バイオマス半炭化の原理と効用

Principle of Semi-carbonization of Biomass and the Effect on Use

佐野 寛*・本庄孝子**
Hiroshi SANO and Takako HONJO

Key Words: Biomass, Semi-carbonization, Energy Yield, Energy Density

1. はじめに

バイオマス資源の中で、木質は最も豊富に存在しており、古くから薪や柴はエネルギー利用の主役であった。だが20世紀に入って、化石燃料が急激に台頭した結果、燃料の王座から転落した。それは、資源量確保が不満足だけでなく熱量密度が低く、輸送・貯蔵性が化石燃料に比べて大幅に劣っているためである。特に実用的に最も重要な体積密度において、固体燃料では空隙率が高くなるために、石油系に比べて著しく劣る（Table 1）ことが問題である。

半炭化物は、2000年代初頭に産総研の環境化学技術研究部門において、バイオマスの高エネルギー密度化手法の一つとして提唱されたもので¹⁾、基本的には加熱・加圧によって脱水と空隙率の減少をはかるものである。その背景としては、従来法による炭化、すなわち完全な脱水分解を行う木炭化では、エネルギー収率が低下すると同時に、圧密化が困難になるという問題があったのである。

2. 半炭化の定義

平均的な木質の化学組成は、 $(\text{CH}_{0.2} \cdot 0.66 [\text{H}_2\text{O}])_n$ である。したがって、完全に脱水（ $= -0.66 [\text{H}_2\text{O}]$ ）することができ

れば、理想的にはほとんど炭素が残り、重量が半減してエネルギーをほとんど温存した炭が得られるものと期待される。ところが実際に加熱すると、水蒸気以外にガスやタールなど有機物が揮発脱出して、重量収率では1/4ていど、エネルギー収率としても1/2くらいにしかない。

木質の空気を絶った加熱処理（乾留）では、その重量変化は、Fig.1の熱分解曲線（乾留曲線）のような経過をたどる。ここで横軸は加熱温度、縦軸は残存した固体（残留炭素分）の原木（絶乾物）に対する重量%を採る。残炭分の低下は250℃付近でもっとも急激に起こり、さらに400℃以上でもゆっくり低下が続き、最終的には1/3～1/4くらいの重量の炭化物（木炭）が得られる。

加熱分解の前半では、およそ2/3（絶乾物比）の化学結合水が脱離する。同時に、かなりの有機物も分解・揮発し、残炭分の含有エネルギー低下を招いている。

Fig.1 Thermal decomposition yield of woody material

Table 1 Heating value per weight or volume

	MJ/kg	MJ/L
木質（乾物）	20	10 ± 2
樹皮（乾物）	18	9 ± 2
生木（水分 45%）	10	5 ± 1
木炭	30 ± 2	12 ± 2
石炭（一般炭）	24 ~ 27	16 ~ 20
コークス	26 ~ 31	17 ~ 20
灯油	44	37
C 重油	40	39

* 地球エネルギーシステム研究所（〒 562-0004 大阪府箕面市牧落 5-8-2-106）

Laboratory of Global Energy System (5-8-2-106 5-8-2-106 Makiochi, Minoh, Osaka, 562-0004 Japan)

** 阪南大学（** 〒 563-0022 大阪府池田市旭丘 2-14-20）

Hannan University (2-14-20 Asahigaoka, Ikeda, Osaka, 563-0022 Japan)

後半の緩やかな重量減少は、主に熱分解により有機分子が分裂して揮発する過程である。揮発する有機物がほとんど飛んだ残留物は、木炭と呼ばれ、揮発分が乏しいために火炎を上げて燃えることがなく、穏やかに「炭火燃焼」する燃料となる。

