

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 4 月 18 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26660280

研究課題名(和文)低温プラズマによるバイオリファイナリー技術創出の試み

研究課題名(英文)Biorefinery with low-temperature plasma technology

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：グロー放電プラズマ中でのバイオマスの低温プラズマ処理を検討した。その結果、常温に近い温度にも係わらず、油脂(オレイン酸)やリグノセルロース(濾紙やスギ)が分解することを明らかにした。特にリグノセルロースはタールやチャーを生成すること無く、100%が一酸化炭素、水素及び水などのガス状物へと分解されることを明らかにした。セルロースの分子量分布はプラズマ処理によって変化することは無く、分解反応は試料表面でのみ起こっていることが示唆された。このように、低温プラズマは他の熱化学的なプロセスとは異なる特徴を有しており、バイオリファイナリー技術としての可能性を十分に持つことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Decomposition of biomass was studied in glow discharge plasma at low temperatures. As a result, oleic acid and lignocellulosic materials (paper filter and Japanese cedar) were found to be decomposed even at near room temperature. Lignocelluloses were completely decomposed into gaseous products such as carbon dioxide, hydrogen and water without producing tar and char fractions. The molecular weight distribution of cellulose did not change even after the treatment in glow discharge plasma. This implies that the decomposition reaction occurs only on the surface of the sample. This study elucidated that the low-temperature plasma process has unique features different from other thermochemical processes and also has enough potential as a biorefinery technology.

研究分野：バイオマス化学

キーワード：低温プラズマ セルロース リグノセルロース 油脂

### 1. 研究開始当初の背景

化石資源の枯渇や地球温暖化が懸念される中、再生可能資源であるバイオマスへの関心が高まっている。木質バイオマスをはじめとするリグノセルロースは賦存量が多く、非可食性のため食糧とも競合しない。このような理由から、リグノセルロースの有効利用が求められている。しかし、リグノセルロースの細胞壁はセルロース、ヘミセルロース及びリグニンが複雑に絡み合った構造であり、さらにセルロースの強固な結晶構造やリグニンの存在に起因して熱化学的、生物的な分解が困難である。

一方、廃食用油などの油脂類もバイオマスエネルギーの一つとして期待されており、バイオディーゼルへの変換の他、近年では炭化水素燃料の製造も行われている。しかし、油脂から炭化水素燃料を製造するには、約300～500の高温と金属固体触媒(パラジウム、白金など)が必要であるという課題があった。

このような中、研究代表者らはバイオマスの化学反応場として低温プラズマに注目した。グロー放電やアーク放電などの放電現象により得られるプラズマ中には、高エネルギー電子、各種イオン、ラジカル及び励起分子が存在するため、様々な化学反応が無触媒で起こるものと期待される。また、減圧下ではプラズマ中の電子は加速され高い電子温度を持っているが、ガス分子は常温近い温度に留まっている。これを低温プラズマと呼び、熱に弱いバイオマスを低温下で処理することができる。このように、低温プラズマは従来プロセスには無い特徴を持っており、バイオマスの特異的な化学反応場として大きな可能性を秘めている。

### 2. 研究の目的

本研究は、グロー放電による低温プラズマ処理により、リグノセルロースや油脂などのバイオマスの分解挙動を明らかにすることを目的とした。これにより、低温プラズマによるバイオリアファイナリー技術創出の可能性を探る。

### 3. 研究の方法

開発したグロー放電プラズマ反応装置の概略を図1に示す。油回転ポンプにより、反応室内の圧力を20～100Paに減圧し、60Hzの交流電圧を印加してグロー放電を行った。雰囲気ガスとしてはN<sub>2</sub>やArを用いた。

バイオマス試料としてはセルロース(無灰濾紙、Whatman No.42)、スギ脱脂木粉(粒径150～500μm)及びオレイン酸(油脂のモデル)を用いた。

これらのバイオマス試料をグロー放電プラズマ反応室内にて処理した。反応室内の温度は時間とともに上昇するが、50程度で平衡に達しており、バイオマスの熱分解が起こるような温度では無いことを確認している。

なお、プラズマ処理によってオレイン酸が何らかの分解を起こしていることが高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって確認されたが、期待したような脱炭酸などの反応は起きなかったため、リグノセルロースを中心とした検討にシフトした。本報告でも以後はリグノセルロースでの成果を述べる。

