

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22656214

研究課題名（和文） 超音波照射下の液中放電を利用した高速バイオディーゼル燃料合成プロセスの開発

研究課題名（英文） Acceleration of biodiesel fuel synthesis using electrical discharge in oil under ultrasonic irradiation

研究代表者

関口 秀俊（SEKIGUCHI HIDETOSHI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50226643

研究成果の概要（和文）：

この研究では、植物油のエステル交換反応によるバイオディーゼル燃料製造プロセスにおいて、液中放電と超音波場を相乗させるという革新的な反応場を導入し、高速・高効率で廃棄物の少ないバイオディーゼル製造プロセスの開発を試みたものである。3年間の研究の結果、超音波照射のみでも反応促進が確認された固体アルカリ触媒を用いた合成法において、アルゴンを液中に導入しながら液中放電を行った場合に、反応速度のさらなる上昇が見られ、液中放電と超音波照射の相乗効果が確認された。これらの結果から、液中放電と超音波場が相乗する反応場は、次世代のバイオディーゼル製造プロセスとなる可能性を秘め、さらにこの場はプラズマを導入した新しい反応場として、プラズマ化学分野の発展や液相反応の広範囲な応用展開につながると考えられた。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of the research is to accelerate biodiesel fuel synthesis using electrical discharge in liquid reactant under ultrasonic irradiation, aiming to novel biodiesel fuel production process having advantages of fast, high-efficient and waste-less. The experiments were carried out with heterogeneous alkali catalysts which are also effective for promoting the reaction rate of biodiesel fuel production. The results showed that the reaction rate was enhanced by the electrical discharge in the reactant with the catalyst and argon injection under ultrasonic irradiation, confirming the synergy effect of the discharge and ultrasound. From the present research, the innovative reaction field generated by the combination of ultrasonic irradiation and electrical discharge in liquid will lead to the next-generation technology on biodiesel fuel production process as well as the development of plasma chemistry and application of liquid phase reactions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	0	2,200,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			0
年度			0
総計	3,200,000	300,000	3,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー生成・変換 バイオディーゼル 液中放電 超音波照射

1. 研究開始当初の背景

温暖化ガス排出を取り巻くエネルギー問題から、非食用植物油を用いたバイオディーゼル燃料(BDF)が注目されている。一般的なBDF製造は、アルカリ触媒を用いたトリグリセリド(植物油)からの脂肪酸メチルエステル(FAME)の生成(エステル交換反応)であるが、原料精製、アルカリ触媒の残存等による生成物の洗浄、プロセスからの廃棄物処理など様々な問題を抱えている。一方、液中放電の研究は、極短高電圧パルス電源の急速な開発に後押しされ、その放電機構の解析や水処理などへの応用研究が進められている。我々は既に、水中放電による過酸化水素の直接製造において放電場への超音波照射が生成効率を向上させること、水中放電を染料汚染水の処理に適用した際、酸化チタン粒子の共存が処理効率を向上させたことを明らかにした。これらのことから、固体触媒の存在下での液中放電と超音波照射を同時に行う新しい反応場では、反応を高速に効率よく進行させると期待される。

2. 研究の目的

ここでは、植物油のエステル交換反応によるバイオディーゼル燃料製造プロセスにおいて、液中放電と超音波場を相乗させるという全く新しい反応場を導入し、高速・高効率で廃棄物の少ないバイオディーゼル製造プロセスの開発を試みるものである。放電や超音波場で生成する活性種群とそれらの超音波場による高速攪拌作用は、反応速度的、物質移動的に反応を飛躍的に促進すると期待される。このため、高速合成だけでなく、触媒量の減少やそれに伴う廃棄物の減少に結びつく。また、ここでは極短パルス放電や間欠超音波照射法の導入により消費電力量を低減させ、エネルギー面からも妥当なプロセスを構築する。

3. 研究の方法

研究は大きく、不均一触媒合成法における超音波照射の実験とこの場に液中放電を導入した実験に分けられる。共に植物油のモデル物質としてトリオレインを使用し、メタノール(CH₃OH)とエステル交換反応させることにより、オレイン酸メチル(FAME)とグリセリンを得た。また、分析は高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いた。

不均一触媒合成法における超音波照射の実験では、内径28mmのガラス反応器に6種類の不均一触媒(ルイス塩基CaO, 同SrO, ルイス酸CuCl, ルイス塩基Ca(OH)₂, ルイス塩基・イオン交換樹脂PA316, ルイス酸・イオン交換樹脂PK218)とトリオレイン、メタノールをモル比1:6で投入し、超音波ホーンを用いて超音波を反応溶液に照射して実験を行

