

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14772

研究課題名(和文)セルロース結晶の熱分解反応制御による超高選択的ケミカル生産への挑戦

研究課題名(英文) Highly selective chemicals production by controlling pyrolysis reactions of cellulose crystals

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

研究成果の概要(和文)：熱分解によるバイオマスからのケミカル生産において、炭化反応を含む2次熱分解反応を制御することは重要である。セルロースは、一辺が数十ナノメートルの断面よりなる微結晶の集合体であり、その界面から熱分解が進行することから、微結晶間で起こる熱分解反応を制御することが必要である。そこで、本研究では、水素結合を制御し2次熱分解反応を抑制できる芳香族溶媒の可能性について検討した。その結果、極性な官能基を持つ芳香族溶媒が微結晶間に効果的に侵入し、2次熱分解反応を制御することで、レボグルコサンと5-HMFを効率的に生成することを明らかにした。また、5-HMFを経由したセルロースの炭化機構が新たに提案された。

研究成果の概要(英文)：Inhibition of the formation of solid carbonized substances during secondary degradation reactions would be quite effective for production of useful chemicals from biomass through pyrolysis. Cellulose is a composite material consisting of the crystallites with the diameter of ~10nm and decomposes from the surface of the crystallites in pyrolysis. In this study, aromatic solvents having polar substituents were found to penetrate into the space between crystallites effectively and control the secondary degradation reactions against complex carbonization reactions, which results in the effective production of levoglucosan and 5-HMF as useful chemicals. In addition, cellulose carbonization mechanism via 5-HMF was newly proposed.

研究分野：森林学・木質科学

キーワード：セルロース 熱分解 反応制御 ケミカル 芳香族溶媒 セルロース微結晶 レボグルコサン ヒドロキシメチルフルフラール

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。なかでも、世界の一次エネルギー需要の5倍に相当する量が毎年生産されている木質バイオマスは特に重要な位置づけにある。しかしながら、その利用技術は十分に準備されている状況にはない。

熱分解およびその他の熱化学変換技術は、その目的において特に注目されている技術である。というのも、安定な木質バイオマスを瞬時に分解することができ、熱分解自体が発熱反応であることから効率の面でも有利であるためである。しかしながら、炭化(こげる)反応が進行しやすく、これにより固体炭化物が生成するのみならず、その過程で複雑な2次熱分解反応が進行することで、得られる生成物は非常に複雑な組成となる。したがって、熱化学変換技術による木質バイオマスからのケミカルス生産では、如何に反応を制御し単純な組成の生成物を得るかが課題である。

2. 研究の目的

本研究では、木質バイオマスの主要構成成分であるセルロースに着目し、その1次熱分解により生成する中間体の2次熱分解反応を高度に制御することで、有用ケミカルスを高効率に生産する技術を提案することを旨とする。これにより、微結晶の集合体であるセルロースの熱分解制御方法について、新たな考え方の指針を示すことができると考えている。

3. 研究の方法

研究代表者は、芳香族溶媒のような非プロトン性溶媒中に溶解させることで、セルロースからの重要な1次熱分解物であるレボグルコサンを含む低分子の糖類が熱分解に対して著しく安定化されることを見出している。このような熱分解反応制御をセルロースに対して応用することで、セルロースをこがすことなく、有用低分子ケミカルスへと変換することが可能になると考えた。

しかしながら、一辺が数十ナノメートルの断面よりなる微結晶が無数に集合した複層構造を有するセルロースに対する非プロトン性溶媒の作用については不明である。ちなみに、セルロースの細胞壁の厚みを十ミクロンとすると、厚み方向に微結晶が数百~5百積層した構造になる。このようなセルロースの微細構造に着目した熱分解研究はほとんどないが、セルロース微結晶の熱分解が微結晶表面から起こることから、その熱分解反応を制御しようとする場合、微結晶表面にまで芳香族溶媒を導入することが不可欠と思われる。

