

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03454

研究課題名(和文) 超多成分混合ガスリアルタイム計測によるバイオマスガス化の限界までの高効率化

研究課題名(英文) An approach for real time analysis of multi-component volatiles from solid fuels towards ultimately efficient biomass gasification

研究代表者

則永 行庸 (Norinaga, Koyo)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：00312679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,100,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスガス化の高効率化に向けて、その反応機構の解明につながる、反応予測手法やバイオマスガス化で発生する多成分混合ガスの計測手法に関する一連の研究を実施した。主たる成果は次の通りである。(1) 元素組成のみを入力情報とするリグニンの包括的詳細化学反応速度モデルを初めて構築し、このモデルによって初期熱分解から二次熱分解にわたるリグニンの熱分解を定量的に予測できることを示すとともに、予測精度向上のための指針を示した。(2) Li+イオンを使うイオン付着質量分析法を固体燃料熱分解で発生する揮発成分のリアルタイム定量分析に初めて適用し、多成分混合物である揮発成分のフラグメントフリー計測に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、まず初期熱分解反応モデルの妥当性をモデルによる予測と熱分解実験結果との比較によって検証した。次いで、計算化学に基づきモノリグノール二次気相分解の詳細化学反応モデルを構築し、これを初期熱分解の反応モデルに加えることによって生成物組成の予測精度が向上することを明らかにした。加えて、Li+付着イオン化質量分析法を揮発成分のリアルタイム定量分析に初めて適用し、多成分混合物である揮発成分のフラグメントフリー計測に成功した。本研究で得られた新知見や提案された計測手法は、バイオマス熱化学転換の基盤技術として有用であり、炭素資源利用に関する化学反応工学の発展に寄与する。

研究成果の概要(英文)：To improve the efficiency of biomass gasification, a series of research on reaction prediction methods and measurement methods of multi-component gas mixture generated upon biomass gasification were performed. The main achievements can be summarized as: (1) The first comprehensive chemical kinetic model of lignin, which uses only the elemental composition as input information, is used to quantitatively predict the thermal decomposition of lignin including both primary and secondary pyrolysis. (2) Ion attachment mass spectrometry using Li+ ions was applied for the first time to real-time quantitative analysis of volatile components generated by solid fuel pyrolysis, and succeeded in fragment-free measurement of volatile which exhibit multi-component gas mixtures.

研究分野：反応工学

キーワード：炭素資源転換技術

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人類社会の持続可能な発展のためには、化石資源などの枯渇性資源から、太陽光、水力、風力、バイオマスなどの再生可能エネルギーへのシフトが必要不可欠である。世界の1次エネルギー総需要量(137億トン(石油換算)2014年)に占める再生可能エネルギーの割合は約14%であり、そのうちの実に7割以上がバイオマスエネルギー由来である。バイオマスは、太陽光、風力などよりも1桁以上大きい量のエネルギーを供給している実績がある。この事実を認識すれば、今後も、バイオマスが再生可能エネルギー源の一翼を担うことに疑いはない。

しかし、バイオマスのエネルギー密度は化石資源(石炭、石油等)と比較して低く、運搬コストがかさみ集積が困難という欠点がある。従って、既存の大型インフラでの利用よりもバイオマス発生場所近辺でのオンサイト小規模利用・転換技術の開発が重要である。バイオマスを小規模でも高効率に転換できるプロセスとして“ガス化”がある。ガス化によって生成した合成ガスは、ガスエンジンや燃料電池発電用燃料だけでなく、液体燃料や化成品の原料としても利用できる。ガス化はバイオマス高度利用のためのキーテクノロジーの一つであり、限界までの高効率化のための不断の技術革新が求められる。

バイオマスをガス化するために必要な熱は、バイオマスの部分燃焼により賄うが、この燃焼による化学エネルギー損失を出来るだけ小さくする、すなわち、より低温でガス化することが高効率化につながる。しかし、低温での反応操作は、ガス化の初期反応である熱分解過程で生成するタール(多環芳香族化合物を主成分とする重質成分)の発生を招く。バイオマスガス化において生成するタール蒸気は、ガス化炉下流の配管において凝縮・凝固し、プロセス連続運転の障害となるので、タール濃度を極力低減することが必須となる。化学平衡論に基づく理論計算によれば、700~900 のガス化における化学エネルギー回収率(=生成ガスの化学エネルギー/原料バイオマスの化学エネルギー)として、85~95%が達成可能である。しかし、最先端のバイオマスガス化技術をもってしても70%程度の回収率にとどまっているのが現状である。

