

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560214
 研究課題名（和文） 超音波ソノケミストリー効果を利用するバイオディーゼル燃料の高効率合成および応用
 研究課題名（英文） Highly Efficient Synthesis of BDF by Using Ultrasonic Sonochemistry Effect and its Application
 研究代表者
 十朱 寧 (TOAKE YASUSI)
 静岡理科大学・理工学部・准教授
 研究者番号：60288404

研究成果の概要：

本研究は、超音波 BDF 合成においてより効率の良い合成法を実現するため、2 年間の研究を通じて下記の研究成果を得ることができた。

合成実験では、まず、超音波ソノケミストリー効果による BDF 合成への影響を明らかにした。続いて、同合成法を多種類の植物油への適用実験結果から本方法の妥当性を確認できた。さらに、量産化に備える流通型超音波 BDF 合成実験や水洗い作業の必要がなく、固体塩基触媒を利用する超音波 BDF 合成法を樹立させた。

BDF 品質測定実験では、合成された BDF の物性値（粘度、比重、表面張力、流動点など）測定を行った。また、脂肪酸メチルエステルの分子式から BDF 燃料理論発熱量の計算法を確立させた。

小型エンジンを用いる BDF の燃焼実験では、軽油より BDF を使う場合、排気ガスの黒煙濃度が低くなるものの、NOx 濃度が高くなったことがわかり、適切な噴射時期の調整により、最適な BDF 利用が可能であることが判明した。一方、噴射実験の結果から、BDF の噴射角度が軽油に比べてより小さいことが確認された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：超音波ソノケミストリー効果，BDF，植物油，合成，エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

超音波を利用する BDF の合成法を提案してきた。一連の実験の結果、従来法に比べて超音波を利用する合成法では、BDF の合成時間が短縮されたことが確認できた。また、超音

波利用の BDF は、燃料としての可能性が検証された。

しかし、以下の課題は依存として残っている。まず、超音波利用時、BDF 合成のメカニズムは従来とどう変わるかまだ未明である。

続いて、BDF は酸素を含有する燃料で、軽油の利用を前提として設計・製造されたディーゼル車に適用する際に生じて燃焼の特性はあまり報告されていない。さらに、BDF は原料が多種類なので、合成された BDF 品質のばらつきが多いと思われ、BDF 物性値のデータベースの構築が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、いままでの研究成果をふまえ、植物油から BDF を合成するプロセスの効率化、そして、近い将来燃料としての BDF の普及を研究目的に、2年間の研究を通じて下記の目標を目指すものである。

まず、超音波による BDF 合成メカニズムを解明するとともに、最適な BDF 合成条件を見出す。続いて、多種多様な植物油へ本合成法を適用し、合成された BDF の物性値を測定することによって、BDF の燃料としての品質基準を設ける。最後に含酸素燃料としての BDF の噴霧特性について解析するとともに、BDF を実際のディーゼルエンジンに適用しエンジン性能実験を行う。

3. 研究の方法

(1)可視化実験と異なる混合比条件化の合成

超音波利用の BDF 合成を観察できる可視化装置を考案・試作し、その装置によって超音波利用 BDF 合成プロセスの可視化実験を行った。また、安定的な BDF 合成を可能とするため、合成反応に原料として使用する植物油とメタノールの混合比植物油対エタノールの混合比 (5:1, 5:2, 5:3, 5:5, 1:2, 1:3, 1:5) を変えながら、合成実験を実施した。さらに、オリーブオイル、コーン油、ゴマ油、パームオイルなどについて BDF 合成実験を実施した。

