

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24年6月15日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360449

研究課題名（和文） 超高速合成と溶媒抽出を統合した新規高効率バイオディーゼル燃料製造技術の開発

研究課題名（英文） A new high-efficiency biodiesel production by integration of superfast synthesis and solvent extraction

研究代表者

倉持 秀敏（KURAMOCHI HIDETOSHI）

独立行政法人国立環境研究所・資源循環・廃棄物研究センター・室長

研究者番号：50353537

研究成果の概要（和文）：固定化酵素を用いた BDF 合成系において、添加した共溶媒が酵素の凝集生成の防止や副生グリセリン相の解乳化等に与える影響を明らかにしつつ、BDF が高速かつ高収率に合成されることを示した。また、99%以上の収率を達成できる技術を確認した。さらに、グリセリン相から溶媒抽出によるメタノール回収を設計するための相平衡データを取得するとともに、開発技術を BDF 製造システムとして、省エネルギーの点から評価した。

研究成果の概要（英文）： We demonstrated that the addition of co-solvents to an enzymatic BDF synthesis system resulted in a fast and high-yield reaction compared with the conventional synthesis. The effect of co-solvents on prevention from aggregation of immobilized enzyme resins and de-emulsification of by-product glycerin phase were clarified. Furthermore, we showed that the reaction yield of our proposal technology exceeded 99%. Various phase equilibrium data were measured to suggest a solvent extraction method for recovery of methanol from the glycerin phase. Finally, the integration of the present BDF synthesis and solvent extraction was evaluated in terms of energy saving.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2010年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

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：再生利用、バイオディーゼル燃料、リサイクル技術、脱温暖化対策

1. 研究開始当初の背景

植物油とメタノールからアルカリ触媒法により得られるバイオディーゼル燃料（BDF）は、温暖化防止に役立つ再生可能燃料として注目され、欧米では大量の植物油から数百万 kL/年オーダーで生産されている。日本においては、原料を廃食用油とし、廃食用油のリサイクルとして BDF は生産されている。つまり、我が国の BDF 製造技術はリ

サイクル技術であり、欧米の大量な植物原料を背景にした燃料製造技術とは一線を画しており、欧米よりも優れた点である。しかし、我が国の生産量は約 0.5 万 kL/年程度であり、欧米に比べて桁違いに少なく、また、京都議定書目標達成計画の目標値（2010 年に原油換算量で約 50 万 kL のバイオ燃料の導入）の 1/100 にすぎない。この目標値を達成するためには、現状の原料である比較的良質な廃食

用油だけでは量的に不十分であり、未利用な低品質な廃油脂類も原料として利用することが必要である。しかし、廃油脂類まで原料を拡大できたとしても、回収可能量は30~40万kL/年程度（我々の推計）に限られ、欧米型のスケールメリットを生かした製造方法は適用できない。そこで、我が国では、小規模な原料に適した小型で効率の高い製造技術が必要となる。我々は、以前の研究より、アルカリ触媒法（以下、従来法）に液化ジメチルエーテル（DME）を添加して反応系を均一相にすることにより、常温で従来法の百倍以上の合成速度を達成できることを示した。また、液化DMEを抽出溶媒としてグリセリン相からメタノールを回収できる可能性も示し、両方法を組み合わせることで高効率なBDF製造が可能となると考えられる。さらに、アルカリ触媒以外の触媒についても高速化が可能であると予想されることから、連続合成系へ展開可能な固体触媒を適用することにより、小型の装置でも高効率かつ連続的にBDFを製造することが可能と考えられる。残念ながらこのような取り組みは今までにないのが現状である。

2. 研究の目的

BDF製造において、液化DME等の共溶媒をBDF合成反応の超高速化剤かつ副生成物から原料成分を回収する抽出剤として用い、超高速合成と抽出技術を統合して、従来にない高効率なBDF製造技術、つまり、小型の装置にて高速かつ効率よく連続的にBDFを製造する技術を開発することを研究目的とする。また、開発技術の現象、新たな原理、技術特性を明らかにするだけでなく、本提案の製造技術を核とした燃料化技術システムについて環境負荷や資源消費の観点から評価することも行う。

