



TITLE:

Molecular mechanisms and control of cellulose carbonization for efficient production of levoglucosan(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nomura, Takashi

CITATION:

Nomura, Takashi. Molecular mechanisms and control of cellulose carbonization for efficient production of levoglucosan. 京都大学, 2021, 博士(エネルギー科学)

ISSUE DATE:

2021-05-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k23394>

RIGHT:

許諾条件により本文は2022-03-31に公開

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	野村 高志
論文題目	Molecular mechanisms and control of cellulose carbonization for efficient production of levoglucosan (セルロース炭化の分子機構解明とその制御によるレボグルコサンの高効率生産)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、セルロースの炭化機構解明及び炭化の制御によるレボグルコサンの高効率生産について研究した結果をまとめたものであり、8章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、バイオマス変換技術としての熱分解の可能性と課題、既往の研究をまとめ、研究の目的及び意義を述べている。</p> <p>第2章では、セルロースの重要な熱分解中間体であるレボグルコサン(LG、1,6-アンヒドロ-β-D-グルコピラノース)を熱分解反応に対して安定化する芳香族溶媒中におけるセルロースの熱分解について検討した。芳香族溶媒中では、セルロースの熱分解が著しく遅延するとともに、熱分解残渣から加水分解により未反応のセルロースを除去して得られる固体炭化物の収率も減少した。一方、LG と 5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)の収率が大きく向上しており、これらの 2 次熱分解が抑制されたことが示唆された。特に 5-HMF と固体炭化物の収率の間には明確な負の相関が認められ、5-HMF がセルロースからの炭化物生成の中間体であることが示唆された。しかしながら、芳香族溶媒を用いて制御できるのはセルロースの変換率 30%程度までであり、それ以上熱分解を進めると窒素雰囲気下での熱分解と同様に炭化物の生成が認められるようになることも判明した。その理由として、芳香族溶媒がアクセスできる部分がセルロースの 30%程度であったためと考えられた。</p> <p>第3章では、窒素雰囲気下及び芳香族溶媒中で熱分解したセルロース繊維断面を紫外線(UV)顕微鏡により観察した。熱分解すると紫外線を吸収しないセルロースが紫外線を吸収するようになり、その吸収が細胞壁内で均一に認められた。モデル化合物のUVスペクトル及び炭化物の熱分解ーガスクロマトグラフ/質量分析(Py-GC/MS分析)の結果より、このUV吸収が炭化物中のフラン環及びベンゼン環構造に起因することが示唆された。芳香族溶媒中での熱分解では、UV吸収率は均一に低下したことから、紫外線顕微鏡の分解能(280 nm)レベルで芳香族溶媒は細胞壁内に均一に浸透し、炭化を抑制したことが示された。一方、芳香族溶媒による制御が変換率 30%程度に留まったことから、280nmよりも小さなスケールでセルロース微結晶(断面の1辺30nm)間に芳香族溶媒がアクセス出来ない部分があり、そこで炭化が進行したものと考えられた。</p> <p>第4章では、5-HMFからの炭化物生成挙動をセルロースの場合と比較して検討した。セルロースの熱分解において5-HMFと共存すると考えられる糖由来生成物のモデル化合物としてグリセリンを選定し、その存在下で5-HMFを280℃で熱分解すると、セルロースの熱分解と同様にカルボキシル基、フェノール基(酸性基)及びベンゼン環構造を</p>			

含む炭化物を生成した。これらの結果から、5-HMF がセルロース炭化のキー中間体であるという仮説が検証された。また、5-HMF が 5 員環構造を含み、セルロースから生成するためにはグルコース単位の開環構造を経る必要があることから、セルロース及びその熱分解中間体の還元末端が 5-HMF 及び固体炭化物の生成に繋がる部位であることが示唆された。

第5章では、5-HMF の特定の炭素を ^{13}C でラベルした試料を調製し、その炭化物中のベンゼン環構造への ^{13}C の取り込みを調べることで、5-HMF からのベンゼン環構造への変換経路について検討した。その結果、5-HMF から生成する炭化物中のベンゼン環構造の多くは 5-HMF の 6 個の炭素から直接生成するのではなく、フラン環が一度分解し反応性フラグメントを生成した後に、これらが再編成されることでベンゼン環構造を形成することが判明した。一方、フェノール構造は例外であり、5-HMF の 6 個の炭素が形を変えることで直接生成することが明らかになった。

