

超臨界流体技術による木質バイオマスの利活用*1

坂 志朗*2, 江原克信*2, 南 英治*2

Efficient Utilization of Woody Biomass
with Supercritical Fluid Technologies*1

Shiro SAKA*2, Katsunobu EHARA*2 and Eiji MINAMI*2

Due to human activities of mass-production, mass-consumption and mass-waste, environmental issues such as global warming and acid rain have become increasingly serious in the world. In such environmental situations, biomass resources, which are renewable, carbon-neutral and remarkably abundant on earth, are becoming important as an alternative to fossil resources. For the chemical conversion of biomass resources, on the other hand, supercritical fluid has recently received attention as a new reaction field due to its unique properties. In this paper, therefore, current progress in research and development of environmentally benign supercritical fluid technologies is introduced for the chemical conversion of lignocellulosics into valuable liquid fuels and chemicals.

Keywords: bioenergy, biomass, wood, lignocellulosics, supercritical fluid.

大量生産、大量消費、大量廃棄が美徳と考えられた20世紀の人類文明に対する反省から、21世紀においては環境調和型社会の構築が求められている。46億年という地球の長い歴史の中で、ほんの一瞬にすぎない200年余りの短期間に石油などの化石資源が多用され、様々なエネルギー及び環境問題を引き起こしてきた。このような中、化石資源由来の燃料や化学物質を循環型資源から創り出そうとする動きが近年活発化し、再生可能なバイオマス資源によるポスト石油化学が21世紀において注目されている。

このような背景のもと、環境負荷の小さな超臨界流体技術を用いた新規なプロセスによるバイオエネルギー及びバイオマテリアルの創製が活発に検討されている。本稿ではその成果と現状を紹介する。

1. バイオマス資源

我々の生活を支えてきた化石資源はいずれ枯渇する資源であり、その利用は大気中の二酸化炭素濃度の上昇をまねき、地球温暖化の主要原因となっている。このような中、カーボンニュートラルで再生可能なバイオマスの有効利用が近年望まれるようになってきた。

我が国でのバイオマスの年間発生量は約3億7000

万トンであり、そのうち有効利用されていない資源量(利用可能量)は約7700万トンに上る¹⁻³⁾。このうち木質バイオマスは4500万トンであり、総利用可能量の約6割を占めている。バイオマスの炭素含有量を45%と仮定すると、この量は二酸化炭素換算で7300万トンとなり、我が国における1990年の二酸化炭素排出量(11億2240万トン)の約7%に相当する。したがって、これらの木質バイオマスを有効利用し、化石資源の利用量を削減することで、地球温暖化の抑制に寄与することが可能である。

しかしながら、木質バイオマスは結晶性のセルロース、非晶のヘミセルロース及び不規則な芳香族化合物からなるリグニンを主要成分とする複合体であり、化石資源と比較して有用物質への変換が困難で

*1 Received March 30, 2005; accepted May 2, 2005.

*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

ある。したがって、その変換技術の開発はきわめて重要であり、これまでも熱分解⁴⁾、酸加水分解⁵⁻⁸⁾などの種々の変換法が検討されてきた。さらに近年、超臨界流体技術を用いたバイオマスの化学変換の研究が精力的に進められ、多くの知見が得られてきた。そこで、本稿では超臨界流体技術を用いた木質バイオマスの利活用について概説する。

2. 超臨界流体

2.1 特性

物質は温度と圧力条件により気体、液体、固体として存在するが、臨界温度及び臨界圧力を共に超えると超臨界状態となり、加圧してもはや液化しない非凝縮性の流体となる^{9,10)}。Table 1 に各種溶媒の臨界温度及び臨界圧力を示すが¹¹⁾、超臨界流体では気体と同等の大きな分子運動エネルギーと液体に匹敵する高い密度を兼ね備えており、その中では反応速度が大幅に増大する。さらに、超臨界状態では化学反応場の重要なパラメーターである誘電率やイオン積（プロトン性溶媒の場合）を、温度・圧力によって大幅に制御できる。例えば、水の誘電率は常温で約80程度であるが、臨界点（374°C/22.1 MPa）では5~10まで低下し¹²⁾、非極性の物質も溶解できるようになる。一方、イオン積は増大し、触媒を添加することなく H⁺ と OH⁻ を介した加水分解反応が期待できる¹³⁾。

メタノールにおいても、室温での誘電率は約32程度と大きい。臨界点（239°C/8.1 MPa）では非極性溶媒なみの7程度となり、超臨界状態では非極性の有機物質や無機ガスをも溶解する^{14,15)}。イオン積も

水と同様、温度・圧力の上昇とともに増大し、超臨界状態では解離したメタノールがアルコリス能を持つに至る。

以上のように、超臨界流体中では単一溶媒で極性溶媒から非極性溶媒の特性を包括し、無触媒でイオン反応場からラジカル反応場まで実現できる。さらに超臨界水の場合には、常温・常圧に戻れば元の水となるため、触媒や有機溶媒を必要とする既存の変換法に比べてクリーンなバイオマス変換が可能であり、プロセス自体の簡略化が期待できる。

この超臨界流体に対し、亜臨界という表現がしばしば用いられるが、その定義は明確でなく、ここでは高温・高圧状態で臨界点近傍での処理をまとめて“亜臨界”と表記する。

2.2 装置

亜臨界及び超臨界流体処理には、バッチ型（回分型）、半流通型（パーコレーション型）、または流通型の装置が用いられている。これらの仕様は目的に応じて工夫されており、それぞれ研究者独自の構造を有している場合が多い。したがって、本稿では溶媒と試料が反応管に封入された形式のものをバッチ型、一定圧力下で溶媒が試料を流通する形式及び試料が溶媒と共に移動する形式を、それぞれ半流通型及び流通型と呼ぶ。いずれの装置も高温・高圧での腐食の抑制のため、インコネルやハステロイなどの特殊合金を用いることがあるが、腐食が顕著でない場合はステンレスなどが用いられる。

バッチ型装置では、耐圧容器に試料と溶媒を封入し、塩浴槽やスズ浴槽を用いた外部加熱により反応が行われる。反応圧力は反応管内の温度に依存するが¹⁰⁾、不活性ガスを加圧封入することで制御することも可能である。反応の停止には、水浴などの冷却槽に反応管を浸漬し冷却する場合が多い。本形式は、他の装置に比べ簡単な仕組みであり、280 MPa 程度の高圧にも耐えるが¹⁶⁾、連続処理は不可能である。また、反応管は外部から加熱・冷却されるため、昇温・冷却過程での試料の分解や生成物の過分解は避けられない。

一方、半流通型と流通型では、溶媒は高圧ポンプで加圧・輸送され、背圧弁を通して一定圧力に保たれる。加圧溶媒は予備加熱器であらかじめ処理温度まで昇温された後、反応管内に導入される。反応の停止は冷却管による外部冷却、または反応溶媒に冷却溶媒を直接合流させることで行なう。したがって、本形式では昇温・冷却時間が極めて短く、ミリ秒単位での処理が可能である。同時に、昇温・冷却過程での生成物の過分解を抑制できる¹⁰⁾。ただし、処理

