

No.29 穏和な溶剤処理による褐炭、泥炭、バイオマスの脱水・改質

(京都大)Xian LI、(JGSEE)Janewit WANNAPEERA、Nakorn WORASUWANNARAK、
(京都大)O蘆田隆一、三浦孝一

**Dewatering and Upgrading of Brown Coal, Peat, and Biomass
Utilizing Degradative Solvent Extraction at around 350°C**

Xian LI¹, Janewit WANNAPEERA², Nakorn WORASUWANNARAK²,
O Ryuichi ASHIDA¹, and Kouichi MIURA¹

(¹Department of Chemical Engineering, Kyoto University,

²The Joint Graduate School of Energy and Environment, Thailand)

SYNOPSIS: We have recently presented a novel method that not only dewateres but upgrades low rank coals. The method treats coal in non-polar solvent, such as 1-methylnaphthalene, at temperatures below 350°C, and separates the coal into extract, residue, and gaseous product consisting of CO₂ and a negligible amount of hydrocarbon gases at the treatment temperature. The extract is further separated into solvent-soluble fraction, Soluble, and solvent-insoluble fraction, Deposit, at room temperature. In this work twelve low-grade carbonaceous materials including a peat, various kinds of biomasses as well as low rank coals were upgraded and fractionated by this method. The results showed that the moisture in all the raw materials was completely removed without phase change. The raw materials were mainly separated into three solid fractions (Residue, Deposit and Soluble) without heating value loss for all the raw materials. The Solubles and Deposits were almost ash-free, and were respectively rather close to each other in chemical and physical properties regardless of the parent materials. Thus, it was shown that the proposed degradative solvent extraction method can effectively convert a wide range of low grade carbonaceous resources into solid fuels and low-molecular-weight compounds having rather similar chemical and physical properties.

1. 緒言

瀝青炭などの高品位炭の枯渇が懸念される中、褐炭などの低品位炭は埋蔵量が豊富であるため、今後エネルギー源や化学原料源として重要な位置を占めるようになると予測される。世界に広く分布する泥炭やバイオマス廃棄物といったさらに低品位の炭素資源もまた、高品位炭代替資源としての利用が期待される。しかし、これらの低品位炭素資源は一般に含水率が高く、その発熱量は小さい上、乾燥すると高い自然発火性を示すために輸送・貯蔵が困難であり、褐炭でも産炭地以外ではほとんど利用されていない。したがって、低品位炭素資源を高効率に脱水・改質する技術の開発が急務となっている。また、低品位炭素資源を化学原料源と捉えた場合には、現在化学原料源として利用されている石油を蒸留するように、改質物を成分に分離することが低品位炭素資源の高効率転換を行う上で鍵となると考えられる。

我々は、350°C 程度の穏和な条件において 1-メチルナフタレンなどの無極性溶剤中で褐炭を処理し脱水・改質する方法を提案し、褐炭から瀝青炭並みに改質された低分子量成分を大量に抽出分離すると同時に一般炭並みに改質された石炭を得ることに成功した¹⁾。本研究では、提案法を泥炭やバイオマスを含む種々の低品位炭素資源に適用し、提案法がそれらの脱水・改質に有効かどうかを検討した。

2. 実験

試料には、表 1 に示す試薬のセルロース (CE)、ヘミセルロース (HE)、リグニン (LN)、4 種のバイオマス (RS: Rice straw, NP: Napier grass, LC: Leucaena, EFB: Oil palm empty fruit bunch)、泥炭 (PE)、褐炭 (MM, LY)、および垂瀝青炭 (AD, TH) を用いた。

下部に口径 0.5 μm の SUS 製のフィルターを設けた容量 350 cm³ の SUS 製オートクレーブに、水分を含んだままの試料約 13 g-daf を充填し、1-メチルナフタレンを約 300 cm³ 導入した。350°C までオートクレーブを加熱後、1 h 保持し、その温度でフィルター下のバルブを開放することで抽出液と抽出されない成分 (Residue) をろ過分離した。取り出した抽出液を常温まで冷却、ろ過することにより、常温では析出する成分 (Deposit) と常温でも溶剤に可溶性成分に分離した。後者の成分について、ロータリーエバポレー

