

令和 2 年 7 月 14 日現在

機関番号：33803

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06213

研究課題名(和文)環境調和型超音波照射法によるバイオディーゼル燃料の合成とNOx低減技術の検討

研究課題名(英文) BDF Synthesis based on Environmentally Conscious Ultrasonic Irradiation Method and Discussion on NOx Reduction Technology

研究代表者

十朱 寧 (Toake, Yasushi)

静岡理工科大学・理工学部・教授

研究者番号：60288404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は固体触媒を用いる超音波BDF合成法の提案と検証を目的とするものである。研究では、ゼオライトとイオン交換樹脂を用いて塩基性を向上させたうえで、植物油やヤトロファ油を原料とし、回分式と循環型のBDF合成を実施した。また、触媒被毒やBDFの物性値などを調査した。最後に、BDFを燃料としたディーゼルエンジンの動力特性および排ガス濃度を測定した。実験の結果、次の結論をえた。ゼオライトを用いるBDF合成の生成率が63%に達した；測定した物性値から合成したBDFが燃料の性能を満たしている；全負荷条件下でB30使用時のNOx濃度が360ppm、黒煙濃度が1.3/FSNだったことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、超音波のキャビテーション現象に基づき、従来の水酸化ナトリウム触媒の代わりに、水洗いを必要としなく、調製した固体触媒を用いる新しいBDF合成法を提案・検証した。BDF合成反応はエステル反応となるが、エステル反応を促進するには、温度と攪拌が必須条件とされてきた。しかし、固体触媒に超音波を照射すると、反応場にはキャビテーションが発生しやすくなり、結果的にはBDF合成率の向上とエネルギー使用率の低減につながるため、学術的な意義があると考えられる。この技術はさらに改善すれば、様々な植物油BDF合成への適用が可能であり、化石燃料の代わりに環境にやさしいエネルギーを量産化することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to propose and verify a ultrasonic BDF synthesis method by using solid catalyst. During the study, kinds of zeolites and ion exchange resins were used to enhance their base characteristics, then vegetable oil and Jatropha curcas were employed to conduct batch and circulation ultrasonic BDF synthesis. Also, catalyst poisoning and thermal properties were investigated. Finally, dynamics and exhaust gas characteristics were measured when synthesized BDF were used as the fuel for two diesel engines. Some conclusions were obtained as follows:(1)BDF synthesis ratio reached 63% when zeolite was used;(2)Thermal properties of the synthesized BDF meets the standard of the fuel;(3)The concentration of NOx was 360ppm and smoke concentration was 1.3/FSN when B30 was used under full load condition.

研究分野：熱工学

キーワード：BDF 超音波照射 固体触媒 燃焼 排気ガス濃度

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 ( 共通 )

### 1 . 研究開始当初の背景

近年 , 地球温暖化やエネルギーの問題が山積しており , 地球温暖化対策をめぐる技術開発が一層加速する中で , 再生可能なエネルギーに関する研究の重要性が高まり , ディーゼルエンジンやジェットエンジン用燃料の代替燃料としてバイオディーゼル燃料 ( Bio-Diesel Fuel : BDF ) が注目されている .

### 2 . 研究の目的

本研究は , これまでの研究成果をもとに , 液体のアルカリ性触媒の代わりに , 水洗を必要としない固体触媒である塩基性ゼオライトを用いる超音波 BDF 合成法の提案と検証を目的とするものである .

超音波BDF合成における化学反応式を図1に示す . この式は , 植物油メタノール・触媒に超音波を照射することで , BDF とグリセリ生成する .

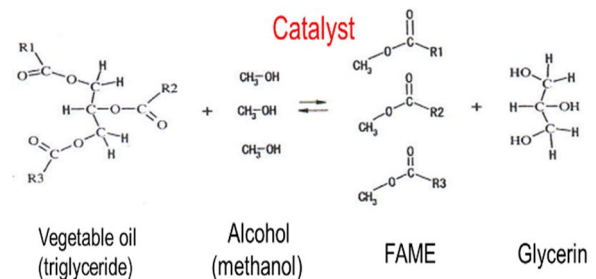


図1 BDFの化学反応式

### 3 . 研究の方法

研究では , まず , 様々なゼオライトとイオン交換樹脂を用いて塩基性を向上させる調製及び活性の比較を検証した . 続いて調製されたゼオライトとイオン交換樹脂を用いて , 植物油 , 廃食油ヤトロファ油を原料に回分式と循環式の BDF 合成を実施した . 次に , ゼオライトを長期使用による触媒の被毒や合成した BDF の物性値を調査した . 最後軽油 , B D F と様々な混合比を有する混合燃料をディーゼルエンジンに適用し , エンジン性能試験と排気ガス特性の測定を行った .

