



ナノ粉砕とバイオディーゼルの製造用固体塩基触媒の開発に関する研究

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2017-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: パンジャイタン, フリスダリンブン メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009196

氏名	Panjaitan Frisda Rimbun		
学位論文題目	Study on Nano-grinding and Development of Solid Base Catalyst for Biodiesel Production (ナノ粉碎とバイオディーゼル製造用固体塩基触媒の開発に関する研究)		
論文審査委員	主査	准教授	山中 真也
		教授	中野 英之
		准教授	藤本 敏行

論文内容の要旨

インドネシアでは、年3,000万トンもの生産量を有するパームオイルと、その関連製品の製造が一大産業となっている。パームオイルとメタノールのエステル交換反応により生成するバイオディーゼルは、その関連製品のひとつとしてだけでなく、軽油代替のバイオ燃料として注目を集めている。バイオディーゼルの製造は、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の均一触媒を用いる方法が主流となっている。常圧、メタノール還流下程度（65℃）の温和な条件においても、短時間（数分から数十分）の反応でバイオディーゼルの生成できるからである。反面、使用した均一触媒由来の廃液処理が課題となっている。強力な固体塩基である酸化カルシウムは、この課題を解決する可能性のある不均一触媒として、2000年以降精力的に研究が進められている。しかし、固体であるため反応の活性点となる固-液界面積の増加、すなわち酸化カルシウム微粒子の比表面積向上が必要となる。他方、北海道では年40万トン以上のホタテ貝が水揚げされ、その重量の約半分を占める貝殻（主成分：炭酸カルシウム）の有効利用が課題となっている。

このような背景から本研究では、ホタテ貝殻を焼成した酸化カルシウムのナノ粉碎により、高い比表面積を有し、かつ表面の結晶構造を制御したナノ粒子触媒を開発するとともに、そのバイオディーゼル生成能について評価した。本論文は5章で構成されている。第1章は序論であり、既往の研究を概説し、本研究の位置づけと目的を示した。第2章では、メタノールを粉碎助剤としたナノ粉碎により、比表面積と表面化学組成を制御したナノ酸化カルシウム触媒を作製し、比表面積、および結晶構造がバイオディーゼル生成反応に及ぼす影響を検討した。比表面積の重要性を指摘し、エステル交換反応においてはカルシウムジグリセリドが活性種であり、酸化カルシウム等からカルシウムジグリセリドへ生成する速度が触媒反応を律速段階であることを明らかにした。ナノ粉碎により触媒表面に生成する活性なヒドロキシ基が、カルシウムジグリセリドの生成と、バイオディーゼル生成反応の支配因子であることを提案した。第3章と4章では、メタノール等の各種アルコールを粉碎助剤に用いて、酸化カルシウム粒子のナノ粉碎機構を検討し、原料油の性状とバイオディーゼル生成率の関係について調べた。第5章は本研究の結論であり、得られた知見を総括した。さらに、本研究で提案した固体塩基ナノ触媒をインドネシアでの新たなバイオディーゼル製造法として提案するために、本研究の有用性や課題を

述べた。

ABSTRACT

It is possible with one of the catalysts as presented in this thesis to possess simultaneously high specific surface area and effectively active phases on its surfaces, and further highlighted that nano-grinding method is effectively for developing base catalysts with high specific surface area and active phases on its surfaces in the same time. Improving in structural and chemical intrinsic in solid base catalysts is the key issue for the high rates of heterogeneous catalysts.

This thesis consists of the following 5 chapters. Chapter 1 is an introduction, where background of the present study and a summary of the previous studies are described to clarify the current problems. Based on such clarification, the objectives of the present study were specified.

In chapter 2, the effect of combination of different active phases on the surface catalyst and high SSA of the ground CaO catalyst on the initial stage of methanolysis of soybean oil was reported. It was found that the active phases could modify the basicity strength of the catalysts either stronger or weaker. The results show by combining high SSA and effective active phase on catalyst the ground CaO surface resulted low mass transfer limitations in the initial stage of reaction. This was indicated by formation of calcium diglyceroxide in very short time in the beginning of reaction. The calcium diglyceroxide play important role in the methanolysis reaction in term of creating miscible of oil and methanol and its function as very active catalyst in producing the esters.

