非加水分解系低分子化手法によるバイオマスのエネルギー利用技術開発

京都大学大学院エネルギー科学研究科 教授 河本 晴雄 京都大学大学院エネルギー科学研究科 助教 南英治

1. 緒言

地球温暖化の防止に向け、CO₂排出量の削減が国際的な課題となっている。パリ協定に 関連し、我が国では2030年までにCO₂排出量を26%削減(2013年比)する目標を掲げて いる。そのためには再生可能エネルギーの割合を現在の12%から22~24%に拡大する必 要があり、そのうち1/5~1/6程度をバイオマスエネルギーで賄う計画である。そこで注目 されているのが林地残材や農産廃棄物などの未利用木質バイオマス資源である。

木質バイオマスは主に多糖(結晶性のセルロースと非晶のヘミセルロース:合わせて 70~75%)と芳香族成分(リグニン:20~25%)から構成される複雑で強固な天然高分子 である。そのため、木質バイオマスを効率的に分解し、目的物を高収率で生産することに は困難が伴う。例えば、木質バイオマスのエネルギー利用法の一つとしてバイオエタノー ル(ガソリン代替燃料)が挙げられ、従来の工程では(図1下)、



図1 単糖を生産する従来法と無水糖を生産する提案手法の比較

糖化(多糖を単糖に変換)及び酵母によるアルコール発酵(単糖をエタノールに変換)を 経て生産される。しかし、前者の糖化がボトルネック課題になっており、これまで国を挙 げて技術開発に取り組んできたが、未だ実用化には至っていない。その理由は、糖化のた めの加水分解条件が過酷であり、生成物である単糖の二次分解が避けられないことにある。 そこで着想したのが、単糖よりも安定な糖誘導体である無水糖へと変換するアイディアで ある(図1上)。

木質バイオマスを急速加熱することにより、多糖成分を単糖無水物へと変換できるこ とは1970年代から知られており、これを糖化に応用しようとする動きもあった。しかし、 副生成物の抑制が困難であったことや再現性の問題などがあり、研究開発はそれ以降ほと んど進まなかった。このような中、代表研究者は木質バイオマスの熱分解分子機構を長年 研究しており[1, 2]、それらの成果の基、上述の課題を具体的に解決するためのアイディ アを着想し、本研究課題の提案に至った。

繰り返すように、代表研究者らは単糖が熱に対して著しく不安定であることを明らか にしており[3, 4]、従来の加水分解のように多糖から単糖を生産する方法は不利であると 考えている。そこで着目したのが急速熱分解であるが、無水糖を選択的かつ高収率で得る ためには、熱分解分子機構を理解し、反応を高度に制御することが重要である。セルロー スの急速熱分解においては、セルロースの温度は400~450℃の範囲にあり、一次生成物 である無水糖(レボグルコサン、1,6-アンヒドロ-β-D-グルコピラノース)の沸点385℃よ りも高い[5]。そのため、無水糖はまず気体として生成するが、反応管の内壁などで冷却 され液化すると、反応性が急激に高まり二次分解を起こすことを研究代表者らは見い出し た[6, 7]。レボグルコサンは液相では250℃程度でも二次分解を起こすが[8]、気相では500 ~600℃程度まで安定であることも明らかにしている[7]。さらに、液相で反応性が高い理 由が分子間水素結合にあることも突き止め、それを制御するいくつかの方法も提案した[4, 9-11]。

その一つの方向性として、本提案研究ではセルロースのみを局所加熱して急速熱分解 し、生成したレボグルコサンを気相で急冷することで二次分解を抑制する方法を検討する。 これにより、セルロースから高収率かつ高純度でレボグルコサンを生産するシステムを構 築する。レボグルコサンが得られさえすれば、そこからの加水分解は容易であり、さらに 各種発酵(アルコール発酵、酢酸発酵、乳酸発酵など)によってバイオエタノール、酢酸、 乳酸などの燃料やケミカルスへと変換できる。また、これらを出発物質としてバイオプラ スチックなど、多種多様な化成品を生産することが可能であり、化石資源の代替による低 炭素化社会の実現が期待される。

そのため、本提案研究では急速熱分解によるレボグルコサンの生産に加え、得られた レボグルコサンの加水分解による高濃度糖液の生産も検討する。高濃度の単糖水溶液(す なわち水が少量)が得られれば、発酵工程や水分離工程におけるエネルギー消費を大きく 抑制できることが期待される。さらに、得られた単糖水溶液を基質として乳酸発酵を実施 し、セルロースから乳酸を生産する一連のプロセスを実証した。最後に、プロセスへのエ ネルギー投入量やコストを従来法と比較して論じた。

