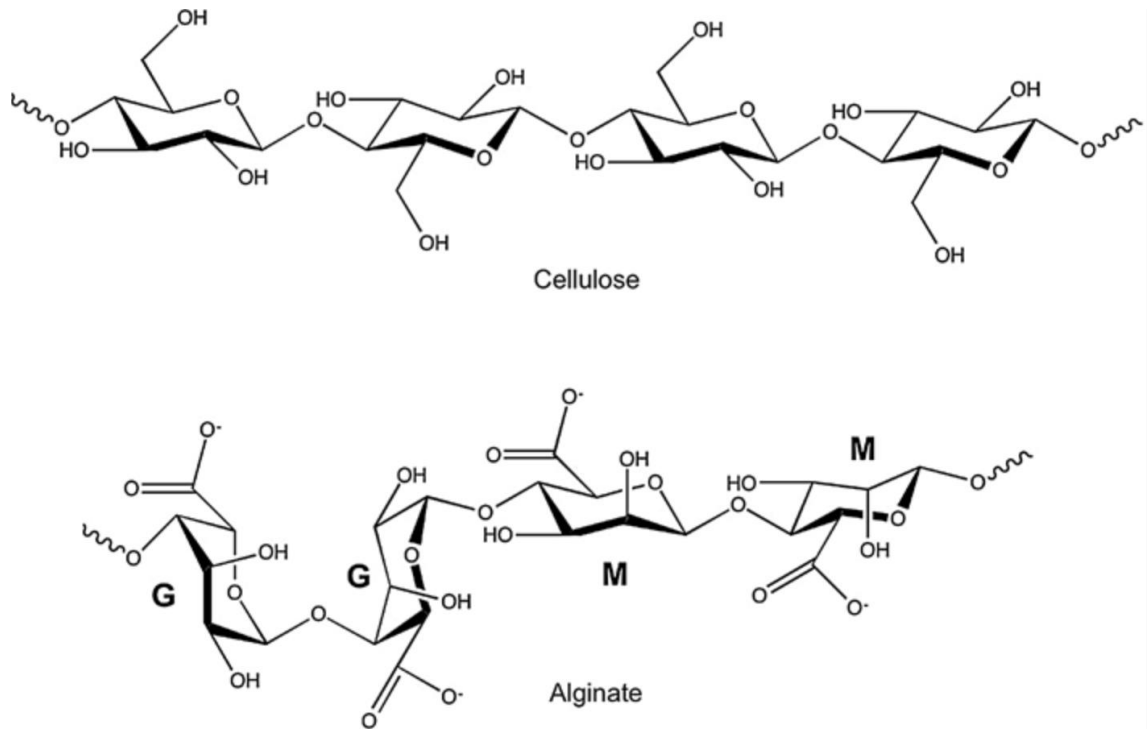


図 1-7 アルギン酸とセルロースの構造 (G: グルロン酸、M: マンヌロン酸) [25]

## 1.5 高温高圧水の概要

水を密閉容器に入れ温度を高くしていくと、水は温度の上昇に伴って膨張し、密度が小さくなる。一方で気相側は温度の上昇に伴って水蒸気の生成量が増加するため、圧力が高くなり、密度も大きくなる。さらに温度を上げると水と水蒸気の密度が等しくなり、水と水蒸気の区別がつかない状態になる。この点を臨界点（647K、22.1MPa）という。臨界点以上の温度・圧力の水を超臨界水と呼び、臨界点以下で加水分解力のある水を亜臨界水と呼ぶ。図1-4に水の状態図<sup>[10]</sup>を示した。流体の物性は分子間相互作用により決まり、その分子間相互作用は分子間距離により支配される。そのため、誘電率や水のイオン積、粘度などの水の物性は臨界点近傍で大きく変化する。<sup>[11]</sup>

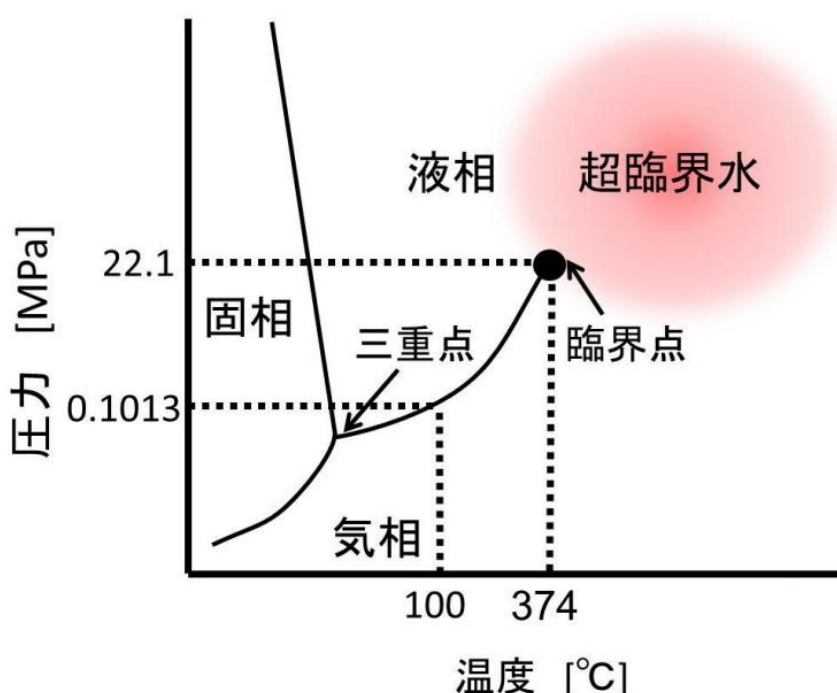


図 1.4 水の状態図<sup>[10]</sup>

図 1.5 に水のイオン積を示す。<sup>[11]</sup> 亜臨界水では、水のイオン積が 300°C 付近で最大値を示し、常温の約 1000 倍となり、 $H^+$  と  $OH^-$  イオン濃度も約 30 倍になる。そのためこの温度付近では加水分解力が最大となり、有機物は高速で分解され小さなたんぱく質やペプチド、アミノ酸、有機酸、糖などの有機物に変わる。また、図 1.6 に水の誘電率を示す。誘電率は常温に比べ小さくなり臨界点付近では 2-10 程度と有機溶媒程度に変化する。このため、水でありながら強力な有機溶剤のような働きをする。したがって、有機物中に油分が存在していた場合、その油分をほぼ瞬間的に 100% 抽出することができる。水のイオン積は 300°C を超え、高温・高圧になると急激に減少し、それに伴い加水分解力も急激に衰える。一方で、250°C 以上になると加水分解の衰えとは逆に熱分解力が大きくなり、臨界点付近では、反応

の大部分が熱分解となる。これらの性質を理解し、適切な操作方法を選択することにより、有機物や有機性廃棄物から様々な有価物を得ることが可能になる。

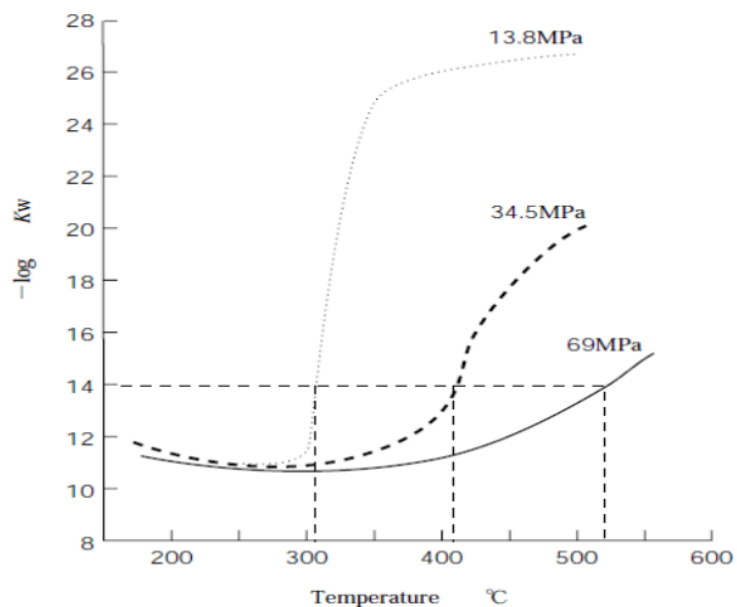


図 1.5 水のイオン積 [11]

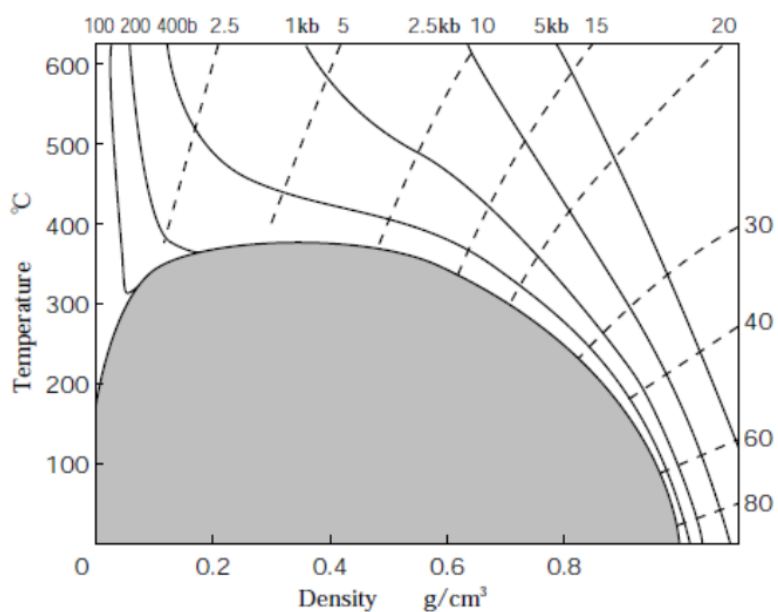


図 1.6 水の誘電率[11]

## 1.6 研究目的

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ナトリウム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ナトリウム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<sup>[3]</sup>、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、アルギン酸ナトリウム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。

## 第2章 実験方法及び分析方法

### 2.1 実験方法

本研究ではモルデナイトの水熱安定性ならびにアルギン酸ナトリウムの水熱処理への添加効果を確認するため2つの実験を行った。それぞれの実験についての概要を以下に示す。

#### 2.1.1 モルデナイト (MOR) の水熱安定性試験

モルデナイト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。

モルデナイトは  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比の異なる MOR15( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ )、MOR240( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=240$ )の2種類を使用した。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。反応器内にモルデナイトを 0.2g と純水を 6 mL 封入した。その後、反応器を熔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。反応後のモルデナイトと反応溶液についてそれぞれ分析することでモルデナイトの水熱安定性を評価した。

実験後のモルデナイトは XRD を使用し、結晶構造および結晶化度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。

#### 2.1.2 アルギン酸の高温高压水処理

モルデナイトの添加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。実験は内容積 20cm<sup>3</sup> の SUS316 製回分式反応器で行った。反応器内にアルギン酸ナトリウム水溶液(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 N<sub>2</sub> ガスで置換したグローブボックス内で行った。その後、反応器を熔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アルギン酸ナトリウムの水熱処理における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。

### 2.1.3 試薬

#### ・アルギン酸ナトリウム

本実験では大型藻類の主成分のひとつであるアルギン酸ナトリウムを使用した。構造式を図 2-3 に示す。アルギン酸ナトリウムは株式会社舞昆のこうはらよりサンプルとして提供を受けたものを使用した。海藻中に含有されるアルギン酸ナトリウムの粘度を考慮し、1000 mPa・s のものを使用した。

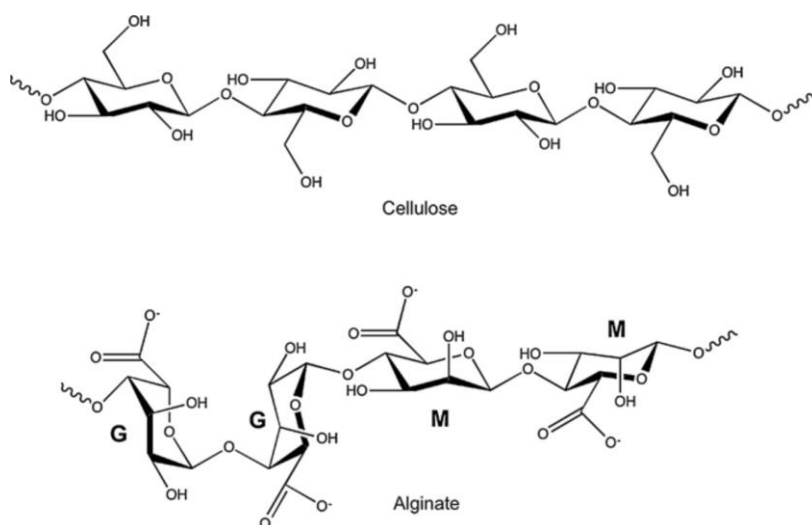


図 2-3 アルギン酸とセルロースの構造 (G：グルロン酸、M：マンヌロン酸)

#### ・モルデナイト

本実験では、添加材としてゼオライトの一種であるモルデナイトを選定した。モルデナイトは東ソー株式会社から購入したものを使用した。モルデナイトは  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比の異なる 2 種類の MOR15 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ )、MOR240 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=240$ ) を使用した。

表 2-1 MOR15 及び MOR240 の物性

結晶形 (Si/Al)	細孔径 (Å)	Si/Al比 (mol/mol)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	結晶の大きさ (μm)	粒子の大きさ (μm)	NH <sub>3</sub> -TPD (mmol/g)
H-MOR-(15)	7	15	400	1~3	18	2.0
H-MOR-(240)	7	240	450	0.1×0.5	12	0.2



