

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

新バイオ液体燃料製造プロセスの開発とその持続的社會実装支援システムの

構築に関する研究

(3K153014)

平成 27 年度～平成 29 年度

Development of novel biofuel production process and design tools for its sustainable implementation

東北大学 北川 尚美

平成 30 年 5 月

目 次

I. 成果の概要	・ ・ ・ ・ ・ 1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細 要旨	・ ・ ・ ・ ・ 16
1. はじめに	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
III. 英文 Abstract	・ ・ ・ ・ ・ 59

I. 成果の概要

補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 27 年度～平成 29 年度）

所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

研究課題名 新バイオ液体燃料製造プロセスの開発とその持続的社會実装支援システムの構築に関する研究

課題番号 3K153014

研究代表者名 北川 尚美（東北大学）

国庫補助金 77,655,000 円（うち平成 29 年度：23,750,000 円）

研究期間 平成 27 年 5 月 29 日～平成 30 年 3 月 31 日

本研究のキーワード バイオエタノール、バイオディーゼル、ライフサイクルアセスメント、社会実装

研究分担者 福島 康裕（東北大学）

1. はじめに（研究背景等）

バイオ液体燃料は、エネルギー密度が高く輸送や貯蔵が可能という他のバイオマスエネルギーにはない魅力的な特長を持つ。現在、軽油と 100 % 代替可能なバイオディーゼル（メチルエステル FAME、前年度比 11.3 % 増の約 2970 万 kL/2014 年世界）、ガソリンに 10 % 程度添加可能なバイオエタノール（前年比 7.1 % 増の約 9400 万 kL/2014 年世界）が製造されている。しかし、製造コストが高く利益が見込めないこと、化石燃料と同程度の価格としても発熱量が下がるため燃費や馬力が低くなること、から生産者と消費者双方の利点が小さく、普及は思うように進んでいない。また、今後の自動車開発では、ガソリン車は電気自動車や燃料電池車への代替が進み脱ガソリンのシナリオが明確になりつつある。そのため、製造したバイオエタノールを多大なエネルギーをかけて 0.5 wt% 以下まで脱水しガソリンに添加する意味は薄れつつあり、含水エタノールをそのまま利用できる新たな技術が必要とされている。一方、大型車や重機、船舶に関しては、ハイブリッド化の開発が進んではいるものの、軽油利用は継続すると考えられ、高品質バイオディーゼルの採算性のある形で製造できれば普及は進む。

本研究では、輸送や貯蔵が可能なバイオ液体燃料普及のブレークスルーを目指し、バイオエタノールの主なコスト要因である濃縮・脱水工程を省いた新たな利用法を提案すると同時に、今後も継続的な利用が見込める軽油の代替燃料をより発熱量が高く低温流動性も良好なエチルエステルの形で製造する技術を確立する。そのため、含水バイオエタノールと廃棄物系油糧バイオマスを原料とし、水による活性低下を生じない研究代表者らの独自技術であるイオン交換樹脂法を用いる。そして、製造した新燃料エチルエステルの高品質性を多面的に検証する。また、製造プロセスの LCA を実施することで経済性に加えて環境合理性を明らかにし、高品質化と経済性向上、温室効果ガス排出の低減を同時に達成できる真の循環型製造プロセスであることを立証する。さらに、地域性や原料の種類、バイオエタノールの含水率に応じて変化する省エネ効果と、エチルエステル化による負荷と利点について検討し、本プロセスの有効性を定量的に示すことで社会実装を目指す。

2. 研究開発目的

本研究の開発コンセプトは図 I-1 の通りであり、その達成目標を下記に示す。

- 目標 1): バイオエタノールの含水率とエチルエステルの転化率の関係を解明し、目的転化率を達成できる許容最大含水率を明らかにする。
- 目標 2): バイオエタノール製造工程で最終含水率を 0.5 wt% の現状値から増加させることで削減されるエネルギーやコスト、温暖化ガス排出量を LCA 評価で明らかにする。
- 目標 3): 上記の検討で決定した含水率のバイオエタノールを用いて燃料規格を満たすエチルエステルを連続製造するための操作条件の最適化と製造規模のスケールアップを行い、新燃料の品質や性能評価を実施する。
- 目標 4): エチルエステル製造プロセスにおけるエネルギーやコスト、温暖化ガス排出量を LCA 評価で明らかにし、既存の均相アルカリ触媒によるメチルエステル製造との比較やガソリン添加用途でのバイオエタノール製造との比較を行い、本提案プロセスの有効性を実証する。また、バイオエタノールの原料や油糧バイオマス原料、余剰熱エネルギーなど、様々な地域条件の中から本システム導入に際して特に有効性が增大する鍵となる要素を明らかにする。

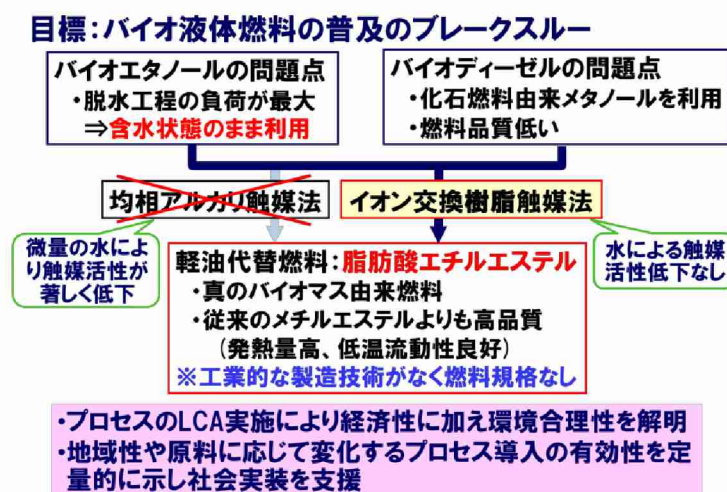


図 I-1 本研究の開発コンセプトの概要

3. 研究方法

前述の目標を達成するために、本研究開発期間において、以下のように取り組んだ。

まず、目標 1) を達成するため、非可食の廃棄物系油糧バイオマスとしてモデル脂肪酸油を用い、陽イオン交換樹脂を固体酸触媒とするエステル化反応による変換ルートに着目し、回分系および流通系でエステル合成実験を行い、エタノール含水率の影響を検討した。また、最適操作条件の探索を容易にするため、樹脂内外の物質移動や反応メカニズムを考慮した速度論モデルを構築した。そして、エステル合成に及ぼすエタノール含水率の影響を定量的に表現すると共に、目的転化率を達成するために必要となる樹脂層内滞在時間をシミュレートした。さらに、実際に木質バイオマスから合成された含水バイオエタノールと脂肪酸油を用いてエステル合成実験を行い、樹脂触媒の活性に及ぼす影響を検証した。

次に、目標 2) を達成するため、バイオエタノール製造工程における含水エタノール利用のメリット評価と樹脂法による脂肪酸エステル製造に関する LCA 評価を行った。加えて、開発技術の汎用性や経済性を高めるため、廃棄物系油糧バイオマスとして、食用油製造工程で排出する脱臭留出物を原料とし、エチルエステルと同時にビタミン E 類を回収するためのプロセス構築にも取り組んだ。

また、目標 3)を達成するため、廃棄物系油糧バイオマスに含まれるトリグリセリドにも着目し、陰イオン交換樹脂を触媒とするトリグリセリドとエタノールのエステル交換反応による変換ルートに関しても、エタノール含水率の影響を検討した。これらの結果に基づき、現有のパイロットスケールの連続製造装置の操作条件を決定し、植物油の粗油と 5wt%含水エタノールを原料としたエチルエステル製造実験を行った。そして、製造されたエチルエステルを用いて車両走行試験を行い、従来のメチルエステルを用いた場合と比較した。

目標 4)を達成するため、エチルエステル製造プロセスにおけるエネルギーや温暖化ガス排出量を LCA 評価で明らかにし、樹脂法によるメチルエステル製造との比較や既存の均相アルカリ触媒法との比較、ガソリン添加用途でのバイオエタノール製造との比較を行い、本提案システムの有効性を実証した。

4. 結果及び考察

(1) 陽イオン交換樹脂を触媒とした遊離脂肪酸とエタノールのエステル化

まず、陽イオン交換樹脂を触媒とする遊離脂肪酸のエステル化反応による変換ルートに着目し、試薬を用いたモデル系において流通系でのエステル合成実験を行った。その結果を図 I-2 に示す。ここでは、遊離脂肪酸の転化率を樹脂層内滞在時間に対してプロットした。無水エタノール用いた場合、滞在時間 10 h 程度でも完全転化率を達成した。また、5 wt%含水エタノールを用いた場合でも、滞在時間を 60 h 程度とすればほぼ完全転化率を達成でき、滞在時間 35 h 程度でも 95%という高い転化率を達成できることが明らかとなった。さらに、10 wt%含水エタノールを用いた場合、滞在時間を 60 h 以上とすれば転化率 90 %を達成できることが分かった。

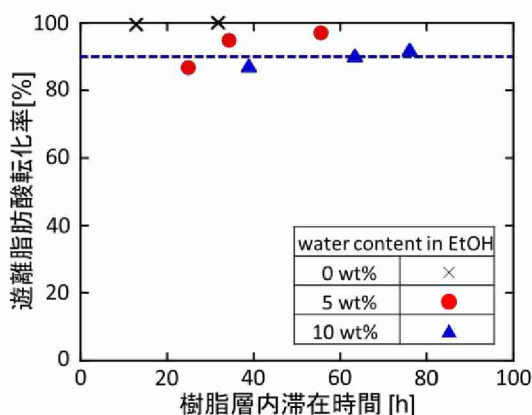


図 I-2 流通系でのエステル合成に及ぼすエタノール含水率の影響

次に、実際に木質バイオマス（秋田杉）から合成された含水バイオエタノール（脱水処理なし、平均含水率 12wt%）を用いて同様に流通エステル合成実験を行った。その結果を、試薬を用いた場合と比較して図 I-3 に示す。横軸はカラムからの流出液体積を使用樹脂量で規格化した値である。杉由来の含水バイオエタノールを用いた場合でも、各成分濃度の変化挙動は試薬を用いた場合と良好に重なり合っていることが分かる。これより、実際の含水バイオエタノールに含まれる種々の微量成分が樹脂の触媒活性に影響を与えないことを確認できた。この条件での樹脂層内滞在時間は 50 h であり、定常状態での遊離脂肪酸（FFA）の転化率は 83%となった。さらに原料供給速度を小さくして滞在時間を 180 h としたところ、濃度変化のプロファイルは同様の傾向を示し、転化率は 95.0%に達した。以上より、実際の含水バイオエタノールを用いても、滞在時間を適切化することで、95%という高い転化率を達成できることが明らかとなった。

次に、構築した速度論モデルを用いて、遊離脂肪酸の転化率に及ぼす樹脂層内滞在時間の影響をシミュレートした。その結果を図 I-4 に示す。いずれの含水率でも、滞在時間を長くすることで転化率は増大した。このシミュレシ

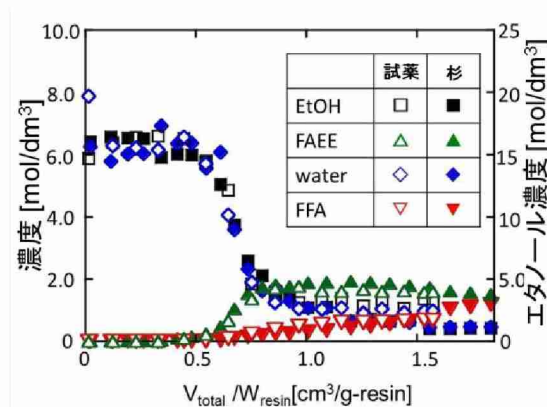


図 I-3 流通系でのエステル合成に及ぼすエタノール種の影響

ン結果に基づき、各含水率で脂肪酸転化率が 95%となる滞在時間とその流量を求めた。そして、本系での樹脂 1 kg-wet 当たり 1 時間当たりの脂肪酸エステルの生産性 P_E を、脂肪酸エステルの分子量 M_E ($=0.3105$ kg/mol) や密度 ρ_E ($=0.87$ kg/dm³) を考慮して次式より算出した。

$$P_E [\text{dm}^3/\text{h/kg-wet}] = \frac{v_T [\text{dm}^3/\text{h}] \times C_E [\text{mol}/\text{dm}^3] \times M_E [\text{kg}/\text{mol}]}{\rho_E [\text{kg}/\text{dm}^3] \times m_{\text{resin}} [\text{kg-wet}]}$$

ここで、 m_{resin} は実験で用いた樹脂の質量である。表 I-1 に滞在時間と原料供給流量、エステル生産性をまとめて示す。エステル生産性は、含水率が高くなると共に低下し、15wt%では0wt%の30分の1程度となった。これらの値に基づき、用いるカラムの高さ L_c を 200cm で一定とし、国内の軽油代替燃料の一般的な製造量である 10 dm³/h で製造するために必要な樹脂量と反応カラムの内径を試算した。エタノール含水率が高くなるほど樹脂量が多く必要となるものの、カラム内径に関しては大きな違いが生じないことが分かる。以上より、本モデルを用いて、目的転化率を得るために必要な滞在時間を予測し、装置設計を行うために必要な樹脂量や反応器サイズを求めることで、含水エタノールを用いたエステル合成の工業的な実現可能性を評価できる。

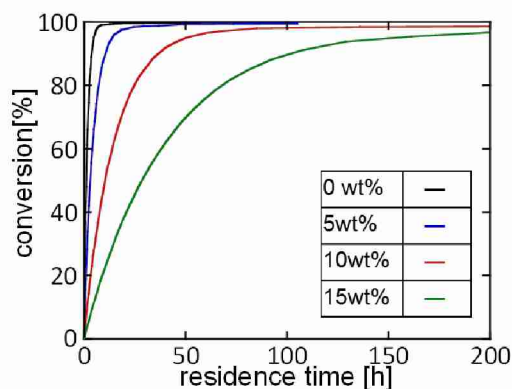


図 I-4 流通系での遊離脂肪酸転化率に及ぼす滞在時間の影響

表 I-1 種々の含水率エタノールを用いた場合のエステル生産性

エタノール含水率 [wt%]	0	5	10	15
滞在時間 [h]	4.94	14.7	50.4	161
原料供給流量 v_T [dm ³ /h]	0.184	0.0351	0.0138	0.00554
エステル生産性 [dm ³ /(h kg-wet)]	0.091	0.018	0.0069	0.0028
10dm ³ /h 製造時の必要樹脂量 [kg-wet]	110	571	1458	3636
カラム直径 [cm]	30.8	70.1	111	176

(2) LCA によるプロセスの評価

まず、比較対象として、現在大部分のプロセスで用いられている均相アルカリ触媒法（図中 HAC 法）について文献を元に GHG 排出量を計算した（図 I-5、表 I-2）。均相アルカリ触媒法では FFA 濃度が増加し、2 wt% を超えると酸触媒によって FFA のエステル化による除去を行う前処理が必要とされている。除去が行われない場合、FFA が均相アルカリ触媒（NaOH、KOH など）とケン化反応によって石けんを生じるため、より煩雑な分離が必要となり新たな負荷を生むことになる。そのため、均相アルカリ触媒法では FFA 濃度の増加は GHG 排出量の増加につながる。一方、本研究で用いる固体樹脂法（IERC 法）は、下記の計算結果が示すように FFA 濃度の増加が GHG 排出量の削減となる。また、適切に樹脂の使用量を設定すれば FFA の濃度に依らず安定してほぼ 100% の転化率を達成できることがわかっている。このことから、廃熱の利用も含めれば固体樹脂法は安定した品質で、GHG 排出量も削減可能な製造方法であることが判明した。

本研究のテーマである脂肪酸エチルエステル（FAEE）製造においては、メタノールの代わりにエタノールが用いられる。サトウキビによる CO₂ 吸収量の割り振りをどのように考慮するかによって、メタノールの排出源単位（0.745 kgCO₂equiv./kg）との優位性は変化することになる。また、反応速度が変化することや触媒の再生頻度が変化することによる影響についても、実験データを元に検討していく必要がある。

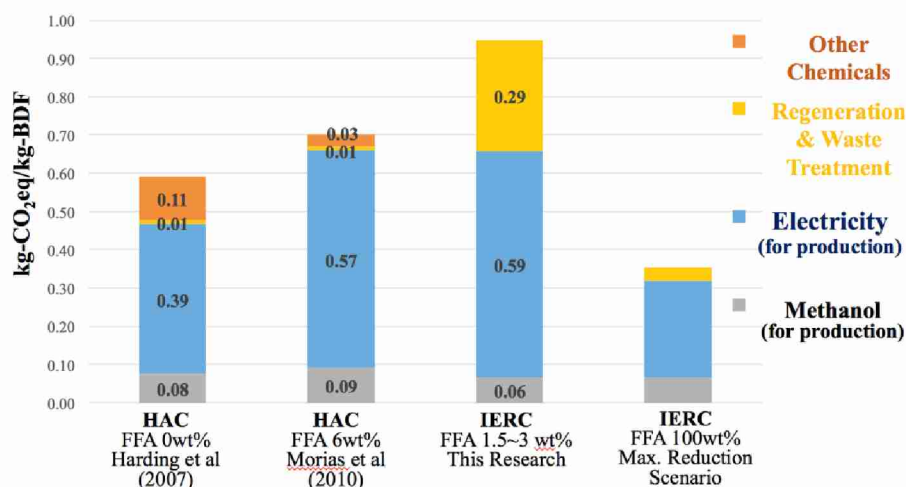


図 I-5 文献による均相アルカリ触媒(HAC)法と本研究の固体樹脂触媒(IERC)法の GHG 排出量の比較

表 I-2 文献による均相アルカリ触媒(HAC)法と本研究の固体樹脂触媒(IERC)法のプロセス原単位と GHG 排出量の比較

(kg-CO ₂ /kg-BDF)	HAC Process		IERC Process	
	Harding et al (2007)	Morias et al (2010)	This research	Max. reduction
FFA wt%	0%	6%	1.5~3%	100%
Production				
Electricity & Steam	0.39	0.57	0.59	0.26
Methanol	0.08	0.09	0.06	0.06
Others chemicals	0.11	0.03	-	-
Regeneration & Waste treatment	0.01	0.01	0.29	0.03
Totle GHGs Emissions	0.59	0.70	0.95	0.35

図 I-6 に各シナリオにおける排出量を MJ 燃料あたりに揃えた結果を示す。なお、この図はエタノールのガソリン代替としての利用も考慮に含めて、樹脂法による FAEE 製造と脂肪酸メチルエステル（FAME）製

造の比較を行うために作られたものであることに注意を要する。比較の基準には、脂肪酸 1kg あたり、を採用した（表 I -3）。エタノール濃度 10wt%の濃縮前のバイオエタノールの製造までの排出原単位がすべてのシナリオで同等と考え、図には含まれていない。一方で、脂肪酸油を処理するためにかかる負荷が回避できる分についても含めていない。したがって、燃料 MJ あたりの図にはいるが、これをそのまま化石資源由来のバイオディーゼルの原単位と比較して論じることが考えていない。

まず、本プロジェクトの狙いの一つである脱水工程の回避や、濃縮量を少なくすることの効果は、この結果においては非常に限定的（黄色）であることが指摘できる。大きな部分を占めているのは原料送液のポンプ動力（水色）と反応系を温めるための温水を製造するための電力消費による負荷（オレンジ）であった。シナリオ2において含水率を上げ、エタノール濃度を下げて反応に供すると、反応時間が増加する。この間、温水ポンプを稼働し、反応器表面などからの冷却を補償するための温水ヒーターによる負荷がかかってしまうことの効果が大きくなっている。

ただし、この電力消費のデータは実験用の設備で計測したものにそれぞれの滞在時間を考慮して算出したものであり、設備は相当に過剰となっていると考えるべきである。これは、反応機構などを明らかにするための実験設備であり、エネルギー面での最適化は行われていないためである。したがって、ここでは上記の温水加熱のための電力（オレンジ）や送液ポンプに関わる電力の消費量（水色）は、この図よりもかなり小さくすることが可能であることに注意することが必要である。

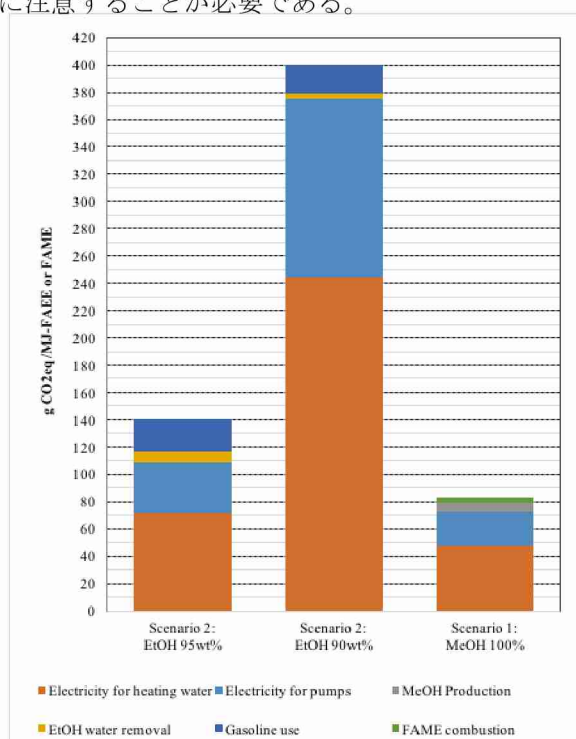


図 I -6 各シナリオにおける排出量の比較（縦軸は MJ 燃料あたり）
（滞在時間: EtOH 95 wt%, 90 wt%の場合でそれぞれ 14.7 h, 50.4 h）

表 I -3 各シナリオにおける脂肪酸 1kg あたりのアルコール消費量と製品製造量

	FAEE				FAME	
	EtOH 95wt%		EtOH 90wt%		MeOH	
	[kg]	[mol]	[kg]	[mol]	[kg]	[mol]
FFA	1.000	3.546	1.000	3.546	1.000	3.546
R-OH	0.454	9.868	0.423	9.203	0.343	10.714
FAEE/FAME	1.043	3.363	1.043	3.363	0.943	3.186

また、通常、バイオエタノールの利用を想定するのであれば、エタノール製造箇所と近い場所で本プロセスを稼動することになる。バイオエタノールが商業的に生産できる可能性があるのは製糖工場であり、そこでは製糖期間中は多量の廃熱が生じている。また、廃棄物焼却炉などの設備で実施すれば廃食油の回収も容易であり、焼却炉の廃熱を年中用いることができる。これらを考慮すれば、実際の実施時には、FAEE 製造が FAME 製造に劣るのは、送液ポンプの稼動時間が長くなり消費電力がその分だけ増加すること、バイオエタノールとしてガソリンを代替できなくなること、の2点となる。反応時間についても、同じ装置で製造しているから反応時間が長くなるのであって、設計要件にしたがって、コストを最小化する樹脂カラムの大きさや流量を設計すれば、より負荷を小さくする余地は多く残されている。

(3) エチルエステルの製造規模のスケールアップと燃料性能評価

次に、廃棄物系油糧バイオマスに含まれるトリグリセリドにも着目し、陰イオン交換樹脂を触媒とするトリグリセリドのエステル交換反応による変換ルートに関しても、エタノール含水率の影響を検討した。ここでは、無水エタノールまたは 5%含水エタノールを用い、流通系で樹脂再生と燃料製造を繰り返し行った結果を表 I-4 に示す。FAEE 生産量はトリグリセリド残存率が 5%に達するまでに製造された FAEE の総モル数であり、全行程のエタノール使用量に対する含水エタノールの利用率も示した。検討条件の中では、再生の step ①-③で含水エタノールを用いた run4 の含水エタノール使用量が 65%と高く、FAEE 製造量も無水エタノールのみを用いた run1 の 92%を維持できることが分かった。これより、再生の工程①の未反応油の押し出しや、工程②,③のイオン交換は含水エタノールを用いても大きな阻害を受けないと考えられる。

表 I-4 樹脂再生やエステル製造で含水エタノールを用いた場合のエステル生産量

操作条件		エタノール含水率 [wt%]				
		run1	run2	run3	run4	run5
樹脂再生	step ①	0	5	0	5	5
	step ②	0	5	0	5	5
	step ③	0	5	0	5	5
	step ④	0	5	0	0	0
エステル製造		0	5	5	0	5
含水エタノールの利用率[%]		0	100	10	65	75
FAEE 生産量[mol]		12.2	0.20	8.50	11.2	7.8
run1 に対する生産性[%]		100	2	70	92	64

図 I-7 に、前述の run1 と run4 の条件において、パイロットスケール装置を用いて行ったエチルエステル製造実験結果を示す。再生と製造の全工程で無水エタノールを用いた run1 では、流出液体積 24 dm³以降 TG 残存率が増加し、それに伴い FAEE 濃度も低下した。これに対し、樹脂再生の step①-③で含水エタノールを用いた run4 では、TG 残存率が流出液体積 16.0 dm³以降、急激に増加しており、run1 よりも早い時期に触媒の活性低下が生じたことが分かる。この条件で製造された FAEE 生産量は 11.3 dm³であり、全行程で無水エタノールを用いた run1 の条件の 62%となった。

これより、パイロットスケール装置を用いた場合でも、FAEE 製造と樹脂再生の全工程で使用するエタノールの 67%を、含水率 5wt%のエタノールに代替することが可能であり、その条件でもエチルエステルの完全転化率を達成できる、すなわち、高品質エチルエステルを製造できることが示された。ただし、無水エタノールを用いた場合よりも、触媒再生を行う周期が短くなることも明らかとなった。

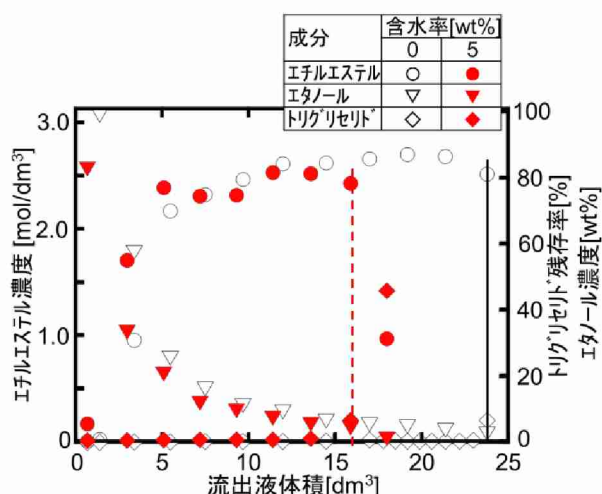


図 I-7 パイロットスケール装置を用いたエチルエステル製造実験結果

パイロットスケール装置で製造した最終製品燃料エチルエステルについては、研究協力企業によって他の手法に比べて未反応物の残存量が極めて少ないことが確認されている。また、研究協力 NPO によって簡単な車両走行試験も行われており、100wt%メチルエステルを利用していた車両の燃料タンクを可能な限り空の状態に近づけて所定量の 100wt%エチルエステルの給油を行い、この操作を繰り返しながら走行距離を測定した結果、エチルエステルへの置き換えが進むにつれて、燃費が 1 割以上向上した。これは、エチルエステルの方が発熱量が大きいことに起因すると考えられる。また、使用した際に、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、といった運転者からの感想も得ている。