### 4 . 研究成果

#### (1)ゼオライト触媒およびイオン交換樹脂の設計・調製・触媒特性調査

調製の目的は , ゼオライトの微細孔内のナトリウム量を増やすことである . そのため , 調製では , 各種ゼオライト ( A3 , A4 , A5 , F9 ) やイオン交換樹脂 3g に 3 ・ 6 と 9 モール の水酸化ナトリウム水溶液 65 ml をそれぞれ添加し , 24 時間攪拌させてから , 673K で 2 時間焼成した . 調製された触媒は走査型電子顕微鏡 ( SEM ) を用いて各ゼオライトの表面観察および水酸化ナトリウム水溶液を吸着させた際の Na 原子増加率 ( 図 2 ) を確認する . 最後に , 粉末 X 線回折分析装置 ( XRD ) を用いてゼオライトの結晶骨格構造変化 ( 図 3 ) が判明する . 結果はゼオライト表面に凹凸の構造 ( 微細孔 ) があることが分かり , 反応を促進できることを推測する .

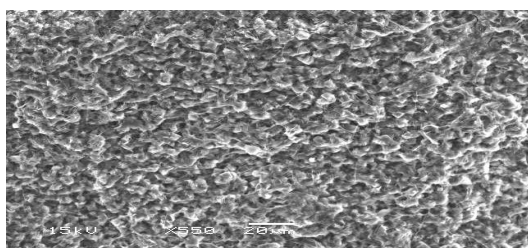


図 2 A5 9mol 表面観察

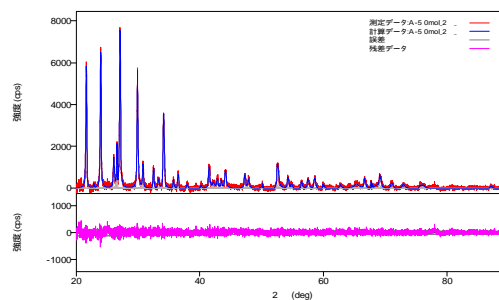


図 3 A5 結晶骨格構造

図 4 を示すように , 調製の時に使われた水酸化ナトリウムの濃度が大きいほど調製後のナトリウム増加量が多い . とくに , A5 の場合は , Na 原子の割合が一番多い .

#### (2) ゼオライト ( イオン交換樹脂 ) 触媒を用いる超音波 BDF の合成実験

BDF 合成システム実験装置を図 5 に示す . 合成条件と方法として , まず , メタノール 1ml と植物油 ( 廃食油 , ジャトロファ油 ) 5ml を取り , 3mol ・ 6mol ・ 9mol の固体触媒 ( A3 , A4 , A5 , F9 ) 1g

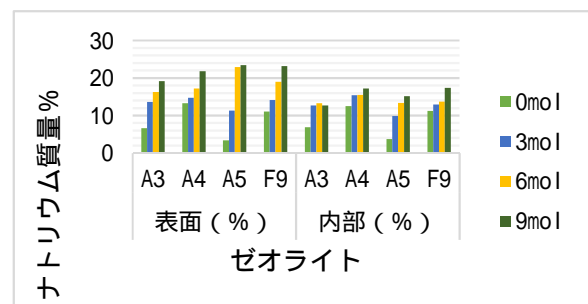


図 4 各ゼオライト Na 原子の割合

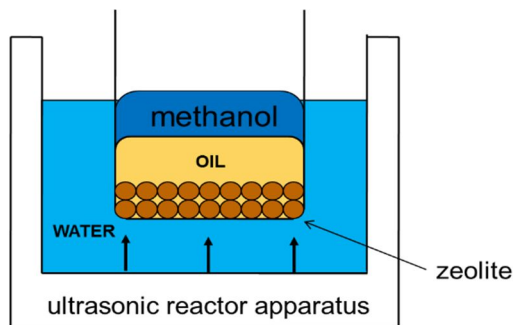


図5 実験装置の概略図

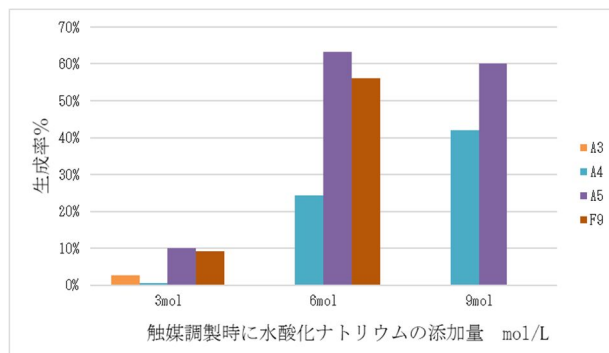


図6 BDF 合成率

を加えてから同じ分量で三つの試験管に入れる。次に、試験管を超音波反応装置に設置し、28kHzの超音波で照射した。GCMSにより検出したBDFの合成結果を図6に示す。6molの水酸化ナトリウム水溶液で合成されたA5によるBDFの合成は最大約63%の生成率に達した。

