Original Paper

Carbonization Behavior of Cedar blended Black Liquor

Yasumasa YAMASHITA, Katsuhisa MARUYAMA, Yasushi SONEDA, Hiroaki HATORI and Kinya SAKANISHI

(Received September 8, 2008)

杉・黒液混合物の炭素化反応

山下安正, 丸山勝久, 曾根田靖, 羽鳥浩章, 坂西欣也

Carbonization behavior of the mixture of woody biomass and black liquor was investigated. By means of co-pyrolysis of cedar and black liquor, the evolved amount of tar and H₂O was depressed by the effect of sodium compounds. As a result, H₂ gas evolved increased, the amount reached 1/3 of the total content of hydrogen atom included in biomass and the evolution peak shifted to the 450°C, being ca. 300°C lower than that by cedar pyrolysis.

Key Words

Cedar, black liquor, Catalytic carbonization, Sodium compounds

1. 緒言

黒液は木材チップからクラフトパルプを製造する際に蒸解工程から排出される廃液で、有機、無機質を溶解した強アルカリ性の水溶液である。有機質は原料となる木材により若干異なるが、主成分はリグニンで、無機質はNaOH、Na₂CO₃を主成分とするアルカリ化合物である¹⁾。現在、黒液はパルプ製造プラントの発電、熱利用のためのエネルギー源として使われ、製紙、パルプ産業のエネルギー使用量のほぼ30%をまかない、しかも燃焼残渣であるNa化合物はNaOHとして回収、再利用される循環型利用技術の模範とされている²⁾。また、燃焼以外にもリグニン、ターペンチンなどの薬品回収³⁾も行われているが、エネルギーの高密度化、高付加価値化を目的にガス化⁴⁾、回収リグニンからの炭素繊維^{5) 6)}や活性炭の製造⁷⁾などの研究が進められている。

一方、建築廃材や間伐材の木質系バイオマスは、CO₂に対するニュートラルエネルギーとして地球温暖化防止や原油価格の高騰などから再生可能エネルギーとして注目され、木炭、木材のペレット化や専焼、石炭との混焼による発電・熱利用などは、従来技術を発展させた形で実用化されているが、ガス化^{8) 9)}、アルコール製造^{10) 11)}など高度利用技術の早急な開発も求められている。しかしながら、これらの研究の多くは黒液、バイオマス単独の利用技術であり、混合利用する研究は少ない^{1) 12)}。

本研究では、木質系バイオマスと黒液を混合利用する基礎データの取得を目的に、混合物の炭素化挙動について検討した。その結果、杉と黒液混合物は、黒液中のNa化合物の影響により、230°Cの低温で多量のCO₂、COを発生し、水・タール生成の抑制と450°Cの低い温度からの多量のH₂ガス発生という特徴的な炭素化挙動を示した。また、このH₂生成反応は、黒液への杉の混合割合が多く、Na濃度が低くても効果があることも明らかになった。

2. 実験

2.1 黒液の組成分析及び試料の調製

黒液は実プラントのパルプ製造工程における酸化工程前から抜き出したものを用いた。杉は粒径2 mm以下のおが粉状に粉碎したものを真空乾燥器により2時間、105°Cで乾燥した。杉と黒液の混合比を決めるため、黒液の組成分析を以下のように行った。黒液は多量の水を含んでいるため、突沸しない程度の減圧下、70°Cで水分をほぼ蒸発させた後で粉碎し、105°C、真空乾燥機で約4時間、恒量になるまで乾燥し、得られたものを黒液固形物(BL)とした。BLは低温灰化装置(ヤマト科学製PR31)で高周波出力150W、酸素流量30ml/minにより重量変化がなくなるまで灰化処理し、減量分を有機成分、残渣を無機成分とした。無機成分は30ppmの水溶液として、ICP発光分析装置(堀場製作所HORIBA ULTIMA2)でNa, K

