（ 続紙 1 ）

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	福留　明日香
論文題目	VAPOR-PHASE REACTION AND ITS ROLE IN CELLULOSE GASIFICATION （セルロースガス化における気相反応とその役割）		

（論文内容の要旨）

本論文は、バイオマスからの効率的な発電、合成石油生産などを可能にするガス化プロセスについて、セルロースの気相反応機構とその役割について研究した結果をまとめたもので、6章からなっている。

第 1 章は序論で、バイオマスガス化の可能性、配管の目詰まりや触媒の失活などを引き起こすタールトラブルの問題などの研究の背景とともに、分子レベルでのセルロースの熱分解、ガス化機構についての既往の研究をまとめ、本研究の目的及び意義を述べている。

第2章では、セルロースより生成するガス化中間体として 8 種の化合物を選定し、アンプル中、600°C の条件でのガス及びコーク（固体の炭化物）の生成挙動を比較・検討した。セルロースからの気化生成物（タール）が冷却され液相に変化することで、配管を閉塞するコーキング（固体炭化物生成）が起こることが知られているが、レボグルコサン（1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose、LG、セルロースより最大収率 69.3 %で生成、第 5 章）がその鍵成分であることが明らかになった。また、フラン類（フルフラール及び5－ヒドロキシメチルフルフラール（5-HMF））は液相及び気相でコークを生成し、酸素存在下でスス生成が促進され、クリーンガス化において好ましくない成分であることも明らかになった。

第3章では、沸点（385°C）よりも低温の 240°C で重合、炭化などの熱分解反応を起こすことから従来困難であった LG の気相での反応性を、新たに構築した実験系を用いて検討した。その結果、LG は気相では 500°C まで安定であり、600°C 以上の温度域で断片化反応が選択的に進行し、主に C1 及び C2 のカルボニル化合物（ガス化中間体）を経て選択的にガスへと変換されることを初めて明らかにした。これより、気相でのLGのガス化はクリーンであり、これを完結することが冷却・凝集後のタールトラブルを抑制する上で重要であることが明らかになった。

第4章 Gaussian09 を用いた理論計算法を効果的に用いながら、LG の気相分解における分子機構について検討し、得られた成果を以下の 4 節にまとめている。

4-1 節では、LG（気相）からのガス化中間体としてカルボニル化合物が得られたことから、グリセルアルデヒド（Gald、C3 アルドース）と 1,3-ジヒドロキシアセトン（DHA、C3 のケトース）の気相での反応性をグリセリン（C3 アルコール）と比較することで、カルボニル基導入の影響について検討した。その結果、グリセリンがLGと同様に >600°C の温度域で分解するのに対し、Gald と DHA はより低温の 400°C で脱水生成物とレトロアルドール分

解生成物を与え、より高温度域では選択的に合成ガス（CO と H_2）へと変換されることが明らかになった。

4-2 節では、グリセリンを含むポリアルコール類の気相でのガス化について検討した結果、これらには脱水反応（ヘテロリシス機構とラジカル連鎖機構を提案）によるエノールを経由したカルボニル化合物（ガス化中間体）への変換過程が含まれており、その進行の程度がメタン、エチレンなどの炭化水素ガスの生成量を決める重要な因子であることを明らかにした。

4-3 節では、LG とメチルグルコシド類（α−体及びβ−体）の気相での熱安定性を比較・検討した。その結果、メチルグルコシド類が 200-300°C の温度域で選択的に LG を生成し、>400℃で断片化反応を受けることが判明し、LG は気相で安定な特殊な糖類であることが明らかになった。また、この安定性が LG に含まれる2つの環状構造の立体障害に起因することを明らかにした。

4-4 節では、反応速度論の解析などにより、LG では環状構造の立体障害のため、ポリアルコール類で提案されたヘテロリシス反応（脱水、環状 Grob 及びピナコール転位反応）は有効ではなく、LG の気相分解がラジカル連鎖機構で進行していることを明らかにした。LG の水素引抜きにより生成する C-ラジカル及び O-ラジカルからの反応経路について理論計算を用いて検討した結果、β-開裂反応により生成する C=C 二重結合及び共役カルボニル基を含む構造が弱い（結合解離エネルギーの小さい）結合を有し、これらがホモリシスすることで断片化が進行する機構が提案された。

第5章では、第3章及び第4章で明らかになった気相での LG の分解挙動をセルロースのガス化挙動と比較することで、セルロースガス化における気相反応の役割について検討した。その結果、液相反応で進行する炭化物、ベンゼン及びフラン類を生成する経路以外の大部分を、中間体としての LG の気相での分解により説明できることなどが明らかになった。

第6章（結論）では、バイオマスのクリーンガス化と関連づけながら、本研究で得られた成果についてまとめている。

（続紙　２　）

（論文審査の結果の要旨）

本論文は、木質バイオマスの主要構成成分であるセルロースのガス化における気相反応を解明し、その役割について検討したもので、得られた成果は以下のとおりである。

1) セルロースのガス化において、気化した生成物であるタールが冷却され液化することで、配管が閉塞するコーキング（固体炭化物生成）が引き起こされる。そこで、代表的な 8 種のタール成分の 600℃でのコーキング挙動を検討した結果、セルロースから最大約 70%のレボグルコサンが生成し、冷却することでコーク（固体炭化物）を形成することを明らかにした。

2) レボグルコサンはその沸点（385℃）よりも低温の 240℃で熱分解が開始するため、気相での分解については不明な点が多い。そこで、新たな実験系を構築し、レボグルコサンの反応性を検討した結果、気相で著しく安定化し、600℃で選択的に断片化を開始、900℃で完全にガス化物へと変換されることを明らかにした。

3) 反応速度論的解析、ポリアルコール類やメチルグルコシド類などのモデル物質との反応性の比較、及び Gaussian09 を用いた理論計算による解析により、気相でのレボグルコサンの分解機構について検討した。その結果、セルロースから多量に生成するレボグルコサンは 2 つの環状構造の立体障害により熱に対して安定であり、ラジカル連鎖機構で分解することを明らかにした。また、カルボニル基の生成が断片化を促進し、選択的な合成ガス、CO と H_2 への変換につながることを明らかにした。

4) これらの結果をセルロースのガス化挙動と比較した結果、その大部分がレボグルコサンの気相分解で説明し得ること、また、タールトラブルに繋がるベンゼン及びフラン類の生成は液相反応に起因することが明らかになった。

以上、本論文は、セルロースガス化における気相での分解機構を解明することで、コークやスス生成を含むタールの問題を解決するための指針を提案するものであり、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２８年１２月２７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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第１４条第２項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

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：　平成３０年　１月　３１日以降