
総 説

[木材学会誌 Vol. 61, No. 1, p. 1-24 (2015)]

セルロースの熱分解反応と分子機構^{*1}

河本晴雄^{*2}

Reactions and Molecular Mechanisms of Cellulose Pyrolysis^{*1}

Haruo KAWAMOTO^{*2}

Cellulose is a major chemical component of woody biomass. Accordingly, better understanding of the chemistry involved in cellulose pyrolysis is important for improving the conversion technologies based on woody biomass pyrolysis, which include fast pyrolysis, gasification, carbonization and torrefaction for production of bio-fuels, bio-chemicals and bio-materials. Such information would also be suggestive of effective treatment of wood and other cellulosic materials at high temperatures, including wood drying and production of cellulose-plastics composites. Cellulose decomposition occurs rapidly in the temperature range $>300^{\circ}\text{C}$, whereas some relevant reactions occur even at temperatures lower than 200°C . In this review, cellulose pyrolysis is discussed, focusing on the reactions and molecular mechanisms.

Keywords : cellulose pyrolysis, reactions, molecular mechanisms, controlled pyrolysis.

セルロースは木質バイオマスの主要な構成成分であることから、その熱分解の化学についての深い理解は、急速熱分解、ガス化、炭化、半炭化などの熱分解をベースとした木質バイオマスの変換技術を高度化する上で重要である。また、このような知見は、木材乾燥やセルロースとプラスチックとの複合化など、木材およびセルロースの高温処理技術においても重要となる。セルロースは、 300°C 以上の高温領域において急速に熱分解されるが、 200°C 以下の比較的低温領域においても、ある種の熱分解反応は進行する。本総説では、化学反応とその分子機構に着目して、セルロースの熱分解について概説する。

1. はじめに

化石資源の枯渇とその利用に起因する地球温暖化問題がクローズアップされ、再生可能でカーボンニュートラルな資源として太陽光、風力およびバイオマスが注目されている。これらはいずれも太陽エネ

ルギーを利用するものであるが、バイオマスは貯蔵性の資源であり、ケミカルや材料へと変換することができる炭素資源という点で太陽光や風力とは一線を画する。このように木質バイオマスは、従来の木材、紙などの利用に加えてケミカル/有用材料およびエネルギー源として利用することで、将来、化石資源を代替することができる資源として注目されている。そのためには、効率的な変換技術を今から準備しておくことは重要な課題であるといえる。

木質バイオマスの変換技術は、エタノール発酵などの生化学変換と熱化学変換に大別することができる。両者には対照的な技術的な問題点が存在する。前者の生化学変換技術では生産性の向上が、また、後者の熱化学変換技術では生成物の制御が課題であ

^{*1} Received September 19, 2014; accepted November 27, 2014.

^{*2} 京都大学大学院エネルギー科学研究科 Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

Corresponding author: H. Kawamoto (kawamoto@energy.kyoto-u.ac.jp)

る。本総説の内容に関連する熱化学変換技術には、古くは炭化技術が、最近では、急速熱分解（油化）、ガス化などがあり、それぞれ炭（固体）、液体、気体生成物を効果的に得ようとするものである。これらの熱化学変換技術は、木質バイオマスの構成成分であるセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの熱分解反応をベースにした技術であり、構成成分の熱分解反応およびその分子機構を理解することは、その高度化において極めて重要である。それにも関わらず、従来、構成成分の熱分解反応の化学については“ブラックボックス”として取り扱われてきたのが実情である。しかし、近年、その分子機構が徐々にではあるが判明してきており、将来的にはこれらの知見を基に木質バイオマスからの熱分解生成物を高度にかつ自在に制御することも夢ではないと思われる。

セルロースの熱分解に限定してもその研究の歴史は長く、非常に多くの文献が存在する。したがって、本総説では、このうちセルロースの熱分解反応および分子機構に絞って紹介する。熱重量減少過程の速度論モデル、水熱条件下での分解、熱化学変換技術などについては、重要ではあるがここでは取り扱わないこととした。これらについては、最近の総説¹⁻⁷⁾を参照していただきたい。なお、セルロースを含む木質バイオマスの熱分解は、1次熱分解とその生成物の2次分解により進行することが知られており、両者を厳密に区別することは困難ではあるが、本総説でもこのような観点から議論を進める。また、本総説で度々使用している「タール (tar)」および「チャー (char)」は熱分解により得られる液体生成物と固体残渣をそれぞれ表す学術用語である。

2. 熱分解温度

セルロースの熱分解温度については、主に熱重量分析 (TGA) により検討されてきた。またその微分により得られる DTG 曲線は、熱重量減少速度が最大になる温度の情報を得る上で有用である。熱天秤に試料を入れ、一定の加熱速度での昇温条件または一定の温度条件で加熱し、その際の重量減少挙動を記録するものであり、後で述べる急速加熱条件には対応しない。Fig. 1 が例示するように、一般にセルロースは350℃付近の温度域で急速に重量を減少させ、10%程度の残渣を与える。なお、TGA では重量減少のみをみていることから、重量が明確には減少しないからといって熱分解反応が進行していないことにはならないことに注意が必要である。後述するように、セルロースの熱分解反応は200℃以下

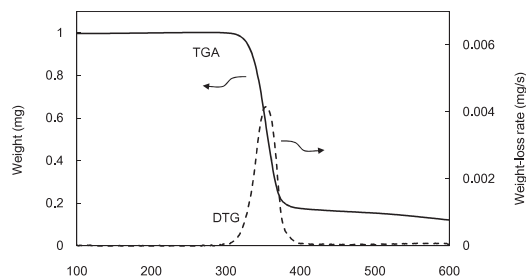


Fig. 1. TGA and DTG curves obtained for cellulose (Avicel PH-101) (Heating rate: 10°C/min, N₂ flow: 10 mL/min).

でも進行する。また、昇温速度を大きくすると一般的により高温側で熱重量減少を起こすようになるが、試料の温度測定における応答遅れ、生成物の揮発による吸熱の影響などが指摘されており⁸⁻¹²⁾、これらの点にも注意を要する。Lin ら¹²⁾ は、ナフタレンとセルロースのTG分析における昇温速度の影響を比較検討した結果、大きい昇温速度でTG曲線が高温側に移動する原因が温度測定における応答遅れにあると結論付けている。

結晶性のセルロースは、非晶性のヘミセルロースと比べて50℃程度高温側で熱重量減少を示す。これは、結晶構造が熱に対して相対的に安定であることに起因するが、アンモニア膨潤¹³⁾あるいはボールミリング¹⁴⁻¹⁶⁾により非晶化したセルロースがより低温で熱分解することからも確かめられている。Basch と Lewin¹⁷⁾ は、結晶化度、配向度、重合度の異なる12種のセルロース試料について251℃での減圧熱分解における重量減少挙動を調べた結果、重量減少速度は非晶領域の割合が増大するとともに直線的に増大することを報告している。また Shimazu と Sterling¹⁸⁾ は、窒素中、150℃でセルロースを5時間加熱処理した後の試料に対して重水置換を行なった結果、アクセシブルな（非晶領域の）水酸基が選択的に減少していることを明らかにした。なお、相対的に低い融点を持つ低分子グリコシド類はセルロースよりも低温側で重量減少を示す^{19, 20)}。

微結晶サイズがセルロースの熱安定性に影響するとも指摘されている。Kim ら²¹⁾ は、微結晶サイズの異なる3種のセルロース〔ホヤ (*Halocynthia*) > コットン > 微結晶 (Funacel) セルロース〕の熱重量分析を行ない、最大の熱重量減少速度を示す温度域がそれぞれ389、366および341℃と微結晶サイズが小さくなるとともに低温側へと移動することを報告している。

セルロースの形態に関連するものとして、マイクロファイブリル化することでセルロース試料の熱安定性が大きく低下することが報告されている。Quiévyら²²⁾は、ホモジナイザー処理および数種の異なる乾燥処理を経て調製したマイクロファイブリル化セルロースの熱安定性をTGAおよび揮発性生成物のFTIR分析により調べた結果、360℃付近にあったDTGピークが300℃程度にまで低下するとともに、より低温側の250℃付近に新たなショルダーが認められるようになること、チャー収量が増大することなどを報告している。また、ショルダーの温度域での主要な生成物が水であったことから、この温度域での主要な反応は脱水反応であると結論付けている。

通常の加熱ではセルロースは溶融することなく熱分解されるが、放射フラッシュ熱分解 (Radiation flash pyrolysis) や高温の金属に押し付けるタイプの熱分解 (Ablative pyrolysis) などの急速加熱条件ではセルロースは液状中間体を経て熱分解されることが知られている²³⁻²⁹⁾。この過程の高速カメラを用いた直接観察もなされている^{25, 26)}。一般にこのような急速加熱条件ではチャー収量が減少し、液体収量が増大することから、バイオオイルの製造方法としても注目されている。Lédéら²⁷⁾は、木材を回転する高温の金属ディスクに押し付けて熱分解した際に木材が溶融するかのように熱分解されることを見出し、その分解・溶融温度466℃を報告している。さらにLédéらの研究グループは、急速加熱条件では、セルロースが液状中間体 (寿命1秒以下) を経て熱分解されることを実験で確認し²⁸⁾、液状中間体とセルロースとの界面温度をモデル計算により443℃と求めている²⁹⁾。これらの結果は、急速加熱条件でのセルロースの熱分解がTGAで認められる350℃よりも高温側で進行していることを示唆する。

近年、応答速度の良い極細熱電対を用い、熱分解中の木材あるいはセルロースの局所的な温度を測定する試みがなされている^{10, 30-33)}。Shojiら³⁴⁾は、加熱条件がセルロースの熱分解温度に及ぼす影響を調べる目的で、窒素気流下、少量のセルロース粉末を一定温度の管状炉中に一気に挿入した際の温度変化を極細熱電対を用いて測定した。その結果をFig. 2に示すが、比較的低い炉温条件では360-380℃に温度上昇の抑制される領域が認められるが、600℃以上の炉温条件では400-450℃の高温域にシフトしていることがわかる。これは、高い炉温条件、すなわち急速加熱条件ではセルロースの熱分解がより高温で進行することを示す。また、その温度域400-450℃はLédéらにより推定された443℃とよく一致

する。

Fig. 2で見られる温度低下は熱分解生成物の揮発に起因しており、その温度域で熱分解が進行していることを示す。Milosavljevicら³⁵⁾がセルロースの熱分解において生成する揮発性生成物の気化熱を538 J/g・揮発生成物と求めているように、揮発性生成物を与える過程は強い吸熱過程である。このような理由で、熱分解中のセルロースの温度はどこまでも上昇することではなく、高温の環境においても熱分解が終了するまでは、比較的低温の温度域でレベルオフする傾向があることが指摘されている^{8-10, 29)}。

なお、揮発物生成とはほぼ同時に進行するセルロースの解重合および炭化物 (チャー) の生成は、それぞれ吸熱および発熱過程である。特に後者の発熱量は2 kJ/g・チャー³⁵⁾と大きく、解重合による揮発物生成と炭化の相対的な寄与によりセルロースの熱分解がトータルとして吸熱過程になるか発熱過程になるかが決まる^{35, 36)}。すなわち、急速加熱条件のような炭化物生成に対して揮発物生成が優先する条件では、セルロースの熱分解は吸熱過程となり³⁵⁾、逆に、加圧条件下など炭化物生成が優先する条件では発熱過程となる³⁶⁾。当然、これらの吸熱、発熱過程は、熱分解中のセルロースの温度に大きな影響を及ぼすことになる。

今まで述べてきた内容は不活性ガス雰囲気中での挙動であるが、セルロースの熱分解に及ぼす酸素の影響も調べられている。ShafizadehとBradbury³⁷⁾は、空気中と窒素中でセルロースの熱分解挙動を比較して検討している。その結果、300℃以下の温度域では、空気中の酸素がセルロースの熱分解 (重量

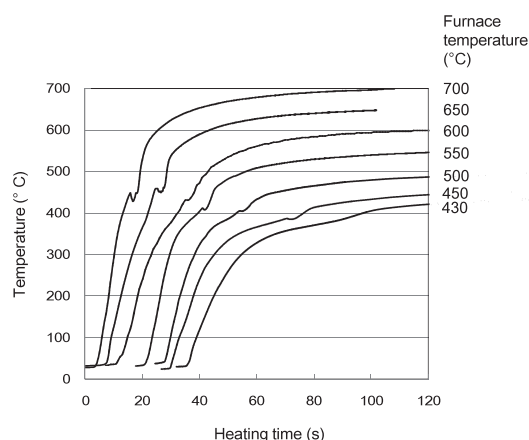


Fig. 2. Temperature profiles obtained by in situ measurement of cellulose (Avicel PH-101) pyrolysis at various furnace temperatures.³⁴⁾

減少、重合度低下、CO、CO₂、カルボキシル基、カルボニル基生成)を促進することを報告し、自動酸化機構を提案している。また、興味深いことに、300℃以上の温度域では酸素の影響がないことも報告している。

3. 1次熱分解と2次熱分解

木質バイオマスは、熱分解において、まず揮発性生成物と固体生成物(チャー)へと変換され(1次熱分解)、その後これらの1次生成物がそれぞれ気相および固相で2次熱分解することで最終生成物へと変換される。したがって、炭化、急速熱分解によるバイオオイル生産、ガス化などの熱化学変換技術は、これらの1次および2次熱分解反応をそれぞれ固体、液体、気体生成の方向に制御する技術であり、例えば、急速熱分解では気相での2次熱分解を極力抑制し、ガス化ではガスへと2次分解するように、炉の構造が工夫され、熱分解温度、滞留時間などの最適化が図られている。また、酸素の存在下で2次熱分解が進行するのが燃焼であり、1次熱分解過程は、揮発性生成物の発炎燃焼とチャーの発光燃焼の2つの異なる燃焼の寄与を決める重要な過程である。

