

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月18日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651073

研究課題名（和文）バイオディーゼル燃料製造における副生グリセリンの革新的分離技術開発

研究課題名（英文）Development of an innovative technique for byproduct-glycerin separation in the production of biodiesel fuel

研究代表者

坂東 博 (BANDOW HIROSHI)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：80124353

研究成果の概要（和文）：

活性炭あるいは活性炭に親水性コーティング剤で表面処理を施した粒子を分離促進剤としてエステル交換反応混合物に投入することにより、グリセリンが選択的に泡沫状となって瞬間的に液面に浮上するという新しい知見を得た。液面に泡沫として浮上したグリセリンは、泡沫分離法により反応混合物液相から分離することが可能なことから、エネルギー投入を伴わない安価な分離技術とすることが期待できる結果を得た。

研究成果の概要（英文）：

New findings that introduction of granular charcoals or those coated with hydrophilic substances, such as titanium-oxides- or methyl-silicates-coating reagents, into the reaction mixtures of trans-esterification reaction between waste-cooking oils and methanol stimulates the abrupt formation of floating foams on the reaction mixture surface. In addition, it is found that the composition of the floating foams consists almost exclusively of glycerin, demonstrating that these substances act as accelerating agents for the separation of by-product glycerin from the product of the trans-esterification reaction, that is, free fatty acid methyl esters.

The glycerin floating on the surface of the reaction mixture as foams can be easily wiped out from the surface physically, and therefore, this phenomenon could be a potential candidate for a new technique of glycerin separation with simple and less-energy consuming process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：再生可能エネルギー、バイオ燃料、ディーゼル代替燃料、製造プロセス、グリセリン分離

1. 研究開始当初の背景

(1)バイオディーゼル燃料(以下、BDF)の最も普遍的な化学成分は脂肪酸メチルエステル(以下 FAME)であり、FAME は植物油の主成分であるトリグリセリド(TG)とメタノールとのエステル交換反応から得ることができる。

その生成過程で副生成物としてグリセリン(GL)が生成する。

(2)FAME 中に GL が多く残留するとエンジントラブルの原因となる。したがって、FAME 中の GL の分離・除去の優劣は FAME の品質を左右するため、重要である。

(3)FAME 中の GL 分離法として現在最も多用されているのは、①GL と FAME の密度差を利用した静置分離、②密度差を積極的に利用するために遠心分離器を使った分離が主であり、最近では③有機溶媒への溶解度差を利用した分離の可能性も提案されている。

(4)それぞれに個別の優劣が存在するが、設備コスト、低エネルギー使用の面で最も優れた①の方法による分離が主流である。しかし、①では分離に概ね 5 時間以上を要する。

(5) 我々の研究グループでは超音波を利用してエステル交換反応を常温・常圧下で従来法に比べ 1/5 以下の反応時間でエネルギー消費の極めて少ない技術で反応を効率的に進める方法を開発した。その結果、全工程に占める GL 分離の時間が 50%程度を占めるようになり、分離工程における時間の短縮と高効率化は BDF の製造技術としてクリティカルな要素となってきた。

2. 研究の目的

本申請課題では、GL と FAME の化学的性質の相違(具体的には親水性の相違)に着目し、BDF 製造の反応混合物を(超)親水性の表面をもつ物質(以下、分離促進剤)を含む分離容器に導入し、(超)親水性表面上で GL の凝集を促すことにより、GL の相分離をより効率的で短時間に成し遂げられるような分離促進技術の開発を目的とする。

3. 研究の方法

超音波を利用した BDF の高効率・高品質製造の実証試験を実施しているパイロットプラントで実製造される家庭用廃食用油からのエステル交換反応混合物をパイロットプラントの分離槽に移送後、速やかにこれを粗精製 BDF として採取する(この時点で、反応直後から少しずつ分離していたグリセリンは既に取り除かれている)。グリセリン沈降(=分離)試験は、この粗製性 BDF 40 ml を分離試験管にとり、分離促進剤無添加の参照用試料と同 4 g を添加した被検試料を同時に均一になるまで攪拌し、その後同試験管を静置。一定時間ごと(0、2、5、7、10、20 分)に 2 つの試験管の表層から 1 ml ずつを分取し、遠心分離用試験管に入れる。BDF 主成分である FAME とグリセリンの密度差を利用して 3600 rpm で遠心分離を行い、下層に沈降するグリセリン量を参照と被検試料で比較することにより、促進剤による分離促進効果を評価した。すなわち、この手法により経過時間ごとの反応混合物表層中混合物試料中に残存するグリセリン量が多い(=分離速度が遅い)ほど、遠心分離操作により沈降してくるグリセリン量が多くなる。これにより、比較的短時間で沈降速度の相対的な大小を再現性良く評価できる。このようにして、分離促進剤と

