

令和 3 年 4 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05762

研究課題名（和文）低温プラズマによるリグノセルロースのガス化とその応用

研究課題名（英文）Gasification of lignocellulose in low temperature plasma and its application

研究代表者

南 英治（Minami, Eiji）

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：00649204

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：木質バイオマスの熱分解ガス化により可燃性ガスを生産すれば、高効率のガスタービン発電が可能になる。しかし、タールやコークの副生が長年の課題になっている。本研究では、グロー放電や誘電体バリア放電による低温プラズマを用い、タールやコークを抑制したクリーンガス化を目指した。グロー放電プラズマでは固体バイオマスを完全にガス化できたが分解速度は遅かった。一方、セルロース熱分解物を気相にて誘電体バリア放電処理すると、低電力で容易にガス収率を改善できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

糖化、ガス化、炭化など、様々な木質バイオマスの変換技術が研究される中、幅広い実用化に至る決定的な技術革新は生まれていない。一方、プラズマは幅広く応用されている反応場であるが、バイオマス変換の分野ではあまり注目されてこなかった。このような中、本研究により、バイオマス変換における低温プラズマの有効性が示され、バイオマスとプラズマ科学の境界領域を開拓する学術的、社会的意義のある成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：The production of inflammable gas by pyrolysis of woody biomass would enable highly efficient gas turbine power generation. However, the byproduct of tar and coke has been a longstanding problem. This study aimed to achieve clean gasification by suppressing tar and coke by using low-temperature plasma with glow discharge or dielectric barrier discharge. In the glow discharge plasma, solid biomass could be completely gasified, but the decomposition rate was slow. On the other hand, dielectric barrier discharge treatment of cellulose pyrolysis in the gas phase efficiently improved the gas yield at low power.

研究分野：バイオマス変換

キーワード：バイオマス セルロース ヘミセルロース リグニン 低温プラズマ

1. 研究開始当初の背景

木材などのリグノセルロースは地球上で最も賦存量の大きなバイオマスであり、エネルギーやケミカルスとしての有効利用が期待されている。そのため、様々な熱化学的または生化学的変換技術が研究されているが、生成物の制御や生産性の向上など多くの課題がある。熱化学的変換については、炭化、急速熱分解（液化）やガス化などが検討されており、それぞれリグノセルロースから固体、液体及び気体を得ることを目的としている。これらはいずれも熱分解反応をベースにしているが、リグノセルロースの熱分解は気相、液相、固相それぞれで挙動が異なる極めて複雑な現象であり、生成物の選択的な制御は容易ではない。例えば、リグノセルロースのガス化においては、タール（液体）やコーク（固体）の生成による配管閉塞が最大の問題である。また、炭化においても炭の収率は原料重量の 1/3 程度に留まる。

このような中、研究代表者はリグノセルロースの変換技術の可能性として低温プラズマに注目している。グロー放電などにより生成する低温プラズマ中には、電子、イオン、ラジカル及び励起分子が存在するため、無触媒で様々な化学反応が起こりうる。また、電子温度は高いがガス温度は低い（条件にもよるが手で触れられるような温度）そのため、熱に弱いバイオマスに対する化学反応場として興味深い。また、低消費電力でもある。研究代表者は N_2 雰囲気下のグロー放電による低温プラズマ処理により、チャーやタールを生成することなく、数 W 程度の低電力でセルロースやリグノセルロースを完全にガス化 (H_2 、 CO など) できることを明らかにしている¹⁾。しかし、研究は始まったばかりであり、分解・ガス化機構はまだ明らかにされておらず、応用研究も進んでいない。

学術的独自性や創造性に関しては、プラズマの科学そのものには 200 年以上の歴史があり、特に半導体工業のレジスト除去やエッチングなどに利用され急速に発展してきた。その一方、バイオマス化学の分野ではあまり注目されてこなかった。これは化学者にとってプラズマ処理が古典的な熱化学反応や均一系、平衡系反応ではないために、扱いにくい対象であったことが一因と思われる。このような中、バイオマスの化学反応場として低温プラズマに注目する意義は大きく、本研究はバイオマスとプラズマ科学の境界領域を開拓する独自性、創造性の高い研究テーマであると考えている。