そこで、この炭化を途中で打ち切り、燃焼に寄与しない水分をできるだけ除去し、しかも可燃分だけを製品に確保しようとするのが「半炭化」である。

乾留曲線は、加熱方法によってかなり変動する。たとえば、急速加熱すると、脱水や分解が昇温に追いつかず、曲線は右方へ移動する（Fig.1の中央の点線）。その場合、揮発成分がすぐに除去されると、二次的な炭化・縮合が起こらないので炭化物の収率は低下し、代わりに木タールなどが増収できる。最近では木質液化法の一つとしても研究されている。本稿は半炭化物が目的なので、液化については省略する。

半炭化物とは、Fig.1の乾留曲線の、炭化物に到らないS字部分の前後から得るもの、と考えてよい。

3. いろいろな半炭化物がある

木質の炭化を、S字型炭化曲線に沿って昇温する途上、その取り出し位置によってさまざまな「半炭化物」が得られる。そこで原料木から出発して、加熱に伴う変化を追ってみる（Fig.2）。

原料木質は、一般に多量の水分を含んでいる。生木の多くは40～60%の水分を含み、野積みされた風乾物でも20～30%の水分が普通である。長期の屋内乾燥ないし温風乾燥したものでようやく10～15%になる。Fig.2の左上部において、点線で表示されている不定部分は、原料含水分の多少による変動に相当する。

自由水分は水の沸点100℃において急激に蒸発し、昇温速度や通気条件にもよるが、120℃付近までに大部分が揮発する。

乾燥が終り、昇温しても重量変化の乏しい平坦な部分があり、これらは「くん材」と呼ばれる。化学的な組成は木質から変化していないが、木材質が引き締まり、物性にも多少の変化が起きる。

加熱を続けて現れる急激な重量変化を表すS字曲線の前後が「半炭化域」である。昔から、この280～380℃域の焼成物は半焼け炭と呼ばれ、失敗した炭焼き産物とみなされていた。今回はそれをエネルギー収率向上・エネルギー密度向上の鍵として取り上げる。

「半炭化域」は化学性や物理性において大きく変動する領域を含むので3区分して整理する。S字曲線の肩の部分、S字曲線の midpoint 付近、S字曲線の出口（重量急減少が終りゆるやかな減少直線に入る部分）、とに仕分けし、それぞれ半炭化物Ⅰ、Ⅱ、Ⅲと分類する。

半炭化物Ⅰ、Ⅱ、Ⅲは、収量・組成・発熱量いずれも大

Fig.2 Various semi-carbonized charcoal

Table 2 Three types of semi-carbonized charcoal

半炭化物	化学組成	重量収率	エネ収率
Ⅰ	木質なみ	100～90%	100～95%
Ⅱ	2/3 脱水	80～50%	90～75%
Ⅲ	4/5 脱水	50～40%	75～70%
(木炭)	9/10 脱水	25±10%	約40%

きく異なり、それにつれて物性も、期待用途もまた変移する。Table 2に、その概要を示す。輸送・貯蔵の見地からは、エネルギー収率は高い方がよく、重量収率は低い方が好ましい（エネルギー密度が上昇するため）。

化学組成 $(\text{CH}_{0.2} \cdot 0.66 [\text{H}_2\text{O}])_n$ として組み込まれている化合水を加熱して完全に脱水しようとする、燃料である有機物も同時に徐々に熱分解揮発するので、Table 2の最下欄にある木炭のように、エネルギー収率が大幅に低下することは避けられない。

4. 木質の構成成分ごとの熱分解曲線

木質の主成分はセルロースであり、副成分としてヘミセルロース、リグニンがある。これらは植物種ごとに少しずつ異なるが、おおまかには、2:1:1の比率で含まれている。化学的反応性はかなり異なるので、その熱分解曲線もまた異なっている。

木質熱分解曲線は基本的に、この3者の熱分解曲線の「合成」で表現されると見てよい。そこで、三成分それぞれの熱分解挙動について検討する。

4.1 セルロース

分子式は $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 、あるいは水分子を外へ書き分けて、 $(6\text{C} \cdot 5[\text{H}_2\text{O}])_n$ 、である。グルコース単位 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ 、Fig.4、

