

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 7日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

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の解明

研究課題名（英文） Molecular Based Pyrolysis Mechanisms Focusing on the Functional Groups 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

研究成果の概要（和文）：

ガス化、急速熱分解などの熱化学変換技術において、その基本原理である木質バイオマスの熱分解反応機構を明らかにし、反応制御することで生成物の選択性の向上を図ることは重要である。このような背景から、化石資源とは異なり、水酸基、フェノール基、アルデヒド基などの種々の官能基を含む木質バイオマスの熱分解において、これらの官能基の果たす役割を、構成成分であるセルロースとリグニンに着目して明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Understanding the reaction mechanisms of woody biomass pyrolysis is important to improve the product selectivity in various thermochemical conversion processes such as gasification and fast pyrolysis. In this research project, roles of the functional groups, i. e. -OH, aldehyde and so on, in constituent polymers are clarified at the molecular level, focusing on cellulose and lgnin.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

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：木質バイオマス・バイオエネルギー・熱分解・分子機構・官能基

1. 研究開始当初の背景

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（年間生産量：エネルギーベースで世界の一次エネルギー需要の7-8倍）。したがって、その効率的な利用技術の開発は、持続可能な社会を実現する上で極めて重要な課題である。

熱処理は、木質およびセルロース系材料の加工の際にしばしば用いられる手法である

が、着色、解重合による強度低下などの問題がある。一方、ガス化、液化などの加熱をベースとする変換技術は、最も実用化に近い木質バイオマスのエネルギー化、ケミカルスへの変換技術として期待されているが、生成物の選択性が低く、これにより変換効率が低下するのみならず、ガス化におけるターレットラブルのようにプロセスの構築そのものが困難になることなどが解決を要する問題点と

して存在する。

これらの熱処理技術の基本原則が木材の熱分解であり、熱分解機構の詳細が明らかになれば、これらの問題解決の糸口が見えてくるものと考えられる。しかしながら、研究代表者が熱分解機構解明研究を開始した10年前の時点では、分子レベルでの熱分解機構については驚くほどわかっていない状況にあった。

2. 研究の目的

本課題を開始するまでの研究において、研究代表者はあることの重要性に気づいた。それは、木材構成成分に存在する官能基であり、それらの相互作用の重要性であった。従来から疑問に思っていたことに、石油のクラッキング（熱分解）が500℃以上の高温を要するのに対し、木材の熱分解が150-350℃と比較的低温でも進行する事実がある。石油のクラッキングに高温が必要な理由は、その開始にC-Cなどの化学結合のホモリティック（ラジカル）開裂が必要であるためであるが、木材構成成分について検討してみても、このような低温で開裂する程小さな結合解離エネルギーをもつ結合は見当たらない。そこで、申請者は、以下の仮説を立てるに至った。

仮説：“官能基の反応（イオン反応を含む）を開始反応とするラジカル連鎖・伝播・停止反応を経て木質バイオマスの熱分解が進行する”

このような背景から、本研究課題では、木質バイオマスの高効率エネルギー変換、有用ケミカルへの変換、材料としての高度利用を可能にするための基礎的な原理として、木質バイオマスの熱分解反応機構を官能基の反応性に着目して分子レベルで解明することを研究目的とした。

3. 研究の方法

本研究課題では、従来あまりなされてこなかった分子レベルでの反応機構の観点から、木質バイオマスの熱分解研究を進めた。その為には、まず、生成物を単離・生成し、NMR, MSなどの分析により、それらの化学構造を正確に同定することから開始した。また、生成物の化学構造が明らかになると、反応機構の議論が可能になるが、その際に適切なモデル化合物を合成し、使用することで、反応性に及ぼす化学構造の影響を系統的に示すことで、熱分解反応機構の提案を行った。さらに、

木質バイオマスのエネルギー、ケミカルへの変換方法、材料としての高度利用方法の提案を常に意識して研究を進めた。

4. 研究成果

(1) セルロース

セルロースの熱分解機構に関するものとして、アルデヒドとしての性質を持つ還元性末端基と水酸基の役割について以下の成果が得られた。

還元性末端

セルロースの熱分解において還元性末端基が他のグルコースユニットに対して優先して熱分解を起こすことが、実験的に確かめられた。また、比較的低温（<280℃）での熱分解において、還元性末端は、熱グリコシル化反応と着色物質を与える熱分解反応の2種の競合する反応を受けることが明らかになった。さらに、アルコール類を添加した系では、還元性末端での熱グリコシル化がより優先して進行することで、セルロースの還元性末端基がブロックされ、熱着色などの熱分解反応が抑制されることが明らかになった。本法を応用することで、耐熱着色性を高めたセルロースを調製することが可能になることも示され、本成果は、特許として申請された。

