

令和元年6月17日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K00601

研究課題名(和文) 開発途上国向けバイオディーゼル燃料製造プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of biodiesel fuel production process for developing countries

研究代表者

はばき 広顕 (Habaki, Hiroaki)

東京工業大学・環境・社会理工学院・助教

研究者番号：00302935

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)：遊離脂肪酸を多く含む非食用植物(ジャトロファ)の圧搾粗油の前処理(エステル化反応)に対して、反応器を多段にすることにより高転化率を達成、かつ必要なアルコール量を格段に削減することが可能であった。また同様にエステル交換反応においても多段反応器を使用することにより高転化率、高収率および必要なアルコール量の削減を達成することが可能であった。

圧搾残渣の熱処理では、化学賦活により得られた活性炭は物理賦活に比較して高い比表面積であった。また調整した活性炭を用いて粗グリセリン(エステル交換反応時の副生成物)に含有される不純物の除去を行い、精製に十分な量の活性炭をプロセス内において作成することが可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遊離脂肪酸のエステル化反応およびグリセリドのエステル交換反応において、一般的な反応器を多段化することにより高転化率および必要なアルコール量の大幅な削減を達成したことに工学的な意義がある。また本研究は非食用植物(ジャトロファ)を原料とした開発途上国向けバイオディーゼル製造技術の開発を目指したものである。上述の一般的な反応器を使用しても高効率な反応を達成し、低価格な原料粗油より高収率による製品製造の可能性を示した。また、廃棄物である圧搾残渣を用いて活性炭を調整しグリセリンの精製に対して適応したが、これら開発途上国においても操業可能な一般的な化学装置による改善を提案したことなどに社会的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：For the pretreatment of crude oil from inedible plant, such as jatropha, to convert free fatty acids to methyl esters by esterification, the multi-staged reactor was effective to attain high conversion and significant reduction of required amount of alcohol. For the following transesterification, the multi-staged reactor was also employed to attain high conversion of glycerides, high yield of methyl esters and reduction of required amount of alcohol. The squeezed residue from jatropha fruit was thermally treated to produce activated carbons. The specific surface area of chemically activated carbon was larger than that of physically one. Then, the removal of impurities in the crude glycerol from transesterification was conducted with the prepared activated carbon. It was found that enough amount of activated carbon could be prepared to treat with the crude glycerol in the process.

研究分野：分離工学

キーワード：バイオ燃料 反応プロセス 分離プロセス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

バイオ燃料はカーボンニュートラルな燃料として世界で注目されている。バイオディーゼル燃料もその一例であり、多くの国において製造が進められているが、様々な課題が残されており、最も重要な課題としてその高製造コストが挙げられる。原料植物油自体が高価であり、また主として食用植物油を原料油として使用することが一般的であるため、食用分野との競合により原料油価格が安定せず、結果として製造コストを大きく圧迫している。さらに多量の圧搾残渣やグリセリン（エステル交換反応における副生成物）の処理なども問題となっている。多くの場合その一部は燃料として使用されるが、余剰の残渣は未処理のまま廃棄されている。これらの種々問題を解決するために、非食用植物からの油を原料とし、副生成物を活用することによるバイオディーゼル製造プロセスの改善を目的とした。非食用植物として多くの国でジャトロファが注目されている。この植物は農業に適さないような土地でも育成可能な植物であるため、インド、中国およびアフリカ諸国やアセアン諸国での大規模なプランテーションが計画されている。これにより新たにバイオディーゼル燃料製造プロセスの建設が多く予定されており、特に開発途上国における開発が進められている。植物油からのバイオディーゼル製造に関しては、様々な植物油を用いた多くの研究が古くからなされている。最近では非食用植物としてジャトロファなどを利用した研究もされている。その多くは「新規植物原料油を用いた反応条件の設定」である。新規原料を適用するため反応条件探索も非常に重要であるが、圧搾残渣などを含む副生成物の活用に関する研究がなされていない。かつ、これらの処理および生成物の活用をバイオディーゼル製造プロセス内において完結させるような研究報告は無く、この点が本研究費で研究を行うことに意義を示すと考える。またバイオディーゼルは製品自体が安価であり、プランテーションが行われている開発途上国現地においても十分に操業できるために、製造プロセスは簡素であり、かつ簡便な操作で行われることを考慮する必要がある。

