

国際科学技術共同研究推進事業
地球規模課題対応国際科学技術協力プログラム（SATREPS）
研究領域「環境・エネルギー（地球規模の環境課題）」
研究課題名「低品位炭とバイオマスのタイ国におけるクリーンで
効率的な利用法を目指した溶剤改質法の開発」
採択年度：平成 25 年度/研究期間：5 年/相手国名：タイ

終 了 報 告 書

国際共同研究期間^{*1}
平成 25 年 12 月 16 日から平成 31 年 1 月 7 日まで
JST 側研究期間^{*2}
平成 25 年 5 月 20 日から平成 31 年 3 月 31 日まで
(正式契約移行日 平成 25 年 12 月 20 日)

*1 R/D に基づいた協力期間（JICA ナレッジサイト等参照）

*2 開始日=暫定契約開始日、終了日=JST との正式契約に定めた年度末

研究代表者：三浦孝一
京都大学エネルギー理工学研究所・特任教授

I. 国際共同研究の内容（公開）

1. 当初の研究計画に対する進捗状況

(1) 研究の主なスケジュール(実績)

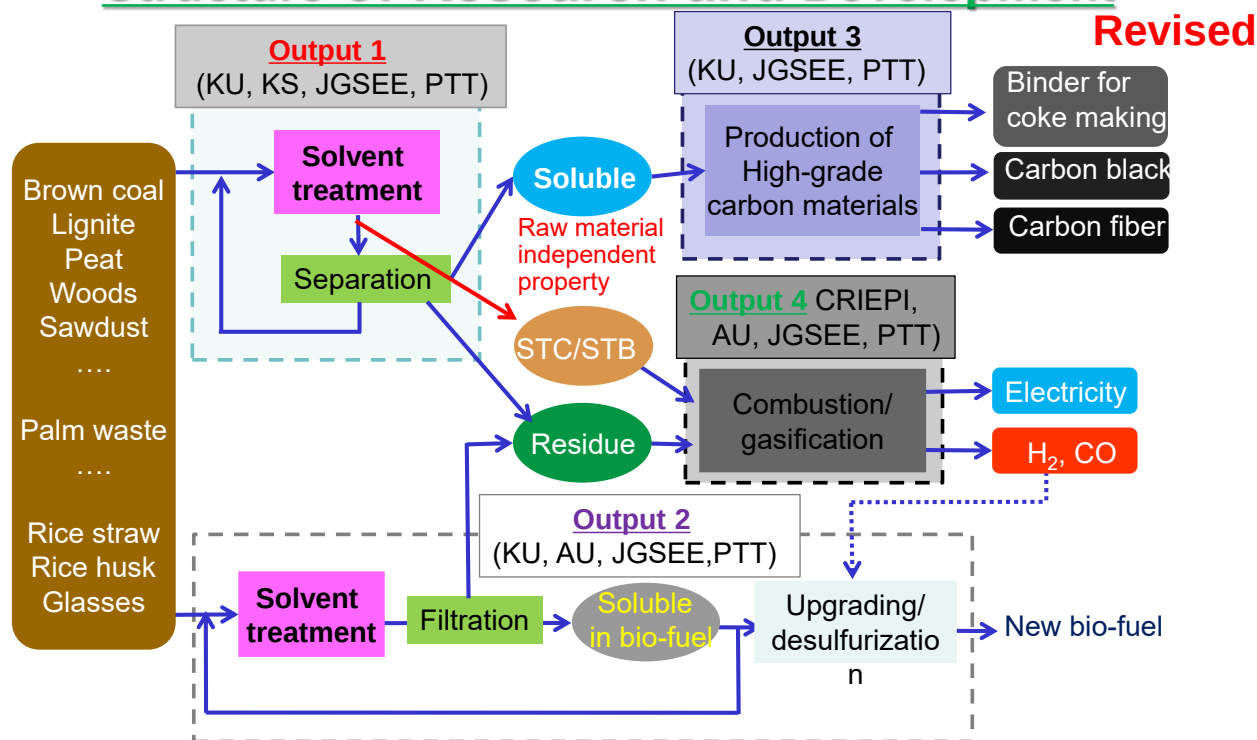
表 0-1 研究計画

研究題目・活動	スケジュール					
	H25年度 (10ヶ月)	H26年度	H27年度	H28年度	H29年度	H30年度
研究項目1:「溶剤改質法」による低品位炭とバイオマスの効率的脱水と改質						
1.1 オートクレープ(0.5 L)を用いたバッチ試験による低品位炭、バイオマスの溶剤改質挙動評価						
1.2 オートクレープ(0.5 L)を用いたバッチ試験による最適条件の検索						
1.3 Soluble、改質燃料の詳細な特性評価						
1.4 小規模半連続抽出装置 (1 kg/h) の設計と製作					*1	
1.5 小規模半連続抽出装置 (1 kg/h) を用いた試験			輸出			*2
1.6 溶剤改質法のパイロットプラント建設 (10 ton/day) のための概念設計						
研究項目2:「溶剤改質」と「高効率脱硫・改質」によるバイオマスからの新規Bio-fuelの製造への本改質法の適用性の検討						
2.1 回分反応器 (0.5 L) 試験によるBiofuels製造の最適条件の探索						
2.2 溶剤改質物の脱硫ならびにアップグレーディング法の開発						
2.3 製造した新規Biofuelのガスタービンによる燃焼試験						
2.4 新規Biofuel 製造プロセスのフィージビリティスタディ						
研究項目3:「溶剤改質」で生成するSolubleの機能性炭素材料への変換						
3.1 Solubleの炭素材料源としての特性評価						
3.2 Solubleからの炭素繊維ならびにカーボンブラックの製造可能性検討						
3.3 小規模炭素繊維製造装置の製作とそれによる炭素繊維製造試験						*3
3.4 パイロットプラント建設のための概念設計						
研究項目4:「溶剤改質」で生成する改質燃料・残渣の高効率・クリーン燃焼・ガス化						
4.1 熱天秤 (TG) を用いた改質燃料・残渣の燃焼・ガス化挙動基礎検討						
4.2 気流層反応装置 (DTF) を用いた改質燃料・残渣の燃焼・ガス化挙動検討 (CRIEPI)						
4.3 流動層反応装置 (FB) を用いた改質燃料・残渣の燃焼・ガス化挙動検討 (CRIEPI)						

- 1) 設計・仕様書は 28 年度 5 月に完成したが、国際入札に 3 カ月、さらに製作に 9 カ月を要することから、設置は 29 年 10 月になった。
- 2) 1) の変更に伴い、導入機材を用いた実験は装置設置後から開始となった。
- 3) 炭素繊維製造の可能性が示唆されたので前倒しで実施
 - 4.1 に関連して、DTF の発注は国際入札に 3 カ月、さらに製作・設置に 7 カ月を要したが、28 年 1 月に JGSEE への設置が完了した。

図 0-1 には、研究計画を達成するための研究スキームの概要を示した。

Structure of Research and Development



Output 1: Upgrading of low rank coals and biomass by solvent treatment

Output 2: Production of new bio-fuel from biomass wastes and effective upgrading

Output 3: Production of high-grade carbon materials from the Solubles

Output 4: Combustion/gasification of upgraded fuels/residues

図 0-1 研究スキームの概要

(2) 中間評価での指摘事項への対応

中間評価で受けた指摘や助言、今後の課題、研究者に対する要望事項（斜字で示した）のそれぞれに対する対応を以下に記す。

提言

① プロジェクト運営及び全体的な研究管理について

プロジェクトのデザインが複雑であり、そのために、全体像が理解しにくいという問題がある。加えて、プロジェクトのアプローチが、既存の石炭改質技術とは異なり、ユニークであることもある。このような状況下、プロジェクト終了後のプロジェクト成果を持続させるためには、日本人研究者からタイ側への更なる知識のシェア（とりわけ、全体的な研究管理に関する知識など）を行うべきである。

<対応>

タイ側の全体的な研究管理は、当初の計画通り JGSEE の Dr. Nakorn Worasuwanarak が担当することを再度確認した。中間評価以後、Dr. Nakorn は PTT グループも含めたタイ側の研究状況を常に把握し、日本側代表者と緊密に連携をとりながら的確に対応している。個別の知識のシェアの面では、研究題目 1 と 3 の基礎的検討に関しては当初より京都大学と JGSEE グループがほぼ一体となって研究を進めており、成果・ノウハウの共有は日常的に行われている。その中で、プロジェクト終了後にも継続したい課題が多くみつまっている。研究題目 1 の社会実装化に関しては神戸製鋼所と PTT が連携して検討を進めた。特に、半

連続抽出装置の設計・製作は両グループが合同で行い、設置、試運転に関しては神戸製鋼所メンバーが1ヵ月現地に滞在して全面的に支援した。以後、同装置は順調に運転されており、実装化に必要な大量の試料の調製も計画通り進行した。さらに、新たな原料であるサトウキビの葉を用いた試験も実施された。研究題目4では大型機材のドロップチューブ炉のJGSEEへの導入・円滑な運転が一つの課題であったが、電力中央研究所のメンバーが設計・製作、設置・試運転を全面的に支援した。当初、反応管破損のトラブルがあったが、以後はJGSEEメンバーが順調に運転を続けており、プロジェクト終了後も貴重な装置として利用することは間違いない。以上のように、知識のシェアは着実に進んでおり、プロジェクト終了後も導入機材の運転を含めて研究が新展開していくものと期待している。

② 社会実装への道筋について

製品として想定される、液体燃料、固体燃料、炭素材料は、それぞれの市場で長い歴史を持っており、プロジェクト終了時点において、フィージビリティを確立することは難しいと考えられる。こうした状況において、将来の社会実装に向けて、本方法による製品のフィージビリティを改善するために、必要な道筋と条件を明確にすべきである。

<対応>

まず、それぞれの製品の特性を明確にすることに取り組んでいる。液体燃料は、研究課題においてPTTを中心に秋田大学、電力中央研究所の協力を得て計画通りに実施した。固体燃料は、京都大学、電力中央研究所、JGSEEが連携しながら検討を進めた。液体燃料として想定しているSolubleを溶解したディーゼル油の水素化改質・燃焼試験の検討はPTTと電力中央研究所が協力して、後述のように計画通りの検討を実施した。炭素材料として想定している炭素繊維に監視しては京都大学とJGSEEが連携して、製造法を確立するとともに用途も含めた検討を実施した。これらを踏まえて、少なくとも「炭素繊維製造を想定した溶剤改質プロセス」については、PTT-RTI、JGSEEを中心にして将来の社会実装に向けた検討が実施される予定である。

③ 国際共同研究の運営体制について

日本側研究代表者の強力なリーダーシップのもと、日本側の4つの研究機関およびタイ王国の2つの研究機関における国際共同研究の運営は良好に行われている。

ただし、日本側およびタイ王国側間のコミュニケーションは非常に良くとれているが、タイ王国側でのプロジェクトマネジメント能力がやや弱いという感じを受けた。このため、研究終了後の事業の持続性も考えると、プロジェクトマネジメントに関する指導・助言が必要であると考えられる。

<対応>

上述のように、中間評価以後、JGSEEのDr. NakornがPTTグループも含めたタイ側の研究状況を常に把握し、日本側代表者と緊密に連携をとりながら的確に対応した。

④ 科学技術の発展と今後の研究について

タイ王国政府では、バイオマス資源を原料としたBio-Fuelの製造・利用およびBio-Chemicalsの製造・利用を促進している。

しかしながら、本プロジェクトの研究成果による低品位炭やバイオマス資源を原料としたBio-Fuel製造が、商業的に成り立たなくなる可能性は否定できない。特に、現在のように石油価格が安い時期においては、Bio-Fuelの商業的価値は低くならざるを得ない。一方で、石油資源の枯渇や石油価格の高騰、ジェットロファの実の毒性低減による食料とのバッティングが起きることも想定されるため、本プロジェクトの科学技術成果が、タイにおけるBio-Fuelの製造・利用およびBio-Chemicalsの製造・利用の発展に貢献することは十分に期待できる。

今後の研究課題としては、前述のような事態も想定しながら基礎的な研究をしっかりと行っていく必要がある。

<対応>

ご指摘の通りであり、上述のように特にバイオマス廃棄物とタイ産の褐炭を原料として、高品質固体燃料、液体燃料の可能性を検討する基礎的な検討を鋭意実施した。平成 30 年の後半には、導入した半連続抽出装置を用いて PTT-RTI で調製された大量の Residue、溶剤改質炭、溶剤改質バイオマスの固体燃料としての評価を、JGSEE が本プロジェクトで導入したドロップチューブ炉と JGSEE 保有の循環流動層（CFB）を用いて実施した。さらに、溶剤改質炭、溶剤改質バイオマスを原料として燃焼・発電すると想定した CO₂ 削減効果も検討した。

⑤ 持続的研究活動等への貢献の見込みについて

本プロジェクトで JGSEE に供与された機材は、石炭やバイオマスを利用した研究を進めるうえで十分なほどの分析機器が揃っている。従って、これらを使った持続的な研究活動の実施のためには、JGSEE による消耗品などの自費購入努力が必要である。また、PTT へ供与される予定の半連続式溶剤改質装置による研究およびその持続的な維持・管理のためには、PTT の低品位炭からの液体燃料の製造や高付加価値製品製造への研究開発意欲の継続が必要であると考えられる。

<対応>

JGSEE は、導入機材を使って研究活動を継続するための自助努力を計画している。また、JST 経費で京都大学が購入した機材も、JGSEE が輸送・設置費を負担して JGSEE に導入することになっている。これらを合わせて、導入機材を JGSEE/KMUTT の共有財産として、保守管理する計画である。これらに必要な諸経費についても、種々の方策が考えられている。たとえば、KMUTT 全学、さらには ASEAN 諸国へも開放することによって分析センターとしての役割を持たせることなどが想定されている。

PTT へ供与した半連続抽出装置は種々の低品位の原料から従来とは異なるユニークな種々の中間製品を調製できることから、PTT は本装置に多大な関心をもっており、バイオマス廃棄物からの炭素繊維製造を第一候補として、プロジェクト終了後も最低 3 年間は継続して運転される。

⑥ 今後の研究内容および課題

研究項目 1：半連続式溶剤改質装置の納入が待たれている。それにより燃料を製造する。および Soluble の特性を調べる。

研究項目 2：石油ベースの Bio-Fuel と高品質液体燃料の燃焼試験結果を比較する。

研究項目 3：炭素繊維、カーボンブラックなどの製品要求条件を確認する。

研究項目 4：石炭ガス化や燃焼試験に品質改良された燃料/残渣を最低 10% 添加して、実験する。

<対応>

各項目について指摘された上記の研究内容・課題は、詳述するように計画通りに遂行した。

(3) プロジェクト開始時の構想からの変更点(該当する場合)

計画時に研究課題 4 で開発する技術は「改質燃料 (Upgraded fuel)」と総称していたが、それを図 0-1 に示すように、溶剤改質炭/溶剤改質バイオマス (STC/STB) と残渣 (Residue) に区別し、それぞれの固体燃料としての評価を実施することにした。評価の指標には、新たに自然発火性を加え、京都大学と JGSEE が協力して検討することとした。さらに、中間評価でのタイ産の石炭を使用していないとの指摘を踏まえて、平成 29 年度からはタイ産の褐炭である Mae Moh 炭を用いて一連の検討を追加実施した。

2. プロジェクト成果目標の達成状況とインパクト（公開）

(1) プロジェクト全体

・プロジェクト全体のねらい、

本プロジェクトでは、タイ国と日本の研究者が緊密な連携をとりながら、「溶剤改質法」という新規な技術を基盤技術として、低品位炭とバイオマス廃棄物を高効率で液体燃料、炭素材料、電力などに転換することによって、低品位炭とバイオマス利用の抱える問題を解決し、地球規模のエネルギー・環境問題の解決への貢献を目指した。

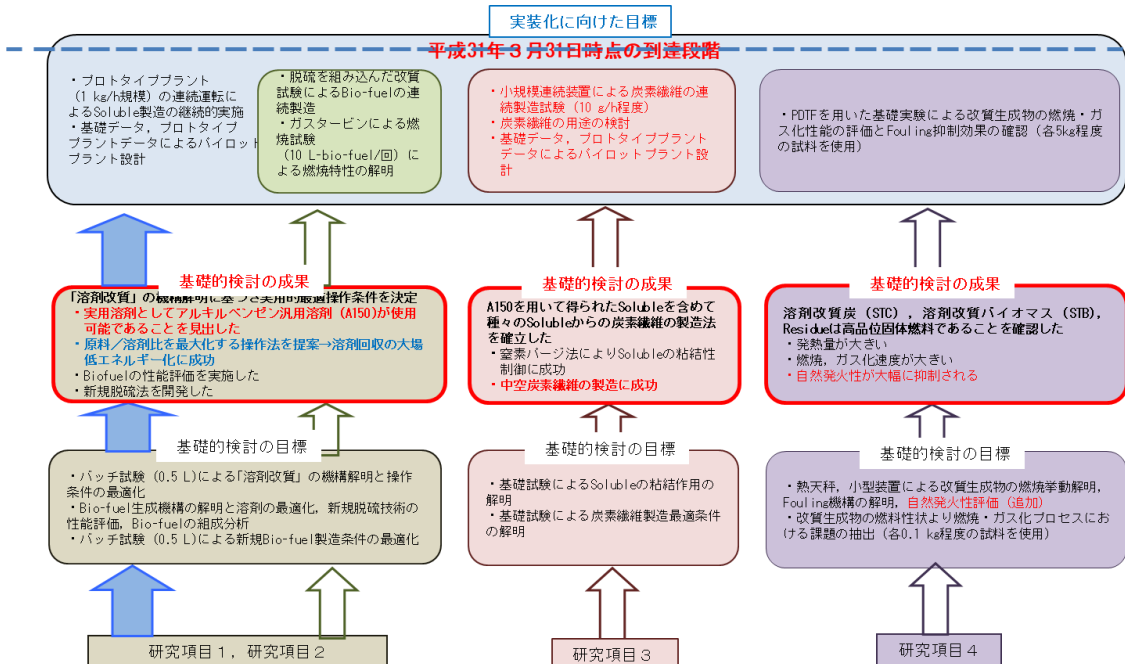


図0-2 成果目標シートに従った目標達成状況

・成果達成状況とインパクト等

図0-2にまとめたように、基礎的検討の目標は、平成29年度までにほぼ計画通りに達成した。研究題目1の重要課題であった実溶剤の選定も、京大、JGSEE、神戸製鋼所、PTT-RTIグループの検討により、アルキルベンゼンを主成分とするA150が使用できることを見出した。研究題目2で計画している新規Bio-fuelの製造の基礎的検討も終了した。研究題目3の炭素繊維の製造法の確立に関しては、京大とJGSEEグループの緊密な連携研究の結果、製造法を確立するとともに、中空の炭素繊維が製造できることを発見すると同時に、中空炭素繊維が生成する条件を明らかにした。研究題目4の研究は、平成27年度のドロップチューブ炉の導入と電中研とJGSEEグループの緊密な連携研究によって基礎的検討の目的を達成した。また、追加項目として検討した自然発火性評価実験により、溶剤改質試料の自然発火性は原料の半分以下に抑制されることを明らかにした。

残された大きな課題であった、平成29年度にPTT-RTIに導入した半連続抽出装置による実溶剤のA150を用いたSoluble、STC/STB、残渣の大量の調製と、それを用いたJGSEEによる燃料評価試験、PTT-RTIによる半連続抽出装置と水素化改質装置による新規Bio fuelの大量製造とその燃焼試験（電力中央研究所担当）、炭素繊維製造の用途開発の検討も実施した。さらに、新規Bio fuel製造のフィージビリティスタディ、10 ton/dayの溶剤改質パイロットプラントの概念設計も所期の計画通りに遂行した。

その他、プロジェクトの円滑な遂行のために実施した主な事項を以下に記す。

① プロジェクトの円滑な遂行に向けた協議

表 0-2 主要な会議の開催実績

年度	開催日	名称	場所 (開催国)	参加人数 (相手国からの招聘者数)	公開/ 非公開の別	概要
26	H26年8月 4-5日	グループ全体会議	神戸製鋼所 高砂	27人(KS:4人, 国内:13人, タイ国:7人)	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, およびタイ国導入計画半連続装置に関する打合せ
26	H26年11月 18日	SATREPS Workshop	Anantara Bangkok (Bangkok, Thailand)	安岡研究主幹, JICAタイ事務所代表, 両国プロジェクトメンバー, オブザーバー全体で26名	公開	JICA主催のタイで実施されている3つのSATRPSの合同ワークショップ。各SATREPSの意義・成果をタイ国
26	H27年2月 2日	グループ全体会議	電力中央研究所 横須賀	21人(KS:3人, 国内:13人, タイ国:5人)	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, およびH27年度の計画
26	H27年2月 7日	17th Kyoto University Southeast Asia Forum	Twin Tower (Bangkok, Thailand)	21人(KS:3人, 国内:13人, タイ国:5人)	公開	"Developing New Technologies for Utilizing Biomass Wastes in Thailand" - Introduction of A Japan-Thailand SATREPS Project -
27	H27年6月 12日	The 12th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium	Krabi (Thailand)	21人(国内:10人, タイ国:11人)	公開	JICA主催のタイで実施されている3つのSATRPSの合同ワークショップ。各SATREPSの意義・成果を
27	H27年2月 12日	グループ全体会議	秋田ビューホテル, 秋田市	22人(国内:12人, タイ国:10人)	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, およびH28年度の計画
27	H27年3月 1日	Japan-Thailand SATREPS Workshop 2016	KMUTT Bangkuntien Campus (Thailand)	21人(JST:1名, JICA:1名, ASEAN招待者:18人, 国内:16人, タイ国:20人)	公開	JST特別経費により開催。本プロジェクトのASEAN諸国への紹介, 導入機材見学会の実施, ASEAN諸国への成果の展開について議論。
28	H28年5月 18日	グループ全体会議	JGSEE/KMUTT (Banguntien, Thailand)	JICAタイ事務所田中所長他5名, 両国プロジェクトメンバー, オブザーバー全体で20名	非公開	特に, タイでの本プロジェクトの進捗状況について報告, 今後の計画の議論。導入装置の視察
28	H28年11月 22日	中間成果報告会	JGSEE/KMUTT (Banguntien, Thailand)	JICA中間評価チーム3名, JST安岡研究主幹, 両国プロジェクトメンバー, オブザーバー全体で25名	非公開	プロジェクトのこれまでの進捗状況について各グループより報告。JICA中間評価チームの質疑への応答。今後の計画の議論。導入装置の視察
28	H29年2月 12日	グループ全体会議	新日鐵住金エンジニアリング会議室, 北九州市	21人(国内:12人, タイ国:7人)	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, およびH29年度以降の計画について議論
29	H29年11月 23日	29年度成果報告会	PTT Main Office (Bangkok, Thailand)	26人(国内:13人, タイ国:10人)	非公開	JICAプログラムにおける各機関の進捗報告, および最終年度の計画, 研究のまとめ方について議論
29	H30年2月 22日	グループ全体会議	京都大学エネルギー理工学研究所, 宇治市	17人(国内:11人, タイ国:6人)	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, および最終年度の計画, 研究のまとめ方について議論
30	H31年2月 18日	グループ最終全体会議	秋田ビューホテル, 秋田市	安岡研究主幹, JICAタイ事務所代表, 両国プロジェクトメンバー, オブザーバー全体	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, および最終年度の計画, 研究のまとめ方について議論

平成 25 年 5 月 21 日から JST の暫定研究を開始, タイ側との緊密な意見交換と詳細研究計画の策定を経て討議議事録(R/D)の調印と共同研究契書(MOU)を締結し, 同 12 月 21 日より JICA 支援の国際共同研究がスタート, 併せて JST の研究も正式にスタートした。タイ側の主要メンバーの参加も得て, 平成 26 年 8 月には神戸製鋼所で, 27 年 2 月には電力中央研究所にて全体集会を開催した。併せて, 神戸製鋼所の保有する大型の抽出装置, 電力中央研究所所有のドロップチューブ炉を詳細に見学する機会を得, タイ側に平成 27 年度に導入されるドロップチューブ炉と平成 28 年度導入予定の半連続抽出装置の概要をタイ側メンバーが理解する機会となった。また, 安岡研究主幹と, 日本側, タイ側のほぼ全メンバーの参加の下にバンコックにて JCC 会議を開催し, 研究進捗状況と今後の計画について共通の認識を得ることができた。また, 平成 27 年 11 月 16 日に, JST 代表者 2 名, JICA タイ事務所所長他 2 名と, 日本側, タイ側のほぼ全メンバーの参加の下にアユタヤの PTT-RTI にて成果報告会を開催, 全研究機関からの成果報告と今後の計画について協議した。併せて JCC 会議を開催し, 研究進捗状況と今後の計画について共通の認識を得ることができた。また, タイ側の主要メンバーの参加も得て平成 28 年 2 月には秋田大学にて全体集会を開催した。平成 31 年 2 月 18 日は, 安岡主幹に御出席いただき最終成果報告会を開催した。各グループが約 6 年間にわたる研究の成果を報告, それに基づき, 成果の将来展開を見据え討論を行った。安価な溶剤の選定と効率的操作法の提案, 溶剤改質の機構の解明, Soluble からの炭素繊維背増する技術の確立, 新規な Soluble の脱硫法の提案, Residue と溶剤改質試料の燃焼性の評価などに計画通りの成果が得られたことが確認された。さらに, 溶剤改質パイロットプラントの概念設計, 炭素繊維製造法の概念設計も報告され, 本成果の主としてタイ国での実装を支援する成果が報告された。最後に安岡研究主幹より, 本プロジェクトは所期の目的を十分に達成したとの講評をいただいた。

これら以外に, 導入機材の選定, 設計, 運転などに関して日本側のそれぞれの研究機関がタイ側と密接に協議した。特に, 平成 28 年度に JGSEE に導入した大型機材のドロップチューブ炉の設計, 試運転には電力中央研究所のメンバーが全面的に支援した。さらに, 神

戸製鋼所メンバーの全面的支援を得て、平成 28 年度に PTT に導入予定の大型の半連続型溶剤改質装置（研究題目 1，2 に関連）についての概念設計，設置場所の決定，仕様策定，入札が終了し，平成 28 年 11 月 21 に製造請負契約を締結し，平成 29 年 10 月に PTT への導入を完了した。

VI. 成果発表等(5)に主催したワークショップ等を示した。Japan-Thailand SATREPS Workshop 2016 は平成 27 年度企画提案の一つとして実施された。その概要は V.にて記述した。また，毎年の JCC 会議は計画通り開催した。

② 専門家の派遣と研修員の受入れ

日本人専門家のべ 139 人を 1222 人日にわたり JGSEE/KMUTT と PTT/RTI に派遣，のべ 51 人の研修員を 716 人日にわたって日本の研究グループが分担して受入れ，種々の実験技術の習得と技術移転に努めた。また，JGSEE/KMUTT の Bangkhuntien キャンパスの 3 号館 6 階に本プロジェクト専用の事務所が開設され，JICA 現地調整員が常時駐在するとともに，日本側専門家の活動拠点となった。

表 0-3 専門家派遣と研修員受け入れ実績

年度	派遣のべ人数 (人)	派遣人数 x 派遣期間 (人日)	研修員受入れ のべ人数 (人)	受入人数 x 受入期間 (人日)
25	11	55	1	60
26	39	311	11	259
27	27	249	9	123
28	21	223	19	189
29	22	185	8	55
30	19	199	3	30
計	139	1222	51	716

③ 共通試料の調製と全研究機関への配布

26 年度に稲わらを原料として，350℃，1 時間の抽出条件でメチルナフタレンを溶剤として共通評価試料を神戸製鋼所グループが調製し，連携する研究機関へ提供したが，27 年度は PTT から供給された石炭を用いて同様に共通評価試料を神戸製鋼所グループが調製し，連携する研究機関へ提供するとともに，収率構造と製造試料の物性値を整理した。さらに，29 年度には，新たに追加したタイ産 Mae Moh 炭からも共通評価試料を神戸製鋼所グループが調製し，連携する研究機関へ提供した。平成 29 年度の第 4 半期以降は，PTT-RTI が導入された半連続抽出装置を用いて大量の Soluble，STC/STB，残渣を調製して JGSEE に提供した。また，PTT-RTI は新規 Bio fuel を大量に調製し，それを電力中央研究所での燃焼試験用に提供した。

④ 機材の導入によるタイ側の研究の本格化

表 0-4 に示すように，平成 26 年度に 8 点，27 年度に 7 点，平成 28 年度に 5 点，平成 29 年に 1 点，あわせて 21 件の機材を JGSEE/KMUTT と PTT に導入した。すべての機材の調達は京都大学で実施され，タイ国に輸出された。機材の大部分は実験に不可欠な熱天秤，小型オートクレーブ，ロータリーエバポレーター等と，分析に必要な CHN 分析計，ガスクロマトグラフ質量分析計，EDS 機能付操作電子顕微鏡等である。さらに，大型実験装置であるドロップチューブ炉 (0.1 kg/h) を国際入札，輸出等の諸手続きを経て，28 年 1 月 4 日に JGSEE/KMUTT に導入した。もう一つの大型の半連続型抽出装置（研究題目 1，2 に関連）も平成 29 年 10 月に，無事 PTT への導入が完了した。これらの機材の導入により，タイ側の研究が本格化した。

研究代表者は，すべての機材の設置・調整と運転に立ち合い，無事すべての機材が導入され，正常に作動することを確認した。また，導入機材の選定，設計，運転などに関して日本側のそれぞれの研究機関がタイ側と密接に協議した。特に，27 年度に JGSEE/KMUTT

に導入した大型機材のドロップチューブ炉の設計、試運転には電力中央研究所のメンバーが、平成 29 年度に PTT に導入した半連続型抽出装置の概念設計、設置場所の決定、仕様策定、設置、試運転には神戸製鋼所のメンバーが全面的に支援した。

表 0-4 これまでに相手国に導入した機材

種別	供与機材	設置場所	機材到着日	利用状況
本邦調達	CHN分析計	JKGSEE/ KMUTT	2014/9/1	溶剤改質物の元素組成分析に経常的に利用
本邦調達	マイクロ天秤	JKGSEE/ KMUTT	2014/9/1	溶剤改質物の元素組成分析に経常的に利用
本邦調達	ロータリーエバポレーター	JKGSEE/ KMUTT	2014/9/1	溶剤改質物から溶剤の除去・回収に経常的に利用
本邦調達	熱機械分析装置	JKGSEE/ KMUTT	2014/9/1	溶剤改質物の熱的特性測定のために経常的に利用
本邦調達	乾燥器	JKGSEE/ KMUTT	2014/9/1	原料、溶剤改質物の乾燥処理に経常的に利用
本邦調達	真空乾燥器	JKGSEE/ KMUTT	2014/9/1	原料、溶剤改質物の乾燥処理に経常的に利用
本邦調達	オートクレーブ	JKGSEE/ KMUTT	2014/9/1	褐炭、種々バイオマスの溶剤改質実験に経常的に利用
本邦調達	オートクレーブ	PTT-RTI	2014/9/1	褐炭、種々バイオマスの溶剤改質実験に経常的に利用
本邦調達	炭素繊維紡糸装置	JKGSEE/ KMUTT	2015/5/26	Solubleからビッチ繊維の防止に経常的に利用
本邦調達	EDS付属電子顕微鏡	JKGSEE/ KMUTT	2015/5/26	褐炭、種々バイオマスの微細構造の観察に経常的に利用
本邦調達	熱天秤	JKGSEE/ KMUTT	2015/5/26	原料、溶剤改質物の熱分解、ガス化、燃焼の速度測定等に経常的に利用
本邦調達	水蒸気発生装置	JKGSEE/ KMUTT	2015/5/26	原料、溶剤改質物のガス化速度測定等に経常的に利用
本邦調達	原子吸光測定装置	JKGSEE/ KMUTT	2015/5/26	原料、溶剤改質物中の微量元素の分析に経常的に利用
本邦調達	硫黄・炭素分析計	JKGSEE/ KMUTT	2015/5/26	溶剤改質物の硫黄・炭素分析に経常的に利用
本邦調達	ドロップチューブ炉	JKGSEE/ KMUTT	2016/1/4	原料、溶剤改質物の熱分解、ガス化、燃焼の速度測定等に経常的に利用
本邦調達	小型卓上試験機	JKGSEE/ KMUTT	2016/5/25	炭素繊維の強度測定に経常的に利用
本邦調達	ガスクロマトグラフ質量分析計	JKGSEE/ KMUTT	2016/5/25	溶剤改質物の分析に経常的に利用
本邦調達	熱重量測定装置	JKGSEE/ KMUTT	2016/5/25	原料、溶剤改質物の熱分解、ガス化、燃焼の速度測定等に経常的に利用
本邦調達	高速・小型ガス分析計	JKGSEE/ KMUTT	2016/5/25	原料、溶剤改質物の熱分解、ガス化、燃焼の生成ガス分析に経常的に利用
本邦調達	低温灰化装置	JKGSEE/ KMUTT	2016/5/25	原料、溶剤改質物のガス化、燃焼生成灰の分析に経常的に利用
本邦調達	半連続抽出装置	PTT-RTI	2017/10/6	褐炭、種々バイオマスの溶剤改質実験に経常的に利用



図 0-3 平成 28 年 1 月に JGSEE/KMUTT に導入したドロップチューブ炉 (0.1 kg/h)



図 0-4 PTT に導入した半連続装置の見学と JCC 会議（平成 29 年 11 月 22 日）

⑤ 研究成果の公表

以下表に示す成果をこれまでに公表した。現時点の口頭発表件数は 94 件で、その中の 40 件はタイ側との連名での発表である。現時点で、原著他の発表は 11 件であるが、各グループで成果が蓄積・整理されており、2018 年度中にはさらに 5 件程度の発表が計画されている。また、神戸製鋼所グループにより「バイオマス抽出物の製造方法及びバイオマス抽出物の製造装置」と題する 1 件の特許が、平成 28 年に国内出願、平成 29 年にタイ、インドネシアに出願された。

表 0-5 研究成果公表実績

年度	原著論文他		国際学会発表		国内学会発表	
	相手国側研究チームと連名	左記以外	相手国側研究チームと連名	左記以外	相手国側研究チームと連名	左記以外
2014		4	6	2	2	1
2015		0	5	9	0	4
2016		1	5	7	1	5
2017	1	2	3	1	3	8
2018	2	1	12	16	3	2
2019	1					
計	4	8	31	35	9	20

（２）研究項目 1：「溶剤改質法」による低品位炭とバイオマスの効率的脱水と改質 京都大学グループ

研究題目：研究総括ならびに溶剤改質法の高効率化

（1-1）溶剤改質法の高効率化に関する研究

① 研究のねらい

提案プロセスの実装化に際しての一つの課題は溶剤の選定である。次いで、実溶剤を用いて、溶剤と抽出物の分離エネルギーを減少させる方法の検討が必要である。さらに、平成 28 年度からは、高品質の固体燃料として期待される溶剤改質炭/溶剤改質バイオマス（STC/STB）の調製を試みているが、その特性を検討するには燃焼性やガス化反応性の評価

(研究課題4で実施)に加えて、それらの自然発火性の評価が必要である。本年度は、まず前年度に引き続き溶剤種が STC/STB に及ぼす影響について、従来通り3つの成分に分離する場合と比較しながら検討し、実際に用い得る安価で容易に手に入る溶剤の選定を試みた。

1) 実際に用い得る安価で容易に手に入る溶剤の選定

2)1) で選定した溶剤を用いた溶剤改質法の低エネルギーの操作法の検討

3) 自然発火性指標の提案と、それを用いた種々の条件で調製した STC/STB の自然発火性の評価

以下に詳細を記すが、これらの研究は京都大学と JGSEE が緊密に連携をとり一体となって実施した。

1) 実際に用い得る安価で容易に手に入る溶剤の選定

② 研究実施方法

原料として豪州褐炭 (Loy Yang, LYと略記), タイ産稲わら (Rice Straw, RSと略記)を用いた。それらの分析値を表1-1と1-2に示す。

溶剤として、昨年度までに用いていた1-methylnaphthalene (1-MN), PTTから提供された灯油 (kerosene) 1-MNとkeroseneを1対1で混合した溶剤(mixed solvent)に加えて、あらたにPTTから提供された原油蒸留の一留分であるA150を用いた。keroseneとA150はともに容易に入手できかつ安価であるので実溶剤の候補として考えている。keroseneとA150のGC-MSによる分析結果を図1-1に示す。keroseneは炭素数19~14の直鎖アルカンが、A150は複数のメチル基が付加したベンゼン誘導体が主成分である。

溶剤改質と3成分の分離・回収, ガスの分析法は昨年度までに報告した通りである。溶剤改質炭/溶剤改質バイオマス (STC/STB) を調製する場合は, 溶剤処理後の試料全体をそのまま冷却し, 溶剤をロータリーエバポレータで除去してSTC/STBを得た。3成分の分離・回収が完全に行われておれば, 原理上, STC/STBの収率は3成分 (Soluble, Deposit, Residue) の収率の合計と一致する。

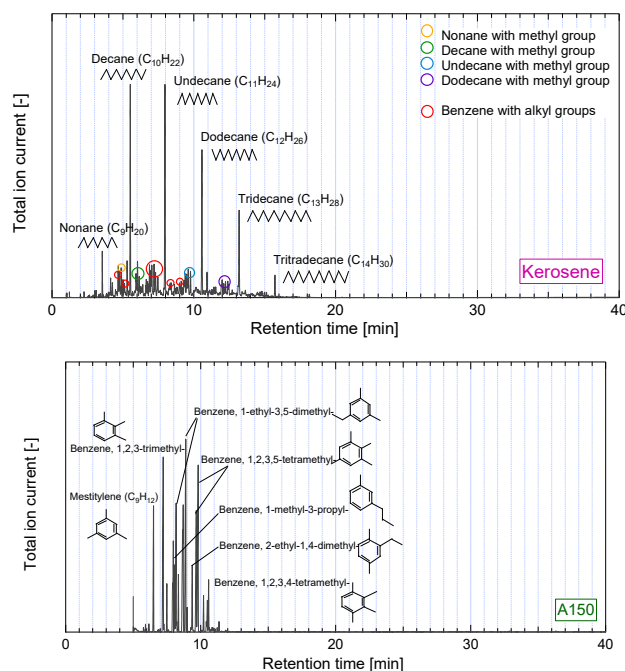


図1-1 KeroseneとA150のGC-MSによる分析結果

③ 目的の達成状況

表1-1と1-2に、成分に分離した場合と分離しない場合の各成分の収率，元素分析，工業分析を示す。図1-1に生成収率に及ぼす溶剤種の影響を示す。いずれの原料と溶剤の組み合わせ

表 1-1 使用した石炭とそれらの種々の溶剤による改質物の分析値

Coal	Yield [wt %, d.a.f.]	Ultimate analysis [wt %, d.a.f. ^a]				Proximate analysis [wt %, d.b. ^b]			Atomic ratio [-]		HHV [MJ/kg, d.a.f.]
		C	H	N	O (diff.)	VM	FC	ash	O/C	H/C	
Loy Yang (LY)		66.6	4.5	0.5	28.4	50.0	47.8	2.2	0.32	0.81	23.9
<i>Extraction in 1-MN</i>											
Residue	55.6	76.4	4.0	0.9	18.7	36.7	60.4	2.9	0.18	0.63	28.3
Deposit	7.5	77.9	5.0	0.9	16.2	40.2	58.9	0.9	0.16	0.77	30.6
Soluble	20.2	81.4	7.4	0.5	10.7	74.9	24.5	0.6	0.10	1.09	36.3
STC	84.6	78.5	4.8	0.9	15.8	42.4	55.7	1.9	0.12	0.73	30.9
<i>Extraction in mixture of 1-MN and kerosene (mixed solvent)</i>											
Residue	67.1	78.9	4.2	0.8	16.1	32.2	65.6	2.2	0.15	0.64	29.9
Deposit	8.1	74.8	5.7	0.8	18.8	49.4	49.9	0.7	0.19	0.91	30.1
Soluble	12.0	80.5	8.7	0.3	10.5	83.0	16.9	0.1	0.10	1.30	37.9
STC	83.2	80.1	5.0	0.9	14.0	41.2	56.6	2.1	0.13	0.75	31.8
<i>Extraction in Kerosene</i>											
Residue	71.2	77.7	4.2	1.7	16.5	30.6	67.2	2.2	0.16	0.65	29.3
Deposit	1.8	75.2	6.1	1.7	16.9	70.7	28.8	0.5	0.17	0.97	31.2
Soluble	4.8	84.9	10.7	0.4	4.0	89.0	10.9	0.1	0.04	1.51	43.4
STC	77.1	75.2	4.7	0.7	19.4	37.6	59.9	2.6	0.19	0.75	28.7
<i>Extraction in A150</i>											
Residue	66.8	78.4	4.5	0.8	16.2	34.3	63.8	1.9	0.15	0.69	30.1
Deposit	5.0	77.8	5.8	0.8	15.6	50.1	49.6	0.3	0.15	0.90	31.9
Soluble	14.5	82.1	8.7	0.3	8.9	83.8	16.1	0.1	0.08	1.27	38.7
STC	83.6	81.9	5.2	0.8	12.2	39.0	58.7	2.3	0.11	0.76	32.9

^aDry, ash-free. ^bDry basis.

