

平成21年6月15日現在

研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2006～2008
課題番号：18360438
研究課題名(和文) 軽油代替燃料への利用拡大を目的とした廃食用油の相平衡の把握と品質向上技術の評価
研究課題名(英文) Understanding of phase equilibria of waste cooking oils and evaluation of upgrading technology toward exploiting new feedstocks for biodiesel fuel
研究代表者 倉持 秀敏 (KURAMOCHI HIDETOSHI) 独立行政法人国立環境研究所・循環型社会・廃棄物研究センター・主任研究員 研究者番号：50353537

研究成果の概要：廃食用油に由来する未利用な低品質廃油脂類の性状を把握し、それらの前処理やバイオディーゼル燃料(BDF)合成を行うために必要な相平衡を実測し、有用な相平衡推算法を提示した。また、性状に適した前処理方法を提案し、原料の品質を向上させることができることを示した。さらに、未利用な廃油脂類に本研究の前処理法を適用してBDF合成を行い、燃料規格をほぼ満足できる高品質なBDFが得られることも確認した。一方、前処理で用いた有機溶媒をBDF合成系に添加すると超高速にBDFを合成できることも示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2007年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：リサイクル技術、相平衡、分離精製、バイオディーゼル、廃油脂類

1. 研究開始当初の背景

近年、温暖化防止やエネルギー安定保証などの対策から、植物油をメチルエステル化して得られる軽油代替燃料(バイオディーゼル燃料、以下BDF)が生産され、EU諸国や米国において年間数十万kLオーダーで利用されている。日本においては、約0.2万kLのBDFが生産されているものの、その生産量はドイツの約1/500しかないのが現状である。日本では、BDF製造技術は廃食用油を用いていることから、温暖化対策だけに止まらず、廃棄物対策もしくは資源循環技術であると言え

る。仮に、廃食用油の全てがBDFに変換できれば、約50万トンの軽油代替燃料が提供可能で、約125万トンの二酸化炭素削減効果が期待できる。廃食用油のBDF化では、どんな廃食用油でも適用できるわけではなく、現状では限られた組成、つまり、比較的良質な廃食用油しか原料として利用できない。劣化した廃食用油系原料の性状を把握し、適切な前処理技術(精製技術等)にて品質を向上できれば、廃食用油系原料のBDFへの利用拡大が一気に進むものと予想される。前処理技術を検討するには、ある温度・圧力における構成

成分の相間（例えば、液相-液相間や液相-固相間）の分配性、つまり、相平衡が必要となる。しかし、不純物を含めた廃食用油等の原料に関する相平衡データはほとんどないのが現状である。また、未利用な低品質な廃棄物系原料に、前処理と BDF 合成を行い、得られた BDF の品質までを研究報告した例もほとんどない。それゆえ、未利用な原料を燃料化することは困難である。

2. 研究の目的

適切な分離精製技術を用いて既存のバイオディーゼル燃料（BDF）製造ラインに適用できる廃食用油系原料の品質範囲を拡大するため、本研究では、まず、劣化度の様々な廃食用油系原料の燃料成分、BDF 化反応阻害物質、劣化に由来する環境汚染物質の組成を明らかにする。次に、その結果から廃食用油系原料のモデル系を調製し、モデル系の相平衡データを測定するとともに、任意の温度・圧力条件における相平衡を計算可能な相平衡推算モデルを提示する。さらに、BDF 製造へ向けた精製プロセスを検討・評価し、廃食用油系原料の劣化度とそれに適した精製プロセスの品質向上効果を明らかにする。また、現在稼働している BDF 製造プロセスよりも優れたプロセスの可能性も検討する。一方、環境汚染物質の相分配挙動を調べ、BDF 合成から製品に至る過程の安全性を評価する。最後に、本研究で提案された精製技術を実際の廃食用油を用いて実験し、その品質向上を評価するとともに、本提案の BDF 製造についてプロセスシミュレータを用いてプロセス設計・評価を試みる。

