

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K14925

研究課題名(和文)超音波液中プラズマ制御によるパーム酸油の低温流動性改善とNOx低減機構の解明

研究課題名(英文)Improvement of low temperature fluidity of palm acid oil and elucidation of NOx reduction mechanism by ultrasonic irradiation and liquid plasma

研究代表者

野毛 宏文(Noge, Hirofumi)

岡山大学・教育学研究科・講師

研究者番号：80455146

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素削減の観点から脱化石燃料の動きが加速している。CO₂を循環できるバイオマス燃料を有効利用するため、溶剤、超音波照射、液中プラズマにより、パーム酸油(PAO)と軽油の混合燃料作製を行ったが、低温でPAOの析出を完全抑制することは困難であることが分かった。しかし、混合燃料は工業用の拡散燃焼バーナーで燃焼させると、NOを最大で30%抑制することができる。この原因を流通反応装置により調べたところ、PAO(LFFA)は燃焼とNO還元を促進することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パーム酸油混合燃料作製の結果から、学術的な意義として、植物特有の脂肪酸を燃料中に馴染ませ、析出を防止するためには、PAOの化学構造自体を変える必要性を明らかにした。また、液中プラズマでもPAOの化学構造を一瞬にして変えることはできるが、現状では反応が強力すぎるため、何らかの工夫により、反応をコントロールすると、さらなる知見が得られると考えられる。社会的な意義としては、PAO混合燃料は窒素酸化物(NO_x)を抑制できることから、有害排出成分抑制の観点から環境改善に有効と言える。

研究成果の概要(英文)：The movement of defossil fuel is accelerating from the perspective of reducing carbon dioxide. In order to effectively utilize the biomass fuel that can circulate CO₂, some mixed fuels of palm acid oil (PAO)-diesel adjusted by organic solvent, ultrasonic irradiation and liquid plasma were prepared but complete controlling the precipitation of PAO turned out to be difficult. However, when the mixed fuel is burned with an industrial diffusion combustion burner, NO can be reduced by up to 30%. When the cause was investigated by a flow reactor, it was found that PAO (LFFA) promotes combustion and NO reduction at the same time.

研究分野：エネルギー工学，再生可能エネルギー（炭素循環）

キーワード：パーム酸油 燃料変換 拡散燃焼 NO還元反応 超音波液中プラズマ

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

パーム酸油 (Palm Acid Oil:PAO) はパーム油の精製時に残渣として排出される。パーム酸油の特徴は非食用油で 30~80%と多くの遊離脂肪酸 (FFA) を含んでいる。用途は発展途上国向けの粗石鹼と肥料のみと利用価値が低く、途上国が発展すると、廃棄物となり環境汚染に繋がる可能性が高い。また国土交通省の次世代海洋環境関連技術開発支援事業においても船舶エネルギーとしての粗パーム油の適用実験が行われており、次世代燃料としての期待が高まっている。現在 PAO の燃料化に関する研究はほとんど見られないため、本研究では、可能な限りコストと技術的負荷を抑え、PAO を燃焼用燃料として有効利用することを検討する。

2. 研究の目的

PAO を軽油または A 重油に混合し、超音波処理と溶剤調整によって実用化に向けた PAO 混合燃料を作製してきたが、エステル交換反応を行わないため、油脂が残存し、低温流動性の改善が求められる。とくに、微粒子の沈殿が問題であったため、PAO 粒子を適度に反応、分散させて、析出と沈殿の抑制を目指す。

さらに、PAO 混合燃料を拡散燃焼バーナで燃焼させると、燃焼室出口の温度を大幅に低下させることなく、窒素酸化物 (NOx) を抑制してきたことから、これらの原因解明を行う。

3. 研究の方法

PAO 混合燃料の低温流動性改善に向け、溶剤調整、超音波と液中プラズマの複合照射による PAO 粒子の析出と沈殿抑制を行った。

また、工業用拡散バーナにて、再度、PAO が NOx 排出濃度に与える影響を調べ、PAO による NO 還元反応の可能性を検討するため、流通反応装置により、PAO と NO の反応を調べた。