#### 2.1.4 溶融塩浴

モルデナイトの水熱安定性試験およびアルギン酸ナトリウムの水熱処理において反応器の加熱のために溶融塩浴を用いた。溶融塩浴には硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウムを質量比 6:5:1 で混合したものを使用した。塩浴内の温度は坂口電熱株式会社の熱電対 T-35 シース熱電対 K タイプを用いて計測し、温度調節器を用いて溶融塩浴の温度を調節した。この温度調節器の設定温度を反応温度と仮定し、実験を行った。また、塩浴内の温度を均一に保つためにエアポンプを用いて空気で塩浴をバブリングし、溶融塩が対流するようにした。

#### 2.1.5 装置

モルデナイトの水熱安定性試験およびアルギン酸ナトリウムの水熱処理においてそれぞれ異なる回分式反応器を使用した。以下にそれぞれの実験で使用した反応器の詳細を示す。

##### (1) 回分式反応器（モルデナイトの水熱安定性試験）

モルデナイトの水熱安定性試験には内容積 10mL の SUS316 製の回分式反応装置を用いた。概略図を図 2-4 に示す。反応部は長さ 12.2cm、厚さ 1.24mm の 1/2 インチ管で両端に 1/2 インチキャップを取り付けている。

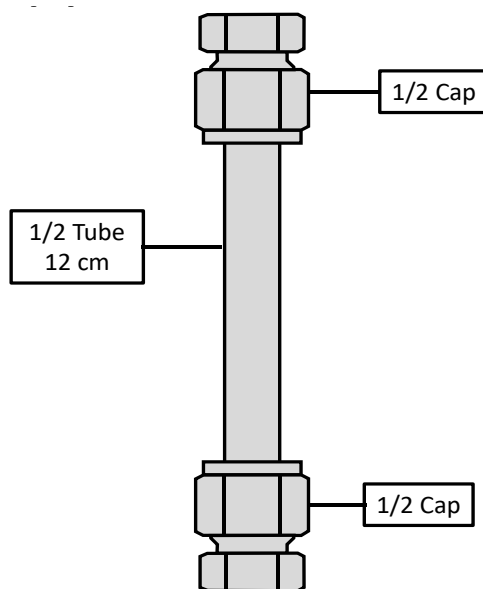


図 2-4 水熱安定性試験用の回分式反応器

(2) 回分式反応器 (アルギン酸ナトリウムの水熱処理)

アルギン酸ナトリウムの水熱処理には内容積 20mL の SUS316 製の回分式反応装置を用いた。概略図を図 2-5 に示す。反応部は長さ 10 cm、肉厚 2.11 mm の 3/4 インチ管を用いており、片方には 3/4 インチキャップ、反対側には 3/4-1/2 レデューサーと 1/2-1/8 レデューシングユニオンを取り付け 10 cm の肉厚 0.71 mm の 1/8 インチ管の一方へと接続した。1/8 インチ管の反対側へはガスサンプリング用のバルブを取り付けている。なお、実験条件を表に示した。

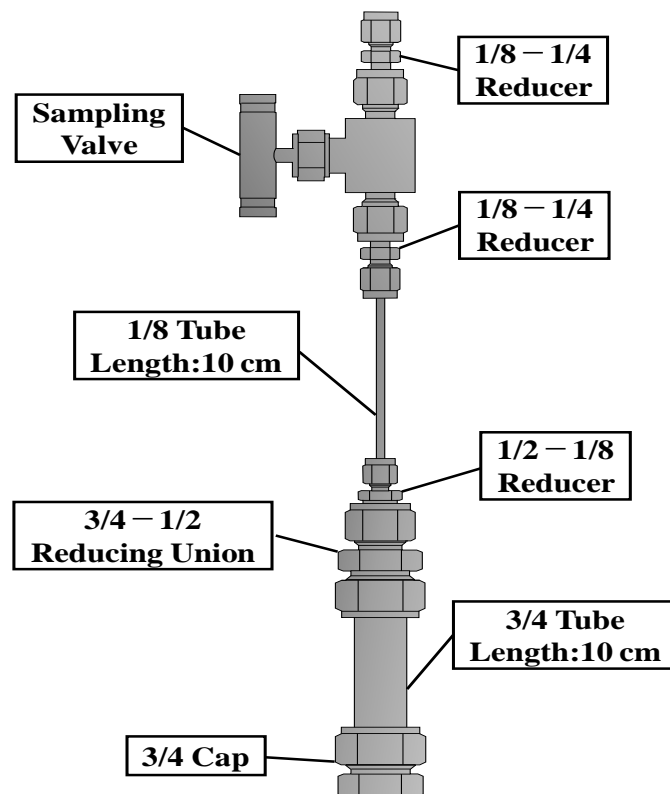


図 2-5 アルギン酸ナトリウムの水熱処理用の回分式反応器

表 2-2 アルギン酸ナトリウムの水熱処理における実験条件

Run	Temperature[°C]	Time[min]	Additive
1	250	5	without
2	300		
3	350		
4	400		
5	250	5	MOR15
6	300		
7	350		
8	400		
9	250	5	MOR240
10	300		
11	350		
12	400		
13	250	30	without
14	300		
15	350		
16	400		
17	250	30	MOR15
18	300		
19	350		
20	400		

Run	Temperature[°C]	Time[min]	Additive
21	250	30	MOR240
22	300		
23	350		
24	400		
25	250	60	without
26	300		
27	350		
28	400		
29	250	60	MOR15
30	300		
31	350		
32	400		
33	250	60	MOR240
34	300		
35	350		
36	400		

## 2.1.6 ガスサンプリング装置

生成したガス量の測定には図 2-6 に示したガスサンプリング装置を用いた。この装置は圧力計、真空ポンプ及び SUS316 製の部品を組み立てて作成している。圧力計は 2 種類使用し、真空状態の確認及び通常的气体生成量の測定にはキーエンス社製の AP-13S（測定範囲  $\pm 100\text{KPa}$ ）を用いた。

操作方法は、まず図中の接続部①で反応器のバルブとガスサンプリング装置を接続する。このとき、バルブ②、③、④は開放させておく。その後、真空ポンプを作動させバルブ④を閉じてサンプリング装置内を真空状態に保つ。圧力計を確認し、真空状態になった時点でバルブ③を閉める。その後、バルブ④を開けてポンプを停止させる。この時、装置からの漏れがないか圧力計で確認する。装置内が真空状態であることを確認したら、反応器側のバルブを開放しガスを投入する。

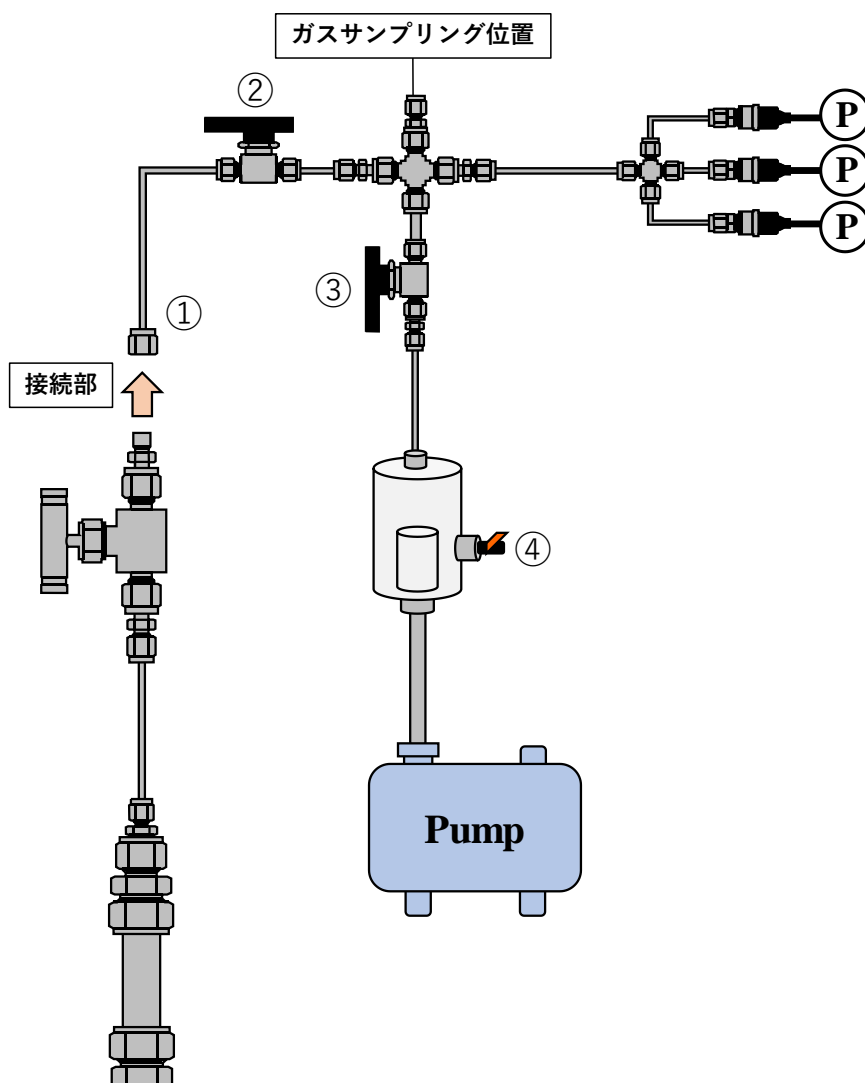


図 2-6 ガスサンプリング装置

## 2.1.7 実験操作

モルデナイトの水熱安定性試験およびアルギン酸ナトリウムの水熱処理の実験操作の詳細を以下に示す。

### 2.1.7.1 モルデナイトの水熱安定性試験

モルデナイトの水熱安定性試験における実験操作の詳細を以下に示す。

- ① 反応器に所定量の MOR15 もしくは MOR240 及び純水を封入した。
- ② 目的温度に加熱させた塩浴内に反応器を浸漬させた。
- ③ 所定の反応時間が経過した後、熔融塩浴から反応器を取り出し、水浴に付けて冷却し反応を停止させた。
- ④ 常温まで十分に冷却した後、反応器内のモルデナイトと純水を吸引ろ過した。
- ⑤ 実験後のモルデナイトは純水で数回洗浄し、105°Cのオーブンで一晩乾燥させ分析を行った。
- ⑥ 反応後の溶液はシリンジフィルターを用いて濾過し、分析した。

### 2.1.7.2 アルギン酸ナトリウムの水熱処理

アルギン酸ナトリウムの水熱処理における実験操作の詳細を以下に示す。②と③の操作については図 2-7 に示した。

- ① 窒素ガスで置換したグローブボックス内で反応器にアルギン酸ナトリウム水溶液と必要に応じて触媒を封入した。
- ② 目的温度に加熱させた塩浴内に反応器を浸漬させた。
- ③ 所定の反応時間が経過した後、熔融塩浴から反応器を取り出し、水浴につけて冷却し反応を停止させた。
- ④ 常温まで十分に冷却した後、真空状態にしたガスサンプリング装置に接続し圧力を計測した。
- ⑤ 圧力を測定後、気体生成物をガスタイトシリンジで回収し気体成分を分析した。
- ⑥ 液体生成物は遠沈管に回収し、遠心分離にかけた後にシリンジフィルターを用いて濾過し、分析した。

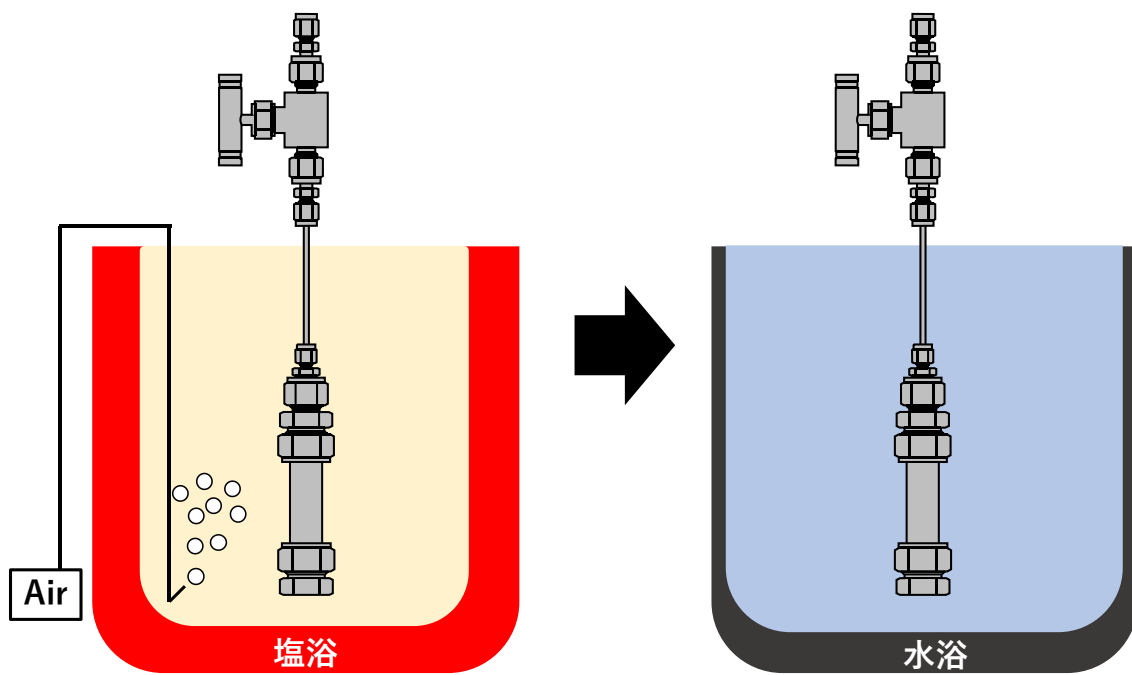


図 2-7 実験操作手順

手順①では反応器のデッドスペースに存在する空気中の酸素の影響を取り除くため、窒素ガスを流通させたグローブボックス（アズワン：745×460×594 mm）内で封入作業を行っている。実験に先立ちグローブボックス内に窒素ガスを流通させた際のグローブボックス内の溶存酸素濃度を計測した。溶存酸素濃度の計測には光明理化学工業株式会社ポケットブル H<sub>2</sub>S・O<sub>2</sub>モニタ（型式：MMP-12）を使用した。結果を図 2-8 に示した。図 2-8 より窒素ガス流通後、10 分でグローブボックス内の溶存酸素濃度は 0%になることが確認された。そのため封入作業は窒素ガスを流通させ、10 分経過した後に行った。

