九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

水熱処理による低品位炭素資源の高品位化に関する研究

野中，壯泰

https://doi.org/10.15017/1866373

出版情報：九州大学，2017，博士（工学），論文博士
バージョン：
権利関係：

水熱処理による低品位炭素資源の高品位化に関する研究

野中　壯泰

2017 年 9 月

目　　次

第１章　序論　1
1.1　低品位炭　1
1.2　バイオマス　7
1.3　ピート　8
1.4　水熱処理　11
1.5　ガス化　15
1.6　本論文の構成　16
参考文献　18

第２章　流通式水熱抽出による改質液の計時変化　26
2.1　はじめに　26
2.2　試料　27
2.3　装置および実験方法　28
　2.3.1 流通式装置　28
　2.3.2 分析　28
2.4　結果および考察　30
　2.4.1　フラン類、フェノールの分解挙動　30
　2.4.2　バイオマスの分解挙動　34
　2.4.3　バイオマス及び低品位炭の混合水熱処理　37
2.5　まとめ　43
参考文献　43

第３章　水熱抽出による有用ケミカルの回収　45
3.1　はじめに　45
3.2　試料　46
3.3　装置および実験方法　47
　3.3.1　超音波前処理　47
　3.3.2　小型バッチ式反応器　47
3.4　結果および考察　49
　3.4.1　ピートとピート化木の水熱抽出の比較　49
　3.4.2　ピートの水熱抽出への処理時間の影響　52
　3.4.3　超音波前処理によるピート化木からの糖回収率の改善　54
3.5　まとめ　57
参考文献　57

第４章　ベンチスケール連続式水熱処理 60
4.1　はじめに 60
4.2　試料 61
4.3　装置および実験方法 63
4.3.1　オートクレーブ 63
4.3.2　ベンチスケール連続式装置 64
4.3.3　分析 66
4.4　結果および考察 66
4.4.1　改質液のキャラクタリゼーション 66
4.4.2　固体産物のキャラクタリゼーション 70
4.5　まとめ 87
参考文献 87

第５章　水熱処理における処理温度の影響 89
5.1　はじめに 89
5.2　装置および実験方法 90
5.2.1　オートクレーブ 90
5.2.2　固体 NMR 分析 90
5.3　結果および考察 92
5.3.1　処理温度による燃料特性の変化 92
5.3.2　処理温度による平衡水分の変化 94
5.3.3　処理温度による発熱量の変化 96
5.3.4　改質炭の NMR 分析 98
5.3.5　水熱処理による自然発火性の改善 101
5.4　まとめ 103
参考文献 103

第６章　CO_2 ガス化 105
6.1　はじめに 105
6.2　ガス化試験及び評価方法 107
6.2.1　試料 107
6.2.2　ガス化 107
6.2.3　灰化及び灰分析 107
6.3　結果および考察 109
6.3.1　浮沈試験によるガス化への影響 109

6.3.2　水熱処理炭のガス化　122
6.3.3　アルカリ水熱処理によるガス化性の改善　124
6.4　まとめ　128
参考文献　128

第 7 章　結論　131

謝辞　135

第１章　序　　論

1.1　低品位炭

18 世紀イギリスで起こった産業革命以来、化石燃料を消費することで現代の文明は発展を続けた。特に石炭は、発電のみならず、製鉄、セメントなどの分野で広く用いられており、将来的には、BP 予測によると今後 20 年の間エネルギーの多角化が進みエネルギー需要の伸びは鈍化するものの、非 OECD 諸国の経済成長と人口増が推進力となり需要は伸び続けると予想され、結果的に、石油、石炭、天然ガスはそれぞれ 26-28 %の市場占有率を示すと考えられている（BP, 2011）。また、一次エネルギーの消費見通しでは、現状の政策のままだと、2035 年には 2009 年実績の 1.4～1.7 倍と予測されている（IEA, EIA, IEEJ）。消費量は IEA の予測では 2035 年に 5,419Mtoe となり 2009 年比約 1.65 倍の伸びを示す（石炭エネルギーセンター, 2012）。このように、一次エネルギーは今後も石炭に大きく依存することになるが、石炭の可採年数は図 1.1 に示すように、石油と天然ガスがほぼ横ばいであるのに対し、急激な減少を示し、1999 年には 200 年を超えていた可採年数は 2014 年には約 100 年を示すまでになっている（WEC）。しかも、図 1.2 の炭種別確認可採埋蔵量に示すように、現在の世界的な石炭貿易の主流である高品位炭は、石炭可採埋蔵量の約半分を占めるにとどまる (BP, 2015)。

石炭化の程度は地圧、地熱環境および時間の長さにより異なる。横軸に O/C 原子数比を縦軸に H/C 原子数比を取った Krevelen のコールバンドによると、石炭化度の異なる石炭をプロットした場合、石炭化の進行に従ってバンド上を規則正しく移動する（図 1.3）（木村, 1979）。つまり、木材から泥炭、褐炭へは脱水反応により石炭化が進行し、その後、脱炭酸反応、脱メタン反応を経て、亜瀝青炭、瀝青炭、無煙炭へと変化していく。その中でも、亜瀝青炭、褐炭等の石炭化の程度の低い石炭を低品位炭（Low Rank Coal）と呼ぶ。褐炭は含酸素官能基（水酸基-OH、カルボキシル基-COOH、

カルボニル基>C=O、メトキシル基-OCH_3、エーテル酸素-O-）が多いので、酸素含有量が 20～25% daf 程度と高く、親水性が強いため含水率が 30～65% daf 程度と高い。その結果、発熱量が 1800～3500 kcal/kg ar と低く従って発熱量当たりの輸送効率も低い。また、細孔構造が発達しているために表面積が大きく、反応性に富むことから自然発火性が高い。崩壊しやすく炭塵を発生しやすいことも自然発火性の高さに寄与している。さらに、表 1.1 に示すように、石炭の二酸化炭素排出原単位が最も高い事も頭に入れておかなければならない特性の一つである（Varun, 2009）。しかしながら、低品位炭の埋蔵量は高品位炭と同程度で、露天掘りが可能で採掘コストが安くなる可能性のある場所が多く、灰分、硫黄分が少ないという長所を持った石炭も多く存在する（フジテクノシステム, 1980; エネルギー総合工学研究所, 1997）。

低品位炭の改質方法は大きく分けて機械法、蒸発法、非蒸発法がある。機械法は褐炭に熱と機械的な圧力を同時に加え水分を絞り出すもので、MTE (Mechanial Thermal Expression)プロセスと呼ばれ（Bergins, 1999）、200℃、5.1MPa のときに 27.5% db の平衡含水率をもつ改質炭を得ることができた（Hulston, 2005）。蒸発法は水分を気化させて除去するもので、実用化された間接蒸発法にスチームチューブドライヤーがある。これは低圧飽和蒸気による間接加熱であるために安全性が高い、比較的低圧、低温（4kg/cm^2, 150℃程度）であるため保守が容易さらに連続式といった長所を持っている。その後ブリケットにすることで、自然発火の危険性を低減している（フジ・テクノシステム, 1980）。UBC (Upgraded Brown Coal)法は(株)神戸製鋼所が開発したもので、軽質油と褐炭と少量のアスファルトを添加したスラリーを 140～150℃、3 気圧程度の穏和な条件で加熱することにより、褐炭中の水分を蒸発させると共にアスファルトが表面を被覆し自然発火性を抑制する。熱媒体用の軽質油はプロセス内で改質炭と分離した後、回収、循環させ、改質炭の長距離輸送が必要な場合は最終段でブリケットに成形する（杉田哲, 2003）。非蒸発法は水分を液相のまま除去するもので、最も古いプロセスに回分式装置を用い飽和蒸気を反応媒体とするフライスナープロセスがある

（Fleisser, 1927）。大気中での急速な乾燥が内部より先に表面を乾燥させ早期に収縮、ひび割れることで石炭塊の崩壊を引き起こすのに対し、フライスナープロセスでは崩壊、風化を改善し、自然発火性を低減できた（Lavine, 1930; Bainbridge, 1947）。1960 年代終わりには高温高圧水を用いるエバンス・シーモンプロセスが開発され、スクリューフィーダーで石炭を反応器に導入し排出する連続型により、回分式で必要であった加圧・減圧プロセスが必要でなく効率を上げることに成功した（Evance, 1970; Evance, 1972）。1970 年代中頃にはエバンス・シーモンプロセスの後段に熱分解炉を設置し半炭化物を得る K-Fuel プロセスが開発され、Evergreen 社に引き継がれてからは蒸気によって加圧できる Lurgi 型炉を用いることで、半連続式のフライスナープロセスである DK プロセスを一つの反応塔で行うことを可能にした（Alberta Office of Coal Research and Technology, 1989）。これら非蒸発法の特徴は、乾燥工程を必要としないため 2,256 J/g にもなる水の蒸発潜熱に相当する熱量を投入する必要がなくエネルギー的に有利なことと（美濃輪, 1999a; 日本エネルギー学会, 2002）、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に脱水を容易にし、また改質後の水の再吸着を困難にするといわれている。

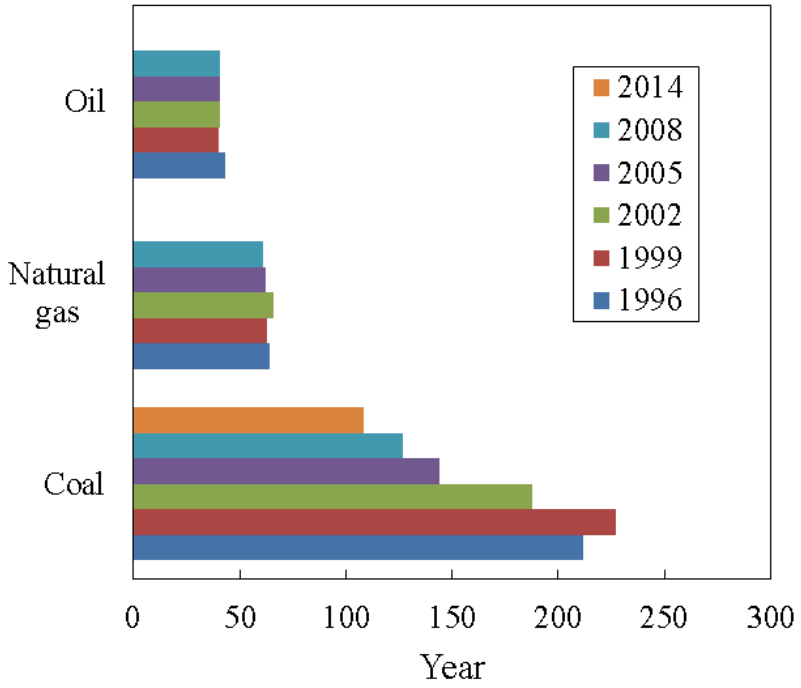


図 1.1　石炭、天然ガス、石油の可採年数の推移 (WEC)

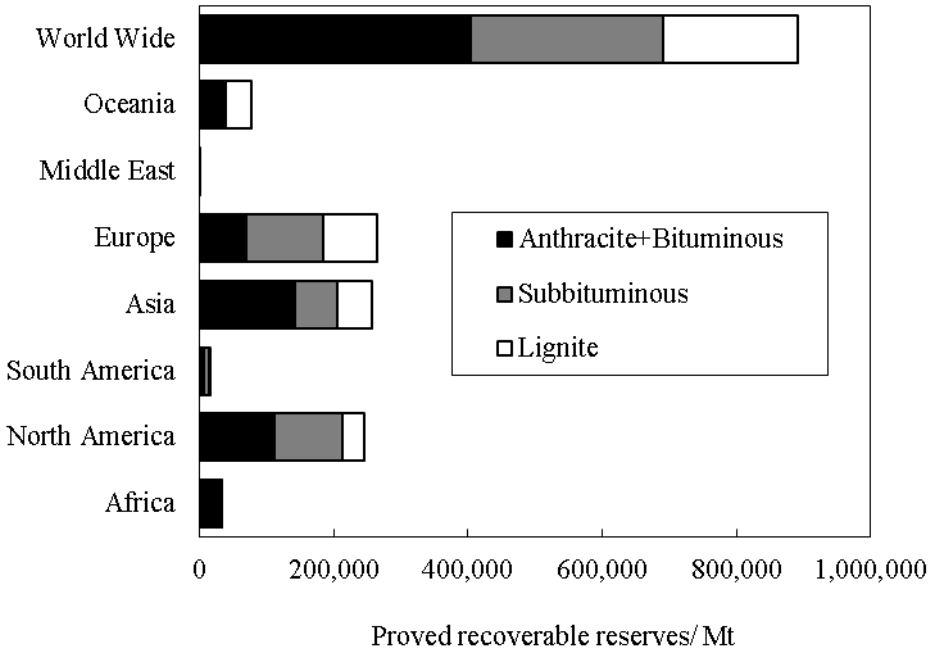
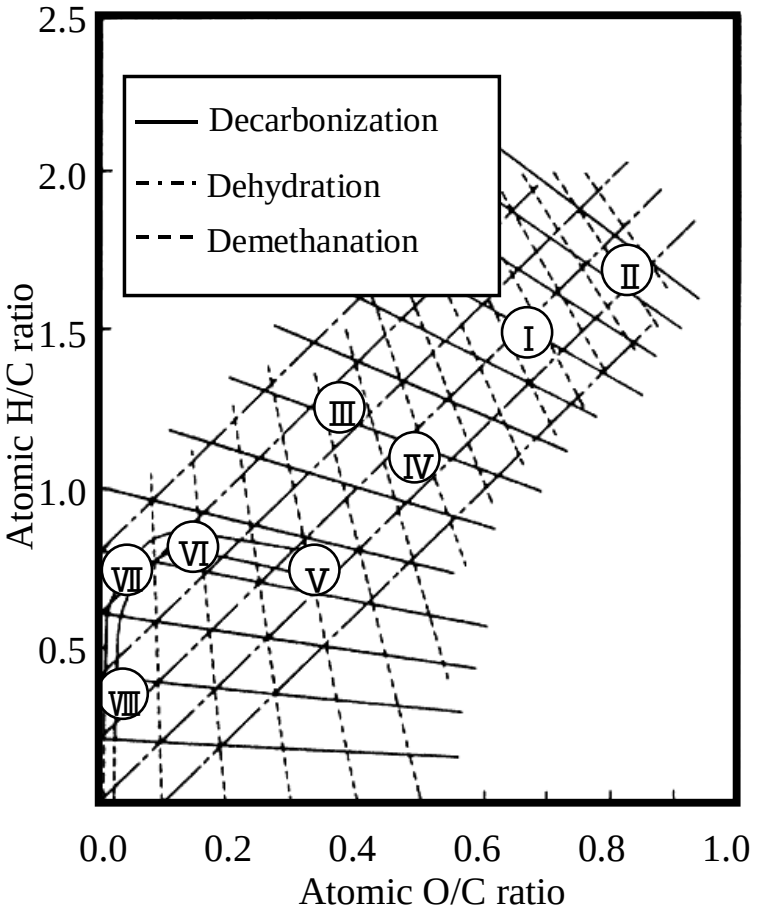


図 1.2　2014 年における世界の確認可採埋蔵量 (BP, 2015)



I: Wood II: Cellulose III: Lignin IV: Peat V: Lignite
VI: Sub-Bituminous VII: Bituminous VIII: Anthracite

図 1.3　コールバンド (木村, 1979)

表 1.1　原料別 CO_2 排出原単位（Varun, 2009）

S. no.	Conventional systems		Renewable systems	
	System	g-CO_2/kWh	System	g-CO_2/kWh
1	Coal fired	975.3	Wind	9.7 – 123.7
2	Oil fied	742.1	Solar PV	53.4 – 250
3	Gas fired	607.6	Biomass	35 – 178
4	Nuclear	24.2	Solar thermal	13.6 – 202
			Hydro	3.7 – 237

1.2　バイオマス

近年注目されるようになったバイオマスは、平成 14 年 1 月 22 日に「新エネルギー利用等の促進に関する特別措置法施行令の一部を改正する政令」が閣議決定、1 月 25 日に施行され、初めて新エネルギーとして認知された（横山, 2002）。バイオマスには、再生可能、膨大な賦存量、貯蔵性、代替性、カーボンニュートラルといった長所と、各地に分布しているがその密度が低い、嵩高で発熱量が低く運搬のエネルギー収支やコストの面で不利という短所を併せ持つ（小木, 1999）。再生可能とは、光合成により自己再生するため生産性を考慮した範囲内で使用する限り枯渇の問題がないということである。また、地球規模でのバイオマス賦存量は膨大で、森林樹木の 1 年間の純生産だけでも世界のエネルギーの 7 ～ 8 倍に相当する。局所的に見ると、アジア特に熱帯雨林地域では、バイオオイル生産のためにアブラヤシ、パルプ生産のためにアカシアマンギウムのプランテーションが盛んに行われている。アジアの全面積 3084×10^6 ha のうち 17.8%を森林が占めており、そのうち 21%がプランテーションと見積もられている（FAO, 2002; FAO, 2001）。一方で、伐採された樹木のうち約 60%が伐採現場に廃棄される。商業的に利用価値のない種は切り倒された後、目的とする種の伐採を容易にするため又は肥料とするためその場に放置される（Matti, 2004）。また、森林中での伐採や角材の切り出しでは、製材所よりそれぞれ 8-10%、30-50%多く廃棄される（FAO, 1982）。他の自然エネルギーに着目すると、水力、風力、太陽エネルギーなどは電力や熱エネルギーを作り出すことは可能であるが貯蔵は難しい。それに対しバイオマスは原料のまま貯蔵することが可能で、必要に応じ液体、気体燃料や種々の化学原料に変換することにより石油代替となりうる。また、バイオマスは光合成により大気中の二酸化炭素を吸収、固定するため、利活用時に放出される二酸化炭素は成長時に固定される量と相殺され、大気中の二酸化炭素の増加にはつながらない。

バイオマスに対して行われている変換手法は、大きく分けて熱化学的手法と生物学的手法がある。前者には気相ガス化（Arauzo, 1997）、熱分解（Alan, 2000; Brage, 1996）、

油化（Minowa, 1998）などが、後者にはアルコール発酵（Hassan, 2001）、メタン発酵（岩井, 1968）などがある。低品位炭と同様、一般にバイオマスは含水率が高いので、乾燥工程を必要とする場合エネルギー的に不利となり、含水率が３分の２を超えると直接燃焼させた時に有効熱量が負になるという問題を抱えている（美濃輪, 1999a; 日本エネルギー学会, 2002）。また、アルコール発酵を行うにはまず糖化行程が必要であるが、最初にリグニンを除去するための前処理、例えば白色腐朽菌によるリグニン分解（Itoh, 2003）、アルカリや有機溶媒を用いたリグニンの抽出（Rucang, 1996）、蒸煮爆砕法（Shimizu, 1998; 桑原, 1985）による構造破壊などが必要である。しかしながら、一般的に微生物を用いた場合反応時間が長くなり、例えばメタン発酵では 20～30 日が必要で、なおかつ消化汚泥も多量に発生するなど解決すべき課題は多い（澤山, 1999）。こうした背景から、水そのものを反応媒体とする水熱反応によってバイオマスのエネルギー資源化を行おうとする試みが行われるようになった。

1.3　ピート

ピートは熱帯雨林において広大な湿地を形成していて、インドネシアでは 16.5×10^6 ～27×10^6 ha を占有していると見積もられている（Sorensen, 1993）。また、世界的には北極圏から熱帯まで 120 カ国に広がり、およそ 400×10^6 ha を占有していてその炭素保有量は地球上の炭素の 25-30 % に相当すると見積もられているなど、膨大な量の炭素資源と見なすことができる(Murdiyarso, 2005)。しかしながら、褐炭より更に石炭化作用を受けていないピートは自然界において 80-90 %程度の含水率を示しており、褐炭と同様、低輸送効率などマイナスの特性を示す(Mursito, 2010a)。これらの特性はピートと水との間のコロイド結合に由来し(Cavalier, 1977; Bjornbom, 1979)、ピートのコロイド化学的特性と同様レオロジーとも関連している(Andreasson, 1988; Leahy, 1997)。ピートは湿地を形成していることが多く、この湿地を農地として開拓すると大気にさらされたピートは乾燥し自然発火性を示すようになり、焼き畑の延焼により

大規模な火災が発生することもある。ピートの火災によって大気中に放出された二酸化炭素は図 1.4 に示すように試算されており（Hooijer, 2006）、例えば 1997 年では 0.81～2.57 Gt-C/y の炭素がピートと表面を覆う植生の焼失により発生したと見積もられ、この推定値は全世界での化石燃料の燃焼による発生量の 13-40 %に相当する（Page, 2002）。

水熱処理によるピートの液化に関する論文は散見される。Oelert らはオートクレーブを用いて 380 ℃でピートの水熱処理を無触媒で行い、試料と水以外に一酸化炭素を充填した場合、水素を充填した場合より液化が促進する事を示した。これは、シフト反応（$CO+H_2O \leftrightarrow H_2+CO_2$）により生じた水素が水素ガスよりも反応性が高いことを示している(Oelert, 1975)。一酸化炭素に加え触媒を添加した系では、炭酸カリウム添加のときが効果的で転換率は約 95 %を示し、ビチューメンの歩留りはフミン化の程度の低いピートで 45 %、フミン化の程度の高いピートで 52 %で(Cavalier, 1977)、フミン化の程度が高い程、または中程度のものの中でもいくつかは、ビチューメンを高収率で回収するのに適していることが分かった(Bjornbom, 1981)。更にビチューメンはアスファルテンと油分に区別され、油分は条件により 30 %から 60 %の値を取ることも分かった(Cavalier, 1978)。

また、固体残渣の高品位化に着目した研究も行われて来ている。上述のようにピートは非常に親水性が強く、燃料として使用しようとすると脱水や圧縮が必要で 80-90 %程度の含水率を 35-50 %にまで減少させる必要があり(Bjornbom, 1979)、大量のエネルギーを必要とするため(Cavalier, 1977)、水を反応媒体とする水熱反応は水の蒸発潜熱が必要ない分エネルギー的に有利である。Orem らはピートとピート化木を流通式の高温高圧反応器に充填し、自然界の地質条件を模した（125℃, 地圧 408atm, 流体圧 177atm, 75 日間）実験を行い、石炭化の初期の段階でかなりの含酸素脂肪族（おそらくセルロース）が熱分解作用を受けると結論づけた(Orem, 1996)。Shearer らも同様の実験を行い、この石炭化を模した試験の過程で炭化物の割合が増えるに従い、反

応性の高い非晶質部分が減少する事を見いだした。また、試料は圧縮により 72 %の体積を失うが、それは細孔構造を失ったことが主要因で 45 %を占め、植物組織の圧縮は 17 %、有機分のロスが 10 %であった(Shearer, 1996)。また、液化の際の固体残渣は、熱分解の過程で酸素含有量の高い低分子成分を放出し、残渣は瀝青炭と比肩出来うる程度まで改質されることも分かった(Bjornbom, 1986)。さらに、広範囲の改質温度による水熱処理を行うと、固体残渣の特性には改質温度との間にきれいな相関が見られ、改質温度が高くなるに従い次第に高品位化することが確認できた。また、未処理のピートには固体 NMR 分析の結果、バイオマス成分のセルロース、ヘミセルロースが残存していることも分かった(Mursito, 2010b)。

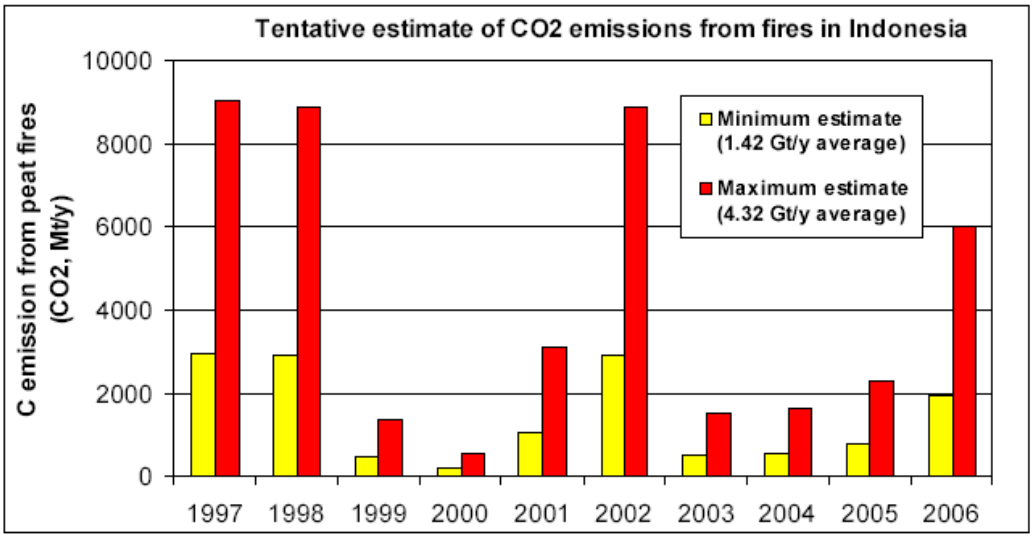


図 1.4　インドネシアでのピート火災による CO_2 発生量の評価（Hooijer, 2006）

1.4　水熱処理

これまで述べてきたように、現在流通している高品位炭が可採埋蔵量の半分を占めるにすぎない事やバイオマス、ピートの賦存量が膨大であること、これら低品位炭素資源がおしなべて水分が高く発熱量が低いことを考慮すると、低品位炭、バイオマス、ピートの改質は高品位化のためになくてはならないプロセスである。

低品位炭、ピート、バイオマスは含水率が高いので、水を反応媒体とする水熱反応は理にかなっている。水熱反応では高温高圧の反応場が用いられ、図 1.5 に示す領域の超臨界水、亜臨界水が利用される（佐古, 2001）。図 1.6 に示すように、水のイオン積は常温常圧で 10^{-14} であるが、300℃では約 10^{-11} となりイオン濃度が約 1000 倍に増える。また比誘電率は常温常圧で約 80 と高く塩類を溶解させるのに対し、300℃では約 20 にまで下がり有機溶媒のような挙動を示すようになる（佐古, 2001）。その結果、水熱反応は熱分解、加水分解、有機物の抽出、重合反応などが同時に複雑に進行するため反応速度が非常に速いという特徴を有している（山崎, 1992; 美濃輪, 1999b）。Bobleter らは水熱反応によりセロビオースやバイオマスの加水分解を行い、この反応が酸加水分解とは異なり、水分子そのものが反応に寄与しグルコースが生成されることを示した（Bobleter, 1976; Bobleter, 1983; Bonn, 1984; Bobleter, 1994）。新井らのグループは超臨界水でのセルロースおよびグルコースの分解挙動を詳細に検討したが、同時に、超臨界域での反応は非常に反応速度が速いために反応を制御することが難しく、また圧力も高いために装置化が困難であることも分かった（Adschiri, 1993; Kabyemela, 1997; Kabyemela, 1999; Sasaki, 2000; Sasaki, 2002）。そうした中、Sakaki らは超臨界状態よりも温度、圧力共に低い亜臨界状態の加圧熱水によりセルロースを加水分解出来ることを示した（Sakaki, 1996a; Sakaki, 1996b; 坂木, 1997）。また、パーコレータ型反応器を用いた実験では、セルロースを加圧熱水処理することでセロオリゴ糖や非水溶性多糖が得られることも示した（坂木, 1998; Sakaki, 2002）。林らは、加圧熱水中でのセルロース分解挙動の反応速度論的解析を行い、セルロースの加水分解においては、

酸加水分解と比較し加圧熱水による加水分解が優位であることも分かった（林, 2004）。また、水熱処理において 200℃付近のマイルドな条件でヘミセルロースが分解するとの報告もある（Mok, 1992）。

加圧熱水のこのような性質は上述の様な水のイオン積 K_w の変化によって説明される。即ち、常温常圧の状態に比べ 1000 倍近くに増加した H^+、OH^-イオンが加水分解を促進する。含水率が高い低品位炭やバイオマスに適用した場合乾燥工程が不要になるなど、他のシステムより効率の高い変換システムを構築できる可能性がある。また、加熱に要したエネルギーは反応終了後に容易に熱回収できるなど利点が多く（坂木, 1998）、松村らは加圧熱水を用いたバイオマスの変換プロセスについてのコスト評価を行い、他の方法と比べて経済的に優位であると述べている（松村, 2001）。上述のように、バイオマスはカーボンニュートラルでかつ再生可能であり石炭は二酸化炭素排出原単位が最も高いので、将来的に需要の増加が見込まれる低品位炭とバイオマスの水熱処理によるエネルギー資源化は意義深い。また、同様にピートにも膨大な賦存量があり、バイオマス成分であるセルロース、ヘミセルロースが残存していることから、水熱抽出により有用ケミカルを回収することは、低品位炭素資源の高付加価値化の観点から有意義なことである。

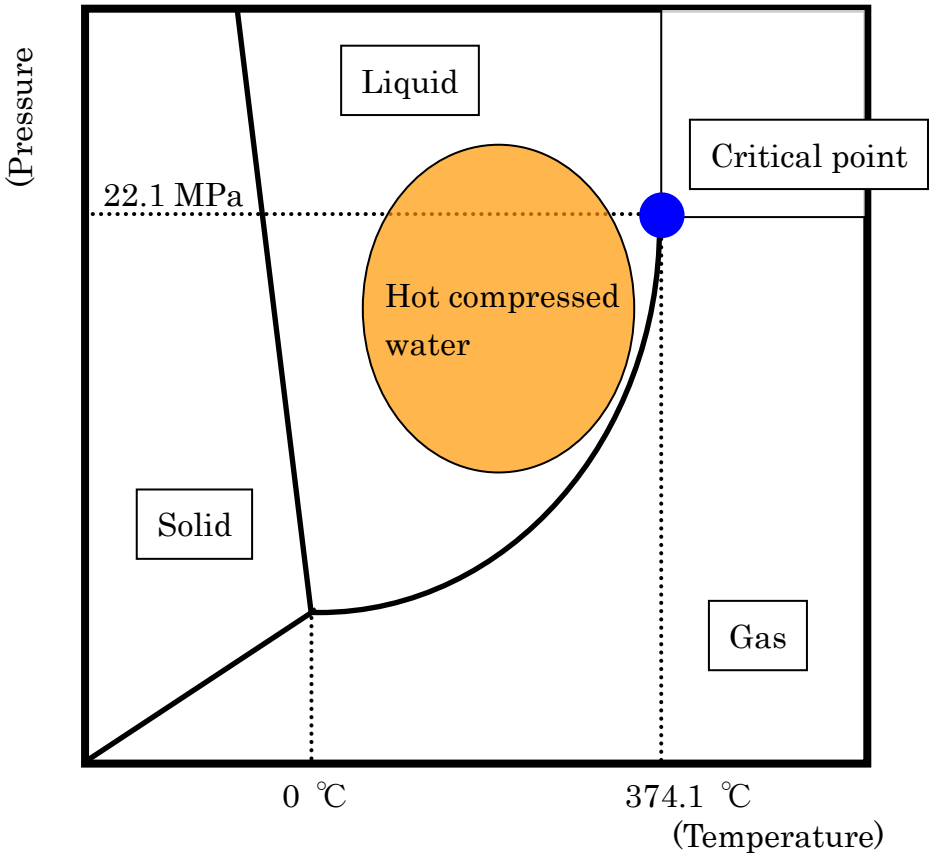


図 1.5　水の状態図に示す亜臨界領域

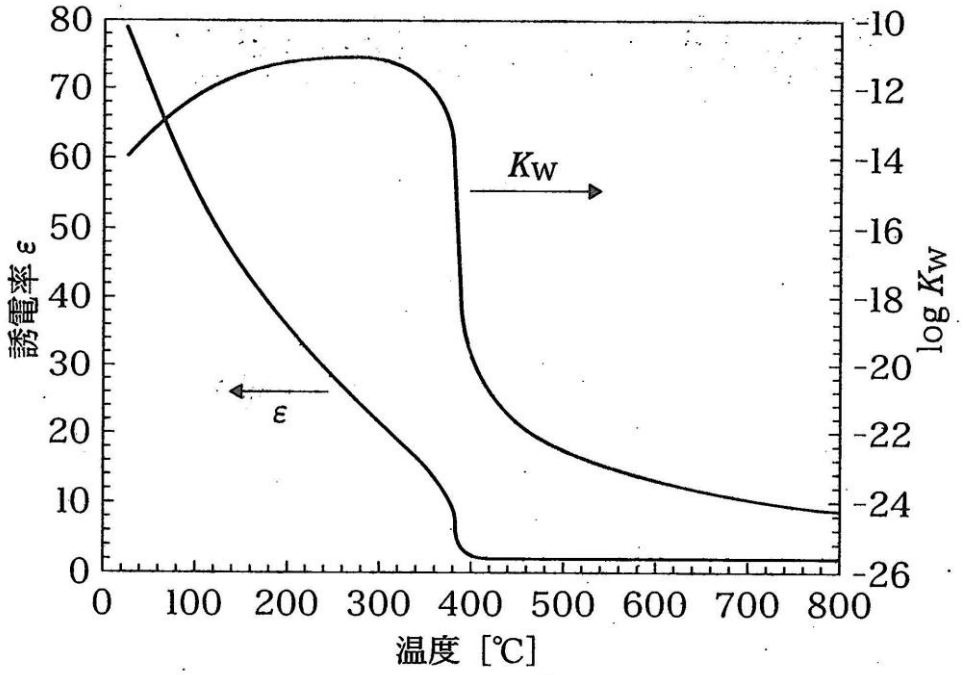


図 1.6　水の誘電率 ε とイオン積 K_w の温度依存性（佐古, 2001）

1.5　ガス化

石炭の二酸化炭素排出原単位は表 1.1 に示すように最も高い（Varun, 2009）。したがって、改質炭のより高効率な発電への適用も重要な課題である。石炭ガス化複合発電（Integrated Coal Gasification Combined Cycle, IGCC）は従来の石炭火力に比べ高効率化を目指した発電システムである。ガス化では、まず石炭などの固体燃料の熱分解が起こりメタンや低級炭化水素ガスを発生しチャーが得られる（式(1.1)）。続いてチャーに、水蒸気などがガス化剤として反応すると共に（式(1.2)～式(1.4)）、発生したガス相互の反応も起こり（式(1.5)～式(1.6)）、一酸化炭素、水素またはメタンといった可燃ガスを製造する（木村, 1979; 馬場, 1960; 日本瓦斯協会, 1973）。石炭ガス化は低品位炭の高いガス化反応性により、特に適した技術といえる（Li, 2007）。

<u>Pyrolysis</u>

$$C_xH_yO_z \rightarrow \text{Volatiles + char} \tag{1.1}$$

<u>Char gasification</u>

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO \quad \text{(Gasification by } O_2\text{)} \tag{1.2}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad \text{(Gasification by } CO_2\text{)} \tag{1.3}$$

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad \text{(Water gas reaction)} \tag{1.4}$$

<u>Gas phase reaction</u>

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \text{(Shift reaction)} \tag{1.5}$$

$$3H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O \quad \text{(Methanation)} \tag{1.6}$$

ガス化においてアルカリ及びアルカリ土類金属、鉄はガス化を促進するガス化触媒として貢献している（Hayashi, 2014）。アルカリ及びアルカリ土類金属の触媒能に関する研究は多く（Radovic, 1984; Walker, 1983; Freund, 1985; McKee, 1985）、例えば Quyn らはチャーの反応性に対する NaCl と-COONa の触媒能について調査し、カルボキシル

基と置換した Na（-COONa）は特に高温でのチャー生成時に細孔表面に移動することで触媒能を発揮するのに対し、NaCl は低温でチャーを生成したときに Cl^- が放出されイオン性の Na^+ が触媒能を持つことを明らかにした（Quyn, 2003）。鉄の触媒能に関しては、例えば Kim らは、二酸化炭素を溶解させ酸性にした水に金属鉄を溶解させ、それに褐炭を懸濁させることで官能基とイオン交換により Fe^{2+} を担持させた褐炭を作製した。そしてガス化試験の結果、そのチャーのガス化性が改善されることを示した（Kim, 2014）。また Grigore らは、金属鉄、磁硫鉄鉱、酸化鉄などの鉱物が CO_2 ガス化において触媒として働くことを見いだした（Grigore, 2012）。

上述のように、石炭ガス化複合発電は従来の石炭火力に比べ高効率化を目指した発電システムであり、その中でも、搬送ガスに高濃度の CO_2 を用いる CO_2 回収型 IGCC は CO_2 がガス化剤としても働くことと CO_2 の分離回収が少ないエネルギーで可能となるなどの利点が考えられる（Kajitani, 2002; Kajitani, 2006）。褐炭の CO_2 ガス化に関する報告によると、酸洗浄で触媒を取り除いた場合そのガス化は一次反応速度に従うが、触媒を含むチャーのガス化は並行反応モデルで説明でき、そのガス化速度は無触媒の場合よりはるかに速いことが分かった。また、触媒ガス化の初期反応は(Ca+Na)/Si または(Ca+Na+Fe)/Si と良い相関を示し、アルカリ及びアルカリ土類金属と鉄が触媒能を示すのに対し、シリカ並びにシリケートがこれらの触媒を失活させることも分かった（Byambajav, 2016）。この様に低品位炭のガス化性に関しては多くの報告が見られるが、上述のように低品位炭は含水率が非常に高いために改質が必要であり、将来的な低品位炭の利用と高効率発電の適用を考えたとき、改質炭のガス化性に関して知見を得ることは有意義である。

1.6　本論文の構成

本研究では、これまで述べてきたことを背景として、流通式装置による低品位炭素資源（低品位炭，高灰分炭，バイオマス，ピート）の分解挙動（第２章）、バッチ試

験による有用ケミカルの抽出（第３章)、ベンチスケール連続改質装置の利用可能性（第４章)、改質炭の製造及び改質メカニズムの検討（第５章)、ガス化挙動とガス化性の改善（第６章）を行った。

第１章では本研究に至るまでの背景と問題点、本研究の目的、意義についてまとめた。第 2 章と第 3 章では水熱抽出に焦点を当てた。まず第 2 章では、流通式装置を用いて昇温しながら水熱処理することで、低品位炭、バイオマス、これら混合物の分解抽出挙動を明らかにし、混合系では低品位炭が吸着材として働き液相の全有機炭素量（Total Organic Carbon, TOC）が抑えらることが分かった。また、吸光度のモニタリングにより TOC の温度変化を予測できることを示した（野中, 2007)。これを受け第３章では、ピート及びピート化木に残存するセルロースとヘミセルロースから、水熱抽出によりグルコースとキシロースを抽出する試験と、これら単糖類の回収率を増やすために超音波前処理を適用した結果についてまとめた（Nonaka, 2017)。第 4 章と第 5 章では水熱処理による高品位化について述べた。まず、第 4 章では、ベンチスケール連続式水熱処理装置を用いて、処理温度 300℃でバイオマスと低品位炭の混合水熱処理試験を行った。改質液、固体産物の分析からバイオマスと石炭の分解しやすさの違い、バイオマスから分解抽出された有機分の一部が石炭により補足され再重合されることなどについて述べた (野中, 2006)。第 5 章では、様々な処理温度 (200℃～350℃) で処理した際の改質炭の詳細な性状分析を行った（Nonaka, 2011; Nonaka, 2015)。第 6 章では、水熱処理を施した低品位炭と浮沈試験によって分離した低品質炭に関してガス化試験を行い、水熱処理温度、ガス化触媒、マセラルのガス化への影響を明らかにし、最後にアルカリ水熱処理によるガス化性の改善を試みた（Nonaka, 2013; Nonaka, 2015; 野中, 2015)。最後に第 7 章においてこれら一連の研究成果をまとめた。

参考文献

Adschiri, T, Sasaki, M, Arai, K, Uncatalytic conversion of cellulose in subcritcal and supercritical water, J. Chem. Eng. Chem. Jpn., 26, 676-680, 1993.