2. 研究の目的

本研究は、低温プラズマ中でのリグノセルロースの分解・ガス化機構を検討するとともに、この技術をエネルギー利用及び新規材料創生の二つの異なる視点で応用する可能性を検討することを当初目的とした。エネルギー利用に関しては、生成した H_2 、 CO を直接燃焼してバイオマスガス化発電に利用、またはフィッシャートロプシュ法で炭化水素燃料に変換、といった方法がある。そのため、プラズマ処理によって高収率でガスを生成することが目的となる。また、グロー放電プラズマ処理では固体バイオマス表面で分解が起こるため分解速度が遅く、これを改善する方法を検討する。

一方、新規材料創生の視点では、低温プラズマがリグノセルロースを低温にて完全にガス化することに注目した。研究代表者の研究室では各種の木質・無機複合材料を開発しており、 TiO_2 や SiO_2 などの様々な無機物を、木材の細胞壁内や内腔表面などの特定の部位に形成する技術を有している²⁾。この木質・無機複合材料を低温プラズマ処理し、細胞壁のみを除去することによって、木材特有の細胞壁構造を維持した三次元構造を持つ無機材料が得られると期待される。本研究では、このような特異的な構造を持つ無機材料を調製して構造観察などを行い、新規無機材料としてのポテンシャルを検討することを目的とした。

3. 研究の方法

使用したグロー放電プラズマ反応装置を図 1 に示す。反応室内の圧力を 20 ~ 100 Pa に減圧し、60 Hz の交流高電圧を印加してグロー放電を行った。試料としてはスギ (*Cryptomeria japonica*) やブナ (*Fagus crenata*) 木粉の他、細胞壁構成成分の単離試料を用いた。セルロース試料として微結晶セルロース (アビセル、PH-101) 及び濾紙粉末 (Whatman 42) を、ヘミセルロース試料としてブナ由来キシラン及びコンニャクグルコマンナンを、リグニン試料としてスギ及びブナ由来のクラソンリグニン (Klason lignin, KL) 及び摩砕リグニン (Milled wood lignin, MWL) を調製して用いた。これらの試料をグロー放電プラズマ反応室内にて処理し、処理後の残渣を電子天秤で秤量した。また、各試料の BET 比表面積をプラズマ処理前に測定した。

木質・無機複合材料については²⁾、硫酸カリウム飽和水溶液により湿度 98% に保たれたデシケーター中にスギ薄片を 3 週間保存し、含水率 20 ~ 25% に調湿した。その後、チタンアルコキシド溶液を用い、ゾル - ゲル法によりスギ薄片試料に TiO_2 を担持させた。得られた TiO_2 複合化木材をグロー放電プラズマ処理した。プラズマ処理前及び処理後の試料を走査型電子顕微鏡

(SEM)により観察した。

さらに、当初の研究計画にはなかったが、分解速度が遅い欠点を改善するため、固体バイオマスを直接低温プラズマ処理するのではなく、固体バイオマスの熱分解生成物を気相で低温プラズマ処理することも検討した。具体的には、図2に示すようにセルロース試料(Whatman 42濾紙)を赤外線加熱により急速熱分解し(3.8kW/5秒)³⁾、発生した熱分解生成物をキャリアガス(Ar)と共に誘電体バリア放電プラズマ反応器内に導入し、プラズマ処理した(0.01kW/80秒)。プラズマ反応器を通過した生成物はガスバッグで捕集した。熱分解炉、プラズマ反応器及びガスバッグに付着した生成物はメタノールで抽出し、¹H-NMR分析した。一方、ガスバッグ中の無機ガス及び炭化水素ガスはマイクロガスクロマトグラフィーにより分析した。