本研究では、主に以下の四つの研究課題があり、下記に具体的な目的を述べる。

(1)「液化DMEによる超高速合成の連続化の検討」 液化DME添加による解乳化効果を評価するとともに、従来法のアルカリ触媒法および固定化酵素法に液化DMEを添加してBDF合成反応を行い、連続運転性および収率の向上を検討する。

(2)「液化DMEを抽出剤としたメタノール回収に係る基礎的検討」 抽出技術の設計には、液化DME-メタノール-グリセリン相の3成分系の気液液平衡が必要なことから、構成2成分系を明らかにして、上記の気液液平衡の関係を明らかにする。

(3)「他の共溶媒の固体触媒法への適用と高収率化」 液化DME以外の共溶媒を均一相化剤として、固定化酵素法に適用し、その反応特性を明らかにする。また、添加しない場合の反応も細かく観察し、酵素失活の原因を

明らかにする。さらに、二段反応を適用し、酵素法でもBDFのJIS規格を満足させるための条件を提示しつつ、連続化への検討を行う。

(4)「製造プロセスおよび技術システム評価」 プロセスシミュレータを用いて開発した方法のエネルギー消費量および原料資源投入量を求め、省エネルギーおよび省資源化の観点から、本研究で提案した合成技術と製造システムを評価する。

3. 研究の方法

(1)「液化DMEによる超高速合成の連続化の検討」 BDF合成後の生成系には、少量のグリセリンがBDF中に分散している状態となる。解乳化とはこの分散グリセリンの凝集現象である。よって、溶液の懸濁状態の時間変化を測定することにより解乳化速度を測定した。また一方、従来法のアルカリ触媒法およびNovozym435を用いた固定化酵素法に液化DMEを添加してBDF合成反応を行い、相分離性を観察しながら、連続運転の可能性を考察するとともに、収率に関する反応特性を調べた。

(2)「液化DMEを抽出剤としたメタノール回収に係る基礎的検討」 反応系のモデルとしてDME+メタノール+トリオレイン、抽出系のモデルとしてDME+メタノール+グリセリン+オレイン酸メチルを考え、それらの構成2成分系の相平衡を静置法やシンセチック型装置により測定した。ただし、DME+グリセリンに関しては粘性が大きいためDMEの溶解量が小さいために、測定装置として循環型装置を用いた。さらに、実測した相平衡データを活量係数式や状態方程式で相関することにより、抽出操作に必要な相平衡関係が計算可能になる。

(3)「他の共溶媒の固体触媒法への適用と高収率化」 液化DME以外の共溶媒を均一相化剤として、固定化酵素法に適用し、その反応収率と固定化酵素の凝集形態を調べた。また、凝集形態ごとに、BDF合成を行い、酵素失活の原因を考察する。さらに、反応終了後の粗BDFを原料として、二段反応を適用し、酵素でもBDFのJIS規格を満足させるための条件を提示する。最後に、連続化への適用を試み、反応特性について考察した。

(4)「製造プロセスおよび技術システム評価」 AspenPlusを用いて、開発した技術についてBDF合成からメタノール回収までのプロセス計算を行った。また、一般的なアルカリ触媒法による製造法についても計算を行い、投入エネルギーや投入資源について、比較検討しながら、開発した技術とその技術システムを評価した。

4. 研究成果

(1) 「液化 DME による超高速合成の連続化の検討」 バイオディーゼル合成後の解乳化度の時間変化を図 1 に示す。メタノールの割合が多くなるほど解乳化速度は速くなった。さらに DME を加えた系では解乳化速度が非常に速くなることがわかった。これは、混合溶液中の分散グリセリン相の割合が多くなるためであることを明らかにした。また、O/W 型や W/O 型エマルジョンによって著しく解乳化速度が異なることも考察した。

