

平成24年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

草木質系バイオマスの常温脱水脱油技術による石炭・油代替燃料への転換
(K112033)

平成25年3月

名古屋大学 大学院工学研究科 神田 英輝
一般財団法人電力中央研究所 李 鵬

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成23年度～平成24年度）
所 管 環境省
国庫補助金 20,788,000 円
研究課題名 草木質系バイオマスの常温脱水脱油技術による石炭・油代替燃料への転換
研究期間 平成23年6月1日～平成25年3月31日
研究代表者名 神田 英輝（名古屋大学 大学院工学研究科）
研究分担者名 李 鵬（一般財団法人 電力中央研究所）

概要

一般にバイオマスの含水率は大きいので、圧搾や遠心分離などの機械的脱水操作によって、バイオマスから水が除去される。しかし、バイオマスが微粉状の場合には、脱水操作を経ても含水率が大きい粘土状の状態になる。一般に、粘土状のバイオマスの含水率をさらに低減する場合、燃焼排ガスと直接接触させる方式が用いられる。この方法では、粉塵が発生する問題や、水の蒸発潜熱の回収が出来ないので膨大な熱量を要するといった問題が生じる。

一方で、飲料水の濃縮などで一般に利用されている蒸気再圧縮方式などの、水の蒸発潜熱を回収する間接加熱方式は、これらのバイオマスには不向きである。これは、バイオマスの含水率が減少するに伴い、バイオマスが伝熱管の表面に固結して被膜を形成し、伝熱を阻害するためである。また、木質バイオマスなどの場合にも、チップ状の形態では伝熱管との接触が「面」ではなく「点」になるので、十分な伝熱性能が得られない[1]。

このような原因で、水の蒸発潜熱を十分に回収することが困難であり、バイオマスが有するエネルギーを超えるエネルギーを、水分の蒸発潜熱として加える必要が生じる。従って、エネルギー的に自立した、バイオマスからの水分除去プロセスの構築は難しい。

これに対して、バイオマスに含まれる水分を代替液体で抽出した後に、伝熱管で代替液体を加熱蒸発させることで、伝熱の問題を解決し、水分除去プロセスの省エネルギー化を図る考え方が古くからある[2]。典型的な代替液体はアルコール類である。しかし、この場合には、抽出後のアルコール-水混合液を蒸留して、分離する必要が生じる。つまり、バイオマスの含水率の低減のためのエネルギーが、代替液体の蒸留のエネルギーに置き換わる。

この問題は、代替液体の沸点と水との混合性にある。水の沸点は 100°C であり、水の蒸発には沸点(100°C)以上の熱源が必要である。また、エタノールの沸点は 78.3°C であるうえに、水と完全混合する。さらに、エタノールの濃度が96重量%になると、共沸混合物となり、エタノールを分離回収するためのエネルギーが膨大になる。この課題を解決するため、アルコールに代わる適切な代替液体が求められていた。

本研究では、代替液体として液化ジメチルエーテル(DME)を用いた。液化DMEを用いてバイオマスに含まれる水分を抽出する原理・方法は、研究代表者らが2002年に特許出願し、2009年に登録された独自のものである[3]。

液化DMEの標準沸点は -24.8°C であり、 20°C での飽和蒸気圧は 0.51MPa である。常温における飽和蒸気圧の温度依存性を図1に示す[4]。液化DMEは常温で水と部分混合する。液化DME+水系におけるDMEモル分率を図2に示す[5]。

このモル分率を重量換算にすると、すなわち、水の抽出に必要な液化 DME は、水の重量の $(1 \div 0.072 =) 13.9$ 倍である。DME は元々ディーゼル代替燃料として開発された人造燃料であり、燃焼時に煤が生じない特徴から、クリーン燃料として中華人民共和国で普及している [6]。また、液化 DME は、温室効果やオゾン層の破壊の原因物質でもなく、他のエーテル類とは異なり長期保存においても過酸化物を形成せず、毒性はヘキサンよりも低い。欧州食品安全機関は、食品製造の抽出工程で液化 DME を導入してよいとの見解を示している [7]。

続いて、液化 DME を用いてバイオマスに含まれる水・有機物を抽出する原

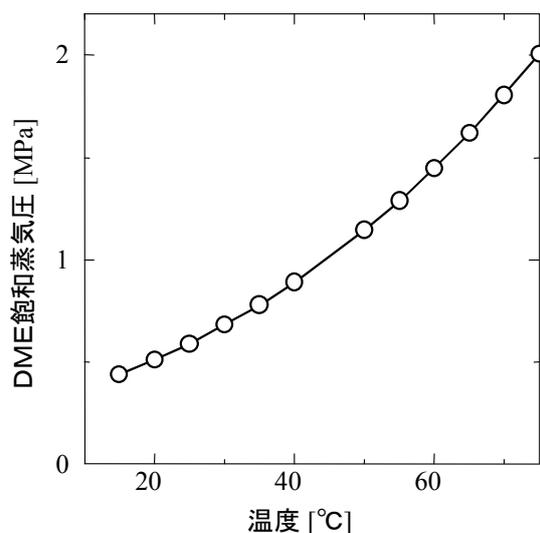


図 1 DME 飽和蒸気圧曲線

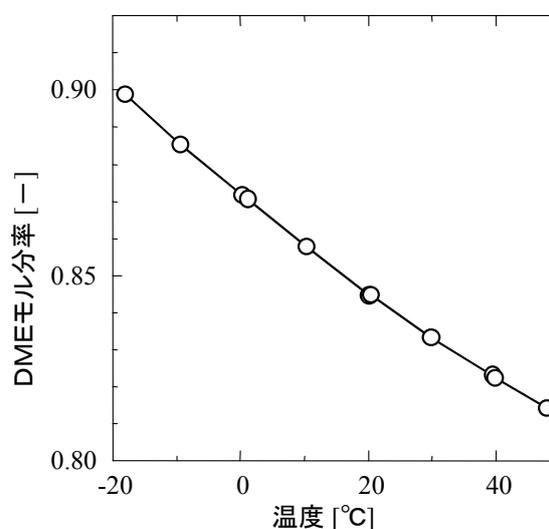


図 2 液化DME +水系平衡線図

理・方法を示す。まず、バイオマスに含まれる水を、常温で液化した DME で抽出する。その際、液化 DME に可溶性有機物も同時に抽出される。抽出操作の後、水-有機物-液化 DME の混合液をフラッシュ蒸留する。DME は蒸気として、液体の水-有機物から分離される。水-有機物の液体は、容易に油水分離器で分離可能であり、液体のまま取り出される。一方、DME 蒸気は冷却されて凝縮し、再び液化 DME として用いられる。この原理・方法を図 3 に示す。

操作圧力は操作温度の飽和蒸気圧と同じである。また、図 3 に示した操作温度と圧力 (30°C・0.7MPa) は一例である。操作温度が高いほど、装置外 (環境中) に放出される熱量が多くなる一方で、液化 DME + 水系における水のモル分率が高くなり、抽出に要する液化 DME の量が少なくなる。この相反する二つの要因から、操作温度は常温付近に決定される。

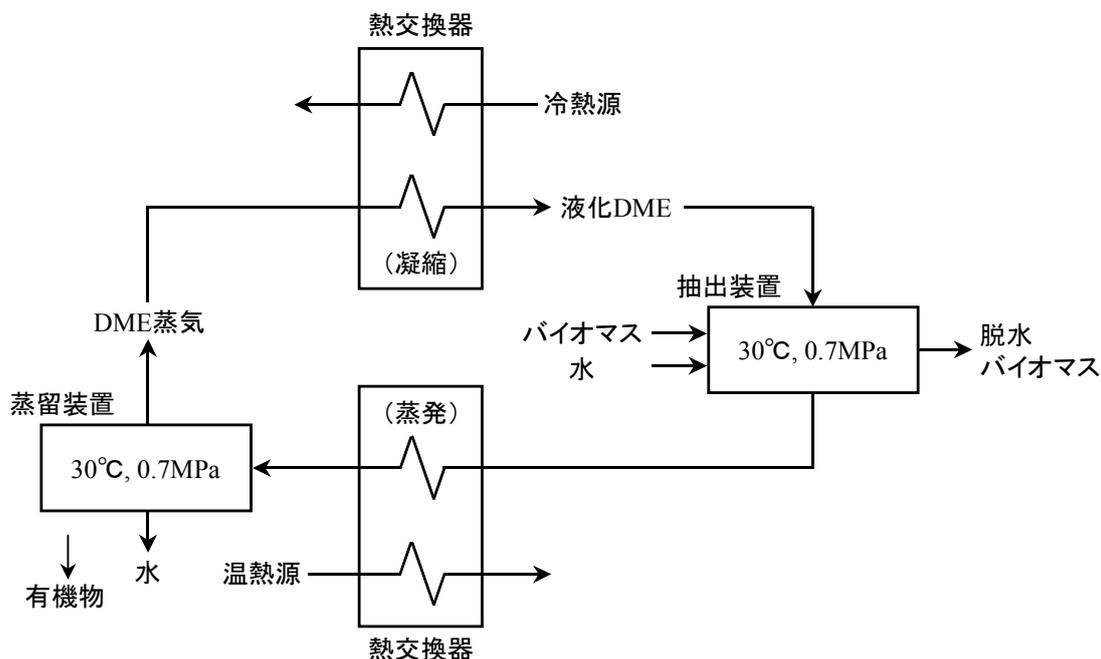


図3 液化DMEを用いてバイオマスの水分・有機物を抽出する原理・方法

また、本方法では、DMEの飽和蒸気圧を調節することで、DMEの沸点を常温に設定することにより、DMEの蒸発と凝縮の熱源として、未利用の低レベル廃熱を利用可能になる。例えば、50°C程度の工場廃熱、20°C程度で年間を通して安定している下水熱、15°C程度の地中熱などを、熱源として利用できる場所であれば、これらの熱源を、季節に応じて、大気・河川水・海水などと適宜組み合わせることによって、DMEの蒸発と凝縮の循環サイクルを構築可能になる。この場合、液化DMEの送液ポンプの動力のみで抽出操作が可能になり、従来の高温乾燥技術や高レベル廃熱回収技術よりも、省エネルギー性に優れたプロセスとなる。

一方で、食品加工においては、食物系バイオマスからの油の抽出には、従来、高温乾燥＋ヘキサン抽出の組み合わせによる方法が用いられてきた[8]。また、食品中の油脂の定量にはクロロホルム－メタノール－水混合物による、ブライダイアー法が用いられる[9]。しかし、これらの有機溶媒は沸点が高い（約70°C）問題があるうえ、有毒でもある（Hazard number：ヘキサン=2、クロロホルム=3、メタノール=3）。また、前処理として乾燥や細胞破壊を要する。毒性が無く、前処理工程でのエネルギー消費も無い本方法は、グリーンケミストリーの観点からも優れている。既に、水分90%を超える微細藻類から、前処理（乾燥や細胞破壊）を行うことなく、ブライダイアー法と同等の収率で、細胞内の油脂を直接抽出することに成功している[10・11]。