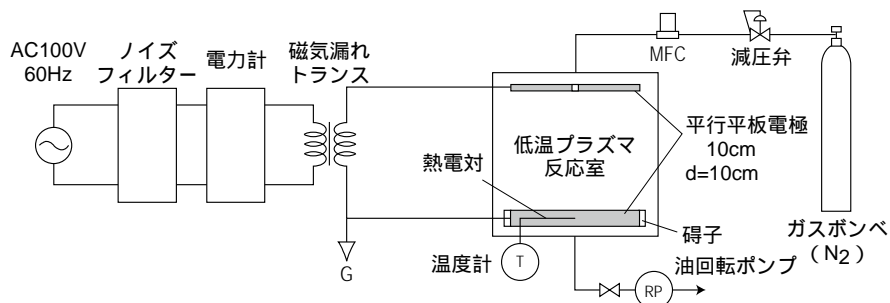


図1 グロー放電プラズマ反応装置の構成

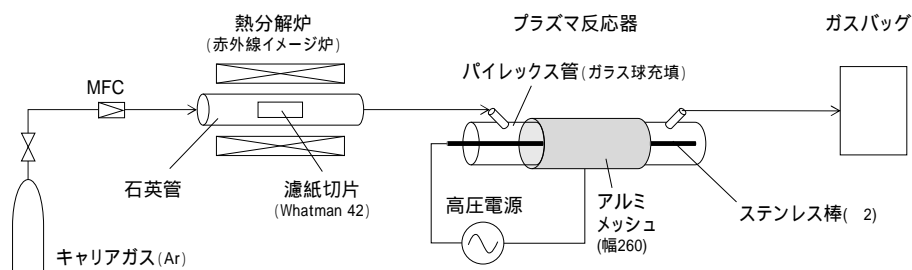


図2 誘電体バリア放電プラズマ反応装置の構成

4. 研究成果

(1) グロー放電処理

スギやブナ木粉をグロー放電プラズマ処理し、残渣の組成を分析したところ、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの割合は常に未処理木粉と同じであった。このことから、木材は表面から削られるように分解し、内部は変化していないことが分かる。そのため、各細胞壁構成成分の分解挙動に違いがあるのかわかるかは判断できなかった。そこで単離試料の分解挙動を調べた。但し、磨砕や再沈殿などの処理により BET 比表面積を変化させた試料を調製し、その影響も確認した。例として図3にブナキシランの結果を示す。このように、いずれの試料も擬一次的な分解挙動を示し、BET 比表面積が大きい試料ほど分解が速かった。しかし、分解速度(sec^{-1})は BET 比表面積に比例しておらず、その平方根に比例する傾向が見られた。

各種試料の分解速度と BET 比表面積の平方根の関係をプロットした結果を図4に示す。これにより、傾きは多糖(セルロース及びヘミセルロース)とリグニンで異なることが分かる。クラソンリグニン(KL)は調製過程で高度に縮合しており、一般的な熱化学的処理に対して耐性を示す。一方、磨砕リグニン(MWL)は木材中での結合様式をある程度保持しており、クラソンリグニンと比較すれば分解・低分子化しやすい。しかし、グロー放電プラズマ処理では、そのような結合様式の違いに関わらず、比表面積が同程度ならば同程度の分解速度を示す傾向があった。ただし、化学構造に依存しないわけではなく、多糖の場合は明らかにリグニン試料よりも大きな分解速度を示した。しかし、一般的な熱化学変換においては、結晶性を有するセルロースの方が非晶のヘミセルロースよりも分解が困難である。これに対し、グロー放電プラズマ処理では、そのような結晶構造の違いに関わらず、多糖であれば比表面積に対して同程度の分解速度を示すことが分かった。なお、 TiO_2 やグラファイトなどの無機材料では N_2 雰囲気下のグロー放電プラズマ処理では全く分解しなかった。

