

藻類の水熱ガス化に対する前処理及び触媒の影響

日大生産工(P.D.)○中川 一人 日大生産工 山崎 博司 日大生産工 神野 英毅

1. 緒言

近年、地球温暖化対策および利用の促進が国内外で進められている。特に、我が国で豊富に存在し生産可能な藻類は、資源およびカーボンニュートラルの観点から、食糧との競合が避けられ、成長速度が早く、また、大量の CO_2 を吸収するため¹⁾、有望なバイオマス資源および大気中の CO_2 削減が期待されている。藻類など含水率の高いバイオマスを利用したエネルギー変換には嫌気性の微生物を用いたメタン発酵が一般的である²⁾。しかし、メタン発酵は簡便であるが反応時間が長く、変換効率も悪い。そこで、水熱ガス化反応³⁾を利用し、藻類からバイオガスの生成を試みた。水熱ガス化は水分を含んだ状態で処理が可能であり、短時間でガス化する。一方、完全にガス化するためには973K程度の高温が必要となり⁴⁾、反応容器の強度および腐食の問題から連続的な利用が困難であるため、触媒による効率的なガス化が検討されている⁵⁾。また、経済性の点から多量のガス生成が求められるが、大型のバッチ式反応装置はコストの問題から利用が困難である。このため、流通式反応装置に使用し連続的なガス生成が望ましい。また、水熱ガス化を効率的に行うため、反応時間を短期化が必要となる。本報告では、藻類から流通式反応装置により、連続的にバイオガスを得ることを目的とし、亜臨界水を用いた可溶化および触媒によるガス生成への影響について実験的に検討した。

2. 実験方法

2. 1 実験材料

実験材料には千葉県南房総市千倉町沿岸で採取したアオサを用いた。アオサを洗浄した後、乾燥炉を用いて383Kで2h乾燥した。本実験に用いたアオサの乾燥後の有機微量元素分析結果をTable1に示す。なお、C、HおよびN値は水分を除いたものである。

水熱ガス化には原料として(1)前処理として亜臨界水処理により可溶化させた物を固液分離した液相部、(2)スラリー(乾燥後ミルにより粉碎し、1.0wt%で純水と混合したもの)の2種類を用いた。

2. 2 亜臨界水処理による可溶化

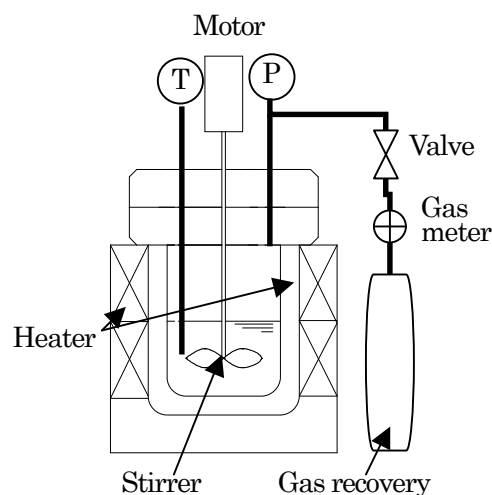
アオサの可溶化にはバッチ式試験装置を用いた。Fig.1に示すバッチ式試験装置(内容量360mL, SUS316L製)を示す。Table2に亜臨界水処理の条件を示す。試験温度は抵抗型電気炉により制御し、試験圧力は反応容器内に入れる溶液量により制御した。溶液量はInternational Association for the

Table1 Organic element of sea lettuce.
(wt%)

C	39.6
H	6.8
N	5.2
S	4.2
H ₂ O	16.8

Table 2 Testing condition of subcritical water conversion.

Temperature(K)	373~573
Pressure(MPa)	20
Rotation speed(s ⁻¹)	1
Time(s)	1800, 7200



T:Thermo couples P:Pressure gauge

Fig.1 Outline of experimented devices for subcritical water.

Properties of Stem⁶⁾から求めた各温度・圧力条件における水の密度より計算した。また、アオサの可溶化を促進するため攪拌速度 1s^{-1} で攪拌した。生成物は水溶液相、ガスおよび不溶相の3相が確認された。水溶液相は全有機炭素測定装置により溶解性有機炭素(TOC)の分析を行い、TOCの可溶化率を求めた。また、ガスは室温まで冷却後、バルブを開放し、ガスメータにより生成量を測定し、赤外線ガス分析装置により分析した。不溶相は383Kで2h乾燥させた後重量測定およびX線回折により定性分析を行った。

