

課題番号: 3K153014

# 新バイオ液体燃料製造プロセスの 開発とその持続的 社会実装支援 システムの構築

東北大学大学院工学研究科

北川尚美・福島康裕

平成31年3月14日

## バイオ液体燃料

エネルギー密度が高く、輸送や貯蔵が可能という魅力的な特長

〈バイオエタノール〉ガソリンに10%程度添加可能

世界生産量：約9,400万kL(2014, 7.1%増)

ガソリン添加用：含水率0.5%以下

⇒多大なエネルギーが必要、コスト高の原因

含水エタノールを利用可能な新たな技術が探索

〈バイオディーゼル〉軽油と100%代替可能

世界生産量：約2,970万kL(2014, 11.3%増)

問題点：製造コスト高で利益見込めず  
発熱量下がり燃費・馬力低下

⇒高品質バイオディーゼルの採算性  
よく製造できれば普及は進む

自動車燃料消費量(国土交通省)

| 2014年度         | 消費量[万kL] |       |
|----------------|----------|-------|
|                | ガソリン     | 軽油    |
| 営業車            | 80       | 1,520 |
| 自家用車           | 5,740    | 850   |
| 合計             | 5,820    | 2,370 |
| バイオ燃料<br>導入可能量 | 582      | 2,370 |
| バイオ燃料<br>現生産量  | 2.5*     | 0.1   |

\*生産量の98%はブラジルからの輸入

## 目標: バイオ液体燃料の普及のブレークスルー

### バイオエタノールの問題点

- ・脱水工程の負荷が最大  
⇒ **含水状態のまま利用**

### バイオディーゼルの問題点

- ・化石燃料由来メタノールを利用
- ・燃料品質低い

~~均相アルカリ触媒法~~

イオン交換樹脂触媒法

微量の水により触媒活性が著しく低下

### 軽油代替燃料: **脂肪酸エチルエステル**

- ・真のバイオマス由来燃料
- ・従来のメチルエステルよりも高品質  
(発熱量高、低温流動性良好)

※工業的な製造技術なく燃料規格なし

水による触媒活性低下なし

- ・プロセスのLCA実施⇒経済性と環境合理性を解明
- ・地域に応じて変化する省エネ効果、負荷と利点を検討  
⇒導入の有効性を定量化、社会実装を支援

## 均相アルカリ触媒法

〈主反応: エステル交換〉 NaOH, KOH を利用



〈副反応: ケン化〉



バイオディーゼル生産量(2015)<sup>1,3)</sup>:

日本: 1万トン/年(廃食油)

世界: 3408万トン/年(菜種, パーム)



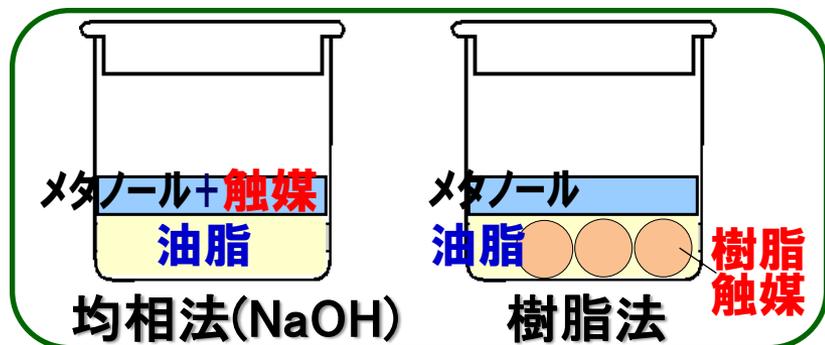
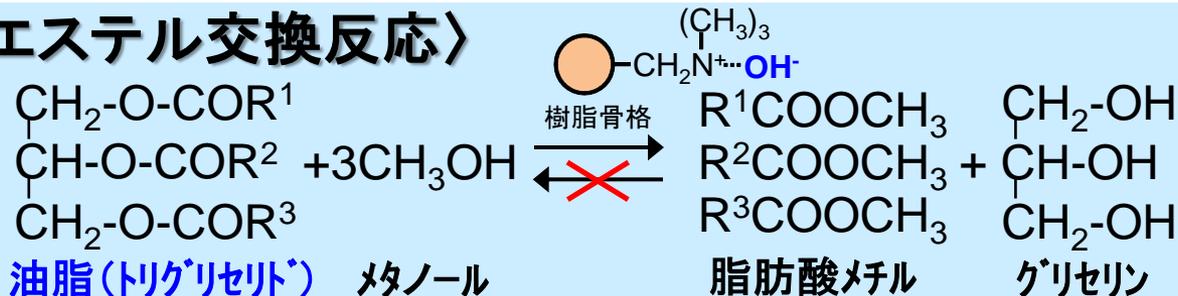
現行法の生成物

- 《問題》
- 多量の廃棄物(洗浄水, グリセリン)が発生
  - バッチ反応でエネルギー負荷大、過剰の薬品消費
  - 酸価3以下(脂肪酸含有量<1.5wt%)の原料に限定  
⇒ コスト高(120-170円/L)<sup>2,3)</sup>、新型エンジンで使用不可

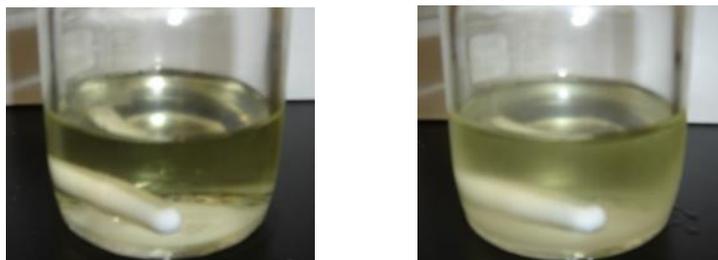
脂肪酸含有原料から低環境負荷での燃料合成が切望

## 陰イオン交換樹脂 固体アルカリ触媒 (活性なしとの報告有<sup>1)</sup>)

### 〈エステル交換反応〉



油脂:メタノール=1:3.9    油脂:メタノール= 1:4.2



反応液の相状態(50°C)

モル比3.9以下で反応液が均相

### フロー型反応器での脂肪酸メチル収率に及ぼすモル比の影響

| モル比<br>(脂肪酸:メタノール) | 転化率<br>[%] |
|--------------------|------------|
| 1:6.0              | 進行せず       |
| 1:3.9              | 96.3       |
| 1:3.0              | 99.7       |
| 1:2.5              | 99.7       |