(4) エチルエステル製造プロセスの有効性と社会実装支援システム

本社会実装支援システムは、必要なデータを入力すれば、地域を問わず適用することができる。ここでは、適用例の 1 つとして、地域の境界条件が明確な鹿児島県、種子島を取り上げた。この地域では、NPO こすもが福祉事業の一環として従来法（HAC 法）を用いた燃料製造を行っている。当該事業の情報を元に、IERC 法での製造に関するシステム設計と評価を行った。現在、廃食油が回収されているレストランやホテルなど様々な施設の配置と量を図 I-8 に示す。種子島は西之表市、中種子町、南種子町の一市二町で構成されており、施設が密集している市街地も 3 カ所に分かれている様子が見て取れる。そこで、これら 3 カ所それぞれに製造装置と再生装置を配置する Decentralized シナリオ、製造装置のみ 3 カ所に分散し、コストのかかる再生装置については 1 カ所に集中する Hybrid シナリオ（図 I-8 右）、そして燃料生産と樹脂再生を島内 1 カ所で行う Centralized シナリオ（図 I-8 左）のそれぞれについて設計、評価を行った。なお、図に示すように Hybrid シナリオでは製品だけでなく、樹脂触媒の入った反応カラムを再生設備まで輸送する必要性が生じることを考慮して評価を行った。

コスト、GHG 排出ともに、廃食油（WCO）の収集の負荷が鍵となってくることが予想されるため、その回収ルートについて、それぞれの箇所と製造設備までの往復を行う場合（Design of collection route:N）と、一度に複数地点を回り効率的に回収する場合（Design of collection route:Y）についてシナリオを作成した。また、プロセスの加熱による電力消費が影響することも想定できるため、一般廃棄物の焼却炉や島内製糖工場などの廃熱が利用可能かどうか（Use of waste heat:Y/N）についても場合分けを行った。このようにして準備したシナリオ 12 通りを表 I-5 にまとめた。

これらの条件を元に、設備の運転時間や電力消費、輸送のための燃料消費や設備、運転コストの評価を実施した。その結果のうち CO₂ 排出量、コストの内訳を、それぞれ図 I-9、図 I-10 に示す。

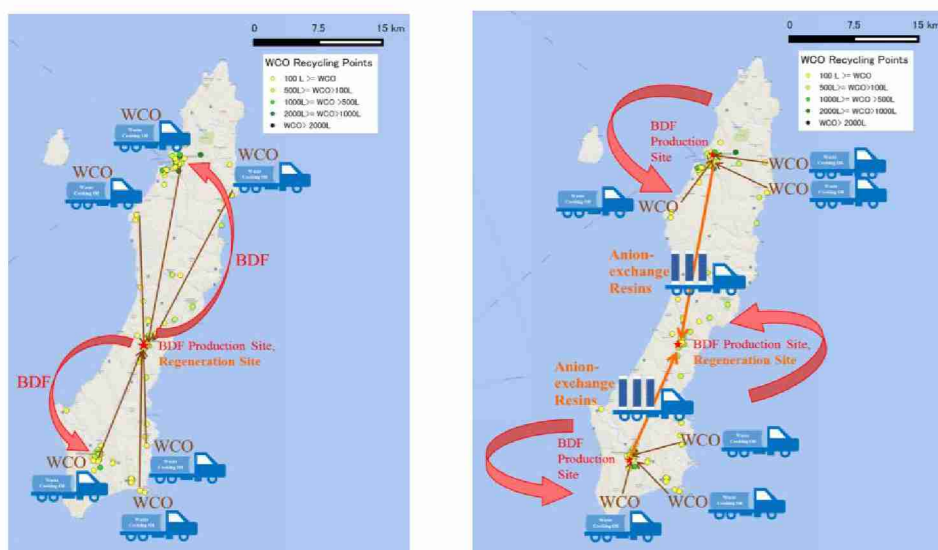


図 I-8 廃食油の発生源、発生量と Centralized シナリオ（左）と Hybrid シナリオの概念図

表 I-5 社会実装支援システムを種子島に適用する際に想定したシナリオの概要

	Centralized				Hybrid				Decentralized			
	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d
No. of BDF production site	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3
No. of regeneration site	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3	3
Design of collection route	Y	Y	N	N	Y	Y	N	N	Y	Y	N	N
Use of waste heat	Y	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y	N

まず GHG 排出に関して言えば、想定通り廃熱の利用の有無と収集ルート効率性が大きな変動要因となっていることがわかる。また、展開方式（シナリオ 1, 2, 3）を比べると、完全分散方式とハイブリッド方式はほぼ同程度の結果で、集中型よりも負荷が小さくなっている。また、製造を分散化する効果が大きいこと、樹脂再生の集中化による負荷は限定的であること、も分かる。さらに、回収ルートの効率性の有無の影響は分散化した場合には相対的に小さくなっていることも見て取れる。

コストに関しては、分散化の度合いが進むほどコストが大きくなる。これは設備費が大きいこと、樹脂再生のためのカラム輸送のコストが大きいこと、が主な理由となっている。また、原料の化学薬品類（メタノール、NaOH、酢酸など）の費用もかなりの割合を占めていることも見て取れる。

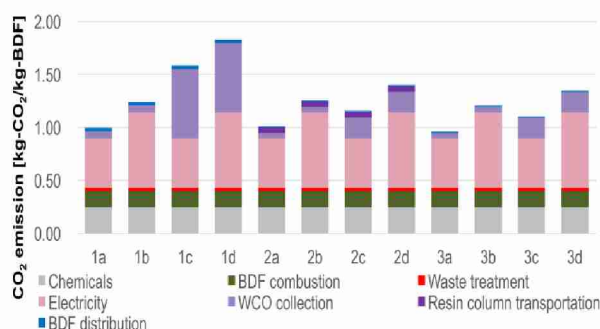


図 I-9 想定したシナリオの GHG 排出量の内訳



図 I-10 想定したシナリオのコストの内訳

GHG 排出に関しては石油由来のディーゼル燃料を用いた場合の排出量の半分が、コストに関しては島内の車用ディーゼル燃料の値段が、それぞれベンチマークとなる。これらのベンチマークに対して、上記の 12 のシナリオがどのように位置しているかを図 I-11 に示す。排出量半減はほぼすべてのシナリオにおいて達成できるが、コストが高いことがわかる。最も安く製造できる集中型のシナリオでも島内のディーゼル燃料（離島のため、一般的な国内の価格よりも 40 円程度高い）の価格よりも高くなっている。装置コストのさらなる

低下や化学薬品のコストの低減が必須であることがわかる。

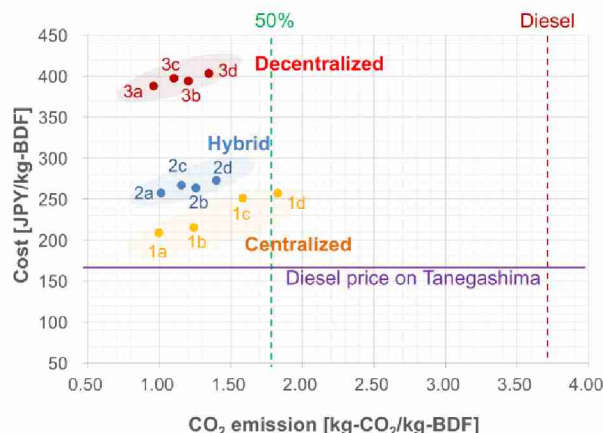


図 I-11 コスト、GHG 排出のベンチマークと各シナリオの評価結果

そこで、まず化学薬品を一度に大量に購入することで、九州本土と同程度の価格で入手することが出来るようになると仮定し、その効果を見てみたが、コストへの影響は限定的であることがわかった。次に、装置について国や自治体などが補助金によって負担し、運転費や収集コスト、人件費などのみがコストとなる場合を評価した（図 I-12）。ここまで行えば、どちらのベンチマークも達成し、導入によるメリットがわかりやすくなる。また、回収ルート工夫などで 20 円程度を上限とした幅が生まれていることも参考になる。回収に関しては、ルートを効率化しなくても、廃食油の排出先でより多量に貯めておくことが出来れば、それぞれの場所を往復しても（つまりアドホックに回収を行っても）、回収コストは小さくなる。しかし、それは廃食油の排出源のレストラン等にとっては負担が大きくなり、匂いや安全の観点からも好ましくないだろう。例えば、廃食油回収はゴミ収集のついでに行い、廃棄物焼却場で保管、ここに燃料製造業者が受け取りに行くという相乗り方式をとることができるなら、コスト、GHG 排出の両面において大きなメリットとなる。

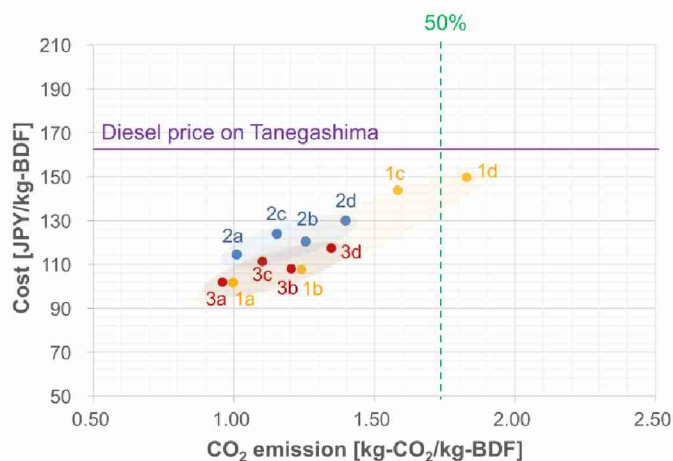


図 I-12 装置コストを補助金でまかなった場合

以上のように、本研究で開発した LCA のためのインベントリモデルを用いた、社会実装支援システムを用いて、地域の事情を反映して様々な検討を行うことが出来るようになった。また、低炭素化効果については、地域の未利用資源を用いることで低減できる余地が相当程度あることが判明した。コストに関しては装置コストの削減が鍵となる。モジュールの標準化などにより、全国に展開することを見据えて最適化した部品をある程度まとまった量製造することができれば、一般の化学工場のようなスケールアップに頼らずともコストは大幅に削減できる。様々な地域での BDF 製造の状況を調査し、最小公倍数的に適切なモジュールサイズを決定することの重要性が高い。

(5) 種々の廃棄物油からの燃料とビタミン E 類の同時製造

表 I-6 と表 I-7 に、米ぬか由来の留出物油を原料として同時製造プロセスを実施した際の遊離脂肪酸とトリグリセリドのエチルエステルへの転化率と、ビタミン E 類の回収率と純度を示す。ここでは、同様に実施したパーム由来と大豆由来の留出物油を原料とした結果も示す。燃料エチルエステル製造に関しては、いずれの原料を用いた場合でも、遊離脂肪酸とトリグリセリドの両油分を 96% 以上の高転化率でエチルエステルに変換できることを確認できる。ビタミン E 類製造に関しても、高純度のビタミン E 類 (>98wt%) を高収率 (トコフェロール>95%、トコトリエノール>71%) で回収できることを確認できる。これより、本プロセスを用いて種々の廃棄物油を原料として燃料とビタミン E 類の同時製造できることが明らかとなった。

表 I-6 種々の原料を用いた場合の最終的な脂肪酸エステルへの転化率

原料	転化率 [%]	
	遊離脂肪酸	トリグリセリド
米ぬか	96.8	99.1
パーム	97.1	97.6
大豆	99.1	98.6

表 I-7 種々の原料を用いた場合の最終的なビタミン E 類の収率と純度

原料	回収率 [%]		ビタミン E 類純度 [wt%]
	トコフェロール	トコトリエノール	
米ぬか	102	71.2	99.8
パーム	97.6	79.4	99.5
大豆	95.2	—	98.5

また、多孔性樹脂を触媒・吸着剤とする本法と、多段分子蒸留を主体とする従来法を用いて、米ぬか由来の留出物油を原料として高純度ビタミン E 類を 1 kg 製造するために必要な溶媒量とエネルギー量を比較した。本プロセスの溶媒量に関しては、各工程で用いた溶液量に加え、樹脂を再利用するための再生工程で要する溶液量も考慮した。また、エネルギー消費に関しては、供給液と装置の保温、ポンプを稼働させるための消費電力、薬剤の再利用のために蒸留回収を行う消費電力、ビタミン E 類の製品化の際に溶媒を蒸発除去するための消費電力の合計とした。従来法に関しては、共同研究企業から提供された実績に基づく値を用いた。その結果、本法は、全ての操作が 50℃ 大気圧下という温和な条件であるため、高温 (100-250℃)、高真空 (10Pa 未満) で複数回の操作を伴う従来法と比較して、エネルギー消費量を約 1/20 まで削減することができた。また、本法では樹脂の再生に用いる溶媒量が多いものの、従来法の精製工程であるクロマト分離に用いる溶媒量がさらに多いため、溶媒必要量も約 70% 程度まで削減可能となった。

したがって、食用油製造工程の廃棄物油である安価な留出物を原料として、高品質の燃料エチルエステルと高純度ビタミン E 類を同時製造することが可能であり、燃料のみを製造する場合に比べてプロセスの経済性を大きく向上できると考えらえる。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究では、輸送や貯蔵が可能なバイオ液体燃料普及のブレークスルーを目指し、バイオエタノールの主

なコスト要因である脱水工程を省いた新たな利用法を提案すると同時に、今後も継続的な利用が見込める軽油の代替燃料をより発熱量が高く低温流動性も良好なエチルエステルの形で製造する技術を確認した。まず、東北大独自のイオン交換樹脂触媒法を用いることで、実際に非可食バイオマス杉から合成され、脱水工程を省いた含水バイオエタノール（含水率 12wt%）と非可食の脂肪酸油を原料として、高品質の脂肪酸エチルエステルを連続製造できることを示した。通常エステル化で高転化率を達成するためには、反応系からの水（副生物）除去が必須であるが、樹脂触媒系では、樹脂骨格が反応に関与しない形で水を吸着除去するため、水除去なし、さらには、水を含む反応物を用いても高転化率を達成できた。また、日産 50L のパイロットスケール製造装置を用いて、5wt%含水バイオエタノールと遊離脂肪酸含有率 2wt%のヒマワリ粗油を原料として脂肪酸エチルエステル製造を行った。得られた燃料が JIS 規格を満たす高品質品であること、コモンレール式の車両でもトラブルなく走行可能で従来のメチルエステルよりも燃費が 1 割程度向上すること、を示した。

一方、開発した技術の有効性を定量的に示すために、地域特性や原料中の遊離脂肪酸濃度、バイオエタノールの含水率に応じて変化するエネルギー消費量の変化と、エチルエステル化による負荷と利点を算定する方法を開発した。その際、異なる条件を反映可能なインベントリモデルを構築、それを用いて効果を整合性のある方法で比較するための評価範囲を適切に定めることで、経済性とライフサイクル CO₂ 排出量を評価できるようにした。この方法を用いて、複数箇所製造と樹脂再生を行う分散型、1カ所で製造と樹脂再生を行う集中型、複数箇所製造を行い樹脂再生は1カ所で行うハイブリッド型の3つの展開シナリオでの技術導入の有効性のある地域を対象として比較することで、導入に向けて解決すべき技術的課題や必要とされる社会の仕組み、立地条件などを検討する社会実装支援が可能となったことを示した。

（２）環境政策への貢献

本研究開発の成果は、重点課題 11 の 3R・適正処理の徹底と、重点課題 4 の複数領域に同時に寄与する Win-Win 型の研究開発、に貢献する。本研究では、廃棄物系バイオマス原料とするバイオ液体燃料の利点と現状の問題点、今後の自動車開発の動向を踏まえ、継続的な利用が見込める軽油代替燃料をより高品質なエチルエステルの形で製造するプロセスを確認した。同時に、LCA 評価を行うことでエネルギーや温暖化ガス排出量に関する有効性までを定量的に実証し、社会実装のための地域条件を踏まえた導入ポイントを明示した。また、バイオエタノール製造の主なコスト要因である脱水工程を省いた含水状態での新たな利用法を提案、かつ、バイオディーゼル製造で化石燃料由来のメタノール利用を回避すると同時に燃料の高品質化を実現するという Win-Win の関係を成立させた。つまり、バイオエタノールとバイオディーゼルの両製造プロセスの問題点を一挙に解決でき、さらに、副生品群の高付加価値化を達成、製品燃料の高品質化と経済性向上、温室効果ガス排出削減を同時に実現する廃棄物系バイオマスの徹底利用技術となり、「物質循環の確保と好循環型社会の構築」に貢献する。

＜行政が既に活用した成果＞

特に記載すべき事項はない

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

国内では均相アルカリ触媒を用いる従来法で、メチルエステルの形でバイオディーゼルが製造されている。しかし、最新のコモンレール式車両では不具合が生じるため製造燃料を利用できず、原料が十分にあるにも拘わらずバイオディーゼル製造事業を断念せざるを得ない状況にある。本技術で製造した燃料は非常に高品質でコモンレール車でも問題なく走行可能であり、装置導入補助があれば経済的に成立することが示された。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) K.Hiromori, N.Shibasaki-Kitakawa, K.Nakashima, T.Yonemoto: Novel simple process for tocopherols selective recovery from vegetable oils by adsorption and desorption with an anion-exchange resin, *Food Chemistry*, **194**, 1-5 (2016).
- 2) K.Hiromori, T.Sasayama, N.Shibasaki-Kitakawa: Cleaner separation-purification process to efficiently produce high-purity natural lipophilic phenolic compounds from by-products of vegetable oil refining, *Journal of Cleaner Production* **189**, 223-230 (2018)

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) 廣森浩祐, 鹿沼光誠, 北川尚美, 米本年邦: 日本油化学会第54回年会 (2015)
ビタミンE類生成のための弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いた遊離脂肪酸の選択的吸着
- 2) 鹿沼 光誠, 廣森 浩祐, 北川 尚美, 米本 年邦: 化学工学会 第47回秋季大会 (2015)
ビタミンE類と遊離脂肪酸の競争吸着機構の解明
- 3) 福島康裕: 化学工学会 第47回秋季大会 (2015)
展望講演 地域バイオマス資源の利用システムの設計におけるモデル化の役割
- 4) 大内田 弘太朗, 菊池 康紀, 福島 康裕, 小原 聡, 杉本 明, 大久保 達也: 化学工学会 第47回秋季大会 (2015)
農工横断的解析によるサトウキビ利活用プロセスシステムの強化
- 5) K.Hiromori, S.Borjigin, N.Shibasaki-Kitakawa: The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015
Simultaneous production of vitamin E and biodiesel from waste oils obtained during edible oil refining
- 6) 彭劭琳, 北川尚美, 大野肇, 福島康裕: 第11回日本LCA学会研究発表会 (2016)
遊離脂肪酸含有量に着目した廃食用油を用いた地域密着型バイオディーゼル燃料製造手法の設計
- 7) 福島康裕, 小原聡, 菊池康紀: 第11回日本LCA学会研究発表会 (2016)
製糖工場への「逆転プロセス」導入による砂糖・エタノール生産体系変更のLCA
- 8) 中村遼太郎, 小原聡, 大野肇, 福島康裕: 第11回日本LCA学会研究発表会 (2016)
食料・エネルギー相乗生産技術の評価に向けた課題
- 9) 彭劭琳, 北川尚美, 大野肇, 福島康裕: 化学工学会 第81年会 (2016)
イオン交換樹脂触媒を用いたバイオディーゼル製造のライフサイクル温室効果ガス排出
- 10) 鈴江真士, 福島康裕, 北川尚美: 化学工学会 第81年会 (2016)
含水バイオエタノールと廃棄物脂肪酸を原料とする脂肪酸エチルエステルの合成
- 11) K.Hiromori, K.Kanuma, N.Shibasaki-Kitakawa, T.Yonemoto: 107th the American Oil Chemists' Society Annual Meeting & Expo. (2016)
Theoretical Optimization of Vitamin E Recovery by Adsorption/Desorption Using Ion-exchange Resin
- 12) 笹山知嶺, 廣森浩輔, 北川尚美: 第5回JACI/GSCシンポジウム (2016)
分子蒸留とクロマト分離なしの新規ビタミンE高純度化技術
- 13) 株和教, 博吉汗斯琴高娃, 加藤牧子, 南一郎, 丹羽忠夫, 北川尚美: 第5回JACI/GSCシンポジウム (2016)
薬剤リサイクルを実現したイオン交換樹脂法による脂肪酸エステル製造装置の開発

- 14) 北川尚美, 鈴江真士, 福島康裕:第25回日本エネルギー学会大会, 東京 (2016)含水バイオエタノールの原料利用を目指したイオン交換樹脂法による脂肪酸エステル合成
- 15) T.Sasayama, K.Hiromori, N.Shibasaki-Kitakawa: Tohoku University's Chemistry Summer School, Sendai (2016).
Novel low-temperature process to recover pure vitamin E using ion-exchange resins as catalyst and adsorbent
- 16) K.Kabu, S.Borjigin, M.Kato, N.Shibasaki-Kitakawa: Tohoku University's Chemistry Summer School, Sendai (2016). ポスター賞受賞
Continous Biodiesel Production Using a Merry-goround System Consisting of Several Columns Packed with Ion-exchange Resin
- 17) 彭 劭琳, 陳 怡靜, 北川尚美, 大野肇, 福島康裕:第48回化学工学会秋季大会, 徳島 (2016)含水エタノールを用いたイオン交換樹脂触媒によるバイオディーゼル製造に伴う温室効果ガス排出
- 18) 陳 怡靜, 彭 劭琳, 北川尚美, 大野肇, 福島康裕:第48回化学工学会秋季大会, 徳島 (2016), 化学プロセスの地域展開方式の検討:固体樹脂触媒を用いた廃食用油からのFAME製造を例として
- 19) 鈴江真士, 福島康裕, 北川尚美:第48回化学工学会秋季大会, 徳島 (2016)
イオン交換樹脂触媒による脂肪酸のエステル化速度に及ぼすエタノール含水率の影響
- 20) K.Hiromori, T.Sasayama, N.Shibasaki-Kitakawa: The 3rd International Conference on Rice Bran Oil , Tokyo, Japan (2016). ポスター賞受賞
NOVEL SEPARATION TECHNOLOGY FOR RECOVERING PURE VITAMIN E WITHOUT MOLECULAR DISTILLATION
- 21) 株和教, 博吉汗 斯琴高娃, 加藤牧子, 北川尚美:化学工学会福島大会2016 (2016). 奨励賞受賞
バイオディーゼル製造と触媒再生を同時に行うオンサイト型製造装置の開発
- 22) N.Shibasaki-Kitakawa, M.Suzue, Y.Fukushima: 2016 AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, USA (2016)
Novel Process of Biofuel Production from Acid Oil and Hydrous Bioethanol Using Ion-Exchange Resin; I. Experimental Optimization of Operating Conditions
- 23) K.Hiromori, K.Kanuma, N.Shibasaki-Kitakawa: 2016 AIChE Annual Meeting , San Francisco, CA, USA (2016)
A Model for Vitamin E Recovery from By-Product of Edible Oil Refining By Adsorption/Desorption of Anion-Exchange Resin
- 24) S.Peng, I-C.Chen, H.Ohno, N.Shibasaki-Kitakawa, Y.Fukushima: 2016 AIChE Annual Meeting , San Francisco, CA, USA (2016)
Novel Process of Biofuel Production from Acid Oil and Hydrous Bioethanol Using Ion-exchange Resin; II. Introducing Life Cycle Perspectives in Optimization of Operating Conditions
- 25) 陳 怡靜, 彭 劭琳, 北川尚美, 大野肇, 福島康裕:第12回日本LCA学会研究発表会 (2017)
LCAに基づく新バイオディーゼル製造プロセスのイノベーション支援モデル
- 26) 細川明佳, 渡邊智也, 廣森浩祐:北川尚美:化学工学会第82年会, 東京 (2017). 学生奨励賞受賞
強塩基性樹脂を用いたビタミンE類回収におけるカラム分割の影響
- 27) 株和教, 福島康裕, 北川尚美:化学工学会第82年会, 東京 (2017)
強塩基性樹脂によるエステル製造プロセスでの含水バイオエタノールの利用
- 28) 福島康裕, 北川尚美:化学工学会第82年会, 東京 (2017)
次世代エネルギー社会検討委員会活動報告～モジュール化した技術でつくる地域密着型バイオディーゼル生産システム～
- 29) K.Hiromori, T.Watanabe, N.Shibasaki-Kitakawa: 108th the American Oil Chemists' Society Annual Meeting &

Expo, Orland, FL, USA (2017)

Novel technology to produce high quality ester and high purity vitamin E from deodorizer distillate

- 30) 渡邊智也, 細川明佳, 廣森浩祐, 北川尚美: 第 6 回 JACI/GSC シンポジウム, 東京 (2017)
カラム分割による選択的吸脱着を利用したビタミン E 高純度化プロセス,
- 31) K.Hiromori, N.Shibasaki-Kitakawa: 15th International Conference on Quality in Research (QiR), Bali, Indonesia (2017) **Invited lecture**
Simultaneous production of high quality biodiesel and vitamin E from deodorizer distillate obtained during edible oil refining
- 32) T.Watanabe, S.Hosokawa, K.Hiromori, N.Shibasaki-Kitakawa: Tohoku University's Chemistry Summer School, Sendai (2017)
Effect of column partition on vitamin E recovery using strongly basic resin
- 33) 渡邊智也, 細川明佳, 廣森浩祐, 北川尚美: 化学工学会第49回秋季大会, 名古屋 (2017). シミュレーション部
会技術賞受賞
競争吸着モデルに基づく天然ビタミンE高純度化プロセスの設計
- 34) N.Shibasaki-Kitakawa: The 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE 2017), Shanghai, China (2017)
Modeling of Biodiesel Production from Hydrous Ethanol and Acid Oil sing Column Reactor Packed with Metal-free Heterogeneous Catalyst
- 35) I-Ching Chen, Naomi Shibasaki-Kitakawa, Hajime Ohno, Yasuhiro Fukushima: EcoDesign 2017, Tainan City, Taiwan (2017)
Implementation of a novel biodiesel production system in local community

7. 研究者略歴

研究代表者: 北川 尚美

東北大学大学院工学研究科卒業, 博士 (工学), 現在, 東北大学大学院工学研究科・教授

研究分担者: 福島 康裕

東京大学大学院工学系研究科卒業, 博士 (工学), 現在, 東北大学大学院工学研究科・准教授

II. 成果の詳細

[要旨]

本研究では、輸送や貯蔵が可能なバイオ液体燃料普及のブレークスルーを目指し、バイオエタノールの主なコスト要因である濃縮・脱水工程を省いた新たな利用法を提案すると同時に、今後も継続的な利用が見込める軽油の代替燃料をより発熱量が高く低温流動性も良好なエチルエステルの形で製造する技術の確立に取り組んだ。まず、研究代表者ら独自のイオン交換樹脂法の水による活性低下を生じないという特長を活かすことで、廃棄物系油糧バイオマス为原料とし、エステル化反応による変換ルートでは含水率 15 %のバイオエタノールを用いても高転化率 (>90 %) を達成できること、エステル交換反応による変換ルートでは総使用量の約 70%まで含水エタノールを利用できること、を明らかにした。また、実際の本質バイオマス由来の 12wt% 含水バイオエタノールを用いても、樹脂触媒の活性低下なしにエチルエステルを製造できることを示した。以上の結果に基づき、現有のパイロットスケール連続製造装置の操作条件を決定し、ヒマワリ粗油と 5wt% 含水エタノール为原料としたエチルエステル製造を行った。そして、得られた燃料が JIS 規格を満たす高品質品であること、車両走行で従来のメチルエステルよりも燃費が 1 割程度向上すること、を実証した。