セルロース(濾紙)の場合、プラズマ処理後に重量減少を測定したが、この減少分はガスを含む揮発物の生成によるものと考えられる(以後、ガス状物と呼ぶ)。その後、プラズマ処理した濾紙を蒸留水で洗浄し、その際の重量減少も測定した。これは水に可溶性な分解生成物が抽出されたことによるものと考えられる(以後、水可溶部と呼ぶ)。最終的に残った固形物は未反応のセルロース及び水に不溶性な生成物から成ると考えられる(以後、セルロース残渣と呼ぶ)。

プラズマ処理により得られた上記3つの分画(ガス状物、水可溶部、セルロース残渣)に対し以下の分析を実施した。

ガス状物に対しては四重極型質量分析計(QMS)、水可溶部に対してはイオン交換クロマトグラフィー(HPEAC)により分析を行い、分解生成物の同定を行った。一方、セルロース残渣に対しては、カルバミン酸フェニル誘導体化してテトラヒドロフラン(THF)中に溶解させ、これをゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で分析することにより分子量分布を測定した。

リグノセルロース(スギ木粉)の場合にも同様の実験を行った。

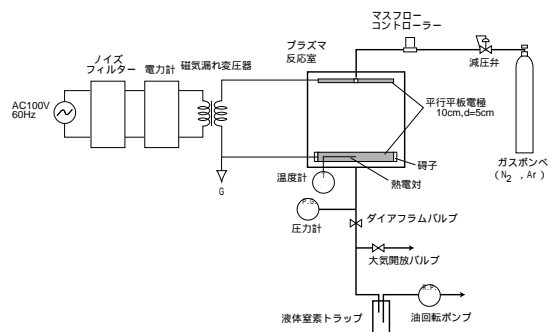


図1 グロー放電プラズマ反応装置

### 4. 研究成果

図2にグロー放電プラズマ処理によるセルロースの分解挙動を示す。ガス状物は処理時間に応じて増加しており、6時間後には処理前のセルロース重量の10wt%に達している。処理時間を増加するとセルロース残渣はさらに減少し、処理時間92時間でセルロースは完全にガス状物へと分解している。一方、水可溶部はガス状物と比較すると極めて微量であり、6時間で0.10wt%、14時間で0.14wt%、32時間で0.05wt%と、処理時間を増加してもその量にはほとんど変化は見られない。なお、プラズマ反応装置内の反応

室や配管などを詳細に調べてもタール状の物などは附着していなかった。以上の結果から、グロー放電プラズマ処理により、セルロースは最終的には全てガス状物へと分解されることが明らかになった。

分解生成物としては、図 3 に示すように HPEAC 分析により水可溶部中にグルコース及びセロオリゴ糖(2~5量体)の生成が確認された他、これらが一部分解したと考えられる物質も検出された。一方、ガス状物については、液体窒素トラップでの回収を試みたが、何も回収されなかったことから、実際には低分子の無機ガス成分が多い可能性が示唆された。そこで本研究では、QMS を用いて反応装置内で発生するガス状物をリアルタイムで分析した。その結果を図 4 に示す。これらのガス状物の同定を試みた結果、水素、水、一酸化炭素及び二酸化炭素が生成していることが判明した。なお、これら以外の質量ピークはフラグメントに起因するものである。以上の結果から、セルロースのプラズマ処理によってグルコースやセロオリゴ糖などの分解物の生成が僅かに確認されるものの、これらはさらにより低分子の無機ガス等へと分解されていることが示された。

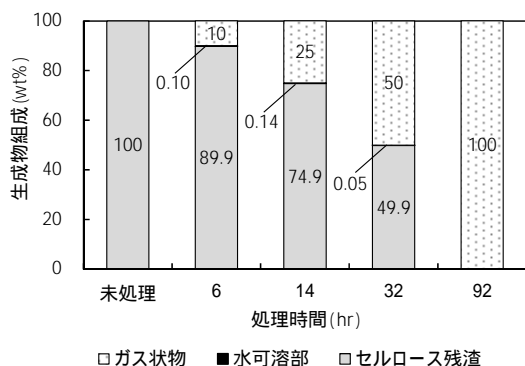


図 2 グロー放電プラズマ処理によるセルロースの分解挙動 (N<sub>2</sub> 雰囲気 / 100Pa)

