

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360377

研究課題名(和文) 低品位廃熱を用いた低硫黄バイオ重油の製造技術開発と安定・安全利用技術の構築

研究課題名(英文) Development of producing a low sulfur bio-fuel-oil by a low-quality waste heat and establish of its stable and safe use

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：最低品質の廃油脂であるトラップグリースを低硫黄A重油代替利用するために、低品位な廃熱を用いてトラップグリースから油脂分を抽出してバイオ重油とし、バイオ重油を常温液化させるための融液晶析による精製技術の開発と、A重油とバイオ重油を均一混合する技術の開発を行った。両技術開発においてモデル系を用いて基礎的な科学的知見を蓄積した。しかし、実サンプルの検討より、後者の技術を用いると、燃料規格を満足でき、安定代替利用できる可能性を示した。また、バイオ重油とエンジンを用いたA重油との混焼試験の排ガスに対して毒性評価および大気汚染物質の排出量を評価し、安全性を踏まえた最適なバイオ重油の利用方法を提示した。

研究成果の概要(英文)：To produce a biofuel alternative to low sulfur fossil fuel oil from trap grease, which is one of the lowest quality waste oils/fats, we developed the following two technologies for bio-fuel-oil (BFO) recovered from the trap grease using a low-quality waste heat. The first one is a meltcrystallization technology for removal of saturated fatty acids and their glycerides. The other is a blending technology for dissolving BFO into A-Type Fuel Oil (AFO), which is the low sulfur fossil fuel oil. In both technology developments, we got new scientific and engineering findings through various experiments using their model systems. We concluded that the blending technology was able to meet the domestic fuel standard. Furthermore, we investigated BFO and exhaust gas during combustion of mixtures of AFO and BFO in terms of hazard and emission of air pollutants. Finally, we suggested the appropriate blending ratio of BFO to AFO with regarding to stable and safe use of BFO.

研究分野：リサイクル工学

キーワード：バイオ重油 トラップグリース 晶析分離 相平衡 バイオアッセイ エンジン燃焼試験 環境負荷低減

1. 研究開始当初の背景

厨房排水と下水道の間に設置されている阻集器に浮遊するトラップグリースは廃油脂類の一つであり、第一世代バイオディーゼル燃料(BDF)へのリサイクルが期待されるが、以前の我々の研究より、トラップグリースに適切な前処理を行っても不純物による純度低下から蒸留処理無しで燃料規格を満たす第一世代BDFを製造することは困難である。我々がサンプリングしたトラップグリースの半数以上は、食品くず、水、油脂が複雑に混ざり合った泥状混合物であり、燃料利用においてはエネルギー密度が高い油分のみを回収することが不可欠である。一見すると油分回収だけでも困難が想像されるが、2006年度から2011年度まで採択された科研費(18360438、21360449)で得られた油脂類の相平衡に関する知見を用いると、常温よりも数十度高い温度で加温するだけで油相として容易に分離・回収できることが予測され、実際に、H21年度環境省補助金において、グリースを50に加温して油分として回収できることを示した。加えて、油分を第二世代BDFへ変換できることを示した。しかし、高品位化するための高いコストが課題である。そこで、軽油よりも品質制約が緩い重油の代替であれば、回収油分をバイオ重油として直接利用でき、二酸化炭素の排出抑制および経済性からより優れたリサイクル法と考えられる。また、得られた油分は、硫黄分がA重油より桁違いに低く、SOx等の大気汚染物質の排出量も大きく低減できるクリーンな重油代替燃料と予想される。残念なことに、実用への大きな障害は、1)常温固体成分である飽和脂肪酸類の含有量が高く、室温にて油分がゲル化(固化)すること、2)未利用な廃油脂類から製造した新規燃料であることから安全性評価や安定利用するための方法が検討されていないことである。そこで、ゲル化の原因となる飽和脂肪酸の含有量を常温液体の廃油脂類(油状のトラップグリースや廃食用油)のレベルまで除去するための晶析技術や、重油との混合により安定に利用し易い均一な混合液体とする技術が必要である。さらに、新規燃料のエンジン燃焼時の排ガスの環境負荷低減の効果を把握するとともに、バイオアッセイを用いてバイオ重油や燃焼時の排ガスの安全性を評価することが求められる。