Fig.3 Thermal decomposition Curve of Cellulose (cel), Hemicellulose (hemi), and Lignin (lig)

Fig.4 Glucose unit ($C_6H_{10}O_5$) and the chain

gl と略す) が 1 万個ほどつながって直線状のセルロース (繊維素) を構成している。

グルコース単位 (gl) には 3 個の OH 基があり、それは水分子と水素結合で架橋しやすく、水を吸着すると最大で $[C_6H_{10}O_5] \cdot 3H_2O$ 組成となり、それは約 22% の吸湿セルロースに相当する。

セルロースの OH 基はほぼ平面に広がっていて、吸湿水がない場合には直接、他のセルロース直鎖分子の OH 基との間に水素結合で架橋し、強靱な繊維を形成している。

したがって、セルロースを 22% 以下の水分へ乾燥するほど OH 基が解放され、直鎖分子間の架橋に使われるようになり、強靱性を増すことが理解される。

セルロースの純品を熱分解すると、240°C 付近で直鎖分子が切れて、一斉に揮発する。Fig.3 の中央の直立した熱分解曲線がそれである。セルロースの切れ方は、グルコース単位ごとに切れて内部エーテル化 (分子内で C-O-C 結合を形成) したレボグルコサン (Fig.5、グルコースの持つ OH 基

Fig.5 Levoglucosan

同士が脱水縮合した、109°C の融点を持つタール状物質) や、その他の低分子断片 (酢酸、メタノール、等) の生成であって、それらはすぐ揮発し、減量につながる。レボグルコサンは木タールの構成成分にもなるが不安定な物質で、加熱滞在時間が長引けば断片化してガス化するか、重合して炭化するかして、消失する。

4.2 ヘミセルロース

ヘミセルロースは、グルコースと他の単糖類 (マンノース、キシロースなど) が縮合してセルロースと似た長鎖分子となったものの混合物であり、単一物質ではない。半繊維素という呼称もある。

グルコースとキシロースとの交互・縮合物であるグルコキシランの分子式は $(C_6H_{10}O_5 \cdot C_5H_8O_4)_n$ 、あるいは、 $(11C \cdot 9 [H_2O])_n$ である。基本的にセルロースとよく似た OH 基を持ち、同様な吸湿性や、分子鎖の会合性を持っている。だが、分子鎖がセルロースほど対称性がよくないので、結晶性が劣り、繊維としても脆弱である。キシロース単位を xy と書くと、グルコキシランの形は次のような線状分子になっている。

ヘミセルロースは常に混合物なので、熱分解曲線もセルロースのようにシャープな熱分解点を示さない。熱分解急変点を含む S 字曲線も温度巾が拡がり、なだらかになる。

熱水やアルカリ水の存在で容易に加水分解してグルコースや他の単糖になる。僅かな水や水蒸気の共存で加熱すると、熱分解温度 ($> 240^\circ C$) に到る前に、140 ~ 180°C でいどの加熱で既に崩壊・軟化が始まる²⁾ のがヘミセルロースの特色である。加熱・軟化した木質からは、実際にマンノースやキシロースなどを水抽出することができる。

ヘミセルロースは、純品を得ることができないので、その単品の熱分解曲線を描くことができない。Fig.3 に描いたモデル熱分解曲線は、セルロースなどと共存した熱分解曲線から推定した曲線である。

天然のヘミセルロースはセルロースの約半量程度、同伴して存在するのが普通なので、分離するには、アルカリ水溶液で煮沸してヘミセルロースを溶解除去する。だが溶出物は、ヘミセルロースではなく分解生成した糖類であり、

ヘミセルロースの純品が得られるわけではない。

4.3 平均的リグニン

リグニンもまた、各種の混合物である。平均的組成は $(\text{CH}_{0.8} \cdot 0.3 [\text{H}_2\text{O}])_n$ であるが、かなりの組成巾がある。芳香族環状化合物の部分と、C-C 側鎖の脂肪族部分とから成る。側鎖部分の大きさは通常、芳香族部分の 1/3 ~ 1/2（炭素数として）である。

