

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23603001

研究課題名(和文)非平衡プラズマを利用したバイオマス由来軽質石油代替材料の選択的合成に関する研究

研究課題名(英文) Study on selective synthesis of alternative chemical materials originated from biomass by using non-equilibrium plasma

研究代表者

伊東 弘行 (ITO, HIROYUKI)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号：30372270

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：木や廃棄物などの固体バイオマスを加熱すると、熱分解により液化して化石代替の燃料や化学材料を得ることが出来る。しかしながら、熱を加えるだけでは得られる液体成分割合を変えることは従来困難であった。本研究では、ガスにエネルギーを加えて電離させ、高エネルギーの電子やイオン(非平衡プラズマ)として熱分解反応に与えることで、熱分解生成物の生成量や成分割合を変えることが可能か否か確認することを目的とした。主に木の主成分のひとつであるセルロースを試料とし、非平衡プラズマを与えることで、ガスおよび液体成分割合の変化が確認され、またアルゴンプラズマを与えることで低温領域での熱分解促進が示唆された。

研究成果の概要(英文)：By heating solid biomass such as wood and waste, liquid fuel and chemical materials, alternative of the fossil fuel, can be obtained because it generates liquid tar via pyrolysis reaction. However, it is difficult to control the composition of liquid tar by giving only heat so far. In this study, gas is dissociated electrolytically to the electrons which has high energy and ions (called non-equilibrium plasma) by adding the energy. The objective of the study is to confirm whether non-equilibrium plasma can change the product yield and composition or not. Cellulose, one of major components of wood, was used as a biomass material. The change in gas and liquid tar composition was researched by applying argon or hydrogen plasma. The promotion of cellulose pyrolysis in lower temperature region was suggested with argon plasma.

研究分野：熱工学

科研費の分科・細目：バイオマスエネルギー

キーワード：バイオマス 非平衡プラズマ 熱分解 液体

### 1. 研究開始当初の背景

近年、化石燃料の枯渇、地球温暖化の問題および原子力政策の見直しなどから、化石燃料依存度の低減は急務となっており、再生可能エネルギーが注目を集めている。再生可能エネルギーのひとつとして本研究で扱うバイオマスとは、とくに植物を原材料とする有機性資源である。バイオマスを燃焼することにより大気中に排出される温室効果ガス(二酸化炭素)は、そのバイオマスが成長過程で大気中より吸収したものであるため、バイオマスを利用する人為的な行為によって大気中の二酸化炭素量を増大させないというカーボンニュートラルの考え方にに基づき、バイオマスは再生可能エネルギーとして位置付けられている。

化石燃料の主な用途は燃料や化学材料であり、これらの原料となるナフサ等の利用価値の高い材料の代替物質をバイオマスや有機系廃棄物から得ることは非常に意義深い。すなわち、バイオマスはエネルギー源としてのみならず、化学材料資源としての利用が期待される。通常固体であるバイオマスを燃料あるいは化学材料資源として用いるため、従来からの広い利用形態である液体に加工するのが便利である。バイオマスの液化技術として、超臨界水を用いた直接油化やガス化した後の間接液化などがあるが、それぞれ大がかりな設備を要する、酸化反応を利用するため収率が低下するなどの問題がある。一方、バイオマスを酸素不足雰囲気中で加熱して熱分解させ、タール状の液体を回収する固体バイオマスの熱分解では、設備を簡便に構成でき、比較的容易に液化バイオマス(バイオオイル)が得られる。バイオオイルの成分として、例えば、バイオマス材料の主要成分の一つであるセルロースを熱分解することにより、抗がん剤や生分解性プラスチック原料として利用されるレボグルコサン( $C_6H_{10}O_5$ )、フラン樹脂やナイロン原料として利用されるフルフラール( $C_5H_4O_2$ )などがある。バイオオイルの熱分解生成では、回収物をそのまま燃料や化学原料に用いるには生成物組成の選択性が小さく利用し難いという問題がある。これには熱分解時の温度や滞留時間などを制御するだけでは生成物の組成をコントロールするのが困難であるという要因が挙げられる。

