

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5034062号
(P5034062)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int. Cl. F I
C 1 0 L 5/44 (2006.01) C 1 0 L 5/44
B 0 9 B 3/00 (2006.01) B 0 9 B 3/00 3 0 2 Z
 B 0 9 B 3/00 Z A B

請求項の数 5 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-211136 (P2006-211136)</p> <p>(22) 出願日 平成18年8月2日(2006.8.2)</p> <p>(65) 公開番号 特開2008-37931 (P2008-37931A)</p> <p>(43) 公開日 平成20年2月21日(2008.2.21)</p> <p>審査請求日 平成21年7月22日(2009.7.22)</p> <p>(出願人による申告) (出願人による申告) 平成17年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 バイオマスエネルギー転換要素技術開発委託研究、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</p>	<p>(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</p> <p>(74) 代理人 100092820 弁理士 伊丹 勝</p> <p>(72) 発明者 前 一廣 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院 工学研究科内</p> <p>(72) 発明者 長谷川 功 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院 工学研究科内</p> <p>(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</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 固体燃料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

森林系バイオマスに苛性ソーダを添加し、酸素含有ガス中で加熱する固体燃料の製造方法であって、

前記加熱の温度は、200 以上500 以下であること

を特徴とする固体燃料の製造方法。

【請求項2】

前記苛性ソーダの前記森林系バイオマスに対する配合割合は、前記森林系バイオマスと前記苛性ソーダとの総重量に対する前記苛性ソーダ中のナトリウムの重量が、5質量%～10質量%であることを特徴とする請求項1記載の固体燃料の製造方法。

【請求項3】

前記酸素含有ガスは空気である請求項1又は2記載の固体燃料の製造方法。

【請求項4】

前記森林系バイオマスおよび前記苛性ソーダのみを熱媒体を用いることなく加熱することを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の固体燃料の製造方法。

【請求項5】

森林系バイオマスに苛性ソーダを添加し、酸素含有ガス中で加熱することにより生成される固体燃料であって、

前記加熱の温度は、200 以上500 以下であること

を特徴とする固体燃料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオマスを加熱して固体燃料を製造する固体燃料の製造方法、及び固体燃料に関する。

【背景技術】

【0002】

化石燃料の枯渇が懸念される中、バイオマスを新エネルギー源として有効利用する試みが注目されている。このような状況下で、平成14年には「新エネルギー利用等の促進に関する特別措置法」が改正され、国内の電気事業者等は、将来的に新エネルギーを基準規定量以上利用することが義務付けられている。

10

【0003】

ここで、新エネルギー源として認知された「バイオマス」は、いわゆる生物資源の総称であり、再生可能なエネルギー資源として注目されている。

【0004】

しかし、バイオマスは一般に水分を多く含み、それによって燃料としてそのまま利用する場合には発熱量が小さく、取扱性（ハンドリング）の観点からは好ましくないことがある。このため、水分を除去する工程を実行して固体燃料化することも検討されている（例えば、特許文献1および2参照。）。

20

【0005】

【特許文献1】特開平4-224888号公報

【特許文献2】特開2005-263914号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上述した特許文献1および2のような従来の方法では収率が悪く、大量に存在するバイオマスを、高い収率で経済的に高発熱量の固体燃料に転換する方法の開発が強く要望されている。

【0007】

本発明は、このような点に鑑みてなされたもので、発熱量の高い固体燃料を高い収率で経済的に得ることができる固体燃料の製造方法、及び固体燃料を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様に係る固体燃料の製造方法は、森林系バイオマスにアルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物を添加し、酸素含有ガス中で加熱することを特徴とする。本発明で用いられる酸素含有ガスは、酸素を含有する気体である。酸素とイナートガスを混合することにより、所望の酸素濃度を有する酸素含有ガスを得ることができる。酸素含有ガス中の酸素濃度は、森林バイオマスの炭化を達成することができれば特に制限はされないが、例えば0を超え30容量%以下、好ましくは0を超え21容量%以下である。

