木材の急速熱分解に及ぼすアルカリ金属塩の効果 *

大　原　聖　美 **
加　藤　貴　史 **

Effect of Alkali Metal Salts on Rapid Pyrolysis of Wood

Kiyomi OHARA** and Takafumi KATO**

The rapid pyrolysis of sugi (*Cryptomeria japonica*) and konara (*Quercus serrata*) impregnated with alkali metal salts (K_2CO_3, CH_3COOK, Na_2CO_3, and CH_3COONa) in an argon atmosphere was performed using a cylindrical reactor equipped with an infrared gold image furnace. Wood samples were heated to 800 °C from room temperature at a heating rate of 30 °C/s and kept for 1 min. In the presence of alkali metal salts, the yields of chars and gaseous products such as H_2 and CO_2 increased markedly, and the gross yields of H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, and C_2H_6 increased by 2-8 wt%. The specific surface areas of the chars from potassium-impregnated samples were larger than those of chars from sodium-impregnated samples. In particular, chars from both sugi and konara with CH_3COOK had high surface areas (nearly 770 m^2/g). Micropores were well developed in chars formed by potassium impregnation, and peaks of pore size distributions were seen at about 0.8 nm. These findings suggest that potassium salts enhance the pyrolytic gasification of wood components, especially cellulose and hemicellulose, resulting in increased gas yields and the development of char porosity.

Key Words : Pyrolytic Gasification, Wood, Alkali Metal Salt, Porous Carbon

１．緒　言

近年，化石燃料の枯渇や二酸化炭素の大量放出による地球温暖化，循環社会の形成といった諸問題に対し，バイオマスは大きく貢献できる再生可能な資源として期待されている．世界有数の森林国である我が国は木質バイオマスに恵まれるため，間伐材や製材に伴う木屑，建築廃材などを積極的に活用し，エネルギーや化学原料，または炭素材料としてリサイクルする試みがなされてきた[1-5]．例えば，木材を水蒸気，酸素，固体触媒などの存在下で熱分解ガス化することによる水素の製造[6-8]や，メタノールやジメチルエーテルといった液体燃料合成の技術開発[9]が進められている．しかし，木材から生じる熱分解生成物は，原料の種別はもちろん，温度や雰囲気といった加熱の条件，さらには反応器の様式によっても変化するなど，反応プロセスを構築する際の課題は多い．熱分解ガス化では，揮発性液状化合物であるタールと炭化物残渣であるチャーが副生するため，これら副生物の生成反応を制御しながら，目的とするガス成分を効率よく得るための方策が必要となる．これらの点については，原料の反応性の検証はもとより，水蒸気や酸素などの外部ガス化剤の導入，タール分解触媒の添加，高い昇温速度で原料を加熱して揮発成分の放出を促す急速熱分解法の採用といった加熱条件に関する工夫など，種々の対策が講じられているものの，チャーの排出をなくすことは困難である．副生したチャーは焼却して熱や電気エネルギーを回収する策も有益であるが，昨今の二酸化炭素排出抑制の強い要求等を考慮すれば，必ずしもこれが最善ではない．燃焼によって放出された二酸化炭素は森林に還流するとはいえ，木の生長は遅いため，それには数年から数十年もの時間が必要となりうることを考慮する必要がある．

ところで，チャーはその炭化やガス化反応を制御すれば微細孔が発達した構造をとることが知られている．例えば，種々のバイオマスを炭酸カリウムや水酸化カリウムなどと混合して熱分解すれば，生じるチャーは高い比表面積をもった活性炭となることが報告されている[10-16]．これは薬品賦活とよばれる活性炭製造法の一つであり，アルカリ金属化合物が炭素質を浸食してガス化すること

＊平成 25 年 11 月 30 日受付
** 化学システム工学科

によって多数の微細孔が形成され，比表面積値が増大する[17]．活性炭をはじめとする多孔質炭素は，古くから脱臭や脱色，調湿，環境浄化，土壌改良などの用途に広く利用されてきた．バイオマス資源の活用が盛んに議論されるようになった近年では，バイオマス由来の炭化物を燃やすことなく有用な材料（エコカーボン）として利用することを通じて，二酸化炭素の削減と長期固定化等の課題の解決に貢献しようとする活動も注目されている[18]．

