

令和元年6月10日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04954

研究課題名(和文)細胞壁構造と成分間の相互作用を考慮した針、広葉樹の熱分解分子機構

研究課題名(英文)Molecular mechanisms of softwood and hardwood pyrolysis in terms of cell wall ultrastructure and interactions of the components

研究代表者

河本 晴雄 (Kawamoto, Haruo)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：80224864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：木材の細胞壁は、断面の一边が数十ナノメートルのセルロース結晶をヘミセルロースとリグニンよりなるマトリックスが取り囲むナノスケールの構造の集集体である。また、セルロースがマトリックスよりも熱に対して安定であること、セルロース結晶の熱分解が表面分子から進行することなどが分かっていることから、木材中の構成成分の熱分解が、微細構造や成分間の相互作用の影響下で進行することが考えられる。本研究では、これらの観点から木材の熱分解分子機構を検討した結果、ヘミセルロースが細胞壁中で大きく熱安定化されていること、その挙動が針、広葉樹で異なることなどを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

木材の乾燥、熱処理技術および燃料・ケミカルスへの熱化学変換技術の基礎原理が「熱分解」である。したがってその分子機構を理解することは、これらの技術の高度化および新たな技術の創出において極めて重要である。また、木材細胞壁のナノレベルでの不均性が分子機構に影響を及ぼすことが容易に想像される。本研究の意義は、これまで不明であった細胞壁構造および構成成分間の相互作用が熱分解分子機構に及ぼす影響を明らかにしようとする点であり、この分野の学術的な知見が蓄積されるとともに、木質バイオマスの利用促進による持続社会の構築に寄与する。

研究成果の概要(英文)：Wood cell wall has a heterogeneous nano-level structure, in which cellulose crystals are surrounded by the hemicellulose-lignin matrix. Cellulose is also known to be more stable against heat than hemicellulose and lignin and the pyrolysis starts at the crystal surface molecules. Such ultrastructure is expected to affect the pyrolysis reactivities of wood components. By using Japanese cedar and Japanese beech wood and the isolated hemicelluloses, hemicelluloses were found to be stabilized significantly in wood cell wall, but differently for softwood and hardwood species.

研究分野：森林学・木質科学

キーワード：木材 熱分解 分子機構 細胞壁構造 相互作用 ヘミセルロース リグニン セルロース

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

木材細胞壁中での各構成成分の熱分解機構を調べるためには、単離した構成成分の熱分解についての知見がある程度得られていることが必要である。セルロース、リグニンについてはある程度のレベルにまで熱分解の分子機構が明らかになっている一方、ヘミセルロースについて知見が極めて少ないという状況であった。そこで、木材細胞壁の熱分解を分子レベルで検討する前に、ヘミセルロースの熱分解機構についての知見を得ることが必要である。具体的には、キシランとグルコマンナンの反応性の違い(構成糖の相違)、ウロン酸およびウロン酸塩の影響などの情報が必要である。なお、木材細胞壁の超微細構造については木材解剖学の分野で報告されている情報を用いることが可能である。

2. 研究の目的

木材の細胞壁はナノレベルのセルロース結晶の周りをヘミセルロースとリグニンよりなるマトリックスが取り巻く超微細構造を有する。また、結晶性のセルロースはヘミセルロース、リグニンよりも熱に対して安定であり、その熱分解が結晶の表面分子から開始することが分かっている。したがって、木材を加熱するとその昇温過程でまずヘミセルロースとリグニンが熱分解を開始し、より高温の 350 程度の温度域でセルロースが熱分解するようになる。この過程で細胞壁の超微細構造が構成成分の熱分解に影響することが想像される。また、マトリックス中のヘミセルロースとリグニンの熱分解が相互作用下で進行し、さらにこれらの熱分解がセルロースの熱分解に影響することが考えられる。そこで、細胞壁中の構成成分(特にヘミセルロース)の熱分解に対する影響を分子レベルで明らかにすることが、本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、それぞれ針葉樹、広葉樹として主にスギとブナ木粉を用い、熱分解に対する反応性の検討には、まず熱重量測定(TG/DTG)を用いて行った。熱重量測定では個々の成分がどの温度域で分解しているかといった情報を得ることができない。そこで、TG/DTG測定と同じ昇温速度と窒素気流下で、セラミックボートに入れた試料を加熱し、各温度で得られた加熱残渣中の加水分解性糖を分析することで木材中のヘミセルロースとセルロースの熱分解温度について検討した。なお、糖分析条件として、ヘミセルロースに対しては温和なメタノリシス条件を用い、結晶性で加水分解に対して抵抗するセルロースに対しては濃硫酸による加水分解条件を用いた。

