

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月23日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K12846

研究課題名(和文) 細孔制御による劣質炭素資源の高効率アップグレーディング法の開発

研究課題名(英文) Upgrading of low-grade carbonaceous resources by pore control

研究代表者

望月 友貴 (Mochizuki, Yuuki)

北海道大学・工学研究院・特任助教

研究者番号：90546087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：劣質炭素資源のアップグレーディング法の開発のため、木質バイオマスから調製した熱分解チャーの細孔内に同じく熱分解で生成したタールを含浸ならびに気相蒸着法による担持させた炭素/炭素複合体を調製し、そのコークス化特性を調べた。その結果、いずれの手法においてもチャー細孔内にタール由来炭素質物質を充填でき、元の熱分解チャー収率を大きく上回る複合体を調製可能であった。原料炭に複合体を配合して調製したコークスの強度を調べたところ、本複合体は微粘結炭の代替や粘結炭の使用量の低減させることのできるコークス原料になり得る可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

劣質炭の熱分解により改質炭(チャー)の発熱量は改善するが高脱揮発分のため低収率となる。本法では熱分解時に発生するタールをチャーの細孔内に完全充填した複合体可能なので改質物の高収率化に直結する。また、低品位炭素資源の熱分解時に問題となるタールをチャーに蒸着させるので、処理後のガスはタールフリーとなり、排ガスの事後処理設備の簡素化が可能。

劣質炭素資源由来のチャーから高強度の複合体が調製できるため、それはコークス製造用の炭素資源利用の拡大に直結するとともに低品位炭素資源のアップグレーディングにより高品位化した複合体の高効率利用により、資源・エネルギー・CO₂排出問題の同時解決に寄与できる。

研究成果の概要(英文)：The carbon/carbon composite (CC) was first prepared from the porous-char and tar produced from pyrolysis of woody biomass by tar impregnation and vapor deposition methods, and then the caking properties of prepared-CC were investigated to develop the upgrading and efficiency utilization methods of biomass. The both methods could prepare CCs that were filled the carbonaceous materials derived from tar in pores and on surface in the pyrolyzed char. The yield of CC significantly exceeded the original yield of pyrolyzed char, and the original char prepared from the woody biomass was able to upgrade. From the result of investigation of the indirect tensile strength of coke prepared from the blending of the CCs and caking-coal, prepared CCs by both methods was able to use as substitute of slightly-caking coal or reduce the amount of caking-coal used. It may thus be possible that the prepared CCs by the present methods are able to utilize for cokemaking process.

研究分野：有機資源化学

キーワード：バイオマス 劣質炭素資源 気相蒸着 含浸 タール チャー コークス 高強度

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

石炭は我が国の一次エネルギー供給の 27% を占め、発電分野では次世代石炭発電 (IGCC/IGFC) と CO₂ 回収貯留技術の開発、製鉄分野では新規コークス製造技術の開発が進められており、長期的かつ安定的な発電用炭・ガス化原料炭・コークス原料炭の確保に向けた戦略が重要である。特にコークス原料となる粘結炭は石炭全体の可採埋蔵量の 10% と少ないため枯渇が懸念されている。そのため、資源産出国との関係による 低品位炭素資源 (バイオマス/褐炭/亜瀝青炭) の高品位化改質技術の開発、粘結炭使用量を低減させ得る非微粘結炭を含む劣質炭素資源からの新規コークス製造技術の開発が我が国の最重要課題の一つとなっている。劣質炭素資源は、(i) 高含水率、低発熱量、乾燥後の自然発火性の問題や熱分解時の脱揮発分が多く、配管閉塞の原因となるタールが多量に発生するとともに改質炭化物 (チャー) 収率が小さい等の問題がある。またや非微粘結炭は、(ii) 乾留時の流動性/膨張性が乏しいため製造されるコークスは低強度などといったデメリットを有する。しかし、劣質炭素資源や非微粘結炭は (iii) 低コスト、埋蔵量が豊富 (石炭全体の 50% を占める)、低灰分/低硫黄量であることや (iv) 非微粘結炭由来の低強度コークスはマイクロ~マクロ孔を多く持つため高ガス化反応性である等のメリットを有する。本研究では、上記の劣質炭素資源やその派生物のネガティブな特性 (i, ii) を除去し、ポジティブな特性 (iii, iv) に更なる付加価値を与える改質技術を開発し、資源産出国に導入できれば、その成果は我が国の資源確保と劣質資源の高効率利用 (燃烧/ガス化・コークス化) による省炭化となり、CO₂ 排出削減に結びつくと思われた。

