

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686112

研究課題名(和文)革新的高効率炭素資源転換プロセス構築のための熱化学反応情報基盤の確立

研究課題名(英文)Detailed chemical kinetic modeling as an innovative approach for understanding complex reactions included in thermochemical conversions of carbon resources

研究代表者

則永 行庸(Norinaga, Koyo)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：00312679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円、(間接経費) 3,810,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、炭素資源の熱化学転換反応において発生する初期熱分解生成物の気相熱分解、部分酸化、水蒸気改質反応特性を高精度に予測できる素反応速度モデルの構築を目的とする。そこで、初期熱分解生成物、とりわけタールと総称される超多成分混合系の分子組成を解明するために新規分析手法の開発に取り組んだ。さらに初期熱分解生成物に含まれる化学種の気相反応を網羅する素反応速度モデルを量子化学計算等を駆使して構築し、その妥当性を実測値との比較による検証を行った。セルロースや木質バイオマス、石炭熱分解生成物の気相熱化学反応を精度良く予測できる詳細化学反応速度モデルを構築し、種々の反応系に適用できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The reaction chemistries included in the thermochemical conversion of carbon resources such as cellulose were studied. A two-stage tubular reactor was used for evaluating the reaction kinetics of secondary vapor phase reactions of the nascent pyrolysates. Experiments were also numerically validated by a detailed chemical kinetic model consisting of more than 8000 elementary step like reactions with over 500 chemical species. Acceptable capabilities of the kinetic model in predicting concentration profiles of the products enabled us to assess reaction pathways leading to benzene and naphthalene via the alkyne and diene from primary pyrolysates of cellulose. C3 alkyne and diene are primary precursors of benzene at low temperature, while combination of ethylene and vinylacetylene produces benzene dominantly at high temperature. Cyclopentadiene is a prominent precursor of naphthalene. Combination of acetylene with propyne or allyl radical leads to the formation of cyclopentadiene.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：炭素資源 熱化学転換 ガス化 熱分解 反応速度モデル 素反応 詳細化学

1. 研究開始当初の背景

約1兆トンもの確認可採埋蔵量を誇る石炭やカーボンニュートラルであるバイオマスのガス化に代表される高効率エネルギー変換技術は、人類の持続的発展のために極めて重要である。本技術のさらなる高効率化、ブレークスルー、プロセス開発の迅速化すなわち革新的アイデアの早期実現のためには固体炭素資源転換反応に関する化学および速度論に関する学術基盤が必要不可欠である。

天然化合物である石炭、重質油、バイオマスの化学構造は複雑であり、ガス化などの熱化学反応では、何百～何万もの化学反応が並列・逐次的に進行する。このような複雑な反応を予測、記述するための反応速度モデルは数多く存在するが、そのほとんどは複雑混合物である原料や中間生成物を物質群として認識するランピングモデルである。ランピング法は、プロセスに応じた反応特性を比較的容易に予測できるという利便性がある反面、速度因子がフィッティングによって決定される等、汎用性がないという致命的な問題がある。極端に言えば、原料(資源)とプロセスの組み合わせの数だけモデルが必要となり、「経験の積み重ね」や「不可避の繰り返し」を余儀なくされ、方法論の展開や一般化が滞り、炭素資源転換反応工学の他分野への波及につながらないという問題を抱えている。

このような現状を打破するために、申請者は、未だ不明な点の多い石炭・バイオマス由来揮発成分等を対象に、素反応データベースを活用した気相熱化学反応速度モデリングに関する研究を世界に先駆けて実施してきた。本手法の場合、反応に含まれる化学種をランピングすることなく、気相を構成する各分子個々の濃度を入力情報として与えることができる。本手法の長所は、「個々の素反応の速度因子(頻度因子、活性化エネルギー)は実験や理論的に導かれたものであり、アジャスタブルパラメーターを一切含まず、一般性があり適用範囲が広い」、「素反応機構に対して感度解析や反応経路解析を実施することで、律速段階となる素反応、タールの分解や酸化剤の消費経路について分子レベルでの情報が得られる」、「初期熱分解生成物組成さえ分かれば任意の固体資源の二次気相反応を予測できる」等である。