Alan, S, Hochgreb, S, Diesel Engine Combustion of Biomass Pyrolysis Oils, Energy&Fuels, 14, 260-274, 2000.

Alberta Office of Coal Research and Technology, Studies of fine coal cleaning and upgrading processes for Alberta coals, Edmonton, Alberta, Canada, Alberta Energy Scientific and Engineering Service Research Division, 10, 1989.

Andreasson A, Jonsson B, Lindman B. Surface and colloid chemistry of peat and peat dewatering. Electrostatic effects, Colloid Polym. Sci., 266, 164‑72, 1988.

Arauzo, J, Catalytic Pyrogasification of Bomass. Evaluation of Modified Nickel Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res. 36, 67-75, 1997.

Bainbridge, JR, Satchwell, K, Experiments in Fleissner drying Victorian brown coal, Fuel, 26, 28-38, 1947.

Byambajav, E, Hachiyama, Y, Kudo, S, Norinaga, K, Hayashi, J, Kinetics and Mechanism of CO2 Gasification of Chars from 11 Mongolian Lignites, Energy & Fuels, 30, 1636-1646, 2016.

Bergins, CK, Strauss, SB, Dewatering of Fossil Fuels and Suspensions of Ultrafine Particles by Mechanical/ Thermal Dewatering, Chemical Engineering & Technology, 22, 923-927, 1999.

Bjornbom PE, Bjornbom P, Cavalier JC, Chornet E. The combined dewatering and liquid phase hydrogenolysis of raw peat using carbon monoxide. Fuel Processing Technology, ,2:161‑9, 1979.

Bjornbom, P, Granath, L, Kannel, a, Karlsson, G, Lindstrom, L, Bjornbom, PE,

Liquefaction of Swedish peats, Fuel, 60, 7-13, 1981.

Bjornbom, E, Olsson, B, Karlsson, O, Thermochemical refining of raw peat prior to liquefaction, Fuel, 65, 1051-1056, 1986.

Bobleter, O, Niesner, R, Rohr, M, The hydrothermal degradation of cellulosic matter to sugars and their fermentative conversion to protein, J. appl. polym. sci., 20, 2083-2089, 1976.

Bobleter, O, Bonn, G, The hydrothermolysis of cellobiose and reaction product D-glucose, Carbohydrate research, 124, 185-193, 1983.

Bonn, G,Pecina, R, Burtscher, E, Bobleter, O, Separation of wood degradation products by high-performance liquid chromatograph, J. chromatography, 287, 215-221, 1984.

Bobleter, O, Hydrothermal degradation of polymers derived from plants, Prog. polym. sci., 19, 797-841, 1994.

BP, BP Energy Outlook 2030, 2011.

BP, BP Statistical Review of World Energy 64th edition, 2015.

Brage, C, Qizhuang, Y, Sjostrom, K, Characteristics of Evolution of Tar from Wood Pyrolysis in a Fixed-bed Reactor, Fuel, 2, 213-219, 1996.

Cavalier JC, Chornet E. Conversion of peat with carbon monoxide and water, Fuel, 56, 57‑64, 1977.

Cavalier JC, Chornet E., Fractionation of peat-derived bitumen into oil and asphaltenes, Fuel, 57, 304-308, 1978.

Evance, DG, Siemon, SR, Dewatering brown coal before combustion, J. Inst. Fuel, 43, 413-419, 1970.

Evance, DG, Higgns, RS, Shedden, IW, Dewatering Victorian brown coal –an innovative idea, Aust. Chem. Eng. Conf. Papers, Newcastle NSW, Chemeca, 56-74,1972.

FAO, Appropriate technology in forestry, Forestry Paper No. 31, Rome, Italy, 1982.

FAO, FAOSTAT-database 2002, http://www.fao.org, 2002.

FAO, State of the World's Forests 2001, http://www.fao.org, 2001.

Fleissner, H, The Drying of Fuels and the Australian Coal Industry, Sonderdruck Spartwirtschaft, 10,11, 1927.

Freund, H: Kinetics of Carbon Gasification by CO_2, Fuel, 64, 657–660, 1985.

Grigore, M, Sakurovs, R, French, D, Sahajwalla, V: Properties and CO_2 reactivity of the inert and reactive maceral-derived components in cokes, International Journal of Coal Geology, 98, 1-9, 2012.

Hassan, K, Ethanol Production from Alfalfa Fiber Fractions by Saccharification and Fermentation, Process Biochemistrry, 36, 1199-1204, 2001.

Hayashi, J, Kudo, S, Kim, HS, Norinaga,K, Matsuoka, K, Hosokai, S, Low-Temperature Gasification of Biomass and Lignite: Consideration of Key Thermochemical Phenomena, Rearrangement of Reactions, and Reactor Configuration, Energy & Fuels, 28, 4-21, 2014.

Hooijer, A, Silvius, M, Wosten, H, Page, S, PEAT-CO2 Assessment of CO_2 emissions from drained peatlands in SE Asia, Delft Hydraulics report Q3943, 2006.

Hulston, J, Favas, G, Chaffee, AL, Physico-chemical properties of Loy Yang lignite dewatered by mechanical thermal expression, Fuel, 84, 1940-1948, 2005.

Itoh, H, Wada, M, Honda, Y, Kuwahara, M, Watanabe, T, Bioorganosolve Pretreatment for Simultaneous Saccharification and Fermentation of Beech Wood by Ethanolysis and White Rot Fungi, Journal of Biotechnology, 103, 273-280, 2003.

Kabyemela, BM, Adschiri, T, Malaluan, RM, Arai, K, Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical water, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 1552-1558, 1997.

Kabyemela, BM, Adschiri, T, Malaluan, RM, Arai, K, Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: Detailed reaction pathway, mechanisms,

and kinetics, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 2888-2895, 1999.

Kajitani, S, Hara, S, Matsuda, H, Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace, Fuel, 81, 539-546, 2002.

Kajitani, S, Suzuki, N, Ashizawa, M, Hara, S, CO2 gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier, Fuel, 85, 163-169, 2006.

Kim, HS, Kudo, S, Norinaga, K, Hayashi, J, Preparation and Steam Gasification of Fe-Ion Exchanged Lignite Prepared with Iron Metal, Water, and Pressurized CO_2, Energy & Fuels, 28, 5623-5631, 2014.

Lavine, I, Gauger, AW, Mann, CA, Studies in the development of Dakota lignite III. Drying of lignite without disintegration, Industrial and Engineering Chemistry, 22, 1347-1360, 1930.

Leahy JJ, Hughes MA. The rheology of peat/solvent slurries. J Chem Technol. Biotechnol., 70,193‑7, 1997.

Li, CZ, Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal, Fuel, 86, 1664-1683, 2007.

Matti Parikka, Global biomass fuel resources, Biomass and Bioenergy, 27, 613-620 (2004).

McKee, DW, Spiro, CL, Kosky, PG, Lamby, EJ: Eutectic Salt Catalysts for Graphite and Coal Char Gasification, Fuel, 64, 805–809, 1985.

Minowa, T, Kondo, T, Sudirjo, ST, Thermochemical Liquefaction of Indonesian Biomass Residue, Biomass and Bioenergy, 14, 517-524, 1998.

Mok, WSL, Antal, MJ Jr, Uncatalyzed solovolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1157-1161, 1992.

Murdiyarso, D, Sustaining local livelihoods through carbon sequestration activities: A search for practical and strategic approach, Proceeding of workshop on carbon sequestration

and sustainable livelihoods, 1-16, 2005.

Mursito, AT, Hirajima, T, Sasaki, K, Upgrading and dewatering of raw tropical peat by hydrothermal treatment, Fuel, 89, 635-641, 2010a.

Mursito, AT, Hirajima, T, Sasaki, K, Kumagai, S, The effect of hydrothermal dewatering of Pontianak tropical peat on organics in wastewater and gaseous products, Fuel, 89, 3934-3942, 2010b.

Nonaka, M, Hirajima, T, Sasaki, K, Upgrading of low rank coal and woody biomass mixture by hydrothermal treatment, Fuel, 90, 2578-2584, 2011.

Nonaka, M, Hirajima, T, Sasaki, K, Gravity separation and its effect on CO_2 gasification, Fuel, 103, 37-41, 2013.

Nonaka, M, Hirajima, T, Kumaga, S, Sasaki, K, Hydrothermal treatment of lignite for CO_2 gasification, Journal of MMIJ, 131, 219-225, 2015.

Nonaka, M, Hirajima, T, Kumaga, S, Monosaccharide Recovery from Peat and Peatified Wood by Ultrasonication Pretreatment and Hydrothermal Treatment, International Journal of Clean Coal and Energy, http://www.scirp.org/journal/ijcce, 6, 2017.

Oelert, HH, Siekmann, R, Liquefaction of coal and related materials, Fuel, 55, 39-42, 1976.

Orem, HW, Neuzil GS, Lerch EH, Cecil, BC, Experimental early-stage coalification of a peat sample and a peatified wood sample from Indonesia, Org. Geochem., 24, 111-125, 1996.

Quyn, DM, Wu, H, Hayashi, J, Li, CZ, Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IV. Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity, Fuel, 82, 587-593, 2003.

Page, ES, Siegert, F, Rieley, OJ, Boehm, VHD, Jaya, A, Limin, S, The amount of carbon

released from peat and forest fires in Indonesia during 1997, Nature, 420, 61-65, 2002.

Radovic, LR, Walker Jr, PL, Jenkins, RG, Catalytic Coal-Gasification - Use of Calcium Versus Potassium, Fuel, 63, 1028–1030, 1984.

Runcang, S, Effects of Extraction Time and Different Alkalis on the Composition of Alkali-soluble Wheat Straw Lignins, J. Agric. Food. Chem., 44, 3965-3970, 1996.

Sakaki, T, Shibata, M, Miki, T, Hirose, H, Hayashi, N, Decomposition of cellulose in near-critical water and fermentability of the products, Energy&Fuels, 10, 684-688, 1996.

Sakaki, T, Shibata, M, Miki, T, Hirose, H, Hayashi, N, Reaction model of cellulose decomposition in near-critical water and fermentation products, Bioresource Tech., 58, 197-202, 1996.

Sakaki, T, Shibata, M, Sumi, T, Yasuda, S, Saccharification of cellulose using a hot-compressed water-flow reactor, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 661-665, 2002.

Sasaki, M, Fang, Z, Fukushima, Y, Adschiri, T, Arai, K, Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2883-2890, 2000.

Sasaki, M, Furukawa, M, Minami, K, Adschiri, T, Arai, K, Kinetics and mechanism of cellobiose hydrolysis and retro-aldol condensation in subcritical and supercritical water, Ind. Eng. Chem. Res.,41, 6642-6649, 2002.

Shearer, CJ, Moore, AT, Effects of experimental coalification on texture, composition and compaction in Indonesian peat and wood, Org. Geochem., 24, 127-140, 1996.

Shimizu, K, Sudo, K, Ono, H, Ishikawa, M, Fujii, T, Hishiyama, S, Integrated Process for Total Utilization of Wood Components by Steam-Explosion Pretreatment, Biomass and Bioenergy, 14(3), 195-203, 1998.

Sorensen, K.W. (1993). Indonesian peat swamp forests and their role as a carbon sink. Chemosphere, 6, 1065-1082.

Varun, Bhat, IK, Prakash, R, LCA of renewable energy for electricity generation

systems-A review, Renewable and sustainable energy reviews, 13, 1067-1073, 209.

Walker, PL, Matsumoto, S, Hanzawa, T, Muira, T, Ismail, IMK: Catalysis of Gasification of Coal-Derived Cokes and Chars, Fuel, 62, 140–149, 1983.

WEC, World Energy Resources https://www.worldenergy.org/data/resources/

岩井重久、下・排水汚泥の処理、コロナ社、18-20、1968.

エネルギー総合工学研究所、新エネルギーの展望　低品位炭の改質技術、エネルギー総合工学研究所、東京、1997.

小木知子、バイオマスエネルギーの特性、日本エネルギー学会誌、78(4), 232-238, 1999.

木村英雄、藤井修治、石炭化学と工業，三共出版，東京, 1979.

桑原正章、沢田達郎、麻田恭彦、常本誠二、中村嘉利、木材の爆砕処理と酵素糖化、発酵工学、63(5), 433-438, 1985.

坂木剛、柴田昌男、三木敏晴、安田誠二、廣末英晴、林信行、セルロース系バイオマスの加圧熱水による糖化およびアルコール発酵、日本エネルギー学会誌、77, 241-247, 1997.

坂木剛、加圧熱水によるセルロースの単糖およびオリゴ糖化、BIOINDUSTRY, 15(10), 28-36, 1998.

佐古猛、超臨界流体―環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開―、アグネ承風社、2001.

澤山茂樹、バイオマスのエネルギー変換技術、日本エネルギー学会誌、78(4), 259-264, 1999.

杉田哲、出口哲也、重久卓夫、改質褐炭（UBC）製造プロセス、神戸製鋼技報、53(2), 41-45, 2003.

石炭エネルギーセンター，ワールド・コール・レポート Vol.4, 2012.

日本エネルギー学会、バイオマスハンドブック、オーム社、16-19、2002.

日本瓦斯協会、都市ガス工業　製造・精製編、日本瓦斯協会、491, 1973.

野中壯泰、平島剛、廣瀬歩美、笹木圭子、水熱処理によるバイオマス・低品位炭燃料化での分解抽出挙動、Journal of MMIJ, 123, 532-536, 2007.

野中壯泰、平島剛、柿添亮平、笹木圭子、土屋富士雄、鶴井雅夫、ベンチスケール連続式水熱処理装置におけるバイオマス・低品位炭混合燃料の製造、資源と素材, 122, 522-527, 2006.

野中　壯泰、平島　剛、低品質炭素資源の高品位化と CO_2 ガス化性, 日本エネルギー学会誌, 94, 460-467, 2015.

馬場有政、本田英昌、照井秋生、吉田雄次、太刀川正一郎、川村紹雄、 石炭化学工業、産業図書、161, 1960

林信行、藤田修二、入江剛郎、坂木剛、柴田昌男、加圧熱水中でのセルロース分解挙動の反応速度論的解析、日本エネルギー学会誌、83, 805-814, 2004.

フジ･テクノシステム, 石炭利用・発電プラント技術総合資料集, フジ･テクノシステム, 1980.

松村幸彦、李大寅、中国における甘コウリャンを用いたエタノール生産のケーススタディ、石油学会誌、44(6), 407-410, 2001.

美濃輪智朗、バイオマスのエネルギー変換技術、日本エネルギー学会誌、78(4), 252-258, 1999a.

美濃輪智朗、小木知子、バイオマスの燃料化－加圧熱水中でのバイオマスの反応－、化学と工業、52(5), 613-615, 1999b.

山崎仲道、水熱反応を利用した環境問題とエネルギー問題の統合、火力原子力発電、43(5), 912-923, 1992.

横山伸也、バイオマスエネルギーへの期待、日本エネルギー学会誌、81(4), 236-240, 2002.

第２章　流通式水熱抽出による改質液の計時変化

2.1　はじめに

低品位炭とバイオマスは共に低品質であるが将来有望な炭素資源という認識のもと、第１章で述べたように水熱処理による高品位化の研究が行われてきた。低品炭といえども地圧、地熱の影響により脱水反応、亜歴青炭に関しては更に脱炭酸反応が進行した芳香族系高分子であるのに対し、バイオマスは芳香族系高分子であるリグニンと糖質系高分子であるセルロース、ヘミセルロースという明確に異なった分子構造の３成分からなり、成分ごとに分解挙動が異なる。その際、水熱処理によって得られた液相には固相から抽出され溶け込んだ水溶成分が含まれる。特にバイオマスを原料とした場合、セルロース、ヘミセルロースの分解により糖類、有機酸類が（Yoshida, 2005）、また、キシロース、グルコースの二次分解によりフルフラールや 5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）といったフラン類が生成される（Antal, 1990; Antal, 1991）。これらには温度依存性があり、例えばキシロース由来のフルフラールは 220 ℃で、グルコース由来の HMF は 260 ℃で収率のピークを示した（Kumagai, 2012）。液相に抽出されたこれら有機成分の一部は重合反応により炭化物を析出させ、装置内部において閉塞によるトラブルを引き起こす懸念が指摘されている。

本章では、カーボンニュートラルなバイオマスと未利用の低品位炭から混合水熱処理によって環境負荷の小さな固体燃料を製造する際の基礎データ収集を目的として、流通式装置を用いてバイオマス、石炭及びこれら混合物の水熱処理を行い、分解抽出挙動を調べると共に、オンラインモニタリングによる簡便な抽出量の予測について試みた。

2.2　試料

水熱処理実験に使用したフルフラール、HMF、フェノールは和光純薬製特級試薬を用い、超純水で 100 mg/dm^3 の濃度に調製し使用した。バイオマス試料として杉（*Cryptomeria Japonica*）を用いた。低品位炭試料はアラスカ産ベルガ炭を用いた。これら 3 試料の工業分析値（無水基準）、元素分析値（無水無灰基準）、発熱量（無水基準）を表 2.1 にまとめた。工業分析は JIS M8812、発熱量は JIS M8814 に基づき、また、元素分析は CHN CORDER MT-5 または MT-6（Yanaco）により求めた。実験に際し、杉はチップ状に粉砕されたものを用いた。また、ベルガ炭は酸化を防ぐため水中に保管していたものをハンマーで粉砕した。いずれも 105 ℃の乾燥機で 1 時間乾燥させて実験に供した。

表 2.1　試料の性状分析結果

	Cryptmeria Japonica	Beluga Coal
Proximate analysis/ wt% db		
Ash	0.3	9.1
VM	85.2	47.4
FC	14.5	43.5
Fuel ratio	0.17	0.92
Ultimate analysis/ wt% dafb		
C	49.6	71.5
H	6.1	5.4
N	n. d.	1
O	44.3	21.9
S	n. d.	0.2
GCV/ kcal/kg db	4890	5830

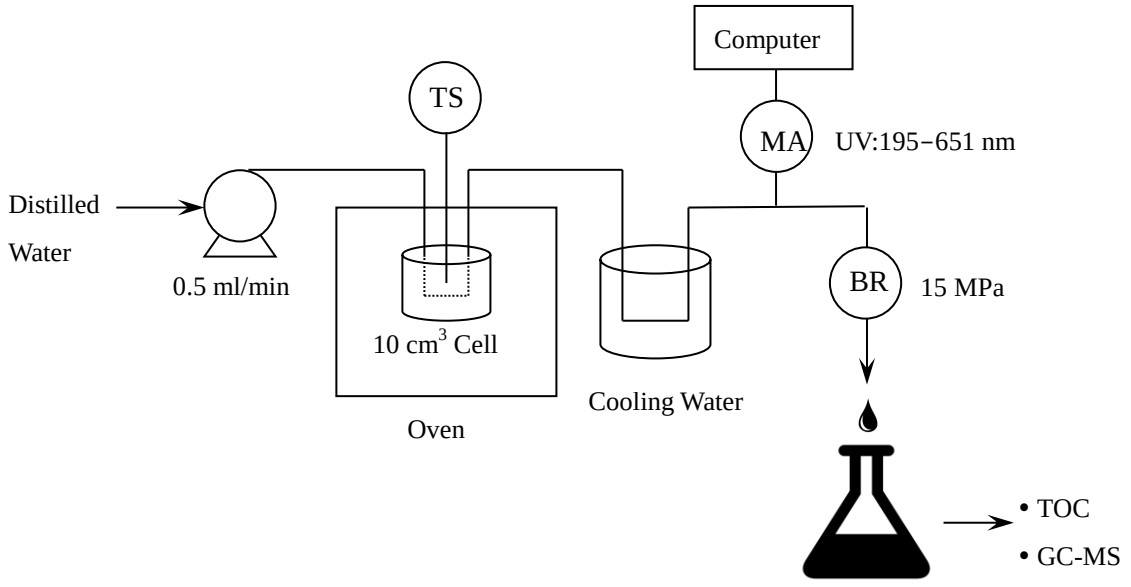
2.3　装置および実験方法

2.3.1 流通式装置

実験には、多波長検出器を組み込んだ流通式の水熱処理装置を用いた。本装置は溶液が系外に逐次排出されるため、抽出物の経時変化を調べるのに適している。実験装置の模式図を図 2.1 に示す。内容量 10 cm^3 の反応容器は、バイオマスの分解挙動とバイオマス及び低品位炭の混合水熱処理の際に用い、試薬を用いたフラン類、フェノールの分解挙動試験では取り外した。バイオマスの分解挙動試験では試料約 4 mg を、バイオマス、低品位炭混合水熱処理では約 10 mg の試料をあらかじめ反応容器に仕込んだ。送液量は全ての実験で 0.5 ml/min.に調整した。バイオマスの分解挙動試験とバイオマス及び低品位炭の混合水熱処理では、オーブンは室温から一定速度で昇温し 300 ℃で保持した。試薬を用いた試験では、昇温の過程で、200 ℃、240 ℃、270 ℃、300 ℃で 15 分保持した。オーブンを通過した溶液は多波長検出器に送り込まれ、195 nm から 650 nm の波長領域の吸収をオンラインで調べた。ここを通過した液相は最終的に圧力制御装置から排出されるが、これは系全体を一定圧力に保つ役割も担っており、15 MPa に設定した。

2.3.2 分析

試料を用いた試験では、圧力制御装置から排出される液を 5 分毎にサンプリングし、全有機炭素量 (Total organic carbon, TOC)を Shimadzu TOC-V CSH により測定した。試薬を用いた試験では、圧力制御装置から排出される液を各保持温度でサンプリングし、GC-MS 分析をおこなった。GC に Agilent Technologies 6890N を、MS に日本電子 JMS-Q1000GC(A)を、カラムに methyl silicon capillary column (0.32 mm×60 m, J&W Scientific)を、キャリアガスに超高純度 He をそれぞれ使用した。スピリット比は 10:1 に設定し、カラム温度は 40 ℃で 3 分間保持した後、速度 15 ℃/min.で昇温して 250 ℃で 10 分間保持した。



TS : Thermometric Sensor

MA : Multi-Wavelength Analyzer

BR : Backpressure Regulator

⋯⋯ : Line in the case where 10 cm^3 Cell was detached

図 2.1　流通式水熱処理装置の模式図

2.4　結果および考察

2.4.1　フラン類、フェノールの分解挙動

木質系バイオマスの水熱処理では、樹種にかかわらず改質液中にフルフラールや5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボキシアルデヒド(HMF)のフラン類および種々のフェノール類が検出された（Hirajima, 2003; Kobayashi, 2003）。また、Fangming Jin らはこれらフラン類が水熱処理によりセルロースを分解する際の中間産物となることを明らかにした（Jin, 2005）。図 2.1 で示した装置を用い、フェノール、フルフラール、HMF 溶液を 300 ℃で流通させた場合の吸光度スペクトルを図 2.2 に示す（100 mg/L, 300 ℃）。フェノールは 220 nm 付近に弱いピーク、270 nm 付近に強いピークが認められた。フルフラール、HMF は 280 nm 付近に強い吸収が見られた。このように、これら３サンプルは約 280 nm の波長域に強い吸収を持ち、UV によるオンラインモニタリングによってフラン類、フェノール類の存在を推察できる可能性があることがわかった。次に、これら３サンプルを異なる温度で処理した液の GC-MS トータルイオンクロマトグラム（スプリット比 10:1）を図 2.3 に示す。フェノール、フルフラールはそれぞれ 15.6 min.、12.9 min.にピークが見られ、フルフラールは温度の上昇に伴って弱くなった。つまり、フルフラールは低温域では多くは分解されずにそのまま排出されるが、温度が上昇するにつれて分解されるようになったものと考えられる。フェノールに関しては 15.6 min.にピークが見られ、どの温度においても目立った強度の変化は見られず、比較的強いことがわかる。HMF に関しては、18.6 min.に見られるピークは弱く、分解されやすい成分であることがわかる。しかし、フェノールのピークも認められ、分解と同時に一部環化がおこったものと考えられる。これらのピーク強度の変化をまとめたものが図 2.4 である。フェノールは実験を通してほぼ一定値を示しており、フルフラールは 270 ℃で分解が始まったことがわかる。これら２つに比べ HMF の強度は非常に低く、実験を通しての変化もほとんど見られない。オートクレーブを用いたバイオマスの水熱処理では、270 ℃の改質温度でフラン類が検出されるが、

300 ℃以上になるとこれらの検出量は激減し、代わりにフェノールを始めとするフェノール類が増加した（Hirajima, 2003; Kobayashi, 2003）。これらの傾向は今回の結果と良い一致を示す。

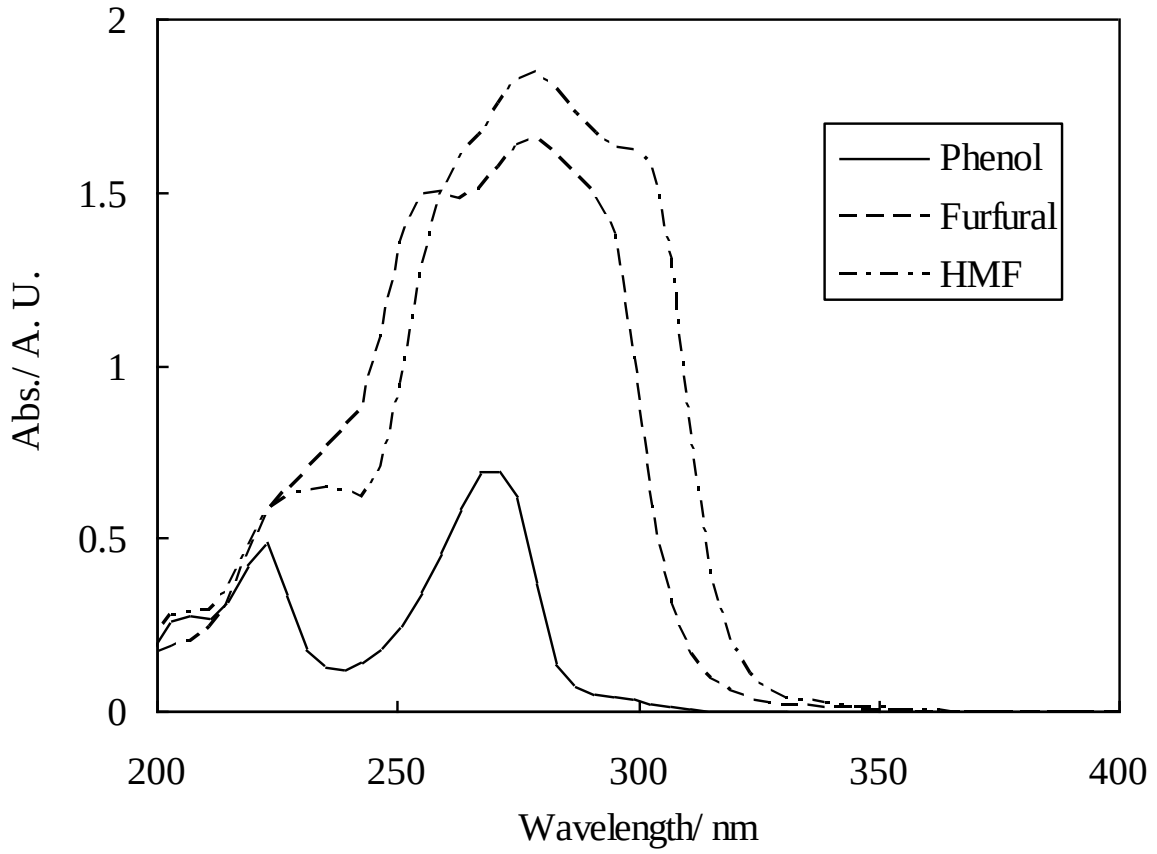
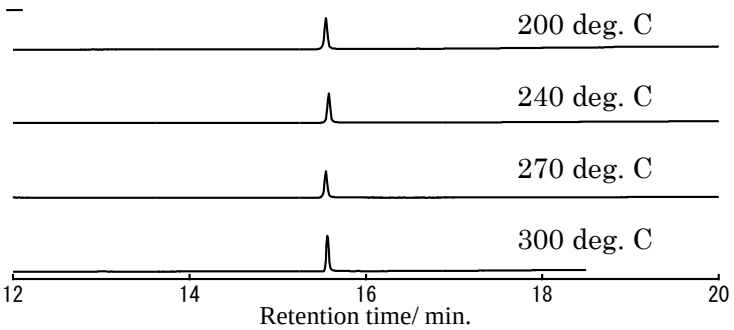
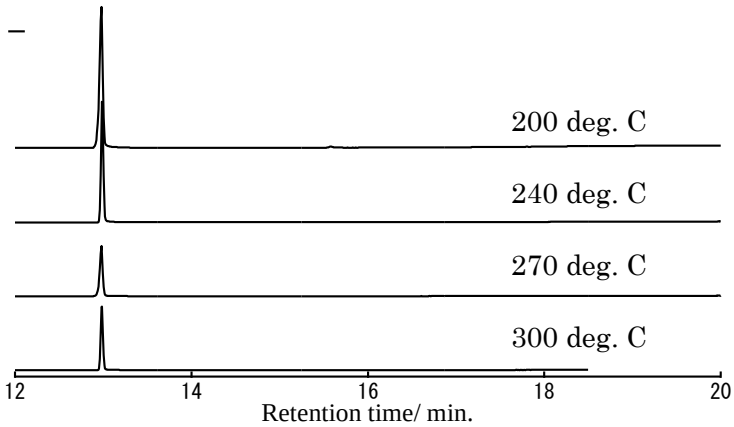


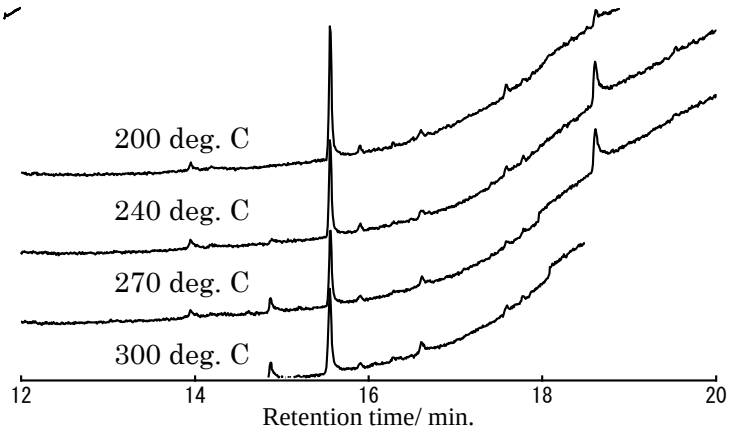
図 2.2　セル温度 300℃の装置に水溶液（濃度 100 mg/L）を流通させたときの UV 吸収スペクトル



(a) Phenol



(b) Furfural



(c) HMF (A. U. ×100)

図 2.3　異なるセル温度の装置に流通させた水溶液の温度別 GC-MS トータルイオンクロマトグラム

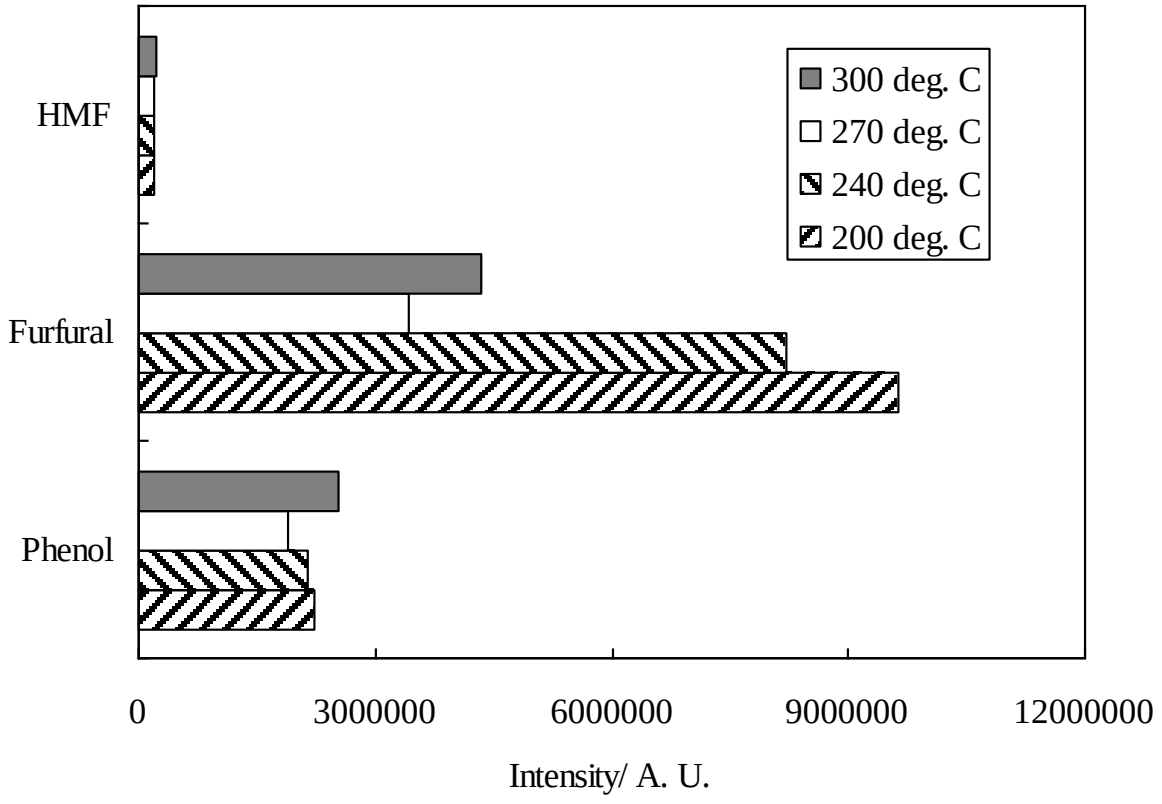


図 2.4　GC-MS トータルイオンクロマトグラムにおける温度別ピーク強度

2.4.2　バイオマスの分解挙動

EFB、セルロース、リグニン及びセルロースとリグニンの混合物の 280 ℃付近での吸光度スペクトルを図 2.5 に示す。リグニンを除き 280 nm に強い吸収を示し、スペクトル形状も良く似ている。リグニンの吸収は他に比べ弱かった。このことは、バイオマスの構成要素のうち、セルロースがリグニンに比べ分解されやすく、改質液中でセルロース由来の成分がリグニン由来分より優勢であることを意味している。また、この時の抽出成分には前項の結果から、フラン類およびフェノール類が大量に含まれていると考えられる。次に、最大の吸光度を示した 280 nm の吸光度が時間の経過（温度変化）とともにどのように変化するのかを調べた（図 2.6）。セルロース単独、セルロースとリグニンの混合物は全く同じ挙動を示し、240 ℃あたりから急激な吸光度の増大を示し、分解が始まっていることがわかる。吸光度の最大値の違いはセルロース量の違いに由来する。セルロースは緻密な結晶構造を持ちその中に容易に水分子が進入できないので、加水分解するには一般に酸を添加し加熱する（Oshima, 1963）。今回の実験では酸を添加していないことから、高温高圧の亜臨界水は酸触媒として働くことがわかる。EFB の場合は、吸光度の最大値を示した温度は上記二つとほぼ同じであるが、分解開始温度はさらに低く約 190 ℃であった。EFB はセルロース、ヘミセルロース、リグニンから主に構成されている。バイオマス中でヘミセルロースは結晶化しておらず、セルロースにも一部非晶領域が存在する（Fukushima, 2003）。それゆえ、これらは簡単に加水分解されると考えられ、EFB の分解開始温度を押し下げたものと考えられる。また、リグニンは単位構造に芳香族核を有し側鎖が種々の結合様式で結びついた重合体であり、セルロース、ヘミセルロースと比べ加水分解されにくい。したがって、水熱処理においてリグニン量が多いほど分解されにくいと考えられる。