4. 研究成果

4-1. PAO (Palm Acid Oil) と PAO-軽油混合燃料の物性

GC/MS および DSC 分析によりパーム酸油の成分を調べた。パルミチン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, 融点: 62.9°C) およびオレイン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, 融点: 13.4~16.3°C) が主な成分として検出された。

今回の実験では 2 種類のパーム酸油を扱った。

PFAD (Palm Fatty Acid Distillate)

のような高酸価のパーム酸油 (HFFPAO) と低酸価のパーム酸

油 (LFFPAO) である。HFFPAO は淡黄色で、室温: 8~27°C で固体である。LFFPAO はオレンジ色に近く、室温でスラリー状態または柔らかい固体である。どちらも特有の香りを放ち、60°C 前後で完全に液化する。Malaysian palm oil board [1] は、ほとんどのパーム油がパルミチン酸: 44~45%, オレイン酸: 39~40%, リノール酸: 10~11% で構成されていると報告しており、また、PAO もパーム油精製時における副産物であるため、この分析は正確に実行されていると言える。

表 1 に、燃料の総発熱量、動粘度、および含水量を調べた結果を示す。PAO (HFFA および LFFA) の総発熱量は軽油より 30% 低くなるが、エタノール混合燃料 (E10) の総発熱量の低下は軽油に比べ 10% 以内となる。ポリグリセリン脂肪酸エステル (PFAE: THL-17) 2wt.% を含む PAO-軽油混合燃料は 78wt.% の軽油を含むため、総発熱量はさらに軽油に近くなる。PAO-軽油混合燃料の動粘度は、軽油より低い場合と高い場合が見られるが、バーナーは問題なく稼働する。PAO (HFFA および LFFA) - 軽油混合燃料の水分含有量では、BDF (Bio Diesel Fuel) の水分含有量は 1781~3016mg/kg であり、BDF: 20wt.% が軽油に混合した燃料では 270mg/kg が含まれている [2]。PAO の水分含有量は BDF よりも高く見えるが、BDF および BDF 混合燃料の水分含有量と変わらない。参考までに、Ping らによって測定された PFAD の水分含有量は 0-0.3% [3] を示し、このような変動は PAO サンプルでも予想される。

4-2. PAO-軽油混合燃料の堆積物評価と液中プラズマ処理

Suppakit et al. は PFAD (FFA: 93.8%): 10wt.% またはそれ以下+軽油: 90wt.% 以上の混合燃料を 24~36°C で 90 日間の目視により、沈殿がないことを確認した [4]。しかし、室温が比較的高く、低温での PAO 混合燃料の堆積は知られていない。

Table 1 Physical fuel properties for an industrial diffusion combustion burner

	Gross calorific value [kJ/g]	Kinematic viscosity [cSt] 30°C/80°C	Water [mg/g]
Diesel [No.2 JIS]	40.4	5.37/1.78	0.0487
Palm Acid Oil (HFFA)	28.8	-	-
Palm Acid Oil (LFFA)	29.8	-	-
PAO20(HFFA)+D70+E10wt.%	37.1	4.43/1.17	1.41
PAO20(LFFA)+D70+E10wt.%	32.1	4.29/0.78	2.15
PAO20(LFFA)+D78+THL17-2wt.%	38.7	11.5/7.6	0.221

D : Diesel fuel [No.2 JIS], E : Ethanol

本研究では、超音波照射あり/なしの P20 (HFFA) E10 および P20 (LFFA) E10 を、11°Cに保持したインキュベーターにセットし、PAO の沈殿を調べた (図 1 参照)。

P20 (HFFA) E10, P20 (LFFA) E10 のいずれも、エタノールや超音波照射を加えても小瓶の底に PAO の沈殿が見られる。ただし、超音波照射の照射条件の設定により沈殿の増減が確認できる。

PAO 混合燃料に含まれるエタノールは極性溶媒で、極性を示すヒドロキシル基と非極性を示すアルキル基で構成されており、脂肪酸を溶解することができる。PAO の主成分の1つであるオレイン酸はエタノールに可溶であり[5]、エタノールは PAO の一部を溶解することができる。

また、超音波照射は、混合のための機械的エネルギーとエステル交換反応を開始するための活性化エネルギーを提供する[6]。その結果、反応時間が短縮され、バイオディーゼルの収率が向上する[7], [8]ことが知られている。

