水熱処理法による木質系バイオマス燃料製造に関する基礎的研究*

平 島 剛¹ 小 林 弘 幸² 湯 川 健 太 郎²
恒 川 昌 美³ 福 嶋 正 巳⁴ 笹 木 圭 子⁵
大 里 克 明⁶ 須 藤 良 考⁷

Fundamental Study on the Production of Woody Biomass Fuel Using Hydrothermal Treatment

by Tsuyoshi HIRAJIMA^{a*}, Hiroyuki KOBAYASHI^a, Kentaro YUKAWA^a,
Masami TSUNEKAWA^a, Masami FUKUSHIMA^b, Keiko SASAKI^c,
Katsuaki OSATO^d and Yoshinori SUTOU^d

- a. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jou Nishi 8-chome, Kita-ku, Sapporo, 060-8628,
Japan (*Corresponding author : E-mail : hirajima@eng.hokudai.ac.jp)
b. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
c. Laboratory of Environmental Science, Otaru University of Commerce
d. JGC Corporation

Woody biomass (*Acacia Mangium*) which contains 43 % (dry basis) of oxygen was converted by treatment in liquid water at temperature ranging from 270 to 350 °C, pressures 8.3 to 18.4 MPa, and holding time 10 minutes using an autoclave of 10 l capacity. At these reaction conditions a significant proportion of the oxygen was removed and the oxygen content of the solid product became 14-24 %. Oxygen removal increased the carbon content and the heating value, leading to a product with more sub-bituminous and bituminous coal-like properties. This solid product having heating values of 6,900-7,160 kcal/kg (dry basis) is an excellent fuel because of its higher volatile matter content, low sulfur and low ash. After cooling down the reaction mixture to ambient temperatures, the liquid product containing the organic components was dissolved in the process water. It is composed of mainly methyl alcohol, acetic acid, components derived from cellulose and hemicellulose such as 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde and furfural, and lignin components such as 2, 6-dimethoxy-phenol and guaiacol. The mechanism of the conversion process is discussed through Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Gas Chromatograph Mass Spectroscopy and Fluorescence Spectroscopy analysis results.

KEY WORDS : Woody Biomass, Hot Water Drying, GC-MS, FTIR, Biomass Fuel, Wood Vinegar, Hydrothermal Treatment

1. 緒 言

炭酸ガス排出削減のために再生可能エネルギー利用の普及拡大が望まれており、その中でもバイオマスに対する期待が高まっている。バイオマスはエネルギーとなりうる生物由来の物質が一定量集積した有機性資源（ただし化石燃料は除く）と定義され、木材や農産物などの農林水産資源が含まれる。広義では、これら狭義のバイオマスを利用した後の廃棄物、たとえば都市ゴミ、農林産廃棄物、食品加工廃棄物、有機性汚泥なども含まれる¹⁾。バイオマスは膨大な賦存量を有し、光合成により再生可能であるとい

う特徴をもっている。燃料として木材を利用することは、最終的に化石燃料の使用を抑制、削減することによるCO₂の削減に最も効果があり、その効果は累積的で永続的である。つまり、バイオマスをエネルギーとして燃焼、利用した場合、放出されたCO₂はもともと光合成により大気中から固定されたCO₂であるため、再生量と使用量のバランスを崩さないかぎり、大気中のCO₂バランスを崩すことはない^{1,2)}。また、バイオマスは硫黄、灰分をほとんど含まないので、燃料として利用してもSO_x、灰分の排出量が少なくクリーンな燃料であるとともに、上述したように再生可能なエネルギーであり環境へ与える負荷が小さいことから環境負荷低減型燃料といえる。バイオマスはこのような特徴を有しているが、これらのバイオマスをそのままバルクで取り扱うには発熱量が低く非効率である。また、乾燥に多大なエネルギーが必要であることから、バイオマスを比較的低コストで改質し、取り扱い容易な燃料にする技術が望まれている。

日揮(株)では、通産省の石炭利用技術振興補助事業「石炭ハンドリング技術に関する研究」の一環として「低品位炭の改質およびCWM化に関する研究」を1991年から1995年までの5年間行っ