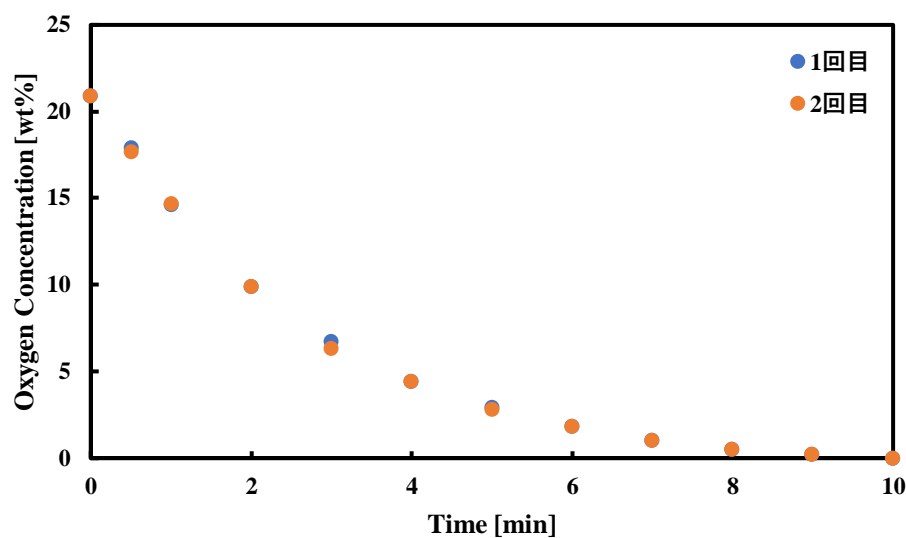


図 2-8 グローブボックス内の酸素濃度の経時変化

## 2.2 分析方法

### 2.2.1 粉末 X 線回折計 (XRD)

水熱安定性試験でのモルデナイトの結晶構造の変化を確認するために粉末 X 線回折計 (XRD) を用いた。なお機器は東京大学物性研究所の X 線測定室所有のものを使用した。分析条件を表 2-3 に示した。

表 2.3 XRD の分析条件

装置	SmartLab (リガク製)
線源	Cu-K $\alpha$
電圧	40kV
電流	20mA
測定範囲	5° -40°
測定速度	5° /min
解析ソフト	SmartLab GuidanceTM ソフトウェア

### 2.2.2 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)

モルデナイトからの Si および Al の溶出量の測定は ICPM-8500 (島津製作所) の検量線分析を用いて行った。

分析手順

- ① Si と Al 濃度が 250、500、750、1000ppb になるように標準液を作成した。
- ② ①で作成した標準液を ICP-MS で測定し、検量線を作成した。
- ③ 実験で得られた液体サンプルをメンブレンフィルター (AS ONE 孔径 0.22 $\mu$ m) で濾過した後、検量線範囲に入るよう適切に希釈し測定した。

### 2.2.3 GC-TCD

GC-2014 (島津製作所) を用いて分析を行った。検出器には熱伝導度検出器 (TCD)、キャリアガスには Ar を用い、流量は 30mL/min とした。またガスサンプルの注入口および検出器の温度は 170 °C、検出器の電流は 60 mA に設定した。カラム温度の昇温プログラムは表 2-4 に示した。サンプルの注入量は 0.1~1.0 mL とした。

表 2-4 カラム温度の昇温プログラム

昇温速度 [°C/min]	カラム温度 [°C]	保持時間 [min]
-	50	6
10	120	7



<分析手順>

- ① H<sub>2</sub>:4.80 %、N<sub>2</sub>:53.48 %、CO:16.2 %、CO<sub>2</sub>:20.38 %、CH<sub>4</sub>:5.11 %を含む標準ガスボンベ（東京高圧山崎）からアルミニウム製のガスバッグに標準ガスを採取した。その後ガスタイトシリンジを用いて 300、500、1000 μL をガスバッグより採取しそれぞれ GC-TCD で分析し、検量線を作成した。
- ② 実験後の生成ガスシリンジで 500 μL 採取し、GC-TCD で分析した。
- ③ ①で作成した検量線から、気体生成物の組成と濃度を算出した。
- ④ 気体生成物の総量は③で求めた組成と濃度ならびにガスサンプリング時の圧力差から算出し、気体の体積を求めた。算出方法を以下に示した。

<算出方法>

気体は理想気体と仮定した。まず、反応前に反応器内部に存在する気体の量  $n_0$ [mol] は以下のように示される。

$$n_0 = \frac{P_0(V_R - V_W)}{RT_0}$$

$P_0$  は大気圧 [Pa]、 $V_R$  は反応器の TOC 体積 [m<sup>3</sup>]、 $V_W$  は反応器に投入したアルギン酸ナトリウム水溶液の体積 [m<sup>3</sup>]、 $R$  は気体定数 [J/(K・mol)]、 $T_0$  は室温 [K] を示している。

また、反応前にガスサンプリング装置内に存在する気体  $n_1$ [mol] は以下のように示される。

$$n_1 = \frac{P_1 V_{GSS}}{RT_0}$$

$P_1$  はガスサンプリング装置内を真空にした際の圧力 [Pa]、 $V_{GSS}$  はガスサンプリング装置内の体積 [m<sup>3</sup>] である。

ガスサンプリング装置に接続した反応器のバルブを開放した際、装置内に存在する気体  $n_2$  は以下のように示される。

$$n_2 = \frac{P_2(V_R + V_{GSS} - V_W)}{RT_0}$$

$P_2$  は反応器のバルブを開放したときのガスサンプリング装置内の圧力 [Pa] である。

以上の式より生成ガス量  $n_3$ [mol] は以下のように示される。

$$n_3 = n_2 - n_1 - n_0 = \frac{P_2(V_R + V_{GSS} - V_W) - P_1 V_{GSS} - P_0(V_R - V_W)}{RT_0}$$

## 2.2.4 TOC

TOC-V<sub>CPN</sub>（島津製作所）を用いて、液体生成物中の全炭素、有機炭素、無機炭素の定量を行った。TC 標準液の作製には特級試薬のフタル酸水素カリウム（和光純薬工業）、IC 標準液の作製には特級試薬の炭酸水素ナトリウム（和光純薬工業）と炭酸ナトリウム（和光純薬工業）を用いた。以下に分析手順を示した。

<分析手順>

- ① 1 L のメスフラスコに 2.125 g のフタル酸水素カリウムを入れ、標線まで純水を加えて攪拌することで 1000 mg-C/L の TC 標準液を作製した。
- ② 1 L のメスフラスコに 3.50 g の炭酸水素ナトリウムと 4.41 g の炭酸ナトリウムを入れ、標線まで純水を加えて攪拌することで 1000 mg-C/L の IC 標準液を作製した。
- ③ 実験により得られた液体生成物を純水で 40 倍希釈した。
- ④ 標準液とサンプルの TOC 濃度を測定し、得られた濃度に希釈倍率である 40 を乗じることにより液体生成物中の TOC 濃度を算出した。

## 2.2.5 GC-MS

アルギン酸ナトリウムの分解生成物の定性分析には GC-MS（島津製作所、GC-2010）を用いた。使用したカラムは InertCap WAX でキャリアガスにはヘリウムを使用した。注入口温度は 230°C に、インターフェイス温度は 250°C に設定した。定性はカラムへの試料導入にスプリットレス法を用いた。カラム槽温度は図 2-9 に示すように 50°C から 230°C まで昇温させた。

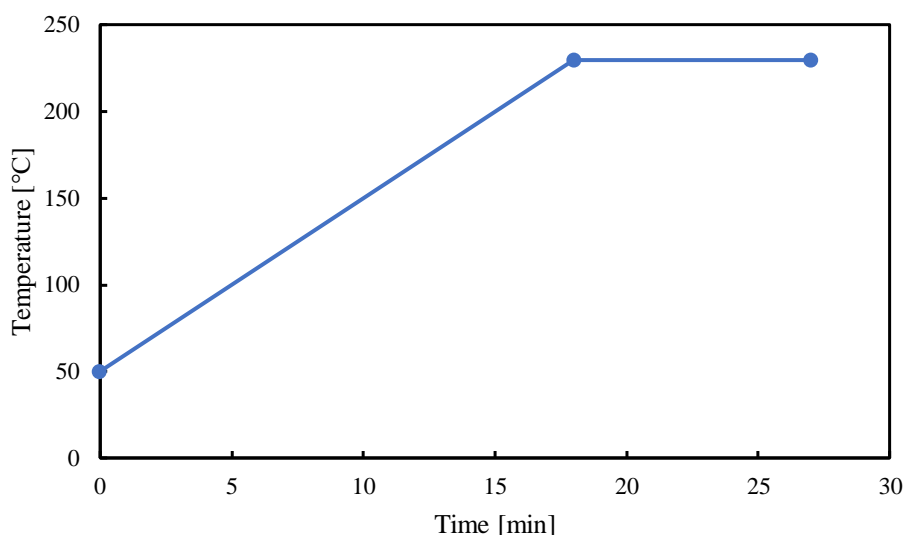


図 2-9 GC-MS の昇温プログラム

## 2.2.6 高速液体クロマトグラフィー (HPLC)

### <分析条件>

高速液体クロマトグラフ LC-2000 (日本分光) により、液体生成物中の有機酸の定性・定量分析を行った。検出器は UV (紫外可視分光) を、カラムは SUGAR SH1011 (SHODEX 社) を用いた。溶離液には 5mM の硫酸水溶液 (60%特級試薬、和光純薬工業) を用いた。溶離液の流量は 1.0 mL/min で、サンプルの注入量は 50 $\mu$ L である。カラム槽温度は 60 $^{\circ}$ C とした。

### <分析手順>

- ① 標準物質の有機酸を LC-2000 で分析した。
- ② 実験で得られた液体生成物を純水で 10 倍希釈し、LC-2000 で分析した。
- ③ 測定結果から、液体生成物中の有機酸の収率を以下の式より算出した。

$$\text{有機酸の収率} = \frac{\text{有機酸中の炭素量[g]}}{\text{アルギン酸 Na 中の炭素量[g]}} \times 100$$

### 第3章 モルデナイトの水熱安定性評価

#### 3.1 反応温度の影響について

モルデナイトの水熱安定性について反応温度の影響を検討した。図 3-1 に反応温度 250-350°C、反応時間 1 時間での反応後の (a) MOR15 と (b) MOR240 の XRD の測定結果を示した。MOR15、MOR240 とともにモルデナイトの結晶構造を示す  $2\theta = 6^\circ - 15^\circ$  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。

表 3-1 にこの時の結晶化度の算出結果を示した。なお結晶化度の算出には A.W.O'Donovan ら<sup>[27]</sup>によって報告された算出方法を用いた。これはモルデナイトのミラー指数 (3 3 0)、(1 5 0)、(3 5 0)、(5 1 1) の反射面からのピークエリアの合計値を算出し、実験前 (untreated) の値を 100%とした場合の比として算出を行った。表 3-1 より MOR15 および MOR240 は反応温度の上昇に伴って結晶化度が低下していくことが示された。250-300°Cでの結晶化度は約 90%前後と非常に高く、結晶構造が維持されていることが示されたが、350°Cでは図 3-1 と同様に結晶化度は大きく減少した。このことから 350°Cでは結晶構造が大きく崩壊していることが考えられた。

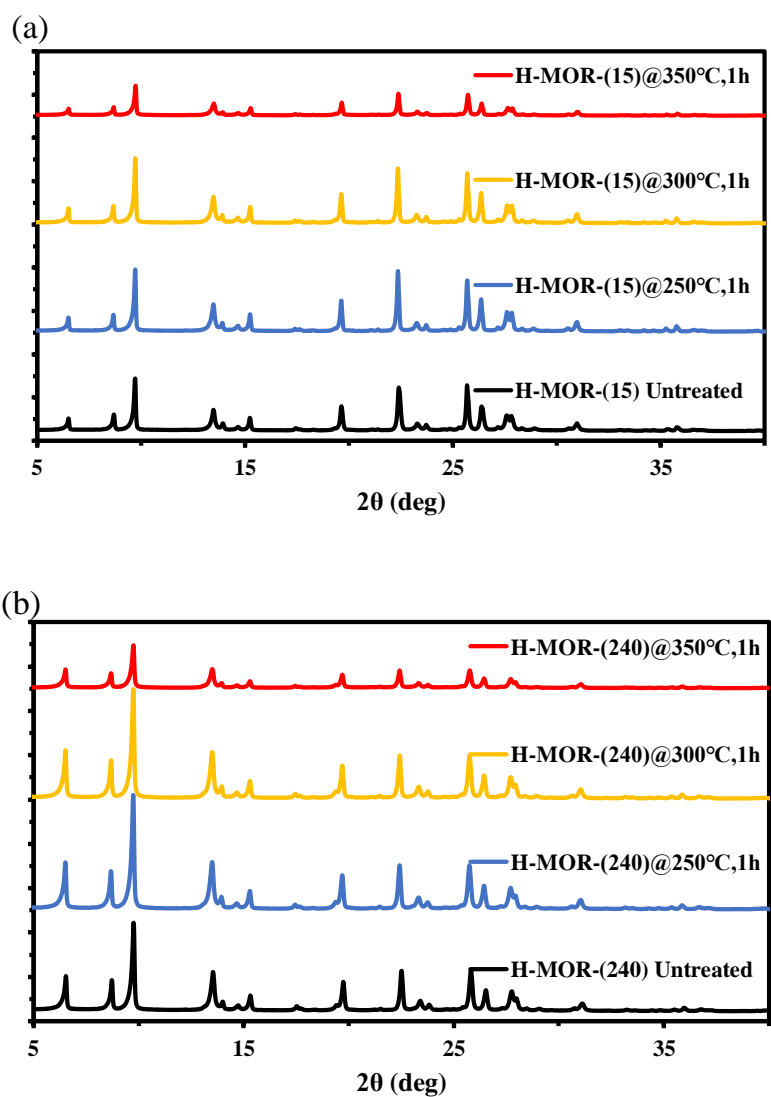


図 3-1 MOR15 および MOR240 の水熱処理後の XRD パターン (反応時間 1h)  
 (a) MOR15、(b) MOR240

表 3-1 MOR15 および MOR240 の水熱処理後の結晶化度 (反応時間 1h)

