

藻類培養液の濃縮と水熱液化による燃料生産の試み

中嶋 光敏*・市川 創作

はじめに

微細藻類バイオマスは、他資源と競合しない次世代エネルギーとして注目されている。その理由として、増殖速度が高く、面積あたりの生産性が陸上植物に比べて高いことがあげられる。1 haあたりの年間のバイオオイルの生産性でみると、菜種1 t、パームヤシ6 tに比べて、藻類は60 tときわめて高いことが報告されている¹⁾。脂質や炭化水素の生産が可能であることも報告されている。藻類バイオマスシステムには、食料生産と競合しない、農業に適さない土地利用も可能といった特徴がある。しかしながら、現状では高コストであり、藻類バイオマスの燃料実用化のためには、コスト削減のための効率的な藻類生産や下流処理に関わる研究開発が必要である。たとえば、N、P、Kなどの栄養塩として、家庭排水や食品加工工場の排水などの利用でのコスト削減が考えられる。火力発電所などの二酸化炭素発生源の近傍で、設置することが可能であれば、二酸化炭素削減、コスト削減にもつながる。

現在、筆者らは福島県の復興策の一つとして、産業化を目指した微細藻類燃料生産実証事業に参画して研究を推進している²⁾。福島地域では冬季は寒さで生産性が低下するが、藻類生産性は年間およそ40 t/haと比較的高く、現在、1000 m²の大型レースウェイでの運転が行われ、大量培養の基礎データ取得が進められている²⁾。

藻類のなかには、ポトリオコッカスのように、有用なオイルを高含量で生産するものもあるが、いわゆる自然発生の土着藻類は、現場環境で生産性は高いものの、オイル含量は低いのが一般的である。こうした土着藻類のオイル成分は、トリグリセリドであり、エネルギー利用のためには、メタノールと反応させて脂肪酸メチルエステルとすることで、バイオディーゼルとして使用することになる。オイル含量が低い場合は、効率的でない。

こうした系に対して、高温、高圧の水熱液化を用いて、藻類バイオマスをオイルに変換する試みが行われている。石油の原料である原油は、数億年前のバイオマスが高温高圧下で変化したものといわれている。水熱液化は、この条件を再現して、バイオマスを原油に変換しようというものである。木材などのバイオマスは粉碎処理が必

要であるが、微細藻類は、乾燥する必要はなく、濃縮するだけで、水熱液化処理が可能である。

藻類濃度は季節により変動するが、高濃度になると、光の透過率が下がり、生産性も下がってくることに留意することが必要となる。バイオマス生産性を高く維持できるように、水理的滞留時間 (HRT) を決定することになる。結果的に、藻類濃度は低く、そのため、いかに効率的に濃縮できるかが、まず一つの鍵となる。そこで、本稿では、藻類の濃縮プロセスと水熱液化プロセスに焦点をあて、まとめてみる。

藻類培養液の濃縮プロセス

藻類培養液は0.02–0.08%と低いので、濃縮プロセスを2段階に分けることが考えられている。1次濃縮では、遠心分離、膜の利用や自然沈降などがあげられる。遠心分離は汎用的で使い勝手もよく、信頼できる。しかしながら、ディスク型遠心分離での必要エネルギーは、5 kWh/kg-dry solid程度³⁾であることから、コスト的には通常の使用は困難であると考えられる。

低コストの市販洗濯脱水機を用いた遠心ろ過による藻類培養液の濃縮の可能性を実液で検討してみた。回転ドラムに1 μm孔径のナイロン膜を貼り付け、筑波大・栗原地区の藻類培養液 (固形分0.048%) を内側から連続供給して、遠心ろ過を試みた。図1に示すように、固形分濃度4.1%の藻類濃縮液1.4 kgを得ることができた。この場合の所要電気量は、遠心分離と同程度で、

