

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4334857号
(P4334857)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O L 5/44 (2006.01)
B O 9 B 3/00 (2006.01)
C O 1 B 3/32 (2006.01)
C 1 O J 3/00 (2006.01)

C 1 O L 5/44 Z A B
B O 9 B 3/00 3 O 4 Z
C O 1 B 3/32 Z
C 1 O J 3/00 D

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-332190 (P2002-332190)	(73) 特許権者	000004411
(22) 出願日	平成14年11月15日(2002.11.15)		日揮株式会社
(65) 公開番号	特開2005-179379 (P2005-179379A)		東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(43) 公開日	平成17年7月7日(2005.7.7)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成17年8月19日(2005.8.19)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	特願2002-234987 (P2002-234987)	(74) 代理人	100108578
(32) 優先日	平成14年8月12日(2002.8.12)		弁理士 高橋 詔男
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオマスの改質方法及び改質バイオマス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素 / 炭素原子比が 0 . 5 以上のセルロース系バイオマスを、水の存在下、飽和蒸気圧以上の庄力、温度 2 5 0 ~ 3 8 0 、時間 5 ~ 1 2 0 分で改質処理して、前記バイオマスの酸素 / 炭素原子比を 0 . 3 8 以下にする改質工程、
改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程、
を有し、
前記改質反応物の固形成分の回収重量が、前記セルロース系バイオマスを 1 0 0 とした場合に 4 0 以上であり、前記改質反応物の固形成分の酸素 / 炭素原子比が 0 . 2 1 6 ~ 0 . 3 8 であることを特徴とするバイオマスの改質方法。

【請求項 2】

セルロース系バイオマスが植物系バイオマスである請求項 1 記載のバイオマスの改質方法。

【請求項 3】

改質処理後のバイオマスの酸素 / 炭素原子比が 0 . 3 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のバイオマスの改質方法。

【請求項 4】

セルロース系バイオマスがあらかじめ破碎され、水スラリーの状態に改質されることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のバイオマスの改質方法。

【請求項 5】

10

20

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の改質方法で改質されてなる改質バイオマス。

【請求項 6】

発熱量が 27 MJ/kg (6450 kcal/kg) 以上であることを特徴とする請求項 5 記載の改質バイオマス。

【請求項 7】

揮発分が 50 % 以上であることを特徴とする請求項 5 または 6 記載の改質バイオマス。

【請求項 8】

請求項 5 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の改質バイオマスを、完全燃焼に必要な酸素の 25 ~ 40 % の酸素量と必要量の水蒸気とを含むガス化剤の存在下、ガス化温度 $800 \sim 1300$ 、ガス化圧力 $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ でガス化処理することを特長とする改質バイオマスのガス化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロース系バイオマスの改質方法及び改質バイオマスに関する。

【0002】

【従来の技術】

石炭等の固体燃料は粉体化し、水と添加剤を加えてスラリー化すると、ハンドリングが容易となるので注目されている。

スラリー化燃料としては、その取り扱い性等から、 $1,500 \text{ cP}$ 以下（回転粘度計、 25 、シェアレート $100 [1/\text{sec}]$ の値、以下同様）であることが要望され、特に、近年、より大きい発熱量、燃焼効率等が求められていることから、発熱量 16.5 MJ/kg ($4,000 \text{ kcal/kg}$) 以上であることが要望されている。

一方、化石燃料大量消費による炭酸ガス排出量の増加は、地球温暖化の大きな要因となっており、炭酸ガス排出量の削減を迫られている。

木材等をはじめとしたバイオマスは、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃焼設備の建設コストが低減可能である。又、間伐材、木材加工木屑、街路樹剪定材、バガス、稲わら、古紙等は多くが利用されずに廃棄あるいは有料で処分されている状況にあり、これらを燃料にできれば未利用有機性資源の有効利用となる。