2. 研究の目的

本研究では、安価で埋蔵量が豊富な劣質炭素源 (バイオマス) の熱分解チャーの細孔内に熱分解タールを含浸および気相蒸着担持させ、高収率で炭素/炭素複合体 (CC) を調製する劣質炭素資源の高効率アップグレーディング法の開発を目標に掲げる。具体的には、劣質炭素源の熱処理で生成したチャーの細孔内に、同じく熱処理で生成した凝縮液状タールもしくはガス状タール由来の炭素質物質を完全充填させた炭素/炭素複合体を高収率で調製し得る最適条件の提示とそのコークス化特性の評価を行なうことを主な目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試料: 粒径が 550-1070 μ m の松のおが屑を使用した。その元素分析値は、C, 50; H, 6.2; N, < 0.1; S, < 0.1; O^{diff}, 43.8wt%-daf であった。成型コークス製造のための成型炭の調製では、粘結炭と微粘結炭 (粒径、-250 μ m、83-88 C-%(daf)、1.0-2.1 log(ddpm)) を使用した

(2) 熱分解: おが屑の熱分解は、反応器出口にタール回収石英製フィルターと 2 つのトラップを備え付けた石英製ガス流通式固定床反応器で行った。フィルターと 2 つのトラップの温度は各々 200、0、-73 $^{\circ}$ C に設定した。約 10g の試料を反応器に充填後、He 中 10 $^{\circ}$ C/min、300-700 $^{\circ}$ C に加熱した。反応器内の固体生成物はチャーとして、石英フィルターとトラップで回収した濃縮物はそれぞれ軽質タールと重質タールとして分離回収した。熱分解ガスはタールトラップ後段に備え付けたガスバックで回収した後、マイクロ GC にて分析した。

(3) 含浸法による CC の調製: CC の調製はガス流通式固定床型反応器で行った。3.2 で回収した熱分解チャーを石英セル内に保持した後、同じく上記で回収したタールを重量比でタール/チャー = 1-10 となるように添加し、タールを含浸させた。混合試料は He 中、10 $^{\circ}$ C/min、200-500 $^{\circ}$ C に加熱した。調製した CC は CC250、CC500 のように表記した。ここで、CC に続く数値は CC 調製温度を示している。CC 調製前後の試料のキャラクタリゼーションは主に TG と N₂ 吸着法により行った。

(4) 気相蒸着法による CC の調製: おが屑の熱分解部とチャーへのガス状タールの蒸着部から構成されるガス流通式固定床反応器を使用した。実験ではおが屑を反応器上部の熱分解部で He 中 10 $^{\circ}$ C/min で 550 $^{\circ}$ C まで加熱した。熱分解過程で生成したガス状タールは 100-300 $^{\circ}$ C に加熱した反応器下部の 550 $^{\circ}$ C の熱分解チャー充填層 (蒸着部) に供給し蒸着処理した。おが屑の熱分解ならびに蒸着実験時のガスとタールは 3.3 と同様の手法で回収し、反応後の各フラクション (ガス、タール、反応前後のチャー) の重量から収率を算出した。

(5) 成型コークスの調製: 調製した CC と粘結炭、微粘結炭の配合試料の共炭化は以下の手法で行った。上記試料を任意割合で混合した後、混合物を 30MPa で一軸加圧成型し成型炭を調製した。その後、成型物を He 中 3 $^{\circ}$ C/min、900 $^{\circ}$ C まで加熱し、30min 保持して成型コークスを得た。加熱前後の成型物のかさ密度はノギスによる測定値から算出するとともに、調製したコークスの強度は圧潰強度試験法で評価し、式 (1) により間接引っ張り強度を算出した。