2. 実験方法

2.1 赤外線イメージ炉による制御急速熱分解

セルロース試料としてWhatman 42綿濾紙(Whatman PLC製)及び微結晶セルロース 粉末(アビセルPH-101,旭化成製)を使用した。濾紙は10×43mm(約30mg)に切断して 使用した。図2に実験装置の構成を示す。加熱には赤外線イメージ炉(RHL-E45N、アド バンス理工製)を用いた。炉内に石英管(内径30mm、長さ495mm)を設置し、その中 央付近のステンレスメッシュ上にセルロース試料を配置した(濾紙は直接、アビセルは石 英ボートに充填)。反応管の出口にメタノール(30mL)を入れたテドラー製ガスバッグ (5L容)を取り付け、急速熱分解で生じたガスやミスト状の揮発生成物をキャリアガス (N₂)と共に回収した。N₂流量はマスフローコントローラーで1~10L/minの範囲で調整 した。



図2 実験装置の構成と赤外線イメージ炉の写真

急速熱分解後、ミスト状物がガスバッグの内壁に凝集するまで30分間静置した。その 後、ガスバッグ及び石英管の内壁に凝集した生成物をメタノールで抽出した。メタノール を留去後、オキシム化試薬(塩酸ヒドロキシルアミン)、内部標準物質(マレイン酸)と 共に重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d6)中に溶解し、プロトン核磁気共鳴分析 (¹H-NMR、AC-400、Bruker製)によりレボグルコサン及びグリコールアルデヒドを含 む生成物を定量した。一方、ガスバッグ内の気体はマイクロガスクロマトグラフィー(マ イクロGC、CP-4900、Varian製)により以下の条件で分析した。Ch1:カラム:MS5 A、 キャリアガス:Ar、カラム温度:100℃、Ch2:カラム:PoraPLOT Q、キャリアガス:

He、カラム温度:80℃、検出器:熱伝導率検出器、内部標準ガス:Ne。

2.2 固体酸によるレボグルコサンの加水分解

レボグルコサン(東京化成工業、純度99.0%)水溶液(濃度10~200g/L)を調製し、 固体酸触媒(アンバーリスト15JWET、オルガノ製)を用いた加水分解を検討した。レボ グルコサン水溶液(3mL)、アンバーリスト(かさ容積2mL)、及び磁気撹拌子を10mL 容バイアル内に加えて密閉し、シングルモードマイクロ波加熱装置(Discover SP、CEM Corp.製)で加熱(95~140℃)することにより加水分解した。処理後、上澄み液をイオ ンクロマトグラフィーにより以下の条件で分析し、グルコースを定量した。カラム: CarboPac PA1(4×250mm、Thermo Scientific製)、カラム温度:35℃、溶離液:0.03 M NaOH水溶液、流速:1.0 mL/min、検出器:電気化学検出器(DECADE Elite、Antec Scientific製)。

また、セルロースの急速熱分解により得られたレボグルコサンを含む生成物の加水分解 も上記と同様に実施した(得られた糖液は次項の乳酸発酵試験に供したため、諸条件は次 項に記載)。

2.3 乳酸発酵

アビセルの急速熱分解及び加水分解により得られた糖液を基質とした乳酸発酵を検討 した。急速熱分解は、アビセル(300mg)を赤外線イメージ炉で加熱し(1.0kW、30秒、 N₂流速5L/min)、ガスバック内及び石英管内の凝集物をメタノールで抽出して回収した。 これを2回実施して生成物を混合し、メタノールを留去後、イオン交換水(3mL)に溶解 した。得られたレボグルコサンを含む水溶液をアンバーリスト(かさ容積2mL)及び撹 拌子と共に10mL容バイアルに密閉し、マイクロ波加熱により120℃で30分処理した。得 られた糖液のグルコース濃度をイオンクロマトグラフィーで定量後、イオン交換水を加え て糖濃度が10g/Lになるように調節し、これを乳酸発酵の基質とした。

乳酸発酵には乳酸菌 *Lactococcus lactis* (NBRC100933) を使用した。培養液として酵 母エキス (3.0g/L)、カゼインースイ消化ペプトン (17.0g/L)、大豆-パパイン消化ペ プトン (3.0g/L)、塩化ナトリウム (5.0g/L)、リン酸二カリウム (2.5g/L)、グルコー ス (2.5g/L)の水溶液を調製した。この培養液に炭酸カルシウム (1.25g/L)をpH緩衝剤 として加え、一定量の*Lactococcus lactis*培養液を接種し、30℃で3日間静置培養し、前培 養液を得た。