本年度は、様々な植物系バイオマスに対して、液化ジメチルエーテル（DME）

を用いて、水分とバイオ油を抽出・除去し、各試料ごとに、液化 DME による水分・揮発分の抽出特性を明らかにする。抽出後のバイオマス残渣について、各試料ごとに脱水前後の燃料性状の変化、および、石炭代替燃料としての適合性を明らかにする。また、抽出されたバイオ油については、バイオ油としての性状を明らかにする。これらにより、本手法を適用可能な草木質系バイオマスの特徴を明らかにする。また、草木質系バイオマスの自然発火性の変化を検討し、従来不可能だった遠距離輸送の可能性を明らかにする。また、除去された水分を、農業用水として循環利用可能か明らかにする。さらに、バイオ油に機能性物質が含有されているかについても検討し、バイオマス燃料と併産することによる、バイオマス燃料の低コスト化についても、その可能性を探索する。

研究 1

方法

実験サンプル

本研究では、大量に発生する植物系バイオマスとして、産業廃棄物である珈琲粕・使用後の茶殻・蜜柑表皮と、土木工事で大量に生じる雑草の廃棄物、一部の国で土壌改良に用いられている向日葵種の 5 種類を用いた。これらの、工業分析と元素分析による性状を表 1 に示す。

大手飲料メーカーの工場から入手した珈琲粕はペレット状であったため、粉碎したのちに篩いで 1-4mm の大きさに揃えて用いた。茶殻の 1 葉の平均サイズは 1.0 mm × 13.6mm × 0.5 mm (厚み) であり、そのまま用いた。蜜柑表皮は、平均で 6.3 mm × 19.2 mm × 2.3 mm (厚み) に切断して用いた。雑草はイネ科の円錐形状であり、平均で 4.3 mm (直径) × 28.1 mm (長さ) に切断して用いた。向日葵種は粉碎し、平均で 3.9 mm (長径) × 2.6 mm (短径) の楕円体状にして用いた。

実験装置

これらのバイオマスを抽出カラムに充填し、液化 DME を流通させ、水とバイオ油を抽出する実験を行った。実験装置の概略を図 4 に示す。抽出カラム (体積: 10cm³; 内径, 11.6mm)、DME と水とバイオ油の混合液の貯留部 A (体積: 100cm³)、バイオ油の貯留部 B (体積: 100cm³) で構成され、これらが直列に連結されている。本装置の特徴は、抽出後の DME-バイオ油の混合液の貯留部 A にある。貯留部 A には、油水分離後の混合液相を抜き出す管が挿入されている。DME を徐々に蒸発させると、過飽和になった水が分相して、無色透明な液体として下部に現れた。水相の上には厚み約 1mm のバイオ油の相が現れた。油水分

離後の液化 DME 相を抜き出す管の位置と、液化 DME 相の液面の位置を合わせるため、貯留部 A に純水および液化 DME を、抽出カラムを迂回する流路を用いて注入した。この操作の後、液化 DME 相を抜き出して貯留部 B に DME-バイオオイルの混合液を移した。この操作を 5 回繰り返した後、減圧して DME だけを蒸発させ、貯留部 A に抽出した水を、貯留部 B にバイオオイルを得た。DME の供給速度は $10(\pm 1)\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ であり、抽出温度は 20°C である。3 回の試験を行い再現性を確認した。この後に示す数値はこれらの試験の平均値である。抽出カラムへの、珈琲粕(水分 42.2%)、茶殻(水分 76.2%)、蜜柑皮(水分 79.5%)、雑草(イネ科)の廃棄物(水分 58.0%)、向日葵種(水分 5.2%)の充填量は、各々、6.85g、4.84g、5.11g、5.11g、4.28g である。

これとは別に、一般に食品加工で用いられている、高温乾燥+ヘキサン抽出法により、これらの実験サンプルからバイオオイルを得た。ヘキサン抽出には Soxhlet 抽出器を用い、一般的な条件である $70^\circ\text{C}\cdot 18$ 時間かけ、バイオオイルを抽出した[8]。

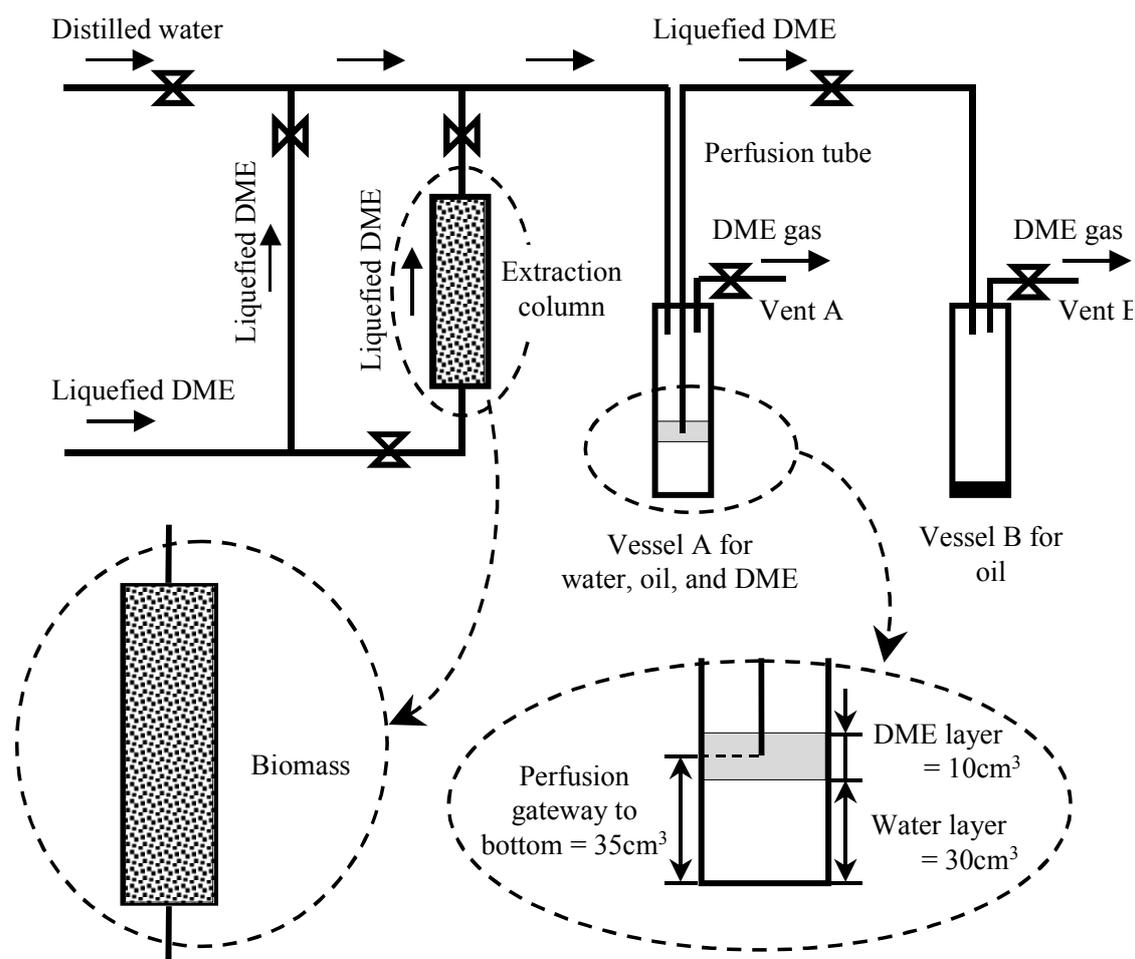


図5 DMEを用いるバイオマスからの水とバイオオイルの抽出装置

分析方法

バイオ油および抽出残渣については、工業分析、元素分析、高位発熱量を JIS 法に準拠して実施した。水およびバイオ油中の溶存イオン定量分析は、JIS 法に準拠して実施した。バイオ油の分子量分布はゲル浸透クロマトグラフ法により分析した。その際の希釈溶媒は、クロロホルムとテトラヒドロフランであり、分子量はポリスチレン換算値であるので、絶対値での検討ではなく、早退比較での検討になる。また、バイオ油の含有成分は GC-MS により明らかにした。抽出残渣については、酸素反応性を明らかにした。酸素反応性は、断熱セル中の熱量計にサンプルを 0.8g 静置し、まず 50°C の乾燥窒素で乾燥させ、熱的に平衡に達した後に、50°C の乾燥空気を流通させ、酸素との反応による発熱挙動を、サンプルの温度上昇によって把握した。また、酸素との反応性は、DME 抽出残渣だけでなく、バイオマス を 50°C の空気で乾燥させた乾燥バイオマスとも比較した。

研究結果

まず、DME 抽出によって得られた、バイオ油とバイオマス残渣の外観を図 6 に示す。残渣は乾燥し、バイオマスから色素がバイオ油とともに抽出されたため、残渣の色彩は明るく変色した。

続いて、使用した DME 量と、バイオマスからの水とバイオ油の抽出挙動を図 7 に示す。試料毎に初期含有水分量・バイオ油の量が異なるので、水は初期含有水分量で、バイオ油はバイオマス乾燥重量で規格化した。図 7 より、バイオマスの種類に依らず、水の抽出挙動はほぼ同じであることが明らかになった。一方で、バイオ油については、最終的に得られるバイオ油の量が多いほど、少ない DME 量で抽出可能であることが明らかになった。

DME で十分に抽出したバイオ油の量と、高温乾燥＋ヘキサン抽出を組み合わせた従来法で得られたバイオ油の量を比較した結果を、図 8 に示す。種子由来の珈琲粕と向日葵種の場合には、油脂が表面に露出していることから、従来法でもバイオ油を十分に抽出できた。このため、バイオ油の抽出量は、2つの方法でほぼ同じであった。一方で、茶殻・蜜柑表皮・雑草といった草系バイオマスは、微細な細胞の内部に油を含有しており、高温乾燥＋ヘキサン抽出を組み合わせた従来法では、バイオ油の抽出量は著しく低かった。これは、従来法では、バイオ油の抽出に細胞破壊が必要であることが原因だと考えられる。これに対して、抽出高温乾燥・細胞破壊の工程を経なくとも、水やバイオ油を抽出可能な DME 抽出法の方が、従来法に比べて最大で 8 倍のバイオ油が得られた。この様に、従来ならば細胞破壊を要していたバイオマスに対して、DME 抽出法は、高収率でバイオ油を得られる利点が明らかになった。

