

低温プラズマ反応制御によるバイオエネルギー・ケミカル生産技術開発

京都大学大学院エネルギー科学研究科 准教授 南 英治

京都大学大学院エネルギー科学研究科 教授 河本 晴雄

1. 緒言

我が国では菅首相が2020年10月の所信表明演説において「2050年カーボンニュートラル」を宣言した。この中でバイオマスは大きな役割を期待されているが、現状では技術的ハードルが低い可食性バイオマスから生産されたバイオエタノールやバイオプラスチックが普及しているに過ぎない。しかし、食糧生産には多くの化学肥料やエネルギーが費やされているため、これでは低炭素化への寄与は限定的である。そこで非可食性であり、膨大な賦存量を持つ木質バイオマスの有効利用が望まれるが、様々な課題がある。

木質バイオマスの熱分解ガス化によって得られる合成ガス (H_2 及び CO) を用いれば、小規模でも高効率なガスタービン発電によって電力を得ることができ、フィッシャー・トロプシュ法によって炭化水素を生産することもできる。しかし、木質バイオマスの熱分解ガス化ではタール及びコークの副生による配管閉塞が長年の課題であり、ガス化炉の安定稼働のための信頼性ある技術は未だ確立されていない。

木質バイオマスは多糖（セルロース及びヘミセルロース）と芳香族成分（リグニン）からなる強固な天然高分子であり、当研究室ではその複雑な熱分解分子機構を長年研究してきた[1,2]。セルロースの場合（図1a）、一次熱分解がヘテロリシス機構で進行し、安定な無水糖（レボグルコサン、LG）が生成して揮発する[1]。さらに、LGは気相での二次熱分解においてラジカル連鎖機構でガス化するが、安定なLGのガス化には $600^{\circ}C$ 以上の高温を要する[3]。しかし、LGが配管で冷却され液相になると、分子間水素結合の影響で反応性が増し、重合してコークを生成する[4]。また、熱分解過程で生じた不飽和結合構造が多環芳香族を構築し、コークを生成する経路も存在する。一方、リグニンの場合（図1b）、一次熱分解がホモリシス機構で進行し、芳香族モノマーのラジカルを与える。このラジカルは反応性が高く、直接または σ キノンメチドなどを経由した重合によってタール・コークを生成するか、あるいはガス化する[2,5]。

以上の機構を考慮すると、タール及びコークを抑制したクリーンガス化のためには、低温プラズマによる反応制御が有望だと考えられる。低温プラズマとは、電子温度は高いがガス温度が低い非平衡プラズマのことであり、気相放電によって容易に生成できる。プラズマ中には高エネルギー電子、正イオン、ラジカル種が含まれるため、ラジカル反応の促進が期待できる。また、プラズマガスに H_2 を添加すれば容易に水素ラジカルを供給することもできる。従って、プラズマを用いることにより、LGのラジカル連鎖によるガス化を促進しつつ、芳香族モノマーのラジカルを安定化し、タール及びコークを抑制できる可能性がある。さらに、不飽和構造を水素化して安定化し、多環芳香族の生成を抑制でき

る可能性もある。

そこで本研究では、低温プラズマによる木質バイオマス熱分解ガス化の反応制御の可能性を検討した。低温プラズマの生成には、安価かつ省電力で大気圧プラズマを形成できる誘電体バリア放電を用いた。