本研究において著者らは上述の点に着目し，ガスの生成状況とチャーの性状の両面から調査を行った．すなわち，カリウムまたはナトリウムを含むアルカリ金属塩を含浸した木材を急速熱分解することによって，排出されるチャーにはエコカーボンとなり得るような多孔性を付与すると同時に木材のガス化も促すことを目的として，アルカリ金属塩が熱分解ガスの収率と組成，ならびにチャーの収率と比表面積値の変化に及ぼす影響を調べた．木材試料には我が国の代表的な針葉樹であるスギと広葉樹のコナラを選択し，アルカリ金属塩には炭酸カリウム，酢酸カリウム，炭酸ナトリウム，酢酸ナトリウムの4種を用いた．また，これらのアルカリ金属塩の作用を考察するために，スギとコナラの各々から抽出したホロセルロースとジオキサンリグニン，および市販試薬のセルロースとキシランの熱分解実験も行った．

２．実験方法

２．１　試料調製

木材試料には，目開き246μmの標準ふるいを通過したスギ（*Cryptomeria japonica*）とコナラ（*Quercus serrata*）の粉末（富山県砺波森林組合提供）を用いた．また，これらの木粉から抽出したホロセルロース，ジオキサンリグニン，および市販試薬のセルロース（Merck）とキシラン（関東化学）も実験に供した．Table 1には本研究で用いたスギとコナラのクラーソンリグニン量と元素分析値を示す．

ホロセルロースの抽出は亜塩素酸ナトリウム法に従った[19]．木粉をソックスレー抽出器に入れ，エタノールとベンゼンの混合溶剤（1:2 v/v）を加えて6時間沸騰還流することで脱脂木粉を得た．次に脱脂木粉を蒸留水，酢酸，亜塩素酸ナトリウムと共に70～80℃の湯浴中で加熱した．加熱中は10分おきに軽く振り混ぜ，さらに1時間毎に亜塩素酸ナトリウムと酢酸をスギでは4回，コナラでは3回加えた．内容物を濾別後，蒸留水とアセトンで洗浄し，ホロセルロースを得た．

ジオキサンリグニンの抽出はPepperとSiddiqueullah[20]の方法に従った．脱脂木粉をジオキサンと0.2mol/L塩酸の混合液（9:1 v/v）に加え，90～95℃で4時間還流加熱した．次に内容物を濾別して濾液を採取し，濾液中のジオキサンをエバポレーターで揮発させた後，残液に水を加えて析出したリグニンを遠心分離して回収した．回収したリグニンは水で数回洗浄して残留塩酸を除き，ジオキサンリグニンを得た．

これらの試料粉末は，そのまま，あるいはK_2CO_3（和光純薬工業），CH_3COOK（和光純薬工業），Na_2CO_3（和光純薬工業），またはCH_3COONa（和光純薬工業）の含浸処理を行い，ペレット状に成型して熱分解実験に供した．濃度が2.5mol/Lとなるように調製した含浸試薬の水溶液20mLに試料2.0gを24時間浸した後，50℃で24時間以上加熱して水分を蒸発させ，試料1.0gあたりの試薬含浸量が0.025molとなるように調節した．次にこれらの試料を錠剤成型器に入れて6MPaの圧力で10分間加圧することで，直径13mmのペレット4個を得た．

２．２　熱分解実験

試料の加熱には既報[21]と同様に赤外線ゴールドイメージ炉（アルバック理工RHL-E45N）を使用し，反応器には内径3cm，長さ40cmの透明石英管を用いた．一列に並べて置いた4個のペレットが炉の中央部に位置するように反応器を設置し，アルゴンガスを500mL/minで通じながら，毎秒30℃で800℃まで昇温し，その温度を1分間保持することで熱分解を行った．生成したガスは，ドライアイスとエタノールの混合スラリーにより約-70℃に保ったコールドトラップに通すことで同伴する揮発性液状生成物を除いた後，ガスバッグに捕集した．ガス中

Table 1.　Lignin contents and elemental compositions of wood samples.

