

我が国におけるバイオマスリファイナリーシステムの 設計とその要素技術の現状

Design of Biomass Refinery System in Japan and Current Status of Biomass Conversion Techniques

下ヶ橋 雅 樹*・迫 田 章 義*

Masaki SAGEHASHI and Akiyoshi SAKODA

1. はじめに

現代の社会構造が石油資源に極めて強く依存していることは周知の事実である。石油資源の利用は、エネルギー資源としての利用はもとより、物質資源としての用途も多岐にわたっている。特にプラスチック製品は、快適な生活を維持するために利用されるばかりでなく、農業生産の場での生産効率の向上や、医療・保健衛生現場での利用など、現在の社会構造ではもはや石油化学製品なくしては最低限の生活を営むことすら困難な状況であろう。一方、石油資源が有限であることは自明であり、その燃焼による各種の環境問題も深刻化している。特にCO₂排出による地球温暖化の示唆や、石油精製・燃焼および廃棄物処理に伴うさまざまな健康影響物質が大气・土壌・水域中に放散されている事実などから、現代の石油基盤型社会構造は、持続性・循環性の面から見ると、およそ不適切な形態であると言わざるを得ない。

石油にかわる再生可能エネルギー基盤としては、太陽エネルギー、原子力エネルギー、及びバイオマスなどが挙げられるが、このうちバイオマスは、カーボンニュートラルであること、地域的に偏在しないこと、自然環境に対してインパクトが少なく、生態系と調和のとれた利用が可能であること、クリーンなエネルギー資源であること、莫大な賦活量があること等が利点として挙げられる。また、バイオマスは唯一の有機資源であり、適切な条件で処理することにより、セルロースやリグニンといった天然高分子の他、一酸化炭素や水素、メタンといったエネルギー的な価値を有するガス、糖類、アルコールやメチルエステルなどの液体燃料、無水糖類やフルフラール類、カルボン酸類などの工業原材料が得られる。また、ゼロエミッション構想に基づく廃棄物の再循環利用や、地球温暖化ガス排出の低減、各種有害物質との因果関係の強いプラスチック廃棄物の低

減と相まって、バイオマスリファイナリー型社会に対する要望は今後ますます高まっていくものと思われる。

そこで本稿では、特に日本国内におけるバイオマス原料の発生量と発生形態を確認するとともに、その化学変換技術を整理し、日本におけるバイオマスリファイナリーシステム創生のための方向性を考察することを目的とした。

2. 我が国の未利用バイオマス資源

高度に完成された石油精製分離技術によって、現在における石油の利用形態は、極めて多岐にわたっている。特に内燃機関燃料や、熱可塑性プラスチックの原料など、化学的操作性の極めて高い物質への変換が比較的容易に行えることが石油のもつ最大の利点の一つである。言い換えると、これらの物質は他の資源物質で代替することが困難であり、同時に現代社会の石油資源に対する依存性を低下させない原因でもある。従って、石油資源の代替を目標としたバイオマスリファイナリーシステムの構築は、これらの代替となりうる化学物質の安定的な製造の可否を判断しつつ行うべきである。すなわち、石油消費の実体（現状では、エネルギー源としておよそ314百万kL、うちガソリン56百万kL、軽油34百万kL、（資源エネルギー庁資料）、プラスチック原材料製造量がおおよそ14百万トン（日本プラスチック工業連盟資料）を把握し、内燃機関のエネルギー効率の上昇や、ポリマー化技術の進歩と歩調を合わせ、各種バイオマスの化学変換技術の最適化・高効率化をめざすことが、持続性を有するバイオマスリファイナリーシステムを構築する上で重要である。

また、原料となるバイオマスの調達に関しても検討を要する。すなわち、現実的にシステム資源として利用できるバイオマスは、集中的かつ安定的に発生しているものに限られよう。本邦における農林業未利用素材の発生密度を概観するため、図1に、主要な農業系廃棄物ならびに製材残材の各都道府県別の発生量（湿潤重量）をその都道府県の可住地面積で除して算出した発生密度と、各都道府県人口

*東京大学生産技術研究所 物質・生命部門

1000人当たりの発生量の関係を示す。この図は、縦軸が発生量の物理学的な集中度、すなわち原料としての質を、横軸が需要に対する発生量を示す。すなわち、グラフの左側にプロットがあれば、集中的に発生している資源であることを、上側に行けば需要に対して十分な供給がなされる資源であることを意味する。総括して、図の右上部分にプロットが集まれば、資源として良好であることを意味する。図から、稲ならびに製材残材においてグラフの右上部分にプロットが集まっており、同素材が日本国内におけるバイオマスリファイナリーシステム原料として適切であることが伺える。さらに、実際に輸送の問題を考える場合には、その経済的な輸送距離（例えば木材であれば約60 km）を考慮する必要がある。輸送距離は原料（本質的な意味では炭素）の密度に影響され、効率的な調達にはバイオマスの効果的な減容方法の開発なども必要である¹⁾。また、日本の、特に大都市部のような人口密度の極めて高い地域においては、生ゴミ（年間150 kg/人程度）、廃植物油（年間4 kg/人程度）、或いは古紙（年間120 kg/人程度）も集中的に発生しており、資源としての有効性を有している。

3. バイオマス変換技術

バイオマス変換技術は、工業原料化技術とエネルギー回収のための変換技術に大別され、後者は直接燃焼による熱エネルギー、或いはタービン可動のための物理学的エネルギー回収プロセス（直接的エネルギー化プロセス）と、各燃料物質への変換プロセス（間接的エネルギー化プロセス）に分類できる。本稿ではこのうち工業原料化についてはリグノセルロース系素材と植物油の2つに関して、燃料利用に関しては、デンプン系・アミノ酸系素材を含む食品廃棄物全般も含めて、その代表的な処理プロセス及びその生成物の利用方法に関して述べる。