Table 1. Critical temperature and pressure of various solvents.¹¹⁾

Solvent	Critical temperature (°C)	Critical pressure (MPa)
Water	374	22.1
Carbon dioxide	31	7.1
Methanol	239	8.1
Ethanol	243	6.4
1-Propanol	264	5.1
1-Butanol	287	4.9
1-Octanol	385	2.9
1-Decanol	414	2.2
Phenol	419	6.1
Hexane	234	3.0
Benzene	289	4.9
Toluene	321	4.1
Diethyl ether	195	3.6
Dioxane	312	5.1
Tetrahydrofuran	268	5.2
Acetone	235	4.7

圧力は背圧弁の耐圧限界である50 MPa程度までであり、バッチ型装置に比べ耐圧性能が劣る。なお、これらの形式以外に、水蒸気を断熱圧縮することで超臨界水を作り出す往復動圧縮式装置の開発も行われている¹⁷⁾。

3. 超臨界水によるリグノセルロースの分解

3.1 セルロースの分解

セルロースの分解に関する研究では、主として微結晶セルロースが用いられ、温度範囲180~450℃、圧力範囲9.8~100 MPaの亜臨界又は超臨界水が適用されている。セルロースの分解が始まる温度は約230℃の加圧熱水域からであり、温度の上昇に伴い分解速度も大きくなる^{18,19)}。処理物は水可溶成分と不溶成分に分離され、前者にはセルロースからの加水分解物、脱水物及び断片化物が含まれている²⁰⁾。加水分解物は多糖類、オリゴ糖類、グルコース及びフルクトース、脱水物はレボグルコサン、5-ヒドロキシメチルフルフラール及びフルフラール、断片化物はグリコールアルデヒド、ジヒドロキシアセトン及びメチルグリオキサール等で構成される²¹⁻²⁴⁾。なお、加水分解物に分類される多糖類は、流通型装置を用いた臨界点近傍での1秒以内の処理で得られるが、これについては後述する。

Arai 及び Adschiri らは、超(亜)臨界水とスラリー状試料を反応管内で合流させる急速昇温可能な流通型装置を用い、320~400℃/25 MPaの亜臨界及び超臨界水条件でセルロース、セロビオース及びグルコースの処理を行った。その結果、350℃以下ではセルロースの分解速度よりもグルコース及びセロビオースの分解速度の方が大きい、350℃以上ではセルロースの分解速度がより大きくなり、加水分解物である多糖とオリゴ糖が高収率で得られることを明らかにした^{18,21,24,25)}。

同様の装置を用いた臨界点近傍(350℃以上)の処理では、処理直後の溶液中にセルロース由来の多糖類が可溶化しているが、後にそれらは沈殿物として回収される^{19,21,23,24,26-28)}。この多糖類は乾燥させるとセルロースII型(再生セルロースの結晶構造)となることから、超臨界水処理によりセルロースが一度単分子の β -1,4グルカンに分解し、疎水性の超臨界水が親水性の水に戻る過程で凝集沈殿したと推察される。これら沈殿物は、重合度が13から100の範囲で広く分布している^{22,26-28)}。また、380℃以上/40 MPaの超臨界水処理で得られる水可溶性オリゴ糖の重合度は12以下であり、還元性末端が断片化や脱水反応を受けグリコールアルデヒド、エリトロ-

ス、レボグルコサンに変化している。一方、280℃/40 MPaの亜臨界水処理で得られるオリゴ糖の重合度は7以下であり、超臨界水処理の時よりも分子量が小さく、還元性末端も安定であることが明らかとなっている²³⁾。

また、セルロースの分解機構を検討するため、モデル化合物として加水分解物、脱水物及び断片化物等を用いた多くの検討がなされている^{20,29-38)}。セロビオース、グルコース及びフルクトースの場合、高温・低圧域ではレトアルドール縮合(断片化)による反応が進行しやすい一方、低温・高圧域では脱水反応が進みやすいことが報告されている^{33,34)}。これらの結果は、セルロースやリグノセルロースを対象とした検討でも確認されている^{23,24,39)}。

これらの知見から、圧力を40 MPaに固定した場合における亜臨界水(280℃)及び超臨界水(400℃)中でのセルロース分解挙動の差異は、Fig. 1のように示すことができる。常温常圧の水は水素結合によってクラスターを形成しているが、温度の上昇とともに水素結合は開裂し、350℃付近ではほぼ単分子で存在するようになる⁴⁰⁾。一方、セルロースの結晶構造を形成している水素結合も同様に温度上昇とともに開裂するものと推察される^{10,16,41-45)}。したがって、350℃以上の処理温度では、セルロースの結晶構造に“緩み”が生じグリコシド結合が内部から開裂するため、多糖や重合度が12以下のオリゴ糖が得

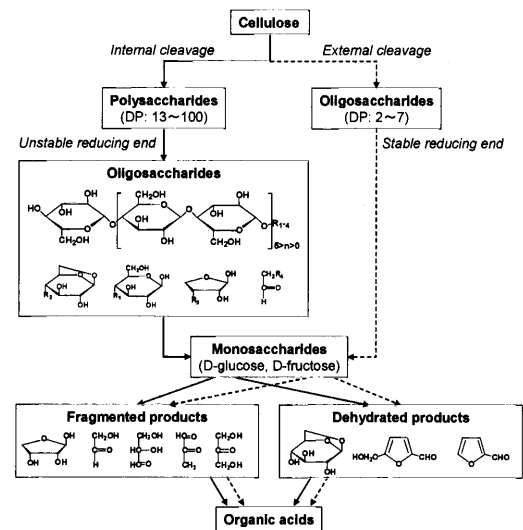


Fig. 1. The difference in decomposition behavior of cellulose between supercritical water (400℃; solid line) and subcritical water (280℃; dotted line) treatments.