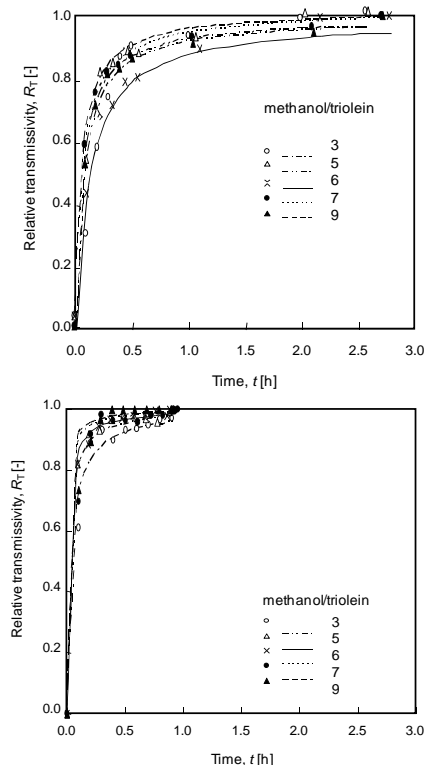


図 1 液化 DME がメタノール (methanol) + トリオレイン (triolein) + グリセリンの解乳化速度に与える影響 (上: 液化 DME 無、下: 液化 DME 有)

液化 DME の添加は解乳化において優れた効果を示した。しかしながら、アルカリ触媒法に液化 DME を添加した系にて連続 BDF 合成を行ったところ、圧力が大きく変動することに加えて、反応速度と解乳化速度が速く、グリセリン滴が流通型反応管の管壁に付着してしまい、連続系へうまく拡張することができなかった。

そこで、我々は、反応が比較的遅い固定化酵素法に液化 DME を添加して連続合成を検討した。一定量の固定化酵素 (Novozym435) に、トリオレインとメタノールの比を変化させた原料を加えて、さらに、その混合物が相溶する以上の濃度になるように液化 DME を加えて、回分操作および連続操作で BDF 合成実験を行った。図 2 は生成系の BDF 濃度と反応時間の関係を示したものである。長時間反応の結果が回分操作によるもの、短時間の反応は

連続操作の滞留時間を示す。いずれも、同じような曲線で表現できているが、DME を多く含む場合の方が速く反応することがわかった。

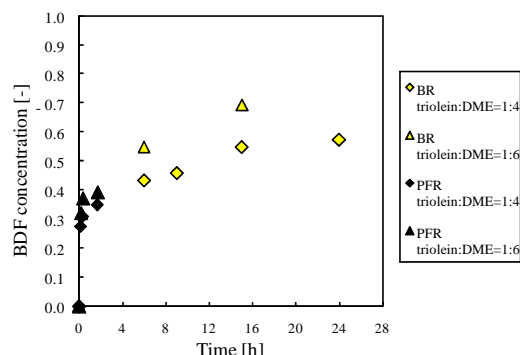


図 2 液化 DME 存在下における固定化酵素 (Novozym 435) を用いた BDF 合成 (BR: バッチ、PFR: 連続)

(2) 「液化 DME を抽出剤としたメタノール回収に係る基礎的検討」

反応系であるが、まず、DME+メタノール系の沸点曲線を調べたところ、図 3 のように、Chang らのデータと合致し、測定法の健全性が確認された。DME+トリオレイン系の測定結果については、ラウル則から大きく負の偏倚をすることがわかった。一方、抽出系の DME+オレイン酸メチルを測定したところ、ほぼラウル則に従うことを確認した。DME+グリセリン系に関しては、図 3 のように、DME のモル分率 0.0734、圧力 894.5kPa 付近で DME がグリセリン相に飽和し、いわゆる 2 液相が出現した。この関係を用いて抽出の可能性が示唆された。さらに、メタノール+グリセリンおよびメタノール+オレイン酸メチル 2 系を測定・比較すると、非理想性は後者の系の方が高くなった。

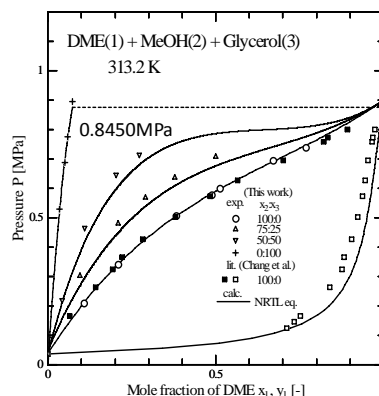


図 3 DME (1)+メタノール (2)+グリセリン (3) 系の相平衡関係と推算結果 (NRTL 式)