3.1. リグノセルロースの工業原料化プロセス

3.1.1. 無機酸加水分解とその生成物の材料利用

無機酸を用いた加水分解は、リグノセルロース系素材の主成分であるセルロース及びヘミセルロースの糖化に有効である。無機酸加水分解は用いる酸の濃度により希酸加水分解と濃酸加水分解に大別され、それぞれのメカニズムは異なる²⁾。

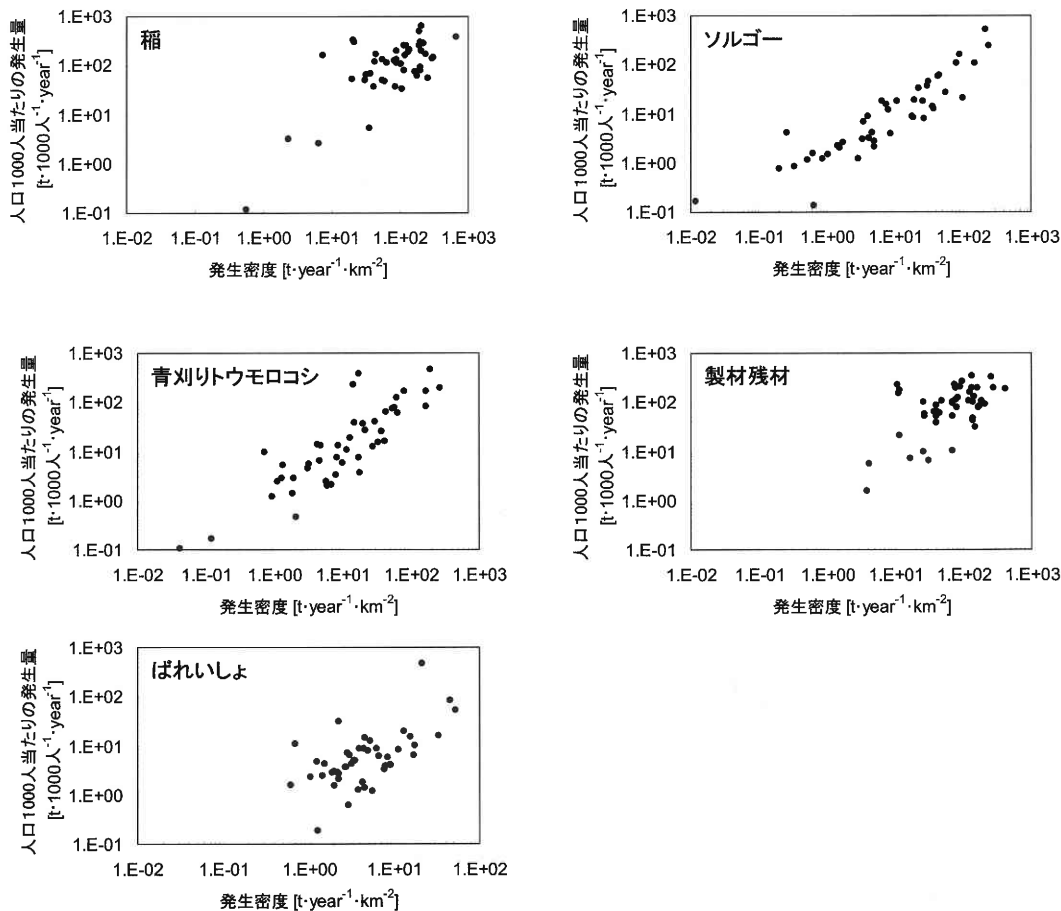


図1 本邦における農林業系未利用バイオマスの発生密度と発生量

一方、これらのプロセスで得られる低分子糖類をモノマーとした高分子合成法も提唱されている³⁾。さらに、近年商品化された生分解性プラスチックのうち、ポリ乳酸 (Nature Works[®] (カーギルダウ), ラクティ[®] (島津製作所), 及びレイシア[®] (三井化学) など) の原料モノマーとなる乳酸は、糖液の乳酸発酵により得られる⁴⁾。この乳酸を直接重合 (レイシア[®]) 或いは開環重合 (NatureWorks[®], ラクティ[®]) することによってポリ乳酸を得る⁵⁾。同法において、通常は糖質への転換効率のよいでんぷん質を原料として用いるが、古紙を原料とした例もある⁶⁾。また、ホローファイバを用いた連続的な乳酸分離プロセスの検討⁷⁾もあり、乳酸がバイオマスリファイナリーシステムのキーコンパウンドとなる可能性は高い。