られてくる。この時、オリゴ糖の還元性末端の一部は断片化と脱水を受ける。一方、水素結合の影響が残る280℃程度の処理では、結晶構造は強固なままであるため、結晶ミセル外側からのグリコシド結合の開裂が優先的に生じ、還元性末端が安定な、重合度7以下のオリゴ糖が得られる。このようにして得られた糖類は、圧力が一定の場合、超臨界水処理（低密度）では断片化反応が進行しやすく、逆に亜臨界水処理（高密度）では脱水反応が進行しやすい^{22, 33, 34}。この反応挙動の違いに着目し、ごく短時間の超臨界水処理の後に亜臨界水処理を後続させた複合処理によって、加水分解物を高収率で回収できる処理法も提案されている²³。

断片化物と脱水物は、さらに乳酸、グリコール酸、酢酸及び乳酸などの有機酸に分解されることも明らかにされている⁴⁶。加水分解物はエタノール生産の原料として利用できる一方、断片化物、脱水物及びこれらが酸化分解して得られた有機酸なども有用ケミカルとしての利用価値が高い。したがって、比較的長時間の超臨界水処理⁴⁶や、Lunthanium (Ⅲ)⁴⁷、炭酸カリウム⁴⁸、過酸化水素⁴⁹、酸素^{50, 51}、酸及びアルカリ⁵²を触媒として添加した亜臨界または超臨界水処理によってこれらを選択的に生産しようとする試みもなされている。

3.2 ヘミセルロースの分解

ヘミセルロースの分解研究は、木材等のリグノセルロースを試料とし、超臨界水よりも低温及び低圧の加圧熱水領域（180～285℃/1～34.5 MPa）で研究がなされている。200～230℃/34.5 MPaの加圧熱水処理では、6種の木材（*Eucalyptus gummiifera*, *Eucalyptus saligna*, *Populus deltoids*, *Luecaena hybrid* KX-3, Silver maple（学名記載なし）、Sweetgum（学名記載なし））と4種の草本（Switch grass, Sweet sorghum, Sugar cane, Energy cane（全て学名記載なし））から、ヘミセルロースを水可溶成分として分離できることが示されている⁵³。また、180℃～285℃/9.8 MPaでのタケ、チンカピン及びブナ（全て学名記載なし）の加圧熱水処理では、180℃以上でヘミセルロースの分解が始まることが明らかにされている⁵⁴。この処理では、生成物としてヘミセルロースの構成糖であるアラビノース、キシロース、キシロピオース、キシロトリオース、キシロテトラオース及びキシロペンタオースが得られ、処理圧力の違いは生成物の収率にほとんど影響がないことが明らかにされている⁵⁵。

サトウキビ（学名記載なし）の蒸煮処理（215℃、試料濃度70%）と加圧熱水処理（試料濃度5%）を

比較した検討では、それぞれ40%及び82%のヘミセルロース由来ペントースが得られている⁵⁶。また、トウモロコシの茎（学名記載なし）の濃度を0.5～10.0%に変化させ、200℃の加圧熱水処理でキシランの分解実験を行ったところ、試料濃度が低いほどキシロースが高収率で得られることが報告されている⁵⁷。これらの結果は、ヘミセルロースの分解では、試料に対する水量が多いほど適していることを示唆している。実際、トウモロコシの茎（学名記載なし）を半流通型装置で加圧熱水処理（180～220℃）した検討では、加圧熱水の送液量が多いほどヘミセルロースの分解が促進されることが報告されている。これは、流量の増大により試料と生成物とが速やかに分離され、相互の水素結合による再結合が抑制されるためであると推察されている^{58, 59}。

このように、非晶のヘミセルロースは結晶性のセルロースよりも低温で分解する。したがって、セルロース、ヘミセルロース及びリグニンの複合体であるリグノセルロースを処理する場合、構成成分に固有な処理条件を選択する必要がある。一方、スギ（*Cryptomeria japonica*）⁶⁰やブナ（*Fugus crenata*）⁶¹を臨界点近傍（350℃以上）で1秒以内の処理をすると、セルロースとヘミセルロース由来のオリゴ糖が同時に水可溶部として得られることが報告されている。これは3.1で述べたように、水の臨界点近傍ではセルロースの結晶構造に“緩み”が生じるため、セルロースとヘミセルロースが同様の条件で分解できる可能性を示唆している。

3.3 リグニンの分解

筆者らの研究チームでは、針葉樹のスギ（*Cryptomeria japonica*）と広葉樹のブナ（*Fugus crenata*）を超臨界水処理（380～400℃/100～115 MPa）し、セルロース及びヘミセルロース由来物質は主に水可溶部へ、リグニン由来物質は水に不溶なオイル状物質（メタノール可溶部）及びメタノール不溶残渣に分離されることを明らかにした⁴⁴。得られたリグニン由来物質の構造解析では、フェノール性水酸基の増加とアルカリ性ニトロベンゼン酸化生成物の減少が確認された。また、エーテル型（ β -O-4）及び縮合型（5-5）のリグニンモデル化合物を用いた検討では、前者のエーテル結合は容易に開裂するが、後者は安定であることが確認された。これらの結果から、リグノセルロース中のリグニンは主にエーテル型結合が優先的に開裂することで分解し、その結果、縮合型結合の二量体や三量体のリグニン由来物質がメタノール可溶部に、また、メタノール不溶残渣には縮合型結合に富んだリグニンが不溶物として

得られてくることを明らかにした⁶²⁾。

さらに、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) によるリグニン由来物質の同定により、リグニンの基本骨格であるフェニルプロパン (C_6-C_3) 骨格以外に、 C_6-C_2 及び C_6-C_1 骨格を持った物質も確認された^{63, 64)}。これらの物質は、亜臨界水処理で得られるリグニン由来物質中でも見出されている⁶⁵⁻⁶⁹⁾。また、イソプロピルベンゼンを用いたモデル実験でも、 C_6-C_3 骨格のプロピル側鎖の脱アルキル化が報告されている⁷⁰⁻⁷³⁾。これらの結果から、エーテル結合だけでなくプロピル側鎖も一部開裂していることが明らかにされている。

これらの分離されたリグニン由来物質は、燃焼による熱エネルギーへの変換のみならず、高付加価値な芳香族物質への転換も可能であり、リグノセルロースの総体利用を実現するためにも重要な検討課題である。

一方、オルガノソルブリグニンやリグニンスルホン酸⁷⁴⁾等の単離リグニンの超臨界水処理も検討されている。350~400°C/10~40 MPaの条件でオルガノソルブリグニンを処理し、処理物をオイルと固体残渣(チャー)に分離した実験では、圧力が高いほどオイル収率が増加し、エーテル結合の加水分解によってフェノール性水酸基が増加していることが報告されている⁷⁵⁾。また、400°Cで水密度を0.1~0.5 g/cm³と変化した実験では、水密度が高いと加水分解反応が進行しやすくなるため反応性に富んだ官能基が生成し、これらが縮合することで高分子化することが示唆されている。これに対し、処理時にフェノールを添加し、反応性に富んだ官能基とフェノールとを反応させることで高分子化を抑制できることが報告されている⁷⁶⁾。なお、スルホン酸リグニンやフェノールの亜臨界及び超臨界水処理(310~504°C/20~30 MPa)では、芳香核の開裂も報告されている^{77, 78)}。

3.4 超臨界水処理技術によるバイオエタノール、バイオメタン、蟻酸経路のバイオ水素生産

亜臨界水条件での木質バイオマスの分解挙動についてはBobleterによって概説されており⁷⁹⁾、上述してきたように、超臨界水条件における新たな知見も蓄積されてきている。これらを基に、多くの研究者によって木質バイオマスから有用物質を生産しようとする試みが続けられている⁸⁰⁻⁸²⁾。一方、木質バイオマスからエネルギーを得ようとする試みも重要である。Fig. 2に、筆者らの研究チームで推進しているリグノセルロースの超臨界流体技術によるバイオエネルギーへの変換スキームを示す。

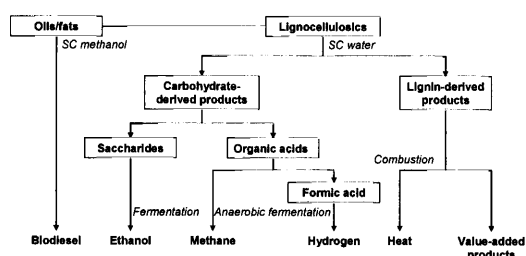


Fig. 2. Scheme of bioenergy production from lignocellulosics using supercritical fluid technologies.