4. 2つの競合する1次熱分解過程

前述のように、セルロースは、短時間の加熱では300℃以上の温度域で急激に重量減少を示すが、長時間の加熱では300℃以下の温度域においても熱分解が進行し重量を減少させる。このような熱重量減少挙動に及ぼす温度の影響については、2つの競合する過程、すなわち、チャー、水、ガスを優先して与える低温経路とレボグルコサン(1,6-アンヒドロ-β-D-グルコピラノース)などのタール成分を優先して与える高温経路の存在を仮定することで説明されている³⁸⁻⁴⁰⁾。これは、示差熱分析(DTA)において220℃付近に水の生成、揮発に起因すると考えられる吸熱シグナルが観測されること、また、250℃で2時間前加熱処理したセルロースが通常認められる揮発物生成に起因する300℃付近での強い吸熱シグナル(前述)を示さなくなることから、KilzerとBroido³⁸⁾により提案されたものである。このことは、セルロースの熱重量減少速度のアレニウスプロットが、300℃付近を境に高温側と低温側で異なる傾きを持つ直線を与えることから支持されている⁴⁰⁾。このような理由で、過去の総説では、Shafizadeh⁴⁰⁾は300℃を、Antal⁴¹⁾は250℃を境界温度としてセルロースの低温および高温熱分解を議論している。実際にはこの中間の温度域が適切ではな

いかと思われるが、本総説では境界温度を300℃として熱分解反応をまとめる。

セルロースは、低分子の還元糖類および非還元糖類よりも高温で熱分解されるが、基本的にこれらと同様の生成物を与えることから同様の熱分解反応が進行しているものと考えられている。熱分解挙動の違いは、セルロースが高分子であり、熱に安定な結晶構造を有していることに起因する。したがって本総説では、比較的分子レベルでの検討が進んでいる低分子化合物の熱分解を含めて1次熱分解反応を概説し、高分子性と結晶性の影響について議論を付け加えることとする。

5. 低温過程(<300℃)での1次熱分解反応と生成物

前述のようにこの温度域では炭化が優先して進行するが、それに先立ち、非晶領域での結晶化、レベルオフ重合度(LODP)(DP 200程度)に向かう重合度低下、還元性末端基での反応、非晶領域での熱分解などが進行する。

5.1 重合度低下

セルロースの酸加水分解においてLODPへの重合度低下が進行することが知られているが、同様の現象はセルロースの熱分解においても認められる^{18, 37, 42-48)}。このような重合度低下は、150-200℃の比較的低温温度域においても数時間単位での長時間の加熱で進行し、酸素の存在のより加速される³⁷⁾。またBroidoら⁴⁵⁾は、175-225℃の温度域において、Whatmanセルロースの重合度がDP 2650から一気にDP200-400へと低下したのに対し、アンモニア膨潤により非晶化したセルロース(加熱によりまず結晶化する)が連続的に重合度を低下させたことから、ひずみをもった結晶領域と非晶領域の境界部分で開裂が進行する機構を提案している。さらにMatsuokaら⁴⁷⁾は、絶乾セルロースを窒素中で熱分解した際にも、LODPへの重合度低下とともに還元性末端が生成することを報告している。還元性末端が生成するためには水が必要であるが、吸着水あるいは後述の還元性末端の熱分解により生成する水が利用されることが考えられる。

5.2 脱水・炭化と還元性末端基の役割

熱分解におけるH/CとO/Cの元素組成比の変化をプロットしたvan-Kreveren図は、固体で進行する熱分解反応を調べる上で有用である。TangとBacon⁴⁹⁾は、これを用い200-280℃の温度域で進行するセルロースの主な熱分解反応が脱水であることを示しており、多くの論文がこの温度域において水

が生成することを報告している⁵⁰⁻⁵²⁾。また、240℃以上の温度域でセルロースが硬化することから、セルロース分子間での脱水、架橋形成がこの温度域での脱水機構として提案されているが^{38, 53)}、これらの根拠を示す報告はない。一方 Matsuoka ら^{48, 54)} は、NaBH₄ 処理あるいはグリセリンを用いてグリコシル化することで還元性末端基を消失させたセルロースが熱着色を含むこの温度域での熱分解に対して著しく安定化されることを見出し、還元性末端基の熱分解がセルロースの脱水、着色、炭化において重要な役割を果たしていることを指摘している。

低分子化合物を用いた検討では、還元糖が非還元糖よりも低温で熱分解することが知られている⁵⁵⁻⁶⁰⁾。例えば、グルコースは、融点の150℃程度の温度域で溶融と同時に熱分解（重合）するが⁵⁶⁾、メチルグルコシドなどのグリコシド類の熱分解はより高温の250-300℃で進行する^{19, 20)}。また Shafizadeh と Lai⁵⁹⁾ は、グルコースの2量体であるセロビオースとトレハオースの熱分解挙動をTGA, DTAを用いて比較、検討しており、還元性基を持つセロビオースは250℃で溶融と同時に熱重合反応を受けるが、還元性基を持たないトレハオースは215℃で溶融しても安定に存在し、より高温の300℃付近で熱分解されることを報告している。なお、還元糖の熱分解（重合）が非還元糖よりも低温で進行する理由を合理的に説明する機構については、未だに提案されていない。

低分子の還元糖がグリコシル化により比較的低温で重合物を与えることから、セルロースの還元性末端基もグリコシル化反応を受けることが考えられる。Matsuoka ら⁵⁴⁾ は、グリセリンを添加したセルロース (Avicel PH-101) を用い、グリセリンと還元性末端基とのグリコシル化反応について検討した。その結果、非晶領域に相当する約20%の還元性末端基がグルコースと同等の140-160℃の温度域で、また、結晶領域に相当する残りの80%がより高温の200-240℃の温度域でグリコシル化されることを報告している。これはセルロースの結晶性によるアクセシビリティの違いに起因すると考えられるが、後者の温度域は、セルロースが熱軟化し着色を開始する温度域⁶¹⁾、セルロース I β 型結晶がa軸方向に熱膨張し始める温度域⁶²⁾ とよく一致する。なおグリセリンを添加しない系では、セルロース2分子が縮合（グリコシル化）したと思われる高分子領域のシグナルが僅かに増大するのみであり、Avicel の分子量分布は大きくは変化しなかったことから、微結晶の端面に存在するセルロースの還元性末端基とそ

の他のセルロース分子とのグリコシル化反応は、分子の可動性の問題により制限されており、その他の熱分解反応が優先して進行することが示唆されている。

また、この温度域において還元性末端基を有するオリゴ糖が生成することが最近報告されている。Yu ら⁶³⁾ は、100-300℃の温度域で30分間熱分解したセルロース (Avicel PH-101) の水抽出物から10量体までのオリゴ糖を検出している。また、その収量は270℃までは温度の上昇とともに増大するが、それ以上の温度域では急激に減少し、末端基が無水糖に変化したオリゴ無水糖を与えるようになることを報告している。さらに Matsuoka ら⁴⁷⁾ は、水素化ホウ素ナトリウム処理により還元性末端基を除去した Avicel PH-101においてオリゴ糖生成が抑制されることを報告している。Antalの研究グループは、閉鎖系において水がセルロースの加水分解を引き起こすことで熱分解温度を大きく低下させることを報告している^{64, 65)}。また、超臨界および亜臨界水条件でセルロースが比較的低温で加水分解されることもよく知られている⁶⁶⁾。Matsuoka ら⁴⁷⁾ は、セルロース微結晶間に存在する還元性末端の熱分解により生成する水が、このように閉ざされた環境にあることで加水分解を引き起こす機構を提案している。

セルロースでの報告はないが、単糖類の熱分解では、溶融と同時にアノマー (α - β) 異性化が溶媒のない熱分解条件においても進行することが知られている^{56, 58)}。例えば、純粋な α -および β -グルコースをそれぞれ151℃で加熱溶融すると、速やかに α - β 平衡化が起こり同様の旋光度を示すようになる⁵⁶⁾。このように変旋光を示すことは、還元糖が溶融状態で鎖状構造、ピラノース体およびフラノース体の平衡混合物として存在することを示す。また、塩基性の添加物存在下では、2および3位でのエピ化が進行し、グルコースからマンノース、フルクトース、アロースが生成する⁶⁰⁾。この温度域でのセルロースの熱分解が溶融することなく進行することからこれらの反応が進行するかどうかは疑問ではあるが、局所的な加水分解により生成するオリゴ糖類（溶融相を形成）の還元性末端基で進行することは十分に考えられる。

6. 高温過程 (>300℃) での1次熱分解反応と生成物

この温度域では、セルロースの熱分解反応は急速に進行し揮発性生成物とチャー（固体残渣）を与える。揮発性生成物の化学構造から、グリコシル転移

(グリコシド結合の開裂) 反応, 脱水反応, フラグメンテーション反応が進行することがわかっている。Fig. 3 に主な生成物を分類して示す。その概略を説明すると, セルロース中のグリコシド結合が開裂することで, それぞれピラノース体とフラノース体の無水糖であるレボグルコサン (1, LG) と 1, 6-アンヒドロ- β -D-グルコフラノース (2, AF) が生成する。無水糖からさらに脱水した構造を持つ生成物として, 1, 4;3, 6-ジアンヒドロ- α -D-グルコピラノース (3) およびレボグルコセノン (4) があり, これらは, 酸性触媒の添加により生成が促進される。同様に酸触媒添加系において生成が報告されているものに, γ -ラクトン 5 がある。

脱水生成物の主なものはフルフラール (6) と 5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド (5-HMF, 7) であるが, その他のフラン類およびピラン類も生成する⁶⁷⁾。ベンゼン環構造を含む揮発性生成物としては, NaCl 添加系でセルロースが少量ではあるがポリヒドロキシベンゼン類を与えること⁶⁸⁾, 熱分解条件ではないが, 亜臨界および超臨界水条件で 5-HMF およびフルクトースから 1, 2, 4-ベンゼントリオールが生成すること⁶⁹⁾ が報告されている。

フラグメンテーション生成物では, 条件によっては比較的多量に生成するヒドロキシアセトアルデヒド (8, HAA) が代表的な化合物であるが, その他, ヒドロキシアセトン (9) ホルムアルデヒド (10),

アクロレイン (11), グリオキサール (12) などのアルデヒド, ケトン類および酢酸 (13), ギ酸 (14) などの有機酸なども生成する。

6.1 グリコシル転移反応

グリコシル転移反応によりセルロースは解重合され, 無水糖類を生成する。特に, LG は最大 60-70wt% の収率で得られており^{70, 71)}, セルロース熱分解の重要な中間体であると考えられている。セルロースからの LG の生成については, 1918 年の Pictet と Sarasin⁷²⁾ の減圧熱分解での報告が最初のものである。また Pictet⁷³⁾ は, 同じ年に LG がセルロースからの生成温度よりも低温の 240°C でグリコシル転移反応により重合することを報告している。このような矛盾については後に議論することとする。それ以降, LG の高収率生成^{70, 71, 74-76)}, LG を経由したセルロースの糖化⁷⁷⁻⁷⁹⁾, LG の発酵処理^{79, 80-82)} などの報告がなされている。結晶化度の高いセルロース試料ほど高収率に LG を与えること, 減圧条件が LG の生成に有利であること⁸³⁾ なども知られている。一方, 急速加熱条件では, LG, AF の生成に先立ち末端基が LG 構造となった無水セロオリゴ糖類が生成することが報告されている⁸⁴⁻⁸⁸⁾。

セルロースおよび木材中の無機成分が LG および揮発性生成物の生成を抑制し, 炭化物生成を促進することが知られている。したがって, 試料を酸性水溶液で洗浄することで LG 収量は増大する^{70, 74, 89)}。NaCl, KCl などの中性塩も大きな影響を及ぼす⁹⁰⁻⁹³⁾。その理由について, Halpern と Patai⁹⁰⁾ は, NaCl が熱分解中に NaOH と HCl (揮発) に分解し, NaOH の作用によりセルロースの熱分解挙動が変化することで説明しているが, 無機塩の作用機構についての報告は非常に少ない。MgCl₂ などのアルカリ土類金属塩は, 熱分解条件下で配位水が脱離することでルイス酸として作用し, セルロースを加水分解することで熱分解温度を低温側に移動させることが報告されている^{94, 95)}。木材では, ヘミセルロースのウロン酸基との塩として存在する金属イオンがセルロースの熱分解に影響することが知られている⁹⁶⁻⁹⁸⁾。これに関連して, 微量のリン酸あるいは硫酸を添加し中和することで, 木材からの LG 収量が増大することが報告されている⁹⁹⁾。逆に, 鉄, 銅などの遷移金属の添加はむしろ木材からの LG 収量を増大させることも報告されている⁹⁸⁾。

セルロースはグルコピラノースを構成単位とすることから, AF およびフラン類を生成するためにはピラン環からフラン環への変換が必要である。このような理由で, セルロースは, グルコース, セロビ

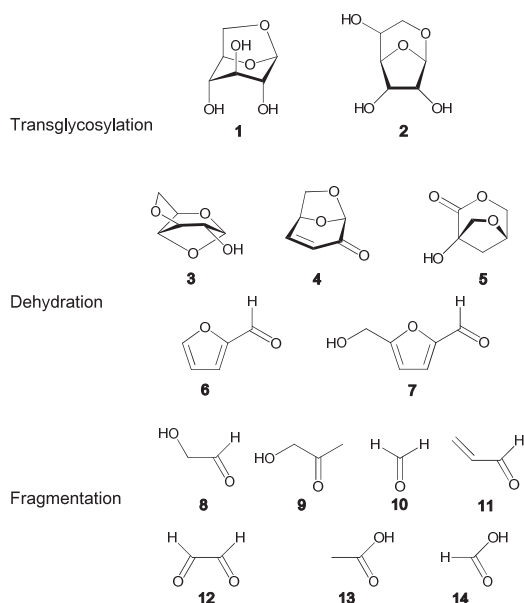


Fig. 3. Low molecular-weight products obtained during cellulose pyrolysis.