3. 研究の方法

性状調査については、国内外の文献を中心に、廃食用油の燃料成分と不純物成分を調べた。また、事業系の廃食用油が BDF へ利用することが困難な状況を踏まえて、本研究では、廃食用油由来の他の廃油脂類、つまり、廃食用油を処理剤で固めた固化物や厨房廃水から得られるトラップグリースも劣化した廃食用油系原料とし、それらの性状調査を行った。

上記の性状調査を基に、原料のモデル系を構築した。モデル系は、燃料成分であるトリグリセリドとしてトリオレイン（食用油の主要成分）と、不純物かつ反応阻害物質としてパルミチン酸もしくは固化剤との混合物とした。ただし、不純物として水を添加する場合もある。また、前処理として、抽出や酸エステル化を検討することから、抽出剤（液化ジメチルエーテル（DME））および反応物（メタノール）を添加した系を含めて、それらの相平衡（固液平衡（SLE）や液液平衡（LLE）など）を測定した。

前処理技術の開発では、任意の状態における相平衡を把握する必要があることから、実測以外にも相平衡の推算を行った。相平衡の推算では、UNIFAC（UNIQUAC Function-group Activity Coefficient）モデルを用いた。UNIFAC モデルには、いくつかのバージョンが報告されていることから、BDF 製造技術に有用に利用できるバージョンを評価・選定した。

前処理、特に、脂肪酸もしくは固化剤を除去するための酸エステル化では、硫酸とメタノールを用いた。硫酸の添加量は脂肪酸の 10wt%とし、メタノールの添加量は脂肪酸の 40 倍モルとした。また、反応温度は 35℃とした。この処理においては、モデル系と実サンプルの両方を適用した。

実サンプルの適用では、酸エステル化処理後に、中和・脱水処理を行い、55℃に加温してエステル交換反応を行い、BDF を合成した。エステル交換反応では、KOH とメタノールを用い、KOH は油脂分の 1wt%を、メタノールは油脂分の 6 倍モルを添加した。反応時間は 1 時間とした。得られた BDF が自動車代替燃料として利用できるかどうかを検討するため、BDF の品質評価を行った。品質評価では、副生成物に関する項目について ASTM D6584 に準拠して分析を行った。

本研究では、前処理にて使用した抽出溶媒（液化 DME）が反応を高速化させる可能性が高いと予想されることから、モデル系により、液化 DME 存在下における BDF 化、つまり、エステル交換反応を行い、優位性を含めてその技術特性を明らかにした。エステル交換反応の条件は、温度を 25℃とし、それ以外は、上述の条件と同様な条件とした。

環境汚染物質の挙動の把握では、環境汚染物質をアルデヒド類として、それらの濃度を実サンプルについて分析し、BDF 製造過程における分配挙動を調べた。また、汚染物質の分配性から安全性についても検討した。

プロセスシミュレーションでは、HYSYS を用いて、BDF 製造プロセスを設計し、そのマテリアルおよびエネルギーフローを調べ、操作条件によるプロセスへの影響を把握するとともに、シミュレータとしての適用性についても考察した。

4. 研究成果

(1) 性状把握

まず、廃食用油、廃食用油固化物およびトラップグリースの性状に関して文献調査を行った。また、固化剤の主要成分についても分析を行った。性状調査で注意すべき項目は、BDF 合成の阻害物質である遊離脂肪酸（FFA）濃度である。文献調査によると、廃食用油の FFA 濃度は最高で 2.6%程度であった。固化物については、固化剤自身が FFA であり、その濃度が 3.2%であることから、固化物の FFA

濃度は廃食用油に 3.2% 上乗せした程度と考えられる。また、固化剤自身を分析した結果、主要成分は 12-ヒドロキシステアリン酸であり、その含有量は 85% 以上であった。トラップグリースの性状は幅広く、FFA の濃度は、約 40%~100% であった。さらに、他の不純物、特に、環境汚染物質についても文献調査を行い、環境汚染物質としてアルデヒド類が存在することがわかった。そこで、廃食用油、廃食用油固化物、トラップグリースに関して、アルデヒド類の分析を行い、ヘキサナールやノナナールなどが数十~数百 ppm 存在することを確認した。ただし、サンプルによってその濃度レベルが大きく変化することから、サンプル数を多くして平均的なレベルを把握する必要がある。トラップグリース中のアルデヒド類の濃度に関する報告がないことから、本研究により初めて明らかにした点である。

