

## Thermal decomposition pathways of resorcinol analyzed by *ab initio* calculations and experiments

(Kyushu University) ○Furutani Yuki, Yang Huamei, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Norinaga Koyo

### 1. 緒言

熱効率が高く環境負荷の小さいガス化技術はバイオマス、石炭等の有効利用技術の一つとして注目されている。ベンゼンジオール異性体 (図 1) はこれらの固形燃料の構成要素の一つであり、ガス化過程で揮発性物質として発生し、その後 CO、H<sub>2</sub> 等の気体燃料へと分解されていく。しかし、これらの熱分解機構は未解明であり、ガス化原理を深く理解するためには実験と分子レベルの高度な第一原理計算に裏付けられた機構解明が不可欠である。そこで本研究では、ベンゼンジオール異性体の迅速熱分解実験により生成された無機ガス (CO、CO<sub>2</sub>) の分布を GC で測定し、第一原理計算に基づいて熱分解反応経路を解析することを目的とした。

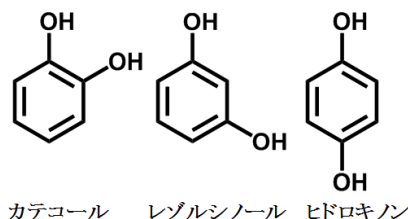


図 1. ベンゼンジオール異性体

### 2. 実験

迅速熱分解実験で用いる反応器には、試料を揮発させる第一ゾーンと揮発成分を熱分解する第二ゾーンを連結した二段式反応器 (TS-TR) <sup>1)</sup> を用いた。キャリアガスにはヘリウムを使用した。試料は熱収縮チューブ内にクリップで固定し、クリップを外すことで反応器に投入され、第一ゾーンで迅速熱分解され揮発する。揮発成分は直ちに第二ゾーンに導入され、0.3 s の滞留時間で熱分解し、反応器から流出する。流出された生成物はガスクロマトグラフ (GC) に導入され、生成物の分布が解析される。

図 2 に所定の温度範囲 (650°C – 950°C) で検出された無機ガスの収率を示す。カテコール、ヒドロキノンには主に CO を生成するが、レゾルシノールのみ CO とほぼ同量の CO<sub>2</sub> を生成することが分かった。

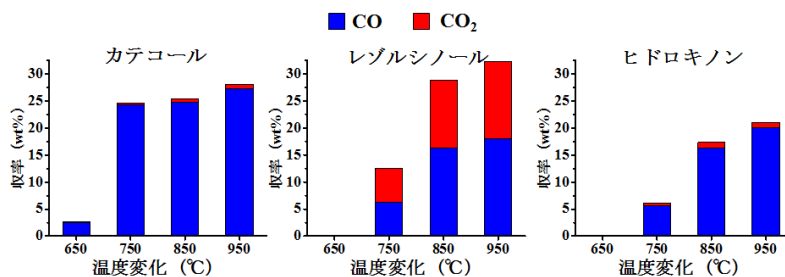


図 2. 迅速熱分解による無機ガスの収率とその温度依存性

### 3. 第一原理計算

レゾルシノールから CO と CO<sub>2</sub> 生成に至る熱分解反応経路 (図 3) を提案し、量子化学計算に基づいて反応ポテンシャル曲面を求めた。安定構造および遷移状態の最適化構造は密度汎関数法を用いて決定した (B3LYP/6-311G(2d,d,p))。さらに、遷移状態であることを確認するため、振動計算および IRC 計算 (反応経路解析) を合わせて行った。最適化された分子のエネルギーについては高精度なエネルギー計算法として知られている CBS-QB3 法により求めた。

図4にCO生成までの反応ポテンシャル曲面を示す。Step8 に比べて Step2 の活性化エネルギーは 37.5 kcal/mol だけ小さいので、*m*-セミキノラジカル

(M1) から縮合反応を起こし M2 を経由する反応経路 (Step1 → Step2 → Step3、Step5 → Step4、Step6) が有利に進行するものと考えられる。この律速段階は R における O-H 解離反応 (Step1) であり、活性化エネルギーは 86.2 kcal/mol であった。また、CO<sub>2</sub> 生成までの反応経路においても M2 を経由する反応経路が有利になることが確認できた (図5)。すなわち、CO と CO<sub>2</sub> を生成に至る反応経路は同じ律速段階 (Step1) を持ち、量子化学計算においてもレゾルシノールからの CO<sub>2</sub> 生成が予測された。

