廃棄物処理等科学研究費補助金　研究報告書概要版

研究課題名・研究番号=バイオマスの循環型システム活用（CO_2のリサイクル化）における超音波による無水エタノールの精製およびバイオディーゼル燃料の製造に関する研究
（Ｋ１７１０ および Ｋ１８４７）

国庫補助金精算所要額（円） = 76,501,000

研究期間（西暦） = 2005-2006

代表研究者名 = 坂東　博（大阪府立大学）

共同研究者名 = 竹中規訓（大阪府立大学）、興津健二（大阪府立大学）、亀田貴之（金沢大学）、Maricela Toma（大阪府立大学）、辻野喜夫（大阪府環境情報センター）、服部幸和（大阪府環境情報センター）、西川三彦（株式会社マイクロアクア）、守屋力（株式会社マイクロアクア）

研究目的 = 世界経済の持続的な発展を維持するためには、地球温暖化原因物質の CO_2 の放出を削減し、限りある化石燃料の使用から再生可能な代替エネルギーへの実質的転換が不可欠である。そのために、超音波を使った新しい技術を活用して、莫大な未利用バイオマス（日本では木質系、製紙系、農業残渣等の内、未利用分の 3,000 万トン/年が、バイオマス多生育地域である東南アジアでは、パーム椰子残渣、稲わら、もみ殻等 9,000 万トン/年以上が存在する）からエタノールを効率的に生産・無水化し燃料（バイオエタノール燃料、BEF）用に、またこのエタノールをパーム油や廃食油とのエステル交換反応によりバイオディーゼル燃料（BDF）化する技術を確立する。それにより、化石燃料の消費抑制および CO_2 の放出削減（京都議定書による CO_2 7,400 万トン）に寄与することにより、地球温暖化対策に資することを目的とする。最終的には、国内および CDM 活用によるアジア各地域への地域分散型の BEF および BDF 製造事業の展開により、地域における未利用および廃棄バイオマス活用に関する循環システム（CO_2 サイクル）の構築に資することを目指す。

研究方法 = 本研究は、大阪府立大学、大阪府環境情報センター、（株）マイクロアクアで共同研究する。研究は、以下に示す 3 つのサブテーマに分けて実施する。

サブテーマ１：超音波による無水エタノールの精製に関する研究

① 超音波によるセルロース（ヘミセルロース）およびリグニンの高純度分離
水に木材微粉末を分散し、高純度のセルロース（ヘミセルロース）と、リグニンとに分離。特に、従来技術では廃棄物となる形でしか分離できていなかったリグニンの高機能分離技術の効率化を目指す。

② 超音波によるセルロース、ヘミセルロースの加水分解の促進（高速糖化）。

③ 超音波によるアルコールへの発酵の促進

6 炭糖類（ブドウ糖等）の発酵には、微生物（酵母）を活用。

④ 超音波霧化器による無水エタノールの精製

超音波霧化により、③で生成する低濃度のエタノール水溶液から無水エタノールを精製。数回の分離操作で、高純度の無水エタノールを得る。

サブテーマ２：超音波による BDF の製造に関する研究。

① 超音波による液体の混合（20～40kHz）・反応（200kHz）・分離（1.5MHz）作用を組み合わせ、廃食油やパーム油と、バイオマス起源の無水エタノールとから純度が高く、低コストの BDF を安定的に、大量製造する技術を実用化する。