これまでに、バイオマス等の迅速熱分解によって生成した揮発成分の熱分解、部分酸化などの気相反応に関する反応機構を主として既存の素反応データベースに基づいて構築した。本反応機構はラジカル種も含む 543 の化学種および 8175 の素反応で構成される大規模なものである。それでも、初期熱分解生成物が関与する素反応すべてを考慮できたわけではないが、セルロース二次気相熱分解反応を良好に予測できることを確認した。セルロースの他に、木質系バイオマス、食品系廃棄物であるコーヒー抽出残渣、コークス

炉ガスの気相改質反応等でも実測値とシミュレーションは良好に一致し、本速度モデルの汎用性を確認するとともに、炭素資源という超多成分混合系の気相熱化学反応を原料種に依存せず、高精度に予測できる普遍的反応速度モデルの確立に向けた第一歩を世界に先駆けて踏み出した。

しかしながら、最大の問題は、固体炭素資源の熱化学転換反応すべてに共通する“初期熱分解”における生成物、とりわけタール成分の全容を把握しきれていないことである。初期熱分解は、ガス化炉や燃焼炉に投入された炭素資源粒子が急速に加熱されることにより、粒子内部での解重合を経て揮発成分が粒子内部から気相へと放出されるまでの過程として定義され、マイクロ～ミリ秒のオーダーで完結すると言われている。熱分解生成物の分子組成を定義するための実験手法の確立が求められている。

加えて、炭素資源高効率ガス化の達成には、炭素資源燃料のもつ化学エネルギーの燃焼による損失をできるだけ抑えることが要求される。これは、将来の革新的高効率ガス化が必然的に低温化に向かうことを意味する。そこでは、これまでの高温(～1400)ガス化プロセスではさほど問題とならなかったタールが不可避免的に生成する。タールは多環芳香属化合物を主成分とする凝縮性の混合物であり、ガス化炉下流での配管閉塞やスス生成を招くため、できるだけ分解しなければならない。したがってタールの組成および転換反応特性の解明は、実用的な見地からも極めて重要である。従って、これまで、もっぱら燃焼系の解析に用いられていた素反応から成る詳細化学反応速度モデルを、新たにタールの主要成分である芳香族化合物の気相改質反応系へと適用していくことも重要である。

2. 研究の目的

本研究は、炭素資源の熱化学転換反応において発生する初期熱分解生成物の気相熱分解、部分酸化、水蒸気改質反応特性を高精度に予測できる素反応速度モデルの構築を目的とする。そこで、初期熱分解生成物、とりわけタールと総称される超多成分混合系の分子組成を解明するために新規分析手法を開発する。初期熱分解生成物に含まれる化学種の気相反応を網羅する素反応速度モデルを量子化学計算等を駆使して構築し、その妥当性を実測値との比較により検証する。本アプローチの場合、バイオマスや石炭などの固体炭素資源の初期熱分解生成物の化学組成、反応条件(温度、圧力等)を入力情報とし、系に含まれる化学種の反応を網羅する反応速度式を数値的に解くことにより反応特性を予測できる。本研究では、詳細化学反応速度モデルによる気相のシミュレーションの精度向上のために、その入力情報として重要な初期熱分解で生成する揮発成分の化学組

成の分析法を開発することも目的とする。これらの成果を積極的に発信し、高効率炭素資源転換プロセス構築のための熱化学反応情報基盤確立に繋げる。

3. 研究の方法

(1) 初期熱分解で生成する揮発成分の化学組成の分析するために本研究において開発した管状反応器 GC 直結型分析装置の概略を図1に示す。具体的な実験手法であるが、石炭あるいはバイオマス試料粒子（微結晶性、アルドリッチ）約 1 mg を SUS ワイヤメッシュに包み、反応器上部に固定する。その後、予め加熱した反応器下部に落下させることで迅速に熱分解した。生成ガスは熱分解で生成したチャー（炭化物）と分離し、キャリアガスとともに下流の反応管を経て全量 GC に導入し、複数のカラムを使い分けて生成物を詳細に定性・定量した。熱分解温度は 300 - 900 とし、気相有効滞留時間は反応器の電気炉への挿入深さを変えることで 0.3 - 5.0 s に変化させた。