った。反応温度は恒温槽を用い60°Cに固定した。比較のため、攪拌翼による実験も行った。

一方、液中放電と超音波場を相乗させる実験では、Fig.1に示すように、超音波照射と液中放電が同時に行える仕組みとした。液中放電は、パルス高電圧を印加した中空針電極と平板電極の間にメタノールまたはアルゴン(Ar)をバブリングさせ、その間で発生させた。超音波は上部から照射した。そして実験は、触媒のみの場合(C)、放電と触媒の組み合わせ(CD)、超音波照射と触媒の組み合わせ(CU)、そして放電と超音波照射と触媒の組み合わせ(CDU)の、計4条件で行った。また、固体アルカリ触媒には、超音波照射の実験で促進効果のみられた酸化カルシウム(CaO)と水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)を使用した。液中放電と超音波場を相乗させる実験の条件をTable 1に示す。なお、Ar導入の場合、CH₃OHの蒸発を補うために定期的にCH₃OHを追加した。

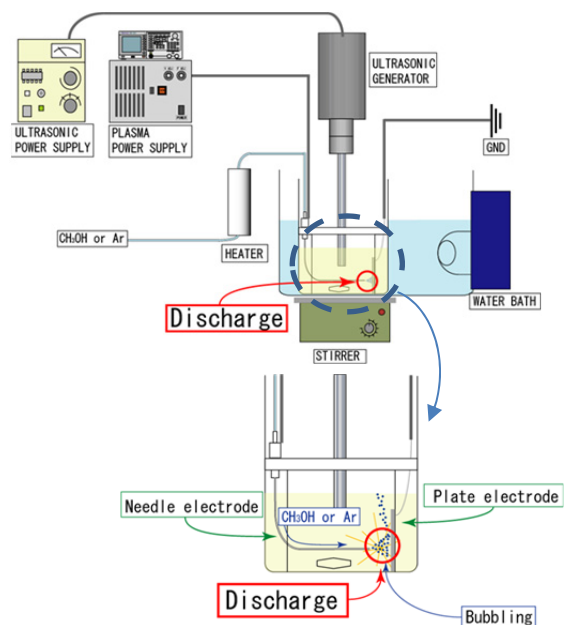


Fig.1 Experimental set-up

Table 1 Experimental conditions

	Methanol	Ar
Bubbling gas	Methanol	Ar
Reaction time [min]	180	180
Temperature [°C]	60±3	60±3
Triolein amount [ml]	30	30
Initial volume of Methanol [ml]	5	15
Catalyst	CaO	CaO, Ca(OH) ₂
Catalyst amount [g]	1.57	1.57
Methanol flow rate [ml(liquid)/min]	12	-
Added volume of Methanol [ml]	-	5(15,45,75,105,135,165min) 10(30,60,90,120,150min)
Applied voltage [kV]	2.96~4.8	2.88~4.48
Positive-negative high voltage pulse [μs]	20	20

4. 研究成果

(1) 超音波照射の効果

Fig.2 に CaO を触媒として超音波照射および攪拌翼を用いた時の、FAME の収率の経時変化を示す。これより、超音波照射は、特に反応初期において FAME の生成速度を高めていることがわかる。このような促進効果は、大小があるものの、PK218 を除く他の触媒でも観察された。また反応速度が促進され高い転化率を得た CaO, SrO, Ca(OH)₂ では、超音波照射や攪拌翼のどちらの場合も、収率が約 0.2 を越えるあたりから急激に反応速度が大きくなった。

反応促進の効果の要因を調べるため、反応直後の溶液を顕微鏡で観察した。その結果を Fig.3 に示す。図より、超音波照射や攪拌翼のどちらの場合でも、CH₃OH の液滴がトリオレインや FAME からなる油層に分散している様子が確認される。さらに触媒は液滴表面に付着しており、従って、この CH₃OH 相とトリオレイン相と触媒が共存する点で反応が進行すると推測される。観察結果を比較すると、超音波照射の場合、CH₃OH 液滴は、攪拌翼の場合に比べて細かい。また、どの触媒を用いた場合でも、このような液滴の微細化の状況に変化はなかった。さらに、攪拌翼を用いた場合は、写真のように反応初期では径の大きい液滴のみが観察されたが、約 120 分後の収率約 0.2 付近の溶液では、超音波照射と同程度の液滴径となる事も観察された。