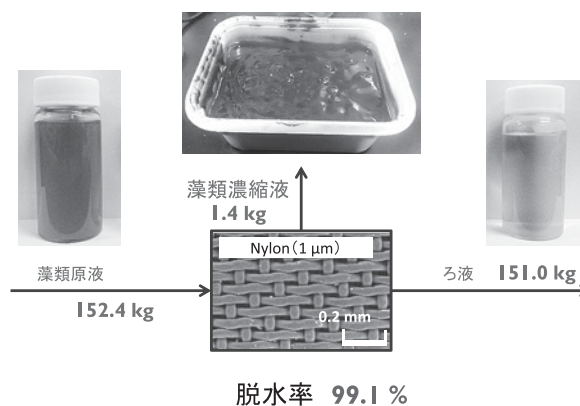


図1. 遠心ろ過脱水⁴⁾

*著者紹介 筑波大学藻類バイオマス・エネルギー開発研究センター (教授) E-mail: nakajima.m.fu@u.tsukuba.ac.jp

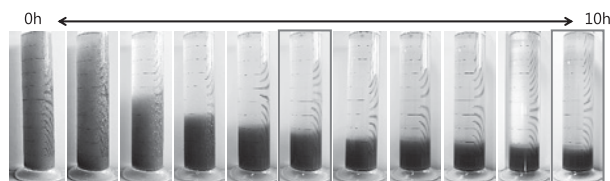


図2. 藻類培養液の重力沈降の様子⁴⁾

5 kWh/kg-dry solidであり、遠心脱水も経済性を有さないと判断される⁴⁾。

図2には、栗原地区の藻類培養液の沈降の様子を1時間おきの写真で示す。10時間で、初期固形分0.084%から0.46%まで5.5倍濃縮が、重力沈降により可能であることがわかる⁴⁾。この図は夏場のサンプルで、冬場は10時間ではほとんど沈降せず、1週間以上かかる場合もみられた。たとえば、培養に1週間かかり、沈降分離に1週間かかるとすると、培養槽と同一面積の沈降槽が必要となり、現実的ではないことがわかる。

沈降分離では凝集剤をいれることで、沈降速度を大幅に上げることができる。筆者らも適当な凝集剤を少量添加することで、5分程度で凝集沈降させることができることを見いだしている。しかしながら、凝集剤を一部含有する上澄み液の再利用可能性が懸念される。

膜分離も、海水の淡水化や食品産業での液状食品の分離などさまざまな分野で確立されている分離技術である。藻類培養液に対しては、精密ろ過膜や限外ろ過膜の利用があげられる。精密ろ過膜を用いてデッドエンド式で用いると、すみやかに閉塞が起るため、加圧式や減圧式のいずれの場合も逆洗を行いながら運転することになる。限外ろ過膜を用いる場合、膜面での藻類の堆積を防ぐために、クロスフロー式での運転を採用することになる。閉塞は起こりにくいが、通常、得られる透過流束は、数10 L/(m² h)程度であり、高透過流束の実現は困難である。数barの圧力、膜面線速を数m/sの条件で運転することになる。Danquahらによると、透過流束は20 L/(m² h)で、エネルギーコストは2-3 kWh/kgとなり、経済性は低いとみられる⁵⁾。

藻類バイオマスプロジェクトでは、サイフォン膜式一次濃縮システムを採用して、その特性を検討している。これまで得られた結果の一部を示す。

藻類原液は、筑波大学藻類バイオマス・エネルギー大規模実証施設（茨城県つくば市栗原）あるいは南相馬藻類バイオマス生産開発拠点（福島県南相馬市）で培養されたものを用いた。図3に示すように、膜をタンク中に浸漬し、サイフォン式で吸引ろ過・逆洗を行うことにより濃縮を行う。サイフォンろ過・逆洗は1セットにつき