(2) 相平衡測定および推算

パルミチン酸のトリオレインもしくはメタノールへの溶解度を測定するとともに、メタノール-パルミチン酸-トリオレインの SLE を測定した。SLE の結果を図 1 に示す。

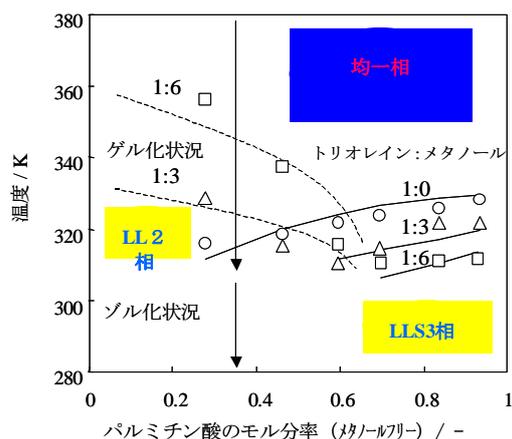


図 1 メタノール-パルミチン酸-トリオレインの相平衡 (LL: 液液, LLS: 固液液)

図 1 のように多様な相変化が起きることが明らかとなった。特に、パルミチン酸の添加量が低い領域 (廃食用油固化物類似ケース)、かつ、メタノールの添加量が低い場合には、ゲル化が生じて取り扱いが困難になることがわかった。また、パルミチン酸が多い場合 (トラップグリース類似ケース) では、LLS3 相が生じることから、前処理として温度差を利用した溶媒抽出よりも FFA に対して良溶媒による溶媒抽出が適切であることも示唆された。トリグリセリドおよび FFA の両方に対する良溶媒としてエーテル類が考えられ、本研究では、エーテル類でも安定性が高く、低毒性の液化 DME を抽出溶媒とした。さらに、液化 DME を抽出剤として利用できることも実

験的に確認した。また、抽出条件さらには抽出後の酸エステル化条件を検討するため、図 1 の系に液化 DME を加えた系の相平衡も測定した。その結果を図 2 に示すとともに、相平衡を推算するために選定した LLE-UNIFAC モデルによる計算値を示す。LLE-UNIFAC モデルは、実測値を再現することが可能であり、推算に有用なモデルであった。

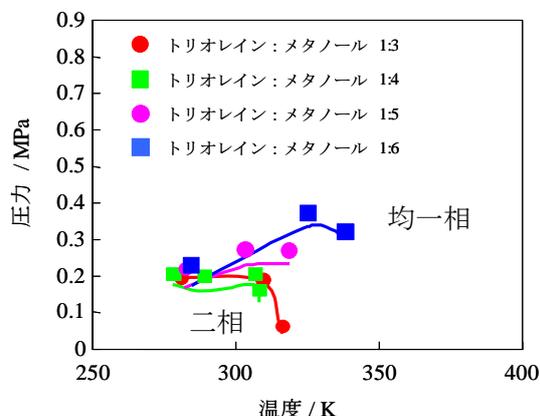


図 2 液化 DME-メタノール-パルミチン酸-トリオレインの液液平衡 (T-P 線図) と LLE-UNIFAC モデルによる推算結果

また、廃食用油固化物についても、酸エステル化するための相平衡を測定した。液化 DME を用いて固化物を可溶化することも可能であるが、図 3 のように、メタノールへの子家剤の溶解度が比較的高いことから、液化 DME を添加しなくても固化物をメタノールだけで液化できることが示唆された。本研究で測定した相平衡は既報のデータがなく、そのほとんどが初めて報告されるものであり、貴重な実測データを提供できた。また、それらの相平衡の推算に適した UNIFAC モデルも提示でき、研究成果として実用上有益な情報も提供できた。

