

非平衡プラズマによる微細藻類の可燃ガス化改質の研究

Study of Flammable Gas Reforming from Microalgae by Non-Thermal Plasma

1. はじめに

産業革命以降の化石燃料の使用量増加により、二酸化炭素の大気中濃度が増加しており、その温室効果により地球温暖化現象につながっているとされている。これに対して、気候変動枠組条約が締結され、二酸化炭素の排出抑制に向けた様々な取り組みがなされている。その取り組みの中で、化石燃料に代替する再生可能エネルギーの導入が進められている。この再生可能エネルギーの代表的なものとして、太陽光、風力およびバイオマスなどの利用が挙げられる。その中で、バイオマスは太陽光、風力等と比べ、エネルギーの貯蓄に優れており、エネルギープランテーションで作物を食用ではなく、エネルギー利用を目的として計画的に栽培し活用されている。しかしながら、エネルギープランテーションは、食用作物の価格高騰を誘引する等の社会的問題が発生した。

そこで、バイオマスの入手源は、第1世代のトウモロコシ等の食料系、草木系から、第2世代の農業残渣等のセルロース・ヘミセルロース系に移り変わり、さらに、第3世代は、バイオマスとして草木に比べて成長速度(増殖速度)が速く、二酸化炭素を固定する能力に優れている微細藻類(植物プランクトン)が着目されている。

こうした背景から、微細藻類からの燃料回収に関する研究が盛んに行われており、特に、増殖過程において油脂生産する微細藻類(*Botryococcus braunii*, *Aurantiochytrium*等)については、増殖速度、油脂生成速度が優れた株の調査、探索が進められている。しかしながら、油脂生産する微細藻類は、一般環境の湖沼に生息する微細藻類に比べ増殖速度が遅く、その育成には特定の環境が必要となることが知られており、これが実用化への課題となっている。

一方、バイオマスの主成分である炭化水素等の有機化合物の燃料化の代表的な手法として、熱分解による可燃ガス化改質の方法がある⁽¹⁾。しかし、その生成ガスには、二酸化炭素が一酸化炭素と同程度含まれており、可燃ガスの割合が少ない。これに対して、非平衡プラズマによる方法が報告されている⁽²⁾。これは、マイクロ波を用いて、真空中に酸素による非平衡プラズマを形成し、これに油脂等の炭化水素を投入すると、一般的な燃焼反応による二酸化炭素の発生は低減し、一酸化炭素、水素等の可燃性ガスが回収されるものである。また、有機物の微生物分解によって発生するメタン、二酸化炭素などを主成分とするバイオガス、ランドフィルガスなどの有機系廃ガスから合成ガスを改質

する方法にも非平衡プラズマは適用されている⁽³⁾。

本研究では、バイオマスの対象を一般環境からの採取が可能であり、人工的な培養が容易な一般的な微細藻類とした。そして、この微細藻類を非平衡プラズマによってガス化改質し、可燃ガスを回収することを試みた。なお、改質時の酸素源には、既存の熱分解方式の酸素源として用いられており、かつ入手が容易で安全な水または二酸化炭素を用いた。

2. 研究の目的と手順

本研究の目的は、微細藻類を非平衡プラズマによってガス化改質し、可燃ガスを得ることである。そのために以下の手順で研究を実施した。

- ①ガス化改質の対象となる微細藻類を一般環境から採取し、その増殖培養方法を策定する。
- ②改質装置を製作し、酸素源とする水または二酸化炭素の非平衡プラズマによる酸素供給能力を調査する。
- ③非平衡プラズマによる微細藻類からの可燃ガス生成状況を調査し、水と二酸化炭素の酸素源としての有効性を評価する。
- ④微細藻類を熱分解した場合と無酸素源の非平衡プラズマで微細藻類をガス化改質した場合の各々について、生成ガスの組成を調査し、既存の熱分解および無酸素源での非平衡プラズマに対する、有酸素源の非平衡プラズマによる微細藻類の可燃ガス化改質の有効性を評価する。

