

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-36977

(P2006-36977A)

(43) 公開日 平成18年2月9日(2006.2.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C10B 53/02 (2006.01)</b>	C10B 53/02 ZAB	4D004
<b>B01J 3/00 (2006.01)</b>	B01J 3/00 A	4H012
<b>B09B 3/00 (2006.01)</b>	B09B 3/00 302Z	
	B09B 3/00 304Z	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-220523 (P2004-220523)	(71) 出願人	000004411 日揮株式会社
(22) 出願日	平成16年7月28日 (2004.7.28)		東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(出願人による申告) 平成15年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、バイオマス等未活用エネルギー実証試験事業・同事業調査/バイオマス等未活用エネルギー実証試験事業/未利用木質バイオマスの水熱反応による燃料化実証試験事業に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
		(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

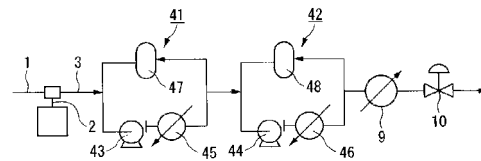
(54) 【発明の名称】 バイオマスの改質方法および改質装置

(57) 【要約】

【課題】 木粉等のバイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化して炭化物を得る際、副生成物の発生が抑えられるようにする。

【解決手段】 原料導入管 1 から原料となるバイオマスと水との混合物を昇圧ポンプ 2 で加圧し、一次反応器 4 1 の循環ポンプ 4 3 の流入側に圧入する。混合物は、循環ポンプ 4 3 から吐出され、ヒータ 4 5 に送られ、ここで温度 200 ~ 260 に加熱されて反応槽 4 7 に送られる。反応槽 4 7 では、バイオマス中のヘミセルロースが熱水中に溶解し、炭化反応を受ける。一次反応器 4 1 からの混合物は二次反応器 4 2 の循環ポンプ 4 4 の流入側に圧入しヒータ 4 6 に送られ、ここで温度 270 ~ 330 に加熱されて反応槽 4 7 に送られる。反応槽 4 7 では、バイオマス中のセルロースが熱水中に溶解し、炭化反応を受ける。

【選択図】 図 4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

バイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化するバイオマスの改質方法であって、原料となるバイオマスを温度 270 ~ 330 にまで徐々に昇温しつつ加熱することを特徴とするバイオマスの改質方法。

## 【請求項 2】

昇温速度を 10 /分以下とすることを特徴とする請求項 1 記載のバイオマスの改質方法。

## 【請求項 3】

バイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化するバイオマスの改質方法であって、原料となるバイオマスを温度 200 ~ 260 で一次加熱したのち、これを温度 270 ~ 330 で二次加熱することを特徴とするバイオマスの改質方法。

10

## 【請求項 4】

バイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化する改質装置であって、チューブ状反応器を備え、これの前半部分が原料となるバイオマスを温度 270 ~ 330 にまで徐々に昇温しつつ加熱する徐昇温加熱部とされ、後半部分が温度 270 ~ 330 に温度保持する温度保持部とされたことを特徴とするバイオマスの改質装置。

## 【請求項 5】

徐昇温加熱部における昇温速度を 10 /分以下としたことを特徴とする請求項 4 記載のバイオマスの改質装置。

20

## 【請求項 6】

バイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化する改質装置であって、 $n + m$  ( $n$  は 2 以上の整数、 $m$  は 1 以上の整数である) 基の反応器を直列に接続した多段反応器を備え、第 1 段から第  $n$  段目の各反応器の温度が順次高くなるようにするとともに、第  $n - 1$  段目の反応器の温度が 200 ~ 260 に設定され、かつ第  $n$  段目の反応器の温度が 270 ~ 330 に設定され、第  $n + m$  段目以降の反応器の温度が 270 ~ 330 に設定されたことを特徴とするバイオマスの改質装置。

## 【請求項 7】

バイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化する改質装置であって、原料となるバイオマスを 200 ~ 260 で加熱する一次反応器と、この一次反応器から導出されたバイオマスを 270 ~ 330 で加熱する二次反応器を備えたことを特徴とするバイオマスの改質装置。