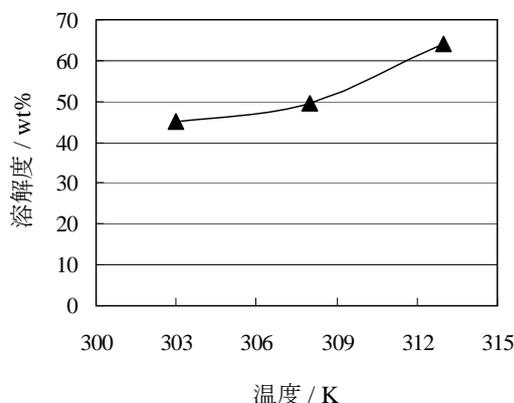


図 3 廃食用油固化剤のメタノールへの溶解度

(3) 酸エステル処理および処理後の BDF 合成

トラップグリースから抽出した抽出物（油脂+FAA）および廃食用油固化物（モデル系）に対して酸エステル化処理を行った。ただし、抽出物については、FFA濃度が20%になるように、トリオレインで希釈した。図4のように、35°Cで2時間処理を行えば、良好に酸エステル化を行うことができ、FFAのほとんどが脂肪酸メチルエステル、つまり、BDFへ変換できることがわかった。本操作により、BDF合成へ提供できる品質向上が可能であることを示した。

また、実際サンプル、すなわち、トラップ

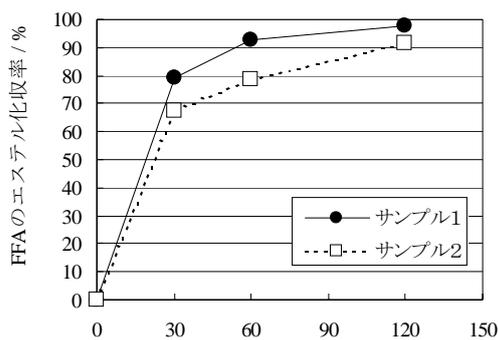


図4 トラップグリース抽出物の酸エステル化における反応時間とエステル化収率 (35°C)

グリース抽出物+廃食用油の混合物と一般家庭から排出された廃食用油固化物を用いて酸エステル化処理を行い、さらに、BDF合成を行った。得られたBDFのトリオレインに関する反応収率が99%以上であったことから、良質のBDFが合成されていることが示唆された。そこで、得られたBDFを公定法に従って、燃料由来の不純物成分の濃度を分析した。その結果を表1に示す。

表1 BDF (未利用廃油脂原料) の品質評価

不純物	廃食用油固化物(一般家庭)	トラップグリース抽出物+廃食用油	JIS K 2390
モノグリセリド*	0.60%	0.62%	0.80%以下
ジグリセリド*	0.18%	0.21%	0.20%以下
トリグリセリド*	0.20%	<0.05%	0.20%以下
遊離グリセリン	0.011%	0.006%	0.02%以下
全グリセリン	0.21%	0.20%	0.25%以下

得られたBDFは一項目以外、日本の燃料規格(JIS K 2390)を満たしていることが明らかとなり、本研究で行った前処理法を用いれば、高品質なBDFが製造できることもわかった。今後は、燃料規格の他の項目を満足させることができるかどうかを調べる予定である。

固化物やトラップグリースからの抽出物が問題なく酸エステル化処理可能なことを初めて示した。また、この品質向上操作を経て合成されたBDFが燃料規格をほぼ満たすことができることも示した。特に、固化物は日

本特有の廃棄物であり、これがBDFにできる可能性を示したことは原料拡大において非常に重要な知見であると考えられる。また、トラップグリースが海外においてBDF原料として注目されている現在、トラップグリースから液化DME抽出+酸エステル化+エステル交換反応で、高品質のBDFが製造できる技術を確認できたことは、国内外のBDF生産量の拡大にもつながり、大きなインパクトを与える成果が得られた。

(4) 超高速 BDF 合成

(1)の相平衡測定および推算の結果より、BDF合成系に液化DMEを添加するとBDF合成系が二相から均一相になることが予想され、実際に、実験的に均一相になることを確認した。BDF合成反応は物質移動律速であることが指摘されていることから、反応系の均一相化は非常に高速な反応場の提供につながると予想された。そこで、液化DME存在下の均一相において、BDF合成が超高速に進行するかどうかを調べた。その結果を図5に示す。