また、還元性末端の反応性がバルクセルロースの熱分解に及ぼす影響に関連する成果として、還元性末端が共存することで、非還元性の中間ユニットの開裂が促進されることがわかった。本成果は、還元性末端の反応が引き金となってセルロース全体の熱分解反応が開始するという新たな提案につながり、その詳細については現在検討中である。

水酸基

還元性末端のモデル化合物として用いたグルコースの反応性から、糖一般に適用される熱分解原理「水酸基間で形成される水素結合が酸性、塩基性触媒として働くことで糖の熱分解が起こる」が提案された。以下にこれについて簡単に説明する。新たな原理を提案するに至った実験結果は、非プロトン性のポリエーテル中でグルコース（還元糖）が熱安定化され、さらにより高温では、通常の熱分解で認められるグリコシル化による多糖類の生成や脱水反応ではなく、C2、C3カルボニル類を与えるフラグメンテーションが高選択的に進行した。この現象を研究代表者らは、グルコース分子間の水素結合が阻害され、その結果グルコース分子へのプロトン供与（酸性触媒として作用）が阻害されるためと考え、上記の原理を提案した。抑制されたグリコシル化や脱水反応は一般に酸性で触媒される反応である。研究代表者らは、これ以外に、高いπ電子を持つ芳香族化合物中ある

いは気相で糖が熱に対して著しく安定化されることを報告してきたが、提案された原理により、このいずれも合理的に説明された。また、高温での IR スペクトルの測定結果からも上記提案が示唆された。

これらの成果は、セルロース、ヘミセルロースなどの木質バイオマス多糖の熱分解反応を劇的に制御できる可能性を示しており、高選択的な熱化学変換技術の開発に重要な示唆を与えるものと思われる。

(2) リグニン

リグニンの主要な熱分解は 300~350°C の温度域で起こることがわかっている。本研究課題では、この温度域での反応とその後の二次分解挙動について検討し、以下の成果がえられた。なお、二次熱分解については、一次熱分解と同様の温度である 300~350°C、より高温の 450°C、600°C に分けて記す。

一次熱分解 (300-350°C)

この温度域では、リグニン中の結合様式の半分以上を占めるエーテル構造が開裂し、低分子芳香族化合物が揮発性生成物として生成する。

まず、エーテル開裂機構については、ラジカル連鎖機構が重要な役割を果たしていることが示唆された。すなわち、フェノール性水酸基あるいはベンジル-H からラジカル種が水素を引き抜くことで、ラジカル連鎖的にエーテル構造が開裂することが、二量体モデル化合物を用いた生成物の解析および重水素同位体効果により明らかになった。また、針葉樹と広葉樹ではリグニンの芳香核構造が異なるが、いずれの芳香核構造においても、同様のラジカル連鎖機構で説明できることがわかった。

一次熱分解物の二次反応 (300-350°C)

上述の一次熱分解で生成する分解物はリグニン中の芳香核構造の側鎖に二重結合を含む。二量体モデル化合物を用いた検討により示唆された桂皮アルコール類を含む種々のモデル化合物を用いてこれらの二次熱分解反応特性を検討した結果、いずれも重合反応に対して高い反応性を示し、生成と同時に大部分は重合物へと変換されることがわかった。また、この過程では、生成物の揮発性が重要であり、相対的に高い揮発性を持つ生成物がより選択的に回収されることもわかった。さらに、揮発性生成物の側鎖の化学構造については、徐々に飽和炭化水素あるいは水素へと変換され、この過程においては水素ラジカルの寄与が示唆された。

二次熱分解 (~450°C)

450°C あたりまで加熱されるとリグニン芳香核に置換したメトキシ基が反応を開始することで、生成物組成が劇的に変化することが判明した。すなわち、メトキシ基の酸

素-炭素結合のラジカル開裂と、この反応に付随して起こるメトキシ基のメチル基への転位反応である。リグニン中には多数のメトキシ基が存在し、それらが同時に反応を開始することが生成物を劇的に変化させる理由と考えられた。また、一度に多量のラジカルを生成することもその理由の一つと考えられる。芳香核構造がグアイアシル核、シリングル核からカテコール、ピロガロール (メトキシ基が OH に変化したもの)、クレゾール、キシレノール (メトキシ基がメチル基に変化したもの) へと変化する。

この過程で、コーク (気相で生成した炭化物) が生成するが、この重要な中間体として上記メトキシ基の反応中間体であるオルト-キノンメチドが提案された。コーク生成の反応性はメトキシ基を 1 個含むグアイアシル核と比べて 2 個含むシリングル核で高く、これについては、後者においてキノンメチドを経たコーク生成反応の機会が二度存在することによって考えられる。