30

## 【請求項 8】

一次反応器および二次反応器のうち、少なくとも一次反応器が、加圧熱水が循環する循環回路が形成されているものであることを特徴とする請求項 7 記載のバイオマスの改質装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、木材等のバイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化するバイオマスの改質方法および改質装置に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

バイオマスを構成する主成分であるヘミセルロース、セルロースの有効利用方法として、種々の提案がなされている。例えば、バイオマスを硫酸などの酸で加水分解してグルコースなどの単糖類とし、この単糖類を発酵させてアルコールを製造するものがある。

## 【0003】

また、特開 2002 - 59118 号公報には、木質バイオマスを加圧熱水中で加熱処理してセルロースを分解、抽出し、この抽出されたセルロース分解物を金属触媒によりメタン、水素、一酸化炭素などを含むガスに分解し、このガスを回収利用する技術が提案され

50

ている。

さらに、特開 2003-129069 号公報には、木質バイオマスを加圧熱水中で加熱処理し、木質バイオマス中のヘミセルロース、セルロースを一旦分解、抽出し、この分解物をさらに重合、炭化させて炭化物とし、この炭化物をスラリー燃料とする炭化技術が開示されている。

【0004】

ところで、この先行炭化技術においては、加熱処理中に正常な炭化物以外に粘着性、接着性に富む副生成物が同時に生成し、この副生成物が反応器、配管、ポンプなどの内壁に付着する現象が新たに判明した。このような副生成物の反応器等への付着は、改質装置の運転、管理などに支障を来すことになり、長時間の連続運転ができないなどの不都合を招く。

10

【0005】

分析の結果、この副生成物は、分子量が数万以上と比較的大きく、アセトン可溶分が小さい性質を示した。一方、正常な炭化物は、分子量が数百の範囲のものと数万の範囲のものとの混合しており、アセトン可溶分が50%程度のものであることが判明した。

【特許文献1】特開 2002-59118 号公報

【特許文献2】特開 2003-129069 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

よって、本発明における課題は、木粉等のバイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化して炭化物を得る際、副生成物の発生が抑えられるようにすることにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

かかる課題を解決するため、

請求項1にかかる発明は、バイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化するバイオマスの改質方法であって、原料となるバイオマスを温度270～330 にまで徐々に昇温しつつ加熱することを特徴とするバイオマスの改質方法である。

請求項2にかかる発明は、昇温速度を10 /分以下とすることを特徴とする請求項1記載のバイオマスの改質方法である。

30

【0008】

請求項3にかかる発明は、バイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化するバイオマスの改質方法であって、原料となるバイオマスを温度200～260 で一次加熱したのち、これを温度270～330 で二次加熱することを特徴とするバイオマスの改質方法である。

【0009】

請求項4にかかる発明は、バイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化する改質装置であって、チューブ状反応器を備え、これの前半部分が原料となるバイオマスを温度270～330 にまで徐々に昇温しつつ加熱する徐昇温加熱部とされ、後半部分が温度270～330 に温度保持する温度保持部とされたことを特徴とするバイオマスの改質装置である。

40

請求項5にかかる発明は、徐昇温加熱部における昇温速度を10 /分以下としたことを特徴とする請求項4記載のバイオマスの改質装置である。

【0010】

請求項6にかかる発明は、バイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化する改質装置であって、 $n+m$  ( $n$ は2以上の整数、 $m$ は1以上の整数である)基の反応器を直列に接続した多段反応器を備え、第1段から第 $n$ 段目の各反応器の温度が順次高くなるようにするとともに、第 $n-1$ 段目の反応器の温度が200～260 に設定され、かつ第 $n$ 段目の反応器の温度が270～330 に設定され、第 $n+m$ 段目以降の反応器の温度が270～330 に設定されたことを特徴とするバイオマスの改質装置である。