3. 改質装置による実験

3.1 微細藻類の採取と培養

微細藻類の改質実験を行うにあたり、都度、一般環境から微細藻類を採取すると、季節や気候の違いにより、微細藻類の種類、分布が一定にならないことが懸念された。このことから、改質実験に用いる微細藻類の性状を一定とするため、湖沼等の一般環境から採水したものに含まれる微細藻類についてスクリーニングを行い、人工培養に適した微細藻類を選抜した。その後、選抜した微細藻類の増殖培養方法を設定し、その設定した条件で改質実験用に微細藻類の増殖培養を行った。

※ 電力事業部 環境エネルギー技術部 プラントシステムG

(1) 微細藻類のスクリーニング

一般の湖沼からプランクトンネットを用いて微細藻類を採取し、培地に対する接種量を5%として、表1に示す条件で集積培養を行った。なお、培地には、緑藻の培養に適

し、組成が簡単な改変ブリストール培地(以下、MBM培地)を用いた。集積培養の結果、クンショウモ(クロロコッカム目)、クラミドモナス(クラミドモナス目)を主とした微細藻類群がスクリーニングされた。顕微鏡写真を図1に示す。

表1 微細藻類培養条件

| 項目 | | 集積培養 (スクリーニング) | 増殖培養* |
|------|-----|-------------------|--------------|
| 培養系 | | 500 mL メディウム瓶 | 4L カルスターフラスコ |
| 培地 | 種類 | MBM 培地 | |
| | 液量 | 500 mL | 4L |
| 培養条件 | 温度 | 25 ~ 35°C | |
| | 光源 | 30W 蛍光灯 × 4 | |
| | 通気量 | 空気 約100 mL/min | 空気 約1 L/min |

※スケールアップ時

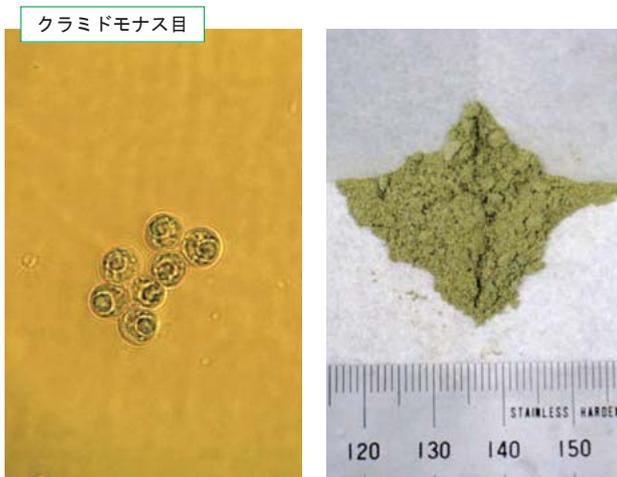


図1 微細藻類(左:顕微鏡拡大写真、右:乾燥粉状)

(2) 増殖培養条件の検討

このスクリーニングした微細藻類群に対して、効率的に増殖培養することを目的とした培養条件を策定するため、通気量、通気成分への二酸化炭素の添加量をパラメータとして増殖速度の調査を行った。しかしながら、増殖速度に目立った変化は見られなかった。このため、表1に示す集積培養条件を増殖培養に適用することとした。

なお、このスクリーニングした微細藻類群の増殖速度は約0.1g-dry/日・L-培地であり、一般的な湖沼での微細藻類の増殖速度よりは低い値となった。これは、スクリーニングにより、微細藻類の種類が限定され、一般環境におけるバクテリア等との共生関係が崩れたことにより、増殖速度が遅くなったものと考えられる。ここでは、改質実験に用いる微細藻類の性状の安定性を優先し、このスクリーニングした微細藻類群を改質実験に用いることとした。

(3) 微細藻類の増殖培養と回収方法

改質実験用の試料を得るため、増殖培養は策定した増殖培養条件(培地液量、通気量)をスケールアップし、表1に示す条件で行った。培養期間は約1ヶ月とし、都度、継代培養を繰り返した。

培養液からの微細藻類の回収には遠心分離機(10,000rpm × 5分間)を用いた。増殖培養させた微細藻類群を含む培養液を遠心分離し、沈降したペースト状の微細藻類群を分離回収した。これを乾燥後に粉状にしたものを非平衡プラズマに投入する試料とした。外観写真を図1に示す。