近年、石炭やバイオマスのガス化や  $NO_x$  処理などの化学反応過程に非平衡プラズマを供給することにより意図する反応を促進させる試みがなされている。非平衡プラズマは、コロナ放電や高周波電磁波などによって分子を電離プラズマ化するもので、生成する電子、イオンやラジカルの高い反応性によって低温度で反応を進行させることが出来る、反応を制御して物質を選択的に合成出来るなど、比較的小さいエネルギーで容易に反応をコントロール出来ることから期待されている。

このことから、バイオマスの熱分解に非平衡プラズマを用いることで、熱分解生成物の重合あるいは分解が促進され、生成物の組成選択性や、目的とする生成物収率の向上が期待される。しかしながら、従来、バイオオイルの組成選択性や収率向上を目的として熱分解法に非平衡プラズマを適用した研究は見られず、その効果は明らかでない。

### 2. 研究の目的

本研究では、バイオマス材料の主要成分の一つであるセルロースの熱分解生成物組成および収率に対する非平衡プラズマ供給の影響を調べることを目的とする。また、供給する非平衡プラズマの気相のセルロース熱分解生成物への影響を確認することを目的とした。さらに、セルロース熱分解に非平衡アルゴンプラズマを供給することにより、回収タール収率最大位置が低温度側へシフトする可能性が見出されたことから、熱分解温度がとくに低温度における場合の、熱分解生成物組成および収率への非平衡プラズマ供給の影響を調べることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 熱分解実験

本研究は、まずバイオマス試料として、木質バイオマスの主要成分の一つであるセルロース( $(C_6H_{10}O_5)_n$ )を用い、不活性ガスであるアルゴン雰囲気中で熱分解して、熱分解タール、ガスを回収した。この熱分解にアルゴン非平衡プラズマを供給し、生成されるタール、ガスなどの収率および組成を比較した。

本研究で用いた実験装置の概略を図1に示す。

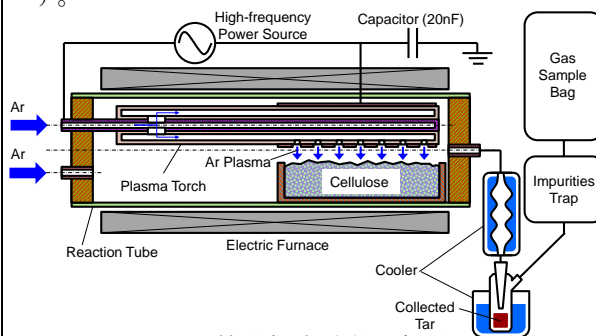


図1. 熱分解実験装置概略

セルロースを石英製ポート(長さ 165mm)に 5g 入れ、電気炉(アサヒ理化、ARF-40KC、デジタル温度コントローラーAMF-1P 使用)に挿入した石英管(長さ 600mm、外径 40mm、内径 36mm)中の Ar 雰囲気中で昇温熱分解させた。非平衡 Ar プラズマは、試料上方に設置したプラズマトーチから供給した。プラズマトーチは石英製の外筒(外径 17mm、内径 15mm)および内筒(外径 12mm、内径 10mm)から成る二重管構造で、外筒外側に設置した接地電極(ステンレス網)と内筒内側に設置した高電圧電極(ステンレス管)の間に高周波電圧(6kV、10kHz)を印加することで誘電体バリア放電

によりプラズマ用ガス(Ar, 50mL/min)をプラズマ化し、プラズマトーチ下部に設置した孔(直径 2mm、間隔 10mm、15 個)から噴出した。発生した熱分解物はキャリアガス(Ar, 305mL/min)により下流に運ばれ、水冷式および氷水冷式の捕集器で液体は凝縮し、気体は捕集バッグ(PVDF バッグ、10L)に、それぞれ捕集した。捕集された気体、液体(回収タール)、および残留物質(チャー)の重量はそれぞれ電子天秤で計測した。回収タールはアセトンで希釈した後、GC-MS 分析装置(SHIMADZU, GC-17A(キャピラリーカラム: Restek, Rxi-1HT)および GCMS-QP5050)にて昇温分析(250°Cまで 10°C/min. の後 5min. 保持)した。ガス組成分析にはガスクロマトグラフ(SHIMADZU:GC-8A、カラム:Molecular Sieve 5A および Porapak T、検出器:TCD)を用いた。CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> および Ar を分析し、残りのガス成分は Other gas とした。

