

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	GAURAV MISHRA
論文題目	THERMO-CHEMICAL CONVERSION OF JAPANESE BEECH BY SUBCRITICAL PHENOLS TO THE LIQUEFIED PRODUCTS (亜臨界フェノール類によるブナ木材の液化物への熱化学変換)		
(論文内容の要旨)			
エネルギー問題、地球環境問題が深刻になるに伴い、再生可能、莫大な賦存量、カーボンニュートラル等の特長を持つバイオマスが、環境調和型の資源として期待されている。しかし、固体バイオマスはかさ高く輸送が困難であり、これが燃料やその他の有用材料としての利用の普及を妨げる一因となっている。本論文では、フェノール類の持つ特異性を活用して、広葉樹ブナ木材を亜臨界フェノール類を用いて液化し、その液化機構を明らかにしたもので、7章からなっている。 第1章は序論で、バイオマスの生物化学的変換、熱化学的変換及び加溶媒分解による液化について述べた上で、本研究の目的を示している。 第2章では、バッチ型装置を用いて、広葉樹ブナ木粉の亜臨界フェノール処理を検討し、フェノールへの液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、270℃/1.8MPa/3min の亜臨界処理がリグニンの選択的な液化に効果的であり、ヘミセルロースの一部も液化するものの、セルロースはほとんど液化しないことが明らかになった。一方、330℃/3.6MPa/10min の処理でほとんどすべての木粉がフェノールに液化することを見出した。 第3章では、広葉樹ブナ木粉の亜臨界フェノール処理での反応速度論による液化機構を詳細に明らかにするために、160-350℃/0.9-4.2MPa/3-30min の条件にて処理した結果、低温域でリグニンのエーテル結合及び非晶ヘミセルロースのエーテル結合が解裂し、液化が進行する一方、結晶性セルロース及び縮合型結合に富むリグニンは330℃以上の高温域で液化が顕著に進行することを明らかにした。 第4章では、リグニンが選択的に液化する 270℃/1.8MPa/3min の亜臨界フェノール処理可溶部に種々の有機溶媒を添加した結果、ジエチルエーテルが貧溶媒として最も優れており、リグニン由来の沈殿物が効果的に回収されることを明らかにした。一方、フェノール不溶残渣はセルロースに富み、これを 330℃/3.6MPa/10min にて処理することでセルロースを液化し、それらをセルロース由来の沈殿物として回収することが可能となった。また、得られたこれらの沈殿物は、それぞれフェノール化が進行しており、このことが木材の構成成分の効果的な液化につながったものと考察した。 第5章では、フェノール化による木粉の液化を向上させるため、亜臨界フェノールへの水の添加量に対する液化率の変化と処理条件との関連について詳細な検討を行った。その結果、270℃/3.1MPa で水：フェノール重量比 25：75 が最も液化に適していることを明らかにした。 第6章では、ブナ木粉の亜臨界処理溶媒としてカテコール、2,4-ジメチルフェノール、アンソール、<i>m</i>-クレゾールなど種々のフェノール類を選び、フェノールを用いて得られた結果と比較した。その結果、270℃/0.8-1.8MPa/30min の亜臨界処理で、いずれの溶媒の場合もセルロースの液化は顕著でないものの、リグニン及びヘミセルロースの液化は効果的で、中でもカテコールが液化溶媒として最も適切であることを明らかにした。 第7章では、本研究の結論を述べ、最後に今後の課題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、フェノール類の持つ特異性を活用して、広葉樹ブナ木材を亜臨界フェノール類を用いて液化し、その液化機構を明らかにしたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) バッチ型装置を用いて、広葉樹ブナ木粉の亜臨界フェノール処理を検討し、フェノールへの液化率と処理条件との相関関係を明らかにした。その結果、**270℃/1.8MPa/3min** の亜臨界処理がリグニンの選択的な液化に効果的であり、ヘミセルロースの一部も液化するものの、セルロースはほとんど液化しないことが明らかとなった。一方、**330℃/3.6MPa/10min** の処理でほとんどすべての木粉がフェノールに液化することを見出した。
- 2) 広葉樹ブナ木粉の亜臨界フェノール処理での液化機構をより詳細に明らかにするために、**160-350℃/0.9-4.2MPa/3-30min** の条件にて処理した結果、低温域でリグニンのエーテル結合及び非晶ヘミセルロースのエーテル結合が解裂し、液化が進行する一方、結晶性セルロース及び縮合型結合に富むリグニンは **330℃** 以上の高温域で液化が顕著に進行することを明らかにした。
- 3) リグニンが選択的に液化する **270℃/1.8MPa/3min** の亜臨界フェノール処理可溶部に種々の有機溶媒を添加した結果、ジエチルエーテルが貧溶媒として最も優れており、リグニン由来の沈殿物が効果的に回収されることを明らかにした。一方、フェノール不溶残渣はセルロースに富み、これを **330℃/3.6MPa/10min** にて処理することでセルロース由来の沈殿物を回収することが可能となった。また、得られたこれらの沈殿物は、それぞれフェノール化が進行しており、このことが木材の構成成分の効果的な液化につながったものと考察した。
- 4) 以上のフェノールを用いた亜臨界処理でのブナ木材の液化機構をより理解するため、フェノール類として、カテコール、**2,4 - ジメチルフェノール**、アニソール、*m*-クレゾールを選び、フェノールでの液化機構との比較を行なった。その結果、**270℃/0.8-1.2MPa** 亜臨界処理条件でカテコールが最も効果的にリグニン及びヘミセルロースを液化し得ることを明らかにした。

これら一連の研究結果から、ブナ木材及びその主要構成成分のフェノール類による熱化学的液化に関する反応挙動が明らかになり、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24年2月22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