$$f = 2 \cdot P / \pi \cdot d \cdot l \quad (1)$$

尚、f は間接引っ張り強度 (MPa)、P は圧潰強度 (N)、d と l は試料直径と厚さ (mm) である。

4. 研究成果

(1) 含浸法で調製した CC 配合試料から製造したコークスの強度

おが屑の熱分解時の各フラクションの収率の温度変化: Fig. 1 は、異なる温度でおが屑を熱分解した時の各フラクション (ガス、タール、チャー) の分布を示す。チャー収率は 450 $^{\circ}$ C まで大きく減少したのに対して、軽質タールと重質タール収率は増大した。各フラクション収率は 550 $^{\circ}$ C を超えるとほぼ一定となった。各温度で調製したチャーの比表面積を N₂ 吸着法で

測定したところ、その値は 400°C 以上から増加し、550°C で 350m²/g に達した。一方、600°C を超えると、表面積は徐々に減少する傾向にあった。これらの結果から、以後の検討にはチャーの最大比表面積が認められる 550°C をチャーとタール調製時の熱分解温度として用いた。

CC 収率に及ぼすタール/チャー混合比の影響：タール/チャー混合比 = 1-10、調製温度 500°C で CC を調製したところ、元のサンプル (550°C チャー) の比表面積 (350m²/g) は、混合比の増加にともない減少し、混合比 10 で 1m²/g 以下となった。この結果は、タール由来の炭素質物質が、混合物の熱分解 (複合化) 時にチャー粒子の細孔内に充填されたことを示している [1,2]。また、タール/チャー混合比 10、調製温度 500°C で得られた CC の収率は、混合物基準またはチャー基準で、それぞれ 25 または 250wt% に達した。これらの結果は、バイオマスの熱分解から得られるタールおよびチャーの共熱分解により、元のチャー収率を改善可能であることを示しており、タール含浸法で熱分解チャーを改質 (高収率化) するためにはタール/チャー混合比 10 が最適条件であることが見出された。上記結果から、以後の検討には高 CC 収率で比表面積が <1m²/g となるタール/チャー混合比 10 を使用した。

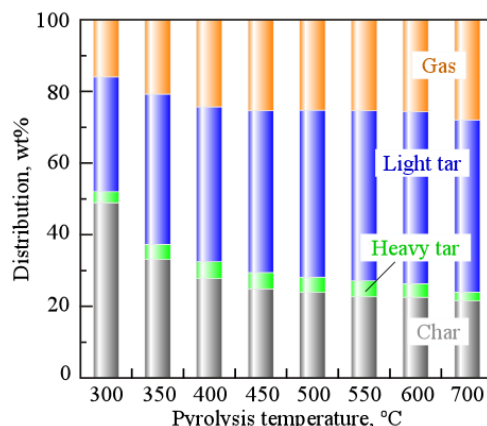


Fig. 1 Changes in yields of char, light tar, heavy tar, and gas with pyrolysis temperature of sawdust.

原料炭/CC の共炭化コークスの強度に及ぼす CC 調製温度の影響：Fig. 2 は、90wt%-粘結炭/10wt%-CC 成形物から調製した成型コークスの間接引っ張り強度に及ぼす CC 調製温度の影響を示す。粘結炭のみから調製したコークス強度は約 10MPa であった。一方、CC200-500 を配合して調製したコークスの強度は 3-8MPa の範囲にあり、その強度は CC 調製温度の増加で減少する傾向にあった。CC200-500 を TG 分析に供したところ、900°C までの重量減少の程度は CC 調製温度の増加にともない増加した。これは、低温で調製した CC がタール由来炭素質物質を多く含むことを意味する。さらに、CC250-500 の TG 分析で認められた重量減少率と粘結炭/CC 配合試料から調製したコークス強度との間には比較的良好な正の相関関係が存在した。この結果は、チャーに担持されたタール由来炭素質物質が配合試料の成型コークス強度に影響を与えることを示す。

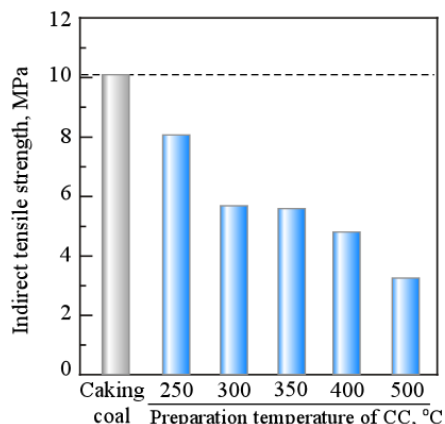


Fig. 2 Changes in indirect tensile strength of pelletized cokes prepared from 90wt%-caking coal/10w%-CC with preparation temperature of CC.