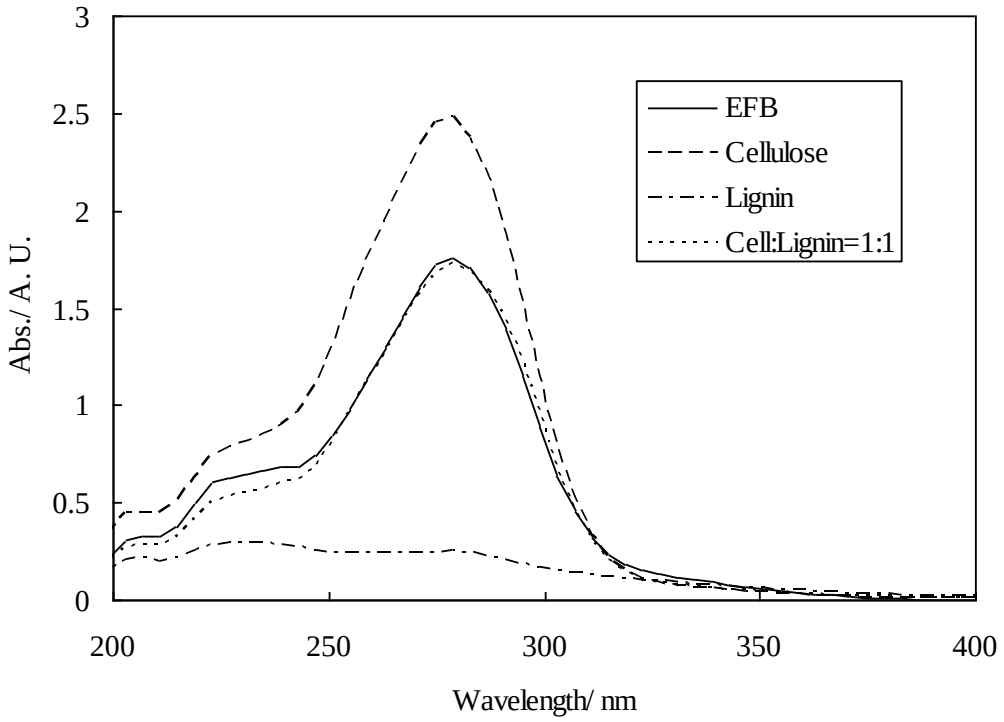


図 2.5　固体試料をセルに充填し水熱処理した際の 280℃付近での吸光度スペクトル

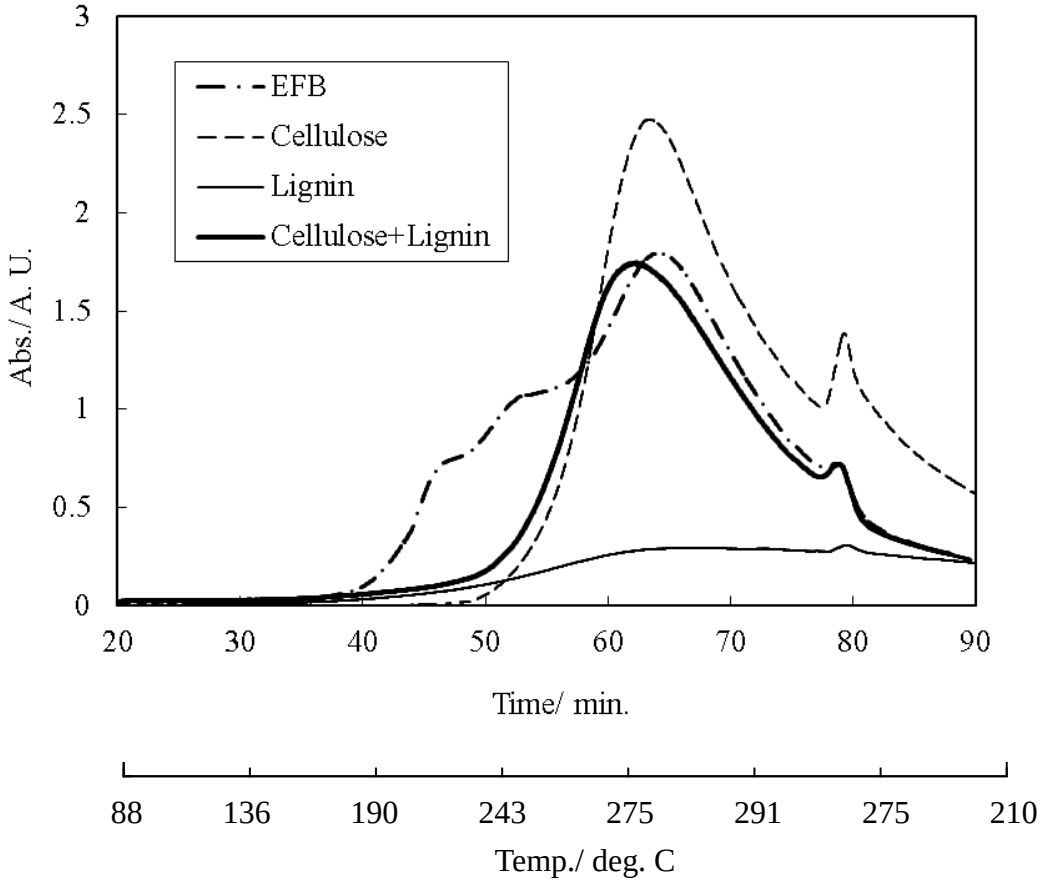


図 2.6　固体試料をセルに充填し水熱処理した際の 280nm での吸光度の時間変化およびセル内温度との関係

2.4.3　バイオマス及び低品位炭の混合水熱処理

筆者らはこれまでに、未利用低品位炭の有効利用およびバイオマス廃棄物の燃料化による再資源化の観点から、回分式および連続式水熱処理による混合改質に関する研究を行ってきた（野中, 2006; Nonaka, 2011）。ここでは、流通式装置を用いて、杉、ベルガ炭混合改質の過程での抽出挙動を調べた。図 2.7(a)に杉、ベルガ炭混合、(b)にバイオマス、(c)に低品位炭の改質をおこなった場合の吸光度スペクトルの経時変化を示す。図 2.7(a)より 280 nm にはっきりとした吸収が見られ、時間(温度)の経過とともに強度が増大し 280-300 ℃付近で最大値を示す。その後、時間の経過に伴い強度は低下した。この波長領域の吸収は図 2.7(b)のバイオマス単独で見られるようにバイオマスに特徴的な吸収で、EFB で観察された吸収と同じ波長領域である(図 2.5)。改質の終盤では 248 nm に弱い吸収が見られ、この吸収は図 2.7(c)から低品位炭に由来するピークであることがわかる。したがって、低品位炭はバイオマスに比べ分解されにくく、分解された際バイオマスとは異なる抽出成分が抽出されることがわかる。図 2.8 に杉単独、ベルガ炭単独、および石炭／杉混合比を 1.47 および 4.00 とした混合系で観察された改質液の TOC の変化を示す。杉単独の場合 100 ℃付近で分解が始まり約 250 ℃でピークに達した。低品位炭単独では、250 ℃を過ぎたあたりから分解が始まり 300 ℃の保持時間でピークを示した。また、杉単独の場合 TOC は最も高い値約 180 mg/dm^3 を示し、低品位炭単独での最大値は最も低い約 50 mg/dm^3 であった。これら両試料を混合した場合、TOC 値は混合比を考慮して単独系の TOC 値から予測される値より低く抑えられることが分かった。ここで、混合系 TOC の積算値を単独系の積算 TOC から混合比を考慮して求めた合計により割った値を TOC 減少割合と定義した。その結果、混合比 1.47、2.03 及び 4.00 のとき、それぞれ 21.0%、26.3%、34.5%となり、低品位炭の割合が増えるほど TOC 減少割合が増加する結果となった。予備試験として低品位炭を単独で 300 ℃の水熱処理にかけ、BET 法により比表面積を測定したところ 0.3850 m^2/g から 1.4219 m^2/g に増加した。また、10.0 mg のバイオマスと 10.4 mg

の低品位炭、1 mg の活性炭で上記と同じように混合水熱処理試験をおこなった。その結果 TOC 減少割合は 21.93 %を示し、活性炭を加えた効果が確認できた。したがって、バイオマスと低品位炭の混合水熱処理において、改質された低品位炭が吸着剤として働きバイオマスからの多量の抽出物の一部を吸着したものと考えられる。文献によると、低品位炭の水熱処理において、石炭表面の親水性官能基が分解して表面が疎水化するために、改質過程で生成したタール状物質が石炭空隙へ吸着すると言われている（Tokuda, 2001; 日揮株式会社, 2002）。混合水熱処理において、より分解されやすいバイオマスからの抽出物のうち疎水成分が、疎水化した石炭表面に選択的に吸着されたものと考えられる。また、混合改質において、固体産物のアセトン可溶分は混合比から見積もられる値よりも低くなるという現象が見られたが（野中, 2006; Nonaka, 2011）、疎水化した石炭表面へタール分が吸着する際、重合によりタール分がより分子量の大きいチャーへ変化するのかもしれない。バイオマスの水熱処理においてタール分の一部は高粘性な固体産物になるが、この発生量を抑えたい場合には低品位炭との混合改質が有効であると考えられる。

吸光度と TOC の関係を図 2.9 に示す。混合比にかかわらずこの関係には良い相関が見られ、吸光度から TOC が一意的に求まることがわかる。ここで、最小二乗法により検量線を引くと $y=4.1+51.5x$ であった。この検量線により求めた TOC と実際の測定値を比較すると良い一致を示した（図 2.10）。改質液中には UV 活性のない有機酸も含まれているが、本実験条件下では吸光度のオンラインモニタリングから TOC を概略予測することが可能であることがわかった。

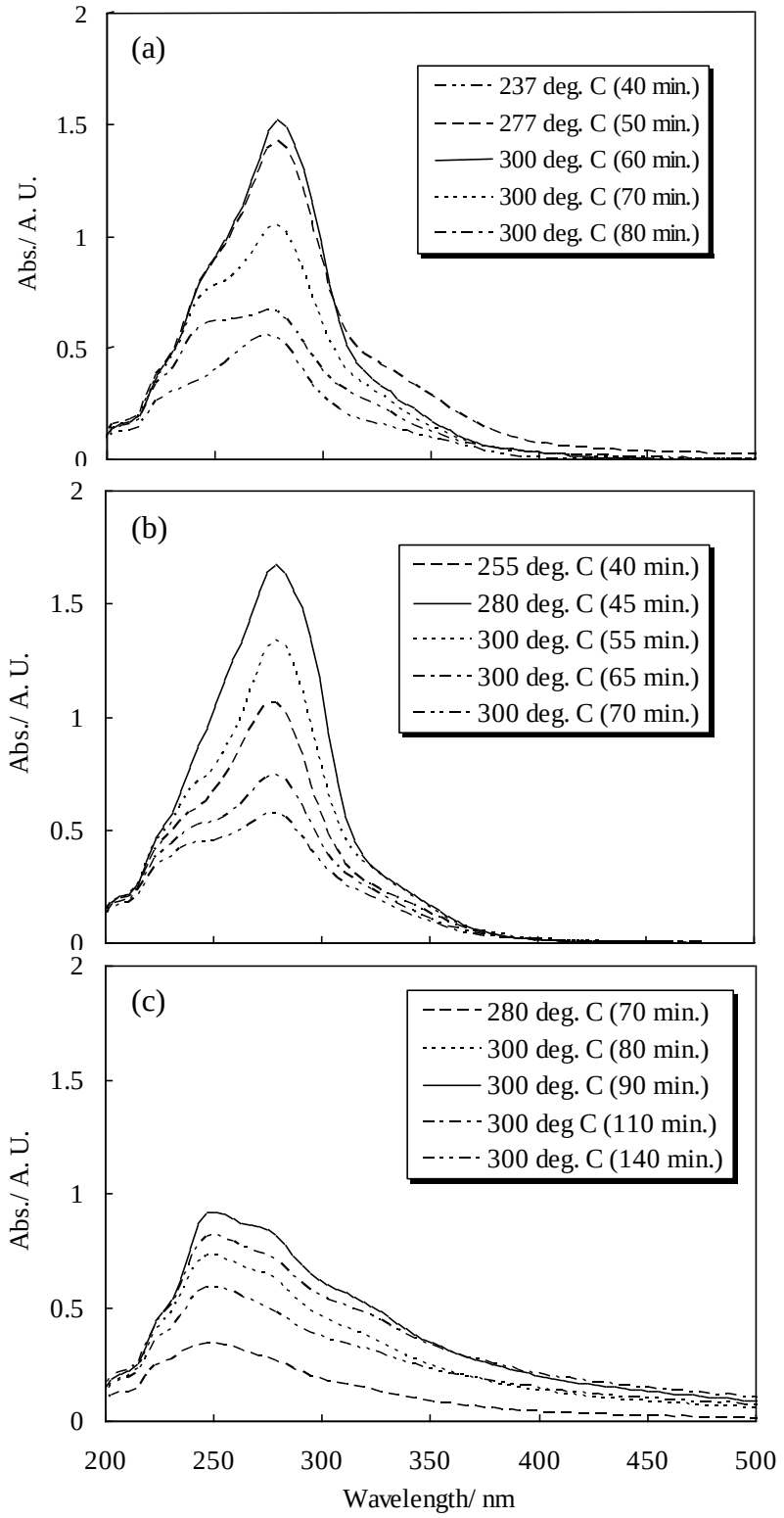


図 2.7　固体試料の水熱処理での吸収スペクトルの変化（(a)バイオマス・低品位炭混合 (b)バイオマス (c)低品位炭）

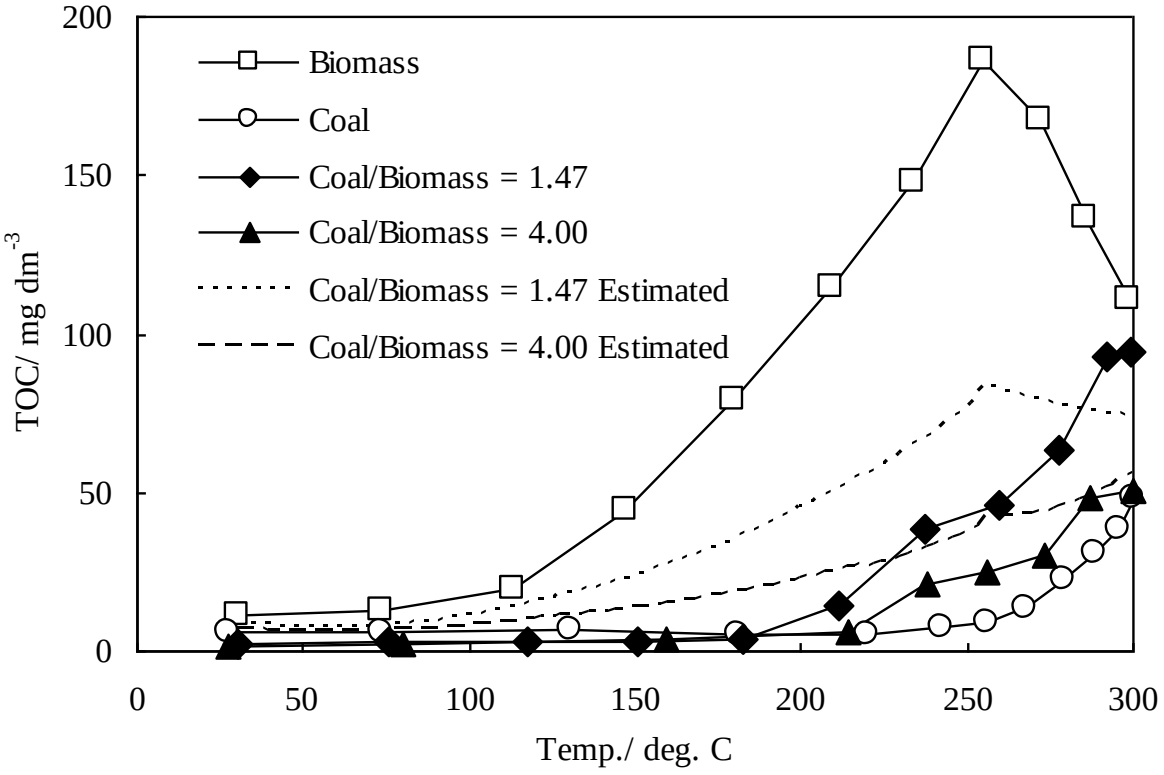


図 2.8　TOC の温度変化（図中の点線および破線は単独系から求めたそれぞれの混合比での予測値）

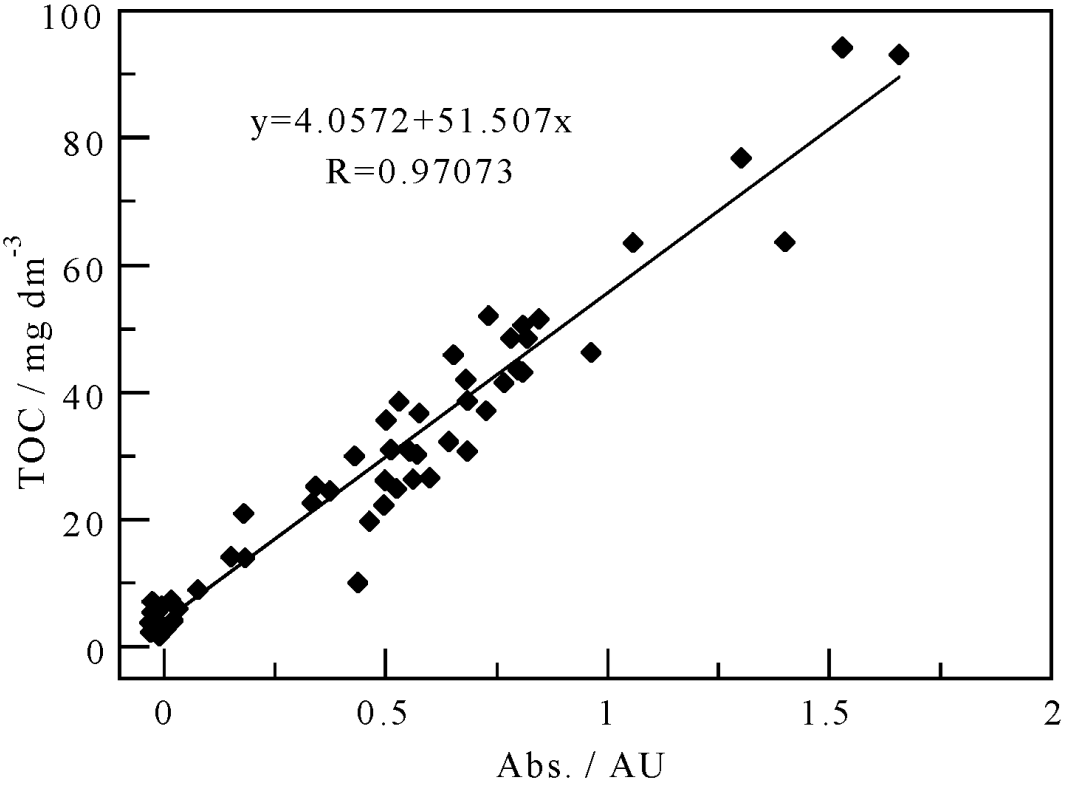


図 2.9　280 nm での吸光度と TOC との関係（Coal, Coal/Biomass=1.47, Coal/Biomass=4.00）

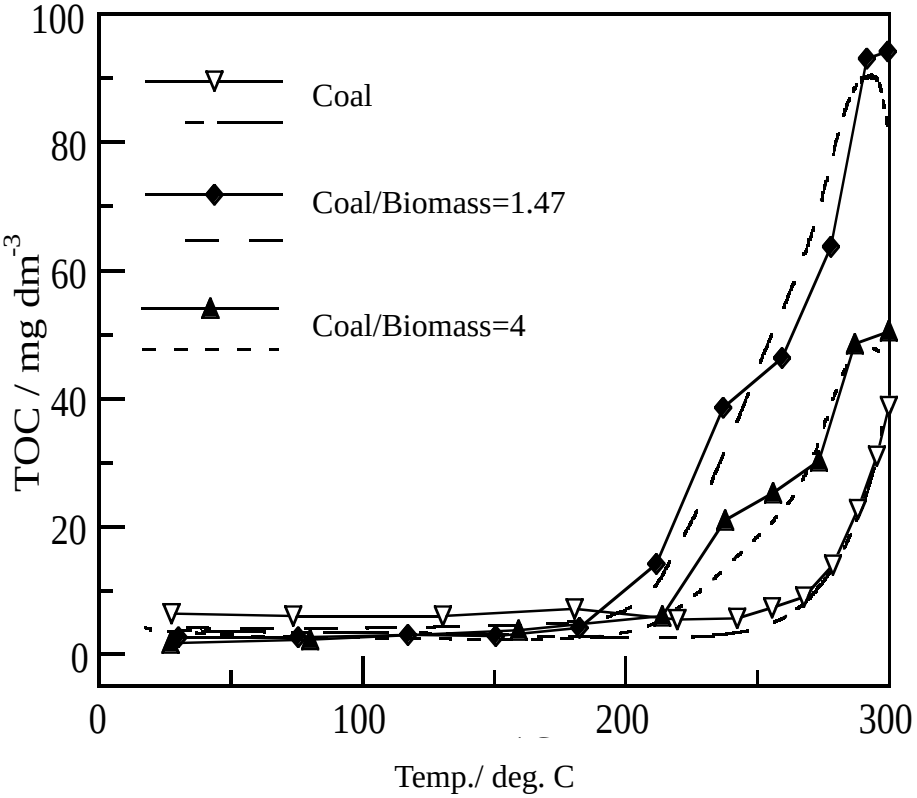


図 2.10　TOC の実測値と計算値の比較（実線：実測値、点線, 破線, 一点鎖線：計算値）

2.5　まとめ

バイオマス、低品位炭およびこれら混合試料の水熱処理過程での分解挙動を調査するために、流通式水熱処理装置を用いて液相中の有機物の経時変化を調べる実験をおこなった。その結果、バイオマスからの抽出物のうちフェノールに比べフラン類は不安定で分解され一部環化が起こることがわかった。バイオマスは低品位炭より低い温度から分解が始まり、はじめにセルロースの非晶領域、ヘミセルロースが加水分解をうけたものと考えられる。杉単独の場合、分解は約 250 ℃でピークに達し、そのときの TOC は約 180 mg/dm^3 であった。低品位炭単独では、300 ℃で分解のピークを示し、そのときの値は単独系、混合系の中で最も低い約 50 mg/dm^3 であった。混合改質では、低品位炭が吸着材として働きバイオマスからの抽出物の一部が吸着されることを明らかにした。また、吸光度と TOC には良い相関が見られ、吸光度のモニタリング結果から TOC を概略予測でき、本方法により簡便に TOC のオンラインモニタリングが可能であることを示した。

参考文献

Antal, MJ, Leesomboon, T, Mok, WS, Richards, GN: Kinetic-Studies of the Reactions of Ketones and Aldoses in Water at High-Temperature .3. Mechanism of Formation of 2-Furaldehyde from D-Xylose, Carbohydr. Res., 217, 71-85, 1991.

Antal, MJ, Mok, WS, Richards, GN: Kinetic-Studies of the Reactions of Ketones and Aldoses in Water at High-Temperature .1. Mechanism of Formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furaldehyde from D-Fructose and Sucrose, Carbohydr. Res., 199, 91-109, 1990.

Fukushima, K, Funada, R, Sugiyama, J, Takabe, K, Umezawa, T, Yamoto, H: Secondary Xylem Formation –Introduction to Biomass Science, Kaiseisha Press, Otsu, 2003.

Hirajima, T, Kobayashi, H, Yukawa, K, Tsunekawa, M, Fukushima, M, Sasaki, K, Osato, K, Sutou, Y: Properties and CO_2 reactivity of the inert and reactive maceral-derived components in cokes, Journal of MMIJ, 119, 118-124, 2003.

Jin, F, Zheng, J, Zhou, Z, Moriya, T, Kishida, H, Higashijima, T, Enomoto, H: Controlling Hydrothermal Reaction Pathways to Improve Acetic Acid Production from Carbohydrate Biomass, Environmental Science and Technology, 39, 1893-1902, 2005.

Kobayashi, H, Hirajima, T, Yukawa, K, Tsunekawa, M, Fukushima, M, Sasaki, K, Osato, K, Sutou, Y: Production of Woody Biomass Fuel Using Hydrothermal Treatment and Reduction of Cr(VI) by the Liquid Product, Journal of MMIJ, 119, 416-422, 2003.

Kumagai, S, Hirajima, T, Nonaka, M, Hayashi, N: Hydrothermal carbonization behavior of Moso-Bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) in Hot-Compressed Water, Wood Carbonization Research, 8, 53-60, 2012.

Nonaka, M, Hirajima, T, Sasaki, K: Upgrading of low rank coal and woody biomass mixture by hydrothermal treatment, Fuel, 90, 2578-2584, 2011.

Oshima, M: Mokuzai Kagaku, Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1963.

Tokuda, S and Suyama, C: Sangyo to Denki, 6-10, 2001 December.

Yoshida, K, Kusaki, J, Ehara, K, Saka, S: Characterization of low molecular weight organic acids from beech wood treated in supercritical water, Applied Biochemistry and biotechnology, 121, 795-806, 2005.

日揮株式会社: バイオマスからエタノール製造と流体燃料の製造, 産業機械, No. 622, 49-52, 7 月号 2002.

野中壯泰、平島剛、柿添亮平、笹木圭子、土屋富士雄、鶴井雅夫：ベンチスケール連続式水熱処理装置におけるバイオマス・低品位炭混合燃料の製造、資源と素材, 122, 522-527, 2006.

第３章　水熱抽出による有用ケミカルの回収

3.1　はじめに

ピートは熱帯雨林において広大な湿地を形成していて、インドネシアでは 16.5×10^6 ～27×10^6 ha を占有していると見積もられている（Sorensen, 1993）。このように膨大な低品位炭素資源と見なせるピートではあるが、バイオマス時代に由来する含酸素官能基が多く残存するために、自然界において 80-90 %の高含水率を有する。含水率の高い物質を高品位燃料に転換することは有効利用の観点から必要なプロセスである。水熱処理を含む非蒸発法は、反応が液相で起こるため蒸発潜熱が必要ない分エネルギー的に有利である。Mursito らは、ピートから高カロリー燃料を製造する技術として水熱処理に着目し、さらに NMR 分析によりピートの中にバイオマス成分であるセルロースとヘミセルロースが存在することも示した(Mursito, 2010a; Mursito, 2010b)。

リグノセルロースバイオマスの水熱処理により、それに含まれるセルロースとヘミセルロースから糖を抽出する試みは広く行われてきた。Bobleter らはセルロースのモデル試料としてセロビオースを用い、高温高圧熱水中でのセルロース分解の際には加水分解反応が重要な役割を果たしていることを示した(Bobleter, 1983; Bobleter, 1994)。Sakaki らは流通式反応装置を用いてセルロースの分解挙動を詳細に検討し、セルから排出される液相の主要成分が糖類であり、そのうちの重い成分は冷却後重合反応により沈殿することを明らかにした(Sakaki, 2002)。Kumagai らは 180℃から 300℃の範囲でモウソウ竹の水熱処理を行い、キシロースの抽出量と固相中のヘミセルロースの残存量には良い負の相関が見られること、グルコースは微生物学的手法によりエタノールに転換できること、グルコースとキシロースはフラン化合物の前駆物質になることを示した(Kumagai, 2012)。フラン化合物の一つフルフラールは非石油系で糖由来のケミカルとして多岐にわたる分野で応用例がある(Weil, 2002; Mamman, 2008)。この様に、非可食物質は糖類を回収することによって更なる応用の可能性があり、水熱処理は、

毒性、腐食性を示す酸処理とは異なった将来有望な回収法である。

ピート及びピート化木からこれら高付加価値ケミカルを抽出することは、低品位炭素資源のカスケード利用の観点から有益である。本章では、ピート及びピート化木に焦点を当て、単糖類を回収することと超音波前処理による回収促進について検討した。

3.2　試料

本研究で使用した試料は、インドネシア産ピートとピート化木(Peatified wood)である。これら両試料は、ヘッドの回転数を 6000 rpm に設定したカッターミル（Model no: MF 10 and 10.1, IKA）で 0.5 mm アンダーに粉砕し実験に供した。試料中のバイオマス成分は National Renewable Energy Laboratory (NREL)の報告に基づき分析した(NREL, 2008)。分析結果を表 5.1 示す。ピート化木は、ピート化（Peatification）の程度の低い部位で木質バイオマスの形状が残っていて、ピートと比べてセルロース、ヘミセルロースの含有量が高い。ピートの高いワックス分はピート化での分解作用によって生じたと考えられる。また、高い灰分は周囲の地質環境から鉱物質が入り込んだものであろう。

表 3.1　試料中のバイオマス成分含有量(wt% db)

	Peat	Peatified wood
Cellulose	2.4	23.0
Hemicellulose	0.6	2.7
Acid insolubles	73.8	55.8
Wax	8.6	2.7
Ash	1.4	0.6

3.3　装置および実験方法

3.3.1　超音波前処理

超音波前処理は KAIJO 製多周波超音波発生装置（Model 4021）を用い、周波数は 28 kHz, 200 kHz 又は 600 kHz の３種類を用いた。超音波の照射は、300ml のビーカーに 3g の試料と 100ml の水を入れ懸濁させた状態で攪拌機で 200 rpm で攪拌しながら行った。

3.3.2　小型バッチ式反応器

水熱処理は小型バッチ式反応器を用いて行った。反応器は内径 14.8 mm、長さ 80 mm のステンレス製容器で、容器から伸びるステンレスアームの中には K 熱電対があり、他端には窒素パージ及びガス排出用のバルブが備え付けてある(図 3.1)。

反応器に 1 g のピート又は 0.4 g のピート化木、8 g の水を仕込み、内部の空気を取り除くために窒素を３回充填、排出を繰り返した後 1.0 MPa でパージした。溶融塩 (KNO_3: $NaN0_2$: $NaNO_3$ = 53: 40: 7)の温度は 220℃に設定した。試料と水を仕込んだ反応器を溶融塩に投入した後、反応器内温度を確認しながら 200℃を保つように浸漬、取り出しを繰り返しつつ所定時間激しく振盪させた。その後、水槽に投入することで急冷させ水熱反応を止めた。回収したスラリーは、0.45 μm 孔径のメンブレンフィルターでろ過し固相と液相に分け、液相中の単糖類と有機酸は高速液体クロマトグラフィ (HPLC, Detectors: RI-2031Plus, Eluent: 2 mM $HClO_4$ (0.7 mL/min), Column: Shodex KC-811)により定量した。試料中のセルロースの結晶性の評価は XRD 分析により行った（CuKα, 40 kV, 20 mA, スキャンスピード 2 °/min, サンプリング幅 0.02°）(Multi Flex, Rigaku)。

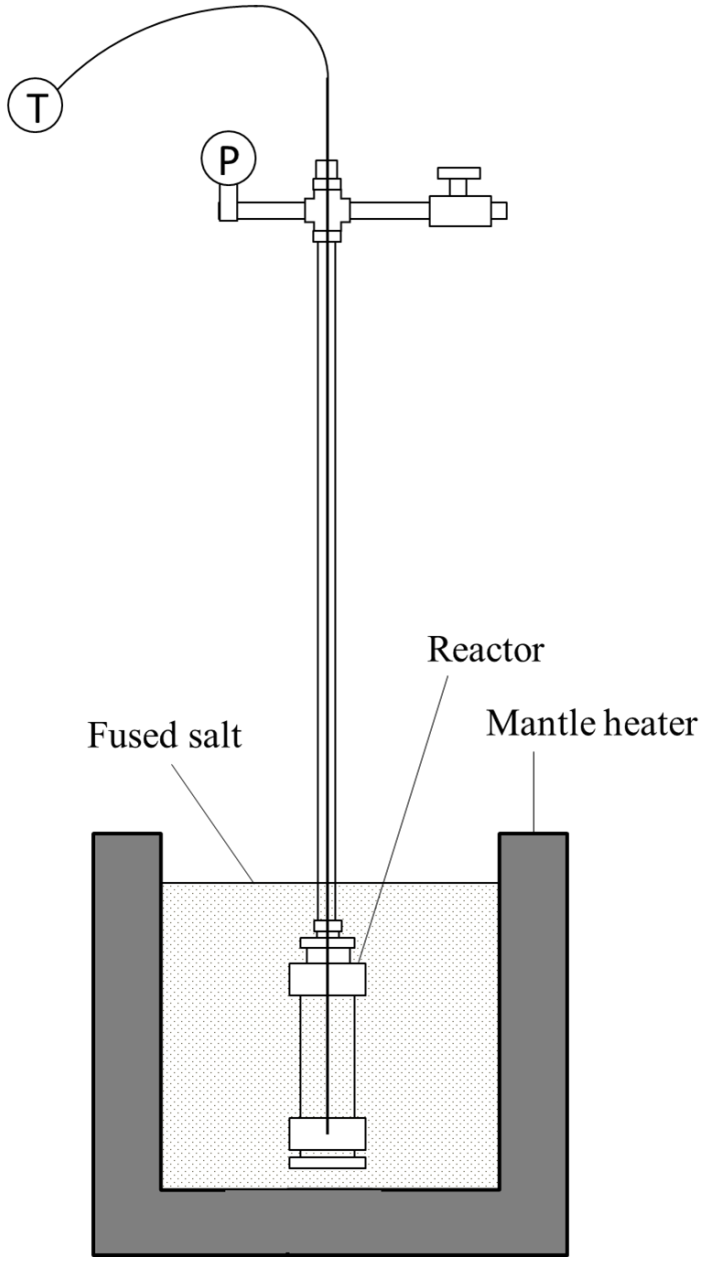


図 3.1　小型反応容器模式図

3.4　結果および考察

3.4.1　ピートとピート化木の水熱抽出の比較

ピートとピート化木からのグルコース、単糖（グルコース＋キシロース）及び有機酸の回収率をそれぞれ式(3.1), 式(3.2), 式(3.3)から求めた（図 3.2）。

$$R_{Glucose} = \frac{W_{Glucose}}{W_{Cellulose}} \times 100 \tag{3.1}$$

$$R_{Monosaccharides} = \frac{W_{Glucose+Xylose}}{W_{Cellulose+Hemicellulose}} \times 100 \tag{3.2}$$

$$R_{Org.\ Acids} = \frac{W_{Org.\ Acids}}{W_{Cellulose+Hemicellulose}} \times 100 \tag{3.3}$$

ここで、$W_{Cellulose}$, $W_{Cellulose+Hemicellulose}$ はそれぞれ試料に含まれるセルロース量(g)とセルロースとヘミセルロースの合計量(g)、$W_{Glucose}$, $W_{Glucose+Xylose}$, $W_{Org.\ Acids}$ はそれぞれ HPLC により定量した液相中のグルコース量(g)、グルコースとキシロースの合計量(g)、有機酸量(g)である。水熱処理において、グルコースはセルロースの加水分解により生成し、液相中に抽出される。キシロースは主にヘミセルロースの加水分解産物である。これら単糖は更に分解して有機酸に変化する。これら一連の反応は、有機酸が常に単糖類と一緒に検出されることから、極めて短い時間で連続的に起こると考えられる。ピートに関して、15%のセルロースがグルコースとして抽出され、セルロースとヘミセルロース合計量の約 40%が単糖として、約 15%が有機酸として抽出された。これらの値は全てピート化木より高い。ピート化木に関して、グルコース、単糖、有機酸の回収率はそれぞれ 0.8 %, 7.7 %, 0.9 %であった。これは、ピート化木では水熱反応せず未反応のまま残るセルロースとヘミセルロースが圧倒的であるのに対し、ピートでは過半数のセルロースとヘミセルロースが分解されることを意味している。試薬セルロ

ース(Gao, 2012)とバイオマスに含まれるセルロース(Kumagai, 2004)の水熱環境下での分解挙動に関する報告によると、両タイプ共 230℃以下での分解は困難であった。理由の一つとしてセルロースの結晶性が考えられる。セルロースの結晶部分ではセルロース分子が互いに強固な水素結合を形成し、水分子がたやすく入り込むことができない。図 3.3 にピートとピート化木の XRD パターンを示す。ピート化木には、2θ =16° と 22.5°にはっきりとした２つのピークが見られ、それぞれ前者が非結晶性のセルロースを、後者が結晶性セルロースを示す(Peng, 2013)。このようにピート化木にはバイオマスに見られるセルロース結晶性上の特徴が認められる。一方、ピートには、はっきりとした結晶部分が認められなかった。ピートの結晶性を持たないセルロースは長いピート化によって結晶性が崩れたためと考えられ、これにより 200℃での分解抽出が可能になったものと考えられる。

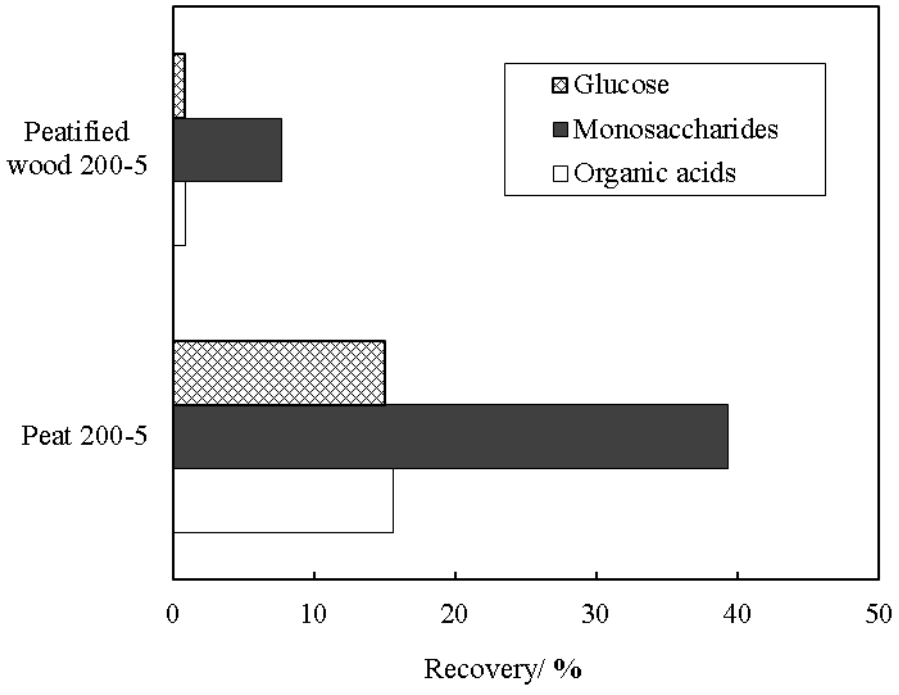


図 3.2　200℃, 5 分の水熱反応によるピート及びピート化木からのグルコース、単糖（グルコース＋キシロース）および有機酸の回収率

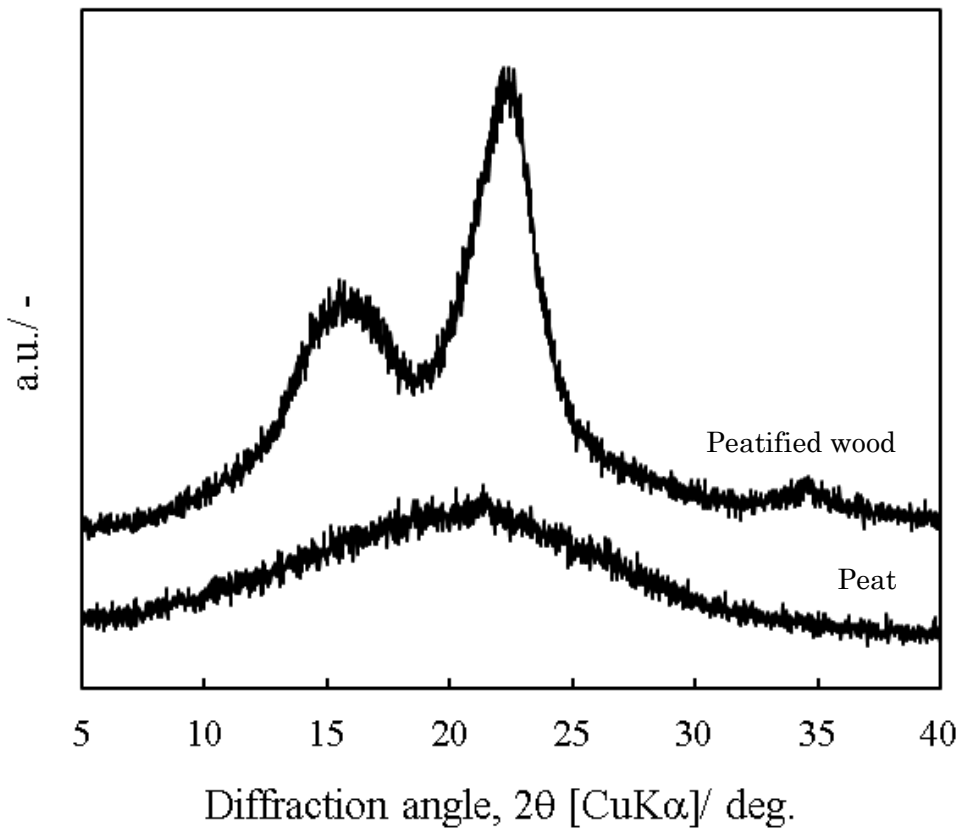


図 3.3　ピート及びピート化木の XRD パターン（CuKα, 40 kV, 20 mA, Scanning speed 2 °/min, Scanning step 0.02°）