50

## 【0011】

請求項7にかかる発明は、バイオマスを加圧熱水中で加熱して炭化する改質装置であって、原料となるバイオマスを200～260 で加熱する一次反応器と、この一次反応器から導出されたバイオマスを270～330 に加熱する二次反応器を備えたことを特徴とするバイオマスの改質装置である。

請求項8にかかる発明は、一次反応器および二次反応器のうち、少なくとも一次反応器が、加圧熱水が循環する循環回路が形成されているものであることを特徴とする請求項7記載のバイオマスの改質装置である。

## 【0012】

本発明において、バイオマスの炭化とは、バイオマス中の酸素含有量を約40wt%から約20wt%に低下させることを言い、生成した炭化物とは、おおよそ炭素75wt%、水素5wt%、酸素20wt%の組成を有するものを指す。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明によれば、バイオマスを加圧熱水中で炭化させる際、副生成物が生成することがなくなり、これが反応器等の内壁に付着することがなく、改質装置の長時間連続運転が可能になる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の改質方法の第1の形態は、原料となるバイオマスを温度20～100 の加圧熱水中に投入し、加圧熱水の温度を徐々に昇温して行き、270～330 にまで昇温するもので、この際の昇温速度を10 /分以下、好ましくは5 /分以下、さらに好ましくは3 /分以下とするものである。

## 【0015】

第2の形態は、原料となるバイオマスを、まず温度200～260 の加圧熱水中に投入して加熱する一次処理を行い、ついでこの一次処理したバイオマスを270～330 の状態として加熱処理して二次処理を行うものである。

この2種の形態を取ることで炭化処理に際して上述の副生成物が発生しなくなる。

## 【0016】

バイオマスを加圧熱水中で加熱する際、温度200～260 ではバイオマス中のヘミセルロースが熱水に溶解し、加水分解して単糖および多糖が混合した糖類となり、さらにこの糖類が重合して炭化物となる。また、温度が270～330 となると、バイオマス中のセルロースが熱水に溶解し、加水分解して上記同様単糖から多糖が混合した糖類となり、さらにこの糖類が重合して炭化物となる。

## 【0017】

そして、第1および第2の形態のように、加圧熱水の温度200～260 でまずヘミセルロースにかかる炭化反応を行わせ、このヘミセルロースの炭化反応が終了した後に、270～330 でセルロースにかかる炭化反応を行うようにすると、副生成物が生成しない。

一方、バイオマスを270～330 の加圧熱水中で一挙に加熱処理すると、炭化物以外に副生成物が発生し、これが反応器等の内壁に付着して付着物となる。

第1および第2の形態によって、副生成物が生成しない理由は未だ解明されていないが、270～330 で一挙に加熱をすると、ヘミセルロースとセルロースとが同時に溶解し、同時に炭化反応することになり、これが副生成物の発生の一因となっているようであるが、詳細なメカニズムは今のところ判明していない。

## 【0018】

第1の形態において、昇温速度が10 /分を超えると、温度200～260 でのヘミセルロースの炭化反応が十分に進まず、副生成物が発生し始める。また、最終処理温度が270 未満ではバイオマス中のセルロースが溶解せず、炭化反応が十分進まない。ま

10

20

30

40

50

た、330 を越えると、熱水状態を確保するための圧力が高く(13 MPa以上)なり、装置として過大になり、また熱エネルギーの無駄となる。

第2の形態において、一次処理時の温度が200 未満ではバイオマス中のヘミセルロースの溶解が行われず、260 を越えると、ヘミセルロースとセルロースとが同時に溶解する。また、二次処理時の温度が270 未満ではセルロースの溶解が行われず、炭化反応が十分に進まない。また、330 を越えると、熱水状態を確保するための圧力が高く(13 MPa以上)なり、装置として過大になり、また熱エネルギーの無駄となる。

#### 【0019】

図1は、本発明のバイオマスの改質装置の第1の例を示すもので、図1中符号1は原料導入管を示す。この原料導入管1には、原料となるバイオマスと水との混合物が送り込まれる。