2. 研究の目的

トラップグリースを常温液体の低硫黄A重油代替のバイオ重油として利用することを目標に、低品位な廃熱を用いてトラップグリースから油脂分を油相として相分離させ、さらに、室温までの温度差を利用した融液晶析を用いて油相中の常温固体成分(飽和脂肪酸類)を除去することを目的とする。また、バイオ重油をA重油や重油代替燃料と混合した場合の相溶性、つまり、均一性を確保して

混合利用できる条件を提示する。さらに、バイオ重油の安全・安定利用法を構築するために、化学物質の有害性(ハザード)の評価が可能なバイオアッセイ・バッテリーを用いて安全性を評価するとともに、バイオ重油をエンジンで燃焼させ、排ガスの性状を明らかにし、環境負荷低減の観点から最適な利用方法を提案することも目的である。

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)「融液晶析出技術の確立」については、低品位な廃熱を想定し、60~80程度から常温までの温度差を利用して常温固体成分の飽和脂肪酸類を晶析分離する技術を確立する。そのために、融液晶析において原料中の飽和脂肪酸類の重量割合に対して、操作温度等の条件と晶析量ならびに純度の関係を明らかにする。

(2)「重油および重油代替燃料との混合利用法の検討」については、安定かつ幅広い利用方法を提案するために、バイオ重油とA重油および重油代替燃料を混合した場合の相溶性(固体や二液相の形成による相分離性)を実験的に明らかにする。また、これまでの相平衡の知見を生かして、熱力学モデルを用いて様々な組成に対して相溶性を予測するための計算法を提案し、その有用性を確認する。

(3)「バイオアッセイを用いた安全性の評価」においては、得られたバイオ重油の安全性を評価するために、有害物質のハザードを検出できるバイオアッセイ・バッテリーを適用し、バイオ重油そのものとエンジン燃焼時の排ガスの有害性を評価する。

(4)「エンジン燃焼時の評価」においては、小型の発電エンジンを用いて、バイオ重油とA重油との混合物を燃料としてエンジン内で燃焼させ、CO、SOx、NOx等の排ガスの性状を分析し、それらの大気汚染物質低減効果と負荷との関係を明らかにする。さらに、(1)~(3)の結果を踏まえて、有害性と環境負荷低減の観点から最適なエンジン運転法を提案する。

3. 研究の方法

(1)「融液晶析出技術の確立」トラップグリースの脂肪酸類の組成を参考にモデル系を構築し、80から室温の温度差を利用した融液晶析実験装置(図1)を用いて、常温固体成分の析出量(図1の冷却管に析出)や固体の純度に対する冷却温度(図1の)、冷却速度、さらには固体が析出する冷却管の回転数の影響を調べる。また、モデル系にて融液晶析に関する技術特性を把握し、晶析現象の解析を行う。モデル系の検討後に実サンプルを用いた実験を行い、バイオ重油の精製を行い、その品質を評価する。

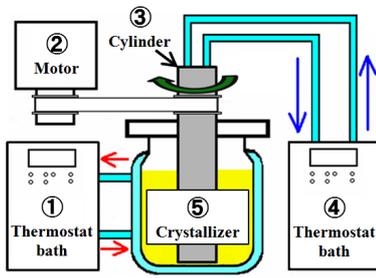


図1 融液晶析実験装置

(2)「重油および重油代替燃料との混合利用法の検討」 モデル系およびバイオ重油とA重油の混合物に対して相平衡を測定する。固液平衡場合には示差走査型熱量計(DSC)を、液液平衡の場合には試作した濁度を測定する方法を用いる。また、実測データを再現できる有用な推算モデルを提示する。さらに、想定した混合利用条件において、A重油のJIS規格項目をクリアできるかどうかを確認する。

