

環境基盤工学研究部門

地球環境との共生を実現する「環境基盤工学」の創生、それに基づく教育・広報・人材育成、技術開発の国際的な展開が、いま切に求められている。本研究院では、この要請に応えることを目的に、平成15～19年度に設置された「環境物質制御工学高等研究院」の成果を発展的に引き継いで、工学研究科の4つの専攻と地球環境学堂、環境保全センターより、基礎有機化学、エネルギー化学、触媒工学、反応工学、環境工学、環境プロセス工学、発展的持続性社会基盤工学、廃棄物処理工学を専門とする15名が参加して、“エントロピー増加速度の最小化”をキーワードとして、以下の課題に取り組む。

課題1. 環境調和型化学製品合成技術の創製

課題2. 低エントロピー資源循環・物質生産プロセスの開発

課題3. 環境中微量汚染物質のモニタリング・リスク評価手法の開発

課題4. 低エントロピー環境汚染物質除去・再生技術の開発

課題5. 廃棄物の再資源化・処理・処分・管理技術・枠組みの開発

課題6. 新たな環境基盤工学領域の創生、大学院教育への貢献国際協力・国際展開

環境基盤工学高等研究院メンバー

松原 誠二郎	工学研究科・教授
近藤 輝幸	工学研究科・科学技術振興教授
和田 健司	工学研究科・講師
三浦 孝一	工学研究科・教授
河瀬 元明	工学研究科・准教授
前 一廣	地球環境学堂・教授
牧 泰輔	地球環境学堂・准教授
米田 稔	工学研究科・教授
江口 浩一	工学研究科・教授
菊地 隆司	工学研究科・准教授
中川 浩行	環境保全センター・准教授
森澤 眞輔	工学研究科・教授
高岡 昌輝	工学研究科・准教授
津野 洋	工学研究科・教授
西村 文武	工学研究科・准教授

2013年1月23日)

京都大学工学研究科
高等研究院・インテックセンター
平成24年度成果発表会

低品位炭素資源の高度利用を目指して

「環境基盤工学部門」
(化学工学専攻)

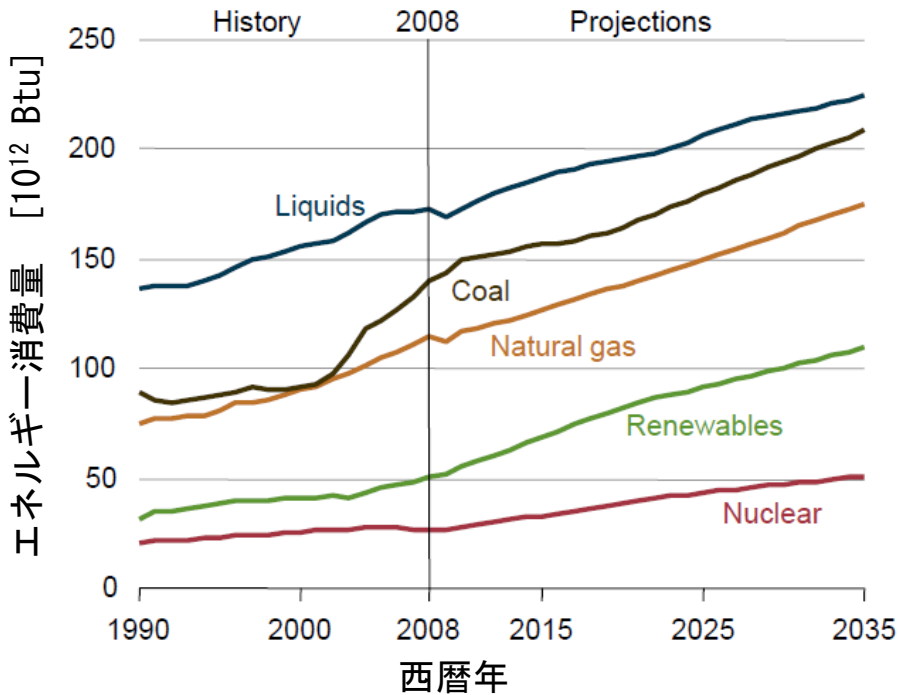
三浦孝一・蘆田隆一・Li Xian

なぜ低品位炭素資源に注目するか？

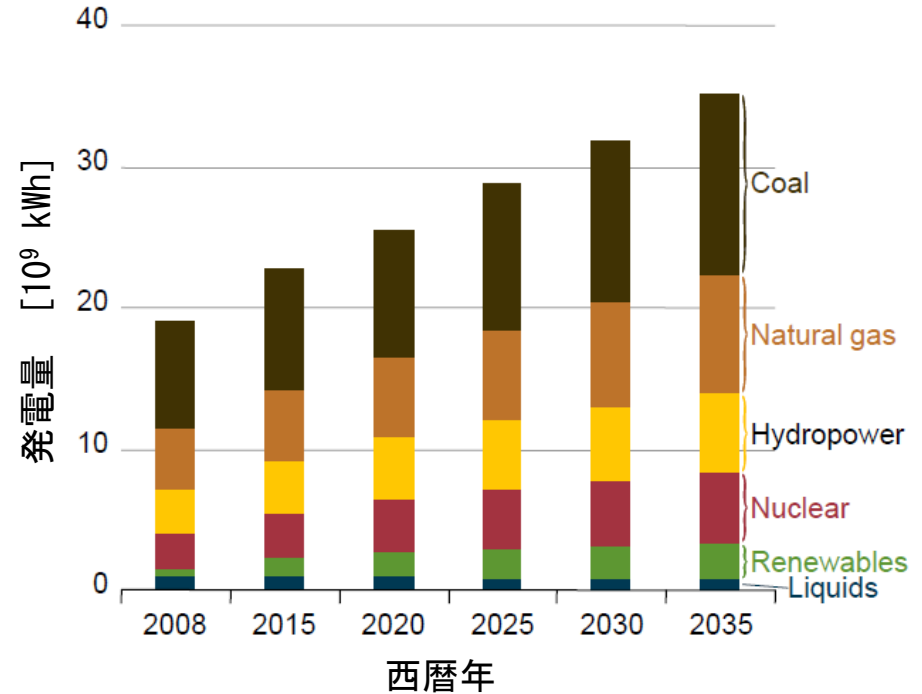
低品位炭素資源： 褐炭，亜炭，バイオマス廃棄物

世界のエネルギー消費に占める石炭

世界のエネルギー消費(エネルギー源別)



世界の発電量(エネルギー源別)



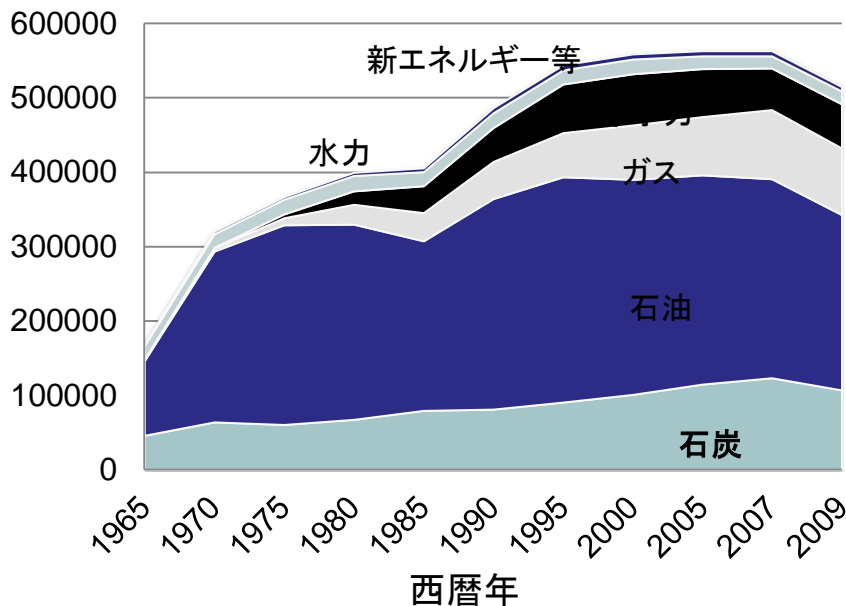
出典: DOE/EIA(2011)

- 石炭は世界の一次エネルギー消費の25%程度を占める。今後もその役割は変わらない。
- 石炭は発電量の約40%を占めている。2035年に向けて発電用の石炭の需要は大き増加する。
- 石炭消費量はアジアを始めに大きく増加する。

我が国のエネルギー消費における石炭の位置

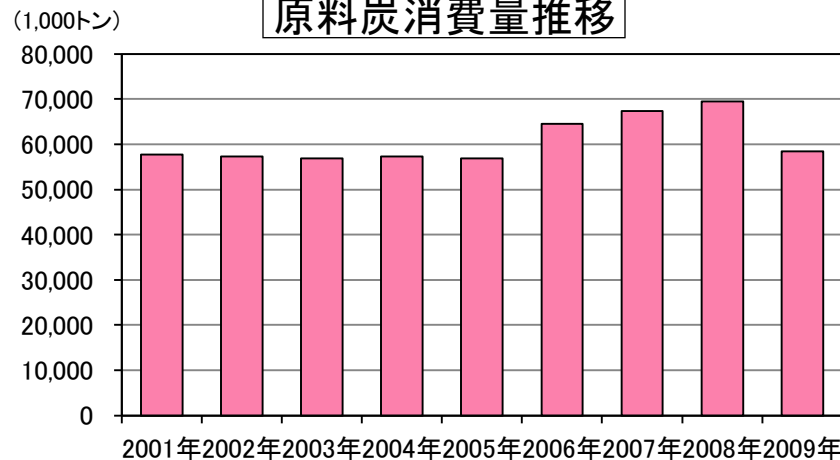
エネルギー源別エネルギー消費量推移

エネルギー消費量 [10¹⁰ kcal]

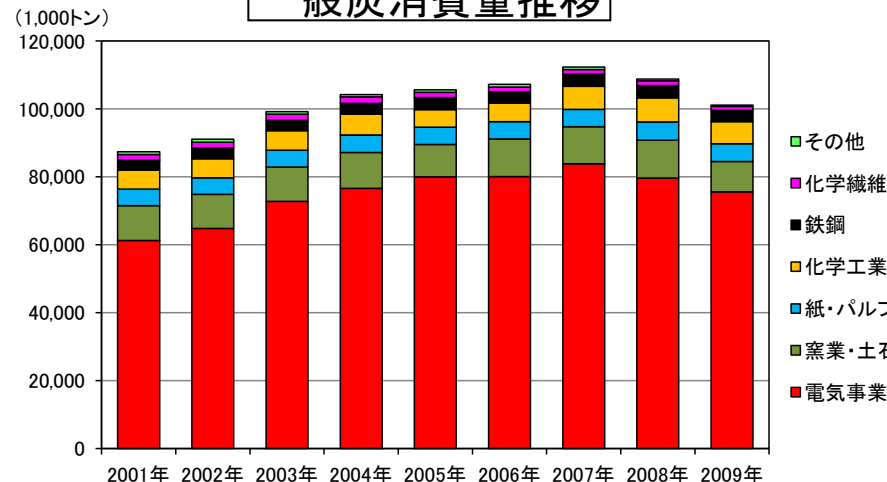



出典: 石炭統計資料-財団法人・石炭エネルギーセンター
www.jcoal.or.jp/intern/pdf/Coal_stat.pdf

原料炭消費量推移



一般炭消費量推移

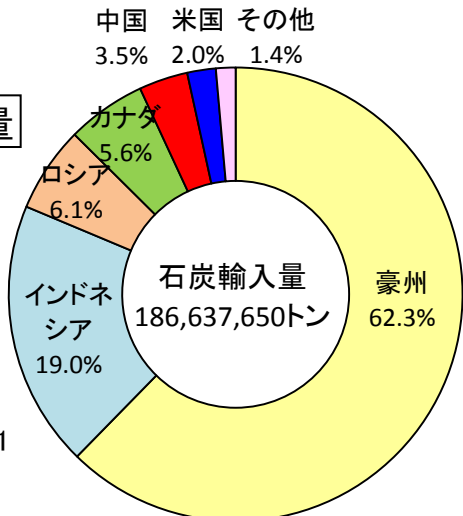


- 石炭はエネルギー消費の約20%を占める。今後も量的には増加する。
 - 電気事業と鉄鋼業がほぼ同量の石炭を消費, 併せて85%以上を消費
 - 我が国の特殊事情: 石炭は, 発電だけではなく鉄鋼業を支える貴重な原料でもある。
- 
- “石炭なしでは我が国の産業は成立しない”**
“一般炭と原料炭を区別した政策と対応が不可欠”