一方、糖類よりさらに酸触媒による分子内脱水縮合や分解反応を進めて、古くから化学原料として注目されているフルフラール⁸⁻¹⁰⁾ や 5-ヒドロキシメチルフルフラール (5-HMF), 及びレブリン酸などの工業有価物を得る方法もある。フルフラールはフェノール等との共重合によりポリマーが合成され、東欧諸国などで接着剤や耐腐食性のコート剤などに用いられている。一方、フルフラールの還元体であるフルフリルアルコールからは金属鑄造型などに用いられる茶色のポリマーが得られる⁸⁾。もみ殻を硫酸酸性条件下で処理した場合のフルフラール収率はおよそ 1~10 wt %^{9,11)} と報告されている。この数値は理論収率のおよそ半分以下であるが、これは系内でフルフラールの縮合反応⁸⁾ や反応中間体との樹脂化¹²⁾ などが無視できない速度で起こるためである。フルフラールの生成・分解速度に対する温度や酸濃度の影響の数値モデル解析例としては、Root ら¹³⁾ や Baugh ら¹⁴⁾ の例が挙げられる。また、Sako ら^{15,16,17)} は、超臨界 CO₂ を用いた反応場からのフルフラール抽出分離による収率上昇を実証した。5-HMF はフルフラールのヒドロキシメチル誘導体であり、主としてフルクトースから生成する。5-HMF はアルデヒド基とヒドロキシメチル基の 2 つの官能基を有するためポリマー原料としての用途が広く¹⁸⁾、バイオマスリファイナリーシステムにおいて中心的な物質となろう。尚、フルクトースから 5-HMF を経て、フランジカルボン酸を合成するプロセスの検討例もある¹⁹⁾。レブリン酸も 1870 年頃から生産されている物質であるが、原料が高価であることや、収率が低いことに加え、効率的な分離精製方法がないこと等が理由となり商業的な大量生産はほとんどなされていない。その化学的性質は Kitano ら²⁰⁾ や Ghorpade と Hanna²¹⁾ によってまとめられているが、ナイロンや合成ゴム原料としての用途があり、石油化学製品代替能は高く、生産プロセス検討例もいくつかある^{22,23)}。

3.1.2. 無触媒型加水分解

上述の無機酸触媒反応系は、反応速度が有意に促進され

ることから、これまで広く実用化されてきた。しかしながら、酸触媒のコストの問題や、排水処理の問題、装置の耐腐食性を高めなければならない点などと併せ、自律・持続型のバイオマスリファイナリーシステムを構築する上では、系外から触媒物質を添加する形態は好ましくない。こういった背景から、無機酸触媒添加法に変わり、自己水酸化反応や、高温高压水の特徴を活かした無触媒反応に注目が集まっており、今後バイオマスリファイナリーの中心を担うプロセスとして成熟していくであろう。

自己水酸化反応は、ヘミセルロース画分に含まれるアセチル基由来の酢酸を酸触媒として利用する方法と理解される²⁴⁾ が、これと同時に高压水は 200°C ~ 350°C の亜臨界状態では、イオン反応が卓越し、温度 374°C を越える超臨界状態では、ラジカル反応性が支配的となり²⁵⁾、それぞれ反応を促進する。バイオマスの自己触媒反応亜臨界・超臨界水反応の速度論的検討例は多数ある^{12,26-33)} が、特に興味深いものは、Sasaki ら^{28,29)} による亜臨界及び超臨界状態におけるセルロース分解過程の速度論的解析で、亜臨界状態ではセルロース可溶加速度が、超臨界状態では単糖・オリゴ糖の分解速度が系を律速することを明らかにした。

3.1.3. 乾式熱分解

バイオマスを酸素非存在下、乾式熱分解することによって、各種化学物質を得るプロセスも多数提唱されている。セルロース・ヘミセルロースの熱分解で得られる無水糖類のうち、レボグルコサンは木材熱分解時のタール中に多く含まれる成分である²⁴⁾ ように、バイオマスからの収率も高く、また光学活性ポリマー、生理活性多糖類、膨潤性ポリマーなどの原料として広く検討されている^{34,35)}。その収率上昇のため、超臨界有機溶媒抽出や無機塩除去^{36,37)}、高速昇温熱分解³⁶⁾、及びマイクロ波による熱分解^{34,38)} を検討した例などがある。一方、Berman³⁹⁾ はレボグルコサンからのポリマー合成経路を整理し、プラスチックなどへの用途を展望した。Lazdina と Apsite³⁵⁾ は、重合度 8~10 のポリレボグルコサンを合成し、pH や温度によって保水性を制御しうる機能性高分子を得た。一方、リグニン熱分解生成物は主としてタール分として回収されるが、その主たる成分はフェノール、グアヤコール、及び 2,6-ジメトキシフェノールの誘導体でありフェノール樹脂原料として期待される。

3.1.4. 液化

バイオマスの液化は、前節の乾式熱分解に比べて低温、高压、ならびにアルカリ触媒存在下で行う操作であり、原理的には大量の液体生成物を得ることができ、プロセス検討例もいくつかある⁴⁰⁻⁴²⁾。しかしながら同プロセスは装置・操作が複雑であるとともに、均一触媒を用いるなど熱分解プロセスと総合的に比較した場合高価なものとなり⁴³⁾、バイオマスリファイナリーシステムの中心を担うプロセス

としては、現状ではやや難がある。

3.1.5. 天然ポリマーとしての精製利用

プラスチック製造において石油化学産業を定着ならしめた最大の原因のひとつは、汎用性モノマーの分離精製技術とその高分子化技術の完成である。このような背景から、操作性のよいモノマー製造を中心にこれまで述べてきた。しかしながら一方で、リグノセルロースが高分子であることの特徴を活かし、直接的にプラスチックを製造する技術もまた注目すべきである。現在生産量は少なくなったものの、工業化された最初の合成樹脂である「セルロイド」はセルロースを原料としており、一時代の日本の化学産業を支えた重要な化学物質であった。また、セルロースのアセチル化によって得られる酢酸セルロースは、生分解性プラスチックとして注目されるセルグリーン®(ダイセル化学工業)に代表されるように、現在最も多量に工業生産されているセルロースエステルである。一方、リグニンを化学原料として用いる場合にも、高分子網目構造を保持したままの複合状態での利用も考えられる。尚、ヘミセルロースを高分子状態で抽出する方法はいまのところ報告例はない。