4. 研究成果

まず、ウロン酸残基を含むキシランの熱分解反応性について検討した。キシランは広葉樹ヘミセルロースの主要構成成分であり、ウロン酸を含むことが特徴であり、その含有量が針葉樹と比べて広葉樹で多いことが知られている。また、木材中ではアルカリおよびアルカリ土類金属塩として存在していることが示唆されており、高温の熱分解条件でこれらの酸性および塩基性(金属塩は塩基性を示す)がヘミセルロースおよびその他の構成成分の熱分解に影響することが考えられる。さらに、ヘミセルロースはアセチル基を有しており、その含有量が広葉樹で多いことも知られている。なお、アセチル基は広葉樹ではキシランに、針葉樹ではグルコマンナンに結合する。

針葉樹 5 樹種(スギ、ヒノキ、ベイマツ、ウエスタンレッドシダー、カラマツ)と広葉樹 5 樹種(ブナ、ケヤキ、クルミ、シラカバ、トネリコ)を用い、化学成分分析を行った結果、ウロン酸基とアセチル基の含有量が広葉樹において針葉樹と比べて高いことが確認された。また、無機成分(主に K^+ 、 Ca^{2+})の含有量がウロン酸含有量と正の相関を示したことから、これらの無機カチオンがウロン酸塩としてキシランに存在していることが示唆された。したがって、広葉樹ではこれらの成分による酸、塩基触媒作用が針葉樹と比べて大きい可能性があることが考えられた。これを確認する目的で、600 /120 秒の条件で木粉とその脱塩物(ウロン酸塩はウロン酸に変化)を熱分解したところ、木材多糖由来の揮発性生成物が、これらの酸、塩基触媒の影響を受けて生成していることが実験的に示された。さらに、脱塩処理をしていない塩基性のウロン酸塩を含む木粉の熱分解において、アセチル基が加水分解され、酢酸へと定量的に変換されることも明らかになった。なお、生成する酢酸は細胞壁中で酸性触媒として作用し、その影響がアセチル基含量の高い広葉樹で大きいことも示された。これらの成果は、ヘミセルロースの熱分解およびそれに起因する酸性触媒反応(生成する酢酸に起因)が広葉樹で針葉樹よりも大きいことを示す。

ウロン酸の影響をさらに詳しく調べる目的で、次に、木材より単離されたキシラン(市販のキシラン)の特性化と熱分解反応性について詳細に検討した。NMR、SEM-EDXA、原子吸光などを用いて分析した結果、ウロン酸含有量が求まり、その大部分が Na 塩として存在していることがわかった。また、TG/DTG 分析を行った結果、Na 塩が 260 と 310 に 2 つ DTG ピークを示したのに対し、フリーのウロン酸を持つキシランでは、中間の温度域の 290 に一つのみ DTG ピークを与えることがわかった。さらに、同様の条件でキシランを加熱処理して得られた残渣中のウロン酸およびキシロース単位の残存量を求めた結果、Na 塩では、低温側ピーク(260)でウロン酸基と一部(1/3 程度)のキシロース単位が分解し、残りの 2/3 程度は高温側のピーク付近の温度域で分解することが明らかになった。また、脱塩処理キシランの熱分解では、ウロ