10

ここでのバイオマスとしては、木材、竹、廃木材、おがくず、チップ、端木材、間伐材、稲わら、麦わら、籾殻、パガスなどの植物系のバイオマスであって、粒径が1 cm以下、好ましくは1 mm以下の粉末が用いられる。

#### 【0020】

原料となるバイオマスと水との混合割合は、重量比でバイオマス2 ~ 15 wt %の範囲とされる。

原料となるバイオマスと水との混合物は、原料導入管1から加圧ポンプ2に送られ、ここで圧力7 ~ 15 MPa程度に加圧される。ここでの圧力は、後述する加熱処理時の温度において水が液体状態を保持する圧力とされる。

20

#### 【0021】

この加圧された混合物は、チューブ型反応器4の入口に送り込まれる。このチューブ型反応器4は、例えば実証装置の規模で、内径が8 ~ 25 mm、長さが100 ~ 2000 mのチューブ状の耐圧容器であって、その外周にはその長手方向に沿ってこれを加熱する2基の電気ヒーター5、6が設けられている。なお、これらを商業装置規模とする場合は、同規模で複数基とするか、規模の拡大が可能かを検討して設置する。また、加熱器は電気ヒーターに代えて熱媒油などの熱媒体による二重管加熱器を利用することもできるのは当然である。

反応器4の入口側の第1電気ヒーター5は、反応器4内の混合物を加熱し、その温度を20 ~ 100 から徐々に昇温させ、最終的に270 ~ 330 とする機能を有するもので、この第1電気ヒーター5が設けられている前半部分が徐昇温加熱部7となっている。この徐昇温加熱部7での昇温速度は、上述のように、10 /分以下、好ましくは5 /分以下、さらに好ましくは3 /分以下となるように制御されている。

30

#### 【0022】

チューブ型反応器4の出口側の第2電気ヒーター6は、混合物の温度を270 ~ 330 に保持する機能を有するもので、この第2電気ヒーター6が設けられているチューブ型反応器4の後半部分が温度保持部8となっている。

チューブ型反応器4内に圧入された前記混合物は、その前半部分の徐昇温加熱部7において、徐々にゆっくりとした昇温速度で加熱され、その温度が200 ~ 260 になったときに、ヘミセルロースが溶解し、上述の炭化反応を受ける

40

#### 【0023】

さらに、混合物の温度が270 ~ 330 になったときに、混合物は前半部分の徐昇温加熱部7から後半部分の温度保持部8に送られてこの温度に保たれ、ここでセルロースが溶解し、炭化反応を受ける。

次いで、チューブ型反応器4から導出された反応物は、冷却器9に送られ、ここで適宜の温度まで冷却されたのち、落圧器10に送られ常圧にまで減圧されて、炭化物スラリーとして取り出される。

この改質装置によれば、バイオマス中のヘミセルロースとセルロースとが同時に溶解されることがなく、同時に炭化反応を受けることがないので、副生成物が生じることがない。

50

## 【0024】

図2は、本発明の改質装置の第2の例を示すもので、請求項6に記載した改質装置に該当するものである。この例の改質装置は、4基の反応器11a、11b、11c、11dを直列にカスケード方式に連結してなるもので、第1段目の反応器11aから順次第2段目の反応器11bに、第3段目の反応器11cに、さらに第4段目の反応器11dに前記混合物が流れるように構成されている。各反応器11は、それぞれバイオマスと水との混合物を加熱するヒータ12a、12b、12c、12dと反応槽13a、13b、13c、13dとから構成されている。

## 【0025】

そして、各反応器11は、第1段反応器11aから順次加圧熱水の温度がステップ状に高くなるように温度制御されており、例えば第1段反応器11aでは20℃で供給されたバイオマスと水との混合物を180℃に昇温させ、第2段反応器11bではこれを更に230℃に昇温させ、第3段反応器11cでは260℃に昇温し、第4段反応器11dでは300℃に昇温し、それぞれの反応槽でその温度で加熱処理されるようになっている。