原料炭/CC の共炭化コークスの強度に及ぼす CC 調製時のタール/チャー混合比の影響：90wt%-粘結炭/10wt%-CC 配合試料から調製したコークス強度に及ぼす CC250 調製時におけるタール/チャー混合比の影響を調べた結果を Fig. 3 に示す。比較のため、CC500 の結果も併載した。タール/チャー混合比 2.0 で調製した CCs を配合した時、粘結炭単味から調製したコークス強度 (10MPa) は大きく低下 (3-4MPa) した。しかし、CC250 と CC500 配合から調製したコークス強度は CC 調製時のタール/チャー混合比の増加と共に増加する傾向があり、それらの値は混合比 10 でそれぞれ 5 と 8MPa に達した。CC250 配合時の強度増加の程度は、CC500 配合時よりも大きかった。コークス強度の増加に及ぼす CC 調製時のタール/チャー混合比の影響を明らかにするため、異なる混合比で調製した CC250 を TG 分析に供したところ、900°C までの CC250 の重量減少の程度はタール/チャー混合比の増加にともない増大した。一方、CC500 では混合比に依らずほぼ一定であった。さらに、タール/チャー混合比を変えて調製した CC250 の重量減少率の程度と粘結炭/CC250 から調製したコークスの強度の間には、比較的良好な正の相関関係が存在した。これらの結果は、CC250 に修飾されたタール由来炭素質物質が原料炭と熱分解チャー間のバインダーとして作用することを示唆しており、その結果、配合試料から調製したコークスの強度が増大したのかもしれない。

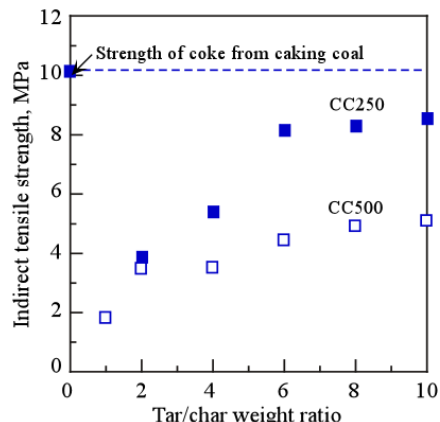


Fig. 3 Changes in indirect tensile strength of pelletized cokes prepared from 90wt%-caking coal/10w%-CC with tar/char weight ratio at CC preparation.

原料炭/CC の共炭化コークスの強度に及ぼす CC 配合率の影響: Fig. 4 は、粘結炭/CC から調製したコークスの強度に及ぼす CC 配合率の影響を示す。ここで、比較のために、550°C チャーまたは微粘結炭と粘結炭の配合試料から調製したコークス強度も併載した。チャー配合試料から調製したコークスの強度はチャー配合率 20wt% までに著しく低下した。微粘結炭配合では、配合率の増加に伴いコークス強度は低下し、40wt% 配合で 2MPa 以下となった。一方、粘結炭に 10wt%-CC250 を添加した場合、コークス強度は 8MPa に低下したが、その値は配合率 40wt% まで維持され、その後配合率が増加するにつれて強度が低下する傾向にあった。このような CC250 配合時のコークスの強度低下挙動は、チャー、微粘結炭、CC500 配合時とは異なるものであり、CC250 添加時のコークス化特性は他の試料配合とは異なる機構で生じているのかもしれない。

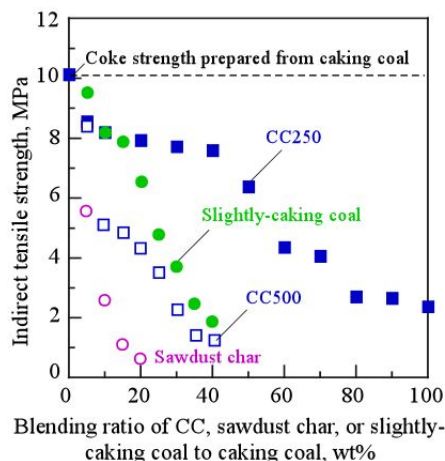


Fig. 4 Changes in indirect tensile strength of pelletized cokes prepared from CC, sawdust char, or non- or slightly-caking coal blending to caking coal.