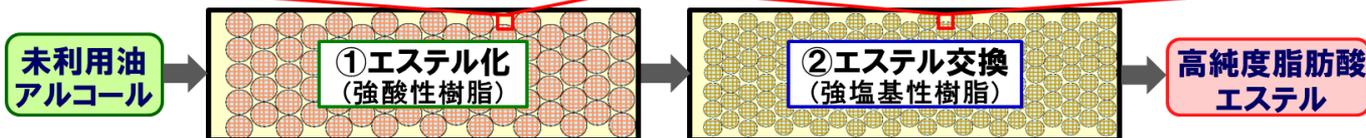
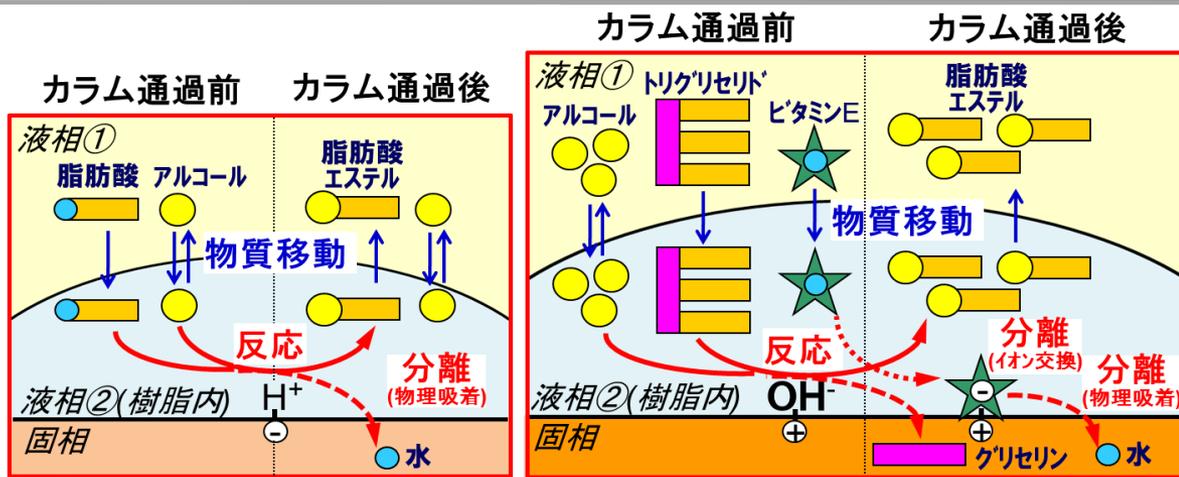
モル比2.5でも完全転化率達成<sup>2-4)</sup>  
(樹脂のメタノール吸着効果)

1)G.Vicente et al.,Ind.Crops Prod.,8,29(1998),2)N.Shibasaki-Kitakawa et al.,Bioresour. Technol.98,416(2007),3)特許4198663号(2008),4)T.Tsuji et al., Energy&Fuels,23,6163(2009)