Sample	Ultimate analysis [wt%, d.b.]				Klason lignin
	C	H	N	O(diff.)	[wt%, d.b.]
Sugi wood	50.03	6.03	0	43.94	30
Sugi-holocellulose	45.01	5.82	0	49.17	-
Sugi-dioxane lignin	63.99	5.75	0	30.26	-
Konara wood	47.70	6.00	0.18	46.12	14
Konara-holocellulose	45.02	5.79	0	49.19	-
Konara-dioxane lignin	61.22	6.12	0.10	32.56	-

Table 2.　Yields of pyrolysis products from wood samples in the absence and presence of alkali metal salts.

Smple	Impregnant	Yield [wt%]			Product gas composition [mol%]					
		Total gas	Char	Others	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6
Sugi	Wood only	17	17	66	18	45	17	14	4.3	1.2
	K_2CO_3	25	45	31	46	20	29	3.3	0.6	0.6
	CH_3COOK	25	47	28	39	15	20	24	1.3	1.7
	Na_2CO_3	21	30	49	48	21	24	5.9	0.9	0.8
	CH_3COONa	25	36	39	21	20	29	24	3.5	3.2
Konara	Wood only	20	11	69	20	45	17	13	4.4	1.2
	K_2CO_3	25	23	52	37	16	40	5.8	0.9	0.9
	CH_3COOK	25	34	42	37	16	23	21	1.5	1.3
	Na_2CO_3	22	30	48	31	17	39	9.6	1.6	1.6
	CH_3COONa	26	26	49	26	18	27	22	3.5	2.5

のH_2，CO，CO_2をTCDガスクロマトグラフ（島津製作所GC-8AIT）で，CH_4，C_2H_4，C_2H_6はFIDガスクロマトグラフ（島津製作所GC-8APF）で定量した．反応管内に残留したチャーは全て回収した後，Hayashiら[13]と同様に熱水で洗浄することで残留試薬を除去した．熱分解生成物の収率は木材あるいは木質成分1.0gあたりの生成量として求めた．

さらに，試料の熱分解挙動を調べるために，熱天秤（島津製作所TGA-50）を用いて熱重量曲線（TG曲線）および微分熱重量曲線（DTG曲線）の測定も行った．試料約13mgを白金セルに入れ，50mL/minのアルゴンガス流通下，昇温速度10℃/minで1000℃まで加熱した．

２．３　チャーの多孔性評価

比表面積・細孔分布測定装置（Micromeritics Tristar-3000およびASAP2020）を用いて，チャーのBET比表面積と細孔径分布測定を行った．熱水で充分に洗浄したチャーを100℃で一晩乾燥し，さらに減圧下200℃で2～3日間脱気を行った．次いで，液体窒素温度における窒素吸脱着測定からBET比表面積を求め，*t*-プロット法によりミクロ孔表面積を得た．チャーの表面形態は走査型電子顕微鏡（SEM, 日本電子JSM-6060）で観察した．

３．結果と考察

木材試料から生成したガスとチャーの収率，およびガス組成について，4種のアルカリ金属塩の添加による変化をTable 2に示す．チャー収率は全ての金属塩で増加し，コナラよりもスギの方が大きくなった．これはスギのリグニン含有率に起因し，熱分解性が低くチャーを形成しやすいリグニンをより多く含むことが影響していると考えられる[22]．チャーの増加割合は両木材とも概ね単独熱分解時の2～3倍となった．全ガス収率は，試薬によって差はあるものの，含浸によって明らかに増す方向にあり，炭酸塩では主に水素と二酸化炭素が，酢酸塩では水素，二酸化炭素，メタンが収率の増加に寄与し，一酸化炭素は全試薬で減少した．ただし，ガスは炭酸塩と

Table 3.　Specific surface areas of obtained chars.

