

(続紙 1)

京都大学	博士（工学）	氏名	Weerawut CHAIWAT（ウィーラウト チャイワット）
論文題目	Study on Pyrolysis Mechanism and Pretreatment Methods for Efficient conversion of Biomass (バイオマスの効率的変換のための熱分解メカニズムと前処理法に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、バイオマスの熱分解ガス化時の架橋形成の変化を定量的に評価し、それに基づいてタール発生を抑制する簡便な前処理／熱分解法を開発することを目的とした研究の成果をまとめたものであり、4章、緒論、総括より成っている。 緒論では、バイオマス利用の意義に始まって、バイオマスの熱分解ガス化の現状、課題を整理するとともに、各種熱分解モデルの系統的な整理から、今後充実すべきポイントを整理している。この考察に基づき、熱分解前駆体の架橋構造の定量化と前駆体構造を前処理によって改質制御しタール発生を大幅に抑制する方法を開発することを本研究の目的として明確にしている。 第1章では、昇温速度を変化させた各条件で熱分解を実施し、OH量の変化とガスクロにより生成ガスを追跡することで、熱分解に伴い形成される分子間架橋の程度とそれが熱分解機構に及ぼす影響を考察している。FTIRとXRDの結果より、極めて狭い温度域におけるグリコシド開裂と脱水架橋化の二つの競争反応の大小関係がセルロースの熱分解挙動の支配的因子であることを明らかにし、熱分解に伴いセルロース内で脱水化が進行している程度に基づいて熱分解における脱水度 (X_p)という新パラメータを提案している。これに基づいた考察より、昇温速度が低いときは、X_cが最大に達する360℃まで架橋反応が起こり、360℃以上で架橋タールが発生することを見出している。以上の結果をもとに、従来の熱分解モデルをベースにしつつ、本研究で提案した脱水度を組み入れ、改良したセルロースの熱分解モデルを提案している。 第2章では、低温域(200–260℃)で種々の改質を加え、架橋形成量が異なる前駆体構造のセルロースを作製し改質が熱分解に及ぼす影響を詳細に検討している。この結果、酸処理によりセルロースの構造が緩和され、その前駆体を迅速熱分解したところ有用なレボグルコサンの収率が高くなることを明らかにしている。一方、水熱処理の場合では改質した固体が架橋され、迅速熱分解でのタール発生が抑制されることを示している。このセルロース前駆体構造を定量的に評価するため、セルロース前駆体の酸加水分解で得られたグルコースとオリゴ糖収率に基づいた架橋度(X_0)という指標を提案し、各種試料の構造を整理、評価することに成功している。以上、低温域での前駆体構造の制御により熱分解生成物分布を制御でき、バイオマスを目的に応じて熱分			

解するための前処理手段として有用であることを明らかにしている。

第3章では、実際上の操作を考慮して簡便にバイオマスを改質処理する方法として、260– 300 °Cの空気で酸化処理する方法を提案している。まず、熱重量測定から、空気中と窒素中の重量変化及びFTIR、X線分析による固体構造変化を比較から、空気処理によって脱水架橋反応と脂肪族CH酸化反応の進行し、セルロースの架橋構造が発達することを上述のパラメータを用いて定量的に明らかにしている。この結果に基づき、前駆体構造を不活性化し熱分解時にタール発生を抑制する方法として、空気処理法を提案し、最適条件を探索した結果、前処理時に低温タールが20 wt%発生するものの、改質した固体は、高温に熱分解しても全くタールを発生しないことを見出した。これより、トータルでタール収率を40 %以下にまで抑制でき、固体とガス収率を増加できることが明らかにしている。さらに、この方法では、タールは300°Cまでの低温で発生するため、タルの低温改質技術と組み合わせることでバイオマスのオンサイトエネルギー利用システムへの適用が可能であることを示唆している。

第4章では、二段階熱分解システムによるタール分解を検討している。まず、一段目でバイオマスを340 °Cまでの低温域で熱分解し、その揮発生成物を予め900 °Cで熱分解したチャーを充填した二段目の反応器に供給し、600 ~900°Cで改質する。この方法によって、これまで改質できなかった 600°Cという低温でタルの二次的分解が可能なことを見出し、低温タールを低温で分解改質することでタールを抑制する方法の有用性を示している。さらに、900°Cでは、タール収率がゼロまで減少でき、同時にCO収率が24 wt% まで増加できることを示している。以上の結果に基づき、最終的に先の空気酸化と本法を組み合わせたプロセスを提案している。

最後に、セルロース熱分解時の架橋形成の定量化と各種前処理法のタール削減への有用性に関して本論文で得られた成果を纏めるとともに、今後の展望について総括している。

(論文審査の結果の要旨)

バイオマスの熱分解ガス化は CO_2 排出量を抑制してエネルギーを得る手段として期待されているが、トラブルとなるタール発生が抑制が望まれている。本論文は、この課題を解決することを目的に、タールの主成分であるセルロースが熱分解時に形成する前駆体構造の定量化と、それに基づいて考案したタール発生を抑制する新規な改質／熱分解法についての研究の成果をまとめたものである。以下にその概要を記す。

1. バイオマスの熱分解時に進行する分子間架橋の程度を表す脱水度 (X_p) という新パラメータを提案した。これを導入したセルロースの熱分解モデルを考案し、熱分解に伴う架橋構造変化を明らかにしている。
2. 上述のモデルの考察より、低温域で形成されるセルロース前駆体が熱分解挙動に大きく影響すること、この前駆体構造は改質条件の制御により広範囲に制御できることを明らかにしている。一方、セルロース前駆体構造を定量的に評価するため、架橋度(X_0)という指標を提案し、前駆体構造を定量的に表現する手法を確立している。
3. バイオマスを簡便に改質する方法として、260～300 °Cで空気前処理する方法を提案し、この処理で脱水架橋反応と脂肪族CH酸化反応が進行した前駆体構造になることを明らかにするとともに、タールを50 wt %から20 wt %まで低減し、固体とガス収率を増加させることに成功している。
4. タールの低減する方法として、バイオマスを340 °Cまでの低温域で熱分解し、その揮発生成物を熱分解したチャー充填した反応器に通じて接触分解させる二段反応法を考案した。この方法によって高価な触媒を用いることなく、これまで分解不可能であった600 °Cという低温でもタールを激減できること、900°Cではタール収率がゼロまで減少でき同時に CO収率が24 wt% まで増加できることを明らかにしている。

以上、本論文は、バイオマスの熱分解ガス化で問題となっているタール発生に対して、熱分解反応に伴う架橋構造変化の定量的な追跡法を提示するとともに、簡便かつ合理的な前処理／熱分解法を新規に提案して有効性を示すなど、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成22年1月25日、論文内容とそれに関連した事項についての試問を行った結果、合格と認めた。