また、地域特性や原料中の遊離脂肪酸濃度、バイオエタノールの含水率に応じて変化するエネルギー消費量変化、そしてエチルエステル化による負荷と利点を算定し、技術導入の有効性を定量的に示す方法を開発した。その際、異なる条件を反映可能なインベントリモデルを構築、それを用いて効果を整合性のある方法で比較するための評価範囲を適切に定めることで、経済性とライフサイクル CO₂ 排出量を評価できるようにした。このインベントリモデルでは物質については収支をとり、エネルギー消費についてはパイロット試験での測定結果を用いた計算方法を採用した。また、この方法を用いて、複数箇所で製造と樹脂再生を行う分散型、1 カ所で製造と樹脂再生を行う集中型、複数箇所で製造を行い樹脂再生は 1 カ所で行うハイブリッド型の 3 つの展開シナリオでの技術導入の有効性を具体的地域について比較することで導入に向けて解決すべき技術的課題や必要とされる社会の仕組み、立地条件などを検討する、社会実装支援が可能となったことを示した。

1. はじめに

バイオ液体燃料は、エネルギー密度が高く輸送や貯蔵が可能という他のバイオマスエネルギーにはない魅力的な特長を持つ。現在、軽油と 100 %代替可能なバイオディーゼル(メチルエステル FAME、前年度比 11.3 %増の約 2970 万 kL/2014 年世界)、ガソリンに 10 %程度添加可能なバイオエタノール(前年比 7.1 %増の約 9400 万 kL/2014 年世界) が製造されている。しかし、製造コストが高く利益が見込めないこと、化石燃料と同程度の価格としても発熱量が下がるため燃費や馬力が低くなること、から生産者と消費者双方の利点が小さく、普及は思うように進んでいない。

また、今後の自動車開発では、ガソリン車は電気自動車や燃料電池車への代替が進み脱ガソリンのシナリオが明確になりつつある。そのため、製造したバイオエタノールを多大なエネルギーをかけて 0.5 wt%以下まで脱水しガソリンに添加する意味は薄れつつあり、含水エタノールをそのまま利用できる新たな技術が必要とされている。一方、大型車や重機、船舶に関しては、ハイブリッド化の開発が進んではいないものの、軽油利用は継続すると考えられ、高品質バイオディーゼルの採算性のある形で製造できれば普及は進む。表 II-1 は 2014 年の自動車燃料消費量を纏めたものであり、ガソリンの 10 %までの添加量と、軽油の 100 %の代替量を考えると、導入可能量はバイオディーゼルの方が約 4 倍大きいことが分かる。

表 II-1 日本の自動車燃料消費量（2014, 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 導入可能量	582	2,370
バイオ燃料 現生産量	2.5*	0.1

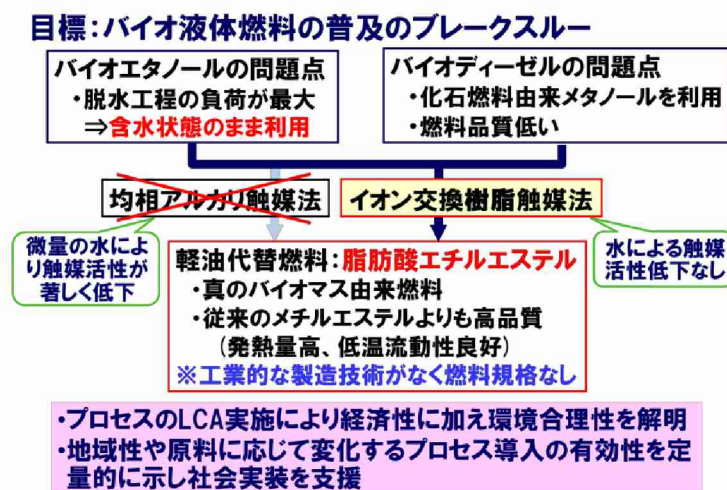
* 生産量の98%はブラジルからの輸入

本研究では、輸送や貯蔵が可能なバイオ液体燃料普及のブレークスルーを目指し、バイオエタノールの主なコスト要因である濃縮・脱水工程を省いた新たな利用法を提案すると同時に、今後も継続的な利用が見込める軽油の代替燃料をより発熱量が高く低温流動性も良好なエチルエステル形で製造する技術を確認する。そのため、含水バイオエタノールと廃棄物系油糧バイオマスを原料とし、水による活性低下を生じない研究代表者らの独自技術であるイオン交換樹脂法を用いる。そして、製造した新燃料エチルエステルの高品質性を多面的に検証する。また、製造プロセスの LCA を実施することで経済性に加えて環境合理性を明らかにし、高品質化と経済性向上、温室効果ガス排出の低減を同時に達成できる真の循環型製造プロセスであることを立証する。さらに、地域性や原料の種類、バイオエタノールの含水率に応じて変化する省エネ効果と、エチルエステル化による負荷と利点について検討し、本プロセスの有効性を定量的に示すことで社会実装を目指す。

2. 研究開発目的

本研究の開発コンセプトは図 II-1 の通りであり、その達成目標を下記に示す。

- 目標 1): バイオエタノールの含水率とエチルエステルの転化率の関係を解明し、目的転化率を達成できる許容最大含水率を明らかにする。
- 目標 2): バイオエタノール製造工程で最終含水率を 0.5 wt%の現状値から増加させることで削減されるエネルギーやコスト、温暖化ガス排出量を LCA 評価で明らかにする。
- 目標 3): 上記の検討で決定した含水率のバイオエタノールを用いて燃料規格を満たすエチルエステルを連続製造するための操作条件の最適化と製造規模のスケールアップを行い、新燃料の品質や性能評価を実施する。
- 目標 4): エチルエステル製造プロセスにおけるエネルギーやコスト、温暖化ガス排出量を LCA 評価で明らかにし、既存の均相アルカリ触媒によるメチルエステル製造との比較やガソリン添加用途でのバイオエタノール製造との比較を行い、本提案プロセスの有効性を実証する。また、バイオエタノールの原料や油糧バイオマス原料、余剰熱エネルギーなど、様々な地域条件の中から本システム導入に際して特に有効性が增大する鍵となる要素を明らかにする。



図Ⅱ-1 本研究の開発コンセプトの概要

これらの目標を達成するために、本研究開発期間において、以下のように取り組んだ。

まず、目標 1)を達成するため、非可食の廃棄物系油糧バイオマスとしてモデル脂肪酸油を用い、陽イオン交換樹脂を固体酸触媒とするエステル化反応による変換ルートに着目し、回分系および流通系でエステル合成実験を行い、エタノール含水率の影響を検討した。また、最適操作条件の探索を容易にするため、樹脂内外の物質移動や反応メカニズムを考慮した速度論モデルを構築した。そして、エステル合成に及ぼすエタノール含水率の影響を定量的に表現すると共に、目的転化率を達成するために必要となる樹脂層内滞在時間をシミュレートした。さらに、実際に木質バイオマスから合成された含水バイオエタノールと脂肪酸油を用いてエステル合成実験を行い、樹脂触媒の活性に及ぼす影響を検証した。

次に、目標 2)を達成するため、バイオエタノール製造工程における含水エタノール利用のメリット評価と樹脂法による脂肪酸エステル製造に関する LCA 評価を行った。加えて、開発技術の汎用性や経済性を高めるため、廃棄物系油糧バイオマスとして、食用油製造工程で排出する脱臭留出物を原料とし、エチルエステルと同時にビタミン E 類を回収するためのプロセス構築にも取り組んだ。

また、目標 3)を達成するため、廃棄物系油糧バイオマスに含まれるトリグリセリドにも着目し、陰イオン交換樹脂を触媒とするトリグリセリドとエタノールのエステル交換反応による変換ルートに関しても、エタノール含水率の影響を検討した。これらの結果に基づき、現有のパイロットスケールの連続製造装置の操作条件を決定し、植物油の粗油と 5wt%含水エタノールを原料としたエチルエステル製造実験を行った。そして、製造されたエチルエステルを用いて車両走行試験を行い、従来のメチルエステルを用いた場合と比較した。

目標 4)を達成するため、エチルエステル製造プロセスにおけるエネルギーや温暖化ガス排出量を LCA 評価で明らかにし、樹脂法によるメチルエステル製造との比較や既存の均相アルカリ触媒法との比較、ガソリン添加用途でのバイオエタノール製造との比較を行い、本提案システムの有効性を実証した。

3. 研究開発方法

(1) 陽イオン交換樹脂を触媒とした遊離脂肪酸とエタノールのエステル化

(1) - 1 エステル合成に及ぼすエタノール含水率の影響

非可食の廃棄物系油糧バイオマスとして、食用油製造工程で多量に副生し（原料油の 10-20 %程度）、大半が焼却による熱回収に利用されるだけで現在有効利用されていない遊離脂肪酸残渣油を想定した。そこで、反応物にはその主成分であるオレイン酸（Sigma-Aldrich Corp., 1 級）を用いた。

イオン交換樹脂には、多孔性の強酸性樹脂である Diaion PK208LH (三菱化学 (株), 架橋度 4, 平均粒径 0.69 mm, イオン交換容量 1.20 mol/dm³) を用いた。この樹脂はスチレンとジビニルベンゼンの共重合体の骨格に、置換基としてスルホン酸基を持ち、PK シリーズの中で架橋度が最も低いものである。これまでの研究によりエステル化反応の高い触媒活性を有することが分かっている¹⁾。本樹脂は、工場出荷時から触媒活性を持つ H⁺型で提供されるが、水膨潤状態である。そこで、反応物の 1 つであるエタノール (日本アルコール販売(株) 製 1 級) で膨潤化させる前処理¹⁾を行った後、エステル合成実験に用いた。

回分エステル合成実験は、予備実験での検討に基づき、オレイン酸とエタノールをモル比が 1:3 となるように投入したガラス反応器を 50℃に設定した恒温槽中で予熱した後、反応系全体 (反応溶液+樹脂) の 33 wt% となるように樹脂を加え、150 spm で振盪することで行った。操作因子はエタノールの含水率とし、エタノールに超純水を所定量加えることで調整した。各実験では、所定時間毎に反応溶液を採取し、反応物である遊離脂肪酸とエタノール、生成物である脂肪酸エステルと水、の濃度を測定した。遊離脂肪酸の分析は、UV 検出器を備えた高速液体クロマトグラフ (HPLC, Waters Corp.) を用いて行った。エタノールと脂肪酸エステルの分析では、いずれも水素炎イオン検出器 (FID) を備えたガスクロマトグラフ (GC, GL Science, Inc.) を、水濃度の分析では、カールフィッシャー水分計 (Metrohm Japan Ltd.) を、それぞれ用いた。

図 II-2 に流通系のエステル化実験装置の概略を示す。本装置は、反応溶液供給部、恒温ジャケット付カラム型反応器、恒温槽からなる。カラムは内径 5 cm、高さ 100 cm のガラス製であり、回分系と同じ樹脂 PK208LH を水膨潤状態で 1.4 kg 充填した。そして、回分系と同様に、反応物の 1 つであるエタノールを通液して膨潤化させる前処理を行った。また、原料タンクは攪拌翼を備えており、50℃の恒温槽中に設置した。反応溶液には、回分系と同様に、オレイン酸とエタノールをモル比 1:3 で混合したものを用い、所定流量でカラム底部から上昇流で供給した。操作因子として、前処理と反応に用いるエタノール含水率を 0–15wt%、原料供給流量 v_T を 0.092–2.1 cm³/min と変化させた。ただし、前処理で用いるエタノールの含水率は反応で用いるものと同じとした。各実験では、カラム頂部からの流出液を分取器により所定時間間隔で回収し、反応物である遊離脂肪酸とエタノール、生成物である脂肪酸エステルと水、の濃度を、前述の回分系と同様の手法で測定した。

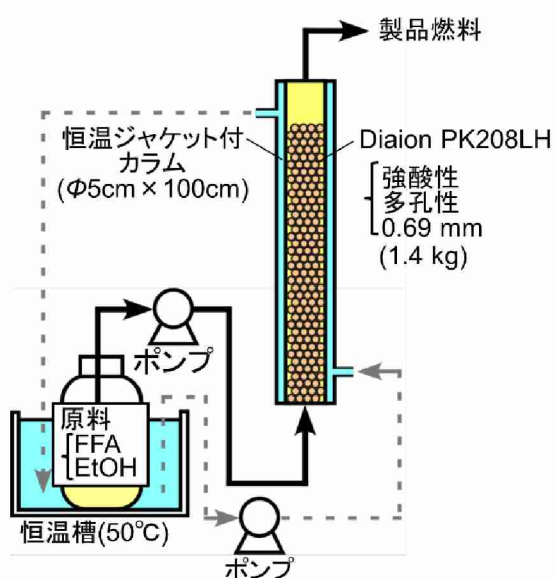


図 II-2 流通エステル化実験装置の概略

前述の検討では、市販の無水エタノール試薬に超純水を所定量加えることで含水エタノールを調製した。しかし、実際に発酵で得られる含水バイオエタノールには、種々の微量成分が含まれており、それらが樹脂の触媒活性に影響を与える可能性がある。そこで、実際に木質バイオマス（秋田杉）から合成された含水バイオエタノール（秋田県総合食品研究センター提供）を用いて、流通系で同様にエステル合成実験を行った。提供されたバイオエタノールは、蒸留処理のみで脱水処理を行っていないものであり、平均含水率は 12wt% であった。比較のため、市販のエタノールに超純水を加えて同じ含水率としたエタノールを用いた実験も行った。

(1) - 2 脂肪酸エステルの生産性を最大とする操作条件の理論的探索

樹脂法による脂肪酸エステル製造において最適操作条件の探索を容易にするため、樹脂内外の物質移動や反応メカニズムを考慮した速度論モデルを構築した。図 II-3 に流通系でのエステル化機構の概念図を示す。本系では、内径 d 、長さ L_c のカラムに樹脂が高さ L_{bed} まで充填されており、反応溶液を一定流量 u_T で連続的に供給することで、反応がカラム長さ方向 x に沿って進行すると考える。固体触媒を用いた反応系では、通常、バルク液相と触媒固相の二相からなると考えられる²⁾。しかし、本系では、多孔性樹脂が溶液を吸収して大きく膨潤することから、樹脂内液相を考慮することとし、三相からなるとした。そして、モデル式の導出にあたり、以下の仮定を設ける。

- i) 樹脂粒子は球形で活性点は均一に分布
- ii) 樹脂の外部物質移動抵抗は無視可能
- iii) 樹脂表面におけるバルク液相側と樹脂内液相側の間に分配平衡が成立
- iv) 樹脂内液相での拡散は Fick の法則に従う
- v) 樹脂固相表面での反応は Langmuir-Hinshelwood 機構に従い進行
- vi) カラム半径方向の濃度分布は無視可能
- vii) カラム軸方向の混合拡散は樹脂充填層内 ($0 \leq x \leq L_{bed}$) のみで生じる

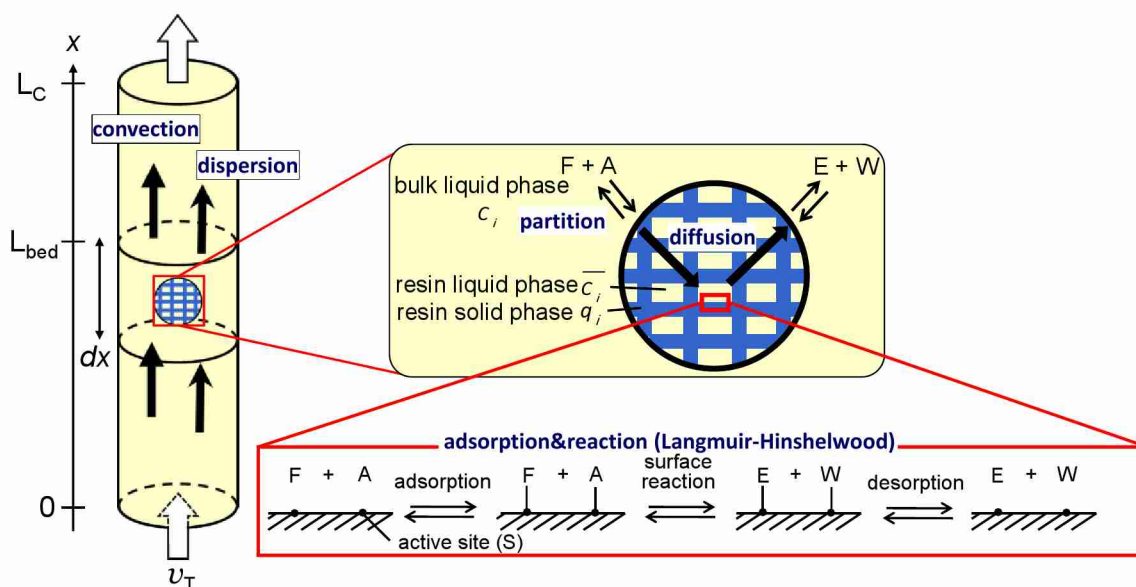


図 II-3 流通系でのエステル化機構の概念図

まず、仮定 iii) の分配平衡に関しては、Henry 式が用いられるのが一般的である。

$$\overline{C}_i \Big|_{r=R_p} = h_i C_i \quad (1)$$

ここで、 $\overline{C}_i, C_i$ はそれぞれ樹脂内液相とバルク液相の成分 i の濃度、 h_i は分配平衡定数、 r は樹脂内の半径方向距離、 R_p は樹脂半径を表す。しかし、この式では各成分の樹脂内取込量に制限がなく、条件によっては物理的に許容な体積以上に成分が取り込まれる可能性がある。そこで新たに、樹脂内取込量に制限を設けるため、分配に競争吸着の概念を取り入れた Langmuir 式を導入した²⁾。成分 i に関する樹脂内体積占有率 θ_i を用いて、樹脂内外への物質移動間に平衡が成り立つとすると次式となる。

$$k_{i,abs} C_i \theta_i = k_{i,des} \theta_i \quad (2)$$

ここで、 $k_{i,abs}$ は樹脂相側界面への分配速度、 $k_{i,des}$ はバルク液相側界面への分配速度定数を表す。そして、各成分の分配平衡定数 h_i を次式で定義する。

$$h_i = \frac{k_{i,abs}}{k_{i,des}} \quad (3)$$

また、樹脂内液相は全て何れかの成分で占められており、空いている場所はないと考え、体積占有率に関する収支を次式で与える。

$$\theta_F + \theta_A + \theta_E + \theta_W = 1 \quad (4)$$

ここで、**F** は脂肪酸、**A** はエタノール、**E** は脂肪酸エステル、**W** は水を表す。また Eqs.(3),(4) を用いて Eq.(2) を整理すると次式となる。

$$\theta_i = \frac{1}{\sum_{\text{all } j} h_j C_j} \quad (5)$$

一方、 θ_i は成分 i の分子量 M_i と密度 ρ_i を用いて次式で表される。

$$\theta_i = \frac{\overline{C}_i \Big|_{r=R_p}}{\frac{\rho_i}{M_i}} \quad (6)$$

以上より、Eqs.(3),(5),(6) を用いて Eq.(2) を整理すると次の Langmuir 式を得る。

$$\overline{C}_i \Big|_{r=R_p} = \frac{\frac{\rho_i}{M_i} h_i C_i}{\sum_{\text{all } j} h_j C_j} \quad (7)$$

一方、カラム内の成分 i に関する物質収支は、バルク液相濃度 C_i 、樹脂内液相濃度 $\overline{C}_i$ および固相濃度 q_{is} 、反応による生成・消費速度 v_i を考慮し次式で表される。

$$\begin{aligned} \varepsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} = & - (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p \frac{d \langle \overline{C}_i \rangle}{dt} - (1 - \varepsilon_b) (1 - \varepsilon_p) \frac{d \langle q_{is} \rangle}{dt} + (1 - \varepsilon_b) (1 - \varepsilon_p) \langle v_i \rangle \\ & + E_m \varepsilon_b \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - u \{ \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p \} \frac{\partial C_i}{\partial x} \end{aligned} \quad (8)$$

左辺はバルク液相濃度の変化速度、右辺第 1 項は樹脂内液相の変化速度、第 2 項は樹脂内固相の変化速度、第 3 項は反応による生成・消費速度、第 4 項は樹脂層内での分散、第 5 項は対流によるカラム軸方向への物質移動である。 E_m はカラム軸方向の混合拡散係数、 u は原料溶液の線速度である。本研究で用いる樹脂充填型反応器では、原料溶液を反応器底部から上昇流で供給しており、エクспанデッドベッド状態で反応が進行している。この状態での混合拡散係数は、最密充填状態での値の 15-30 倍と報告されている^{3,4)}。そこで、本反応器での混合拡散係数 E_m を、補正値 β を用いて次式のように定義した。

$$E_m = 2 u R_p \cdot \beta \quad (9)$$

また、樹脂内液相濃度の変化速度は、拡散速度と生成・消費速度を考え Eqs.(10),(11)となる。

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \frac{1}{\Sigma} \left\{ \alpha D_i \left(\frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial r^2} \right) + (1 - \varepsilon_p) v_i \right\} \quad (10)$$

$$\Sigma = \varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{K_i q_{\text{total}} \left(1 + \sum_{j \neq i} K_j \bar{C}_j \right)}{\left(1 + \sum_{\text{all } j} K_j \bar{C}_j \right)^2} \quad (11)$$

ここで、 D_i は成分 i の拡散係数であり、次の Wilke-Chang 式⁶⁾で算出される値を用いた。

$$D_i = 7.4 \times 10^{-12} (\phi M_{\text{sol}})^{\frac{1}{2}} \frac{T}{\mu_{\text{sol}} V_{m,i}^{0.6}} \quad (12)$$

式中の ϕ は溶媒によって決まる定数、 M_{sol} は溶媒のモル質量、 T は温度、 μ_{sol} は溶媒の粘度、そして $V_{m,i}$ はモル体積を表す。各成分のモル体積の値は、各原子のモル体積の文献値⁵⁾に基づき算出した。本研究では、エタノールを溶媒として各成分の拡散係数 D_i を算出し、得られた値に補正值 α をかけたものを樹脂内の有効拡散係数とした。また、 v_i は Eqs.(13)-(15)であり、反応平衡定数 K_{eq} は Eq.(16)で定義する。

$$V_F = -K_1 q_{\text{FS}} q_{\text{AS}} + K_{-1} q_{\text{ES}} q_{\text{WS}} \quad (13)$$

$$V_A = V_F \quad (14)$$

$$V_E = V_W = -V_F \quad (15)$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (16)$$

K_{eq} は、反応物と生成物の標準生成ギブズエネルギー $\Delta_f G_i^\circ$ の文献値^{6,7)}を用いてエステル化の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を Eq.(17)で算出し、その値を K_{eq} と標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ の関係式 Eq.(18)に代入することで求めた。

$$\Delta_r G^\circ = (\Delta_f G_E^\circ + \Delta_f G_W^\circ) - (\Delta_f G_F^\circ + \Delta_f G_A^\circ) \quad (17)$$

$$K_{\text{eq}} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{R T} \right) \quad (18)$$

R は気体定数、 T は温度を表す。また、(8)式を解くための初期条件を実験条件に基づき(19)式、境界条件を(20)-(22)式で与える。

$$t = 0; C_i(x) = \begin{cases} C_{i,0} & (i = A, W) \\ 0 & (i = F, E) \end{cases}, \langle \bar{C}_i \rangle = \begin{cases} \langle \bar{C}_{i,0} \rangle & (i = A, W) \\ 0 & (i = F, E) \end{cases}, \langle q_{\text{AS}} \rangle = \begin{cases} q_{\text{AS},0} & (i = A, W) \\ 0 & (i = F, E) \end{cases} \quad (19)$$

$$x = 0; C_i(x) = \begin{cases} C_{i,\text{feed}} & (i = F, A, W) \\ 0 & (i = E) \end{cases} \quad (20)$$

$$x = L_{\text{bed}}; \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} = 0 \quad (21)$$

$$L_{\text{bed}} < x \leq L_c; E_m = 0, \langle v_i \rangle = 0 \quad (22)$$

本モデルの未知定数は、4つの各成分の分配平衡定数 H_i 、吸着平衡定数 K_i 、そして、正反応の速度定数 k_1 、樹脂内空隙率 ε_p 、拡散係数の補正值 α 、混合拡散係数の補正值 β の計12個となる。そのうち、 ε_p と α は樹脂性状に依存するパラメータであるため以前にメタノール系で推算された報告値⁸⁾を用い、各成分の吸着平衡定数 K_i 、分配平衡定数 h_i 、正反応の速度定数 k_1 は、エタノール含水率を変化させた回分実験結果とのフィッティングにより推算した。また、比較のため、Henry式を用いたモデルでも同様にフィッティングを行った。混合拡散係数の補正值 β に関しては、流通系での非反応性トレーサーを用いた応答実験結果に基づく推算値⁸⁾を用いた。そして、得られた推算値を用いてモデルによるシミュレーションを行い、流通系でのエステル化挙動や、エステルへの転化率に及ぼす樹脂層内滞在時間の影響について定量的に検討した。

(2) LCA によるプロセスの評価

(2) - 1 バイオエタノール製造プロセス

バイオエタノールの LCA に関して日本のもので、データが詳述されていてプロセスの変更による影響を検討可能なものは僅少である。本研究では、日本ですぐにでも製造可能なバイオエタノールとして、サトウキビからの製糖工程で副生される廃糖蜜を用いたバイオエタノール製造プロセスのデータを取得して参照データとし、今後の検討に用いることにした。得られたデータのうち、廃糖蜜から無水エタノールの製造までの工程の概略とプロセスの原単位を表 II-2 に示す。

表 II-2 小原ら(2008)⁹⁾による伊江島における実証実験で明らかになった
廃糖蜜から無水エタノール製造のプロセスの原単位

	単位	P1	P2	P3
廃糖蜜	t	-2.3	0	0
発酵液	t	6.1	-6.1	0
含水EtOH	kg	0	0.46	-0.46
無水EtOH	t	0	0	0.44
水(希釈)	t	-4.41	0	0
水(洗浄)	t	-0.96	0	0
電力	kWh	-8.58	-42.39	-33.88
蒸気	t	0	-2.90	-0.13
酵母(増加分)	kg	37.04	0	0
CO ₂	kg	419.6	0	0
洗浄廃水	t	0.96	0	0
蒸留廃水	t	0	5.5	0
脱水廃水	t	0	0	0.02