コークス強度に及ぼす複合化の影響: おが屑の熱分解時に回収した全タール中の軽質タールまたは重質タールのどちらがコークスの強度に影響を与えるのかを明らかにするために、粘結炭と CC250 (軽質タールと重質タールを個別に用いて調製) から調製したコークスの強度を調べた。重質タールの使用で調製した粘結炭/CC250 配合試料から得られたコークスの強度は、軽質タールから製造されたコークスの強度よりも大きかった。従って、おが屑の熱分解時に回収された全タール中の重質タールが、粘結炭と CC 中のチャーに対してバインダーとして作用するために強度低下が抑制されているものと推測された。次に、複合化処理がコークス強度に及ぼす影響を明らかにするため、60wt%-粘結炭/9wt%-550°C char/31wt%-250°C 炭化タール配合試料 (60wt% 粘結炭/40wt%-CC250 に相当) から調製したコークス強度を調べた結果を Fig. 5 に示す。その結果、複合化した試料から調製したコークスの強度 (8MPa) は炭化タールを物理混合して調製したコークス強度 (5.6MPa) よりも大きかった。そのため、複合化処理時にタール由来の炭素質物質がチャー細孔内を充填することが CC 配合時のコークス強度の維持のために重要であることが見出された。以上の結果から、含浸法で調製した CC はコークス製造時の微粘結炭の代替と成り得るのかもしれない。

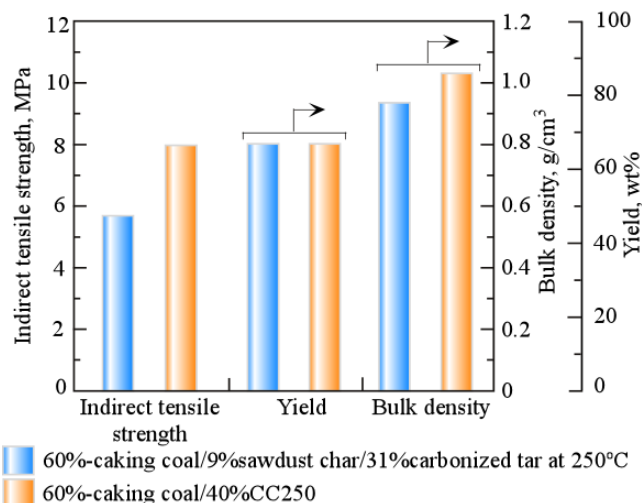


Fig. 5 Comparison of indirect tensile strength, coke yield, and bulk density between coke prepared from 60wt%-caking coal/9%-char/31wt%-carbonized tar at 250°C and that from the 60wt%-caking coal/40wt%-CC250°C.

(2) 気相蒸着法で調製した CC 配合試料から製造したコークスの強度

蒸着処理時の各フラクションの変化: Fig. 6 は、異なる蒸着温度でおが屑の 550°C 熱分解チャーを処理した時の各フラクションの収率を示す。尚、図中の "pyrolysis at 550°C" はチャー充填なしの時 (おが屑の熱分解のみ) の結果を示しており、蒸着処理時の "char" は処理前に反応器に充填したチャーの割合を示す。その結果、蒸着温度の低下に伴いチャー上に析出するタール由来炭素質物質の量は増加し、それは主に 200°C までは重質タール、150°C 以下では軽質・重質タールの両方に由来することが明らかとなった。100°C では、蒸着量が多かったものの充填させたチャーは軽質タールの蒸着により湿潤し、回収が困難かつその後の検討でのハンドリンの問題が生じたため、以後の検討には重質タールが多く、軽質タールの蒸着量が少ない処理温度 150°C を用いることとした。