したがって、高効率なバイオマスガス化を実現する上で、タールの分解反応機構を解明することが重要である。しかし、タールを構成する多環芳香族の気相反応機構を分子レベルで理解し、反応器設計に必要となる、反応速度モデルを構築した例はない。熱分解は、バイオマスの熱化学変換に共通の初期反応過程であり、固体粒子から揮発成分が発生する初期熱分解とこれに続く揮発成分の二次気相反応からなる。気相反応に関しては、当該研究室での先行研究¹において約500種以上の化学種と約8000個の素反応からなる詳細化学反応モデルを構築しており、二次気相反応によって生成する生成物の予測に成功している。本モデルの運用に際しては、境界条件としてバイオマス熱分解揮発成分の分子組成が必要であるが、熱分解/GC実験結果に基づいて、経験的に推定せざるを得ないのが現状である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、バイオマス熱分解シミュレーションにおける経験的要素の最小化を目的とし、初期熱分解揮発成分の分子組成を予測できる詳細化学反応モデルと既存の二次気相反応モデルを連成することで、一連の熱化学プロセスにより発生する生成物分布を予測し、初期熱分解タールの分解を含むバイオマスガス化反応機構の解明や熱分解、ガス化反応で発生する多成分混合ガスのリアルタイム計測手法の確立に向けた一連の研究を実施した。

3. 研究の方法

バイオマス構成成分の一つであるリグニンに着目し、分子、ラジカル反応を考慮した熱分解反応モデルの構築に関する検討をおこなった。初期熱分解に関しては、リグニン原料(EHL)を図1に示す三種のリグニン二量体の混合物として表現し(混合割合:LIG-C(44.1wt%)およびLIG-H(55.9wt%))、個々の二量体の分解に関する並列・逐次反応群からなる反応速度モデルによって熱分解生成物の分子組成を予測することを試みた。この反応速度モデルは、水素ラジカルから10種のモノリグノールにわたる96種の化学種と404個の素反応から構成される。

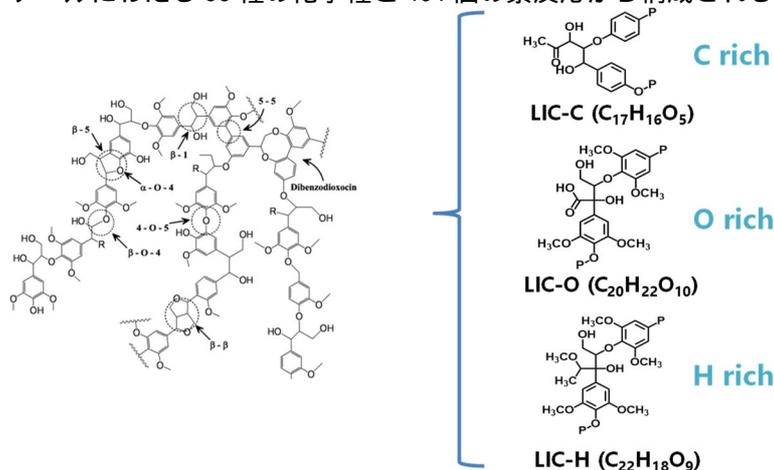


図1. バイオマス構成成分の一つであるリグニンの構造を近似するための3つの仮想分子

完全混合反応器を仮定し、温度条件として、300 K から昇温速度 1000 K/s で各温度 (773 K、923 K、1023 K、1123 K、1223 K) まで加熱し、それ以降は温度を維持したまま Char 収率が一定になるまで計算を行った。

従来の二次気相反応の詳細化学反応速度モデル¹⁾は、フェノール類 (Phenol、Cresol 等) および低分子炭化水素等が関与する反応に限定されており、バイオマス熱分解タールの反応機構を理解する上で必要となるモノリグノール熱分解に関する素反応データベースは含まれていない。そこで、量子化学計算と遷移状態理論に基づく素反応速度定数決定法を用いて、新たにモノリグノールの熱分解素反応速度モデル⁴⁾を構築に着手した。これらの素反応データベース⁴⁾を従来の詳細化学反応モデル¹⁾に追加した。