熱分解炉は室温から 600°Cまで 10°C/min. で昇温し、その後 10min. 間保持した。昇温実験中、プラズマトーチへの印加電圧が大きく変化しないようにした(5.4~6.0kV)。

非平衡プラズマ用ガスとして活性ガス且つ炭素原子を有しない水素、炭化水素の一つであるエチレンを用いた実験も行った。また試料としてセルロースのほかリグニンを多く含むと言われているスギ樹皮を用いた。

### (2) 気相熱分解生成物反応実験

セルロース熱分解にアルゴンおよび水素非平衡プラズマを供給することで、熱分解生成物収率および組成が変化する結果が得られた。この変化が、非平衡プラズマが気相の熱分解生成物に関与するか否かを確認するため、図 2 に示す実験装置を用いた。

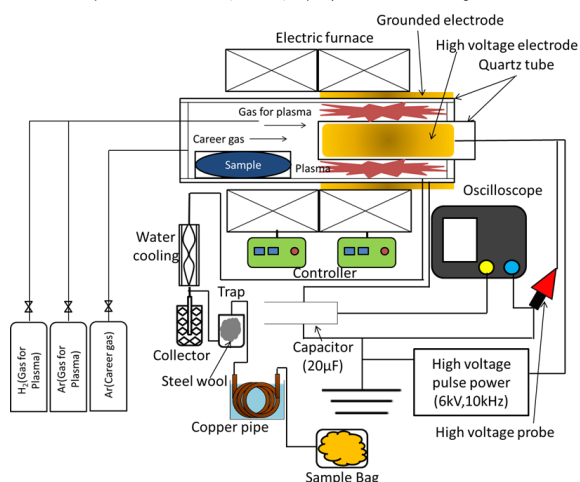


図 2. 気相熱分解生成物反応実験装置概略

円筒の石英製反応管(φ 40mm × φ 36mm × 890mm)の下流側に片側を閉じた石英製内管(φ 32mm × φ 28mm × 400mm)を挿入し、同軸二重管を形成する。石英管上流部に熱分解用試料を設置、キャリアガス(Ar, 305mL/min)を供給し、反応管全体を二つのセラミック電気管状炉(ARF-40KC)を用いて加熱、熱分解

する。プラズマ用ガスが固体試料の熱分解に関与することのないようバイパス管(φ 8mm × φ 5.5mm × 460mm)を用いて、直接プラズマ発生区間に供給出来るようにした。反応管の外部には接地電極、内管の内部には高圧電極を設置し、両電極間に誘電体バリア放電を生じさせ、二重管内に導かれる気相の熱分解生成物とキャリアガスの混合気をプラズマ化する。反応管を加熱する二つの電気炉を同時に室温から 10°C/min で昇温し、600°Cに達した後 10 分間温度を保持した。試料にはセルロースを用い、プラズマ用ガスとしてアルゴンおよび水素を使用した。

### (3) 低温度領域熱分解実験

低温度領域におけるアルゴン非平衡プラズマ供給の影響を調べる実験を行った。低温度領域における回収タールの収率を増加させるため、反応管下流側が下に位置するよう約 13 度傾けた。反応管の加熱は 10K/min で温度上昇し、各設定温度 300°C、350°C、375°C に到達後それぞれ 30min 保持した。

## 4. 研究成果

### (1) 熱分解実験

①セルロースを室温~600°Cまで昇温熱分解した場合、アルゴンプラズマ供給の有無により残渣(char)に変化は見られないが、ガスおよび回収タール収率が減少し、一方で未回収タール収率が増加した(表 1)。

表 1. 熱分解生成物収率[g] (RT~600°C (with 10min HOLD))

	w/o plasma	with plasma
Gas	1.51	1.19
Collected tar	1.78	1.60
Uncollected tar	0.89	1.38
Char	0.82	0.83
Total	5.00	5.00