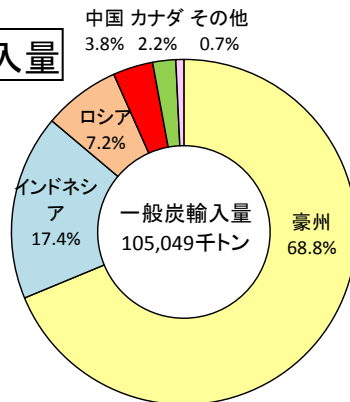
我が国で使う石炭はどこから来るか？

石炭総炭輸入量

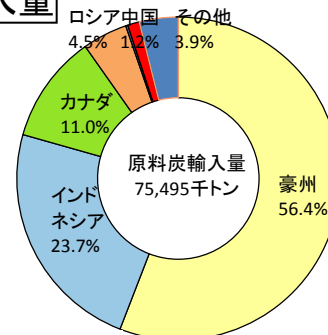
(2010年度)



一般炭輸入量



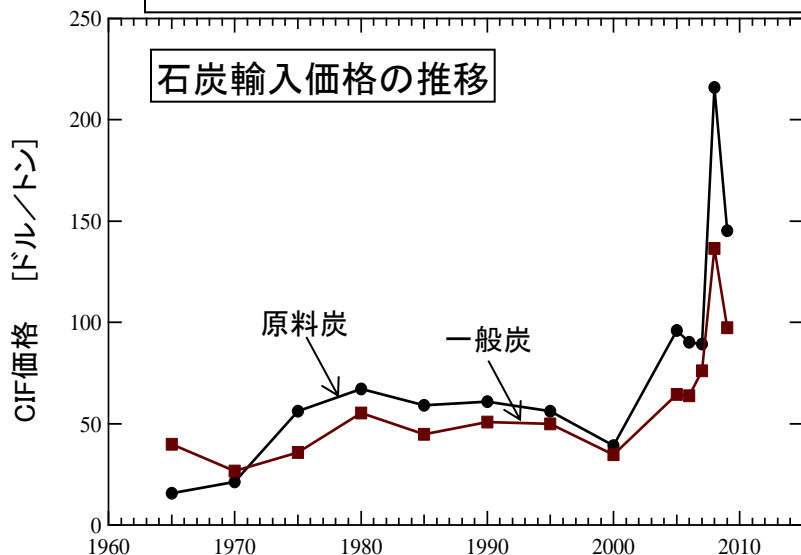
原料炭輸入量



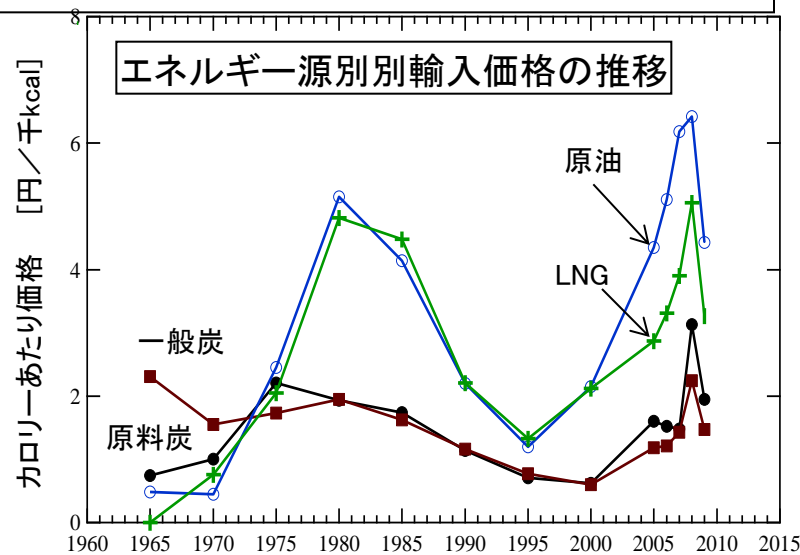
出典: 石炭年鑑2011

- 我が国の石炭輸入量は1億8700万トン(国内生産量はわずか115万トン)
- 日本は世界最大の輸入国(貿易量約20%を我が国が輸入, 豪州とインドネシアに大きく依存)

石炭輸入価格の推移



エネルギー源別輸入価格の推移



出典: 石炭統計資料-財団法人・石炭エネルギーセンター
www.jcoal.or.jp/intern/pdf/Coal_stat.pdf

○近年石炭価格も上昇しているが、カロリーあたり価格は原油、LNGの半分以下

石炭とは？

定義

石炭は化石燃料です。それは可燃性の堆積岩で、主に炭素、水素および酸素から成ります。それは岩層間に堆積し、圧力と熱の影響で何百万年もの間に変化し石炭層を生成した植物でできています。



泥炭



亜瀝青炭



褐炭



瀝青炭

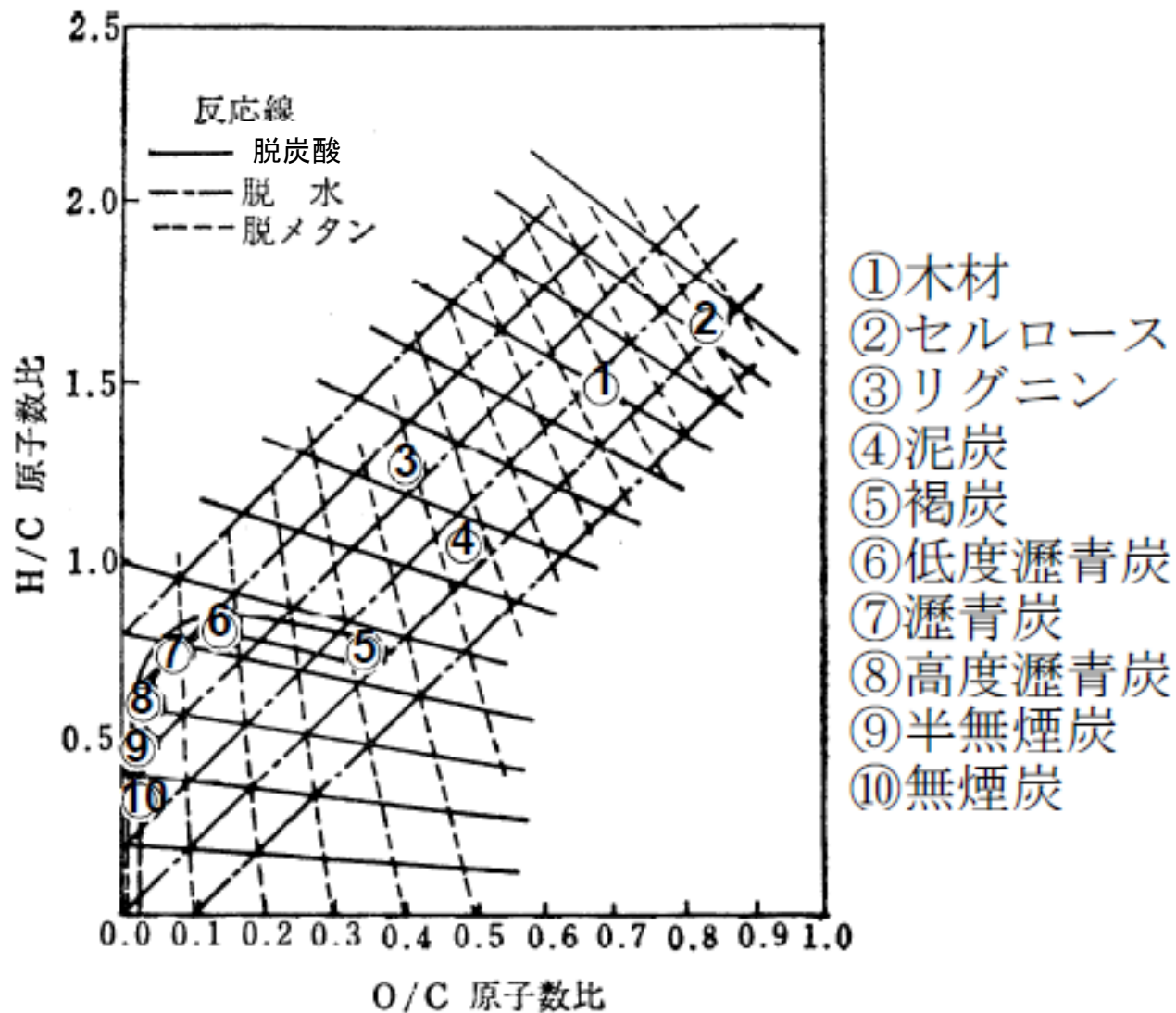
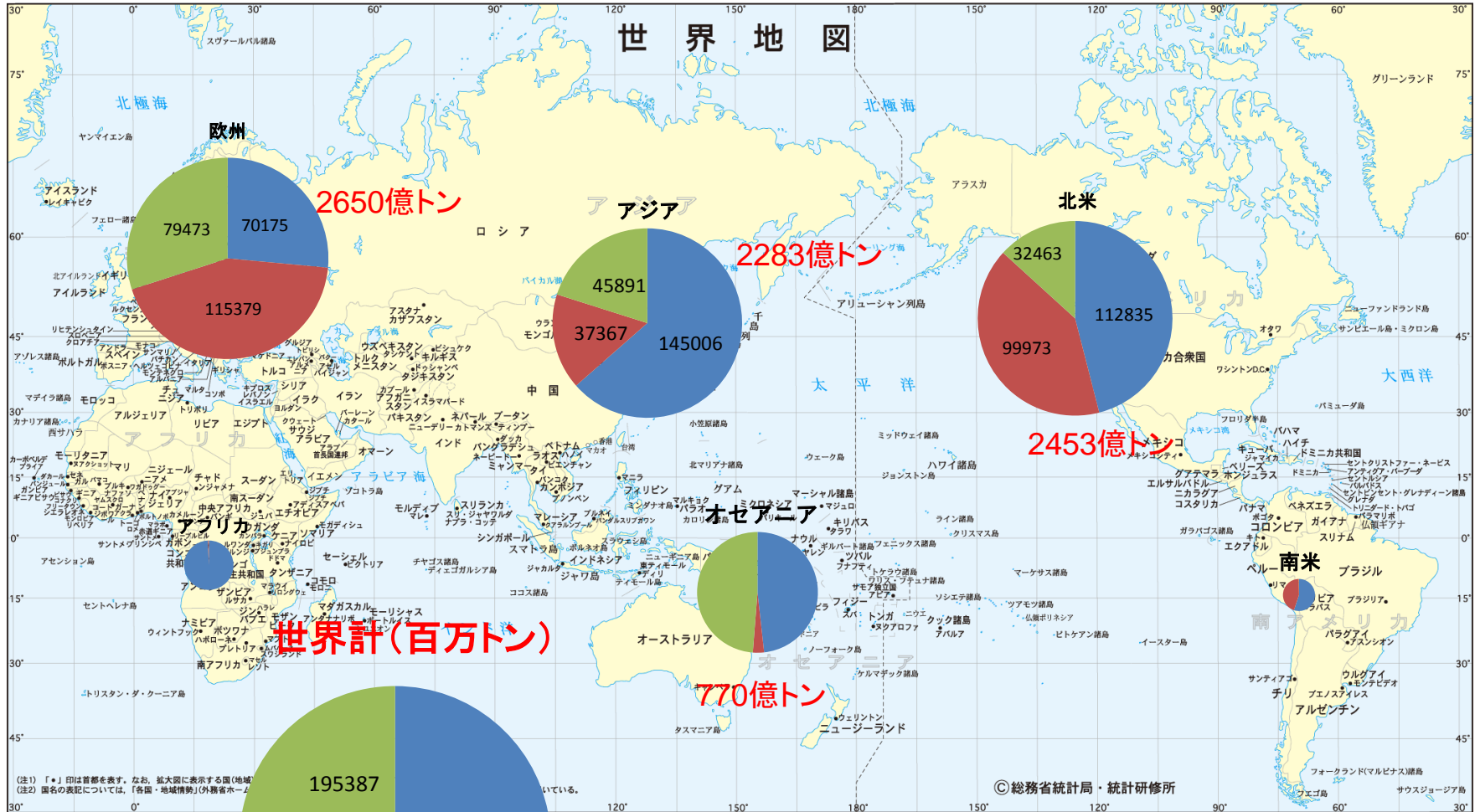