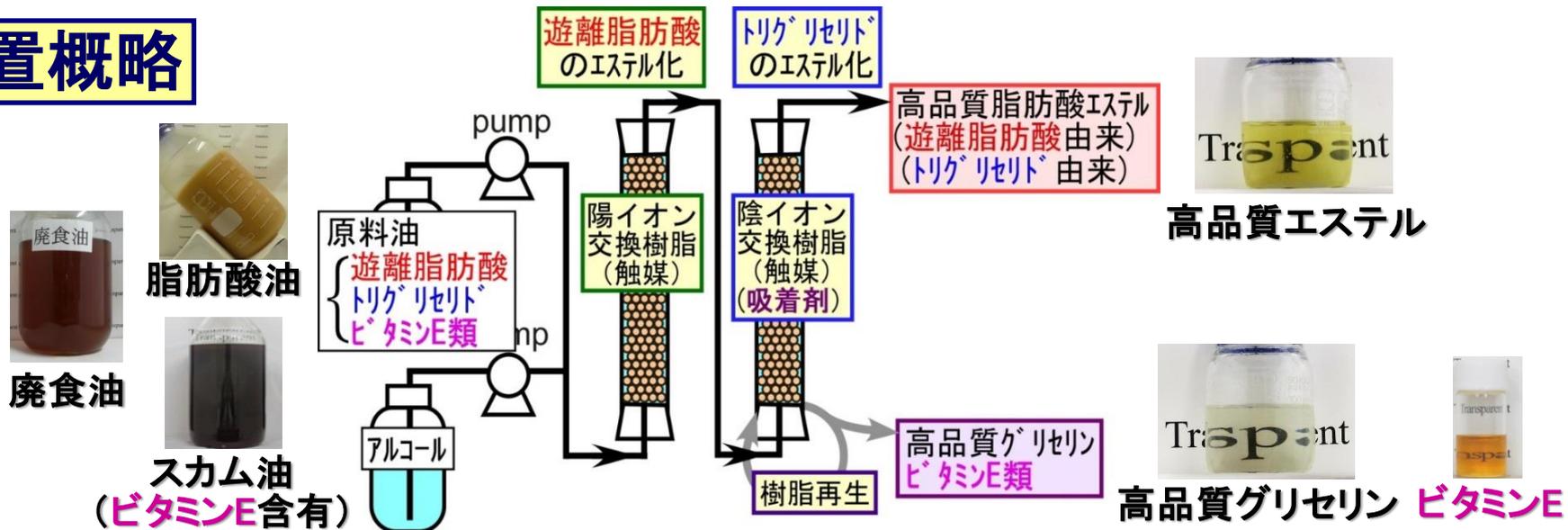


# 樹脂法による反応分離機構

## メカニズム

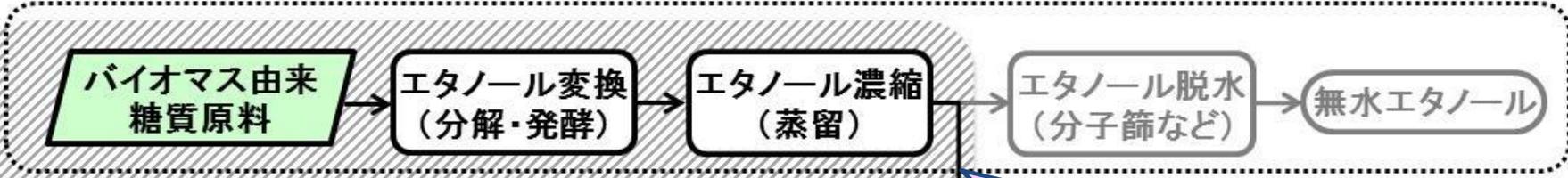


## 装置概略

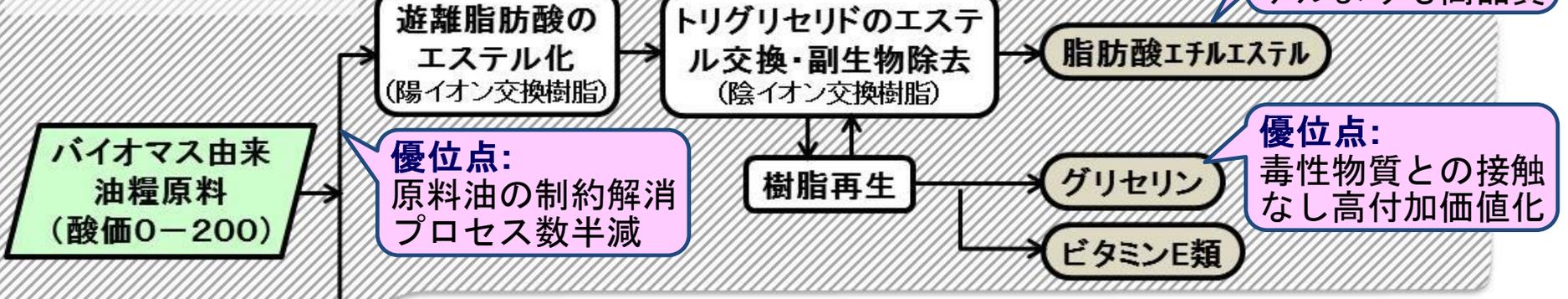


# 本研究の提案プロセス

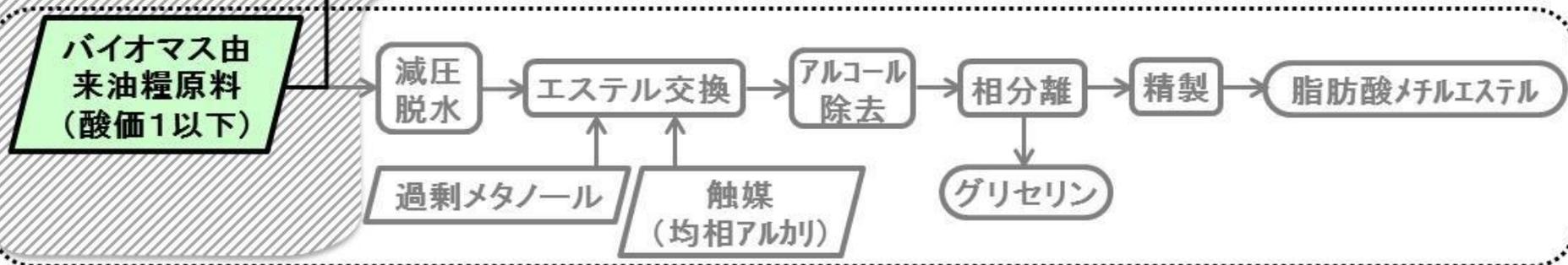
## 従来法バイオエタノール製造プロセス



## 本提案のプロセスシステム



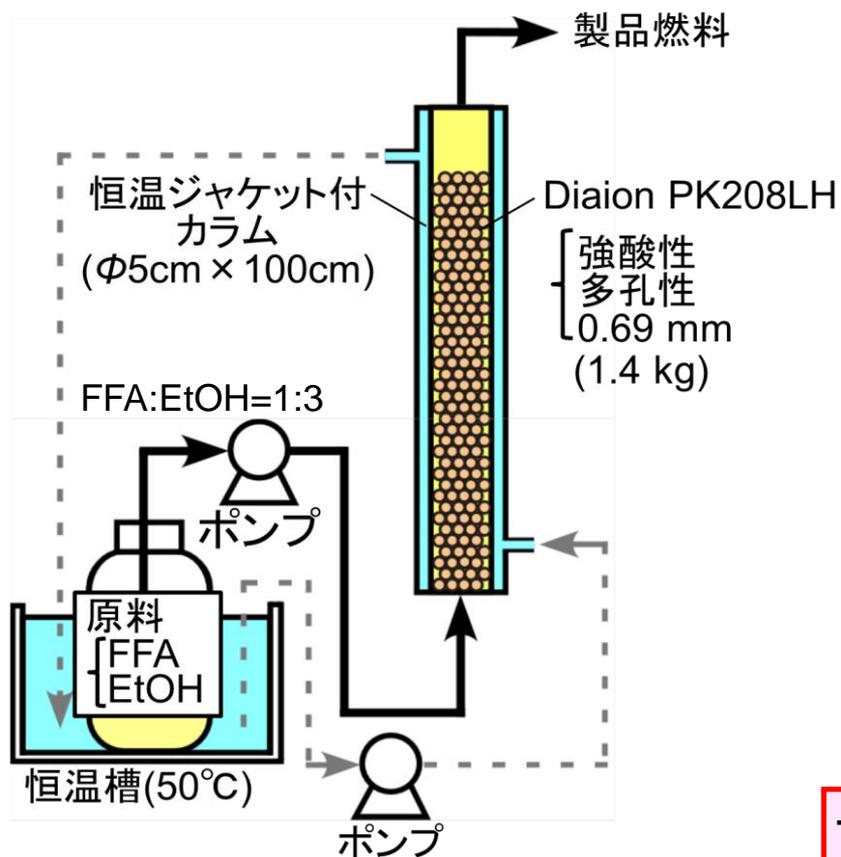
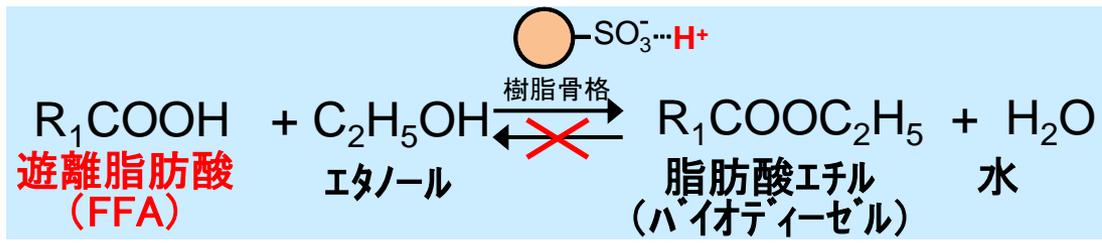
## 従来法バイオディーゼル製造プロセス



