

木材の主要成分リグニンの化合物から、 温和な条件でメタノールと水素の抽出に成功 ～二酸化炭素排出をおさえた廃棄バイオマスの利用を加速～

【本研究のポイント】

- ・バイオマス^{注1)}廃棄物であるリグノスルホン酸塩^{注2)}から、温和な条件での電気分解により、陽極^{注3)}でメタノール、陰極^{注4)}で水素を高効率に抽出することができた。
- ・メタノール生成の電流効率^{注5)}は90%以上、収率^{注6)}は40%以上に達した。
- ・バイオマス利用プロセスにおける二酸化炭素排出量の削減に大きく貢献できることが期待される。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院環境学研究科の日比野 高士教授、ジンチェンコ アナトーリ 准教授らの研究グループは、株式会社 SOKEN との共同研究で、廃棄バイオマスの一つであるリグノスルホン酸塩を温和な条件下で電気分解して、陽極でメタノール及び陰極で水素を合成する手法を新たに開発しました。

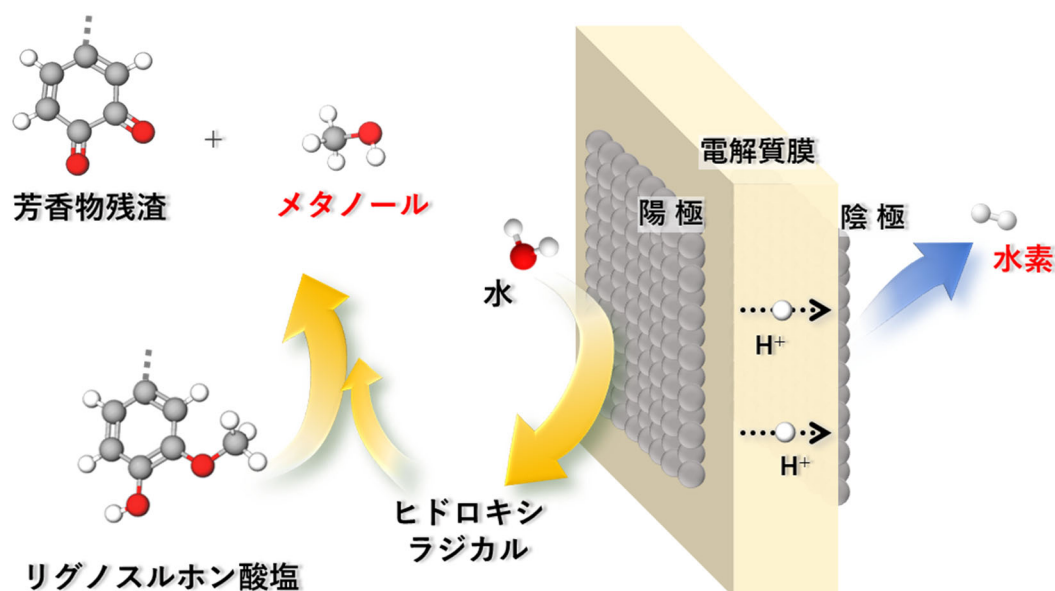
バイオマスとして注目されるリグニン^{注7)}は木材重量の20-35%を占め、パルプ・製紙工場ではリグノスルホン酸塩として分離されます。しかしリグノスルホン酸の利用法は限られており、カーボンニュートラル^{注8)}に向けた資源循環の観点から、今後はリグノスルホン酸塩を高付加価値化する化学変換法が強く求められます。従来の熱・触媒反応ではリグノスルホン酸塩をバニリン^{注9)}、フェノール、バイオオイル^{注10)}、シンガス^{注11)}に変換していましたが、本研究では新発想として酸化剤を電気化学的に陽極で生成し、リグノスルホン酸塩のメトキシ基^{注12)}を攻撃することによってメタノールを高効率で抽出できました。この反応は、燃料や医薬品原料など幅広い用途があるメタノールを産生するだけでなく、低環境負荷な反応条件(75℃・大気圧)のため電源として再生可能エネルギーが活用可能なこと、また代替燃料となる水素を併産することから、バイオマス利用プロセスにおいて二酸化炭素排出量の削減に大きく貢献できると期待されます。