(2)流通型超音波 BDF 合成法および固体塩基触媒超音波 BDF 合成法の提案・検証

図 1 に本研究が考案した流通型超音波 BDF 合成システムである。超音波反応槽内の

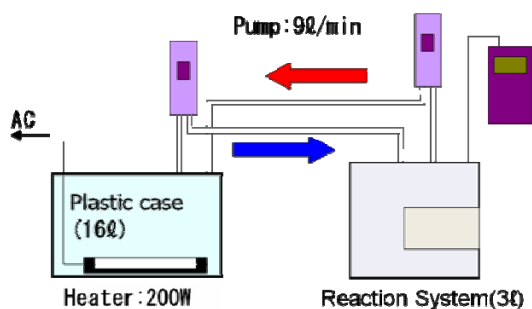


Fig.1 All-round ultrasonic BDF synthesis system set-up

場合、液体の分量を多くすると、超音波による反応の効果が薄れてしまう。そこで、流量との間で液体を循環できるようにした流通型 BDF 合成装置を製作した。また、プラス 9ℓ/min のポンプ 2 台を使用して、別の容器チック容器内では液温が低下してしまうため、上蓋はもちろんのこと、ヒーターを使用することで液温を上昇させた。これにより、超音波反応槽内の液体の分量を減らすことができる。反応効率を上げることができるようになり、一度に大量の BDF を合成することができる。

一方、液体アルカリ触媒法を使用して BDF 合成が行ってきたが、液体アルカリ性触媒での合成の欠点として、精製時のアルカリ性触媒の除去が必要である。また、原料油脂中の遊離脂肪酸とアルカリ触媒が反応することでアルカリ石鹸を生成してしまう。対する固体塩基触媒は、油脂に溶けないため精製の簡便化が図ることができる。そこで、今回使用する固体塩基触媒 (水酸化カルシウム、宇部マテリアルズ株式会社が提供) について、組織観察および成分分析を行ったうえ、超音波 BDF 合成実験を実施した。

図 2 に本実験に使う固体塩基触媒 (CaO) の成分分析結果である。本固体塩基触媒の主成分は Ca であることがわかった。

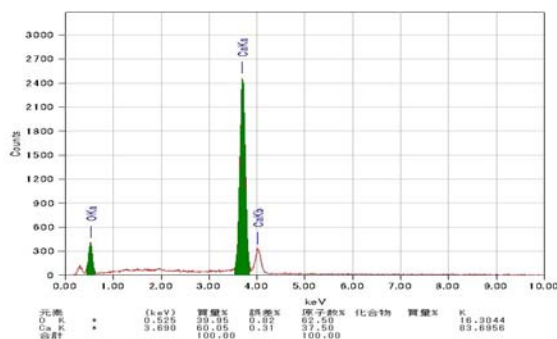


Fig.2 Component analysis results

(3)物性値測定

物性値の測定では、主に粘度、比重、表面張力、流動点などを測定した。一方、発熱量は、 $H_f = 34000c + 117500(h - o/8)$ の式をもとに、BDF の主成分脂肪酸メチルエステルの分子式を使って分子量を計算した後、質量の割合をもとに低発熱量の理論値を計算する。

(4)排気ガス特性

エンジン特性実験では、小型ディーゼルエンジン [ISUZU 4LE2]を使用した。仕様は、

Bore×Stroke=85×96, 圧縮比が18.8です。実験条件は、回転数が1800rpm, 負荷が0, 5.6, 11.2, 16.8kWで、排気ガスのNox, SmokeとCO₂濃度などを測定した。

また、噴射時期による排気ガスへの影響を調べるため、燃料噴射時間を故意にチェンジさせ、排気ガス濃度を測定した。

さらに、BDF の噴霧特性を明らかにするため、機械式燃料噴射装置（噴射圧力 30MPa）を使用して、BDF と軽油の噴霧の様子を撮影し、噴霧角度や噴霧特性などを比較した。

4. 研究成果

(1) 可視化実験と異なる混合比条件化の合成

まず、植物油にナトリウムメトキサイドを注入後の分層の現象を確認できた。超音波を照射すると、2液の境界面で乳化現象が起こり、反応は徐々に発生し始めた。時間が立つにつれ、反応液の温度が上昇しており、反応がより速く進んでいくことが分かった。30分が経過後、反応は一層進み、キャビテーションが活発化し、反応液が飛ばされる様子も観察できた。最後に、反応は一気に進行し、分層していた反応液は1層化することが確認できた。

一方、混合比 1:2, 1:3, 1:5 の比率に関しては、燃料が生成できなかった。理由として、エステル反応は可逆反応で、十分なメタノールがないと、エステル反応が進まなかったことが考えられる。一方、混合比 5:1, 5:2, 5:3, 5:5 の場合はいずれも BDF 合成に成功した。