しかし上記未利用有機資源は種々の形状の固体であり、これを石炭におけるように液化、あるいはスラリー化できれば利用範囲が大幅に広がることが期待される。

【0003】

このような観点から、1990 年の第 15 回石炭スラリー会議で、ノースダコタ大学エネルギー・環境研究センターから、木材を熱水処理することによりスラリー燃料を得たことが報告されている。

さらに、これらのバイオマス起源の未利用有機資源を部分酸化反応でガス化することにより、ガス燃料または合成ガスとして化学原料用として用いることも検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ノースダコタ大学から報告されたスラリーの固形分濃度は最大 48 質量% 弱程度しかなく、これ以上の濃度ではスラリー化できないものであった。

即ち、固形分濃度が 48 質量% 弱程度であると、このスラリーの発熱量は $3,400 \text{ kcal/kg}$ 程度でしかなく、発熱量向上のため、固形分濃度をそれ以上高めようとすると固体状になり、スラリーとしての取り扱いができなくなってしまうものであった。

また、このバイオマスを直接ガス化する場合には、反応温度を 800 以下とすると、タール、すす、チャーの発生量が多くなり、ガス化炉の運転が困難になるため、部分酸化の反応温度を 800 以上の高温に維持する必要があるとされていた。

この部分酸化の反応温度を 800 以上の高温に維持するために酸素供給量を多くすると冷却ガス効率が低下するとともに、目的とする生成ガス中の有効成分である H_2 、 CO

10

20

30

40

50

の純度が低くなる問題点があった。

また、酸素原料バイオマスを粉碎してチップ化して供給する際に一定以下の小片化は不可能でありそのため、ガス化反応を加圧系で実施することが困難であること、また、酸素による部分酸化反応の速度が遅くなる問題点があった。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等はこのような状況に鑑み、鋭意検討した結果、本来酸素 / 炭素原子比が 0 . 5 以上であるセルロース系バイオマスを原料として、その酸素 / 炭素原子比を 0 . 3 8 以下にするように改質すると、改質反応物の固体成分の発熱量が $25.1 \text{ MJ / kg (6,000 kcal / kg)}$ 以上と、高発熱量で、重油代替燃料として使用可能な高濃度バイオマス水スラリーにし得るバイオマスとなることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨は、酸素 / 炭素原子比が 0 . 5 以上のセルロース系バイオマスを、水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力、温度 $250 \sim 380$ 、時間 $5 \sim 120$ 分で改質処理して、前記バイオマスの酸素 / 炭素原子比を 0 . 3 8 以下にする改質工程、改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程、を有し、

前記改質反応物の固形成分の回収重量が、前記セルロース系バイオマスを 100 とした場合に 40 以上であり、前記改質反応物の固形成分の酸素 / 炭素原子比が $0.216 \sim 0.38$ であるバイオマスの改質方法にあり、

さらに、上記改質方法で改質されてなる改質バイオマスにある。

さらに、本発明の要旨は、前記改質バイオマスを、完全燃焼に必要な酸素の $25 \sim 40\%$ の酸素量と必要量の水蒸気とを含むガス化剤の存在下、ガス化温度 $800 \sim 1300$ 、ガス化圧力 $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ 以上でガス化処理することを特長とする改質バイオマスのガス化方法にあり、上記ガス化方法で得られる、水素と一酸化炭素を主成分とする改質バイオマスガスにある。

本発明において、ガス化処理とは、ガス化剤として酸素と水蒸気を用い、酸素の供給量を完全燃焼に必要な量の約 $1/4 \sim 1/2.5$ 程度として、部分酸化によってガス化を行うことをいう。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

本発明のバイオマスの改質方法において、用いられるセルロース系バイオマス原料としては稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；竹、笹、牛蒡など；間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；等の植物系バイオマス、および古紙等のセルロース製品からのバイオマス等を例示でき、セルロースを原料として使用可能な程度含むものであれば、污泥、畜糞、農業廃棄物、都市ゴミ等も用いることができる。