②アルゴン非平衡プラズマ供給により大きな管内温度上昇が期待できないにもかかわらず、回収タール収率の大きい温度範囲が低温側へ移動するのが確認された(表 2)。

表 2. 回収タール収率へのアルゴンプラズマ供給の影響

Temperature °C	Yield of collected tar w/o plasma g	Yield of collected tar with plasma g
RT~400	0.457	0.751
400~500	0.742	0.532
500~600	0.092	0.083

③昇温熱分解過程において、室温からアルゴンプラズマを供給した場合、回収タール成分割合および各ガス成分収率は、プラズマを供給しない場合と大きな違いは見られなかった。このことから、本研究で用いた実験システムでは、反応管壁に凝縮するレボグルコサ

ン(質量数 162、セルロースの主な 1 次分解物と考えられている)の熱重合化は重要ではないことが示唆された。

④管内温度が 300°Cに達した後にアルゴンプラズマを供給した場合、レボグルコサン割合が減少し、フルフラール(質量数 96)割合が増加した(図 3)。この成分割合の傾向は、プラズマを供給しない場合の 400°C以下の領域で見られる傾向と類似しており、アルゴンプラズマを供給した効果はフルフラールが多く生成される温度領域での熱分解速度を増大させた、あるいは温度領域を拡大した、可能性がある。

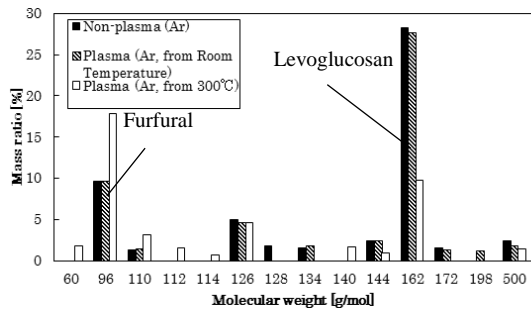


図 3. 回収タール成分割合へのアルゴンプラズマ供給の影響

⑤セルロース熱分解に水素ガスあるいは水素プラズマを供給した場合、アルゴンガス雰囲気中に比べ、チャーの収率は殆ど変化しないが、回収タールの増加と未回収タールの減少が見られた(図 4)。

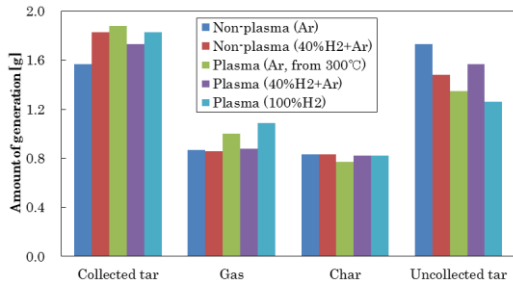


図 4. 熱分解生成物の収率変化

⑥セルロース熱分解に水素プラズマを供給した場合、アルゴンプラズマを供給した場合と比較して、回収タール中のレボグルコサン割合は増加してフルフラール割合は減少した(図 5)。

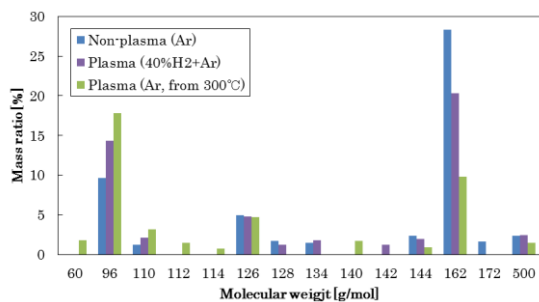


図 5. 回収タール成分割合の変化

他の微小割合成分も減少し、アルゴンプラ

ズマ供給により分解が促進されるのに対し、水素プラズマを供給することによってアルゴンプラズマによるレボグルコサンの分解促進が抑制される効果のあることが予想された。レボグルコサンの分解において、気相中のアルデヒド基(R-CHO)の存在により分解が抑制されるという報告があるが、本研究では水素プラズマの供給により気相中のアルデヒド基が増加し、その結果としてレボグルコサンの分解が抑制された可能性が示唆される。各ガス成分収率では、水素プラズマを供給することにより、COおよびCO2は減少し、その他のガス成分が増加した(図 6)。レボグルコサンの分解が抑制されてCOやCO2の生成が抑制されるとともに、ホルムアルデヒドなど他成分のガス生成が増加したと予想される。