珈琲粕

元の状態

DME 抽出残渣

抽出バイオ油



茶殻

元の状態

DME 抽出残渣

抽出バイオ油



蜜柑皮

元の状態

DME 抽出残渣

抽出バイオ油



図6 元のバイオマス、DME抽出で得られた残渣とバイオ油の外観

珈琲粕



茶殻

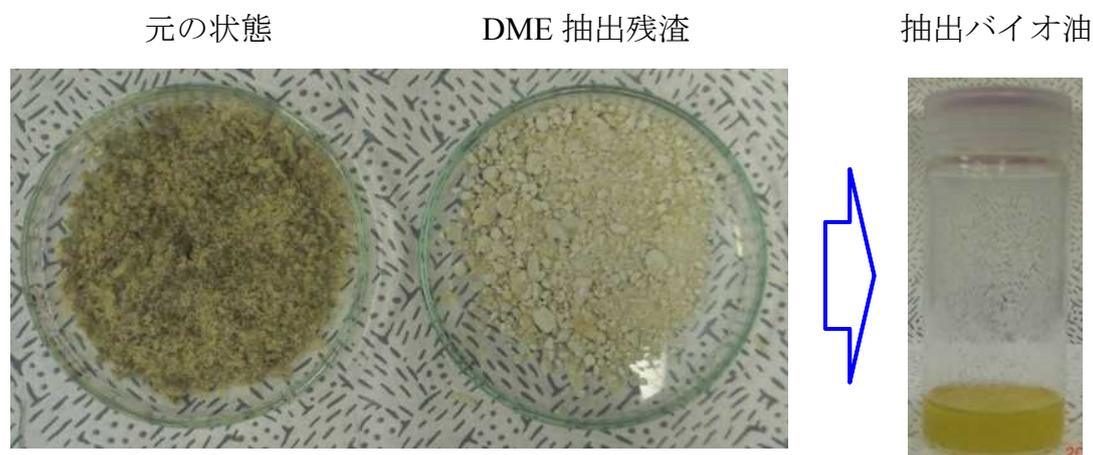


図6 元のバイオマス、DME抽出で得られた残渣とバイオ油の外観（続き）

DMEで抽出したバイオ油と水の性状を表1に示す。茶殻から得られたバイオ油には窒素と酸素が多く含まれたものの、それ以外は、炭素が多く、また酸素が10%以下の良質のバイオ油が得られた。特に硫黄はどのバイオ油からも検出されなかった。

また、燃料不純物としてミネラル含有量を調べた。茶殻由来のバイオ油には多量のリンが、雑草由来のバイオ油には多量のマグネシウムが含まれており、これらを除く精製工程が後段に必要である。また、珈琲粕と向日葵種由来のバイオ油は、比較的不純物が少ないことが明らかになった。

一方で、抽出された水には、バイオマス由来のミネラルが多く含まれており、これらを農業用水として有効利用できると考えられる。なお、仮に通常の乾燥技術を用いてバイオマスを燃料化した場合には、抽出水に含まれるミネラルが、バイオマス残渣に残留することを意味する。この様に、DME抽出法により、バ

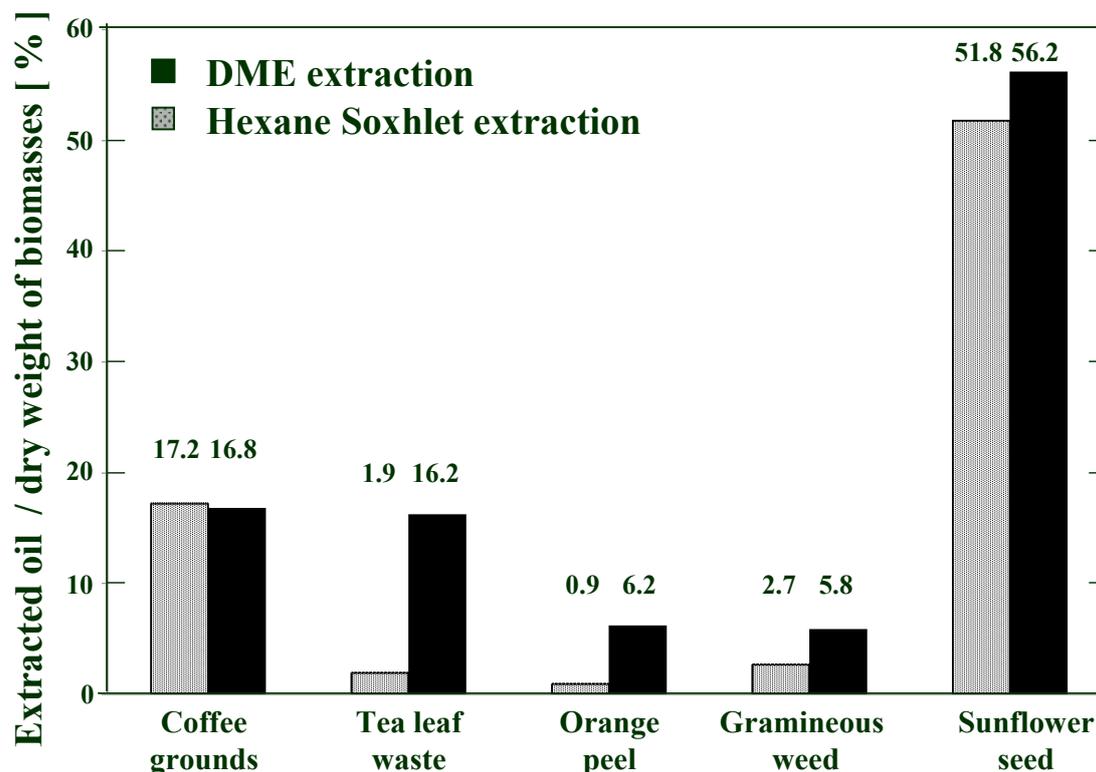


図7 DME抽出法と高温乾燥+ヘキサン抽出法によるバイオ油の抽出量の比較

バイオマスから水を抽出することによって、ミネラルを減量した良質な石炭代替燃料に転換できることが明らかになった。

このDME抽出によって得られたバイオマス残渣の性状を表2に示す。バイオ油の抽出量が多かった向日葵種を除いて、DME抽出の前後で変化は小さく、事前に抽出後の性状を把握可能であるとともに、石炭代替燃料として十分な発熱量を有している。向日葵種の場合には、良質のバイオ油が多く抽出された影響で、元の向日葵種と比較すると、残渣に含まれる炭素と水素が減少し、窒素と酸素と硫黄が上昇した。続いて、ゲル浸透クロマトグラフ法によるバイオ油の分子量分布を図9に示す。何れのバイオ油も分子量1000程度の物質が主成分であることが明らかになった。更に、茶殻由来のバイオ油は分子量100程度の物質を、蜜柑皮由来のバイオ油は分子量数100程度の物質も含むこと、GC-MS分析により主成分は油脂であることが判明した(図10)。

長期保管や遠距離輸送において重要となる、バイオマス残渣の酸素との反応性を図11a-eに示す。蜜柑皮残渣は、酸素との発熱反応が生じず、温度変化が認められなかった。しかし、それ以外では、通常空気乾燥と同等以上の酸素との発熱反応が生じていた。