本研究成果は、2023年9月23日付学術雑誌「Applied Catalysis B: Environmental」にオンライン速報版で掲載されました。

【研究背景と内容】

カーボンニュートラルな資源を開拓する目的で、リグノスルホン酸塩から付加価値製品の合成が世界中で行われています。従来の合成プロセスは二つに大別され、熱反応と触媒反応があります。両者に共通する例には、分解反応によるフェノール、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、アルコール生成があります。熱反応の例としては、ガス化による水素と一酸化炭素生成があり、触媒反応の例としては、酸化的なバニリン生成、還元的なフェノール生成があります。ただし、これらの反応系は高温・高圧な条件やその後の分離・回収工程を必要としており、エネルギー消費や運転コストの面での改善が工業化には必須であると言われています。

これらの欠点を解決するために、温和な条件下でリグニンを改質できる電気化学反応^{注13)}プロセスが盛んに研究されてきました。現在までに、リグノスルホン酸塩は、陽極酸化されバニリン、または陰極還元されフェノールに変換されています。一方、リグノスルホン酸塩には10重量%程度のメトキシ基が含まれています。そこで、本研究では電気化学反応のメリットを活かして75℃、大気圧、低電圧の条件でリグノスルホン酸塩のメトキシ基を陽極酸化してメタノール抽出することを試みました。同時に、水素を陰極還元によって合成することも試みました(スキーム1)。



スキーム1. リグノスルホン酸塩からメタノールと水素の電気化学的抽出

本研究において、陽極は酸性溶液にさらされ、しかも電位^{注14)}が酸化的に掛かるので、耐酸性・耐酸化性金属である白金(Pt)電極を使用しました。この際に、Ptはその表面積を稼ぐためにスパッタリング法^{注15)}によって電解質膜^{注16)}表面に蒸着しました。一方、陰極には数ナノメートルサイズのPt粒子を含浸した炭素電極(市販品)を用いました。試験的にリグノスルホン酸塩(10mg)をいろいろな反応温度や陽極電位で電気分解し、陽極からのガス状生成物を観察したところ、電位が高くなるにつれてメタノール、ジメチルエーテル(DME)、二酸化炭素(CO₂)、酸素の順に生成され、さらにメタノールは75℃、DMEは100℃、CO₂は150℃、酸素は50℃で最も高い生成速度が得られました(図

1)。これらの結果から、メタノール抽出に最適な温度と電位をそれぞれ 75℃と +0.57V と決定しました。一方、少量の酸素ガスを開回路状態^{注 17)}の陽極に供給してもメタノールがほとんど生成されませんでした。これは陽極で水の電気分解によって発生した酸素ガスがリグノスルホン酸塩をメタノールに酸化したわけではないことを意味します。もう一つの重要な結果として、陽極でリグノスルホン酸塩からメタノールが抽出されている最中に、陰極では水素が生成されていることも確認されました(図 2)。