2. 研究の目的

バイオディーゼル製造プロセスの高効率化が本研究の目的であり、簡便な方法による改善により開発途上国においても適応可能なプロセスの提案を目指した。供給価格が安定していることが期待されている非食用の植物(例:ジャトロファ)を原料として想定し、圧搾より得られる粗油の前処理、およびエステル交換における効率的な操作条件を検討した。また副生成物(圧搾残渣およびグリセリン)の活用によりバイオディーゼル製造プロセスの向上を目指した。

3. 研究の方法

非食用植物であるジャトロファを主としたモデルケースとして研究を行った。以下の3つに課題を分類し、バイオディーゼル燃料製造プロセスの改善に関する研究を行った。

ジャトロファ粗油の前処理

ジャトロファ粗油は様々な不純物を含み、これらがエステル交換反応を抑制し、または燃焼時においてエンジンに悪影響を及ぼす可能性がある。このため粗油に対して、エステル交換反応を阻害するリン脂質の除去、および製品バイオディーゼルの収率を大きく低下させる遊離脂肪酸のエステル化による低減などの検討を行った。

前処理済みジャトロファ油からのバイオディーゼル燃料の製造

エステル交換反応工程ではバイオディーゼル燃料の仕様（水分、グリセリンおよびグリセライド含有量、その他不純物含有量）を満たした製品を効率的に製造するプロセスの検討を行った。これら仕様の中でもトリグリセリド低減が最も困難である。従来法では多量の高純度メタノールを使用して対処していたが、このメタノール量を低減させ、かつ高効率により残留トリグリセリドを低減するエステル交換反応工程を検討した。

圧搾残渣の熱処理による活性炭の製造およびこれを用いた粗グリセリンの精製
廃棄物である圧搾残渣を様々な条件下において熱処理することにより活性炭を製造し、まずこれのキャラクタリゼーションを行った。またエステル交換反応において副生成物として粗グリセリンが得られるが、このグリセリンの精製のため調製した活性炭の活用を検討した。

4. 研究成果

非食用植物の一例としてジャトロファを使用した。この果実を圧搾して得られる粗油には処理すべきいくつかの不純物が含有されるが、特にリン脂質(エステル交換反応阻害)および遊離脂肪酸(エステル交換反応阻害, 製品収率低減, 燃焼効率低下)の簡便な除去方法を検討した。まずリン脂質の除去では、酸を用いて脂溶性リン脂質を水溶性へ変換させ、次いで行われるエステル化反応時においてメタノール相へ溶解され、油相からの除去が可能であった。この酸による脂溶性リン脂質の変換の際、トリグリセリドおよび遊離脂肪酸への直接の影響、またエステル化反応において影響が無く、またエステル交換反応の安定な操作が可能となるように十分に低減された。(発表研究 5)

前処理としての遊離脂肪酸のエステル化処理において、一般的な反応器を用いた多段向流接触による反応システムの検討を行った。エステル化反応は平衡反応であるため、まず不均一系(硫酸を触媒として含むメタノール相および原料油相の 2 液相)における反応平衡定数を実験的に求めた。この平衡定数を元に本システムにおける反応を数値計算により検討した。図 1 に原料中の遊離脂肪酸濃度($x_{FFA,0}$)に対して処理後の遊離脂肪酸の濃度($x_{FFA,N}$)をプロットし、段数による影響を示した。ジャトロファなどの粗油は遊離脂肪酸の含有率が高いことが報告されており(質量分率で 0.14 以上)、1 段の処理では $x_{FFA,0} > 0.1$ となるような原料を用いた場合では十分に低減できないが 2 もしくは 3 段にすることにより複雑な操作を行わずに十分に低減できた。(発表研究 1)

