

## Detailed Chemical Kinetic Modeling of Primary and Secondary Pyrolyses of Lignin

古谷, 優樹

<https://doi.org/10.15017/1931946>

---

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 古谷 優樹

論 文 名 : Detailed Chemical Kinetic Modeling of Primary and Secondary Pyrolyses of Lignin

(リグニン初期熱分解と二次気相反応の詳細化学反応速度モデリング)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

### Thesis Summary

近年の原油価格の高騰により、非在来型であるバイオマス資源の有効活用に向けた研究開発が活発化している。リグニンは、木質バイオマスの30%前後を占めるフェノール共重合体であり、フェノール、ベンゼン等の高付加価値化合物の原料として注目を集めている。リグニン熱分解は、化学原料の製造だけでなく、ガス化や液化などの燃料製造の観点からも潜在的に重要なプロセス技術である。熱分解により、効率的に目的の化合物を製造するためには、リグニン構成分子の化学的挙動を把握し、プロセス開発に向けた新たな情報を提供できるシミュレーション手法が必要となる。近年、コンピュータ処理能力の急速な向上と量子化学計算の飛躍的な発展により、熱分解プロセスにおける詳細な分子の反応挙動の追跡することが可能になりつつある。

以上を踏まえ、本論文では、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、熱分解におけるリグニン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モデルの妥当性を検証した。本論文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。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付けている。
- (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る。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反応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CO<sub>2</sub>を多く放出することが分かっており、COだけでなくCO<sub>2</sub>を生成する熱分解経路を新提案した。
- (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) シリンゴ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) (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) (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<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O,

H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> および C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) 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<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 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。

以上要するに、本論文は、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反応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。本論文で得られた新知見は、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と期待される。