Smple	Impregnant	BET surface area $[m^2/g]$	*t*-plot Micropore area $[m^2/g]$
Sugi	Wood only	39	31
	K_2CO_3	361	252
	CH_3COOK	771	654
	Na_2CO_3	154	80
	CH_3COONa	169	128
Konara	Wood only	22	15
	K_2CO_3	616	513
	CH_3COOK	766	651
	Na_2CO_3	88	41
	CH_3COONa	114	64

酢酸塩そのものの分解によっても発生しうるため，ガス収率の増分は木材由来のガスのみによるものとは限らず注意を要する．メタン分率は酢酸塩で増加し，炭酸塩では逆に減少していること，また，二酸化炭素の分率増加は炭酸塩で目立つことから，ある程度は試薬から発生したガスが収率の増加に関与していると考えられるが，一方で水素分率は全試薬で増しており，特に分子中に水素を含まない炭酸カリウムでもスギとコナラの双方で水素生成量が大きい．Wangら[23]も，樹種は異なるが，炭酸カリウムがマツ材からの水素生成を促すことを報告しており，本研究のアルカリ金属塩がスギとコナラのガス化を促す効果をもつことは明らかであろう．

Table 3には得られたチャーのBET比表面積とミクロ孔表面積を示す．スギとコナラを単独熱分解して得られたチャーのBET比表面積はそれぞれ39m^2/gと21m^2/gであった．これに対して，アルカリ金属塩の含浸後は表面積が著しく増し，その効果はナトリウム塩よりもカリウム塩の方が高い．本研究とは試料と加熱の条件が異なるものの，カリウム塩の優位性の指摘はHayashiら[14]の報告にもある．Hayashiらは，炭酸カリウムを含浸したリグニンを昇温速度10℃/minで800℃まで加熱し同温度を60分間保持したところ，得られたBET比表面積値は約2000 m^2/gと炭酸ナトリウムを用いた場合の約2.5倍となったことを示した．本実験は800℃で1分間の加熱にとどまるが，コナラと炭酸カリウムを組み合わせた場合の比表面積は約620 m^2/g，酢酸カリウムを用いた場合はスギ，コナラとも770 m^2/gに達し，短い反応時間でも表面積が比較的大きなチャーが得られた．また，生成した細孔は主に径が2nm以下のミクロ孔からなり，細孔径分布のピークは約0.8nmにあった．

ところで，木材の熱分解生成物をガス，タール，チャーの三種とすれば，熱分解の経路と生成物との関連はFig. 1のような図に表すことができ，アルカリ金属塩の作用は，経路①～③のような一次反応への関与と，経路④～⑥のような二次反応への関与の二つに分けて考えることができる．本実験では，Table 2に示したように，アルカリ金属塩の添加によってガスとチャーの収率は増し，主にタール分からなるその他の成分は減少した．カリウムやナトリウムの存在下で有機物を熱分解した既往の研究[14-16,23-30]では，本実験と同様にガスまたはチャーの増加，タール減少の報告が少なくない．例えば，Wangら[23]によるマツ材と炭酸カリウム，Di Blasiら[24]によるモミ材と水酸化カリウムの報告では，いずれもガスとチャー収率の増加がみられ，タールの減少にはそのガス化などの二次反応の関与が示唆されている．また，林ら[15]は水酸化カリウムがビール粕の炭化に際してタールの生成を抑制することを指摘した．つまり，これらのことを勘案すれば，本実験でのガス収率の増加には，経路①（木材の一次分解と炭化に伴うガス生成）と経路④（タールの二次分解または重縮合に伴うガスの放出）の

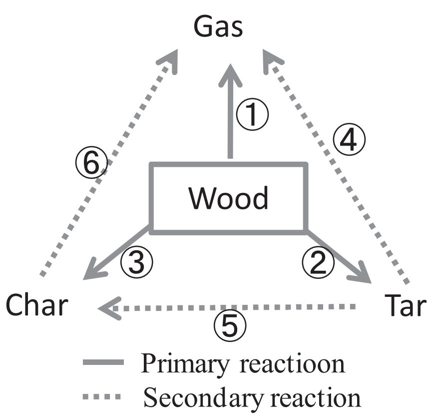

Fig. 1.　Reaction paths and products of wood pyrolysis.