なお、生成するメチルラジカルが水素を受け取ることで、この過程でメタンが生成する。ガス化 (>600°C)

上述のようにメトキシ基の反応によりメタンを生成するが、600°C 以上の温度域で、カテコール/ピロガロール類、クレゾール/キシレノール類のガス化が進行することが明らかになり、これらの反応機構の提案を行った。

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 23 件)

- 1) Matsuoka, S., Kawamoto, H. and 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. Pyrol.*, 93, 24-32 (2012). DOI: 10.1016/j.jaap.2011.09.005
- 2) 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
- 3) Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S., Gas- and Solid/Liquid-Phase Reactions during Pyrolysis of Softwood and Hardwood Lignins, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 92, 417-425 (2011). DOI: 10.1016/j.jaap.2011.08.003

- 4) Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S., Thermal Reactivities of Catechols/Pyrogallols and Cresols/Xylenols as Lignin Pyrolysis Intermediates, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 92, 76–87 (2011). DOI: 10.1016/j.jaap.2011.04.012
 - 5) Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S., Thermal Reactions of Guaiacol and Syringol as Lignin Model Aromatic Nuclei, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 92, 88–98 (2011). DOI: 10.1016/j.jaap.2011.04.011
 - 6) 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.polymdegradstab.2011.04.009
 - 7) 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
 - 8) Watanabe, T., Kawamoto, H., 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). DOI: 10.1515/HF.2009.076
 - 9) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., Solid/Liquid- and Vapor-Phase Interactions between Cellulose- and Lignin-Derived Pyrolysis Products, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 85, 237–246 (2009). DOI: 10.1016/j.jaap.2008.11.028
 - 10) Kawamoto, H., Morisaki, H., Saka, S., Secondary Decomposition of Levoglucosan in Pyrolytic Production from Cellulosic Biomass, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 85, 247–251 (2009). DOI: 10.1016/j.jaap.2008.08.009
 - 11) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., Role of Methoxyl Group in Char Formation from Lignin-Related Compounds, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 84, 79–83 (2009). DOI: 10.1016/j.jaap.2008.10.024
 - 12) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., Secondary Reactions of Lignin-Derived Primary Tar Components, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 83, 78–87 (2008). DOI: 10.1016/j.jaap.2008.06.003
 - 13) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., Different Pyrolytic Pathways of Levoglucosan in Vapor- and Liquid/Solid-Phases, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 83, 64–70 (2008). DOI: 10.1016/j.jaap.2008.06.008
 - 14) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., Pyrolysis Gasification Reactivities of Primary Tar and Char Fractions from Cellulose and Lignin as Studied with a Closed Ampoule Reactor, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 83, 71–77 (2008). DOI: 10.1016/j.jaap.2008.06.002
 - 15) Nakamura, T., Kawamoto, H., Saka, S., Pyrolysis Behavior of Japanese Cedar Wood Lignin Studied with Various Model Dimers, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 81, 173–182 (2008). DOI: 10.1016/j.jaap.2007.11.002
 - 16) Kawamoto, H., Ryoritani, M., Saka, S., Different Pyrolytic Cleavage Mechanisms of β -Ether Bond Depending on the Side-Chain Structure of Lignin Dimers, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 81, 88–94 (2008). DOI: 10.1016/j.jaap.2007.09.006
 - 17) Kawamoto, H., Nakamura, T., Saka, S., Pyrolytic Cleavage Mechanisms of Lignin Ether-Linkages: A Study on *p*-Substituted Dimers and Trimers, *Holzforschung*, 62, 50–56 (2008). DOI: 10.1515/HF.2008.007
- [学会発表] (計 41 件)
- 1) 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, 19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (Pyrolysis 2012), Linz, Austria, May 21–25, 2012, P82.
 - 2) 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, 19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (Pyrolysis 2012), Linz, Austria, May 21–25, 2012, P171.
 - 3) 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、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
 - 4) 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
- 5) 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
 - 6) 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、第56回リグニン討論会講演集、2011年9月15、16日、山形、30-33.
 - 7) 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、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.
 - 8) 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、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
 - 9) 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—ポリエーテル中での還元糖の熱分解特性からの提案—、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
 - 10) Mohd Asmadi、Haruo Kawamoto、Shiro Saka (2011)、Pyrolytic reactions of guaiacol/syringol mixture、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、P18-05-1615
 - 11) 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、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
 - 12) Asmadi, M.、Kawamoto, H.、Saka, S. (2010)、Pyrolysis reactions of catechols, pyrogallols, cresols and xylenols 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
 - 13) Asmadi, M.、Kawamoto, H.、Saka, S. (2010)、Thermal decomposition pathway of guaiacol and syringol as model lignin aromatic nuclei、第19回日本エネルギー学会大会講演要旨集、2010年8月2、3日、東京、106-107
 - 14) 福留明日香、河本晴雄、坂 志朗 (2010)、木材多糖熱分解物のガス化特性、第19回日本エネルギー学会大会講演要旨集、2010年8月2、3日、東京、108-109
 - 15) Kawamoto, H.、Hosoya, T.、Saka, S. (2009)、Gasification studies of woody biomass at the molecular level, 17th European Biomass Conference & Exhibition. From Research to Industry and Markets, Hamburg, Germany, June 29-July 2.
 - 16) Asmadi, M.、Kawamoto, H.、Saka, S. (2009)、Gasification characteristics of some softwood and hardwood species, 17th European Biomass Conference & Exhibition. From Research to Industry and Markets, Hamburg, Germany, June 29-July 2.
 - 17) Matsuoka, S.、Kawamoto, H.、Saka, S. (2009)、Some low-temperature phenomena of cellulose pyrolysis, 17th European Biomass Conference & Exhibition. From Research to Industry and Markets, Hamburg, Germany, June 29-July 2.
 - 18) Kawamoto, H. (2009)、Molecular mechanisms in wood pyrolysis, The 237th ACS Symposium, Salt Lake City, USA, March 22-26.
 - 19) Kawamoto, H. (2009)、Ether cleavage mechanisms of lignin as studied with dimers and trimers, The 237th ACS Symposium, Salt Lake City, USA, March 22-26.
 - 20) 河本晴雄 (2009) 木材からの合成ガス(水素+一酸化炭素)製造とC1化学による材料・ケミカル製造の可能性、第33回先端繊維素材研究委員会講演会 繊維加工研究委員会関西委員会講演会—グリーン材料とその繊維技術への展開—、2009年10月23日、京都、pp21-30.
 - 21) 河本晴雄 (2009) 分子レベルで見た木質バイオマスの熱化学変換技術、第59回日本木材学会大会 企画講演、2009年3月15-17日、松本.
 - 22) 河本晴雄 (2009) 木材のガス化におけるリグニンの挙動、第112回生存圏シンポジウム—メタボロミクスに基づく人類の生存基盤構築—、2009年3月18日、京都、pp15-16.
 - 23) 松岡聖二、河本晴雄、坂 志朗 (2010)、アルコール共存下におけるセルロース還元性末端の熱グリコシル化反応と熱分解反応、第60回日本木材学会大会研究発表要旨集、2010年3月17~19日、宮崎
 - 24) Asmadi, M.、Kawamoto, H.、Saka, S. (2009)、Pyrolysis behaviors of softwood and hardwood lignins in wood pyrolysis、第54回リグニン討論会講演集、2009年10月29、30日、静岡、82-85
 - 25) 松岡聖二、河本晴雄、坂 志朗 (2009)、セルロース低温熱分解における還元性末

