

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760518
 研究課題名（和文）素反応シミュレーションを援用した芳香族化合物含有ガス改質反応機構の解明
 研究課題名（英文）Detailed chemical kinetic modeling of reforming reactions of multi-component gas mixture derived from pyrolysis 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

研究成果の概要（和文）：本研究は、石炭・バイオマスのガス化プロセスなどで発生するタールと総称される多環芳香族化合物を含む混合ガスの気相熱分解、部分酸化、水蒸気改質反応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。このようなモデルは、高効率のガス化プロセスを設計するにあたって重要である。実験として、2種類の石炭、4種類のバイオマス（セルロース、コーヒー搾り滓、スギおが粉、ヤシ殻）を急速に熱分化したときに得られる揮発成分の気相熱分解、部分酸化、水蒸気改質、CO₂改質実験を実施した。またこれらの反応を予測するために素反応からなる速度モデルを構築し、これを用いたシミュレーションも実施した。最終的には石炭、バイオマス初期熱分解生成物に含まれる主要化合物の気相反応を網羅する543個の化学種と8175個の素反応からなる反応機構を構築した。この反応機構を用いたシミュレーションにより、主要な生成物の実験データを高い精度で予測することに成功し、本研究の目標を達成することができた。

研究成果の概要（英文）：This project aims at developing a predictive chemical kinetic model of secondary gas phase reactions of pyrolysis products from biomass and coal. For a better understanding of the chemistries involved in such a complex gas mixture over a wide range of operational condition, I tried to develop elementary reaction based kinetic model, which is so called detailed chemical kinetic model (DCKM). At first, it was very challenging to characterize compounds involved in primary pyrolysis products from naturally synthesized macromolecule such as coal and biomass as much as possible. However it was succeeded to develop a DCKM which include major reactions involved in cracking, partial oxidation, and steam reforming of multi-component gas mixture derived from coal and biomass pyrolyses. The DCKM originally developed in this project consists of more than 500 chemical species which include not only molecules but also radicals, and more than 8000 elementary reactions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
総計	2,000,000	600,000	2,600,000

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: 化学工学, 反応工学, 数値シミュレーション, 反応速度論, 素反応, 芳香族化合物, 水蒸気改質, スス生成

1. 研究開始当初の背景

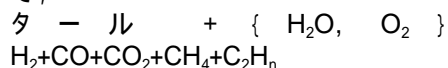
石炭やバイオマスがガス化発電では、ガス化で得られた燃料ガスを発電機へ供給して発電する。しかし、問題となるのが、ガス化時に発生するガスに含まれるタール蒸気である。これは、装置パイプラインの閉塞や内燃機関等の作動トラブルを招き、連続運転操業上の大きな阻害因子となる。さらに、ガス化ガスを発電効率が高いガスエンジンや燃料電池の燃料とする場合には、タールをほぼ完全に除去する必要がある。

また、コークス製造では、石炭トン当たり約300Nm³のコークス炉ガス(Coke Oven Gas, 以下COG)が発生する。COGはタールを約20wt%含んでいる。現状では、高温(~1073K)のCOGを冷却し、タールの分離・回収等を経て、COGを精製している。ここで、コークス炉から発生する高温のCOGを冷却することなく、すなわち、COGの顕熱を損なうことなく、直接改質してタールをクリーンガスへと転換できれば、プロセスの省エネルギー化につながる。また、COGを単に燃料として利用するのではなく、改質により水素濃度を増したり、メタノール合成等のケミカルズ原料に適した水素/一酸化炭素比の合成ガスを得ることができれば、COGの付加価値を高めることもできる。

上記2つのプロセスで発生する石炭・バイオマスガス化ガスやCOGに共通する特徴は、反応性の異なる様々な化合物が混合したものであるという点である。これまで、タールフリーのクリーンガスを得るために、熱的クラッキングや、部分酸化、水蒸気による改質が試みられてきた。しかし、¹の場合、芳香族成分の重合・高分子化によるススやコークの生成、²の場合、改質剤である酸素や水蒸気が反応性の高い水素、一酸化炭素、メタンなどの低級炭化水素との反応に優先的に消費され、タールの分解はそれ程進まずに、改質ガスのカロリーが低下するという問題がある。

ガス化ガスやCOGの改質プロセスにおける理想は、水素、CO、低級炭化水素などのクリーンかつ可燃性のガスを消費せずに、選択的にタール成分を改質することである。この理想に近づくためには、ガス化ガスやCOG改質反応の“化学”を深く理解し、それに立脚した反応設計指針が必要である。しかし、タールは芳香族化合物を主とする複雑な混合物であり、その気相熱分解、部分酸化、水蒸気改質反応のメカニズムは未だ明らかになっていない。