セルロース・リグニン抽出プロセスとしては、アルカリ蒸解法(クラフト)パルピング法、サルファイト蒸解パルピング法、各種有機溶媒によるソルベント分離法、及び蒸煮・爆砕法などが挙げられる⁴⁴⁾。

これからのプロセスから得られるリグニンの用途としては、サルファイトリグニンは、水溶性高分子電解質としてコンクリート混和剤や分散剤として広く使用されている。また、リグノスルホン酸はバニリン製造の主要原料ともなっている³⁾。一方、プラスチック原料という観点からは、小麦スターチ由来の成形フィルムへの改質のための添加が挙げられる^{45,46)}。また、リグニンをベースとしたポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタンの合成の検討も盛んに行われている⁴⁷⁾。

なお、リグニン抽出法に関しては、古典的な方法に加え、近年は相分離システムによるリグニン抽出法が注目されている⁴⁸⁾。さらに Ohmae ら⁴⁹⁾は、同法により抽出されるリグノフェノールのバイオポリエステル(バイオポール®、後述)への添加によりその延展性が飛躍的に上昇することを示した。

3.2. 植物油の工業原料化

植物油の主成分は、グリセロール骨格に、3つの脂肪酸がエステル結合したトリグリセリドである。トリグリセリドは、食品利用の他、コート剤、可塑剤、潤滑剤、農薬、ポリマー強化剤、及びインクなどに利用される。一方、このトリグリセリドは、二重結合やアシル炭素、エステル結合などの化学反応性の高い部位を有しているので、石油化学で行われる化学反応をそのまま取り入れることも原理的

に可能である。特にアクリルエポキシ化大豆油、マレイン酸エステル化大豆油モノエステル、マレイン酸・水酸化大豆油などは、化学合成やエンジニアリングプラスチック分野での利用が期待されている⁵⁰⁾。

また、微生物生成系生分解性プラスチックのポリヒドロキシ酪酸(ビオグリーン®(三菱ガス化学))やポリヒドロキシ酪酸・吉草酸共重合体(バイオポール®(日本モンサント、現在は撤退))は、植物油脂を基質として微生物によって製造することも可能である⁵¹⁻⁵⁴⁾。以上のことから、植物油系廃棄物は工業原料源としても今後注目されていく可能性が極めて高い。しかしながら、廃植物油を対象とした場合には、高濃度で含まれるフリーの脂肪酸⁵⁵⁾や水分が、これらの修飾反応や低分子化反応を阻害するばかりでなく分離精製に影響を与えることは自明であり、これらの点をいかに克服するかが今後の課題であろう。

3.3. エネルギー利用

3.3.1. 直接的エネルギー化プロセス

熱エネルギー回収を目的としたリグノセルロース系素材の熱分解すなわち直接的な燃焼プロセスの検討は古くから行われてきた。

リグノセルロースの直接燃焼による熱回収プロセスや発電プロセスは、家庭暖房用から100 MWレベルの発電用までと極めて適用範囲が広い。また、バイオマス発電効率はおおよそ20~40%とされるが、石炭発電プロセスにおいて石炭と共燃焼することにより、その潜在的エネルギーを十分に引き出せる等、エネルギー密度上昇による改善の余地がある⁴³⁾。素材種に関していうと、世界的に見ても、その易取扱性から特にもみ殻に注目が集まっており、流動層などを用いた燃焼効率上昇の検討が広く行われている⁵⁶⁻⁵⁸⁾。尚、リグノセルロースは通常水分を含んでおり、直接燃焼においてこの水分に起因するエネルギーロスはおおよそ20%とされる⁴³⁾。一方で、食品廃棄物は、上記リグノセルロース系素材と比較して、一般に極めて多量の水分を含有するため燃焼におけるエネルギー回収効率は悪く、最適な処理方法とは言い切れない。しかしながら、特に日本国内においては大部分の食品廃棄物が焼却処理されており、食品廃棄物の熱分解は現在の稼働プロセスと極めて近い処理、すなわち現状プロセスの最小限の変更によりバイオマスリファイナリー型社会基盤としうるものとは解釈できる。

3.3.2. 間接的エネルギー化(燃料化)

3.1.1.及び3.1.2.節で述べたリグノセルロースや、デンプン系素材から多量に得ることのできる糖類からは、発酵によってエタノールが得られる。デンプン系素材を利用した微生物或いは固定化酵素によるエタノール発酵プロセスは、ブラジルの Proalcohol に例を見るようにバイオマスの燃料化として最も一般に普及している。一方、農業系未利

用素材を用いた例としては、トウモロコシ茎^{59,60)}、稲藁⁶¹⁾、もみ殻⁶²⁾ 或いはバガス⁶¹⁾などを対象としたパイロットスケールスタディが行われている。同プロセスにおいては、加水分解過程に使用する硫酸の除去や、2次的に発生するフラン化合物や、リグニン由来のフェノール類などの微生物発酵阻害物質対策が重要である⁶³⁻⁶⁶⁾。

また、内燃機関燃料として用いることのできるメタノール、Fisher-Tropsch 反応の原料ガス⁶⁷⁾となる水素や一酸化炭素^{68,69,71-73)}、燃料電池⁷⁰⁾に使用される水素などにも注目が集まっている。また、グローバルバイオメタノール構想⁷⁷⁾なども、その一例と考えられる。さらに、食品廃棄物を多量に含む都市ゴミを窒素雰囲気下で熱分解した場合にも各種の有価ガスが得られ⁴³⁾、適切な熱分解条件を与えることや、効率のよい乾燥過程(例えばマイクロ波乾燥や過熱水蒸気)を用いることで、食品廃棄物ケミカルコンバージョンプロセスが現実化するであろう。

