

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5488871号
(P5488871)

(45) 発行日 平成26年5月14日(2014.5.14)

(24) 登録日 平成26年3月7日(2014.3.7)

(51) Int. Cl. F I
 C O 1 B 3/02 (2006.01) C O 1 B 3/02 Z
 C 1 O J 3/00 (2006.01) C 1 O J 3/00 A

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2009-121421 (P2009-121421)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成21年5月19日(2009.5.19)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2010-269952 (P2010-269952A)		愛知県長久手市横道4 1番地の1
(43) 公開日	平成22年12月2日(2010.12.2)	(73) 特許権者	504157024
審査請求日	平成24年5月1日(2012.5.1)		国立大学法人東北大学
			宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
		(74) 代理人	100110227
			弁理士 島山 文夫
		(72) 発明者	河合 泰明
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	松本 満
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エネルギーガス製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素水素酸素含有化合物(A)と、アルカリ金属又はその化合物とを含む混合物(A)を得る混合工程と、

前記混合物(A)を不活性雰囲気下で加熱する加熱工程(A)と、

前記加熱工程(A)で得られた加熱後生成物、又は、前記加熱後生成物から分離されたアルカリ金属化合物を含む分離物を炭素水素酸素含有化合物(B)に加え、これらの混合物(B)を得る再混合工程と、

前記混合物(B)を不活性雰囲気下で加熱する加熱工程(B)とを備えたエネルギーガス製造方法。

【請求項 2】

前記アルカリ金属又はその化合物は、K又はその化合物である請求項1に記載のエネルギーガス製造方法。

【請求項 3】

前記混合工程は、前記混合物(A)にさらに遷移金属又はその化合物を加えるものである請求項1又は2に記載のエネルギーガス製造方法。

【請求項 4】

前記混合工程は、前記混合物(A)をMG処理するものである請求項1から3までのいずれかに記載のエネルギーガス製造方法。

【請求項 5】

前記混合工程は、前記混合物 (A) を混合攪拌するものである請求項 1 から 3 までのいずれかに記載のエネルギーガス製造方法。

【請求項 6】

前記再混合工程は、前記混合物 (B) を M G 処理するものである請求項 1 から 5 までのいずれかに記載のエネルギーガス製造方法。

【請求項 7】

前記再混合工程は、前記混合物 (B) を混合攪拌するものである請求項 1 から 5 までのいずれかに記載のエネルギーガス製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、エネルギーガス製造方法に関し、さらに詳しくは、バイオマス、プラスチック廃材などの炭素水素酸素含有化合物から水素、メタン、一酸化炭素などのエネルギーガスを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

バイオマスとは、再生可能な生物由来の有機性資源で、化石資源を除いたものをいう。また、バイオ燃料とは、バイオマスの持つエネルギーを利用した燃料（例えば、エタノール、メタノール、ブタノール、ジエチルエーテル、水素ガス、メタンガス、合成ガスなど）をいう。バイオ燃料の原料は、トウモロコシ、サトウキビ、食用油、木材、糞尿、おがくず、トウモロコシの茎など多岐にわたり、食料や飼料に用いることができない有機廃棄物も利用することができる。

20

バイオ燃料の内、アルコール状態にあるものは、ディーゼルエンジンの燃料に利用することができ、一部の国々では一般的に使用されている。また、バイオ燃料と石油燃料の合成油は、バイオマス利用燃料と呼ばれ、ガソリンの代替燃料として米国を中心にその利用が検討されている。

【0003】

また、バイオマスからガス燃料又は固体燃料を得る方法についても、従来から種々の提案がなされている。

例えば、非特許文献 1 には、セルロースに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を加えて混合粉砕し、混合粉砕物を加熱する水素発生方法が開示されている。

30

同文献には、このような方法により、400 付近で水素を選択的に得ることができる点が記載されている。

【0004】

また、特許文献 1 には、セルロースと鉄粉との混合物をミリング処理する水素の製造方法が開示されている。

同文献には、このような方法により、常温・常圧で水素を製造することができる点が記載されている。

【0005】

また、特許文献 2 には、杉材、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、及び水をオートクレーブに導入し、650、3~25 気圧で 10 分間保持する水素製造方法が開示されている。

40

同文献には、

(1) このような方法により得られるガスの成分は、ほとんど水素である点、及び、
(2) 反応温度 650 では、バイオマスによる水の水素への変換率は、6 気圧近傍で最大となる点、
が記載されている。

【0006】

さらに、特許文献 3 には、セルロース、水、ニッケル金属触媒を加圧反応容器に入れ、容器内を 350 に加熱し（水の飽和蒸気圧：170 気圧以上）、60 分間保持する水素の製造方法が開示されている。

50

同文献には、このような方法により水素を製造することができる点、及び、金属触媒の増加に伴い水素の生成量が増加する点が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-312690号公報

【特許文献2】特開2005-041733号公報

【特許文献3】特開平8-059202号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】張 其武 他、"メカノケミカル処理と加熱法を組み合わせたセルロースからの水素発生"、化学工学会第39回秋季大会講演予稿集

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

2030年頃に石油の採掘のピークを迎え、発展途上国の経済発展により、世界的規模で石油依存のエネルギーが不足することが予測されている。そのため、数十年後には、化石資源以外からのエネルギー源の確保やその安定貯蔵が重要な課題になると考えられる。その候補の1つとして、水素をベースにしたエネルギーの積極的な利用がある。水素エネルギーは、化石資源以外からも作ることが可能であるため、その期待が大きい。

【0010】

特許文献2、3に開示されているように、微粉化したバイオマス原料に水蒸気や酸素を添加し、高温高压下で反応させると、原料がガス化し、比較的純度の高い水素ガスを得ることができる。

しかしながら、この方法は、高温高压下で反応させる必要があるため、大規模な装置や排ガス浄化装置が必要となる。また、原料の一部を燃焼させて必要な熱を得ているので、プロセス全体の効率が低いという問題がある。さらに、反応条件によっては、タールを発生させる場合もある。

【0011】

これに対し、非特許文献1に開示されているように、バイオマス原料に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ などの添加物を加えてメカノケミカル処理する方法は、大規模な装置を用いることなく、常圧下において比較的純度の高い水素を製造することができる。

しかしながら、相対的に多量の水素を得るには、メカノケミカル処理物を400程度の高温に加熱する必要がある。また、添加物の種類によっては、水素以外のガスを含む混合ガスが得られるので、用途によってはガスの分離が必要となる場合がある。バイオマス原料を初めとする各種資源を効率よく利用するためには、より低温において、より多量のエネルギーガスを選択的に取り出すことが可能な技術が望まれる。

【0012】

本発明が解決しようとする課題は、より低温において、より多量のエネルギーガスを製造することが可能なエネルギーガス製造方法を提供することにある。

また、本発明が解決しようとする他の課題は、単一又は複数のエネルギーガスを同時に又は選択的に製造することが可能なエネルギーガス製造方法を提供することにある。

さらに、本発明が解決しようとする他の課題は、タールを発生させることなく、かつ、水蒸気改質を用いることなく、単一又は複数のエネルギーガスを同時に又は選択的に製造することが可能なエネルギーガス製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために本発明に係るエネルギーガス製造方法は、

炭素水素酸素含有化合物(A)と、アルカリ金属又はその化合物とを含む混合物(A)を得る混合工程と、

10

20

30

40

50

前記混合物 (A) を不活性雰囲気下で加熱する加熱工程 (A) と、
 前記加熱工程 (A) で得られた加熱後生成物、又は、前記加熱後生成物から分離されたアルカリ金属化合物を含む分離物を炭素水素酸素含有化合物 (B) に加え、これらの混合物 (B) を得る再混合工程と、
 前記混合物 (B) を不活性雰囲気下で加熱する加熱工程 (B) とを備えている。

【 0 0 1 4 】

(削除)

【 0 0 1 5 】

(削除)

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

炭素水素酸素含有化合物からエネルギーガスを取り出す場合において、炭素水素酸素含有化合物にアルカリ金属又はその化合物を添加すると、単一又は複数のエネルギーガスを取り出すことができる。しかも、その際に水蒸気改質を用いる必要が無く、タールの発生を伴うこともない。

また、添加剤の種類、添加量及び混合方法を最適化すると、エネルギーガス (特に、水素ガス) の発生温度を低温下させ、あるいは、複数のエネルギーガスを選択的に取り出すことができる。

さらに、アルカリ金属又はその化合物に加えて遷移金属又はその化合物を共存させると、エネルギーガス (特に、水素ガス) の発生温度をさらに低温下させることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 参考例 1 で得られた配合比の異なるセルロース / K O H 混合物から放出されるガスのマススペクトルである。

【 図 2 】 参考例 1 で得られたセルロース / K O H 混合物 (セルロース / K O H の重量比 = 1 / 3) の高温 X R D パターンである。

【 図 3 】 参考例 2 で得られた配合比の異なるセルロース / N a O H 混合物から放出される H₂ のマススペクトル (左上図) 及び C H₄ のマススペクトル (左下図) 、並びに、参考例 1 で得られたセルロース / K O H 混合物から放出される H₂ のマススペクトル (右上図) である。