活量係数式 (NRTL 式) もしくは状態方程式 (Peng-Robinson 式) を用いて得られたデータを相関し、DME+メタノール+グリセリン (図 4 参照)、DME+メタノール+オレイン酸メチルに関する相平衡の推算を行った。特に、DME+メタノール+グリセリンにおいて NRTL 式を用いた方が状態方程式より優位であった。メタノールの分配比はさほど高くないが、NRTL 式を用いて DME+メタノール+グリセリンの 2 液相領域が圧力操作により制御することも明らかとなり、今後の抽出プロセスの開発に有力な方法であることが示唆された。

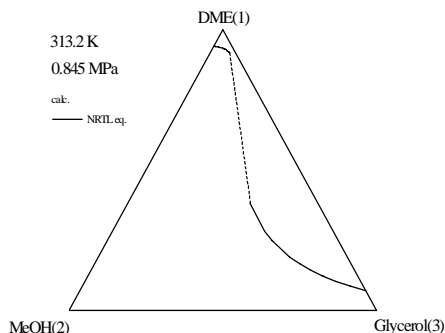


図 4 DME(1)+メタノール(2)+グリセリン(3)系に対する沸点計算結果(点線：二液相部分)

(3) 「他の共溶媒の固体触媒法への適用と高収率化」

アセトン、テトラヒドロフラン (THF)、ヘキサン共溶媒存在下において BDF 合成を行った結果を図 5 に示す。溶媒間で反応収率を比較すると、THF>アセトン>基本系 (無添加)>>ヘキサンの順となった。溶媒の種類によって収率が大きく変化することが示唆された。特に、ヘキサンについては、収率が非常に低く、固定化酵素が変性していると考えられる。THF とアセトンの添加系は収率が著しく向上した。

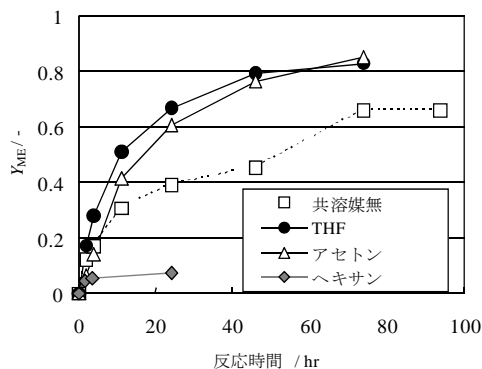


図 5 共溶媒 (THF、アセトン、ヘキサン) を添加した場合の BDF 合成 (30°C, 振とう速度 130rpm)

反応中の固定化酵素の観察を行うと、図 6 のように、THF やアセトンの添加系では 24 時間までは凝集塊やグリセリン相が観察されなかった。共溶媒無添加において早い段階で固定化酵素の凝集体が観察された。THF とアセトンには固定化酵素の凝集を防ぐ効果、つまり、固定化酵素の表面積の減少を防ぐ効果があり、その結果、反応収率が向上したものと推察された。

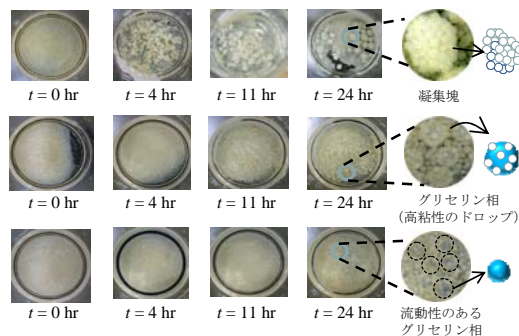


図 6 共溶媒 (THF もしくはアセトン) を添加した場合の反応時間 (t) と固定化酵素の形態

ただし、24 時間以降には、グリセリン相に大きな違いが生じた。図 6 のように、THF では高粘性のグリセリン相の液滴が無数に観察され、一方、アセトンでは粘性のないグリセリン相が観察された。UNIFAC モデルを用いて収率と平衡組成の関係を解析し、図 7 に示す。THF の場合では、グリセリン相が希釈されないため、粘性の高いグリセリン滴が多く観察されたと考えられる。アセトンでは、アセトンが多量にグリセリン相に溶け込むと予想されるため、粘性が低いグリセリン相が形成されたと考えられる。相分離性まで考えると、アセトンの方が連続系には適用しやすいと考えられる。