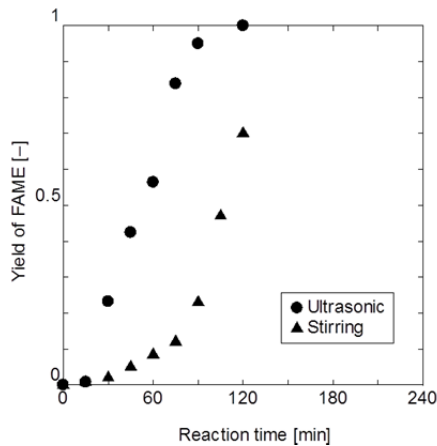


Fig.2 Timewise variation of FAME yield with CaO

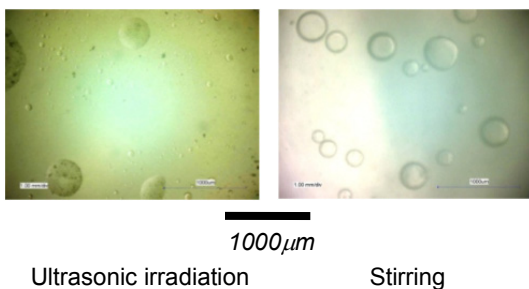


Fig.3 Micrographs of reactant with CaO after 30 min

写真より CH₃OH 液滴の径を測り、球と仮定して反応物の単位体積あたりの液滴表面積の時間変化を Fig.4 に示す。超音波を用いた時の単位体積あたりの表面積は、攪拌翼を用いた時の数倍大きい事がわかる。一方、攪拌翼の場合でも 120 分後は、同様な表面積の値となっている。これは、反応により生成されるジオレイン、モノオレインが乳化剤の働きを持っているために、CH₃OH がトリオレイン中で分散しやすくなったためと考えられる。Fig.2 と比較すると、攪拌翼を用いた場合は 120 分前後で反応速度が急激に高まっており、30 分前後の超音波の転化率変化の傾きと同程度であることから、反応速度の上昇は混合の手法ではなく、液滴の表面積が影響すると考えられる。

以上の結果から、超音波照射による FAME 合成の反応促進効果は、特に反応初期において、トリオレイン中に存在する CH₃OH 液滴の微細化が要因と考えられた。

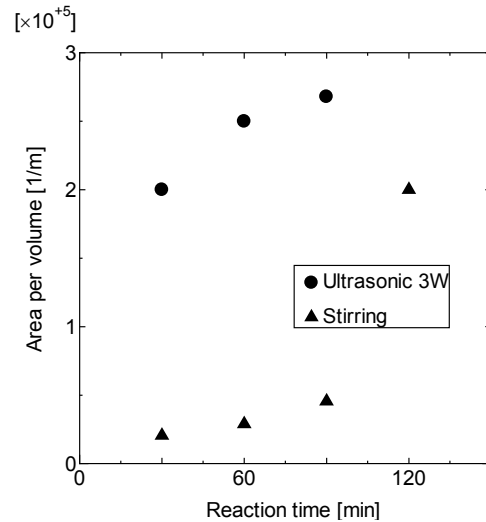


Fig.4 Timewise variation of methanol droplet surface area per volume with CaO and ultrasonic irradiation

(2) 液中放電と超音波場を相乗効果

超音波照射場に液中放電を導入した実験において、CH₃OH をバブリングさせたときの FAME の収率の変化を Fig.5 に示す。これより触媒のみ(C)と放電を導入した場合(CD)を比べると、CD の方が反応速度が大きく、放電による促進効果が確認された。また、CD と超音波照射を行った場合(CU)下を比べると、CD の方が反応速度が小さく、超音波の促進効果より放電の効果の方が小さいといえる。そして、超音波照射場に放電を導入した場合(CDU)と CU とを比較すると、CDU の方が反応速度が小さくなっており、すなわち、放電と超音波の相乗効果は見られなかった。

より放電が安定する Ar をバブリングした実験において、触媒に CaO を使用した結果を

Fig.6 に示す。なお、この実験では、上記の CH_3OH 導入の実験とメタノール添加量が異なるため、結果を単純比較できない。図より C と CU を比べると、CU の方が反応速度が大きく、 CH_3OH 導入の場合と同様に、放電による効果が確認された。

また、CD と CU を比べると、CD の方が反応速度が小さく、これも CH_3OH バブリングの場合と同様に、超音波の効果より放電の効果の方が小さい。そして CDU の結果は、CU や CD よりも反応速度が大きく、すなわち放電と超音波の協奏効果が見られたといえる。

同様な実験を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いて行った結果を Fig.7 に示す。超音波照射の実験などから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた場合には、 CaO と反応機構が異なり反応速度も低下することがわかっていて、この結果からも全体的に反応速度が低くなっていることがわかる。また、それぞれの結果の比較から、 CaO の場合と同様に放電による効果は確認されたが、超音波と放電の相乗効果はみられなかった。なお、これは、実験において放電が安定しなかったためと推測され、 CH_3OH 導入の実験結果も考慮すると、放電の安定化が相乗効果を得る要因の一つと考えられた。