【 図 4 】 参考例 3 で得られた M G (メカニカルグラインディング) 処理したセルロース / K O H 混合物の H₂ のマススペクトル (左上図) 、 参考例 4 で得られた混合攪拌したセルロース / K O H 混合物の H₂ のマススペクトル (右上図) 、及び、セルロース / K O H 混合物の混合条件 - 加熱温度 - H₂ ガス発生量の関係を示す図 (下図) である。

【 図 5 】 参考例 4 で得られた湿式 (左上図) 又は乾式 (右上図) で混合攪拌したセルロース / K O H 混合物の H₂ のマススペクトル、並びに、これらの X R D パターン (下図) である。

【 図 6 】 M G 処理したセルロース / K O H 混合物 (参考例 5) のマススペクトルである。

【 図 7 】 水添加混合したセルロース / K O H 混合物 (参考例 6) のマススペクトルである。

【 図 8 】 M G 処理したセルロース / K₂ C O₃ 混合物 (参考例 7) のマススペクトル及び混合攪拌したセルロース / K₂ C O₃ 混合物 (参考例 8) のマススペクトルである。

【 図 9 】 混合攪拌したセルロース / K₂ C O₃ 混合物 (参考例 8) のマススペクトルである。

【 図 1 0 】 水添加混合したセルロース / K O H 混合物 (参考例 9) の H₂ のマススペクトルである。

【 図 1 1 】 混合攪拌したセルロース / K₂ C O₃ / N i (O H)₂ 混合物 (参考例 1 0) のマススペクトルである。

【 図 1 2 】 セルロース、M G 処理したセルロース / N a₂ C O₃ 混合物、M G 処理したセル

10

20

30

40

50

コース / Na_2CO_3 / $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ 混合物、及び、MG 処理したセルコース / Na_2CO_3 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 混合物のマススペクトルである。

【図 1 3】セルコースに各種添加剤を加えて混合攪拌した混合物のマススペクトルである。

【図 1 4】セルコースに酢酸を加えて混合攪拌した混合物のマススペクトルである。

【図 1 5】セルコース / K_2CO_3 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 混合物 (1 回目) のマススペクトル、及び 500 焼成残渣にセルコースを継ぎ足した混合物 (2 回目、3 回目) のマススペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

10

以下、本発明の一実施の形態について、詳細に説明する。

[1 . エネルギーガス製造方法 (1)]

本発明の第 1 の実施の形態に係るエネルギーガス製造方法は、混合工程と、加熱工程とを備えている。

【0019】

[1 . 1 混合工程]

混合工程は、炭素水素酸素含有化合物と、アルカリ金属又はその化合物とを含む混合物を得る工程である。

【0020】

20

[1 . 1 . 1 炭素水素酸素含有化合物]

炭素水素酸素含有化合物 (以下、「CHO 化合物」という) とは、C、H 及び O で構成されるすべての有機化合物をいう。すなわち、CHO 化合物には、再生可能な生物由来の有機資源 (いわゆる、バイオマス) だけでなく、一般的にはバイオマスに分類されない有機化合物やその廃棄物なども含まれる。また、CHO 化合物には、天然物やその廃棄物だけでなく、人工的に合成、抽出又は精製された有機化合物、化石燃料に由来する有機化合物やその廃棄物なども含まれる。

CHO 化合物としては、具体的には、

(1) 農業、畜産業、水産業又は林業で生産される生産物及びその廃棄物 (例えば、小麦、トウモロコシ、ジャガイモ、サツマイモなどの農産物及び食料用途や家畜の飼料として用いられる部分以外の植物の部分、家畜排泄物、木材及びその廃材、おがくず、落ち葉など)

30

(2) 食品加工業、厨房などから排出される食品廃棄物 (例えば、コーヒー出し殻など)

(3) 古紙、

(4) 油類、脂肪類、天然高分子、合成高分子などの有機物及びその廃棄物 (例えば、ポリエチレン (PE)、ポリ塩化ビニル (PVC) など)、

(5) 下水汚泥、

などがある。

CHO 化合物は、湿潤状態にあるものでも良く、あるいは、乾燥状態にあるものでも良い。湿潤状態にある CHO 化合物を出発原料に用いるときには、加熱工程の前に乾燥させるのが好ましい。

40

【0021】

[1 . 1 . 2 アルカリ金属又はその化合物]

アルカリ金属又はその化合物 (以下、これらを総称して「アルカリ添加剤」という) は、CHO 化合物を CO、CO₂、H₂、CH₄ などに分解する作用があると考えられている。また、ある種のアルカリ添加剤には、さらに分解生成した CO₂ を炭酸塩の形で固定する作用があると考えられている。

アルカリ金属 (Li、Na、K、Rb、Cs、Fr) は、純金属又はアルカリ金属を含む合金の状態でも良く、あるいは化合物の状態でも良い。

アルカリ添加剤としては、例えば、

50

- (1) アルカリ金属からなる純金属、又は、2種以上のアルカリ金属を含む合金、
 (2) LiCoO_2 、 LiNiO 、 LiFeO 、 LiMn_2O_4 、 K_2CrO_4 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ などのアルカリ金属を含む酸化物若しくは錯塩、
 (3) LiOH 、 NaOH 、 KOH などの水酸化物、
 (4) Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 などの炭酸塩、
 (5) CH_3COOLi 、 CH_3COONa 、 CH_3COOK などの酢酸塩、
 (6) $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Li}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Na}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{K}$ などの安息香酸塩、
 (7) HCOOLi 、 HCOONa 、 HCOOK などのギ酸塩、

などがある。上述したアルカリ添加剤は、いずれか1種を用いても良く、あるいは、2種以上を組み合わせ用いても良い。 10

これらの中でも、K及び/又はNaを含む金属、合金又は化合物は、エネルギーガス(特に、水素)の発生温度を低下させる作用が大きい。また、K又はその化合物は、Naと異なり、 CH_4 の発生量が少ないという特徴がある。

【0022】

アルカリ添加剤の添加量は、CHO化合物の種類、後述する他の添加剤の種類や量などに応じて、最適な添加量を選択する。一般に、アルカリ添加剤の添加量が少なすぎると、エネルギーガス(特に、水素ガス)の発生温度が高くなる。また、アルカリ添加剤の添加量が少なくなるほど、水素ガス以外のエネルギーガスを含む混合ガスが得られる。

一方、アルカリ添加剤の添加量が多くなるほど、発生するエネルギーガスに占める水素ガスの割合が増加する。しかしながら、アルカリ添加剤の添加量が多くなりすぎると、原料全体に占めるCHO化合物の割合が小さくなり、エネルギーガスの放出量が少なくなる。また、アルカリ添加剤の過剰添加は、エネルギーガスの発生温度をかえって高くする場合もある。 20

【0023】

例えば、セルロース($\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_5$)をK又はその化合物共存下で分解させる場合において、純度の高い水素ガスを発生させるためには、セルロース1モルに対してK又はその化合物を2.0~10モル添加するのが好ましい。K又はその化合物の添加量は、さらに好ましくは、セルロース1モルに対して3~8モルである。

また、例えば、セルロースをK又はその化合物共存下で分解させる場合において、水素とCOの混合ガスを得るためには、セルロース1モルに対してK又はその化合物を0.03~5モル添加するのが好ましい。K又はその化合物の添加量は、さらに好ましくは、0.3~1モルである。 30

【0024】

例えば、セルロースをNa又はその化合物共存下で分解させる場合において、純度の高い水素ガスを発生させるためには、セルロース1モルに対してNa又はその化合物を2~10モル添加するのが好ましい。Na又はその化合物の添加量は、さらに好ましくは、セルロース1モルに対して3~8モルである。

また、例えば、セルロースをNa又はその化合物共存下で分解させる場合において、水素とCOの混合ガスを得るためには、セルロース1モルに対してNa又はその化合物を0.03~5モル添加するのが好ましい。Na又はその化合物の添加量は、さらに好ましくは、0.3~1モルである。 40

【0025】

[1.1.3 遷移金属又はその化合物]

遷移金属又はその化合物(以下、これらを総称して「遷移金属添加剤」という)は、CHO化合物を分解して各種エネルギーガスを発生させる反応に対する触媒的機能を有すると考えられている。従って、遷移金属添加剤は、必ずしも必要ではないが、アルカリ添加剤と併用すると、各種エネルギーガスの発生を促進させることができる。

【0026】

本発明において、「遷移金属」とは、第3~11族元素($_{21}\text{Sc} \sim _{29}\text{Cu}$ 、 $_{39}\text{Y} \sim _{47}\text{A}$) 50

g、 $_{57}\text{La} \sim _{79}\text{Au}$ 、 $_{89}\text{Ac} \sim _{111}\text{Rg}$)をいう。遷移金属は、金属又は合金の状態に添加しても良く、あるいは、化合物の状態に添加してもよい。

遷移金属添加剤は、第1遷移元素($_{21}\text{Sc} \sim _{29}\text{Cu}$)を含むものが好ましい。また、第1遷移元素の中でも、Mn、Fe、Co、Ni及びCuのいずれか1以上の元素を含む金属、合金又は化合物は、触媒的機能が高い。特に、Ni化合物は、CHO化合物中にナノレベルの状態に高分散しやすいので、添加剤として特に好適である。