### (3) 長期使用による触媒被毒・活性の調査

触媒を長期間に使うと、触媒性能の低下を含む触媒被毒の現象が起こる。原因には、毒物質（不純物、副生物）による被毒、活性成分析出、担体の変質・飛散、機械的・熱的破壊などがあると思われる。

本研究では、長期間に使った後ゼオライトに対して、SEMやXRDによる表面分析を行うとともに、その塩基強度を調査し、BDF再合成の実験を行った。

図7に示すように、BDF生成率はBDF合成回数ごとに減少することが分かった。また、4回目<3回目<2回目<1回目の順でBDF生成率が低下することを確認した。これは、調製でゼオライトに含まれた水酸化ナトリウムの成分が減少し、ゼオライトの塩基強度が下がったと考えられる。

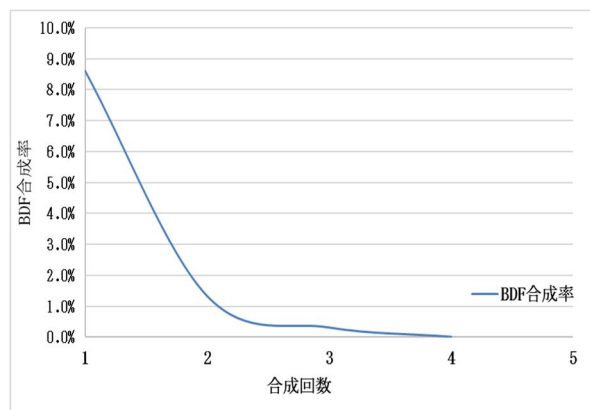


図7 合成回数ごとのBDF生成率

### (4) BDF 燃焼実験

図8にBDFを燃料とするエンジン性能試験の実験システムを示す。汎用ディーゼル発電エンジン(株式会社パーテック:KDE2.0E)を用いて0wから1600wまで順に負荷をかけていき、回転数、負荷、3.5ml消費にかかった時間、電圧、電流を測定する。この際の燃料は軽油、BDF、混合燃料(B5)を用いて実験を行い、それぞれの熱効率や排気ガスの濃度を比較することを目的とする。

図9に燃焼実験で得られた熱効率の比較を示す。図9から混合燃料の熱効率が高くなること、熱効率の値に大きな差が見られなかったことからBDFや混合燃料は軽油の代替燃料として十分に実用できる範囲だと考えられる。