第6章では、より高温領域においてセルロースを一気に液状生成物へと変換できる急速熱分解条件について検討した。急速熱分解条件では、生成する液状中間体に対して芳香族溶媒がより効率的に作用できるのではと考えた。具体的には窒素気流化における赤外線加熱を用いたが、その理由は、赤外線を吸収しない窒素気流による揮発生成した LG の急冷を期待したためである。LG の 2 次熱分解による収率低下の回避は、セルロースからの LG 生産における課題のひとつである。赤外線加熱では、照射面に生成する薄い炭化物層が赤外線を強く吸収して発熱することで、その近傍のセルロースが一気に熱分解していることが判明した。セルロース自体が赤外線により効率的には加熱されないことから、ごく薄い炭化物層近傍でのみ熱分解が起こり、順次広がっていく機構が提案された。接触加熱ベースの他の急速熱分解法では、高温の状態を保つために、セルロースの微粉化が必要であるが、赤外線加熱では、大きな試料でも急速熱分解条件を達成できる点で有利であることが明らかになった。このような条件でのセルロースからの LG 収率は最大 52.7wt% に達した。さらに、還元性末端をブロックし、低温度域で進行する炭化反応を抑制することで、レボグルコサン収率を 78.2wt% と大幅に向上させることに成功した。

第7章では、マイクロ波と固体酸を用いた LG のグルコースへの変換について検討した結果、グルコースが 95.4% の収率で得られることを明らかにした。さらに、セルロースの急速熱分解物 (LG, 57.2 g/L) から 68.3 g/L のグルコース溶液が得られることも明らかにした。

第8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)

本論文では、糖化技術にも繋がるレボグルコサン(無水糖)の高収率生産を目指し、セルロースの熱分解制御手法を検討したもので、得られた成果は以下の通りである。

1) レボグルコサンを2次熱分解に対して安定化することが知られている種々の芳香族溶媒中で、セルロースの熱分解を検討した。その結果、変換率30%程度までは固体炭化物の生成が抑制され、レボグルコサンを高収率に与えることがわかった。また、5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)が検出されるようになり、5-HMFと炭化物の収量との間に負の相関が認められたことから、5-HMFを経由するセルロースの炭化機構の存在が示唆された。さらに、紫外線顕微鏡による観察から、微結晶のナノ集合体としてのセルロースの炭化挙動を明らかにし、芳香族溶媒のアクセシビリティに課題があることを指摘した。

2) セルロース炭化における5-HMFの役割を明らかにするために、5-HMFの炭化挙動をセルロースの場合と比較、検討した。その結果、ベンゼン環構造の形成などにおいて両者がよく類似した炭化挙動を示すことが判明した。また、特定の炭素を ^{13}C でラベルした数種の5-HMFを用い、炭化物中への ^{13}C の取り込み挙動を検討した結果、フェノール構造が5-HMFの環構造の変換による経路で生成するのに対し、その他のベンゼン環構造がフラン環のフラグメント化を経て再構築される経路で生成することを明らかにした。これらの成果により、5-HMFを鍵中間体とするセルロースの炭化機構を提案した。

3) 芳香族溶媒のアクセシビリティの課題を解決するために、赤外線イメージ炉を用いたセルロースの急速熱分解について検討し、レボグルコサンを52.7wt%の収量で与える条件を見いだした。また、赤外線照射過程を詳細に調べた結果、極微小な部分で急速熱分解が開始し、伝播していることがわかり、試料サイズの影響を受けることなく急速熱分解条件を維持できる点が赤外線加熱の特徴であることを明らかにした。さらに、還元性末端をブロックし、低温度域で進行する炭化反応を抑制することで、レボグルコサン収率を78.2wt%と大幅に向上させることに成功し、固体酸による温和な処理を組み合わせた熱分解糖化の可能性を提示した。

以上、本論文は、セルロースの炭化機構とその制御法について検討し、セルロース系バイオマスの熱分解糖化及びバイオケミカルスへの変換のための指針を提案するものであり、バイオエネルギ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、令和3年4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、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