

平成 23 年度環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

廃油脂類を原料とした動脈静脈連携型の次世代バイオ
ディーゼル燃料製造技術の開発と評価
(K2114, K22070, K2305)

平成 24 年 3 月

(研究代表者) (独) 国立環境研究所 倉持 秀敏
(独) 国立環境研究所 大迫 政浩、藤井 実、蛭江 美孝
(独) 産業技術総合研究所 鳥羽 誠、葭村 雄二、望月 剛久
日本大学 辻 智也、保科 貴亮
兵庫県立大学大学院 前田 光治

補助事業名	環境研究総合推進費補助金
	研究事業（平成 21 年度～平成 23 年度）
所 管	環境省
国庫補助金	84,108,700 円
研究課題名	廃油脂類を原料とした動脈静脈連携型の次世代バイオ ディーゼル燃料製造技術の開発と評価
研究期間	平成 21 年 4 月 28 日～平成 24 年 3 月 31 日
研究代表者	倉持 秀敏（(独) 国立環境研究所）
研究分担者	大迫 政浩（(独) 国立環境研究所） 藤井 実（(独) 国立環境研究所） 蛭江 美孝（(独) 国立環境研究所） 鳥羽 誠（(独) 産業技術総合研究所） 葭村 雄二（(独) 産業技術総合研究所） 望月 剛久（(独) 産業技術総合研究所） 辻 智也（日本大学） 保科 貴亮（日本大学） 前田 光治（兵庫県立大学大学院）

目次

1. 研究目的(総括)	p.1
2. 廃油脂類の前処理技術の開発	p.2
2.1 廃油脂類の性状調査	p.2
分担研究者 倉持秀敏 (独) 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター	
2.2 廃油脂類の基礎物性測定	p.15
分担研究者 前田光治 兵庫県立大学大学院工学研究科	
2.3 泥状のトラップグリースに対する前処理技術の開発	p.33
分担研究者 倉持秀敏 (独) 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター	
2.4 油分回収残渣の性状調査とメタン発酵による処理技術の開発	p.49
分担研究者 蛭江美孝 (独) 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター	
3. 水素化脱酸素技術の開発	p.63
分担研究者 鳥羽 誠, 望月剛久 (独) 産業技術総合研究所新燃料自動車技術研究センター	
4. 水素溶解度の測定と相関	p.109
分担研究者 辻 智也, 保科貴亮 日本大学生産工学部	
5. プロセスシミュレーションによる共処理の影響評価	p.153
分担研究者 前田光治 兵庫県立大学大学院工学研究科	
6. 実証へ向けた社会経済システム成立条件の提示	p.163
分担研究者 倉持秀敏, 大迫政浩 (独) 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター 藤井実 (独) 国立環境研究所アジア自然共生研究グループ	
7. 研究発表	p.213

1. 研究目的（総括）

現在、わが国では、廃てんぷら油等の廃食用油から脂肪酸メチルエステル（第一世代バイオディーゼル燃料（BDF））の製造が実用化され、主に地方自治体を中心としたコミュニティベースで利用されている。その生産量は約 0.5 万 kL 程度と見込まれており、京都議定書目標達成計画(2010 年に輸送用バイオ燃料の導入量として原油換算で 50 万 kL)の約 1/100 程度に留まっている。目標達成計画を実現するには、海外のバイオ燃料を購入するか、国内の生産を増やすかどちらかである。また一方で、第一世代 BDF には、自動車燃料としての品質の問題や原料における質的制限という課題もある。これらの課題の解決策として、近年、開発段階から実証段階にある次世代（第二世代）BDF の製造が考えられる。次世代 BDF のメリットは、①原料の質的制限が少ない、②燃料は軽油類似炭化水素であり燃料としての酸化安定性に優れている、③既存の製油所（効率の良い生産技術）の利活用により専用製造プラントの建設が不要となる、④副生物は水や二酸化炭素であるため副生成物処理が容易となるなどが挙げられる。これらの利点を生かすと、未利用であった低品質な廃食用油や廃油脂類までを原料とし、効率よくバイオ燃料の生産が可能になると予想される。

しかしながら、廃食用油から低品質廃油脂類までを原料として次世代 BDF を製造するための研究開発はほとんどなく、さらに、実証するための地域システム的设计に関してほとんど知見がない。

そこで本研究では、大きく 4 つの目的を設定している。まず一つ目として、廃油脂類の性状を調べ、低品質な原料に対しては、相平衡を用いて抽出などの前処理技術を確認する。また、必要であれば水素化脱酸素で用いる触媒を被毒する不純物に対して除去技術を開発する。次に、次世代バイオディーゼルを合成する水素化脱酸素技術の開発では、触媒のスクリーニング、触媒の耐久性や影響因子、さらには、燃料の品質を明らかにする。また、反応系の相平衡を把握し、相平衡と反応特性から反応条件の最適化を検討する。上記の二つの技術開発研究の成果を踏まえて、各種原料ごとに石油精製プラントにおける共処理の可能性について技術的成立条件を明らかにする。最後に、原料の回収可能性や技術データの収集などの調査と開発技術の成果を基に、既存の製油所を拠点として、開発技術が実現可能な地域社会システム条件を提示する。

2. 廃油脂類の前処理技術の開発

2.1 廃油脂類の性状調査

分担研究者 倉持秀敏 (独) 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター

A. 研究目的

次世代 BDF 製造では、第一世代 BDF (脂肪酸メチルエステル) の原料となる一定品質以上の廃食用油 (例えば、酸価 (AV) : $5.0 \text{ mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下, 水分 : 2.0%以下¹) に加えて, その品質を満たさない劣化した廃食用油や廃食用油を固化した廃食用油固化物ならびにトラップグリースなどの未利用な低品質廃油脂類を原料とすることが可能である. 本研究では, 以上の廃油脂類すべてを原料と捉え, これらの廃油脂類を燃料化するには, 前もって性状を把握することが重要であると考えている. 性状把握においては, 燃料成分等の割合を明らかにするだけでなく, 構成成分の一般的な質の情報も重要である. 加えて水素化脱酸素処理用の触媒へ影響を与える無機成分 (触媒影響因子) の含有量, 硫黄 (S) や窒素 (N) 分等の不純物元素の含有量, 悪臭成分も把握すべきである. 廃食用油については, 中村らの論文¹や政策科学研究所の報告書²が一般的な性状を報告しているものの, それ以外の原料については限られた情報しかない. さらに, 無機成分等の含有量についてはどの原料に対しても不明である.

本章では, 次世代 BDF の原料を特徴化することを目的として, 燃料成分の割合さらに質的な情報としての酸価 (AV) やヨウ素価 (IV), アルカリ金属等の触媒影響因子や油脂劣化物質の含有量を明らかにする. また, トラップグリースについては, 品質が多様かつ低いことと, 悪臭が予想されることから, 燃料成分にのみ着目して, その脂肪酸組成と S や N 分等の含有量を調査するとともに, 悪臭成分を同定する. また, 燃料化へ向けた処理の必要性や注意点についても検討する.

B. 研究方法

家庭系および事業系の廃食用油と, 未利用な廃油脂類として廃食用油固化物とトラップグリースを原料とし, 二段階に分けて性状評価を行った. まず, それぞれの原料に対して, 組成 (燃料成分, 水, 固形残渣 (トラップグリースの場合) の割合), 酸価 (AV), ヨウ素価 (IV), アルカリ金属等の触媒影響因子および多量体等の油脂劣化物質の濃度を分析した. ただし, 泥状のトラップグリースに関しては, 燃料成分を抽出して抽出物を分析に供した.

次に, 油状のトラップグリースと泥状のトラップグリースを次節の前処理で得られた油分に対して, 燃料成分の割合, AV と IV, 触媒影響因子および S, N, 塩素 (Cl) の含有量, 悪臭成分を含む VOCs の成分を分析した. トラップグリースは多様な性状を有することが予想され, 加えて前処理後の油分が原料となることから, 新たにサンプル数を増やして, 幅広かつ詳細に評価する. 評価項目に対する分析方法を以下に説明する.

まず, 組成については, 泥状のトラップグリース以外は油もしくはグリースであること

から、燃料成分はほぼ 100%であり、含水率のみを把握した。カールフィッシャー水分計 DL39 (メトラー・ドレド社) にて含水量を測定し、含水率を求めた。泥状のトラップグリースの場合では、トラップグリースの重量に対して 50%の重量のテトラヒドロフラン (THF) を加えて、燃料成分を抽出 (常温にて 1 時間攪拌) した。その後、遠心分離 (10000rpm, 5 分) により燃料成分を含む THF 相を回収し、エバポレータ (90 °C, 60 torr, 1 時間) により、回収した THF 相から THF と水分を除去した。これを複数回繰り返すとともに、最後の抽出では、ヘキサンと THF を等量混合した溶媒で抽出操作を行った。

AV と IV は、それぞれ FFA の濃度と油脂の脂肪酸鎖もしくは FFA 中の不飽和結合の数を表している。両パラメータの測定では、それぞれ基準油脂分析試験法 (日本油化学会編)³2.3.1 と基準油脂分析試験法 (日本油化学会編)³2.3.4.1 に準拠した滴定法を用いた。滴定には、自動滴定装置ティトリーノプラス 848 (メトノーム社) を用いた。

触媒影響因子は、Na, K, Mg, Ca, P とした。廃食用油などの油脂を硝酸と硫酸により灰化酸溶解して、有機物を酸分解した。その後、分解溶液中の Na と K は原子吸光分析装置を用いて分析し、その他のイオンについては、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) にて濃度を分析し、触媒影響因子の含有量を決定した。ただし、トラップグリースについては、品質が様々であることから、追加的にサンプル数を増やして燃料成分の割合、AV と IV、触媒影響因子の分析を行った。

油脂劣化物質として、脂肪酸トリグリセリド (TG) の加水分解から生じるジモノグリセリド (DG) とモノグリセリド (MG), TG が重合した TG の三量体 (Tri-TG) およびその二量体 (Di-TG) を検討した。それらの濃度をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって分析した。分析法とその条件は Mittelbach と Enzelsberger の論文⁴から引用した。

脂肪酸組成の分析については、基準油脂分析試験法 (日本油化学会編)³の 2.4.1.2 に概ね準拠した。三フッ化ホウ素メタノール法により脂肪酸もしくはグリセリド中の脂肪酸鎖をメチルエステル化し、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID) にて定量を行った。メチルエステル化では、試料 0.05g を試験管にとり、0.5mol/L の水酸化ナトリウムメタノール溶液を 4mL 加えて、10 分ヒートブロックで 80°C に加熱した。その後、三フッ化ホウ素メタノール試薬 (三フッ化ホウ素 14% を含むメタノール溶液) を 5mL 加え、冷却器を付けて 2 分間ヒートブロックで加熱沸騰した。その後、ヘキサンを 5mL 加えて 1 分沸騰した、冷却後に塩化ナトリウム飽和水溶液 20mL を加えて、上層のヘキサン相をサンプリングし、無水硫酸ナトリウムを加えてヘキサン相を脱水した。脱水したヘキサン溶液を分析用の検液とした。GC-FID の分析条件は表 2-1-1 に示す。

硫黄 (S) と塩素 (Cl) の含有量分析では、試料をアルゴン・酸素気流下 1100°C で燃焼し、派生ガスを 0.3% 過酸化水素水、もしくは純水に吸収した。吸収液中の Cl および SO_4^{2-} イオンをイオンクロマトグラフ法により測定した。ただし、検出された SO_4^{2-} から S 濃度に換算した。窒素 (N) の定量分析では、酸化分解-化学発光法により測定した。

悪臭を含めた揮発性成分の定性分析では、悪臭が生じるトラップグリースのみを対象

とした。試料各 1g を 20mL 容量のガラス製ヘッドスペースバイアル瓶に秤量し、バイアル瓶を 80°C で 30 分加熱した。加熱後のヘッドスペースガス各 0.5mL をガスクロマトグラフ質量分析 (GCMS) に導入後、試料より得られたピークのライブラリー検索から、加熱発生したガスの定性分析を行った。

表 2-1-1 GC-FID およびヘッドスペース GC/MS の分析条件

GC-FID 分析

分析カラム : DB-WAX : 0.25mm (径) × 30m (長さ) × 0.25μm (膜厚) (Agilent J&W)
注入口温度 : 25°C
注入量 : 1μL
スプリット比 : 1:10
キャリアガス : ヘリウム
ヘッド圧 : 定圧力 53 kPa
オープン温度 50°C → 25°C/min で 200°C → 3°C/min で 230°C → 18 分保持
検出器温度 : 280°C
検出器ガス : 水素 ; 40mL/min, 空気 ; 450mL/min, メーカーアップヘリウム ; 30mL/min

ヘッドスペース GC/MS 分析

ヘッドスペース条件
ガスタイトシリンジ温度 : 90°C
試料加熱温度 : 80°C
バイアル容量 : 20mL
ガス導入量 : 0.5mL
GC/MS 条件
分析カラム : InertCap Pure WAX 0.25mm (径) × 30m (長さ) × 0.25μm (膜厚) (GL Science)
インジェクター温度 : 220°C
トランスファー温度 : 220°C
カラム線速度 : 40cm/sec
スプリット比 : 1:5
オープン温度 : 40°C, 2 分保持 → 10°C/min で 220°C → 10 分保持
イオン化法 : EI
イオン化電圧 : 70eV
検出器電圧 : 1.2 kV
スキャンレンジ : 35~500

サンプルについては、家庭系廃食用油と廃食用油固化物は一般家庭から提供を受けた。事業系の廃食用油は回収・リサイクル業者からグレードごとに提供を受けた。排出源別の事業系の廃食用油の情報はもうすでにあることから^{1,2}、リサイクル品をサンプルとした。排出源から得られる廃食用油だけでなく、リサイクル品としての廃食用油も原料となる可能性もあると考えたためである。トラップグリースは発生源 (店舗) 別に調査した。

C. 結果と考察

1. 各廃油脂類の性状調査

まず、家庭系および事業系の廃食用油について、含水率、AV 値とIV 値ならびに油脂劣化物質の濃度を測定し、その結果を表 2-1-2 に示す。最初の三項目について、既報の文献値^{1,2}と比較すると、本研究で得られた値は文献値と概ね一致していた。ただし、AV 値については、グレード C とラードグレードについては、比較的大きな値、つまり、FFA の濃度が高い結果となった。これらの廃食用油は、第一世代 BDF の製造施設では原料として受け入れられないレベルであった。IV 値については、ラードグレードの値が特に低く、飽和脂肪酸が多く含まれていた。FFA 以外の劣化物質の濃度については、TG の二量体の Di-TG とジグリセリド(DG)の濃度が高く、これらが主な成分であることがわかった。反対に、TG の三量体やモノグリセリドはあまり存在しないことも明らかとなった。家庭系廃食用油、給食センターの廃食用油およびインクグレードの廃食用油はそれらの劣化物質が少なく、他の事業系廃食用油よりも高品質であることが示唆された。また一方、ラードグレードの廃食用油は、Di-TG の濃度は比較的低いが、ジグリセリド濃度が非常に高く、他の廃食用油とは異なる性状を有していた。アルカリなどの触媒影響因子の濃度を表 2-1-3 に示す。そのほとんどが定量限界以下(1-10ppm 以下)であり、触媒影響因子の濃度が低いことがわかった。

廃食用油固化物は、家庭系廃食用油に 3.2wt%の処理剤が含まれていることから、AV 値が 6 以上になると予想される。それ以外は家庭系の廃食用油と同様と考えられ、触媒影響因子以外の性状調査は行っていない。市販の固化剤には触媒影響因子の含有量は記載されていない。それゆえ、触媒影響因子の濃度を調査した。その結果を表 2-1-3 に示す。固化物の触媒影響因子の濃度は廃食用油と同等であり、固化剤には触媒影響因子がほとんど含まれていないことが明らかとなった。

トラップグリースについては、図 2-1-1 のように、その状態としては、油状もしくは泥状であった。油状のグリースは廃食用油と酷似していることから、回収は簡単に行えるものと判断される。しかし、泥状のグリースは、油脂や FFA の燃料成分のほか水分と食品くずが多く含まれた混合物である。泥状のグリースの燃料成分、水、固形残渣の組成については表 2-1-4 に示す。泥状のグリースは、燃料成分の量は 50~78%、水分は 14~46%、固形残渣は 5~21%であった。燃料成分の含有量は油状グリースよりも少ないものの、燃料成分が比較的多く含まれており、泥状のグリースも燃料として有効に利用すべきと考えられる。ただし、水分や固形残渣も多く

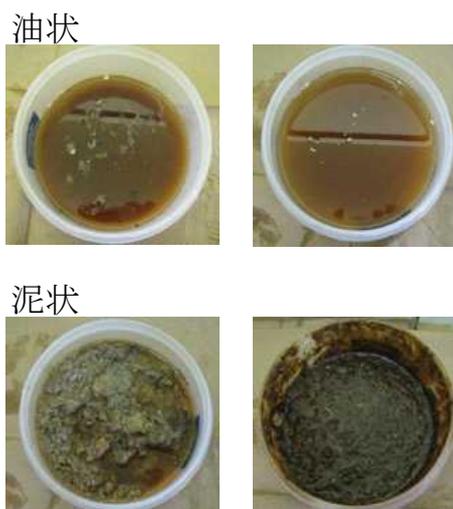


図 2-1-1 トラップグリースのサンプル例(油状と泥状)

含まれているため、いかに簡便にこれらの不要物を除去できるかが重要である。また、固形残渣も堆肥もしくはメタン発酵に供してリサイクルする必要がある。

表 2-1-2 廃食用油に関する性状評価（触媒影響因子以外）

状態	AV 値 / ヨウ素価		含水率 / ppm	Tri-T G / %	Di-TG / %	TG / %	DG / %	MG / %	FFA / %
	mgKOH ·g ⁻¹	/gI ₂ · 100g ⁻¹							
家庭系 油	0.98	115.0	1270	0.0	1.7	94.1	3.2	0.3	0.7
インク用 油	0.89	122.0	846	0.0	0.9	95.7	3.0	0.0	0.5
飼料用 油	2.44	111.0	964	0.4	3.4	90.2	4.7	0.3	1.1
給食センター 油	0.32	128	736	0.0	2.6	96.0	0.4	0.4	0.7
インクグレード 油	2.5	110	791	0.0	3.7	88.8	5.7	0.5	1.4
グレード A 油	3.63	117	2000	0.3	3.2	89.9	4.6	0.3	1.7
グレード B 油	3.9	102	1830	0.4	3.6	88.9	5.6	0.0	1.5
グレード C 油	7.22	99.5	779	0.0	3.1	87.5	6.5	0.0	2.9
ラートグレード	5.73	64.1	505	0.0	2.4	85.9	9.5	0.0	2.2
文献 1	-	0.15~ 11.2	90~126	200~ 4600	-	-	-	-	-
文献 2	-	0.81~ 4.06	49.2~ 124.2	400~ 1100	-	-	-	-	-

表 2-1-3 廃油脂類の触媒影響因子の含有量

廃食用油	Na	K	Mg	Ca	P	トラップ プラグリ ース	Na	K	Mg	Ca	P
	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g		μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g
給食センター	<10	<10	4	<5	<5	O1	<10	<10	<1	<5	<5
インクグレード	<10	<10	5	<5	<5	O2	<10	<10	<1	<5	<5
グレード A	<10	<10	2	<5	6	O3	5.2	<5	<1	4.3	<5
グレード B	<10	<10	3	<5	<5	O5	<5	<5	<1	6.7	<5
グレード C	15	<10	10	7	18	S1	94	106	67	620	210
ラートグレード	15	<10	1	<5	<5	S2	270	57	55	740	260
家庭系	<10	<10	<1	<5	7	S3	63	33	25	390	130
固化物（家 庭系）	<10	<10	<1	<5	8	S4	160	66	30	160	98
						S5	74	25	17	180	64
						S6	21	8.0	4.6	79	18

表 2-1-4 泥状トラップグリースの組成 (燃料成分, 水分, 固形残渣)

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
燃料成分/wt%	60	50	59	50	68	78
水分/wt%	31	29	24	45	14	16
固形残渣 /wt%	9.0	21.0	17.0	5.0	18.0	6.0

表 2-1-5 トラップグリースに関する性状評価(触媒影響因子以外)

状態	AV 値 / mgKOH・g ⁻¹	ヨウ素価 / gI ₂ ・100g ⁻¹	含水率 / ppm	Tri-TG / %	Di-TG / %	TG / %	DG / %	MG / %	FFA / %
O1 油	4.04	119	2400	0.0	2.4	91.2	4.3	0.3	1.8
O2 油	2.36	119	1900	0.0	2.1	94.2	2.8	0.0	1.0
O3 油 (スラリー)	3.66	66.3	2880	0.0	0.3	97.5	0.0	0.5	1.8
O4 油	26.7	106	462	1.0	4.3	79.8	3.6	0.0	11.3
O5 油	14.2	113	453	0.4	3.0	86.7	3.6	0.2	6.1
S1 泥	192	84.6	310000	0.0	0.0	1.5	2.9	0.0	95.6
S2 泥	165	96.0	290000	0.0	0.3	18.5	3.8	0.0	77.5
S3 泥	27.5	67.5	240000	0.0	0.4	84.6	2.1	0.0	12.9
S4 泥	83.9	52.1	460000	0.3	2.0	63.8	2.1	0.0	31.8
S5 泥	194	113.0	140000	0.0	1.1	1.3	5.9	0.0	91.7
S6 泥 (Wax)	12.9	49.6	160000	0.0	0.0	94.8	0.0	0.0	5.2

トラップグリースについての性状調査結果を表 2-1-3 と表 2-1-5 に示す。油状のグリースは、廃食用油に近いレベルであり、見た目だけでなく、分析値からも品質の高さが裏付けられた。泥状のグリースでは、TG の割合が 1.3%~95%まで多様に変化した。さらに、ヨウ素価が低いことから、泥状のトラップグリースは、高融点を持つ飽和脂肪酸もしくはそのトリグリセリドを多く含む固液混合物と推察された。

また、泥状のグリース中の触媒影響因子の濃度は、油状よりも桁違いに多く、特に、Na, Ca および P が多く含まれていた。この影響因子の濃度が燃料成分の回収時に低減される度合いを確認し、触媒への影響を今後検討する必要がある。

2. トラップグリースに対する詳細性状調査

前項のサンプルに新しいサンプルを加えて、泥状のグリースに対して THF によって抽出した燃料成分の重量割合を図 2-1-2 に示す。S10 のサンプルだけが燃料成分の割合が極端に低かったが、前項とほぼ同程度であり、すべてを平均したところ燃料成分の割合は 58%であった。サンプル数を増やしても 6 割が燃料として利用できることが確認できた。

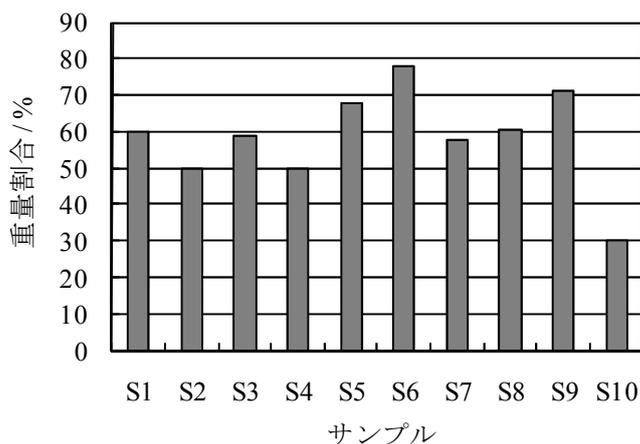


図 2-1-2

さらに、油状のグリースのサンプル数を増やして、油状のグリースおよび泥状のグリースを加温することで得られた燃料成分(以下、泥状のグリース)に対して AV 値および IV 値を測定し、図 2-1-3 と 2-1-4 に示す。油状のサンプルについては、O8 のサンプルの AV 値が高いものの、他のサンプルについては 1.7~20 であり、廃食用油と近いレベルであった。一方、泥状グリースの燃料成分については、AV 値が 13~194 であった。AV 値の 0.5 倍が遊離脂肪酸の濃度として概算できることから、泥状グリースのいくつかのサンプルはほとんど分解していることが示唆された。油状と泥状では桁が違うことから、やはり油状のグリースは高品位であることが明らかとなった。IV 値の比較においても、O3 と S5 を外すと、油状では値が高く、泥状では値が低くなる傾向であった。つまり、油状のグリースは不飽和結合が多く、泥状のサンプルでは飽和成分が多いことが示唆された。

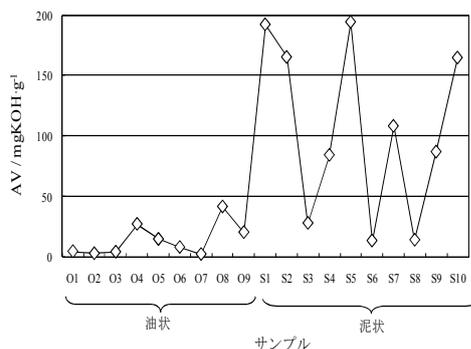


図 2-1-3 トラップグリースの AV 値 (◇)

IV 値だけでは正確な考察ができないことから、脂肪酸組成を分析した。その結果を表 2-1-6、-7 および図 2-1-5 に示す。高融点物質であるパルミチン酸 (C16:0、炭素鎖:二重結合の数) とステアリン酸 (C18:0) 等の飽和脂肪酸の重量割合を比較すると、泥状のグリースでは、飽和成分は概ね 30~50% と高いことがわかり、それらの成分が固化して泥状のグリースを形成している

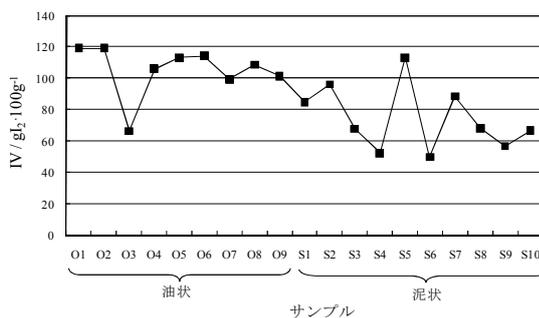


図 2-1-4 トラップグリースの IV 値 (■)

ものと考えられる。一方、油状のサンプルでは、飽和成分が概ね 10~25% であった。また、リノール酸 (C18:2)/オレイン酸 (C18:1) の比を求め、不飽和度の多い脂肪酸の比率も調べた。その結果、その比は油状の場合の方が明らかに高くなり、この点からも凝固点が低くなる性質を有していた。逆に、この比が低い泥状のサンプルでは、凝固点が高くなり、高融点の油脂や脂肪酸がより固化し易いと予想される。今回の分析によって、初めてトラップグリースの脂肪酸組成が明らかになるとともに、泥状や油状になる原因の一部が明らかになったと考えられる。

表 2-1-6 油状のトラップグリース中の脂肪酸組成その 1

FFA	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9
C4:0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C6:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
C8:0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.8
C10:0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.6
C12:0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	4.3
C14:0	0.1	0.2	1.1	0.6	0.8	0.4	0.5	0.7	1.8
C14:1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
C16:0	8.0	8.7	15.1	21.7	12.7	14.2	14.2	15.3	15.2
C16:1	0.2	0.0	0.9	2.9	1.4	1.2	1.2	1.2	2.2
C18:0	3.3	3.5	6.6	4.3	2.7	5.7	7.3	6.5	5.1
C18:1	43.4	43.0	26.6	3.7	29.0	27.7	42.0	29.7	28.8
C18:2	36.1	36.1	41.9	57.3	49.6	43.7	28.5	39.3	36.1
C18:3	6.2	6.3	4.2	6.3	1.2	5.4	4.0	4.8	3.6
C20:0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.3	0.5	0.3	0.2
C20:1	0.9	0.9	0.3	0.8	0.4	0.3	0.6	0.4	0.3
C20:2	0.1	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C20:3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3
C20:4	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C22:0	0.4	0.1	0.2	0.5	0.1	0.0	0.3	0.2	0.2
C22:1	0.3	0.0	0.6	0.1	0.3	0.0	0.0	0.1	0.0
C22:2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C24:0	0.0	0.1	0.3	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
SFA	12.4	13.1	24.0	27.6	16.7	20.7	23.0	23.2	26.8
C18:2/C18:1	0.83	0.84	1.58	15.33	1.71	1.58	0.68	1.32	1.25

網かけは H21 年度のサンプル, SFA : 飽和脂肪酸成分の割合

表 2-1-7 泥状のトラップグリース中の脂肪酸組成その 2

FFA	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
C4:0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C6:0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.3
C8:0	0.0	0.3	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.2
C10:0	0.0	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
C12:0	0.1	0.4	0.1	0.2	0.2	0.0	0.5	0.3	0.2	0.3
C14:0	1.2	1.3	1.4	2.4	1.0	0.3	1.4	2.0	2.1	2.4
C14:1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.4	0.4
C16:0	16.9	13.5	24.5	31.8	14.5	2.7	20.1	23.8	28.7	21.5
C16:1	2.1	0.8	0.3	0.2	0.9	1.0	1.7	3.8	0.2	2.1
C18:0	9.2	5.8	13.8	13.7	6.4	42.7	10.8	11.4	12.8	11.3
C18:1	45.6	45.8	42.8	43.8	25.4	3.7	33.4	43.5	44.5	47.6
C18:2	22.5	24.6	14.6	5.5	44.8	0.2	27.2	12.6	8.4	10.8
C18:3	0.5	3.9	1.0	0.4	4.7	0.2	3.1	1.2	1.1	0.1
C20:0	0.4	0.6	0.3	0.3	0.4	0.7	0.3	0.2	0.3	0.6
C20:1	0.4	1.2	0.1	0.4	0.3	0.1	0.5	0.3	0.5	0.4
C20:2	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.2	0.1
C20:3	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1
C20:4	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
C22:0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.4	0.3	0.2	0.1	0.4	0.1
C22:1	0.2	0.4	0.0	0.2	0.4	0.0	0.1	0.0	0.0	0.9
C22:2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C24:0	0.4	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.4
SFA	28.2	21.8	40.3	48.6	23.1	46.6	33.4	37.7	44.5	36.7
C18:2/C18:1	0.49	0.54	0.34	0.13	1.76	0.04	0.81	0.29	0.19	0.23

SFA：飽和脂肪酸成分の割合

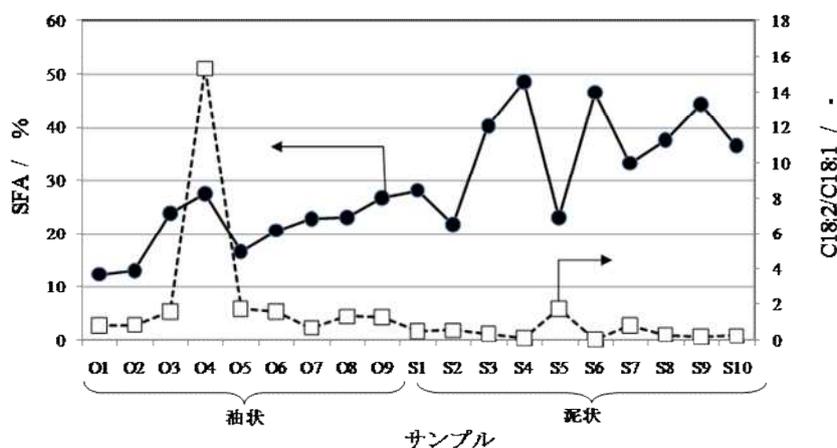


図 2-1-5 トラップグリースの脂肪酸組成における SFA（飽和脂肪酸）の割合と C18:2/C18:1

次に、触媒影響因子の含有量を表 2-1-8 に示す。前項と同様に、油状のグリースの含有レベルは低く、廃食用油と同等で高品質であることが確認された。ただし、Ca の含有量について 10ppm を大きく超えるサンプルが一つあり、廃食用油よりもかなり高いレベルになることから、リサイクルにおいて注意すべき点である。一方、泥状のサンプルでは、油状のサンプルよりも含有量レベルは高いものの、表 2-1-3 に示すようなグリースそのものに含まれるレベルよりもかなり

低下しており、油分にすることにより、影響因子のレベルが大幅に低減できることが示唆された。しかしながら、第一世代 BDF を軽油へ混合するための JIS 規格 K2390 では、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の規制値が 5ppm であることから、今回の泥状のグリースに対して影響因子の高度な除去は必須である。

表 2-1-8 トラップグリース中の触媒影響因子の含有量

廃食用油	状態	Na	K	Mg	Ca	P
		μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g
O1	油	<10	<10	<1	<5	<5
O2	油	<10	<10	<1	<5	<5
O3	油	5.2	<5	<1	4.3	<5
O4	油	<5	<5	<1	<5	<5
O5	油	<5	<5	<1	6.7	<5
O6	油	<5	<5	<1	7.0	6.4
O7	油	<5	<5	<1	19	<5
O8	油	<5	<5	<1	<5	<5
O9	油	<5	<5	<1	<5	<5
S1	泥	29	29	9.1	170	23
S2	泥	260	46	36	410	67
S3	泥	27	12	5.3	93	26
S4	泥	31	11	2.2	14	9.4
S5	泥	23	7.2	2	40	8.1
S6	泥	6.8	<5	0.59	12	<5
S7	泥	<5	<5	<1	<5	<5
S8	泥	<5	<5	<1	72	<5
S9	泥	6.3	16	<1	6.3	5.5
S10	泥	<5	<5	<1	<5	<5

さらに、グリース中の硫黄分(S)、塩素分(Cl)、窒素分(N)の含有量を測定した結果を表 2-1-9 に示す。油状のサンプルの含有レベルは数十 ppm オーダーであった。一方、泥状のサンプルは数十～数百 ppm であり、油状よりも高い結果となった。触媒影響因子の含有量と同じように、上記の不純物由来の 3 元素に関してもやはり油状のグリースの方が品質が高いことがわかった。油状のサンプルは AV が低く、分解があまり進んでいないことから、劣化が進まない方が触媒影響因子と上記の三元素の汚染についても高品質であることが示唆された。

中村らの廃食用油の結果(SとClのみ)¹と比較すると、油状のグリースでも S と Cl 含有量が多く、特に、S の含有量は一桁高いと予想される。その原因としては、グリースは常に厨房排水に接触していることから、スルホン基を有する界面活性剤等が混入したのではないかと考えられる。また、他の化石燃料との比較も行った。グリース中の S と N 分の含有レベルは、減圧軽油や重油よりも低いが、逆に Cl 分のレベルが高いことが明らかとなった。ただし、河西らの結果⁵より、次世代 BDF の燃料変換プロセスとなる水素化脱酸素反応においては、この程度の

Cl 含有量でも Clを十分除去できていることから、これらの元素の汚染については大きな障害にならないと予想される。

表 2-1-8 泥状グリースの燃料成分の S, Cl, N 分の含有量と AV 値

サンプル ID	状態	S / ppm	Cl / ppm	N / ppm	AV 値 / mg·g-1
O1	油	8.2	32	39	4.04
O2	油	31	34	66	2.36
O3	油	22	55	21	3.66
O4	油	29	28	64	26.7
O5	油	39	16	47	14.2
O6	油	12	6	27	7.52
O7	油	25	10	32	1.71
O8	油	32	32	61	41.1
O9	油	52	16	41	19.9
S1	泥	190	65	270	192
S2	泥	76	45	160	165
S3	泥	21	8	86	27.5
S4	泥	37	55	150	83.9
S5	泥	84	91	180	194
S7	泥	29	8	48	108
S8	泥	170	160	62	86.6
S9	泥	51	27	150	13.5
S10	泥	360	130	98	164
廃食用油		<5 [‡]	9-11 [‡]	-	3.34-4.07 [‡]
減圧軽油	-	19800 ⁺	<1 ⁺	422 ⁺	-
A 重油	-	5000 or 2000 [‡]	na	500~1000 [*]	-

‡: 中村ら¹, +: 河西ら⁶, †: 重油 JIS 規格, *: 空気調和・衛生工学会⁶

最後に、泥状のグリースから抽出した燃料成分や品質の高い油状のグリースでも不快な臭いを有していることから、ヘッドスペース法で油分中の VOCs を測定し、定性的に揮発成分を特定した。ある地域の規制基準⁷と比較すると、悪臭として規制値されている比較的短鎖のアルデヒドや脂肪酸ならびにトルエンが同定され、特に、脂肪酸やアルデヒドが悪臭の原因になっていると予想される。また、数サンプルにはクロロホルムなどの有機塩素化物も検出された。これらは殺菌を目的とした塩素系の消毒剤から二次的に生成したものと推察される。これらの結果を踏まえて、実証する場合には、悪臭対策を検討すべきであろう。

D. 結論

家庭系および事業系の廃食用油、廃食用油固化物およびトラップグリースに対して原料組成、酸価(AV)、ヨウ素価(IV)、触媒影響因子および油脂劣化物質の濃度を調べた。廃食用油の含水率、AV 値および IV 値は、既報のデータと概ね同等の結果が得られた。AV 値に加えて油脂劣化物質(ジグリセリドと二量体グリセリド)の濃度割合から、家庭系廃食用油、給食センターの廃食用油およびインクグレードの廃食用油は劣化の進行が少なく、他の事業系廃食用油よりも高品質であることがわかった。また、ラードグレードの廃食用油は、飽和脂肪酸とジグリセリドが多く、他の廃食用油とは異なる性状を有していた。一方、アルカリなどの触媒影響因子の濃度については、そのほとんどが定量限界以下(1-10ppm 以下)であり、触媒影響因子の濃度が低いことが明らかとなった。

トラップグリースは油状もしくは泥状で存在していた。見た目の形態の違いにより、性状が大きく異なり、油状のグリースは油そのものであったが、泥状のグリースは水や固形残渣が 20~50%を占めていた。つまり、泥状のグリースは 50~80%は燃料成分であった。AV 値、IV 値、含水率について分析すると、液状のグリースは廃食用油の値に近く、品質が比較的高いものと考えられる。しかし、泥状のグリースの含水率や AV 値は油状の値と比較すると桁違いに高いことが明らかとなった。また、ヨウ素価については、泥状のグリースの値が全体的に低い傾向にあった。さらに、泥状のグリースの触媒影響因子の濃度は、油状のグリースよりも桁違いに高く、特に、触媒影響因子としては、Na、Ca および P が多く含まれていた。

トラップグリースの実サンプル数を増やし、原料となる油分の含有量、油分に対して AV、IV、触媒影響因子等の不純物成分の含有量を測定した。油状のサンプルは脂肪酸への分解率が低く、不飽和成分が比較的多い結果となり、一方、泥状のサンプルは分解が進み、脂肪酸濃度が高く、不飽和成分が少ないことが示唆された。さらに、脂肪酸組成に関する分析結果より、泥状のサンプルは高融点物質である飽和脂肪酸の含有量が高いことが明らかになり、それらの成分が固化して泥状のグリースを形成しているものと推察された。また、触媒影響因子の含有量についても、油状のグリースは含有レベルが低く、廃食用油と同等で高品質であることが確認された。泥状のグリースの影響因子の含有レベルは高いものの、グリースそのものよりは大幅に低下することから、油分を回収することで、影響因子の大幅な分離除去の可能性が示唆された。

油分中の硫黄分(S)、塩素分(Cl)、窒素分(N)の含有量を測定したところ、油状のサンプルの含有レベルは低く、これらの元素に関しても品質が高いことがわかった。また、グリースの S と N 分のレベルは、減圧軽油や重油よりも低い、逆に Cl のレベルが高いことが明らかとなった。

ヘッドスペース法で油分中の揮発性成分を分析し、定性的に物質を特定した結果、比較的低鎖のアルデヒドや脂肪酸が同定された。それらが悪臭の原因ではないかと考えられる。

本節で得られた性状結果、特にトラップグリースに関するデータは、今までにほとんどデー

タがなく、本研究によって初めて明らかになった貴重な性状データである。

E. 参考文献

1. 中村一夫, 池上詢 2006. 廃棄物学会誌, 京都市における廃食用油の排出実態とバイオディーゼル燃料の性状について, **17**, 193-203
2. (財) 政策科学研究所, 地方自治体におけるバイオディーゼル燃料の規格化と利用に関する調査, 2006
3. 日本油化学会編, 基準油脂分析試験法 2003 年度版 2003
4. Mittelbach M, Enzelsberger H, 1996. Transesterification of Heated Rapeseed Oil for Extending Diesel Fuel, *JAACS*, **76**, 545-550
5. 河西崇智, 白鳥伸之, 石油精製設備を用いた廃プラスチックのフィードストックリサイクル. プラスチックリサイクル化学研究会, 2007
6. 空気調和・衛生工学会, <http://www.shasej.org/gakkaishi/0007/0007-koza-04.html> (Accessed 2011 Feb 15)
7. <http://www.city.yokohama.jp/me/reiki/honbun/g2020748001.html> (Accessed 2011 March 25)

2-2. 廃油脂類の基礎物性測定

分担研究者 前田光治 兵庫県立大学大学院工学研究科

A. 研究目的

第二世代 BDF の利点として、未利用な廃油脂類を原料とすることが可能である。しかしながら、廃食用油固化物やトラップグリース等の未利用な廃油脂類は常温で固体もしくは泥状である。これらを前処理もしくは水素化脱酸素処理（次世代 BDF 化）する際には、固体の存在が操作の大きな障害となる。例えば、それらをリアクターへ送液する場合には、液化操作が必要になる。液化にはそれらの固液平衡（SLE）の入手が不可欠である。また、SLE は泥状のトラップグリース中の固形化した油分を液体として回収することを検討するためにも大変重要である。本研究では、液化に必要な廃油脂類、つまり、固化物（植物油と固化剤の混合物）および泥状のトラップグリース（高融点油脂または脂肪酸を含む油脂混合物）に対して、純粋系のトリグリセリドと遊離脂肪酸の 2 成分系混合物のモデル系を構築し、それらの SLE 関係を測定するとともに、単純共晶系と固溶体系の簡単な熱力学関数でモデル化を試みる。さらに、グリースから油分のみを回収する前処理においては、水が共存するため、廃油脂類の融解特性における水分の影響を実験的かつ理論的に検討する。また一方、実際のプロセスの設計等には、固形化した油分の液化に係る熱量も把握しておく必要があるため、グリースモデルの融解の熱量を計測しつつ、実際のグリースの液化温度および熱量を明らかにする。廃油脂類の SLE や液化に必要な熱量などの物性に加えて、粘度特性も前処理において重要な物性である。廃油脂類を次世代 BDF 化するには、高压反応系が必要になるため、原料である廃油脂類をポンプでリアクターへ送液することを検討するにはそれらの粘度の圧力依存性が不可欠である。そこで、本節では、廃油脂類の粘度を測定する技術を開発し、廃油脂類の固体脂肪酸成分組成と粘度の関係、粘度の圧力依存性、さらに凝固圧力を明らかにする。

B. 研究の方法

1. 廃油脂類の融解特性

泥状のトラップグリースと廃食用油固化物は常温で固体もしくは固液混合物であることから、それらを水素化脱酸素処理するための液化条件の把握が不可欠であり、その把握には、それらの固液平衡（SLE）が必要である。バイオディーゼル関連物質としては、日清オイリオ社製の「サラダ油」とジョンソン社製の「固めるテンブル」を使って廃食用油固化物をモデル物質とし、泥状のトラップグリースは表 2-2-1 のトリグリセリドと遊離脂肪酸の混合物をモデル物質とした。

表 2-2-1 バイオディーゼル関連物質

トリグリセリド		分子式	融点[K]	分子量[g/mol]	融解熱[J/mol]
Triolein	(Aldrich Co.)	C57H104O6	268.15	885.43	10000
Trilinolein	(Aldrich Co.)	C57H98O6	256.00	879.38	15000
Tripalmitin	(Aldrich Co.)	C51H98O6	340.16	807.32	324000
遊離脂肪酸		分子式	融点[K]	分子量[g/mol]	融解熱[J/mol]
Oleic acid	(Aldrich Co.)	C18H34O2	286.65	282.46	-
Linoleic acid	(Aldrich Co.)	C18H32O2	268.15	280.45	-
Palmitic acid	(Aldrich Co.)	C16H32O2	337.15	256.48	54000

常温では廃食用油固化物も泥状のトラップグリースも流動性が非常に少なくゼリー状になっているため攪拌が難しく、完全に融解する温度を測定することが難しい。そこで、外部から状態観察できる攪拌機の付いた 200cc のガラス容器に試料を仕込み、昇温過程における温度の不連続点から融点を決定した。また、廃食用油固化物の試料に対しては、UV 分光器(UV-2400PC, Shimadzu Co.)の昇温過程においての透過率が変化しなくなる温度を融点とした。一方、トラップグリースの試料に対しては、DSC 熱分析 (DSC6200, SII Co.)によって、融解特性を測定した。なお、いずれの昇温速度もほぼ 1°C/min に調節した。

モデル系および実グリースの油分の熱量の測定では、同様に DSC 熱分析 (DSC6200, SII Co.)を用いた。代表的なパルミチン酸+トリオレイン系の DSC 曲線を図 2-2-1 に示す。この図から低温側のシャープな第 1 ピーク(H1)と高温側のブロードな第 2 ピーク(H2)が観測されている。それぞれは常温液体成分（トリオレイン）と常温固体成分（パルミチン酸）に関するピークと考え、いずれのピークも混合物の常温固体成分の組成と比例関係であることがわかる。実際の廃油脂類に対しては、常温以上の第 2 ピークの熱量（部分融解熱）が必要になる。

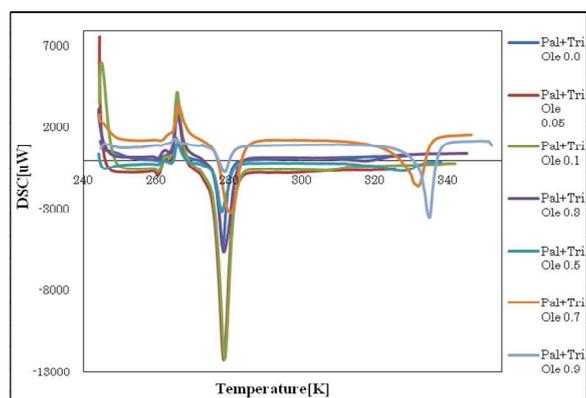


図 2-2-1 トリオレイン+パルミチン酸系の DSC 曲線例

2. 廃油脂類の粘度測定

高温、高圧下における溶液粘度の測定は非常に困難である。その理由として、一般の粘度計では粘度を測定する流体中で円筒を回転させる、または球を落下させるといった、流体中で物体を運動させる必要がある。特に高圧力下での粘度測定には、流体中に運動する物体を挿入せず、非接触で粘度を測定する方法の構築が期待されている。よって、エンジンオイルなど高圧力下で使用される機会の多い燃料などの評価に有用である。

本研究では、溶液に分散させた標準粒子の動的散乱光（Dynamics Light Scattering）法（以下、DLS 法）の自己相関関数を測定し、そこから溶液の粘度を算出する方法を試みた。簡単な DLS 法の測定原理は、ナノ粒子が分散した溶液に He-Ne レーザーをあて、溶液中のブ

ブラウン運動をしているナノ粒子に反射した散乱光子の数の時間的変化でとらえるものである。つまり、ある1つの光子が検知された時刻を $\theta=0$ とし、 $\theta=\tau$ 秒後の時刻に後続の光子を検知する確率（光子数の自己相関）を τ の関数として測定する。これは微小時間の関数として表現できる。

本研究では、特殊な高圧力装置で光学測定できる溶液のセルを開発し、オンサイト測定できる DLS 装置を開発し、市販製品では測定が不可能な場合の溶液でも測定できるようにした。

2.1. DLS で測定される自己相関関数と粒径分布

ナノ粒子の自己相関関数は一般に次のような関数で近似できる。そして、 Γ から粒径を求め、その頻度分布 P が求められる。

$$g^{(1)}(\tau) = \int_{\Gamma_{\max}}^{\Gamma_{\max}} P(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma \quad (1)$$

ここで、減衰率 Γ (relaxation rate) は並進拡散係数 D を用いると、次式で与えられる。

$$\Gamma = q^2 D \quad (2)$$

ただし、

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3)$$

n は屈折率、 λ はレーザーの波長、 θ は散乱角度である。

さらにニュートン流体の場合、次の Stokes-Einstein の関係より、粒径と関連づけられる。

$$D = \frac{kT}{3\pi\mu d_p} \quad (4)$$

ここで d_p は粒子の直径、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度 μ は粘度である。

2.2. 標準粒子

ユニ MAX (有限会社ユニレック) を石油系燃料中でブラウン運動するナノ粒子として使用した。この粒子は、BDF などの PSL 粒子が分散しない流体でも均一に分散するものと考えられる。粒度分布を図 2-2-2 に示す。この粒径分布から平均代表粒径を 40nm とした。

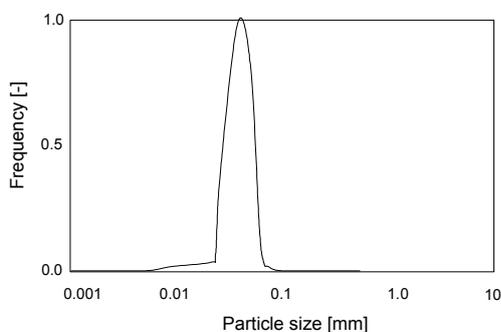


図 2-2-2 ユニ MAX の油脂中の粒径分布

2.3. 高圧下における屈折率の測定

本研究で使用した屈折率測定装置の概略を図 2-2-3 に示す。まず、1 のレーザー照射装置から照射された He-Ne レーザーが 2 の反射板を通り垂直に進む。3 の反射板にてレーザーが 2 本に分かれ水平に進む。そして 4 の測定セルにレーザー光が進入する。1 本のレーザーはそのまま測定セル内部を通過し、もう一方は測定セル内部に入れてあるガラスを通過する。2 本のレーザーを 5, 6 のレンズで交差させ、7 のカメラで画像として捉え、8 のコンピューターに記録される。また今回使用した He-Ne LASER は出力が 15mW で、波長が 632.8nm である。

記録した干渉縞を画像として記録し、常圧から高圧での縞の変化から屈折率の変化を測定する。

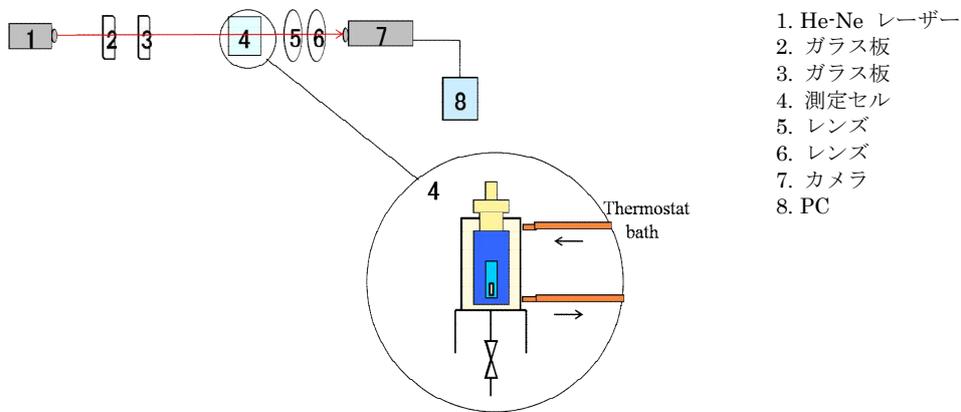


図 2-2-3 屈折率測定装置の概略図

2.4. 高圧下の廃食用油粘度測定

本研究で使用した高圧用の粘度測定装置の概略図を図 2-2-4 に示す。

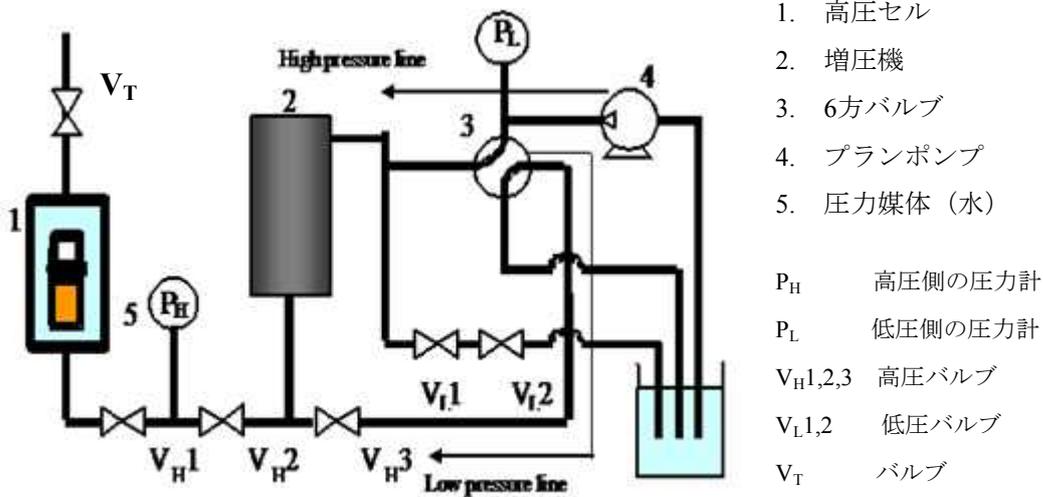


図 2-2-4 高圧溶液用の粘度測定装置の概略図

1は高压セルで、ここに試料を投入したガラスセルを投入して四方に設置されたサファイアガラス窓より He-Ne レーザーを入射させ、90°の角度に散乱した光を観測した。また、外装部には温度コントロールの為に液体を流せる仕様となっている。2は増圧機で、3は低压ラインと高压ラインを切り替える六方バルブである。1の高压セル内を4000[bar]まで昇圧することができる。4は5の圧力媒体である水を送るためのポンプとなっている。ポンプの速度は、2.6[bar/min]から260[bar/min]まで変える事が可能であるが、ポンプの速度が速いとガラスセルが割れてしまうため、80[bar/min]を上限とする。P_Hは高压側の、P_Lは低压側の圧力計である。V_{HX}およびV_{LX}はそれぞれ高压側と低压側のバルブで、V_Tは高压セル上端部のバルブである。ここで、V_{LX}が二連バルブとなっているのは安全のためと減圧速度をコントロールのためである。

トラップグリースモデルとしてトリオレインにパルミチン酸を加えた混合物を使用した。パルミチン酸を5wt%、10wt%、15wt%の割合で混合し、ユニMAX粒子を少量添加し測定を行った。測定セルを高压装置内に入れレーザーを照射する。各セル内の温度を一定に保ち、1barから1000barまで昇圧し100bar毎に各圧力の90°の角度に散乱した光を観測し自己相関関数を計測した。この操作を5wt%、10wt%、15wt%の各濃度で、温度を50°Cで一定に保ち測定した。また5wt%の濃度のみ40°Cでの測定を行った。

C. 結果と考察

1. 廃食用油固化物の融解特性

まず、廃食用油固化物では、昇温時の不連続温度による凝固点（液相線）測定とUV透過法による凝固点測定を行い、その実験データを表2-2-2示す。さらに、固化剤のモル分率と凝固点の関係を図2-2-5に示す。固化剤は多少の不純物が含まれているものの、主要成分である12-ヒドロキシステアリン酸で固化剤のモル分率を決定した。図より、2つの凝固点測定法による違いは小さいことが分かった。本研究結果により初めて凝固点と固化剤の濃度依存性を明らかにできたが、固化剤のモル分率が約0.09、つまり、実際に添加する濃度でも凝固点が60°C程度と非常に高くなった。また、凝固点を下げるために食用油で3倍希釈しても常温まで凝固点が降下せず、固化物の液化および液状態の維持には必ず加温することが必要不可欠であることもわかった。

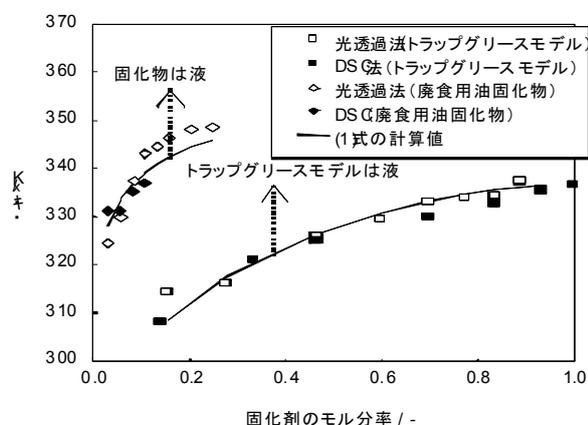


図 2-2-5 廃食用油固化物とグリーストラップモデル（パルミチン酸+トリオレイン系）の固液平衡（液相線）と(1)式の計算結果

表 2-2-2 食用油固化物の融解特性の実験データ

昇温測定		UV 透過測定		
固化剤モル分率[-]	凝固温度[K]	固化剤モル分率[-]	凝固温度[K]	
0.029	324.5	0.029		321.1
0.057	329.7	0.056		331.2
0.084	337.3	0.081		335.4
0.109	342.9	0.105		337.1
0.134	344.6			
0.158	346.3			
0.204	348.2			
0.247	348.6			

2. トラップグリースモデルの融解特性

2.1. 融解特性の測定

次に、高凝固点を持つトリグリセリドや脂肪酸からなるトラップグリースモデルを調整し、DSCなどでそれらの融解特性を測定した。図 2-2-6 は、典型的な DSC 曲線を示したものである。(a)の2つの吸熱ピークを示すような DSC 曲線では、固液平衡関係は単純共晶系である。(b)の1つの吸熱ピークを示すような DSC 曲線では、固液平衡関係は固溶体系である。常温固体成分がパルミチン酸である場合、常温液体成分がトリグリセリドの場合に(b)の固溶体系のような DSC 曲線を示し、その他の2成分系では、ほぼ(a)の単純共晶系のような DSC 曲線を示した。いずれも、低温側の吸熱ピークのオンセットポイントの温度を融解温度とし、高温の吸熱ピークの頂点温度を凝固点とした。

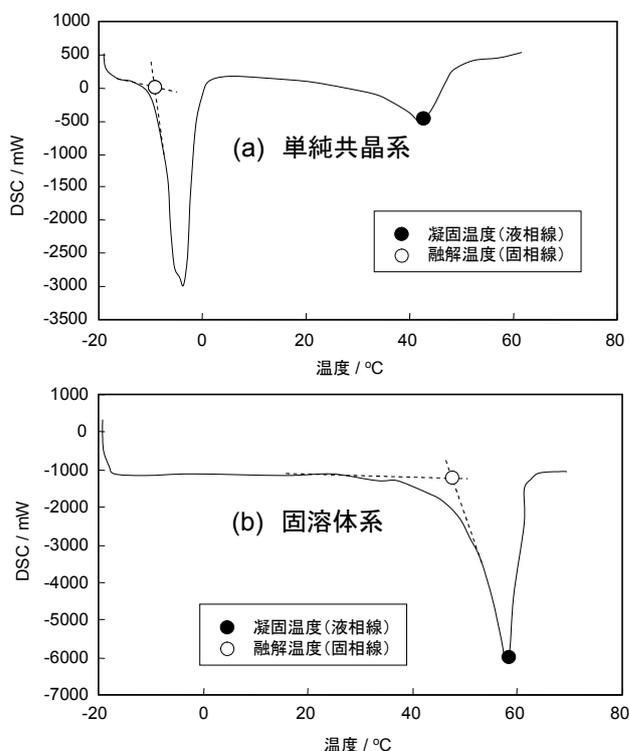


図 2-2-6 典型的な DSC 曲線

トラップグリースモデルの構成成分は、常温固体成分としてパルミチン酸とトリパルミチン、常温液体成分としてオレイン酸、リノール酸、トリオレイン、トリリノレインである。そして、トラップグリースモデル混合物は、前述の常温固体成分と常温液体成分の2成分系の混合物とした。測定した8種類の2成分系の固液平衡関係の実験データを表 2-2-3 と図 2-2-7 および 8 にまとめた。

表 2-2-3 食用油と固化物の融解特性の DSC 実験データ

パルミチン酸+オレイン酸系 パルミチン酸モル分率[-]	凝固温度[K]	融解温度[K]
0.108	298.0	283.1
0.301	315.3	283.7
0.519	324.5	283.7
0.725	331.0	283.4
0.894	334.8	283.2
パルミチン酸+トリオレイン系 パルミチン酸モル分率[-]	凝固温度[K]	融解温度[K]
0.141	308.2	
0.335	321.1	
0.463	325.2	
0.697	330.0	
0.838	332.9	
0.932	335.5	
1.000	336.7	
パルミチン酸+リノール酸系 パルミチン酸モル分率[-]	凝固温度[K]	融解温度[K]
0.095	300.7	264.8
0.305	315.6	264.6
0.497	325.3	264.5
0.687	332.4	264.7
0.901	335.0	263.9
パルミチン酸+トリリノレイン系 パルミチン酸モル分率[-]	凝固温度[K]	融解温度[K]
0.105	307.3	300.7
0.291	317.3	305.0
0.500	326.5	315.1
0.702	331.2	321.7
0.900	334.7	333.1
トリパルミチン+オレイン酸系 トリパルミチンモル分率[-]	凝固温度[K]	融解温度[K]
0.095	328.5	284.2
0.291	333.5	284.1
0.509	336.6	284.0
0.736	338.7	283.6
0.885	339.4	283.4
1.000	340.2	
トリパルミチン+トリオレイン系 トリパルミチンモル分率[-]	凝固温度[K]	融解温度[K]
0.157	328.3	279.3
0.255	331.7	278.7
0.497	335.3	278.7
0.702	336.8	277.4
0.862	338.1	275.4
トリパルミチン+リノール酸系 トリパルミチンモル分率[-]	凝固温度[K]	融解温度[K]
0.101	327.61	263.18
0.297	333.16	262.68
0.507	335.96	262.78
0.717	337.66	262.82
0.812	337.86	262.82
トリパルミチン+トリリノレイン系 トリパルミチンモル分率[-]	凝固温度[K]	融解温度[K]
0.097	325.46	254.29
0.297	332.2	254.29
0.472	334.43	254.29
0.653	336.65	254.29
0.885	337.96	254.29

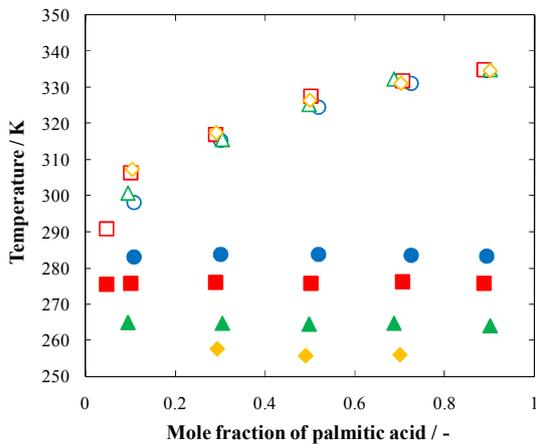


図 2-2-7 パルミチン酸+トリグリセリトもしくは脂肪酸の固液平衡 (SLE) .

白いキーが凝固点, 黒いきーが共晶点 ○, ● = オレイン酸; □, ■ = トリオレイン; △, ▲ = リノール酸 ◇, ◆ = トリリノレイン.