そして、第4段反応器11dの反応槽13dは、その容量が前段の各反応槽に比べて大きくなっており、ここでの停留時間が長くなり、長時間の加熱処理がなされるようになっている。

## 【0026】

原料導入管1からの上記混合物は、昇圧ポンプ2で7～15MPaに加圧された後、第1段反応器11aのヒータ12aで20℃から180℃に加熱され、反応槽13aで加熱処理を受け、ついで第2段反応器11bに送られ、これのヒータ12bで230℃に加熱されて反応槽13bで加熱処理を受ける。さらに、混合物は第3段反応器11cに送られ、これのヒータ12cで260℃に加熱されて反応槽13cで加熱処理を受ける。この際、第2段と第3段反応器11b、11cとでの加熱処理により、バイオマス中のヘミセルロースが溶解し、炭化反応を受ける。

## 【0027】

ついで、第3段反応器11cからの混合物は、第4段反応器11dのヒータ12dで300℃に加熱され、これの反応槽13dで加熱処理を受ける。ここでは、バイオマス中のセルロースが溶解し、炭化反応を受ける。第4段反応器11dからの混合物は、さらに冷却器9に送られ、ここで適宜の温度まで冷却されたのち、落圧器10に送られ常圧にまで減圧されて、炭化物スラリーとして取り出される。

この改質装置によれば、バイオマス中のヘミセルロースとセルロースとが同時に溶解されることがなく、同時に炭化反応を受けることがないので、副生成物が生じることがない。

## 【0028】

図3は、この発明の装置の第3の例を示すものである。原料導入管1からの前記混合物は昇圧ポンプ2で7～15MPaに加圧され、管3から一次反応器31に送り込まれる。この一次反応器31は、オートクレーブであって、内部には攪拌装置32とヒータ33とが設けられている。

一次反応器31内に送り込まれた混合物は、ヒータ33で加熱され、温度200～260℃に加熱される。

この一次反応器31においては、バイオマス中のヘミセルロースが熱水中に溶解し、炭化反応を受ける。

## 【0029】

一次反応器31で一次加熱処理を受けた前記混合物は、ついで管34から二次反応器35に送り込まれる。この二次反応器35もオートクレーブであって、内部には攪拌装置36とヒータ37とが設けられている。

二次反応器35に送り込まれた混合物は、ヒータ37で加熱され、温度270～330℃に加熱される。

この二次反応器35では、バイオマス中のセルロースが熱水中に溶解し、炭化反応を受

10

20

30

40

50

ける。

二次反応器 35 から導出された反応物は、ついで冷却器 9 に送られ、ここで適宜の温度まで冷却されたのち、落圧器 10 に送られ常圧にまで減圧されて、炭化物スラリーとして取り出される。

この改質装置によっても、バイオマス中のヘミセルロースとセルロースとが同時に溶解されることがなく、同時に炭化反応を受けることがないので、副生成物が生じることがない。

#### 【0030】

図 4 は、この発明の改質装置の第 4 の例を示すものである。この例の改質装置も一次反応器 41 と二次反応器 42 とを備えたものである。一次反応器 41 および二次反応器 42 は、いずれも循環ポンプ 43、44 と、ヒータ 45、46 と、反応槽 47、48 を具備し、これを配管 49、50 で直列に連結した構成となっている。

10

そして、各反応器 41、42 では、バイオマスと水との混合物が循環ポンプ 43、44 からヒータ 45、46 に流れ、さらに反応槽 47、48 に流れ、反応槽 47、48 から循環ポンプ 43、44 に戻る循環回路を形成している。

#### 【0031】

原料導入管 1 からの原料となるバイオマスと水との混合物は、昇圧ポンプ 2 で 7 ~ 15 MPa に昇圧されたのち、管 3 から一次反応器 41 の循環ポンプ 43 の流入側に圧入される。混合物は、循環ポンプ 43 の吐出側から吐出され、ヒータ 45 に送られ、ここで温度 200 ~ 260 に加熱されて反応槽 47 に送られる。反応槽 47 では、バイオマス中のヘミセルロースが熱水中に溶解し、炭化反応を受ける。