乳酸発酵には、5mL容バイアルに基質糖液4.5mLを加え、上記の栄養物及び緩衝剤を同 じ濃度になるよう添加した。さらに、*Lactococcus lactis*の前培養液0.5 mL及び磁気撹拌 子を加えて密閉し、攪拌しながら30℃で乳酸発酵を行った。発酵液は一定時間毎にサン プリングし、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により以下の条件で分析した。カラ ム:HPX-87H (Bio-RAD製)、カラム温度:45℃、溶離液:5 mM H₂SO₄水溶液、流速: 0.6 mL/min、検出器:示差屈折計。

なお、基質糖液、栄養物、緩衝剤は予め別々に121℃、20分間のオートクレーブ処理に よって滅菌した。

3. 結果および考察

3.1 セルロースの急速熱分解

本提案の急速熱分解では、赤外線イメージ炉によってセルロース試料のみが赤外線を 吸収して加熱される一方、周囲のN₂ガスは赤外線を吸収しないため加熱されない。従っ て、セルロースの熱分解で生じたレボグルコサンは、試料表面から揮発すると速やかに冷 却され、二次分解が抑制されると期待される。本研究では、反応パラメータが生成物収率 に与える影響や赤外線照射による急速熱分解のメカニズムを検討した。

(1) 反応パラメータと生成物収率の関係

N₂流量及び赤外線電力を変化させてWhatmanセルロースを急速熱分解したときの生成 物収率(いずれもセルロースベース)を図3に示す。なお、ガスはマイクロGCで検出さ れたH₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆及びC₃H₆の合計を意味し、チャーは急速熱分解後 にステンレスメッシュ上に残った未反応セルロースを含む固体残渣を意味するものとする。



図3 Whatmanセルロースの急速熱分解によるレボグルコサン、ガス及びチャー収率に 対するN₂流速及び赤外線電力の影響

赤外線電力を4.0kW、照射時間を5秒としてN₂流量を変化させた場合(図3左)、 10→3L/minとN₂流量を減少するとレボグルコサン収率は増加した。これは、N₂流量の減 少によりセルロース試料の温度が増加したか、あるいはより急速な昇温が実現したためで あると考えられる。さらに流速を減少させるとレボグルコサン収率は減少に転じた。一方、 ガス収率は増加しているため、この収率減少はレボグルコサンの二次分解によるものと考 えられる。N₂流量の減少によりレボグルコサンの滞留時間が増加し、二次分解する割合 が増加したものと考えられる。

№流量を5L/min、照射時間を5秒として赤外線電力を変化させた場合(図3右)、電力 を1kWから0.5kWに低減するとレボグルコサン収率が大幅に低下し、チャー収率が大幅に 上昇した。処理後のチャーには未反応のセルロースが多く残っており、0.5kWでは5秒間 の処理は不足であることが分かった。そのため、表1に示すように照射時間を10秒に増加 した急速熱分解も行った。その結果、セルロースの熱分解はより進行してチャー収率が低 下し、レボグルコサン収率が増加した。1.0kWで10秒処理するとチャーがほとんど残らな かったことから、この電力では概ね10秒の処理で十分であることが分かる。

赤外線電力	照射時間	収率 (wt%, セルロースベース)		
(kW)	(s)	レボグルコサン	ガス	チャー
0.5	5	12.8 (59.8)	1.9	78.6
	10	32.8 (45.1)	8.6	34.3
1.0	5	47.9 (54.7)	2.4	12.5
	10	52.7 (42.5)	4.5	1.2

表 1 赤外線電力と照射時間を変化させて Whatman セルロースを急速熱分解したときの生成物収率(N₂流速 5 L/min)

*レボグルコサン収率の()内の数値は、それぞれ0~5秒、及び5~10秒の期間に分解したセルロース重量(チャー重量から推算)に対するレボグルコサン収率に換算したもの

なお、表1で示した収率は投入したセルロースベースであるが、()内にそれぞれ0~5秒、及び5~10秒の期間に分解したセルロースベース(チャー重量から推算)でのレボ グルコサン収率を併記した。これによれば、前半の0~5秒間におけるレボグルコサン収 率の方が後半5~10秒間よりも高かったことが分かる。すなわち、急速熱分解の初期段階 の方が二次分解が抑制されていることを示唆しており、効率的なレボグルコサン生成を実 現する上では興味深い結果である。