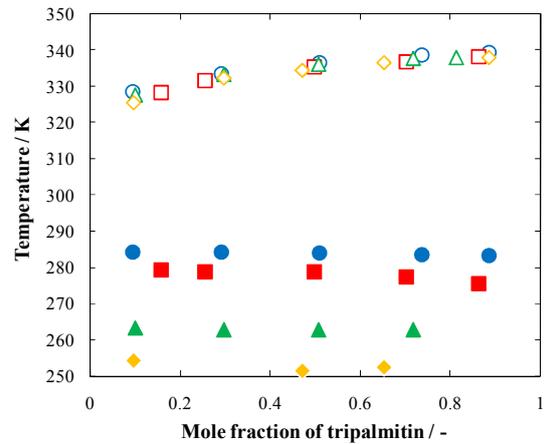


図 2-2-8 トリパルミチン+トリグリセリトもしくは脂肪酸の固液平衡 (SLE) .

白いキーが凝固点, 黒いきーが共晶点 ○, ● = オレイン酸; □, ■ = トリオレイン; △, ▲ = リノール酸 ◇, ◆ = トリリノレイン.

上図より, 各試料はすべて共晶系であることが分かった. また, 液体成分が同一ならば, 混合物の共晶温度は固体成分の種類や濃度に関わらず一定であることも併せて確認された. さらに, これらの共晶温度は, 各試料に含まれる液体成分の融点と非常に近いことが分かった. この事実は, 共晶系における 2 成分系混合物の共晶温度は, 液体成分の種類によりほぼ決定づけられることを示唆している. なお, 各試料の共晶温度は, 液体成分としてオレイン酸, トリオレイン, リノール酸, トリリノレインをそれぞれ含む試料の順に高い値を示した.

凝固温度は固体成分濃度の減少とともに低下した. 固体成分がパルミチン酸の場合, 濃度の減少に伴い凝固温度は著しく低下した. 比べて, 固体成分がトリパルミチンの場合, 固体成分が減少しても凝固温度はあまり低下しなかった. このことから, 混合物中の固体成分の融解熱が大きい場合, 固体成分濃度の変化に対する凝固温度の変化は小さいと考えられる.

2.2. 熱力学関数によるモデル化

飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸からなる 2 成分系混合物の凝固温度を, 固体成分の物理特性および濃度の関数であると仮定し, その予測を試みた. 混合物の凝固温度 T_l の算出に用いた熱力学関数を以下に示す.

$$\ln x\gamma = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_l} \right) \quad (1)$$

(1)において、 T_m , ΔH_m , x は混合物中に含まれる飽和脂肪酸の融点，融解熱，モル分率をそれぞれ表わす． γ は飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸の種類によって決定する活量係数である．なお， R は気体定数を表わす．

実在溶液をモデル化するための活量係数モデルは多数の種類があるが，ここでは有機系混合物に適用する上で最も有効に使われる UNIFAC モデルを用いた．UNIFAC モデルはグループ溶液モデルとも呼ばれ，有機化合物を官能基ごとに分解し，混合溶液を定義するものである．UNIFAC モデル¹は，バイオディーゼル関連混合物に対してほぼ全ての化合物に適用できる．

活量係数の計算に用いた UNIFAC モデルの式を(2)に示す．また，本節で扱う物質を UNIFAC モデルで分類したものを表 2-2-4 に示す．

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \\ \ln \gamma_i^C &= \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i + \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_{ij} \\ \ln \gamma_i^R &= q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \\ \ell_i &= \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), Z = 10, \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \\ \tau_{ji} &= \exp \left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \\ r_k &= \sum_k \nu_k^{(i)} R_k, q_k = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k, R_k = \frac{V_{wk}}{15.17}, Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \end{aligned} \quad (2)$$

上記の(2)式中の各変数は，各グループ官能基の大きさやそれらの相互作用エネルギーに関する値である．UNIFAC モデルのエネルギーパラメータについては多くの改良版が報告されているが，以前我々の研究²において，Magnussen らのパラメータ³がバイオディーゼル関連物質に適していることを提案しているので，本研究でもそのパラメータを用いた．

表 2-2-4 バイオディーゼル関連物質の UNIFAC モデル

'12-hydroxy stearic acid'	5 1 'CH3' 15 'CH2' 1 'CH' 1 'OH' 1 'COOH'
'tripalmitin'	4 1 'CH' 3 'CH3' 41 'CH2' 3 'CH2COO'
'triolein'	5 1 'CH' 3 'CH3' 41 'CH2' 3 'CH2COO' 3 'CH=CH'
'trilinolein'	5 1 'CH' 3 'CH3' 35 'CH2' 3 'CH2COO' 6 'CH=CH'
'palmitic acid'	3 1 'CH3' 14 'CH2' 1 'COOH'
'oleic acid'	4 1 'CH3' 14 'CH2' 1 'CH=CH' 1 'COOH'
'linoleic acid'	4 1 'CH3' 12 'CH2' 2 'CH=CH' 1 'COOH'

(1), (2)式を用いて算出した混合物の凝固温度と実測値を併せてプロットしたグラフを図2-2-9 および 10 に示す. なお, 固体成分がパルミチン酸の系とトリパルミチンの系でプロットするグラフを区別した.

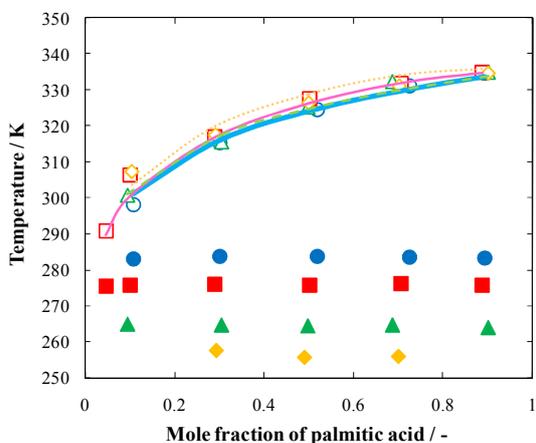


図2-2-9 UNIFACモデルによるパルミチン酸+トリグリセリトもしくは脂肪酸のSLE.

白いキーが凝固点, 黒いキーが共晶点 ○, ● = オレイン酸; □, ■ = トリオレイン; △, ▲ = リノール酸 ◇, ◆ = トリリノレイン. 線は計算値で, 太い実線: オレイン酸, 細い実線: トリオレイン, 破線: リノール酸, 点線: トリリノレイン

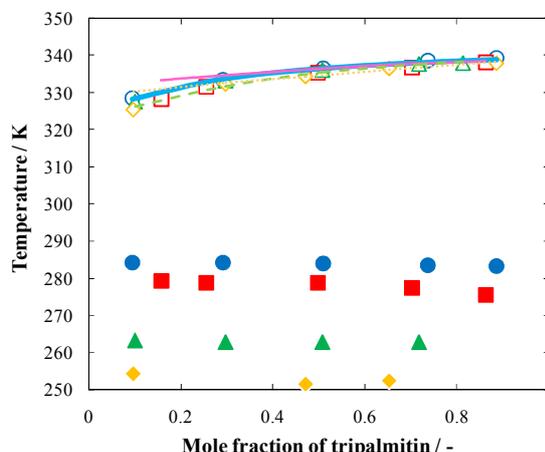


図2-2-10 UNIFACモデルによるトリパルミチン+トリグリセリトもしくは脂肪酸のSLE.

白いキーが凝固点, 黒いキーが共晶点 ○, ● = オレイン酸; □, ■ = トリオレイン; △, ▲ = リノール酸 ◇, ◆ = トリリノレイン. 線は計算値で, 太い実線: オレイン酸, 細い実線: トリオレイン, 破線: リノール酸, 点線: トリリノレイン

図2-2-9と10より, パルミチン酸系とトリパルミチン酸系の両方で良好な計算結果が得られた. これより, (1)式および(2)式を用いることで, 飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸から構成される任意濃度の2成分系混合物の凝固温度を推測できることが分かった.

固体成分の濃度が低い領域では計算値と実測値において若干のずれが見られるが, 全体として見れば, 成分の違いによる凝固温度の変化はUNIFACモデルによって十分な精度で再現できていると考えられる.

今回は簡便のため2成分系のモデル物質を研究対象としたが, 3つ以上の成分を含む混合物のモデル化については今後の検討課題としたい.

2.3. 廃油脂類の融解特性に対する水分の影響

実際の廃油脂類では, モデル廃食用油と比べて多くの水を含んでいる. 本来, あまり水は油と混ざり合わないが, 遊離脂肪酸の場合は相溶性の向上があるかもしれない. そこで, UNIFACモデル¹を利用して, 廃油脂類に対する水の溶解度を検討した.

まず, 廃食用油に対する水の溶解度を, パルミチン酸+トリオレインの2成分系モデル混合物で計算した. 図2-2-11は, この2成分系廃食用油中の遊離脂肪酸のパルミチン酸の濃度と水の溶解度の関係を示す. トリオレインよりもパルミチン酸は融点が高いが, 溶液中に溶解しているパルミチン酸が多くなれば, 水も良く混ざることが示唆された.

しかし、水の溶解度は多くてもモル分率で0.6%程度であることがわかった。

次に、廃油脂類、特に、グリースに関しては、回収の際に水が比較的多量に含まれるため、廃油脂類に含まれる水分が融解特性に及ぼす影響について検討した。実験では、パルミチン酸+トリオレインのモデル廃油脂類と水を70°Cで接触させて液々平衡に達した油相を取り出して、その混合物のDSC分析を行った。図2-2-12にパルミチン酸+トリオレイン系の2成分系の固液平衡と水と飽和したパルミチン酸+トリオレイン系の3成分系の固液平衡を示す。

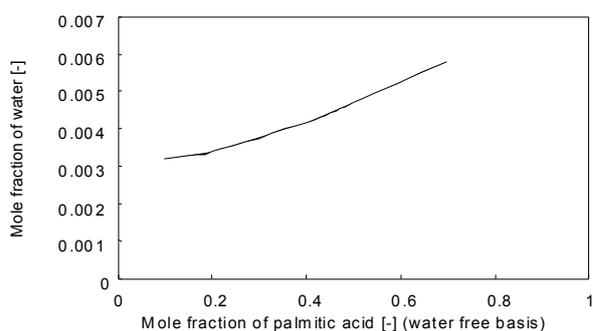


図 2-2-11 パルミチン酸+トリオレイン系の廃食油に対する水の溶解度(40°C)

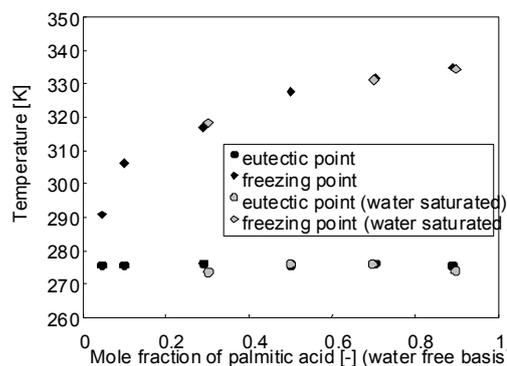


図2-2-12 パルミチン酸+トリオレイン系のSLE と水の影響

パルミチン酸が多い混合物では若干の凝固点の降下が観察されたが、逆にパルミチン酸の少ない混合物では若干の凝固点の上昇が観察された。いずれも、水分の影響はほとんどないと考えてよいが、これは廃食用油に水分がほとんど溶解しないためでもある。しかし、パルミチン酸が少ない原料では、凝固点が大きく上昇する場合もあり得ると考えられる。

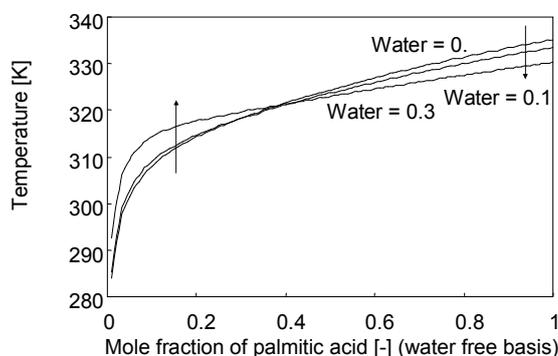


図 2-2-13 UNIFAC モデルによるパルミチン酸+トリオレイン系のSLE と水の影響の推算

このような固液平衡の融解特性に影響する水分量との定量的な関係を UNIFAC モデルで推算した結果を図 2-2-13 に示す。図 2-2-12 で示した水分の影響を UNIFAC モデルでも良好に予想できることがわかった。つまり、水を多く含む場合、凝固温度が高くない廃油脂類、つまり、常温固体成分含有量が低い廃油脂類では凝固温度が若干高くなり、凝固温度の高い廃油脂類（常温固体成分含有量が高い廃油脂類）では凝固温度が若干低くなることがわかった。加温処理が必要なのは後者の廃油脂類であることから、加温処理には特に障害にならないことが示唆された。

2.4. 融解熱の測定

パルミチン酸を含む 2 成分系の熱量を表 2-2-5 に、トリパルミチンを含む 2 成分系の熱量を表 2-2-6 に示す。ほとんどの 2 成分系で常温固体成分の組成が大きくなると全体の熱量も増加することがわかった。しかし、パルミチン酸+トリリノレイン系だけは、温度が低い方が、熱量はトリリノレインが多いほど大きくなった。

表 2-2-5 パルミチン酸 (palmitic acid) 混合物の熱量

Palmitic acid + Oleic acid				Palmitic acid + Linoleic acid			
x_p [-]	H1 [J/g]	H2 [J/g]	HT [J/g]	x_p [-]	H1 [J/g]	H2 [J/g]	HT [J/g]
0.108	105	2.74	107.74	0.095	76.3	11.4	87.7
0.301	95.18	16.8	111.98	0.305	64.3	47.6	111.9
0.519	72.5	42	114.5	0.497	42.6	81	123.6
0.725	54.7	60	114.7	0.687	23.7	131	154.7
0.894	33	121	154	0.901	8.76	169	177.76
Palmitic acid + Triolein				Palmitic acid + Trilinolein			
x_p [-]	H1 [J/g]	H2 [J/g]	HT [J/g]	x_p [-]	H1 [J/g]	H2 [J/g]	HT [J/g]
0.1010	106	3.95	109.95	0.291	83.2	49	132.2
0.2904	98.9	17	115.9	0.500	40.8	59.4	100.2
0.5006	75.2	41.3	116.5	0.702	14.9	78.8	93.7
0.7067	55.2	59.2	114.4				
0.8879	32.6	119	151.6				

表 2-2-6 トリパルミチン (tripalmitin) 混合物の熱量

Tripalmitin + Oleic acid				Tripalmitin + Linoleic acid			
x_t [-]	H1 [J/g]	H2 [J/g]	HT [J/g]	x_t [-]	H1 [J/g]	H2 [J/g]	HT [J/g]
0.095	88	45.8	133.8	0.101	70.3	45.6	115.9
0.291	56	99.4	155.4	0.297	28.3	98.6	126.9
0.509	31	135	166	0.507	11.9	134	145.9
0.736	10.9	163	173.9	0.717	7.5	154	161.5
0.885		177	177	0.812	3.2	194	197.2
Tripalmitin + Triolein				Tripalmitin + Trilinolein			
x_t [-]	H1 [J/g]	H2 [J/g]	HT [J/g]	x_t [-]	H1 [J/g]	H2 [J/g]	HT [J/g]
0.157	92	25.4	117.4	0.097	57.8	14.4	72.2
0.255	83.7	46.2	129.9	0.472	25.9	75	100.9
0.497	58.8	89.4	148.2	0.653	18.2	115	133.2
0.702	20.1	126	146.1	0.885	1.42	158	159.42

図 2-2-14 と 15 はパルミチン酸とトリパルミチンを含むモデル 2 成分系モデル廃油脂類の融解熱量を示す。黒塗りは全熱量で白抜きが常温以上の部分融解熱を示す。パルミチン酸もトリパルミチンを含む 2 成分系でも固体成分が多くなれば全熱量が部分融解熱に近づいた。

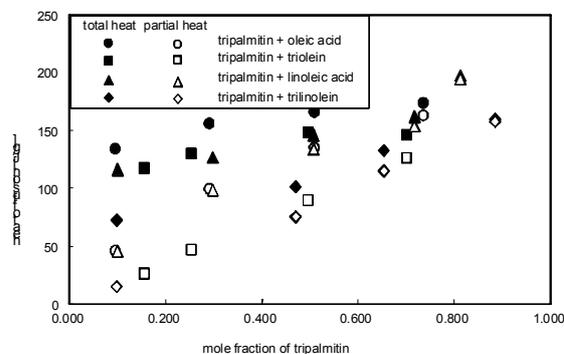
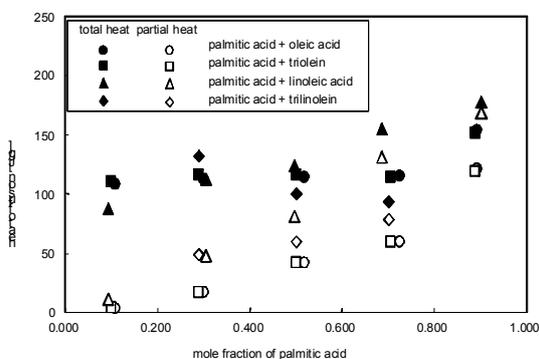


図 2-2-14 パルミチン酸+液体油の全熱量と部分融解熱

図 2-2-15 トリパルミチン+液体油の全熱量と部分融解熱

パルミチン酸やトリパルミチンを含む混合物では概ね 160 J/g の熱量を加えれば完全に液化できることがわかった。

表 2-2-7 実サンプル（泥状グリースから回収した油分）の熱量測定結果

サンプル ID	液化温度 / °C	融解熱 / (J/g)	サンプル ID	液化温度 / °C	融解熱 / (J/g)
S1	28.0	33.9	S6	39.9	63.0
S2	23.7	24.0	S7	40.5	58.3
S3	37.7	41.3	S8	35.5	60.3
S4	36.6	60.6	S9	39.4	53.1
S5	29.8	30.6	S10	32.9	39.1

また、実際の廃油脂類、特に、泥状のグリースの燃料成分について熱分析を行った結果を表 2-2-7 に示す。図 2-2-14 や 15 のモデル廃油脂類と比べて実際のグリースを融解させるための熱量は 1/2-1/4 程度の小さな熱量で十分液化できることがわかった。これは前節の脂肪酸組成分析において、常温固体の飽和脂肪酸成分濃度が 1/4 から 1/2 であり、これらの結果と矛盾しなく、妥当な結果であると考えられる。泥状グリースの液化温度は 23.7~40.5°C であり、50°C 以上に加温すれば、どのサンプルについても液化できることが熱量分析からも明らかとなった。また、液化に必要な熱量も、24~63 J/g であることがわかった。油脂の持つ発熱量が約 40 MJ/kg であることから、分離に必要な熱量は油分の発熱量の 1% 以下で十

分であり、本研究で開発された加温による分離は投入エネルギーが極めて小さいと考えられる。これらの結果より、グリースを油分として相分離・回収する熱源として、焼却炉等から排出される低品位な廃熱を利用できると予想される。

3. 廃油脂類の粘度測定

3.1. 屈折率の測定

実験では、粘度測定を行うトリオレインとパルミチン酸の混合物（トラップグリースモデル）の屈折率を測定した。パルミチン酸を 5wt%、10wt%、15wt%の割合で混合させたものをそれぞれ 40℃、50℃の条件で常圧から固化するまで 100 気圧毎に測定を行った。実験から取り込んだ干渉縞が 1 縞移動した時、次数変化を 1 として計算した。 $\delta(n - n_0) = \Delta m \lambda$ の関係においてTMはガラスの厚み(=1mm)、 n は各圧力での屈折率、 n_0 は常圧での屈折率、 Δm は次数変化、 λ は波長である。屈折率測定結果を表 2-2-8 と図 2-2-16 に示す。

表 2-2-8 屈折率測定の結果

測定系	トリオレイン+パルミチン酸		
パルミチン酸濃度	5wt%	10wt%	15wt%
温度	323K		
圧力 P [bar]	屈折率 [-]		
1	1.4589	1.4575	1.4566
100	1.4674	1.4618	1.4674
200	1.4798	1.4656	1.4798
300	1.4874	1.4805	1.4874
400	1.4969	1.4922	1.4969
500	1.5095	1.4982	-
600	1.5146	1.5027	-
700	1.5146	-	-
800	1.5146	-	-
900	1.5146	-	-
測定系	トリオレイン+パルミチン酸		
パルミチン酸濃度	5wt%		
温度	313K		
圧力 P[bar]	屈折率 [-]		
1	1.4632		
100	1.4717		
200	1.4841		
300	1.4917		
400	1.5012		
450	1.5138		

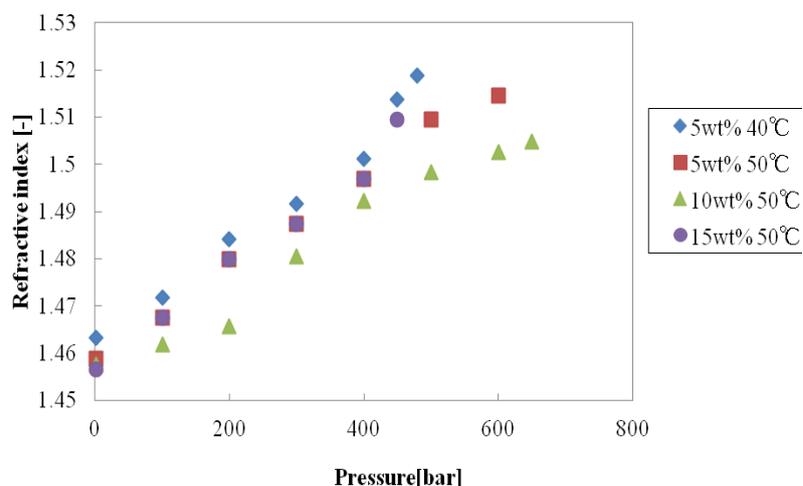


図 2-2-16 屈折率の測定結果（トラブグリースモデル（トリオレイン+パルミチン酸）の屈折率と圧力およびパルミチン酸濃度の関係）

常圧から 1000bar 程度の凝固点までの屈折率測定を行った。どのパルミチン酸濃度の混合物でも同様の圧力依存性が見られたが 100 分の 1 程度の変化しかないのため、粘度計算に与える影響は大きくないものとした。

2. 粘度測定

測定結果を表 2-2-9 に示す。トリオレインにパルミチン酸濃度が 5wt%, 10wt%, 15wt% と増加するにつれて粘度も増加した。40°Cにおける粘度測定データがパルミチン酸濃度 5wt%のみに限られるのは、10wt%, 15wt%の溶液が固化したためである。

表 2-2-9 粘度測定結果

測定系	トリオレイン+パルミチン酸		
パルミチン酸濃度	5wt%	10wt%	15wt%
温度	323K		
圧力 P[bar]	粘度 [mPa・s]		
1	212.77	216.98	220.47
100	233.34	256.87	268.03
200	253.91	293.78	310.99
300	281.31	337.24	337.98
400	371.43	372.32	394.98
500	388.78	364.73	-
600	455.87	518.38	-
700	458.65	-	-
800	530.19	-	-
900	550.64	-	-
1000	-	-	-
測定系	トリオレイン+パルミチン酸		

パルミチン酸濃度	5wt%
温度	313K
圧力 P[bar]	粘度 [mPa・s]
1	319.27
100	347.55
200	479.08
300	543.53
400	668.78
500	-

いずれの混合物も圧力の増加とともに粘度は著しく増加することがわかった。今回測定した粘度と圧力をグラフにしたものを図 2-2-17 に示す。各濃度の凝固点は 5wt%, 40°C で 400bar~450bar の間に存在し, 5wt%, 10wt%, 15wt% の濃度, 50°C の条件ではそれぞれ 900bar~950bar, 600bar~650bar, 350bar~370bar の間に存在することがわかった。凝固点に関しては常圧の粘度に関係なく, 信憑性は高いと考えられる。

また, 各圧力での粘度を常圧での粘度で割った粘度比と圧力の関係を図 2-2-18 に示す。どの濃度においても, パルミチン酸濃度 5wt%~15wt% の範囲では同じような圧力依存性が見受けられることがわかった。

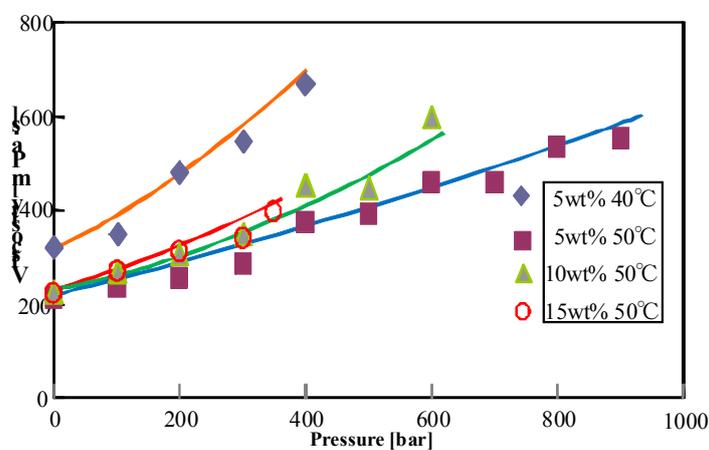


図 2-2-17 トラップグリースモデルの粘度と圧力 (wt%はパルミチン酸濃度)

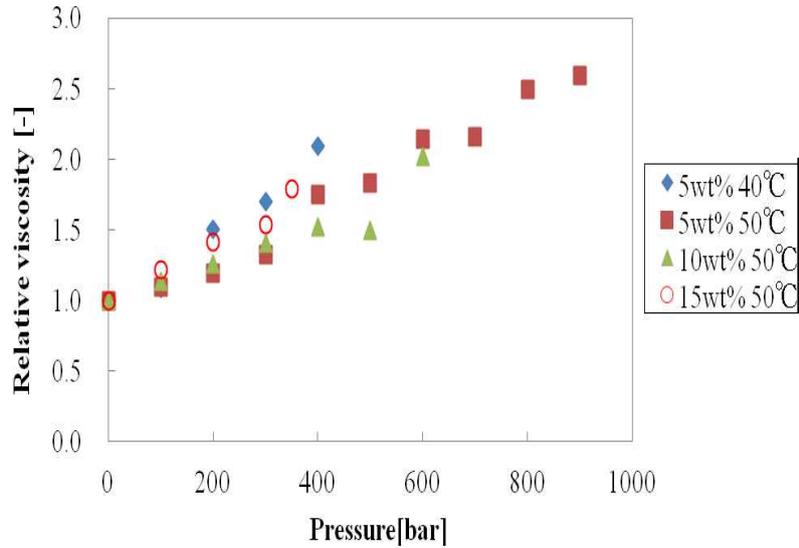


図 2-2-18 トラップグリースモデルの相対粘度と圧力 (wt%はパルミチン酸濃度)

さらに、パルミチン酸濃度 5wt%、10wt%、15wt%の混合物の凝固温度をトリオレイン+パルミチン酸 2 成分系の固液平衡関係の上にプロットしたものを図 2-2-19 に示す。高圧になれば、パルミチン酸濃度が低いトリオレイン混合物でも凝固することが明らかとなった。つまり、高圧では固液平衡関係が高温側にシフトすることがわかった。

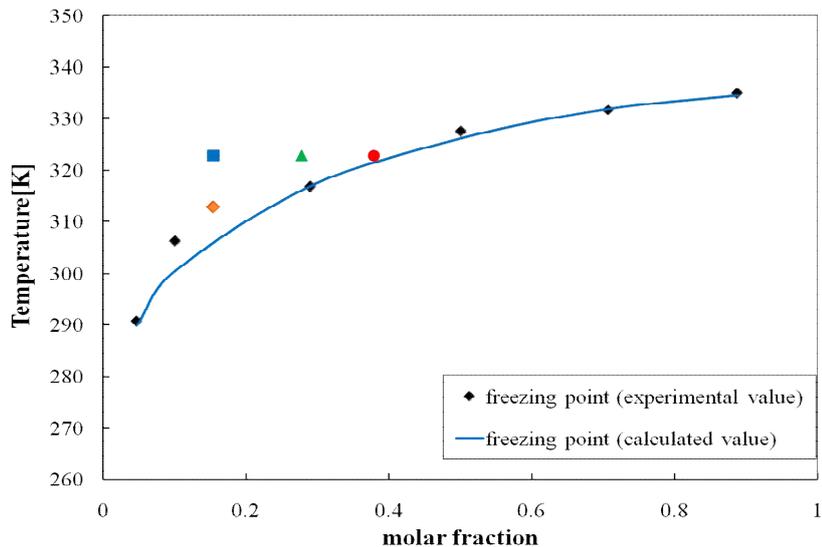


図 2-2-19 トラップグリースモデルの高圧下の固液平衡

D. 結論

廃油脂類として市販食用油と市販固化剤の系（廃食用油固化物モデル）、各種トリグリセリドと遊離脂肪酸の2成分系（トラップグリースモデル）の融解特性を測定した。廃食用油固化物は、固化剤が低濃度でも融点は80℃まで急激に上昇した。

トラップグリースモデルの混合物に対する融解特性の測定では以下の知見と得た。

1. 混合物中に含まれる飽和脂肪酸の濃度の低下に伴い、混合物の凝固温度も低下することが分かった。
2. 混合物中に含まれる飽和脂肪酸の濃度および種類に関わらず、混合物の共晶温度は一定の値を示すことが分かった。また、混合物の共晶温度の値は、混合物中に含まれる不飽和脂肪酸の融点とほぼ等値であることが分かった。
3. 混合物の凝固温度の値を UNIFAC モデルを用いて予測したところ、実験値とほぼ一致した。このことから、廃油脂の凝固温度の予測において、UNIFAC モデルによる計算は有用な手法だと考えられる。
4. 廃油脂類の融解特性に対する水分の影響として、廃油脂類に溶解する水分量を明らかにし、その水分量とモデル廃油脂類の固液平衡に対する影響（凝固点の変化）を明らかにした。

モデル系と実際の泥状トラップグリース中の油分に対して融解に係る熱量を測定し、比較した結果、実際の廃食用油中の常温固体成分が少ないことがわかった。泥状グリースの液化温度は23.7～40.5℃であり、50℃以上に加熱すれば、どのサンプルについても液化できることが熱量分析からも明らかとなった。また、液化に必要な熱量は、24～63 J/g であり、油脂の持つ発熱量の1%以下であると推察された。

トリオレインにパルミチン酸を5-15wt%（酸価：10-30 相当）含む混合物をグリースモデルとして、それらの粘度を高圧下において40℃と50℃で測定した。その結果、どの混合比に対しても粘度は圧力とともに上昇し、凝固点まで上昇することがわかった。グリースモデルの凝固点（凝固する圧力）は、40℃でパルミチン酸濃度5wt%の場合では400bar～450barの間に存在し、50℃でパルミチン酸濃度5wt%、10wt%、15wt%の濃度では、それぞれ900bar～950bar、600bar～650bar、350bar～370barの間に存在することが明らかとなった。パルミチン酸濃度の増加とともに、凝固点が低下し、高粘度になることから、高圧のリアクターへ供給する際は高粘性と固体の析出に注意が必要である。

E. 参考文献

1. Fredenslund A, Jones RL, Prausnitz JM. 1975. Group-contribution Estimation of Activity Coefficients in Non-ideal Liquid Mixtures. *AIChE J.*, **21**, 1086-1099
2. Kuramochi, H., Maeda, K., Osako M., Nakamura, K. and Sakai S. 2009. Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel, *Fuel*, **88**,1472-1477
3. Magnussen, T.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. 1981. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 331-339

2.3 泥状のトラップグリースに対する前処理技術の開発

分担研究者 倉持秀敏 (独)国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター

A. 研究目的

前節までは廃油脂類の性状を評価し、未利用な低品質廃油類、つまり、廃食用油固化物および泥状のトラップグリースの燃料成分 (=脂肪酸と油脂の混合物である油分) を液化して、水素化脱酸素処理プロセスへ供給することを目的に、それらのモデル系の融解特性を明らかにしてきた。ただし、泥状のトラップグリースを燃料化するには、雑多なグリースから燃料成分となる油分を回収するための前処理技術が必要となる。以前の我々の研究において¹、燃料成分の回収には、エーテル系の溶剤による溶媒抽出が有用な方法と考えていた。しかし、溶媒の安全性や分離回収などの検討する課題も多く、溶媒を使わない方法を検討すべきではないかと考えている。

そこで、本研究では、燃料成分の回収手段として、溶媒抽出法ではなく、前節の融解特性で凝固点が比較的低いことに着目して、工場や焼却施設の廃熱を用いて燃料成分を液化して油相として分離回収する方法を検討する。本検討においては、まず、泥状のグリースの性状と前節の融解特性を解析し、液化に適切な温度条件を見出す。次に、実際のサンプルを加温して液化と相分離の可能性を検討するとともに、液化後には固形残渣と油分を分離するための固液分離法を適用し、その分離特性を評価し、油分を回収する技術を確立することである。また、回収された油分に対してアルカリ金属等の除去が必要であったことから、適切な脱塩法を提示し、さらに最適化を行う。

B. 研究方法

1. 燃料成分回収技術の開発

1.1. 液化温度の設定

前節の融解特性を調べたトラップグリースモデル (トリオレイン (TO) + パルミチン酸 (PA), トリオレイン (TO) + トリパルミチン (TP), オレイン酸 (OA) + パルミチン酸 (PA), トリオレイン (TO) + トリパルミチン (TP)) の固液平衡 (SLE) に対して、液相のモル分率を性状指標、つまり、AV 値もしくは IV 値へ変換して、SLE を再プロットした。ただし、完全に液化する温度を設定することを目的としているので、液相線 (凝固曲線) のみを再プロットした。AV 値は一般的に脂肪酸濃度の二倍とされていることから、以下の式によって AV 値を算出した。

$$AV = 2 \times W_{FFA} \quad (1)$$

ここで、 W_{FFA} は脂肪酸の重量パーセントである。OA+PA の系では脂肪酸しかないことから、この系では FFA は 200 となる。逆に、TO+TP は脂肪酸がないことから AV 値は 0 となる。

次に、IV 値についても同様に再プロットした。飽和脂肪酸である PA と PA のトリグリセリドである TP は二重結合がないため、それらの IV 値は 0 となる。一方、不飽和成分 (二

重結合を有する) の TO と OA の IV 値はそれぞれ 85.99 と 89.55 となるため、飽和脂肪酸と不飽和成分が混合物の場合には、IV 値を以下のように算出した。

$$IV = 85.99 \times W_{TO} + 89.85 \times W_{OA} \quad (2)$$

ここで、 W_{TO} と W_{OA} はそれぞれ TO の重量分率と OA の重量分率である。

これらのプロットから液化に必要な温度が判断できるかどうかを検討するとともに、判断できる場合には、泥状のトラップグリースの性状分析値から液化するための温度を考察した。

1.2. 加温による液化分離の可能性

前節の結果より、加温することにより泥状のトラップグリースの燃料成分が液化する可能性が高いことから、実際のトラップグリースのサンプルを任意の温度に制御されている恒温槽に一時間浸しながら加温し、液化、さらには油分として相分離できるかどうかを観察した。

1.3. ラボベースの固液分離実験

恒温槽により泥状のトラップグリースサンプルを 70℃ に加温して、燃料成分を液化させて、固形残渣（可能であれば水も）から油分を分離回収するために固液分離を行った。固液分離は、以下の三つの方法を検討した。一つ目は、吸引ろ過により、固体を分離する方法である。ろ紙（アドバンテック社の No.5A（保留粒子径 7μm））を用いてポンプ（APN-215MV-1-50, Iwaki Air Pump）により吸引ろ過した。

二つ目は、500μm のメッシュになっているステンレス製の篩を用いて、吸引せずろ過した。ろ過の場合には、ろ液中の水を除去して、回収率を求めた。

三つ目は、遠心分離機（MX300, Tomy）によって、固液分離を試みた。遠心分離機では 35℃ までしか加温できないことから、遠心分離中に凝固点まで温度が低下しないように、遠心分離の条件は、3000rpm で 1 分とした。回収率が最も良い方法に対して、水および触媒影響因子（Na などの 5 元素）の削減率も求めた。水分量および触媒影響因子の濃度は、2.1 の分析と同様の方法を用いた。

1.4. 実証に近いスケールの液化固液分離実験

トラップグリースの回収業者に依頼し、様々な飲食店約 30 店舗からトラップグリースを一店舗につき 5~10L 程度回収し、それらの混合物を実証スケールに近いサンプルとした。分離回収法は二つ検討した。一つは加温しながら遠心分離を行って連続的に液体分と固体を分離できる小型の商用のデ

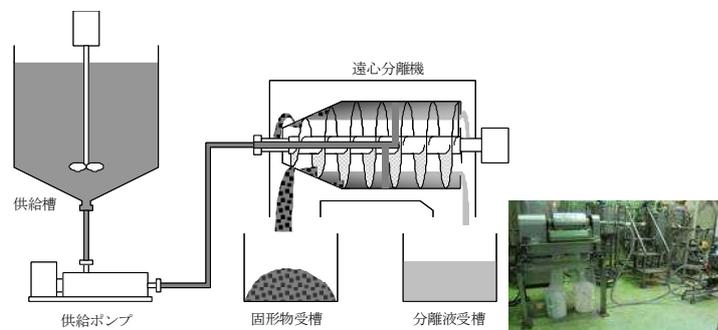


図 2-3-1 実験に用いたデカンターの概略図（左）と写真（右、写真の左側が遠心分離機の部分）

カンターを用いる方法であり、もう一つは、最もシンプルな方法で、ゆっくりと攪拌しながら加温し、燃料成分が液化、すなわち油相になった後に静置分離する方法である。

デカンターによる分離で用いた装置（図 2-3-1）の基本スペックは、供給槽が 635(φ)×700(H)でコイルにより 100℃まで加熱可能、供給ポンプの送液量が 100～1000 L/h、デカンター本体の遠心力が 10～3,100 G、回転筒が 150(φ)×350(L) mm である。分離操作は、まず、10L の容器に入ったグリースをお湯で加温しながら流動性を与えつつ、大きなごみを取り除いて、グリースを供給槽に投入した。次に、60℃で均一になるように攪拌した、その後、供給槽をデカンターへ送液するポンプに接続し、分離を行った。デカンターの分離特性として、遠心力、回転差、ダム、供給量が考えられることから、そのうち遠心力と供給量を操作パラメータとして分離実験を行った。回収される液体分と固体分を観察して分離の可能性を考察し、固体分および油相と水相が分離できる場合には、それぞれの重量を測定して分離特性を調べる。

静置分離装置の概略図を図 2-3-2 に示す。装置は、三方の回転翼を二つ有した攪拌機、二重管式の円筒状の容器（60L）および循環恒温槽から構成されている。分離操作は、まず、二重管式容器にグリースを 55L 程度投入し、回転速度を 20rpm にして、50℃に設定した循環恒温槽にて加温を行った。ただし、容器内温度は 40～45℃であった。容器の外を観察するために断熱剤で覆っていないことから、外への放熱量が大きく、容器内温度を一定には制御していない。投入開始5時間後に図 2-3-2 ように、油相の量が変化して

いないことから、油相と食品くずを含む水相に分離するために、攪拌を止めて約半日静置させた。静置後、油相を回収してその重量を測定した。さらに、水相と油相の間に生じる中間相については、一部をサンプリングして遠心分離して、その油分の重量を測定し、上記の油相と合わせることによって、グリース全体の油分、つまり、燃料成分の割合とした。

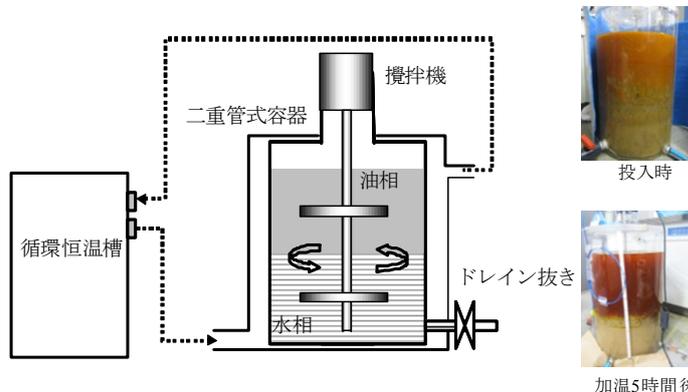


図 2-3-2 加温しながら静置分離する装置の概略と処理状況

2. 脱塩技術の開発

2.1. 試薬

泥状のグリーストラップのモデル系は、菜種油(RO: ナカライテスク)とオレイン酸(OA: 一級, 和光純薬工業)を混合したものとした。泥状のグリースの AV 値は広範囲なため、本研究では、RO: OA は 1:9~9:1 で変化させた。また、カルシウムとナトリウムは脂肪酸塩(ステアリン酸カルシウム(鹿

一級、関東化学株式会社)とオレイン酸ナトリウム(鹿一級、関東化学株式会社)という形でモデル溶液に添加した。脂肪酸塩はそれぞれ 1000ppm になるように添加した。すなわち、Ca 濃度は 67.5ppm(表示濃度 60~75ppm の平均値)とし、Na 濃度は 76.5ppm(表示濃度 72~81ppm 平均値)とした。

2.2. 間接分析法

超純水、0.1N 塩酸水溶液、1N 塩酸水溶液の三種類の水溶液を抽出剤として、Ca と Na を含むグリースモデル系にそれらの水溶液を添加して、手振りで強く振とうさせて水溶液に金属イオンを抽出することによってグリースモデル中のそれらの含有量を調べた。水溶液中の Ca と Na の濃度分析では、ICP-OES を用いた。ICP-OES の分析条件は下記の通りである。ラジオ周波数:40Mhz、高周波出力:1.2 kW、プラズマガス流量:15 L/min、補助ガス流量:1.5 L/min、キャリアガス流量:850 mL/min、ネブライザタイプ;石英ガラス同軸ネブライザ

2.3. グリースモデル系に対する乾式および湿式洗浄の基礎的検討

乾式洗浄では、第一世代 BDF 製造の乾式精製で利用され始めている洗浄剤として、図 2-3-3 のような二つのイオン交換樹脂(GF202(Lanxess)と Ambrelyte BD10DRY(オルガノ))と無機系吸着剤(Magnesol D-60(Dallas Group))を選定し、トラップグリースモデルにこれらの吸着剤を投入し、振とうさせて脱塩を試みた。一定時間後に、溶液を取り出して触媒影響因子の含有量を測定することによって、吸着剤の性能を評価した。具体的な脱塩条件は下記に示す。イオン交換樹脂については、グリースモデル 1.5g に対し、イオン交換樹脂 0.15g を添加し、温度 40°C、振とう速度 100rpm で一時間振とうした。次に、Magnesol D-60 については、溶液中に吸着剤を効率良く分散させるために、ポリプロピレン容器にモデル 3g を入れ、吸着剤 0.03g を添加し、スターラー(温度 80°C、回転 300rpm)にて 30 分攪拌した。脱塩後の溶液の回収では、遠心分離を行うとともに、0.45 μ m ポアのシリンジフィルターで吸着剤を除去した。



図 2-3-3 乾式洗浄で検討したイオン交換樹脂(BD10 と GF202)と無機系吸着剤(D-60)

湿式洗浄では、2. 間接分析法の検討がモデル系に対する性能把握となる。ここで、洗浄回数、振とう時間、洗浄液の添加量を変化させて、除去率を調べた。また、実グリースのサンプルに湿式洗浄を適用し、有用性を評価した。最終的には品質の高い原料を得ることが目的であることから、洗浄後のグリースを酸分解し、ICP-OES によって触媒影響因子の濃度を測定し、洗浄後のグリース中の含有量を決定した。酸分解では、まず、100mL の石英製コニカルビーカーへサンプル 0.5g を採取し、硫酸(硫酸:水=1:1)1mL を、さらに濃硝酸(60~61%)1mL を添加した。コニカルビーカーをホットプレートの上に置き、100°Cまでゆっくりと昇温させた。顕著な反応が見られなければ、120°Cまで昇温した。しばらくすると、溶液が褐色化し、サンプルが黒変しかつ白煙が出たところから、0.5mL ずつ濃硝酸を添加し、ビーカー内のサンプルと良く混じるように振とうさせた。同時に温度も

5°Cくらいずつ昇温させ、最終的に 230°Cまで昇温させた。濃硝酸を加えた際に、茶色の気体が発生しなくなり、溶液の色もほぼ黒変してきたところで酸分解を終了とした。

2.4. 湿式脱塩条件の省資源化

実際の操作を意識して省資源化の観点から最適化を行うために、テフロン製の攪拌翼(大きさ: W:42mm×L:17mm)を有した攪拌機を用いて、洗浄水の塩酸濃度を0.1, 0.01, 0.001Nと薄い濃度へ変化させ、脱塩効果のある塩酸濃度を決めた。その後、塩酸濃度を固定して、洗浄水の投入量をモデル系油分の等倍, 0.5 倍量, 0.2 倍量へ変化させて、脱塩効果を調べた。また、モデル系にて省資源化した脱塩条件を実サンプルに提供した。実サンプルは前項で実証を意識して回収された油分の二種類とした。洗浄後に油分を回収し、マイクロウェーブ分解装置で酸分解し、ICP-OES でアルカリおよびアルカリ土類金属の濃度を分析し、JIS K 2309 を満たしているかどうか確認した。また、この実験では、油分をろ過する効果も検討しており、二種類のろ紙(Whatman, No.1(粒子保持能 11 μ m):11 と No.4(粒子保持能 20-25 μ m))を用いて、油分を吸引ろ過し、ろ過後のサンプルを洗浄することにより、ろ過が脱塩に与える影響も調べた。

2.5. 洗浄水の相分離特性の検討

洗浄後には洗浄水の分離・除去が必要なことから、洗浄水の相分離性も重要である。油相と水相の混合比が攪拌停止後の相の合一速度に影響を与えることが予想されることから²、水相と油相の混合比を変えて、油相が透明になる時間を測定し、洗浄水の相分離性から洗浄水の混合比の適切な量を検討した。

C. 結果と考察

1. 燃料成分回収技術の開発

1.1. 液化温度の設定

前節 2.1 で測定されたモデル系の固液平衡、特に、液相線のデータに関する液相のモル分率を AV 値と IV 値に変換した結果を図 2-3-4 と 2-3-5 に示す。AV 値が 0 と 200 の値において凝固点 (T_f)、つまり、完全に液化する温度が劇的に変化してしまい(図 2-3-4 参照)、液化のための温度設定を判断することは困難であり、AV 値を液相線の挙動予測に用いることは適正ではないと考えられる。一方、不飽和結合の数を示す IV 値は、不飽和成分である TO や OA の重量に比例していることから、飽和成分である PA および TP の重量の関数にもなっていることを意味している。したがって、IV 値と液相線の関係は、PA もしくは TP の組成と液相線の関係を表す良い指標になることが予想される。図 2-3-5 のように IV 値に関して整理すると、液相線が IV 値の関数になって描くことが可能であった。また、液相線は、低融点物質の化学種、ここでは、TO や OA に相当するが、それらの濃度に大きく影響を受けないこともわかった。したがって、IV 値さえ把握できれば、液化に必要な温度が概ね予測できると判断される。IV 値は液化温度を判断する適切な性状指標であると考えられる。2.1 節の性状分析において、泥状のトラップグリースの IV 値の最小値が約 50 であることから、この図より 60°Cに加温すれば、どんな組成の混合物でも完全に液化できる可能性が示唆されている。

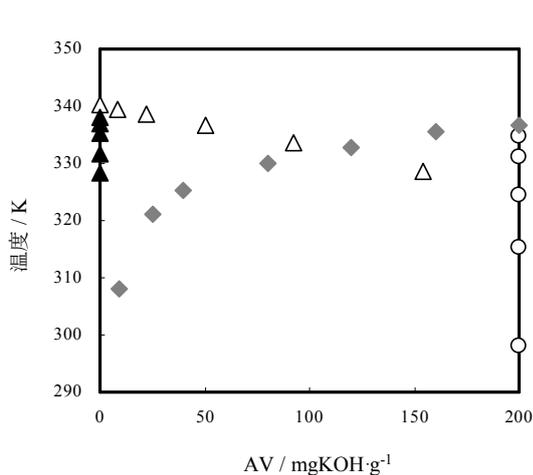


図 2-3-4 トラップグリースモデルの AV 値と液相線

▲ : TO-TP 系, △OA-TP 系, ◆ : TO-PA 系, ○ : OA-PA 系

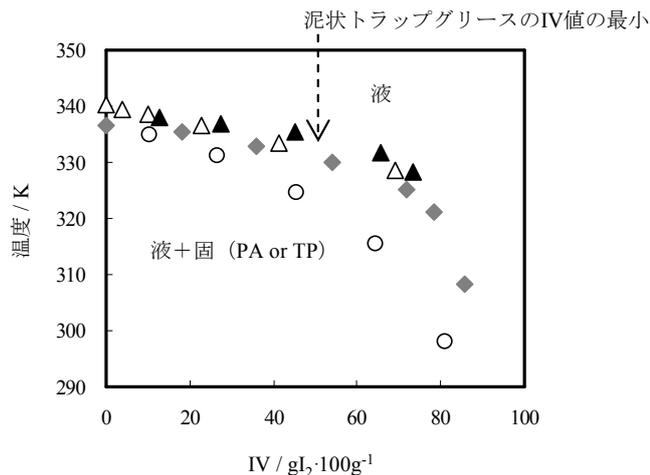


図 2-3-5 トラップグリースの IV 値と液相線

▲ : TO-TP 系, △OA-TP 系, ◆ : TO-PA 系, ○ : OA-PA 系

1.2. 加温による液化分離の可能性

前項のトラップグリースモデルの IV 値と液相線の関係から 60°C に加温すればどんなサンプルでも完全に液化できることが示唆された。したがって、実サンプルを用いて、60°C まで加熱して本当に燃料成分が液化し、油分として相分離できるかどうかを調べた。図 2-3-6 に室温から 10°C ずつ加温して、その状態を撮影した結果を示す。30°C では一部のサンプルについては、液化し始めるが、あまり変化しないサンプルもあった。40°C に達すると、明らかに油相が相分離していることが確認できるようになった。50°C になると、油相が 40°C よりも増え、油相と残渣および水相との境界もはっきりと区別できる状態になった。50~60°C では特に大きな変化は観察されなかった。前項の予想通り、加温することで、特に 50°C 以上で加温すれば、泥状のトラップグリースから油分である燃料成分を液化分離できることがわかった。以上のことから、燃料成分の回収において、溶媒抽出を使う必要がなく、工場や焼却施設などの低位な廃熱で十分液化分離できると考えられる。

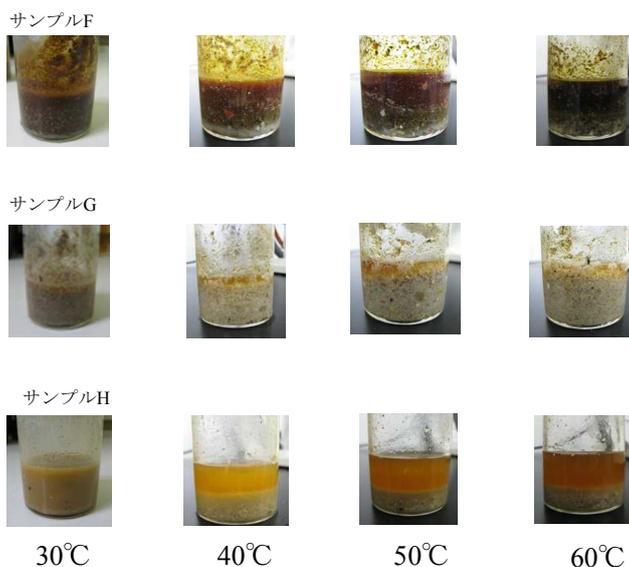


図 2-3-6 泥状のトラップグリースの加温と相変化

1.3. ラボベースの固液分離実験

泥状のトラップグリースを 70℃にセットした恒温槽に浸して加温し、その後に油状の燃料成分を回収するために、三つの固液分離操作（吸引ろ過、ろ過、遠心分離）を行い、回収した燃料成分の重量から回収率を算出した。恒温槽を 70℃に高く設定した理由は、固液分離する時に冷却される可能性があるためである。三つの分離操作に対する回収率の結果を図 2-3-7 に示す。篩によるろ過でも H, J, K などのサンプルでは高い回収率が得られた。しかし、F, G, I については油を含む汚泥のようになってしまい、ろ過できずに高い回収率は得られなかった。また、そのようなサンプルは、吸引ろ過でも目詰まりが生じ、高い回収率が得られなかった。遠心分離は総じて高い回収率が得られ、サンプル G 以外であれば、83%~100%の高い回収率が得

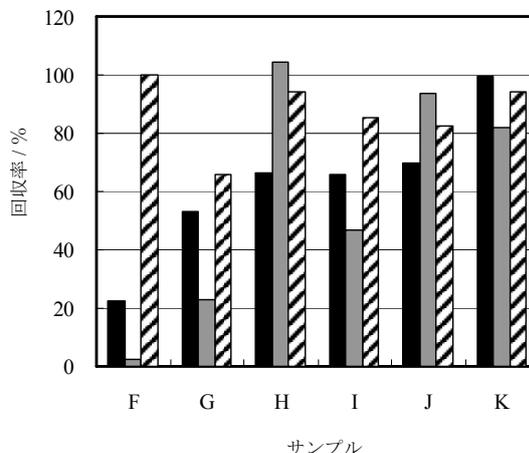


図 2-3-8 加温後の泥状のトラップグリースに対する固液分離法と回収率 ■：吸引ろ過，■：ろ過（ステンレス篩），▨：遠心分離

られ、回収法として最も有用であることがわかった。この結果より、工場の廃熱などで泥状のトラップグリースを加温し、燃料成分を液化できれば、遠心分離処理することによって、燃料成分を効率よく回収できると結論付けられる。最後に、不純物除去効果を表 2-3-1 に示す。まず、含水率については、大きく削減でき、95%以上の削減効果が確認できた。触媒影響因子の濃度も低くなり、一つのサンプルを除き、60~90%の削減効果が得られた。

表 2-3-1 加温液化+遠心分離処理後の燃料成分中の水分と触媒影響因子の濃度

泥状のトラップグリース	Na μg/g	K μg/g	Mg μg/g	Ca μg/g	P μg/g	水分 %(w/w)
F	29	29	9.1	170	23	0.635
G	260	46	36	410	67	0.429
H	27	12	5.3	93	26	0.546
I	31	11	2.2	14	9.4	0.597
J	23	7.2	2	40	8.1	0.270
K	6.8	<5	0.59	12	<5	0.695
削減率						
F	0.69	0.73	0.86	0.73	0.89	0.98
G	0.04	0.19	0.35	0.45	0.74	0.98
H	0.57	0.64	0.79	0.76	0.80	0.98
I	0.81	0.83	0.93	0.91	0.90	0.99
J	0.69	0.71	0.88	0.78	0.87	0.98
K	0.68	-	0.87	0.85	-	0.96

1.4. 実証に近いスケールの液化固液分離実験

操作条件を変化させながら、デカンターによるグリースからの油分、つまり、燃料成分の分離・回収を行った。分離後の固体分と液体分の写真を図 2-3-8 に示す。固形分が得られているものの、液体分については期待したような水と油が分離した液体物ではなく、エマルジョンになっていた。どの条件でもエマルジョンとなってしまう、加えて、固形のごみ成分も混入しており、今回適用したデカンターによる分離は、燃料成分の回収には利用できないと考えられる。



図 2-3-8 デカンター分離で得られた固形分（左）と液体分（右）

この原因を検討するために、分離前のサンプルおよび分離後の液体分に対して小型の遠心分離機を用いてどのような相が存在するのかを調べた。その結果を図 2-3-9 に示す。デカンター分離により、分離前のサンプルに含まれる密度の重い固形分（遠心分離後の最下相）は除去されていたが、残念なことにもどの操作条件でも水相と油相の間に存在するごみの中間相を除去することができなかった。この中間相がごみの混入の原因であるとともに、デカンター分離後の液体分がエマルジョン化してしまう原因の一つと推察された。



図 2-3-9 デカンター分離前後のサンプルの写真

次に、二重管式容器を加熱した結果（時間と相の変化）を図 2-3-10 に示す。また、回収した油相の重量等を表 2-3-2 に示す。加熱することにより、スラリーのようなグリースが油化し、さらに、時間の経過とともに透明な相の容積が増加した。低速で攪拌することにより、熱の伝達を促進しつつエマルジョン化を抑えることができたと考えられる。また、静置することにより、相の境界が明確になり、上から油層、油と固形ごみが混ざった中間相、白濁した水

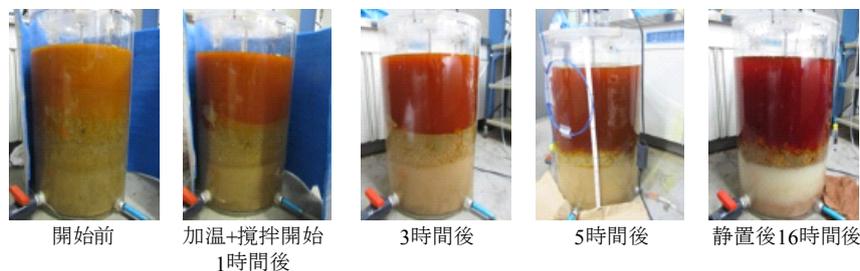


図 2-3-10 加温しながら静置分離した結果（開始 5 時間まで加温しながら 20rpm で攪拌，その後、約半日（16 時間）静置分離）

相，固形分相（沈殿物）になっていることを確認した。やはり油相と水相の間に固形物を含む中間相が若干残ることがわかり、中間相を一部取り出し、遠心分離により中間相に含

まれる油分を推定したところ、油相の 8%程度が中間相に存在することが明らかとなった。したがって、この分離では、油分全体の 92%を回収できることがわかった。この方法は、中間相によるごみ混入とエマルジョン化を回避でき、高い回収率が得られることが示唆された。

表 2-3-2 加温しながら静置分離した場合の油分の回収結果

	グ リ ー ス 1	グ リ ー ス 2 *
グ リ ー ス 中 の 全 油 脂 分 の 割 合 (%)	53.3	41.1
油 分 の 回 収 量 (g / 原 料 1 k g)	490	315
油 分 の 回 収 率	0.919	0.766

*:デカンター分離で得られたエマルジョン

また、この方法を用いて、デカンターで得られたエマルジョンも加温することによって油相として分離できるかどうかを検討した。その結果を表 2-3-2 に示す。グリースを直接加温して静置分離した回収率よりは劣るものの、8割ほどの回収率が得られ、良好な分離結果が得られた。エマルジョン化したものからも効率良く油分を回収できることが示唆された。ただし、高い収率を得るにはエマルジョン化させないことが重要と推察される。以上の結果より、加温しつつ静置分離する方法は、実証に近いスケールで低位な廃熱を用いてグリースから燃料成分を効率良く回収できる技術と判断される。本研究によりトラップグリースから燃料成分を回収する技術を確立することができた。

2. 脱塩技術の開発

2.1. 間接分析法

アルカリ金属を含むモデル系を用いて純水もしくは塩酸水溶液によってアルカリ金属を抽出・分析する間接分析法を検討した。その結果を表 2-3-3 に示す。抽出剤として水を利用した場合には、図 2-3-11 のように膜が形成され、Na が半分程度溶出されるだけであり、Ca はほとんど溶出されなかった。一方、抽出剤を塩酸溶液に変更した場合には、効率良く抽出され、分析法として利用できることがわかった。また、塩酸の濃度も 0.1N で十分であることもわかった。間接分析法で洗浄効果を評価できると結論づけられる。

表 2-3-3 モデル系に対する水溶液抽出における Na と Ca の回収率

抽出剤	純水			0.1N HCl			1N HCl		
	RO:OA=9:1	RO:OA=5:5	RO:OA=1:9	RO:OA=9:1	RO:OA=5:5	RO:OA=1:9	RO:OA=9:1	RO:OA=5:5	RO:OA=1:9
Na回収率 / %	44	53	59	100	114	99	100	106	85
Ca回収率 / %	0	0	2	78	89	92	74	94	74

RO: 菜種油, OA: オレイン酸

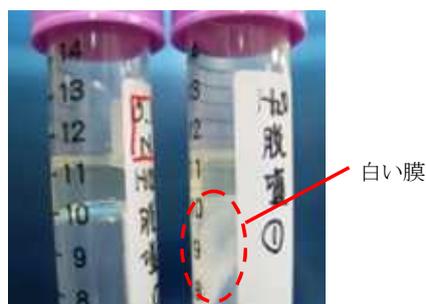


図 2-3-11 モデル系から Na と Ca を抽出した時の溶液の様子(遠心分離後)
左:0.1N HCl 利用, 右:純水利用(白い膜が形成)

2.2. グリースモデル系に対する乾式および湿式洗浄の基礎的検討

グリースモデル系(菜種油(RO)とオレイン酸(OA)の混合物)に対して第一世代 BDF の乾式精製法として近年利用され始めている吸着剤の適用を試み, その結果を表 2-3-4 に示す. BD10 については二割程除去できる程度であり, GF202 については Ca に対して六割除去できたが, Na に対してまったく除去できずに逆に樹脂から Na が溶出し, 含有量の増加が観察された. したがって, これらのイオン交換樹脂を利用することはできないと判断される. また, 無機系の吸着剤である D-60 については, Ca と Na とともに溶出し, D-60 も利用できないことがわかった. 特に, Na の溶出は顕著で, かつ, 脂肪酸である OA の量が大きい条件で桁違いの溶出量を示した. この現象は GF202 でも観察された. 脂肪酸のカルボン酸部分はイオン交換基と同様な機能を有していると予想される.

表 2-3-4 モデル系に対して乾式精製を適用した結果

吸着剤	RO:OA	Na の除去率 / %	Ca の除去率 / %
BD10	9:1	16	15
	1:9	19	-4.2
GF202	9:1	-34	58
	1:9	-170	61
D60	9:1	-160	-78
	1:9	-1500	-180

湿式脱塩法(洗浄)は, 間接分析法と同じであることから, 0.1N 塩酸水溶液を洗浄液として利用すれば, ほぼ 100%が除去されると考えられる. そこで, モデル系と 0.1N 塩酸水溶液を用いて洗浄特性を調べた. すなわち, 振とう回数や浸とう時間さらには洗浄液の量が除去率へ与える影響を調べた. まず, 振とう回数を増やした実験については, 一回ごとにフレッシュな 0.1N 塩酸水溶液を入れて振とうさせた. その時の除去率を図 2-3-12 に示す.

