

Review

Special Articles : The Latest Trend of Next Generation Technology Development for Lignocellulosic Biomass II

特集：リグノセルロース系バイオマスの次世代技術開発の動向 II

Pyrolysis Technology for Effective Utilization of Lignocellulosic Biomass

Kazuhiro MAE

(Received November 2, 2010)

熱分解によるリグノセルロース利活用技術
前 一 廣

Pyrolysis of biomass is an attractive technology to produce renewable energy in local area. The strategy of biomass pyrolysis is classified into two directions: One is to obtain solid fuel with heat and electricity supplies by slow pyrolysis, and the other is to obtain bio-fuel by fast pyrolysis. In this paper, present development situation of biomass pyrolysis processes was surveyed in light of the above strategy.

Key Words

Lignocellulosic biomass, Pyrolysis process, Bio-oil

1. 緒 言

バイオマスは炭酸ガス抑制再生可能エネルギーとして、その有効利用に大きな期待が寄せられている。しかしながら、リグノセルロース系バイオマスの賦存は、アクセスが困難な場所も含めて広く分布しており、収集に相当量のコスト(エネルギー)が必要なことを考えると、ローカルで有効的に利用していくというスタンスが必要である。循環型資源としてバイオマスを利用するに際しての大原則は、農林業へ2次産業がいかに貢献できるかに尽きる。すなわち、バイオマス利用の推進は何もエネルギーセキュリティの観点から出てきたものではなく、炭酸ガス排出抑制という地球環境保全の観点から推進されようとしている点を忘れてはならない。よって、2次産業の技術をそのまま押し売りするのではなく、農林業を通じた自然環境保全のスタンスから最適の(地域によって異なる)転換技術を考えていくことが大前提である。すなわち、重要な視点はエネルギー輸送距離である。バイオマス利用を的確に行うには、例えば、ある転換技術を軸にして品質のある程度揃ったリグノセルロース系バイオマスを遠くから運んでくるという戦略ではだめで、エネルギー輸送距離内にある品質の大きく異なるリグノセルロース系バイオマス資源を数種類の転換技術で上手にガス、液体、固体を生産していく戦略が必要である。すなわち、バイオマス転換の戦略的ポイントは、①エネ

ギー輸送距離をベースにしたシステムバウンダリーの設定(資源によって異なる)、②その中での各種資源の品質制御処理、③地域に適った製品、エネルギーへの転換技術、④利用インフラの整備である。このように考えていった場合の共通転換技術として熱分解技術が挙げられる。熱分解は古くから木炭製造にも代表されるように日本人が駆使してきた技術である。本稿では、リグノセルロース系バイオマスの熱分解技術に関して、熱分解の基本原則、その原理に基づく利用技術の概要を紹介する。尚、ここでは、以後、リグノセルロース系バイオマスを単にバイオマスと記述する。

2. バイオマスの熱分解

バイオマスの熱分解とは不活性ガス中で加熱することにより、バイオマス中の化学結合が分解してガス、液を発生しながら不活性固体へと変化していく過程である。時折、“バイオマスガス化”という言葉でもバイオマス熱分解のことを指している文献が散見されるが、ガス化とは古くから石炭の転換法などに適用され、水蒸気などの活性ガス中で炭素質が還元剤として働きCOとして変換する一方で添加した活性ガスを還元(水素やCO)することを意味する。よって、バイオマス業界で熱分解のことをガス化と呼称しているのは誤りであり、言語をしっかりと統一することが求められる。

Department of Chemical Engineering, Kyoto University
Kyoto daigaku Katsura, Nishikyō-ku, Kyoto 615-8510, Japan

京都大学工学研究科化学工学専攻
〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

さて、バイオマスの熱分解過程での挙動は昇温速度に大きく依存する。バイオマスの有機成分はヘミセルロース、セルロース、リグニンから構成されており、その構造は大きく異なる。熱分解の基本原理は熱エネルギーによって共有結合がその解離エネルギーに従って解裂していくというものである。この原理に従って、結合解離エネルギーの低い共有結合をもつヘミセルロース、セルロース、リグニンの順に低温から分解が始まる。これを初期熱分解反応と呼ぶ。一方、この分解で生成する液、ガス成分は気相において雰囲気ガス温度で低分子化が進行する。これを二次的気相反応と呼ぶ。この二次的気相反応での最終生成物は温度、滞留時間に大きく依存するが、解離エネルギーの関係から、大凡、液状成分が最大となるのは400～600℃、 C_2 化合物が増加するのは700～800℃、水素、CO、メタンが顕著に増加するのは800℃以上となる。