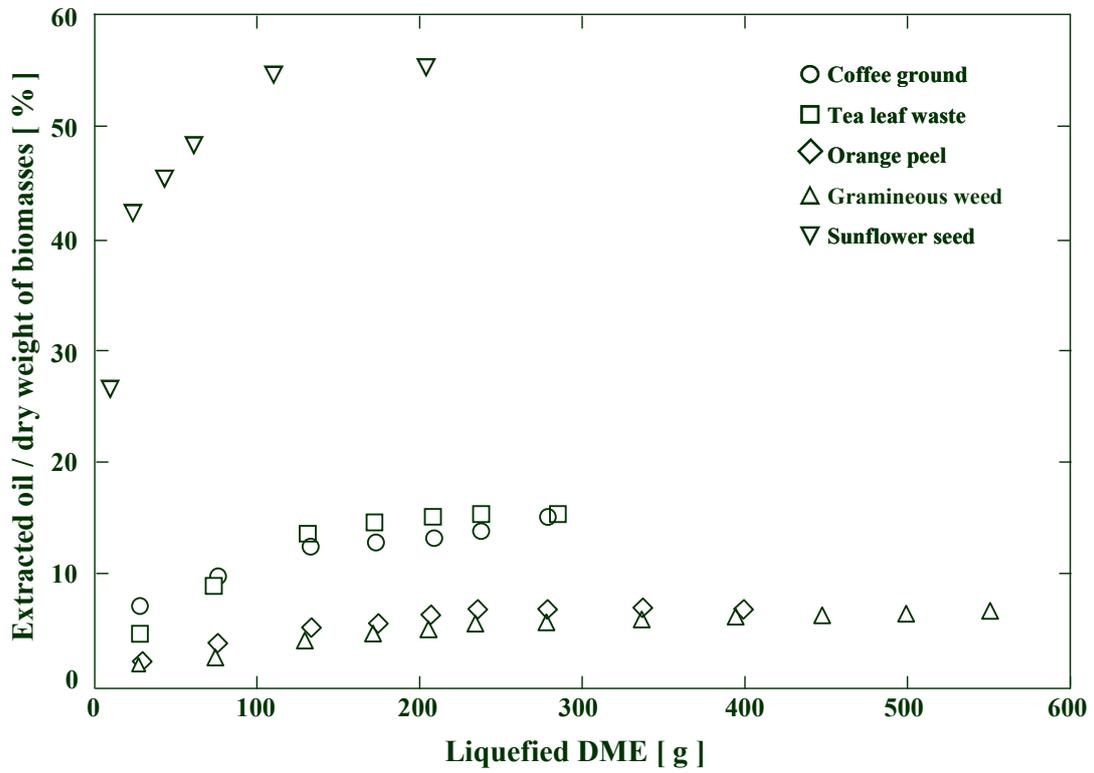


図 8a DMEによるバイオマスからのバイオ油の抽出挙動

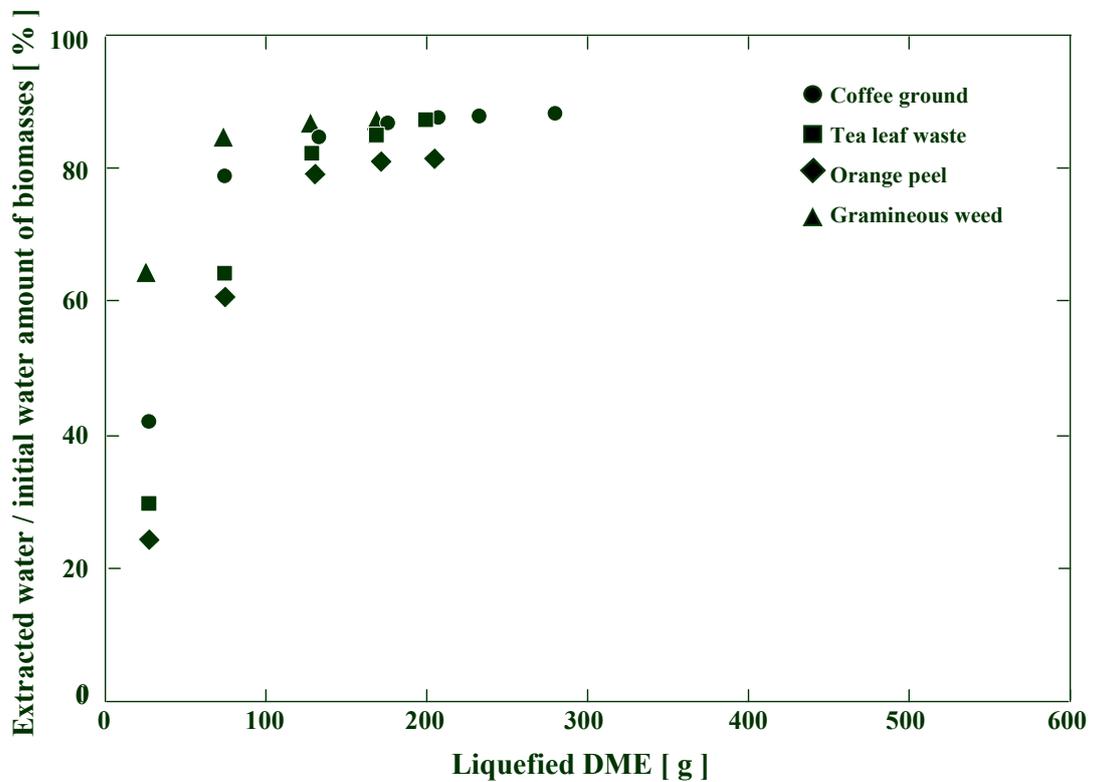


図 8b DMEによるバイオマスからの水の抽出挙動

表 1 DME を用いて抽出したバイオ油と水の性状

分析項目 (wt.% 乾燥基準)	珈琲粕		茶殻		蜜柑皮		雑草		向日葵種	
	油	水	油	水	油	水	油	水	油	水
工業分析										
灰分 (±0.1)	LOQ	–	0.4	–	NS	–	0.1	–	LOQ	–
元素分析										
C (±0.3)	77.0	–	68.4	–	NS	–	80.7	–	77.2	–
H (±0.1)	11.40	–	7.59	–	NS	–	12.1	–	10.50	–
N (±0.4) (油)	1.96	–	5.68	–	NS	–	3.60	–	2.32	–
O (±0.6)	9.6	–	17.7	–	NS	–	3.4	–	9.9	–
S	LOQ	–	LOQ	–	NS	–	LOQ	–	LOQ	–
不純物 (ppm)										
Na	210	100.4	110	200.4	49	80.7	89	250.2	240	NS
K	LOQ	40.5	210	440.2	LOQ	30.2	LOQ	130.9	LOQ	NS
Mg	LOQ	7.0	95	10.6	LOQ	5.0	1900	820.0	LOQ	NS
Ca	LOQ	10.6	LOQ	10.3	LOQ	10.1	LOQ	20.5	LOQ	NS
P	110	9.0	3300	280.2	990	10.2	160	10.3	62	NS
N (水)	–	LOQ	–	50.4	–	50.6	–	30.9	–	NS
高位発熱量(MJ kg ⁻¹)	38.9	–	31.8	–	40.8	–	42.1	–	40.1	–

NS: Not enough sample for the analysis.

LOQ: The data below limit of quantification.

このため、DME 抽出によって得られたバイオマス残渣の長期保管や遠距離輸送を可能にするため、DME 抽出残渣に対してペレット化処理（直径約 20mm×厚み約 8mm）を施して、酸素反応性について同じ試験を実施した。その結果、ペレット化処理を施された DME 抽出残渣は、酸素との反応による発熱現象は全く観察されなかった。このため、ペレット化処理によって、長期保管や遠距離輸送が可能になることが判明した。

表2 バイオマス試料と、DME抽出後のバイオマス残渣の性状

分析項目 (wt.% 乾燥基準)	珈琲粕		茶殻		蜜柑皮		雑草		向日葵種	
	元の試料	抽出残渣	元の試料	抽出残渣	元の試料	抽出残渣	元の試料	抽出残渣	元の試料	抽出残渣
工業分析										
水分(±0.3)(湿潤基準)	42.2	6.6	76.2	6.4	79.5	13.0	58.0	5.4	5.2	0.0
灰分 (±0.1)	0.7	1.9	4.7	5.3	2.4	2.3	7.0	6.9	4.0	8.3
揮発分 (±0.4)	84.4	81.1	71.6	78.0	77.0	81.5	76.7	77.7	90.0	79.8
固定炭素 (±0.4)	14.9	17.0	23.7	16.7	20.6	16.2	16.3	15.4	6.0	11.9
元素分析										
C (±0.3)	55.7	51.5	52.7	48.8	48.6	46.3	48.7	46.9	65.2	45.9
H (±0.1)	8.12	6.97	6.34	6.43	6.55	6.59	6.78	6.55	10.40	6.75
N (±0.4)	2.03	2.43	3.91	4.05	0.82	0.96	2.05	2.10	4.12	9.27
O (±0.6)	33.4	37.1	32.3	35.4	41.6	43.9	35.4	37.4	16.1	29.2
S	0.13	0.15	0.24	0.28	0.07	0.07	0.21	0.22	0.26	0.61
高位発熱量 (MJ kg ⁻¹)	24.3	21.1	21.2	20.0	18.7	18.1	20.1	18.8	31.4	20.2

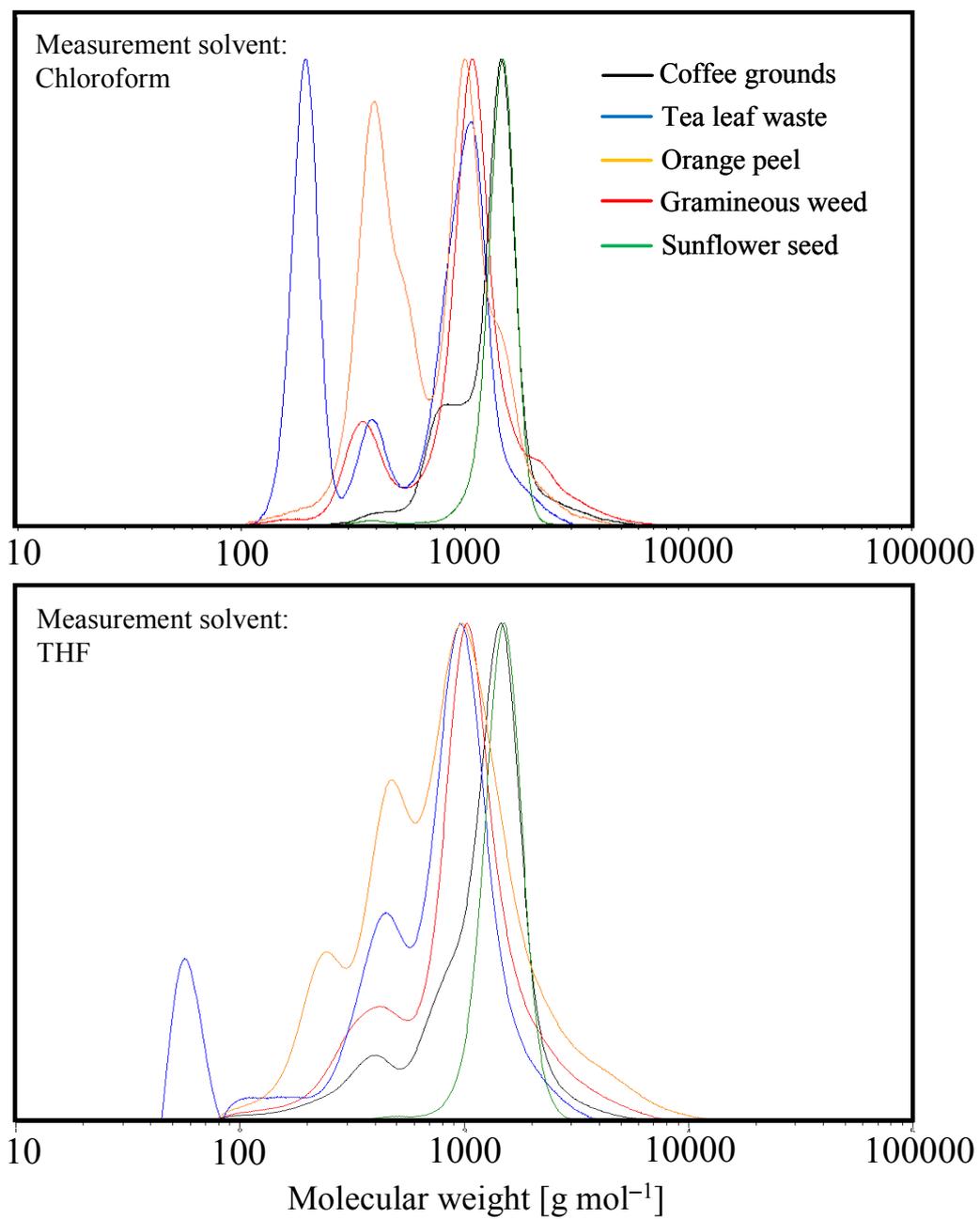


図9 DMEを用いて抽出したバイオ油の分子量分布
(ゲル浸透クロマトグラフ法：ポリスチレン換算分子量)