さらに、初期熱分解の反応モデルにより予測された熱分解生成物分布³⁾を二次気相反応における初期分子組成として用い、二次気相反応シミュレーションを実施した。完全混合反応器を仮定し、反応器内の圧力は 273 kPa、温度は所定の 773 K - 1223 K、滞留時間は 0.1s とした。

固体炭素資源熱分解において生成する多種の軽質ガスと芳香族化合物の混合物である揮発成分をリアルタイムで検出、定量するために Li+イオンを使うイオン付着質量分析 (Ion attachment mass spectrometry; IAMS) を適用した。加熱した管型反応器に固体燃料粒子を連続定常供給し、このとき発生する揮発成分を IAMS によって分析した。

4. 研究成果

本研究では、量子化学計算からプロセス解析に至るマルチレベルの情報を結合し、熱分解におけるバイオマスの挙動を分子レベルで予測できる詳細化学反応速度モデルを構築し、さらに実験値とシミュレーションとの比較によってタール成分の分解反応も含めたモデルの妥当性を検証した。加えて、熱分解やガス化で発生する多成分混合ガスのリアルタイム計測法の確立に研究を実施した。本研究において示された新知見は以下のように要約される。

(1) 元素組成情報をベースに、原料リグニンを C、H および O を構成元素とする 3 種類のリグニン二量体の混合物として表現し、個々の二量体の分解に関する 406 個の並列・逐次反応群から成る初期熱分解反応速度モデルを構築し、773 - 1223K の温度範囲での熱分解生成物分布を予測した。この予測と二段式反応器における熱分解実験と比較検討するため、熱伝導方程式からリグニンの昇温速度 (10^2 、 10^3 、 10^4 K/s) を見積もり、完全混合反応器を仮定し、反応シミュレーションを行った。シミュレーション結果の一例を図 2 に示す²⁾。炭素化固体残さ (チャー) と水の収率に関しては、シミュレーションと実験結果はよく一致したが、1023K 以上でタール収率が過大予測され、CO 収率が過小予測された。この主因は、モデルがタールの主成分であるモノリグノールの二次気相反応を考慮していないことであると結論した。

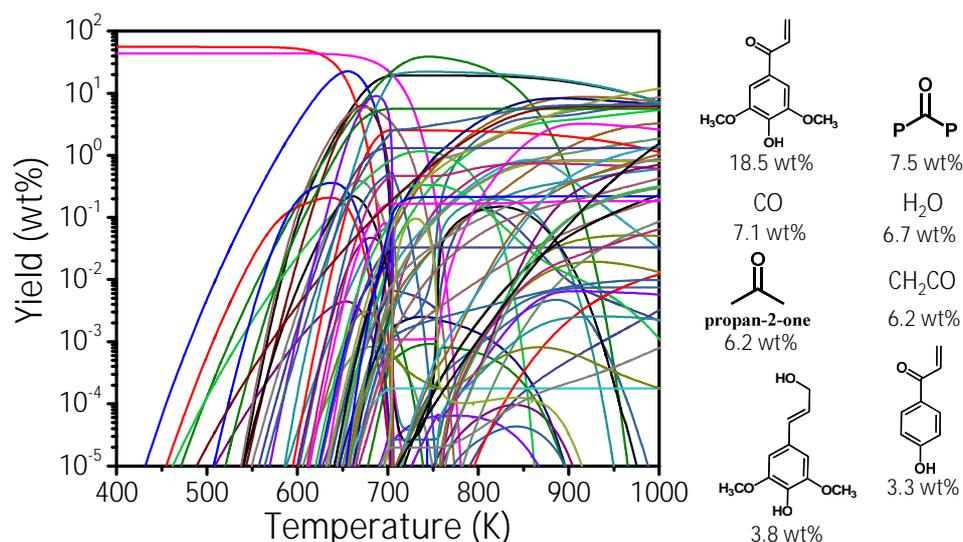


図 2. 406 個の並列・逐次反応群から成る初期熱分解反応速度モデルに基づいて明らかとなったリグニン仮想分子の分解と全化学種の生成特性プロファイル (昇温速度 1000 K/s)。主要生成物と収率を示す。

