

地球規模課題対応国際科学技術協力

(環境・エネルギー研究分野)

「低炭素社会の実現に向けたエネルギーシステムに関する研究」領域)

新バイオディーゼルの合成法の開発

(タイ王国)

平成 22 年度実施報告書

代表者： 朝見賢二・藤元 薫

所属・役職： 北九州市立大学国際環境工学部 教授

<平成 22 年度採択>

1. プロジェクト全体の実施の概要

プロジェクトのねらい

本プロジェクトは廃食用油あるいは天然油脂より高品質のディーゼル軽油を製造する、簡易で高効率のプロセスを開発し、それをタイおよび日本において普及させることをねらいとする。

本プロセスの基本原理

より具体的には、油脂を構成する脂肪酸トリグリセライドを、固体触媒を用いて炭化水素混合物と二酸化炭素に分解するものであり、従来法のように副原料を使う必要がなく、大気圧付近で実行可能であり、またグリセリンの副生もない。

プロジェクトの進捗状況

①プロセスの開発

本プロセスの開発については北九州市立大学が過去数年にわたって基礎的研究を実施しており、平成 22 年度においても鋭意実験的研究を進め、効果的な触媒とプロセスの開発の基盤を構築した。廃食用油などの劣悪な原料油あるいは原料から採取したばかりの不純物の多い粗油等を原料とする場合においても、円滑な運転を可能にする方法を開発した。

②タイ現地の調査および協力体制の構築

本プロジェクトは北九州市立大学を中心とする日本側グループと、タイ チュラロンコン大学の燃料研究センターとの共同研究であり、平成 22 年度は特に日本側グループとタイ研究グループとの知的打合せを実施し、タイ側の新技術に関する意識の高揚を図った。タイ側の廃食用油のリサイクル体制について調査し、十分進歩した体制にあることを認識した。

2. 研究グループ別の実施内容

(1) 北九州市立大学

①研究のねらい

19 世紀の産業革命以来、現代の一次エネルギーにおける化石燃料の占める割合は 80~90%と、そのほとんどは化石燃料により賄われており、特に輸送や化学原料としては石油に頼る部分が多い。しかし、石油は現代に至るまでの大量消費により枯渇の問題が深刻化してきている資源でもある。その一方で、中国やインドなど新興国での使用量や需要は伸び続けており、世界的な化石燃料の消費量は伸び続けている。また、化石資源の使用は地球温暖化の原因となることから、新たなエネルギー源として環境にやさしい、自然エネルギーやバイオマス、燃料電池などが注目されており、その研究開発が進められている。特に、バイオマスは、原料が植物由来であるため、再生可能である他、カーボンニュートラルともされる環境にやさしい資源とされる。

日本においては、化石資源および、バイオマス利用技術の原料のほとんどを輸入に頼っている現状であり、これら輸入資源の有効利用が重要であるが、石油由来のプラスチックや紙、食物残渣などの多くの輸入資源が一般ごみの大半を占め、それらの多くが焼却や埋め立て処理されており有効利用されているとは言い難い現状がある。バイオマス資源の一つである油脂の廃棄物は、飲食店などの事業所及び一般家庭から排出される。日本国内では、現在の回収量は年間約 80 万トン程度と言われているが、その大部分は事業所から廃棄されるものであり、一般家庭や一部事業所からの現在回収の対象となっていない部分を加味すると実際にはさらに 50 万トン程度多いとも言われている。また、油脂廃棄物には、植物油脂以外にも、食

肉加工場やと畜場、水産加工場から発生する動物由来の脂肪分も存在する。現在、動物油脂は一部飼料や食用油脂へと加工して使用される以外はそのほとんどが産業廃棄物として処理されている。

世界的には、年間約 2000 万トン程度の廃食用油が排出されるが、その回収率は、EU や中国などの一大油脂消費国で軒並み一桁の値と低く、むしろ日本は約 25%と世界的にみると高い回収率であるほどであり、世界的にみても廃食用の回収は進んでおらず、日本同様に動物油脂も廃棄される傾向にあり、油脂廃棄物の利用は日本だけでなく世界的にも重要である。

