

## 特集

## 水を操る・管理する

水は、人間や地球そのものを含めた生命体の維持に欠かすことのできない貴重な物質である反面、河川の増水による氾濫や地震により発生する津波のように、時として我々に大いなる脅威を与える物質でもある。水はどこにでもありふれた物質のように思えるが、地球上における人類が使用可能な水の量は極めて限られたものであり、将来的な水不足が懸念される。また水は、一見して何の変哲もない物質のようにも思えるが、同時に意外な性質も併せ持つ。水は、エネルギー分野、化学分野、農業分野等の極めて広い分野で様々な側面から研究される物質でもあり、また“Hydrodynamics”の言葉が示すように、流体力学において具体的に想定される研究対象物質でもある。さらに自然界においては、海の流れやそれに伴う熱の移動が大気の力学機構を大きく支配する。水を適切に使う、つまり『操る』こと、そして水の性質を知り適切に運用すること、すなわち『管理する』ことは、人類の永遠の課題でもあり、技術開発の面においても重要な位置を占める。

今回の特集においては、水を工学的に利用する、あるいは管理することに視点を定め、特に化学工学分野の周辺における最近の研究成果についてご紹介する。今回ご紹介する水に関する研究成果においては、一般にはあまり知られていない水の応用例も含まれており、水の利用に関する意外な側面を楽しんでいただければ幸いです。

(編集担当：永翁龍一)†

## 亜臨界水を用いるバイオマス廃棄物の 利活用技術の開発

佐古 猛・岡島いづみ

### 1. はじめに

無害かつ化学的に安定、容易に入手可能といった優れた特徴を持つ水を溶媒や反応物として幅広く利用する技術を開発することは、産業にとって長年のターゲットである。ここでは、亜臨界水という高温の液体水を用いて、バイオマス廃棄物から高品質の燃料や高付加価値の化学品を生成する技術を紹介する。

### 2. 亜臨界水の特徴とバイオマス廃棄物の有効利用への適用性

現在、私達が主に用いている 100 °C 以下の水は極性の低

い有機物をほとんど溶解できないので、溶媒としての用途が限定されること、加水分解の反応試薬として用いる場合、反応性が低いので有害で腐食性のある酸やアルカリ触媒を加えざるを得ないといったマイナス面がしばしば見られる。一方、水の温度領域を 100 °C 以上の亜臨界水・超臨界水まで広げると、室温付近とは異なる新たな水の性質が現れてくる。

一例として、誘電率とイオン積という水の性質に大きな影響を与える 2 つの物性の温度依存性を図 1 に示す<sup>1)</sup>。誘電率は溶媒の極性の尺度であり、溶媒は誘電率の近い値の物質をよく溶解する。例えば室温・大気圧下の水は約 80 と大きな値であるが、200 °C、1.6 MPa(飽和水蒸気圧)の亜臨界水では 35 と半分以下になり、極性の低い有機物との親



Development of Utilization Techniques of Waste Biomass with Subcritical Water  
Takeshi SAKO (正会員)

1976年 名古屋工業大学大学院修士課程修了  
現在 静岡大学創造科学技術大学院エネルギーシステム部門

連絡先：〒432-8561 静岡県浜松市中区城北 3-5-1

E-mail [ttsako@ipc.shizuoka.ac.jp](mailto:ttsako@ipc.shizuoka.ac.jp)

2011年9月1日受理



Idzumi OKAJIMA (正会員)

2005年 静岡大学理工学研究科博士後期課程修了

現在 静岡大学工学部物質工学科

連絡先：〒432-8561 静岡県浜松市中区城北 3-5-1

E-mail [tiokaji@ipc.shizuoka.ac.jp](mailto:tiokaji@ipc.shizuoka.ac.jp)