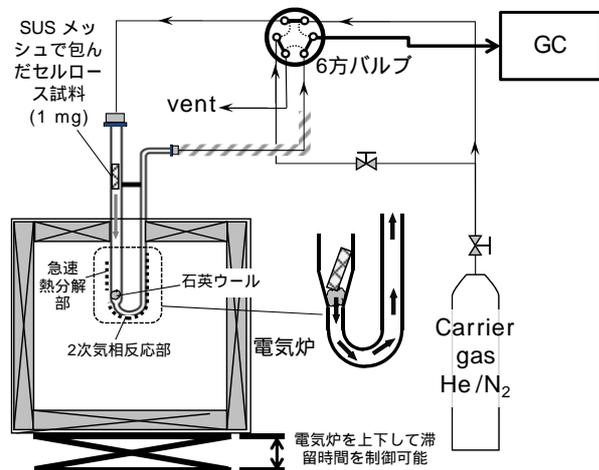


図1 熱分解反応器とGCを直結したバイオマス初期熱分解生成物および2次気相熱分解生成物分析システム。

(2) 図1に示した装置を用いた実験で得られたスギ揮発成分の実測値を用いて、詳細化学反応機構を用いた二次気相熱分解シミュレーションを行った。スギ初期熱分解における揮発成分化学組成を 53 種の分子からなる混合ガスとして近似した。これを詳細化学反応モデルによる気相反応シミュレーションの入力情報として使用した。本実験系では、揮発成分の塊をひとつの回分式反応器とみなし、バイオマス揮発成分の二次気相熱分解のシミュレーションには、回分式反応器を仮定したシミュレーターである DETCHEM^{BATCH} を使用した。反応器温度は均一と仮定した。初期熱分解生成物に含まれる科学種間の反応を網羅するような約 8200 の素反応および約 550 の化学種から構成される詳細化学反応速度モデルを構築し、これを用いた素反応シミュレーションを実施した。

(3) 石炭熱分解で生成するタール成分の高精度の分析を実現するために図2に示すような新規分析手法の開発を行った。そこで、多成分が混合するバイオマス・石炭由来ガスの分析に有効と期待できる Li⁺ イオン付着イオン化質量分析法 (Li Ion Attachment Ionization Mass Spectrometry: IAMS) の適用を検討した。IAMS は、広く普及している電子衝撃イオン化法 (Electronic Impact: EI) とは異なり、対象分子の負電荷サイトへのクーロン力による Li⁺ イオン付着に基づくイオン化法であり、フラグメントイオンが生じないイオン化を実現できる特長がある。

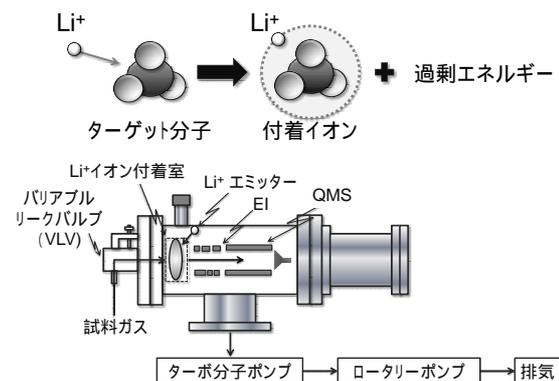


図2 Li⁺ イオン付着イオン化の原理と IAMS 装置概略図

4. 研究成果

(1) 図3に図1で示した装置でバイオマスの主要構成成分の一つであるセルロースを熱分解した時の GC-FID クロマトグラムを示す。

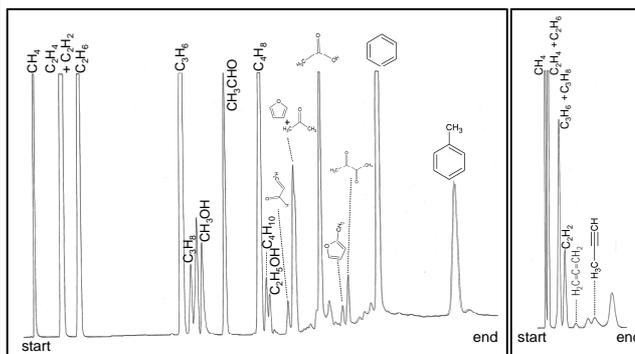


図3 セルロース迅速熱分解 (750 °C, 気相有効滞留時間 0.8 s) 生成物の FID-GC クロマトグラム。左 Gasukuropak54 カラム, 右 VZN-1 カラム。