* 2002年9月20日受付 2003年1月31日受理

1. 普通会員 工博 北海道大学助教授 工学研究科 環境資源工学専攻
2. 学生会員 北海道大学大学院生 工学研究科 環境資源工学専攻
3. 普通会員 工博 北海道大学教授 工学研究科 環境資源工学専攻
4. 理博 産業技術総合研究所 環境管理研究部門 浄化機能促進研究グループ
5. 普通会員 工博 小樽商科大学助教授 環境科学研究室
6. 日揮(株) 産業プロジェクト事業本部 ニュービジネス事業部
7. 日揮(株) 技術・ビジネス開発本部 技術開発部
[著者連絡先] E-mail : hirajima@eng.hokudai.ac.jp (北大・平島)

キーワード : 木質系バイオマス, 熱水乾燥, GC-MS, FTIR, バイオマス燃料, 木酢液, 水熱処理

た。本事業において、高水分の低炭化度炭を熱水（温度 300℃、圧力 120bar）により改質する技術を開発し、その有用性をラボ試験、パイロットプラント建設と実証試験を通して明らかにした^{3,4)}。本技術では、改質過程で石炭表面の親水性官能基が分解して表面が疎水化するとともに、改質過程で生成したタール状物質が石炭空隙へ吸着し閉塞するため脱水を容易にし、また改質後の水の再吸着を困難にされている。このため、空隙の多い低炭化度炭でも改質後には水分 30% 程度で CWM 化することが可能である。本法は、比較的低コストで改質・脱水することが可能であることから、バイオマスの改質・脱水にも有望な技術であり、この改質後の固体産物をスラリー燃料 (Biomass Slurry Fuel : BSF) 化する方法は実用化の可能性の高いバイオマス燃料製造プロセスと考えられる。

そこで、本研究では、木質系バイオマスを試料とし、水熱処理を行い、固体産物の性状変化について検討した。また、改質時に生成する改質液の有効利用の可能性を検討する目的で、GC-MS 分析等による改質液のキャラクタリゼーションを行うとともに改質過程について考察を行った。

2. 試 料

バイオマス試料として、東南アジア等で広く栽培され、紙の原料にも使用されている熱帯早成樹であるアカシアマンギウムを用いた。入手したアカシアマンギウム試料は、90℃で乾燥処理を行った後、カッターミルで 10mm 以下に粗粉碎し、ついでビクトリーミル（回転数 8,300 rpm、ローター径 260 mm）で 1.5 mm 以下に微粉碎した後、この粉碎産物をフィード試料とした。フィード試料の分析結果を Table 1 に示す。

3. 実験方法

3・1 水熱処理

アカシアマンギウムの水熱処理は、以下の手順で行った。まず、フィード試料を純水に加え濃度 10% のスラリーを調製して、これを 10 l オートクレーブ (SUSF316) に入れる。容器内を窒素で置換し 300 rpm でインペラ攪拌しながら所定の改質温度 (270, 300, 330, 350℃) まで約 2℃/min で昇温、加圧し目標温度で 10 分間保持してから冷却する。なお、10 分保持後の圧力は、8.3, 10.8, 15.3, 18.4 MPa であった。冷却後、産物を 5C ろ紙でろ過し固形分と液体分に分け、この固体産物と液体産物について各種分析を行った。以下、液体産物を改質液と呼ぶ。なお、予備実験として目標温度 300℃で保持時間 30 分の実験を行ったが、得られた固体産物の炭素割合や総発熱量などに大きな違いは認められなかったため、本実験では保持時間を 10 分とした。

3・2 固体分の分析方法

フィード試料および固体産物については、JIS M 8812, M 8819, M8814 に基づく工業分析、元素分析、発熱量測定を、また (株) 日本分光 FT/IR-670 plus を使用して拡散反射法により FT-IR 分析を行った。