表 1-2 使用した稲わらとそれらの種々の溶剤による改質物の分析値

Sample	Yield [wt %, d.a.f.]	Ultimate analysis [wt %, d.a.f. ^a]				Proximate analysis [wt %, d.b. ^b]			Atomic ratio [-]		HHV [MJ/kg, d.a.f.]
		C	H	N	O (diff.)	VM	FC	ash	O/C	H/C	
Rice straw (RS)		42.5	6.5	0.6	50.4	72.2	13.6	14.2	1.84	0.89	14.7
<i>Extraction in 1-MN</i>											
Residue	12.8	61.3	4.8	1.0	32.8	32.9	14.9	52.3	0.95	0.40	21.7
Deposit	5.3	79.3	5.6	1.6	13.6	39.5	60.0	0.5	0.85	0.13	32.4
Soluble	20.7	84.7	7.1	1.0	7.1	66.9	33.1	0.0	1.01	0.06	37.6
STB	38.0	76.2	5.9	1.0	16.9	34.0	34.7	31.3	0.93	0.17	31.2
<i>Extraction in Kerosene</i>											
Residue	25.6	70.1	5.2	1.0	23.8	36.5	26.4	37.1	0.88	0.25	26.9
Deposit	8.1	81.3	6.7	1.8	10.2	60.8	39.2	0.0	1.00	0.09	35.3
Soluble	6.0	82.1	8.8	0.9	8.2	88.6	11.4	0.0	1.29	0.07	39.0
STB	40.9	72.3	6.0	0.9	20.8	30.8	35.0	34.2	1.00	0.22	29.3
<i>Extraction in A150</i>											
Residue	19.6	67.7	5.4	0.9	26.0	30.4	35.0	34.6	0.95	0.29	26.0
Deposit	3.9	80.4	6.0	1.7	11.8	45.3	54.7	0.0	0.90	0.11	33.7
Soluble	16.1	80.8	7.7	1.2	10.3	75.1	24.9	0.0	1.14	0.1	36.6
STB	39.3	75.4	6.3	0.9	17.4	34.1	33.7	32.2	1.00	0.17	31.4

においても、STC/STBの収率は3成分（Soluble, Deposit, Residue）の収率の合計とほぼ一致しており、溶剤改質実験が精度よく実施できていることを示している。次に、溶剤種の影響に注目すると、バイオマスのRSについては、STBの収率（≡Soluble, Deposit, Residueの収率の合計）は溶剤種によらずほぼ同じである。Solubleの収率は1-MN, A150, keroseneの順に小さくなった。LY炭についても、STCの収率（≡Soluble, Deposit, Residueの収率の合計）はkeroseneの場合は若干小さいが、他の溶剤種ではほぼ同じである。Solubleの収率も1-MN, A150, mixed solvent, keroseneの順に小さくなった。以上の結果から、溶剤種は溶剤処理には影響しないが、Soluble, Deposit, Residueの収率の割合は溶剤の溶解力に依存することを示している。このことは、図1-3 に示したSolubleの分子量分布にも反映されている。たとえば、RSに注目すると、keroseneを用いて得られたSolubleの分子量分布はA150を用いたSolubleの分子量分布に、さらにA150を用いて得られたSolubleの分子量分布は1-MNを用いたSolubleの分子量分布に包含されており、Solubleの溶剤への溶解性の大小がSolubleの収率と分子量分布を規定することが示された。すなわち、Solubleを高収率で得るには1-MNやA150を用いる必要があるが、STC/STBを調製するにはいずれの溶剤でもよいことを示している。

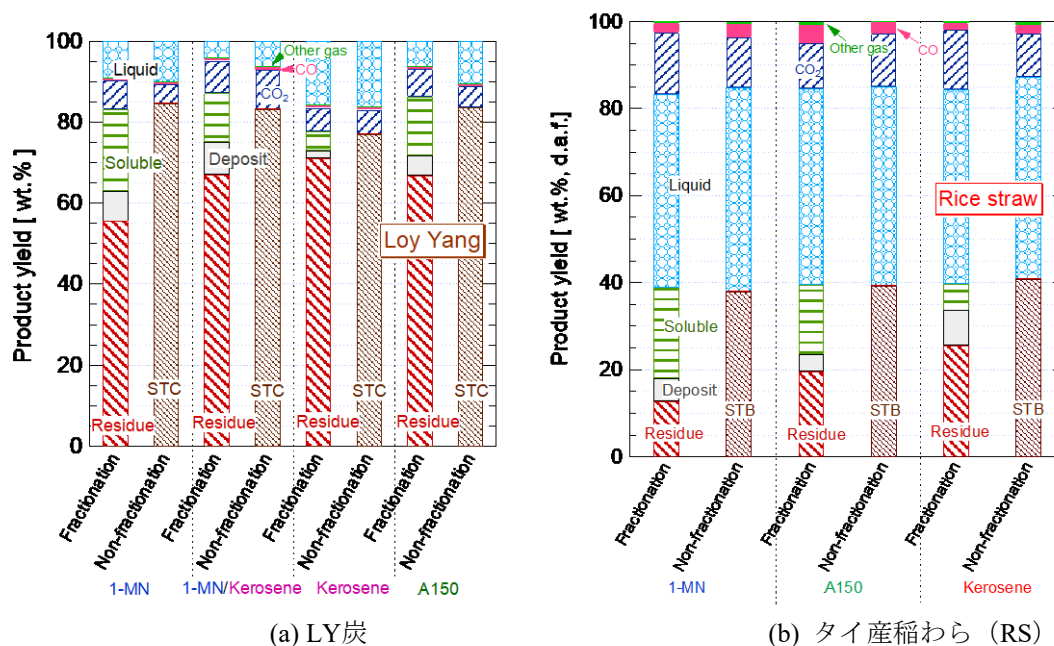


図1-2 溶剤処理生成物収率に及ぼす溶剤種の影響

種々の溶剤を用いて得られた Soluble の熱重量変化 (TG) 曲線を図 1-4 に、熱機械分析 (TMA) 曲線を図 1-5 に示した。A150 を用いて得られた Soluble の特性は 1-MN を用いて得られた Soluble のそれと大差ないことがわかる。

以上の結果を実用面から考えると、Soluble 調製には A150 が、STC/STB の調製には溶剤の分離が容易な Kerosene が適していると判断された。さらに、STC、STB の元素組成の C% に注目すると、LY では 75.2~81.9%、LY では 72.3~75.4% と原料に比べて格段に大きくなっている。測定した元素組成から Dulong 式により推定した STC、STB 発熱量はいずれも 30 MJ/kg 程度であり、溶剤改質法が非常に有効であることを改めて示している。

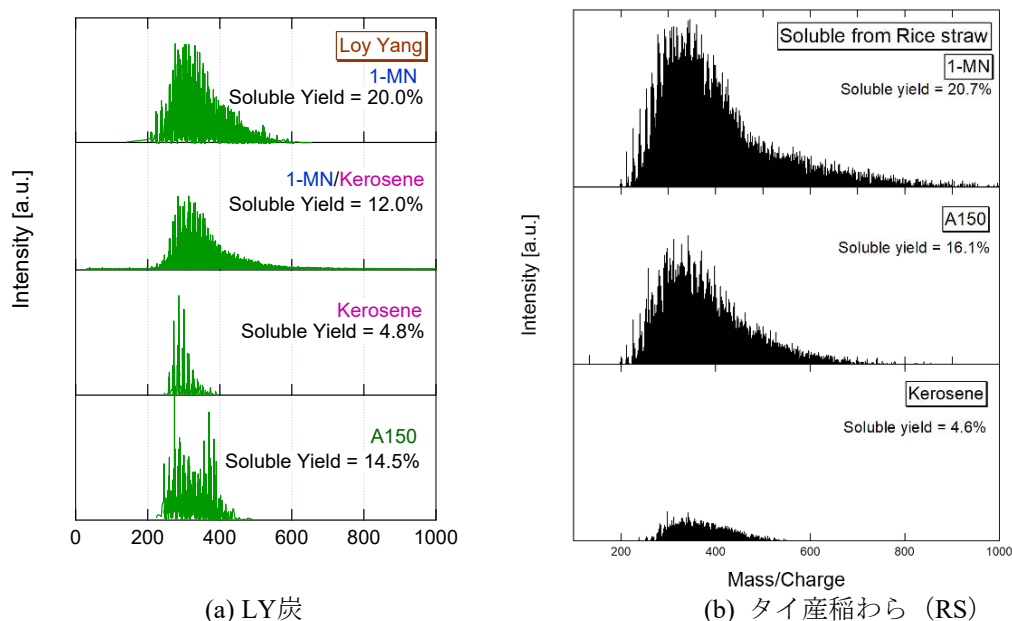


図1-3 Solubleの分子量分布（収率に合わせて全面積を変化させた）に及ぼす溶剤種の影響

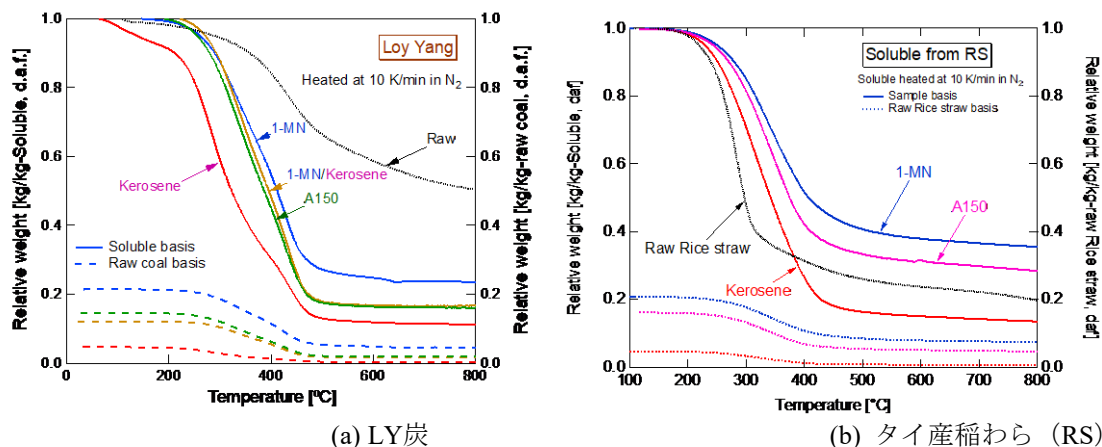


図1-4 種々の溶剤から調製したSolubleの熱重量変化 (TG) 曲線

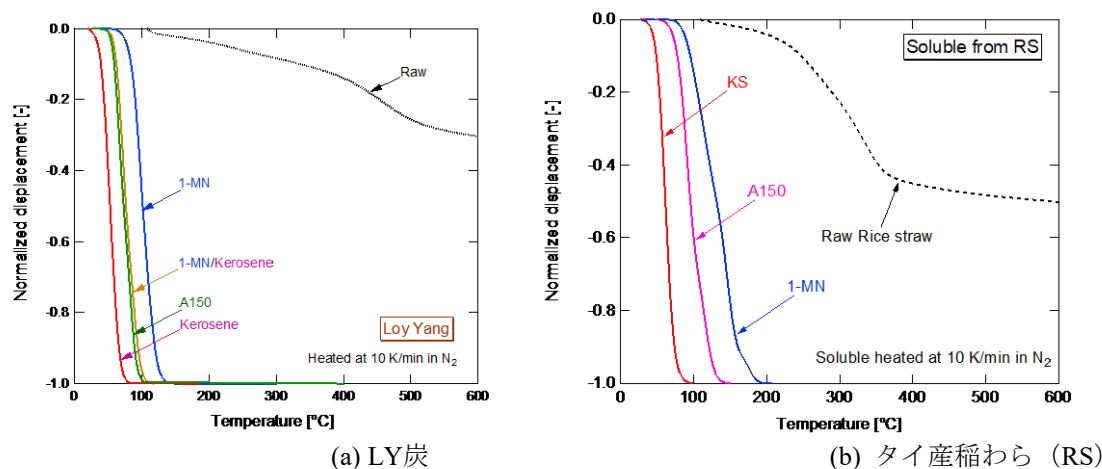


図1-5 種々の溶剤から調製したSolubleの熱機械分析 (TMA) 曲線

2) A150 を用いた溶剤改質法の低エネルギーの操作法の検討

①研究のねらい

本溶剤改質法においては、溶剤と Soluble の分離に要するエネルギーを可能な限り小さくすることが実用化に際して解決すべき一つの課題である。溶剤改質では、溶剤中の Soluble の濃度を飽和濃度以上にできないことと、Soluble の収率を最大化するために、たとえば稲わらでは仕込み原料と溶剤の重量比を 1 対 10 程度の小さな値にする必要がある。その結果、処理後に溶剤中に数%しか含まれない Soluble を回収するために大量の溶剤を蒸留によって取り除く必要がある。それが大量のエネルギーを必要とする原因となっている。溶剤中の Soluble の濃度を可能な限り飽和濃度に近づけるとともに、Soluble と溶剤の分離に要するエネルギーを低下する方法の開発が望まれる。この要求に応える操作法を基礎的実験により検討した。

②実験方法・結果

平成 27 年度までの検討結果から、溶剤改質装置に仕込む原料と溶剤の重量比を 1 対 10 程度に保ちつつ、処理後の溶剤中の Soluble の濃度を可能な限り Soluble の飽和濃度に近づける操作が望ましいと考えられた。種々の基礎的な検討を踏まえて、この矛盾した目的を達成する操作法を考案し、図 1.6 に示すような小規模な基礎的実験によりその妥当性を検討することとした。この考え方の概念は、Soluble そのものも処理溶剤として使えるということ、Soluble と溶剤の混合物から Soluble を回収する操作は数回の溶剤改質操作の後に行う点にある。稲わらと実溶剤として選定した A150 の組み合わせで、この方法の妥当性を検

討した。

まず、8 g の乾燥稲わらと 80 mL の A150 (原料と溶剤の重量比 ≈ 1 対 10)を容量 135 mL のオートクレーブに仕込み、350°Cで 1 時間処理した後に通常通り Residue, Deposit, Liquid を分離する。この操作には大きなエネルギーを要しない。Soluble を含んだ A150 (≈ 80 mL) から 10 mL をサンプリングして、この操作で生成した Soluble の収率と特性値を評価する (実際の操作では取り除いて保管しておくだけでよい)。残りの Soluble を含んだ A150 (≈ 70 mL) に 10 mL の A150 を加えた溶液 (≈ 80 mL) と 8 g の乾燥稲わらを仕込み 2 回目の溶剤処理を行う。この操作を続けて行くことにより、毎回 10 mL の Soluble を含んだ A150 が回収される。たとえば、5 回の操作を繰り返すと、Soluble と A150 の混合溶液が、4 回の操作までに回収した 40 mL と 5 回の操作後に得られた約 80 mL と合わせて約 120 mL 得られる。これを 1 回だけ蒸留操作すれば、5 回の操作で得られた Soluble を回収できる。この間に投入した稲わらは 40 g で、蒸留に供される A150 は約 120 mL であるから、原料と溶剤の重量比が ≈ 1 対 3 の操作を実現できたことになる。この操作により得られた Soluble の収率と特性値が、1 回目の操作で得られる Soluble の収率、特性値と同等であれば、上述の矛盾する目的を達成でき、Soluble と溶剤の分離に要するエネルギーを大幅に低下させることができる。

図 1.7 の(b)~(f)に、10 回の操作を繰り返したときの各フラクションの累積生成量を累積の稲わら投入量を横軸にとって示す。図中の破線は、原点と 1 回目の操作における生成量を結んだ直線を延長したもので、各フラクションの累積生成量がこの直線上にあれば、繰り返し操作によってそのフラクションの収率が影響されないことを示す。まず、ガス生成量に注目すると、各サイクルの累積生成量はほぼ破線上にあり、組成も変化していない。溶剤改質の進行程度は生成するガスの量と組成によって判断できるので、操作を繰り返しても溶剤改質の機構や進行程度はほぼ同じであることを示している。Residue と Liquid の累積生成量も破線とほぼ一致しているの、繰り返し操作により影響されるのは Soluble と Deposit の生成割合のみであることがわかる。~6 回目までは Soluble と Deposit の生成割合はほぼ同じであるが、7 回以上になると Soluble の割合がやや減少する傾向にある。

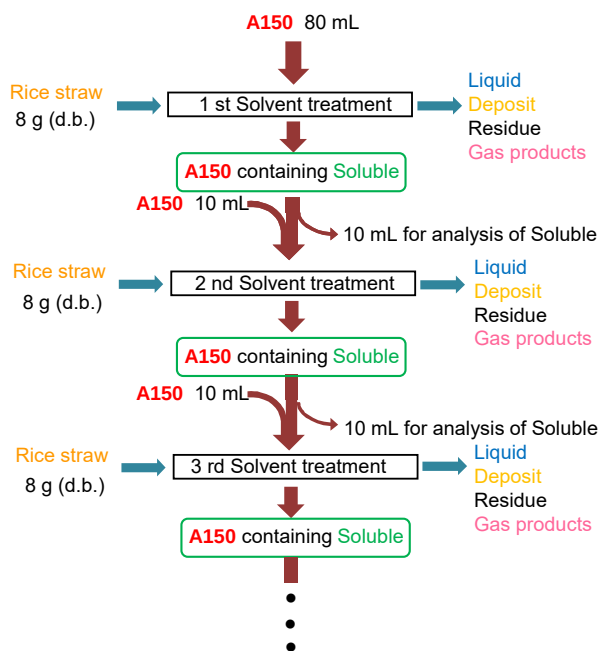


図 1-6 低エネルギー操作を想定した繰り返し実験のスキーム

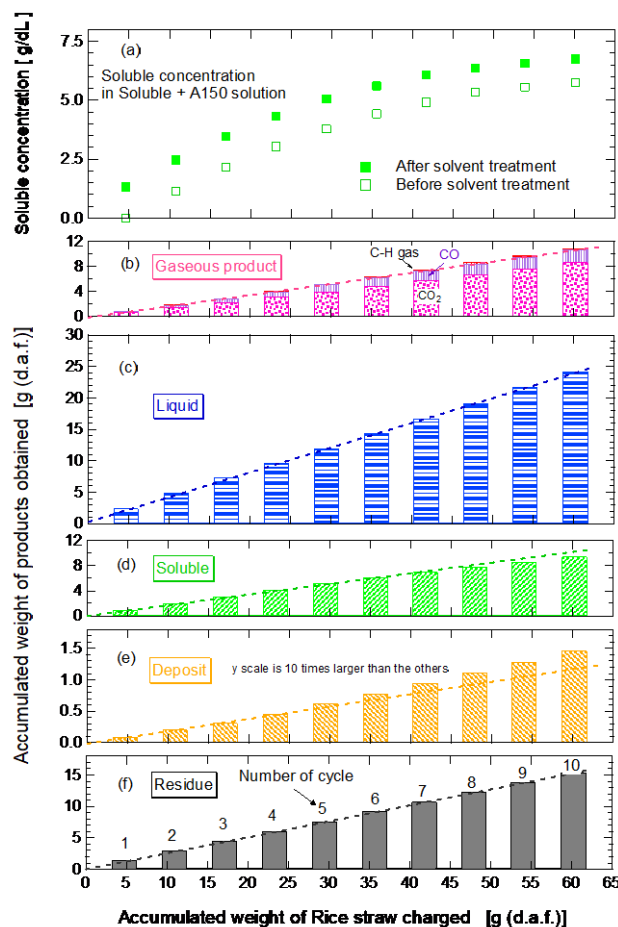


図 1-7 繰り返し実験に伴う溶剤中の Soluble 濃度の変化 (a) と得られた各フラクションの累積生成量 (b~f)

このような結果が得られた理由を、図 1.7 の(a)に示した溶剤改質前後の溶剤 (Soluble と A150 の混合溶液) 中の Soluble 濃度の変化から考察した。図中の溶剤改質後と前の Soluble 濃度の差が各回の操作での Soluble の収率に対応する。1 回目の操作結果より、純 A150 を用いた 1 回の溶剤改質操作で Soluble の濃度は 1.3 g/dL 程度上昇することがわかる。6 回目までは、操作後と前の濃度差は 1.3 g/dL 程度であるが、両者の差は 7 回を超すと少しずつ小さくなる。それは、操作前の Soluble 濃度が回を重ねるにしたがって上昇し飽和濃度に近づいていき、溶解できる Soluble の量が小さくなるためである。この図より、Soluble の飽和濃度は 7 g/dL 程度と想定されるから、操作前の Soluble 濃度が 5.7 g/dL を超すと生成した Soluble のすべてを溶解できなくなる。そのために、7 回を超すと Soluble の収率が低下し始める。この図から、稲わらと A150 の組み合わせでは、6 回程度で操作を打ち切り、それまでに得られた Soluble と A150 の混合液から Soluble を回収すればよいことを示している。この操作によって、48 g の稲わらを 130 mL の A150 で処理したことになり、稲わらと溶剤の質量比は 1 : 2.7 まで大きくすることができたことになる。

次に、生成した Soluble の質についての検討の例として、各回の操作で得られた Soluble の分子量分布を TOF-MS で測定した結果を図 1.8 に、GC-MS による分析結果を図 1.9 に、TMA 曲線を図 1.10 に示す。図 1.8 より、分子量分布には大きな差はみられないこと、図 1.9 より、Soluble 中に含まれる成分は同じだが、回数が増すにつれて各成分の濃度が上昇していく様子が、また図 1.10 より、繰り返し回数が増すにつれて Soluble の融点が若干小さくなることわかる。元素分析や TG 曲線、FTIR スペクトルの測定も実施したが、いずれも繰り返し回数の増加に伴う変化は小さかった。実際の、たとえば 6 回の繰り返し操作の後に Soluble を開始するとすれば、Soluble の中には 5 回までの操作で得られた Soluble も含まれ

ることから、Soluble の特性はこれまで実施していた操作（第 1 回のみの操作）で得られるものと大差ないと判断できる。

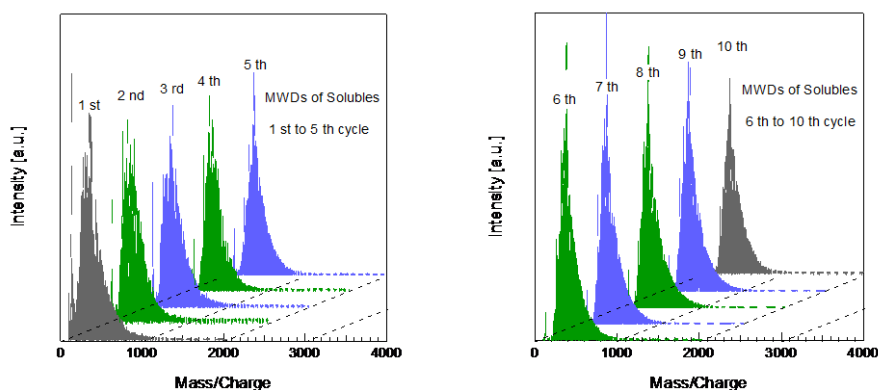


図 1-8 繰り返し実験により得られた Soluble の分子量分布（TOF-MS）

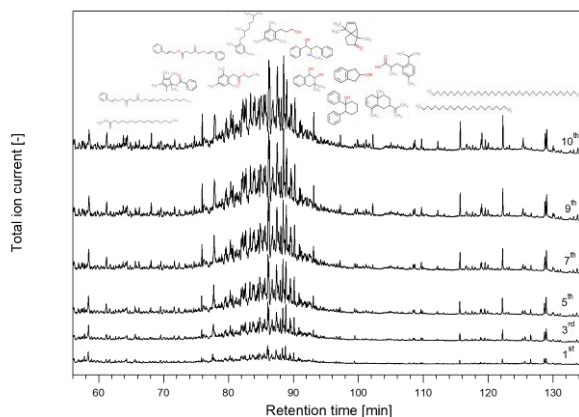


図 1-9 繰り返し実験により得られた Soluble の GC-MS による分析結果（注入量は同じ）

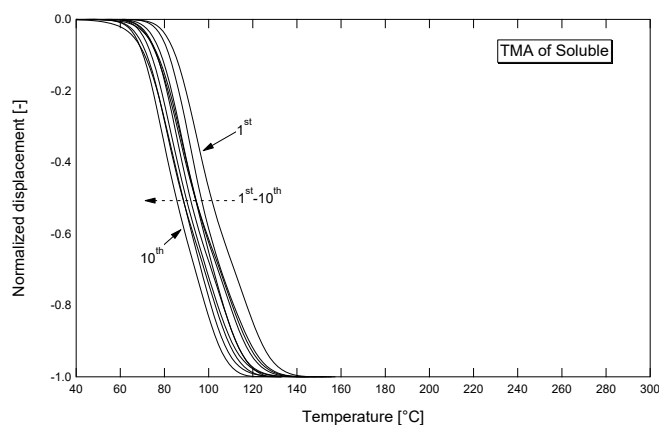


図 1-10 繰り返し実験により得られた Soluble の TMA 曲線

以上より、提案した操作法の妥当性が明らかとなった。付言すると、図 1-10 に示したスキームはあくまでコンセプトを示したものであるので、実際の原料と溶剤の組み合わせに対しては、それに適した操作法を採用すればよい。また、この操作の妥当性は PTT-RTI に導入した半連続装置でも確認する予定である。

(1-2) 溶剤改質炭・溶剤改質バイオマスの自然発火性の評価

① 研究のねらい

課題4では、溶剤改質で得られる固体生成物の溶剤改質炭（STC）、溶剤改質バイオマス（STB）と残渣の固体燃料としての評価を、主として燃焼性とガス化活性の観点から実施している。溶剤改質法は低品位の原料の脱水と高品質化（改質）に有効であるが、固体燃料としての評価には自然発火性の評価がもう一つの重要な検討項目である。従来、自然発火の評価には信頼し得る指標が提案されていなかったが、本プロジェクトにおいて、空気中の酸素との反応による発熱速度に加えて、空気中に含まれる水蒸気の急激な吸着による大きな発熱が自然発火の引き金になることを示し、それらを実評価する手段として、100℃付近での乾燥空気中と湿潤空気中での発熱速度の測定が有効であることを明らかにした。本手法を用いて、タイ産の Mae Moh 炭を含む3種類の石炭から調製した STC と残渣（Residue）の自然発火性を評価した例を記す。表 1-3 に3種類の石炭とそれらから調製した STC と残渣の分析値を示す。LY 炭と MM 炭からの STC と残渣は神戸製鋼所で調製された共通試料である。また、比較試料として、350℃で熱分解して調製したチャー（調製後試料瓶中で1週間程度保存、Stabilized Char と略記）と 350℃で熱分解した後に空気と接触していないチャー（Fresh Char と略記）も用いた。

② 研究実施方法

装置として、100℃近傍で乾燥空気と湿潤空気中での固体試料の反応に伴う重量と発熱速度を同時に測定できる TG-DSC 装置（NETSCH, STA449 F3, 本研究経費で導入）を用いた。10～15 mg程度の試料を JIS 規格に定める 107℃にて窒素中で乾燥した後に、乾燥空気あるいは 60℃飽和蒸気を含む空気を導入して、酸素による酸化による発熱と水蒸気の吸着による発熱速度を測定した。

表 1-3 3 種類の石炭とそれらから調製した STC と残渣の分析値

Sample	Yield [wt%, d.a.f.]	Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]				Proximate analysis [wt%, d.b.]			HHV [MJ/kg, d.a.f.]
		C	H	N	O+S	VM	FC	Ash	
Loy Yang (LY)	-	66.6	4.5	0.5	28.4	50.0	47.8	2.2	23.9
Residue	63.9	77.1	4.2	0.8	18.0	35.1	59.6	5.3	28.9
STC	84.4	78.2	4.9	0.9	14.0	42.4	55.7	1.9	30.9
Stabilized Char	85.5	70.6	4.3	0.6	24.5	-	-	-	25.7
Pendopo (PD)	-	67.5	5.1	0.8	26.6	49.4	38.0	12.6	25.4
Residue	54.3	76.5	4.5	1.2	17.7	40.1	42.4	17.4	29.2
STC	81.3	78.7	5.1	1.2	15.0	41.6	45.8	12.5	31.3
Stabilized Char	81.2	70.2	4.5	0.9	24.4	-	-	-	25.9
Mae Moh (MM)		65.7	6.4	2.4	25.5	40.2	45.0	14.8	23.5
Residue	79.0	74.0	4.1	2.8	19.1	32.5	50.0	17.5	25.5
STC	92.7	79.8	4.9	2.7	12.6	34.8	49.1	16.1	27.1

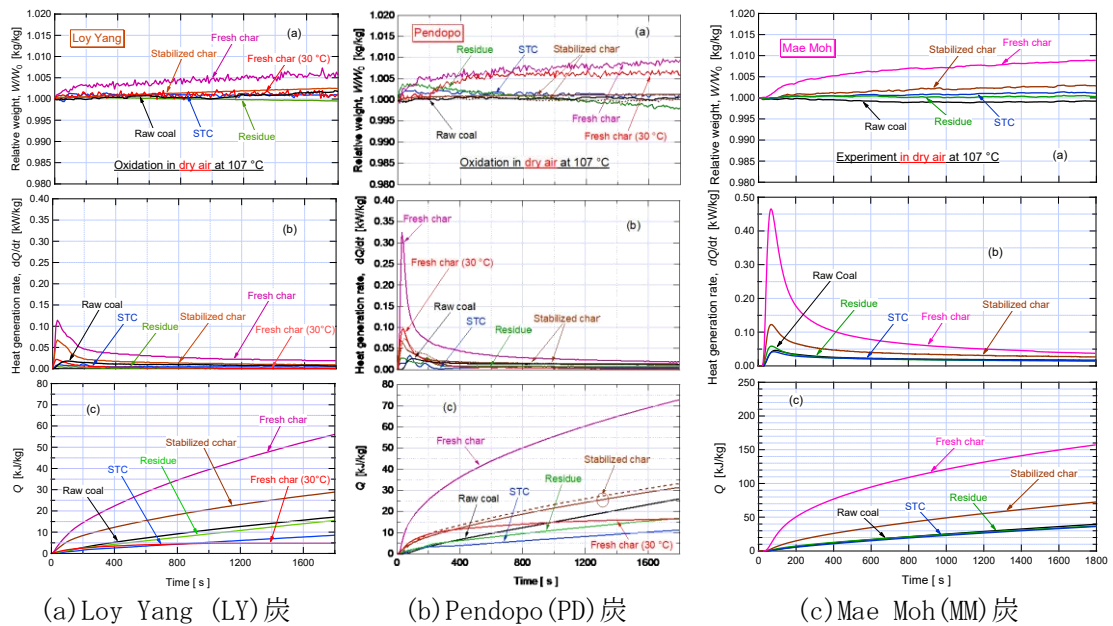


図 1-11 原料褐炭, STC, 残渣, チャーの乾燥空気との反応による重量変化と発熱速度

図 1-11 に、3 種類の石炭について原炭 (Raw coal), STC, Residue, Stabilized Char, ならびに Fresh Char を 107°Cにおいて乾燥空気と反応させたときの重量変化と発熱速度の経時変化を示す。図より、重量の増加は、Fresh Char 以外は最大でも 0.02%以下と非常に小さく、重量変化からは原炭と STC, Residue の自然発火性の差はわからない。累積発熱量に注目すると、STC, Residue の値は Stabilized Char や Fresh Char より格段に小さく、Mae Moh 炭以外は原炭の値よりも小さい。Mae Moh 炭の場合は、原炭, STC, Residue の発熱量はほぼ同じであった。これらの結果は、STC と Residue の乾燥空気との反応性は Stabilized Char や Fresh Char よりも格段に小さく、原料褐炭と同等か若干小さいことを示している。

図 1-12 は同じ試料を 60°C飽和蒸気を含む空気と接触させた際の重量変化と発熱速度の経時変化を示す。乾燥空気中とは異なり、大きな重量増加と発熱速度が乾燥された。ガス流れを窒素に切り換えると重量減少と吸熱が観測されることより、重量増加と発熱の大部分は水蒸気の吸着によるものと判断された。STC と Residue の重量増加と発熱速度は原料褐炭

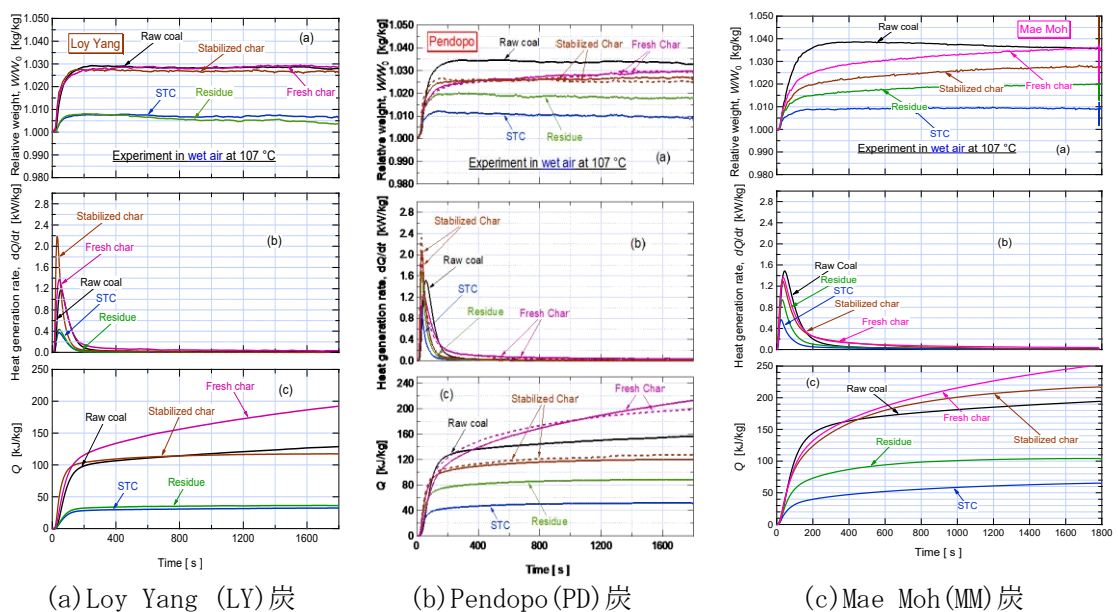


図 1-12 原料褐炭, STC, 残渣, チャーの湿潤空気との接触に伴う重量変化と発熱速度

や Char の 1/3 程度であり、溶剤改質によって水蒸気の吸着が大幅に抑制されることがわかる。両図の結果から STC と Residue の自然発火性は原料褐炭や Stabilized Char, Fresh Char よりも格段に小さいと結論できる。このように、タイ産の Mae Moh 炭を含めて、提案した溶剤改質法が自然発火性の抑制に非常に効果的であることが明らかになった。種々のバイオマス廃棄物についても同様の結果が得られており、提案した溶剤改質法が脱水、改質に加えて自然発火の抑制にも有効であることが明らかになった。

京都大学グループのまとめ

溶剤改質法に実際に用いる溶剤として、安価でかつ PTT で製造されているアルキル置換ベンゼン (A150) とケロセンの可能性を 1-MN と比較対照させて検討した。その結果、Soluble が目的生成物の場合は A150 が、溶剤改質炭／溶剤改質バイオマス (STC／STB) が目的生成物の場合はケロセンが使用できることを明らかにした。これにより実用溶剤を選定することができた。

中間評価でタイ産の石炭を用いた検討がないとの指摘を受けた。それに応えるために、神戸製鋼所ではタイ産の褐炭である Mae Moh 炭から大量の Soluble, STC, 残渣を共通試料として調製し、関連機関に配布した。京大グループは、STC と残渣の自然発火性の評価と、Soluble からの炭素繊維製造の可能性を検討した。前者の検討では、STC, 残渣ともに原炭に比べて自然発火性が 1/3~1/2 程度と低く、Mae Moh 炭に対しても溶剤改質法が自然発火性の抑制に非常に有効であることを明らかにした。後者についても、Mae Moh 炭 Soluble を原料として、炭素繊維を製造するための前処理法を確立できた。また、Mae Moh 炭 Soluble からも中空の炭素繊維が製造できることを明らかにした。

当初計画では想定されていなかった新たな展開

昨年度より、溶剤改質炭／溶剤改質バイオマス (STC／STB) と残渣の自然発火性の評価を実施している。

神戸製鋼所グループ

研究題目：低品位炭およびバイオマス廃棄物の改質技術実装化概念の構築

① 研究のねらい

低品位炭およびバイオマス廃棄物の溶剤改質技術実装化概念の構築を狙いとし、具体的には溶剤改質プロセスの工業化イメージとしてのプロセス概念を構築し、社会実装化にむけた支援を行う。

平成 25 年度から平成 28 年度上期に至る中間期間においては、稲わらおよび低品位炭の溶剤改質試験を行い、各連携機関へ向けた必要サンプルの製造を行うとともに、これらの試験を通じプロセス概念構築に向けた物質収支データを蓄積してきた。また、タイ国 PTT に設置予定の溶剤改質半連続試験装置によるバルクサンプル製造に向け、招聘されたタイ国技術担当者へのオートクレーブ試験操作技術移転のサポートを、神戸製鋼所内の実験設備を使用して行ってきた。更に、溶剤改質半連続試験装置の設計仕様を具体化することにより、プロセス設計に繋がるプロトタイププラントとしての社会実装の起点構築をねらった。

平成 28 年下期から平成 29 年度においては溶剤改質半連続試験装置の詳細設計、製作およびタイ国 PTT-RTI 現地での装置立ち上げと実験の実践指導を助勢し、タイ国内でのバルクサンプル製造体制の整備を支援した。平成 30 年度より実験結果を基にしたプロセス条件に沿って、10t/d 規模の原料処理能力を有するパイロットプラントの概念設計については、全体の研究進捗内容を踏まえ、平成 30 年 12 月末のプロセス提示を目指し、活動中である。

② 研究実施方法

(a) サンプル製造および物質収支の把握

稲わらおよび PTT 提供の低品位炭を原料とし、1-MN を溶剤として 10L 規模の高温高压抽出濾過装置を用い、連携機関に向けた抽出生成物 (Soluble, Deposit) および抽出残渣 (Deposit) の製造を行ってきた。また、5L 規模の回分式オートクレーブを用い、物質収支の把握を行い、生成物 (ガス、水、油分、Soluble, Deposit, Residue) の収率を定量化してきた。これに加え、3L 規模の回分式沈降試験装置を用い、抽出残渣 (Residue) の沈降挙動を解析し、固液分離操作としての沈降分離法適用の可能性を検討した。図 1-13 にサンプル製造に用いた高温高压濾過装置およびサンプルの製造スキームを示す。

(b) プロセス概念構築と半連続装置仕様検討

原料の溶剤改質操作で生成する油分 (Distillate, 自生留分) を溶剤として循環させるプロセスを主眼とし、5L 規模のオートクレーブを用い、稲わらの改質条件下で生成する分解油の化合物構成と収率を GC-MS 分析等により調べた。半連続式溶剤基質試験装置の仕様については、類似する神戸製鋼所所有設備の各種知見を元に装置フローを検討するとともに、新たに得られた収率構成や生成油分の化合物構成を元に蒸気圧変化を検討し、設計条件を決定し、装置の基本設計を行い仕様書案として京都大学に提案した。

装置の詳細設計と製作にあたっては、京都大学の入札で選定されたベンダーの詳細設計と製作を支援、さらには現地での装置立ち上げと実験の実践を通じ、PTT-RTI へのハンドオーバーを行った。

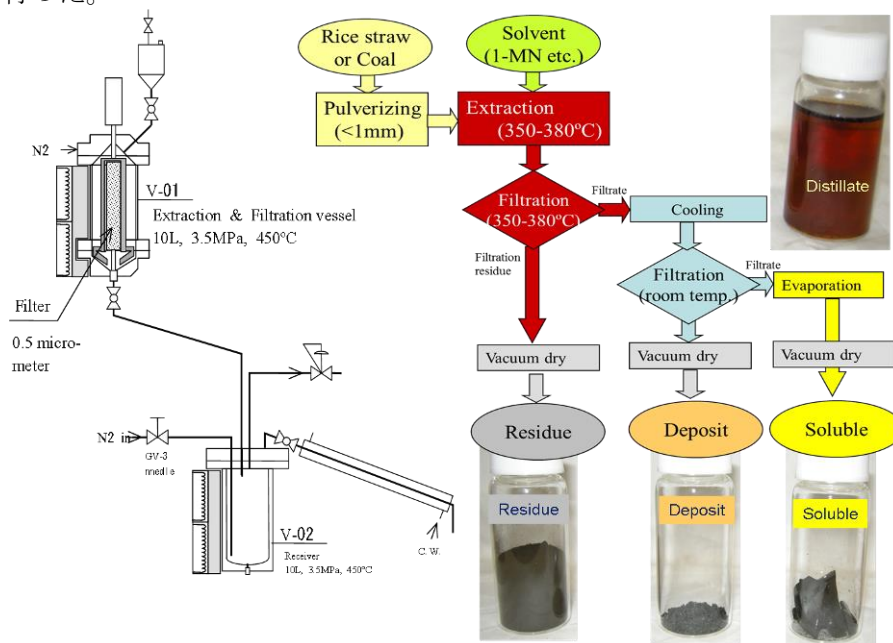


図 1-13 10L 高温高压抽出濾過装置とサンプル製造スキーム

③ 当初の計画 (全体計画) に対する成果目標の達成状況とインパクト

(a) サンプル製造と収率構成

稲わらおよび PTT 提供の低品位炭の溶剤改質サンプル (Soluble, Deposit, Residue) を製造し、所定量の改質サンプルを連携研究機関に提供してきた。表 1-4 に、製造した溶剤処理サンプルの分析結果を示す。

表 1-4 製造した溶剤改質サンプルの分析値

sample	yield [wt% daf]			ultimate analysis					Atomic ratio	
		ash [wt% dry]	VM [% daf]	C [% daf]	H [% daf]	N [% daf]	S [% daf]	O diff [% daf]	H/C [-]	O/C [-]
Rice straw	100.0	10.5	80.2	47.5	6.3	0.5	0.1	45.6	1.60	0.72
Residue	19.5	37.3	39.0	80.3	5.3	1.2	0.2	13.0	0.79	0.12
Deposit	2.8	1.3	41.2	81.7	5.7	0.1	0.1	12.4	0.84	0.10
Soluble	15.8	0.1	73.0	86.6	6.9	0.8	0.3	5.4	0.96	0.05
PTT Coal	100.0	4.7	49.2	71.8	5.2	1.3	0.9	20.8	0.86	0.22
Residue	69.5	6.1	35.7	74.4	4.1	14.0	0.9	6.6	0.66	0.19
Deposit	4.4	0.2	47.9	80.8	5.4	1.3	0.7	11.8	0.79	0.11
Soluble	16.5	0.0	77.4	82.8	7.4	0.6	0.7	8.5	1.07	0.08
Mae Moh Coal		14.8	47.2	69.5	4.7	2.6	4.2	19.1	0.81	0.21
Residue	79.0	17.5	39.4	77.6	4.2	2.9	4.2	11.1	0.65	0.11
Deposit	1.4	2.3	44.9	81.2	5.2	3.0	1.8	8.9	0.77	0.08
Soluble	12.2	0.0	70.4	83.1	6.9	1.7	1.8	6.5	0.99	0.06
STC	92.3	16.1	41.5	81.0	4.9	2.8	4.1	7.2	0.72	0.07

図 1-14 に、低品位炭（PTT Coal）と稲わら（国産）の溶剤改質処理における収率構造を比較する。PTT Coal の転換率（100-Residue yield, %）は低く、70%(daf)程度が残渣として残る。また、表が示すように、Mae Moh 炭の場合は更に低く、80%(daf)程度が残渣として残る。両方の炭種とも固液分離で無灰化された改質炭製造の原料には不向きであるが、固液分離を伴わない STC 炭（溶剤処理炭）としての改質処理の場合、表が示すように酸素含量が 1/3 程度に低下するなど溶剤処理改質炭としての活路が有望と考えられる。図が示すように、稲わらと収率構造を比較すると、生成成分の構成が大きく異なり、両者を扱い得る同一のプロセスを設計することは困難であり、プロセス対象の絞り込みが必要であることがわかった。

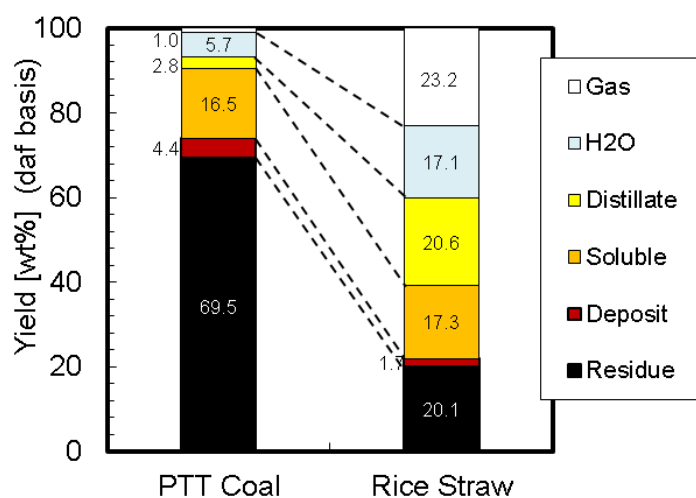


図 1-14 PTT 提供炭と稲わらの溶剤改質処理における収率構造の比較（1-MN, 350℃）

(b) プロセス概念構築と半連続装置仕様検討

a) 循環溶剤の平衡組成に関する基礎検討

溶剤改質プロセスの概念構築としてまず重要となるのは溶剤設計である。本検討では外部より補填することなく溶剤を循環させるプロセスを念頭に置いた。スラリー調製、加熱、抽出、固液分離、溶剤回収といったプロセス操作の過程で溶剤の化学変化や損耗といったロスは避けられないので、溶剤の完全循環においては原料からの自生留分を溶剤として循環する必要がある。溶剤循環成立の必要十分条件としては、プロセスロス considering 十分な量の自生留分が生成することと、その自生留分が十分な溶解力を有することである。これまでの試験を通じて、石炭、稲わらともに自生留分の量的な条件はクリアできると判断される。質的な条件としては自生留分の組成が問題となる。石炭を原料とする場合はナフタレン環構造を有する 2 環芳香族が主成分であり、十分な溶解力を維持することが既往の研究で分かっているが、稲わらを原料とする場合、その自生留分の組成は不明である。プロセス概念構築においては操作圧力や機器の材質の目処を得る上で、循環溶剤としての自生留分の成分構成が重要である。稲わらの溶剤改質過程で生成する自生留分の化合物構成を GC-MS 等の方法で調べた結果、主に含酸素環状化合物で占められ、一部は 2 環芳香族のような縮合環構造を有する化合物の生成も示唆された。1-MN 中で稲わらを溶剤処理したときの回収留分の内、1-MN 以外の化合物を自生留分の組成とし、この組成を平衡溶剤のモデル組成として調製し、この平行溶剤モデル中での稲わら抽出率を 1-MN の場合と比較した結果を図 1-15 に示す。これら化合物で構成される溶剤モデルは稲わらに対して 1-MN 以上の溶解力を示し、平衡溶剤としての質的な条件を満たすことが明らかとなった。

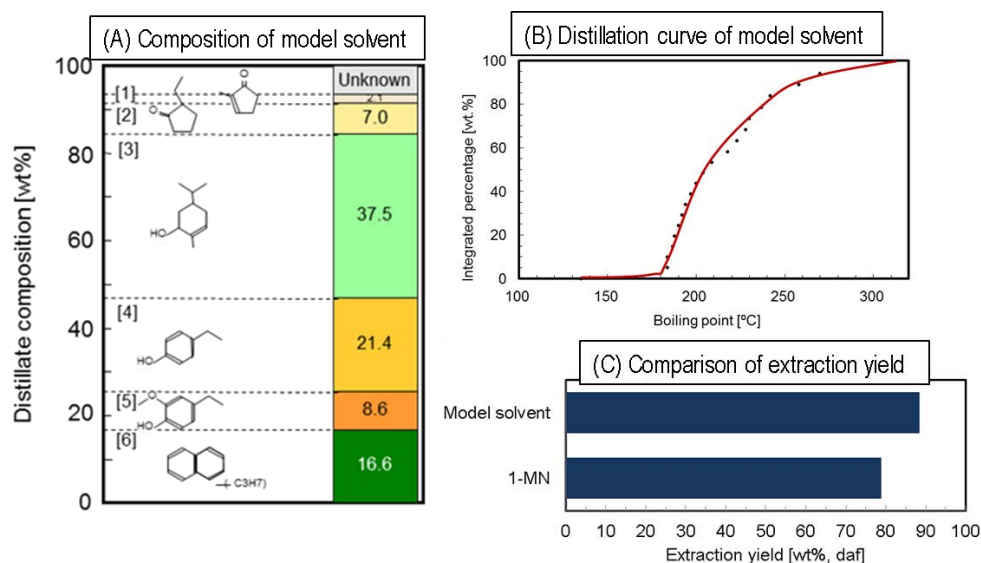


図 1-15 1-MN 中処理における稲わら自生留分の組成(1)と蒸留曲線(2)および 1-MN との抽出率の比較

なお、ここで得た自生留分の構成は 1-MN 中処理で生成した 1-MN 以外の化合物の構成であり、特に 2 環芳香族については稲わら由来ではなく、1-MN 自身が稲わらの熱分解に起因するラジカルとの相互作用で転化した可能性が考えられた。そこで、稲わら単味から生成する熱分解油の成分構成を把握する目的で、テトラリン中 450°C で処理しても反応しないと報告されているジフェニルエーテル(DPE)を用い、DPE 中で稲わらを加熱処理して生成する熱分解油の収率と組成を調べた。図 1-16 に、DPE 中処理における稲わら自生留分のガスクロチャートと主な化合物の構成割合を示す。DPE 中の処理においては抽出率が 80wt.%daf と上記 1-MN 中処理と同等であり、また Distillate 収率は 15wt%daf (1-MN 中で 20wt%程度)であった。自生留分構成成分としては、主に含酸素環状化合物とナフタレン環構造を有す