表 1 使用した試料の元素分析値および工業分析値

	CE	HE	LN	RS	NP	LC	EFB	PE	MM	LY	AD	TH
Ultimate analysis (wt%, d.a.f.)												
C	41.2	45.7	60.3	45.7	47.6	49.5	49.8	59.7	66.4	66.7	72.9	80.7
H	6.1	6.8	4.9	5.9	6.8	5.9	6.6	4.4	3.9	4.7	5.1	5.0
N	0.3	0.3	0.3	0.9	1.4	0.8	1.6	2.2	1.9	0.9	1.0	2.0
O+S(diff.)	52.4	47.2	34.5	47.5	44.2	43.9	42.0	33.7	27.8	27.7	21.0	8.2
Proximate Analysis (wt%, d.b.)												
VM	92.4	78.3	66.1	69.5	75.7	85.1	62.7	46.1	50.2	51.5	51.7	41.6
FC	7.6	20.3	20.6	11.4	16.9	14.1	22.0	40.2	24.0	47.0	46.5	50.2
Ash	0.0	1.4	13.3	19.1	7.3	0.8	15.4	13.6	25.8	1.5	1.8	8.2
Moisture (wt%, a.r.)												
	4.3	5.7	13.0	5.5	9.9	3.3	10.9	32.4	12.2	56.3	21.2	10.3

タで 140℃ において溶剤を除去した後に回収される固体成分を Soluble、溶剤とともに蒸発する成分を Liquid とした。

3. 結果と考察

まず、いずれの試料から得られた固体生成物も水分をほとんど含んでいなかった。本法では水の相変化を伴わずに水を試料から除くことができ、かつ処理後には溶媒と水をデカンテーションにより容易に分離できるため効率のよい脱水が行えるといえる。本法により各試料を処理した時の炭素収支を図 1 に示す。バイオマス、泥炭、褐炭の処理に伴い CO₂ や CO が生成しており、含酸素官能基の分解を伴い脱酸素（改質）が進行したことがわかるが、CO₂ と CO の生成による炭素のロスは多くても 1 割程度であった。泥炭、褐炭、亜瀝青炭では、20%～30%の炭素が Soluble に転化し、50%～60%の炭素が Residue として回収された。一方、バイオマス試料では、LN を除き、40%～60%もの炭素が Soluble に転化した。通常のバイオマスの熱分解では大量のタールを放出するため固体炭素収率は極めて小さいが、本法においてはバイオマス中の少なくとも 7 割以上の炭素を固体の生成物として回収したことになる。