(3)「バイオアッセイを用いた安全性の評価」 多環芳香族(PAHs)のハザードを検出できるバイオアッセイ・バッテリーを用いて、バイオ重油を評価するとともに、エンジン燃焼時の排ガスについても同様な評価を行う。また、高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-Q-TOFMS)等を用いてハザード寄与物質の検索同定・定量評価を試みる。A重油との比較評価を行い、安全性の観点からバイオ重油の利点・課題を考察する。

(4)「エンジン排ガスの評価と最適利用条件の提示」 モデル系を含めてバイオ重油とA重油を混合したものを燃料として、混合比と負荷変動に対する排ガス中の大気汚染物質濃度を評価する。大気汚染物質等の排出量に加えて、(1)の精製能力、(2)の混合条件、(3)の排ガスの有害性から、バイオ重油の最適な利用方法を提案する。

4. 研究成果

(1)「融液晶析出技術の確立」

トラップグリースから回収されたバイオ重油の主成分であるトリオレインと飽和脂肪酸である3種類の飽和脂肪酸(ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸)をそれぞれ種々の濃度で混合して2成分融液を調製し、図1の融液晶析実験装置に仕込み、外部(図1の)を65以上を維持し、冷却管(図1の)を一定速度で回転させながら一定の冷却速度で5まで冷却した。

混合融液と得られた結晶の重量及び飽和脂肪酸の濃度を測定し、結晶成長速度と有効分配係数 $K_{eff,exp}$ をそれぞれ求めた。

融点が高い順、すなわち、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸の順で、回転冷却管に精製される飽和脂肪酸の濃度は高く、高効率に回収できることが分かった。また、

冷却速度が遅いほど、回転数が速いほど高効率に飽和脂肪酸が回収できることもわかった。

このように操作因子が多くあるため、融液晶析による飽和脂肪酸の分配係数を使って、分離性能について考察した。この分配係数は、熱力学的要素と動力学的要素を含む固液界面近傍での組成的過冷却域での「てこの原理」に基づく有効分配係数モデル(式(1))で求めることができるようにした。

$$K_{eff,cal} = 1 - C_1 \left\{ \frac{D}{Lu} \frac{(T_\infty - T_i)}{m_c(1-x_0)} Nu \right\}^{0.5} \quad (1)$$

$K_{eff,cal}$ (式(1))と実験値から求めた $K_{eff,exp}$ を図2に示すように比較し、誤差約±20%以内で一致し、分配係数のモデルが妥当であることを示した。

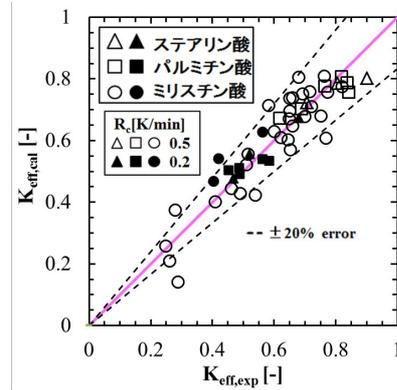


図2 融液晶析による各種飽和脂肪酸の分配係数

また、これらの結果を踏まえて、実際のバイオ重油を用いて、融液晶析実験を行った。結果の一例である図3に示すように、見た目には効果があったが、化学分析を行うと、晶析物側に飽和脂肪酸類が濃縮されていないことが分かった。さらに、どの条件においても飽和脂肪酸類は濃縮されず、現状ではバイオ重油を常温液体とする精製技術を確立することは困難であった。