このような分解過程が温度をゆっくり上げている中で起こるか、一気に高温まで温度を上げた状態で起こるかによって生成物分布が大きく異なる。Fig. 1に低速昇温(～100℃/min)の場合の様子を示す。まず100℃前後から水分の蒸発が始まり、150℃程度では木材の収縮が起こりながら結合水の蒸発が進行する。続いて250℃前後からヘミセルロースが一部分解するとともに、300℃近くになると、セルロース中のOH基の分子内水素結合、分子間水素結合の脱水架橋反応が進行しセルロースのマクロモレキュラー間がエーテル結合で架橋した不活性なセルロース前駆体が生成していく^{1) 2)}。そののち、350℃～450℃程度(昇温速度によって温度がずれる)からセルロース中のグリコシド基の解裂が一気に起こり、タール成分を放出する。一方、400℃程度からリグニン中の結合解離エネルギーの小さな共有結合の解裂、揮発化が始まり、500～650℃で芳香族系の揮発分が発生する。650℃程度で液状成分の揮発はほぼ完了し、残存固体(チャー)中の大きな結合解離エネルギー部位から炭化水素ガス、CO、 H_2 を発生しチャーの不活性化が進行する。このような初期熱分解過程の中で発生した揮発分は気相温度でさらなる分解が進行する。

一方、急速熱分解(>1000℃/s)では状況が一変する。

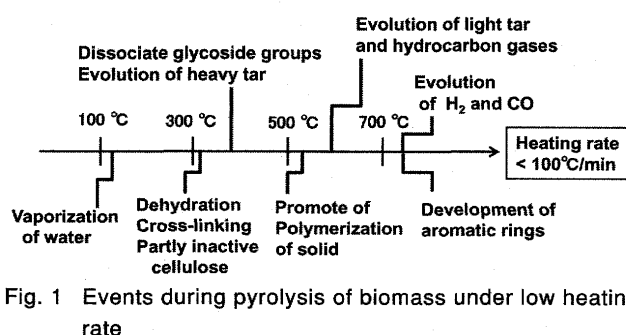


Fig. 1 Events during pyrolysis of biomass under low heating rate

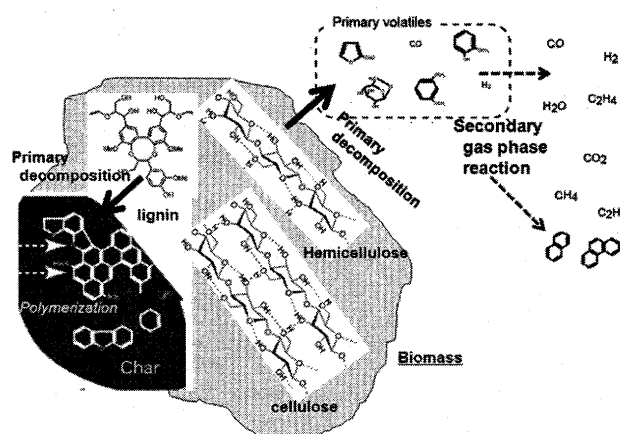


Fig. 2 Schematic image of fast pyrolysis

Table 1 Typical product yields under fast or slow pyrolysis

Condition	Liquid	Char	Gas
Fast pyrolysis	75%	12%	13%
Slow Pyrolysis	30%	35%	35%

通常、急速熱分解では、500℃以上の高温に一気に昇温する(具体的には微粉のバイオマスを高温場に投入すれば数千度/sで昇温される)。このため、Fig. 2の模式図に示すように、上記のヘミセルロース、セルロース、リグニンの初期熱分解反応が数十ミリ秒の間に同じ空間で同時に起こり、これらの分解生成物が気相で同じ時空間に存在するため、発生した熱分解フラグメントの相互作用が生じ生成物分布は異なってくる。さらに、低速昇温では300℃前後で起こるセルロースの脱水架橋反応のあと、350℃前後で顕著になるセルロース中のグルコシド結合の分解が起こるが、急速昇温ではこれらが同時に進行するため、脱水架橋反応が抑制され、揮発分収率が増大(固体収率が減少)する。

以上、昇温速度による木質バイオマスの熱分解特性の違いを述べたが、その典型的な条件と生成物収率をTable 1にまとめた。上述の原理から、木質バイオマスの熱分解で固体燃料を多量に得たい場合は低速昇温熱分解で、液状生成物を多量に得たい場合は急速昇温熱分解で実施する必要がある。