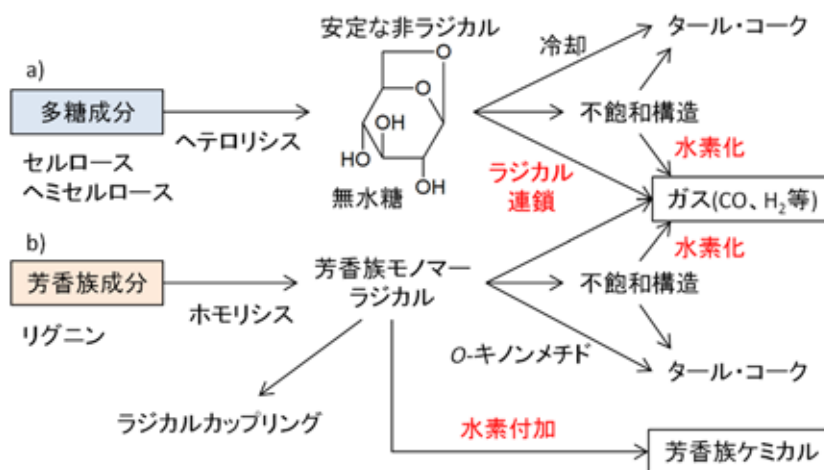


図1 木質バイオマス熱分解ガス化の主要経路（文献[1,2]を基に作成）と低温プラズマによるガス化促進とタール・コーク抑制のアイデア（赤字をプラズマによって促進）

2. 実験方法

木質バイオマス試料としてスギ (*Cryptomeria japonica*) の脱脂木粉 (0.15~0.5mm) を、セルロース試料としてWhatman No.42濾紙切片 (約2mm角) を、リグニン試料としてブナ (*Fagus crenata*) から単離した磨砕リグニン (milled wood lignin, MWL) を用いた。また、リグニンの基本芳香族核の反応性を検討するため、フェノール (*p*-ヒドロキシフェニル核、H核)、グアヤコール (グアイアシル核、G核、それぞれGuaranteed Reagent、ナカライテスク製)、及びシリンゴール (シリンギル核、S核、99.98%、BLDpharm製) を用いた。

これらの試料を用い、図2の反応装置で実験を行った。ステンレス針からキャリアガス (Arまたは4% H_2 /Ar) を流速0.5L/minで石英試験管底部に導入したが、この針は高圧電極も兼ねている。接地電極としてアルミメッシュを試験管周囲に巻き、両電極間に交流高圧パルス (MPP04-A7A-30、栗田製作所製、パルス幅0.5~1.1 μ sec、スイッチング周波数20kHz、無負荷時電圧7kV $_{0p}$) を印加し、誘電体バリア放電を発生させた。スギ、セルロース、またはブナMWL (50~100mg) を試験管の底部に入れ、その下側から赤外線加熱 (GA298、サーモ理工製) して急速熱分解し (2000W、30sec)、ミスト状の熱分解生成物を放電領域へと導入し、プラズマ処理 (15~60W、1~3min) した。この実験装置の構

成は、木質バイオマスの熱分解ガス化中に低電力のプラズマを援用して反応制御することを意識している。実際のプロセスでは赤外線照射ではなく、部分酸化による自己熱をベースに木質バイオマスを熱分解し、発生した揮発生成物をプラズマ処理してガス化を促進する形を想定している。

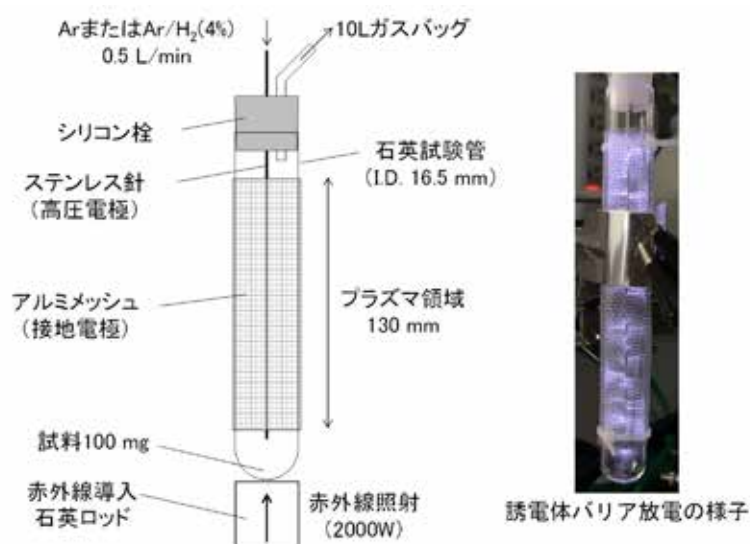


図2 プラズマ反応器の構成

実験後、石英試験管及びガスバッグ内に付着した生成物をメタノールで抽出し、プロトン核磁気共鳴分析 (¹H-NMR、AC-400、Bruker製) 及び高速液体クロマトグラフィー (HPLC、LC-20システム、島津製作所製、Cadenza CD-C18カラム、Imtakt製) で分析した。一方、ガスバッグ中の生成ガスはマイクロガスクロマトグラフィー (マイクロGC、CP-4900、Varian製) により分析した。また、メタノール不溶物をチャー (石英試験管の底に残った一次炭化物) 及びコーク (石英試験管壁に付着した二次炭化物) と定義し、65°Cの恒温槽内で乾燥して恒量を測定した。

一方、リグニンの基本芳香族核であるフェノール、グアヤコール、及びシリンゴールを用いた実験は赤外線加熱なしで実施した。これら試料の沸点はそれぞれ182°C、205°C、及び261°Cと比較的低い。そのため、誘電体バリア放電によって加熱されたキャリアガスが吹き付けられることにより、これらの試料は赤外線加熱なしでも揮発して放電領域へと導入され、プラズマ処理された。この場合、試料の揮発にはある程度の時間を要するため、プラズマ処理時間を10minとした。