リグノセルロースは超臨界水処理によってセルロース、ヘミセルロース由来物質とリグニン由来物質に分離することができ、処理条件を最適化することで前者からは糖類が高収率で得られる^{44, 83)}。これらは、セルラーゼを用いた酵素糖化の後、酵母や遺伝子組み換え大腸菌を用いた発酵によってエタノールへと変換できる。この時、超臨界水処理で得られた糖類は、3.1で述べたような特徴から、単糖へ変換することができる⁸⁴⁻⁸⁷⁾。しかしながら、糖類の過分解物や微量のリグニン由来物質は発酵阻害を引き起こす⁸⁸⁻⁹⁰⁾。これに対し、700°C~900°Cの処理で調製した木炭が発酵阻害物質のみを選択的に吸着除去し得ることを見出している⁸⁷⁾。

一方、嫌気性発酵による下水汚泥や厨芥等からのメタン生産は一部で実用化されているが、木質バイオマスからのメタン生産も検討されている。バイオマスからのメタン生産では、酸生成細菌群による単糖類や有機酸等への低分子化が最初に起こり、その後、メタン生成細菌群によりメタンが生成される⁹¹⁾。しかしながら、リグノセルロースは下水汚泥や厨芥よりも安定なため、嫌気性発酵の良基質となる有機酸などへの変換に長時間を要する⁹²⁾。そこで、リグノセルロースの酸処理によりセルロース及びヘミセルロースと酸生成菌との接触性を高め、メタン発酵性を向上させる試みが続けられてきた^{93, 94)}。これに対し、超臨界水処理によりセルロースとヘミセルロースが短時間で有機酸へ変換されることも見出されており⁴⁶⁾、超臨界水処理がメタン生成の前処理として検討されている。さらに、有機酸の中でも蟻酸は遺伝子組み換え大腸菌により高効率で水素に変換できることから⁹⁵⁾、リグノセルロースを超臨界水処理することによる水素製造も検討されている。

3.5 超臨界水処理技術によるバイオマスのガス化

通常、木質バイオマスのガス化は、試料を乾燥させた後700~1000°Cの温度域で検討されているが⁴⁾、石炭と比較してタールが生成しやすく、触媒能を低

下させるなど種々の問題を引き起こしている。一方、超臨界水処理では試料を乾燥させることなく、より低温(400~650℃程度)でのガス化が可能である⁹⁶⁾。さらに、超臨界水が持つ高い溶解能と分解能によりタールの生成を抑えることが可能である。しかしながら、超臨界水処理のみで木質バイオマスを効率的にガス化した成功例は少なく、ニッケル⁹⁷⁻⁹⁹⁾、水酸化カリウム¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾、ジルコニア等¹⁰³⁾の触媒を添加した系での検討が多い。

市販のセルロース (cellulose powder MN100, Machery Na-gel), キシラン (Sigma 社) 及びリグニン (関東化学社) のニッケル触媒下での超臨界水ガス化では、リグニンの存在がガスの生成 (特に水素) を抑制するとの結果が報告されている^{104, 105)}。また、リグニンの分解により生成するホルムアルデヒドは、リグニン同士を架橋させ縮合体を生成すると推察されている¹⁰⁶⁾。一方、ルテニウム触媒ではホルムアルデヒドが効率的に分解され、ガス化に効果的であることも報告されていることから¹⁰⁶⁻¹⁰⁸⁾、今後、より効率的な超臨界水ガス化のプロセス開発が実現することが期待される。

しかしながら、これらの検討で用いられているリグニンのほとんどが、クラフトリグニンやオルガノソルブリグニンなどの市販単離リグニンであるため、その構造は天然リグニンに比べ大きく異なる。したがって、リグノセルロースを適切に代表する摩砕リグニンや酵素単離リグニンでの検討が望まれる。

木質バイオマスのガス化では、クリーンエネルギーとしての水素を、主として水から生産できる。適切な組成のガス調製により、既存の Fischer-Tropsch 合成を用いた炭化水素生産も可能であるため、今後多くの研究者により精力的に検討が進められるものと予想される。

4. 超臨界アルコールによる リグノセルロースの液化

超臨界アルコール中でのリグノセルロースの化学変換は、主に木材試料を用いて検討されており、下記の通り250~280℃付近では主としてリグニン及びヘミセルロースが、350℃付近ではセルロースの分解・可溶化が進行する¹⁰⁹⁻¹¹⁴⁾。

Köll らは脱リグニンを目的として、250℃/10 MPa の条件でカバ (学名記載なし) の超臨界アルコール分解 (原著では抽出という表現を用いているが適切ではない) を検討し、メタノールでは全リグニンの約47%が分解・抽出されたと報告している¹⁰⁹⁾。一方、

McDonald らは350℃/28 MPa の超臨界メタノール中でベイスギ (学名記載なし) を処理した結果、固体残渣は僅か4%となり、70% (いずれも木材重量ベース) の抽出物を得ている¹¹⁰⁾。Labrecque 及び Poirier らも、それぞれヤマナラシ (*Populus tremuloides*) の超臨界メタノール処理において同様の結果を得ている^{111, 112)}。

さらに筆者らの研究グループでは、スギ (*Cryptomeria japonica*) 及びブナ (*Fugus crenata*) の超臨界メタノール処理で得られた固体残渣を分析した結果、270℃/27 MPa では主にリグニンとヘミセルロースが、350℃/43 MPa ではセルロースの分解・可溶化が進行することを証明した。後者の条件では30分の処理で90%以上の木材がメタノールに可溶化している¹¹³⁾。

一方、アルコールの種類によりリグノセルロースの分解・可溶化の挙動が異なることも報告されている。350℃の条件で直鎖アルコールを用いた場合、アルコール炭素鎖数の増加に伴い木材 (特にセルロース) の可溶化が促進され、メタノールでは95%の木材を可溶化するのに約30分を要したのに対し、1-オクタノールでは僅か3分であった¹¹⁴⁾。