また、オリーブオイル、コーン油、ゴマ油、パームオイルなどについて BDF 合成実験を実施した結果、いずれも BDF の合成に成功し、本合成法の妥当性を確認した。

(2) 流通型超音波 BDF 合成法および固体塩基触媒超音波 BDF 合成法の提案・検証

流通型超音波 BDF 合成実験および固体塩基触媒超音波 BDF 合成実験を行った結果、F 期待通り、BDF が合成されまして、量産化および効率化につながる成果を得ることができた。現在、流通型の超音波固体塩基触媒 BDF 合成法に関する研究が続いており、これまでの研究成果と比較して、もっとも効率のよい超音波 BDF 合成法の確立が期待できる。

(3) 物性値測定

表 1 に 5 種類の燃料の比重と粘度の測定値を示す。BDF は廃食用油より小さいものの、軽油、灯油、重油に比べて大きかった。

図 3 に測定した表面張力 (26°C) の値を示す。

Table 5 Physical properties of fuels used (T=293.15K)

Fuel	Diesel gas	Kerosene	Heavy oil	BDF	WVO
Type	JIS-2		J=S-1(A)		Waste Vegetable Oil
Specific gravity	0.81	0.78	0.84	0.89	0.93
Viscosity (mm ² /s)	2.47	1.67	2.38	3.50	16.3
Oxygen content	0	0	0	11w%	11w%

合成した BDF は、軽油と比較して表面張力の値が大きくなった。これは、BDF の方が軽油よりも分子間力が大きかったと思われる。

図 4 に、大豆油と大豆油 BDF の流動点の測定結果を示す。大豆油 BDF は流動点が 3°C ほど改善されたことが分かった。

図 5 に、算出した大豆油に含まれている脂

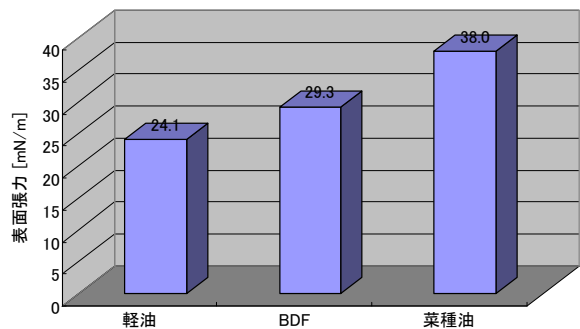


Fig. 3 Surface tension

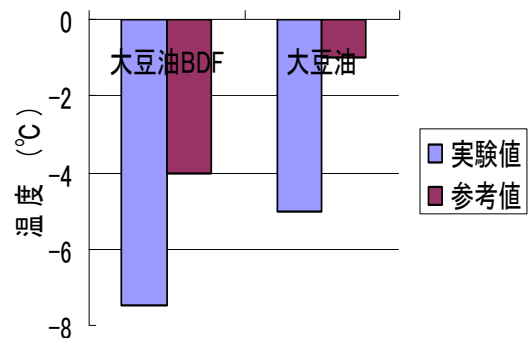


Fig. 4 Flow point

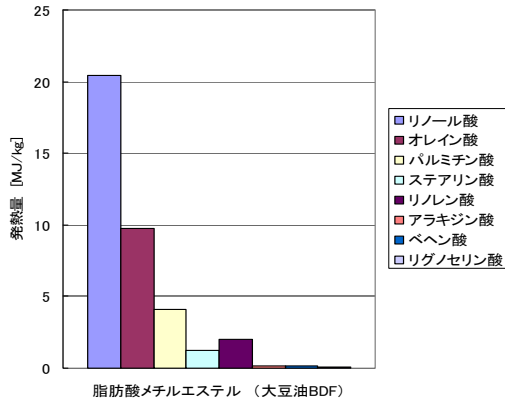


Fig.5 LHV of soyate methyl ester

脂肪酸メチルエステル成分の低発熱量の分布を示す。大豆油は、リノール酸が多く含まれているので、大豆油 BDF の低発熱量に多く寄与することが分かった。上述の各成分の脂肪酸メチルエステル発熱量の和をまとめると、大豆油 BDF の総低発熱量は約 38MJ/kg になる。この値は測定値と比較しても大きな差がなく、この方法をさまざまな植物性油 BDF の低発熱量の計算に適用できると考えられる。