3.4.2　ピートの水熱抽出への処理時間の影響

リグノセルロースバイオマスでは、分解を妨げるもう一つの要素はリグニンの防御であり、熱水分子がセルロースにアクセスするためにはこの防御を破壊しなければならない(Mosier, 2005)。ピートのセルロース、ヘミセルロースの高い分解性は、おそらくピート化の過程でリグニンの構造が緩和し熱水分子のアクセス性が改善されたためと考えられる。ピート化木はピート化の程度の少ない部位であり、より強いリグニンとセルロースの結晶化度により分解が抑制されたものと考えられる。図 3.4 に反応時間を変えた際のピートからの単糖、有機酸の回収率の変化を示す。単糖（グルコース及びキシロース）回収率は 5 分後に最大値約 40%を示し、その後次第に減少し 30 分では 16%を示した。一方で、グルコースの抽出にはより長い反応時間が必要で、反応時間が 20 分の時に最大値約 19%を示した。これは、水熱処理においてヘミセルロースがセルロースよりも分解性に富むことを示している。このことは Kumagai らの知見と一致する; セルロースとヘミセルロースでは分解するのに効果的な温度が異なり、ヘミセルロースは 180℃、セルロースは 240℃であった(Kumagai, 2012)。20 分より長い反応時間は有機酸の回収率を減少させるが、これは 20 分より長い水熱処理において、有機酸からガスへの反応が糖から有機酸を生成する反応より急速であるために起こったものと考えられる。

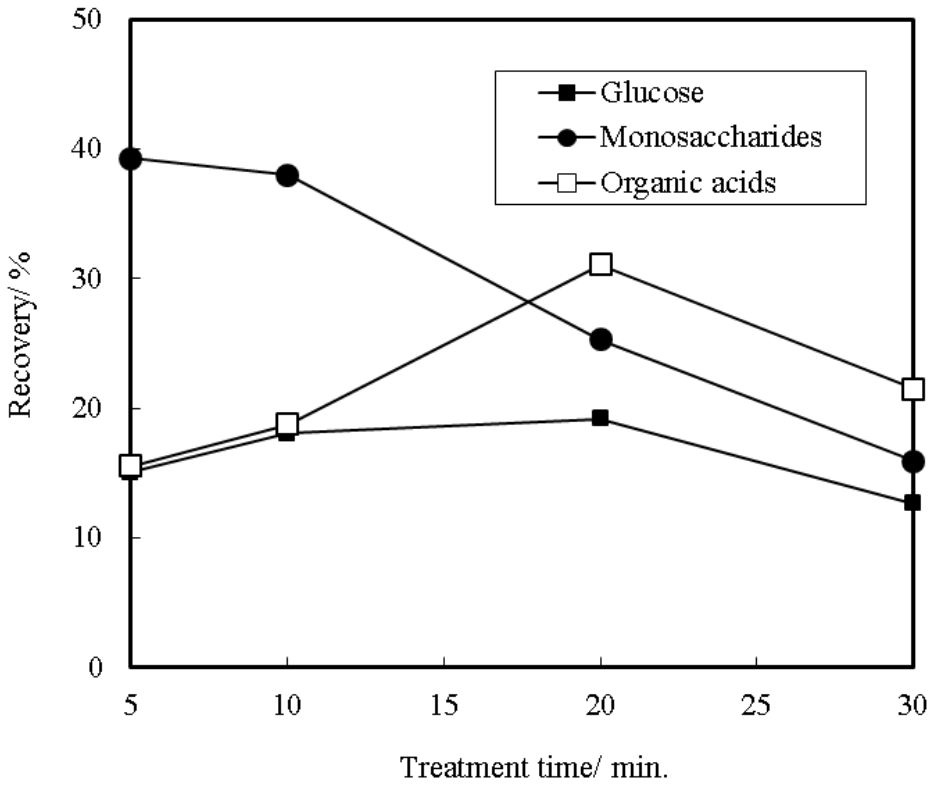


図 3.4　水熱処理の反応時間とグルコース、単糖（グルコース＋キシロース）、有機酸の回収率との関係（試料：ピート）

3.4.3　超音波前処理によるピート化木からの糖回収率の改善

ピート化木からの糖の回収率を改善するために、超音波前処理を検討した。図 3.5 に超音波前処理時間のグルコース、糖類、有機酸回収率に及ぼす影響について示した。超音波 45 分照射のときに糖類の回収率は最大となり、グルコース、有機酸の回収率にはあまり影響を与えなかった。これは、超音波照射が特にキシロース抽出を促進することを表している。Yunus らはアブラヤシ空房を試料として酸加水分解の前に超音波前処理を行い、繊維表面のクレーターからシリカ粒子が除去され孔が現れることを確認した。それにより、熱水分子が繊維内部に浸透できるようになりヘミセルロースの加水分解を促進すると考察した。(Yunus, 2010)。SEM 観察の結果、筆者らの試料にはシリカ粒子を認めることは出来なかった。彼らの試料作製法と我々の試料作製法の違いによるものか、そもそも長遠なピート化の過程で失われた可能性も考えられる。また、ヘミセルロースはセルロースのような強固な結晶構造を持たないために超音波照射により緩むことが考えられ、熱水分子の侵入を容易にするものと考えられる。

また、図 3.6 に示すように、28kHz, 200kHz, 600kHz の 3 種の周波数で比較した場合、200kHz が最も回収率が高くなった。Tiehm らは周波数 41kHz から 3217kHz の範囲で超音波の汚泥への影響を調べた。その結果、超音波によりキャビテーションが起こるが、キャビテーションバブルのサイズは共鳴周波数に反比例し汚泥の分解を効果的に促進することが分かった。この現象はキャビテーションの２つの効果、流体動力学的な剪断力と音響化学的反応、によりもたらされる(Tiehm, 2001)。つまり、大きいキャビテーションバブルは、小さい共鳴周波数により作られ、その強い機械的作用により汚泥の微生物の細胞をより多く破壊する。一方、Toma らは、周波数 500kHz の超音波は植物細胞組織のうち細胞壁の外側にあり隣接する細胞間をつなぐ接着剤の役割を果たしている中層を柔らかくすること、さらに 20kHz は機械的効果が強い事を報告した(Toma, 2001)。この様に超音波照射は細胞組織を破壊し、より広い面積を溶媒にさ

らし、抽出効率を引き上げる。今回の研究では、200kHz での超音波照射が最も効果的な周波数であった。

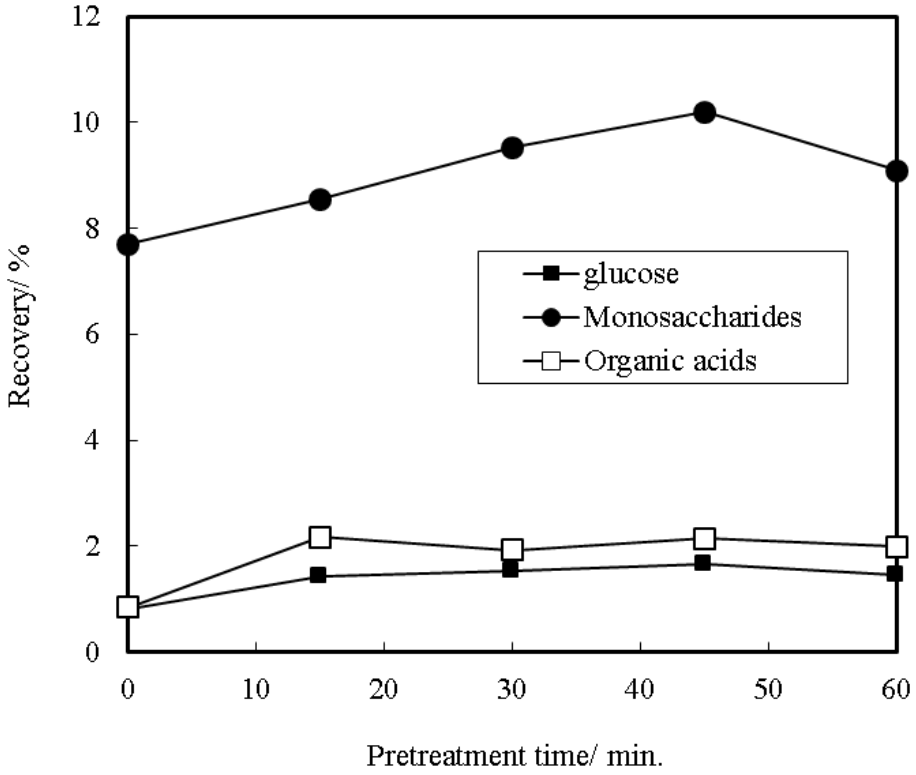


図 3.5　超音波前処理時間とグルコース、糖類（グルコース＋キシロース）、有機酸回収率との関係（試料：ピート化木、水熱処理：200℃, 5 分）

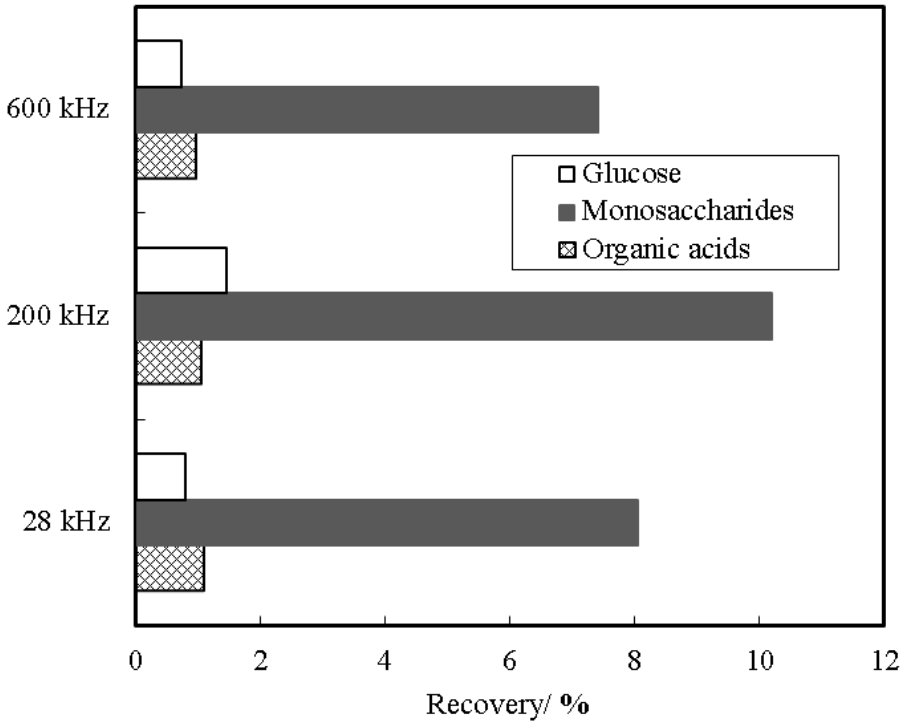


図 3.6　周波数の違いによるグルコース、糖類（グルコース＋キシロース）、有機酸回収率の変化（試料：ピート化木、水熱処理：200℃, 5 分）

3.5　まとめ

水熱処理と超音波前処理により、ピートとピート化木から単糖を効率的に抽出することを試みた。水熱処理条件が 200℃, 5 分のとき、ピートから、リグニンのブロックを弱めることによってピート化木より高い回収率が得られた。そのときのグルコース、単糖、有機酸の回収率はそれぞれ約 15 %, 40 % 及び 15 %であった。水熱処理の時間が 20 分までは、処理時間が長くなるほどグルコースの回収率は増加し逆にキシロースは減少した。これはヘミセルロースの分解がセルロースよりたやすく起こることを意味している。さらにグルコースとキシロースは分解して有機酸を生成した。水熱処理時間が 20 分より長くなると、有機酸がガスに分解される反応が糖から有機酸を生成する反応を卓越すると考えられる。ピート化木からの糖回収率は、200kHz の超音波を 45 分照射したときが最も良好な結果を示した。

参考文献

Bobleter, O, Bonn, G: The hydrothermolysis of cellobiose and its reaction-product D-glucose. Carbohydrate Research, 124, 185-193, 1983.

Bobleter, O: Hydrothermal degradation of polymers derived from plants, Progress in Polymer Science. 19, 797-841, 1994.

Gao, Y, Wang, XH, Yang, HP, Chen, HP: Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. Energy, 42, 457-465, 2012.

Kumagai, S, Hayashi, N, Sasaki, T, Nakada, M, Shibata, M: Fractionation and saccharification of cellulose and hemicellulose in rice hull by hot-compressed-water treatment with two-step heating. Journal of the Japan Institute of Energy, 83, 776-781, 2004.

Kumagai, S, Hirajima, T, Nonaka, M, Hayashi, N: Hydrothermal carbonization behavior of Moso-Bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) in Hot-Compressed Water, Wood

Carbonization Research, 8, 53-60, 2012.

Mamman, AS, Lee, JM, Kim, YC, Hwang, IT, Park, NJ, Hwang. YK, Chang, JS, Hwang, JS: Furfural: Hemicellulose/Xylose-derived biochemical. Biofuels Bioproducts & Biorefining, 2, 438-454, 2008.

Mosier, N, Wyman, C, Dale, B, Elander, R, Lee, YY, Holtzapple, M, Ladisch, M: Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, 96, 673-686, 2005.

Mursito, AT, Hirajima, T, Sasaki, K, Kumagai, S: The effect of hydrothermal dewaternig of Pontianak tropical peat on organics in wastewater and gaseous products. Fuel, 89, 3934-394, 2010a

Mursito, AT, Hirajima, T, Sasaki, K: Upgrading and dewartering of raw tropical peat by hydrothermal treatment. Fuel, 89, 635-641, 2010b.

National Renewable Energy Laboratory: Laboratory analytical procedure, Technical Report, NREL/TP-510-42618～42623, 42625, 42627, 2008.

Peng, Y, Gardner, DJ, Han, Y, Kiziltas, A, Cai, Z, Tshabalala, MA: Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. Cellulose , 20, 2379-2392, 2013.

Sakaki, T, Shibata, M, Sumi, T, Yasuda, S: Saccharification of cellulose using a hot-compressed water-flow reactor. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, 661-665, 2002.

Sorensen, KW: Indonesian peat swamp forests and their role as a carbon sink. Chemosphere, 6, 1065-1082, 1993.

Tiehm, A, Nickel, K, Zellhorn, M, Neis, U: Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. Water Research, 35, 2003-2009, 2001.

Toma, M, Vinatoru, M, Paniwnyk, L, Mason, TJ: Investigation of the effects of

ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. Ultrasonics Sonochemistry, 8, 137-142, 2001.

Weil, JR, Dien. B, Bothast, R, Hendrickson, R, Mosier, NS, Ladisch, MC: Removal of fermentation inhibitors formed during pretreatment of biomass by polymeric adsorbents. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, 6132-6138, 2002.

Yunus, R, Salleh, SF, Abdullah, N, Biak, DRA: Effect of ultrasonic pre-treatment on low temperature acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch. Bioresource Technology, 101, 9792-9796, 2010.

第４章　ベンチスケール連続式水熱処理

4.1　はじめに

石炭の消費は世界的に見て今後大きく伸びると考えられているが、石炭貿易の主流は高品位炭であり可採埋蔵量の半分を占めるにとどまる。また、石炭は発熱量当たりの二酸化炭素排出量が最も多い。温室効果ガスの排出削減が声高に叫ばれる昨今、一つの可能な方策は、低品位炭とカーボンニュートラルなバイオマスを用いて燃料を作ることである。この両者に共通するマイナスの特徴として、酸素含有量が高く高水分で発熱量が低いことである。第１章で述べたように、種々の改質法のうち非蒸発法が含まれる水を液相のまま除去するため蒸発潜熱が必要ない分エネルギー的に有利である。Fei らは mechanical thermal expression と水熱処理の２種類の非蒸発法をビクトリア褐炭に適用し物理化学特性の変化を比較した。そして、石炭表面の吸湿性を 250-300 ℃の水熱処理が mechanical thermal expression より効果的に改質することがわかった（Fei, 2006）。また、Umar らは TG 分析により UBC (Upgraded brown coal)、水熱処理、Steam drying の改質及び脱水の有効性を検証した。その結果、水熱処理と Steam drying が UBC より効果的であることが分かり、それはこれら２つの処理の処理温度が UBC より高いことによりもたらされたものであろうと考察した（Umar, 2007）。Mursito らは、バッチ式の装置を用いた水熱処理により 86.8 %の水分を持つインドネシアピートをそれが元々保持している水分で水熱条件を作り出すことを試み、その結果石炭化が起こり水分が劇的に減少し改質が行われたことを報告した（Mursito, 2010）。

第 1 章で述べたように、非蒸発法は 2,256 J/g にもなる水の蒸発潜熱に相当する熱量を投入する必要がない分エネルギー的に有利なことと（美濃輪, 1999; 日本エネルギー学会, 2002）、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に脱水を容易にし、また改質後の水の再吸着を困難にするといわれている事に加え、連続式装置の

特徴として熱交換器による廃熱の回収・再利用が可能な点と大量処理が可能になることが挙げられ、これらもエネルギー的に有利に働く要素である。しかしながら、連続装置を用いた低品位炭とバイオマスの混合燃料化についての研究は見当たらない。

本章では、連続式装置を用いてベルガ炭と杉の混合水熱処理を行い、高品位化と共に詳細な分析から混合改質の効果について検討した。

4.2　試料

低品位炭試料としてアラスカ産ベルガ炭を用いた。水中に保管されていたものを、ジョークラッシャーで粗粉砕したのち湿式ボールミルで 1mm 以下に粉砕した。また、バイオマス試料として、建築材や家具材などに広く用いられている杉（*Cryptomeria Japonica*）を用いた。今回の実験では、ハンマークラッシャーで 2 mm 以下に粉砕したものを使用した。試料の工業分析及び元素分析結果を表 4.2 に示す。杉の灰分は 0.3 %と低く、逆にベルガ炭の灰分は 9.1 %と高いことがわかる。また、バイオマスおよび低品位炭両試料に共通した特徴として、揮発分、酸素含有量が高く発熱量が低い傾向が見られる。

表 4.2　試料の性状分析結果

	Cryptmeria Japonica	Beluga Coal
Proximate analysis/ wt% db		
Ash	0.3	9.1
VM	85.2	47.4
FC	14.5	43.5
Fuel ratio	0.17	0.92
Ultimate analysis/ wt% dafb		
C	49.6	71.5
H	6.1	5.4
N	n. d.	1
O	44.3	21.9
S	n. d.	0.2
GCV/ kcal/kg db	4890	5830

4.3　装置および実験方法

4.3.1　オートクレーブ

予備実験として、バイオマス単独および低品位炭単独の回分式水熱処理を 1L オートクレーブを用いて行なった。装置の模式図を図 4.1 に示す。試料と蒸留水を混合し作製したスラリー600 g をオートクレーブ容器に仕込み蓋を閉めた後窒素ガスをパージして残存空気を窒素ガスに置換した。スラリーは流動性を確保するため、濃度を 10 wt%に設定した。1 時間かけて室温から 300 ℃まで容器温度を上昇させ、30 分保持した後容器を空冷した。開封した容器からスラリーを回収し、ろ過によって固体と液体に分けそれぞれ固体産物、改質液と呼んだ。

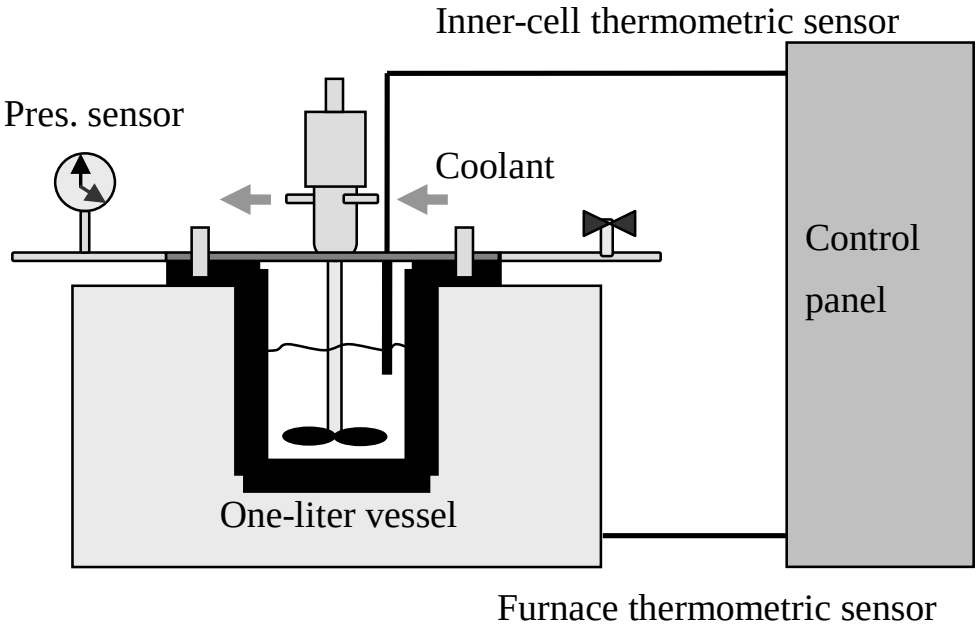


図 4.1　回分式水熱処理装置の模式図

4.3.2　ベンチスケール連続式装置

バイオマス・低品位炭混合水熱処理実験をベンチスケール連続式水熱処理装置を用いて行なった。装置の模式図を図 4.2 に示す。原料スラリータンクに杉とベルガ炭及び蒸留水を、濃度が 10 wt%で所定の混合比になるように投入し一晩攪拌した。次いで、装置の圧力を 12 MPa、リアクターの温度を 300 ℃に調整後、フィードポンプで 10 kg/h のスラリー供給量においてスラリーを供給した。回分式の水熱処理処理装置を用いた予備実験では、改質温度 300℃、保持時間 30 分で十分な改質が行われていたため、連続式水熱処理実験では改質温度 300℃、スラリー滞留時間を 30 分とした。リアクター通過後、スラリーは空冷され 2 つのアキュムレーターと落圧弁によって大気圧まで減圧開放され、改質スラリータンクに回収された。回分式水熱処理実験と同様、得られたスラリーをろ過によって固体と液体に分けそれぞれ固体産物、改質液と呼んだ。

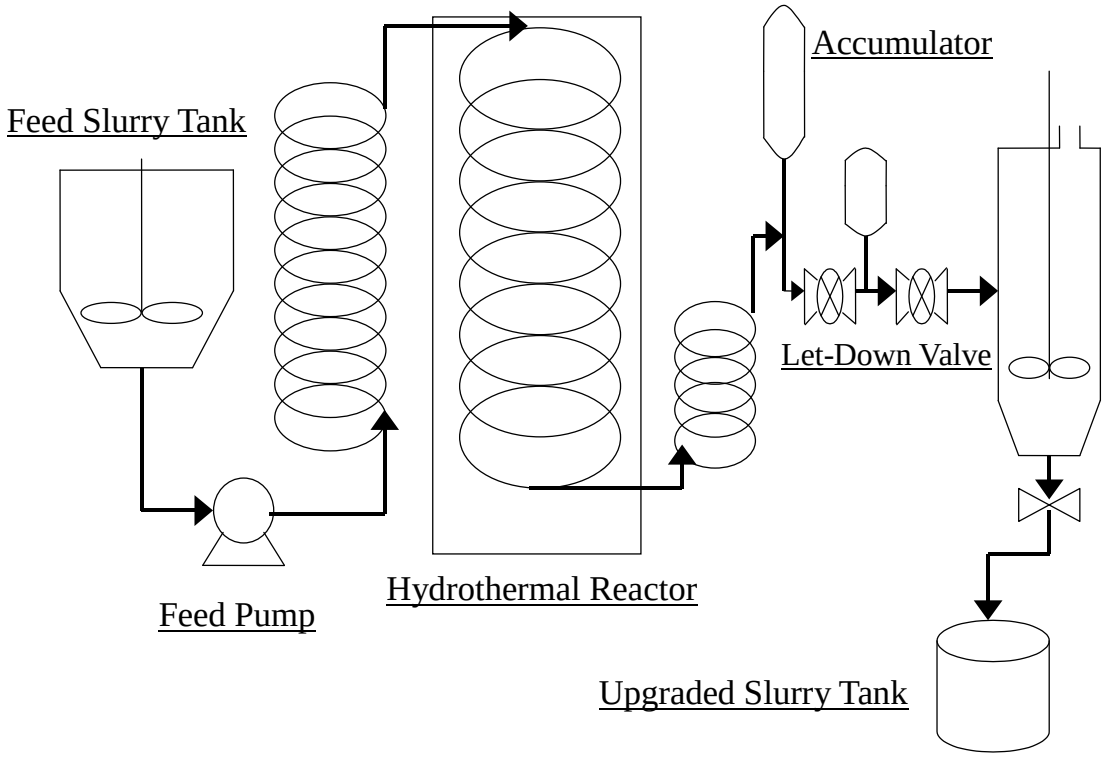


図 4.2　ベンチスケール連続式水熱処理装置の模式図

4.3.3　分析

固体産物の FT-IR 分析は FT/IR-670 plus (Jasco)を用いて行い、試料を KBr により 0.5 %に希釈しハンドプレス機で錠剤に成型したものを使用した。元素分析は CHN corder (Yanaco)を用いて行った。工業分析および総発熱量の測定は JIS M8812, M8814 に準じて行った。改質液の低級カルボン酸濃度は、目開き 0.45 μm のフィルターでろ過した後純水で希釈し、IC7000 イオンクロマトグラフィ（Yokogawa）（カラム: SCS-252, 検出方法: 電気伝導度, 移動層: 25 mM Na_2SO_4, 流量: 1 mL/min., 温度: 40 ℃）により測定した。全有機炭素量（Total Organic Carbon, TOC）は TOC5000A (SHIAMDZU)を用いて測定した。

4.4　結果および考察

4.4.1　改質液のキャラクタリゼーション

図 4.3 に混合比を変化させ連続改質実験を行なった際の改質液の TOC の変化を示す。バイオマス混合比が 0 のときは低品位炭単独、1 のときは杉単独の試験である。図より、バイオマス混合比が高くなるにつれて TOC は増加し、バイオマス混合比が 0 のとき 2829 ppm、1 のとき 9617 ppm であった。TOC は液体産物中の有機物濃度に依存するので、バイオマスほど改質液に有機物を多く含むことが分かる。図 4.4 に乳酸、酢酸、ギ酸およびプロピオン酸の濃度変化を示す。最も多く含まれたのは乳酸で次いで酢酸が多かった。ギ酸、プロピオン酸はほとんど検出されなかった。また、乳酸、酢酸ともバイオマス混合比が高くなるにつれ増加する傾向を示した。10L オートクレーブを用いた低品位炭の水熱処理では、GC-MS 分析の結果改質液にフェノール類が含まれること（Yukawa, 2003）が、杉の水熱処理の場合、フルフラール（2-FA）、5-（ヒドロキシメチル）-2-フランカルボキシアルデヒド（HMF）などのフラン類およびフェノール類が含まれることが分かった（Kobayashi, 2003）。そこで、今回、低級脂肪酸、特に乳酸、酢酸がどの程度含まれているのか検討した。バイオマス混合比 0.7

のとき、乳酸濃度は炭素量換算で 1920 ppm、酢酸濃度は炭素量換算で 680 ppm となり、合計すると TOC の 31.3 %を占めることが分かった。この値は、バイオマス混合比が高くなるほど増加する傾向を示し、バイオマスは低品位炭に比べ乳酸、酢酸を生成しやすいことが分かった。Fangming Jin らは、バイオマスの水熱処理において、2-FA、HMF を経由して多量の酢酸が、また、セルロースの加水分解物であるグルコースからは乳酸が生成することを報告している（Jin, 2004a; Jin, 2004b）。平島らの研究においても、杉の改質液からは 2-FA、HMF が検出されている（Hirajima, 2003）が、低品位炭の改質液からは検出されていない（Yukawa, 2003）。したがって、これらの中間生成物の違いによって、乳酸、酢酸の生成量に差異が生じ、バイオマス混合比が高くなるにつれて改質液中の乳酸、酢酸の濃度が高くなったものと考えられる。

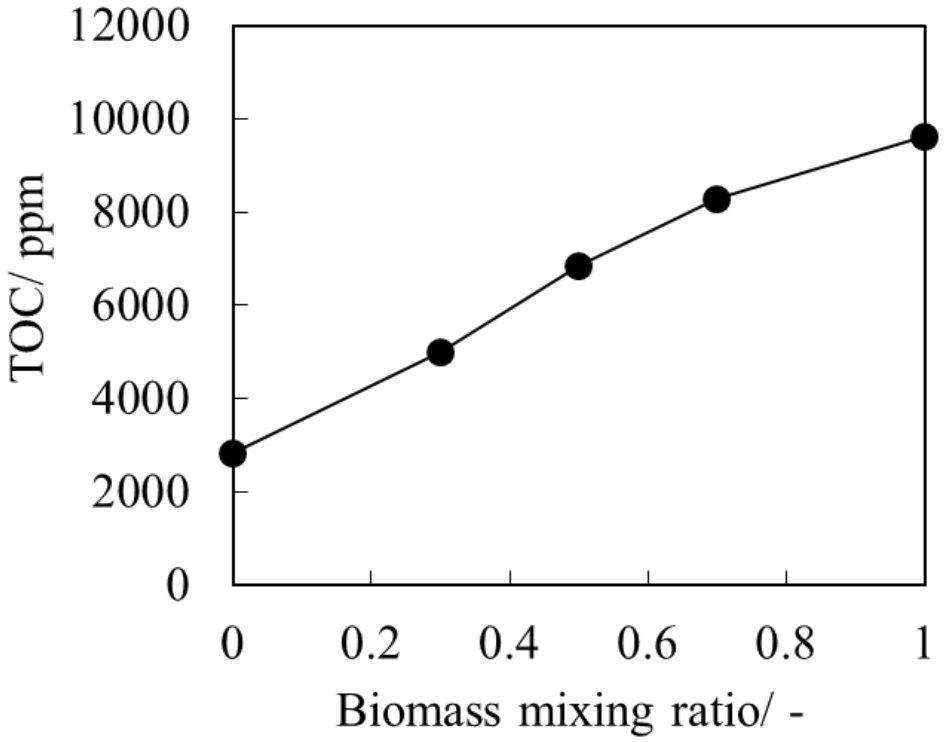


図 4.3　連続改質試験による混合比と改質液の TOC の関係

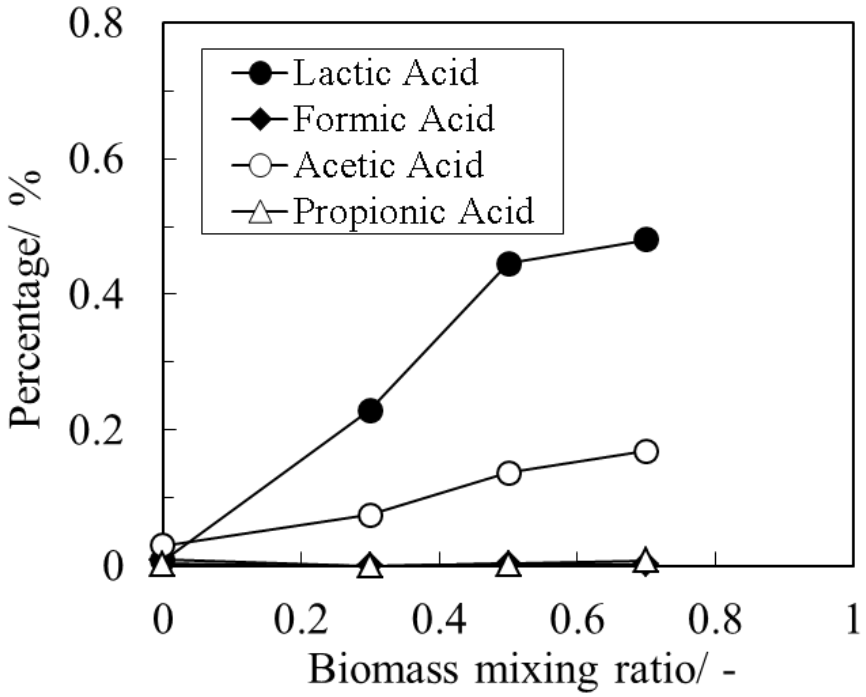


図 4.4　連続改質試験による各種有機酸濃度と混合比の関係

4.4.2　固体産物のキャラクタリゼーション

図 4.5 に混合比を変化させ連続改質実験を行なった際の固体産物歩留り（無水基準）の変化を示す。図より、杉混合比が増加するにつれて固体産物の歩留りは減少した。これは、低品位炭に比べバイオマスが水熱処理において分解されやすいことを意味しており、上述の様にバイオマスが多い程改質液中に有機物を多く含むことがバイオマスの高い分解性を表していることと一致する。図 4.6 に無水無灰基準に換算した固体産物の工業分析結果を示す。バイオマス混合比が高くなるほど固定炭素は減少し揮発分はより高い値を示し、いずれも比例的に変化した。そこで、(4.1)式、(4.2)式により、固定炭素、揮発分に固体産物歩留りを考慮したものから、バイオマス混合比を考慮して見積もられた各バイオマス混合比における原料の値を引き、各バイオマス混合比での固定炭素、揮発分の変化量（V_{FC_m} 及び V_{VM_m} ）を求めた（図 4.7）。

$$V_{FC_m} = FC_m \cdot \frac{Y_m}{100} - \{FC_B \cdot m + FC_L \cdot (1-m)\} \tag{4.1}$$

$$V_{VM_m} = VM_m \cdot \frac{Y_m}{100} - \{VM_B \cdot m + VM_L \cdot (1-m)\} \tag{4.2}$$

ここで、m はバイオマス混合比、FC_m、Y_m はバイオマス混合比 m における固体産物の固定炭素および固体産物歩留り、FC_B はバイオマス試料の固定炭素、FC_L は低品位炭試料の固定炭素である。また、VM_m はバイオマス混合比 m における固体産物の揮発分、VM_B はバイオマス試料の揮発分、VM_L は低品位炭試料の揮発分である。

これにより原料中の固定炭素、揮発分が水熱処理によってどの程度増減するかが確認できる。図より、固定炭素は正の値、揮発分は負の値を示すことが分かった。したがって、水熱処理によって分解作用を受けるのは揮発分であり、その一部が固定炭素に変化することによって原料の時よりもかえって固定炭素が増加したものと考えら

れる。また、バイオマス混合比が高くなるほど揮発分の減少量が増え、低品位炭に比べバイオマスの揮発分は水熱処理によってはるかに分解されやすいと考えられる。

図 4.8 に低品位炭試料とバッチ式改質産物の FT-IR スペクトルを示す。3400 cm^{-1} のピークは水素結合した OH 結合に帰属し、石炭化度の進行とともに減少する傾向を示す。1600 cm^{-1} の強いピークは、水素結合したカルボニル C=O 結合と芳香環 C=C 結合に帰属するピークで、全ての石炭に特徴的なピークである。1034 cm^{-1} のピークはフェノキシ構造または芳香族 C-CH に由来するピークである（Kimura, 1979）。水熱処理後の低品位炭では未処理の試料に比べ、3400 cm^{-1}、1034 cm^{-1} のピークが弱くなった。したがって、水熱処理により脱水反応が進行するとともに、石炭中に含まれる水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、メトキシ基、メチル基などの官能基の一部が分解されるなどの反応が起こり、石炭化が進行したものと考えられる。図 4.9 にバイオマス試料とバッチ式改質産物の FT-IR スペクトルを示す。また、比較のためセルロース（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.）の FT-IR スペクトルも併せて示す。3400 cm^{-1} のピークは上述同様水素結合した OH 基であり、OH 基はセルロース、ヘミセルロース、リグニンいずれにも含まれる。1700 cm^{-1} のピークはカルボン酸 C=O に帰属し、1600, 1510, 1460 cm^{-1} のピークは芳香族構造に帰属する。また、1064 cm^{-1} 付近に見られる大きなピークはセルロースの持つピーク（エーテル結合）と一致した（Horiguchi, 1989）。水熱処理の結果、3400 cm^{-1}、1064 cm^{-1} の吸収が弱くなった。特に 1064 cm^{-1} のピークの減少は特徴的で、バイオマスが水熱処理によって分解されやすいことが分かる。これは図 4.7 で述べたバイオマスの揮発分が低品位炭の揮発分に比べはるかに分解されやすいという結果とよく一致する。また、同時に 1600, 1510, 1460 cm^{-1} のピークも明確になっており、その反応では芳香族化合物も関与するものと考えられる。図 4.10 に連続改質産物の FT-IR スペクトルを示す。図中(a), (b), (c)はそれぞれバイオマス混合比 0.3, 0.5, 0.7 の結果である。1510 cm^{-1} のピークがバイオマス混合比の増加に伴って強くなることが分かった。これらのピークは上述のようにバイオマスに由来するピ