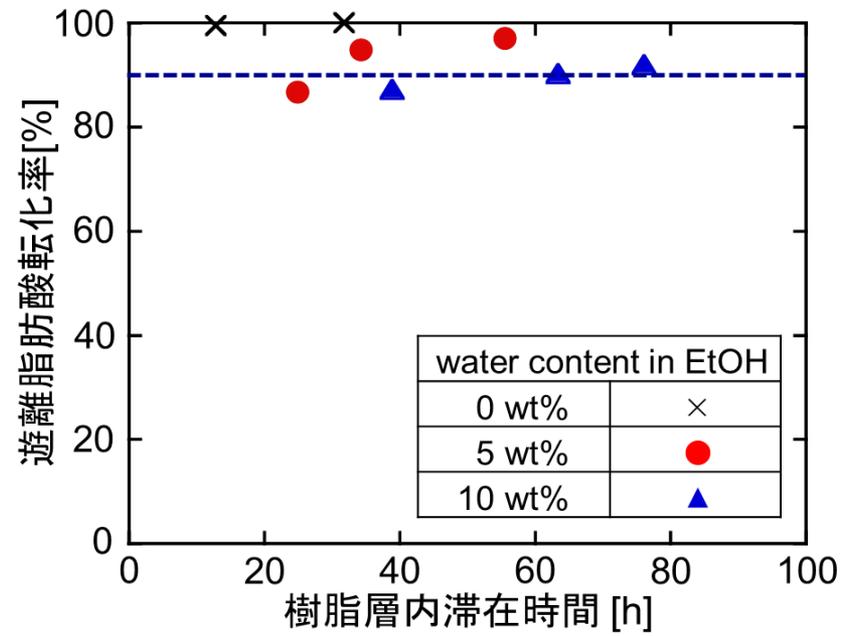
- ① エタノール含水率とエステル転化率の関係を検討  
実バイオエタノールの利用、許容最大含水率の解明
- ② パイロットスケールでの含水エタノールを用いたエステル製造条件の最適化、燃料品質の評価
- ③ LCAによるプロセスの環境合理性・経済性の評価システムの構築、提案プロセスを評価
- ④ LCAによる社会実装支援システムの構築  
適用事例で実装のためのキーファクターを明示

# ①-1. エタノール含水率の影響

## エステル化



ラボスケールの流通式装置



転化率に及ぼすエタノール含水率の影響

10%含水エタノールでも高転化率(90%)達成⇒水で反応速度が僅かに低下

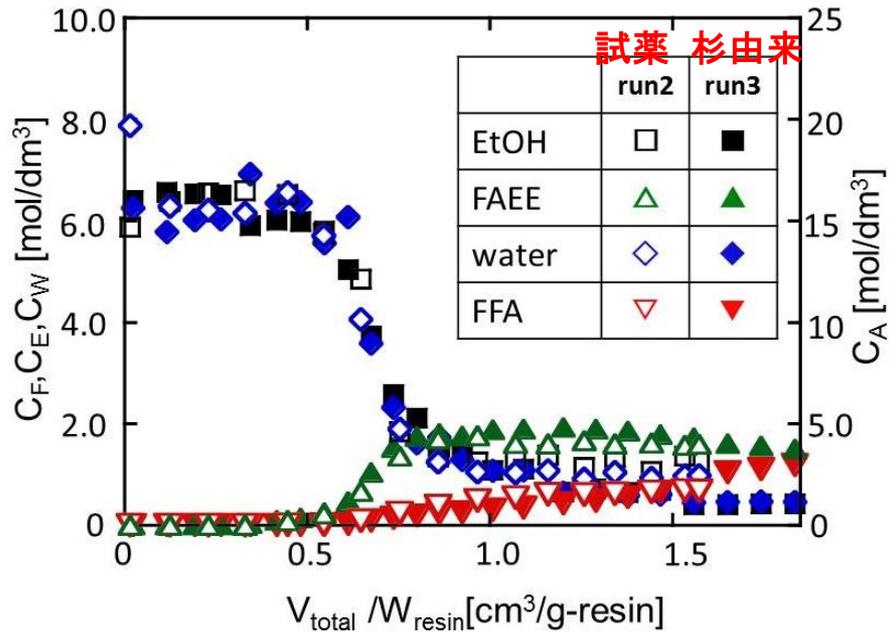
# ①-2.実バイオエタノールの利用



## 《バイオエタノールの利用》

秋田杉を原料として製造  
(秋田県総合食品研究センター)