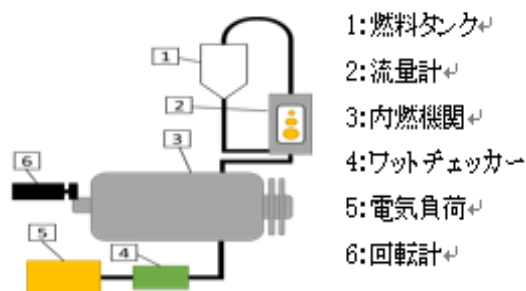


図8 エンジン性能試験の実験システム

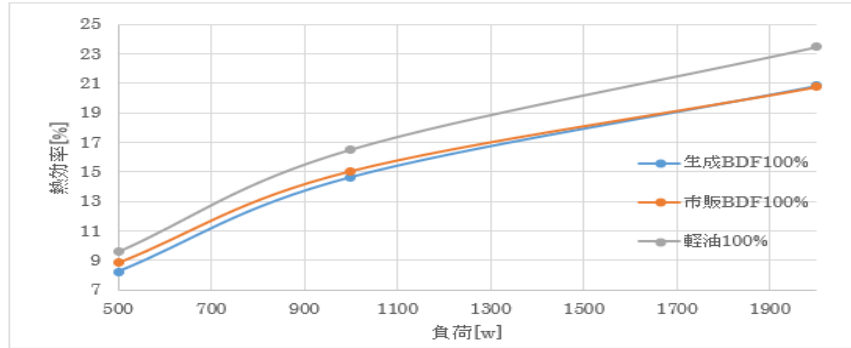


図9 熱効率の比較

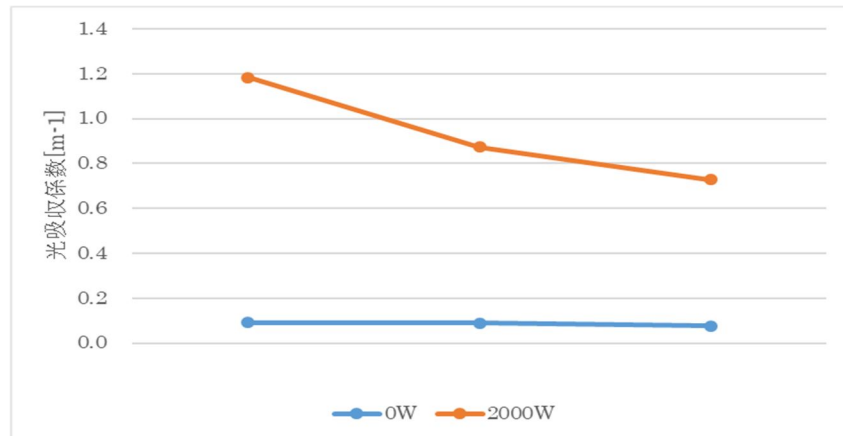


図10 黒煙濃度

図10の黒煙評価,では負荷0w,200w共に軽油が最も光吸収係数が高く,次に市販のBDFが高く,本研究室で合成したBDFの黒煙濃度が一番小さい結果となった。

## 5. 結論

- (1)ゼオライトやイオン交換樹脂といった固体触媒は調製,焼成と段階を踏むごとに浸透させた液体成分の含有量の増加が確認できた。
- (2)飽和溶液を作る際は濃度が濃い方,すなわち溶解度が高い方が溶けやすく固体触媒に吸着されやすい。また調製時のモル濃度は9molが一番Naの含有量が高い。
- (3)ゼオライトA5を用いるBDF合成実験では,合成率が63%に達した。
- (4)測定した物性値から合成したBDFが燃料の性能を満たしている。
- (5)BDFの量産を実施したが,大量生産で多く作る場合,金網方式が最適であり,BDF超音波合成後においては照射時間の長くなるにつれて合成率の向上することが確認できた。
- (6)ジャトロファ油は超音波照射後に融点が低くて,粘度がかなり高いので温かい気候や高い室温での合成実験が好ましい。
- (7)熱効率比較した結果,合成したBDFは燃料として利用することができる。
- (8)黒煙の光吸収係数は軽油が最も高く次に市販のBDF,最後に生成したBDFという結果となり,合成したBDFの黒煙濃度が一番低い。
- (9)全負荷条件でB30使用時のNOx濃度が360ppm,黒煙濃度が1.3/FSNだったことが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 N Zhu, M.Q Kuo and L Liu	4. 巻 501
2. 論文標題 Investigation of Solid Catalyst Poisoning Characteristics for Bio-diesel Fule(BDF) Synthesis by Using Ultrasonic Irradiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 12005
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1757-899X/501/1/012005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 十朱、郭
2. 発表標題 固体触媒に基づく超音波照射によるB D F 合成
3. 学会等名 日本伝熱シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 十朱
2. 発表標題 超音波照射によるB D F 合成
3. 学会等名 静岡理科大学と南通理工学院共同シンポジウム
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Ning Zhu, Mingchi kuo
2. 発表標題 BDF Synthesis based on Solid Catalyst with Ultrasonic Irradiation
3. 学会等名 Proceedings of International Conference on Mechatronics, Automobile, and Environment Engineering(2019. Japan). (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ning Zhu
2. 発表標題 Bio-diesel Fuel Synthesis based on Ultrasound Irradiation and its Application
3. 学会等名 TSINGHUA CROSS-DISCIPLINARY FORUM (TCDF) 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ning. Zhu, Mingchi Kuo and Chung Hsin Han
2. 発表標題 Bio-diesel Fule(BDF) Synthesis by Using Ion Exchange Resin Based on Ultrasonic Irradiation and Its Application
3. 学会等名 Proceedings of The 10th Thailand Society of Mechanical Engineers, International Conference on Mechanical Engineering, AEC0011 (Thailand,2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ning Zhu
2. 発表標題 Investigation of Solid Catalyst Poisoning Characteristics for Bio-diesel Fule(BDF) Synthesis by Using Ultrasonic Irradiation
3. 学会等名 Proceedings of The 9th TSME International Conference on Mechanical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 十朱、郭
2. 発表標題 環境調和型超音波照射によるBDFの合成
3. 学会等名 2018熱工学カンファレンス
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 十朱、郭
2. 発表標題 固体触媒を用いるBDF合成
3. 学会等名 日本伝熱学会東海支部シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasushi Toake, Mingchi Kuo and Tiancheng Zhang
2. 発表標題 Bio-diesel Fule(BDF) Synthesis by Using Solid Catalyst based on Ultrasonic Irradiation
3. 学会等名 The 8th TSME International Conference on Mechanical Engineering(Bangkok) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

伝熱工学研究室 <a href="http://www.sist.ac.jp/me/zhu/">http://www.sist.ac.jp/me/zhu/</a>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考