- 端の役割、第 18 回日本エネルギー学会大会講演要旨集、2009 年 7 月 30、31 日、北海道大学
- 26) 松岡聖二、河本晴雄、坂 志朗 (2009)、セルロース還元性末端の熱グリコシル化、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、PP009.
- 27) 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.
- 28) 細谷隆史、河本晴雄、坂 志朗 (2009)、セルロースおよびリグニン由来一次熱分解物のガス化特性、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、P15-1600.
- 29) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S. (2008) Interactions between cellulose- and lignin-derived pyrolysis products in wood gasification, 18th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (Pyrolysis 2008), Lanzarote, Canary Island, Spain, May 18-23, 2008.
- 30) Kawamoto, H., Morisaki, H., Saka, S. (2008) Decomposition of levoglucosan in the recovering process from cellulosic biomass through pyrolysis, 18th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (Pyrolysis 2008), Lanzarote, Canary Island, Spain, May 18-23, 2008.
- 31) 細谷隆史、河本晴雄、坂 志朗 (2008)、芳香族化合物中での糖の熱分解、セルロース学会第 15 回年次大会講演要旨集、2008 年 7 月 10、11 日、京都、79-80
- 32) 渡辺敏弘、河本晴雄、坂 志朗 (2008)、 β -エーテル型リグニン 2 量体モデル化合物の熱分解における同位体効果、第 53 回リグニン討論会講演集、2008 年 10 月 30、31 日、東京、62-65
- 33) 細谷隆史、河本晴雄、坂 志朗 (2008)、木材ガス化におけるセルロース-リグニン間の相互作用、第 53 回リグニン討論会講演集、2008 年 10 月 30、31 日、東京、66-69

[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：22 年 1 月 9 日

国内外の別：国内

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・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・教授

研究者番号：50205697