サブテーマ３：BEF および BDF の燃費、品質の向上、自動車排ガス中の汚染物質の削減に関する研究

① BEF および BDF の燃費、品質の向上、自動車排ガス中の汚染物質の性状を分析し、その事前評価を行うとともに、その低減法等について検討する。

② サブテーマ２で製造した BDF を堺市のゴミ収集車に試験的に供給し、実運行パターンの走行試験により、燃費や品質の向上について検討する。

結果と考察 = 最初に、主な研究成果を列挙すると以下の通りである。

１）サブテーマ１では、低周波の超音波照射系により薬品添加なしで木質バイオマスからセルロースおよびリグニンが分離できることを明らかにし、この技術についての基本特許を平成 17 年度において出願した。この技術はパルプやセルロース産業に環境負荷の少ない新技術革新をもたらすことが期待される。しかし、木質バイオマス（木粉）＋水系に対して超音波を照射する薬品無添加の方法では、セルロースとリグニンを完全に分離しきれないことが判明した。一方、木質バイオマスの１／３程度を占めるリグニンの高機能分離を可能ならしめ、リグニンを工業用材料として有効活用することにより全体としてバイオエタノールの製造コストを低下する視点から、三重大学生物資源学部舩岡研究室によって開発された相分離系変換システムに超音波作用を組合わせることにより効率的にセルロースとリグニンの分離を行なうことを目的として研究を開始し、複数の過程において相分離系変換のプロセスを３～５倍程度促進することができることを確認した。また、エタノールの超音波霧化濃縮の課題に関しては、エタノール水溶液の表面張力測定および超音波霧化濃縮特性を調べた。その結果、水溶液界面へのエタノールの疎水性濃縮および超音波による霧発生機構の組合せた概念で超音波霧化によるエタノール濃縮が説明できることが分かった。

２）サブテーマ２では､2005 年度にプッシュ･プル型超音波振動子を使った連続反応装置で９６％以上の高い転換率で日生産量 1000L 程度の BDF 製造能力を得られることを確認した。これら

の結果をベースに、超音波を利用した新しい低コスト BDF 製造技術の実用化に向けた実証試験用小型パイロットプラントの設計を行なった。設計のコンセプトは、当面の堺市との共同実証試験を念頭に廃食油を原料とすることをベースにしている。運転方法：バッチ運転方式、処理量：200L／日、原料：植物性原油、稼働時間：８～９時間／日、超音波反応槽容積：35L、BDF 生成反応 3 時間＋グリセリン分離 20 時間＋前後処理約 9 時間で１工程のバッチ式実証試験用小型パイロットプラントの設計を完了した。

３）サブテーマ３では、超音波による反応促進技術により製造した BDF を使って、ディーゼルエンジン搭載の実車による運転を行い、排ガス中の汚染物質の分析を実施すると共に、排ガス中の粒子状物質（DEP）上に存在する化学物質による変異原性試験を実施し、一般軽油に対する BDF 燃焼排ガスの変異原毒性（発がん性に繋がる指標）における優位性を実証した。特に、エンジン排ガス中の発がん性物質である縮合多環芳香族炭化水素類(PAHs 類)に着目し、より高い発がん性物質である PAHs ニトロ化物の分析を行い、BDF 中の PAHs ニトロ化物の存在量の低下が PAHs 類の低下に比較して小さいことから、それらの生成機構を検討した。その結果を基に、一般の軽油燃焼に比べ BDF 燃焼によるこれら健康影響物質の生成量低減下の機構を明らかにした。

