

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6501037号
(P6501037)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl.

C 10 L 5/44 (2006.01)

F 1

C 10 L 5/44

請求項の数 14 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2018-510598 (P2018-510598)
 (86) (22) 出願日 平成29年4月3日 (2017.4.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/013990
 (87) 国際公開番号 WO2017/175733
 (87) 国際公開日 平成29年10月12日 (2017.10.12)
 審査請求日 平成30年11月15日 (2018.11.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-76441 (P2016-76441)
 (32) 優先日 平成28年4月6日 (2016.4.6)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博
 (72) 発明者 林 茂也
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 宇部興産株式会社内
 (72) 発明者 天野 宏
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 宇部興産株式会社内
 (72) 発明者 大井 信之
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 宇部興産株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】バイオマス固体燃料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

100 ~ 3000 μm の粒径を有するバイオマス粉 (ただし、バイオマスを水蒸気爆碎することにより得られるバイオマス粉を含まない。) を成型して未加熱塊状物とし、この未加熱塊状物を 0.2 ~ 3 時間加熱して得られるバイオマス固体燃料であって、

水中浸漬後、バイオマス粉同士の接続が維持され、かつ、

バインダーを含まず、かつ、

下記条件 (a1) ~ (f1) のいずれかを満たす、バイオマス固体燃料；

条件 (a1) : 前記バイオマス粉はゴムの木を原料とし、前記未加熱塊状物の嵩密度は 0.605 kg/L 以上であり、前記加熱時の温度は 230 ~ 270 であり、水中浸漬前の機械的耐久性 DU が 91.6 % 以上である；

条件 (b1) : 前記バイオマス粉はアカシアを原料とし、前記未加熱塊状物の嵩密度は 0.723 kg/L 以上であり、前記加熱時の温度は 230 ~ 270 であり、水中浸漬前の機械的耐久性 DU が 93.2 % 以上である；

条件 (c1) : 前記バイオマス粉はメランティイを原料とし、前記未加熱塊状物の嵩密度は 0.776 kg/L 以上であり、前記加熱時の温度は 230 ~ 270 であり、水中浸漬前の機械的耐久性 DU が 94.5 % 以上である；

条件 (e1) : 前記バイオマス粉は、チークを原料とし、前記未加熱塊状物の嵩密度は 0.678 kg/L 以上であり、前記加熱時の温度は 230 ~ 270 であり、水中浸漬前の機械的耐久性 DU が 94.7 % 以上である；

10

20

条件(f 1)：前記バイオマス粉は、カラマツ、スプルース、およびカバノキの混合物を原料とし、前記未加熱塊状物の嵩密度は 0 . 7 1 3 k g / L 以上であり、前記加熱時の温度は 2 3 0 ~ 2 7 0 であり、水中浸漬前の機械的耐久性 D U が 9 7 . 0 % 以上である。

【請求項 2】

下記条件(a 2) ~ (f 2)のいずれかを満たす、請求項 1 に記載のバイオマス固体燃料；

条件(a 2)：前記条件(a 1)を満たし、かつ、B E T 比表面積が 0 . 4 3 9 ~ 0 . 4 8 1 m² / g である；

条件(b 2)：前記条件(b 1)を満たし、かつ、B E T 比表面積が 0 . 3 7 8 ~ 0 . 4 6 4 m² / g である； 10

条件(c 2)：前記条件(c 1)を満たし、かつ、B E T 比表面積が 0 . 3 3 0 ~ 0 . 3 5 2 m² / g である；

条件(e 2)：前記条件(e 1)を満たし、かつ、B E T 比表面積が 0 . 4 2 4 ~ 0 . 4 9 4 m² / g である；

条件(f 2)：前記条件(f 1)を満たし、かつ、B E T 比表面積が 0 . 1 6 1 ~ 0 . 2 1 8 m² / g である。

【請求項 3】

下記条件(a 3) ~ (f 3)のいずれかを満たす、請求項 1 または 2 に記載のバイオマス固体燃料； 20

条件(a 3)：前記条件(a 1)を満たし、かつ、水中浸漬後の平衡水分が 3 0 . 6 ~ 4 0 . 4 w t % である；

条件(b 3)：前記条件(b 1)を満たし、かつ、水中浸漬後の平衡水分が 2 1 . 1 ~ 2 4 w t % である；

条件(c 3)：前記条件(c 1)を満たし、かつ、水中浸漬後の平衡水分が 1 7 . 9 ~ 2 5 . 3 w t % である；

条件(e 3)：前記条件(e 1)を満たし、かつ、水中浸漬後の平衡水分が 2 0 . 5 ~ 2 9 . 9 w t % である；

条件(f 3)：前記条件(f 1)を満たし、かつ、水中浸漬後の平衡水分が 2 1 . 4 ~ 2 8 . 6 w t % である。 30

【請求項 4】

水中に浸漬した際の浸漬水の C O D (化学的酸素要求量) が 3 0 0 0 p p m 以下であること

を特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のバイオマス固体燃料。

【請求項 5】

燃料比(固定炭素 / 挥発分) が 0 . 1 5 ~ 1 . 5 0 、無水ベース高位発熱量が 4 5 0 0 ~ 7 0 0 0 (k c a l / k g - d r y) 、酸素 O と炭素 C のモル比 O / C が 0 . 1 ~ 0 . 7 、水素 H と炭素 C のモル比 H / C が 0 . 7 0 ~ 1 . 4 0 であること

を特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のバイオマス固体燃料。

【請求項 6】

水中浸漬後の径膨張率が 2 0 % 以下であること

を特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のバイオマス固体燃料。

【請求項 7】

水中浸漬後の長さ膨張率が 1 0 % 以下であること

を特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のバイオマス固体燃料。

【請求項 8】

水中浸漬後の体積膨張率が 1 6 0 % 以下であること

を特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のバイオマス固体燃料。

【請求項 9】

1 0 0 ~ 3 0 0 0 μ m の粒径を有するバイオマス粉を成型して未加熱塊状物を得る成型 50

工程と、

前記未加熱塊状物を0.2~3時間加熱し、加熱済固体物を得る加熱工程とを有し、

前記加熱済固体物をバイオマス固体燃料とするバイオマス固体燃料の製造方法(ただし、バイオマスを水蒸気爆碎する工程を含まない)であって、

製造されたバイオマス固体燃料は、水中浸漬後、バイオマス粉同士の接続が維持され、かつ、下記条件(a4)~(f4)のいずれかを満たし、かつバインダーを含まない、バイオマス固体燃料の製造方法；

条件(a4)：前記バイオマス粉はゴムの木を原料とし、前記未加熱塊状物の嵩密度は0.605kg/L以上であり、前記加熱工程における加熱温度は230~270度であり、製造されたバイオマス固体燃料の水中浸漬前の機械的耐久性DUが91.6%以上である；

条件(b4)：前記バイオマス粉はアカシアを原料とし、前記未加熱塊状物の嵩密度は0.723kg/L以上であり、前記加熱工程における加熱温度は230~270度であり、製造されたバイオマス固体燃料の水中浸漬前の機械的耐久性DUが93.2%以上である；

条件(c4)：前記バイオマス粉はメランティを原料とし、前記未加熱塊状物の嵩密度は0.776kg/L以上であり、前記加熱工程における加熱温度は230~270度であり、製造されたバイオマス固体燃料の水中浸漬前の機械的耐久性DUが94.5%以上である；

条件(e4)：前記バイオマス粉は、チークを原料とし、前記未加熱塊状物の嵩密度は0.678kg/L以上であり、前記加熱工程における加熱温度は230~270度であり、製造されたバイオマス固体燃料の水中浸漬前の機械的耐久性DUが94.7%以上である；

条件(f4)：前記バイオマス粉は、カラマツ、スプルース、およびカバノキの混合物を原料とし、前記未加熱塊状物の嵩密度は0.713kg/L以上であり、前記加熱工程における加熱温度は230~270度であり、製造されたバイオマス固体燃料の水中浸漬前の機械的耐久性DUが97.0%以上である。

【請求項10】

下記の条件(a5)~(f5)のいずれかを満たす、請求項9に記載のバイオマス固体燃料の製造方法；

条件(a5)：前記条件(a4)を満たし、かつ、製造されたバイオマス固体燃料のBET比表面積が0.439~0.481m²/gである；

条件(b5)：前記条件(b4)を満たし、かつ、製造されたバイオマス固体燃料のBET比表面積が0.378~0.464m²/gである；

条件(c5)：前記条件(c4)を満たし、かつ、製造されたバイオマス固体燃料のBET比表面積が0.330~0.352m²/gである；

条件(e5)：前記条件(e4)を満たし、かつ、製造されたバイオマス固体燃料のBET比表面積が0.424~0.494m²/gである；

条件(f5)：前記条件(f4)を満たし、かつ、製造されたバイオマス固体燃料のBET比表面積が0.161~0.218m²/gである。

【請求項11】

下記条件(a6)~(f6)のいずれかを満たす、請求項9または10に記載のバイオマス固体燃料の製造方法；

条件(a6)：前記条件(a4)を満たし、かつ、製造されたバイオマス固体燃料の水中浸漬後の平衡水分が30.6~40.4wt%である；

条件(b6)：前記条件(b4)を満たし、かつ、製造されたバイオマス固体燃料の水中浸漬後の平衡水分が21.1~24wt%である；

条件(c6)：前記条件(c4)を満たし、かつ、製造されたバイオマス固体燃料の水中浸漬後の平衡水分が17.9~25.3wt%である；

10

20

30

40

50

条件(e 6)：前記条件(e 4)を満たし、かつ、製造されたバイオマス固体燃料の水中浸漬後の平衡水分が 20 . 5 ~ 29 . 9 w t %である；

条件(f 6)：前記条件(f 4)を満たし、かつ、製造されたバイオマス固体燃料の水中浸漬後の平衡水分が 21 . 4 ~ 28 . 6 w t %である。

【請求項 1 2】

製造されたバイオマス固体燃料の燃料比(固定炭素 / 挥発分)が 0 . 15 ~ 1 . 50、無水ベース高位発熱量が 4500 ~ 7000 (kcal / kg - dry)、酸素Oと炭素Cのモル比O / Cが 0 . 1 ~ 0 . 7、水素Hと炭素Cのモル比H / Cが 0 . 70 ~ 1 . 40であること

を特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載のバイオマス固体燃料の製造方法。 10

【請求項 1 3】

前記未加熱塊状物の嵩密度を A、前記加熱済固体物の嵩密度を B とすると、

B / A = 0 . 6 ~ 1 であること

を特徴とする請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載のバイオマス固体燃料の製造方法。

【請求項 1 4】

前記未加熱塊状物の HGI (ハードグローブ粉碎性指数) を H1、前記加熱済固体物の HGI を H2 とすると、H2 / H1 = 1 . 1 ~ 4 . 0 であること

を特徴とする請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載のバイオマス固体燃料の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオマス固体燃料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、木質系バイオマスを成型した固体燃料が知られているが、屋外貯蔵時の雨水等により崩壊してしまうためハンドリングが困難であり、またタール等の有機物が溶出するため排水の COD (化学的酸素要求量) が増加してしまう、という問題があった。そのため特許文献 1 にあっては、植物系原料を水蒸気爆碎した後に成型、加熱を行うことで、バインダー等を使用せずに貯蔵時の雨水等によつても崩壊することなく、またタール分溶出を防止し、排水の COD を低減した固体燃料を得ている。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】 WO 2014 / 087949 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら上記従来技術にあっては、水蒸気爆碎の工程を要するため、コストアップを招いていた。