図3 実サンプルの融液晶析処理前後(冷却管回転速度: 100rpm、冷却速度: 0.2 K/min)の状態(左: 処理後の晶析物、中央: 処理前のスラリー状の仕込み(バイオ重油)、右: 処理後の残液(精製バイオ重油))

(2)「重油および重油代替燃料との混合利用法の検討」

A重油との混合利用の検討では、均一な液

体燃料として利用できることを目標としていることから、バイオ重油中の常温固体成分である飽和脂肪酸類と A 重油との固液平衡 (SLE) が重要である。まず、モデル系 (飽和脂肪酸もしくはそのトリグリセリドとヘキサデカン (HD : A 重油の主要成分の一つ) の SLE を測定した。その一例として図 4 に飽和脂肪酸に対する結果を示す。本研究では、SLE において均一混合条件を示す液相線のみを議論する。脂肪酸でもトリグリセリドでも、低級なほど液相線は低温側にシフトし、また、炭素鎖長を固定すると、脂肪酸系の液相線は分子量の大きいトリグリセリド系よりも低温側に位置した。しかし、モデル系の結果では常温液体での混合が困難であることが予想された。

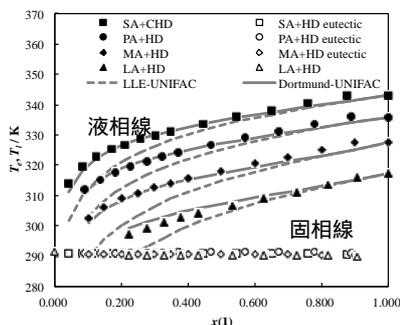


図 4 飽和脂肪酸類 (SA:ステアリン酸, PA:パルミチン酸, MA:ミリスチン酸, LA:ラウリン酸) とヘキサデカン (HD) の SLE 測定結果および液相線の推算結果

SLE の推算法の検討では、次式 (Schröder-van Laar 式) を用いて液相線を推算した。

$$\ln x_i \gamma_i = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

ここで、 T_m と ΔH_{fus} は常温固体成分 i の融点と融解エンタルピーである。また、 x_i は液相線の成分 i の組成、 γ_i は液相中の成分 i の活量係数である。 x_i を与えて γ_i を三つの方法 (理想溶液近似、LLE-UNIFAC、Dortmund-UNIFAC) で計算し、式 (2) を解いて均一になる温度 T 、つまり、液相線を推算した。液相線を推算した結果の一例を図 4 に示す。トリグリセリド系は理想溶液近似で SLE を推算できることがわかった。しかし、脂肪酸系の SLE の推算では、理想溶液近似は適用できず、Dortmund-UNIFAC が有用であることが示唆された。

また、A 重油モデルであるヘキサデカンを実際の A 重油に置き換えて液相線を測定した。その結果、どの系においても液相線が低温側にシフトした。これまでの結果を踏まえると、低級脂肪酸類を含むバイオ重油と A 重油の混合系における液相線は、さらに低温側へシフトすると考えられる。

そこで、店舗や回収時期が異なるトラップグリース混合物からバイオ重油を抽出し、種々のバイオ重油と A 重油との SLE を測定した。その結果の一例を図 5 に示す。バイオ重

油にすると更に液相線が低温側へシフトした。バイオ重油中の飽和脂肪酸やそのトリグリセリド体の濃度によって液相線が変化するが、バイオ重油の重量割合が 20% 程度であれば、室温においてどんなバイオ重油でも A 重油と均一混合できると予想された。

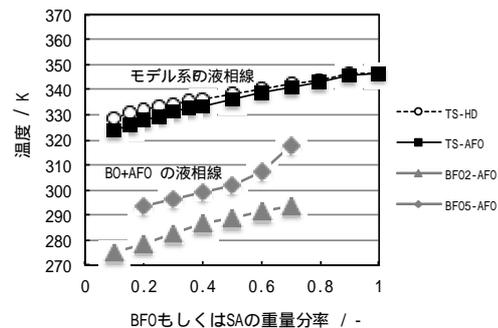


図 5 モデル系 (ステアリン酸 (SA)+ヘキサデカン (HD)) およびバイオ重油 (BF0) と A 重油 (AFO) の SLE

(1) ではバイオ重油の高度精製による常温液体化が困難であったが、A 重油混合は常温液体を提供できる。また、混合燃料が A 重油の JIS 規格を満足することも確認した。