オースと比べるとLGを多く生成し、AFとフルフラール、5-MHFなどのフラン類の生成量は少ない¹⁰⁰⁻¹⁰⁴⁾。例えばGardiner¹⁰⁰⁾はグルコース、セロビオースおよびセルロースからのLG収量がそれぞれ17.0, 22.7, 38.5%とこの順で増大する一方、AFの収量は10.9, 2.8, 1.5%とこの順で減少することを、Kato¹⁰¹⁾はフルフラールの収量が11.7, 7.7, 3.7%とこの順で減少することを報告している。LG⇌AF間の相互変換がポリリン酸などの酸添加条件では進行するが未添加系では進行しないことが報告されていることから¹⁰⁵⁾、AFおよびフラン類は、還元糖構造から鎖状構造を経て生成しているものと考えられる。なお、LG/AF比はリグニンおよび無機成分の影響を受け、木材からのAF収量は著しく低い(LG/AF比123)ことも報告されている¹⁰⁶⁾。

セルロースの解重合機構については、古くからラジカル機構とヘテロリシス機構の議論がある。ラジカル機構は、LGが高温で急速に生成し始めること、残渣からラジカルが検出されたことなどから提案されたが、この機構を支持する根拠についての報告は非常に少ない。また、残渣からのラジカルの検出については、炭化物のラジカルに起因することが指摘されている¹⁰⁷⁾。

他方、ヘテロリシス機構を支持する根拠については、熱分解生成物の組成が酸、塩基触媒で生成するものに近いこと、酸、塩基を添加した熱分解においてそれらの生成物収量が増大すること^{107, 108)}など、比較的多くの報告がある。Shafizadehらは、*p*-位に種々の置換基を導入したフェニルグリコシド類の反応性が置換基の電子吸引性の増大とともに向上すること^{58, 107, 109)}、酸加水分解と同様に2-デオキシ体が熱分解においても高い反応性を示すこと^{58, 107, 109)}をヘテロリシスを支持する根拠として挙げている。また、フェニルβ-D-グルコシドは2位の水酸基の隣接基関与によりアルカリ水溶液中で高収率にLGへと変換されることが知られているが¹¹⁰⁾、アルカリ熱分解においても同様のβ-体の特異的な反応性および2位水酸基の隣接基関与が認められることが報告されている¹¹¹⁾。さらにKawamotoらの研究グループは、還元糖およびLG、メチルグルコシドなどの非還元糖が気相¹¹²⁾および芳香族化合物^{113, 114)}やポリエーテル^{115, 116)}などの水素結合アクセプター溶媒中で熱安定化されることを報告しており、このような挙動もラジカル開裂機構では説明できず、ヘテロリシス機構で合理的に説明される(後述)。以上より、グリコシル転移反応はヘテロリシス機構で進行しているものと考えられる。なお、溶媒のない

熱分解条件では明確なイオンを形成するのではなく、水素結合のネットワークによる機構、すなわち協奏的なヘテロリシス機構で進行しているものと考えられる¹¹⁷⁻¹²⁰⁾。

セルロースからのLG生成においてピラノース環のコンフォメーションがC1から1Cへと変化する必要があるが、ヘテロリシス機構でC1位にカチオンを仮定することでこのコンフォメーション変化が合理的に説明され得ることが、種々の6炭糖類を用いた実験および理論計算から示されている¹²¹⁾。この結果もヘテロリシス機構を支持する。

セルロースからのLG生成については、1,4-無水糖^{38, 100)}あるいは1,2-無水糖¹²²⁾を経由する機構が提案されているが明確な根拠はなく、まだよくわかっていないのが現状である。1,4-無水糖を経由する経路は、1,4;3,6-ジアンヒドロ-α-D-グルコピラノースが生成することから提案されたが、後述するように、まず3,6-無水構造が生成した後に1,4-無水糖構造が形成される可能性があること、1,4-無水糖がセルロース熱分解において報告されていないことなどからその真偽については定かではない。1,2-無水糖を経由する経路についても、2位の水酸基の関与が期待できない2-O-メチルセルロースが2-O-メチルレボグルコサンを生成することが報告されている¹²³⁾。近年、直接LGが生成する経路が計算化学の分野で提案されているが¹¹⁷⁻¹²⁰⁾、実験的な裏付けがないことから、こちらについても推論の域を出ていない。

熱分解中に結晶化度が大きくは変化しないことから、LODPへ重合度低下した後に微結晶端面からLGが“unzipping”する機構が提案されている¹⁵⁾。一方、前述のように急速加熱条件では無水セロオリゴ糖類が優先して生成しており⁸⁴⁻⁸⁸⁾、これらの結果は“unzipping”機構と矛盾する。RadleinとScott⁸⁵⁾はAvicelの急速熱分解においてセロビオサンが6-15%の収率で得られたことから、セロビオース単位でセルロースが解重合する機構を提案している。セルロースの繰返し単位がセロビオースであることを考慮すると、むしろ合理的な機構である。*in situ*でのX線回折^{124, 125)}、炭化物を生成することなく低分子化が進行するスルホラン中での熱分解残渣の分析¹²⁶⁾からセルロース微結晶の熱分解が不均質に進行することが指摘されており、Zicklerら¹²⁵⁾は繊維軸に直行する方向、すなわち微結晶の側面から熱分解が進行する機構を提案している。

6.2 脱水反応

Whatman セルロースの熱分解において、水の生

成が220℃付近から始まり、350℃までの温度域においてその収量は14.3wt%に達することが報告されている⁵²⁾。脱水によるセルロースの変化としてよく知られている現象に、それぞれC=OおよびC=C伸縮に帰属される1620 cm⁻¹と1735 cm⁻¹のIRシグナルの出現がある^{49, 127-129)}。これらについては、脱水によるC=C構造の生成およびケト-エノール互変異性によるC=O構造の生成で説明されている。

具体的にどのような機構でセルロースの脱水反応が進行しているかについては、ピラノース環内での脱水（例えば2位、3位の水酸基の脱離）によるエノールあるいはカルボニル構造の生成（Ei脱離¹³⁰⁾、セルロース分子間での脱水、エーテル生成³⁸⁾などが考えられているが、既に前節で述べたようにその根拠についての議論はなく、推論の域を出ていない。これに対しKawamotoら¹³¹⁾は、330℃でのスルホラン中でのセルロースの熱分解において、生成するLGがスルホラン溶液中で脱水反応を受けることでレボグルコセノンおよびフラン類を生成する一方、残渣はセルロースそのものであり、脱水反応の進行を示す1735 cm⁻¹の特徴的なIRシグナルも認められないことを報告している。また、結晶化度および繊維軸方向の微結晶サイズもほとんど変化しないこと¹²⁶⁾から、結晶構造内のセルロース分子は熱分解に対して安定であり、セルロースの熱分解が結晶の界面より進行することを提案している。この機構は、セルロースからの炭化物生成が解重合生成物を経た2次分解により進行し、上述のセルロース分子内での脱水反応は重要ではないことを示唆する。

低分子糖類からのフラール、1,4;3,6-ジアンヒドロ- α -D-グルコピラノースおよびレボグルコセノンの生成については分子レベルでの機構が提案されている。また、そのキー中間体がセルロースの熱分解においても確認されており、解重合生成物からの脱水反応機構については以下のように議論することができる。

脱水反応を議論する上で最も重要な知見は、KatoとKomorita¹³²⁾により報告された3位水酸基の脱離した3-デオキシグリコソン類の生成である。これらは、酸加水分解条件において糖からのフラン類生成の中間体として議論されてきたものであるが^{133, 134)}、彼らは、グルコース、フルクトース（220℃/10分）およびセルロース（260℃/3時間）の熱分解生成物から3-デオキシグルコソンを、またキシロース熱分解物から3-デオキシキシロソンをそれぞれヒドラゾン誘導体として単離し、5-HMFお

よびフルフラールの生成機構として酸加水分解条件と同様の3-デオキシグリコソン類を経由する機構を提案している（Fig. 4A）。3-デオキシグリコソン類の生成は3位の水酸基が特異的に脱離することを示すが、これについてはケト-エノール互変異性により生成するエノールからの β -脱離反応により合理的に説明される。このような還元糖からの脱水反応の進行はエノール構造の生成で理解されるが、還元糖を経由しない上述のピラノース環内のジオール構造からの脱水反応が進行するかどうかについては現時点では不明である。

フルクトースを含む糖類からの5-HMFの生成については、3-デオキシグリコソンを経由せずにフルクトフラノシルカチオンを経て直接生成する機構が考えられている（Fig. 4B）¹³⁴⁻¹³⁶⁾。グルコースの熱分解においてもケト-エノール互変異性によりフルクトースへと異性化した後に同様の経路で5-HMFが生成する可能性もあるが、Perez LocasとYaylayan¹³⁷⁾は300℃での反応性の違い（フルクトース、スクロース>3-デオキシグルコソン>グルコース）などから、フルクトースはフルクトフラノシルカチオンを経由する経路で、一方、グルコースは3-デオキシグルコソンを経由する経路で5-HMFを与えることを報告している。

酸加水分解条件とは異なり、熱分解条件では5-HMFの生成量は相対的に少なく、炭素の1つ脱離したフルフラールが優先して生成する。炭素の脱離位置については、¹³Cでラベルしたグルコースを用

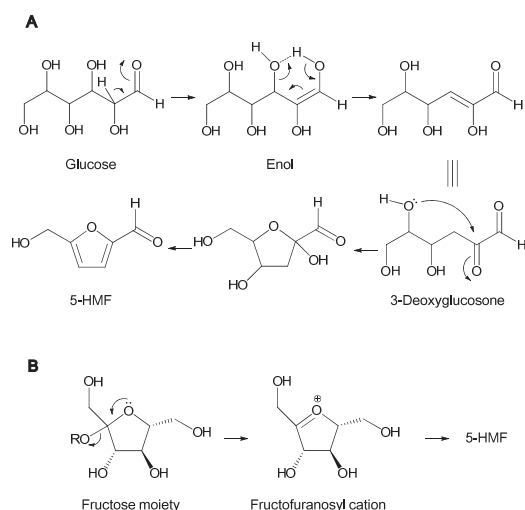


Fig. 4. Dehydration mechanisms proposed for the pyrolytic conversion of (A) glucose and (B) fructose to 5-HMF.

いた研究により、1位よりも6位の炭素が優先して脱離することが示されている。HouminerとPatai¹³⁸⁾、Paine IIIら¹³⁹⁾、Perez LocasとYaylayan¹³⁷⁾は、グルコースからのフルフラール生成における炭素の脱離割合(6位/1位)をそれぞれ100/0, 90/10および80/20と、またShafizadehとLai¹⁴⁰⁾はLGからのフルフラール生成における炭素の脱離割合(6位/1位)を64/39と報告している。

ShafizadehとLaiは、LGからのフルフラール生成において6位あるいは1位の炭素が脱離する理由として、3-デオキシグルコソンと1,4;3,6-ジアンヒドロ- α -D-グルコピラノースをそれぞれ経由する経路が競合して進行する興味深い機構を提案している。1,4;3,6-ジアンヒドロ- α -D-グルコピラノースは、Tischenkoら¹⁴¹⁾により木材のガス化において最初に報告された生成物であり、セルロース、グルコース、セロビオースなどの熱分解で1%程度の収率で得られることが報告されている^{100,142)}。また、3,6-無水グルコースの減圧熱分解からは1,4;3,6-ジアンヒドロ- α -D-グルコピラノースが34.8%の高収率で得られることも報告されている¹⁴³⁾。ShafizadehとLai¹⁴⁴⁾は、3-デオキシグルコソンがグルコースよりも低温の100-200°Cの温度域で熱重合し、その重合体に3,6-アンヒドロ-D-グルコース構造が含まれることを見出した。さらに彼らは、1,4;3,6-ジアンヒドロ- α -D-グルコピラノースの酸触媒添加系での熱分解においてフルフラール、5-HMFおよびレボグルコセノンが効果的に生成したことから¹⁴²⁾、フルフラールの生成に対して3-デオキシグルコソンを経る経路(6位の炭素が脱離)と1,4;3,6-ジアンヒドロ- α -D-グルコピラノースを経る経路(1位の炭素が脱離)が競合して進行する機構を提案した¹⁴⁰⁾。

なお、3-デオキシグルコソンは、アルカリ条件で進行するピーリング反応の停止反応として知られている3-デオキシグルクロン酸(グルコメタサッカリン酸)への変換中間である。実際、3-デオキシグルコソンの熱分解において微量ではあるが3-デオキシグルクロン酸が生成することが報告されている¹⁴⁴⁾。また、3-デオキシグルクロン酸は熱分解において3-デオキシグルクロノラクトンへと変換されることも報告されている¹⁴⁵⁾。さらに興味深いことに、1 $\rightarrow$ 3グルカンであるカードランの1.5% NaCl添加系での熱分解において、37%の高収率で3-デオキシグルクロノラクトンが得られている¹⁴⁶⁾。このような高収率生成は、その前駆体である3-デオキシグルコソンの生成過程で進行するピ