【0027】

遷移金属添加剤としては、具体的には、

(1) Ni、Ni-Cu、Ni-Fe、Ni-Mo、Ni-Cr、Ni-Cr-Fe、Ni-Mo-Cr、Ni-Si、Fe-Ni-Co、Ni-Zn、Ni-Tiなどの金属、又は合金、

10

(2) 酢酸ニッケル($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$)、酢酸コバルト(II)($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$)、酢酸銅(II)($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$)、酢酸鉄(II)($\text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4$)、酢酸銅(I)($\text{C}_2\text{H}_3\text{CuO}_2$)などの酢酸塩、

(3) 臭化ニッケル(II)(NiBr_2)、臭化コバルト(II)(CoBr_2)、臭化銅(CuBr 、 CuBr_2)、臭化鉄(II)無水(FeBr_2)などのハロゲン化物、

(4) ギ酸ニッケル(II)($(\text{HCOO})_2\text{Ni}$)、ギ酸銅(II)($(\text{HCOO})_2\text{Cu}$)などのギ酸塩、

(5) 乳酸ニッケル($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NiO}_6$)、乳酸鉄(II)($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$)などの乳酸塩、

20

(6) シュウ酸ニッケル(NiC_2O_4)、シュウ酸鉄(FeC_2O_4)、シュウ酸銅(CuC_2O_4)などのシュウ酸塩、

(7) 水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、水酸化銅(II)($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、水酸化コバルト($\text{Co}(\text{OH})_2$)などの水酸化物、

(8) 酸化ニッケル(NiO)、酸化鉄(Fe_3O_4)、酸化銅(CuO)、酸化コバルト(CoO)などの酸化物、

(9) 炭酸ニッケル(NiCO_3)、炭酸コバルト(CoCO_3)などの炭酸塩、などがある。

上述した各種の遷移金属添加剤は、いずれか1種を用いても良く、あるいは、2種以上を組み合わせて用いても良い。

30

【0028】

遷移金属添加剤の添加量は、CHO化合物の種類、アルカリ金属添加剤の種類や量などに応じて、最適な添加量を選択する。一般に、遷移金属添加剤の添加量が少なすぎると、十分な触媒的機能を得られない。一方、遷移金属添加剤の添加量が多くなりすぎると、原料全体に占めるCHO化合物の割合が小さくなり、エネルギーガスの放出量が少なくなる。

【0029】

例えば、セルロースをK又はその化合物共存下で分解する場合において、水素ガスの発生温度を低下させるためには、セルロース1モルに対して遷移金属添加剤を0.1~1モル添加するのが好ましい。遷移金属添加剤の添加量は、さらに好ましくは、セルロース1モルに対して0.2~0.6モルである。

40

【0030】

また、例えば、セルロースをNa又はその化合物共存下で分解する場合において、水素ガスの発生温度を低下させるためには、セルロース1モルに対して遷移金属添加剤を0.1~1モル添加するのが好ましい。遷移金属添加剤の添加量は、さらに好ましくは、セルロース1モルに対して0.2~0.6モルである。

【0031】

[1.1.4 混合方法]

原料の混合方法には、

(1) 混合物をMG処理する方法(強攪拌する方法)、

50

(2) 混合物を混合攪拌する方法(弱攪拌する方法)、とがある。本発明においては、いずれの方法を用いても良い。

CHO化合物を分解させるための添加剤としてアルカリ添加剤を用いると、混合時の投入エネルギーが少ない場合であってもCHO化合物を分解することができる。

【0032】

[1.1.4.1. MG処理]

MG処理とは、CHO化合物と各種添加剤との混合物を機械的に混合粉碎(Mechanical Grinding)することをいう。原料と添加剤にメカノケミカル反応を生じさせる一手段として、MG処理がある。圧力と温度を加えて、混練(二軸押し出し成形機などを利用)によりメカノケミカル反応を生じさせるような形態でも良い。ここでは、便宜上、MG処理として説明する。MG処理は、電力エネルギー投入量が多いという欠点はあるが、水素ガス濃度の高いエネルギーガスが容易に得られるという利点がある。

10

【0033】

混合粉碎方法は、特に限定されるものではなく、各種の固体原料を粉体にする粉碎方法を用いることができる。混合粉碎方法としては、具体的には、遊星ボールミル、振動ボールミル、回転ボールミルなどの各種粉碎機を用いて原料を混合粉碎する方法がある。

MG処理は、少なくともCHO化合物以外の添加剤が数十nm以下に高分散された状態となるまで行うのが好ましい。さらに、MG処理は、CHO化合物と他の添加剤の双方が数十nm以下に高分散された状態となるまで行うのが好ましい。

一般に、粉碎時に原料に加えらるエネルギー(例えば、加速度、粉碎時間など)が大きくなるほど、微細に粉碎された原料が均一に混合されたMG処理物が得られるので、メカノケミカル反応が進行しやすくなる。

20

【0034】

MG処理条件は、原料混合物の組成に応じて最適なものを選択する。

例えば、混合物が遷移金属添加剤を含まない場合、相対的にエネルギーの弱いMG処理であっても十分な効果が得られる。これは、アルカリ添加剤そのものが、CHO化合物の分解触媒として機能するためと考えられる。

この場合、MG処理は、CHO原料及び各種添加剤の大きさが50nm以下となるように行うのが好ましい。CHO原料及び各種添加剤の大きさは、小さいほど良く、互いが高分散していることが望ましい。

30

【0035】

例えば、遊星ボールミルを用いてMG処理を行う場合において、遷移金属添加剤を含まないときには、加速度は、3G以上が好ましい。加速度は、さらに好ましくは、5G以上である。

また、回転数は、200rpm以上が好ましい。回転数は、さらに好ましくは、400rpm以上である。

さらに、粉碎時間は、0.5hr以上が好ましい。粉碎時間は、さらに好ましくは、1hr以上である。

【0036】

一方、原料に遷移金属添加剤を添加する場合、相対的にエネルギーの強いMG処理を行い、遷移金属添加剤をCHO化合物中にできるだけ均一かつ微細に分散させるのが好ましい。これは、遷移金属添加剤がCHO化合物の分解反応に対する触媒的機能を有しているためと考えられる。

40

この場合、MG処理は、CHO原料及び各種添加剤の大きさが50nm以下となるだけでなく、遷移金属添加剤の大きさが10nm以下となるように行うのが好ましい。遷移金属添加剤の大きさは、さらに好ましくは5nm以下である。

特に、MG処理物をTEM観察したときに、遷移金属添加剤が確認できない程度まで、強混合粉碎を行うのが好ましい。換言すれば、遷移金属添加剤の大きさが5nm以下となるまでMG処理を行うのが好ましい。遷移金属添加剤として遷移金属の化合物(特に、水酸化物)を用いると、このような均一・微細な分散がさらに容易化する。

50

【 0 0 3 7 】

例えば、遊星ボールミルを用いてM G処理を行う場合において、遷移金属添加剤を含むときには、加速度は、5 G以上が好ましい。加速度は、さらに好ましくは、8 G以上である。

また、回転数は、4 0 0 r p m以上が好ましい。回転数は、さらに好ましくは、7 0 0 r p m以上である。

さらに、粉碎時間は、2 h r以上が好ましい。粉碎時間は、さらに好ましくは、5 h r以上である。

【 0 0 3 8 】

[1 . 1 . 4 . 2 . 混合攪拌]

混合攪拌とは、C H O化合物と各種添加剤との混合物を相対的に小さなエネルギーで混合することをいう。混合攪拌は、原料の粉碎を必ずしも伴わなくても良い。

混合攪拌方法としては、具体的には、

- (1) 乾式又は湿式下において、混合物を乳鉢で混合する方法、
- (2) 乾式又は湿式下において、粉碎を伴わない程度の低加速度及び/又は低回転数でプロペラミル混合(例えば、スターラーなど)する方法、
- (3) 各種添加剤を溶解又は分散させた溶液をC H O化合物に振りかけ、あるいは、各種添加剤を溶解又は分散させた溶液にC H O化合物を溶解又は分散させる方法(攪拌操作なし)、

などがある。

【 0 0 3 9 】

このような弱攪拌を行う場合において、アルカリ金属添加剤の添加量が相対的に多いときには、水素ガス濃度の高いエネルギーガスが得られる。

一方、弱攪拌を行う場合において、アルカリ金属添加剤の添加量が相対的に少ないときには、水素ガスとC Oガスが所定の比率で含まれるエネルギーガスが得られる。また、アルカリ添加剤の添加量を制御すると、エネルギーガス中に含まれる水素ガスとC Oガスの比率を制御することができる。

【 0 0 4 0 】

[1 . 2 加熱工程]