(4) 排気ガス特性

回転数が 1800rpm のときに黒煙濃度および NOx 濃度を図 6 と図 7 に示す。軽油と灯油に比べ、すべての負荷値において、BDF の黒煙濃度が低いことが分かった。これは、BDF には酸素が含まれており、同じ燃焼条件にしても、理論空燃比を超えた酸素の供給ができ、完全燃焼による黒煙の濃度が下がったと考えられる。

一方、酸素が多くなると、燃焼温度が上昇するため、設計値より、多くの NOx が生成することになり、排ガスには NOx の濃度が高くなったことも図 7 から分かる。

市販のディーゼル車は、軽油を使用することを前提に設計されたもので、BDF を直接燃料として使用する場合、最適な燃料噴射時期を探るため、燃料噴射時期をチェンジする際の排気ガス特性を調査した。

図 8 および図 9 には、燃料噴射時期をチェンジする際後の NOx と黒煙の濃度変化を示す。横軸の BTDC 角度は燃料噴射時期を表し、9° のときは設計値に相当する。図 8 では、燃料噴射時期の BTDC が小さくなるにつれて NOx 濃度は低くなった。一方、図 9 の黒煙濃度は、設計値以外の角度では、増大傾向にあることが確認できた。BDF 燃料は、燃料噴射角度を 3° にした場合、Nox 濃度が 1150

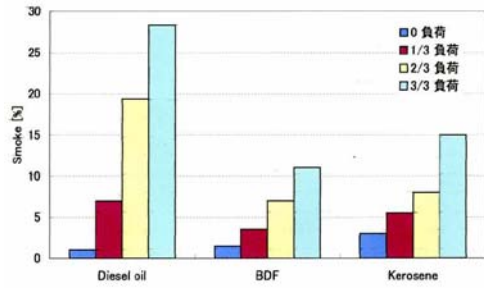


Fig.6 Smoke concentration (1800rpm)

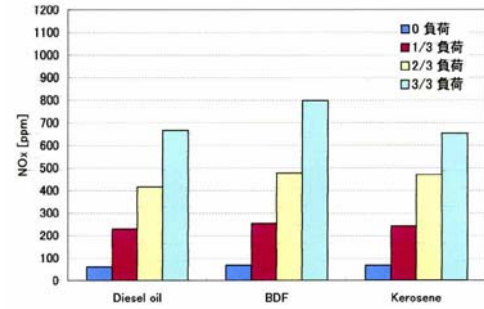


Fig.7 Nox concentration (1800rpm)

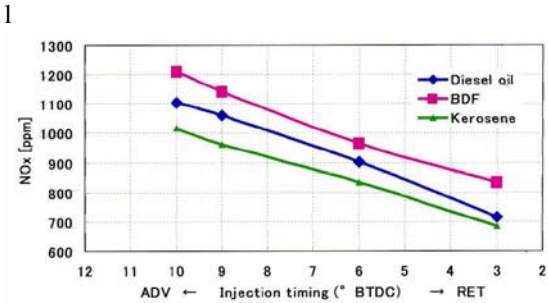


Fig.8 Nox concentration at different injection time

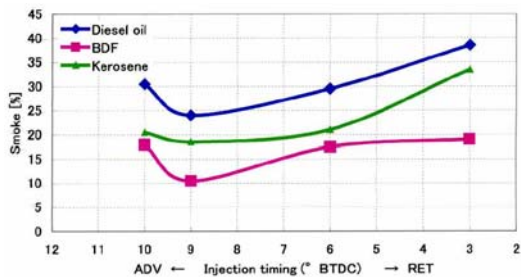
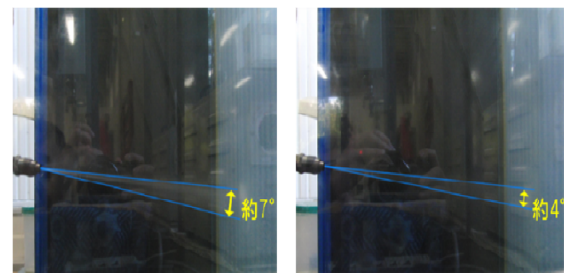