【0005】

本発明はこの問題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、コストアップを抑制しつつ、雨水による崩壊を抑制するとともに排水の COD を低減したバイオマス固体燃料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明のバイオマス固体燃料は、原料のバイオマス粉を成型したバイオマス固体燃料であつて、水中浸漬後、前記バイオマス粉同士の接続または接着が維持されるものである。

【発明の効果】

40

50

【0007】

本発明によれば、水蒸気爆碎工程やバインダー等を使用することなく、コストアップを抑制し、雨水による崩壊を抑制するとともに排水のCODを低減したバイオマス固体燃料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】固体燃料のBET比表面積を示す図である。

【図2】固体燃料表面の平均細孔直径を示す図である。

【図3】固体燃料表面の全細孔容積を示す図である。

【図4】PBTにおける固架橋発達のメカニズム（推定）を示す図である。 10

【図5】固体燃料のペレットの外表面のFT-IR分析の結果を示す図である。

【図6】固体燃料のペレットの断面中心のFT-IR分析の結果を示す図である。

【図7】固体燃料のアセトン抽出液のFT-IR分析の結果を示す図である。

【図8】固体燃料のアセトン抽出後の固体のFT-IR分析の結果を示す図である。

【図9】固体燃料のアセトン抽出液のGC-MS分析の結果を示す図である

【図10】固体燃料を生理食塩水に浸漬した後のペレットの形状を示す図である。

【図11】固体燃料を生理食塩水に浸漬する前と後のナトリウムの分布を示す図である。

【図12】固体燃料のTGを示す図である。

【図13】固体燃料のDTAを示す図である。

【図14】固体燃料eの粉化試験の結果を示す図である。 20

【図15】固体燃料fの粉化試験の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明のバイオマス固体燃料は、原料のバイオマス粉を成型したバイオマス固体燃料であって、水中浸漬後、前記バイオマス粉同士の接続または接着が維持されるものである。

【0010】

本発明のバイオマス固体燃料の一態様は、燃料比（固定炭素 / 挥発分）が、好ましくは0.15 ~ 1.50、より好ましくは0.17 ~ 1.50、さらに好ましくは0.20 ~ 1.50、無水ベース高位発熱量が、好ましくは4500 ~ 7000 (kcal/kg)、より好ましくは4700 ~ 7000 (kcal/kg)、酸素Oと炭素Cのモル比O/Cが好ましくは0.1 ~ 0.7、水素Hと炭素Cのモル比H/Cが0.70 ~ 1.40にあるのが好ましい。バイオマス固体燃料の物性値が該範囲内にあることにより、貯蔵時の排水中のCODを低減しつつ粉化を低減し、貯蔵時のハンドリング性を向上させることができる。本発明の固体燃料は、バイオマスを破碎後粉碎し、屑または粉状となったバイオマス粉を圧縮・成型して塊状物とする成型工程、成型工程後の塊状物を加熱する加熱工程を経て得られた成型済固体物を燃料とするものである（後述のPBTに相当する）。本発明のバイオマス固体燃料は、例えば、原料として用いるバイオマスの樹種、その部位、加熱工程における加熱温度（図中、固体温度と記載することがある）等を調整することにより、好ましい性状（例えば耐水性、粉碎性）のものを得ることができる。なお本明細書における工業分析値、元素分析値、高位発熱量はJIS M 8812、8813、8814に基づく。 30 40

【0011】

また本発明のバイオマス固体燃料の一態様は、ゴムの木、アカシア、メランティ、ユーカリ、およびチークからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む原料のバイオマス粉、またはカラマツ、スプルース、およびカバノキの混合物を原料とするバイオマス粉を成型したものである。カラマツ、スプルース、およびカバノキはそれぞれ単独で原料のバイオマスとして用いてもよいが、これらの混合物であるのが好ましい。上記のバイオマスを破碎後粉碎し、屑または粉状となったバイオマス粉を圧縮・成型して塊状物とする成型工程、成型工程後の塊状物を加熱する加熱工程を経て得られた成型済固体物を燃料とするものである（後述のPBTに相当）。本発明のバイオマス固体燃料は、水蒸気爆碎の工程、お 50

およびバインダーを要しないため、コストアップを抑制することができる。なお、本明細書においては、原料であるバイオマスのことを単に「原料」または「バイオマス」とも記載し、成型工程により得られ、加熱工程前の塊状物のことを「未加熱塊状物」とも記載し、バイオマス固体燃料のことを単に「固体燃料」とも記載する。

【0012】

また、原料として、上記以外のその他の樹種をさらに含んでもよい。本発明の一態様においては、原料のバイオマスの総重量中、ゴムの木、アカシア、メランティ、ユーカリ、チーク、カラマツ、スプルース、およびカバノキの合計の含有量が50重量%以上あることが好ましく、80重量%以上あることがより好ましく、100重量%であってもよい。

10

【0013】

上述のとおり、本発明のバイオマス固体燃料は、成型工程とこれに続く加熱工程とを含む方法により製造される。成型工程では、公知の成型技術を用いて塊状物とする。塊状物はペレットまたはブリケットであることが好ましく、大きさは任意である。加熱工程では、成型された塊状物を加熱する。

【0014】

加熱工程後に得られたバイオマス固体燃料は、水中に浸漬した際の浸漬水のCOD(化学的酸素要求量)が、3000ppm以下であることが好ましい。また、バイオマス固体燃料は、(加熱工程後のバイオマス固体燃料のCOD/未加熱のバイオマス固体燃料のCOD)で表されるCOD比が、1.00以下であることが好ましく、0.98以下であることがより好ましい。ここで、バイオマス固体燃料を水中に浸漬した際の浸漬水のCOD(化学的酸素要求量)(単に、「COD」とも記載する)とは、COD測定用浸漬水試料の調製を昭和48年環境庁告示第13号(イ)産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に従って行い、JIS K0102(2010)-17によって分析したCOD値のことを行う。

20

【0015】

また、加熱工程後に得られたバイオマス固体燃料は、JIS M 8801に基づく粉碎性指数(HGI)が、15以上70以下であることが好ましく、より好ましくは20以上60以下である。また、BET比表面積が $0.11\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $0.80\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.15\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $0.80\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $0.3\sim0.7\text{ m}^2/\text{g}$ であることがよりさらに好ましい。また、水中浸漬後の平衡水分が10~65wt%であることが好ましく、15~65wt%であることがより好ましく、15~50wt%であることがさらに好ましく、15~45wt%であることがさらに好ましい。

30

【0016】

本発明のバイオマス固体燃料の製造方法は、破碎及び粉碎されたバイオマスのバイオマス粉を成型して未加熱塊状物を得る成型工程と、該未加熱塊状物を加熱し、加熱済固体物を得る加熱工程とを有し、加熱工程における加熱温度は、150~400であることが好ましい。加熱工程の温度をこの範囲とすることで、上記の特性を有するバイオマス固体燃料が得られる。この加熱温度は原料となるバイオマスおよび塊状物の形状、大きさによって適宜決定されるが、150~400が好ましく、200~350がより好ましく、230~300がさらに好ましく、230~290が特に好ましい。また、加熱工程における加熱時間は、特に限定されないが、0.2~3時間が好ましい。

40

【0017】

バイオマス粉の粒径は、特に限定されないが、好ましくは平均で約100~3000μm、より好ましくは平均で400~1000μmである。なお、バイオマス粉の粒径の測定方法は公知の測定方法を用いてよい。後述のとおり本発明のバイオマス固体燃料(PBT)においては固架橋によりバイオマス粉同士の接続または接着が維持されるため、成型可能な範囲であればバイオマス粉同士の粒径は特に限定しない。また微粉碎はコストアップ要因となるため、コストと成型性を両立可能な範囲の粒径であれば公知の範囲でよい。

50

【0018】

加熱工程前の未加熱塊状物の嵩密度をA、加熱工程後の加熱済固体物の嵩密度をBとすると、 $B/A = 0.6 \sim 1$ であることが好ましい。嵩密度Aの値はバイオマス粉を成型して未加熱塊状物を得られる公知の範囲であれば特に限定されない。また原料バイオマスの種類によっても嵩密度は変化するため適宜設定されてよい。嵩密度は、後述の実施例に記載の方法により測定できる。また、未加熱塊状物のHGI（JIS M8801のハードグローブ粉碎性指数）をH1、前記加熱済固体物のHGIをH2とすると、 $H2/H1 = 1.1 \sim 4.0$ であることが好ましく、 $1.1 \sim 2.5$ であることがより好ましい。B/A（嵩密度比）とH2/H1（HGI比）のいずれかまたは両方の値がこの範囲となるように加熱を行うことで、貯蔵時の排水中のCODを低減しつつ粉化を低減し、貯蔵時のハンドリング性を向上させたバイオマス固体燃料を得ることができる。

【0019】

本発明の固体燃料は、水中浸漬前後の長さおよび/または径は20%以下の膨張率であることが好ましく、体積膨張率は約173%以下であることが好ましく、160%以下であることがより好ましい。径、長さの膨張率が15%以下、体積膨張率は約152%以下であるとより好ましい。径、長さの膨張率が13%以下、体積膨張率は約140%以下であるとさらに好ましい。径、長さの膨張率が11%以下、体積膨張率は約137%以下であるとよりさらに好ましい。長さ膨張率が10%以下であるのがよりさらに好ましい。このように水中浸漬後の膨張率が一定の範囲内にあることで、本発明のバイオマス固体燃料は浸漬によつても崩壊せず、耐水性を有する。長さ膨張率、径膨張率、体積膨張率は実施例に記載の方法により測定することができる。

【0020】

なお、バイオマス固体燃料の特性は、原料として用いるバイオマスの樹種によって、好適な範囲を定めてもよい。以下、本発明で用いたバイオマス原料の種類と得られた固体燃料（後述のPBTに相当）の性状、およびその製造方法について、好ましい範囲をそれぞれ記載するが、これらは一例にすぎず、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】

[原料バイオマスの種類と固体燃料の性状]

（ゴムの木：固体燃料a）

本発明の一態様として、原料がゴムの木である場合のバイオマス固体燃料（以下、固体燃料aと記載することがある）の性状は以下のとおりである。

【0022】

CODについては2500ppm以下が好ましく、1100ppm以下がより好ましく、600ppm以下がさらに好ましく、COD比は、1.00以下が好ましく、0.60以下がより好ましく、0.55以下がさらに好ましい。

【0023】

水中浸漬後の平衡水分（実施例の固体水分に該当する）については15wt%～45wt%であることが好ましく、15wt%～40wt%であることがより好ましく、15wt%～32wt%であることがさらに好ましい。

【0024】

BET比表面積は0.43m²/g～0.80m²/gであることが好ましく、0.44m²/g～0.80m²/gであることがより好ましく、0.47m²/g～0.80m²/gであることがさらに好ましい。