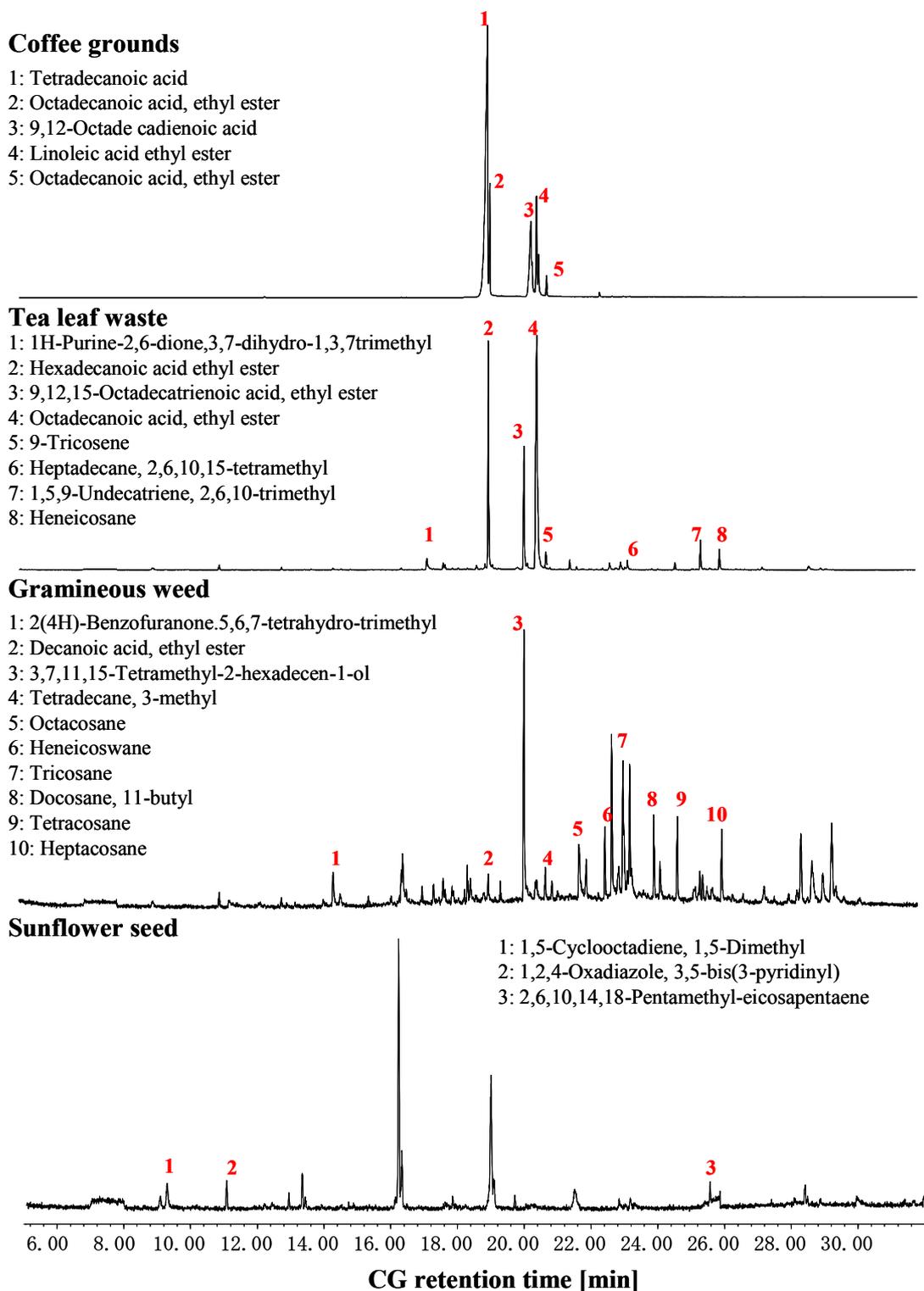


図10 DMEを用いて抽出したバイオ油のGCスペクトルと各ピークに対応する含有物質の種類

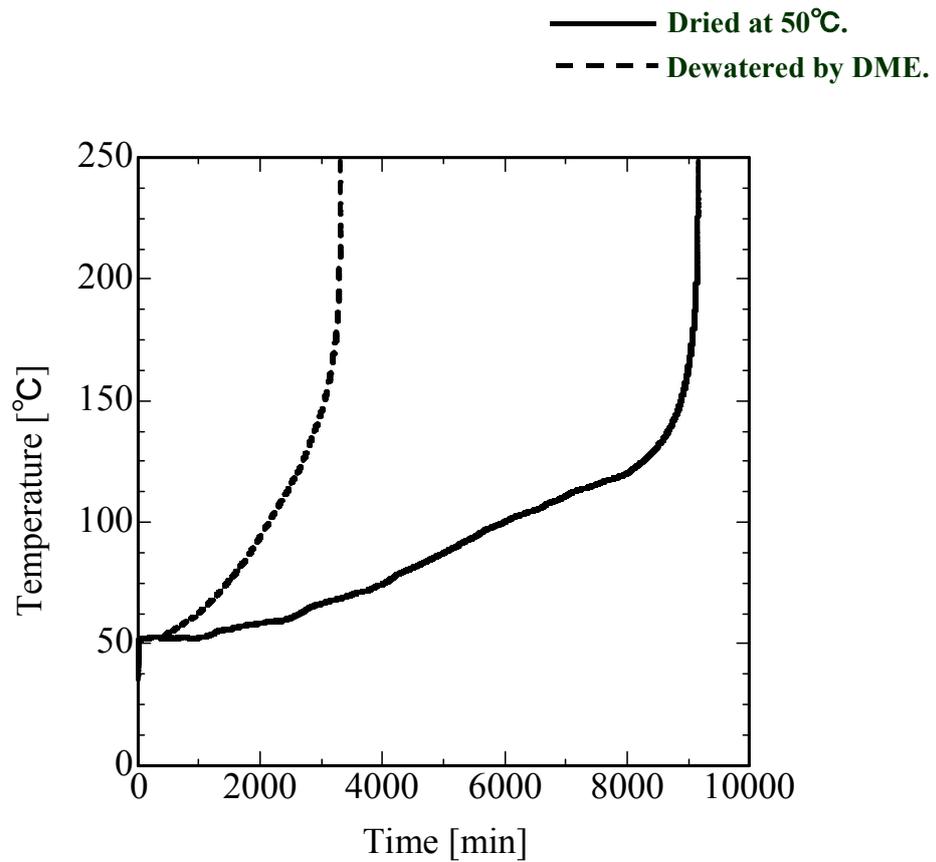


図 11a DME 抽出法で得た珈琲粕残渣と、通常乾燥した珈琲粕の昇温挙動

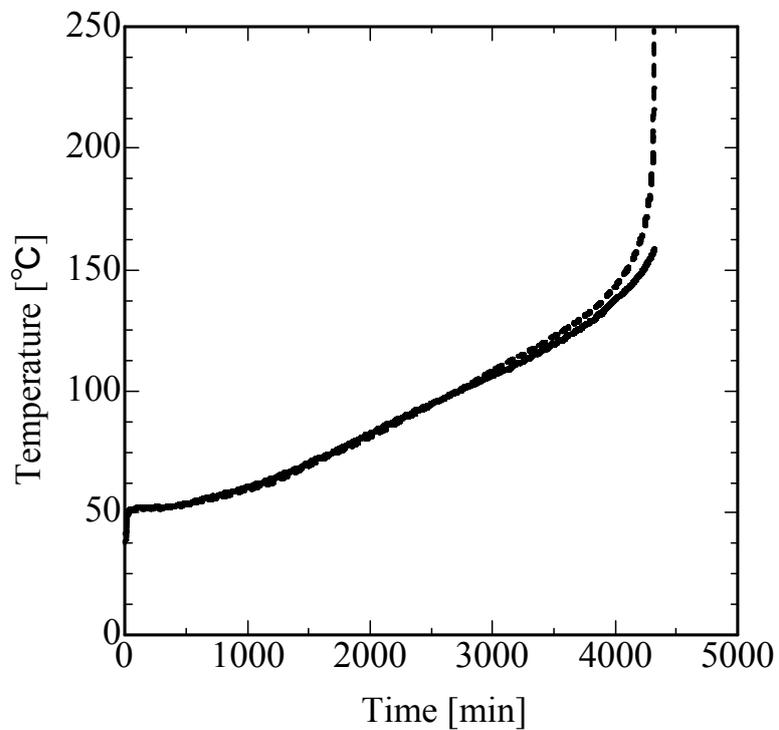


図 11b DME 抽出法で得た茶殻残渣と、通常乾燥した茶殻の昇温挙動

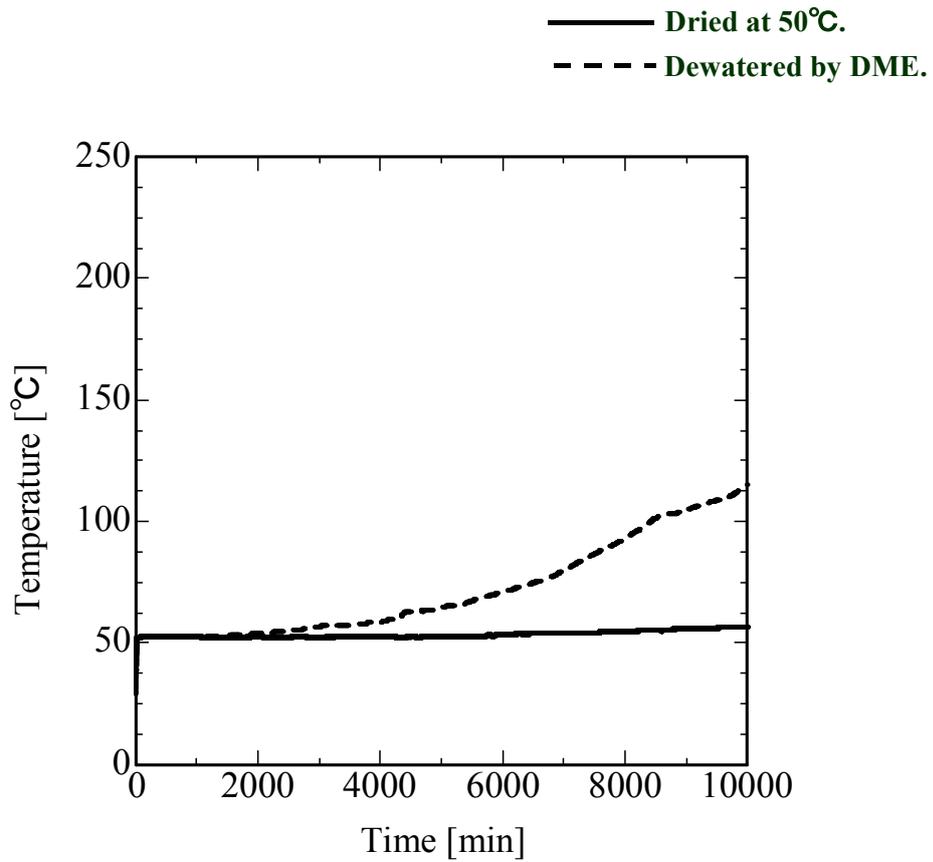


図 11c DME 抽出法で得た蜜柑皮残渣と、通常乾燥した蜜柑皮の昇温挙動

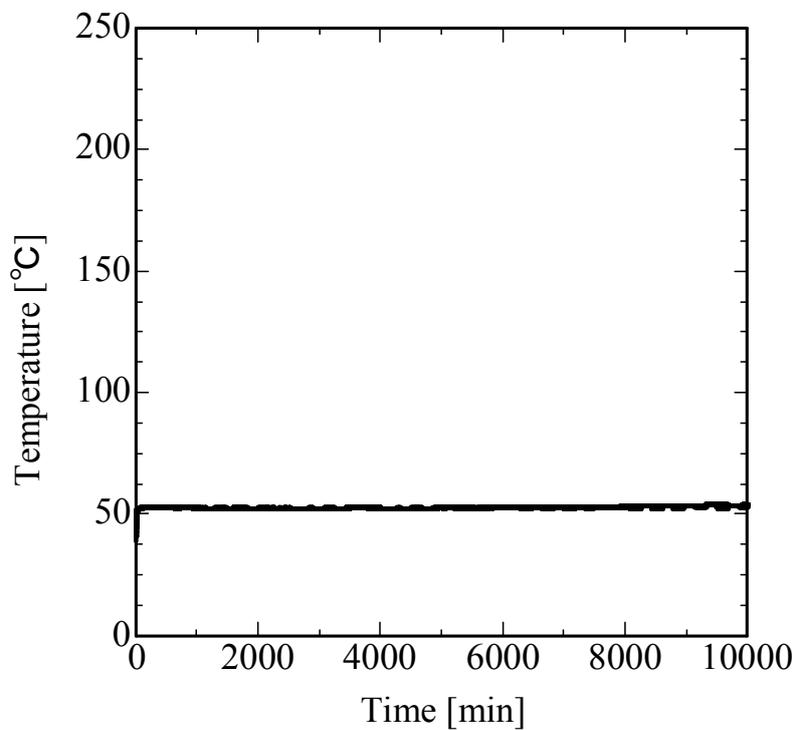


図 11d DME 抽出法で得た雑草残渣と、通常乾燥した雑草の昇温挙動

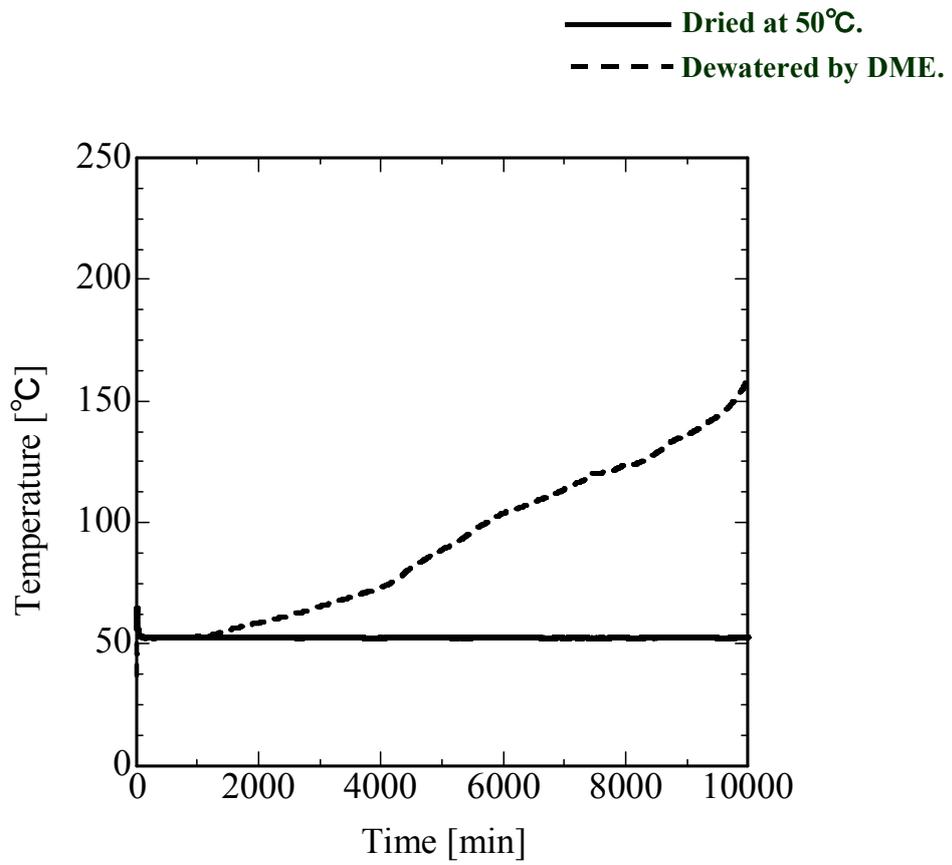


図 11e DME 抽出法で得た向日葵種残渣と、通常乾燥した向日葵種の昇温挙動

研究 2

方法

実験サンプル

植物系バイオマスの燃料化において、高価な機能性物質を抽出して、燃料コストを低下させることは、バイオマス燃料の普及において重要である。このため、研究 1 における茶殻に含まれる、カフェインとカテキンに着目して、これらの液化 DME による抽出挙動を把握した。

分析方法

緑茶の茶殻から水分を DME で抽出すると、抽出残渣（乾燥茶葉）および懸濁物を含む水溶液が得られる。原料茶葉（茶殻）中に残存していたカフェインやカテキンの、乾燥茶葉への残存量と、水溶液中への抽出量を定量測定した。

前処理として、原料茶葉（茶殻）10.0035g、抽出残渣 3.0222g を 100mL 三角フラスコに入れた。ここにエタノール/水(75/25 v/v)100mL を加えて浸漬し、50°C で 60 分間抽出した（これを抽出液-1 とする）。抽出液を取り除いた後、抽出後の茶葉を再度、新しいエタノール/水(75/25 v/v)100mL に浸漬し、50°C で 60 分間抽出した（これを抽出液-2 とする）。これらはディスクフィルターでろ過後、HPLC 分析に供した。

DME 抽出によって得られた水溶液に含まれる懸濁物は、遠心分離(3000RPM、30 min)によって沈降させ、上澄みを水溶部とした。この操作は繰り返し 2 回行い再現性を確認した。

遠心管に残留した懸濁物にエタノール/水(75/25 v/v)を加えて 50mL 溶液とした。一方の水溶部 5mL にも、エタノール/水(75/25 v/v)を加えて 50mL 溶液とした。これらをディスクフィルターでろ過後、HPLC 分析に供した。

標準溶液の調製は以下の通りである。カテキン類 8 成分を下表のとおり秤量し、エタノール/水(75/25 v/v)に溶解して 2mL 溶液とした。これを 0.40mL とり、エタノール/水(75/25 v/v)を加えて 1.0mL 溶液とした。これらをカテキン類混合標準溶液とした。表 3 にカテキン類混合標準溶液の組成を示す。

また、カフェインは 9.7mg とり、エタノール/水(75/25 v/v)に溶解して 10mL 溶液の標準溶液とした(970 μ g/mL)。

表3 カテキン類混合標準溶液の組成

成分名	略号	秤量値(mg)
ガロカテキン	GC	0.49
エピガロカテキン	EGC	1.22
カテキン	C	0.48
エピカテキン	EC	1.26
エピガロカテキンガレート	EGCg	1.42
ガロカテキンガレート	GCg	0.44
エピカテキンガレート	ECg	1.18