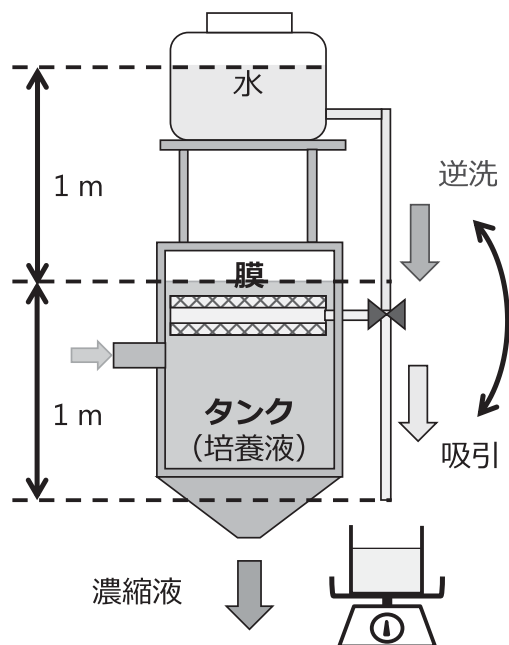


図3. サイフォン膜式一次濃縮システム⁶⁾

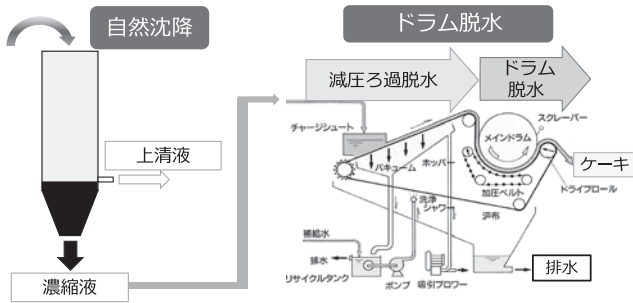
9分/1分で自動的に弁を切り替え、連続処理を行う。膜は3種類（ナイロン膜・中空糸膜・PVDF平膜）を用いた。

膜からの透過液重量を連続的に測定し、透過流束を求め、原液および透過液の固形分を測定し、固形分マスパランスを求めた。

固形分濃度0.02%の藻類原液を用いた場合、透過流束は、中空糸膜（孔径0.4 μm）およびPVDF平膜（孔径0.08 μm）はいずれも50 L/(m² h)程度、ナイロン膜（孔径1 μm）は約300 L/(m² h)の値を示した。9分間の運転で透過流束は低下するが、逆洗により回復し、安定した繰り返し運転が可能であった。藻類原液濃度が高くなると、透過流束は低下する。たとえば、PVDF平膜では、固形分濃度が1%の場合、0.02%の時の1/5の透過流束となった。ナイロン膜では、固形分濃度1%の場合、初期の透過流束は約300 L/(m² h)と変わらないが、9分後では1/10程度に低下したが、逆洗により透過流束は回復することがわかった⁶⁾。

エネルギー的にみて、サイフォン式は著しく省エネであり、藻類培養液の一次濃縮への適合可能性が高いことが示された。今後、プロセスの連続化、膜の耐久性解析、システムの効率化を図る予定である。

一次濃縮で、数%濃度にして、次に固形分10-20%濃度にあげるための二次濃縮では、筆者らはドラム脱水を用いている。図4は、自然沈降により、固形分0.33%に濃縮した藻類原液を、減圧ろ過をへて、ステンレスドラムにろ過ケーキを転写することで、ほぼ20%に濃縮

図4. 自然沈降とドラム脱水⁴⁾図5. ドラム脱水後の藻類濃縮物の写真⁴⁾

できることを明らかにしてきた。図5に、得られた20%濃縮物の写真を示す⁴⁾。

藻類オイルの有機溶媒抽出

藻類バイオマスからバイオオイルを回収するには、有機溶媒による抽出が用いられる。大豆などの油糧種子からのオイル抽出は、ヘキサンを用いた技術が確立されている。フレーク状にカット後、乾燥させた大豆にヘキサンを流し込むことで、容易にオイル分を回収できる。

