

氏名	みなみ 南 英 治
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 62 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科 エネルギー社会・環境科学専攻
学位論文題目	CHEMICAL CONVERSION OF LIGNOCELLULOSICS IN SUPERCRITICAL METHANOL TO LIQUID FUEL (超臨界メタノールを用いたリグノセルロース資源からの液体燃料の創製)
論文調査委員	(主査) 教授 坂 志朗 教授 塩路昌宏 助教授 河本晴雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、超臨界メタノール処理による木質系バイオマス資源からの液体燃料の創製に関してまとめたものであり、序論、結論を含む全 7 章で構成されている。

第 1 章(序論)では、世界でのバイオマス資源の現状及び超臨界流体の科学・技術について概説しながら、本研究の目的、意義について述べている。

第 2 章では、我が国におけるバイオマス資源の発生量及び利用可能量を最新の統計資料等を基に推定している。その結果、年間約 3 億 7,000 万トンのバイオマス資源が発生し、うち約 7,700 万トン (CO₂ 換算では我が国の 1990 年における CO₂ 排出量の約 11% に相当) が利用可能であることを明らかにしている。

第 3 章では、バッチ型及び流通型超臨界流体バイオマス変換装置における処理プロセス、及びこれら装置の特徴や応用例をまとめている。

第 4 章では、バッチ型超臨界流体バイオマス変換装置を用いて、ブナ(広葉樹材)及びスギ(針葉樹材)木粉の超臨界メタノール処理を検討しており、メタノールへの可溶化率と処理条件との相関関係を明らかにしている。その結果、セルロースの可溶化には 300°C 以上の処理温度が効率的であること、広葉樹リグニンは針葉樹リグニンよりも容易に可溶化すること、及び 350°C/43MPa/30 分の処理で 90% 以上のブナ及びスギ木粉がメタノールに可溶化することなどを見出している。また、木材ベースで 1~3% のリグニンが不溶残渣として回収されているが、これはアルカリ性ニトロベンゼン酸化分析の結果、縮合型炭素-炭素結合に富んだものであることを明らかにしている。一方、メタノール可溶部の高速液体クロマトグラフィー及びレーザーイオン化飛行時間型質量分析により、メタノール可溶部中の主要なセルロース及びリグニン由来の分解生成物を明らかにしている。

第 5 章では、リグニンの反応性をさらに検討するため、縮合型炭素-炭素結合(5-5 及び β -1 型結合)およびエーテル型結合(β -O-4 及び α -O-4 型結合)を有する 2 量体リグニンモデル化合物の超臨界メタノール処理を行っている。その結果、縮合型結合は超臨界メタノール中で安定であるが、エーテル型結合は速やかに解裂することを明らかにしている。以上と第 4 章での結果から、木材中のリグニンは主にエーテル型結合の解裂により低分子化しメタノールに可溶化する一方、縮合型結合に富んだリグニンが不溶残渣として回収されることを明らかにしている。従って、広葉樹リグニンが針葉樹リグニンよりも可溶化し易い結果は、広葉樹リグニンがより多くのエーテル型結合を有するためであるとの結論を得ている。

第 6 章では、単発定容燃焼装置を用いて、メタノール可溶部およびモデル燃料の着火特性を評価している。その結果、メタノール可溶部は純粋メタノールよりも着火遅れが短縮されることを見出している。また、モデル燃料での検討の結果から、この着火遅れの改善はリグニン由来物質に起因するものと推定している。一方、メタノール可溶部をセタン価 56 の *n*-ヘプタン及びセタン価 10 の *i*-オクタンと比較すると、雰囲気温度が 1100K 以上では *n*-ヘプタンよりも着火遅れが短い、1000K 付近では *i*-オクタンに近いという結果を得ている。以上の結果から、圧縮比が 18 程度の無過給機関においてメタノ

ール可溶部を利用する場合、グロープラグ等の着火補助手段が必要との結論を得ている。

第7章（結論）では、本研究で明らかとなった超臨界メタノール中での木質系バイオマス及びセルロース、リグニンの分解挙動とメタノール可溶部の液体燃料としてのポテンシャルをまとめるとともに、超臨界メタノール処理技術とリグノセルロース資源を軸としたポスト石油化学社会に向けての提案を行っている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超臨界メタノール処理による木質系バイオマス資源からの液体燃料の創製に関してまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- (1) 我が国におけるバイオマス資源の発生量及び利用可能量を最新の統計データ等を基に推定した結果、年間約3億7,000万トンのバイオマス資源が発生し、うち約7,700万トン（CO₂換算では我が国の1990年におけるCO₂排出量の約11%に相当）が利用可能であることを明らかにした。
- (2) バッチ型超臨界流体バイオマス変換装置を用いて、ブナ及びスギ木粉の超臨界メタノール処理を検討し、メタノールへの可溶化率と処理条件との相関関係を明らかにした。また、セルロースの可溶化には300°C以上の処理温度が効率的であること、広葉樹リグニンは針葉樹リグニンよりも容易に可溶化すること、及び350°C/43MPa/30分の処理で90%以上のブナ及びスギ木粉がメタノールに可溶化することなどを見出した。一方、メタノール可溶部の高速液体クロマトグラフィー及びレーザイオン化飛行時間型質量分析により、メタノール可溶部中の主要なセルロース及びリグニン由来の分解生成物を明らかにした。
- (3) 縮合型炭素-炭素（5-5及びβ-1型）結合およびエーテル型（β-O-4及びα-O-4型）結合を有する2量体リグニンモデル化合物の超臨界メタノール処理を行い、リグニンの反応性を検討した。その結果、縮合型結合は超臨界メタノール中で安定であるが、エーテル型結合は速やかに解裂することを明らかにした。
- (4) 単発定容燃焼装置を用いて、メタノール可溶部およびモデル燃料の着火特性を評価し、またこれらの燃焼特性を論じた。その結果、雰囲気温度1100K以下ではメタノール可溶部の着火遅れは*n*-ヘプタン（軽油相当燃料）より大きいものの、純粋メタノールよりも着火遅れが短縮されることを見出した。モデル燃料での検討の結果から、この着火遅れの改善はリグニン由来物質に起因するものと推定された。以上の結果から、圧縮比が18程度の無過給機関（圧縮温度800~900K）においてメタノール可溶部を利用するならば、グロープラグ等の着火補助手段が必要との結論を得た。

以上のように、本研究では、超臨界メタノール処理により木質系バイオマス資源をメタノールに可溶化できることを見出し、またその機構を検討した。さらに得られたメタノール可溶部の輸送用液体燃料としての評価を行い、その有用性を明らかにした。これらは、木質系バイオマス資源からの液体バイオ燃料創製の可能性を示した独創性の高い成果であり、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15年1月31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。