40

【0009】

また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物の森林系バイオマスに対する配合割合は、森林系バイオマスとアルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物との総重量に対するアルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物の金属元素の重量が、5質量%～10質量%であるのが好ましい。

【0010】

また、アルカリ金属化合物は、苛性ソーダであるのが好ましい。また、加熱温度は、200以上600以下であるのが好ましい。ここで、加熱時間は、例えば30分以上90分以下であるのが好ましい。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、アルカリ金属やアルカリ土類金属を森林系バイオマスに添加して加熱するという簡単な方法により、発熱量の高い固体燃料を高い収率で経済的に得ることができ、固体燃料の製造方法及び固体燃料を提供することが可能となる。さらに、森林系バイオマスエネルギー転換で配管閉塞などの問題となるタールの生成を低減して森林系バイオマスの炭化時の損失エネルギーを大きく低減するとともに、炭化物収率を増加しつつ発熱量を増加して固体燃料側へエネルギーを固定化することが可能となる。このとき、酸素含有ガスとして空気を用いれば、空気中でも森林系バイオマスを燃焼させることなく加熱することができるため、窒素などの不活性ガスを別途用意する必要がなく、固体燃料を開放型（オープンタイプ）の簡易装置によって容易に製造することが可能となる。このため、製造コストを低減することができ、総合的なエネルギー効率を高めつつ、結果として森林系バイオマスを大量に有効利用することが可能となる。これにより、地球温暖化防止、森林の保全、廃棄物処理場の延命化などに寄与することができる。

10

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 2 】

以下、添付の図面を参照して、本発明の実施の形態に係る固体燃料及びその製造方法を詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

図 1 は、本発明の一実施形態に係る固体燃料の製造方法の工程を示す工程図である。図 1 に示すように、本実施形態の固体燃料の製造方法は、主に次の工程を含む。

20

(a) アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物（以下、「アルカリ化合物」と総称する。）を森林系バイオマスに添加する（ステップ S 1 ）。

(b) アルカリ化合物が添加された森林系バイオマスを、酸素含有ガス中にて所定の昇温速度で加熱する（ステップ S 2 ）。

以下、各工程につき説明する。

【 0 0 1 4 】

上記ステップ S 1 の工程（アルカリ化合物を森林系バイオマスに添加する）において用いるアルカリ化合物は、森林系バイオマスに含まれるセルロース等の水酸基に作用し、分子間での水酸基同士の縮合、脱水を促進させる。分子間の架橋を促進させることにより、加熱後に得られる発熱量の高い固体燃料の収率を向上させることができる。

30

【 0 0 1 5 】

アルカリ化合物としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウムの水酸化物や塩化物、あるいはこれらの組み合わせを用いることも可能である。

【 0 0 1 6 】

その中でもナトリウムは、特に水酸化ナトリウム（NaOH：苛性ソーダ）が好適である。その理由としては、次のような作用が考えられるためである。

(1) 水酸化ナトリウムがその潮解性のために森林系バイオマス内部にまで浸潤し森林系バイオマスと良好に混合する。

(2) 森林系バイオマス内部に浸潤した水酸化ナトリウムが森林系バイオマスセルロース中の水酸基を分子間縮合させ分子間の架橋を促進させる。

40

【 0 0 1 7 】

なお、アルカリ化合物の森林系バイオマスに対する配合割合は、森林系バイオマスとアルカリ化合物との総重量に対するアルカリ化合物の金属元素の重量が、経済性の観点から 0 を超え 2 0 質量% 以下、好ましくは 5 質量% ~ 1 0 質量% であり、これらを加熱して得られる固体燃料の炭素含有率は 7 5 重量% ~ 8 5 重量% である。ここでいう森林系バイオマスは、ひのき、松（日本松、米松）、スギなどの針葉樹を中心とする森林系バイオマスをいう。

【 0 0 1 8 】

次に、上記ステップ S 2 の工程（アルカリ化合物が添加された森林系バイオマスを、酸素含有ガス中にて所定の昇温速度で加熱する）を説明する。昇温速度は、例えば常温（約