† Nagaosa, R. 平成22, 23年度化工誌編集委員(12号特集主査)  
産業技術総合研究所・メリーランド大学

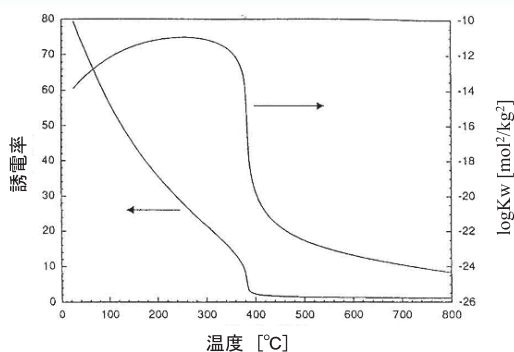


図1 25MPaにおける水の誘電率とイオン積の温度依存性<sup>1)</sup>

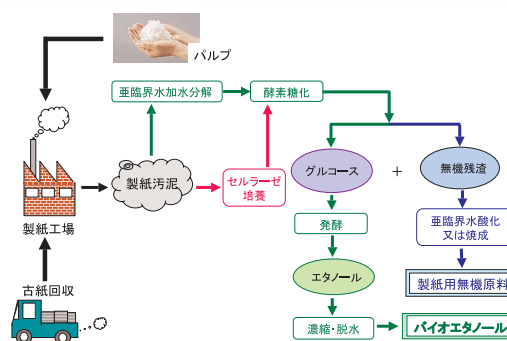


図3 製紙汚泥を原料とするバイオエタノール生産プロセス

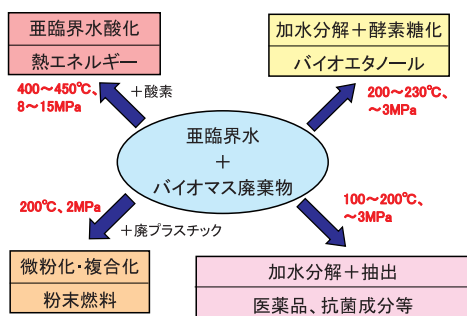


図2 亜臨界水を用いるバイオマス廃棄物の有効利用技術

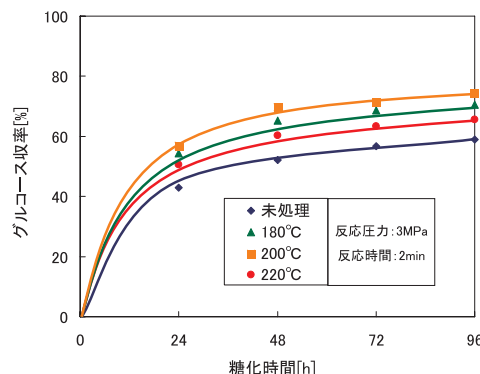


図4 製紙汚泥中のセルロースの酵素糖化に対する亜臨界水前処理温度の効果(酵素糖化: 35°C, pH4.5, 96h)

和性が高くなり、溶解しやすくなる。一方、水分子の水素イオンと水酸イオンへの解離の程度を表すイオン積は、室温・大気圧下では $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ であるが、200°C、1.6 MPaの亜臨界水では $10^{-11}$ 程度と約1000倍になる。このために高温では水自身が自己解離して酸やアルカリ触媒の役割をするために、加水分解を促進するようになる。以上の結果、高温域の亜臨界水は室温付近の水と有機溶媒の間の性質を持っており、温度と圧力により亜臨界水における両者の性質の発現の強弱を制御可能である。

食品廃棄物、農業廃棄物、木質廃棄物、汚泥等、私たちの周りには様々なバイオマス廃棄物が存在している。現在の技術を用いて未利用あるいは廃棄されたバイオマスを有効利用しようとすると、含水率が高い、組成の変動が大きい、腐りやすい等の問題により、実用化がなかなか進まない。このような多くの水を含むバイオマス廃棄物を効率よく利用するためには、水を溶媒としてバイオマス廃棄物を有用物に変換することが挙げられる。ただし低温の水は反応性がほとんどないことから、今回取り上げる100~250°Cの亜臨界水を用いる。図2に代表的な、亜臨界水を用いるバイオマス廃棄物の有効利用技術を示す。亜臨界水の温度、圧力条件や一緒に用いる技術、反応物等により、エネルギー、燃料、化学品と様々な生成物が得られる。バイオマス廃棄物の性状、他の物質の混入の程度、求める生成物の種類等に応じて適切な処理プロセスを選定することが重要である。以下に実用化に近い3つのバイオマス有効利用技術を紹介する。

