

(論文内容の要旨)

本論文は、針葉樹材の熱分解ガス化機構を分子レベルで検討した結果をまとめたものであり、序論、結論を含む全5章で構成されている。木質バイオマスのガス化は、一次熱分解による一次タール、一次炭化物の生成と、それに続く二次分解過程よりなる二段階プロセスで進行することが知られており、本論文の成果は、針葉樹材の一次熱分解機構と、二次熱分解機構に分けてまとめられている。

第1章では、熱分解ガス化に関する既往の研究をまとめ、本論文の目的及び意義を述べている。

第2章では、針葉樹材の一次熱分解機構について研究成果をまとめている。まず、窒素雰囲気下/800℃の条件で、スギ木粉の熱分解挙動を、その主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの挙動と比較しながら検討した結果、一次タール、炭化物の生成挙動、一次タールの化学組成が木材多糖とリグニンで大きく異なることを明らかにした(2.1節)。また、この中で、木粉の熱分解挙動は、個々の構成成分の熱分解挙動を足し合わせることで説明できず、構成成分間での相互作用が個々の成分の熱分解挙動を変化させていることが示唆された。2.2～2.4節では、一次熱分解過程における構成成分間での相互作用の詳細をまとめており、無機成分(2.2節)と木材多糖-リグニン間の相互作用(2.3節)が個々の成分の熱分解挙動を変化させる重要な因子であることが明らかになった。さらに、後者における作用機構の一つとして、CH/ π 相互作用を介したリグニン熱分解物による糖の二次分解抑制作用が存在することが見出された(2.4節)。

第3章では、一次タールおよび一次炭化物の二次分解機構について研究成果をまとめている。まず、一次タールと一次炭化物のガス化に対する反応性を、木材多糖とリグニンについて明らかにした(3.1節)。木材多糖由来の一次タールは気相で容易にガス化されるのに対し、双方からの炭化物とリグニン由来の一次タールは著しく低い反応性しか持たないことが明らかになった。また、セルロース由来の主要一次タール成分であるレボグルコサンについて、気相、固・液相での熱分解挙動を検討した結果、気相では、レボグルコサンはラジカル連鎖反応により容易にガスへと変換される一方、固・液相では、炭化物へと変換されて熱安定化されることが明らかになった(3.2節)。リグニン由来の一次タールについては、適切なモデル化合物を用いることで、それらの二次分解過程を分子レベルで明らかにした(3.3節)。その中で、メトキシル基が開裂する時点で、ガス化と気相炭化が急速に進行することが明らかになり、気相炭化の機構として、メトキシル基の転移により生成するキノンメチドをキー中間体とする機構を新たに提案した(3.4節)。また、メトキシル基の開裂により生成するラジカル種により、糖由来の熱分解物のガス化が大きく促進されることが見出された(3.5節)。

第4章では、第2、3章で得られた知見を基に、針葉樹材の分子レベルでのガス化機構をまとめ、ガス化プロセスの制御法について議論している。

第5章では、本論文の結論、今後の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

固体である木質バイオマスをガス化することで、気体燃料のみならず触媒変換を組み合わせることで液体燃料を製造することが可能である。このような背景から、木質バイオマスのガス化プロセスが注目されている。しかしながら、ターレットラブルなどの課題が解決されておらず、いまだ実用化に至っていないのが現状である。

本論文は、ガス化プロセスの制御を目的に、針葉樹材のガス化機構を分子レベルで検討した成果をまとめたものである。なお、木質バイオマスのガス化は、一次熱分解による一次タール、一次炭化物の生成と、それに続く二次分解過程よりなる二段階プロセスで進行することが知られており、本論文の成果は、針葉樹材の一次熱分解機構と二次熱分解機構に分けてまとめられている。

1) 木質バイオマスの一次熱分解機構を解明する目的で、窒素雰囲気下/800 °C の条件にてスギ木粉の熱分解挙動を、その主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの挙動と比較しながら検討した。その結果、一次タール、炭化物の生成挙動、一次タールの化学組成が木材多糖とリグニンで大きく異なることが明らかになった。また、木粉の一次熱分解において強い構成成分間の相互作用が存在することが示唆された。

2) 一次熱分解過程での構成成分間の相互作用について詳細に検討した結果、木材中の無機成分および木材多糖-リグニン間の相互作用が個々の成分の一次熱分解挙動を大きく変化させる重要な因子であることが明らかになった。また、後者における作用機構の一つとして、CH/ π 相互作用を介したリグニン熱分解物による糖の二次分解抑制作用が見出された。

3) 一次熱分解物の二次分解過程については、まず、一次タールと一次炭化物のガス化に対する反応性を木材多糖とリグニンについて明らかにした。木材多糖由来の一次タールは、気相において容易にガス化されるのに対し、両者からの一次炭化物およびリグニン由来の一次タールの反応性は著しく低いことが判明した。

4) 一次タールの二次分解機構の詳細については、木材多糖由来の重要な一次タール成分であるレボグルコサンについて、気相、固・液相での分解挙動を検討した結果、レボグルコサンは気相ではラジカル連鎖反応により一酸化炭素などへと容易にガス化されるのに対し、固・液相では炭化物へと変換されて熱安定化することが明らかになった。また、モデル化合物を駆使して、リグニン由来のタールの二次分解過程における分子機構を明らかにした。糖と比較して効率的なガス化は進行しないが、メトキシル基が開裂する時点でガス化と気相炭化が著しく促進されることを明らかにし、気相炭化の分子機構を提案した。さらに、メトキシル基の開裂により生成するラジカル種の影響により、糖由来熱分解物のガス化が大きく促進されることを明らかにした。

以上のように、本論文は、木質バイオマスのガス化機構を分子レベルで解明した最初の研究であり、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年4月18日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果、合格と認めた。