Fig.9 Smoke concentration at different injection time



Diesel oil

BDF

Fig.10 Fuel injection angle comparison

ppm から 880ppm まで減り，黒煙濃度が 10% から 20% まで増えたことが分かった．この結果から，最適な燃料噴射時期を設定することによって，最適な排気条件が得られることが示唆された．

さらに，機械式燃料噴射装置（噴射圧力 30MPa）を使用して，BDF と軽油の噴霧の様子を撮影し，噴霧角度や噴霧特性などを比較した．軽油と BDF の噴霧写真を図 10 に示す．BDF の噴霧角度は約 4°，軽油の噴霧角度は約 7° となり，BDF の噴霧角度は軽油に比べて小さくなった．これは，軽油に比較し，BDF の粘度と表面張力が高いため，噴霧の広がりにも影響を与えたと考えられる．また噴霧の際，霧の色が，BDF は軽油に比べて透明であった．

また，BDF 噴霧解析を行ったところ，適切な粘度，表面張力および蒸気圧などの物性値を与えることが重要であることも確認された．

5. 主な発表論文等

（研究代表者，研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）

① Y. Toake, T. Echizen and T. Tsuchiya, Study on Synthesis of Bio-diesel Fuel and its Application Based on Ultrasonic Sono-chemistry Effect, Proceedings of the 4th International Symposium on Material Cycling Engineering, Vol.1, pp.73-74(2009), not viewed.

② Y. Toake, T. Tsuchiya and M. Wang: Comparative Study on Investing Diesel Engine Exhaust Gas Characteristics by Using Fossil Fuels and Bio-Diesel fuels, Extend Abst. of 6th International Energy Conversion Engineering Conference, No.2008-5696(2008), viewed.

③ Y. Toake and T. Tsuchiya: Alkali-Catalyzed Transesterification of vegetable Oil by Using Sonochemistry Effect, Proceedings of 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, pp781-784(2008), viewed.

④ Y. Toake, T. Tsuchiya and Y. Jiang: Transesterification of Soybean Oil by Using Sonochemistry Effect and its Application, Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2007, No.24E03-09(2007), viewd..

⑤ Y. Toake and T. Tsuchiya: High efficient BDF synthesis by using ultrasonic sonochemistry effect and its application, Proceedings of 5th International Energy Conversion Engineering Conference, No.2007-4806(2007), viewed.

〔学会発表〕（計 6 件）

① 十朱，越前，土屋，Chang，超音波ソノケ

ミストリー効果を利用したバイオディーゼル燃料の高効率合成および応用，第 46 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，V01.2，(2009.5).

② 十朱，越前，土屋，流通型超音波 BDF 合成システムの構築，日本伝熱学会東海支部講演会（2009.2）.

③ 十朱，土屋，蔣勇，超音波ソノケミストリー効果を用いる脂肪酸メチルエステルの合成と応用，第 45 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，B111，pp.27-28（2008.5）.

④ 十朱，超音波ソノケミストリー効果に基づくバイオディーゼル燃料（BDF）の合成および応用，第 113 回電子セラミック・プロセス研究会論文集（2008.3）.

⑤ 十朱，ソノケミストリー効果を用いる脂肪酸メチルエステル（FAME）の合成および応用，第 14 回日本伝熱学会東海支部伝熱コロキウム，No.6（2007）.

⑥ 十朱，土屋，名波，超音波ソノケミストリー効果を利用したバイオディーゼル燃料の高効率合成および応用，第 44 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，V01.2（2007）.

〔その他〕

① 十朱，流通型超音波 BDF 合成法合成および応用，中国科技大学火災科学国家重点実験室にて講演（2009.3）.

② 十朱，High efficient BDF synthesis by using ultrasonic sonochemistry effect and its application, presenting at Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Universiti Teknologi Malaysia (2008.3).

③ 十朱，超音波ソノケミストリー効果を利用したバイオディーゼル燃料の高効率合成および応用，中国清華大学熱能系にて講演（2007.11）.

④ ホームページ

<http://www.sist.ac.jp/me/zhu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

十朱 寧 (TOAKE YASUSHI)

静岡理科大学・理工学部・准教授

研究者番号：60288404

(2) 研究分担者

土屋 高志 (TSUCHIYA TAKASHI)

静岡理科大学・理工学部・准教授

研究者番号：70399012

(3) 連携研究者

なし