ークである。また、1064 cm^{-1} のピークがバイオマス混合比の増加にともなって極端に弱くなったことから、混合改質の固体産物には原料のバイオマス混合比が反映されることが分かる。上述のように 1510 cm^{-1} のピークは芳香族構造に帰属するので、図 4.7 で述べたような分解された揮発分の一部が固定炭素に変化する反応では、新たに芳香族化合物が生成されるものと考えられる。

図 4.11 にバッチ試験産物と連続試験産物の燃料比（＝固定炭素／揮発分）を示す。両産物ともバイオマスの割合が高くなるに従い燃料比は小さな値となった。これはバイオマスの揮発分が低品位炭より高い事を示しており、原料の段階でバイオマスの揮発分が 85.2%と高く低品位炭の揮発分が 47.4%と低いことが反映したものと考えられる。また、バッチ試験と連続試験では固体産物の燃料比に大きな違いはなかった。図 4.12 に混合比による連続改質産物の元素分析値（無水基準）の変化について示す。炭素量は低品位炭単独の場合 66.7 %を示し、混合比が増加するにつれて次第に上昇した。一方、酸素量、水素量および窒素量は混合比にかかわらずほぼ一定値を示した。灰分に関しては混合比の増加に伴って減少する傾向を示した。これは、もともとベルガ炭の灰分が 9.1 %と高く逆に杉の灰分が 0.3 %しかなかったことに起因する。図 4.13 に無水無灰基準に換算した元素分析値を示す。図 4.12 で見られた炭素量および酸素量の混合比による差異がなくなり、全ての元素において混合比にかかわらずほぼ一定値を示した。また図 4.14 より、バッチ試験産物と連続試験産物の元素分析値にはほとんど違いがないことも分かった。次に、図 4.15 に混合比による連続改質産物の総発熱量（無水基準）の変化を示す。総発熱量はバイオマス低品位炭混合燃料製造において大切な情報であるが、図よりバイオマス混合比が増えるにつれて発熱量が増加する傾向を示した。これは水熱処理によって、低い総発熱量を示していたバイオマスが、低品位炭よりかえって高い値を示すようになることを意味している。したがって、バイオマス・低品位炭混合燃料を製造する際バイオマス混合比によって総発熱量を調整することができ、高い総発熱量を得るためには原料中のバイオマス量を増やせばよいことが

分かる。無水無灰基準に換算した総発熱量を図 4.16 に示す。図より、混合比にかかわらず約 7300 kcal/kg を示すことが分かった。化学組成は固体産物の総発熱量に影響を与えるので、元素分析値がほぼ一定値を示したことによってこのような結果になったと思われる。したがって、図 4.15 においてバイオマス混合比が低いほど総発熱量が低かったのは、低品位炭中の灰分が影響していたことが分かる。もともとフィード試料はベルガ炭が杉よりも高い総発熱量を示していたが、固体産物の FT-IR 分析からバイオマスが水熱処理によって低品位炭と比べより強く改質され、結果としてこれら２つの固体産物が同程度の総発熱量を持つに至ったためと考えられる。したがって、混合燃料製造に際して灰分の低い低品位炭を用いることで、混合比による総発熱量の不均一化が改善されるものと考えられる。また図 4.17 に示すように、バッチ試験産物と連続試験産物の総発熱量にはほとんど違いがないことも分かった。以上のように、燃料比、元素比、発熱量といった燃料特性に関してバッチ式改質産物と連続式改質産物を比較したところ、両試料間に差異は見られずバッチ試験の結果から連続試験の結果を予測できることが分かった。最後に、ベンチスケール連続装置を用いたバイオマスと低品位炭の改質試験では炭化物の析出による閉塞が起こらず、5 時間操業が無事故で成功した。

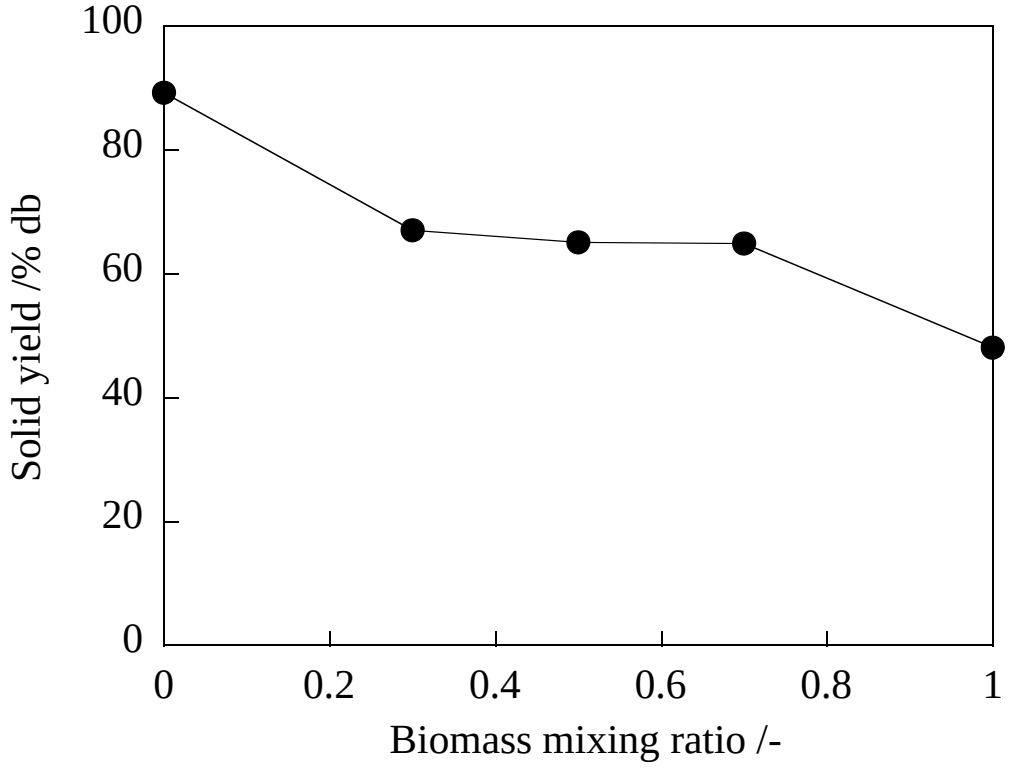


図 4.5　連続改質産物の固体歩留まりと混合比の関係

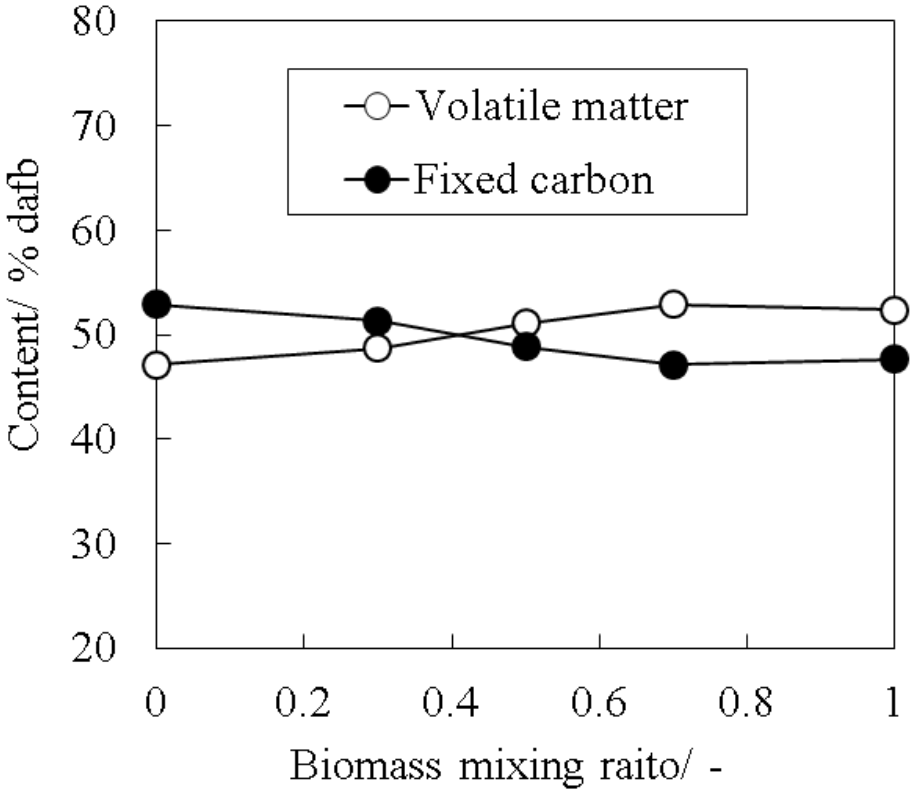


図 4.6　連続改質産物の揮発分、固定炭素と混合比の関係

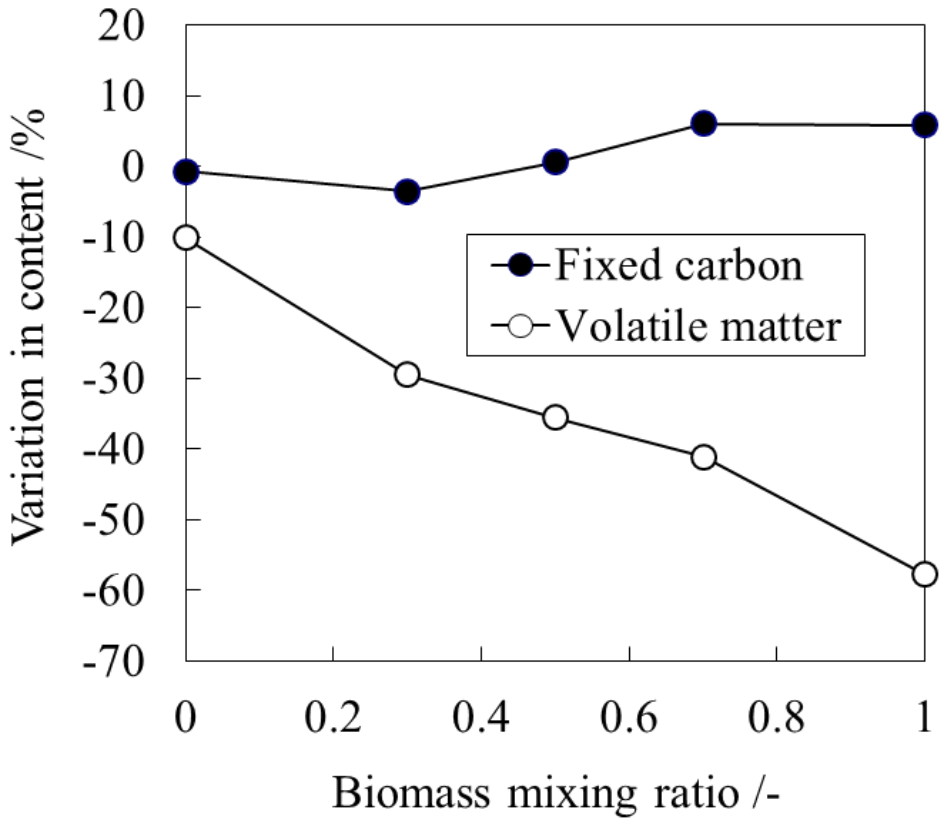


図 4.7　原料と比較した際の連続改質産物の固定炭素、揮発分の増減

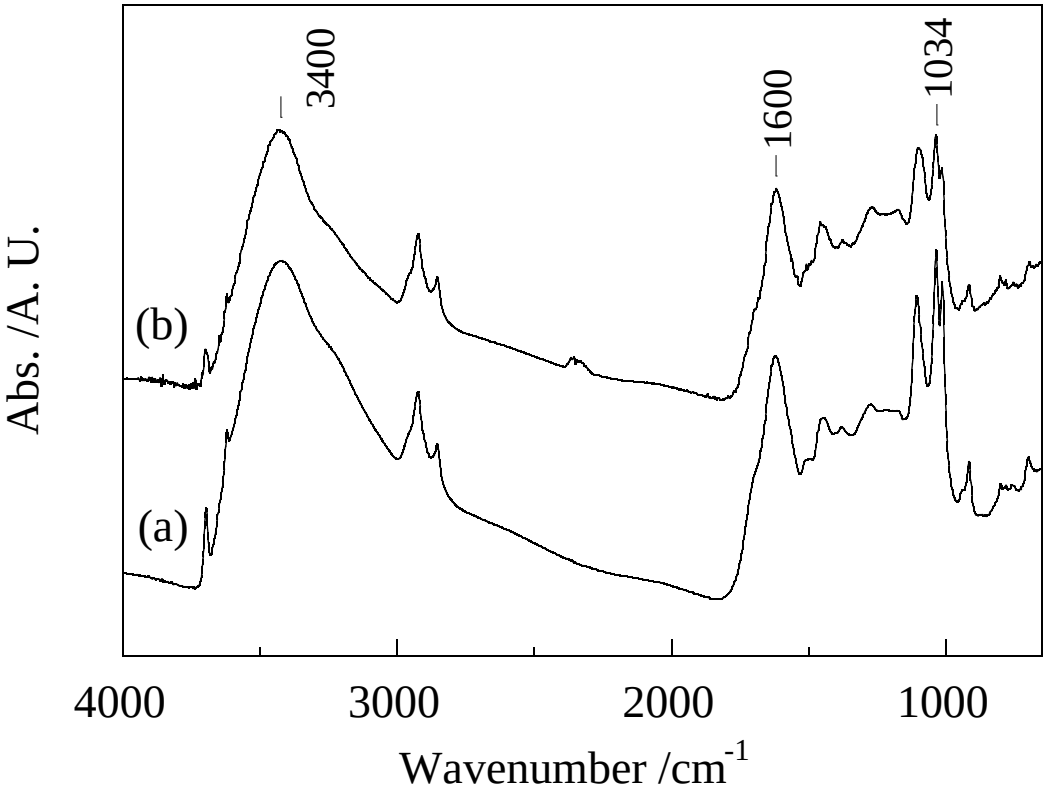


図 4.8　(a)原料炭、(b)バッチ式改質産物の FT-IR スペクトル（3400 cm^{-1}: hydroxyl OH, 1600 cm^{-1}: carbonyl C=O and aromatic C=C, 1034 cm^{-1}: phenoxyl and aromatic C-CH（Kimura, 1979）。）

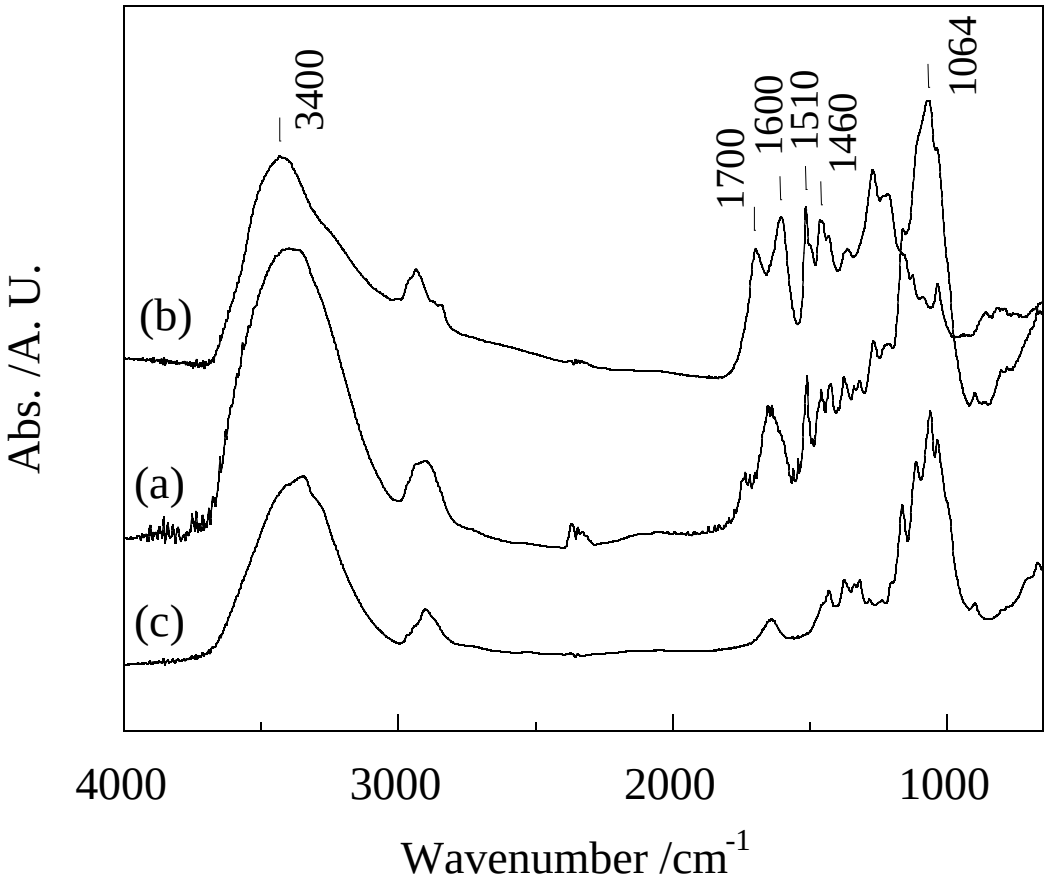


図 4.9　(a)原料バイオマス、(b)バッチ式改質産物、(c)セルロースの FT-IR スペクトル（3400 cm^{-1}: hydroxyl OH, 1700 cm^{-1}: carboxyl C=O, 1600, 1510, 1460 cm^{-1}: aromatic, 1064 cm^{-1}: ether C-O-R (Horiguchi, 1989)）

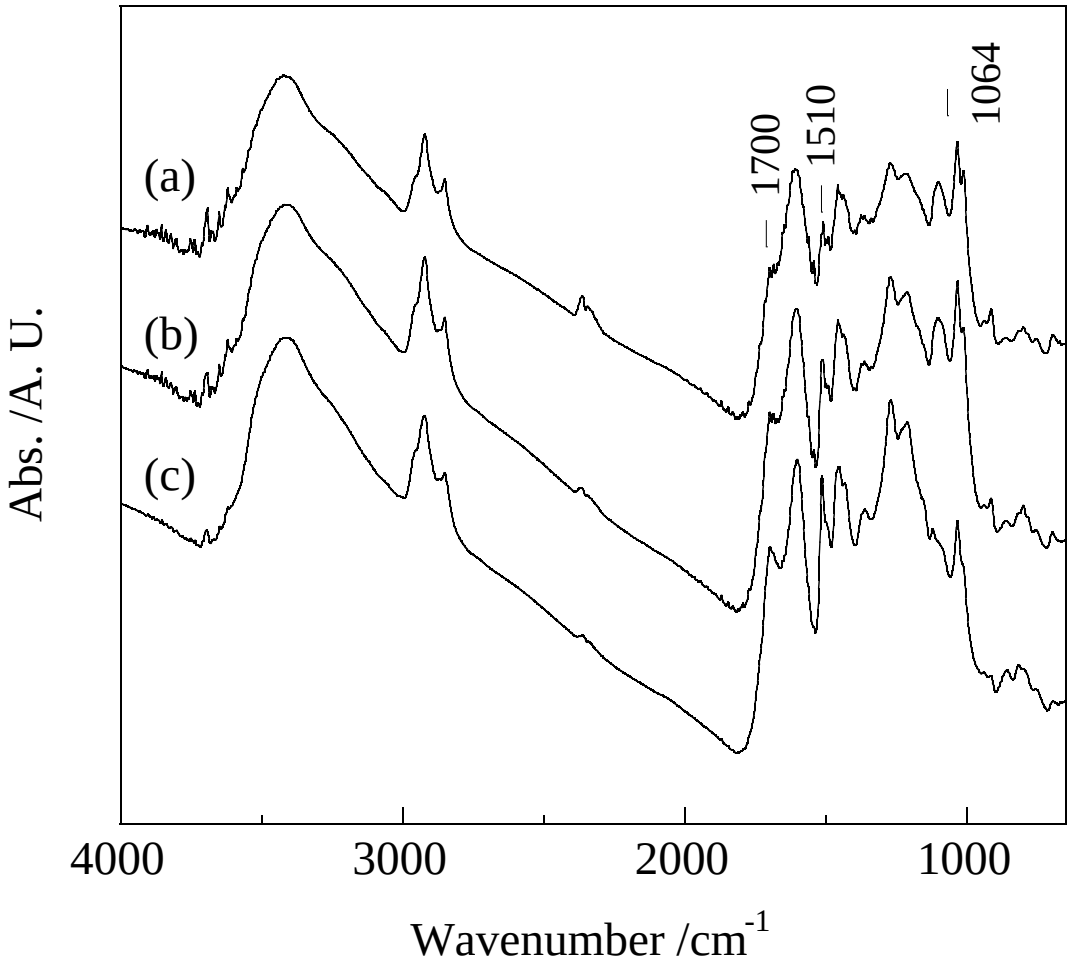


図 4.10　混合比(a)0.3、(b)0.5、(c)0.7 の連続改質産物の FT-IR スペクトル（1700 cm^{-1}: carboxyl C=O, 1510 cm^{-1}: aromatic, , 1064 cm^{-1}: ether C-O-R (Horiguchi, 1989)）

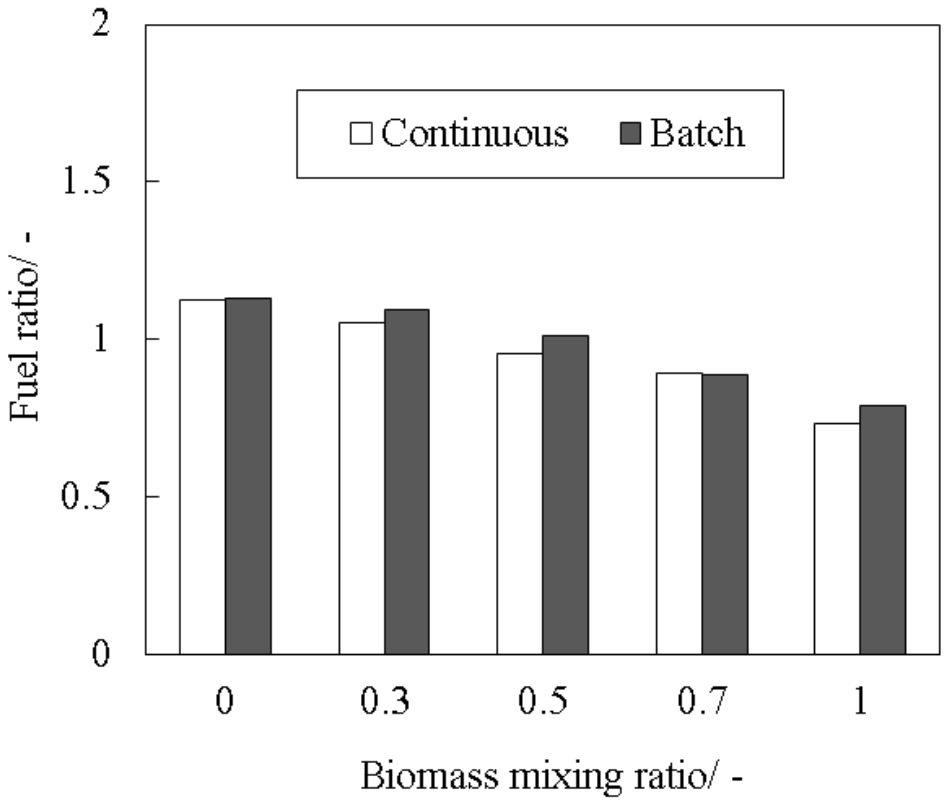


図 4.11　バッチ式改質産物と連続改質産物の燃料比の比較

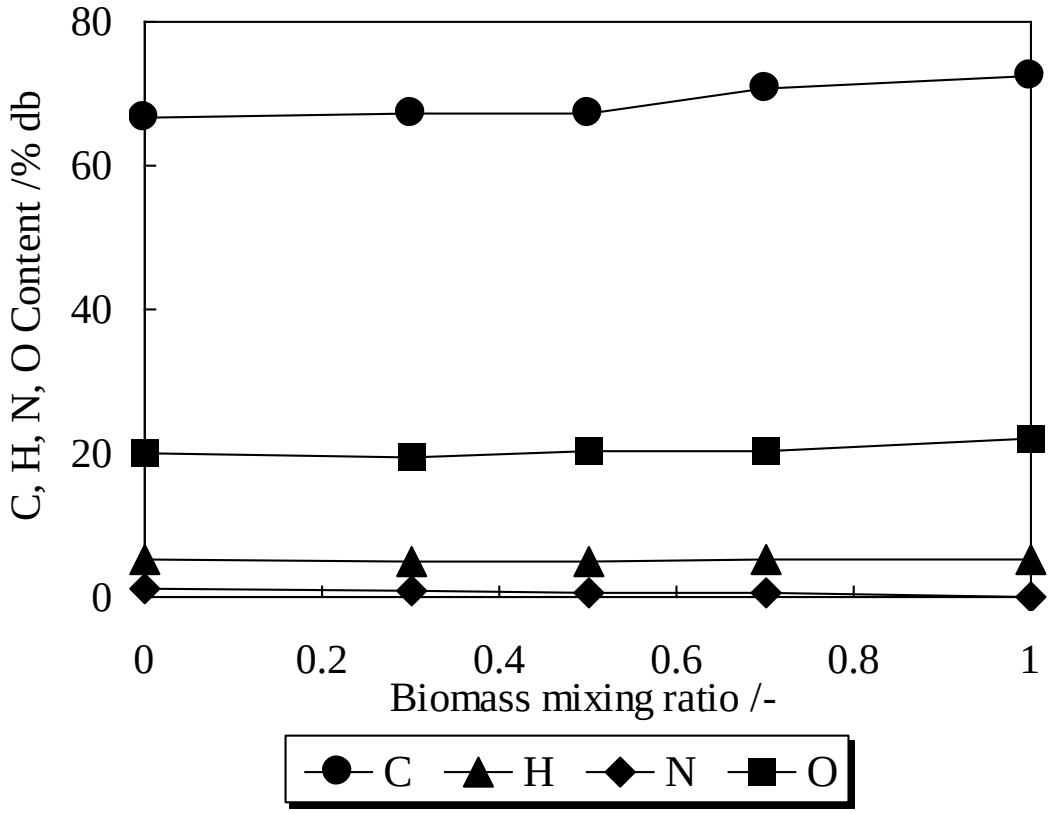


図 4.12　混合比による連続改質産物の元素分析値の変化（無水基準）

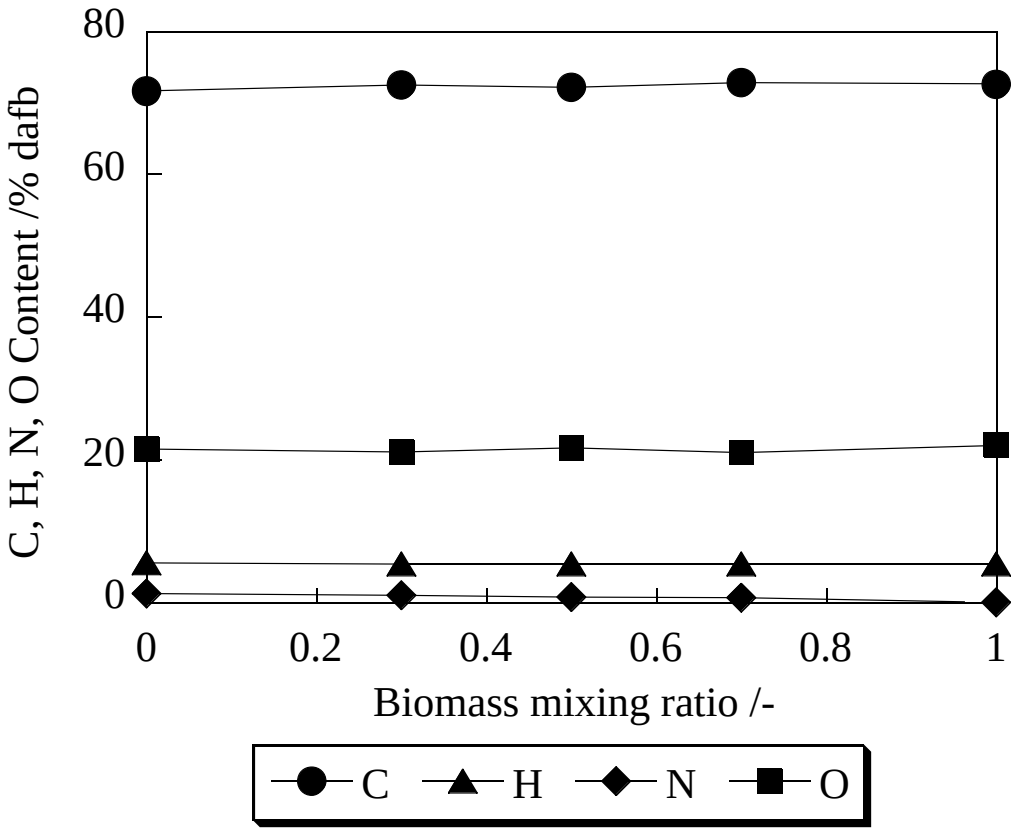


図 4.13　混合比による連続改質産物の元素分析値の変化（無水無灰基準）

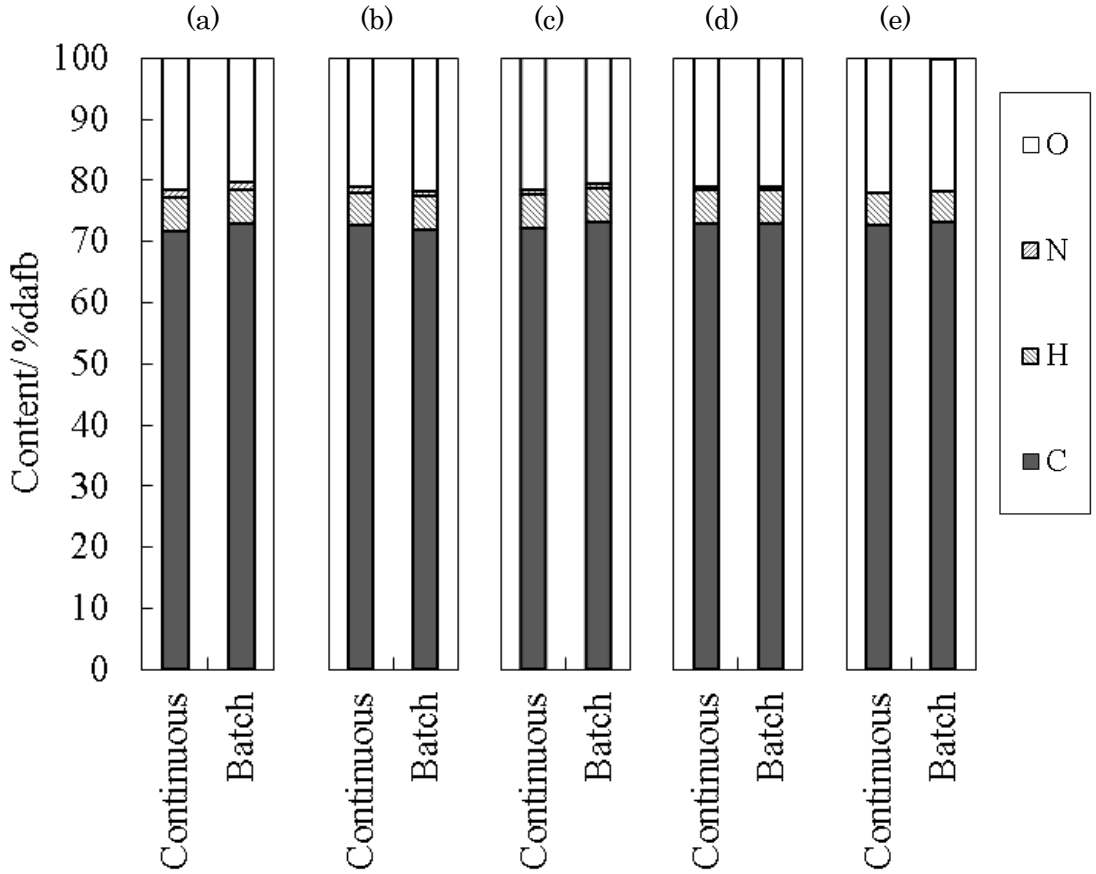


図 4.14　バッチ式改質産物と連続改質産物の元素分析値の比較（バイオマス混合比=(a)0, (b)0.3, (c)0.5, (d)0.7, (e)1）

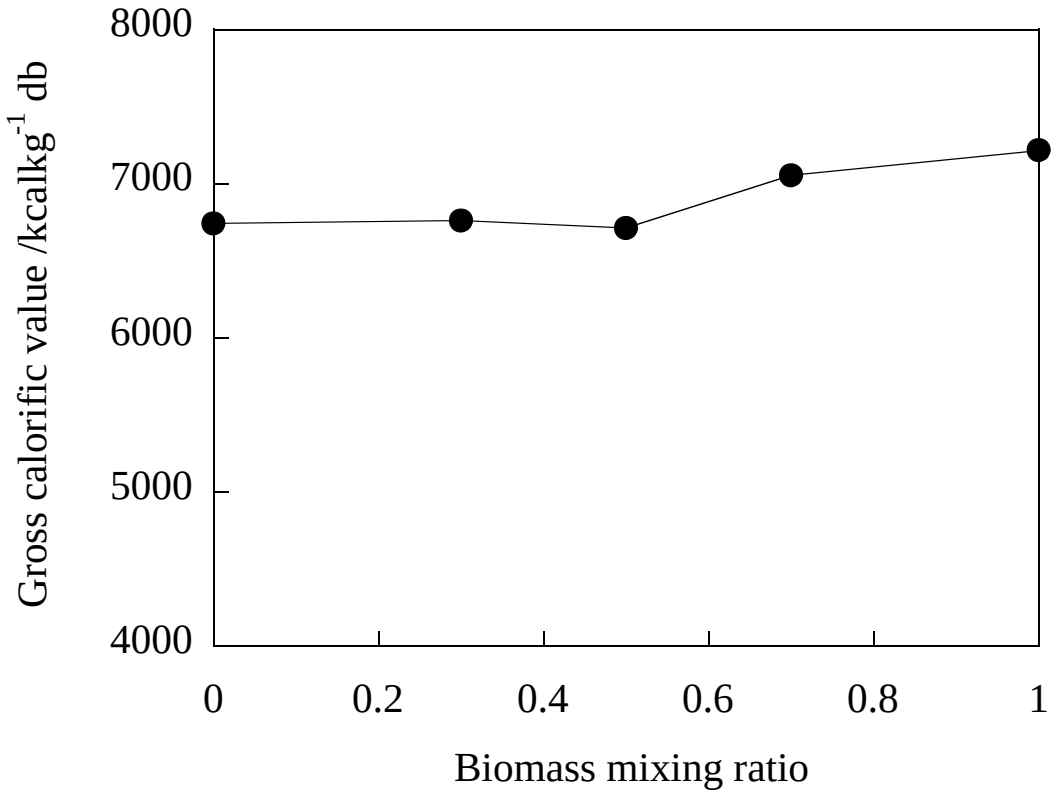


図 4.15　混合比による連続改質産物の発熱量の変化（無水基準）

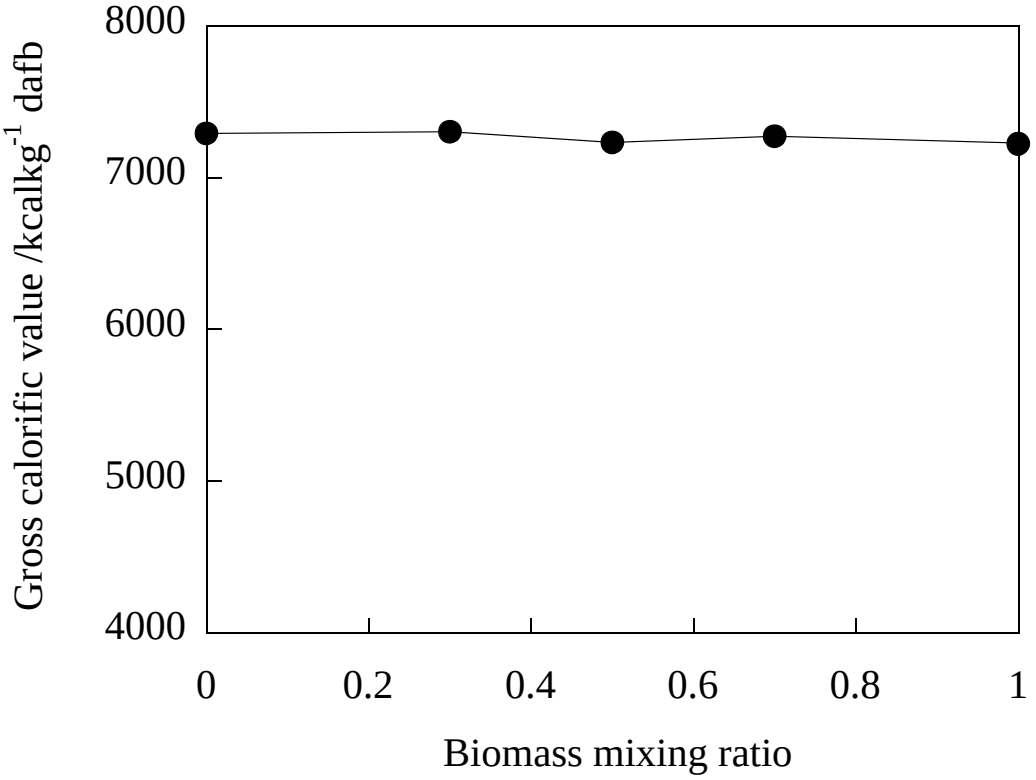


図 4.16　混合比による連続改質産物の発熱量の変化（無水無灰基準）

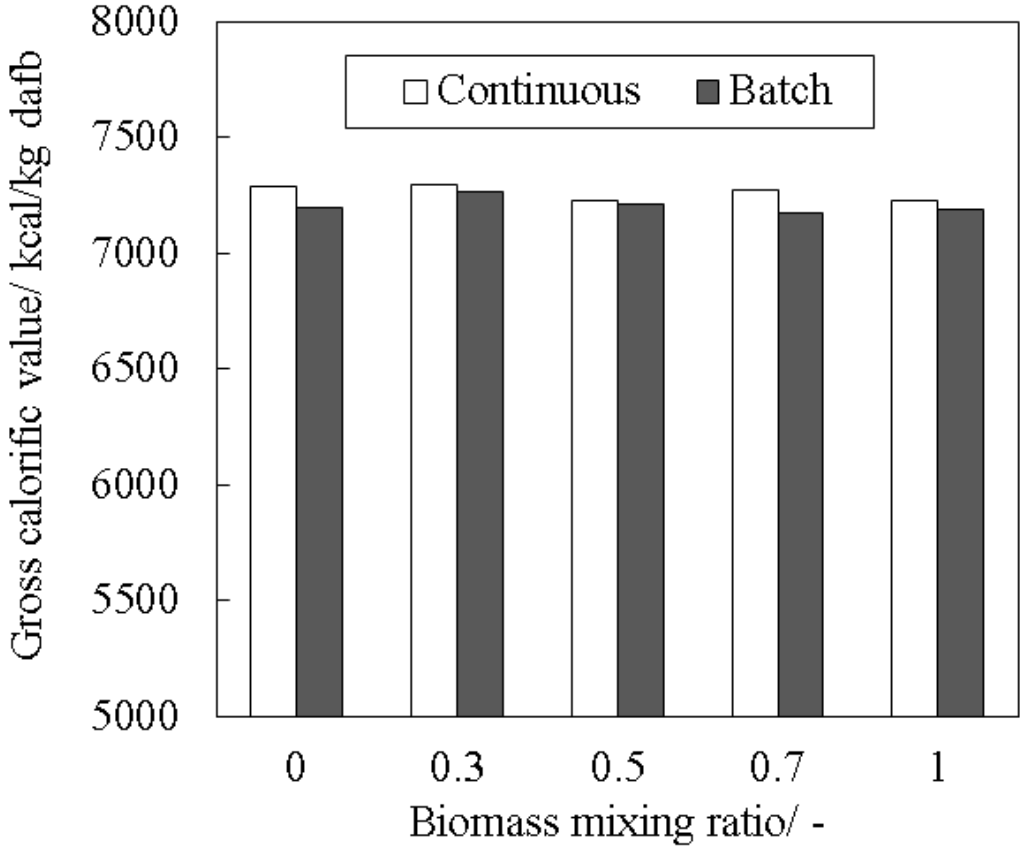


図 4.17　バッチ式改質産物と連続改質産物の総発熱量（無水無灰）の比較

4.5　まとめ

ベンチスケール連続式水熱処理装置を用いて、スラリー濃度 10 wt%、スラリー供給量 10 kg/h、温度 300 ℃、圧力 12 MPa、改質時間 30 分でバイオマス・低品位炭混合改質試験を行った。その結果、バイオマスが低品位炭より乳酸、酢酸を生成しやすいことがわかった。また、バイオマス混合比が高くなるほど改質液の TOC は上昇し固体産物の歩留まりは減少し、バイオマスが低品位炭に比べ分解されやすいことが分かった。低品位炭においては官能基の一部が分解されるなどの反応が起こり、バイオマスにおいてはセルロースが急速に分解された。特に、工業分析で定義される揮発分が分解されやすく、分解された揮発分の一部が再重合によって芳香族化が起こり固定炭素に変化したものと考えられる。その結果、もともと低品位炭より低い総発熱量を示していたバイオマスが、かえって高い値を示すようになることが分かった。また、無水無灰基準では混合比にかかわらずほぼ一定の 7300 kcal/kg を示した。固体産物の燃料比、元素割合、発熱量に関してバッチ式改質産物と連続改質産物を比較したところ両産物間に違いは見られず、バッチ試験の結果から連続試験の結果を予測できることが分かった。ベンチスケール連続装置を用いたバイオマスと低品位炭の改質試験は、炭化物の析出による閉塞が起こらず、5 時間操業が無事故で成功した。

参考文献

Fei, Y, Artanto, Y, Giroux, L, Marshall, M, Jackson, WR, MacPhee, JA, Charland, JP, Chaffee, AL, Allardice, DJ: Comparison of some physico-chemical properties of Victorian lignite dewatered under non-evaporative conditions, Fuel, 85, 1987-1991, 2006.

