

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 21 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686117

研究課題名(和文) 亜臨界DMEを抽剤に利用する高水分炭の水分と可燃分の同時抽出法の検討

研究課題名(英文) Simultaneous extraction of water and combustible from high moisture coal using subcritical dimethyl ether

研究代表者

神田 英輝 (Kanda, Hideki)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90371624

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,300,000円、(間接経費) 6,390,000円

研究成果の概要(和文)：亜臨界ジメチルエーテルを用いて、-20 から80 の条件で、褐炭から水分と可燃分を同時抽出することに成功した。各温度における水分の抽出量は、水の亜臨界ジメチルエーテルへの飽和溶解度で規定されることが判明した。

一方で、可燃分の抽出量は、温度に依らず5wt%で一定であった。しかし、これらの可燃分のヘキサンへの溶解量は温度によって増加し、またGC-MSによる分析からも可燃分の構成物質や構成割合が異なることが明らかになった。さらに、抽出温度が高いほど、褐炭残渣の自然発火性が抑制されることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We successfully extract water and combustible from high moisture lignite by subcritical dimethyl ether at from -20C to 80C. Extracted water amount was determined by solubility of water in subcritical dimethyl ether, at each temperature.

On the other hand, extracted combustible amount was 5 weight % of the initial dry weight of the lignite. A part of the combustible extracted by subcritical dimethyl ether was dissolvable in hexane. The dissolution amount of the combustible increases at higher extraction temperature. The components of the combustible extracted by subcritical dimethyl ether differ each other at the various temperature. Moreover, spontaneous combustibility of the lignite residue was decreased at higher extraction temperature.

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：触媒・資源化学プロセス

キーワード：ジメチルエーテル 褐炭 可燃分 水分

1. 研究開始当初の背景

石炭火力発電は、大規模な発電技術としては、最も二酸化炭素の排出量が多いものの、1999年に227年あった世界の石炭の可採年数が、2007年に133年に減少したように、現在、世界で増加が著しい発電方式である。また、世界の石炭の確認可採埋蔵量の約半分は、高水分の褐炭・亜瀝青炭である。豪州のロイヤング褐炭を用いる発電所では、火炉内部の温度が褐炭由来の水分によって低下して、発電効率が28%にとどまる。これに対して、瀝青炭を用いる日本の微粉炭火力発電では42%の発電効率を超える。すなわち、同じ発電量と比較すると、豪州の褐炭発電の二酸化炭素排出量は、日本の1.5倍になっている。このため、高水分炭を、少ない投入エネルギーで高品位化(脱水・可燃分抽出)することで発電効率を向上させ、二酸化炭素排出量を削減する技術の開発が、国内外で進められてきた。高水分炭の高品位化は、脱水と可燃分抽出に大きく分けられる。脱水の研究は、神戸製鋼所の油中改質法、熱水改質法(L. Racovalis, et al., *Fuel*, 81, 1369 (2002))、MTE法(Y. Artanto, et al., *Fuel*, 88, 1786 (2009))、高温の有機溶剤で水分を抽出する方法(K. Miura, et al., *Fuel*, 81, 1417 (2002))などが提案されている。しかし、既存の脱水技術の殆どが、高温条件での脱水技術であり、多くのエネルギーが必要になる。一方、可燃分抽出(無灰炭製造)としては、産総研のハイパーコール技術(J. Wang, et al., *Fuel*, 84, 1487 (2005))があるが、これも高温条件における溶剤抽出技術である。そこで、従来技術より低温で、高水分炭からの水分・可燃分の同時抽出を可能にするとともに、水分と可燃分を各々分別して回収可能な、新たな手法を提案する。本研究により、提案手法の妥当性が実証されれば、より少ないエネルギーで、高水分炭の高品位化が可能になり、発電効率に向上に応じて、二酸化炭素排出量を大幅に削減可能になる。

2. 研究の目的

本研究では、沸点が常温よりも低く、液化状態では水と部分混合するジメチルエーテルを、亜臨界状態の液化ガスとして、褐炭から水分を抽出する溶媒として用いることにより、褐炭から水分を除去するとともに、副次的に抽出される褐炭可燃分の抽出物についても性状を明らかにして、亜臨界ジメチルエーテルに特有の抽出挙動を解明するものである。

