

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25660131

研究課題名(和文) コヒーレント光照射によるセルロースの瞬時熱分解法の確立と生成物の同定

研究課題名(英文) Identification of the products of rapid thermal decomposition of cellulose by coherent laser light irradiation

研究代表者

安藤 恵介 (Ando, Keisuke)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・講師

研究者番号：70262227

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：セルロース99%以上の定量分析用紙を、気乾、湿潤、水中で浸漬の状態に置き、CO<sub>2</sub>レーザーのパルス光を出力と照射時間を変えレンズを通さずに照射した。その結果、連続照射では熱分解生成物の約80%はレボグルコサンであり、その他フルクトース、5-HMF、セロビオースなどが得られた。パルス照射ではレボグルコサンの生成割合が53%と低くなった。これは生じた熱分解生成物がその後分解されるという連続照射中の現象が抑制されたためと考えられる。また、水中ではオリゴ糖類が多く生成され、レボグルコサン、有機酸とアルコール類は生成されなかったことから、水中では脱水反応が抑制されたことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The filter paper (The - cellulose 99%) was used with three different conditions( air-dried, moist, placed in water). The filter paper was irradiated with CO<sub>2</sub> laser without focal lens. As a result, in the continuous irradiation of air-dried condition, percentage of levoglucosan was about 80 % of the thermal decomposition products. Other decomposition products were fructose , 5-HMF and cellobiose. The percentage of levoglucosan was 53% in the pulsed irradiation of air-dried condition. In case of water dipped samples, oligosaccharides are generated, but levoglucosan, organic acids and alcohols were not generated. It was suggested that the dehydration reaction is suppressed in samples with water.

研究分野：植物材料加工学

キーワード：セルロース CO<sub>2</sub>レーザー 分解生成物 多糖類

様式 C-19、F-19、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多糖の一種であるセルロースを熱分解すると、様々な糖類が得られることが知られている。セルロースの一般的な熱分解法は乾留である。一方、CO<sub>2</sub>レーザによる熱分解法も試みられているが、これにより生じる分解生成物はレボグルコサンが確認されているに過ぎない。

2. 研究の目的

CO<sub>2</sub>レーザ照射によるセルロース分解の際の照射条件および試料の水分状態が、分解生成物に及ぼす影響を調べるため、出力、照射時間、試料の含水率を変化させ、それぞれの条件における分解生成物を同定する。これにより CO<sub>2</sub>レーザ光によりセルロースをマイクロ秒オーダーで熱分解させ、有用成分に変換する新しい技術のための基礎的な情報を得る。

3. 研究の方法

試料には定量分析用のろ紙 No. 6 (東洋濾紙製) を用いた。平成 25 年度は CO<sub>2</sub>レーザ (ロフィン・バーゼル製、最大出力 2.5 kW) を、レンズを通さずに、出力範囲を 100~220 W として、テーブルを 30~100 mm/sec で送りながらレーザを連続的に照射した。表 1 に供試レーザの主な仕様を示した。

表 1 供試レーザの主な仕様

発振波長	10.6 μm
励起方法	直流放電
定格出力	2500 W
出力範囲	10 - 100 %
安定度	±2 %
ビーム径	20 mm ± 3°
ビーム拡散角	< 0.15 mrad
ビーム品質値	K = 0.95
モード	RF
パルス周波数	CW or 2 - 5000 Hz

分解生成物は、超音波洗浄機を用いて水に溶解させ、遠心濾過後、高速液体クロマトグラフィー (HPLC, 島津製作所製 LC-10A) および高速陰イオン交換クロマトグラフィー (HPAEC, ダイオネクス製 ICS-3000) で分析し、その組成を調べた。同定物質と分析機器及び用いたカラムを表 2 に示した。

表 2 同定物質と機器及び使用カラム

同定物質	分析機器	カラム
オリゴ糖類	HPAEC	CarboPac PA1 (ダイオネクス)
レボグルコサン, グルコース	HPLC	KS-801(昭和電工)
その他の単糖類, フルフラール, 5-HMF	HPLC	ULTLON 80-P (信和化工)
低分子重量アルデヒド, ケトン	HPLC	Aminex HPX-87H (バイオ・ラッド)