本研究では、目的物のレボグルコサン以外の主な副産物はH₂、CO、CO₂などのガスで あり、その収率は熱分解条件によって変化した。図4には全ガス収率とガス組成との相関 を示す。全ガス収率が10%未満の場合はH₂とCO₂が主成分であったが、全ガス収率が10% 以上の場合はCOが主成分となった。研究代表者らの研究において[7, 12]、600°Cを超える 気相でのレボグルコサンの分解では、H₂及びCOが選択的に生成されることが分かってい る。従って、COの生成はセルロース分解温度が600°Cを超えたことを示している可能性 がある。



図4 Whatman セルロースを急速熱分解したときの全ガス収率とH₂、CO及びCO₂の各 収率との相関関係

ガスの他、グリコールアルデヒドも副産物の一つであったが、その収率は全ガス収率とは相関がなくほぼ一定であった。そのため、グリコールアルデヒドの生成はレボグルコ

サンの二次分解では説明できない。グリコールアルデヒドは、セルロースの一次熱分解の 段階において、還元性末端がレトロアルドール型の断片化反応を起こして生じた可能性が 高い。

(2)赤外線照射によるセルロース熱分解のメカニズム

Whatmanセルロースの急速熱分解後に得られたチャー(残渣)の写真を図5に示す。 急速熱分解後の試験片には明らかに無色の未反応セルロースが残存しており、セルロース の熱分解が試料中で不均一に進行していることが示唆される。図6にはチャーの炭化部の 顕微鏡写真を示すが、非常に薄い(0.5mm未満)フィルム状の炭化部が形成されている のが観察された。セルロースの急速熱分解においては、レボグルコサンの揮発前に溶融中 間体が形成されるため、フィルム状の炭化層が形成される。







図6 炭化部の光学顕微 鏡像

これらの画像から、図7左に示すように、セルロースの急速熱分解は薄い炭化層に隣接 する非常に小さな領域で起こっていると考えられる。これは、炭化層がより効率的に赤外 線を吸収して急速加熱されるためである。この熱分解プロセスは、照射時間の増加と共に セルロースシート上に広がってゆく。



■:炭化層 ■:熱分解領域 ←:熱分解の進行方向

図7 赤外線加熱によるWhatmanセルロース(シート状)及び石英ボート中アビセルの 急速熱分解の進行プロセス

このことを確認するため、石英ボート内に異なる量のアビセルセルロース粉末を充填 (100mgまたは300mg)して急速熱分解(2.5kW、30秒、№流量5L/min)を行い、厚さ 方向の熱分解挙動を調べた。その結果、レボグルコサン収率はそれぞれ44.3%(100mgの 場合)と48.5%(300mgの場合)となり、石英ボート上における試料厚さが異なるにも関 わらず、同等のレボグルコサン収率が得られた。すなわち、セルロース試料に厚みがある 場合においても、ほぼ全ての領域で急速熱分解が達成されたことが示唆され、試料の量は レボグルコサン収率にほとんど影響を与えないことが示された。これは、図7右に示すよ うに、まずアビセル試料の表層に薄い炭化層が生じ、この炭化層が効率的に赤外線を吸収 して急速加熱されることで近傍のセルロースが急速熱分解され、効率的にレボグルコサン が生成されたと考えられる。この熱分解プロセスは照射時間の増加と共に厚さ方向に進行 してゆく。

3.2 固体酸によるレボグルコサンの加水分解

セルロースを直接加水分解する方法では、その方法(酸加水分解や水熱処理)によっ て理由は異なるが、二次分解を抑制するためにはある程度の水量を要し、糖液の高濃度化 には限界がある(概ね数+g/Lレベル)。これに対し、本提案の急速熱分解によるレボグ ルコサン生成では水を使用しない。レボグルコサンを得た後、必要最小限の水を加えて加 水分解することで高濃度の糖液が容易に得られる。さらに、レボグルコサンは水に溶解す るため固体酸を使用でき、触媒の分離や再利用が容易である。そこで、レボグルコサン濃 度が10、100及び200g/Lの水溶液に固体酸であるアンバーリストを加え、マイクロ波加熱 により加水分解した。その結果、いずれの場合もグルコース収率は90%前後と高く、さら にイオンクロマトグラフィーでは副生物はほとんど観察されなかった。従って、ほぼ定量 的にレボグルコサンを加水分解できたと考えられ、期待通り、極めて容易に200g/Lレベ ルの糖液を得ることができた。これはサトウキビなどから得られる糖蜜と同等のレベルで ある。実際にアビセルの急速熱分解で得られた生成物を同様に加水分解したところ (120℃、30分)、やはりほぼ定量的にグルコースへと変換できることが実証された。