図 2.1-2 van Krevelen のコールバンド

- ✓ 低品位の石炭 酸素含有量が多い (OH, -COOH) + 水分が多い → 発熱量が低い
- ✓ 脱水・脱炭酸すれば バイオマス → 褐炭 → 瀝青炭に変化 (1 億年必要)

石炭はどのくらいあるか(確認可採埋蔵量)？



出典：2010 Survey of Energy Resources, WEC

- 資源量は豊富?(R/P≒120年)
- 世界に広く分布している
- ×資源の約半分は低品位炭

■ 瀝青炭 ■ 亜瀝青炭 ■ 褐炭

石炭は使わざるを得ない

・・・しかし、大切にかつ環境にやさしく・・・

その中で

褐炭

低品位な石炭

埋蔵量が豊富
世界の石炭生産量の1/3
低価格

ほとんどが
採炭地近隣でのみ利用

褐炭の有効利用



資源拡大

エネルギー—安定供給

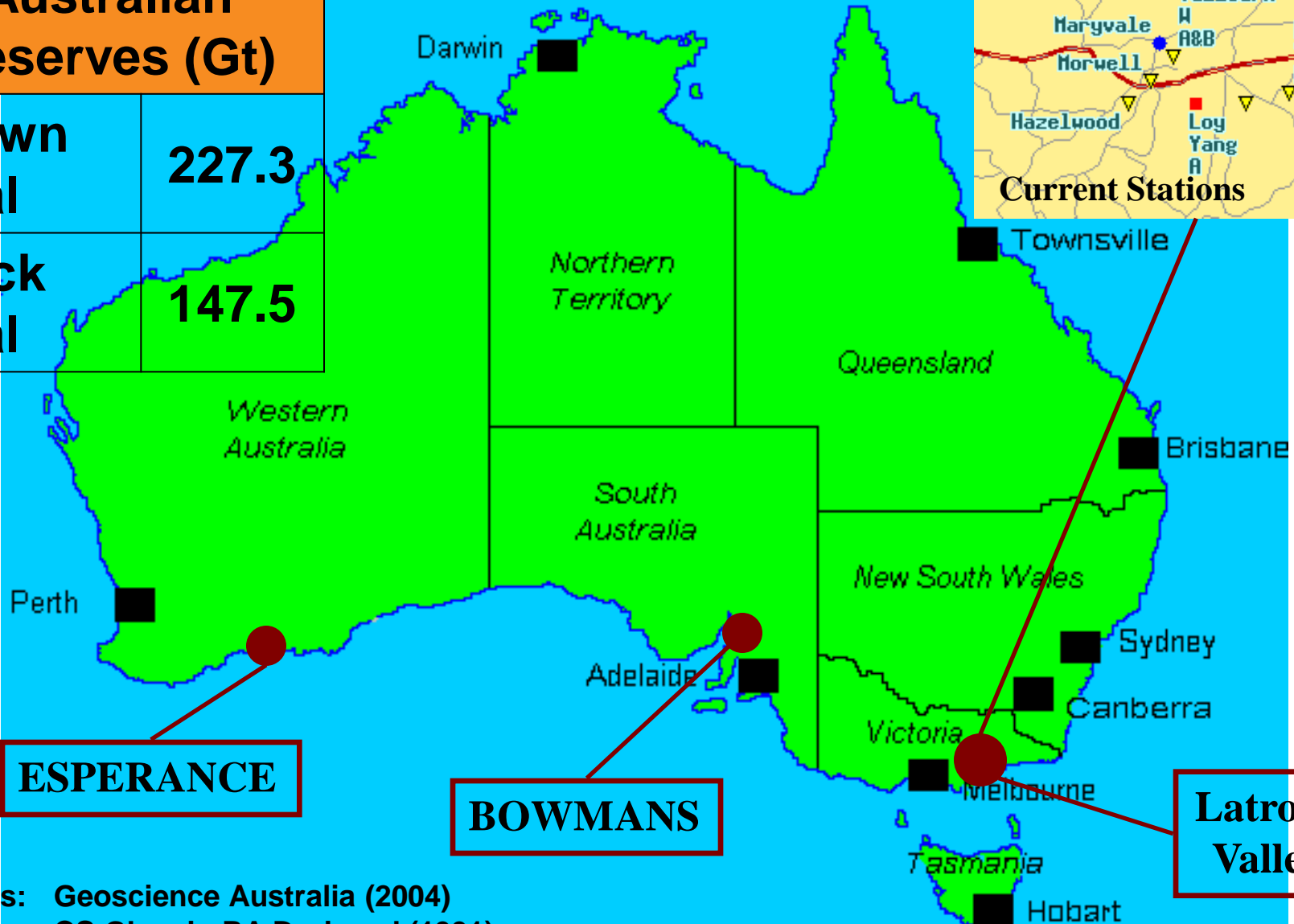
鉄鋼原料

化学原料

Australian Brown Coal

Australian Reserves (Gt)

Brown Coal	227.3
Black Coal	147.5



Sources: Geoscience Australia (2004)
CS Gloe, in RA Durie, ed (1991)





Loy Yang coal mine, Latrobe Valley, VC, Australia



Loy Yang coal mine, Latrobe Valley, VC, Australia



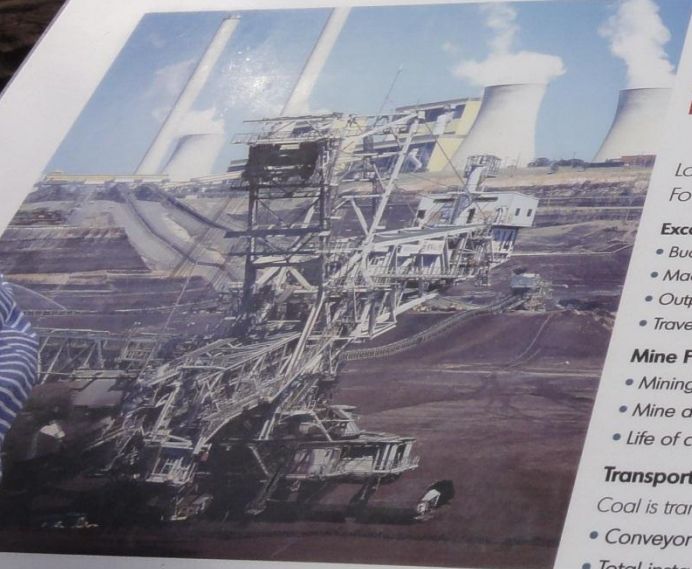
Yallourn coal mine, Latrobe Valley, VC, Australia



Loy Yang coal mine, Latrobe Valley, VC, Australia



Loy Yang coal mine, Latrobe Valley, VC, Australia



Mine Facts

Loy Yang mine is the Southern Hemisphere's largest coal producing mine. Four bucketwheel dredgers excavate the Loy Yang mine.

Excavation Method:

- **Bucketwheel:** Up to 13.2 metres diameter with 10 buckets per wheel
- **Bucket capacity:** Up to 2.3 cubic metres
- **Machine size:** 190 metres long, 50 metres high and 5,000 tonnes in weight
- **Output:** Up to 3,600 tonnes of coal per hour and up to 2,500 cubic metres of overburden per hour
- **Travel speed:** 8 metres/minute (0.5 km/h)

Mine Facts

- **Mining technique:** Open cut
- **Open cut area:** 750 hectares
- **Coal output:** 30+ million tonnes per annum
- **Mine depth:** 195 metres
- **Age of coal seams:** 15-30 million years
- **Moisture content:** Around 62 per cent
- **Life of coal seams with current mining:** 50 years

Transport Conveyors

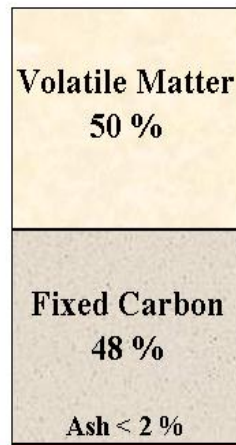
- Coal is transported by conveyor belt to a 65,000 tonne capacity raw coal bunker
- **Conveyor belts:** Each belt is 2 metres wide and up to 3 kilometres long
 - **Belt speed:** 5.2 metres/second - 19 km/h
 - **Total installed conveyor length:** 30 kilometres

Composition of Victorian Brown Coal

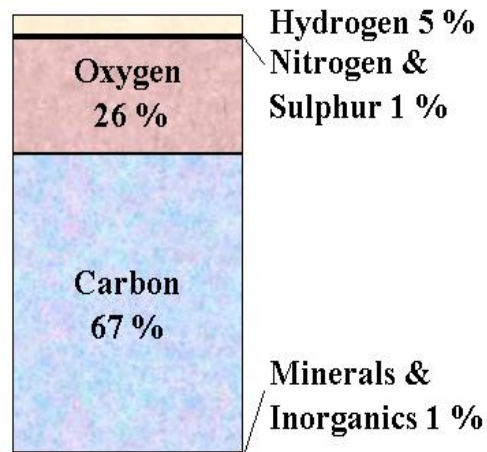


Positives: Low N, Low S, Low Ash, Cheap
Negatives: High Moisture, High O,
Low Specific Energy (wet),
High CO₂ Emissions,
Spontaneous Combustion

Proximate Analysis



Ultimate Analysis





褐炭利用に際しての課題

高含水率 (30% ~ 60%)