課題別のより詳細な研究結果について、サブテーマごとに以下に記述する。

サブテーマ１：超音波による無水エタノールの精製に関する研究

① 超音波によるセルロース（ヘミセルロース）およびリグニンの高純度分離

バイオマスからエタノールを製造する過程では、植物バイオマスの主成分であるセルロース（ヘミセルロース）を原料とする。そこで、バイオマス中の他成分であるリグニンを分離するために、超音波による高効率のセルロース（ヘミセルロース）および高機能リグニンの分離方法について検討した。三重大学生物資源学部舩岡研究室によって開発された相分離系変換システムは高機能なリグニンの効率的分離を目指す最も優れた技術であり、この技術を活用してリグニンを資源化可能な形で分離しつつ本研究の目的であるセルロース系の効率的分離・加水分解を目指す。そこで、相分離系変換システムにおける単位工程とその内容および超音波作用の効果を検討した（表 1)。表中の step１～５において超音波照射による効率化が期待されることから、順次その効果を確認する実験を実施した（(step５）については三重大においてその効果を既確認済)。得られた結果を図１に示す（リグニンの保護形態であるリグノクレゾールの収率で表現。超音波照射なしの収率を参照データとして、step１および２に対して超音波照射、超音波洗浄器型／周波数 27kHz×100W、しながら時間短縮で工程を終了した試料の収率を比較している)。超音波照射をしたサンプルは、照射しなかったサンプルと実験誤差内で同収率でリグニンの分離ができることが明らかとなった。各工程の短縮率は１／２および１／３となっている。この実験では、実験室で行なう処理プロセス（１段法）に対して効果を確認しているが、工業化プロセスでは薬品（特に step１でリグニンの保護用に使用されるフェノール類）の使用量を極力低減化することが望まれることから、フェノール類の使用量を化学量論的な極限

まで低下させた処理プロセス（２段法）ではこの step１に８時間程度かけることになる。

表 1. 超音波による相分離系変換システムの効率化の検討

単位工程	内容	想定される超音波作用	期待される効果
木粉をクレゾールに 10 分間つける(step1)	リグニンをクレゾールと溶媒和させる	衝撃波による攪拌	時間短縮
72%硫酸を加え 60 分間攪拌(step5)	セルロースの結晶領域を膨潤させ、加水分解し、リグニンと分離	衝撃波による攪拌（三重大にてすでに実施）	時間短縮
遠心分離	有機層、中間層、水層に分離	－	－
クレゾール層をスターラーで激しく攪拌したエーテル内に 1 時間以上かけて滴下(step2)	エーテルで過剰なクレゾールを抽出	衝撃波による攪拌	時間短縮
不溶解物にアセトンを加え、スターラーで攪拌(step3)	アセトンでリグノフェノールを抽出し、炭水化物を除去	衝撃波による攪拌	時間短縮
不溶解物を遠心分離、吸引ろ過で除去	炭水化物を除去	－	－
アセトンを 10mL まで濃縮	リグノフェノールのアセトン溶液の液量を低減	－	－
スターラーで激しく攪拌したエーテル内に滴下(step4)	リグノフェノールを沈殿させる	衝撃波による攪拌	時間短縮
遠心分離	リグノフェノールとエーテルの分離	－	－
エーテルで洗浄	アセトンをエーテルで除去	－	－
乾燥	リグノフェノールのみ得る	－	－

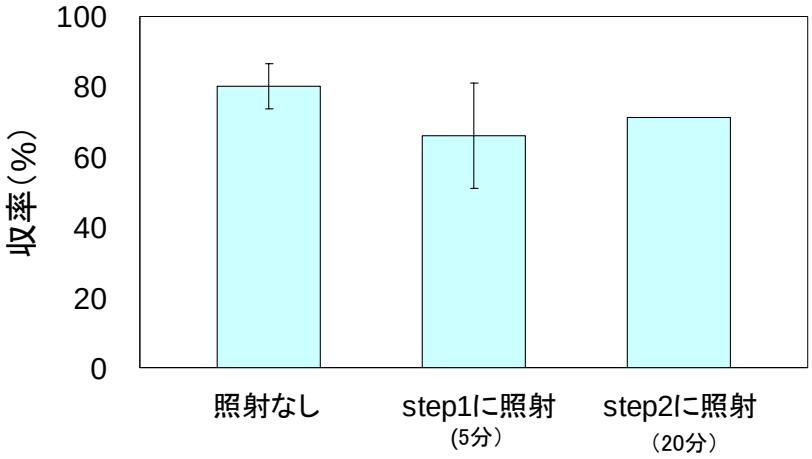


図 1. 時間短縮された超音波照射操作により得られたリグノフェノールの収率

超音波作用によりこの工程が１／２に短縮される効果は大変に大きい。

このように、超音波照射によりセルロースと高機能リグニンの相分離系変換システムが効率的に促進できることが分った。２段法における各 step に対する超音波の効果については、今後の検討課題として残った。