してガラスビーズおよび活性炭を対象とし、更に、両物質に親水性を付与する表面処理として酸化チタン系およびメチルシリケート系コーティング剤処理を施したものを被検分離促進剤として分離促進試験を行った。表面処理は、ビーズおよび活性炭をそれぞれのコーティング剤 20 ml に一夜浸漬した後、60℃にて 13 時間乾燥させたものを表面修飾分離促進剤として用いた。この表面修飾処理による促進剤の重量変化は、ガラスビーズでは酸化チタン系、メチルシリケート系いずれに対しても認められなかった。一方、活性炭では酸化チタン系処理により 0.020、メチルシリケート系では 0.021 g/g の増加が確認できた。ビーズと活性炭におけるこの重量増加の相違は、後者が多孔質であることにより、より多くのコーティング剤を包含できたことに由来するものと考えられる。

4. 研究成果

(1) ガラスビーズ

ガラスビーズを分離促進剤としたときの遠心分離処理後の試験管内残存しているグリセリンの量について、参照(分離促進剤なし)ーガラスビーズ(表面無処理)ー同酸化チタン系表面処理ーメチルシリケート系表面処理の 4 つの場合について、直接比較できるように各静置時間ごとの変化の様子を図 1 に示す。いずれの図においても、上層は FAME、下の色の濃い層がグリセリンであり、グリセリン残存量が多いほど、40 ml の静置試験管表層の BDF 層に多くのグリセリンが残存していた、即ち分離が遅い、ことを示している。

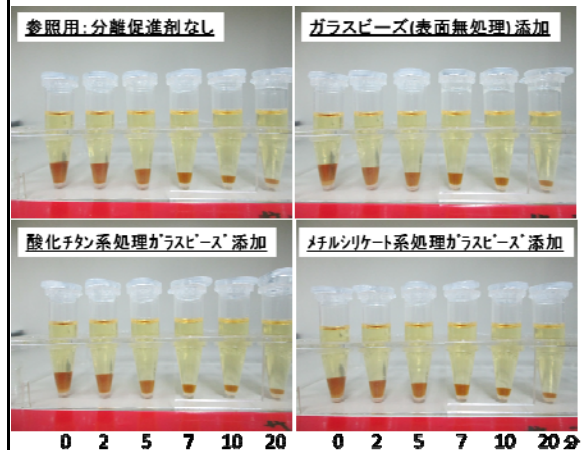


図 1. ガラスビーズを分離促進剤としたときのグリセリン分離促進効果の結果一覧。左上: 促進剤無、右上: ビーズ入、左下: 酸化チタン系処理ビーズ入、右下: メチルシリケート系処理ビーズ入。

ガラスビーズの添加により 2~7 分におけるグリセリンの分離は早くなっていることが確認できたが、その効果は顕著ではなかった。また、酸化チタン系およびメチルシリケート

系いずれの表面処理を施したものにおいても、無処理のビーズとの間で差は認められなかった。

(2) 活性炭

活性炭を分離促進剤としたときの遠心分離処理後の試験管内残存しているグリセリンの量について、(1)と同様に各静置時間ごとの変化の様子を示したものが図2である。

図2に示した結果から、次の点が明らかになった。

- ・活性炭のみでも、グリセリンの分離促進が顕著に見られた。
- ・表面処理の効果は、酸化チタン系では若干の促進効果が認められた。一方、メチルシリケート系では、逆に遅くなる傾向が見られた。
- ・促進効果が得られた酸化チタン系では、コーティング量が活性炭担体量のたかだか2%程度である。単体の多孔性を考慮すると、重量比で10%以上が可能と判定できることから、表面処理時の処理条件や浸漬回数の増加等によりコーティング量を増加させた促進剤を使った実験により、促進効果の向上の可能性と作用メカニズムの解明を図ることが必要である。

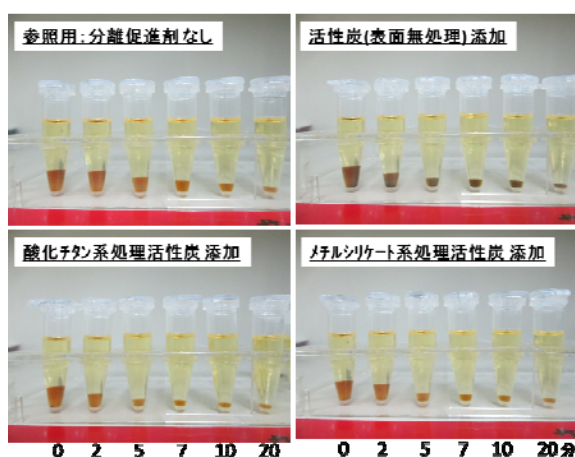


図2. 活性炭を分離促進剤としたときのグリセリン分離促進効果の結果一覧。左上：促進剤無、右上：活性炭入、左下：酸化チタン系処理活性炭入、右下：メチルシリケート系処理活性炭入。

(3) 新しい展開

当初想定していた、グリセリンが持つ3つの親水性基に基づく相互凝集作用を期待した分離促進では説明できない以下の結果を、新たに得た。

- ・分離促進剤として活性炭をエステル交換反応混合物に投入すると、速やかに発泡する現象がみられる。
- ・この発泡状態にある泡沫状部分を掬い取り、重量分析、HPLC分析すると、ほとんどがグリセリンである。
- ・活性炭をチタン系、メチルシリケート系親