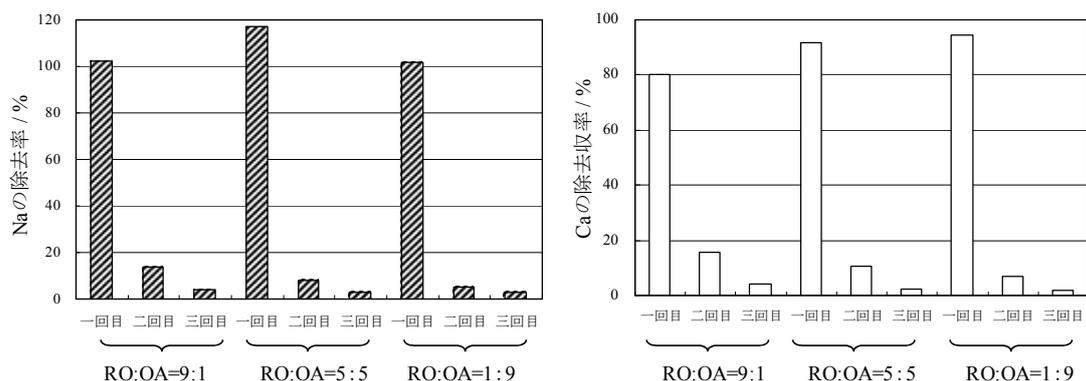


図 2-3-12 三種のモデル系に対する 0.1N HCl による洗浄回数と Na および Ca の除去率

RO:OA が 5:5 と 9:1 の場合では、一回の振とうでほぼ 9 割が溶出され、9:1 でも 8 割以上が溶出されることがわかった。大まかな評価ではあるが、湿式洗浄は一回一分の洗浄で十分効果が得られると考えられる。浸とう時間を変化させた場合の結果を表 2-3-5 に示す。手振りであれば、一回の洗浄でも洗浄時間として 5 分確保すれば十分であることがわかった。また、乾式精製のように脂肪酸含有量の影響は観察されず、どんな条件においても問題なく洗浄できることが示された。最後に、洗浄剤の添加量を変化させた場合の除去率を図 2-3-13 に示す。添加量をグリースの重量に対して 5 倍、2 倍、0.5 倍と変化した方が、除去率には大きな変化がみられないことから、グリースの重量の半分でも十分洗浄効果が得られると考えられる。

表 2-3-5 振とう時間を変化させた場合の除去率の変化

モデル組成	振とう時間 1 分		振とう時間 5 分	
	Na 除去率 / %	Ca 除去率 / %	Na 除去率 / %	Ca 除去率 / %
RO:OA=9:1	102	80.3	112	102
RO:OA=5:5	117	91.6	121	99.2
RO:OA=1:9	101	94.7	102	98.4

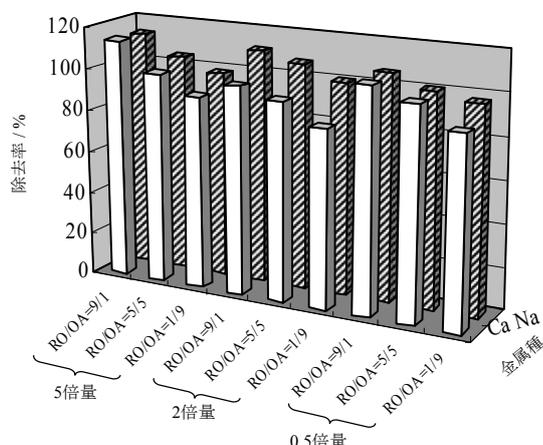


図 2-3-13 洗浄剤の量(グリースに対する量)と除去率

実際のサンプルに0.1N塩酸水溶液による洗浄を適用し、洗浄した油を硫酸と硝酸で加熱しながら酸分解し、油分中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量を分析した。その結果を表2-3-6に示す。油中のそれらの金属濃度は低く、湿式洗浄は有効であり、油分の濃度レベルはFAMEの規格($\text{Na}+\text{K} \leq 5\text{ppm}$ および $\text{Mg}+\text{Ca} \leq 5\text{ppm}$)以下にまで低下させることが可能であった。

表 2-3-6 洗浄後の油のアルカリおよびアルカリ土類金属の含有量

サンプル ID	Na+K / ppm	Mg+Ca / ppm
O6	<1.2	1.64
O7	<1.2	0.99
S3	<1.2	1.85
S4	<1.5	0.45
S5	<1.2	0.31
S8	<3.8	0.84

2.3. 湿式脱塩条件の省資源化

前項の基礎実験では手振りで振とうさせたため、本項では実際の操作を意識し、回転数を一定にできる攪拌機を用いた。そこで、まず、攪拌の回転数が脱塩に与える影響を検討した。その結果を図2-3-14と図2-3-15に示す。図2-3-14のように、回転数が遅い、つまり、200rpmの条件では、洗浄液が分散できないことから、洗浄には不利と考えられる。どの状態でも洗浄水が分散できる回転は400rpmであり、以降の実験の回転速度を400rpmとした。また、図2-3-15の回転数が高いほどアルカリ金属類が洗浄液に速く回収され除去率も高くなったことは、回転数が高いほど洗浄水が細かい分散相を形成できたためと考えられる。HCl濃度の低減化を目的に0.1N以下の低濃度のHCl水溶液で湿式洗浄を行った結果を図2-3-15に示す。0.01N以下の濃度では、ナトリウムおよびカルシウムを十分に除去ができず、洗浄水の投入量が少ないほど、除去率が低下していた。特に、0.2倍量投入の条件では、0.1N以外の濃度では、Caをほとんど除去できなかった。したがって、脱塩を行うには、HCl濃度として0.1Nが必要であることがわかった。次に、0.1NHCl水溶液の投入量を削減して実験を行った。その結果を図2-3-15に示す。モデル油脂に対して0.2倍量でも十分脱塩できることが明らかになった。省資源化の観点から最適条件は酸濃度が0.1N、投入量が油脂に対して0.2倍量と考え、前項で実証を意識して回収されたサンプルから得られた二種類のグリースの油分をグリース1とグリース2として、未ろ過の油分およびろ過した油分の洗浄を行い、残留するアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量を調べた。その結果を図2-3-16に示す。どの条件においても、酸洗浄することにより、良好にアルカリ金属類が除去でき、第一世代BDFの軽油混合の規格(JISK 2309: $\text{Ca}+\text{Mg}$ および $\text{Na}+\text{K} \leq 5\text{ppm}$)を満たすこともわかった。また、ろ過により、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の量が減少しており、フィルター処理でも脱塩に効果があることが示唆された。ただし、ろ過だけでは十分な脱塩効果が得られないため、湿式脱塩は必須であ

ると考えられる。

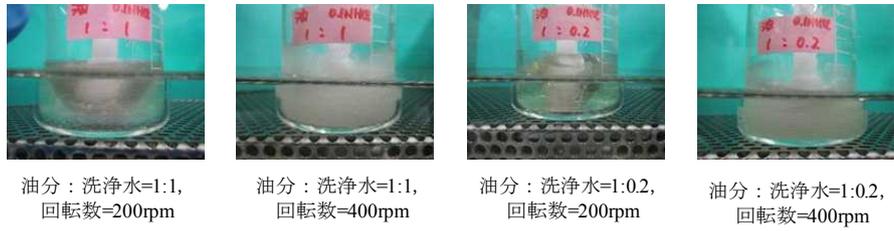


図 2-3-14 湿式脱塩における攪拌の回転数と洗浄水の分散状態

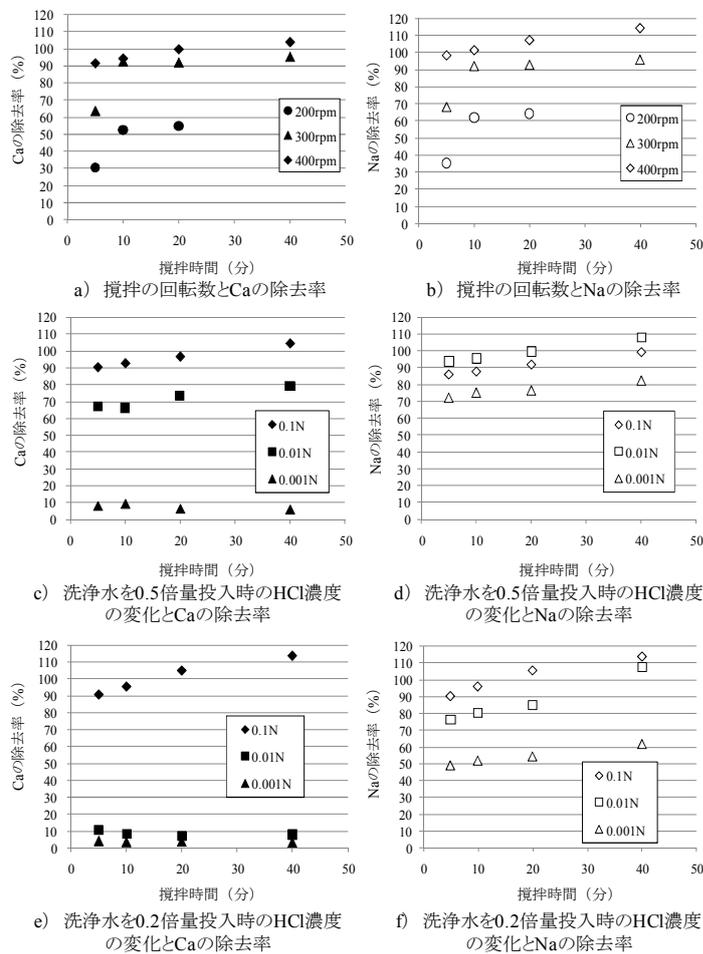


図 2-3-15 モデル系を用いた湿式脱塩技術の省資源化の検討（操作パラメータと除去率の関係）

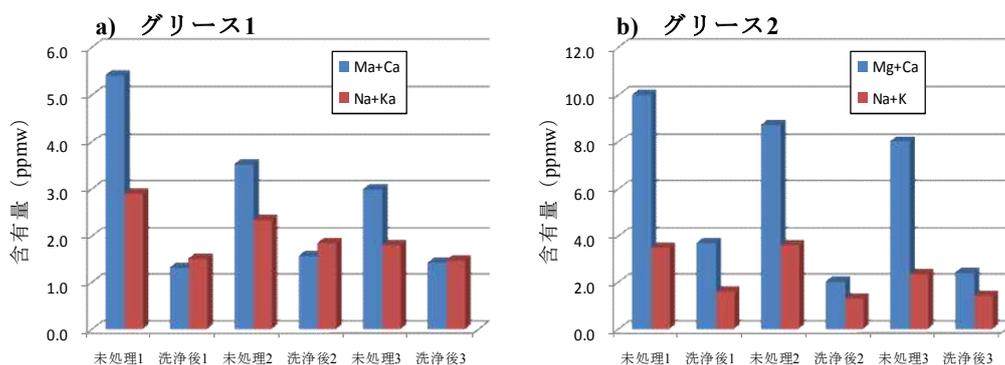


図 2-3-16 実際のグリースの油分に対する湿式脱塩効果とろ過の効果

a) グリース 1 : 加温+静置分離して得られた油分, b) グリース 2 : デカンター分離で得られたエマルションをさらに加温+静置分離して得られた油分. 横軸の番号は, 1:未ろ過

2.4. 洗浄水の相分離特性の検討

酸水溶液の添加量を変化させ、洗浄後の油分が透明になる過程と時間をそれぞれ図 2-3-17 と 2-3-18 に示す。一見すると透明に見えても、細かい水滴が油相の中間に漂っており、十分時間を取る必要があると考えられる。添加量は0.2 倍量以下になると水相の合一速度が遅くなり、完全に透明になるまでに時間がかかる。相分離性まで含めると、添加量として油分の0.3 倍量を加えるのが最適と考えられる。

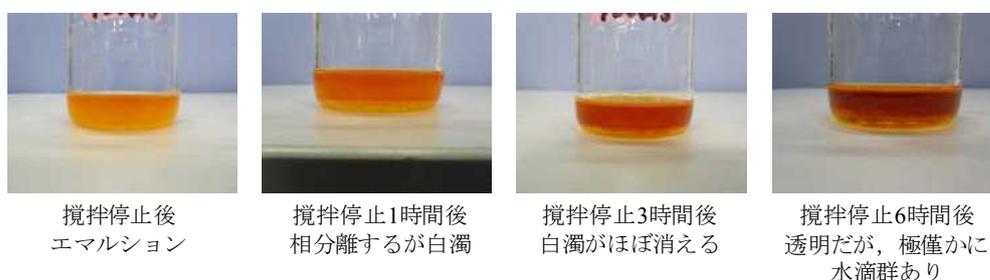


図 2-3-17 湿式洗浄（攪拌停止）後の油相の変化（洗浄水は油分の0.4 倍量）

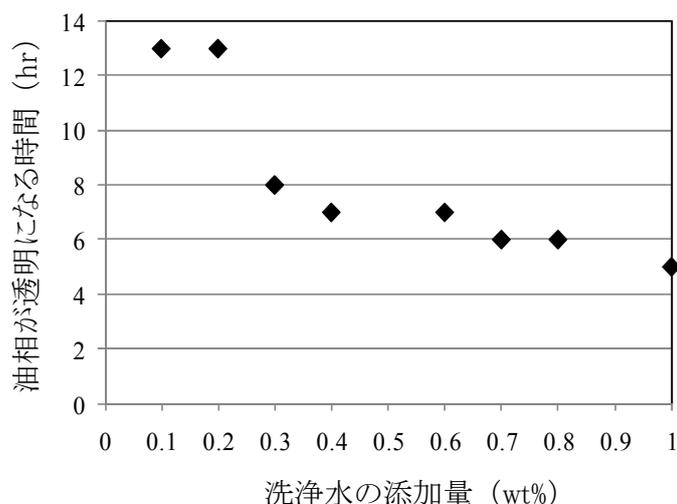


図 2-3-18 洗淨水の添加量と油相が完全に透明になる時間

D. 結論

トラップグリースモデルの液相線から実際のトラップグリースの液化温度を設定するために、IV 値を用いて液相線（凝固曲線）を再プロットした。IV 値が増加するにつれて、液相線が低温へ降下する傾向が得られた。また、液相線は、低融点物質の化学種に大きく影響を受けないこともわかった。泥状のトラップグリースの IV 値の最小値は 50 であることを踏まえると、上記の関係より、約 60℃に加温すれば、すべての泥状のグリースの燃料成分は液化できることが示唆された。

次に、泥状のグリースを 60℃まで加温し、液化による燃料成分の相分離性を調べた。加温により 40℃から燃料成分は液化し始め、50℃で完全に液化し、油相として相分離できることがわかった。

加温により相分離した油相を回収するために、三つの固液分離法（吸引ろ過、ろ過、遠心分離）を適用し、燃料成分の回収率を調べたところ、遠心分離（3000rpm, 1分）がすべてのサンプルにおいて良好な回収率が得られた。一つのサンプルを除き、回収率は 83%～100%となった。他の方法も高い回収率が得られるケースもあったが、ほとんど回収できないケースもあった。

遠心分離した後の油分に対して水や触媒影響因子などの不純物の含有量を調べ、一連の処理による不純物の削減率を算出した。含水率は 95%以上低減でき、触媒影響因子の濃度は一つのサンプルを除いて 60-90%の削減効果があり、本提案の回収法は不純物も大きく削減・除去できるとことがわかった。

実証に近いスケールで回収したトラップグリースから燃料成分である油分を加温処理（50℃程度）して液化させ、さらに、分離回収する方法について二つの方法を検討した。その結果、デカンターによる連続分離では、液体分がごみを含んだエマルジョンになってしまい、油分を回収することが困難であった。グリースには水相と油相の間の密度を有するごみ相があり、そ

の存在が原因ではないかと考えられる。一方、低速で攪拌しながら加温してその後に静置分離する方法は、エマルジョン化を回避でき、透明な油相が得られた。油相と水相の間にごみ成分と油分を含む中間相が若干生成されるが、回収率は 92%であった。また、デカンター分離で得られたエマルジョン分もこの方法により、約 80%の油分を回収することができた。これらの結果より、この方法が実証に近いスケールにおいて低位な廃熱を利用した燃料成分の回収技術として有効であり、回収技術を確立できたものと考えられる。

触媒影響因子を高度に分離するために、イオン交換樹脂等で洗浄する乾式脱塩法と 0.1NHCl水溶液で洗浄する湿式脱塩法をグリースモデル系に適用した。本研究で用いた乾式脱塩法では十分な洗浄効果が得られず、基準を満たす洗浄効果を得るには湿式洗浄が有用であることを示した。また、湿式洗浄の条件を変えることにより、その洗浄特性を明らかにした。この湿式洗浄を実際のサンプルに適用した結果、洗浄後の油分の触媒影響因子の含有量はかなり低く、第一世代 BDF の規格以下にまで低減させることが可能であった。

湿式脱塩技術に対してモデル系を用いて省資源化の観点から最適化を行い、以下の結論を得た。最適条件な条件として、HCl 濃度が 0.1N、HCl 水溶液の投入量が油脂に対して 0.2 倍量と考えられた。実証に近いスケールで回収された二種類のグリース由来油脂分に対してその最適条件を適用した。その結果、脱塩された油脂分は第一世代 BDF の軽油混合の規格 JIS K 2309 (Ca+Mg および Na+K \leq 5ppm) を満たし、本法が実証において脱塩技術として利用できる可能性が示唆された。また、洗浄処理前に油脂分をろ過する効果も検討し、ろ過によりアルカリ金属およびアルカリ土類金属の量が減少しており、ろ過でも脱塩に効果があることがわかった。最後に、洗浄水の添加量を変動させ、攪拌停止後の洗浄水の相分離性を調べた。その結果、洗浄水の相分離性を踏まえると、油脂分に対して 0.3 倍量の洗浄水を投入する操作が最適と考えられる。

E. 参考文献

1. 倉持秀敏, 崔基仁, 大迫政浩, 前田光治, 中村一夫, 酒井伸一 トラップグリースモデルからの新規バイオディーゼル燃料製造技術に関する基礎的検討, 第 18 回廃棄物学会研究発表会, 2007
2. Kato S, Shibata R, Shiraishi K, Kurauchi H, 2010. The Acceleration of Phase Separation by Phase Inversion Transesterification in Alkali-Catalyzed Biodiesel Production, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, Vol. 17, 63 – 71

2.4 油分回収残渣の性状調査とメタン発酵による処理技術の開発

分担研究者 蛭江美孝 (独)国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター

A. 研究目的

2.3 節においてトラップグリースから油分を効率良く回収する技術を確認した。油分の回収後の残渣については、従来のトラップグリースの産廃処理場へ持って行くことを想定していた。しかし、残渣には有機分がかなり残存すると予想されることから、残渣の BDF 以外の燃料化への可能性が期待される。

そこで、本節では、グリースからの油分回収残渣をメタン発酵へ適用し、メタンとして更なるエネルギー回収を実現させることを目標に、残渣の性状を評価しつつ、バッチおよび連続メタン発酵実験を行い、メタン生成能や生成挙動を明らかにする。また、実現可能性についても考察する。

B. 研究方法

1. 処理原料と植種源

飲食店厨房のグリーストラップから採取した浮遊グリースを実験室へ持ち帰り、60°C において加温静置し、脂質と食品くずを含む水との分離を行った。それにより生じた油層を回収した後に残ったものをトラップグリース残渣 (TGW) として扱った。バッチ実験および連続実験に使用した植種源は、生ごみを処理するラボスケールのメタン発酵リアクター (35°C) から採取した汚泥である。

2. バッチ実験の方法

原料 (Food) と植種源 (Inoculum) の比 (F/I 比) は、バッチ実験において微生物に対する有機物負荷量を示し、基本的な培養条件として重要である。本実験では、F/M 比が原料と植種源それぞれの Volatile Solids (VS) ベースで 0.2 になるように、用意した 9 店舗分 9 種類の TGW と植種源とをそれぞれ混合した。混合液は有効容量 100 mL のガラスバイアル瓶に投入し、瓶内を嫌気性条件にするため、窒素ガスを用いて 1 分間気相部をパージした。その後、直ちにブチルゴム栓とアルミキャップとでバイアル瓶を密封した。9 種類の TGW ごとに、それぞれバイアル瓶の実験系を用意すると共に、ブランクとして植種源だけを 50 mL 封入した系も用意した。全ての実験系は同一条件のものを 3 通りずつ設けた。以上の操作を終えたバイアル瓶は、35°C に設定したインキュベータ内の振とう機上に固定し、120 rpm で振とうしながら培養した。

培養開始後、1~3 日に 1 回、針つきのガラスシリンジを上記バイアル瓶のゴム栓に刺し、生成ガス量を測定した。同時にガスの成分組成を分析した。この操作を繰り返し、60 日間経過後に培養を終了して、培養開始から 60 日目までの累積メタン生成量を算出した。植種源自体から生成するメタンガス量の補正をするために、上述のブランクの系からの植種源 1 mL あたりの累積メタン生成量を算出し、TGW を処理する各実験系からの累積メタン生成量から投入植種源量あたりの累積メタン生成量相当分を差し引いて、TGW からの正味の累積メタン生成量とした。

3. 連続実験の方法

培養には、モータ動力の攪拌翼を有するアクリル製の密閉式完全混合リアクターを使用

した (図 2-4-1)。リアクターの有効容積は 3 L であり、実験開始前に上で述べた植種源を 3 L 投入した。リアクター内に設けられたウォータージャケットに循環恒温水槽 (EYELA, NTT) から温水を循環供給し、培養液の温度を 35°C に保持した。原料の投入及び引き抜きは、タイマー制御されたローラーポンプ (Furue Science, RP-LVS) によって、1 日 1 回行われるようにした。原料の水理的滞留時間 (HRT) が 60 日になるように、ポンプの流量と動作時間を調整した。発生したバイオガスは密閉容器天井部にあるポートからタイゴンチューブを介してガストラップおよび湿式ガスメータ (SINAGAWA W-NK0.5) へと移動する仕組みとし、ガスメータの目盛変化から 1 日当たりのガス生成量を算出した。ガス生成量は標準状態における値に換算した。

(4) 分析方法

バイオガスの組成 (N_2 , CH_4 , CO_2) の分析には TCD ガスクロマトグラフ (Shimadzu, GC-8A) を使用した。カラムには ShinCarbon ST (Shimadzu GLC, 50/80 mesh) を充填した長さ 2 m, 内径 3 mm のステンレスカラムを用いた。揮発性脂肪酸 (VFA) は FID ガスクロマトグラフ (Shimadzu, GC-14B) を用いて測定した。カラムには StabilwaxR-DA キャピラリーカラム (Resteck, 長さ 30 m, 内径 0.53 mm) を用いた。全窒素 (T-N), NH_4^+ -N, 全リン (T-P), PO_4^{3-} -P の測定には, TrAACs 8000 auto-analyzer (Bran + Luebbe K.K.) を使用した。Fe, Co, Ni 濃度は, サンプルを酸分解処理後に ICP-MS (Perkin-Elmer, Elan 6000) によって分析した。Total Solids (TS) および VS, 全アルカリ度 (end point pH: 4.5) は, APHA Standard Methods, 糖はフェノール・硫酸法, タンパク質は Lowry 法, 脂質はメタノール・クロロホルム抽出法にそれぞれ従って測定した。COD_{Cr} は, COD 試薬 HR (HACH) を使用して, マニュアルに従い測定した。VFA, NH_4^+ -N, PO_4^{3-} -P の測定には, サンプルを 13000 rpm, 5 分間遠心分離した後, 上澄み液を 0.45 μm 孔径のメンブレンフィルター (Sartorius stedim, Minisart RC15) でろ過した液を供した。

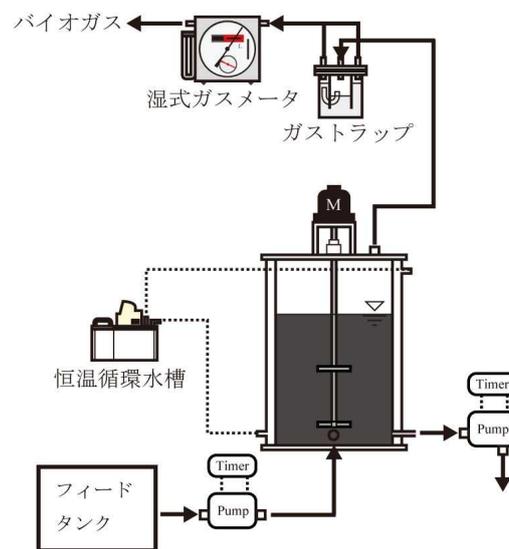


図 2-4-1 連続実験装置

結果と考察

1. トラップグリース残渣の性状

10 店舗分のトラップグリース約 50 L から、上述の分離法による油脂回収後の TGW の性状を分析した。分析の平均値は表 2-4-1 に示す通りである。TGW 1 L のうち、TS は約 1 割で、残り 9 割は水である。VS/TS 比は 99% であって、TS 分のうちのほとんどが有機物である。そして、有機物量の半分以上は油脂であった。一般に、湿式メタン発酵は TS 濃度 50 ~130 g/L の原料を扱うため、TGW はそれに適した TS 濃度を持っているといえる。メタン発酵に寄与する微生物群の細胞は主として炭素、窒素、リンから構成され、それらの割合は一定であるから、増殖するためには炭素、窒素、リンをバランスよく摂取しなければならない。従って、原料中の C/N/P 比は、微生物の適切な増殖にとって重要な因子である。表 2-4-1 から、N/P は 11.8 であった。VS は C とほぼ等しいと見なして、表 2-4-1 から算出される見なし C/N 比は 55.6 であった。一般的に原料の適切な C/N 比は 20 以上、N/P 比は 5 ~10 程度であるので、TGW の C/N/P 比は、問題となる水準ではないと考えられる。メタン発酵においては、N、P 以外にも Fe、Co、Ni がメタン生成菌の代謝にとって必須の元素として要求される。メタン生成菌が十分な活性を発揮するために、上記の金属元素を添加する方法がある。Noyola ら (2005) によれば、十分なメタン生成活性を発揮するために Fe 4.5 mg/g-VS、Co 0.45 mg/g-VS、Ni 0.75 mg/g-VS が要求される。その基準に従うと、TGW 中の Fe、Co、Ni の各含有量は、全て必要量を著しく下回っている。以上述べてきたことから、本研究で入手した TGW は、湿式メタン発酵プロセスでの処理に適しており、効率的な処理を行うためには、Fe、Co、Ni 元素を原料に添加する必要があることがわかった。

表 2-4-1 トラップグリース残渣の性状の平均値

成分	濃度
TS (g/L)	101.7 ± 14.8
VS (g/L)	99.1 ± 14.1
T-N (mg/L)	1783 ± 319
T-P (mg/L)	151 ± 22
糖 (g/L)	13.6 ± 5.2
タンパク質 (g/L)	17.8 ± 2.8
油脂 (g/L)	65.4 ± 3.1
Fe (mg/L)	77.6 ± 72.3
Co (mg/L)	0.1 ± 0.1
Ni (mg/L)	1.2 ± 1.3

2. バッチ実験によるトラップグリース残渣からのメタン生成ポテンシャル

個別店舗ごとに回収・分離した TGW を用いて、バッチメタン発酵実験を実施した。表 2-4-2 には、各種類の TGW の性状と本実験で得られた 60 日間の培養におけるメタン生成量および収率を示した。各種類の TGW の VS 濃度は、53 g/L から 254 g/L の広い範囲で分布

していた。T-N, T-P も同様に幅広い値を示した。しかし、全ての TGW は、C:N:P 比の観点から著しく問題となるような成分ではなかった。原料の性状のばらつきに従い、原料 1 L あたりのメタン生成量も、43 L/L から 139 L/L の範囲でばらついた値を示した。しかし、TGW の VS 1g からのメタン収率は、それと比較してばらつきは小さく、550 ml/g-VS added から 890 ml/g-VS added の範囲であった。本実験で得られた TGW からの累積のメタン生成量と、生ごみ・厨芥、下水汚泥、牛ふん尿を用いて過去に同様の実験を行って得た累積メタン生成量とを、原料 VS 濃度と関連させて図 2-4-2 にまとめた。縦軸からわかる TGW 1 L からのメタン生成量の値は、下水汚泥や牛ふん尿から得られた値よりも最低でも 2 倍以上大きく、生ごみ・厨芥から得られた値に匹敵する。一方、各種類の TGW の VS 1 g からのメタン収率は、比較した他の有機性廃棄物原料のそれらよりも高水準であった。以上の結果から、TGW は、回収される店舗の種類に関わらず、他の有機性廃棄物と比較して、単位体積あたりおよび単位有機物量あたり両方の点からみて、メタン生成ポテンシャルが高水準であって、メタン発酵プロセスがうまく運転できれば高いエネルギー回収率を期待できることが明らかとなった。

表 2-4-2 店舗ごとの TGW の性状およびメタン生成ポテンシャル (n=3)

店舗	VS (g/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	メタン生成量 (L/L)	メタン収率 (ml/g-VS)
A	254 ±32	2972 ±638	242 ±32	139 ±19	548 ±73
B	210 ±20	1141 ±113	144 ±4	115 ±10	549 ±46
C	138 ±20	2525 ±466	153 ±14	108 ±6	652 ±37
D	62.9 ±25.6	683 ±89	107 ±8	50 ±11	801 ±182
E	70.7 ±32.2	459 ±47	88 ±4	48 ±11	684 ±155
F	74.8 ±20.3	555 ±59	52 ±2	66 ±1	884 ±9
G	110 ±14	2436 ±417	129 ±13	89 ±15	807 ±141
H	52.4 ±23.3	506 ±68	50 ±5	43 ±9	824 ±174
I	63.9 ±12.3	1075 ±14	147 ±8	57 ±7	890 ±81

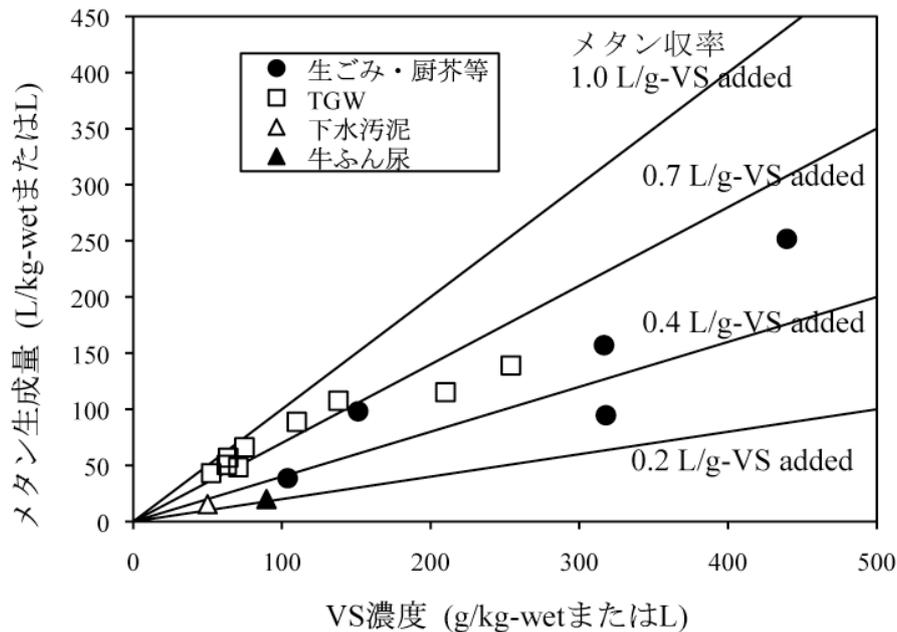


図 2-4-2 各種有機性廃棄物からの嫌気性微生物によるメタン生成ポテンシャル (生ごみ・厨芥は kg-wet あたりの数値)

(3) 加温式完全混合リアクターによる TGW の連続処理実験

a) 連続実験の処理状況

図 2-4-3 に連続実験中の主要な管理指標データの経日変化をまとめた。同図 A が示すように、0 日目から 8 日目まで、断続的に原料を投入しながら (VS 負荷 0.85 kg/m^3 -リアクター容積/d) スタートアップを始め、9 日目から 15 日目までは安定したバイオガス生成速度が認められたが、16 日目にそれは著しく減少した。同図 C, D が示しているように、16 日目には VFA 濃度が酢酸換算で約 4000 mg/L に達し、pH が 6.6 まで低下していたため、一旦原料投入を停止した。VFA はほとんどが酢酸とプロピオン酸であった。原料停止から 8 日後、旺盛なガス生成が確認されたことから、メタン生成活性が回復したと判断し、原料投入を再開した。29 日目以降は HRT60 日で毎日の原料投入を行いながら連続運転を行った。この期間の VS 負荷は、投入原料の VS 濃度のばらつきが原因で $1.4 \sim 2.0 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ の範囲で推移した。図の A~C からわかるように、29 日目以降の期間、バイオガス生成速度は $1.8 \sim 2.8 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{d}$ 、メタン濃度は 65~71%、pH は 7.2~7.6 の範囲で、いずれも一定水準を維持しながら安定して推移した。図 D が示すように、メタン生成が著しく減少した 8 日目には約 4000 mg/L まで蓄積していた VFA は次第に減少し、45 日目以降は常に 100 mg/L 以下を維持した。45 日目以降の pH と VFA 濃度の水準は、安定した運転が行われていることを示している。以上述べてきたことから、スタート直後にはメタン生成菌が不調に陥ったが、29 日目の原料投入開始以後は、安定した TGW の連続処理が達成できたと結論づけられる。

メタン発酵において、高濃度の油脂を含有する原料の連続処理スタートアップ期間、ま

たは油脂負荷の突発的増大時に、油脂の嫌気性分解過程で生じる高級脂肪酸の蓄積によってメタン生成菌が阻害を受け、メタン生成速度の減少およびそれに起因するVFAの残留がよく見られる。しかしながら、高濃度の油脂あるいは高級脂肪酸を原料とした長期間の運転によって、リアクター内の微生物群集が順応してそうした阻害に対する耐性を獲得し、効率的な運転が可能となる (Palatsi et al., 2010; Silvestre et al., 2011)。TGW を処理するメタン発酵プロセスも、他の高濃度油脂含有原料を処理する場合のスタートアップ方法に習って、低VS負荷で十分な馴致期間を取ってから、高負荷での連続処理を行う必要があるようである。

b) プロセスの処理性能のまとめ

残留VFAがなくなった45日目以降における処理性能の平均値を、表2-4-3にまとめた。表が示すように、メタン収率はVS 1 gあたり平均608 ml/g-VS added, 原料1 Lあたり平均79.7 L/L-原料 addedであった。VSあたりのメタン収率は、バッチ実験で得られたそれら(550~890 ml/g-VS added)と同程度の水準であった。VS減量化率は平均約80%で、生ごみを処理するプロセスのそれと同等である。プロセスの安定性を評価するときには、VFAと、培養液内の酸中和能としての全アルカリ度(ALK)との比率VFA/ALKが利用されている (Stroot et al., 2001)。本実験において、VFA/ALKは平均0.012であった。TGWと同じように油脂を有機物の主成分とするパームオイル加工廃液を処理するプロセスにおいて得られているVFA/ALKは0.05~0.30であって、critical levelの値が0.30とされている (Wong et al., 2009; Busu et al., 2010)。VFA/ALKの観点からも、本プロセスは十分に安定した状態で運転が行われたといえる。一方、発酵残渣の性状に着目すると、流

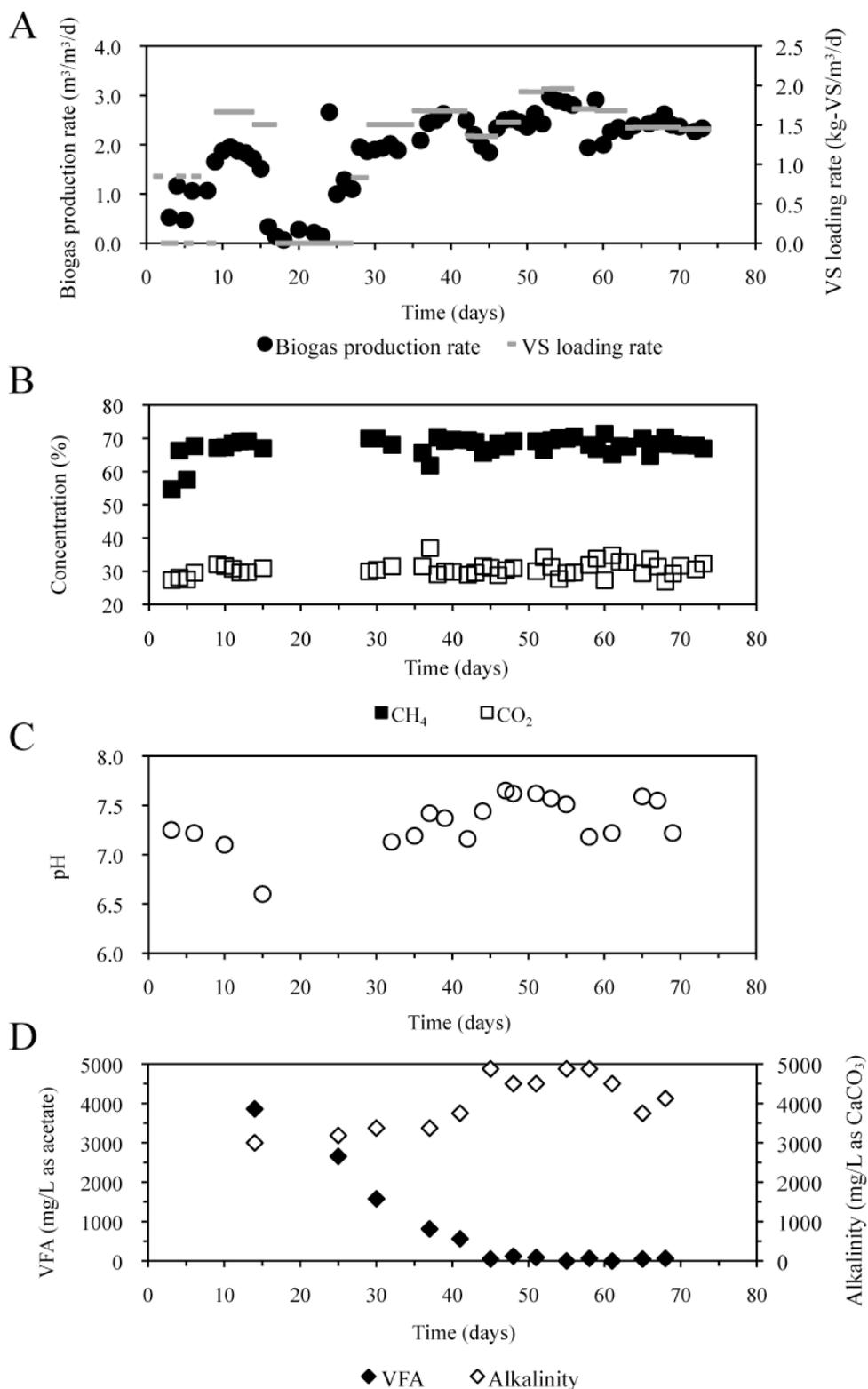


図 2-4-3 連続運転のデータ：バイオガス生成速度および VS 負荷(A); ガス組成(B); pH(C); VFA およびアルカリ度(D)。VS 負荷がゼロの日は原料投入を行っていない。

表 2-4-3 運転 45 日目以降の安定期における処理性能のまとめ

項目	平均値
VS 負荷 (kg/m ³ /d)	1.67 ±0.20
VS あたりメタン収率 (ml/g-VS added)	608 ±72
原料あたりメタン収率 (L/L-TGW added)	59.2±7.9
VS 減量化率 (% , w/w)	79.7 ±4.0
VFA/ALK	0.012 ±0.009
流出液含水率 (% , w/v)	97.5 ±0.3
流出液中 VS (g/L)	19.9 ±3.0
流出液中 NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	1766 ±109
流出液中 PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	101 ±9

出液中には無視できない濃度の有機物および窒素、リンが含有されていた。窒素・リンはほとんどがアンモニウムイオンおよびリン酸イオン態で存在していた。これらイオンの濃度は、生ごみや家畜ふん尿の発酵残さの半分程度の水準であった。

(4) 処理性能の向上のための展望

本研究では、HRT 60 日、VS 負荷 1.4~2.0 kg-VS/m³/d の条件において、中温メタン発酵による TGW の安定した連続処理を達成できた。しかし、プロセスの効率面ではまだ十分ではない。標準的な中温メタン発酵では、HRT30 日程度、有機物負荷 3~6 kg-VS/m³/d 程度が設計基準値とされているからである。本研究の他に、BDF 化のための燃料成分抽出は行っていないが、トラップグリースを下水汚泥と混合して中温メタン発酵処理を行っている事例として、Davidsson ら (2008) の報告がある。しかし、下水汚泥との混合処理を行う場合でも、検討されている VS 負荷は 3 kg-VS/m³/d 程度で、一般的数値と比較して低水準である。また、Davidsson らはトラップグリースを単一の原料とした連続処理実験も行っているが、安定した運転が不可能だったと述べている (データ非表示)。一般的に、油脂を高濃度に含有する排水および廃棄物に対して、微生物処理を適用することは困難であるという認識があり、高負荷での運転はあまり実施されない。油脂のメタン発酵処理における注意点として従来¹⁾の知見をまとめると以下²⁾のようである (李, 2002) :

- ① 高級脂肪酸 (特にオレイン酸, リノール酸, リノレン酸等の不飽和脂肪酸) により, メタン生成菌が阻害を受ける。一般的に 1 g/L 以上の濃度で高級脂肪酸が存在すると, 重篤な阻害となる。
- ② 高級脂肪酸の分解過程は以下のように表現される。



高級脂肪酸は例えば *Syntrophus* 属, *Syntrophomonas* 属の高級脂肪酸分解細菌によって酵

酸と水素へと分解され (ただし脂肪酸の炭素数が奇数の場合には 1 mol のプロピオン酸が生成される) , さらにそれらはメタン生成菌によって, それぞれメタンへと変換される。脂肪酸分解反応は, 熱力学的に不利であって, Hanaki ら (1990) によれば水素分圧 10^4 atm 以下でなければ分解が進行しない。故に, 速やかな分解を進行させるには, メタン生成菌による高い水素消費・メタン化速度が必要である。

③攪拌による油脂の分散および加温による融解によって, 比表面積が拡大し, 微生物による分解が促進される。

以上のことから, 油脂を主体とする処理原料の効率的な処理を行うために必要なことは, 順に挙げると次のようである: (イ) 高級脂肪酸が蓄積しないように, 十分に高い高級脂肪酸分解速度を確保すること; (ロ) 高い高級脂肪酸分解速度の確保のためにそれ以上の水素消費・メタン生成速度を確保すること; (ハ) 十分な攪拌を行うこと; (ニ) 装置を高い温度条件で運転すること。

本研究では既に, (イ), (ロ) のための対策として, メタン生成活性を高めることを意図して Fe, Co, Ni を原料に添加した。また, (ハ) の対策として, モータ付インペラ攪拌式の完全混合リアクターを用いて, 培養液を十分攪拌しながら運転を行った。メタン発酵の最適温度条件は 35°C の中温条件と 55°C の高温条件の 2 つがある。本研究ではより標準的な 35°C の中温発酵プロセスを適用したが, (ニ) を考慮すると, 油脂の分散をより進行させるために 55°C の高温発酵プロセスを用いることも一つの手段である。また, チュウら (1997) は, 中温条件よりも高温条件の方が, 高級脂肪酸の阻害が緩和されることを実験によって確かめている。本研究における開発プロセス特有の事情として, トラップグリースからの油脂抽出の際に 60°C での加温を行うことから, 55°C での高温発酵を行うために必要な投入熱量は少なく済むはずである。こうした理由から, 55°C の高温発酵プロセスを採用して, さらに短い HRT かつ高い VS 負荷での処理を行うことは, 現実的で有望である。また, Silvestre ら (2011) が実証したように, 長期的な運転を行い, 油脂連続処理に馴化した微生物群集をリアクター内に培養できれば, 同一の装置を使用しながらも, 処理速度の向上を達成することができる。上に述べた二つの点から, 本研究で開発したプロセスは, さらなる効率化が十分に可能であると考えられる。

(5) トラップグリースと他の有機性廃棄物との混合メタン発酵処理の可能性

従来, トラップグリースはメタン発酵処理に利用しうるバイオマスという認識があり, トラップグリースを原料として処理実験を行ったいくつかの研究報告が存在する (Davidsson et al., 2008; Luostarinen et al., 2009; Silvestre et al., 2011; Zhu et al., 2011) 。これらの研究においては, トラップグリースの油脂分を BDF 化に供するのではなく, 回収グリースそのものを, 下水汚泥を処理するメタン発酵リアクターに投入して混合処理するという方式が採用されている。油脂を主体とするトラップグリースは, 上で示したように, 原料体積当たりのエネルギー回収率が, 下水汚泥や家畜糞尿よりも 2 倍程度高いため, 混合処理を行うことによって既存の廃棄物のメタン発酵プロセスのエネルギー収支を改善できるという利点がある。特に投入エネルギーに比して回収エネルギーの小さい下水汚泥の処理に

において、混合処理は有望であると考えられる。本実験でも示されたように、TGW もまた、他のバイオマスと比較して高いメタン生成ポテンシャルを有している。こうした理由から、グリース前処理施設の近傍にメタン発酵プラントが存在する場合には、混合処理を行うことも選択肢の一つである。

混合処理を行う場合には、他の原料と TGW との混合比率に留意する必要がある。表 2-4-4 には、トラップグリースと下水汚泥との混合メタン発酵処理の研究概要をまとめた。トラップグリースを混合することで、下水汚泥単独で処理する場合よりもメタン収率が改善されることは明らかである。しかし、Loustarinen らの (2009) 実験によれば、VS ベースでのトラップグリースの混合率が 55%以上になると、メタン収率が低下した。その理由としては上で述べたように油脂の処理において共通して起きる問題と VS 負荷上昇の 2 つの要因が考えられるが、このような結果は、過剰な量のグリース混合は避けるべきであることを示唆している。従って、TGW を混合処理する場合の受け入れ先は制約される。例えば、下水汚泥の VS 濃度を 35 g/L、TGW の VS 濃度を 100 g/L と仮定すると、VS ベースで 1:1 の比率で混合するには、TGW の発生量に対し、約 3 倍量の下水汚泥が必要である。

表 2-4-4 トラップグリースと下水汚泥との混合メタン発酵処理における混合率と処理特性の関係

	処理原料	VS ベースでの 混合率 (下水汚泥: TG)	処理方法	F/I 比(VS/VS) または VS 負荷 (kg-VS/m ³ /d)	メタン収率 (mL/g-VS added)	
Davidsson A et al., 2008.	下水汚泥とトラップグリース(TG)との混合処理	100:0	バッチ (35°C)	F/I= 3.8 : 4.9	325	
		90:10			425	
		75:25			472	
		40:60			681	
	TG 単独			F/I= 0.4 : 4.9	886	
				F/I= 0.8 : 4.9	928	
				F/I= 1.9 : 4.9	845	
	下水汚泥とTGとの混合処理	100:0		連続 (35°C)	OLR= 2.4-2.7	271
		90:10				295
		70:30				344
		0:100				運転不可能
	Loustarinen S et al., 2009.	下水汚泥とTGとの混合処理		100:0	連続 (35°C)	OLR= 1.56-2.09
95:5			OLR= 1.67-2.23	374		
80:20			OLR= 1.93-2.45	441		
72:28			OLR= 2.8	444		
62:38			OLR= 3.13	447		
54:46			OLR= 3.46	463		
45:55			OLR= 3.99	318		

D. 結論

- グリース残渣の性状を調査した結果、本研究で入手したそれは、有機物濃度と C:N:P 栄養バランスの点で湿式メタン発酵プロセスでの処理に適しているが、メタン生成菌の代謝において微量に要求される特定金属元素の濃度は極めて低く、効率的な処理を行うためには、Fe, Co, Ni 元素を原料に添加する必要があることがわかった。
- グリース残渣からのメタン生成ポテンシャルを測定したところ、原料の VS 1g からのメタン収率は、550 ml/g-VS added から 890 ml/g-VS added の範囲の値を示し、生ごみや汚泥等他の有機性廃棄物と比較して高水準のメタン収率が得られた。
- グリース残渣を原料する 35°C の完全混合メタン発酵プロセスの連続実験を行い、VS 負荷 1.4~2.0 kg-VS/m³/d の条件において、バッチ実験と同等である、平均 608 ml/g-VS added, 平均 79.7 L/L-原料 added のメタン回収を達成した。また、連続実験の安定期

においては極めて低い VFA/ALK の下で安定した運転を継続できた。

E. 参考文献

- Palatsi J., Illa J., Prenafeta-Boldú F.X., Laurení M., Fernández B., Angelidaki I., Flotats X. (2010) Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: batch tests, microbial community structure and mathematical modeling, *Bioresour Technol.*, 101(7), 2243-2251.
- Silvestre G., Rodríguez-Abalde A., Fernández B., Flotats X., Bonmatí A. (2011) Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste. *Bioresour. Technol.*, 102(13), 6830-6836.
- Rajeshwari K.V., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K., Kishore V.V.N. (2000) State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 135-156.
- Noyola A, Tinajero A. (2005) Effect of biological additives and micronutrients on the anaerobic digestion of physicochemical sludge. *Water Sci Technol.*, 52(1-2), 275-281.
- 李玉友 (2002) 油脂のメタン化技術の開発, 食品産業環境保全技術研究組合編: 食品産業における排水・汚泥低減化技術の未来を拓く, 77-107.
- チュウ春鳳, 李玉友, 宮原高志, 野池達也 (1997) 中温および高温メタン発酵に及ぼす高級脂肪酸の阻害効果の比較. *土木学会論文集*, 559(VII-2), 31-38.
- Hanaki K., Matsuo T., Kumazaki K. (1990) Treatment of oily cafeteria wastewater by single-phase and two-phase anaerobic filter, *Wat. Sci. Technol.*, 22, 299-306.
- Stroot P.G., McMahon K.D., Mackie R.I., Raskin L. (2001) Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions—I. digester performance, *Water Res.*, 35(7), 1804-1816.
- Wonga Y.S., Kadir M.O.A.B., Teng T.T. (2009) Biological kinetics evaluation of anaerobic stabilization pond treatment of palm oil mill effluent, *Bioresour. Technol.*, 100, 4969-4975.
- Sulaiman A., Tabatabaei M., Yusoff M.Z.M., Ibrahim M.F., Hassan M.A., Shirai Y. (2010) Accelerated Start-up of a Semi-commercial Digester Tank Treating Palm Oil Mill Effluent with Sludge Seeding for Methane Production, *World Appl. Sci. J.*, 8(2), 247-258.
- Davidsson A., Lövestedt C., Jansen J., Gruvberger C., Aspegren H. (2008) Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge. *Waste Manage.*, 28, 986-992.
- Luostarinen S., Luste S., Sillanpää M. (2009) Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant, *Bioresour. Technol.*, 100, 79-85.
- Zhu Z.W., Hsueh M.K., He Q. (2011) Enhancing biomethanation of municipal waste sludge with grease trap waste as a co-substrate, *Renew. Energ.*, 36(6), 1802-1807.

F. 研究発表（第2章分まとめて）

原著論文

1. 倉持秀敏, バイオディーゼル燃料の製造に係る相平衡とその新たな展開, 分離技術, 40(1), 14-18(2010).
1. 前田光治, 倉持秀敏, 大迫政浩, 中川究也, 朝熊裕介, 福井啓介, バイオディーゼル関連物質の融解特性, 2010, 化学工学論文集, 36(5), 432-434.
2. K. Nishimura, K. Maeda, H. Kuramochi, K. Nakagawa, Y. Asakuma, K. Fukui, M. Osako and S. Sakai 2011. Liquid Equilibria in Fatty Acid/Triglycerol Systems, *J. Chem. Eng. Data*, 56,1613-1616.

学会発表

国際学会

1. H. Kuramochi, M. Osako, M. Toba, Y. Yoshimura, K. Maeda, K. Nakamura, S. Sakai, POSSIBILITY OF CONVERSION OF UNUSED RAW MATERIALS TO THE FIRST- OR SECOND-GENERATION BIODIESEL FUEL. The World Congress on Oils and Fats & 28th ISF Congress, Sydney Australia, 2009/9.
2. K. Maeda, H. Kuramochi, T. Fujimoto, Y. Asakuma K Fukui, M. Osako, K. Nakamura, S. Sakai Fundamental developments of new manipulation of biodiesel fuel using dimethylether. Chemeca 2009, Perth Australia, 2009/9.
3. H. Kuramochi, M. Osako, K. M. Toba, Y. Yoshimura, K. Maeda, Nakamura, S. Saka Characterization of low-quality feedstocks in Japan and the possibility of their conversion to the first- or second-generation biodiesel. 2nd International Congress on Biodiesel: The Science and The Technologies, Munich Germany, 2009/11.
1. H. Kuramochi, K. Maeda, M. Osako, M. Toba, Y. Yoshimura Characterization of trap grease and development of upgrading technology for producing second-generation biodiesel fuel, VENICE 2010, Venice Italy, 2010/11K. Nishimura, K. Maeda, H. Kuramochi, Y. Asakuma, K. Fukui, Phase Equilibrium for Bio-diesel Mixtures, Chemeca2011, Sydney Australia, 2011/11
2. H. Kuramochi, K. Maeda, M. Osako, Characterization of fuel content recovered from trap grease as an alternative to fossil fuel, ISAF2011 Verona Italy, 2011/10
3. H. Kuramochi, K. Maeda, M. Fujii, M. Osako, Upgrading trap grease to an alternative to fossil fuel and its cost and GHG emission, WCST2011 London UK, 2011/11

国内学会

1. 倉持秀敏, 大迫政浩, 鳥羽誠, 葭村雄二, 辻智也, 前田光治 廃油脂類の第二世代バイオディーゼル燃料化への可能性に関する基礎的検討, 化学工学会第41回秋季大会, 2009年, 9月, 広島.

1. 倉持秀敏, 大迫政浩, 鳥羽誠, 葭村雄二, 辻智也, 前田光治 廃油脂類からの第二世代バイオディーゼル燃料製造に関する基礎的検討（性状調査, 前処理の検討および燃料化の可能性） 第20回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2009年, 9月, 名古屋.
2. 倉持秀敏, 前田光治, 大迫政浩, トラップグリースの燃料化を目指した性状調査と燃料成分回収の可能性, 分離技術会年会2010, 2010年, 6月, 東京.
3. 西村光輝, 倉内健太, 前田光治, 朝熊裕介, 福井啓介, 倉持秀敏, バイオディーゼル関連混合物の融解特性, 化学工学会第42回秋季大会, 2010年, 9月, 京都
4. 倉持秀敏, 前田光治, 大迫政浩, トラップグリースの性状評価と第二世代BDF 化への品質向上化技術の開発, 第21回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2010年, 11月, 金沢
5. 倉持秀敏, 前田光治, 大迫政浩, トラップグリースの乾式および湿式脱塩の検討, 分離技術会年会2011, 2011年, 6月, 川崎.
6. 前田光治, 高山知可子, 朝熊裕介, 福井啓介, 倉持秀敏, バイオディーゼル関連物質の融液晶析, 分離技術会年会2011, 2011年, 6月, 川崎.
7. 倉持秀敏, 前田光治, 大迫政浩, トラップグリースの燃料化を目的とした微量アルカリ金属の除去技術の開発, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年, 9月, 名古屋
8. 倉持秀敏, 前田光治, 大迫政浩, トラップグリースのアップグレード処理後の油分の不純物成分の分析と熱物性測定, 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2011年, 11月, 東京

講演

1. 倉持秀敏 低品質廃油脂からの第二世代バイオディーゼル燃料製造, エコプロダクツ 2010, 2010年, 12月, 東京
2. 倉持秀敏 バイオ燃料製造の事業化へ向けた課題, 広島循環型社会推進機構「エコビジネス基礎講座」特別講演 2011年9月, 広島

3. 水素化脱酸素技術の開発

分担研究者 鳥羽誠, 葭村雄二, 望月剛久 (独) 産業技術総合研究所新燃料自動車技術研究センター

研究要旨

廃食用油や排水処理により発生する低品位のトラップグリースなどの廃油脂類を水素化脱酸素することによりパラフィンを主成分とする次世代バイオディーゼル燃料が得られる。バージン油を用いた水素化脱酸素技術による次世代バイオディーゼル燃料製造技術は、すでに工業化の規模で実施されている。しかし、低品位の廃油脂を原料に用いた場合には、原料油性状が水素化脱酸素処理に及ぼす影響が異なることが想定される。そこで、本研究では種々の廃油脂類を用いて原料油性状が水素化脱酸素処理に及ぼす影響を検討するとともに、得られた燃料品質の評価により反応条件および触媒の最適化を行った。

平成 21 年度は、バッチ式反応装置により反応温度、触媒量、触媒活性化温度、触媒種および担体種のスクリーニングにより、水素化脱酸素の最適反応条件を検討した。その結果、十分な脱酸素活性を得るためには反応温度 300°C 以上が必要であり、異性化促進による低温流動性向上の観点からは基質に対して多めで、触媒の活性化（硫化）温度は低い方が好ましい結果が得られた。また、酸化安定性の高めるため、生成油中のオレフィン生成を抑制するには、ニッケル含有触媒が適していることを明らかにした。また、油種の影響について検討し、廃油脂の種類によらずほぼ完全に脱酸素が進行することを明らかにした。得られた最適反応条件下、固定床流通式反応装置により廃食用油の水素化脱酸素反応を行い、触媒の活性劣化とそれに伴う生成油の組成変化を調べた結果、ニッケル-モリブデンおよびニッケル-タングステン硫化物触媒を用いた場合にはほぼ完全に脱酸素が進行し、活性低下は見られなかった。一方、コバルト-モリブデン硫化物触媒の場合は、ほぼ完全に脱酸素されるものの、反応時間の経過とともにオレフィン収率の上昇が見られ、水素化脱酸素によりパラフィン主体の生成油を得るのには不向きであることがわかった。生成油中の硫黄分析により脱酸素活性が安定した時点では、原料油に含まれている硫黄化合物の脱硫も進行することが明らかとなった。

平成 22 年度は、低品位原料である液状トラップグリースおよび泥状トラップグリースの固定床流通式反応装置による水素化脱酸素反応を行い、触媒活性および低温流動性について廃食用油を用いた場合と比較検討した。ニッケル-タングステン硫化物触媒を用いて液状トラップグリースの水素化脱酸素を行った場合は、廃食用油と同様にほぼ完全に脱酸素が進行し、生成物の組成はほぼ一定で、活性低下は見られなかった。一方、融点の高い泥状トラップグリースの場合は、供給系でのラインの閉塞を避けるため、10 および 20wt% 廃食用油に混合して反応を行った結果、ほぼ完全に脱酸素が進行し、生成物の組成はほぼ一定で、活性低下は見られなかった。廃食用油や液状トラップグリースは主たる脂肪酸が炭素数 18 であるのに対し、泥状トラップグリースはパルミチン酸の割合が高いため、その混合割合が高いほど生成油中の炭素数 15 および 16 の炭化水素が増加し、流動点がわずかに低下した。20wt% 泥状トラップグリース/廃食用油混合油の酸価は 18.44 mgKOH/g と高く、

脂肪酸メチルエステル型バイオディーゼル原料として用いることができないが、このような低品位原料も炭化水素型バイオディーゼルの原料として活用できることがわかった。

水素化脱酸素生成油の低温流動性向上のため、脱酸素触媒の担体に酸機能を付加した触媒および脱酸素触媒と酸触媒を併用して、水素化脱酸素と同時に直鎖パラフィン分のイソパラフィンへの異性化反応を検討した。触媒への酸機能付与や酸触媒の併用により、反応初期にはイソパラフィン分が増加したが、時間経過とともに触媒の酸機能が低下し、イソパラフィン分は減少した。水素化脱酸素生成油を、別途異性化触媒を用いて異性化反応を行い、低温流動性を向上させることを検討した結果、低沸点留分へのクラッキングを抑制し、かつ異性化を最大限に行わせるには、 β -ゼオライト担持白金触媒が最適であった。低温流動性は、原料油が曇り点 20°C 、流動点 16°C であったのに対し、 β -ゼオライト担持白金触媒を用いた 320°C 異性化生成油は、曇り点 2°C 、流動点 1°C で大幅に向上していることがわかった。

平成 23 年度は、現実のプロセスとして利用可能性が高い、石油精製プラントにおける石油系基材と廃油脂を混合して脱硫工程で脱酸素処理を行うことを想定して、廃油脂の脱酸素活性および石油系基材中の硫黄化合物の脱硫活性に及ぼす影響を検討し、製油所における処理の指針について明らかにした。

廃食用油を軽度脱硫軽油 (S=3134ppm) に 5～15wt% 混合し、固定床流通式反応装置を用いて水素化脱酸素/脱硫反応を行い、廃油脂の脱酸素活性および石油系基材中の硫黄化合物の脱硫活性および水素消費量について比較検討した。ニッケル-タングステン硫化物触媒を用いて廃食用油/軽油混合油の水素化脱酸素/脱硫反応を行った場合、廃食用油成分の脱酸素はほぼ完全に進行し、活性低下は見られなかったが、脱硫性能は 320°C で反応を行った場合、反応初期から活性低下が見られた。反応温度を上げると脱硫性能は向上し、安定した活性を示した。廃食用油の混合率が 15wt% の場合、脱硫率は大幅に低下した。この結果から、廃食用油 10wt% 以下の混合率であれば、軽油の脱硫条件とほぼ同等の反応条件で共処理可能であることがわかった。水素化脱酸素/脱硫反応における水素消費量は、10wt% 混合以上の場合に顕著に増加することがわかった。生成油中のパラフィンの組成比から、混合量が多い場合には油脂の脱酸素は主として水素化経路で進行しており、そのため水素消費量が多くなることが推測された。

水素消費量の低減を目的に触媒種の検討を行った結果、コバルト-モリブデン硫化物触媒を用いた場合に水素消費量の抑制が可能であったが、脱硫活性は低かった。そこで、触媒の調製法を見直し、試作コバルト-モリブデン硫化物触媒を調製して反応に用いたところ、 340°C 以上でアルミナ担持ニッケル-タングステン触媒に匹敵する脱硫性能を有し、かつ水素消費量の抑制が可能な触媒を得ることができた。

混合する廃油脂種の影響を検討したところ、泥状トラップグリースを混合した場合、 320°C では廃食用油混合に比べて大幅な脱硫活性の低下が見られた。反応温度を 340°C 以上に上げることにより、脱硫活性の改善が見られた。両者の活性の違いは、泥状トラップグリースの主成分である遊離脂肪酸による脱硫活性点の被毒であると考えられた。

以上の検討により、廃油脂を原料として水素化脱酸素技術により次世代バイオディーゼルの製造する際の反応条件、触媒の選択の指針を明らかにするとともに、石油系基材との共処理における脱硫性能や水素消費量の問題点と解決法について提示することができた。

A. 研究目的

動植物油脂や廃棄物である廃食用油から生産されるバイオディーゼル燃料 (BDF) は、軽油代替燃料としてニーズが高まっている。良質な油脂からは均一系アルカリ触媒を用いるトランスエステル化反応により脂肪酸メチルエステル型のバイオディーゼル燃料 (以下第一世代 BDF と呼ぶ) が得られ、すでに海外では強制規格が制定¹⁾され軽油に一定量混合されて流通しているのに加え、国内では自治体を始めとするローカルコミュニティでゴミ収集車やトラック、バス燃料として用いられている²⁾。得られた第一世代 BDF は、酸化安定性が石油系軽油に比べて著しく低く、貯蔵安定性の向上が望まれている。これに対し、食品産業より排出されるトラップグリースや家庭より排出される固化剤で処理された廃食用油などの低品位廃油脂類は、遊離脂肪酸や不純物を多く含み、通常のバイオディーゼル製造プロセスにより第一世代 BDF に転換するのは難しい。