燃焼熱が小さい

高酸素含有率

含酸素官能基を多く含み
燃焼熱が小さい

自然発火性

輸送 貯蔵時の際
品質管理に手間がかかる

燃料としての性能が低く扱いにくい

遠隔地での使用は不利

脱水・改質が必要

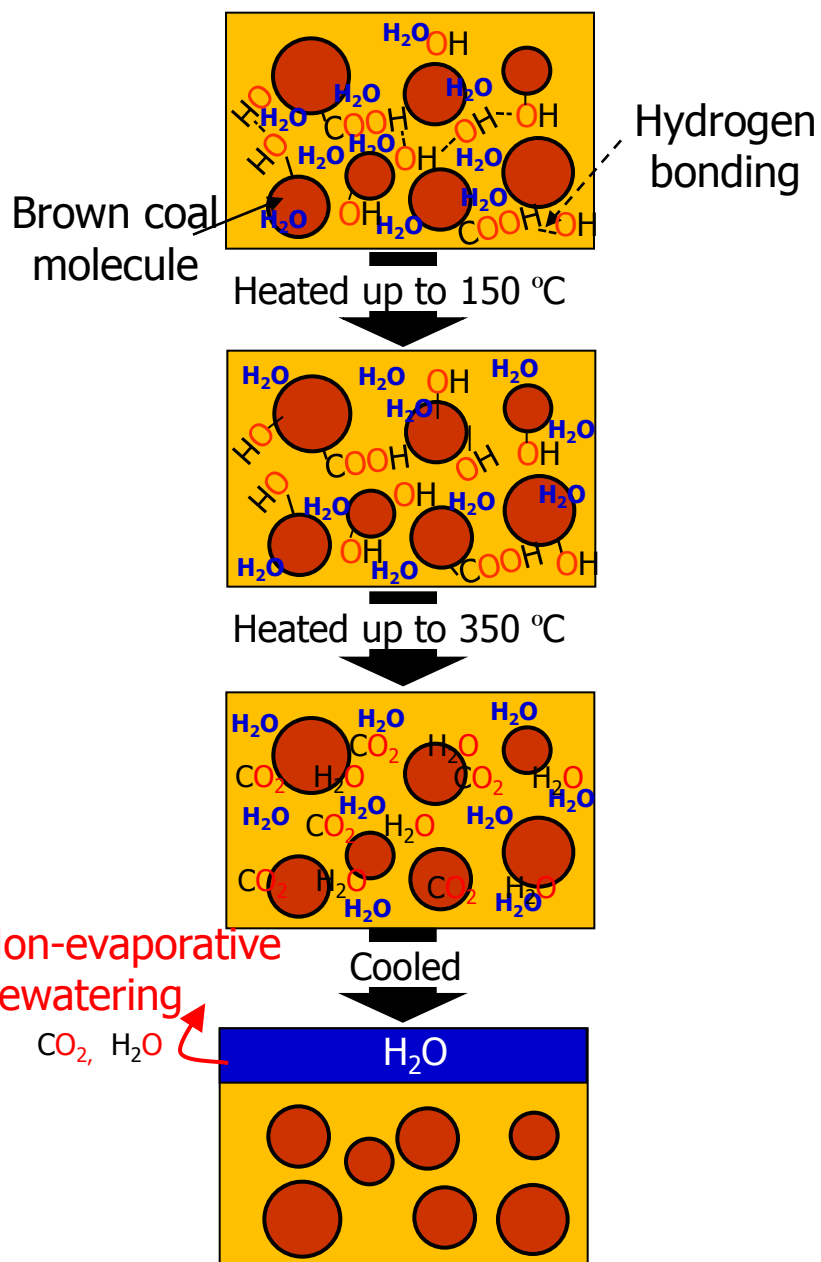
溶剤改質法の提案

350°C程度の非極性溶媒中での処理と抽出・分離

脱水と改質を達成

Proposed method

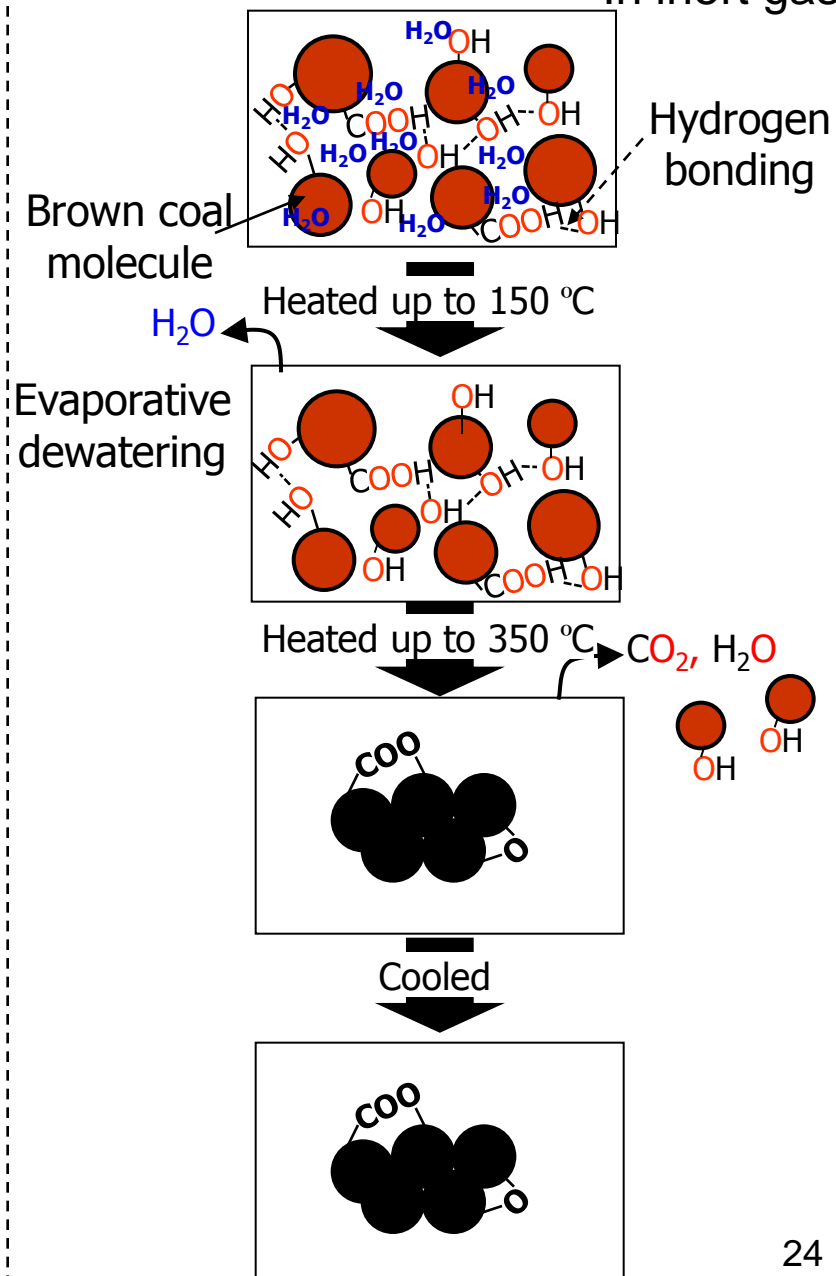
In non-polar solvent



Upgrading without cross-linking reactions.

Conventional heat-treatment

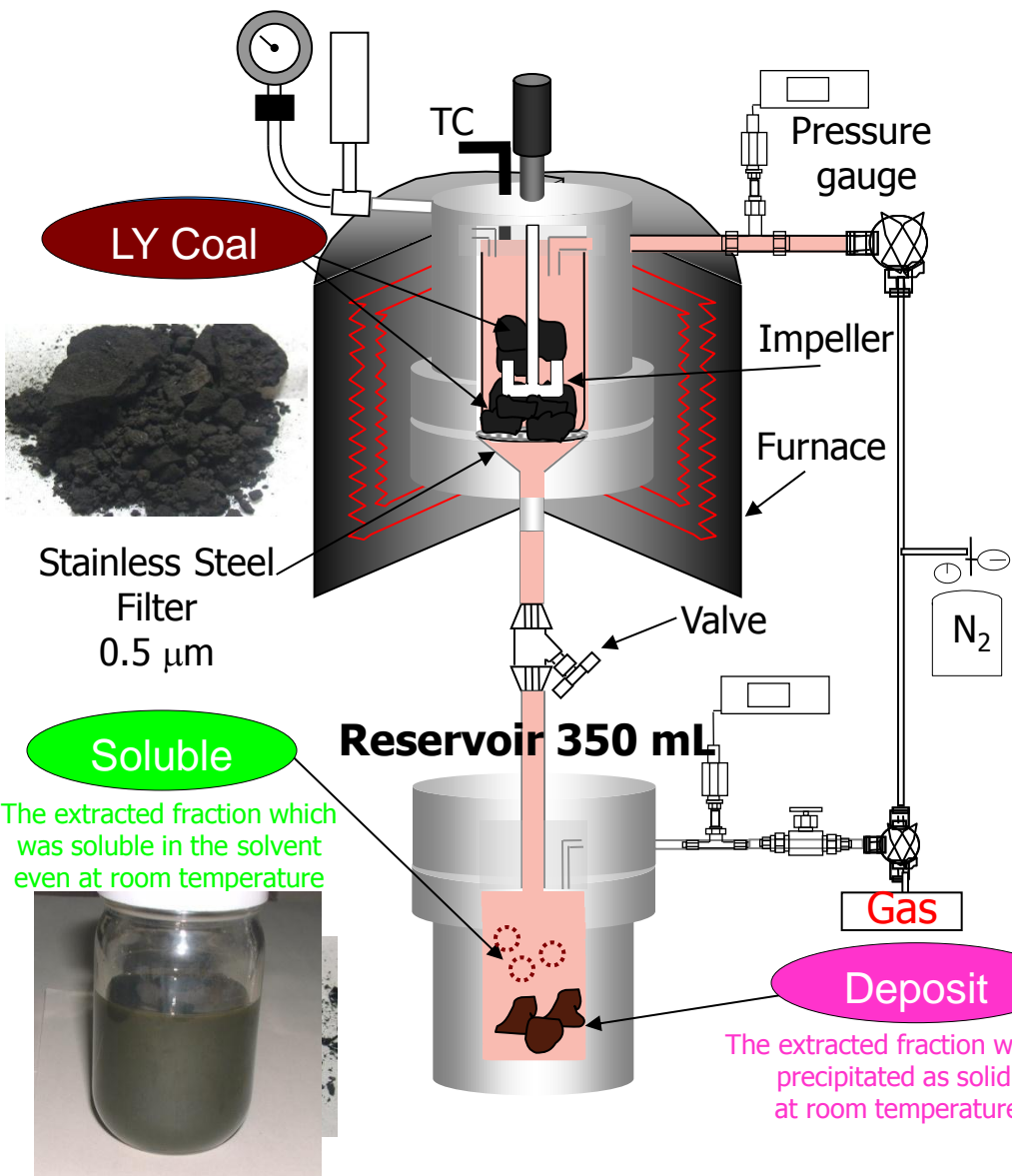
In inert gas



Significant enlargement of the coal molecules.