ーリング反応により説明されている。また、これらのカルボン酸類は、CO₂生成の起源とも考えられている¹⁴⁰⁾。

LGが2回脱水した化学構造を有するレボグルコセノン¹⁴⁷⁻¹⁴⁹⁾は、様々なキラルケミカルの調製に利用可能な化合物としても注目されている¹⁵⁰⁾。一般に酸性触媒の添加によりその生成が促進され、Dobeleら¹⁵¹⁾はリン酸を添加した微結晶セルロースの熱分解によりレボグルコセノンを34%の収率で得ることに成功している。Kawamotoら¹⁰⁵⁾は、硫酸あるいはポリリン酸を含むスルホラン中での熱分解で42.2%の収率でレボグルコセノンが得られることを報告している。また彼らは、レボグルコセノンが熱分解中にさらにフルフラール、5-HMFへと変換されることに着目し、脱水反応により生成する水がこの反応を進める因子であることを突き止め、熱分解系の水の量を制御することでレボグルコセノンとフラン類の生成量を自在に制御できることを報告している。興味深いことに、この硫酸を含む熱分解系にホウ酸を添加すると、糖とホウ酸との間に熱に安定な複合体が形成されること¹⁵²⁾、硫酸が存在するにもかかわらずセルロースの解重合が抑制されること¹⁵³⁾なども報告されている。

ラクトン5(Fig.3)は、1988年に、Furneauxら¹⁵⁴⁾によりルイス酸存在下での熱分解において報告されたのが最初である。近年、Fabbriの研究グループは、ラクトン5の生成反応に対する金属酸化物の触媒効果を調べ、セルロースから最大6%の収率で5が得られることを報告し、キラルケミカルとしての可能性を評価している¹⁵⁵⁻¹⁵⁷⁾。

6.3 炭化反応

セルロースからの最終的な脱水生成物である炭化物がベンゼン環構造を含むことは、過マンガン酸塩酸化生成物、CP/MAS ¹³C-NMR(固体NMR)、熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析(Py-GC/MS)などを用いた研究により明らかにされている。SmithとHoward¹⁵⁸⁾は、コットンリンターの低速加熱条件で得られたチャーを過マンガン酸カリ酸化することでベンゼンカルボン酸類が生成することを示し、250°C以上の温度域でベンゼン環構造が発達することを報告している。ShafizadehとSekiguchi¹⁵⁹⁾は、Whatmanセルロースを入れたボートを高温の炉に挿入する方法(急速加熱条件)で得られたチャーからのベンゼンカルボン酸類についてカルボキシル基の置換状態と熱分解温度との関係に注意深く調べている。その結果、ベンゼン環構造は350-400°Cの温度域で発達し、400-500°Cの温度域

では4-6置換体の収量が増大することから多環式芳香族構造が生成し始めることを明らかにしている。ベンゼン環構造へと変化することは、セルロースチャーの固体NMRが、100-160(芳香族構造)および20-80 ppm(脂肪族構造)にブロードなシグナルを持つスペクトルへと変化するということからも示唆されている^{127, 129, 160, 161)}。

1994年に、Pastorovaら¹²⁹⁾はセルロースの炭化機構を示唆する重要な知見を報告している。彼らは、190-390℃の5つ異なる温度で微結晶セルロースを熱分解することで得られたチャーのPy-GC/MS分析を行なっている。その結果、250℃以下の温度域で得られたチャーからは通常のセルロースの熱分解と同様にLGを中心とした揮発性生成物を与えるが、270℃でフラン類とベンゼン類が主要な生成物となり、350℃以上ではベンゼン類のみへと変化することを報告している。固体NMRの結果と併せて、彼らは、チャーの化学構造が炭化の進行に伴いセルロース→フラン構造→ベンゼン構造へと変化することを報告している。

その後Zhangら¹⁶²⁾は、デンプンから得られたチャーの固体NMRにおいて認められる100-160 ppmのシグナルの変化からもフラン構造からベンゼン構造への変化が確認できることを報告している。このような固体NMRスペクトルの特徴は、Max Planck研究所の研究グループによる糖の加圧熱水炭化の研究においてさらに詳細に調べられている¹⁶³⁻¹⁶⁵⁾。Titiriciら¹⁶³⁾は種々のモデル化合物を用いた検討から、6および5炭糖がそれぞれ、6炭糖→5-HMF→ポリフラン→ポリベンゼンおよび5炭糖→フルフラール→ポリフラン→ポリベンゼンの過程を経て炭化物を与えること、5炭糖の方が6炭糖よりもポリベンゼン構造に変化しやすいことなどを報告している。また、Falcoら¹⁶⁵⁾はポリフラン中のフラン構造からベンゼン構造へと転位する機構を提案しているが、これについてはまだ推論の域を出ていない。

6.4 フラグメンテーション反応

フラグメンテーション反応により生成する最も重要な生成物はC2化合物であるヒドロキシアセトアルデヒド(8)である。化合物8を含むヒドロキシアセトアルデヒド類は分子間ヘミアセタールを形成することから2量体、多量体として存在し、その解析には注意が必要である¹⁶⁶⁾。したがって、セルロースから化合物8が比較的多量に生成することが初めて報告されたのは1980年代後半になってからである^{167, 168)}。セルロースから、Piskorzら¹⁶⁷⁾は急速熱

分解条件において19wt%の、また、Richards¹⁶⁸⁾は減圧熱分解条件において9.2wt%の収率でそれぞれ化合物8を得ている。またPiskorzら⁷⁴⁾は、両者の生成量がトレードオフの関係にあることから、LGと化合物8は競合する2つの経路により生成し、前者は比較的低温で、後者は比較的高温で優先して生成することを報告している。同様の結論はその後のいくつかの論文でも報告されている^{169, 170)}。また、Julienら¹⁷¹⁾は、希酸処理により脱塩することでセルロースからの主要生成物が化合物8からLGへと変化したことから、セルロース中の微量の無機成分が化合物8の生成を促進していることを指摘している。

フラグメンテーション反応の機構については、レトロアルドール反応、ラジカル中間体からのβ-脱離反応などが考えられる。アルカリを添加した熱分解条件においてフラグメンテーション生成物の生成が促進されることが報告されており^{108, 172, 173)}、この場合にはレトロアルドール反応などのヘテロリシス機構が含まれるものと思われるが、詳細については不明である。なお、後述するガス状LGの高温での2次熱分解では、ホモリシスとラジカル連鎖機構が重要な役割を果たしているものと考えられている。

フラグメンテーション反応における開裂位置については、同位体でラベルしたセルロース¹⁷⁴⁾、レボグルコサン¹⁴⁰⁾、グルコース^{138, 173-179)}を用いて調べられている。HouminerとPatai¹³⁸⁾はCOとCO₂が1位から優先して生成することを報告し、PonderとRichards¹⁷³⁾は1位-3位を¹³Cでラベルしたグルコースの熱重合物の熱分解について検討し、ギ酸は1位、酢酸は5, 6位、ヒドロキシアセトアルデヒドは1, 2位あるいは5, 6位の炭素をそれぞれ優先して含むことを報告している。これらの結果はPaine IIIら¹⁷⁸⁾による1位から6位の炭素をそれぞれ¹³Cでラベルしたグルコースを用いた研究からも確認されており、彼らはさらにアセトアルデヒドが5, 6位の炭素を優先して含むことを報告している。また、彼らは、MSフラグメント中への取り込みについても検討し、C3のアクロレインが4, 5, 6位の炭素を優先して含み、4位の炭素がアルデヒド基になる傾向があることを報告している¹⁷⁹⁾。

7. 2次熱分解反応

1次熱分解で生成した揮発性生成物とチャーはさらに2次分解反応を受ける。チャーの変換については前節の炭化反応の箇所でも述べた。ここでは揮発性生成物の2次分解反応に特に着目する。揮発性生成

物の2次分解ではガスとコーク (coke) の生成も認められるが、「コーク」とは揮発性生成物を經由して生成する炭化物を示す学術用語である。また、コークは2次炭化物とも呼ばれ、この場合、固体試料が炭化したものは1次炭化物と呼ばれる。

7.1 気相と液相

セルロースからの揮発性生成物の2次熱分解反応挙動が、気相と液相で異なることが最近明らかになっている。Fig. 5に、反応管の底にセルロースを入れ、図のような温度分布を持つ環状炉中に挿入して熱分解を行なった後の反応管の写真を示す¹⁸⁰⁾。炭化物は、反応管底と揮発性生成物が冷却され凝集する反応管上部の2箇所に認められることがわかる。反応管底の炭化物はセルロースが直接炭化したものであり、反応管上部の炭化物は揮発性生成物が凝集後に2次分解することで生成したコークである。このような結果は、セルロースの熱分解により生成する揮発性生成物については、冷却することがすなわち熱分解反応を停止させることには繋がらないことを示す。Hosoya ら¹¹²⁾ は、LG の気、液相での反応性の違いを詳細に調べた結果、その理由が、温度低下による気相から液相への変化にあり、液相に変化することで炭化反応を進行させるような機構が存在することを指摘している。なお、気相に保つことでLGは炭化することなく選択的にガス (CO, CO₂) へと変換されることも報告されている。また、Fukutome ら¹⁸¹⁾ は、同様に液相でコーク生成の反

応性が高まるセルロースからの揮発性生成物として、フルフラール、5-HMF、ヒドロキシアセトアルデヒドを挙げており、特に凝集温度の高いLGの寄与が大きいことを報告している。

このような凝集後のコーク生成は、木質バイオマス ガス化において配管の閉塞などのタールトラブルに繋がり、バイオオイル製造を目指した急速熱分解では生成物の品質を低下させる要因になるものと考えられる^{112, 181)}。

7.2 液相での反応

セルロース熱分解における重要な中間体と考えられているLGの液相での2次熱分解挙動については比較的よく調べられている。LGが240℃という比較的低温で重合生成物を与えることは1918年に既にPictet⁷³⁾により示され、重合物の化学構造については、加水分解、スミス分解などにより、種々の結合様式を含み、末端基として還元性末端ではなく無水糖構造を持つことが明らかになっている^{83, 182, 183)}。

物質移動制限 (Mass-transfer limitation) は、セルロース熱分解に影響する重要な因子の一つである。Milosavljevic ら³⁵⁾ は、生成物の揮発を制限した条件で得られたセルロースのTGAおよびDTAデータを解析し、物質移動制限が炭化物収量と熱分解熱に大きな影響を及ぼしていることを見出した。すなわち、揮発の制限された条件では炭化物収量が増大し、熱分解が発熱反応になることを報告している。Kawamoto ら¹⁸⁴⁾ は、揮発性生成物の主要成分であるLGの重合反応が加逆反応であり、LGは揮発除去されることで安定化されるが、重合物である多糖は加熱系に残存し不加逆的に炭化物へと変換されることを報告した。また、生成するLGをスルホランに可溶化することで、セルロースは炭化物へと変換されることなくLGとその他の2次熱分解物へと分解・可溶化されることを報告している¹³¹⁾。このように、LGの揮発と重合過程の相対的な効率性は、セルロースからの炭化物と揮発性生成物の生成量を決める一つの重要な因子であると考えられている^{131, 184-186)}。NaCl, KCl, MgCl₂あるいはCaCl₂を添加した系でのセルロースの熱分解において、1次炭化物収量が増大し、2次炭化物収量が減少する傾向があるが、2次炭化物とLGの収量の間に良い相関があることも報告されている⁹³⁾。また、他の木材構成成分からの熱分解物が共存することで、凝集後のLGの熱重合の反応性が変化することも報告されている^{106, 187)}。

7.3 レボグルコサンの沸点

LGの反応性が気相と液相で異なることから、そ

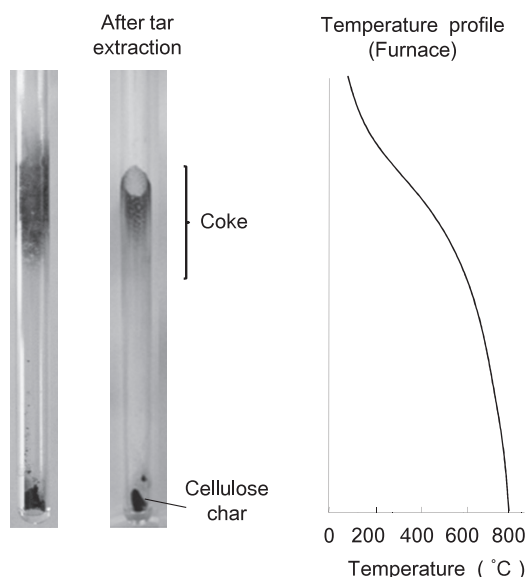


Fig. 5. Char and coke forming behaviors of cellulose during pyrolysis.¹⁸⁰⁾

の揮発性に関する情報はセルロースの熱分解を理解する上で重要である。Mok と Antal³⁶⁾ は、アルゴン気流下での LG の TGA および DTA 分析において、遅い流速条件では認められないが、速い流速条件では LG の揮発による吸熱が220℃付近の温度域から認められ始めることを報告している。Milosavljevic ら³⁵⁾ は LG の沸点を300℃付近と見積もっており、Feng ら¹⁸⁸⁾ および Lédé ら⁸⁸⁾ は統計的な計算による推定値としてそれぞれ304.5, 339℃の値を論文中で用いている。また、SciFinder には推定値として383.8±42℃の値が記載されている¹⁸⁹⁾。より低温で重合反応が進行することから LG の沸点の実測例はなかったが、近年、急速加熱条件では LG は重合反応を受ける前に揮発する傾向があることが報告されており^{103, 190)}、Shoji ら³⁴⁾ は Fig. 2 と同様の方法を用い、LG の沸点385℃を実測することに成功している。セルロースからの初期生成物である LG の沸点がその生成温度に近く、より低温の240℃程度の温度域から LG の重合反応が開始することが、熱分解条件の変化が生成物組成を大きく変化させる一つの理由になっているものと考えられる。