一方、油脂類から軽油代替燃料を製造する方法として、触媒により水素化脱酸素反応を行い、炭化水素油 (第二世代 BDF) を得る方法がある。この方法は、軽油脱硫などの石油精製プロセスとほぼ同等の条件で行うことができるため、すでに内外の石油精製メーカーやプラント開発メーカーにより、パーム油などのバージン油を原料としたプロセス開発が行われ、海外メーカーによる実製造プラントも建設されている³⁻⁵⁾。しかし、低品位廃油脂類を原料とした場合、遊離脂肪酸量や不純物の触媒の活性劣化に与える影響は明らかになっておらず、長寿命の触媒を得るための指針は明らかになっていない。さらに、低品位廃油脂類から水素化脱酸素反応により第二世代 BDF を製造する際、低品位廃油脂類の資源量を考慮すると、軽油と混合して、軽油の脱硫と油脂の脱酸素を同時に行う共処理を行うのが現実的であると考えられるが、廃油脂類を混合した際の触媒の脱硫性能、脱酸素性能に与える影響など明らかになっていない点も多い。

水素化脱酸素反应用触媒として硫化物系触媒^{6,7)}と貴金属系触媒⁸⁾が知られている。前者はモリブデンやタングステン硫化物をニッケルやコバルトにより修飾した触媒であり、その特徴として、石油精製プロセスにおいて脱硫反応に用いられている触媒であるため、脱酸素性能のみならず良好な脱硫性能も有し、軽油と油脂の共処理に適した触媒である。また、一定の水素化性能も有するため、不飽和脂肪酸が多い油脂から第二世代 BDF の主成分である飽和炭化水素を得るのも可能である。一方、後者は白金やパラジウムをアルミナやジルコニアに担持した低温作動型の触媒であり、比較的低温で活性を示し、非常に高い水素化能を有する。その反面、高濃度の硫黄により活性被毒を起こすため、直留軽油との共処理など硫黄濃度の高い油の処理には向いていない。これらの触媒の特徴を考慮して、本研究においては硫化物系触媒を中心に反応条件の検討、油種の影響の検討を行い、最適な組成の第二世代 BDF を得るための触媒の最適化を行うこととした。さらに、生成油の低流動性を考慮し、異性化触媒を用いる品質改善について検討を行った。

平成 21 年度は、バッチ式反応装置を用いて水素化脱酸素触媒の金属種、担体種のスクリーニングを実施し、脱酸素挙動の解明、種々の廃油脂類の原料油性状が水素化脱酸素処理に及ぼす影響を検討するとともに、固定床流通式反応装置により触媒活性の劣化挙動を解明し、得られた生成油の品質評価により、反応条件および触媒の最適化を行った。

平成 22 年度は、低品位原料である液状トラップグリースおよび泥状トラップグリースの水素化脱酸素反応を行い、触媒活性および低温流動性について、廃食用油を用いた場合との比較検討を行うとともに、水素化脱酸素生成油の低温流動性向上のためのゼオライト担持貴金属触媒を用いる異性化反応を検討した。さらに廃食用油を混合した場合の軽油の脱硫に与える影響について、バッチ式反応装置により予備的な検討を行った。

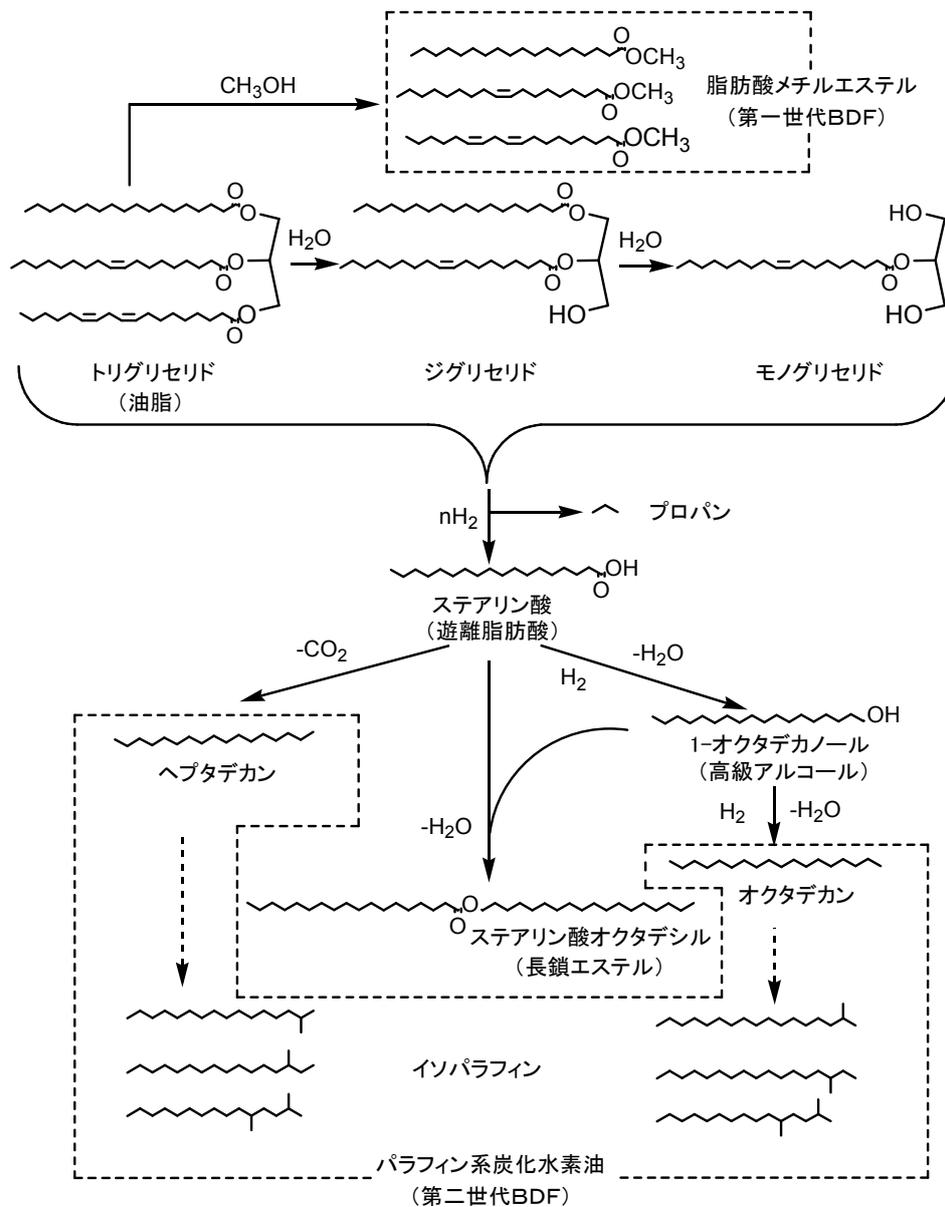


図 3-1 油脂からの第一世代および第二世代バイオディーゼル合成反応

平成 23 年度は、廃食用油およびトラップグリースを軽油と混合し、固定床流通式反応装置により水素化脱酸素／脱硫反応を行い、廃油脂類を石油系基材と共処理した場合に、廃油脂混合量、反応温度、廃油脂種及び触媒種が廃油脂の脱酸素活性、石油系基材中の硫黄化合物の脱硫活性及び反応時の水素消費量に及ぼす影響を検討した。また、触媒調製法を検討し、触媒性能の最適化を図った。

B. 研究方法

1. 廃油脂類および反応生成油組成の分析

1-1. 廃油脂類の組成分析

IUPAC “Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives (Sixth Edition)”⁹⁾記載の方法に従い、油脂を脂肪酸メチルエステルに変換した後、ガスクロマトグラフで分析を行った。すなわち、試料 0.5g に 0.5mol/l NaOH/メタノール溶液 7ml を加えて油浴温度 80°C で 10 分間還流させて油脂を加水分解し、ついで三フッ化ホウ素-メタノール錯体溶液 8ml を加えてメチルエステル化した。この溶液にヘプタン 5ml を加えて 1 分間還流し、飽和食塩水を加え、分離した有機層（上層）を抜き取り無水硫酸ナトリウムで乾燥して、脂肪酸メチルエステル溶液を得た。溶液はキャピラリカラム（Agilent HP-88、内径 0.25mm×膜厚 0.20μm×長さ 100m）装着のガスクロマトグラフで分析した。

1-2. 廃油脂水素化脱酸素生成油の組成分析

油脂の水素化脱酸素生成油中には主生成物である直鎖パラフィン、イソパラフィンに加え、オレフィン、中間生成物の遊離脂肪酸、高級アルコールおよび両者がエステル結合した長鎖エステル、未反応物であるグリセリド類（モノ、ジ、トリ）が含まれる可能性がある。そこで、これらを同時に分析するために、脂肪酸メチルエステル型バイオディーゼルの中のグリセリド類分析法である欧州規格 EN14105 で用いられているカラムと同種のキャピラリカラムでガスクロマト分析を行い、組成を求めた。すなわち、試料油約 100mg を精秤し、残存グリセリド定量用内部標準としてトリカプリン/ピリジン溶液 100μl、シリル化剤 BSTFA100μl を加え、試料中のモノグリセリド、ジグリセリド、遊離脂肪酸、アルコールを室温で 15 分攪拌してトリメチルシリル（TMS）化する。この溶液にヘプタン 7ml を加えて希釈して組成分析用試料を得た。溶液はキャピラリカラム（Agilent DB-5HT、内径 0.25mm×膜厚 0.1μm×長さ 30m）装着のガスクロマトグラフで分析した。

1-3. 廃油脂／軽油混合油の脱硫／脱酸素生成油の組成分析

廃油脂／軽油混合油の水素化脱硫／脱酸素生成油中には油脂由来生成物である直鎖パラフィン、イソパラフィン、中間生成物の遊離脂肪酸、高級アルコールおよび両者がエステル結合した長鎖エステル、未反応物であるグリセリド類（モノ、ジ、トリ）と、軽油由来の直鎖パラフィン、イソパラフィン、芳香族等の炭化水素が含まれる。残存した中間生成物を炭化水素と同時に分析するために、脂肪酸メチルエステル型バイオディーゼルの中の

グリセリド類分析法である欧州規格 EN14105 で用いられているカラムと同種のキャピラリカラムでガスクロマト分析を行った。すなわち、試料油約 1g を精秤し、残存グリセリド定量用内部標準としてトリカブリン/ピリジン溶液 100 μ l、シリル化剤 BSTFA100 μ l を加え、試料中のモノグリセリド、ジグリセリド、遊離脂肪酸、アルコールを室温で 15 分攪拌してトリメチルシリル (TMS) 化して希釈して組成分析用試料を得た。溶液はキャピラリカラム (Agilent DB-5HT、内径 0.25mm \times 膜厚 0.1 μ m \times 長さ 30m) 装着のガスクロマトグラフで分析した。各々の反応で試料を抽出して分析したところ、いずれの条件でも油脂成分の脱酸素反応はほぼ完全に進行していたため、以後、シリル化前処理を行うことなく、より炭化水素成分を分離しやすいキャピラリカラム (Agilent HP-1、内径 0.25mm \times 膜厚 0.25 μ m \times 長さ 60m) 装着のガスクロマトグラフで分析した。各ピークは、ガスクロマトグラフー質量分析 (GC-MS) の結果を参照に同定、分類した。

1-4. 生成油の硫黄濃度および硫黄化合物分析

廃油脂類には微量の硫黄分が含まれている場合があり、生成油中には原料由来の硫黄化合物に加え、触媒から流出した硫黄分が含まれることがある。一方、軽油にはベンゾチオフェン類やジベンゾチオフェン類などの硫黄化合物が含まれている。触媒の脱硫性能の評価のため、廃油脂/軽油混合油の脱硫/脱酸素生成油中の残存硫黄濃度を微量硫黄分測定装置 (三菱化学製 TS-100V 型) により測定した。また、残存している硫黄分の成分同定を行うため、化学発光検出器付きガスクロマトグラフ (GC-SCD、Agilent6890-SIEVERS355 型) により硫黄化合物の分析を行った。

2.生成油の流動点・曇り点測定

生成油の低温流動性を調べるために、流動点・曇り点の測定を行った。測定は、流動点・曇り点測定装置 (田中科学機器製作製 MPC-102A) を用いた。

3.水素化脱硫/脱酸素反応

3-1. バッチ式反応装置による水素化脱酸素反応

触媒の金属種、担体種、触媒活性化条件、反応条件および原料油性状が水素化脱酸素処理に及ぼす影響を調べるために、バッチ式オートクレーブによる水素化脱酸素反応のスクリーニングを行った。反応に用いる触媒は、予め活性化処理 (硫化) して反応に供した。触媒の活性化処理は、入口と出口にコックのついたガラス製反応管に触媒を充填し、5%硫化水素/水素流通下、所定温度に加熱することにより行った。水素化脱酸素反応は、石英製反応管に所定量の油脂を加えた後、空気に触れないように精秤した活性化処理した触媒を加え、反応管ごとステンレス製オートクレーブに封入した。系内を水素置換した後、水素を 7MPa 充填 (仕込み圧) し、振動式加熱炉で加熱攪拌しながら所定時間反応を行った。反応後、触媒をろ別して上記方法によりガスクロマトグラフにより組成分析を行った。



図 3-2 バッチ式オートクレーブと振動式加熱炉

3-2. 固定床流通式反応装置による水素化脱硫／脱酸素反応

触媒の活性劣化とそれに伴う生成油の組成変化を見るために、固定床流通式反応装置により水素化脱酸素反応ないし水素化脱硫／脱酸素反応を行った。活性化前の触媒（酸化物）をステンレス製反応管に充填し、系内で 5%硫化水素／水素流通下、活性化処理（硫化）を行った。その後、系内を水素雰囲気中に置換し、所定量で原料油を流すことにより反応を行った。生成油は一定時間ごとに捕集し、上記方法によりガスクロマトグラフにより組成分析を行った。

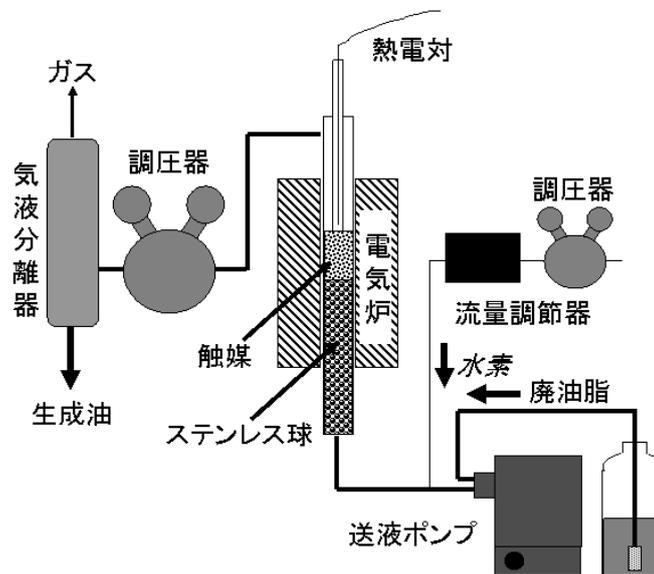


図 3-3 固定床流通式反応装置概略図

3-3. 水素消費量の測定

廃油脂／軽油混合油の水素化脱硫／脱酸素では、エステル基の分解脱酸素、脂肪酸の炭化水素鎖中の炭素-炭素二重結合の水素化、軽油中の芳香族成分等の不飽和炭化水素の水素

化及び硫黄化合物の脱硫によって水素が消費される。反応時の水素消費量を測定するため、反応装置の出口に湿式ガスメーターを設置し、単位時間当たりの入口ガスと出口ガスの流量の差を測定することで水素消費量を算出した。出口ガスには水素の他に油脂中のグリセリン由来のプロパンやエステル基の分解により生成した二酸化炭素や一酸化炭素、脱硫により生成した硫化水素が共存するが、これらは水素に比べて少ないため無視した。

C. 結果と考察

1. 廃油脂類の脂肪酸組成及び性状分析

廃油脂類の水素化脱酸素および廃油脂混合軽油の水素化脱硫／脱酸素に先立ち、原料油の脂肪酸組成を調べた。表 3-1 のうち、試料 1～7 はバッチ式装置によるスクリーニングに、試料 8～13 は流通式反応装置による触媒活性試験に用いた。バッチ式装置に用いた油脂の脂肪酸組成を表 3-2 に、流通式反応装置に用いた油脂の脂肪酸組成を表 3-3 にそれぞれ示す。

表 3-1 本研究に用いた廃油脂類一覧

試料 No.	試料名
1	廃食用油（処理なし、産業廃棄物）
2	廃食用油（Wintering 等の処理あり、産業廃棄物）
3	廃食用油（家庭廃棄物）
4	廃食用油（サンプル 4 を脂肪酸系処理剤で固化）
5	油状トラップグリース
6	泥状トラップグリース（液化 DME 抽出物）
7	廃食用油（家庭廃棄物）
8	廃食用油（給食センター 1）
9	廃食用油（給食センター 2）
10	廃食用油（産業廃棄物）
11	油状トラップグリース（和風居酒屋）
12	泥状トラップグリース（アメリカンカフェ）
13	泥状トラップグリース（和風居酒屋）

飽和脂肪酸量は、泥状トラップグリース>>油状トラップグリース \geq 廃食用油の順であり、泥状トラップグリースは飽和脂肪酸が濃縮されていることがわかった。これと対照的に 2 価、3 価の多価不飽和脂肪酸は少なかった。不飽和度の低い泥状トラップグリースは、廃食用油に比べて水素化脱酸素における水素消費量が少ないことが予想された。一方、飽和脂肪酸の主成分は炭素数 16 のパルミチン酸であるのに対し、不飽和脂肪酸は炭素数 18 のオレイン酸やリノール酸が主成分であるため、C16 脂肪酸と C18 脂肪酸の割合が異なる原料を用いた場合には生成油の炭化水素組成が異なり、低温流動性への影響が予想された。

表 3-2 バッチ式反応装置に用いた廃油脂類の脂肪酸組成

脂肪酸	試料 No.						
	1	2	3	4	5	6	7
C12:0	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.09	0.02
C14:0	0.12	0.06	0.06	0.07	0.18	1.16	0.18
C16:0	5.61	4.67	7.48	7.45	8.22	19.91	6.98
C16:1	0.48	0.29	0.21	0.20	0.42	1.91	0.87
C17:0	0.07	0.06	0.07	0.07	0.08	0.47	0.07
C18:0	2.44	2.10	3.04	3.36	3.26	10.52	2.66
C18:1	59.93	61.70	43.34	43.26	43.30	45.26	57.55
C18:2	20.25	19.31	35.12	34.99	34.52	12.53	19.62
C18:3	6.49	7.13	6.90	6.84	5.97	0.96	7.89
C20:0	0.63	0.66	0.50	0.52	0.49	0.47	0.55
C20:1	1.24	1.32	0.82	0.81	0.85	0.88	1.25
C22:0	0.35	0.34	0.38	0.38	0.34	0.32	0.29
C24:0	0.19	0.20	0.19	0.18	0.18	0.17	0.16
飽和脂肪酸	9.43	8.10	11.73	12.04	12.78	33.11	10.91
不飽和脂肪酸	88.39	89.75	86.39	86.10	84.04	61.54	87.18
C16 脂肪酸	6.09	4.96	7.69	7.65	8.64	21.82	7.85
C18 脂肪酸	89.11	90.24	88.40	88.45	87.05	69.27	87.72

表 3-3 固定床流通式反応装置に用いた低品位廃油脂類の脂肪酸組成

脂肪酸	試料 No.					
	8	9	10	11	12	13
C12:0	0.01	0.01	0.03	0.09	0.26	0.21
C14:0	0.28	0.11	0.17	0.63	1.95	1.03
C16:0	11.02	11.28	9.50	15.24	23.40	15.03
C16:1	0.58	0.20	0.41	1.32	4.18	0.34
C17:0	0.11	0.11	0.08	0.24	0.76	0.20
C18:0	4.40	4.70	3.21	6.97	11.60	6.90
C18:1	25.10	24.50	48.53	32.53	43.62	27.33
C18:2	50.91	51.94	30.69	37.27	12.29	41.82
C18:3	5.78	5.89	5.49	4.34	1.13	4.17
C20:0	0.37	0.38	0.52	0.32	0.16	0.48
C20:1	0.89	0.31	0.88	0.65	0.57	0.45
C22:0	0.39	0.40	0.34	0.27	0.04	0.41

C24:0	0.16	0.18	0.16	0.10	0.02	0.19
飽和脂肪酸	16.74	17.15	14.01	23.87	38.20	24.79
不飽和脂肪酸	83.26	82.75	85.99	76.13	61.80	75.21
C16 脂肪酸	11.60	11.48	9.91	16.56	27.58	15.37
C18 脂肪酸	86.19	87.03	87.92	81.11	68.64	80.22

2. バッチ式反応装置による水素化脱酸素反応の最適条件検討

水素化脱酸素の最適反応温度を調べるため、反応温度を変えて水素化脱酸素を行った。原料油に No.7 の廃食用油 10g を、触媒にはボリア-アルミナ担持ニッケル-モリブデン硫化物触媒 1g をそれぞれ用い、水素圧 7 MPa（仕込み時）、反応時間 3 時間で反応を行った。

表 3-4 廃食用油水素化脱酸素生成油の炭化水素組成に及ぼす触媒種の影響

触媒 反応温度	NiMo/Al ₂ O ₃		CoMo/Al ₂ O ₃	
	350℃	300℃	350℃	300℃
脱酸素率 (%)	99.8	99.6	99.6	99.3
直鎖パラフィン	94.8	97.5	82.8	89.7
内 C3~C9 (ガソリン留分)	0.5	0.7	1.3	1.0
内 C10~C20 (ディーゼル留分)	93.4	95.9	80.7	87.8
イソパラフィン	3.8	1.4	11.8	6.4
オレフィン	1.2	0.7	5.0	3.2
アルコール	0	0.1	0	0.1
遊離脂肪酸	0	0	0.1	0
縮合エステル	0	0	0	0
C15+C16 直鎖パラフィン	7.6	7.6	7.8	7.5
C17+C18 直鎖パラフィン	83.1	85.4	70.1	77.2
触媒 反応温度	NiW/Al ₂ O ₃		NiMo/ B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	
	350℃	300℃	350℃	300℃
脱酸素率 (%)	99.6	~100	99.9	99.4
直鎖パラフィン	96.0	97.3	91.4	97.2
内 C3~C9 (ガソリン留分)	0.8	1.0	0.6	0.8
内 C10~C20 (ディーゼル留分)	94.4	95.4	89.9	95.6
イソパラフィン	2.7	2.2	7.5	1.4
オレフィン	0.9	0.9	1.0	0.8
アルコール	0	0	0	0.1
遊離脂肪酸	0	0	0	0
縮合エステル	0	0.1	0	0
C15+C16 直鎖パラフィン	7.9	7.6	7.7	7.6
C17+C18 直鎖パラフィン	84.0	85.2	79.4	85.0

触媒：360℃硫化 (NiMo、CoMo)、450℃硫化 (NiW)、水素圧 (仕込み)：7MPa、反応時間：3h

触媒は、360℃、3時間、5%硫化水素／水素流通下で活性化したものを用いた。水素化脱酸素反応の生成物は、原料油脂中の脂肪酸と同じ炭素数を有する直鎖パラフィンとそれより炭素数が一つ少ない直鎖パラフィンが主生成物であった。その他に、イソパラフィン（分枝パラフィン）やオレフィンが生成した。表 3-4 に示すように、300℃以上では脱酸素反応が十分起きているが、250℃では中間生成物である油脂が分解して生成した遊離脂肪酸（パルミチン酸やステアリン酸など）、遊離脂肪酸が水素化されて生成した高級アルコール（1-ヘキサデカノールや 1-オクタデカノールなど）および両者が縮合して生成した長鎖エステル（ステアリン酸オクタデシルなど）が多量に残存した（脱酸素率 55.4%）。したがって反応温度は、300℃以上は必要と考えられる。反応温度の上昇に伴いイソパラフィンの割合が増加しており、異性化が進行していることがわかった。表 3-2 の原料油中の C16 脂肪酸および C18 脂肪酸の割合と、表 3-4 の 350℃での生成油中の C15 および C16 直鎖パラフィンの合計量と C17 および C18 直鎖パラフィンの合計量の比較から、C16 脂肪酸と C15 および C16 直鎖パラフィンの合計量はほぼ等しい値を示しているのに対し、C18 脂肪酸組成に対して C17 および C18 直鎖パラフィンの合計量は 8.3%も少ない。C16 脂肪酸は、89%が飽和脂肪酸であるパルミチン酸が占めるのに対し、C18 脂肪酸は、飽和脂肪酸であるステアリン酸は、わずか 3%に過ぎない。したがって、両者の脂肪酸の不飽和度の違いが異性化生成物の生成に影響を与えたと考えられ、異性化生成物であるイソパラフィンは主として不飽和脂肪酸の割合が多い C18 脂肪酸から生成したと推察された。

代表的な硫化物触媒（アルミナ担持ニッケル-モリブデン、コバルト-モリブデンおよびニッケル-タングステン）を用いて、触媒種が脱酸素率や生成油の組成にどのような影響を与えるかを調べた。原料油に No.7 の廃食用油 10g を、触媒 1g をそれぞれ使い、反応温度 350℃、水素圧 7MPa（仕込み時）、反応時間 3 時間で反応を行った。触媒は、所定温度（ニッケル-モリブデンおよびコバルト-モリブデンは 360℃、ニッケル-タングステンは 450℃）で 3 時間、5%硫化水素／水素流通下で活性化したものを用いた。表 3-4 に示すように、反応温度 300℃および 350℃いずれの場合でも、全ての触媒で高い脱酸素率が得られることがわかった。コバルト-モリブデン触媒を用いるとイソパラフィンの割合が多くなり、低温流動性向上には好ましいが、コバルト-モリブデン触媒は水素化活性が劣るためオレフィンが多く残存し、生成油の酸化安定性は劣ると考えられる。これらのイソパラフィンやオレフィンは、コバルト-モリブデン触媒では C17 および C18 直鎖パラフィン合計量が原料の C18 脂肪酸組成に比べて低いことから、主として不飽和 C18 脂肪酸から生成したことが考えられる。以上の結果から、安定性の高い第二世代 BDF を得るためには、ニッケル-モリブデン触媒やニッケル-タングステン触媒の方が油脂の水素化脱酸素には適していると言える。

低温流動性向上のためには、融点の低いイソパラフィン量を増やすことが効果的である。生成油中のイソパラフィン量を増やす方法として、硫化物触媒の担体に酸点を付与して異性化能を高める方法が考えられる。そこで担体に酸化ホウ素を加えて酸性度をわずかに増したボリア-アルミナ担体に担持したニッケル-モリブデンを用い、アルミナ担持ニッケル-モリブデン触媒との生成物選択性について検討した。担体に酸化ホウ素を加えて酸性度を

わずかに増した NiMo/B₂O₃-Al₂O₃ 触媒を用いた場合、表 3-4 に示すように NiMo/Al₂O₃ 触媒に比べてイソパラフィン量が増えていることから、異性を起こさせるためには、担体に適度な酸点を付与してやるのが好ましいと考えられる。

表 3-2 に示す各種廃油脂類を用い、油種の水素化脱酸素反応に及ぼす影響について検討した。反応は、廃油脂 10g に触媒 1g を加え、反応温度 350℃、水素圧 7 MPa (仕込み時)、反応時間 3 時間で反応を行った。触媒は NiMo/B₂O₃-Al₂O₃ 触媒を用い、反応前に 360℃で 3 時間、5%硫化水素/水素流通下で活性化した。結果を表 5 に示す。

表 3-5 各種廃油脂の水素化脱酸素生成油の炭化水素組成

	試料 No.						
	1	2	3	4	5	6	7
脱酸素率 (%)	99.9	99.9	~100	99.5	99.8	99.3	99.9
直鎖パラフィン	96.8	95.5	96.6	96.0	96.0	94.8	91.4
内 C3~C9	0.5	0.8	0.4	0.5	0.5	2.7	0.6
内 C10~C20	95.3	93.7	95.4	94.7	94.6	91.3	89.9
イソパラフィン	1.9	3.0	2.2	2.4	2.6	3.4	7.5
オレフィン	1.2	1.4	1.2	1.1	1.2	1.1	1.0
アルコール	0	0	0	0	0	0	0
遊離脂肪酸	0	0	0	0	0	0	0
縮合エステル	0	0	0	0	0	0	0
C15+C16 直鎖パラフィン	6.1	4.9	7.6	9.3	8.5	18.2	7.7
C17+C18 直鎖パラフィン	86.5	86.0	85.8	83.4	83.6	68.4	79.4

試料 No. は表 3-1 に同じ。触媒：NiMo/B₂O₃-Al₂O₃ 触媒、水素圧 (仕込み)：7MPa、反応温度：350℃、反応時間：3h

いずれの廃油脂もほぼ完全に脱酸素されることがわかった。バッチ反応では不純物による触媒の活性劣化についてはわからないが、不純物の含有量が多くない場合には、遊離脂肪酸量や脂肪酸組成によらず、比較的容易に脱酸素反応が進行することがわかった。

以上の検討から、反応温度 300~350℃でニッケル-モリブデンまたはニッケル-タングステン硫化物触媒を用いることにより、各種廃油脂からパラフィン主成分の炭化水素油が、高い脱酸素率で得られることが明らかとなった。

3. 固定床流通式反応装置による廃食用油の水素化脱酸素反応

3-1. 触媒種の検討

バッチ反応で用いた代表的な硫化物触媒から 3 種類の触媒 (ボリア-アルミナ担持ニッケル-モリブデン、ボリア-アルミナ担持コバルト-モリブデンおよびアルミナ担持ニッケル-タ

ングステン) を用いて、固定床流通式反応装置により水素化脱酸素反応を行い、触媒の活性劣化とそれに伴う生成油の組成変化を調べた。原料油に廃食用油(試料 No.8)を用い、反応時間 80 時間まで連続で反応を行った。触媒は 360°C で 3 時間、5% 硫化水素/水素流通下、系内で活性化したものを用いた。300°C ないし 350°C で水素化脱酸素反応を行ったときの反応生成物の経時変化を図 3-4 に示す。

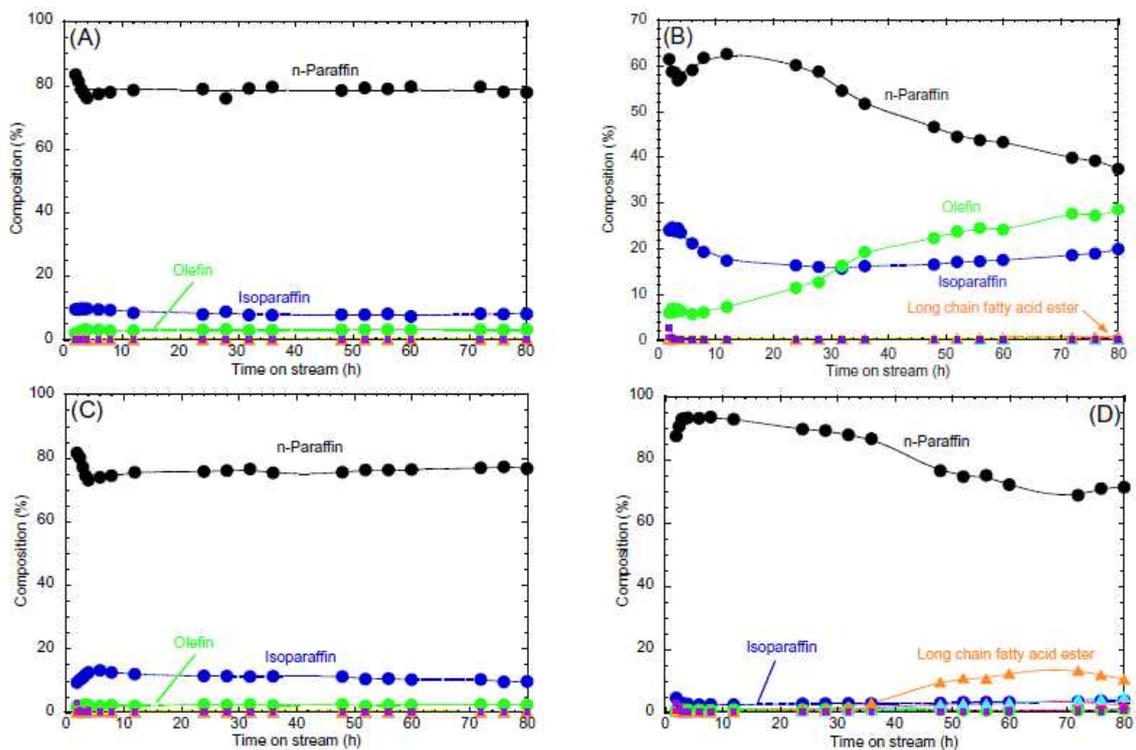


図 3-4 各種硫化物触媒を用いる固定床流通式反応装置による廃食用油の水素化脱酸素
 (A), NiMo/B₂O₃-Al₂O₃ 触媒(350°C); (B), CoMo/B₂O₃-Al₂O₃ 触媒(350°C);
 (C), NiW/Al₂O₃ 触媒(350°C); (D), NiW/Al₂O₃ 触媒(300°C);

ボリア-アルミナ担持ニッケル-モリブデンを用いて 350°C で水素化脱酸素反応を行った場合(図 3-4(A))、反応初期から 80 時間まで生成物の組成はほぼ一定で、活性低下は見られなかった。脱酸素率は 99.2%以上とほぼ完全に脱酸素されることがわかった。生成物は、直鎖パラフィン収率は 75.8~83.2%、イソパラフィン収率は 7.3~9.8%で推移し、バッチ反応の結果とほぼ同等の値を示した。

ボリア-アルミナ担持コバルト-モリブデンを用いて 350°C で水素化脱酸素反応を行ったときの脱酸素率は、反応開始 2 時間後を除くと 98.8%以上とほぼ完全に脱酸素されることがわかった。しかし、反応生成物の経時変化はニッケル-モリブデン触媒と大きく異なり、反応開始から 12 時間までは直鎖パラフィン収率は 56.7~62.5%であるがその後低下し、80 時間後には 37.3%となった。一方、オレフィン収率は反応時間の経過とともに上昇し、反

反応開始から 12 時間までは 5.9~7.1%であるが、80 時間後には 28.4%となった(図 3-4(B))。オレフィンは酸化安定性に劣るため、生成油中のオレフィン収率の上昇は好ましくない。イソパラフィン収率は 15.1~24.5%で推移し、ニッケル-モリブデン触媒よりも高い値を示した。直鎖パラフィン収率の低下とオレフィン収率の上昇は、触媒の水素化能が被毒を受けたためと推察され、コバルト-モリブデン触媒は水素化脱酸素によりパラフィン主体の生成油を得るのには不向きであることがわかった。

アルミナ担持ニッケル-タングステン触媒は、ボリア-アルミナ担持ニッケル-モリブデン触媒と同様に、反応初期から 80 時間まで生成物の組成はほぼ一定で、活性低下は見られなかった(図 3-4(C))。脱酸素率は 98.6%以上とほぼ完全に脱酸素されることがわかった。反応時間 6 時間以降の生成物は、直鎖パラフィン収率は 73.8~77.1%であった。イソパラフィン収率は 9.5~13.1%で推移し、ニッケル-モリブデン触媒よりもやや高い値を示した。この触媒を用いて、反応温度の検討を行った(図 3-4(D))。反応時間 28 時間までは、98.0%以上と高い値を示しているが、その後脱酸素率は低下し、80 時間後には 80.8%まで低下した。脱酸素率の低下に伴い、残存含酸素化合物が増加し、特に長鎖エステルが 13.1%まで増加した。80 時間の反応終了後、反応温度を 320°Cまで上げたところ、脱酸素率は 98.3%まで回復した。反応温度が低い場合の脱酸素活性低下は、反応温度を上げることで活性が回復できる可逆的なものであることがわかった。以後の実験は脱酸素活性の低下がない、350°Cで行うこととした。

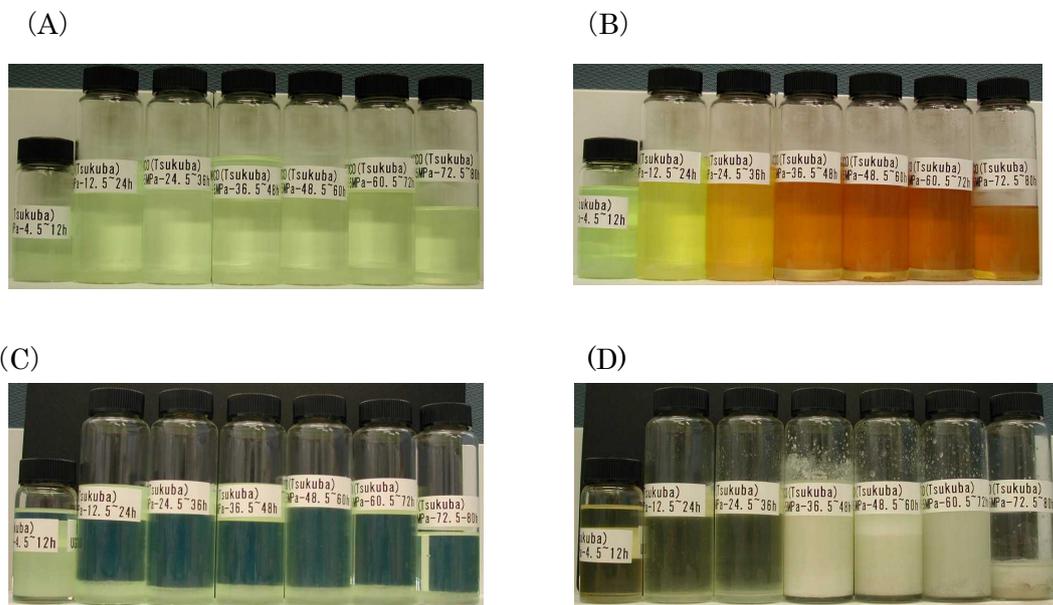


図 3-5 各種硫化物触媒を用いる固定床流通式反応装置による廃食用油の水素化脱酸素油
 (A), NiMo/B₂O₃-Al₂O₃ 触媒(350°C); (B), CoMo/B₂O₃-Al₂O₃ 触媒(350°C);
 (C), NiW/Al₂O₃ 触媒(350°C); (D), NiW/Al₂O₃ 触媒(300°C);

生成油の色相は、図 3-5 に示すように、水素化能の高いニッケル-モリブデン触媒およびニッケル-タングステン触媒では終始ほぼ一定で淡黄色であった。一方、コバルト-モリブデン触媒では、生成油の色相は反応初期には微黄色であったが、徐々に色が濃くなり、最後は褐色となった。300°Cでの生成油は、脱酸素率の低下に伴う高融点物である長鎖エステル濃度が増加により、生成油は常温で固化した。

図 3-1 に示したように、油脂の脱酸素反応によりパラフィン類が生成する反応経路として、水素化反応により遊離脂肪酸、高級アルコールを経由してパラフィン類が生成する経路と、遊離脂肪酸が脱炭酸反応を起こし、直接炭素数が一つ少ないパラフィン類が生成する経路がある。前者は水の生成を伴うために、触媒の安定性を保つ上ではより脱炭酸ルートにより脱酸素が起きる方が好ましい。そこで3種類の触媒について、脱炭酸反応で生成したと考えられるヘプタデカン (n-C17) と水素化反応で生成したと考えられるオクタデカン (n-C18) の生成比を比較した。結果を図 3-6 に示す。2種類のモリブデン硫化物触媒は、プロモーターの金属種にかかわらず、反応時間 24 時間後のヘプタデカン生成比は 19.0~22.1%で圧倒的に多くオクタデカンが生成しており、水素化ルートが優位であることがわかった。一方、ニッケル-タングステン触媒の場合は、反応時間 24 時間後のヘプタデカン生成比は 45.8~47.8%で脱炭酸ルートでもかなり脱酸素反応が進行していることがわかった。以上の結果から、その後の条件検討ではニッケル-タングステン触媒を基準触媒とすることとした。

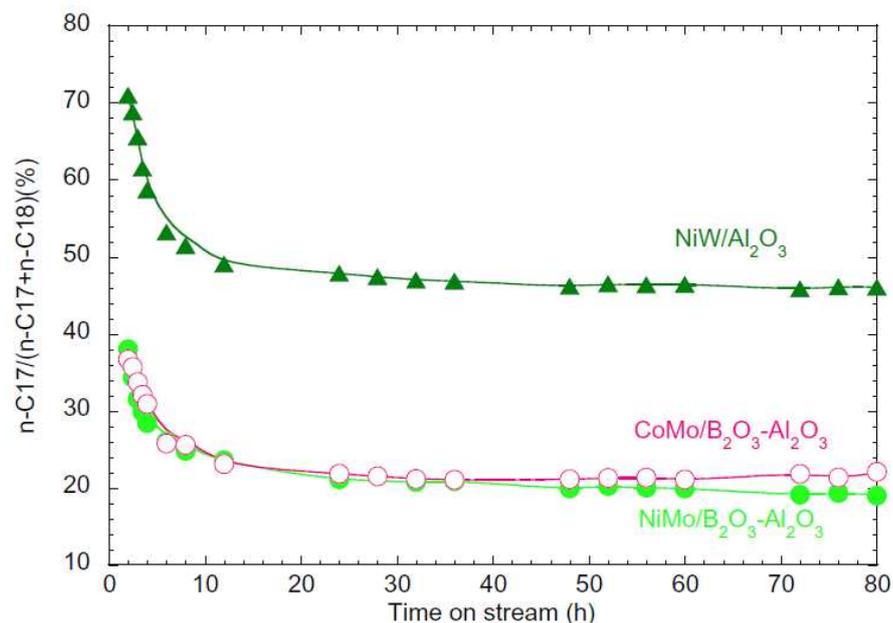


図 3-6 硫化物触媒を用いる固定床流通式反応装置による廃食用油の水素化脱酸素におけるヘプタデカン生成比の経時変化

硫化物触媒を用いた場合、触媒からの硫黄分流出の懸念がある。そこで生成油中の硫黄分がどのように変化するかを調べた (図 3-7)。反応開始から 24 時間後までは原料油より高

い硫黄濃度を示し、触媒から硫黄分の流出があることがわかった。ニッケル含有触媒は、反応時間 24 時間以後の硫黄濃度は原料油以下となり、触媒から硫黄分の流出が止まったと考えられる。特にニッケル-タングステン触媒の場合は、硫黄濃度が原料油よりも低くなったことから、原料油に含まれている硫黄化合物の脱硫も進行したことが示唆された。一方、コバルト-モリブデン触媒の場合は、12 時間以降硫黄濃度の増加が見られた。図 3-3 の結果に示したとおり、12 時間以降は触媒の水素化能が低下しており、水素化能の低下に伴い、触媒からの硫黄分の流出とオレフィンへの硫黄の付加などによる生成油中の硫黄化合物の増加が起こったものと考えられ、生成油中の硫黄濃度を低く抑えるためには、触媒の水素化能を維持することが重要であることがわかった。

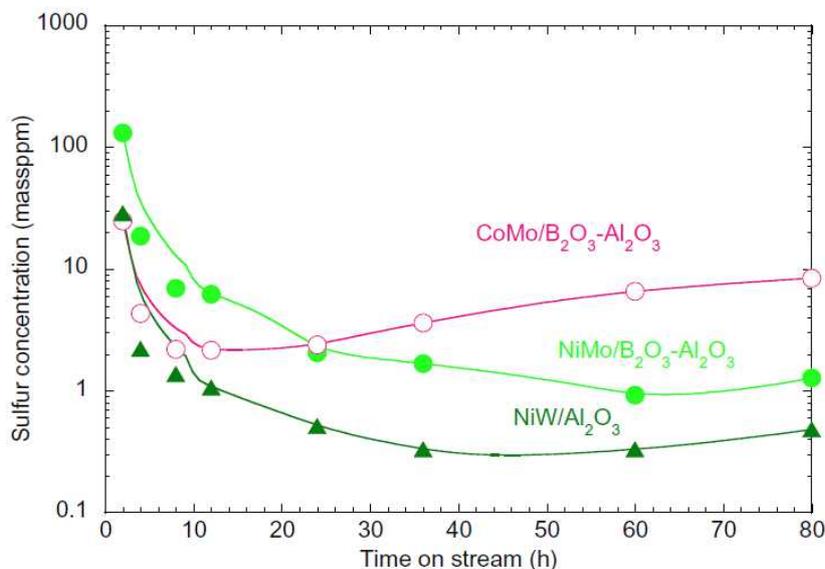


図 3-7 硫化物触媒を用いる固定床流通式反応装置による廃食用油の水素化脱酸素における生成油中の硫黄濃度の経時変化

3-2. 油種の検討

表 3-3 に示すように、条件検討に用いてきた廃食用油（給食センター：試料 No.8）は、リノール酸濃度が高く多不飽和脂肪酸は多いものの、硫黄濃度は低く比較的良質な原料である。そこで、これより低品位の原料油を用いた場合に、脱酸素挙動がどのような影響を受けるかを調べるために、廃食用油（産業廃棄物：試料 No.10）、固化剤入り廃食用油（給食センター：試料 No.8）および魚油の水素化脱酸素を試みた。



図 3-8 各種低品位廃食用油

(左から) 廃食用油（給食センター）、固化剤入り廃食用油、廃食用油（産業廃棄物）

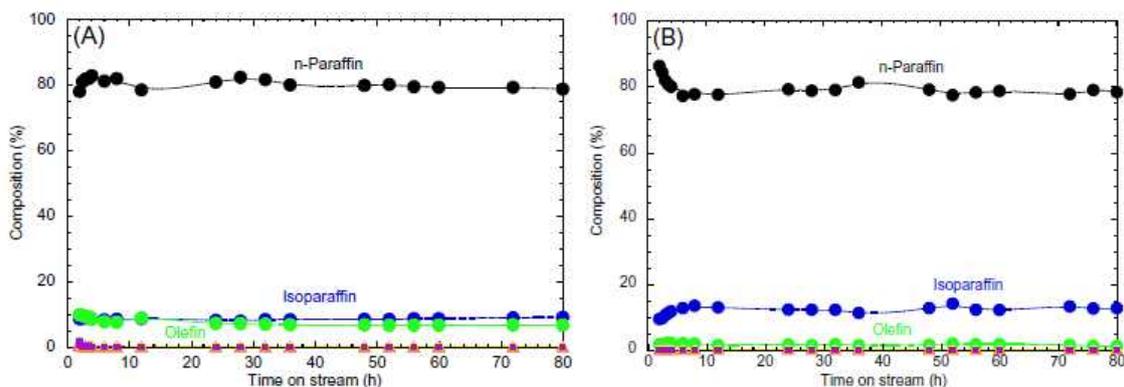


図 3-9 アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒を用いる固定床流通式反応装置による低品位廃食用油の水素化脱酸素

(A) 廃食用油（産業廃棄物）、(B) 固化剤入り廃食用油

図 3-9 にアルミナ担持ニッケル-タングステン触媒を用いて 350℃で廃食用油（産業廃棄物）（図 3-9(A)）および固化剤入り廃食用油（図 3-9(B)）の水素化脱酸素反応を行ったときの反応生成物の経時変化を示す。いずれも反応初期から 80 時間まで生成物の組成はほぼ一定で、活性低下は見られなかった。反応開始から 3 時間以降の脱酸素率は 98.5%以上とほぼ完全に脱酸素されることがわかった。生成物は、廃食用油（産業廃棄物）の場合、直鎖パラフィン収率は 78.0~82.8%、イソパラフィン収率は 8.1~9.5%で推移したが、オレフィンが 6.6~9.8%とやや高い値を示し、触媒の水素化能に影響を与えていることが推察された。一方、固化剤が入った原料油（固化させた廃食用油（給食センター）を 10 質量%廃食用油（給食センター）に混合（全体に占める固化剤の割合は 0.32 質量%）したもの）の場合、固化剤を添加する前の廃食用油の水素化脱酸素生成油と組成はほぼ同じであり、反応開始後 6 時間から 80 時間までの生成物の組成はほぼ一定で、脱酸素率は 99.6%以上とほぼ完全に脱酸素されることがわかった。直鎖パラフィン収率は 77.1~81.9%、イソパラフィン収率は 9.3~14.0%で推移した。以上の結果から、品質の劣る廃食用油や少量の固化剤が添加された廃食用油もほぼ完全に脱酸素することができ、パラフィン類主体の炭化水素油が得られることがわかった。

表 3-6 油脂および水素化脱酸素油の硫黄濃度

原料油名	硫黄濃度 (wtppm)		
	原料油	24 時間後生成油	80 時間後生成油
廃食用油(給食センター)	1.1	0.5	0.5
廃食用油(産業廃棄物)	7.9	1.7	0.1

各油種から得られる生成油中の硫黄濃度の測定をおこなった。表 3-6 に示すように、反応

開始後 24 時間および 80 時間の生成油は、いずれの場合も原料油の硫黄濃度に比べて低くなっており、脱硫が進行していることがわかった。油中の硫黄濃度の高い原料油も、硫化物触媒による水素化脱酸素処理を行うことにより、脱酸素と同時に脱硫も行えることがわかった。

3-3. 低温流動性の検討

油脂の水素化脱酸素生成油はパラフィン類が主成分の油であった。直鎖パラフィンはイソパラフィンに比べて融点が高いため、低温流動性に劣る。例えば、C16 パラフィンの場合、直鎖パラフィンのヘキサデカンの融点が 18.2℃に対して、イソパラフィンの融点は 2-メチルペンタデカン：-9.4℃、3-メチルペンタデカン：-23.0℃、C18 パラフィンの場合、直鎖パラフィンのオクタデカンの融点が 28.1℃に対して、イソパラフィンの融点は 2-メチルヘプタデカン：5.7℃、3-メチルヘプタデカン：-6.2℃とイソパラフィンの融点の方がはるかに低い。そこで、直鎖パラフィンとイソパラフィンが主成分の水素化脱酸素生成油の低温流動性について測定を行った。

表 3-7 油脂の水素化脱酸素生成油の流動点・曇り点

油脂	触媒	8 時間後生成油		80 時間後生成油	
		流動点 (°C)	曇り点 (°C)	流動点 (°C)	曇り点 (°C)
廃食用油 (給食)	NiMo/B-Al	17	24	17	23
廃食用油 (給食)	CoMo/B-Al	10	26	13	17
廃食用油 (給食)	NiW/Al	24	33	15	24
廃食用油 (産廃)	NiW/Al	17	25	16	23
固化廃食用油	NiW/Al	13	25	14	23

触媒： NiMo/B-Al, NiMo/B₂O₃-Al₂O₃; CoMo/B-Al, CoMo/B₂O₃-Al₂O₃; NiW/Al, NiW/Al₂O₃

炭化水素組成の違いにもよるが、表 7 に示すようにいずれの生成油も曇り点、流動点ともにやや高く、流動点は第一世代バイオディーゼルで飽和脂肪酸エステルに富むパーム油メチルエステルに近い値となった。今回スクリーニングした触媒は、脱酸素活性や脱硫性能は高いものの、異性化能は十分でなく、低温流動性改善には生成油の異性化を行うか、異性化能を付与した触媒を用いるかする必要はある。

4. 固定床流通式反応装置による低品位廃油脂の水素化脱酸素反応

廃食用油はトリグリセリド主体の比較的良好な廃油脂であるが、飲食業などの食品産業の排水施設から回収されるトラップグリースと呼ばれる廃油脂は、遊離脂肪酸量が多いため酸価が高く、質の悪い廃油脂である。このような廃油脂を用いた場合、触媒の水素化脱酸素活性にどのような影響が出るか検討を行った。トラップグリースとして、比較的廃食

用油に性状に近い油状トラップグリース（試料 No.11）と遊離脂肪酸の多い泥状トラップグリース（試料 No.12）を用いた。反応は、アルミナ担持ニッケル-タングステン触媒を用い、温度 350℃、水素圧 5MPa で 80 時間まで連続で行った。触媒は 360℃で 3 時間、5%硫化水素／水素流通下、系内で活性化したものを用いた。



図 3-10 低品位廃油脂類（トラップグリース）

左から泥状（試料 No.13）、油状（試料 No.11）、泥状（試料 No.12）

350℃で油状トラップグリースの水素化脱酸素反応を行ったときの反応生成物の経時変化を図 3-11 (A) に示す。反応初期から 80 時間まで生成物の組成はほぼ一定で、活性低下は見られなかった。脱酸素率は 95.1%以上と高い値を示すことがわかった。反応時間 8 時間以降の生成物は、直鎖パラフィン収率は 74.2～80.5%であった。イソパラフィン収率は 9.5～11.6%で推移した。油状トラップグリースを用いた場合にも廃食用油と同様に水素化脱酸素による炭化水素油が安定した活性で得られ、次世代バイオディーゼル燃料の原料として使用できることがわかった。

ついで、油状トラップグリースよりも低品位の原料である、泥状トラップグリースの水素化脱酸素反応を試みた。初めに泥状トラップグリース 100%で反応を行ったが、融点が高いため配管を加熱していたものの、反応開始後 8 時間で供給流路の閉塞が起こった。そこで閉塞を避けるため、泥状トラップグリースを 10wt%または 20wt%廃食用油に混合して反応に供することとした。表 3-8 に廃食用油および泥状トラップグリース/廃食用油混合油の酸価を示す。アルカリ触媒法による脂肪酸メチルエステル型バイオディーゼル製造プラントにおける原料受け入れ基準は、通常、酸価は 10 mgKOH/g 以下とされているが、泥状トラップグリース 20wt%混合油はこの基準に適合しない低品位原料であることがわかる。

表 3-8 廃食用油および泥状トラップグリース/廃食用油混合油の酸価

油脂	酸価 (mgKOH/g)
廃食用油	0.83
10wt%泥状トラップグリース／廃食用油	9.80
20wt%泥状トラップグリース／廃食用油	18.44

350°Cで10wt%および20wt%泥状トラップグリース／廃食用油混合油の水素化脱酸素反応を行ったときの反応生成物の経時変化をそれぞれ図3-11 (B) および図3-11 (C) に示す。反応初期から80時間まで生成物の組成はほぼ一定で、活性低下は見られなかった。10wt%混合油では脱酸素率は99.4%以上と高い値を示すことがわかった。反応時間24時間以降の生成物は、直鎖パラフィン収率は74.7~77.0%であった。泥状トラップグリース20wt%混合油では、脱酸素率は99.4%以上で、反応時間24時間以降の生成物は、直鎖パラフィン収率は74.0~75.8%であった。イソパラフィン収率は12.3~13.7%で推移した。

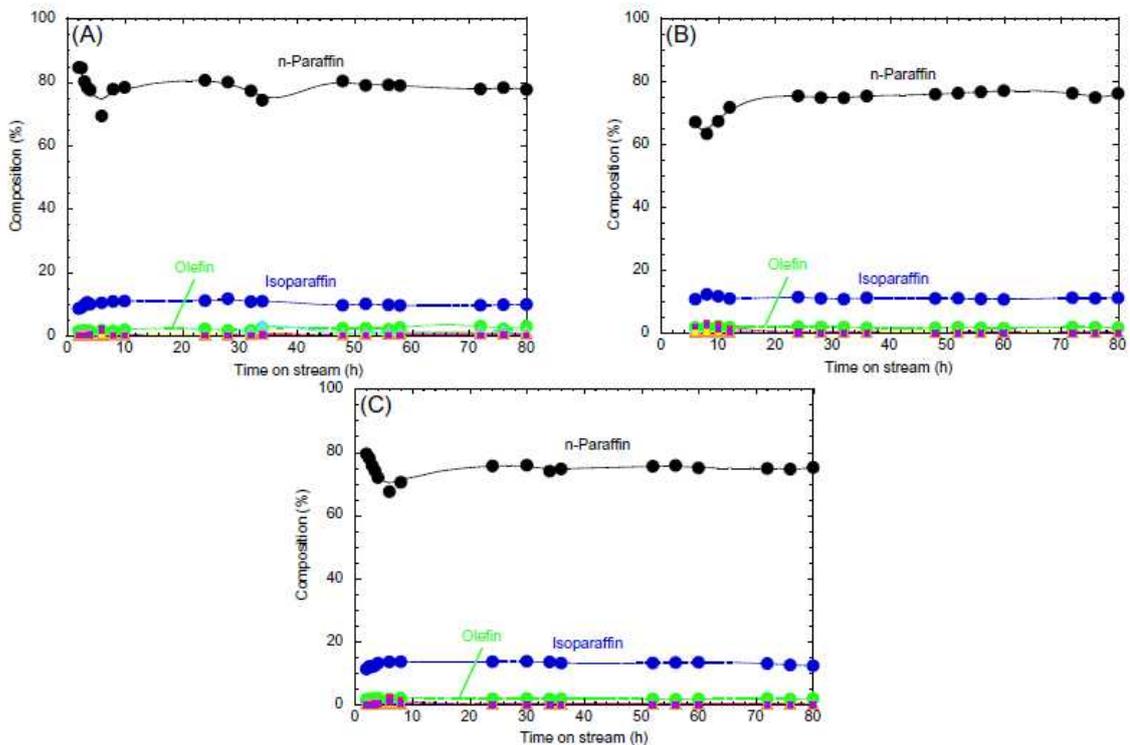


図3-11 アルミナ担持ニッケル-タンゲステン硫化物触媒を用いる固定床流通式反応装置によるトラップグリースの水素化脱酸素

(A) 油状トラップグリース、(B) 10wt%泥状トラップグリース／廃食用油混合油
(C) 20wt%泥状トラップグリース／廃食用油混合油

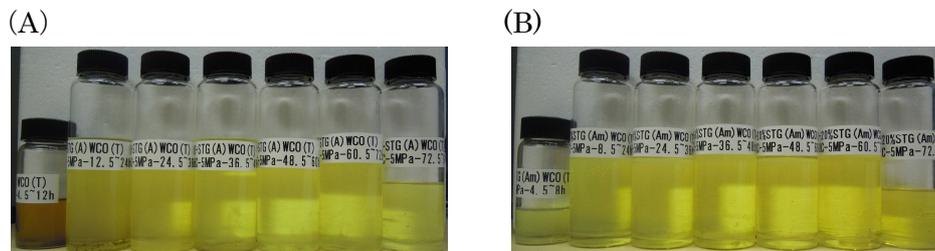


図3-12 トラップグリースの水素化脱酸素生成油

(A) 10wt%泥状トラップグリース混合油、(B) 20wt%泥状トラップグリース混合油

生成油の色相は図 3-12 に示すようにほぼ一定で淡黄色であった。同じ触媒を用いて廃食用油の水素化脱酸素を行ったときの生成油（図 3-5(C)）もほぼ同様の色相をしており、品質の悪い原料を用いても、生成油の色相には影響がないことがわかった。

表 3-3 の脂肪酸組成でわかるように、泥状トラップグリースの脂肪酸組成は炭素数 16 の脂肪酸に富み、炭素数 18 の脂肪酸が主成分の廃食用油とはかなり異なる。したがって、泥状トラップグリースの混合割合が増えるに従って、生成する炭化水素の成分にも影響を与えることが考えられる。図 3-13 は、泥状トラップグリースの混合割合と生成油の直鎖パラフィン組成、炭素数 18 の脂肪酸から得られる直鎖パラフィンの合計量（ヘプタデカン+オクタデカン）と炭素数 16 の脂肪酸から得られる直鎖パラフィンの合計量（ペンタデカン+ヘキサデカン）の比 $(n-C17+n-C18)/(n-C15+n-C16)$ を示したものである。活性が安定したときには、生成油中の直鎖パラフィン組成は泥状トラップグリースの混合割合に依存せず一定であるが、 $(n-C17+n-C18)/(n-C15+n-C16)$ は、泥状トラップグリースの混合割合が増加すると、脂肪酸組成を反映して小さくなった。

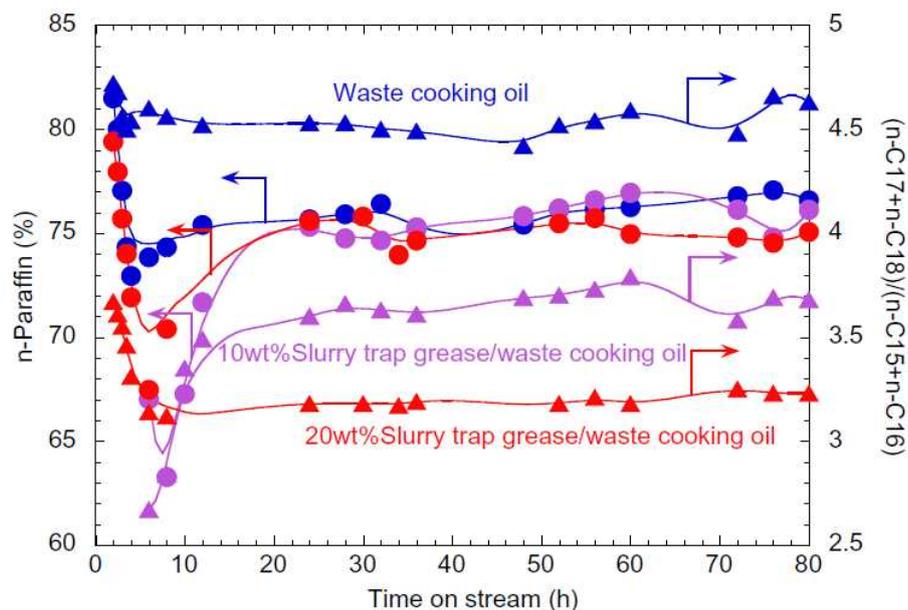


図3-13 泥状トラップグリース／廃食用油混合油の水素化脱酸素反応における生成油炭素数分布に与える影響

生成油の炭化水素組成の違いが低温流動性にどの程度の影響を与えるかを調べるため、生成油の流動点および曇り点を測定した。表 3-9 に示すように、曇り点には特に傾向が見られなかったが、流動点は泥状トラップグリースの混合割合の増加に伴いわずかながら減少し、原料脂肪酸組成が低温流動性に反映することが確かめられた。

以上の検討結果から、液状トラップグリースや泥状トラップグリースなどの脂肪酸メチルエステル型バイオディーゼル原料に使用できない低品位油脂類は、水素化脱酸素反応により炭化水素型バイオディーゼルに変換することが可能であることがわかった。

表 3-9 泥状トラップグリース/廃食用油混合油の水素化脱酸素生成油の低温流動性

油脂	流動点(°C)	曇り点 (°C)
廃食用油	15	24
10wt%泥状トラップグリース/廃食用油	14	23
20wt%泥状トラップグリース/廃食用油	13	25