Crystallinity[%]			
Type	250°C	300°C	350°C
MOR15	92.6	87.5	44.7
MOR240	91.8	89.8	29.5

### 3.2 反応時間の影響について

モルデナイトの水熱安定性について反応時間の影響を検討した。図3-2～3-4に MOR15、図3-5～3-7に MOR240 の各反応温度における、反応時間 1-6 時間での反応後の XRD の測定結果を示した。MOR15、MOR240 ともに 250-300°Cにおいてモルデナイトの結晶構造を示す  $2\theta = 6^\circ - 15^\circ$  と  $20^\circ - 28^\circ$  のピーク強度は反応時間の経過に伴い変化が見られなかったが 350°Cでは反応時間の経過に伴い著しい減衰が確認された。

また表 3-2、3-3 に MOR15 と MOR240 の結晶化度の算出結果を示した。表 3-2、表 3-3 より MOR15 および MOR240 は前節で安定であった 250-300°Cにおいて反応時間の経過に伴って結晶化度の減少が確認された。また 350°Cでは反応時間の影響はより顕著であり、350°C、6 時間の反応後には MOR15、MOR240 ともに約 20%まで結晶化度が低下し、結晶構造の崩壊が進行したと推察した。

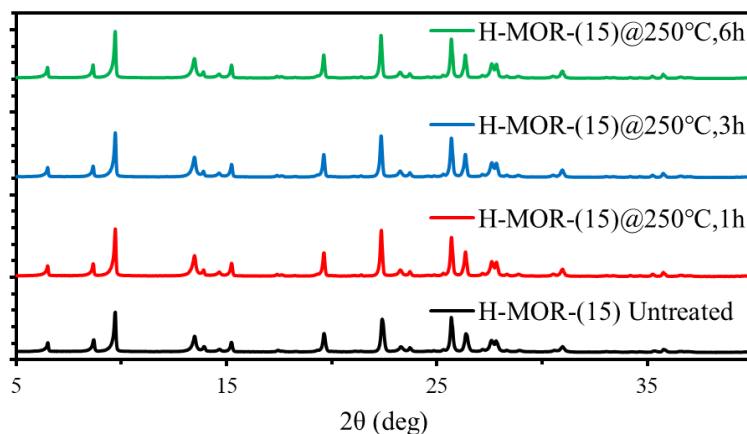


図 3-2 250°Cでの水熱処理後の MOR15 の XRD パターン

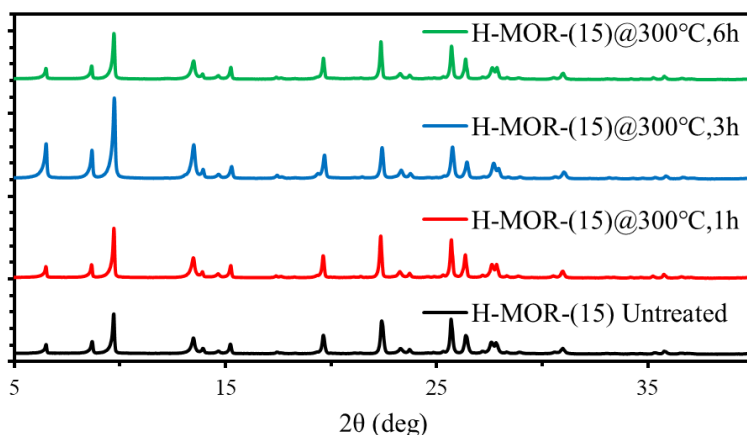


図 3-3 300°Cでの水熱処理後の MOR15 の XRD パターン

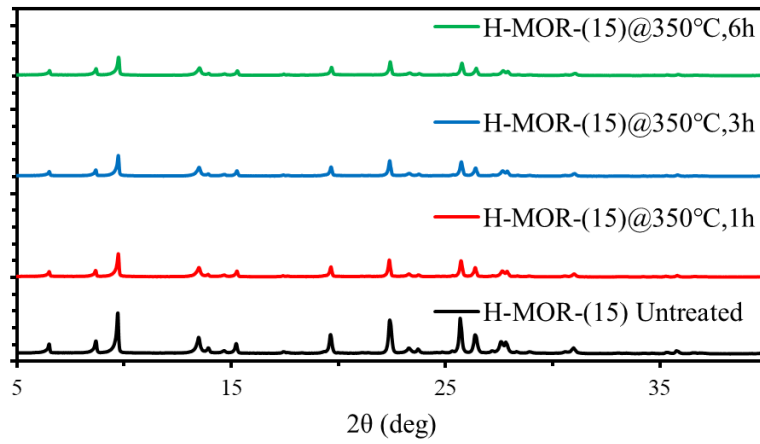


図 3-4 350°Cでの水熱処理後の MOR15 の XRD パターン

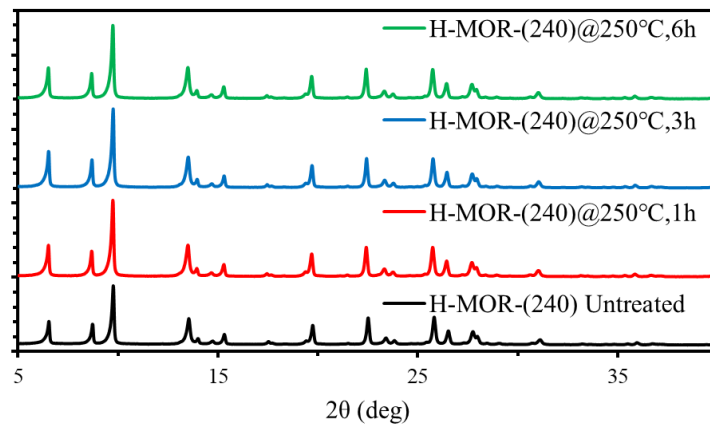


図 3-5 250°Cでの水熱処理後の MOR240 の XRD パターン

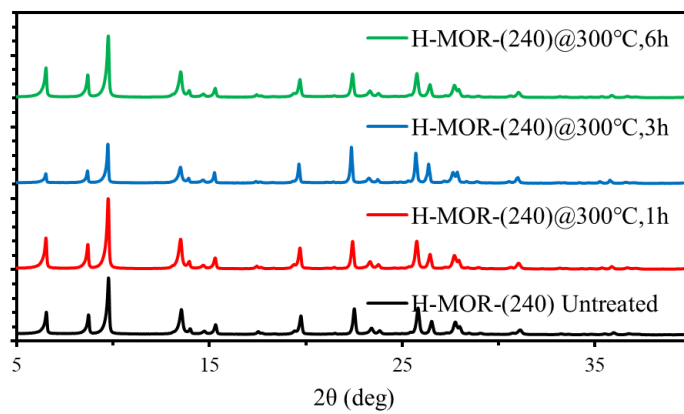


図 3-6 300°Cでの水熱処理後の MOR240 の XRD パターン

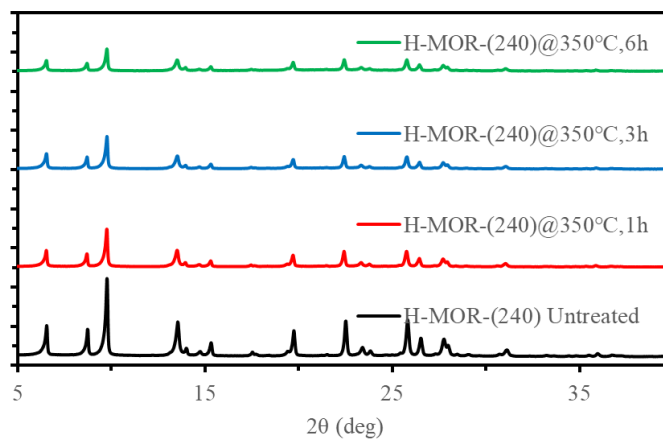


図 3-7 350°Cでの水熱処理後の MOR240 の XRD パターン

表 3-2 MOR15 水熱処理後の結晶化度

Reaction time[h]	Cristalinity [%]		
	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

表 3-3 MOR240 の水熱処理後の結晶化度

Reaction time[h]	Cristalinity [%]		
	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



### 3.3 Si と Al の損出量について

前節までに行った水熱処理後の反応溶液から Si と Al の溶出量を ICP-MS で測定し、MOR15 および MOR240 からのそれぞれの損出量を算出した。結果を表 3-4、3-5 に示した。Si の損出については MOR15 と MOR240 の両方で確認され、反応温度の上昇ならびに反応時間の経過に伴って微増することが確認された。また Al については比較的安定であった 250-300°C においては MOR15 では損出量は微小であり、MOR240 では 300°C、6 時間での反応でのみ Al の損失が確認された。また結晶構造の崩壊が示唆された 350°C においては 250-300°C と比較して Al の損失量は大きく増加した。そのため、MOR15 及び MOR240 の結晶構造の崩壊は脱 Al による影響が大きいと推察された。

表 3-4 MOR15 の Si および Al の損出量

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

表 3-5 MOR240 の Si および Al の損出量

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

以上の結果からモルデナイトは高温高圧水中においても 300°C までは高い水熱安定性を示すことが確認された。次章ではアルギン酸ナトリウムの水熱処理においてモルデナイトを使用し、モルデナイトの添加効果についての検討を行う。

## 第4章 アルギン酸ナトリウムの水熱処理

### 4.1 アルギン酸ナトリウムの分解率

#### 4.1.1 反応温度の影響

アルギン酸ナトリウムを反応温度 250-400°C、反応時間 5-60 分で水熱処理した際のアルギン酸ナトリウムの分解率についての検討を行った。

図 4-1 に 250-400°C、60 分でのアルギン酸ナトリウムの分解率を示した。図 4-1 よりアルギン酸ナトリウムは無触媒の場合、反応温度が高くなるにつれて分解率が増加することが確認された。250°C付近においては主に加水分解によりアルギン酸ナトリウムの分解が進行したと考えられ、反応温度の上昇に伴って熱分解も進行したことにより分解率が増加したと考えられる。また、モルデナイトを使用した場合、250°Cにおいて無触媒よりもアルギン酸ナトリウムの分解が高く、分解反応を促進したと考えられる。しかし 300°C以上においてはアルギン酸ナトリウムの分解率は無触媒を下回る結果となった。前章での結果からモルデナイトは 350°C以上での長時間の反応において結晶構造の崩壊が起きることが分かっており、そのためアルギン酸ナトリウムの分解率は無触媒よりも下回る結果になったと推察した。

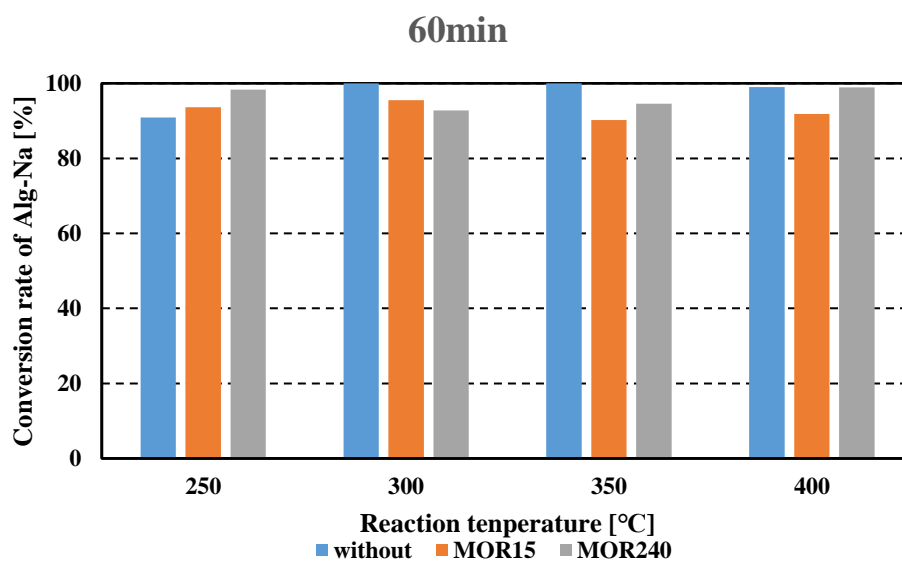


図 4-1 アルギン酸ナトリウムの分解率 (250-400°C、60min)

#### 4.1.2 反応時間の影響

図 4-2~4-5 に各反応温度でのアルギン酸ナトリウムの分解率を示した。触媒の有無に関わらず、250-400°C、反応時間 5 分においてアルギン酸ナトリウムは約 80%分解されていることが確認された。また反応時間の経過に伴い、分解率は増加傾向にあることが確認され、反応時間 60 分では無触媒、MOR15、MOR240 で 90%近くアルギン酸ナトリウムが分解され、低分子化が進行したと推察された。