カテキンガレート	Cg	0.46

HPLC 測定は以下の装置・条件にて行った。装置：島津製作所 LC-10A システム(system-4)、カラム：化学物質評価研究機構 L-Column ODS (φ 4.6mm×250mm)、移動相：溶離液 A：0.1%りん酸水／アセトニトリル (970/30)、溶離液 B：0.1%りん酸水／アセトニトリル (700/300)、流速：1.0mL/min.、カラム温度：35℃、検出法：UV 280nm、注入量：10 μL、グラジエント条件：表4の通り。

表4 グラジエント条件

Time [min]	A濃度 [%]	B濃度 [%]
0	100	0
30	0	100
31	100	0
40	100	0

茶殻・DME 処理後の茶葉・処理液（抽出液）の懸濁物・同水溶部中のカフェイン・カテキン類濃度の分析結果を、表5、図12、図13に示す。8種類のカテキンのうち、エピガロカテキンガレート(EGCg)、エピガロカテキン(EGC)、エピカテキンガレート(ECg)が主要成分であることが判明した。カフェインは、DME 処理後の乾燥茶葉で未検出であり、カフェインレスの茶葉の形で、高付加価値の機能性物質を作成可能であることが判明した。

また、DME 抽出処理後の各部位におけるカフェイン・カテキン類の構成比を図14に示す。抽出液の懸濁物中ではカフェイン濃度が高い。それ以外の成分の構成比は、試料ごとにあまり変わらないと言える。したがって、脱水処理で8種類のカテキンは原料茶葉中の組成をほぼ保ったまま、一部が脱水処理溶液に

抽出されるものと判断できる。

原料茶葉 1.00g から脱水処理後の乾燥茶葉 0.284g を得ることができる。残りは脱水処理溶液で 0.716g である。脱水処理溶液の 97.8%が水溶部であるので、水溶部は 0.700g ($=0.716 \times 0.978$)となる。同様にして、懸濁物は 0.016g ($=0.716 \times 0.022$)となる。この量と、分析して得られた各試料中の 8 種類のカテキン、カフェインの濃度との積を求め、原料茶葉 1.00g あたりの試料中含有量を成分ごとに計算した結果を表 6 に示す。元の原料茶葉中の各成分の含有量も表に加えて比較したところ、カフェインでの回収率が 45%と低く、脱水処理で変性などしてロスしているものと予想されるが、8 種類のカテキンの回収率は 70~94%と良好であった。このことから、8 種類のカテキンはあまり変性などせずに原料茶葉からの回収率が良く、脱水処理物に移行しているものと推定できる。

表5 茶殻・DME処理後の茶葉・処理液（抽出液）の懸濁物・同水溶液中のカフェイン・カテキン類濃度

試料名	試料中濃度 (μg/g)										
	GC	EQC	C	EC	EGCg	GCg	ECg	Cg	caffeine		
原料茶葉 (茶殻)	抽出液-1	2865	78	629	5689	270	1204	57	868		
	抽出液-2	704	30	169	1748	92	370	21	342		
脱水処理後の乾燥茶葉	抽出液-1	3677	94	526	11066	480	1976	89	0		
	抽出液-2	748	51	181	3597	178	631	60	0		
脱水処理溶液の懸濁物	n=1	2148	190	954	6250	439	2671	249	2924		
	n=2	1841	191	1033	5638	426	2608	255	2972		
脱水処理溶液の水溶部	n=1	2007	51	492	3112	159	733	40	714		
	n=2	1980	50	484	3069	155	723	40	708		