そこで、近年バイオディーゼルへの利用に関する研究開発が盛んに行われている。バイオディーゼルは、EUを中心にすでに実用化されている技術であり、現在はアメリカやブラジル、東南アジアでも盛んに導入が進められている。その原料は、すべてバージン油であり、EU では菜種、アメリカなどでは菜種や大豆、東南アジアではパームやココナッツなど、食用として生産した余剰分の有効利用法と地球温暖化対策としての位置づけである。日本では、これら植物油脂の大部分を輸入に頼っている現状からもバージン油の使用ではなく、廃食用油の利用が中心である。代表的な例として挙げられるのは、京都市が回収した廃食用油をバイオディーゼルへと変換し、市バスやごみ収集車の燃料として利用している事例である。また、東京都でも廃食用油から製造したバイオディーゼルで都バスを走行させるなどの試験に取り組んでいる例が有名であるがそれ以外の箇所はすべて小規模であり、諸外国に比べ導入は進んでいないのが現状である。

一般的にバイオディーゼルは、FAME と呼ばれる脂肪酸メチルエステルを製造する方法と、BHD と呼ばれる炭化水素(パラフィン)を製造する 2 つの方法により製造されている。特に、FAME 法は小規模でも製造可能であるため、より一般的な方法であり、バイオディーゼルは FAME を指す場合が多い。

FAME は、原料となる油脂の他に副原料としてメタノールを加え、そこに NaOH などのアルカリ触媒を用いて 50~90℃、常圧下で数時間攪拌することにより、油脂とメタノールのエステル交換が起こり、脂肪酸メチルエステルと副生物としてグリセリンが発生する。反応後の反応層には、目的生成物である FAME のほか、副生物のグリセリン、未反応のメタノール、アルカリ触媒、水が混合された状態であるため、後段に分離プロセスを設ける必要があり、そこでそれぞれの分離と燃料の精製が行われる。そのため、反応自体は温和な条件で行えるものの多くの装置が必要なプロセスとなっている。生成する脂肪酸メチルエステルは、灯・軽油に相当する分子量の炭化水素鎖を持つためディーゼル代替として使用される。しかし、FAME 流動点は一般的に高く、寒冷地などでは燃料自体が固形化してしまうほか、燃料の噴射ノズルに詰まるといった問題も報告されている。また、グリセリンの分離が不十分でも同様の問題が発生するほか、アルカリやメタノールの分離が不十分な場合は、エンジン部品の腐食の原因となることも報告されている。一方、副生するグリセリンは、燃料として利用されるなど一部利用されてはいるものの、有効な利用法がなく産業廃棄物とされる場合が多いほか、排水にアルカリ触媒が溶解する事から排水処理にもコストがかかるなど、実際には多くの問題点を抱えている。こういった現状から、近年では FAME プラントの閉鎖や休止が増加してきている。

BHD は、製油所での石油精製プロセスから余剰に発生する H_2 を利用して、高圧下で水素化処理することにより石油製品と同じ炭化水素へと変換する方法により製造されている。生成物が炭化水素そのものであるため、FAME のように燃料として使用する際の問題はなく、副生物もないものの、高圧下で多量の水素を使用するほか、貴金属触媒を利用することからプロセス自体は高コストを要する。このようなプロセスの特徴から、大規模である必要があり、また水素の供給減を持つ石油精製以外の場所では使いづらいプロセスという問題点がある。

こういった点から、本研究では、FAME に代わる温和な条件で油脂から燃料へ変換する新たな方法の開発を目的とした研究を進めている。この新技術には、副原料を用いず、副生成物の発生しない、燃料は

FAME のような問題を抱えず、現在のエンジン及びインフラに適合することを目標とし、さらに現状利用されない植物油や産廃処理されている動物油脂に対応できることが望ましい。そこで、油脂に含まれるエステル結合部分を脱炭酸させることができれば、炭化水素が選択的に回収され、従来の石油由来の灯・軽油分が選択的に回収可能であるという点に着目し、固体触媒を用いた接触分解による脱炭酸反応を選択的に進行させるプロセスの開発を行った。具体的には、シンプルな反応プロセスの設計、脱炭酸反応を選択的に進行させる触媒の開発、反応条件の最適化、原料の多様化の可能性について検討した。