【0025】

HGIについては30～70が好ましく、35～70がより好ましく、45～70がさらに好ましい。HGI比（後述）については1.5～4.0が好ましく、2.0～4.0がより好ましく、2.5～4.0がさらに好ましい。

【0026】

燃料比については0.20～1.50が好ましく、0.25～1.50がより好ましい。

10

20

30

40

50

【0027】

無水ベース高位発熱量は4700～7000 kcal/kgが好ましく、5000～7000 kcal/kgがより好ましく、5100～7000 kcal/kgがさらに好ましい。

【0028】

酸素Oと炭素Cのモル比O/Cは0.10～0.65が好ましく、0.15～0.60がより好ましい。水素Hと炭素Cのモル比H/Cは0.70～1.38が好ましく、0.70～1.35がより好ましい。

【0029】

径膨張率については、20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。10

【0030】

長さ膨張率については、10%以下が好ましく、7%以下がより好ましく、4%以下がさらに好ましい。

【0031】

体積膨張率については、15.8%以下が好ましく、14.2%以下がより好ましく、11.5%以下がさらに好ましい。

【0032】

以上、固体燃料aの性状における好ましい範囲を記載した。

【0033】

また固体燃料aを製造する際、加熱工程における加熱温度は、230～350が好ましく、250～300がより好ましく、255～290がさらに好ましい。20

【0034】

(アカシア：固体燃料b)

本発明の一態様として、原料がアカシア木部である場合のバイオマス固体燃料(以下、固体燃料bと記載することがある)の性状は以下のとおりである。

【0035】

CODについては400 ppm以下が好ましく、350 ppm以下がより好ましく、250 ppm以下がさらに好ましく、COD比は、1.00以下が好ましく、0.98以下がより好ましく、0.81以下がさらに好ましい。30

【0036】

水中浸漬後の平衡水分については15wt%～30wt%であることが好ましく、18wt%～27wt%であることがより好ましく、18wt%～24wt%であることがさらに好ましい。

【0037】

HGIは20～70が好ましく、35～65がより好ましく、40～65がさらに好ましい。

【0038】

BET比表面積は0.32 m²/g～0.60 m²/gであることが好ましく、0.35 m²/g～0.60 m²/gであることがより好ましく、0.35 m²/g～0.55 m²/gであることがさらに好ましい。40

【0039】

燃料比については0.21～0.90が好ましく、0.21～0.88がより好ましく、0.21～0.85がさらに好ましい。

【0040】

無水ベース高位発熱量は4790～7000 kcal/kgが好ましく、4800～7000 kcal/kgがより好ましく、4900～6500 kcal/kgがさらに好ましい。

【0041】

酸素Oと炭素Cのモル比O/Cは0.25～0.62が好ましく、0.28～0.61

50

がより好ましく、0.30～0.61がさらに好ましい。

【0042】

水素Hと炭素Cのモル比H/Cは0.80～1.30が好ましく、0.90～1.30がより好ましく、0.90～1.29がさらに好ましい。

【0043】

径膨張率については、15%以下が好ましく、9%以下がより好ましく、7%以下がさらに好ましい。

【0044】

長さ膨張率については、8%以下が好ましく、5%以下がより好ましく、4%以下がさらに好ましい。

10

【0045】

体積膨張率については、143%以下が好ましく、127%以下がより好ましく、119%以下がさらに好ましい。

【0046】

以上、固体燃料bの性状における好ましい範囲を記載した。

【0047】

また固体燃料bを製造する際、加熱工程における加熱温度は、200～350が好ましく、220～300がより好ましく、230～290がさらに好ましい。

【0048】

(メランティ：固体燃料c)

20

本発明の一態様として、原料がメランティである場合のバイオマス固体燃料(以下、固体燃料cと記載することがある)の性状は以下のとおりである。

【0049】

CODは、550 ppm以下が好ましく、500 ppm以下がより好ましく、300 ppm以下がさらに好ましく、COD比は、0.98以下が好ましく、0.89以下がより好ましく、0.54以下がさらに好ましい。

【0050】

水中浸漬後の平衡水分については15wt%～30wt%であることが好ましく、15wt%～27wt%であることがより好ましく、17wt%～26wt%であることがさらに好ましい。

30

【0051】

HGIは、25～70であることが好ましく、30～70であることがより好ましく、30～60であることがさらに好ましい。

【0052】

BET比表面積は、0.30～0.45m²/gであることが好ましく、0.30～0.41m²/gであることがより好ましく、0.33～0.40m²/gであることがさらに好ましい。

【0053】

燃料比については0.19～0.80が好ましく、0.20～0.80がより好ましく、0.20～0.50がさらに好ましく、0.21～0.5が特に好ましい。

40

【0054】

無水ベース高位発熱量は4800～7000kcal/kgが好ましく、4800～6500kcal/kgがより好ましく、4900～6000kcal/kgがさらに好ましい。

【0055】

酸素Oと炭素Cのモル比O/Cは0.30～0.62が好ましく、0.30～0.61がより好ましく、0.35～0.61がさらに好ましい。

【0056】

水素Hと炭素Cのモル比H/Cは0.90～1.30が好ましく、0.95～1.30がより好ましく、1.00～1.30がさらに好ましい。

50

【0057】

径膨張率については、15%以下が好ましく、12%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。

【0058】

長さ膨張率については、10%以下が好ましく、8%以下がより好ましく、6%以下がさらに好ましい。

【0059】

体積膨張率については、145%以下が好ましく、135%以下がより好ましく、128%以下がさらに好ましい。

【0060】

以上、固体燃料cの性状における好ましい範囲を記載した。

10

【0061】

また固体燃料cを製造する際、加熱工程における加熱温度は、200~350が好ましく、220~300がより好ましく、230~290がさらに好ましい。

【0062】

(ユーカリ：固体燃料d)

本発明の一態様として、原料がユーカリである場合のバイオマス固体燃料(以下、固体燃料dと記載することがある)の性状は以下のとおりである。

【0063】

CODについては900ppm以下が好ましく、800ppm以下がより好ましく、650ppm以下がさらに好ましく、COD比は、0.95以下が好ましく、0.84以下がより好ましく、0.68以下がさらに好ましい。

20

【0064】

水中浸漬後の平衡水分(実施例の固体水分に該当する)については13wt%~25wt%であることが好ましく、15wt%~24wt%であることがより好ましく、15wt%~23wt%であることがさらに好ましい。

【0065】

BET比表面積は0.135m²/g~0.210m²/gであることが好ましく、0.140m²/g~0.210m²/gであることがより好ましく、0.150m²/g~0.195m²/gであることがさらに好ましい。

30

【0066】

HGIについては25~50が好ましく、27~45がより好ましく、30~40がさらに好ましい。HGI比(後述)については1.1~4.0が好ましく、1.4~2.3がより好ましく、1.5~2.0がさらに好ましい。

【0067】

燃料比については、0.18~0.60が好ましく、0.19~0.50がより好ましく、0.23~0.44がさらに好ましい。

【0068】

無水ベース高位発熱量は、4690~6000kcal/kgが好ましく、4900~5700kcal/kgがより好ましく、5000~5600kcal/kgがさらに好ましい。

40

【0069】

酸素Oと炭素Cのモル比O/Cは、0.35~0.65が好ましく、0.40~0.63がより好ましく、0.45~0.59がさらに好ましい。水素Hと炭素Cのモル比H/Cは、1.00~1.24が好ましく、1.05~1.24がより好ましく、1.05~1.16がさらに好ましい。

【0070】

径膨張率については、8.0%以下が好ましく、7.0%以下がより好ましく、6.0%以下がさらに好ましい。

【0071】

50

長さ膨張率については、6.0%以下が好ましく、5.5%以下がより好ましく、4.5%以下がさらに好ましい。

【0072】

体積膨張率については、127%以下が好ましく、121%以下がより好ましく、117%以下がさらに好ましい。

【0073】

以上、固体燃料dの性状における好ましい範囲を記載した。

【0074】

また固体燃料dを製造する際、加熱工程における加熱温度は、200~350が好ましく、220~300がより好ましく、231~265がさらに好ましい。

10

【0075】

(チーク：固体燃料e)

本発明の一態様として、原料がチークである場合のバイオマス固体燃料（以下、固体燃料eと記載することがある）の性状は以下のとおりである。

【0076】

CODについては1500 ppm以下が好ましく、1200 ppm以下がより好ましく、1000 ppm以下がさらに好ましく、COD比は、0.75以下が好ましく、0.60以下がより好ましく、0.50以下がさらに好ましい。

【0077】

水中浸漬後の平衡水分（実施例の固体水分に該当する）については15wt%~30wt%であることが好ましく、17wt%~29wt%であることがより好ましく、17wt%~28wt%であることがさらに好ましい。

20

【0078】

BET比表面積は0.355 m²/g~0.550 m²/gであることが好ましく、0.425 m²/g~0.530 m²/gであることがより好ましく、0.430 m²/g~0.490 m²/gであることがさらに好ましい。

【0079】

HGIは、21~45が好ましく、22~40がより好ましく、25~38がさらに好ましい。HGI比（後述）については1.1~4.0が好ましく、1.1~2.0がより好ましく、1.3~1.9がさらに好ましい。

30

【0080】

燃料比については、0.23~0.60が好ましく、0.27~0.55がより好ましく、0.27~0.49がさらに好ましい。

【0081】

無水ベース高位発熱量は、4600~6000 kcal/kgが好ましく、4780~5500 kcal/kgがより好ましく、4800~5350 kcal/kgがさらに好ましい。

【0082】

酸素Oと炭素Cのモル比O/Cは、0.40~0.65が好ましく、0.40~0.58がより好ましく、0.45~0.58がさらに好ましい。水素Hと炭素Cのモル比H/Cは、1.0~1.3が好ましく、1.05~1.26がより好ましく、1.10~1.25がさらに好ましい。

40

【0083】

径膨張率については、15.0%以下が好ましく、12.0%以下がより好ましく、11.0%以下がさらに好ましい。

【0084】

長さ膨張率については、6.0%以下が好ましく、4.5%以下がより好ましく、4.0%以下がさらに好ましい。

【0085】

体積膨張率については、140%以下が好ましく、131%以下がより好ましく、12

50

8 % 以下がさらに好ましい。

【0086】

以上、固体燃料eの性状における好ましい範囲を記載した。

【0087】

また固体燃料eを製造する際、加熱工程における加熱温度は、200～350が好ましく、230～300がより好ましく、235～269がさらに好ましい。

【0088】

(カラマツ、スプルースおよびカバノキの混合物：固体燃料f)

本発明の一態様として、原料がカラマツとスプルースとカバノキとの混合物である場合のバイオマス固体燃料(以下、固体燃料fと記載することがある)の性状は以下のとおりである。カラマツ、スプルースおよびカバノキの混合割合は特に限定されないが例えれば、重量比で、カラマツ：スプルース：カバノキ=30～70：25～65：0～25で混合してもよい。

【0089】

CODについては1200 ppm以下が好ましく、1000 ppm以下がより好ましく、850 ppm以下がさらに好ましく、COD比は、0.33以下が好ましく、0.28以下がより好ましく、0.24以下がさらに好ましい。

【0090】

水中浸漬後の平衡水分については15wt%～30wt%であることが好ましく、15wt%～28wt%であることがより好ましく、15wt%～27wt%であることがさらに好ましい。