加熱工程は、混合工程で得られた混合物を不活性雰囲気下で加熱する工程である。

加熱は、混合物に含まれる可燃性ガスを容易に取り出しやすくする(高効率にガスを収集する)ために、不活性雰囲気下(例えば、A r中、N₂中など)で行う。

加熱温度は、混合物の組成や混合条件に応じて最適な温度を選択する。また、アルカリ添加剤の種類、添加量、混合方法などの混合条件によっては、異なるエネルギーガスがそれぞれ異なる温度で発生する場合がある。そのような場合には、加熱温度を段階的に変化させると、比較的純度の高いガスを分離して取り出すことができる。また、数秒以下の短時間に高温(5 0 0 ~ 6 0 0)の急速熱分解(マイクロ波などの利用)によりガス化しても良い。

なお、本発明において「エネルギーガス」とは、H₂、C H₄、C OなどのC、H又はOを含む可燃性ガスをいう。

【 0 0 4 1 】

[2 . エネルギーガス製造方法(2)]

本発明の第2の実施の形態に係るエネルギーガス製造方法は、再混合工程と、加熱工程とを備えている。

【 0 0 4 2 】

[2 . 1 . 再混合工程]

再混合工程は、本発明の第1の実施の形態に係る加熱工程で得られた加熱後生成物、又は、加熱後生成物から分離されたアルカリ金属化合物を含む分離物を炭素水素酸素含有化合物に加え、これらの混合物を得る工程である。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

[2 . 1 . 1 . 加熱後生成物]

「加熱後生成物」とは、C H O化合物とアルカリ添加剤を含む混合物を加熱し、エネルギーガスを放出させた後に残る残渣をいう。加熱後生成物は、理想的には、炭素とアルカリ金属化合物（主として、アルカリ金属炭酸塩）とを含む混合物と考えられる。

再混合工程の前に行われたC H O化合物の分解において、遷移金属添加剤を添加したときには、加熱後生成物には、遷移金属添加剤が含まれる。再混合工程においては、このような遷移金属添加剤を含む加熱後生成物を新たなC H O化合物に再添加しても良い。

【 0 0 4 4 】

加熱後生成物は、そのままC H O化合物に添加しても良く、あるいは、加熱後生成物からアルカリ金属化合物（及び、遷移金属化合物）を分離し、分離物をC H O化合物に添加しても良い。

10

アルカリ金属化合物は、水に溶解するので、加熱後生成物から容易に分離することができる。また、遷移金属化合物が水に溶解するときには、アルカリ金属化合物と同時に遷移金属添加剤も分離することができる。

【 0 0 4 5 】

加熱後生成物又は分離物の添加量は、C H O化合物の種類、他の添加剤の種類や量などに応じて、最適な添加量を選択する。

通常、加熱後生成物又は分離物に含まれるアルカリ金属化合物や遷移金属化合物が、C H O化合物に対して所定の割合となるように、加熱後生成物又は分離物を添加するのが好ましい。加熱後生成物又は分離物に含まれるアルカリ化合物及び遷移金属化合物の添加量に関する詳細は、第1の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

20

【 0 0 4 6 】

[2 . 1 . 2 . 炭素水素酸素含有化合物（C H O化合物）]

C H O化合物の詳細は、第1の実施の形態と同様であるので説明を省略する。

【 0 0 4 7 】

[2 . 1 . 3 . 遷移金属又はその化合物（遷移金属添加剤）]

再混合工程以前のC H O化合物の分解において遷移金属添加剤を添加したか否かにかかわらず、再混合工程において、加熱後生成物又はその分離物に加えて、新たに遷移金属添加剤を添加しても良い。

一般に、遷移金属添加剤を含む加熱後生成物又はその分離物を繰り返し使用すると、遷移金属添加剤の触媒としての活性が低下する。これは、加熱を繰り返すことによって、遷移金属添加剤の粒成長が進行するためと考えられる。このような場合には、C H O化合物に対して、新たに遷移金属添加剤を添加するのが好ましい。

30

遷移金属添加剤の添加量等、遷移金属添加剤に関するその他の点は、第1の実施の形態と同様であるので説明を省略する。

【 0 0 4 8 】

[2 . 1 . 4 . 再混合方法]

原料の再混合方法には、

(1) 混合物をM G処理する方法（強攪拌する方法）、

(2) 混合物を混合攪拌する方法（弱攪拌する方法）、

とがある。本実施の形態においては、いずれの方法を用いても良い。

40

混合方法に関するその他の点は、第1の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

【 0 0 4 9 】

[2 . 2 . 加熱工程]

加熱工程は、再混合工程で得られた混合物を不活性雰囲気下で加熱する工程である。

加熱工程の詳細は、第1の実施の形態と同様であるので説明を省略する。

【 0 0 5 0 】

[3 . エネルギーガス貯蔵材料]

本発明に係るエネルギーガス貯蔵材料は、炭素水素酸素含有化合物と、アルカリ金属又

50

はその化合物とを含む混合物からなる。エネルギーガス貯蔵材料は、さらに遷移金属又はその化合物を含んでいても良い。

【0051】

アルカリ金属又はその化合物（アルカリ添加剤）は、炭素水素酸素含有化合物（CHO化合物）に対して新たに添加されたものでも良く、あるいは、加熱後生成物又はその分離物として添加されたものでも良い。

同様に、遷移金属又はその化合物（遷移金属添加剤）が含まれる場合において、遷移金属添加剤は、CHO化合物に対して新たに添加されたものでも良く、あるいは、加熱後生成物又はその分離物として添加されたものでも良い。

【0052】

さらに、混合物は、

(1) 混合物をMG処理する方法（強攪拌する方法）、

(2) 混合物を混合攪拌する方法（弱攪拌する方法）、

のいずれの方法により得られるものでも良い。

【0053】

混合物に遷移金属添加剤が含まれる場合、これらは、CHO化合物中に均一かつ微細に分散しているのが好ましい。具体的には、混合物に含まれる遷移金属添加剤の大きさは、5nm以下が好ましい。このような混合物は、原料混合物を強混合粉碎することにより得られる。また、遷移金属添加剤として遷移金属の化合物（特に、水酸化物）を用いると、このような均一・微細な分散がさらに容易化する。

また、これらの混合物を高密度化（プレス化）して、添加剤の触媒機能をさらに向上させる活性化機能を付与させる形態で材料を用いても良い。エネルギーガス発生プロファイルの異なる複数の混合物を高密度化してそれらを組み合わせ、必要な温度範囲の最適なエネルギーガスを得ることができる。

【0054】

このような混合物を不活性雰囲気下で加熱すると、CHO化合物や添加剤の種類、組成等に応じて種々の温度で種々のエネルギーガスが生成する。

特に、アルカリ添加剤として、K及び/又はNaを含むものを用いると、より低温においてエネルギーガス（特に、水素ガス）を取り出すことが可能となる。

また、アルカリ添加剤の添加量や混合方法を最適化すると、各エネルギーガスがそれぞれ異なる温度で発生する。そのため、混合条件を最適化すると、より低温においてエネルギーガスを取り出すことができるだけでなく、エネルギーガスを分離して取り出し、あるいは、組成の異なるエネルギーガスを選択的に取り出すのが容易化する。

さらに、ある特定の温度である特定のエネルギーガスを放出した後、加熱後生成物をさらに高い温度で加熱すると、別のエネルギーガスを放出させることができる。また、履歴の異なる2種以上の加熱後生成物をさらに混合し、所定の温度に加熱しても良い。

さらに、遷移金属添加剤は、CHO化合物の分解反応に対する触媒的機能を有しているので、これらを添加したときには、これらを含まない混合物に比べて、より低温でエネルギーガス（特に、水素ガス）を取り出すことができる。

【0055】

CHO化合物、アルカリ添加剤、遷移金属添加剤、及び混合方法に関するその他の点は、上述した通りであるので、説明を省略する。

【0056】

[4. エネルギーガス製造方法及びエネルギーガス貯蔵材料の作用]

CHO化合物を混合し、混合物を加熱してエネルギーガスを取り出す場合において、混合時にアルカリ添加剤を共存させると、混合物を単に加熱するだけで、単一又は複数のエネルギーガスを取り出すことができる。しかも、その際に高エネルギー、高価な装置等を必要とする水蒸気改質を用いる必要がなく、タールの発生を伴うこともない。さらに、混合時に、必ずしも高エネルギーのMG処理を必要としない。これは、アルカリ添加剤そのものがCHO化合物を分解させる分解触媒として機能するためと考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

また、添加剤の種類及び添加量を最適化すると、エネルギーガス（特に、水素ガス）の発生温度を低温下させ、あるいは、複数のエネルギーガスを選択的に取り出すことができる。特に、アルカリ添加剤の中でも、Kを含むものは、 H_2 ガスをより低温で発生させること（具体的には、水素発生開始温度を200前後まで低下させること）ができる。また、K系添加剤は、 CH_4 ガスの発生を抑制する作用がある。そのため、混合物にK系添加剤を添加すると、単に加熱するだけで、比較的高純度の H_2 ガスを取り出したり、あるいは H_2 ガスとCOガスの混合ガスを取り出すことができる。

さらに、アルカリ添加剤に加えて遷移金属添加剤を共存させると、エネルギーガス（特に、水素ガス）の発生温度をさらに低温下させることができる。これは、遷移金属添加剤に、CHO化合物の分解反応に対する触媒的機能があるためと考えられる。