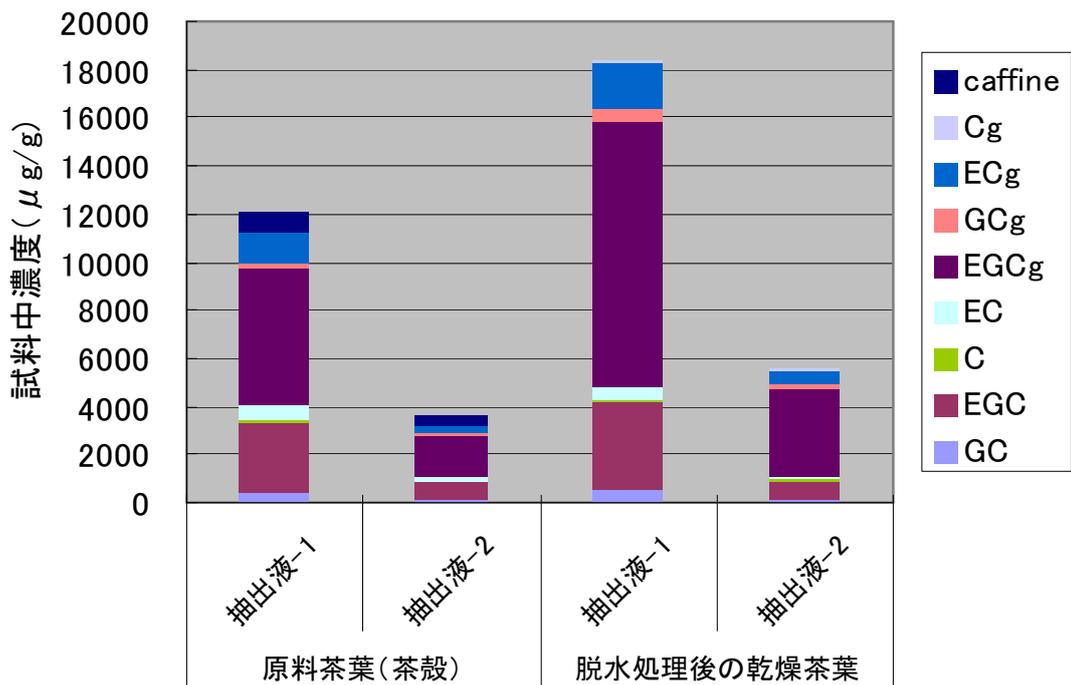


図 12 茶殻・DME 処理後の茶葉中のカフェイン・カテキン類濃度

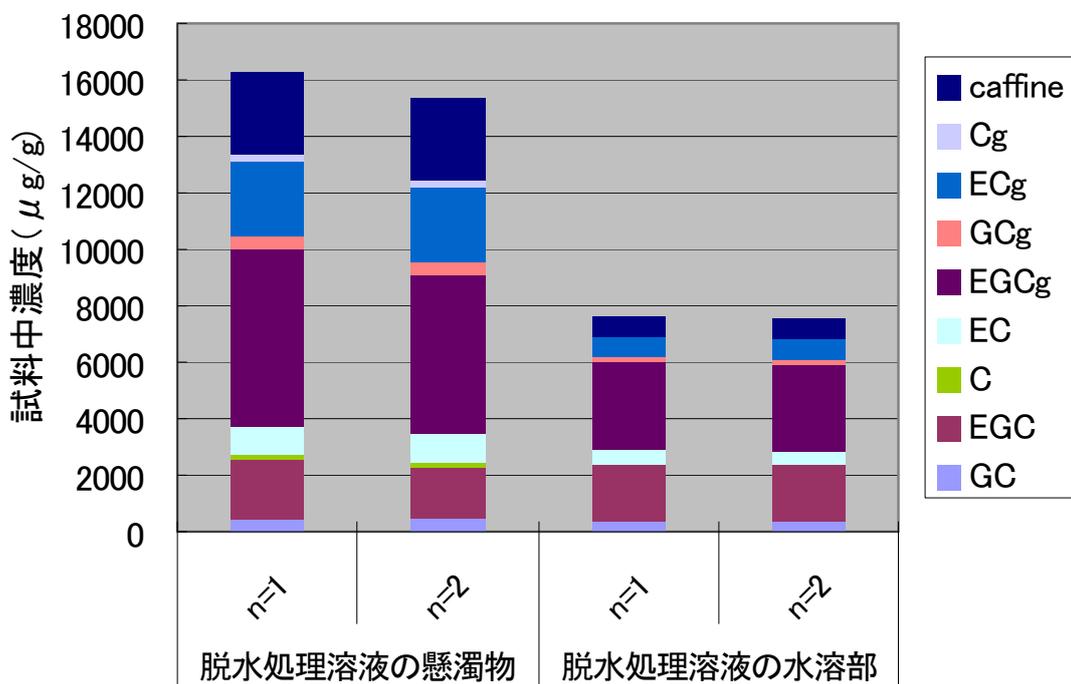


図 13 処理液（抽出液）の懸濁物・同水溶部中のカフェイン・カテキン類濃度

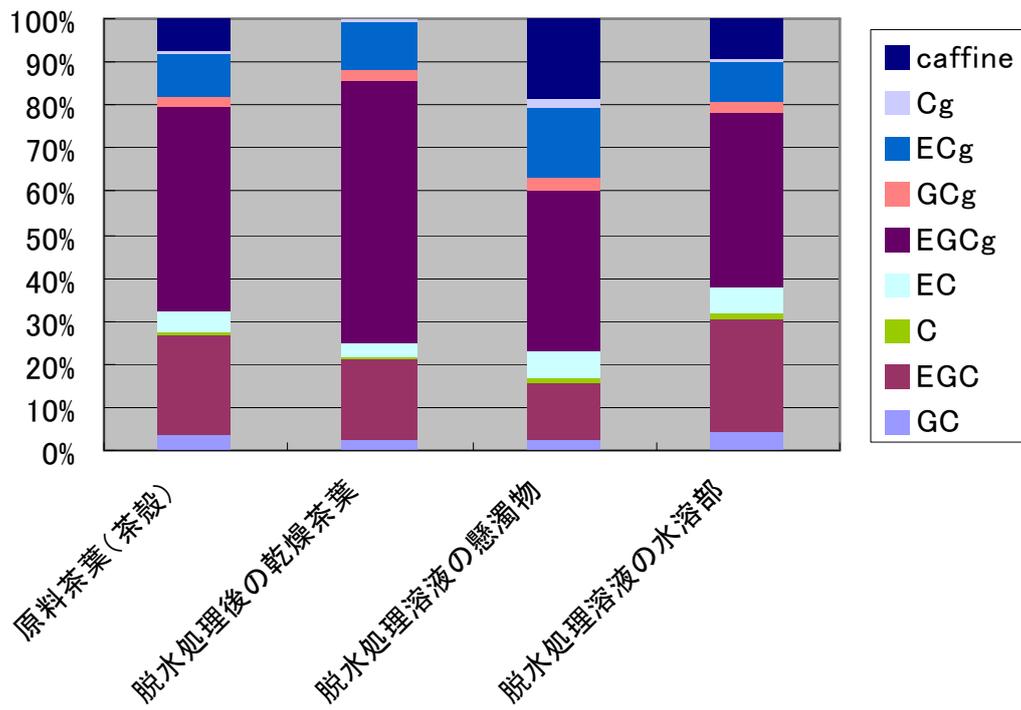


図 14 DME 抽出処理後の各部位におけるカフェイン・カテキン類の構成比

表6 DMDE抽出処理後の各部位におけるカフェイン・カテキン類の含有量と回収率

成分名	含有量 (mg)						回収率
	脱水処理溶液の 水溶部	脱水処理溶液の 懸濁物	脱水処理後の 乾燥茶葉	処理後の 総量 (mg)	原料茶葉 (茶殻)		
GC	0.24	0.01	0.17	0.42	0.58	71%	
EGC	1.40	0.03	1.26	2.68	3.57	75%	
C	0.04	0.00	0.04	0.08	0.11	74%	
EC	0.34	0.02	0.20	0.56	0.80	70%	
EGcg	2.16	0.09	4.16	6.42	7.44	86%	
GCg	0.11	0.01	0.19	0.30	0.36	84%	
ECg	0.51	0.04	0.74	1.29	1.57	82%	
Cg	0.03	0.00	0.04	0.07	0.08	94%	
caffeine	0.50	0.05	0.00	0.54	1.21	45%	

考察

この結果から、8種類のカテキンは各成分とも、乾燥茶葉に半分程度残留しており、残り半分は脱水処理溶液の水溶部に抽出されていることが分かった。また、DME 抽出処理した乾燥茶葉からはカフェインが検出されず、カフェインレス茶葉として高価な機能性原料として販売可能である事も明らかになった。このように、DME 抽出処理は、カフェインやカテキンを分離することにより、高価な機能性物質の併産も可能であり、従来のバイオマス燃料化工程にはない、新たな効果が得られることが判明した。

緑茶の茶殻を例に、DME 抽出処理による、機能性物質の併産工程の予測を、図 15 のフローで示す。通常、緑茶を細かく裁断された後に食品に添加して、緑茶に含まれるカフェイン・カテキン類を摂取するか、高温の水で緑茶として抽

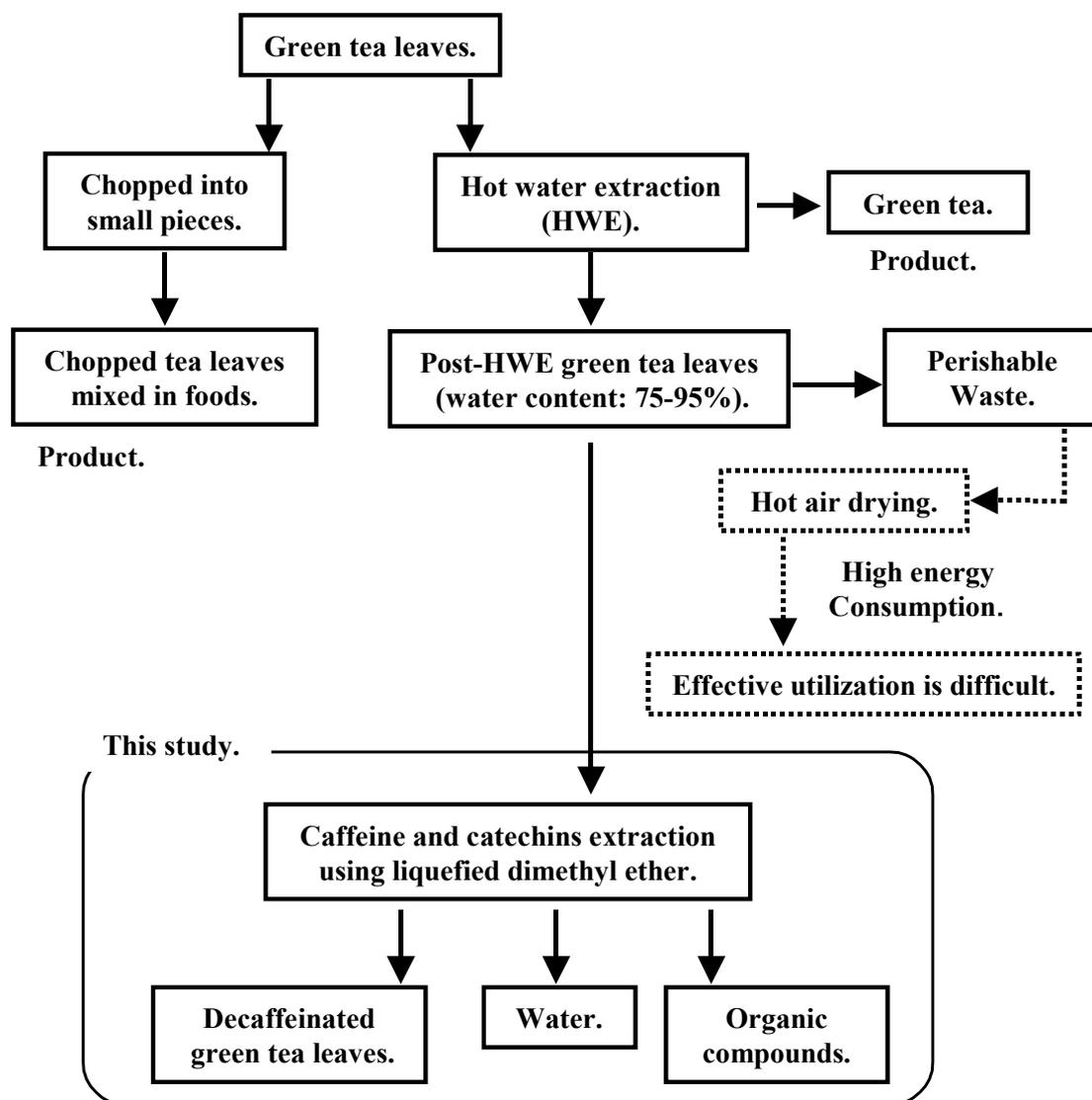


図 15 緑茶の茶殻における DME 抽出処理による機能性物質の併産工程

出液に含まれるカフェイン・カテキン類を摂取する。これらが通常の機能性物質の製品製造工程となる。この緑茶の製造工程（HWE）において、高水分の茶殻が多量に発生する。茶殻には未利用のカフェイン・カテキン類が残存しているものの、通常の乾燥手法では水の蒸発潜熱を多量に投入する必要があり、その有効利用は困難である。ここで、DME 抽出処理を用いれば、高水分の茶殻に含まれるカフェイン・カテキン類を、茶殻から分離することが可能である。