20

#### 【0032】

炭化反応を受けた混合物は、反応槽 47 から循環ポンプ 43 の流入側に戻り、再度循環ポンプ 43 の吐出側から送り出された同様の加熱処理を受ける。

ついで、この循環回路での加熱処理を所定時間受けた混合物は、一次反応器 41 のヒータ 45 の出口側から抜液され、管 51 から二次反応器 42 の循環ポンプ 44 の流入側に圧入される。この混合物は、循環ポンプ 44 の吐出側から吐出され、ヒータ 46 に送られ、ここで温度 27 ~ 330 に加熱されて反応槽 47 に送られる。反応槽 47 では、バイオマス中のセルロースが熱水中に溶解し、炭化反応を受ける。

#### 【0033】

炭化反応を受けた混合物は、反応槽 48 から循環ポンプ 44 の流入側に戻り、再度循環ポンプ 44 の吐出側から送り出された同様の加熱処理を受ける。

30

ついで、この循環回路での加熱処理を所定時間受けた混合物は、ヒータ 46 の出口側から抜液され、管 52 から冷却器 9 に送られ、ここで適宜の温度まで冷却された後、落圧器 10 にて常圧に減圧されて、炭化物スラリーとして取り出される。

この改質装置によっても、バイオマス中のヘミセルロースとセルロースとが同時に溶解されることがなく、同時に炭化反応を受けることがないので、副生成物が生じることがない。

#### 【0034】

なお、第 3 および第 4 の例の改質装置において、昇圧ポンプを用いる代わりに原料となるバイオマスをスクリュウ押込機を用いて一次反応器に押し込むようにしてもよい。

40

また、二次反応器として、チューブ型反応器を採用して、一次反応器から抜液された温度 200 ~ 260 の混合物をこのチューブ型反応器に送り込み、ここで温度 270 ~ 330 に徐々に昇温して反応を進めるようにすることも可能である。

#### 【0035】

以下、本発明の作用効果を確認するための実験例を示す。

以下の例 1 ないし 10 では、改質装置に相当する反応管を用いて実験を行った。この反応管は、ステンレス鋼 (SUS304) 製の内径 8 mm、長さ 700 mm で、耐圧構造となっており、その一端には内部に窒素を圧入するための弁が取り付けられている。また、この反応管は、その長手方向にネジにより二分割できるようになっており、その内部には

50

ステンレス鋼線製の網籠が収容されるようになっている。

【0036】

実験に際しては、まず反応管内に水を深さ100mmとなるように入れ、スギのおがくずを詰めた網籠を収容し、反応管を封じる。ついで、弁から窒素を2MPaで圧入し、この反応管を加熱砂浴に入れて加熱し、反応管内部の温度が所定の温度になったときに、網籠を水中に落下させ、スギおがくずに対して炭化反応を行うようにした。

【0037】

(例1)

反応管内部の水の温度が25℃のときに網籠を水中に落下させ、徐々に温度を高めていった。この時の昇温速度は3℃/分とし、昇温時間90分後に300℃とした。この温度で10分保持した後、反応管を加熱砂浴から取り出し、冷却後、弁を開いて常圧としたのち、反応管を分割し、内部の状態を観察した。

その結果、反応管内壁、網籠には付着物は認められず、水中には炭化状態となったスギのおがくずが存在していた。

【0038】

(例2)

例1において、昇温速度を5℃/分とし、昇温時間を55分とした以外は同様に操作した。

その結果、反応管内壁、網籠には付着物は認められず、水中には炭化状態となったスギのおがくずが存在していた。

【0039】

(例3)

例1において、昇温速度を10℃/分とし、昇温時間を28分とした以外は同様に操作した。

その結果、反応管内壁、網籠には付着物は認められず、水中には炭化状態となったスギのおがくずが存在していた。

【0040】

(例4)