10

【 0 0 5 8 】

例えば、セルロースから CO_2 及び H_2 を発生させ、発生した CO_2 を各種水酸化物が吸収する仮想反応を想定した場合、Kは、低温で CO_2 を吸収して炭酸塩となりやすく、低温での水素発生が期待できる。

実際の実験では、空気中で固体混合（弱攪拌する方法）して、セルロースに $KOH[K_2CO_3(H_2O)_{1.5}]$ を添加した場合、約200の低温から高純度な水素を発生できる可能性が見出された。しかも、従来のMG処理ではなく、短時間の混合攪拌を利用できるので、処理エネルギーを大幅に低減することができる。また、アルカリ塩は発熱反応（TG/DTAなどで確認）であるため、加熱に伴う投入エネルギーも極めて少ない。

20

【 0 0 5 9 】

また、セルロース/ $KOH[K_2CO_3(H_2O)_{1.5}]$ から水素を発生させると、加熱後生成物中には K_2CO_3 が生成する。この K_2CO_3 をセルロースに少量添加し、加熱すると、約200程度の低温より、 CO_x ガスを発生することができる（ H_2 は、約500から発生可能）。 K_2CO_3 は、融点が891であるため、加熱温度が700程度であれば、繰り返し使用も可能である。さらに、エネルギーガス（特に、水素ガス）の発生をさらに促進させるためには、Ni等の遷移金属添加剤の少量添加が有効である。

【実施例】

【 0 0 6 0 】

（参考例1）

30

[1 . 試料の作製]

セルロース及び KOH を、重量比で1/3～2/1（モル比で1/8.6～1/1.4）となるように配合し、錠剤状の KOH を砕いて、セルロースと混合攪拌した。混合攪拌には、マグネチックスターラーを用い、混合時間は1分とした。

【 0 0 6 1 】

[2 . 試験方法]

[2 . 1 質量分析]

質量分析装置を用いて混合物を加熱し、発生ガスの定性分析を行った。質量分析は、(株)大倉理研製の自動昇温脱離分析装置（TP-5000、RG-102P）を用いて、MS計測条件と自動シーケンス条件を設定し、自動測定により行った。

40

[2 . 2 高温XRD測定]

混合物の高温XRD（X線回折）測定を行った。

【 0 0 6 2 】

[3 . 結果]

図1に、配合比の異なるセルロース/ KOH 混合物から放出されるガスのマススペクトルを示す。

図1より、

(1) セルロース/ KOH の重量比を1/1以上（セルロース/ KOH のモル比を1/2.8以上）にすると、約200において高純度の水素ガスが得られる、

(2) セルロース/ KOH の重量比を2/1（セルロース/ KOH のモル比を1/1.4

50

)にすると、約300 において水素、CO、CO₂の混合ガスが得られる、
ことがわかる。

【0063】

図2に、セルロース/KOHの重量比が1/3である混合物の高温XRDパターン(Ar雰囲気)を示す。

図2より、

(1)混合及び乾燥(25)後、KOHは、K₂CO₃(H₂O)_{1.5}になっている、
(2)K₂CO₃(H₂O)_{1.5}は、150 加熱でK₂CO₃となり、昇温と共に(同定困難な化合物に)変化するが、加熱後に30 まで冷却すると、再びK₂CO₃となる、
ことがわかる。

10

【0064】

(参考例2)

[1. 試料の作製]

セルロース及びNaOHを、重量比で1/3~1/1となるように配合した以外は、参考例1と同様の手順に従い、混合物を得た。

[2. 試験方法]

参考例1と同様にして、発生ガスの定性分析を行った。

【0065】

[3. 結果]

図3左図に、配合比の異なるセルロース/NaOH混合物から放出されるH₂及びCH₄のマススペクトルを示す。なお、図3右図には、参考例1で得られたセルロース/KOH混合物から放出されるH₂のマススペクトルも併せて示した。

20

図3より、

(1)セルロース/NaOH混合物は、約250 において水素ガスを放出する、
(2)セルロース/NaOH混合物は、セルロース/NaOHの重量比が1/2の時にCH₄発生量が最大となる、
(3)セルロース/KOH混合物は、セルロース/KOHの重量比が1/3~1/1の範囲内においては、ほとんどCH₄を発生しない、
ことがわかる。

【0066】

(参考例3、4)

[1. 試料の作製]

セルロース及びKOHを、重量比で1/3となるように配合し、遊星ボールミルでMG処理した(参考例3)。MG処理は、フリッチェ製遊星ボールミル装置P5を用いて、回転数400rpmで5分~8時間行った。

また、セルロース及びKOHを、重量比で1/3となるように配合し、湿式又は乾式で混合攪拌した(参考例4)。混合攪拌には、マグネチックスターラーを用い、混合時間は1時間又は12時間とした。湿式混合した混合物については、混合後、混合物を120 で乾燥した。

30

【0067】

[2. 試験方法]

[1. 質量分析]

参考例1と同様にして、発生ガスの定性分析を行った。

[2. XRD測定]

混合物のXRD(X線回折)測定を行った。

【0068】

[3. 結果]

図4に、参考例3で得られたMG処理した混合物のH₂のマススペクトル(左上図)、参考例4で得られた混合攪拌した混合物のH₂のマススペクトル(右上図)、及び、混合条件-加熱温度-H₂ガス発生量の関係(下図)を示す。

40

50

図 4 より、

(1) セルロース / K O H 混合物は、混合方法及び混合時間によらず、加熱温度が高くなるほど H₂ 発生量は増大する、

(2) セルロース / K O H 混合物は、混合方法及び混合時間によらず、ほぼ同等の H₂ 放出特性を示す、
ことがわかる。

【 0 0 6 9 】

図 5 に、湿式又は乾式で混合攪拌したセルロース / K O H 混合物の H₂ のマススペクトル、並びに、これらの X R D パターン (大気中) を示す。

図 5 より、

(1) 湿式混合した混合物の X R D パターンは、乾式混合した混合物の X R D パターンとは異なる、

(2) 湿式混合した混合物の H₂ のマススペクトルは、乾式混合した混合物とほぼ同等のマススペクトルを示す、

ことがわかる。

【 0 0 7 0 】

(参考例 5、 6)

[1 . 試料の作製]

セルロース及び K O H を、重量比で 1 / 1 ~ 1 / 0 . 0 5 となるように配合し、遊星ボールミルで M G 処理した (参考例 5) 。 M G 処理は、フリッチェ製遊星ボールミル装置 P 5 を用いて、回転数 4 0 0 r p m で 0 . 5 時間行った。

また、セルロース及び K O H を、重量比で 1 / 1 ~ 1 / 0 . 1 となるように配合し、水を加えて混合攪拌した (参考例 6) 。混合攪拌には、マグネチックスターラーを用い、混合時間は 1 分とした。

[2 . 試験方法]

参考例 1 と同様にして、発生ガスの定性分析を行った。

【 0 0 7 1 】

[3 . 結果]

図 6 に、M G 処理したセルロース / K O H 混合物のマススペクトルを示す。また、図 7 に、水添加混合したセルロース / K O H 混合物のマススペクトルを示す。

図 6 及び図 7 より、

(1) M G 処理の場合、C O 及び C O₂ は 2 0 0 ~ 3 0 0 で発生する、

(2) M G 処理の場合、K O H 添加量が少ない時 (セルロース / K O H の重量比が 1 / 0 . 5 以下の時) に、C O の発生が顕著になる、

(3) 水添加混合の場合、C O 及び C O₂ は 1 0 0 ~ 3 0 0 の低温で発生し、K O H が 1 ~ 0 . 5 の範囲では、1 0 0 ~ 2 0 0 で C O₂ の発生が顕著になる、

(4) 水添加混合の場合、K O H の添加量が少ない時 (セルロース / K O H の重量比が 1 / 1 以下の時) に、C O 及び C O₂ の発生が顕著になる、

ことがわかる。

【 0 0 7 2 】

(参考例 7、 8)

[1 . 試料の作製]

セルロース及び K₂ C O₃ を、重量比で 1 / 2 ~ 1 / 3 となるように配合し、遊星ボールミルで M G 処理した (参考例 7) 。 M G 処理は、フリッチェ製遊星ボールミル装置 P 5 を用いて、回転数 4 0 0 r p m で 0 . 5 時間行った。

また、セルロース及び K₂ C O₃ を、重量比で 1 / 0 . 0 5 ~ 1 / 3 となるように配合し、乾式で混合攪拌した (参考例 8) 。混合攪拌には、マグネチックスターラーを用い、混合時間は 1 分とした。

[2 . 試験方法]

参考例 1 と同様にして、発生ガスの定性分析を行った。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

[3 . 結果]