リグニンはセルロースなど炭水化物（基本的に $\text{C} \cdot n [\text{H}_2\text{O}]$ 組成）と異なり、線状高分子ではなく、芳香核が側鎖などで複雑につながった三次元高分子である。硬くて脆く、植物では骨格構造を形成している。親水性に乏しく、セルロース表面を覆って化学反応から守る機能もあるので「リグノセルロース」と呼称されることがあるが、セルロースと化合しているわけではない。

その側鎖、脂肪族部分はセルロースやヘミセルロース同様に 200℃ 過ぎで分解が始まるが、芳香族部分は熱安定性が高く、加熱を進めると重合・炭化へ進みやすい。

芳香族部分には、3 種の型がある。グアヤシル基（G 型）、シリングル基（S 型）、ヒドロキシフェニル基（H 型）である。Fig.6 に、その基本形を示す。

OH 基の隣接位が最も反応性が高い活性点なので、そこが RO 基（R はメチル基が多い）によって塞がると、そのリグニンの反応活性は低下する。その結果、重合・炭化活性も変化する。活性の高い順は、

であって、加熱炭化の起こりやすさもほぼこの活性順になる。

樹種によって、どの型のリグニンが多いかは、およそ決まっている（Table 3）。針葉樹はリグニン含有量が 25 ~ 30% と比較的高く、炭化しやすいと見なされているが、それだけではなく重合しやすい G 型リグニンに富んでいるためでもある。

また、広葉樹が高温において焼きしまりができ、高密度の備長炭（白炭）などを生成できる理由の 1 つは、高温まで温存されている S 型リグニンを多く含むためといえる。

リグニンの熱分解曲線は、単一ではなく Fig.3 における右側に示されるモデル曲線群に分れる。活性が高く縮合しやすい H 型リグニンの場合、分解揮発するのは側鎖部分だけで、芳香核はほとんど炭化物として固定される（Lig- I）であろう。G 型リグニンでは、2/3 以上が炭化物になる（lig- II）。芳香核の一部分は縮合する前に高温で分解揮発してグアヤコールなど木タールを発生する。S 型リグニンの炭化重合は遅く、炭化収量は半分くらいになる（lig- III）。

リグニンの熱分解開始温度は、文献によって 300℃、

Fig.6 Typical lignin-units

Table 3 Plant vs. the Types of lignin

植 物 種	リグニンの芳香族型
針 葉 樹	G 型リグニン
広 葉 樹	G 型リグニン + S 型リグニン
イネ科植物	G 型リグニン + S 型リグニン + H 型リグニン

340℃、420℃ などとばらばらな値が出ているが、それはリグニン本体の熱分解温度ではなく、C-C 側鎖の分解温度（350 ± 100℃）を示すものと考えられる。

リグニン試薬の信頼性

リグニン抽出分離には今のところ完全な成功例はない。セルロースやヘミセルロースを強酸などによって溶解させて、残留物としてリグニンを得る方法では、リグニンの変質は避けられない。また、セルロースを温存してリグニンを溶解させる亜硫酸パルプ法や、リグニンを酸化溶解させる方法では、溶解したリグニンにはスルホン基が付加されていたり、酸化崩壊していたりして、リグニンとは別な物質が回収される。比較的変質の少ない方法に、トルエンやジオキサンなど有機溶媒で穏やかに抽出する方法があるが、リグニン収率が低く、リグニン全体の中の低分子部分だけを抽出しているものと考えられる。

4.4 木質の熱分解曲線の合成

それは、セルロースを主体として、ヘミセルロース及びリグニンの各種モデル物質の熱分解曲線を合成したものと考えられるので、ヘミセルロースの種類、リグニンの種類の組み合わせによって、さまざまな熱分解曲線が現れる。しかし、セルロース以外は、真正のモデル物質を得ることができていないので、これらの曲線は現実を解釈し推論するための作業仮説用として利用するほうがよい。