平成 26 年度は同じ試料を、気乾、湿潤(純水中に 1 分間浸漬)、水中で浸漬(ポリプロピレン容器に純水を水深が 5 mm になるように入れ、底にろ紙を浸漬)の状態に置き、CO<sub>2</sub>レーザのパルス光を出力と照射時間を変えレンズを通さずに照射した。それぞれの照射条件を表 3~5 に示した。

表 3 気乾状態での照射条件

照射出力(W)	110, 150
照射時間(ms)	50, 100

表 4 湿潤状態での照射条件

照射出力(W)	110, 150, 200, 300, 450
照射時間(ms)	100

表 5 水中浸漬状態での照射条件

照射出力(W)	150, 300, 450, 600, 750, 900, 1050
照射時間(ms)	100

分解生成物の分析方法は 26 年度と同様とした。

4. 研究成果

連続照射した試料のうち、安定した処理の行えた出力 80W のもの(図 1)と 150W のもの(図 2)における分析結果を図 3 に示した。

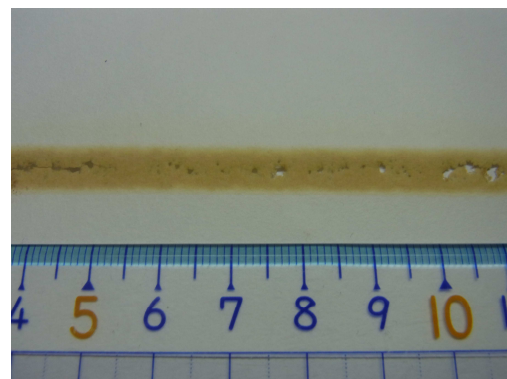


図 1 出力 80 W での熱分解試料

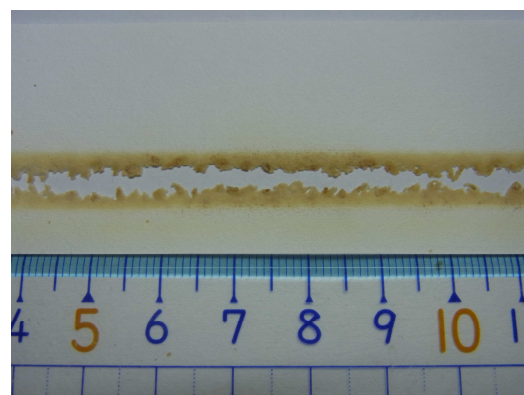


図 2 出力 150 W での熱分解試料

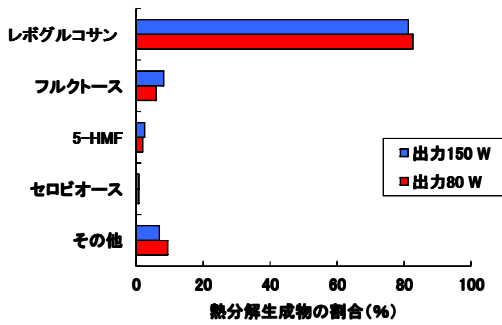


図3 連続照射による分解生成物の割合

このように連続照射試料の分解生成物の分析結果から、出力の違いによる生成物の構成には大きな違いは見られず、熱分解生成物の約80%はグルカン鎖が脱水反応してできたレボグルコサンであり、その他フルクトース、5-HMF、セロピオースなどが得られることが分かった。

