

亜臨界流体および電気分解反応を利用したリグニンの低分子資源化

名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻 後藤元信

【はじめに】

リグニンは、木材中の存在する芳香族ポリマーであり、木材の約 15-40%を占め自然に豊富に存在する有機資源・再生可能な資源として注目されている。またリグニンと同様に木材中に含まれているセルロースは、紙の原料やナノセルロースファイバーとして工業的に利用されている。一方でリグニンはその利用法の開発、特に高付加価値品であるフェノール化合物への転換に関して応用が進んでいないのが現状である。

本研究では複雑かつ強固な構造を持つリグニンを分解する方法として、局所的に高エネルギーを印加できることから難分解性環境物質の分解技術として注目されているプラズマ分解法に着目した。リグニンを混合させたアルカリ水溶液に対して気液界面放電によるプラズマ照射を行い、リグニンの高付加価値を持つフェノール化合物への転換を目的に実験を行った。また今回は、主に香料として利用されているバニリンをメインターゲットとした。

また、グリーンプロセスの溶媒として着目されている深共融溶媒を用いてリグニンの選択的抽出および電気分解による資源化を試みた。

【プラズマ実験方法】

溶液として、スギ木粉を水酸化ナトリウム水溶液と混合させ、リグニンを一部溶解させた 10 g/L のスラリー溶液を調製し、放電実験に使用した。このリグニンアルカリ水溶液に対して空気またはアルゴンガス中に設置された銅電極に 8-18 kV, 20 Hz の DC パルス電圧を 5000-50000 パルス印加することで気液界面放電プラズマを形成した。空気の圧力は 0.1 MPa, アルゴンガスの圧力は 0.1-2.0 MPa で行った。

プラズマ照射後のリグニンアルカリ水溶液を一定時間静置した後、高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いてバニリンの定性、定量分析を行った。また SEM を用いて実験前後の木粉の外観を観察した。

【プラズマ実験結果および考察】

リグニンアルカリ水溶液に対して印加パルス数 50000 パルス、0.1 MPa での空気またはアルゴンガス中でのプラズマ照射を行った後、サンプルを 120 時間静置した時のバニリンの収率変化を調べたところ空気とアルゴンガス中ともにプラズマ照射を行うことで、プラズマ未照射時よりもバニリンの収率が大きくなった。プラズマ照射した中で比較すると、アルゴンガス中よりも空気中でのプラズマ照射の方が収率が良くなった。これは、プラズマ照射によって生成する酸素や窒素、水由来の活性種 (OH, O, NO, O₃ 等) がリグニンの酸化分解に寄与したためであると思われる。一方、アルゴンガス中ではプラズマ照射によって生成される酸化活性種は水由来の OH が主であり、酸化に寄与する活性種が少ないため、リグニンの分解があまり進まずバニリンの収率が空気中に比べて低くなったと考えられる。またバニリンの収率の増加率に関して、プラズマ照射した方が大きくなった。収率の増加率が大きくなった要因として、リグニンアルカリ水溶液中に残存する木粉またはリグニンが溶解している液相に対してプラズマによる何らかの影響が及ぼされたためであると思われる。

リグニンアルカリ水溶液中に残存する木粉へプラズマの影響を検討するために、リグニンアルカリ水溶液を濾過して得られた濾液に対して先と同じ条件でプラズマ照射を行った。木粉を除去することで、静置時間の経過によるバニリンの収率の変化がプラズマ未照射のものとはほぼ同等の結果になった。このことから、プラズマ照射によって木粉にバニリンの生成を促進させる何らかの影響が及ぼされたと考えられる。

大気圧以上の高圧力下ではプラズマの電子密度が大きくなるため、高密度のプラズマ反応場が形成されることが知られている。バニリンを高収率で得るために、この高圧力下での高密度反応場を用いてリグニンの分解を行った。圧力以外の条件は先と同様である。1.5 MPa まではアルゴンガスの圧力が高くなるほどバニリンの収率が増加し、収率の増加率も増加した。ただし、2 MPa においてはバニリンの収率が 1.0, 1.5 MPa の時よりも小さくなった。これは 2 MPa では高圧力によるアルゴンガスの密度の上昇によってプラズマが形成しづらくなったことが原因として考えられる。そのため、実際に印加されたパルス数が 50000 パルスよりも少なくなったことでバニリンの収率が小さくなった。

プラズマ照射が木粉に影響を及ぼしたと考えたため、NaOH 処理のみの木粉とプラズマ照射後の残渣 (木粉) の SEM

観察を行った。NaOH 処理のみのもものと空気、アルゴンガスともに大気圧下でのプラズマ照射後の木粉は、セルロースとリグニンが結合して一体となっており、プラズマ照射による影響を観察できなかったが、1.0 MPa でアルゴンプラズマ照射した溶液の残渣には一部セルロースの繊維の形が見られ、セルロースとリグニンが分離されていた。これにより木粉中のセルロースとリグニンの複雑な構造が緩和して、リグニンが溶液中に溶解しやすくなり、プラズマ照射後の静置期間にバニリンの増加が進行したと考えられる。

【電気分解実験方法】

エチレングリコールと塩化コリンをモル比 2:1 で混ぜ、6 時間 70°C の条件で攪拌加熱を行い深共融溶媒を合成した。これにスギ木粉を添加し攪拌加熱し、リグニンを抽出した。このリグニン溶液を電極間距離 7 mm, 攪拌速度 300rpm, 電圧を 1-10V で電気分解をした。

【電気分解結果および考察】

FT-IR によるスギ木粉と深共融溶媒抽出後の残渣の透過スペクトルから、リグニンの抽出が確認された。また、ヘミセルロースは抽出されていないことが示唆された。10V の電圧で電気分解した溶液をガスクロマトグラムで分析したところ、生成物のピークが確認され電気分解による低分子化が進行していることが分かった。

【結言】

リグニンを溶解させた NaOH 水溶液にプラズマ照射を行うことでバニリンの生成が確認できた。また、プラズマ照射によって木粉中のセルロースとリグニンの結合が緩和され、静置中のバニリンの増加が生じた。しかし、バニリンの収率自体は低かったため、収率を上げるためにはプラズマ照射中の溶液の攪拌やプラズマと溶液の接触面積を増やすといった工夫が必要となる。

一方、深共融溶媒により木粉からリグニンが選択的に抽出することが可能であった。電気分解により抽出物の低分子化が進行していることが確認されたが、成分の同定には至らなかった。