る2環芳香族であり、2環芳香族は30%以上を占めており、平衡溶剤は稲わらに対して高い溶解能力を維持できるものと推察された。

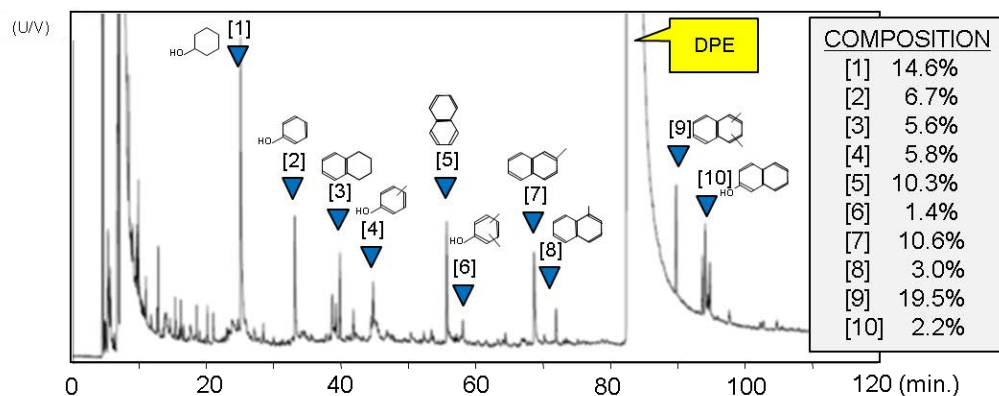


図 1-16 DPE 中処理における回収油分のガスクロチャートと主要成分の構成割合

b) 半連続式溶剤改質実験装置の概念設計と製作

得られた収率構造（図 1-14）および自生留分組成（図 1-5 および 1-16）から半連続式溶剤改質実験装置の設計条件および主要機器の材質を決めた。処理条件としては当初予定の 350℃ に対して 400℃ まで対応できる事とし、耐腐食性を考慮し主要機器の材質を SUS316 とした。また石炭処理に対して稲わらの処理においては水の生成量が多く、また自生留分も低沸点側の成分が増えるので、設計圧力を 10MPa とした。これは石炭処理に比べ 5 倍以上となる。更に、実験装置としての機動性と安全性を具備する設計条件およびフローを検討した。また、海外への輸送や現地での設置が容易なよう、装置は 20ft コンテナに収まるスキッドモジュールとして組み込んだ仕様書案を作成し、京都大学に提案した。図 1-17 はスキッドモジュール化後の装置組立概念図である。

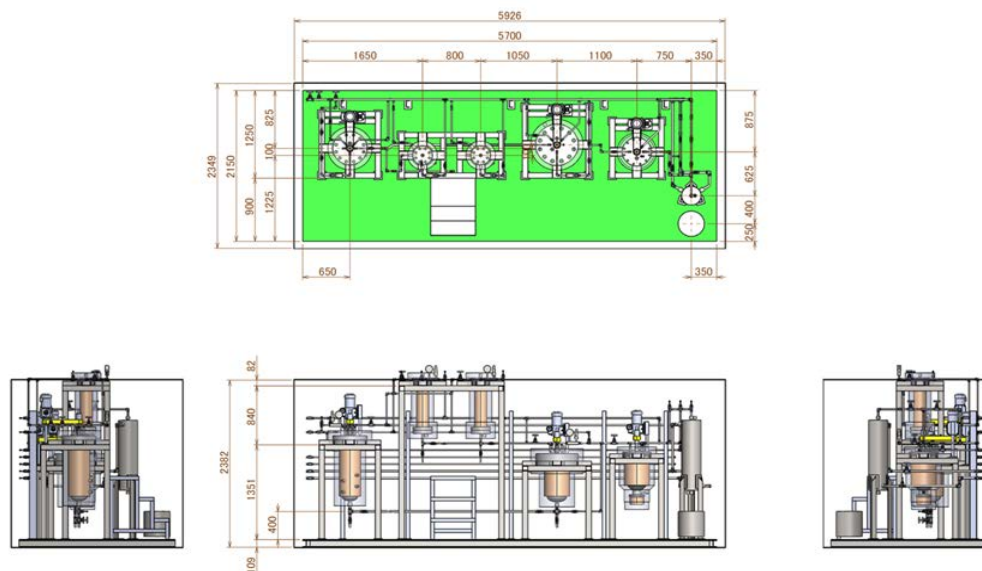


図 1-17 PTT に設置予定の半連続式溶剤改質装置スキッドモジュール化後組立概念図（計画図面）

装置の詳細設計と製作は京都大学が入札で選定したベンダーが実施、神戸製鋼所グループは詳細設計図面や機器仕様諸のチェックや改定指示を行いながら本体は 2017 年 8 月に完成した。図 1-18 に装置の簡易フロー図を示す。

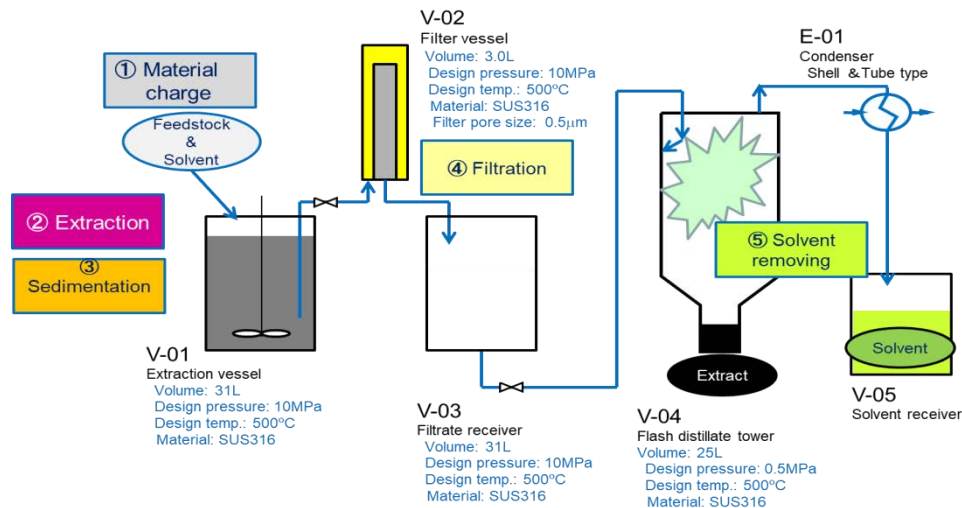


図 1-18 半連続式溶剤改質試験装置簡略フロー図

原料と溶剤は V-01 でスラリー化され、攪拌しながら所定温度、時間で加熱処理された後、攪拌機を止めることで固形分が沈降する。所定時間静置した後清澄層液を差圧で引き出し、呼び径 $0.5\mu\text{m}$ のメッシュ径を有す筒型フィルターを仕込んだ濾過槽、V-02 へ送られ、濾液を V-03 で受ける。V-01～V-03 間は高压領域であり、径内圧を一定に保持して生成水を連続的に外部に抜き出す構造を有す。V-03 で受けた改質液は高温状態で常圧下にあるフラッシュ蒸留槽、V-04 へ送られ大部分の溶剤を分離する。そのまま単蒸留器として加熱して残った溶剤を引き離し、抽出物を得る設計とした。

装置は当初スキッドモジュール化して 20 フィートコンテナに収める構想だったが、作業スペースも含めて機器配置を検討した結果、モジュールは 2 基分に大型化した。写真 1-1 は PTT-RTI 実験棟に設置、PTT 側にハンドオーバーした時の装置全景写真である。



写真 1-1 半連続式溶剤改質試験装置 PTT-RTI 設置後の全景写真

c) 10t/d パイロットプラントの概念設計

本プロジェクトで得られた知見に基づき、10t/d 規模のパイロットプラントの概念設計を行った。これは、本プロジェクトの成果を商業化するために、既に工業化されている技術を組み合わせて化学プロセスとしてまとめるための概念を提案するものであり、本成果

の社会実装への取り組みの一つと位置付けられる。パイロットプラントはプロセスの工業化、すなわち商業規模のプラントを設計するための第一歩である。上述の半連続装置は個々の工程操作が回分式で、研究用サンプルの製造を目的とした装置であるのに対し、パイロットプラントは一連の溶剤改質操作を連続的にを行い、プロセス全体として改質物が連続的かつ安定的に製造できることの実証と、大型プラントの設計データを取得することを目的に建設、運転される。ただし、現段階では詳細設計に要する材料物性や連続操作における最適な操作条件および機器の仕様検討に関わる検討実績が不十分であるので、経験的知見を含めたプロセスイメージ（概念設計）であることを注記しておく。

c)-1 パイロットプラントの目的

- ・溶剤改質生成物の連続製造技術開発及び連続製造の実証
- ・自生油による溶剤循環の成立と性状安定性の確認
- ・大型プラント設計用データの取得
- ・溶剤改質生成物の用途開発実証にむけた大量サンプルの製造
- ・プロセス従事技術者の養成

c)-2 目標

- ・安定的な連続製造時間 **700 時間**（一ヶ月）以上の達成と技術パッケージの作成

c)-3 プラント規模

原料供給量 **10 t/d**（乾燥ベース）とし、これに **6 倍量**の溶剤を用いて溶剤改質を実施する。プラント規模は、準商業機 (**1,000~2,000 t/d**) へのスケールアップ可能な最小規模（最小予算で建設可能）として、実機と同一型式の機器、配管（流れ状態）、計装仕様が選定可能であり、スケールアップデータがある程度採取可能なことを前提に決定した。この規模であれば、例えば **1 インチ**あるいは **1.5 インチ**規格のチューブで機器を連結すると、**1~3 m/s**程度のスラリー流速が得られ乱流状態を維持できるので、粒子沈降による配管閉塞のリスクが抑えられるとともに対流伝熱による効率的な熱交換が可能になり、プラント操業の安定性を確保できる。

c)-4 建設場所

タイ国内で石油精製施設あるいは用役の供給設備や排水処理施設が整う大型研究施設内に **50 m × 60 m** 程度の面積を有す敷地に建設する。バッテリーリミットとしては、ユーティリティ（工業用蒸気、空気、窒素、天然ガス、水、電気等）の受け入れ設備からプラント本体および排ガス、排水、廃液処理施設への送り出し設備までであり、敷地内には計電装ルームやワークショップ、予備品倉庫を含めた建物も建設される。また、**6 m**程度の保安空地も兼ねた道路を周囲に敷設し、防消火設備も完備する必要があると考えられる。また、原料や製品のストックヤードあるいは倉庫も別途必要となる。

c)-5 原料

稲わらを原料とする。原料は、別の施設で乾燥、切断、粉碎されペレット状に成型されたものを受け入れることとする。成型物中の水分は **10 wt%**程度を想定する。表 **4-2** に原料として想定したタイ産稲わらおよび半連続溶剤改質装置の烏煙店結果から推定した生成物の収率と分析値を示す。これらの値を元に、連続操作での物質収支を検討する。なお、稲わらの場合 **Deposite** の収率が少ないので、1 段の抽出操作で得られる抽出物（**Soluble + Deposite**）を **Extract** と表して **Soluble** 相当品として取り扱う。また、出発溶剤は本プロジェクトの検討結果に基づき、石油精製プラントの副製品である **A150 (176℃ < 沸点 < 220℃**，ベンゼン環構造の化合物が主成分) を用いる。

表 1-4 原料(タイ産稲わら)の分析値と生成物の収率および分析値

		unit	Feed stock	Product		
			Rice straw	soluble	Deposite	Residue
Yield ¹⁾		wt% daf	100	17.3	2.6	15.7
Proximate analysis	Moist	wt%	10.00	-	-	-
	Ash	wt% db	15.33	0.10	15.33	13.80
	VM	wt% daf	78.27	66.15	66.27	59.64
Ultimate analysis	C	wt% daf	47.50	83.62	83.89	74.40
	H	wt% daf	6.33	6.74	5.58	5.21
	N	wt% daf	0.90	1.31	1.64	2.01
	S	wt% daf	0.12	0.27	0.05	0.22
	O (差分)	wt% daf	45.15	8.06	8.84	18.16
Physical property						
	Heat value (gross)	kcal/kg	3730	8700	6870	4300

※ db: dry basis, daf : dry, ash free basis

1) Results using batch type high temperature filtration unit

c)-6 プロセスフローと物質収支

図 1-20 にパイロットプラントのプロセスフロー図 (Process flow diagram, PFD)を示す。プロセスは、下記 4 つの主要工程からなり、溶剤循環に必要な付属タンクを#500 として PFD 上に加えている。

① 100 section (#100); 粉砕、スラリー調製、脱水工程

② 200 section (#200); 抽出、固液分離工程

③ 300 section (#300); 沈降槽 Overflow (抽出液)からの溶剤回収工程

③ 400 section (#400); 沈降槽 Underflow (抽出残渣スラリー)からの溶剤回収工程

表 1-5, 1-6, 1-7, 1-8 に、それぞれの工程の PFD に示した stream point◇での流体の状態、流れ量を表す物質収支表を示す。

c)-7 プロセスの説明

表 1-5～1-8 の物質収支表に従い、工程の説明と機器の仕様概要を以下に記す。

	工程の説明	主要な機器の仕様概要
#100	【#100 スラリー調製/脱水工程の説明】	
1	乾燥、粉砕、成型された稲わら原料を M-101 にて解砕 (Dp<3mm 程度) し、スクリーンを経て原料ビン(Y-102)に貯め、秤量ビン(Y-103)へコンベア輸送する。原料はロータリーバルブ等でスラリー調製槽(V-102)へ定量フィードし、6 倍量の溶剤と混合してスラリー化される。ここで溶剤は V-501 からの循環溶剤であり、V-101 で受けた後 90℃程度に加熱(E-101)してからスラリー化される。さらにエバポレーター(E-102)で加熱され水を蒸発させる。E-102 は多管式熱交換器であり、熱源はスラリー予熱器(H-201)の排熱から製造される高圧蒸気または定圧蒸気を充てる。Vapor Slurry Separator (V-103) で	機番: V 容積,DP 設計圧,DT 設計温度,コメント
2	付着水の 90%程度を蒸発させて分離するが、同時に溶剤の 3%程度も水に同伴すると推算され、油水分離器(V-105)で回収する。	Y-102:20m ³ 6hr 分 V-102:1.5m ³ ,0.02MPa,90℃ (τ=0.5hr 程度) V-103:1.5m ³ ,0.05MPa,140℃ (τ=0.5hr 程度) E-102: Shell & Tube (Area: 10m ² 程度)
3		

	脱水スラリーは P-103 を経て高圧ポンプ P-201 へ送液され、10MPa 程度まで昇圧される。	
#200 1	【#200 抽出/固液分離工程の説明】 #200 は溶剤改質プロセスの根幹となる工程である。ここでの重要因子は温度と時間であり、製造物の品質と収率に大きな影響をおよぼす。抽出温度 350°C、抽出時間 1 時間を設定する。溶剤の蒸気圧を考慮するとここでの操作圧は 2MPa 程度で十分と考えられるが、バイオマスを原料とするので抽出温度 350°C で生成する水は投入する稲わらの 15wt% 程度に達する。このため、生成水を抽出槽から連続的に蒸発分離させる必要がある。この蒸気に溶剤が同伴して系外に抜き出されるが、その量を抑えるために本プロセス検討では 10MPa まで昇圧することとした。この場合でも溶剤の 10wt% 程度は同伴すると推算される。なお、この操作圧での操業は半連続装置で実施し、順調な操作ができた。	P-201: Diafram pump 0.02MPa→ 10MPa Ope. 3m³/hr, 135°C (DP: 15MPa, DT: 200°C) H-201: Fired heater, 135°C → 350°C, V-201: Extractor 3.8m³, 12MPa, 380°C (τ=1.0hr) S-201: Settler Di 2m, H 3m? 10m³, 12MPa, 380°C
2.	P-201 で昇圧されたスラリーは直火で配管を加熱する fired タイプの予熱器(H-201)へ送液され、135°C →350°C に加熱されて抽出槽(V-201)で抽出処理される。V-201 より沈降槽(S-101)に送液されたスラリーは Overflow (OF)と Underflow (UF)に定量分配される。OF の清澄性を維持するために槽内の液上昇速度を 1m/hr 以下に抑える断面積と、UF への未溶解分(Residue)の濃縮を進めるため、UF 領域のスラリー滞留時間 2hr 程度を確保する槽高さを要する。なお、UF 中の Residue 濃度は 36wt% 程度、固形分の分離効率は 90% と仮定する。	
3	OF へは微細な未溶解成分 (Residue) が抽出液に同伴する。これらを除くするために Overflow はフィルターユニット(F-201A/B)を通して濾過し、抽出物中の Residue 濃度を 0.2wt% 以下に低減させる。フィルターは限界濾過式とし、固形分でいっぱいになったところで切り替える。濾過残渣は回収して#400 のドライヤーへ搬送し Residue と溶剤を回収する。	
#300 1	【#300 Overflow からの溶剤回収工程】 沈降槽から排出される OF 並びに UF は、何れも高い温度 (350°C) と圧力 (10MPaG) を有しており、この流体エネルギーを利用して常圧下へフラッシュすることにより、高い効率で溶剤を分離することが基本的に可能である。しかし、単なるフラッシュ操作のみでは不十分である。OF についてはフラッシュ塔 (V-301) 底部から BTM を抜き出して熱媒で加熱して再度フラッシュする加熱循環方式とし、この段階で 99% の溶剤を分離する。更に -0.05MPaG 程度の減圧を行い後段に薄膜蒸留塔(V-302)を設置して溶剤	V-301: No1 Flasher 1.6mD×2.5mh 6.1m³ 0.3MPa, 300°C (Flash 10MPa→0.2MPa, 350°C→250°C) V-302: Film evaporator 要実験
2		

	(沸点として 220℃程度以下の蒸留可能留分)を完全に分離するシステムを構築する。薄膜蒸留塔についても熱媒で加熱して減圧下、溶剤の蒸発と流動性を確保できる 200℃程度の温度を維持する。溶剤が除去された Extract は V-302 より熔融状態で抜き出され、水中へ滴下して冷却固化しフレーク状として出荷される。	
#400	【#400 Underflow からの溶剤回収工程】 UF スラリー中の溶剤濃度は OF に比べ圧倒的に少なく、フラッシュ時の自己顕熱でほぼ 98%の溶剤が蒸発して粉状の Residue が得られる。	V-401: UF Flash drum 0.3MPa, 300℃ (Flash 10MPa→0.2MPa, 350℃→250℃)
1		
2	残留溶剤を完全分離する目的で後段にスチームチューブドライヤーを配置して溶剤を完全に分離回収する。ここでは微細な粒子が蒸発した溶剤に相当量同伴すると思われる、高温仕様のバッグフィルターで完全に回収する。	H-401: Steam Tube Dryer with Screw Feeder, Knocker,
#500	【#500 溶剤タンク】 それぞれの溶剤回収工程、ドライヤー、バッグフィルター等から蒸発した油分(Distillate)が得られ、循環溶剤タンク(V-501)に集められる。これは回収した溶剤と自己生成油分であり、循環回数が増すにつれ成分は自己生成油分のものと置き換わり、最終的に平衡溶剤となる。この油分の収率は 18wt%(d.b.)に達し、プロセスの主要生成物となるので、循環に要しない過剰分は V-502 に貯め置き、製品として出荷される。	V-501: Recycle solvent storage tank, 20m³ V-502: Product oil storage tank, 20m³

c)-7 連続操作での製造規模と収率および課題

表 1-8 に示したように、10 t/d で乾燥稲わらを処理すると、**Soluble** 相当の抽出物 (**Extract**) が 1.3 t/d, 油分が 1.8 t/d, 残渣が 3.9 t/d 得られる。用途開発用試料の提供量としては十分であると考えられる。商業機の経済性は、プラント規模、製品用途、製品価値、市場規模で判断される。なお、今回の検討で、**Extract** の収率は 13.1 wt% (d.b.) となり、回分式操作で得られた収率 17.8 wt%に対して 74 %程度に減少した。これは、沈降槽スラリーを構成する液相中に溶解している **Extract** が残渣の一部として排出されるためである。このロス分を減らすには、液相の溶解成分濃度を減らす、すなわち溶剤濃度を増やす、あるいは **Underflow** のスラリー濃縮度を増加させる必要があり、研究上の課題となる。当然プラントの経済性を向上させるには、最も価値が高い抽出物の収率を増加させることが重要であり、プロセス操作条件の最適化に加え、有望な原料の選定も課題となる。商業プラント建設に向けては、本検討に加えて、排熱回収設備、非定常状態やトラブル時に発生する **slop** の処理工程、ならびに補機類の検討も必要となる。すなわち、商業化に向けてはなお継続的な研究開発の推進が不可欠となる。

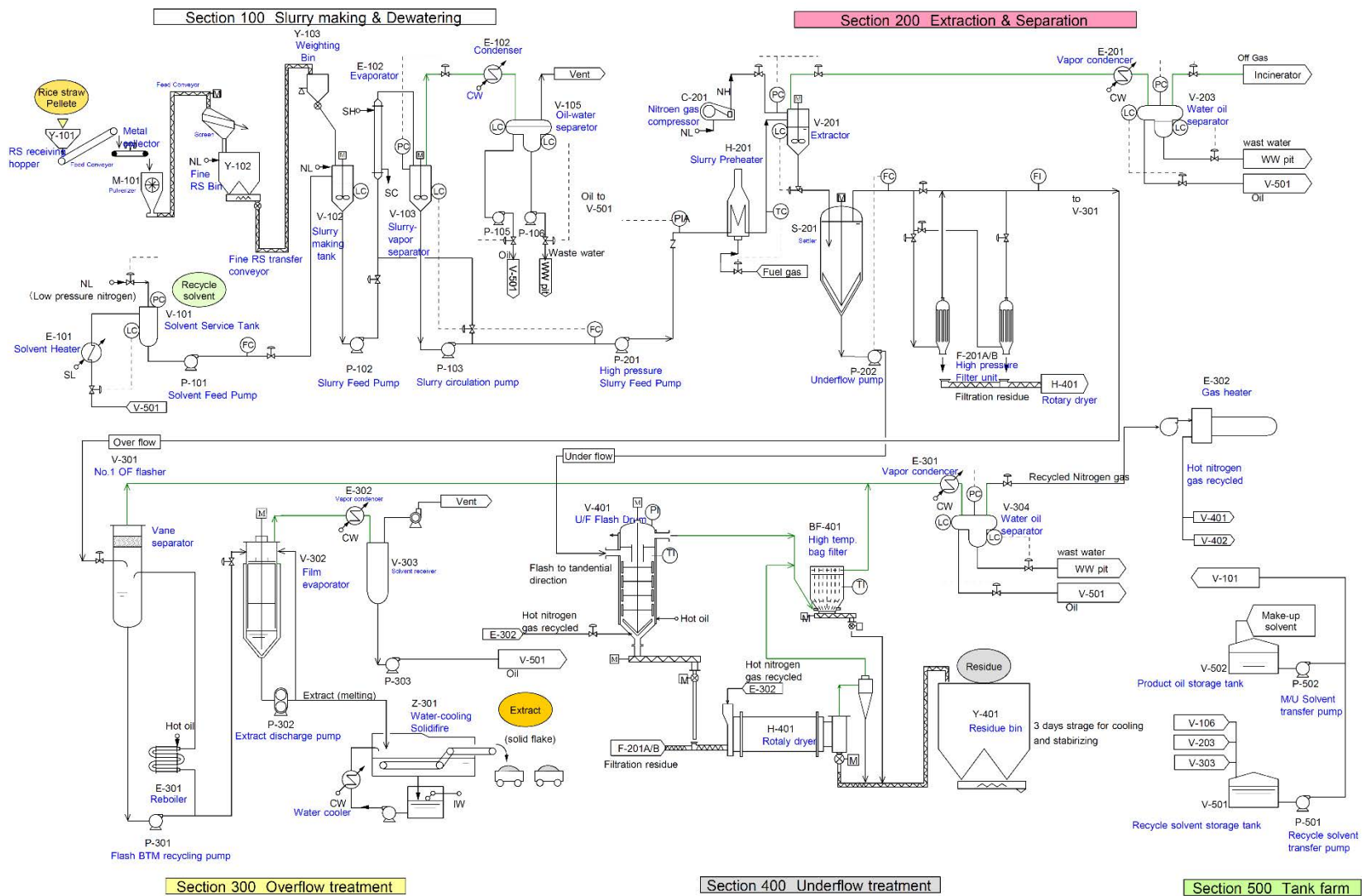


図 1-20 稲わら溶剤改質 10t/d パイロットプラントのプロセスフロー図

表 1-5 原料(タイ産稲わら)の分析値と生成物の収率および分析値

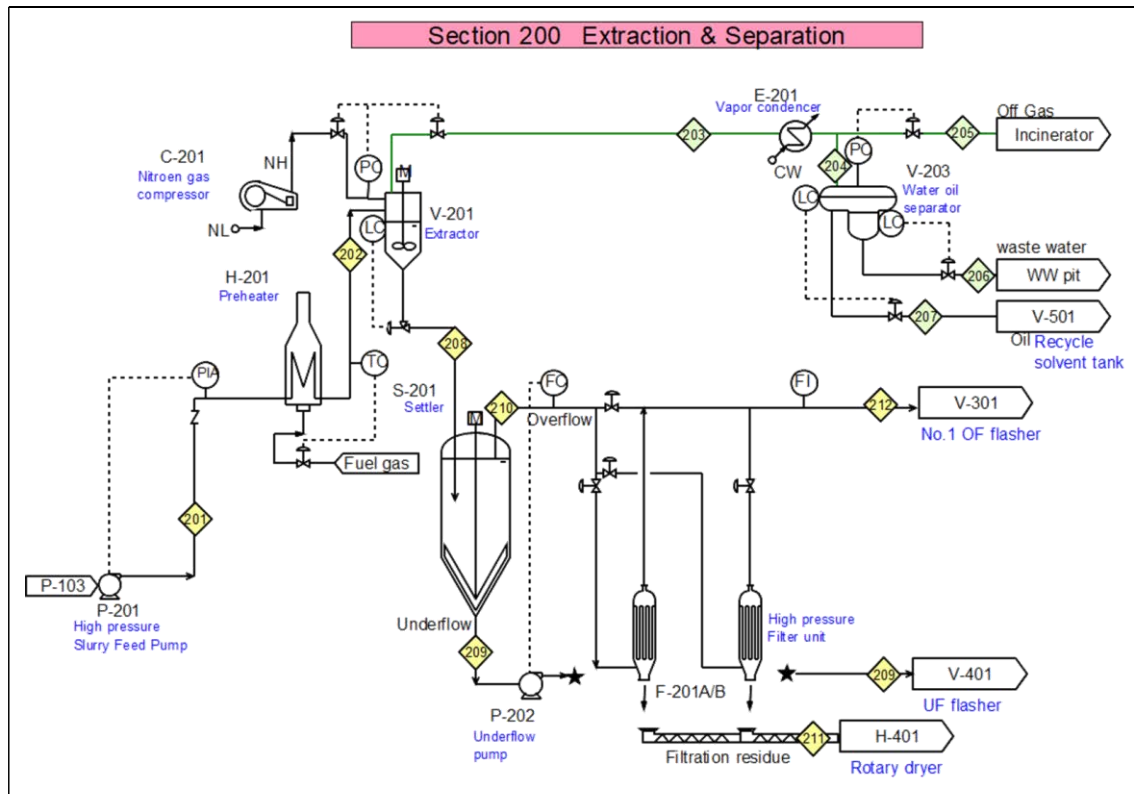
		unit	Feed stock	Product		
			Rice straw	soluble	Deposite	Residue
Yield ¹⁾		wt% daf	100	17.3	2.6	15.7
Proximate analysis	Moist	wt%	10.00	-	-	-
	Ash	wt% db	15.33	0.10	15.33	13.80
	VM	wt% daf	78.27	66.15	66.27	59.64
Ultimate analysis	C	wt% daf	47.50	83.62	83.89	74.40
	H	wt% daf	6.33	6.74	5.58	5.21
	N	wt% daf	0.90	1.31	1.64	2.01
	S	wt% daf	0.12	0.27	0.05	0.22
	O (差分)	wt% daf	45.15	8.06	8.84	18.16
Physical property	Heart value (gross)	kcal/kg	3730	8700	6870	4300

※ db: dry basis, daf : dry, ash free basis

1) Results using batch type high temperature filtration unit

表 1-6 #200の物質収支

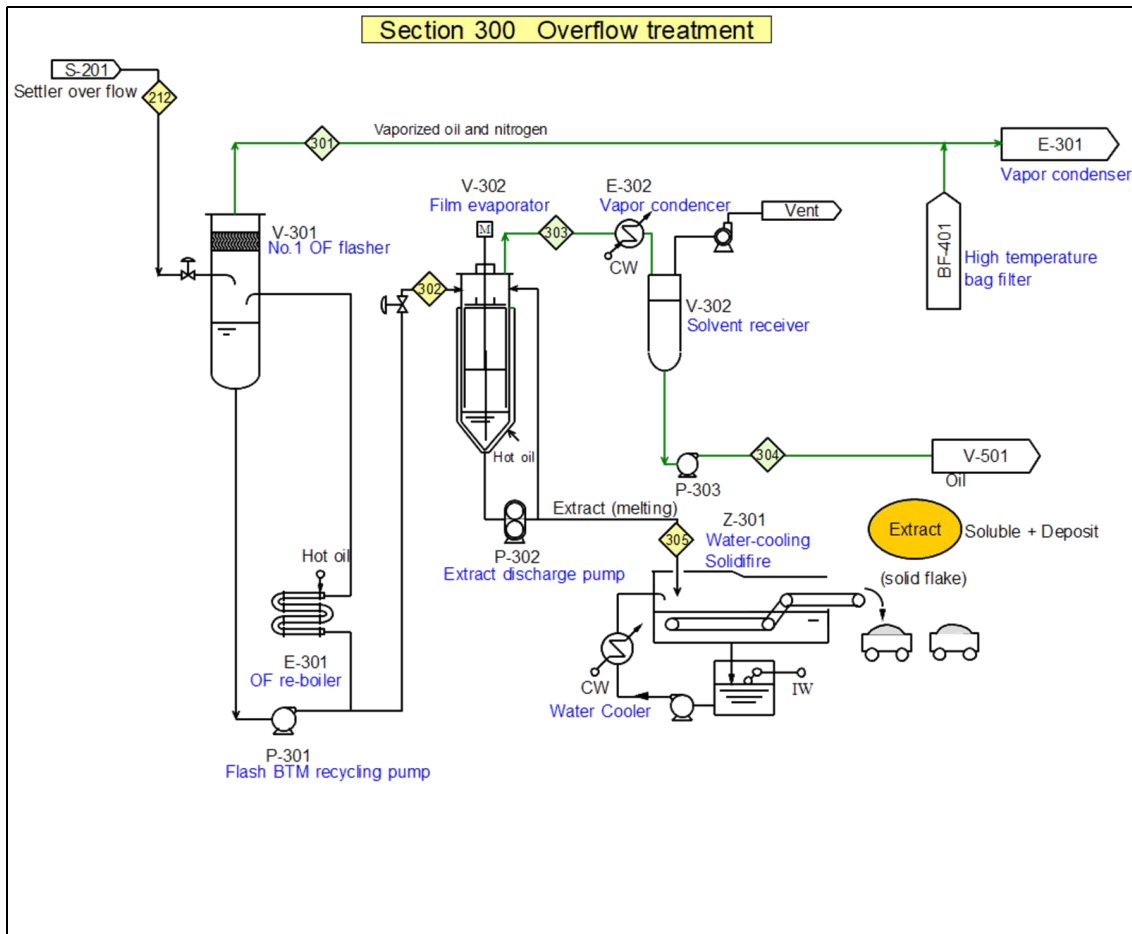
Material balance of #200



Stream Point		201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212
Phase		Slurry	Mix	Vapor	Liquid	GAS	Liquid	Liquid	Slurry	Slurry	Vapor	Solid	Liquid
Temperature	oC	135	350	300	40	40	40	40	350	350	350	40	350
Pressure	MPaG	10.00	10.00	0.05	0.05	0.03	0.00	0.00	10.00	10.00	10.00	0.00	10.00
Total Mass Rate	kg/hr	2846.30	2846.30	380.60	380.60	65.64	64.98	249.98	2465.69	382.59	2083.10	19.13	2063.97
Rice straw (organic matter)	kg/hr	352.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Extract	kg/hr	0.00	62.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	62.82	6.65	56.17	1.58	54.59
Residue (organic matter)	kg/hr	0.00	89.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	89.29	80.36	8.93	8.93	0.00
Ash	kg/hr	63.75	63.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	63.75	57.38	6.38	6.38	0.00
Water	kg/hr	4.63	64.98	64.98	64.98	0.00	64.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Solvent (Distillate)	kg/hr	2425.00	2499.82	249.98	249.98	0.00	0.00	249.98	2249.84	238.21	2011.63	2.25	2009.38
Gas (CO, CO2, C1-C4)	kg/hr	0.00	65.64	65.64	65.64	65.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Rem.		Dewatered slurry feedstock	Yield wt% of Extract: 17.8 Res.: 25.3							Solid conc in UF=36wt% UF discharging		Solid conc. in filtration residue is regarded 90wt%	

表 1-7 #300の物質収支

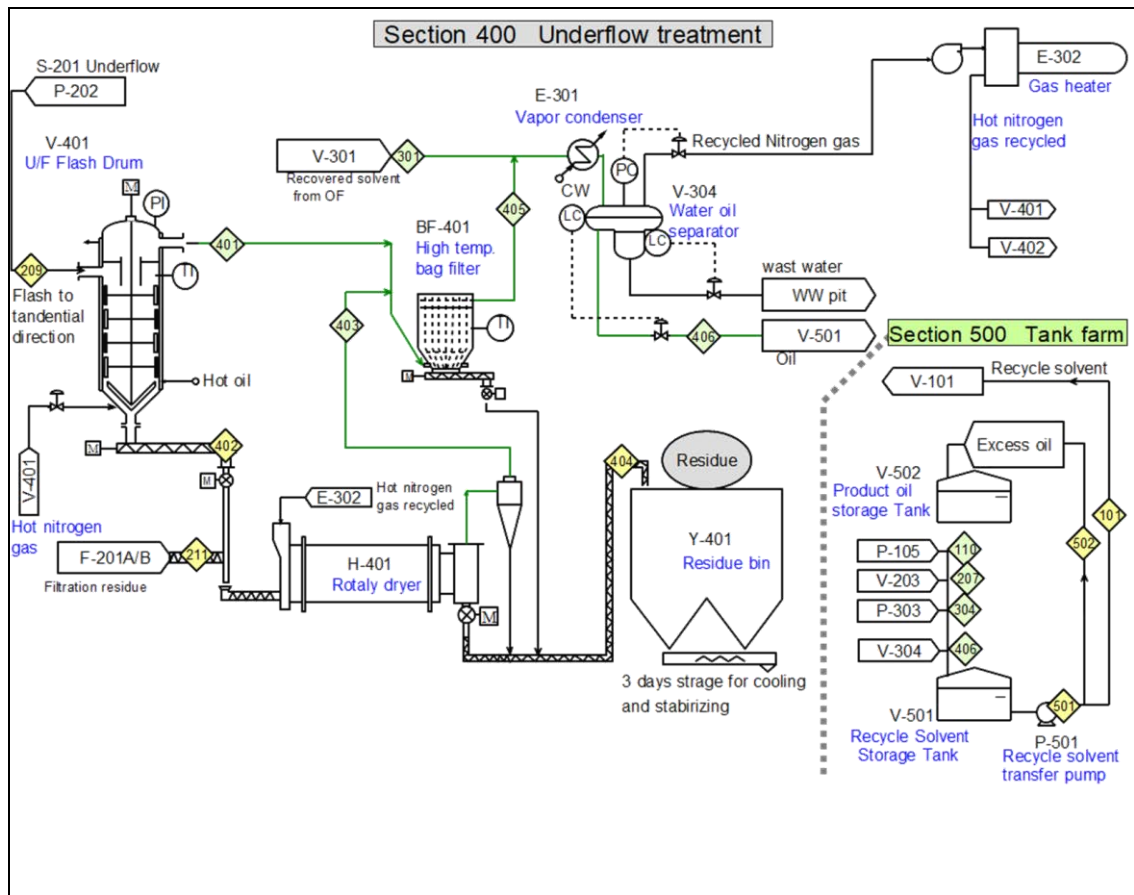
Material balance of #300



Stream Point	212	301	302	303	304	305						
Phase	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid						
Temperature °C	350	250	250	200	40	200						
Pressure MPaG	10.00	0.20	0.20	-0.05	0.00	0.00						
Total Mass kg/hr	2063.97	1991.19	72.78	18.20	18.20	54.59						
Rice straw kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
Extract kg/hr	54.59	0.00	54.59	0.00	0.00	54.59						
Residue (kg/hr)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
Ash kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
Water kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
Solvent (kg/hr)	2009.38	1991.19	18.20	18.20	18.20	0.00						
Gas (kg/hr)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
Rem.												

表 1-8 #400, #500 の物質収支

Material balance of #400 & #500



Stream Point	401	402	403	404	405	406	501	502	Production quantity and yield from this plant		
Phase	Vapor	Solid	Vapor	Solid	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid			
Temperature	220	220	220	210	220	40	30	30			
Pressure	MPaG	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0	0.00			
									Feedstock	10.00	100.0
Total Mass	kg/hr	233.45	149.15	7.01	161.27	240.46	2231.64	2574.82	Product sum.	10.00	100.0
Rice straw	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Extract	1.31	13.1
Extract	kg/hr	0.00	6.65	0.00	8.23	0.00	0.00	0.00	Residue (including ash)	3.87	38.7
Residue	kg/hr	0.00	80.36	0.00	89.29	0.00	0.00	0.00	Oil (b.p. < 220°C)	1.80	18.0
Ash	kg/hr	0.00	57.38	0.00	63.75	0.00	0.00	0.00	Water	1.45	14.5
Water	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Gas	1.58	15.8
Solvent	kg/hr	233.45	4.76	7.01	0.00	240.46	2231.64	2574.82	Gas detail		
Gas	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	CO	0.31	3.1
									CO2	1.23	12.3
									C1-C4 gases	0.04	0.4
Rem.		98% of solvent will be recovered		100% of solvent will be recovered							

④ カウンターパートへの技術移転の状況

半連続式溶剤改質試験装置の現地設置および運転支援を行った。

装置のタイ国内での設置、立ち上げ、実験実施の全体実績スケジュールを表 1-9 に示す。本表に示すように、装置が 2017 年 10 月 6 日に PTT 到着してそのまま設置工事を実施、故クミポン国王のご葬儀関連行事終了後、再度訪タイし、11 月のほぼ全日程を装置立ち上げと運転支援を実施し、2017 年 11 月 24 日 PTT-RTI メンバーによる実験の無事終了とサンプル製造をもって、半連続式溶剤改質装置技術移転の達成とした。

表 1-9 半連続式溶剤改質試験装置現地立ち上げ、実験の行程

week date	September, 2017				October, 2017					November, 2017				
	1st week 1-9 (on the sea)	2nd week 10-16	3rd week 17-23 (arrived at BKK)	4th week 24-30 (Customs)	1st week 1-7	2nd week 8-14	3rd week 15-21	4th week 22-28	5th week 29-31	1st week 1-4	2nd week 5-11	3rd week 12-18	4th week 19-25	5th week 26-30
Event					Piping work	Electrical work	function check			Demonstration				
PTT (Anurak party)			Arrived at PTT-RTI		Installation work					Installation	Operation			
Kyoto univ. (Mura party)					Supervising					Supervising	Supervising			
Toyo Koatsu (Masuhara party)			Inspection 10/6		Installation in structure and function check					Handover				
Kobe Steel (Okuyama party)					Supervising					Check	Supervising			
						10/12			10/31		11/6	11/13	11/22	11/24
					Piping complete Electric supply complete					Hand over Function complete of each equipment				

現地での取り組み内容について以下に記述する。まず、PTT-RTI、ベンダーと協力して 10 月中に装置を組み立てて設置し、ヒーターやモーターといった単一機器の機能確認を終えた。その後、11 月上旬までの 2 週間の中で、装置の機能チェックと PTT-RTI オペレーターへの装置分解、組み立て、メンテナンス作業のトレーニングと、溶剤を用いたオペレーショントレーニングを実施した。PTT-RTI には石油精製関係の高温高压反応試験装置や、バッチ式の溶剤改質試験装置が存在し、これらのメンテナンスやオペレーションにも精通しており、独自の SOP も作成している。よって高压ガス設備や危険物の取り扱い上の問題もなく、作業はスムーズに進んだ。ただし、頻繁な装置分解が伴う研究なので高所作業に対する安全対策（手すりの設置や、安全帯、防具の装着）や、装置分解時に内液が暴露することで発生する臭気対策（局所排気装置の増強）については PTT として独自に実施することを確認した。また、毎日の作業前には必ずオペレーション会議のほかに安全会議、危険予知訓練を実施することを強く要請するとともに、PTT による SOP 作成、リスク管理対策の参考となるよう、我々が事前に検討したリスクアセスメントの結果を PTT 側に手渡し、ハンドオーバーした。写真 1-2 に容器開放、保守トレーニングの状況と、写真 1-3 には毎日実施した作業ミーティングや危険予知訓練の状況を示す。



写真 1-2 容器開放および保守トレーニングの状況

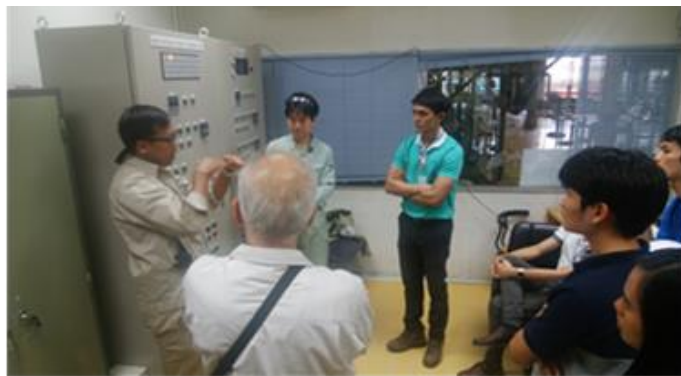


写真 1-3 日々の作業ミーティングおよび安全に関わる危険予知訓練の状況

次に、最終的なデモンストレーション、言い換えれば本技術の社会実装の第一弾として、稲わらを原料に溶剤改質炭 (Soluble) の製造試験を行った。ここではすべてのオペレーションを PTT-RTI のオペレーターが実施することを主眼とし、原料の仕込み、気密試験、加熱抽出、高温濾過、溶剤回収、サンプル回収の一連の実験作業を実施した。粉碎した乾燥稲わらは非常に嵩高く、必要量を反応器に仕込むのは至難であるが、JGSEE で試作した稲わらブリケット（ガス化用原料）は緻密に圧縮されており、これを使うと容易に反応器に仕込むことができた。写真 1-4 にブリケット仕込みの状況、写真 1-5 に V-04 から回収した溶剤分離後の改質サンプルの写真を示す。本実験により、所期の実験フローで溶剤改質サンプルが製造できることを確認した。今後は装置および試験方法の最適化あるいは安全な試験体制の確立に向けてさらなる議論や検討が必要であるが、PTT-RTI スタッフによるバルクサンプル製造の体制が構築された。



写真 1-4 稲わらブリケットの仕込み状況



写真 1-5 回収した Soluble サンプル

- ⑤ 当初計画では想定されていなかった新たな展開
別になし。

(3) 研究項目 2 : 「溶剤改質」と「高効率脱硫・改質」によるバイオマスから新規 Bio-fuel 製造への本改質法の適用性の検討

秋田大学グループ

研究題目：低品炭・バイオマス由来液体燃料の高効率脱硫

①研究のねらい

「溶剤改質」を用いて石炭やバイオマス廃棄物を高収率でクリーンな燃料や化学原料に変換する技術の確立に関する研究の一環として、溶剤改質物中の硫黄含有量を極力低減する手法を開発する。

②研究実施方法

タイ産の石炭ならびにインドネシア産の石炭や稲わらを用いて、1-MN による改質物の調製をおこなうとともに改質物に含まれる硫黄量を温和な条件下で効率的に低減する方法を開発した。具体的には、石炭の溶剤改質による改質物の調製、溶剤改質に伴う硫黄の分配挙動の把握、XANES による石炭ならびに改質物中硫黄形態の定性ならびに定量分析、イオン液体による改質物からの有機硫黄の抽出除去、液相酸化処理による石炭からの硫黄の事前除去技術の開発を行った。

③当初の計画（全体計画）に対する現在の進捗状況

当初の計画に沿って、予定通り研究が進捗した。

- ④ 当初計画では想定されなかった新たな展開
特になし。

25-27 年度までの成果

(1) 溶剤改質における硫黄の分配

JGSEE に設置されたオートクレーブを使用し、1-メチルナフタレン（1-MN）を用いて溶剤改質実験を行った。実験条件は、石炭と 1-MN 混合比 1:20（重量比）、温度 350℃、保持時間 1h とした。Table 1 に原炭ならびに各種溶剤改質物の硫黄含有量を示す。Mae Moh 炭では、無機硫黄が他炭種より多く含まれることから Residue の硫黄含有量が 3.9%と高い値となり、Soluble には有機硫黄のみが含まれ 2.1%となった。Mae Tan, PTT とともに Soluble の硫黄量は原炭とほぼ同程度となった。

(2) XANES による硫黄形態の分析

石炭ならびに溶剤改質物中に含まれる硫黄形態の分析は、高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリー、ビームライン 11B を用いて Sulfur K-端 X 線吸収構造解析 XANES により行った。図. 2-1 に、測定結果の一例として Mae Moh 炭の吸収スペクトルを示す。また図中には、各種硫黄モデル物質の吸収スペクトルも併せ示した。原炭中に含まれる各種硫黄の解析結果を、Table 2-1 に示す。XANES スペクトルを用いた硫黄化合物の定量分析は、G. Huffman と F. Huggins らの方法 (*Energy & Fuel*, 1991, **5**, 574) を参考にして行った。すなわちモデル硫黄化合物の吸収スペクトルを組み合わせた最小自乗法により試料の XANES スペクトルのフィッティングを行った。

表 2-1 原炭および溶剤改質物中の硫黄 [wt%, d. b.]