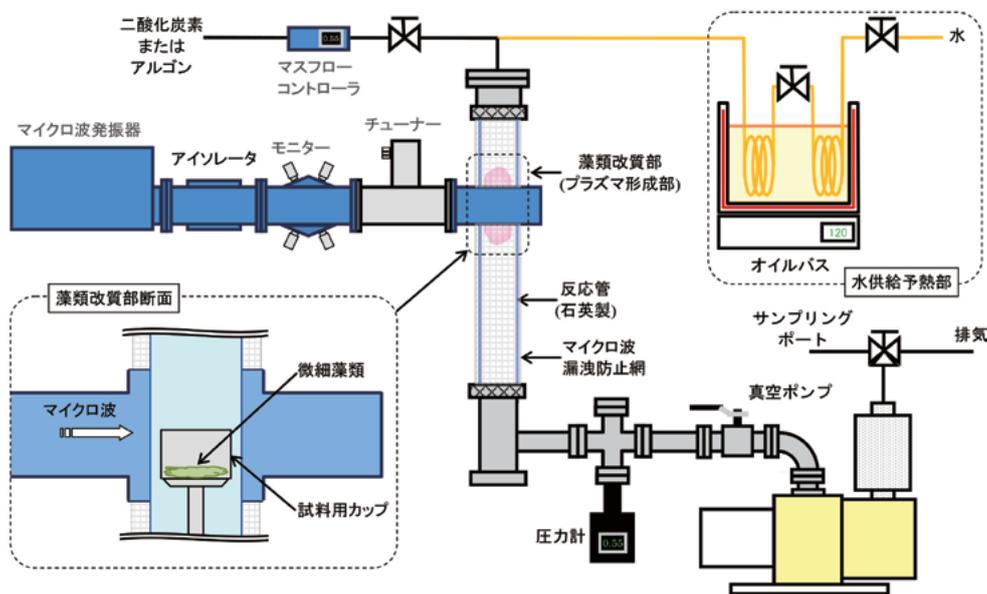


図2 改質装置概略図

3.2 水、二酸化炭素プラズマの酸素供給能力

微細藻類のガス化改質の酸素源とする水と二酸化炭素の酸素供給能力を把握するため、水と二酸化炭素各々が非平衡プラズマを形成し、各酸素源の分解挙動を調査した。これに基づき、微細藻類のガス化改質条件の設定を行った。

(1) 実験方法

マイクロ波を用いた小形の廃棄物処理装置⁽¹⁾をもとにして、水と二酸化炭素の供給部を付加し、改質装置を製作した。

表2 酸素供給能力調査条件

| 酸素源 | 水(水蒸気) | 二酸化炭素 |
|----------------|-----------------|-------|
| 供給量L/min(NTP*) | 0.2 | 0.2 |
| 系内圧力(kPa) | 0.2、0.5、1、1.5 | |
| マイクロ波出力 | 100、300、500、700 | |

*NTPは標準状態を示す。

$$\alpha = 1 - \frac{V_{O1}}{V_1} = \frac{V_{O2}}{V_1} \quad \dots\dots\dots(1)$$

- ここに、 α : 水または二酸化炭素の分解率
- V_1 : 水または二酸化炭素の供給量(L)
- V_{O1} : 水または二酸化炭素の排出量(L)
- V_{O2} : 水素または一酸化炭素の生成量(L)

