

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23658142

研究課題名(和文) 分子間水素結合制御による新規バイオリファイナリー技術の創生

研究課題名(英文) A novel biorefinary technology by controlling intermolecular hydrogen bonding

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・准教授

研究者番号：80224864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：熱分解をベースとしたバイオマスの変換技術は、バイオマスを液体、気体燃料およびケミカルスへとリファイナリーする技術として注目されている。しかしながら、バイオマスが“こげる”という現象が効率的な変換を妨げている。本研究課題では、“こげる”機構として分子間での水素結合が酸触媒として働く機構をこの提案し、分子間での水素結合を制御することで、“こがす”ことなく、バイオマスをより効率的に特に有用ケミカルスへと変換する新規技術の提案を目指した。研究の結果、提案された“こげる”分子機構が確認されるとともに、バイオマス資源を“効率的に炭素数2～3の有用ケミカルスへと変換できる技術を提案することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Pyrolysis-based conversion methods are potential biorefinary technologies for the production of liquid and gaseous fuels and useful chemicals from biomass resources. "Charring" reaction, however, reduces the production efficiency of these value-added products. We propose the acid-catalysis mechanism through intermolecular hydrogen bonding for this charring reaction. In this project, we confirmed the proposed mechanism and succeeded to produce C2 and C3 chemicals efficiently from biomass by controlling the intermolecular hydrogen bonding in hydrogen bond acceptor solvents and in the gas-phase reactions.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：バイオマス バイオリファイナリー 熱分解反応制御 ケミカルス 液体燃料 分子間水素結合

1. 研究開始当初の背景

化石資源に替わる再生可能なエネルギーおよびケミカルス源としてバイオマスの利用が注目されている。このようなバイオマスを有用な燃料、ケミカルスへと変換する技術を“バイオリファイナリー”と呼ぶ。熱化学変換はその中でも将来実用化が期待される技術として注目されている。しかしながら、実用化のためにはまだまだ技術的な問題もあるのが実情である。このような背景から、研究代表者は効率的なバイオリファイナリー技術の創成を目的に分子レベルでのバイオマスの熱分解解明研究を進めている。

熱化学変換技術の問題点に、生成物が複雑であることが挙げられる。特に、“こげる”プロセスは、バイオマスから気、液体燃料あるいは低分子有用ケミカルスを得ようとする場合、著しく不利になる。研究代表者はこの“こげる”分子機構として、分子間水素結合によるプロトン供与が酸性触媒として働く機構を新規に提案した。そこで、この機構を確認するとともに、分子間水素結合を制御することで、飛躍的に生成物の選択性を高めたバイオリファイナリー技術を創製することを着想し、本研究プロジェクトを提案した。

2. 研究の目的

まず、提案した機構が本当にバイオマスを“こがす”ことにつながるのかどうかを確認することを目的とした。

もう一つの目的として、分子間水素結合を高度に制御することで、バイオマスを“こがす”ことなく選択的に低分子有用ケミカルスへと変換できる方法論を提案することを目指した。

3. 研究の方法

バイオマス資源として、地球上に最も多量に存在する一方、有効には利用されていない“木質系バイオマス”に着目した。

まず、の機構の確認については、できるだけ多くの制御された事例を明らかにするとともに、実際に変換が起こっている高温において赤外スペクトルを測定することで、分子間水素結合の状態を直接評価した。

次に、のバイオリファイナリー技術の提案については、分子間水素結合によるバイオマス構成分子へのプロトン供与の抑制を目的に、水素結合アクセプターとしてのみ作用するとこのできるポリエーテル類と芳香族化合物類を溶媒として用いることを考え、これらの溶媒の効果について検討した。さらに、気相では分子間水素結合が重要ではなくなることから、気相での熱化学変換についても検討を行なった。

4. 研究成果

機構の確認

グルコースなどの還元糖およびメチルグルコシドなどの非還元糖を用い、これらの熱分解挙動を、通常の熱分解とポリエーテルあるいは芳香族化合物中での熱分解を比較・検討した。その結果、通常の熱分解条件では、還元糖で 150、非還元糖で 250 程度から“こげる”およびこれに関連する反応が進行するようになり、“こげ”を含む複雑な組成の生成物を与えた。一方、溶媒中では、それぞれ 100 程度高温まで熱分解が進行しなくなる事が明らかになった。なお、還元糖では溶媒条件に特有な生成物が得られたが、これについては で述べる。

