

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05833

研究課題名(和文) プラズマ界面を利用した擬触媒反応に関する研究

研究課題名(英文) Pseudo-catalysis reaction at a plasma interface

研究代表者

野村 信福 (Nomura, Shinfuku)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：20263957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、非食バイオマス中に含まれるセルロースやリグニンから触媒や生物分解に極力頼らずに、化学物質や燃料ガスを合成することである。液中プラズマで多量の活性種ラジカルを発生させたプラズマ界面での擬触媒反応が難分解物質の分解法として提案された。セルロース分散溶液を液中プラズマで分解すると、水素ガスと同時に、ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)、フルフラールが生成する。メタノール中のリグニンをプラズマ分解すると、ベンゼン、トルエン、フェノールが生成する。プラズマ界面を利用すれば、水-ベンゼンの混合溶液から、DBDプラズマによって一段階プロセスでフェノールが合成できる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to synthesize chemical substances and fuel gases from cellulose or lignin in inedible biomass under conditions that rely as little as possible on a catalyst and biodegradation. A pseudo-catalysis reaction at a plasma interface which incorporates a great variety of radicals by using in-liquid plasma is proposed for decomposition of substances that are normally very difficult to decompose. Cellulose suspensions can be decomposed by using the in-liquid plasma method to produce H₂ gas along with 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), furfural. In these findings, one-step phenol production from a water-benzene mixture was achieved by using DVD plasma.

研究分野：熱工学

キーワード：プラズマ 液中プラズマ 誘電体バリア放電 セルロース リグニン クメン法 バイオマス

1. 研究開始当初の背景

液体中にプラズマを発生させると、プラズマは気泡に覆われ、プラズマに曝された気液界面上には電子が様々な軌道に励起された活性種が大量に発生する。この現象は液中プラズマと呼ばれている。プラズマ界面では液体の蒸発とプラズマによる高活性な原子、分子、ラジカルのエネルギー交換によって、通常の気相プラズマと比べて高密度に凝集した準安定なラジカルが生成する。その結果、触媒材料表面を模擬した寿命の長い励起状態が発生し、ラジカルが触媒として作用する。通常の化学反応では実現困難な化学反応プロセスが誘発される。セルロースやリグニンなどの難分解物質を分解し、有価物に転換することが十分期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、活性種の電子状態が制御された状態で非食バイオマスの分解および有機物合成実験を実施し、触媒や生物分解に極力頼らないで、目的とする物質に合成することである。

(1) セルロースのプラズマ分解の効率を向上させるために、電解質溶液の利用を提案した。電解質溶液は純水に比べ導電性が高く、溶液中には電離したイオンが存在している。このイオンがプラズマの発生を容易にする。本研究の目的は、セルロースのプラズマ分解の効率向上を目的として、3種類の電解液中でセルロースの分解実験を行い、純水の場合と比較する。

(2) リグニンは豊富にベンゼン環を有しており、芳香族化合物の新たな原料として注目されている。本研究の目的は液中プラズマを用いてリグニン溶液を芳香族化合物の単量体と水素に分解することである。

(3) フェノールは樹脂や化学製品の原料として欠かすことのできない化合物の1つである。本研究の目的は、誘電体バリア放電 (DBD) プラズマによるトルエンと水を原料とするフェノール合成を実施し、プラズマ利用による反応プロセスを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) セルロースのプラズマ分解実験

セルロースの溶媒として純水および電解質溶液 (Na_2SO_4) を使用した。電解質溶液の濃度による影響を調べるために、 Na_2SO_4 の濃度を $0.01\text{--}1.00\text{ mol/dm}^3$ の範囲で変化させた。セルロースの濃度は $0.5\text{ wt}\%$ 、 $10\text{ wt}\%$ 、 $20.0\text{ wt}\%$ であり、それぞれの液量は 120 mL である。

実験装置の概要を図1に示す。対向電極を電極から 26 mm のところに取り付けた。反応容器下部から挿入した直径 3 mm の銅棒電極に 27.12 MHz の高周波を印加させて電極先端にプラズマを発生させる機構となっている。出力は 150 W である。実験手順としては、アスピレータで減圧した状態でプラズマを発生させた後、容器を密封し気体が発生、その状

態で容器内圧力を大気圧まで増加させる。大気圧に到達後に気体採取用のホースの弁を開け気体採取を行った。生成気体を採取し、ガスクロマトグラフィーによる気体分析を行った。実験後の溶液を高速液体クロマトグラフィー、酵素を用いた4-アミノアンチピリン比色法により分析を行った。また、高速度カメラを用いて、プラズマの撮影を行った。露光過度による放電スケールの過大評価を防ぐために $H\ 35\text{ nm}$ バンドパスをレンズの前に設置した。