5. 異性化反応による水素化脱酸素生成油の低温流動性向上

廃油脂類の水素化脱酸素で得られた生成油は、表 3-9 の例でもわかるように JIS 2 号軽油の流動点上限である -7.5°C に比べてかなり低温流動性が悪い。これは、脂肪酸の炭素鎖に由来する融点の高い直鎖パラフィンが主成分となっているためである。一方、アルキル側鎖を持つイソパラフィンは、直鎖パラフィンに比べて結晶しにくく、融点も低い。例えば、炭素数 16 のパラフィンの場合、直鎖パラフィンのヘキサデカンの融点が 18.2°C に対して、イソパラフィンの融点は 2-メチルペンタデカン： -9.4°C 、3-メチルペンタデカン： -23.0°C 、炭素数 18 のパラフィンの場合、直鎖パラフィンのオクタデカンの融点が 28.1°C に対して、イソパラフィンの融点は 2-メチルヘプタデカン： 5.7°C 、3-メチルヘプタデカン： -6.2°C とイソパラフィンの融点の方がはるかに低い。したがって、生成油の低温流動性向上のためには、異性化反応により直鎖パラフィンをイソパラフィンに異性化することが有効である。強制規格では、軽油のセタン指数は 45 以上となっているが、直鎖パラフィンのセタン価はヘキサデカンで 100、オクタデカンで 110 と非常に高い。異性化反応は、直鎖パラフィンをイソパラフィンに転換することでセタン価を下げ、現行エンジンに適切なセタン価に調整するという意味合いでも重要である（例えば 9-メチルヘプタデカンのセタン価は 66）。

本研究では、まず水素化脱酸素触媒の担体として酸性担体を用いることで、水素化脱酸素と異性化を同時に行うことを試みた。ついで、水素化脱酸素触媒と異性化用酸触媒を併用することにより、水素化脱酸素と異性化を同時に行うことを試みた。さらに水素化脱酸素生成油を、別途異性化触媒により異性化してイソパラフィン分に富む生成油を得ることを試みた。

5-1. 酸性担体による同時水素化脱酸素-異性化の検討

異性化機能を持たせた酸性担体として、60wt%安定化 Y-ゼオライト (USY) -40wt%アルミナ担体にニッケルとタングステンを担持した触媒を調製し、脱酸素-異性化触媒として用いた。反応は固定床流通式反応装置を用い、まず USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒のみを用いて反応を試みた。反応開始から 8 時間後では、脱酸素率 99.9%、直鎖パラフィン組成 42.1%、イソパラフィン組成 24.7%と予期したように異性化が進行したが、その後急激に脱酸素活性が低下し、反応開始後 12 時間では、脱酸素率 85.2%、直鎖パラフィン組成 15.9%、イソパラフィン組成 35.2%となった。残存含酸素化合物は遊離脂肪酸が最も多く、ついで遊離脂肪酸とその水素化生成物であるアルコールとの縮合物（長鎖エステル）、アルコールの順であった。そこで、上流側に脱酸素触媒であるアルミナ担持ニ

ツケル-タングステン硫化物触媒を充填して脱酸素を行い、ついで下流側に充填した USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒により残存含酸素化合物の脱酸素と異性化を行うこととし、両者の割合を変えることで異性化能を制御することとした。

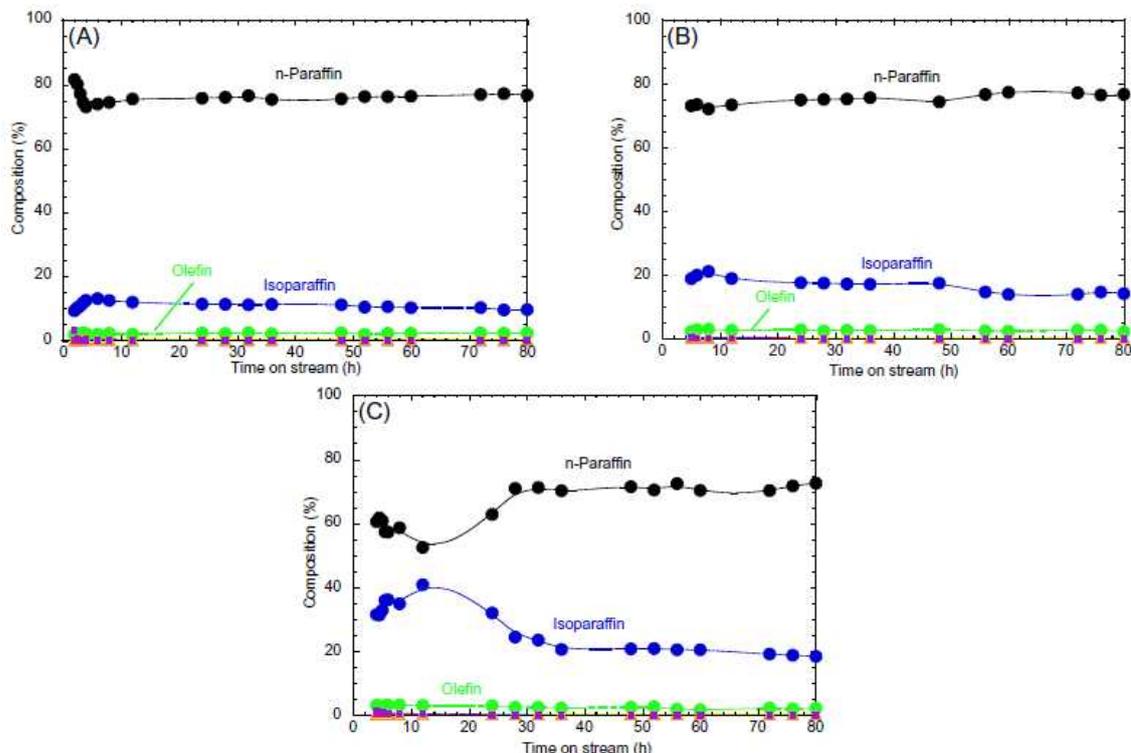


図 3-14 アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒および USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒を用いる固定床流通式反応装置による廃食用油の水素化脱酸素-異性化

触媒充填量：(A) アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒, 2 g、(B) アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒, 1.8 g; USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒, 0.2 g、(C) アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒, 1 g; USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒, 1 g

アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒 1.8 g、USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒 0.2 g (90wt%NiW/Al₂O₃-10wt%NiW/USY-Al₂O₃) を用いて水素化脱酸素反応を行ったときの反応生成物の経時変化を図 3-14 (B) に示す。脱酸素率は 99.4% 以上と高い値を示した。反応初期には高い異性化能を示し、反応開始後 8 時間では直鎖パラフィン収率は 72.1%であった。イソパラフィン収率は 21.1%と酸性担体を用いた効果が現れた。しかし、異性化能は反応時間の経過とともに徐々に減少し、活性がほぼ安定した 56 時間~80 時間の組成は、直鎖パラフィン収率 76.4~77.3%、イソパラフィン収率は 13.9~14.6%で推移し、酸性担体を用いない場合とほぼ同じ値となった。酸性担体触媒を増やし、アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒 1 g、USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒 1 g (50wt%NiW/Al₂O₃-50wt%NiW/USY-Al₂O₃) を用いて水素化脱酸素反

応を行ったとき（図 3-14 (C)）、脱酸素率は 98.1%以上と高い値を示し、反応初期には非常に高い異性化能を示し、反応開始後 8 時間の直鎖パラフィン収率は 58.6%、イソパラフィン収率は 34.8%となった。しかし、異性化能は反応時間 28 時間まで急激に減少し、その後も時間の経過とともにゆるやかに減少した。反応終了時の 80 時間の組成は、直鎖パラフィン収率 72.7%、イソパラフィン収率は 18.3%まで低下した。

(A)

(B)

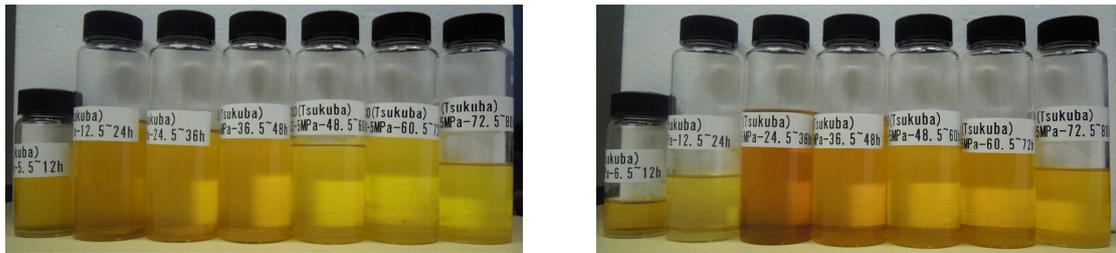


図 3-15 アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒および USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒を用いる固定床流通式反応装置による廃食用油の水素化脱酸素／異性化生成油

触媒充填量：(A) アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒, 1.8 g; USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒, 0.2 g、(B) (アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒, 1 g; USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒, 1 g

生成油の色は、異性化能が高い反応初期には黄色～褐色に着色し、異性化能の低下とともに徐々に淡い色へと変化した（図 3-15）。また、異性化能が高い反応初期には液収率が低く、クラッキングによるガス成分の生成が示唆された。

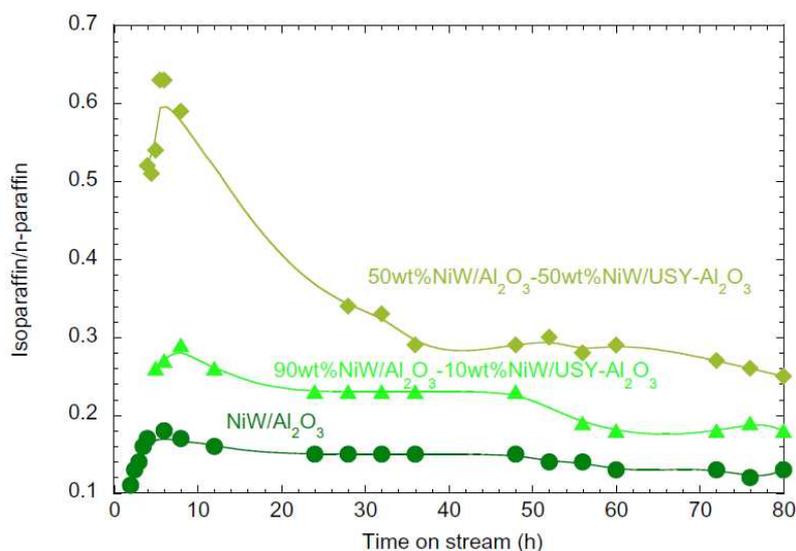


図 3-16 アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒および USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒を用いる固定床流通式反応装置による廃食用油の水素化脱酸素－異性化におけるイソパラフィン／直鎖パラフィン比の比較

図 3-16 には、USY-アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒の充填量を変化させた場合のイソパラフィン/直鎖パラフィン比を示す。反応初期には異性化により非常にイソパラフィン/直鎖パラフィン比は大きくなるが、急激な異性化能の低下により比は減少する。急激な低下が収まっても、異性化能の大きな触媒ほど異性化活性の低下は顕著になっている。異性化能の低下理由として、コーキングや生成する水による酸点被毒が考えられる。酸性担体硫化物触媒による脱酸素-異性化反応において、安定した異性化活性を維持することは難しいことがわかった。

表 3-10 酸性担体による同時水素化脱酸素-異性化生成油の低温流動性

触媒	流動点(°C)		曇り点(°C)	
	8h	80h	8h	80h
NiW/Al ₂ O ₃ (2 g)	24	15	33	24
NiW/Al ₂ O ₃ (1.8 g)+ NiW/USY-Al ₂ O ₃ (0.2 g)	11	12	22	21
NiW/Al ₂ O ₃ (1 g)+ NiW/USY-Al ₂ O ₃ (1 g)	3	11	7	19

原料油：廃食用油

異性化による炭化水素組成の違いが低温流動性にどの程度の影響を与えるかを調べるため、生成油の流動点および曇り点を測定した。表 3-10 に示すように、反応初期の開始後 8 時間では、曇り点、流動点ともに下がっており、低温流動性の向上が見られる。反応開始後 80 時間では低温流動性の向上効果はかなり小さくなっている。この結果から、異性化により直鎖パラフィンをイソパラフィンに変換することで、脱酸素生成油の低温流動性が向上することが確かめられた。

以上の結果から、脱酸素触媒に酸機能を付与して異性化反応を同時に行う方法は、異性化の活性を安定的に維持することが難しいため、一定の品質の生成油を得る方法としては適していないことがわかった。

5-2. 貴金属系異性化触媒による水素化脱酸素生成油の異性化反応

水素化脱酸素と異性化を同時に行うことは難しいため、水素化脱酸素生成油を別途異性化触媒により異性化して、低温流動性を向上させることを検討した。異性化触媒には、ゼオライト系の酸触媒が用いられるが、コーキングによる活性劣化が起こるため、コークの生成を抑制するために白金やパラジウムなどの貴金属を担持した触媒が使われることが多い。本研究では、ゼオライトとしてβ-ゼオライト (SiO₂/Al₂O₃=40) および安定化 Y-ゼオライト (USY: SiO₂/Al₂O₃=11) を用い、これに白金またはパラジウムを 1wt% 担持した触媒を調製し、異性化反応を試みた。白金およびパラジウム原料には、[Pt(NH₃)₄]Cl₂·nH₂O および [Pd(NH₃)₄]Cl₂·nH₂O をそれぞれ用いた。ゼオライト担体は予め減圧下、200°C で 1 時間乾燥した。これに白金原料またはパラジウム原料の水溶液を含浸して、110°C で乾燥、さらに 300°C、3 時間焼成することにより触媒を調製した。

原料油は、アルミナ担持ニッケル-タングステン触媒を用いて固定床流通式反応装置により 350℃、水素圧 5MPa、WHSV=2.8h⁻¹、H₂/廃食用油=670NL/L の条件で水素化脱酸素反応を行い、活性が安定した反応開始後 24.5~104 時間の生成油を採取したものをを用いた。表 3 に示すように、廃食用油中の炭素数 16 および 18 の脂肪酸の合計は 97.8% を占めるため、異性化生成油中の炭化水素は、炭素数 19 以上の炭化水素（重質化生成物）、炭素数 15~18 の直鎖パラフィン、炭素数 15~18 のイソパラフィン（異性化生成物）、炭素数 14 以下の炭化水素（クラッキング生成物）に分類して、活性、選択性の評価を行った。

反応温度の最適化を図るために、安定化 Y-ゼオライト担持白金触媒を用いて異性化反応を行った。反応時間は以下全ての検討で 1 時間とした。結果を図 3-17 に示す。反応温度 260℃ では、直鎖パラフィンの異性化によりイソパラフィンが生成するとともに、クラッキングも起こり、分子量の小さな炭化水素も生成した。280℃ ではクラッキングが顕著に起こるようになるが、イソパラフィンはかえって減少した。300℃ ではほぼクラッキング反応の生成物のみとなった。安定化 Y-ゼオライト担持白金触媒では、260℃ から異性化反応は起こるものの、併発するクラッキングを抑制することはできず、分子量分布をあまり変えることなく低温流動性を向上させるのは難しいと考えられる。

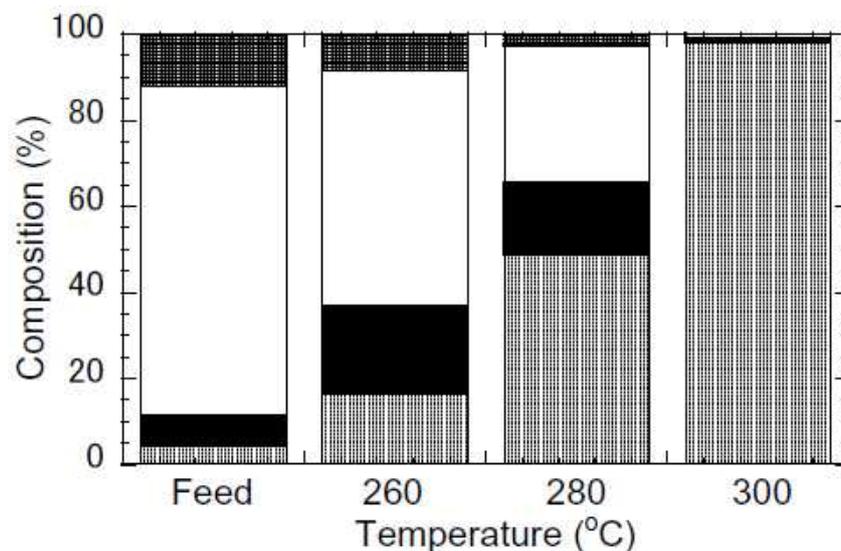


図 3-17 安定化 Y-ゼオライト担持白金触媒を用いる廃食用油脱酸素生成油の異性化反応



ついでβ-ゼオライト担持白金触媒を用いて異性化反応を行った。結果を図 3-18 (A) に示す。異性化が起こる温度は安定化 Y-ゼオライト担持触媒よりも高くなったが、これは酸強度のちがいによると考えられる¹⁰⁾。クラッキング生成物の組成がほぼ同等の安定化 Y-ゼオライト担持触媒 260℃ (C14 以下=16.4%) とβ-ゼオライト担持 320℃ (C14 以下=12.6%) の反応結果を比較すると、C15-C18 イソパラフィン/直鎖パラフィン比は前者が 0.38 であるのに対し、後者は 0.99 となり、β-ゼオライト担持触媒ではクラッキングは抑制されてい

るが、異性化は促進されていることがわかった。この結果から、クラッキングを抑制して直鎖パラフィンの異性化を行うには、 β -ゼオライト担持触媒が適していることがわかった。

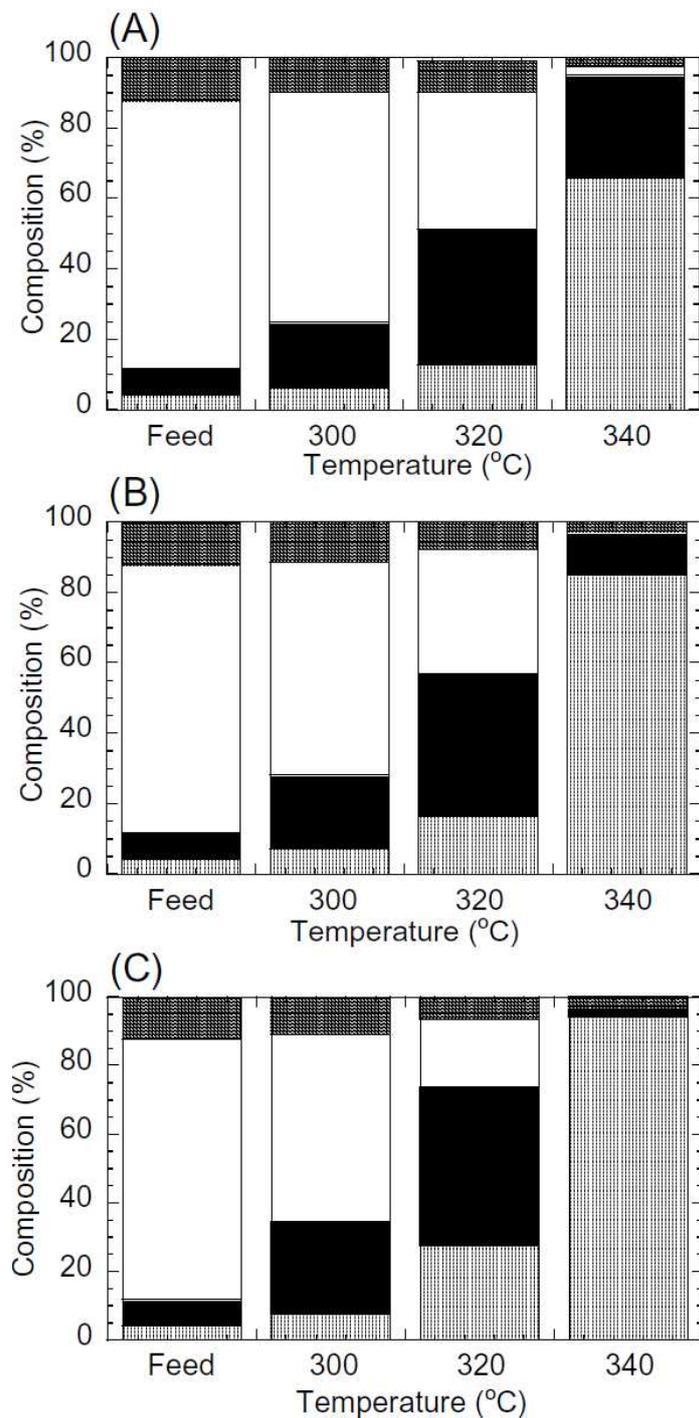


図 3-18 β -ゼオライト担持貴金属触媒を用いる廃食用油脱酸素生成油の異性化反応



貴金属：(A) 白金、(B) 白金-パラジウム (Pd/Pt=4)、(C) パラジウム

担持金属種の影響を見るために、 β -ゼオライト担持パラジウム-白金触媒 (Pd/Pt=4) およびパラジウム触媒を用いて異性化反応を行った。同一の反応条件の場合、パラジウムが多いほど C14 以下の炭化水素生成が多く、クラッキングが促進されていることがわかった。したがって、クラッキングを抑制しつつ、異性化を促進させるためには、白金触媒が好ましいことがわかった。

異性化反応による低温流動性向上効果を調べるため、各生成油の流動点、曇り点を測定した (表 3-11)。測定下限温度は -38°C であるため、流動点、曇り点がそれ以下の場合は、 <-38 と記載した。著しくクラッキングが起きた生成油は、そのほとんどがガソリン留分になっており、低温流動性は流動点、曇り点ともに $<-38^{\circ}\text{C}$ でかなり良いが、軽油として使うことはできない。クラッキングが同程度の安定化 Y-ゼオライト担持白金触媒 260°C (C14 以下=16.4%) と β -ゼオライト担持白金触媒 320°C (C14 以下=12.6%) の生成油を比較すると、よりイソパラフィン比率の高い β -ゼオライト担持白金触媒生成油の方が流動点、曇り点ともに低くなっており、異性化による低温流動性の向上が認められた。

表 3-11 廃食用油脱酸素油の異性化反応生成油の低温流動性

触媒	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応時間 (h)	流動点 ($^{\circ}\text{C}$)	曇り点 ($^{\circ}\text{C}$)
脱酸素廃食用油 (原料)	-	-	16	20
1wt%Pt/USY	260	1	8	11
	280	1	-14	-15
	300	1	<-38	<-38
1wt%Pt/ β -zeolite	300	1	12	12
	320	1	1	2
	340	1	<-38	<-38
1wt%(Pd-Pt)/ β -zeolite	300	1	10	10
	320	1	-1	-1
	340	1	<-38	<-38
	320	0.25	12	12
	320	3	<-38	<-38
1wt%Pd/ β -zeolite	300	1	8	9
	320	1	-13	-13
	340	1	<-38	<-38
サルファーフリー軽油 A	-	-	-9	-1
サルファーフリー軽油 B	-	-	-4	-2

以上の結果から、担体と活性金属および担体の酸性制御のための修飾剤を適宜選択することにより、軽油留分の収量を大きく損なうことなく、脱酸素生成油中の直鎖パラフィンを異性化して、低温流動性を向上させることが可能であることが示された。

6. 廃油脂／軽油混合油の水素化脱硫／脱酸素反応

廃油脂類の水素化脱酸素による次世代バイオディーゼル燃料製造は、反応条件から石油精製プラントで製造することが想定されている。この場合、廃油脂類の資源量を考慮すると単独で処理するよりも石油系基材、特に直留軽油などの脱硫処理とともに処理するのが現実的である。そこで、廃油脂類を軽油と混合して、軽油の脱硫活性、廃油脂の脱酸素活性それぞれにどのような影響が現れるかについて検討した。軽油に混合する廃油脂として表3の廃食用油（試料 No.9）および泥状トラップグリース（試料 No.13）を用い、原料軽油の硫黄濃度 3134.0ppm のものを用いた。軽油および廃油脂混合軽油の外観を図 3-19 に示す。



図 3-19 軽油および廃油脂類混合軽油

左から軽油、廃食用油混合軽油、泥状トラップグリース混合軽油

6-1. 廃油脂類の混合割合の水素化脱硫／脱酸素反応へ及ぼす影響

廃油脂単独の水素化脱酸素反応の検討で安定した活性を示したアルミナ担持ニッケルタングステン硫化物触媒を用いて、廃油脂混合軽油の水素化脱硫／脱酸素を固定床流通式反応装置により行い、触媒の活性劣化とそれに伴う生成油の組成変化を調べた。反応は、温度 320℃、水素圧 5MPa で 56 時間まで反応を行った後、340℃に昇温して 80 時間まで行い、さらに 350℃まで昇温して最終的に 100 時間まで連続して行った。触媒は 360℃で 3 時間、5%硫化水素／水素流通下、系内で活性化したものを用いた。

図 3-19 に 10wt%廃食用油を混合した軽油の、320℃における水素化脱硫／脱酸素生成油のガスクロマトグラムを示す。油脂成分の脱酸素反応が不十分な場合、図 3-1 に示すように中間生成物である遊離脂肪酸や遊離脂肪酸とその水素化物である高級アルコールが反応して生成する長鎖エステルが見られるが、図 3-20 ではそのような中間生成物は見られず、軽油との共処理において、油脂成分は容易に脱酸素することがわかった。廃食用油の脂肪酸組成は、表 3-3 に示すように炭素数 18 の脂肪酸が 86.16%と高い割合を占めている。このため、油脂の混合量が増すにつれて、炭素数 18 の脂肪酸からの生成物であるヘプタデカンとオクタデカンの割合が増加した。

つづいて脱硫性能に及ぼす反応温度の影響を検討した。図 3-21 には軽油および廃食用油の混合割合を変えた軽油の脱硫反応を行った場合の、脱硫率（HDS）の経時変化を示す。

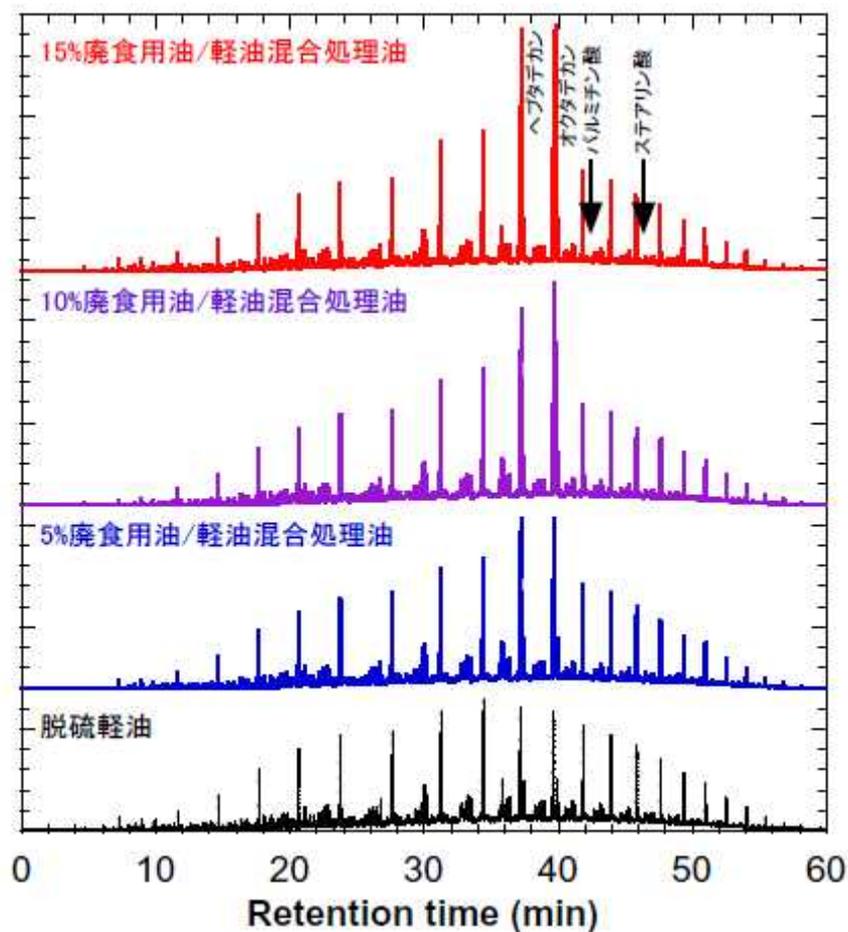


図 3-20 廃食用油混合軽油の水素化脱硫／脱酸素生成油のガスクロマトグラム

いずれの場合も、反応初期には脱硫率の低下が見られるが、24 時間以降ではほぼ安定した脱硫活性を示した。反応温度を 340℃ついで 350℃に上げると脱硫率の向上が見られた。廃食用油を混合した場合、反応初期における脱硫活性の低下は軽油のみの場合と比較して大きくなっており、油脂が共存することで脱硫活性に影響を与えることがわかった。廃食用油 5wt%および 10wt%混合の場合は脱硫率に大きな違いは見られないが、15wt%混合した場合には明らかに脱硫率は低下しており、特に反応初期の活性低下が大きかった。以上の結果から、一定量までの混合では脱硫率の大きな低下を招くことなく共処理することが可能であるが、高濃度混合した場合には脱硫率への影響が大きくなり好ましくないことがわかった。

図 3-22 に廃食用油混合軽油の脱硫に及ぼす反応温度の影響を示す。各温度での脱硫率は、反応活性が安定した温度切り替え直前の試料を分析して求めた。320℃における反応では、廃食用油の混合割合の脱硫率への影響が顕著であるが、反応温度の上昇に伴い、影響が小さくなることがわかった。廃食用油の混合率が 10wt%以下の場合、340～350℃での脱硫率は軽油のみの場合とほぼ等しく、脱硫活性低下への影響を抑制することが可能であることがわかった。

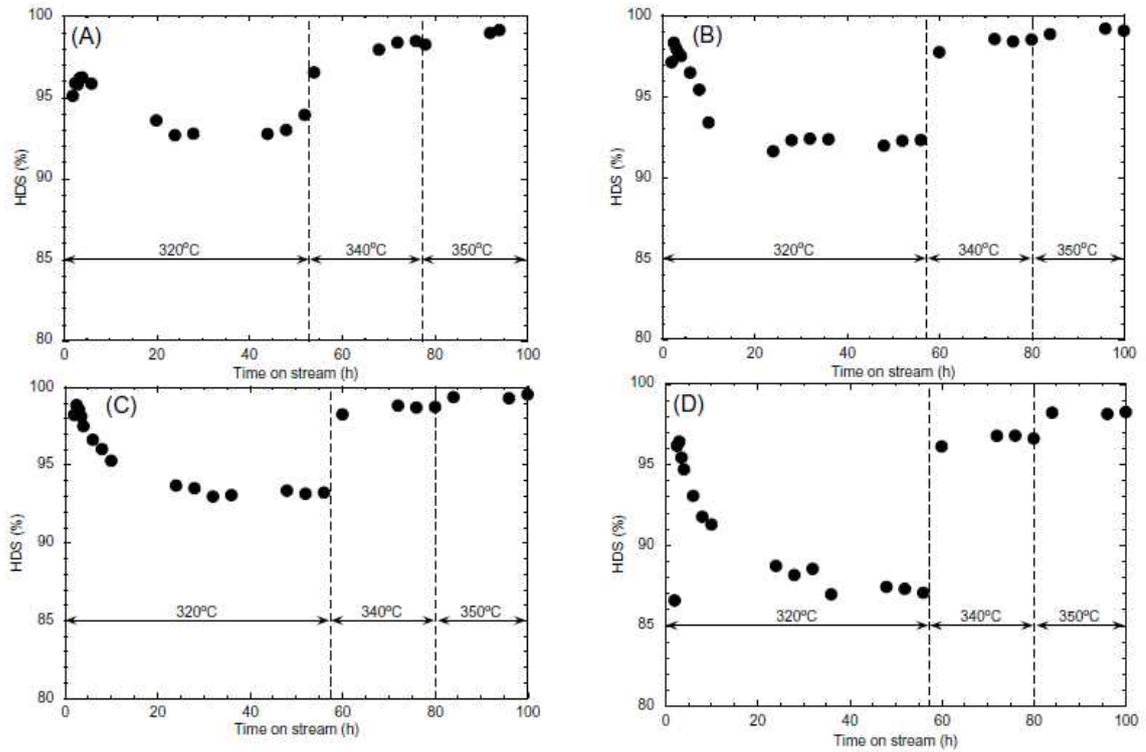


図 3-21 軽油および廃食用油混合軽油の脱硫における脱硫率の経時変化
 (A) 軽油、(B) 5wt%廃食用油混合軽油、(C) 10wt%廃食用油混合軽油、
 (D) 15wt%廃食用油混合軽油

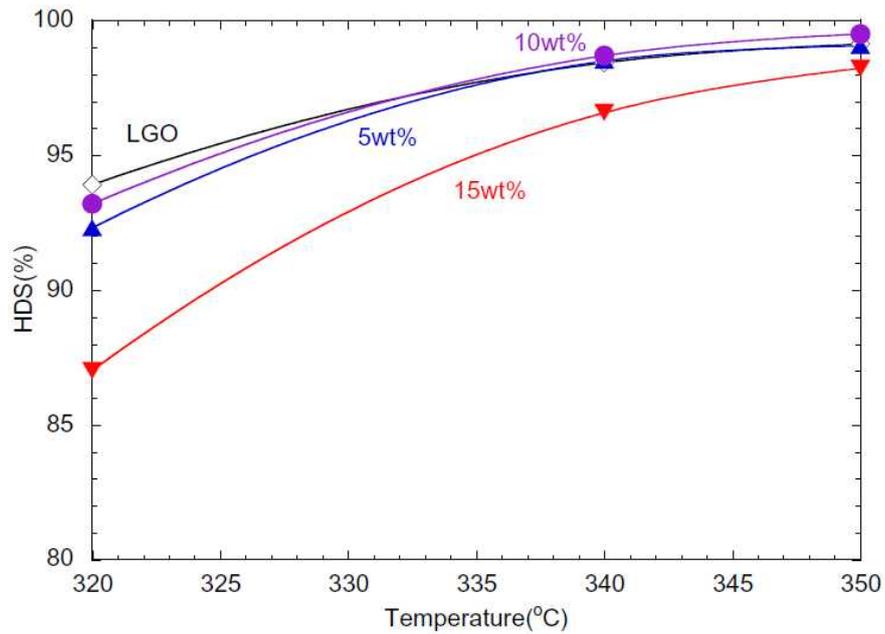


図 3-22 廃食用油混合軽油の脱硫に及ぼす反応温度の影響

脱硫において、残存している硫黄化合物を明らかにするため、GC-SCD 分析を行った。軽油中に含まれる硫黄化合物は、図 3-23 に示すようなベンゾチオフェン類やジベンゾチオフェン類である。特に 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンに代表されるジベンゾチオフェン類の一部の化合物は、硫黄原子近傍のアルキル基による立体障害のため、触媒上の活性点に近づくことができず、脱硫が難しいとされる。通常、ジベンゾチオフェン類の脱硫は、直接炭素-硫黄結合が開裂する直接脱硫 (DDS) 経路と、芳香環が水素化されシクロヘキサン環に変化することにより立体障害の影響が緩和され、その後炭素-硫黄結合が開裂する水素化脱硫 (HDS) 経路で進行する (図 3-24) が、難脱硫性化合物の場合には直接脱硫は難しく、ほとんどの場合水素化脱硫で進行する。したがって、脱硫を効率よく進行させるためには、触媒の水素化能の維持が重要なポイントとなる。油脂が共存した場合、図 3-1 に示したように、油脂の脱酸素の一部も水素化で起こるため、水素化活性点の競合から、難脱硫性化合物の脱硫により大きな影響を与えることが予想される。そこで油脂の共存が、これらの難脱硫性化合物がどのような影響を与えるかを調べた。結果を図 3-25~27 に示す。保持時間 14~25 分に現れるピークがほとんど見られないことから、ベンゾチオフェン類は完全に脱硫されていることがわかった。一方、ジベンゾチオフェン類やそれより分子量の大きい硫黄化合物は、320℃でかなり残存していることがわかった。軽油のみおよび 10wt% 廃食用油混合軽油の場合は、残存している硫黄化合物は 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンやこれに類する立体障害の大きいアルキルジベンゾチオフェンと考えられる。ただし、残存している硫黄化合物は、GC-SCD のピークから判定してほぼ同じものであり、またピークパターンも大きく異ならなかったことから、油脂共存により脱硫全体の活性は被毒を受けるが、特定の脱硫活性点ないし水素化活性点のみが被毒されるということはないと考えられる。一方、15wt% 廃食用油混合軽油の場合は、これらの難脱硫性硫黄化合物に加え、直接脱硫でも脱硫しうる比較的脱硫しやすい硫黄化合物も残存していることから、高濃度になるとより脱硫活性点が被毒を受けやすいことがわかった。

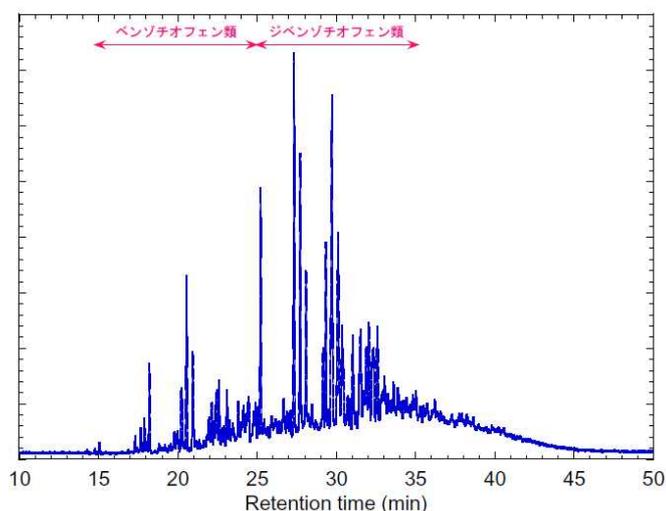


図 3-23 軽油中の硫黄化合物

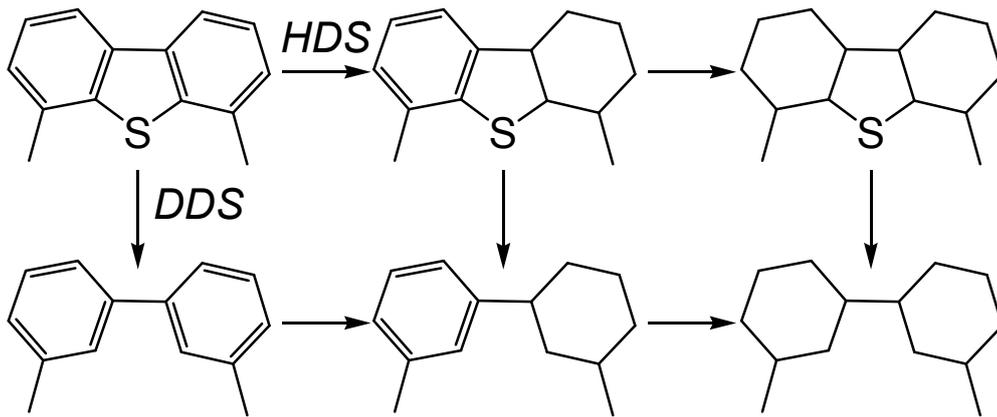


図 3-24 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫反応経路

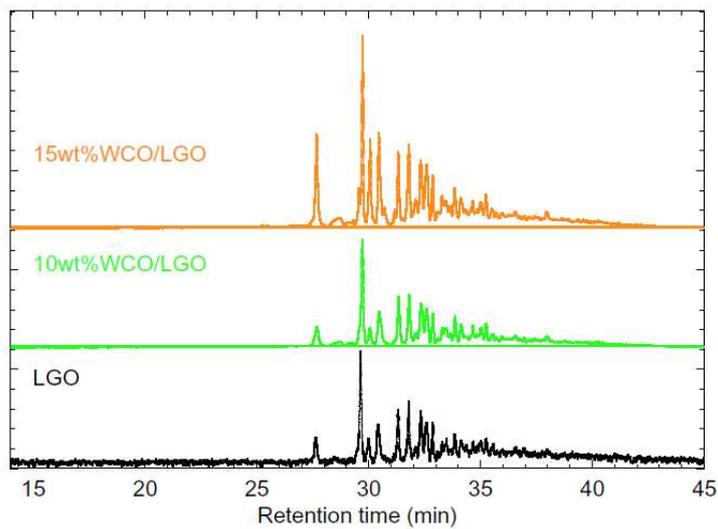


図 3-25 軽油および廃食用油混合軽油の脱硫生成油中の硫黄化合物 (320°C)

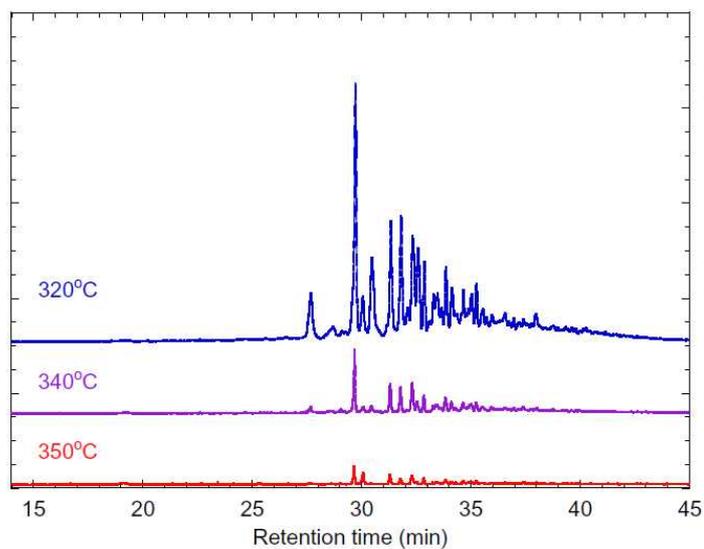


図 3-26 10wt%廃食用油混合軽油の脱硫生成油中の硫黄化合物

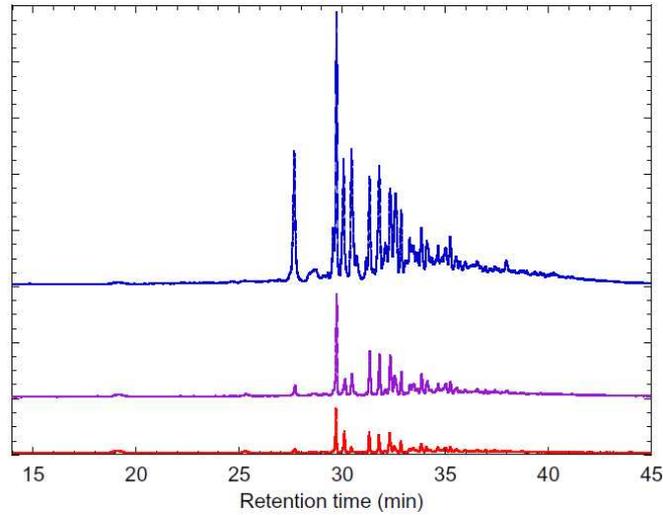
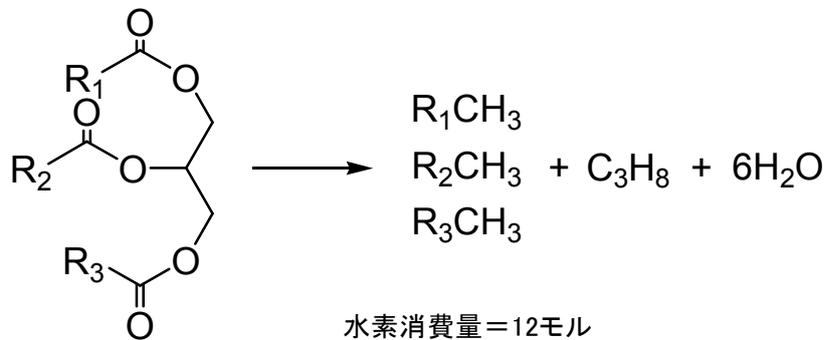


図 3-27 15wt%廃食用油混合軽油の脱硫生成油中の硫黄化合物

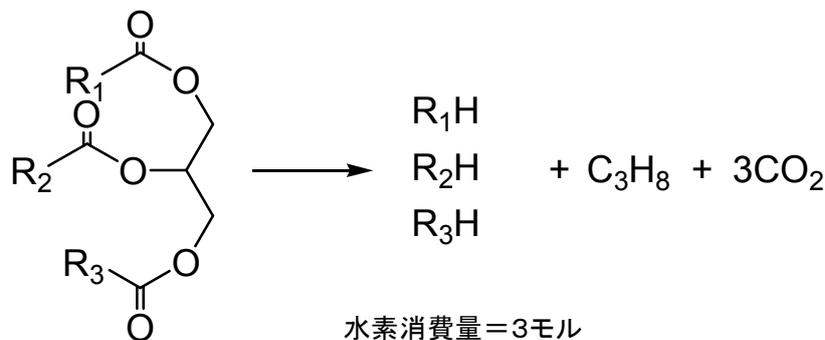
反応温度の上昇に伴い、より脱硫しやすい硫黄化合物が消失し、350℃では4,6-ジメチルジベンゾチオフェンおよびトリメチルジベンゾチオフェンが主な残存硫黄化合物であった。廃油脂混合軽油の水素化脱硫／脱酸素反応では、以下に示す反応で水素が消費される。

(1) 油脂の水素化による脱酸素反応



※このほかに不飽和脂肪酸の炭素-炭素二重結合の水素化により水素が消費される。

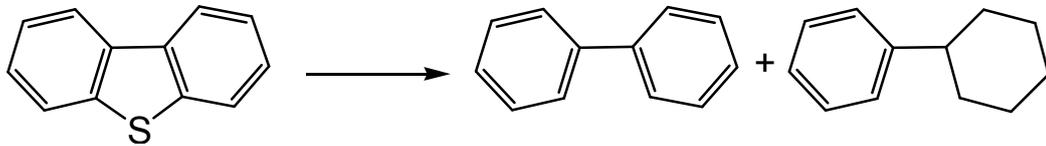
(2) 油脂の脱炭酸を伴う脱酸素反応



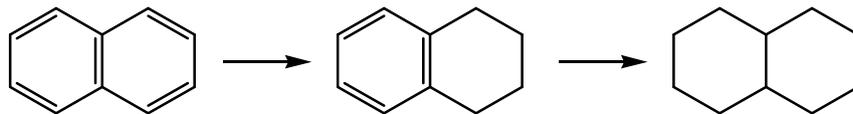
※このほかに不飽和脂肪酸の炭素-炭素二重結合の水素化及び生成した二酸化炭素の水

素化によるメタン生成により水素が消費される。

(3) 硫黄化合物の水素化脱硫



(4) 軽油中の芳香族化合物等の不飽和炭化水素の水素化



直留軽油中の硫黄化合物は高々1%程度であるので、プロセス全体の水素消費量を左右するのは、油脂の脱酸素 ((1) および (2)) と軽油中の不飽和炭化水素の水素化 ((4)) である。そこで、油脂の添加が水素消費量にどのような影響を与えるかを検討した。図 3-27 に油脂の添加割合を変化させたときの各反応温度における水素消費量を示す。軽油のみで反応を行った場合、軽油中の不飽和炭化水素の水素化が起こり、320°Cで 0.86 NL/kg-oil·h、340°Cで 6.7 NL/kg-oil·h、350°Cで 10.4 NL/kg-oil·h とわずかながら水素の消費が見られる。廃食用油を 5wt%添加した軽油の場合は、水素消費量 32.6~36.9 NL/kg-oil·h と増加する。廃食用油添加量が 10wt%の場合は著しく水素消費量が増加し、267.7~279.0 NL/kg-oil·h となった。しかし、廃食用油添加量を 15wt%に増やしても水素消費量の増加は見られなかった。

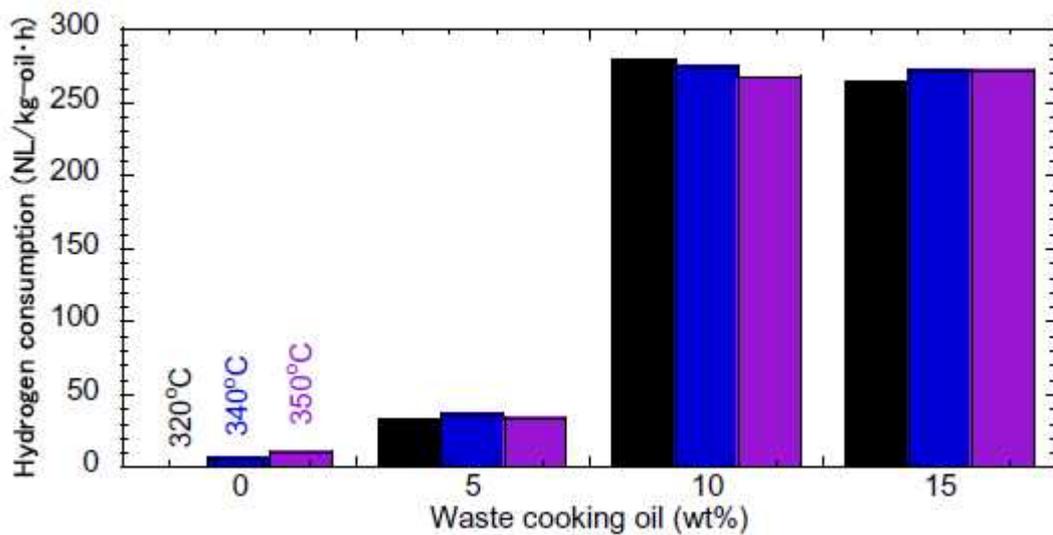


図 3-28 油脂の添加割合の各反応温度における水素消費量への影響

水素消費量が大きく変化した理由として、軽油のみ処理した場合には水素消費量はわずかであることから軽油中の不飽和炭化水素の水素化の変化は考えにくく、主として油脂成分の脱酸素様式の違いに起因することが推測される。すなわち、水素化経路では、完全に反応が進行したときに、1モルの油脂の脱酸素に12モルの水素が消費される。一方、脱炭酸での脱酸素の場合は、油脂の分解による遊離脂肪酸とプロパンの生成の際に3モルの水素が消費されるのみである。その後の脱炭酸では、理論上水素は消費されない。生成した二酸化炭素のメタンへの水素化が併発するが、以前の検討から350℃での二酸化炭素の生成量8.35 g/g-oilに対し、メタン生成量は0.52 g/g-oilとかなり少ない。廃食用油の混合率が10～15wt%であることを考慮すると、廃食用油添加量5wt%と10wt%の場合の違いは、油脂成分の脱酸素様式の違いと考えられる。そこで、炭素数18の脂肪酸成分に着目し、水素化経路で生成するオクタデカンと脱炭酸経路で生成するヘプタデカンの比を比較して、油脂の脱酸素反応の反応様式を推測した。図3-29に結果を示す。ヘプタデカンやオクタデカンは、軽油中にも主成分として含まれており、両者の合計に対するヘプタデカンの割合は0.55であり、反応温度が変わっても同じ値であった。これに対し、廃食用油を添加した場合は、320℃では廃食用油5wt%混合の場合は0.52とわずかに低く、やや水素化経路が優先的に起こっているのに比べ、10wt%の場合は0.47となり、かなり優先的に水素化経路で脱酸素が起こっていることがわかった。反応温度の上昇とともに脱炭酸経路での反応が起こりやすくなるが、水素消費量はあまり変わらないことから、二酸化炭素からメタンへの水素化に消費される水素量が増加したことが一因と考えられる。廃油脂の混合量が増加した場合に、顕著な水素消費量の増加が見られたことから、コスト増加につながる水素消費量抑制には、廃油脂添加量を5wt%程度に抑えることが好ましいと言える。

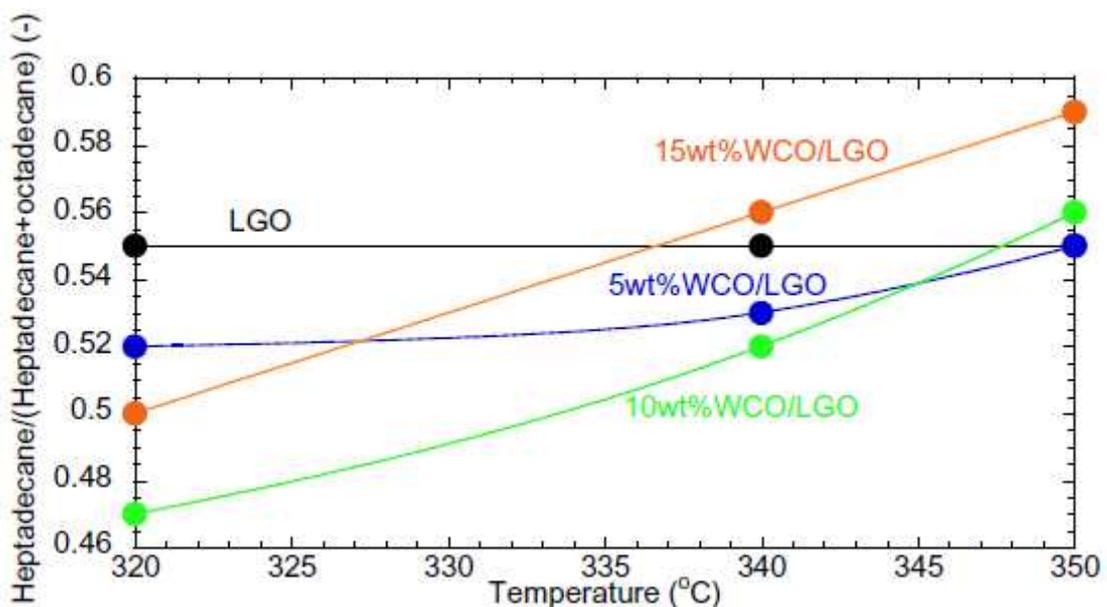


図3-29 油脂の脱酸素生成油中のヘプタデカン/オクタデカン比

図 3-20 に示すように、軽油中の炭化水素は、炭素数 16 のヘキサデカンを中心になだらかな分布を示しているが、廃食用油を添加することにより、軽油の平均よりやや分子量の大きいヘプタデカンとオクタデカンの含有量が増加する。そのため、廃油脂脱酸素生成油は低温流動性が悪化していることが予想される。そこで、廃食用油の混合割合を変化させたときの脱酸素生成油の流動点を測定した（表 3-12）。10wt%以下の混合率では脱硫軽油と流動点に違いが見られなかったが、15wt%混合では 2°C の流動点悪化が見られた。この結果から、低温流動性の悪化を避けるためには、10wt%以下の混合が好ましいと判断された。

表 3-12 水素化脱硫／脱酸素油の低温流動性に及ぼす油脂添加量の影響

廃食用油混合率 (wt%)	流動点 (°C)
0	-3
5	-4
10	-3
15	-1

触媒, NiW/Al₂O₃; 反応温度, 320°C; 反応時間, 56 h

6-2. 廃油脂類混合軽油の水素化脱硫／脱酸素反応へ及ぼす触媒種の影響

アルミナ担持ニッケル-タングステン硫化物触媒を用いた廃油脂混合軽油の水素化脱硫／脱酸素では、油脂の脱酸素活性および軽油中の硫黄化合物の脱硫活性は高いものの、水素消費量が多いことがわかった。水素消費量の抑制には、油脂の脱酸素反応においてより脱炭酸経路を促進して、水素化経路を抑制することや軽油中の不飽和炭化水素の水素化を、必要最小限に抑制することが有効と考えられる。そこで、一般に水素消費量が少ないとされるコバルト系の硫化物触媒を用いることが可能かどうか検討した。廃食用油の脱酸素反応にコバルト-モリブデン硫化物触媒を用いた場合（図 3-4(B)）は、反応初期には直鎖パラフィンに対するイソパラフィンの生成比が高く、異性化が進行していることから酸強度が強いことが推測されるとともに、反応時間の経過とともに水素化活性が低下し、オレフィン含有量の顕著な増加が見られ、微量の非脱酸素生成物である長鎖エステルが残存するという特徴があった。前者は脱炭酸経路を促進する上で好ましいが、後者は水素消費量を抑制できるものの、生成油の安定性低下や脱酸素率低下をもたらす好ましくない。そこで軽油と混合した場合に、活性がどのように変化するかについて着目して反応を行った。図 3-30 にアルミナ担持コバルト-モリブデン硫化物触媒を用いた 10wt%廃食用油混合軽油の水素化脱硫／脱酸素における生成油のガスクロマトグラムを示す。反応終了の 100 時間までにおいて、脱酸素反応の中間生成物である遊離脂肪酸などの含酸素化合物は見られず、コバルト-モリブデン硫化物触媒も安定した脱酸素能を示すことがわかった。廃油脂単独で処理した場合、コバルト-モリブデン硫化物触媒では反応時間の経過とともに水素化活性が低下してオレフィンが生成した。廃食用油混合軽油の場合のオレフィン生成の有無を確認したところ、図 3-31 に示すように、廃油脂単独で処理した場合に多量に生成した炭素数 16～18

のオレフィンが、共処理油にはほとんど見られないため、水素化活性の低下によるオレフィン生成は、ほぼ無視してよいレベルであると考えられた。

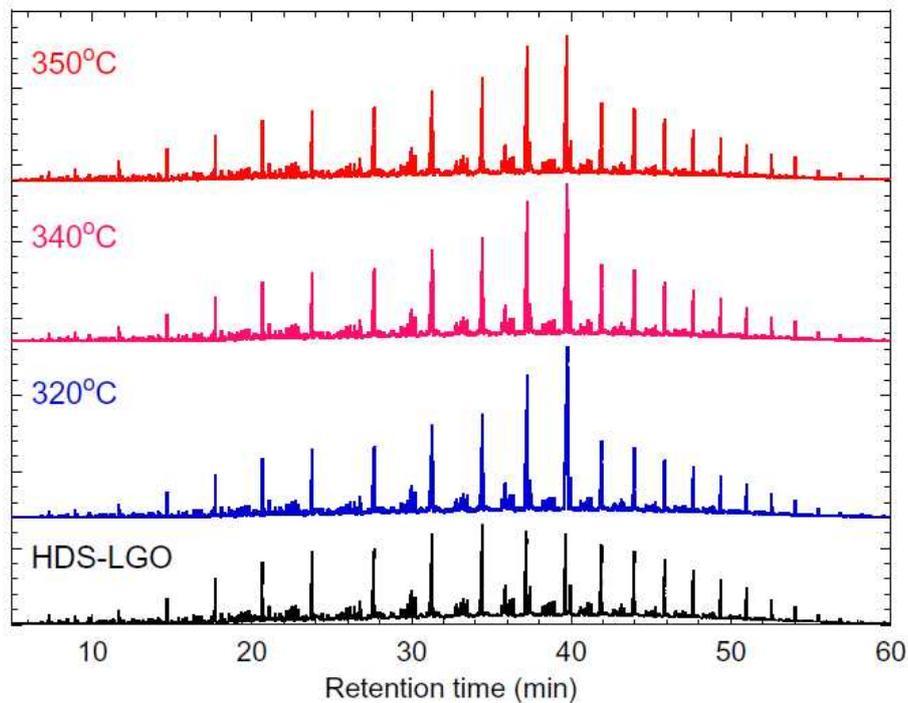


図 3-30 コバルト-モリブデン硫化物触媒を用いる廃食用油混合軽油の水素化脱酸素反応

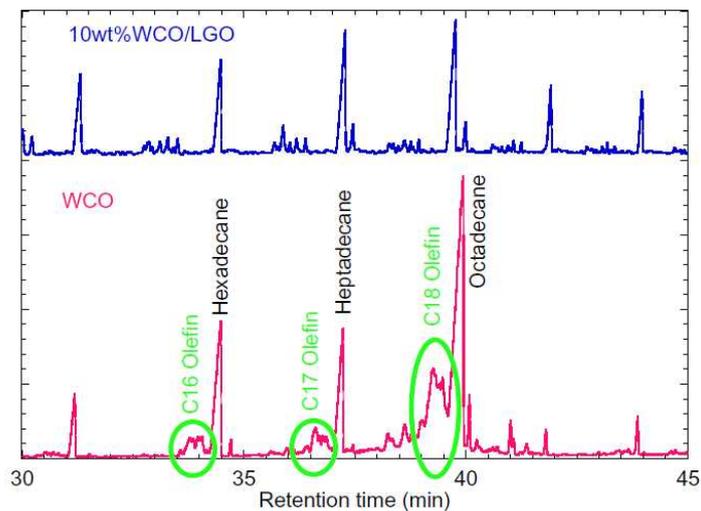


図 3-31 コバルト-モリブデン硫化物触媒を用いる廃食用油および廃食用油混合軽油の水素化脱酸素反応におけるオレフィンの生成

廃食用油混合軽油の廃食用油成分の脱酸素反応経路を、廃食用油単独処理の場合と比較するため、水素化経路で生成するオクタデカンと脱炭酸経路で生成するヘプタデカンの比

を比較して、油脂の脱酸素反応の反応様式を推測した。350°Cでの生成油で比較した場合、脱硫軽油はヘプタデカン / (ヘプタデカン+オクタデカン) = 0.55、コバルト・モリブデン硫化物触媒による共処理油の実測値 0.47 に対して、軽油と廃食用油単独処理油 (ヘプタデカン / (ヘプタデカン+オクタデカン) = 0.21) のそれぞれの値から求めた計算値=0.42 となり、共処理を行うことでやや脱炭酸経路で脱酸素する油脂成分が多くなることがわかった。

アルミナ担持コバルト・モリブデン硫化物触媒による 10wt%廃食用油混合軽油の水素化脱硫/脱酸素における脱硫性能をアルミナ担持ニッケル・タングステン硫化物触媒の場合と比較した結果を図 3-32 に示す。320°Cでは、ニッケル・タングステン触媒に比べてコバルト・モリブデン触媒の脱硫性能は著しく劣ることがわかった。反応温度の上昇につれ、コバルト・モリブデン触媒の脱硫性能は改善し、ニッケル・タングステン触媒との差は縮小したが、350°Cにおいても及ばなかった。