乾燥藻類からのバイオオイルの回収では、クロロホルム・メタノール混合液、メタノール、エタノール、ヘキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルなど、さまざまな有機溶媒が用いられている。非極性オイル成分に対しては、ヘキサンやエーテルなどで抽出できるが、極性オイル成分が多い場合、抽出力が高いクロロホルムと浸透性の高いメタノール混合液が必要となる。筆者らも、乾燥藻類に対して、用いた溶媒の違いにより、油の回収率は大きく異なることを見いだしている。クルードオイルは、さらに精製して燃料化が必要であり、全体を考慮した効率的な抽出プロセスの開発を進めていくことが必要である。

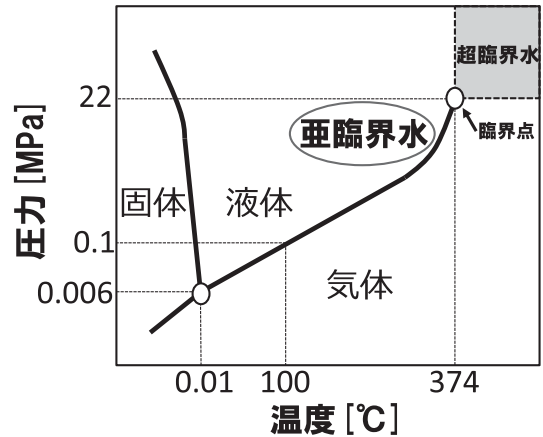


図6. 水の相図

水熱液化プロセス

水熱液化に関連する水の相図を図6に示す。水の臨界点は圧力22 MPa、温度374°Cである。この値は純水の場合であり、海水では、臨界温度407°C、臨界圧力30.2 MPaと報告されている⁷⁾。溶解している塩濃度に伴う沸点上昇と同様の現象とみられる。

水熱液化プロセスは、温度280–370°C程度、圧力10–25 MPaの亜臨界水条件での反応によりオイル化を図るものである。水のイオン積は、常温では 1×10^{-14} であるが、200–350°Cにおいて、 10^{-11} と1000倍となる。すなわち、水素イオンや水酸化物イオン濃度が増大し、加水分解作用が高くなるとみなせる。密度は $0.8\text{--}0.7\text{ g/cm}^3$ と若干低下するだけだが、比誘電率は常温の水の80に比べて、200–350°Cにおいては30–20となり、メタノールやエタノールと同程度となる。すなわち疎水性物質を溶解しやすくなることがわかる。粘度は、15 MPa、300°Cで、0.09 mPa sであり、常温の水に比べて1/10であり、よりサラサラとなっている。拡散係数も、ガスに比べるとまだ小さいが、常温の水に比べて大きくなる。

表1に示すように、水熱炭化の場合は、藻類バイオマス成分から水をのぞき、炭素を主成分とする固体を得ることを目的とする。炭素の回収率は62%で、炭化率は46%の例が報告されている。また、脂質含量が高い藻類の場合、200°Cのマイルドな温度条件で、トリグリセリドの加水分解による脂肪酸が生成し、次工程でのメタノールとのエステル化によるバイオディーゼル生産が容易になることも指摘されている⁸⁾。

水熱液化では、温度280–370°C、圧力10–25 MPa条件下で、藻類バイオマス成分から酸素を二酸化炭素としてのぞき、酸素含量を減らし、炭化水素主成分のバイオクルードを得る。このバイオクルードから溶剤抽出した

表1. 水熱炭化, 水熱液化, 水熱ガス化⁸⁾

	反応条件	主な反応生成物	副産物
水熱炭化 (HTC)	~200°C 2 Mpa 0.5-3 h	固体	液体
水熱液化 (HTL)	280-370°C 10-25 Mpa 5-120 min	バイオオイル	ガス 液体 固体
水熱ガス化 (HTG)	400-700°C 25-30 Mpa 1-90 min	ガス	液体