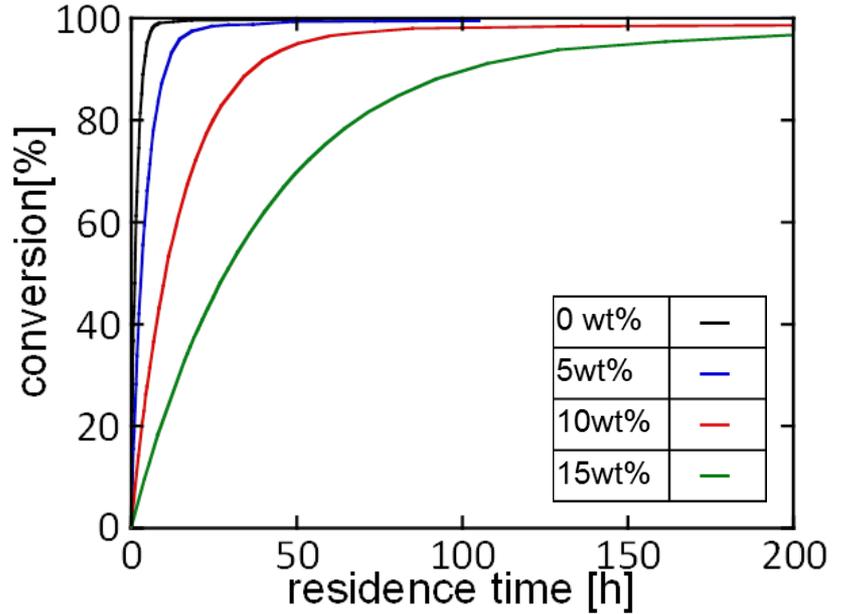
含水率: 平均12wt%



流通系でのエステル合成挙動に及ぼすエタノール種の影響

## 《適切な操作条件の探索》

樹脂内外の物質移動と反応機構を考慮した速度論モデルを構築

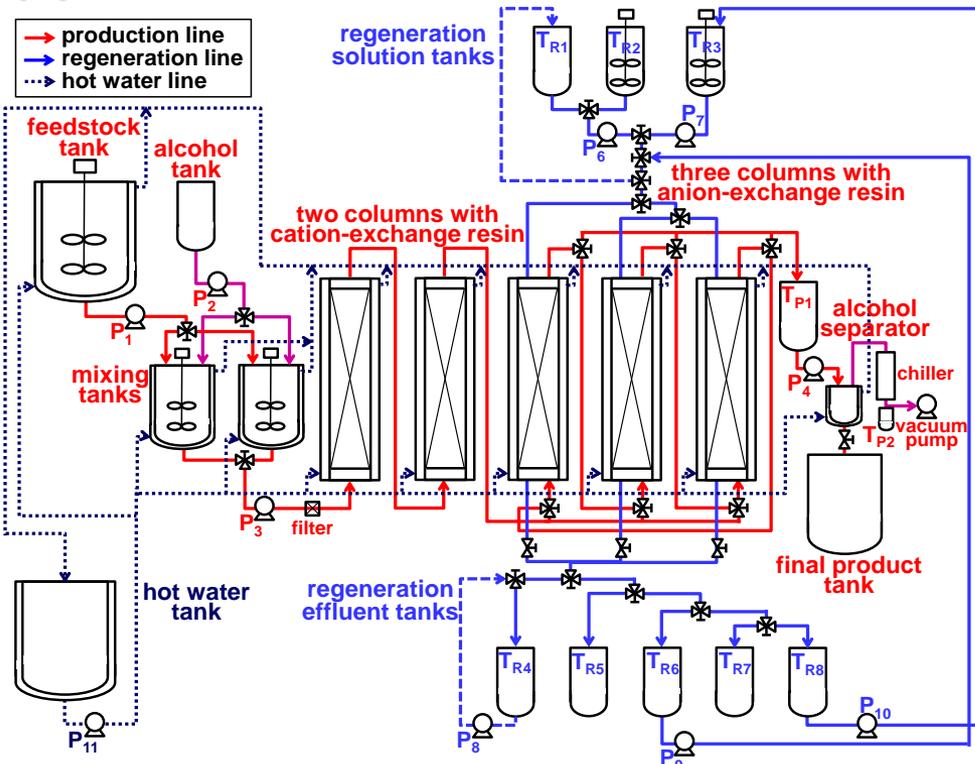


流通系での転化率に及ぼす滞在時間の影響

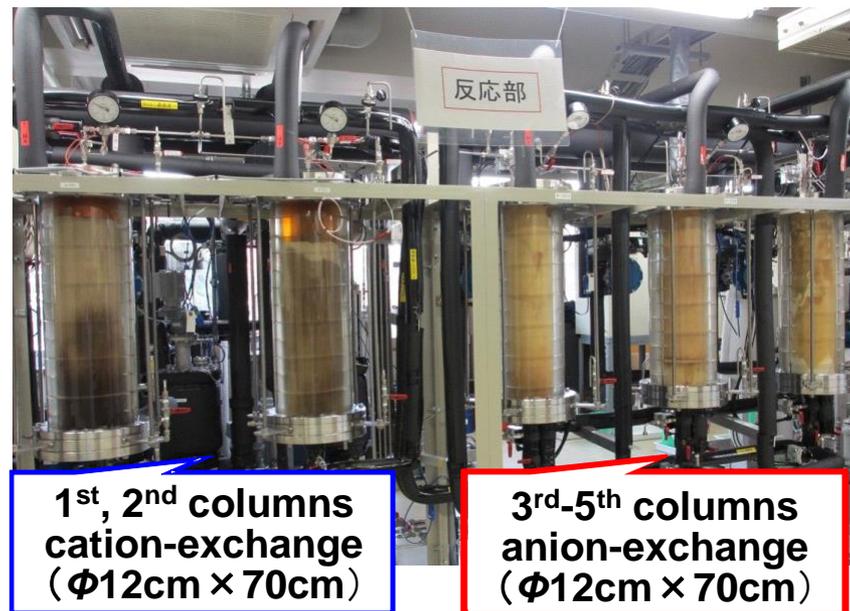
- ・実際の含水バイオエタノールを用いても触媒活性の低下なし
- ・滞在時間の適切化で高転化率達成

# ②-1. 製造規模のスケールアップ

(a) プロセスフローダイアグラム



(b) 樹脂充填塔群の写真



樹脂法による全自動運転のパイロットスケール製造装置<sup>1)</sup>

エチルエステル製造条件

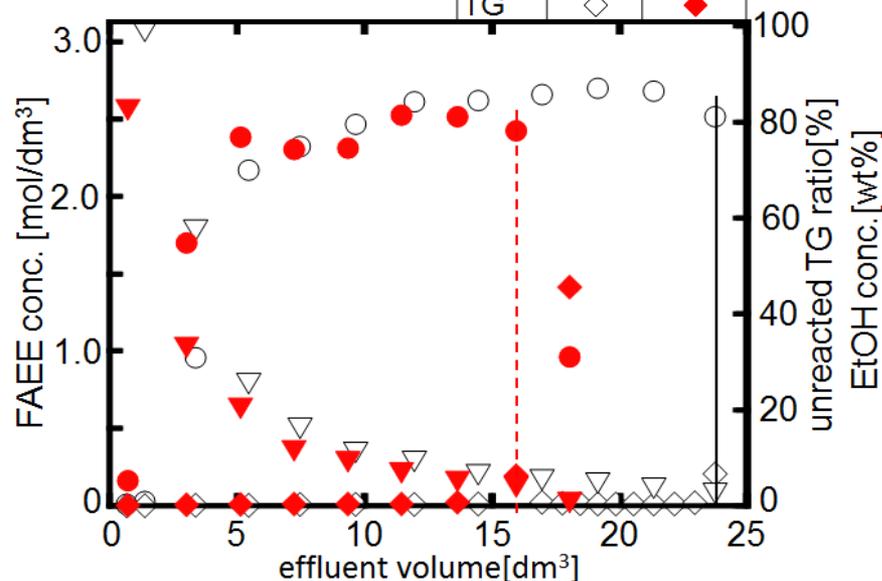
|                |                           |
|----------------|---------------------------|
| 原料油            | ひまわり油 (酸価4.2 mgKOH/g-oil) |
| エタノール含水率       | 0 or 5 wt%                |
| モル比(脂肪酸:エタノール) | 1:3                       |
| 原料供給量          | 1.5 dm <sup>3</sup> /h    |

1)北川ら,化学工学論文集,  
42,30(2016)

# ②-2.量産結果と燃料性能

## 《最適条件の量産結果》

|      |              |             |
|------|--------------|-------------|
|      | 0 wt% (run1) | 5wt% (run4) |
| FAEE | ○            | ●           |
| EtOH | ▽            | ▼           |
| TG   | ◇            | ◆           |



### 脂肪酸エチルエステル (FAEE) 製造に及ぼす含水率の影響

- ・量産装置 (エステル化 + エステル交換) での製造: 無水エタノールの場合の62%
- ・メチルエステルより燃費向上

## 《車両走行試験結果》

### FAEE利用に伴う燃費の変化 (トヨタグランドハイエース型式KCH10W)

| 給油日  | 給油量    | 走行距離     | 燃費        |
|------|--------|----------|-----------|
| 7/10 | 16.5 L | 135.1 km | 8.18 km/L |
| 7/12 | 16.5 L | 141.4 km | 8.56 km/L |
| 7/14 | 16.5 L | 147.4 km | 8.93 km/L |