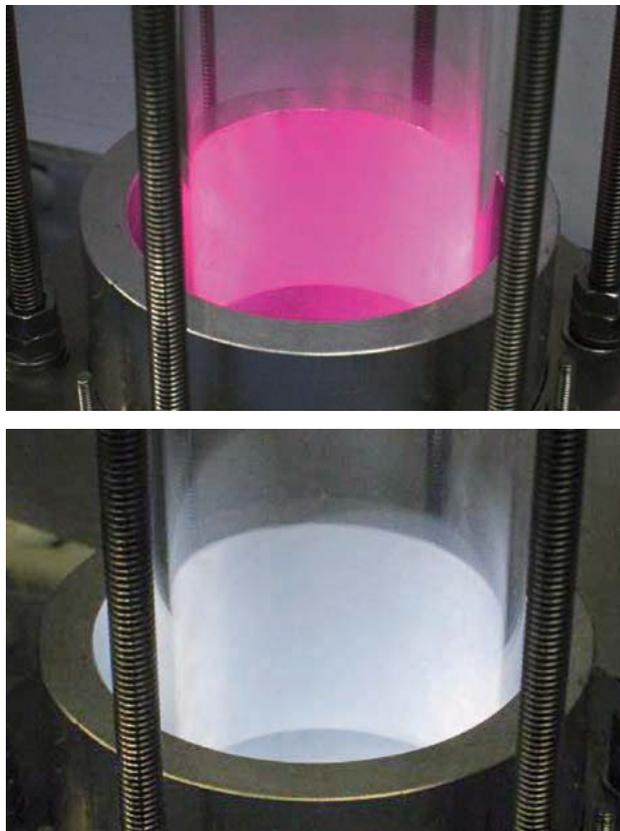


図3 水(上)、二酸化炭素(下)のプラズマ発光色

図2に改質装置概略を示す。なお、水供給部については、水を減圧系に投入する際に、液相から気相への相変化に伴う蒸発潜熱により、水が配管内で凍結する供給障害が生じた。これを防止するため、図2に示すオイルバスによる水供給予熱部を設けた。

実験は、酸素源とする水、または、二酸化炭素の供給量を一定とし、系内圧力(4点)、マイクロ波出力(4点)を変化させて行った。表2に実験条件を示す。なお、各酸素源の酸素供給能力を評価するため、各条件での真空ポンプ排気を図2に示すサンプリングポートから捕集した。これをガスクロマトグラフ(GC/TCD)で分析し、排気に含まれる酸素およびその他成分の定量を行った。

(2) 水、二酸化炭素プラズマの酸素供給能力

反応管内を減圧し、マイクロ波を照射するとともに、減圧系内に水または二酸化炭素を投入することにより図3に示すような発光が確認された。分光器による測定結果から、水ではH(波長486、656nm)、O(波長777、845nm)、OH(波長306nm)、二酸化炭素ではO(波長777、845nm)のスペクトルが確認された。これにより、水、二酸化炭素のプラズマが形成され、活性酸素が生じていることを確認することができた。

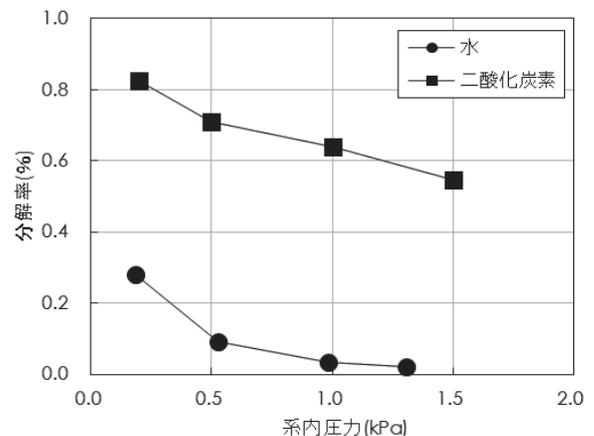
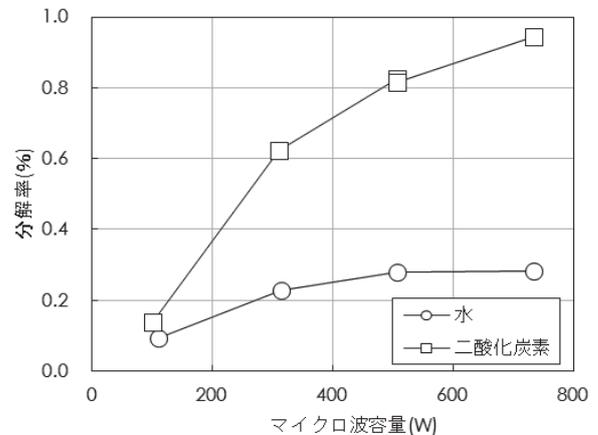