これらのバイオマスは原料中の酸素 / 炭素原子比は、いずれも 0 . 5 以上であり、例えば、杉は 0 . 6 2 0、松は 0 . 6 3 2、アカシアは 0 . 6 4 4、竹は 0 . 6 9 3、牛蒡は 0 . 9 4 9 である。ちなみに、石炭はその種類によって異なるが、 $0.1 \sim 0.3$ である。この酸素 / 炭素原子比は乾燥した対象物の質量分析により測定して得られる値であり、植物の種類により若干の差異はあるものの、ほぼ一定の値となっている。

【 0 0 0 7 】

改質工程にかけられるセルロース系バイオマス原料は、あらかじめ破碎されて、例えば 50 mm 以下、より好ましくは 5 mm 以下、さらに好ましくは 1 mm 以下になっていることが好ましく、水等の水性媒体でスラリー化された状態で改質工程にかけられることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

本発明のバイオマスの改質方法において、改質工程は、セルロース系バイオマス原料の酸素 / 炭素原子比を減少させて、燃料としての発熱量を向上させる工程であり、水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で所定時間所定の温度範囲におくことにより酸素 / 炭素原子比が

0.5以上のセルロース系バイオマスをその酸素/炭素原子比が0.38以下になるように改質処理を行う。

セルロース系バイオマス原料に添加する水の量は、セルロース系バイオマス原料が元々含有する水分量によっても異なるが、セルロース系バイオマス原料に対して質量(ドライベース)で、1~20倍程度加えるのが好ましく、5~15倍程度とするのがより好ましい。

この水としては、後述の分離工程において、改質反応物から分離された液体を循環使用してもよい。

改質工程における処理温度は250~380 であることが好ましく、270~350 であることがより好ましい。

操作圧力としては、水の飽和蒸気圧より0.5~5MPa高くするのが好ましく、1~3MPa高くするのがより好ましい。

【0009】

改質工程における処理時間は特に限定されるものではないが、5分~120分であることが好ましく、10~60分であることがより好ましい。

この処理時間は処理温度とのかねあいであり、処理温度が高ければ短い処理時間とすることができ、処理温度が低ければ処理時間をより長くとればよい。

改質工程は、オートクレーブなどを用いたバッチ処理であってもよく、1つ又は2以上の反応帯域からなる連続式反応装置であってもよい。

改質工程においては、上記温度範囲に保ち、装置内では加圧熱水で保持されている条件が必要であり、かつ冷却して常圧に戻す落圧システムが必要である。

【0010】

改質工程により得られる改質反応物は、分離工程において、固体成分と液体成分とに分離される。本発明の分離工程では、固体成分を液体成分から分離するのみでなく、水分含有量が多い場合には必要に応じて実施する加熱乾燥等の乾燥も含む。

分離工程により、固体成分が改質バイオマスのケーキとして得られる。このケーキは、固形分濃度が50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましい。

分離工程で分離された液体成分は、改質工程に用いる水として戻してもよい。

分離工程における固体成分と液体成分の分離は、葉状濾過器、フィルタープレス、圧搾機、遠心ろ過機、遠心分離機など通常分離に用いられるものであればどのような装置を用いて行ってもよい。

この分離は取り扱える範囲であれば高温の状態で行ってもよく、常温で行ってもよい。

【0011】

本発明の改質工程は、得られる改質反応物の酸素/炭素原子比が0.38以下、好ましくは0.3以下となるように上記の改質温度、圧力、時間等の条件を適宜に選択して実施される。この酸素/炭素原子比の下限は改質工程で与えられるエネルギー効率を考慮し、0.1程度である。

この酸素/炭素原子比は、木材を炭化して得られる木炭製造に比較して述べるならば、木炭では木材を400~1000 で蒸し焼きにより高温で熱分解し、炭素含有率は90%以上であり、酸素分は殆ど0とするものであるが、本発明においては、水の存在下に上記蒸し焼きより低温高压で改質処理し、部分的に脱酸素するマイルドな熱分解処理によって酸素/炭素原子比を0.38以下とするものである。