Apparatus and procedure

Autoclave 350 mL



Experimental conditions

- Coal: 14 g-d.a.f.
(Charged as received)
- 1-MN : 300 mL
- Temperature : 350°C
- Holding time : 0, 1, 2, 3 h
- Final pressure : 2.3, 6.8, 15.7 MPa

Experimental

Makino, M., Ashida, R., and Miura, K., Div. Fuel Chem., **2010**, 55(1), 10

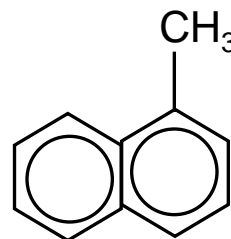
Coals used

		Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]				Atomic Ratio [-]		Proximate analysis [wt%, d.b.]		
		C	H	N	O (diff.)	H/C	O/C	VM	FC	Ash
Mae Moh	MM	66.4	3.9	1.9	27.8	0.71	0.31	50.2	24.0	25.8
Loy Yang	LY	66.7	4.7	0.9	27.7	0.85	0.31	51.5	47.0	1.5
Wara	WA	67.1	5.1	1.0	26.9	0.91	0.30	50.5	47.9	1.5
Berau Binungan	BB	71.0	4.9	1.3	22.8	0.83	0.24	43.4	52.5	4.1
Mukah Balingian	MB	71.7	4.8	1.7	21.9	0.80	0.23	42.8	52.6	4.6
Philippine Lignite	PH	72.2	4.6	0.9	22.3	0.76	0.23	51.5	36.7	11.8
Adaro	AD	72.9	5.1	1.0	21.0	0.84	0.22	51.7	46.5	1.8
Tanito Harum	TH	80.7	5.0	2.0	12.3	0.74	0.11	41.6	50.2	8.2

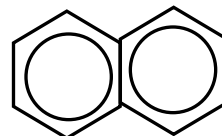
Brown coals are low in carbon contents and high in oxygen contents

Solvents used

1-Methylnaphthalene (1-MN)



Naphthalene



Samples used



Leucaena
(LC)



Cassava
rhizome
(CR)



Eucalyptus
(EUCA)

80.4 t/ha/y



Jatropha
trunk
(JT)



Napier grass
(NP)

75-93t/ha/y



Oil palm
empty fruit
bunch
(EFB)

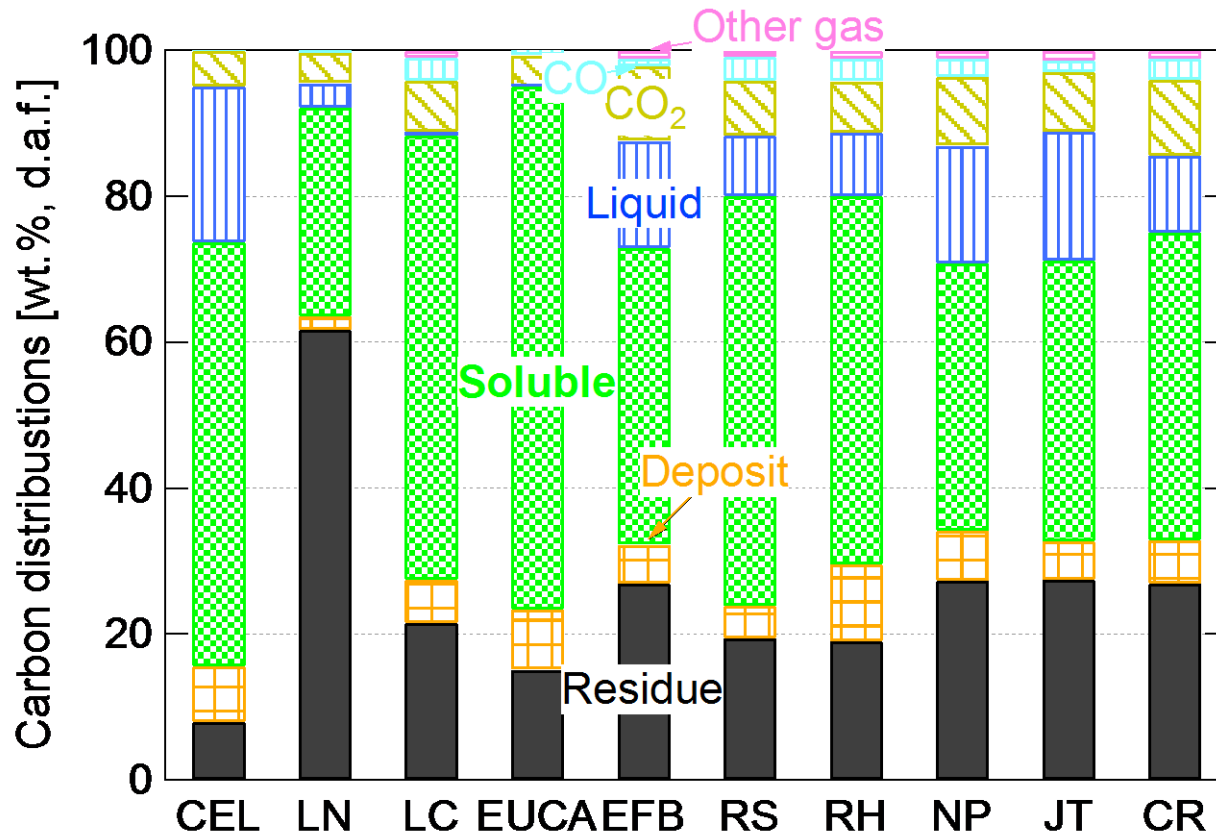
Experimental

Samples used

Biomass (Abbreviation)	Ultimate Analysis (wt.%, d.a.f.)				Proximate Analysis (wt.%, d.b.)			Moisture (wt.%)
	C	H	N	O (diff.)	VM	FC	Ash	
Cellulose (CEL)	41.2	6.1	0.3	52.4	92.4	7.6	0.0	4.3
Lignin (LN)	60.3	4.9	0.3	34.5	66.1	20.6	13.3	13.0
Leucaena (LC)	49.3	6.6	1.4	42.7	82.1	16.6	1.3	8.3
Eucalyptus (EUCA)	50.8	6.8	41.2	41.9	83.5	16.0	0.5	9.4
Empty fruit bunch (EFB)	49.8	6.6	1.6	42.0	67.9	25.9	15.4	10.9
Rice straw (RS)	46.2	6.7	1.6	45.5	73.0	11.9	15.1	8.0
Rice husk (RH)	49.8	7.0	1.0	42.2	67.0	11.5	21.5	9.6
Napier grass (NP)	47.6	6.8	1.4	44.2	76.0	16.7	7.3	9.9
Jatropha trunk (JT)	50.6	6.9	1.4	41.1	74.4	18.7	6.9	11.8
Cassava rhizome (CR)	49.4	6.9	1.4	42.3	75.9	17.8	6.3	10.2

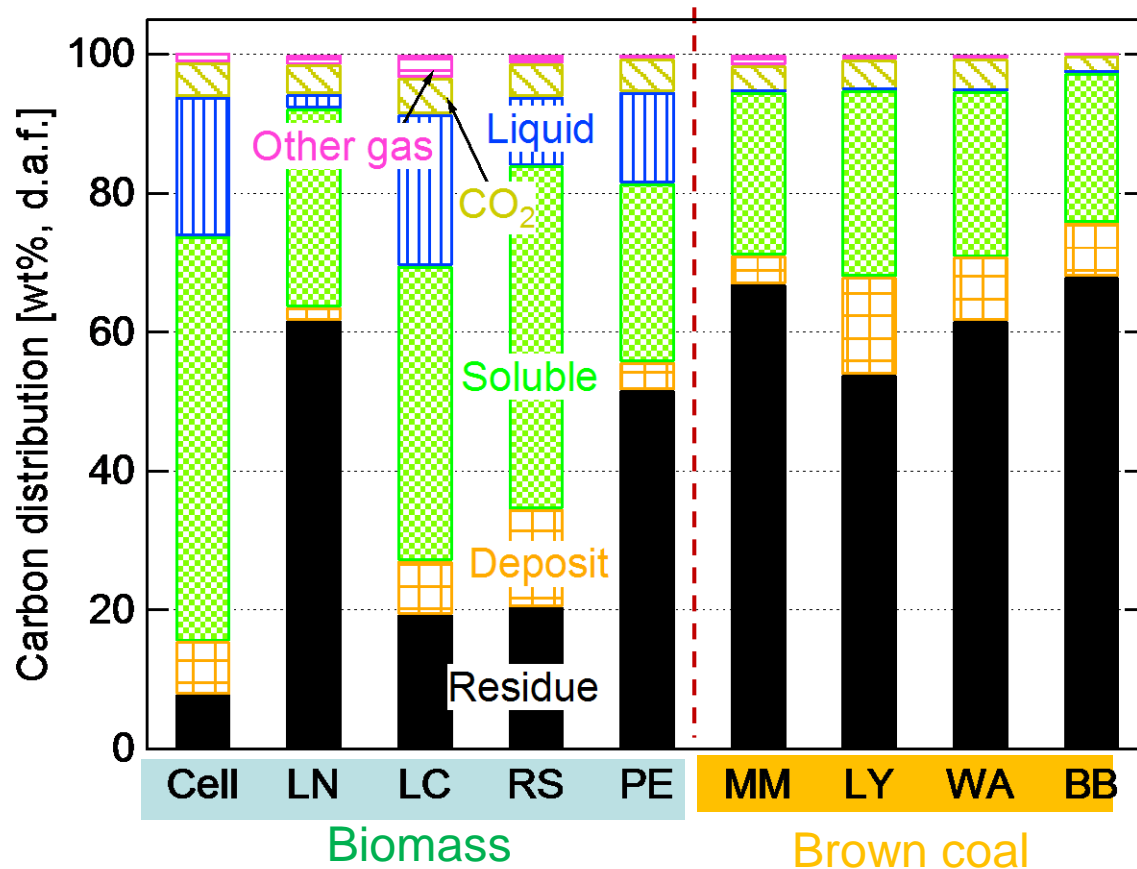
1/1 mixtures of LC/MM, RS/MM, LC/LY, and RS/LY were also used to examine synergetic effect between biomass and coal

Yields based on carbon (Carbon distribution in the product)



- **Soluble** is the largest fraction of decomposed products.
- **Soluble** yields are large for biomass samples and reached more than 70 % for EUCA.
- **Liquid** fractions consisted mostly of H₂O.

Comparison of brown coal and biomass (Yields based on carbon)