② 超音波霧化器による無水エタノールの精製

超音波霧化は液体を超音波によって微粒子化し、気体中に分散する方法である。エタノール

水溶液においては、超音波霧化によって効率的にエタノールが濃縮するとされているが、そのメカニズムは分かっていない。2007 年度はエタノール水溶液の超音波霧化濃縮特性を調べ、現在考えられている超音波濃縮のメカニズム、即ち水溶液界面へのエタノールの疎水性濃縮および超音波霧化機構モデルの検証を行なった。超音波霧化は図 2 に示すように水界面のミクロな鼓動により起きる。この際水の表面張力を下げるように疎水性基をもったエタノールが集まっていると、超音波により発生した霧中にはエタノールが濃縮されると予想できる。そこで各種濃度のエタノール水溶液の表面張力（@10℃）を測定することにより Gibbs の吸着等温式を使って表面過剰量と呼ばれる表面濃度を推定した。エタノールの単分子層（厚さ約 0.4nm）を仮定して表面過剰量よりバルク水溶液の濃度に対する濃縮率を計算すると図３の結果が得られた。実際に超音波霧化により発生した霧を集めて求めた濃縮率（図４）の結果は、見事にこの傾向を反映した結果を示した。ただし、同一のバルク濃度に対して理論から求められる水界面での濃縮率（図３）に比べ集められた霧中のエタノール濃縮率が約 1／２程度に落ちているのは、霧水液滴界面に集まるエタノール単分子層（厚さ同上）の厚さに比べ霧水液滴の平均粒径（約 3 μm）が大きく、霧化時に一部バルク組成の溶液を取り込むことが原因と考えられる。