本研究では触媒を扱っていないが、超音波照射はキャビテーション気泡を通してディーゼルエタノール - PAO 混合燃料の境界面に物理的および化学的影響を引き起こすことが期待できるため適用したが、PAO の析出を完全に抑制することはできない。

PAO の堆積は低温での PAO の凝縮と結晶化によって引き起こされるため、油脂の結晶化を制御するのに効果的な PFAE (THL17) を PAO の堆積量が比較的少ない PAO (LFFA) - 軽油混合燃料に 2.0wt.%適用した結果を図 2 に示す。P20(LFFA)E10 に比べると、PAO 粒子が沈殿していないことがわかるが、4°Cでの冷却後 40min 以降は試料全体が不透明になり、試料全体の粘度が増加する。

一方、当初予定していたとおり、液中プラズマによる PAO の改質にも取り組んだ。PAO や PAO - 軽油混合燃料中でプラズマは形成され、PAO は反応を起こすが、液中プラズマによる反応エネルギーが強力で、熱分解が瞬時に進行し、煤が発生する。この煤の発生を抑制するため、水を加え温度の低下を試みると、全く化学反応が進行しない。そのため、プラズマ反応場における反応温度の制御が課題として残った。

4-3. PAO-ディーゼル混合燃料の燃焼および排出ガス特性

P20 (HFFA) E10, P20 (LFFA) E10, P20 (LFFA) T17-2.0, 軽油, D90E10 の拡散燃焼とその排出ガス特性を乱流拡散燃焼バーナーで調べた。今回の実験では、K 型熱電対で直接火炎温度を測定することが難しいため、炉出口温度を測定し、炉出口温度が 1000°Cを超えると安全のため運転を自動停止する。P20 (HFFA) E10 は、空気比: $\lambda=1.2\sim 1.4$ で軽油とほぼ同じ温度を維持し、 $\lambda=1.5$ を超えると軽油よりも高い温度を示す。P20 (HFFA) E10 は燃費を悪化させる。NOx 濃度は、P20 (HFFA) E10 と軽油の炉出口温度がほぼ同じであっても、 $\lambda=1.4$ までは軽油より低い。

P20 (LFFA) E10 は、軽油より、炉出口温度が 2~8% 低下し、NOx は 22~26%減少する。この実験では、ほとんどすべての NOx は燃焼温度に依存するサーマル NO によって生成される[9]。

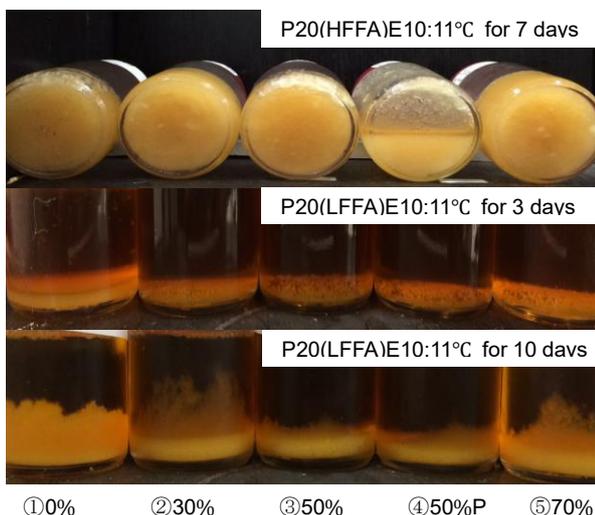


Figure 1 PAO particle deposition in the PAO-diesel with ethanol:10wt. % mixed fuels when the ultrasonic irradiation output is ①0% (without ultrasonic irradiation), ②30%, ③50%, ④50% pulse and ⑤70%.