7.4 気相での反応

揮発性生成物の気相での2次熱分解については主に2段階加熱炉を用いた研究がなされているが¹⁹¹⁻¹⁹⁴⁾、1次熱分解と比べると研究例は少ない。Antal¹⁹¹⁾ は、水蒸気気流下、500-750℃の温度域でのセルロース揮発性生成物からのガス生成挙動を報告している。Evans と Milne¹⁹²⁾ は、500-950℃の温度域での気相での2次熱分解生成物を直接 MS 分析した結果、750 ms と短時間の加熱条件では700℃以上の温度域で CO, CO₂, アルケン類およびフラン、ベンゼン、フェノールなどの芳香族化合物を与えるようになることを報告している。

Fukutome らは、窒素気流下、重合反応の開始温度である240℃以下の温度域に注意深く保つことで LG を重合させることなく揮発させ、ガス状 LG の400-900℃の温度域における2次熱分解反応を調べている(未発表)。その結果、1秒程度の反応時間で、LG の熱分解は600-700℃の温度域で急激に進行するようになりフラグメンテーション生成物である低分子アルデヒド類、有機酸類、CO, H₂, CO₂, 炭化水素ガスを選択的に与えること、さらに高温の温度域では低分子アルデヒド類、有機酸類のガス化が進行し、900℃ではほぼ定量的にガスへと変換されることなどを明らかにした。また興味深いことに、液相での熱分解を完全に抑制することで、LG からのフラン類を含む芳香族化合物およびコークの生成が

全く認められなくなることも明らかにしている。さらに彼らは、気相での LG のフラグメンテーション反応が、アルコール類¹⁹⁵⁾、エーテル類¹⁹⁶⁻¹⁹⁸⁾ と同様にラジカル開裂と水素引き抜きによるラジカル連鎖反応機構で進行することを明らかにし、フラン類の生成を含む炭水化物特有の脱水・炭化反応およびグリコシル転移反応が液相での熱分解に特徴的な反応であることを指摘している(未発表)。

セルロースからの揮発性生成物がリグニンと比べて高いガス化反応性を示すことが、Antal¹⁹¹⁾ により報告されている。また Hosoya ら¹⁹⁹⁾ は、アンブル中、600℃でのチャーと揮発性生成物のガス化反応性をセルロースとリグニンで比較した結果、セルロース由来の揮発性生成物のみが高いガス化反応性を示すことを報告している。セルロースのガス化において合成ガス(CO, H₂)が効果的に得られることから、Fischer-Tropsch (FT) 合成を経由したセルロース系バイオマスからの石油の製造も注目されている。また、セルロースからエチレンが比較的収率よく得られることが指摘され、バイオケミカルの観点から議論がなされている²⁰⁰⁾。Graham ら²⁰¹⁾ は、セルロースの750-900℃の温度域での急速熱分解によりエチレンが6.3-8.2%の収率で生成することを報告している。

8. 熱分解の分子機構

8.1 ヘテロリシスにおける分子間水素結合の役割

グリコシル転移反応および脱水・炭化反応は、セルロースを含む炭水化物に特徴的な熱分解反応である。主にヘテロリシス機構で進行すると考えられるこれらの反応が、前述の気相¹¹²⁾のみならず、水素結合ドナーとしての作用が期待できない非プロトン性芳香族溶媒^{113, 114)} およびポリエーテル溶媒中^{115, 116)} においても抑制されることが最近明らかになっている。

Hosoya らは、リグニンからの熱分解物が共存することで凝集後の LG の熱重合反応が抑制されることを見出した¹⁰⁶⁾。また彼らは、簡単な芳香族化合物類を用いた検討から芳香族溶媒中で LG の熱分解が340℃の温度域まで完全に抑制されることを報告し¹¹³⁾、この安定化作用が芳香族化合物のπ電子密度とよく相関することから、ベンゼン環のπ電子が熱安定化に直接影響を及ぼしていることを指摘している¹¹³⁾。さらに、同様の効果をメチルグリコシド類においても確認し、封管中、350℃以上の温度域で開始される熱分解については、生成物組成が気相での熱分解のものに近いこと、速度論的にグリコシ

ド類の減少速度がゼロ次反応に近似できることなどから、芳香族溶媒中では熱分解は起こらず揮発後に気相で熱分解が進行する機構を提案している¹¹⁴⁾。

テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのポリエーテルも、同様にLG およびグリコシド類を熱安定化させる作用を示す¹¹⁶⁾。また Matsuoka ら¹¹⁵⁾ は、ポリエーテル中ではグルコースがヒドロキシアセトアルデヒド、ジヒドロキシアセトンなどのフラグメンテーション生成物へと選択的に変換され、それらの収量が最大74.9wt%に達することを報告している。

気相あるいは芳香族およびポリエーテル溶媒中で抑制される反応が一般的に酸触媒により促進されることから、液相で進行するグリコシル転移反応および脱水・炭化反応に対して分子間水素結合によるプロトン供与が酸触媒として作用する分子機構（水素結合理論）が提案された¹¹⁴⁻¹¹⁶⁾ (Fig. 6A, B)。芳香族およびポリエーテル溶媒中では、 π 電子およびエーテル酸素がそれぞれ水素結合アクセプターとして作用し、炭水化物へのプロトン供与が抑制されることで安定化されると考えられる。これらの点は *in situ* の IR スペクトル測定の結果からも支持されている¹¹⁴⁻¹¹⁶⁾。なお、ポリエーテル中で還元糖のフラグメンテーション反応が選択的に進行することについては、鎖状構造中のカルボニル基の強い水素結合アクセプターとしての性質に起因する6員環の遷移状態を経たレトロアルドール反応機構 (Fig. 6C) で説明される¹¹⁵⁾。

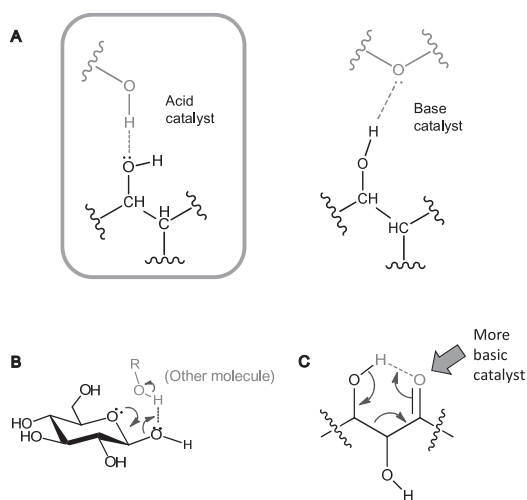


Fig. 6. Hydrogen-bond theory acting as acid and base catalysts in pyrolysis.¹¹⁴⁻¹¹⁶⁾

8.2 “Active cellulose”とセルロースの活性化機構

上述の水素結合理論は、結晶中のセルロース分子の熱分解反応性に対して重要な示唆を与える。すなわち、グリコシル転移反応が進行するためには、1位の酸素への水素結合によるプロトン供与と5位の酸素の孤立電子対からの電子の押し出しが重要になるが、報告されているセルロースの結晶中の水素結合パターン^{202, 203)} はいずれもこれらの過程を阻害する方向にあることがわかる (Fig. 7)。さらに、これらの水素結合の高温下での変化については、最近の研究²⁰⁴⁾ により C3-OH...O5 の水素結合が550 K (277℃) においても安定であることが指摘されている。このような理由により、微結晶中のセルロース分子は熱分解に対して抵抗性が高く、熱分解反応が微結晶界面分子より進行することが示唆される。セルロースが熱分解において解重合するためには、微結晶界面でセルロース分子が他分子の作用を受けるか、可動性が高まることで水素結合の組換が起こる必要があることが指摘されている⁴⁷⁾。このような考え方は、前述したセルロース微結晶が不均質に熱分解されること¹²⁴⁻¹²⁶⁾ を矛盾なく説明する。

Bradbury ら²⁰⁵⁾ は、300℃以下の温度域でのTG分析においてセルロースの重量減少が顕著になる前に禁止期間が認められることを見出し、この過程を“Active cellulose”の生成過程と考えることで熱重量減少過程を速度論的に説明できることを提案している。この提案は、Broido らの報告^{38, 206)} と併せて Broido-Shafizadeh 速度論モデルとして知られている (Fig. 8)。急速熱分解条件において生成する液状生成物が“Active cellulose”として議論されているが^{7, 28, 29)}、なぜ液状生成物が生成するのかといったセルロースの活性化機構についての議論はなされ

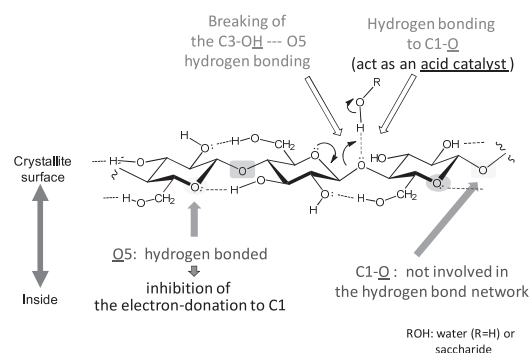


Fig. 7. Pyrolytic depolymerization reactivity of crystalline cellulose as suggested by the hydrogen-bond pattern with hydrogen-bond theory.⁴⁷⁾

ていない。また、元来、“Active cellulose”の考え方が300℃以下の温度域で提案されたものであることから、急速熱分解条件においても重要な役割を果たしているのかどうかは不明である。

Matsuoka ら⁴⁷⁾は、還元性末端を除去したセルロースで禁止期間が大幅に延長されるとともに、オリゴ糖類の生成（前述）および重量減少が抑制されることを見出した。これらの結果より彼らは、LODPへの重合度低下とともに生成する還元性末端および非晶領域での熱分解と、それにより誘発される加水分解によるオリゴ糖類の生成などが微結晶界面で起こり、微結晶界面のセルロース分子の可動性が高まるとともに他分子の影響を受けることが可能になることでセルロースが活性化される機構を提案している（Fig. 9）。また Shoji ら³⁴⁾は、Fig. 2 で高い炉温条件でセルロースの熱分解温度が高温側に移動する理由として、Fig. 9 のセルロース内部からの活性化が比較的ゆっくりと進行し、熱の供給速度が大きい（高い炉温）条件ではこのような活性化過程を飛び越えてより高い温度でセルロースが熱分解されるよ

うになる機構を提案している。

セルロースの熱分解における重量減少挙動は、速度論的に1次反応で説明されてきている³⁾。これに対し少数派ではあるが、局所的に熱分解が開始され広がっていく Nucleation model の提案がなされている²⁰⁷⁻²¹¹⁾。Mamleev ら²¹¹⁾は、既往の研究をまとめ、Nucleation model の説明としてセルロース内部に熱分解により液滴が生成し、その中の酸性成分が脱水・炭化反応を触媒している機構を提案している。セルロース微結晶が不均質に熱分解されることおよび Fig. 9 の活性化機構は Nucleation model の考え方を支持する。

9. おわりに

以上、セルロースの熱分解反応とその分子機構について概説してきたが、リグニンが主にホモリシス（ラジカル）機構で熱分解されるのに対し、セルロースの熱分解の特徴はヘテロリシス機構が重要な役割を果たしていることにある。高温であることから、例えば分子間水素結合のような温和な条件では不活性と思えるものが、熱分解では重要な役割を果たしている可能性があることが指摘され始めている。このように、セルロースおよびその他の木材構成成分が高温度域において受ける反応については、まだ未知の分子機構が隠されているものと思われる。これらの解明と応用が進展することで、今後、セルロース系バイオマスの熱化学変換によるリファイナリー技術の発展が期待される。できるだけ上流にある熱分解反応を制御することで、最終的な生成物組成を大きく変化させることが可能になるからである。

文 献

- 1) 坂 志朗, 江原克信, 南 英治: 超臨界流体技術による木質バイオマスの利活用. 日本木材学会誌 51(4), 207-217 (2005).
- 2) 鈴木 勉: 木質系バイオマスの液化とガス化プロセス開発の現状. 日本木材学会誌 48(4), 217-224 (2002).
- 3) Antal, M. J., Varhegyi, G.: Cellulose pyrolysis kinetics: The current state knowledge. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(3), 703-717 (1995).
- 4) Antal, M. J., Grønli, M.: The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42(8), 1619-1640 (2003).
- 5) Di Blasi, C.: Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34(1), 47-90

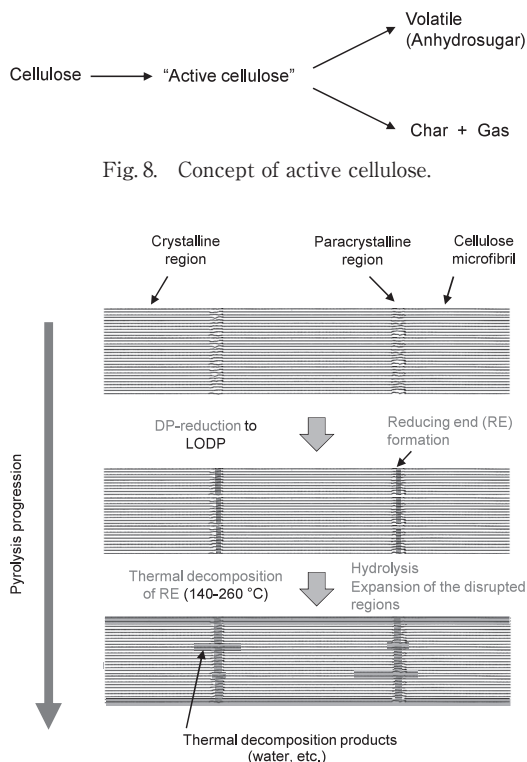


Fig. 8. Concept of active cellulose.