Sample	Raw coal	Soluble	Residue	Deposit
Mae Moh	4.4	2.1	3.9	-
Mae Tan	1.5	1.3	0.9	0.8
PTT	0.5	0.6	0.6	0.3

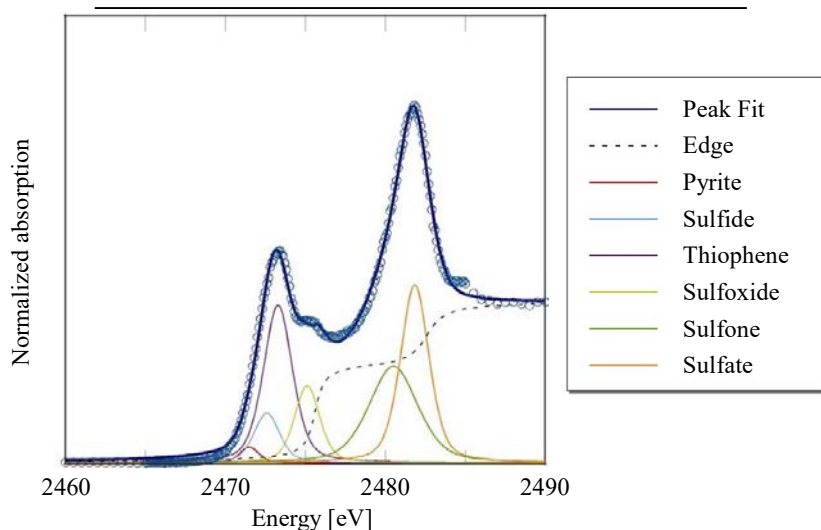


図 2-1 Mae Moh 炭の Sulfur K-edge XANES スペクトルと形態の定量

それぞれの石炭原炭中の形態別硫黄分布ならびにそれら原炭から得られた Soluble、Residue、Deposit 中の硫黄形態の割合を、表 2-2 に示した。Residue 中には、黄鉄鉱硫黄が多く含まれており、一方有機硫黄はチオフェンと硫酸塩から成ることが分かる。また Soluble 中の硫黄はすべて有機硫黄であり、とくにチオフェンが殆どであることが明らかとなった。

(3) 硫黄化合物選択性イオン液体の合成

イオン液体の調製は、窒素気流中、氷浴を用いてジアルキルサルフェートをトルエン中のアルキルイミダゾールに添加することにより行った。この混合溶液を 1 時間攪拌させた後静置して二層に分かれた上層部のトルエンを除去し、下層のイオン液体を回収した。本研究では、アルキル基の種類を変えることにより 5 種のイオン液体を調製した。これまでの研究結果より、モデル試料を用いたジベンゾチオフェンの抽出率は、ブチルメチルイミダゾリウムエチルサルフェート BMIMeSO₄ > ジエチルイミダゾリウムエチルサルフェート EEIMeSO₄ > エチルメチルイミダゾリウムエチルサルフェート EMIMeSO₄ > エチルメチルイミダゾリウムメチルサルフェート EMIMMeSO₄ > ジメチルイミダゾリウムメチルサルフェート

MMIMMeSO₄ の順であった。そして試料の多段階抽出によりジベンゾチオフェンは抽出回数に応じて直線的に減少することが明らかになった。次に、これらイオン液体を用いて Soluble 中の有機硫黄を選択的に抽出することを試みた。イオン液体と Soluble を一旦混合すると、両者を分別することが困難となる傾向にあったが、合成したイオン液体の中で MMIMMeSO₄ だけは、抽出操作後にイオン液体と Soluble を分離することが可能であることが分かった。MMIMMeSO₄ は昇温時に 100℃付近で固体から液体に相変化し、一方、降温時には 55℃付近で相変化を起こし一気に液体から固体に変わる。図 2-2 に、室温下の固体状ならびに 100℃以上での液体状の MMIMMeSO₄ を示す。また図 2-2 の下部には、MMIMMeSO₄ と Soluble を混合したときの状態を示す。120℃以上では均一に混合された溶液の状態であるが、室温下では液体の MMIMMeSO₄ と固体の Soluble の二相が観察される。

表 2-2 各種試料炭の原炭ならびに改質物中の形態別硫黄の分布 [% of total sulfur]
(a)Mae Moh

Sample	FeS ₂	Sulfide	Thiophene	Sulfone	Sulfate
Raw coal	28	19	31	0	22
Soluble	0	0	100	0	0
Residue	37	24	23	0	16
Deposit	21	0	65	0	14

(b)Mae Tan

Sample	FeS ₂	Sulfide	Thiophene	Sulfone	Sulfate
Raw coal	34	4	42	0	10
Soluble	0	0	100	0	0
Residue	36	0	53	0	11
Deposit	4	0	93	0	3

(c) PTT

Sample	FeS ₂	Sulfide	Thiophene	Sulfone	Sulfate
Raw coal	4	0	82	0	14
Soluble	0	0	100	0	0
Residue	9	0	86	0	5
Deposit	2	0	73	10	15

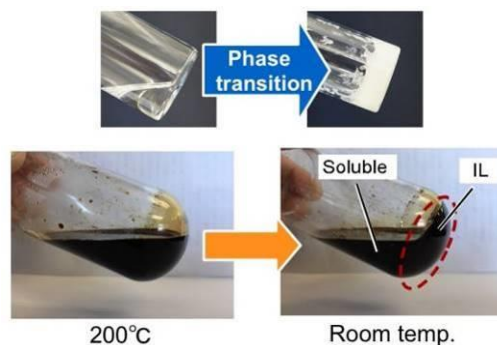


図 2-2 イオン液体の相変化を利用した Soluble との分離

(4) イオン液体による Soluble の脱硫

図 2-3 に、MMIMeSO₄ を用いて Soluble の硫黄を抽出した結果を示す。ここでは、Mae Tan 炭から調製した Soluble を 1MN に溶解した溶液を用いた。反応条件は、調製した溶液と MMIMeSO₄ の混合比を質量比 1:1 とし、温度 200℃、反応時間 3h とし、抽出回数は 4 回とした。図中の Soluble 試料は、1-メチルナフタレンに溶解して調製した試料であり 1.3% の硫黄を含んでいる。MMIMeSO₄ による抽出回数の増加とともに硫黄量は 0.1% ずつ着実に減少していることが分かる。

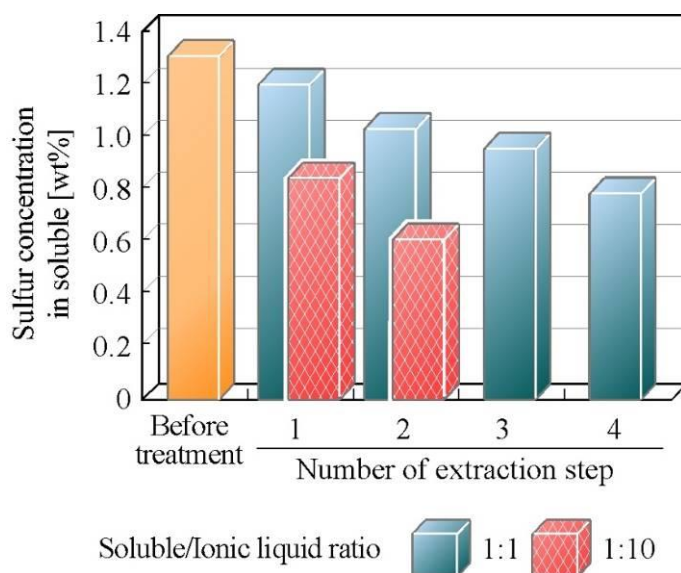


図 2-3 MMIMeSO₄ による Soluble 中硫黄の多段抽出

(5) 酸化処理による硫黄の事前除去

水素や触媒を用いずかつ穏やかな反応条件下で石炭中の硫黄を除去することを目的として、過酸化水素水を用いた酸化処理による硫黄の事前除去の可能性を検討した。図 2-4 に、Moe Moh 炭を試料としたときの反応時間と硫黄含有量並びに炭素収率の関係を示した。図 2-4 より、反応時間 2 時間以内で硫黄の 9 割以上が石炭から除去されることが明らかとなった。但し、炭素収率も反応時間とともに減少する傾向にあり、反応時間 2 時間で約 4 割が

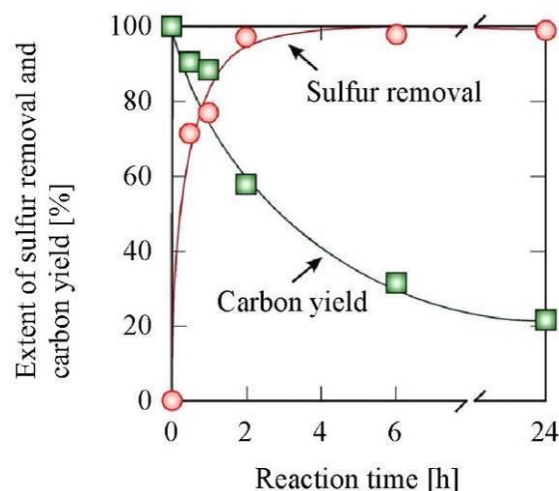


図 2-4 過酸化水素処理の反応時間に伴う硫黄含有量ならびに炭素収率の変化

溶解していることが分かった。図 2-5 に、過酸化水素処理した石炭に含まれる硫黄形態の変化を XANES により追跡した結果を示す。反応時間 0.5 時間までに無機硫黄の全てが除去されていること、またチオフェンを含む有機硫黄も反応時間の経過とともに除去されていることが分かる。褐炭である Mae Moh 炭では、チオフェンも反応時間とともに減少したものの、高炭化度炭ではチオフェン類の酸化が進行しづらい結果が得られたことから、過酸化水素による酸化脱硫は低炭化度炭に有効であると言える。

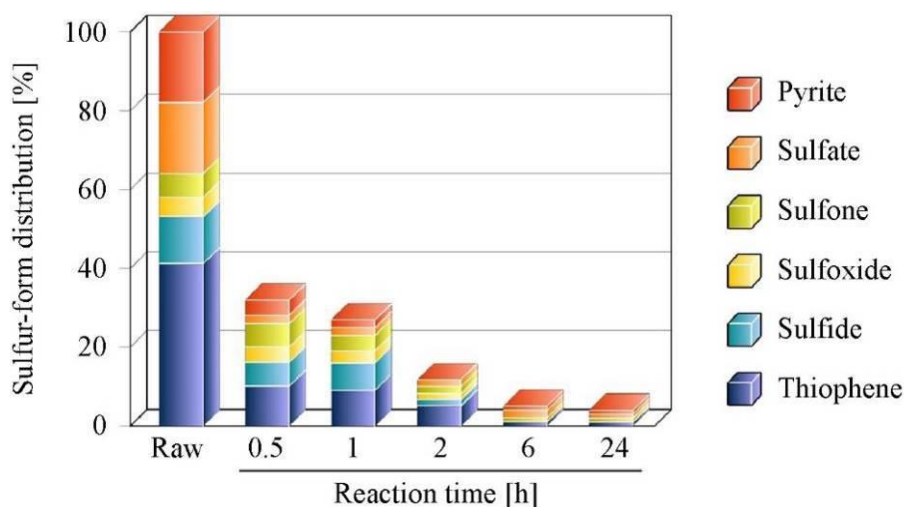


図 2-5 過酸化水素処理の反応時間に伴う石炭中硫黄形態の変化

Soluble に対する MMIMeSO_4 の割合を 1:1 から 1:10 とし、イオン液体の量を増加させたときの硫黄除去率の変化を調べた。その結果を先の図 2-3 に併せて示す。イオン液体の割合を増加させた方が多段抽出における硫黄の除去率が大きくなっていることが分かる。

28～30 年度の成果

(1) 新規イオン液体の調製と脱硫

チオフェンに対する高い抽出選択性の観点から MMIMeSO_4 を用いてきたが、イオン液体の構成元素中に硫黄を含むことから抽出操作後の Soluble の硫黄濃度にばらつきが生じやすいこと、イオン液体中に Soluble の一部が残留しやすいことなどから、成分中に硫黄を含まないブチルメチルイミダゾリウムクロライド BMIMC1 を用いた抽出を試みた。図 2-6 にイオン液体を用いた Soluble 中硫黄の抽出ならびに脱硫した soluble の回収手順を示した。

Soluble を 1-MN に溶解したものを BMIMCl と混合し 24 時間室温下で攪拌した。その後蒸留水を添加し、上層のイオン液体と水の混合物と、下層の Soluble と 1-MN から成る層をそれぞれ分離回収した。Soluble と 1-MN からなる溶液は、エバポレーターで 1-MN を揮発分離し Soluble を回収した。

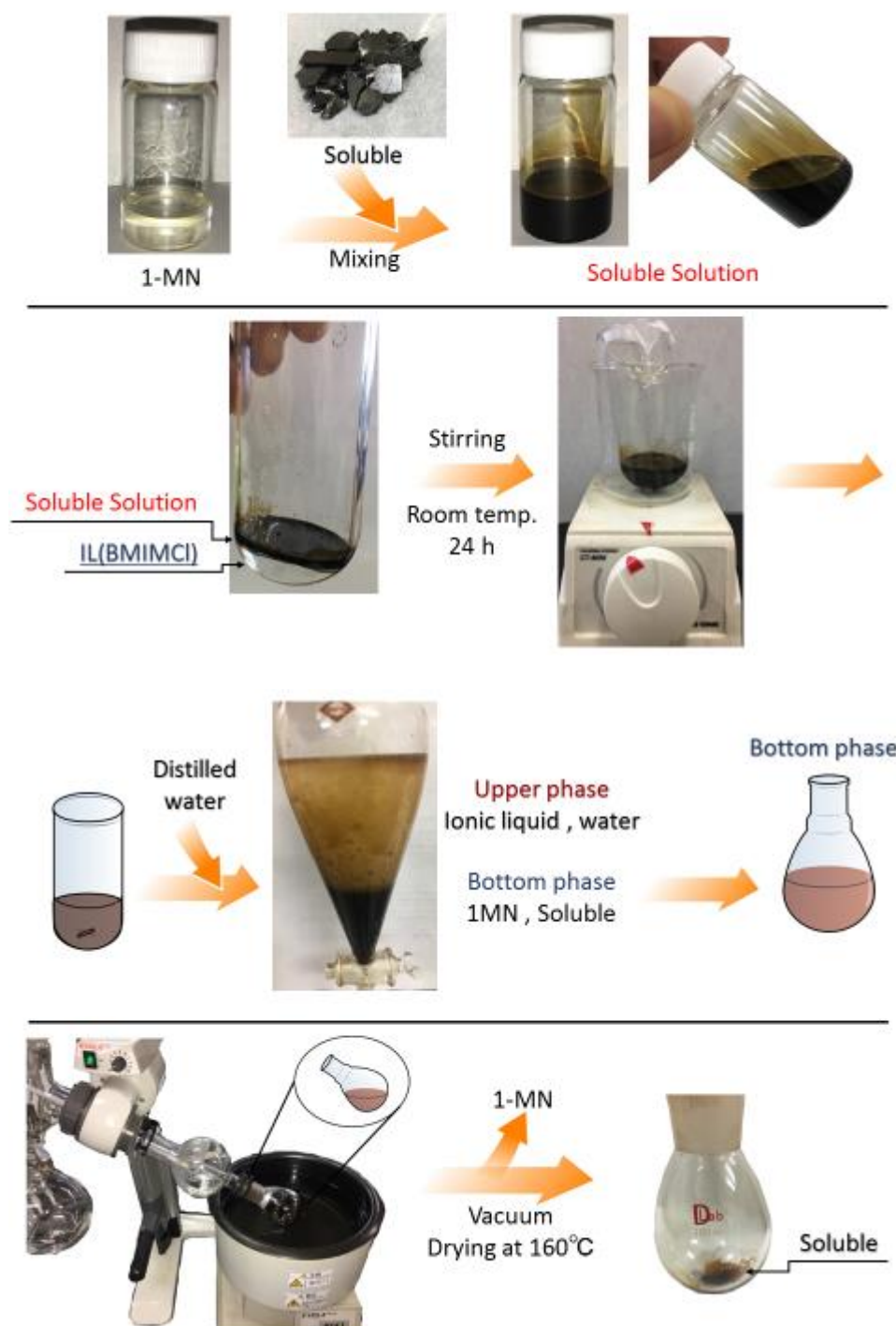


図 2-6 イオン液体による Soluble の脱硫ならびに Soluble 回収手順

図 2-7 に Mae Moh の Soluble を試料とし、BMIMCl により多段階抽出を行ったときの Soluble

中硫黄含有量の変化を示す。脱硫処理前の Soluble では硫黄含有量が 1.3%であるが、5 段階の抽出操作で硫黄量を 0.2%まで低下させることに成功した。

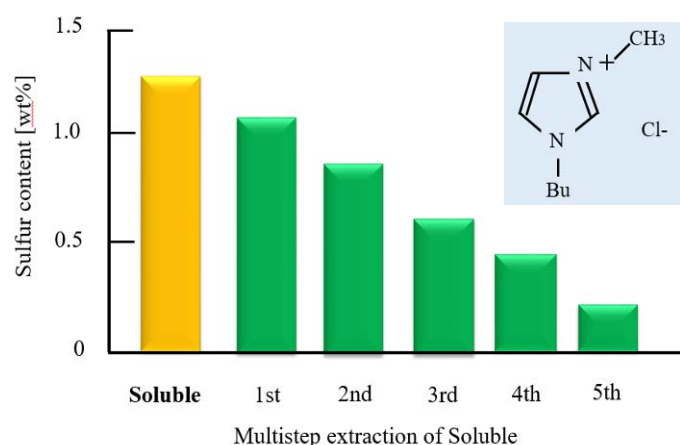


図 2-7 BMIMCl による多段抽出における Soluble 中硫黄含有量の変

(2) 過酸化水素と過酢酸を用いた酸化脱硫による事前処理

過酸化水素の酸化力を増加させる目的で、過酸化水素に過酢酸を加え石炭と混合した。ここで混合比は、石炭：30% H_2O_2 ： $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ = 1 g：30 mL：10 mL とした。その結果、酸化後の試料炭の硫黄含有量は 0.95%に低下した。Fig.2-8 に Mae Moh 炭を試料としたときの酸化処理時間と酸化処理した試料を 1-メチルナフタレンで抽出処理して得られた Soluble と Residue の収率ならびに硫黄の分配挙動を示した。酸化処理時間に伴い Residue の収率が減少し、Soluble の収率もやや減少傾向にあるが Residue 程には大きな変化は見られていない。また硫黄の分配を見ると 0.5 時間の酸化処理した試料から調製した Soluble には殆ど硫黄が含まれていないことが分かった。

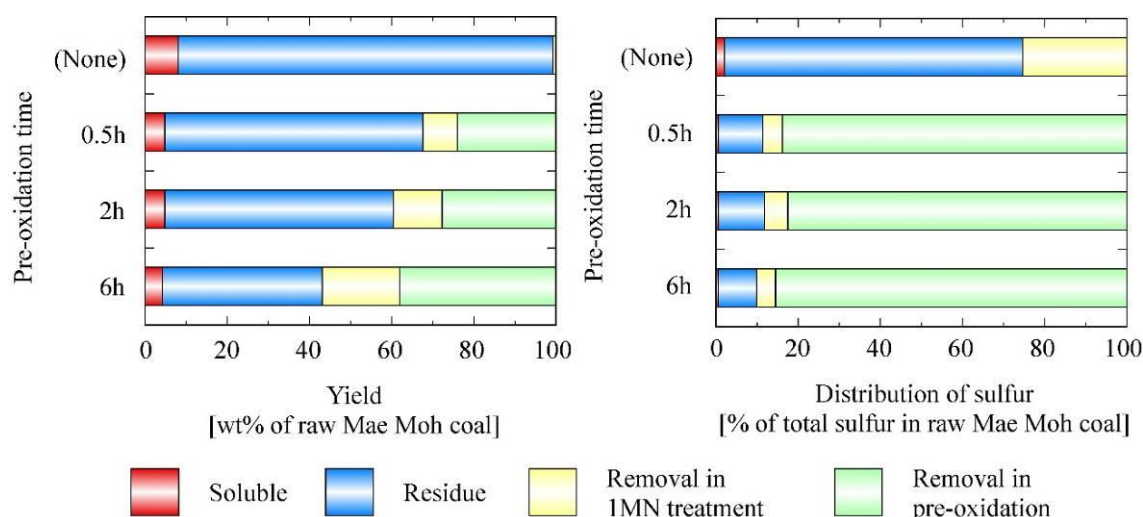


図 2-8 酸化処理した試料を 1-メチルナフタレンで抽出処理したときの Soluble と Residue の収率ならびに硫黄の分配挙動

(3) 酸化処理とイオン液体を用いた脱硫プロセスフロー

図 2-9 に、酸化処理とイオン液体を用いた脱硫プロセスのフローを示す。石炭を過酸化水素もしくは過酸化水素に過酢酸を添加した系にて事前酸化処理を行うことにより、全硫黄量を低減出来る、とくに無機硫黄の多くが液相酸化処理で除去可能である。石炭もしくは液相酸化処理した石炭を 1-MN で改質して得られた Soluble には、XANES の測定結果より全ての硫黄が有機硫黄として含まれており、とくにチオフェン構造の形態であることが明らかとなった。そこでチオフェンの抽出に選択性のあるイオン液体を用いて抽出を行うことにより、Soluble 中の硫黄を低減することが出来る。使用した 1-MN ならびにイオン液体はそれぞれ分離回収することにより再利用可能である。

(4) 終了時までの予定

上述のように酸化による事前処理ならびにイオン液体を用いた抽出プロセスにより、溶剤改質物中の硫黄量を十分に低減し得ることが明らかとなった。今後脱硫率に及ぼす炭化度の影響をより詳細に調べ効率的な脱硫条件を明らかにする。

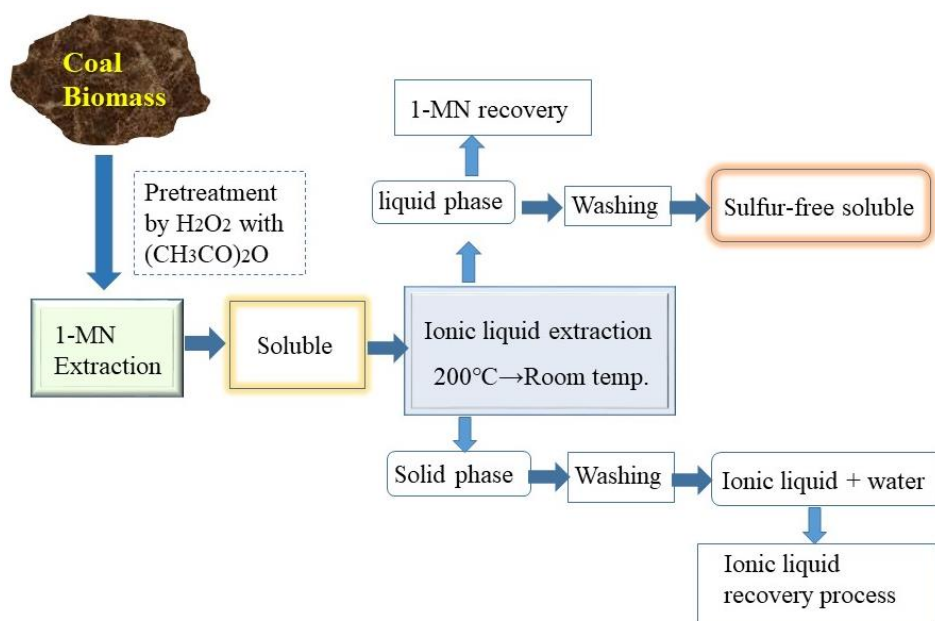


図. 2-9 酸化処理とイオン液体を用いた脱硫プロセス

④ カウンターパートへの技術移転の状況

2014 年 6 月に JGSEE の Suneerat Fukuda 准教授、8 月に JGSEE, Nakorn Worasuwanarak 准教授、PTT の Suchada Butnark 氏、Suriya Porntangjitlikit 氏が、秋田大学に滞在し、石炭や溶剤改質物中の硫黄の分析法やイオン液体の調製法を修得した。また 9 月から 10 月にかけて加藤が JGSEE に滞在し、9 月と 11 月には菅原、加藤が訪問し、指導等を行った。また 2015 年には JGSEE, Nakorn Worasuwanarak 准教授、Supachita Krerkkaiwan 博士研究員が、秋田大学に滞在し、石炭や溶剤改質物中の硫黄の分析を行った。また 6 月 17 日－25 日、8 月 21 日－9 月 3 日、2016 年 3 月 2 日－24 日にかけて加藤が JGSEE に滞在し、8 月 21 日－27 日、3 月 2 日－9 日には菅原が訪問し、指導等を行った。

研修：Soluble 中硫黄の分析

研修者：Suchada Butnark 氏、Suriya Porntangjitlikit 氏



研修内容

研修 : Soluble などの抽出物中の硫黄形態のキャラクタリゼーション

研修者 : Nakorn Worasuwanarak 氏、Supachita Krerkkaiwan 氏

場所 : 秋田大学工学部 4 号館 226 号室

情報交換

○講演会

講演題名 : JGSEE-CEE at a glance

講演者 : Suneerat Fukuda 准教授, 期日 : 2014 年 6 月 19 日



講演題名 : Research on Pyrolysis and Torrefaction of Biomass at JGSEE

講演者 : Nakorn Worasuwanarak 准教授, 日時 : 2014 年 8 月 8 日



講演者 : Nakorn Worasuwanarak 准教授, 期日 : 2015 年 10 月

Supachita Krerkkaiwan 博士研究員

会場 : 秋田大学工学部 4 号館 228 号室

参加者 : 30 名



JGSEE の Sasithorn Buranatrevedhya 研究員が 2016 年 9 月 12~16 日の間秋田大学に滞在し、石炭やバイオマスの接触ガス化や熱分解の研究を行った。

講演者： Sasithorn Buranatrevedhya (JGSEE)

講演題名： Removal of Tar in Biomass Gasification Process: A Comparison of Catalytic and Non-catalytic Tar Cracking

会場： 物質科学科応用化学コース IV-228 講義室

参加者： 30 名

JGSEE の Nakorn Worasuwanrak 准教授が 2017 年 10 月 17 日から 22 日の間、秋田大学に滞在し、Soluble などの抽出物中の硫黄形態のキャラクタリゼーションや炭素系触媒を用いた Soluble の接触分解法についての研修ならびに討論を行った。

PTT-RTI, 電力中央研究所グループ

研究題目：新規 Bio-fuel を製造，性能評価と新規 Bio-fuel 製造プロセスのフィージビリティスタディ

① 研究のねらい

平成 26~28 年は小規模抽出装置で種々の条件下で新規 Bio-fuel を製造し，それらの特性を評価する。これらの結果に基づいて使用する溶剤と処理条件を明らかにする。平成 29, 30 年度は，これらの成果に基づき，導入された半連続抽出装置を用いて稲わらから Bio fuel を大量に製造して，電力中央研究所で実施される基礎燃焼試験の結果と併せて特性を詳細に評価する。これらの結果を総合して，新規 Bio-fuel 製造プロセスのフィージビリティスタディを実施する。

② 研究題目 2 の研究実施方法

図 2-10 に，平成 29~30 年度に実施した半連続抽出装置による Bio fuel 製造のフローを示

す。原料としてはペレット化した稲わらを、溶剤としては研究題目 1 で決定した A150 を用いた。溶剤改質時のペレット化した稲わら（水分 10%）と A150 の仕込み量は 1 : 4（稲わら 2.5 kg + A150 10 kg）と 1 : 10（稲わら 1 kg + A150 10 kg）で、350℃で 1 時間処理した。



図 2-10 半連続抽出装置による Bio fuel 製造のフロー

次に、得られた A150 と Soluble の混合物を PTT-RTI が保有する固定層型マイクロ水素化処理装置を用い、Ni/Mo 触媒、処理温度 380℃、水素圧 5 MPa、LHSV=0.5 h の条件下で水素化・脱硫した。この条件下で 6.5 kg の試料を水素化・脱硫するのに 7 日半を要した。比較のために、A150 そのものの水素化・脱硫も実施した。

調製された Bio-fuel を対象として、図 2-11 に示す液体燃料基礎燃焼実験装置を用いて、燃焼実験を実施した。Bio-fuel の製造条件検討を重視し、多数の条件で多種類の Bio-fuel を製造することに主眼を置いたことで、製造した試料が少量となったため、100 cm³-Bio-fuel / 回程度の小型の実験装置を使用することとした。二流体ノズル (Deraban 1.00 GHM) を用いて、液体燃料容器の圧力（吹き出し圧）は 0.5 MPa、吹き出し後の火炎は大気開放の条件下で実験を行い、液体試料の流量はいずれの試料でも約 0.6 cm³/s であった。

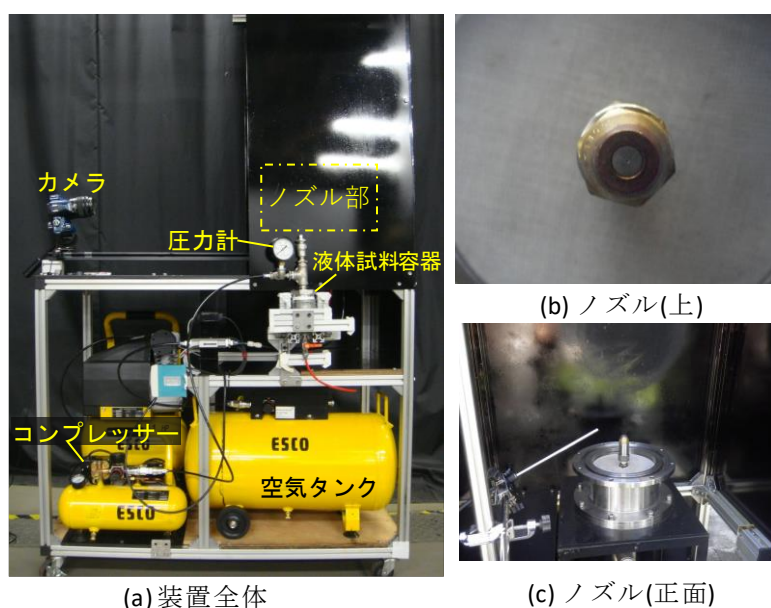


図 2-11 液体燃料基礎燃焼実験装置の概略

研究題目 2 の当初の計画（全体計画）に対する成果目標の達成状況とインパクト

得られた最終製品の写真を図 2-12 に示す。稲わらと A150 が 1 : 4 の製品中の稲わら由来の成分の濃度は 3.89%，1 : 10 の製品中の稲わら由来の成分の濃度は 2.23%であり，それぞれ稲わらの 23.6%と 36.3%が Bio fuel に変換されたと見積もられた。製品は若干黄色がかった色であった。表 2-3 に標準試験法に従い評価した製品の特性値を，タイで用いられている Diesel の値と対比して示した。沸点，全酸量，硫黄含有量，発熱量などは Diesel と同等であったが，引火点とセタン価は Diesel より小さかった。これは，A150 そのものが芳香族化合物であることと稲わら由来の燃料油も芳香族化合物を多く含むためである。したがって，A150 を溶剤とする限りは，製品油の特性から Diesel 代替としての利用は難しいと判断された。また，水素化・脱硫に用いた Ni/Mo 触媒は脱硫と脱酸素には効果的であるが芳香族化合物を開環させる作用は小さい。Diesel 代替を目指す場合は，溶剤の選定，効果的な水素化開環触媒の探索などのさらなる検討が必要である。

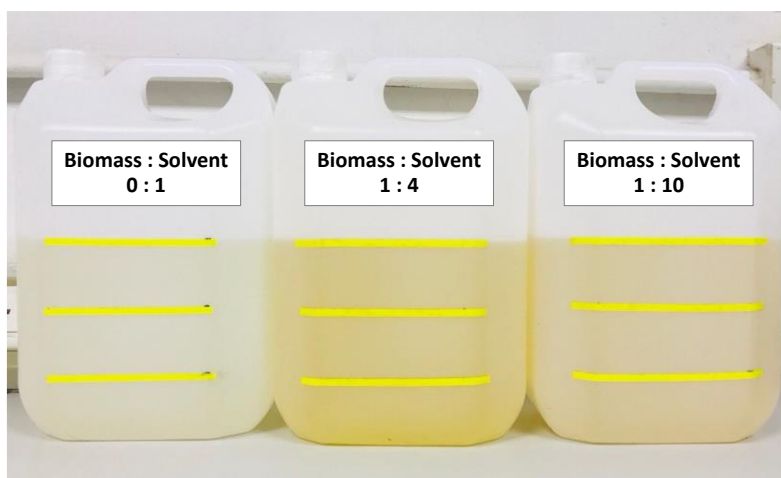


図 2-12 得られた Bio fuel の外観

表 2-3 液体燃料燃焼実験に使用した試料の性状

Properties (Unit)	A150 Solvent	Hydrotreated Product from Biomass : Solvent 1:4	Hydrotreated Product from Biomass : Solvent 1:10	Hydrotreated Product from Biomass : Solvent 0:1	Diesel
Appearance	Bright and Clear	Yellow and Clear	Bright and Clear	Bright and Clear	Yellow and Clear
Density @ 15°C and 30°C (g/mL) ASTM D4052	0.89 and 0.88	0.88 and 0.87	0.86 and 0.85	0.86 and 0.85	0.81-0.87
Initial Boiling Point (°C) ASTM D86	181.8	171.3	166.3	166.5	172.7
Final Boiling Point (°C) ASTM D86	218.3	230.1	214.0	214.7	375.9
Flash Point (°C) ASTM D93-16a	66.0	47.5	53.0	46.5	> 52
Aromatics (%wt) ASTM D6591-11	100	91.6	68.6	69.0	20.4
Polyaromatics (%wt) ASTM D6591-11	4.7	1.0	0.4	0.6	1.8
Total Acid Number (mgKOH/g) ASTM D664	0.11	0.03	0.02	0.03	0.13
Total Sulfur Content (ppm) ASTM D5453	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Cetane Index by Two variable equation	8.9	11.5	14.9	14.9	> 50
High Heating Value (MJ/kg) ASTM D240-17	43.3	43.7	44.4	44.3	45.6
Soluble Conc. before Hydrotreating (%wt. of Soluble/Solution)	-	3.89	2.23	-	-

得られた Bio fuel を電力中央研究所に送り，上述の装置方法で燃焼試験を実施した。比較として灯油（密度 0.8 g/cm³，初留点 151，7°C，終点 253.7°C，引火点 44.4°C，全芳香族含有率 21.1%，全硫黄<50 ppm，発熱量 46.3 MJ/kg）の燃焼も実施した。

図 2-13 に燃焼実験で撮影した火炎全体の外観を示す。(a)灯油、(b)A-150 (0:1)、(c)Bio-fuel (1:10)、(d)Bio-fuel (1:4)の全ての試料について、自立的に火炎を維持でき、また、(b)～(d)のどの試料についても火炎の形状は(a)灯油と大きな差異が無かった。ただし、図 2-14 の高精細カメラによる動画のスナップショットを見ると、(b)～(d)の口で囲んだ部分に黒煙が見られ

る。これは炭素微粒子であるスートが生成したことを示しており、灯油に比べて、これら三種の液体試料はスートの生成が多いことがわかった。

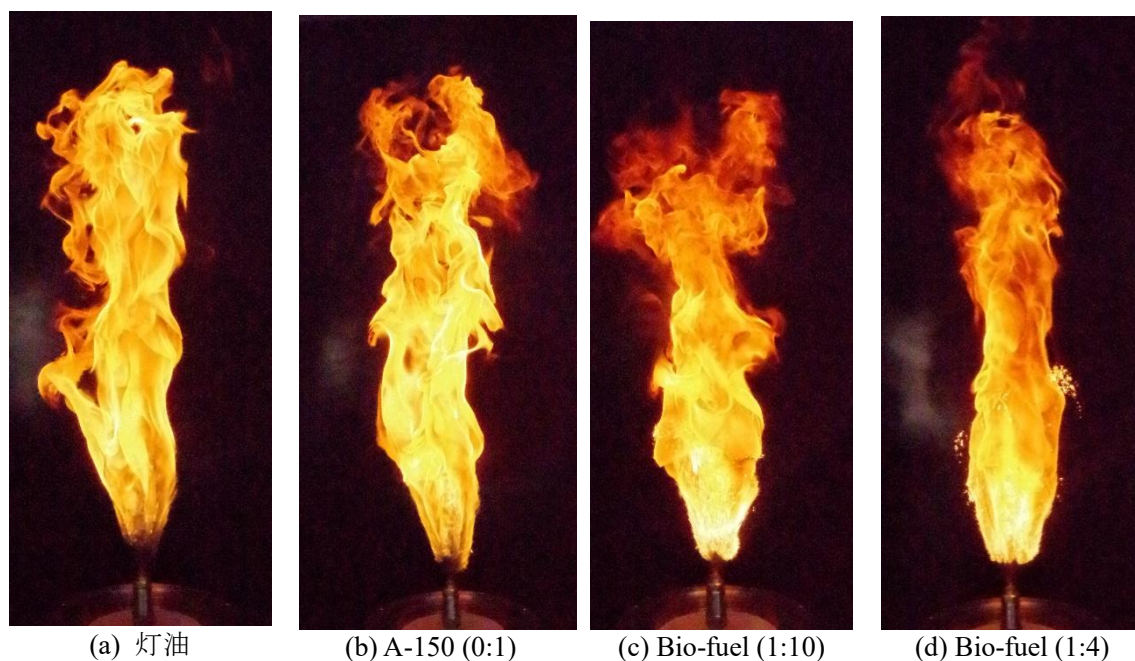


図 2-13 液体試料の燃焼実験結果（全体写真）

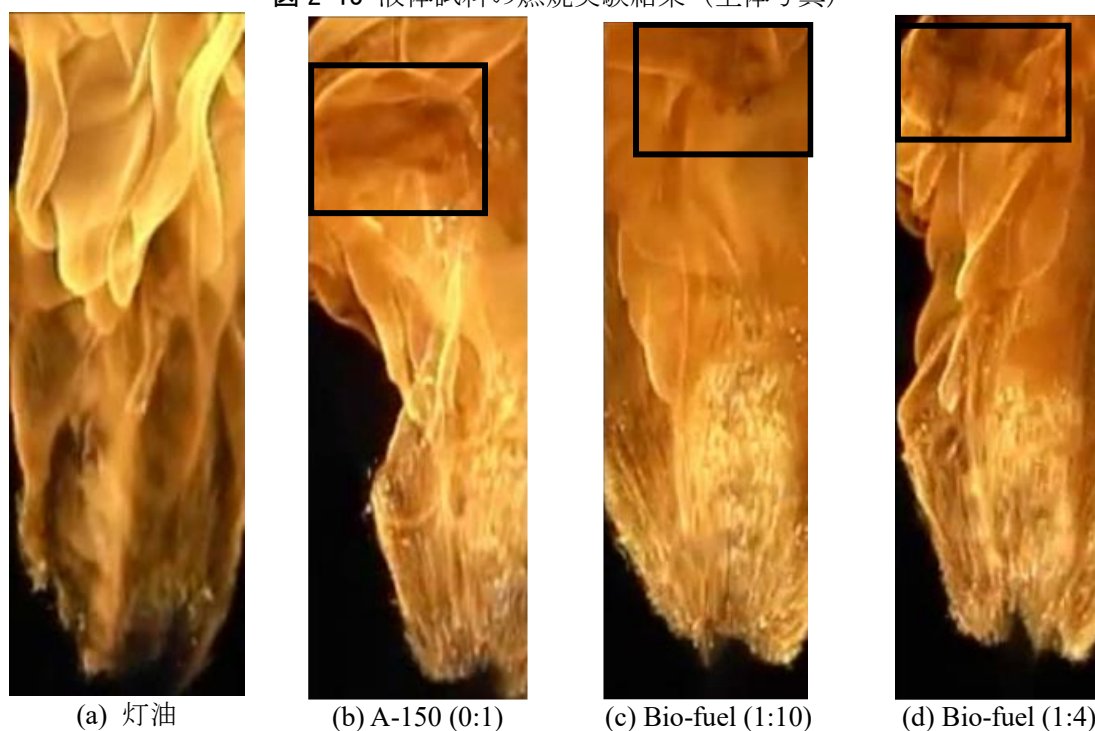


図 2-14 液体試料の燃焼実験結果
（高精細カメラによる動画のスナップショット）

これらの燃焼実験結果を表 2-3 の分析結果等と照らし合わせると、以下のようなことが言える。まず、噴霧特性に関わる動粘度、表面張力や、着火性に関わる沸点（初留点、終点）、引火点、発熱量については、A-150 (0:1)、Bio-fuel (1:10)、Bio-fuel (1:4)のどの試料についても、灯油に近いことから、灯油と同様に自立的に火炎を維持できたと考えられる。

一方で、全芳香族含有率は、灯油に比べて大きいことから、燃焼時にスートが生じやすかったと考えられる。

以上から、今回供試した (b)～(d)の液体試料は、いずれも自立的に火炎を維持できた。ただし、全芳香族含有率が高いため、スートが多く生成した。これについては、さらなる水素添加処理などにより全芳香族含有率を低下させることで、スートの生成を抑制できる可能性がある。

3) 新規 Bio fuel 製造のフイージビリティスタディ

上述のように、製造した Bio fuel は Dielsel 代替としての利用は難しいと判断された。ただし、燃焼試験からはすすの生成が多い以外は灯油と同等に燃焼できることが示された。そこで、次の前提の下に製造した製品が新規燃料、あるいは溶剤であるとしてフイージビリティスタディを実施した

製品用途：Diesel とは異なる新規燃料、あるいは溶剤等

目標製品価格：溶剤の A150 価格 113.14 Baht/L より 15 %増しの 113.14 Baht/L する

原料稲わら価格：1.20 Baht/kg (タイの現行価格)

製造コスト：表 2-4 に示す半回分抽出装置と水素化・脱硫の Utilities から推定

表 2-4 半回分装置による改質と水素化・脱硫過程の Utilities

Utilities	Solvent Extraction Step	Upgrading Step
1. Electricity	253 kWh	178 kWh
2. Water	11 L	0.5 L
3. Gas supply		
-Nitrogen gas	14 m ³	6 m ³
-Hydrogen gas	-	39 m ³
4. Chemicals		
-Acetone	15 L	-
-Toluene	5 L	10 L
-Diesel	-	2 L
-Dimethyl disulfide	-	59 mL
-Nitrogen hydroxides	-	10 mL
5. Catalyst	-	18 g

以上の前提の下に、Soluble の収率、原料（稲わらと A150 ）価格、装置規模をパラメータとして、製品 1 L あたりの EBITDA (Earnings Before Interest,Tax,Depreciation and Amotization ; 税引前利益－利子－減価償却費, Baht/L) に及ぼす感度分析を実施した。表 2-5 は溶剤改質装置容量 1 ton の、表 2-6 は 10 ton の場合の Soluble の収率と原料価格を変化させた場合の結果を示す。

表 2-5 EBITDA (Baht/L) に及ぼす Soluble の収率と原料価格の感度
(溶剤改質装置容量 1 ton)