Hirajima, T, Kobayashi, H, Yukawa, K, Tsunekawa, M, Fukushima, M, Sasaki, K, Osato, K, Sutou, Y: Properties and CO_2 reactivity of the inert and reactive maceral-derived components in cokes, Journal of MMIJ, 119, 118-124, 2003.

Horiguchi, H: Sekigai Kyukou Zusetsu Soran, 337-339, Sankyo Shuppan, Tokyo, 1989.

Jin, F, Zhou, Z, Enomoto, H, Moriya,T, and Higashijima, H: Conversion mechanism of cellulosic biomass to lactic acid in subcritical water and acid-base catalytic effect of subcritical water, Chemistry Letters, 33, 126-127, 2004a.

Jin, F, Cao, J, Zhou, Z, Moriya, T and Enomoto, H: Effect of lignin on acetic acid production in wet oxidation of lignocellulosic wastes, Chemistry Letters, 33, 910-911, 2004b.

Kimura, H and Fujii, S: Sekitan Kagaku to Kogyo, 58-127, Sankyo Shuppan, Tokyo, 1979.

Kobayashi, H, Hirajima, T, Yukawa, K, Tsunekawa, M, Fukushima, M, Sasaki, K, Osato, K, Sutou, Y: Production of Woody Biomass Fuel Using Hydrothermal Treatment and Reduction of Cr(VI) by the Liquid Product, Journal of MMIJ, 119, 416-422, 2003.

Mursito, AT, Hirajima, T, Sasaki, K: Upgrading and dewartering of raw tropical peat by hydrothermal treatment. Fuel, 89, 635-641, 2010.

Umar DF, Santoso B, Usui H. The effect of upgrading processes on combustion characteristics of Berau Coal. Energy & Fuels, 21, 3385-3387, 2007.

Yukawa, K, Hirajima, T, Tsunekawa, M, Suyama, C, Sasaki, K, Fukushima, M, Kobayashi, H and Hirai, S: Characterization of Liquid Products Obtained from Hot Water-Drying Treatment of Low Rank Coal and Their Ability of Cr(VI) Reduction, Shigen-to-Sozai, 119, 161-169, 2003.

日本エネルギー学会、バイオマスハンドブック、オーム社、16-19、2002.

美濃輪智朗、バイオマスのエネルギー変換技術、日本エネルギー学会誌、78, 252-258, 1999.

第５章　水熱処理における処理温度の影響

5.1　はじめに

本章では低品位な炭素資源を非蒸発法の一つである水熱処理により高品位化し、その性状の変化を詳細に明らかにしている。非蒸発法は試料中の水分を液相のまま取り除くことができる。特に含水率の高い試料の場合は乾燥工程を経ずにそのまま処理プロセスに投入することにより、2,256 J/g にもなる水の蒸発潜熱に相当する熱量を投入する必要がなくエネルギー的に有利である（美濃輪, 1999; 日本エネルギー学会, 2002）。水熱処理では、親水性の含酸素官能基が分解されたり、しみ出たタール分により細孔がブロックされたり、細孔構造が崩壊することによって表面が疎水性になり水の再吸着が抑制される。このとき、飽和蒸気圧以上の圧力は水を液相に保つために働き、石炭からの液相の水の除去は温度に依存し、圧力には依存しないと言われる（Evance, 1970）。流通式装置を用いると、試料層を熱水が通過する機構上、固体試料から抽出された有機分が速やかに排出されその一部が後になって沈殿するために改質炭と沈殿が別々に得られるが、バッチ式では当然これらは区別されず共に改質炭として回収される。Morimoto らは 300℃と 350℃の処理温度で同様の現象を確認し、固体 NMR 分析により改質炭と沈殿の性状の違いを明らかにした（Morimoto, 2009）。また、Murray らは 150℃から 300℃の温度範囲で褐炭の水熱処理を行い、冷却する前に固液分離した場合と冷却の後に分離した場合の改質炭の含水率を調べ、150℃の温度で処理し冷却後に固液分離した場合、炭種にもよるが改質炭と原炭の含水率に差異が認められなかった（Murray, 1972）。このように改質炭についてこれまでに色々なアプローチで評価が行われてきた。

本章では、広範囲な処理温度で褐炭を処理し、得られた改質炭について処理温度による性状の変化、固体 NMR 分析による化学構造の分析、TGA による自然発火性の評価を行った。

5.2　装置および実験方法

5.2.1　オートクレーブ

試料として、オーストラリア産ロイヤング炭を用いた。水分は 58.9 % a.r.、灰分、揮発分、固定炭素、発熱量はそれぞれ 1.2 % a.d.、50.1 % a.d.、46.4 % a.d.、5463 kcal/kg a.d.であった。水熱処理実験は以下の手順で行った。微粉砕試料と超純水又は炭酸カリウム水溶液を混合しスラリー濃度 10%（無水基準）のスラリーを作成した。スラリー300g を内容積 500 ml のオートクレーブ（図 5.1）に仕込んだのち、容器内を初期圧 2 MPa で窒素ガスにより置換した。次に、200 rpm の回転速度で攪拌しながら、所定温度まで昇温し 30 分間保持した。その後、オートクレーブを冷却し反応をとめた。

5.2.2　固体 NMR 分析

固体 ^{13}C-NMR 分析（CMX-300, Jeol）は、VACP (Variable Amplitude Cross Polarization)/MAS 法を用い、12kHz MASS、pulse delay 7 秒、10000 スキャンの条件で測定した。

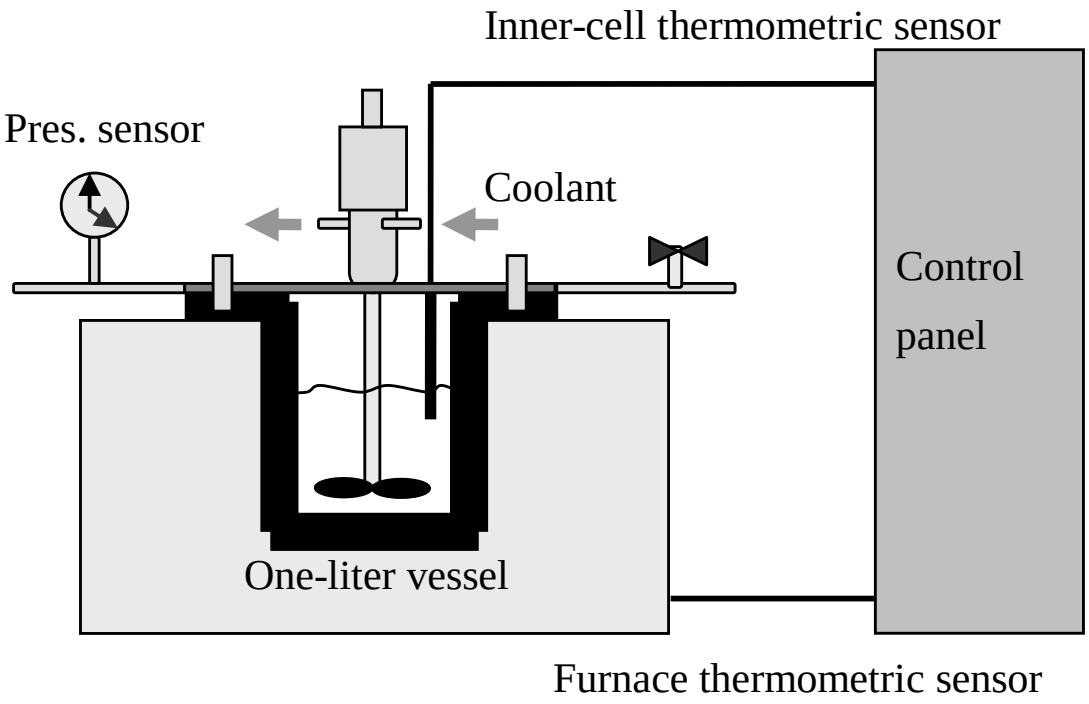

Inner-cell thermometric sensor
Pres. sensor
Coolant
Control
panel
One-liter vessel
Furnace thermometric sensor

図 5.1　実験装置模式図

5.3　結果および考察

5.3.1　処理温度による燃料特性の変化

図 5.2 にエネルギー回収率、固体歩留まり、燃料比、元素分析値の処理温度による変化を示す。固体歩留まりは処理温度の上昇に伴い低下するが、200℃、240℃ではきわめて高くそれぞれ 97.8%、96.6%であった。最終的に 380℃で固体歩留まりが 69.1%まで減少するのに対し、炭素量は温度上昇と共に増加し 380℃で 80.0%になった。エネルギー回収率の観点から高い歩留まりと炭素量が望ましいが、それらは水熱処理において相反するものであり同時に達成することはできない。この図は、エネルギー回収率のためには低温処理が、炭化度の高さを追求する場合は高温処理が有利であることを示している。

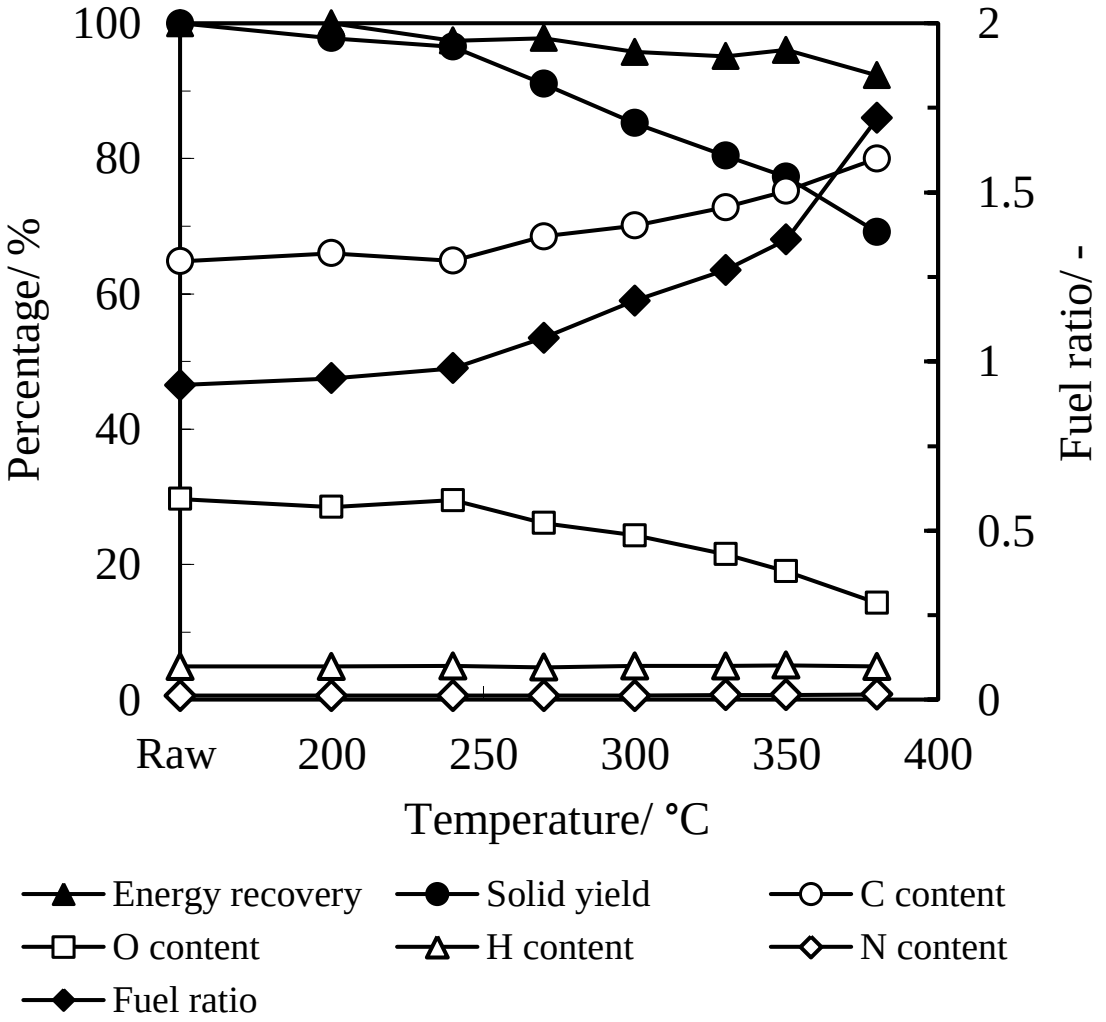


図 5.2　エネルギー回収率、固体歩留まり、燃料比、元素分析値の処理温度による変化

5.3.2　処理温度による平衡水分の変化

貯炭場において石炭粒子は雨や高い湿度といった水分にさらされているので、低品位炭の親水性が水熱処理によってどの程度改善されたのか理解することは大切である。そこで、相対湿度を一定（33%, 75%, 84%, 93%）に保った加湿装置にサンプルを２週間保存し、その後 JIS M88　に基づいて水分測定を行った。実験に先立って、２週間の保存がサンプルと水蒸気の平衡を保つのに十分な時間であることを確かめた。図 5.3 に水熱処理の温度、相対湿度により平衡水分がどのように変化するのかを示す。処理温度が高くなるほど平衡水分は低い値を示し、湿度が高くなるほど高い値を示した。また、処理温度が 300℃以下では平衡水分は湿度の影響を受けやすくばらつきを示すが、300℃以上では湿度の影響を受けにくくなり平衡水分はある一定値に収束した。これは、300℃以上の処理によって石炭粒子が十分に改質され不可逆的に疎水化するのに対し、300℃より低い温度では十分な疎水化が達成されないことを示している。

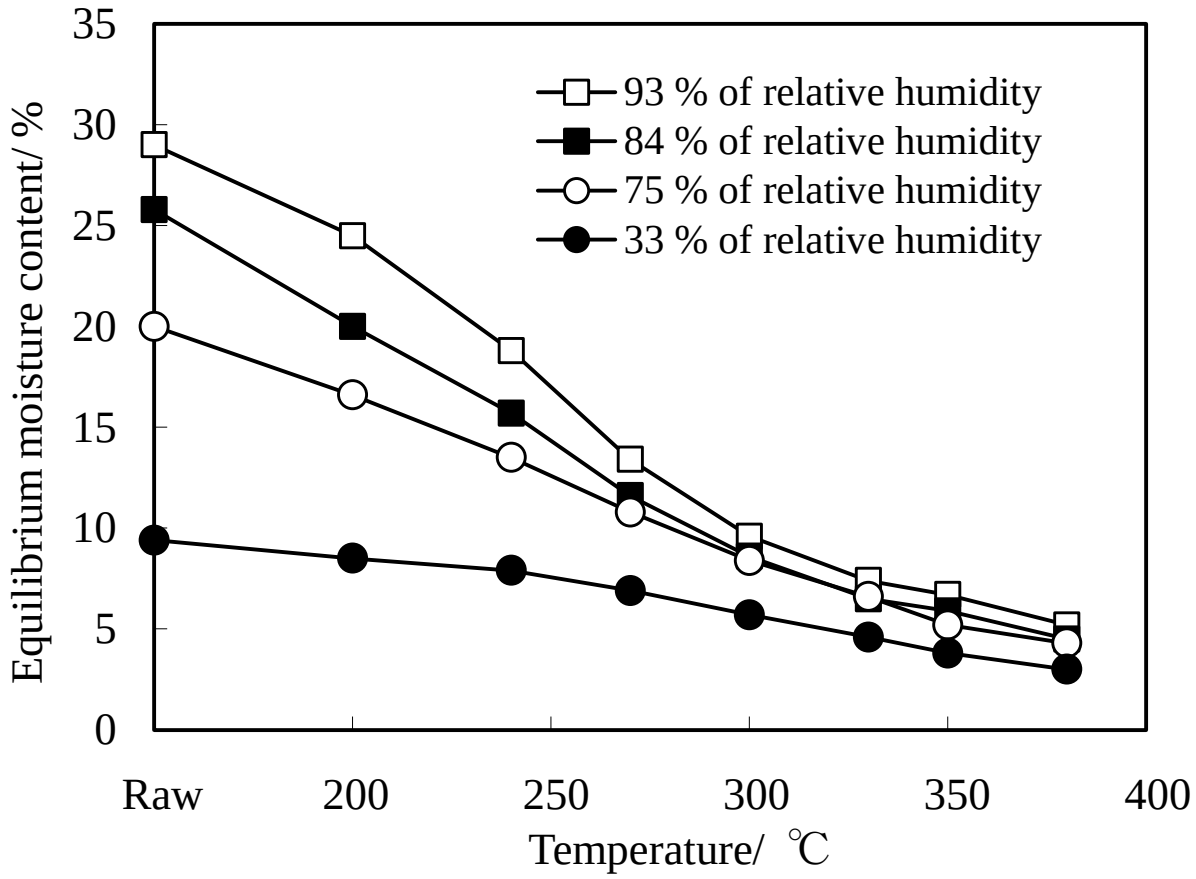


図 5.3　水熱処理温度の平衡水分への影響

5.3.3　処理温度による発熱量の変化

図 5.4 に総発熱量と式(5.1)により求めた有効発熱量を示す。

$$ECV = [GCV - 212.2 \times H - 0.8 \times (O+N)] \times (1 - 0.01X) - 24.4X \qquad (5.1)$$

ここで、ECV は有効発熱量、GCV は JIS M8814 に基づいて求めた無水基準の総発熱量、H, O, N はそれぞれ元素分析により求めた水素量、酸素量、窒素量、X は平衡水分である。23,634 kJ/kg だった原炭の総発熱量は 380℃処理炭では 31,552 kJ/kg を示すまでになった。有効発熱量は総発熱量と同様、処理温度の増加に伴い高い値を示すようになるが、値そのものは湿度の増加により低下傾向となる。300℃以上の処理温度では湿度による有効発熱量の差異は非常に小さく、低い温度で処理されるほどばらつきは大きくなる。これらの結果は、平衡水分と有効発熱量に関連性があることを示している。このように、平衡水分と有効発熱量が湿度の変化に影響を受けなくなることは非常に有益である。

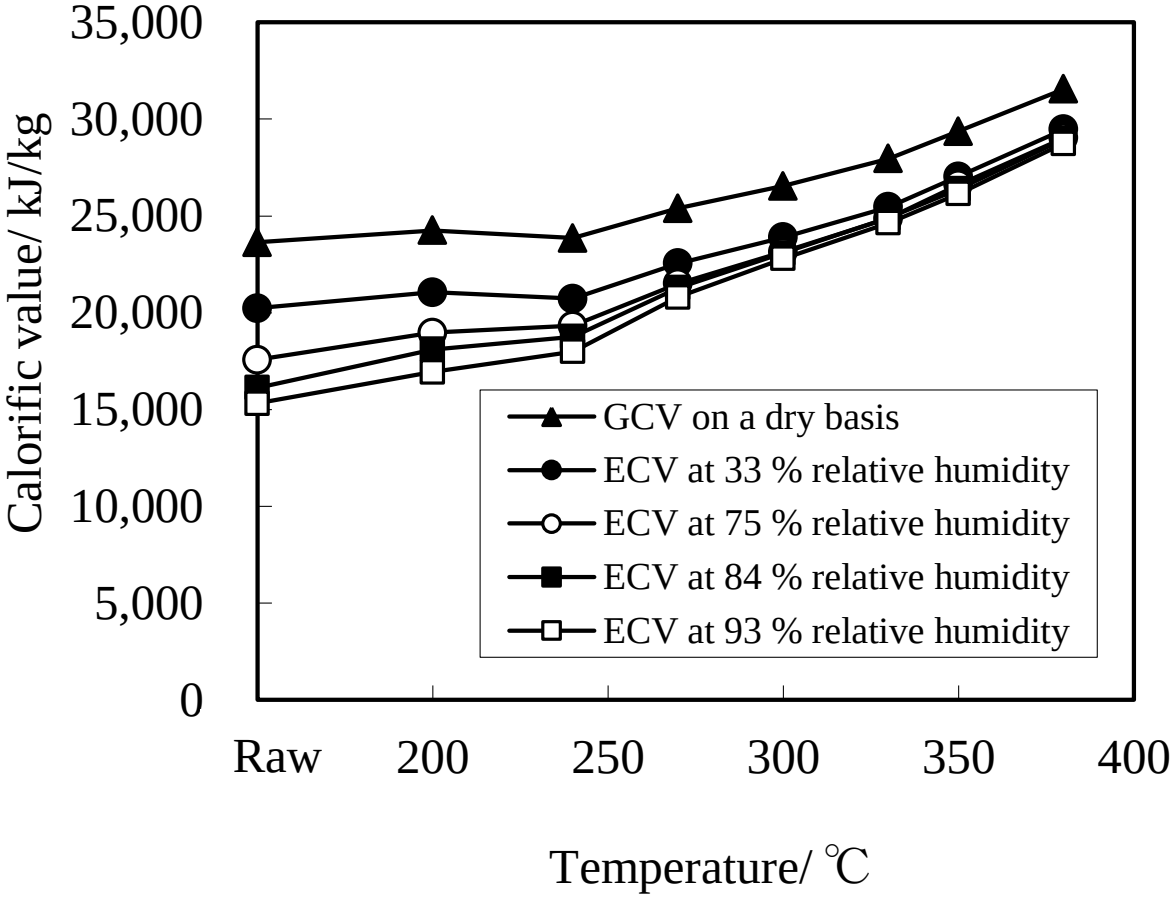


図 5.4　水熱処理温度の総発熱量と有効発熱量への影響

5.3.4　改質炭の NMR 分析

固体 VACP/MS ^{13}C-NMR 分析で得られたスペクトルを図 5.5 に示す。一般的に石炭のスペクトルは芳香族領域と脂肪族領域にそれぞれブロードなピークを持っている。個々のピークの帰属は文献に詳しい（Yoshida, 1983; Yoshida, 1987; Yoshida, 2002; Kidena, 1996; Yuliansyah, 2010）。0-93 ppm と 93-171 ppm のケミカルシフトに現れるピークはそれぞれ脂肪族と芳香族に分けられる。さらに、脂肪族炭素は CH_3 (0-25 ppm), CH_2 (25-51 ppm), $–OCH_3$, R-OH, R-O-R’ (51-93 ppm)に、芳香族炭素は Ar-H(93-129 ppm), Ar-C(129-148 ppm), Ar-O(148-171 ppm)に分けられる。171-187 ppm と 187-235 ppm のバンドはそれぞれ COOH と C=O に帰属する。処理温度が高くなる程脂肪族のピークと比較して芳香族のピークが強くなったが、これはピート(Kajitani, 2002)やバイオマス(Yuliansyah, 2010)でも同様に見られた傾向である。ピート、バイオマスで見られ褐炭で見られない NMR スペクトル上の差異は、62-105 ppm に現れる炭水化物由来のピークの有無である(Wooten, 2009; Gallahcer, 1994; Wikberg, 2004; Siever, 2009)。ここで、芳香族炭素指数 f_a を式(5.2)により算出した。

$$f_a = \frac{C_{Ar-C} + C_{Ar-O} + C_{Ar-H}}{C_{Total}} \tag{5.2}$$

ここで、C_{Ar-C}, C_{Ar-O}, C_{Ar-H} はそれぞれピークフィッティングによって *Ar-C, Ar-O, Ar-H* に割り当てたピークの面積である。図 5.6 より、芳香族炭素指数と炭素量、固定炭素、燃料費との間には明確な直線関係が認められ、水熱処理による炭化は様々なパラメーターの変化となって現れそれらは芳香族炭素指数と深く関連づけられることが分かる。

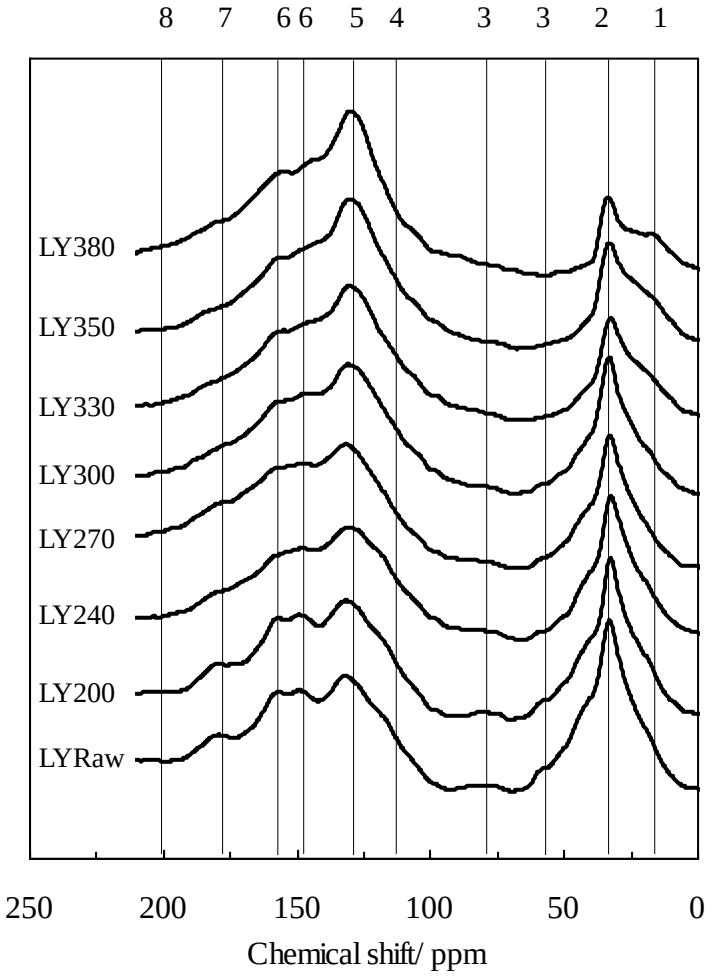


図 5.5　水熱処理温度による固体 VACP/MS ^{13}C-NMR スペクトルの変化（1: CH_3, 2: CH_2, 3: OCH_3, R-OH, R-O-R’, 4: Ar-H, 5: Ar-C, 6: Ar-O, 7: COOH, 8: C=O）

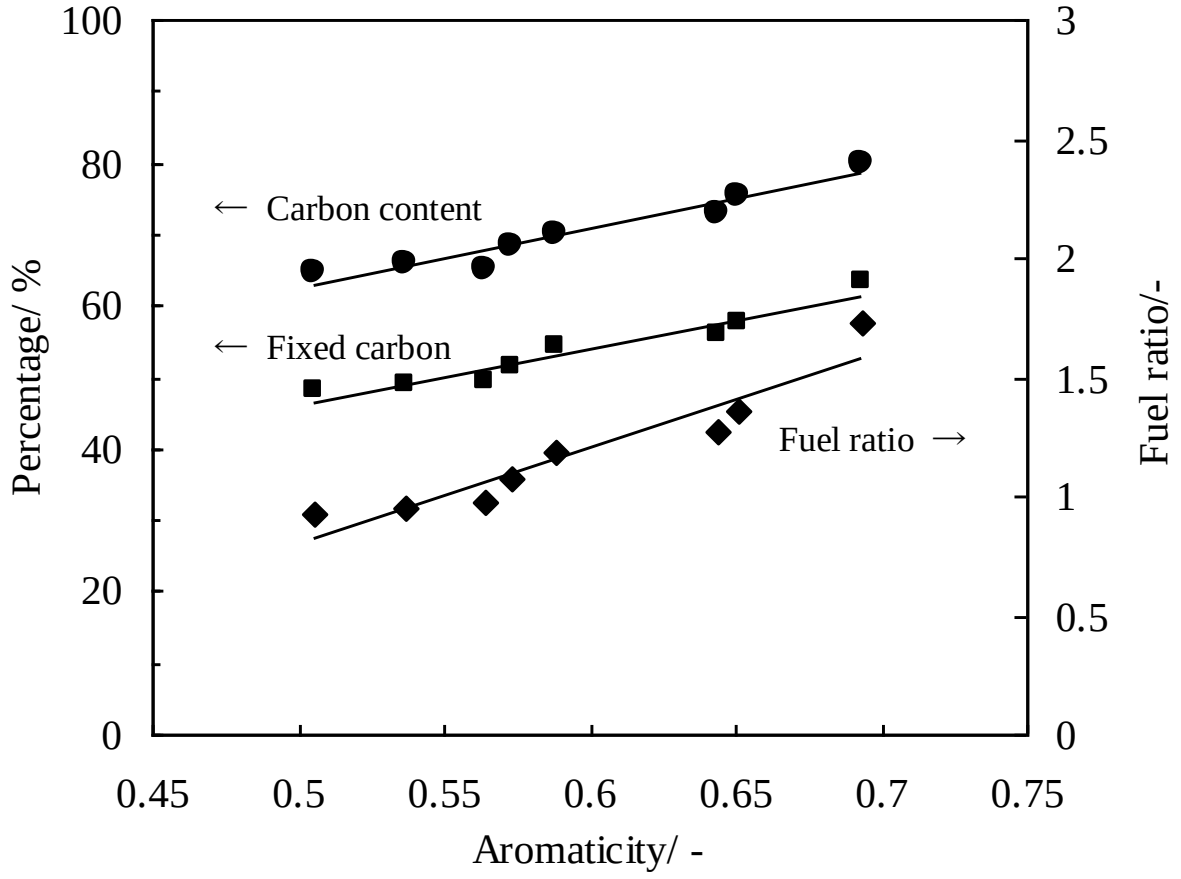


図 5.6　芳香族炭素指数と炭素量、固定炭素、燃料比との関係

5.3.5　水熱処理による自然発火性の改善

水熱処理の結果低品位炭の自然発火性がどの様に改善されたか、熱分析により TG 曲線と DTG 曲線を求め評価した（図 5.7）。TG 曲線において見られる 20 分（100℃）までの重量減少は水分の蒸発によるものである。燃焼は 50 分（300℃）付近から始まり 90 分（450℃）付近で終了する。燃焼に関するパラメーターを表 5.3 に示す。T_{ig} は燃焼が始まる温度、T_{bo} はチャーの燃え切り温度、R_{max} は燃焼速度の最大値、T_{max} は R_{max} が得られた時の温度である。T_{ig} は水熱処理の温度を高く設定する程高温側へシフトするのに対し、他のパラメーターは処理温度との明確な関係性は認められなかった。このように、より厳しい条件で処理すると酸化反応はより高い温度で起こるようになり、自然発火性の抑制効果が確認された。自然発火性は低品位炭に本質的に備わるものであり、この不本意な特性を水熱処理により解決できる可能性が示唆された。

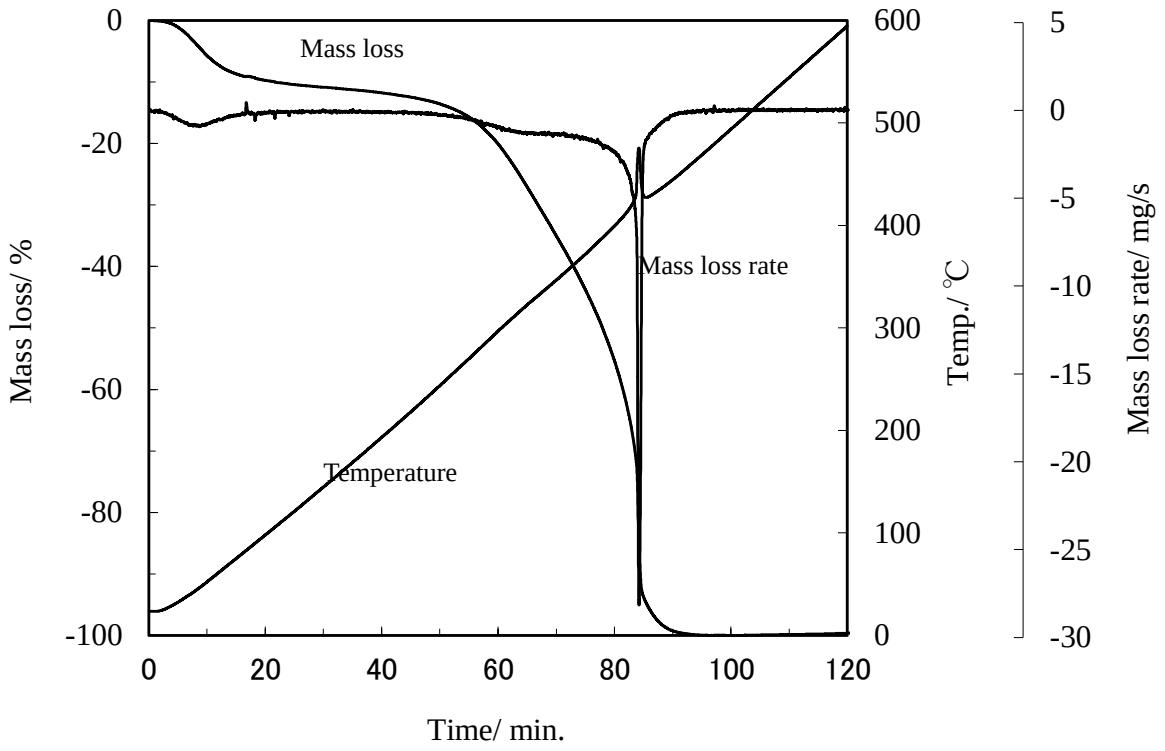


図 5.7　TG 分析の一例（試料量：約 5mg、雰囲気：空気 100ml、昇温速度 5℃/min）

表 5.3　燃焼に関するパラメーター

	T_{ig} (℃)	T_{max} (℃)	R_{max} (μg/s)	T_{bo} (℃)
Raw	213	467	-44.2	415
LY200	213	468	-44.1	429
LY250	229	468	-46.8	419
LY300	238	473	-47.2	424
LY350	257	469	-45.1	427

5.4　まとめ

ロイヤング炭に対し 200℃から 380℃の温度範囲で水熱処理を行った。その結果、固体産物の炭素量は 64.8%（原炭）から 80.0%（380℃）へ、燃料比は 0.93（原炭）から 1.72（380℃）へ上昇し、逆に酸素量は 29.7%（原炭）から 14.3%（380℃）へ減少し、芳香族炭素指数は 0.51（原炭）から 0.69（380℃）へ上昇し、処理温度が高くなるに従い燃料特性が改善し高品位化されることが確認できた。また、芳香族炭素指数と炭素量、固定炭素、燃料比との間には良い相関が見られた。250℃以下の穏和な条件はエネルギー回収率と歩留まりの点で有利であり、200℃、240℃でのエネルギー回収率はそれぞれ 99.9%、97.4%、歩留まりは 200℃、240℃でそれぞれ 97.8%、96.6%であった。自然発火性の指標であるチャー点火温度 T_{ig} は 213℃（原炭）から 257℃（350℃）へ上昇し、水熱処理により低品位炭のマイナスの特性の一つである自然発火性が抑制されることが分かった。また、処理温度が高くなると平衡水分は低くなり疎水化することが分かった。大気の相対湿度が高くなるとそれに連動して平衡水分も上昇するが、特に 300℃以上で処理した場合、相対湿度の変化による平衡水分の変動が小さくなり、大気の影響を受けずに低い水分が維持されることも分かった。

。

参考文献

Evance, DG, Siemon, SR: Dewatering of brown coal before combustion, Journal of the Institute of Fuel, 43, 413-419, 1970.