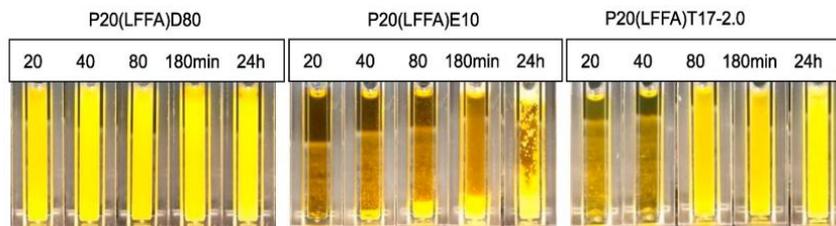
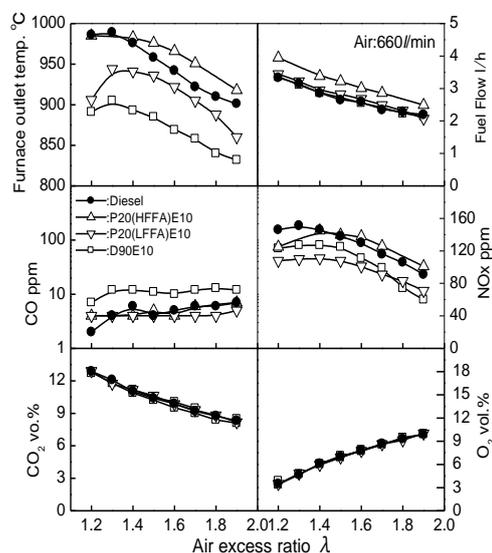


Figure 2 The growth of PAO(LFFA) particles between 20 min and 24 h at 4°C.



PAO 混合燃料には 10wt.%のエタノールが含まれており、バーナー燃焼に対するエタノールの純粋な影響を調べた。D90E10 の炉出口温度は最も低いが、NO_x 濃度は軽油と P20 (LFFA) E10 の中間値を示す。また軽油と P20 (LFFA) T17-2.0 の比較では、P20 (LFFA) T17-2.0 の温度が軽油より 0.6~2%とわずかに低下するが、P20 (LFFA) T17-2.0 の NO_x 濃度は軽油より最大 30%低くなる。とくに燃焼状態も問題なく、軽油にエタノールや PAO を混合しても安定している。

すなわち、PAO (LFFA) は燃焼炉出口温度を高温に維持しながら、NO_x 低減を実現している。PAO (LFFA) によってその生成が抑制されているのか、一度生成された NO_x が還元されたのかは不明であるが、本研究での NO_x はサーマル NO が主と考えられるため、PAO (LFFA) による NO 還元反応の可能性を考える。

4-4. 熱分解および酸化条件下での PAO (LFFA) による NO 還元

ディーゼルエンジンで生成された NO は、熱分解炭化水素によって還元される [10, 11]。また、フローリアクターまたはジェット攪拌反応器を使用した NO 還元実験と、CH₄, C₂H₄, C₃H₆ などの軽質炭化水素による化学反応モデリングが報告されている [12-14]。これらの軽質炭化水素による NO 還元は、必ずしも燃料過濃な状態で起こりうるわけではない。本研究のバーナー燃焼は燃料希薄状態で実施されているが、乱流拡散火炎は燃料の濃淡を有するため、PAO (LFFA) に由来する熱分解炭化水素によって、一旦生成された NO が還元される可能性が考えられる。そこで、流通反応装置を用いて、PAO (LFFA) と PAO (LFFA) - 軽油混合燃料による NO 還元と軽質炭化水素(LHCs), CO, CO₂, O₂ の生成、消費挙動を調べた。

酸化条件について調べた燃料を以下に示す。軽油, P70 (LFFA) D30, P50 (LFFA) D50, P100 (LFFA)。5.0vol.%および 10.0vol.%の酸素を含む NO 還元実験を図 4 に示す。当量比 $\phi=1.0$ での最大 NO_x 還元率は、PAO (LFFA) の含有量に関係なく 20%である。燃料過濃となる $\phi=2.63, 5.0$ では NO の還元が進み、NO_x 還元率は $\phi=2.63$ で最大に達し、軽油で 60%, PAO (LFFA) を含む燃料で 75~80%となる。 $\phi=5.0$ で NO_x 還元率わずかに減少するが、PAO (LFFA) を含む燃料は、軽油と同じかそれ以上の NO_x 還元率を維持する。

Frassoldati et al.はジェット攪拌反応器を用いて、CH₄, C₃H₈, C₃H₆を燃料として NO 還元反応を確かめたところ、燃料が豊富な状態で NO 還元率が最大となり、さらに燃料濃度を高くすると NO 還元率が飽和するか、少し悪化することを明らかにしている [15]。