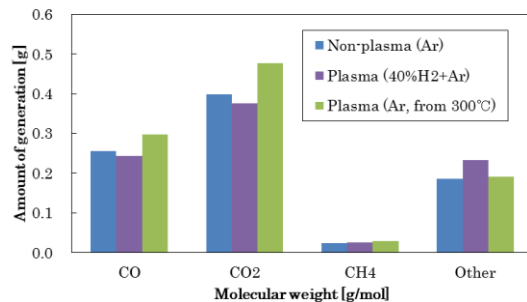


図 6. 各ガス成分収率の変化

⑦セルロース熱分解にエチレンガスを供給することで、アルゴンガスと比べチャー、回収タールおよびガス収率は増大した(図 7)。活性ガスであるエチレンが熱分解反応に寄与して結合することで、それぞれの収率が増大したものと考えられる。

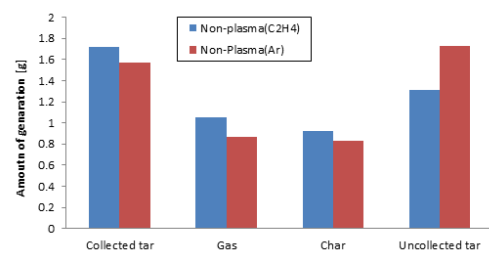


図 7. 熱分解生成物の収率変化(エチレンガス)

回収タール成分を見ると、エチレンガス供給によりレボグルコサン(質量数 162)が減少し、フルフラールをはじめ他の成分に変化することが窺がえる(図 8)。ガス成分は、COおよびCO2が減少し、他成分が増大した。

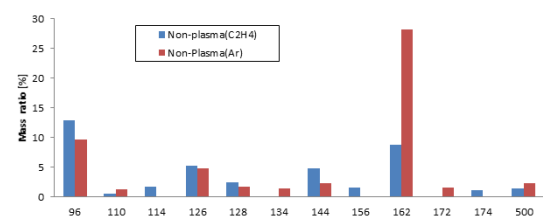


図 8. 回収タール成分割合へのエチレンガスの影響

⑧セルロース熱分解にエチレンプラズマを供給することにより、エチレンガスを供給した場合と比べ回収タールはわずかに増加し、ガスはわずかに減少した(図9)。回収タール成分ではレボグルコサンが増大し、フルフラールが減少している(図10)。エチレンプラズマ供給によって、上述した水素プラズマのレボグルコサン分解抑制効果が作用した可能性がある。

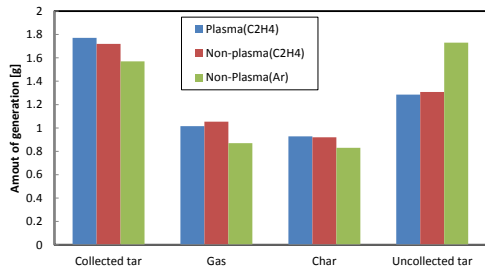


図9. 熱分解生成物の収率変化(エチレンプラズマ)

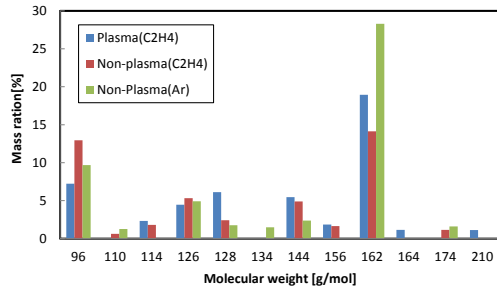


図10. 回収タール成分割合の変化(エチレンプラズマ)

⑨木質バイオマスの主要成分の一つであるリグニンを多く含むと言われているスギ樹皮を試料として用いた。スギ樹皮熱分解にアルゴンプラズマを供給することで、各生成物収率(チャー、回収タール、ガス)には大きな

