

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	YAO Yilin
論文題目	Decomposition behavior of woody biomass in supercritical methanol (超臨界メタノール中での木質バイオマスの分解挙動)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、超臨界メタノール(臨界温度 239℃、臨界圧力 8.1MPa)中でのスギ(針葉樹)の分解挙動について、反応圧力、水添加および副成分の影響を検討したものであり、7章から構成される。</p> <p>第1章は序論であり、木材の主要構成成分、副成分および細胞壁構造について、また、超臨界流体法を含むバイオマスの各種変換法、既往研究および課題をまとめ、研究の目的及び意義を述べている。</p> <p>第2章では、本研究のために設計・製作されたセミフロー反応器の構造および仕様がまとめられている。本セミフロー反応器は反応温度、圧力および溶媒流速を独立に制御することができ、バッチ反応器とは異なり、反応圧力の影響をより詳細に検討することが可能になった。</p> <p>第3章では、臨界圧力を超える10~30MPaの圧力範囲で超臨界メタノール中でのスギの分解挙動に及ぼす圧力の影響を、ヘミセルロースとリグニンの分解が進行する270℃で検討した。その結果、反応圧力の上昇と共にスギからのリグニンの溶出が顕著になることを見出した。また、圧力上昇と共にリグニン由来芳香族モノマー(コニフェリルアルコールおよびそのγ-メチルエーテル)の収量が増加することも明らかにした。これらの理由として、10MPaから20MPaへの圧力上昇時、超臨界メタノールの密度が約160kg/m³から520kg/m³へと大幅に増大するため、リグニン由来分解物(オリゴマーおよびモノマー)の溶解性が向上する機構が提案された。</p> <p>第4章では、超臨界メタノール中でのスギの分解挙動に及ぼす水(臨界温度374℃、臨界圧力22.1MPa)の影響を270℃にて検討した。その結果、10vol%の水の添加により、10MPaでは多糖の分解が、20MPa以上では脱リグニンがより選択的に進行することがわかり、水添加系で反応圧力を変化させることで構成成分の分解・溶出挙動を制御できることを明らかにした。水は密度が圧力に依らない液相で存在する一方、超臨界メタノールの密度は10~20MPaの圧力条件で気相から液相に近い密度にまで大幅に増大する。そのため、10MPaでは液相の水の影響が支配的になることで多糖の分解が促進され、20MPa以上ではメタノールの影響が支配的になり脱リグニンが促進される機構が提案された。</p> <p>第5章では、スギに含まれる副成分の影響として、ヘミセルロースのウロン酸に塩として存在するアルカリおよびアルカリ土類金属カチオンの影響について、10vol%水添加超臨界メタノール中、270℃、10MPaの条件で検</p>			

討した。その結果、希酸処理により金属カチオンを除去した脱塩スギ試料では、多糖の分解による糖収量が増大し、リグニン由来芳香族モノマー（コニフェリルアルコール類）の収量が減少することがわかった。一方、全てのウロン酸を金属塩（ Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} または Mg^{2+} との塩）にすることで、逆に芳香族モノマーの収量が向上し、糖収量が低下することが判明した。これらの結果より、スギ中のウロン酸の含有量のごく僅かであるものの、遊離のウロン酸の酸触媒作用がヘミセルロースとリグニンの分解挙動に大きく影響すること、これを金属塩とすることで酸触媒作用を除去できることが明らかになった。

第6章では、タンパク質をスギに添加した試料を用い、 270°C 、 27MPa の超臨界メタノール中（バッチ式反応器）での分解挙動を調べ、スギ中に少量含まれるタンパク質の影響を検討した。その結果、タンパク質が共存することで脱リグニンが促進されると共に、チャー生成が抑制される傾向があることが示された。これらの理由として、タンパク質由来のアミノ酸がリグニン由来物の再重合を抑制する機構、およびアミノ酸が糖の脱水反応を抑制することで糖脱水物の重合を抑制する機構が提案された。

第7章（結論）では、本研究で得られた成果についてまとめている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

木質バイオマスは地球上に最も豊富に存在する再生可能な資源であり、バイオ燃料やバイオケミカルスへの変換・利用が期待されている。本研究では、スギを試料として用い、超臨界メタノール(臨界温度 239°C、臨界圧力 8.1MPa)中での分解挙動に及ぼす反応圧力、水添加および副成分の影響について、ヘミセルロースとリグニンの分解が進行する 270°C で検討した。主な成果は以下の通りである。

1) 臨界圧力を超える 10~30MPa の圧力範囲で超臨界メタノール中でのスギの分解挙動に及ぼす圧力の影響を検討した。その結果、反応圧力の上昇と共にスギからのリグニンの溶出が顕著になることを見出した。また、その理由として、20MPa 以上の条件で超臨界メタノールの密度が大幅に増大することで、リグニン由来分解物(オリゴマーおよびコニフェリルアルコール)の溶解性が向上する機構が提案された。

2) 次に、超臨界メタノール中でのスギの分解挙動に及ぼす水(臨界温度 374°C、臨界圧力 22.1MPa)の影響を検討した。その結果、10vol%の水の添加により、270°C、10MPa では多糖の分解が、20MPa 以上では脱リグニンがより選択的に進行することがわかり、水添加系で反応圧力を変化させることで構成成分の分解・溶出挙動を制御できることを明らかにした。水は密度が圧力に依らない液相で存在する一方、超臨界メタノールの密度は 10~20MPa の圧力条件で気相から液相に近い密度にまで大幅に増大する。そのため、10MPa では液相の水の影響が支配的になることで多糖の分解が促進され、20MPa 以上ではメタノールの影響が支配的になり脱リグニンが促進される機構が提案された。

3) スギに含まれる副成分の影響として、ヘミセルロースのウロン酸に塩として存在するアルカリおよびアルカリ土類金属カチオンの影響を 10vol%水添加超臨界メタノール中、270°C、10MPa で検討した。脱塩試料との比較から、スギ中の金属カチオンが多糖からの糖収量を低下させる一方、リグニンからの芳香族モノマー収量を増大させることを見出した。また、その理由として、ヘミセルロースの加水分解やリグニンの二次分解を促進する遊離ウロン酸の酸触媒作用が、塩になることで消失する機構が提案された。さらに、スギ中に少量含まれるタンパク質が脱リグニンを促進する作用を持つことを明らかにし、その機構を提案した。

以上、本論文は超臨界メタノール中での木質バイオマスの分解挙動に及ぼす反応圧力の影響、水添加系での水の作用機構、および副成分の影響を明らかにし、バイオマス変換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、令和 5 年 8 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： 令和 年 月 日以降