3. 熱分解をベースとした燃料固体製造と熱、電力利用

バイオマスタウンプロジェクトなどを中心に全国的にバイオマスの熱分解による炭化物の製造、生成ガスを用いた小型ガスエンジン、ガスタービン発電などが数多く開発され、一部は実働している。バイオマスからエネルギーを取り出すためのコンセプトはFig. 3(a)に示すようなスキームに基づいている。このスキームをオンサイトで全て実施する方法では、チャーを多量生成する必要もないので、流動層、循環流動層、噴流層、内部循環型流動層などの急速熱分解とタールやチャーの燃焼あるいは

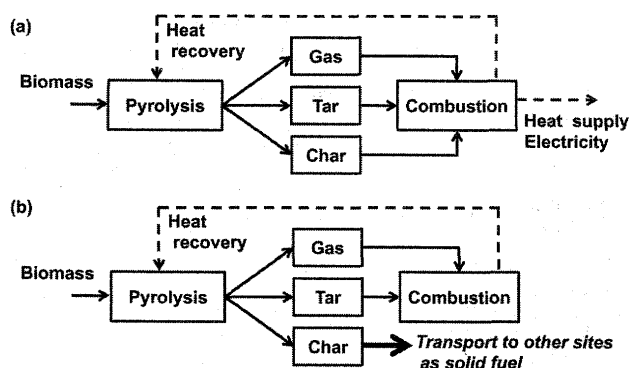


Fig. 3 Biomass utilization scheme via pyrolysis technology

改質を組み合わせた方式となっており、これよりタールの少ない高カロリーガスを得て熱、電力変換利用していくものである。この方式ではある一定のバイオマス原料を処理することが熱効率向上の面から不可欠である。これらのプロセスでの問題点は内部循環型を除いて、バイオマス原料を1～2 mm以下に粉砕する必要があるという点である。バイオマスの粉砕コストは石炭のその10倍程度かかるので、単純に熱分解してエネルギーを得る技術においては、できればバイオマスの微粉砕は避けた。しかし、急速熱分解を利用する以上、バイオマス微粉砕は必須条件となり、各地域にて小型オンサイトでバイオマス転換するには少し不向きであると思われる。

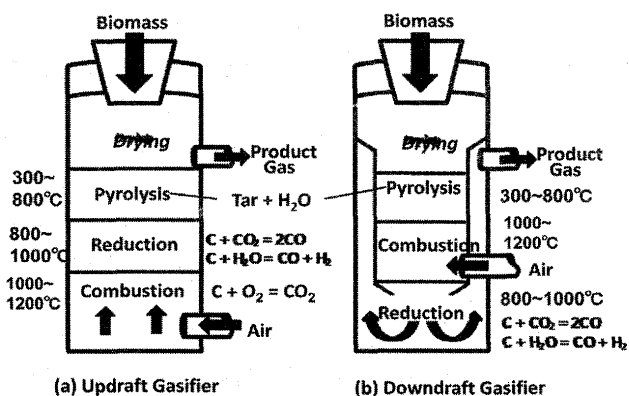
バイオマスを微粉砕せずに利用するということは、バイオマス内部の伝熱速度の制限から自ずと低速昇温での熱分解となる。よってプロセスは大別して、1)固定層(アップドラフト)、2)固定層(ダウンドラフト)、3)ロータリーキルン、4)移動層の形式に分類される。一般的によく採用されているのが、1)、2)の固定層であるが、Fig. 4に示すように、アップドラフトとダウンドラフトでは固定層内のゾーンの順番が一部入れ替わる。トラブルの原因となるタールの発生を抑制するには、発生タールが高温酸化雰囲気を通るダウンドラフトの方が良い。一方、3)のロータリーキルンや移動層はバイオマスのサイズがかなり大きくても対応可能なプロセスである。さて、これらのプロセスではタールトラブルが最大の課題となる。特