3.3 乳酸発酵

乳酸菌Lactococcus lactisを用い、アビセルの急速熱分解及びアンバーリストによる加水 分解で得られた糖液の乳酸発酵を試みた。その結果、20時間後には糖液中のグルコース (11.1g/L) がほぼ全て資化され、これに伴いグルコースとほぼ当量の乳酸(10.8g/L) が 得られた(3回の乳酸発酵による平均値)。アビセルの急速熱分解によりグリコールアル デヒドが若干生成するため、基質糖液にもグリコールアルデヒドが若干含まれていたが、 それを予め除去せずとも発酵阻害することはなく、良好に乳酸発酵できることが実証され た。

3. 4 木質バイオマスからのリグニン除去

以上により、セルロース原料の急速熱分解によるレボグルコサン生成、それに続く加 水分解及び乳酸発酵の一連のプロセスを実証した。セルロース原料はパルプ、古紙、ペー パースラッジなどとして世の中に存在するため、それらを本提案のプロセスに原料として 利用することができる。しかし、リグニンを含む木質バイオマス全般にも適用できれば、 利用できる原料の幅はさらに広がる。そこで、木質バイオマスからリグニンを除去する一 例として、超臨界メタノールによる前処理を検討した。図8には、スギをセミフロー反応 器で超臨界メタノール処理(270℃、30min、溶媒流速5mL/min)したときの組成変化を 示す。ただし、リグニンの分解を促進するため、我々の以前の研究に基づきメタノールに 10%の水を添加している[13]。



図8 超臨界メタノール(水10%添加)でスギを前処理した場合の組成変化(270℃、 30min、溶媒流速5mL/min)

未処理のスギ材(抽出成分の除去後)の組成はセルロース48%、ヘミセルロース21%、 リグニン31%であったが、例えば270℃/25MPaで30分処理すると、マトリックス成分で あるリグニンとヘミセルロースがそれぞれ70%ほど分解して除去され、セルロースリッチ な試料を得ることができた。ただし、圧力を10MPaに下げるとリグニンがより多く残存 する傾向があった。このように、前処理で得たセルロースリッチの原料は本提案の急速熱 分解に適用できることが期待される一方、分解されたリグニンやヘミセルロースはメタノ ール可溶部として回収され(リグニン由来のモノリグノール誘導体や多糖由来のメチル配 糖体が含まれる)、これらはケミカルスとしての利用が期待される。

3.5 本提案技術で期待されるエネルギー削減効果

従来の加水分解法には酸加水分解や水熱処理があるが、いずれも触媒や水を使用する ことが消費エネルギーやコストを増大させる根本的な原因になっていた。これに対し、本 提案の急速熱分解では、水を使用せず(ドライ条件)、省エネルギーで高選択的にレボグ ルコサンが得られる。レボグルコサンは3.2で示したように必要最小限の水でグルコー スへと変換できるため、従来は困難であった糖液の高濃度化も容易である。

ケーススタディとして、木材からのバイオエタノール生産における消費エネルギー及 びランニングコストについて、本提案の急速熱分解法を従来の酸加水分解及び水熱処理と 比較した。ただし、前提条件は下記とする。

- ・酸加水分解:濃硫酸法による糖化(糖濃度20g/L、硫酸は消石灰で中和し石膏を分離)
- ・水熱処理:水熱処理による糖化(糖濃度10g/L、酸触媒及び中和は不要)
- ・急速熱分解法:急速熱分解によるレボグルコサン生成 → 固体酸による加水分解 (糖濃度200g/L、中和は不要、触媒は再利用可能)

上記の後、いずれも酵母によるアルコール発酵(常温を仮定) → 蒸留による分離精 製を行うとする。但し、向流型熱交換器で $\Delta T = 10$ Kとして熱回収すると仮定し、分離 精製では自己熱再生蒸留を行うとした。各工程への消費エネルギーは定常プロセスシミュ レータPro/IIにより解析した。また、コストはランニングコストとし、熱、電気、硫酸、 消石灰等の価格は2020年時点の一般的な市場価格を参考とした。エタノール生産1トン 当たりの結果を図9に示す。



