

学 位 論 文 題 名

メタノリシス反応と熱分解を併用した
軽油代替バイオ燃料製造技術の開発

学位論文内容の要旨

1. はじめに

本研究は、燃料用作物の生産基盤が脆弱な日本において、バイオマスを原料とした軽油代替燃料の普及を目指して行ったものである。軽油代替燃料の普及に係る重要事項として、小規模生産、無廃棄物、廃食用油利用の3点を具備すべき要件と考え、これを基本として製造技術の開発を行った。特に、製造工程で排出される廃棄物は現在普及しているアルカリ触媒法による脂肪酸メチルエステル(FAME)の製造における最大の欠点ともいわれる。その理由として、可溶性の触媒を用いるため、反応後に触媒の除去、中和、洗浄および洗浄水の浄化と複数の工程が必要であること、および副産物として2次利用が困難な低品質のグリセリンが生成されることが挙げられる。そこで、反応工程の無触媒化およびグリセリン非生成を達成する製造法を開発目標とした。FAMEの無触媒生成法として、超臨界メタノール法が知られるが、グリセリン生成の問題は解決できない。一方で水素化分解、熱分解、合成等による炭化水素生成法が存在する。これらは基本的に触媒の除去は不要で、グリセリンも生成しないが、代わりにタール、チャー等の重質成分が生成される問題が残る。そこで、FAME生成と熱分解等を併用し、それぞれの副産物の生成を最小とする条件を確立することで、上記の目標を達成できると考えた。この方針に従い、本研究ではメタノリシス反応と熱分解を併用したSTING法(Simultaneous application of Transesterification and thermal cracking process)を開発・評価することを目的とした。

2. 装置仕様および反応条件の確立

まず、小型流通式反応装置を試作し、反応管の仕様を確立した。メタノールに対する油脂の規格化混合拡散係数を算出し、反応管径と指数関数的な関係にあることを明らかとした。これに加え、FAME生成速度による評価を行った。反応温度 400 °C、圧力 20 MPa、時間 8 分で処理した場合、直管型反応管では変換率 14 %であったのに対し、ヘリカルコイル反応管では 60 %となった。反応管内部においてメタノールと油脂が混合・攪拌された結果と考えられ、以降、ヘリカルコイル反応管を基本とすることとした。

次に、グリセリン生成を抑制する反応条件の確立を行った。これまでの知見から、反応圧力は 20MPa、反応時間は 4 分に設定し、油脂とメタノールの混合比および反応温度を検討した。グリセリン生成量、粘度および高沸点成分含有率を指標とした結果、油脂：メタノールの混合比は容積比で 2:1、質量比で 7:3 が望ましく、反応温度は 440~460 °C とする必要があることが明らかとなった。

ここで、望ましい反応条件は、反応温度 440～460 °C、圧力 20 MPa、時間 4～5 分、油脂：メタノール混合比 =2:1 (v/v) であるとし、この条件下におけるグリセリンおよびオレイン酸の反応生成物の定性分析を行った。グリセリンは反応温度 350 °C 以上で反応を始め、主として、低級アルコール、脂肪酸および FAME に変換された。オレイン酸はオレイン酸メチルエステルとなる一方、炭素鎖が二重結合部位で切断され、カルボキシル基側フラグメントから炭素数 4～12 の FAME が生成された。一方のメチル基側フラグメントから生成されたと思われる顕著な成分は観察されず、多様な微量成分に分解されたと考えられた。

3. 装置のスケールアップと廃食用油への適用

実験室規模での試験結果を基に、実用規模へスケールアップした装置を設計・試作した。この時、廃食用油回収の実例調査の結果より、製造量を 200 L/日と設定した。装置の設計に当っては、熱交換器導入による投入エネルギー削減、装置各部の見直しによる装置本体価格の低減を行い、投入エネルギーの 23 % 減を果した。また、試作製造装置を用いて、複数種の廃食用油を燃料化し、主として物性性状からの評価を行った。原料油の品質により製造燃料の品質にも差が見られたが、反応温度の調整により改善することは可能であると考えられた。