に、pHの低い熱分解タールはガスエンジン内で付着固化や、配管の腐食などのトラブルを引き起こすためタール発生を抑制した熱分解法が求められている。これを回避するための方法としては、①熱分解炉で発生したタールを触媒によって高温でクラッキングする(一部酸素、水蒸気導入)方法、②熱分解炉内に空気を導入してバイオマスを一部燃焼させながら高温場を作り固定層炉内でタールを分解する方法が実施されている^{3)～10)}。これに対して、我々は、低温空気酸化/熱分解法¹¹⁾¹²⁾を提案しタールの低減に成功している。この方法は、330～350℃でバイオマスを空気酸化して低温タールを発生させる。このタールはヘミセルロース、セルロース成分由来で非常に分解しやすいもので、これをそのまま燃焼することでエネルギーが得られる。一方酸化後の固体は500～600℃まで熱分解する。このとき、タールの発生はゼロに抑えられ、高カロリーの固体とガスが得られる。

さて、バイオマス利用する上でのもう一つの課題はその収集、輸送コストである。これに対応するためには、できるだけコストミニマムで収集できる範囲を見極め、その範囲で小型熱分解炉を利用して、Fig. 3(b)のスキームの中で、熱分解プロセスのエネルギーと地域の熱利用を熱分解生成タール及びガスを燃焼することで補いながら固体チャーを多く製造するスキームを考えることが合理的である。単位体積基準の発熱量を考えると、バイオマスでは石油の1/15程度しかないのに対して、熱分解チャーにすると石油の1/1.5にまで高めることができ、高品位燃料として遠方へ輸送も可能となる。これは熱分解時に吸熱反応(主に脱酸素)によって、チャーの化学結合エネルギーが増加したためで、熱分解はバイオマスの高品位化技術となっている。このスキームでは、固体をできるだけ多く得ることが求められるので、低速昇温での熱分解がベースとなる。

バイオマスの熱分解では、上述のように、～400℃までにセルロースが完全に分解するとともに、リグニンの含酸素官能基の分解が起こる。これより、350～400℃程度までの温和な熱分解によって、酸素リッチな成分をガスとして分解除去し、残った炭化物は炭素リッチな高発熱量固体に変換可能である。これはバイオマス中の高カロリー成分の分離と改質に相当する前処理と位置づけられる。

このように、低温熱分解は廃熱利用の観点、その簡便さ(オンサイト技術として可能)からも興味ある前処理技術であるが、バイオマスはセルロースが主成分であるため、炭化物の歩留まりが非常に小さい。さらに、タールの発生という熱分解技術の最大の課題も抱えている。これを同時に満足させる前処理のコンセプトは、Fig. 5に示すように300℃程度までの低温でセルロース中の分子間水素結合の脱水反応を選択的に進行させ架橋を形成させ



(a) Updraft Gasifier

(b) Downdraft Gasifier

Fig. 4 Schematic structure of fixed bed pyrolyzer

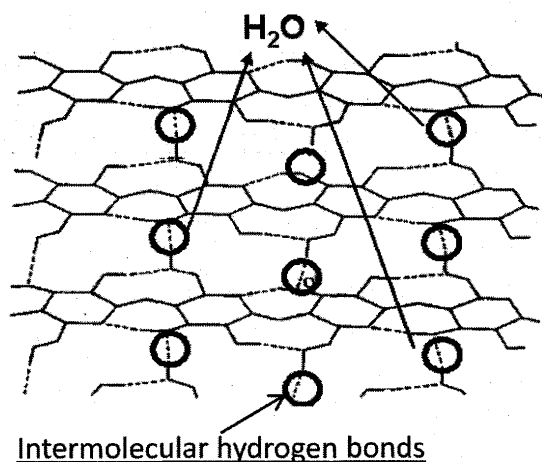


Fig. 5 Concept for increasing char yield

ることにある。例えば、バイオマスを200℃程度の水熱中で処理した場合、脱水架橋反応が促進され、炭化収率が10～20%増加できる¹³⁾。一方、乾燥系バイオマスに対しての前処理法として、エネルギー密度を向上させることを目的に、セルロースに5 wt%のクエン酸を添加する方法¹⁴⁾やホットプレス法を用いてセルロースの半炭化圧密化する方法が提案されている¹⁵⁾。また、アルカリ金属を混合する方法も提案されている^{16) 17)}。Fig. 6 にヒノキにCa, Al, Na, Mgをそれぞれ数%混合し500℃まで熱分解させた際の生成物収率を未処理の場合と比較した結果を示す。IOGはCO₂とCOガスをまとめたものであり、HCGはメタンなどの低分子量の有機ガスを表し、各収率は無水無灰基準である。Ca, Na混合試料ではチャー収率が大きく増加した。Na混合試料では生成ガスに顕著な変化が現れ、メタンなどの有機ガス、CO₂・COの無機ガスが、未処理試料に比べそれぞれ3倍程度生成する一方で、タールはほとんど生成しない。このことから、Naがタールの生成を最大限に抑制し、ガスとチャーを高収率で与える処理であることがわかる。これをもとに、Hayashiら¹⁸⁾は、塩ビを含んだバイオマス廃棄物にNaOHを物理混合してロータリーキルンで熱分解する方法を提案し、タールの