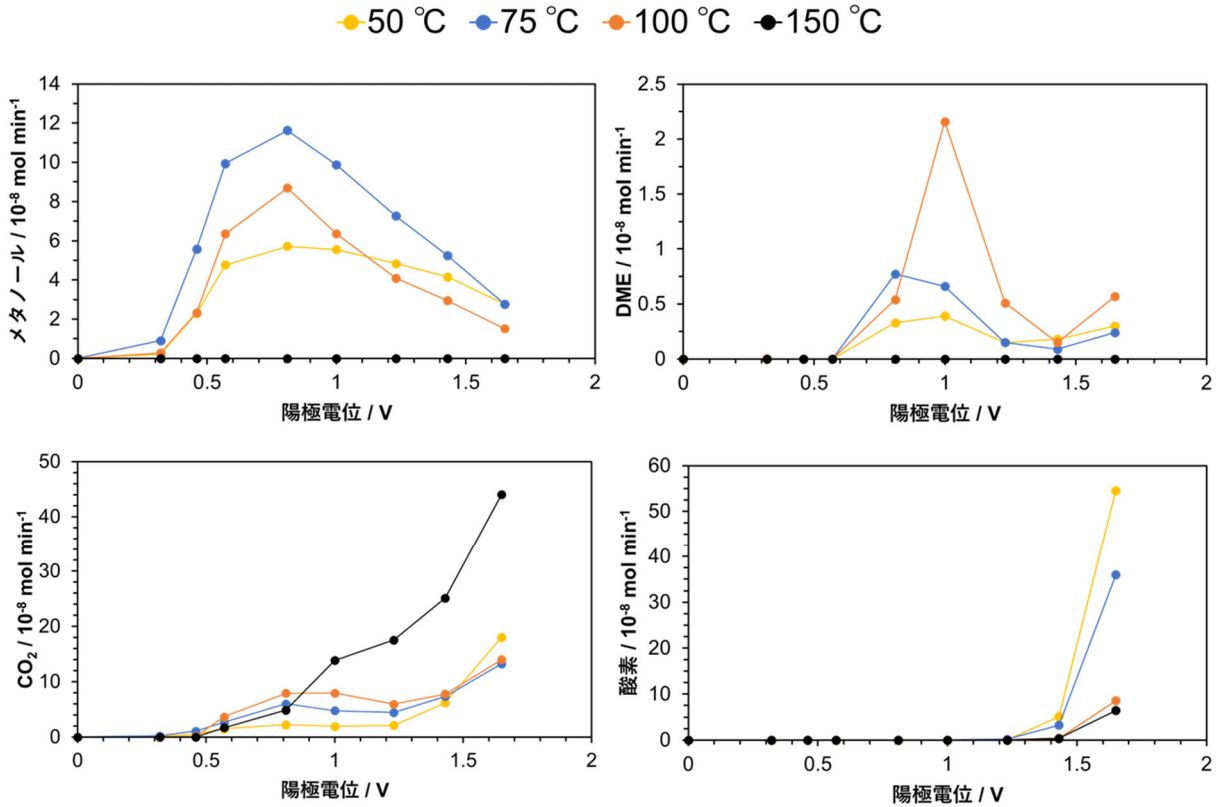


図 1. いろいろな温度や陽極電位における陽極での生成物速度(左上:メタノール、右上:DME、左下:CO₂、右下:酸素)

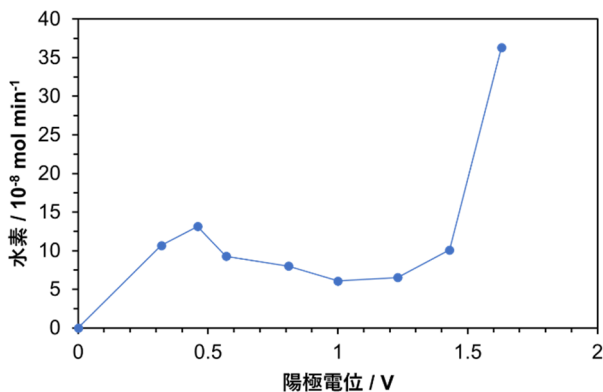


図 2. いろいろな陽極電位における陰極での水素生成速度: 温度 75℃

続いて、リグノスルホン酸塩の重量を変えて電気分解を長時間行い、各実験で抽出されるメタノール量を時間ごとに測定しました。同じ時間の抽出特性を比較すると、リグノス

ルホン酸塩の重量が多いほどメタノール生成速度と電流効率が時間後半まで高く維持されることが分かりました(図3)。ここで注目すべきことは、どのリグノスルホン酸塩量でも電流効率が最大で90%もしくはそれ以上の値を示したことです。また、各実験で抽出されたメタノール量を合計したところ、これらの値は電気分解前のリグノスルホン酸塩中に含まれるメトキシ基量に対して、3mgで42%、7mgで38%、10mgで43%、14mgで42%を占めていました。従って、メトキシ基からメタノールへの収率は平均すると42%になります。

