

P120

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

(北大エネセン)〇(学)庄司 哲也・(九大先導研)(正)則永 行庸*・(正)林 潤一郎・(三井造船)宮地 健

【緒論】 バイオマスを含む固体炭素系燃料の熱化学転換プロセスは、粒子からチャーと揮発成分が生成する初期熱分解と、揮発成分が気相で逐次並列的に反応する二次気相反応からなる。これまでに二次気相反応の反応速度モデルとして、総括反応式や生成物を数個の化合物群にグループ化するランピング法が提案されてきた。しかし、これらのモデルにおける反応速度定数は、実測値とのフィッティングにより決定されるため汎用性がないという弱点がある。これに対し、我々は汎用性の高い反応速度モデルの構築および反応機構の分子レベルでの理解を目指し、バイオマス揮発成分の二次気相反応で進行する化学反応を、安定種に加えてラジカル種などの中間体も含んだ数千もの素反応からなる“詳細化学反応機構”を用いてモデリングすることを試みている。本研究では、これまでに構築した詳細化学反応機構を用いてセルロース、スギ、コーヒー抽出残渣由来揮発成分の二次気相反応をシミュレートし、本モデルの汎用性を検証した。

【実験】 セルロースおよびコーヒー抽出残渣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、 C_2 炭化水素燃焼の詳細反応機構 [4] と C_4 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 ①バイオマス揮発成分の初期組成 ②反応機構と各化学種の熱力学データ ③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。

【結果と考察】 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 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 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 CH_4 や C_2H_4 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。

コーヒー抽出残渣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 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 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、 H_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2-C_4 炭化水素の収率が低く見積もられるが、 CH_3CHO 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。

【結論】 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. Mašek, 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, et al., *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 3731

【謝辞】 本研究の一部は、三井造船株式会社との共同研究(組織対応型連携)として実施した。

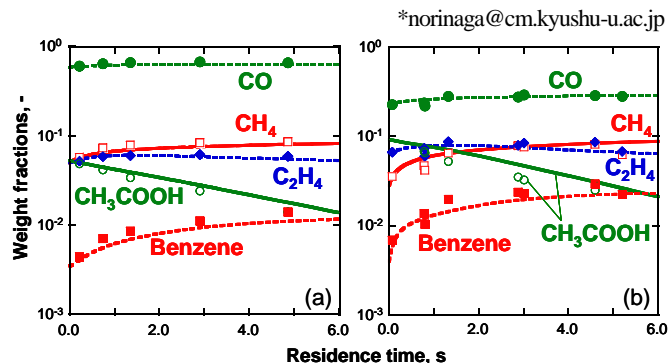


Fig. 1 セルロース(a)およびコーヒー抽出残渣(b)揮発成分の二次気相熱分解における実測値と計算値の比較 (1073 K, プロット: 実測値, 実線: 計算値)

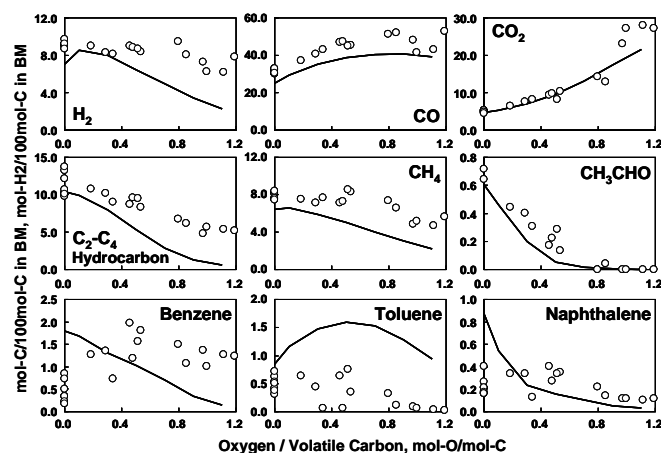


Fig. 2 スギ揮発成分の二次気相部分酸化における生成物収率の実測値と計算値の比較 (973 K, プロット: 実測値, 実線: 計算値)