また、原料木材を100とすると、木炭の回収重量は10~25程度であるが、本発明の改質反応物の回収重量は40以上と、燃料回収率としても効率的である。

そして、上記の酸素/炭素原子比を0.38以下となるように改質処理した後の分離工程で得られる改質反応物の固体成分は、乾燥物ベースでその発熱量は27MJ/kg以上となる。この乾燥物ベースで27MJ/kg以上の改質生成物は、後述する水スラリー化した場合においてスラリー燃料としてその発熱量が16.5MJ/kg以上(4,000kcal/kg以上)の高品質な燃料となるものである。すなわち、改質生成物の粉碎が容

10

20

30

40

50

易で水との親和性も良好で高密度の水 - スラリー燃料となる改質バイオマスとすることができる。この改質バイオマスは、上記スラリー燃料化の他、固体分を直接燃焼しても、石炭等の既存の燃料と混合してボイラーで燃焼し、高熱量燃料として利用可能であることはもちろんである。

また、改質バイオマスの揮発分は50%以上であることが好ましい。ここで、揮発分とは、JIS M8812に準じて測定される値であり、空気との接触を断って、900で7分間、試料を加熱したときの質量減少率から水分を差し引いた値である。この揮発分の値が大きいほど、燃焼性が良好になる。

【0012】

この改質バイオマスは、例えば、これに添加剤を加え、必要に応じて水を加えて粉碎、混練することにより、例えば固形分50質量%以上、好ましくは55質量%以上、より好ましくは60質量%以上の高濃度で、かつ、パイプ輸送が可能な程度の低粘度スラリーとすることができる。

【0013】

スラリー化のために改質バイオマスに添加する添加剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤などを単独で、または組み合わせて用いられ、得られた粉碎固形物の性状に合わせて適宜選択される。

【0014】

アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ノニオンエーテル硫酸エステル塩、オレフィン硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル(アルキルフェノール)硫酸エステル塩、アルキルアリルスルホン酸塩、二塩基酸エステルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アシルザルコシネート等が使用され、カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アミン塩、アルキルピリジニウム硫酸塩などが使用される。

【0015】

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル、多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸のエタノールアמיד等が用いられ、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン等が使用される。

【0016】

この添加剤の正味成分量は固形成分に対して1.0質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましい。

この添加剤の添加にあたって、水をも添加する場合は、添加剤が所定量になるように添加剤を水に添加し、水と添加剤の混合物を固形成分と混練してもよく、水と固形成分と、添加剤を同時に混合して混練してもよい。

【0017】

改質バイオマスの粉碎にあたっては、改質バイオマスの平均粒径が30μm以下になるように粉碎することが好ましく、20μm以下であることがより好ましく、15μm以下であることがさらに好ましい。

この平均粒径は、マイクロトラック(FSA型、日機装社製)で測定して得られる平均粒径を指す。

粉碎手段としては、ボールミル、ロッドミル、ハンマーミル円盤摩砕式粉碎器、流体エネルギーミル、あるいはこれらの2種以上の組み合わせ等を用いることができる。

粉碎は、乾式粉碎でも湿式粉碎でもよいが、エネルギー効率の観点から湿式粉碎が望ましい。

粉碎は、1段でも多段でもよい。多段の場合、1段目の粉碎で得られた粉碎物を一定粒径

10

20

30

40

50

で篩別し、篩上の粗大粒子を再粉碎するクローズシステムでもよい。

【 0 0 1 8 】

次いでこれを混練すると、バイオマス水スラリーが得られる。

混練機としては、種々のタイプが適用可能であるが、攪拌力の強いタイプがより望ましい。

粉碎工程と混練工程は、上述のように、粉碎工程で固形分を粉碎し、粉碎された固形物を混練工程に投入してもよく、粉碎工程と混練工程を同時に行ってもよい。

混練によるバイオマスの水スラリー化にあたっては、所望のバイオマス水スラリーの固形分濃度より固形分濃度が高い改質粉碎バイオマスを用い、この改質粉碎バイオマスを混練しながら徐々に添加剤含有水または添加剤と水を少量ずつ加え、粘度が急激に低下したところ

