

各種バイオマス原料の油化反応特性に関する基礎的研究*

美濃輪 智朗

資源環境技術総合研究所

Study on Thermochemical Liquefaction of Biomass Feedstocks

Tomoaki MINOWA

National Institute for Resources and Environment,
Onogawa 16-3, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

要 旨

I. 序 論

油化反応とは、木材などのバイオマスを、還元性ガスを用いることなく、アルカリ触媒存在下、水溶液中、高温高压 (300℃、100気圧) で反応させることにより、重油状の液体物質へ変換することである。この方法は、水素や一酸化炭素などの還元性ガスを用いない、反応が水溶液中で進行するため原料の脱水、乾燥が不要などの利点を持つ。原料の乾燥は、水の蒸発潜熱のため、大量の熱エネルギーを必要とする工程であり、またバイオマスは通常水を多く含む (木材の含水率50%~有機性廃棄物の90%以上) ことから、原料の乾燥を必要としない油化反応はバイオマスの処理、変換方法として適している。

一方、近年、化石燃料の大量使用による地球規模での環境問題が懸念されており、再生可能で環境調和型のエネルギー資源であるバイオマスの有効利用が注目されてきている。バイオマスのエネルギー利用は食料、飼料、建材などへの利用と競合するので、将来的にはエネルギープランテーションの構想があるが、当面はバイオマス廃棄物や未利用バイオマスを利用することになる。また、バイオマス廃棄物のエネルギー利用は廃棄物処理、廃棄物のサーマルリサイクルの観点からも重要である。

油化反応の研究は木材や下水汚泥で行われているが、多種多様に渡るバイオマス原料に油化反応を試みた例は少ない。本研究では、油化反応を様々なバイオマス廃棄物並びに未利用バイオマスに応用して個々の油化反応特性を明らかにすると同時に、多種多様なバイオマス原料と油化反応特性との関係を考察し、反応条件の総括を行った。

II. 各種バイオマスの油化反応特性

各種バイオマス原料の油化反応特性についての基礎的なデータを得るために、各種操作因子 (反応温度、保持時間、操作圧力、炭酸ナトリウム触媒の添加率) を変えて油化反応を行い、オイルと副生成物の生成物分布、及びオイルの性状を明らかにした。

広島大学総合科学部紀要IV理系編、第23巻 (1997)

*広島大学審査学位論文

口頭発表日: 1996年6月28日、学位取得日 1996年9月3日

a. アルコール発酵残渣：バイオマス廃棄物の一例として、アルコール製造工程から排出される発酵残渣4種類に対して油化反応を行い、それぞれオイルを得ることができた。オイル収率は、そば残渣約60wt%、米残渣約50wt%、麦残渣約40wt%、芋残渣約30wt%であった。原料により操作因子の影響が異なり、原料ごとに油化反応特性に関する基礎的データを得る必要性が示された。例えば、芋残渣の場合には炭酸ナトリウムは触媒効果を示してオイル収率が著しく増加したのに対し、他の残渣の場合には触媒効果を示さなかった。また、反応温度の増加と共にオイル収率は増加するが、麦残渣や米残渣の場合には反応温度300℃以上でオイル収率が飽和したのに対し、芋残渣やそば残渣の場合には飽和傾向が見られなかった。操作因子としては、触媒添加率、反応温度、保持時間の3つの操作因子が重要であり、操作圧力の影響はほとんど無いことが分かった。また、保持時間の影響は反応温度により異なり、操作因子間の相互作用を明らかにする必要性が示された。

b. モデル生ゴミ：有機性都市廃棄物へ油化反応を適応するため、性状を一定にしたモデル生ゴミを作成して油化反応を行った。アルコール発酵残渣の結果から操作圧力の影響は検討せず、一方、反応温度と保持時間の関係を詳細に検討するため分散分析の手法を用いた。オイルは収率4~28wt%の範囲で得られ、最大オイル収率は触媒添加、反応温度340℃、保持時間0.5時間の条件で得られた。分散分析は操作因子の影響を解明する有効な手段であることが示され、触媒添加率と反応温度が大きな影響を示す独立の操作因子であること、保持時間の影響は認められないが、反応温度と保持時間との交互作用が認められ、すなわち、保持時間の影響は反応温度に依存することを明らかにした。また、オイル収率と固体残渣収率との間に高い相関（両者の合計が約40wt%で一定）があることを見だし、オイル収率の向上のためには固体残渣を生成する重合反応を抑制する必要があることが分かった。

c. 微細藻類：微細藻類は光合成効率が高く、成長が早いことから、将来の化石燃料代替資源として期待される。微細藻類の一種としてすでに商業規模で大量培養が成功しているドナリエラを対象として油化反応を行った。JISの2種あるいは3種の重油に相当する品質のオイルを約40wt%の収率で得ることができた。一方、ここでも分散分析により操作因子の影響を検討したが、検討した反応条件の範囲では操作因子の影響は認められなかった。選定した反応条件の範囲や水準数（反応温度250, 300, 340℃、保持時間5, 60分、触媒添加率0.5%）が適当でなかったことが考えられた。逆に、ドナリエラは油化反応し易い原料であり、250℃以下のより低温で十分油化反応が進行するとも言える。

d. ホテイアオイ：未利用バイオマスとして、生育量が多く、窒素、リンの固定化能力が高いホテイアオイの油化反応を行った。油化反応に大きな影響を与える触媒添加率と反応温度の2つの操作因子の影響を検討すると同時に、油化反応における窒素、リンの挙動に関して検討した。油化反応によりオイルが得られたものの、収率は約20wt%と低く、得られたオイルの性状も良質ではなかった。油化反応の改良などさらに検討が必要であった。一方、窒素、リンの挙動に関しては、窒素はオイル、副生成物いずれにも移行し、その移行割合はそれぞれの収率と比例関係にあること、リンはほとんどが副生成物である固体残渣に移行することが分かった。ホテイアオイ中に固定されたリンを固体残渣中に濃縮、回収できることが示唆された。これらの知見は、副生成物の利用法の観点あるいは油化反応のメカニズムの観点から興味深い結果である。

e. 樹皮：従来のオートクレーブを用いた油化反応ではオイル収率が低い樹皮（約20wt%）に対して急速加熱・急速冷却が可能な水蒸気爆砕法による油化反応を試みた。水蒸気爆砕法によりオイル収率が10wt%程度向上し、その効果は急速加熱よりも急速冷却によるものであることが分かった。また、6種類の樹皮をオートクレーブ法、水蒸気爆砕法により油化反応させ、オイル収率とリ