(2) リグニンのプラズマ分解実験

分解溶液として、メタノール (100 mL) を溶媒にして $0.1\text{--}5.0\text{ g}$ のリグニンを溶かしたものをを用いた。リグニンの $60\%\text{--}70\%$ がメタノールに可溶であり、ろ紙でろ過することで可溶部のみを使用した。それに加えて、メタノール (99 mL) とベンゼン (1 mL) の混合溶液も使用した。実験装置の概要を図2に示す。反応容器下部から挿入した直径 3 mm の銅棒電極に 27.12 MHz の高周波を印加させて電極先端にプラズマを発生させる機構となっている。電極の出力は 200 W とする。実験手順は以下の通りである。アスピレータで減圧した状態でプラズマを発生させた後、容器を密封し気体を生成させることで容器内圧力を大気圧まで増加させた。プラズマ生成から 90 秒 後に

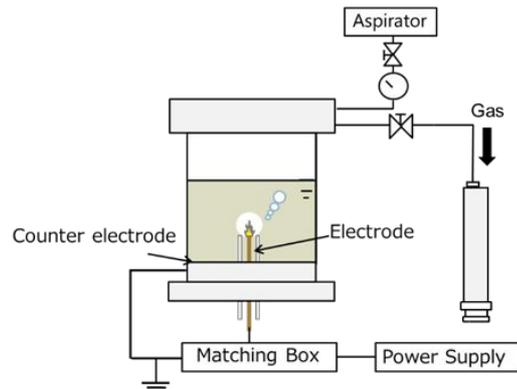


Fig. 1 Experimental set-up for the decomposition of a cellulose suspension

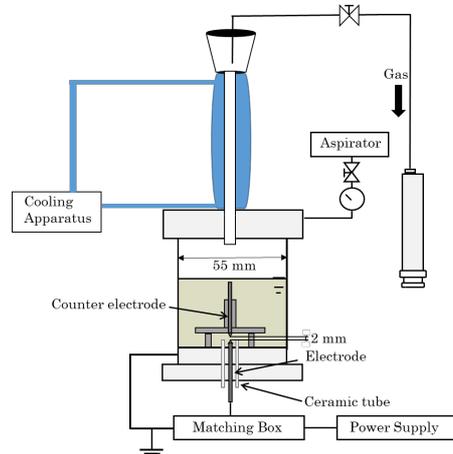


Fig. 2 Experimental set-up for the decomposition of a lignin in methanol

シリンジで 100 mL の生成気体を回収し、ガスクロマトグラフィー(GC)による気体分析を行った。実験後の溶液は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析を行なった。

(3) フェノールの合成実験

図 3 に実験装置の概略を示す。電極として直径 3 mm の銅棒を肉厚 1 mm, 外径 5 mm の石英管に挿入し, それを肉厚 1 mm, 外径 8 mm の石英管内部に設置した。このとき, 内部石英管表面と外部石英管の内壁との距離(電極間距離)は 0.5 mm になる。この外側と内側の石英管の間を反応ガスが流れる。外側の石英管に幅 30 mm の導電性銅箔テープを巻き付けたものを対向電極として使用する。反応ガスとしてアルゴンを用い, 装置へのトルエンと水の供給方法としてバブリング方式を採用する。トルエンと水の混合気体を含んだアルゴンガスを電極間に流通させ, 電源から出力された 10 kHz の交流を銅棒電極に供給し, 電極間に DBD プラズマを発生させる。これにより生じた OH ラジカルがトルエンと反応することでフェノールが合成する。合成されたフェノールは冷却装置によって回収する。実験後, 冷却装置に溶媒を流し生成物を取り出し, 生成物の分析を行なった。溶媒にはエタノールを用いた。