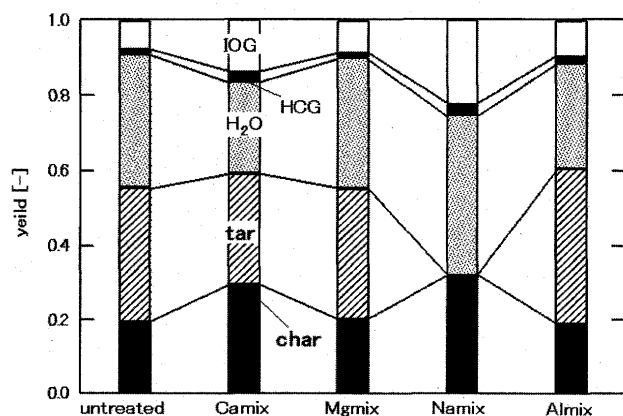


Fig. 6 Effect of Na Adding on the pyrolysis yields

大幅抑制、固体チャーの増加、NaClとして脱塩素することに成功しており、プロセスの熱効率も大幅に向上することを示している。以上、熱、電力変換利用、固体製造のためのバイオマス熱分解技術を概観した。本稿では、各反応器やプロセスの説明は省略したが、これに関しては、近年、多くの成書¹⁹⁾が出版されているので、それを参照されたい。

4. 急速熱分解をベースとした燃料油製造

1. でも述べたように、急速熱分解ではバイオオイルなどの液状成分を多量に製造できる可能性がある。日本では熱分解によるバイオオイル製造の研究開発はあまり実施されていないが、欧州、北米では精力的に実施されている。もともと1980年代にカナダWaterloo大学のScott教授のグループがFast Pyrolysis技術を提案し^{20)~22)}、レボグルコサンなどの有用化学物質を製造²³⁾する実機で開発してきた。こののち英国のAston大学のBridgewater教授が世界レベルでネットワークを立ち上げてバイオオイル製造技術へと展開している^{24) 25)}。最近では、米国においてはバイオエタノールよりも熱分解によるバイオオイルの方が本命という政策立案もなされている。ここでは、バイオオイルに関する研究動向に絞って簡単に紹介する。

(1) 熱分解バイオオイルの製造

反応器形式としては、流動層^{20) 26)}、循環流動層^{27) 28)}、サイクロン反応器^{29) 30)}などが挙げられる。各形式の特徴と典型的な成績、現在の開発レベルをTable 2にまとめた。この中で最も一般的な技術は流動層形式で、加熱流動媒体(珪砂やアルミナなど)中に微粉の木質バイオマスを供給して500～600℃で熱分解するものである。1980年代から系統的に実施している研究として上述のScottらの研究が挙げられる^{19)~21)}。彼らは、微粉の木質バイオマスを安定供給できるフィーダーを開発し、種々の条件で熱分解実験を実施して生成物を詳細に分析精査している。まず、珪砂を流動媒体として100～250 μmのポプラをN₂中で550℃にて急速熱分解することで、滞留時間0.4秒程度で55%の最大タール収率が得られること²⁰⁾、珪砂にCaOを3.3wt%添加することによって最大タール収率を維持したまま400℃まで低温化できること、生成タールが約1.6～8%の脱酸素されることを明らかにしている²¹⁾。このことは、今後、流動媒体の設計でタール収率の増加、タールの脱酸素促進の可能性を示唆しており、シンプルな反応形式で一次バイオオイルを製造する有力な方法と判断できる。

Table 2 Typical properties of representative processes

Process	Status	Bio-oil	Complexity	Feed size	Plant size
Fluid bed	Demo	75 wt%	Medium	Small	Medium
CFB	Pilot	75 wt%	High	Medium	Large
Entrained	None	65 wt%	High	Small	Large