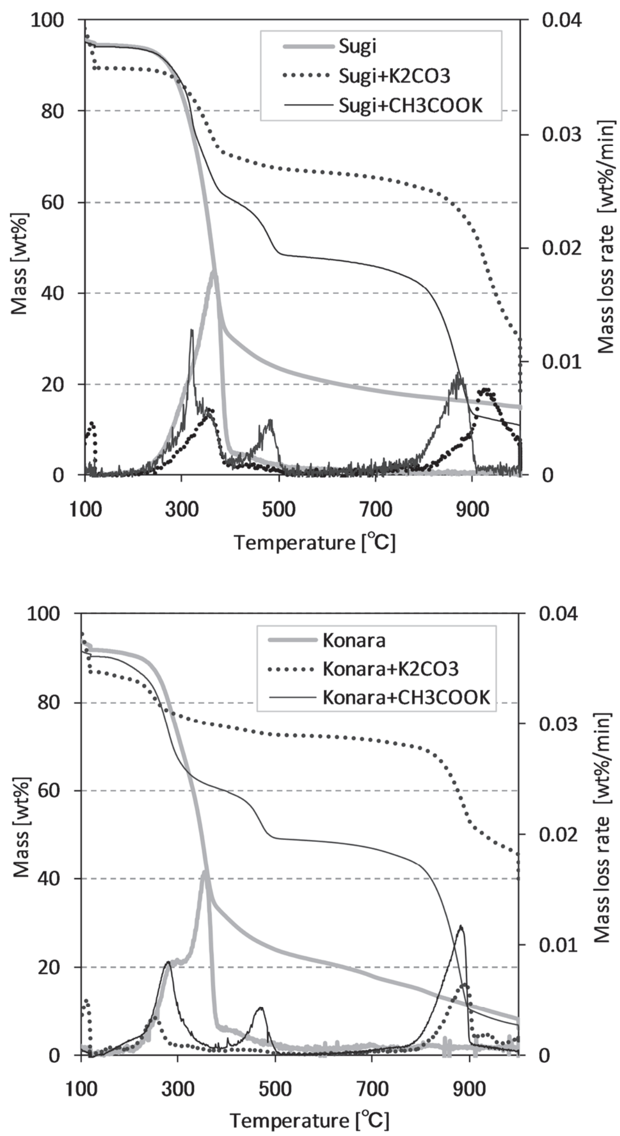

Fig. 2.　TG and DTG curves of wood pyrolysis.

Table 4. Yields of pyrolysis products from wood components in the absence and presence of potassium carbonate.

Smple	Impregnant	Yield [wt%]			Product gas composition [mol%]					
		Total gas	Char	Others	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6
Holocellulose	-	22	23	55	22	29	36	9.6	2.4	1.3
(Sugi)	K_2CO_3	31	27	42	38	16	37	5.5	1.3	1.6
Holocellulose	-	21	21	58	15	38	33	11	2.6	1.3
(Konara)	K_2CO_3	34	20	46	41	15	37	5.4	1.3	0.7
Cellulose	-	13	7.5	80	12	58	17	7.7	4.7	0.9
	K_2CO_3	26	7.3	66	14	16	64	3.5	1.4	1.0
Xylan	-	19	24	57	9	39	37	11	2.8	1.7
	K_2CO_3	28	20	52	38	14	42	4.9	0.9	0.8
Dioxane lignin	-	20	24	56	16	48	9	22	3.3	2.2
(Sugi)	K_2CO_3	15	31	54	33	11	47	8.8	0.0	0.0
Dioxane lignin	-	20	23	57	13	45	11	24	5.9	2.4
(Konara)	K_2CO_3	23	43	34	42	10	36	9.4	1.9	1.0

寄与が大きいと推測できる．ガスが増加する要因としては他に経路⑥（チャー中の炭素のガス化）も考えられ，例えばMcKee[25]，Hayashiら[10,13,14]，Adinataら[16]は，炭素は一酸化炭素として気相に除去されると指摘した．また，Raymundo-Pineroら[26]は700℃以上における炭酸カリウムと炭素の反応機構として次式(1)～(3)をあげ，ナトリウムについても同様の機構でガス化が進むとみられている．

$$C + K_2CO_3 \rightarrow K_2O + 2CO \quad (1)$$

$$K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2 \quad (2)$$

$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO \quad (3)$$

本実験で得られたチャーは，Table 3に示したように，アルカリ金属塩の添加によって比表面積が著しく増しており，これは式(1)および(3)のようなガス化反応によりチャー内部に微細孔が発達したためとも考えられるが，本実験の反応時間は800℃で1分と短い上にアルカリ金属塩添加後は一酸化炭素の収率が減少した点も踏まえれば，ガスの増加に対する経路⑥の寄与は経路①や④と比べて相対的に小さいと思われる．