2. 3 水熱ガス化

水熱ガス化には流通式反応装置を用いた。Fig.2に流通式反応装置に示す。反応容器は内径 $\phi 5\text{mm} \times 6\text{m}$ 、ハステロイC製とした。Table3に水熱ガス化の試験条件を示す。なお、1回の試験で用いたアオサの量は可溶化した溶液、スラリーともに3.6gとした。原料は高圧ポンプにより5.0g/minで送液し、混合部で923Kに加熱した純水(20.0g/min)と混合して急速昇温させ、反応を開始させた。反応液は送液した冷却水(20.0g/min)と混合させ急速冷却した。試験圧力は背圧弁により調整した。反応液は大気圧まで減圧し、気液分離層により、気液分離した後ガスメータによりガス生成量を測定した。また、生成ガスは赤外線ガス分析装置により分析した。

触媒として水酸化ナトリウムおよびニッケル触媒((株)日揮化学)を用いた。水酸化ナトリウムおよび過酸化水素は予備加熱する純水に添加し、ニッケル触媒は反応容器に充填した。

3. 試験結果および考察

3. 1 亜臨界水処理による水溶可

Fig.3に反応時間1,800sおよび7,200s、アオサの投入量は3.6gとした場合の各試験温度におけるTOCの可溶化率を示す。

反応時間1,800sでは、試験温度が423K以下で可溶化率は10%以下となり、473Kで可溶率は55.3%と最も高い値を示した。また、423K以下では反応時間を7,200sまで長くすることにより可溶率は増加し、423Kでは10%から25%まで増加した。しかし、453K以上では反応時間の違いによる可溶化率の変化は認められなかった。また、不溶相を分析した結果、423K以下では多くのアルギン酸が認められた。このことから、453K以下では未反応の部分があるため、反応時間の長期化に伴い可溶化率が上

昇したのに対し、453K以上では反応時間1,800sで投入したアオサのほぼ全量が反応を終えるため、反応時間による可溶化率の変化が少なかったと考えられる。

以上のことより、本実験ではアオサの水溶可には投入量3.6g、試験温度473K、反応時間1,800sが適切であり、以降の水熱ガス化の試験には同条件で可溶化した水溶液相を用いた。

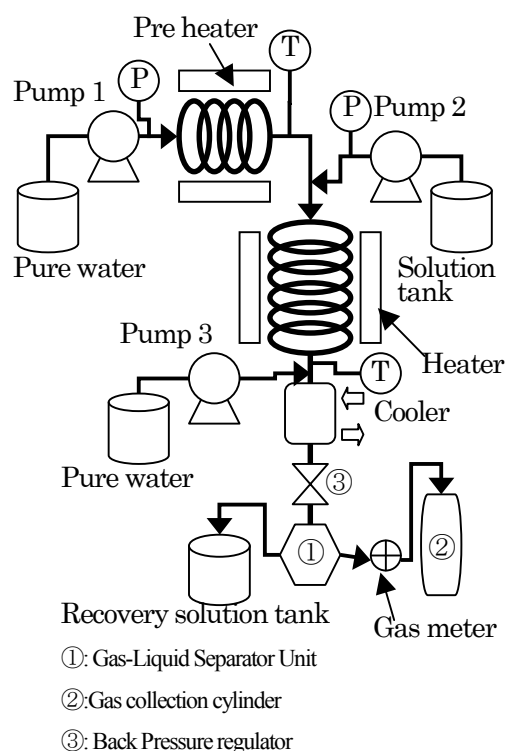


Fig.2 A schematic diagram of flow-through experimental apparatuses.

Table3 Testing condition of the hydrothermal gasification.

Temperature(K)	673~773
Pressure(MPa)	40

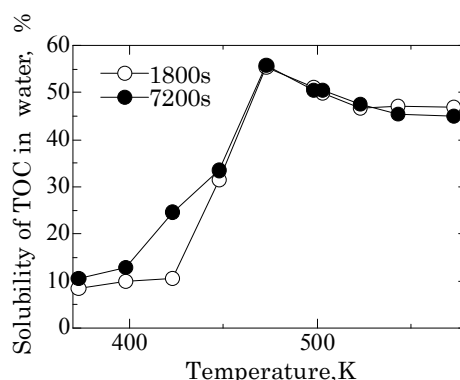


Fig.3 Effects of reaction temperature and time on solubility of TOC.