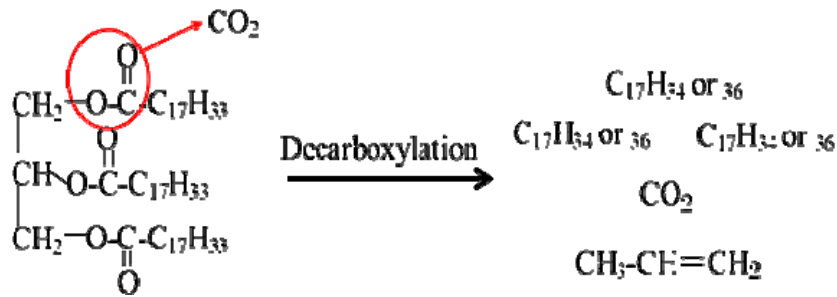


Fig.1: 油脂の接触分解のコンセプト

②研究実施方法

反応は、Fig.2 のような内部攪拌式の流通反応器を用い、反応を行った。あらかじめ調製した固体触媒を反応器に充填しておき、攪拌しながら反応温度である 400～450℃程度まで加熱しておく。反応温度に到達したところで、原料となる油脂を液体ポンプを用いて LHSV=0.3⁻¹ で常温のまま連続的に投入した。反応器内に投入された油脂は、沸点が 400℃以上と高いため液体のまま触媒層へ滴下され、反応器内の触媒と接触して分解されることで気体の生成物となる。分解された生成物は、キャリアガスとともに系外へ排出され、0℃及び-80℃の2段の冷却器で冷却・回収される、より低沸点の未回収のガス成分は、オンラインのガスクロマトグラフ(GC-FID 及び GC-TCD)を用いて分析を行った。

使用する触媒は、一般的な触媒担体として利用されるシリカ(SiO₂)、活性炭(Carbon)、アルミナ(Al₂O₃)などに酸化マグネシウムを様々な調製法を用いて添加した触媒を調製した他、酸化マグネシウム粉末にバインダー(補強材)としてシリカを添加し、押し出し整形することにより調製した触媒などを用いた。触媒は、1.2mm 程度の粒径に調整して使用した。

分解油は、そのままもしくは水素化処理後、オフラインの GC 及び GC-MS を用いて分析し、分解油の成分や炭素分布などの面から触媒性能や反応条件を評価した。また、分解油中の酸価およびヨウ素価は、電位差滴定法(ASTM D664 及び ASTM D1959)により測定した。酸価は、生成油中の遊離脂肪酸の量を表し、ヨウ素価は不飽和分の量を表す指標であり、バイオディーゼルのガイドラインに定められている重要な評価項目となっている。本研究では、目的生成物は炭化水素そのものであり、現在のバイオディーゼルのように軽油に5%混ぜるのではなくそのままの利用(100%での利用)が想定されるため、B5 規格ではなくニート規格をターゲットに設定し、成分と合わせて評価した。

この内部攪拌式プロセスは、触媒を攪拌するため、触媒層の温度を均一化することができるほか、固定床反応器で見られる局所的な炭素の析出(コーキング)を分散させることが可能である。また、廃食用油など

に含まれる固形物が混入しても残渣として反応器内に残留するほか、触媒の目詰まりのリスクも回避できる。そのほか、この反応方式では、反応温度条件下で蒸気圧を持つ気体の状態でないと生成物として反応器から出ることができないため未反応物は反応器内に留まり、一種の分離操作が可能となる。また、本研究の油脂の分解反応では、オフガスとして可燃性の炭化水素ガスが数%発生する。そのため、Fig.3 に示したように、実機レベルでは反応から得られるオフガスを反応の熱源として再利用し、ランニングコストを抑えることが可能である。使用済みの触媒には、炭素分が付着するが、空気など酸素分を流しながら加熱する事で炭素分を燃焼除去し再生することが可能である。

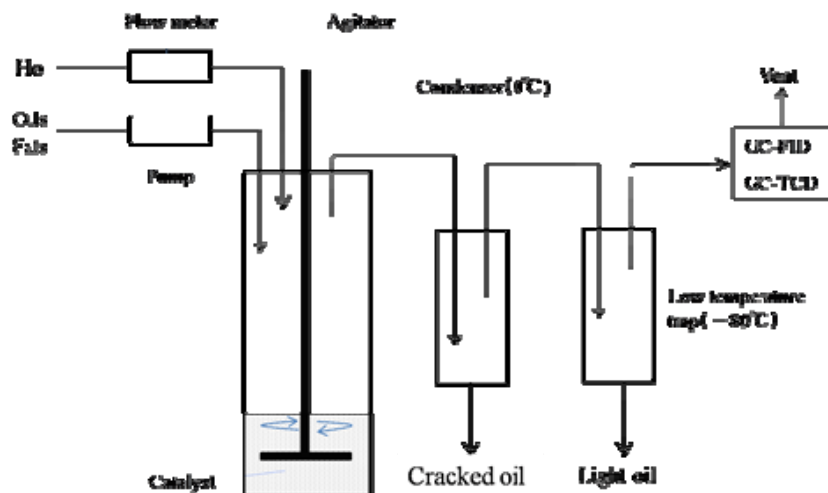


Fig.2 内部攪拌型反応装置(ラボ機)