従来の研究では、タール改質反応のモデルとして、



のような総括反応式による記述やタールを数個(下図の場合3個)の化合物群にグループ化するランピングモデルが提案されている。しかし、いずれの場合も速度定数は実測値をフィッティングすることにより与えられるため、ランピングモデルから導出される速度定数には物理的な意味はなく、測定範囲以外の操作条件下での現象を予測することはできない。また、タールの分解や酸化剤の消費に関する反応機構について分子レベルでの知見は一切得られない。

そこで、本研究では、これまで主に燃焼科学の分野で蓄積されてきた素反応に関するデータベースを活用し、図右下に示すようなタール改質の素反応速度モデルを構築する。本モデルには、ガス化ガスやCOGをランピングすることなく、図左下のCOGの組成の例3に示すように、気相を構成する各分子の濃度を入力することができる。本手法の長所は、「個々の素反応の速度定数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や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」という点である。

2. 研究の目的

応募者はこれまでに炭化水素の気相熱分解反応について、ラジカル種も含む200以上の化学種および1600以上の素反応からなる反応機構を構築した。そして、得られた反応機構によるシミュレーション結果が様々な低級炭化水素の熱分解の実測値を幅広い実験条件下で再現できることを明らかにした。このような汎用性の高さは従来のランピングモデルには期待できない。

本研究では、石炭・バイオマスガス化ガスやCOG改質反応の解析に素反応速度モデリングを他に先駆けて応用する。まず、燃焼科学分野で構築されてきた既存の素反応機構の妥当性を検証し、改善すべき点や足りない反応機構を抽出する。模擬ガス、実石炭・バイオマスを用いた改質反応実験結果と、素反応シミュレーション結果との比較により、既存反応機構を刷新し、

精度の高い素反応速度モデルを構築する。改質反応機構を分子レベルで解明し、これに基づいた反応設計指針を提案する。

3. 研究の方法

【実験】セルロースおよびコーヒー抽出残差の迅速熱分解で生成した揮発成分のin-situ 気相熱分解特性を、二段式反応器を用いて観測した [1,2]。また、スギの迅速熱分解で生成した揮発成分の気相部分酸化における生成物分布を、迅速熱分解ゾーンと揮発成分の部分酸化ゾーンを分離直列した石英製反応器を用いて観測した。それぞれ実験の詳細は既報に譲る [3]。

【モデリング】本研究の詳細化学反応機構は、C2 炭化水素燃焼の詳細反応機構 [4] と C4 炭化水素熱分解の詳細反応機構 [5] を基にした。これらの反応機構に含まれない、含酸素化合物が関与する反応は文献 [6] 等を参照し、素反応と速度パラメータを追加した。バイオマス初期熱分解生成物のうち、既存のデータベースにはない化合物が関与する反応は、Green らが開発した自動反応機構生成ソフト RMG [7] 用いて推定した。このようにして、539 種の化学種と 8141 個の素反応からなる反応機構を構築した。シミュレーションは バイオマス揮発成分の初期組成 反応機構と各化学種の熱力学データ 初期温度と圧力を入力情報として使用した。計算は PC (OS:Linux, Fortran コンパイラ:g77) 上で実行した。

4. 研究成果

セルロース二次気相熱分解における生成物の実測値と計算値の比較を Fig. 1.a に示す。熱分解生成物の主要成分は CO, CO₂, H₂O, CH₄ である。二次気相熱分解において酢酸やアルデヒドなどの含酸素化合物の分解が顕著である。また、低級炭化水素である CH₄ や C₂H₄ の濃度は微増する。芳香族化合物の濃度は時間とともに増加する。計算結果はこれらの傾向を精度良く再現している。温度によって予測の精度は異なり、1073 K が最も精度が高く、973, 1023 K での予測精度は十分ではなかった。この一因として、定量不可能であった高分子量の成分が低温ほど多いことが挙げられる。

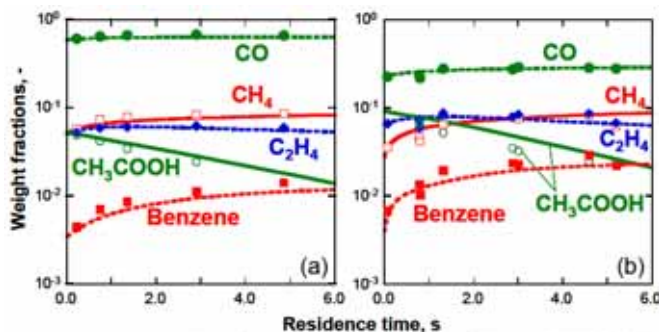


Fig. 1 セルロース(a)およびコーヒー抽出残差(b)揮発成分の二次気相熱分解における実測値と計算値の比較 (1073 K, プロット:実測値, 実線:計算値)