Fig. 2には，カリウム塩を含浸した場合について，スギとコナラのTGおよびDTG曲線を示す．木材試料単独のときはスギ，コナラとも200℃を超えた付近から重量は大きく減り始め，約370℃で重量減少速度が最大に達した後，400℃以上の温度域では炭化の進行に伴って緩やかな重量減少が進んだ．対して，カリウム塩を加えた場合のDTG曲線はこれとは様相が異なる．炭酸カリウム含浸時はスギが約360℃，コナラは約260℃に重量減少のピークがあり，酢酸カリウムでのピークはスギが約330℃，コナラは約280℃であった．つまり，カリウムには熱分解をより低い温度領域から進行させる作用があり，その傾向はスギよりもコナラの方が顕著であることが判った．なお，酢酸カリウム含浸試料のDTG曲線にみられる約440℃のピークは酢酸カリウムそのものの熱分解に起因するものである．温度が800℃以上になるとカリウムの作用のためにチャーのガス化が激しくなり，重量減少速度はスギと炭酸カリウムで約930℃，スギと酢酸カリウムでは約880℃，コナラでは炭酸カリウムと酢酸カリウムの双方とも約880℃でピークとなった．また，酢酸カリウムによる880℃付近の重量減少ピークはコナラの方が大きい．炭酸カリウムを含浸した場合の800℃以上のDTG曲線には，炭酸カリウム自体の分解に伴う重量減少も加味されているため，チャーのガス化に伴う重量減少のみが反映されているわけではないが，これらのことはチャーのガス化反応はスギよりもコナラが進行しやすいことを示唆し，Table 3においてコナラが炭酸カリウムと酢酸カリウムの双方で大きな比表面積を示した結果を裏付けるものと考えられる．

Table 4には，炭酸カリウムを使用した場合について，木質成分の熱分解生成物の分布を示す．炭酸カリウムによるガス組成の変化はTable 2の木材と同様の傾向を示し，全体的に水素と二酸化炭素の分率が増加して，一酸化炭素や炭化水素ガスは減少した．全ガス収率は，試薬のセルロースとキシラン，およびスギとコナラのホロセルロースは炭酸カリウム含浸後に大きく増加したのに対し，ジオキサンリグニンではコナラで若干の増加，スギでは減少となった．また，カリウム存在下でのチャー収率は，両木材ともジオキサンリグニンは明らかに増加したのに対し，ホロセルロース，試薬のセルロースとキシランでは減少の傾向が強い．Fig. 3には，スギを例として，ホロセルロースとジオキサンリグニンから生成したチャーのSEM像を示す．コナラのチャーの表面形態もスギとほぼ同様であった．炭酸カリウムの存在下で生成したチャーには，特にホロセルロースにおいて，表面に多数の気泡が生じた痕跡が認められた．チャーのBET比