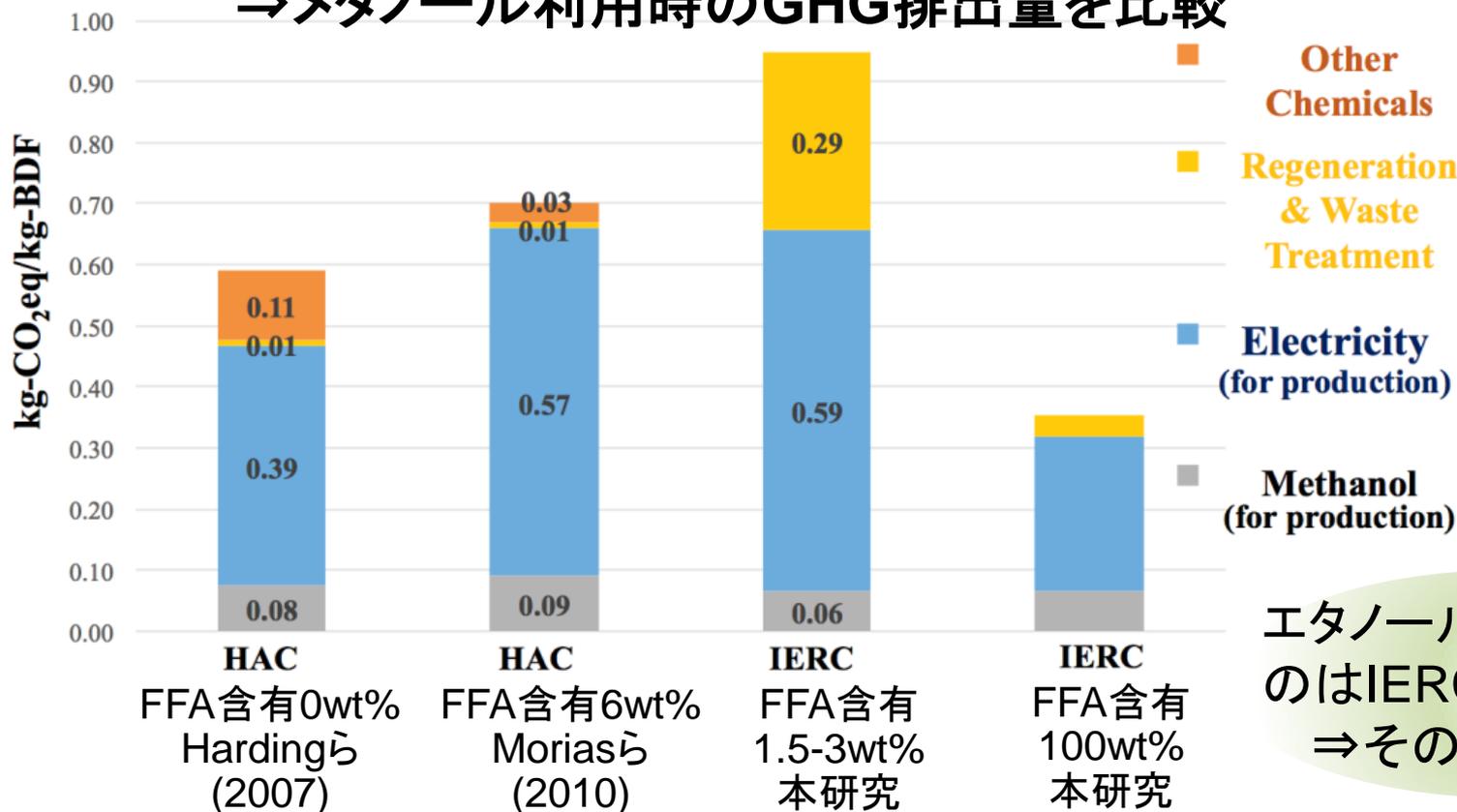
※メチルエステル燃費: 8 km/L未満

使用感: アクセルワークがとてもスムーズ  
アイドリングが静か  
排気ガスが甘い匂い

※バイオディーゼル燃料のJIS規格を満たすことは確認済<sup>1)</sup>

## 各製造法での原料組成の影響

原料: 様々な脂肪酸 (FFA)含有量の油が利用  
⇒メタノール利用時のGHG排出量を比較



エタノールを利用できるのはIERCのみ  
⇒その影響は？

均相アルカリ触媒法 (HAC) : FFA含有量増加 ⇒ 悪影響

イオン交換樹脂触媒法 (IERC) : FFA含有量増加 ⇒ 好影響

## プロセス原単位の導出モデル

シミュレーション結果

### プロセス設計

#### 設備費

- 機器費用
- 配管計装費用
- その他設備費用

### 操作

#### 運転費

- 原料費
- 用役費
- 人件費
- 輸送費

### Feasibility analysis

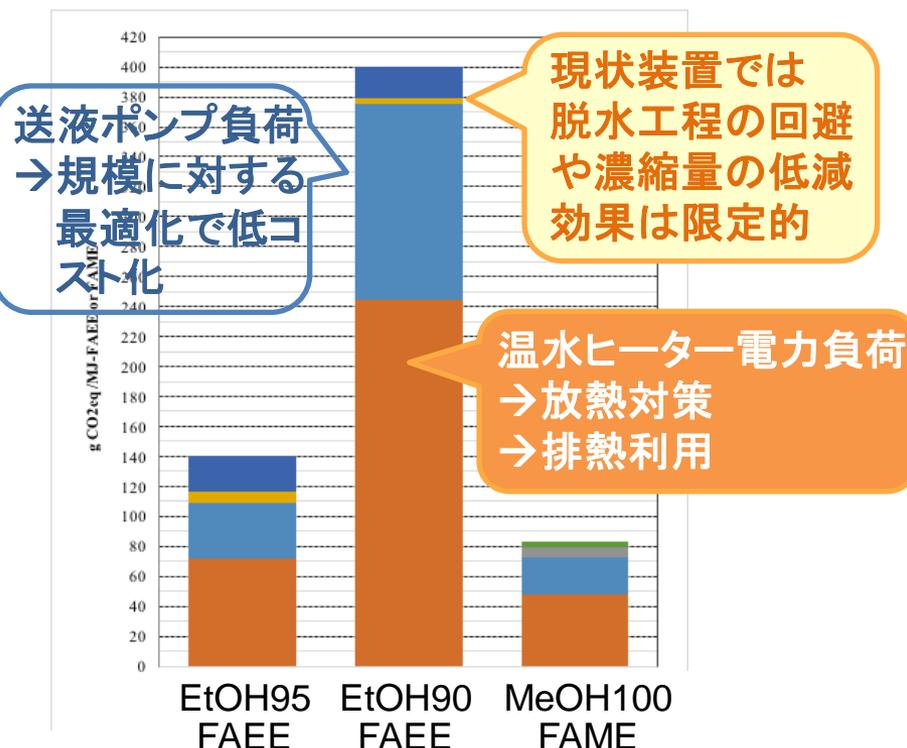
- Net production cost
- Net present value

## 経済性評価

FAEE LCA (Chen et al. 投稿準備中)

## プロセス原単位出力

| 物質収支    | 用役                        | 排出      |
|---------|---------------------------|---------|
| - 製品    | - 電力                      | - GHG   |
| - 副産物   | - 工業用水                    | - 固体廃棄物 |
| - 必要薬品量 | (Chen et al., JCEJ 掲載受理済) |         |