図4 水、二酸化炭素のマイクロ波出力に対する分解率

真空ポンプ排気には、水のプラズマでは水素、酸素および水、二酸化炭素のプラズマでは一酸化炭素、酸素および二酸化炭素が確認された。水素と酸素、一酸化炭素と酸素の生成比が2:1であったことから、プラズマによる水の分解反応は、「 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 」、二酸化炭素の分解反応は、「 $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ 」であると考えられる。各条件での水、二酸化炭素の酸素供給能力を評価するため、分解率を式(1)から求めた。なお、水、二酸化炭素ともに2分子から酸素1分子が生成していることが排気ガス組成から予想された。このため、分解率の計算には、水、二酸化炭素の供給量に対して等モル反応となる、水素、一酸化炭素の生成量を用いた。水、二酸化炭素のマイクロ波出力に対する分解率を図4に示す。水、二酸化炭素の分解率は、マイクロ波の出力増加と共に増加し、水については500Wでほぼ一定となった。一方、系内圧力に対しては、圧力が低いほど分解率が高くなる傾向が確認され、0.2kPaで最大となった。

(3) 微細藻類のガス化改質条件の設定

実験結果に基づき、微細藻類のガス化改質条件を設定した。マイクロ波出力は、水の分解率が一定となる500Wとした。系内圧力は、圧力をより低くすることで分解率が更に向上することが見込まれたが、真空ポンプ排気能力の都合上、今回の条件で分解率が最大となった0.2kPaとした。

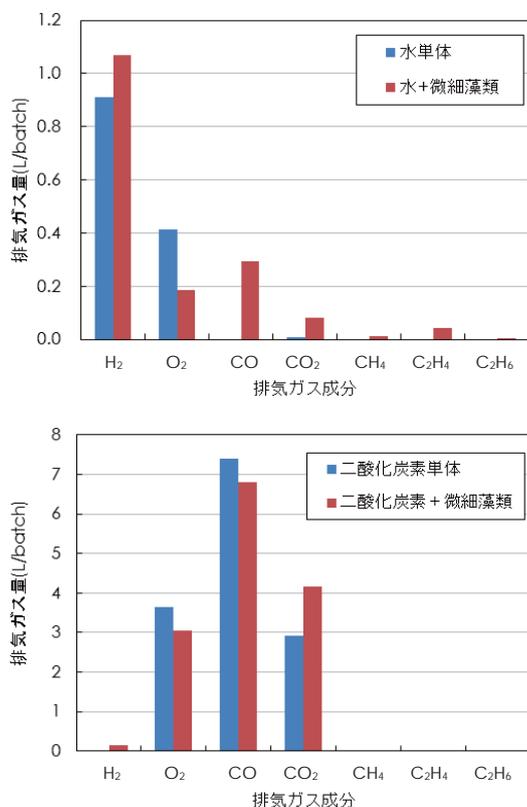


図5 微細藻類の可燃ガス化改質による生成ガス

3.3 非平衡プラズマによる藻類のガス化改質

設定したマイクロ波出力、水または二酸化炭素の投入量の条件に基づき微細藻類の改質実験を行った。その時の微細藻類からの可燃ガス生成状況を調査し、酸素源とした水、二酸化炭素の有効性の評価を行った。

(1) 実験方法

微細藻類を0.5gに秤量し、図2に示す反応管中央の試料用カップに設置した。系内を減圧した後水または二酸化炭素を投入し、系内雰囲気安定させた。その後、マイクロ波を照射し、水または二酸化炭素のプラズマを形成させた。この形成したプラズマによる微細藻類のガス化改質状態を把握するため、真空ポンプ排気をサンプリングポートから捕集した。これを、ガスクロマトグラフで分析し、排気組成の定量を行った。なお、比較のため、微細藻類なし(水単体、二酸化炭素単体)で同様の実験を行った。

(2) 水、二酸化炭素プラズマによる微細藻類のガス化改質結果

排気ガスの分析結果から、水、二酸化炭素を酸素源とした微細藻類のプラズマによるガス化改質により、水素、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とし、少量の低級炭化水素が生成することが確認された。各生成ガス成分の発生量を図5に示す。

水を酸素源として微細藻類のプラズマによるガス化改質を行った場合、水単体の場合に比べ、水素、一酸化炭素、二酸化炭素および低級炭化水素が増加し、酸素が減少していた。これに対して、二酸化炭素を酸素源としたプラズマによるガス化改質では、二酸化炭素単体の場合に比べ、二酸化炭素および低級炭化水素(スケールの都合上、図示されていないが水と同程度が生成)が増加し、酸素、一酸化炭素が減少していた。