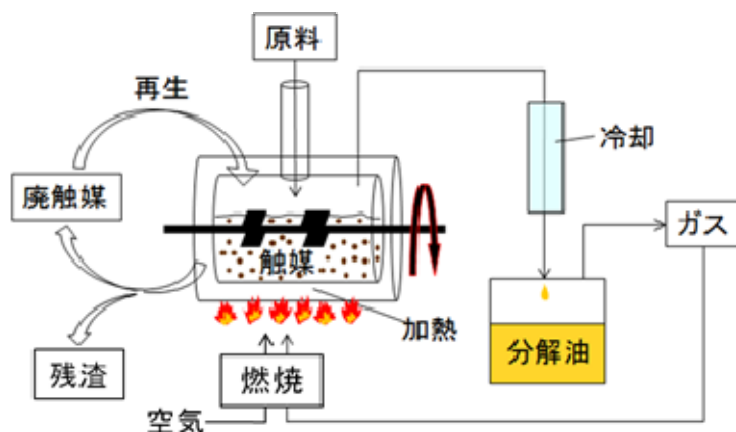


Fig.3 内部攪拌型反応器のプロセス案

③当初の計画(全体計画)に対する現在の進捗状況

・触媒の改良

このプロジェクトの相手国であるタイを含む東南アジア地域では、パームやココナッツ、ヤトロファをはじめ、コーヒーなども大量に栽培されており、それらを原料とする活性炭を製造できれば、農園で栽培された油脂植物から、触媒と原料の両方を賄うことが可能となる。これまで用いた活性炭は石炭由来のものであること

から、これらを考慮してヤシ殻活性炭を用いて触媒を調製し、活性炭原料の与える影響についても評価した。その結果、活性炭原料が石炭であってもヤシ殻であっても反応結果には、マテリアルバランス及び炭素数分布、酸価・ヨウ素価など全体的に大きな違いがないことが明らかとなり、植物由来の活性炭も石炭由来の活性炭同様に使用可能であることを明らかとした。このことから、今後はパームやココナッツ、ヤトロファなどの植物性の油脂含有固形物を直接投入して油脂分を分解しつつ、反応器内に生成する炭化物を触媒として利用できる可能性について検討を進める予定である。

・反応機構の解明

油脂の分解反応は、理想通りに脱炭酸反応のみが進行すれば、原料中の脂肪酸に由来する炭化水素のみが得られるが、実際にはナフサ分から重油分までの幅広い炭素数の生成物を与えた。より、選択的に灯軽油分を回収可能な触媒の開発を進めるためにも反応機構を明らかとする必要があり、油脂に類似する構造を持つモデル化合物を原料として、触媒との接触時間を変えることで反応中間体を捉え、油脂の分解反応の反応機構を明らかとすることを試みた。原料には、オクタン酸(C₈の脂肪酸)のトリグリセライドであるオクタン酸トリグリセロールの他、エステル化合物であるオクタン酸エチル、脂肪酸のオクタン酸をそれぞれ用いて、430℃条件下の元、触媒接触時間(W/F)を変化させた実験を行った。

それらの結果から、油脂は熱エネルギーにより脂肪酸に分解し、脂肪酸から直接脱炭酸して炭化水素を与えるルート及び、脂肪酸 2 分子からケトンを生成し、そのケトンが分解する事で炭化水素を与えるルートの 2 つのルートから炭化水素を与えることを明らかとした。

④カウンターパートへの技術移転の状況(日本側および相手国側と相互に交換された技術情報を含む)

平成 22 年 6 月 8 日～12 日にチュラロンコン大学の Tharapong Vitidsant 教授が来日し、今後の計画の打合せと日本側技術の概略説明を行った。また、8 月 29 日～9 月 3 日に藤元がチュラロンコン大学を訪問し、タイ側共同研究メンバーとセミナーを行い、新技術のコンセプトについて議論した。