Soluble の炭素含有率は 80.0～85.0%、水素含有率は 6.1～7.7% と、いずれの試料においても瀝青炭並

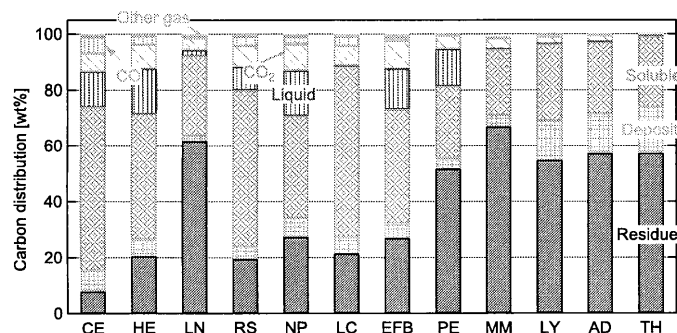


図 1 各生成物の炭素収率

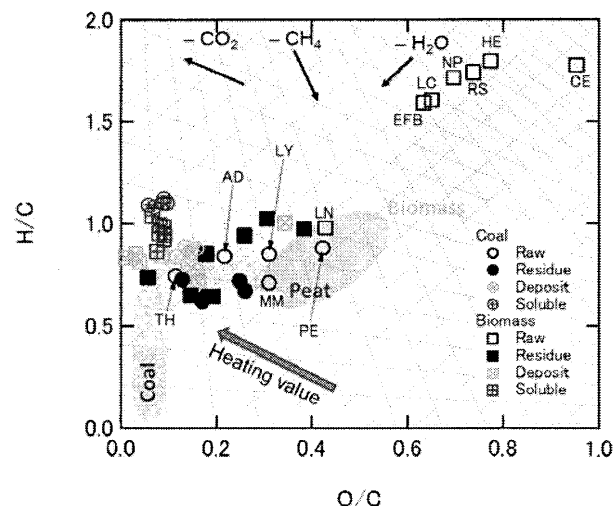


図 2 生成物の原子比 H/C 値と O/C 値の関係

みに改質された成分となっていることがわかった。さらに、図 2 の原子比 H/C 値と O/C 値の関係に示すように、大きく原子比の異なる低品位炭素資源から、ほぼ同じ原子比の Soluble や Deposit が得られることが明らかとなった。元素組成から原料と生成物の高位発熱量 HHV を見積もったところ、生成物の HHV の合計は、原料の HHV とほぼ変わらないか微増しており、本法が原料の熱量を失わない効率的な方法であることを示している。LD-TOFMS によって分子量分布を測定したところ、Soluble はいずれも分子量 500 以下、Deposit は分子量 800 以下の成分から成っており、それらの分子量分布は原料によらずほぼ同じであった。

図 3 には Soluble の熱重量分析、熱機械分析の結果を示す。Soluble の性状が原料種に依らないという、ここまでの結果を反映し、熱重量変化曲線、熱機械分析曲線ともに、異なる原料から得られた Soluble のものがすべてほぼ一致した。Deposit でも両分析結果は、ほとんど原料に依らなかった。また、Soluble は熱分解の始まる 400℃ 付近までに単なる揮発により 7 割前後もの重量を消失するほど、かつ 100℃ までに溶融するほど軽質であった。

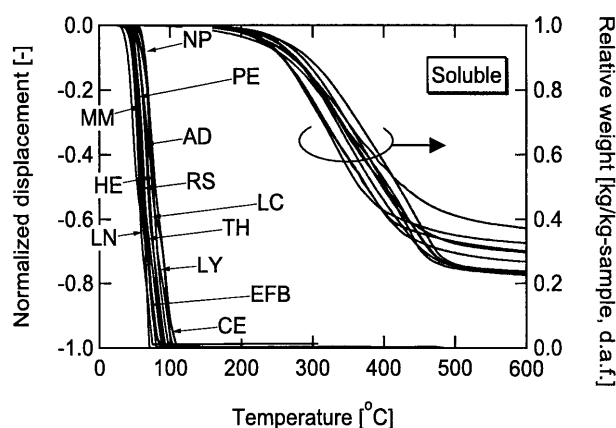


図 3 Soluble の熱重量変化曲線と熱機械分析曲線（窒素気流中、10 K/min）

4. 結言

バイオマス、泥炭、褐炭を含む各種低品位炭素資源を 1-メチルナフタレン溶剤中、350℃ で脱水・改質し、性状が炭種に依らない低分子量成分を大量に回収することに成功した。このような成分を回収できたことは、改質した低品位炭を、さらにエネルギー変換、あるいは化学原料へと転換する際に、プロセス上大きなメリットになると言える。さらに提案法は、いずれの低品位炭素資源に対しても、熱量を失わない高効率な方法であることが明らかとなった。【謝辞】回分抽出装置の製作においてご指導いただいた神戸製鋼所奥山氏に謝意を表す。

【参考文献】1) Ashida, R. et al., 26th Annual International Pittsburgh Coal Conference, 5-1 (2009)