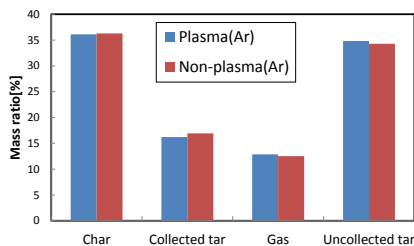


図11. 熱分解生成物の収率変化(スギ樹皮)

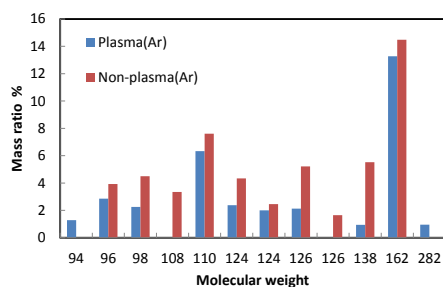


図12. 回収タール成分割合の変化(スギ樹皮)

違いは見られなかった(図11)。アルゴンガス中の熱分解による回収タール成分では、セル

ロースに比べ、質量数 110~138 の成分割合が多く得られる。アルゴンプラズマを供給することで、質量数 96~162 の成分いずれも減少するのが確認された(図12)。ガス成分では、プラズマの供給により、CO<sub>2</sub>の減少とCOの増加が見られる(図13)。

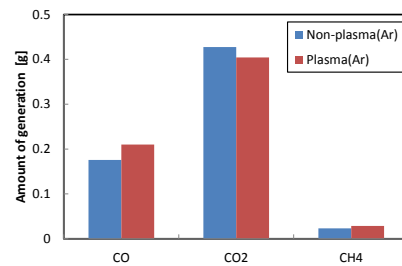


図13. ガス成分割合の変化(スギ樹皮)

## (2) 気相熱分解生成物反応実験

(1)の熱分解実験では、アルゴンプラズマおよび水素プラズマがセルロース熱分解において、熱分解生成物の分解を促進あるいは抑制する影響のあることが確認された。しかしながら、上記熱分解実験では、プラズマを試料固体と生成熱分解ガスの両方が混在する空間に供給するため、気相でプラズマが反応に関与するか否か明らかでなかった。本研究では、気相熱分解生成物反応実験にて、気相へのプラズマの影響を調べた。

⑩気相のセルロース熱分解生成物にアルゴン非平衡プラズマを供給することにより、熱分解生成物中の回収タール収率は増加し、未回収タール収率は減少した(図14)。比較的高分子の成分(質量数 126, 128, 162)は減少し、比較的低分子の成分(質量数 96;フルフラール、110, 114)が増加する(図15)。

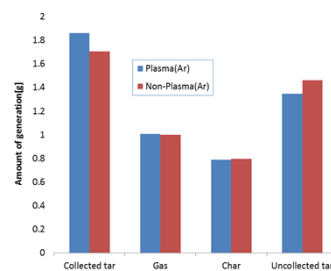


図14. 熱分解生成物収率の変化(気相、アルゴンプラズマ)

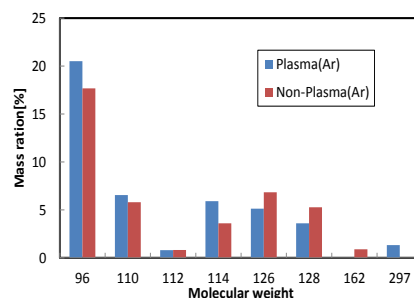


図15. 回収タール成分割合の変化(気相、アルゴンプラズマ)

また、非平衡アルゴンプラズマの供給により、

生成ガス収率には大きく影響を与えない(図14)が、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 成分割合はそれぞれ減少した(図16)。非平衡アルゴンプラズマは気相に対し影響を与えることが確認された。

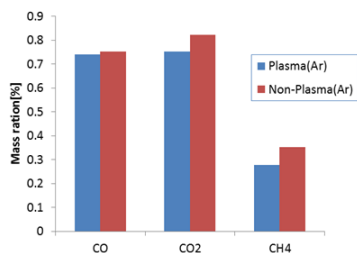


図16. ガス成分割合の変化 (気相、アルゴンプラズマ)