5. 半炭化物各種

昔は森林資源として薪と木炭が、燃料の王者であった。しかし、厨房燃焼器のカマドは、不衛生・低伝熱効率（10

Fig.7 Energy balance for woody biomass on the production process

～20%)なのでLPガス・天然ガスに代り、暖房も薪ストーブから灯油ストーブに代わり、さらに大規模炉や熱機関は重油や石炭に替った。21世紀に入り石油生産がピークを越した気配となり、木質燃料の復活が始まった。しかし燃焼制御の容易さが要求され、薪の復活ではなく、大勢はチップとペレットへ向かっている。その流れの中で、半炭化物はどの位置にくるであろうか。

木質燃料の加工については、物質収率だけではなく投入される製造エネルギー X も課題³⁾があり、全体システムとして折り合いをつける評価が必要になる。Fig.7に、ペレットに到る過程を一覧する。生木の発熱量 Q_0 は製品ペレット Q_f にほとんど保存されるのはよいとしても、プロセス後半の投入エネルギー、粉碎・乾燥・圧密化の外部エネルギー X_3 、 X_4 、 X_5 、がかなり大きく、しばしば Q_f の半分以上を超えるため、システムのエネルギー経済が問題になる。

半炭化のプロセスは Fig.7 のチップまでは同一であり、圧密化の X_5 が加熱（あるいは加熱+圧密化）に入れ替わる点異なる。ゆえに半炭化においても、プロセス省エネルギーは重要な課題である。

ペレット化

ペレット化の目的は、木材よりも燃焼制御が容易で、輸送・貯蔵性に優れた燃料を得ることにある。木粉を圧密化して径5～10 mm・長さ10～30 mmの円柱状の成型燃料が市販されている。同様なもので約4倍の大きさの成型燃料はブリケット⁴⁾と呼ばれている。真比重は1を越しているが輸送性を直接支配する容積密度は、約0.66 t/m³である（空隙が影響）。発熱量は18～20 MJ/kgであるから、灯油1 Lはペレット2 kgとほぼエネルギー的に等価である。

ペレット成型⁵⁾には、一見奇妙なことであるが、一定の水分（15±3%）が望ましい。この値は、ほぼ木質の2/3を占めるセルロース等の理論吸湿値22%から導かれる値である（後述）。造粒機入り口で乾燥し過ぎていると、木粒が硬く成型が困難になり圧縮動力が浪費され、水分5%以下ではほとんど造粒不能になる。一方、造粒機出口で水分10%以下にしないと造粒が崩れやすくなる。幸いにも、造粒機内部の圧縮・摩擦による発熱で100℃以上になり水が蒸発する。造粒機入り口水分が高過ぎると、その調製範囲から外れてしまうので、水分調整は綱渡りになる。

ペレッターには、リングダイ、フラットダイなどが、ブリケット用にはピストンプレス、スクリュypressなどが

Table 4 Heating value per weight or volume

	MJ/kg	MJ/L
木質（乾物）	20	10 ± 2
生木（水分45%）	10	5 ± 1
チップ（水分30%）	11～14	5～8
木質ペレット	17～21	7～13
RDF	17～21	8～10
RPF	25～33	13～20
灯油	44	37

用いられるが、いずれも内圧が均一に伝わる必要があり、大型化には苦労がある。

RDF（ごみ圧密化燃料）も原料が木質から都市ごみ⁶⁾に代わっただけで発熱量も同様（Table 4）である。だが、大量・不均一形状・異物混入多い対象であり、前処理乾燥などで発火の危険もあり、さらに木質ペレットと異なって清浄な燃料と見なされないため、需要開拓に難点がある。また、RPF（廃プラスチック圧密化燃料）は石油なみの発熱量を持つプラスチックを多量に含有するため、RDFの約2倍の発熱量（石炭なみ）となり、パルプ産業などで使用されているが、純粋なバイオマス燃料とはいえない。