10

【 0 0 1 9 】

上記のようにして得られるバイオマス水スラリーは、高固形分濃度で、重油や石炭の代替燃料として十分な熱量を有するものであり、パイプ輸送が可能な粘度のスラリーとなる。また、改質バイオマスは飽和蒸気圧以上の圧力で酸素/炭素原子比を 0.38 以下となるように改質処理されているので、有害な細菌を含まず、かつ、多孔質化しているので、土中に混合したとき、有用土壌細菌の繁殖場所になったり、土中の有害成分の吸着を行うことから、土壌改良剤としても有用であり、吸着剤としても使用可能である。

20

さらに、このバイオマス水スラリーは従来有効利用されていなかった間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；古紙等のセルロース製品からのバイオマスを原料とするので、資源の有効利用にもなり、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、炭酸ガスの増加などの環境問題に対する有効な対策の一つとなる。また、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃料設備の建設コストが低減可能となる。

【 0 0 2 0 】

次に、本発明のガス化方法につき説明する。

上記で得られた改質バイオマスをガス化する際のガス化剤は酸素と水蒸気を用いる。酸素の量は完全燃焼に必要な量の約 1/4 ~ 1/2.5 である。このガス化に必要な酸素量はガス化温度と相関があり、ナマのバイオマスに比較し、少量の酸素で設定のガス化温度を達成することができる。

30

ガス化温度は、ガス化がおこる温度であれば制限はないが、本発明においては、タールやすすの発生を抑えるために、ガス化温度を 800 ~ 1300、好ましくは 800 ~ 1200 とすることができる。

ガス化圧力は、特に制限はないが、0.1 ~ 10 MPa とすることができる。特に後段の生成ガスの処理を考慮し、0.5 ~ 10 MPa の高圧でガス化することが容易にできる。ガス化剤として上記酸素と水蒸気を必須としたが、酸素は空気でもよい。

水蒸気の量は、

$$(\text{供給酸素} / 2 + \text{供給水蒸気中の酸素} + \text{原料中の酸素}) / (\text{原料中の炭素}) [\text{mol/mol}] = 2.0 \sim 6.0 \text{ となるよう供給することが好ましい。}$$

40

その他、二酸化炭素などの他のガス化剤を必要に応じて用いることもできる。

ガス化に用いる改質物は、乾燥したものでも、含水したものでも、水とスラリー化したものでもよい。また、改質物の粉やスラリーに石炭粉を混合したものをを用いてもよい。

バイオマス改質物は、生のバイオマスに比べ、粉碎が容易であり、高圧化してガス化反応器への供給が可能になるので、高圧のガス化生成物を得るのに好ましい態様となる。

【 0 0 2 1 】

ガス化にあたって、バイオマスを改質処理したものをを用いることにより、生のままのバイオマスに比べて直接酸化する際の酸素供給量を減少させることができ、冷却ガス効率を向上させ、さらに得られるガス化生成物中の有効成分である H_2 、 CO 純度を上げること

50

ができる。また、粉碎小片化が確実にできるので部分酸化反応による直接ガス化を効率的に実施でき、ガス化反応を容易に高圧で処理することを可能にする。

また、木材などのバイオマスのガス化は通常は800程度の低温でガス化可能であるが、タールやカーボン析出によりガス化率は低下したり、運転上のトラブルが発生すると言われている。(文献: 社団法人 日本エネルギー学会編 バイオマスハンドブック2002年、p-95)これに対して、本発明のガス化方法では、タールやカーボンの析出がなく、上述のような効率低下や運転上のトラブルの問題がない。

【0022】

【実施例】

(実施例1)