4. 農用ディーゼル機関における排気ガス特性

製造した燃料のディーゼル機関における排気ガス特性を検討した。ディーゼル特殊自動車 8 モード法に従い、ディーゼル特殊自動車排出ガス規制項目 (NO_x, CO, THC, PM, 黒煙濃度)、および CO₂ 濃度を計測し、軽油との比較を行った。その結果、PM、黒煙濃度が 28～33 % 低下し、CO、THC 濃度が 29～35 % 増加した。また、NO_x 濃度が 5% 低下、CO₂ 濃度が 3 % 増加した。これらは過去に行われた BDF の排気ガス測定の結果と同程度の変動範囲であった。また、いずれの値も供試機に適用される平成 15 年規制値を大きく下回っており、本技術により製造された燃料は従来の軽油と同様に使用できることを確認した。

5. 自動製造装置の開発と評価

市販機のプロトタイプとなる自動製造装置を設計・開発した。自動製造装置は 24 時間以上の連続運転に耐え、また単位燃料当りの消費電力量は 10 時間未満の稼働時間で 1.1 kWh、20 時間以上で 0.6～0.7 kWh となった。従って、可能な限り連続運転することが望ましいと考えられた。また、これを用いて複数種の廃食用油を原料として燃料製造し、その品質安定性を検証した。その結果、燃料の FAME 組成は原料油脂の FAME 組成の影響を受けるものの、その変動係数は小さくなっており、原料油脂の変動を軽減できる可能性が示唆された。一方で、密度、粘度、高沸点成分含有率などは原料油の組成の影響をほとんど受けず、安定した結果が得られた。

6. 本製造法の環境影響評価およびコスト試算

本研究において開発した STING 法の評価のため、二酸化炭素排出量、エネルギー収支比および製造コストを試算した。二酸化炭素排出量に関して既存 BDF と比較した場合、副生されるグリセリンが有効利用されると仮定すると、本製造法は排出量が 30 % 増加するが、有効利用できない場合は逆に 42 % 減少することが明らかとなった。また、10 年間装置を稼働させると仮定した場合、総投入エネルギーは 1,132 GJ、総生産エネルギーは 9,153 GJ となり、エネルギー収支比は 8.1 となった。これは石油火力発電等とほぼ同等の値であり、エネルギー生産技術として妥当であると判断された。製造コストは、BDF での事例と同様に、装置導入に際し補助金を利用することで製造コストは 62 円/L となり、BDF と比較して同程度になった。

7. まとめ

本研究では、廃食用油を原料とし、グリセリンを副生しない軽油代替燃料の製造技術、STING 法を開発した。本法で製造される燃料の排気ガス特性は規制値以下であり、軽油と同様に使用可能であった。また、製造コスト、二酸化炭素排出量の面からも既存 BDF と同等、あるいはそれ以上の優位性が認められ、実用技術へと発展できる要件を備えていることが確認された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 木 村 俊 範
副 査 教 授 野 口 伸
副 査 教 授 柴 田 洋一
副 査 准教授 近江谷 和 彦
副 査 ユニット長 鍋 谷 浩 志 (食品総合研究所)

学 位 論 文 題 名

メタノリシス反応と熱分解を併用した 軽油代替バイオ燃料製造技術の開発

本論文は9章からなり、図 61、表 31、引用文献数 152 を含む総頁数 181 の和文論文であり、別に3編の参考論文(学位論文に直結する)が添えられている。

化石資源の枯渇、燃料価格の高騰を受け、資源の生産基盤が脆弱な日本においてバイオマスに由来する燃料開発と普及が重要視されている。軽油代替燃料の場合、その生産に係る事項として、小規模生産、無廃棄物、廃食用油利用の3点を具備すべき要件と考え、これを基本として製造技術の開発を行なった。

現在普及しているアルカリ触媒法による脂肪酸メチルエステル(FAME)の製造における最大の欠点は製造工程で排出される廃棄物にある。そこでは可溶性の触媒を用いるため、反応後に触媒の除去、中和、洗浄および洗浄水の浄化の必要性、および2次利用が困難な低品位グリセリン生成が挙げられる。そこで、FAME生成と熱分解等を併用し、それぞれの副産物の生成を最小とする条件を確立することで上記の目標を達成できると考え、本研究ではメタノリシス反応と熱分解を併用した STING 法(Simultaneous application of methanolysis and thermal cracking process)を開発・評価することを目的とした。

