

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	MOHD ASMADI BIN MOHAMMED YUSSUF
論文題目	Pyrolysis Mechanism of Lignins in Japanese Cedar and Japanese Beech (スギおよびブナリグニンの熱分解機構)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、スギおよびブナリグニンの熱分解機構を論じた結果をまとめたもので、7章からなっている。 第1章は序論で、まず、主要な木質バイオマスである針葉樹と広葉樹について、主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの化学構造についてまとめ、両者における構成成分組成の相違についてまとめている。次に、木質バイオマスの熱化学変換技術として、ガス化と急速熱分解によるバイオオイル製造技術について、それらの可能性、問題点などについて記し、木材構成成分の熱分解機構解明研究の果たす役割について論じている。最後に、本論文の目的を記している。 第2章では、代表的な針葉樹、広葉樹として、それぞれスギ (<i>Cryptomeria japonica</i>) とブナ (<i>Fagus crenata</i>) を選定し、封管 (窒素) 中、600℃/40–600sの条件でこれらの熱分解挙動を分子レベルで比較・検討した結果について論じている。その中で、広葉樹であるブナは、スギと比べて、コーク (揮発性生成物由来の炭化物) および酢酸の生成量が多く、チャー (炭化物) のガス化速度が大きいなどの特徴を有することが明らかにされている。また、スギ (針葉樹) とブナ (広葉樹) でリグニンの芳香核構造が異なり、前者はグアイアシル核 (G核、4-hydroxy-3-methoxyphenyl 核) のみを、後者はG核とともにシリングル核 (S核、3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl核) を含むが、ブナリグニンに特徴的なS核由来の低分子揮発性生成物が認められるのは熱分解のごく初期のみであり、二次分解の進行とともに、ブナとスギは同様の生成物組成を与えるようになることが明らかにされている。 第3章では、G核、S核のモデルとして、グアヤコール (2-methoxyphenol) とシリングール (2,6-dimethoxyphenol) をそれぞれ選定し、これらの熱分解機構について比較・検討した結果がまとめられている。まず、2種の反応経路、すなわちカテコール類/ピロガロール類を生成するメトキシル基 ($\text{O}-\text{CH}_3$) のラジカル開裂による経路 ($\text{O}-\text{CH}_3$ホモリシス経路) と、クレゾール類/キシレノール類を生成するフェノキシラジカル経路で進行するメトキシル基のメチル基への転位反応 (メトキシル基転位経路) が重要な役割を果たしていることが示されている。また、熱分解反応は昇温とともに、400–450℃以上の温度域で進行するメトキシル基のラジカル開裂により熱分解は開始され、順次、ラジカルカップリング反応 (縮合物の生成) →コーキング (炭化物生成、$>450^\circ\text{C}$) →ガス生成反応 ($>550-600^\circ\text{C}$) と進行し、シリングールはグアヤコールと比べて、コーキングとガス生成 (特にメタン、CO_2) において高い反応性を示すことが明らかにされている。さらに、シリングールがコーキングに対して高い反応性を示したことについては、コーキング機構を新たに提案して説明している。 第4章では、第3章の研究で認められた熱分解中間体の反応性について詳細に検討した結果が示されており、グアヤコールおよびシリングールの熱分解におけるこれらの役割について論じられている。フェノールに対する置換基 (OHおよび CH_3) の数が増大するとともに反応性は増大し、その影響はOH基において特に大きいことが明確に示され、OH基の置換したカテコール類/ピロガロール類はCH_3基の置換したクレゾール類/キシレノール類と比べて高い反応性を示すこと、また、これにより置換基を多く含むS核由来の中間体はG核由来のものに比べて高い反応性を示すことなどが明らかにされている。また、これらの分子機構が提案されている。 第5章では、S核とG核を含む広葉樹リグニンの熱分解と関連して、グアヤコールとシリングールが共存することによる影響について調べた結果がまとめられている。両者を混合することで、ガス、カテコール類/ピロガロール類およびコークの生成量が減少することが示され、その機構がH - アクセプター (ラジカル) とH - ドナーに着目			

して議論されている。

第6章では、スギおよびブナより単離した磨砕リグニン（MWL）の熱分解についての実験結果がまとめられ、第3～5章のモデル化合物の成果を用いて、分子レベルでそれらの熱分解機構が論じられている。その中で、気相での熱分解反応については、モデル化合物に対して得られた機構を用いて説明され得ること、プロパン側鎖のネットワークを持つリグニンでは、固/液相での熱分解が気相に対して優先することなどが明らかにされている。この理由として、芳香核構造の変化が始まる400～450℃よりも低温の300～350℃でリグニン側鎖－芳香核間のエーテル構造が開裂することで揮発性生成物を与えるが、これらは不飽和構造（ $>C=C<$ など）の側鎖を有しており、芳香核構造の反応が始まる前の重合し、固/液生成物を与えることによることが示唆された。

第7章では、本研究の結論が述べられている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、スギおよびブナリグニンの熱分解機構について研究した結果を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) 針葉樹であるスギ (*Cryptomeria japonica*) および広葉樹であるブナ (*Fagus crenata*) について、窒素雰囲気中、600℃での熱分解挙動を明らかにした。その結果、コーク、酢酸、リグニン由来生成物の生成挙動、チャーのガス化速度などが両樹種で異なり、これらがヘミセルロースとリグニンの化学構造の相違に起因することが示唆された。
- 2) 針葉樹リグニンはグアイアシル核 (G核) のみから成るのに対し、広葉樹リグニンはG核とシリングル核 (S核) から成っている。そこでまず、これらの芳香核のモデルとしてグアヤコールとシリンゴールを取り上げ、その熱分解機構を検討した。その結果、中間体としてカテコール類/ピロガロール類を与えるメトキシ基のラジカル開裂による経路とクレゾール類/キシレノール類を与えるメトキシ基のメチル基への転位経路が重要な反応であり、シリンゴールはグアヤコールに比べてコークとガス生成において高い反応性を示すことが明らかになった。
- 3) 続いて、これら熱分解中間体であるカテコール類/ピロガロール類およびクレゾール類/キシレノール類の分解機構を調べることで、リグニン熱分解における中間体の役割を明らかにした。またS核の高い反応性については置換基を多く含むS核由来の中間体が、ガス化およびコーキングにおいてより高い反応性を示すことが示唆された。
- 4) 広葉樹リグニンはS核とともにG核を含んでいる。そこで、次にグアヤコールとシリンゴールの混合が熱分解反応に及ぼす影響について検討した。その結果、これらを混合することでガス生成が抑制され、カテコール類/ピロガロール類とコークの生成量が減少することが明らかになった。
- 5) 最後に、スギおよびブナより単離した磨砕リグニンの熱分解について検討した結果、気相での反応については、モデル化合物を用いて明らかになった反応機構により説明され得ることが明らかになった。一方、プロパン側鎖のネットワークを持つリグニンでは、気相に比べて固・液相での熱分解の寄与がより大きいことが判明した。この理由として、300 - 350℃の温度域でリグニン側鎖-芳香核間のエーテル結合が開裂することで揮発性生成物が生成するが、これらが不飽和構造の側鎖を有していることから、芳香核の反応が始まる450℃に昇温する前に重合し、固/液生成物を与えるためであることが示唆された。

これら一連の研究結果により、針葉樹および広葉樹リグニンの熱分解機構が分子レベルで解明された。得られた成果は、より効率的な熱化学変換技術を開発する上で多くの示唆を与えるものであり、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23年2月23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。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、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