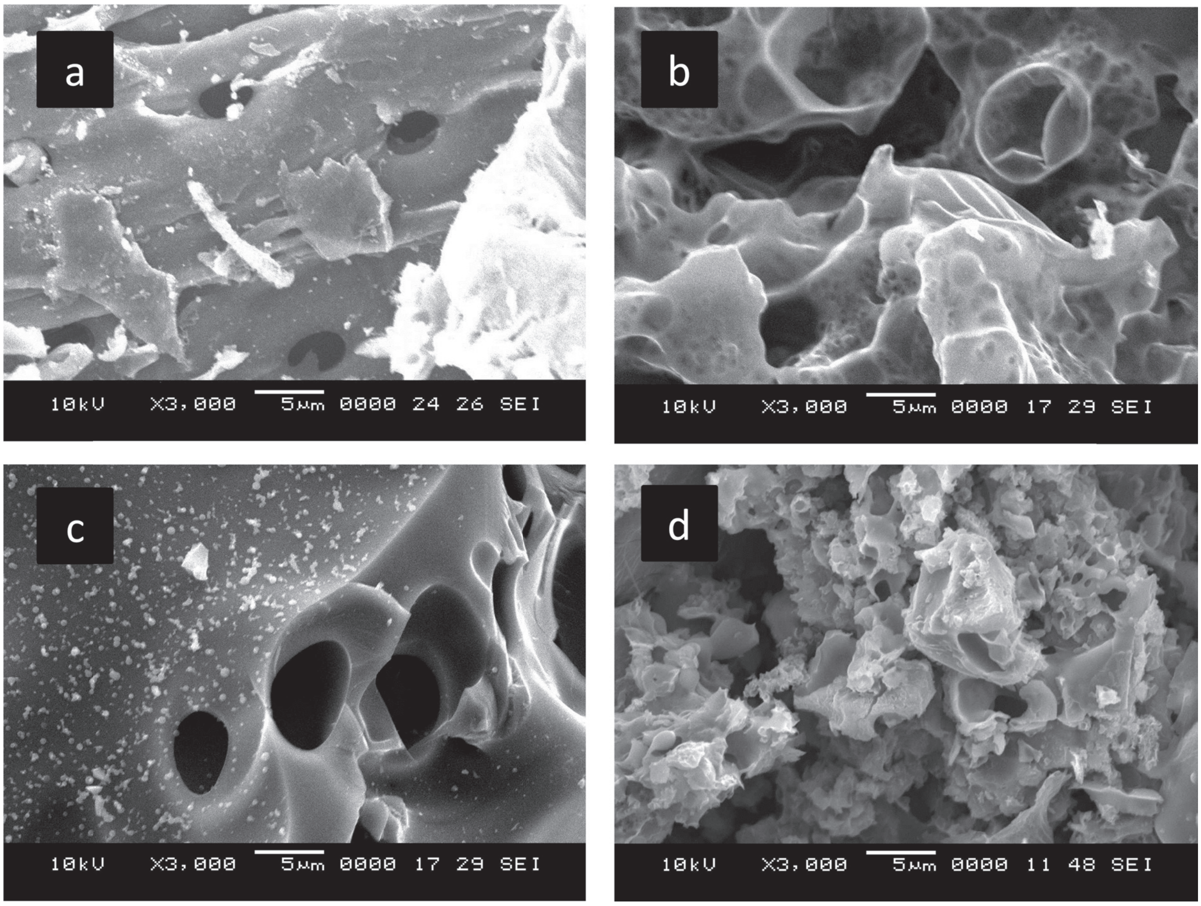

Fig. 3. SEM images of the char samples obtained from sugi. (a) holocellulose; (b) holocellulose impregnated with K_2CO_3; (c) dioxane-lignin; (d) dioxane-lignin impregnated with K_2CO_3.

表面積は，含浸なしの場合は16 m^2/g以下と小さな値しか得られなかったが，含浸後はホロセルロースがスギとコナラでそれぞれ352 m^2/g，267 m^2/g，ジオキサンリグニンはスギとコナラでそれぞれ192 m^2/g，178 m^2/gとなり，ホロセルロースのチャーはリグニンのチャーよりも多孔性に富むことが判った．以上のことから，カリウムは主に木材中のセルロースやヘミセルロースに作用し，これら多糖類の分解とガス化を促す効果が強いといえる．

４．結　論

カリウムまたはナトリウムの炭酸塩，あるいは酢酸塩を含浸したスギとコナラを800℃で1分間急速熱分解すれば，含浸なしの場合よりもガス収率が増し，短時間の加熱でも比表面積が約770m^2/gと比較的大きなチャーを得ることができた．アルカリ金属はタールの生成抑制または分解・重合の促進，チャー形成の促進とガス化，それらに付随するガス収率とチャーの多孔性の増加を招き，その影響はリグニンよりもセルロースやヘミセルロースの方が大きいと考えられた．また，同じカリウム化合物でも，酢酸カリウムはスギとコナラのどちらに対してもチャーの比表面積を増す効果が高いが，炭酸カリウムはスギに対してはコナラの6割程度の比表面積しか与えず，さらに同一木材間でも炭酸カリウムの効果は酢酸カリウムよりも小さくなった．アルカリ金属塩の熱的な性質や反応性の差なども熱分解生成物の収率と性状に強く影響すると考えられる．