アルコールは水と同様、プロトン性溶媒であるが、その pK_a 値は i) 多価アルコール, ii) フェノール類及び iii) 高級アルコールで高い一方, iv) アルキル鎖の長いアルコールほど低いことが一般に知られている。この pK_a 値が高いアルコールほど、加溶媒分解能が優れている傾向にあると思われる。実際、Rezzoug 及び Capart は0.25%の硫酸を含む各種アルコールを用い、160~300℃でアカマツ (学名記載なし) を処理しているが、エチレングリコール (多価アルコール) 及びフェノールでは、250℃でほぼ100%の木材が可溶化されることを示している¹¹⁵⁾。なお、長鎖の直鎖アルコールにおける効率的な木材の可溶化は pK_a の値のみでは説明できないが、筆者らは炭素鎖数の大きいアルコールほどより高分子物質を可溶化し得ることを見出している。すなわち、1-オクタノール等における上述の効率的な木材の可溶化は、より高分子量の分解生成物の可溶化に起因していると示唆される¹¹⁴⁾。

一方、微結晶セルロースを用いた検討などにより、超臨界アルコール中でのセルロースは Fig. 3 の分解挙動を示すことが明らかになっている¹¹⁶⁾。すなわち、セルロースは超臨界アルコール中でのアルコリスにより低分子化し、還元性末端がアルキル化したセロオリゴ糖となる。これらはさらにアルキル-β-D-グルコシドまで低分子化し、その一部はアノ

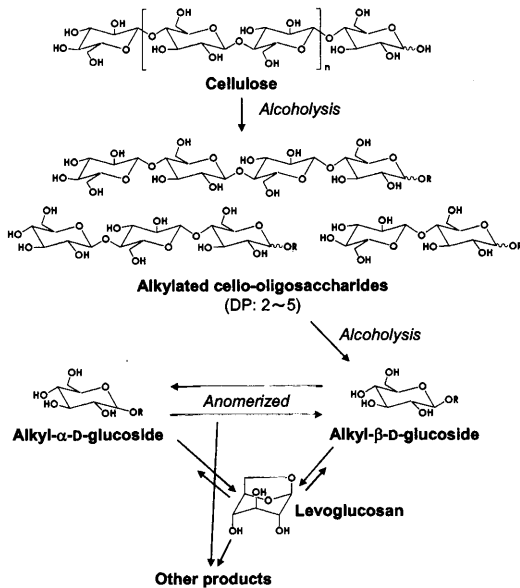


Fig. 3. Decomposition behavior of cellulose in supercritical alcohol.

(R: Alkyl chain of alcohol)

マー化によりアルキル- α -D-グルコシドに変化して相互に安定化している¹¹⁶⁾。

また、リグニンの分解については Yokoyama らのオルガノソルブリグニンを用いた検討の他¹¹⁷⁾、筆者らもリグニン特有の官能基や結合様式を有する各種二量体リグニンモデル化合物を用いた検討を行っている。その結果、ビフェニル型及び β -1型化合物中の縮合型C-C結合は350°C/43 MPaの超臨界メタノール中でも開裂しない一方、エーテル型結合構造を有する β -O-4型化合物や α -O-4型化合物は270°C/27 MPa程度の条件下で速やかに開裂し単量体を生

成することが示された^{118, 119)}。すなわち、超臨界アルコール中では主にエーテル型結合構造がリグニンの低分子化に寄与していると考えられる。

以上の知見などにより、リグニンの分解経路はFig. 4のように整理されている^{120, 121)}。すなわち、リグニンは超臨界アルコール中でのエーテル型結合の開裂により低分子化し、アルコールに可溶化する。可溶化したリグニンはさらに低分子化してグアイアシルリグニンからはコニフェリルアルコールが生成され、さらにアルコールシスにより γ -アルキルエーテルへと変換される^{113, 114, 120, 121)}。これらの生成物は超臨界アルコール中で比較的安定であるが、処理時間が増加するとイソオイゲノール等へと分解される。以上はシリングリグニンでも同様である。ただし、グアヤコール、バニリン等のプロピル側鎖が開裂した生成物のごく微量であり、超臨界水の場合とは異なり、超臨界メタノール条件下ではリグニンのフェニルプロパン構造は比較的安定と考えられる¹¹³⁾。

以上のように、リグノセルロースは350°C程度の超臨界アルコール中でほぼ分解され、その90%以上がアルコールに可溶化した液化物となる。この液化物は上述のような様々な木材由来物質を含む他、アルコール自身が液体燃料であるためそのまま液体燃料としての利用も期待できる。実際、筆者らは定容燃焼装置を用いてメタノール液化物の着火特性を検討したが、その着火遅れは純粋メタノールよりも短縮されており¹²²⁾、液体燃料としての可能性が示されている。さらに、処理に用いるアルコールを変えることで可溶化物の分子量分布や導入されるアルキル基の種類を制御できるため、その高分子フラクションから生分解性かつ高機能性材料を成形できる可能性も秘めており、今後の研究が期待される。

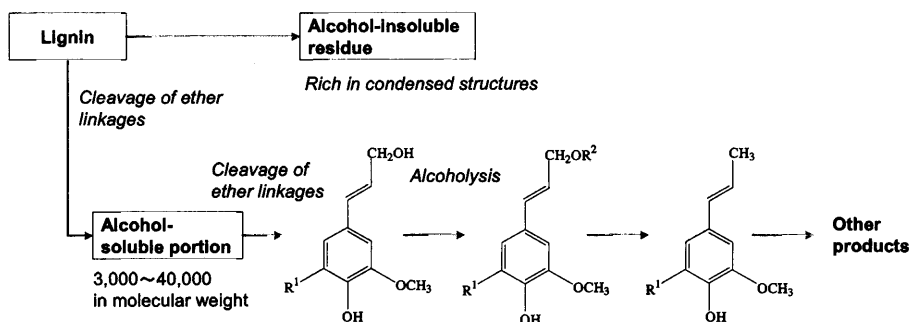


Fig. 4. Decomposition behavior of lignin in supercritical alcohol.

(R¹ = H: Guaiacyl nuclei, R¹ = OCH₃: Syringyl nuclei, R²: Alkyl chain of alcohol)

5. 非プロトン性溶媒による リグノセルロースの分解

非プロトン性溶媒の超臨界流体中では、溶媒自身からプロトンが供給されないため、リグノセルロースは主に熱分解的に分解・可溶化される。ただし、分解生成物が溶媒中に速やかに溶解・拡散されるため、その重合・炭化反応を抑制する効果が期待される。

Köllらは、i) 300°C/大気圧/窒素気流下、ii) 300°C/減圧下、及びiii) 250~340°C/25 MPa/超臨界アセトン中の3つの異なる条件下で微結晶セルロースの処理を行っている。その結果、それぞれ固体残渣(チャー)の回収率は34.2%、17.8%及び2.1%と、超臨界アセトンの場合で最も少なかった。これに伴いタール収率も向上し、その中に含まれるレボグルコサンは38.3% (セルロース重量ベース)に達した¹²³⁾。

同様に、Kawamotoらは大気圧下のスルホラン中でセルロース粉末(東洋濾紙株)の熱分解を検討したところ、330°Cでは約3分でチャーがほぼ消失し、タール収量ベースでのレボグルコサン収率は最大で約60%となった¹²⁴⁾。スルホランのような極性溶媒中では、熱分解における一次生成物である無水糖が速やかに溶解・拡散できるため、その重合・炭化反応が抑制され、チャーが生成されなくなると推察される。