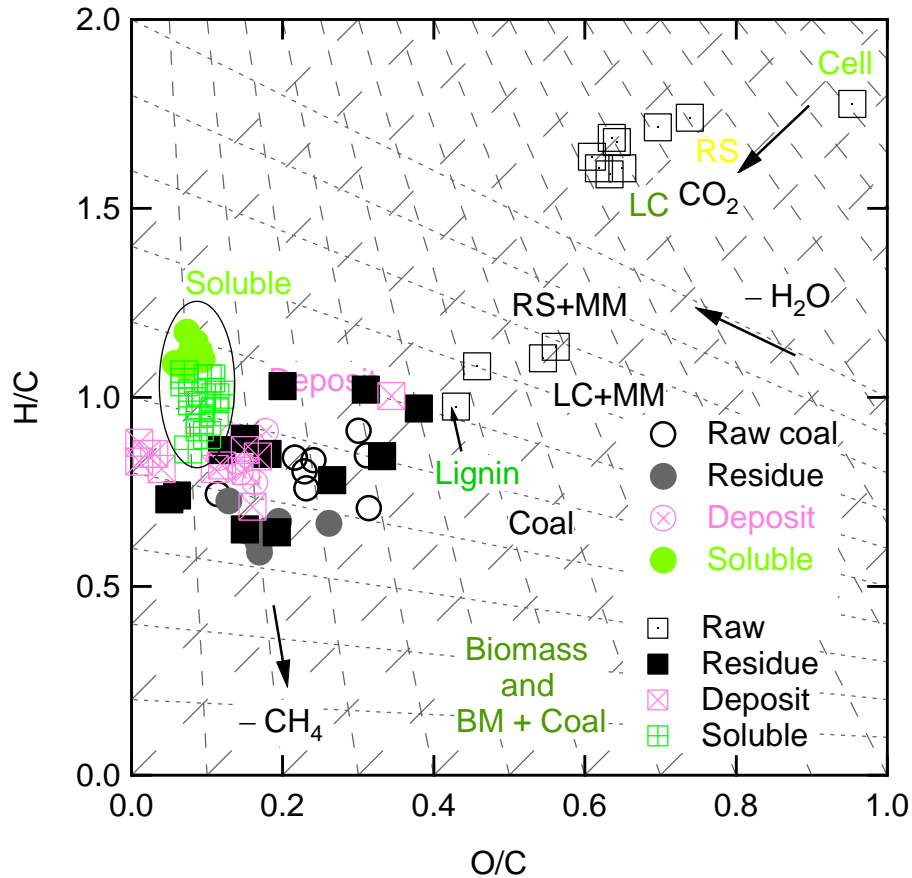


➤ Soluble yields are large for biomass samples

➤ Lignin (LN) gives similar product distribution as brown coal

Elemental Compositions on the Coal Band

All samples



Soluble

C content: 80 - 83 %
H content: 6.5 ~ 7.5 %
Ash : 0 ~ 0.10 %
HHV : 35 ~ 36 MJ/kg

Deposit

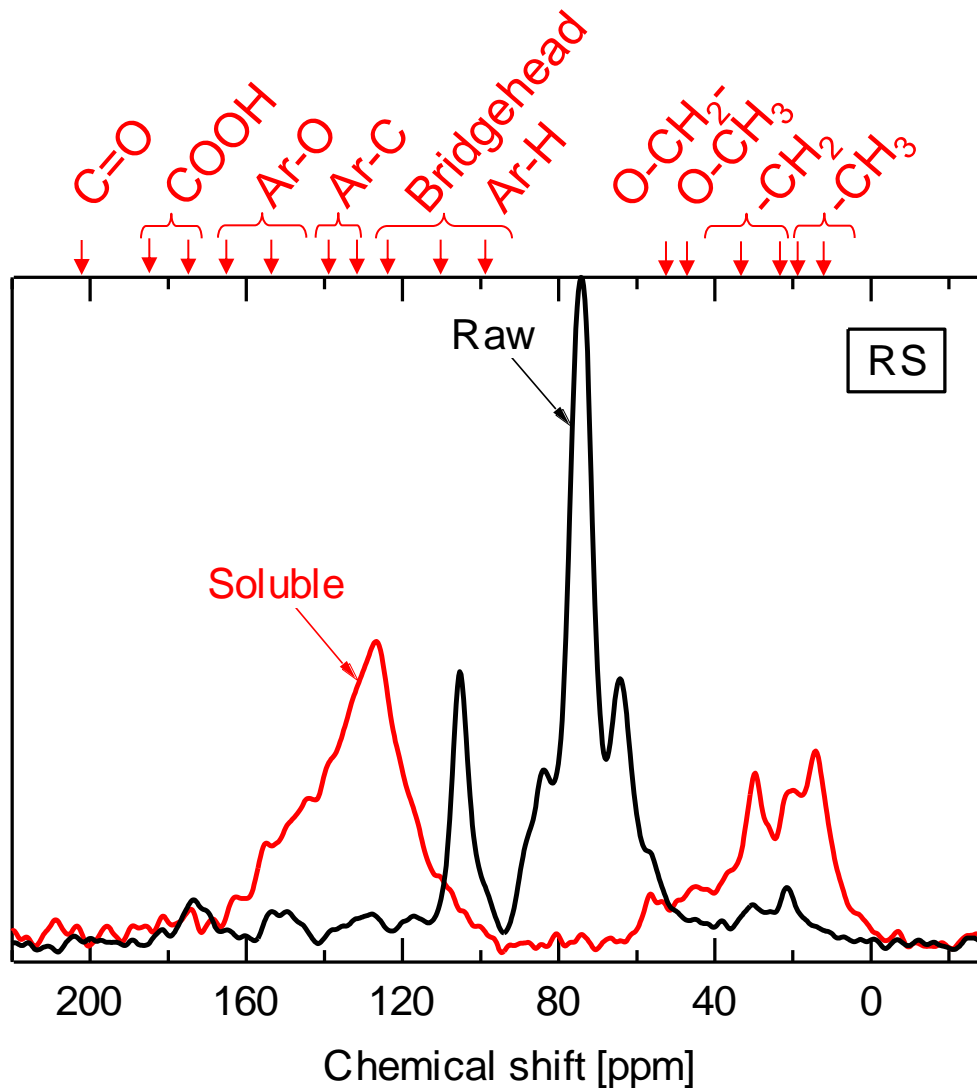
C content: 75 ~ 78 %
H content: 5 ~ 6 %
Ash : 0 ~ 0.16 %
HHV : 30 ~ 31 MJ/kg

- Elemental compositions of Solubles are very close to each other for both coal samples and biomass samples.
- **Solubles** are almost free from ash, and rich in C and H

RS

面積同じ

Intensity [a.u.]



for Soluble

C=O	0.8%
COOH	3.3%
Ar-O	6.3%
Ar-C	17.9%
Bridgehead, Ar-H	35.5%
O-CH ₂ -	2.3%
O-CH ₃	4.5%
-CH ₂ -	10.7%
-CH ₃	18.6%
f_a	0.597
f_a (raw)	0.078

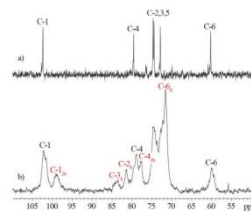
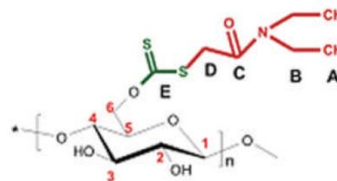
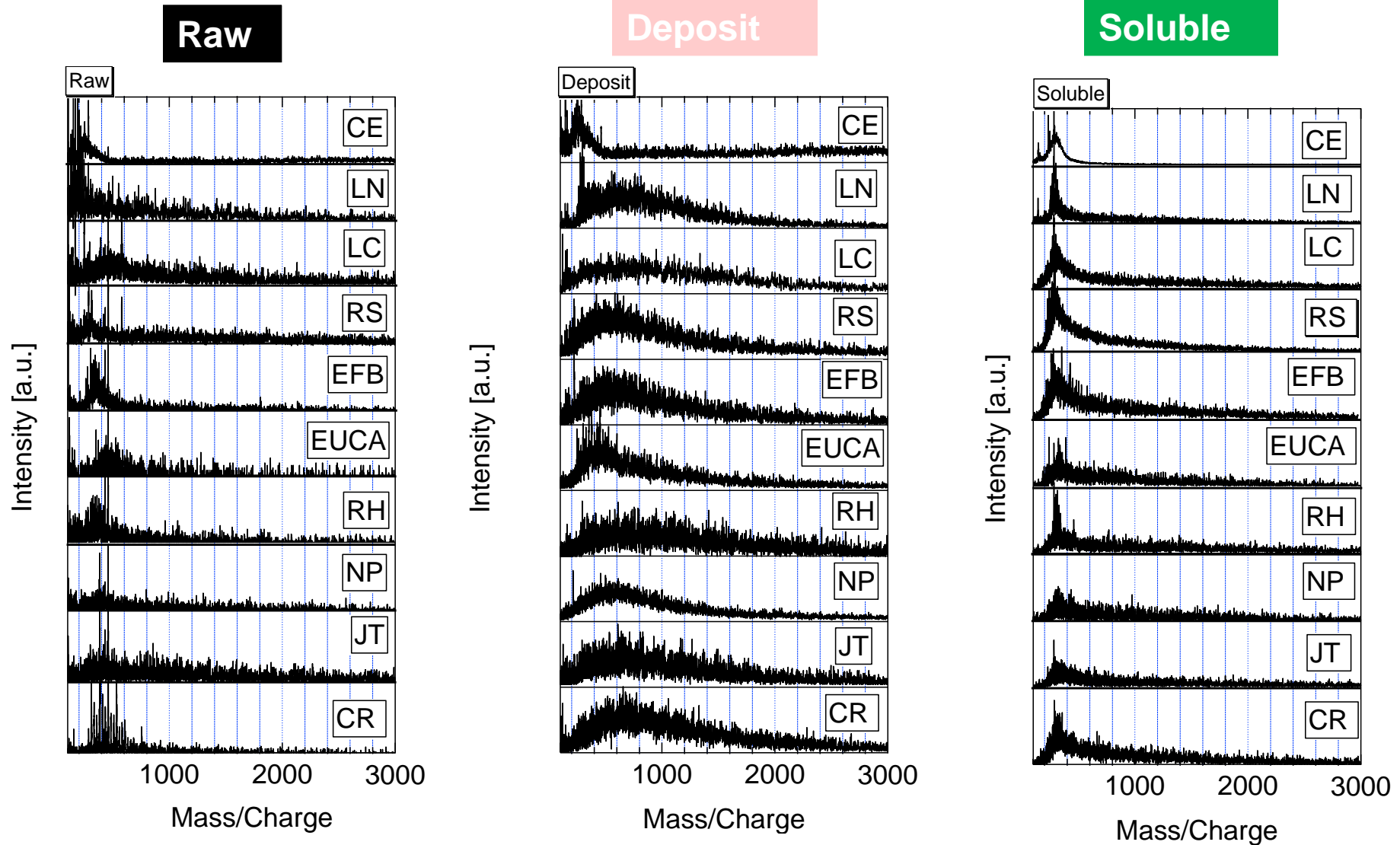


Figure 3. ¹³C-NMR spectra of cellulose and DACX in the range of the cellulose carbon atoms.
 a) Cellulose (reference) in DMSO-d₆
 b) DACX in DMSO-d₆

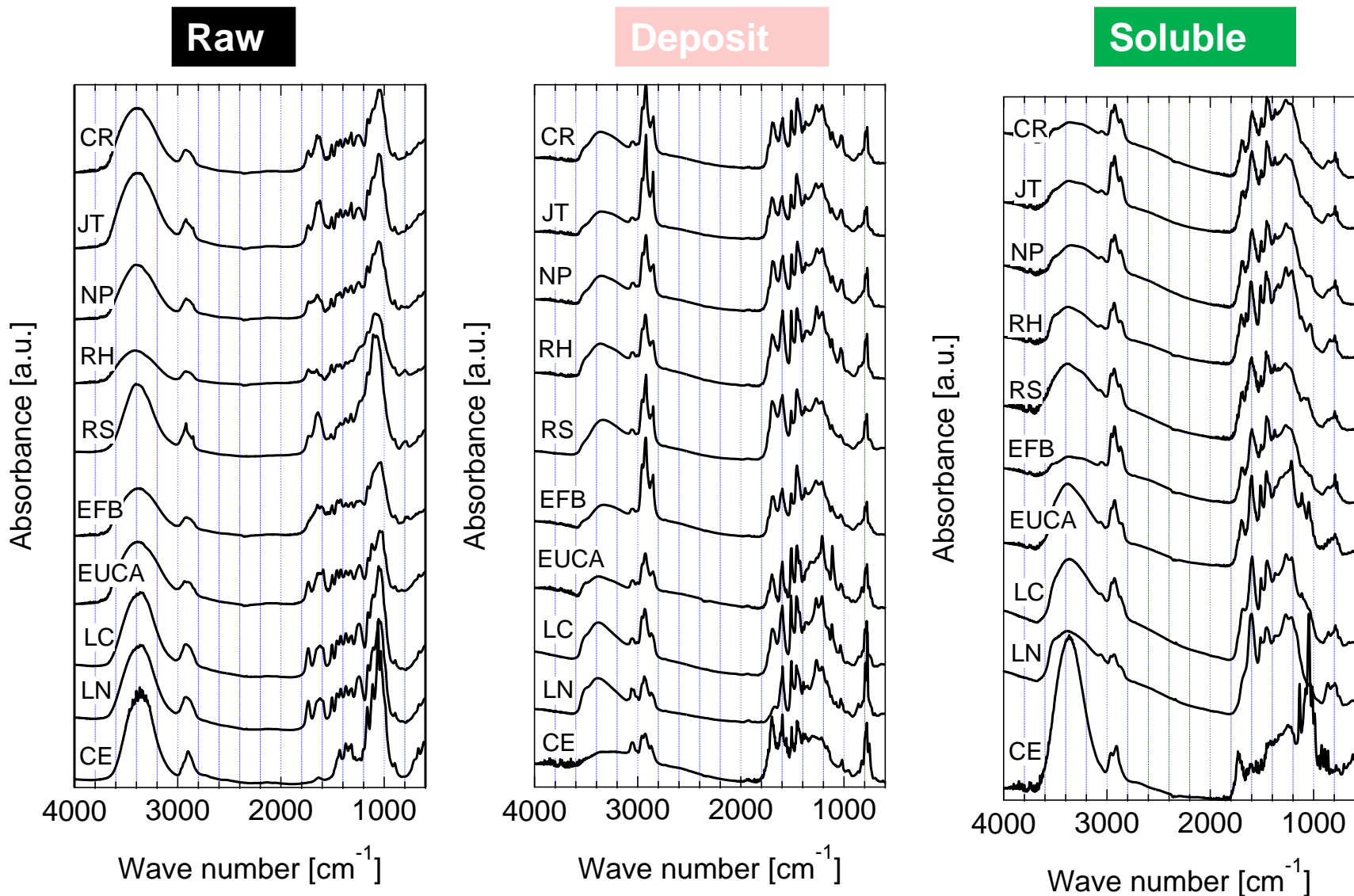


MWDs of of Raw and Upgraded Samples(LD-TOFMAS)



➤ MWDs of Solubles are very close each other.