Yield (%)	Relative Raw Material Price (%)				
	0 %	-5%	-10%	-15%	-20%
36.3	-100.32	-89.83	-79.33	-68.84	-58.35
40	-80.48	-70.96	-61.45	-51.94	-42.42
50	-41.87	-34.26	-26.65	-19.04	-11.43
60	-16.13	-9.79	-3.45	2.90	9.24
70	2.25	7.69	13.13	18.56	24.00
80	16.04	20.80	25.56	30.31	35.07
90	26.77	31.00	35.23	39.45	43.68

表 2-6 EBITDA (Baht/L) に及ぼす Soluble の収率と原料価格の感度
(溶剤改質装置容量 10 ton)

Yield (%)	Relative Rice straw price (%)				
	0 %	-5%	-10%	-15%	-20%
36.3	-97.57	-87.08	-76.59	-66.10	-55.60
40	-77.99	-68.47	-58.96	-49.45	-39.93
50	-39.88	-32.27	-24.65	-17.04	-9.43
60	-14.47	-8.13	-1.78	4.56	10.90
70	3.68	9.11	14.55	19.99	25.42
80	17.29	22.05	26.80	31.56	36.32
90	27.88	32.10	36.33	40.56	44.79

いずれの場合も、現状の原料価格と Soluble 収率では EBITDA は大きな一値である。EBITDA を＋にするには、いずれの場合も Soluble 収率は 60%以上、原料価格は－15%（稲わら 1.02 Baht/kg, A150 は 83.62 Baht/kg）である必要がある。

PTT-RTI、電力中央研究所グループの研究のまとめ

残念ながらフィージビリティスタディの結果からは、液体燃料を最終生成物とする場合はコスト面からは実現が非常に困難と結論せざるを得ない。コスト面のみからは、燃料以外のより付加価値の高い製品を目指さざるを得ない。

（４）研究項目３：「溶剤改質」で生成する Soluble の機能性炭素材料への変換

① 研究のねらい

本研究題目の目的は、種々の原料から調製された Soluble から炭素繊維を製造する方法をまず系統的な基礎的検討に基づいて確立することにある。ついで、PTT-RTI に導入した半連続抽出装置を用いて、基礎的検討で選定された実溶剤を用いて大量に調製された Soluble から炭素繊維を製造できることを確認する点にある。前者については、JGSEE/KMUTT に、計画通り平成 27 年度に導入した小型の単繊維連続紡糸装置と平成 28 年度に導入した小型卓上試験機を用いて、京都大学と JGSEE/KMUTT がより緊密に連携をとりながら基礎的な諸検討を加えた。原料として、神戸製鋼所で 1-MN を溶剤として稲わら、PTT Coal、ならびにタイ産の Mae Moh 炭から調製された Soluble を用いて検討を加えた。後者に関しては、平成 29 年 10 月に PTT-RTI に導入された半連続抽出装置が順調に運転されるようになり、これまでに稲わらを実溶剤 A150 で処理して得た Soluble を用いて炭素繊維製造の可能性を検討した。

②研究実施方法

【実験、実験結果と考察】

表 3-1 に用いた 4 種類の Soluble の特性値を示す。比較試料として用いている石油系ピッチ（Oil pitch と略記）の元素組成は、炭素：94.0%，水素：5.3%，窒素：0.3%，酸素＋硫黄：0.5%であり、本プロジェクトで用いている Soluble とは酸素含有量が大きく異なる。

図 3-1 に、基礎的検討から決定した Soluble から炭素繊維を製造する最適手順の概要を示す。手順は、①Soluble の融点調整のための前処理、②熔融紡糸によるピッチ繊維の製造、

③ピッチ繊維の低温酸化による不融化繊維の製造、④不融化繊維の熱処理（炭素化）による炭素繊維の製造から成る。

表 3-1 検討に用いた Soluble とそれらから改質ピッチ，不融化繊維，炭素繊維の特性値

Sample	Elemental analysis [wt%, d.a.f.]				Yield [wt%]	m.p. [°C]
	C	H	N	O(diff.)		
RS Soluble	81.5	7.0	2.1	9.4	-	-
<i>Treated Soluble</i>						
280°C-60 min	82.6	6.5	2.2	8.7	81.0	144
300°C-80 min*	83.0	6.5	2.2	8.3	72.9	170
300°C-100 min	83.0	6.4	2.2	8.4	72.8	185
<i>Stabilized fiber</i>						
SF280°C-60 min	60.3	2.7	2.2	34.8	66.2	-
SF300°C-80 min	63.3	2.2	2.3	32.2	60.0	-
SF300°C-100 min	62.2	3.0	2.2	32.6	65.2	-
<i>Carbon fiber</i>						
CF280°C-60 min	88.0	2.0	2.4	7.7	34.0	-
CF300°C-80 min	85.9	1.7	2.7	9.7	33.6	-
CF300°C-100 min	86.4	1.9	2.3	9.4	34.3	-
MM coal Soluble	81.4	7.1	1.7	9.8	-	-
<i>Treated Soluble</i>						
300°C-100 min*	80.7	6.6	1.9	10.8	75.0	166
300°C-180 min	82.4	6.7	2.0	8.9	72.3	180
300°C-240 min	82.6	6.7	2.0	8.7	71.0	188
<i>Stabilized fiber</i>						
SF300°C-100 min	62.8	2.0	2.0	33.2	62.4	-
SF300°C-180 min	63.5	2.0	2.0	32.5	63.2	-
SF300°C-240 min	65.4	2.1	2.1	30.4	65.4	-
<i>Carbon fiber</i>						
CF300°C-100 min	89.0	0.3	1.9	8.8	33.9	-
CF300°C-180 min	88.5	0.6	2.6	8.3	33.9	-
CF300°C-240 min	89.2	0.4	2.5	7.9	36.9	-
PTT coal Soluble	83.0	7.4	0.7	8.9	-	-
<i>Treated Soluble</i>						
C ₆ H ₁₂ extracted	80.0	6.8	0.8	12.4	69.7	123
+ 240 °C-120 min*	80.1	6.5	0.8	12.6	61.6	144
<i>Stabilized fiber</i>						
SF240-120	63.7	2.3	0.8	33.2	56.1	-
<i>Carbon fiber</i>						
CF240-120	94.5	0.3	1.5	3.7	30.0	-
RS Soluble (A150)	80.5	7.6	2.3	9.6	-	-
<i>Treated Soluble</i>						
320°C-120 min	82.5	7.1	2.5	7.9	71.5	172
<i>Stabilized fiber</i>						
SF320-120	64.7	3.9	2.0	29.4	65.6	-
<i>Carbon fiber</i>						
CF320-120	87.2	1.5	1.8	9.5	31.4	-

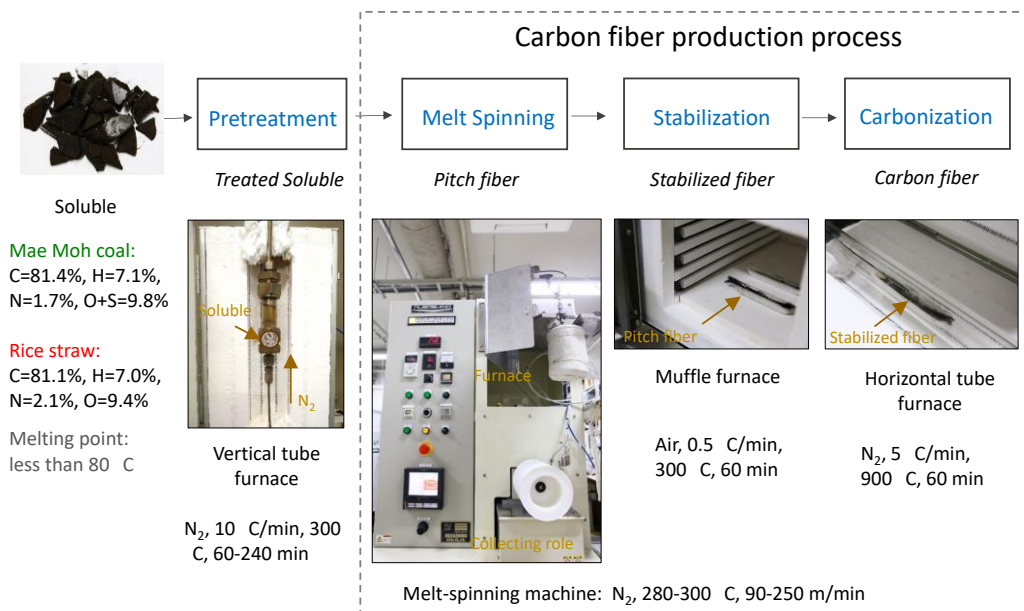


図 3-1 Soluble から炭素繊維を製造する手順の概要

Soluble からピッチ繊維を紡糸するための前処理

Soluble と前処理後の Soluble の紡糸可能性は、それらの融点によりほぼ決定される。融点は、熱機械分析装置を用いて測定したいわゆる TMA 曲線から決定できる。図 3-2 に用いた 4 種類の Soluble と Oil Pitch の TMA 曲線を示す。4 種類の Soluble はいずれも 100℃程度でほぼ完全に溶融した。元素分析値からも予想される通り、Soluble は Oil pitch よりも多くの低分子量成分を含んでいるためである。一般に融点の低い原料を用いると紡糸は容易であるが不融化が困難、融点の高い原料では不融化は容易だが紡糸が難しいというように、紡糸の容易さと不融化の容易さはトレードオフの関係にあることが知られている。Oil pitch はそれらの条件を最適化するように調製されたものと考えられたので、紡糸の容易さと密接に関係する融点が Oil pitch と近く、すなわち Soluble の TMA 曲線は Oil pitch の TMA 曲線とほぼ同じになるように Soluble を前処理することとした。融点を上昇させる前処理法としては、～400℃で空気を試料中に流通させて原料の一部を酸化する方法（Air blowing と呼ばれることがある）と、低分子量成分のみを取り除く方法として窒素気流中で処理する方法（N₂ パージと略記）が考えられた。種々検討した結果、PTT 炭からの Soluble はシクロヘキサンで抽出処理（室温で、150 μm 以下に粉碎した Soluble とシクロヘキサンを 1 : 12 で混合）して軽質分を除いた後に、それ以外の Soluble はそのまま N₂ パージして融点を調整した。N₂ パージの条件は処理温度（℃）とその温度での保持時間（min）を 300℃- 100 min のように略記する。図 1-14 に種々の条件で処理した Soluble の TMA 曲線を、図 1-15 にそれら処理 Soluble の融点を処理 Soluble の収率に対して示す。処理条件を Soluble ごとに選定することにより、TMA 曲線と融点を Oil pitch の値に近づけることができた。

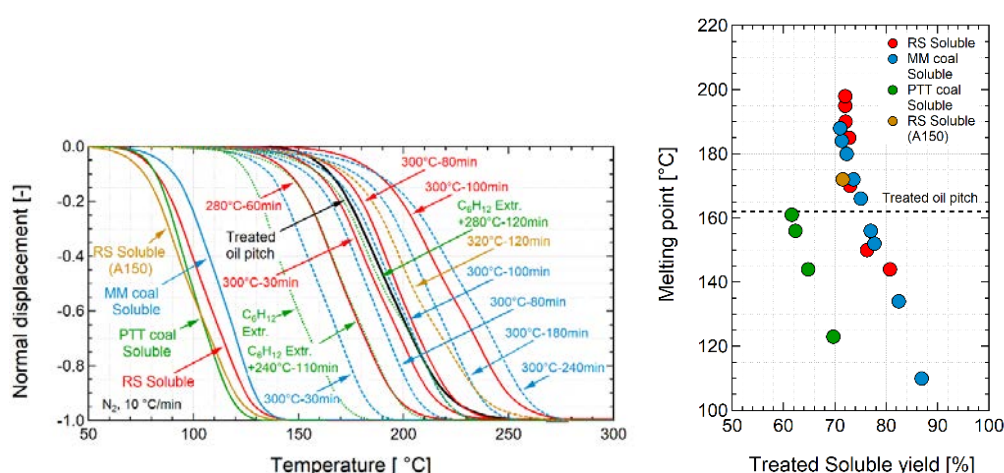
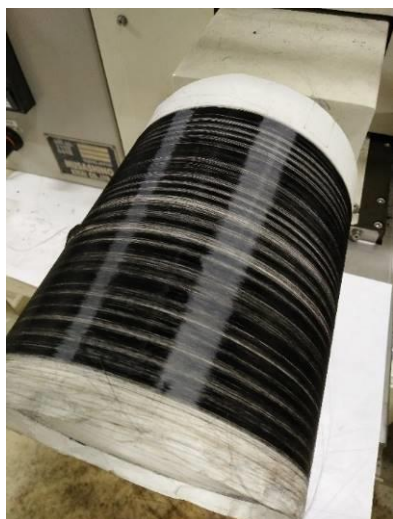


図 3-2 用いた Soluble と処理 Soluble TMA 曲線 図 1-15 処理に伴う Soluble の融点の変化

処理した Soluble の溶融紡糸によるピッチ繊維の製造

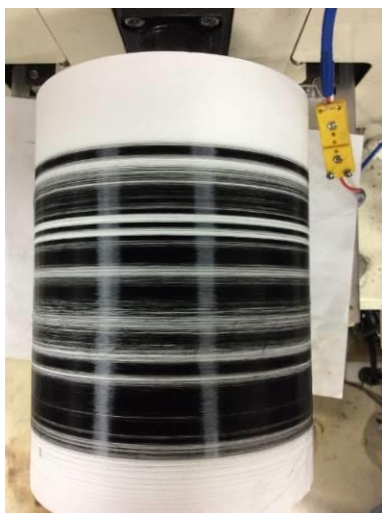
図 3-3 に、以上のように融点を調整した Soluble を図 3-1 に示す紡糸装置を用いて図中の条件で紡糸したピッチ繊維（Pitch fiber）がロールに巻きとられる様子を示す。炭素繊維製造のプロセスにおいてこの紡糸過程がもっとも技術的に難しいが、写真に示すように繊維は切れることなく巻き取られている。例として、RS Soluble から得られた Pitch 繊維の SEM 写真を図 3-4 に示す。Soluble の処理条件により得られた Pitch 繊維の径が異なるのみではなく、融点の低い処理 Pitch（280℃- 60 min, m.p.= 144℃）からは通常の繊維が得られたが、融点の高い処理 Pitch（300℃- 80 min, m.p.= 170℃, 300℃- 100 min, m.p.= 185℃）からは中空の Pitch 繊維が得られた。中空の状態は、不融化繊維、炭素繊維にしても維持された。他の Soluble についても処理条件を変えることにより、通常の繊維と中空の繊維をつくりわけることが可能であった。



RS(300 °C-80min)



MM coal (300 °C-100min)



PTT coal (C₆H₁₂ ext. + 240 °C-120min)



RS by A150 (320 °C-120min)

図 3-3 処理した Soluble を紡糸したピッチ繊維をロールに巻きとる様子（紡糸速度 = 180 m/min）

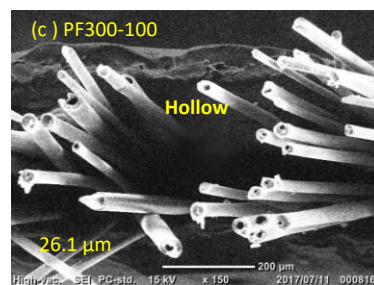
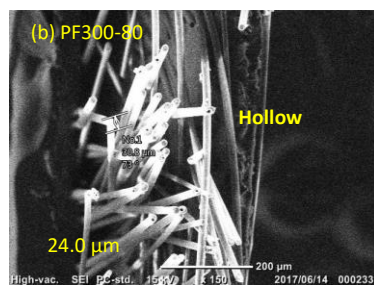
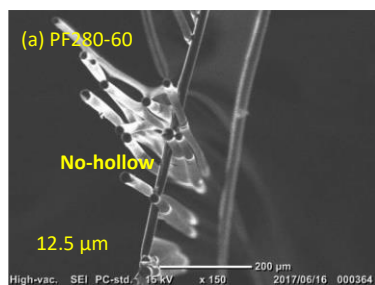


図 3-4 異なる条件で処理した RS Soluble から得られたピッチ繊維の SEM 写真

得られた炭素繊維の特性

図 3-5 に処理した RS Soluble (300°C- 80 min) から調製した炭素繊維の SEM 像を示す。この条件では中空の繊維が得られた。図 3-6 に処理 MM Soluble (300°C- 120 min) から、図 3-7 に処理 MM Soluble (300°C- 120 min) から調製した炭素繊維の SEM 像を示す。前者の条件では通常の炭素繊維が得られたが、後者の条件ではこの条件では中空の繊維が得られた。繊維が中空となるか否かには、処理した Soluble の粘度（融点）が大きく影響する。図 3-8 には、実用溶剤 A150 を用いて得られた Soluble を(320°C-120min)の条件で処理して調製した炭素繊維の SEM 像を示す。現時点では、一つの条件でしか処理していないが、実溶剤の A150 と稲わらの組み合わせで得られた Soluble から中空の繊維を調製できた。

表 3-1 には、調製した不融化繊維、炭素繊維の収率と元素分析結果を示す。MM coal Soluble から調製した炭素繊維の炭素含有量は 88.5~89.2%で RS Soluble からの炭素繊維の炭素含有量（細孔 85%）よりも大きく、MM coal Soluble からは RS Soluble よりも高性能の炭素繊維が製造できる可能性が示唆された。実溶剤の A150 と稲わらの組み合わせで得られた Soluble から調製した炭素繊維の炭素含有量も 87.4%に達した。表 3-2 には、得られた炭素繊維の平均径と、平成 28 年度に JGSEE に導入した強度測定装置を用いて測定した強度の結果を示す。得られた炭素繊維は石炭ピッチを原料とする汎用炭素繊維と同等の強度を有することが示された。

以上のように、稲わら、低品位炭から得られた Soluble を用いて、図 3-1 に示した融点調整、単孔ノズル紡糸装置による連続紡糸、空気中での不融化、炭素化によって、ほぼ市販の炭素繊維に匹敵する炭素繊維が製造できることを確認した。



図 3-5 処理した RS Soluble (300°C- 80 min) から調製した炭素繊維 (CF300°C- 80 min) の SEM 写真

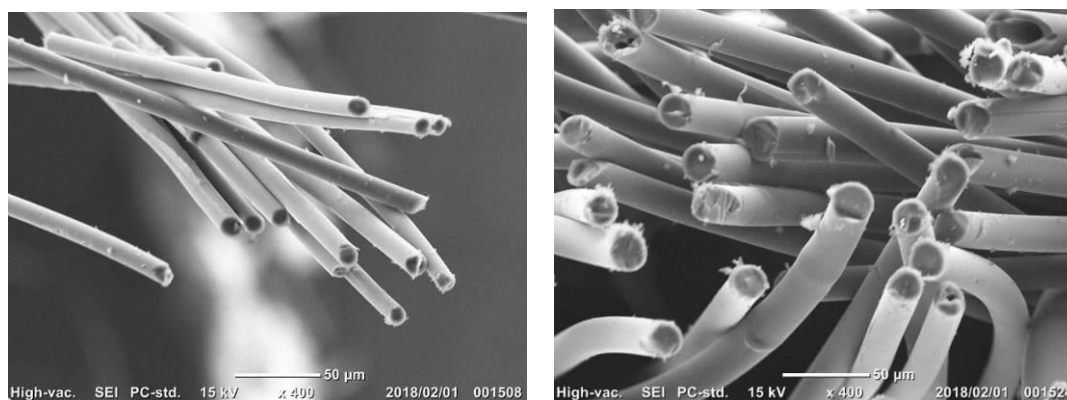


図 3-6 処理した MM Soluble(300°C-100min)から調製した炭素繊維(CF300°C-100min)の SEM 写真

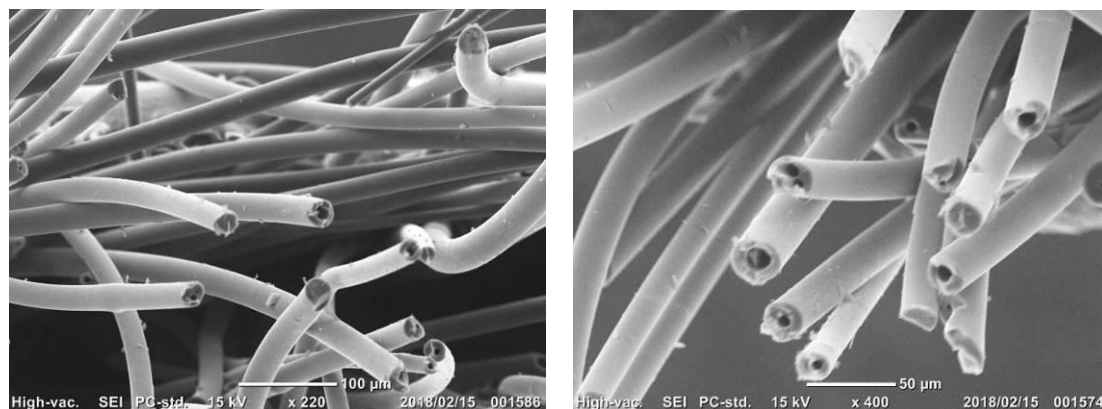


図 3-7 処理した MM Soluble(300°C-240min)から調製した炭素繊維(CF300°C-240min)の SEM 写真

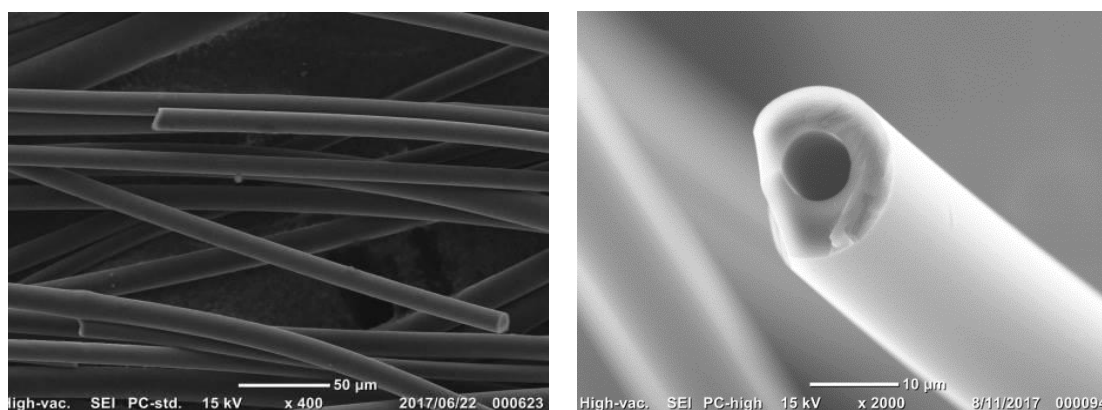


図 3-8 処理した RS Soluble(A150) (320°C-120min)から調製した炭素繊維(CF320°C-120min)の SEM 写真

表 3-2 調製した炭素繊維の平均径と強度

Carbon fiber (CF)	Average diameter [μm]	Tensile strength [MPa]	Elastic tensile modulus [GPa]
RS Soluble			
CF280°C-60 min	9 ± 2	79 ± 36	-
CF300°C-80 min	20 ± 3	148 ± 36	29 ± 8
CF300°C-100 min	24 ± 4	378 ± 85	48 ± 19
MM coal Soluble			
CF300°C-100 min	12 ± 0.8	275 ± 53	52 ± 25
CF300°C-180 min	17 ± 0.6	285 ± 46	-
CF300°C-240 min	20 ± 2.0	300 ± 50	43 ± 25
RS Soluble (A150)			
CF320°C-120 min	21 ± 2.0	376 ± 90	-

炭素繊維の用途開発

得られた炭素繊維の用途の一つとして活性炭素繊維（ACF）を想定している。表 3-3 に、RS Soluble と RS Soluble(A150)から調製した炭素繊維を 850°C，あるいは 900°C で水蒸気で 3 段階の賦活率（Burn off）まで賦活して得た活性炭素繊維の細孔特性値を窒素吸着等温線から評価した結果を示す。また，図 3-9 は 850°C で賦活して得られた活性炭素繊維の窒素吸着等温線を示す。当然の結果であるが，賦活率を増すに従って細孔表面積は増加し，RS Soluble からは最大 1882 m²/g，RS Soluble(A150)からは最大 1996 m²/g もの表面積を有する活性炭素繊維を製造できた。

表 3-3 炭素繊維を水蒸気賦活して得られた活性炭素繊維の細孔特性

Sample	Burn-off	S_{BET}	Accumulated pore volume	Average pore diameter
	[%]	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[nm]
<i>Prepared from the Soluble obtained by 1-MN extraction of RS</i>				
CF (Non-activated)	0	114	0.05	1.79
ACF (850 °C activation)	30	1149	0.47	1.63
	50	1540	0.66	1.71
	70	1882	0.87	1.84
ACF (900 °C activation)	30	1181	0.48	1.63
	50	1529	0.65	1.71
	70	1865	0.86	1.85
<i>Prepared from the Soluble obtained by A150 extraction of RS</i>				
CF (Non-activated)	0	387		
ACF (900 °C activation)	30	1326	0.60	1.81
	50	1854	0.87	1.89
	70	1966	1.02	2.08

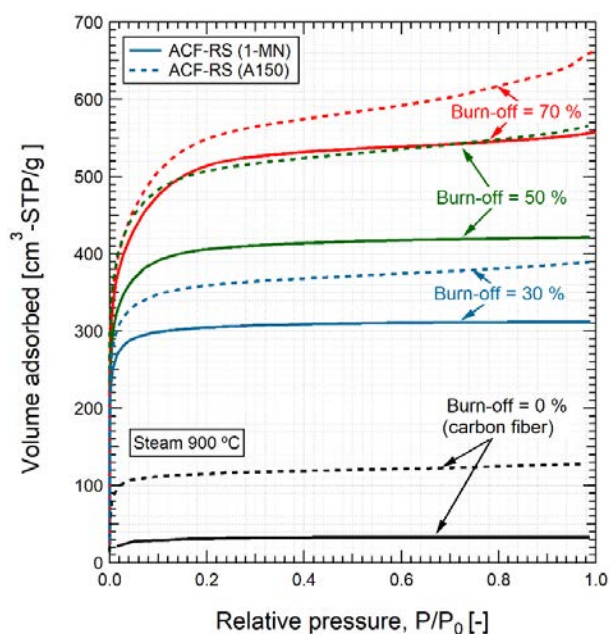


図 3-9 炭素繊維を水蒸気賦活して得られた活性炭素繊維（ACF）の窒素吸着等温線

稲わらから炭素繊維製造のフィージビリティスタディ

石油ピッチや石炭ピッチから汎用炭素繊維を製造する商業プロセスは既に確立しているため、Soluble を原料とする場合にも既存のプロセスを採用することとなる。図 3-10 は、米国の Harper International Company のプロセスを Soluble を原料とするプロセスに置き換えたプロセスのプロセスフロー図である。プロセスは、本プロジェクトでの 4 つの過程：① Soluble の前処理、②処理 Soluble の熔融紡糸によるピッチファイバーの調製、③ピッチファイバーの不融化（酸化）、④1000℃程度での炭素化に、⑤～3000℃での黒鉛化過程を加えた過程より成る。

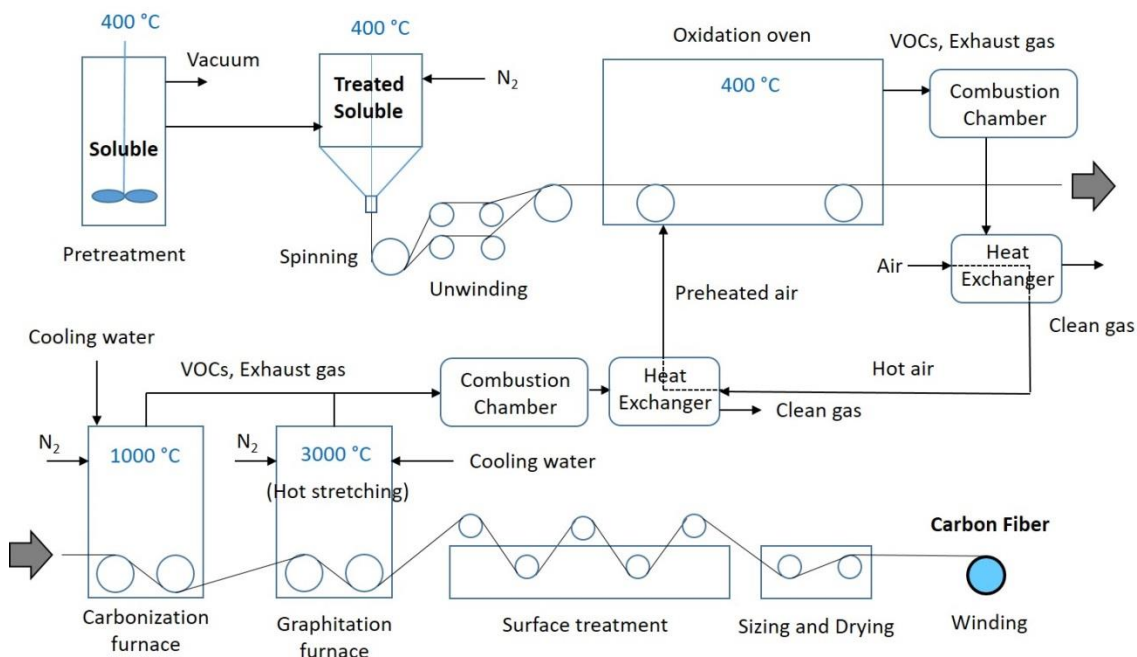
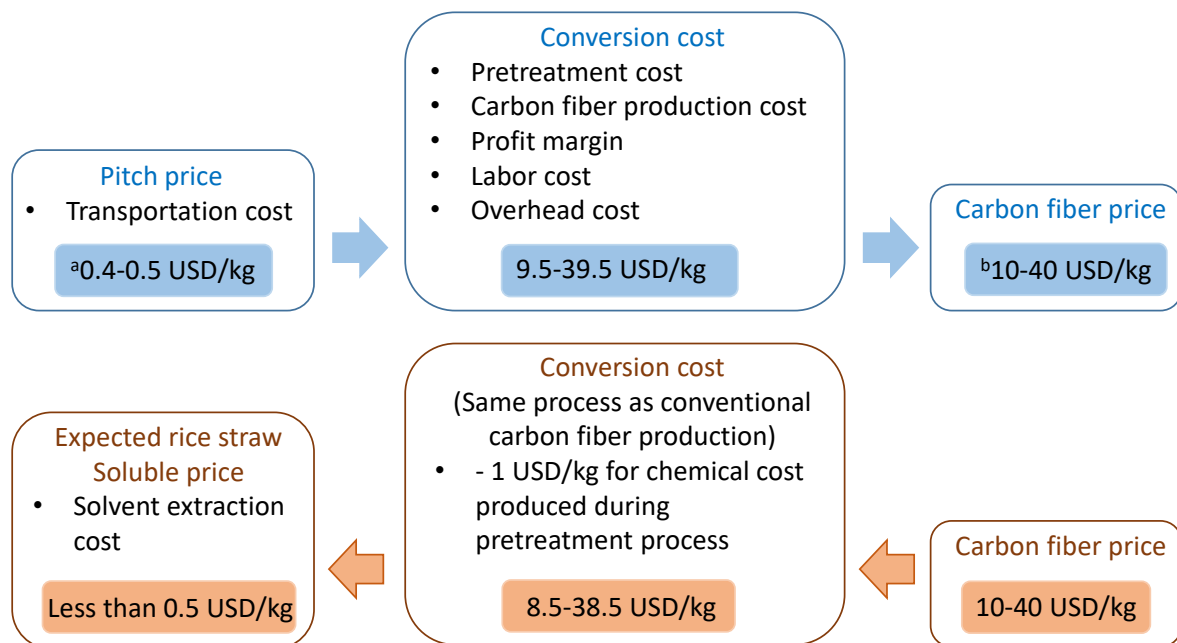


図 3-10 米国の Harper International Company のプロセスを Soluble を原料とするプロセスに置き換えたプロセスのプロセスフロー図

石油ピッチを原料として図 3-10 のようなプロセスで炭素繊維を製造する際のコスト評価が図 3-11 の上図のように示されている。炭素繊維の価格は 10～40 US \$ /kg，製造費は 9.5～39.5 US \$ /kg であり，原料の石油ピッチは 0.4～0.5 US \$ /kg である。

ここでは，Soluble からの炭素繊維の価格を 10～40 US \$ /kg とするための Soluble の価格を見積もることとした。Soluble を原料とした場合，①の前処理時に Soluble の 30%強が軽質の炭化水素として回収される。これらが 1 US \$ /kg の価値をもつと仮定すると，1 kgの炭素繊維の製造には約 3 kgの Soluble が用いられることから，炭素繊維 1 kgあたり約 1 US \$ /kg の価値をもつ軽質炭化水素が得られる。これにより製造費を 8.5～38.5 US \$ /kg と軽減でき，原料費は炭素繊維 1 kgあたり 1.5 US \$ /kg，Soluble 1 kgあたり 0.5 US \$ /kg 以下である必要がある。

このように，汎用炭素繊維を最終製品とした場合は Soluble を相当安価に製造することが求められる。上述のように，本研究ではユニークな中空の炭素繊維が得られるので，それが例えば電気二重層キャパシタの電極のように付加価値の高い製品として用いることができれば Soluble の価格を増加できる可能性もある。これらは，後述の JGSEE と NASDA で進められている検討に待たれる。



^aalibaba.com, Coal tar pitch-coke: MP = 110 °C (Ningxia Tengyuan Environmental Protection Co., Ltd)

^balibaba.com, pitch-based carbon fiber (Chopped carbon fiber, ACG brand)

図 3-11 Soluble から炭素繊維を製造する際のコスト評価

研究項目 3 のまとめ

Mae Moh 炭 Soluble を原料として、炭素繊維を製造するための前処理法を確立できた。また、Mae Moh 炭 Soluble から中空の炭素繊維が製造できることを明らかにした

カウンターパートへの技術移転の状況

平成 27 年度に JGSEE に導入した小型連続紡糸装置を用いて、京都大学と同様の検討が JGSEE でもただちに実施できる体制を整えた。基本的にすべての研究を JGSEE と連携をとりながら一体となって実施した。

(2) 研究項目 4: 「溶剤改質」で生成する改質燃料・残渣の高効率・クリーン燃焼・ガス化

電力中央研究所グループ

研究題目: 改質残渣の燃焼・ガス化反応特性の解明と JGSEE のサポート

① 研究のねらい

「溶剤改質」による生成物のうち、改質残渣を主な対象として、燃焼・ガス化反応特性を解明する。さらに、JICA 経費にて JGSEE に導入される DTF の設計・現地設置について助言して、様々な原料から製造された改質燃料の燃焼、ガス化反応実験を JGSEE 独自で実施できるようサポートする。

② 研究実施方法

図 4-1 に示す(a)ドロップチューブ型反応器 (DTF) や(b) 熱天秤 (TG) などを用いて、研究題目 1 で神戸製鋼所により調製された固体試料の燃焼・ガス化反応特性評価を実施した。

まず、研究題目 1 で優先的に取り組んだ稲わらの Residue (溶剤により抽出されない固体

分) について TG を用いて燃焼、ガス化反応特性を評価した。また、Residue は元のバイオマスや石炭よりも灰分が多くなることから、灰分の影響を調べるために参照炭として高灰分炭を選定し、燃焼反応特性を評価した。

次に、インドネシア産の PTT 炭、タイ産の Mae Moh 炭（以下、MM 炭）の溶剤改質で生成した Residue の燃焼、ガス化反応特性を評価した。MM 炭については、一度溶剤に溶解した成分を分けずに溶剤を取り除いた固体分である STC (Solvent Treated Coal) についても燃焼、ガス化反応特性を評価した。

DTF は気流層型の反応装置であるが、Residue や STC は、気流層だけでなく、様々な型式の装置で使用される可能性がある。また、JGSEE では循環流動層の燃焼設備を有している。そこで、図 4-2 に示す小型流動層実験装置を導入し、本装置で調製した熱分解チャーと、気流層型や固定層型の反応実験装置で調製した熱分解チャーのガス化反応速度を比較した。

最後に、Residue と STC について、発電用燃料としての特性についてとりまとめた。

各実験の手法を以下に記す。

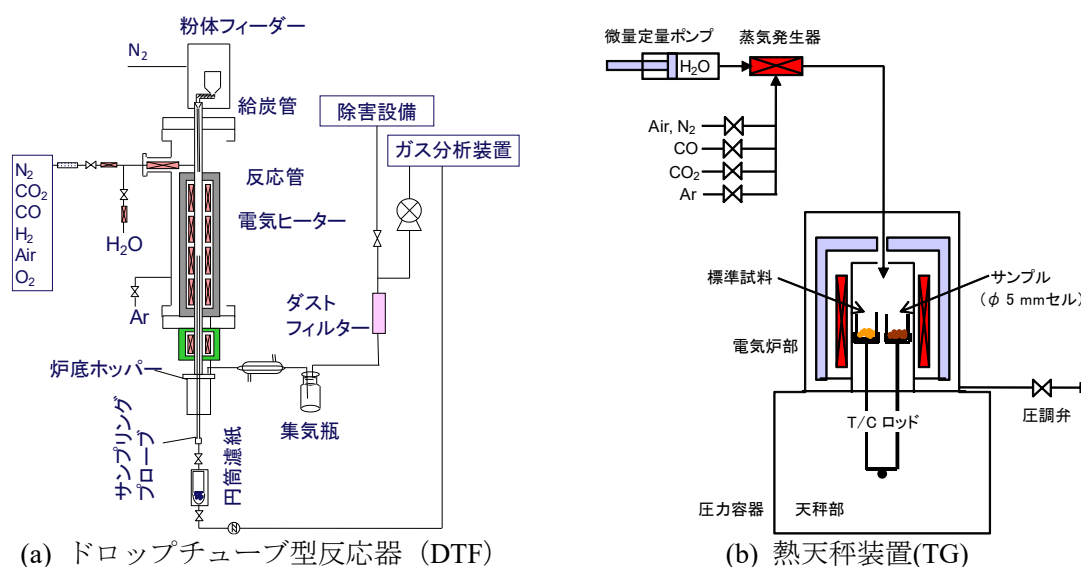


図 4-1 主要な反応特性評価装置の概略

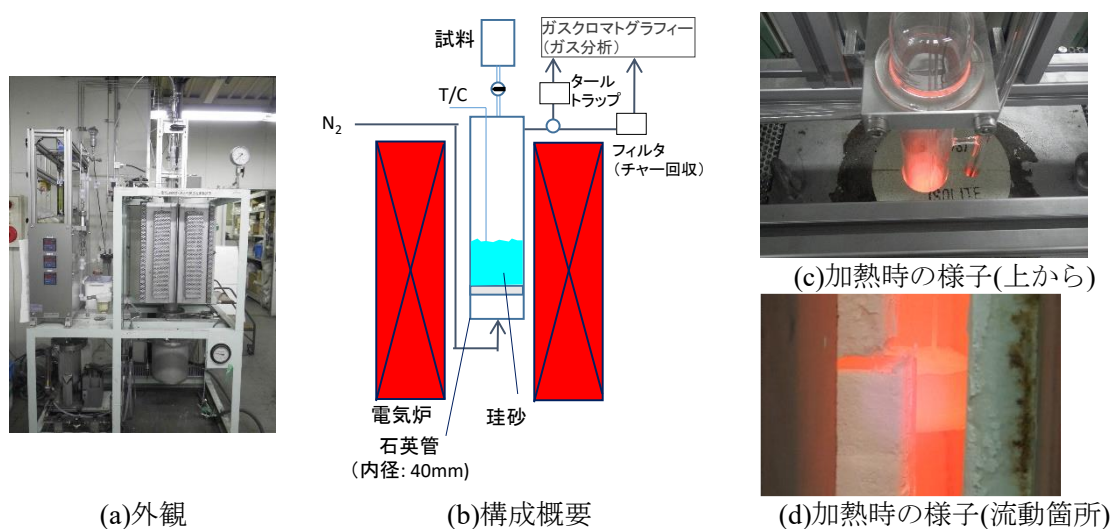


図 4-2 小型流動層実験装置

1) DTF による燃焼反応実験

DTF による燃焼反応実験では、炉内に乾燥空気を供給し、炉内温度を 850 °C になるように設定した上で、あらかじめ 125 μm 以下（体積基準中位径は Residue が 48 μm、原炭が 54 μm）に粉砕した試料を投入した。サンプリングプローブを滞留時間 2 s の位置に設置し、粒子およびガスを捕集して、燃焼率 η [-]、および燃焼ガス中 NO_x 濃度 C_{NOx} [mol/mol] の分析を行った。ここで、燃焼率 η は、石炭の可燃分が燃焼した程度を表す指標であり、下記で定義する。

$$\eta = 1 - \frac{U_n}{1-U_n} \frac{A_0}{1-A_0} \quad (5-1)$$

ここで、 U_n は燃焼後試料中の未燃分濃度 [kg/kg]、 A_0 は燃焼前試料中の灰分含有率 [kg/kg] である。なお、溶剤改質における無水無灰基準の固体試料収率 Y_{solid} [kg/kg] を用いて、抽出分は全て燃焼したものとみなして、原炭基準の燃焼率 $\eta_{coal\ basis}$ [-] も算出した。

$$\eta_{coal\ basis} = 1 - Y_{solid} \frac{U_n}{1-U_n} \frac{A_0}{1-A_0} \quad (5-2)$$

なお、溶剤改質では原炭中灰分はほぼ全量が固体試料に残るため、式(5-2)で算出した $\eta_{coal\ basis}$ は式(5-1)の A_0 に原炭の灰分含有率を代入することでも求まり、どの条件でも、式(5-2)で算出した場合とほぼ同じ数値であった。

また、燃焼ガス中 NO_x 濃度 C_{NOx} の分析には本プロジェクト内で購入した HORIBA 社製 PG337P を用いた。本装置は NO₂（コンバータにより NO に転換）と NO の合計濃度が C_{NOx} として検出される。この C_{NOx} を用いて、投入試料中窒素（含有率： N_0 [kg/kg]）が NO_x に転換した割合である NO_x 転換率 NC を次式により算出した。

$$NC = \frac{F_{gas} C_{NOx}}{W_0 N_0 / AW_N} \quad (5-3)$$

ここで、 F_{gas} は生成ガス流量 [mol/s]、 W_0 は試料投入量 [kg/s]、 AW_N は窒素の原子量 [kg/mol] である。

2) DTF による熱分解実験（チャー調製）方法

石炭がガス化される際には、まず熱分解により気相に揮発分が放出され、固体のチャー（主に炭素+灰）が残る。このチャー中の炭素が CO₂ や H₂O と反応して CO や H₂ となるチャーのガス化反応が律速段階であり、燃料種により反応特性が異なるため、燃料種毎に反応特性データを取得する必要がある。ここでは熱分解とチャーのガス化を切り分けて実験を行うために、まず DTF を用いて対象試料を不活性ガス中で熱分解することによりチャーを調製した。チャー調製のための熱分解実験の条件は、炉内温度 1400 °C、常圧、N₂ 100 %、ヒーター部滞留時間 2.6 秒とした。サンプリングプローブは使わず、チャーは、炉底ホッパーで回収した。また、揮発分から炭素の一部が析出して微粒子であるスートとなるが、スートはチャーに比べて非常に小さいため気流に搬送され、下流の集気瓶やダストフィルターで捕捉される。チャーとスートを取り除いた後の生成ガスの組成はガスクロマトグラフィー（Agilent 3000 micro GC-TCD）を用いて分析した。

3) TG、DTF によるチャー酸化、ガス化実験方法

調製したチャーを対象に、TG（熱天秤）を用いて酸化、ガス化反応実験を実施した。TG では、固体試料の重量を測定しながら昇温することで、所定のガス雰囲気での重量変化を詳細に測定する事が可能である。酸化実験時では乾燥空気（体積基準で O₂ 21%）を用いて、CO₂ ガス化実験では CO₂ 100 % のガスを用いた。ここで、チャーが空気中で反応する場合、石炭を直接燃焼させる場合よりも、比較的低速で反応が進行するため、「酸化」と呼ぶこと

とするが、燃焼反応特性評価の一環として実施したものである。

高温になると炭素と CO_2 などのガス化剤が反応する速度が非常に速く、チャーの細孔をガス化剤が拡散する速度が追いつかなくなり、低温のガス化反応速度から外挿した速度よりも、見かけの反応速度が遅くなる温度域（拡散律速領域）が存在する。そのような高温域でのチャーのガス化反応速度データを取得するため、DTF によるガス化実験を行った。所定の温度（1200 °C、1400 °C）に昇温し、0.5 MPa、体積基準で CO_2 20 %、 N_2 80 %の条件で安定になった後に、チャーを上部から落とし、サンプリングプローブで捕集したガス化反応後のチャーの組成を分析することでガス化反応率を算出した。