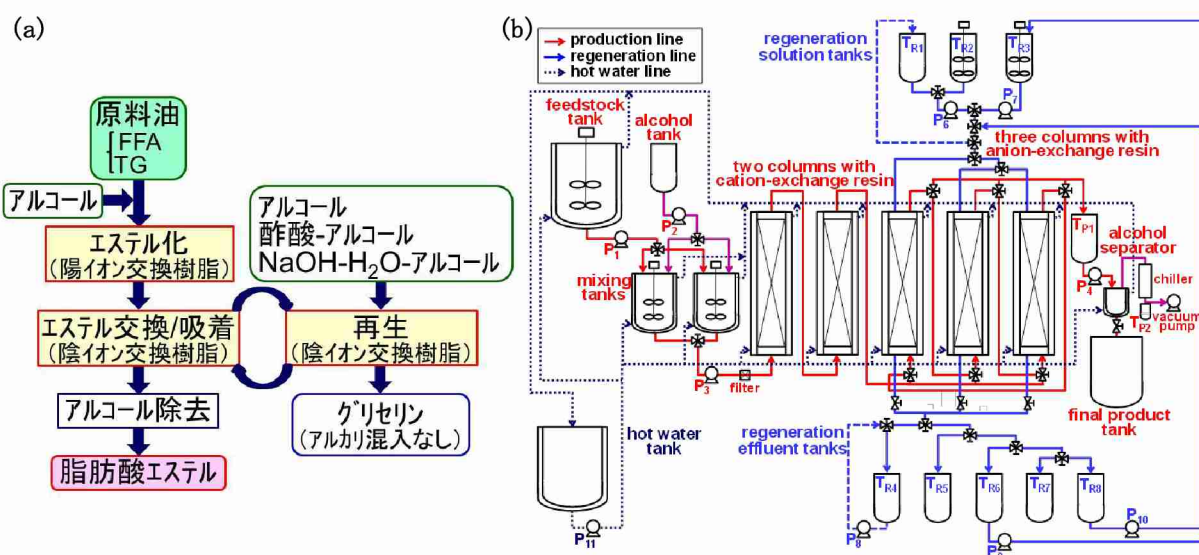
廃糖蜜は、サトウキビ搾汁を加温、清澄化の後、効用缶を用いて濃縮し 3 回の晶析によるショ糖結晶 (= 粗糖) の分離を経て得られた残渣である。現状では様々な製品の発酵原料や、調味料などの原料として用いられているが、日本国内で得られる廃糖蜜は量として非常に少ない。糖蜜を利用している産業は主に海外で生産しており、地域で燃料製造のための原料とすることに関して、国内他産業への大きな影響はないと考えられる。廃糖蜜には晶析で取り切れなかったスクロースの他にグルコース、フルクトースなどの還元糖のほか、濃縮の過程で発生する糖脱水物や原料のサトウキビ搾汁中のミネラルなどが含有されているが、そのままでは発酵に適さない濃度であるため、水を加えて濃度を調整する。また、酵母は発酵で増殖するため前後で量に変化する。その増分に関しては副製品として経済価値 (1, 500 JPY/t-dry) による負荷の配分計算を行った。製糖工程で用いられる蒸気はバガスを燃焼させて得られるが、国内の製糖工場ではエタノール製造まで行う場合はバガス不足となり重油を用いて発電と蒸気の製造が必要となるのが一般的である。そのため、蒸留や脱水工程で用いられる蒸気や電力は、ここでは重油を用いて製造するものとして計算してある。含水エタノール (95 %) から無水エタノール (99.5 %) とする脱水工程については、脱水膜を用いた場合の実績データを用いている。

この研究で得られたデータに基づく含水エタノール (95 %) と無水エタノール (99.5 %) の CO₂ 排出原単位はそれぞれ、2379.7 kg-CO₂/ton、2622.4 kg-CO₂/ton、となる。表中の負の数値はプロセスへの投入を、正の数値はプロセスの生産量を示す。また、ここではサトウキビによる CO₂ の吸収量は算定されていない。吸収量 (品種によるが日本の現行の製糖品種でサトウキビ重量の 54.6%程度となる) を考慮して算定するためには吸収量を粗糖とエタノールとに分配する必要がある。

(2) - 2 樹脂法による脂肪酸エステル製造プロセス

樹脂法による脂肪酸エステル製造については、まず、現時点で実施が可能な対象系として、東北大のパイロットスケールの製造装置を用いて、酸価の高い廃食用油（均相アルカリ法では利用不可）を原料とした脂肪酸メチルエステル（FAME）製造¹⁰⁾を取り上げ、インベントリデータを得た。

図Ⅱ-4に樹脂法による脂肪酸エステル製造プロセスの概略を、図Ⅱ-5に製造装置の写真を示す。(a)はフローチャートであり、本プロセスは、陽イオン交換樹脂を触媒とする遊離脂肪酸（FFA）のエステル化と、陰イオン交換樹脂を触媒とするトリグリセリド（TG）のエステル交換、並行して生じる副生物（水やグリセリン）の樹脂への吸着、僅かに残存するアルコールの除去からなるエステル製造と、陰イオン交換樹脂の定期的な再生、からなる。また、(b)はプロセスフローダイアグラムであり、本プロセスは燃料合成ライン、樹脂再生ライン、温水循環ラインで構成される。燃料合成ラインは、原料となる油とアルコールのタンク、それ



図Ⅱ-4 イオン交換樹脂法による脂肪酸エステル製造プロセス
(a)フローチャート、(b)プロセスフローダイアグラム

〈反応・分離部〉



〈製品・再生溶液回収部〉



〈原料供給部〉



〈自動運転制御部〉



図Ⅱ-5 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の写真

らを混合し均相化させる混合タンク 2 つ、カートリッジフィルター、陽イオン交換樹脂用カラム 2 塔、陰イオン交換樹脂用カラム 3 塔、流出液からのアルコール分離器、最終製品タンクからなる。油とアルコールからなる原料溶液の均相化は 50℃で 30 分以上の攪拌が必要となるため、混合タンクを 2 つ設置して所定時間毎にタンクを切り替えることで原料の連続供給を実現した。樹脂充填カラムは、製作の容易さから全て同じサイズ（直径 12 cm×高さ 65 cm）とした。また、アルコール分離器は流通式であり、カラムからの流出液を貯蔵したタンク T_{P1} から所定流量で減圧下 50℃の蒸留タンクに供給することで規格値 0.2wt%以下までアルコールを除去し、最終製品が下方のタンクに貯蔵、アルコールは凝縮され T_{P2} タンクで回収される。樹脂再生ラインは、3 つの再生溶液タンク T_{R1} 、 T_{R2} 、 T_{R3} 、陰イオン交換樹脂塔、5 つの流出液タンク T_{R4} 、 T_{R5} 、 T_{R6} 、 T_{R7} 、 T_{R8} からなる。さらに、流出液を組成に応じて個別タンクで回収することによって、再生溶液として再利用が可能となる。温水循環ラインは、ヒーター加熱した温水を、恒温ジャケットを備えた原料油タンクや混合タンク、各カラム、アルコール蒸留タンクに循環させることで 50℃に保持した。また、燃料合成ラインの配管は、インラインヒーターで 50℃に保持した。

樹脂には、前述の強酸性樹脂 Diaion PK208LH と、同じく多孔性の強塩基性樹脂 Diaion PA306S（三菱化学（株））、架橋度 3、平均粒径 0.29 mm、イオン交換容量 0.80 mol/dm³）を用いた。後者もこれまでの研究で最も高い活性を示すことが分かっている¹¹⁾。

モデル原料には、酸価 3-5 mg KOH/g-oil 程度の廃食用油を、アルコールにはメタノール（和光純薬工業（株）、1 級）を用い、油とメタノールは化学量論比 1:3 で混合した。原料供給速度は 2.1 dm³/h とした。そして、後段の強塩基性樹脂を充填した 3 塔からなるメリー・ゴー・ラウンドシステム（図 II-6）の 1 つの製造モードで得られる最終カラムからの流出液を所定時間毎に回収し、反応物および生成物濃度の測定を行った。また、新たに電力量計を機器毎に導入し、各操作での電力消費量の内訳を可視化した。

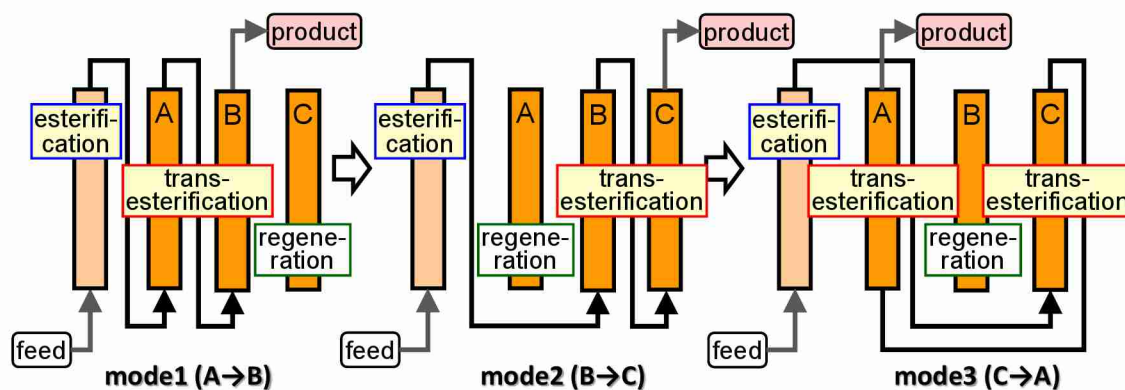


図 II-6 エステル製造と樹脂再生を併行して行うためのメリーゴーラウンドシステム

（2）－ 3 脂肪酸油からの脂肪酸エチルエステルとメチルエステル製造の比較

脂肪酸油（100%脂肪酸）を用いた FAEE 製造の実験結果を用いて、まずは FAME（MeOH 100%）と FAEE（EtOH 90 wt%, 95 wt%）の LCA による比較を行った。この際に、図 II-7 にあるようなシステム境界を用いて評価した。

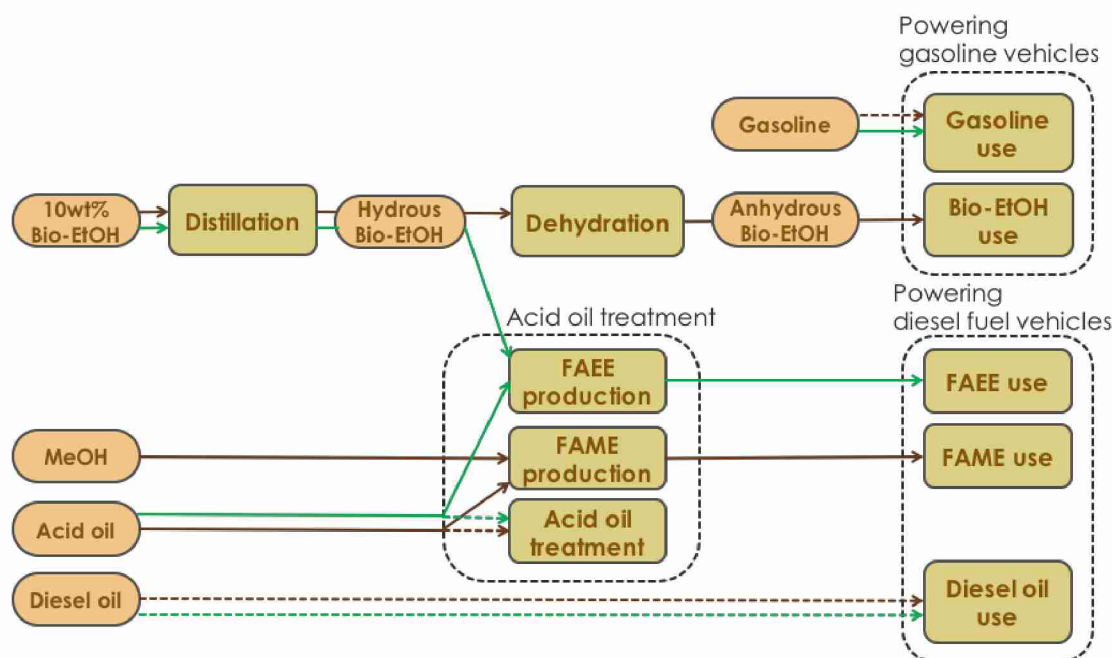


図 II-7 評価時のシステム境界とシナリオ

(茶色矢印：シナリオ 1、緑矢印：シナリオ 2、点線矢印：代替されるフロー)

まず、このシステムでは、「ガソリン車燃料の供給と利用」、「ディーゼル車燃料の供給と利用」、そして「脂肪酸油の処理」という三つの機能が提供されることに注意する。このうち、脂肪酸油の処理量を評価する 2 シナリオで揃える。他の 2 機能については、シナリオで製造されたバイオエタノール、バイオディーゼルがそれぞれ石油由来のガソリン、ディーゼル燃料を制限なく熱量相当分で代替できると仮定する。その上で、最後に結果を MJ あたりに揃えて比較を行った。下記に比較したシナリオを簡述する。

シナリオ 1 (茶色矢印、点線矢印は代替をあらわす)：廃糖蜜などを発酵させて製造した 10%バイオエタノールを蒸留し、95 wt%バイオエタノールを得るが、このシナリオでは FAEE 製造に用いずに、さらに脱水して無水エタノールとし、ガソリンを代替する。また、この場合 FAEE の代わりに FAME を製造して石油由来のディーゼル燃料代替を果たす。この時、外部から投入された化石資源由来のメタノールを消費する。FAME の使用時の CO₂ 排出は、原料に化石資源由来のメタノールが含まれているため、完全にカーボンニュートラルではないことに注意し、メタノールに含まれていた炭素原子は CO₂ に変換されたと考え、この分の排出量は算入する。

シナリオ 2 (緑色矢印、点線矢印は代替をあらわす)：シナリオ 1 と同様に製造された 10%バイオエタノールを蒸留し、90% (シナリオ 2-1) あるいは 95% (シナリオ 2-2) バイオエタノールとする。これを脱水することなく、含水のまま FAEE 製造プロセスに供する。このシナリオでは FAME の製造はしないのでメタノールの消費はない。製造された FAEE は石油由来のディーゼル燃料を代替する。FAEE の使用時の CO₂ 排出については、原料の全てがバイオマス由来であるためカーボンニュートラルであり、算入しない。

(2) - 4 実証スケールにおける廃食油からの FAME 製造の評価

種子島において、樹脂法を用いた廃食油からの FAME 製造の実証試験が行われている。(4) - 1 のように脂肪酸油ではなく、廃食油を原料として用いるためカチオン塔に加えて、アニオン塔も用いて FAME を製造する。また、アニオン樹脂の再生プロセスも考慮した。

このプロセスではまだエタノールを用いた FAEE の製造試験は行われていないため、FAME の結果のみと

なる。後述の（４）の結果と合わせることで、現実の FAEЕ の製造による排出量削減を見積もることができる。

（３）エチルエステルの製造規模のスケールアップと燃料性能評価

（３）－１ 陰イオン交換樹脂を触媒としたトリグリセリドとエタノールのエステル交換

新たにモデルトリグリセリドとして、市販のキャノーラ油（Showa Sangyo Co., Ltd.）を、イオン交換樹脂には多孔性の強塩基性 Diaion PA306S（三菱化学（株））、架橋度 3、平均粒径 0.316 mm、イオン交換容量 0.80 mol/dm³）を用いた。

流通系のエステル交換実験装置では、内径 8.0cm、高さ 40.5cm ジャケット付カラムに樹脂を水膨潤状態で 1.12 kg 充填して 50 °C に保持した。そして、触媒活性を持つ OH 型への変換（樹脂再生）を表 II-3 に示す手順で行った¹⁰⁾。エステル製造実験では、キャノーラ油とエタノールを化学量論モル比 1:3 で混合した原料溶液を 100 cm³/h でカラム底部から上昇流で供給した。そして、カラム流出液中の反応物および生成物濃度を HPLC と GC で測定し、樹脂の活性低下が観察された後に実験を停止した。その後、前述の樹脂再生とエステル製造を繰り返し行った。各実験では、樹脂再生の各工程とエステル製造で用いるエタノール含水率を 0 または 5 wt% と変化させた。

表 II-3 陰イオン交換樹脂の再生手順

step	feed solution	phenomenon	required ethanol amount [kg]
①	ethanol	to elute unreacted oil and glycerin adsorbed on the resin	2.0
②	0.86 mol/dm ³ acetic acid in ethanol	$\text{FA}^- + \text{AcH} \rightarrow \text{Ac}^- + \text{FAH}$ inactive inactive	2.8
③	1mol/dm ³ NaOH in 30%water-70% ethanol	$\text{Ac}^- + \text{NaOH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{AcNa}$ inactive active	1.7
④	ethanol	to remove free OH ⁻ ion and water	2.5

AcH : 酢酸, FAH : 遊離脂肪酸, AcNa : 酢酸ナトリウム,  : 樹脂骨格

（３）－２ パイロットスケール装置を用いた脂肪酸エチルエステル製造

遊離脂肪酸を含む植物油（均相アルカリ法では利用不可）にはひまわり由来の粗油（酸価 4.23 mg KOH/g-oil）を、アルコールには含水率 0 あるいは 5wt% のエタノール（日本アルコール販売（株）製 1 級）を用いた。

製造実験では、前述の図 II-4, 5 に示したパイロットスケール製造装置を用い、油とエタノールを化学量論モル比 1:3 で混合した原料溶液を 1.5 dm³/h で供給し、前述の図 II-6 に示したメリーゴーラウンドシステムの 1 つの製造モード（陽イオン交換樹脂 2 塔と陰イオン交換樹脂 2 塔を通過）で得られる最終カラムからの流出液を所定時間毎に回収し、反応物および生成物濃度を測定した。

また、製造されたエチルエステルを用いて車両走行試験を行い、従来のメチルエステルを用いた場合と比較した。

（４）エチルエステル製造プロセスの有効性と社会実装支援システム

（４）－１ FAEЕ 製造と FAME 製造の比較

(2) -3においてエタノール含水率の評価を行うためのシステム境界を説明した。異なるエタノール含水率の比較はシナリオ 2-1 と 2-2 を比較参照することで達成できたが、FAEE と FAME の比較はこれらシナリオ 2 とシナリオ 1 を比較することで達成できた。ここで注意すべきなのは、FAME を FAEE に切り替えることは、単にメタノールを消費しなくなる効果が期待できるだけではないという点である。バイオエタノールは変わらず製造されるため、FAME 製造の場合にはこのエタノールは別の用途に振り向けられる。本研究ではエタノールは無水エタノールとし、ガソリンを代替するという設定を行って評価している。

(4) - 2 社会実装支援システム

本技術の評価（コスト、GHG 排出量）は、地域の事情に依存する部分が多い。またその事情に合わせて本技術の展開についても複数の方式が想定される。技術の社会実装の際には、設計者が地域の事情を反映してシステムの様々な設計変数、設計要素を決定していくための支援システムが重要な役割を果たす。このため、本研究ではそのような社会実装支援システムの概念設計を行い、実際にその設計に基づいて対象地域を具体的に設定して適用した。また、その評価を通じて、設計要素の中のどのような事項が GHG 排出量削減や製造コストの低減により強く影響を及ぼすのかを検討した。システムの概略を図 II-8 に示す。

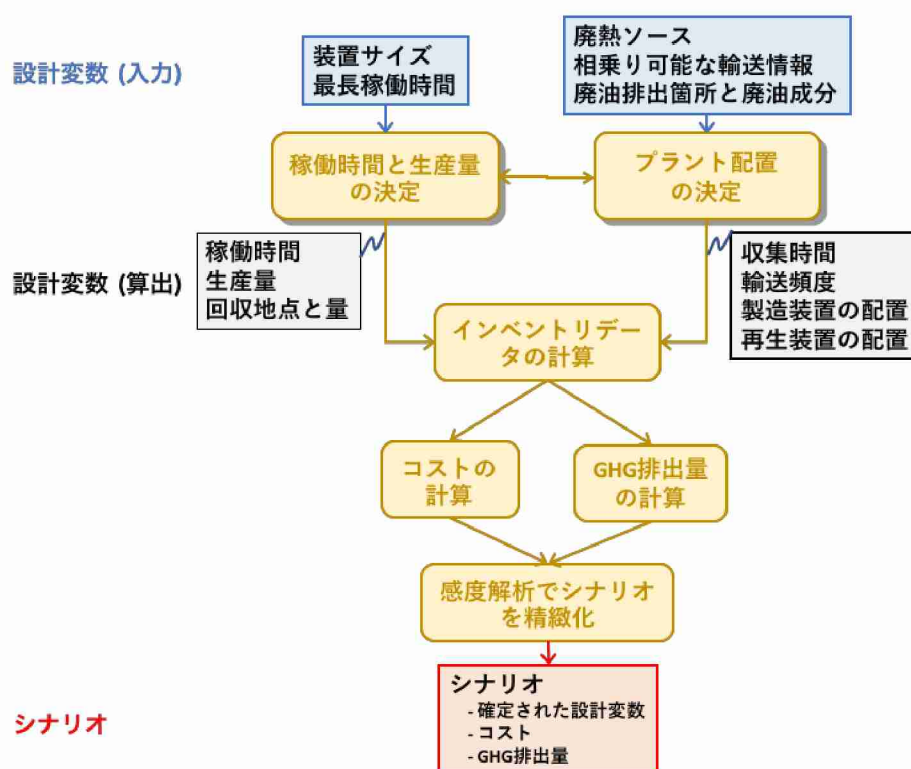


図 II-8 社会実装支援システムの概略（全体）

考慮する地域の事情としては、廃食油の発生源の地理的分布と発生量、製造地点、樹脂再生地点、利用可能な廃熱の発生地点、収集・樹脂輸送の相乗り可能性、収集ルート of 最適化の程度を考慮できるようにした。また、展開方式は集中型製造&樹脂再生（Decentralized 方式）と、分散型製造+集中型再生（Centralized 方式）の両方式を選択できるようにした。

インベントリデータの計算のためのモデルの概略を図 II-9 に示す。

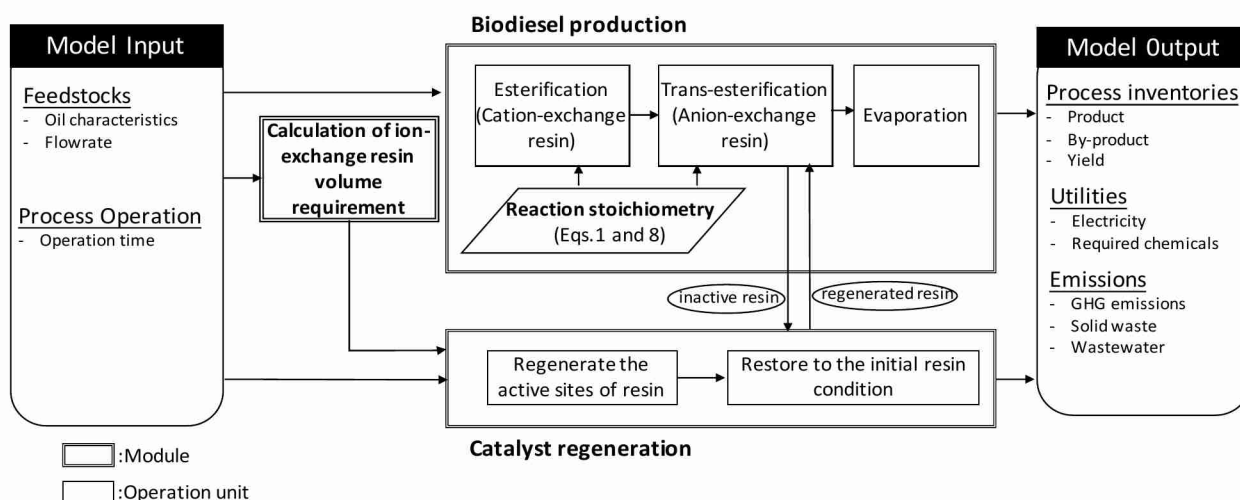


図 II-9 IERC 法による BDF 製造+樹脂再生プロセスのインベントリモデル概要

(5) 種々の廃棄物油からの燃料とビタミン E 類の同時製造

開発技術の汎用性や経済性を高めるため、非可食の廃棄物系油糧バイオマスとして、食用油製造工程で副生する残渣油のうち、ビタミン E 類などの生理活性物質を含む留出物油を用いた場合を想定し、エチルエステル化と並行してビタミン E 類の回収を行うためのプロセス開発に取り組んだ。

原料には、通常のビタミン E であるトコフェロールの他にスーパービタミン E と呼ばれるトコトリエノールを含む米ぬか由来の留出物、両ビタミン E 類の含有量が低いものの副生量が多いパーム由来の留出物、市販のトコフェロールの主な原料である大豆由来の留出物、の 3 種を用いた。表 II-4 に、各留出物の一般的な組成を示す。いずれも遊離脂肪酸が主成分であり、目的のビタミン E 類は 0.5~9%程度と極低濃度であることが分かる。

表 II-4 種々の油糧作物由来の留出物油の一般的な組成

成分	組成 [wt%]		
	米ぬか	パーム	大豆
トコフェロール	1.5	0.12	9.1
トコトリエノール	1.6	0.38	-
遊離脂肪酸	44.0	81.7	41.0
トリグリセリド	14.0	14.4	9.0
フィトステロール	5.0	0.40	17.0
その他 (炭化水素)	32.3	3.0	23.9
副生量 [t/y 世界]	52,000	4,535,820	283,680

現行の工業的なビタミン E (トコフェロール) 回収法は、高温 (100-250℃) での多段分子蒸留法が主体であり、高温での分解のため回収率が低く (50%)、蒸留の分離選択性が低いため 50%以上の不純物が残存する¹²⁾。その結果、ビタミン E を高純度化する精製工程の負荷が大きく、コスト高の要因となっている。これに対し、東北大では、新たに各成分の酸性度違いに着目し、50℃大気圧下の温和な条件で実施できるイオン交換樹脂を用いた吸着・脱離による回収法を提案する。図 II-10(a)に基本的な原理を示す。原料となる流出物油中の各成分の酸性度違いに着目すると、このような大小関係になる。強塩基性樹脂を吸着剤として用いた

場合、酸性度の高いビタミン E 類 (V_EH) はイオン交換(1)式により樹脂に吸着し、これを弱酸と接触させるとイオン交換(2)式により脱離する。ただし、ビタミン E 類と同様に酸性度の高い遊離脂肪酸 (FFA) も樹脂に吸着するため、前処理としてこれを酸性度が低い脂肪酸エステルに変換する操作を行う必要がある。全体的なプロセスフローを図 II-10(b)に示す。本プロセスは、4つの工程 (①強酸性樹脂 PK208LH を触媒とする遊離脂肪酸のエステル化、②強塩基性樹脂を吸着剤とするビタミン E 類の吸着・脱離、③回収したビタミン E 類中に混入した遊離脂肪酸の除去、④トリグリセリドのエステル交換) からなる。何れの工程も樹脂充填反応器を用いることができるため、反応器を連結して溶液を供給する流通系での簡便な操作となる。