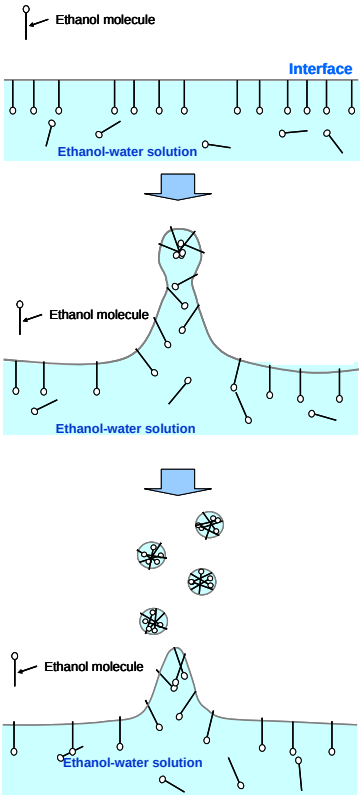


図２　超音波霧化機構

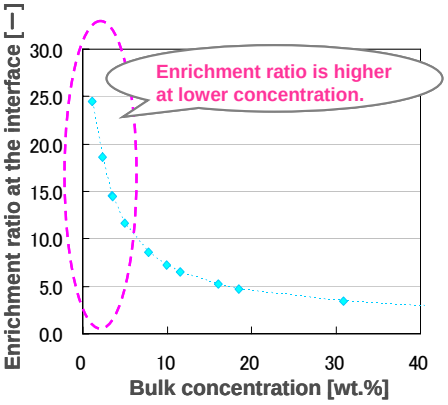


図 3　表面張力より推定したエタノール水溶液の界面でのエタノール濃縮率

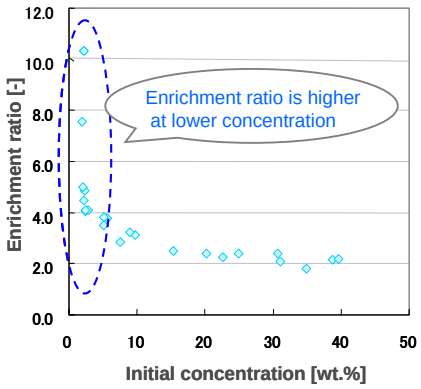


図４　超音波により発生した霧中のエタノール濃縮率

以上の結果より、超音波霧化によるエタノール濃縮のメカニズムが明らかになると共に、濃

縮を効率的に行なうための条件、即ちバルク溶液温度の低下、発生する霧の粒径をできるだけ下げること、が明らかとなった。

サブテーマ２：超音波による BDF の製造に関する研究

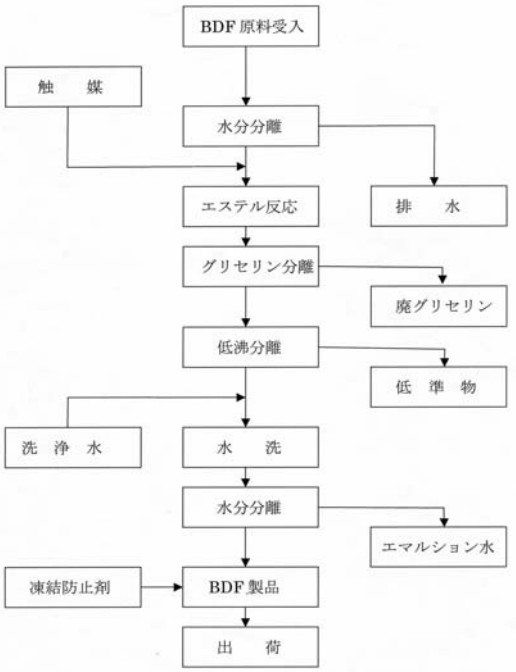
超音波照射型 BDF 連続流通反応装置による最適化実験を行い、そのデータを基に、処理能力 200L／日、反応槽容積 35L、BDF 生成反応 3 時間＋グリセリン分離 20 時間＋前後処理約 9 時間で 1 工程のバッチ式実証試験用小型パイロットプラントの設計を完了した。

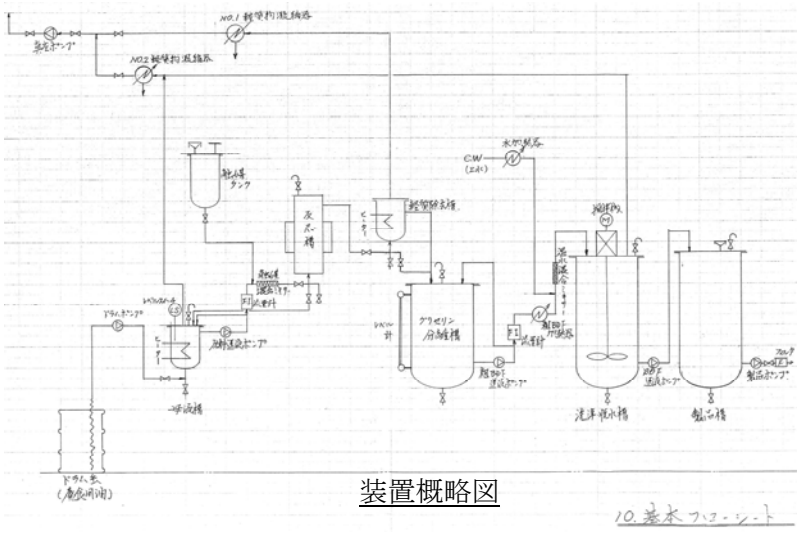
同プラントの設計諸元および概略（フローシート、工程表、装置概略図面）を以下に示す。