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

(独)産業技術総合研究所
〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

量を測定した。Table 1 に実験に用いた黒液の組成を示す。

実験試料の杉と黒液の混合割合は、BL中の無機成分に占める Na の濃度が 30.6% と高いこと、Na 化合物が水酸化物、炭酸塩など複数の混合物であることから¹⁾、Na 濃度を基準に黒液と杉の混合比を決めた。Na 濃度の定義は、試料中の有機質量と Na 量に対する Na% を Na 濃度とし、次式により求めた。それを水分を含む黒液に換算して湿式混合後、BLの場合と同様に、減圧下、70℃でほぼ乾燥させた後、真空乾燥器で恒量になるまで乾燥処理し混合物試料とした。

$$\text{Na} (\%) = \text{BL}_{\text{Na}} \times 100 / \{(\text{Cedar} + \text{BL}_{\text{org}}) + \text{BL}_{\text{Na}}\}$$

BL_{Na}: BL 中の Na 量

BL_{org}: BL 中の有機質量

Cedar: 混合した杉の量

Table 2 に試料ごとの混合割合 (Cedar/BL_{org})、試料中の有機質、無機質の割合、試料中の Na 濃度を示す。試料名 SB の後にくる数字は試料中の Na 濃度を示す。BL-00 は、黒液を 1 N-HCl 溶液で pH 4 まで酸性にして沈殿した成分を高速遠心分離機で沈殿・ろ過後、真空乾燥して得たもので、リグニンを主成分とする BL の有機質成分である³⁾。この BL-00 と杉を等量秤量後、メノウ乳鉢で混合粉碎し試料 SB-00 とした。このため SB-00 と SB-23 の有機質組成は同じである。また、黒液中に含まれる Na 化合物による炭素化反応への影響を検討するため、NaOH または Na₂CO₃ の 20% 水溶液を用いて、Na 濃度が 23% の杉試料を、杉・黒液混合物の場合と同様の調製条件にて作製した (試料名: S-NaOH, S-Na₂CO₃)。

Table 1 Composition of black liquor

	(wt%)
Solid matter(BL)	22.5
Water	77.5
Composition of solid	
organic	34.4
inorganic	65.6
Composition of inorganic matter	
a	30.6
K	3.4
Si	2.0

Table 2 Composition of Samples

Sample	Cedar/BLorg ratio		organic/inorganic ratio		Na *2 (wt%, d.b.)
	Cedar	BLorg	organic	inorganic	
BL-00 *1	0	100	100	0	0
SB-00 *1	50	50	100	0	0
SB-07	86.6	13.4	79.6	20.4	7
SB-15	69.8	30.2	63.5	36.5	15
SB-23	50.0	50.0	51.2	48.8	22.9
SB-34	11.4	88.6	37.2	62.8	34.4
BL-37	0	100	34.4	65.6	36.9

*1: Sample excluding alkali substances

*2: $100 \times \text{Na} / (\text{organic} + \text{Na})$

2.2 炭素化実験

Fig. 1 に実験装置の構成図を示す。炭素化の実験は、直径 10mm、長さ 550mm の石英炉管に、試料約 8 mg を秤量した石英ボートを挿入し管内を真空置換法で窒素雰囲気置換後、昇温速度 3℃/min、窒素ガス 30ml/min の流速下で水平電気抵抗管状炉を用い加熱処理した。生成した熱分解ガスは全量、氷・食塩寒剤で冷却したトラップを通し生成水・タール留分を除去後、ガスクロマトグラフ (GLサイエンス社、GC-390B) の 1 ml ガスサンプラーに導入し、これを 10 分毎 (30℃ 間隔) に採取、分析した。ガスクロマトグラフには、Carboxen-1000 (GLサイエンス社、粒度 60/80) の充填カラム (直径 1/8 インチ、長さ 1.2 m) を用い、窒素をキャリアガスとして主生成ガスの H₂, CO, CO₂, CH₄ を分析した。ガスの検出器には、H₂ に TCD, CO, CO₂ はカラムで分離後、メタンコンバーターで CH₄ に転換し、生成 CH₄ と同様 FID を用いた。