4) 小型流動層実験装置による熱分解実験方法

図 5-2 に示した小型流動層実験装置を用いて、熱分解実験を行い、チャーを調製した。流動媒体には珪砂を用い、熱分解実験条件は 900 °C、 N_2 100 %、常圧とした。200 mg の Residue を上部から投入し、1 分間保持して熱分解した。その後、生成ガスラインをタールトラップからフィルタに切り替えるとともに N_2 を増加させて（0.5 → 4 L/min (0 °C, 1 atm 基準)）、チャーを系外に排出した。捕集したチャーを対象に、3)で示した手法で TG によるガス化反応実験を行い、DTF や 5)に示す IR 炉で調製したチャーとガス化反応速度を比較した。

5) IR 炉（小型赤外線加熱炉）による熱分解実験方法

試料が少量であってもチャー調製を可能とする IR 炉（小型赤外線加熱炉、図 4-3）を用いた熱分解実験を行った。100 mg の試料を不活性ガス（Ar）中で、600 °C/min で 900 °C まで昇温し、1 min 保持することでチャーを調製した。調製したチャーを 3)の TG によるガス化実験に用いた。

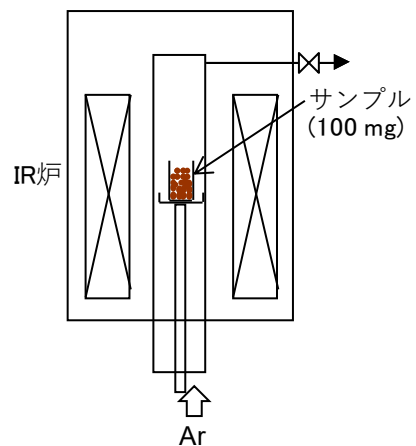


図 4-3 IR 炉（小型赤外線加熱炉）

③当初の計画（全体計画）に対する成果目標の達成状況とインパクト

当初の計画の通りに、Residue を主な対象として、燃焼、ガス化反応特性を実験的に解明してきた。また、平成 29 年度には、溶剤改質物（STC）も新たな評価対象として加えた。これらについて、下記の 5 節に分けて示す。

- 1) 稲わら Residue チャーの酸化、ガス化反応特性評価
- 2)
- 3) 高灰分炭の燃焼、ガス化反応特性評価
- 4) 低品位炭の Residue、STC の燃焼・ガス化反応特性評価
- 5) 小型流動層実験装置で調製したチャーのガス化反応特性
- 6) 石炭の Residue、STC に対する発電用燃料としての反応特性以外の評価
- 7)

燃焼、ガス化実験に用いた試料の性状を表 4-1 に示す。

	表 4-1 使用した試料の性状				[% (無水重量基準)]	
	C	H	N	S+O (diff)	灰分	揮発分
稲わら (元試料)	41.4	5.5	0.6	40.9	11.6	70.6
稲わら Residue	37.6	2.5	0.4	12.0	47.6	22.3
高灰分炭 (HA 炭)	42.6	3.1	1.0	10.4	42.9	26.5
一般炭 (NL 炭)*	75.8	4.6	1.5	4.0	14.1	27.4
PTT 炭(原炭)	64.2	4.9	1.1	25.3	4.5	46.9
PTT 炭 Residue	72.3	4.1	0.8	16.4	6.4	33.5

Mae Moh 炭(原炭)	55.7	4.0	2.0	22.6	15.8	40.2
Mae Moh 炭 Residue	61.2	3.1	2.3	14.8	18.6	32.5
Mae Moh 炭 STC	64.1	3.7	2.2	14.0	16.1	34.8

*NL 炭は、豪州産一般炭であり、本報告書における NL 炭の燃焼実験およびガス化実験の結果は、既報（池田道隆ら，電力中央研究所報告 W97023 (1998)、梶谷史朗ら，電力中央研究所報告 W00020）のデータを参照した。

1) 稲わら Residue チャーの酸化、ガス化反応特性評価

稲わら Residue のチャーの酸化、ガス化反応速度を他の試料と比較した。IR 炉を用いて 900 °C で調製したチャーを対象に、TG で CO₂ によるガス化実験、空気による酸化実験を実施した結果を図 4-4、図 4-5 に示す。時間に対する反応率の上昇が速いほど、反応しやすいことを示している。

図 4-4 の CO₂ によるガス化反応実験では、装置内にチャーを設置し、不活性ガス(Ar)中で 850 °C まで昇温した後、CO₂ ガス(100 %)に切り替えてチャーをガス化した。稲わら Residue チャーのガス化反応は、HA 炭のチャーに比べて非常に速かった。また、改質前の稲わらのチャーよりもガス化反応が速かった。改質後に Residue チャーのガス化反応が速くなる点は、石炭に関する既報（Li, X. et al, Energy&Fuels, 28, 5690-5695 (2014)）と同様である。

図 4-5 の酸化反応実験では Ar 中で 400 °C まで昇温した後、空気に切り替えた。この場合も、稲わら Residue チャーは HA 炭チャーよりも反応が速く、改質前の稲わらのチャーよりも少し反応が速かった。なお、酸化実験では、特に稲わら Residue チャー、稲わらのチャーについて、酸化による急速な発熱で温度が上昇した（稲わら Residue チャー：最高 457 °C、稲わらチャー：最高 458 °C、HA 炭チャー：最高 402 °C）。この点からも稲わらおよび稲わら Residue のチャー酸化反応速度が非常に速いことが分かる。

以上より、稲わらにおいても、Residue のチャーのガス化反応が原料よりも速くなるという石炭と同様の傾向が見られ、また、Residue のチャーの酸化反応も原料よりも速くなることがわかった。

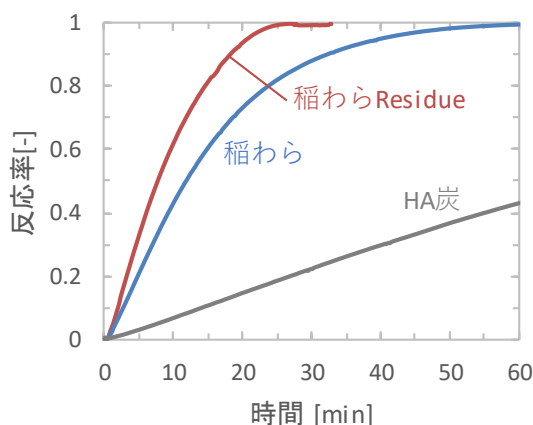


図 4-4 チャーの CO₂ ガス化反応実験結果
チャー：IR 炉、900 °C で調製
TG：850 °C、常圧、CO₂ 100 %

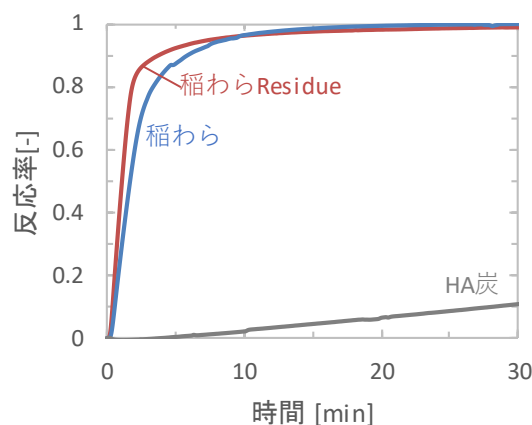


図 4-5 チャーの酸化反応実験結果
チャー：IR 炉、900 °C で調製
TG：400 °C、常圧、乾燥空気

2) 高灰分炭の燃焼、ガス化反応特性評価

(a) 燃焼反応特性評価

溶剤改質では、抽出率が高いほど、Residue の有機成分が減少するため、灰分含有率が高くなる。プロジェクト開始当初は、十分な量の試料が無かったため、灰分含有率が高くなる点に着目して、高灰分炭である HA 炭について DTF により燃焼、ガス化反応実験を実施

した。その結果を、一般的な石炭（NL 炭）の既報による燃焼、ガス化反応実験結果と比較した。

図 4-6 に、HA 炭と NL 炭を DTF により 850 °C で燃焼した場合の灰中未燃分濃度を示す。図より、いずれの滞留時間においても、HA 炭の灰中未燃分濃度は NL 炭よりも低いことがわかる。ただし、灰中未燃分濃度は、原炭の灰分含有率の多寡の影響を受けるため、反応進行度を直接比較したことにはならない。そこで、燃料中可燃分がどれだけ燃焼したかを表す燃焼率で比較した結果を図 4-7 に示す。灰分が多い場合、灰分による反応阻害が懸念されるが、本実験で使用した HA 炭の燃焼率は NL 炭と同程度であった。

(b) ガス化反応特性評価

次に、HA 炭を DTF により 1400 °C で熱分解して得られたチャーを対象とした CO₂ ガス化実験結果と、既報による NL 炭の実験結果を図 4-8 に示す。なお、低温(1100 °C 以下)では TG を用い、高温(1100 °C 以上)では DTF を用いた。高温でのガス化反応速度は低温のガス化反応速度の外挿を下回る傾向が見られたが、これはガス化剤である CO₂ がチャーの細孔を拡散する速度が、真の反応速度を下回る温度域（拡散律速領域）である事を示している。このような拡散律速領域は NL 炭のチャーだけでなく HA 炭のチャーでも見られ、その温度域は HA 炭チャーと NL 炭チャーで同程度であった。したがって、高灰分であることは、拡散律速の温度域に大きくは影響しないことが確認された。

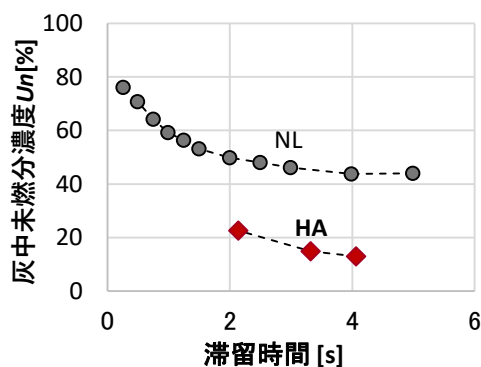


図 4-6 灰中未燃分濃度の比較
(DTF、空気、850 °C、空気比 1.2)

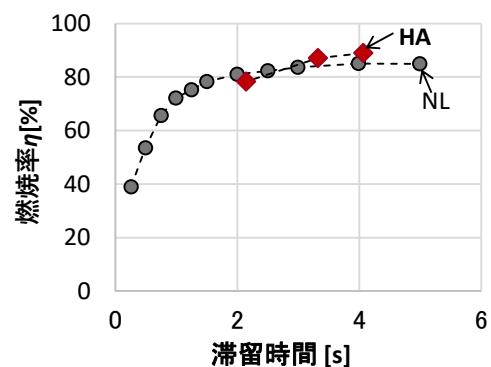


図 4-7 燃焼率の比較
(DTF、空気、850 °C、空気比 1.2)

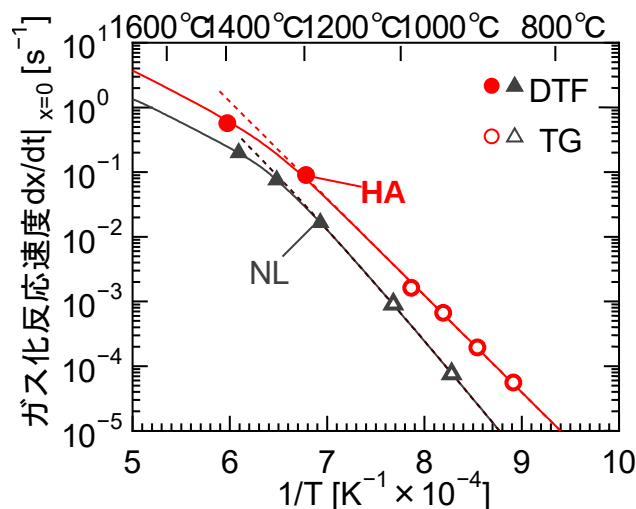


図 4-8 高灰分炭(HA)と一般炭(NL)の CO₂ ガス化反応速度の比較

3) 低品位炭の Residue、STC の燃焼・ガス化反応特性評価

(a) 燃焼反応特性評価（燃焼率）

図 4-9 (a) に PTT 炭、(b)に MM 炭の燃焼率 η を示す。同じ空気比における η を比較すると、どちらの炭種でも Residue は原炭に比べて低いことがわかる。また、MM 炭の STC の η も原炭より低かった。この原因について、表 5-1 に示した石炭性状から検討すると、Residue は原炭に比べて、揮発分が減少しており、溶剤改質の過程では、揮発分に含まれる軽質な成分が主に抽出されていると考えられる。ただし、図 4-10 に示すように原炭基準の燃焼率 $\eta_{\text{coal basis}}$ を比較しても、Residue、STC とともに原炭の $\eta_{\text{coal basis}}$ に近づいたものの、差異はある。このことから、揮発分の量の差だけが単純に図 4-9 の結果に影響したわけではないことがわかる。後述の(c)で示すように、Residue と STC のチャーの酸化、ガス化反応速度は、原炭のチャーよりも速いか同程度である。一方で、原炭の場合は、揮発分が多いことから、ヒーターだけでなく揮発分の燃焼により粒子の温度が上昇することで燃焼が促進された可能性がある。さらに、揮発分の組成が原炭と Residue、STC で異なることがわかっており、揮発分の組成が異なることも、燃焼率の差異に影響した可能性がある。

以上のように、Residue、STC は原炭よりも燃焼率が低下したものの、溶剤改質の対象としている低品位な石炭は揮発分が多く、燃焼反応が速い傾向がある。図 4-9 より、Residue、STC は原炭より燃焼率が低下しても、一般的な瀝青炭である NL 炭を上回っており、表 5-1 に示した揮発分や炭素含有率といった性状も NL 炭に近づいていることから、瀝青炭を念頭に設計されている既存の火力発電設備では原炭よりも利用しやすいと考えられる。

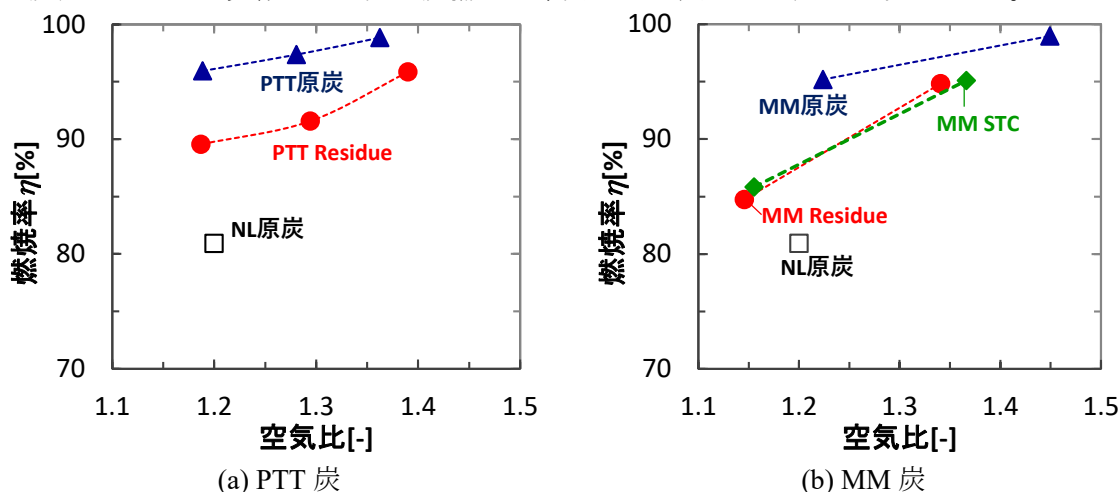


図 4-9 空気比に対する燃焼率 η の比較
(DTF、空気、常圧、850 °C、滞留時間 2 s)

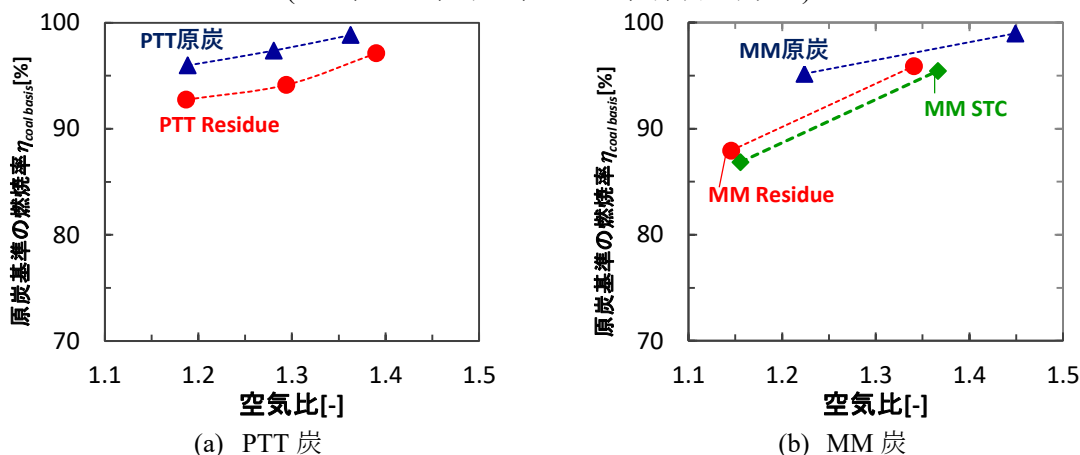


図 4-10 空気比に対する原炭基準の燃焼率 $\eta_{\text{coal basis}}$ の比較
(DTF、空気、常圧、850 °C、滞留時間 2 s)

(b) 燃焼反応特性評価（燃焼ガス中 NOx 濃度）

図 4-11 に、石炭燃焼における重要な評価指標の一つである燃焼ガス中 NOx 濃度について比較した結果を示す。図より、同じ空気比における NOx 濃度を比較すると、PTT 炭の場合、Residue の燃焼ガス中 NOx 濃度は、原炭の燃焼ガス中 NOx 濃度を下回った。一方で、MM 炭の場合、Residue、STC とともに、燃焼ガス中 NOx 濃度は、原炭よりも若干高かった。この原因を検討するため、各試料の元素分析結果（表 4-1）に基づき、式(5-3)により石炭中 N の NOx への転換率 NC を算出した。図 4-12 に示した NC は、PTT 炭、MM 炭ともに、Residue と原炭との差異は小さかった。MM 炭の STC の NC も原炭の NC と同程度であった。したがって、PTT 炭 Residue の燃焼ガス中 NOx 濃度が、原炭の燃焼ガス中 NOx 濃度を下回ったのは、窒素含有率が減少したためであると考えられる。一方、MM 炭 Residue と STC の燃焼ガス中 NOx 濃度が原炭よりも若干高かったのは、窒素含有率が若干増加したためと考えられる。

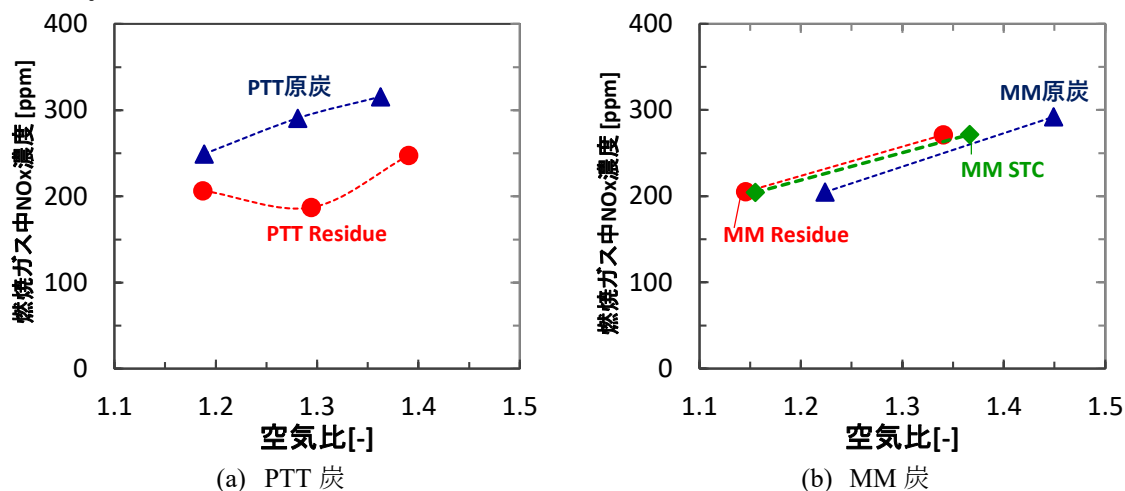


図 4-11 空気比に対する燃焼ガス中 NOx 濃度の比較
(DTF、空気、常圧、850 °C、滞留時間 2 秒)

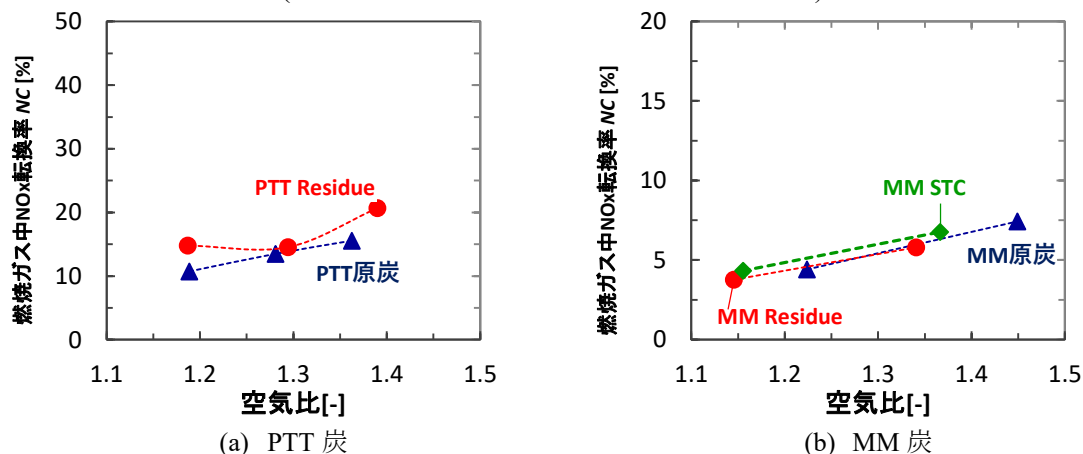


図 4-12 空気比に対する石炭中 N の NOx への転換率 NC の比較
(DTF、空気、常圧、850 °C、滞留時間 2 秒)

(c) チャーの酸化、ガス化反応特性評価

DTF を用いて、原炭と Residue、STC のチャーを調製し、酸化、ガス化反応特性を評価した。石炭の燃焼、ガス化反応には、初期熱分解や気相反応、初期熱分解で生成する炭素を多く含む固体であるチャーの酸化、ガス化反応があるが、その内、チャーの反応が律速である。このチャーの反応特性には、初期熱分解の温度が影響する。ここでは、高温で運転されるボイラー、ガス化炉を想定して、DTF による高温（1400 °C）での熱分解実験を行い、

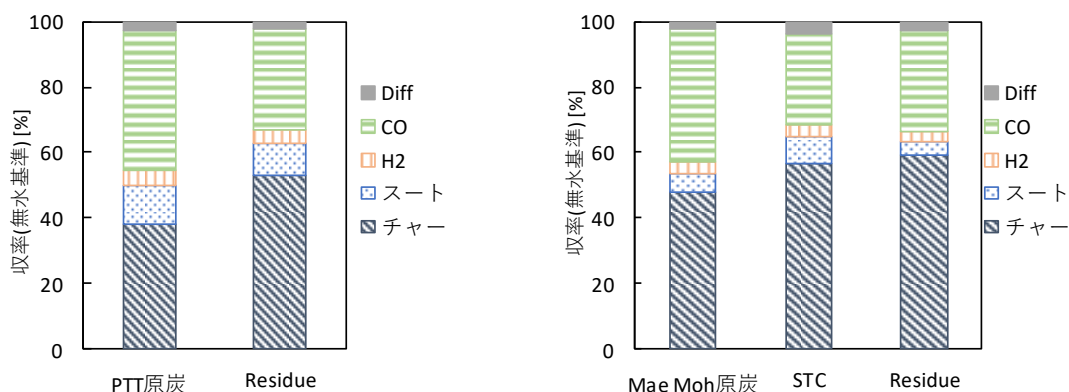
チャーを調製した。一方で、チャーの酸化、ガス化反応速度を厳密に解析するためには、高灰分炭で実施したような反応速度解析が必要であるが、本プロジェクトでは、プロジェクト期間内に多くの試料を比較することに主眼を置き、比較的簡便に実験ができる TG を用いてチャーの酸化、ガス化実験を実施した。

PTT 炭の原炭と Residue、MM 炭の原炭と Residue および STC を DTF で熱分解して得られた生成物の収率を図 4-13 に示す。チャー収率は高い順に、Residue、STC、原炭であった。これは、表 5-1 に示した揮発分が少ない順となっている。また、生成ガス中の CO の収率は高い順に、原炭、Residue、STC、であった。これは、表 5-1 に示した酸素含有量 (O) が多い順となっている。STC は Residue と比較して揮発分が多いが、酸素含有量が少ないため、生成した揮発分の内、酸素と結合できなかった炭素分がスートとして析出したと考えられる。

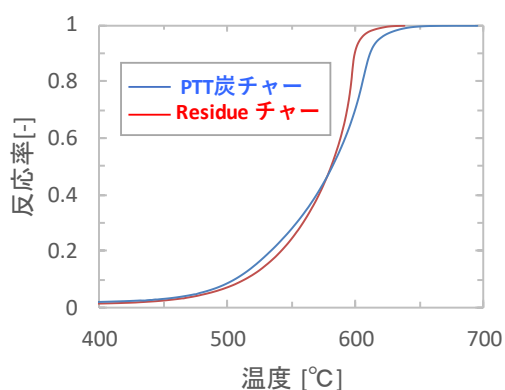
次に、TG を用いてチャーの酸化実験を行った結果を図 4-14 に示す。本実験では、空气中で常温から 10 °C/min で昇温した。PTT 炭では、低温では原炭の方がわずかに速く反応が進んだが、600 °C 付近で、Residue チャーの反応率が原炭チャーの反応率を上回り、Residue のチャーの方が早く反応が完結した。一方で、MM 炭の場合は、Residue チャー、STC チャーと原炭チャーで酸化反応速度の違いはほとんど見られなかった。

TG を用いて、CO₂ によるチャーのガス化実験を行った結果を図 4-15 に示す。本実験では、850 °C まで Ar ガス中で昇温した後、CO₂ 100%のガスに切り替えた。PTT 炭の場合、Residue チャーは原炭チャーよりもガス化反応速度が明確に速かったが、MM 炭の場合、原炭チャーと STC チャーのガス化反応速度が同程度であり、Residue チャーは原炭チャーよりもわずかに速い程度であった。

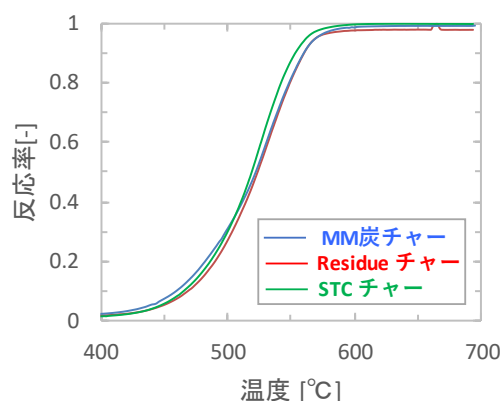
以上のように炭種によって溶剤改質がチャーの酸化反応速度、ガス化反応速度に与える影響が異なることが示された。



(a) PTT 炭 (b) MM 炭
 図 4-13 DTF による熱分解実験で得られた生成物の収率
 (1400 °C、常圧、N₂ 100 %)



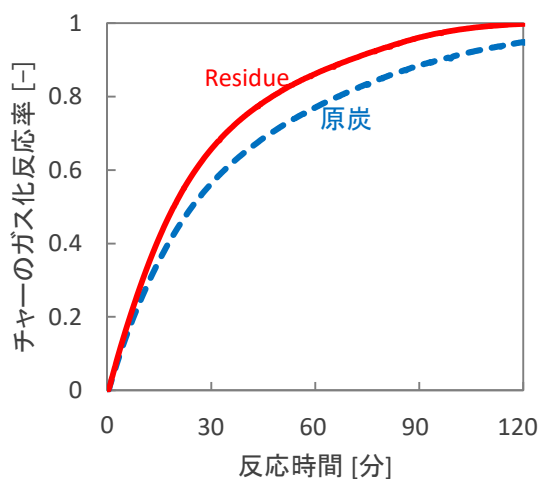
(a) PTT 炭



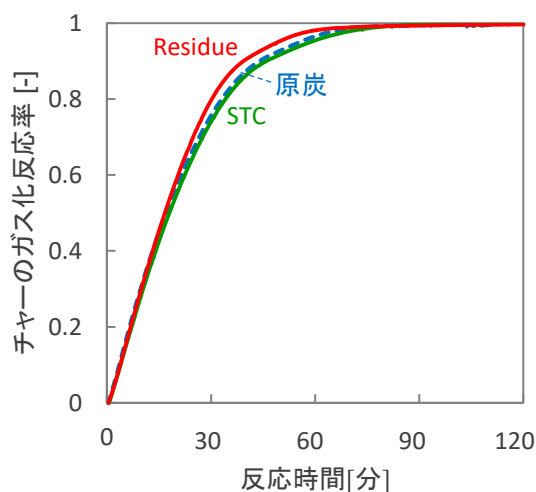
(b) MM 炭

図 4-14 TG によるチャーの酸化反応実験結果

(TG、空気、常温から 800°C まで 10 °C/min で昇温)



(a) PTT 炭



(b) MM 炭

図 4-15 TG によるチャーの CO₂ ガス化反応実験結果

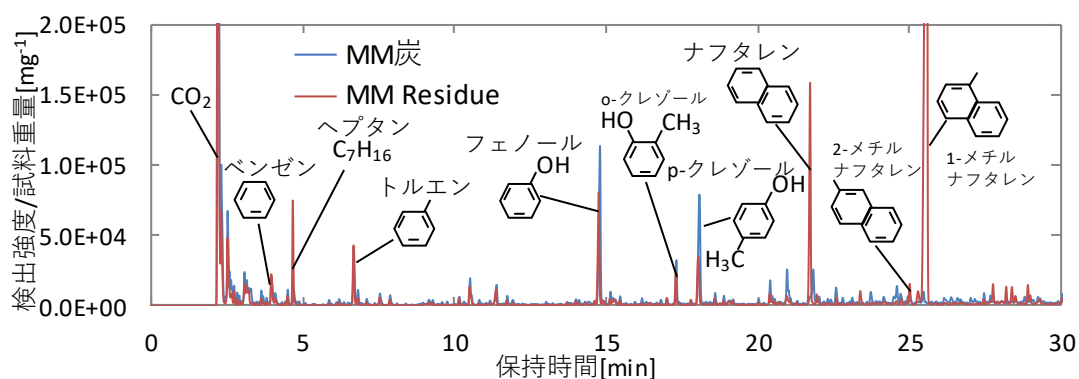
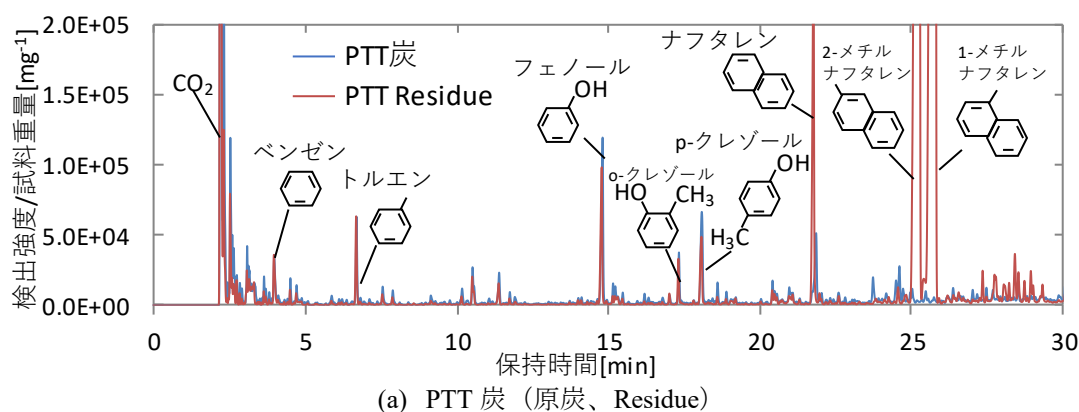
(ガス化実験条件：850 °C, CO₂ 100 %, 常圧)

(d) 揮発分組成

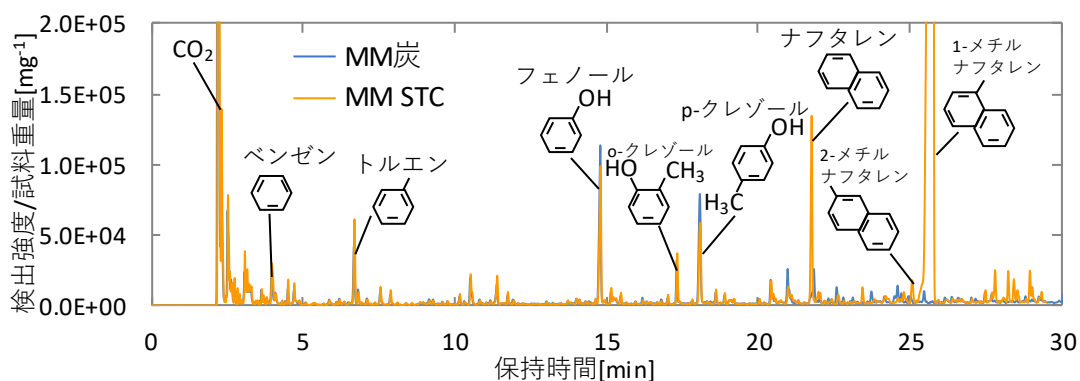
試料全体を燃焼した際には Residue、STC は原炭よりも燃焼率が低かったが、チャーの酸化反応速度、ガス化反応速度は同程度か、逆に Residue のチャーの方が反応しやすいことがわかった。そこで、熱分解で生じる揮発分の差異を調べるために、初期熱分解実験で生じる揮発分の組成を分析した。初期熱分解実験にはキュリーポイントパイロライザー (JAI, JHP-5) を用いて、GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Shimadzu 社製 GCMS-QP2010) による定性分析と GC-FID (GC-Flame Ionization Detector, Shimadzu 社製 GC-2010AF) による定量分析を実施した。キュリーポイントパイロライザーは、強磁性体が誘導加熱されると急速に発熱して、磁性体の種類に応じて一意に決まる磁性転移点 (キュリーポイント) で磁性を失い、一定温度になるという特徴を活かして、急速熱分解が実現できる。また、強磁性体のホイール (パイロホイール) で 1 mg 程度の試料を包んで加熱することで、揮発分が高温場からすぐに放出されるため、初期熱分解で生じた後、ほとんど反応が進行しない状態で揮発分の組成が分析できる。本実験では、1040 °C の転移点を持つパイロホイールを使用し、1040 °C での保持時間を 5 s とした。また、GC-MS、GC-FID の分析では、炭化水素の中でも芳香族成分が比較的検出しやすいカラム (InertCap 5MS/Sil) を使用し、カラムを 40 °C から 5 °C/min で 320 °C まで昇温した。

図 4-16 に GC-FID のプロファイルを示す。(a)には PTT 炭の原炭と Residue、(b)には MM 炭の原炭と Residue、(c)には MM 炭の原炭と STC を併記した。本プロファイルのそれぞれのピークは、化学種の種類毎に検出される時間が異なり、ピーク面積は一部例外（ホルムアルデヒドなど）を除き、炭素数と濃度にはほぼ比例する。ここでは、ピークの大きさ及び、面積を比較することにより、原炭からの変化を見ることとした。(a)と(b)を見ると、どちらの炭種でも、Residue は原炭に比べてピークが小さくなっている化学種が多い。特に、クレゾールなど、含酸素官能基を有する化学種で顕著である。一方で、ベンゼン、トルエンといった比較的安定な化学種は、原炭よりも Residue のピークが大きい。また、(c)を見ると、フェノールや p-クレゾールは STC のピークが小さく、ベンゼン、トルエンは STC のピークが大きいものの、他の差異は小さい。表 4-1 や図 4-13 から、チャー以外に相当する揮発分の量は、原炭、STC、Residue の順に多い。したがって、Residue は原炭に比べて、ベンゼン、トルエンといった比較的安定な成分以外は少なく、STC は、本分析では検出できない比較的軽い成分である脂肪族炭化水素が少ないと考えられる。このような違いが、燃焼特性などに影響したと考えられる。なお、図 4-16 のメチルナフタレンは溶剤由来と考えられ、ヘプタンは MM 炭の Residue だけに見られた特異なピーク(GC-MS でも同程度のピーク)であるため、議論から除いた。

原炭と Residue および STC の揮発分組成に差異が生じた理由を検討するために、原炭と Residue、STC について、各ピークの面積に溶剤改質における収率を掛けることにより原炭基準とした値を図 5-17 に示す。まず、(b)の MM 炭 STC を見ると、フェノール、p-クレゾールは原炭よりも小さいが、ベンゼン、トルエンは大きい。したがって、溶剤改質の際、含酸素官能基が分解して、ベンゼンやトルエンといった比較的安定な化学種が生成したと考えられる。さらに溶剤改質後に、可溶成分が取り除かれて生成する Residue については、図 4-17 (a)、(b)から、どちらの炭種でも、どの化学種も原炭と比べて減少している。このことから、溶剤改質では、含酸素官能基が分解して、STC は原炭と比べて揮発分の全体の量が減少するだけでなく、組成も変化する。さらに Residue は Soluble が取り除かれた残りであるため、揮発分の量が STC よりも少なくなると考えられる。



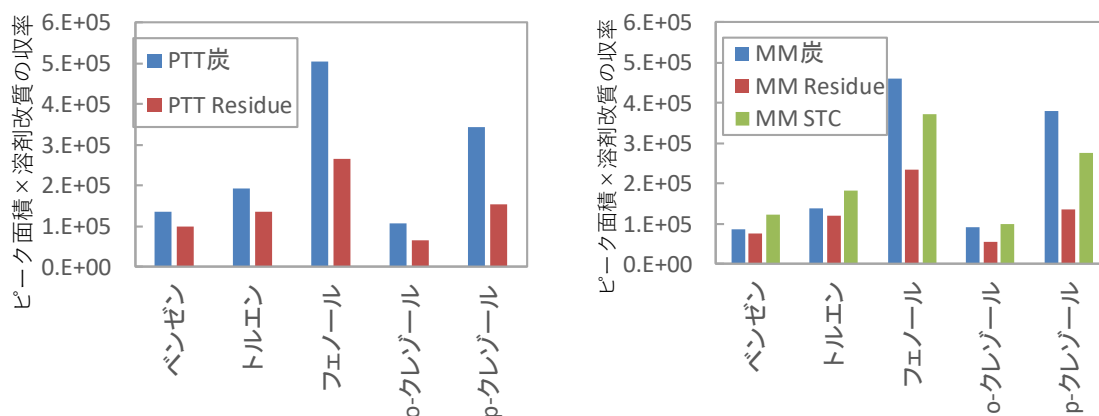
(b) MM 炭 (原炭、Residue)



(c) MM 炭 (原炭、STC)

図 4-16 GC-FID プロファイルの比較

(キュリーポイントパイロライザー, He100%, 1040℃)



(a) PTT 炭

(b) MM 炭

図 4-17 GC-FID ピーク面積×溶剤改質の収率

(キュリーポイントパイロライザー, He100 %, 1040 °C)

4) 小型流動層実験装置で調製したチャーのガス化反応特性

Residue などの従来の石炭とは異なる燃料を用いて発電する際には、気流層型だけでなく、流動層型の反応器を用いる可能性も想定される。そこで、反応器の違いがチャーの反応特性に与える影響を比較することを目的として、小型流動層実験装置を用いて熱分解実験を行い、得られたチャーを対象に熱天秤によるガス化実験を実施した。

PTT 炭 Residue の小型流動層実験装置で調製したチャー(流動層チャー)を熱天秤で 850 °C、CO₂ 100 %でガス化した結果を図 4-18 に示す。気流層型の DTF を用いて 1400 °C で調製したチャー (DTF チャー) と、固定層型の IR 炉により調製したチャー (IR チャー) のガス化実験結果も併記した。なお、熱分解における主な固体生成物は固定炭素由来のチャーであるが、揮発分の一部が液相または気相で重合して固化したコークまたはスートと呼ばれる炭素微粒子も生成する。小型流動層実験装置による熱分解実験では、DTF による実験と異なり、粒子を分離して回収していないため、回収した固体試料にはチャーだけでなくコークやスートも含まれている可能性がある。ここでは、固体試料全体を「流動層チャー」とする。

流動層チャーは、同じ温度で調製した IR チャーよりもどの時間においてもガス化反応率が低かった。原因としては、流動層による熱分解実験では、試料回収時も高温にさらされており、その間にチャー中の炭素の重合反応が進み、チャーのガス化反応速度が低下した可能性が考えられる。

ガス化反応率 0.85 程度までは DTF チャーが流動層チャーよりも反応が遅いが、それよりも高い反応率では逆転した。ガス化反応率 0.85 程度まで DTF チャーが流動層チャーよりもガス化反応速度が遅かったのは、熱分解温度が高く、チャー中の炭素の重合反応がより進んでいるためであると考えられる。一方、流動層チャーはコークまたはスートを含んでいる可能性があり、コークやスートは固定炭素由来のチャーよりもガス化反応が遅い (S. Umemoto, *et al*, *Fuel*, 167, 280–287 (2016))。このことから、流動層チャーがスートやコークを含むことが、ガス化反応率 0.85 程度以上で反応率が逆転した理由であると考えられる。気流層と比べて低温で運転される流動層では、揮発分のタールが一部コークまたはスートとなり、気相や流動層内で複雑な挙動を示すと考えられる。したがって、炭素転換率などの正確な予測には揮発分の反応挙動が重要となると考えられる。

以上のように、流動層で生成するチャーは気流層や固定層で生成するチャーとは異なる反応特性を持っていることが分かった。流動層型や、新規の反応器を用いる場合に、チャーが生成する過程がチャーの反応特性に影響を及ぼすことを考慮する必要がある。

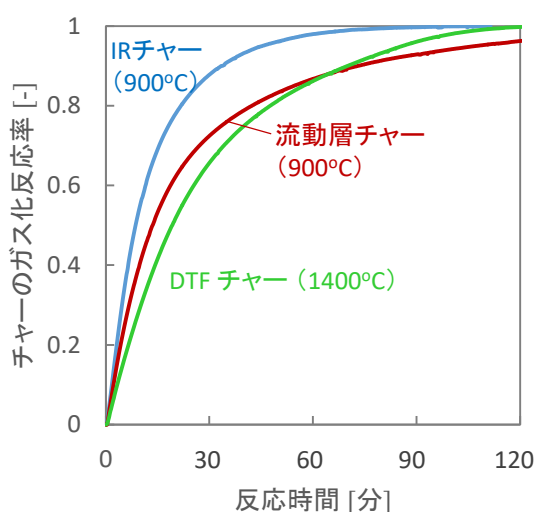


図 4-18 小型流動層実験装置で調製したチャーの熱天秤による CO₂ ガス化実験結果
(ガス化実験条件：850 °C, CO₂ 100 %, 常圧)

- ・ 流動層チャー：小型流動層実験装置で調製したチャー（熱分解温度 900 °C）
- ・ IR チャー：赤外線炉により固定層方式で調製したチャー（熱分解温度 900 °C）
- ・ DTF チャー：DTF により気流層方式で調製したチャー（熱分解温度 1400 °C）

5) 石炭の Residue、STC に対する発電用燃料としての反応特性以外の評価

1)～4)節で議論した有機分の反応特性だけではなく、発電用燃料として用いるためには、他の点での評価も重要となるため、石炭の Residue、STC について、反応特性以外の観点での評価について以下に記す。

まず、溶剤改質のプロセスでは、石炭から含酸素官能基を効率的に除去できることから、Residue や STC は水分をほとんど含まず、また、発熱量も向上する利点がある。水分が少ないことで、乾燥に使用する熱量を削減できることから、原炭使用時に比べて送電端効率が上昇することも見込まれる。

また、灰分の多寡の観点での評価も重要である。表 4-1 から、Residue、STC の方が原炭よりも灰分が多い。これは溶剤改質で有機分が減少したためであり、灰の処理設備を設計する際には留意する必要がある。

加えて、溶剤改質が灰分組成に与える影響を把握するために、蛍光 X 線分析装置 (ZSX Primus II (リガク)) を用いて、灰分組成を分析した。表 4-2 に分析結果を示す。SiO₂ をはじめとした主要な灰分組成は原炭と Residue、STC で同程度であることが分かる。石炭を輸入して、溶剤改質をした後、Residue による発電を行うことを想定する場合、輸入元から原

炭の灰分組成の情報が入手できれば、それを基にして Residue の灰分が発電設備に及ぼす影響を検討可能と言える。

表 4-2 蛍光 X 線により分析した灰分組成

	PTT 原炭	PTT Residue	MM 原炭	MM Residue	MM STC
SiO ₂ [%]	16	15	16	16	15
Al ₂ O ₃ [%]	13	12	10	11	10
Fe ₂ O ₃ [%]	39	43	36	35	37
CaO[%]	23	21	31	29	29
MgO[%]	7	7	3	3	3
Na ₂ O[%]	-	-	2	2	1
K ₂ O[%]	0.9	1	3	3	2
MnO[%]	0.7	0.6	0.2	0.3	0.3

