

生命・生物流体の輸送・混合過程に関する研究

山崎 博司（機械工学科）

1. 序論

本研究では、資源循環型社会構築に必要な観点のひとつとして、バイオ関連エネルギーに着目し、その生成・混合・輸送について、以下の二つの視点から検討を行った。第一は微生物を利用した水素生産である。微生物活動は食品、医薬品等の様々な有用物質の生産に利用されており、生活の向上に寄与してきた。特に、微生物を含有するバイオフィューエルを情報処理能力、自己再生能力を有する知能性流体と位置付けられ、エネルギー生成、転換に利用することにより、多くの場面での新展開が可能になると考えられる。ここでは水素生産への光合成細菌利用について実験を行った。また第二として、近年二酸化炭素排出の問題から再生可能エネルギーとしてバイオマスの燃料利用が試みられており、特に、パーム油をエステル化させた脂肪酸エステルに着目した。パームエステルは発熱量が高く、また東南アジアにおいて高収率での栽培が行われていることから、供給量も比較的安定であることから、バイオディーゼル燃料 (BDF) としての利用が見込まれている。ここではその燃焼利用を想定し、燃料設計に必要な基礎的知見を明らかにした。

2. 光合成細菌による水素生産に関する研究

2.1 はじめに

本研究は嫌気性光合成細菌を利用した有機物質からの水素生産過程に着目し、それらの諸条件を明らかにすることにより、エネルギー問題への微生物利用を図ろうとするものである。これらについては培養環境制御のための混合培養実験など^{1, 2)}が行われている。しかしながら、有機物質を多量に含む培養液では透過性、粘性などが大きく変化することが予想される。光合成培養環境では、その温度環境制

御や光到達量が重要な要素のひとつとなる。本研究では回分培養水素生産実験に対する培養温度および攪拌の影響とともに、培養液の光透過性について定量的検討を行った。

2.2 実験装置および方法

実験装置の概略を図1に示す。実験装置は培養槽、恒温水槽、ガス捕集装置、光源、および真空系によって構成される。培養槽は内径 120 mm、容量 1000 ml のセパブルフラスコを使用した。培養槽温度は光合成細菌の培養最適環境である 36.1 °C および 30.0 に保持した。実験時の温度変動はほぼ ±0.2 K 以内である。容器上部にはデジタル式攪拌機を設置し、翼直径 40 mm の 3 枚攪拌翼を容器底面より約 10 mm の位置に設置し、攪拌機の回転数は 25 rpm とした。使用菌体である *Rhodobacter sphaeroides* RV 株はニトロゲナーゼ系を有する紅色非硫黄性光合成細菌であり、有機酸類を電子供与体として用いることで水素を発生させる能力を持つ。培養溶液は褐色の懸濁液であった。溶液総量は 1000 ml とし、光合成細菌培養培地を 250 ml、基礎培養培地を 750 ml の割合で混合した。培養槽より発生する水素は導管へ導き、水上置換により純粋な水素を捕集した。光源には 500 W ハロゲンランプを用い、光照射の距離は 50 cm とした。実験では真空ポンプで減圧後、アルゴンガスを用いて嫌気状態を実現し、基礎培地と光合成細菌を混合した培養液を送液ポンプで培養槽内に注入した。

2.3 実験結果および考察

図2に培養液において培養残液の液深を変化させた場合の光エネルギー透過量の測定結果を示す。光源条件等は培養装置と同じである。横軸は波長、縦軸は光エネルギーである。受光した光エネルギーに対し、全ての波長帯で同様な減衰が見られる。その差分が培養液に吸収された部分であり、吸収された光エネルギーの一部が光合成に寄与すると考えられる。培養液 10 mm の位置において光到達量は約 50 % に減ぜられることがわかる。

図3に回分培養水素発生量の経時変化を示す。攪拌装置は作動させず、無攪拌で行った場合、嫌気封入静置後、20 時間後から水素発生が開始しており、その後発生量は漸増する。72 時間後より徐々に発生量は少なくなり、約 100 時間でほぼ終了していることがわかる。本条件での水素発生総量は約 700 ml であった。観察結果より、生産過程では微気泡が発生し、その上昇に伴う、弱い対流は見られたものの、それらは培養槽内の均一化に寄与するほどの攪拌力を有していないことが確認できた。図中には攪拌槽内を 25 rpm で弱攪拌した場合および無攪拌で培養温度を 30.0 °C とした場合の結果が併せて示され