ン酸基とキシロース単位の分解が同時に進行していることがわかった

熱分解生成物を Py-GC/MS を用いて評価した結果、Na 塩では、一般的に塩基性条件下で促進される断片化生成物が多く認められ、一方脱塩キシランでは、酸性条件で触媒されるグリコシド結合の開裂と脱水反応による生成物が優先して生成していることがわかった。このように、キシランに結合するウロン酸およびその塩はキシランの熱分解に対して異なる影響を及ぼすことが明らかになった。

キシランの熱分解特性が明らかになったことから、次に木材を用いて同様の検討を行うことで、木材細胞壁中のヘミセルロースおよびセルロースの反応性について検討した。その結果、キシラン中のヘミセルロースおよびセルロースの反応性について検討した。その結果、キシラン中のキシロース単位とウロン酸基がブナおよびスギ木材中で著しく安定化していることが判明した。一方、グルコマンナンについては、スギで安定化しているのに対し、ブナでは不安定化していることが明らかになった。これらの結果より、ヘミセルロースの熱分解反応性が木材細胞壁中で大きく変化しており、その影響が針葉樹と広葉樹で異なることが示唆された。今後、詳細に検討する必要があるが、その理由としてリグニン - 炭水化物間など構成成分間での化学結合の存在、微結晶を中心とした木材細胞壁の超微細構造の影響などが考えられる。

木材中のセルロースの反応性からは、木材の TG/DTG 曲線と関連した興味深い結果が得られた。広葉樹の DTG 曲線において、ピーク（主にセルロースの熱分解に対応）とともに低温側に明確なショルダーが認められる一方、針葉樹ではこのようなショルダーが明確には認められないことが知られている。このような相違について、グルコマンナンよりも反応性の高いキシランが広葉樹の主要ヘミセルロースであるためと信じられてきた。しかしながら、今回の検討により、ブナのキシランがスギのグルコマンナンと同等の反応性を示すことが明らかになり、本仮説の再検討が必要であることが示唆された。木材中のセルロースの反応性を比較してみると、広葉樹であるブナで、セルロースとヘミセルロースが熱分解する温度域がよく分離しているのに対し、針葉樹であるスギでは、ヘミセルロースの熱分解と同時に一部のセルロースの熱分解が開始することが判明し、DTG 曲線の違いがセルロースの分解挙動の違いに起因する新たな説が提案された。