In chapter 3 and 4, specific surface area (SSA) of CaO catalyst developed by dry nano-grinding method assisted with methanol, ethanol, 2-propanol and 1-butanol. The results show, dry nano-grinding with alcohols-assisted successfully in enhancing specific surface area and also developing calcium alkoxides, calcium oxide and calcium hydroxide as active phases on surface of the catalysts. The effect of alcohols on generating specific surface area in the order 1-butanol > 2-propanol > ethanol > methanol. The grinding mechanism occurred *via* attrition with improved flowability by surface species shielding, which formed by adsorption of alcohols on surfaces during the dry nano-grinding. Readily adsorbed of alcohol vapor on ground surfaces and stepwise addition method are the main key on generating high SSA of CaO. The surface species on the CaO surfaces increased the basicity of CaO catalyst and also developed hydrophobic and hydrophilic sites on CaO surfaces. The CaO catalysts were found to be effective in catalyzing the transesterification of waste cooking oil, with the optimal catalyst producing a 95.0 % ester yield after 20 mins of reaction. The activity of the catalysts was not affected by 9.99 % of FFA and 0.11 wt% of moisture.

Chapter 5 is a summary of the results obtained by the present study.

論文審査結果の要旨

インドネシアでは、年3,000万トンもの生産量を有するパームオイルと、その関連製品の製造が一大産業となっている。関連製品のの一つに、パームオイルとメタノールのエステル交換反応により生成するバイオディーゼルがある。バイオディーゼルは、軽油代替のバイオ燃料として注目を集めており、その

製造は、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の均一触媒を用いる方法が主流となっている。常圧、メタノール還流下程度（65℃）の温和な条件においても、短時間（数分から数十分）の反応でバイオディーゼルを生成できるからである。反面、使用した均一触媒由来の廃液処理が課題となっている。強力な固体塩基である酸化カルシウムは、この課題を解決する可能性のある不均一触媒として、2000年以降精力的に研究が進められている。しかし、固体であるため反応の活性点となる固-液界面積の増加、すなわち酸化カルシウム微粒子の比表面積向上が必要となる。他方、北海道では年40万トン以上のホタテ貝が水揚げされ、その重量の約半分を占める貝殻（主成分：炭酸カルシウム）の有効利用が課題となっている。

このような背景から本論文では、ホタテ貝殻を焼成した酸化カルシウムのナノ粉砕により、高い比表面積を有し、かつ表面の結晶構造を制御したナノ粒子触媒を開発するとともに、そのバイオディーゼル生成能について評価した。本論文は4章および総括で構成されている。第1章は序論であり、既往の研究を概説し、本研究の位置づけと目的を示した。第2章では、メタノールを粉砕助剤としたナノ粉砕により、比表面積と表面化学組成を制御したナノ酸化カルシウム触媒を作製し、比表面積、および結晶構造がバイオディーゼル生成反応に及ぼす影響を検討した。比表面積の重要性を指摘し、エステル交換反応においてはカルシウムジグリセリドが活性種であり、酸化カルシウム等からカルシウムジグリセリドへ生成する速度が触媒反応を律速段階であることを明らかにした。ナノ粉砕により触媒表面に生成する活性なヒドロキシ基が、カルシウムジグリセリドの生成と、バイオディーゼル生成反応の支配因子であることを提案した。第3章と4章では、メタノール等の各種アルコールを粉砕助剤に用いて、酸化カルシウム粒子のナノ粉砕機構、および原料油の性状がバイオディーゼル生成反応に及ぼす影響を検討した。第4章では、前章までで作製した触媒が常温付近の温和な反応条件でも、比較的高い反応速度でバイオディーゼルの生成可能であることを示した。第5章は総括であり、本論文で提案した固体塩基ナノ触媒の本質をまとめるとともに、インドネシアでの新たなバイオディーゼル製造法として提案するために、本論文の有用性や課題を述べた。

以上のように本論文の内容は、粉体工学に関する分野の発展に大きく寄与するものであり、本論文は博士論文としての価値を充分有するものと認める。