Fig. 9. A proposed activation mechanism of crystalline cellulose starting from the formation and decomposition of reducing ends.⁴⁷⁾

- (2008).
- 6) Lédé, J.: Biomass fast pyrolysis reactors: A review of a few scientific challenges and of related recommended research topics. *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles* **68**(5), 801-814 (2013).
 - 7) Lédé, J.: Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **94**, 17-32 (2012).
 - 8) Lédé, J., Villermaux, J.: Thermal and chemical behavior of solid particles during endothermic decomposition under the effect of external heat-flux. *Can. J. Chem. Eng.* **71**(2), 209-217 (1993).
 - 9) Narayan, R., Antal, M. J.: Thermal lag, fusion, and the compensation effect during biomass pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**(5), 1711-1721 (1996).
 - 10) Lanzetta, M., Di Blasi, C., Buonanno, F.: An experimental investigation of heat-transfer limitations in the flash pyrolysis of cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**(3), 542-552 (1997).
 - 11) Antal, M. J., Varhegyi, G., Jakab, E.: Cellulose pyrolysis kinetics: Revisited. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**(4), 1267-1275 (1998).
 - 12) Lin, Y. C., Cho, J., Tompsett, G. A., Westmoreland, P. R., Huber, G. W.: Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. *J. Phys. Chem. C* **113**(46), 20097-20107 (2009).
 - 13) Weinstein, M., Broido, A.: Pyrolysis-crystallinity relationships in cellulose. *Combust. Sci. Technol.* **1**, 287-292 (1970).
 - 14) Chatterjee, P. K., Conrad, C. M.: Thermogravimetric analysis of cellulose. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **6**(12), 3217-3233 (1968).
 - 15) Patai, S., Halper, Y.: Pyrolytic reaction of carbohydrates. 9. Effect of additives on thermal behavior of cellulose samples of different crystallinity. *Isr. J. Chem.* **8**(4), 655-662 (1970).
 - 16) Wang, Z., McDonald, A. G., Westerhof, R. J. M., Kersten, S. R. A., Cuba-Torres, C. M., Ha, S., Pecha, B., Garcia-Perez, M.: Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **100**, 56-66 (2013).
 - 17) Basch, A., Lewin, M.: Influence of fine-structure on pyrolysis of cellulose. I. Vacuum pyrolysis. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **11**(12), 3071-3093 (1973).
 - 18) Shimazu, F., Sterling, C.: Effect of wet and dry heat on structure of cellulose. *J. Food Sci.* **31**(4), 548-551 (1966).
 - 19) McGinnis, G. D., Parikh, S.: Thermal-decomposition of methyl α -D-glycopyranosides. *Carbohydr. Res.* **31**(2), 183-189 (1973).
 - 20) Hengemihle, F. H., McGinnis, G. D., Prince, S., Templeton, C.: Thermal-decomposition of anomeric glycopyranosides. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **6**(3), 317-323 (1984).
 - 21) Kim, U.-J., Eom, S. H., Wada, M.: Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. *Polym. Degrad. Stab.* **95**(5), 778-781 (2010).
 - 22) Quiévy, N., Jacquet, N., Sclavons, M., Deroanne, C., Paquot, M., Devaux, J.: Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. *Polym. Degrad. Stab.* **95**(3), 306-314 (2010).
 - 23) Nordin, S. B., Nyren, J. O., Back, E. L.: An indication of molten cellulose produced in a laser beam. *Text. Res. J.* **44**(2), 152-154 (1974).
 - 24) Schroeter, J., Felix, F.: Melting cellulose. *Cellulose* **12**(2), 159-165 (2005).
 - 25) Dauenhauer, P. J., Colby, J. L., Balonek, C. M., Suszynski, W. J., Schmidt, L. D.: Reactive boiling of cellulose for integrated catalysis through an intermediate liquid. *Green Chem.* **11**(10), 1555 (2009).
 - 26) Teixeira, A. R., Mooney, K. G., Kruger, J. S., Williams, C. L., Suszynski, W. J., Schmidt, L. D., Schmidt, D. P., Dauenhauer, P. J.: Aerosol generation by reactive boiling ejection of molten cellulose. *Energy Environ. Sci.* **4**(10), 4306-4321 (2011).
 - 27) Lédé, J., Li, H. Z., Villermaux, J.: Fusion-like behavior of wood pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **10**(4), 291-308 (1987).
 - 28) Boutin, O., Ferrer, M., Lédé, J.: Radiant flash pyrolysis of cellulose - evidence for the

- formation of short life time intermediate liquid species. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **47**(1), 13-31 (1998).
- 29) Boutin, O., Ferrer, M., Lédé, J. : Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation : Experiments and modelling. *Chem. Eng. Sci.* **57**(1), 15-25 (2002).
- 30) Grønli, M. G., Melaaen, M. C. : Mathematical model for wood pyrolysis : Comparison of experimental measurements with model predictions. *Energy Fuels* **14**(4), 791-800 (2000).
- 31) Larfeldt, J., Leckner, B., Melaaen, M. C. : Modelling and measurements of the pyrolysis of large wood particles. *Fuel* **79**(13), 1637-1643 (2000).
- 32) Park, W. C., Atreya, A., Baum, H. R. : Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. *Combust. Flame* **157**(3), 481-494 (2010).
- 33) Di Blasi, C., Branca, C., Lornbardi, V., Ciappa, P., Di Giacomo, C. : Effects of particle size and density on the packed-bed pyrolysis of wood. *Energy Fuels* **27**(11), 6781-6791 (2013).
- 34) Shoji, T., Kawamoto, H., Saka, S. : Boiling point of levoglucosan and devolatilization temperatures in cellulose pyrolysis measured at different heating area temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **109**, 185-195 (2014).
- 35) Milosavljevic, I., Oja, V., Suuberg, E. M. : Thermal effects in cellulose pyrolysis : Relationship to char formation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**(3), 653-662 (1996).
- 36) Mok, W. S. L., Antal, M. J. : Effects of pressure on biomass pyrolysis. 2. Heats of reaction of cellulose pyrolysis. *Thermochim. Acta* **68**(2-3), 165-186 (1983).
- 37) Shafizadeh, F., Bradbury, A. G. W. : Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low-temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.* **23**(5), 1431-1442 (1979).
- 38) Kilzer, F. J., Broido, A. : Speculations on nature of cellulose pyrolysis. *Pyrodynamic* **2**(2-3), 151-163 (1965).
- 39) Arseneau, D. F. : Competitive reactions in thermal decomposition of cellulose. *Can. J. Chem.* **49**(4), 632-638 (1971).
- 40) Shafizadeh, F. : Introduction to pyrolysis of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **3**(4), 283-305 (1982).
- 41) Antal, M. J. : Biomass pyrolysis : A review of the literature part 1 - Carbohydrate pyrolysis. "Advances in Solar Energy", K. W. Böer, J. A. Duffie eds., American Solar Energy Society Inc., New York, 1982, pp. 61-111.
- 42) Golova, O. P., Krylova, R. G. : Thermal decomposition of cellulose and its structure. *Doklady Akademii Nauk Sssr* **116**(3), 419-421 (1957).
- 43) Golova, O. P., Krylova, R. G. : Thermal depolarization of cellulose. *Doklady Akademii Nauk Sssr* **135**(6), 1391-1394 (1960).
- 44) Halpern, Y., Patai, S. : Pyrolytic reactions of carbohydrates. V. Isothermal decomposition of cellulose in vacuo. *Isr. J. Chem.* **7**(5), 673-683 (1969).
- 45) Broido, A., Javierson, A. C., Ouano, A. C., Barrall, E. M. : Molecular-weight decrease in early pyrolysis of crystalline and amorphous cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* **17**(12), 3627-3635 (1973).
- 46) Bouchard, J., Garnier, G., Vidal, P., Chornet, E., Overend, R. P. : Characterization of depolymerized cellulosic residues. 2. Residues derived from ethylene-glycol solvolysis of cellulose. *Wood Sci. Technol.* **24**(2), 159-169 (1990).
- 47) Matsuoka, S., Kawamoto, H., Saka, S. : What is active cellulose in pyrolysis ? An approach based on reactivity of cellulose reducing end. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **106**, 138-146 (2014).
- 48) Matsuoka, S., Kawamoto, H., Saka, S. : Reducing end-group of cellulose as a reactive site for thermal discoloration. *Polym. Degrad. Stab.* **96**(7), 1242-1247 (2011).
- 49) Tang, M. M., Bacon, R. : Carbonization of cellulose fibers-1 : Low temperature pyrolysis. *Carbon* **2**, 211-220 (1964).
- 50) Degroot, W. F., Pan, W. P., Rahman, M. D., Richards, G. N. : 1st chemical events in pyrolysis of wood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **13**

- (3), 221-231 (1988).
- 51) Kashiwagi, T., Nambu, H.: Global kinetic constants for thermal oxidative-degradation of a cellulosic paper. *Combust. Flame* **88**(3-4), 345-368 (1992).
- 52) Scheirs, J., Camino, G., Tumiatti, W.: Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. *Eur. Polym. J.* **37**(5), 933-942 (2001).
- 53) Back, E. L., Htun, M. T., Jackson, M., Johanson, F.: Ultrasonic measurements of thermal softening of paper products and influence of thermal auto-cross-linking reactions. *Tappi* **50**(11), 542-547 (1967).
- 54) Matsuoka, S., Kawamoto, H., Saka, S.: Thermal glycosylation and degradation reactions occurring at the reducing ends of cellulose during low-temperature pyrolysis. *Carbohydr. Res.* **346**(2), 272-279 (2011).
- 55) Tomasik, P., Palasinski, M., Wiejak, S.: The thermal-decomposition of carbohydrates. 1. The decomposition of monosaccharides, disaccharides and oligosaccharides. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **47**, 203-278 (1989).
- 56) Broido, A., Houminer, Y., Patai, S.: Pyrolytic reactions of carbohydrates. Part I. Mutarotation of molten D-glucose. *J. Chem. Soc. B: Phys. Org.*, 411 (1966).
- 57) Sugisawa, H., Usuki, R., Sasaki, M., Komura, T.: Thermal isomerisation of sugars. *Chem. Ind.* (20), 812 (1966).
- 58) Shafizadeh, F., McGinnis, G. D., Susott, R. A., Tatton, H. W.: Thermal reactions of α -D-xylopyranose and β -D-xylopyranosides. *J. Org. Chem.* **36**(19), 2813-2818 (1971).
- 59) Shafizadeh, F., Lai, Y. Z.: Thermal rearrangements of cellobiose and trehalose. *Carbohydr. Res.* **31**(1), 57-67 (1973).
- 60) Shafizadeh, F., Lai, Y. Z.: Base-catalyzed, pyrolytic rearrangement of some monosaccharides. *Carbohydr. Res.* **26**(1), 83-89 (1973).
- 61) Goring, D. A. I.: Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose. *Pulp Paper Mag. Can.* **64**, 517-527 (1963).
- 62) Wada, M.: Lateral thermal expansion of cellulose I β and III polymorphs. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **40**(11), 1095-1102 (2002).
- 63) Yu, Y., Liu, D., Wu, H.: Characterization of water-soluble intermediates from slow pyrolysis of cellulose at low temperatures. *Energy Fuels* **26**(12), 7331-7339 (2012).
- 64) Mok, W. S. L., Antal, M. J., Szabo, P., Varhegyi, G., Zelei, B.: Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**(4), 1162-1166 (1992).
- 65) Varhegyi, G., Szabo, P., Mok, W. S. L., Antal, M. J.: Kinetics of the thermal-decomposition of cellulose in sealed vessels at elevated pressures: Effects of the presence of water on the reaction-mechanism. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **26**(3), 159-174 (1993).
- 66) Saka, S., Ueno, T.: Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water. *Cellulose* **6**(3), 177-191 (1999).
- 67) Pouwels, A. D., Eijkel, G. B., Boon, J. J.: Curie-point pyrolysis capillary gas-chromatography high-resolution mass-spectrometry of microcrystalline cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **14**(4), 237-280 (1989).
- 68) Richards, G. N., Shafizadeh, F., Stevenson, T. T.: Influence of sodium-chloride on volatile products formed by pyrolysis of cellulose: Identification of hydroxybenzenes and 1-hydroxy-2-propanone as major products. *Carbohydr. Res.* **117** (Jun), 322-327 (1983).
- 69) Luijkx, G. C. A., van Rantwijk, F., van Bekkum, H.: Hydrothermal formation of 1, 2, 4-benzenetriol from 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and D-fructose. *Carbohydr. Res.* **242**, 131-139 (1993).
- 70) Shafizadeh, F., Furneaux, R. H., Cochran, T. G., Scholl, J. P., Sakai, Y.: Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **23**(12), 3525-3539 (1979).
- 71) Kwon, G. J., Kim, D. Y., Kimura, S., Kuga, S.: Rapid-cooling, continuous-feed pyrolyzer for biomass processing: Preparation of levoglucosan from cellulose and starch. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **80**(1), 1-5 (2007).
- 72) Pictet, A., Sarasin, J.: On the distillation of