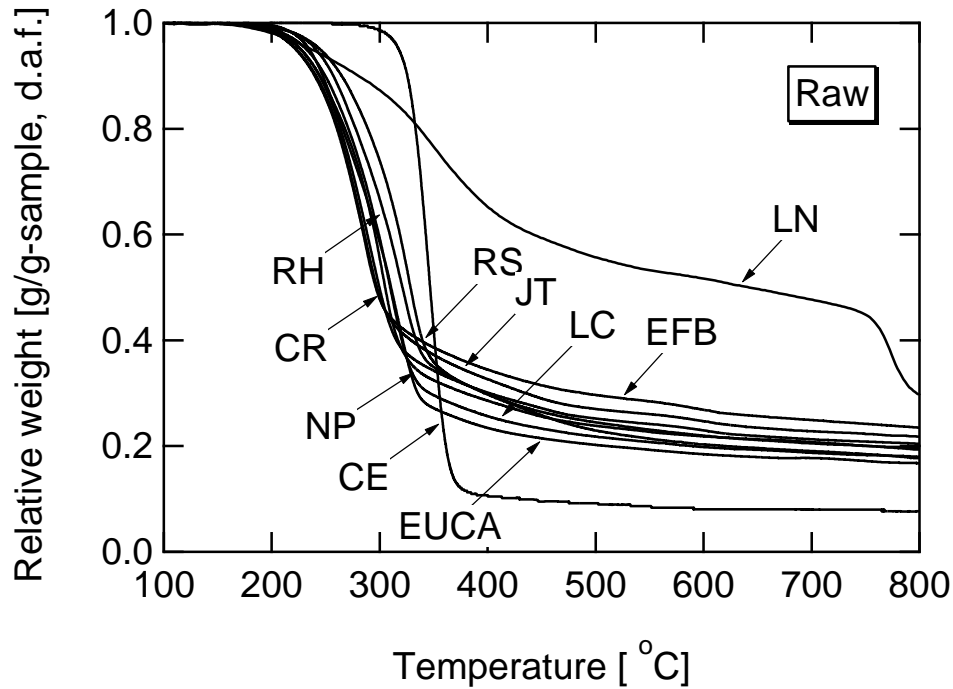
FTIR Spectra



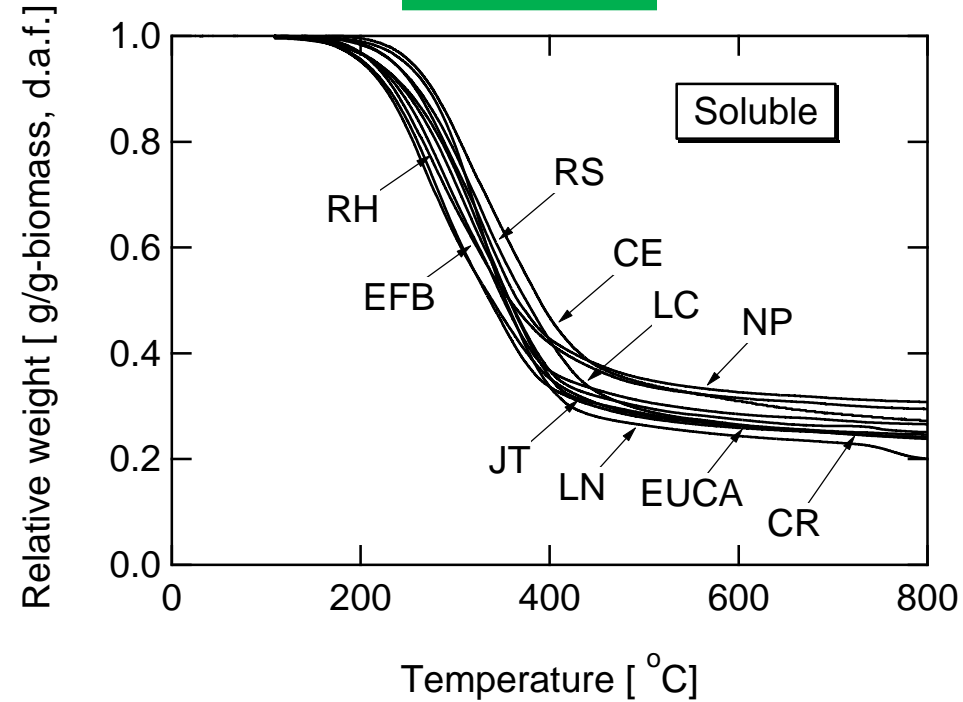
➤ FTIR spectra of Solubles are very close each other.