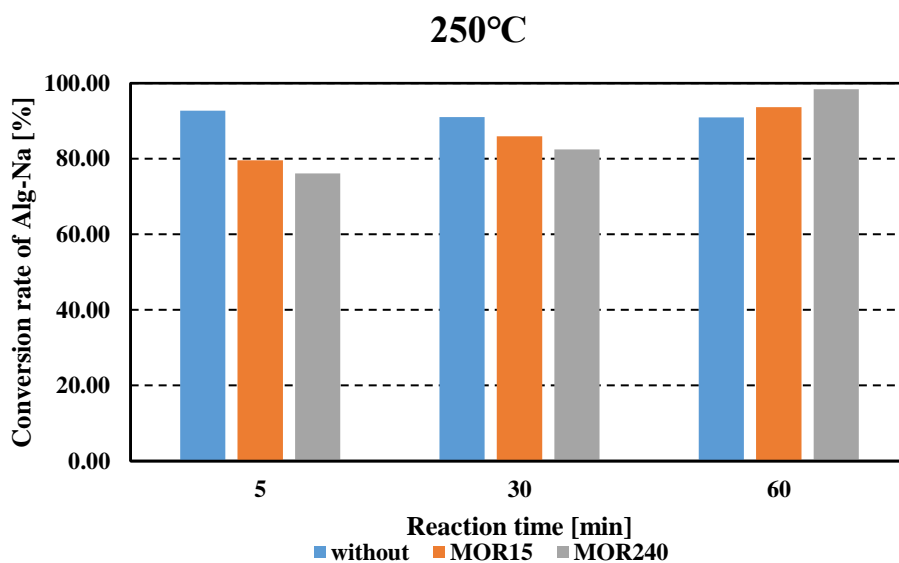


図 4-2 アルギン酸ナトリウムの分解率 (250°C)

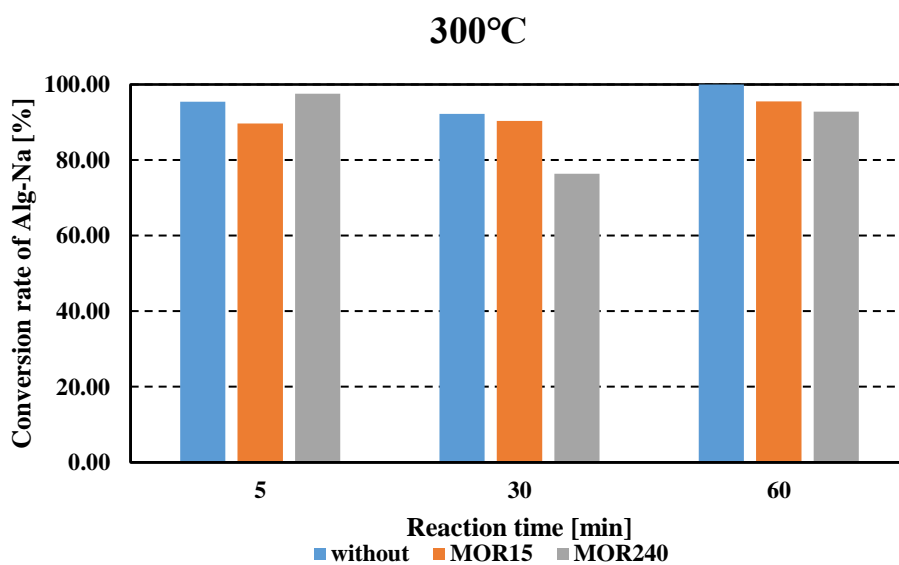


図 4-3 アルギン酸ナトリウムの分解率 (300°C)

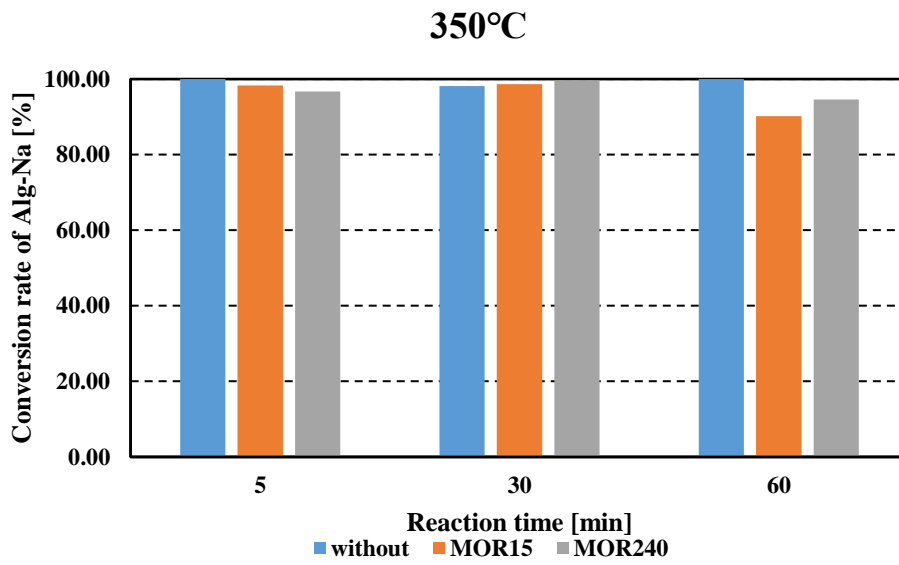


図 4-4 アルギン酸ナトリウムの分解率 (350°C)

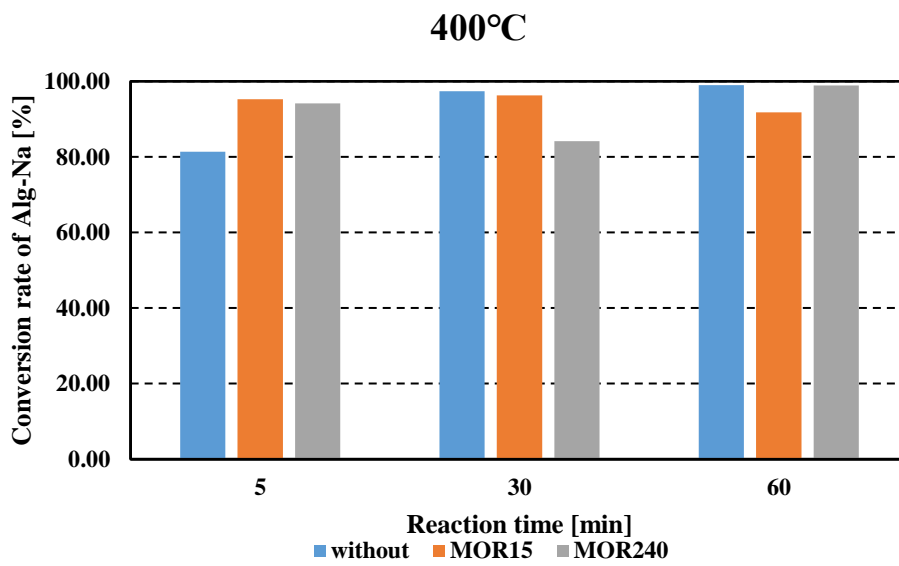


図 4-5 アルギン酸ナトリウムの分解率 (400°C)

#### 4-2 TOC 分解率について

図 4-6~4-8 にそれぞれ無触媒、MOR15、MOR240 での条件で 250-400°C、5-60 分における実験後の TOC 分解率を示す。横軸は反応時間、縦軸は各反応時間での TOC 濃度を初期 TOC 濃度で除した値を示している。

バイオマスの水熱分解では様々な反応が進行することが報告されている<sup>[1]</sup>。反応経路を図 4-9 に示した。150-200°C、1MPa では高分子有機化合物の加水分解や熱分解により有機物の可溶化や固形バイオマスの流動化が進行する。また、300°C、10MPa 程度では熱分解反応が進行して低分子になる分解反応と分解物が高分子になる重合反応によりガスやオイル、チャーなどが生成される。

図 4-6 より無触媒では 250-300°C においては反応時間 5 分において加水分解と熱分解によりアルギン酸ナトリウムの低分子化が進行したと考えられる。しかし、反応時間 30 分以降ではアルギン酸ナトリウムの低分子化よりも重合反応による高分子有機化合物の形成が優位に進行したために TOC 分解率が増加せず、ほぼ横ばいになったと推察した。

350-400°C においては、反応時間 5 分で TOC 分解率は 350°C で 0.4 程度、400°C で 0.8 程度まで増加した。また反応時間が長くなるとさらに増加する傾向が見られたが 30 分以降では大きな変化が見られなかった。

250-300°C においては初めにアルギン酸ナトリウムの分解が起こり、その後分解物が重合することによって図 4-9 のオイルのような高分子化合物を形成すると推察した。

350°C 以上の高温条件になると熱分解の進行によって重合体がガスなどに分解されることで TOC 分解率が増加したと考えられた。そのため、特に 400°C のような高温条件においてはその傾向が顕著に現れたと推察した。

しかし、図 4-10 に示したチャーのような固体の生成が 250-400°C において確認された。Aida[2]らによるとアルギン酸ナトリウムを 150°C の熱水中で処理した際にも、固体生成物の生成が確認されたと報告されている。本研究においては特に 350°C 以上の高温かつ長時間になるほど生成量が多くなるような傾向が見られた。そのため、アルギン酸ナトリウムは 350°C 以上においては熱分解による低分子化が進むが、重合反応によるチャーの生成も進行すると考えられた。

図 4-7 および 4-8 より MOR15、MOR240 を使用した場合、無触媒と比較して TOC 分解率はさらに増加する傾向が確認された。このことからモルデナイトを添加したことによりアルギン酸ナトリウム由来の分解物のガス化あるいは重合反応を促進したと推察された。この議論に関しては次節の気体生成物についての分析結果を含め、カーボンバランスの結果から改めて考察する。

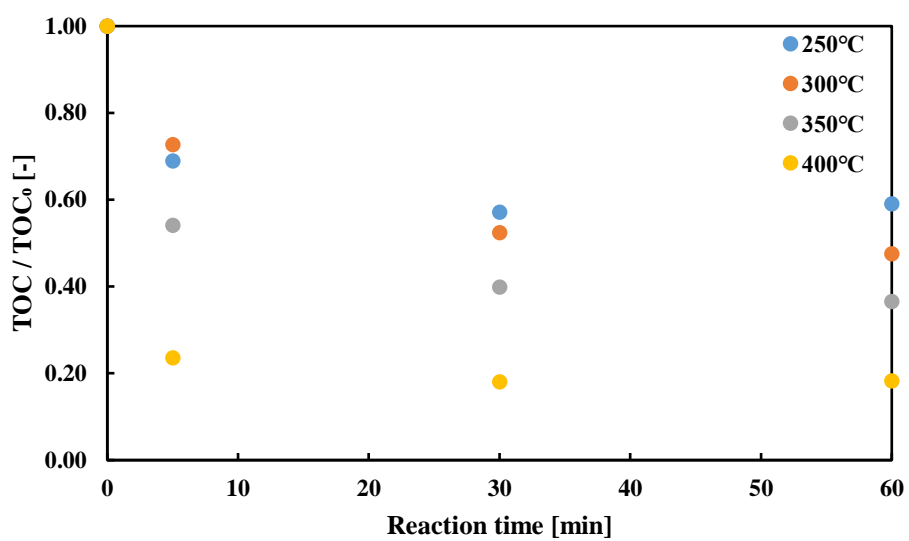


図 4-6 TOC 分解率 (無触媒)

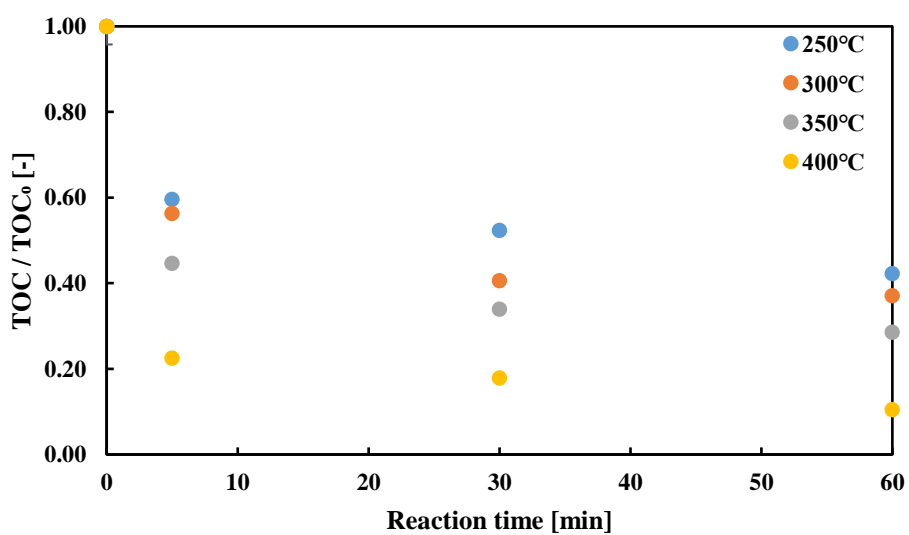


図 4-7 TOC 分解率 (MOR15)

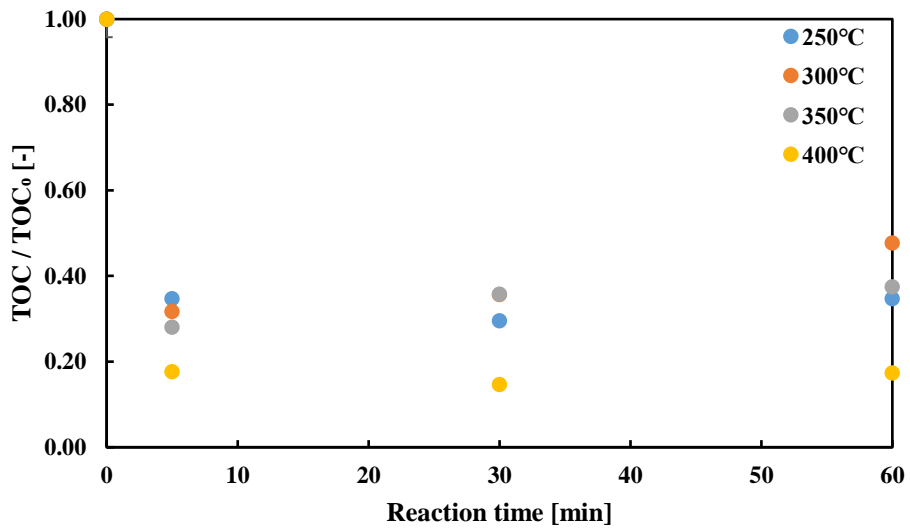


図 4-8 TOC 分解率 (MOR240)