前処理後の原料油をエステル交換反応によりメチルエステルを得る工程において、エステル化反応と同様に一般的な反応器を用いた多段向流接触による反応システムの検討を行った。本検討においても数値計算により反応操作を評価した(反応平衡定数は以前に測定済み)。図 2 に原料油に対するメタノールのモル比($F_{aq,N}/F_{org,0}$)に対してエステル交換反応後の油相中の未反応トリグリセリド濃度($C_{org,TG,N}$)を示し、操作温度および段数による影響を示す。1 段から 2 段にすることにより必要なメタノール量を大きく減らすことが可能であることは以前に示しており 2 段および 3 段における反応を示した。低温(293K)では基準値に低減させることは多段の操作を行っても現実的な操作条件では不能であり、ある程度の高温下における操作が必要であった。313K の場合では 2 段および 3 段による操作で必要なメタノール量が大きく異なり、2 段でも基準値を達成できるものの、3 段において必要なメタノール量の 2 倍以上が必要であった。さらに 333K では 2 段 3 段の操作において大きな差は無かった。しかし未反応のメタノールを回収し再利用をすることを考慮した場合、2 段における未反応メタノール量は 3 段の場合に比較して約 20 倍となり、回収操作がプロセスへ与える負荷も段数を決定する要因となることが分かった。(発表研究 3, 4)

圧搾残渣の熱処理では、ジャトロファ殻を原料とし様々な条件により熱処理を行った。また、活性炭を調整するためリン酸を用いた化学賦活、および物理賦活(水蒸気雰囲気下における賦活)を行い比較した。得られた活性炭の収率は低温範囲では両賦活方法による違いは無かったが、高温範囲では化学賦活の場合の収率が高かった。リン酸により低分子成分の重合反応が進み、固定化された炭素が増えたためである。また本条件では、物理賦活に対して化学賦活により得られた活性炭は高い比表面積であった。この活性炭を用いてエステル交換反応において副生成物として得られるグリセリンの精製を検討した。このグリセリン精製における原料は金属触媒(エステル交換反応において使用された触媒)を除去した後の状態を想定し、不純物としてメタノールおよびモノグリセリド(モノオレイン)とした。グリセリン相中のこれら不純物の吸着平衡を測定し、それぞれ吸着等温線を得た(図 3, 線は各条件における Langmuir 等温線)。いずれの不純物も吸着し除去可能であった。飽和吸着量は比表面積の増加と共に増加し、化学賦活により得られた活性炭による飽和吸着量が高かった。プロセス内における活性炭の使用を想定し、グリセリンに含まれる不純物の含有量、および全ての圧搾残渣を熱処理した場合に得られる活性炭が処理可能な不純物の量を比較し、調製した活性炭により副生成物として得られるグリセリンの数十倍の量を処理することが可能であった。このため熱処理に供する圧搾残渣の適切な量を検討することが必要であった。(発表研究 2)

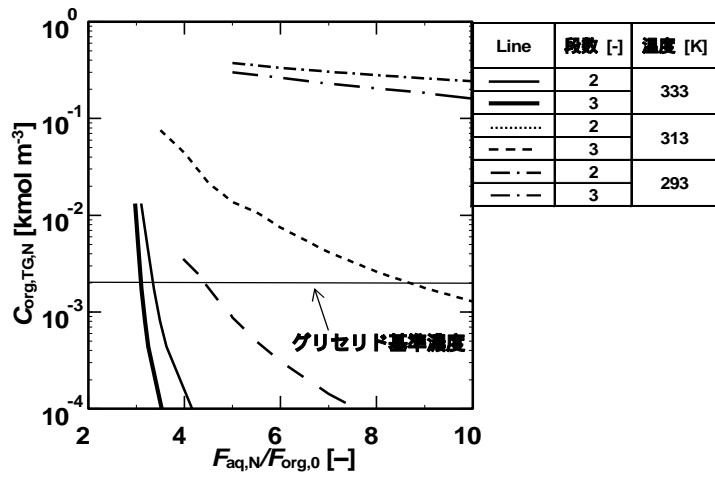
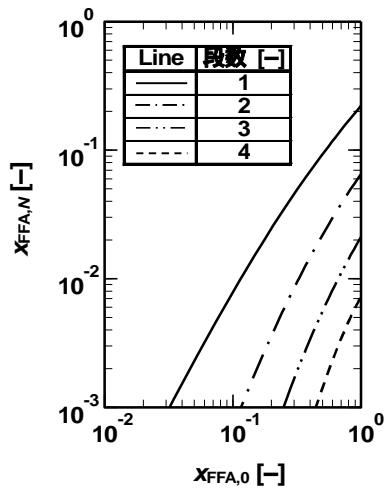