BDF 化試験装置設計基準書

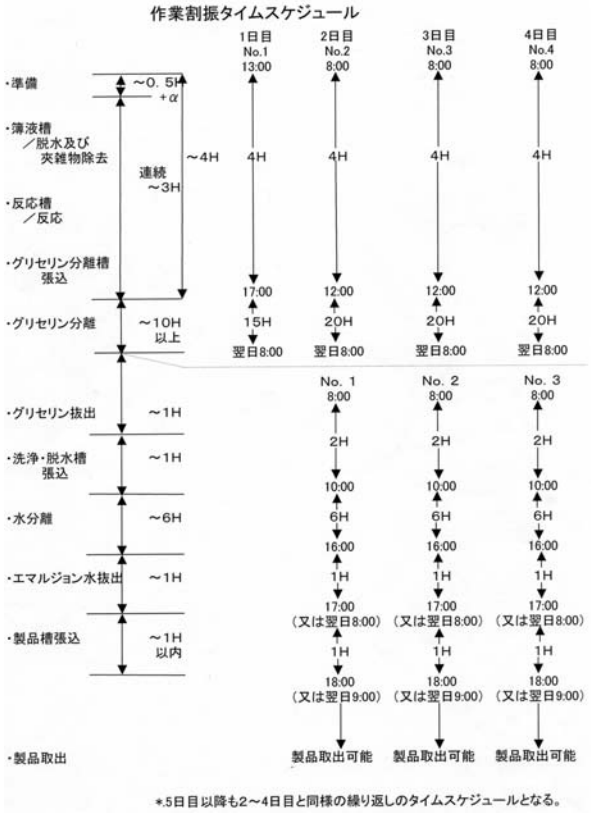
1	装置型式	スキッドマウント方式
2	運転方式	バッチ運転方式
3	処理量	約 200L／日
	原料	植物性原油(2号油等)
5	稼働時間	8～9時間／日
6	反応方法	定在波型超音波方式
7	反応以外の系	指定なし
8	触媒	約8kg／日
9	電気	約5kW／日
10	冷却水	約12m3
11	洗浄水(上水)	約40kg／日
12	蒸気	約20kg／hr
13	適用法規･規格	JIS 及び消防法準拠
14	設置面積	約15m2

ブロックフローシート





装置概略図



実証試験用小型パイロットプラントにおける作業工程表

サブテーマ３：BEF および BDF の燃費、品質の向上、自動車排ガス中の汚染物質の削減に関する研究

①　BDF の燃焼排ガスの化学的特性に関する研究

排気量 3500cc のディーゼルエンジン車輌を使って超音波作用を利用して製造した BDF を燃焼させたときの排気ガスの特性を、軽油 100%(BDF_0 と表記。以下、同様に下付文字は BDF の含有率を示す。)および両燃料の混合燃料の場合と比較した。排ガス中の浮遊粒子状物質(DEP)に含まれることが多い遺伝子損傷を引き起こす（変異原性）化学物質である多環芳香族炭化水素類(PAHs)排出についての BDF に関する過去の研究例はこれまでほとんどなかった。そこで本研究では PAHs およびそのニトロ化物（NPAHs：一般的に PAH よりも更に強い変異原性を示すことで知られる）に着目して比較した。図５に，燃料燃焼時に発生した PAHs の，粒子重量あたりの濃度を示す。PAHs の濃度は燃料中の BDF 混合率を上げるといずれも減少した。BDF_{100} 燃焼排気粒子（以下 EP_{100}）中 PAHs 濃度は，BDF_0 燃焼排気粒子（以下 EP_0)中濃度の 11～25%にまで減少した。粒子中濃度が最も低減された PAHs は BaP であり，低環数の PAHs より高環数の PAHs 濃度の減少がより著しい傾向がみられた。

図６に，BDF 混合率の変化に伴う，排出 NPAHs および 3-NBA の濃度変化を示す。PAHs と同様に NPAHs の濃度も，BDF の混合率の増加とともに減少する傾向が見られたが，その減少率