謝　辞

本研究を行うあたり，文部科学省平成19年度私立大学等研究設備整備費等補助金（表面・微細孔分析システム）の援助を受けました．当学科の重松幹二教授には有益なご助言をいただきました．また、実験にご協力いただいた安髙美奈子，岩本幸恵，野中麻理恵，小山佳織，瓦林万里子，松本英二の諸君に謝意を表します．

文　献

1) 河本晴雄：木材工業 **58**(7), 305-310 (2003).
2) 堀尾正靭：ケミカル・エンジニヤリング **48**(8), 595-602 (2003).

3) 坂輪光弘：日本エネルギー学会誌 **86**(9), 736-742 (2007).
4) 大島久満, 北村寿宏, 佐藤利夫, 石飛裕司, 長野和秀：廃棄物学会論文誌 **18**(3), 211-217 (2007).
5) 野中　寛：化学工学 **73**(8), 366-369 (2009).
6) 伏見千尋, 堤　敦司：ケミカル・エンジニヤリング **46**(9), 699-704 (2001).
7) 川本克也, 倉持秀敏, 呉　畏：廃棄物学会論文誌 **15**(6), 443-455 (2004).
8) 細貝　聡, 林　潤一郎：エネルギー・資源 **26**(3), 178-182 (2005).
9) 森　龍太郎, 大木良典, 武野計二, 松本啓吾, 小林由典, 石井弘実：三菱重工技報 **45**(1), 62-64 (2008).
10) Hayashi, J., Horikawa, Takeda, I., Muroyama, K., Ani, F. N.: *Carbon* **40**(13), 2381-2386 (2002).
11) 脇坂博之, 三宅　肇, 河原　豊：炭素 No.224, 272-275 (2006).
12) 山下範之, 町田 基, 相川正美, 立本英機：木材学会誌 **55**(5), 299-304 (2009).
13) Hayashi, J., Horikawa, T., Muroyama, K., Gomes, V. G.：*Micopor. Mesopor. Mater.* **55**(1), 63-68 (2002).
14) Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama., K., Watkinson, A. P.: *Carbon* **38**(13), 1873-1878 (2000).
15) 林　順一, 久保綾子, 古川　朗, 室山勝彦：化学工学論文集 **26**(2), 293-297 (2000).
16) Adinata, D., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K.: *Bioresour. Technol.* **98**(1), 145-149 (2007).
17) 安部郁夫：炭素 No.225, 373-381 (2006).
18) 安部郁夫：炭素 No.220, 310-318 (2005).
19) 日本木材学会編：“木質科学実験マニュアル”, 文永堂出版, 東京, 2000, pp.93-94.
20) Pepper, J. M., Siddiqueullah, M.: *Can. J. Chem.* **39**(7), 1454-1461 (1961).
21) 大原聖美, 近藤麻耶, 加藤貴史：木材学会誌**54**(3), 147-152 (2008).
22) Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Zheng, C.: *Fuel* **86**(12-13), 1781-1788 (2007).
23) Wang, Z., Wang, F., Cao, J., Wang, J.: *Fuel Process. Technol.* **91**(8), 942-950 (2010).
24) Di Blasi, C., Galgano, A., Branca, C.: *Energy & Fuels* **23**(2), 1045-1054 (2009).
25) McKee, D. W.: *Fuel* **62**(2), 170-175 (1983).
26) Raymundo-Pinero, E., Azais, P., Cacciaguerra, T., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Beguin, F.: *Carbon* **43**(4), 786-795 (2005).
27) Nowakowski, D. J., Jones, J. M., Brydson, R. M. D., Ross, A. B.: *Fuel* **86**(15), 2389-2402 (2007).
28) Kuchonthara, P., Vitidsant, T., Tsutsumi, A.: *Korean J. Chem. Eng.* **25**(4), 656-662 (2008).
29) Yang, H., Yan, R.,　Chan,H.,　Zheng, C.,　Lee, D. H., Liang, D. T.：*Combust. Flame* **146**(4), 605-611 (2006).
30) Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S.: *J. Wood Sci.* **53**(4), 351-357 (2007).