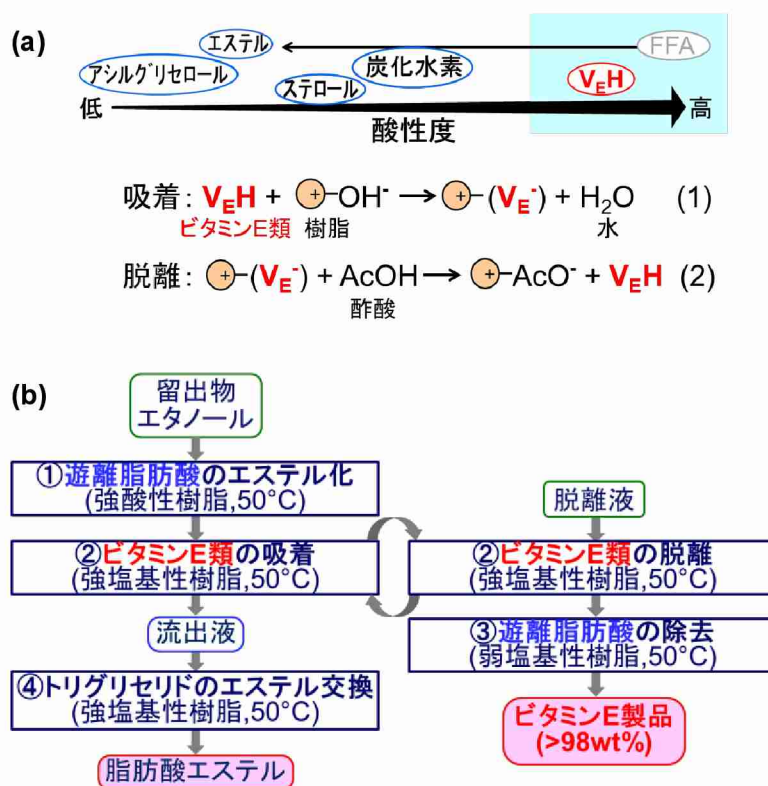


図 II-10 留出物油からビタミン E 類を分離回収する基本的な原理(a)と
脂肪酸エステルとビタミン E 類の同時製造プロセスの概略(b)

各工程の詳細を述べる。まず、遊離脂肪酸のエステル化では、前述と同様の強酸性樹脂 PK208LH を 675 g 充填したカラム (内径 5.0cm、高さ 50cm) に留出物とエタノールを混合した原料溶液を $1.0\text{cm}^3/\text{min}$ で供給した。次に、ビタミン E 類の吸着では、エステル化での流出液を前述と同様の強塩基性樹脂 PA306S を 6.7 g 充填したカラム (内径 1.1 cm、高さ 10 cm) に供給した。また、ビタミン E 類の脱離と遊離脂肪酸の除去は、前述のビタミン E 類を吸着させたカラムの後段に、弱塩基性樹脂 WA21J (三菱化学 (株), 平均粒径 0.69 mm, イオン交換容量 1.20 mol/dm^3 , イオン交換容量 2.0 mol/dm^3) を 10 g 充填したガラスカラム (内径 1.1 cm、高さ 15 cm) を直列に連結し、脱離液として酢酸エタノール溶液を $0.25\text{cm}^3/\text{min}$ で供給することで同時に行った。一方、トリグリセリドのエステル交換では、ビタミン E 類の吸着カラムからの流出液を、さらに PA306S を用いて処理することで残存するトリグリセリドをエチルエステルに変換した。これらの操作は全て 50°C で行った。各操作では、カラムからの流出液を所定時間毎に回収し、回収目的物であるビタミン E 類および、エステル化・エステル交換の反応物と生成物濃度の測定を行った。

4. 結果及び考察

(1) 陽イオン交換樹脂を触媒とした遊離脂肪酸とエタノールのエステル化

(1) - 1 エステル合成に及ぼすエタノール含水率の影響

図 II-11 に回分系でのエステル合成実験結果を示す。横軸は反応時間、縦軸は遊離脂肪酸のエステルへの転化率である。検討条件は 4 つで、run 1-3 は樹脂の前処理に無水のエタノールを用い、エステル化反応の際に含水エタノールを用いた場合、run 4 は樹脂の前処理とエステル化反応のいずれも含水エタノールを用いた場合である。

run 1-3 を比較すると、反応で無水エタノールを用いた場合、50 h 程度で転化率がほぼ 100 % となった。5 wt% 含水エタノールの場合でも、エステル化速度が若干緩やかになるものの、70 h 程度で転化率がほぼ 100 % となった。均相酸触媒を用いたエステル化では可逆的に反応が進行するため、反応物に水が少しでも含まれると反応平衡のために完全転化率を達成できない¹³⁾。これに対し、樹脂触媒を用いた場合、5 wt% 含水エタノールを用いても、エステル化反応が完全に進行することが分かった。また、10 wt% 含水エタノールの場合、反応速度はさらに緩やかになるものの、80 h 後には転化率 90 % に到達した。

一方、反応で 5% 含水エタノールを用いる run 2 と run 4 の比較により、樹脂の前処理でも同じ含水エタノールを用いると、エステル化速度が大きく低下し、転化率 90 % を達成するのに 120 h 要することが分かった。樹脂の前処理では、工場出荷時に水膨潤状態である樹脂をカラムに充填し、反応物の 1 つであるエタノールを通過して樹脂内の水濃度を低下させることを目的とする。以前の研究¹⁾により、カラムからの流出液の含水率が 20 wt% 以下となっていれば、続くエステル化の反応挙動に影響がないことを確認している。前処理での最終的な流出液含水率は、無水エタノールを通過した場合 2.5 wt%、5 wt% 含水エタノールを通過した場合 5.4 wt%、10 wt% 含水エタノールを通過した場合 10.4 % となっていた。樹脂内の含水量は当然これらの流出液含水率に応じて高くなるため、これらの違いがエステル化反応速度に影響を与えたと考えられる。

以上より、回分系でのエステル化では、樹脂の前処理で用いるエタノール含水率の影響が、反応で用いるエタノール含水率の影響よりも大きいことが分かった。また、含水率が大きくなるとエステル化速度が遅くなるものの、時間をかければ 90% 以上の転化率を達成できる。

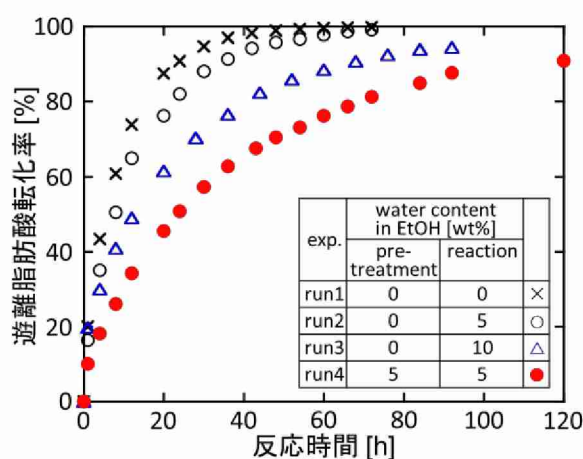


図 II-11 回分系でのエステル合成挙動に及ぼすエタノール含水率の影響

図 II-12 に流通系でのエステル合成実験結果を示す。横軸は反応で生成した脂肪酸エチルエステル (FAEE, ▲) がカラムから流出し始めた時点をとした操作時間、縦軸は流出液中の反応物および生成物の濃度である。(a)は 5 wt% 含水エタノールを用いて原料供給速度を 0.17 cm³/min とした場合、(b)は 10 wt% 含水エタノールを用いた場合である。

ルを用いて原料供給速度を $0.15 \text{ cm}^3/\text{min}$ とした場合である。流通系では、樹脂の前処理でも反応で用いる含水率のエタノールを用いた。

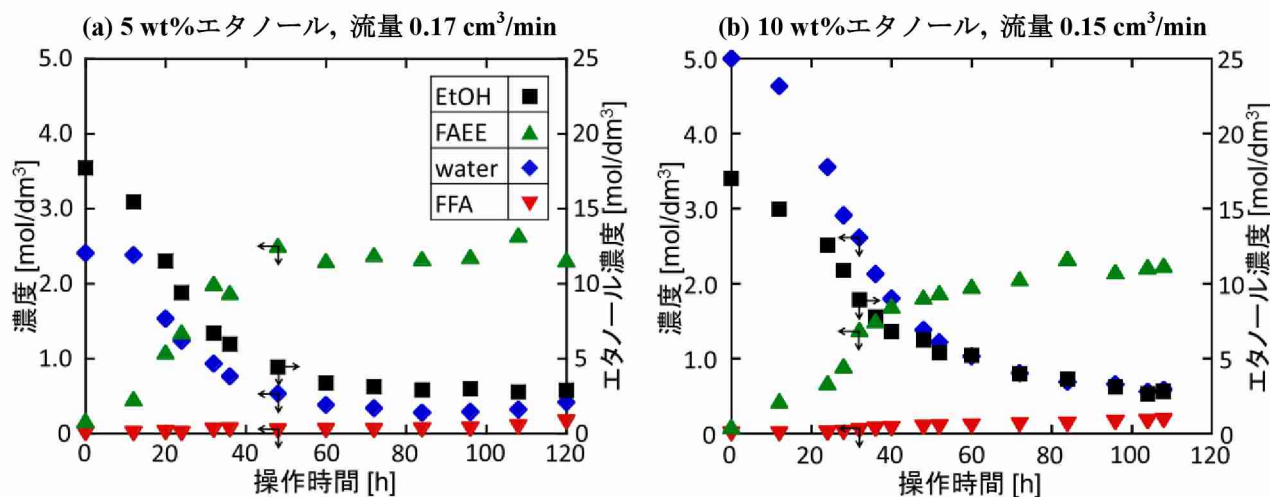


図 II-12 流通系でのエステル合成実験での各成分濃度の変化挙動

どちらの条件でも、始めにカラムを満たしていた含水エタノールが流出するため、エタノール濃度 (■) と水濃度 (◆) が徐々に減少し、代わりに FAEE 濃度が徐々に増加して、いずれも一定値に漸近した。未反応の遊離脂肪酸濃度 (▼) は零に近い値で一定となる傾向を示した。これより、エステル化が高い転化率で進行していることが分かる。しかし、本来エステル化では FAME と同じ量の水が生成するが、流出液の水濃度は FAME 濃度よりもかなり低い値で一定となる傾向を示した。これは、樹脂が極性物質を吸着しやすい性質を持つので、生成した水が樹脂内に保持されたためと考えられる。

また、各条件において、成分濃度がほぼ一定となる傾向を示していることから、エステル化が定常に達していると考え、定常状態での成分濃度の平均値を求めて遊離脂肪酸の転化率を算出した。そして、遊離脂肪酸の転化率を樹脂層内滞在時間に対してプロットした (図 II-13)。無水エタノール用いた場合、滞在時間 10 h 程度でも完全転化率を達成した。また、5 wt% 含水エタノールを用いた場合でも、滞在時間を 60 h 程度とすればほぼ完全転化率を達成でき、滞在時間 35 h 程度でも 95% という高い転化率を達成できることが明らかとなった。さらに、10 wt% 含水エタノールを用いた場合、滞在時間を 60 h 以上とすれば転化率 90 % を達成できることも分かった。

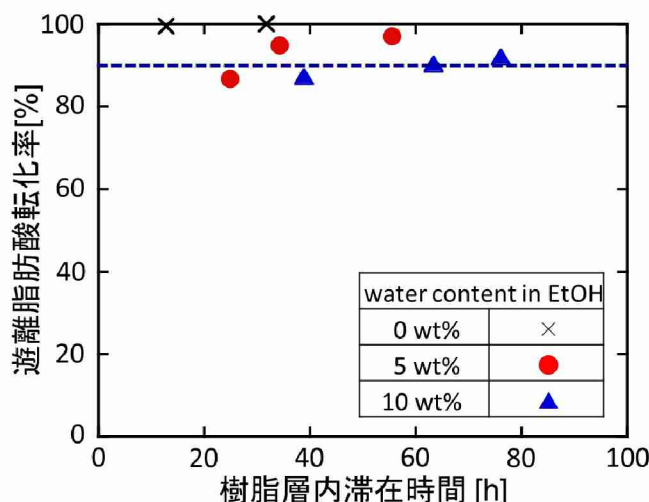


図 II-13 流通系でのエステル合成に及ぼすエタノール含水率の影響

ここで、注目すべきは、前述の回分系では、樹脂の前処理と反応で 5 wt%含水エタノールを用いた場合にエステル化速度が大きく低下したのに対し、流通系では、樹脂の前処理と反応で 5wt%含水エタノールを用いてもエステル化速度の低下が僅かであることである。これは、閉鎖系で生成した水が系内に蓄積していく回分系と、連続的な原料供給と製品流出により生成した水が系内に蓄積しにくい流通系での違いによるものと考えられる。従って、樹脂充填層を用いた流通系でのエステル化は、含水エタノールの利用に有利であることも明らかとなった。

さらに、以上の検討では、市販の無水エタノール試薬に超純水を所定量加えた含水エタノールを用いていたため、実際に木質バイオマス（秋田杉）から合成された含水バイオエタノール（脱水処理なし、平均含水率 12wt%）を用いて同様に流通系でのエステル合成実験を行った。その結果を、試薬を用いた場合と比較して図 II-14 に示す。横軸はカラムからの流出液体積を使用樹脂量で規格化した値である。杉から合成された含水バイオエタノールを用いた場合でも、各成分濃度の変化挙動は試薬を用いた場合と良好に重なり合っていることが分かる。これより、実際の含水バイオエタノールに含まれる種々の微量成分が樹脂の触媒活性に影響を与えないことを確認できた。

また、各成分濃度がほぼ一定となっている定常状態での遊離脂肪酸（FFA）の転化率を算出したところ、83.3%となった。この条件での樹脂充填層内滞在時間は 50 h であったことから、さらに、原料供給速度を小さくして滞在時間を 180 h とした実験を同様にを行った。その結果、濃度変化のプロファイルは同様の傾向を示し、定常状態での転化率は 95.0%に達した。以上より、実際の含水バイオエタノールを用いても、滞在時間を適切化することで、95%という高い転化率を達成できることが明らかとなった。

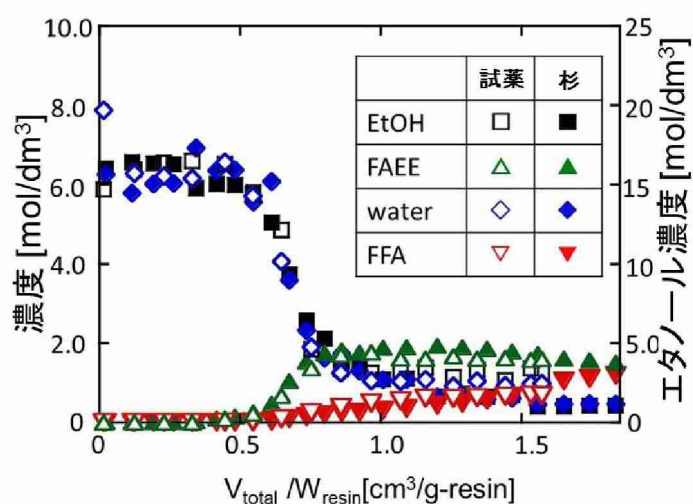


図 II-14 流通系でのエステル合成に及ぼすエタノール種の影響

(1) - 2 脂肪酸エステル生産性を最大とする操作条件の理論的探索

図 II-15 に回分系でのエステル化実験へのモデルの適用結果を示す。プロットは実験結果、実線は Langmuir 式、点線は Henry 式の計算結果である。両式の計算結果に大きな違いはなく、いずれの条件でも実験結果と良好に一致しており、FAEE と同量生じるはずの水の濃度が低くなっている様子や、エタノール含水率の増大につれてエステル化速度が小さくなる傾向を表現できた。そこで、Langmuir 式、Henry 式を用いた各モデルにより、樹脂内の各成分の体積占有率をシミュレートした。その結果を図 II-16 に示す。Langmuir 式(a)の体積占有率が 1 であるのに対し、Henry 式(b)は 1 を大きく超えた。これより、樹脂内液相の体積以上に成分が取り込まれており、現象として矛盾を生じていることが分かる。他の含水率条件でも同様の傾向が得られたことから、体積占有率を考慮した Langmuir 式がより妥当と考えられる。

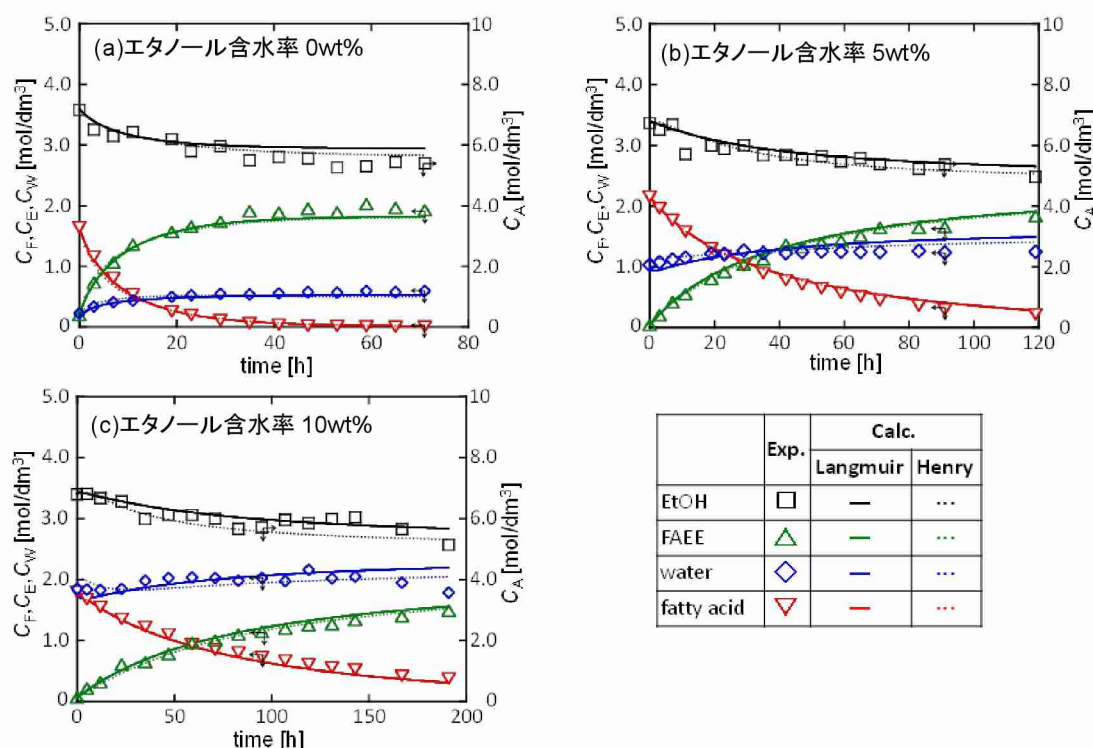


図 II-15 回分系でのエステル化実験へのモデルの適用結果

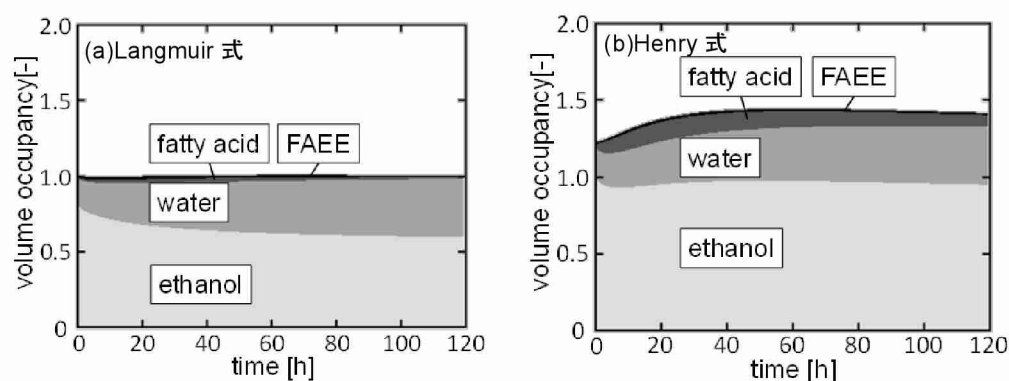


図 II-16 樹脂内の各成分の体積占有率のシミュレーション結果 (エタノール含水率 5wt%)

図 II-17 に、流通系でのエステル化実験のモデルによるシミュレーション結果の例を、各エタノール含水率で一つずつ示す。実線で示すシミュレーション結果は、いずれの条件でもプロットで示す実験結果と概ね一致しており、はじめにカラムを満たしていた水、エタノールと原料が置き換わる様子や、各成分が一定値に

漸近し、定常となる様子を表現することができた。以上より、各成分の樹脂内取込量を厳密に考慮することで、エステル合成に及ぼす水の影響を定量的に表現できると考えられる。

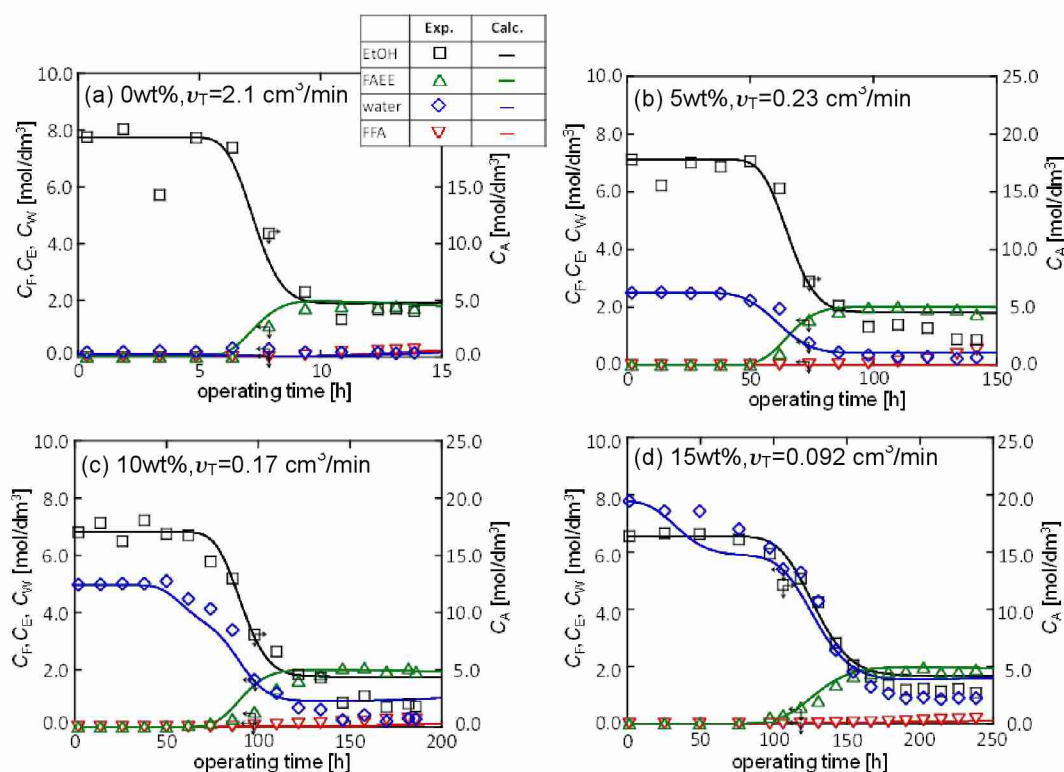


図 II-17 流通系でのエステル化実験のモデルによるシミュレーション結果

次に、本モデルを用いて、脂肪酸転化率に及ぼす樹脂層内での滞在時間の影響をシミュレートした。その結果を図 II-18 に示す。転化率は、いずれの含水率の条件においても、滞在時間を長くすることで増大した。また、同じ滞在時間でも、含水率が高くなると転化率が低下した。このシミュレーション結果に基づき、各含水率で脂肪酸転化率が 95% となる滞在時間とその流量を求めた。そして、本系での樹脂 1 kg-wet 当たり 1 時間当たりの脂肪酸エステル生産性 P_E を、脂肪酸エステルの分子量 M_E ($=0.3105 \text{ kg/mol}$) や密度 ρ_E ($=0.87 \text{ kg/dm}^3$) を考慮して次式より算出した。

$$P_E [\text{dm}^3/\text{h/kg-wet}] = \frac{v_T [\text{dm}^3/\text{h}] \times C_E [\text{mol/dm}^3] \times M_E [\text{kg/mol}]}{\rho_E [\text{kg/dm}^3] \times m_{\text{resin}} [\text{kg-wet}]} \quad (23)$$

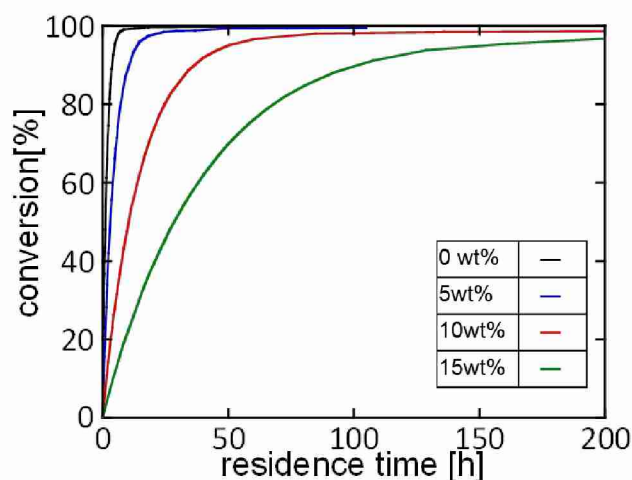


図 II-18 流通系での遊離脂肪酸転化率に及ぼす滞在時間の影響

ここで、 m_{resin} は実験で用いた樹脂の質量である。以上より、滞在時間と原料供給流量、エステル生産性をまとめて表 II-5 に示す。エステル生産性は、含水率が高くなると共に低下し、15wt%では 0wt%の 30 分の 1 程度となった。これらの値に基づき、用いるカラムの高さ L_c を 200cm とし、国内の軽油代替燃料の一般的な製造量である $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ で製造するために必要な樹脂量と反応カラムの内径を試算した。エタノール含水率が高くなるほど樹脂量が多く必要となるものの、カラム内径に関しては大きな違いが生じないことが分かる。以上より、本モデルを用いて、目的転化率を得るために必要な滞在時間を予測し、装置設計を行うために必要な樹脂量や反応器サイズを求めることで、含水エタノールを用いたエステル合成の工業的な実現可能性を評価できると考えられる。

表 II-5 種々の含水率エタノールを用いた場合のエステル生産性

エタノール含水率 [wt%]	0	5	10	15
滞在時間 [h]	4.94	14.7	50.4	161
原料供給流量 v_T [dm^3/h]	0.184	0.0351	0.0138	0.00554
エステル生産性 [$\text{dm}^3/(\text{h kg-wet})$]	0.091	0.018	0.0069	0.0028
$10\text{dm}^3/\text{h}$ 製造時の必要樹脂量 [kg-wet]	110	571	1458	3636
カラム直径 [cm]	30.8	70.1	111	176

(2) LCA によるプロセスの評価

(2) - 1 バイオエタノール製造：5 wt%含水エタノール使用によるメリット

5 wt%含水エタノールを用いることによって得られるメリットを検討した。まず、エネルギーについては、ユーティリティの蒸気と電力は両方ともボイラーで発生させたスチームから得られるため、スチーム消費量への換算をすることによって図 II-19、表 II-6 を得た。脱水で消費されているエネルギーは約 20 %であり、これに係る CO₂ 排出量に至っては 8.2 %である。ここで、CO₂ 排出量に関しては、発電の CO₂ 排出量を 0.860 kg-CO₂/kWh として固定し、重油のボイラーにおける実際の排出量から差し引いた残りを蒸気の排出量としてある。想定した製糖工場における重油炊きボイラーの効率が相対的に低いため、蒸気に割り振られた CO₂ 排出量が多くなっている。この計算方法は、電力に過不足が生じた場合にグリッドから電力を購入（あるいはグリッドへ電力を販売）することを想定した計算方法になっている。