オイルはエネルギー的には原油に近く、従来の石油精製への適用可能なものとみることができる。これまでの報告によると、温度が上昇すると、固形分含量が低下し、液化とオイル化が進行する。350°C以上になると、ガス化も増大することが報告されている⁹⁾。脂質含量が低い藻類でも、バイオマス生産性が高い場合は、本プロセスによるバイオクルードオイル生産の可能性があり、注目されているわけである。

水熱ガス化は、通常、超臨界状態での反応となる。400-700°C、25-30 MPaの条件で、75%以上のガス化率であること、またガス組成は、CO₂、CO、CH₄、H₂やC₂、C₃成分であるが報告されている。反応効率はすぐれているものの、高温に伴うエネルギーコスト、耐久性も含めた装置コストの面から経済性が懸念されている。

バッチHTLリアクターは、温度250-370°C、圧力5-22 MPaで、反応時間は10-60分程度で運転される。最適反応条件の決定のため、実験室規模での装置がほとんどであるが、装置の規模により、温度上昇と反応後の温度低下に長時間が必要となる。筆者らが使用しているバッチ式リアクターの写真を図7に示す。

水熱液化反応により、もっともオイル変換率が高い例をあげると、図8に示すように、バイオクルードオイル(49.4%)、ガス(24.3%)、水溶性有機物(15.2%)、固形残渣となる不溶性固形分(9.2%)が得られたことが報告されている⁹⁾。生成ガスのほとんどはCO₂である。生産されるCO₂は、高压下では、重炭酸イオンに変換され、水素イオン濃度が上昇する¹⁰⁾。

木質の水熱液化の報告であるが、無触媒では、固形分が42%残存するが、アルカリ触媒を利用することで、残存固形分を10%程度に落とすことができることが報告されている¹¹⁾。木質に比べると、藻類は液化効率が低い。

水熱液化反応においては、通常、10-30%の藻類固形分の条件が用いられており、高濃度条件が生産性を考えると有利であるが、オイル収率と固形分濃度の影響につ

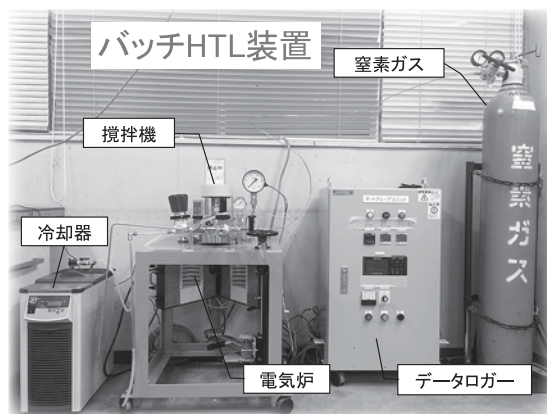


図7. バッチHTL装置の写真

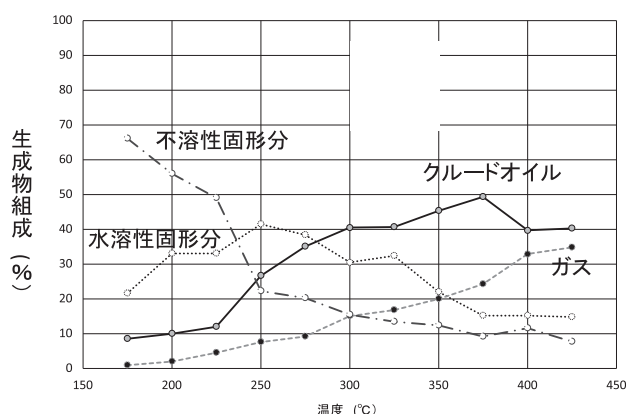


図8. 水熱液化生成物組成への温度の影響⁹⁾

いてはまだ明確ではない。

藻類に含まれる灰分は、濃度が高いほどオイル収率が低下することが報告されている。しかしながらChenらによると、灰分が48%の条件でも灰分を除いた藻類固形分から50%のオイル変換収率が得られており¹²⁾、灰分の影響についてもさらに詳細な検討が必要である。