50

20)程度から昇温させる場合は、昇温速度が急激になるとタール発生が促進されることや、総合加熱時間などを考慮して、例えば20 /分以下、特に5 ~ 20 /分程度が好適であるが、特にこれに限定されるものではない。

【0019】

なお、このステップS2の工程では、アルカリ化合物および森林系バイオマスのみを熱媒体油等の熱媒体を混合させずに酸素含有ガス中にて加熱するので、その分全体の工程を簡素化することができるとともに、窒素などの不活性ガスが不要で製造装置の構成を簡素化することができる。この工程における加熱手段としては、例えば外熱式ロータリーキルンや内熱式ロータリーキルンなどが挙げられる。この場合、加熱時における系内の酸素濃度は、例えば10容量%以下、好ましくは1容量%である。

10

【0020】

また、ステップS2の工程にて森林系バイオマスを加熱する加熱温度は、200 以上600 以下、加熱時間は、例えば30分以上90分以下であるのが好ましく、加熱温度は一定温度に維持されなくてもよい。ただし、加熱温度を一定温度に維持して処理を行うことも可能である。

【実施例】

【0021】

次に、実施例を示すことにより、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0022】

本発明の発明者等は、森林系バイオマスの熱分解挙動とその生成物への影響を調査するため、以下のような試験を行った。まず、森林系バイオマスである米松(元素分析値:炭素が45.9重量%、水素が5.90重量%、酸素が48.2重量%)を、あらかじめ図示しない粉碎機などを用いて210 μm ~ 500 μmの粒径となるように粉碎し、金属元素の重量が混合物重量の8.3%(水和水含む・乾燥ベース)となるように、アルカリ化合物としての次の各金属化合物と乳鉢を用いて混合し、混合物を真空乾燥機にて一昼夜乾燥させて各試料を生成した。

20

【0023】

米松との混合に用いたアルカリ化合物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウムである。

30

【0024】

そして、加熱炉を備えるTGA(熱重量測定装置)に十分乾燥させた各試料を所定量ずつ保持させ、高純度窒素(日本エア・リキード社製、酸素濃度2 ppm未満)を流通させながら、20 K/minの昇温速度で低速熱分解が起こるように加熱した。また、この低速熱分解の際に生成されるガスを回収し、ガスクロマトグラフ(GC)を用いてその成分を分析した。チャー(揮発分以外の炭素と灰分とからなる粒子)については、X線回折による結晶分析と、FTIR(フーリエ変換赤外分光光度計)による官能基分析とを行った。この試験における熱分解曲線を示す試験結果は、図2に示すようなものとなった。

【0025】

図2は、各種水酸化物混合森林系バイオマスの熱分解曲線を示す図である。この図2の縦軸は熱重量比(無水無灰基準)を、横軸は加熱温度をそれぞれ示している。森林系バイオマスにアルカリ化合物を加えた場合は、加えない場合に比べて熱重量比が大きくなる。図2に示すように、各水酸化物混合米松の熱分解曲線によると、米松の熱分解に影響を及ぼす水酸化物のうち、次に示す加熱温度500 における熱重量比データのとおり、水酸化ナトリウムが最も強く作用することが判明した。

40

Na : 0.376

Ca : 0.349

K : 0.328

Ba : 0.282

Mg : 0.208

50

Untreated : 0.181

【0026】

また、この場合における各水酸化物混合米松と未処理の米松との元素分析値（炭素（C）、水素（H）、酸素（O））は、次の表1に示すようなものとなった。なお、表1中のrawは加熱する前の米松の組成を示す。

【表1】

	Sample	Ultimate analysis [wt%daf]		
		C	H	O
500°C char	raw	45.9	5.90	48.2
	Namix	82.1	3.39	14.5
	Kmix	80.7	3.46	15.8
	Bamix	81.5	4.33	14.1
	Camix	77.0	4.10	18.9