### 3. 亜臨界水を用いる製紙汚泥からのバイオエタノール生産

石油に代わって、バイオマスからエタノールやディーゼル油等の燃料油を生産する技術が注目されている。しかし現状ではサトウキビやとうもろこし等の食料や飼料が原料のために、今後、食料等と競合しない未利用・廃棄バイオマスあるいは資源作物からの製造技術の開発が望まれている。私達は図3に示す製紙汚泥からのバイオエタノール生産技術の開発をおこなっている<sup>2)</sup>。本技術では、亜臨界水は製紙汚泥を酵素糖化する際の前処理用溶媒として使用する。これは、製紙汚泥中のセルロースの表面を亜臨界水で一部分解することにより、酵素によるセルロースの糖化を促進しグルコース収率をアップするためである。ただし処理条件が厳しいと、セルロースの過分解が起りフルフラール類を生成する。フルフラール類は後段のエタノール発酵の阻害物質なので、一切生成しない亜臨界水処理条件が不可欠である。

図4に、製紙汚泥中のセルロースを亜臨界水で処理せずにそのまま、あるいは180~220°C、3 MPaの亜臨界水中で2分間処理した後、35°C、pH4.5の条件で96時間酵素糖化した時、生成したグルコース収率と酵素糖化時間の関係を示す。一番下のひし形のプロットは亜臨界水処理せずに

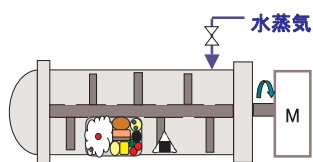


図5 亜臨界水粉末燃料化装置

酵素糖化した時の結果，一方，その上の3本の曲線は，上から200℃，180℃，220℃の亜臨界水で水熱処理した後，酵素糖化した時の結果である。200℃，2分間の亜臨界水前処理が酵素糖化に最も効果的であり，未処理の製紙汚泥よりもグルコース収率が20%近く増加し75%に達した。更に水溶液中にはエタノール発酵阻害物質のフルフラール類は含まれていなかった。

亜臨界水処理が後段の酵素糖化に大きなプラス効果を与えた理由として，セルロースの結晶性の低下が考えられるが，今回の条件の亜臨界水中ではセルロースの相対結晶度はほとんど変化しなかったため，この効果は小さいと推測した。一方，セルロース繊維の表面を電子顕微鏡で観察すると，亜臨界水処理前はなめらかだったが，処理後は凹凸と荒れていることから，亜臨界水処理によってセルロース繊維の表面積が大幅に増加し，酵素が糖化しやすくなったと推測される。

更にベンチプラントを用いて，製紙汚泥からバイオエタノールの一貫生産をおこなった。亜臨界水加水分解(200℃，3 MPa，2分)→酵素糖化(35℃，pH4.5，96時間)→エタノール発酵(30℃，pH5，48時間)→精留(還流比30，エタノール濃度92 wt%)→ゼオライト膜による脱水(エタノール濃度99.6 wt%)の工程により，セルロース基準のエタノール収率(生成エタノールの重量/原料セルロースの重量)として34%を得た。これは従来法の標準的なエタノール収率20~25%に比べて，十分高い値である。このように，亜臨界水前処理によりグルコース収率を増大させることで，最終的にエタノール収率を大きく増大させることができた。

#### 4. 亜臨界水を用いる高発熱量の粉末燃料生産

コンビニエンスストア等から排出される賞味期限切れの弁当や惣菜等はプラスチック容器の中に食品廃棄物が含まれているために，現在，大部分は補助燃料を用いて焼却処理されている。しかし食品リサイクル法の施行により，年間2200万トン排出され，利用率は20%程度と低い食品廃棄物の減量化や有効利用技術の開発が強く求められてい

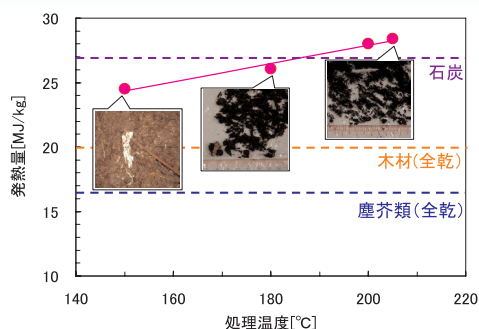


図6 亜臨界水処理した粉末部分の外観と発熱量の温度依存性 (0.5~1.7 MPa, 30分)