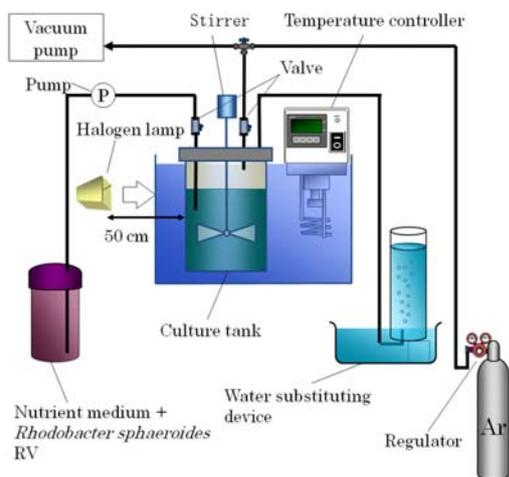


Fig.1 Schematics of experimental apparatus.

ている。弱攪拌した場合水素発生も早期から発生するとともに、発生量も大幅に向上していることがわかる。また培養温度を 30.0 °Cとした場合、発生開始の時間は変わらないものの発生量は少なくなる。一方で発生終了時間は大幅に遅れる傾向が見受けられた。図4は、図3における水素生産率の変化である。水素生産率は各時刻における生産量の微係数として算出した。いずれの条件下においても発生直後から漸増し、最大値の領域を示したのち、漸減する。培養温度を 36.1 °Cとした場合の生産率の最大値は、無攪拌、弱攪拌の場合にほぼ一致していることがわかる。また培養温度を 30.0 °Cとした場合の生産速度の最大値は 36.1 °Cの場合に比べ著しく低い。これらは混合とともに、攪拌、光曝露の違いによるものと考えられ、設計条件として考慮する必要がある。

また図5は、30.0 °C、無攪拌の条件において、長期培養を行った際の水素生産率の変化を示したものである。水素生産率は低い値であるが、長期間発生していることが分かる。

2.4 まとめ

Rhodobacter sphaeroides RV 株を利用した水素生産において、温度条件、攪拌条件、弱攪拌の条件において水素生産量は増える。また培養液の懸濁により、光エネルギーは培養液厚さ 10mm で約 50 %になる。

3. アルコール添加パームエステル燃料液滴燃焼時のマイクロ爆発特性

3.1 はじめに

近パーム油を処理した BDF は炭素数 8~14 程度の混合物となり、それらの組成はパーム油および精製に依存する。これらの BDF の燃料利用については、セタン価測定⁴⁾、実機利用⁵⁾など様々な面から研究が行われている。一方で、水混入の影響、アルコール混合など、燃料設計の基礎的な見地からの検討は見当たらず、特に燃焼制御に有効な二次微粒化の発生についての検討がなされていないのが現状である。特にアルコールはバイオマス由来としても確保が可能であり、BDF にアルコールを混入させることによる、バイオマス複合燃料として十分に運用が可能と考えられるが、それらについても基本的な検討がなされていない。

本研究は、バイオ由来脂肪酸メチルエステルに対する混入成分の燃焼過程、特に二次微粒化発生について検討し、燃料設計による燃焼制御、燃焼促進についての基礎的知見を得ようとするものである。ここではベース燃料成分に高純度脂肪酸メチルエステルを使用することにより、混入成分の影響を明らかにすることを試みた。本報告はその第一段階であり、炭素数 12 の脂肪酸メチルエステルをベース燃料とした場合のアルコール混入の影響を、マイクロ爆発およびパフィン発生という二次微粒化の観点から検討を行った。

3.2 実験装置および方法

図6に実験装置の概略を示す。実験装置は燃焼実験装置、可視化系、AE 測定系から構成される。燃焼実験装置は、懸垂線が取り付けられている測定部およびその支持部、および点火系から構成される。懸垂線は先端を球形に加工した直径 0.25 mm の石英線

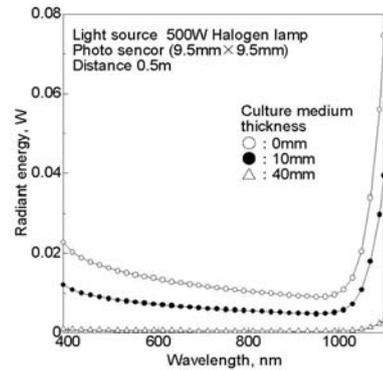


Fig.2 Effect of medium thickness of radiant energy profiles.