③ 研究題目 4 のカウンターパートへの技術移転の状況

JGSEE に対して、DTF の装置仕様や実験手法についての情報を適宜提供するとともに、JGSEE に導入する DTF の仕様の決定に協力した。また、設置に先立ち、JGSEE の研究員による研修を受け入れた(図 4-19)。研修では、DTF による燃焼実験の準備と、実験当日作業、後作業を紹介した。DTF は平成 27 年 6 月より日本国内製作開始、同年 10 月に輸出、同年 11 月より JGSEE 構内で設置工事を行い、翌年 1 月に完成した(図 4-20)。装置完成後には、現地における燃焼実験に立ち会い、無事に装置が運転できることを確認した(図 4-21)。

その後は、③で示した DTF 実験結果は適宜共有し、また、実験に関する情報を提供し、データの信頼性向上などについて助言することで、JGSEE への実験技術の導入をサポートした。②～③で示した DTF による熱分解、燃焼実験、TG による酸化、ガス化実験は固体燃料の燃焼、ガス化反応特性を知る上で重要な手法であるが、DTF を含む複数の実験装置が本プロジェクトで JGSEE に導入され、今後、JGSEE が独自に Residue や STC のような新規固体燃料の評価を行う際に利用可能となった。



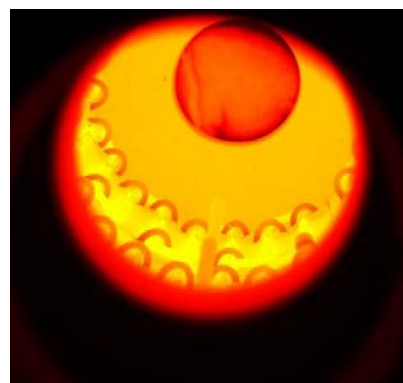
図 4-19 電力中央研究所で実施した JGSEE 研究員に対する DTF 実験研修の様子



(a) 粉体供給部



(b) 炉本体(ヒーター部)



(c) ヒーター内部(加熱時)

図 4-20 JGSEE に設置した DTF



図 4-21 JGSEE に設置した DTF

JGSEE/ KMUTT グループ

1) 石炭、バイオマス、それらの Residue, STC, STB の HT-DTF による燃焼試験

① 研究のねらい

「溶剤改質」による生成物のうち、高品位固体燃料として期待される溶剤改質炭 (STC) , 溶剤改質バイオマス (STB) , ならびに残渣 (Residue) を対象として、燃焼・ガス化反応特性を電力中央研究所, PTT-RTI, 京都大学などと協力して解明する。

② 研究実施方法

実験装置として, JICA 経費にて JGSEE に導入された一連の熱分析装置, CHN 分析計, マイクロガスクロマトグラフなどの諸分析機器と, 電力中央研究所の全面的な支援を得て JGSEE に導入されたる高温ドロップチューブ炉 (HT-DTF), ならびに JGSEE が保有する循環流動層 (CFB) を用いた。図 4-22, 4-23 に熱天秤装置, HT-DTF を, 図 4-24 に示す CFB の概要を示す。試料としては, 主として PTT-RTI で調製された試料を用いて検討を実施した。用いた試料の分析値を表 4-3 に示す。石炭は PTT 炭, タイ褐炭の Mae Moh 炭 (MM) と瀝青炭 (BC) で, バイオマスは稲わら (RS) を用いた。



図 4-22 反応性評価に用いた熱天秤

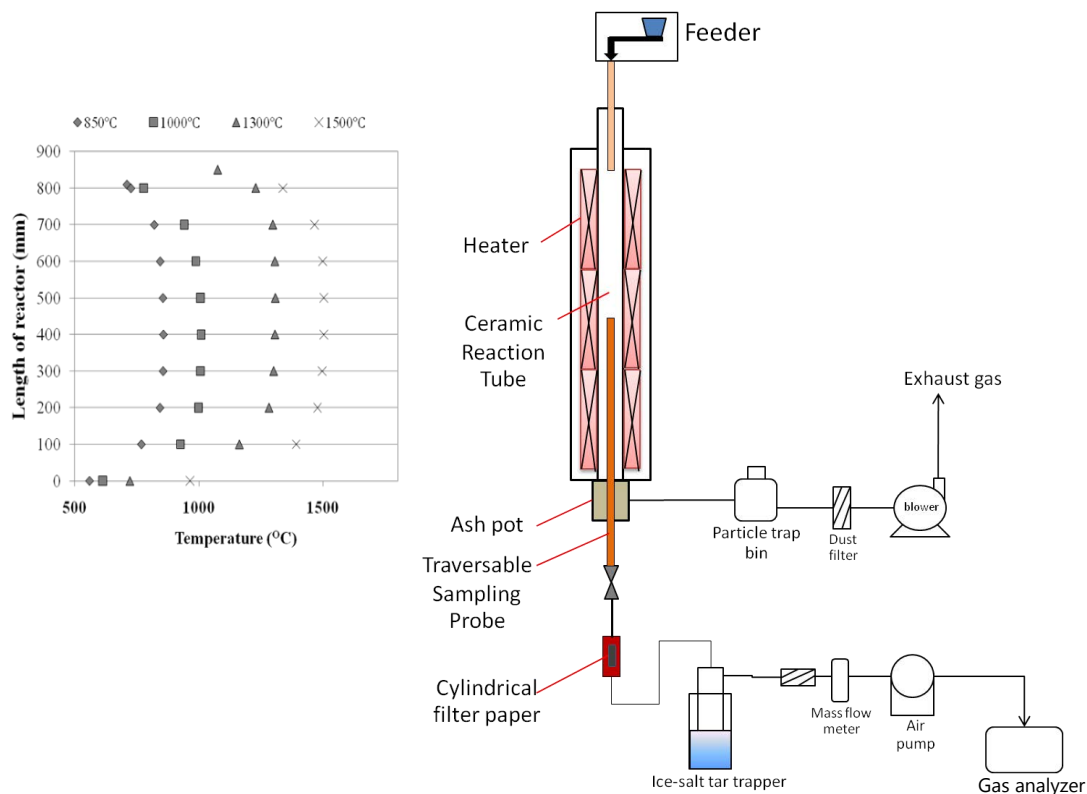


図 4-23 JICA 経費で導入された高温ドロップチューブ炉 (HT-DTF)

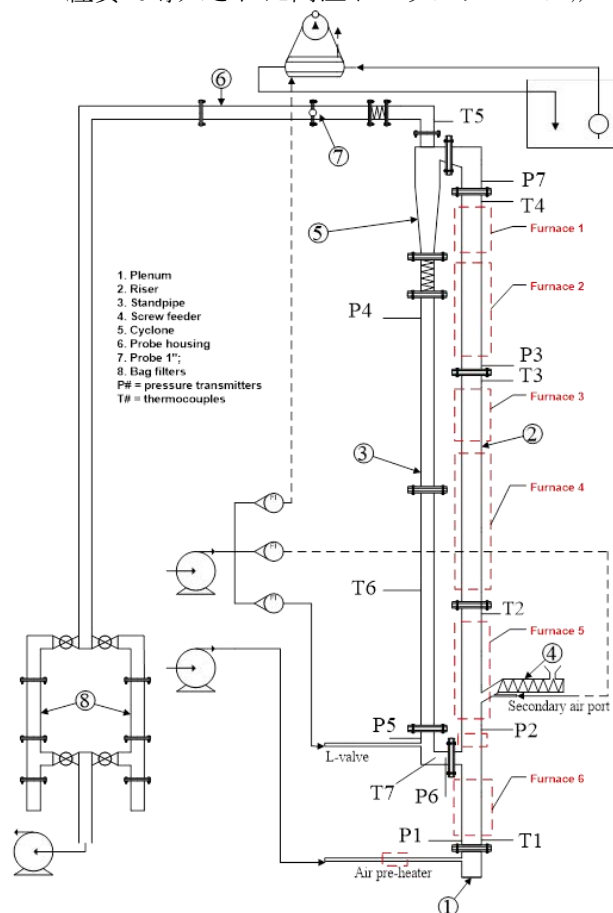


図 4-24 JGSEE が保有する循環流動層 (CFB)

表 5-3 用いた試料の分析値

Sample Properties	PTT coal	PTT coal residue	MM	MM residue	MM STC	BC	BC STC	RS	RS STB	RS residue
Proximate analysis (dry basis, wt%)										
Volatile matter	44.6	38.7	46.9	31.3	41.1	42.4	34.4	76.1	36.6	32.5
Fixed carbon	51.4	55.1	39.8	41.6	48.8	45.1	52.9	8.1	34.8	20.7
Ash	3.9	6.2	13.3	27.1	10.1	12.5	12.7	15.8	28.7	46.7
Fuel ratio [-]			0.8	1.2	1.3	1.1	1.5	0.1	1.0	0.6
Ultimate analysis (dry basis, wt%)										
Carbon	60.2	71.3	55.1	54.6	71.0	57.8	67.8	37.2	57.8	39.9
Hydrogen	5.1	3.9	4.2	3.5	4.6	4.7	4.4	5.7	4.5	2.7
Nitrogen	1.1	1.4	2.0	2.1	2.4	1.4	1.5	0.9	1.3	1.1
Sulfur	0.5	1.0	4.1	4.5	3.2	0.7	0.6	0.2	0.3	0.3
Oxygen ^a	29.2	16.2	21.3	8.9	8.8	23.3	14.8	40.2	11.0	9.3
Heating value (HHV, MJ/kg dry)										
HHV	23.9	27.4	22.7	21.0	27.6	21.6	26.1	13.6	23.3	15.7

* PTT coal residue in 1-MN from CRIEPI

** MM residue, MM STC, BC STC in A150 from PTT by using a semi-continuous extractor

*** RS residue in A150 from PTT by using a lab-scaled autoclave reactor

^a by difference,

^b by bomb calorimeter

HD-DTF や熱天秤の特徴、操作法は電中研グループと同様である。CFB は、Riser (上昇管) combustor) と Downcomer (下降管) より成る。Riser は内径 3.5 cm のステンレス管で、底部で L-Valve を介して Downcomer と接続されている。循環粒子は Downcomer をゆっくり降下する間に加熱され、Riser 中で高速で上昇して石炭やバイオマスを燃焼する仕組みになっている。併せて 7 つの位置で温度をモニターできるようになっている。試料供給速度は 2 kg/h 程度と大きくとれるのが特徴である。CFB での燃焼効率 η_c は、次式で表される Heat loss method [V. I. Kuprianov, et al. 2011] により評価される。

$$\text{燃焼効率 } \eta_c (\%) : \quad \eta_c = 100 - q_{uc} - q_{ic} \quad (2)$$

ここで、 q_{uc} は灰中未燃炭素に由来する熱損失で、次式で評価される。

$$\text{未燃炭素由来の熱損失 } q_{uc} (\%) : \quad q_{uc} = \frac{32,866}{LHV} \left(\frac{C_{fa}}{100 - C_{fa}} \right) A \quad (3)$$

式中の C_{fa} 灰中の未燃炭素 (wt%, d.b.), A は試料の灰分 (wt%, as received), LHV は試料の低位発熱量 (kJ/kg, d.b.) である。一方、 q_{ic} は不完全燃焼に由来する熱損失で、排ガス中の CO と CH_4 の濃度から次式で評価される。

$$\text{不完全燃焼由来の熱損失 } q_{ic} (\%) : \quad q_{ic} = (126.4CO + 358.2CH_4) \times V_{dg} \frac{(100 - q_{uc})}{LHV} \quad (4)$$

式中の V_{dg} サイクロン出口での試料 1 kg あたりのガス量である。

1) HT-DTF による燃焼性とガス生成挙動の検討

HT-DTF を用いて全ての試料の燃焼試験を表 4-4 に示す条件下で実施した。燃焼温度は 850°C とした。図 4-25 には灰中の未燃炭素の含有量 A_0 を、図 4-26 には燃焼効率 η を示した。 A_0 の値は、石炭の中で主検討対象の MM 炭では原炭、Residue, STC の A_0 には大きな差がみられなかったが、瀝青炭 BC と PTT 炭では Residue, STC の A_0 は原炭よりも大きかった。バイオマスの RS については STC の A_0 が原炭, Residue よりも大きかった。 A_0 の試料中の灰分含有量から計算される燃焼効率 η は、STC, Residue の値が原料より若干小さかった。

これらの結果は、STC、Residue 中には原料よりも反応性の低い炭素質が存在することを示している。

表 4-5 に示す NO_x、SO₂、CO の濃度は、硫黄含有率の高い MM 試料では大きい、原料、STC、Residue 間で大差ないが、MM STC では明らかに SO₂ の濃度が減少する結果が得られた。溶剤改質時に一部脱硫されたものと考えられる。

表 4-4 種々の試料の HT-DTF による燃焼実験の条件

Fuel sample	MM	MM residue	MM STC	BC	BC STC	RS	RS STB	PTT coal	PTT coal residue
Actual feed rate (g/h)	38.8	43.1	33.8	37.8	30.5	74.8	42.9	44.6	38.4
residence time (s)	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12
reaction length (mm)	625	625	625	625	625	625	625	625	625
Total gas flow rate (m ³ /h)	0.3438	0.3438	0.3438	0.3438	0.3438	0.3438	0.3438	0.3438	0.3438
Sample gas flow rate (m ³ /h)	0.1986	0.1986	0.1986	0.1986	0.1986	0.1986	0.1986	0.1986	0.1986
Actual Air to ratio	1.24	1.29	1.27	1.22	1.27	1.20	1.29	1.23	1.19

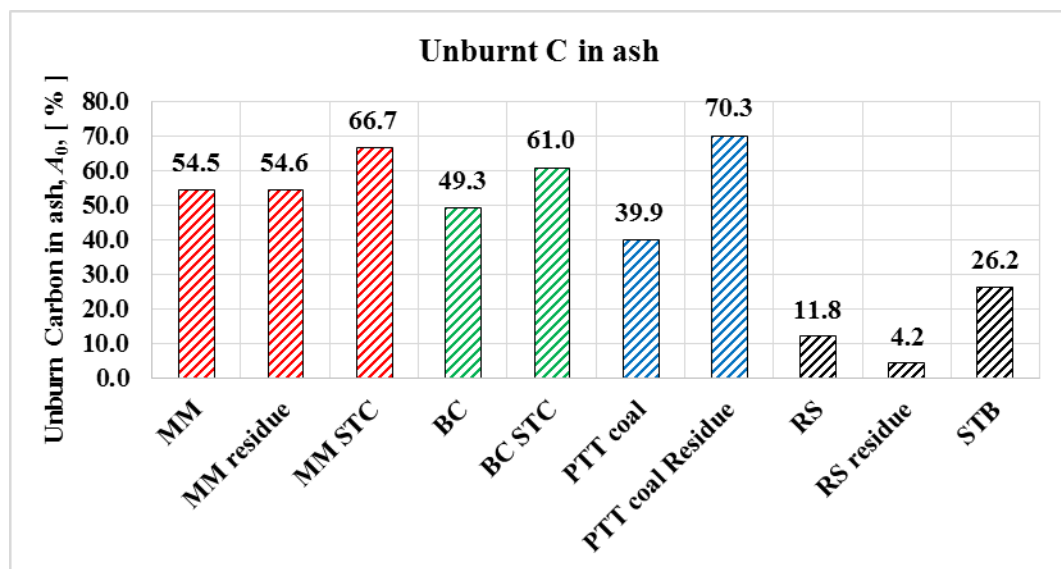


図 4-25 種々の試料の HT-DTF による燃焼実験の結果（灰中未燃炭素）

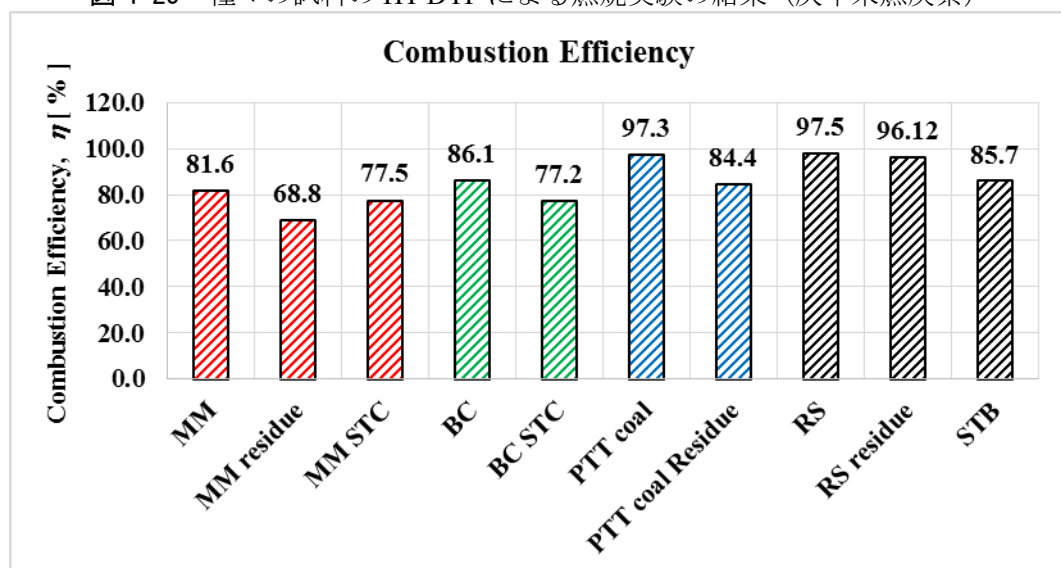


図 4-26 種々の試料の HT-DTF による燃焼実験の結果（燃焼効率）

表 4-5 種々の試料の HT-DTF による燃焼実験の結果（生成ガス）

Fuel sample	MM	MM residue	MM STC	BC	BC STC	RS	RS STB	PTT coal	PTT coal residue
Gas emission*									
NO _x (ppm)	870	833	968	711	620	440	876	389	588
SO ₂ (ppm)	2313	3477	1479	375	220	6.5	5.3	427	502
CO (ppm)	946	820	1720	1612	670	1895	241	597	527

2) CFB による燃焼性とガス生成挙動の検討

商用石炭ボイラーに近い条件下での検討を目的に、PTT-RTI で半連続抽出装置を用いて製造された MM 炭の Residue, STC を 10% 原炭に混合した燃焼試験を実施した。図 4-27 に使用した CFB 燃焼装置の写真を、表 4-6 に実験条件を示した。試料供給速度は 1.5 kg/h と大きく、PTT-RTI は Residue, STC をそれぞれ 5 kg も製造した。



図 4-27 循環流動層 (CFB) の操作状況

表 4-6 CFB による燃焼試験の実験条件

Condition	
Fuel type	●100% Mae Moh coal ●10% MM residue mixed 90% MM ●10% STC mixed 90% MM
Combustion temperature	850 °C (monitor at position T2 inside bed after feeder)
Fuel feed rate	1.5 kg/h
Preheat period by fuel feeding	1 h
Combustion period	1 h
Air ratio	1.14 – 1.23

表 4-7 に試験結果をまとめて示す。STC を混合した場合、HT-DTF の結果と同様に、明らかに SO₂ の濃度が減少した。燃焼効率も Residue, STC を混合してもほとんど変化しない。これらの結果から、STC や Residue は原炭と同様に燃焼できることが示された。将来、より大量に Residue, STC を製造できるようになれば、それらを単独で燃焼する試験も実施したい。

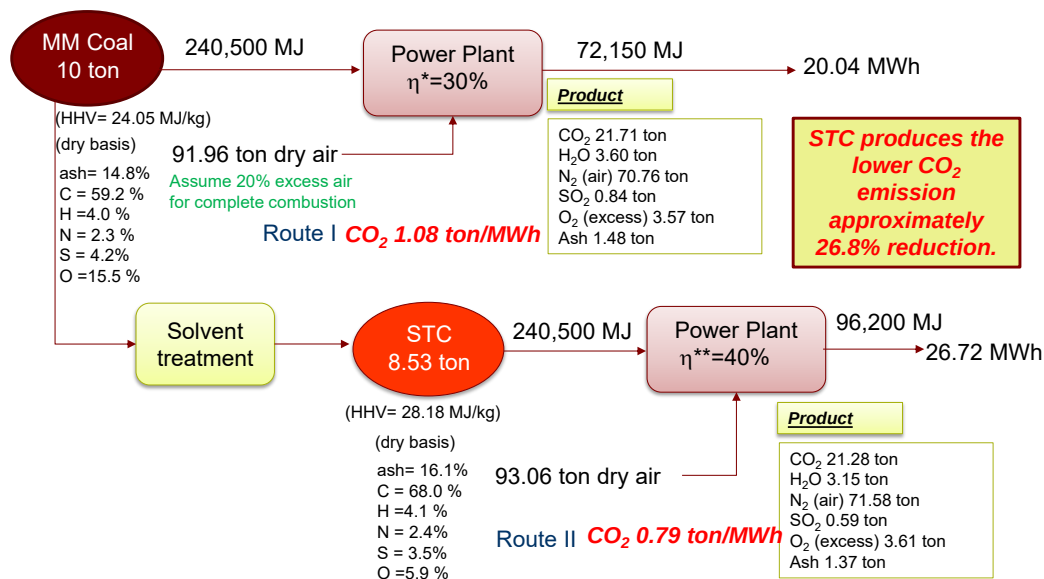
表 4-7 CFB による燃焼試験の結果

Result	100% MM	90% MM+10% residue	90% MM +10% STC
Unburnt Carbon in fly ash (wt%)	3.66	3.51	5.32
Excess air	1.14	1.18	1.23

Gas emission			
CO (ppm)	213	215	257
NO _x (ppm)	183	307	272
SO ₂ (ppm)	2246	2184	1848
O ₂ (%)	2.62	3.05	3.92
Heat loss due to the unburn carbon (q_{uc} , %)	0.77	0.82	1.08
Heat loss due to incomplete combustion (q_{ic} , %)	0.78	0.81	1.01
Combustion efficiency (η , %)	98.4	98.3	97.9

3) STC, STB の燃焼に伴う CO₂ 生成量削減効果の検討

溶剤改質法で得られる STC や STB は瀝青炭相当に改質されている。これらを従来のボイラーで単独で燃焼・発電すると仮定して、発電時の単位発電量あたり CO₂ 生成量が削減できるかを MM 炭 (図 4-28) と RS (図 4-29) について評価した。MM 原炭の発電効率は 25%, MM STC の発電効率は 40% とし、それぞれの元素分析を用いて計算すると、MM 原炭の CO₂ 生成量は 1.08 ton/MWh であるのに対して MM STC の CO₂ 生成量は 0.79 ton/MWh であり、26.8%削減できる計算となった。RS について同様に計算を実施すると、RS の CO₂ 生成量は 1.29 ton/MWh であるのに対して RS STB の CO₂ 生成量は 0.79 ton/MWh であり 38.7%も削減できる。さらに、STC や STB は水分を含まないなどの副次的なメリットも有している。今後、パイロットプラントでは、STC, STB 処理エネルギーも含めた検討が必要である。



* Power plant efficiency of lignite coal power plant [Ref] Kavouridis K. et al., THE EFFECT OF POWER PLANT EFFICIENCY, LIGNITE QUALITY AND INORGANIC MATTER ON CO₂ EMISSIONS AND COMPETITIVENESS OF GREEK LIGNITE, 2007.

** Power plant efficiency of bituminous coal power plant due to the similar properties of STC

図 4-28 溶剤改質炭 (STC) を燃焼・発電に用いた際の CO₂ 生成量の削減効果

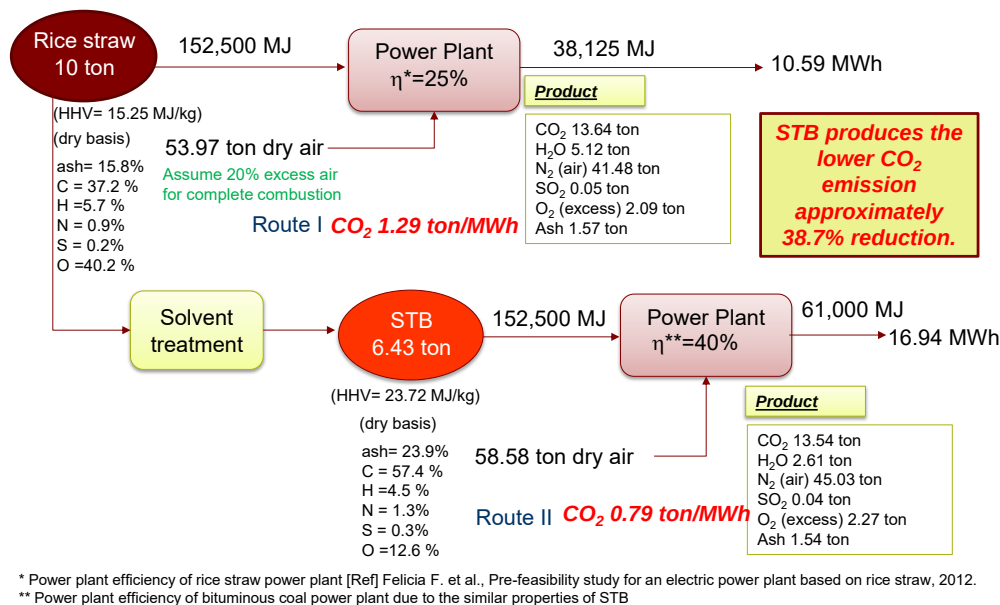


図 4-29 溶剤改質稲わら（STB）を燃焼・発電に用いた際の CO_2 生成量の削減効果

Ⅱ．国際共同研究実施上の課題とそれを克服するための工夫、教訓など（公開）

(1) プロジェクト全体

・プロジェクト全体の現状と課題

基本的に所期の計画に従って研究が進行したと認識している。最大の課題であった半連続抽出装置の導入・設置も、神戸製鋼所の全面的な支援を得て、平成 29 年 10 月に完了した。各研究題目の基礎的検討も、計画通りに完了した。平成 30 年度に残された課題であった、PTT に導入された半連続抽出装置を用いての大量の共通試料の調製、それらを用いての残された検討の実施、すべての結果を総合して、溶剤改質プロセス、炭素繊維製造プロセスなどの社会実装化に向けた概念設計を行うことも計画通りに実施した。

・研究プロジェクトの妥当性・有効性・効率性・自立発展性・インパクトを高めるために実際に行った工夫

タイ国での自立研究体制を整えることが最重要との認識のもとに、実験に不可欠な諸分析機器と日本側が開発した特殊装置の速やかな導入を最優先に取り組んだ。予定した分析機器 16 点は平成 28 年度に導入した 5 点で完結した。特殊装置の小型オートクレーブ（2 台）、小型炭素繊維紡糸装置、ならびにドロップチューブ炉の導入も平成 27 年度までに円滑に実施された。最後の導入機材である半連続抽出装置については、国際入札が 2 回不調に終わったために 1 年間導入が遅れたが、平成 29 年 10 月に導入が完了し、上述のように大量の共通試料が調製され、各グループに配布された。

・今後相手国（研究機関・研究者）が取り組む必要のある事項

タイ国においても日本の高圧ガス保安法等にあたる法規整備は必要であるが、受入れ側である PTT は高圧ガス関連設備に関する多くの経験と高いスキルを有し、独自の安全推進部署があることを確認した。今後の装置設置や運転においては PTT 側による自主的な作業標準確立への助言を行っていく。

・類似プロジェクト、類似分野への今後の協力実施にあたっての教訓、提言等

高圧機器や危険物を取扱う技術開発への協力実施においては、学問的知識、技術や最新機器の供与のみならず、安全な作業環境や作業技術を整備する法規則や教育体制の構築に向けた支援も必要と考えられる。

(2) 京都大学グループ

溶剤改質法に実際に用いる溶剤として、Soluble が目的生成物の場合は A150 が、溶剤改質炭／溶剤改質バイオマス (STC／STB) が目的生成物の場合はケロセンが使用できることを明らかにした。これにより実用溶剤を選定することができた。

次に、A150 を用いて Soluble と溶剤の分離エネルギーを低下させる省エネルギー型の抽出操作法を提案した。

中間評価でタイ産の石炭を用いた検討がないとの指摘を受けた。それに応えるために、神戸製鋼所ではタイ産の褐炭である Mae Moh 炭から大量の Soluble、STC、残渣を共通試料として調製し、関連機関に配布した。京大グループは、STC と残渣の自然発火性の評価と、Soluble からの炭素繊維製造の可能性を検討した。前者の検討では、STC、残渣ともに原炭に比べて自然発火性が 1/3~1/2 程度と低く、Mae Moh 炭に対しても溶剤改質法が自然発火性の抑制に非常に有効であることを明らかにした。後者についても、Mae Moh 炭 Soluble を原料として、炭素繊維を製造するための前処理法を確立できた。また、Mae Moh 炭 Soluble からも中空の炭素繊維が製造できることを明らかにした。炭素繊維から活性炭素繊維を調製し、その性能評価も実施した。

タイメンバーと JGSEE の学生併せて 5 名を京都大学に研修員として受け入れ、溶剤改質の最適化、Soluble から炭素繊維を製造するための要素技術、残渣のガス化・燃焼速度の解析法などについて実習を行い、京都大学のノウハウの移転に努めた。また、1 名の国費留学生を受け入れ、3 年間で博士の学位を取得させた。さらに、炭素繊維の製造に関しては、平成 27 年度に JGSEE に導入した小型連続紡糸装置を用いて、京都大学と同様の検討が JGSEE でもただちに実施できる体制を整えた。基本的にすべての研究を JGSEE と連携をとりながら一体となって実施した。

(3) 秋田大学グループ

酸化による事前処理ならびにイオン液体を用いた抽出プロセスにより、溶剤改質物中の硫黄量を十分に低減し得ることが明らかとなった。プロジェクト終了までに、脱硫率に及ぼす炭化度の影響をより詳細に調べ効率的な脱硫条件を明らかにする予定である。

2014 年 6 月に JGSEE の Suneerat Fukuda 准教授、8 月に JGSEE, Nakorn Worasuwannarak 准教授、PTT の Suchada Butnark 氏、Suriya Porntangjitlikit 氏が、秋田大学に滞在し、石炭や溶剤改質物中の硫黄の分析法やイオン液体の調製法を修得した。また 9 月から 10 月にかけて加藤が JGSEE に滞在し、9 月と 11 月には菅原、加藤が訪問し、指導等を行った。また 2015 年には JGSEE, Nakorn Worasuwannarak 准教授、Supachita Krerkkaiwan 博士研究員が、秋田大学に滞在し、石炭や溶剤改質物中の硫黄の分析を行った。また 6 月 17 日－25 日、8 月 21 日－9 月 3 日、2016 年 3 月 2 日－24 日にかけて加藤が JGSEE に滞在し、8 月 21 日－27 日、3 月 2 日－9 日には菅原が訪問し、指導等を行った。

(4) 電力中央研究所グループ

ドロップチューブ型反応器を導入する計画である JGSEE に対して、装置や実験手法についての情報を適宜提供するとともに、装置仕様の決定に協力した。また、装置設置に先立ち、JGSEE の研究員による研修を受け入れた。研修では、DTF による燃焼実験の準備と、実験当日作業、後作業を紹介した。ドロップチューブ型反応器は 2015 年 6 月より日本国内製作開始、同年 10 月に輸出、同年 11 月より JGSEE 構内で設置工事を行い、翌年 1 月に完成した。装置完成後には、現地における燃焼実験に立ち会い、無事に装置が運転できていることを確認した。その後は適宜、実験に関する情報を提供し、また、データの信頼性向上などについて助言することで、JGSEE への燃焼、ガス化反応性実験技術導入をサポートした。DTF による熱分解、燃焼実験、TG によるガス化実験は石炭やバイオマスの燃焼、ガス化反応特性を知る上で重要な手法であるが、それらのツールが本プロジェクトで JGSEE に導入されたことで、今後、独自に新規燃料の評価ができる技術が備わったといえる。さらに、研究項目 2 に関連して、PTT-RTI で調製された新規 Bio-fuel の燃焼実験を実施し、新

規 Bio-fuel 製造プロセスのフィージビリティスタディに必要な知見を PTT-RTI に提供した。

(5) 神戸製鋼所グループ

平成 29 年 10 月 6 日に装置が PTT-RTI に到着、翌週より PTT オペレーターおよびベンダーによる装置組み立てと設置を支援した。装置は一部分解した状態で 2 基のモジュール内に納めており、これらを開梱しながら組み立てた。作業は配管組み立てと計電装関連のケ

現地での取り組み内容について以下に記述する。まず、PTT-RTI、ベンダーと協力して 10 月中に装置を組み立てて設置し、ヒーターやモーターといった単一機器の機能確認を終えた。その後、11 月上旬までの 2 週間の中で、装置の機能チェックと PTT-RTI オペレーターへの装置分解、組み立て、メンテナンス作業のトレーニングと、溶剤を用いたオペレーショントレーニングを実施した。PTT-RTI には石油精製関係の高温高压反応試験装置や、バッチ式の溶剤改質試験装置が存在し、これらのメンテナンスやオペレーションにも精通しており、独自の SOP も作成している。よって高压ガス設備や危険物の取り扱い上の問題もなく、作業はスムーズに進んだ。ただし、頻繁な装置分解が伴う研究なので高所作業に対する安全対策（手すりの設置や、安全帯、防具の装着）や、装置分解時に内液が暴露することで発生する臭気対策（局所排気装置の増強）については PTT として独自に実施することを確認した。また、毎日の作業前には必ずオペレーション会議のほかに安全会議、危険予知訓練を実施することを強く要請するとともに、PTT による SOP 作成、リスク管理対策の参考となるよう、我々が事前に検討したリスクアセスメントの結果を PTT 側に手渡し、ハンドオーバーした。

Ⅲ. 社会実装（研究成果の社会還元）（公開）

(1) 成果展開事例

現時点では成果展開の事例はないが、次項のような取り組みが進められている。

(2) 社会実装に向けた取り組み

研究項目 1 で主として神戸製鋼所が実施したパイロットプラントの概念設計、研究項目 2 における新規 Bio-fuel 製造プロセスのフィージビリティスタディ、研究項目 3 における炭素繊維のコスト評価、さらに研究項目 4 における STC, STB 利用による CO2 削減効果の検討は、本プロジェクトの成果の社会実装に有用な情報を提供する。

さらに、タイ側では以下のような道筋での本プロジェクトの成果の社会実装化を計画している。

1. PTT は本プロジェクトを遂行する過程で、「溶剤改質法」がバイオマス廃棄物を改質するのに非常に有効な技術であることを確認した。また、本技術はバイオマス廃棄物の有効利用の促進を重要課題とするタイ国の AEDP 2015 計画にも合致するので、PTT は少なくとも今後 3 年間は半連続溶剤改質装置の運転を中心とした検討を継続することを決定した。具体的には

- ① 溶剤改質法による Soluble の収率向上、種々のバイオマス原料の溶剤改質の可能性の検討、STC と STB の製造
- ② 半連続抽出装置の産官学関連機関への宣伝普及。見学者の受け入れ、製造した Soluble, STC, STB の提供

を計画している。実際に表 A に示すように、半連続抽出装置の導入以来、計画以上の試験を実施するとともに、今後の試験計画も設定している。

表 A PTT-RTI における半連続抽出装置の試験実績と今後の試験計画

Activity	2018												2019	2020	2021
	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec			
1. Installation new ventilation system															
2. Optimization to maximize soluble yield from rice straw															
3. Produce STB & STC															
4. Produce soluble from coal & sugarcane leaf															
5. Another feed stocks study															

すでに、サトウキビの葉より調製した Soluble が JGSEE に提供され、炭素繊維製造の研究が進行している。

2. JGSEE とタイ国最大の製糖会社 Mittr Phol はサトウキビの搾りかすから調製した Soluble を原料として炭素繊維を製造する共同研究を開始する計画である。原料の Soluble は PTT から提供されることになっている。共同研究の詳細は現在協議中である。

3. JGSEE と MTEC は Soluble を原料として炭素繊維、活性炭素繊維を調製し、それらを電気二重層キャパシタの電極として用いるための共同研究を開始した。すでに、予備検討の結果から炭素繊維の電気伝導度が 22 S/cm と大きいことを見出している。これらの成果を踏まえ、JGSEE は MTEC, PTT との共同研究の提案書を NASTDA に提出すべく準備を開始した。

4. JGSEE に「燃料分析センター」を設置する計画

本プロジェクトでは多くの技術開発の成果に加えて、多くの分析機器、実験装置が JGSEE に導入され JGSEE メンバーはそれらの操作に習熟した。その結果、JGSEE の実験室は燃料分析では ASEAN 諸国で最新の分析機器と熟練した分析専門家を有する研究室となっている。JGSEE ではこれらを有効に活用するために、NASTDA の支援の下に JGSEE に開設予定の「燃焼研究センター」内の「燃料分析センター」を設置する計画である。燃料分析センターは次のような役割を担う。

- ・石炭・バイオマスを効率的に燃焼・発電に利用するための燃料特性の完全な分析
- ・石炭の輸入・輸出に不可欠の認証付与機関としての役割
- ・分析の標準化と、タイ、ASEAN 諸国の研究者・技術者の分析トレーニング

IV. 日本のプレゼンスの向上 (公開)

2014 年 9 月 22 日付 Bangkok Business 紙に, "Thai-Japan research to increase the value of coal" のタイトルでプロジェクトの内容が紹介された。記事コピーとその要約を以下に示す。

"Thai-Japan research to increase the value of coal"

ไทย-ญี่ปุ่นวิจัยเพิ่มมูลค่าถ่านหิน

องค์กรวิจัยไทย-ญี่ปุ่นใช้องค์ความรู้ด้านวิศวกรรมเคมี ศึกษาหาเทคโนโลยีเพิ่มมูลค่าถ่านหินคุณภาพต่ำและชีวมวลจากของเหลือไม่อุตสาหกรรมเกษตร เผยได้ทุนสนับสนุนทุนวิจัย 300 ล้านบาท

องค์กรความร่วมมือระหว่างประเทศของญี่ปุ่น (ไจก้า) สนับสนุนทุน 300 ล้านบาท ให้กับการศึกษาหาเทคโนโลยีเพิ่มมูลค่าให้กับถ่านหินคุณภาพต่ำ ในรูปแบบโครงการวิจัยร่วมไทย-ญี่ปุ่น ได้แก่ 4 องค์กรวิจัยในญี่ปุ่น ประกอบด้วย มหาวิทยาลัยเกียวโต มหาวิทยาลัยอิกะชิบะ มหาวิทยาลัยคิงโจริ และสถาบันวิจัย KRIAPI ร่วมกับบัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม (JGSEE) และสถาบันวิจัย ปตท. (PTT RTI)

“ถ่านหินคุณภาพต่ำและชีวมวลที่ส่วนมากเป็นของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเกษตร มักถูกนำไปใช้เป็นพลังงานความร้อน แต่ประสิทธิภาพต่ำ ให้ความร้อนไม่มาก จึงเกิดความคิดที่จะทำให้อัตราการเกิด 2 ประเภทนี้ สามารถใช้งานได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น” โคอิจิ มิอูระ ศาสตราจารย์จากมหาวิทยาลัยเกียวโต ผู้ร่วมวิจัย กล่าว

คณะนักวิจัยศึกษาพบเทคนิค Degradative Solvent Extraction คือการสกัดถ่านหิน/ชีวมวลด้วยตัวทำละลายที่ไม่มีพิษ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เทคนิคนี้สามารถกำจัดน้ำและแร่ธาตุเจือปนออกจากถ่านหินและชีวมวลทุกประเภทได้หมด

ผลจากเทคนิคใหม่นี้คือ ถ่านหินมีประสิทธิภาพในการเผาไหม้และให้พลังงานได้มากขึ้น ส่วนชีวมวลที่ผ่านการสกัดสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบ สร้างผลิตภัณฑ์มูลค่าสูง เช่น คาร์บอนไฟเบอร์หรือพลังงานชีวภาพ (BioFuel) ที่เพิ่มมูลค่าได้หลายเท่าตัว

งานวิจัยนี้ทั้งไทยและญี่ปุ่นได้ร่วมกันทดสอบในชีวมวล 10 ชนิด อาทิ ถั่วลิสง ฟางข้าว มันสำปะหลัง ทั้งยังเป็นงานวิจัยที่ใช้ทุนสูงมาก แต่เป็นการลงทุนเรื่องเครื่องมือและอุปกรณ์ทดสอบวิจัยต่างๆ ที่จำเป็น สำหรับความคุ้มค่าจะอยู่ที่การต่อยอดสู่สินค้ามูลค่าสูงอย่างคาร์บอนไฟเบอร์หรือพลังงานชีวภาพ จึงอาจจะมีกำลังต่อเทคโนโลยีไปสู่ภาคเอกชนเพื่อต่อยอดเชิงพาณิชย์ต่อไป” ศ.โคอิจิ มิอูระ กล่าว

ศ.ปิยะสกล ประเสริฐธรรม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในฐานะประธานผู้จัดงาน กล่าว ว่า งานวิจัยร่วมไทย-ญี่ปุ่น กระทั่งได้เทคนิคใหม่ที่ทำให้ถ่านหินมีคุณภาพมากขึ้น เป็นหนึ่งในไฮไลต์ของการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย (ISCRE 23) จัดโดยคณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ร่วมกับสมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย

ทั้งนี้ การวิจัยและพัฒนาเทคนิคตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ๆ ถือเป็นองค์ความรู้ที่จะต่อยอดสู่อุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่ไทยมีการดำเนินงานอยู่จำนวนมาก และต้องการการพัฒนาอย่างยั่งยืน ในขณะเดียวกัน ภาคเอกชนก็สามารถเข้าถึงงานวิจัยที่ต้องการประโยชน์ใช้สอยใหม่ๆ หรือเชื่อมโยงกับนักวิจัยระดับโลกได้เช่นกัน

“เป็นความโชคดีที่ไทยมีโอกาสได้จัดงานระดับโลกด้านนี้ เพราะวิศวกรรมเคมีถือเป็นศาสตร์สำคัญที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมปิโตรเคมี งานประชุมนี้ทำให้มีการแลกเปลี่ยนความรู้ ประสบการณ์ ในขณะเดียวกัน นักวิจัยด้านวิศวกรรมเคมีของไทยก็มีโอกาสที่จะเก็บเกี่ยวองค์ความรู้และนวัตกรรมใหม่ เพื่อต่อยอดหรือจุดประกายสู่แนวคิดหรือการวิจัยพัฒนาที่จะตอบโจทย์ความต้องการใช้ในประเทศ” ศ.ปิยะสกลกล่าว

【記事要約】

JICA supported the research to develop a novel technology to utilize low rank coals and biomass by degradative solvent extraction process. There are 4 organizations from Japan and 2 organizations from Thailand in the project; Japan side: Kyoto University, Akita University, Central Research Institute for Electric Power Industry, and Kobe Steel, Thailand side: The Joint Graduate School of Energy and Environment of King Mongkut's University of Technology Thonburi, and PTT Research and Technology Institute. The objective of the research is to develop a technology to utilize low rank coals and biomass more cleanly and efficiently. The researchers have found that biomass can be converted into "Soluble", which can be further converted into high grade carbon materials as well as new-type biofuel. This joint research between Japan and Thailand is one of the highlight of the International Symposium of Chemical Reaction Engineering (ISCRE23).