上記の性質を利用し、 TiO_2 複合木材をグロー放電プラズマ処理し、木質部を分解・除去して得た材料の SEM 画像を図5に示す。(a)は細胞壁内に TiO_2 を担持させた後にプラズマ処理した結果である。スギ仮道管の形状が観察されるが、これはほぼ TiO_2 で構成されており、細胞壁構造をそのまま保持した無機材料を調製することができた。(b)は内腔内に TiO_2 を担持して木質

部を除去した結果である。柱状の TiO_2 が残ったが、壁孔の形状が型取られているのも観察される。(c) はグロー放電プラズマの代わりに、マッフル炉で 600 /2 時間の灰化処理をした場合である。得られた TiO_2 は歪みが大きく、元の仮道管の形状を維持していなかった。これは、木材の炭化時の凝縮による変形と考えられる。このように、グロー放電プラズマ処理では穏やかな条件下で炭を経由せずに有機物を除去できるため、有機物を鋳型とした無機材料の調製に応用できるだろう。

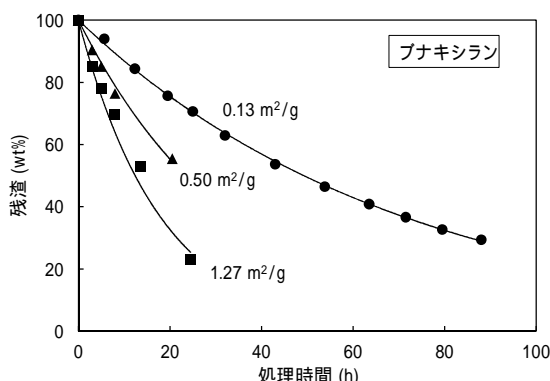


図 3 BET 比表面積の異なるブナキシランのグロー放電プラズマによる分解 (100Pa/ N_2 /6W)

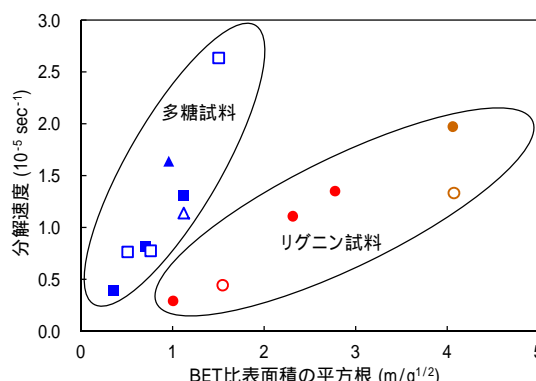


図 4 各種試料の BET 比表面積とグロー放電プラズマ中での分解速度の関係 (100Pa/ N_2 /6W)

(\square : コンニャクグルコマンナン、 \triangle : ブナキシラン、 \square : Whatman42 濾紙粉末、 \square : アビセル、 \square : スギ MWL、 \square : スギ KL、 \square : ブナ MWL、 \circ : ブナ KL)