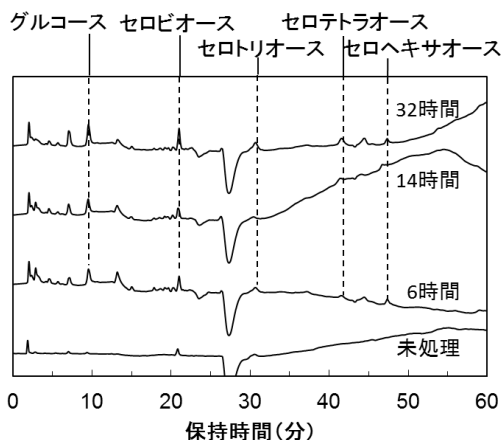


図 3 グロー放電プラズマ処理による水可溶部の HPEAC クロマトグラム (N<sub>2</sub> 雰囲気 / 100Pa)

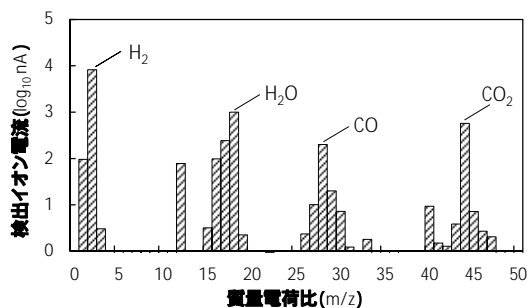


図 4 グロー放電プラズマ処理によるガス状物の QMS 分析によるマススペクトル (N<sub>2</sub> 雰囲気 / 100Pa)

続いて図 5 には、プラズマ処理によって得られたセルロース残渣の分子量分布の変化を示す。未処理セルロースの分子量分布に対し、プラズマ処理後に得られたセルロース残渣はごく僅かに低分子側にシフトしているが、全体として分子量分布には大きな変化がないことがわかる。このことは、プラズマ中のセルロースの分解は、セルロース試料のごく表面のみで起こっており、内側のセルロースに対しては何の変化も及ぼしていないことを示唆している。

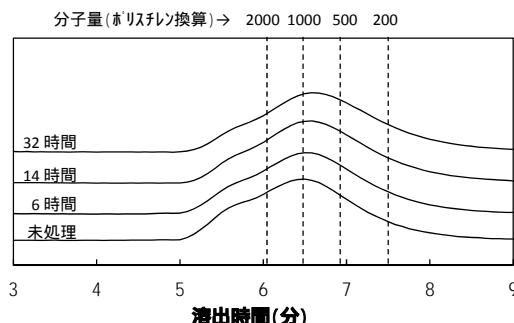


図 5 グロー放電プラズマによるセルロース残渣の GPC による分子量分布 (N<sub>2</sub> 雰囲気 / 100Pa)

セルロースの分解挙動についてさらに考察すると、円形の濾紙は外縁部からも中央付近からも概ね一様に分解することが目視にて確認されている。セルロースは絶縁体であるため、試料が置かれている場所にはプラズマ電流は流れないが、濾紙の中央部からも分解が進んでいる。すなわち、電流経路に沿って移動するプラズマ中の電子や正イオンはセルロースの分解反応にはあまり寄与しておらず、中性粒子(ラジカルや励起分子)が分解反応に寄与している可能性が考えられる。

一方、リグノセルロース(スギ木粉)についても同様にプラズマ処理を行った結果、セルロース(濾紙)とほぼ同程度の処理時間で完全に試料が消失した。また、セルロースと

同様にタール状の生成物は確認されず、QMS分析では水素、水、一酸化炭素及び二酸化炭素の生成が確認された。さらに、プラズマ処理後に得た残渣中のセルロース、ヘミセルロース及びリグニンの構成比は常に一定であった。すなわち、これら成分の間には分解速度の差は無く、一様に分解が進行することが明らかになった。

以上、本研究によってグロー放電プラズマ中でのリグノセルロースの分解挙動が明らかになった。他の熱化学プロセスとは異なり、本プロセスではタールやチャーを生成せず、全てガス状物へと分解することが大きな特徴である。一方、試料の表面でのみ分解反応が起こっているため、分解速度が遅いことが応用上の課題になると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計1件)

藤本俊平, 南英治, 坂志朗: グロー放電プラズマ中でのセルロースの分解挙動, 3月27~29日, 2016, 名古屋大学(名古屋)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

研究期間内には間に合わなかったが、他に原著論文及び国内学会での成果公表を予定している。

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

南 英治(MINAMI, Eiji)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教

研究者番号: 00649204

(2)研究分担者

坂 志朗(SAKA, Shiro)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・教授

研究者番号: 50205697