また、バイオマスの嫌気的な発酵によりメタンが得られる。メタン発酵技術は、自然土壤中での稲藁などの嫌気分解^{78,79)}を、消化槽と呼ばれる管理されたプロセス中で行うことと考えられる。消化槽のサイズは 1 m^3 から 2000 m^3 まで幅広く、家庭用のガスから、発電用の燃料にまで使用され⁴³⁾、稲藁などの未利用バイオマスを原料とした同プロセスの検討例も数多い^{80,81)}。また、昨今は埋め立て地にガス回収用のパイプネットワークを構築し、回収されるバイオガスによって発電を行うプロセスが開発されている⁴³⁾。また本邦においても京都府などでの比較的大規模の導入例がある。さらに環境保護的な見地からは、同法は、温暖化ガスの一つであるメタンガスの放散を抑制する上でも有効であろう。

また、超臨界或いは亜臨界水酸化反応を水素の回収を目的として検討した例が多数ある^{68,69,88)}。水素収率を上昇させるためには、バイオマスの不活性ポリマーへの反応の抑制、water-gas 反応の促進、ならびに一酸化炭素、二酸化炭素のメタン化の抑制がキーとなる⁶⁹⁾。

さらに、廃植物油中に含まれるトリグリセリドは、アルコールとのエステル交換によって、いわゆるバイオディーゼルとなり、ディーゼル燃料として利用できる^{55,89-90)}。バイオディーゼルの使用は、廃植物油の効果的な利用ならびに石油資源の代替のみならず、環境中への NO_x や SO_x の排出低減にもつながり、バイオマスリファイナリーのゼロエミッション構想的にも極めて有望な方法論である。但しグリセリンや脂肪酸石鹼の処理法や廃液の中和の必要性など、その環境負荷性に関しては検討の余地を残している。

4. ま と め

図2に、以上述べてきた未利用バイオマスの排出の現状等をもとに、我が国において想定されるバイオマスリファ

イナリーシステムを、各化学変換プロセスのおよその成熟段階と併せてまとめた。図のように、未利用バイオマスからは、石油化学製品原料の代替となりうる化学物質が多種得られることが確認されている。しかしながら、素材回収過程を含めたそれらのプロセス間のフローは必ずしも連結されておらず、また各プロセスに関しては、本文中に述べてきたように生産性の問題など解決すべき問題点も多く、今後の改善策が期待される場所である。特に、ベンチスケール・パイロットスケールの研究は、有価物生成の確認にとどまっている場合が多く、その分離精製については比較的言及が少ない。一方、化学製品は一般的に生成物の最終濃度がその製品のコストを決める⁹²⁾。つまり、プロセスにおいて生成物濃度を高濃度化することは極めて重要である。例えば、バイオマスリファイナリープロダクトの価格をナフサ並の1トン100~200ドル程度にするためには、水溶液として得る場合には、およそ10%程度以上の濃度で目的化合物を作成する必要がある。こういった背景から、実用化に向けては、今後は特に処理の高濃度化或いは効率的な分離手法の確立が研究の中心となっていくものと思われる。また、各種触媒においても特に均一触媒は最終的な触媒成分の分離において多大なエネルギーを要するものと思われ、できるかぎり無触媒系或いは不均一触媒系でプロセスを確立することが望まれよう。

また、石油精製プロセスがそうであったように、バイオマスリファイナリーにおいてもプロセスエネルギーはバイオマス自身によって供給されることがのぞましい。図2にも併せて示しているが、直接的な熱エネルギー供給を含め、バイオマスからエネルギーを得るいくつかのルートがある。坂井⁹³⁾は、バイオマスを原料とした場合の各種発電プロセスの発電効率を整理したが、それによるとプロセスエネルギーとして利用する場合には、その規模からディーゼル発電やマイクロガスタービンが望ましく、小型複合発電プロセスの開発などによる発電効率の上昇が期待される。また各種燃料電池は発電効率が高く、耐久性の問題などをクリアできれば極めて有望なエネルギー変換システムとなろう。

以上までに述べてきたことより、農業系未利用素材或いは古紙といったリグノセルロース系素材を原料とし、その反応残渣と併せて、多量かつ集中的に発生する食品廃棄物から得られる水素をもとにした燃料電池、或いは一酸化炭素との反応によって得られる燃料ガスや、油脂をもとにしたバイオディーゼルをシステム駆動エネルギー源としてバイオマスリファイナリーシステムを構築することが、ユーカリやハイブリッドポプラ等を用いたエネルギープラントーションを行うことが困難である国土事情も併せて考えると、日本において最も望ましい形ではないかと思われる。

(2003年12月11日受理)