は物質によって大きく異なっていた。最も粒子中濃度が低減されたのは 1,3-DNP で，EP_{100} 中濃度は EP_0 中濃度の 13%であった。一方，粒子中濃度が最も低減され難かった NPAHs は 7-NBaA で，EP_{100} 中濃度は EP_0 中濃度の 56%となった。燃焼機関内において NPAHs は，前駆物質である PAHs への求電子ニトロ化反応によって生成すると考えられている。ニトロ化試剤のもととなる燃焼排気中の NOx 濃度は BDF 混合率の増加とともに上昇するため，NPAHs の排出は PAHs ほど効率的に抑制されなかったものと推察される。また，ケトン構造を有する 3-NBA も，BDF 混合による排出濃度の抑制はされ難く，EP_{100} 中濃度は EP_0 中濃度の 80%となるにとどまった。

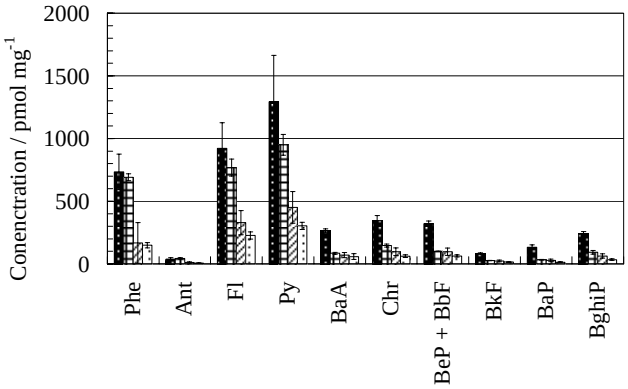


図５　BDF 及び軽油とその混合燃料からの DEP 中の PAHs 存在量比較．各ﾊﾞｰは左から BDF_0, BDF BDF_{25}, BDF_{75}, BDF_{100}

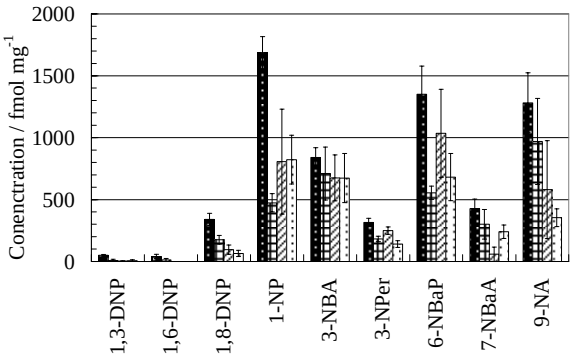


図 6　BDF 及び軽油とその混合燃料からの DEP 中の NPAHs 存在量比較．図 5 に同じ

一般の軽油(BDF_0)と BDF における相違点として，燃料中の芳香族炭化水素含有率が挙げられる。BDF は直鎖のエステル化合物のみで構成されるのに対して，軽油には芳香族炭化水素が含まれている。しかし，BDF にベンゼンを添加することで，燃焼時の排出粒子濃度は増加したものの，実質的な PAHs 排出量は変化しなかった。使用燃料の硫黄含有率が低い場合，PAHs のような可溶性有機成分以外の粒子組成はすすであると考えられている。従って，排出粒子濃度の増加は，すす生成量の増大によってもたらされたものと推測される。すすも PAHs と同様に，環化した炭化水素が成長することによって生成すると考えられている。ベンゼンを出発物質とする反応経路としては，ベンゼンより生じるフェニルラジカルとアセチレンとの付加反応が連続的に起こるものと，ベンゼン環同士が直接縮合を繰り返すものが知られている。燃料中にもともと芳香族炭化水素が含有されていたことで後者の反応が容易に進行し，燃焼時におけるすすの生成が加速されたものと推測される。以上の結果より，本実験における BDF 燃焼による PAHs の生成量は，燃料中の芳香族含有量ではなく酸素含有量に強く依存して変化していたものと考えられた。一方で含酸素燃料である BDF は，強変異原物質である 3-NBA の排出削減に対してはあまり有効でない可能性が示唆された。3-NBA のように酸素を含む強変異原性環状化合物の，BDF 燃焼時における排出傾向については，今後更なる検討を重ねていく必要がある。しかしながら，BDF 燃焼時には排気粒子の変異原活性が大幅に抑制されたことから，BDF を軽油の代替燃料として利用することにより，寄与の大きい変異原物質の排出を抑えることができ，ディーゼル燃料燃焼排気が生体へ及ぼす影響を効果的に低減できるものと期待される。