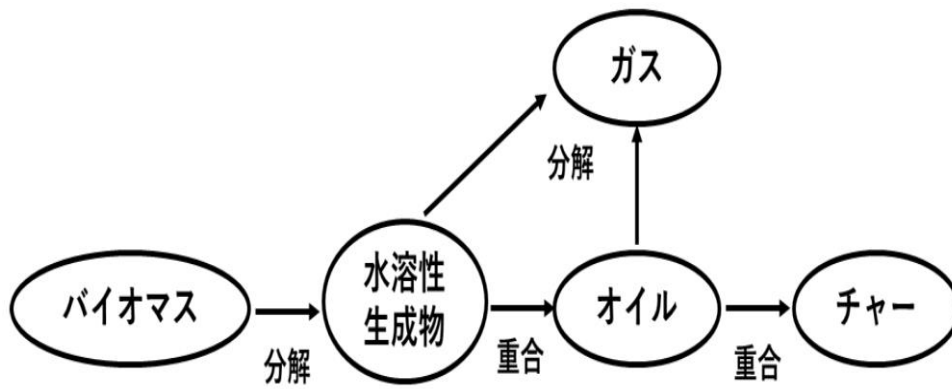


図 4-9 バイオマスの水熱反応スキーム<sup>[5]</sup>



図 4-10 実験後に確認された固体生成物



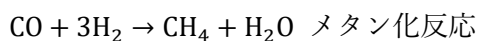
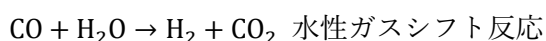
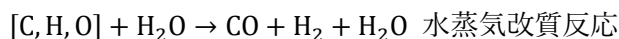
### 4.3 気体生成物の挙動

#### 4.3.1 反応温度の影響

反応温度を 250-400°C で変化させた際の生成ガスの収率とガス化率 (HGE、CGE) を図 4-11 と 4-12 に示す。なお炭素と水素のガス化率については以下の式より算出を行った。

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

図 4-11 より生成ガスの組成は主に H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> であることが分かった。また反応温度の増加に伴って H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の収率は増加傾向を示し、最大収率は H<sub>2</sub> が 400°C で 3.75 mol/kg、CO<sub>2</sub> が 350°C で 4.83 mol/kg 得られた。同様に最大ガス化率は HGE が 400°C で 21.7%、CGE が 350°C で 16% 得られた。微量ではあるが CO の生成が確認されたが、CH<sub>4</sub> の生成は確認されなかった。高温高压水中での有機物の分解については一般的に以下の反応式が進行すると報告されている。



ガス収率の結果から、CH<sub>4</sub> が生成していないことからメタン化反応は進行していないことが考えられる。H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> については、生成量が増加傾向にあったことから水蒸気改質反応と水性ガスシフト反応が進行したと考えられる。CO の生成量が微量であったのは水性ガスシフト反応で消費されたためであったと推察した。

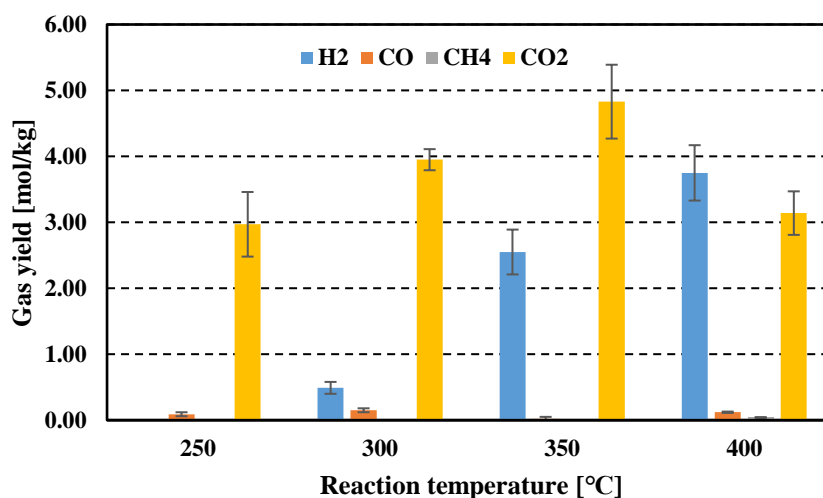


図 4-11 生成ガス収率への反応温度の影響 (無触媒、30 分)

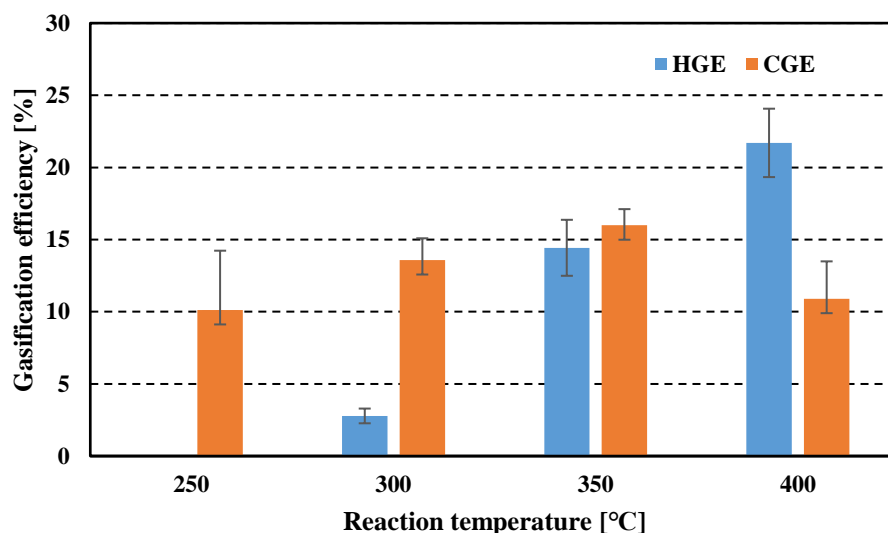


図 4-12 ガス化率への反応温度の影響（無触媒、30 分）

#### 4.3.2 反応時間の影響

反応時間を 5-60 分で変化させた際の各温度における生成ガスの収率を図 4-14~4-17 に、ガス化率（HGE、CGE）を図 4-18 に示す。

反応時間の経過と共に 250°Cでは CO<sub>2</sub>の、300°C以上では H<sub>2</sub>と CO<sub>2</sub>の収率が増加した。Minowa ら<sup>[4]</sup>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反応時間 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反応時間 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。