C₁ ~ C₄ の炭化水素, アセトアルデヒド, メタノール, 酢酸, フランなどの含酸素化合物, さらにベンゼン, トルエンと言った芳香族化合物を分離定量した。さらにアルキンやジエン化合物の分離に有効なカラムを用いてアセチレン, プロピン, プロパジエンの生成を確認したところ図3(右)に示すように、これらに由来するピークを観測した。さらに、アセチレン, プロピン, プロパジエン収率の

熱分解温度依存性を示したものが、図4である。アセチレン、プロピンの生成は500でも確認できたのに対し、プロパジエンの生成は650以上から始まった。アセチレン収率は650以上で顕著に増加し、温度の上昇と共に単調に増加した。いっぽう、プロピン、プロパジエンの収率は、850付近で極大を示した。プロピンやプロパジエンは、セルロースから直接生成するのではなく、セルロースの初期熱分解で生成するプロピレン、ブテン、フランの分解により生成するものと考えられる。そこで、プロピンやプロパジエンの前駆体として重要であると思われるこれらの化合物収率の熱分解温度依存性も検討した(図4)。フランの生成は400、プロピレン、ブテンの生成は500から確認された。以上の結果は、プロピンの生成が主としてフランの分解、プロパジエンの生成が主としてアリルラジカルの脱水素によるものとするセルロース気相熱分解に関する提案反応機構と矛盾しない。以上、芳香族構造を含まないセルロースからベンゼンが生成する反応機構の妥当性を評価するためにベンゼンの前駆体として重要な化合物と予想されたアセチレン、プロピン、プロパジエンの生成を実験的に確認することに成功した。

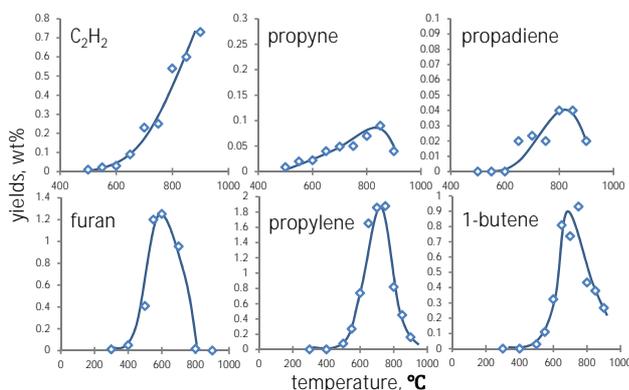


図4 セルロース迅速熱分解(気相有効滞留時間 0.3 s)生成物中ベンゼン生成に特に関与する生成物収率の温度依存性。

(2) 木質バイオマスであるスギの初期熱分解特性を本研究で開発した装置で詳細に調べ、熱分解温度800においては、実に80wt%以上の物質収率で、揮発成分の分子組成を明らかにすることに成功した。このデータおよび構築した詳細化学反応速度モデルを用いて、スギ急速熱分解生成物の気相部分酸化反応の数値シミュレーションを実施し、ラボスケールの管状反応器で得られた実験結果との比較を実施した。その結果、図5に示すようにH₂, CO, CO₂, CH₄などの主要生成物の収率を精度良く予想できることが明らかとなった。さらに、図6に示すように主要生成物ばかりではなく、オレフィン、単環芳香族、2環芳香族化合物といったバイオマスのガス化プロセスの運転においてタールの前駆体や構成成分となる生成物についても、高い精