Table 3 Typical properties of bio-oil

Physical property	Bio-oil	Heavy oil
Moisture (wt%)	15-30	0.1
pH	2.5	-
Specific gravity	1.2	0.94
Composition (wt%)		
C	54-58	85
H	5.5-7.0	11
O	35-40	1.0
N	0-0.2	0.3
Ash	0-0.2	0.1
HHV (MJ/kg)	16-19	40
Viscosity (323K) (cP)	40-100	180
Solids (wt%)	0.2-1	1

(2) 熱分解バイオオイルの性状

バイオマスは含酸素官能基が多いため、熱分解バイオオイル(タール)の性状も石油系のオイルに比較して質が悪い。Table 3に熱分解バイオオイルの典型的な物性値³¹⁾を重油のそれと比較して示した。まず、水分が15~30と非常に多く含まれており、pHも2.5と酸性の液である。これは金属などを腐食することを示唆している。熱分解バイオオイルは主としてセルロースの分解物であるため、酸素含有量も35~40%と非常に多く、このため発熱量は重油の4~5割にとどまっている。この多量の水分は、含水のままでは燃焼してもエネルギー的にマイナスになり意味がないことを示しており、低温廃熱で水分を除去する必要がある。また、粘度は数十cPで貯蔵保管中に変質して大きくなる。最悪の場合、貯蔵中に固化してしまう場合もある。この課題に対して、Boucherらは、メタノールの添加したバイオオイルでガスタービンの燃焼試験を実施し、メタノール添加は密度の低下と安定性を向上させることを示している³²⁾。

(3) 熱分解バイオオイルのアップグレーディング

(2)で述べたように、熱分解で生成するバイオオイル(タール)はその物性から判断して、そのまま燃料油として利用することは不可能に近く、アップグレーディングする必要がある。アップグレーディングの方法としては、水素化分解、接触分解(脱酸素)、エマルジョン化、水蒸気改質に大別される。この中で水蒸気改質は800℃以上の高温の水蒸気中で水素ガスを得るためのものであり、燃料油製造目的ではないのでここでは省略する(水素を得るなら、バイオマスを直接水蒸気ガス化した方が効率的である)。さて、良質な燃料油を得る方法としては水素化分解、接触分解(脱酸素)が一般的な方法で、その特徴をTable 4にまとめた。水素化分解は、Co, Mo, Ni系触媒の充填した反応器で高圧水素ガスのもと350℃程度で水素化する方法で三相反応器操作となる。これによって熱分解タール中の水分は1 wt%にまで低減できる。Elliott³³⁾は実施したバイオオイル水素化分解を実施し、γ-アル

Table 4 Typical Conditions of Upgrading of Bio-oil

Treatment	Catalyst	Temp.	Pressure
Hydrogenation	CoMo, Ni, NiMo	350℃	>15MPa
Deoxygenation	Al ₂ O ₃ , ZSM-5	350℃	0.1MPa

ミナ担体に CoO/MoO₂ を担持した触媒ではオイル中の酸素は1 wt%以下にまで低減されることを示した。しかし、このときの水素消費量は300~550 g/g-oilになる。これはコスト換算するとリッターあたり50円程度高くなる。このように、水素化分解では、ランニングコストがかかる上、高圧水素を用いるため装置コストも高い。

一方、接触分解はTable 4に示したように、アルミナやゼオライト触媒のもと、常圧350℃程度で熱分解タールをクラッキングする方法で酸素含有量を20%程度に低減できる。典型的な例として、Adjayeら^{34) 35)}が各種触媒によるバイオオイルの接触分解実験を実施し、HZSM-5が触媒のコーキングによる失活を最小限に抑制しつつ、バイオオイルの脱酸素と低分子化を進行できる最も効果的な触媒であると結論づけている。これ以外の触媒候補としては、ZnO 触媒³⁶⁾、Al-MCM-41 触媒³⁷⁾、SAPO-5, SAPO-11 触媒³⁸⁾が挙げられる。このように、接触分解による脱酸素の場合は、脱酸素量は少ないものの水素を使用せず常圧の反応操作となるため、コストはかなり低減できる。コーク付着した触媒の再生は必要となるが、Crude oilを製造する目的とするなら十分利用できる技術である。以上、急速熱分解による燃料油製造に関する現状を紹介した。世界的に見てようやく開発機運が高まってきた段階であるが、今後、大きく開発が進捗し実用化技術へと展開していくものと予想される。