3. 結果および考察

3. 1 リグニン基本芳香族核のプラズマ中での分解挙動

図3にフェノール、グアヤコール、及びシリンゴールをプラズマ処理して得た生成物の収率を示す。20または35Wの放電電力において、キャリアガスがArのみの場合とH₂を添加（4%）した場合を比較した。なお、いずれの試料からもH₂が生成したが、H₂を添加した場合は生成ガスとの区別ができないため、図3ではガス収率からH₂を除外している。ただし、図3は重量%で示しているため軽いH₂の影響は小さく、除外しても全ガス収率への影響は小さい。

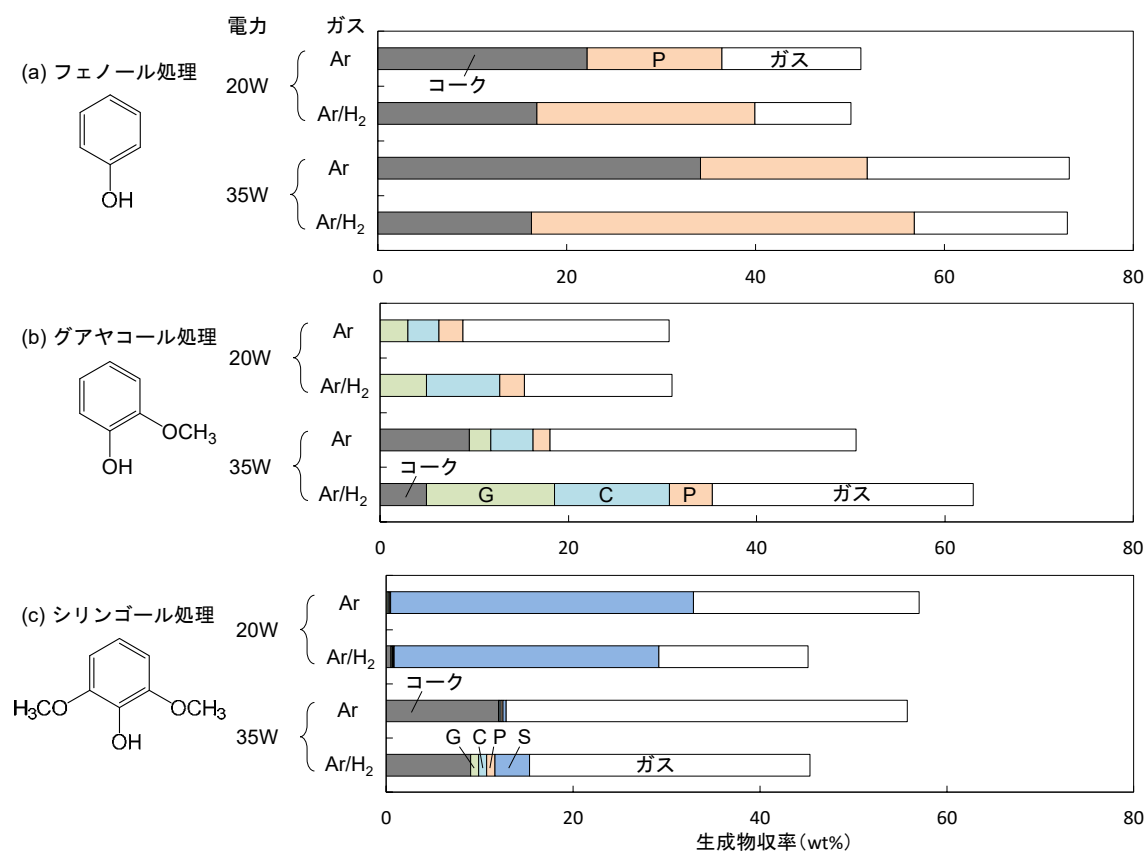


図3 フェノール、グアヤコール及びシリンゴールを誘電体バリア放電プラズマ処理（20～35W/10min）した場合の生成物収率（P, フェノール; G, グアヤコール; S, シリンゴール; C, カテコール; ガス収率からH₂は除外されている）

フェノールのプラズマ処理 (a) ではコークが多く生成し、電力を増加するとコーク及びガス収率は増加したが、H₂の添加によってこれらは共に減少した。グアヤコールの場合 (b)、コークの生成が少なく、ガス収率はフェノールの場合よりも高かったが、H₂の添加によってこれらは減少した。また、メタノール可溶部中には未分解のグアヤコールの他、カテコールやフェノールが存在し、グアヤコールからの脱メチル、脱メトキシル反応