SATREPS プロジェクトの成果を世界に発信する JST の企画提案に, 「低品位炭とバイオマスのクリーンで効率的な利用法を目指した溶剤改質法の ASEAN 地区における普及のためのワークショップ開催」というタイトルで応募したところ幸い採択され, 平成 28 年 3 月 1 日に JGSEE/KMUTT の Bangkhuntien キャンパスにて, 下記写真に示す次第でワークショップを開催した。その詳細は, 「平成 27 年 SATREPS 企画提案 結果報告書」に記したが, ここではその概要を紹介する。

ワークショップは、1. 本プロジェクトの成果を広く ASEAN 諸国に紹介するとともに、本プロジェクトの成果の ASEAN 諸国への展開の可能性を探る、2. ASEAN 諸国での SATREPS プログラムのさらなる展開のための情報提供、3. 我が国が主導する JASTIP 等の他プログラムとの連携を目的として開催した。参加者は、タイを除く ASEAN 諸国から 14 名、インドから 1 名、日本から 18 名、タイから 20 名、併せて 53 名に達した。ワークショップでは、まず本プロジェクトで JGSEE/KMUTT に導入された実験設備の見学とポスターによる成果の説明を実施した後に、SATREPS の内容、本プロジェクトの成果紹介と、ASEAN の 4 ヶ国代表者の講演会を催した。ASEAN からの参加者は SATREPS プログラムと本プロジェクトに大きな関心を示し、わが国のプレゼンスを示し得たと評価している。



Japan - Thailand SATREPS Workshop 2016

"Development of Clean and Efficient
Utilization of Low Rank Coals and
Biomass by Solvent Treatment"

1 March 2016

Sattabongkot room,
Pilot Plant Development and Training
Institute building,
KMUTT(Bangkhuntien campus)



以上

VI. 成果発表等

(1)論文発表等【研究開始～現在の全期間】(公開)

①原著論文(相手国側研究チームとの共著)

年度	著者名,論文名,掲載誌名,出版年,巻数,号数,はじめ～おわりのページ	DOIコード	国内誌/ 国際誌の別	発表済 /in press /acceptedの別	特記事項(分野トップレベル雑誌への掲載など、 特筆すべき論文の場合、ここに明記ください。)
29	T. Muangthong-on, J. Wannapeera, S. Jadsadajerm, N. Worasuwanarak, H. Ohgaki, K. Miura, "Effect of Solvent on the Degradative Solvent Extraction of Low Rank Coal", Energy & Fuels, 2017, vol. 31, pp. 11954-11962	10.1021/acs.energyfuels.7b02352	国際誌	発表済	
30	S. Jadsadajerm, T. Muangthong-on, J. Wannapeera, H. Ohgaki, K. Miura, N. Worasuwanarak, "Degradative solvent extraction of biomass using petroleum based solvents" Bioresource Technology, 260 (2018), 169-176.	10.1016/j.biortech.2018.03.124	国際誌	発表済	
30	S. Jadsadajerm, K. Miura, N. Worasuwanarak, "Solvent Recycling Operation of the Degradative Solvent Extraction of Biomass to Minimize the Amount of Solvent Required" Energy & Fuels, 2018, vol. 32, pp. 11555-11563	10.1021/acs.energyfuels.7b02577	国際誌	発表済	
31	K. Sugawara, T. Kato, H. Okawa, and N. Worasuwanarak, "Distribution of Sulfur During Solvent Extraction of Coals and Desulfurization of Extracted Product", Journal of Chemical Engineering of Japan, 2019, 52 (7), 610-615.	10.1252/jcej.19we013	国内誌	発表済	

論文数 4 件
うち国内誌 1 件
うち国際誌 3 件
公開すべきでない論文 件

②原著論文(上記①以外)

年度	著者名,論文名,掲載誌名,出版年,巻数,号数,はじめ～おわりのページ	DOIコード	国内誌/ 国際誌の別	発表済 /in press /acceptedの別	特記事項(分野トップレベル雑誌への掲載など、 特筆すべき論文の場合、ここに明記ください。)
26	Xian Li, Ryuichi Ashida, Mitsunori Makino, Atsushi Nishida, Hong Yao, Kouichi Miura, "Enhancement of Gasification Reactivity of Low-Rank Coal through High-Temperature Solvent Treatment", Energy & Fuels, 2014, vol. 28, No.9, pp. 5690-5695	10.1021/ef501305s	国際誌	発表済	
26	Ryuichi Ashida, Sho Nagaya, Kouichi Miura, Yukihiro Kubota, Yuko Nishibata, Atsushi Kotani, "Co-pyrolysis Behavior of Low-Grade Coal and Binder Using High Temperature Solvent Fractionation", ISIJ International, 2014, vol. 54, No. 11, pp. 2432-2438		国際誌	発表済	
28	Xianqing Zhu, Xian Li, Ryuichi Ashida, Kouichi Miura, et al., Novel carbon-rich additives preparation by degradative solvent extraction of biomass wastes for coke-making, Bioresource Technology, 2016, Vol. 207, 85-91		国際誌	発表済	

29	T. Muangthong-on, J. Wannapeera, H. Ohgaki, K. Miura, "TG-DSC Study to Measure Heat of Desorption of Water during the Thermal Drying of Coal and to Examine Role of Adsorption of Water Vapor for Examining Spontaneous Heating of Coal over 100 ° C", Energy & Fuels, 2017, vol. 31, pp. 10691-10698	10.1021/acs.energyfuels.7b01836	国際誌	発表済	
29	T. Muangthong-on, J. Wannapeera, H. Ohgaki, K. Miura, "Examination of interactions of solvent treated coal with oxygen and water vapor at over 100 ° C using TG-DSC for examining propensity to spontaneous heating of the solvent treated coal", Energy & Fuels, 2017, vol. 31, pp. 11723-11730	10.1021/acs.energyfuels.7b01906	国際誌	発表済	

論文数 5 件
うち国内誌 0 件
うち国際誌 5 件
公開すべきでない論文 件

③その他の著作物(相手国側研究チームとの共著)(総説、書籍など)

年度	著者名,タイトル,掲載誌名,巻数,号数,頁,年		出版物の種類	発表済 /in press /acceptedの別	特記事項

著作物数 0 件
公開すべきでない著作物 件

④その他の著作物(上記③以外)(総説、書籍など)

年度	著者名,論文名,掲載誌名,出版年,巻数,号数,はじめ－おわりのページ		出版物の 種類	発表済 /in press /acceptedの別	特記事項
26	三浦孝一、藤埴大裕,“低品位炭の自然発火の機構とその抑制技術”,日本エネルギー学会誌, 2014, Vol. 93, No. 11, pp. 1054-1065		総説	発表済	
26	蘆田隆一、三浦孝一,“穏和な溶剤処理による褐炭の脱水・改質”,日本エネルギー学会誌, 2014, Vol. 93, No. 11, pp. 1066-1075		総説	発表済	
30	三浦孝一,“溶剤改質法による褐炭, バイオマス廃棄物の脱水, 改質”環境管理, 2018, Vol. 54, No. 11, 28-33		特集記事	発表済	本SATREPSプロジェクトの紹介

著作物数 3 件
公開すべきでない著作物 件

⑤研修コースや開発されたマニュアル等

年度	研修コース概要(コース目的、対象、参加資格等)、研修実施数と修了者数	開発したテキスト・マニュアル類	特記事項

VI. 成果発表等

(2) 学会発表【研究開始～現在の全期間】(公開)

①学会発表(相手国側研究チームと連名)(国際会議発表及び主要な国内学会発表)

年度	国内/ 国際の別	発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日等	招待講演 /口頭発表 /ポスター発表の別
26	国際学会	Kouichi Miura, Ryuichi Ashida, Nakorn Worasuewannarak, Bundit Fungtammasan, Degradative Solvent Extraction for Utilizing Biomass and Low Rank Coal in Thailand,23rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Bangkok(Thailand), Sep. 7-10 , 2014	招待講演
26	国際学会	Janewit Wannapeera, Kenshiro Okuda, Ryuichi Ashida, Nakorn Worasuwannarak, Hideaki Ohgaki, Osamu Kato, and Kouichi Miura (Kyoto Univ. and JGSEE) "Examination of Carbon Fiber Production from the Extracts Produced from the Solvent Treatment of Biomass"The 5th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE2014), Bangkok(Thailand), November 19-24, 2014	口頭発表
26	国際学会	Ryuichi Ashida, Ryo Takahashi, Janewit Wannapeera, Nakorn Worasuwannarak, Motoaki Kawase, Kouichi Miura (Kyoto Univ. and JGSEE) "Development of efficient separation method of extract and solvent in degradative solvent extraction of low-rank coals or biomass wastes"The 5th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE2014), Bangkok(Thailand), November 19-24, 2014	口頭発表
26	国際学会	Hiroyasu Fujitsuka, Wannapeera Janewit, Ryuichi Ashida, Hideaki Ohgaki, Kouichi Miura (Kyoto Univ. and JGSEE) "Thermal behavior of upgraded product obtained from low carbonaceous materials by solvabt treatment"The 5th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE2014), Bangkok(Thailand), November 19-24, 2014	口頭発表
26	国際学会	Ryuichi Ashida, Ryo Takahashi, Motoaki Kawase, Kouichi Miura, Janewit Wannapeera, Nakorn Worasuwannarak (Kyoto Univ. and JGSEE), "Effect of Extract-Containing Solvent Recycling in Degradative Solvent Extraction of Low-Grade Carbonaceous Resources", The 31st Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh (USA), Oct. 6-9, 2014	口頭発表
26	国際学会	Kouichi Miura, Ryuichi Ashida, Kenshiro Okuda, Hideaki Ohgaki, Osamu Kato, Janewit Wannapeera (Kyoto Univ. and JGSEE), "Production of Carbon Fiber from the Low-Molecular-Weight Compounds Prepared from Low Rank Coal and Biomass by the Degradative Solvent Extraction", The 31st Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh (USA), Oct. 6-9, 2014	口頭発表

26	国内学会	藤埴大裕, 蘆田隆一, 三浦孝一, Janewit Wannapeera (Kyoto Univ. and JGSEE), 低品位炭素資源の溶剤改質物の熱分解挙動, 第51回石炭科学会議, 仙台, 10月22-23日	口頭発表
26	国内学会	三浦孝一, Janewit Wannapeera, 大垣英明, 蘆田隆一, 奥田賢史郎, 加藤 攻 (Kyoto Univ. and JGSEE), 石炭・バイオマスの溶剤改質物からの炭素繊維の製造, 第51回石炭科学会議, 仙台, 10月22-23日	口頭発表
27	国際学会	Supachai Jadsadajerm, Nakorn Worasuwanarak (JGSEE/KMUTT) and Kouichi Miura (Kyoto Univ.), Upgrading of Rice straw and Leucaena by Degradative Solvent Extraction using 1-Methylnaphthalene, Palm Oil Biodiesel and Kerosene at 350 ° C, 2 th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (EMSES2015), Ao Nang, Krabi, Thailand, 11-14 June 2015.	口頭発表
27	国際学会	Supachita Krerkkaiwan, Suneerat Fukuda, Nakorn Worasuwanarak (JGSEE/KMUTT) and Kouichi Miura, Pyrolysis and Combustion behaviours of Hydrocarbons from Degradative Solvent Extraction of Thai Rice Straw by Thermogravimetric Analysis, 2 th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (EMSES2015), Ao Nang, Krabi, Thailand, 11-14 June 2015.	口頭発表
27	国際学会	Janewit Wannapeera, Kenshiro Okuda, Ryuichi Ashida, Nakorn Worasuwanarak, Hideaki Ohgaki, Osamu Kato and Kouichi Miura (Kyoto Univ.), Preparation of carbon fibers from the low-molecular-weight extracts obtained from the degradative solvent extraction of biomass, 2 th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (EMSES2015), Ao Nang, Krabi, Thailand, 11-14 June 2015.	口頭発表
27	国際学会	Suchada Butnark, Suttipong Tunyapisetsak, Krittanai Pongpunlert, Nakorn Worasuwanarak (JGSEE/KMUTT) and Kouichi Miura (Kyoto Univ.), The production of new type liquid biofuel from degradative solvent extraction of rice straw, 2 th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (EMSES2015), Ao Nang, Krabi, Thailand, 11-14 June 2015.	口頭発表
27	国際学会	Worasuwanarak N, Wannapeera J, Jadsadajerm S, and Miura K. Upgrading of low rank coal and biomass by degradative solvent extraction using 1-methylnaphthalene and kerosene at 350 oC. International Conference on Coal Science and Technology 2015, Melbourne, Australia, 27 Sep – 1 Oct 2015.	ポスター発表
28	国際学会	Krerkkaiwan S, Fukuda S, Buranatrevethya S, Sanduang J, and Miura K. Pyrolysis, combustion and gasification behaviors of residue fraction from degradative solvent extraction of low rank coal, The 9th International Conference on: Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate Change, Kyoto, Japan, 20-23 September 2016.	口頭発表

28	国際学会	Jadsadajerm S, Worasuwannarak N, and Miura K. Production of new type liquid bio-fuel from biomass waste by degradative solvent extraction at 350 oC, The 9th International Conference on: Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate Change, Kyoto, Japan, 20–23 September 2016.	□頭発表
28	国内学会	Janewit Wannapeera, Hideagi Ohgaki, Kouichi Miura Nakorn Worasuwannarak, Oxidation Pretreatment of Biomass Derived Extract for Preparing Carbon Fiber Precursor,第25回日本エネルギー学会大会、工学院大学(東京)、2016年8月9日、10日	□頭発表
28	国際学会	Janewit Wannapeera ¹ , Nakorn Worasuwannarak, Hideaki Ohgaki, Kouichi Miura, Preparation of Carbon Fiber Precursor from the Biomass Derived Extract by Air Blowing and N ₂ Purge Treatments, The 6th Sustainable Energy and Environment (SEE2016), Bangkok, 28 – 30 November 2016	□頭発表
28	国際学会	Supachai Jadsadajerm, Nakorn Worasuwannarak and Kouichi Miura, Upgrading of Rice straw by Degradative Solvent Extraction using Petroleum Solvents to Produce High-grade Carbonaceous Materials and Fuel at 350 ° C, The 6th Sustainable Energy and Environment (SEE2016), Bangkok, 28 – 30 November 2016	□頭発表
28	国際学会	Supachita Kerkkaiwan, Sasithorn Buranatrevedhya, Jaggapan Sanduang, Suneerat Fukuda, Kouichi Miura. Characteristics of Fast Pyrolysis and Char Product of a Low-Rank (Sub-bituminous) Coal in High Temperature Drop Tube Furnace (HT-DTF), The 6th Sustainable Energy and Environment (SEE2016), Bangkok, 28 – 30 November 2016	□頭発表
29	国際学会	Supachai Jadsadajerm, Nakorn Worasuwannarak, Ryuichi Ashida, and Kouichi Miura, Production of high grade carbonaceous materials from biomass wastes by degradative solvent extraction at 350 oC, 2017 International Conference on Coal Science & Technology (ICCS&T2017), Beijing, 25–29 September 2017.	□頭発表
29	国際学会	Supachai Jadsadajerm, Nakorn Worasuwannarak, Janewit Wannapeera, and Kouichi Miura, Production of high grade carbonaceous materials from biomass wastes by degradative solvent extraction using petroleum based solvents, The Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology 2017, Bangkok, 12–14 October 2017.	□頭発表
29	国際学会	Ruangdet Fugtuan, Nakorn Worasuwannarak, Janewit Wannapeera, and Kouichi Miura, Production of carbon fiber from biomass derived extracts, The Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology 2017, Bangkok, 12–14 October 2017.	□頭発表

29	国内学会	S.Jadsadajerm, N. Worasuwanarak, J. Wannapeera, H. Ohgaki, K. Miura, Degradative solvent extraction of biomass waste by petroleum based solvents at 350 ° C, 第54回石炭科学会議, 秋田, 10月18-19日	口頭発表
29	国内学会	J. Wannapeera, R.Ashida, H. Ohgaki, K. Miura, R. Fugtuan, N. Worasuwanarak, Preparation of Hollow Carbon Fiber from a Biomass derived Extract, 第54回石炭科学会議, 秋田, 10月18-19日	口頭発表
29	国内学会	N. Worasuwanarak, N. Setkit, K. Miura, Effect of Mechanical Pressure on the Char Yield during Carbonization of Biomass, 第54回石炭科学会議, 秋田, 10月18-19日	口頭発表
30	国内学会	三浦孝一, Janewit Wannapeera, 大垣英明, 石炭の低温における自然発熱の速度解析, 第55回石炭科学会議, 10月30日(北九州)	口頭発表
30	国内学会	Supachai Jadsadajerm, Nakorn Worasuwanarak, 三浦孝一, "Recyle Operation of the Degradative Solvent Extraction for reducing Solvent to Raw Material Ratio required", 第55回石炭科学会議, 10月30日(北九州)	口頭発表
30	国内学会	Janewit Wannapeera, 大垣英明, 三浦孝一, Ruangdet Fugtuan, Nakorn Worasuwanarak, "Preparation of Carbon Fiber and Activated Carbon Fiber from Extracts prepared by Degradative Solvent Extraction of Low Rank Coal and Biomass", 第55回石炭科学会議, 10月30日(北九州)	口頭発表
30	国際学会	J. Wannapeera, R. Ashida, N. Worasuwanarak, H. Ohgaki, K. Miura, "Preparation of Hollow Carbon Fiber from A Rice Straw-Derived Extract, The 25th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE25), 20-23 May 2018, Florence, Italy	ポスター発表
30	国際学会	N. Worasuwanarak, N. Setkit, K. Miura, "Effect of Mechanical Pressure on the Carbonization Behavior of Woody Biomass Wastes", The 25th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE25), 20-23 May 2018, Florence, Italy	ポスター発表
30	国際学会	S. Jadsadajerm, K. Miura, N. Worasuwanarak, "Effect of Extract-Containig Solvent Recycling in Degradative Solvent Extraction of Biomass using Petroleum based Solvent", 22nd International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis June 3-8, 2018, Kyoto, Japan	ポスター発表
30	国際学会	J. Wannapeera, R. Ashida, N. Worasuwanarak, H. Ohgaki, K. Miura, "Production of Carbon Fiber from a Precusor Produced from the Degradative Solvent Extraction of Biomass and Low Rank Coal", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表

30	国際学会	J. Wannapeera, F. Fugtuan, N. Worasuwannarak, H. Ohgaki, K. Miura, "Production of Activated CCarbon Fiber from the Extracts Produced from the Degradative Solvent Extraction of Rice Straw", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	P. Promchaona, A. Winitorn, S. Tunyapisetsak, N. Worasuwannarak, K. Miura, "The production of new type liquid biofuel from degradative solvent extraction of rice straw", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	S. Jadsadajerm, K. Miura, N. Worasuwannarak, "Effect of solvent recycling on solvent treatment of rice straw at 350° C", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	S. Jadsadajerm, K. Miura, N. Worasuwannarak, "Effect of solvent on solvent treatment of rice straw and Leucaena at 350° C", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	T. Unchaisri, S. Fukuda, K. Miura, "Estimation of combustion kinetic parameters using temperature-programmed reaction technique of chars prepared from coal and rice straw", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	S. Kerkkaiwan, K. Miura, S. Fukuda, "Investigating combustion characteristics of coal and coal residue using a high-temperature drop tube furnace (HT-DTF)", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	S. Kerkkaiwan, K. Miura, S. Fukuda, "Kinetic study on CO2 and steam gasification of the fast pyrolysis coal char using the temperature-programmed reaction (TPR) technique", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	K. Miura, T. Muangthong-on, J. Wannapeera, H. Ohgaki, "Examination of propensity to spontaneous heating of the solvent treated coal", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表

招待講演	1 件
口頭発表	35 件
ポスター発表	4 件

②学会発表(上記①以外)(国際会議発表及び主要な国内学会発表)

年度	国内/ 国際の別	発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日等	招待講演 /口頭発表 /ポスター発表の別
26	国際学会	Xian Li, Ryuichi Ashida, Mitsunori Makino, Atsushi Nishida, Hong Yao, Kouichi Miura (Kyoto Univ.), "Enhancement of Gasification Reactivity of Low-Rank Coal through High Temperature Solvent Treatment", The 35th International Symposium on Combustion, San Francisco (USA), Aug.3-8, 2014	口頭発表
26	国際学会	堺康爾, 木下 繁、吉田拓也、奥山憲幸(神戸製鋼所) Effect of Solvent Treatment of Rice Straw, 5th International Conference on Sustainable Energy and Environment, バンコク(タイ国), 11月19-21日	口頭発表
26	国内学会	蘆田隆一, 高橋 諒, 河瀬元明, 三浦孝一, (京都大学), 低品位炭・バイオマス廃棄物の溶剤改質法における溶剤と抽出物の分離方法および改質機構の検討, 第51回石炭科学会議, 仙台, 10月22-23日	口頭発表
27	国際学会	Ryuichi Ashida, Ryo Takahashi, Motoaki Kawase, Kouichi Miura (Kyoto University), "Upgrading Mechanism in Degradative Solvent Extraction of Biomass Wastes", The 12th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2015), Krabi, Thailand, 11-14 June 2015	口頭発表
27	国際学会	Kouichi Miura (Kyoto univ.), Developing New Technologies for Utilizing Low Rank Coals and Biomass Wastes in Asian Countries - Introduction of A Japan-Thailand SATREPS Project -, 12 th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (EMSES2015), Ao Nang, Krabi, Thailand, 11-14 June 2015.	招待講演
27	国際学会	Atsushi Ikeda, Satoshi Umemoto, Kenji Tanno, Shiro Kajitani, Hisao Makino (CRIEPI), "Study on gasification reactivity of rice straw residue char by CO2 or steam", 12th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (12th EMSES), Krabi (Thailand), Jun.11-14, 2015	口頭発表
27	国際学会	堺 康爾, 神戸製鋼所, Study of Components included in Recycle-Solvent from Rice Straw by Solvent Treatment, EMSES2015, Krabi, 2015年6月12日	口頭発表
27	国内学会	蘆田隆一、高橋諒、河瀬元明、三浦孝一(京都大学)、低品位炭・バイオマス廃棄物の溶剤改質法における改質機構の検討、第24回日本エネルギー学会大会、札幌コンベンションセンター、2015年8月3日、4日	口頭発表
27	国際学会	Kouichi Miura (Kyoto Univ.), Science and Technology towards Clean and Efficient Use of Low Rank Coal, , 2015 ICCS&T/ACSE, Melbourne, Australia, 27 Sept - 01 Oct 2015.	招待講演

27	国際学会	Hiroyasu Fujitsuka, Trairat Muangthong-on, Hideaki Ohgaki, Ryuichi Ashida, Kouichi Miura (Kyoto University), "Pyrolysis and Gasification Characteristics of Upgraded Products Produced by Degradative Solvent Extraction of Low Rank Coal", International Conference on Coal Science and Technology (ICCS&T), Melbourne, Australia, 29 September-1 October 2015	ポスター発表
27	国際学会	Ryuichi Ashida, Ryo Takahashi, Motoaki Kawase, Kouichi Miura (Kyoto University), "Upgrading Mechanism in Degradative Solvent Extraction of Low-Rank Coals or Biomass Wastes", International Conference on Coal Science and Technology (ICCS&T), Melbourne, Australia, 29 September-1 October 2015	口頭発表
27	国際学会	奥山 憲幸, 神戸製鋼所, Concept of solvent system in the Solvent Upgrading Process compare with a Coal Treatment and a Biomass Treatment, ICCS&T, Melbourne, 2015年9月30日	口頭発表
27	国際学会	田村真実、加藤貴弘、菅原勝康ら(秋田大学): Desulphurization of Coal Soluble Using Ionic Liquids, International Conference on Coal Science & Technology (Melbourne, Australia, 9月29日,)	口頭発表
27	国内学会	蘆田隆一、高橋諒、河瀬元明、三浦孝一(京都大学)、低品位炭・バイオマスの溶剤改質法における改質機構の検討、第52回石炭科学会議、伊勢市観光文化会館、2015年10月28日～30日	口頭発表
27	国内学会	田村真実、加藤貴弘、菅原勝康ら(秋田大学):イオン液体による石炭抽出物の脱硫, 第52回石炭科学会議(伊勢, 10月28日)	口頭発表
27	国内学会	Janewit Wannapeera, Hideaki Ohgaki, Ryuichi Ashida and Kouichi Miura (Kyoto Univ.), Effects of air oxidation on the properties of upgraded products derived from the solvent treatment of low-rank coal and biomass as a precursor of carbon fiber, 第52回石炭科学会議、伊勢市観光文化会館、2015年10月28日～30日	口頭発表
28	国内学会	三浦孝一(京都大学), 石炭利用と反応工学, 化学工学会第48回秋季大会, 徳島大学, 2016年9月6～8日	招待講演
28	国内学会	三浦孝一、大垣英明、佐藤延介、高木建二、松本雅治、低品位炭の低温度域での湿潤空気中での酸化反応速度の解析、第53回石炭科学会議(福山, 10月26-27日)	口頭発表
28	国内学会	Janewit Wannapeera, Hideagi Ohgaki, Kouichi Miura, Preparation of Biomass Derived Extract as a Carbon Fiber Precursor by Air Oxidation and N2 Purge Methods, 第53回石炭科学会議(福山, 10月26-27日)	口頭発表
28	国内学会	田村真実、加藤貴宏、大川浩一、菅原勝康, イオン液体を用いた多段操作による石炭抽出物の脱硫, 第53回石炭科学会議(福山, 10月26-27日)	口頭発表

28	国内学会	Trairat MUANGTHONG-ON, Hideagi OHGAKI, Kouichi MIURA, Examination of Spontaneous Combustibility of Solvent Treated Coal and Biomass Using Differential Scanning Calorimetry, 第53回石炭科学会議(福山, 10月26-27日)	口頭発表
28	国際学会	Noriyuki Okuyama, Koji Sakai, Shigeru Kinoshita, Takuya Yoshida, Kouichi Miura, Solvent recycling conditions of the solvent upgrading process for rice straw, The 6th Sustainable Energy and Environment (SEE2016), Bangkok, 28 - 30 November 2016	口頭発表
28	国際学会	Trairat Muangthong-on, Janewit Wannapeera, Hideaki Ohgaki, Kouichi Miura, Examination of self-heating tendency of solvent treated coal and biomass using differential scanning calorimetry, The 6th Sustainable Energy and Environment (SEE2016), Bangkok, 28 - 30 November 2016	口頭発表
28	国際学会	Trairat Muangthong-on, Janewit Wannapeera, Hideaki Ohgaki, Kouichi Miura, Effect of solvent on degradative solvent extraction of low rank coal and biomass waste, The 6th Sustainable Energy and Environment (SEE2016), Bangkok, 28 - 30 November 2016	口頭発表
28	国際学会	Ryuichi Ashida, Ryo Takahashi, Motoaki Kawase, Kouichi Miura, Upgrading mechanism of biomass in degradative solvent extraction, The 6th Sustainable Energy and Environment (SEE2016), Bangkok, 28 - 30 November 2016	口頭発表
28	国際学会	Katsuyasu Sugawara, Mami Tamura, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Desulfurization of coal soluble by multistep extraction using ionic liquids, The 6th Sustainable Energy and Environment (SEE2016), Bangkok, 28 - 30 November 2016	口頭発表
28	国際学会	Takahiro Kato, Yuuki Nagai, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, Sulfur removal from Thai lignite by liquid-phase oxidation, The 6th Sustainable Energy and Environment (SEE2016), Bangkok, 28 - 30 November 2016	口頭発表
28	国際学会	Atsushi Ikeda, Satoshi Umemoto, Kenji Tanno, Shiro Kajitani, Hisao Makino, Combustion and gasification reactivity of low rank coal residue produced by degradative solvent extraction, The 6th Sustainable Energy and Environment (SEE2016), Bangkok, 28 - 30 November 2016	口頭発表
29	国内学会	J. Wannapeera, H. Ohgaki, K. Miura, Preparation of Carbon Fiber and Activated Carbon Fiber from Clean Low Molecular Weight Fraction obtained from the Degradative Solvent Extraction of Biomass, 第26回日本エネルギー学会大会, 名古屋, 8月1-2日	口頭発表

29	国際学会	J. Wannapeera, R.Ashida, H. Ohgaki, K. Miura, Production of carbon fiber and activated carbon fiber from the extract produced from the degradative solvent extraction of biomass, Proceedings of 2017 ICCS&T	口頭発表
29	国内学会	T. Muangthong-on, J. Wannapeera, 大垣英明, 三浦孝一, TG-DSCによる褐炭の乾燥時の水の脱着過程, ならびに乾燥褐炭への水蒸気の吸着過程のエンタルピーの測定, 第54回石炭科学会議, 秋田, 10月18-19日	口頭発表
29	国内学会	T. Muangthong-on, J. Wannapeera, 大垣英明, 三浦孝一, TG-DSCによる溶剤改質炭の自然発火性の評価, 第54回石炭科学会議, 秋田, 10月18-19日	口頭発表
29	国内学会	三浦孝一, J. Wannapeera, 大垣英明, DAEM法と等温ガス化法による石炭酸化反応の全温度域での速度解析, 第54回石炭科学会議, 秋田, 10月18-19日	口頭発表
29	国内学会	加藤貴宏、田村真実、大川浩一、菅原勝康(秋田大学)、石炭の溶剤抽出における硫黄の分配挙動、第54回石炭科学会議、秋田、10月18日	口頭発表
29	国内学会	小野寺凱、加藤貴宏、大川浩一、菅原勝康(秋田大学)、過酸化水素と無水酢酸を用いたハイパーコールの酸化脱硫、第54回石炭科学会議、秋田、10月18日	口頭発表
29	国内学会	熊谷森、中村彩乃、村上賢治、菅原勝康(秋田大学)、稲わら溶剤抽出物の接触水素化に及ぼす反応条件の影響、第54回石炭科学会議、秋田、10月19日	口頭発表
29	国内学会	池田敦, 梅本賢, 丹野賢二, 梶谷史朗, 牧野尚夫、「石炭の溶剤改質残渣の燃焼特性に対する影響因子の検討」、粉体工学会第53回夏期シンポジウム、大阪、11月16日(2017)	口頭発表
30	国際学会	K. Miura, "What is spontaneous combustion of coal?—An old and new question—", The 2nd Australia-Japan Symposium on Carbon Resource Utilisation, Brisbane, Australia, 15-18 April 2018	招待講演
30	国際学会	N. Okuyama, K. Sakai, K. Miura, "Effects of the Recycling Solvent in Equilibrium Composition to the Solvent Treatment Process of Coal and Biomass", The 2nd Australia-Japan Symposium on Carbon Resource Utilisation, Brisbane, Australia, 15-18 April 2018	口頭発表
30	国際学会	Takahiro Kato, Yuki Nagai, Hirokazu, Okawa, Katsuyasu Sugawara(Akita university), Change of sulfur forms and desulfurization behavior in liquid phase oxidation of coals, The 2nd Australia-Japan Symposium on Carbon Resource Utilisation, Brisbane, Australia, 15-18 April 2018	ポスター発表

30	国際学会	K. Miura, J. Wannapeera, H. Ohgaki, "Rate Analysis of Oxidation of Low Rank Coals covering Whole Combustion Range using DAEM and Constant Temperature Oxidation Method", The 25th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE25), 20-23 May 2018, Florence, Italy	口頭発表
30	国際学会	Kenji Murakami, Shin Kumagai, Ayano Nakamura, Katsuyasu Sugawara, "Catalytic Hydrogenation of Degradative Solvent Extracted Rice Straw, Prague, Czech Republic, 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), 25-29 August 2018	ポスター発表
30	国際学会	Takahiro Kato, Yuuki Nagai, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, "Oxidative Desulfurization of Coals using Hydrogen Peroxide", Prague, Czech Republic, 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), 25-29 August 2018	ポスター発表
30	国内学会	三浦孝一, SATREPSプログラムによるタイ国との国際共同研究, 化学工学会第50回秋季大会, 9月18日(鹿児島大学)	招待講演
30	国際学会	Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, "Change of Sulfur Forms in Coals during Liquid Phase Oxidation, The 14th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, 25-28 September 2018, Sapporo, Japan	ポスター発表
30	国内学会	小野寺凱、加藤貴宏、大川浩一、菅原勝康、石炭抽出物に含まれる有機硫黄の除去、第55回石炭科学会議、北九州、10月29日	口頭発表
30	国際学会	K. Miura, "Biomass Upgrading for High Quality Fuels and Value Added Products", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE2018), Bangkok, 28 - 30 November 2018	招待講演
30	国際学会	K. Sakai, N. Okuyama, "Effect of the Recycling Solvent Containing Derived Components from Coal and Biomass to Solvent Treatment Process", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE2018), Bangkok, 28 - 30 November 2018	口頭発表
30	国際学会	CRIEPI research activities on SATREPS project: Evaluation of combustion/gasification reactivity of degradative solvent extraction products from low rank coals and biomass Satoshi Umemoto, Atsushi Ikeda, Kenji Tanno, Shiro Kajitani, Hisao Makino, 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表

30	国際学会	Study on the char gasification reactivity and properties of residue prepared by the degradative solvent extraction Atsushi Ikeda, Satoshi Umemoto, Kenji Tanno, Shiro Kajitani, Hisao Makino, 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	Sulfur distribution during solvent extraction of coals Katsuyasu Sugawara, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	Desulfurization of coals by liquid phase oxidation Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	R. Ashida, R. Takahashi, M. Kawase, K. Miura, "Upgrading mechanism of biomass in degradative solvent extraction", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2018), November 28-30, Bangkok, Thailand	口頭発表
30	国際学会	Kenji Murakami, Shin Kumagai, Ayano Nakamura, Katsuyasu Sugawara, "Hydrogenation of Solvent-extracted rice straw by zeolite Catalysts", 7th International Conference on Sustainable Energy and Environment, 28-30 November 2018, Bangkok, Thailand	口頭発表

招待講演	6 件
口頭発表	43 件
ポスター発表	5 件

VI. 成果発表等

(3) 特許出願【研究開始～現在の全期間】(公開)

①国内出願

	出願番号	出願日	発明の名称	出願人	知的財産権の種類、出願国等	相手国側研究メンバーの共同発明者への参加の有無	登録番号 (未登録は空欄)	登録日 (未登録は空欄)	出願特許の状況	関連する論文のDOI	発明者	発明者 所属機関	関連する外国出願 ※
No.1	2016-220129	2016/11/11	バイオマス抽出物の製造方法及びバイオマス抽出物の製造装置	(株)神戸製鋼所	特許	無					堺康爾 木下繁 吉田拓也 奥山憲幸	(株)神戸製鋼所 技術開発本部 石炭エネルギー 技術開発部	

国内特許出願数 1 件
公開すべきでない特許出願数 1 件

②外国出願

	出願番号	出願日	発明の名称	出願人	知的財産権の種類、出願国等	相手国側研究メンバーの共同発明者への参加の有無	登録番号 (未登録は空欄)	登録日 (未登録は空欄)	出願特許の状況	関連する論文のDOI	発明者	発明者 所属機関	関連する国内出願 ※
No.1	1901002791 (タイ)	2017/9/15	バイオマス抽出物の製造方法及びバイオマス抽出物の製造装置	(株)神戸製鋼所	特許	無					堺康爾 木下繁 吉田拓也 奥山憲幸	(株)神戸製鋼所 技術開発本部 石炭エネルギー 技術開発部	特願2016-220129
No.2	P002019047 02 (インドネシア)	2017/9/15	バイオマス抽出物の製造方法及びバイオマス抽出物の製造装置	(株)神戸製鋼所	特許	無					堺康爾 木下繁 吉田拓也 奥山憲幸	(株)神戸製鋼所 技術開発本部 石炭エネルギー 技術開発部	特願2016-220129

外国特許出願数 2 件
公開すべきでない特許出願数 2 件

VI. 成果発表等

(4) 受賞等【研究開始～現在の全期間】(公開)

①受賞

年度	受賞日	賞の名称	業績名等 (「〇〇の開発」など)	受賞者	主催団体	プロジェクトとの関係 (選択)	特記事項
26	2014/10/22	優秀賞	低品位炭素資源の溶剤改質物の熱分解挙動	藤埴大裕	日本エネルギー学会	1.当課題研究の成果である	
26	2014/11/21	Best paper runner-up award	Examination of Carbon Fiber Production from the Extracts Produced from the Solvent Treatment of Biomass	Janewit Wannapeera	JGSEE、京都大学	1.当課題研究の成果である	
27	2016/2/26	日本エネルギー学会進歩賞(学術部門)	高温溶剤抽出を利用した石炭の前処理法の開発	蘆田隆一	日本エネルギー学会	3.一部当課題研究の成果が含まれる	
28	2016/11/30	Best Paper Award	Combustion and gasification reactivity of low rank coal residue produced by degradative solvent extraction	池田敦、梅本賢、丹野賢二、梶谷史朗、牧野尚夫	JGSEE、京都大学	1.当課題研究の成果である	
30	2018/11/30	Best paper runner-up award	Production of Activated CCarbon Fiber from the Extracts Produced from the Degradative Solvent Extraction of Rice Straw	Janewit Wannapeera	JGSEE、京都大学	1.当課題研究の成果である	

②マスコミ(新聞・TV等)報道

年度	掲載日	掲載媒体名	タイトル/見出し等	掲載面	プロジェクトとの関係 (選択)	特記事項
26		Thai-Japan research to increase the value of coal	Thai-Japan research to increase the value of coal	科学面	1.当課題研究の成果である	

1 件

VI. 成果発表等

(5) ワークショップ・セミナー・シンポジウム・アウトリーチ等の活動【研究開始～現在の全期間】(公開)

① ワークショップ・セミナー・シンポジウム・アウトリーチ等

年度	開催日	名称	場所 (開催国)	参加人数 (相手国からの招聘者数)	公開/ 非公開の別	概要
26	H26年8月 4-5日	グループ全体会議	神戸製鋼所 高砂	27人(KS:4人, 国内:13人, タイ国:7人)	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, およびタイ国導入計画半連続装置に関する打合せ
26	H26年11月18日	SATREPS Workshop	Anantara Bangkok (Bangkok, Thailand)	安岡研究主幹, JICAタイ事務所代表, 両国プロジェクトメンバー, オブザーバー全体で26名	公開	JICA主催のタイで実施されている3つのSATREPSの合同ワークショップ。各SATREPSの意義・成果をタイ国
26	H27年2月2日	グループ全体会議	電力中央研究所 横須賀	21人(KS:3人, 国内:13人, タイ国:5人)	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, およびH27年度の計画
26	H27年2月7日	17th Kyoto University Southeast Asia Forum	Twin Tower (Bangkok, Thailand)	21人(KS:3人, 国内:13人, タイ国:5人)	公開	“Developing New Technologies for Utilizing Biomass Wastes in Thailand”- Introduction of A Japan-Thailand SATREPS Project -
27	H27年6月12日	The 12th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium,	Krabi (Thailand)	21人(国内:10人, タイ国:11人)	公開	JICA主催のタイで実施されている3つのSATREPSの合同ワークショップ。各SATREPSの意義・成果をタイ国
27	H27年2月12日	グループ全体会議	秋田ビューホテル、秋田市	22人(国内:12人, タイ国:10人)	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, およびH28年度の計画
27	H27年3月1日	Japan-Thailand SATREPS Workshop 2016	KMUTT Bangkuntien Campus (Thailand)	21人(JST:1名, JICA:1名, ASEAN招待者:18人, 国内:16人, タイ国:20人)	公開	JST特別経費により開催。本プロジェクトのASEAN諸国への紹介、導入機材見学会の実施、ASEAN諸国への成果の展開について議論。

28	H28年5月18日	グループ全体会議	JGSEE/KMUTT (Banguntien, Thailand)	JICAタイ事務所田中所長他5名, 両国プロジェクトメンバー, オブザーバー全体で20名	非公開	特に, タイでの本プロジェクトの進捗状況について報告, 今後の計画の議論。導入装置の視察
28	H28年11月22日	中間成果報告会	JGSEE/KMUTT (Banguntien, Thailand)	JICA中間評価チーム3名, JST安岡研究主幹, 両国プロジェクトメンバー, オブザーバー全体で25名	非公開	プロジェクトのこれまでの進捗状況について各グループより報告。JICA中間評価チームの質疑への応答。今後の計画の議論。導入装置の視察
28	H29年2月12日	グループ全体会議	新日鐵住金エンジニアリング会議室、北九州市	21人(国内:12人, タイ国:7人)	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, およびH29年度以降の計画について議論
29	H29年11月23日	29年度成果報告会	PTT Main Office (Bangkok, Thailand)	26人(国内:13人, タイ国:10人)	非公開	JICAプログラムにおける各機関の進捗報告, および最終年度の計画, 研究のまとめ方について議論
29	H30年2月22日	グループ全体会議	京都大学エネルギー理工学研究所、宇治市	17人(国内:11人, タイ国:6人)	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, および最終年度の計画, 研究のまとめ方について議論
30	H31年2月18日	グループ最終全体会議	秋田ビューホテル、秋田市	安岡研究主幹, JICAタイ事務所代表, 両国プロジェクトメンバー, オブザーバー全体で26名	非公開	JSTプログラムにおける各機関の進捗報告, および最終年度の計画, 研究のまとめ方について議論

13 件

②合同調整委員会(JCC)開催記録(開催日、議題、出席人数、協議概要等)

年度	開催日	議題	出席人数	概要
26	H26年11月18日	2014年度の研究総括と2015年度以降の研究計画	安岡研究主幹, JICAタイ事務所 代表, 両国プロジェクト メンバー, オブザー バー全体で26名	2014年度までの進捗報告と今後の進め方について意見交換
27	H27年11月16日	2015年度までの研究総括と2016年度以降の研究計画	JSTより2名, JICAタイ事務所 代表他2名, 両 国プロジェクト メンバー, オブザー バー全体で33名	2015年度までの進捗報告と今後の進め方について意見交換
28	H28年11月29日	2016年度までの研究総括と2017年度以降の研究計画	JSTより安岡研 究主幹他1名, JICA中間評価 チーム3名, JICAタイ事務所 代表他2名, 両 国プロジェクト メンバー, オブザー バー全体で33名	2016年度までの進捗報告と今後の進め方について意見交換

29	H29年11月22日	2017年度までの研究総括と最終年度に向けた研究計画	JSTより小林氏他1名, JICAより三宅タイ事務所副所長他3名, タイ政府関係機関より4名, 両国プロジェクトメンバー, オブザーバー全体で33名	2017年度までの進捗報告と最終年度の進め方について意見交換。 PTTに導入された半連続抽出装置の見学
30	H30年11月30日	2017年度までの研究総括と最終年度に向けた研究計画	JSTより行宗氏, JICAより三宅タイ事務所副所長他4名, タイ政府関係機関より4名, 両国プロジェクトメンバー, オブザーバー全体で32名	プロジェクトの総括, JICA最終現地評価以降の活動の報告, プロジェクト終了後のタイ側の研究計画について意見交換

5 件

研究課題名	低品位炭とバイオマスのタイ国におけるクリーンで効率的な利用法を目指した溶剤改質法の開発
研究代表者名 (所属機関)	三浦 孝一 (京都大学エネルギー理工学研究所)
研究期間	平成25年12月20日～平成31年3月31日 (2013/Dec/20～2019/Mar./31)
相手国名/主要 研究機関	タイ王国/The Joint Graduate School of Energy and Environment (JGSEE) King Mongkut's University of Technology Thonburi, PTT Research and Technology Institute, PTT Public Company Limited

付随的成果

日本政府、 社会、産業 への貢献	・ 共同研究、研究者交流を通じてタイ国における日本の科学技術外交への貢献
科学技術の 発展	・ 溶剤改質という新規な技術により、低品位炭、バイオマスの新たな利用法の開発 ・ 東南アジア諸国への展開による低品位炭、バイオマス資源利用技術の一層の発展
知財の獲得、 国際標準化の推進、 生物資源へのアクセス 等	・ 知的財産における特許出願・取得数 10 ・ 関連する知的財産に関する守秘義務協定や技術移転協定等の知財管理ノウハウの蓄積 ・ ASEAN諸国への技術の普及による知財の国際化
世界で活躍 できる日本人 人材の育成	・ 日本側の若手研究者の問題解決力や国際共同研究運営能力の向上 ・ SATREPSと、京都大学主催のSFE Forumの強化により、東南アジア規模での若手研究者の養成
技術及び人的 ネットワークの構築	・ タイ国と我が国の企業・大学研究者研究ネットワーク構築及び産学官連携の推進
成果物	・ 査読付き論文誌への掲載数 15 ・ 合同ワークショップを開催し、ASEAN諸国への技術の普及

上位目標

低品位炭や食料と競合しない廃バイオマス資源を高効率でクリーン液体燃料、機能性炭素材料、化学原料に変換する基盤技術の成果が東南アジア諸国に広く還元される。

Solubleの粘結材としての優位性、新規Bio-fuel、炭素繊維製造技術の優位性が製鉄業、石油精製業などに認められて実用化の促進

プロジェクト目標

低品位炭及びバイオマス廃棄物の高効率かつクリーンな利用技術の開発。
(低品位炭：灰分・水分含有量 1%以下の改質物。バイオマス廃棄物：Biofuelの転換率 Max. 70% (炭素基準)、S分 50 ppm以下)

2019/3/31 達成度

100%

・ 10 ton/day規模のSoluble (Bio-fuel) 製造パイロットプラントの設計完成
・ 100 kg/day規模のSolubleから炭素繊維、カーボンブラックを製造するパイロットプラントの設計完成

・ CFB実験装置等による連続試験により、改質生成物の燃焼・ガス化適合性評価 (各50kg程度の試料を使用)

・ プロトタイププラント (1 kg/h 規模) の連続運転によるSoluble製造の継続的実施
・ 基礎データ、プロトタイププラントデータによるパイロットプラント設計

・ 脱硫を組み込んだ改質試験によるBio-fuelの連続製造
・ ガスタービンによる燃焼試験 (10 L-bio-fuel/回) による燃焼特性の解明

・ 小規模連続装置による炭素繊維の連続製造試験 (10 g/h程度)
・ 基礎データ、プロトタイププラントデータによるパイロットプラント設計

・ PDTFを用いた基礎実験による改質生成物の燃焼・ガス化性能の評価とFouling抑制効果の確認 (各5kg程度の試料を使用)

・ バッチ試験 (0.5 L) による「溶剤改質」の機構解明と最適操作条件の最適化
・ Bio-fuel生成機構の解明と溶剤の最適化、新規脱硫技術の性能評価、Bio-fuelの組成分析
・ バッチ試験 (0.5 L) による新規Bio-fuel製造条件の最適化

・ 基礎試験によるSolubleの粘結作用の解明
・ 基礎試験による炭素繊維、カーボンブラック製造最適条件の解明

・ 熱天秤、小型装置による改質生成物の燃焼挙動解明、Fouling機構の解明、**自然発火性評価**
・ 改質生成物の燃料性状より燃焼・ガス化プロセスにおける課題の抽出 (各0.1 kg程度の試料を使用)

研究項目 1, 研究項目 2

研究項目 3

研究項目 4

80%

60%

40%

20%

0%