熱分解ガスは H₂, CO, CO₂, CH₄ 以外のガスも含むが量は少なく、炭素化反応を考察する上で大きな影響を与えないと考え測定していない^{13) 14)}。また、ガス分析実験の前後で標準ガスを測定し、ガスクロマトグラフの再現性を確認するとともに、同一試料による実験を複数回行い、データの再現性を確認した。

水・タール、炭化物収率の測定は、杉、黒液混合物の有機質分の混合およびアルカリ化合物の有無による影響を検討するため、杉、BL-00, SB-00, SB-23 の 4 試料を用い、試料量を約 100mg、熱分解ガス測定と同じ炭素化条件で Fig. 1 の装置を用い測定した。そして水・タール留分測定用トラップとして、氷・食塩寒剤の代わりに、元素分析用 CaCl₂ を充填し両端を脱脂綿で固定したカルシウム管を用い、600℃までに生成したミストを含むガス状生成物全量をカルシウム管に導入し、カルシウム管の重量増加分を水・タール留分とした。炭化物はバッチ式に 300, 450, 600℃に熱処理した時の石英ボート中残渣を、また SB-23 の場合は Na 化合物を含むため、熱処理試料を粉碎後 1 N-HCl で脱灰処理した後、105℃で恒量になるまで真空乾燥したものを炭化物とした。得られた炭化物の元素分析には元素分析装置 (ヤナコ製 MT-6) を用いた。また、炭化物収率の連続的な変化を検討するため、対照実験として熱天秤 (島津製 TGA-50) による熱重量変化を Na 化合物を含まない杉、SB-00, BL-00 について試料量 2 mg、窒素ガス 30ml/min、昇温速度 3℃/min の条件で測定した。

Fig. 1 Experimental apparatus of carbonization and gas analysis

3. 結果と考察

3.1 熱分解ガス

Fig. 2にSB-00, SB-23, S-NaOH, S-Na₂CO₃の4試料について、700℃までの熱処理温度 (HTT) に伴って発生する熱分解ガスH₂, CO, CO₂, CH₄の発生曲線を示す。2.1項で述べたように、SB-00とSB-23の有機質組成は同じであり、両者の違いはNa化合物の有無だけである。

SB-00の熱分解は230℃付近から始まり、まずCO, CO₂が発生し320℃付近で両者は約0.25ml/g・℃のピークを示す。400℃付近になるとCH₄の小さなピークが、その後500℃付近からH₂が発生し700℃で最大0.4ml/g・℃になる木質系バイオマスの一般的なガス発生曲線を示す¹⁴⁾。これに対し、SB-23の熱分解では170℃付近からCO₂, COが発生し、230℃でCO₂:1.5ml/g・℃, CO:0.5ml/g・℃の最大発生量となり、SB-00に比べ発生温度の低下と発生量の増加という大きな違いを示す。その後昇温とともに発生量は減少するが、CO₂は500℃付近から、COは600℃から再び増加を示す。特にCOは650℃から急激に増大し710℃で1.8ml/g・℃に達するが、その発生機構はバイオマス単独での炭素化とは異なり、Na化合物と炭化物の次式のような反応によるものであろう¹⁵⁾。

SB-23のH₂発生はSB-00の場合より低い420℃附近から起こり、470℃付近で1.8ml/g・℃のピークを示した後、発生量は少し低下するものの、700℃まで1.2 ml/g・℃前後の大きな発生量が持続する。CH₄についてはSB-00の場合と比較するとやや多いが、ほぼ類似の発生曲線を示す。上記SB-00とSB-23の熱分解ガス発生の違いから、Na化合物は200～300℃で、試

料中の酸素をCO₂, COとして分解する反応を著しく促進する効果をもたらすとともに、450℃以上で多量の脱水素反応を起こすことが明らかになった。黒液中に含まれる主なNa化合物であるNaOH, Na₂CO₃が炭素化反応に与える影響を明らかにするためS-NaOH, S-Na₂CO₃の熱分解ガス発生曲線を測定した。Fig. 2に示すように、杉とNaOH, Na₂CO₃の混合物は両者ともガス発生量はSB-23に比べやや少ないものの、類似の熱分解ガス発生曲線を示し、NaOH, Na₂CO₃が杉の炭素化反応、特に300℃以下の脱CO, CO₂反応や、450℃以上での脱H₂反応に大きな影響を与えることが明らかになった。