例1において、昇温速度を15℃/分とし、昇温時間を19分とした以外は同様に操作した。

その結果、反応管内壁、網籠には付着物が認められたが、その量は少なかった。水中には炭化状態となったスギのおがくずが存在していた。

【0041】

(例5)

例1において、昇温速度を20℃/分とし、昇温時間を14分とした以外は同様に操作した。

その結果、反応管内壁、網籠には多量の付着物が認められた。水中には炭化状態となったスギのおがくずが存在していた。

【0042】

(例6)

反応管内部の水の温度が200℃のときに網籠を水中に落下させ、30分間この温度を保持したのち、温度300℃に設定されている別の加熱砂浴に反応管を移し、この温度で30分保持した。その後、反応管を加熱砂浴から取り出し、冷却後、弁を開いて常圧としたのち、反応管を分割し、内部の状態を観察した。

その結果、反応管内壁、網籠には付着物は認められず、水中には炭化状態となったスギのおがくずが存在していた。

【0043】

(例7)

例6において、反応管内部の水の温度が260℃のときに網籠を水中に落下させた以外は同様に操作した。

10

20

30

40

50



その結果、反応管内壁、網籠には付着物は認められず、水中には炭化状態となったスギのおがくずが存在していた。

【0044】

(例8)

例6において、反応管内部の水の温度が180 のときに網籠を水中に落下させた以外は同様に操作した。

その結果、反応管内壁、網籠には付着物が認められた。水中には炭化状態となったスギのおがくずが存在していた。

【0045】

(例9)

例6において、反応管内部の水の温度が270 のときに網籠を水中に落下させた以外は同様に操作した。

その結果、反応管内壁、網籠には多量の付着物が認められた。水中には炭化状態となったスギのおがくずが存在していた。

【0046】

(例10)

例6において、反応管内部の水の温度が180 のときに網籠を水中に落下させ、温度260 に設定されている別の加熱砂浴に反応管を移した以外は同様に操作した。

その結果、反応管内壁、網籠には付着物は認められなかった。しかし、水中には炭化が不十分な状態のスギのおがくずが存在していた。

【0047】

(例11)

1リットルのオートクレーブに、スギおがくず50gと水500gを入れ、窒素を2MPaで圧入した。攪拌しながら電気ヒータでゆっくり昇温させ、約60分で300 (昇温速度8 /分)まで昇温し、30分間保持したのち、冷却し、開放した。オートクレーブ内部の液中には黒色の炭化物が存在し、攪拌翼や容器内面への付着物は少なく、水洗すると簡単に洗い落とすことができた。

【0048】

(例12)

1リットルのオートクレーブに、スギおがくず50gと水500gを入れ、窒素を2MPaで圧入した。攪拌しながら電気ヒータを最大出力として急速に昇温させ、約20分で300 (昇温速度15 /分)まで昇温し、30分間保持したのち、冷却し、開放した。オートクレーブ内部の液中には黒色の炭化物が存在し、攪拌翼や容器内面にアスファルト状の副生成物が付着し、金属へらなどで掻き落とす必要があった。

【0049】

(例13)

内径8mmのチューブ型反応管の外周に帯状の電気ヒータを巻き付け、反応管の長手方向に温度を制御できるようにした。昇圧ポンプにより、常温のスギおがくずと水との混合物(おがくず5wt%)を12MPaにまで加圧してチューブ型反応管に供給した。電気ヒータにより加温し、反応管の前半部分において約60分で300 まで昇温し、さらに反応管の後半部分において300 で30分保持したのち、空冷で200 まで冷却し、さらに常圧まで減圧した。6時間の運転後、水のみを加圧して供給し、同様に2時間運転した。その間、反応管の入口の圧力上昇は認められなかった。その後、反応管を切断して内部を点検したところ、付着物はほとんど認められなかった。

【0050】

(例14)

内径8mmのチューブ型反応管の外周に帯状の電気ヒータを巻き付け、反応管の長手方向に温度を制御できるようにした。昇圧ポンプにより、常温のスギおがくずと水との混合物(おがくず5wt%)を12MPaにまで加圧してチューブ型反応管に供給した。電気ヒータにより加温し、反応管の前半部分において約20分で300 まで昇温し、さらに