実験条件は, アルゴンガス流量を 1~4 L/min, 投入電力を 2~8 W, Water/Toluene 流量比を 0.25~9, 実験時間を 5 min として行う。ただし, Water/Toluene 流量比はバブリングによって水蒸気を含ませたアルゴンガスとトルエン蒸気を含ませたアルゴンガスの流量比を表す。また, フェノールの収率は下の式(1)を用いて求める。

$$\text{Phenol yield (\%)} = \frac{P}{T_i} \times 100 \quad (1)$$

ここで, T_i は供給したトルエンの量(mol), P は検出されたフェノールの量(mol)である。

4. 研究成果

(1) セルロースのプラズマ分解実験

電解質の濃度によるガス生成の影響を検証した。図 4 は Na_2SO_4 の濃度を 0.00-1.00 mol/dm³ の範囲で変化させたときのガス生成速度の測定結果である。0.00 mol/dm³ Na_2SO_4 は純水を意味している。セルロースの有無にかかわらず, Na_2SO_4 の濃度が高いほど, ガス生成速度は上昇した。セルロースを分散させたものと, 溶媒のみで比較すると, ガス生成速度はセルロースを分散させた溶液の方が高い。生成ガスに含まれるガスの種類と, その割合を図 5 に示した。図 5(a) は, 溶媒のみの結果を示しており, H_2 と O_2 の生成が確認された。 Na_2SO_4 の濃度が高いほど, 生成ガスに含まれる O_2 の割合は増加し, H_2 の割合は減少した。図 5(b) は, セルロースを分散させた結果を示しており, O_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 の生

成が確認された。 CO , CO_2 , CH_4 の生成はセルロースのガス化が起きていることを示唆しており, それらのガスの割合は, Na_2SO_4 の濃度が上がるにしたがって増加した。これは Na_2SO_4 の濃度がセルロースのガス化の効率に影響を与えていることを示している。

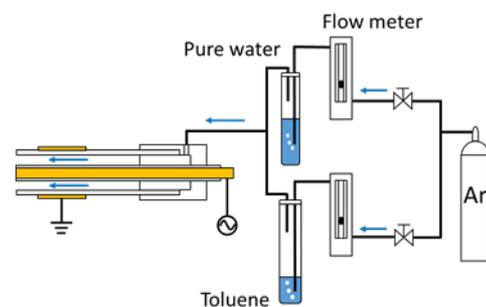


Fig. 3 Experimental set-up for Phenol production by DVD plasma

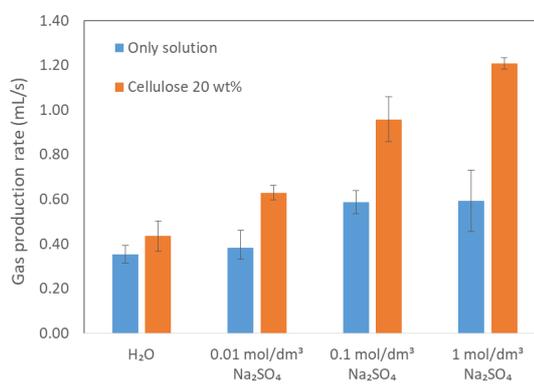


Fig. 4 Gas production rate versus Na_2SO_4 concentration

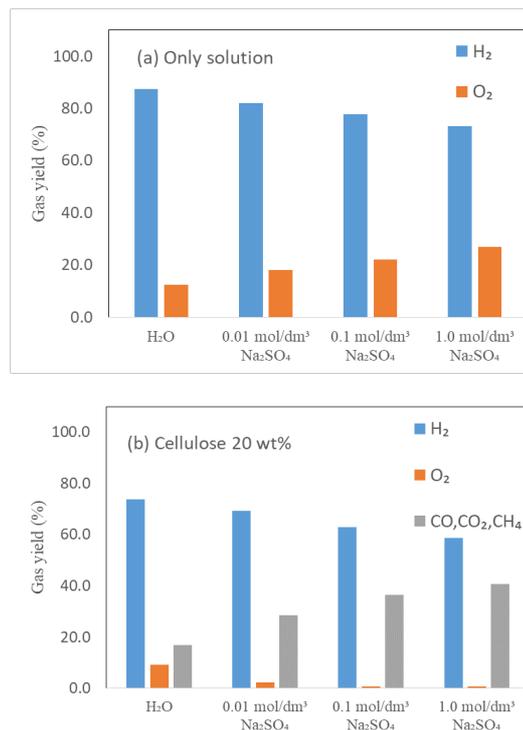


Fig. 5 Gas production types and percentages for with and without cellulose

Na₂SO₄の溶液中では、高周波電場で Na⁺イオンと SO₄²⁻イオンが銅電極と衝突し、より多くの電子放出が起こり、プラズマの発生が容易になって放電サイズが増加し、セルロースの分解量が増加する。セルロース分解によって生成される物質を検証するために、超音波ホーン型振動子を水底に重ねた紙(ろ紙)を加圧して分解する実験を行った。この場合、ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)と、フルフラール、グルコースが合成する。プラズマでセルロースを分解した場合も、残留溶液中にもこれらの物質の一部が確認された。