またモルデナイトを使用した際の気体生成物についても分析を行ったがアルギン酸ナトリウムのガス化における気体生成物への影響は見られなかった。

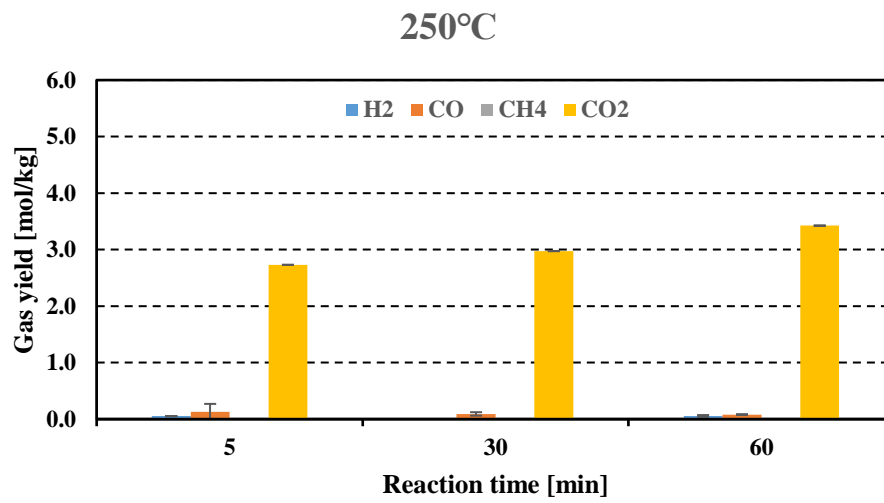


図 4-13 生成ガス収率への反応時間の影響（無触媒、250°C）

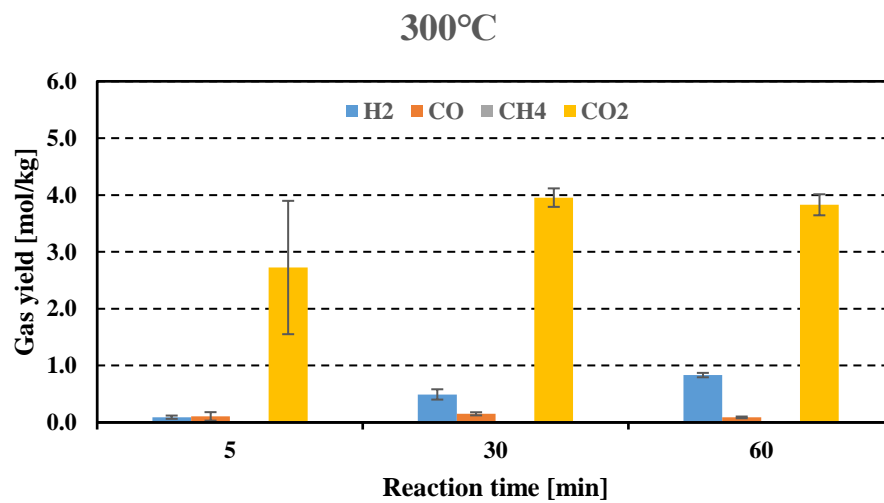


図 4-14 生成ガス収率への反応時間の影響（無触媒、300°C）

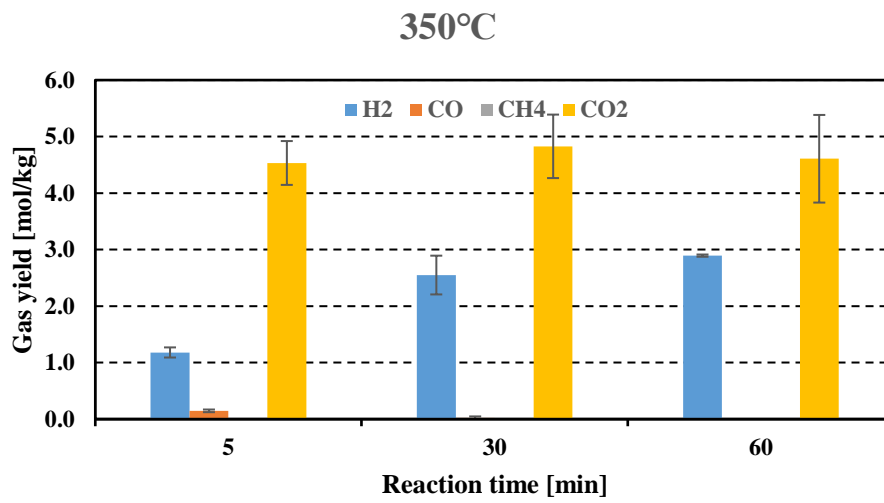


図 4-15 生成ガス収率への反応時間の影響（無触媒、350°C）

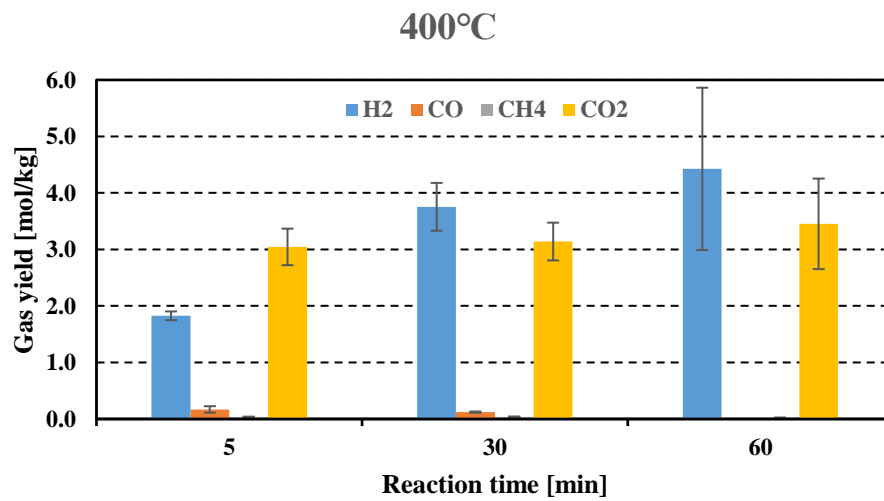


図 4-16 生成ガス収率への反応時間の影響（無触媒、400°C）

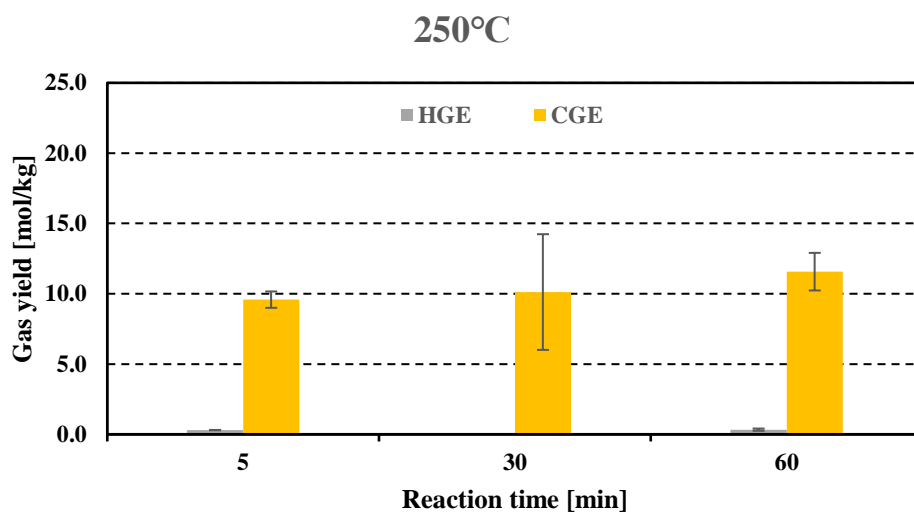


図 4-17 ガス化率への反応時間の影響（無触媒、250°C）

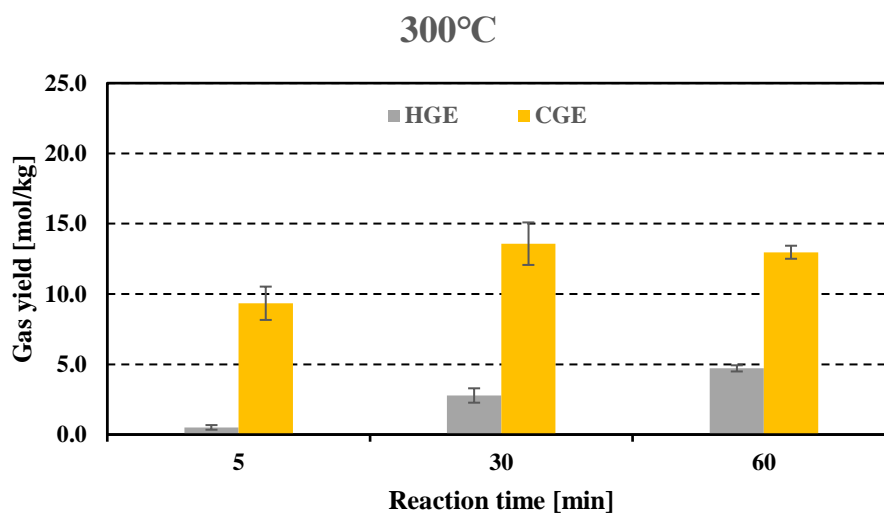


図 4-18 ガス化率への反応時間の影響（無触媒、250°C）

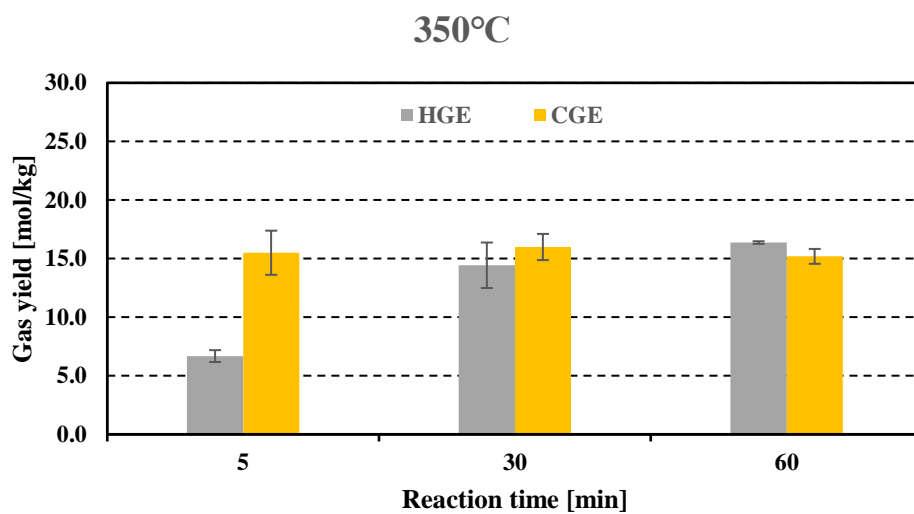


図 4-19 ガス化率への反応時間の影響（無触媒、250°C）

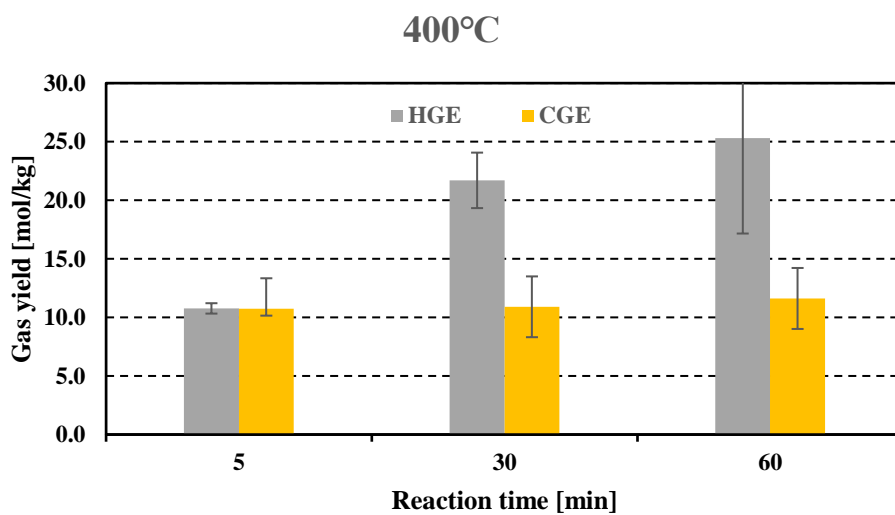


図 4-20 ガス化率への反応時間の影響（無触媒、250°C）

#### 4.4 液体生成物の挙動

アルギン酸ナトリウムの水熱処理後に得られた液体生成物は GC-MS と HPLC で定性分析を行った。その結果、本研究では図 4-21 に示した生成物を同定した。図よりアルギン酸ナトリウムの分解生成物として①ギ酸、②グリコール酸、③酢酸、④乳酸、⑤フマル酸、⑥コハク酸、⑦リンゴ酸、⑧フルフラールが得られた。以降では実験条件が及ぼす液体生成物の挙動への影響について検討する。

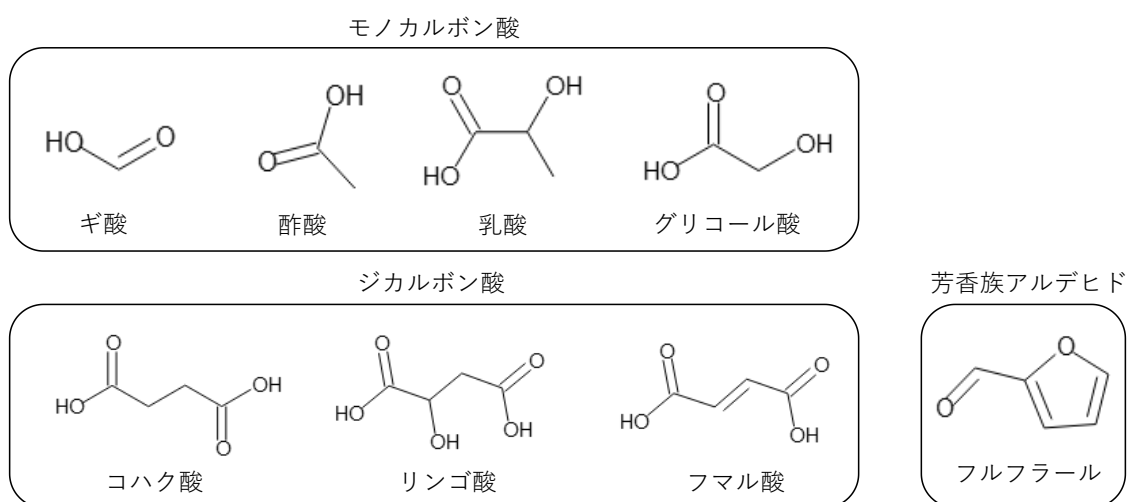


Fig.4-21 アルギン酸ナトリウムの水熱処理後に同定された物質

##### 4.4.1 反応温度の影響

反応温度 250-400°C、反応時間 5 分での実験後に得られた有機酸類の収率結果を図 4-22 に示した。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。MOR15 を使用した場合は無触媒に比べて 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。

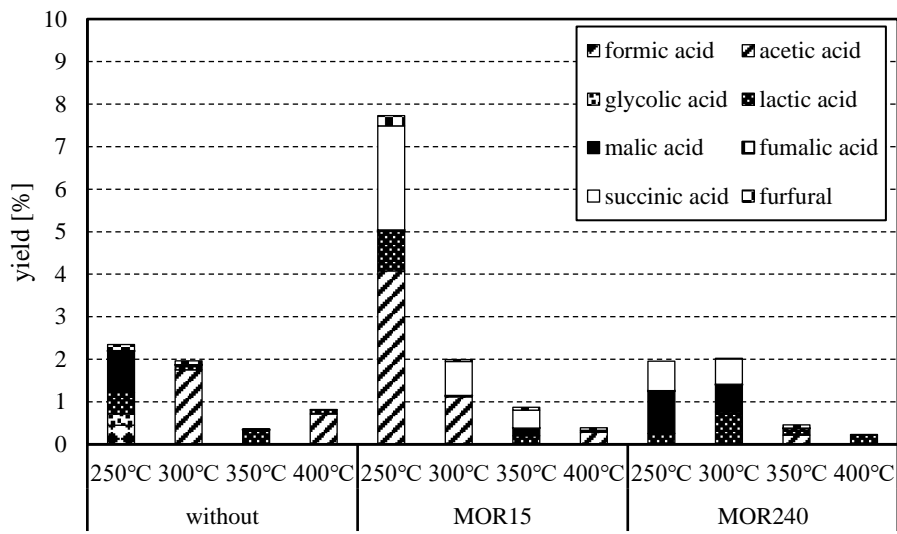


図 4-22 有機酸類とフルフラールの収率（反応温度の影響）



#### 4.4.2 反応時間の影響

反応温度 250°C、反応時間 5-60 分での実験後に得られた有機酸類の収率結果を図 4-23 に示した。図 4-23 よりモルデナイト添加の有無に関わらず反応時間の経過に伴って有機酸の全収率は減少する傾向が確認された。無触媒では反応時間 5 分において主な生成物はリンゴ酸、乳酸、グリコール酸、ギ酸であった。反応時間の経過に伴って 30 分で生成量の増加傾向が見られたのは乳酸のみで他のリンゴ酸、グリコール酸、ギ酸は生成量が減少した。30 分では乳酸の生成量が増加した。しかし 60 分では乳酸も減少し有機酸の全収率は 0.3%まで低下した。MOR15 および MOR240 を使用した場合も同様に乳酸のみ生成量の増加が確認された。この原因については次節 4.5 でカーボンバランスの結果を踏まえて考察した。

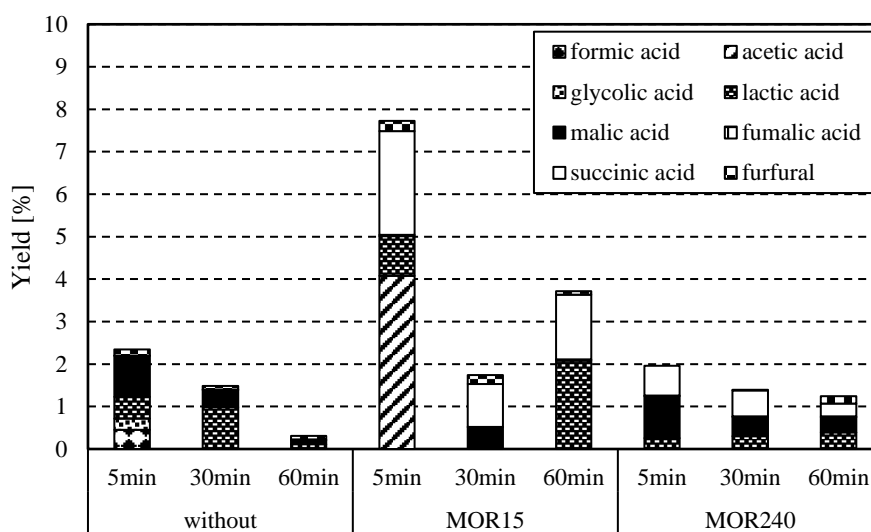


図 4-23 有機酸類とフルフラールの収率 (反応時間の影響)

#### 4.5 カーボンバランス

図 4-24 にアルギン酸ナトリウムの無触媒での水熱処理後の炭素のマテリアルバランスを示す。本研究では図 4-10 で確認された固体生成物については定性・定量分析は行えていないため詳細な固相炭素の割合は不明であるが、ここでは全炭素量から液相炭素と気相炭素を差し引いた値 (others) として仮定し議論する。

250-300°Cでは反応時間 5 分で約 70%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、400°C、60 分では液相炭素は 20%まで減少している。

また気体生成物の分析結果より反応温度の上昇および反応時間の経過により微量の増加は確認されたものの、アルギン酸ナトリウムのガス化は進行しにくく全実験条件で約 10%前後であることが分かった。そのため、アルギン酸ナトリウムは水熱処理においてはまず液体生成物で同定された有機酸やフルフラールなどの水溶性有機物に分解され、その後分解物の重合反応の進行によってチャーのような固体が生成されると推測した。

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<sup>[5]</sup>。アルギン酸ナトリウムはセルロースと非常に構造が類似しており (図 1.7)、本研究においてもフミン等の不溶性有機化合物が生成したと考えられる。また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。

モルデナイトを使用した際の水熱処理後のカーボンバランスを図 4-25 (MOR15) と図 4-26 (MOR240) に示した。モルデナイトを使用した場合、低温度および短い反応時間で有機酸の全収率の増加やコハク酸の選択的生成といったメリットが確認されたが、図 4-25 および 4-26 より無触媒と比較し、高温度および長時間の水熱処理で固相炭素の割合の増加傾向が確認され重合反応を促進してしまうことが明らかになった。