藻類固形分やバイオクルードの高位発熱量(HHV)は、次式で表現される¹³⁾。

$$HHV \text{ (MJ/kg)} = 0.3491C + 1.178H - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211A$$

ここで、C、H、O、Nはそれぞれの元素の質量100分率、Aは灰分の質量100分率。バイオクルードのkgあたりの発熱量を高めるには、酸素、窒素、灰分を減らすことが重要である。

微細藻類の水熱液化により得られたバイオクルードは、元素成分として炭素71-76%、水素8-11%、酸素9-14%、窒素5-7%、灰分であり、HHVは34-38 MJ/kg

表2. 藻類バイオクルード油, 原油, 石炭の元素組成とHHV

	炭素 (%)	水素 (%)	酸素 (%)	窒素 (%)	硫黄 (%)	HHV (MJ/kg)
藻類バイオクルード油	71-76	8-11	9-14	5-7	<1	34-38
原油	83-87	11-14	<0.5	<0.4	<5	40-44
石炭	73-85	5-7	8-18	1-2	~1	25-30

の値が報告されている(表2)¹⁴⁾。藻類はもともと硫黄分が少なく、得られるバイオクルードも原油と比べ、硫黄含量が低いことも指摘できる。

おわりに

藻類のエネルギー利用にあたっては、培養では火力発電所など二酸化炭素を高含量で含む排ガスの利用、栄養源としては、食品工場排水や下水処理の利用をいかに効率的に行うか、また、培養にあたっては、光が藻類に十分に届くように、藻類が凝集せずに適切に分散化するための効率的あるいは低コストの攪拌・流動システムが、まず重要である。また、水熱液化反応システムに関する研究は、まだ研究例が少なく、物質収支が把握できるレベルの精緻な実験を進め、反応機構の解析、プロセスの最適化を推し進めることが望まれる。筆者らも、バッチ

式および連続式水熱液化実験をさまざまな条件で推進しているところである。紙面の都合でふれなかったが、LCA解析などは、実験研究とあわせて検討し、産学連携研究を進めることで、将来の実用化が加速化されるものと思われる。

文 献

- 1) Chisti, Y.: *Biotechnol. Adv.*, **25**, 294 (2007).
- 2) 出村幹英: 化学工学, **80**, 266 (2016).
- 3) Morina Grima, E. *et al.*: *Biotechnol. Adv.*, **20**, 491 (2003).
- 4) Yasunaga, A. *et al.*: Asia Biomass Conference, p. 132 (2016).
- 5) Danquah, M. K. *et al.*: *J Chem. Technol. Biotechnol.*, **84**, 1078 (2009).
- 6) 安永あかねら: 化学工学第82年会, 東京 (2017).
- 7) 長沼 毅: 日本惑星科学会誌, **20**, 100 (2011).
- 8) Barreiro, D. L. *et al.*: *Biomass Bioenerg.*, **53**, 113 (2013).
- 9) Garcia, A. *et al.*: *Energ. Fuel.*, **26**, 642 (2012).
- 10) Gupta, R. B. *et al.*: Gasoline, Cambridge Univ. Press (2010).
- 11) Karagoez, S. *et al.*: *Chem. Eng. J.*, **108**, 127 (2005).
- 12) Chen, W. T. *et al.*: *Bioresour. Technol.*, **152C**, 130 (2014).
- 13) Channiwala, S. A. *et al.*: *Fuel*, **81**, 1051 (2002).
- 14) Eboibia, B. E. *et al.*: *Bioresour. Technol.*, **170**, 20 (2014).