3・3 改質液分析方法

3・3・1 エーテル抽出物の GC-MS 分析 改質液の成分を調べるため、そのエーテル抽出物について GC-MS 分析試験を行っ

た。改質液約 200 ml を回転数 10,000 rpm、10 分間で遠心分離し、その上澄み液をメンブランフィルタ（孔径 0.2 μm）を使いろ過する。ろ液 180 ml をビーカーに測り取り、液の酸化を防ぐためアスコルビン酸 1 g を加えた後、1 M 硫酸を加え pH を 1.5 にする。この液を分液ロートに入れ、ジエチルエーテル 100 ml を加え振とう、静置の後、相分離したエーテル相を回収する。このときの水相に再度ジエチルエーテル 100 ml を加え、同様の操作の後、相分離したエーテル相を回収する。この操作をさらに 1 回繰り返し、合計 3 回分のエーテル相を回収する。このエーテル相に硫酸ナトリウム 30 g を加え、最低 3 時間脱水する。ついで 5C ろ紙を使いろ過した後、ロータリー・エバポレータで減圧乾固する (40℃)。ここで得られた粘性物を少量のメタノールで溶解させた後、容量 5 ml の溶液とした。この溶液から採取した 100 μl をインサートパイアルにメチル化剤 (Trimethylsilyldiazomethane) 100 μl とともにいれ攪拌し、これを GC-MS 分析に供した。

分析に際して GC には HEWLETT PACKARD HP5890/II を、MS には HEWLETT PACKARD HP5971 を、カラムには methyl silicon capillary column (0.25 mm × 25 m, Quadrex) を、キャリアガスにはヘリウムをそれぞれ使用した。スプリットレス分析を適用しカラム温度は 60℃で 1 分間保持した後、速度 5℃/min で 300℃まで昇温して 300℃で 8 分間保持した。

3・3・2 蛍光分光分析 改質液に含まれているフェノール類について調べるため、ベンゼンなどの共役二重結合を有する物質の分析に適している蛍光分光分析を行った。本分析では、(株) 日本分光 FP-6600 型を使用し 3 次元蛍光スペクトル分析をした。なお、(株) 島津製作所 TOC-V CSH を使用して改質液の TOC 濃度を測定した結果、それぞれ改質温度 270, 300, 330℃における値が 12,090, 10,350, 9,757 ppm であったので、ここでは各改質液について TOC 濃度 20 ppm に希釈、調整したものを対象に分析した。

3・3・3 改質液の直接導入による GC-MS 分析 エーテル抽出物の GC-MS 分析では改質液中のエーテル可溶性の物質しか分析できず、水溶性物質も含めた広範な把握はできない。そこでエーテル抽出をしないで、改質液を直接 GC-MS 装置に導入して GC-MS 分析を行った。

本分析で GC には Shimadzu GC-17A を、MS には Shimadzu QP5050A を、カラムには methyl silicon capillary column (0.32 mm × 60 m, J&W Scientific) を、キャリアガスにはヘリウムをそれぞれ使用した。スプリット比は 7:1 または 50:1 に設定し、カラム温度は 40℃で 3 分間保持した後、速度 15℃/min で 250℃まで昇温して 250℃で 10 分間保持した。

4. 実験結果および考察

4・1 固体産物

改質温度を変化させて水熱処理した場合の固体分の歩留りおよび灰分の変化を Fig.1 に示す。固体分歩留りは、すべての改質温度において 50% 前後であり、一般の木炭製造法における歩留り（約 15～20%）と比べると非常に高かった。また、灰分はいずれの温度でも 0.5% 以下であった。

Fig.1 に示した固体産物の元素分析結果を Fig.2、総発熱量（無水基準）、燃料比を Fig.3 に示す。アカシアマンギウムの炭素、酸

Table 1 Proximate and ultimate analysis of *Acacia Mangium*

	Proximate analysis (wt.%, db)				Ultimate analysis (wt.%, db)					Gross calorific value (kcal/kg, db)
	Ash	VM	FC	Fuel ratio	C	H	N	O	S	
Acacia Mangium	0.37	84.50	15.10	0.18	50.50	5.50	0.26	43.73	0.01	4820
VM:volatile matter FC:fixed carbon db:dry base										

素は Table 1 に示されているようにそれぞれ 50.50 %, 43.73 % であるが、改質温度の増大に伴い炭素は増大し、一方酸素は減少し、350 °C ではそれぞれ 80.0 %, 13.8 % となった。燃料比、総発熱量は改質温度の上昇に伴い増大する傾向を示した。アカシアマンガウムの燃料比は 0.18、総発熱量は 4,820 kcal/kg であったが、改質温度 270 °C 以上で得られた固体産物の燃料比は 1 程度に、総発熱量は 7,000 kcal/kg 程度となった。なお、産物の硫黄分は 0.02 % 以下であった。