以上の結果より、ヘミセルロースおよびセルロースの熱分解に対する反応性が、木材細胞壁中で変化していることが明らかになった。これまで研究では、木材の熱分解が単離された構成成分の反応性から議論されてきたが、実際の木材の熱分解を理解するためには、細胞壁の影響を理解することが必須であることが本研究により明確に示された。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- [1] 河本 晴雄, セルロース系バイオマスからのバイオケミカルス生産のための熱分解分子機構 (Molecular mechanisms in pyrolysis of cellulosic biomass for biochemical production), Cell. Commun. **26**(2), 50-55, 2019 (査読有)
- [2] Keiko Miyamoto, Haruo Kawamoto, Influence of vinyl ether intermediate over formation of C β =O and C α =C β monomers during pyrolysis of lignin model dimers, J. Anal. Appl. Pyrolysis **137**, 54-60, 2019, DOI:10.1016/j.jaap.2018.11.009 (査読有)
- [3] Jiawei Wang, Mohd Asmadi, Haruo Kawamoto, The effect of uronic acid moieties on xylan pyrolysis, J. Anal. Appl. Pyrolysis **136**, 215-221, 2018, DOI:10.1016/j.jaap.2018.10.002 (査読有)
- [4] Takashi Nomura, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, Pyrolysis of cellulose in aromatic solvents: Reactivity, product yield, and char morphology, J. Anal. Appl. Pyrolysis **126**, 209-217, 2017, DOI:10.1016/j.jaap.2017.06.006 (査読有)
- [5] 河本 晴雄, 生成物制御のためのリグニン熱分解分子機構 (Molecular mechanisms of lignin pyrolysis for controlling the product selectivity), 日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす **96**(4), 487-494, 2017, DOI:10.20550/jieenergymix.96.4_487 (査読無)
- [6] Asuka Fukutome, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, Gas-phase pyrolysis of methyl glucosides and levoglucosan, J. Wood Sci. **63**(3), 295-306, 2017, DOI:10.1007/s10086-017-1616-5 (査読有)
- [7] Haruo Kawamoto, Lignin pyrolysis reactions, J. Wood Sci. **63**(2), 117-132, 2017, DOI:10.1007/s10086-016-1606-z (査読有)
- [8] Asuka Fukutome, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, Kinetics and molecular mechanisms for the gas-phase degradation of levoglucosan as a cellulose gasification intermediate, J. Anal. Appl. Pyrolysis **124**, 666-676, 2017, DOI:10.1016/j.jaap.2016.12.010 (査読有)
- [9] Taeko Shoji, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, Complete inhibition of char formation from cellulose in fast pyrolysis with aromatic substance, J. Anal. Appl. Pyrolysis **124**, 638-642, 2017, DOI:10.1016/j.jaap.2016.12.026 (査読有)
- [10] Mohd Asmadi, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, Characteristics of softwood and hardwood pyrolysis in an ampoule reactor, J. Anal. Appl. Pyrolysis **124**, 523-535, 2017, DOI:10.1016/j.jaap.2017.01.029 (査読有)

[学会発表] (計 24 件)