- cellulose and starch under reduced pressure. *Helv. Chim. Acta* **1**, 87-96 (1918).
- 73) Pictet, A.: On the transformation of levoglucosine to dextrine. *Helv. Chim. Acta* **1**, 226-230 (1918).
- 74) Piskorz, J., Radlein, D. S., Scott, D. S., Czernik, S.: Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **16**(2), 127-142 (1989).
- 75) Miura, M., Kaga, H., Yoshida, T., Ando, K.: Microwave pyrolysis of cellulosic materials for the production of anhydrosugars. *J. Wood Sci.* **47**(6), 502-506 (2001).
- 76) Li, Q., Steele, P. H., Yu, F., Mitchell, B., Hassan, E.-B. M.: Pyrolytic spray increases levoglucosan production during fast pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **100**, 33-40 (2013).
- 77) Shafizadeh, F., Stevenson, T. T.: Saccharification of douglas-fir wood by a combination of prehydrolysis and pyrolysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **27**(12), 4577-4585 (1982).
- 78) Kwon, G. J., Kuga, S., Hori, K., Yatagai, M., Ando, K., Hattori, N.: Saccharification of cellulose by dry pyrolysis. *J. Wood Sci.* **52**(5), 461-465 (2006).
- 79) Lian, J. N., Chen, S. L., Zhou, S. A., Wang, Z. H., O'Fallon, J., Li, C. Z., Garcia-Perez, M.: Separation, hydrolysis and fermentation of pyrolytic sugars to produce ethanol and lipids. *Bioresour. Technol.* **101**(24), 9688-9699 (2010).
- 80) Nakagawa, M., Sakai, Y., Yasui, T.: Itaconic acid fermentation of levoglucosan. *J. Ferment. Technol.* **62**(2), 201-203 (1984).
- 81) Prosen, E. M., Radlein, D., Piskorz, J., Scott, D. S., Legge, R. L.: Microbial utilization of levoglucosan in wood pyrolysate as a carbon and energy-source. *Biotechnol. Bioeng.* **42**(4), 538-541 (1993).
- 82) Zhuang, X. L., Zhang, H. X., Yang, J. Z., Qi, H. Y.: Preparation of levoglucosan by pyrolysis of cellulose and its citric acid fermentation. *Bioresour. Technol.* **79**(1), 63-66 (2001).
- 83) Shafizadeh, F., Fu, Y. L.: Pyrolysis of cellulose. *Carbohydr. Res.* **29**(1), 113-122 (1973).
- 84) Suzuki, J., Azuma, J., Koshijima, T., Okamura, K., Okamoto, H.: Characterization of mono-saccharides and oligosaccharides produced by CO₂-laser irradiation on cellulose. *Chem. Lett.* (4), 481-484 (1983).
- 85) Radlein, D. S. G., Grinshpun, A., Piskorz, J., Scott, D. S.: On the presence of anhydro-oligosaccharides in the syrups from the fast pyrolysis of cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **12**(1), 39-49 (1987).
- 86) Pouwels, A. D., Eijkel, G. B., Arisz, P. W., Boon, J. J.: Evidence for oligomers in pyrolysates of microcrystalline cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **15**, 71-84 (1989).
- 87) Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D., Vladars-Usas, A., Scott, D. S.: Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **56**(2), 145-166 (2000).
- 88) Lédé, J., Blanchard, F., Boutin, O.: Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: Products and mechanisms involved in transient and steady state conditions. *Fuel* **81**(10), 1269-1279 (2002).
- 89) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S.: Influence of inorganic matter on wood pyrolysis at gasification temperature. *J. Wood Sci.* **53**(4), 351-357 (2007).
- 90) Halpern, Y., Patai, S.: Pyrolytic reactions of carbohydrates. 6. Isothermal decomposition of cellulose in vacuo, in presence of additives. *Isr. J. Chem.* **7**(5), 685-690 (1969).
- 91) Tsuchiya, Y., Sumi, K.: Thermal decomposition products of cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* **14**(8), 2003-2013 (1970).
- 92) Jensen, A., Dam-Johansen, K., Wojtowicz, M. A., Serio, M. A.: TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis. *Energy Fuels* **12**(5), 929-938 (1998).
- 93) Kawamoto, H., Yamamoto, D., Saka, S.: Influence of neutral inorganic chlorides on primary and secondary char formation from cellulose. *J. Wood Sci.* **54**(3), 242-246 (2008).
- 94) Shimada, N., Kawamoto, H., Saka, S.: Solid-state hydrolysis of cellulose and methyl α - and β -D-glucopyranosides in presence of magnesium chloride. *Carbohydr. Res.* **342**

- (10), 1373-1377 (2007).
- 95) Shimada, N., Kawamoto, H., Saka, S.: Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **81**(1), 80-87 (2008).
- 96) Degroot, W. F., Shafizadeh, F.: The influence of exchangeable cations on the carbonization of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **6**(3), 217-232 (1984).
- 97) Pan, W. P., Richards, G. N.: Influence of metal-ions on volatile products of pyrolysis of wood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **16**(2), 117-126 (1989).
- 98) Richards, G. N., Zheng, G. C.: Influence of metal-ions and of salts on products from pyrolysis of wood: Applications to thermochemical processing of newsprint and biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **21**(1-2), 133-146 (1991).
- 99) Kuzhiyil, N., Dalluge, D., Bai, X. L., Kim, K. H., Brown, R. C.: Pyrolytic sugars from cellulosic biomass. *ChemSusChem* **5**(11), 2228-2236 (2012).
- 100) Gardiner, D.: Pyrolysis of some hexoses and derived di- tri- and poly-saccharides. *J. Chem. Soc. C-Orig.* (17), 1473-1476 (1966).
- 101) Kato, K.: Pyrolysis of cellulose. 3. Comparative studies of volatile compounds from pyrolysates of cellulose and its related compounds. *Agric. Biol. Chem.* **31**(6), 657-663 (1967).
- 102) Sanders, E. B., Goldsmith, A. I., Seeman, J. I.: A model that distinguishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose, and sucrose from that of cellulose: Application to the understanding of cigarette smoke formation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **66**(1-2), 29-50 (2003).
- 103) Patwardhan, P. R., Satrio, J. A., Brown, R. C., Shanks, B. H.: Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **86**(2), 323-330 (2009).
- 104) Mettler, M. S., Paulsen, A. D., Vlachos, D. G., Dauenhauer, P. J.: The chain length effect in pyrolysis: Bridging the gap between glucose and cellulose. *Green Chem.* **14**(5), 1284 (2012).
- 105) Kawamoto, H., Saito, S., Hatanaka, W., Saka, S.: Catalytic pyrolysis of cellulose in sulfolane with some acidic catalysts. *J. Wood Sci.* **53**(2), 127-133 (2006).
- 106) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S.: Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **80**(1), 118-125 (2007).
- 107) Shafizadeh, F., Susott, R. A., McGinnis, G. D.: Pyrolysis of substituted phenyl β -D-glucopyranosides and 2-deoxy- α -D-arabinohexopyranosides. *Carbohydr. Res.* **22**(1), 63-73 (1972).
- 108) Shafizadeh, F., McGinnis, G. D., Philpot, C. W.: Thermal-degradation of xylan and related model compounds. *Carbohydr. Res.* **25**(1), 23-33 (1972).
- 109) Shafizadeh, F., Meshreki, M. H., Susott, R. A.: Thermolysis of phenyl glycosides. *J. Org. Chem.* **38**(6), 1190-1194 (1973).
- 110) McCloskey, C. M., Coleman, G. H.: A proposed inversion mechanism for the formation of levoglucosan from phenyl β -D-glucoside and trimethylglucosylammonium compounds. *J. Org. Chem.* **10**(3), 184-193 (1945).
- 111) Shafizadeh, F., Lai, Y. Z., Susott, R. A.: Alkaline thermolysis of phenyl α -D-glucopyranosides and β -D-glucopyranosides. *Carbohydr. Res.* **25**(2), 387-394 (1972).
- 112) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S.: Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor- and liquid/solid-phases. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **83**(1), 64-70 (2008).
- 113) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S.: Thermal stabilization of levoglucosan in aromatic substances. *Carbohydr. Res.* **341**(13), 2293-2297 (2006).
- 114) Kawamoto, H., Hosoya, T., Ueno, Y., Shoji, T., Saka, S.: Thermal stabilization and decomposition of simple glycosides in the presence of aromatic substances in closed ampoules: Role of OH $\cdots\pi$ hydrogen bonding. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **109**, 41-46 (2014).
- 115) Matsuoka, S., Kawamoto, H., Saka, S.: Retroaldol-type fragmentation of reducing sugars preferentially occurring in polyether at high temperature: Role of the ether oxygen as a

- base catalyst. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **93**, 24-32 (2012).
- 116) Kawamoto, H., Ueno, Y., Saka, S.: Thermal reactivities of non-reducing sugars in polyether: Role of intermolecular hydrogen bonding in pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **103**, 287-292 (2013).
- 117) Hosoya, T., Nakao, Y., Sato, H., Kawamoto, H., Sakaki, S.: Thermal degradation of methyl β -D-glucoside: A theoretical study of plausible reaction mechanisms. *J. Org. Chem.* **74**(17), 6891-6894 (2009).
- 118) Seshadri, V., Westmoreland, P. R.: Concerted reactions and mechanism of glucose pyrolysis and implications for cellulose kinetics. *J. Phys. Chem. A* **116**(49), 11997-12013 (2012).
- 119) Mayes, H. B., Broadbelt, L. J.: Unraveling the reactions that unravel cellulose. *J. Phys. Chem. A* **116**(26), 7098-7106 (2012).
- 120) Hosoya, T., Sakaki, S.: Levoglucosan formation from crystalline cellulose: Importance of a hydrogen bonding network in the reaction. *ChemSusChem* **6**(12), 2356-2368 (2013).
- 121) Matsuoka, S., Kawamoto, H., Saka, S.: Influence of hydroxyl group configuration on pyrolytic formation of 1, 6-anhydrohexopyranoses from various hexoses: An experimental and theoretical study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **103**, 300-306 (2013).
- 122) Byrne, G. A., Gardiner, D., Holmes, F. H.: Pyrolysis of cellulose and action of flame-retardants. 2. Further analysis and identification of products. *J. Appl. Chem.* **16**(3), 81-88 (1966).
- 123) Wollwage, P. C., Seib, P. A.: Thermal degradation of 2-O-methylcellulose. *Carbohydr. Res.* **10**(4), 589-594 (1969).
- 124) Kim, D. Y., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S., Okano, T.: Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood. *Holzforschung* **55** (5), 521-524 (2001).
- 125) Zickler, G. A., Wagermaier, W., Funari, S. S., Burghammer, M., Paris, O.: In situ x-ray diffraction investigation of thermal decomposition of wood cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **80**(1), 134-140 (2007).
- 126) Kawamoto, H., Saka, S.: Heterogeneity in cellulose pyrolysis indicated from the pyrolysis in sulfolane. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **76** (1-2), 280-284 (2006).
- 127) Sekiguchi, Y., Frye, J. S., Shafizadeh, F.: Structure and formation of cellulosic chars. *J. Appl. Polym. Sci.* **28**(11), 3513-3525 (1983).
- 128) Julien, S., Chornet, E., Tiwari, P. K., Overend, R. P.: Vacuum pyrolysis of cellulose - fourier-transform infrared characterization of solid residues, product distribution and correlations. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **19**, 81-104 (1991).
- 129) Pastorova, I., Botto, R. E., Arisz, P. W., Boon, J. J.: Cellulose char structure: A combined analytical PY-GC-MS, FTIR, and NMR-study. *Carbohydr. Res.* **262**(1), 27-47 (1994).
- 130) Boon, J. J., Pastorova, I., Botto, R. E., Arisz, P. W.: Structural studies on cellulose pyrolysis and cellulose chars by PY MS, PY GC MS, FTIR, NMR and by wet chemical techniques. *Biomass Bioenergy* **7**(1-6), 25-32 (1994).
- 131) Kawamoto, H., Hatanaka, W., Saka, S.: Thermochemical conversion of cellulose in polar solvent (sulfolane) into levoglucosan and other low molecular-weight substances. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **70**(2), 303-313 (2003).
- 132) Kato, K., Komorita, H.: Pyrolysis of cellulose. V. Isolation and identification of 3-deoxyglycosones produced from D-glucose D-xylose and α -cellulose by heating. *Agric. Biol. Chem.* **32**(6), 715-720 (1968).
- 133) Anet, E.: 3-Deoxyhexosones. *J. Am. Chem. Soc.* **82**(6), 1502-1502 (1960).
- 134) van Putten, R. J., van der Waal, J. C., de Jong, E., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J., de Vries, J. G.: Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chem. Rev.* **113**(3), 1499-1597 (2013).
- 135) Antal, M. J., Jr., Mok, W. S., Richards, G. N.: Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose an sucrose. *Carbohydr. Res.* **199**(1), 91-109 (1990).
- 136) Kuster, B. F. M.: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF): A review focusing on its manufacture. *Starch-Starke* **42**(8), 314-321 (1990).