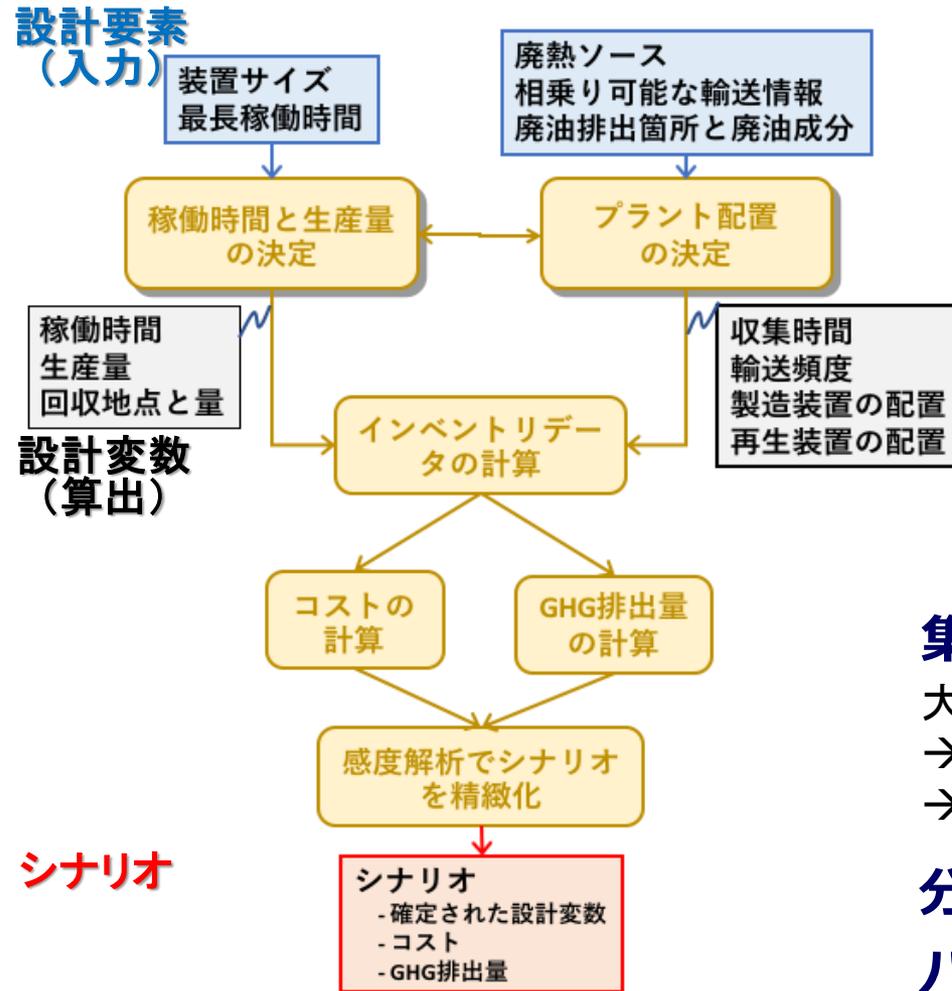


## 各シナリオでのGHG排出量の比較

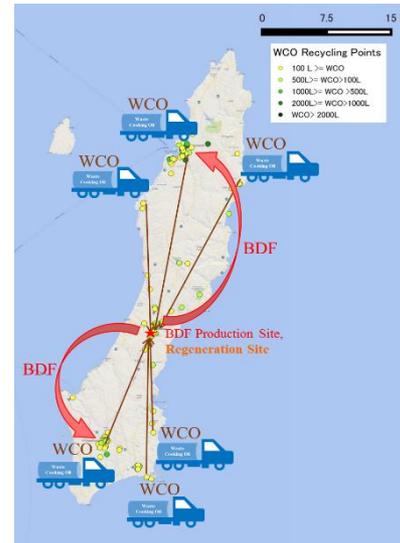
社会経済性分析 (Kikuchi et al. 投稿準備中)

# ④-1. 社会実装支援システム

## 《実装支援システムの構築》



## 《適用事例：種子島》



集中生産方式



ハイブリッド生産方式

### 集中生産方式：

大型設備を一箇所に設置、原料を広範囲から収集  
→一箇所の設備費が高い  
→収集コスト、製品配布コストが高い

### 分散生産方式：

### ハイブリッド生産方式：

樹脂再生設備のみ集中、燃料製造設備は分散  
樹脂カートリッジのみ分散設備と集中設備間を輸送

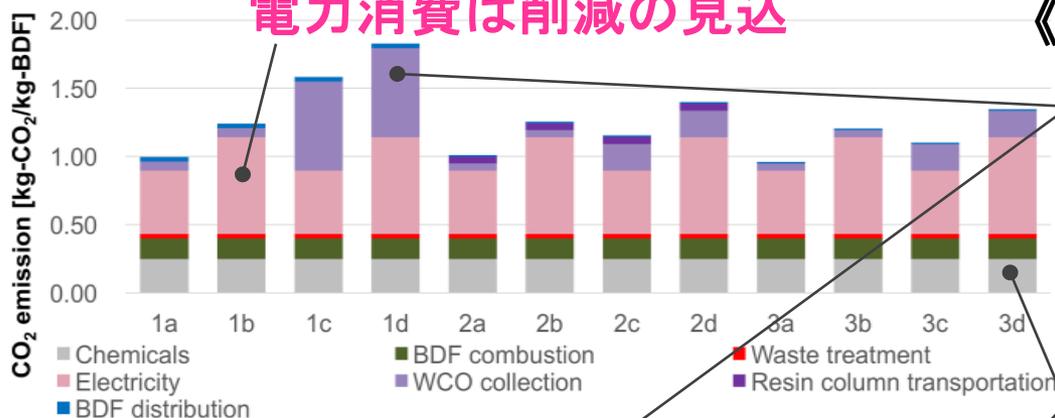
地域事情を反映してシステムの設計要素・設計変数を決定する支援システム

# ④-2.シナリオの想定と解析

| 設計要素・変数  | 集中型 |    |    |    | ハイブリッド |    |    |    | 分散型 |    |    |    |
|----------|-----|----|----|----|--------|----|----|----|-----|----|----|----|
|          | 1a  | 1b | 1c | 1d | 2a     | 2b | 2c | 2d | 3a  | 3b | 3c | 3d |
| 製造設備箇所   | 1   | 1  | 1  | 1  | 3      | 3  | 3  | 3  | 3   | 3  | 3  | 3  |
| 再生設備箇所   | 1   | 1  | 1  | 1  | 1      | 1  | 1  | 1  | 3   | 3  | 3  | 3  |
| 廃食用油収集設計 | Y   | Y  | N  | N  | Y      | Y  | N  | N  | Y   | Y  | N  | N  |
| 廃熱利用     | Y   | N  | Y  | N  | Y      | N  | Y  | N  | Y   | N  | Y  | N  |