(2) 二次気相反応の影響を評価するには、既存のデータベースにないモノリグノールの気相反応速度モデルを構築する必要があった。そこで、量子化学計算と遷移状態理論に基づき、モノリグノール二次気相分解の素反応速度定数を推定した。まず、レゾルシノールの熱分解過程の詳細化学反応速度モデルを 29 個の素反応式により構築した。カテコールやヒドロキノンと異なり、熱分解実験からレゾルシノールは特異的に CO₂ を多く放出することが分かっており、CO だけでなく CO₂ を生成する熱分解経路を新提案した³⁾。図 4 は、提案したカテコールの分解反応経路である。

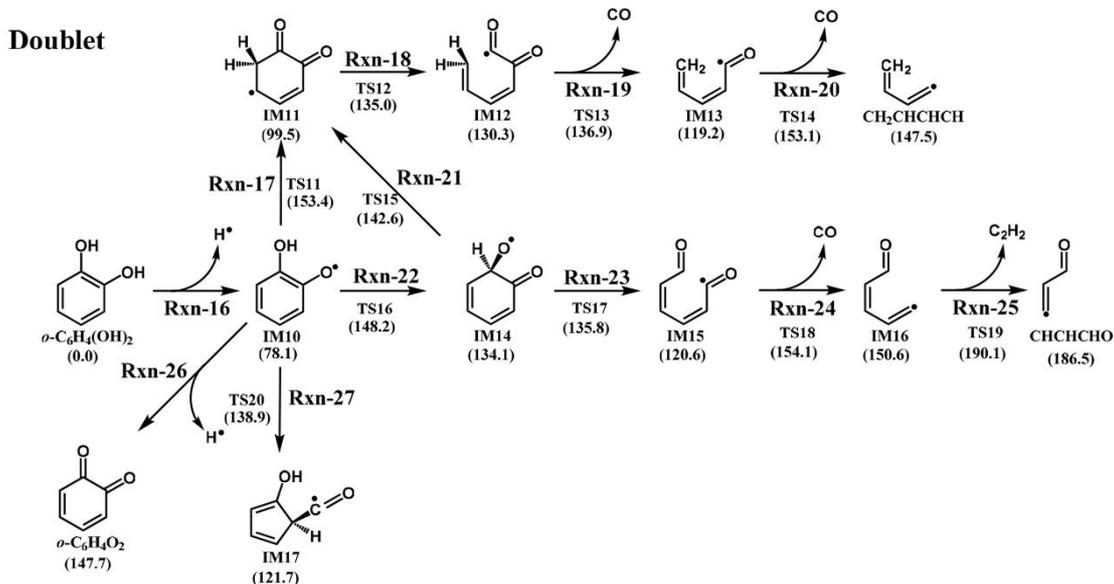


図 4 二重項ポテンシャルエネルギー曲面におけるカテコールの分解反応経路。数値は、0 K におけるカテコールのエネルギーとの相対値を CBS-QB3 法により計算。単位は kcal/mol

(3) カテコールとグアイアコールの熱分解過程を対象に、それぞれ 38 と 6 個の素反応式から成る詳細化学反応速度モデルを構築した。反応速度解析の結果、カテコールの熱分解は水素原子の分子内移動によって開始し、グアイアコールの熱分解は脱メチル化から開始することを予測した⁴。

(4) シリンゴル系モノリグノールの熱分解過程の詳細化学反応速度モデルを 79 個の素反応式により構築した。その際、側鎖の脱離反応から始まり、フェノール、レゾルシノール、カテコール、グアイアコールに分解されていくと仮定した⁵。

(5) (4)と同様に、フェノール系モノリグノールの熱分解も側鎖の脱離反応から始まり、フェノールに分解されていくと仮定し、40 個の素反応式から成るフェノール系モノリグノールの熱分解の詳細化学反応速度モデルを構築した⁶。

(6) (2) - (5)で構築した合計 192 個の素反応から成るモノリグノールの気相反応速度モデル、既存の二次気相反応速度モデル、リグニン初期熱分解の反応速度モデルを連成し、熱分解生成物の分子組成 (CO 、 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 CH_3OH 、およびタールの構成成分であるベンゼンやフェノール)を予測した。(1)の初期熱分解の反応速度モデルによって予測された熱分解生成物分布を二次気相反応における初期分子組成として採用し、滞留時間を 0.1 s として二次気相反応シミュレーションを実施した。 CO 、 H_2O 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 CH_3OH 、ベンゼン収率に関しては、シミュレーションと実験値はよく一致し、予測精度の向上を確認できた。本連成モデルは、リグニン原料の元素組成の情報のみで、初期熱分解と二次気相反応の逐次的反応プロセスを経た生成物組成を予測でき、高汎用性のモデルであると結論した²。