が確認された。シリンゴールの場合 (c)、コークの生成が少なく、ガス収率は3試料の中で最も高かった。20Wにおいて未分解のシリンゴールが多く残ったのは、3試料の中で最も沸点が高いため、揮発せず試験管底部に残ったものが多かったためである。メタノール可溶部中には未分解のシリンゴールの他、グアヤコール、カテコールやフェノールが確認されたが、これらメタノール可溶物の量は他の2試料と比較すると著しく少なかった。

これらリグニン基本芳香族核の分解挙動には顕著な差が見られる。すなわち、メトキシ基の数が多い順 (S核>G核>H核) にメタノール可溶部が少なく、ガス収率が高い。この結果は、主にメトキシ基のO-CH₃結合のラジカル開裂からガス化が進行していることを示唆している。図4にグアヤコールの主要な熱分解経路を示すが[5]、これはこの中でカテコールラジカルを経てガス化する経路である。本来、この反応には400°C以上の温度を要するが、誘電体バリア放電では20W程度の電力でも起こり、プラズマによるラジカル反応場の効果だと考えている。一方、フェノールはメトキシ基を持たないため、フェノキシラジカルを経由して重合し、多くのコークを生成したと思われる。また、H₂添加によってコークが減少したが、図4のようにリグニン基本芳香族核ではコーク生成がラジカル機構で進行するため、Hラジカルによる安定化の効果が現れたのだと考えられる。

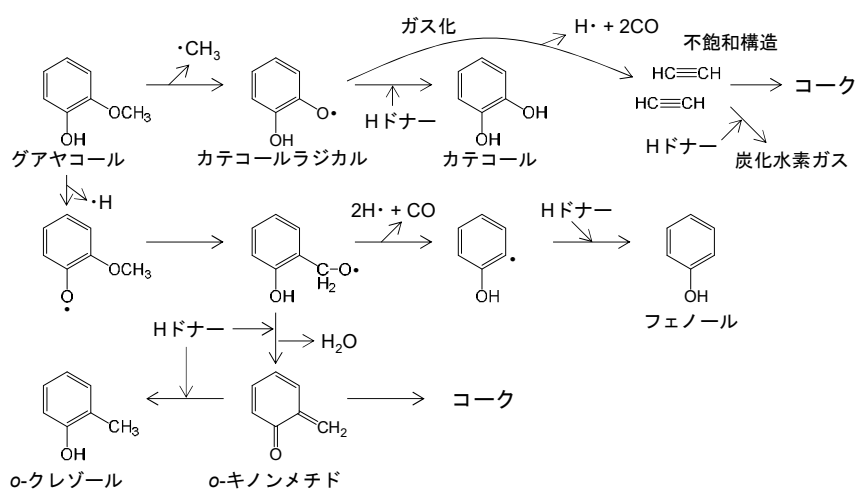


図4 グアヤコールの熱分解経路 (文献[5]を基に作成)

図5にフェノール、グアヤコール、及びシリンゴールからの生成ガス収率を示す。ここでは35Wでの結果のみを示した。生成ガスの組成は試料によって大きな違いはなく、主成分はH₂ (図5では除外) 及びCO、次いでCO₂やCH₄であった。C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈など、C₂~3の炭化水素ガスの生成も見られた。ArにH₂を添加すると不飽和炭化水素ガス (C₂H₄、C₃H₆など) は減少する一方、CH₄及び飽和炭化水素 (C₂H₆、C₃H₈) が増加しており、プラズマ中で生成したHラジカルによる水素化反応の存在が伺えた。H₂添加によってコークが減少したのは、このような不飽和結合構造の安定化の効果もあると推測

している。

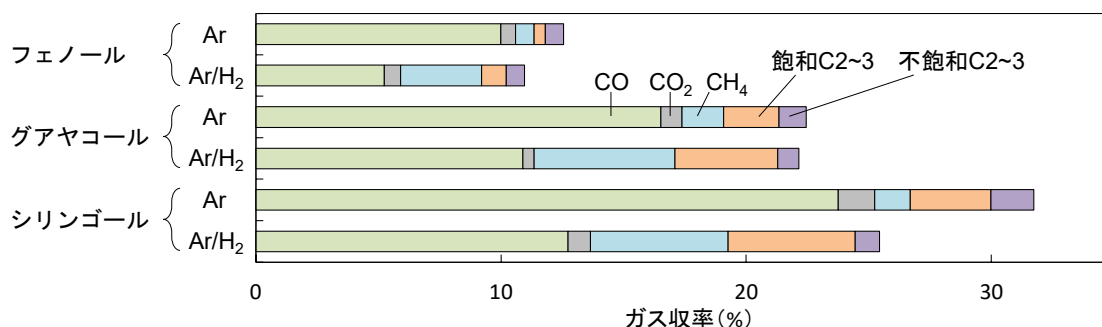


図5 フェノール、グアヤコール及びシリンゴールを誘電体バリア放電プラズマ処理 (35W/10min) した場合の生成ガス収率 (但しH₂は除外)