Gallahcer, J, Snape, CE: Solid-state ^{13}C NMR study of palm trunk cell walls, Journal of Science Food Agriculture, 64, 487-491, 1994.

Kidena, K, Murata, S, Nomura, M: Studies on the chemical structural change during carbonization process, Energy & Fuels, 10, 672-678, 1996.

Morimoto, M, Nakagawa, H, Miura, K: Low rank coal upgrading in a flow of hot water, Energy & Fuels, 23, 4533-4539, 2009.

Murray, JB, Evanst, DG: The brown-coal/water system: Part 3. Thermal dewatering of brown coal, Fuel, 51, 290-296, 1972.

Sievers, C, Marzialetti, T, Hoskins, TJC, Olarte, MBV, Agrawal, PK, Jones, CW: Quantitative solid state NMR analysis of residues from acid hydrolysis of loblolly pine wood, Bioresource Technology, 100, 4758-4765, 2009.

Wikberg, H, Maunu SL: Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by C-13 CPMAS NMR, Carbohydrate Polymers, 58, 461-466, 2004.

Wooten, JB, Kalengamaliro, NE, Axelson, DE, Characterization of bright tobaccos by multivariate analysis of C-13 CPMAS NMR spectra, Phytochemistry, 70, 940-951, 2009.

Yoshida, T, Maekawa, Y: Cross Polarization and Magic Angle Sspinning C-13 Nuclear Magnetic-Resonance Spectrometry for Quantitative-Analysis of Coal and Coal-Derived Solids, Analitical Chemistry, 55, 388-390, 1983.

Yoshida, T, Maekawa, Y: Characterization of Coal Structure by CP/MAS C-13 NMR Spectrometry, Fuel Processing Technology, 15, 385-395, 1987.

Yoshida, T, Sasaki, M, Ikeda, K, Mochizuki, M, Nogami, Y, Inokuchi, K: Prediction of coal liquefaction reactivity by solid state C-13 NMR spectral data, Fuel, 81, 1533-1539, 2002.

Yuliansyah, A T, Hirajima, T, Kumagai, S, Sasaki, K: Production of Solid Biofuel from Agricultural Wastes of the Palm Oil Industry by Hydrothermal Treatment, Waste and biomass valorization, 1, 395-405, 2010.

日本エネルギー学会、バイオマスハンドブック、オーム社、16-19、2002.

美濃輪智朗、バイオマスのエネルギー変換技術、日本エネルギー学会誌、78, 252-258, 1999.

第 6 章　CO_2 ガス化

6.1　はじめに

石炭ガス化複合発電（Integrated Coal Gasification Combined Cycle, IGCC）は従来の石炭火力に比べ高効率化を目指した発電システムである。ガス化では、まず石炭などの固体燃料の熱分解が起こりメタンや低級炭化水素ガスを発生しチャーが得られる（式(6.1)）。続いてチャーに、水蒸気などがガス化剤として反応すると共に（式(6.2)～式(6.4)）、発生したガス相互の反応も起こり（式(6.5)～式(6.6)）、一酸化炭素、水素またはメタンといった可燃ガスを製造する（木村, 1979; 馬場, 1960; 日本瓦斯協会, 1973）。石炭ガス化は低品位炭の高いガス化反応性により、特に適した技術といえる（Li, 2007）。

<u>Pyrolysis</u>

$$C_xH_yO_z \rightarrow \text{Volatiles + char} \tag{6.1}$$

<u>Char gasification</u>

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO \quad \text{(Gasification by } O_2\text{)} \tag{6.2}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad \text{(Gasification by } CO_2\text{)} \tag{6.3}$$

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad \text{(Water gas reaction)} \tag{6.4}$$

<u>Gas phase reaction</u>

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \text{(Shift reaction)} \tag{6.5}$$

$$3H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O \quad \text{(Methanation)} \tag{6.6}$$

ガス化においてアルカリ及びアルカリ土類金属、鉄はガス化を促進するガス化触媒として貢献している（Hayashi, 2014）。アルカリ及びアルカリ土類金属の触媒能に関する研究は多く（Radovic, 1984; Walker, 1983; Freund, 1985; McKee, 1985）、例えば Quyn ら

はチャーの反応性に対する NaCl と-COONa の触媒能について調査し、カルボキシル基と置換した Na（-COONa）は特に高温でのチャー生成時に細孔表面に移動することで触媒能を発揮するのに対し、NaCl は低温でチャーを生成したときに Cl^- が放出されイオン性の Na^+ が触媒能を持つことを明らかにした（Quyn, 2003）。また、ガス化において Na と Ca の合計濃度がガス化性と良い相関が見られるという報告もある（Ye, 1998）。鉄の触媒能に関しては、例えば Kim らは、二酸化炭素を溶解させ酸性にした水に金属鉄を溶解させ、それに褐炭を懸濁させることで官能基とイオン交換により Fe^{2+} を担持させた褐炭を作製した。そしてガス化試験の結果、そのチャーのガス化性が改善されることを示した（Kim, 2014）。また Grigore らは、金属鉄、磁硫鉄鉱、酸化鉄などの鉱物が CO_2 ガス化において触媒として働くことを見いだした（Grigore, 2012）。マセラルとガス化性との関連性についてもいくつかの報告を見ることが出来る。Kalkreuth らは８本のボーリングコアを用いて空気中での燃焼性とマセラルとの関係を調べた。その結果、vitrinite と liptinite を多く含む試料は inertinite を主要マセラルとする試料より反応性が高く、inertinite を含む試料では DTG 曲線に高温側に第２のピークまたは最終段でショルダーが現れることなどを示した（Kalkreuth, 2013）。Roberts らはこのように inertinite の反応性が vitrinite のそれより低い理由について、1000℃の窒素気流中で 60 分という厳しい条件で作製したチャーを用いて検討した。両試料ともチャー化によりほぼ完全に芳香族化しその密度、元素組成、結晶構造などには大きな違いはなく、唯一分子サイズに差異が認められ、これが結晶内の欠陥に存在する活性点に影響を与えたことが結果として vitrinite の方が高いガス化性を発現した理由であろうと考察した（Roberts, 2015）。水熱処理で得られた改質炭のガス化に関する報告は Morimoto らによって行われ、350℃改質炭のガス化性は未処理の原炭よりも良いことを示した（Morimoto, 2009）。

本章では、まず、最も基本的な石炭の前処理技術の一つである重液選別の効果を調べるため浮沈試験を行った。得られた各比重区分の灰分と灰分析から可選曲線を描き

選別成績を予測した。また、灰分析、マセラル分析の結果と TG によるガス化試験の結果から、各比重区分のガス化性について包括的に考察した。次に水熱処理（200～350℃）で得られた改質炭の処理温度の影響について調べ、最後にガス化性改善のためにアルカリ水熱処理を検討した。

6.2　ガス化試験及び評価方法

6.2.1　試料

試料は浮沈試験で比重毎に分離した大同炭とマリナウ炭、水熱処理を施したロイヤング炭、アルカリ水熱処理を施したロイヤング炭である。水熱処理およびアルカリ水熱処理はオートクレーブを用いて行い、その手順は第 5 章に詳しい。浮沈試験は、ポリタングステン酸ナトリウム水溶液を擬重液として用い、試料を分液ロートを用いて -1.3、+1.3-1.4、+1.4-1.5、+1.5 の 4 区分に重い区分から順に分離した。マリナウ炭に関しては、-1.3 区分をさらに-1.2, +1.2-1.3 の 2 つに分けた。

6.2.2　ガス化

ガス化試験は TG-DTA2000SA (Bruker)を用いて行なった。昇温プログラムを図 6.1 に示す。ガス化試験では、常にパージガスとして窒素を天秤室を経由して流量 100 cm^3/min で流し続けた。昇温速度 30℃/min で 1200 ℃まで昇温させ 10 分間保持しチャーを作製した。その後 600 ℃まで冷却し、炉の直前でパージガスにガス化剤として 100 cm^3/min の流量で CO_2 を混合させ、昇温速度 5, 10, 20 ℃/min で再度 1200 ℃まで昇温した。その時の重量変化からガス化反応性を評価した。

6.2.3　灰化及び灰分析

灰分析に先立ち、それぞれの比重区分は高温による酸化と揮発を避けるために低温プラズマ処理装置（PLASMA TREATOR PA1504, 京都電子計測）を用いて灰化した。

これによって得られた灰は波長分散型蛍光 X 線分析装置（ZSX Primus II, Rigaku）と XRD（CuKα, 40 kV, 20 mA, 0.3 s scanning speed and 0.02 scanning step) (Multi Flex, Rigaku）により分析した。

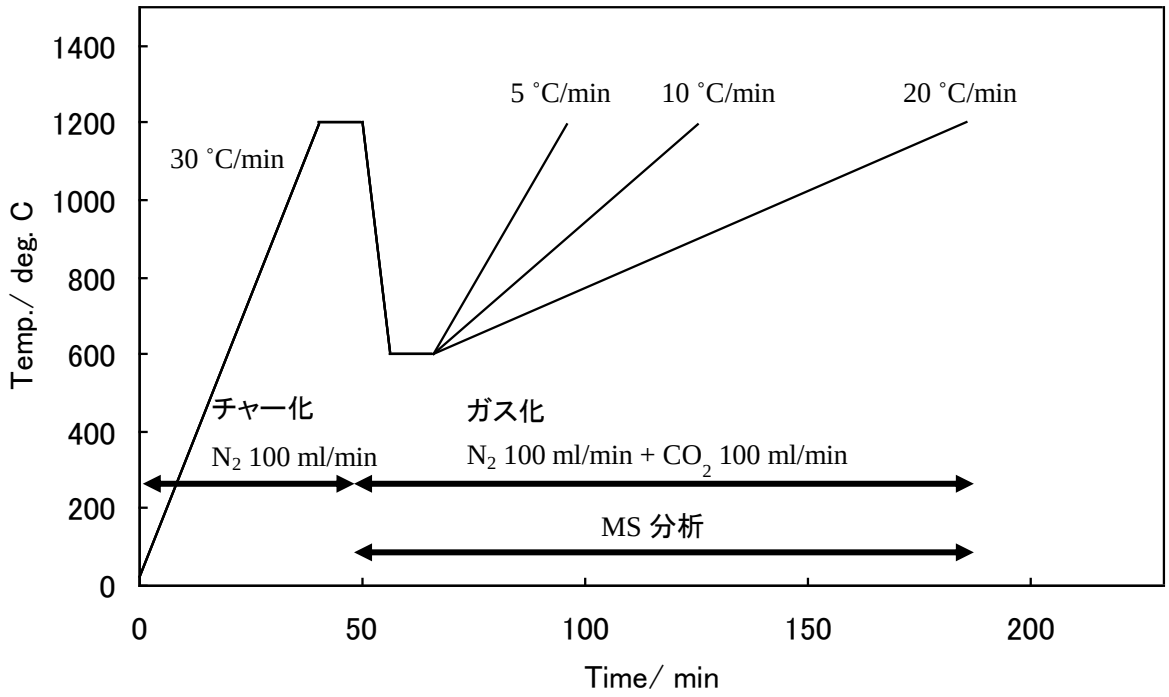


図 6.1　TG 分析によるガス化性評価のための昇温プログラム

6.3　結果および考察

6.3.1　浮沈試験によるガス化への影響

石炭火力発電において、スラッギングやファウリングを低減するためには、事前に積極的に脱灰することで高品質化することが有効である。石炭中の鉱物質を除去する脱灰操作は、大きく分けて物理的方法、化学的方法、生物学的方法がある。そのうち物理的方法は処理コスト、処理容量などの面でメリットが多く、これまで広く用いられてきた。比重選別のうち重液選別は最も簡単な原理から成り立っており、比重を調整した擬重液より軽い粒子は浮鉱（Float）として重い粒子は沈鉱（Sink）として回収される。ラボスケールでは浮沈試験（Float and Sink Tests）として、細かく分けた比重区分毎の特性を把握し、重液選別の有効性、経済的な分離比重を評価するために用いられる場合がある（Wills, 1988）。

各比重区分の重量割合と灰分を図 6.2 に示す。大同炭に関しては、試料の半分以上は+1.3-1.4 の比重区分に集中し、灰分に関しては、-1.3 区分が 1.7%と極めて低い値を示し、重い区分ほど次第に高くなり比重+1.5 の区分では 54.4%を示した。マリナウ炭では、重量割合で 6 割以上が-1.2+1.3 区分で、灰分は-1.2 区分で最も低く（1.9%）+1.5 区分で最も高い値（40.4%）を示した。

浮沈試験の結果に基づき、下記の式により可燃分回収率 R_c、灰除去率 R_a、分離効率ηを求めた。

$$R_c = \frac{(100 - A_c) \cdot W_c}{(100 - A_f) \cdot W_f} \tag{6.1}$$

$$R_a = 1 - \frac{A_c \cdot W_c}{A_f \cdot W_f} \tag{6.2}$$

$$\eta = R_a + R_c - 1 \tag{6.3}$$

ここで、A_c は Float 積算灰分(%)、A_f は Feed の灰分(%)、W_c は Float 積算重量割合(%)、W_f は Feed の重量(g)である。

図 6.3 に分離効率を示す直線と共に、可燃分回収率と灰除去率を示す。分離効率 η =0 とは分離が全く行われていないことであり、Float と Sink の灰分が全く同じか、全ての Feed が Float または Sink として回収されることがこれに該当する。分離効率 η =1 とは理想的な分離であり、可燃分と灰分が完璧に分離されそれぞれ Float、Sink として回収される状態のことをいう。図(a)より、大同炭では、比重 1.3 での分離効率は極めて低い、つまり灰除去率が極めて高い代わりに可燃分回収率が非常に低い。分離効率が最も高いのは比重が 1.45 のときであり、その時 70%の灰分が取り除かれ 85%の可燃分が回収されることがわかる。図(b)より、マリナウ炭では、分離効率が最も高いのは比重が 1.4 のときで、灰除去率 72%、可燃分回収率 90%を示した。図 6.4 に可洗曲線を示す。可洗曲線では比重と歩留まりの関係（図中の①）から Float 歩留まりと Sink 歩留まりが求まり、Float 歩留まりと Float 灰分の関係（図中の②）から Float 灰分が、Sink 歩留まりと Sink 灰分の関係（図中の③）から Sink 灰分が求まる。図(a)より、大同炭では、重液選別が比重 1.45 の重液を用いて行われた場合、灰分 4%、Float 歩留まり 77%の Float 産物が得られ、一方、Sink 産物は 36%の灰分と 23%の歩留まりとなることを示している。マリナウ炭では（図(b)）、最大分離効率を示した比重 1.4 のとき、Float 産物は 85%の歩留まりと 2.5%の灰分を示し、Sink 産物は 37%の灰分と 15%の歩留まりとなる。比重と Float 歩留まりの関係の曲線を大同炭（図(a)）とマリナウ炭（図(b)）で比較すると、マリナウ炭がよりグラフの右側つまり比重の小さい方に示されていて、大同炭よりも軽い石炭であることが分かる。また、この曲線は、マリナウ炭が比重 1.4 でほぼ一定値に収束し、それ以上の比重では選別結果に違いが見られないと思われることからも選別の効率が高いことが伺える。

図 6.5 に大同炭チャーのガス化ステージにおける温度と反応速度及び CO 発生との関係を示す。全ての比重区分について 800℃から 1200℃の間で反応が起こると同時に CO の発生が認められ、式(6.4)で説明される CO_2 によるチャーガス化が進行したことが分かる。

$$C+CO_2 \rightarrow 2CO \tag{6.4}$$

そこで、転換率 X を式(6.5)で定義する。ここで、*W-Ash* はチャー中の有機質の重量、$W\text{-}W_c$ は時間 *t* までにガス化したチャーの重量である。

$$X = \frac{W - W_c}{W - Ash} \tag{6.5}$$

図 6.6 に大同炭とマリナウ炭のガス化ステージにおける温度と転換率との関係を示す。全体的な傾向としてマリナウ炭が大同炭より低温側でガス化が起こりガス化性が高い。また、両石炭とも高比重区分ほど低温側でガス化が見られガス化性が高いことがわかる。

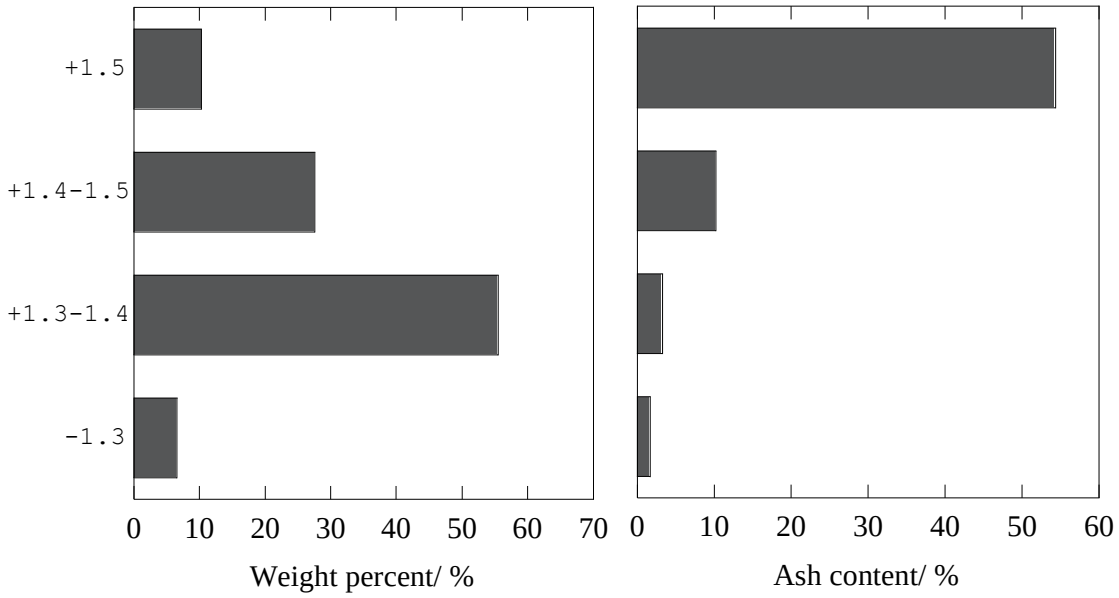
表 6.1(a)、6.1(b) に灰の構成成分の酸化物表記による含有量を示す。その値を比重区分でのパーセンテージに換算したのが表 6.2(a)、6.2(b) である。また、XRD 分析結果を図 6.7(a), 6.7(b)に示す。大同炭に関して、全ての区分において Si と Al が主要成分であり灰分の約 70-80%を占めどの比重領域にも均等に分布していることから、比重分離できないことが分かる。Fe は Pyrite 由来で、高比重区分に多く分布していることから比重分離で除去が可能である。S は低比重ほど多く Fe と異なる分布を示すことから、Pyrite 以外の形態おそらく有機硫黄と考えられる。Ca, Na も低比重区分に偏っているので、微粒状またはイオン交換性として分布していると考えられる。マリナ

ウ炭に関しては、Si, Al は高比重区分に偏在していることから比重選別で分離が可能である。Fe は Hematite 由来で、低比重区分に多く含まれる。S は大同炭と同様、低比重ほど多いことからおそらく有機硫黄と考えられる。Ca, Na, Mg も低比重区分に偏っているので、微粒状またはイオン交換性として分布していると考えられる。

このように、低比重区分に微粒状あるいはイオン交換性のアルカリ金属、アルカリ土類金属が偏在するのは両石炭試料とも同じであるが、マリナウ炭ではさらに Hematite も低比重区分に偏在し、これらはガス化触媒として働く（Radovic, 1984; Walker, 1983; Freund, 1985; McKee, 1985; Grigore, 2012）。一方、大同炭の全比重領域にわたって分布するシリカはガス化の際これら金属類と反応してシリケートを作り触媒能を失活させる（Dupont, 2011; Risnes, 2003）。

原炭と浮沈試験産物のマセラル分析結果を表 6.3 に示す。原炭は、大同炭が inertinite に富みマリナウ炭は vitrinite に富む。文献によると、vitrinite が inertinite より反応性に富む（Kalkreuth, 2013; Roberts, 2015）ことが知られており、これらのことが総合的に働き、全体的な特徴としてマリナウ炭がより反応性が高くなったものと考えられる。また、それぞれの試料に目を向けると、共通して高比重区分ほど inertinite の含有量が高い。これは、vitrinite が inertinite より反応性が高いという文献の記述と矛盾する。そこで、灰中の触媒として働くアルカリ金属、アルカリ土類金属、Hematite が各フラクションにおいてどの程度含まれるか見てみると、大同炭では 0.09% (-1.3)、0.14% (+1.3-1.4)、0.31% (+1.4-1.5)、2.78 % (+1.5)、マリナウ炭では 1.42% (-1.3)、1.68% (+1.3-1.4)、2.60% (+1.4-1.5)、7.43% (+1.5)と、高比重区分ほど次第に含有量の増加が見られ、これが触媒として働いたために高比重区分ほど反応性が高くなったものと考えられる。

(a) 大同炭



(b) マリナウ炭

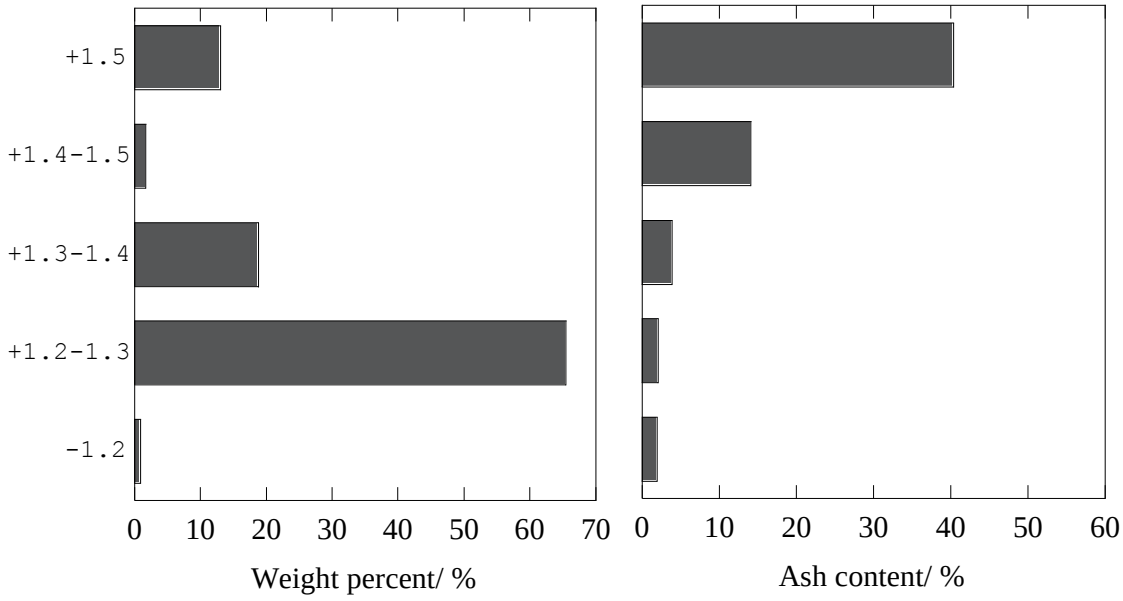
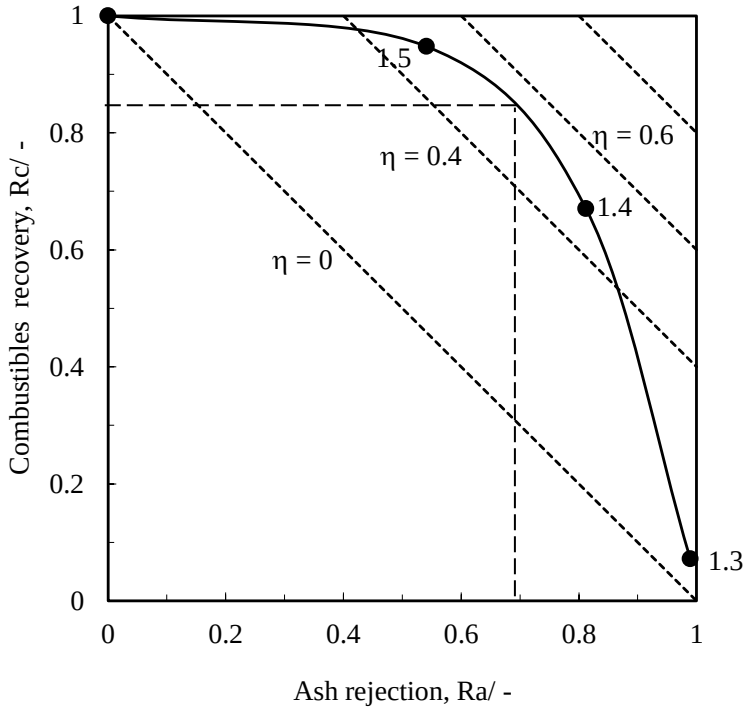


図 6.2　浮沈試験結果

(a) 大同炭



(b) マリナウ炭

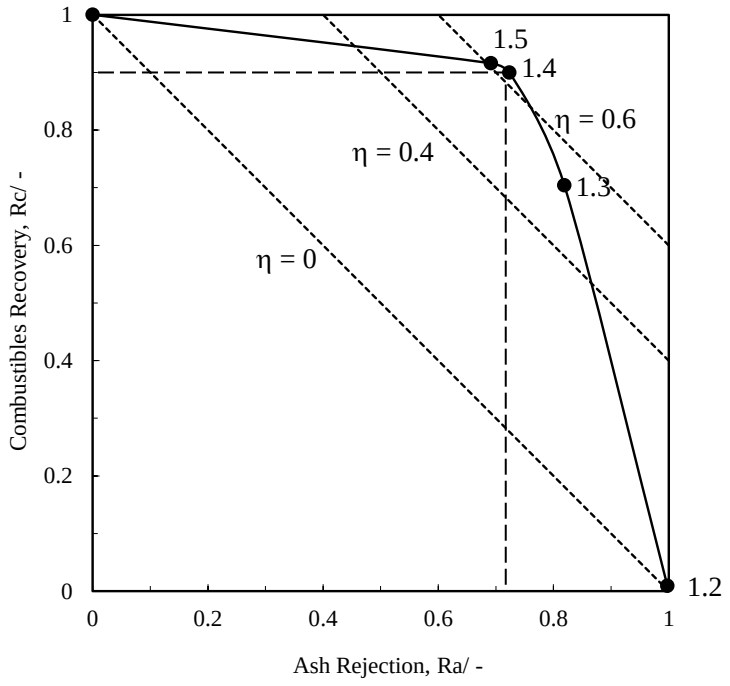
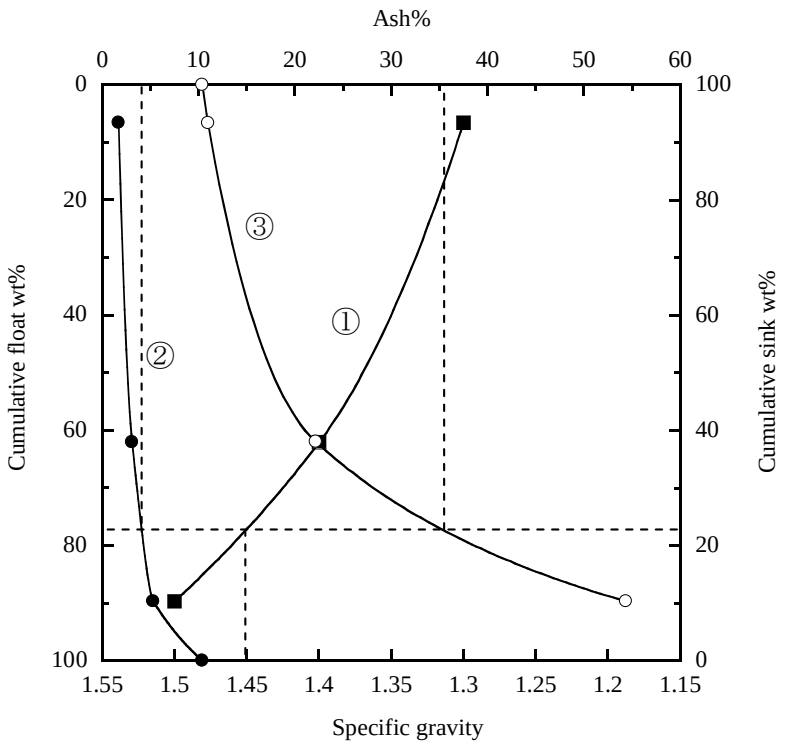


図 6.3　可燃分回収率と灰除去率

(a) 大同炭



(b) マリナウ炭

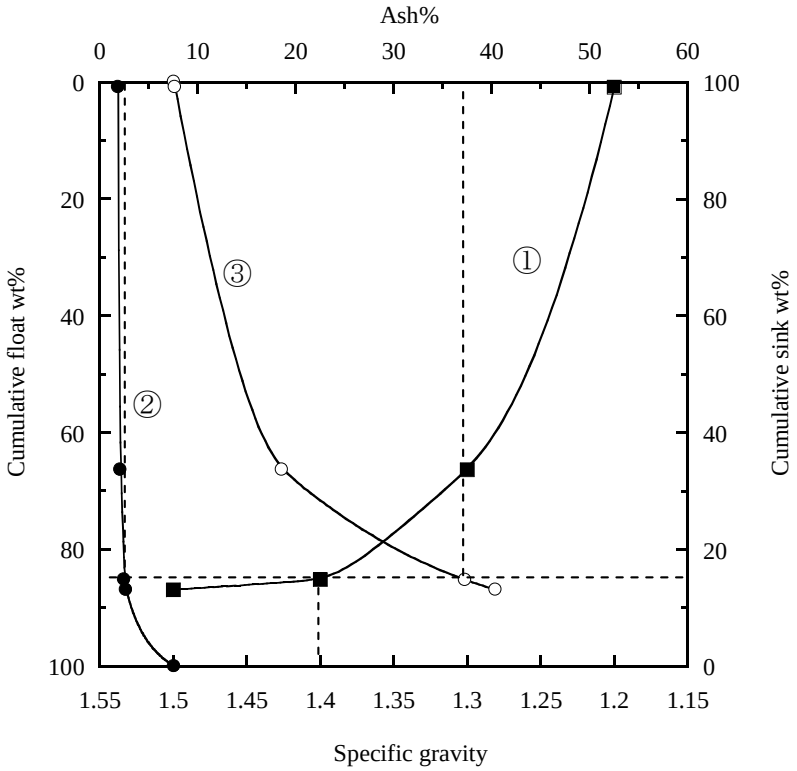


図 6.4　可洗曲線

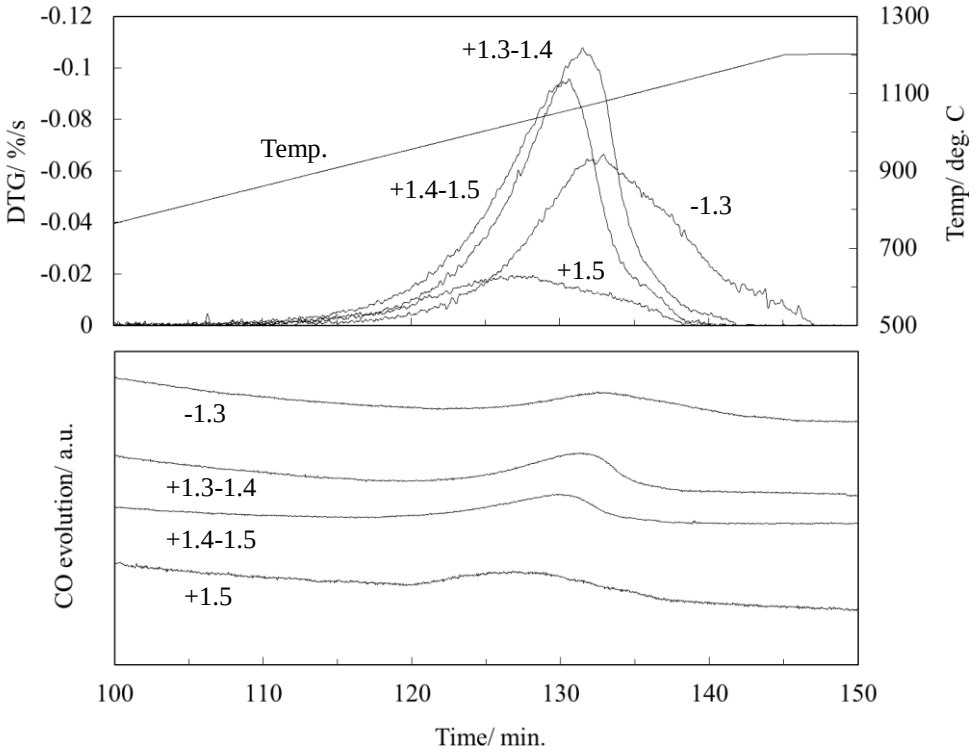


図 6.5　温度と反応速度及び CO 発生との関係（大同炭チャー）

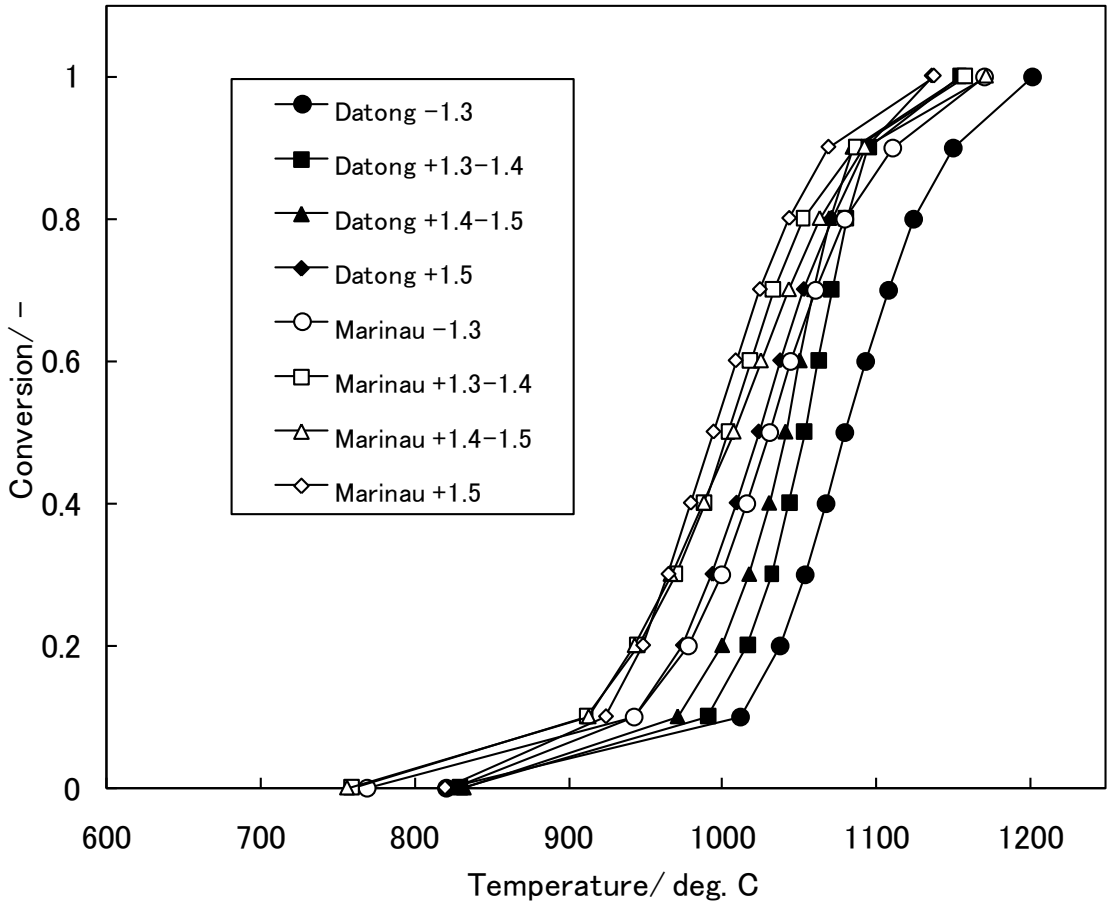


図 6.6　チャーガス化の温度と転換率の関係

表 6.1　灰構成成分の含有量（wt%)

(a) 大同炭

	-1.3	+1.3-1.4	+1.4-1.5	+1.5	Raw
Na_2O	1.8	1.5	0.5	0.8	0.0
MgO	0.3	0.3	0.2	0.5	0.4
Al_2O_3	21.5	23.9	27.9	24.6	25.7
SiO_2	47.5	58.2	56.3	50.9	52.7
P_2O_5	1.0	1.3	0.8	0.6	0.8
SO_3	14.9	6.2	4.5	6.5	7.3
K_2O	0.6	0.5	1.2	2.4	1.4
CaO	2.5	1.8	1.2	1.4	2.0
Fe_2O_3	4.4	4.4	6.4	11.2	8.3
TiO_2	3.8	1.4	0.9	0.8	1.0
Others	5.5	1.9	1.1	1.1	1.3

(b) マリナウ炭

	-1.3	+1.3-1.4	+1.4-1.5	+1.5	Raw
Na_2O	4.7	9.8	2.9	0.7	1.3
MgO	2.2	1.1	1.1	1.0	1.9
Al_2O_3	18.7	22.5	26.9	26.2	23.0
SiO_2	14.1	23.7	44.9	58.8	38.9
P_2O_5	0.1	0.9	0.4	0.1	0.4
SO_3	17.3	19.9	6.5	1.2	10.4
K_2O	1.0	1.2	2.6	3.8	2.4
CaO	5.2	4.4	2.2	0.8	4.5
Fe_2O_3	34.2	14.5	10.2	6.0	15.1
TiO_2	1.0	1.5	2.1	1.3	1.3
Others	2.6	2.0	2.3	1.5	2.1