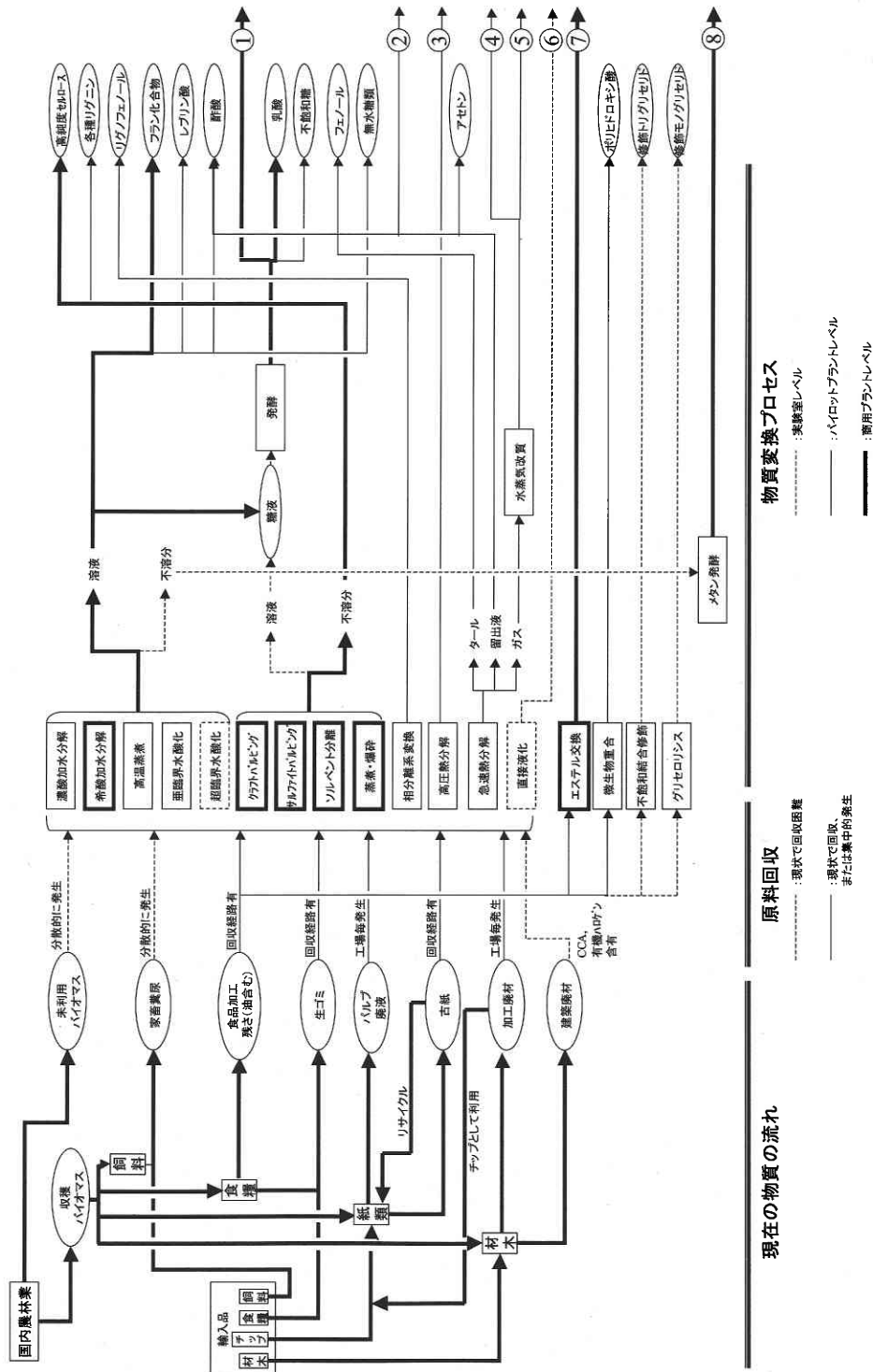


図 2-a 我が国において想定されるバイオマスリファイナリーシステムならびにその物質交換技術の現状 (1)

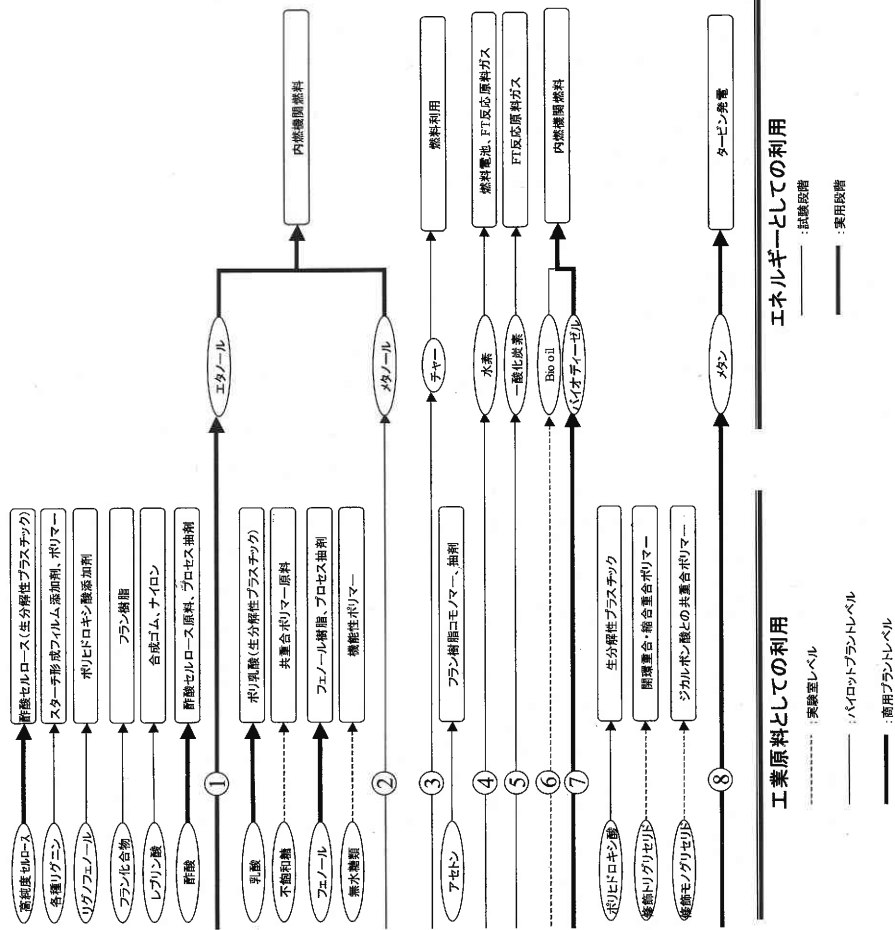


図 2-b 我が国において想定されるバイオマスマスリファイナリーシステムならびにその物質変換技術の現状 (2)