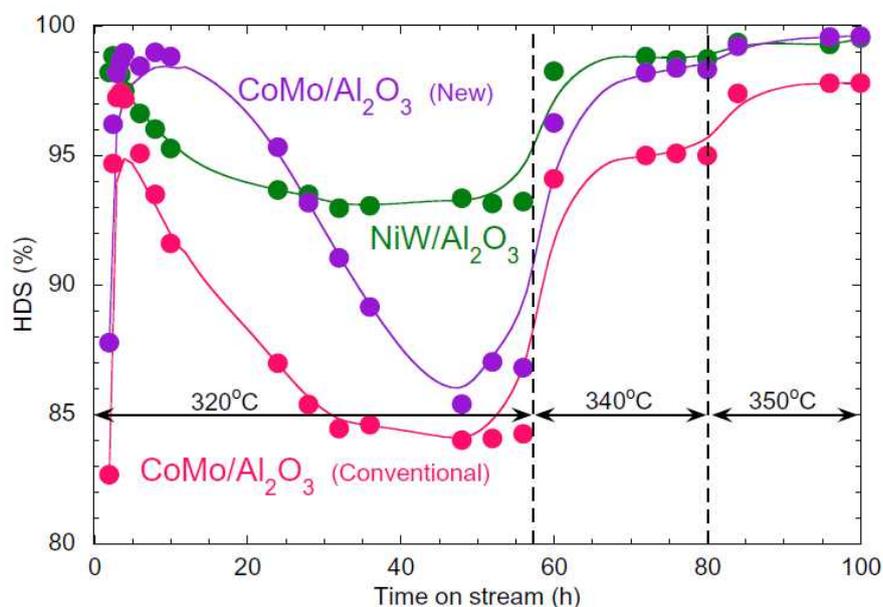


図 3-32 10wt%廃食用油混合軽油の水素化脱硫/脱酸素反応における脱硫性能に及ぼす触媒種の影響

コバルト・モリブデン触媒の特性を活かしつつ、脱硫性能の向上を目指して、触媒調製法の改良を行った。軽油の脱硫においては、Type-I と Type-II という 2 種類のモリブデンの活性点構造が知られている。一般に、脱硫に高活性を示すのは Type-II と呼ばれる活性点構造である。近年、有機配位子を用いて結晶化度の高い硫化モリブデン層を形成させるとともに、活性プロモーターであるコバルトやニッケルをモリブデン層のエッジに効率よく配置し、Type-II 構造を形成させることができる調製法が開発された。そこで、この調製法を用いてアルミナ担持コバルト・モリブデン硫化物触媒を調製し、廃食用油混合軽油の脱硫性能の向上が可能かどうか検討した。図 3-32 に結果を示す。改良調製法の触媒(CoMo/Al₂O₃)

(new))は、全ての反応温度において、従来法で調製された触媒($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (conventional))よりも高い脱硫性能を示すことがわかった。しかし、 320°C では改良調製法の触媒においても活性低下が見られた。一方、反応温度を $340\sim 350^\circ\text{C}$ に上げると脱硫性能は著しく向上し、ニッケル-タングステン触媒とほぼ同等の性能を示すことがわかった。

コバルト-モリブデン触媒を用いた 10wt%廃食用油混合軽油の水素化脱硫/脱酸素反応における水素消費量を、ニッケル-タングステン触媒と比較した。図 3-33 に結果を示す。コバルト-モリブデン触媒を用いた場合には、ニッケル-タングステン触媒に比べて水素消費量が少ないことがわかった。しかし、従来法で調製したコバルト-モリブデン触媒は、反応温度の上昇に伴い水素消費量は増加し、 350°C ではニッケル-タングステン触媒とほぼ同等の水素消費量を示した。一方、改良調製法コバルト-モリブデン触媒では、反応温度が上昇しても水素消費量に大きな違いが見られず、水素消費量を抑制し、かつ高い脱硫性能を示す脱硫選択性の高い高性能触媒であることがわかった。

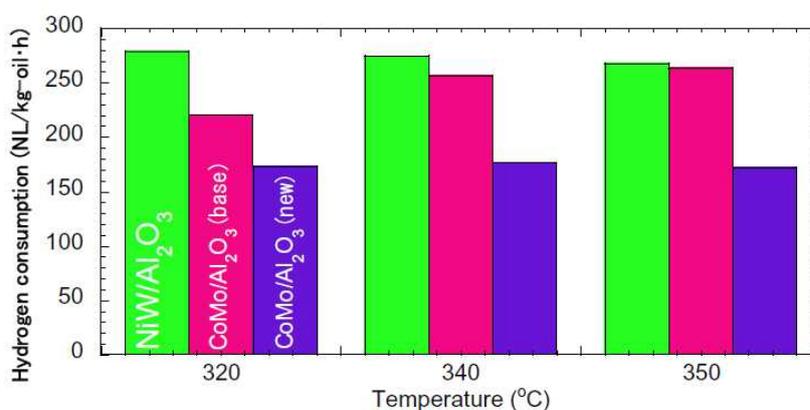


図 3-33 廃食用油混合軽油の水素化脱硫/脱酸素反応における水素消費量に及ぼす触媒種の影響

6-3. 廃油脂類混合軽油の水素化脱硫/脱酸素反応へ及ぼす油種の影響

廃油脂の品質が水素化脱硫/脱酸素に与える影響を調べるため、良質な廃食用油に代えて、酸価が高く品質の悪い泥状トラップグリースを軽油に混合して、廃食用油を混合した場合と比較して、混合する廃油脂種が脱硫/脱酸素性能に与える影響を検討した。表 3-3 の組成を有する泥状トラップグリース(和風居酒屋:試料 No.13)を軽油に 10 重量%混合し、ニッケル-タングステン硫化物触媒を用いて反応を行った。図 3-34 に示すように、反応の中間生成物である遊離脂肪酸等の含酸素化合物は残存しておらず、品質の悪い廃油脂を混合しても触媒の高い脱酸素能を維持できることがわかった。

炭素数 18 の脂肪酸成分に着目し、水素化経路で生成するオクタデカンと脱炭酸経路で生成するヘプタデカンの比を比較して、油脂の脱酸素反応の反応様式を推測した。図 3-35 に廃食用油混合軽油の結果との比較を示す。軽油中のヘプタデカンとオクタデカンの合計に対するヘプタデカンの割合は、いずれの反応温度でも 0.55 であった。これに対し、 $320\sim 340^\circ\text{C}$ では廃食用油および泥状トラップグリースのいずれを添加した場合も軽油の値より

も低く、優先的に水素化経路で脱酸素が起こっていることがわかった。反応温度の上昇とともに脱炭酸経路での反応が起こりやすくなるが、その変化は廃食用油混合の場合の方が顕著で、泥状トラップグリースの場合は脱炭酸活性点に対する被毒の影響が大きいことがわかった。

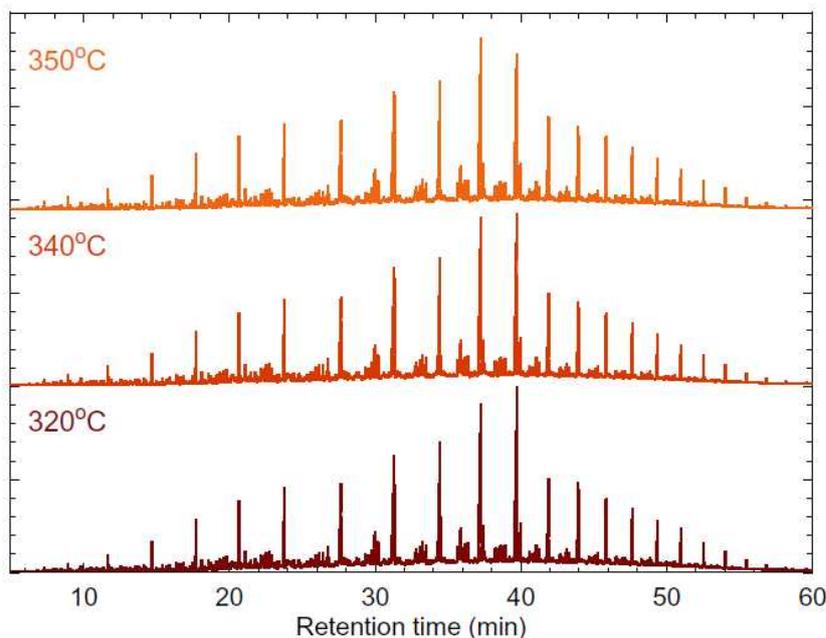


図 3-33 ニッケル-タングステン硫化物触媒を用いる 10wt%泥状トラップグリース混合軽油の水素化脱酸素反応

脂肪酸組成の違いによる生成油の炭化組成への影響を見るために、炭素数 16 の脂肪酸から生成するペンタデカンとヘキサデカンの合計量と炭素数 18 の脂肪酸から生成するヘプタデカンとオクタデカンの合計量の比を計算したところ (図 3-35)、表 1 の組成から求めた炭素数 16 の脂肪酸/炭素数 18 の脂肪酸=0.19 の泥状トラップグリースの方が、炭素数 16 の脂肪酸/炭素数 18 の脂肪酸=0.13 の廃食用油に比べてペンタデカンとヘキサデカンの合計量の割合が多く、脂肪酸組成を反映していることがわかった。両油種の差は反応温度の上昇に伴い縮小する傾向が見られるが、炭素数 18 の脂肪酸は不飽和脂肪酸の割合が多いため、クラッキングや重合などの反応により、炭素数の異なる炭化水素への変換が起こりやすいためと考えられる。

つづいて脱硫性能への影響を検討した。図 3-36 に示すように、泥状トラップグリース混合軽油では 320°Cにおいて反応初期に 80%程度まで大きく脱硫活性が低下した。その後、反応を継続すると脱硫活性は回復したが、350°Cにおいても廃食用油混合油に比べて脱硫率は 0.4~1%程度低かった。泥状トラップグリースは酸価が 203.5mgKOH/gと高く、その 10 重量%混合油の酸価も 20.4 mgKOH/gと高い。一方、廃食用油の酸価は 0.8mgKOH/gと低い。両者の反応性の差は、酸による脱硫活性点の被毒が原因であると考えられた。トラップグリース類の酸価はサンプルにより大きく異なるため、脱硫性能への影響を少なくするためには、混合により酸価の低い原料油を調製して使

用するか、反応温度や原料供給量などの運転条件を原料油の性状に合わせて変化させるなどの工夫が必要であると考えられる。

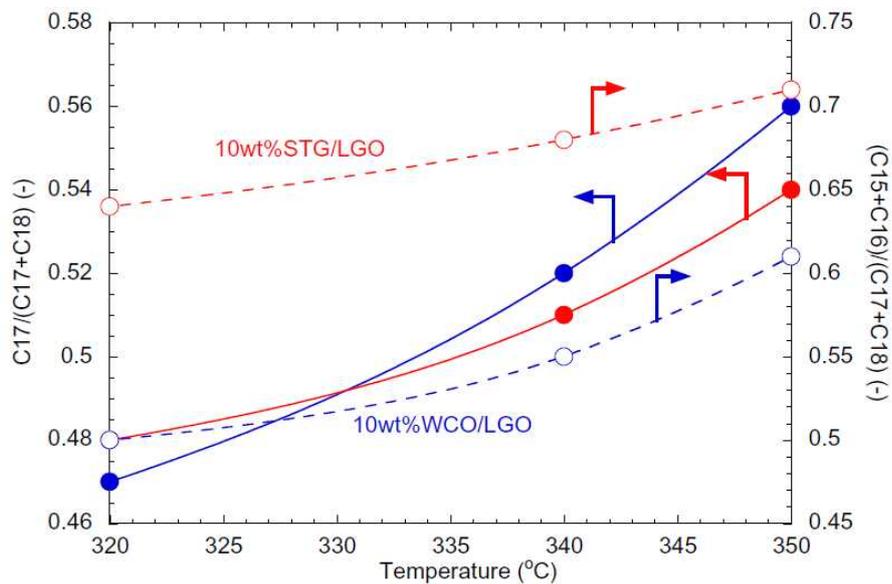


図 3-35 油脂の脱酸素生成油中のヘプタデカン/オクタデカン比およびペンタデカンとヘキサデカンの合計量とヘプタデカンとオクタデカンの合計量の比

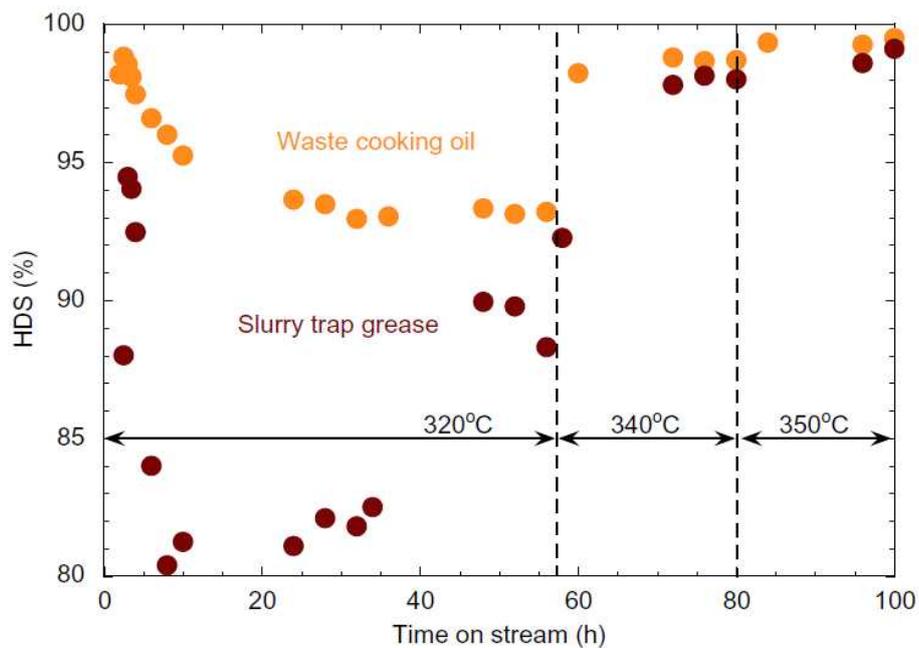


図 3-36 10wt%廃油脂混合軽油の水素化脱硫/脱酸素反応における脱硫性能に及ぼす油種の影響

D. 結論

バッチ式反応装置により、水素化脱酸素の最適反応条件を検討した。廃食用油とボリア-アルミナ担持ニッケル-モリブデン硫化物触媒を用い、250℃、300℃および350℃で水素化脱酸素反応を行ったところ、300℃以上では脱酸素反応が十分起こったが、250℃では含酸素化合物が多量に残存した。水素化脱酸素反応の最適温度は、300℃以上は必要であった。代表的な硫化物触媒（アルミナ担持ニッケル-モリブデン、コバルト-モリブデンおよびニッケル-タングステン）を用いて触媒種の脱酸素率や生成油の組成への影響を調べたところ、全ての触媒で高い脱酸素率が得られた。コバルト-モリブデン触媒は水素化活性が劣るためオレフィンが多く残存したため、生成油の酸化安定性の高い第二世代BDFを得るためには、ニッケル-モリブデン触媒やニッケル-タングステン触媒の方が適していると考えられた。低温流動性向上のために硫化物触媒の担体に酸点を付与して異性化能を高めるため、担体に酸化ホウ素を加えて酸性度をわずかに増したボリア-アルミナ担体に担持したニッケル-モリブデンを用いて生成油中のイソパラフィン量を増やすことを試みた。異性化はわずかに起こりイソパラフィン量が増えた。軽油留分相当の低温流動性の良い生成油を収率よく得るには、異性化能を有し、分解能を制御した担体や触媒用いるのが好ましいと考えられた。油種の水素化脱酸素反応に及ぼす影響について検討したところ、廃油脂の種類によらずほぼ完全に脱酸素されることがわかった。

バッチ式反応装置の検討結果をもとに、固定床流通式反応装置により、廃食用油の水素化脱酸素反応を行い、触媒の活性劣化とそれに伴う生成油の組成変化を調べた。ボリア-アルミナ担持ニッケル-モリブデンおよびアルミナ担持ニッケル-タングステンを用いた場合にはほぼ完全に脱酸素され、反応初期から80時間まで生成物の組成はほぼ一定で、活性低下は見られなかった。一方、ボリア-アルミナ担持コバルト-モリブデン触媒の場合は、ほぼ完全に脱酸素されるものの、反応時間の経過とともに直鎖パラフィン収率の低下とオレフィン収率の上昇が見られ水素化脱酸素により酸化安定性の高いパラフィン主体の生成油を得るのには不向きであることがわかった。流通式反応装置において、生成油中の硫黄分がどのように変化するかを調べたところ、反応初期には触媒から硫黄分の流出があるものの、その後触媒から硫黄分の流出が止まり、原料油に含まれている硫黄化合物の脱硫も進行したことが示唆された。流通式反応装置を用いた場合の最適反応温度の検討では、300℃では脱酸素率が時間経過とともに低下したため、脱酸素活性の低下がない350℃での反応が好ましかった。廃食用油（給食センター）、廃食用油（産業廃棄物）および固化剤入り廃食用油（給食センター）の水素化脱酸素反応により、油種の反応に与える影響について検討したところ、脂肪酸組成や硫黄濃度に違いがあってもほぼ完全に脱酸素することができ、活性も安定していた。

より低品位油脂類を用いて水素化脱酸素処理に及ぼす影響を調べた。反応には、廃食用油と性状に近い液状トラップグリース、廃食用油に比べて飽和脂肪酸の割合が高く、遊離脂肪酸量も多い泥状トラップグリースを用い、通常の廃食用油と比較検討した。液状トラ

ップグリースは、廃食用油と同様に単独で処理することが可能で、80 時間の活性試験では触媒の活性劣化は認められず、廃食用油と同様に次世代バイオディーゼル製造原料として利用可能であると判断された。一方、泥状トラップグリースを廃食用油に混合して水素化脱酸素反応を検討したところ、泥状トラップグリースを 20wt%まで混合して反応を行うと、80 時間の活性試験では触媒の活性劣化は認められず、廃食用油との混合により、泥状トラップグリースも次世代バイオディーゼル製造原料として利用可能であると判断された。泥状トラップグリースを 20wt%混合した油の酸価は 18.44 mgKOH/g と脂肪酸メチルエステル (FAME) 型バイオディーゼル製造装置の通常の原料油受け入れ基準とされる 10 mgKOH/g をはるかに上回る低品位な原料であり、このような FAME 型バイオディーゼル製造においてスペックアウトした原料も水素化脱酸素による次世代バイオディーゼル製造原料として利用可能であることは、原料多様化に貢献できる結果であると言える。

油脂の水素化脱酸素生成油は、融点の高い直鎖パラフィンが主成分となっているため、容易に結晶が析出し、低温流動性の面で燃料油として使用するのに問題がある。そこで、直鎖パラフィンの異性化による低温流動性改善について検討した。異性化の方法として、脱酸素と同時に異性化を行う方法 (一段法) と脱酸素を行った後、別途異性化を行う方法 (二段法) の二通りを検討した。前者では、脱酸素触媒の担体として酸性担体 (安定化 Y-ゼオライト) に活性成分を担持した触媒を検討したが、生成した水による被毒やコーキングによる被毒により、反応時間経過に伴う異性化活性の低下が避けられず、一段法による脱酸素-異性化は難しいことがわかった。一方、二段法ではゼオライト担持貴金属触媒を用いることで直鎖パラフィンの異性化とそれに伴う低温流動性改善が可能であることを見出した。異性化を行う際の注意点として、併発するクラッキング反応による低沸点分子の生成を抑制することが必須で、そのためにはゼオライト種の選択、活性金属の選択、酸点修飾による酸性度制御が重要であることが明らかとなった。今回のスクリーニングの結果では、 β -ゼオライト担持白金触媒が、クラッキング反応を抑制しつつ、異性化を促進する触媒として有望であった。

石油精製プラントでの石油系留分との共処理による低品位廃油脂からの次世代バイオディーゼル製造を想定して、低品位油脂類を軽油に混合して、脱硫活性および脱酸素活性に与える影響を調べた。混合する廃油脂には、廃食用油および廃食用油に比べて飽和脂肪酸の割合が高く、遊離脂肪酸量も多い泥状トラップグリースを用い、比較検討した。廃食用油混合軽油を用いて、廃食用油の混合割合が脱酸素性能および脱硫性能に与える影響を検討した。生成油中には中間生成物である遊離脂肪酸や長鎖エステル等の含酸素化合物の残存は見られず、軽油との共処理において油脂成分は容易に脱酸素することがわかった。一方、反応初期における脱硫活性の低下が軽油のみの場合と比較して大きくなっており、油脂が共存することで脱硫活性に影響を与えることがわかった。反応温度を上げることで脱硫活性は向上し、一定量までの混合では脱硫率の大きな低下を招くことなく共処理することが可能であるが、高濃度 (15wt%) 混合した場合には脱硫率への影響が大きくなり好ましくないことがわかった。油脂の添加割合を変化させたときの各反応温度における水素消

費量を比較した結果、廃食用油添加量が 10wt%以上の場合は著しく水素消費量が増加した。水素消費量はプロセスの経済性に大きな影響を与えるため、水素消費量の増加を抑制するためには混合量を 5wt%程度以下に抑えることが好ましいと判断された。

水素消費量の抑制を図るため、触媒種の検討を行った。ニッケル系触媒に比べて水素化能が弱いとされるコバルト系触媒による水素消費量の抑制を試み、コバルト-モリブデン触媒を用いて廃食用油混合軽油の水素化脱硫／脱酸素を行った。脱酸素反応の中間生成物である遊離脂肪酸などの含酸素化合物は見られず、コバルト-モリブデン硫化物触媒も安定した脱酸素能を示すことがわかった。廃油脂単独で処理した場合に水素化活性が低下してオレフィンが生成したが、廃食用油混合軽油の場合にはオレフィンの生成は見られず、水素化活性の低下によるオレフィン生成は、ほぼ無視してよいレベルであると考えられた。一方、脱硫性能は、ニッケル-タングステン触媒と比べて著しく劣ることがわかった。反応温度を上げることにより両者の差は縮小したが、よりいっそうの活性向上が必要であった。触媒調製法を見直して新たに試作した改良コバルト-モリブデン触媒を用いた反応では、340℃以上における脱硫性能はほぼニッケル-タングステン触媒と同じで、水素消費量はニッケル-タングステン触媒に対して 62～64%と低く、水素消費量を抑制し、かつ高い脱硫性能を示す脱硫選択性の高い高性能触媒を得ることができた。

低品質の泥状トラップグリースを軽油に混合し、廃食用油と比較して混合する廃油脂種が脱硫／脱酸素性能に与える影響を検討した。品質の悪い泥状トラップグリースを混合しても高い脱酸素能を維持できることがわかった。一方、脱硫性能への影響では、泥状トラップグリース混合軽油では大きく脱硫活性が低下し、反応温度を上げて廃食用油混合油に比べて脱硫率は低かった。両者の反応性の差は、酸による脱硫活性点の被毒が原因であると考えられ、酸価の脱硫性能への影響を少なくするためには、混合により酸価の低い原料油を調製して使用するか、反応温度や原料供給量などの運転条件を原料油の性状に合わせて変化させるなどの工夫が必要であると考えられた。

E. 参考文献

1. Thailand Government Gazette Vol.125, Special Section 10, p1 (2008).
2. 総合資源エネルギー調査会石油分科会石油部会燃料政策小委員会第 7 回規格検討ワーキンググループ配付資料(2005).
3. Koyama A, Iki H, Iguchi Y, Tsurutani K, Hayashi H, Misawa S, “Vegetable Oil Hydrogenating Process for Automotive Fuel”, *SAE 2007-01-2030* (2007).
4. Neste Oil NEx-BTL, EP 1681337A1, EP 1741767A1, <http://www.nesteoil.com/>.
5. UOP-Eni, EP1728844A1; UOP LLC, Eni S.p.a., EP 2198955A2, http://www.uop.com/objects/UOP_ENI_Ecofining_Process.pdf
6. O. İ. Şenol, E. -M. Ryymin, T. -R. Viljava, A. O. I. Krause, “Reactions of Methyl Heptanoate Hydrodeoxygenation on Sulphided Catalysts”, *J. Mol. Catal. A*, **268**,1-8(2007).

7. Donnis B, Egeberg RG, Blom P, Knudsen KG, "Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes", *Top Catal.*, **52**, 229-240 (2009).
8. Gutierrez A, Kaila RK, Honkel ML, Slioor R, Krause AOI, "Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Noble Metal Catalysts". *Catal. Today*, **147**, 239-246 (2009).
9. "Preparation of the Fatty Acid Methyl Esters" in "IUPAC Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives 6Ed. (Paquot C. Ed.)" p97.
10. 望月剛久, 鳥羽 誠, 阿部容子, 葭村雄二, "Pt/Beta および Pt/USY ゼオライト触媒によるノルマルヘキサデカンの水素異性化反応"; *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **52**, 143-144 (2009).
11. T. Okuhara, "Skeletal Isomerization of n-Heptane to Clean Gasoline", *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, 1-10 (2004).

F. 研究発表

平成 21 年度

口頭発表

1. 鳥羽 誠, 倉持秀敏, 大迫政浩, 葭村雄二, 「廃油脂類の水素化脱酸素による炭化水素燃料製造」. 第 39 回石油・石油化学討論会 1E07, 同講演要旨集, 221 (2009) .
2. 鳥羽 誠, 倉持秀敏, 大迫政浩, 葭村雄二, 「廃油脂類の水素化脱酸素による炭化水素燃料製造における担体効果」. 第 105 回触媒討論会 1P56, 討論会 A 予稿集, 56 (2010)

平成 22 年度

誌上発表

1. M.Toba, Y. Abe, H. Kuramochi, M. Osako, T. Mochizuki, Y. Yoshimura, "Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts", *Catal. Today*, **164**, 533-537 (2011).

口頭発表

1. M. Toba, Y. Abe, H. Kuramochi, M. Osako, and Y. Yoshimura, "Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts", TOCAT6/APCAT5 IP20-076, (Sapporo, Japan) 2010.7.
2. 鳥羽 誠, 倉持秀敏, 大迫政浩, 葭村雄二, 「異性化触媒による廃油脂類の脱酸素生成油の低温流動性向上」. 第 106 回触媒討論会 2P05, 討論会 A 予稿集, 47 (2010)

平成 23 年度

口頭発表

1. 鳥羽 誠, 望月剛久, 葭村雄二, 「低品位廃油脂類からの第二世代バイオディーゼル製造」. 第 41 回石油・石油化学討論会 2E05, 山口, 2011. 11. 11 ; 講演要旨, 253 (2011)

4. 水素溶解度の測定と相関

分担研究者 辻智也, 保科貴亮 日本大学生産工学部

A. 研究目的

動脈(生産側)静脈(廃棄物処理側)連携型のバイオ燃料化として、廃食用油を含む廃油脂類から既存の石油精製プラントで軽油類似炭化水素である次世代バイオディーゼル燃料(BDF)を製造するためには、様々な廃油脂類に対して原料成分と不純物成分を明らかにし、低品質な原料に対しては原料成分を回収するための抽出等の前処理技術開発を行う必要がある。さらには原料成分を次世代 BDF へ変換するための脱硫触媒を用いた水素化脱酸素技術の開発を行い、触媒の選定・耐久性等を調べるとともに、燃料の品質を評価を行なう必要もある。本研究は、このような背景を考え、相平衡研究を通してプロセス設計・評価の技術的支援することを目的とした。具体的には石油精製プラントにおける次世代 BDF の製造(石油留分との共処理)の可能性を提示するために、相平衡データは重要となる。一般に脂肪酸およびそのグリセリンエステルである油脂を炭化水素転換するには反応温度 573~623 K、圧力 5 MPa 程度が必要と考えられる。図 4-1 に反応の経路をしめした¹⁻⁵⁾。

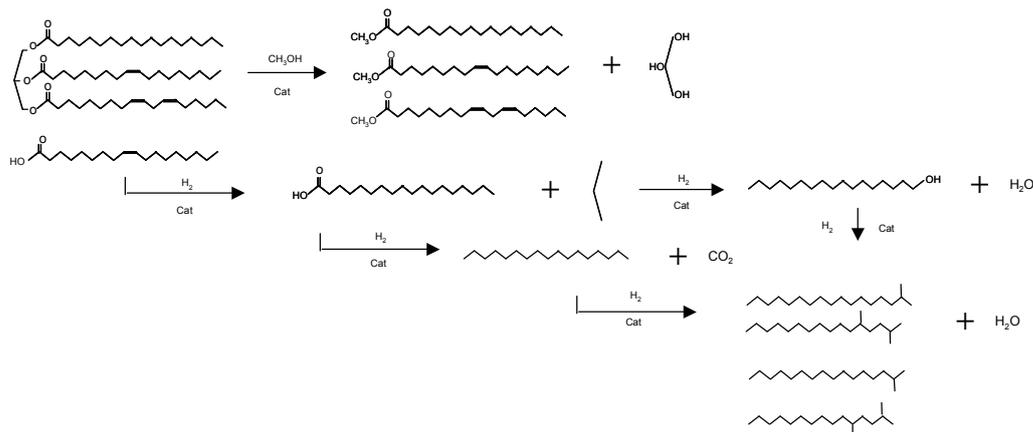


図 4-1 第 2 世代 BDF の製造原理

このうち、未開発の原料として考えられているトラップグリースと呼ばれるものがある。これは食品工場の廃水貯槽に蓄積される廃油脂類はおもに油脂と遊離脂肪酸、水よりなる混合物である。このトラップグリースは、水素化反応により、まず油脂と不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸とプロパンとなり、続く反応により脱水される場合は高級アルコール、脱炭酸される場合は炭化水素となる。脱炭酸して得られる炭化水素はそのまま軽油、高級アルコールはさらに炭化水素となり、これも軽油となる。これらの反応においては、各中間生成物の水素溶解度が大きければ、反応系に内で十分な量の水素が供給されているので、触媒反応は速やかに進行する。言い換えれば、この条件で反応速度を増大させる触媒を開発することがプロセスの効率に寄与することになる。一方、水素溶解度が小さければ、物質移動が律速段階となるので、触媒開発よりも反応系内の水素物質量をいかに増大させるかが

問題となる。これまでの研究によると水素溶解度はベンゼンの水素反応など石油化学プロセス構築のために測定されてきたものである。近年では水素貯蔵の観点から芳香族、ナフテンなどのへの水素溶解度も測定されているが、データは決して多くはない。理由として挙げられるのは、水素は分子径が小さく気密性を保持するのは容易ではない上に気液臨界温度、臨界圧力は 33 K、1.29 MPa という極低温に存在するためである。言い換えれば対象とする温度圧力領域では完全な超臨界状態となっている。また、水素と中間生成物はいずれも分子径が異なるものであり、単純な推算法での予測は困難となることも予想される。そのため、水素溶解度や気液平衡関係を予測する手法の確立は必要不可欠である。一方、中間生成物の融点を考えると不飽和脂肪酸よりも飽和脂肪酸の方が高い。すなわち水素化が進行すると融点は上昇する。ところが飽和脂肪酸、高級アルコール、炭化水素とさ反応が進行すると再び融点は下降し始める。プロセスはこのような融点の変化が複雑な系に対して流動性を維持し続けなければならない。本研究ではこれらの中間生成物からなる 2 成分系の固液平衡関係を独自に開発した装置で明らかにし、連続反応器のプロセス提案を行うことにした。

B. 研究方法

1. 既往の研究

1-1 水素溶解度

1-1-1 水素溶解度の一般性

著者らは(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託研究として 2001～2002 年度の水素エネルギー利用技術第Ⅱ期(WE-NETⅡ)および 2003～2006 年度に水素安全利用等基盤技術開発を受託している⁶⁻¹¹⁾。これは図 4-2 のようなベンゼン、トルエン、ナフタレンなどのナフテンを触媒によりそれぞれシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレンに変換し水素貯蔵媒体として利用しようとするものである。

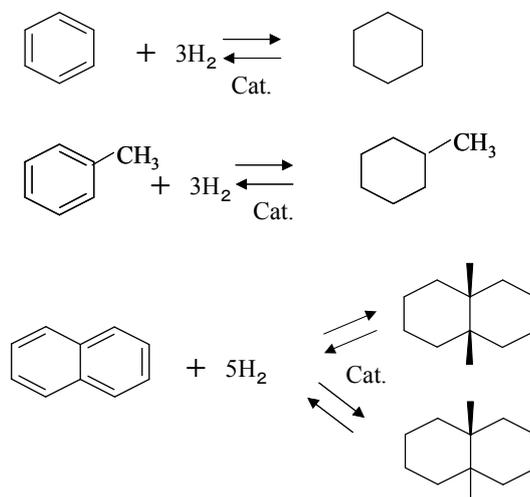


図 4-2 ナフテンを用いた水素貯蔵

一般にこれらの反応は 423～523 K、1～5 MPa で行なわれることを考えると、石油精製プラントで廃油脂に対して水素化反応を行うこと、また反応は不飽和の官能基と飽和の官能基を含むことを考えると水素溶解度を知る 1 つの手段と考えられる。著者らは 2003 年度にデータ集 DECHEMA Chemistry Data Series Vapor-Liquid Equilibria Data Collection、化学工学物性定数表 1～22 巻、気液平衡関係データベースソフト Vapor-Liquid Equilibrium in Mixtures and Solutions Bibliographic Data Base (ELVM' 2001) を中心に検索し、C6、C7、C10 ナフテンおよび芳香族の水素溶解度のデータベースエンジンを構築しているので、これを活用し、ベンゼン、シクロヘキサンなどへの水素溶解度データを抽出し、その特性を概説する。

1-1-2 油脂、脂肪酸に対する水素溶解度

同じ方法により DECHEMA Chemistry Data Series Vapor-Liquid Equilibria Data Collection、化

学工学物性定数表 1~22 巻、気液平衡関係データベースソフト Vapor-Liquid Equilibrium in Mixtures and Solutions Bibliographic Data Base (ELVM' 2001)を中心に検索するとともに Fluid Phase Equilibria 誌の総説 High-pressure fluid phase equilibria: Experimental-Method and systems investigated を調査してその傾向を調べる。なお、Fluid Phase Equilibria 誌の総説は概ね 5 年間の報告例が 3~4 年ごとに報告されている。具体的には 2000-2004 年分が 2010 年、1999-1994 年分が 2002 年、1993-1988 年分が 1995 年に報告されているので、脂肪酸またはそのグリセリンエステルに対する気液平衡・水素溶解度データを摘録し、水素溶解度を中心とした相平衡について調査し、一般的な物質の水素溶解度の傾向と比較する。

1-2 水素溶解度の推算法

はじめに水素溶解度の推算法について述べ、計算に必要な物性値を修得する。一般に状態方程式は対応状態原理に基づいているために気液臨界温度が必要となる。前述のように水素は 33 K、1.29 MPa の極低温に気液臨界点が存在する。一方でオレイン酸などの不飽和脂肪酸は臨界温度に到達しないうちに分解反応を起こすので気液臨界点そのものが存在しない。そこで、本研究では石油化学工業などで重質油などに適用されてきたグループ寄与型の臨界物性推算法を調べることにした。さらに状態方程式は多成分系に適用する際には混合則と呼ばれる組成関数を適用する。しかし、状態方程式の混合則は元来、球状かつ同一径の分子同士の混合を考えたものであり、水素と脂肪酸のような分子径の異なるいわゆる非対称系の混合はあまり考慮されているとは言えない。そこで、非対称系に適用する 1 つの方法として過剰自由エネルギー型混合則についても言及する。

1-3 水素溶解度の測定法

著者らはこれまで常温近傍においてはいくつかの気液平衡測定装置や気体溶解度測定装置を作製している。本研究では、573 K、5 MPa という条件を考えると新たな装置作製は避けられない。そこで新しい装置の作製に先立ち水素溶解度の測定法を述べ、その特徴に言及する

2. 水素溶解度測定とプロセス設計

2-1 油脂、脂肪酸、脂肪酸エステルに対する水素溶解度測定

はじめに現有および新規に作製した装置によりオレイン酸、オレイン酸メチル、油脂、オレイン酸+油脂に対する水素溶解度の測定結果についてのべ、他の物質との類似性、相違性について比較検討を行う。

2-2 相平衡推算

水素溶解度データから気液平衡関係を推算する方法について述べる。状態方程式としては Peng-Robinson (PR)式を用い、グループ寄与型の臨界物性推算値を用いて相平衡推算を行

う。混合則は、van der Waals 1 流体混合則を適用し、オレイン酸+トリオレインの等物質量混合物となる場合の推算の可能性についても言及する。さらに、トリオレインは分子量が 885.43 に達し、かつ厳密には純粋なトリオレインではないことを考慮し高分子またはオリゴマーとして推算を行った結果についても言及する。

2-3 反応速度推算

状態方程式を用いた推算では、温度、圧力を与えて気相および液相組成を推算する。しかし、その計算過程で媒介変数として気相および液相の比容積が算出できる。PR 式のような 3 次型状態方程式では必ずしも、その値は正確とは言えないが温度および圧力の変化量に対してはある程度の予測は可能である。本年度はこれまでの反応条件を考慮しながら、反応器での相平衡のみならず反応速度の温度依存性についてもモデル計算を行い、反応プロセスに関する最適化方法を提言する。

3. 固液平衡推算とプロセス設計

3-1 固液平衡関係の測定

前述のように反応過程において油脂は不飽和脂肪酸、飽和脂肪酸、脱水素により高級アルコール、脱炭酸により炭化水素となる。高級アルコールはさらに炭化水素となる。一般に純物質の融点は不飽和脂肪酸よりも飽和脂肪酸の方が高い。この反応段階では水素化が進行すると融点は上昇する。ところが飽和脂肪酸から脂肪族アルコールと脱炭酸による水素化が進行すると、反応物である高級アルコールの方が融点は低くなる。さらに反応が進行して炭化水素になると融点はさらに低くなる。また、一部の系では多形も存在し、固液平衡は複雑となる。固液共存線を知ることは流動性を維持すること、すなわち反応器の連続化に必要な不可欠なことであり、固液平衡関係を測定することにした。一般に固液平衡関係の測定には示差走査熱量計が用いられるが、本研究で使用した装置は直接測温型であり、固体析出時のわずかな温度変化でも感知できる。具体的にはオレイン酸+トリオレイン、ステアリン酸+オレイン酸、ヘプタデカン+ステアリン酸、オクタデカノール+ステアリン酸、オクタデカン+オクタデカノールの 6 つの 2 成分系に対して大気圧下の測定を行った。

3-2 相平衡推算とプロセス設計

得られた固液平衡関係から Schroder-van Laar 式を用いて相関を行った。相関には活量方程式として 3 定数の Redlich-Kister 式を用いた。さらに本研究では固液平衡関係を考慮して効率よく BDF を得るための分離プロセスを提案することも提言する。

4. まとめ

3 年間に得られた知見を述べて、本研究を総括した。最終年度であるが、今後の課題につ

いて触れて、次のプロジェクトで何をどこまで明らかにする必要があるのかを明記した。

C. 結果と考察

1. 既往の研究

1.1 水素溶解度

1-1-1 水素溶解度の一般性

著者らのデータベースエンジンを用いて飽和、不飽和炭化水素への水素溶解度の典型例としてベンゼン、シクロヘキサンに対する傾向を調べた。

図 4-3 に Tompson ら¹²⁾の水素+ベンゼンの気液平衡関係をしめした。図には液相線と気相線がしめされており、前者が水素溶解度、後者が露点を表す。ベンゼンに対する水素溶解度は大変興味深い挙動をしめす。図より、水素溶解度は小さく 338.71 K では 60 MPa 加圧しても液相のモル分率は 0.15 程度である。また、拡大図において各温度に対するベンゼンの蒸気圧を外挿したところ、いずれの温度においてもほぼ一次関数に帰着し、Henry 則が少なくとも 20 MPa 付近まで成立すると思われる。さらに特徴的なのは、液相線の傾きは温度上昇に伴って緩慢になる一方で、気相線における水素のモル分率は減少しはじめる。すなわち水素溶解度が温度上昇に伴って増大することになる。一般に液体に対する気体の溶解度は温度上昇に伴って減少することを考えると、全く逆の挙動をしめすことになる。さらに拡大図を見ると、当然ベンゼンの蒸気圧は温度上昇にともない増大するので、1~2 MPa で 3 つの等温線が互いに交差することになり、溶解度はこの圧力で逆転することになる。

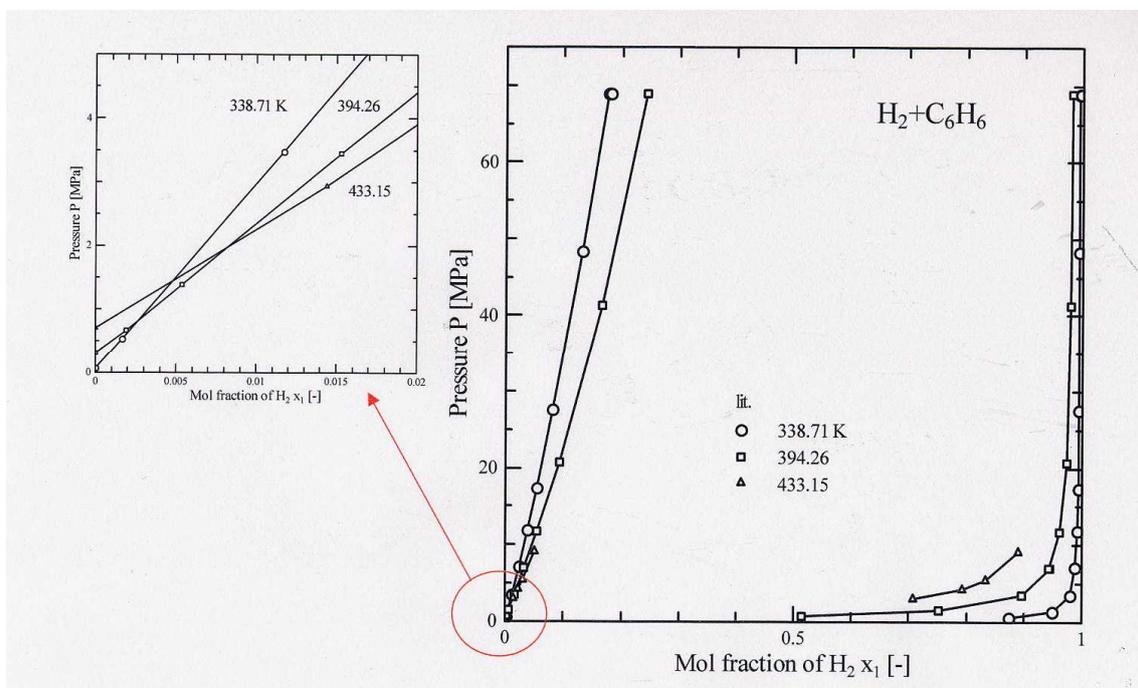


図 4-3 水素+ベンゼン系の気液平衡関係(Tompson et al.)

すなわち比較的低圧では水素溶解度は一般的な気体の溶解度の性質に戻るようになる。このような水素の異常性は臨界温度 33 K、臨界圧力 1.29 MPa と極低温・低圧であるため常温領域では容易に超臨界状態になりうることに起因すると思われる。超臨界流体はしばしば特異な相挙動をとることが知られており、2 成分系においていずれかの 1 成分が臨界温度および臨界圧力を越えても液液平衡が維持される場合がある。水素+ベンゼンにおいても水素は低密度の液体的な性質を持つと考えると相容窓が温度上昇に伴い減少する一般的な液液平衡の挙動と類似している。

図 4-4 には Berty ら¹³⁾の水素+シクロヘキサン系の気液平衡関係をしめした。元来、ベンゼンとシクロヘキサンの物理的性質は臨界温度と臨界圧力がやや低い程度で互いに類似している。そのため水素+ベンゼンの気液平衡関係の類似するところが多い。水素溶解度の温度依存性が一般的な気体の溶解度と異なる点や、液相線が低圧領域で交差する現象も同じである。また、温度上昇に伴い相容窓も狭くなる点も互いに類似しているといえる。

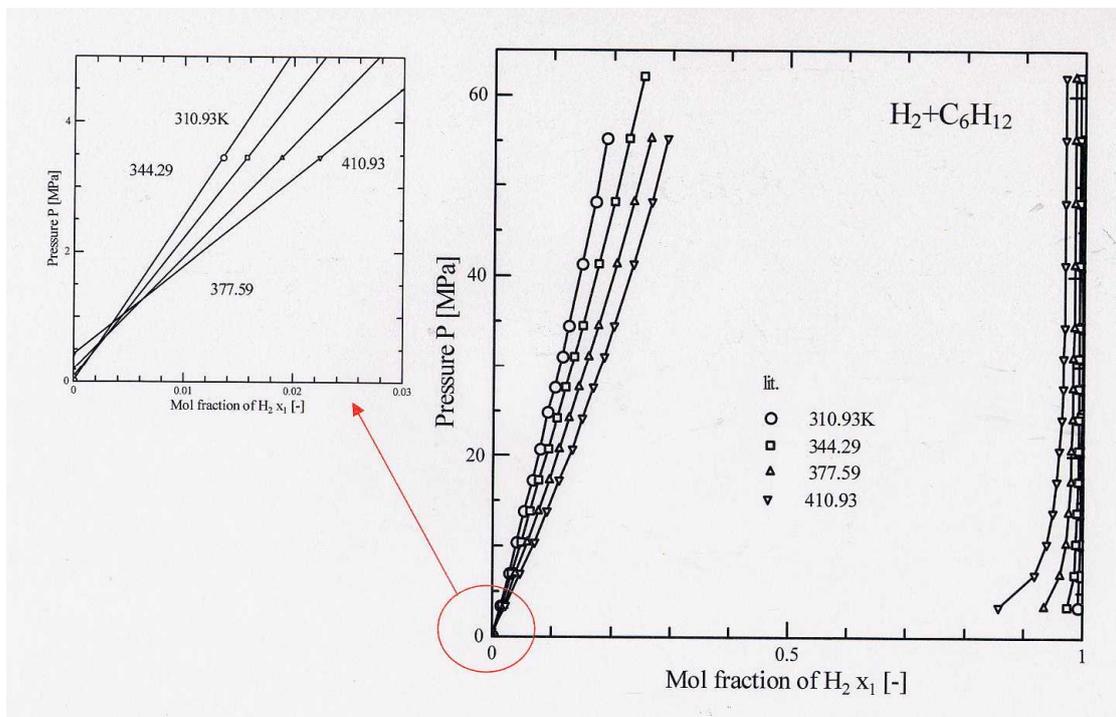


図 4-4 水素+シクロヘキサン系の気液平衡関係(Berty et al.)

次にベンゼンに対する水素溶解度とシクロヘキサン、トルエン、ナフタレンに対する水素溶解度の比較の結果について述べる。図 4-5 は Tompson らの 337.71 および 394.26 K における水素+ベンゼンおよび水素+シクロヘキサンの気液平衡関係の比較である。

図からも明らかなように水素溶解度は同一圧力ではシクロヘキサンの方が 1.5 倍程度大きい値となる。一方、気相線についてはほぼ一致している。

以上のようにベンゼン、シクロヘキサンについて水素溶解度はあまり大きな違いなく類似

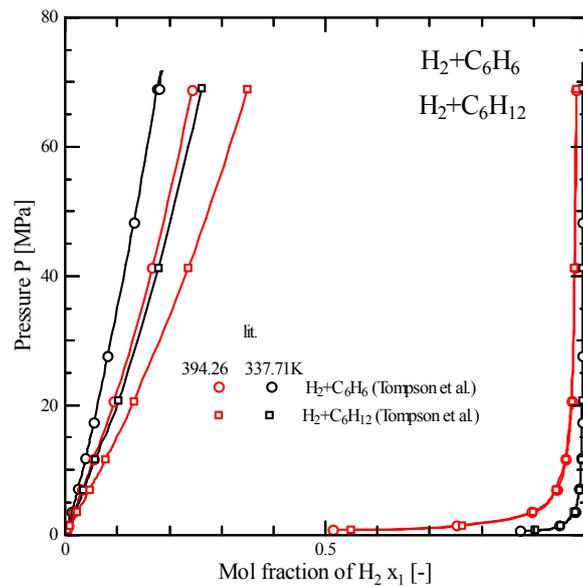


図 4-5 水素+ベンゼンおよび水素+シクロヘキサン系の気液平衡関係
(337.71、394.26 K)

している。特徴的なのは温度上昇に伴ない水素溶解度が増大すること。また、ベンゼンよりもシクロヘキサンへの溶解度が大きいことである。水素の臨界温度を考えると分子間で引力がほとんど働いておらず、斥力が支配的なるので、分子運動によって生じる高沸点成分の空隙に水素分子が飛び込んでいる印象をうける。これを脂肪酸あるいは脂肪酸エステルに適用すると、分子が屈曲性に富む飽和脂肪酸の方が水素溶解度は大きいことが予想される。また、気相においてはほとんどが水素のため、高沸点成分の揮発度のみで支配されている印象を受ける。すなわち脂肪酸あるいは脂肪酸エステルに適用すると、脂肪酸の炭素数のみで決まり、不飽和結合の数はあまり気相組成に影響しない可能性がある。

1-1-2 油脂、脂肪酸に対する水素溶解度

現在のところ Fluid Phase Equilibria 誌の総説 High-pressure fluid phase equilibria: Experimental-Method and systems investigated を用いて 1993 年から 2004 年までの報告を調べたが、関連するものは僅かに 1 件のみである。表 1 にこの脂肪酸に関する水素溶解度の報告例をしめた。なお、脂肪酸メチルエステルまたはグリセリンエステルについては、すくなくとも現在のところ Fluid Phase Equilibria 誌の総説には記載がない。総説によると Schiemann ら¹⁴⁾がノナン酸の 313、333、373 K、ステアリン酸の 353、373 K の水素溶解度のみである。なお、Schiemann らは水素溶解度を測定すると言うよりも、むしろ界面張力の測定データに付随するものであり、水素溶解度の精密データを得ようとしたものではない。

図 4-6 にステアリン酸の水素溶解度をしめた。図より、何れの温度においても、すくなくとも 20 MPa までは Henry 則に従うと考えられるが、高圧領域で僅かに水素溶解性が頭打ちになる傾向はシクロヘキサンに類似している。ただし、シクロヘキサンよりもその傾向

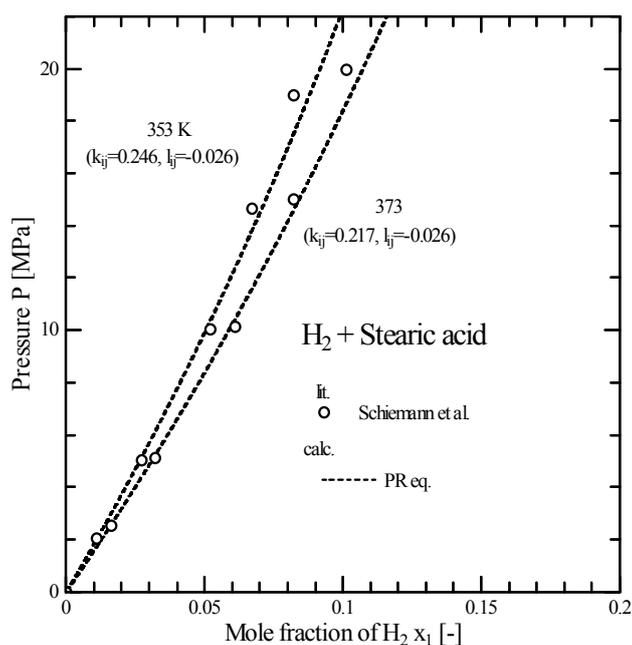


図 4-6 ステアリン酸に対する水素溶解度
(353、373 K)

は圧力が 1/2 以下の 10 MPa で起こる。また、ヘンリー定数は 373 K において 200 MPa 程度であるから、同一温度のベンゼンよりも水素溶解性が小さいと考えられる。脂肪酸に対する水素溶解度は屈曲性が大きくなるためにベンゼンより大きくなることが予想されたが、実際には小さい。これは分子自体が大きいため、熱運動によって生じる分子間空隙小さいことも一因として考えられる。

1-2 水素溶解度の推算法

ここでは 3 次型状態方程式による水素溶解度を推算法について検討する。著者らの研究では 6 次型状態方程式である Peng-Robinson(PR)¹⁵⁾によりナフテンおよび芳香族に対する水素溶解度が相関に対して有効であることを報告している。PR 式は次式で与えられる。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

ここで a 、 b は引力定数および排除体積であり、それぞれ次式で与えられる。

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (2) \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right\} \right]^2 \quad (4)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

すなわち、引力定数 a および排除体積 b は臨界温度 T_c 、臨界圧力 P_c 、偏心係数 ω から求められることがわかる。また、Stryjek ら¹⁶⁾は PR 式に対して飽和蒸気圧の精度を向上させるために(2)~(5)式の数算出法を修正した次式を提案している。

$$a = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (6) \quad b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (7)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa_0 \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right\} + \kappa_1 \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right) \right\} \left\{ 0.7 - \left(\frac{T}{T_c} \right) \right\} \right]^2 \quad (8)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (9)$$

ここで κ_1 は $\frac{T}{T_c} < 0.7$ の場合、物質固有の値をとり $\frac{T}{T_c} \geq 0.7$ の場合は普遍的な値 $\kappa_1 = 0$ をと

る。すなわち κ_1 を導入することにより、精度の高い推算が可能となるが、 κ_1 の値が与えられるものは本研究においてプロパンのみである。また、油脂、脂肪酸は、沸点または臨界点に達するまで熱分解を伴ない、事実上臨界点を観測することはできない。そこで、重質油などに適用されるグループ寄与型臨界値推算法を考える必要がある。グループ寄与型臨界値推算法としては Ambrose 法、Joback 法、Fedors 法などが知られており、何れも官能基ごとにパラメータ値が与えられている。Ambrose 法および Joback 法を次式にしめす¹⁷⁾。

Ambrose 法

$$T_c = T_b [1 + (1.242 + 0 \sum \Delta_T)^{-1}] \quad (10) \quad P_c (\text{bar}) = M (0.339 + \sum \Delta_P)^{-2} \quad (11)$$

ただし、 M は分子量である。

Joback 法

$$T_c = T_b [0.548 + 0.965 \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2]^{-1} \quad (12)$$

$$P_c (\text{bar}) = (0.113 + 0.0032n_A - \sum \Delta_P)^{-2} \quad (13)$$

ここで n_A は分子を構成する原子数である。

以上のように、Ambrose 法および Joback 法は臨界温度推算にはグループ寄与型であるにも係わらず標準沸点値を必要とする。これに対し、Fedors 法は完全なグループ寄与型である。

$$T_c = 535 \log_{10} \sum \Delta_T \quad (14)$$

また、次式の Reid らの方法では、標準沸点をグループ寄与型としている。

$$T_b = 198 + \sum \Delta_b \quad (15)$$

すなわち、原理的には Reid らの方法と、Ambrose 法および Joback 法を組合せて推算することもできる。

一方、偏心因子の定義は次式で与えられる。

$$\omega = -\log_{10} P|_{T_r=0.7} - 1.000 \quad (16)$$

すなわち、蒸気圧線が明らかであれば算出するものである。ここで蒸気圧式に次式の Clausius-Clapeyron 式が成立するものと仮定する。

$$\log_{10} P(atm) = A + \frac{B}{T} \quad (17)$$

この関係が標準沸点から気液臨界点まで成立すれば次式が成立する。

$$\omega = \frac{1-0.7}{0.7} \times \frac{(T_b/T_c)}{1-(T_b/T_c)} - 1.000 \quad (18)$$

この方法は(17)(18)式が必ずしも成立しないが大まかな値を推算する際にしばしば用いられる。つぎに状態方程式の混合則について述べる。混合則として最も一般的なものが、次式にしめす一般的な van der Waals 1 流体モデルである。

$$a = \sum_i \sum_j (1-k_{ij}) (a_i a_j)^{0.5} x_i x_j \quad (19) \quad b = \sum_i \sum_j (1-l_{ij}) \frac{b_i + b_j}{2} x_i x_j \quad (20)$$

ここで引力定数および排除体積の異種分子間パラメータ k_{ij} および l_{ij} は何らかの等温系の実測値を使って最適化することが多い。また、一般に分子間力は分子間距離の小さいほうが顕著であるから、気液 2 相系では気相線よりは液相線から最適化するほうが効果的であり、分子径が類似している場合、引力定数の異種分子間パラメータ k_{ij} のみで最適化されることもしばしばである。水素溶解度のように液相線のみ存在する場合でも十分に最適化が可能であるが、水素と脂肪酸のように分子径が異なる場合には排除体積の異種分子間パラメータ l_{ij} の導入も考えるべきである。さらに(19)(20)式の混合則により局所組成や分子径の違いが再現できない場合には過剰自由エネルギー型混合則が適用される。Huron-Vidal 型¹⁸⁾、Michelsen 型¹⁹⁾、Wong-Sandler 型²⁰⁾が提案されており、何れも圧力を無限大にして溶液状態にして活量係数モデルを適用する。一例として Wong-Sandler 型過剰自由エネルギー型混合則をしめす。Wong-Sandler 型過剰自由エネルギー型混合則では純物質および混合系のモルヘルムホルツ自由エネルギーを考える。混合によるモルヘルムホルツ自由エネルギー変化は次式で与えられる。

$$A(T, P) - A^{ig}(T, P) = -\int_0^P \left[P - \frac{v}{RT} \right] dv \quad (21)$$

PR 式に適用すると次式に帰着する。

$$\text{純物質 } A^\circ(T, P) - A^{ig}(T, P) = -RT \ln \left[\frac{P(v_i - b_i)}{RT} \right] + \frac{a_i}{2\sqrt{2}b_i} \ln \left[\frac{v_i + (1-\sqrt{2})b_i}{v_i + (1+\sqrt{2})b_i} \right] \quad (22)$$

$$\text{混合系 } A(T, P) - A^{ig}(T, P,) = -RT \ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] + \frac{a}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{v+(1-\sqrt{2})b}{v+(1+\sqrt{2})b} \right] \quad (23)$$

ここでモルヘルムホルツ自由エネルギー変化の实在量と理想量の差である過剰量を考えると次式となる。

$$A^E(T, P) = A(T, P) - \sum_i x_i A^\circ(T, P) - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (24)$$

ここで $\lim_{P \rightarrow \infty} v = b$ 、 $\lim_{P \rightarrow \infty} v_i = b_i$ かつ $a = F(x_i)b$ を考慮して $P \rightarrow \infty$ とすると(22)(23)より次式となる。

$$\lim_{P \rightarrow \infty} A^E(T, P) = A_\infty^E(x) = \frac{\ln(\sqrt{2}-1)}{\sqrt{2}} \left[\frac{a}{b} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \right] \quad (25)$$

ここで $A_\infty^E(x)$ は圧力 $P \rightarrow \infty$ 状態における過剰モルヘルムホルツ自由エネルギーであるから一般的な活量係数式を適用できる。また、 $A_\infty^E(x)$ は温度 T と体積 V のみに依存するので結局、圧力の依存性は消滅するから常圧近傍の過剰モルヘルムホルツ自由エネルギー、すなわち活量係数式を適用できる。すなわち、圧力 $P \rightarrow \infty$ での混合状態を活量係数式を用いて表して、目的圧力 P に降圧することを仮定していることになる。以上より新たな混合則は次式となる。

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{1}{RT} \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E(x)}{C} \right)} \quad (26) \quad a = b \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E(x)}{C} \right) \quad (27)$$

$$C = \frac{\ln(\sqrt{2}-1)}{\sqrt{2}} \quad (28)$$

ただし、(26)式の $\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$ は第2ビリアル係数であり、異種分子間の交差項では次式を仮定する。

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = (1 - k_{ij}) \frac{(b_i - a_i / RT)_i + (b_j - a_j / RT)_j}{2} \quad (29)$$

ここで k_{ij} は第2ビリアル係数の異種分子間パラメータであり、(19)(20)式と同様に実測値から最適化される。

1-3. 水素溶解度の測定法

図 4-7 に水素をふくむ一般的な気体溶解度の測定原理をしめした。溶解度の測定装置は液相組成と圧力の関係を等温線として得るものであり、大別して静置法、循環法、シンセチック法に分けられる。静置法は最も単純な原理であり、密封容器に封入した気液 2 相の圧力を測定する。組成は液相をサンプリングして分析を行なうが、サンプリング時の平衡破壊を生じることがあり、仕込組成をそのまま液相組成に近似することもある。循環法は気相および液相に対して個別の循環経路を有することから静置法の比べて平衡達成時間が短くなる傾向にある。また、循環経路を遮断すれば平衡破壊することなく組成分析が出来るので高圧気液平衡、気体溶解度測定装置としては比較的良く用いられる。反面、サンプリングした気相および液相の分析法が限られたり、装置が大型化するなどの欠点もある。

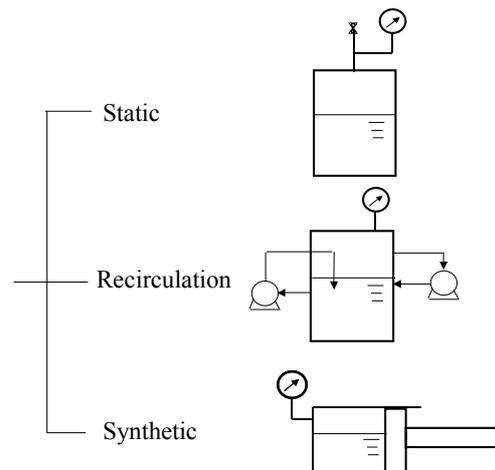
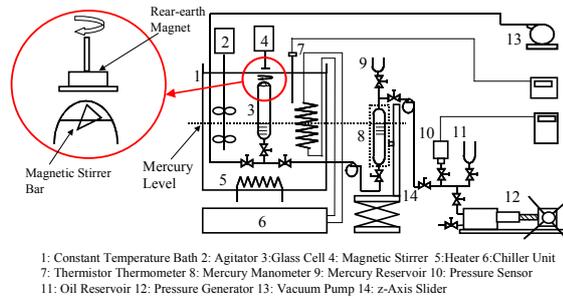


図 4-7 溶解度測定装置の原理

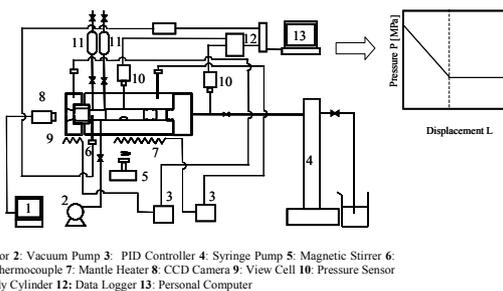
シンセチック装置は容積可変のセルに気液 2 相が共存している状態で系を圧縮していくと何れ気相が消滅して沸点線となる。封入した組成がわかれば気体の溶解度を測定することができるため、しばしば用いられる方法である。ただし、ピストン部に漏洩がなく、かつ動作が滑らかでならないことから精密加工を必要とする。以上のことを考えると、本測定については循環法またはシンセチック法に限定されると考えられる。著者らも、これまでいくつかの装置を作製してきた。



1: Constant Temperature Bath 2: Agitator 3: Glass Cell 4: Magnetic Stirrer 5: Heater 6: Chiller Unit 7: Thermistor Thermometer 8: Mercury Manometer 9: Mercury Reservoir 10: Pressure Sensor 11: Oil Reservoir 12: Pressure Generator 13: Vacuum Pump 14: z-Axis Slider

図 4-8 シンセチック型溶解度測定装置 1

図 4-8 に著者らのシンセチック型の水素溶解度測定装置をしめした²¹⁻²³⁾。装置は内容積約 37 cm³、耐圧 7 MPa のセルに液体成分と水素をそれぞれ重量法または体積法で充填し、セル内に水銀を圧入する。気相が消滅したところで水素溶解度を測定するものであり、303.15 K において 5 MPa までのベンゼン、シクロヘキサンなどの水素溶解度を測定している。しかし、温度制御は水槽で行なうことか