5.1 半炭化物 I（熱圧加工物）

半炭化域に入る前の乾燥域（Fig.1の左上）において、微加熱をやや長く続けると木材が軟化・変形し易くなることは古くから知られており、木材や竹材の熱加工に利用されている。これは、木質の副成分であるヘミセルロースが反応性が高く、140～180℃で水（あるいは水蒸気）存在下で選択的に加水分解されて低分子化し、崩壊することによる。（セルロース、リグニンは不変）

ヘミセルロースは、熱分解温度（>240℃）に達する前から加水分解が始まる。そしてセルロースの糊材であったヘミセルロースの崩壊により、セルロースの束は動きが自由になり、木質軟化が起こる。木質軟化と並行して、ヘミセルロースの構成成分であるマンノースやキシロースなど可溶性糖類の抽出量増加²⁾が確認された。

一方、セルロース自体はこの温度域では崩壊せず、むしろ乾燥の進行によりセルロースのOH基への吸着水がはずれる。その結果、他のセルロース直鎖との接触・会合が促進され、結晶化度が高まり、再配置による凝縮が進む。

セルロースの分解は、250～320℃でようやく起こるが、それは加水分解ではなく、レボグルコサンのような無水糖（グルコース脱水物）の生成である。

つまり、ヘミセルロースの崩壊による木質流動化は、一

時的に木質の強度低下を引き起こすが、むしろセルロース結束の強化のチャンスを与える。最近では、180℃以上の昇温処理によって木材を熱硬化樹脂のように整形・熱固定する報告が相次いでいる。

特に、加熱時の加圧は生成物の強度増大をもたらす。他方、リグニンの軟化による木材可塑性の同時進行も唱えられているが、確実な証拠はない。

バイオコークス

木質の内部におけるヘミセルロース分解による一時軟化と10～20MPaの加圧を併用すると、セルロース主鎖の会合と結束を促し、真比重1.32に達し、木質全体の強度を著しく高める。その結果、常温強度が石炭コークスを上回った製品が得られ、これらはバイオコークスと名付けられた。化学組成的には木質とほとんど同じである。実際に一割程度のコークス代替実証試験⁷⁾が行われた。原料は木質に限らず、草本・茶滓などあらゆるリグノセルロースに適用可能である。

主炭化開始前の木質変性

これらの木質変性は、ヘミセルロースの加水分解による内部可塑性に基づくものと考えられる。加水分解を促すためには、原料に一定の水分を持つことが必須である。

先に、セルロースの吸湿水（OH基吸着による）が22%含水分に相当することを述べたが、これを越えた水分が木質内部での真の自由水とみなされる。ここで、セルロースとヘミセルロースとが同等の吸湿性を持ち、疎水性のリグニンは吸湿性ゼロと仮定すると、リグニン30%の木質での自由水確保における水分下限値は15%ほどとなり、ペレット製造・木質軟化加工、などにおける原料の要求水分とほぼ一致する。バイオコークス製造プロセスはやや高温であるため、セルロース吸着水の離脱が始まるので、要求水分はいくらか少なめでよい。

木質の高温水蒸気による軟化加工は、180℃を越すと木質の黒化をもたらす。だが、元素分析によるとまだ成分の明瞭な変化は現れておらず、炭化の進行とはみなされない。微量の脱水による2重結合（C=C）の発生とセルロース主鎖の接近、による可視光吸収の増大が黒化の原因であろう。

5.2 半炭化物Ⅱ

木質主成分のセルロースの熱分解は240～250℃から開始し、急激な重量減少と保持熱量の減少を引き起こす。半炭化の目的の一つが保持熱量を損失せず重量減少を進める

ことにあるので、次の二つの分解ルートのうち、前者の分解が好ましいことになる。

① セルロースの脱水。例：

② セルロースから分解有機物の放出。例：

普通のセルロース熱分解での残炭収率は10%以下と極めて少なく、反応①はあまり起きない。②の分解有機物の代表は、構成するグルコース単位の無水物、レボグルコサンで、木タールの成分の1つである。だがレボグルコサンは高温時に不安定な物質で、減圧加熱しない限り高い収率で得ることはできない（ガス化・炭化分解する）。