水コーティング剤に含浸させ表面処理した分離促進剤では、この泡沫状のグリセリン量が増加する傾向が見られる。

以上の現象は、投入した活性炭および活性炭を担体とする表面処理促進剤の多孔質細孔内に内包された気体により、細孔内に入り込んだ反応混合物中のグリセリンが泡沫状となって瞬間的に液面に浮上するためと考えられる。

このように泡沫状で液面に浮上すれば、浮上分離あるいは泡沫分離法で容易にグリセリンを反応混合物から分離し、液相内のFAME含量を上昇させることが可能となることから、エネルギー投入を伴わない安価な分離技術とすることが期待できる結果である。

また、親水性コーティングした活性炭はグリセリンと親和性のある溶媒で洗浄すれば再利用できると推察されることから、例えばエステル交換反応で使用するメタノールで洗浄、乾燥させれば分離促進剤として再利用できることに加え、洗浄に使ったメタノールもそのままエステル交換反応に利用することも可能と考えられる。

この泡沫分離法はまだ予備的な段階であるが、今後活性炭に対する表面処理剤、処理条件、分離条件等の最適化を行うことにより、実用化の可能性が出てくるものと考えられる。

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6件)

- ① 倉橋健介, 木村知恵, 柏木麻衣, 野村俊之, 若松孝彦, 小手川勉, 永吉勝明, 坂東博, 徳本勇人, 学内メタン発酵プラントを用いた食品厨芥のエネルギー化実証試験, 環境技術, 査読有, 42巻, 2013, 355-361
- ② T. Le Tu, K. Okitsu, Y. Sadanaga, N. Takenaka, Y. Maeda, H. Bandow, A new co-solvent method for the green production of biodiesel fuel—optimization and practical application, Fuel, 査読有, Vol. 103, 2013, 742-748, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.029>
- ③ 柏木麻衣, 倉橋健介, 野村俊之, 徳本勇人, 半回分培養によるグリセリンの嫌気発酵分解・資源化, 環境技術, 査読有, 42巻, 2013, 94-100
- ④ H. Tokumoto, M. Kashiwagi, Changes in dominant fermentation type during anaerobic digestion of high-loading glycerol with slight glucose content, Bioresource Technol. 査読有, Vol. 126, 2012, 13-17, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.028>
- ⑤ H. Tokumoto, C. Kimura, Anaerobic bioconversion to value-added byproducts

from two promising biomass in the future, crude glycerol and sewage sludge, J. Environ. Biotechnol., 査読有, Vol. 12, 2012, 141-146

- ⑥ H. Tokumoto, Novel anaerobic digestion induced by bacterial components for value-added byproducts from high loading glycerol, Bioresource Technol. 査読有, Vol. 107, 2012, 327-332, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.051>

[学会発表] (計 6 件)

- ① 坂東博, 超音波を使って家庭の廃食用油から高品質バイオディーゼル燃料を省エネ製造, 関東経産局・(財)日本立地センター知的財産フォーラム, 2013/2/20, 東京
- ② 徳本勇人, “生協発” 資源循環プロセスの構築～食品厨芥のエネルギー化とその活用～, 生協総研賞・第9回助成事業論文報告会, 2013/2/15, 東京
- ③ 徳本勇人, BDF 製造時に副生する廃グリセリンの資源・エネルギー化, 第2回化学工学会関西支部技術シーズフォーラム, 2012/ 10/31, 豊中
- ④ 木村知恵, 廃グリセリンと下水汚泥を同時に処理する新規嫌気発酵プロセスの構築, 廃棄物資源循環学会, 2011/11/5, 東京
- ⑤ 柏木麻衣, 嫌気発酵を用いた過負荷グリセリン分解の促進と制御技術の開発, 日本生物工学会, 2011/9/28, 東京
- ⑥ 木村知恵, 下水汚泥と廃グリセリンを同時に処理する新規嫌気発酵プロセスの構築, 環境バイテクノロジー学会, 2011/6/20, 東京

[図書] (計 1 件)

- ① H. Tokumoto, H. Bandow, K. Kurahashi, T. Wakamatsu, InTech, Biodiesel – Feedstocks, Production and applications, Ed. Zhen Fang, Chap. 13, "Utilization of Crude Glycerin from Biodiesel Production: A Field Test of a Crude Glycerin Recycling Process", 2012, 21, <http://dx.doi.org/10.5772/52171>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂東 博 (BANDOW HIROSHI)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号：8 0 1 2 4 3 5 3

(2) 研究分担者

徳本 勇人 (TOKUMOTO HAYATO)
大阪府立大学・工学研究科・助教
研究者番号：7 0 4 0 5 3 4 8

(3) 連携研究者

ナシ

(4) 研究協力者

倉橋 健介 (KURAHASHI KENSUKE)
大阪府立大学工業高等専門学校・講師
研究者番号：6 0 5 1 6 8 2 1

若松 孝彦 (WAKAMATSU TAKAHIKO)
大阪ガスエンジニアリング株式会社・エネルギー環境本部・エネルギー営業技術部・課長
研究者番号：3 0 7 1 6 2 7 0