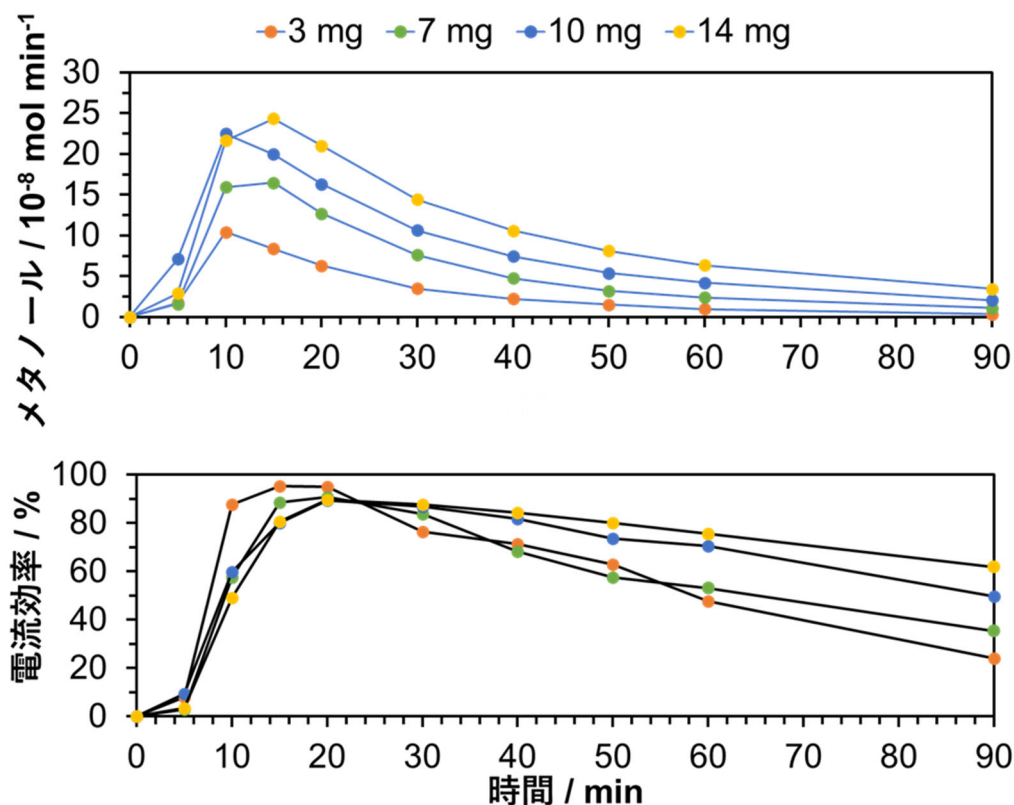


図3. リグノスルホン酸塩の重量を変えた長時間電気分解

以上のようにリグノスルホン酸塩からメタノールを抽出するには、陽極で何らかの酸化剤が作られていると考えられます。陽極であるPtは反応前後で分光学的に変化が見られませんでした。これに対して、陽極の酸性溶液にリグノスルホン酸塩の代わりにメチルバイオレット色素を入れ、電気分解条件にセットしたところ、溶液の色が薄くなるとともに、その紫外線可視領域の吸光度^{注18)}が減少する傾向を示しました(図4)。メチルバイオレットはヒドロキシラジカル^{注19)}($\cdot\text{OH}$)と反応して無色になる性質があります。また、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルは酸素ガスよりも強い酸化力を持つことが知られています。これらのことから、反応機構として、電気分解中に溶液内の水分が $\cdot\text{OH}$ ラジカルに酸化され、これがリグニン分子を攻撃しメトキシ基を脱メチル化^{注20)}して、メタノールを生成したと推測されます。

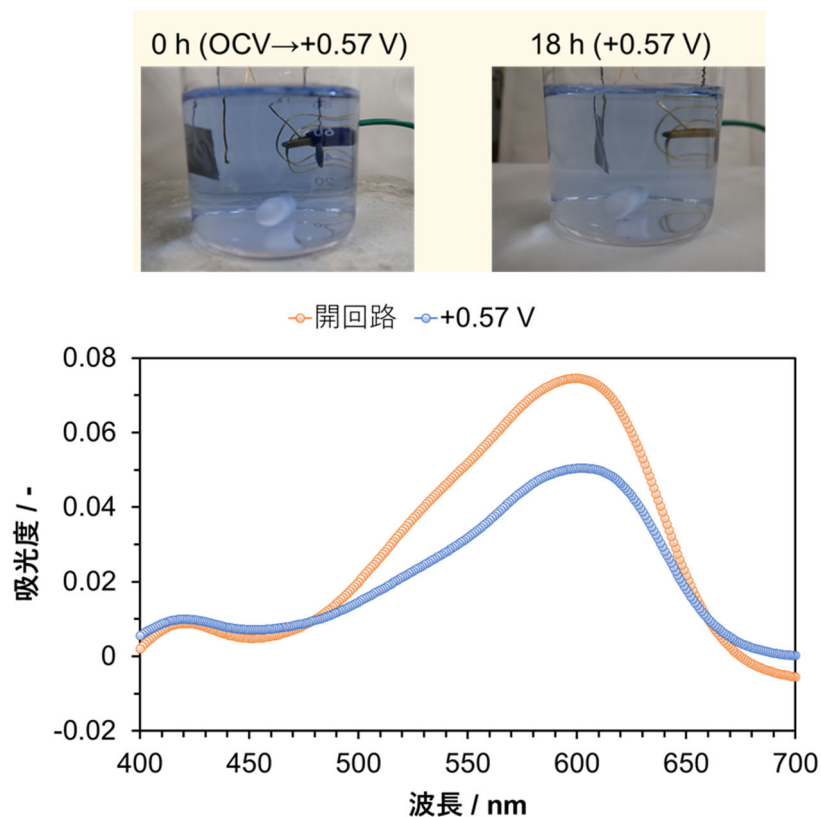


図 4. 電気分解前後のメチルバイオレット色素の変化:上 色、下 吸光度

【成果の意義】

本研究で開発された手法は、次の理由によってリグニンの高付加価値化を成し遂げる有望な選択肢になります。熱・触媒酸化に比べて、電解酸化では①反応が低温・低圧で進行する:②酸化剤は陽極で生成する:③電力は再生可能なエネルギー源から供給できる:④副産物として陰極で水素が生成する。加えて、従来法では食品やプラスチック原料用の芳香族化合物の生産に焦点を当ててきましたが、本手法ではメタノールと水素の合成を通じて C1 化学^{注21)}の新たな道を開くことが期待されます。