以上の結果より、アカシアマンガウムを水熱処理して得られる固体産物は亜瀝青炭～瀝青炭並みの総発熱量を持ち、また超低灰分および超低硫黄分であり、優れた環境負荷低減型燃料となることがわかる。この改質後の湿状態の固体産物を脱水した後、添加剤を加え粉碎・混練することにより、別報^{3,4)}のように水分 30 wt% のバイオマススラリー燃料 (BSF) を製造できた。この BSF の発熱量は約 5,000 kcal/kg であり、原料木材 (到着基準発熱量約 2,500 kcal/kg) に対して約 36 % の BSF が得られるため、約 72 % のエネルギー回収率となる。この回収率は各種バイオマスエネルギー利用技術の中では極めて高い値である。

各種石炭や有機物質および本研究のフィード試料、固体産物についてのコールバンドを Fig.4 に示す。石炭化の過程は、一般には植物中のセルロース、リグニン等が地中において脱水反応により泥炭、褐炭に変わり、さらに加圧、加熱を受けて脱炭酸ガス化し、亜瀝青炭、瀝青炭となり、続いて外部より多量のエネルギーを受けてメタンを放出し無煙炭に至ると考えられている⁵⁾。コー

ルバンド上ではアカシアマンガウム試料は A 点にあり、改質温度 270 °C、保持時間 10 分の条件で改質を行うと褐炭～亜瀝青炭に近い B 点に移動する。改質温度を 270 °C から 350 °C に上げると、C、D、E 点と移動し瀝青炭により近づいていく。このように水熱処理は、自然界で数千万年以上かかる石炭化を人工的な処理により数十分で終了させることが可能である。

改質温度 270、300、330 °C での固体産物とフィード試料の FT-IR 分析結果を Fig.5 に示す。フィード試料の木材の主成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンである。セルロース、広葉樹のヘミセルロースの主成分である 4-O-メチルグルクロノキシランの化学構造を Fig.6 に、リグニンの基本骨格構造を Fig.7 に示す⁶⁾。セルロース、ヘミセルロースはグルコースなどの単糖がグリコシド結合して高分子化したものであり、リグニンには芳香族エーテル等が含まれる^{7,8)}。改質温度に関わりなく、いずれの固体産物も類似のスペクトルを示すが、各固体産物とフィード試料のスペクトルには違いが見られた。同図において主要な吸収帯は 3,400 cm⁻¹ のものが水酸基に、2,925 cm⁻¹ と 2,855 cm⁻¹ のものがメチレン基に、1,740 cm⁻¹ のものがエステルやケトンに、1,165 cm⁻¹ のものがエステルに帰属される。1,715 cm⁻¹ と 1,665 cm⁻¹ の吸収帯はケトン、カルボン酸に対応する。1,600、1,510、1,460 cm⁻¹ の吸収帯は芳香核に由来し、特に 1,335 cm⁻¹ のものはシリングル核によるものである⁷⁾。1,240 cm⁻¹、1,040 cm⁻¹ の吸収帯は芳香族エーテルに、1,120 cm⁻¹ 付近の吸収帯はグリコシド結合によるものである⁹⁾。固体産物のスペクトルはフィード試料のものと比較すると 1,240

Fig.1 Effect of reaction temperature on yield and ash content of products by hydrothermal treatment.

Fig.3 Effect of reaction temperature on gross calorific value (dry base) and fuel ratio of products by hydrothermal treatment.

Fig.2 Effect of reaction temperature on ultimate analysis of products by hydrothermal treatment.

Fig.4 Coal band representing the original sample and hydrothermally treated products.

Fig.5 FT-IR spectrum of the feed material and hydrothermally treated products as a function of temperature.