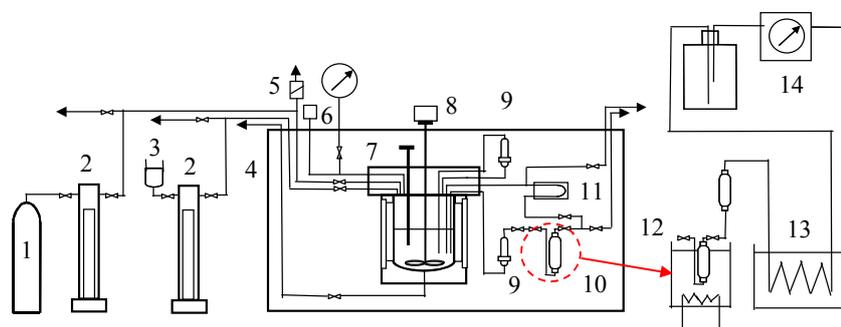


1: Monitor 2: Vacuum Pump 3: PID Controller 4: Syringe Pump 5: Magnetic Stirrer 6: T-type Thermocouple 7: Mantle Heater 8: CCD Camera 9: View Cell 10: Pressure Sensor 11: Handy Cylinder 12: Data Logger 13: Personal Computer

図 4-9 シンセチック型溶解度測定装置 2

ら高温への対応は難しい。図 4-9 は高温測定に対応したシンセチック型装置²⁴⁾であり、セル容積は予め質量測定した耐圧容器を容積約 50 cm³ のセルに導入する。70 MPa までの耐圧窓で観察しながらシリンジポンプを用いてピストンを圧入し、減圧しながら変位と圧力の関係を得る。液相から気相が出現すると圧力の低下が緩慢になるので、この点を飽和圧力とする。本装置は加熱をマントルヒータで行なっているため図 4-8 の装置よりも測定温度範囲は広く、344.3 K においてデカンに対する二酸化炭素溶解度を測定している。しかし、水素溶解度測定を考えた場合、ピストンのシールに用いている一種 A の O リングの耐熱性や水素透過性を再検討する必要がある。また、臨界温度よりも高い領域では液相から超臨界相が出現しても圧縮性が変化しないため、変位に対して圧力低下が緩慢になることがある。特に水素については臨界温度が極端に低いため、十分に注意しなければならない。

図 4-10 は循環型の溶解度測定装置である²⁵⁾。装置には容積 528 cm³ の SUS316 製セルが接続されており、液体試料と気体試料を充填した後、気相および液相を個別に循環させ、平衡温度・圧力を測定した後、液相循環経路の容積 40 cm³ の SUS304 製サンプリングセルで液相を採取する。質量を最大 1 kg 最小感量 0.1 mg の直示天秤で測定した後、最小 1cm³ の積算流量計に接続させて、圧力を降圧させて水素を放散させる。本測定装置では 313.2K においてグリセリンへのジメチルエーテル溶解度を測定している。ただし、この装置も温度制御を水槽で行なっているために測定上限温度は 323 K 程度であるが原理的には高温用に改造することは可能である。



1: Liquefied Gas Cylinder 2: Syringe Pump 3: Liquid Sample Reservoir 4: Constant Temperature Bath
5: Safety Valve 6: Pressure Sensor 7: High Pressure Cell 8: Agitator 9: Circulation Pump 10: Sample
Cylinder 11: Oscillation U-tube Densimeter 12: Hot Water Bath 13: Heat Exchanger 14: Flow Meter

図 4-10 循環型溶解度測定装置

2 水素溶解度測定とプロセス設計

2-1 油脂、脂肪酸、脂肪酸エステルに対する水素溶解度測定

はじめに図 4-10 の循環型装置を用いて 323.2 K においてオレイン酸への水素溶解度測定も試みた。使用した試薬は次のものである。

Hydrogen Takachiho Trading P-grade 99.99%
 Oleic Acid Aldrich Technical grade 90%

なお、使用したオレイン酸は純度が90%であるが分子量282.47と仮定している。温度はサーミスタ温度計 Technoseven C531 により 0.01 K、圧力は10 MPa ゲージ圧計に接続した Kyowa PG-100KU にコンデンショナ KyowaWGA800C に接続して 100 Pa まで測定した。

表 4-1 および図 4-11 に測定結果をしめす。

表 4-1 オレイン酸に対する水素溶解度(323.15 K)

Temperature T [K]	Temperature		Pressure P [MPa]	Pressure		Molefraction $x_1 \times 10^2$ [-]
	Uncertainty			Uncertainty		
323.15	0.00	0.01	3.7778	-0.0001	0.0002	1.27
	0.00	0.01	5.1734	-0.0003	0.0001	2.037
	0.00	0.01	6.1157	-0.0002	0.0002	2.951
	0.00	0.01	6.5623	-0.0001	0.0001	3.087

図より、ややバラつきは見られるもののほぼ Henry 則にしたがう傾向があり、循環型装置でデータの取得が可能であることがわかる。なお、バラつきの理由については液相採取量が少なくガスの定量が不十分なこと、オレイン酸がこの温度では粘稠溶液を呈していることに起因すると考えられる。液相採取量の増加は可能である、かつ粘性の影響も高温では緩和されると解消するものと思われる。

この、状況に基づいて本研究では新たに高温用装置の設計・作製を行った。図 4-12 本研究で新たに作製した装置である。著者らは 473 K、25 MPa まで使用可能な空気恒温槽型の装置を有しているにも係わらず、この装置の作製に踏み切った。理由として空気恒温槽型でも測定可能であるが、装置全体がヒータやファンとともに空気恒温槽はに格納されているため、万一、水素漏洩した場合に安全を

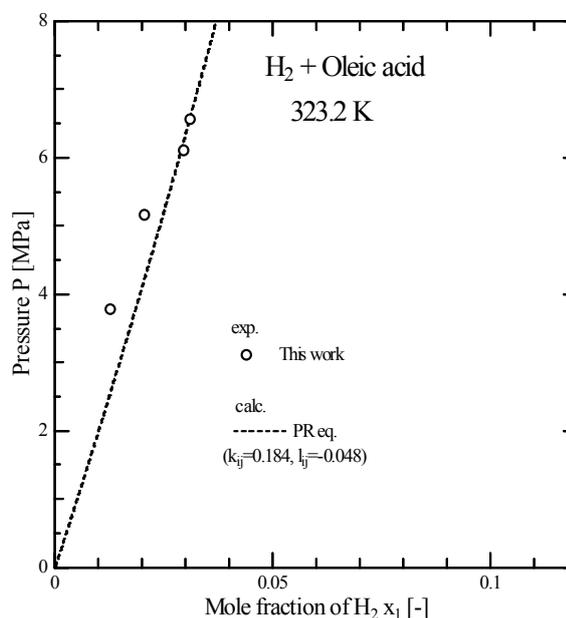
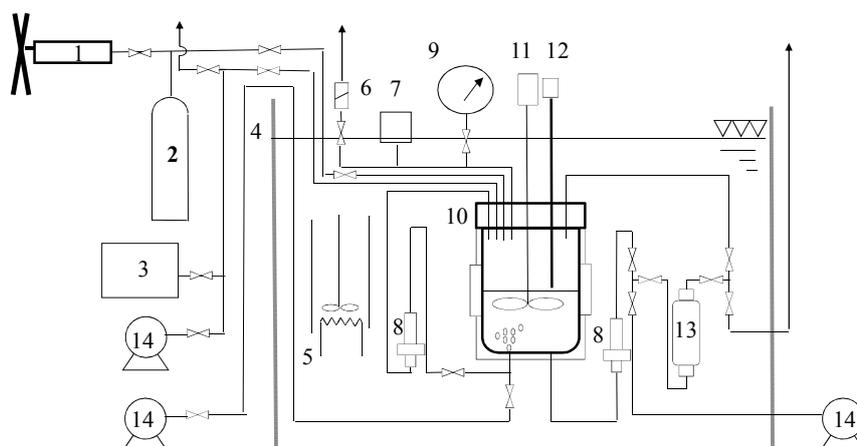


図 4-11 オレイン酸への水素溶解度(323.15K)

確保することは困難であり、新たにシリコン油槽に替えたものを作製した。実際には著者らの設計に基づいて AKICO に依頼したものであるが、このような大規模な恒温油槽型の装置ははじめてのことである。



1: Pressure Generator 2: H₂ Cylinder 3: HPLC pump 4: Oil Bath 5: Heating Unit 6: Safety Valve
7: Pressure Sensor 8: Circulation Pump 9: Burdon tube Gauge 10: High Pressure Cell 11: Agitator
12: Pt resistance Thermometer 13: Liquid Sampler 14: Vacuum Pump

図 4-12 水素溶解度測定装置の概略

以下に各アセンブリの詳細をしめす。

- ・ 試料充填部

当初、水素はボンベ圧で充填し、液体試料は耐圧 15 MPa、最大流量 100 mL/min の GL Science 製分取ポンプ PU716 を使用していた。しかし、平成 23 年度にセルを高温高压状態に保ったまま水素を再充填できるようボンベと並列に容量 50cm³ の手動ポンプを増設した。これにより、セル内圧が水素ボンベ圧よりも高い場合でも増圧した水素を導入できるようになった。

- ・ 恒温油槽

恒温油槽は内寸 L450 x W450 x H450 であり、内容積は約 90 L である。恒温油槽は電動式昇降機が備え付けられており、装置のほぼ全体を浸漬することが可能である。さらに装置全体を浸漬した際には、後述する平衡セルの観察窓に位置に恒温油槽にも L100xW50 の観察窓が備え付けられており、セル内の気液界面や相挙動を観察することができる。熱媒体は 523 K で 1000 時間程度、使用可能な Momentive performance materials TSF433 シリコンオイルを使用する。本シリコンオイルは耐熱、防振油に使用されるほか、透明度が高いことを考慮して選定したものである。なお、観察窓は一度、恒温油槽の温度を 473 K 上昇後、再び温度を降下させた際にパッキンからシリコンオイルが湧出したため、再度締付方法を変更している。また、シリコンオイルは常温 298 K 付近での動粘度は 450 mm²/s であり、粘濁となる。そのため低温時の攪拌効率を向上させるため、内径φ90 の案内円筒を備えた翼長 L90 の傾斜パドル翼が装備されている、また、廃液時には槽外にシリコンオイルを速やかに排

出するためにエレポン化工機
Mol-103 ダイアフラムポンプ
が備え付けられている。

・平衡セル

最高使用温度 523 K、耐圧
15 MPa の SUS316 製である。
内容積は恒温油槽の容量が比
較的小さいこと、使用する高
圧気体が水素であり、漏洩し
やすいことを考ええるとやや
小規模なほうが好ましいと考

え、内容積 145 cm³ にした。セルには 1 対の観測窓が備え付けある。観察窓はφ30 x L25 の強化ガラス製であり、前面を合成繊維、ガラス繊維、NBR およびクリングーシル、後方はルーロンで固定し、温度 523 K、圧力 8 MPa まで使用できる。平衡セルまた、セル内部には翼径 L30 の傾斜パドル翼は備え付けられている。図 13 には攪拌翼のシャフト部分をしめした。この部分が初期設計からもっとも多く変更を行ったものであり、平成 22 年度、23 年度に改造を行った。シャフトには永久磁石が包埋されており、容器内に格納されている。さらに、それを取り巻くように外部筒があり、この中にも駆動用の永久磁石がある。なお、外部筒とステム格納容器間の摩擦軽減のため、当初、ルーロンが使用されていた。空気恒温槽を使用した場合、この攪拌方法は問題がなかったが、高温のシリコンオイル中ではルーロンが膨張してむしろ外部筒の回転を阻害することが判明した。そこで、ルーロンを金属ベアリングに変更をした。しかし、元来ベアリングは常温で摩擦が小さくなるように設計されており、高温時にはベアリング本体とベアリング球の膨張率の違いにより、やはり回転阻害は解消しなかった。そこで、さらにステム部も再作製して熱硬化性のカーボン系のものに替え、全くルーロンを使用しないように改造した。その結果、高温時の攪拌翼の回転阻害は全く解消し、現在は 473.2 K まで常時、攪拌翼、循環ポンプを併用している。

・温度計

温度センサには Chino 製の白金測温帯を備えた ASL 社製 F252 が備え付けられている。本製品はセンサ部が日本製、本体が U.K.製であるが、三共インターナショナルにより ITS90 に基づいて 233~523 K を 4 点校正され分解能 0.01 K、精度 0.03 K の性能を維持している。なお、温度センサはφ3.17 x L500 のステンレス製シースに格納されている。センサはセル内部の液相温度を直接測定するためボアードスルーの Swagelok 継手にテフロン製フェラルを使用して固定していたが、473 K に到達して 2 時間程度経過した時点で内圧により押出され、高圧気体が高温のシリコンオイル内に噴出する事故が発生した。そのため、それ以降はステンレス製のフェラルで温度センサを永久固定している。

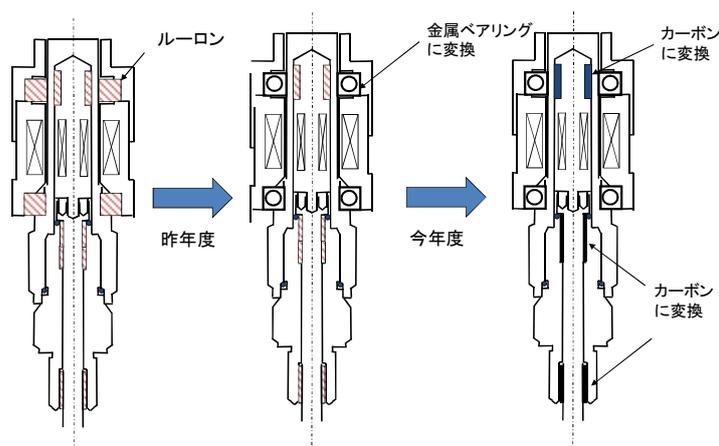


図 4-13 セル攪拌機の改造箇所

・ 圧力計

装置には2つの圧力計が装備されている。一つは Nagano Keiki 製の $\phi 300$ の 250 kgf/cm^2 の精密ブルドン管圧力計であり、もう一つは Kyowa 製ダイヤフラム型圧力センサ PHB-A-20MP に Kyowa 製コンデショナ WGA-800C を接続したものである。前者はブルドン管およびその配管が恒温油槽外部にあり、あくまでも停電時あるいは輸送時のみ使用する。そのため、圧力計に接続したバルブは上記以外は常時閉塞している。一方、圧力センサ PHB-A-20MP は最大容量 20 MPa であり、 483 K までの使用が可能である。センサの接続は $3/8$ “PF” になっており、この部分までシリコンオイルに浸漬させて使用するの、配管およびダイヤフラム部での凝縮はないといえる。一方、コンデショナ WGA-800C は圧力センサの最大圧力印加時の歪に対する値を感度あるいは、実際に荷重を印加させた際の感度を登録させ、 0.001 MPa まで表示させることができる。本研究では当然信頼性の高い後者を選択した。検定時は圧力センサを装置から取外し、これを NaganoKeiki 製の死荷重圧力計 PD22 に接続した。死荷重圧力計はラム径 $1/3.9999 \text{ cm}^2$ に対し $25.25216 \text{ kgf/cm}^2$ の錘で油圧を発生させた。このときゲージ圧は 9.5132 MPa となり、この値を登録している。

・ 安全弁

安全弁としては $\phi 14 \times L0.04$ のステンレス製ラプチャー板を格納したものが装置に備え付けられている。常温では 10 MPa 付近で破過するように作製されているが、恒温油槽において 473 K に加熱をすると、 8 MPa 付近で破過するようである。ラプチャー板が熱膨張して僅かに歪を生じていることが考えられる。なお、ラプチャー板は破過型のものを使用しているので、平衡セルおよび配管内の高圧気体がすべて系外に噴出した。そのため、平衡セルと安全弁の間にバルブを新たに増設している。さらに平成 23 年度は、再度空気恒温槽で 15 MPa で動作するようにラプチャー板の厚さを微調整したものを再作製した。

・ 試料採取ポンベ

図 4-14 に試料採取ポンベをしめす。平成 22 年度の作製当初は Swagelok 製 304-HDF4-75 を使用した容積 75 cm^3 としたが、さらに採取量を多くするため 304-HDF4-150 を使用した内容積 150 cm^3 のもの代えている。これらは、いずれも耐圧は 12.8 MPa である。また、作製当初は水素溶解度は一般に温度上昇に伴ない減少するので、液相試料採取後は内圧上昇を防ぐ目的で保護管を接続し、内容積を拡大し、水素圧力の上昇を防いでいた。しかし、実際に保護管を使用しないで測定したところ、むしろ保護管内に滞留した水素が測定精度に影響していることがわかった。そこで、平成 23 年度からは保護管は使用していない。

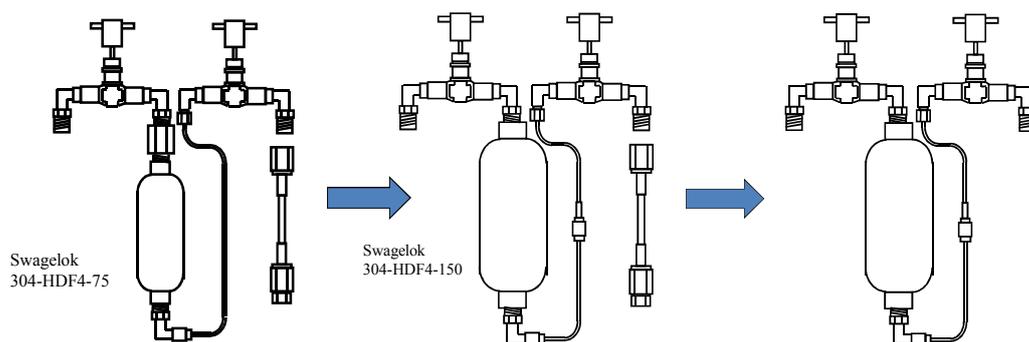
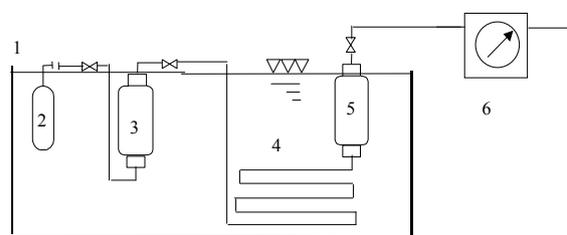


図 4-14 試料採取用ポンペ

測定では、装置内を十分に脱気後、水素に引続き、装置全体を加温しはじめる。次に手動高圧充填器を用いて脱気した液体試料を充填し、温度、圧力を設定する。このとき攪拌翼および2つの循環ポンプを使用して、気相および液相を攪拌しているが、423 K になった時点で攪拌翼は前述の動作不良の原因となるため停止させる。

気相および液相循環ポンプのみで、測定温度達成後、概ね、数時間で温度、圧力がほぼ一定値をしめすので、平衡温度および圧力を記録する。次に気相および液相循環ポンプを停止させ、液相循環経路の試料採取用ポンペに備え付けられているバルブを閉塞し、試料採取を行なう。試料採取後は、恒温油槽を降下させ、試料採取用ポンペを取出し、保護管を接続する。内容量を最大 3.2 kg 最小感量 10 mg の天秤で秤量し、図 4-15 の水素放散システム内に試料採取ポンペを接続する。恒温水槽出口には Shinagawa W-NK-0.5A 湿式ガスメータに接続されており、放散する水素を 0.1 cm³ まで定量する。下記に使用した試薬をしめす。



1: Constant Temperature Bath 2: Safety Extension Tube 3: High Pressure Cell
4: Heat Exchanger 5: Buffering Tube 6: Flow Meter

図 4-15 水素放散システム

Cyclohexane	関東化学	特級	99.5%
Decane	和光純薬工業	特級	99.0%

図 4-14 に平成 22 年度、23 年度に測定した 353.16 および 473.20 K におけるシクロヘキサン、図 4-15 に平成 23 年度に測定した 473.18 K におけるデカンの水素溶解度をしめすとともに表 4-2 に数値をまとめた。表を見る限りではやや平成 23 年度のデータの方が不確からしさが大きいことがわかる。また、測定時間に関しては平成 22 年度は 423 K で攪拌翼を停止し

ていたため、測定が 24 時間に至る場合もあったが、平成 23 年度は 473 K でも動作が安定しており、測定もおおむね数時間以内で完了した。図より、実測値および文献値と一致し、全く保護管をした場合と変わらない。そのため、今後は操作の簡略化のために保護管は用いていないことにした。一方、デカンに関してはやや組成が小さく出る傾向にあるが、その差はわずかであり、大きな問題はないようである。これにより、本測定装置から得られるデータは健全なものとなした。次にオレイン酸、オレイン酸メチル、トリオレインの水素溶解度測定結果について述べる。

表 4-2 シクロヘキサンおよびデカンに対する水素溶解度

T [K]	Temperature		P [MPa]	Pressure		Mole fraction $x_1 \times 10^2$ [-]
	Uncertainty			Uncertainty		
Cyclohexane (H22)						
333.159±0.059 K						
			6.559	-0.006	0.008	3.054
			9.257	-0.001	0.001	4.260
			10.925	-0.001	0.000	5.262
			12.494	-0.003	0.004	5.796
473.188±0.054 K						
			3.113	0.004	-0.003	1.638
			5.263	0.003	-0.003	4.065
			6.860	0.003	-0.004	5.724
			8.515	0.006	-0.005	7.378
Cyclohexane (H23)						
353.193±0.021 K						
353.195	-0.004	0.007	4.193	-0.001	0.001	2.154
353.204	-0.022	0.025	5.986	-0.002	0.001	3.271
353.196	-0.008	0.006	7.960	-0.001	0.001	4.393
353.197	-0.007	0.011	9.829	-0.001	0.001	5.374
353.172	-0.003	0.004	10.297	-0.001	0.000	5.577
353.196	-0.006	0.004	12.399	-0.001	0.001	6.381
473.196±0.032 K						
473.188	0.006	-0.007	4.266	0.002	-0.002	3.116
473.164	0.014	-0.013	4.826	0.037	-0.025	3.659
473.227	0.002	-0.002	5.164	0.003	-0.003	4.006
473.187	0.009	-0.007	5.584	0.017	-0.018	4.368
473.180	0.003	-0.006	6.285	0.002	-0.002	5.380
473.214	0.006	-0.006	7.085	0.066	-0.066	5.898
473.211	0.007	-0.007	7.909	0.008	-0.009	6.486
Decane						
473.178±0.012 K						
473.190	0.000	-0.001	5.930	0.002	-0.001	6.550
473.188	0.003	-0.003	5.977	0.001	-0.001	7.987
473.185	0.000	0.001	7.303	0.001	-0.001	9.772
473.168	0.005	-0.004	8.382	0.002	-0.002	11.10
473.170	0.003	-0.004	9.059	0.002	-0.001	12.00
473.168	0.000	-0.001	10.000	0.002	-0.002	13.02

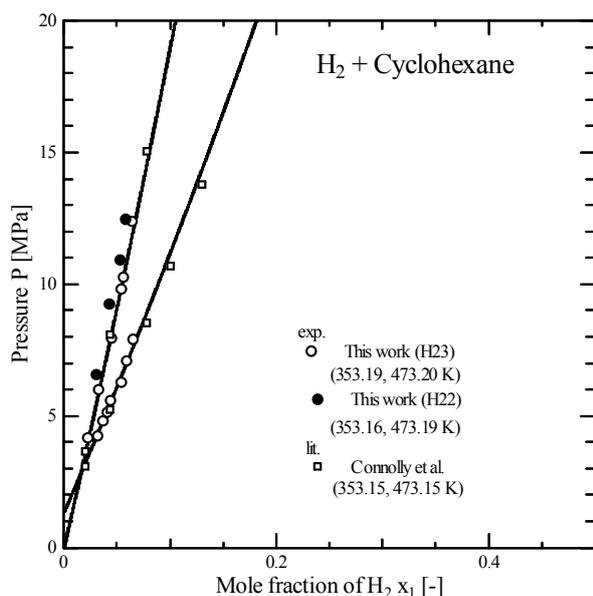


図 4-16 シクロヘキサンに対する水素溶解度
(353.19、473.20 K)

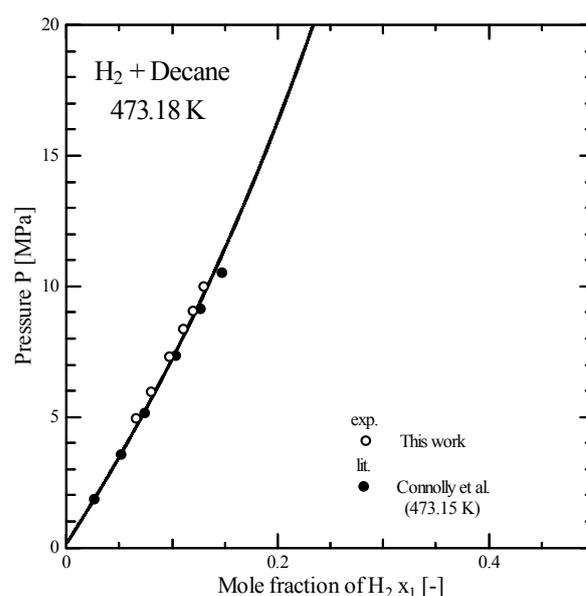


図 4-17 デカンに対する水素溶解度
(473.18 K)

下記に使用した試薬をしめす。

Oleic Acid	Aldrich	Technical grade	90%
Methyl oleate	関東化学		65%
Triolein	関東化学		60%

いずれも、純度は必ずしも高くはない。とくに購入時トリオレインは試薬純度の表記がなく、供給元への問合せによる値である。測定では精製は、とくに行わず、オレイン酸、オレイン酸メチルおよびトリオレインの平均分子量は 282.47、282.47 および 885.43 と仮定して計算した。

平成 22 年度はオレイン酸、オレイン酸メチルについて 473.19 K における測定を行っているが、攪拌装置の一部不具合により十分に試料を攪拌していない可能性もある。一方、平成 23 年度は、353.20、413.21、473.18 K におけるオレイン酸への水素溶解度を測定した。さらに、同じ温度近傍のトリオレイン、オレイン酸+トリオレインの等物質質量混合物に対しても測定を行った。なお、ここでは温度表記を 0.01 K としているが、これは測定を行った 3 系を不確からしさを考慮して包括した温度であり、実際には、これまで同様、0.001 K まで測定を行っている。図 4-18~20 にそれぞれオレイン酸、オレイン酸メチルおよびトリオレインの水素溶解度をしめすとともに表 3 に数値をまとめた。

表 4-3 オレイン酸およびトリオレインに対する水素溶解度

T [K]	Temperature		P [MPa]	Pressure		Mole fraction $x_i \times 10^2$ [-]
		Uncertainty			Uncertainty	
Oleic acid (H22)						
473.192±0.033 K						
			6.527	-0.008	0.005	5.401
			7.028	-0.006	0.007	6.380
			7.946	-0.009	0.009	6.833
			9.105	-0.007	0.008	7.734
Oleic acid (H23)						
353.195±0.035 K						
353.174	0.005	-0.006	6.094	0.000	-0.001	4.337
353.211	0.012	-0.007	8.201	0.001	-0.001	5.268
353.160	0.005	-0.008	9.076	0.000	-0.001	6.144
353.221	0.005	-0.009	10.563	0.000	0.000	7.181
353.211	0.005	-0.002	12.178	0.001	-0.001	8.100
413.209±0.022 K						
413.219	0.001	0.000	7.141	0.001	0.000	5.937
413.187	0.004	-0.005	7.818	0.001	-0.001	6.491
413.197	0.001	-0.001	9.263	0.001	-0.001	7.805
413.223	0.005	-0.002	10.890	0.001	0.000	9.223
413.218	0.006	-0.008	12.378	0.002	-0.002	10.39
473.178±0.012 K						
473.226	0.003	-0.002	7.493	0.000	-0.001	7.784
473.223	0.007	-0.005	8.610	0.001	0.000	8.752
473.157	0.008	-0.007	9.673	0.004	-0.004	9.701
473.215	0.009	-0.007	10.937	0.001	0.000	11.12
473.209	0.004	-0.005	12.072	0.003	-0.002	12.24
Methyl oleate (H22)						
473.187±0.024 K						
			5.186	-0.001	0.002	6.196
			5.979	-0.001	0.002	7.706
			7.262	-0.001	0.001	9.484
			7.823	-0.001	0.001	9.925
Triolein (H23)						
353.193±0.018 K						
353.202	0.009	-0.005	7.476	0.001	-0.001	13.23
353.206	0.000	-0.001	8.922	0.001	-0.002	15.36
353.186	0.003	-0.004	9.746	0.002	-0.002	17.34
353.198	0.002	-0.001	10.796	0.000	-0.001	18.98
353.175	0.005	-0.004	12.237	0.001	-0.002	21.43
413.191±0.024 K						
413.212	0.002	-0.002	7.634	0.001	-0.001	15.94
413.174	0.001	-0.003	8.204	0.000	-0.001	17.70
413.167	0.002	-0.004	9.714	0.001	0.000	21.07
413.202	0.004	-0.006	11.010	0.001	-0.001	23.72
413.200	0.007	-0.006	12.183	0.001	-0.001	25.76
473.197±0.008 K						
473.173	0.004	-0.006	5.902	0.001	-0.001	14.88
473.209	0.005	-0.005	7.478	0.001	-0.001	18.55
473.206	0.006	-0.010	9.172	0.001	-0.001	22.11
473.200	0.002	-0.003	11.018	0.001	0.000	26.54
473.195	0.009	-0.009	12.342	0.002	-0.001	29.32

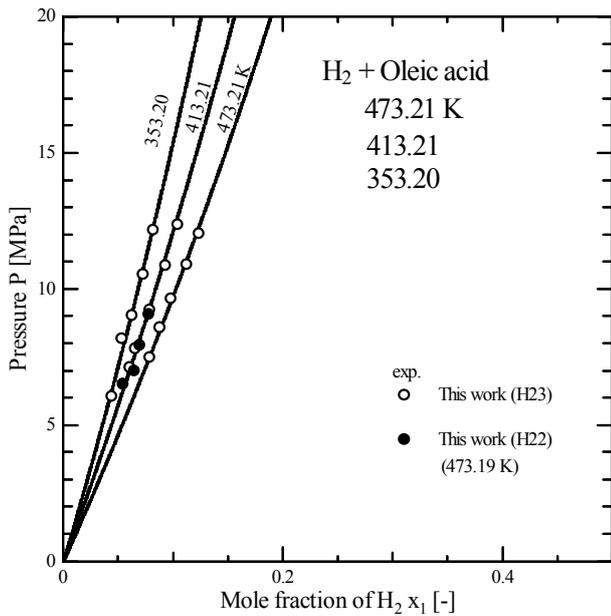


図 4-18 オレイン酸に対する水素溶解度
(353.20、413.21、473.21 K)

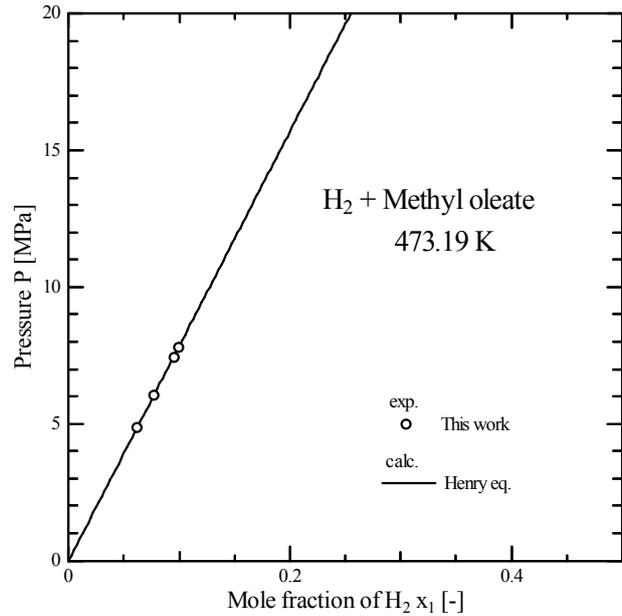


図 4-19 オレイン酸メチルに対する水素溶解度
(473.19 K)

なお、オレイン酸については平成 22 年度測定したものと平成 23 年度に測定したものを併記した。図より、473.2 K におけるオレイン酸への水素溶解度を比較すると平成 23 年度の測定値の方が水素溶解量が多い。これは平成 22 年度には保護管をしていたこと、攪拌翼の使用温度に限界があり、十分に攪拌が行われていなかったことを考えると平成 23 年度の方が適切な値と考えることができる。オレイン酸メチルについても平成 22 年度の実測値であることを考えると、平成 21 年度、平成 22 年度の値は参考にとどめ、平成 23 年度のデータで定量性を議論することにした。オレイン酸およびトリオレインにいずれも Henry 則に従う傾向は変わらない。

また、この傾向はオレイン酸メチルも同じである。さらに温度依存性を明らかにしたオレイン酸、トリオレインについては水素溶解度は温度上昇に伴ない増大する一般的な傾向とも良く合致している。さらに、トリオレインの方が水素溶解量は大きくなる傾向にあり、同じ等温系で比較をするとおおむねオレイン酸の 3 倍より、わずかに小さい値をしめす。一般に水素は凝集力よりも斥力が支配的であり、水素は溶媒の熱運動による間隙に入り込

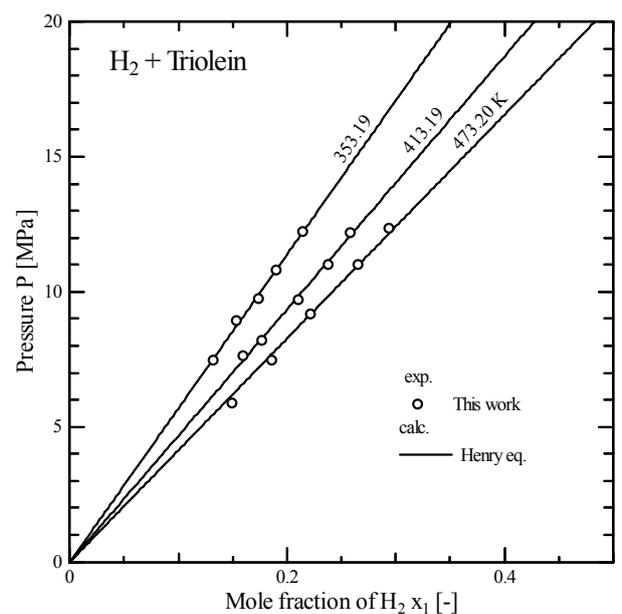


図 4-20 トリオレインに対する水素溶解度
(353.19、413.19、473.20 K)

むことにより溶解性をしめすと考えられるので、トリグリセドであるためにオレイン酸の3倍より僅かに運動性が低下しているとも考えられる。

一般に、無機気体の水への Henry 定数は次式であらわされることが知られている²⁵⁾。

$$\ln \frac{H}{H_0} = A \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) + B \left(\frac{T}{T_0} \right) + C \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad (30)$$

ここで、 T_0 、 H_0 は基準温度および基準温度における Henry 定数であり、通常 298.15 K を基準温度とする。また、 A 、 B 、 C は系によって決まる定数であるが、 B 、 C はいずれかを用い他は zero とする。この水に対する Henry 定数の温度依存性をオレイン酸、トリオレインについても適用した。その結果、3 等温のデータがあれば、 H_0 、 A 、 B を決定することができる。なお、参考データとした 333.15 K の Henry 定数は使用していない。表 4 は 3 つの系の Henry 定数、表 5 には(1)式の定数、および 573.15 K における Henry 定数をまとめたものである。図 4-18~20 には(30)式に対する相関結果を併記した。図より相関結果は良好である。図 4-21 には等物質量混合したオレイン酸+トリオレインへの水素溶解度をしめすとともに表 4-6 に数値をまとめた。

表 4-4 Henry 定数の実測値

Oleic acid		Methyl oleate		Triolein		Oleic acid + Triolein	
T [K]	H [MPa]	T [K]	H [MPa]	T [K]	H [MPa]	T [K]	H [MPa]
333.15	233.60						
353.195	148.8	-	-	353.193	56.96	353.196	84.99
413.209	119.1	-	-	413.191	46.77	413.196	67.41
473.206	98.44	473.187	78.49	473.197	41.38	473.177	56.33

表 4-5 (30)式におけるパラメータの最適値と 573.15K における Henry 定数推算値

	H_0 [MPa]	A [-]	B [-]	H at 573.15 K [MPa]
Oleic acid	189.9	-0.1143	-1.332	75.27
Triolein	73.76	-2.370	0.6406	35.96
Oleic acid + Triolein	112.8	-1.415	-0.3728	44.84

表 4-6 オレイン酸+トリオレインに対する水素溶解度

T [K]	Temperature		P [MPa]	Pressure		Mole fraction $x_7 \times 10^2$ [-]
	Uncertainty			Uncertainty		
			353.196 ± 0.035	K		
353.182	-0.003	0.003	8.122	-0.001	0.001	9.573
353.231	-0.007	0.007	9.056	-0.002	0.001	10.60
353.215	-0.003	0.002	10.183	-0.001	0.001	12.11
353.166	-0.014	0.015	10.909	-0.003	0.001	12.81
353.188	-0.013	0.019	11.998	-0.001	0.002	14.06
			413.196 ± 0.042	K		
413.213	-0.005	0.011	7.507	-0.001	0.000	11.13
413.224	-0.030	0.015	8.701	-0.001	0.001	12.90
413.166	-0.005	0.007	9.704	0.000	0.001	14.12
413.154	0.000	0.002	10.923	-0.001	0.002	16.37
413.224	-0.006	0.006	11.981	-0.001	0.000	18.02

473.177±0.028 K						
473.188	0.004	-0.006	7.221	0.001	-0.001	12.35
473.205	0.002	-0.006	8.249	0.001	-0.001	14.58
473.154	0.005	-0.004	9.535	0.002	-0.001	16.87
473.172	0.005	-0.005	10.486	0.001	-0.002	18.88
473.166	0.003	-0.004	12.001	0.001	-0.001	21.43

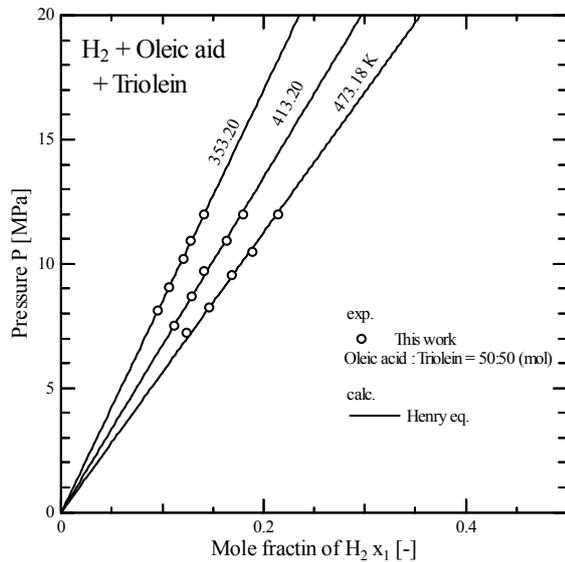


図 4-21 オレイン酸+トリオレインに対する水素溶解度(353.20、413.20、473.18 K)

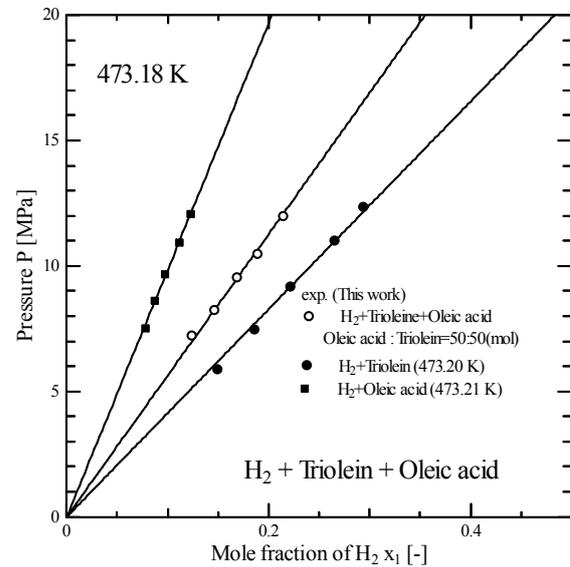


図 4-22 水素溶解度の比較 (473.2 K 近傍)

図より、Henry 則に従う傾向や溶解度が温度上昇に伴ない増大する傾向は混合物でも変わらない。さらに、オレイン酸やトリオレインと比べると水素溶解量はほぼ中間の値をとることがわかる。これを詳細に調べるために図 22 は一例として 473.2 K 近傍のオレイン酸、トリオレイン、オレイン酸+トリオレインの水素溶解度を比較したものをしめた。

図より、473.2 K のオレイン酸+トリオレインへの水素溶解度は、ややトリオレインの水素溶解量に偏倚する。これも、既報のベンゼン+シクロヘキサンなどの等物質質量混合物において認められた傾向と類似している。表 4-4 には Henry 定数の実測値とともに表 5 には(31)式を適用した結果をまとめた。混合物に対しても比較的簡単な混合則が成立する可能性はある。そこで、本研究では次式のような van der Waals1 流体モデルと類似の混合則を考えた。

$$H = \sum_i \sum_j x_i x_j m_{ij} (H_i H_j)^{1/2} \quad (31)$$

ここで $m_{ij}(=m_{ji})$ は各温度ごとに実測値から定めた。表 7 に最適化した m_{ij} をまとめた。

表 4-7 最適化した m_{ij} 値

	Temperature T [K]			
	353.2	413.2	473.2	573.2
$1-m_{ij}$ [-]	0.2712	0.3048	0.3302	0.3452

2-2 相平衡推算

鳥羽らの固定床流通式反応装置を用いた実験条件の相平衡状態を知るために 573.2 K における Henry 定数から PR 状態方程式を用い、気液平衡関係を推算した。なお、PR 式の定数算出に必要なオレイン酸、トリオレインの臨界温度、臨界圧力は Joback 法、Joback 法に含まれる標準沸点は Fedors 法、偏心因子は Reid 法を用いて推算した。表 4-8 に PR 式の定数算出に用いた臨界物性値をしめす。水素は文献値であり、オレイン酸、トリオレインは推算値である。表よりトリオレインについては臨界温度が異常な値をしめしているが、そのまま用いた。

表 4-8 PR 式の定数算出に必要な物性値

	Critical Temperature T_c [K]	Critical Pressure P_c [MPa]	Acentric Factor ω [-]
Hydrogen	33.2	1.30	-0.218
Oleic acid	942.85	1.18	0.9212
Triolein	4019.3	0.236	-0.689

また、混合則としては(10)(11)式の van der Waals1 流体モデルをもちいた。

なお、異種分子間パラメータ k_{ij} および l_{ij} は 20 MPa 以下の領域で 573.2 K における Henry 定数と合致するように最適化した。図 23 および 24 に 573.15 K における水素+オレイン酸、水素+トリオレインの気液平衡関係をしめすとともに、異種分子間パラメータの値を表 4-9 にまとめた。

表 4-9 最適化した異種分子間パラメータ(573.15 K)

	Optimized binary parameters	
	k_{ij} [-]	l_{ij} [-]
H ₂ + Oleic acid	0.453	0.000
H ₂ + Triolein	36.00	0.100

なお、水素+トリオレインでは 10 MPa 近傍で計算線が途切れている。これは気相においてトリオレインのモル分率が 10^{-9} に達したため、計算機の桁限界といえる。鳥羽らの固定床流通式反応装置を用いた実験の水素/油脂の体積供給比は 670 NL/L である。オレイン酸およびトリオレインの密度は、供給先によるとそれぞれ 0.89 および 0.915 g/cm³ である。この値と分子量を考えると水素、オレイン酸、トリオレインの供給物質質量相対比は次式のようなになる。

$$\text{水素} \quad n_1 = \frac{670L}{22.4L/mol} = 29.91$$

$$\text{オレイン酸} \quad n_2 = \frac{0.89g/cm^3 \times 1000cm^3/L}{282.43g/mol} = 3.151$$

トリオレイン
$$n_2 = \frac{0.915 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ cm}^3 / \text{L}}{885.43 \text{ g/mol}} = 1.033$$

すなわち、供給時の組成は水素+オレイン酸では $z_1 = \frac{29.91}{29.91 + 3.151} = 0.905$ 、水素+トリ

オレインでは $z_1 = \frac{29.91}{29.91 + 1.033} = 0.967$ となり、図より、いずれの場合もほとんど気相状態にあることがわかる。

トリオレインについてはここまでグループ寄与法から推算した値を使用している。しかし表 4-8 における値を見ると臨界温度は以上に高い温度となる。また、これに伴い気液平衡推算においては気相の組成が過少となり、10 MPa 付近で計算機限界となる。トリオレインは分子量が 885.43 と大きくオリゴマー程度の値をとり、かつ水素分子径を考えると通常の気液平衡計算は仮定に無理が生じている可能性がある。実際、573.15 K において水素+オレイン酸+トリオレインの計算を試みたが、水素+トリオレインよりもさらに低い圧力で計算機限界に達した。そこで一つの試みとして、水素+トリオレインについてはトリオレイ

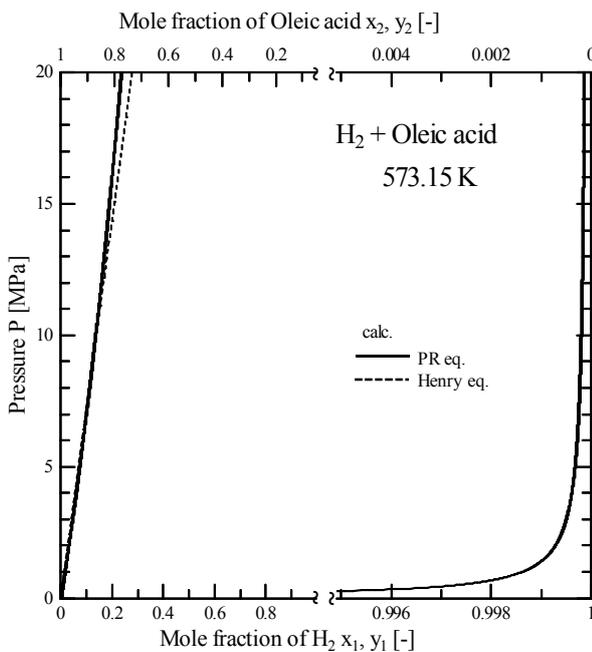


図 4-23 水素+オレイン酸の気液平衡関係 (573.15K)

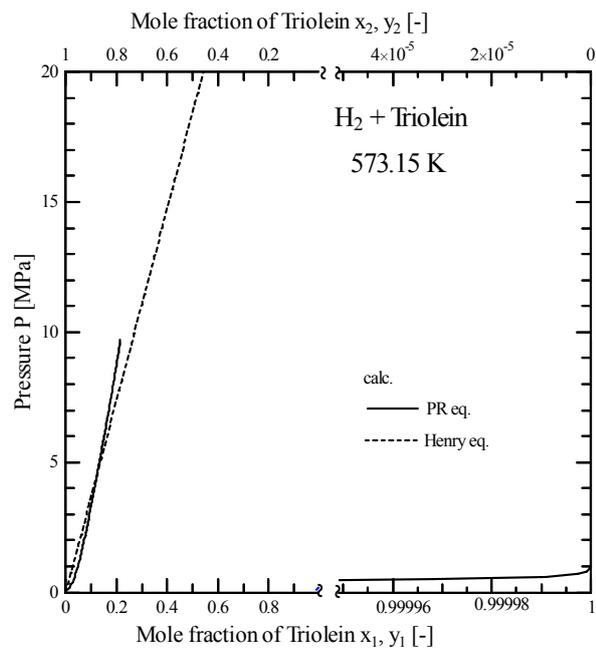


図 4-24 水素+トリオレインの気液平衡関係 (573.15K)

ンを高分子とみなして気液平衡計算を試みた。計算方法は前述の Wong-Sandler 式の基づくものであり、トリオレインは表 4-8 の値を使用しないで、Orbey らの方法²⁶⁾に準じて引力定数、排除体積を定めた。Orbey によると高分子融点における蒸気圧を 10^{-7} MPa として高分子密度と蒸気圧が合致するように PR 式の定数を定める。ここでは、後述する装置を用いて融点の温度 258.92 K、密度は供給元のデータから 915.0 kg/m^3 として定めると表 4-10 の値が得られる。

表 4-10 Orbey の方法によるトリオレインの PR 式の引力定数と排除体積

	Attractive Parameter a [Pa m ⁶ /mol ²]	Excluded Volume b [m ³ /mol]
Triolein	5.4735x10 ⁴	9.6763x10 ⁻⁴

PR 式原法によると引力定数は温度依存性をもつが、Orbey らの方法では一定の値をとる。

混合則は圧力無限大において Helmholtz エネルギー変化を適用する Wong-Sandler 型混合則を用いた。圧力無限大におけるモル Helmholtz エネルギー A^E は分子径の相違が表現可能な Flory-Huggins 式を適用した。

$$\frac{A^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \chi \phi_1 \phi_2 (x_1 + r x_2) \quad (32)$$

ここで χ は異種セグメント間の相互作用パラメータである。また ϕ_i およびセグメント比 r については一般に Progogine の剛体球径が用いられるが、ここでは簡単のため、次式のように PR 式の排除体積比とした。

$$\phi_1 = \frac{b_1 x_1}{b_1 x_1 + b_2 x_2} \quad (33)$$

$$r = \frac{b_2}{b_1} \quad (34)$$

図 4-25 は計算結果の一例として 473.2 K おけるトリオレインの水素溶解度の相関結果である。なお、計算においては気相は水素純物質として仮定し、かつ k_{ij} と χ は実測値に合致するように最適化している。表 11 に最適値をしめした。

表 4-11 Orbey の方法によるトリオレインの PR 式の引力定数と排除体積

	k_{ij} [-]	χ [-]
H + Triolein	2.000	-3.50

図より、Henry 則よりもやや複雑な溶解度曲線が得られているが、高压領域まで相関されていることがわかる。また、表 4-9 のパラメータ値については van der Waals 1 流体モデルよりもはるかに小さな値をとっている一方で、 χ パラメータは大きな負の値をとる。元来 χ パラメータは Hildebrand の正則溶液に起因するパラメータであり、定義から考えると負にならないものであり、今後検討が望まれる。

2-3 反応速度推算

状態方程式を用いた推算では、温度、圧力を与えて気相および液相組成を推算

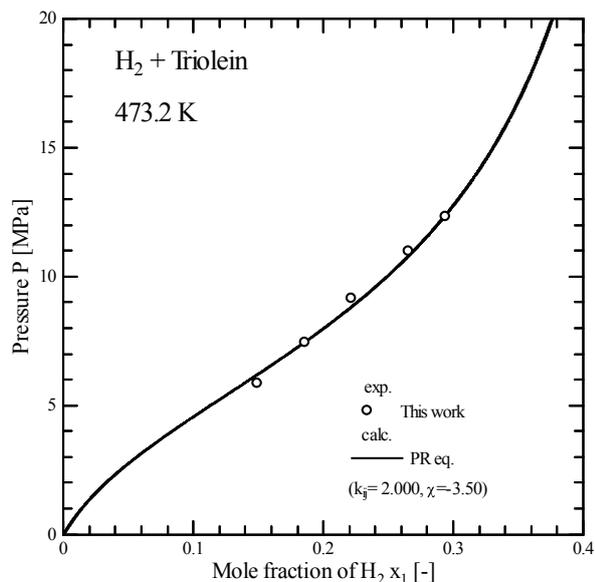


図 4-25 トリオレインの水素溶解度の相関結果 (473.2 K、Wong-Sandler 混合則を適用)

する。しかし、その計算過程で媒介変数として気相および液相の比容積が算出できる。これを利用して固定床流通式反応装置を用いた実験における反応速度を算出する方法を提案する。はじめにオレイン酸あるいはトリオレインと水素との反応が不可逆的な 2 次反応に従うと考えると反応速度は次式であらわされる。



ここで、濃度は状態方程式における比容積とモル分率を用いて表すことができる。すなわち気相および液相の反応速度は次式となる。

$$\text{気相} \quad r^V = kC_A C_{H_2} = k \times \frac{n_2}{(n_1 + n_2)v^V} \times \frac{n_1}{(n_1 + n_2)v^V} = k \frac{y_1 y_2}{v^{V2}} \quad (35)$$

$$\text{液相} \quad r^L = kC_A C_{H_2} = k \times \frac{n_2}{(n_1 + n_2)v^L} \times \frac{n_1}{(n_1 + n_2)v^L} = k \frac{x_1 x_2}{v^{L2}} \quad (36)$$

温度一定では反応速度定数は普遍であるから、ある相のある圧力を基準として相対的な反応速度の圧力依存性を知ることができる。図 4-25 および 4-26 は PR 式に van der Waals 1 流体混合則を適用して計算した 5 MPa における相平衡計算結果から、気相の反応速度を基準とした際の反応速度の圧力依存性を計算したものである。図より、反応速度はオレイン酸、トリオレインとも圧倒的に液相の方が大きいことがわかる。次式の ” てこの原理” によると見掛けの反応速度が与えられる。

$$n^V : n^L = z_1 - x_1 : y_1 - z_1 \quad (37)$$

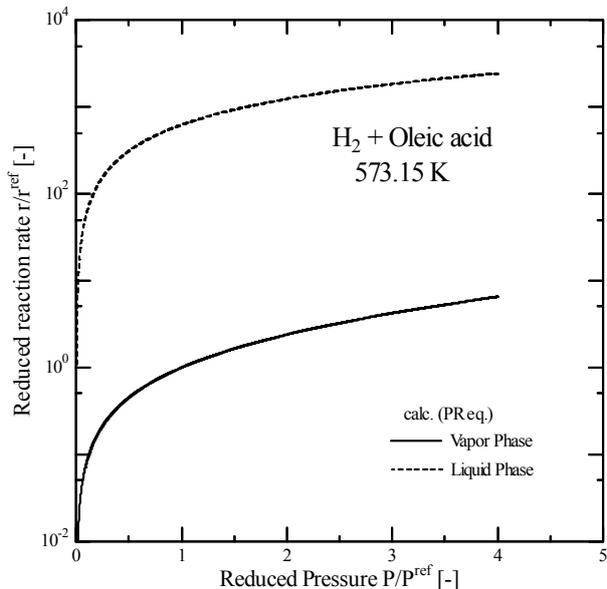


図 4-26 オレイン酸の水素化反応速度の推算
(573.15K、気相 5 MPa 基準)

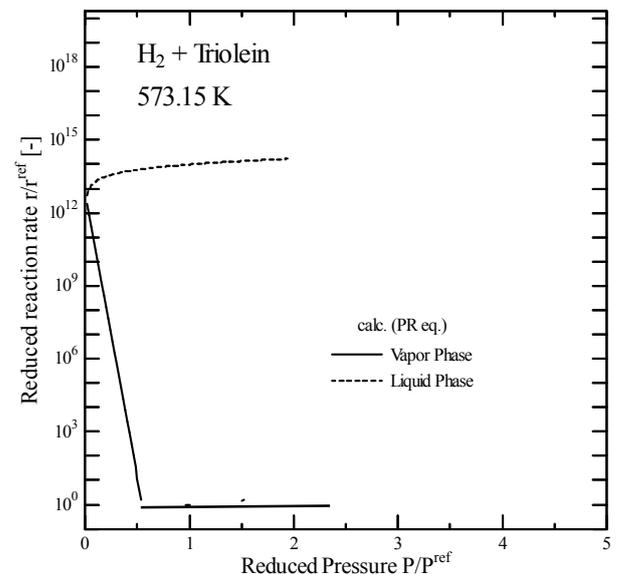


図 4-27 トリオレインの水素化反応速度の推算
(573.15K、気相 5 MPa 基準)

$$r_{app} = \frac{n^V r^V + n^L r^L}{n^V + n^L} = \frac{(z_1 - x_1)r^V + (y_1 - z_1)r^L}{y_1 - x_1} \quad (38)$$

これを考えると、操作温度や圧力を定めると、一段階の水素化反応に限定されるものの、供給組成を平衡状態の液相組成に等しくすると、反応速度は最大になると考えられる。

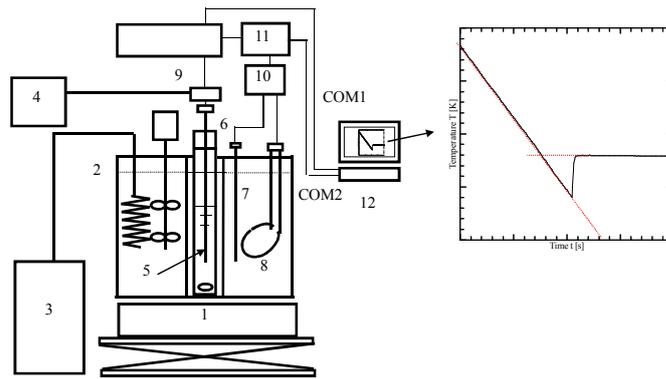
3. 固液平衡推算とプロセス設計

3-1 固液平衡関係の測定

水素化反応によってオレイン酸、トリオレイン、は不飽和脂肪酸、飽和脂肪酸、脱水素により高級アルコール、脱炭酸により飽和炭化水素となる。これらの化合物は融点の変動するばかりか、多形が存在するものもある。そればかりか、混合系においては固液平衡関係も全く不明なものも多い。流動性を維持して反応器を連続化することは大量生産の観点から重要であり、固液平衡関係の把握は必要不可欠である。ここでは水素化反応関連する6つの2成分系、オレイン酸+トリオレイン、ステアリン酸+トリステアリン、ステアリン酸+オレイン酸、ヘプタデカン+ステアリン酸、オクタデカノール+ステアリン酸、オクタデカン+オクタデカノールについて大気圧下で固液平衡関係を測定した。なお、一般に2成分系を表記する際には沸点の低い順から記述するが、ここでは混乱を防ぐため、水素は反応において生成物+反応物の順番に記述する。使用した試薬を下記にしめす。

Benzene	和光純薬工業	特級	99.5
Tristearin	関東化学		70>
Stearic acid	関東化学	特級	95.0
Heptadecane	和光純薬工業	特級	98.0
Octadecanol	関東化学	鹿1級	70>
Octadecane	関東化学	鹿特級	98.09

なお、シクロヘキサン、オレイン酸、トリオレインは既に提示したものと同一ものを使用している。また、トリステアリン、オクタデカノールの純度は供給元への問い合わせによる。図4-28に装置の概要をしめす。装置は研究室で保有する冷却测温法に基づくものである²²⁾。一般に固液平衡関係は示差走査熱量計を用いることが多いが、必要なる試料の量は数mg程度であり、組成に関しては誤差は避けられない。そこで、独自に開発し、比較的大量の試料に対して組成を重量法で決定し、高精度温度計で融点を直接検知するようにしたものである。装置では市販の内容積約100cm³の比色管を試料セルとして用いるセルに試料溶液を約40cm³入れて、全体が浸漬するように側面観察窓付の特注ジュワー瓶内に設置する。ジュワー瓶内には、NESLA製CC-100投げ込みクーラが備え付けられており、冷媒として313K以上は信越シリコン製のKF-96、313K以下は和光純薬工業社製の1級メタノールを用



1: Magnetic Stirrer 2: View Type Dewar Flask 3: Chiller Unit 4: Light Source 5: Pt Resistance Thermometer 6: Sample Cell 7: T-Type Thermocouple 8: Heater 9: Ring Light 10: PID Controller 11: Data Logger 12: Personal Computer

図 4-28 固液平衡関係測定装置

いて ASONE SM-103 攪拌機で 720 r.p.m で十分に攪拌しながら使用する。また、冷却後は Shimaden 製の PID 制御器に、東京理工舎製のサイリスタ式変圧器 VP-003 を介して八光電機製作所製 300W 投込みヒータおよび Chino 製 Class1 T タイプ熱電対が接続されており所定温度まで冷媒を加熱することができる。また、セル内には ASL 社製 F250MkII 温度表示器に 223 K まで検定した SDL 製 T100-NS476 白金測温抵抗体または 84 K まで検定した MINCO 製 S7929PA1L180C 白金測温抵抗体が備付けられており、ともに 0.01 K の精度で測定することができる。なお、検定範囲の都合上、融点が 233K 以上では前者、233K 以下では後者を使用した。さらに、セル内には希土類磁石を使用したマグネチックスターラを Fine 製強力スターラ F-205 で駆動することにより、試料溶液を十分に攪拌することができる。また、試料溶液は Moritex 製の光源 MF-CR50LR に接続したリングライトからの照明によりセル内の状態を確認する。また、同時に試料温度が温度表示器からデジタルおよびアナログ値とし

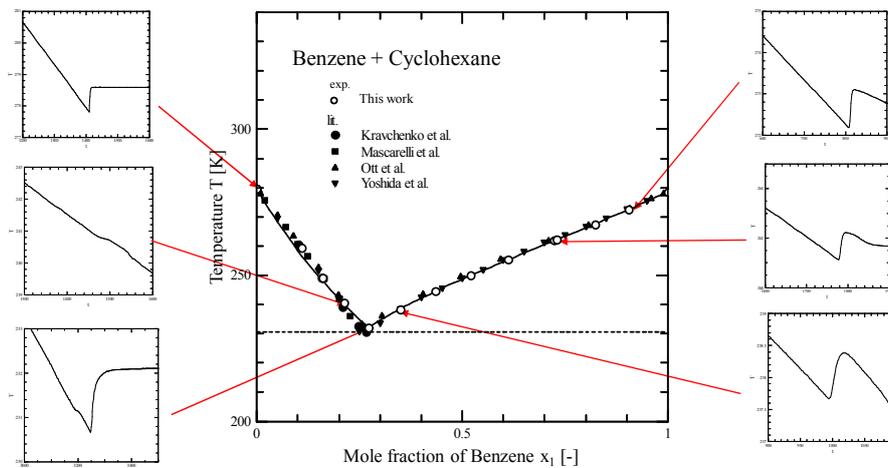


図 4-29 ベンゼン+シクロヘキサンの固液平衡関係

て出力され、デジタル値は直接、アナログ値は Graphtech 製データロガーDQ5000 を介してパーソナルコンピュータに約 1 sec の間隔で記録することができる。本装置は投込みクーラーのみで温度を制御するものであるが、約 0.89 K/min の一定の速度で冷却することができる。なお、データの健全性はベンゼン+シクロヘキサン系の固液平衡関係の測定結果を既報²¹⁾でしめしている。図 4-29 にその一例をしめす。なお、図中には Kravchenko ら、Mascarelli ら、Ott ら、吉田らの文献値²⁷⁾を併記するとともに、冷却曲線のうち特徴的なものも併記した。図より、実際に測定を行って見ると様々なタイプの冷却曲線が現れる。本法は均一液相状態の冷却曲線と均一固相状態の冷却曲線を外挿して得られる交点を融点温度とする方法がとられるが、固相が連続相とならない場合や沈降する場合には、必ずしも外挿による交点が得られないことがわかる。そこで本研究では、極大となる温度、あるいは一定値をしめした際の温度を融点温度とした。この方法で温度を求めても、いずれの文献値とも良く一致していることがわかる。また、左下の共晶点近傍の冷却曲線は冷却中に小さな極値が認められ、さらに温度が降下した後、再び大きな温度上昇がある。これは小さな極大が共晶点の温度と一致し、大きな温度上昇ともなう温度は固液共存線に合致する。このように 1 つの冷却曲線でも固液共存線と固固共存線が得られる場合もある。なお、文献²⁸⁾によるとオレイン酸には多形があり、284.27 と 289.35 K にそれぞれ液体から α 相、液体から β 相の 2 つの融点が存在する。同様にトリステアリンにも 327.2 および 345.7 K に液体から α 相、液体から β 相の 2 つの融点が存在する。さらにはヘプタデカンには 295.14 K に液体から I 相の融点が存在し 284.27 K に I 相から II 相への固相転移が存在するといわれている。図 4-30~32 にオレイン酸、トリステアリン、ヘプタデカンの冷却曲線をしめした。図より、オレイン酸は 1 ヶ所で冷却曲線が平坦になる部分が現れ、いわゆる α 相の融点に近い。一方、 β 相はこの測定においては明確なピークは得られない。混合系についてもこの傾向は