(2) リグニンのプラズマ分解実験

リグニンの濃度に対する気体生成速度を図6に示す。生成気体の成分は H₂, CO, CH₄, C₂H₂, CO₂, C₂H₄ である。リグニンの濃度が 1 と 10 kg/m³ のとき、メタノールの場合に比べ、わずかに気体生成速度が小さい。これは反応性に乏しいリグニンが容易にガス化されないことを示している。50 kg/m³ の場合、プラズマが不安定になり、プラズマ照射から 2.5 分後にプラズマの生成が困難になった。分解しきれなかったリグニンが電極や電極とセラミック管の間に堆積することが原因だと考えられる。

GCMS での分析によって芳香族化合物を含む、いくつかの生成物が明らかになった。その中のベンゼン、トルエン、フェノールを定量した。プラズマの照射時間に対する生成量を図7に示す。照射時間に従い生成量が増加した。ベンゼンの生成量がトルエン、フェノールに比べ大きくなっている。リグニン溶液とベンゼン溶液を分解したときの生成物の比較を表1に示す。ベンゼン溶液を使用した場合にもトルエン、フェノールの生成が確認された。メタノール溶液中で液中プラズマを発生させ、分光測定した。H (656 nm), H (486 nm), OH (306 nm), CH (431 nm), C₂ (460-480 nm, 500-515 nm) と 250-650 nm の範囲で CO の発光スペクトルが確認された。メチルラジカル(CH₃)の発光スペクトルは分光器のレンジの限界から確認できない。しかし OH と CH の発光スペクトルは CH₃ の生成を示唆している。メタノール分子の分解により OH ラジカルと CH₃ ラジカルが生成される。その後逐次的な活性化過程に伴い CH ラジカルが生成すると推測される。ベンゼンに CH₃ ラジカルと OH ラジカルが反応すると、トルエン、フェノールが生成される。

リグニンの濃度に対するベンゼン、トルエン、フェノールの生成量を図8に示す。これらの生成量はリグニンの濃度が高いほど増加した。特にフェノールの生成量が著しく増加している。Table 1 に示されるようにベンゼン溶液が分解された場合、生成されたトルエンのフェノールに対する生成量の比は 8.8 であった。しかしながら、リグニン溶液の場合、その比は 2.0(濃度 1 kg/m³), 0.36(濃度 10 kg/m³), 0.08(濃度 50 kg/m³)と濃度が上が

るにつれて比が小さくなった。この結果はリグニン溶液からのフェノールの生成が OH ラジカルとベンゼンの反応のみによっておこなわれるのではなく、リグニンの分解によって直接生成される反応があることを示唆している。リグニンの濃度を上げることでリグニンの分解量は増加するが、そのほとんどはベンゼンまで分解が進まず、フェノールが生成されると考えられる。

(3) フェノールの合成実験

プラズマによる一段階プロセスでフェノールの合成が確認された。アルゴンガス流量の変化におけるフェノールの収率の関係を図9に示す。投入電力を 5 W, Water/Toluene

Table 1 Components after plasma treatment

mass (g)	volume (mL)	time (min)	benzen (μg)	toluene (μg)	phenol (μg)
lignin 0.1 g	100	15	105	40	12
benzen 0.88g	100	15	-	517	59

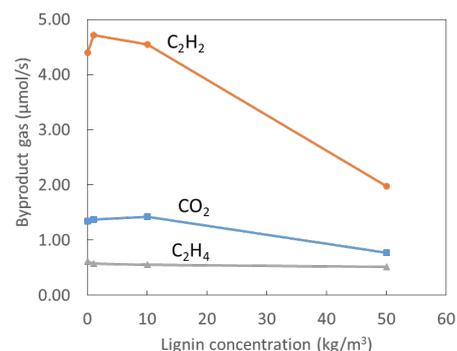
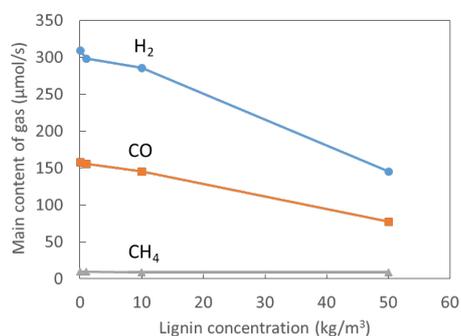