図 8 に、MG 処理したセルロース / K_2CO_3 混合物のマススペクトル及び混合攪拌したセルロース / K_2CO_3 混合物のマススペクトルを示す。

図 8 より、

(1) セルロースに K_2CO_3 を添加すると、低温 (2 0 0 ~) で CO 及び CO_2 が発生する、

(2) セルロースに K_2CO_3 を添加すると、 H_2 は、4 0 0 ~ 6 0 0 で僅かに発生する、

(3) MG 処理と混合攪拌では、マススペクトルが若干異なる、
ことがわかる。

10

【 0 0 7 4 】

図 9 に、混合攪拌したセルロース / K_2CO_3 混合物の H_2 のマススペクトルを拡大して示す。

図 9 より、 K_2CO_3 の添加量によらず、 H_2 は 4 0 0 ~ 6 0 0 で発生し、約 5 0 0 で発生温度のピークを示すことがわかる。

【 0 0 7 5 】

(参考例 9)

[1 . 試料の作製]

セルロース 1 g に対し、 KOH を重量比で 1 / 0 . 1 ~ 1 / 1 となるように配合した。これに 1 0 c c の水を加えて混合攪拌した (参考例 9) 。混合攪拌には、マグネチックスターラーを用い、混合時間は 1 分とした。

20

[2 . 試験方法]

参考例 1 と同様にして、発生ガスの定性分析を行った。

【 0 0 7 6 】

[3 . 結果]

図 1 0 に、水添加混合したセルロース / KOH 混合物の H_2 のマススペクトルを示す。

図 1 0 より、 KOH の添加量によらず、 H_2 は 4 0 0 ~ 6 0 0 で発生し、約 5 0 0 で発生温度のピークを示すことがわかる。

【 0 0 7 7 】

(参考例 1 0)

[1 . 試料の作製]

セルロース、 K_2CO_3 及び $Ni(OH)_2$ を、重量比で 1 / 0 . 5 / 0 ~ 0 . 3 となるように配合し、乾式で混合攪拌した (参考例 1 0) 。混合攪拌には、マグネチックスターラーを用い、混合時間は 1 分とした。

[2 . 試験方法]

参考例 1 と同様にして、発生ガスの定性分析を行った。

【 0 0 7 8 】

[3 . 結果]

図 1 1 に、混合攪拌したセルロース / K_2CO_3 / $Ni(OH)_2$ 混合物のマススペクトルを示す。

40

図 1 1 より、 $Ni(OH)_2$ の添加量を増加することにより、 H_2 及び CO 、 CO_2 の発生の低温化傾向が見られ、遷移金属 Ni の触媒的機能が示されていることがわかる。

【 0 0 7 9 】

(参考例 1 1)

[1 . 試料の作製]

セルロース及び Na_2CO_3 を、重量比で 1 / 0 . 5 となるように配合し、遊星ボールミルで MG 処理した。MG 処理は、フリッチェ製遊星ボールミル装置 P 7 を用いて、回転数 7 0 0 r p m で 1 時間行った。

また、セルロース / Na_2CO_3 / $Ni(HCOO)_2$ を、重量比で 2 / 1 / 0 . 2 となる

50

ように配合した以外は、上記と同様にしてMG処理を行った。

さらに、セルロース/ Na_2CO_3 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を、重量比で2/1/0.2となるように配合した以外は、上記と同様にしてMG処理を行った。

[2 . 試験方法]

参考例1と同様にして、発生ガスの定性分析を行った。

【 0 0 8 0 】

[3 . 結果]

図12に、セルロース、MG処理したセルロース/ Na_2CO_3 混合物、MG処理したセルロース/ Na_2CO_3 / $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ 混合物、及び、MG処理したセルロース/ Na_2CO_3 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 混合物のマススペクトルを示す。

図12より、 Na_2CO_3 の添加により、セルロースからCO、CO₂の発生温度の低下とH₂の発生が見られる。セルロース/ Na_2CO_3 に遷移金属(Ni)をベースとした添加剤をさらに加えると、H₂発生温度の低下があることがわかる。

【 0 0 8 1 】

(参考例 1 2)

[1 . 試料の作製]

セルロース、 Na_2CO_3 及び $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を、重量で2~2.9g/1~0.1g/0.2gとなるように配合し、遊星ボールミルでMG処理した。MG処理は、フリッチェ製遊星ボールミル装置P7を用いて、回転数700rpmで1時間行った。

[2 . 試験方法]

参考例1と同様にして、発生ガスの定性分析を行った。

【 0 0 8 2 】

[3 . 結果]

表1に、生成したガスの組成を示す。

表1より、セルロースと Na_2CO_3 の配合比率を2~2.9倍の範囲内で変化させても、顕著に生成ガス比率は変動しないことがわかる。

【 0 0 8 3 】

10

20

【表 1】

Table Syngas (H₂, CH₄, CO) [mol%] analysis with 0.2g Ni(OH)₂1) 2g:1g (=C₆H₁₀O₅ : Na₂CO₃)

温度	Total gas	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
150-300°C	10.4	10.7	0.1	26.5	62.7
300-500°C	16.5	59.1	4.0	10.5	26.4
500-700°C	13.3	80.7	3.4	13.0	2.92

2) 2.5g:0.5g (=C₆H₁₀O₅ : Na₂CO₃)

温度	Total gas	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
150-300°C	13.7	7.8	0.1	33.6	58.5
300-500°C	20.4	54.2	4.2	13.2	28.4
500-700°C	13.2	74.7	5.7	15.9	3.7

3) 2.75g:0.25g (=C₆H₁₀O₅ : Na₂CO₃)

温度	Total gas	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
150-300°C	10.4	5.2	0.1	44.0	50.8
300-500°C	19.2	51.0	4.7	14.1	30.2
500-700°C	12.7	73.4	5.6	17.1	3.9

4) 2.9g:0.1g (=C₆H₁₀O₅ : Na₂CO₃)

温度	Total gas	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
150-300°C	8.47	2.0	0.0	54.1	44.0
300-500°C	22.1	40.3	6.0	20.2	33.5
500-700°C	14.7	69.6	5.6	19.0	5.7

【0084】

(参考例13、比較例1)

[1. 試料の作製]

セルロースに各種アルカリ添加剤を加え、乾式で混合攪拌した(参考例13)。混合攪拌には、マグネチックスターラーを用い、混合時間は1分とした。

また、比較例1として、セルロースに酢酸を加えた以外は、上記と同様にして混合攪拌を行った。

[2. 試験方法]

参考例1と同様にして、発生ガスの定性分析を行った。

【0085】

[3. 結果]

図13及び図14に、セルロースに各種添加剤を加えて混合攪拌した混合物のマスペクトルを示す。

図13及び図14より、セルロースにK化合物を添加することにより、低温でCO(CO₂)の発生と高温でH₂の発生が可能であることがわかる。

【0086】

(実施例14)

[1. 試料の作製]

セルロース、K₂CO₃及びNi(OH)₂を、重量比で1/0.5/0~0.1となるように配合し、乾式で混合攪拌した(実施例14)。混合攪拌には、マグネチックスターラーを用い、混合時間は1分とした。得られた混合物を500に加熱し、エネルギーガスを発生させた(1回目)。

次に、セルロース及び500で加熱した後の残渣(カーボン+K₂CO₃)が重量比で1/2となるようセルロースを継ぎ足し、上記と同様にして混合物を得た。得られた混合物を500に加熱し、エネルギーガスを発生させた(2回目)。

さらに、セルロース及び2回目焼成後の残渣が重量比で2/1となるようセルロースを継ぎ足し、上記と同様にして混合物を得た。得られた混合物を500に加熱し、エネルギーガスを発生させた(3回目)。

[2. 試験方法]

参考例1と同様にして、発生ガスの定性分析を行った。

【0087】

[3. 結果]

図15に、セルロース/K₂CO₃/Ni(OH)₂混合物(1回目)のマスペクトル、及び500焼成残渣にセルロースを継ぎ足した混合物(2回目、3回目)のマスペクトルを示す。

図15より、

(1) 500焼成残渣にセルロースを継ぎ足した場合であっても、加熱によりエネルギーガスを発生させることができる、

(2) 継ぎ足し回数が増えると、H₂ガスの発生温度が高くなる、ことがわかる。

セルロースの継ぎ足し回数が増えるほどH₂ガスの発生温度が高くなるのは、繰り返し焼成によってNi系触媒の焼結が進行するためと考えられる。

【0088】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明に係るエネルギーガス製造方法は、可燃性ガス、燃料電池に供給する燃料ガスなどの各種のエネルギーガスを製造する方法として使用することができる。

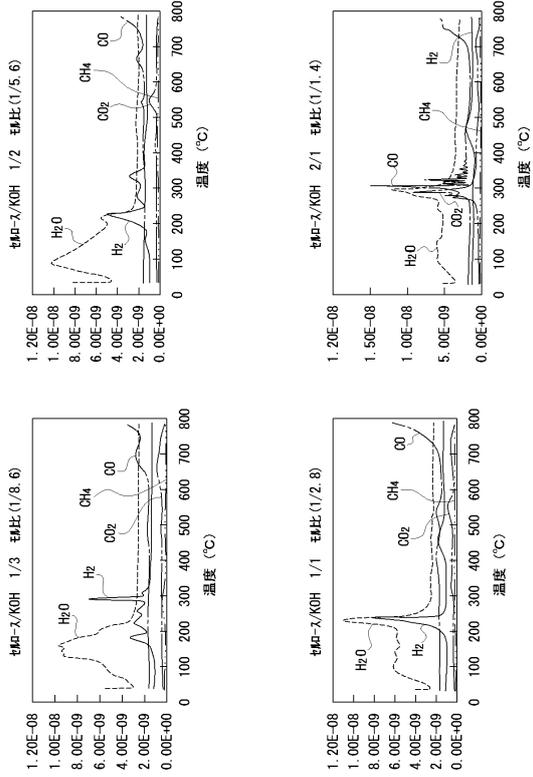
また、本発明に係るエネルギーガス貯蔵材料は、各種エネルギーガスを簡便な方法により取り出すための材料として用いることができる。