両者の酸素の減少については、一酸化炭素、二酸化炭素量の増加から、微細藻類含有の炭素成分の酸化に酸素が供されていると考えられ、両者ともに、酸素源による微細藻類のガス化改質が行われていることを示唆する結果が得られた。

(3) 酸素源(水、二酸化炭素)の有効性評価

図5から二酸化炭素を酸素源とした微細藻類のガス化改質では、二酸化炭素単体の場合に比べ、排気ガス中の一酸化炭素量が減少し、二酸化炭素量が増加していた。これは、微細藻類含有の炭素成分が可燃ガス化されていないことを示唆している。よって、今回の改質条件における、微細藻類のガス化改質の酸素源としては、水が有効であると考えられる。

4. 水を酸素源とした非平衡プラズマによる微細藻類のガス化改質の有効性

これまでの実験結果を既存の熱分解と無酸素源での非平衡プラズマと各々で比較し、有酸素源の非平衡プラズマによる微細藻類の可燃ガス化改質の有効性を評価した。

4.1 熱分解による微細藻類のガス化改質

微細藻類を無酸素状態で熱分解させた場合の生成ガスを調査し、非平衡プラズマによる微細藻類のガス化改質の有効性を評価した。

(1) 実験方法

熱分解装置(パイロライザー)をガスクロマトグラフ質量分析計に付加した熱分解ガスクロマトグラフを用いて、微細藻類の熱分解ガスの組成を調査した。表3に熱分解ガスクロマトグラフの分析条件を示す。生成したガス中の一酸化炭素と二酸化炭素の生成比から、非平衡プラズマによる微細藻類のガス化改質の有効性を評価した。

(2) 微細藻類の熱分解ガス

熱分解ガスクロマトグラフの測定結果から、微細藻類の熱分解ガスの組成は、二酸化炭素、一酸化炭素を主成分とし、微量の炭化水素、有機酸、窒素化合物が含まれていることが確認された。

一酸化炭素と二酸化炭素の生成率を図6に示す。水プラズマが、「一酸化炭素生成量>二酸化炭素生成量」であるのに対して、熱分解では、「一酸化炭素生成量<二酸化炭素生成量」の結果となった。これは、非平衡プラズマの形成による活性種(反応中間体)の増加、反応プロセスの変化

表3 熱分解ガスクロマトグラフの分析条件

| | |
|--------|-------|
| 試料量 | 10mg |
| 熱分解温度 | 600°C |
| キャリアガス | ヘリウム |

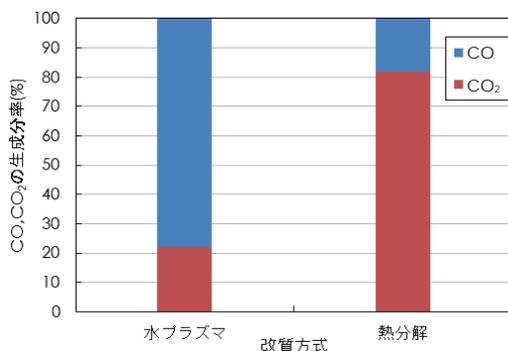


図6 改質方式の違いによるCO、CO₂の生成率

によるもの⁽²⁾、または、水プラズマが減圧下での反応であり、ガス化した成分の分子間距離が、熱分解の大気圧下での反応に比べて長くなったことにより、酸素との会合率が減少し、部分酸化(一酸化炭素化)となったと推定される。しかし、上記推定要因の寄与率等は不明であり、詳細なメカニズムについては今後の研究課題である。

(3) 熱分解に対する非平衡プラズマによるガス化改質の優位性

一酸化炭素と二酸化炭素の生成比(一酸化炭素生成量/二酸化炭素生成量、以下、CO/CO₂生成比)を表4に示す。水プラズマでは、そのCO/CO₂生成比は3.5であった。一方、熱分解ではそのCO/CO₂生成比は0.22であった。水プラズマのCO/CO₂生成比は、熱分解の約16倍となっており、非平衡プラズマによる微細藻類のガス化改質が熱分解よりも可燃ガス回収に優れていることが確認できた。