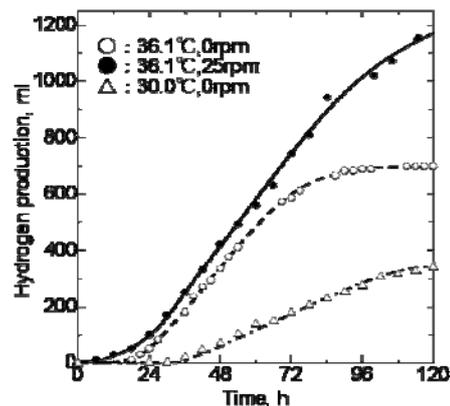


Fig.3 Time histories of biohydrogen production (Effect of stirred and temperature conditions).

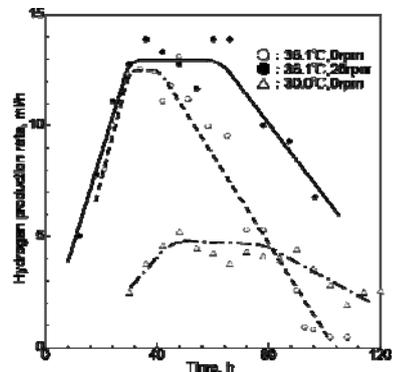


Fig.4 Production rate of biohydrogen

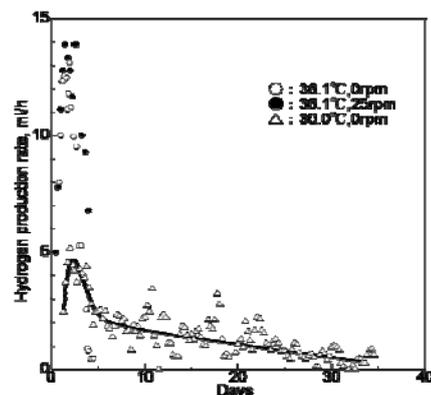


Fig.5 Time histories of biohydrogen production rate in long term culturing

であり、直径 100 mm、厚さ 5 mm の黄銅製円盤の中心位置に、垂直に取付けられている。円盤は、下部支持台より垂直に立てられた先端角 30° の位置決めピンにより 3 点支持で水平位置に保持されている。可視化系は、高速度ビデオカメラ、デジタルビデオカメラおよび光源で構成した。高速度ビデオカメラは光源に対面して設置して液滴内の沸騰挙動および液滴の分裂、崩壊過程を 500 コマ/s または 1000 コマ/s、1/10000 s にて記録させた。デジタルビデオカメラは光源から 90° 方向に設置し、火炎挙動および液滴挙動を 30 コマ/s、1/5000 s で撮影を行った。AE センサは、懸垂線取付側反対面に、懸垂線延長線を中心軸として取付けられている。本研究で使用した AE 測定系は AE センサ、増幅器、DSP、パーソナルコンピュータで構成されており、収集したデータは専用ソフトウェアによって処理される。分解能は 16bit、バッファ容量は 4kword とするとともに、wave モードで計測を行った。サンプリング周波数は 200 kHz である。

ベース燃料にはパーム油由来の脂肪酸メチルエステル (パステル M-12) を使用し、メタノール (試薬特級) を混入させた。メタノールの混合率 C_a は 0.1~0.9 まで 0.1 おきである。これらの試料は所定の体積比率で混合し、アルコール混合燃料を調製した。実験は、室温、大気圧下、静止空气中、通常重力下において行った。初期液滴直径 $d_0=1.75\text{mm}$ とし、供試液滴をマイクロシリンジにより懸垂した後、小ブタン炎によって点火を行った。30 個以上の液滴について点火から燃焼終了時まで燃料液滴内で生じる現象を観察するとともに、可視化結果と燃焼過程で得られる AE 信号を対応させた。

3.3 実験結果および考察

図 7 にメタノール混合燃料の燃焼過程の高速度撮影の結果の一部を示す。(a) および (b) の混合率 C_a は 0.4 および 0.5 である。(a) は燃焼中の液滴内から小液滴が飛び出すパフィン現象が発生しており、同時に内部沸騰により液滴が大きく変形している様子が観測された。(b) はマイクロ爆発発生直後である。これらより脂肪酸メチルエステルにメタノールを添加した際にもパフィンやマイクロ爆発な