- [1] 野村 高志, 河本 晴雄, セルロース炭化中間体としての 5-HMF の熱分解反応特性, 第 69

- 回日本木材学会大会 (2019)
- [2] Jiawei Wang, Mohd Asmadi, 河本 晴雄, Thermal reactivities of xylan and other polysaccharides in beech wood, 第 69 回日本木材学会大会 (2019)
 - [3] Jiaqi Wang, 河本 晴雄, Influences of pyrolysis temperature on formation of lignin- and polysaccharide-derived products from softwood in the presence of H-donor and aromatic solvent, 第 69 回日本木材学会大会 (2019)
 - [4] Septina Is Heriyanti, 河本 晴雄, Influences of extractives on pyrolysis of Japanese cedar wood and bark, 第 69 回日本木材学会大会 (2019)
 - [5] 河本 晴雄, セルロースおよび木材からのバイオケミカル生産のための熱分解分子機構、セルロース学会第 23 回マイクロシンポジウム「多糖でつくる新時代」(2019)
 - [6] Jiaqi Wang, 河本 晴雄, Pyrolytic degradation of lignin in wood in the presence of hydrogen donor and aromatic solvent (水素供与体を含む芳香族溶媒中での木材リグニンの熱分解) 第 63 回リグニン討論会 (2018)
 - [7] 野村 高志, 河本 晴雄, 5-ヒドロキシメチルフルフラールを経由したセルロースの炭化機構 (Cellulose carbonization mechanism via 5-hydroxymethylfurfural) 第 27 回日本エネルギー学会大会、DOI:10.20550/jietaikaiyoushi.27.0_106 (2018)
 - [8] Jiawei Wang, Mohd Asmadi, 河本 晴雄, Effect of uronic acid moiety in xylan pyrolysis (キシラン熱分解におけるウロン酸の影響)、第 27 回日本エネルギー学会大会、DOI:10.20550/jietaikaiyoushi.27.0_108 (2018)
 - [9] Mohd Asmadi, 河本 晴雄, Kinetics of cellulose activation process in pyrolysis (熱分解速度に及ぼすセルロース活性化の影響)、第 27 回日本エネルギー学会大会、DOI:10.20550/jietaikaiyoushi.27.0_110 (2018)
 - [10] Jiawei Wang, Mohd Asmadi, 河本 晴雄, Role of uronic acid moiety in xylan pyrolysis in wood, セルロース学会第 25 回年次大会 2018 Cellulose R&D (2018)
 - [11] 野村 高志, 河本 晴雄, 5-ヒドロキシメチルフルフラール - セルロース炭化におけるキー中間体 - (5-hydroxymethylfurfural -key intermediate in cellulose carbonization-) セルロース学会第 25 回年次大会 2018 Cellulose R&D (2018)
 - [12] Haruo Kawamoto, Primary pyrolysis reactions of lignin, 7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (2018)
 - [13] Takashi Nomura, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, Pyrolysis of cellulose in aromatic solvent: reactivity, product selectivity and char morphology, The 22nd International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (2018)
 - [14] Mohd Asmadi, Haruo Kawamoto, Role of activation process in pyrolytic cellulose devolatilization, The 22nd International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (2018)
 - [15] Jiawei Wang, Mohd Asmadi, Haruo Kawamoto, Influence of metal cation on pyrolysis of beechwood xylan, The 22nd International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (2018)
 - [16] Keiko Miyamoto, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, Vinyl ether intermediate influence over Cb=O and Ca=Cb monomer formation during pyrolysis of lignin model dimers, The 22nd International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (2018)
 - [17] Jiawei Wang, Mohd Asmadi, 河本 晴雄, Influence of metal cation on pyrolysis of beechwood xylan, 第 68 回日本木材学会大会 (2018)
 - [18] Mohd Asmadi, 河本 晴雄, 坂 志朗, 木材細胞壁中のヘミセルロース及びセルロースの熱安定性に及ぼす脱リグニンとボールミル処理の影響 (Influences of ball milling and delignification on thermal stabilities of hemicellulose and cellulose in wood cell wall) 第 26 回日本エネルギー学会大会 (2017)
 - [19] Mohd Asmadi, 河本 晴雄, 坂 志朗, Thermally-stabilized cellulose and hemicellulose in wood cell wall (木材細胞壁中でのセルロース及びヘミセルロースの熱安定化) セルロース学会第 24 回年次大会 2017 Cellulose R&D (2017)
 - [20] Mohd Asmadi, 河本 晴雄, 坂 志朗, Influences of uronic acid and metal cation on softwood and hardwood pyrolysis, 第 67 回日本木材学会大会 (2017)
 - [21] Haruo Kawamoto, Kazuo Narita, Shiro Saka, Molecular mechanisms in lignin pyrolytic conversion to aromatic tar components, Keynote, 6th International Conference on Biorefinery (2017)
 - [22] 河本 晴雄, 成田 和央, 坂 志朗, 熱分解温度を考慮したグアイアコールからのコーク、多環式芳香族化合物及びその他芳香族化合物の生成機構 (Temperature-dependent conversion mechanisms of guaiacol into coke, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other aromatic compounds) 第 61 回リグニン討論会 (2016)
 - [23] Mohd Asmadi, 河本 晴雄, 坂 志朗, 木材の熱安定性に及ぼすリグニンの影響 (Influence of lignin on wood thermal stability) 第 61 回リグニン討論会 (2016)
 - [24] Mohd Asmadi, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, Coke/char and other products formation behaviors in pyrolysis of ten softwood/hardwood species, The 21st International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (2016)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔受賞〕(計2件)

[1] 河本 晴雄、平成 28 年度セルロース学会賞「セルロース熱分解の分子機構解明」(2017)

[2] Haruo Kawamoto, IAAM Award Lecture, “Molecular mechanisms of wood pyrolysis –Black box?”, 13-16 May, 2019, Stockholm, Sweden.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ecs.energy.kyoto-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：坂 志朗

ローマ字氏名：(SAKA, shiro)

所属研究機関名：京都大学

部局名：大学院エネルギー科学研究科

職名：特任教授

研究者番号(8桁)：50205697

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。