また、高温での赤外スペクトル測定では、通常の加熱条件では、糖の水酸基間の分子間水素結合の形成を示唆するスペクトルを与えたが、ポリエーテルおよび芳香族溶媒中では、糖の水酸基がこれらの溶媒と水素結合した状態で存在していることが示された。

これらの成果により、分子間水素結合が“こげる”およびこれに関連する熱分解反応を進める基本原理であることが確認された。

分子間水素結合制御による高効率バイオリファイナリー技術の提案

得られた成果を木質バイオマスの構成成分であるセルロースとリグニンに分類して以下に示す。

セルロース

セルロースを加水分解すると還元糖であるグルコースが得られる。このグルコースに対して、ポリエーテル中で熱分解を行なうと、“こげる”ことなく選択的に低分子化されることがわかった。生成物の組成を詳しく調べた結果、グリコールアルデヒド (C2) とジヒドロキシアセトン (C3) よりなることが判明した。また、その総収率は 75wt% に達することもわかった。さらに、これらの結果を合理的に説明しうる分子機構が提案された。本成果は、分子間水素結合を制御することで、セルロースなどの多糖類を選択的に C2, C3 の有用ケミカルスへと変換できることを示唆する。

気相では分子間水素結合が重要でなくなることから、気相で糖を熱分解することでも分子間水素結合を制御した変換が可能であると考えられる。実際に、セルロースの熱分解により収率よく得られる揮発性中間体であるレボグルコサンの気相での熱分解反応を詳細に調べた結果、前述の溶媒中での結果と同様に、“こげる”とこれに関連する反応は全く起こらず、選択的に断片化反応が進行することがわかった。本結果より、加水分解を経由することなく、セルロースの熱分解中間体を気相で十分に反応させることで、有用低分子ケミカルスへと選択的に変換することが可能であることが示唆された。

リグニン

リグニンは木質バイオマスを構成する芳香族ポリマーであり、その有用低分子芳香族ケミカルスへのリファイナリーが注目されている。研究代表者らのモデル化合物を用いた詳細な分子機構研究により、350 程度の温度域でエーテル構造が開裂し、リグニン分子は効率的に低分子化されることが示されている。しかしながら、一般的にリグニンから低分子ケミカルスを高収率に得ることは容易ではない。本研究では、その理由として、低分子化により生成する初期生成物が再重合に対して高い反応性を持ち、この再重合により、低分子ケミカルスの生成量が大幅に低下することを明らかにした。また、再重合の分子機構としてキノンメチド中間体を経る経路が存在することを明らかにした。したがって、この再重合を抑制することができれば、リグニンも効果的に低分子生成物へと変換できることが示唆された。

再重合の抑制方法として、水素結合アクセプター溶媒の利用が提案された。再重合のキーン中間体であるキノンメチド生成には分子間でのプロトン移動が必要であり、例えば芳香族溶媒中ではそのプロトン移動が効果的に抑制され、再重合が抑制されることがわかった。この方法をリグニンの熱分解に応用することで、リグニンを効率的に低分子有用ケミカルスへと変換できる可能性があることが明らかになった。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

- 1) Matsuoka, S., Kawamoto, H. and Saka S., What is Active Cellulose in Pyrolysis? An Approach based on Reactivity of Cellulose Reducing End, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **106**, 138-146 (2014). DOI: 10.1016/j.jaap.2014.01.011
- 2) Kotake, T., Kawamoto, H., Saka, S., Mechanisms for the Formation of Monomers and Oligomers During the Pyrolysis of a Softwood Lignin, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **105**, 309-316 (2014). DOI: 10.1016/j.jaap.2013.11.018
- 3) Kotake, T., Kawamoto, H., Saka, S., Pyrolysis Reactions of Coniferyl Alcohol as a Model of the Primary Structure Formed During Lignin Pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **104**, 573-584 (2013). DOI: 10.1016/j.jaap.2013.05.011
- 4) Matsuoka, S., Kawamoto, H., Saka S., Influence of Hydroxyl Group Configuration on Pyrolytic Formation of 1,6-Anhydrohexopyranoses From Various

Hexoses: An Experimental And Theoretical Study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **103**, 300-306 (2013). DOI: 10.1016/j.jaap.2012.08.008