木材として、乾燥した杉を粒径1mm以下に破碎したもの1,000gに水9,000gを加え、攪拌混合したスラリーをポンプで15MPaに昇圧し、内径8mmの余熱部、改質部、冷却部を有する電気加熱反応装置に導き、改質部で温度300、滞留時間30分で改質し、冷却部で90まで冷却した後、常圧に開放した。

こうして得られたスラリーをヌッチェでろ過し、得られた固形成分を乾燥して黒色の粉体420gを得た。

ここで、乾燥とは、105で10時間処理し、処理物中の水分を2質量%以下に除去する操作をいう。

この乾燥粉体の元素組成をヤナコ社製CHNコーダーにより求めたところ、酸素/炭素原子比は0.258で、高位発熱量(燃烧時の発熱量で、発生したH₂Oの凝縮熱も含む発熱量)は29.9MJ/kg(7,150kcal/kg)、揮発分は60%であった。なお、原料の杉の酸素/炭素原子比は0.620、高位発熱量は20.0MJ/kg(4,780kcal/kg)、揮発分は85%であった。

【0023】

この黒色粉体50gを1リットルボールミルで30時間かけて粉碎し、40gの微細粉を回収した。この微細粉につき、マイクロトラック(FSA型、日機装社製)で粒径分布を測定したところ、平均粒径が8.2μmであった。

この微細粉40gを混練しながらこれに界面活性剤(NSF、第一工業製薬社製)2質量%含有する水を徐々に添加し、スラリー粘度が急激に小さくなったところで水の添加を終了して、高粘性のスラリーを得た。このスラリーの固形分濃度は67質量%であり、粘度は770cPであった。

このバイオマス水スラリーを液滴の燃烧過程を観察する燃烧試験炉の燃料として使用したところ、重油代替燃料として充分使用に耐えるものであることがわかった。また、灰分が1%以下であり、硫黄分を含まない点で、重油より優れていた。

【0024】

(実施例2)

実施例1と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を9MPa、改質部の温度を270とした以外は実施例1と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素/炭素原子比は0.262で、高位発熱量は29.8MJ/kg(7,120kcal/kg)、揮発分は60%であった。

【0025】

(実施例3)

実施例1と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を7MPa、改質部の温度を250とした以外は実施例1と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素/炭素原子比は0.376で、高位発熱量は27.0MJ/kg(6,450kcal/kg)、揮発分は68%であった。

【0026】

(実施例4)

実施例1と同様の原料、装置を用い、改質部の滞在時間を5分とした以外は実施例1と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素/炭素

10

20

30

40

50

原子比は 0.260 で、高位発熱量は 29.7 MJ/kg (7,100 kcal/kg)、揮発分は 74% であった。

【0027】

(実施例 5)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎したアカシアマンガウム(酸素/炭素原子比: 0.644、高位発熱量: 21.0 MJ/kg (5,020 kcal/kg)、揮発分: 84%)を用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素/炭素原子比は 0.243 で、高位発熱量は 30.0 MJ/kg (7,170 kcal/kg)、揮発分は 60% であった。

【0028】

(実施例 6)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎した松(酸素/炭素原子比: 0.632、高位発熱量: 21.0 MJ/kg (5,010 kcal/kg)、揮発分: 84%)を用い、ポンプでの昇圧を 10 MPa、改質部の温度を 270 とした以外は実施例 1 と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素/炭素原子比は 0.230 で、高位発熱量は 30.6 MJ/kg (7,300 kcal/kg)、揮発分は 62% であった。

【0029】

(実施例 7)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎した竹(酸素/炭素原子比: 0.632、高位発熱量: 22.0 MJ/kg (5,250 kcal/kg)、揮発分: 83%)を用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素/炭素原子比は 0.216 で、高位発熱量は 30.9 MJ/kg (7,380 kcal/kg)、揮発分は 61% であった。