参 考 文 献

- 1) 松村幸広他, 日本エネルギー学会誌 **81** (5), 2002.
- 2) 飯塚堯介, In 飯塚堯介 (編), ウッドケミカルの最新技術, p. 35-48, シーエムシー, 東京, 2000.
- 3) NEDO, 生物機能を利用した地球環境改善技術に関する調査 (II) - リグノバイオプロセスの構築, NEDO-GET-9514, 1996.
- 4) Demirci, A., et al., *Applied and Environmental Microbiology* **59** (1), 203-207, 1993.
- 5) 湯川英明, バイオマス-究極の代替エネルギー, 化学工業日報社, 東京, 204 pp., 2001.
- 6) Schmidt, S. and Padukone, N., *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* **18** (1), 10-14, 1997.
- 7) Chen, Rongfu and Lee, Y. Y., *Applied Biochemistry and Biotechnology* **63-65**, 435-448, 1997.
- 8) Gandini, A., and Belgacem, M.N., *Prog. Poly. Sci.* **22**, 1203-1379, 1997.
- 9) Mansilla, H.D., et al., *Bioresource Technology* **66**, 189-193, 1998.
- 10) Feather, M.S., et al., *J. Org. Chem.* **37** (10), 1606-1608, 1972.
- 11) Jaeggle, W., *Escher Wyss News* **2**, 1-15, 1975.
- 12) Garrote, G., et al., *Process Biochemistry* **36**, 571-578., 2001.
- 13) Root, D.F., et al., *Forest Products Journal* **5**, 158-165, 1959.
- 14) Baugh, K. D., and McCarty, P. L., *Biotechnol. Bioeng.* **31** (1), 50-61, 1988.
- 15) Sako, T., et al., *J. Chem. Eng. Jpn.* **24** (4), 449-455, 1991.
- 16) Sako, T., et al., *J. Chem. Eng. Jpn.* **25** (4), 372-377, 1992.
- 17) Sako, T., et al., *Process Technol. Proc.* **11**, 853-855, 1994.
- 18) Kunz, M., In: Descotes, G. (Ed.), *Carbohydrates as Organic Raw Materials II* John Wiley and Sons, NY, 135-157, 1993.
- 19) Kroger, M., et al., *Topics in Catalysis* **13**(3), 237-242, 2000.
- 20) Kitano, M., et al., *Chem. Econ. Eng. Rev.* **7**, 25-29, 1975.
- 21) Ghorpade, V.M., and Hanna, M.A., In: Campbell, G.M., Webb, C., McKee, S.L. (Eds.) *Cereals Novel Uses and Processes. Proceedings of an international conference held in Manchester, England*, June 4-6, Plenum Press, New York, NY, pp. 49-55, 1996.
- 22) Cha, J.Y., and Hanna, M.A., *Industrial Crops and Products* **16**, 109-118, 2002.
- 23) Fitzpatrick, S.W. PCT Int. Appl., US patent 4897497 (1988-186234), 1989.
- 24) Gullu, D. and Demirbas, *Energy Conversion and Management* **42** (11), 1349-1356, 2001.
- 25) Akiya, N., and Savage, P.E., *Chem. Rev.* **102**, 2725-2750, 2002.
- 26) Garrote, G., et al., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **74**, 1101-1109, 1999.