3. 2 セルロース熱分解生成物のプラズマ中での分解挙動

セルロースを急速熱分解及びプラズマ処理したときの生成物収率を図6に示す。まず、急速熱分解のみ (プラズマ電力0W) の場合、ミスト状生成物の多くはガスバッグまで到達して凝集した。その結果、メタノール可溶物は石英管壁、ガスバッグ内の両方から回収され、主成分はLG、次いでグリコールアルデヒド (GA) であった (その他のアルデヒド類も検出されたがGAと比べると少量)。また、図7に示すように、メタノール不溶部は石英管底部に残留したチャーのみ (約4wt%) で、石英管内壁にコークは付着していなかった。ガスは約20wt%生成し、後述するようにH₂及びCOが主成分であった。

一方、プラズマ処理を追加した場合、ミスト状生成物はプラズマ領域で捕捉され、ガスバッグにはほとんど到達しなかった。その結果、メタノール可溶物は主に石英管壁から回収され、LG及びGAの収率は減少した。その代わりにガス収率とメタノール不溶部が増加した。不溶部の増加は、図7に示すように石英管内壁にコークが生成したためである。以上の結果は、プラズマ電力及びプラズマ処理時間の増加と共に顕著になり、60W、3min、キャリアガスArのみの条件では不溶部 (チャー及びコーク) が合わせて14wt%、ガスは73wt%に達し、LG、GAはほとんど消失した。キャリアガスにH₂を添加した場合、ガス収率がやや低下する傾向が見られた。一方、不溶部 (チャー及びコーク) については、キャリアガス中のH₂の有無による有意な差は確認できなかった。

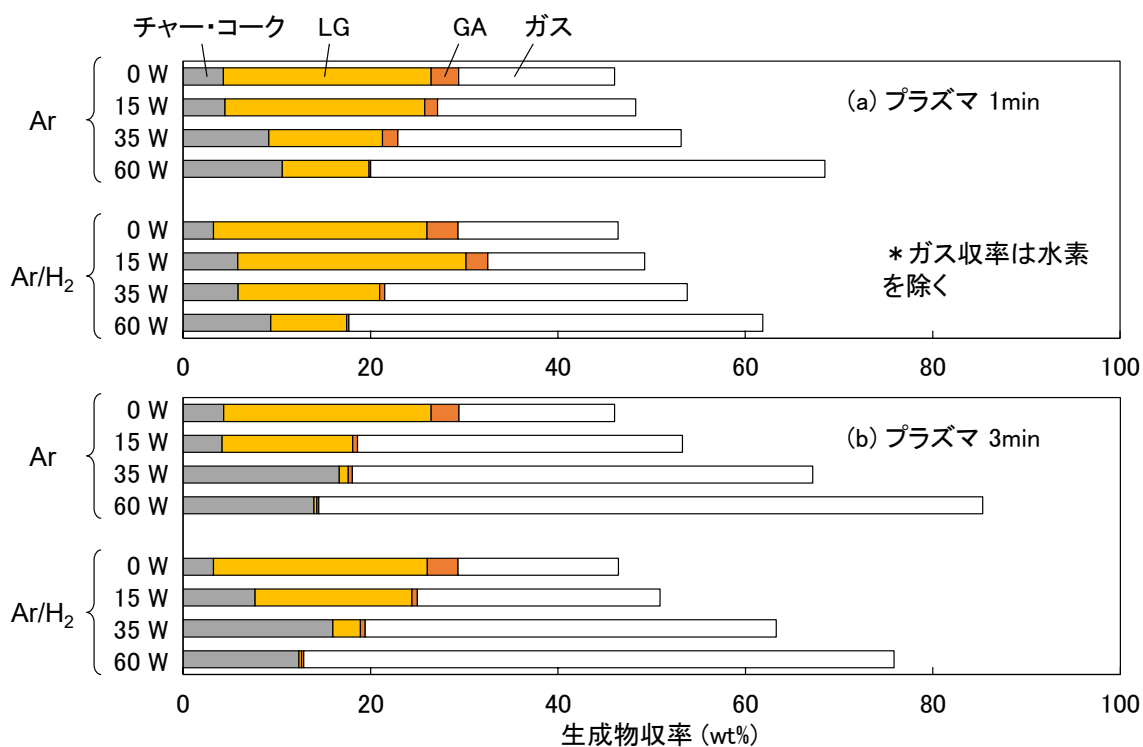


図6 セルロース (Whatman No.42濾紙) を赤外線急速熱分解 (2000W/30sec) 及び誘電体バリア放電処理 (1または3min) した場合の生成物収率 (LG, レボグルコサン; GA, グリコールアルデヒド)