結論

茶殻の場合、抽出液にカフェイン・カテキン類が多量に含まれるので、抽出液を精製して、高付加価値なカフェイン・カテキン類の濃縮液を併産可能であると考えられる。これにより、バイオマス燃料のコスト低減が可能になる。茶殻だけでなく、他の植物系バイオマスからも、高付加価値な機能性物質の併産ができれば、バイオマス燃料のコスト低減に寄与できる。候補物質としては、図 10 に示す GC-MS で検出された物質群が挙げられる。特に、ビタミン類など、高温乾燥処理によって分解されやすい物質に有効である。

研究 3

方法

木質系バイオマスである広葉樹、針葉樹各々について、樹皮、幹の各部位を研究 1 と同様に粉碎し、DME 抽出処理によって、水分やバイオ油を抽出可能か検討した。特に、研究 1 で課題となった、空気中の酸素との反応性について、輸送や貯蔵時の安全性の確保の観点から重点的に検討した。

結果

広葉樹、針葉樹ともに、樹皮と幹からは、水分だけが完全に抽出され、バイオ油の原料となる有機物の抽出は確認されなかった。

また、研究 1 と同じ方法を用いて、空気中の酸素との反応に伴う温度変化を測定した結果、発熱現象が全く確認されなかった。

考察

本技術を適用すると、難粉碎性の木質バイオマスを、広葉樹、針葉樹の種類および樹皮や幹といった部位の種別を問わずに、水分抽出して乾燥させ、粉碎性の向上にも繋がると考えられる。

また、木質系バイオマスに本手法を適用すると、酸素との反応性がない木質系バイオマス燃料を、常温・省エネルギーで製造できることが明らかになった。

環境政策への貢献

現在世界で最も増加中の発電方式である石炭火力発電からの、CO₂ 排出量を大幅に削減するためには、食品系廃棄物をバイオマス燃料として利用する必要がある。しかし、食品系廃棄物は高水分で、粉碎性・燃焼性が悪く、発電効率が低下するので、事前に水分を蒸発する必要がある。しかし、この工程では、100°C以上に加熱するので、膨大な熱エネルギーを要する。このため、エネルギー収支をプラスにした、バイオマス燃料化が難しい。

また、バイオマス燃料は、化石燃料と比べてコスト面でも高価であり、普及させるには低コスト化技術の開発も不可欠である。一方で、農作物には、高付加価値な機能性成分が含まれているものの、食用に適さないために、蜜柑のように果実皮などの部位が大量に廃棄物になっている。

我が国のバイオマス資源（2005年の年間発生量：21,230万トン）のうち、食品廃棄物の発生量は約2,200万トンである。このうち約20%は肥飼料などに利用されているものの、約80%は焼却処理されており、CO₂排出源となっている。すなわち、食品廃棄物のバイオマス燃料化は急務であるとされているにも係わらず、その進捗は遅い。

さらに、食品リサイクル法の施行により、廃棄物を未利用資源として捉え、有効利用しようとするニーズが顕著になっているが、高付加価値な機能性成分を生産するには至っていない。その理由として、食品廃棄物から機能性成分を取り出すには、細胞破壊が不可欠である点が挙げられる。我が国を代表する穀類である米糠を例にみると、米油としての用途以外の一般的な活用方法は、漬物加工の糠床、家畜の肥飼料、キノコの菌床などが殆どであり、米糠特有のγ-オリザノールを始めとする機能性成分の回収、活用に関する開発は進められているものの、有機溶媒などを使用するため、残存溶媒除去工程で高温に曝されることによるタンパク質、ペプチド、ビタミン類の熱変成への対応など多くの課題が残されている。

ここで、環境研究総合推進費補助金において、2011-2012年度の二ヶ年計画で実施した、液化DMEで抽出操作を行う手法では、常温・非加熱の操作条件で行うので、熱変性の恐れが無く、また揮発性が高い機能性成分の回収に対して適している。したがって、食品系廃棄物から機能性成分を高収率・省エネルギーで抽出でき、これらの併産によって、バイオマス燃料の低コスト化が可能になる。

更に、従来のバイオマス燃料化手法では、水分を蒸発させるために、エクセルギー率が高い『高温の熱源』と『電力』を消費する『エクセルギー消費技術』だったのに対して、液化DMEによる本手法は、45°Cの太陽光温水、15°Cの海水といった、エクセルギー率が低い未利用熱源を、DMEの抽出と循環再利用の

エネルギーに変換する『エクセルギー再生技術』である。このため、バイオマス燃料化工程のエネルギー収支をプラスにできる。

つまり、本研究成果は、「機能性成分を併産可能にする」ことで、「食品加工バイオマスの低コスト燃料としての普及」へと展開可能である。

研究成果の実現可能性

一般にプラントが大型化し、また稼動期間が長いほど、製品コストは装置の初期コストよりも、運転コストに大きく影響される。とりわけ、バイオマス燃料化の本来目的である、CO₂排出量の削減の観点からは、運転コストに掛かる熱や電力などのエネルギーコストの削減が必須である。本手法は、エクセルギー再生技術であるので、必然的にエネルギー収支の大幅な改善が見込め、また、それに伴って、エネルギーコストの削減が可能になる。さらに、高付加価値な機能性物質の併産によって、草木質バイオマスの燃料化コストを低減させることが可能になり、実現可能性が高いと判断する。

引用文献

- [1] 神田英輝、バイオマス・プロセス・ハンドブック（オーム社）1.3.10「水分抽出」、p.94-99 (2012)
- [2] 中林恭之、松浦彦夫、栗原道夫、村田勝英、板谷真積「含水固体燃料の脱水方法」、特許 JP 1 180 212 B2 (1979)
- [3] 神田英輝、白井裕三「液化物質を用いた固体含有水分の除去方法」、特許 JP 4 291 772 B2 (2002)
- [4] Wu J, Zhou Y, Lemmon EW. An equation of state for the thermodynamic properties of dimethyl ether. *J Chem Eng Data* 2011;40:023104.
- [5] Holldorff H, Knapp H. Binary vapor-liquid-liquid equilibrium of dimethyl ether-water and mutual solubilities of methyl chloride and water: experimental results and data reduction. *Fluid phase Equilib* 1988;44:195–209.
- [6] Lee, M.C., Seo, S.B., Chung, J.H., Joo, Y.J., Ahn, D.H. Industrial gas turbine combustion performance test of DME to use as an alternative fuel for power generation. *Fuel* 2009;88:657–62.
- [7] Scientific Opinion of the Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing aids (CEF) on dimethyl ether as an extraction solvent. *The EFSA Journal* 2009;984:1–13. doi: [10.2903/j.efsa.2009.984](https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.984).
- [8] von Soxhlet FR. Die gewichtsanalytische bestimmung des milchfettes. *Dinglers Polytechnisches J* 1879;232:461–5.
- [9] Bligh EG, Dyer WJ. A rapid method of lipid extraction and purification. *Can J Biochem Physiol* 1959;37:911–7.
- [10] Kanda H, Li P. Simple extraction method of green crude from natural blue-green microalgae by dimethyl ether. *Fuel* 2011;90:1264–6.
- [11] Kanda H, Li P, Ikehara T, Yasumoto-Hirose M. Lipids extracted from several species of natural blue-green microalgae by dimethyl ether: Extraction yield and properties. *Fuel* 2012;95:88–92.

研究発表（発表誌名、巻号、頁、発行年月日 等記入）

論文発表

Hideki Kanda, Peng Li, Hisao Makino, Production of decaffeinated green tea leaves using liquefied dimethyl ether, Food and Bioproducts Processing, in press, 2013.

Hideki Kanda, Peng Li, Dewatering and biocrude oil extraction from agricultural wastes using liquefied dimethyl ether, Fuel, in preparation.

学会発表

1) 李 鵬、神田 英輝、「乾燥と細胞壁破壊を経ない植物系バイオマスからの石炭代替固体燃料の製造方法の検討」、日本エネルギー学会第 49 回石炭科学会議、013、釧路プリンスホテル (2012/10/25)

2) Peng Li, Hideki Kanda, Simultaneously dewatering and value-added byproducts extraction from agricultural and industrial food wastes using liquefied dimethyl ether. The 18th International Drying Symposium, Xiamen, Fujian, China (2012/11/13).

3) 李 鵬、神田 英輝、「Liquefied DME has a potential to assist microalgae fuel production in reaching a positive energy balance.」、粉体工学会 2012 年度 秋季大会、T-4、東京ビッグサイト (2012/11/28)

	Initial aspect		Residue	Oil
Spent coffee grounds		⇒		
Tea leaves		⇒		
Orange peels		⇒		
Gramineous weeds		⇒		
Sunflower seeds		⇒		

英文概要

研究課題名

Reforming of herbaceous and woody biomass by normal temperature deoiling and dewatering technology

研究代表者名及び所属

Hideki Kanda, Department of Chemical Engineering, Nagoya University

Peng Li, Central Research Institute of Electric Power Industry

要旨

The fossil fuel depletion and global watering have led the development of alternative energy resource such as agricultural, municipal, and industrial food wastes. However, such kinds of biomasses generally contain water and value-added byproducts. Especially, water causes the cost-intensive and environmental issues in bio-fuel production. Currently, the main methods for the bio-fuel production from these biomasses are making them to be reuse-derived fuels (RDF) and gasification and/or liquefaction of the biomass. The disadvantages of RDF are that the heating for drying result in energy-intensive; and directly combustion of RDF result in value-added byproducts were wasted, moreover some chemicals producing environmental pollutants such as dioxins and PCBs. Gasification and/or liquefaction can convert biomass into useful gas fuel, liquid fuel and bio-products. However, the energy intensive is still the major drawback due to the application of excess amount of heat into these processes.

We report a sample method for synchronously dewatering and deoiling of various materials by using liquefied dimethyl ether (DME). The advantages of proposed method are energy-saving and environmental-friendly. The principle of which is based on the following DME characteristics: (i) High affinity to oily compositions and partial miscibility with water, (ii) low boiling point at -25°C and stability at normal temperatures, (iii) it is safety that has been approval from the European Food Safety Authority as extraction solvent for the production of foodstuff and food ingredients. Taking all these factors into consideration, we investigated the applicability of this method for synchronously dewatering and value-added byproducts extraction from some high-moisture agricultural and industrial food wastes including green tea leaf waste.

Keywords: Agricultural waste, Biofuel, Valuable-byproducts, Solvent extraction, Dimethyl ether