3. 研究の方法

回分式・亜臨界観察実験装置と、流通式・亜臨界観察実験装置を製作し、亜臨界ジメチルエーテルで、ロイヤング褐炭から可燃分を抽出する試験を実施した。亜臨界ジメチルエーテルの量はロイヤング乾燥褐炭重量比で10倍から1000倍(大過剰)まで様々に変化さ

せた。また、水分は0%(乾燥状態)から60%(湿潤状態)まで様々に変化させた。温度・圧力は、 $-20 \cdot 0.12\text{MPa}$ 、 $20 \cdot 0.51\text{MPa}$ 、 $40 \cdot 0.89\text{MPa}$ 、 $60 \cdot 1.45\text{MPa}$ 、 $80 \cdot 2.23\text{MPa}$ (亜臨界)の5条件で実施した。

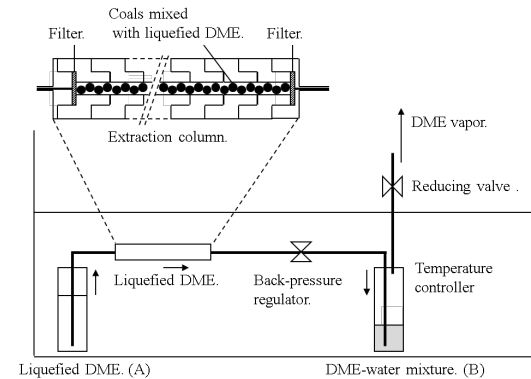


Fig. 1. Designed experimental condition and apparatus.

4. 研究成果

回分式および流通式、 -20 から 80 の、全ての抽出条件において、ロイヤング褐炭から、約5重量%の固体の可燃分が抽出された。抽出された可燃分を、 20 のヘキサンで希釈したところ、ジメチルエーテルが 20 の条件で抽出した可燃分の47.1%しか溶解しなかったのに対して、 40 の条件では52.8%、 60 の条件では60.1%、 80 の条件では61.3%が溶解した。このことから、各温度で抽出された可燃分量は一見同じの様であるが、構成物質もしく構成比率が異なることが判明した。抽出された可燃分量を、GC-MSで定性分析した結果、DMEが 20 の条件ではGCピークが67箇所、 40 の条件ではGCピークが68箇所、 60 の条件ではGCピークが89箇所、 80 の条件ではGCピークが71箇所測定された。MSスペクトルより、ベンゼン環を基本構造とする成分以外にも、直鎖状の炭化水素も多く含まれることが判明した。

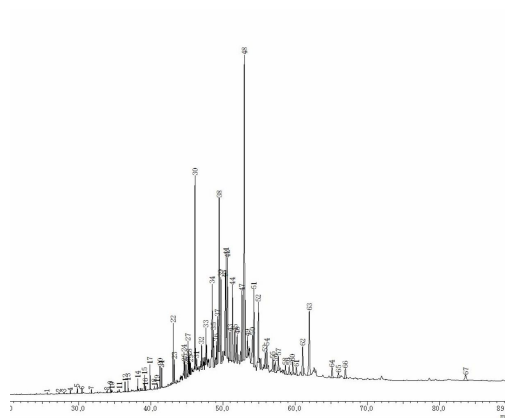


Fig. 2. GC spectra of the extracted combustible by subcritical dimethyl ether.

さらに、抽出温度が高いほど、褐炭残渣の自

然発火性が抑制されることが明らかになった。これは、抽出温度が高いほど、酸素との反応性が高い、極性が高い表面官能基が亜臨界ジメチルエーテルによって抽出されることを示唆する結果である。また、各温度における水分の抽出量は、水の亜臨界ジメチルエーテルへの飽和溶解度で規定されることが判明した。さらには、-20 での抽出実験の結果、-20 の褐炭に含まれる不凍水と氷の殆どを亜臨界ジメチルエーテルによって除去可能であり、通常加熱乾燥法では環境中への放熱により熱損失が大きな寒冷地において、亜臨界ジメチルエーテルを用いる本手法が有効であることも判明した。