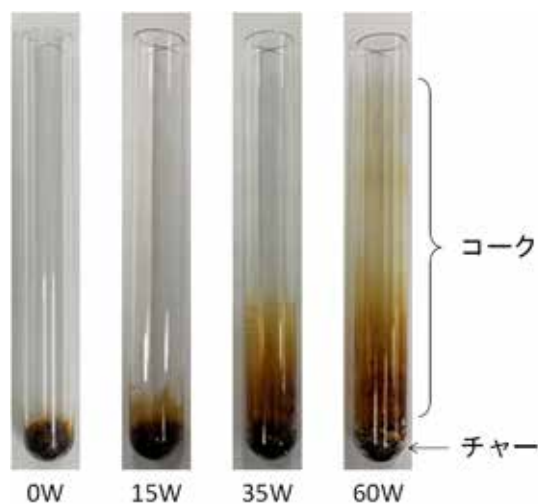


図7 セルロース (Whatman No.42濾紙) を急速熱分解 (2000W/30sec) 及び誘電体バリア放電処理 (3min) した場合のチャー及びコーク生成の様子 (H₂添加なし)

図8には生成ガス収率を示す (但しH₂は除外)。リグニン基本芳香族核の場合と同様、主成分はH₂及びCO、次いでCO₂やCH₄であり、C₂~3炭化水素ガスの生成も若干見られ

た。一方、リグニン基本芳香族核の場合とは異なり、プラズマ電力を増加すると不飽和炭化水素が減少し、 CH_4 及び飽和炭化水素が増加したが、 H_2 添加の有無によっては変化しなかった。この理由は現時点で不明である。

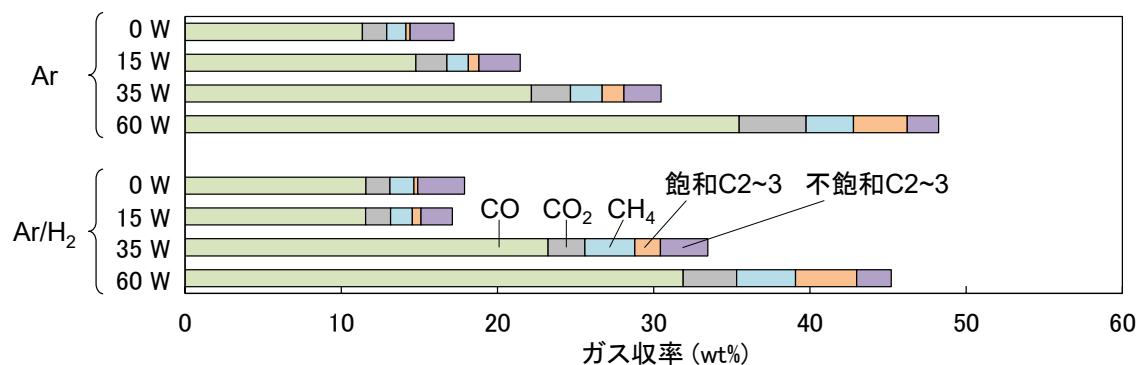


図8 セルロース (Whatman 42濾紙) を赤外線急速熱分解 (2000W/30sec) + 誘電体バリア放電処理 (1min) した場合の生成ガス収率 (但し H_2 は除外)

以上、熱分解のために与えた赤外線電力2000Wよりも遥かに小さなプラズマ電力 (~60W) を援用することにより、セルロースからのガス収率を大きく増加させることができた。一方、セルロースの場合、キャリアガスに H_2 を添加してもコークを抑制できなかった。図3で示した通り、リグニン基本芳香族核の場合は H_2 添加によってコークが抑制されたこととは対照的である。両者の違いは、比較的低温域ではリグニン基本芳香族核は主にラジカル機構でコーキングするのに対し (図4)、LGはヘテロリシス機構で重合するため、前者のみにHラジカルによる安定化の効果が現れたと思われる。

3. 3 プナMWL熱分解生成物のプラズマ中での分解挙動

図9にプナMWLを急速熱分解及びプラズマ処理したときの生成物収率を示す。また、チャー及びコーク生成の様子を図10に示す。まず、セルロースの場合と大きく異なった点は、急速熱分解のみ (プラズマ電力0W) の場合でも石英管内壁にコークの生成が観察されたことである (図10)。プラズマ (60W) を追加するとコークの領域が若干上部に伸びる傾向が見られたものの、プラズマの有無によってコーク生成の挙動に大きな違いは見られなかった。