残炭収率を上げる手段としては、加熱時に密閉・加圧して発生有機物の滞留時間を延長する；リグニンなどでセルロースをミクロな囲い込みに閉じ込める；残炭発生率の高い温度を精密に探索する；などが試みられている。

当初、半炭化物の本命として、熱分解S字曲線の途上で止め、生成物を取り出して、原料エネルギーを温存し重量が低下する可能性を探索した。だが、S字曲線の勾配が急なのでS字曲線の中点＝300±50℃（1/2炭化相当）において止めるのは困難であり、再現性あるデータを得ることに成功していない。

だが、木質を常圧の油中で350℃に指定して熱分解し、半炭化物収率59%を得た報告⁸⁾もあり、残炭分の増収条件を見出す可能性はあるといえる。

副成分であるヘミセルロースの半炭化Ⅱ期の挙動について述べる。この時点までにすでに単糖（マンノース、キシロース、グルコース）への分解を終えて、さらなる熱分解と熱重合（カラメル化）が進行し、セルロースより複雑な幅広い熱分解期に入っている。そのため、セルロースよりも多い残炭率を報告している例もある。しかし先に触れたようにヘミセルロースのモデル試料が確立しているわけではないので、データの信頼性には今後の調査が必要である。

5.3 半炭化物Ⅲ（プレ木炭）

後期の半炭化（S字曲線の中点より下）では、続く重量減少が末期の木酢液や初期のタール放出を伴うので、原料エネルギー分はかなり失われる過程になる。350℃以上では[C-C]結合の開裂が始まり、リグニンの側鎖も分解し始めるので、本格的な炭化の開始といえる。

近似的に云えば、半炭化物Ⅰ、Ⅱでヘミセルロース、セルロースが分解し終わり、半炭化物Ⅲはリグニンが主体である、といえる。そしてS字曲線の終端の曲がり部分は、リグニンの側鎖分解の時期である、といえよう。

半炭化物Ⅲが右方の「木炭」と大きく異なる点は、多量の揮発分を残存保有しており「火災燃焼できる木炭」であ

Fig.8 Energy distribution in woody cooking

ることである。もしエネルギーの確保と輸送・貯蔵性改善だけを指すとするれば、木炭化は不要で半炭化物Ⅲに留めるべきものである。

炭化プロセスの特徴は、成分変化を伴うため、製品が多岐にわたる (Fig.8) ことである。昇温とともに乾燥・加水分解 (～180°C)、部分脱水 (300°C前後) と黒化・木酢液放出、400°C以上において盛んにガス・タールなどを放出して木炭化へと進む。

木材乾留においては、原料エネルギー Q_0 はほとんど残炭 Q_{f1} 、木タール Q_{f3} 、木ガス Q_{f2} に移行する。木酢液は量が多いが80～90%が水であって Q_{f4} は僅かである。普通の炭焼き条件では、1次発生物の分布は、分解ガス33%、木タール22%、残炭分40%、くらいである。

半炭化の戦略は、残炭 Q_{f1} 、木タール Q_{f3} 、木ガス Q_{f2} の熱量を半炭化物として回収して、エネルギー的増収をはかることにある。

木炭に木タールを含浸させて、高熱量化をはかる提案¹¹⁾が最近多く現れている。高压で整形すると1.1 kg/Lの比重になり、32.6 MJ/kgの高エネルギー密度になるという報告もある。こうした試みに対して、半炭化システムは木タールを分離させないで高エネルギー密度化をはかり、あわせてプロセスの省エネをはかる方向である、とみなすことができる。