次に、図 5 で LHCs と CO, CO₂, O₂ の濃度を測定し、NO 還元との関係を考察する。

PAO (LFFA) の含有量が増えると、LHCs は減少し、CO₂ が増加する。酸素濃度が 5.0vol.%から 10.0vol.%に増加すると、ディーゼル燃料と他の燃料との CO₂ の差は拡大し、CO は減少する。このとき、NO_x 還元率の差が拡大している。燃料過濃燃焼では、O₂ が 5.0vol.%から 10.0vol.%に増加すると、PAO (LFFA) の酸化と NO 還元が促進される。一方、拡散燃焼炉には豊富な空気と局所的に燃料過濃領域が多分に存在する。このような領域では、熱分解炭化水素と一度生成されたラジカルは NO と酸素に同時に遭遇する可能性が高く、NO 再燃焼の可能性が考えられる。

参考文献

- [1] Official Palm Oil Information Source, MPOB, Available online : http://palmoilworld.org/about_palmoil.html (accessed June 23th, 2020).
- [2] P. B. L. Fregolente, L. V. Fregolente and M. R. W. Maciel, Water Content in Biodiesel, Diesel, and Biodiesel-Diesel Blends, J. Chem. Eng. Data 2012, 57, pp1878-1821.
- [3] B.T.Y. Ping and M. Yusof, Characteristics and Properties of Fatty Acid Distillate from Palm Oil, Oil palm Bulletin 59, 2009, pp.5-11.

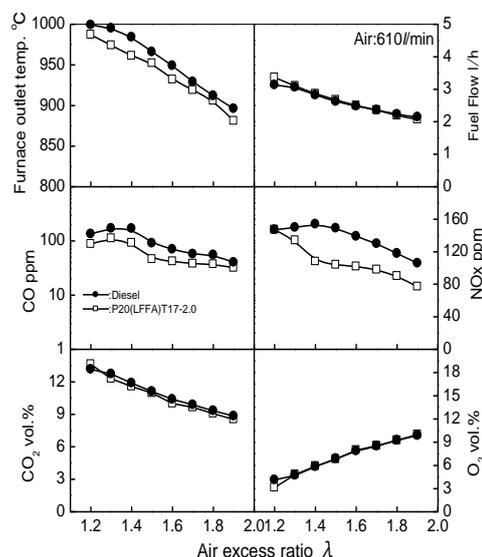


Figure 3 The diffusion combustion and the emission characteristics in the diffusion combustion burner.

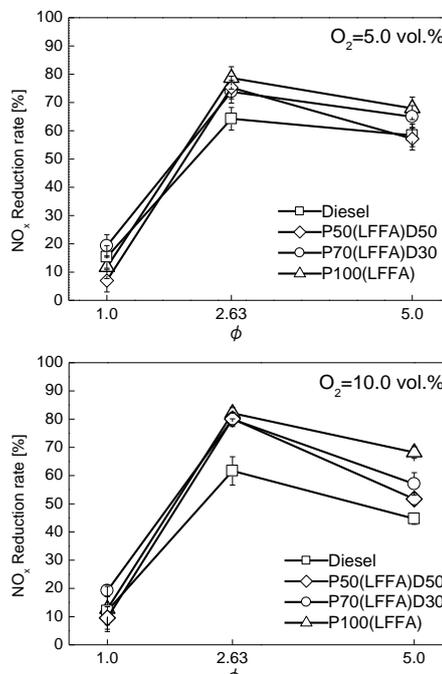


Figure 4 NO reduction by PAO(LFFA)-diesel mixed fuel during O₂=5.0 vol.% and 10.0 vol.%.