他の重油代替燃料との混合では、バイオオイルを検討した。残念ながらバイオオイルは極性基を持つ物質を多く含むことから、化石燃料との相溶性が極めて悪いバイオ燃料である。しかし、バイオ重油も極性基を有することから良溶媒効果が期待でき、バイオオイル-A 重油系の液液二相系を均一にできる可能性がある。そこで、バイオオイルの主要成分であるフェノールをモデルとして、試作した液液平衡測定装置を用いて、ヘキサデカン-フェノール二液相を均一にするために必要なバイオ重油モデル (脂肪酸およびトリグリセリド) の添加量と温度の関係を把握した。その結果を図 6 に示す。バイオ重油モデルの良溶媒効果、すなわち、二相溶液を均一溶液にする効果を確認できた。重量ベースでは脂肪酸の方が良溶媒効果が高いことが明らかとなった。

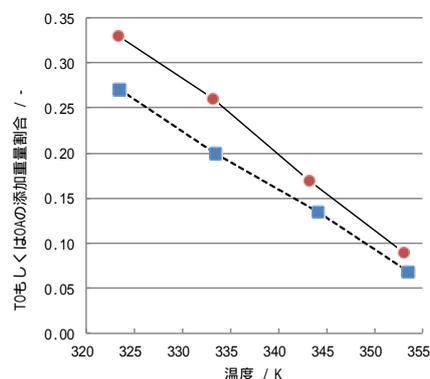


図 6 ヘキサデカン-フェノール二相系 (1:1 混合) を均一相とするために必要なオレイン酸 (OA) およびトリオレイン (TO) の添加重量割合と温度の関係

(3) 「バイオアッセイを用いた安全性の評価」

レポーター遺伝子アッセイ (PAH-CALUX) / 化学分析法によるバイオ重油中高ハザード多環芳香族炭化水素 (PAHs) の測定評価法を確立して、バイオ重油と A 重油中含有量を比較評価した。PAH-CALUX の測定法としての妥当性を確認するため、PAH 標準品 24 種の EC50 を得てベンゾ [a] ピレン比活性 (REP) を算出した。PAH-CALUX は国際がん研究機関 (IARC) 分類のクラス 2B 以上の高ハザード PAHs を選択的に検出できる傾向であり、REPs は既報と良く一致していた。これらのことから、PAH-CALUX の適用が妥当であると判断した。バイオ重油中 PAHs を効率良く抽出する方法を確立するため、PAH 標準品 16 種を用いて前処理法を検討した。ヘキサ中で希釈したバイオ重油について、DMSO 分配処理と脂質除去用固相抽出カートリッジ処理を行うことで、バイオ重油から PAHs を選択的に抽出できた。回収率 (n=5) は、ナフタレン (58% ± 8.7%) とジベンゾ [a, i] ピレン (36% ± 3.2%) を除くと、93% ~ 142% ± 3.1% ~ 14% の範囲であった。当該前処理法による PAH-CALUX / 化学分析法をバイオ重油 (n=5) と A 重油に適用した。PAH-CALUX の結果はベンゾ [a] ピレン等量 (BEQ) として、化学分析の結果は REPs の得られた 12 種の実測濃度に REP を乗じて計算上の BEQ (Theoretical BEQ) として求めた (図 7)。バイオ重油の BEQ は 110 ~ 290 ng/g であり、A 重油の 540 μg/g と比較して 3 桁低い値を示した。IARC のハザード基準に基づく、バイオ重油は A 重油と比較して高ハザード PAHs の含有量が低いと判断できる。BEQ に対する Theoretical BEQ の寄与率は、バイオ重油で 51% ~ 88% であり、A 重油で 2.0% 程度であった。バイオ重油と比較して、A 重油では測定対象物質以外の高ハザード物質が存在すると考えられた。