グニン含有率との関係を明らかにした。リグニンは高温でラジカルを形成し、速やかに重合すると考えられ、水蒸気爆砕（急速冷却）の効果はリグニンに起因する重合反応を抑制することにあると考えられた。

Ⅲ. 反応条件に関する総括

実験的に明らかにした個々のバイオマス原料の油化反応特性の基礎データを基に、油化反応に関して総合的な考察を行った。

a. **オイルの性状**：まずオイルの発熱量と元素組成との関係について検討し、異なる原料から得られるオイルの発熱量の推定に酸素含有率が良い指標となることを見だし、発熱量推定の経験式を提案した。次に、様々なバイオマス原料から得られるオイルの性状をまとめ、石油系の重油の性状と比較した。幾つかのバイオマスの場合、得られたオイルは石油系の重油に匹敵する性状を有し、重油代替として直接利用可能なものであった。さらに、オイル収率とオイルの性状を比較したところ、オイル収率が高いものは得られるオイルの発熱量が高く、粘度が低い、良質なオイルであり、逆にオイル収率が低いものは発熱量が低く、粘度が高いオイルが得られることが分かった。この結果はバイオマス原料に油化反応に適したものとそうでないものがあることを示唆している。そこで、クラスター分析によるバイオマス原料の分類を行い、油化反応に適した原料と油化反応し難い原料、中間の原料に分類した。これらの結果とバイオマス原料の組成との関係を検討し、粗脂肪含有率の高いバイオマス原料が油化反応に適していることを明らかにした。油化反応は高分子の生体物質が分解、重合を繰り返すことにより進行すると考えられ、木材の油化反応に有機溶媒を添加した研究では、反応性に富んだ中間体が有機溶媒に溶解、分散されて重合反応が抑制され、良質のオイルが収率良く得られることが報告されている。粗脂肪の多い原料の場合にも、脂肪分が有機溶媒の代わりに溶媒効果を示し、結果としてオイル収率が高く、良質のオイルが得られるものと考えられた。

b. **含水率（エネルギー収支）**：エネルギー収支の指標としてエネルギー消費比率（ECR）を導入し、油化反応プロセスのエネルギー収支を検討した。オイル収率の高いバイオマスの場合、油化プロセスはエネルギー生産型になった。一方、オイル収率の低いバイオマスの場合、エネルギー消費型となり、改善が必要であった。そこで、ECRに最も大きな影響を及ぼす含水率に関して実験を行い、含水率60wt%が油化反応の下限であることを明らかにした。オイル収率の低いバイオマスの場合でも含水率を下げることでエネルギー生産型になると言える。エネルギー収支の観点からは含水率60wt%が最適であるが、含水率の低下は原料の流動性を低下させ、ハンドリングの問題を生じさせる。従って、技術的には、ハンドリングの問題が生じない程度まで含水率を下げる事が重要であると結論された。

c. **炭酸ナトリウム触媒**：炭酸ナトリウムの触媒作用はバイオマス原料により異なった。この違いはバイオマス原料の組成と関係しており、粗脂肪含有率が高く油化反応に適した原料及び灰分含有率が高い原料では触媒の添加は不要であることが分かった。粗脂肪の溶媒効果による重合反応の抑制、あるいは灰分が触媒作用を示すことが推察された。

d. **反応温度、保持時間**：反応温度、保持時間の影響を一般化すると、反応温度が高いほど、保持時間が長いほど油化反応が進行してオイル収率が高くなり、オイルの性状は良くなった。一方、反応温度の上昇は油化プロセスに必要なエネルギーの増加や操作圧力の増加を招き、反応装置の耐圧設計によるコストの増加を導く。最適反応条件の決定には、これらの観点の他、副生成物の後処理などのシステム全体を考える必要がある。

IV. 結 論

様々なバイオマス原料に油化反応を応用し、いずれもオイルの形でエネルギーを回収することができた。油化反応は様々なバイオマスに应用可能であると結論される。個々のバイオマス原料の油化反応特性を明らかにするとともに、バイオマス原料の分類や原料の組成の及ぼす影響を明らかにすることができた。バイオマス原料により操作因子の影響が異なることから、今後も様々なバイオマス原料の油化反応特性の基礎データを収集する必要がある。この際、バイオマス原料の粗脂肪含有率が重要な因子であると言える。油化反応に適したバイオマス原料については、今後は実用規模での研究開発が課題となり、副生成物の後処理、生成オイルの用途開発、環境適合性、経済性、全体システムの構築などの課題がある。一方、油化反応し難い原料に対しては油化反応の改良が必要であり、樹皮に対して行った水蒸気爆砕法などの重合反応を抑制、制御する油化プロセスの開発がその一つとなるだろう。

バイオマスは再生可能資源の一つであり、近年の地球環境問題の懸念から注目が集まっている。油化反応は水の存在下で進行する反応であり、通常水を多く含むバイオマスに適した変換方法であり、地球環境問題に貢献できる技術として期待される。