コストに関しては現在データが得られていない。ここで想定されている膜に関しては、目詰まりが生じ、膜の再生・交換が頻繁になるためこれに係るコストが大きいという情報を得ているため、コストに関しては、脱水の占める割合が大きくなることが想定される。

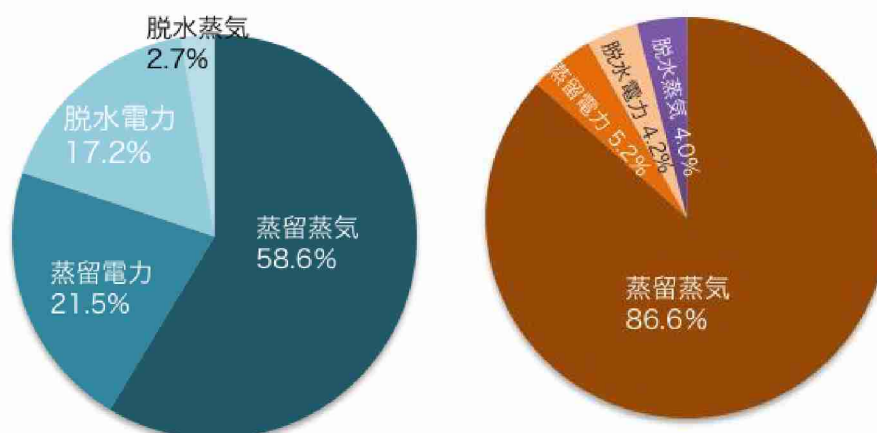


図 II-19 蒸留・脱水工程におけるエネルギー消費(左)と CO₂ 排出量(右)の内訳
 ※電力は 40 kWh/t-steam を用いて蒸気へと換算,
 1t の蒸気を製造するのに必要なエネルギーは 2259 MJ と想定,
 数字については表 II-6 を参照

表 II-6 蒸留・脱水工程におけるエネルギー消費(左)と CO₂ 排出量(右)の内訳
 ※電力は 40 kWh/t-steam を用いて蒸気へと換算

	エネルギー			CO ₂	
	消費量	蒸気換算	割合	ボイラー排出量	割合
蒸留：電力	42.39 kWh	1.06 t	21.5%	36.46 kg	5.2 %
蒸留：蒸気	2.90 t	2.9 t	58.6%	606.23 kg	86.6 %
脱水：電力	33.88 kWh	0.85 t	17.2%	29.14 kg	4.2 %
脱水：蒸気	0.13 t	0.13 t	2.7%	28.20 kg	4.0 %

(2) - 2 バイオディーゼル製造：固体樹脂触媒法によるメチルエステル (FAME) 製造の LCA

固体樹脂触媒法による廃食用油（遊離脂肪酸(FFA)濃度 1.5-3 wt%）からの FAME 製造のインベントリデータと GHG 排出量を図 II-20 に示した。FAME 1kg 当たりの GHG 排出量は 0.95 kg と計算された。内訳を見る

と、多くが電力の消費によるものであった。再生に係る排出も少なくない。メタノールに関しては、固体樹脂触媒法は現行法に比べて使用量が少なくロスも少なくなるため、削減のポテンシャルは大きくないが、電力と再生に係る排出に関しては削減ポテンシャルが大きい。

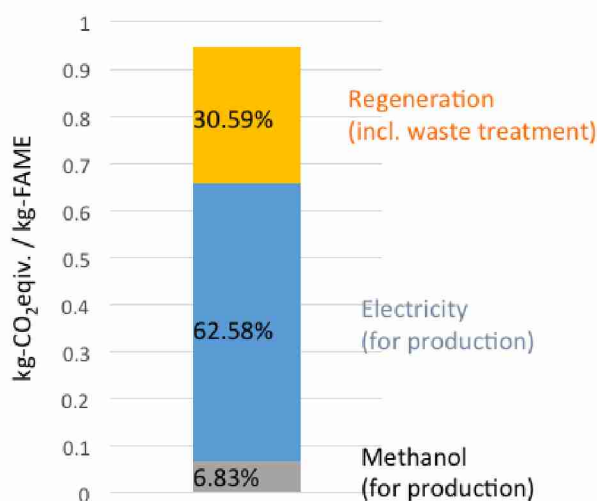


図 II-20 固体樹脂法による廃食用油由来の FAME 製造に係る GHG 排出量

そこで、電力消費の内訳を測定して電力の削減ポテンシャルを調査するとともに、FFA 濃度が高くなった場合の再生に係る負荷の減少分について実験データを元に見積もった（図 II-21）。その結果、電力消費の削減によって最大 35 %程度の削減が見込まれ、FFA 濃度が高い廃食用油（あるいは食用油製造工程から排出する FFA100 wt%の脂肪酸油や脱臭留出物(スカム油)）を原料に用いることによる削減によって最大 27.4 %程度の削減が見込まれる。電力消費の削減は、圧縮空気を用いたプロセスの自動コントロールの廃止と、反応カラムの加温に用いる電力消費を廃して他のプロセスからの廃熱を利用することによって達成できる。

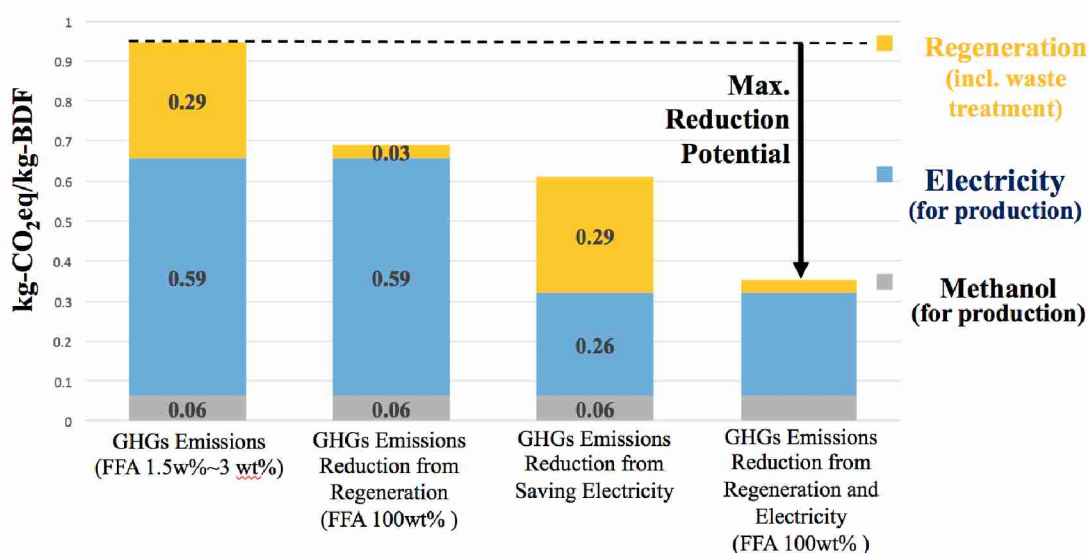


図 II-21 固体樹脂触媒法による FAME 製造の GHG 排出削減ポテンシャルの検討

さらに、現在大部分のプロセスで用いられている均相アルカリ触媒法（図中 HAC 法）について文献を元に GHG 排出量を計算した（図 II-22、表 II-7）。均相アルカリ触媒法では FFA の濃度が増加し、2 wt% を超えると酸触媒によって FFA のエステル化による除去を行う必要があるとされている。除去が行われない状態であれば、FFA は均相アルカリ触媒（NaOH、KOH など）とケン化反応により石けんを生じ、この除去のために新たな負荷を生むことになる。このため、均相アルカリ触媒法では FFA 濃度の増加は GHG 排出量の増加につながる。一方、固体樹脂法（IERC 法）は、本研究による計算結果が示すように FFA 濃度の増加は GHG 排出量の削減となる。また、適切に樹脂の使用量を設定すれば FFA の濃度に依らず安定してほぼ 100% の転化率を得ることができることがわかっている。このことから、廃熱の利用も含めれば固体樹脂法は安定した品質で、GHG 排出量が削減可能な製造方法であることが判明した。

本プロジェクトのテーマである FAEE 製造においては、メタノールの代わりにエタノールが用いられる。サトウキビによる CO₂ 吸収量の割り振りをどのように考慮するかによって、メタノールの排出源単位（0.745 kgCO₂equiv./kg）との優位性は変化することになる。また、反応速度が変化することや触媒の再生頻度が変化することによる影響についても、実験データを元に検討していく必要がある。

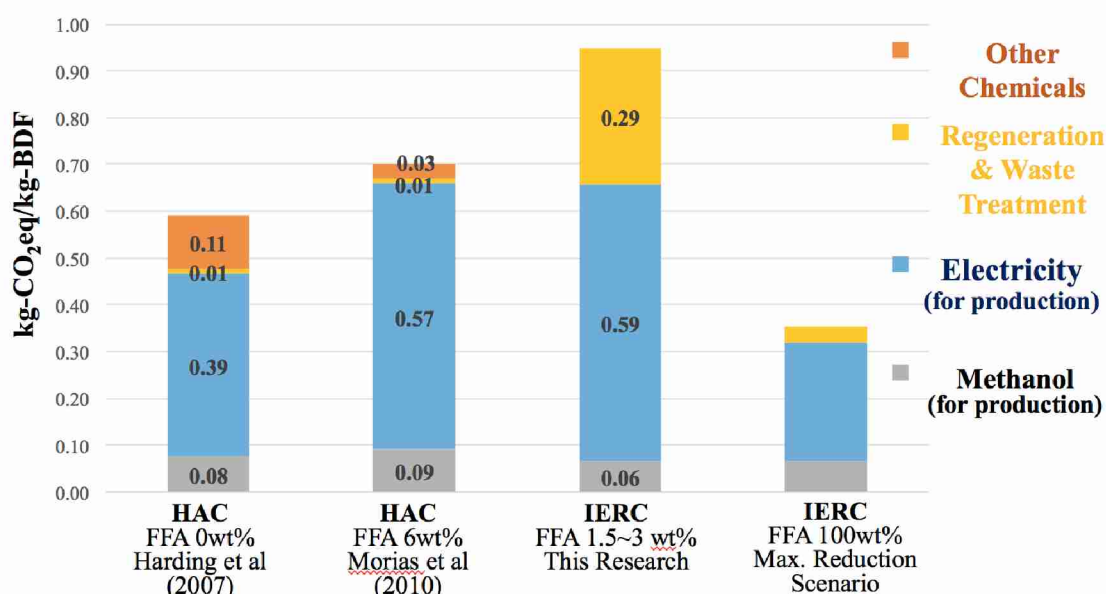


図 II-22 文献による均相アルカリ触媒(HAC)法と本研究の固体樹脂触媒(IERC)法の GHG 排出量の比較

表 II-7 文献による均相アルカリ触媒(HAC)法と本研究の固体樹脂触媒(IERC)法のプロセス原単位と GHG 排出量の比較

(kg-CO ₂ /kg-BDF)	HAC Process		IERC Process	
	Harding et al (2007)	Morias et al (2010)	This research	Max. reduction
FFA wt%	0%	6%	1.5~3%	100%
Production				
Electricity & Steam	0.39	0.57	0.59	0.26
Methanol	0.08	0.09	0.06	0.06
Others chemicals	0.11	0.03	-	-
Regeneration & Waste treatment	0.01	0.01	0.29	0.03
Totle GHGs Emissions	0.59	0.70	0.95	0.35

(2)－3 脂肪酸油からの FAEE, FAME 製造の比較

図 II-23 に各シナリオにおける排出量を MJ 燃料あたりに揃えた結果を示す。なお、この図はエタノールのガソリン代替としての利用も考慮に含めて、樹脂法による FAEE 製造と FAME 製造の比較を行うために作られたものであることに注意を要する。比較の基準としては脂肪酸 1kg あたり、を採用した（表 II-8）。エタノール濃度 10wt%の濃縮前のバイオエタノールの製造までの排出原単位がすべてのシナリオで同等と考え、図に含まれていない一方で、脂肪酸油を処理するためにかかる負荷が回避できる分についても含めていない。したがって、燃料 MJ あたりの図にはいるが、これをそのまま化石資源由来のバイオディーゼルの原単位と比較して論じることはそもそも考えられていない。

まず、本プロジェクトの狙いの一つである脱水工程の回避や、濃縮量を少なくすることの効果はこの結果においては非常に限定的（黄色）であることが指摘できる。大きな部分を占めているのは原料送液のポンプ動力（水色）と反応系を温めるための温水を製造するための電力消費による負荷（オレンジ）であった。シナリオ2において含水率を上げ、エタノール濃度を下げて反応に供すると、反応時間が増加する。この間、温水ポンプを稼働し、反応器表面などからの冷却を補償するための温水ヒーターによる負荷がかかってしまうことの影響が大きくなっている。

ただし、この電力消費のデータは実験用の設備で計測したものにそれぞれの滞在時間を考慮して算出したものであり、設備は相当に過剰となっていると考えるべきである。これは、反応機構などを明らかにするための実験設備であり、エネルギー面での最適化は行われていないためである。したがって、ここでは上記の温水加熱のための電力（オレンジ）や送液ポンプに関わる電力の消費量（水色）は、この図よりもかなり小さくすることが可能であることに注意することが必要である。

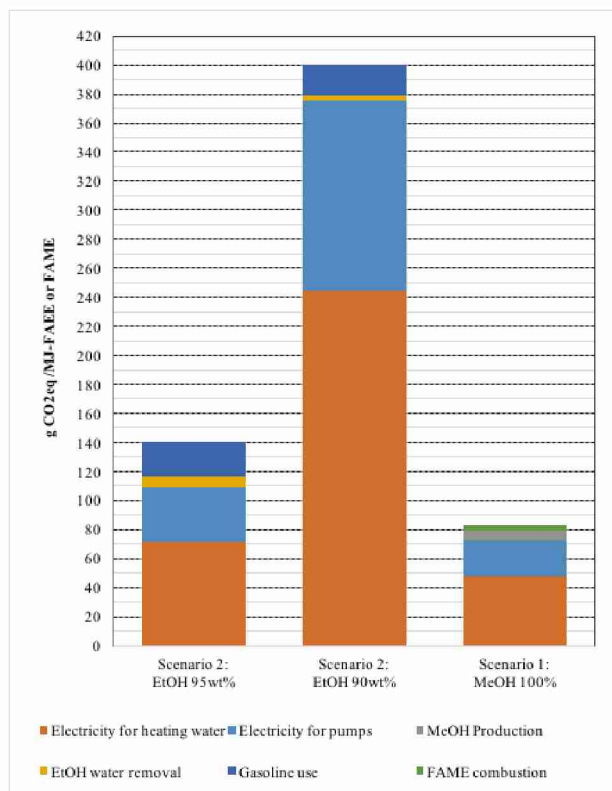


図 II-23 各シナリオにおける排出量の比較（縦軸は MJ 燃料あたり）
（滞在時間: EtOH 95 wt%, 90 wt%の場合でそれぞれ 14.7 h, 50.4 h）

表Ⅱ-8 各シナリオにおける脂肪酸 1kg あたりのアルコール消費量と製品製造量

	FAEE				FAME	
	EtOH 95wt%		EtOH 90wt%		MeOH	
	[kg]	[mol]	[kg]	[mol]	[kg]	[mol]
FFA	1.000	3.546	1.000	3.546	1.000	3.546
R-OH	0.454	9.868	0.423	9.203	0.343	10.714
FAEE/FAME	1.043	3.363	1.043	3.363	0.943	3.186

また、通常、バイオエタノールの利用を想定するのであれば、エタノール製造箇所と近い場所で本プロセスを稼動することになる。バイオエタノールが商業的に生産できる可能性があるのは製糖工場であり、そこでは製糖期間中は多量の廃熱が生じている。また、廃棄物焼却炉などの設備で実施すれば廃食油の回収も容易であり、焼却炉の廃熱を年中用いることができる。これらのことを考慮すると、実際の実施時には、FAEE製造がFAME製造に劣るのは、送液ポンプの稼動時間が長くなり消費電力がその分だけ増加すること、バイオエタノールとしてガソリンを代替できなくなること、の2点となる。反応時間についても、同じ装置で製造しているから反応時間が長くなるのであって、設計要件にしたがって、コストを最小化する樹脂カラムの大きさや流量を設計してやれば、より負荷を小さくする余地は多く残されていると考えている。

実験データをもとにして、反応系のマテリアルバランスや熱のロス過程などをモデル化し、さらに、廃熱の利用などの外部条件を考慮して、より社会実装時に近いデータを提供することができるツールを開発する必要がある。本年度に構築した反応モデルを用いて、引き続きこの開発に取り組む予定であり、その結果として、前述の脱水工程の回避や濃縮量を小さくする効果の評価は再度見直す必要が生じると考えられる。ただ、現時点では、熱のロスが起きにくい、あるいは廃熱を利用しやすい反応温度や反応器の形状を開発すること、反応時間を短くすることなどの重要性が高いと言うことは指摘できる。

(2)-4 実証スケールにおける廃食油からのFAME製造の評価

ここでは、鹿児島県西之表市（種子島）にて実証試験中のプラントのデータを用いて、廃食油（脂肪酸5%）と脂肪酸油（脂肪酸100%）を原料とした場合のLCAの評価結果を議論する。本研究においては、最終的に様々な境界条件下での導入支援のために、システム設計・評価を行うモデルの開発を進めている。このモデルを用いて、FAME製造の評価を実施した。廃棄物の焼却炉や製糖工場などの排熱が利用でき、加温を全てまかなうことができると考えたシナリオ（use w.h.）についても評価した（図Ⅱ-24、図Ⅱ-25）。

結果を見ると、まずすべてのシナリオにおいて石油由来のディーゼル燃料よりも樹脂法で製造したFAMEの方が低炭素な燃料であることがわかる。また、大きな部分を占めているのが電力の消費とメタノール、酢酸といった化学物質の消費である。図Ⅱ-24と図Ⅱ-25の比較から、脂肪酸油の場合はカチオン樹脂のみの利用であり、薬品を使う樹脂再生を省くことができるため、化学物質の消費による間接排出が削減されている。また、FAMEではメタノールが化石資源由来であるため、完全にカーボンニュートラルではない。この分の排出も無視できない程度に排出量に貢献していることがわかる（図中 FAME Combustion）。FAEEではバイオエタノールを用いることで、この部分の排出は削減することが見込まれる。

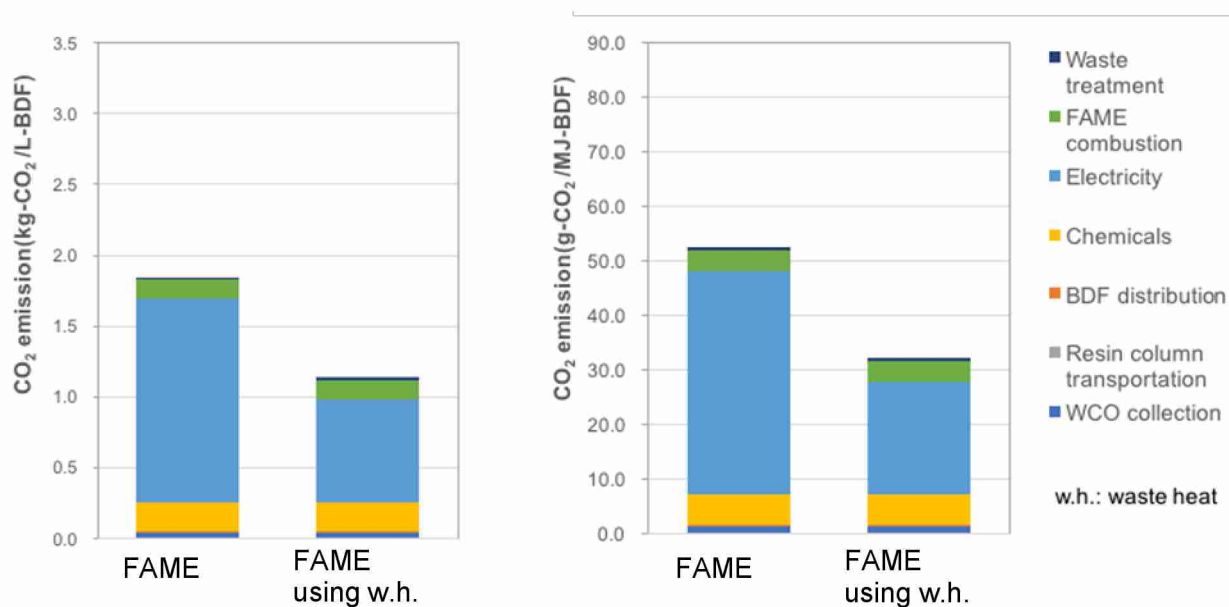


図 II-24 遊離脂肪酸濃度 5 wt%の時の各シナリオにおける FAME の温室効果ガス排出量の比較

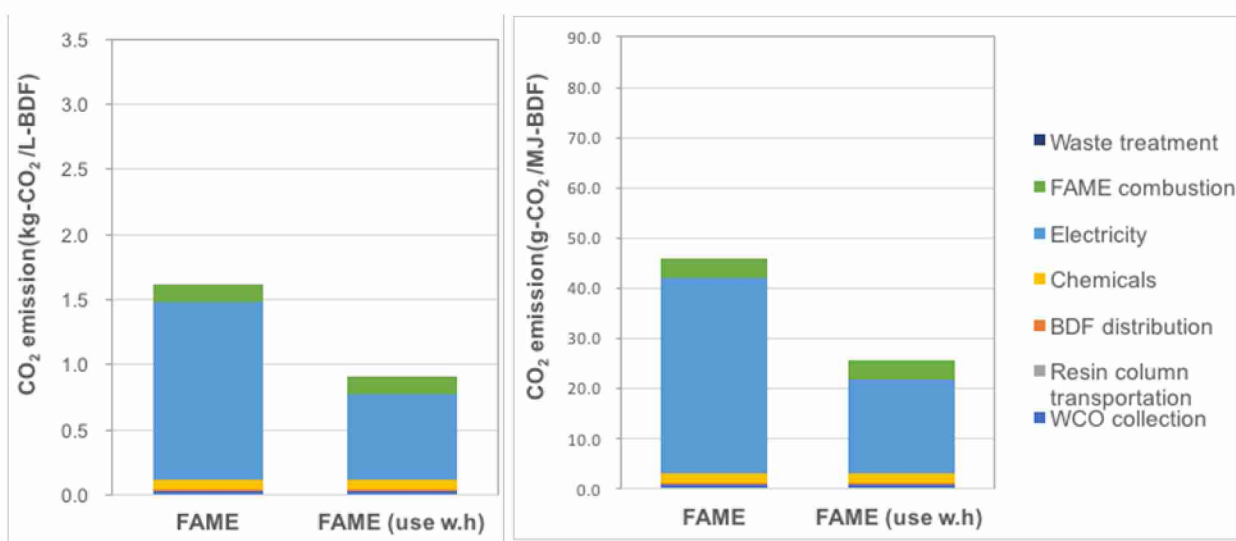


図 II-25 遊離脂肪酸濃度 100%の時の各シナリオにおける FAME の温室効果ガス排出量の比較

(3) エチルエステルの製造規模のスケールアップと燃料性能評価

(3) - 1 陰イオン交換樹脂を触媒としたトリグリセリドとエタノールのエステル交換

図 II-26 に各条件で行った流通系でのエステル交換実験結果を示す。再生と製造の全工程で無水エタノールを用いた run1 では、生成物 FAEE 濃度 (●) が徐々に増加して 2.5 mol/dm^3 程度で一定となった。その間、反応物トリグリセリド (TG, ○) は検出限界以下であり、エステルに完全変換された。その後、流出液体積 5.0 dm^3 以降 TG 残存率が増加したことから、触媒活性が低下したと考えられる。次に、全行程で含水エタノールを用いた run2 では、FAEE 濃度 (▼) が増加せず、この条件ではエステルがほとんど製造されなかったと考えられる。そこで、含水エタノールが各工程に及ぼす影響を確認するため run3 から run5 の実験を行った。製造でのみ含水エタノールを用いた run3 (■) では、エステルを製造できるものの活性低下が早くなると考えられる。また、樹脂再生の step①-③で含水エタノールを用いた run4 (▲) では、無水エタノールを用いた run1

(●)と同様の結果を得たことから、step①-③で含水エタノールを用いても触媒活性に影響を与えないと考えられる。再生 step①-③と製造に含水エタノールを用いた run5 (◆) では、エステルを製造できるものの、run3 (■) よりもさらに活性低下が早くなった。run2 と run5 の比較から、再生の step④に含水エタノールを用いると樹脂の活性を大きく低下させると考えられる。

FAEE 濃度変化の積分により各条件で TG 残存率が 5%に達するまでに製造された FAEE のモル数を求め、表 II-9 に操作条件と共に示した。ここでは、全行程のエタノール使用量に対する含水エタノールの利用率も示した。検討条件の中では、run4 の含水エタノール使用量が 65%と高く、FAEE 製造量も無水エタノールのみを用いた run1 の 92%を維持できることが分かった。これより、再生の工程①の未反応油の押し出しや、工程②,③のイオン交換は含水エタノールを用いても大きな阻害を受けないと考えられる。

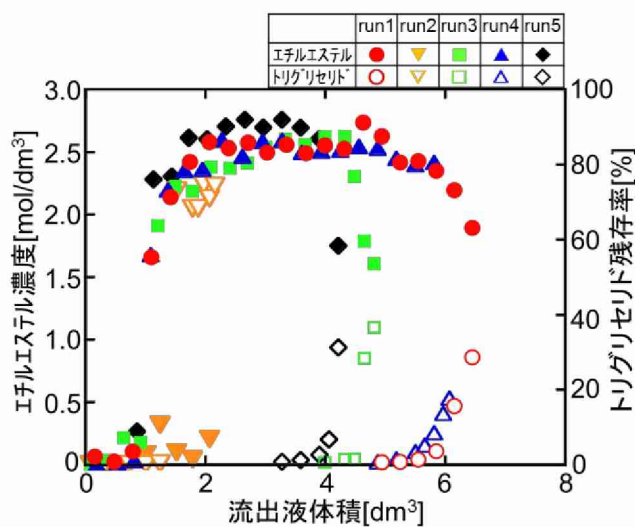


図 II-26 流通系でのエステル交換実験結果

表 II-9 樹脂再生やエステル製造で含水エタノールを用いた場合のエステル生産量

操作条件		エタノール含水率 [wt%]				
		run1	run2	run3	run4	run5
樹脂再生	step ①	0	5	0	5	5
	step ②	0	5	0	5	5
	step ③	0	5	0	5	5
	step ④	0	5	0	0	0
エステル製造		0	5	5	0	5
含水エタノールの利用率[%]		0	100	10	65	75
FAEE 生産量[mol]		12.2	0.20	8.50	11.2	7.8
run1 に対する生産性[%]		100	2	70	92	64

