

## 自己評価報告書

平成23年 4月28日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008年度～2011年度

課題番号：20380103

研究課題名 (和文) 木質バイオマスの官能基主導型熱分解機構解明

研究課題名 (英文) Functional group-oriented pyrolysis mechanisms of woody biomass

## 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

研究分野：農学

科研費の分科・細目：林学・林産科学・木質工学

キーワード：バイオマス、バイオエネルギー、バイオリファイナリー、熱分解、分子機構、官能基、セルロース、リグニン

## 1. 研究計画の概要

木質バイオマスは地球上に最も多量に存在するバイオマス資源であるが、有効には利用されているとは言えない。研究代表者らは、熱分解反応制御による、高選択的な燃料および有用ケミカル・材料への新規なバイオリファイナリー技術開発を目的に、分子レベルでの木質バイオマスの熱分解機構解明を進めている。本研究課題は、特にバイオマス成分中に存在する官能基に着目したものである。木質バイオマスの熱分解は、石油、石炭と比べて比較的低温で進行するが、我々はこれが木質バイオマス成分中に存在する反応性の高い官能基の分解に起因すると考えている。

## 2. 研究の進捗状況

木質バイオマス成分を構成する主要成分であるセルロース (多糖類) とリグニン (芳香族化合物) それぞれについて、検討を進めている。

セルロースについては、高分子鎖の一方に存在する還元性末端 (アルデヒドとしての性質を有する) に着目した検討を行った。その結果、還元性末端はその他の部位と比べて高い反応性を示し、この構造がまず熱分解され、これが比較的低温におけるセルロースの熱着色の原因であることが明らかになった。また、アルコール共存下でセルロースを処理することで、アルコールは還元性末端と無触媒で反応し、グリコシドへと変換されることが見出され、さらに、調製されたアルコール処理セルロースが高い耐熱着色性を示すこと

を見出した。なお、本成果は、特許として申請中であるが、セルロースおよび製紙業界より多くの問い合わせをいただいている。

リグニンについては、官能基としてフェノール性水酸基とベンジル基 (側鎖 $\alpha$ 位) に着目して検討した結果、これらの官能基からの水素引き抜きによるラジカル連鎖反応によりリグニン中の結合様式の 50-70% を占めるエーテル結合の開裂が進行し、リグニン分子は低分子化されることが明らかになった。また、これらの反応に及ぼす芳香核構造の影響を明らかにした。次に、低分子化の後に生成する揮発性成分の 2 次分解過程を検討した。その結果、この段階で重要な官能基はベンゼン環に置換したメトキシ基であり、この酸素-炭素結合のラジカル開裂により生成するラジカル種の反応性により 2 次分解反応の大部分を説明できることが明らかになった。

## 3. 現在までの達成度

前述のように、セルロースとリグニンの分子レベルでの熱分解機構の解明が進み、これらの機構において中心的な役割を果たしているのが分子中に存在する官能基であることが明らかになってきた。また、得られた分子機構の成果を基に、これらの官能基の反応性を制御することで、熱分解生成物を大きく制御できる可能性も示されてきている。以上のことから、概ね初期の研究目的は達成されているものと思っている。

## 4. 今後の研究の推進方策

官能基の反応性に着目したセルロース、リ

グニンの熱分解機構解明をさらに進めるとともに、木質バイオマスの新規なバイオリファイナリー技術の創成を目的に、革新的な熱分解（生成物）制御法の提案を行う。

#### 5. 代表的な研究成果

（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 9 件）

- ① Hosoya, T., Kawamoto, H. and Saka S., Solid/liquid- and vapor-phase interactions between cellulose- and lignin-derived pyrolysis products, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **85**, 237-246 (2009), 査読有.
- ② Watanabe, T., Kawamoto, H. and Saka S., Radical chain reactions in pyrolytic cleavage of the ether linkages of lignin model dimers and a trimer, *Holzforschung*, **63**(4), 424-430 (2009), 査読有.
- ③ Matsuoka, S., Kawamoto, H. and 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),.
- ④ Matsuoka, S., Kawamoto, H. and Saka S., Reducing end-group of cellulose as a reactive site for discoloration, *Polym. Degrad. Stab.*, in press (2011) (doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.04.009), 査読有.
- ⑤ Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S., Thermal reactivities of catechols/pyrogallols and cresols/xilenols as lignin pyrolysis intermediates, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, in press (2011) (doi: 10.1016/j.jaap.2011.04.012), 査読有.

〔学会発表〕（計 22 件）

- ① 松岡聖二、河本晴雄、坂 志朗（2011）、糖熱分解における分子内および分子間水素結合の役割ーポリエーテル中での還元糖の熱分解特性からの提案ー、第 61 回日本木材学会大会研究発表要旨集、2010 年 3 月 18~20 日、京都、Z18-01-1545
- ② 松岡聖二、河本晴雄、坂 志朗（2011）、セルロースの熱変色における還元性末端の役割（ポスター）、第 61 回日本木材学会大会研究発表要旨集、2010 年 3 月 18~20 日、京都、K19-P-AM06
- ③ Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S.（2010）、Pyrolysis reactions of catechols, pyrogallols, cresols and xilenols as lignin pyrolysis intermediates、第 55 回リグニン討論会講演集、2010 年 10 月 20、21 日、京都、

94-97

- ④ 渡辺敏弘、河本晴雄、坂 志朗（2009）、2 量体モデル化合物を用いて検討した木材熱分解におけるリグニンラジカル連鎖反応、第 59 回日本木材学会大会研究発表要旨集、2009 年 3 月 15~17 日、松本、P15-1530.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：セルロースの高温での着色を抑制する方法

発明者：河本晴雄、松岡聖二、坂志朗

権利者：京都大学

種類：特許

番号：特開 2010-159364

出願年月日：2009 年 1 月 9 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：