5. 化成品製造への可能性

これまでは電力、熱、燃料などエネルギー利用としての変換を述べてきたが、バイオマスのもつ欠点(収集コスト高、水分が多い、発熱量が小さいなど)を考えると、安価なエネルギーへの変換だけではなかなか経済的に成立しないと思われる。そこで、できれば化成品も併産するプロセスの構築が望まれる。Table 5に典型的なバイオオイルの成分をリストアップした³⁹⁾。多種多様の生成物が少量ずつ生成されることがわかる。最も収率の高いものでもフェノール類が9 wt%程度で、ほとんどが2~5 wt%となっている。これでは化成品併産の可能性は薄い。が、石炭タール工業での生成物分布に比べると種類も少なく、各成分の量もそれほど変わらないので、石炭タール工業の中で分離精製して製品を得る可能性はある。それでは全く化成品製造の可能性はないのであろうか。バイオマスの構成成分を考えると、確かにリグニンは複雑な構造で構造的には大きな分布をもっているが、セルロースやヘミセルロースは規則正しいモノマーユニット

Table 5 Typical main components in bio-oil (>1 wt%)

Compounds	content (%)
Furfural	9.06
Acetoxyacetone, 1-hydroxyl	1.21
Furfural, 5-methyl	1.82
Phenol	2.55
2-Cyclopentane-1-one, 3-methyl	1.58
Benzaldehyde, 2-hydroxyl	2.70
Phenol, 2-methyl	5.04
Phenol, 2,4-dimethyl	9.62
Phenol, 4-ethyl	2.18
Phenol, 2-methoxy-5-methyl	4.15
Benzene, 1,2,4-trimethoxyl	3.80
Phenol, 2,6-dimethyl-4-(1-propenyl)	4.25
2-Furanone	5.70
Levogluconan	6.75
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-propenyl	3.14
Acetophenone, 1-(4-hydroxy-3-methoxy)	2.94
Vanillin	6.35
Benzaldehyde, 3,5-dimethyl-4-hydroxyl	4.54

からなるので、500℃までの温度での熱分解を上手に制御すれば、セルロースやヘミセルロースから選択的に化成品を多量製造することは可能と推測される。その典型的な研究例として、Scottら^{23) 40)}は、上述のFast Pyrolysisでレボグルコサンやオリゴ糖を多量生成できることを示している。一方、我々は、上述の2段階熱分解法を提案しており^{11) 12)}、300～350℃の空气中で熱分解したときのタールを、バイオマスチャーを充填した固定層反応器にて600℃で熱分解することでセロピオサンを選択的に製造することを見出した。このように、低温で熱分解プリカーサーを一旦生成させてから高温で熱分解するという方法を今後さらに深化させることで化成品製造も可能と考えている。

6. まとめ

以上、バイオマスの熱分解技術に関して、出口利用別にこれまでの研究を概観した。それぞれの技術にはまだまだ課題が残されているが、簡便かつ迅速にバイオマスを有用なものに変換できる点は魅力的である。また、もしバイオマス固体製品として長く利用できる用途が開発されれば、バイオマスが腐ってCO₂に戻るものを熱分解によって一部固体として固定化することができ、化石資源を利用する余地を与えることができるとともに経済的にも成立するものとなり得る。今後は、固体利用にも着目しながら、地域のビジョン(1～3次産業)に即して、リグノセルロース系バイオマスサプライチェーンの中で熱分解を軸に何が実施できるかという視点でバイオマス利活用システムを構築していくことが重要であろう。