10

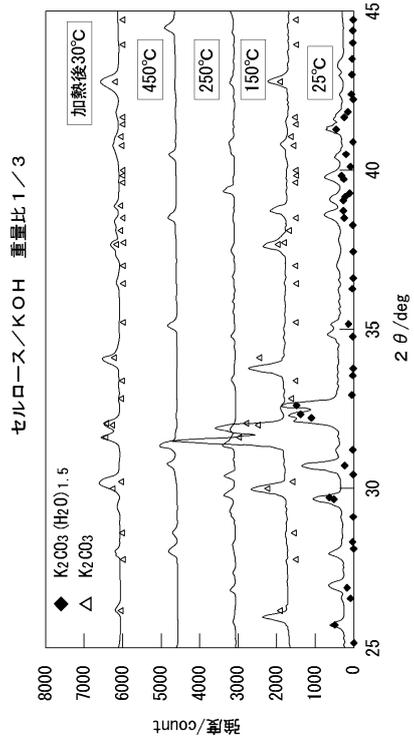
20

30

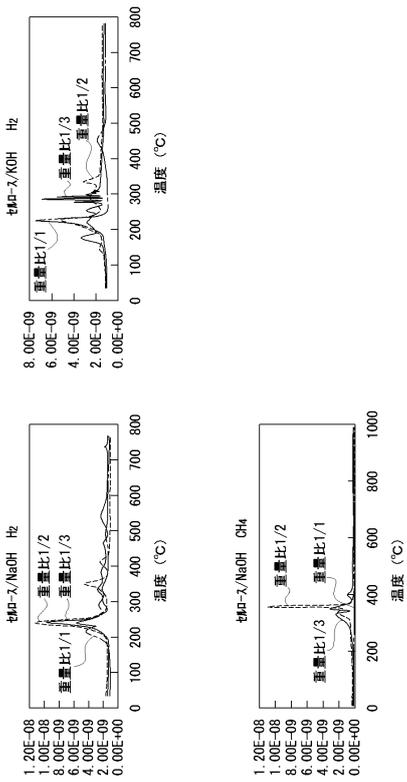
【図 1】



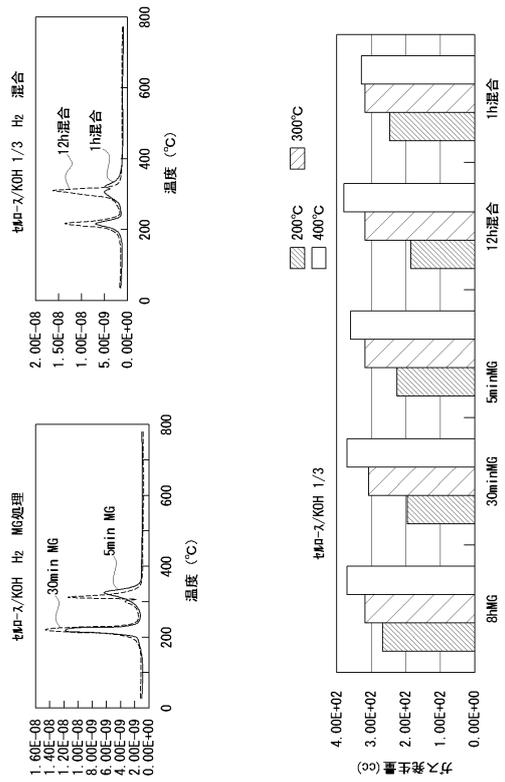
【図 2】



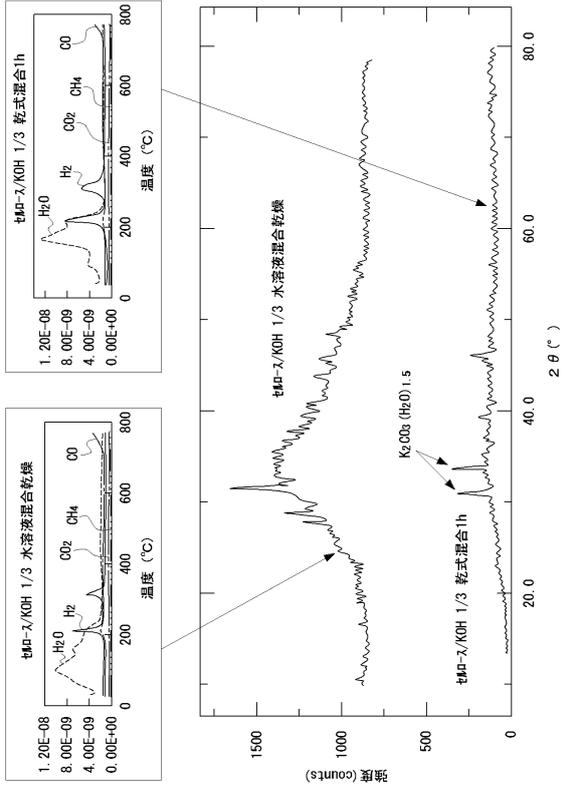
【図 3】



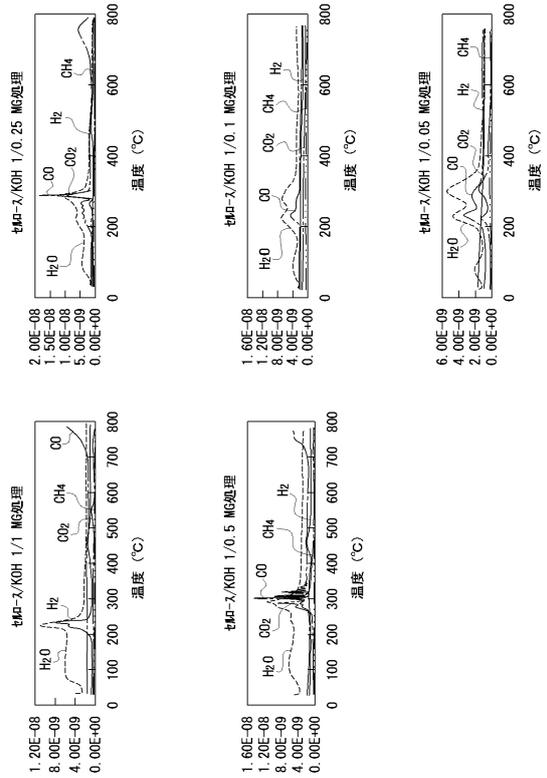
【図 4】



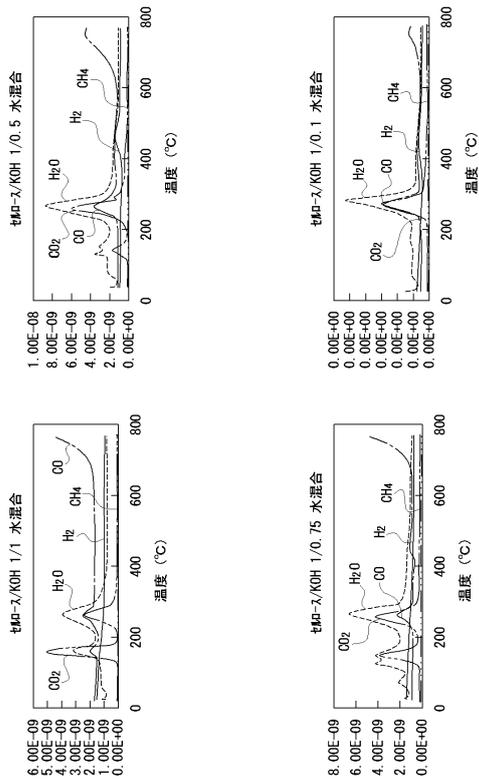
【 図 5 】



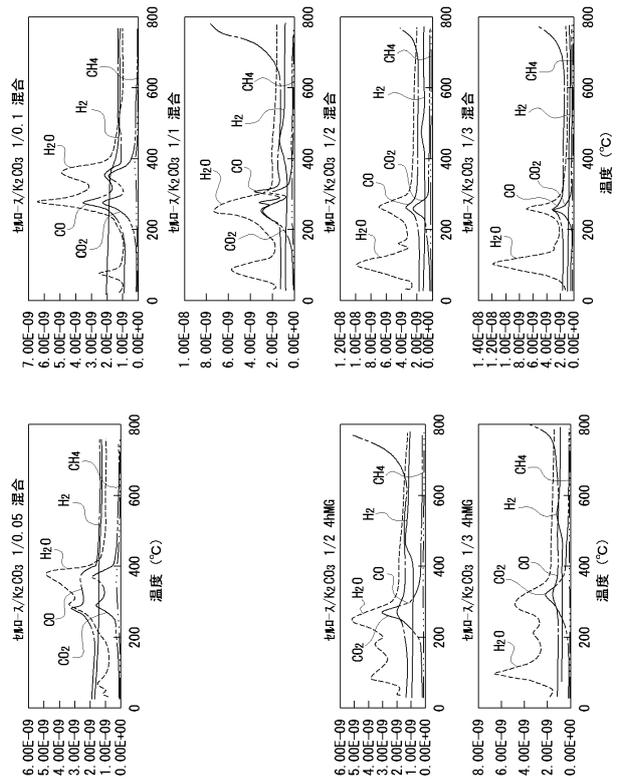
【 図 6 】



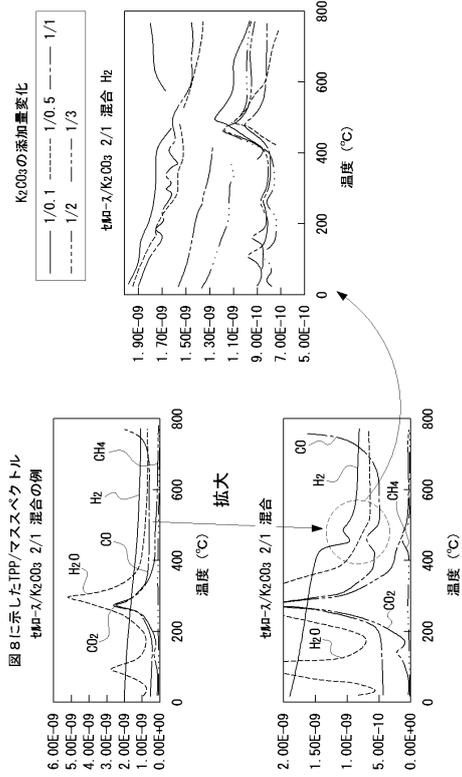
【 図 7 】



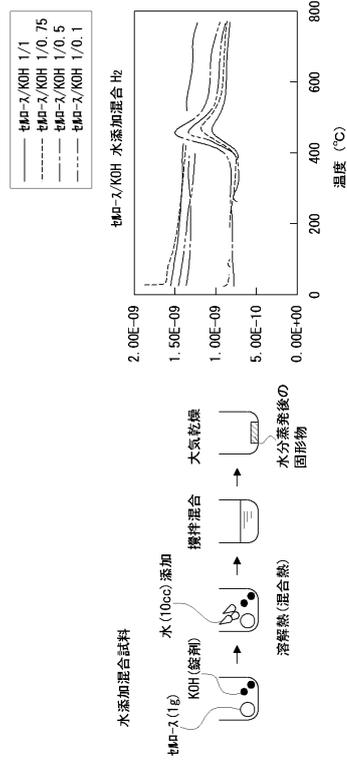
【 図 8 】



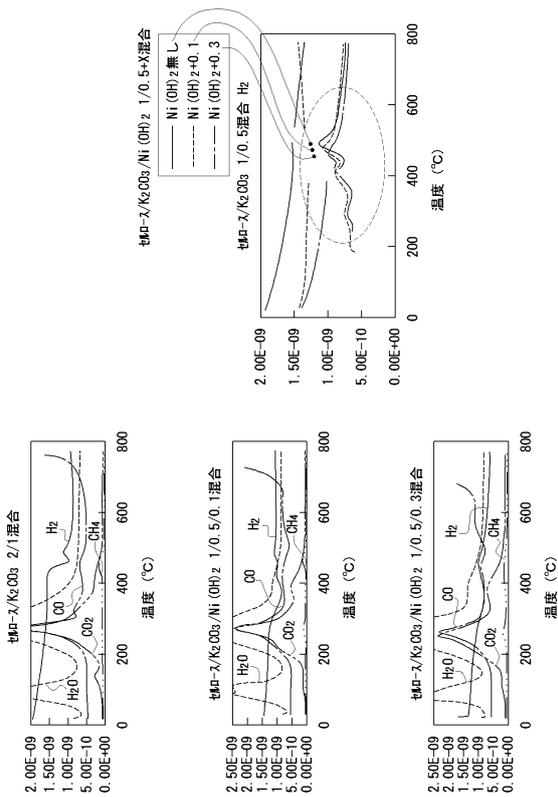
【 図 9 】



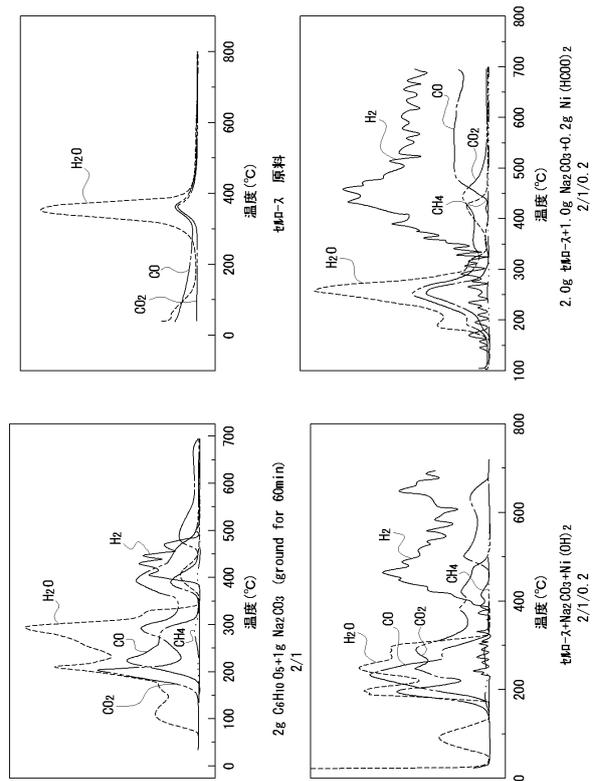
【 図 10 】



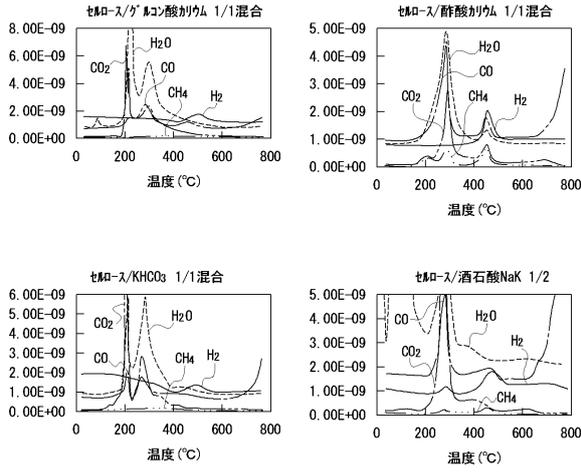