Fig.7 Fundamental unit of lignin.

cm^{-1} , $1,040 \text{ cm}^{-1}$ の芳香族エーテル, $1,120 \text{ cm}^{-1}$ 付近のグリコシド結合による吸収が弱い。また, $1,165 \text{ cm}^{-1}$ のエステルによる吸収も固体産物のほうが弱く, $1,740 \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯については固体産物のスペクトルには明確なピークが認められない。これは水熱処理により主にリグニン中の芳香族エーテルとセルロース, ヘミセルロース中のグリコシド結合, アセチル基の加水分解が生じていることによると考えられる。さらに, $3,400 \text{ cm}^{-1}$ の水酸基による吸収, $2,925 \text{ cm}^{-1}$ と $2,855 \text{ cm}^{-1}$ のメチレン基による吸収は, 固体産物の方が著しく弱くなっていること, 270°C , $1,600 \text{ cm}^{-1}$ の芳香核のピークと比較し $1,715 \text{ cm}^{-1}$ のカルボン酸による吸収ピークは 300°C , 330°C で若干低下していることが確認された。

これらは, Fig.4 のコールバンド上でアカシアマンガムが脱水, 脱炭酸, 脱メタン反応の進行に伴い, 瀝青炭に近づく様子と基本的には矛盾はなく, 固体産物とフィード試料の FT-IR 分析結果からこれらの反応を確認できることが分かった。

4・2 改質液

4・2・1 エーテル抽出物の GC-MS 分析 種々の改質温度で得られた改質液についてエーテル抽出物のクロマトグラムを Fig.8 に示す。同図には確度 80 % 以上で同定し, また木質系抽出物に含まれている可能性が高いと思われる¹⁰⁾ 主要ピークに番号が

Hemi-cellulose (dicotyledonous angiosperm)

Fig.6 Structures of cellulose and hemi-cellulose.

Fig.8 GC charts of the ether extracted materials from the liquid obtained by hydrothermal treatment at different temperatures.

付けられており, これらピーク番号と同定物質の関係が Table 2 に示されている。各改質温度の改質液に共通して, フェノール, カテコール, グアヤコール, 2,6-ジメトキシフェノールなどのフェノール類が検出された。また, 改質温度 270°C , 300°C の改質液では約 7 分のところに 2-ヒドロキシ-3-メチル-2-シクロペンテン-1-オン (シクロテン) が認められた。本分析では分析前処理の段階でメチル化を行っているので, 原料試料中で水酸基であったものがメトキシ基として検出されている可能性がある。

4・2・2 蛍光分光分析 各改質温度の改質液について 3 次元蛍光スペクトルを測定した結果を Fig.9 に示す。また Fig.8 の GC-MS 分析結果でいずれの改質液中でも存在が認められたフェノール, カテコール, グアヤコール, 2,6-ジメトキシフェノールの 3 次元蛍光スペクトルを, 参照のため Fig.10 に示す。なお, 本分析では各改質液および各物質溶液を純水で希釈し, TOC 濃度 20

Table 2 The structural formula corresponding to the peak number of GC charts shown in Fig.8

peak No	compound	structural formula	peak No	compound	structural formula
1	phenol		6	2,6-dimethoxy-phenol
2	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one(cycloten)		7	4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde(vanillin)
3	2-methoxy-phenol(guaiacol)		8	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone
4	2-methoxy-4-methyl-phenol		9	4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde
5	1,2-benzenediol(catechol)		10	1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone

Me: methyl group

Fig.9 Three dimensional fluorescence spectrum of the liquid obtained by hydrothermal treatment at different temperatures.

ppm とした溶液について測定した。各改質液に共通して励起波長 (Ex)278 nm, 蛍光波長 (Em)310 nm に極大ピークが認められ、この波長における改質液の蛍光強度は改質温度 270 °C のとき 0.9449, 改質温度 300 °C のとき 2.831, 改質温度 330 °C のとき 2.1767 であった。また、他に極大ピークはフェノールが励起波長 270 nm, 蛍光波長 300 nm に、カテコールが励起波長 276 nm, 蛍光波長 314 nm に、グアヤコールが励起波長 275 nm, 蛍光波長 310 nm にそれぞれ認められた。しかし、2,6-ジメトキシフェノールは極大ピーク

Fig.10 Three dimensional fluorescence spectrum of phenol, catechol, guaiacol and 2,6-dimethoxy-phenol.

