

## 論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻

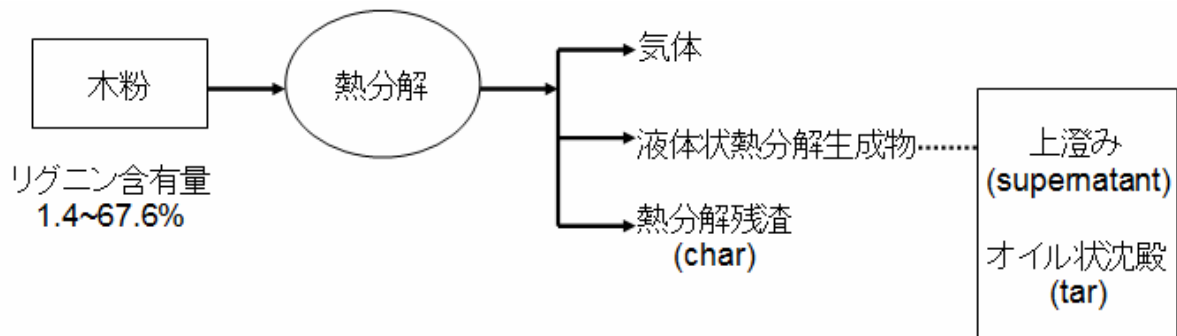
平成 20 年度博士課程 進学

氏名 錦織 香

指導教員名 松本 雄二

論文題目 樹木の熱分解生成物に関する定量的研究

木材の熱分解は、木材からの有用産物生産の手法としても、また、樹木細胞壁の化学分析法としても多くの研究がある。木材の熱分解によって、熱分解残差(char)や気体とともに、液体状生成物（木酢液）が得られる。液体状生成物には多種の低分子有機化合物が含まれおりその有効利用が展望されているが、定量的評価は充分とは言えない。また、木材中の成分であるセルロース・ヘミセルロース・リグニンが単独で存在する場合の熱分解挙動と、共存系として存在する場合の熱分解挙動は異なると考えられているにもかかわらずどのように異なっているかの解明は不十分である。本研究では、実験用の管状炉熱分解装置を用いて、(1)個々の熱分解生成物が木材からどの程度の収率で得られるかを厳密に評価する、(2)リグニンおよび多糖類が共存していることが個々の熱分解生成物の生成挙動にどう影響するかを解明する、の二点を目的とした。



まず木粉を管状炉で熱分解し、熱分解残渣（char）、生じた気体を冷却して得られた液体状熱分解生成物、および気体の重量収率と熱分解条件の関係を定量的に評価した。最高熱分解温度 600℃、昇温速度毎分 3.5℃の条件では、熱分解残渣、液体状生成物、気体の元の木粉に対する重量収率は、それぞれ約 30%、40~50%、20~30%であった。液体状生成物は上澄み（supernatant）と黒色オイル状の沈殿（tar）に分離しているのをアセトンにかき均して均一な溶液とし、そこに含まれる主要 18 種の低分子熱分解生成物の収量と熱分解条件の関係を検討した。その結果、試みた熱分解条件の範囲内では 18 種成分は液体状生成物中の約 10%、出発木粉に対する収率では約 5%にしかならない事が判明した。低分子熱分解生成物は熱分解後の経過時間によって収量変動することが知られているが、個々の成分で収量の変動が見られるものの 18 種成分の総量はあまり変動しないことがわかった。18 種主要成分の液体状生成物にしめる割合が 10%と低い理由を検討するため <sup>1</sup>H-NMR により水分含有率の定量を行ったところ、液体状生成物中の 60%が水分であった。したがって、残りの 40%が有機物となり、その 4 分の 1 が 18 種主要成分として同定されていることが分かった。各熱分解生成物の炭素に基づく収率（炭素収率）を求めるために、液体状生成物に含まれる全有機炭素（TOC）量、出発木粉および熱分解残渣の炭素含有量を用いて評価したところ、熱分解前の木粉に含まれていた有機炭素の約 60%は熱分解残渣(char)に、約 20%が液体状熱分解生成物に、残りが気体に移行していることがわかった。液体状生成物に含まれる有機炭素の約 40%が同定された 18 成分であり、出発木粉中の炭素に対する割合では 8%であった。このように個々の生成物やフラクションを重量収率のみでなく、炭素収率によって表すことにより、熱分解に伴う物質収支をより正確に評価できたと考える。

続いて、リグニンと多糖類の、各熱分解生成物に対する寄与を詳細に検討するため、亜塩素酸処理による脱リグニンおよび過ヨウ素酸塩処理による脱多糖類を行い、①リグニン含有率を段階的に減らした木粉、②多糖類含有率を段階的に減らした木粉、の二種類を調製し、熱分解生成物を、char と tar、supernatant の各フラクションに分けて、リグニン・多

糖の含有量の影響を検討した。また、tar と supernatant に含まれる 18 種成分を定量し、リグニン・多糖のそれぞれの含有量による違いがあるかを検討した。