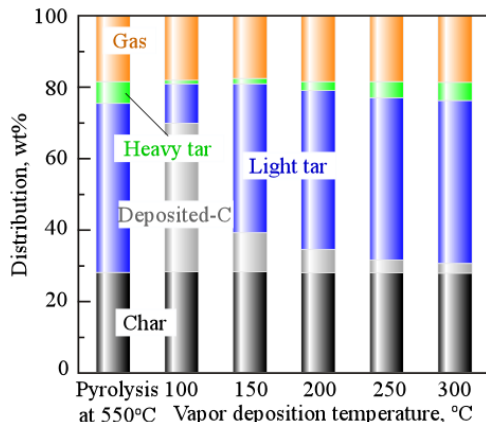


Fig. 6 Changes in fractions with different vapor deposition temperature.

CC 収率に及ぼす蒸着処理回数の影響 : Fig. 7 は、150°C で蒸着処理を繰り返し実施した時の CC の収率変化を示す。尚、左軸は蒸着処理前に充填したチャーの初期重量ベース、右軸は ((処理後の重量-初期チャー重量)/各処理回数での蒸着処理前の重量) × 100 の割合を示している。チャーの初期重量ベースでは処理回数の増加にともない収率は直線的に増大する傾向あり、10 回までに収率は 450wt% に達した。処理ごとの重量増加割合は回数の増加にともない頭打ちになる傾向にあった。また、いずれの回数においても CC の表面積は $1\text{m}^2/\text{g}$ であったことから、タール由来の炭素質物質がチャー粒子内部ならびに表面に蒸着したものと考えられる。

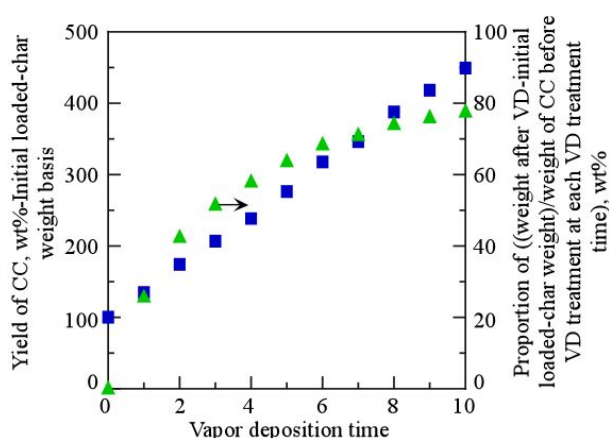


Fig. 7 Changes in yield of prepared CC with vapor deposition (VD) times.

CC から調製したコークスの強度 : Fig. 8 は異なる蒸着処理回数で調製した CC 単味から製造したコークスの特性を示す。尚、蒸着処理なしのチャーでは成型が不可能であった。コークス収率は蒸着回数の増加にともない減少した。かさ密度は成型物では処理回数の増加で増大する傾向にあったが、それらのコークスでは 0.5-0.6 g/cm^3 となった。強度は処理回数 6 回まで増加する傾向にあったものの、それ以上では減少する傾向にあった。処理回数 8 回以上では圧潰強度試験後のコークスの破断面に発砲組織の生成が認められたことから、担持したタール由来炭素質物質の溶解性過多により強度低下が生じたものと考えられる。これらの結果から、CC 単味で高強度のコークスが得られる蒸着回数 6 回 (VD6) と溶解性過多により強度の低下が生じる処理 10 回 (VD10) で調製した CC を以後の検討に用いることとした。

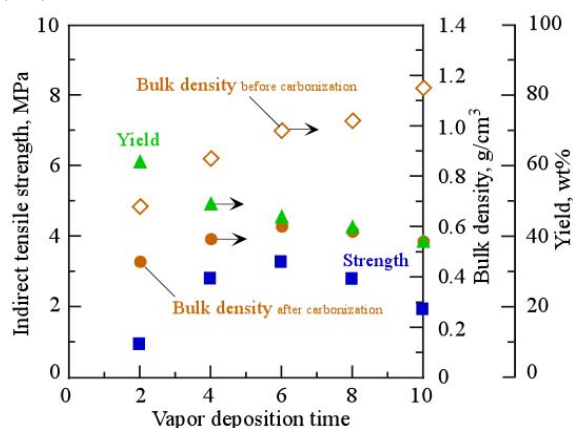


Fig. 8 Changes in yield, bulk density, or indirect tensile strength of coke obtained from prepared-CCs with vapor deposition times.