度で予測できることを明らかにした。

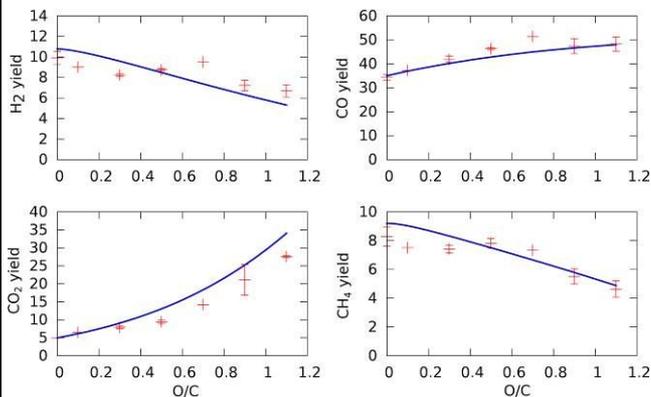


図5 スギ粒子迅速熱分解生成物の気相二次部分酸化反応(700, 反応時間 4s)における主要生成物の実測値(シンボル)と詳細化学反応機構による計算値(実線)の比較。

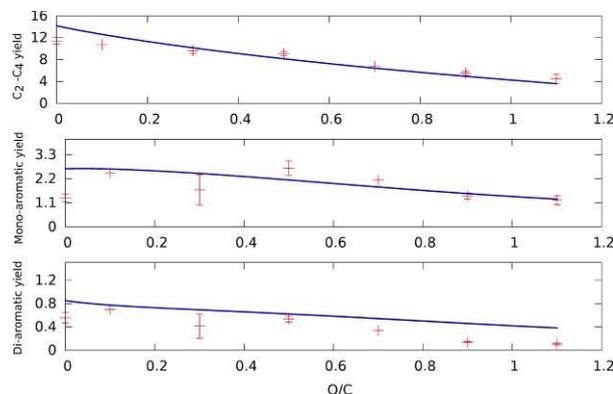


図6 スギ粒子迅速熱分解生成物の気相二次部分酸化反応(700, 反応時間 4s)におけるマイナー生成物の実測値(シンボル)と詳細化学反応機構による計算値(実線)の比較。

(3) 図7に本研究で開発したIAMS装置を用いて、石炭の熱分解によって発生した揮発成分のオンライン分析した時に得られたシグナルを示す。上段および下段はそれぞれ、広く普及している電子衝撃イオン化法(Electronic Impact: EI)およびIAを用いた時のマススペクトルである。EIモードの場合、各化合物のフラグメンテーションによるピークが多数観測され、各化合物の識別が困難であるのに対し、IAモードでは、Li⁺イオン(m/z = 7)およびLi⁺イオン付着分子(質量数 = 分子量 + 7)のピークのみが現れた。石炭熱分解生成物中のベンゼン、トルエン、ナフタレン、メチルナフタレンなどの芳香族化合物を検出した。これらの分子のピーク強度の比は、GC-FIDによるオフライン分析結果と一致することを確認した。また、石炭供給速度が異なる熱分解において発生した揮発成分から得られたスペクトルの強度を比較したところ、供給速度を2倍にするとピーク強度もそれに応じて2倍に増加することがわかった。このことから、IAMSは、石炭熱分解において実際に発生する揮発成分の定性・定量分析にも適用可能であることを明らかにし

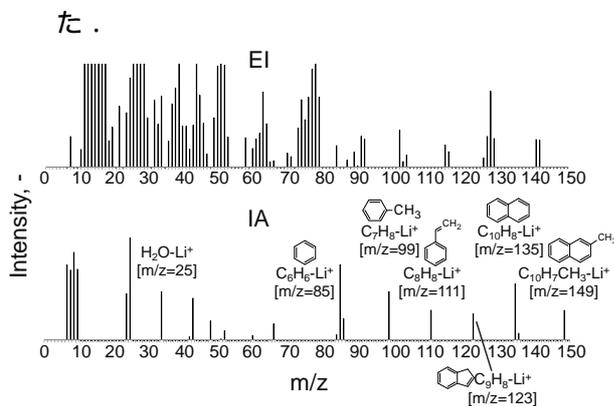


図7 EI(電子衝撃イオン化法)と本研究で開発した本研究で開発した IAMS 装置で得られた石炭熱分解生成ガスのマススペクトル .