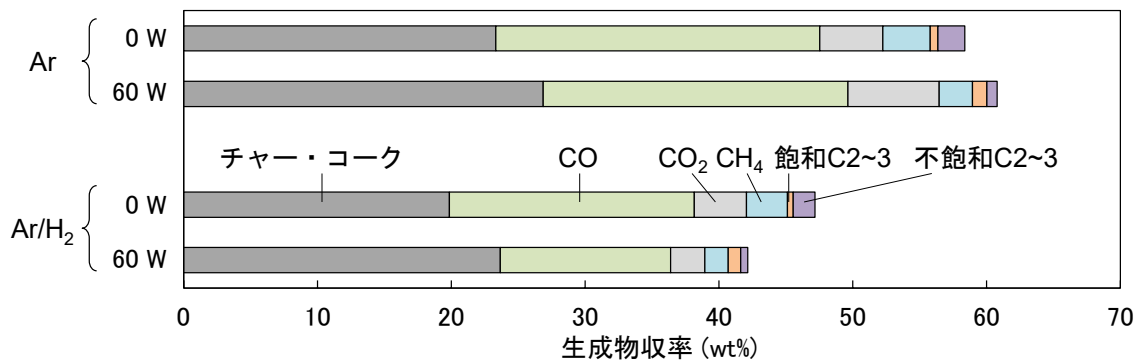


図9 プナMWLを赤外線急速熱分解（2000W/30sec）及び誘電体バリア放電処理（1min）した場合の生成物収率（但しH₂及びメタノール可溶部は除外）

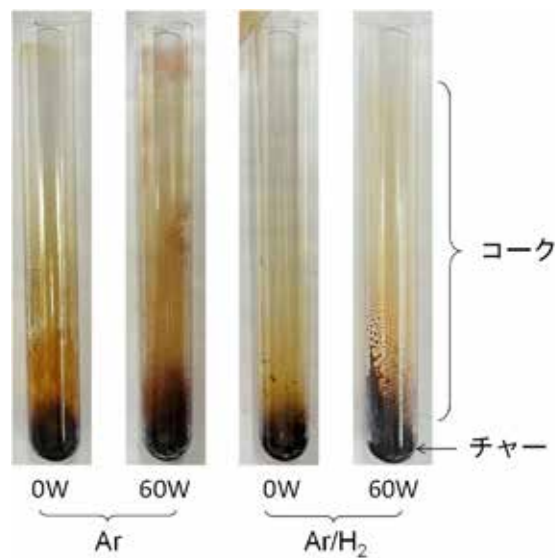


図10 プナMWLを急速熱分解（2000W/30sec）及び誘電体バリア放電処理（1min）した場合のチャー及びコーク生成の様子

本研究で用いた実験装置（図2）では、赤外線照射によって加熱される領域は石英試験管の底部1cm程度の領域に限られ、プラズマが無い状況では底部以外の温度上昇は比較的小さい。また、セルロースの場合、主な一次熱分解生成物は安定な非ラジカルのLGである。そのため、プラズマが無い場合、揮発したLGが冷却されて試験管内壁に凝集しても反応を起こさず、そのままLGとして回収される。なお、実際の熱分解ガス化炉では、管壁の温度も十分高いため、図1で述べたようにLGが凝集するとコークを生成する。プラズマがある場合、試験管内壁がある程度加熱されたため、実際のガス化炉と同様、図7のように凝集したLGのコーク化が起こったと考えられる。一方、リグニンの場合、主な一次熱分解生成物は不安定な芳香族モノマーのラジカルである。そのため、プラズマが無く

比較的低い温度条件でも試験管内壁でコーキングを起こしたと考えられる。プラズマによって（特にH₂を添加した場合）芳香族ラジカルの安定化を図る意図があったが、本研究の実験条件では明確な効果は無かったようである。

しかし、図3で示されたように、リグニン基本芳香族核の場合、H₂を添加したプラズマによってラジカル機構によるコーク生成が抑制できた。そのため、芳香族モノマーのラジカルにおいても、管壁への凝集が抑制できればプラズマの効果が得られるものと考えている。

生成ガスの主成分は、セルロースの場合と同様、H₂及びCO、次いでCO₂やCH₄であり（セルロースの場合よりもややCO₂が多い傾向）、C₂~3炭化水素ガスの生成も僅かに見られた。しかし、プラズマ照射によるガス化促進の効果はブナMWLの場合には全く見られなかった。これは、ブナMWLの場合、一次熱分解物の反応性が極めて高く、ガス化、重合などの反応がプラズマ領域に導入される前の一瞬で終了した可能性を示唆している。以上の結果から、リグニン試料及びリグニンを含む木質バイオマスの場合、プラズマによるガス化促進及びコーク抑制の効果をj得るためには、生成物の凝集の抑制と一次熱分解領域へのプラズマの直接照射が必要であると考えられた。