図9 エタノール生産1トン当たりの消費エネルギーとランニングコストの比較

まず、酸加水分解法では、木材と同重量程度の硫酸を要し、また当量の消石灰が中和に 必要である。この副資材の製造にかかる消費エネルギーやコストが多くを占めることがわ かる。一方、水熱処理では触媒が不要であるが、糖の二次分解を抑制するために酸触媒法 よりも水を多く必要し、その水の加圧や昇温にかかるエネルギーとコストが大きくなって いる。これらに対し、本提案の急速熱分解では、ドライ条件で原料のみを局所加熱し、必 要最小限の水で効率的に加水分解でき、かつ再利用可能な固体触媒を使用できるため中和 も不要である。これらのことから、酸加水分解や水熱処理よりも大幅に消費エネルギーと コストを低減するポテンシャルがあることが分かった。

4. 結言

赤外線イメージ炉によるセルロースの急速熱分解により、効率的かつ高収率で無水糖 (レボグルコサン)を生産できることが示された。赤外線照射により原料を直接かつ局所 的に加熱するため、必要最小限のエネルギーで済むというメリットがある。さらに、局所 加熱であるにも関わらず、ほとんどのセルロース領域を急速熱分解により分解することが でき、原料の形状(シート状かバルク状であるかに関わらず)や量に依存せず、高収率で レボグルコサンを生成できることが分かった。これは、セルロース試料中に非常に薄い炭 化層が形成され、その炭化層が赤外線を高効率で吸収することにより、近傍のセルロース を逐次的に急速熱分解するためである。

さらに、生成したレボグルコサンは、固体酸を用いた加水分解により容易に高濃度糖 液へと変換できること、その糖液を阻害なく良好に乳酸発酵できることをそれぞれ実証し た。高濃度糖液が容易に得られ、硫酸のような均一触媒を使用せずに済むことから、エタ ノール生産プロセスでの消費エネルギーやランニングコストを従来法よりも大幅に抑制で きる可能性も示された。

謝辞

本研究は「公益財団法人JFE21世紀財団」の助成を受けて行われたものであり、ここに 感謝の意を表す。

参考文献

- H. Kawamoto, Review of reactions and molecular mechanisms in cellulose pyrolysis, *Curr Org Chem*, **20** (2016) 2444-2457.
- [2] 河本 晴雄, セルロース系バイオマスからのバイオケミカルス生産のための熱分解分子 機構, Cellulose communications, 26 (2019) 50-55.
- [3] S. Matsuoka, H. Kawamoto, S. Saka, Reducing end-group of cellulose as a reactive site for thermal discoloration, *Polym Degrad Stab*, 96 (2011) 1242-1247.
- [4] T. Nomura, H. Kawamoto, S. Saka, Pyrolysis of cellulose in aromatic solvents: Reactivity, product yield, and char morphology, *J Anal Appl Pyrolysis*, **126** (2017) 209-217.
- [5] T. Shoji, H. Kawamoto, S. Saka, Boiling point of levoglucosan and devolatilization temperatures in cellulose pyrolysis measured at different heating area temperatures, *J Anal Appl Pyrolysis*, **109** (2014) 185-195.
- [6] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature, *J Anal Appl Pyrolysis*, 78 (2007) 328-336.
- [7] A. Fukutome, H. Kawamoto, S. Saka, Processes forming Gas, Tar, and Coke in Cellulose Gasification from Gas - Phase Reactions of Levoglucosan as Intermediate, *ChemSusChem*, 8 (2015) 2240-2249.
- [8] A. Pictet, Sur la transformation de la lévoglucosane en dextrine, *Helv Chim Acta*, 1 (1918) 226-230.
- [9] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Thermal stabilization of levoglucosan in aromatic substances, *Carbohydr Res*, 341 (2006) 2293-2297.

- [10] T. Hosoya, Y. Nakao, H. Sato, H. Kawamoto, S. Sakaki, Thermal degradation of methyl 8-D-glucoside, A theoretical study of plausible reaction mechanisms, *J Org Chem*, 74 (2009) 6891-6894.
- [11] H. Kawamoto, Y. Ueno, S. Saka, Thermal reactivities of non-reducing sugars in polyether—role of intermolecular hydrogen bonding in pyrolysis, J Anal Appl Pyrolysis, 103 (2013) 287-92.
- [12] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor-and liquid/solid-phases, *J Anal Appl Pyrolysis*, 83 (2008) 64-70.
- [13] E. Minami, S. Saka, Decomposition behavior of woody biomass in water-added supercritical methanol, *J Wood Sci*, **51** (2005) 395-400.