

第2回(2022年度)リグニン学会賞
河本 晴雄(京都大学大学院エネルギー科学研究科)
「リグニン熱分解分子機構の解明」

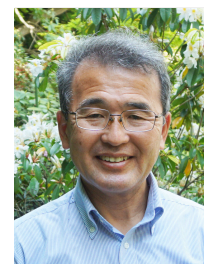
The Lignin Society Prize for 2022

Haruo KAWAMOTO

Graduate School of Energy Science, Kyoto University

Molecular mechanism of lignin pyrolysis

1986年3月京都大学農学部林産工学科卒業, 1988年3月同大学大学院農学研究科林産工学専攻修士課程修了, 1990年3月同大学大学院農学研究科林産工学専攻博士課程中退, 1990年4月京都大学農学部林産工学科助手, 1993年4月ノースカロライナ州立大学(アメリカ)博士研究員, 1996年5月京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー社会・環境科学専攻助教授, 2007年4月名称変更により同准教授, 2018年4月同教授



研究の概要

木材の熱分解は、炭の製造、ガス化、燃焼などの基礎過程であり古くから研究されてきたが、熱分解反応および分子機構についての知見は極めて限定的であり、ブラックボックスに近い状態であった。受賞者は、この分子機構の解明を目指して研究を進めてきた。木材を加熱すると、多糖成分の熱分解が主に300-400°Cの温度域で起こるのに対し、リグニンの熱分解はより広い温度域(250-1000°C以上)で進行する。リグニン中の側鎖が主に分解して揮発生成物と残渣を与える1次熱分解(400°C以下)^{2,3,8-10,12-14}とメトキシ基や芳香環が分解する2次熱分解(400°C以上)^{4-7,11,15}に分けて分子機構を検討してきた。また、近年では細胞壁中での熱分解機構を調べる研究を開始している¹。

1. リグニンの1次熱分解機構(400°C以下)

フェニルプロパン単位間の結合に着目し、種々のエーテル型および縮合型結合を含む2量体モデル化合物の200-400°Cの温度域における熱分解反応性を検討した。その結果、 α -および β -エーテル構造は開裂してリグニンの低分子化に寄与するが、 β -アリアルや5-5などの縮合型構造の低分子化への寄与は小さいことを明らかにした¹³。また、スギ磨砕リグニンの熱分解挙動をこれらの2量体モデル化合物の反応性を用いて説明した⁸。

リグニン中のエーテル構造は、化学構造の違いにより反応性が大きく異なり、幅広い温度域(200-400°C)で開裂が進行する⁸。この理由を種々の2量体および3量体モデル化合物を用いて検討した^{9,10,12}。エーテル酸素のパラ位に種々の置換基を導入したモデル化合物を調製し、エーテル開裂の反応性に及ぼす置換基効果を調べることで、末端のフェノール性 α -エーテル構造がヘテロリシス機構で開裂すること、非フェノール性の α -エーテルおよび β -エーテル構造の開裂がホモリシス機構で進行することなどを明らかにした⁹。また、フェノール性の β -エーテル型2量体モデル化合物の γ 位の水酸基を除去することで開裂の反応性が大幅に低下することを見出し¹²、 β -エーテル結合のラジカル開裂を促進するキノンメチド生成が、溶媒を用いない熱分解条件で進行しにくい環境にあることを明らかにした¹⁰。さらに、キノンメチドを生成しない条件では、 β -エーテル結合の開裂がラジカル連鎖機構で進行することを明らかにした¹⁰。

このようにエーテル構造が容易に開裂するにも関わらず、リグニンの熱分解で得られるモノマー収率は極めて低い理由として、初期生成物の高い重合反応性を指摘した^{3,14)}。すなわち、エーテル構造の多くがラジカル開裂することからラジカルカップリング反応を受けやすく、側鎖に共役 C=C 構造を持つ生成物が生成し、これらがキノンメチドへと変換され再重合する機構が提案された。また、非プロトン性溶媒中、水素ドナー存在下でリグニンを熱分解することで、これらの再重合反応を効果的に抑制できることも明らかにした²⁾。

2.1 次生成物の2次熱分解機構 (400°C以上)

400°C以上の温度域ではメトキシ基に起因する分解や芳香核の開裂などが進行する。これらの反応は、木材ガス化におけるリグニンからのガス、タール（多環芳香族炭化水素）およびコーク（揮発物を經由して生成する炭）生成につながる重要な過程である。リグニンからの1次熱分解生成物の2次熱分解挙動を木材多糖と比較しながら解明し⁵⁾、リグニン1次熱分解物の側鎖および芳香核の変換経路を明らかにした⁷⁾。また、450°C付近でのコーク生成においてメトキシ基が重要な役割を果たしていることをつきとめ、メトキシ基の転移を含む反応経路を提案した⁶⁾。さらに、グアイアシル核とシリングル核による反応性の相違⁵⁾、気相と液相における反応経路の相違⁴⁾、多糖由来の熱分解物との相互作用¹¹⁾などを明らかにした。

- 1) Wang, J., Minami, E., Asmadi, M., Kawamoto, H., Effect of delignification on thermal degradation reactivities of hemicellulose and cellulose in wood cell walls, *J. Wood Sci.*, **67**, 19 (2021).
- 2) Kotake, T., Kawamoto, H., Saka, S., Mechanisms for the formation of monomers and oligomers during the pyrolysis of a softwood lignin, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **105**, 309-316 (2014).
- 3) Kotake, T., Kawamoto, H., Saka, S., Pyrolysis reactions of coniferyl alcohol as a model of the primary structure formed during lignin pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **104**, 573-584 (2013).
- 4) Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S., Gas- and solid/liquid-phase reactions during pyrolysis of softwood and hardwood lignins, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **92**, 417-425 (2011).
- 5) Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S., Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **92**, 88-98 (2011).
- 6) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., Role of methoxyl group in char formation from lignin-related compounds, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **84**, 79-83 (2009).
- 7) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., Secondary reactions of lignin-derived primary tar components, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **83**, 78-87 (2008).
- 8) Nakamura, T., Kawamoto, H., Saka, S., Pyrolysis behavior of Japanese cedar wood lignin studied with various model dimers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **81**, 173-182 (2008).
- 9) Kawamoto, H., Nakamura, T., Saka, S., Pyrolytic cleavage mechanisms of lignin-ether linkages: A study on *p*-substituted dimers and trimers, *Holzforschung*, **62**, 50-56 (2008).
- 10) Kawamoto, H., Ryoritani, M., Saka, S., Different pyrolytic cleavage mechanisms of β -ether bond depending on the side-chain structure of lignin dimers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **81**, 88-94 (2008).
- 11) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **80**, 118-125 (2007).
- 12) Kawamoto, H., Horigoshi, S., Saka, S., Effects of side-chain hydroxyl groups on pyrolytic β -ether cleavage of phenolic lignin model dimer, *J. Wood Sci.*, **53**, 268-271 (2007).
- 13) Kawamoto, H., Horigoshi, S., Saka, S., Pyrolysis reactions of various lignin model dimers, *J. Wood Sci.*, **53**, 168-174 (2007).
- 14) Nakamura, T., Kawamoto, H., Saka, S., Condensation reactions of some lignin related compounds at relatively low pyrolysis temperature, *J. Wood Chem. Technol.*, **27**, 121-133 (2007).
- 15) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 328-336 (2007).