表 6.2　灰構成成分の比重区分に占める割合（wt%）

(a) 大同炭

	-1.3	+1.3-1.4	+1.4-1.5	+1.5	Raw
Na_2O	0.03	0.05	0.06	0.46	0.00
MgO	0.01	0.01	0.02	0.26	0.05
Al_2O_3	0.38	0.81	2.89	13.54	2.85
SiO_2	0.84	1.98	5.83	28.02	5.85
P_2O_5	0.02	0.04	0.08	0.35	0.09
SO_3	0.26	0.21	0.47	3.60	0.81
K_2O	0.01	0.02	0.12	1.30	0.16
CaO	0.04	0.06	0.12	0.76	0.23
Fe_2O_3	0.08	0.15	0.66	6.17	0.92
TiO_2	0.07	0.05	0.09	0.46	0.11
Others	0.10	0.06	0.11	0.60	0.15
AAEM	0.09	0.14	0.31	2.78	0.43

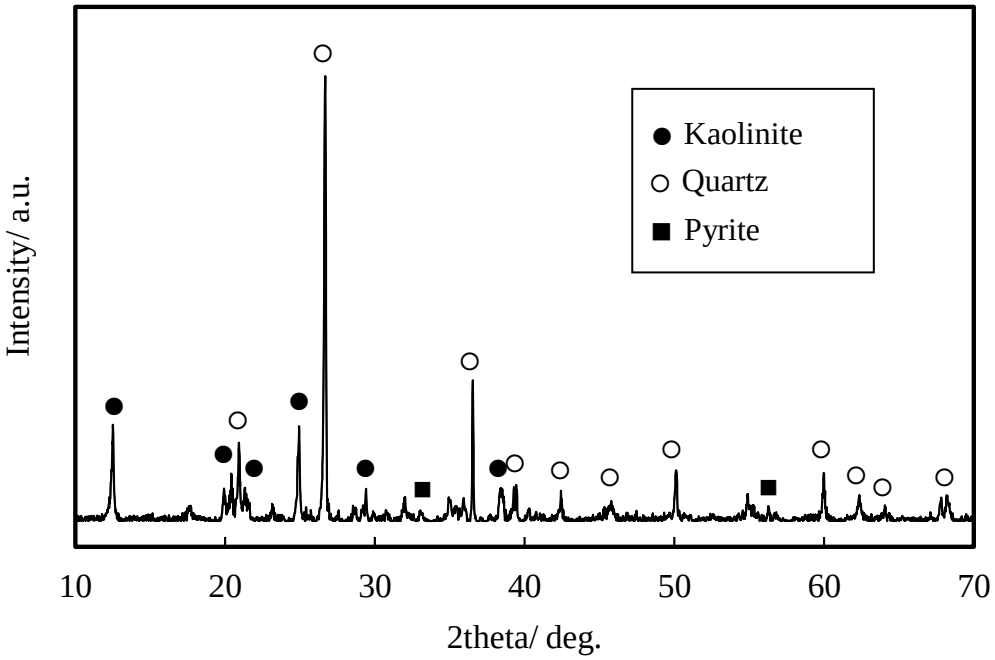
AAEM: Alkali and alkali earth metals

(b) マリナウ炭

	-1.3	+1.3-1.4	+1.4-1.5	+1.5	Raw
Na_2O	0.14	0.53	0.39	0.41	0.11
MgO	0.06	0.06	0.15	0.61	0.16
Al_2O_3	0.56	1.22	3.69	16.01	1.93
SiO_2	0.42	1.28	6.15	35.93	3.27
P_2O_5	0.00	0.05	0.06	0.08	0.03
SO_3	0.52	1.07	0.89	0.73	0.87
K_2O	0.03	0.07	0.36	2.29	0.20
CaO	0.15	0.24	0.30	0.48	0.38
Fe_2O_3	1.03	0.78	1.40	3.64	1.27
TiO_2	0.03	0.08	0.28	0.78	0.11
Others	0.08	0.11	0.31	0.93	0.18
AAEM + H	1.42	1.68	2.60	7.43	2.12

AAEM+H: Alkali and alkali earth metals, and Hematite

(a) 大同炭



(b) マリナウ炭

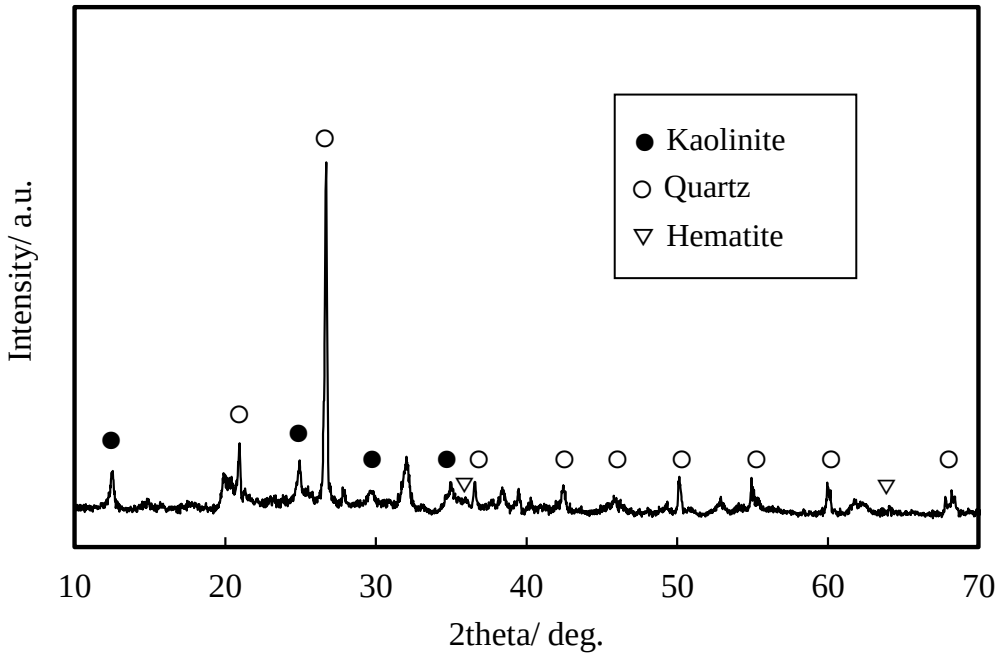


図 6.7　灰の XRD スペクトル

表 6.3　各比重区分のマセラル分析結果（wt%）

(a) 大同炭

	Vitrinite	Exinite	Inertinite				
			Micrinite	Macrinite	Sclerotinite	Fusinite	Semi-fusinite
Raw	35.2	0.6	0.6	1.4	0.0	6.6	55.6
-1.3	90.2	2.2	1.6	0.2	0.0	0.4	5.4
+1.3-1.4	11.6	1.0	1.2	2.0	0.0	6.0	78.2
+1.4-1.5	31.6	0.0	2.6	0.8	0.0	9.4	55.6
+1.5	21.0	0.0	0.4	2.0	0.0	5.6	71.0

(b) マリナウ炭

	Vitrinite	Exinite	Inertinite				
			Micrinite	Macrinite	Sclerotinite	Fusinite	Semi-fusinite
Raw	94.8	1.8	0.0	0.2	1.2	0.2	1.8
-1.3	94.0	3.8	0.4	0.0	1.0	0.0	0.8
+1.3-1.4	87.2	1.6	0.2	0.2	1.8	0.0	9.0
+1.4-1.5	63.3	0.4	0.8	0.8	0.0	0.2	34.4
+1.5	74.7	0.0	1.7	1.0	0.0	0.7	21.8

6.3.2　水熱処理炭のガス化

水熱処理炭を CO_2 回収型石炭ガス化複合発電（IGCC）に利用することを考慮すると、その CO_2 ガス化性を明らかにすることは有益である。図 6.8 に TG を用いたガス化試験で得られた重量減少曲線を示す。水熱処理の温度が高いほどガス化がより高温側で起こるようになり、ガス化反応性が低下することが分かる。Morimoto らはパーコレータ型の流通式装置を用いて水熱処理を行い、350℃改質炭と原炭の CO_2 ガス化性を比較した結果 350℃改質炭の方がより低温で反応しガス化性が高いという結果を示した（Morimoto, 2009）。今回の我々の結果は、Morimoto らの結果と逆の傾向を示し興味深い。Laurendeau らによると、処理した石炭では官能基が破壊され減少することから、熱処理の条件が厳しくなるほどイオン交換性陽イオンが減ることとなりチャーガス化性は低下する（Laurendeau, 1978）。熱処理と水熱処理の違いはあるものの、第 5 章で、高温処理ほど芳香族成分が増えるとともに酸素含有率の低下を示したことから、石炭化の進行に伴い含酸素官能基が減少しイオン交換性陽イオンが減ることでガス化反応性が低下したものと考えられる。また、Zeng らは褐炭に対して過熱水蒸気改質と MTE (Mechanical Thermal Expression) を実施し、得られた改質炭のチャーの空気中でのガス化特性について詳細に検討した。彼らは特にアルカリ・アルカリ土類金属の触媒能に着目し、改質条件が厳しくなるほど改質炭の反応性が低くなるのは改質過程にこれら金属類が消失するためであるとした（Zeng, 2007）。

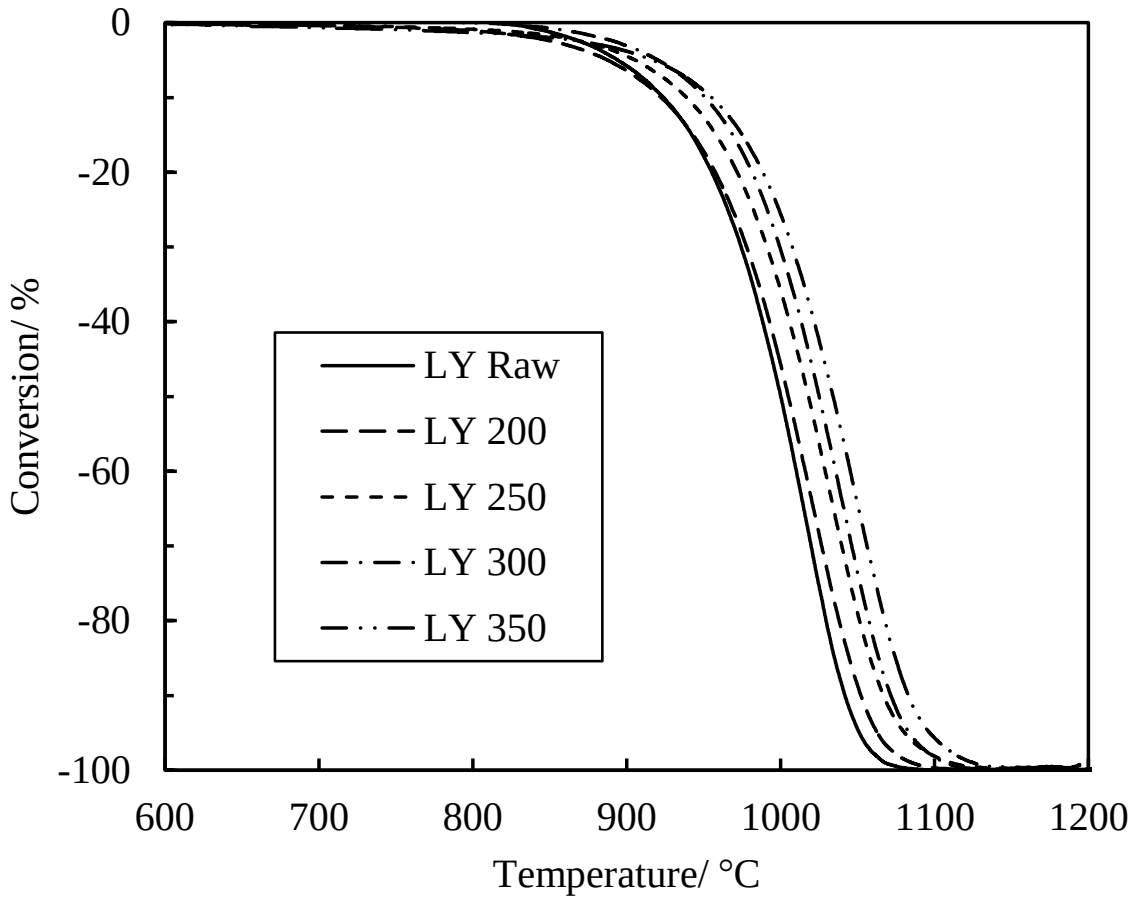


図 6.8　改質温度によるガス化性の違い

6.3.3　アルカリ水熱処理によるガス化性の改善

そこで、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の触媒効果に着目し、水熱処理の際炭酸カリウムを添加し高温高圧の熱水によりカリウムイオンが石炭の有機質の中に侵入し、その後のガス化性を改善することを期待した。処理温度は個体歩留まりとエネルギー回収率の点で有利な 250℃に設定した。アルカリ添加水熱処理産物を TG による前述の方法でチャー化、ガス化した結果を図 6.9 に示す。触媒なしの場合と比較すると、明らかにアルカリ添加によってガス化が容易に起こるようになり、添加濃度が高いほどより低温側でガス化反応が見られ触媒効果が確認できた。次に、転換率 0.5 でのガス化速度のアレニウスプロットを図 6.10 に示す。それぞれの処理条件の回帰直線はアルカリ添加量が多くなるにつれて低温側に移っていることからアルカリ触媒の効果は明らかである。それぞれの回帰関数から 1/T = 0.0008 でのガス化速度を算出し、触媒無添加の場合と比較した（図 6.11）。併せて同図には、灰分とその構成元素のうちアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量を示した。触媒無添加（LY250）の場合と比較して、アルカリ添加 50ppm、100ppm、500ppm の場合ガス化速度はそれぞれ 1.75 倍、2.35 倍、2.62 倍になった。しかしながら、前述のアルカリ添加のうち 50ppm、100ppm 濃度では、固体産物の灰分は原炭のそれよりむしろ低い値を示した。図中に示した 4 元素のうちカリウムは水熱処理の際のアルカリ添加量が反映しているので、添加量に応じた量のカリウムイオンが石炭粒子に侵入しているものと考えられるが、同時に元々含まれる灰の一部は液相に溶け出し、これが完全には相殺されないために原炭よりも灰分が低下したものと考えられる。このように低濃度のアルカリ水熱処理は改質炭の灰分をむしろ減少させつつガス化性を改善できることが分かった。

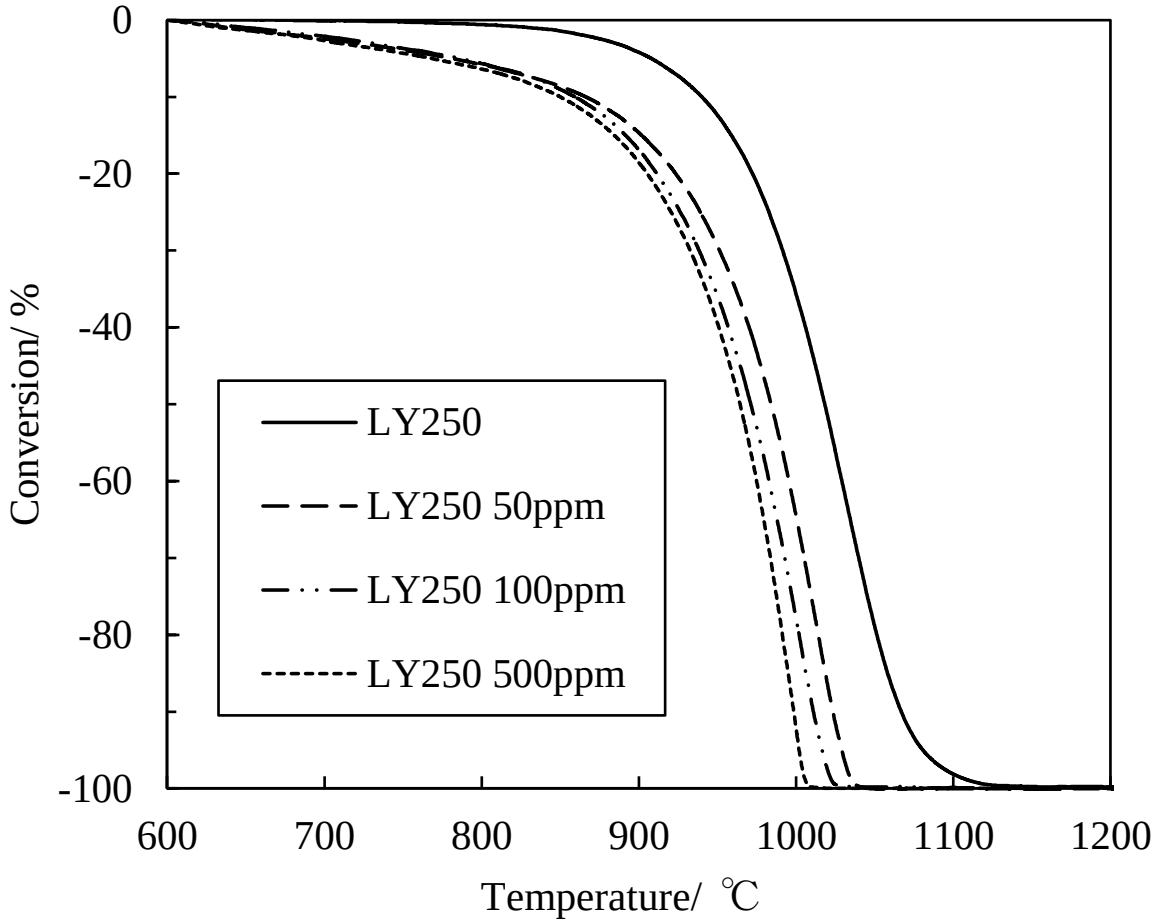


図 6.9　アルカリ添加濃度のガス化性への影響

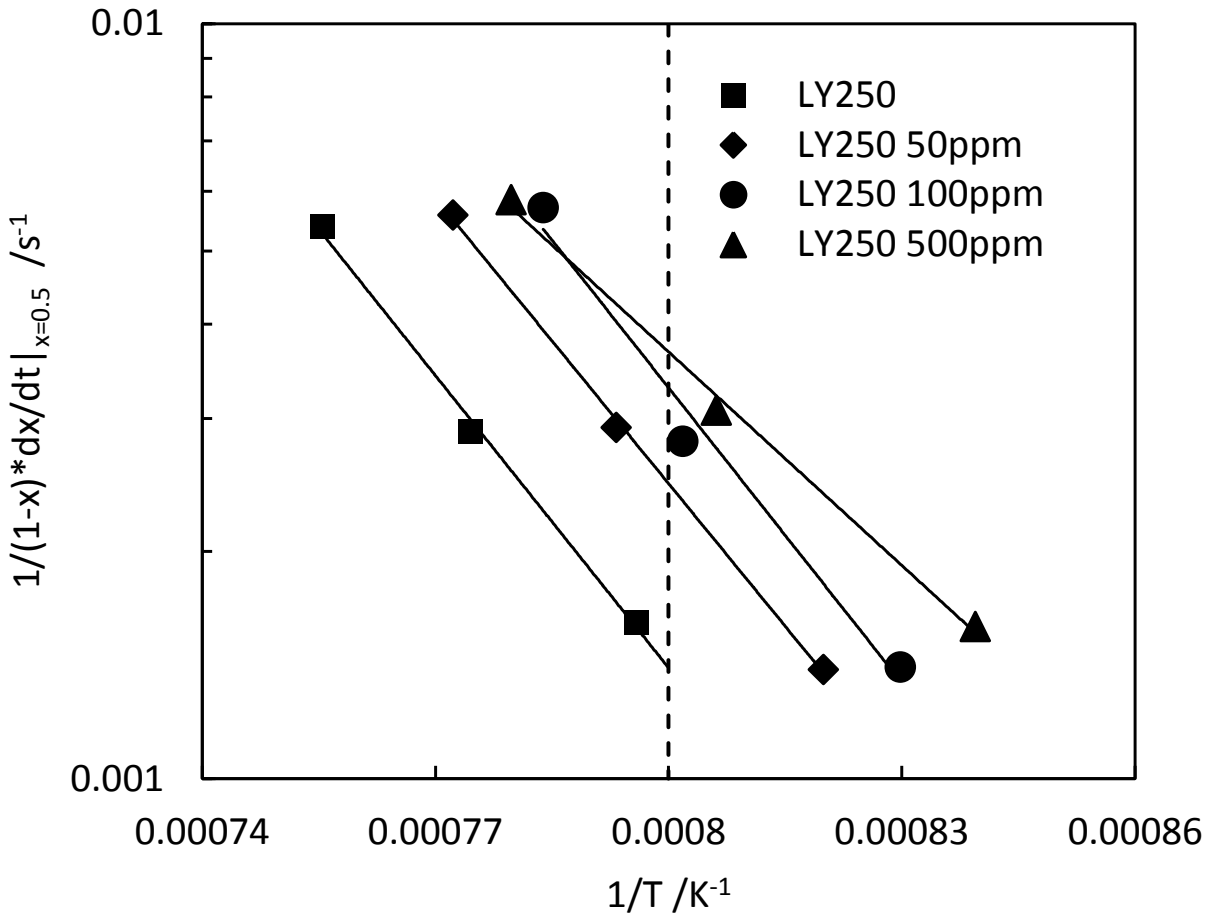


図 6.10　転換率 0.5 でのガス化速度のアレニウスプロット

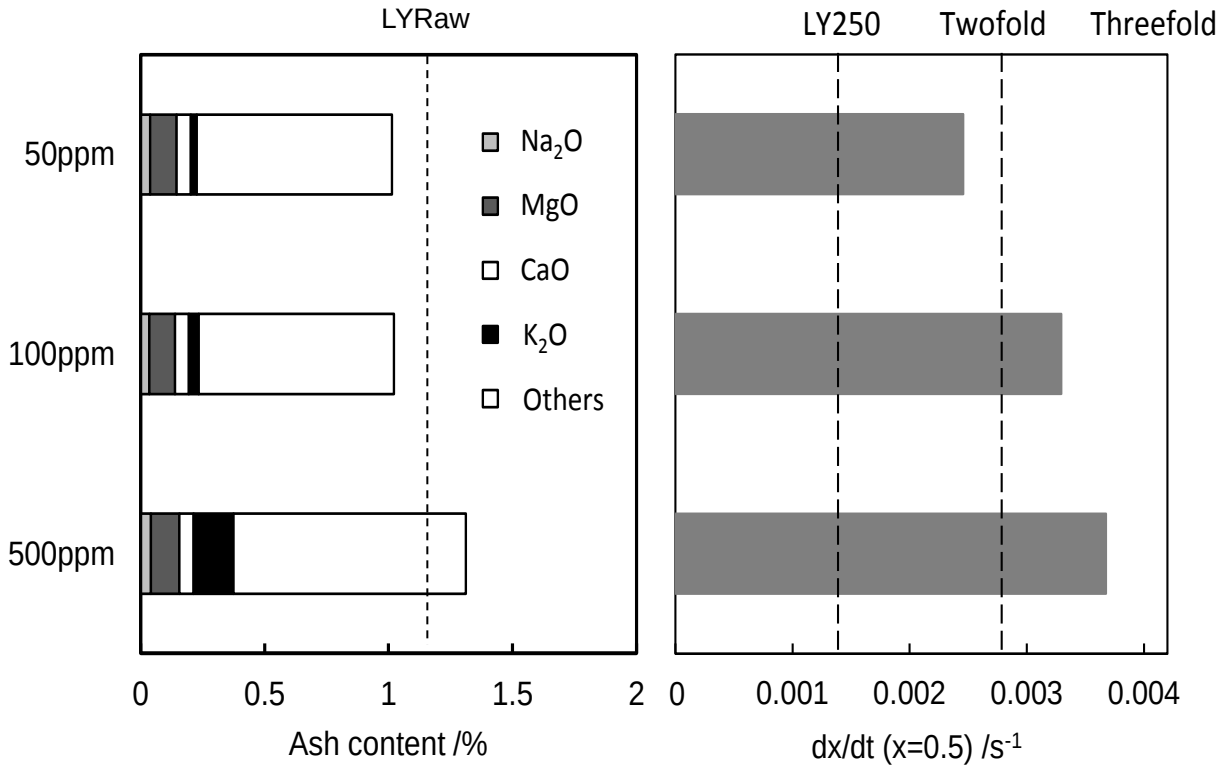


図 6.11　1/T=0.0008 (T=1250 K)でのガス化速度と灰成分

6.4　まとめ

はじめに最も基本的な石炭の前処理の一つである重液選別を行い、選別成績の評価と選別がガス化に与える影響について検討した。次に水熱処理（200～350℃）で得られた改質炭の処理温度の影響について調べ、最後にガス化性改善のための試みとしてアルカリ水熱処理を検討した。その結果、炭種により性状は大きく異なり、大同炭は inertinite に富み、vitrinite に富むマリナウ炭より全体的に比重が高いことが分かった。分離効率は、大同炭が比重 1.45 のとき最も高く 70%の灰分が取り除かれ 85%の可燃分が回収されるのに対し、マリナウ炭は比重 1.4 のとき最も高く灰除去率は 72%、可燃分回収率は 94%であった。ガス化性は、全体的な傾向としてマリナウ炭が大同炭よりガス化性が高く、両試料とも高比重区分ほどガス化性が高くなった。灰成分のうちガス化触媒に関しては、両試料とも高比重区分にアルカリ金属、アルカリ土類金属が偏在し、さらにマリナウ炭では Hematite も高比重区分に偏在した。比重区分毎のマセラルは、両試料とも高比重区分ほど多孔質な形状の Semi-fusinite が多かった。これら触媒とマセラルの分布がガス化性の特徴を決定づけたものと考えられる。水熱処理により改質した改質炭は、高温で処理するほどガス化性が低くなった。そこで、水熱処理の際アルカリを添加したところ、添加量が増えるほどガス化性は改善され、100ppm ではガス化速度が触媒無添加の場合と比較して 2.35 倍になるが灰分はむしろ原炭より低くなった。

参考文献

Dupont, C, Nocquet, T, Augusto, J, Costa, DJA Jr., Verne-Tournon, C: Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements, Bioresource Technology, 102, 9743-9748, 2011.

Freund, H: Kinetics of Carbon Gasification by CO_2, Fuel, 64, 657–660, 1985.

Grigore, M, Sakurovs, R, French, D, Sahajwalla, V: Properties and CO_2 reactivity of the inert and reactive maceral-derived components in cokes, International Journal of Coal Geology, 98, 1-9, 2012.

Hayashi, J, Kudo, S, Kim, HS, Norinaga,K, Matsuoka, K, Hosokai, S, Low-Temperature Gasification of Biomass and Lignite: Consideration of Key Thermochemical Phenomena, Rearrangement of Reactions, and Reactor Configuration, Energy & Fuels, 28, 4-21, 2014.

Kalkreuth, W, Lunkes, M, Oliveira, J, Ghiggi, ML, Osorio, E, Souza, K, Sampaio, C H, Hidalgo, G: The lower and upper coal seams of the Candiota Coalfield, Brazil — Geological setting, petrological and chemical characterization, and studies on reactivity and beneficiation related to their combustion potential, International Journal of Coal Geology, 111, 53-66, 2013.

Kim, HS, Kudo, S, Norinaga, K, Hayashi, J, Preparation and Steam Gasification of Fe-Ion Exchanged Lignite Prepared with Iron Metal, Water, and Pressurized CO_2, Energy & Fuels, 28, 5623-5631, 2014.

Laurendeau, NM: Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion, Progress in Energy and Combustion Science, 4, 221-270, 1978.

Li, CZ, Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal, Fuel, 86, 1664-1683, 2007.

McKee, DW, Spiro, CL, Kosky, PG, Lamby, EJ: Eutectic Salt Catalysts for Graphite and Coal Char Gasification, Fuel, 64, 805–809, 1985.

Morimoto, M, Nakagawa, H, Miura, K: Low rank coal upgrading in a flow of hot water, Energy & Fuels, 23, 4533-4539, 2009.

Quyn, DM, Wu, H, Hayashi, J, Li, CZ, Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IV. Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity, Fuel, 82,

587-593, 2003.

Radovic, LR, Walker Jr, PL, Jenkins, RG: Catalytic Coal-Gasification - Use of Calcium Versus Potassium, Fuel, 63, 1028–1030, 1984.

Risnes, H, Fjellerup, J, Henriksen, U, Moilanen, A, Norby, P, Papadakis, K, Posselt, D, Sorensen, LH: Calcium addition in straw gasification, Fuel, 82, 641-651, 2003.

Roberts, MJ, Everson, RC, Neomagus, HWJP, Niekerk DV, Mathews, JP, Branken, DJ: Influence of maceral composition on the structure, properties and behaviour of chars derived from South African coals, Fuel, 142, 9-20, 2015.

Walker, PL, Matsumoto, S, Hanzawa, T, Muira, T, Ismail, IMK: Catalysis of Gasification of Coal-Derived Cokes and Chars, Fuel, 62, 140–149, 1983.

Wills, BA: Mineral Processing Technology 4th ed., 420-456, Pergamon Press, Oxford, 1988.

Ye, DP, Agnew, JB, Zhang, DK: Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies, Fuel, 77, 1209-1219, 1998.

Zeng, C, Clayton, S, Wu, H, Hayashi, J, Li, CZ: Effects of dewatering on the pyrolysis and gasification reactivity of Victorian brown coal, Energy & Fuels, 21, 399-404, 2007.

木村英雄、藤井修治：石炭化学と工業，三共出版，東京（1979）

日本瓦斯協会、都市ガス工業　製造・精製編、日本瓦斯協会、491, 1973.

馬場有政、本田英昌、照井秋生、吉田雄次、太刀川正一郎、川村紹雄、 石炭化学工業、産業図書、161, 1960

第７章　結論

世界的に見て石炭の需要は大きく、石油、天然ガスと並んで主要な一次エネルギー資源の一つである。しかしながら、世界的な石炭貿易の主流は石炭可採埋蔵量の半分を占めるに過ぎない高品位炭であり、さらには石炭の二酸化炭素排出原単位は化石エネルギー中最も高い。かといって低品位炭に目を向けると、含水率が高く発熱量が低く乾燥させると自然発火の危険性が高くなるために十分に有効利用されているとは言い難い。一方で、バイオマスはカーボンニュートラルな特性を持ち、熱帯のプランテーションなど均一で大量のバイオマス廃棄物を発生させる地域もあるが、低品位炭と同様なマイナスの特性を持っている。

水熱処理はその強力な加水分解反応と重合反応により無触媒で有機物を分解・炭化でき、また、含水率の高いバイオマスや低品位炭に適用する場合これらが包含する水を反応媒体として利用できるため乾燥工程が不要となるなど、他のシステムより効率の高い変換システムを構築できる可能性がある。そこで本研究では水熱処理をキーテクノロジーとして、バイオマスと低品位炭を出発原料としその分解挙動から高品位な改質炭の製造、ガス化までを検討した。

第２章において、木質系バイオマスとして杉、EFB を低品位炭としてベルガ炭を用い、多波長検出器を組み込んだ流通式装置により加圧熱水中での分解挙動を調べた。その結果、190℃でヘミセルロースが 240℃でセルロースが分解をはじめリグニンは非常にゆっくりと分解されることが分かった。バイオマスと低品位炭の混合系では、低品位炭の割合が増えるほど TOC の減少割合が増加し、バイオマスから分解抽出された液相成分が低品位炭の多孔性により一部吸着された。バイオマスの水熱処理では液相に抽出された有機分が重合により炭化・析出しスケールを生成するが、低品位炭との混合水熱処理により低品位炭の吸着能によってスケールを抑制する可能性を示唆した。また、吸光度と TOC との関係から、吸光度のオンラインモニタリングから TOC

を概略予測できることがわかった。

第３章では、低品位炭素資源のうちバイオマス成分が残存するピート及びピート化木に焦点を当て、200℃の水熱処理による高付加価値ケミカルの抽出と超音波前処理による回収率の向上を検討した。水熱処理において、グルコースはセルロースの、キシロースは主にヘミセルロースの加水分解産物である。これら単糖は更に分解して有機酸に変化する。ピートに関して、15%のセルロースがグルコースとして抽出され、セルロースとヘミセルロース合計量の約 40%が単糖として、約 15%が有機酸として抽出された。一方、ピート化木は、グルコース、単糖、有機酸の回収率はそれぞれ 0.8 %, 7.7 %, 0.9 %であった。これは、ピートでは過半数のセルロースとヘミセルロースが分解され糖又は有機酸として抽出されるのに対し、ピート化木ではこれらのほとんどが未反応のまま固体残渣中に残存することを意味している。このピート化木からの糖の回収率を改善するために超音波前処理を検討した結果、超音波照射がセルロースのような強固な結晶構造を持たないヘミセルロースに特に効果的で、熱水分子の侵入が容易になったことで加水分解が促進したものと考えられる。また、超音波照射ではキャビテーションの流体動力学的な剪断力と音響化学的反応により細胞が分解されるが、それは 200kHz の周波数が効果的で、そのとき回収率は最も高い値を示した。

第４章では、ベンチスケールの連続式水熱処理装置を用いて、低品位炭とバイオマスの混合水熱処理を行い、固体残渣の高品位燃料化を検討した。試料には杉とベルガ炭を選定し、スラリー濃度 10 wt%、スラリー供給量 10 kg/h、温度 300 ℃、圧力 12 MPa、改質時間 30 分の条件で実験を行った結果、液相にはバイオマス由来のグルコース、キシロースから HMF、2-FA を経由して生成した乳酸と酢酸が大量に含まれ TOC の約 3 割を占めた。固相については、石炭単独のとき歩留り約 90%、固定炭素約 52%だったものが、バイオマス混合比が高くなるに従い小さくなり、杉単独ではそれぞれ約 50%、約 42%となり石炭と比較してバイオマスが分解しやすいことを示した。そこで、処理炭の固定炭素と揮発分を原料と比較したところ、固定炭素は増加、揮発分は減少

し、水熱処理により揮発分が分解しその一部が重合によって固定炭素に変化したものと考えられる。揮発分の減少量は、石炭単独のとき原料中揮発分の 19.4 %に相当する 10.1%、バイオマス単独のときは原料中揮発分の 67.6 %に相当する 57.8 %となった。FT-IR スペクトルの変化を見ると、バイオマスが劇的に変化し OH 基の大幅な減少とセルロースに由来するピークの消滅、芳香族ピークの増加が見られ、上述のように、混合水熱処理において分解された揮発分の一部が固定炭素に変化する反応では、新たに芳香族化合物ができることが考えられた。総発熱量は無水無灰基準では混合比にかかわらずほぼ一定値 7300 kcal/kg を示し、バイオマスの有機質が石炭と同等となり混合比による総発熱量の不均一化が改善されることが分かった。

次に第 5 章では、様々な処理温度で水熱処理を行い、処理温度によって改質炭の性状がどのように変化するのか調べた。試料にはオーストラリア褐炭のロイヤング炭を選定し、500ml のオートクレーブに 10%濃度のスラリー300g を仕込み 2MPa の窒素パージの後、設定温度に到達してから 30 分保持した。その結果、処理温度が高くなるに従い固体歩留まりは低下するが逆に炭素量は増加し、エネルギー回収率のためには低温処理が、より高品位な燃料を追求する場合は高温処理が有利であることが分かった。平衡水分測定の結果から、300℃以上では湿度の変化の影響を受けず改質炭の平衡水分は常に低い値を示すようになり、親水性の強い褐炭が十分に疎水性に改質されたことを示した。その結果、平衡水分を考慮した有効発熱量は処理温度が高いほど高くなり、かつ 300℃以上では平衡水分と同様湿度の変化の影響を受けなくなった。これらの傾向は固体 NMR 分析結果から説明でき、芳香族炭素指数が増加することによりもたらされたことが分かった。自然発火性についても低品位炭に本質的に備わるものであるが、TG 分析の結果、処理温度が高いほど改質炭の酸化反応が高い温度で起こるようになり自然発火性が抑制されることを確認した。

第 6 章では、石炭の前処理として水熱処理と共に重液選別も考慮に入れ、それらが改質炭の CO_2 ガス化性に与える影響について検討した。まず重液選別では、大同炭は

重液の比重が 1.45 のとき分離効率が最も高くなり、70%の灰分の除去と 85%の可燃分の回収が達成され、歩留まり 77%で灰分 4%の精炭が Float として回収された。マリナウ炭では最大分離効率を示したのは液比重 1.4 の場合で、そのとき灰除去率 72%、可燃分回収率 90%で、灰分 2.5%の精炭が 85%の歩留まりで回収されることが分かった。ガス化性に関しては、全体的な傾向としてマリナウ炭が大同炭よりガス化性が高く、両石炭とも高比重区分ほどガス化性が高くなった。これは、マリナウ炭が高活性な vitrinite に富み大同炭が低活性な inertinite に富むこと、両試料とも高比重区分に触媒となるアルカリ金属、アルカリ土類金属が偏在するのに加えマリナウ炭では Hematite も高比重区分に偏在すること、また、両試料とも高比重区分ほど多孔質な形状の Semi-fusinite が多いことがガス化性の特徴を決定づけたものと考えられる。水熱処理により改質した改質炭は、高温で処理するほどガス化性が低くなったが、これはアルカリ水熱処理で改善され、100ppm 添加のときガス化速度は触媒無添加の場合と比較して 2 倍以上になり灰分はむしろ原炭より低くなった。

以上の結果より、低品位炭、低品質炭、バイオマスなどの低品位炭素資源に対して適した前処理を行うことで、高付加価値ケミカルを抽出するのみならず、マイナスの性状を改善した高カロリーで高ガス化性の固体燃料を製造できる可能性を示すことができた。

謝　辞

本論文を作成するに当たりこの研究の始まりから終始変わらぬご指導、ご助言を頂いた九州大学大学院工学研究院・平島剛教授には深く感謝の意を表します。

本論文の作成に当たり数多くの有益なご教示、ご助言を賜りました論文調査委員会委員の九州大学大学院工学研究院・笹木圭子教授、九州大学先導物質化学研究所・林潤一郎教授、九州大学大学院工学研究院・沖部奈緒子准教授に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり終始多くのご助言を賜りました佐賀大学農学部・熊谷聡博士に感謝の意を表します。

常に暖かい励ましを頂きました九州大学資源処理環境修復工学研究室の皆様に心から御礼申し上げます。