黒液中のNa化合物が炭素化における熱分解ガス発生に大きな影響を与えると考えられることから、Na濃度と熱分解ガス生成の関係を検討した。試料はNa濃度を7%から34%まで変えたSB-07, SB-15, SB-34及びBL単独の試料 (BL-37)を用いた。どの試料もNa濃度による発生量の大小はあるが、SB-23と類似の熱分解ガス発生曲線を示した。ガスの発生曲線からいずれの試料もおおよそ450℃付近を境に2つの領域に分けられること、水・タール成分の発生は400～500℃で終了すると報告^{15)～17)}されていることから、熱処理温度を450℃で分け、発生ガス量の変化を検討した。Fig. 3は、杉、BLに加え杉と黒液の混合割合を変えてNa濃度を7～34%に調製した試料であるSB-07, SB-15, SB-23, 及びSB-34について、450℃以下、ならびに450～600℃間でのガス成分ごとの発生量を示す。前述のように、いずれの試料においても450℃以下ではCO₂, 450～600℃ではH₂が主分解ガスで、両者ともNaの濃度が高くなるにつれ、同じような傾向でその発生量は増加し、低温域での脱CO₂反応あるいは高温域の脱H₂反応とNa濃度との間に相関性があると推察される。また、杉・BL混合物の

Fig. 2 Gas evolution curves of SB-00, SB-23, S-NaOH and S-Na₂CO₃ (organic matter base)

Fig. 3 Relationship between gas volume produced and Na concentration in sample (a) under 450°C and (b) at 450-600°C (organic matter base)

600°Cまでの全 H₂ 発生量は、混合による効果が全くないと仮定して、杉単独の場合に 8 ml/g, BL 単独の場合に 272 ml/g であることを基に計算すると、Na 濃度が 7, 15, 23, 34% ではそれぞれ 43, 88, 140, 242 ml/g となる。これに対し実測値は 130, 196, 222, 278 ml/g と、混合により H₂ 発生量が大きく増加しており、特に低 Na 濃度側において増加効果が大きいと言える。

このように SB-23 においては、Na 化合物の混合効果によって、水素原子が H₂ ガスとして 450°C の低い温度から多量に発生し、600°C までに試料中水素の 1/3 に相当する 222 ml/g を発生する。これは木質系バイオマス単独では例を見ない多量の H₂ ガスの発生量である。しかも、後述するように、600°C で得られる炭化物は C: 75%, O: 23% と石炭に近い熱量を有する。したがって、現状のパルプ製造における黒液再利用システムに、廃木質系バイオマスを黒液に混合して炭素化する工程を加えるのみで、多量の水素と熱量の高い炭化物を同時に生産することができることになり、木材を高密度エネルギーに転換する新しい再利用プロセスが可能になると期待される。

3.2 炭化物と水・タール留分

Fig. 4 は杉, BL-00, SB-00 を熱天秤 (TG) で測定した TG 曲線である。その線の上にプロットされたマークは、Fig. 1 の装置で得られた杉, BL-00, SB-00, SB-23 の 150, 300, 450, 600°C の炭化物収率を挿入したものである。なお、SB-23 は Na 化

Fig. 4 TG curve and char yield by batch heat treatment (organic matter base)

合物を含むため、その炭化物収率 (図中○印のプロット) は、得られた各温度の炭化物を 1 N-HCl で酸処理し、Na 化合物を除去した後の重量を炭化物の収率とした。図からも明らかにように測定装置や試料量が異なるにも関わらず、両者の違いは急激な変化を示す 300°C を除けば 3% 以内に納まり、Fig. 1 の装置で得られた炭化物の熱重量変化も TG 曲線に準じていると考えて良い。