このような理由から、本研究課題では、添加する溶媒として熱に安定な芳香族溶媒を用

い、芳香族溶媒の化学構造と熱分解制御活性との相関、安定に回収される生成物の化学構造、細胞壁内での2次熱分解(炭化)抑制機構について研究を進めた。

4. 研究成果

(1) 芳香族溶媒の化学構造と熱分解制御活性との相関

セルロース微結晶の表面が主に親水性界面よりなることが示唆されており、芳香族化合物のような非プロトン性溶媒のアクセスは容易ではないことが推測される。したがって、本研究ではまず、極性の官能基($>C=O$ 、 $>S=O$ 、 $>N$ など)を持つ一連の芳香族化合物を用い、それらのセルロース熱分解への影響を網羅的に調べることから開始した。その結果、芳香族溶媒がセルロースの熱分解(炭化)を抑制すること、レボグルコサンが収率よく生成すること、極性な官能基を持つ芳香族溶媒ほど高い活性を持つことなどが明らかになった。これらの結果から、極性な官能基を持つ芳香族溶媒が、セルロースの微結晶間に効果的に侵入し、そこで生成した1次熱分解物であるレボグルコサンの2次熱分解反応を抑制することが示唆された。本成果は、微結晶の集合体であるセルロースの熱分解反応を制御できる可能性を示唆した最初の研究成果である。

(2) 安定に回収される生成物の化学構造

極性の官能基($>C=O$ 、 $>S=O$ 、 $>N$ など)を持つ芳香族溶媒がセルロースの炭化を抑制するとともに、1次熱分解物であるレボグルコサンの2次熱分解を著しく抑制させることが明らかになった。しかしながら、レボグルコサンも糖類であり、糖の骨格がどのような機構で炭化物へと変換されているのかについては不明のままであった。そこで、炭化反応のキー中間体を捉える目的で、芳香族溶媒中で安定回収されるレボグルコサン以外の熱分解物について詳細に検討した。その結果、通常の熱分解では検出されなかった5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)が芳香族溶媒中での熱分解において認められるようになり、その収率が芳香族溶媒の炭化抑制効果と正の相関を示すことが明らかになった。また、モデル実験として5-HMFの熱分解を行ったところ、通常の熱分解では選択的に炭化物へと変換される一方、芳香族溶媒中ではこの炭化反応が効果的に抑制されたことから、5-HMFが炭化の鍵を握る中間体であり、その2次熱分解(炭化)が芳香族溶媒中で効果的に抑制されることが、芳香族溶媒中で炭化物生成が抑制される理由であることが示唆された。なお、5-HMFがセルロースから生成するためには還元糖の構造を経る必要があることから、セルロースの還元性末端および加水分解により生成する還元糖

が5-HMFの起源になっているものと考えられた。

さらに、芳香族溶媒中での熱分解処理途中のセルロースを加水分解することで未反応のセルロースを除去して得られる残渣が、薄いフィルム状の形態を有していることも明らかになった。これは、セルロース細胞壁の微細構造を考慮したセルロースの炭化機構と芳香族溶媒の作用機構を考える上で重要な知見である。

(3) 細胞壁内での2次熱分解(炭化)抑制機構

セルロースの細胞壁内で起こっている反応を、紫外線顕微鏡を用いて検討した。紫外線の波長(300ナノメートル程度)は細胞壁の厚さ(10ミクロン)と比べて十分に小さいことから、紫外線顕微鏡を用いることで、細胞壁内での挙動を追跡することが可能である。その結果、芳香族溶媒を用いない通常の熱分解では、紫外線吸収を示さない細胞壁の紫外線吸光度が熱分解の進行とともに均質に上昇したことから、細胞壁における炭化反応は比較的均質に進行していることが示唆された。なお、セルロース微結晶は10ナノメートルオーダーであるので、微結晶レベルでの解析は紫外線顕微鏡を用いても不可能である。また、紫外線吸収スペクトルの波形は5-HMFに類似していたが、これは5-HMFが炭化中間体であるという前述の提案と一致する。