図1 エステル化反応後における遊離脂肪酸の濃度

図2 エステル交換反応処理後における製品中のグリセリド濃度

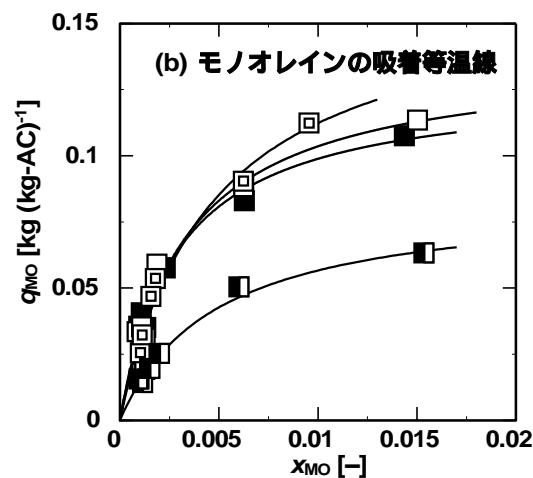
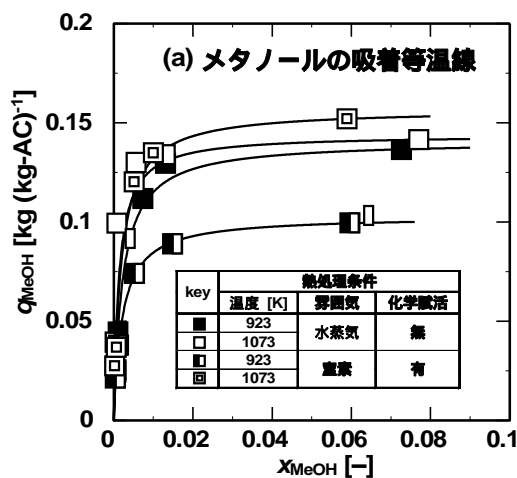


図3 ジャトロファ殻活性炭を使用した吸着等温線 (a) メタノール (b) モノオレイン

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

1. [Hiroaki Habaki](#), Tomoki Hayashi, [Ryuichi Egashira](#), “Deacidification process of crude inedible plant oil by esterification for biodiesel production”, Journal of Environmental Chemical Engineering **6** 3054-3060 2018 (査読有り)

2. [Hiroaki Habaki](#), Tomoki Hayashi, Patima Sinthupinyo, [Ryuichi Egashira](#), “Separation of Methanol and Monoolein by Activated Carbon Prepared from Jatropha Shell for Purifying Glycerol during Biodiesel Production”, Journal of Environmental Chemical Engineering **7** 2019 in print (査読有り)

〔学会発表〕(計 3件)

3. [Hiroaki Habaki](#), [Ryuichi Egashira](#), “Effective Transesterification of Model Plant Oil by Countercurrent Multistage Reactor”, Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, Melbourne 2015

4. [Hiroaki Habaki](#), Zhuoheng. Shi, [Ryuichi Egashira](#), “Methanol Recovery Process for Biodiesel Fuel Production from Inedible Oils”, The 23rd Regional Symposium on Chemical Engineering, Vung Tau City, 2016

5. 李卓恒, 鍾広顕, 江頭竜一, “バイオディーゼル原料油からの遊離脂肪酸およびリン脂質の同時除去”, 化学工学会第50秋季大会, 2018

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:

発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：江頭 竜一
ローマ字氏名：Egashira Ryuichi
所属研究機関名：東京工業大学
部局名：環境・社会理工学院
職名：准教授
研究者番号（8桁）：90213529

(2)研究協力者

研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。