放電が反応に与えた影響には、触媒表面の被毒の除去、液滴を小さくすることによる混合の促進、局所的な温度の上昇による反応の促進などが考えられる。これらの効果と超音波による高速混合や液滴微細化の効果が相乗して、反応速度の促進につながったと推測される。Fig.8 には、まとめとして各実験条件において得られた最大収率の比較を示した。

以上の得られた結果を踏まえると、液中放電と超音波場が相乗する反応場は、高速・高効率で廃棄物の少ない次世代のバイオディーゼル製造プロセスとなる可能性があると共に、この反応場はプラズマを導入した革新的な反応場として、プラズマ化学分野の発展や液相反応の広範囲な応用展開につながると結論できる。

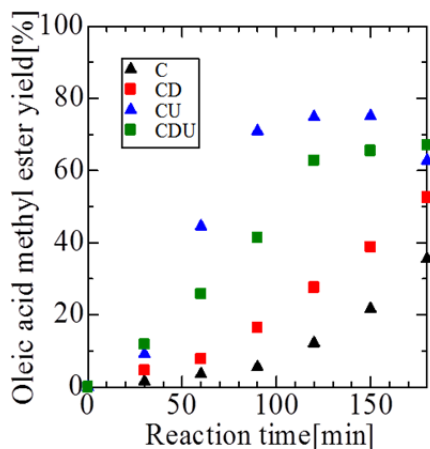


Fig.5 Timewise variation of FAME yield with CaO and CH_3OH bubbling

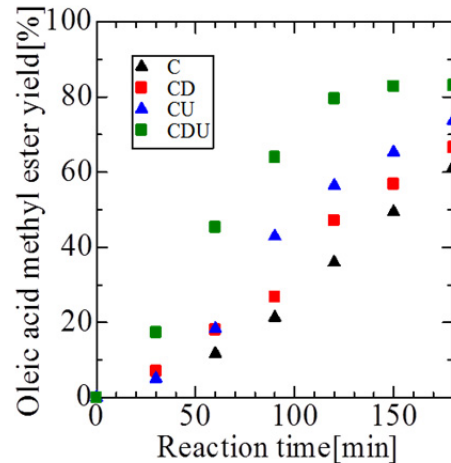


Fig.6 Timewise variation of FAME yield with CaO and Ar bubbling

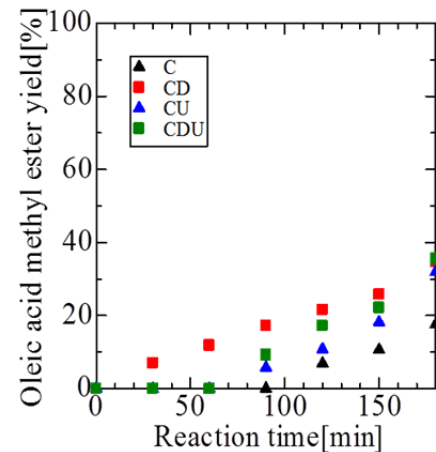


Fig.7 Timewise variation of FAME yield with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Ar bubbling

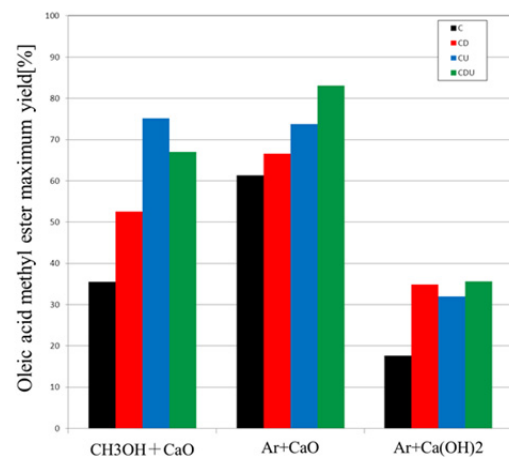


Fig.8 Comparison of maximum FAME yield at different experimental conditions

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)

[学会発表] (計2件)

- ① 関口 秀俊, 小玉 聡, 前田 真宏, “不均一触媒法バイオディーゼル合成における超音波照射による反応促進とその機構”, 化学工学会第44回秋季大会, 2012.9.21, 東北大学.
- ② T. Nagasawa, S. Kodama and H. Sekiguchi, “Enhancement of bio-diesel production using electrical discharge in liquid with heterogeneous catalyst”, 21st International Symposium on Plasma Chemistry, 2013.8 Cairns, Australia (Accepted).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関口 秀俊 (SEKIGUCHI HIDETOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50226643