【0091】

BET比表面積は0.150 m²/g～0.250 m²/gであることが好ましく、0.160 m²/g～0.250 m²/gであることがより好ましく、0.170 m²/g～0.250 m²/gであることがさらに好ましい。

【0092】

HGIは、18～45が好ましく、21～40がより好ましく、22～35がさらに好ましい。HGI比(後述)については1.1～4.0が好ましく、1.2～2.4がより好ましく、1.2～2.2がさらに好ましい。

【0093】

燃料比については、0.165～0.35が好ましく、0.17～0.35がより好ましく、0.18～0.30がさらに好ましい。

【0094】

無水ベース高位発熱量は、4800～6000 kcal/kgが好ましく、4900～5700 kcal/kgがより好ましく、5000～5500 kcal/kgがさらに好ましい。

【0095】

酸素Oと炭素Cのモル比O/Cは、0.45～0.64が好ましく、0.47～0.62がより好ましく、0.50～0.61がさらに好ましい。水素Hと炭素Cのモル比H/Cは、1.0～1.3が好ましく、1.1～1.3がより好ましく、1.10～1.29がさらに好ましい。

【0096】

径膨張率については、15.0%以下が好ましく、13.0%以下がより好ましく、10.0%以下がさらに好ましい。

【0097】

長さ膨張率については、7.0%以下が好ましく、6.0%以下がより好ましく、4.5%以下がさらに好ましい。

【0098】

体積膨張率については、14.2%以下が好ましく、13.5%以下がより好ましく、12.6%以下がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0099】

以上、固体燃料 f の性状における好ましい範囲を記載した。

【0100】

また固体燃 f を製造する際、加熱工程における加熱温度は、200～350 が好ましく、230～310 がより好ましく、240～300 がさらに好ましい。

【0101】

本発明者らは、バイオマス固体燃料の製造方法において、成型工程の後、未加熱塊状物を加熱する加熱工程を行うという工程の順序により、バインダーを使用することなく原料であるバイオマス由来の成分を用いてバイオマス粉同士の接続または接着が維持され、水中浸漬によっても崩壊することがない耐水性の高いバイオマス固体燃料を製造することができると推察している。本発明者らの解析により、バイオマス固体燃料が耐水性を獲得するメカニズムについて下記の知見が得られた。10

【0102】

本発明者は、製造方法の異なる3種類のバイオマス固体燃料、具体的には、粉碎されたバイオマスを成型した未加熱の固体燃料(White Pellet:「WP」と記載することがある)、および粉碎されたバイオマスを成型した後加熱して得られた固体燃料(Pelletizing Before Torrefaction:「PBT」と記載することがある)について、FT-IR分析、GC-MS分析、SEMによる観察等を行い、バイオマス固体燃料の耐水性のメカニズムについて解析を行った。なおWP、PBT いすれにおいてもバインダーは使用されない。図5～8にバイオマス固体燃料のFT-IR分析の結果の一例を示し、図9にバイオマス固体燃料のアセトン抽出液のGC-MS分析の結果を示す(詳細は実施例を参照)。20

【0103】

まず、各固体燃料のアセトン抽出物についてFT-IRにより分析したところ、加熱工程を経て得られるPBTは、未加熱のWPに比べて親水性のCOOH基の含有量は少ないが、C=C結合の含有量が多いことから、加熱によりバイオマスを構成する成分の化学構造が変化して疎水性になっていることが示唆された。

【0104】

さらに、各固体燃料のアセトン抽出成分についてGC-MS分析を行ったところ、アビエチン酸とその誘導体(以下、「アビエチン酸等」とも呼ぶ)等のテルペン類が加熱により熱分解することが、バイオマス固体燃料の耐水性に関与していることが示唆された。アビエチン酸等は、マツ等に含まれるロジンの主成分である。30

【0105】

図4はPBTにおける固架橋発達のメカニズム(推定)を示す図である。PBTの場合は、成型工程後の加熱工程において、温度上昇にしたがいアビエチン酸の溶融による液が、粉碎されたバイオマス(「バイオマス粉」とも記載する)同士の間隙(粉碎後成型により圧密され、隣接するバイオマス粉の間隙)に溶出し、さらにアビエチン酸の蒸発と熱分解がおこり、疎水物が上記バイオマス粉同士の間隙に固着して架橋(固架橋)が発達する。これにより、バインダーを添加することなく、原料であるバイオマス由来のアビエチン酸等によりバイオマス粉同士の接続または接着が維持される。よってバイオマス粉同士が接続または接着されて水の進入を抑制し、耐水性が向上すると考えられる。40

【0106】

一方、WPの場合は単にバイオマス粉を成型したに留まるのみで加熱を行わないため、上記PBTのようにバイオマス粉同士の固架橋が存在しない。WPを構成する生のバイオマス粉の表面には上述のとおり親水性のCOOH基等が多く存在するため水の浸入が容易であり、侵入した水がバイオマス粉同士の間隙を大きく広げ、成型したペレット等が崩壊しやすくなってしまう。

【0107】

また、バイオマス粉を加熱した後に成型した固体燃料(Pelletizing After Torrefaction:以下PATと記載することがある)の場合、加熱に50

より個々のバイオマス粉そのものはアビエチン酸等の溶出により表面が疎水性になるが、あくまでも加熱により疎水性になった後に粉碎して成型を行うため、PBTのようにバイオマス粉同士の架橋は形成されないと考えられる。したがって成型前に加熱を行うPATでは、圧密されたバイオマス粉同士の間隙に容易に水が浸入し、PBTに比べて耐水性が劣るものと推察される。

【0108】

アビエチン酸またはその誘導体の融点は約139～142であり、沸点は約250である。よって、加熱により融点付近でアビエチン酸等が溶融して液架橋がおこり、沸点付近でアビエチン酸等が熱分解して固架橋が発達するものと推察される。

【0109】

なおアビエチン酸を始めとするテルペン類はバイオマス一般に含まれている（北海道立林産試験場月報171号 1966年4月、公益社団法人日本木材保存協会「木材保存」Vol.34 2(2008)等）。バイオマスの種類によって若干含有量に差はあるものの（『精油の利用』大平辰朗 日本木材学会第6期研究分科会報告書 p72 第1表日本木材学会1999年等）、下記実施例ではいずれも230以上の加熱により耐水性（水中浸漬後でも崩壊しない、表2参照）の発現がみられるため、バイオマス一般について少なくとも230以上～250以上の加熱により耐水性が付与されるものと考えられる。

【0110】

また、PBTでは固架橋の発達により固体燃料の強度が向上し、耐水性同様に少なくとも230以上～250以上の加熱によって、バインダーを添加することなく良好な粉碎性（HGI、ボールミル粉碎性）及び良好なハンドリング性（機械的耐久性、粉化試験）が得られると推察される。さらにPBTでは前述のとおりCODが低減されるが、これは加熱によってバイオマス原料のタール分が揮発すると同時に、PBTの固体燃料表面が固化したアビエチン酸等によって被覆され、さらに固体燃料表面が疎水性となってバイオマス原料内に残存するタール分の溶出が抑制されるためと考えられる。

【実施例】

【0111】

以下、実施例により本発明について具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0112】

以下の例a～例fにおいて、下記の製造方法によりそれぞれバイオマス固体燃料を製造した。これら固体燃料の性状等を表1～表4に示す。

【0113】

<例a：ゴムの木>

以下の例a1～a4および比較例aにおいては、原料のバイオマスとして、ゴムの木を用いて下記のようにバイオマス固体燃料を製造した。

【0114】

(例a1～例a4)

バイオマスを破碎後粉碎し、粉碎されたバイオマスを成型する成型工程およびその後の加熱工程を経てバイオマス固体燃料a(PBT)を得た。いずれの工程においてもバインダーは使用されない。各例の成型工程においては、直径8mmのペレット形状に成型した。各実施例における加熱工程では600mm電気式バッチ炉にそれぞれの原料（成型したバイオマス）を4kg投入し、2/minの昇温速度で各例における目標温度（表1における加熱温度）まで昇温させ、加熱した。以下、目標温度と加熱温度は同一のものを指す。例a1～例a4いずれにおいても目標温度（加熱温度）における保持は行っていない（以下の例b～例fも同様）。例a1～a4の加熱工程における加熱温度と、加熱工程後に得られたバイオマス固体燃料aの性状を表1および表2に示す。

【0115】

(比較例a)

10

20

30

40

50

比較例 a は破碎、粉碎後に成型したのみで加熱工程を経ていない、未加熱のバイオマス固体燃料 (W P) である。比較例 a についてもバインダーは不使用である。比較例 a の固体燃料の性状についても表 1 および表 2 に示す。比較例 a の未加熱のバイオマス固体燃料 (W P) は、168 時間の水中浸漬後、ペレットが崩壊してしまい、各性状の測定を行うことができなかった。

【0116】

各バイオマス固体燃料について行った分析方法を以下記載する。

【0117】

<水中浸漬前>

[収率]

表 1、3 中、固体収率は加熱前後の重量比 ($100 \times$ 加熱後の乾重量 / 加熱前の乾重量 (%))、熱収率は加熱前後の発熱量比 (加熱後の高位発熱量 (無水ベース) × 固体収率 / 加熱前の高位発熱量 (無水ベース)) である。なお上述のとおり各例の目標温度 (加熱温度) における保持は行っていない。

【0118】

さらに、表 1、3 には、高位発熱量 (無水ベース)、工業分析値 (気乾ベース) に基づき算出された燃料比、および元素分析値 (無水ベース) の結果とこれに基づき得られた酸素 O、炭素 C、水素 H のモル比をそれぞれ示す。また、HGI は、上記のとおり JIS M 8801 に基づくものであり、高いほど粉碎性が良好であることを示す。HGI 比は、 $100 \times$ 加熱後の HGI / 加熱前の HGI (%) により算出される。表 1 中、「HHV」は高位発熱量 (無水ベース)、「FC」は固定炭素 (気乾ベース)、「VM」は揮発分 (気乾ベース)、燃料比は、「FC / VM」で算出された値を表す。

【0119】

[ボールミル粉碎性]

各バイオマス固体燃料の粉碎時間を 20 分として、20 分後の $150 \mu\text{m}$ 篩下の重量比を粉碎ポイントとした。なお、ボールミルは JIS M 4002 に準拠したものを用い、内径 305 mm × 軸方向長さ 305 mm の円筒容器に JIS B 1501 に規定された並級ボールベアリング (36.5 mm × 43 個、30.2 mm × 67 個、24.4 mm × 10 個、19.1 mm × 71 個、15.9 mm × 94 個) を入れて 70 rpm の速度で回転させて測定した。数値が高い方が粉碎性は向上していることを示す。

【0120】

[水中浸漬前の寸法 (径と長さ)]

各固体燃料につき水中浸漬前のペレット長さ (L1) とペレット径 (D1) を測定した。ペレット長さについては、浸漬前のペレットを固体燃料ごとに無作為に 10 個選択し、電子ノギス (ミツトヨ製 : CD-15CX、繰り返し精度は 0.01 mm あり小数点 2 衆の部分を四捨五入した。) により測定した。なおペレット端が斜めの場合は最も先端部分までを長さとして計測した。ペレット径についても同様の電子ノギスを用いて測定した。ペレット長さと径の測定値は、10 個の平均値である。