- 5) Kawamoto, H., Ueno, Y., Saka S., Thermal Reactivities of Non-Reducing Sugars in Polyether -Role of Intermolecular Hydrogen Bondings in Pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **103**, 287-292 (2013). DOI: 10.1016/j.jaap.2012.08.009
- 6) Matsuoka, S., Kawamoto, H., Saka S., Retro-Aldol-Type Fragmentation of Reducing Sugars Preferentially Occurring in Polyether at High Temperature: Role of the Ether Oxygen as a Base Catalyst, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **93**, 24-32 (2012). DOI: 10.1016/j.jaap.2011.09.005
- 7) Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S., The Effects of Combining Guaiacol and Syringol on their Pyrolysis, *Holzforschung*, **66**, 323-330 (2012). DOI: 10.1515/HF.2011.165
- 8) Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S., Gas- and Solid/Liquid-Phase Reactions during Pyrolysis of Softwood and Hardwood Lignins, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **92**, 417-425 (2011). DOI: 10.1016/j.jaap.2011.08.003
- 9) Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S., Thermal Reactivities of Catechols/Pyrogallols and Cresols/Xylenols as Lignin Pyrolysis Intermediates, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **92**, 76-87 (2011). DOI: 10.1016/j.jaap.2011.04.012
- 10) Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S., Thermal Reactions of Guaiacol and Syringol as Lignin Model Aromatic Nuclei, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **92**, 88-98 (2011). DOI: 10.1016/j.jaap.2011.04.011
- 11) Matsuoka, S., Kawamoto, H., Saka S., Reducing End-Group of Cellulose as a Reactive Site for Discoloration, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 1242-1247 (2011). DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2011.04.009
- 12) Matsuoka, S., Kawamoto, H., Saka S., Thermal Glycosylation and Degradation Reactions Occurring at the Reducing Ends of Cellulose during Low-Temperature Pyrolysis, *Carbohydr. Res.*, **346**(2), 272-279 (2011). DOI: 10.1016/j.carres.2010.10.018

[学会発表](計 26 件)

- 1) Kawamoto, H. (2013), Hydrogen bonding promotes pyrolytic reactions of carbohydrate pyrolysis (Oral), 21st European Biomass Conference & Exhibition. Setting the course for a biobased economy, Copenhagen, Denmark, June 3-7.
- 2) Kawamoto, H., Kotake, T., Saka, S. (2013), Molecular mechanisms in pyrolytic