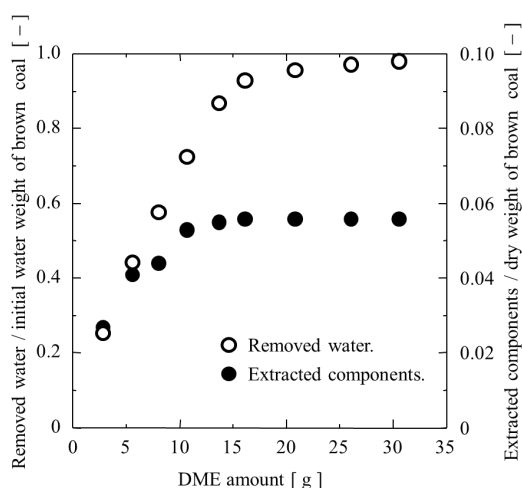


Fig. 3. Dewatering of brown coal by DME at -20 C.

亜臨界ジメチルエーテルによって抽出された可燃分の元素割合を CHN コーダーで測定したところ、元々の褐炭よりも水素と酸素の含有率が高く、炭素含有率が低いことが明らかになった。また、この傾向は温度が高いほど、顕著になった。これにより、亜臨界ジメチルエーテルは、褐炭表面に存在する含酸素官能基を多く含む部位を、優先的に抽出することが、元素分析結果からも明らかになった。亜臨界ジメチルエーテルによる可燃分抽出試験を、褐炭よりも炭化度が低い、植物系バイオマスにも適用した結果、同様の結果が得られた。特に自然発火性能の抑制効果は、褐炭よりも著しく、亜臨界ジメチルエーテルによる水分抽出手法は、固体燃料である残渣の安定的な保存に有効であることが明らかになった。自然発火性能の抑制効果を検討するため、FT-IR による、表面官能基測定を、抽出処理前後の石炭に対して実施した。FT-IR スペクトルを、官能基ごとにピーク分割し、抽出処理前後で比較検討した結果、抽出後の石炭の含酸素官能基のピークが、抽出処理前よりも小さくなることが明らかになった。つまり、先述の酸素との反応性が高く極性が高い表面官能基とは、含酸素官能基のことであり、温度が高いほど、液化ジメチルエーテルが、

石炭表面の酸素含有官能基を優先的に抽出することを示唆するものである。

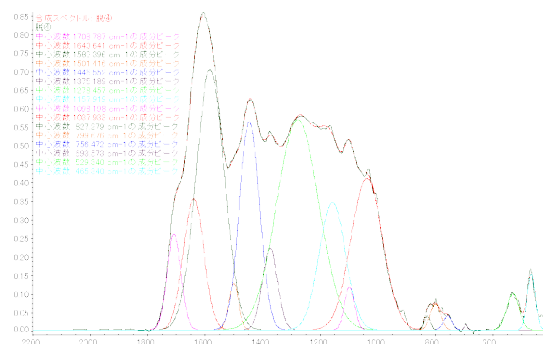


Fig. 4. FT-IR peak fitting for extracted coal residue (2200 ~ 400 cm⁻¹)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Peng Li, Hideki Kanda, Hisao Makino
Simultaneous production of bio-solid fuel and bio-crude from vegetal biomass using liquefied dimethyl ether

Fuel, 116, 370–376 (2014)

Hideki Kanda, Peng Li, Hisao Makino

Direct water removing from frozen brown coal at -20°C

Fuel, 111, 880–882 (2013)

〔学会発表〕(計 5 件)

依頼講演

Hideki Kanda, Peng Li, Misao Makino

“Dewatering and deoiling technology”

The 7th Asian DME Conference, Niigata, Japan (2011/11/17)

Peng Li and Hideki Kanda

“Simultaneously dewatering and value-added byproducts extraction from agricultural and industrial food wastes using liquefied dimethyl ether”

The 18th International Drying Symposium, Xiamen, Fujian, China (2012/11/13).

李 鵬、神田 英輝「寒冷地を想定した凍結褐炭への DME 抽出法の適用と褐炭性状」日本エネルギー学会第 49 回石炭科学会議、014、釧路プリンスホテル(2012/10/25)

李 鵬、神田 英輝「乾燥と細胞壁破壊を経ない植物系バイオマスからの石炭代替固体燃料の製造方法の検討」日本エネルギー学会第 49 回石炭科学会議、013、釧路プリンスホテル (2012/10/25)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L1/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神田 英輝 (KANDA, Hideki)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90371624