10

20

【0027】

また、別の試験装置における熱分解時の生成物収率を示す試験結果を図3に示す。図3は、カルシウム（Ca）、アルミニウム（Al）、ナトリウム（Na）、マグネシウム（Mg）の水酸化物混合米松を加熱温度500℃まで熱分解させた際の生成物収率と未処理の米松の生成物収率を示す。

【0028】

試験方法を以下に示す。まず、米松（元素分析値：炭素が45.9重量%、水素が5.90重量%、酸素が48.2重量%）を、あらかじめ図示しない粉砕機などを用いて210μm～500μmの粒径となるように粉砕し、金属元素の重量が混合物重量の8.3%（水和水含む・乾燥ベース）となるように、前記水酸化物と乳鉢を用いて混合し、混合物を真空乾燥機にて一昼夜乾燥させて各試料を生成した。白金セルに約100mgの試料をのせ、内径9mm、長さ250mmの石英反応管の中ほどにセットし、高純度窒素（日本エア・リキード社製、酸素濃度2ppm未満）を100ml/minの流量で流した。500℃まで20K/minで加熱し、炭化途中で生成したガスはガスバッグに全量捕集したのち、GC分析により同定・定量した。冷却後、炭化物の重量を測定し、収率を計算した。

30

【0029】

なお、分析したガスは、110℃～500℃までに生成したもので、図中IOG（Inorganic gas）はCO₂とCOガスとをまとめたものを表し、HCG（Hydrocarbon gas）はメタンなどの低分子量の有機ガスを表している。また、チャー収率は、熱分解前後における各試料の重量から算出し、灰分は計算上除いているが、Naの水酸化物混合米松に関しては灰分は水酸化ナトリウム（苛性ソーダ：NaOH）のままとして差し引いた。

40

【0030】

図2に示すとともに上述した熱分解曲線などからも、MgとAlの森林系バイオマスの熱分解挙動に及ぼす影響は小さいことが判明したが、図3に示した生成物収率からもそのことが確認できる。図3に示すように、チャー収率については、Mgの水酸化物混合米松では微増し、Ca, Naの水酸化物混合米松では大きく増加する結果となった。また、Naの水酸化物混合米松では、生成ガスに顕著な変化が現われ、メタンなどの有機ガス、C

50

$O_2 \cdot CO$ の無機ガスが、未処理の米松と比べてそれぞれ3倍程度生成された。

【0031】

一方、タールはほとんど生成されず、熱分解後の反応管を観察した場合であってもタールの付着はほとんど確認できなかった。Caの水酸化物混合米松においても、ガス・チャー収率の増加や、タール収率の減少は見られたが、Naの水酸化物混合米松ほどのタール激減効果は確認することができなかった。これらのことから、Naの水酸化物混合米松がタールの生成を最大限に抑制し、ガスとチャーを高収率で与えることが判明した。

【0032】

図4は、加熱温度500℃下での各種チャーのFTIRスペクトルを示す図である。図4の縦軸は吸光度を、横軸は波数をそれぞれ示している。図4に示すように、OH基に対するピーク（図4における $3000\text{ cm}^{-1} \sim 3640\text{ cm}^{-1}$ 付近）の強度が、Caの水酸化物混合米松では増大し、Naの水酸化物混合米松では減少していることが分かる。このことは、Caが森林系バイオマス（米松）の官能基の分解を抑制しているのに対して、Naが反対に官能基の分解・チャー化を促進していることを示している。

10

【0033】

すなわち、このことは、前述した元素分析値において、苛性ソーダを加えた場合に炭素含有率が高く、酸素含有率が低いのにに対して、水酸化カルシウムを加えた場合、苛性ソーダを加えた場合と比べて炭素含有率が低く、酸素含有率が高いことから窺い知ることができる。

【0034】

したがって、Na, Caともに混合するとチャー収率は大きくなるが、熱分解メカニズムは大きく異なるため、Caの水酸化物混合米松では活性なチャーが得られ、Naの水酸化物混合米松では発熱量の高いチャーが得られるものと考察される。