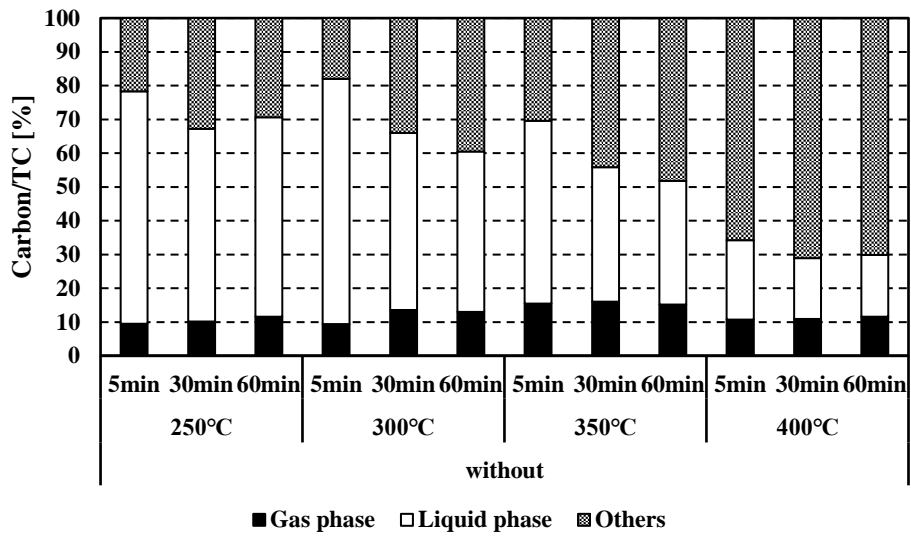


図 4-24 カーボンバランス (無触媒)

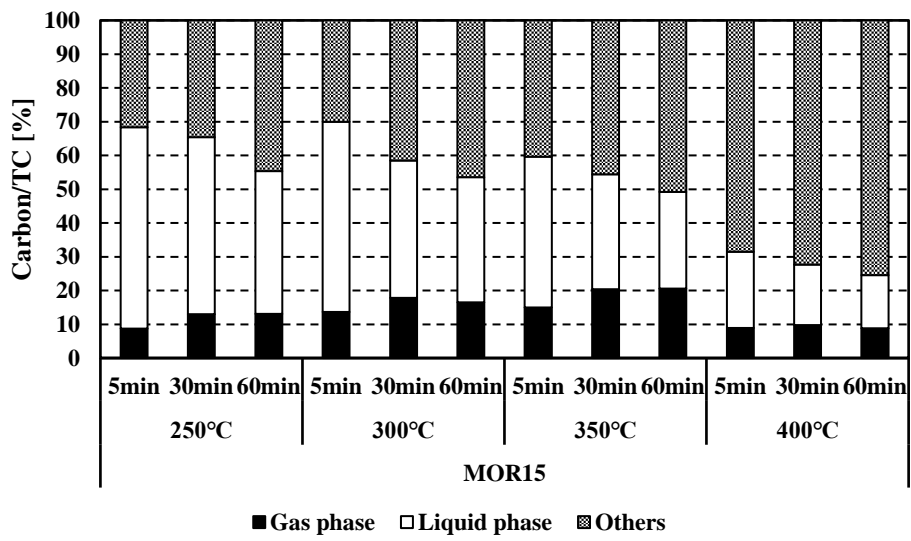


図 4-25 カーボンバランス (MOR15)

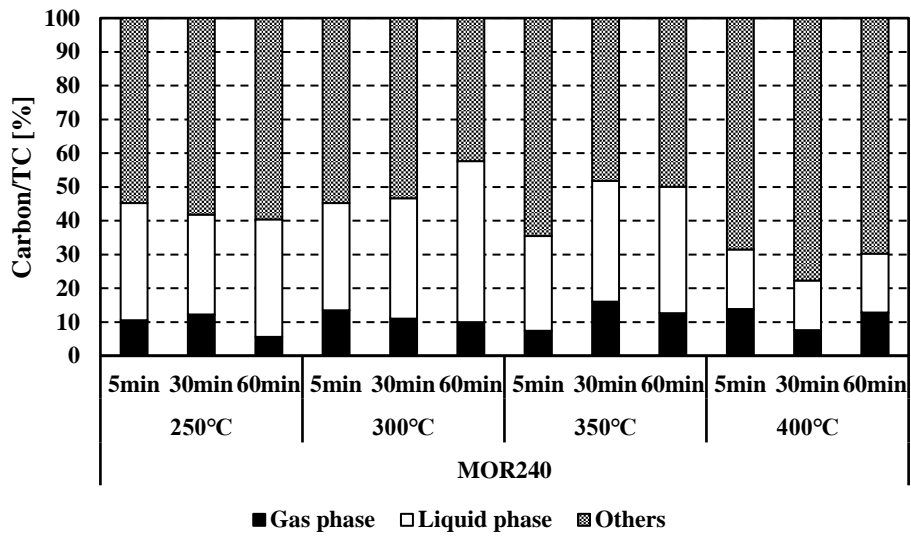


図 4-26 カーボンバランス (MOR240)

## 第5章 総括及び今後の展望

### 5.1 総括

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 MOR15 および MOR240 は高温、長時間の水熱処理で結晶化度の減少や Si および Al の損失が増加する傾向が確認された。特に 350°C ではその傾向が大きく現れ、結晶構造の崩壊が進行したと推察される。また、結晶構造の崩壊は Al の溶出による影響が大きいと考えられる。しかし、250-300°C においては 350°C と比較し、結晶化度の低下は小さく結晶構造が安定であったことが確認された。以上の点からモルデナイトは高温高压水中 (300°C 以下) においても優れた安定性を示すことが確認され、水熱反応における触媒利用の可能性が示された。

次にアルギン酸ナトリウムの水熱処理について無触媒条件では主にリンゴ酸、乳酸、酢酸等の有用物質を得ることが出来た。しかし反応温度の上昇および反応時間の経過に伴ってアルギン酸ナトリウムの分解物である有機酸およびフルフラールの重合反応の進行によって消費されフミンと考えられる固体残渣が生成することが推察された。

またモルデナイト (MOR15) を固体酸触媒として使用した場合は 250°C、5 分という低温度、短時間での限定的な条件において有機酸の全収率が増加することが確認された。さらに MOR15 と MOR240 はともにアルギン酸ナトリウムの水熱処理において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。しかし高温かつ長時間の反応ではアルギン酸ナトリウム由来の分解物の重合反応を促進させることが分かった。

### 5.2 今後の展望

アルギン酸ナトリウムの水熱処理において今後はアルギン酸ナトリウム由来の分解物による重合反応の進行を抑制し、有用物質である有機酸等の収率を増加させる検討を行っていくことが大切であると考えられる。実験条件については流通式装置を用いて、より短い反応時間での検討を行うことや重合反応を抑制する触媒の探求を実践していくことが必要であると考えられる。

また、液体生成物や固体生成物について定性・定量を行い、分解経路について正確な情報を取得することで、アルギン酸ナトリウムの効率的な利用が可能になると考えられる。なお、アルギン酸ナトリウムに非常に似た構造を持つセルロースについては水熱分解挙動を詳細に検討した例も報告されており、アルギン酸ナトリウムの分解挙動を詳細に検討していく上で参考になると考えられる。

## 謝辞

この論文は私の修士2年半における研究をまとめたものです。

本研究を行うにあたり、多くの方々からのご協力を頂きました。

布浦鉄兵准教授には2年半にわたって工学知識に乏しく、不出来な私に対し優しく丁寧なご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

澤井理助教には装置設計や分析手法など手厚く教えていただき、厳しくも暖かいご指導を頂きました。深く感謝いたします。

副査である大友順一郎准教授には自分の研究内容を精査していただき、幅広い視点から多くの貴重なご指摘やご意見をいただきました。ここに感謝の意を表します。

環境安全研究センターの佐藤佐和子様及び環境システム学専攻の宮崎美穂様には様々な事務的手続きを代行していただきましたおかげで大変助かりました。感謝申し上げます。

同期のDiane Valenzuela Gubatanga氏、周熠鳴氏には大学院生活を送るうえで研究や私生活においてお世話になり、楽しい修士生活を送ることができました。

先輩である三好列氏、平井晴菜氏、飯田祐樹氏、Jennifer Chia氏には研究や就職活動など多くの面で相談に乗っていただきました。

後輩である萱村剛志氏、周曉雲氏、秦世明氏、楊昃美氏、張鵬氏には多くの仕事を率先して行っていただき大変助かりました。また企画していただいた研究室行事も楽しかったです。ありがとうございました。

環境システム学専攻の同期や先輩、後輩方には研究室の垣根を越えて交流していただき、充実した大学院生活を送ることが出来ました。感謝申し上げます。

最後に生活面で手厚く支えてくださった家族に篤く感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] 資源エネルギー庁, “平成 30 年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書 2019),” <https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2019pdf/>. [閲覧日 2019 年 7 月 25 日]
- [2] 沼田 真 (1974) 『生態学辞典』、築地書店.
- [3] 社会法人日本エネルギー学会 (2009) 『バイオマスハンドブック 第 2 版』、株式会社 オーム社.
- [4] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2014) 『NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第 2 版 ―再生可能エネルギー普及拡大に向けて克服すべき課題と処方箋―』 [https://www.nedo.go.jp/library/ne\\_hakusyo\\_index.html](https://www.nedo.go.jp/library/ne_hakusyo_index.html). [閲覧日 2019 年 7 月 25 日]
- [5] 社会法人日本エネルギー学会 (2009) 『バイオマスハンドブック 第 2 版』、株式会社 オーム社.
- [6] Francesca M. Kerton et al. “Green chemistry and the ocean-based biorefinery”. *Green Chemistry*, Vol.15, pp.860–871, 2013.
- [7] Peter J. le B. Williams et al. “Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: Review & analysis of the biochemistry, energetics & economics”. *Energy & Environmental Science*, Vol.3, pp.554–590, 2010.
- [8] Kunshan Gao et al. “Use of macroalgae for marine biomass production and CO<sub>2</sub> remediation: a review”. *Journal of Applied Phycology*, Vol.6, pp.45–60, 1994.
- [9] Harris J. Bixler et al. “A decade of change in the seaweed hydrocolloids industry”. *Journal of Applied Phycology*, Vol.23, pp.321-335, 2011.
- [10] 化学工学会超臨界流体部会 (2008) 『超臨界流体入門』、丸善.
- [11] 吉田弘之 (2007) 『亜臨界水反応による廃棄物処理と資源・エネルギー化』、シーエムシー出版.

- [12] Nagase, Y et al. “Chemical recycling process for waste plastics using supercritical water”. Kobe Steel Engineering Reports, Vol.47, pp.43-46, 1997.
- [13] Hiroyuki Takeda et al. “Bioethanol production from marine biomass alginate by metabolically engineered bacteria”. Energy & Environmental Science, Vol.4, pp.2575-2581, 2011.
- [14] Adam J. Wargacki et al. “An engineered microbial platform for direct biofuel production from brown macroalgae”. Science, Vol.335, Issue.6066, pp.308-313, 2012.
- [15] Na Wei et al. “Marine macroalgae: an untapped resource for producing fuels and chemicals”. Trends in Biotechnology, Vol.31, Issue.2, pp.70-77, 2013.
- [16] Hong Duc Pham et al. “Maximization of volatile fatty acids production from alginate in acidogenesis”. Bioresource technology, Vol.148, pp.601-604, 2013.
- [17] Jiyun Seon et al. “Bacterial community structure in maximum volatile fatty acids production from alginate in acidogenesis”, Bioresource technology, Vol.157, pp.22-27, 2014.
- [18] Hyung Won Lee et al. “Catalytic pyrolysis of Laminaria japonica over nanoporous catalysts using Py-GC/MS”, Nanoscale Research Letters, 6(1), 500, 2011.
- [19] Maria Moller et al. “Subcritical water as reaction environment: Fundamentals of hydrothermal biomass transformation”. SHEMSUSCHEM, Vol.4, Issue.5, 2011.
- [20] Agirrezabal-Telleria, I et al. “Heterogeneous Acid-Catalysts for the Production of Furan-Derived Compounds (Furfural and Hydroxymethylfurfural) from Renewable Carbohydrates: A Review”. Catalysis Today, Vol.234, pp.42-58, 2014.
- [21] Sánchez C et al. “Lactic acid production by alkaline hydrothermal treatment of corn cobs”. Chemical Engineering journal, Vol.181–182, pp.655–660, 2012.
- [22] Muranaka, A et al. “Selective Production of Valuable Chemicals from Biomass by Two-step Conversion Combining Pre-oxidation and Hydrothermal Degradation”. Chemical Engineering Journal, Vol.234, pp.189–194, 2013.



- [23] Rong Xing et al. "Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries". *Energy & Environmental Science*, Vol.4, pp.2193-2205, 2011.
- [24] Taku Michael Aida et al. "Production of organic acids from alginate in high temperature water". *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol.65, pp.39-44, 2012.
- [24] Xing R et al. "Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries". *Energy & Environmental Science*, Vol.4, pp.2193-2205, 2011.
- [25] Wonjin Jeon et al. "Catalytic Conversion of Macroalgae-derived Alginate to Useful Chemicals". *Catalysis Surveys from Asia*, Vol.20, Issue.4, pp.195-209, 2016.
- [26] Wonjin Jeon et al. "Catalytic Conversion of Macroalgae-derived Alginate to Useful Chemicals". *Catalysis Surveys from Asia*, Vol.20, Issue.4, pp.195-209, 2016.
- [27] A.W. O' Donovan et al. "Effect of acid and steam treatment of Na- and H-mordenite on their structural, acidic and catalytic properties". *Microporous Materials*, Vol.5, pp.185-202, 1995.
- [28] Daniel J. Hayes et al. "The biofine process: Production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks, biorefineries-industrial processes and products". *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, pp.139-164, 2008.