4.2 無酸素源プラズマによる微細藻類のガス化改質

無酸素源での非平衡プラズマによる、微細藻類のガス化改質の調査を行い、有酸素源の非平衡プラズマの有効性を評価した。

(1) 実験方法

無酸素源でのプラズマ形成には、水の代替として、不活性ガスのアルゴンを用いた。水による非平衡プラズマと同じ条件で微細藻類のガス化改質を行った。改質状態を把握するため、真空ポンプ排気をガスクロマトグラフで分析し、排気組成の定量を行った。

表4 一酸化炭素と二酸化炭素の生成比

| 改質方法 | 熱分解 | 水プラズマ | アルゴンプラズマ |
|-----------------|------|-------|----------|
| 一酸化炭素と二酸化炭素の生成比 | 0.22 | 3.5 | 4.7 |

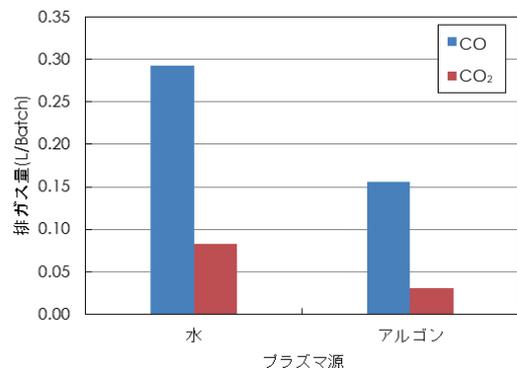


図7 酸素源有無によるCO、CO₂の生成量

(2) 無酸素源プラズマによる微細藻類のガス化改質

アルゴンプラズマによる微細藻類のガス化改質で、図5に示す水プラズマと類似の排気ガス組成が得られた。図7に水プラズマ、アルゴンプラズマの一酸化炭素、二酸化炭素の生成量、表4にCO/CO₂生成比を示す。アルゴンプラズマは、水プラズマに比べ、CO/CO₂生成比は高いが、生成量では、水プラズマを下回ることが確認された。これは、酸素源が微細藻類に含有する酸素のみであり、酸素供給が抑制されたことに起因するものと考えられる。

(3) 無酸素源プラズマでの炭化物(煤)の発生

改質実験後の試料用カップに炭化物と見られる黒色の残渣が確認された。その残渣量は、水プラズマが投入量の約5%であったのに対して、アルゴンプラズマでは投入量の約10%であった。このことから、アルゴンプラズマでは、酸素供給の抑制により、酸素と未反応の炭化物が増加し、可燃ガスの生成量が少なくなったと考えられる。

また、残渣発生量増加の事象に加え、水プラズマでは見られなかった煤の生成(反応管への付着)が見られた。煤が発生し、反応管の内表面に付着すると煤の付着部でマイクロ波が遮蔽/吸収され、反応管の損傷(局部加熱による反応管溶融)が発生する恐れがある。

(4) 無酸素源プラズマに対する有酸素源プラズマの優位性

以上のことから、アルゴンプラズマによるガス化改質では、水プラズマに比べ、一酸化炭素の生成量が少ないことに加えて、煤の発生による装置損傷の懸念があることから、微細藻類のガス化改質には、有酸素源の水プラズマが優れていることが確認できた。

5. まとめと今後の課題

水を酸素源とした非平衡プラズマに微細藻類を投入することにより、水素、一酸化炭素等の可燃ガスを得られ、その生成量から、非平衡プラズマによる可燃ガス化改質の手法は熱分解より有用であることを確認することができた。これにより、一般環境に存在する微細藻類のエネルギー変換技術として、非平衡プラズマを用いたガス化改質の可能性を見出すことができた。

今回は、基礎的研究であり、微細藻類の投入量が微量であることに加え、バッチ式であることから、今後の研究では、連続投入による定常改質、可燃ガスのさらなる収率向上について調査、開発を進めていく予定である。

参考文献

- (1)『バイオマスハンドブック』(オーム社、2003)91-97
- (2)田中：「非平衡プラズマを用いた廃棄物処理技術の研究」愛知電機技報No.34(2013)
- (3)梶島：「低温プラズマによる水 - 二酸化炭素からの合成ガス製造」石油化学討論会講演要旨 巻32nd(2002)