【0121】

[水中浸漬前後の固体強度 (機械的耐久性)]

各固体燃料について、アメリカ農業工業者規格 A S A E S 269.4、およびドイツ工業規格 D I N E N 15210-1 に準拠して機械的耐久性 DU を以下の式に基づいて測定した。式中、m0 は回転処理前の試料重量、m1 は回転処理後の篩上試料重量であり、篩は円孔径 3.15 mm の板ふるいを用いた。

【0122】

$$DU = (m_1 / m_0) \times 100$$

【0123】

[嵩密度]

各固体燃料について、英国国家規格 B S E N 15103 : 2009 に準拠して嵩密度 BD を下記式 :

10

20

30

40

50

$$B D = (m_2 - m_1) / V$$

により算出した。測定には、内径 167 mm × 高さ 228 mm の容器を用いた。式中 m_1 は容器重量、 m_2 は容器重量 + 試料重量、 V は容器容積である。

【0124】

[細孔径分布]

(BET比表面積)

各例の固体燃料につき、自動比表面積 / 細孔径分布測定装置（日本ベル（株）製 BEL SORP-min II）を用い、前処理として試料を 2 ~ 6 mm にカットして容器内に充填した後に、100 度で 2 時間真空脱気して BET 比表面積を求めた。なお吸着ガスには窒素ガスを用いた。表 2、4 および図 1 に、各固体燃料の温度と BET 比表面積との関係について示す。10

【0125】

(平均細孔直径、全細孔容積)

平均細孔直径、全細孔容積いずれも BET 比表面積と同じ装置を用いて測定した。なお、ここでいう「細孔」とは直径 2 nm ~ 100 nm の孔とする。図 2 は各固体燃料表面の平均細孔直径、図 3 は各固体燃料の全細孔容積を示す図である。

【0126】

<水中浸漬後>

さらに、水中に浸漬した際の浸漬水の COD を表 2、4 に示す。また、バイオマス固体燃料を水中に 168 時間水中浸漬した後の径、長さ、pH、固体水分、および機械的耐久性についても、表 2、4 に示す。各性状の測定方法は下記のとおりである。20

【0127】

[COD]

各バイオマス固体燃料を水中に浸漬した際の浸漬水の COD（化学的酸素要求量）を測定した。COD 測定用浸漬水試料の調製は、昭和 48 年環境庁告示第 13 号（イ）産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に従い、COD は JIS K 0102 (2010) - 17 によって分析した。

【0128】

[水中浸漬後の寸法（径と長さ）]

水中浸漬後の各固体燃料につき、水中浸漬前と同様にペレット長さ (L_2) とペレット径 (D_2) を測定した。ペレット長さについては、浸漬前に無作為に選択した 10 個について電子ノギス（ミツトヨ製：CD-15CX、繰り返し精度は 0.01 mm であり小数点 2 衔の部分を四捨五入した。）により測定した。なおペレット端が斜めの場合は最も先端部分までを長さとして計測した。ペレット径についても同様の電子ノギスを用いて測定した。ペレット長さと径の測定値は、10 個の平均値である。30

【0129】

[水中浸漬前後の膨張率]

各固体燃料につき水中浸漬前後のペレット長さとペレット径を上記のとおり測定し、膨張率を算出した。10 個の水中浸漬前のペレットの長さの平均を L_1 (mm) とし、これら 10 個の同じペレットを 168 時間水中浸漬させた後の長さの平均を L_2 (mm) とし、下記式：40

$$\text{長さ膨張率 (\%)} = \{ (L_2 - L_1) / L_1 \} \times 100$$

より長さ膨張率を算出した。

【0130】

また、10 個の浸漬前のペレットの径の平均を D_1 (mm) とし、これら 10 個の同じペレットを 168 時間水中浸漬させた後の長さの平均を D_2 (mm) とし、下記式：

$$\text{径膨張率 (\%)} = \{ (D_2 - D_1) / D_1 \} \times 100$$

より径膨張率を算出した。

【0131】

また、上記長さ膨張率 (%) を L 、径膨張率 (%) を D として下記式

50

体積膨張率(%) = $(1 + L / 100)^2 \times (1 + L / 100) \times 100$
に基づき体積膨張率を算出した。

【0132】

[pH]

各固体燃料を固液比1:3で水中に浸漬し、pHを測定した。

【0133】

[水中浸漬後の固体水分]

各例の固体燃料を水中に浸し、168時間経過後に取り出して固体表面の水分をウェスで拭き取って固体水分を測定した。固体水分量は、

$100 \times (\text{水中浸漬後の固体の重量} - \text{水中浸漬後の固体の乾重量}) / \text{水中浸漬後の固体の重量}$ 10

により算出した。

【0134】

[水中浸漬後の機械的耐久性]

水中浸漬前と同様の方法により、168時間水中浸漬後の各例のペレットの機械的耐久性を測定した。

【0135】

上記測定方法による例a1～例a4および比較例aの結果を表1および表2に示す。例a1～例a4では加熱により性状が変化し、比較例a(WP:成型後、未加熱のバイオマス固体燃料)よりもHGI(JIS M 8801に基づく)の値が上昇している。一般的な石炭(瀝青炭)のHGIは50前後であり、例a1～例a4の粉碎特性は、比較例aよりも石炭に近接した良好なものといえる。 20

【0136】

機械的耐久性(DU)については、加熱工程を経た例a1～例a4(PBT)の強度はほとんど低下しておらず、水中浸漬前の比較例a(WP)および対応する水中浸漬前のPBTと比べても粉化が発生しにくく、ハンドリング性を維持できることが示された。なお、比較例aの固体燃料は、水中浸漬によって崩壊したため、機械的耐久性を測定することができなかった。

【0137】

表1および図1から、加熱温度の上昇に伴って BET比表面積は増加しており、加熱(熱分解)にともなって細孔が発達していくことが示された。また、平均細孔直径は例a1以後で加熱温度の上昇にともなって減少していることから、細かな細孔が多数生成していくことを示している。これはセルロースの分解に起因すると考えられる。 30

【0138】

比較例a(WP:成型したのみで加熱工程を経ていないバイオマス固体燃料)のCODは約1100ppmと高い値となっている。これに対し、250以上で加熱されたバイオマス固体燃料はCODが1000ppm以下となり、タール分の溶出が低いことが示された。したがって、例a2～例a4のバイオマス固体燃料は、屋外貯蔵時においてもタール分の溶出が少なくハンドリング性に優れた燃料であることが示された。なお、例a1(230)についてはCODが2200ppmとなっているが、これは炭化温度が比較的低温であるため原料中のタール分が揮発することなく残留する一方、炭化に伴うセルロース(細胞壁等)の分解によりタール分が溶出しやすくなっているためと考えられる。例a1については揮発分及び熱収率が例a2よりも大幅に高いことがそれを示すとみられ、着火性、熱量については優れた燃料と言える。 40

【0139】

例a1～例a4において水中浸漬後のpHは、例a1およびa2では若干値が低くなるものの概ね6前後であり、例a1～a4を屋外貯蔵した際に出る排水のpHについては、特に問題ないことが示された。

【0140】

例a1～a4および比較例aのボールミル粉碎性の結果から、加熱温度の上昇にともな

10

20

30

40

50

い、粉碎ポイントは上昇することを確認した。

【0141】

比較例 a (W P) の固体燃料は水中浸漬によって崩壊し、固体水分の測定等は不可能であった。これに対し、例 a 1 ~ 例 a 4 (P B T) の結果は、加熱に伴うタール等有機成分の溶出・固化により、バイオマス固体燃料の表面が疎水性に変化したと考えられ、例 a 1 ~ 例 a 4 (P B T) は屋外貯蔵されることが多い固体燃料として有利な特性を示している。また、各固体燃料 a 1 ~ a 4 はペレット形状であるため、主として径方向に圧密されており、そのため膨張も径方向が大きくなると考えられる（例 b および例 c においても同様）。例 a 2 ~ a 4 で特に膨張率が低くなることが示された。

【0142】

以上の例 a 1 ~ a 4 、および比較例 a の結果から、成型工程後に加熱工程を行って製造することにより、 C O D が低減し、粉碎性が向上し、吸水性が低減し、固体強度が向上し、収率が向上したバイオマス固体燃料 (P B T) が、低コストで得られることが示された。

【0143】

<例 b : アカシア>

例 b 1 ~ 例 b 4 (P B T) においては、原料のバイオマスとしてアカシアを用いた以外は、例 a 1 ~ 例 a 4 と同様にして目標温度（表 1 に記載の加熱温度）まで昇温させ、加熱した。加熱工程後に得られたバイオマス固体燃料 b (例 b 1 ~ 例 b 4) の性状を上記例 a と同様の方法により測定した。結果を表 1 及び表 2 に示す。比較例 b (W P) においては、加熱工程を行わなかった以外は例 b 1 ~ b 4 と同様の原料を用いてその性状を測定した。なお例 a と同様、例 b 1 ~ 例 b 4 、比較例 b いずれもバインダーは不使用である。水中浸漬後の水分は 168 時間浸漬後のものであるため、実質的に固体燃料 b 内の水分は平衡に達していると看做す。

【0144】

比較例 b は水中浸漬後直ちに崩壊した。これに対し例 b 1 ~ 例 b 4 については、いずれも水中浸漬後（168時間）であってもバイオマス粉同士の接続または接着が維持され、崩壊することがなかった。これにより浸漬後も固体形状が維持されたため水分測定が可能であり、耐水性の発現が確認できた。これは、例 b 1 ~ 例 b 4 は、屋外貯蔵されることが多い固体燃料として有利な特性を示している。また、 H G I およびボールミル粉碎性の結果から、比較例 b と比べて例 b 1 ~ 例 b 4 は粉碎性が向上することが示された。 C O D に関しては、例 b 2 、例 b 3 および例 b 4 が、比較例 b と比べて C O D が低減した。耐水性（浸漬後水分、膨張率）、固体収率、機械的耐久性等の観点から、例 b 1 ~ 例 b 3 が優れ、例 b 2 と例 b 3 の固体燃料が特に優れた物性を示した。また、例 b 2 ~ b 4 で特に膨張率が低くなることが示された。

【0145】

<例 c : メランティ>

例 c 1 ~ 例 c 4 (P B T) においては、原料のバイオマスとして、メランティを用いた以外は、例 a 1 ~ 例 a 4 と同様にして目標温度（表 1 に記載の加熱温度）まで昇温させ、加熱した。加熱工程後に得られたバイオマス固体燃料 c の性状を表 1 及び表 2 に示す。比較例 c (W P) においては、加熱工程を行わなかった以外は例 c 1 ~ c 4 と同様の原料を用いてその性状を測定した。例 a と同様、水中浸漬後の水分は 168 時間浸漬後であるため平衡しているものと看做す。なお、例 c 1 ~ 例 c 4 、比較例 c いずれもバインダーは不使用である。バイオマス固体燃料の各性状の測定方法は、上記例 a と同様である。