20

【0035】

図5は、試料のガス化速度の比較結果を示す図である。この図5の縦軸は熱重量比を、横軸は経過時間をそれぞれ示している。図5においては、加熱温度600℃以上において雰囲気ガスを CO_2 に変えて試料をガス化させた結果が示されている。図5に示すように、未処理の米松のガス化が経過時間とともにゆっくり進行するのに対し、Naの水酸化物混合米松のガス化は、600℃で4割程度残っていたチャーが一気にガス化される結果となった。

30

【0036】

また、図6は、Naの水酸化物混合米松の熱分解曲線を示す図である。この図6の縦軸は熱重量比を、横軸は加熱温度をそれぞれ示している。図6においては、米松をあらかじめ図示しない粉碎機などを用いて $210\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の粒径となるように粉碎し、金属元素の重量が混合物重量の8.3%となるように、具体的には1gの米松に対して0.168gの水酸化ナトリウムを混合して、Naの水酸化物混合米松と未処理の米松の試料を生成した。

【0037】

そして、加熱炉を備えるTGAの白金製セルからなるバイオマス保持部（図示せず）に各試料を約2mgずつ保持させて、加熱炉の中に不活性ガスである高純度窒素（日本エア・リキード社製、酸素濃度2ppm未満）および通常の空気（Air）を 50 ml/min の流量で流通させながら、 20 K/min の昇温速度で加熱して、各試料の重量変化を測定した。

40

【0038】

その結果、図6に示すように、Naの水酸化物混合米松（NaOHmix）は、加熱温度650℃まで燃焼せずに、不活性ガス中の熱分解曲線（NaOHmix- N_2 ）でも空気中の熱分解曲線（NaOHmix-Air）でも全く同様の炭化挙動を見せた。一方、未処理の米松の熱分解曲線（untreated-Air）によると、未処理の米松が350℃から燃焼を始めて520℃で完全に消失してしまうことが判明した。

【0039】

50

したがって、従来のように空気中で森林系バイオマスを加熱すると燃焼して固体が消失してしまうのに対して、本発明のように水酸化ナトリウム（NaOH）を森林系バイオマスに混合した場合は、全く燃焼反応を起こさず、熱分解だけが進行することが確認された。これは、水酸化ナトリウム（NaOH）が加熱中に溶融して炭化を促進するとともに、森林系バイオマスと空気との接触を遮断する作用によるものと考えられる。

【0040】

なお、溶融した水酸化ナトリウム（NaOH）は、加熱温度650 程度まで熱安定性を有する特性を見せた。また、この水酸化ナトリウム（NaOH）は、米松の有機酸の中和に使用するわけではないため、熱媒体としての液体媒体が不要となり、従来では困難であった空気中にて容易に加熱して発熱量の高い固体燃料を得ることが可能となる。そして、加熱温度650 程度から水酸化ナトリウム（NaOH）の形態変化もしくは飛散が生じ、炭素表面と空気との接触が始まるものと考察された。

10

【0041】

以上述べたように、上記試験結果が示すとおり、アルカリ化合物としてはナトリウムが最適であり、このナトリウムを森林系バイオマスに混合して生成物を加熱することにより、発熱量の高い固体燃料を高い収率で得て高効率に製造できることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明の一実施形態に係る固体燃料の製造方法の工程を示す。

【図2】本発明の実施例における各種水酸化物混合バイオマスの熱分解曲線を示す。

20

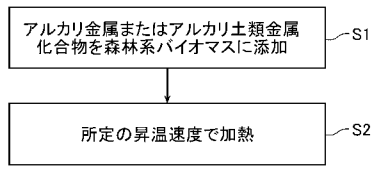
【図3】本発明の実施例における加熱温度500 までの熱分解における生成物収率を示す。