Fig. 6 Gas production rate as a function of the lignin concentration

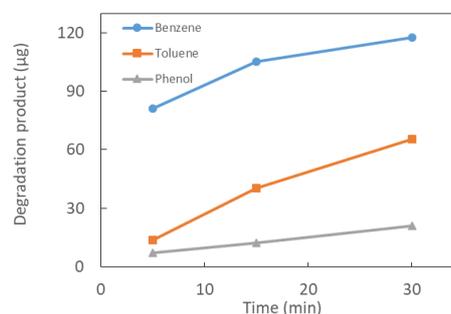


Fig. 7 Amounts of benzene, toluene, and phenol produced as a function of the plasma processing time (lignin 1kg/m³)

流量比を1に固定して実験した。アルゴンガス流量が大きくなるにつれてフェノールの収率は小さくなる。これは、アルゴンガス流量が増加することによって水とトルエンの混合気体がプラズマ発生部を通過する際の流速が大きくなり、混合気体に対するプラズマの照射時間が不足したためと考えられる。

投入電力の変化におけるフェノールの収率の関係を図10に示す。アルゴンガス流量を2 L/min, Water/Toluene 流量比を1に固定して実験した。投入電力が大きくなるにつれてフェノールの収率は大きくなった。これは、投入電力が増加することで供給されるエネルギーが大きくなり、より多くのOHラジカルが生成されることで多くのトルエンが反応し、多くのフェノールが生成できたと考えられる。

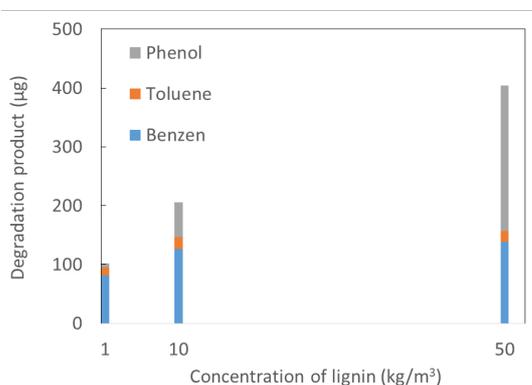


Fig. 8 Amounts of benzene, toluene, and phenol produced with various lignin concentrations

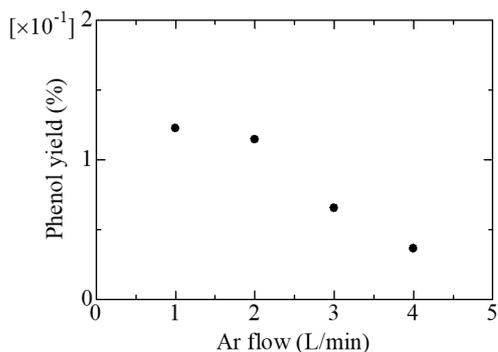


Fig.9 The effect of Ar flow rate on Phenol yield

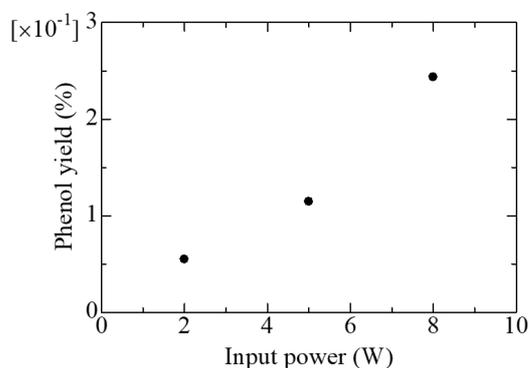


Fig.10 The effect of input power on Phenol yield

フェノールの合成には、DBD中のOHラジカルが重要な存在であり、第一原理計算からその妥当性を検証した。また、深紫外LEDを用いた蛍光分光測定により、基底状態のOHラジカルの蛍光を示す312 nmの発光を確認している。今後、これらの励起ラジカルの効果を利用し、材料合成や燃料合成プロセスにおいて、希少金属などを必要としないプロセスを提案していく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