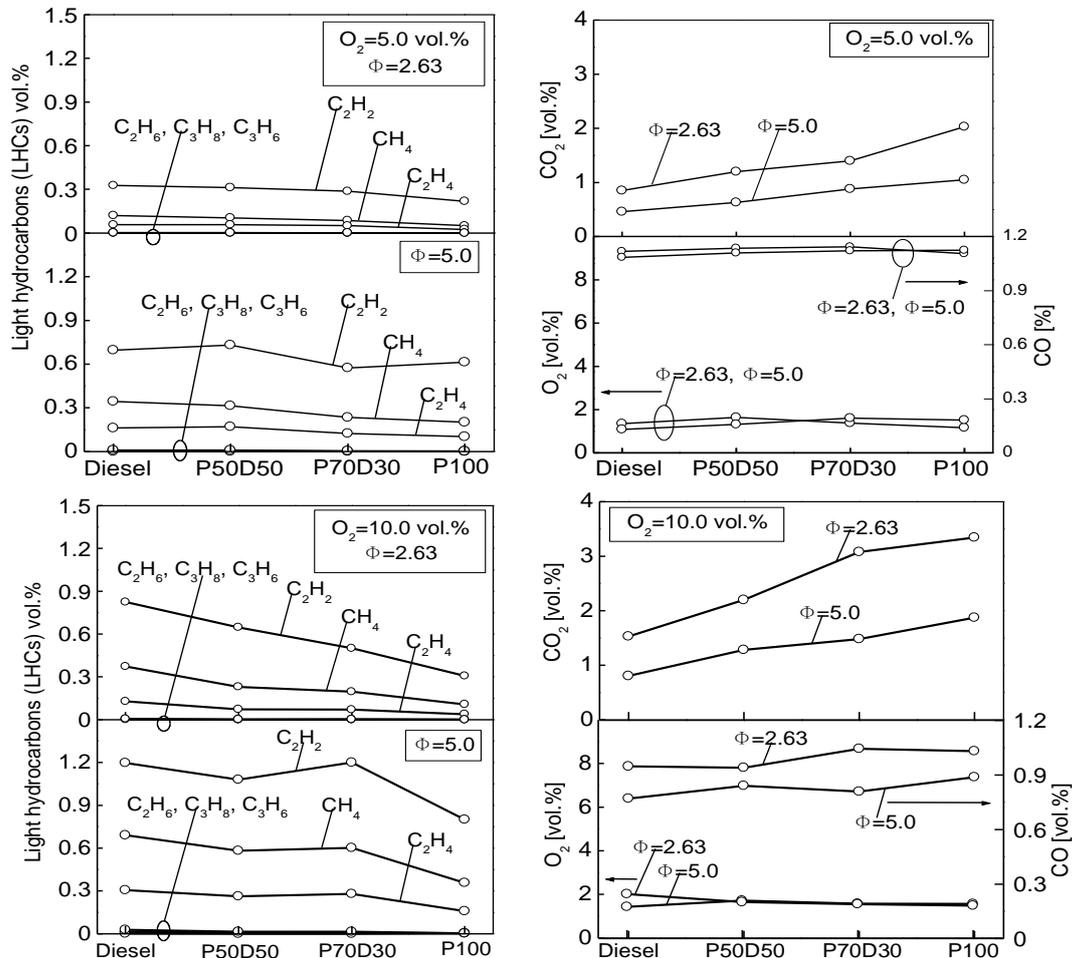


Figure 5 LHCs, CO, CO₂, O₂ production characteristics by increasing the PAO(LFFA) during O₂ = 5.0 vol.% and 10.0 vol.% oxidation.