- 137) Locas, C. P., Yaylayan, V. A.: Isotope labeling studies on the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from sucrose by pyrolysis-GC/MS. *J. Agric. Food. Chem.* **56** (15), 6717-6723 (2008).
- 138) Houminer, Y., Patai, S.: Thermal decomposition of D-glucose labelled with ^{14}C at various positions. *Tetrahedron Lett.* (14), 1297-1300 (1967).
- 139) Paine III, J. B., Pithawalla, Y. B., Naworal, J. D.: Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling. Part 4. The pyrolysis of D-glucose: The formation of furans. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **83**(1), 37-63 (2008).
- 140) Shafizadeh, F., Lai, Y. Z.: Thermal-degradation of 1, 6-anhydro- β -D-glucopyranose. *J. Org. Chem.* **37**(2), 278-284 (1972).
- 141) Tischenko, D., Nosova, N.: *Zh. Obshch. Khim.* **18**, 1193-1197 (1948).
- 142) Shafizadeh, F., Furneaux, R. H., Stevenson, T. T., Cochran, T. G.: Acid-catalyzed pyrolytic synthesis and decomposition of 1, 4; 3, 6-dianhydro- α -D-glucopyranose. *Carbohydr. Res.* **61**, 519-528 (1978).
- 143) Bedford, G. R., Gardiner, D.: The two 1, 4; 3, 6-dianhydro-D-hexopyranoses. *Chem. Commun.* (13), 287-288 (1965).
- 144) Shafizadeh, F., Lai, Y. Z.: Thermal-degradation of 3-deoxy-D-erythro-hexosulose. *Carbohydr. Res.* **40**(2), 263-274 (1975).
- 145) Shafizadeh, F., Lai, Y. Z.: Thermal-degradation of 2-deoxy-D-arabino-hexonic acid and 3-deoxy-D-ribo-hexono-1, 4-lactone. *Carbohydr. Res.* **42**(1), 39-53 (1975).
- 146) Richards, G. N., Shafizadeh, F.: Formation of glucometasaccharinolactones in the pyrolysis of curdlan, a (1 $\rightarrow$ 3)- β -D-glucan. *Carbohydr. Res.* **106**(1), 83-91 (1982).
- 147) Halpern, Y., Riffer, R., Broido, A.: Levoglucosenone (1, 6-anhydro-3, 4-dideoxy- Δ^3 - β -D-pyranosen-2-one): A major product of acid-catalyzed pyrolysis of cellulose and related carbohydrates. *J. Org. Chem.* **38**(2), 204-209 (1973).
- 148) Broido, A., Evett, M., Hodges, C. C.: Yield of 1, 6-anhydro-3, 4-dideoxy- β -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose (levoglucosenone) on acid-catalyzed pyrolysis of cellulose and 1, 6-anhydro- β -D-glucopyranose (levoglucosan). *Carbohydr. Res.* **44**(2), 267-274 (1975).
- 149) Shafizadeh, F., Chin, P. P. S.: Preparation of 1, 6-anhydro-3, 4-dideoxy- β -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose (levoglucosenone) and some derivatives thereof. *Carbohydr. Res.* **58** (1), 79-87 (1977).
- 150) Isobe, M., Yamamoto, N., Nishikawa, T.: Levoglucosenone as chiral pool for synthesis. "Levoglucosenone and levoglucosan", Witczak, Z. J. ed., ATL press, Inc., Mount Prospect, USA, 1994, pp. 99-118.
- 151) Dobelev, G., Dizhbite, T., Rossinskaja, G., Telysheva, G., Meier, D., Radtke, S., Faix, O.: Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **68-69**, 197-211 (2003).
- 152) Kawamoto, H., Saito, S., Saka, S.: Stable complex formation with boric acid in pyrolysis of levoglucosan in acidic media. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **82**(1), 78-82 (2008).
- 153) Kawamoto, H., Saito, S., Saka, S.: Inhibition of acid-catalyzed depolymerization of cellulose with boric acid in non-aqueous acidic media. *Carbohydr. Res.* **343**(2), 249-255 (2008).
- 154) Furneaux, R. H., Mason, J. M., Miller, I. J.: A novel hydroxylactone from the lewis acid catalysed pyrolysis of cellulose. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**(1), 49 (1988).
- 155) Traetteberg, M., Bakken, P., Hopf, H., Mlynek, C., Mahle, A. H.: Intramolecular OH/ π interaction: The molecular structure and conformations of 3-hexyn-1, 6-diol. *J. Mol. Struct.* **554**(2-3), 191-202 (2000).
- 156) Fabbri, D., Torri, C., Baravelli, V.: Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **80**(1), 24-29 (2007).
- 157) Fabbri, D., Torri, C., Mancini, I.: Pyrolysis of cellulose catalysed by nanopowder metal oxides: Production and characterisation of a chiral hydroxylactone and its role as building block. *Green Chem.* **9**(12), 1374 (2007).

- 158) Smith, R. C., Howard, H. C.: Aromatization of cellulose by heat. *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 234-236 (1937).
- 159) Shafizadeh, F., Sekiguchi, Y.: Development of aromaticity in cellulosic chars. *Carbon* **21** (5), 511-516 (1983).
- 160) Sekiguchi, Y., Shafizadeh, F.: The effect of inorganic additives on the formation, composition, and combustion of cellulosic char. *J. Appl. Polym. Sci.* **29**(4), 1267-1286 (1984).
- 161) Soares, S., Ricardo, N., Jones, S., Heatley, F.: High temperature thermal degradation of cellulose in air studied using FTIR and ^1H and ^{13}C solid-state NMR. *Eur. Polym. J.* **37** (4), 737-745 (2001).
- 162) Zhang, X. Q., Golding, J., Bugar, I.: Thermal decomposition chemistry of starch studied by ^{13}C high-resolution solid-state NMR spectroscopy. *Polymer* **43**(22), 5791-5796 (2002).
- 163) Titirici, M. M., Antonietti, M., Baccile, N.: Hydrothermal carbon from biomass: A comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chem.* **10**(11), 1204-1212 (2008).
- 164) Baccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titirici, M. M., Antonietti, M.: Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ^{13}C NMR investigations. *J. Phys. Chem. C* **113** (22), 9644-9654 (2009).
- 165) Falco, C., Caballero, F. P., Babonneau, F., Gervais, C., Laurent, G., Titirici, M. M., Baccile, N.: Hydrothermal carbon from biomass: Structural differences between hydrothermal and pyrolyzed carbons via ^{13}C solid state NMR. *Langmuir* **27**(23), 14460-14471 (2011).
- 166) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S.: Oxime-trimethylsilylation method for analysis of wood pyrolysate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **77** (2), 121-126 (2006).
- 167) Piskorz, J., Radlein, D., Scott, D. S.: On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **9**(2), 121-137 (1986).
- 168) Richards, G. N.: Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **10**(3), 251-255 (1987).
- 169) Banyasz, J. L., Li, S., Lyons-Hart, J. L., Shafer, K. H.: Cellulose pyrolysis: The kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **57**(2), 223-248 (2001).
- 170) Luo, Z. Y., Wang, S. R., Liao, Y. F., Cen, K. F.: Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**(18), 5605-5610 (2004).
- 171) Julien, S., Chornet, E., Overend, R. P.: Influence of acid pretreatment (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) on reaction selectivity in the vacuum pyrolysis of cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **27**(1), 25-43 (1993).
- 172) Shafizadeh, F., Philpot, C. W., Ostojic, N.: Thermal analysis of 1, 6-anhydro- β -D-glucopyranose. *Carbohydr. Res.* **16**(2), 279-287 (1971).
- 173) Ponder, G. R., Richards, G. N.: Mechanisms of pyrolysis of polysaccharides. 7. Pyrolysis of some ^{13}C -labeled glucans - A mechanistic study. *Carbohydr. Res.* **244**(1), 27-47 (1993).
- 174) Evans, R. J., Wang, D. N., Agblevor, F. A., Chum, H. L., Baldwin, S. D.: Mass spectrometric studies of the thermal decomposition of carbohydrates using ^{13}C -labeled cellulose and glucose. *Carbohydr. Res.* **281**(2), 219-235 (1996).
- 175) Houminer, Y., Patai, S.: Pyrolytic reactions of carbohydrates. 2. Thermal decomposition of D-glucose. *Isr. J. Chem.* **7**(4), 513-524 (1969).
- 176) Houminer, Y., Hoz, S., Patai, S.: Pyrolytic reactions of carbohydrates. 8. Decomposition of D-glucose labelled with ^{14}C at different positions, catalyzed by various additives. *Isr. J. Chem.* **7**(6), 821-825 (1969).
- 177) Houminer, Y., Hoz, S.: Formation of formaldehyde in thermal decomposition of D-glucose labelled with ^{14}C at various positions. *Isr. J. Chem.* **8**(1), 97-98 (1970).
- 178) Paine III, J. B., Pithawalla, Y. B., Naworal, J. D.: Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling. Part 2. The pyrolysis of D-glucose: General disconnective analysis and the formation of C1 and C2 carbonyl compounds by electrocyclic fragmentation

- mechanisms. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **82**(1), 10-41 (2008).
- 179) Paine III, J. B., Pithawalla, Y. B., Naworal, J. D.: Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling. Part 3. The pyrolysis of D-glucose: Formation of C3 and C4 carbonyl compounds and a cyclopentenone isomer by electrocyclic fragmentation mechanisms. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **82**(1), 42-69 (2008).
- 180) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S.: Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **78**(2), 328-336 (2007).
- 181) Fukutome, A., Kawamoto, H., Saka, S.: Gas- and coke-forming reactivities of cellulose-derived tar components under nitrogen and oxygen/nitrogen. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **108**, 98-108 (2014).
- 182) Wolfrom, M. L., Thompson, A., Ward, R. B.: The composition of pyrodextrins 2. Thermal polymerization of levoglucosan. *J. Am. Chem. Soc.* **81**(17), 4623-4625 (1959).
- 183) Wolfrom, M. L., Ward, R. B., Horton, D., Moore, R. H., Thompson, A.: Composition of pyrodextrins 3. Thermal polymerization of levoglucosan. *J. Org. Chem.* **26**(11), 4617-1620 (1961).
- 184) Kawamoto, H., Murayama, M., Saka, S.: Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: Polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. *J. Wood Sci.* **49**(5), 469-473 (2003).
- 185) Bai, X., Johnston, P., Brown, R. C.: An experimental study of the competing processes of evaporation and polymerization of levoglucosan in cellulose pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **99**, 130-136 (2013).
- 186) Bai, X., Johnston, P., Sadula, S., Brown, R. C.: Role of levoglucosan physiochemistry in cellulose pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **99**, 58-65 (2013).
- 187) Kawamoto, H., Morisaki, H., Saka, S.: Secondary decomposition of levoglucosan in pyrolytic production from cellulosic biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **85**(1-2), 247-251 (2009).
- 188) Feng, W., van der Kooi, H. J., Arons, J. D.: Application of the SAFT equation of state to biomass fast pyrolysis liquid. *Chem. Eng. Sci.* **60**(3), 617-624 (2005).
- 189) Scifinder, Chemical Abstracts Service: Columbus, OH; <https://scifinder.cas.org> (accessed 16 September, 2014); calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02.1994-2013.
- 190) Mettler, M. S., Paulsen, A. D., Vlachos, D. G., Dauenhauer, P. J.: Pyrolytic conversion of cellulose to fuels: Levoglucosan deoxygenation via elimination and cyclization within molten biomass. *Energy Environ. Sci.* **5**(7), 7864 (2012).
- 191) Antal, M. J.: Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose-derived and kraft lignin-derived volatile matter. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **22**(2), 366-375 (1983).
- 192) Evans, R. J., Milne, T. A.: Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals. *Energy Fuels* **1**(2), 123-137 (1987).
- 193) Li, S., Lyons-Hart, J., Banyasz, J., Shafer, K.: Real-time evolved gas analysis by FTIR method: An experimental study of cellulose pyrolysis. *Fuel* **80**(12), 1809-1817 (2001).
- 194) Shin, E. J., Nimlos, M. R., Evans, R. J.: Kinetic analysis of the gas-phase pyrolysis of carbohydrates. *Fuel* **80**(12), 1697-1709 (2001).
- 195) Stein, Y. S., Antal, M. J., Jones, M.: A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **4**(4), 283-296 (1983).
- 196) Cutler, A. H., Antal, M. J., Jones, M.: Kinetics and mechanism of the vapor-phase pyrolysis of 1, 3-dioxolane in steam. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **12**(3-4), 223-242 (1987).
- 197) Battin, F., Marquaire, P. M., Baronnet, F., Come, G. M.: Products of the gas-phase pyrolysis of 1, 4-dioxane. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **16**(4), 345-354 (1989).
- 198) Fernandezsanchez, E., Garciadominguez, J. A., Delaiglesia, B.: Radical-sensitized thermal-decomposition of 1, 3-dioxolane in the gas-phase. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **18**(3-

- 4), 219-232 (1991).
- 199) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S.: Pyrolysis gasification reactivities of primary tar and char fractions from cellulose and lignin as studied with a closed ampoule reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **83**(1), 71-77 (2008).
- 200) Funazukuri, T., Hudgins, R. R., Silveston, P. L.: Production of olefins from flash pyrolysis of cellulose-containing material. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **17**(1), 47-66 (1989).
- 201) Graham, R. G., Mok, L. K., Bergougnou, M. A., Delasa, H. I., Freel, B. A.: Fast pyrolysis (ultrapYROLYSIS) of cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **6**(4), 363-374 (1984).
- 202) Nishiyama, Y., Langan, P., Chanzy, H.: Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose 1 β from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* **124**(31), 9074-9082 (2002).
- 203) Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., Langan, P.: Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose 1 α , from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* **125**(47), 14300-14306 (2003).
- 204) Agarwal, V., Huber, G. W., Conner, W. C., Jr., Auerbach, S. M.: Simulating infrared spectra and hydrogen bonding in cellulose 1 β at elevated temperatures. *J. Chem. Phys.* **135**(13), 134506 (2011).
- 205) Bradbury, A. G. W., Sakai, Y., Shafizadeh, F.: Kinetic-model for pyrolysis of cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* **23**(11), 3271-3280 (1979).
- 206) Broido, A., Nelson, M. A.: Char yield on pyrolysis of cellulose. *Combust. Flame* **24**(2), 263-268 (1975).
- 207) Dollimore, D., Holt, B.: Thermal-degradation of cellulose in nitrogen. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **11**(9), 1703-1711 (1973).
- 208) Reynolds, J. G., Burnham, A. K.: Pyrolysis decomposition kinetics of cellulose-based materials by constant heating rate microPYROLYSIS. *Energy Fuels* **11**(1), 88-97 (1997).
- 209) Capart, R., Khezami, L., Burnham, A. K.: Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochim. Acta* **417**(1), 79-89 (2004).
- 210) Mamleev, V., Bourbigot, S., Yvon, J.: Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **80**(1), 151-165 (2007).
- 211) Mamleev, V., Bourbigot, S., Le Bras, M., Yvon, J.: The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **84**(1), 1-17 (2009).