次に、全反応の自由エネルギー変化を算出し、反応の自発性を評価した。最終的に M5 と M10 はアセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、ビニルアセチレン (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) あるいはシクロブタジエン (c-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) に分解され<sup>[2]</sup>、M14 はシクロペンタジエン (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) あるいはナフタレン (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) を形成することが知られており<sup>[3],[4]</sup>、全体として下記の反応が起こると考えられる。



図6に上記の自由エネルギー変化の温度依存性を示す。Rxn1、Rxn-2、Rxn-3は各々900K、750K、1500K以上で自由エネルギー変化の値が負になり、自発的に進行するものと考えられる。また、全温度範囲で Rxn-4 と Rxn-5 の自由エネルギーは負であり、CO<sub>2</sub> 生成への反応経路の妥当性を確認した。

#### 4. 結言

ベンゼンジオール異性体の迅速熱分解実験により、レゾルシノールのみ CO とほぼ同量の CO<sub>2</sub> を生成することを見出した。熱分解反応経路を量子化学計算により検証し、CO と CO<sub>2</sub>

生成に至る両方の反応経路は同じ律速段階 (R の O-H 解離反応) を持つことが分かった。また、CO<sub>2</sub> 生成経路は全温度範囲で負の自由エネルギー変化を持ち、反応経路の信憑性が確認できた。

**参考文献:** [1] K. Norinaga et al.: *Biomass Bioenergy* **69**, 144 (2014). [2] Scheer, A. M. et al.: *J. Phys. Chem. A* **115**, 13381 (2011). [3] Melius, C. F. et al.: *Symp. Combust.* **26**, 685 (1996). [4] Cavallotti, C. et al.: *Proc. Combust. Inst.* **34**, 557 (2012).

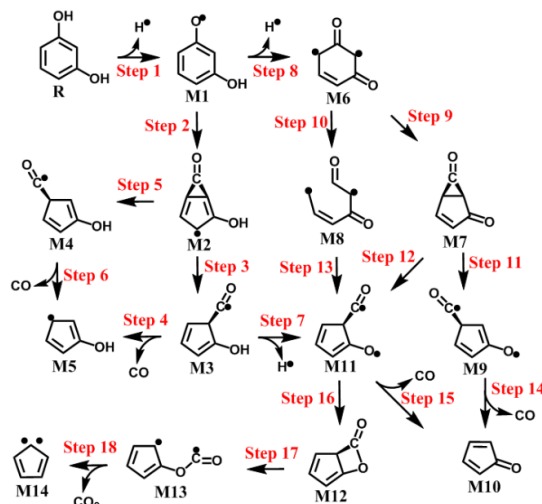


図3.CO と CO<sub>2</sub> 生成に至るまでの反応経路

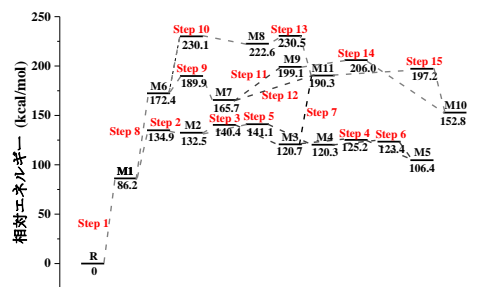


図4.CO生成までの反応ポテンシャル曲面

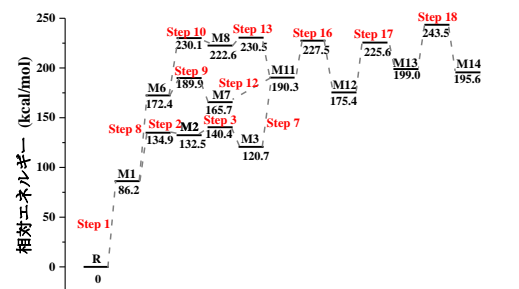


図5.CO<sub>2</sub>生成までの反応ポテンシャル曲面

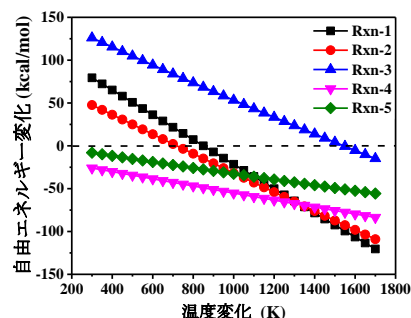


図6.自由エネルギー変化の温度依存性(Rxn-1 to Rxn-5)