【 図 11 】



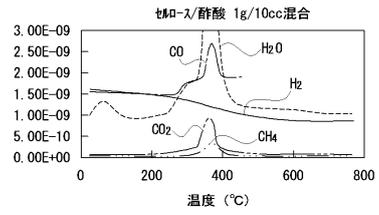
【 図 12 】



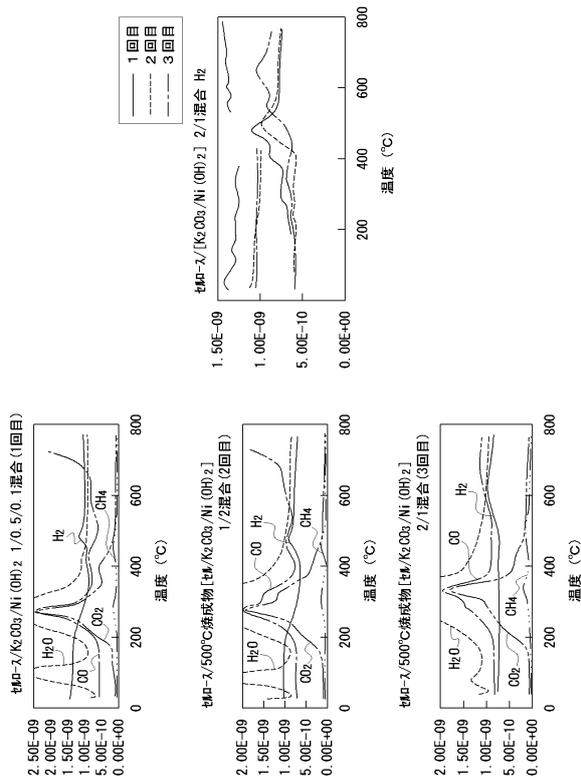
【図 13】



【図 14】



【図 15】



フロントページの続き

- (72)発明者 砥綿 真一
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 福嶋 喜章
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 張 其武
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
- (72)発明者 齋藤 文良
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

審査官 村岡 一磨

- (56)参考文献 特開2005-289796(JP,A)
特開2008-037931(JP,A)
国際公開第2007/128798(WO,A1)
特表2009-536235(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 3/00 - 3/58
C10J 3/00