熱分解残渣 (char) についてみると、亜塩素酸処理を 4 回繰り返すことにより、木粉のクラフソンリグニン含有率は 26.2% から 1.4% まで大きく減少したが、char の収率は 32.7% から 27.7% へとわずかな減少を示しただけだった。一方、過ヨウ素酸処理の場合、4 日間処理および 7 日間処理によって、クラフソンリグニン含有率が 45.1% から 67.6% へとそれぞれ増加するにしたがって、char の収率も 36.3% から 48.6% へと増加した。リグニン含有率、多糖含有率と char の収率のデータから、char の生成に対するリグニンと多糖の寄与はおおよそ下式により表された。よって通常の針葉樹材のようにリグニン含有率が 30% ほどの場合では、リグニンの寄与が 18、多糖類の寄与が 17.5 と計算され、リグニンと多糖類が同じ程度熱分解残渣の生成に寄与していると推定される。

$$\text{Char の収率(\%)} = 0.6 \times \text{クラフソンリグニン収率(\%)} + 0.25 \times \text{多糖含有率(\%)}$$

よって通常の針葉樹材のようにリグニン含有率が 30% ほどの場合では、リグニンの寄与が 18、多糖類の寄与が 17.5 と計算され、リグニンと多糖類が同じ程度熱分解残渣の生成に寄与していると推定される。

亜塩素酸脱リグニン処理をした木粉の液体状熱分解生成物中の低分子化合物について見ると、芳香環を有するリグニン由来と考えられる低分子熱分解生成物のうちいくつかの成分 (guaiacol, phenol, *p*-cresol, eugenol) の収率がリグニンの減少と共に増大するという現象が見られたが、これは、(1)リグニン構造が特定の熱分解生成物を与えやすいものに変化した事によるのか、(2)特定の構造を有するリグニンが亜塩素酸塩処理の後に木粉中に残存するようになった事によるものなのか、あるいは、(3)リグニン含有量の減少によって木粉の反応場としての環境が特定熱分解生成物を与えやすいものに変化した事によるものなのか、の可能性が考えられる。

管状炉熱分解において観測されたこのような興味深い現象が、他の化学分解法でも見られるかどうかを、分析的熱分解法およびニトロベンゼン酸化法によって検討した。もとの木粉試料と脱リグニン試料を分析的熱分解に供した所、リグニン含有率が 26.5% から 1.8% へと減少するにつれて、furfural に対する guaiacol の収率比 (guaiacol/furfural) が 0.5 から 5.1 へと高くなることが確認された。脱リグニン以上にヘミセルロースの脱離が進行するとは考えにくい為、分析的熱分解においても、多糖類およびリグニン由来の熱分解生成物の収量が必ずしも多糖類およびリグニンの存在量に依存するわけではないことが示された。亜塩素酸処理木粉のニトロベンゼン酸化では、脱リグニンとともに木粉あたりのニトロベンゼン酸化生成物収率は減少したが、クラフソンリグニンあたりの収率で評価すると、クラフソンリグニン含有率が減少する程高くなる傾向がみられた。このことから、亜塩素

酸塩処理により、リグニン構造がニトロベンゼン酸化生成物を生成しやすいものに変化している事、あるいは、ニトロベンゼン酸化生成物を生じにくい構造のリグニンが除去された事が示唆された。よって、リグニン由来と考えられる熱分解生成物の生成量がリグニン量に依存しないという上記の現象は、他の分解法においても見られることが確認された。

過ヨウ素酸処理木粉ではリグニン量が高いにもかかわらず、芳香環を有する熱分解生成物の多く（4-methylguaiacol, phenol, 4-ethylguaiacol, p-cresol, eugenol, isoeugenol）は減少した。これについては、次の2つの可能性が考えられた。1）過ヨウ素酸によって木粉から多糖を除く処理過程で、リグニンも未変化ではない。特にフェノール性の芳香核では酸化反応が進行し例えばオルソキノン構造などに変換されることが知られている。ある熱分解生成物が、フェノール性のユニットに由来する場合、過ヨウ素酸処理によってリグニン含有率が高くなったとしても、その生成量は減少するだろう。2）リグニンから芳香環を有する低分子熱分解生成物のうちいくつかは生成する機構には糖が何らかの関与をしており、過ヨウ素酸処理により糖からの寄与が減少し、収率が低くなった可能性が考えられる。

過ヨウ素酸酸化した試料では、芳香環を持たない成分の合計収率は過ヨウ素酸処理によって激減したが、これは、主要生成物である acetic acid の起源物質である多糖のアセチル基が、過ヨウ素酸処理の過程で除かれるためだと考えられた。acetic acid を除いて考えると、芳香環を持たない熱分解生成物全体の収率は、リグニン含有量の増加（すなわち多糖の含有量の低下）とともに明確な傾向を持って変化しているわけではなかった。亜塩素酸処理木粉も含めて、リグニン含有量が高いものから低いものへ（すなわち多糖の含有量が低いものから高いものへ）移るにつれ、収率がおおむね増加する傾向を示すのは、hydroxyacetone、3-methyl-1,2-cyclopentanedione、propanoic acid のみであった。典型的な糖由来熱分解生成物である furfural は未処理木粉からの収率が最大で、過ヨウ素酸処理によっても亜塩素酸処理によっても収率が減少した。亜塩素酸処理によって減少することから考えてキシランのキシロース残基全体に由来するのではなく、還元性末端に由来するものである可能性が高い。一方、2-cyclopentene-1-one ならびに maltol は、過ヨウ素酸処理によって収率が劇的に増加した。これは過ヨウ素酸処理によって酸化されるリグニンのフェノール性部位に由来する可能性が考えられる。以上の検討から、熱分解によって生成する18種成分の生成量は、リグニンあるいは多糖類の含有率よりも、脱リグニン過程あるいは脱多糖類過程で、リグニンと多糖類が受ける構造変化に依存していると考えられた。