1. 装置仕様および反応条件の確立

小型流通式反応装置を試作し、反応管の仕様を確立した。メタノールに対する油脂の規格化混合拡散係数を算出して反応管径と指数関数的な関係にあることを明らかにした。次いでFAME生成速度による評価を行い、反応温度 400℃、圧力 20MPa、時間 8 分で処理した場合、直管型反応管では変換率 14%であったのに対し、ヘリカルコイル反応管では 60%となった。反応管内部においてメタノールと油脂が混合・攪拌された結果と考えられ、以降、ヘリカルコイル反応管を基本とすることとした。

次に、グリセリン生成を抑制する反応条件を検討し、反応圧力は 20MPa、反応時間は 4 分として油脂とメタノールの混合比および反応温度を検討した。グリセリン生成量、粘度および高沸点成分含有率を指標とした結果、油脂：メタノールの混合比は容積比で 2:1、質量比で 7:3 が望ま

しく、反応温度は 440～460℃とする必要なことが分かった。上記に基づき、適正反応条件を反応温度 440～460℃、圧力 20MPa、時間 4～5 分、油脂：メタノール混合比=2:1 (v/v) として反応後、グリセリンおよびオレイン酸の生成物定性分析を行なった。グリセリンは反応温度 350℃以上で反応を始め、主として、低級アルコール、脂肪酸および FAME に変換された。

2. 装置のスケールアップと廃食用油への適用

実験室規模での試験結果を基に、実用規模へスケールアップした装置を設計・試作した。この際、事前の廃食用油回収の実例調査結果より、製造量を 200L/日と設定した。装置の設計に当っては、熱交換器導入による投入エネルギー削減、装置各部の見直しによる装置本体価格の低減を狙い、投入エネルギーの 23%減を果した。また、試作製造装置を用いて、複数種の廃食用油を燃料化し、主として物理性状からの評価を行なった。原料油の品質により製造燃料の品質にも差が見られたが、反応温度の調整により改善することは可能であると考えられ、スケールアップ装置の初期性能を確認した。

次に、市販機のプロトタイプとなる自動製造装置を設計・開発した。自動製造装置は 24 時間以上の連続運転に耐え、また単位燃料当りの消費電力量は 10 時間未満の稼動時間で 1.1kWh、20 時間以上で 0.6～0.7kWh となった。従って、可能な限り連続運転することが望ましいと考えられた。また、これを用いて複数種の廃食用油を原料として燃料製造し、その品質安定性を検証した。その結果、燃料の FAME 組成は原料油脂の FAME 組成の影響を受けるものの、その変動係数は小さくなっており、原料油脂の変動を軽減できる可能性が示唆された。さらに、密度、粘度、高沸点成分含有率などは原料油の組成の影響をほとんど受けず、安定した結果が得られた。

3. 農用エンジンへの適用、環境影響要因、コスト試算による評価

製造した燃料のディーゼル機関における排気ガス特性等を検討した。ディーゼル特殊自動車 8 モード法に従い、ディーゼル特殊自動車排出ガス規制項目 (NO_x、CO、THC、PM、黒煙濃度)、および CO₂ 濃度を計測し、軽油との比較を行なった。その結果、PM、黒煙濃度が 28～33%低下し、CO、THC 濃度が 29～35%増加した。また、NO_x 濃度が 5%低下、CO₂ 濃度が 3%増加した。これらは過去に行なわれた BDF の排気ガス測定の結果と同程度の変動範囲であった。

装置の二酸化炭素排出量、エネルギー収支比および製造コストを試算した。本製造法の二酸化炭素排出量は、既存のアルカリ触媒法において副生されるグリセリンが廃棄される場合と比較して、55%減少するという結果となった。また、10 年間装置を稼動させると仮定した場合、総投入エネルギーは 1,230GJ、総生産エネルギーは 10,149GJ となり、エネルギー収支比は 8.2 となった。これは石油火力発電等とほぼ同等の値であり、エネルギー生産技術として妥当であると判断された。BDF での事例と同様に、装置導入に際し補助金を利用することで本装置での製造コストは 75 円/L と試算され、BDF と同程度であったことから、実用競争力はあると判断できた。

本研究では、従来技術の欠点を回避する新規の製造プロセスである STING 法を提唱し、その基礎特性を明らかにした上で実用規模装置へとスケールアップし、さらに農用エンジンへの利用に続き、環境およびコスト解析をして技術の有効性を検証しており、その研究成果は学術、実用技術の両観点から高く評価できるものである。

よって審査員一同は、飯嶋 渡が博士 (農学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認めた。