6. まとめ

バイオマス資源の有効利用には、原料から製品へのエネルギー収率の向上と、低エネルギー密度および高い空隙率のため極度に悪かった輸送・貯蔵性を改善すること、の両者が課題としてある。半炭化はその打開策として登場したものであるが、その原理についてはようやく解明の緒についたばかりである。

半炭化物は、木質チップやペレットに対しては、重量当たりのエネルギー密度では有利であるが、容積当たりのエネルギー密度では必ずしも優位ではない。圧密化によって打開できるが、プロセス省エネにはまだ問題がある。

半炭化物は、木炭に対しては重量・容積いずれのエネルギー密度も上回るし、プロセス省エネでもまさる。しかし

半炭化物は、エネルギー保持を揮発分の確保に求めているため、炭火燃焼に対して火炎燃焼となり燃焼形式が木段とは異なる。燃料需要層がどのように開拓できるかは、今後の問題である。

参考文献

- 1a) 本庄孝子：「未利用バイオマス資源化：BCDFへの道」燃料および燃焼、65 (1998) p.490-497.
- 1b) 本庄孝子、佐野寛：「新燃料・BCDF バイオマス資源化」、31回化学工学会大会、T301 (1998).
- 1c) 本庄ら：「BCDF 開発研究の道筋」20回エネ資源学会論文集、17-1 (2001) p.429-434.
- 1d) 本庄孝子ら：「バイオマスから新燃料・BCDFの開発」環境技術、30-7 (2001) p. 510-515.
- 1e) 本庄孝子ら：「BCDF化への基礎実験：圧力・温度による高エネルギー密度化」、日エネ学会 80周年記念大会要旨集、(2002) p. 164-165.
- 1f) T.Honjo, H.Sano, T.Ida, M.Fuchihata, "A new approach to advanced fuel from biomass: Semi Carbonized Biomass-pellets can increase both the energy & energy yield", GHGT- 6, J4- 2(2002).
- 1g) 本庄孝子ら：「新燃料 BCDF：セルロース、オガクズ等の半炭化圧密化」22回エネ資源学会論文集 (2003). p.389-394.
- 1h) 本庄孝子ら：「セルロースの加熱・圧密化による挙動とエネルギー収率」日エネ学会・関西支部講演要旨集、3-40(2003).
- 1i) 本庄孝子、佐野寛、井田民男：「ひまわりの半炭化ペレット化燃料への可能性」エネルギー・コンファレンス論文集 (2004) p.479-482.
- 1j) 本庄孝子佐野寛、井田民男：「半炭化ペレットの強度特性」エネ資源学会論文集、(2004) p.139-142.
- 1k) 本庄ら：「新燃料 BCDFの可能性」日エネ誌、84(2005)p.142-148.
- 1l) 本庄孝子ら：「木質バイオ固体燃料の高エネルギー密度化技術」バイオマス科学会議、3-17 (2005).
- 2) 東原貴志：「水蒸気処理による圧縮木材の変形固定機構」、木材工業、59-1 (2004) pp.2-7.
- 3) 佐野寛：「バイオマス資源からバイオ燃料へのエネルギー収支」、高温学会誌、36-1 (2010) pp.4-5.
- 4) 日本エネルギー学会編：バイオマスハンドブック (2009) p.140, p.222, p.238.
- 5) 佐野寛：「バイオマス固体燃料：ペレット、半炭化物、木炭」機械の研究、61-3 (2009) 373-378.
- 6a) 渡辺洋一：日エネ誌、89 (2010) 498-507.
- 6b) 福田耕一：日エネ誌、89 (2010) 522-527.
- 7) 井田民男ら：「鑄造コークス代替となる高硬度固形バイオ燃料の量産機開発と実証」助成事業報告書 (2009) 平成19年度大学発事業創出実用化研究開発事業 (NEDO).
- 8) N.Schwaiger ら：「油相熱分解産物」、米国化学工学会 2010 年次大会 (2010), 452f.
- 9) 高橋ら：「木質バイオマスの炭化を利用した新発電燃料製造プロセス」第41回化学工学大会秋大会 (2009) AA103.