

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 赤澤 みなみ
 学位 位 博士 (農学)
 学位記番号 新大院博 (農) 第 161 号
 学位授与の日付 平成 28 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 博士論文名 **Fast-pyrolysis** による **Lignin** およびモデル化合物の液化反応機構と反応生成物の特性評価

論文審査委員 主査 教授・小島 康夫
 副査 教授・星野 力
 副査 准教授・西海 理之
 副査 准教授・三亀 啓吾

博士論文の要旨

本研究の目的は、**Lignin** モデル化合物を用いた **Pyrolysis-GC/MS** 試験を実施し、**lignin** の熱分解反応機構を提唱することであった。 β -O-4, **phenylcoumarane**, **resinol** 型の 3 種の **lignin** ダイマーモデルの熱分解から一次反応を、また多数のモノマーモデルより二次反応を分類した。さらに、ラボスケールのオーガ炉にて **lignin** 由来のバイオオイルを製造し、その物性や組成からオーガ炉で生じる熱分解反応を明らかにした。

ベンズアルデヒド類の熱分解反応の検討において、**syringaldehyde** や **vanillin** からは側鎖のメトキシル基の脱離やホモリシス ($-\text{OCH}_3 \rightarrow -\text{OH}$), 転移 ($-\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3 \rightarrow -\text{CHO}$) によって多様な熱分解生成物が得られ、非フェノール性の **veratrumaldehyde** ではアルデヒド基の脱離が優位に起ることを明らかにした。また、フェノール性水酸基の存在がベンズアルデヒドの熱安定性を高めることを明らかにした。**Phenol** 類の熱分解生成物からは多環芳香族やヘテロ多環化合物が検出され **cyclopentadiene** が多環化反応における重要な中間体であることを証明した。

フルストラクチャ (**phenylpropanol 2** 量体) での β -O-4 型 **lignin** ダイマーの熱分解から、熱分解生成物からは **furan** 環を側鎖に持つフェノール類が同定された他、ベンズアルデヒドや **guaiacol/syringol** が豊富に生成された。ベンズアルデヒドは C_γ 側の **ether** 結合の開裂、**guaiacol/syringol** 構造は C_α 側の開裂から始まる開裂反応で生成機構が説明された。また、芳香環上メトキシル基の二次反応についても考察ができ、**guaiacyl** 核は転移によってメチル基に変化する一方で、**syringyl** 核ではホモリシスによる水酸基への変化が優勢し、熱分解生成物中に大量の **catechol** 類を与えることが明らかとなった。

Phenylcoumarane 型の結合を有する **lignin** ダイマーの熱分解生成物からは、様々な側鎖を有した **benzofuran** 化合物が同定された。

これは coumarane 構造が熱分解に対して比較的安定であることを示している。ether 結合の開裂より先か同時に、C γ -OH からの水素ラジカルやヒドロキシラジカルの脱離によって benzofuran 化合物を与え、後に σ 位に ethyl 基や isopropyl 基を有する特徴的な熱分解生成物が豊富に形成される。以上のモデル化合物を用いた熱分解反応機構に基づき、広葉樹由来 kraft lignin の熱分解機構を提案した。kraft lignin の熱分解では、catechol 類が大量に形成された他、syringol や guaiacol とその vinyl 化合物が比較的多く同定された。ダイマーモデルの熱分解で特徴的であった、ethenyl ether 構造 (β -O-4) や furan 環側鎖 (resinol), benzofuran 化合物 (phenylcoumarane) は検出されなかった。また天然 lignin の熱分解と比較し、C3 側鎖を持つ化合物も少ない結果であった。これらのことから、kraft lignin の熱分解を、1) ゼロ次反応: エーテル結合の開裂及びメトキシル基のホモリシス、2) 一次反応: 側鎖アルキル基の低分子化及びメトキシル基の変化、と分類することができた。メトキシル基の反応が早い段階から進行することは、得られるバイオオイルの性状に大きく影響する。オーガ炉にて製造した kraft lignin のバイオオイルはやはり catechol 類で構成されており、木質バイオマスから得られるバイオオイルに比べ粘度や比重の軽いオイル性状を示した。

審査結果の要旨

リグニンモデルとして単量体および 2 量体モデルを用いて、リグニンの高速熱分解機構における初期反応、2 次反応について詳細な検討を行い、膨大な数の熱分解生成物の構造決定を行い、その生成反応機構を提案し明らかにしている。レジノールタイプの熱分解反応機構は世界初であり、その学問的貢献度は非常に高いと評価した。

さらに実際のリグニン調整物である kraft lignin についてもラボプラントでの高速熱分解実験を行い、得られた熱分解生成物であるバイオオイルの物性と成分組成を明らかにした。また反応温度における生成物組成への影響も明らかにしている。モデル実験で得た反応機構を kraft lignin に適用し、高分子リグニンの反応機構にモデル実験での反応機構が適用されることを示している。このことはその反応機構が普遍的であることを意味しており、関連する分野への学問的な貢献が大きいと評価された。

本論文では Lignin 熱分解における新たな一次反応及び二次反応を詳細に提案している。また、本提案により、急速熱分解による lignin 由来のバイオオイル製造技術の開発において、熱分解条件設定を始め、原料の選択や処理等の検討など、有用成分の選択的生産条件の設定にも大きく貢献するとともに、オイル性状のコントロールにつながることを期待される。よって、本論文は博士（農学）の学位論文として十分であると認定した。