SB-00 の TG 曲線は、試料中の杉, BL-00 の混合比を反映し、両者のほぼ中間の曲線を示し、混合による影響はあまり見られない。これに対し SB-23 の炭化物収率は 300°C で 85%, 450°C で 45%, 600°C で 35% となり、SB-00 の 72%, 39%, 35% の変化と比較して、450°C 以下においてはやや炭化物収率が大きい。この挙動は Na, K 化合物添加による特有のパターンと言える^{18) 19)}。この熱重量変化の違いを明らかにするため炭化物の元素組成変化を検討した。Table 3 に SB-00, SB-23 の 300, 450, 600°C 炭化物の元素分析値を示す。SB-00 では、300°C の C: 62.7%, O: 31.8% から 600°C の C: 84.5%, O: 11.8% と、熱処理温度が上昇するとともに C% 値が高くなり O% 値が低下するという、木質系バイオマス、ミズナラと類似の変化を示す²⁰⁾。一方、SB-23 は、300°C では C: 62.6%, O: 31.8% と、SB-00 の C%, O% とほぼ同じ値を示すが、450, 600°C と熱処理温度が上昇しても C% 値がそれぞれ 71.5, 74.5%, O% 値は 23.8, 22.6% と、通常の炭素化反応で見られる脱酸素化がそれほど進

Table 3 Ultimate analysis of SB-00 and SB-23 char at 300, 450 and 600°C

		(wt%daf)			
Elements	Sample	HTT(°C)			
		105	300	450	600
C	SB-00	54.2	62.7	75.5	84.5
	SB-23		62.6	71.5	74.5
H	SB-00	5.6	5.2	3.9	2.9
	SB-23		5.0	4.2	2.4
N	SB-00	0.3	0.3	0.5	0.5
	SB-23		0.6	0.5	0.5
O	SB-00	39.9	31.8	20.1	11.8
	SB-23		31.8	23.8	22.6

Fig. 5 Gas, tar and char yields up to 600 °C (organic matter base)

行せず、酸素を多く含む炭化物を与えたと言える。このSB-00とSB-23の炭素化反応の違いが、もう一つの生成物である水・タールの生成にどのような影響を与えるか次に検討した。

杉などの木質バイオマスの熱分解においては、水・タール留分は500℃以上ではほとんど生成しないと報告¹⁶⁾されていることから、杉、BL-00、SB-00、SB-23について、600℃までに発生する水・タール収率を測定した。結果を600℃までに発生したガス収率、炭化物収率とともに物質収支としてFig. 5に示す。ガス、水・タール、炭化物を個別に測定した値であるにもかかわらず、その合計が100 ± 2%以内に入り、本実験法で熱分解生成物のほぼすべてが捕捉できたと言える。これはまた、熱分解ガス収率と炭化物収率から計算により水・タール収率を求めても大きな誤差にならないことを意味する。Na化合物を含まない杉、BL-00、SB-00の水・タール留分は68%、41%、53%となり、SB-00の値は杉とBL-00のほぼ中間値を示している。炭化物収率から示されたように、杉とSL-00の混合物が共炭化を起こしていないことが、水・タール収率の結果からも支持された。一方、Na化合物を含むSB-23の水・タール留分は27%とSB-00の半分に減少し、その差分である26%がガス成分の増加分に見合うことから、Na化合物がCO、CO₂でのガス発生を促進し、水・タール生成を抑制する効果を有することを示す。また、試料重量から炭化物収率ならびに前項3.1の実験で得られた発生ガス収率を差し引くことによって、450℃における水・タール収率を計算で求めた結果、SB-00は53%、SB-23は26%となり、上述の600℃までの水・タール収率の値とほとんど差がない。このことから、水・タールの生成は450℃以下ではほぼ終了していると推察される。

3.3 炭素化反応解析

SB-00、SB-23の炭素化反応に伴って生成する熱分解ガス、水・タール、炭化物の収率、炭化物の元素分析値の実験結果から、黒液中のNa化合物が炭素化反応に大きな影響を与えることが明らかになった。そして、Na化合物の作用をより明瞭にするには450℃以下におけるガス、水・タール生成機構が重要であると考えられた。

Fig. 6はSB-00、SB-23の450℃以下で生成したガス、炭化物収率と計算によって求めた水・タール収率およびそれらの

Fig. 6 Elemental compositions in gas, aqueous tar and char up to 450 °C (organic matter base)