【0146】

比較例 c は水中浸漬後直ちに崩壊した。これに対し例 c 1 ~ 例 c 4 はいずれも水中浸漬後もバイオマス粉同士の接続または接着が維持され崩壊する事なく、耐水性が向上している。 H G I およびボールミル粉碎性の結果から、比較例 c と比べて例 c 1 ~ 例 c 4 は粉碎性が向上することが示された。 C O D に関しては、比較例 c 1 と比べて例 c 1 ~ 例 c 4 で低減した。 C O D 、機械的耐久性、固体収率の観点から例 c 1 ~ 例 c 3 が優れ、例 c

10

20

30

40

50

2 および例 c 3 が特に優れていた。また、例 c 2 ~ a 4 で特に膨張率が低くなることが示された。

【0147】

【表1】

原料の樹種	性状 単位	加熱温度 ℃	固体 収率 (乾)	熱 収率 % wt% -AD	FC	VM	燃料比 FC/M	HHV kcal/kg -dry	O	H	C	O/C (モル 比)	H/C (モル 比)	HGI HGI 比	
ゴム (例 a)	比較例 a	25	100.0	100.0	13.0	74.3	0.17	4,613	43.6	5.6	48.4	0.68	1.39	18	1.00
	例 a1	230	94.2	97.6	15.4	74.9	0.21	4,777	42.5	5.7	49.7	0.64	1.38	35	1.94
	例 a2	250	82.4	90.8	20.3	71.2	0.29	5,081	39.1	5.7	53.0	0.55	1.29	45	2.50
	例 a3	270	71.6	83.6	25.8	65.8	0.39	5,385	35.9	5.6	56.1	0.48	1.20	49	2.72
アカシア (例 b)	例 a4	300	43.1	62.6	50.3	41.3	1.22	6,702	21.3	4.8	70.2	0.23	0.82	65	3.61
	比較例 b	25	100.0	100.0	14.8	72.7	0.20	4,780	42.3	5.5	50.2	0.63	1.31	18	1.00
	例 b1	230	94.0	98.3	16.5	74.5	0.22	5,000	40.8	5.5	52.0	0.59	1.27	43	2.39
	例 b2	250	85.7	93.7	20.2	72.1	0.28	5,225	38.2	5.5	54.6	0.52	1.21	52	2.89
メランティ (例 c)	例 b3	270	77.1	88.3	24.3	68.9	0.35	5,477	36.0	5.5	56.7	0.48	1.16	55	3.06
	例 b4	300	53.3	71.6	42.1	51.2	0.82	6,417	25.7	5.1	66.8	0.29	0.92	62	3.44
	比較例 c	25	100.0	100.0	13.7	74.3	0.18	4,759	42.2	5.5	50.6	0.63	1.30	23	1.00
	例 c1	230	95.0	99.4	16.0	74.7	0.21	4,978	40.8	5.6	51.8	0.59	1.30	33	1.43
例 c2	例 c2	250	87.0	94.3	19.1	72.6	0.26	5,156	38.6	5.7	54.0	0.54	1.27	41	1.78
	例 c3	270	78.8	89.4	23.4	68.3	0.34	5,398	36.2	5.5	56.5	0.48	1.17	55	2.39
	例 c4	300	56.4	74.0	40.0	51.9	0.77	6,247	27.0	5.1	65.4	0.31	0.94	66	2.87

FC : 固定炭素 (気乾ベース)

VM : 挥発分 (気乾ベース)

HHV : 無水ベース高位発热量

AD : 気乾ベース

dry : 無水ベース

【0148】

【表2】

原料の 樹種 例	水中浸漬前								水中浸漬後									
	ボール ミル 粉碎性	初期寸法 (Φ1) 径 mm	初期寸法 (L1) 長さ mm	機械的 耐久性 (DU)	かさ 密度 比	BET 比表面 面積 m ² /g	平均 細孔 直径 nm	全細孔 容積 cm ³ /g	COD (Φ2) 径 mm	長さ (L2) mm	径 膨張 率 %	長さ 膨張 率 %	pH	固体 水分 168 h wt%	機械的 耐久性 (DU)			
比較例 a	16.7	9.2	46.1	95.6	0.605	1.0	0.426	25.0	0.00266	1100	崩壊							
ゴム (例 a)	例 a1	43.7	9.1	29.2	94.9	0.609	1.0	0.439	20.1	0.00221	2200	10.5	31.1	15.4	6.6	4.89	40.4	85.2
	例 a2	84.3	8.8	28.3	94.5	0.560	0.9	0.467	18.6	0.00218	1000	9.1	28.6	3.4	1.0	5.18	32.4	94.4
	例 a3	96.1	8.4	28.1	91.6	0.522	0.9	0.481	17.5	0.00210	460	8.7	28.3	3.2	0.5	5.76	30.6	92.3
	例 a4	99.0	7.8	28.5	78.3	0.429	0.7	0.715	16.2	0.00290	110	7.9	29.2	1.8	2.5	7.74	20.5	83.0
比較例 b	5.3	8.1	22.4	98.3	0.723	1.0	0.313	24.0	0.00188	310	崩壊							
アカシア (例 b)	例 b1	25.8	7.9	25.1	97.2	0.684	0.9	0.378	22.4	0.00212	400	8.6	25.7	9.1	2.7	4.77	24	96.2
	例 b2	72.9	7.7	22.9	95.2	0.656	0.9	0.412	20.5	0.00211	300	8.0	23.2	4.1	1.2	4.95	21.1	96.1
	例 b3	96.1	7.5	22.7	93.2	0.610	0.8	0.464	19.4	0.00225	200	7.7	23.5	3.3	3.5	5.29	21.3	94.6
	例 b4	98.8	7.0	20.2	84.5	0.495	0.7	0.552	17.9	0.00246	47	7.1	20.5	1.3	1.7	6.47	19.2	86.7
比較例 c	19.6	8.1	22.6	98.1	0.776	1.0	0.296	26.4	0.00195	560	崩壊							
メランティ (例 c)	例 c1	51.9	8.0	31.3	97.2	0.737	0.9	0.330	28.6	0.00236	460	8.8	32.9	9.5	5.0	5.06	25.3	92.5
	例 c2	90.0	7.9	32.1	96.2	0.703	0.9	0.351	28.5	0.00251	250	8.2	32.6	3.8	1.4	5.4	19.5	96.4
	例 c3	97.8	7.8	28.4	94.5	0.661	0.9	0.352	26.3	0.00231	120	8.0	28.6	2.6	0.7	5.69	17.9	96.0
	例 c4	99.2	7.2	24.6	88.0	0.558	0.7	0.406	23	0.00233	43	7.4	24.8	2.7	1.0	5.85	16.8	90.1

【0149】

<例d：ユーカリ>

例d1～例d4(PBT)においては、原料のバイオマスとしてユーカリを用いて、成

型工程において直径 6 mm のペレット形状に成型した以外は、例 a 1 ~ 例 a 4 と同様にして目標温度（表 3 に記載の加熱温度）まで昇温させ、加熱した。加熱工程後に得られたバイオマス固体燃料 d（例 d 1 ~ 例 d 4）の性状を上記例 a と同様の方法により測定した。結果を表 3 及び表 4 に示す。比較例 d（W P）においては、加熱工程を行わなかった以外は例 d 1 ~ d 4 と同様の原料を用いてその性状を測定した。なお例 a と同様、例 d 1 ~ 例 d 4、比較例 d いずれもバインダーは不使用である。水中浸漬後の水分は 168 時間浸漬後のものであるため、実質的に固体燃料 d 内の水分は平衡に達していると看做す。

【 0 1 5 0 】

比較例 d は水中浸漬後直ちに崩壊した。これに対し例 d 1 ~ 例 d 4 については、いずれも水中浸漬後（168 時間）であってもバイオマス粉同士の接続または接着が維持され、崩壊することがなかった。これにより浸漬後も固体形状が維持されたため水分測定が可能であり、耐水性の発現が確認できた。これは、例 d 1 ~ 例 d 4 は、屋外貯蔵されることが多い固体燃料として有利な特性を示している。また、H G I およびボールミル粉碎性の結果から、比較例 d と比べて例 d 1 ~ 例 d 4 は粉碎性が向上することが示された。C O D に関しては、例 d 1 ~ 例 d 4 が、比較例 d と比べて C O D が低減した。耐水性（浸漬後水分、膨張率）、固体收率、機械的耐久性等の観点から、例 d 1 ~ 例 d 3 が優れ、例 d 2 と例 d 3 の固体燃料が特に優れた物性を示した。また、例 d 2 ~ d 4 で特に膨張率が低くなることが示された。

【 0 1 5 1 】

< 例 e : チーク >

例 e 1 ~ 例 e 4（P B T）においては、原料のバイオマスとしてチークを用いた以外は、例 a 1 ~ 例 a 4 と同様にして目標温度（表 3 に記載の加熱温度）まで昇温させ、加熱した。加熱工程後に得られたバイオマス固体燃料 e（例 e 1 ~ 例 e 4）の性状を上記例 a と同様の方法により測定した。結果を表 3 及び表 4 に示す。比較例 e（W P）においては、加熱工程を行わなかった以外は例 e 1 ~ e 4 と同様の原料を用いてその性状を測定した。なお例 a と同様、例 e 1 ~ 例 e 4、比較例 e いずれもバインダーは不使用である。水中浸漬後の水分は 168 時間浸漬後のものであるため、実質的に固体燃料 b 内の水分は平衡に達していると看做す。

【 0 1 5 2 】

比較例 e は水中浸漬後直ちに崩壊した。これに対し例 e 1 ~ 例 e 4 については、いずれも水中浸漬後（168 時間）であってもバイオマス粉同士の接続または接着が維持され、崩壊することがなかった。これにより浸漬後も固体形状が維持されたため水分測定が可能であり、耐水性の発現が確認できた。これは、例 e 1 ~ 例 e 4 は、屋外貯蔵されることが多い固体燃料として有利な特性を示している。また、H G I およびボールミル粉碎性の結果から、比較例 e と比べて例 e 1 ~ 例 e 4 は粉碎性が向上することが示された。C O D に関しては、例 e 1 ~ 例 e 4 が、比較例 e と比べて C O D が低減した。耐水性（浸漬後水分、膨張率）、固体收率、機械的耐久性等の観点から、例 e 1 ~ 例 e 3 が優れ、例 e 2 と例 e 3 の固体燃料が特に優れた物性を示した。また、例 e 2 ~ e 4 で特に膨張率が低くなることが示された。

【 0 1 5 3 】

< 例 f : カラマツとスプルースとカバノキとの混合物 >

例 f 1 ~ 例 f 3（P B T）においては、原料のバイオマスとして、カラマツ 50 重量% とスプルース 45 重量% とカバノキ 5 重量% との混合物を用いた以外は、例 a 1 ~ 例 a 4 と同様にして目標温度（表 3 に記載の加熱温度）まで昇温させ、加熱した。加熱工程後に得られたバイオマス固体燃料 f（例 f 1 ~ 例 f 3）の性状を上記例 a と同様の方法により測定した。結果を表 3 及び表 4 に示す。比較例 f（W P）においては、加熱工程を行わなかった以外は例 f 1 ~ 例 f 3 と同様の原料を用いてその性状を測定した。なお例 a と同様、例 f 1 ~ 例 f 3、比較例 f いずれもバインダーは不使用である。水中浸漬後の水分は 168 時間浸漬後のものであるため、実質的に固体燃料 f 内の水分は平衡に達していると看做す。