(7) 多種の軽質ガスと芳香族化合物の混合物である揮発成分をリアルタイムで検出、定量するために Li+イオンを使うイオン付着質量分析 (Ion attachment mass spectrometry ; IAMS) を適用した結果、水素、水蒸気、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素等の主要軽質ガスに加えて、タールの主成分である単環および二環芳香族化合物をフラグメントフリーで検出、計測することに成功した。個々の化合物に由来するスペクトル強度は、別途実施したガスクロマトグラフィによるオフライン分析結果と一致し、しかも試料粒子供給速度に比例することを確認し、これによって IAMS による多成分混合蒸気のリアルタイム定量分析が可能であることを明らかにした⁷。

以上、本研究は、まず初期熱分解反応モデルの妥当性をモデルによる予測と熱分解実験結果との比較によって検証した。次いで、計算化学に基づきモノリグノール二次気相分解の詳細化学反応モデルを構築し、これを初期熱分解の反応モデルに加えることによって生成物組成の予測精度が向上することを明らかにした。加えて、Li+付着イオン化質量分析法を揮発成分のリアルタイム定量分析に初めて適用し、多成分混合物である揮発成分のフラグメントフリー計測に成功した。本研究で得られた新知見や提案された計測手法は、バイオマス熱化学転換の基盤技術として有用であり、炭素資源利用に関する化学反応工学の発展に寄与する。

<引用文献>

- (1) Norinaga, K.; Shoji, T.; Kudo, S.; Hayashi, J. I. Detailed Chemical Kinetic Modelling of Vapour-Phase Cracking of Multi-Component Molecular Mixtures Derived from the Fast Pyrolysis of Cellulose. In *Fuel*; 2013; Vol. 103, pp 141-150.
- (2) Furutani, Y.; Kudo, S.; Hayashi, J. ichiro; Norinaga, K. Predicting Molecular Composition of Primary Product Derived from Fast Pyrolysis of Lignin with