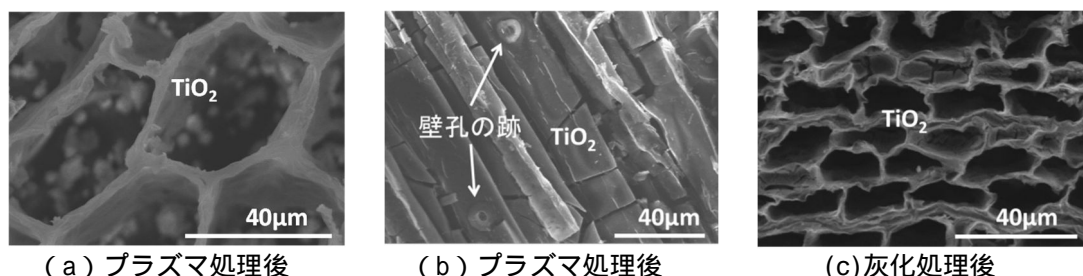


図 5 TiO_2 複合化木材のグロー放電プラズマ処理または灰化処理後の SEM 画像

(2) 誘電体バリア放電処理

セルロースの急速熱分解では、一次生成物として主に無水糖 (レボグルコサン) 生成され、その後、二次熱分解においてタール、コーク、ガスを生成する。よってが速やかに揮発し急冷されるため、過分解が抑制される³⁾。図 2 は、セルロースの一次熱分解生成物を誘電体バリア放電処理し、ガス収率の改善を試みたものである。誘電体バリア放電では安価に大気圧の低温プラズマを形成できる。

図 6 に生成ガス収率 (wt%) を示す。 H_2 は少なく見えるが、モル比ベースで見れば H_2 と CO が主な生成ガスであり、 CO_2 や $\text{C}_1 \sim 3$ の炭化水素も検出された。キャリアガス (Ar) 流速が 5L/min の場合、これらガスの総収率は急速熱分解のみでは約 18wt% であったのに対し、プラズマ照射により約 24% に増加しており、低温プラズマ処理がガス化を促進することが示された。Ar 流速を 2L/min に下げると、熱分解のみでもガス収率は約 27wt% に増加したが、プラズマを照射すると 39wt% となり、ガス収率改善の効果がより顕著になった。これは、Ar 流速の低下により、プラズマ反応器内での滞留時間が増加したためと考えられる。さらに、 $\text{C}_1 \sim 3$ の炭化水素に注目したところ、不飽和構造のエチレンやプロピレンはプラズマ処理により減少する一方、飽和構造のエタンやプロパンが増加した。このことから、何らかの物質が水素源となり、プラズマ中で不飽和構造が水素化したと考えられる。このような反応は、コーク抑制につながるものと期待される。

一方、図 7 には、熱分解炉、プラズマ反応器、ガスバッグそれぞれから回収されたレボグルコサン収率を示す。熱分解のみの場合、熱分解炉を出たレボグルコサンの多くはプラズマ反応器を通過しガスバッグに到達したことがわかる。一方、プラズマを照射するとレボグルコサンはプラズマ反応器内で補足され、ガスバッグにはほとんど到達しなかった。レボグルコサン (ミスト状) がプラズマ中で帯電し、電場によって補足されたものと思われる。この結果から、バイオマスガス化発電に応用した場合、同様のプラズマ処理によってガスタービンへのタール分

の流入を抑制できる可能性がある。

Ar 流速 5 L/min の場合、総レボグルコサン収率はプラズマの有無に関わらず約 35wt% であり、プラズマ処理によってほとんど分解しなかった。Ar 流速を 2 L/min とし、滞留時間を増加させた場合、プラズマ照射によりやや総レボグルコサン収率が減少する傾向が見られたが、これは熱分解炉内のレボグルコサン収率の減少によるものであり、やはりプラズマ中ではあまり分解しなかったと考えられる。また、レボグルコサンの 1/10 程度の量ながらグリコールアルデヒドも検出されているが、同様にプラズマ中では分解していないようであった。従って、ガス収率の改善は、それ以外の糖分解物のガス化によるものと示唆されたが、現時点でその特定には至らなかった。

以上の研究から、グロー放電プラズマ処理では分解速度は遅いものの、低温でリグノセルロースを完全にガス化することができ、有機物を鑄型とした各種無機材料の調製に期待できる成果が得られた。一方、セルロース熱分解物を気相にて誘電体バリア放電処理することにより、低電力で容易にガス収率を改善できることがわかり、バイオマスガス化発電のために期待できる成果が得られた。