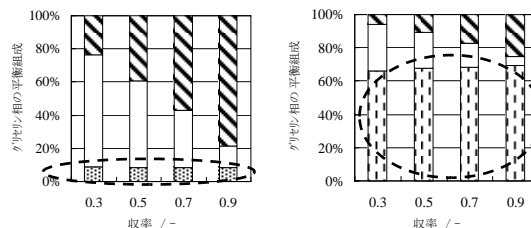


図 7a THF (テトラヒドロフラン) 添加ケースの取率とグリセリン相の平衡組成

図 7b アセトン添加ケースの取率とグリセリン相の平衡組成

■: グリセリン, □: メタノール, ▨: THF, ▨: アセトン

共溶媒が無い場合には、図 6 のように、固定化酵素がガラス容器表面に付着し平面的に単一粒子層状の凝集物になるものと、凝集塊になるものがあった。そこで、反応容器をポリプロピレン容器に変更して反応を行った。その結果を図 8 に示す。ポリプロピレン

容器では、単一粒子層状の凝集物は形成されず、凝集塊しか形成されなかった。したがって、単一粒子層はガラス表面がないと形成されないことがわかった。また、図9に反応収率の経時変化を示す。凝集塊のみが形成されると、反応はほとんど進まなかった。固定化酵素を染色して表面観察をすると、グリセリン相が表面に見えることから、反応失活はグリセリンの蓄積が原因と考えられる。一方、ガラスバイアルに対して反応物と酵素のフィード量を従来の1/3へ変化させると、ほぼ単一粒子層状の凝集物のみを得られた。図9のように、単一粒子層状のみの場合では、収率が非常に高くなり、最終的には収率が90%を超えた。反応容器の材質や酵素の凝集の観点から反応活性の影響を明らかにしたのは本研究が初めてである。

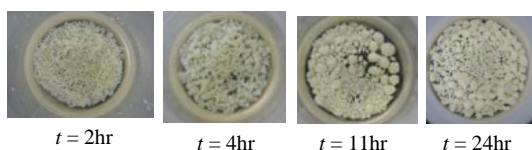


図8 ポリプロピレン容器を用いた場合のBDF合成の反応時間 (t) と固定化酵素の状態

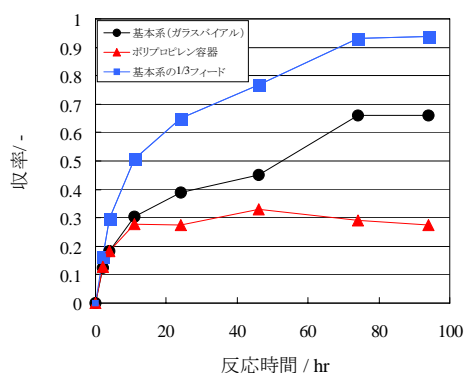


図9 Novozyme435によるBDF合成に対する容器およびフィード量の影響 (反応条件: 30°C, 130rpm)

どの条件においても、反応収率が90%前後であり、これではBDFのJIS規格を満足することができない。そこで、メタノールの添加量を変えて二段反応の適用を試みた。その結果を図10に示す。メタノールの添加量が多いほど収率は高くなった。反応時間を48hrとすれば、どの条件においても反応収率は99%を超えるが、反応中間体の量についてJIS規格を満たす品質を得るには、少なくとも2倍当量のメタノールの添加が必要であった。これまでの研究において、一段の反応で99%の収率を得ることができなかったが、反応を二段にすることにより、高品質なBDFを提供

できる技術を確立できた。

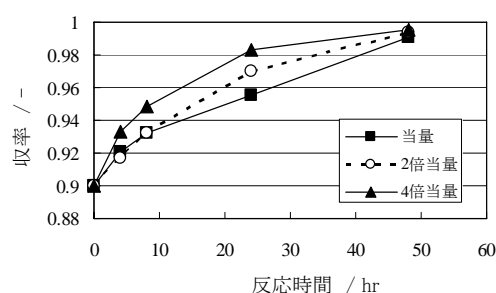


図10 二段目のBDF合成におけるメタノール添加量(反応当量~4倍当量)が収率に与える影響 (30°C, 振とう速度130rpm)

最後に、連続系の適用を試みた。滞留時間が極めて長く取る必要があり、流速を落とすとグリセリンの系外排出に問題が生じた。しかし、流速を早め、循環することにより、系外排出と高収率が得られることもわかった。