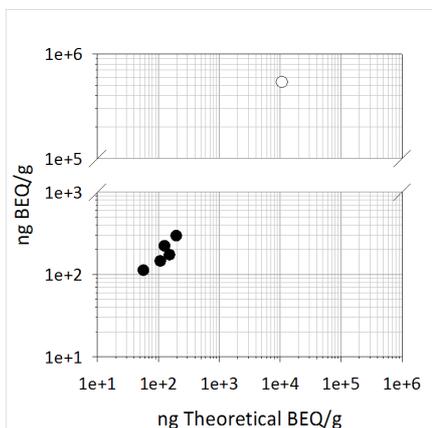


図 7 バイオ重油 (●) と A 重油 (○) の BEQ と Theoretical BEQ

(4) の実験 (小型発電エンジンによる A 重油のみの燃焼、バイオ重油を混合した場合の燃焼) で捕集した排ガスについても評価を試

みた。実験点数が限られており、結論づけることは難しいが、測定結果ではバイオ重油を添加することによって大きなハザードの増加はみられなかった。しかし、再現性を含めてこの点を明らかにしていく予定である。

(4) 「エンジン排ガスの評価と最適利用条件の提示」

まず、燃焼特性を検討するため、バイオ重油の組成に対する排ガス中の CO 濃度の測定結果を図 8 に示す。CO の排出挙動からバイオ重油の混合燃焼により未燃気体成分の減少に効果があることが示された。これは、バイオ重油が酸素を多く含む燃料であることに起因すると考えられる。ただし、スモーク量の定量ができていないことから、混焼の影響についてより一層の考察が必要である。

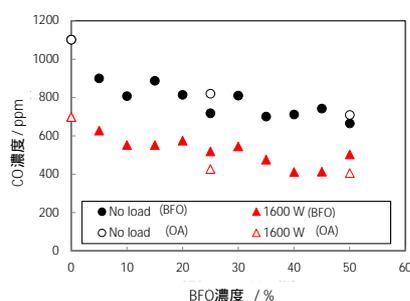


図 8 バイオ重油 (BFO) およびオレフィン酸 (OA) の添加重量濃度とエンジン燃焼時の CO 濃度

大気汚染物質の排出量を図 9 と 10 に示す。バイオ重油の組成の増加に伴い排ガス中の NOx の濃度は減少する傾向を示した。SO2 の排出挙動についても、NOx と同様にバイオ重油の組成の増加に伴い減少する傾向が確認された。一方で、これらの大気汚染物質の減少と相反することを示唆する結果もあり、NOx 等の低減メカニズムについては、さらに詳細な検討が必要である。

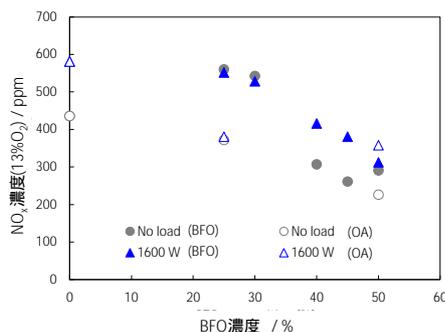


図 9 バイオ重油 (BFO) およびオレフィン酸 (OA) と A 重油の混焼における NOx 濃度

バイオ重油に対して、融液晶析による精製、A 重油との混合特性を踏まえると、バイオ重油は A 重油と混焼して利用する方法が適当であり、さらに、限られたケースではあるが、毒性評価および大気汚染物質の排出量を踏まえると、バイオ重油の添加重量割合は 20% 程度が最適ではないかと考えられる。