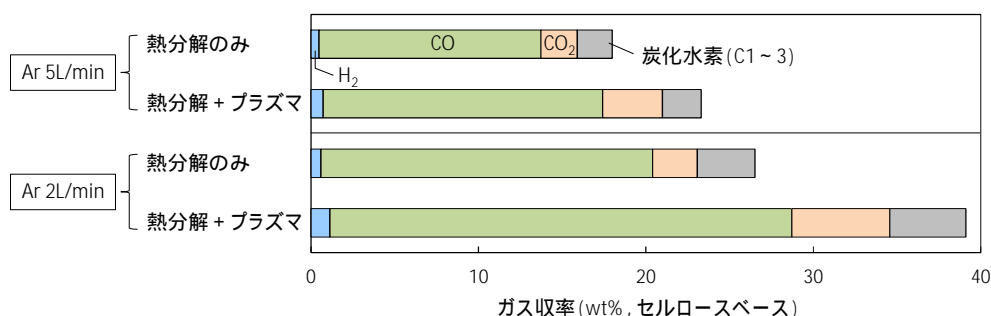


図 6 セルロースの急速熱分解及び誘電体バリア放電プラズマ処理によるガス収率

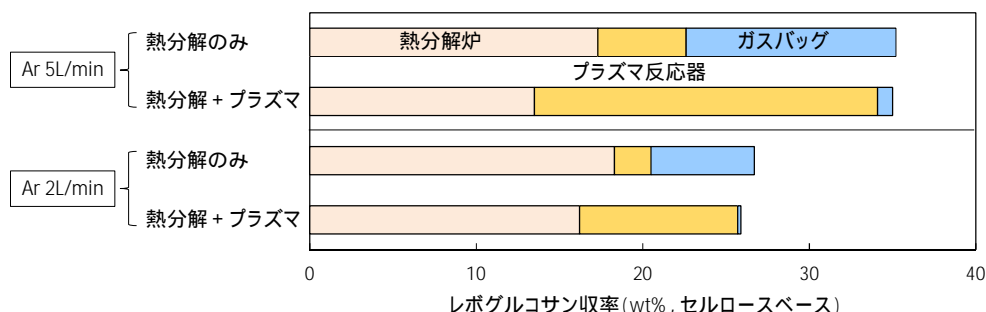


図 7 セルロースの急速熱分解及び誘電体バリア放電プラズマ処理によるレボグルコサン収率

参考文献

- (1) Minami, E.; Fujimoto, S.; Saka, S.; *J. Wood Sci.*, **64**, 854-860 (2018)
- (2) Miyafuji, H.; Saka, S.; *Wood science and technology*, **31**, 449-455 (1997)
- (3) Nomura, T.; Mizuno, H.; Minami, E.; Kawamoto, H.; *Energies*, **14**, 1842 (2021)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Minami Eiji, Fujimoto Syunpei, Saka Shiro	4. 巻 64
2. 論文標題 Complete gasification of cellulose in glow-discharge plasma	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 854 ~ 860
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10086-018-1755-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 南英治、水野翔太、河本晴雄
2. 発表標題 セルロース熱分解生成物の 誘電体バリア放電プラズマ処理
3. 学会等名 第71回日本木材学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中津川健、南英治、河本晴雄
2. 発表標題 グロー放電プラズマ中での木材細胞壁構成成分の分解挙動
3. 学会等名 第30回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川朔太郎、南英治、河本晴雄
2. 発表標題 液中プラズマ処理によるスクロースの分解挙動
3. 学会等名 第30回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村文香、南英治、河本晴雄
2. 発表標題 低温プラズマ処理によるリグノセルロースのガス化挙動
3. 学会等名 セルロース学会第 26 回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村文香、南英治、河本晴雄
2. 発表標題 グロー放電プラズマ処理による木質バイオマスの分解と 細胞壁構造を有する無機材料調製への応用
3. 学会等名 第70回日本木材学会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村文香、南英治、河本晴雄
2. 発表標題 グロー放電プラズマ処理による木質バイオマスの分解
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 南英治、中村文香、河本晴雄
2. 発表標題 低温プラズマ処理によるリグノセルロースのガス化挙動
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------