10

20

30

40

50

【0154】

比較例 f は水中浸漬後直ちに崩壊した。これに対し例 f 1 ~ 例 f 3 については、いずれも水中浸漬後（168時間）であってもバイオマス粉同士の接続または接着が維持され、崩壊することがなかった。これにより浸漬後も固体形状が維持されたため水分測定が可能であり、耐水性の発現が確認できた。これは、例 f 1 ~ 例 f 3 は、屋外貯蔵されることが多い固体燃料として有利な特性を示している。また、HGI およびボールミル粉碎性の結果から、比較例 f と比べて例 f 1 ~ 例 f 3 は粉碎性が向上することが示された。COD に関しては、例 f 1 ~ 例 f 3 が、比較例 f と比べて COD が低減した。耐水性（浸漬後水分、膨張率）、固体収率、機械的耐久性等の観点から、例 f 1 ~ 例 f 3 が優れ、例 f 2 と例 f 3 の固体燃料が特に優れた物性を示した。また、例 f 2 ~ f 3 で特に膨張率が低くなることが示された。

10

【0155】

【表3】

原料の樹種	単位	加熱温度	固体収率(乾)	熱収率	FC	VM	燃料比 FC/VM	HHV	O	H	C	O/C (モル 比)	H/C (モル 比)	HGI	HGI 比
ユーカリ (例 d)	比較例 d	25	100.0	100.0	13.0	75.5	0.17	4,687	44.0	5.2	49.8	0.66	1.25	20	1.00
	例 d1	230	92.3	98.2	16.4	75.6	0.22	4,984	41.6	5.1	52.2	0.60	1.17	34	1.70
	例 d2	240	86.7	94.7	19.0	73.9	0.26	5,118	40.1	5.2	53.6	0.56	1.16	33	1.65
	例 d3	250	79.9	90.8	22.7	70.1	0.32	5,326	37.7	5.3	56.0	0.50	1.14	35	1.75
チーク (例 e)	例 d4	270	69.0	83.5	29.5	63.2	0.47	5,672	34.0	5.1	59.7	0.43	1.03	42	2.10
	比較例 e	25	100.0	100.0	15.7	69.9	0.22	4,552	42.0	5.3	47.9	0.66	1.33	20	1.00
	例 e1	230	92.3	96.9	18.2	69.9	0.26	4,776	39.7	5.3	50.4	0.59	1.26	22	1.10
	例 e2	240	87.0	93.7	20.4	68.6	0.30	4,903	38.1	5.3	51.8	0.55	1.23	29	1.45
カラマツ+ スプルース +カバノキ (例 f)	例 e3	250	80.5	89.7	24.1	65.4	0.37	5,069	35.9	5.3	53.6	0.50	1.19	33	1.65
	例 e4	270	70.0	82.9	29.8	59.6	0.50	5,389	32.4	5.1	57.0	0.43	1.07	39	1.95
	比較例 f	25	100.0	100.0	12.4	75.8	0.16	4,752	43.7	5.5	50.4	0.65	1.31	17	1.00
	例 f1	230	93.7	97.4	13.3	77.1	0.17	4,939	42.8	5.3	51.4	0.62	1.24	21	1.24
+カバノキ (例 f)	例 f2	250	89.2	95.3	15.6	76.3	0.20	5,076	41.3	5.5	52.8	0.59	1.25	22	1.29
	例 f3	270	79.6	90.3	20.6	72.3	0.28	5,391	38.5	5.4	55.6	0.52	1.17	32	1.88

FC: 固定炭素 (気乾ベース)

VM: 挥発分 (気乾ベース)

HHV: 無水ベース高位発熱量

AD: 気乾ベース

dry: 無水ベース

20

30

40

50

【0156】

【表4】

原料の樹種	単位	水中浸漬前						水中浸漬後																													
		ボール ミル 粉砕性	初期寸法 径 (Φ1) 長さ mm	機械的 耐久性 (DU)	かさ 密度 比	BET 比表面 面積 m ² /g	平均 細孔 直径 nm	全細孔 容積 cm ³ /g	COD mg/L	時間 (Φ2) h	径 (Φ2) mm	長さ (L2) mm	膨張率 %	pH	水分 168 h wt%	固体 機械的 耐久性 (DU)																					
崩壊																																					
ユーリカ J (例 d)	比較例 d	15.4	6.2	28.3	97.1	0.752	1.0	0.134	28.1	0.00094	950	168	6.5	22.8	6.7	4.8	4.79	23.1	94.1																		
	例 d1	64.8	6.1	21.8	95.9	0.738	1.0	0.161	25.1	0.00101	730	168	6.3	23.0	3.4	1.2	4.91	20.4	95.9																		
	例 d2	81.4	6.1	22.8	95.4	0.715	1.0	0.170	24.8	0.00105	580	168	6.1	26.1	3.0	2.9	5.65	17.8	95.5																		
	例 d3	94.2	5.9	25.4	94.1	0.698	0.9	0.182	21.7	0.00099	340	168	5.9	22.1	2.4	2.3	6.25	18.4	94.7																		
チーク (例 e)	比較例 e	97.4	5.7	21.6	92.4	0.645	0.9	0.197	19.4	0.00096	110	168	5.9	2000	168	9.3	28.3	11.3	4.1	6.15	29.9	96.6															
	例 e1	18.0	8.4	28.7	98.6	0.678	1.0	0.351	46.9	0.00411	42.2	8.3	27.1	98.0	0.642	0.9	0.424	39.0	0.00414	1300	168	8.6	29.1	5.4	1.4	6.04	26.8	97.6									
	例 e2	70.9	8.2	28.7	97.3	0.631	0.9	0.438	38.4	0.00420	87.9	8.0	26.6	96.6	0.608	0.9	0.479	36.7	0.00439	600	168	8.3	26.7	4.1	0.5	6.45	20.5	97.1									
	例 e3	98.1	7.8	27.6	94.7	0.570	0.8	0.494	24.0	0.00297	例 e4	26.8	7.8	22.6	99.5	0.713	1.0	0.113	18.6	0.00053	260	168	8.0	27.8	2.8	1.0	7.16	24.2	96.1								
カラマツ+ スプルース +カバノキ (例 f)	比較例 f	26.8	7.8	22.9	99.0	0.685	1.0	0.161	19.4	0.00078	950	168	8.8	24.0	12.4	5.0	4.95	28.6	98.4	88.9	7.7	22.8	97.0	0.619	0.9	0.218	18.1	0.00099	330	168	7.9	23.0	3.0	0.9	5.13	21.4	97.8
	例 f1	50.5	7.8	22.9	98.4	0.662	0.9	0.199	20.8	0.00104	例 f2	26.8	7.8	22.9	98.4	0.662	0.9	0.218	18.1	0.00099	740	168	8.2	23.6	5.7	3.1	4.95	23.4	98.7								
	例 f3	88.9	7.7	22.8	97.0	0.619	0.9	0.218	18.1	0.00099	例 f4	26.8	7.8	22.6	99.5	0.713	1.0	0.113	18.6	0.00053	3600	168	8.0	27.8	2.8	1.0	7.16	24.2	96.1								
	例 f5	26.8	7.8	22.9	99.0	0.685	1.0	0.161	19.4	0.00078	950	168	8.8	24.0	12.4	5.0	4.95	28.6	98.4	88.9	7.7	22.8	97.0	0.619	0.9	0.218	18.1	0.00099	330	168	7.9	23.0	3.0	0.9	5.13	21.4	97.8

【0157】

<粉末化試験>

上記例 e のチークを原料とした固体燃料、ならびに、例 f のカラマツ、スプルースおよびカバノキの混合物を原料とした固体燃料の粉化試験を行った。表 5 は粉化試験を行ったバイオマス固体燃料 e または f の篩下積算割合、図 14 および図 15 はその粒度分布図である。ペレットのハンドリング特性を評価するために、粉化試験を実施した。サンプル 1 kg を 8.6 m の高さから樹脂製の袋に入れて 20 回落下させた後、JIS Z 8841 に基づき回転強度試験を行い、粒度分布を測定した。得られた粒度分布を図 14 および図 15 に示す。サンプル粒度分布における 2 mm 篩下品が 30 wt % 以下、および 0.5 mm 篩下品が 15 wt % 以下であれば搬送、貯蔵等におけるハンドリングが可能な粒度であるとみなすものとする。表 5、図 14 および図 15 より、回転強度試験後のサンプル粒度は固体温度が高くなるにつれて細かくなつたが、いずれのサンプルにおいても上述の評価基準をクリアしており、問題無くハンドリング可能であることが示唆された。

【0158】

【表 5】

篩目 mm	例 e : チーク					例 f : カラマツ+スプルース+カバノキ			
mm	比較例 e	例 e1	例 e2	例 e3	例 e4	比較例 f	例 f1	例 f2	例 f3
16	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
9.5	93.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
4.75	5.8	13.1	14.1	20.0	26.4	3.0	4.8	7.3	10.9
3.35	4.9	11.3	12.2	17.4	22.6	2.8	4.5	6.5	10.0
2	4.0	9.2	9.7	14.0	18.3	2.3	3.8	5.8	8.7
1	2.8	6.5	7.1	10.2	14.0	1.5	2.8	4.7	7.1
0.5	1.6	4.3	4.8	7.0	10.0	0.8	1.8	3.4	5.3
0.3	1.0	2.9	3.3	5.0	7.4	0.4	1.1	2.4	3.8
0.15	0.4	1.4	1.7	2.8	4.2	0.1	0.5	1.2	1.8
0.075	0.1	0.5	0.7	1.3	1.8	0.0	0.1	0.5	0.6

表中、篩下積算割合に関する数値の単位は「%」である。

【0159】

<着火性>

さらに、本発明者らは、本発明のバイオマス固体燃料と、特許文献 1 に記載されているようにバイオマスを水蒸気爆碎する工程を経て得られる固体燃料の熱物性をそれぞれ調べ、本願発明のバイオマス固体燃料が着火性に優れることを見出した。

【0160】

上記例 (a2)、(b2) および (c2) と、比較例 q として、針葉樹と広葉樹の混合物を原料のバイオマスとして水蒸気爆碎し成形した塊状物を 250 °C で加熱して得られた固体燃料（特許文献 1 記載の製法により得られる）について、熱重量測定 (TG) と示差熱分析 (DTA) を行った。TG と DTA の測定方法は下記のとおりである。

【0161】

< TG および DTA >

TG および DTA は日立ハイテクサイエンス製示差熱熱重量同時測定装置 STA 7300 を用いて測定した。カッターミルにて 45 - 90 μm に粒度調整した試料 5 mg を上記装置にて昇温速度 5 °C/min で 4 vol. % 酸素 - 窒素混合ガスを 200 cc/min で流通させながら、600 °C まで昇温し、60 min 保持した。

【0162】

結果を図 12 および図 13 に示す。TG の結果から、比較例 q は重量減少が遅いため、例 (a2)、例 (b2) および例 (c2) と比べて揮発分が少なく着火性が低いといえる。また、DTA の結果からも、比較例 q は例 (a2)、例 (b2) および例 (c2) と比べ発熱は高温側から起こっており着火性が低いといえる。その理由は、比較例 q ではバイ