コーヒー抽出残差二次気相熱分解における生成物の実測値と計算値の比較を Fig. 1.b に示す。セルロースと同様に、熱分解生成物の主要成分は CO, CO₂, H₂O, CH₄ であり、セルロースと比較すると CO が少なく、酢酸が多い。揮発成分の二次気相熱分解特性はセルロースとほぼ同じである。本研究で構築した反応機構は、バイオマス種が異なっても、すなわち揮発成分の初期組成が異なっても気相熱分解特性を予測できることが示された。

スギの迅速熱分解によって生成した揮発成分の二次気相部分酸化における、生成物収率の実測値と計算値の比較を Fig. 2 に示す。横軸は揮発成分炭素量に対する酸素量 (O/C) を表す。シミュレーションでは、H₂, CO, CH₄, C₂-C₄ 炭化水素の収率が低く見積もられるが、CH₃CHO の収率は概ね予測できた。Benzene などの芳香族炭化水素の収率は概ね予測できたが、Benzene および Toluene 収率の O/C 依存性は実測値と異なる傾向を予測している。その他の生成物収率の O/C 依存性は、実測値の傾向を良好に再現できた。以上、本研究で構築した反応機構は、気相熱分解特性だけでなく、気相部分酸化特性も予測できることが示された。

以上、8141 個の素反応からなる詳細化学反応機構に基づいたシミュレーションにより、バイオマスの二次気相反応における生成物分布および反応特性をバイオマス種および改質反応の様式にかかわらず予測できる可能性が示された。

参考文献

- [1] 庄司ら, 化学工学会第 73 年会, [2] O. Masek, et al., BIOMASS \$ BIOENERGY, 2008, 32, 78, [3] 則永ら, 第 17 回日本エネルギー学会大会, [4] H. Richter, J. Howard, PCCP, 2002, 4, 2038, [5] C. Sheng, A. Dean, J. Phys. Chem. A, 2004, 108, 3772, [6] 例えば A. Lifshitz, et al., J. Phys. Chem. A, 1997, 101, 1018, [7] W. H. Green,

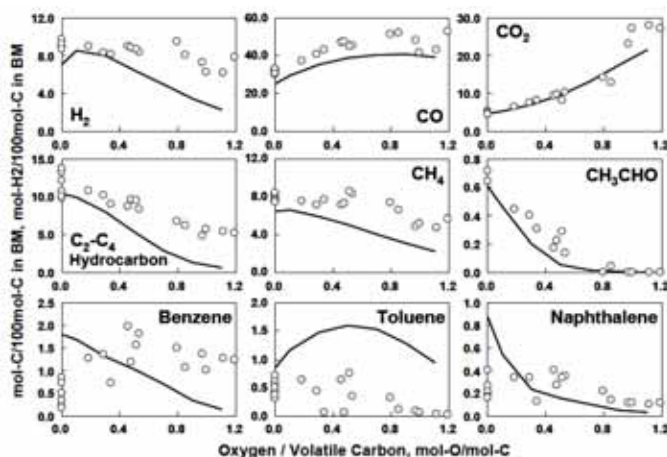


Fig. 2 スギ揮発成分の二次気相部分酸化における生成物収率の実測値と計算値の比較 (973 K, プロット:実測値, 実線:計算値)

et al., J. Phys. Chem. A, 1997, 101, 3731

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

(1) Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry.

Koyo Norinaga, Olaf Deutschmann, Naomichi Saegusa, and Jun-ichiro Hayashi.

J. Anal. Appl. Pyrolysis 86(1) :148-160 (2009)

(2) Catalytic Partial Oxidation of Nascent Volatiles from Rapid Pyrolysis of Woody Biomass by Using Noble Metal Supported Alumina Foam. Yasuhiro SAKURAI, Koyo NORINAGA, and Jun-ichiro HAYASHI.

J. Jpn. Inst. Energy 88 (10):894-899 (2009)

(3) Numerical Simulation of Partial Oxidation of Hot Coke Oven Gas with a Detailed Chemical Kinetic Model.

Koyo Norinaga and Jun-ichiro Hayashi.

Energy & Fuels 24(1) :165-172(2010)

[学会発表] (計 18 件)

(1) 庄司哲也, 則永行庸, 林潤一郎, 宮地 健
「バイオマス気相改質反応に関する汎用速度モデルの構築」

化学工学会第 75 年会, 鹿児島 (2010)

(2) 則永行庸, 林潤一郎, 松岡正洋, 谷田部 広志

「無触媒部分酸化による実コークス炉ガス改質反応の詳細化学反応シミュレーション」

化学工学会第 75 年会, 鹿児島 (2010)

(3) 櫻井靖紘, 畠山朋, 則永行庸, 林 潤一郎
「石炭迅速熱分解タールの O₂/CO₂ 雰囲気下における分解反応機構」

化学工学会第 75 年会, 鹿児島 (2010)

[その他]

ホームページ <http://www.carbonres.com>

6. 研究組織

(1)研究代表者

則永 行庸 (Norinaga Koyo)

研究者番号: 00312679