結論 = 「サブテーマ１：超音波による無水エタノールの精製に関する研究」では、低周波の超音波照射により薬品添加なしで木質バイオマスからセルロースおよびリグニンが分離できることを見出し、この技術についての基本特許を出願できた。さらに、両者の完全分離とリグニンの高機能分離を目指して相分離系変換システムと呼ばれる技術に超音波作用を組合わせ、相分離系変換のプロセスを３～５倍程度促進する目途をつけた。

「サブテーマ２：超音波による BDF の製造に関する研究」では、超音波を利用した新しい低コスト BDF 製造技術の実用化に向けた実証試験用小型パイロットプラント（諸元は、バッチ運転方式、処理量 : 200L／日、原料 : 植物性原油、稼働時間 : ８～９時間／日、超音波反応槽容積 : 35L、BDF 生成反応 3 時間＋グリセリン分離 20 時間＋前後処理約 9 時間で 1 工程）の設計を完了した。

「サブテーマ３：BEF および BDF の燃費、品質の向上、自動車排ガス中の汚染物質の削減に関する研究」では、超音波による反応促進技術により製造した BDF を使って、ディーゼルエンジン搭載の実車による運転を行い、排ガス中の汚染物質の分析を実施すると共に、排ガス中の粒子状物質（DEP）上に存在する化学物質による変異原性試験を実施し、一般軽油に対する BDF 燃焼排ガスの変異原毒性（発がん性に繋がる指標）における優位性を実証した。

英語概要

・研究課題名：

"Studies on the production of extremely-dehydrated ethanol and biodiesel fuel by the assistance of ultrasound technologies for establishing the system of biomass-recycling through utilizing renewable fuels(recyclization of CO_2)"

・研究代表者名及び所属：

Hiroshi Bandow, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University.

共同研究者名及び所属：

Nirinichi Takenaka, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University.

Kenji Okitsu, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University.

Takayuki Kameda, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University.

Maricela Toma, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University.

Tsujino Yoshio, Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture.

Yukikazu Hattori, Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture.

Mitsuhiko Nishikawa, Micro-aqua, Co. Ltd.

Chikara Moriya, Micro-aqua, Co. Ltd.

・要旨：

For establishing the system of biomass-recycling through utilizing renewable fuels, the development of technologies for effectively producing bio-ethanol and biodiesel fuels from various waste biomasses such as agri-wastes and waste vegetable oil is being carried out with the assistance of ultrasound technologies.

For bio-ethanol production, in this study we focus on the separation of cellulose, hemi-cellulose, and lignin from lignocellulose by utilizing the ultrasonic impulsion of water induced in the ultrasound irradiated aqueous media. We also study the concentration and dehydration of ethanol fermented from biomass through the atomization of ethanol aqueous solution by ultrasound.

For biodiesel production, mixing of immiscible mixture of oil and alcohol has been found to be accelerated by ultrasound and thus we use this phenomenon as a highly-effective production technique for transesterification of vegetable oil with alcohols to obtain biodiesel. We succeed in establishing it and complete to design the pilot-plant of biodiesel production for assessing the feasibility of its industrial scale production.

Finally, we assess the advantage of these biofuels comparing with conventional fuels before their commercial use. We especially focus on the carcinogenic potential of diesel-exhaust particles from biodiesel and petro-diesel, and found biodiesel has much less potential of such health effects.(199 words)

・キーワード：

biodiesel, bio-ethanol, waste biomass, ultrasound technologies, renewable fuel