(3) - 2 パイロットスケール装置を用いた脂肪酸エチルエステル製造と燃料性能評価

図 II-27 に、前述の run1 と run4 の条件において、パイロットスケール装置を用いて行ったエチルエステル製造実験結果を示す。再生と製造の全工程で無水エタノールを用いた run1 では、流出液体積 2 dm³ 以降に生成物 FAEE 濃度 (○) が増加して 2.5 mol/dm³ 程度で一定となった後、流出液体積 24 dm³ 以降 TG 残存率が増加し、それに伴い FAEE 濃度も低下した。FAEE 濃度変化の積分により TG 残存率 (◇) が 5%に達するまでに製造された FAEE 生産量を求めると 18.2 dm³ となった。これに対し、樹脂再生の step①-③で含水エタノールを用いた run4 では、FAEE 濃度 (●) が run1 と同様に増加したものの、TG 残存率 (◆) が流出液体積 16.0

dm³以降、急激に増加しており、run1 よりも早い時期に触媒の活性低下が生じたことが分かる。この条件で製造された FAEE 生産量は 11.3 dm³であり、全行程で無水エタノールを用いた run1 の条件の 62%となった。

これより、パイロットスケールの製造装置を用いた場合でも、FAEE 製造と樹脂再生の全工程で使用するエタノールの 67%を、含水率 5wt%のエタノールに代替することが可能であり、その条件でもエチルエステルの完全転化率を達成できる、すなわち、高品質エチルエステルを製造できることが示された。ただし、無水エタノールを用いた場合よりも、触媒再生を行う周期が短くなることも明らかとなった。

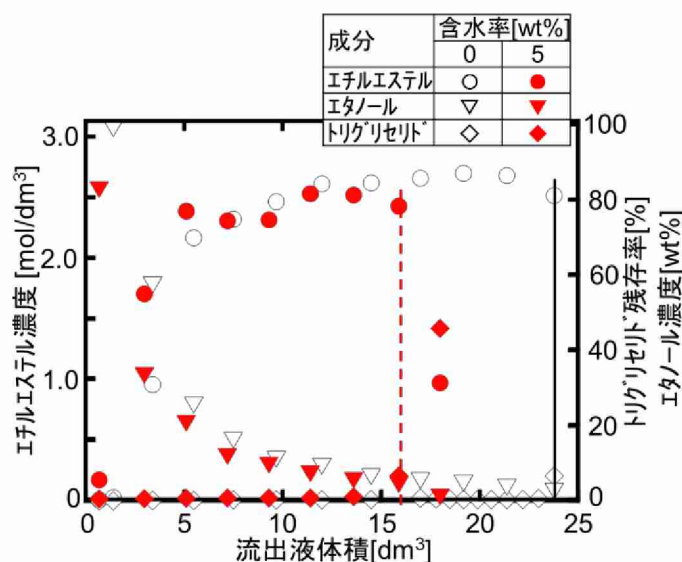


図 II-27 パイロットスケール装置を用いたエチルエステル製造実験結果

パイロットスケールの製造装置で得られた最終製品燃料エチルエステルについては、研究協力企業によって他の手法に比べて未反応物の残存量が極めて少ないことが確認されている。また、バイオディーゼル燃料の JIS 規格の全項目を満たすことも確認している¹⁰⁾。加えて、表 II-10 に示すように、研究協力 NPO によって簡単な車両走行試験も行われている。100wt%メチルエステルを利用していた車両（トヨタランドハイエース型式 KCH10W）の燃料タンクを可能な限り空の状態に近づけて所定量の 100wt%エチルエステルの給油を行い、この操作を繰り返しながら走行距離を測定するというものである。エチルエステルへの置き換えが進むにつれて、明らかに燃費が向上していることが分かる。これは、図 II-28 に示すように、エチルエステルの方が発熱量が大きいことに起因すると考えられる。また、使用した際に、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、といった運転者からの感想も得ている。

現在、燃料会社と自動車会社との協力下で、燃料エチルエステルの高品質性に関する科学的なデータの測定を進めている。

表 II-10 脂肪酸エチルエステルの車両走行試験結果

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

※メチルエステルの燃費: 8 km/L未満

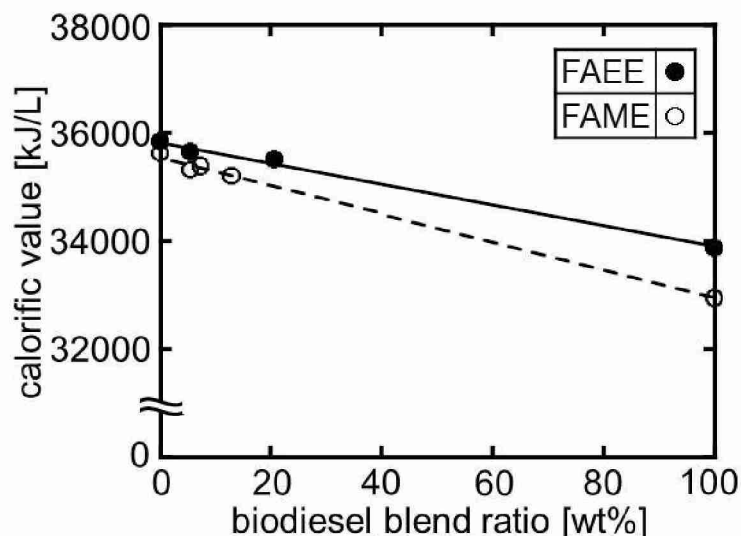


図 II-28 東北大で製造した燃料エチルエステル (FAEE) とメチルエステル (FAME) の発熱量の測定結果¹⁰⁾

(4) エチルエステル製造プロセスの有効性と社会実装支援システム

(4) - 1 FAEE 製造と FAME 製造の比較

前述の図 II-25 を用いて FAEE 製造と FAME 製造の比較結果を議論する。シナリオ 2 において含水率を上げ、エタノール濃度を下げて反応に供すると、反応時間が増加する。この間、温水ポンプを稼働し、反応器表面などからの冷却を補償するための温水ヒーターによる負荷がかかってしまうことの効果が大きくなっている。但し、バイオエタノールの利用を想定するのであれば、エタノール製造箇所と近い場所で本プロセスを稼働することになる。バイオエタノールが商業的に生産できる可能性が高いのは製糖工場であり、そこでは製糖期間中は多量の廃熱が生じている。また、廃棄物焼却炉などの設備で実施すれば廃食油の回収も容易であり、焼却炉の廃熱を年中用いることができる。これらのことを考慮すると、実際の実施時には、FAEE 製造が FAME 製造に劣るのは、送液ポンプの稼働時間が長くなり消費電力がその分だけ増加すること、バイオエタノールとしてガソリンを代替できなくなること、の 2 点となる。反応時間についても、同じ装置で製造しているから反応時間が長くなるのであって、設計要件にしたがって、コストを最小化する樹脂カラムの大きさや流量を設計してやれば、より負荷を小さくする余地は多く残されていると考えることができよう。

実験データをもとにして、反応系のマテリアルバランスや熱のロスの過程などをモデル化し、さらに、廃熱の利用などの外部条件を考慮して、より社会実装時に近いデータを提供することができるツールを開発する必要がある。本研究で構築した反応モデルを用いて、引き続きこの開発に取り組む予定であり、その結果として、前述の脱水工程の回避や濃縮量を小さくする効果の評価は再度見直す必要が生じると考えられる。ただ、現時点では、熱のロスが起きにくい、あるいは廃熱を利用しやすい反応温度や反応器の形状を開発すること、反応時間を短くすることなどの重要性が高いということが指摘できる。

(4) - 2 社会実装支援システム

本社会実装支援システムは、必要なデータを入力すれば、地域を問わず適用することができる。ここでは、適用例の 1 つとして、地域の境界条件が明確な鹿児島県、種子島を取り上げる。この地域では、NPO こすも

が福祉事業の一環として従来法(HAC 法)を用いた BDF 製造を行っているため、当該事業の情報を元に、IERC 法での製造に関するシステム設計と評価を行った。こすもが廃食油を集めているレストランやホテルなど様々な施設の配置と量を図 II-29 に示す。種子島は西之表市、中種子町、南種子町の一市二町で構成されており、施設が密集している市街地も 3 カ所に分かれている様子が見て取れる。そこで、これら 3 カ所のそれぞれに製造装置と再生装置を配置する Decentralized シナリオ、BDF 生産装置のみ 3 カ所に分散し、コストのかかる再生装置については 1 カ所に集中する Hybrid シナリオ(図 II-29 右)、そして BDF 燃料生産と樹脂再生を島内 1 カ所で行う Centralized シナリオ(図 II-29 左)のそれぞれについて設計、評価を行った。なお、図に示すように Hybrid シナリオでは製品だけでなく、アニオン交換樹脂触媒の入った反応カラムの再生設備まで輸送する必要性が生じることを考慮して評価を行った。

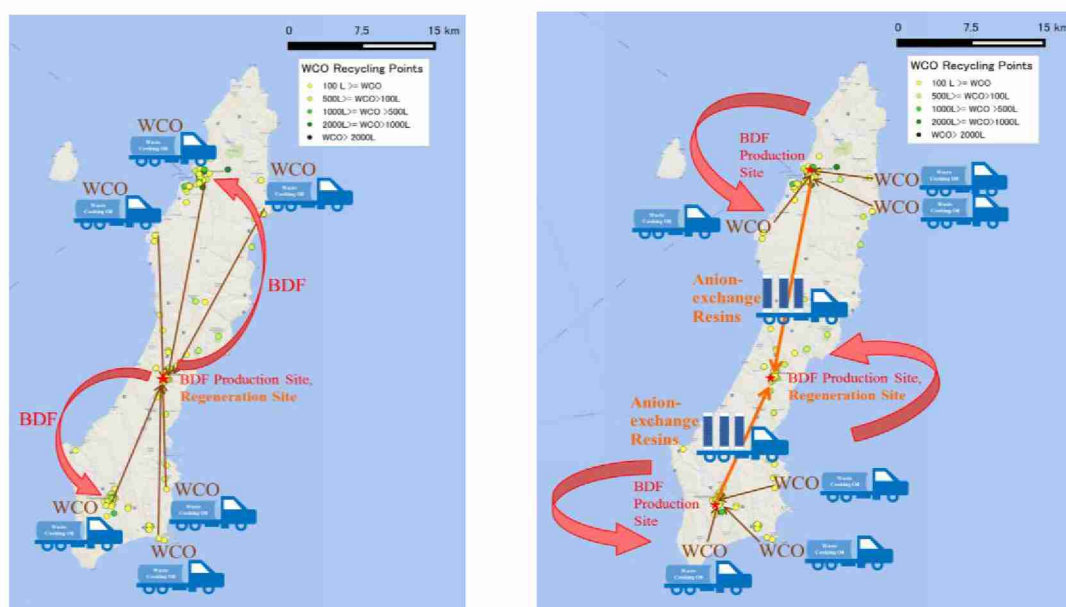


図 II-29 廃食油の発生源、発生量と Centralized シナリオ(左)と Hybrid シナリオの概念図

コスト、GHG 排出ともに、廃食油(WCO)の収集の負荷が鍵となってくることが予想されたため、その回収ルートについて、それぞれの箇所と製造設備までの往復を行う場合(Design of collection route: N)と、一度に複数地点を回り効率的に回収する場合(Design of collection route: Y)をそれぞれ場合分けしてシナリオを作成した。また、プロセスの加熱による電力消費が聞いてくることが想定できたため、一般廃棄物の焼却炉や島内製糖工場などの廃熱が利用可能かどうか(Use of waste heat: Y/N)についても場合分けを行った。このようにして準備したシナリオ 12 通りを表 II-11 にまとめた。

表 II-11 社会実装支援システムを種子島に適用する際に想定したシナリオの概要

	Centralized				Hybrid				Decentralized			
	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d
No. of BDF production site	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3
No. of regeneration site	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3	3
Design of collection route	Y	Y	N	N	Y	Y	N	N	Y	Y	N	N
Use of waste heat	Y	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y	N	Y	N

これらの条件を元に、設備の運転時間や電力消費、輸送のための燃料消費や設備、運転コストの評価を実施した。その結果のうち CO₂ 排出量、コストの内訳を、それぞれ図 II-30、図 II-31 に示す。

まず GHG 排出に関して言えば、想定通り廃熱の利用の有無と収集ルート効率性が大きな変動要因となっていることがわかる。また、展開方式（シナリオ 1, 2, 3）を比べてみると、完全分散方式とハイブリッド方式はほぼ同程度の結果となっており、集中型よりも負荷が小さくなっている。また、製造を分散化する効果が大きく、樹脂の再生を集中化することによる負荷は限定的であることも見て取れる。さらに、回収ルートの効率性の有無の影響は分散化した場合には相対的に小さくなっていることも見て取れる。

コストに関して言えば、分散化の度合いが進むほどコストが大きくなる。これは設備費が大きいこと、樹脂触媒の再生のためのカラム輸送のコストが大きいことが主な理由となっている。また、原料の化学薬品類（メタノール、NaOH、酢酸など）の費用もかなりの割合を占めていることも見て取れる。

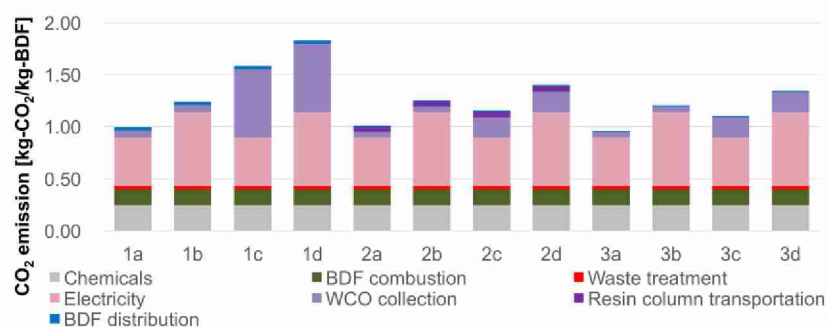


図 II-30 想定したシナリオの GHG 排出量の内訳

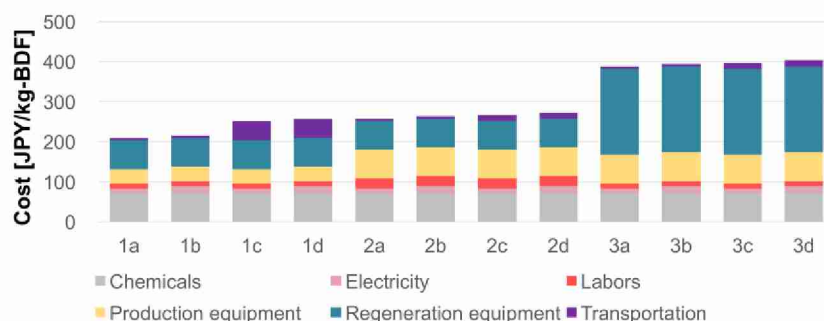


図 II-31 想定したシナリオのコストの内訳

コストに関しては、島内の車用ディーゼル燃料の値段が、GHG 排出に関しては石油由来のディーゼル燃料をもちいた場合の排出量の半分がベンチマークとなる。後者が半分となっているのは日本をはじめ、世界中の国々においてバイオ燃料を優遇するための条件に、石油由来の燃料と比べてライフサイクル GHG 排出量が半分程度以下となることを設定しているためである。これらのベンチマークに対して、上記の 12 のシナリオがどのように位置しているかを図 II-32 に示す。排出量半減はほぼすべてのシナリオにおいて達成できるが、コストが高いことがわかる。最も安く製造できる集中型のシナリオでも島内のディーゼル燃料（離島のため、一般的な国内の価格よりも 40 円程度高い）の価格よりも高くなっている。装置コストのさらなる低下や化学薬品のコストの低減が必須であることがわかる。

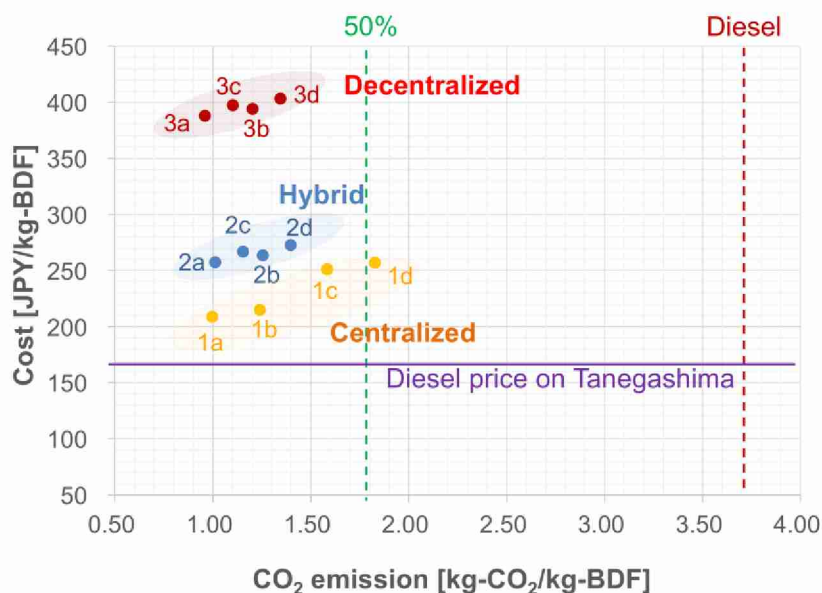


図 II-32 コスト、GHG 排出のベンチマークと各シナリオの評価結果

そこで、まず化学薬品を一度に大量に購入することで、九州本土と同程度の価格で入手することが出来るようになると仮定し、その効果を見てみた（図 II-33）。しかし、このコスト低下の影響は限定的であることがわかった。

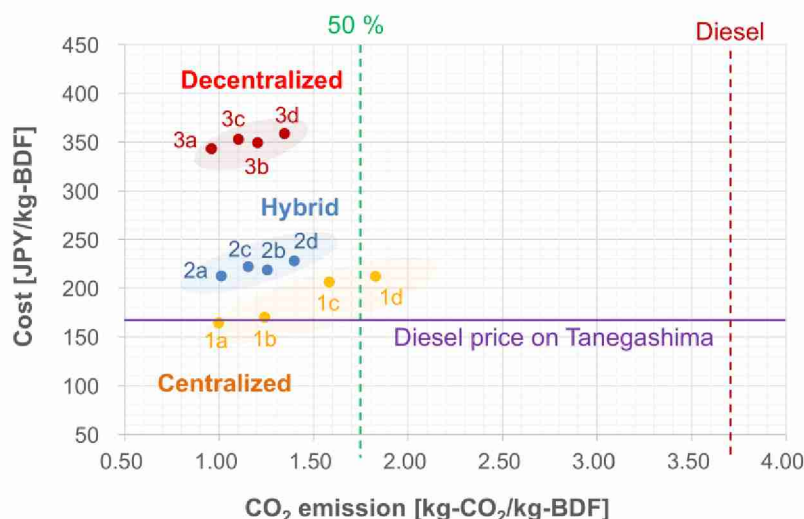


図 II-33 コスト、GHG 排出のベンチマークと各シナリオの評価結果（薬品価格が廉価な場合）。化学薬品の価格が廉価になった場合でもその効果は限定的。つまり、当該から調達するほかないメタノールを島内のバイオエタノールに変えることでより安価に手に入るようになったとしても、BDF 燃料がそれだけで化石由来のディーゼル燃料に対してコストで優位性が生まれるわけではないことが予想できる。

そこで、装置について国や自治体などが補助金によって負担し、運転費や収集コスト、人件費などのみがコストとなる場合を評価した（図 II-34）。ここまで行えば、どちらのベンチマークも達成し、導入によるメリットがわかりやすくなる。また、回収ルート工夫などで 20 円程度を上限とした幅が生まれていることも参考になる。回収に関しては、ルートを効率化しなくても、廃食油の排出先でより多量に貯めておくことが出来れば、それぞれの場所を往復しても（つまりアドホックに回収をおこなっても）、回収コストは小さく

なる。しかし、それは廃食油の排出源のレストラン等にとっては負担が大きくなるし、匂いや安全の観点からも好ましくないだろう。例えば廃食油の回収はゴミ収集のついでに行い、廃棄物焼却場で保管、ここに BDF 製造業者が受け取りに行くという相乗り方式をとることができるなら、コスト、GHG 排出の両面において大きなメリットとなる。

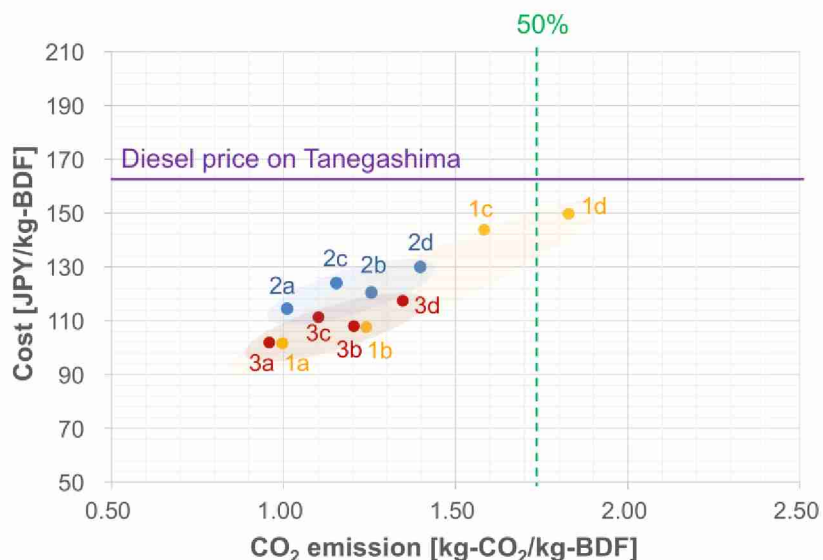


図 II-34 装置コストを補助金でまかなった場合。コストはどのシナリオにおいても概ね化石由来のディーゼル燃料よりも安価になることがわかる。

以上のように、本研究で開発した LCA のためのインベントリモデルを用いた、社会実装支援システムを用いて、地域の事情を反映して様々な検討を行うことが出来るようになった。また、低炭素化効果については、地域の未利用資源を用いることで低減できる余地が相当程度あることが判明した。コストに関しては装置コストの削減が鍵となる。モジュールの標準化などにより、全国に展開することを見据えて最適化した部品をある程度まとまった量製造することができれば、一般の化学工場のようなスケールアップに頼らずともコストは大幅に削減できる。様々な地域での BDF 製造の状況を調査し、最小公倍数的に適切なモジュールサイズを決定することの重要性が高い。

(5) 種々の廃棄物油からの燃料とビタミン E 類の同時製造

図 II-35 に、米ぬか由来の留出物油を原料として同時製造プロセスを実施した際の各工程での流出液中の成分濃度の変化挙動を示す。(a)は、前述した図 II-10 の①遊離脂肪酸のエステル化工程での樹脂充填反応器からの流出液であり、破線は反応器への供給濃度を示す。流出液中の遊離脂肪酸濃度 (Δ) はほぼ零であり、エチルエステル濃度 ($\square$) が遊離脂肪酸の供給濃度と同程度となっていることから、遊離脂肪酸のエチルエステル化が十分に進行したと考えられる。この時、遊離脂肪酸の転化率は 98%程度であった。一方、ビタミン E 類に関しては、通常のビタミン E であるトコフェロール ($\diamond$) が供給濃度と同じ濃度で流出していることから、分解損失なく反応器を通過したと考えられる。ただし、トコトリエノール ($\circ$) に関しては、供給濃度よりもやや低い濃度 (70%程度) で流出しており、分解が生じている可能性がある。しかし、従来の分子蒸留を主体とする方法での約 30%に比べれば 2 倍以上に増大した。

(b)は、前述した図 II-10 の②ビタミン E 類の吸着工程での流出液である。ビタミン E 類濃度はいずれも零であり、反応器内の樹脂に吸着、保持されて流出液から除去されたことが確認できる。また、僅かに残存し

ていた遊離脂肪酸も検出されず、同様に除去されたと考えられる。一方、エチルエステルが、供給濃度よりも高い濃度で流出した。これは、本工程で用いた強塩基性樹脂がビタミン E 類の吸着能に加えてエステル交換の触媒能も有するため、供給液中のトリグリセリドがエチルエステルに変換されたためと考えられる。ただし、この時のトリグリセリドの転化率は 65%程度であったため、前述した図 II-10 の④残存するトリグリセリドのエステル交換を追加で実施した。その結果、最終的なトリグリセリドの転化率は 99%となった。

(c)は、前述した図 II-10 の②ビタミン E 類の脱離工程と③遊離脂肪酸の除去工程を同時に行った際の流出液である。流出液中の遊離脂肪酸濃度はほぼ零で、ビタミン E 類のみが流出しており、高純度のビタミン E 類（ビタミン E 類純度 99.8wt%；トコフェロール 57.8 wt%、トコトリエノール 42.0 wt%）を回収できたことが分かる。

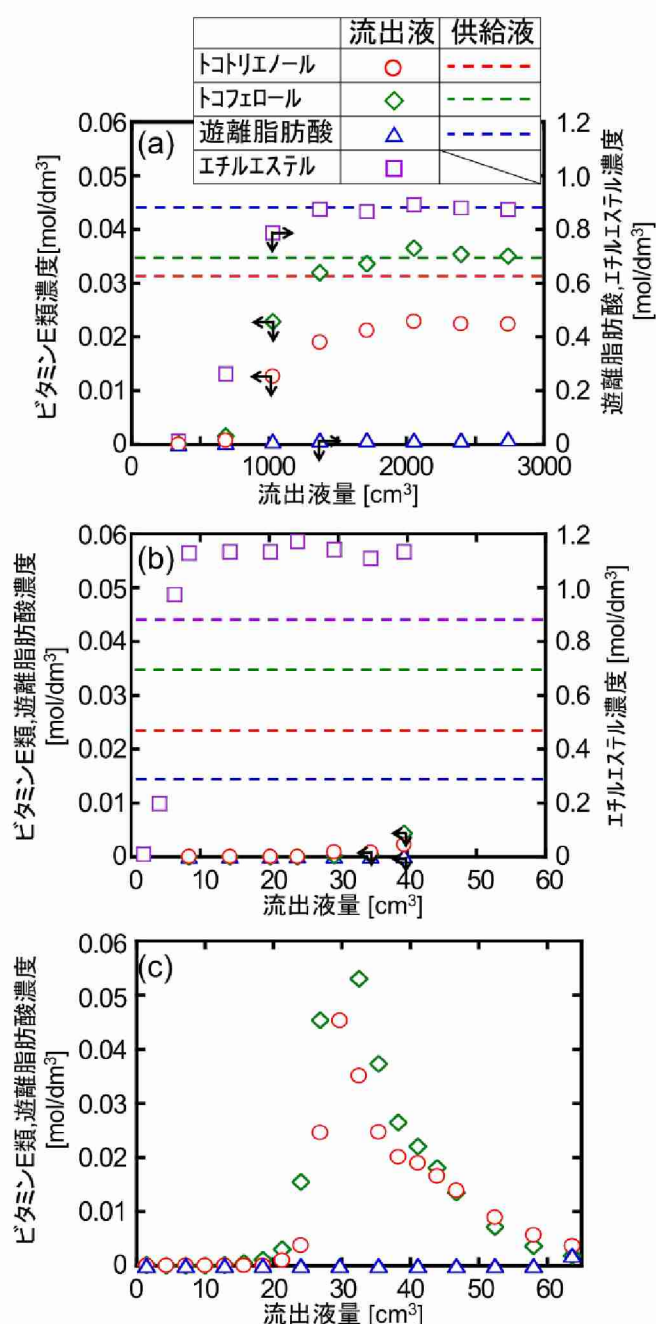


図 II-35 米ぬか由来の留出物油を原料として同時製造プロセスを適用した際の
各工程での流出液中の成分濃度の変化挙動

表Ⅱ-12と表Ⅱ-13に、以上の米ぬか由来の留出物油を原料として同時製造プロセスを実施した際の遊離脂肪酸とトリグリセリドのエチルエステルへの転化率と、ビタミンE類の回収率と純度を纏めた。ここでは、同様に実施したパーム由来と大豆由来の留出物油を原料とした結果も併せて示す。燃料エチルエステル製造に関しては、いずれの原料を用いた場合でも、遊離脂肪酸とトリグリセリドの両油分を96%以上の高転化率でエチルエステルに変換できることを確認できる。ビタミンE類製造に関しても、高純度のビタミンE類(>98wt%)を高収率(トコフェロール>95%、トコトリエノール>71%)で回収できることを確認できる。これより、本プロセスを用いて種々の廃棄物油を原料として燃料とビタミンE類の同時製造ができることが明らかとなった。