10

20

30

40

50

反応管の後半部分において300℃で30分保持したのち、空冷で200℃まで冷却し、さらに常圧まで減圧した。6時間の運転後、水のみを加圧して供給し、同様に2時間運転した。その間、反応管の入口の圧力が徐々に上昇し、停止時には15MPaとなった。その後、反応管を切断して内部を点検したところ、反応管の前半部分には反応管がほとんど埋まる程度の付着物が見られた。

【0051】

(例15)

図4に示した改質装置を用いた。一次反応器41では、温度230℃、平均保持時間30分の条件で加圧熱水を循環させた。また、二次反応器42では、温度300℃、平均保持時間30分の条件で加圧熱水を循環させた。スギおがくずを2軸スクリープ機で一次反応器41に供給し循環させた。ついで、一次反応器41からのおがくずと水との混合物を二次反応器42に供給し、循環させて炭化反応を行った。反応終了後、一次反応器41および二次反応器42の内部には付着物は認められなかった。

10

【0052】

(例16)

図4に示した改質装置における一次反応器41において、温度300℃、平均保持時間60分の条件で加圧熱水を循環させた。スギおがくずを2軸スクリープ機で一次反応器41に供給した。10時間程度運転したが、その間循環量が徐々に減少し、循環不能になった。装置を開放点検したところ、接液部には付着物が2～3mm生成していた。得られた生成物は、溶融したような外観を呈していた。

20

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明の改質装置の第1の例を示す概略構成図である。

【図2】本発明の改質装置の第2の例を示す概略構成図である。

【図3】本発明の改質装置の第3の例を示す概略構成図である。

【図4】本発明の改質装置の第4の例を示す概略構成図である。

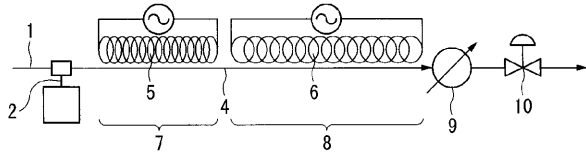
【符号の説明】

【0054】

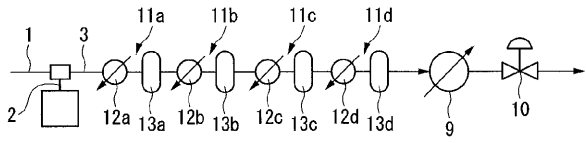
4・・・チューブ型反応器、7・・・徐昇温加熱部、8・・・保持加熱部、11・・・反応器、13・・・反応槽、31、41・・・一次反応器、35、42・・・二次反応器

30

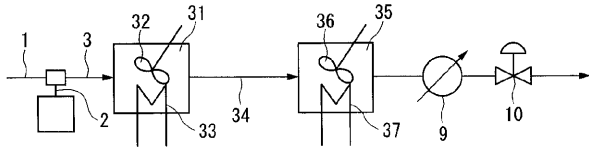
【 図 1 】



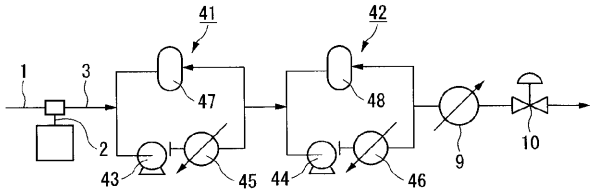
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100108453  
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 下城 実喜男  
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 井上 和誠  
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  
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 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 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 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 土屋 富士雄  
茨城県東茨城郡大洗町成田町2 2 0 5 日揮プロジェクトサービス株式会社内
- (72)発明者 大里 克明  
茨城県東茨城郡大洗町成田町2 2 0 5 日揮プロジェクトサービス株式会社内
- Fターム(参考) 4D004 AA12 AC05 BA03 CA26 CA36 CA39 CB05 CB32 CB44 CC03  
DA02 DA03 DA06 DA10  
4H012 JA04