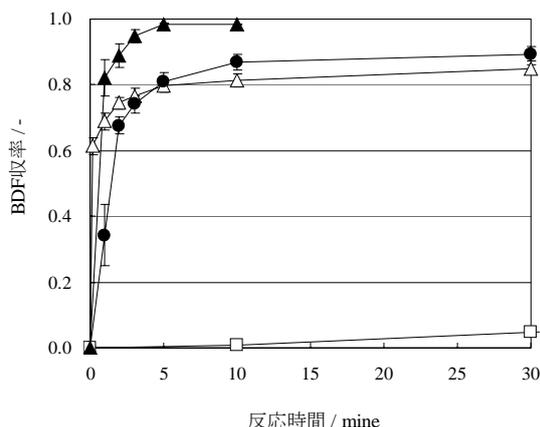


図5 液化DME存在下におけるトリオレインを原料としたBDF合成の反応特性

△: 液化DME添加、□: 液化DME添加なし、●: テトラヒドロフラン添加、▲: 液化DME添加+メタノール追加

図5のように、反応開始後10秒で反応収率が63%に達し、予想通り超高速に反応が進むことがわかった。液化DMEを添加しない場合と比較すると、液化DMEを添加することにより、100倍以上高速に反応が進むことが示唆された。また、テトラヒドロフランを添加する均一相反応とも比較したが、液化DMEを用いた方が圧倒的に速いことも明らかとなった。さらに、反応中にメタノールを添加するとグリセリンの相分離を防ぎ、超高速かつ高収率にBDFを合成できることも示した。また一方、実際の廃油脂類に対しても十分高速に反応することも確認した。以上の結果より、本法は、小型のリアクターで連続的にBDFを

大量に合成できる可能性を示唆しており、日本の実状にあった分散型の新規製造法として期待される。今後は、添加する溶媒量が多いことから、溶媒の削減が大きな課題である。

(5) 環境汚染物質の分配挙動

劣化した原料には、環境汚染物質としてアルデヒド類が検出されたため、ヘキサナールのBDF合成過程における分配挙動を調べた。分配挙動として、メタノール-BDF-グリセリン二相系における分配係数を調べた。その結果を図6に示す。ヘキサナールの一部はグリセリン相へ分配するものの、物質収支より、そのほとんどがBDF相に残存することがわかった。また、モデル系を用いてBDF合成過程におけるアルデヒド類の分解性を検討し、分解率が低いことも確認した。ただし、BDF相にアルデヒド類は残存するものの、BDF相は精製プロセスにおいて蒸留されることから、アルデヒド類のほとんどが蒸留によって除去されてしまい、製品(BDF)には残存しないと考えられる。

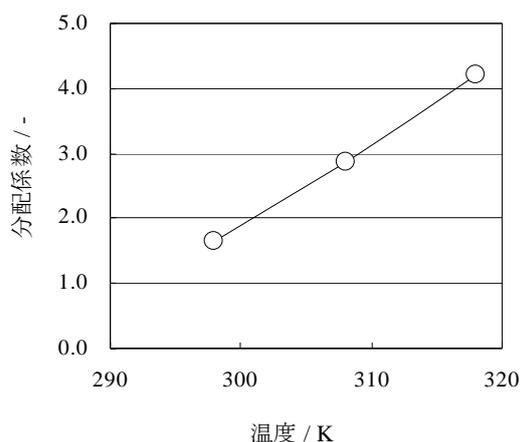


図6 メタノール-BDF-グリセリン系におけるヘキサナールのBDF-グリセリン相間の分配係数

(6) プロセスシミュレータによる設計と評価

HYSYSを用いて超高速BDF合成をベースにBDF製造プロセスの設計を行い、エネルギーおよびマテリアルフローを調べるとともに、操作条件が与える製品や副生成物の純度への影響も検討した。さらに、省資源化の可能性とその方法について提案した。しかし、反応収率や相分離性に関して実際とは違う結果を示す場合もあり、注意して利用すべき点も散見された。今後は、この点に注意して信頼性の高い結果を導出する必要がある。