3. 2 水熱ガス化

3. 2. 1 ガス生成に及ぼす前処理の影響

Fig.4 にスラリーを用いた場合のガス生成量に及ぼす反応温度の影響を示す。なお、本実験で投入したアオサ約 3.6g が分解し、すべてメタンおよび二酸化炭素などの炭素分子 1 個を含む化合物に変化した際のガス生成量は、標準状態で約 2.3ℓである。

いずれの反応温度においてもガス生成量が少なく、生成したガスも CO_2 であり、有用な H_2 や CH_4 の生成は認められなかった。気液分離後の溶液には沈殿物として多くの炭化物および未反応のアルギン酸が確認された。反応時間を長期化するため、原料ポンプの送料を 1g/min、純水の送料を 4g/min とした結果、723K ではガス生成量が 160ml まで増加したが、生成したガスは CO_2 であった。また、予備試験としてバッチ式試験装置を用いて 723K、30MPa、30s 間アオサの分解を行った結果、アオサのほとんどが炭化物となり、ガスの生成は認められなかった。このことより、スラリーを用いた場合、投入したアオサは炭化物となってからガスの生成が生じるため、反応時間が長く必要となる。よって、流通式反応装置による連続的なガス生成へのスラリーの利用は不適であると考えられる。

Fig.5 に可溶化した液相部を用いた場合のガス生成量に及ぼす反応温度の影響を示す。いずれの温度でもスラリーを用いた場合に比べガス発生量は 8 倍となった。また、反応温度が高くなるにつれてガス生成量が多くなった。生成したガスは H_2 および CH_4 などバイオガスの生成が認められた。しかし、生成したガス量の約 50% は CO_2 であった。また、反応温度が高くなるにつれて H_2 の生成量は多くなったが、 CO_2 および CH_4 の生成量の増加はわずかであった。

以上のことより、藻類から亜臨界水を用いて水溶可し、水熱ガス化で H_2 および CH_4 を得ることができた。しかし、 CH_4 の生成量は最も多い 743K でも 143ml であり、利用できた炭素量は投入量の 5% 程度であった。

3. 2. 2 ガス生成に及ぼす触媒の影響

Fig.6 に試験温度 743K、可溶化した液相部を用い、触媒として過酸化水素を添加した場合のガス生成量を示す。

いずれの添加量においても過酸化水素を添加することによりガス生成量は増加した。添加量 2.0wt% までは添加量の増加に伴いガス生成量は増加したが、

2.0wt% 以上では添加量が増加するとガス生成量は減少した。特に H_2 の生成量は少なくなった。これは生成した H_2 の酸化反応が進み H_2O となったため、全体としてガス生成量が減少したと考えられる。また、 CH_4 の生成量は添加量の増加に伴い増加し、3.0wt% で CH_4 として利用できた炭素量は投入量の約 17% であった。

以上のことから、藻類の水熱ガス化による CH_4 の生成には過酸化水素の添加は有効であるが、 H_2 の生成には不適であると考えられる。

Fig.7 に試験温度 743K、原料は可溶化した液相部を用い、触媒として水酸化ナトリウムを添加した場合

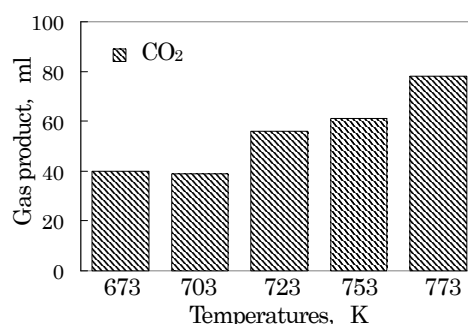


Fig.4 Gas product of the hydrothermal gasification used slurry.

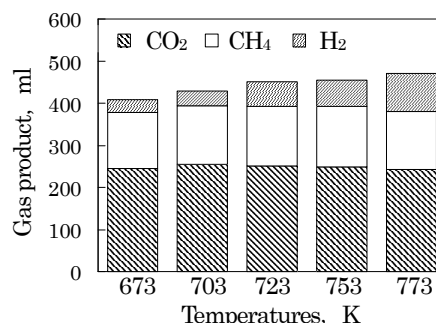


Fig.5 Gas product of the hydrothermal gasification used solution by sub-critical water conversion.

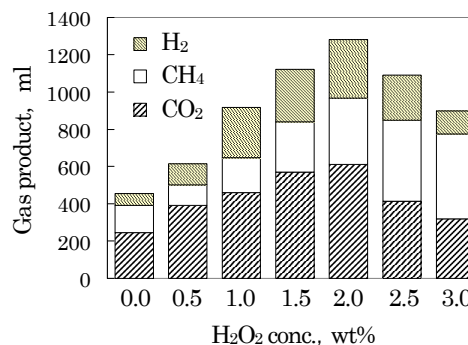


Fig.6 Effect of H_2O_2 concentration on gas product.