元素組成比である。ガス収率はSB-00が8%で、COならびにCO₂としてガス成分の中に含まれる酸素量は、SB-00試料中の全酸素の11%に相当する。これに対し、SB-23のガス収率は29%とSB-00の3倍に達し、SB-23試料中の全酸素量の約50%がCOならびにCO₂として放出されたことを示す。また、SB-23のCO₂、COの発生ピークは200 - 300℃付近と熱重量減少が始まったばかりの低温側に移動する。このCO₂、COの生成についてFahmiら²¹⁾はアルカリ化合物の添加が、ヘミセルロース、セルロースの熱分解の主成分の一つrevogulucosanを減少させhydroxyacetaldehydeを増加させるとともに熱分解温度を低下させチャー収率を増加させると述べている。また、Shafizadenら²²⁾は、アルカリ添加したrevogulucosanが、熱分解によりアルデヒド類を経由してCO₂、COを生成することを明らかにしている。本研究においても、Na含有試料における200 ~ 300℃付近の脱CO₂、脱CO反応は、同様な機構で起こると考えて良いであろう。

一方、450℃以下の水・タール成分の生成量は、SB-00が53%、SB-23が26%と、SB-00の方が2倍ほど多く、水・タール成分として放出される酸素量はSB-00試料中に含まれる全酸素量の65%に達する。一方、SB-23については、水・タール留分として放出される酸素量は28%に過ぎない。アルカリ成分を含まないSB-00における450℃以下の熱分解反応は多量の水・タールを生成するが、これはセルロースやヘミセルロースの水酸基による脱水反応と、グリコシド、エーテル結合など主鎖の解裂によるrevogulucosan、アルデヒド、有機酸などの生成によるものと考えられる。一方、Na化合物を含有するSB-23は、200 ~ 300℃でCO₂、COを発生する分解反応と同時に、酸素を環構造中に取り込んだ形で縮合環化反応が進行し、水・タール成分の減少とチャー生成の促進を起こすと推定される。Na化合物がリグニンの炭素化反応に与える影響についてはまだ解明されていないところが多く、今後検討しなければならない課題と言える。

一方、450℃より高温では水素の発生が顕著である。450℃以上のH₂発生量について、450、600℃炭化物の元素分析値の変化から検討すると、SB-00炭化物の水素含有量は、それぞれ

300℃から450℃で1.3%, 450℃から600℃で1.0%減少している。一方, Naを含むSB-23ではそれぞれ0.8%, 1.8%と, SB-00に比べて450℃以下での水素減少量が少なく, 450℃以上で多いという傾向が見られる。そして450℃以上になると, H₂ガスの放出量に対応した水素含有量の減少が起こることから, SB-23の炭化物中の水素のほとんどはH₂として放出されていると考えることができる。SB-23においては, Na化合物の混合効果による炭素化反応過程の変化によって, 水素原子がH₂ガスとして450℃という低い温度から多量に発生する。これは, 通常の炭素化では水・タールとして放出される分の水素原子がチャー中に残存し, 450℃以上においてH₂ガスとして放出されることによると考えられる。

4. 結 論

杉と黒液混合物の共炭素化反応について生成ガス, 水・タール, 炭化物の収率と組成分析から検討した結果, 以下のようない知見が得られた。

- 1) 杉と黒液混合物の炭素化反応は生成ガス, 水・タール, 炭化物の分析から, 450℃附近で2つの領域に分けて解析すると反応が特徴付けられることが明らかになった。
- 2) 450℃以下では, 黒液中のNa化合物は, 230℃附近で多量の脱CO₂, COを伴う反応を生じさせ, その後の水やタールの生成を抑制する。この効果はNa濃度が7%, 15%と比較的低濃度においても十分発揮されることが示された。
- 3) 450℃以上では, 熱分解ガスの組成はほとんどがH₂であり, Na濃度23%では600℃までにバイオマス中の水素の約1/3という多量のH₂を生成する。
- 4) 黒液中のアルカリ化合物であるNaOH, Na₂CO₃の杉の炭素化挙動に対する効果は, Na濃度に大きく依存し, 化合物による差はほとんど認められない。