電力消費は削減の見込

《感度解析で抽出された重要な因子》



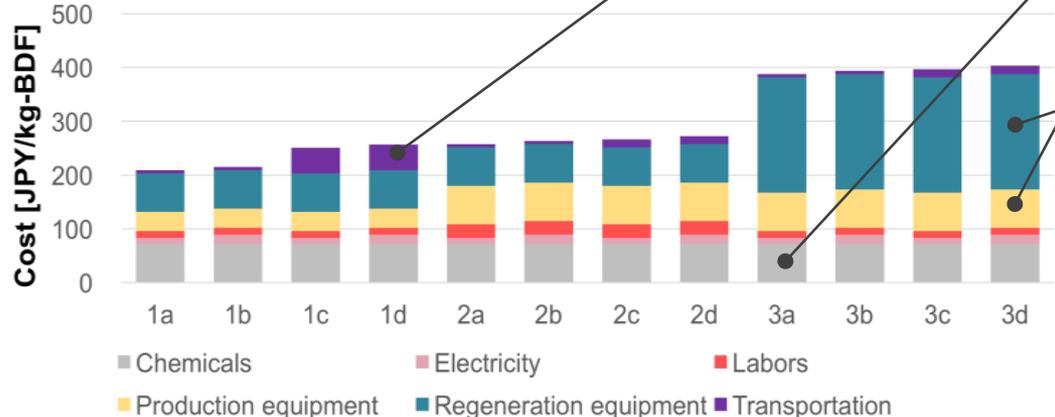
(1)収集頻度と距離

ゴミ収集車で回収、製造業者が焼却センターで受け取りがメリット大、回収ルート工夫などで20円程度の幅あり

(2)原料コスト

薬品類の纏め買いの効果は限定的

(3)設備補助金の有無



➡ 環境、経済の両側面を同時に検討すると...

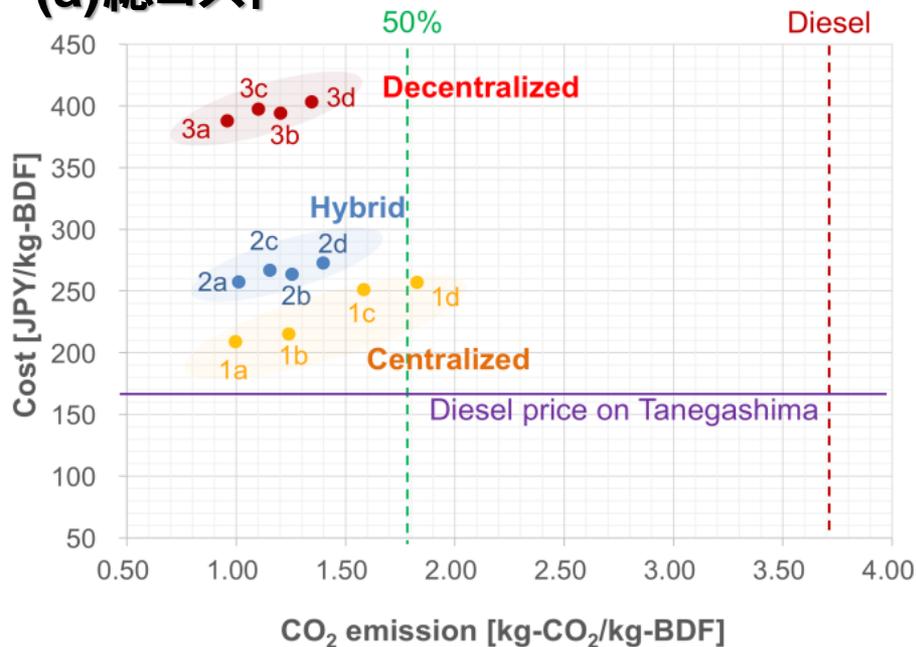
# ④-3. 社会実装のキーファクター

## 《ベンチマーク》

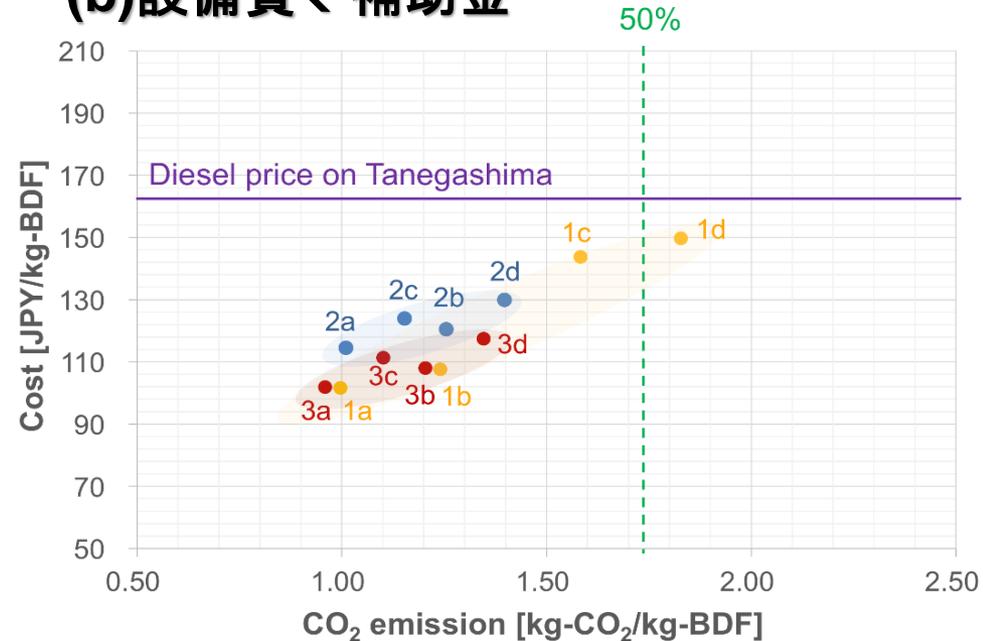
コスト：島内のディーゼル車用燃料（軽油）の価格

GHG排出：石油由来の軽油を用いた場合の半分（世界共通）

(a) 総コスト



(b) 設備費 ← 補助金



## コスト・GHG排出のベンチマークと各シナリオの評価結果

- ・CO<sub>2</sub>はほぼ全てのシナリオで半減を達成可能
- ・設備費の補助が出れば方式毎のコスト差は縮小

## 新バイオ液体燃料製造プロセスの開発

- ・含水率12%の杉由来バイオエタノールを原料利用可能
- ・含水エタノールを用いてパイロットスケールでの燃料製造達成
- ・脂肪酸エチルエステル利用により車両燃費と走行性向上

## 持続的社会実装支援システムの構築

- ・環境合理性、経済性の評価システム構築、プロセス評価を実施
- ・社会実装支援システムを構築、シナリオ解析を実施
- ・適用事例でベンチマーク達成のためのキーファクターを明示

## 環境政策への貢献:

「物質循環の確保と好循環型社会の構築」の具体的手法を提供