1. Ismail Rahim, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Hiromichi Toyota, Katsunori Kawanishi, Yoshihiko Makiura, Kazuhiko Kogoh, Kunihiko Ohshima, Fuel Gas Production from Biomass Sources by Radio Frequency In-Liquid Plasma Method, Journal of Power and Energy Engineering, Vol. 3, pp. 28-35 (2015). <http://dx.doi.org/10.4236/jpee.2015.38004>
2. Fadhli Syahrial, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Hiromichi Toyota, Kei Okamoto, Synergetic effects of radio-frequency (RF) in-liquid plasma and ultrasonic vibration on hydrogen production from glucose, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, pp. 11399-11405 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.152>
3. Kazuki TANGE, Shinfuku NOMURA, Shinobu MUKASA, Hiromichi TOYOTA, Fadhli SYAHRIA, Effect of Pretreatment by Sulfuric Acid on Cellulose Decomposition Using the In-Liquid Plasma Method, Journal of the Japan Institute of Energy, Vol. 95, pp. 1105-1109 (2016). <http://dx.doi.org/10.3775/jie.95.1105>
4. Shinfuku Nomura, Seiya Miyagawa, Shinobu Mukasa, and Hiromichi Toyota, Decomposition of cellulose by ultrasonic welding in water, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, pp. 07KE02(2016). <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.07KE02>
5. Muhammad AGUNG, Shinfuku NOMURA, Shinobu MUKASA, Hiromichi TOYOTA, Otsuka KAZUHIKO, One-step phenol production from a water toluene mixture using radio frequency in-liquid plasma, Plasma Science and Technology, Vol. 19, pp. 055503(2017). <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aa5fc6>
6. Shinfuku Nomura, Kousuke Wakida, Shinobu Mukasa and Hiromichi Toyota, Catalytic effect on ultrasonic

decomposition of cellulose, Jpn. J. Appl. Phys. 57 07LE05(2018).

<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.07LE05>

7. Kazuki TANGE, Shinfuku NOMURA, Shinobu MUKASA, and Hiromichi TOYOTA, Production of Hydrogen and Monomer Aromatics by In-liquid Plasma Treatment of Lignin, Journal of the Japan Institute of Energy, 97, 171-175(2018).

〔学会発表〕(計 11 件)

Kazuki Tange, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Hiromichi Toyota, Fadhli Syahrial, Effect of pretreatment by sulfuric acid on cellulose decomposition using the in-liquid plasma method, The 4th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (2015)

Andi Amijoyo Mochtar, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Hiromichi Toyota, Kohji Kawamukai, Seitaro Furusho, Experimental Research on Hydrogen Production using the Steam Reforming Method in-Liquid Plasma, The 4th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (December 2015, Matsuyama)

Muhammad Agung, S. Nomura, S. Mukasa, H. Toyota, H. Goto, O. Kazuhiko, One-Step Phenol Production from Toluene Solution Using RF In-Liquid Plasma, 33rd Symposium on Plasma Processing/ 68th Gaseous Electronics Conference/ 9th International Conference on Reactive Plasmas (2015)

F. Syahrial, S. Nomura, S. Mukasa and H. Toyota, Improvement of hydrogen production from glucose by radio-frequency in-liquid plasma at atmospheric pressure, 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (2015)

坂田 啓一, 向笠 忍, 長尾 真次, 豊田 洋通, 野村 信福, 水添加アルゴン中での誘電体バリア放電による OH ラジカルの生成に関する研究, 日本機械学会中国四国支部第 55 期総会・講演会 (2017). Fadhli Syahrial, Kazuki Tange, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Hiromichi Toyota, Investigation of the Effects of Ultrasonic Vibration and Sodium Hydroxide on Decomposition of Cellulose Suspension by using RF In-Liquid Plasma for Hydrogen Production at Atmospheric Pressure, The 5th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (2016).

丹下 和樹, 野村 信福, 向笠 忍, 豊田 洋通, Fadhli Syahrial, 北原 拓磨, 電解質中に分散させたセルロースのプラズマ分解, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2016 (2016).

大塚 和彦, 野村 信福, 向笠 忍, 豊田

洋通, Muhammad Agung, プラズマによる芳香族化合物からのフェノール合成, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2016 (2016).

Shinji NAGAO, Shinfuku NOMURA, Shinobu MUKASA, Hiromichi TOYOTA, Characteristics of hydroxyl radical by dielectric barrier discharge of argon-water vapo, The 6th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (2018)

Shinfuku Nomura, Kosuke Wakida, Shinobu Mukasa, Hiromichi Toyota, Catalytic Effect on Ultrasonic Decomposition of Cellulose, 第 38 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(2018)

野村 信福, 山根 諒介, 向笠 忍, 豊田 洋通, n-ドデカンと水界面で発生させた高周波プラズマによる水蒸気改質反応, 第 54 回日本伝熱シンポジウム(2018)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.me.ehime-u.ac.jp/labo/kikai/ene/netubutu/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

野村 信福 (NOMURA SHINFUKU)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20263957

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()