さらに、Calimli及びOlçayはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン及びトルエンを用いたトウヒ(学名記載なし)の超臨界流体処理を検討している^{125, 126)}。それぞれ臨界温度よりも約20°C高い温度及び圧力8~9 MPaで処理した結果、15~24% (木材重量ベース)程度の抽出物を得ている。

結局、上述の研究では反応条件等が異なるため直接の比較は難しいものの、誘電率の高い溶媒ほど固体残渣量が少なく、レボグルコサン収率も高い傾向が伺える。すなわち、スルホラン(誘電率43)、次いでアセトン(誘電率21)のセルロースに対する分解・可溶化ポテンシャルが概ね優れていると考えられる。このように、非プロトン性溶媒を用いた超臨界(または亜臨界)処理では、木材由来生成物の選択性及び収率を制御できる可能性を秘めており、特に有用物質の製造技術として期待される。

6. 超臨界メタノールによる樹木由来油脂の バイオディーゼル燃料への転換

樹木の総体利用を考える上では、樹木由来の油脂

資源にも目を向ける必要がある。特に、アブラヤシ(*Elaeis guineensis*)からのパーム油は大豆油に次ぐ生産量を誇り、近年マレーシアやインドネシアでそのプランテーションが拡大している。また、ナンヨウアブラギリ(*Jatropha curcas*)、カタワ(*Hura crepitans*)、ミフクラギ(*Cerbera manghas*)等の種子にも油脂が豊富に含まれている。

油脂資源の利活用の可能性としてはバイオディーゼル燃料(脂肪酸メチルエステル)への変換が挙げられ、商業的にはアルカリ触媒法が適用されている。しかしながら、この方法では反応後に触媒やアルカリセッケンを除去する必要がある。

そこで著者らは超臨界メタノール法(Saka法)を開発した¹²⁷⁻¹³²⁾。この方法では、油脂とメタノールのエステル交換反応が無触媒で進行し、アルカリセッケンも生成されない。一方、亜臨界水中での油脂の加水分解と、それに続く超臨界メタノール中での脂肪酸のエステル化反応による新規な製造プロセス(二段階超臨界メタノール法; Saka-Dadan法)も開発されている^{133, 134)}。これらの詳細については原著論文を参照されたい。二段階法については現在、NEDOプロジェクトによる産学連携のもとで実用化研究が行われており、近い将来、実用化が期待される。

7. 超臨界流体技術の将来

超臨界流体技術を用いた研究は21世紀の科学を切り拓く上で極めて重要であり、エネルギー及び資源・環境問題の解決に向けて、今後ますます活発に研究が進められるものと思われる。特に、水は地球上に存在する自然界での唯一の溶媒であり、再生可能な有機資源“バイオマス”の化学変換に超臨界水を用いることは地球の環境保全上極めて意義深く、今後の研究の発展に期待が寄せられる。本稿が超臨界流体技術を扱う研究者・技術者にとって参考になり、この分野の発展に役立てれば幸いである。

文 献

- 1) 南 英治, 坂 志朗: “バイオマス・エネルギー・環境”, 坂志朗編, IPC出版, 東京, 2001, pp. 61-103.
- 2) 南 英治, 坂 志朗: エネルギー・資源 **23**, 219-223 (2002).
- 3) Minami, E., Saka, S.: *Biomass Bioenergy*, in press.
- 4) Bridgwater, A. V., Peacocke, G. V. C.: *Renewable and Sustainable Energy Rev* **4**, 1-73 (2000).
- 5) Wyman, C. E.: *Bioresource Technol.* **50**, 3-16

- (1994).
- 6) Wyman, C. E. : *Annu. Rev. Energ. Env.* **24**, 189-226 (1999).
 - 7) Parisi, F. : *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.*, **38**, 53-87 (1989).
 - 8) 江原克信, 坂 志朗 : “バイオマス・エネルギー・環境”, 坂 志朗編, IPC 出版, 東京, 2001, pp. 251-260.
 - 9) 齋藤正三郎 : “超臨界流体の科学技術”, 齋藤正三郎編, 三共出版, 仙台, 1996, pp. 1-2.
 - 10) 坂 志朗 : “バイオマス・エネルギー・環境”, 坂 志朗編, IPC 出版, 東京, 2001, pp. 291-313.
 - 11) “溶剤ハンドブック”, 浅原照三ほか編, 講談社, 東京, 1998.
 - 12) Frenandez, D., Goodwin, A., Lemmon, E., Levelt, S., Williams, R. : *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 1125-1169 (1997).
 - 13) Ion product of water substance, Int. Asso. for the Properties of Steam ed, 1980, <http://www.iawps.org>
 - 14) Franck, E. U., Deul, R. : *Faraday Disc. of the Chem. Soc.* **66**, 191-198 (1978).
 - 15) Franck, E. U. : *Pure Appl. Chem.* **24**, 13-29 (1970).
 - 16) Saka, S., Ueno, T. : *Cellulose* **6**, 177-191 (1999).
 - 17) Kawabe, K., Hittachi, J., Mizuno, Y., Yogome, Y., Ikegami, M., Saka, S. : Proc. 2nd Int. Symp. on Sustainable Energy System, Kyoto, 2004, p. 202.
 - 18) Adschiri, T., Hirose, S., Malaluan, R., Arai, K. : *J. Chem. Eng. Jpn.* **26**, 676-680 (1993).
 - 19) Sakaki, T., Shibata, M., Sumi, T., Yasuda, S. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 661-665 (2002).
 - 20) Antal, M. J., Mok, W. S. L., Richards, G. N. : *Carbohydr. Res.* **199**, 111-115 (1990).
 - 21) Sasaki, M., Fang, Z., Fukushima, Y., Adschiri, T., Arai, K. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 2883-2890 (2000).
 - 22) Ehara, K., Saka, S. : *Cellulose* **9**, 301-311 (2002).
 - 23) Ehara, K., Saka, S. : *J. Wood Sci.* **51**, 148-153 (2005).
 - 24) Sasaki, M., Adschiri, T., Arai, K. : *AICHE J.* **50**, 192-202 (2004).
 - 25) Sasaki, M., Kabyemela, B., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Adschiri, T., Arai, K. : *J. Supercritical Fluid* **13**, 261-268 (1998).
 - 26) Sasaki, M., Adschiri, T., Arai, K. : *J. Agr. Food Chem.* **51**, 5376-5381 (2003).
 - 27) Shibata, M. : *Cellulose Commun.* **8**, 76-79 (2001).
 - 28) Sumi, T., Sakaki, T., Ohba, H., Shibata, M. : *Rapid Commun. Mass Spec.* **14**, 1823-1827 (2000).
 - 29) Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R., Arai, K. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 2025-2030 (1997).
 - 30) Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R. M., Arai, K. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1552-1558 (1997).
 - 31) Kabyemela, B. M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R. M., Arai, K. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 357-361 (1998).
 - 32) Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R., Arai, K. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 2888-2895 (1999).
 - 33) 後藤浩太郎, 田嶋聖彦, 佐々木満, 阿尻雅文, 新井邦夫 : 高分子論文集 **58**, 685-691 (2001).
 - 34) Sasaki, M., Furukawa, M., Minami, K., Adschiri, T., Arai, K. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 6642-6649 (2002).
 - 35) Sasaki, M., Goto, K., Tajima, K., Adschiri, T., Arai, K. : *Green Chem.* **4**, 285-287 (2002).
 - 36) Srokol, Z., Bouche, A. G., van Estrik, A., Strik, R. C. J., Maschmeyer, T., Peters, J. A. : *Carbohydr. Res.* **339**, 1717-1726 (2004).
 - 37) Khajavi, S. H., Kimura, Y., Oomori, T., Matsuno, R., Adachi, S. : *Biosci. Biotech. Biochem.* **68**, 91-95 (2004).
 - 38) Oomori, T., Khajavi, S. H., Kimura, Y., Adachi, S., Matsuno, R. : *Biochem. Eng. J.* **18**, 143-147 (2004).
 - 39) Kruse, A., Gawlik, A. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 267-279 (2003).
 - 40) Lindsay, W. T. : “The ASEME Handbook on Water Technology of Thermal Power System” Cohen, P. ed., New York, 1981, p. 371.
 - 41) 坂 志朗 : *Cellulose commun.* **5**, 129-135 (1998).
 - 42) 坂 志朗 : *APAST* **35**, 5-10 (2000).
 - 43) 坂 志朗 : 木材工業 **56**, 105-110 (2001).
 - 44) Saka, S., Konishi, R. “Progress in Thermochem. Biomass Conv.” Bridgwater, A. V. ed., Blackwell Sci., Oxford, 2001, pp. 1338-1348.
 - 45) 坂 志朗, 江原克信 : *Cellulose Commun.* **9**, 137-143 (2002).
 - 46) Yoshida, K., Kusaki, J., Ehara, K., Saka, S. : *Appl. Biochem. Biotechnol.* **123**, 795-806 (2005).
 - 47) Seri, K., Sakaki, T., Shibata, M., Inoue, Y., Ishida, H. : *Bioresource Technol.* **81**, 257-260 (2002).
 - 48) Sinag, A., Kruse, A., Schwarzkopf, V. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 3516-3521 (2003).
 - 49) Quitain, A. T., Faisal, M., Kang, K., Daimon, H., Fujie, K. : *J. Hazardous Materials* **B93**, 209-220