10

20

30

40

50

オマスを粉碎・乾燥、水蒸気爆碎、成型、加熱の順の工程でバイオマス固体燃料を得ているが、水蒸気爆碎の際に有機成分がバイオマス粉の表面に浮き出てしまい、その後の加熱（炭化）で揮発してしまうためと推察される。一方例(a2)、例(b2)および例(c2)をはじめとする本発明のPBTでは、爆碎工程を経ない分揮発分の残留量が多いと推察される。

【0163】

よって、本願発明のバイオマス固体燃料は水蒸気爆碎の工程を含まないので、比較例qと比べてコストを抑えることができることに加え、着火性に優れると考えられる。

【0164】

また、PBTの固架橋を形成するテルペン類についても同様の理由から残留量が多くなり、より強固な固架橋が得られるため、本発明のPBTは比較例qと比べて強度および耐水性に優れると推察される。10

【0165】

< PBT と WP の FT - IR 分析 >

図5～図9は欧州アカマツを原料として、上記例a2と同様の方法により得られたバイオマス固体燃料r(粉碎後ペレット状に成型したものを250で加熱した固体燃料(PBT))のFT-IR分析の結果を示す図である。また同じ原料を粉碎し、成型後未加熱のもの(WP)についても併せて示す。ペレットの外表面(図5)、断面中心(図6)いずれにおいてもCOOH基の量はWP>PBTであり、C=C結合の量はPBT>WPである。またアセトン抽出液(図7)へのCOOH基溶出量はWP>PBTであり、PBTは親水性のCOOH基が少ないことが示される。さらにアセトン抽出後の固体(図8)ではPBTのほうがWPよりもC=C結合が多い。したがってPBTのほうが耐水性に優れることが分かる。20

【0166】

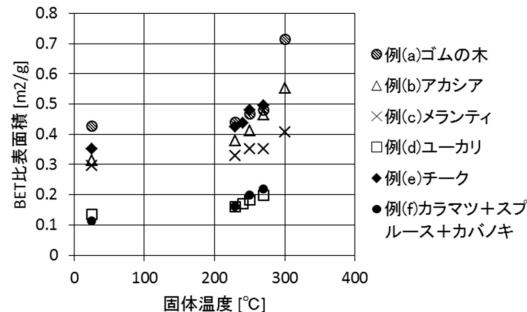
図9はアセトン抽出液のGC-MS分析の結果を示す図である。上記図5～図8と同様の固体燃料q(PBT)、および未加熱のもの(WP)を用いた。図9に記載のとおりPBTにおいてはテルペン類の一種であるアビエチン酸等のアセトンへの溶出量がWPよりも少なく、加熱によりアビエチン酸が溶融して液架橋を形成した後、アビエチン酸等の揮発によって固架橋が形成されたことを示すと考えられる。本願発明のバイオマス固体燃料も、バイオマス粉を成型して加熱したPBTであるため、バイオマス固体燃料qと同様のメカニズムにより、PBTが耐水性に優れるものと推察される。30

【0167】

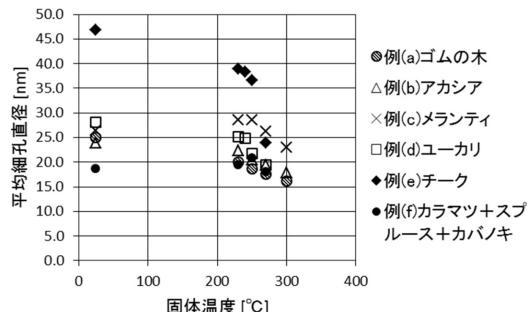
< PBT と PAT の吸水分布 >

さらに、本発明者らは、PATとPBTの耐水性を比較するため、これらバイオマス固体燃料について、食塩水を用いて、吸水後のナトリウムの分布を調べた。PATの試料としては、原料の欧州アカマツを250で加熱した後直径6mmのペレットに成型した固体燃料を用いた。PBTの試料としては、原料の欧州アカマツを直径6mmのペレットに成型した後250で加熱した固体燃料を用いた。PBTとPATを0.9wt%の生理食塩水に5日間浸漬した。その結果、ペレット外観は図10に示したとおり、PBTはペレット形状を保持した(図10の左)が、PATは大きく崩壊した(図10の右)。また、PATおよびPBTを、それぞれ、生理食塩水に浸漬する前と0.9wt%の生理食塩水に5日間浸漬後について、その断面をEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)分析にかけ、Na分布を比較した。Na分布は、PBTはペレット表面にとどまり内部に浸透していないのに対し、PATでは内部にまで広く分布していた(図11参照)。これはPBTの方がPATより生理食塩水の浸入が少ないことを意味する。この結果からも、PBTは隣接するバイオマス粉同士の間隙を抽出成分の熱分解物が固架橋し、疎水性になったために水の侵入を防いでいるのに対し、PATでは、バイオマス粉同士の間隙に水が浸入できるため水がペレット内部にまで浸透し、バイオマス粉同士の間隙を押し広げた結果、崩壊に至ったと推察される。40

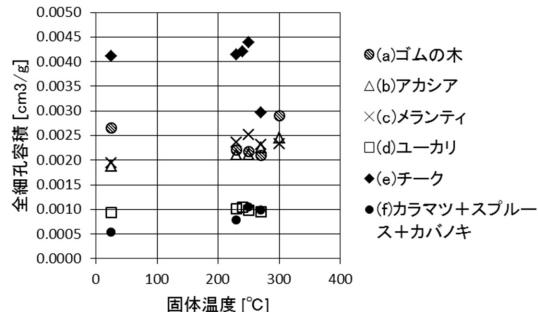
【図1】



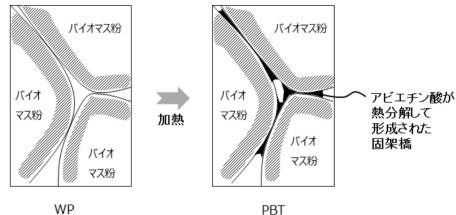
【図2】



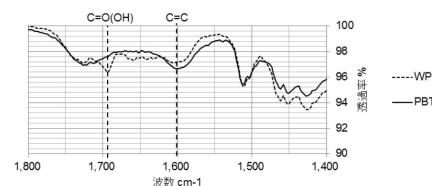
【図3】



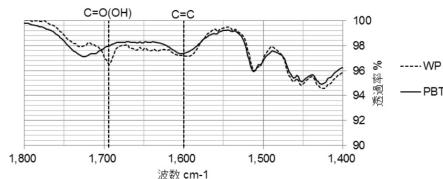
【図4】



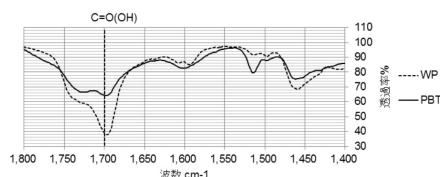
【図5】



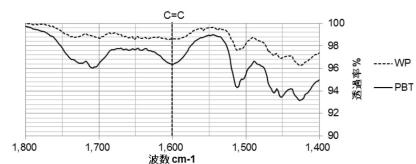
【図6】



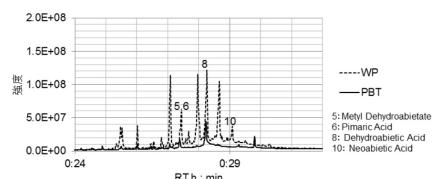
【図7】



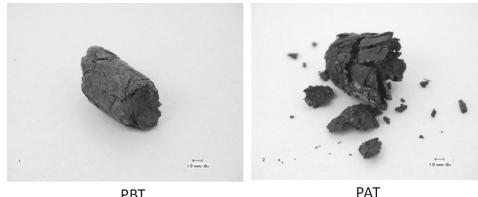
【図8】



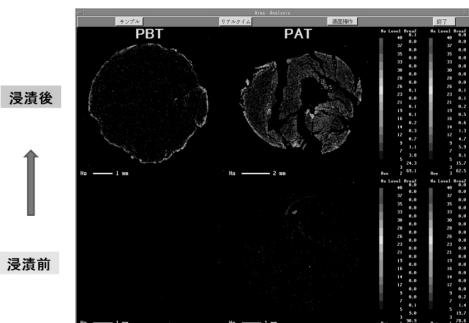
【図9】



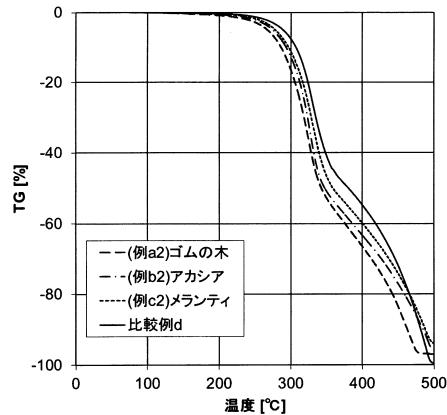
【図10】



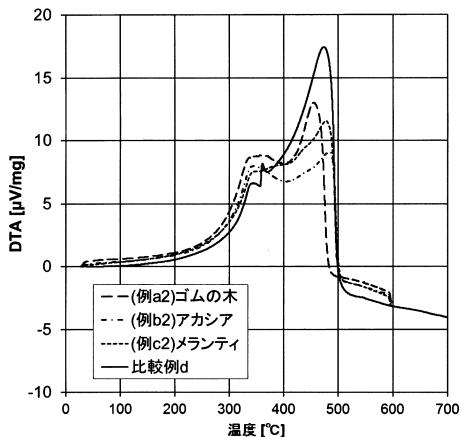
【図11】



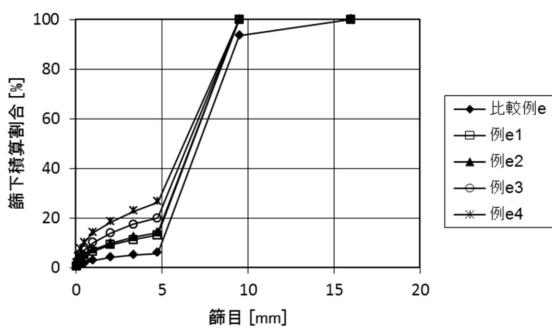
【図12】



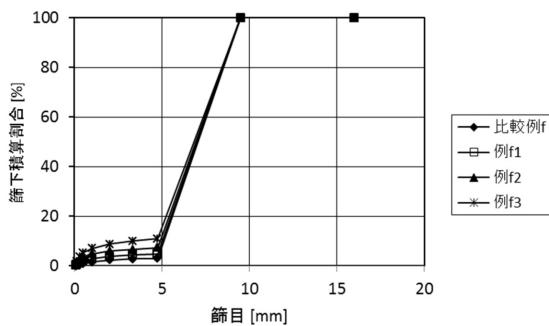
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 平岩 友祐
山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

審査官 森 健一

(56)参考文献 国際公開第2014/087949 (WO, A1)
国際公開第2014/050964 (WO, A1)
特開2015-067789 (JP, A)
国際公開第2008/136477 (WO, A1)
特開2014-098097 (JP, A)
国際公開第2016/056608 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 5/44