

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	ROSNAH ABDULLAH
論文題目	DECOMPOSITION BEHAVIORS OF VARIOUS CRYSTALLINE CELLULOSES BY HYDROTHERMAL TREATMENT (水熱処理による種々結晶セルロースの分解挙動)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、地球上で最も多量に存在する再生可能な結晶性の天然高分子“セルロース”及びその結晶多形の水熱処理による分解挙動について研究した結果をまとめたもので、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、セルロース系バイオマス資源のバイオ燃料の原料としてのセルロースの前処理や種々のセルロース結晶多形に関する既往の研究を挙げ、本研究の背景、目的及び意義を述べている。</p> <p>第2章では、天然セルロース (セルロース I 型) を基にその結晶変態としてセルロース II、III 及び IV 型をコットンリンターから調製し、得られた種々のセルロース結晶多形の重合度を同程度に調整したうえで、これらをセルロース I、III_I 及び IV_I 型から成るグループ I とセルロース II、III_{II} 及び IV_{II} 型から成るグループ II に分類した。続いてそれらを 230-270°C/10MPa/2-15 分の条件で水熱処理し、分解挙動をセルロース残渣の視点から比較した結果、それぞれの結晶化度に変化は認められなかったが、処理温度の上昇に伴って重合度は低下した。加えて、セルロース III_I、IV_I 及び III_{II} 型の水熱処理残渣では結晶構造に変化が見られたが、グループ I はグループ II に比べ、水熱処理に対しより高い抵抗性を示すことを明らかにした。</p> <p>第3章では、水熱処理によるセルロースの分解挙動との比較を目的に、重合度を同程度に調整した種々のセルロース結晶多形を糸状菌 (<i>Trichoderma viride</i>) を用いて処理した結果、重合度及び結晶化度共にいずれも低下し、グループ II のセルロースにおいてより変化が大きいことを明らかにした。また、酵素処理の過程で生じた結晶変換は酵素加水分解とは関係なく、出発原料固有の特性、構造に依存しており、水熱処理による分解挙動の結果に一致することを明らかにした。</p> <p>第4章では、上述 (第2章) における種々のセルロース結晶多形の水熱処理での水可溶部に注目して比較検討した結果、水可溶部の分解物収量はグループ I よりもグループ II で高いことがわかり、水熱処理による分解はグループ II がグループ I より容易であることを明らかにした。また、反応速度論による解析からも同様の結論を得た。さらに、230-270°C/10MPa/15 分の水熱処理での分解を詳細に分析した結果、水可溶部分解物は加水分解物、脱水化物、断片化物及び有機酸類からなり、分解が容易なものほど後者の化合物が多いことを明らかにした。</p>			

この傾向はグループ II のセルロースにおいてより顕著で、グループ I に比べてグループ II が分解しやすいことを示している。

第 5 章では、水熱処理による分解の過程でのセルロース III_I 及び III_{II} の変態について 100-270°C/4-10MPa/5-15 分の条件下で検討した結果、前者はセルロース I_β、後者はセルロース II へと変換されることを明らかにした。

第 6 章では、これら種々の結晶セルロースの水熱処理による加水分解性に対する分子鎖の解離機構について分子動力学シミュレーション法により検討し、その結果を水熱処理実験の結果と比較することにより、種々セルロース結晶の加水分解性の違いに対する解離機構を考察した。その結果、水熱処理実験での結果と同様、グループ I のセルロースよりもグループ II のセルロースがより解離しやすいという結論を得た。

第 7 章（結論）では、本研究で得られた成果についてまとめ、水熱処理による種々結晶セルロースの分解挙動の差違を明示することで、化石資源に替わる再生可能な結晶性セルロース資源のバイオリファイナリー変換での水熱反応の重要性を明らかにした。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、地球上で最も多量に存在するセルロースの水熱処理による分解挙動についてまとめたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

- 1) セルロースから有用な化学物質を得る方法に水熱処理があるが、セルロースには様々な結晶型があり、結晶構造によって加水分解性が異なると考えられる。そこで本論文では、天然セルロース（セルロース I 型）を基にその結晶変態としてセルロース II、III 及び IV 型をコットンリンターから調製し、これらをセルロース I、III_I 及び IV_I 型から成るグループ I とセルロース II、III_{II} 及び IV_{II} 型から成るグループ II に分け、それぞれ重合度を同程度に調整した。これらのセルロースを 230-270°C/10MPa/2-15 分の条件で水熱処理し、分解挙動を比較検討した結果、セルロース残渣の結晶化度に変化は認められなかったが、処理温度の上昇に伴って重合度は低下し、グループ II のセルロースはグループ I に比べより分解しやすいことが明らかになった。また、水可溶部の分解物は加水分解物、脱水化物、断片化物及び有機酸類からなり、分解が容易なものほど後者の化合物が多いことを明らかにした。
- 2) 次にこれらの結晶セルロースを糸状菌 (*Trichoderma viride*) を用いて処理した結果、酵素処理の過程で生じた結晶変換は酵素加水分解とは関係なく、出発原料固有の特性、構造に依存しており、上述の水熱処理による分解挙動の結果に一致することを明らかにした。
- 3) これら種々の結晶セルロースの水熱処理による加水分解性に対し、分子鎖の解離機構について分子動力学シミュレーション法により検討した結果、グループ I のセルロースよりもグループ II のセルロースがより解離しやすいことが明らかになり、上述の結論を支持する結果を得た。

以上、本論文は、水熱処理による種々結晶セルロースの分解挙動の差違を明示することで、化石資源に替わる再生可能なセルロースのバイオリファイナリー変換における水熱反応の重要性を明らかにしたもので、バイオマス資源のバイオリファイナリーに関わる学術領域に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 26 年 7 月 24 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。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降