(4) 本研究に関わる主な受賞は、以下のとおりである .

- ・2012 則永 行庸, 日本エネルギー学会 進歩賞(学術部門)「炭化水素熱分解の詳細化学と分子反応速度モデリングに関する研究」
- ・2011 則永 行庸 (公財)鉄鋼環境基金 第2回助成研究成果表彰 技術委員長賞「コークス炉ガスの接触部分酸化・水蒸気改質反応機構の解明と迅速水素製造システムの構築」
- ・2012年1月19日 日本エネルギー学会第7回バイオマス科学会議 ポスター賞 岩永 圭太, 高島 由花, 田中 亮太, 工藤 真二, 則永 行庸, 林 潤一郎「管状反応器 GC, GC/MS 直結型分析装置を用いたバイオマス初期熱分解生成物の化学組成分析」
- ・2012年10月24日 第49回石炭科学会議 優秀賞(日本エネルギー学会石炭科学部会) 梅本 賢, 庄司 哲也, 渡邊 裕章, 梶谷 史郎, 則永 行庸, 三浦 孝一「揮発分組成を予測可能とする石炭初期熱分解モデルの構築-C P Dモデルの拡張-」
- ・2012年10月24日 第49回石炭科学会議 優秀賞(日本エネルギー学会石炭科学部会) 櫻井 靖紘, 山本 修司, 工藤 真二, 則永 行庸, 林 潤一郎「石炭ガス化炉模擬雰囲気における芳香族化合物の転換反応機構」
- ・2014年1月14日 Excellent Paper Award for Oral Presentation, The 1st Asian Conference on Biomass Science (Kochi, Japan) Narumon Thimthong, Ryota Tanaka, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi, and Koyo Norinaga 「Detailed Chemical Kinetic Modeling for Gas-phase Partial Oxidation of Volatiles Derived from Rapid Pyrolysis of Ligno-Cellulosic Biomass」

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計11件)

Akihiro Kousoku, Koyo Norinaga, and Kouichi Miura. Extended Detailed Chemical Kinetic Model for Benzene Pyrolysis with New Reaction Pathways

Including Oligomer Formation. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53 (19), pp 7956-7964 査読有

<http://dx.doi.org/10.1021/ie4044218>

則永 行庸 バイオマス熱化学反応の理解と予測. 化学工学 Vol.77(9): 646 - 649 (2013) 査読有

Koyo Norinaga, Tetsuya Shoji, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi. Detailed chemical kinetic modelling of vapour-phase cracking of multi-component molecular mixtures derived from the fast pyrolysis of cellulose. Fuel, 103:141-150(2013) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.045>

宮地 健, 片桐 学, 藤田 理人, 神田 伸靖, 則永 行庸 素反応解析技術を用いたバイオマス由来ガス組成推算技術の開発. 三井造船技報 第206号(平成24年07月発行) 19 - 24(2012) 査読無

http://www.mes.co.jp/mes_technology/research/pdf/206_04.pdf

Koyo Norinaga, Ryota Sato, and Jun-ichiro Hayashi. Numerical Simulation of Thermal Conversion of Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Hydrogen and Steam using a Detailed Chemical Kinetic Model. Chemical Engineering Journal 178(15):282-290(2011) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.003>

[学会発表](計20件)

Huamei Yang, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Koyo Norinaga, Chemical structures and primary pyrolysis characteristics of lignins obtained from different preparation methods, 1st Asian Conference on Biomass Science, 2014.01.14.(Kochi, Japan)

則永 行庸, 固体炭素資源熱化学転換反応の理解と予測, 日本エネルギー学会リサイクル部会・ガス化部会 勉強会, 2013.12.20.(早稲田大学・東京)

Ryota Tanaka, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Watanabe, Koyo Norinaga, A CFD Study of Non-Catalytic Partial Oxidation of Coke Oven Gas with Considering Turbulence-Chemistry Interaction, The 26th International Symposium on Chemical Engineering, 2013.12.07. (Pusan, South Korea)