る。また年間約1300万トン発生する稲わら等の農業廃棄物は利用率が30%にすぎず，現状では有望なリサイクル法が少ない。ここでは亜臨界水を用いて，プラスチック含有食品廃棄物や農業廃棄物+廃プラスチック等から高発熱量でクリーンな粉末燃料を製造する技術を説明する<sup>3)</sup>。

亜臨界水を用いる粉末燃料化装置を図5に示す。反応器はバッチ式で最高使用温度210℃，最高使用圧力3 MPa，内容積約0.3 m<sup>3</sup>のステンレス容器であり，内部に大型の横置き型攪拌機が設置してある。反応器はボイラーから供給される210℃の過熱水蒸気を内部に導入することで加熱する。

図6に，廃棄弁当(食残+プラスチック容器)の亜臨界水処理により生成した粉末部分の外観と発熱量を示す。外観について，150℃の亜臨界水では割り箸等の木質やプラスチックの形状が残っており，粉末化があまり進行しなかった。一方，亜臨界水の温度上昇と共に混合廃棄物の粉末化が進行し，205℃では全体が均一な粉末になった。次に発熱量について説明する。図中に比較として全乾の塵芥類，全乾の木材，石炭の発熱量を示す。生成した粉末の発熱量は温度上昇と共に直線的に増加し，特に200~205℃で生成した粉末燃料は28 MJ/kgと石炭並みの高発熱量を有していた。これは，処理温度の上昇に伴ってプラスチックの粒子化が進行し，その結果，食品廃棄物や木粉由来の粉末に覆われて分散するプラスチック量が増加したためである。また200℃，大気圧の空气中で同様の廃棄物を処理したところ，生成物はプラスチックの大きな塊とバイオマス廃棄物由来の粉末炭化物の2種類となり，均一な複合粉末が得られなかった。以上のことから，亜臨界水はプラスチックやバイオマス廃棄物を粉末化し，分散・複合化させるための溶媒として必要なことがわかった。

更に得られた粉末燃料をバイオマスボイラーにより燃焼したところ長時間良好に燃焼し，排ガス中のダイオキシン，窒素酸化物，塩化水素，一酸化炭素等の有害成分の濃度は十分に規制値以下だった。このように亜臨界水を用いてバイオマス廃棄物とプラスチックの混合物を処理することで，高品質の粉末燃料を製造することができた。

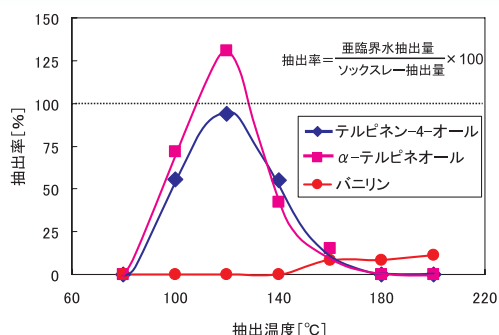


図7 超臨界水によるヒノキ樹皮中の有用成分の抽出率の温度依存性(3MPa, 90分)