本研究は、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業CREST(課題番号:JPMJCR18R2)、日本学術振興会(JSPS)科研費基盤研究B(課題番号:21H03661)の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注 1)バイオマス:

生物由来の再生可能資源。植物系バイオマスの場合、二酸化炭素を吸収して育つので、燃やして二酸化炭素を出しても、(プロセス中で外部から人工エネルギーの投与が無ければ)大気中の二酸化炭素濃度に増減がないと考えられている。

注 2)リグノスルホン酸塩:

木材などから製紙用パルプを製造する際に、亜硫酸法を用いて分離・単離されたリグニン誘導体(工業リグニン)。本実験ではスルホン酸ナトリウム基($-\text{SO}_3\text{Na}$)を官能基として有している市販の粉末サンプルを使用した。

注 3)陽極:

電気分解を行う反応槽で、プラスの電位が掛けられ、酸化反応をもたらす電極。

注 4)陰極:

注 3 の反応槽で、マイナスの電位が掛けられ、還元反応をもたらす電極。

注 5)電流効率:

反応槽に流れた電流に対する実際に目的物を得るために使われた電流の比率。

注 6)収率:

原料が反応して目的物になる理論量に対する実際に得られた目的物の量の比率。

注 7)リグニン:

植物中で多糖であるセルロース、ヘミセルロースと強く結合し存在している。その化学構造は多数のベンゼン環がエーテル結合を介してから複雑につながっている。

注 8)カーボンニュートラル:

二酸化炭素の放出量と吸収量が相殺され、二酸化炭素の排出量をゼロと見なすことができる状態。

注 9)バニリン:

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ の化学式をもつ芳香族有機化合物。主な用途はアイスクリームなどのバニラの原料である。

注 10)バイオオイル:

バイオマスを小分子化した液体有機化合物群。

注 11)シンガス:

バイオマス、石炭、天然ガスなどを高温で主に水蒸気と反応させて得られる水素と一酸化炭素。

注 12)メトキシ基:

$-\text{OCH}_3$ で表される置換基。リグニンには一つのベンゼン環に最大で二つのメトキシ基が官能基として結合している。

注 13)電気化学反応:

電気エネルギーを化学エネルギーに変換する場合を電気分解、その逆を行う場合を電池という。

注 14)電位:

電荷が持つ位置エネルギー。2点間の電位差を電圧という。

注 15)スパッタリング法:

真空中で金属ターゲットにイオン化したアルゴンを衝突させて、たたき出された金属微粒子を基板表面に堆積させる方法。

注 16)電解質膜:

ある特定のイオンが膜内を伝導する材料。本実験では水素イオンが選択的に移動する無機膜を使用した。

注 17)開回路状態:

電気化学反応槽で二つの電極間に外部から電圧が印加されていない状態。

注 18)吸光度:

光が物体を通った際に強度がどの程度弱まるかを示す指標。吸光度は試料(この場合はメチルバイオレット)濃度に比例する。

注 19)ヒドロキシラジカル:

•OH で表される酸素種の一つ。水分子の酸化、または酸素分子の還元によって生成し、強い酸化力を持つ。

注 20)脱メチル化:

分子(この場合がリグニン)のエーテル(この場合はメトキシ基)からメチル基(-CH₃)を取り除く反応。

注 21)C1 化学:

シンガス、メタンやメタノールなど一つの炭素化合物から複数の炭素化合物(化学製品)を合成する化学反応プロセス。最近では、人口ガソリンなどの燃料製造が試みられている。

【論文情報】

雑誌名: Applied Catalysis B: Environmental

論文タイトル: Electrochemical extraction of methanol from lignin under mild conditions

著者: 日比野 高士*, 小林 和代, 周 冬文, 陳 思遠, ジンチェンコ アナトーリ, 寺西 真哉, 宮脇 亜紀, 沢田 義治 (*は責任著者、下線は本学関係者)

DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123328

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337323009712>