- [4] S. Eiadtrong, K. Maliwan, G. Prateepchaikul, T. Kattiyawan, P. Thephsorn and T. Leevijit, Preparation, important fuel properties, and comparative use of un-preheated palm Fatty acid distillate-diesel blends in a single cylinder diesel engine, *Renewable Energy*, Volume 134, April 2019, pp.1089-1098.
- [5] D.R. Lide, Miscible with ethanol, ether, acetone, benzene, chloroform, carbon tetrachloride, CRC Handbook of Chemistry and Physics 86TH Edition 2005-2006. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2005, pp. 3-406.
- [6] A. K. Singh, S. D. Fernando and R. Hernandez, Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication, *Energy & Fuels* 2007, 21, pp.1161-1164.
- [7] G. Chen, R. Shan, J. Shi and B. Yan, B Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts, *Bioresource Technology* 171, 2014, pp.428-432.
- [8] M. Maghami, S.M. Sadrameli and B. Ghobadian, Production of biodiesel from fishmeal plant waste oil using ultrasonic and conventional methods, *Applied Thermal Engineering*, 75, 2015, pp.575-579.
- [9] F. Bachmaier, K. H. Eberius and T. Just, The Formation of Nitric Oxide and the Detection of HCN in Premixed Hydrocarbon-Air Flames at 1 Atmosphere, *Combustion Science and Technology*, Volume 7, Issue 2, 1 April 1973, pp. 77-84.
- [10] Y. Kidoguchi, K. Miwa and A. Mohammadi, Reduction Mechanism of NO_x in Rich and High Turbulence Diesel Combustion, *COMODIA2001*, Vol.5, No.1, pp.108-114.
- [11] Y. Kidoguchi, K. Miwa and H. Noge, DeNO_x mechanism caused by thermal cracking hydrocarbons in the stratified rich zone during diesel combustion, *International Journal of Engine Research*, Volume: 6, Issue Number: 6, pp.547-556.
- [12] P. Dagaut, J. Luche and M. Cathonnet, Experimental and kinetic modeling of the reduction of NO by propene at 1 atm, *Combustion and Flame*, Vol.121, Issue 4, (2000), pp.651-661.
- [13] P. Dagaut, F. Lecomte, S. Chevailler and M. Cathonnet, The reduction of NO by ethylene in a jet-stirred reactor at 1 atm: experimental and kinetic modeling, *Combustion and Flame*, Vol.119, Issue 4, (1999), pp.494-504.
- [14] P. Glarborg, M. U. Alzueta, K. Dam-Johansen, and J. A. Miller, Kinetic Modeling of Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in a Flow Reactor, *Combustion and Flame*, Vol.115, Issues 1-2, (1998), pp.1-27.
- [15] A. Frassoldati, T. Faravelli and E. Ranzi, Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons at high temperature, *Combustion and Flame* 135 (2003) pp.97-112.

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 0件）

1. 著者名 Noge Hirofumi, Ueno Yoshie, Kadir Hasannuddin Abdul, Yahya Wira Jazair	4. 巻 224
2. 論文標題 Utilization of palm acid oil for a diffusion combustion burner as fuel and nitrogen oxides reduction by the thermally decomposed hydrocarbons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Energy	6. 最初と最後の頁 1-13 (120173)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.energy.2021.120173	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 野毛 宏文, 藤木 勇成, 上野 義栄, Wira Jazair Yahya
2. 発表標題 流通反応管内でのパーム酸油 - 軽油混合燃料によるNO還元に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会年次大会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤木勇成, 野毛宏文
2. 発表標題 流通反応管内でのパーム酸油 軽油混合燃料によるNO還元反応に関する研究
3. 学会等名 第三ブロック専攻科研究フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佛生 智哉, 野毛 宏文
2. 発表標題 パーム酸油-軽油混合燃料によるNOx還元
3. 学会等名 日本機械学会 関西学生会 学生員卒業研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirofumi NOGE, Wira Jazair YAHYA, Yoshie UENO
2. 発表標題 COMBUSTION AND EMISSIONS CHARACTERISTICS OF PALM ACID OIL-DIESEL MIXED FUEL AND IMPROVEMENT ON ITS LOW TEMPERATURE FLUIDITY
3. 学会等名 7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野毛 宏文, 上野 義栄, Wira Jazair Yahya
2. 発表標題 パーム酸油-軽油乳化燃料と拡散燃焼バーナーによるNOx低減特性
3. 学会等名 日本機械学会年次大会2018
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 A. Nzihou and P. Stehlik	4. 発行年 2018年
2. 出版社 IMT Mines Albi	5. 総ページ数 973
3. 書名 The 7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (Waste Eng2018) PROCEEDINGS	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	上野 義栄 (Ueno Yoshie)	京都府中小企業技術センター・応用技術課・主任研究員	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	ジャザール ヤハヤ ウィラ (Jazair Yahya Wira)	マレーシア日本国際工科院・Vehicle System Engineering・Associate professor	
研究協力者	アブドゥル カディル ハサンヌディン (Abdul Kadir Hasannuddin)	マラ工科大学・Faculty of Mechanical Engineering・Senior Lecturer	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
マレーシア	マレーシア日本国際工科院 (MJIT)			
マレーシア	Universiti Teknologi MARA (UiTM) Johor			