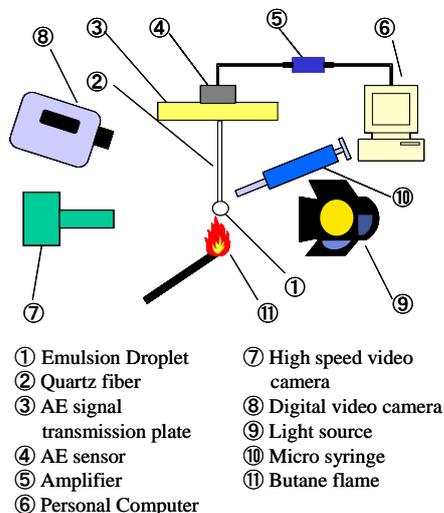


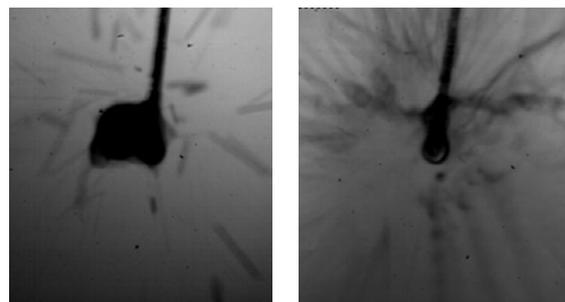
Fig.6 Schematics of experimental apparatus.

どの二次微粒化が発生することがわかった。また、メタノール以外のアルコール (ブタノール、プロパノールおよびエタノール) を混合した燃料ではほとんどマイクロ爆発は起きず、二次微粒化による燃焼促進は期待できない。

図 8 に $C_a=0.4$ の供試燃料液滴の燃焼過程における液滴直径の経時変化を示す。横軸は点火を起点とした時間 t_b 、縦軸は液滴直径 d の 2 乗値であり、両者とも初期液滴直径 d_0 の 2 乗値で規格化されている。破線はパステル M-12 の燃焼速度定数を示している。メタノールを添加した燃料では内部沸騰による液滴径のブレが見られるが、ほぼ一定に減少していく様子がわかる。混合燃料の燃焼速度定数は純粋なパステル M-12 を燃焼させたものより大きくなる。これはパフィンなどの二次微粒化による影響に加え、パステル M-12 の沸点が 260°C に比べメタノールの沸点は 1/4 の 65°C であるために点火初期の液滴温度が十分に上がっていない状態からメタノールが蒸発したことによるものと考えられる。

図 9 に $C_a=0.5$ の混合燃料を燃焼させたときの液滴寿命の分布を示す。横軸は点火を起点とし液滴が消失するまでの液滴寿命 τ_b 、縦軸は累積度数分布 F である。分布関数は発生初期に急激に立ち上がり、累積度数がおおよそ 0.4 まで真っ直ぐ伸びていき、右方向に 0.1 秒ほどシフトしてから緩やかに増加していることがわかる。このグラフは大きく、累積度数 0.0~0.4 の範囲と 0.4~0.9 の範囲および 0.9~1.0 の範囲の 3 つに分けられる。0.4 までの範囲ではマイクロ爆発が多く発生しており、液滴寿命が非常に短い。この範囲の平均液滴寿命は 0.31 秒であった。0.4~0.9 までの範囲では激しいパフィンおよび分裂が多く観察されたために燃焼が促進され燃焼が早期で終わっていると考えられる。この範囲の平均液滴寿命は 0.52 秒であった。0.9 以上の範囲では極度なパフィンなどの現象は観察されず、比較的穏やかな定常燃焼の様子が見られた。燃焼終期にマイクロ爆発が発生したのもこの範囲である。この範囲の平均液滴寿命は 1.43 秒であった。パフィンおよび分裂であっても定常燃焼した際の寿命のおよそ 4 割程度になったため、二次微粒化による燃焼促進が期待できる。

図 10 に各供試燃料における液滴寿命の分布を示す。横軸は点火を起点とし液滴が消失するまでの液滴寿命 τ_b 、縦軸は累積度数分布 F である。メタノールの混合率の増加にともない分布関数が左にシフ



(a)Puffing

(b)Micro-explosion

Fig.7 Photographs of burning process of fuel droplet

トしていき、 $C_a=0.6$ を境に再び右にシフトしていく。つまり、メタノール混合率の増加とともに液滴寿命は短くなっていき、 $C_a=0.6$ 以上では液滴寿命が長くなっていることを表している。