- Semi-Detailed Kinetic Model. *Fuel* **2018**, *212*, 515-522.
- (3) Furutani, Y.; Kudo, S.; Hayashi, J. I.; Norinaga, K. Theoretical Study on Reaction Pathways Leading to CO and CO₂ in the Pyrolysis of Resorcinol. *Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121* (3), 631-637.
 - (4) Furutani, Y.; Dohara, Y.; Kudo, S.; Hayashi, J. I.; Norinaga, K. Theoretical Study on the Kinetics of Thermal Decomposition of Guaiacol and Catechol. *Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121* (44), 8495-8503.
 - (5) Furutani, Y.; Dohara, Y.; Kudo, S.; Hayashi, J. I.; Norinaga, K. Theoretical Study on Elementary Reaction Steps in Thermal Decomposition Processes of Syringol-Type Monolignol Compounds. *Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *122* (3), 822-831.
 - (6) Furutani, Y.; Dohara, Y.; Kudo, S.; Hayashi, J. I.; Norinaga, K. Computational Study on the Thermal Decomposition of Phenol-Type Monolignols. *International Journal of Chemical Kinetics* **2018**, *50* (4), 304-316.
 - (7) Zhang, L.; Qi, S. C.; Iwanaga, K.; Uemura, K.; Zhang, L. X.; Kudo, S.; Hayashi, J. ichiro; Furuya, K.; Norinaga, K. An Approach for On-Line Analysis of Multi-Component Volatiles from Coal Pyrolysis with Li⁺-Attachment Ionization Mass Spectrometry. *Fuel Processing Technology* **2017**, *158*, 141-145.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fukuoka Tetsuya, Takeda Norihiro, Zhang Lu, Machida Hiroshi, Zhang Wei, Watanabe Masahiko, Nishibata Yuko, Hayashi Jun-ichiro, Norinaga Koyo	4. 巻 59
2. 論文標題 Quantitative Analyses of Chemical Structural Change and Gas Generation Profile of Coal upon Heating toward Gaining New Insights for Coal Pyrolysis Chemistry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1376 ~ 1381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-816	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhang Lu, Qi Shi-Chao, Iwanaga Keita, Uemura Kazuhiro, Zhang Li-Xin, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Furuya Kenji, Norinaga Koyo	4. 巻 158
2. 論文標題 An approach for on-line analysis of multi-component volatiles from coal pyrolysis with Li ⁺ - attachment ionization mass spectrometry	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 FUEL PROCESSING TECHNOLOGY	6. 最初と最後の頁 141-145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Qi Shi-Chao, Zhang Lu, Kudo Shinji, Norinaga Koyo, Hayashi Jun-ichiro	4. 巻 121
2. 論文標題 Theoretical Study on Hydrogenolytic Cleavage of Intermonomer Linkages in Lignin	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A	6. 最初と最後の頁 2868-2877
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.7b00602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Furutani Yuki, Dohara Yuki, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Norinaga Koyo	4. 巻 121
2. 論文標題 Theoretical Study on the Kinetics of Thermal Decomposition of Guaiacol and Catechol	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A	6. 最初と最後の頁 8495-8503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furutani Yuki, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Norinaga Koyo	4. 巻 212
2. 論文標題 Predicting molecular composition of primary product derived from fast pyrolysis of lignin with semi-detailed kinetic model	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 FUEL	6. 最初と最後の頁 515-522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.079	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furutani Yuki, Dohara Yuki, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Norinaga Koyo	4. 巻 212
2. 論文標題 Theoretical Study on Elementary Reaction Steps in Thermal Decomposition Processes of Syringol-Type Monolignol Compounds	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A	6. 最初と最後の頁 822-831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.7b09450	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furutani Yuki, Dohara Yuki, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Norinaga Koyo	4. 巻 50
2. 論文標題 Computational Study on the Thermal Decomposition of Phenol-Type Monolignols	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Chemical Kinetics	6. 最初と最後の頁 304 ~ 316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1002/kin.21164	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 安達希美, 町田洋, 則永行庸
2. 発表標題 詳細反応化学速度モデルを用いた噴流床石炭ガス化炉における芳香族炭化水素の改質およびスス生成シミュレーション
3. 学会等名 第56回石炭科学会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安達希美, 町田洋, 則永行庸
2. 発表標題 石炭ガス化炉内硫黄化合物転換特性の詳細化学反応速度モデルに基づく解析
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koyo Norinaga
2. 発表標題 Chemical Reaction Engineering Toward Realizing Carbon Circulation
3. 学会等名 The First International Symposium of Young Scholars on Carbon Resources Conversion (YSCRC-2019) October 11th-14th, 2019, Shenyang University of Chemical Technology (SYUCT), Liaoning Province, China. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 則永行庸
2. 発表標題 炭素資源、CO ₂ 分離、利用プロセスの統合
3. 学会等名 第57回炭素材料夏季セミナー 九州大学筑紫キャンパス (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koyo Norinaga
2. 発表標題 Mechanistic level understanding of biomass thermochemical reactions with detailed chemical kinetic modeling
3. 学会等名 Seminar "Biomass to Energy" in Indonesia JICA-JST SATREPS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 則永行庸
2. 発表標題 これからの石炭・炭素資源の熱化学
3. 学会等名 石炭・炭素資源利用技術第148委員会第162回研究会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古谷 優樹・堂原 祐騎・工藤 真二・林 潤一郎・則永 行庸
2. 発表標題 リグニン急速熱分解の生成物組成を予測可能とする素反応モデル構築
3. 学会等名 化学工学会第83年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koyo Norinaga
2. 発表標題 Understanding thermochemical conversion of solid fuels at mechanistic level
3. 学会等名 Seminar at School of Engineering, THE UNIVERSITY OF EDINBURGH, UK（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古谷優樹，堂原裕騎，工藤真二，林潤一郎，則永行庸
2. 発表標題 初期熱分解及び二次気相分解の素反応モデル連成によるリグニン急速熱分解生成物 組成の予測
3. 学会等名 第26回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 則永行庸
2. 発表標題 炭素資源転換と炭素循環利用に関する基礎研究
3. 学会等名 化学工学会産学官連携センターグローバルテクノロジー委員会 名古屋工業大学(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koyo Norinaga
2. 発表標題 Modeling reactive flows in carbon resources conversion
3. 学会等名 KICHe-SCEJ joint session, KICHe Fall conference in 2018 25th October 2018 Daegu
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ https://www.material.nagoya-u.ac.jp/nori_lab/
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考