⑪気相のセルロース熱分解生成物に水素ガスを供給することで、回収タール収率は減少し、未回収タール収率は増加した。(図17)。回収タール成分は、気相のセルロース熱分解生成物に水素ガスおよび水素プラズマを供給することで、アルゴンガスに比べ質量数96;フルフルール、質量数98の成分が増加した(図18)。

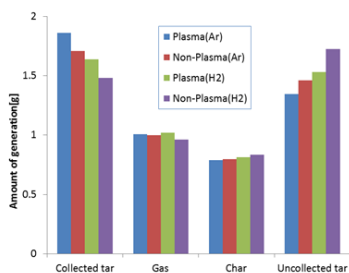


図17. 各成分収率の変化 (気相、アルゴンおよび水素プラズマ)

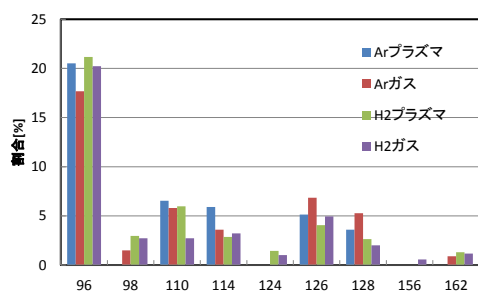
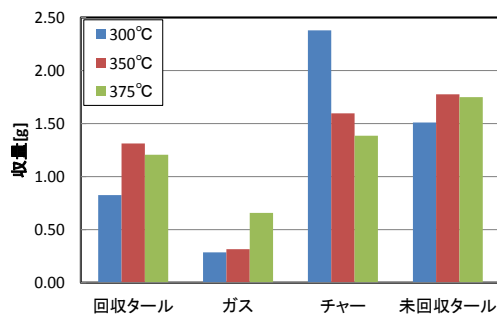


図18. 回収タール成分割合の変化 (気相、水素プラズマ)

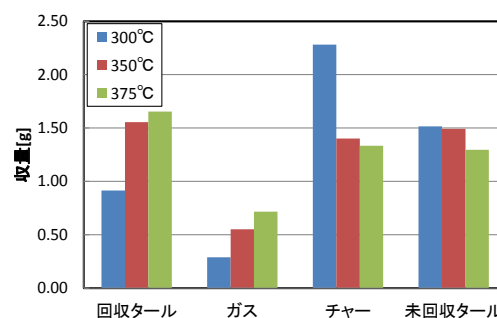
(3) 低温度領域におけるアルゴンプラズマの影響

⑫アルゴン非平衡プラズマをセルロースの低温度領域熱分解に供給することで、熱分解温度300~375℃の範囲において、回収タールおよびガスの収率が増大した(図19)。一方、回収タール成分を比較すると、熱分解温度300~375℃の範囲では、アルゴン非平衡プラズマ供給の有無によって、大きな違いは確認されなかった。生成ガス収率は、350~375℃でプラズマ供給した方が大きい。

以上の結果から、低温度領域にアルゴン非平衡プラズマを供給することで、固体セルロースの熱分解を促進することができるが、生成されるタール成分割合にはほとんど影響を与えないことが示唆された。



(a) プラズマなし



(b) プラズマ有り

図19. 低温度領域の熱分解へのアルゴン非平衡プラズマ供給の影響

## 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)

[学会発表] (計 2 件)

1. 伊東, 遠藤, 神原, 藤田, セルロース熱分解への非平衡プラズマ供給条件の影響, 熱工学カンファレンス 2013, 2013年10月19日, 弘前大学.
2. 伊東, 根生, 神原, 藤田, セルロース熱分解における非平衡 Ar プラズマ供給の影響, 熱工学カンファレンス 2012, 2012年11月17日, 熊本大学.

[その他]

ホームページ

[http://www.mech.kanagawa-u.ac.jp/lab/itohiro\\_lab/index.html](http://www.mech.kanagawa-u.ac.jp/lab/itohiro_lab/index.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊東 弘行 (ITO HIROYUKI)  
 神奈川大学・工学部・准教授  
 研究者番号: 30372270

### (2) 連携研究者

藤田 修 (FUJITA OSAMU)  
 北海道大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号: 10183930