図 11 にメタノールの混合量と平均液滴寿命の関係を示す。横軸はメタノール混合率 C_a 、縦軸は平均液滴寿命 τ_{ave} である。各供試燃料の算術平均寿命は $C_a=0.1$ からそれぞれ 1.35 秒, 1.23 秒, 0.93 秒, 0.75 秒, 0.37 秒, 0.34 秒, 1.18 秒, 1.27 秒, 1.42 秒であった。メタノール混合率が増加するにつれ液滴寿命が短くなり、 $C_a=0.6$ の時に極小値をとり、 $C_a=0.6$ 以上ではふたたび増加する傾向がみられた。純粋なパステル M-12 の液滴寿命が 1.71 秒であるから、 $C_a=0.1$ でも 3 割程度短くなっていることがわかる。 $C_a=0.1$ および 0.2 では大きなパフィンングや分裂がみられなかったが、 $C_a=0.3$ 以上はメタノール混合率の増加にともないパフィンングの発生頻度が多くなっていく。 $C_a=0.7$ 以上ではパフィンングは発生するが発生までの時間が長くなる傾向がみられた。これは点火と同時に大量のメタノールが蒸発することにより、蒸発潜熱で液滴の温度が十分にあがらずにパフィンングなどの二次微粒化が抑制されたためであると考えられる。これらから、メタノールの混合率は最も液滴寿命が短くなった $C_a=0.6$ 程度にするのが妥当であると考えられる。

3.4 まとめ

アルコール/メチルエステル混合燃料の二次微粒化の発生について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 脂肪酸メチルエステルにメタノールを混合した燃料においても乳化燃料などにみられる、マイクロ爆発やパフィンングなどの二次微粒化現象が発生する。

(2) メタノールの混合率により液滴寿命は大きく異なり、本研究では混合率が 0.6 のときに最も液滴寿命が短くなった。

4. 結論

光合成細菌を用いた水素生産では、回分培養過程において、水素生産率が極大値を示す期間があることを示した。これは菌体活性に由来していると考えられ、連続培養時の重要な指標となる。また水素生産率の極大値は温度条件に大きく影響されるものの、攪拌条件の影響が少ないことを明らかにした。またパーム由来のバイオエステルに対するアルコール添加の影響を調べることで、メタノール添加によって二次微粒化が促進される領域があることを示した。

5. 参考文献

- 1) 徳本大, ほか 5 名, 通性嫌気性菌と光合成細菌の混合培養による水素生産, 分離技術会 分離技術 第 36 巻 第 1 号 (2006) 59-66
- 2) Jeong Ok Kim, ほか 5 名, Immobilization methods for continuous hydrogen gas production biofilm formation versus granulation, Process Biochemistry 40 (2005) 1331-1337.
- 3) Knothe. G, Fuel Processing Technol., 86: 1059-1070 (2005)
- 4) 山根・植田・嶋本, 日本機械学会関西支部第 75 回講演論文集, pp. "7-7"- "7-8" (2000)

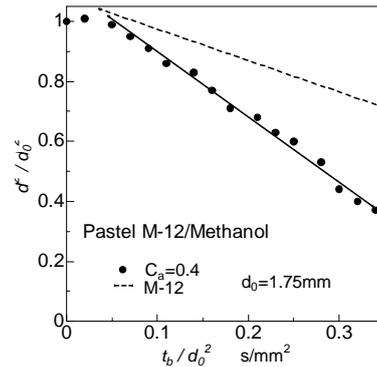


Fig.8 Time histories of squared droplet diameter of burning droplet

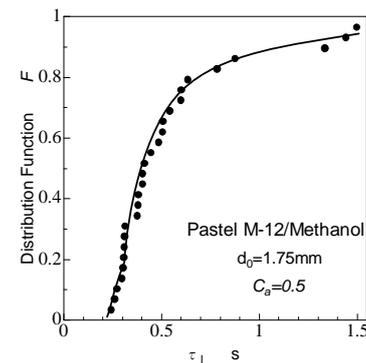


Fig.9 Distribution function of droplet lifetime

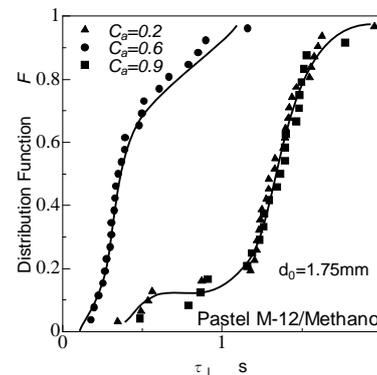


Fig.10 Distribution function of droplet lifetime (Effect of methanol contents)

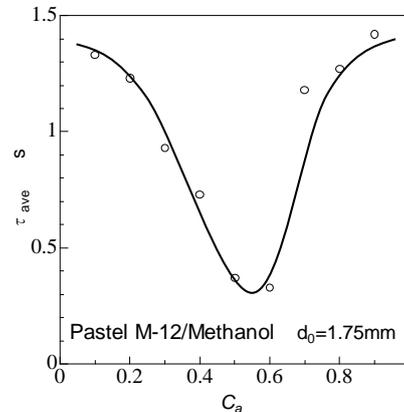


Fig.11 Effect of alcohol contents on mean droplet lifetime