パルス照射した試料の例を気乾状態のものを図4、湿潤状態のものを図5、水中浸漬状態のものを図6にそれぞれ示した。



図4 気乾状態での熱分解試料  
照射出力 110 W、照射時間 100 ms



図5 湿潤状態での熱分解試料  
照射出力 300 W、照射時間 100 ms

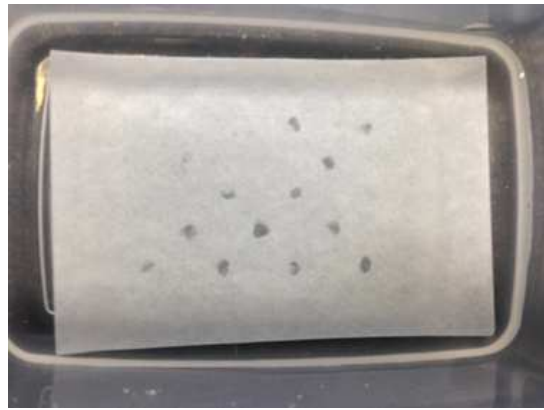


図6 水中浸漬状態での熱分解試料  
照射出力 1050 W、照射時間 100 ms

同一の試料状態(気乾、湿潤、水中浸漬)で照射条件を変更した場合の例を最も照射出力範囲の広い水中浸漬をとりあげ、図7に示した。

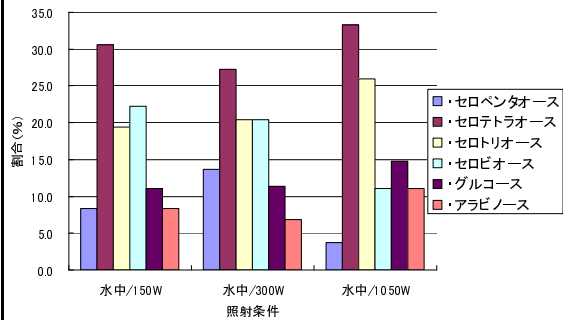


図7 水中浸漬試料の分解生成物の割合

このように、照射条件の違いによる生成物割合には大きな差は見られなかった。

全ての試料状態における分解生成物の分析結果を図8に示した。

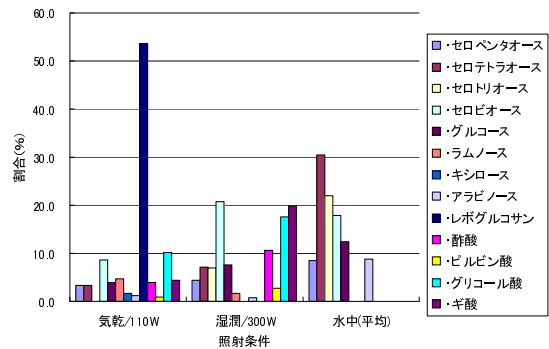


図8 パルス照射による分解生成物の割合

この図より、パルス照射ではレボグルコサンの生成割合が53%と低くなった。これは、パルス照射では、連続照射における照射前半で生じた熱分解生成物が後半でさらに分解されるとい現象が抑制されることから、瞬間加熱・瞬間冷却によって、ろ紙の熱分解が

途中で止まったためと考えられる。また、水中ではオリゴ糖類が多く生成され、レボグルコサン、有機酸とアルコール類は生成されなかったことから、水中では脱水反応が抑制されたことが示唆された。

以上のように、CO<sub>2</sub> レーザ光によりセルロースを急速に熱分解させ、有用糖類に変換する新しい技術のための基礎的な情報を得ることができた。

#### 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 件)

〔学会発表〕 (計 1 件)

- ① 永井啓介、安藤恵介、服部順昭、Harifara Rabemanolontsoa、中原悠、坂志朗、CO<sub>2</sub> レーザによるセルロースの熱分解と分解生成物の分析、第64回日本木材学会大会、2014年3月13日、愛媛県立文化会館(愛媛県・松山市)

〔図書〕 (計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等  
東京農工大学科学技術展 2014 11月7日～9日

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

安藤 恵介 (ANDO Keisuke)  
東京農工大学・(連合) 農学研究科・講師  
研究者番号：70262227

##### (2) 研究分担者

服部 順昭 (HATTORI Nobuaki)

東京農工大学・(連合) 農学研究科・教授  
研究者番号：90115915

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

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：