Fig. 11 GC charts of the liquid obtained by hydrothermal treatment at different temperatures (a 50 : 1 split ratio).

が認められなかった。これらの結果は改質液の極大ピークにフェノール、カテコール、グアヤコールなどのフェノール類が関与していること、改質温度 270 °C の改質液では他の改質温度の改質液と比べてこれらのフェノール類の濃度が低いことを示している。また 2,6-ジメトキシフェノールは極大ピークを有していないため、蛍光分光分析によりその挙動を把握することはできなかった。

4・2・3 改質液の直接導入による GC-MS 分析 改質液について水溶性成分も含めて GC-MS 分析を行うために、少量の改質液をスプリット比 50 : 1 で直接 GC-MS に導入し分析を行った。結果を Fig. 11 に示す。いずれの改質温度の改質液からもメタノールや酢酸などの低分子量成分が検出された。これらのクロマトグラムでは約 7 分以降のピークが酢酸に比べ非常に小さくなっている。そこで酢酸以降のピークをより正確に検出するために注入量を増やし、スプリット比を 7 : 1 とし、約 7 分以降に着目して測定した結果を Fig. 12 に示す。同図には確度 80 % 以上で同定し、また木質系抽出物に含まれている可能性が高いと思われる¹⁰⁾ 主要ピークに番号が付けられており、これらピーク番号と同定物質との関係が Table 3 に示されている。すべての改質液からフェノール、グアヤコール、2,6-ジメトキシフェノールなどのフェノール類が検出された。この結果はエーテル抽出物の GC-MS 分析結果と合致している。また、改質温度 270 °C の改質液ではフルフラールや 5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボキシアルデヒドなどのフラン誘導体が検出された。セルロースを構成する D-グルコースから脱水反応を経て 5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボキシアルデヒドが、またヘミセルロースに含まれる D-キシロースから脱水反応を経てフルフラールが生成することが知られている⁷⁾。Fig. 5 の固体産物とフィード試料の FT-IR 分析結果は、改質に伴いグリコシド結合、水酸基の吸収が減少することを示している。これらのことから D-グルコース、D-キシロースなどの単糖がセルロース、ヘミセルロースの加水分解により生じ、その後脱水反応を経て 5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボキシアルデヒド、フルフラールなどのフラン誘導体が生成していると考えられる。アカシアマンギウムなどの広葉樹のリグニ

Fig. 12 GC charts of the liquid (higher quantity) obtained by hydrothermal treatment (a 7 : 1 split ratio).

ンは主にグアイアシルプロパン構造、シリングルプロパン構造 (Fig. 7) から成り、その構造の中に芳香族エーテルを多く有している^{7,8)}。Fig. 5 の固体産物とフィード試料の FT-IR 分析結果は、改質に伴い芳香族エーテルの吸収が減少することを示している。これらのことからフェノール類は主にリグニンに由来するものと考えられる。また酢酸は原料中のアセチル基から、メタノールはメトキシ基から生成するとの指摘があり¹⁰⁾、本研究でも主にこれらに由来して生成していると推察される。

Fig. 12 より各物質のピーク面積の全ピーク面積に対する割合を求め、Fig. 13 に示す。シクロテンの面積割合は改質温度の上昇とともに減っている。また改質温度 270 °C の改質液ではフルフラールや 5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボキシアルデヒドが比較的多量に検出されているが、300 °C 以上ではほとんど検出されない。一方、フェノール、グアヤコール、カテコール、2,6-ジメトキシフェノールの面積割合は改質温度の上昇とともに増加する傾向を示している。I. Pastorova らはセルロースの炭化において炭化温度が上昇すると生成物に含まれるフラン誘導体が減少しフェノール類が増加すること、またこれはフラン誘導体から縮合反応を経てフェノール類などが生成するためであることを指摘してい

Fig. 13 Area percentage of main components calculated from GC chart peaks shown in Fig. 12.