- (2002).
- 50) Jin, F. M., Zheng, J., Enomoto, H., Moriya, T., Sato, N., Higashijima, H. : *Chem. Lett.* **2002**, 504-505 (2002).
- 51) Jin, F., Zhouyu, Z., Moriya, T., Kishida, H., Higashijima, H., Enomoto, H. : *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1893-1902 (2005).
- 52) Calvo, L., Vallejo, D. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 6503-6509 (2002).
- 53) Mok, W., Antal, M. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 1157-1161 (1992).
- 54) Ando, H., Sakaki, T., Kokusho, T., Shibata, M., Uemura, Y., Hatate, Y. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 3688-3693 (2000).
- 55) 安藤浩毅, 森田慎一, 古川郁子, 神野好孝, 坂木剛, 廣末英晴 : 木材学会誌 **49**, 293-300 (2003).
- 56) Allen, S. G., Schulman, D., Lichwa, J., Antal, M. J. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 2934-2941 (2001).
- 57) Jacobsen, S. E., Wyman, C. E. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 1454-1461 (2002).
- 58) Liu, C. G., Wyman, C. E. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 2781-2788 (2004).
- 59) Yang, B., Wyman, C. E. : *Biotechnol. Bioeng.* **86**, 88-95 (2004).
- 60) 松永正弘, 松井宏昭 : 木材学会誌 **50**, 325-332 (2004).
- 61) 草木順子, 江原克信, 坂 志朗 : 第55回日本木材学会大会研究発表要旨集, 京都, 2005, p. 147.
- 62) Ehara, K., Saka, S., Kawamoto, H. : *J. Wood Sci.* **48**, 320-325 (2002).
- 63) Takada, D., Ehara, K., Saka, S. : *J. Wood Sci.* **50**, 253-259 (2004).
- 64) Ehara, K., Takada, D., Saka, S. : *J. Wood Sci.* **51**, in press.
- 65) Bobleter, O., Concin, R. : *Cellulose Chem. Technol.* **13**, 583-593 (1979).
- 66) Concin, R., Burtscher, E., Bobleter, O. : *Holzforsch.* **35**, 279-282 (1981).
- 67) Concin, R., Burtscher, P., Burtscher, E., Bobleter, O. : *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.* **48**, 63-66 (1983).
- 68) Kallury, R., Tidwell, T., Agblevor, F., Boocock, D., Holysh, M. : *J. Wood Chem. Technol.* **7**, 353-371 (1987).
- 69) Agblevor, F., Boocock, D. : *J. Wood Chem. Technol.* **9**, 1989 (1989).
- 70) Sato, T., Sekiguchi, G., Saisu, M., Watanabe, M., Adschiri, T., Arai, K. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 3124-3130 (2002).
- 71) Sato, T., Adschiri, T., Arai, K. : *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **70**, 735-746 (2003).
- 72) Sato, T., Haryu, E., Adschiri, T., Arai, K. : *Chem. Eng. Sci.* **59**, 1247-1253 (2004).
- 73) Sato, T., Sekiguchi, G., Adschiri, T., Arai, K. : *AIChE J.* **50**, 665-672 (2004).
- 74) Funazukuri, T., Wakao, N., Smith, M. : *Fuel* **69**, 349-353 (1990).
- 75) Yokoyama, C., Nishi, K., Nakajima, A., Seino, K. : *Sekiyu Gakkaishi* **41**, 243-250 (1998).
- 76) Saisu, M., Sato, T., Watanabe, M., Adschiri, T., Arai, K. : *Energy & Fuel* **17**, 922-928 (2003).
- 77) Thornton, T. D., Savage, P. E. : *J. Supercritical Fluids* **3**, 240-248 (1990).
- 78) Drews, M., Barr, M., Williams, M. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 4784-4793 (2000).
- 79) Bobleter, O. : *Prog. Polym. Sci.* **19**, 797-841 (1994).
- 80) Carvalheiro, F., Esteves, M. P., Parajo, J. C., Pereira, H., Girio, F. M. : *Bioresource Technol.* **91**, 93-100 (2004).
- 81) Quitain, A. T., Sato, N., Daimon, H., Fujie, K. : *J. Agr. Food Chem.* **51**, 7926-7929 (2003).
- 82) Arai, K. : *Macromol. Symp.* **135**, 205-214 (1998).
- 83) Ehara, K., Saka, S. : "ACS Symp. Ser. 889", Saha, B. C., Hayashi, K. eds, ACS, Washington DC, 2004, pp. 69-83.
- 84) Sakaki, T., Shibata, M., Miki, T., Hirotsue, H., Hayashi, N. : *Energy & Fuel* **10**, 684-688 (1996).
- 85) 佐々木満, 岩崎恵子, 浜谷 徹, 阿尻雅文, 新井邦夫 : 高分子論文集 **58**, 527-532 (2001).
- 86) Miyafuji, H., Nakata, T., Ehara, K., Saka, S. : Proc. Kyoto Univ. 21 COE Program, The 2nd Int. Symp. on Bioenergy System, Kyoto, 2003, pp. 69-77.
- 87) Miyafuji, H., Nakata, T., Ehara, K., Saka, S. : *Appl. Biochem. Biotechnol.* **124**, 963-972 (2005).
- 88) Laser, M., Schulman, D., Allen, S. G., Lichwa, J., Antal, M. J., Lynd, L. R. : *Bioresource Technol.* **81**, 33-44 (2002).
- 89) Mohagheghi, A., Tucker, M., Grohmann, K., Wyman, C. : *Appl. Biochem. Biotechnol.* **33**, 67-81 (1992).
- 90) Philippidis, G. P., Smith, T. K., Wyman, C. E. : *Biotechnol. Bioeng.* **41**, 846-853 (1993).
- 91) 木田建次 : "バイオマス・エネルギー・環境", 坂 志朗編, IPC 出版, 東京, 2001, pp. 356-368.