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8件)

- ① H. Kuramochi, K. Maeda, S. Kato, M. Osako, K. Nakamura, S. Saki, Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel, Fuel, 88, 1472-1477, 2009, 査読有り
- ② Y. Asakuma, K. Maeda, H. Kuramochi, K. Fukui, Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel, Fuel, 88, 786-791, 2009, 査読有り
- ③ H. Kuramochi, K. Maeda, M. Osako, K. Nakamura, S. Saki, Superfast transesterification of triolein using dimethyl ether and a method for high-yield transesterification, Industrial and Engineering Chemistry Research, 47, 10076-10079, 2008, 査読有り
- ④ K. Maeda, H. Kuramochi, T. Fujimoto, Y. Asakuma, K. Fukui, M. Osako, K. Nakamura, S. Saki, Phase Equilibrium of Biodiesel Compounds for the Triolein-Palmitic Acid-Methanol System with Dimethyl Ether as Cosolvent, J. Chem. Eng. Data, 53, 973-977, 2008, 査読有り

[学会発表] (計9件)

- ① 前田光治, 藤本大成, 倉持秀敏, 朝熊裕介, 福井啓介, バイオディーゼル関連混合物の相平衡, 化学工学会第40回秋季大会, 2008/9, 仙台
- ② 倉持秀敏, 大迫政浩, 前田光治, 中村一夫, 酒井伸一, 液化ジメチルエーテルを用いたバイオディーゼル燃料の超高速製造および高収率化, 分離技術年会2008, 2008/6, 川崎
- ③ 倉持秀敏, 大迫政浩, 前田光治, 酒井伸一, 廃食用油固化物からのバイオディーゼル燃料(BDF)製造を目指した新規製造法の基礎的検討, 第29回全国都市清掃研究・事例研究会, 2008/1, 広島
- ④ H. Kuramochi, K. Choi, M. Osako, K. Maeda, K. Nakamura, S. Sakai, A New Pretreatment Method for Biodiesel Fuel Production from Trap Grease, International Congress on Biodiesel: The Science and The Technologies, 2007/11, Vienna, Austria

[図書] (計1件)

- ① 倉持秀敏(分担執筆), 分離技術会, バイ

オディーゼル燃料製造プロセスにおける物性，実用製造プロセス物性集覧，245-253, 2007

(3)連携研究者
該当なし

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

名称：液化ジメチルエーテルによるメタノール抽出型高速バイオディーゼル燃料製造法

発明者：倉持秀敏、前田光治、大迫政浩、酒井伸一

権利者：倉持秀敏、前田光治、大迫政浩、酒井伸一、(独)国立環境研究所

種類：特願

番号：2007-210501

出願年月日 2007年8月10日

国内外の別：国内

名称：液化ジメチルエーテルによる水および脂肪酸含有油脂類の抽出型高度脱水方法

発明者：倉持秀敏、前田光治、大迫政浩、酒井伸一

権利者：倉持秀敏、前田光治、大迫政浩、酒井伸一、(独)国立環境研究所

種類：特願

番号：2007-210517

出願年月日 2007年8月10日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

倉持 秀敏 (KURAMOCHI HIDETOSHI)

独立行政法人国立環境研究所・循環型社会・
廃棄物研究センター・主任研究員

研究者番号：50353537

(2)研究分担者

大迫 政浩 (OSAKO MASAHIRO)

独立行政法人国立環境研究所・循環型社会・
廃棄物研究センター・室長

研究者番号：00260266

前田 光治 (MAEDA KOUJI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：00264838

山本 貴士 (YAMAMOTO TAKASHI)

独立行政法人国立環境研究所・循環型社会・
廃棄物研究センター・主任研究員

研究者番号：10240102

崔 基仁 (CHOI KIIN)

独立行政法人国立環境研究所・循環型社会・
廃棄物研究センター・NIES ポスドクフェロー

研究者番号：99999999

(従事期間：2007.4～2008.3)