Table 3 The structural formula corresponding to the peak number of GC charts shown in Fig.12

peak No	compound	structural formula	peak No	compound	structural formula
1	furfural		5	1,2-benzenediol(catechol)	
2	phenol		6	5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde	
3	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one(cycloten)		7	2,6-dimethoxy-phenol	
4	2-methoxy-phenol(guaiacol)		8	4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde(vanillin)	

Me: methyl group

る¹¹⁾。シクロテンは主としてヘミセルロースやセルロースから生成することが知られている¹⁰⁾。これらのことから改質温度 270℃ではセルロース、ヘミセルロースからシクロテンやフラン誘導体が生成し、改質温度が上昇するとこれらが縮合反応を経て消費されるため、その面積割合が減少するものと推察される。一方、フェノール類は上記のようにフラン誘導体から縮合反応を経て、またリグニンが分解されることにより生成し、その面積割合が増加するものと推察されるが詳細については今後さらに検討が必要である。このように改質温度によって改質液の各成分の相対量に違いが見られた。

以上に述べたように、いずれの改質温度の改質液も酢酸、メタノールなどの酸、アルコール類や 2,6-ジメトキシフェノール、グアヤコールなどのフェノール類を含んでおり、一般に様々な分野で使用されている木酢液¹⁰⁾と似た成分から成ることを明らかにした。

5. 結 言

アカシアマンガウムについて 10 l 水熱処理試験を行い、亜瀝青炭～瀝青炭並みの発熱量の固体産物が得られることを確かめた。原料がバイオマス(木材)であることから予想されたとおり、この固体産物は灰分、硫黄分が非常に低く、優れた環境負荷低減型燃料である。

固体産物とフィード試料の FT-IR 分析結果から、水熱処理によりアカシアマンガウムの脱水、脱炭酸、脱メタン反応が起こって

おり、コールバンド上での改質産物のプロット点の移動と基本的には一致することを明らかにした。また固体産物と改質液についての FT-IR、GC-MS 分析結果等から 270℃ではセルロース、ヘミセルロースより D- グルコース、D- キシロースなどの単糖が生じ、その後脱水反応を経て 5- ヒドロキシメチル -2- フランカルボキシアルデヒド、フルフラールなどのフラン誘導体が生成していること、270℃以上ではフラン誘導体から縮合反応を経て、またリグニンが分解されることによりフェノール類が生成していることの可能性を指摘した。いずれの改質温度の改質液も酢酸、メタノールなどの酸、アルコール類や 2,6-ジメトキシフェノール、グアヤコールなどのフェノール類を含んでおり、一般に様々な分野で使用されている木酢液と似た成分から成る。

References

- 1) T. Minowa and T. Ogi : Sekiyu Gakkai-shi, **41**(1998), 11-21.
- 2) T. Ogi, S. Yokoyama, T. Minowa and Y. Dote : Nippon Kagaku kai-shi, (1992), No.5, 442-452.
- 3) S. Tokuda and C. Suyama : Sangyo-to-Denki, (2001), December, 6-10.
- 4) K. Osakabe and M. Tsurui : Sangyo Kikai, (2002), No. 7, 49-52.
- 5) H. Kimura and S. Hujii : *Sekitan Kagaku to Kogyo*, (Sankyo Shuppan, Tokyo, 1984), pp. 1-3.
- 6) T. Higuchi : *Mokushitsu Seikagaku*, (Bun-eido Shuppan, Tokyo, 1993), pp. 67-78.
- 7) T. Haraguchi : *Mokuzai no Kagaku*, (Bun-eido Shuppan, Tokyo, 1990), pp. 7-152.
- 8) J. Nakano : *Rigunin no Kagaku-Kiso to Oyo-*, (Yuni Koho, Tokyo, 1979), pp. 20-150.
- 9) H. Horiguchi : *Sekigai Kyusyu Zusesu Soran*, (Sankyo Shuppan, Tokyo, 1989), pp. 337-339.
- 10) M. Yatagai, Y. Yamaie and G. Unrinin : *Kani Tankaho to Tanka Seisanbutsu no Atarashi-iriyo*, (Ringyo Kagaku Gijutsu Shinkojo, Tokyo, 2000), pp. 43-54.
- 11) I. Pastorova, R. E. Botto, P. W. Arisz and J. J. Boon : Carbohydrate Research, **262**(1994), 27-47.