表Ⅱ-12 種々の原料を用いた場合の最終的な脂肪酸エステルへの転化率

原料	転化率 [%]	
	遊離脂肪酸	トリグリセリド
米ぬか	96.8	99.1
パーム	97.1	97.6
大豆	99.1	98.6

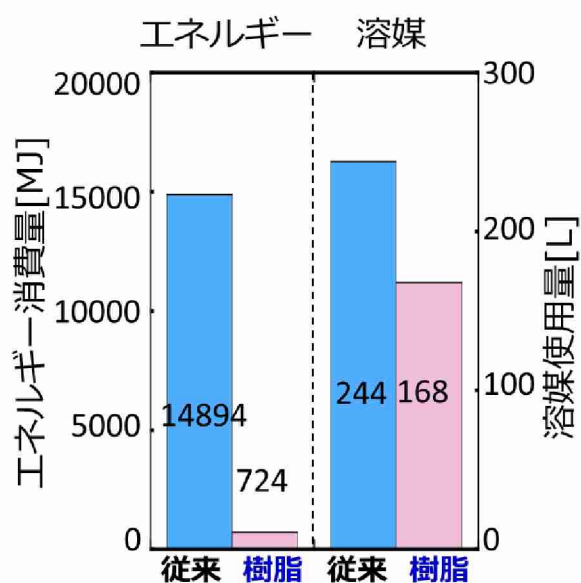
表Ⅱ-13 種々の原料を用いた場合の最終的なビタミンE類の収率と純度

原料	回収率 [%]		ビタミンE類純度 [wt%]
	トコフェロール	トコトリエノール	
米ぬか	102	71.2	99.8
パーム	97.6	79.4	99.5
大豆	95.2	—	98.5

また、図Ⅱ-36に、多孔性樹脂を触媒・吸着剤とする本法と、多段分子蒸留を主体とする従来法を用いて、米ぬか由来の留出物油を原料として高純度ビタミンE類を1kg製造するために必要な溶媒量とエネルギー量を比較した結果を示す。本プロセスの溶媒量に関しては、各工程で用いた溶液量に加え、樹脂を再利用するための再生工程で要する溶液量も考慮した。また、エネルギー消費に関しては、供給液と装置の保温、ポンプを稼働させるための消費電力、薬剤の再利用のために蒸留回収を行う消費電力、ビタミンE類の製品化の際に溶媒を蒸発除去するための消費電力の合計である。従来法に関しては、共同研究企業から提供された実績に基づく値を示した。

本法は、全ての操作が50℃大気圧下という温和な条件であるため、高温(100-250℃)、高真空(10Pa未満)で複数回の操作を伴う従来法と比較して、エネルギー消費量を約1/20まで削減することができた。また、本法では樹脂の再生に用いる溶媒量が多いものの、従来法の精製工程であるクロマト分離に用いる溶媒量がさらに多いため、溶媒必要量も約70%程度まで削減可能となった。

したがって、食用油製造工程の廃棄物油である安価な留出物を原料として、高品質の燃料エチルエステルと高純度ビタミンE類を同時製造することが可能であり、燃料のみを製造する場合に比べてプロセスの経済性を大きく向上できると考えらえる。



図Ⅱ-36 本研究の樹脂法と従来の分子蒸留法を用いて 1kg のビタミン E 類を製造するために必要な溶媒量とエネルギー消費量の比較

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では、輸送や貯蔵が可能なバイオ液体燃料普及のブレークスルーを目指し、バイオエタノールの主なコスト要因である脱水工程を省いた新たな利用法を提案すると同時に、今後も継続的な利用が見込める軽油の代替燃料をより発熱量が高く低温流動性も良好なエチルエステルの形で製造する技術を確認した。まず、東北大独自のイオン交換樹脂触媒法を用いることで、実際に非可食バイオマス杉から合成され、脱水工程を省いた含水バイオエタノール（含水率 12wt%）と非可食の脂肪酸油を原料として、高品質の脂肪酸エチルエステルを連続製造できることを示した。通常エステル化で高転化率を達成するためには、反応系からの水（副生物）除去が必須であるが、樹脂触媒系では、樹脂骨格が反応に関与しない形で水を吸着除去するため、水除去なし、さらには、水を含む反応物を用いても高転化率を達成できた。また、日産 50L のパイロットスケール製造装置を用いて、5wt%含水バイオエタノールと遊離脂肪酸含有率 2wt%のヒマワリ粗油を原料として脂肪酸エチルエステル製造を行った。得られた燃料が JIS 規格を満たす高品質品であること、コモンレール式の車両でもトラブルなく走行可能で従来のメチルエステルよりも燃費が 1 割程度向上すること、を示した。

一方、開発した技術の有効性を定量的に示すために、地域特性や原料中の遊離脂肪酸濃度、バイオエタノールの含水率に応じて変化するエネルギー消費量の変化と、エチルエステル化による負荷と利点を算定する方法を開発した。その際、異なる条件を反映可能なインベントリモデルを構築、それを用いて効果を整合性のある方法で比較するための評価範囲を適切に定めることで、経済性とライフサイクル CO₂ 排出量を評価できるようにした。この方法を用いて、複数箇所製造と樹脂再生を行う分散型、1カ所で製造と樹脂再生を行う集中型、複数箇所製造を行い樹脂再生は1カ所で行うハイブリッド型の3つの展開シナリオでの技術導入の有効性のある地域を対象として比較することで、導入に向けて解決すべき技術的課題や必要とされる社会の仕組み、立地条件などを検討する社会実装支援が可能となったことを示した。

(2) 環境政策への貢献

本研究開発の成果は、重点課題 11 の 3R・適正処理の徹底と、重点課題 4 の複数領域に同時に寄与する Win-Win 型の研究開発、に貢献する。本研究では、廃棄物系バイオマスを原料とするバイオ液体燃料の利点と現状の問題点、今後の自動車開発の動向を踏まえ、継続的な利用が見込める軽油代替燃料をより高品質なエチルエステルの形で製造するプロセスを確認した。同時に、LCA 評価を行うことでエネルギーや温暖化ガス排出量に関する有効性までを定量的に実証し、社会実装のための地域条件を踏まえた導入ポイントを明示した。また、バイオエタノール製造の主なコスト要因である脱水工程を省いた含水状態での新たな利用法を提案、かつ、バイオディーゼル製造で化石燃料由来のメタノール利用を回避すると同時に燃料の高品質化を実現するという Win-Win の関係を成立させた。つまり、バイオエタノールとバイオディーゼルの両製造プロセスの問題点を一挙に解決でき、さらに、副生品群の高付加価値化を達成、製品燃料の高品質化と経済性向上、温室効果ガス排出削減を同時に実現する廃棄物系バイオマスの徹底利用技術となり、「物質循環の確保と好循環型社会の構築」に貢献する。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

国内では均相アルカリ触媒を用いる従来法で、メチルエステルの形でバイオディーゼルが製造されている。しかし、最新のコモンレール式車両では不具合が生じるため製造燃料を利用できず、原料が十分にあるにも拘わらずバイオディーゼル製造事業を断念せざるを得ない状況にある。本技術で製造した燃料は非常に高品質でコモンレール車でも問題なく走行可能であり、装置導入補助があれば経済的に成立することが示された。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) K.Hiromori, N.Shibasaki-Kitakawa, K.Nakashima, T.Yonemoto: Novel simple process for tocopherols selective recovery from vegetable oils by adsorption and desorption with an anion-exchange resin, Food Chemistry, **194**, 1-5 (2016).
- 2) K.Hiromori, T.Sasayama, N.Shibasaki-Kitakawa: Cleaner separation-purification process to efficiently produce high-purity natural lipophilic phenolic compounds from by-products of vegetable oil refining, Journal of Cleaner Production **189**, 223-230 (2018)

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 廣森浩祐, 笹山知嶺, 北川尚美: 選択的なイオン交換による吸着を利用したビタミンE類の高純度化, ビタミンE研究の進歩, **17**, 63-68 (2016).
- 2) 廣森 浩祐, 北川 尚美: こめ油からのビタミンE類の分離技術, オレオサイエンス, **17(6)**, 253-259 (2017)
- 3) N.Shibasaki-Kitakawa, T.Yonemoto: Biofuels Production and Processing Technology, Chapter 10 'Feasible Processes for Continuous Biodiesel Production from Multi-Feedstocks', CRC Press October 11 (2017)

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 廣森浩祐, 鹿沼光誠, 北川尚美, 米本年邦: 日本油化学会第54回年会(2015)
ビタミンE類生成のための弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いた遊離脂肪酸の選択的吸着
- 2) 鹿沼 光誠, 廣森 浩祐, 北川 尚美, 米本 年邦: 化学工学会 第47回秋季大会(2015)
ビタミンE類と遊離脂肪酸の競争吸着機構の解明
- 3) 福島康裕: 化学工学会 第47回秋季大会(2015)
展望講演 地域バイオマス資源の利用システムの設計におけるモデル化の役割
- 4) 大内田 弘太朗, 菊池 康紀, 福島 康裕, 小原 聡, 杉本 明, 大久保 達也: 化学工学会 第47回秋季大会(2015)
農工横断的解析によるサトウキビ利活用プロセスシステムの強化
- 5) K.Hiromori, S.Borjigin, N.Shibasaki-Kitakawa: The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015
Simultaneous production of vitamin E and biodiesel from waste oils obtained during edible oil refining
- 6) 彭劭琳, 北川尚美, 大野肇, 福島康裕: 第11回日本LCA学会研究発表会(2016)
遊離脂肪酸含有量に着目した廃食用油を用いた地域密着型バイオディーゼル燃料製造手法の設計
- 7) 福島康裕, 小原聡, 菊池康紀: 第11回日本LCA学会研究発表会(2016)
製糖工場への「逆転プロセス」導入による砂糖・エタノール生産体系変更のLCA
- 8) 中村遼太郎, 小原聡, 大野肇, 福島康裕: 第11回日本LCA学会研究発表会(2016)
食料・エネルギー相乗生産技術の評価に向けた課題
- 9) 彭劭琳, 北川尚美, 大野肇, 福島康裕: 化学工学会 第81年会 (2016)

イオン交換樹脂触媒を用いたバイオディーゼル製造のライフサイクル温室効果ガス排出

- 10) 鈴江真士, 福島康裕, 北川尚美: 化学工学会 第81年会 (2016)
含水バイオエタノールと廃棄物脂肪酸を原料とする脂肪酸エチルエステルの合成
- 11) K.Hiromori, K.Kanuma, N.Shibasaki-Kitakawa, T.Yonemoto: 107th the American Oil Chemists' Society Annual Meeting & Expo. (2016)
Theoretical Optimization of Vitamin E Recovery by Adsorption/Desorption Using Ion-exchange Resin
- 12) 笹山知嶺, 廣森浩輔, 北川尚美: 第5回JACI/GSCシンポジウム (2016)
分子蒸留とクロマト分離なしの新規ビタミンE高純度化技術
- 13) 株和教, 博吉汗斯琴高娃, 加藤牧子, 南一郎, 丹羽忠夫, 北川尚美: 第5回JACI/GSCシンポジウム (2016)
薬剤リサイクルを実現したイオン交換樹脂法による脂肪酸エステル製造装置の開発
- 14) 北川尚美, 鈴江真士, 福島康裕: 第25回日本エネルギー学会大会, 東京 (2016) 含水バイオエタノールの原料利用を目指したイオン交換樹脂法による脂肪酸エステル合成
- 15) T.Sasayama, K.Hiromori, N.Shibasaki-Kitakawa: Tohoku University's Chemistry Summer School, Sendai (2016) Novel low-temperature process to recover pure vitamin E using ion-exchange resins as catalyst and adsorbent
- 16) K.Kabu, S.Borjigin, M.Kato, N.Shibasaki-Kitakawa: Tohoku University's Chemistry Summer School, Sendai (2016). ポスター賞受賞
Continuous Biodiesel Production Using a Merry-goround System Consisting of Several Columns Packed with Ion-exchange Resin
- 17) 彭 劭琳, 陳 怡靜, 北川尚美, 大野肇, 福島康裕: 第48回化学工学会秋季大会, 徳島 (2016) 含水エタノールを用いたイオン交換樹脂触媒によるバイオディーゼル製造に伴う温室効果ガス排出
- 18) 陳 怡靜, 彭 劭琳, 北川尚美, 大野肇, 福島康裕: 第48回化学工学会秋季大会, 徳島 (2016), 化学プロセスの地域展開方式の検討: 固体樹脂触媒を用いた廃食用油からのFAME製造を例として
- 19) 鈴江真士, 福島康裕, 北川尚美: 第48回化学工学会秋季大会, 徳島 (2016)
イオン交換樹脂触媒による脂肪酸のエステル化速度に及ぼすエタノール含水率の影響
- 20) K.Hiromori, T.Sasayama, N.Shibasaki-Kitakawa: The 3rd International Conference on Rice Bran Oil, Tokyo, Japan (2016). ポスター賞受賞
NOVEL SEPARATION TECHNOLOGY FOR RECOVERING PURE VITAMIN E WITHOUT MOLECULAR DISTILLATION
- 21) 株和教, 博吉汗 斯琴高娃, 加藤牧子, 北川尚美: 化学工学会福島大会2016 (2016). 奨励賞受賞
バイオディーゼル製造と触媒再生を同時に行うオンサイト型製造装置の開発
- 22) N.Shibasaki-Kitakawa, M.Suzue, Y.Fukushima: 2016 AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, USA (2016)
Novel Process of Biofuel Production from Acid Oil and Hydrous Bioethanol Using Ion-Exchange Resin; I. Experimental Optimization of Operating Conditions
- 23) K.Hiromori, K.Kanuma, N.Shibasaki-Kitakawa: 2016 AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, USA (2016)
A Model for Vitamin E Recovery from By-Product of Edible Oil Refining By Adsorption/Desorption of Anion-Exchange Resin
- 24) S.Peng, I-C.Chen, H.Ohno, N.Shibasaki-Kitakawa, Y.Fukushima: 2016 AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, USA (2016)
Novel Process of Biofuel Production from Acid Oil and Hydrous Bioethanol Using Ion-exchange Resin; II.

Introducing Life Cycle Perspectives in Optimization of Operating Conditions

- 25) 陳 怡靜, 彭 劭琳, 北川尚美, 大野肇, 福島康裕:第12回日本LCA学会研究発表会 (2017)
LCAに基づく新バイオディーゼル製造プロセスのイノベーション支援モデル
- 26) 細川明佳, 渡邊智也, 廣森浩祐:北川尚美:化学工学会第82年会, 東京 (2017). 学生奨励賞受賞
強塩基性樹脂を用いたビタミンE類回収におけるカラム分割の影響
- 27) 株和教, 福島康裕, 北川尚美:化学工学会第82年会, 東京 (2017)
強塩基性樹脂によるエステル製造プロセスでの含水バイオエタノールの利用
- 28) 福島康裕, 北川尚美:化学工学会第82年会, 東京 (2017)
次世代エネルギー社会検討委員会活動報告～モジュール化した技術でつくる地域密着型バイオディーゼル生産システム～
- 29) K.Hiromori, T.Watanabe, N.Shibasaki-Kitakawa: 108th the American Oil Chemists' Society Annual Meeting & Expo, Orland, FL, USA (2017)
Novel technology to produce high quality ester and high purity vitamin E from deodorizer distillate
- 30) 渡邊智也, 細川明佳, 廣森浩祐, 北川尚美:第6回 JACI/GSC シンポジウム, 東京 (2017)
カラム分割による選択的吸脱着を利用したビタミン E 高純度化プロセス,
- 31) K.Hiromori, N.Shibasaki-Kitakawa: 15th International Conference on Quality in Research (QiR), Bali, Indonesia (2017) **Invited lecture**
Simultaneous production of high quality biodiesel and vitamin E from deodorizer distillate obtained during edible oil refining
- 32) T.Watanabe, S.Hosokawa, K.Hiromori, N.Shibasaki-Kitakawa: Tohoku University's Chemistry Summer School, Sendai (2017)
Effect of column partition on vitamin E recovery using strongly basic resin
- 33) 渡邊智也, 細川明佳, 廣森浩祐, 北川尚美:化学工学会第49回秋季大会, 名古屋 (2017). シミュレーション部会技術賞受賞
競争吸着モデルに基づく天然ビタミンE高純度化プロセスの設計
- 34) N.Shibasaki-Kitakawa: The 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE 2017), Shanghai, China (2017)
Modeling of Biodiesel Production from Hydrous Ethanol and Acid Oil sing Column Reactor Packed with Metal-free Heterogeneous Catalyst
- 35) I-Ching Chen, Naomi Shibasaki-Kitakawa, Hajime Ohno, Yasuhiro Fukushima:EcoDesign 2017, Tainan City, Taiwan (2017)
Implementation of a novel biodiesel production system in local community

(3) 知的財産権

- 1) N.SHIBASAKI-KITAKAWA, K.HIROMORI, K.KANUMA, T.SASAYAMA: Tohoku University;
“A METHOD FOR THE PRODUCTION OF VITAMIN E WITH A HIGH PURITY, VITAMIN E PRODUCED BY SAID METHOD, AND A COMPOSITION COMPRISING SAID VITAMIN E”
Attorney Docket Number:2016-1158A
(2016 年 9 月 7 日出願, 2017 年 11 月 23 日公開, 2018 年 3 月 7 日登録査定)
- 2) 北川尚美, 廣森浩祐, 細川明佳, 渡邊智也:東北大学;

「高純度ビタミンE類の製造方法および当該製造装置」

特願2017-028299 (2017年2月17日出願)

- 3) 北川尚美, 廣森浩祐, 細川明佳, 渡邊智也: 東北大学;

「高純度ビタミンE類の製造方法および当該製造装置」

PCT/JP2018/5526 (2018年2月16日出願)

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 宮城県仙台育英高等学校における「サイエンス・コ・ラボ (理科共同実験講座)」 「最先端技術を用いた植物油からの天然ビタミン E の分離回収 (講義と実験)」 (2015 年 6 月 27 日, 聴講者約 60 名)
- 2) 山形県立山形南高校における大学出張講義「大学発の最新バイオマス有効利用技術」 (2015 年 9 月 16 日, 聴講者約 30 名)
- 3) 鹿児島県立種子島高校における「東大プラチナ社会事業」 「種子島におけるバイオディーゼル製造のための最新技術導入の取り組み」 (2016 年 1 月 29 日, 受講者 40 名)
- 4) 一般公開シンポジウム「自然と共生するスマートエコアイランド種子島シンポジウム」 (主催: 西之表市、2016 年 3 月 6 日, ホテルニュー種子島, 観客約 150 名) にて講演と実験
- 5) 仙台育英学園高校における「サイエンス・コ・ラボ」 (理科共同実験講座) 「大学発の最先端技術を用いたバイオ燃料の合成実験 (講義と実験)」 (2016 年 7 月 2 日, 受講者 53 名)
- 6) 仙台青陵中等教育学校における「理科講座」 「大学発の最先端技術を用いたバイオ燃料の製造技術とその実用化」 (2016 年 7 月 9 日, 受講者 75 名)
- 7) 仙台青陵中等教育学校における「H28 年度理科実験講座」 「大学発の最先端技術を用いたバイオ燃料の合成実験」 (2016 年 8 月 2,3 日, 受講者 33 名)
- 8) 仙台育英学園高校における「サイエンス・コ・ラボ」 (理科共同実験講座) 「大学発の最先端技術を用いたバイオ燃料の合成実験 (講義と実験)」 (2017 年 7 月 2 日, 受講者 25 名)
- 9) 宮城県白石高等学校における「平成 29 年度高大連携に係わる出張講義」 「持続的な未来のための化学を行かした研究の紹介」 (2017 年 7 月 10 日, 受講者 90 名)
- 10) 公開シンポジウム「社会協働と地域社会における社会ヴィジョン創成への挑戦」 (主催: 日本学術会議、2017 年 9 月 5 日, 西之表市民会館, 観客約 265 名) にて講演
- 11) 東京学芸大学附属国際中等教育学校における「キャリアエデュケーション・ワークショップ」 「大学での仕事と研究の紹介」 (2017 年 12 月 15 日, 受講者 30 名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 仙台放送アプリ「東北大コラム」 (2015年7月27~31日、「米ぬかから生まれる再生可能エネルギー?!」)
- 2) 日刊工業新聞 (2015年8月11日、「(凜としていきる・理系女性の挑戦)「バイオディーゼル製造技術」)

(6) その他

- 1) 第17回 グリーン・サステイナブル ケミストリー賞 文部科学大臣賞受賞

8. 引用文献

- 1) N.Shibasaki-Kitakawa K.Hiromori, T.Ihara, K.Nakashima, T.Yonemoto, Production of high quality biodiesel from waste acid oil obtained during edible oil refining using ion-exchange resin catalysts, Fuel, 2015, 139, 11-17

- 2) R.Tesser, L.Casale, D.Verde, M.Di Serio, E.Santacesaria, Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157, 539-550
- 3) E.Palsson, A.Axelsson, P.O.Larsson, Theories of Chromatographic Efficiency Applied to Expanded Beds, *J. Chromatogr., A*, 2001, 912, 235-248
- 4) T.Fukumura T.Toda, Y.Seki, M.Kubo, N.Shibasaki-Kitakawa, T.Yonemoto, Catalytic Synthesis of Glycerol Monoacetate Using a Continuous Expanded Bed Column Reactor Packed with Cation-Exchange Resin, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 2009, 48,1816-1823
- 5) C.R.Wilke P.Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE Journal*, 1955, 1, 264-270
- 6) F.A.P.Voll, Thermodynamic analysis of fatty acid esterification for fatty acid alkyl esters production, *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35, 781-788
- 7) National Astronomical Observatory of Japan; Chronological science tables 2005, p.490, Maruzen, Tokyo, 2004
- 8) 山崎功大, 陽イオン交換樹脂を触媒とする不可逆的エステル化反応に関する速度論的研究, 東北大学修士学位論文(2016)
- 9) 小原聡、福島康裕、杉本明、寺島義文、石田哲也、迫田章義. 砂糖・エタノール複合生産プロセスにおけるサトウキビ品種改良とプロセス変更による温暖化ガス削減効果, 日本 LCA 学会誌 2009, 5, 439-445
- 10) 北川尚美, 大柳友克, 博吉汗斯琴高娃, 中島一紀, 丹羽忠夫, 南一郎, 米本年邦, 遊離脂肪酸含有量の高い植物油を原料利用できるイオン交換樹脂法を用いたパイロットスケールの高品質バイオディーゼル製造装置の開発, 化学工学論文集, 2016, 42, 30-36
- 11) N.Shibasaki-Kitakawa, H.Honda, H.Kuribayashi, T.Toda, T.Fukumura, T.Yonemoto, Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology*, 2007, 98, 416-421
- 12) S.T.Jiang, P.Shao, L.J.Pan, Y.Y.Zhao, Molecular distillation for recovering tocopherol and fatty acid methyl esters from rapeseed oil deodoriser distillate, *Biosyst.Eng.*, 2006, 93, 383-391
- 13) M.Berrios, J.Siles, MA.Martin, A.Martin, A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil, *Fuel*, 2007, **86**, 2383-2388

Ⅲ. 英文 Abstract

Development of novel biofuel production process and design tools for its sustainable implementation

Principal Investigator: Naomi SHIBASAKI-KITAKAWA

Institution: Graduate school of Chemical Engineering, Tohoku University
6-6-07 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN
Tel&Fax: +81-22-795-7256
E-mail: naomi.kitakawa.d3@tohoku.ac.jp

Cooperated by: Yasuhiro FUKUSHIMA, Graduate school of Chemical Engineering, Tohoku University

[Abstract]

Key Words: Bioethanol, Biodiesel, Life cycle assessment, Practicalization

With this study, we propose an ethyl ester fuel production catalyzed by ion exchange resins as a novel user of bioethanol. This method produces a liquid fuel, which can substitute for petroleum-derived diesel fuel, with advantageous characteristics such as high heating value and excellent low-temperature fluidity, while eliminating the need for concentration and dehydration, the procedures that have been regarded as the critical contributors in the selling price of bioethanol. The ion exchange resin catalyzed process is characterized by its catalyzing activity being insusceptible to the water in the reaction system. Exploiting this characteristic, we have confirmed using the waste oils that 1) even with a hydrous bioethanol containing 15% water it was possible to achieve high conversion (>90%), and that 2) of the entire ethanol required in the transesterification route, ca. 70% can be replaced with hydrous ethanol without compensating the conversion. In addition to the experiment conducted with a model hydrous ethanol, we have also demonstrated that actual bioethanol derived from woody biomass (water content: 12wt%) did not affect the activity of the resin catalysts. Based on the data acquired from these experiments, we have successfully determined operation conditions of our pilot scale process to produce ethyl ester fuel using crude sunflower oil using hydrous ethanol containing 5wt% of water. The product fuel satisfied the requirements imposed by the JIS standard and improved the fuel economy by 10% compared to the conventional biodiesel (i.e., methyl ester) fuel. At the same time, we developed a method that is capable of quantifying energy consumption as well as positive and negative contributions of the proposed system producing ethyl ester reflecting the differences in local circumstances, concentration of free fatty acids in the feedstock oil and water content in bioethanol. A life cycle inventory (LCI) model was developed based on the scope designed to consistently compare the cost and carbon emission reductions achieved by various practicalization scenarios. In this inventory model, materials were balanced throughout the process operation whereas energy consumption was calculated based on measured data at a pilot experiment. Using the LCI model with the scope designed, a case study on comparison of 3 different practicalization scenarios (centralized, decentralized, and hybrid) were performed to demonstrate the systematic investigation on technological challenges required as well as various locations and feedstock collection strategies, necessary mechanisms in the society to which the new function enabled by the technology is to be embedded.