⑤当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況(あれば)

特になし

(2) (特非) アジア科学教育経済発展機構 (AS)

R/D、並びに北九州市立大学とチュラロンコン大学との MOU 締結における日本側とタイ側の緊密な情報交換をサポートし、タイ側政府内の手続きが滞りなく進行するよう、タイ側研究者グループに対し助言を与えた。また、日本側とのパイプ役として、R/D、MOU などの事務手続きなどに貢献した。その結果、チュラロンコン大学、JICA タイ事務所、Thailand International Development Cooperation Agency (TICA)、さらに日本側との情報共有がなされ、3 月に R/D、MOU を締結することができた。今後は、双方の研究進捗状況、研究環境整備状況を把握し、特にタイ側の R/D、MOU に沿ったスムーズな運営を指導する。

(3) (財) 北九州産業学術推進機構 (FAIS)

新バイオディーゼル研究開発において、タイ国カウンターパートとの共同研究実施および、タイ国現地での実証研究の円滑な実施に向けて、現在、日本国内で取得している新バイオディーゼル合成の関連知的財産権の海外移転についての検討を行った。

今後は、引き続き知的財産についての管理・移転支援を行うとともに、実証プラント整備に向けたエンジニアリング企業参画について、検討を行う。

(4) (財) 北九州国際技術協力協会 KITA 環境協力センター

新バイオディーゼル合成実証のために必要となる、パーム油及び廃食油を中心とする油脂収集システムの調査にあたり、予備的な調査項目について検討を行い、R/D、並びに北九州市立大学とチュラロンコン大学との MOU 締結に向けたサポートを共同研究機関として行った。

(5) 日本工業大学

新しいバイオディーゼル合成法に関する LCA 解析に必要なプロセスデータについて予備検討すると共に、研究開発実施者との議論を通じて取得可能なデータに基づく LCA 解析計画を立案した。また LCA の基礎となる各種の原単位データを収集・整理した。

3. 成果発表等

(1) 原著論文発表

- ① 本年度発表総数(国内 0 件、国際 2 件)
- ② 本プロジェクト期間累積件数(国内 0 件、海外 2 件)
- ③ 論文詳細情報
- ③-1. H. Tani, T. Hasegawa, M. Shimouchi, K. Asami, K. Fujimoto, Selective Catalytic Decarboxy-Cracking of Triglyceride to Middle Distillate Hydrocarbon, *Catalysis Today*, In press (2010)
- ③-2. Haruki Tani, Makoto Shimouchi, Hiroyuki Haga, Kaoru Fujimoto, Development of Direct Production Process of Bio-Diesel Fuel from Vegetable oils, *Journal of the Japan Institute of Energy*, 90, P466-470 (2011)

(2) 特許出願

- ① 本年度特許出願内訳(国内 0 件、海外 0 件、特許出願した発明数 0 件)
- ② 本プロジェクト期間累積件数(国内 0 件、海外 0 件)

4. プロジェクト実施体制

(1) 「北九州市立大学」グループ(研究題目:新バイオディーゼルの合成法の開発)

- ① 研究者グループリーダー名: 藤元 薫 (北九州市立大学・教授)
- ② 研究項目: 触媒技術および高効率プロセスの基盤の確立

(2) 「アジアシード」グループ(研究題目:タイ側パイロットプラント設置に関わる調査、及び管理)

- ① 研究者グループリーダー名: 河井 栄一((特非) アジア科学教育経済発展機構 プロジェクト開発推進部・部長)
- ② 研究項目: タイ側研究調整

(3)「FAIS」グループ(研究題目:新バイオディーゼル合成実証実施に係る検討・支援)

①研究者グループリーダー名:村上 恵美子 ((財)北九州産業学術推進機構 産学連携センター事業推進課・課長)

②研究項目:プラント設置支援および知的財産管理

(4)「KITA」グループ(研究題目:廃食油を中心とする油脂の収集システムの調査及び検討)

①研究者グループリーダー名:堀 俊孝 ((財)北九州国際技術協力協会 KITA 環境協力センター・次長)

②研究項目:バイオディーゼル合成用の油脂収集システムにおける供給源、方法の提案

(5)「日本工業大学」グループ(研究題目:新バイオディーゼル合成法の LCA 解析)

①研究者グループリーダー名:八木田 浩史 (日本工業大学・教授)

②研究項目:新バイオディーゼル普及のための環境整備

以上