文 献 : References

- 1) Chaiwat, W., Hasegawa, I., Kori, J., Mae, K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 5948-5956 (2008)
- 2) Chaiwat, W., Hasegawa, I., Tani, T., Sunagawa, K., Mae, K., *Energy Fuels*, **23**, 5765 (2009)
- 3) Zhang, R., Wang, Y., Brown, R.C., *Energy conversion and Management*, **48**, 68 (2007)
- 4) Zhuang, Q., Qin, Y., Chang, L., *Applied Catalysis*, **70**, 1 (1991)
- 5) Tomishige K., Myazawa, T., Asadulla, M., Ito, S., Kunimori, K., *Green Chemistry*, **5**, 399 (2003)
- 6) Abu El-Rub, Z. E. A. Bramer, E. A., G. Brem, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 6911 (2004)
- 7) Devi, L., Ptasiński, K. J., Janssen, F. J. J. G., *Biomass and Bioenergy*, **24**, 125 (2003)
- 8) Devi, L., Ptasiński, K. J., Janssen, F. J. J. G., van Pasen, S. V. B., Bergman, P. C. A., Kiel, J. H. A., *Renewable energy*, **30**, 565 (2005)
- 9) Corella, J., Toledo, J. M., Padilla, R., *Energy & Fuels*, **18**, 713 (2004)
- 10) Preifer, C., Raunch, R., Gofbauer, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1634 (2004)
- 11) Chaiwat, W., Hasegawa, I., Mae, K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 8934 (2009)
- 12) Chaiwat, W., Hasegawa, I., Mae, K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 3577 (2010)
- 13) 長谷川功, 藤沢秀忠, 砂川賢司, 前一廣, 日エネ誌, **84**, 46 (2005) : Hasegawa, I., Fujisawa, H., Sunagawa, K., Mae, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, **84**, 46 (2005)
- 14) 澤井徹, 梶本武志, 本庄孝子, 佐野寛, 井田民男, 潤端学, 加治増夫, 日エネ誌, **83**, 782 (2004) : Sawai, T., Kajimoto, T., Honjo, M., Sano, H., Ida, T., Fuchihata, M., Kaji, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **83**, 782 (2004)
- 15) 本庄孝子, 井田民男, 潤端学, 佐野寛, 日エネ誌, **84**, 142 (2005) : Honjo, M., Ida, T., Fuchihata, M., Sano, H., *J. Jpn. Inst. Energy*, **84**, 142 (2005)
- 16) Ohmukai, Y., Fujimoto, K., Hasegawa, I., Hayashi, S., Mae, K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**, 312 (2008)
- 17) Ohmukai, Y., Fujimoto, K., Hasegawa, I., Hayashi, S., Mae, K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**, 319 (2008)
- 18) Hayashi S., H. Amano, T. Niki, M. Yokota, K. Mae, *Ind. Eng. Chem. Res.* in press (2010)
- 19) 例えば, 日本エネルギー学会編, バイオマスハンドブック, (オーム社), (2002) : For example, Jpn. Inst. Energy ed., Biomass Hndbook, (Ohmsha), (2002)
- 20) Scott, D. S., Piskorz, J., Canadian, J., *Chem. Eng.*, **60**, 666 (1982)
- 21) Scott, D. S., Piskorz, J., Radlein, D., *Ind Eng Chem Process Des Dev*, **24**, 581 (1985)

- 22) Radlein, D., Scott, D. S., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **12**, 51 (1987)
- 23) Redlein, D., Piskorz, J., Scott, D. S., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **19**, 43 (1991)
- 24) Bridgwater, A. V., Peacocke, G. V. C., *Sustain Renew Energy Rev*, **4**, 1 (2000)
- 25) Bridgwater, A. V., *THERMAL SCIENCE*, **8**(2), 21 (2004)
- 26) Robson, A., *PyNe Newsletter*, **11**, 1 (2001)
- 27) Graham, R. G., Freel, B. A., Bergougnou, M. A., Research in Thermochemical Biomass Conversion, (Elsevier), p. 629 (1988)
- 28) Wagenaar, B. M., Vanderbosch, R. H., Carrasco, J., Strenziok, R., van der Aa, B., Proceedings, 1st World Conf. and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, p. 1514 (Seville, 2000)
- 29) Diebold, J., Scahill, J., Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing, and Upgrading, ACS Symposium Series 376, p. 31 (1988)
- 30) Czernik, S., Scahill, J., Diebold, J., *J. Sol. Energy Eng.*, **117**, 2 (1995)
- 31) Oasmaa, A., Czernik, S., *Energy & Fuels*, **13**, 914 (1999)
- 32) Boucher, E., Chaala, A., Roy, C., *Biomass Bioenergy*, **219**, 337 (2000)
- 33) Elliot, D. C., *Energy & Fuels*, **21**, 1792 (2007)
- 34) Adjaye, D., Bakhshi, N., *Fuel Process Technol*, **45**, 161 (1995)
- 35) Adjaye, D., Bakhshi, N., *Fuel Process Technol*, **45**, 185 (1995)
- 36) Nokkosmaki, I., Kuoppala, T., Leppamaki, A., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 119 (2000)
- 37) Adam, J., Blazso, M., Meszaros, E., *Fuel*, **84**, 1494 (2005)
- 38) Hubwr, G. W., *Chemical Reviews*, **106**, 4044 (2006)
- 39) Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., *Biomass Bioenergy*, **26**, 455 (2004)
- 40) Piskorz, J., Majerski, P., Redlein, D., Usas, A. V., Scott, D. S., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **56**, 145 (2000)
-