合のガス生成量を示す。

水酸化ナトリウムを添加することによりガス生成量は増加した。しかし、添加量が 1wt%以上では添加量を多くしても、ガス生成量は増加しなかった。また、水酸化ナトリウムを添加した場合、生成したガスのほとんどが H_2 となり、 CO_2 の生成は少なくなった。これは、水酸化ナトリウムが生成した CO_2 を吸収したためと考えられる。以上のことより藻類の水熱ガス化による H_2 生成の促進および CO_2 生成の抑制には水酸化ナトリウムを触媒として利用することが有効であると考えられる。

Fig.8 に試験温度 743K, 原料は可溶化した液相部を用い、触媒としてニッケル触媒およびニッケル触媒と水酸化ナトリウムを併用した場合のガス生成量を示す。

ニッケル触媒を用いることによりガス生成量は著しく増大したが、生成したガスの 50%は CO_2 であった。また、 CO_2 、 CH_4 を合わせると炭素分の利用率は約 50%に達しており、可溶化した TOC のほぼ全量をガス化することができた。このことから、水熱ガス化にはニッケル触媒の有効性が確認された。

ニッケル触媒と過酸化水素を併用した場合、単独でニッケル触媒を用いた場合に比べガス生成量に大きな差異は認められなかった。また、 CH_4 の生成量がわずかに増加したのみで、触媒として 過酸化水素の有効性は確認できなかった。

ニッケル触媒と水酸化ナトリウムを併用した場合、過酸化水素を併用した場合と同様に単独でニッケル触媒を用いた場合に比べガス生成量に大きな差異は認められなかった。しかし、 CO_2 の生成利用はニッケル触媒単独利用の約 1/3 となり、5 倍の H_2 が生成した。これは、ニッケル触媒によりガス化が促進され、水酸化ナトリウムが CO_2 を吸収し、 H_2 の生成を促したためと考えられる。

以上のことより、藻類の水熱ガス化の触媒としてニッケル触媒と水酸化ナトリウムを併用することにより、 H_2 および CH_4 を効率的に生成できると考えられる。

4. 結言

本実験では、藻類より流通式反応装置を用いて、効率のかつ連続的なガス生成を目的し、水溶可および触媒の影響について調べ以下の結論を得た。

1)前処理として亜臨界水により可溶化すると、効率的にガス生成することができた。

2)ニッケル触媒を用いることにより効率的にガス生成を行うことができるが、生成したガスの 50%は CO_2 であった。

3)触媒としてニッケル触媒と水酸化ナトリウムと併用することにより、743K と低温で投入した TOC の全量をガス化することができ、 CO_2 の生成を抑制し CH_4 を効率的に回収できた。

参考文献

- (1) *Journal of water & solid wastes management*, Vol.109(2007),pp.68-75.
- (2)原島小夜子, 本條秀子, 奥村滋子,『微細藻バイオマスのメタン醗酵』,日本微生物生態学会講演要旨集, 16, pp.106(2000)
- (3)Arai Y.,*Fundamentals and Applications of supercritical Fluids*,(2002),pp.479-482.
- (4)M.J.Antal,S.G.Allen,D.Schulman and X.Xu.,*Ind.Eng.Chem.Res.*,Vol 39(2000),pp.4040-4053.
- (5)T.Minowa and Z.Fang
J.Chem.Eng.Jpn,Vol.31(1998),pp.488-419.
- (6) J.Phys,Chem.Ref.Date ,(1988),pp.1988.

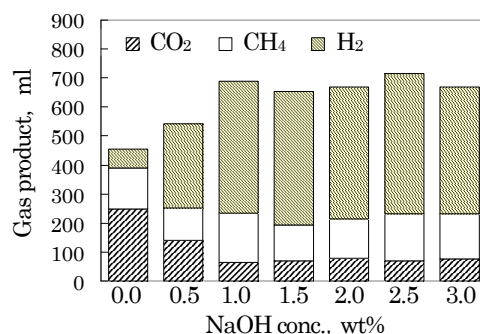


Fig.7 Effect of NaOH concentration on gas product.

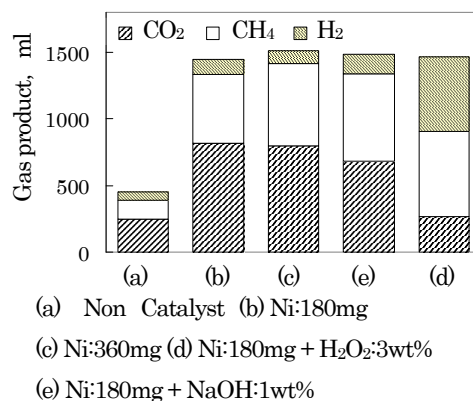


Fig.8 Effect of catalyst adding on gas productions.