原料炭/CC 配合試料から調製したコークスの強度 : Fig. 9 は粘結炭に VD6 あるいは VD10 を配合した試料から調製した成型コークスの収率、かさ密度、間接引張り強度の原料炭/CC 配合率変化を示す。収率は、いずれの CC においても配合率の増加に伴い減少する傾向にあり、ほぼ類似の挙動であった。乾留前の成型物のかさ密度は VD10 配合で大きい、コークスでは VD6 と VD10 配合いずれもほぼ同一の値を示し、配合率の増加に伴い減少した。使用した粘結炭単味の強度は約 4MPa でその値は VD6 と VD10 配合率 20wt% までに減少し 1MPa 以下となった。この理由は現在不明であり、今後更なる検討の必要がある。その後、配合率を増加させると強度は増大する傾向にあり、VD6 では配合率 90wt%、VD10 では 70wt% でそれぞれ最大強度の 3 と 5MPa が認められた。このような配合率に伴う強度変化の挙動は VD6 と VD10 で異なった。VD6 配合と比較し、VD10 配合で高い強度が認められたのは VD10 がより多くのタール由来炭素質物質を有することに基因するものと考えられる。これらの結果から、蒸着法で調製した CC を原料炭に配合することで、コークス強度を改善させることが可能であり、コークス製造時の石炭利用量を低減可能な原料になり得る可能性が示された。

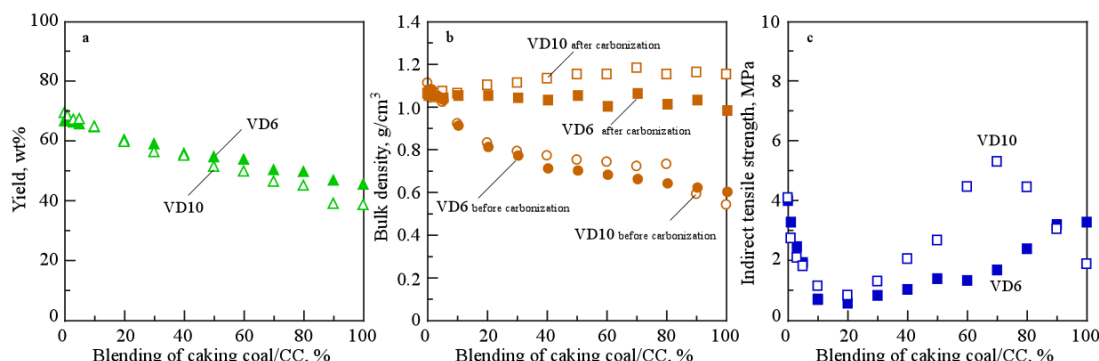


Fig. 9 Changes in yield (a), bulk density (b), or indirect tensile strength (c) of coke obtained from prepared-CCs with blending of caking coal/CC.

参考文献 [1] Mochizuki, Y.; Nihio, M.; Tsubouchi, N.; Akiyama, T.; Energy Fuels, 2017, 31, 8877-8885. [2] Mochizuki, Y.; Nishio, M.; Ma, J.; Tsubouchi, N.; Akiyama, T.; Energy Fuels, 2016, 30, 6233-6239.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 1件)

1. Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi, Preparation of Pelletized Coke by Co-Carbonization of Caking Coal and Pyrolyzed Char Modified with Tar Generated during Pyrolysis of Woody Biomass, Proceedings of the 14th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, USB (2018) (査読無し)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0件)

取得状況 (計 0件)

〔その他〕

ホームページ等 (該当なし)

6 . 研究組織

(1)研究分担者 (該当なし)

研究分担者氏名 :

ローマ字氏名 :

所属研究機関名 :

部局名 :

職名 :

研究者番号 (8桁) :

(2)研究協力者 (該当なし)

研究協力者氏名 :

ローマ字氏名 :

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。