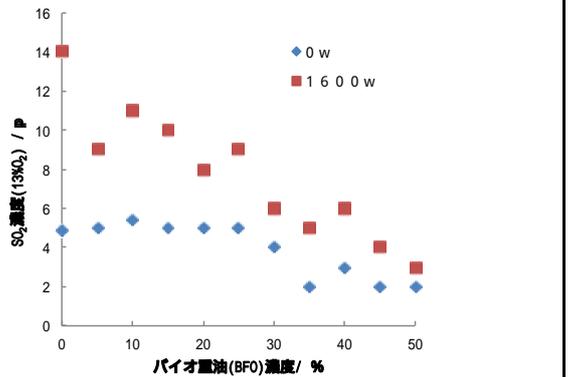


図 10 バイオ重油(BFO)および脂肪酸(OA)とA重油の混焼におけるSO₂排出濃度

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5件)

T. Kobayashi, H. Kuramochi, K. Maeda, T. Tsuji, K. Xu, Dual-fuel production from restaurant grease trap waste: bio-fuel oil extraction and anaerobic methane production from the post-extracted residue. *Bioresource Technology*, 査読有り, Vol.169, 2014, pp.134-142

DOI: 10.1016/j.biortech.2014.06.071

L. H. Tuyen, N. M. Tue, G. Suzuki, K. Misaki, P. H. Viet, S. Takahashi, S. Tanabe, Aryl hydrocarbon receptor mediated activities in road dust from a metropolitan area, Hanoi-Vietnam: Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and human risk assessment. *Sci. Total Environ.* 査読有り, Vol.491-492, 2014, pp.246-254

DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.086

K. Fukui, K. Maeda, H. Kuramochi, Melt crystallization for refinement of triolein and palmitic acid mixture as a model waste oil for biodiesel fuel production. *J. Crystal. Growth*, 査読有り, Vol.373, 2013, pp.102-105

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.11.012

[学会発表](計23件)

小林潤, 倉持秀敏, 吉田明弘, 久保直樹, トラップグリース由来燃料を用いた重油焼きディーゼル発電における環境負荷特性, 第25回環境工学総合シンポジウム 2015, 2015年7月8日, 産業技術研究所(東京都・江東区)

H. Kuramochi, Development of a dual-fuel production technology from trap grease: production of bio-fuel-oil (BFO) and biogas, Workshop on Solid Waste Management, 2014/09/24, Incheon, Korea.

T. Fujikawa, T. Yamamoto, K. Maeda, H. Kuramochi, K. Fukui, Crystallization for purification of waste cooking oil as biofuel, Joint Congress of Asian Crystallization Technology Symposium 2014 and 11th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials, 2014/6/20, Nara, Japan.

倉持秀敏, 前田光治, 福井啓介, 小林潤, 小林拓朗, 大迫政浩, 重油混焼を目的としたアップグレード廃油脂と重油に対する固液平衡の測定, 化学工学会第79年会, 2014年3月19日, 岐阜大学(岐阜市)

山本拓司, 藤川琢人, 前田光治, 倉持秀敏, 福井啓介, 融液晶析によるバイオ燃料関連廃油の精製, 化学工学会第79年会, 2014年3月19日, 岐阜大学(岐阜市).

G. Suzuki, Effect and exposure analysis of contaminants in indoor dust by using in vitro bioassays combined with chemical analysis, 7th BioDetectors, 2013/11/08, Istanbul, Turkey.

[その他]

SATテクノロジー・ショーケース2015に出展、2015/01/21、つくば国際会議場(つくば市)

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
鈴木 剛 (SUZUKI GO)
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・研究員
研究者番号: 70414373
福井 啓介 (FUKUI KEISUKE)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50047635
前田 光治 (MAEDA KOUJI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00264838
小林 潤 (KOBAYASHI JUN)
工学院大学・工学部・准教授
研究者番号: 60314035