芳香族溶媒中での熱分解物について同様の分析を行ったところ、炭化抑制の効果の順にセルロース細胞壁での紫外線吸収の吸光度が低下し、壁内では比較的均質に紫外線吸光度が分布していることが判明した。本結果は、用いた芳香族溶媒が紫外線波長の280ナノメートルの分解能レベルでは均質に細胞壁内に侵入し、そこでの炭化を抑制していることを示唆する。

また、炭化物生成の抑制効果は使用した芳香族溶媒の化学構造により異なったが、未反応のセルロースを加水分解した後に残渣として得られる炭化物(炭化中間体)は、生成量は異なるものの極めてよく似たIRスペクトルを示すことがわかった。

これらの成果より、芳香族溶媒の化学構造の相違による炭化抑制効果の違いは、セルロース細胞壁への芳香族溶媒のアクセシビリティの違いに起因しており、アクセシビリティの高い芳香族溶媒ほど炭化反応を抑制できる範囲が広いことが示唆された。

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4件)

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 (査読有)

Asuka Fukutome, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, Gas-phase pyrolysis of methyl glucosides and levoglucosan, *J. Wood Sci.*, **63**(3), 295-306, 2017 (査読有)

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 (査読有)

Haruo Kawamoto, Review of reactions and molecular mechanisms in cellulose pyrolysis, *Curr. Org. Chem.* **20**(23), 2444-2457, 2016 (査読有)

[学会発表](計11件)

野村高志、高田昌嗣、河本晴雄、坂志朗、セルロース炭化過程の紫外線顕微鏡観察、第68回日本木材学会大会、2018年3月14-16日、京都府立大学(京都)

Takashi Nomura, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, Controlled pyrolysis of cellulose in aromatic solvent: reactivity, product selectivity, and char morphology, The 4th International Cellulose Conference (ICC2017), October 17-20, 2017, Fukuoka.

Haruo Kawamoto, Asuka Fukutome, Shiro Saka, Roles of molten-and vapor-phase reactions in cellulose gasification, The 4th International Cellulose Conference (ICC2017), October 17-20, 2017, Fukuoka.

野村高志、河本晴雄、坂志朗、芳香族溶媒を用いたセルロースの熱分解反応制御、第26回日本エネルギー学会大会、2017年8月1-2日、ウインクあいち(名古屋)

河本晴雄、福留明日香、坂志朗、気相中でのレボグルコサンの特異的な熱安定性 - セルロース系バイオマスの熱分解において多量に生成する理由 -、第26回日本エネルギー学会大会、2017年8月1-2日、ウインクあいち(名古屋)

野村高志、河本晴雄、坂志朗、芳香族溶媒中での熱分解により生成するセルロースチャーの形態、セルロース学会第24回年次大会、2017年7月13-14日、岐阜大学(岐阜)

Haruo Kawamoto, Asuka Fukutome, Shiro Saka, Vapor-phase reactions of cellulose gasification, The 25th European Biomass Conference and Exhibition (EUBCE 2017), June 12-15, 2017, Stockholm, Sweden.

野村高志、河本晴雄、坂志朗、芳香族溶媒中でのセルロースの熱分解反応制御、第67回日本木材学会大会、2017年3月17-19日、九州大学(福岡)

Haruo Kawamoto, Taeko Shoji, Shiro Saka,
Inhibition of char formation from cellulose
in fast pyrolysis with aromatic substances,
The 21st International Symposium on
Analytical and Applied Pyrolysis (Pyro
2016), May 9-12, 2016, Nancy, France.

野村高志、河本晴雄、坂志朗、セルロース熱分解に及ぼす非プロトン性添加物の影響、第66回日本木材学会大会、2016年3月27-29日、名古屋大学(名古屋)
河本晴雄、庄司妙子、坂志朗、芳香族化合物共存下でのセルロースの急速熱分解、セルロース学会第22回年次大会、2015年7月9-10日、北海道大学(札幌)

〔図書〕(計0件)

〔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

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河本 晴雄 (KAWAMOTO HARUO)
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・
准教授
研究者番号：80224864

(2) 研究分担者

坂 志朗 (SAKA SHIRO)
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・
特任教授
研究者番号：50205697