【図4】本発明の実施例における加熱温度500 下での各種チャーのFTIRスペクトルを示す。

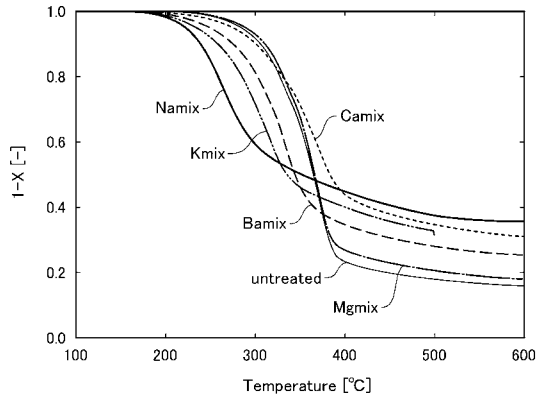
【図5】本発明の実施例における試料のガス化速度の比較結果を示す。

【図6】本発明の実施例におけるナトリウムの水酸化物混合米松の熱分解曲線を示す。

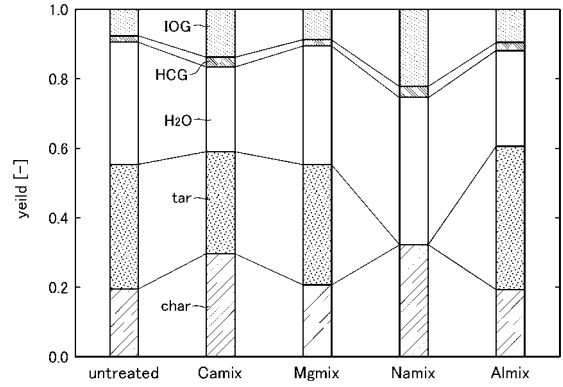
【 図 1 】



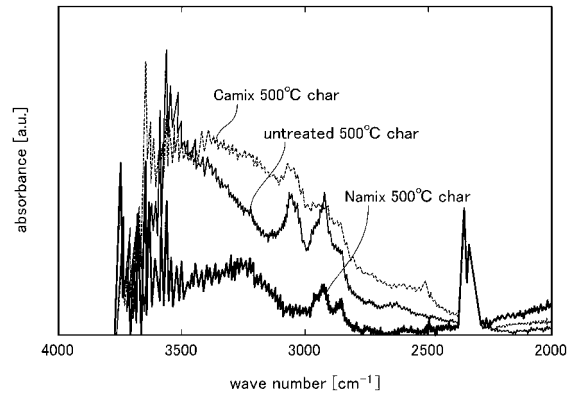
【 図 2 】



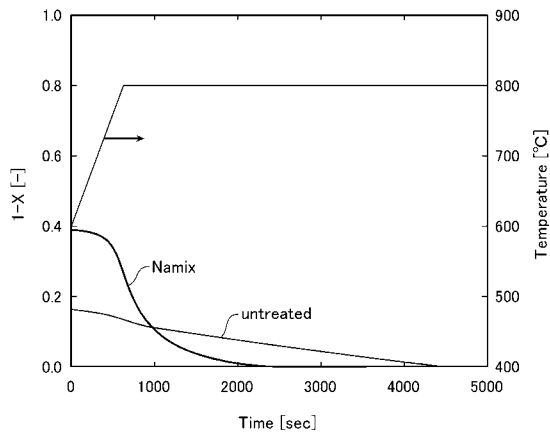
【 図 3 】



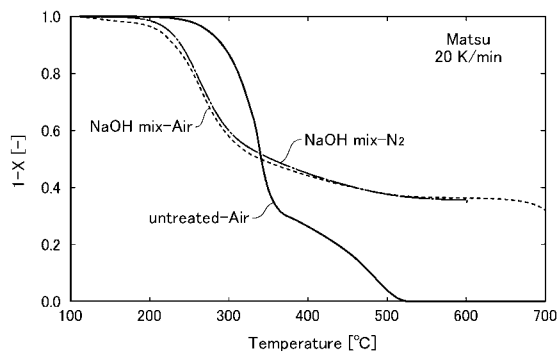
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(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

審査官 森 健一

(56)参考文献 特許第174712(JP, C2)

特開2005-263914(JP, A)

特開2007-217467(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 5/00

C10B 53/02

B09B 3/00