- formation of monomers/oligomers from lignin (Poster), 21st European Biomass Conference & Exhibition. Setting the course for a biobased economy, Copenhagen, Denmark, June 3-7.
- 3) Kawamoto, H., Saka, S. (2012), Aromatic substance and polyether as media for controlled pyrolysis for chemical production from carbohydrates (Poster), 3rd International Cellulose Conference (ICC2012), Sapporo, Japan, October 10-12, P200.
 - 4) Fukutome, A., Kawamoto, H., Saka, S. (2012), Molecular-based study of gas and coke formation in gasification of cellulosic biomass (Poster), 3rd International Cellulose Conference (ICC2012), Sapporo, Japan, October 10-12, P204.
 - 5) Kawamoto, H., Ueno, Y., Saka, S. (2012) Thermal reactivities of reducing and non-reducing sugars in polyether: role of inter- and intra-molecular hydrogen bondings in pyrolysis (Oral), 19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (Pyrolysis 2012), Linz, Austria, May 21-25, 2012, P82.
 - 6) Matsuoka, S., Kawamoto, H., Saka, S. (2012) Influence of hydroxyl group configuration on pyrolytic formation of 1,6-anhydrohexoses from various hexoses: and experimental and theoretical study (Poster), 19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (Pyrolysis 2012), Linz, Austria, May 21-25, 2012, P171.
 - 7) Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S. (2011), Pyrolysis and Secondary Decomposition Reactions of softwood and hardwood lignins (Poster), 19th European Biomass Conference & Exhibition. From Research to Industry and Markets, Berlin, Germany, June 6-10.
 - 8) 河本晴雄、小竹毅郎、坂 志朗 (2014) 熱分解におけるリグニンの低分子化とそれを阻害する分子機構、第64回日本木材学会大会研究発表要旨集、2014年3月13-15日、松山、P15-04-0915.
 - 9) 庄司妙子、河本晴雄、坂 志朗 (2014) 加熱速度がセルロース熱分解における分解物の沸騰温度に及ぼす影響、第64回日本木材学会大会研究発表要旨集、2014年3月13-15日、松山、P15-04-0930.
 - 10) 福留明日香、河本晴雄、坂 志朗 (2014) 気相中でのレボグルコサンの熱分解反応機構、第64回日本木材学会大会研究発表要旨集、2014年3月13-15日、松山、P15-04-0945.
 - 11) 河本晴雄 (2014) リグニン熱分解における低分子化とそれを阻害する分子機構、第254回生存圏シンポジウム(第4回生存圏熱帯林人工林フラッグシップシンポジウム)、2014年2月27日、京都、pp.9-10 (招待講演)
 - 12) 河本晴雄、松岡聖二、坂 志朗 (2013) セルロース熱分解における1,6-無水糖生成機構(ポスター)、セルロース学会第20回年次大会講演要旨集、2013年7月18、19日、宇治、53-54.
 - 13) 福留 明日香、河本晴雄、坂 志朗 (2013) セルロース系バイオマスのガス化中間体としてのレボグルコサンの気相中での熱分解反応機構(ポスター)、セルロース学会第20回年次大会講演要旨集、2013年7月18、19日、宇治、55.
 - 14) 松田佳子、河本晴雄、坂 志朗 (2013) 側鎖からの水素引抜によるリグニンラジカル連鎖β-エーテル開裂機構の検討(口頭)、第58回リグニン討論会講演集、2013年11月12、13日、高松、42-45.
 - 15) 松田佳子、河本晴雄、坂 志朗 (2013)、リグニンの熱分解ラジカル連鎖β-エーテル開裂機構の解明 - Cβ水素引き抜きによる経路 -、第63回日本木材学会大会研究発表要旨集、2013年3月27-29日、盛岡、P27-03-0930
 - 16) 福留 明日香、河本晴雄、坂 志朗 (2013)、セルロース系バイオマスのガス化中間体としてのレボグルコサンの気相での熱分解反応特性、第63回日本木材学会大会研究発表要旨集、2013年3月27-29日、盛岡、P27-03-0945
 - 17) 河本晴雄、細谷隆史、上野貴臣、坂 志朗 (2012) 芳香族吾郷物中での非還元糖の熱安定化とその機構(ポスター)、セルロース学会第19回年次大会講演要旨集、2012年7月12、13日、名古屋、83.
 - 18) 河本晴雄、坂 志朗 (2012) 糖の熱分解機構:気相でなぜ安定化するのか(口頭)、第21回日本エネルギー学会大会講演要旨集(口頭)、2012年8月6、7日、東京、138-139.
 - 19) 小竹毅郎、河本晴雄、坂 志朗 (2012) 広葉樹リグニン熱分解における低分子シリングール類/グアイアコール類の生成挙動、第57回リグニン討論会講演集、2012年10月17、18日、福岡、-
 - 20) 上野貴臣、河本晴雄、坂 志朗 (2012) 非還元糖のポリエーテル中での熱安定化:熱分解における分子内及び分子間水素結合の役割(口頭)、第62回日本木材学会大会研究発表要旨集、2012年3月15~17日、札幌、P17-02-0900
 - 21) 小竹毅郎、河本晴雄、坂 志朗 (2012) コニフェリルアルコールの熱分解反応特性と針葉樹リグニン熱分解における役割(口頭)、第62回日本木材学会大会研究発表要旨集、2012年3月15~17日、札幌、P17-02-0915
 - 22) 小竹毅郎、河本晴雄、坂 志朗 (2011) コニフェリルアルコール及びシナピルアルコールの熱分解反応特性とリグニン熱

- 分解における役割(口頭)、第56回リグニン討論会講演集、2011年9月15、16日、山形、30-33.
- 23) 河本晴雄(2011)熱分解技術の最新動向と分子レベルでの視点からの考察、第11回バイオマス合同交流会、2011年11月9日、京都(招待講演)
- 24) 河本晴雄(2011)バイオリファイナリーに向けたリグニン熱分解機構からのアプローチ、リグニン討論会若手の会 日本木材学会バイオマス変換研究会 合同講演会、2011年9月16日、鶴岡(招待講演)
- 25) モード・アスマディ、河本晴雄、坂志朗(2011) 固/液相および気相でのリグニン熱分解機構(口頭)、第20回日本エネルギー学会大会講演要旨集、2011年8月9、10日、大阪、104-105.
- 26) 河本晴雄、安川雄也、坂志朗(2011) 芳香族化合物中でのレボグルコサン及びセルロースの熱分解挙動(口頭)、セルロース学会第18回年次大会講演要旨集、2011年7月14、15日、長野、27-28

〔図書〕(計1件)

- 1) 河本晴雄(2013)第4章 5 リグニンの熱分解による化学物質 in 「リグニン利用の最動向」、シーエムシー出版、東京、pp.128-136.

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

河本晴雄(KAWAMOTO HARUO)

研究者番号: 80224864

(2)研究分担者

坂志朗(SAKA SHIRO)

研究者番号: 50205697