Thermogravimetric Analyses

Raw material

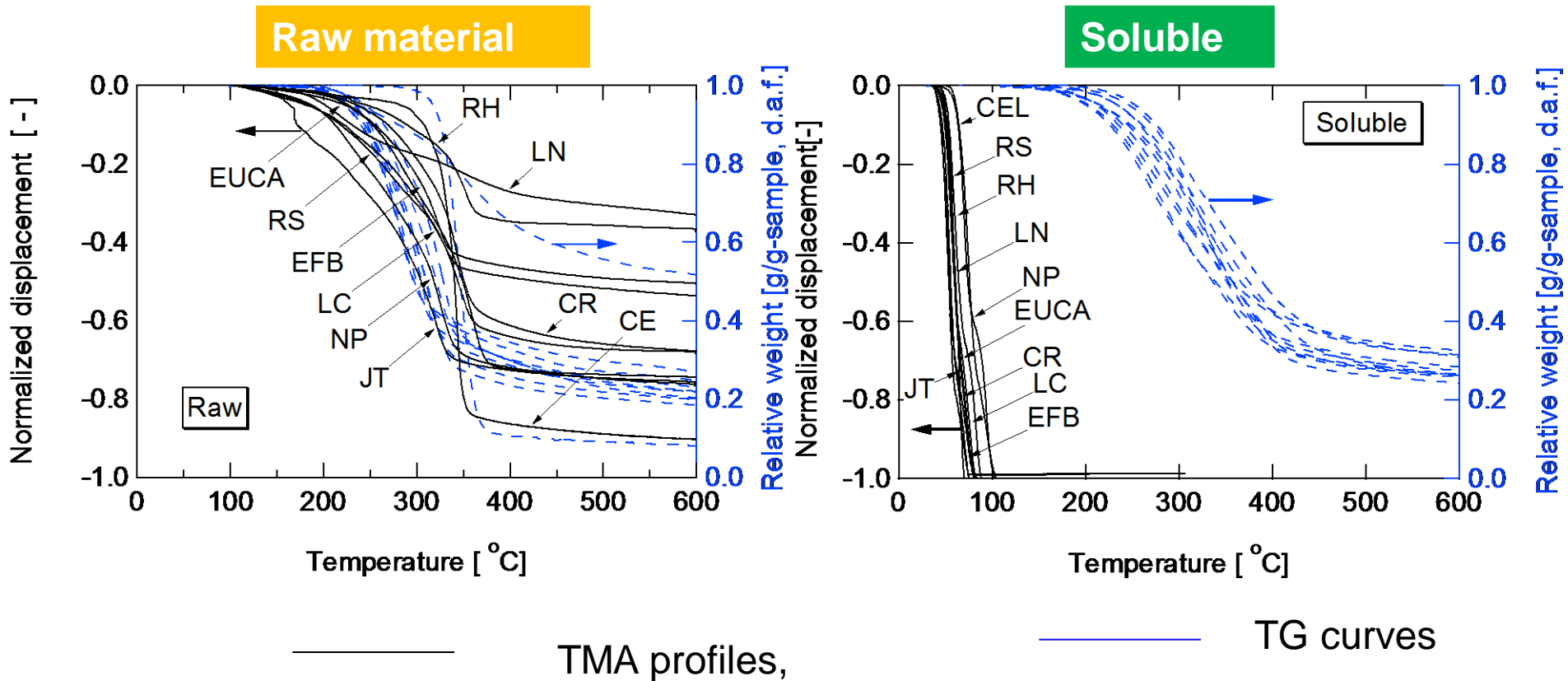


Soluble



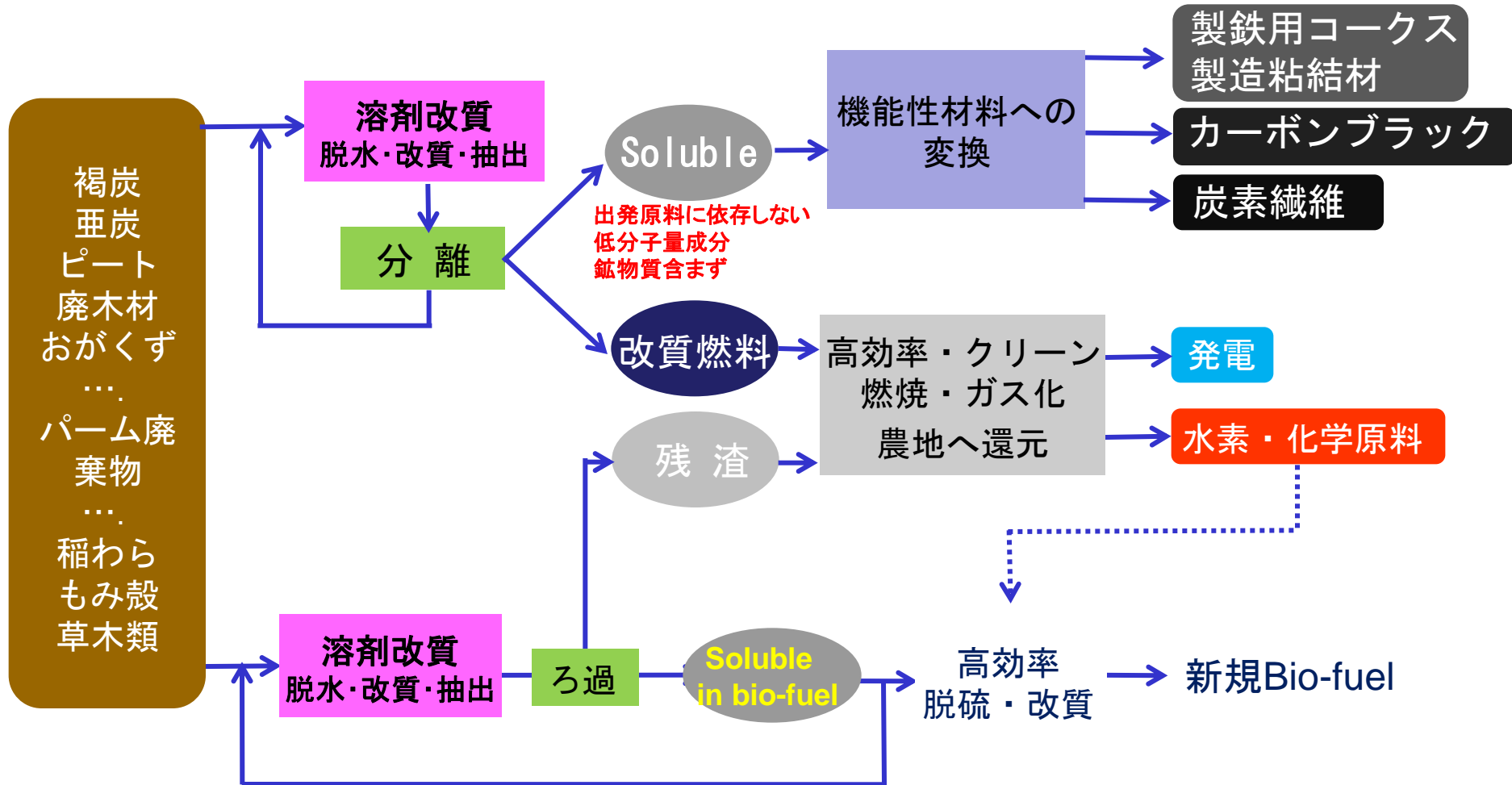
- TG curves of Solubles are very close each other, including biomass samples.
- About 80 % of Soluble are volatile.

Thermomechanical analysis (TMA)



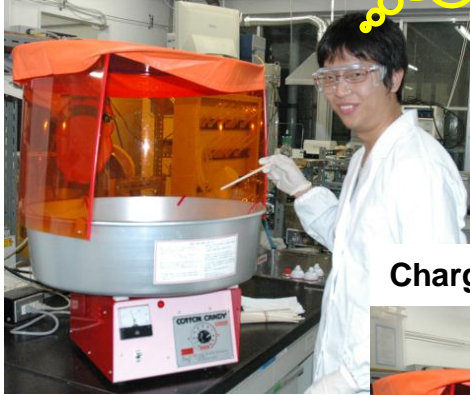
- TMA curves of Solubles are very close each other.
- Displacement of raw samples is due to the weight loss through pyrolysis.

「溶剤改質法」を核とした低品位炭素資源利用技術



Preparation of carbon fiber from Soluble

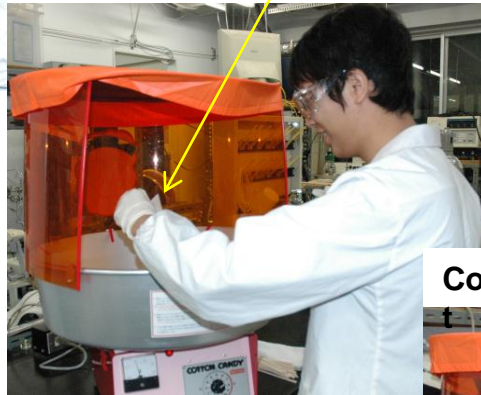
Prepare



Charge



Soluble

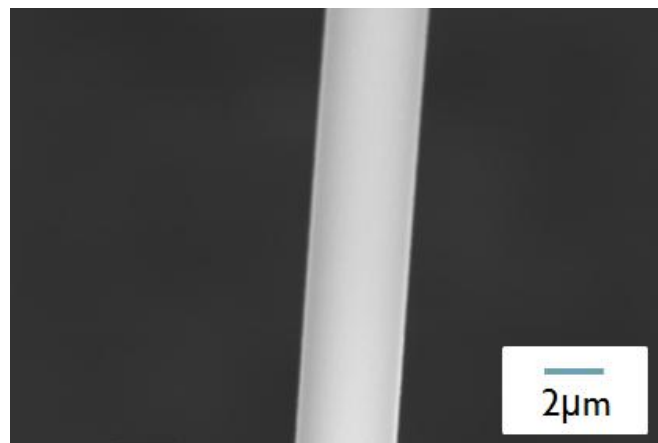
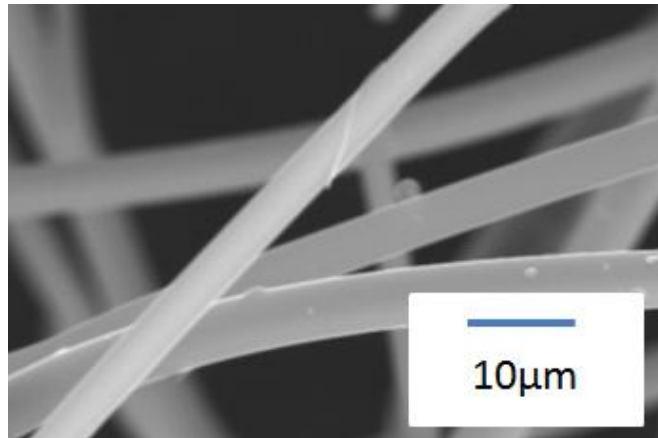


Collec

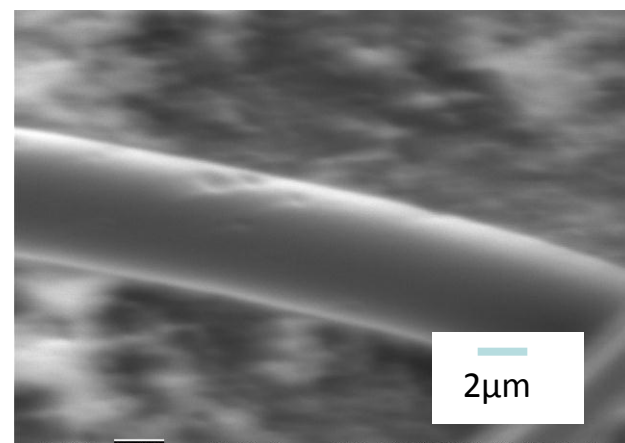
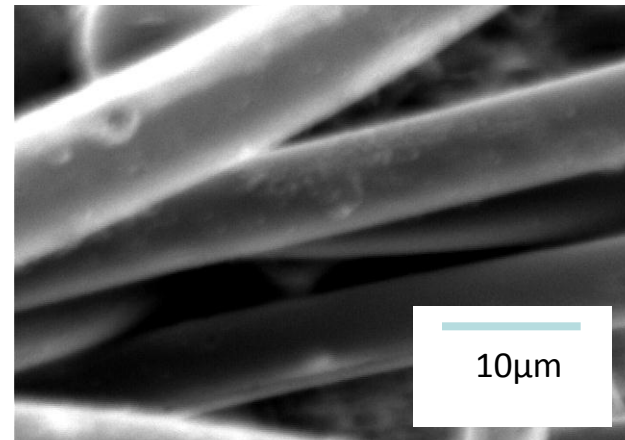


Preparation of carbon fiber from Soluble

褐炭 Solubleからの炭素繊維

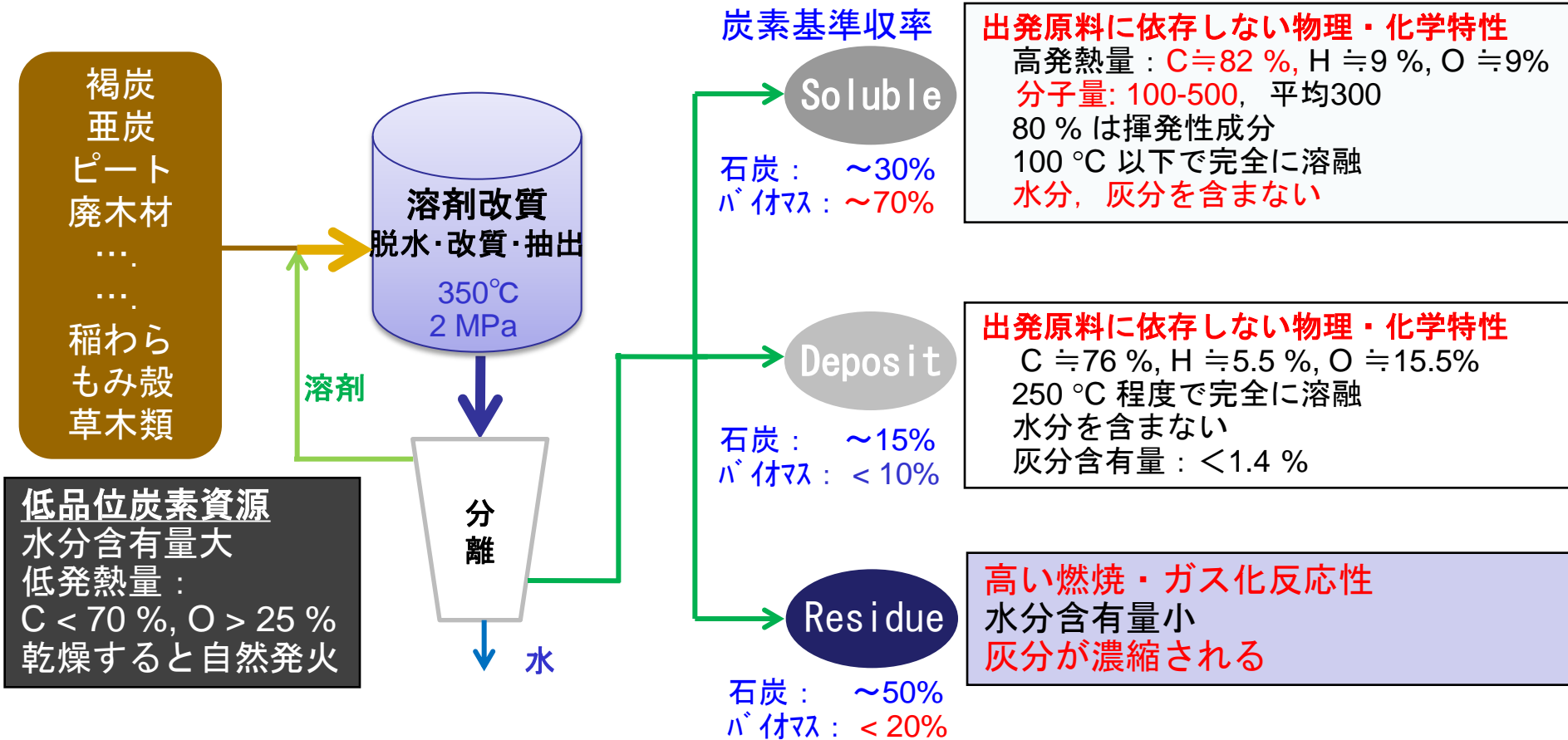


稲わら Solubleからの炭素繊維



褐炭, 稲わら炭素繊維の調製に成功！

「溶剤改質法」の特徴



穏和な条件下に低品位炭素資源を脱水・改質して、高収率で高品位な抽出物を得ることができる。

- ・ 処理に伴う発熱量の低下はない。
- ・ Soluble, Depositの物理, 化学特性は原料に依存しない

ご清聴ありがとうございました。