謝 辞

杉を選定, 加工・調製して頂きました(独)森林総合研究所加工技術研究領域 木材乾燥研究室 吉田貴紘工学博士及び木工室 下澤茂樹研究員に謝辞を評します。

文 献 : References

- 1) Kasahara, K., Morishita, K., Takarada, T., Proceedings of the 2005 ICCS & T Okinawa, 3P406(2005)
- 2) (財)クリーン・ジャパン・センター, リサイクルデータブック2007, p. 28(2007)
- 3) 大江礼三郎, 白田誠人, 上埜武夫, 尾鍋史彦, 村上浩二, パルプおよび紙木材の利用2, 日本木材学会編(文永堂出版), p. 88-96(1991)
- 4) Li, J., Adriaan, R. P., Heiningen, V., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1776(1990)
- 5) Kadla, J. F., Kubo, S., Gilbert, R. D., Venditti, R. A., Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin (Plenum Publishers), p. 121-137(2001)
- 6) Braun, J. L., Holtman, K. M., Kadla, J. F., *Carbon*, **43**, 385(2005)
- 7) Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., Watkinson, A. P., *Carbon*, **38**, 1873(2000)
- 8) Hanaoka, T., Inoue, S., Uno, S., Ogi, T., Minowa, T., *Biomass & Bioenergy*, **28**, 69(2005)
- 9) 原勉, 新宮宏昭, 片田正弘, 吉川邦夫, ミン・テジン, 波岡知昭, 松原弘直, 日エネ誌, **83**, 815(2004) : Hara, T., Shinguu, H., Katada, M., Yoshikawa, K., Min, T., Namioka, T., Matsubara, H., *J. Jpn. Inst. Energy*, **83**, 815(2004)
- 10) 斉木隆, 日エネ誌, **84**, 398(2005) : Saiki T., *J. Jpn. Inst. Energy*, **84**, 398(2005)
- 11) Yoshida T., Nonaka H., Matsumura Y., 日エネ誌, **84**, 544(2005) : *J. Jpn. Inst. Energy*, **84**, 544(2007)
- 12) 笠原衣子, 森下佳代子, 尾崎純一, 宝田恭之, 第41回石炭科学会議発表論文集, p. 95(2004) : Kasahara, K., Morishita, K., Ozaki, J., Takarada, T., 41th Conf. on Coal Sci., p. 95(2004)
- 13) Strezov, V., Patterson, M., Zymala, V., Fisher, K., Evans, T. J., Nelson, P. F., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 91(2004)
- 14) Gomez, C. J., Meszaros, E., Jakab, E., Velo, E., Puigjaner, L., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **80**, 416(2007)
- 15) Yamashita, Y., Ouchi, K., *Carbon*, **20**, 55(1982)
- 16) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 徳田陽之助, 小玉義和, 中田一則, 小田誠, 山内博利, 日化, **2000**, 53 : Matsui, T., Matsushita, Y., Sugamoto, K., Tokuda, Y., Kodama, Y., Nakata, K., Oda, M., Uchiyama, H., *Nippon Kagaku Kaishi*, **2000**, 53
- 17) Pan, W. P., Richard, G. N., *J. Anal. App. Pyrolysis*, **16**, 117(1989)
- 18) Tanczos, I., Pokol, Gy., Borsa, J., Toth, T., Schmidt, H., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **68-69**, 173(2003)
- 19) Liu, Q., Wang, S., Luo, Z., Cen, K., *J. Chem. Eng. Japan*, **41**, 1133(2008)
- 20) 里中聖一, 北大農学部演習林研究報告, **22**(2), p. 632-634(1963)
- 21) Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Darvell, L. I., Jones, J. M., Yates, N., Thain, S., Donnison, I. S., *Fuel*, **86**, 1560(2007)
- 22) Shfizadeh, F., Lai, Y. Z., *J. Org. Chem.*, **37**, 278(1972)