- 92) Tong, X., Smith, L., McCarty, P. : *Biomass* **21**, 239-255 (1989).
- 93) Baugh, K., Levy, J., McCarty, P. : *Biotechnol. Bioeng* **31**, 62-70 (1988).
- 94) Xiao, W., Clarkson, W. : *Biodegradation* **8**, 61-66 (1997).
- 95) 財団法人地球環境産業技術研究機構 : *Rite World* **2**, 21 (2003).
- 96) Antal, M. J., Allen, S. G., Schulman, D., Xu, X. D. Divilio, R. J. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 4040-4053 (2000).
- 97) Harado, O., Wakita, Y., Yoshida, K., Ohashi, T., Kuwata, M., Fujimura, T. : *J. Jpn. Soc. Food Sci.* **51**, 149-154 (2004).
- 98) Minowa, T., Zhen, F., Ogi, T. : *J. Supercritical Fluid* **13**, 253-259 (1998).
- 99) Nakagawa, H., Namba, A., Bohlmann, M., Miura, K. : *Fuel* **83**, 719-725 (2004).
- 100) Hao, X. H., Guo, L. J., Mao, X., Zhang, X. M., Chen, X. J. : *Int. J. Hydrogen Energy* **28**, 55-64 (2003).
- 101) Watanabe, M., Inomata, H., Osada, M., Sato, T., Adschiri, T., Arai, K. : *Fuel* **82**, 545-552 (2003).
- 102) Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M., Petrich, G., Sadri, E., Schacht, M. : *J. Supercritical Fluid* **17**, 145-153 (2000).
- 103) Watanabe, M., Inomata, H., Arai, K. : *Biomass Bioenergy* **22**, 405-410 (2002).
- 104) Yoshida, T., Matsumura, Y. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 5469-5474 (2001).
- 105) Yoshida, T., Oshima, Y., Matsumura, Y. : *Biomass Bioenergy* **26**, 71-78 (2004).
- 106) Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Adschiri, T., Arai, K. : *Energy & Fuel* **18**, 327-333 (2004).
- 107) Park, K. C., Tomiyasu, H. : *Chem Commun.* **2004** (6), 694-695 (2003).
- 108) Sato, T., Osada, M., Watanabe, M., Shirai, M., Arai, K. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 4277-4282 (2003).
- 109) Köll, V. P., Brönstrup, B., Metzger, J. : *Holzforsch.* **33**, 112-116 (1979).
- 110) McDonald, E. C., Howard, J., Bennett, B. : *Fluid Phase Equilib.* **10**, 337-344 (1983).
- 111) Labrecque, R., Kallagulle, S., Grandmalson, J. L. : *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **23**, 177-182 (1984).
- 112) Poirier, M. G., Ahmed, A., Grandmaison, J. L., Kaliaguine, C. F. : *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 1738-1743 (1987).
- 113) Minami, E., Saka, S. : *J. Wood Sci.* **49**, 73-78 (2003).
- 114) Yamazaki, J., Minami, E., Saka, S. : *Proc. Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Victoria, 2004, in press.
- 115) Rezzoug, S. A., Capart, R. : *Biomass and Bioenergy* **11**, 343-352 (1996).
- 116) Ishikawa, Y., Saka, S. : *Cellulose* **8**, 189-195 (2001).
- 117) Yokoyama, C., Nishi, K., Otake, K., Takahashi, S. : *J. Jpn. Petroleum Inst.* **37**, 34-44 (1994).
- 118) Tsujino, J., Kawamoto, H., Saka, S. : *Wood Sci. Technol.* **37**, 299-307 (2003).
- 119) Minami, E., Kawamoto, H., Saka, S. : *J. Wood Sci.* **49**, 158-165 (2003).
- 120) 坂 志朗, 南 英治 : *プレインテクノニュース* **93**, 9-12 (2002).
- 121) 坂 志朗, 南 英治 : *ECO INDUSTRY* **7**, 5-13 (2002).
- 122) Shioji, M., Ishiyama, T., Minami, E., Saka, S. : *Proc. Kyoto Univ. Int. Symp. on Post-Petrofuels in the 21st Century*, Montreal, Canada, 2002, pp. 321-324.
- 123) Köll, P., Borchers, G., Metzger, J. O. : *J. Anal. Appl. Pyro.* **19**, 119-29 (1991).
- 124) Kawamoto, H., Hatanaka, W., Saka, S. : *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **70**, 303-313 (2003).
- 125) Calimli, A., Olcay, A. : *Holzforsch.* **32**, 7-10 (1978).
- 126) Calimli, A., Olcay, A. : *Separation Sci. Technol.* **17**, 183-197 (1982).
- 127) 坂 志朗 : *Jasco Report 超臨界最新技術特集第3号*, 日本分光(株), 28-31 (1999).
- 128) Saka, S., Kusdiana, D. : *Fuel* **80**, 225-231 (2001).
- 129) Kusdiana, D., Saka, S. : *J. Chem. Eng Jpn.* **34**, 383-387 (2001).
- 130) Kusdiana, D., Saka, S. : *Fuel* **80**, 693-698 (2001).
- 131) Kusdiana, D., Saka, S. : *Bioresource Technol.* **91**, 289-295 (2003).
- 132) Kusdiana, D., Saka, S. : *JAOCS* **81**, 103-104 (2004).
- 133) Kusdiana, D., Saka, S. : *Appl. Biochem. Biotechnol.* **115**, 781-791 (2004).
- 134) 坂 志朗 : *J. Jpn. Inst. Energy* **84**, 413-419 (2005).