【0030】

(実施例 8)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎した牛蒡(酸素/炭素原子比: 0.949、高位発熱量: 19.9 MJ/kg (4,760 kcal/kg)、揮発分: 86%)を用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素/炭素原子比は 0.268 で、高位発熱量は 29.6 MJ/kg (7,070 kcal/kg)、揮発分は 59% であった。

【0031】

(比較例 1)

実施例 1 と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を 5 MPa、改質部の温度を 230 とした以外は実施例 1 と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して濃い茶褐色の粉体を得た。得られた粉体の酸素/炭素原子比は 0.496 で、高位発熱量は 23.9 MJ/kg (5,700 kcal/kg)、揮発分は 74% であった。

【0032】

(比較例 2)

実施例 1 と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を 3 MPa、改質部の温度を 200 とした以外は実施例 1 と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して茶褐色の粉体を得た。得られた茶褐色粉体の酸素/炭素原子比は 0.615 で、高位発熱量は 20.1 MJ/kg (4,800 kcal/kg)、揮発分は 84% であった。

【0033】

(実施例 9)

実施例 1 の改質処理で得られた乾燥黒色粉体(酸素/炭素原子比: 0.258、高位発熱量: 29.9 MJ/kg)を 1,466 kg/hr で供給して、酸素吹きによるガス化反応について、ガス化反応器温度を 1,100 とするために必要な酸素量およびそのときのガス組成をシミュレーション計算により求めた。

なお、スチームは

(供給酸素/2 + 供給スチーム + 原料中の酸素) / (原料中の炭素) = 4.0 [mol/mol]

10

20

30

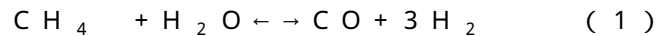
40

50

となるよう供給した。

その結果を表 1 に示す。必要酸素量は $28.1 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{hr}$ であり、生成ガス中の $(\text{CO} + \text{H}_2)$ 量は、 $130.2 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{hr}$ で、乾燥ガス基準の $(\text{CO} + \text{H}_2)$ ガス濃度は 84.1% であった。また、冷ガス効率は、 84.9% であった。

このシミュレーション結果は、生成ガス組成を、下記 (1) 式と (2) 式の可逆反応式において、熱力学的に平衡となるように求めたものである



実装置を組んで試験を行った結果もこのシミュレーション計算結果とほぼ一致していることを確認している。また、ガス化を約 1100°C で行っているので、カーボンやタールの発生が少ないので無いものとした。

【0034】

(比較例 3)

乾燥した杉 (酸素 / 炭素原子比は 0.620 、高位発熱量は $20.0 \text{ MJ} / \text{kg}$) を $2,340 \text{ kg} / \text{hr}$ で供給して、酸素吹きによるガス化反応について、ガス化反応器温度を $1,100^\circ\text{C}$ とするために必要な酸素量およびそのときのガス組成をシミュレーション計算により求めた。

なお、スチームは

$$(\text{供給酸素} / 2 + \text{供給スチーム} + \text{原料中の酸素}) / (\text{原料中の炭素}) = 4.0 [\text{mol/mol}]$$

となるよう供給した。

なお、原料量を $2,340 \text{ kg} / \text{hr}$ としたのは、生成ガス中の有効成分である $(\text{CO} + \text{H}_2)$ の生成量を実施例-9と同じとなるようにしたためである。

その結果を表 1 に示す。必要酸素量は $39.7 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{hr}$ 必要であり、生成ガス中の $(\text{CO} + \text{H}_2)$ 量は、 $130.2 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{hr}$ で実施例 9 と同量であるが、乾燥ガス基準の $(\text{CO} + \text{H}_2)$ ガス濃度は 77.8% と低く、また、冷ガス効率は、 79.3% と低いものであった。