(4) 「製造プロセスおよび技術システム評価」

Aspen Plusを用いて、一般的なアルカリ触媒法と液化DMEを用いたアルカリ触媒法および他の共溶媒を用いた固定化酵素法についてプロセス設計を行い、エネルギーフローの面から投入エネルギーの比較を行った。その結果、アルカリ触媒法に液化DMEを添加することによって、従来のアルカリ法よりも投入エネルギーを35%削減することができた。また、固定化酵素を用いることによって、投入エネルギーを65%削減できることがわかった。グリセリンの分離に関しては、共溶媒としてアセトンを用いる方法が有用であることから、その方法についても計算した。しかし、従来法よりも投入エネルギーを20%削減できるものの、液化DMEよりは削減できる量が少なかった。これは、共溶媒としてアセトンを多量に入れる必要があるためである。一方、液化DMEの抽出であるが、分配比が小さいため、期待した通りではなかった。分配比が大きく向上するような条件を再度探し出す必要がある。また、溶媒抽出ではメタノールを廃棄する必要があるため、省資源化としてもこの点をさらに改良する必要があることが今回の計算によって明らかになった。

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6件)

- ① K. Nishimura, K. Maeda, H. Kuramochi, K. Nakagawa, Y. Asakuma, K. Fukui, M.

Osako and S. Sakai, Liquid Equilibria in Fatty Acid/Triglycerol Systems, J. Chem. Eng. Data, 査読有, 56(2), 2012, 1613-1616, DOI: 10.1021/je101092j

- ② K. Maeda, H. Kuramochi, Y. Asakuma, K. Fukui, T. Tsuji, M. Osako, S. Sakai, De-emulsification of mixtures containing glycerin and fatty acid methyl ester promoted by dimethyl ether co-solvent, Chem. Eng. J., 査読有, 169, 2011, 226-230, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.017>
- ③ S. Kato, R. Shibata, K. Shiraishi, H. Kuramochi, The Acceleration of Phase Separation by Phase Inversion Transesterification in Alkali-Catalyzed Biodiesel Production, 査読有, 17, 2010, 63-71, <http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol17/pp63-71.pdf>

[学会発表] (計 17 件)

- ① H. Kuramochi, K. Maeda, M. Osako, S. Sakai, Modification of enzymatic BDF synthesis by use of co-solvent and two-step reaction towards fast and high-yield BDF production, 4 th International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE2011), 2012/02/29, Bangkok, Thailand.
- ② K. Maeda, K. Kurauch, K. Nishimura, H. Kuramochi, K. Nakagawa, K. Fukui, Transesterification of Triolein and Methanol by Lipase Enzyme with Dimethyl ether, International Conference on Separation Science and Technology (ICSST11), 2011/11/04, Jeju, Korea.
- ③ H. Kuramochi, K. Maeda, H. Noritomi, T. Tsuji, M. Osako, Effect of some co-solvents on enzymatic transesterification of triolein, 8th Euro Fed Lipid Congress, 2010/11/19, Munich, Germany.
- ④ T. Tsuji, Measurement of Phase Equilibrium for Dimethyl Ether (DME) and its Applications, NSFC-JST Joint Workshop on Energy Recycling Technology for Waste and Heat, 2010/8/31, Beijing, China
- ⑤ K. Maeda, H. Kuramochi, T. Fujimoto, Y. Asakuma, K. Fukui, M. Osako, K. Nakamura, S. Sakai, Fundamental developments of new manipulation of biodiesel fuel using dimethylether, Chemeca 2009, 2009/09/28, Perth, Australia.
- ⑥ H. Kuramochi, K. Maeda, M. Osako, K. Nakamura, S. Sakai, Super-fast biodiesel synthesis using liquefied dimethyl ether and proposal of a method for high-yield

synthesis and reduction of cosolvent, 2nd International Congress on Biodiesel: The Science and The Technologies, 2009/11/16, Munich, Germany.

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・資源循環・
廃棄物研究センター・室長
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・資源循環・
廃棄物研究センター・センター長
研究者番号：00260266
辻 智也 (TSUJI TOMOYA)
日本大学・生産工学部・教授
研究者番号：40246848
前田 光治 (MAEDA KOJI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00264838

(3) 連携研究者

該当なし