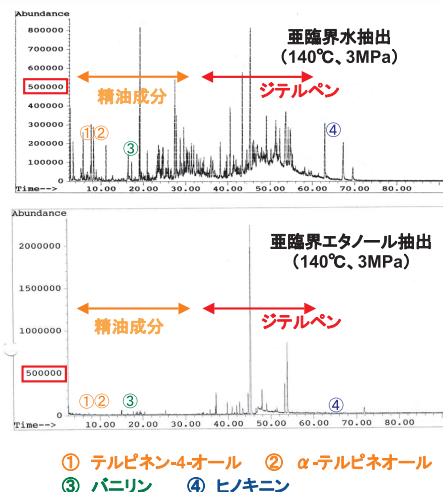


図8 抽出流体の種類と抽出量・組成

## 5. 超臨界水を用いる加水分解+抽出による廃樹皮中の有用成分の分離

樹木から木材を製造する過程で大量に発生する樹皮やおが屑について、特に針葉樹の樹皮は抗菌、防虫、防蟻作用をもつテルペン類を多く含んでおり、微生物が定着しにくく堆肥化に向いていない。一方でテルペン類特有の香りおよび優れた抗菌作用から香料としての精油や抗菌スプレーなどの成分として有効利用が期待できる。そのため超臨界水を用いて針葉樹の樹皮から有用成分を抽出し、抗菌、防虫、防蟻作用を持つ精油として有効利用することを検討した。またテルペン類を除いた後の抽出残渣は微生物分解を受けやすくなっており堆肥としての活用が期待できる<sup>4)</sup>。

図7に超臨界水によるヒノキ樹皮中の有用成分の抽出率の温度依存性を示す。ここで同定・定量できた抽出液中の有用成分は、代表的なテルペン類であり、抗アレルギー性および神経強壮作用を持つテルピネン-4-オールと $\alpha$ -テルピネオール、及び食品の香料等として広く用いられているバニリンの3種類である。図より、テルピネン-4-オールと $\alpha$ -テルピネオールの抽出率は温度上昇と共に増加して120℃で最大となり、さらに高温になると減少した。これはテルペン類が熱に弱く、熱分解したためである。またテルピネン-4-オールの抽出率が100%を越えた温度域がある。抽出率はソックスレー抽出に対する割合であることから、超臨界水抽出の方がソックスレー抽出よりも効果的であるといえる。更に140℃以上で得られたバニリンは本来ヒノキをはじめ木材に含有していないことから、超臨界水により抽出されたのではなく、木材中の高分子量の油分の加水分解により生成したと考えられる。また140℃、90分で、圧力を3~20MPaで変化させると、テルピネン-4-オールと $\alpha$ -テルピネオールの抽出率は圧力の上昇と共に直線的に増加した。これは圧力と共に水の密度が上昇し溶解力が増加したためであり、今回の圧力範囲で最も密度が高い20MPaにおいて抽出率どちらのも最大となった。

図8に超臨界水と超臨界エタノールで抽出した時の抽出物のクロマトチャートの比較を示す。超臨界水抽出をおこなった場合、テルペン類としてイソプレン単位(C5)が2つのモノテルペンと3つのセスキテルペンを含む精油成分、イソプレン単位が4つのジテルペンのピークが多数検出された。一方、超臨界水と同じ条件で超臨界エタノール抽出した場合、精油成分およびジテルペンのピークはほとんど検出されず、抽出量は超臨界水に比べて非常に少なかった。図中には示していないが、超臨界二酸化炭素を用いて抽出をおこなった場合も、超臨界エタノールと同様に目的成分のピークはほとんど検出されず、抽出量は少量であった。この理由として、超臨界水ではヒノキ樹皮の加水分解により木材構造がほぐれて抽出率が増加したこと、一方、エタノールや二酸化炭素は加溶媒分解能が弱いあるいはないために、溶媒として溶解力があっても、強固なマトリックス構造中の有用成分を抽出しきれなかったことが考えられる。以上の点から、超臨界水による加水分解と抽出を組み合わせた抽出法は、天然物中の有用成分の分離に非常に有効だった。

## 6. おわりに

本稿では、超臨界水を用いてバイオマス廃棄物を有用物質に変換する技術を紹介した。水という身の回りに存在する安価で安全で環境負荷のない溶媒を用いることで、バイオマス廃棄物を様々な形で活用できる。今後、実用化を目指して、プロセスの連続化、省エネルギー化、経済性の向上を図っていく。

### 参考文献

- 1) Tester, J.W. et al. : *ACS Symp. Ser.*, **518**, Chapter 3 (1993)
- 2) 佐古猛, 岡島いづみ: 紙パルプの技術, **61**, 7-12 (2010)
- 3) 佐古猛, 岡島いづみ: 環境施設, **114**, 54-61 (2008)
- 4) 高橋賢, 岡島いづみ, 佐古猛, 岩部功一: 分離技術会年会2007技術・研究発表講演要旨集, **44** (2007)