- 27) Vila, C., et al., *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **67** (4), 509-530, 2002.
- 28) Sasaki, M., et al., *The Journal of Supercritical Fluids* **13**, 261-268, 1998.
- 29) Sasaki, M., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 2883-2890, 2000.
- 30) Mochizuki, K., et al., *Thermochimica Acta* **348**, 69-76, 2000.
- 31) Mochizuki, K., et al., *Advances in Environmental Research*, in press
- 32) Schutt, et al., *Biomass and Bioenergy* **22**, 365-375, 2002.
- 33) Saka, S., and Konishi, R., *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, [Conference], 5th, Tyrol, Austria, Sept. 17-22, 2000, 1338-1348, 2001.
- 34) Miura, M., et al., *Journal of Wood Science* **47** (6), 502-506, 2001.
- 35) Lazdina, B. and Apsite, B. *Latvijas Kimijas Zurnals* **1999** (3), 76-80, 1999.
- 36) 三浦正勝他, 化学工学論文集 **21** (4), 843-846, 1995.
- 37) Brown, R. C., et al., *ACS Symposium Series* **784**, 123-132, 2001.
- 38) Miura, M., et al., *Journal of Chemical Engineering of Japan* **33** (2), 299-302, 2000.
- 39) Berman, E.L., *Front. Biomed. Biotechnol.* **2**, 189-214, 1994.
- 40) Demirbas, A., *Energy Conversion & Management* **41**, 633-646, 2000.
- 41) Ogi, T., and Yokoyama, S., *Sekiyu Gakkaishi* **36** (2), 73-84, 1993.
- 42) Kucuk, M. M., *Energy Sources* **23**(4), 363-368, 2001.
- 43) Demirbas, A., *Energy Conversion & Management* **41**, 1357-1378, 2001.
- 44) 佐野嘉拓, In 飯塚堯介 (編), ウッドケミカルの最新技術, p. 6-34, シーエムシー, 東京, 2000.
- 45) Baumberger, S., et al., *Industrial Crops and Products* **6**, 253-258, 1997.
- 46) Baumberger, S., et al., *Polymer Degradation and Stability* **59**, 273-277, 1998.
- 47) 小野拓邦, In 飯塚堯介 (編), ウッドケミカルの最新技術, p. 168-177, シーエムシー, 東京, 2000.
- 48) 松岡正光, In 飯塚堯介 (編), ウッドケミカルの最新技術, p. 138-157, シーエムシー, 東京, 2000.
- 49) Ohmae, E., et al., *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **26** (3), 829-832, 2001.
- 50) Wool, R. P., et al., *ACS Symposium Series* **823** (Advancing Sustainability through Green Chemistry and Engineering), 177-204, 2002.
- 51) Akiyama, M., et al., *Y. Appl. Microbiol. Biotechnol.* **37** (6), 698-701, 1992.
- 52) Doi, Y., et al., *Macromolecules* **28** (14), 4822-4828, 1995.
- 53) Fukui, T., et al., *Biomacromolecules* **2** (1), 148-153, 2001.
- 54) Fukui, T., and Doi, Y., *Journal of Bacteriology* **179** (15), 4821-4830., 1997.
- 55) Canacki, M., and Van Gerpen, J., *Transactions of the ASAE* **44** (6), 1429-1436, 2001.
- 56) Natarajan, E., et al., *Biomass and Bioenergy* **14** (5/6) 533-546, 1998.
- 57) Armesto, L., et al., *Biomass and Bioenergy* **23** (3), 171-179, 2002.
- 58) Yin, X. L., et al., *Biomass and Bioenergy* **23** (3), 181-187, 2002.
- 59) Sitton, O. C., et al., *Chem. Eng. Prog.* **75** (12), 52-57, 1979.
- 60) Farina, G. E., et al., *Energy Sources* **10** (4), 231-237, 1988.
- 61) Rivers, D. B., and Emert, G. H., *Biol. Wastes* **26** (2), 85-95, 1988.
- 62) Moniruzzaman, M. and Ingram, L. O., *Biotechnology Letters* **20** (10), 943-947, 1998.
- 63) Nanguneri, S. R., and Hester, R. D., *Sep. Sci. Technol.* **25** (13-15), 1829-1842, 1990.
- 64) Martinez, A., et al., *Biotechnology Progress* **17** (2), 287-293, 2001.
- 65) Mussatto, S. I., and Roberto, I. C., *Biotechnology Letters* **23** (20), 1681-1684, 2001.
- 66) Zaldivar, J., et al., *Biotechnology and Bioengineering* **68** (5), 524-530, 2000.
- 67) Wilhelm, D.J., et al., *Fuel Processing Technology* **71**, 139-148, 2001.
- 68) Xu, X., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 2522-2530, 1996.
- 69) Watanabe, M., et al., *Biomass and Bioenergy* **22**, 405-410, 2002.
- 70) Fatsikostas, A. N., et al., *Chemical Communications* **9**, 851-852, 2001.
- 71) Delgado, J., et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **35** (10), 3637-3643, 1996.
- 72) Delgado, J., et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36** (5), 1535-1543, 1997.
- 73) Olivares, A., et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36** (12), 5220-5226, 1997.
- 74) Caballero, M. A., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 5227-5239, 1997.
- 75) Caballero, M.A., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 1143-1154, 2000.
- 76) Aznar, M.A., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 2668-2680, 1998.
- 77) Nishigami, Y., et al., *Enerugi, Shigen* **20** (5), 482-487, 1999.
- 78) Glissmann, K. and Conrad, R. *FEMS Microbiology Ecology* **31** (2), 117-126, 2000.
- 79) Glissmann, K. et al., *Environmental Microbiology* **3** (8), 502-511, 2001.
- 80) Lequerica, J. L., et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **19** (1), 70-74, 1984.
- 81) Kalra, M. S., and Panwar, J. S., *Agric. Wastes* **17** (4), 263-269, 1986.
- 82) Hills, D. J., and Roberts, D. W., *Renewable Resour., Proc. Int. Symp., 4 th, Meeting Date 1980, 92-95, 1981*.
- 83) Sawazaki, H. E., et al., *Brazil. Bragantia* **44** (2), 715-721, 1985.
- 84) Oi, Susumu et al., *J. Ferment. Technol.*, **60** (6), 509-515, 1982.
- 85) He, J., et al., *Anaerobic Dig., Proc. Int. Symp., 4 th, 609-615, 1985*.
- 86) Uemura, S., et al., *Kogyo Yosui* **501**, 2-7, 2000.
- 87) Cecchi, F., et al., *Biomass* **16** (4), 257-84, 1988.
- 88) Yu, D., et al., *Energy & Fuels* **7** (5), 574-577, 1993.
- 89) NEDO, 高効率再生可能資源の創製並びにバイオコンバージョン技術に関する調査, NEDO-GET-97, 1998.
- 90) Al-Widyan, M.I., et al., *Fuel Processing Technology* **76** (2), 91-103, 2002.
- 91) Zagonel, G. F., et al., *Preprints of Symposia-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* **47** (1), 363-364, 2002.
- 92) 柘植秀樹, 化学工学の基礎, 朝倉書店, 東京, 206 pp., 2000.
- 93) 坂井正康, バイオマスが拓く 21 世紀エネルギー, 森北出版, 東京, 144 pp., 1998.