【0035】

【表 1】

10

20

	実施例 9	比較例 3
原料	乾燥改質物	乾燥した杉
条件の設定	C=100kgmol (原子 mol)	(CO+H ₂)の生成量を 実施例 9 と同じとし、 1100℃とする O ₂ 量 を算出
原料供給量 [kg/hr]	1 4 6 6	2 3 4 8
原料発熱量 HHV [kcal/kg]	7 1 5 0	4 7 3 0
酸素供給量 [kg·mol/hr]	2 8 . 1	3 9 . 7
完全燃焼に必要な酸素 量に対する比率 [%]	2 6 . 5	2 9 . 1
スチーム供給量 [kg·mol/hr]	8 9 . 6	7 9 . 1
ガス化圧力 [MPa]	7 0	7 0
ガス化温度(算出) [℃]	1 1 0 5	1 1 0 2
生成ガス量 [kg·mol/hr]		
CO	6 0 . 9	6 2 . 9
H ₂	6 9 . 3	6 7 . 3
CO ₂	2 4 . 0	3 6 . 7
H ₂ O	5 8 . 9	8 4 . 4
CH ₄	0 . 7	0 . 4
冷ガス効率*) [%]	8 4 . 9	7 9 . 3

*) 冷ガス効率＝生成ガス中に含まれる可燃ガスの HHV / ガス化原料の HHV
HHV: high heating value (高位発熱量)

【0036】

酸素吹き込みガス化方法は、酸素の使用量とその経済性に大きく影響するが、実施例 9 と比較例 3 の比較から、原料として改質物を用いると、生のバイオマスを用いた場合に比べ、酸素供給量を減らせ、冷却ガス効率を向上させることができることがわかる。また、生成ガス中の有効成分の純度を上げることができる。

【0037】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の改質バイオマスは、これから容易に高固形分濃度で、重油や石炭の代替燃料として十分な熱量を有し、パイプ輸送が可能な粘度のバイオマス水スラリーを得ることができるし、そのまま石炭と同様の固形燃料として使用できる。また、土壤改良剤、吸着剤としても活用可能である。

さらに、このバイオマス水スラリーは従来有効利用されていなかった間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；古紙等のセルロース製品からのバイオマスを原料とするので、資源の有効利用にもなり、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、炭酸ガスの増加などの環境問題に対する有効な対策の一つとなる。また、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃焼設備の建設コストが低減可能となる。

また、本発明のバイオマス水スラリーの製造方法によれば、上記の従来有効利用が進んでいなかったセルロース系バイオマスを原料として、高固形分濃度で重油や石炭代替燃料として十分な熱量を有し、長期間保存してもスラリー特性を失わず、パイプ輸送が可能な粘度のスラリーを安定に得ることができる。

また、本発明のガス化方法によれば、生のままのバイオマスを用いる場合に比べて直接酸化する際の酸素供給量を減少させることができ、冷却ガス効率を向上させ、さらに得られ

るガス化生成物中の有効成分である H_2 、 CO 純度を上げることができる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (73)特許権者 000003687
東京電力株式会社
東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 3 号
- (74)代理人 100064908
弁理士 志賀 正武
- (72)発明者 須山 千秋
神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 3 - 1 日揮株式会社内
- (72)発明者 徳田 慎一
神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 3 - 1 日揮株式会社内
- (72)発明者 鶴井 雅夫
神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 3 - 1 日揮株式会社内
- (72)発明者 須藤 良考
茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 田村 広司
茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 片桐 務
茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 長井 輝雄
東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 3 号 東京電力株式会社内
- (72)発明者 小川 仁
東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 3 号 東京電力株式会社内
- (72)発明者 山口 剛史
東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 3 号 東京電力株式会社内

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 0 5 9 1 1 8 (J P , A)
化学と工業, 1 9 9 9 年, 52(5), p.613-615
第 1 0 回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 2 0 0 1 年, p.313-316

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- C10L 5/44
 - B09B 3/00
 - C01B 3/32
 - C10J 3/00
 - CiNii
 - JSTPlus(JDreamII)
 - JST7580(JDreamII)
 - 特許ファイル(PATOLIS)