3. 4 スギの熱分解ガス化におけるプラズマ援用の効果

図11にスギを急速熱分解及びプラズマ処理したときの生成物収率を示す。ブナMWLの実験結果から予測されたように、リグニンを含む試料ではプラズマによるガス化促進の効果が少なく、コーク抑制の効果も少なかった。セルロースの場合、プラズマ電力35Wでは、プラズマ無しの場合と比較してガス収率が2倍程度に増加したが（図8）、スギの場合、同等の条件において1.4程度の改善に留まった。結局、プラズマによるガス化の促進及びコークの抑制については、反応性が極めて高いリグニン一次熱分解生成物に対し、どのようにプラズマの効果を効率的に与えられるかにかかっていると思われる。

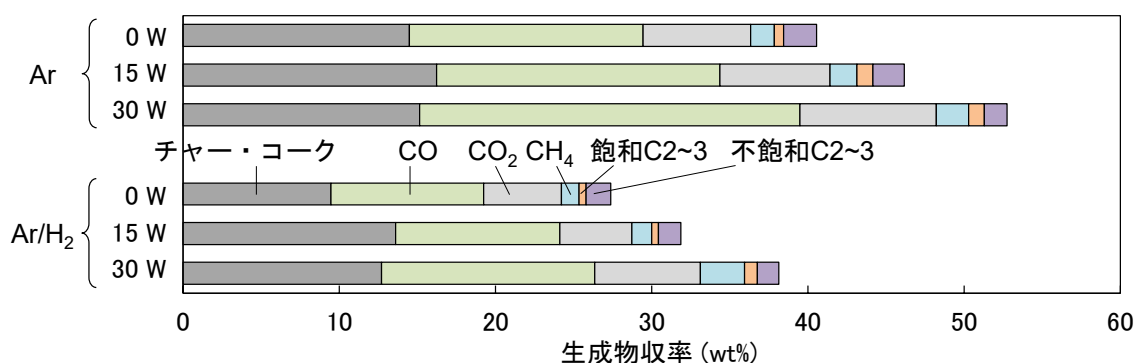


図11 スギを赤外線急速熱分解（2000W/30sec）及び誘電体バリア放電処理（1min）したときの生成物収率（但しH₂及びメタノール可溶部は除外）

4. 結言

木質バイオマスの一次熱分解生成物に誘電体バリア放電プラズマを照射することにより、ガス化の促進及びタール・コークの抑制を試みた。その結果、セルロースに対してはプラズマによる大きなガス化促進の効果が見られたが、一次熱分解生成物のLGはヘテロリシス機構でコークを生成するため、コーク抑制の効果は表れなかった。一方、磨砕リグニンに対しては、一次熱分解生成物である芳香族ラジカルの反応性が極めて高いため、本研究のように一次熱分解領域とプラズマ領域が分離された反応装置ではプラズマ照射の効果は得られなかった。しかし、リグニンの基本芳香族核であるフェノール、グアヤコール及びシリンゴールを用いたモデル実験では、ラジカル機構によるガス化の促進が見られた。さらに、これらのラジカル機構によるコーク生成がH₂添加によって抑制された。このように、プラズマによって期待した効果が得られたことを本研究によって明確に示すことができた。

木質バイオマスからのガス収率をさらに改善するためには、リグニン一次熱分解生成物を速やかにプラズマに曝露するとともに、その凝集を抑制することが重要であると考えられた。そのため、今後、高温下において低電力の誘電体バリア放電を発生させる反応系を構築し、一次熱分解領域へのプラズマ照射を検討していく予定である。

謝辞

本研究は「公益財団法人JFE21世紀財団」の助成を受けて行われたものであり、ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1] H. Kawamoto: Review of reactions and molecular mechanisms in cellulose pyrolysis, *Current Organic Chemistry*, **20**(23), 2444-2457 (2016).
- [2] H. Kawamoto: Lignin pyrolysis reactions, *Journal of Wood Science*, **63**(2), 117-132 (2017).
- [3] A. Fukutome, H. Kawamoto, S. Saka: Processes forming gas, tar, and coke in cellulose gasification from gas-phase reactions of levoglucosan as intermediate, *ChemSusChem*, **8**(13), 2240-2249 (2015).
- [4] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka: Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor- and liquid/solid-phases, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **83**(1), 64-70 (2008).
- [5] M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka: Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **92**(1), 88-98 (2011).