Koyo Norinaga, Keita Iwanaga, Kazuhiro Uemura, Li-Xin Zhang, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Kenji Furuya, Real Time Monitoring of Tarry Component Included in Product Gas from

Coal Gasification with Li+ Attachment Ionization Mass Spectrometry, 第 12 回日中 石炭・C 1 化学シンポジウム, 2013.10.29.(Fukuoka, Japan)

Koyo Norinaga, Detailed chemical kinetic modeling toward better understanding of complex reactions of multi-component mixtures derived from carbon resources, The 63rd Canadian Chemical Engineering Conference (Frontier in Chemical Engineering Lecture Series, Application of Clean Coal

Technology), 2013.10.23.(Fredericton, New Brunswick, Canada)

岩永 圭太, 工藤 真二, 則永 行庸, 林 潤一郎, 古屋 謙治, 石炭ガス化で生成するタール構成分子リアルタイム計測へのイオン付着イオン化質量分析法の適用, 第 49 回石炭科学会議, 2012.10.24.(釧路)

櫻井 靖紘, 山本 修司, 工藤 真二, 則永 行庸, 林 潤一郎, 石炭ガス化炉模擬雰囲気における芳香族化合物の転換反応機構, 第 49 回石炭科学会議, 2012.10.24.(釧路)

則永 行庸, 炭化水素熱化学反応の詳細化学反応速度モデリング, 日本学術振興会, 石炭利用技術第 148 委員会第 135 回研究会, 2012.08.02.(秋田)

Koyo Norinaga, Yuka Takashima, Keita Iwanaga, Ryota Tanaka, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, A mechanistic study on the aromatic hydrocarbon formation upon vapor phase cracking of cellulose, 第 28 回化学反応討論会, 2012.06.07.(福岡)

高島 由花, 今村 和史, 田中 亮太, 則永 行庸, 工藤 真二, 林 潤一郎, セルロース気相熱分解反応における芳香族炭化水素の生成機構, 第 7 回バイオマス科学会議, 2012.01.19.(盛岡)

Koyo Norinaga, Ryota Sato, Hayashi Jun-ichiro, Prediction of Steam Reforming of the Simulated Coke Oven Gas with a Detailed Chemical Kinetic Model, International Conference on Coal Science and Technology 201, 2011.10.10.(Oviedo, Spain)

藤田 理人, 片桐 学, 宮地 健, 杉本 富男, 則永 行庸, バイオマス熱分解揮発成分の二次気相反応に対する素反応解析の適用, 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011.09.14.(名古屋)

〔図書〕(計 1 件)

林 潤一郎, 則永 行庸, 松下 洋介, 荒牧 寿弘 編著 石炭の科学と技術- 未来につなぐエネルギー - 日本エネルギー学会 編 コロナ社 (2013) 総ページ 400 頁

<http://www.coronasha.co.jp/np/isbn/9784339066296/>

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

名称: ガス化装置及びガス化装置の運転方法

発明者: 宮地 健, 則永 行庸ら

権利者: 三井造船, 九州大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-145827, 特開 2013-010905

出願年月日: 2011 年 6 月 30 日

国内外の別: 国内

名称: 反応シミュレーション装置及びガス化装置

発明者: 宮地 健, 則永 行庸ら

権利者: 三井造船, 九州大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-098085, 特開 2012-229326

出願年月日: 2011 年 4 月 26 日

国内外の別: 国内

名称: ガス化装置及びガス化装置の運転方法

発明者: 宮地 健, 則永 行庸ら

権利者: 三井造船, 九州大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-071931, 特開 2011-225844

出願年月日: 2011 年 3 月 29 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www.carbonres.com/>

則永 行庸 ホームページ

http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/hayashi/kn/norinaga_jap.html

九州大学研究者情報 (則永 行庸)

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K003438/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

則永 行庸 (NORINAGA, Koyo)

九州大学先導物質化学研究所・准教授

研究者番号: 00312679

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

林 潤一郎 (HAYASHI, Jun-ichiro)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号: 60218576

工藤 真二 (KUDO, Shinji)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号: 70588889