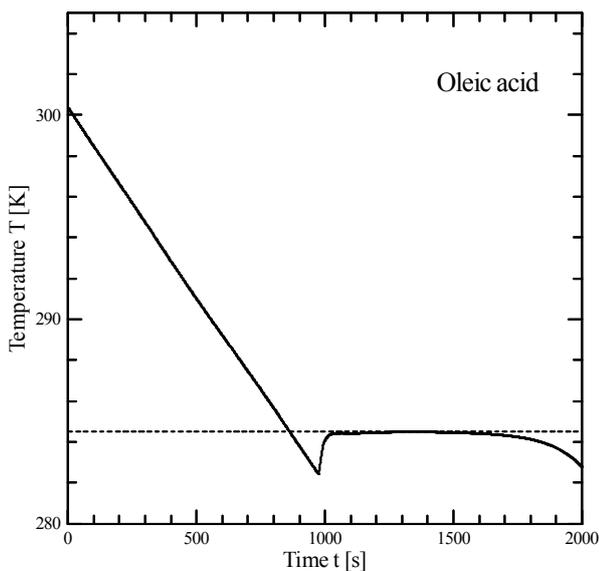


図 4-30 オレイン酸の冷却曲線

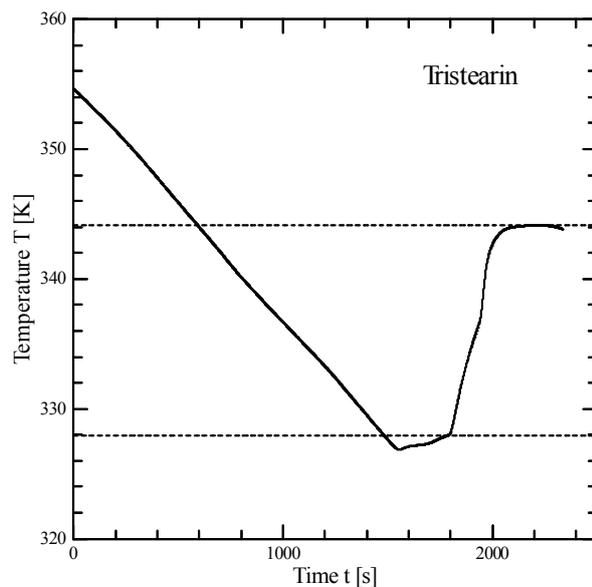


図 4-31 トリステアリンの冷却曲線

同じであり、オレイン酸を含む系では α 相と融液の固液共存線を追跡することにした。一方、ステアリン酸は 344.12 および 327.97 K に平坦部と鞍点が現れる。これは文献値²⁸⁾と比較をすると前者は β 相、後者は α 相とも考えられる。詳細な判断には X 線回折が必要となるが、トリステアリンを含む系としてステアリン酸+トリステアリンを測定したところ、2 つともピークが追跡可能であり、いずれも記録した。一方、ヘプタデカンについては、295.28 K にのみ平坦線が明確に表れる。したがって、この測定では I・II 固相転移は観測できないことがわかる。

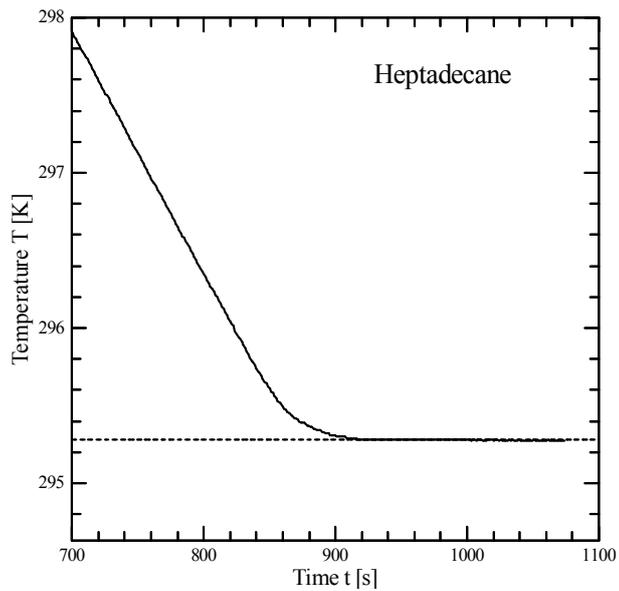


図 4-32 ヘプタデカンの冷却曲線

表 4-12 に測定結果をまとめた。また、図 4-33~37 には固液平衡関係の相図を確定するためにいたったオレイン酸+トリオレイン、ステアリン酸+オレイン酸、ヘプタデカン+ステアリン酸、オクタデカノール+ステアリン酸、オクタデカン+オクタデカノールについて結果をプロットしたものをしめした。なお、ステアリン酸+トリステアリンについてはトリステアリンの多形が存在する可能性があり、相図を確定しなかったことは後述する。

表 4-12 固液平衡関係の測定結果

Mole fraction of oleic acid x_1 [-]	1st Temperature T [K]	2nd Temperature T [K]	Mole fraction of stearic acid x_1 [-]	1st Temperature T [K]	2nd Temperature T [K]
(Oleic acid + Triolein)			(Stearic acid + Tristearin)		
0.0000	258.92		0.0000	344.12	327.24
0.1393	257.27		0.1342	342.74	326.90
0.2944	256.52		0.2545	341.78	326.55
0.3480	256.54		0.3370	340.67	326.19
0.3688	257.04		0.4266	338.59	325.62
0.3935	261.71		0.5451	337.01	324.71
0.5023	269.07		0.5936	338.00	324.36
0.5909	274.68		0.6644	333.09	
0.6662	277.08		0.6644	337.78	
0.8053	280.51		0.6972	334.54	
0.9044	282.36		0.7432	336.57	
1.0000	284.64		0.8023	337.65	
			0.9181	340.22	
			0.9577	340.90	
			0.9751	341.17	
			1.0000	341.59	
(Stearic acid + Oleic acid)			(Heptadecane+Stearic acid)		
0.0034		284.70	0.1948	339.46	

0.0126		285.14	0.3699	336.16	
0.0252	292.09	285.49	0.5878	331.47	
0.0321	295.41		0.8022	325.05	
0.0842	306.07		0.9433	314.52	
0.1646	315.25		0.9673	307.16	
0.3012	324.01		0.9778	302.74	
0.4114	328.50		0.9870	296.00	
0.5159	331.82		0.9883	295.93	
0.6362	334.76		0.9896	295.84	
0.7766	337.78		0.9905	295.69	
0.8701	339.45		1.0000	295.87	
	(Octadecanol+Stearic acid)			(Octadecane+Octadecanol)	
0.1022	340.01		0.0986	329.17	
0.2468	337.54		0.1385	329.73	
0.3262	335.27		0.1787	327.59	
0.4551	331.22		0.2535	326.24	
0.5044	329.02		0.2845	325.61	
0.5511	326.87	325.59	0.3671	324.19	
0.5627	325.73		0.4036	323.40	
0.5722	325.86		0.5238	321.21	
0.6091	326.39		0.5410	320.80	
0.6801	327.30		0.6636	318.37	
0.7554	328.22		0.6880	317.91	
0.8366	329.20		0.7989	315.14	
0.8954	329.89		0.8963	311.90	
0.9690	330.73		0.9254	309.28	
1.0000	331.10		0.9394	308.98	
			0.9474	307.81	
			0.9561	306.07	301.23
			0.9682	303.69	301.32
			0.9740	303.23	301.23
			0.9829	301.16	
			0.9871	301.22	
			1.0000	301.23	

図より、固液平衡関係が確定したステアリン酸+トリステアリンを除く 5 系のうち、ステアリン酸+オレイン酸は連続固溶系、他は単純共晶系であることがわかった。とくにヘプタデカン+ステアリン酸、オクタデカン+オクタデカノールではヘプタデカン、オクタデカン純物質近傍で冷却曲線に複数の平坦線あるいは極値が現れ、低温側は一定の温度をしめした。図 4-38 にステアリン酸+トリステアリンの結果をしめした。前述のように α 相と β 相がともに観測され、ある領域では合致溶解化合物とも思われる挙動が見られた。図には仮に α 相と β 相が単純共晶系を仮定した場合の想像図を併記したが、これについてはより詳細な検討が必要と思われ、相図の確定は見送った。なお、表 4-13 には単純共晶系をしめした 4 系について確定した共晶点をしめした。

表 4-13 観測された共晶点

	Eutectic point	
	Eutectic temperature T_E [K]	Mole fraction x_E [-]
Oleic acid + Triolein	255.51	0.3550

Heptadecane + Stearic acid	295.65	0.9884
Octadecanol + Stearic acid	325.61	0.5680
Octadecane + Octadecanol	301.03	0.9805

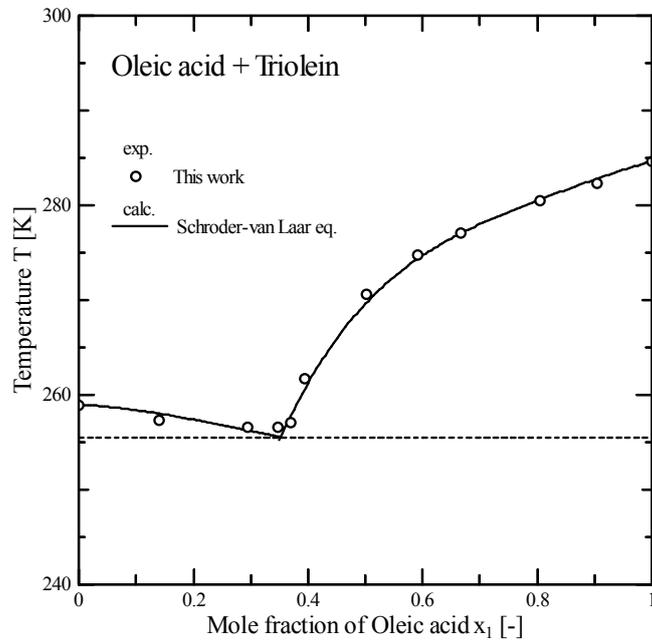


図 4-33 オレイン酸+トリオレインの固液平衡関係

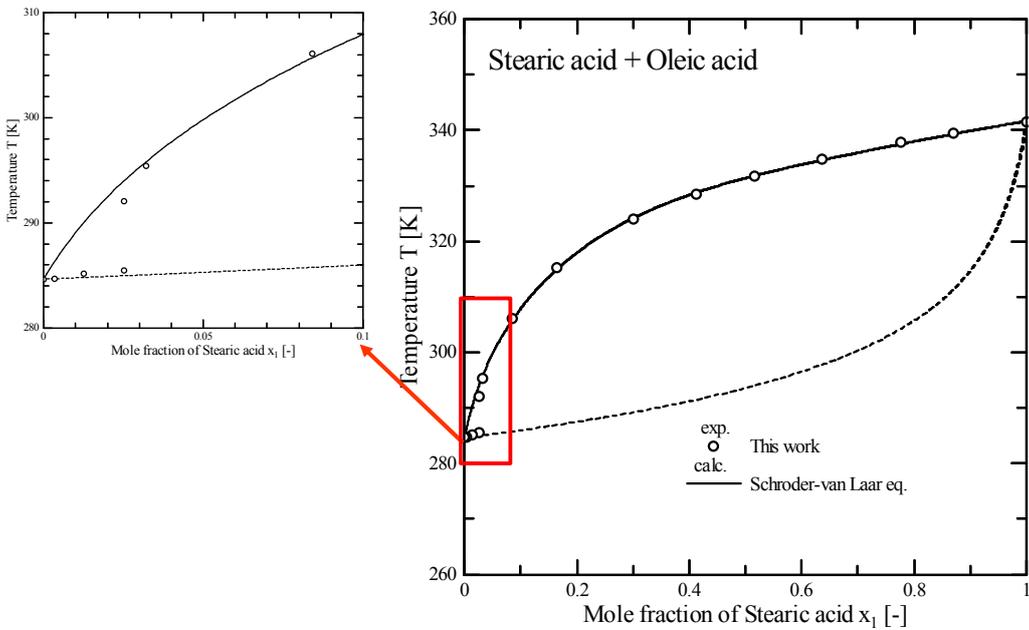


図 4-34 ステアリン酸+オレイン酸の固液平衡関係

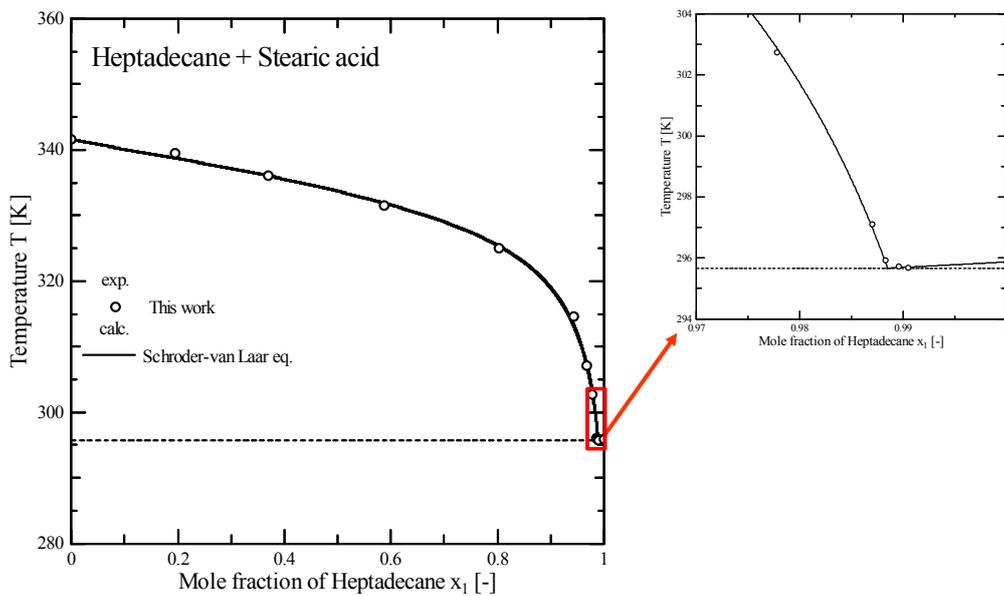


図 4-35 ヘプタデカン+ステアリン酸の固液平衡関係

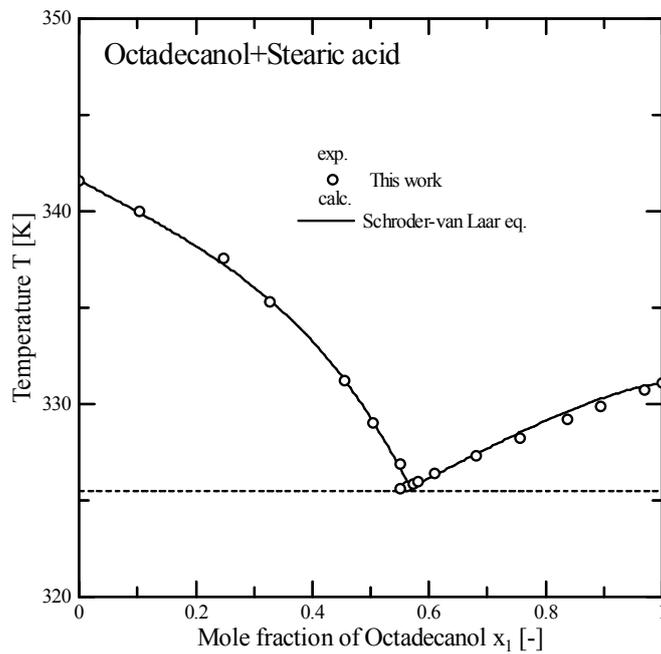


図 4-36 オクタデカノール+ステアリン酸の固液平衡関係

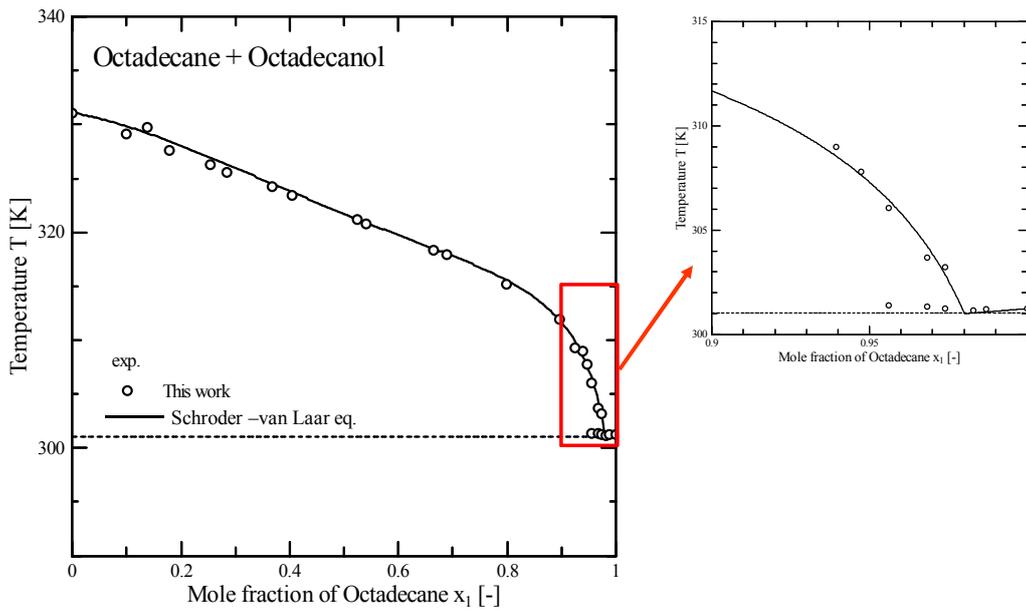


図 4-37 オクタデカン+オクタデカノールの固液平衡関係

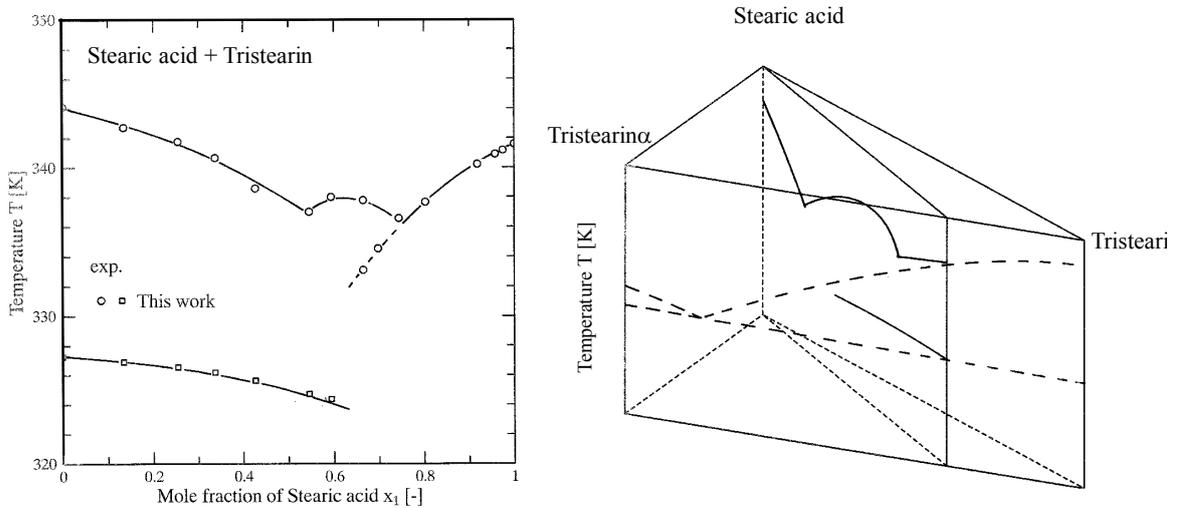


図 4-38 ステアリン酸+トリステアリンの固液平衡関係 (想像図)

2-2 固液平衡関係の推算とプロセス設計

得られた固液平衡関係から Schroder-van Laar 式¹⁷⁾を用いて相関を行った。Schroder-van Laar 式は固液平衡を一種の反応ととらえ、溶液中の化合物が反応して固体になると考える。

単純共晶系では 化合物 A +化合物 B からはいずれかの化合物が純粋な固体として得られるので次式の反応式を仮定することができる。



ここで、化合物 A を成分 1、化合物 B を成分 2 とすると領域 I および II における平衡定数は次式で表される。

$$\text{領域 I } K_I = \frac{a_2}{a_{2(s)}} \quad (39)$$

$$\text{領域 II } K_{II} = \frac{a_1}{a_{1(s)}} \quad (40)$$

さらに、平衡定数の温度依存性を考えると次式が成立する。

$$\Delta g_m = -RT \ln K \quad (41) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta g}{T} \right) = -\frac{\Delta h_m}{T^2} \quad (42)$$

従って、 K_I 、 K_{II} に(27)、(28)式を適用してそれぞれ $T_{m,2}$ から T 、 $T_{m,1}$ から T まで積分すると次式となる。

$$\text{領域 I } \ln K_I(T) - \ln K_I(T_{m,2}) = \int_{T_{m,2}}^T \frac{\Delta h_{m,2}}{RT^2} dT \quad (43)$$

$$\text{領域 II } \ln K_{II}(T) - \ln K_{II}(T_{m,1}) = \int_{T_{m,1}}^T \frac{\Delta h_{m,1}}{RT^2} dT \quad (44)$$

さらに $K_I(T_{m,2})$ 、 $K_{II}(T_{m,1})$ は純物質の液体から純物質の固体が得られるので次式が成立する。

$$K_I(T_{m,2}) = \frac{1}{1} = 1 \quad (45) \quad K_{II}(T_{m,1}) = \frac{1}{1} = 1 \quad (46)$$

一方、 $K_I(T)$ 、 $K_{II}(T)$ は、この場合、単純共晶系であるから純物質固体を考えているので、次式となる。

$$K_I(T) = \frac{a_2}{a_{2(s)}} = \frac{x_2 \gamma_2}{1} = x_2 \gamma_2 \quad (47) \quad K_{II}(T) = \frac{a_1}{a_{1(s)}} = \frac{x_1 \gamma_1}{1} = x_1 \gamma_1 \quad (48)$$

ここで γ_1 、 γ_2 は液相における成分 1 および 2 の活量係数である。(45)~(48)式を(43)(44)式に代入すると次式に帰着し、いわゆる Schroder-van Laar 式となる。

$$\text{領域 I } \ln x_2 \gamma_2 = -\frac{\Delta h_{m,2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,2}} \right) \quad (49)$$

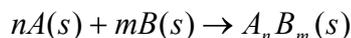
$$\text{領域 II } \ln x_1 \gamma_1 = -\frac{\Delta h_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,1}} \right) \quad (50)$$

また(49)(50)式はある点で交差し、その点が共晶点に対応する。

一方、連続固溶系は全域で 2 段階を仮定する。すなわち、はじめに 化合物 A + 化合物 B が個別に反応して固体となる。



次に固体が反応して固溶体 $A_n B_m(s)$ になる。



このとき反応に関しては自発的におこると考える。固体中の成分 1 と成分 2 のモル分率を

それぞれ、 $x_{1(S)} = \frac{n}{n+m}$ 、 $x_{2(S)} = \frac{m}{n+m}$ とすると次式が成立する。

$$\ln x_1 \gamma_1 - \ln x_{1(S)} = -\frac{\Delta h_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,1}} \right) \quad (51)$$

$$\ln x_2 \gamma_2 - \ln x_{2(S)} = -\frac{\Delta h_{m,2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,2}} \right) \quad (52)$$

すなわち、 $x_{1(S)} = 1$ とおけば単純共晶系、 $x_{1(S)} + x_{2(S)} = 1$ とおけば連続固溶系となる。

本研究では固液平衡関係が確定した 5 系に対して活量方程式として次式の 3 定数の Redlich-Kister 式を用いて相関した。

$$\ln \gamma_1 = \frac{1}{RT} \left[(A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4 \right] \quad (53)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{1}{RT} \left[(A - 3B + 5C)x_1^2 + 4(B - 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4 \right] \quad (54)$$

表 4-14 に相関に用いた $T_{m,i}$ 、 $\Delta h_{m,i}$ 、表 4-15 に最適化した Redlich-Kister 式の定数をしめた。

なお、融点 $T_{m,i}$ は全て実測値、融解エンタルピー $\Delta h_{m,i}$ については可能な限り文献値²⁸⁾

を用いたが、文献値の存在しないトリオレイン、オクタデカノールについては Redlich-Kister 式の定数の他に融解エンタルピーも最適化した。

表 4-14 相関に用いた $T_{m,i}$ 、 $\Delta h_{m,i}$

	Melting point $T_{m,i}$ [K]	Heat of fusion $\Delta h_{m,i}$ [kJ/mol]	Remarks
Triolein	258.92	280.5	^a Optimized
Oleic acid	284.64	39.60	
Stearic acid	341.59	61.21	
Heptadecane	295.87	40.17	
Octadecanol	331.10	24.78	^b Optimized
Octadecane	301.23	61.50	

^aOptimized from SLE data of Oleic acid + Triolein

^bOptimized from SLE data of Octadecanol + Octadecane

表 4-15 最適化した Redlich-Kister 式の定数

	Constants in Redlich-Kister eq.		
	A [-]	B [-]	C [-]
Oleic acid + Trolein	-7153.68	-4986.74	-2285.03
Stearic acid + Oleic acid	-301.530	-389.459	-694.636
Heptadecane + Stearic acid	2263.29	239.229	336.936

Octadecanol + Stearic acid	-4029.34	-2778.96	-732.385
Octadecane + Octadecanol	4909.64	426.971	1365.39

図 4-33~37 に相関結果を併記した。表よりトリオレインの融解エンタルピーが異常に大きい値をとる傾向にある。この値についてはトリステアリンの文献値が 203.26 kJ/mol であることを考えるとむしろ妥当であると考えられる。また、図を見る限りでは相関結果はいずれも良好である。

最後に、図 4-38 に、これらの 5 系の固液平衡と固液平衡のみを考えた反応分離プロセスを提示した。トリオレインは共晶点以上の組成に反応率を設定すれば、冷却固化したものは全てオレイン酸に濃縮することができる。次のオレイン酸からステアリン酸への反応は

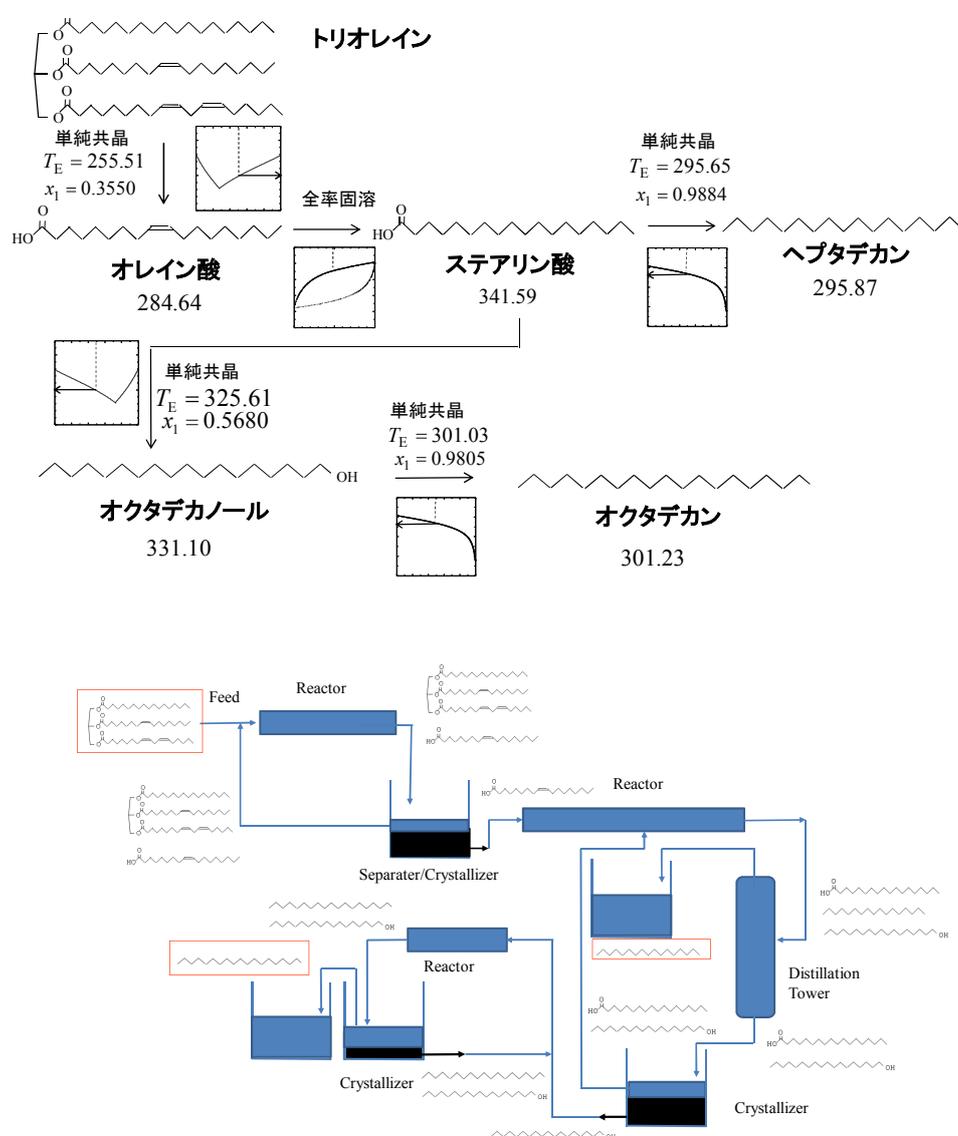


図 4-38 固液平衡関係を考慮した反応分離プロセス

連続固溶系なので完全な反応が望まれる。さらにステアリン酸の水素化は脱炭酸によりヘプタデカン脱水によりオクタデカノールが混在することになる。この系は固液平衡関係が複雑になると考えられるのでヘプタデカンを蒸留により分離して、缶出からはステアリン酸+オクタデカノールが出るので、これを冷却固化してオクタデカノールを濃縮する。融液は再びステアリン酸の水素化は反応炉に戻す。オクタデカノールとオクタデカンは冷却によりオクタデカノール純物質が回収可能なので、これと反応炉を循環させることにより、オクタデカンを回収することができる。すなわち、熱収支などは全く考慮に入れていないが、固液平衡と反応率を制御すればプロセスの最適化が可能であることがわかる。また、その際にはレイン酸からステアリン酸を経てさらに水素化する際には高い反応率が必要となる。

D. まとめ

本研究で得られた知見をまとめると次のようになる。

- ・オレイン酸、トリオレインの水素溶解度は少なくとも測定範囲内で Henry 則に従い、温度上昇に伴い、水素溶解量は増大する。この傾向は通常物質の水素溶解度の傾向と変わらない。また、脂肪酸 1 ユニット当たりの水素溶解度はほぼ一定である。
- ・トリオレイン+オレイン酸の等物質量混合物に対する水素溶解度はやや溶解度の大きい方に偏倚する。この傾向もごく一般的な物質と同じである。
- ・トリオレイン、オレイン酸に対する水素溶解度から 3 次型状態方程式にグループ寄与型の臨界物性値を用いて単純な van der Waals¹ 流体混合則から気液平衡関係を推算できる。ただし、トリオレインは気相におけるモル分率が極めて小さく計算機限界に達することがある。その場合には Orbey らの高分子系に対する推算法が有効と思われる。
- ・2 分子反応を仮定して反応速度の相対比を見積もったところ、液相の方が反応度が大きくなる可能性がある。
- ・オレイン酸+トリオレイン、ステアリン酸+オレイン酸、ヘプタデカン+ステアリン酸、オクタデカノール+ステアリン酸、オクタデカン+オクタデカノールの固液平衡関係を調べたところステアリン酸+オレイン酸は完全固溶型であり、他は単純共晶系である。
- ・固液平衡関係のみを考えると完全固溶型のステアリン酸+オレイン酸、共晶点がある等物質量付近にあるオクタデカノール+ステアリン酸はプロセス上、転化率を大きくさせる必要がある。

今後は反応速度の実測値の蓄積とトリオレイン+オレイン酸の相平衡関係の推算法の確立、常温固体のトリステアリン、ステアリン酸、ヘプタデカン、オクタデカノール、オクタデカンの水素溶解度、さらにはプロパン、水との相平衡データの蓄積も必要である。さらには、多形を含む固液平衡関係も検討する必要がある。

E. 参考文献

- 1) Kuramochi H., Maeda K., Osako M., Nakamura K., Sakai S 2008. Super-fast transesterification of triolein using dimethyl ether and a new approach for high-yield transesterification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 10076.
- 2) Abe Y., Toba M., Mochizuki T., Yoshimura Y. 2009. Oxidative degradation behavior of fatty acid methyl ester in fish oil biodiesel and improvement of oxidation stability by partial hydrogenation, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **52**, 307.
- 3)平成 21 年度循環科研費(K2114)報告書
- 4)平成 21 年度循環科研費(K2114)報告書
- 5)平成 21 年度循環科研費(K2114)報告書
- 6)辻智也 平成 13 年度 WENET II 研究成果報告書
- 7)辻智也 平成 14 年度 WENET II 研究成果報告書
- 8)辻智也 平成 15 年度 水素安全利用基盤技術開発 研究成果報告書
- 9)辻智也 平成 16 年度 水素安全利用基盤技術開発 研究成果報告書
- 10)辻智也 平成 17 年度 水素安全利用基盤技術開発 研究成果報告書
- 11)辻智也 平成 18 年度 水素安全利用基盤技術開発 研究成果報告書
- 12) Tompson R. E., Edmyster W. C. 1965. Vapor-liquid equilibrium in hydrogen-benzene and hydrogen-cyclohexane mixtures. *AIChE J.*, **11**, 457.
- 13) Berty T. E., Reamer H. H., Sage B. H., 1966. Phase behavior in the hydrogen-cyclohexane system. *J. Chem. Eng. data*, **11**,26.
- 14) Schiemann H., Weidner E., Peter S., 1993. Interfacial tension in binary systems containing a dense gas, *J. Supercritical fluids*, **6**, 181.
- 15) Peng D. Y., Robinson D. B, 1976. A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59.
- 16) Stryjek R., Vera J. H., 1 986. PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *Can. J. Chem. Eng.* **64**, 323.
- 17) Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B., 1986. *The properties of Gases & Liquids* 4th Ed., McGraw-Hill
- 18) Huron M. J. Vidal J., 1 979. New mixing rules in simple equation of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255.
- 19) Michelsen M. L., 1990. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equation of states. *Fluid Phase Equilibria*, **60**, 255.
- 20) Wong D. S. H. Sandler S. I. 1992. A theoretically correct mixing rule for cubic equation of state. *AIChE J.*, **38**, 671
- 21) Tsuji T., Shinya Y, Hiaki T., Itoh N. 2005. Hydrogen solubility in a chemical hydrogen storage medium, aromatic hydrocarbon, cyclic hydrocarbon, and their mixture for fuel cell systems. *Fluid Phase Equilibria*, **228-229**, 499.
- 22) Tsuji T., Sue K., Hiaki T., Itoh N. 2007. Solid-liquid equilibrium and hydrogen solubility of

- trans-decahydronaphthalene + naphthalene and cis-decahydronaphthalene + naphthalene for a new hydrogen storage medium in fuel cell system. Fluid Phase Equilibria, **257**, 1 83.
- 23) Tsuji T., Hiaki T., Itoh N. 2007. Hydrogen solubility of mixed naphthenes and aromatics for a new hydrogen storage medium in fuel cell system. Fluid Phase Equilibria, **261**, 375.
- 24) 辻智也, 小松佑意, 長田圭史, 日秋俊彦, 前田光治, 倉持秀敏, 大迫政浩 2010. 液化 DME を用いたバイオディーゼル製造プロセス設計のための DME+メタノール+グリセリン系の相平衡, 化学工学会第 75 年会
- 25) 化学工学協会, 1988, 化学工学便覧第 5 版, 丸善(1988)
- 26) Orbey, N., Sandler, S. I., 1994. Vapor-liquid equilibrium of polymer solutions using a cubic equation of state. AIChE J., **40**, 1203
- 27) Sangster, J., Talley, P. K., Bale, C. W., Pelton, A. D., 1988. Coupled optimization and evaluation of phase equilibria and thermodynamic properties of the benzene-cyclohexane system. Can. J. Chem. Eng. **66**, 881
- 28) Domalski, E. S., Hearing E. D., 1996. Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. volume III, J. Phys. Chem. Ref. Data, **25**, 1

F. 研究発表

誌上発表

1. Maeda, M., Kuramochi, H., Asakuma, Y., Fukui, K., Tsuji, T., Osako, M., Sakai, S. 2011, De-emulsification of mixtures containing glycerin and fatty acid methyl ester promoted by dimethyl ether co-solvent, Chem. Eng. J., 169, 226.

口頭発表

1. 辻智也, 小松佑意, 長田圭史, 日秋俊彦, 前田光治, 倉持秀敏, 大迫政浩, 液化 DME を用いたバイオディーゼル製造プロセス設計のための DME+メタノール+グリセリン系の相平衡, 化学工学会第 75 年会, 平成 22 年 3 月 20 日
2. Tsujii, T., Measurement of Phase Equilibrium for Dimethyl Ether (DME) and its Applications, NSFC-JST Joint Workshop on Energy Recycling Technology for Waste and Heat, Aug. 31th, 2010, Beijing, China, 平成 22 年 8 月 31 日
3. 辻智也, ナフテンを水素貯蔵媒体とする燃料電池システムの設計と相平衡および吸着測定, 分離技術会年会 2011, 平成 23 年 6 月 3 日
4. 大矢 浩平, 保科 貴亮, 辻智也, 前田 光治, 倉持 秀敏, 大迫 政浩, 水素化脱酸素油製造工程における原料および中間生成物の 2 成分固液平衡関係, 日本海化学会若手会第 3 回学生研究発表会, 平成 24 年 3 月 5 日
5. 辻智也, 大矢浩平, 保科貴亮, 倉持秀敏, 大迫政浩, 廃油脂含有成分に対する水素溶解度測定と次世代バイオディーゼル燃料製造, 化学工学会第 77 年会, 平成 24 年 3 月 16 日

ポスター発表

1. 大矢浩平, 保科貴亮, 辻智也, ジメチルエーテルの超高压液密度測定と圧力容器内のクオリティ計算, 分離技術会年会 2011, 平成 23 年 6 月 4 日

受賞

1. 大矢浩平, ジメチルエーテルの超高压液密度測定と圧力容器内のクオリティ計算, 分離技術会年会 2011 学生賞, 平成 23 年 6 月 4 日

5. プロセスシミュレーションによる共処理の影響評価

分担研究者 前田光治 兵庫県立大学大学院工学研究科

A. 研究目的

第6章において製油所で共処理に係るコストやCO₂排出量を計算するために、既存の一般的な定常運転での軽油脱硫プロセスをチューニングできるモデルを構築し、さらに軽油に廃油脂類を混ぜて脱硫した場合にも対応できるモデルを構築することが必要である。そこで本章では、プロセスシミュレータ Aspen HYSYS を用いて、軽油脱硫プロセスを構築し、これをベースケースとしてエネルギー負荷、動力負荷、水素消費量等を計算する。次に、廃食用油等の廃油脂を10%混合すると仮定して、シミュレーションを行い、エネルギー負荷等に与える影響を考察する。

B. 研究方法

1. 軽油脱硫プロセス

一般的な軽油の脱硫プロセスについては、「石油精製プロセス」¹等におおまかな装置構成に関する記述があるが(図5-1参照)、プロセスシミュレーションモデルを作成するに十分な構成情報が無い。そこで Shokri らの論文²に記載されているプロセス構成(図5-2参照)および「超低硫黄軽油基材の製造方法」(公開特許2005-154538)³に記載の工程に関する情報に基づき、プロセス構成をした。

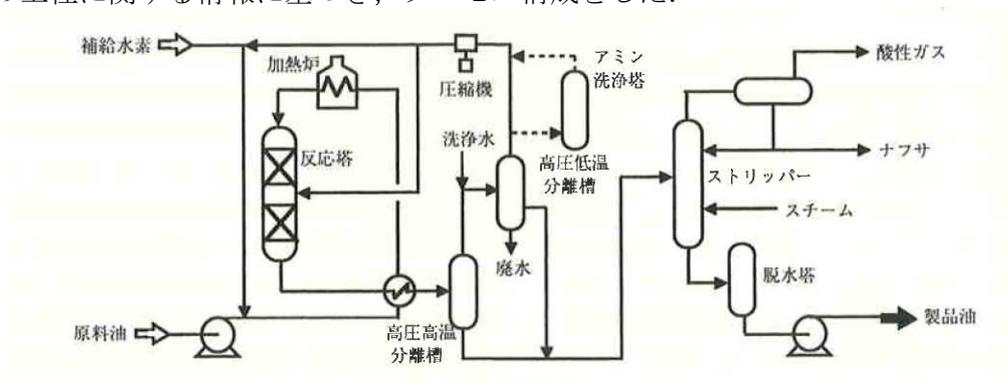


図 5-1 一般的な脱硫プロセスのプロセス¹

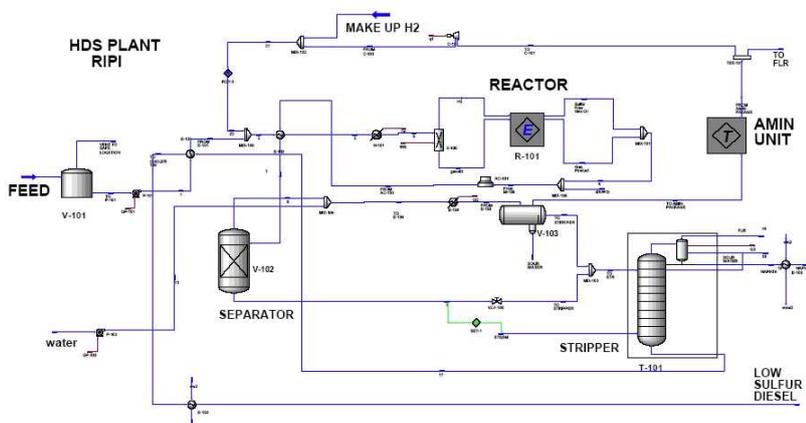


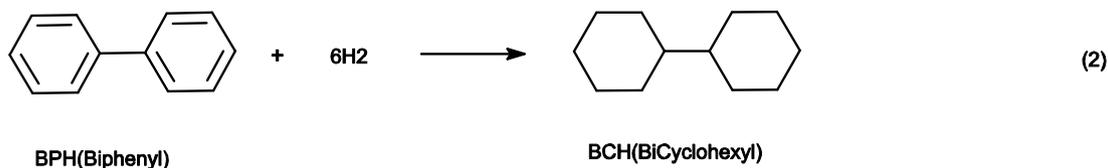
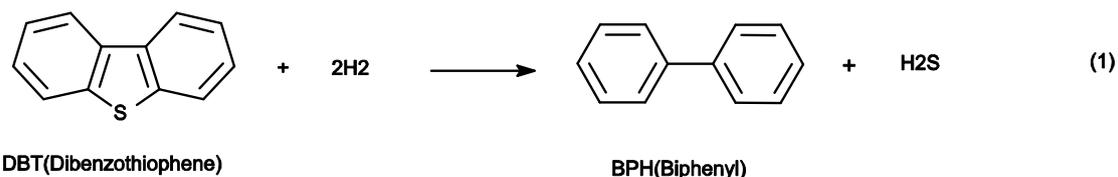
図 5-2 Shokri らの論文掲載²のプロセス構成 (HYSYS)

2. 処理量

処理量は、平均的な 15.6 万トン/年、プラント稼働時間を年間 8000 時間と仮定し、廃油脂処理量は 19.5 トン/時間とした。また、廃油脂類の軽油との共処理割合は 10%とした。

3. 反応(脱硫反応および廃油脂からの第 2 世代バイオディーゼル合成反応)

① 一般的な軽油脱硫プロセスにおける代表的な脱硫反応については、Shokri らの論文²に記載されている以下の反応を、代表反応として Aspen HYSYS に組み込んだ。



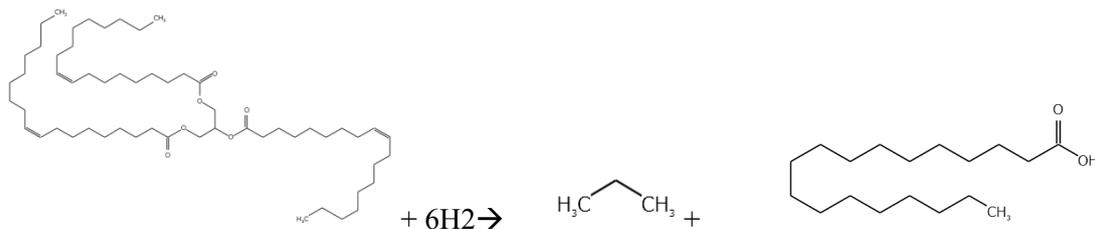
② 廃油脂類の水素化脱酸素反応については、平成 22 年度研究報告書 (K22070)⁴ の第 3 章「水素化脱酸素化技術の開発」を参考に、以下とした。

水素化分解反応 (トリグリセリド転化率 100%)

トリグリセリド

プロパン

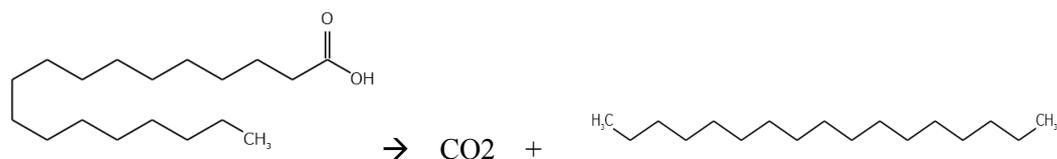
(3)
ステアリン酸



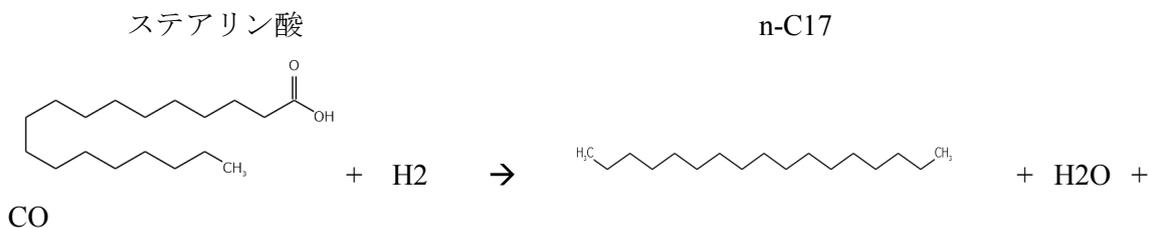
脱炭酸 (ステアリン酸転化率 10%)

ステアリン酸

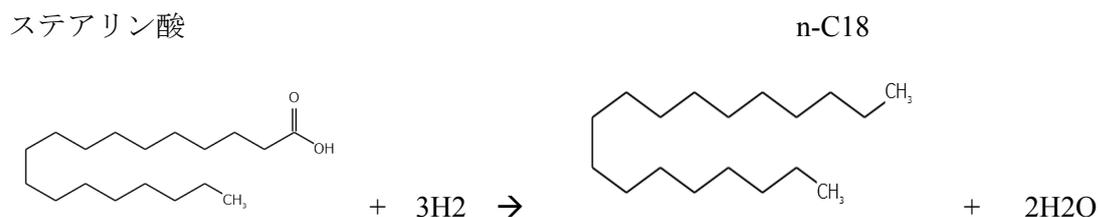
(4)
n-C17



脱カルボニル反応 (ステアリン酸転化率 10%) (5)



還元 (ステアリン酸転化率 80%) (6)



4. 各単位操作の操作条件

図 5-3 に Aspen HYSYS で構築されたプロセスフローシートを示す. ここは, 以下に詳細を示す装置が組み込まれている.

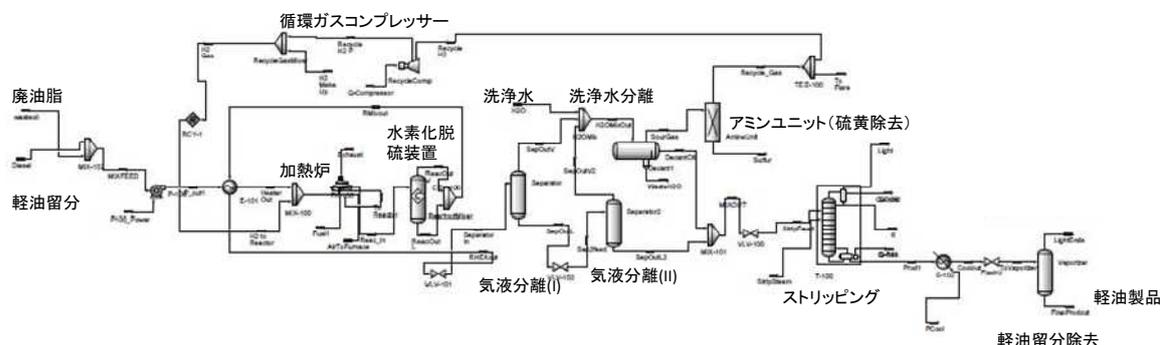


図 5-3 Aspen HYSYS フローシート

4-1. 水素化脱硫反応器

「超低硫黄軽油基材の製造方法」³に実際の条件を参考とし, 反応温度 300~390°C, 水素分圧 2~9MPa, 水素/油比 200~800NL/L とした. また, 反応器前加熱炉の出口温度もこの反応温度を満たす様に設定し, 必要な熱量を算出している. 反応に使用する水素ガス組成については, そこで Shokri らの論文²に記載の組成 (H₂ 75%, CH₄ 25%) を使用した.

4-2. 気液分離

気液分離については, 「超低硫黄軽油基材の製造方法」³に記際がある通り, 実際の工

業装置では 1 段の分離で気液を完全に分離出来ないとあるため操作圧力は 2.5～8MPa の間で 2 段分離とし、第 1 段を 4130KPa、第 2 段を 2630KPa とした。

4-3. 水洗浄

水洗浄で加える洗浄水量については、操作条件に関する情報が見当たらなかったため、後段のデカンタ遊離水層が発生するのに必要十分な最小量（ここでは約 6%）とした。

4-4. アミンユニット

アミンユニットは MDEA 等のアミン水溶液を用いて、気液分離で得られたガス中の H₂S を除去する目的で付加される装置であるが、ここについても詳しい操作条件に関する情報が見当たらなかったため、HYSYS モデル上では、H₂S を分離する成分セパレータを用いて表現した。

4-5. ストリッピング

「超低硫黄軽油基材の製造方法」³によれば、「先の気液分離処理などにより回収された液分からさらに硫化水素や水素を含むガスや、ナフサなどの軽質炭化水素や水分等を除去し、目的とする軽油留分を回収することを目的とする操作である。一般的にはスチームを混合するタイプのストリッピング処理が好ましい」とある。したがって操作条件は、圧力を 4～0.85MPa、塔底温度を 160～215℃、塔頂温度を 90～215℃とした。

4-6. 軽質留分除去工程

「超低硫黄軽油基材の製造方法」³によれば、「バキュームポンプもしくはエジェクターなどによって、容器内を減圧にして、ストリッピング工程で得られた生成油から軽質留分を除去する工程」とある。そこで、操作条件は、圧力を 1～20KPa、軽質留分の終点は 310℃以下を目標とした。また、軽質留分の量は、本工程供給送料の 2～6%とした。

5. HYSYS モデル

モデリングに使用した HYSYS バージョンは、7.3.1 である。

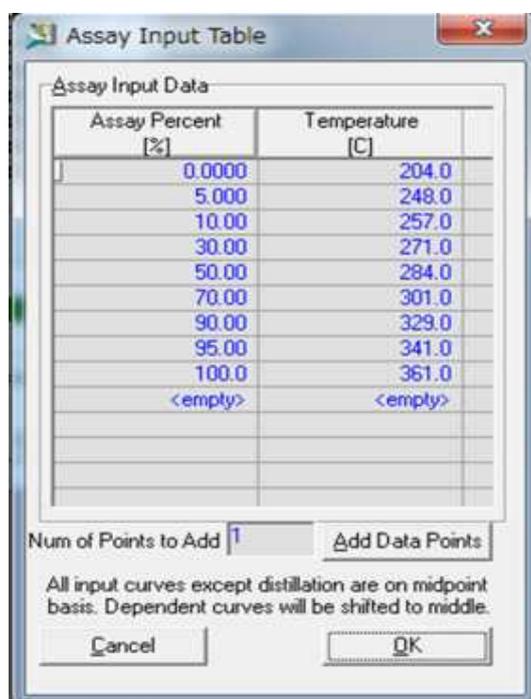
5-1. 成分

モデルの作成にあたっては、軽油という沸点範囲を持った連続成分と、水素、H₂S、トリオレインといった単一成分の両方を取り扱う必要がある。軽油の性状については、「石油精製プロセス」¹を参考にして(表 5-1 参照)、石油連続成分を扱う機能としての HYSYS Oil Manager を用いて入力した。

表 5-1 中・軽質油製品性状の一例（「石油精製プロセス」¹⁾）

原料油	ナフサ	灯油	軽油
比重 15/4℃	0.735	0.821	0.856
沸点範囲 (℃)	87～165	195～273	233～360
硫黄分 (wt%)	0.035	0.2	1.85
窒素分 (ppm)	—	3	400
臭素価 (g 100 g ⁻¹)	—	—	—
煙点 (mm)	—	19	—
収率			
H ₂ S (Nm ³ kl ⁻¹)	0.17	0.85	10
C ₁ ～C ₃ (Nm ³ kl ⁻¹)	0.68	0.68	1.9
C ₄ (vol%)	0.1	0.1	0.1
C ₅ (vol%)	0.1	0.1	—
C ₆ + (vol%)	99.8	1.1	98.8
			2.4
			98.3

HYSYS Oil Manager における軽油 (DIESEL) 成分は、次のような「ASTMD86」を用いている (図 5-4 参照)。



Assay Percent [%]	Temperature [C]
0.0000	204.0
5.000	248.0
10.00	257.0
30.00	271.0
50.00	284.0
70.00	301.0
90.00	329.0
95.00	341.0
100.0	361.0
<empty>	<empty>

図 5-4 HYSY Oil Manger の ASTMD86 の軽油成分

5-2. 物性モデルとパラメータ

熱力学物性モデルは、石油精製プロセスのシミュレーションにおいて広く用いられている Peng-Robinson 式を選択した。ステアリン酸に対する水素溶解度について、平成 22 年度研究報告書 (K22070) ⁴ の第 4 章「水素溶解度の測定と相関」の表 4-6 記載の Peng-Robinson Binary Parameter を入力し反映させた。その他のパラメータについては、図 5-5 のように HYSYS Databank 内蔵の Parameter を以下に示すとおりそのまま用いた。ただし、廃油脂を軽油に 10%混合して処理する工程では、水素溶解度の全体に対する影響は小さいと考える。

	Hydrogen	Nitrogen	Oxygen	Methane	Propane	H2S	DiBZThiphen	BiPhenyl	Phenyl-CC6
Hydrogen	---	-0.03600	0.00000	0.20200	0.21420	0.75000	0.00000	0.29210	0.29210
Nitrogen	-0.03600	---	-0.01200	0.03600	0.08000	0.16760	0.00000	0.10000	0.10000
Oxygen	0.00000	-0.01200	---	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Methane	0.20200	0.03600	0.00000	---	0.00683	0.08500	0.00000	0.03548	0.03991
Propane	0.21420	0.08000	0.00000	0.00683	---	0.07500	0.00000	0.01163	0.01430
H2S	0.75000	0.16760	0.00000	0.08500	0.07500	---	0.00000	0.04500	0.04500
DiBZThiphen	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---	0.00000	0.00000
BiPhenyl	0.29210	0.10000	0.00000	0.03548	0.01163	0.04500	0.00000	---	0.00014
Phenyl-CC6	0.29210	0.10000	0.00000	0.03991	0.01430	0.04500	0.00000	0.00014	---
BiCycloHexyl	0.29210	0.10000	0.00000	0.04330	0.01643	0.04500	0.00000	0.00043	0.00008
H2O	-0.29980	-0.39394	0.00000	0.50000	0.48000	0.03457	0.00000	0.48000	0.48000
Triolein	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
StearicAcid	0.21700	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
n-C17	0.29210	0.10000	0.00000	0.07028	0.03517	0.04500	0.00000	0.00669	0.00489
n-C18	0.29210	0.10000	0.00000	0.07384	0.03783	0.04500	0.00000	0.00792	0.00595
NBP[0]171*	0.29210	0.10000	0.00000	0.03677	0.01239	0.04500	0.00000	0.00001	0.00007
NBP[0]182*	0.29210	0.10000	0.00000	0.03915	0.01384	0.04500	0.00000	0.00010	0.00000
NBP[0]192*	0.29210	0.10000	0.00000	0.04107	0.01502	0.04500	0.00000	0.00022	0.00001
NBP[0]203*	0.29210	0.10000	0.00000	0.04289	0.01617	0.04500	0.00000	0.00039	0.00006

Treatment of Interaction Coefficients Unavailable from the Library
 Estimate HC-HC / Set Non HC-HC to 0.0 Set All to 0.0

Set Up Parameters **Binary Coeffs** StabTest Phase Order Rxns Tabular Notes

Delete Name Basis-1 Property Pkg Peng-Robinson Edit Properties

図 5-5 計算で用いた Peng-Robinson Binary Parameter

5-3. 反応

反応式(1)~(6)と転換率を Basis Manager の Reaction に設定した。軽油の水素化脱硫反応(1)については転化率を（初期設定値=0.9995）とした。この転化率は、「国内製油所で一般的に処理されている原油の硫黄分が 1~3%（平均 2%）」、また「実際に操業している脱硫のレベルは、最も厳しい場合でも 10 質量 ppm である」と記載されている超低硫黄軽油基材の製造方法 ³ より引用した。他の反応については転化率を 100%とした。

HYSYS 主要モデル単位操作条件一覧を表 5-2 にまとめた。

表 5-2 HYSYS の各単位操作条件一覧

操作	HYSYS 名称	ベースケース（通常の軽油脱硫）	共処理ケース
処理油	DIESEL	216,670 kg/h	195,000 kg/h
	WASTE OIL	0 kg/h	21,670 kg/h
水素化脱硫反応器	CRV-100	反応温度 357.5 C 操作圧力 7,140 KPa 処理量 4,192 kmol/hr 水素分圧 4,998 KPa	反応温度 359.8 C 操作圧力 7,140 KPa 処理量 5,230 kmol/hr 水素分圧 4,284 KPa
気液分離（第1段）	Separator	操作圧力 4,130 KPa 操作温度 305.9 C	操作圧力 4,130 KPa 操作温度 313.8 C
気液分離（第2段）	Separator2	操作圧力 2,630 KPa 操作温度 306.3 C	操作圧力 2,630 KPa 操作温度 314.1 C
水洗浄	Decant1	水/油比（重量） 0.06 温度 267 C 圧力 2,630 KPa	水/油比（重量） 0.06 温度 275 C 圧力 2,630 KPa
アミンユニット	AmineUnit (Component Separator)	H ₂ S / H ₂ O 分離効率 100%	H ₂ S / H ₂ O 分離効率 100%
ストリッピング	T-100	圧力：450 (T) / 500 (B) 温度：218 (T)/373(B)	圧力：450 (T) / 500 (B) 温度：175.5(T)/375(B)
軽質留分除去	Vaporizer	圧力：10 Kpa 温度：188.5 C	圧力：10 KPa 温度：189.9 C
リサイクルガス分岐	TEE-100	パーセント率：20%	パーセント率：20%
循環ガスコンプレッサー	RecycleComp	吐出圧力 7,150 KPa	吐出圧力 7150 KPa

C. 結果と考察

表 5-2 を用いて、軽油のみ脱硫処理したケースと、廃油脂を 10%混合して共処理したケースについてシミュレーションを実施した。共処理の影響として、まず、軽油脱硫の場合には存在しなかったガス副生するとして、反応器の出口ガス中に CO₂ (4.7%) と Propane (2.9%) が発生する。これにより、オフガスへのパーセント比率を 20%へ引き上げることが必要であり、水素化脱硫反応器における水素分圧は約 2 割減少すると予想される。水素分圧低下による反応成績への影響は、現在のモデルでは検証できないため、実験等による確認が今後必要である。このオフガスへのパーセント比率の引上げにより、製造コストの上昇が見込まれる。脱硫もしくは脱酸素コストにおいて、水素製造コストが大きな部分を占めると予想されることから、10%混合した場合には、次世代 BDF を含む軽油の製造コストは 20%増加するものと推察される。副生ガス (Propane) の回収については、反応器出口ガス中の組成が約 3%と低いため、これを濃縮・回収するには相応の回収設備と運転コストが見込まれるため、今回の研究においては検討しなかった。

さらに、従来の脱硫もしくは共処理した場合のエネルギー負荷、動力負荷、水素消費量等を計算し、その結果を表 5-3 に示す。

表 5-3 Aspen HYSYS による脱脱硫および共処理プロセスの各種負荷

負荷等	通常脱硫	10%共処理	通常脱硫との比
動力負荷(kJ/h)			
原料供給ポンプ	1.883E+06	1.820E+06	96.7
循環ガス圧縮機	1.948E+07	2.148E+07	110.3
合計	2.137E+07	2.330E+07	109.1
加熱負荷(kJ/h)			
ストリップ リボイラ	6.479E+07	6.364E+07	98.2
冷却負荷(k J/h)			
ストリップ コンデンサ	2.627E+07	3.160E+07	120.3
製品冷却器	9.819E+07	9.749E+07	99.3
合計	1.245E+08	1.291E+08	103.7
総エネルギー負荷	2.106E+08	2.160E+08	102.6
水素供給量(kmol/h)	884	1,050	118.8

表 5-3 より、冷却負荷が最もエネルギーを消費し、さらに、ストリップコンデンサ（冷却機）の負荷への影響が最も高いことがわかった。しかし、10%共処理における全体のエネルギー負荷は通常の脱硫よりも 3%程度の増加しか影響を与えないことが見込まれる。つまり、共処理は、消費エネルギー、すなわち CO₂ 排出量への影響は少ないと考えられる。しかし、上述のように、水素消費への影響（20%増）は大きく、コストには 20%という比較的大きな影響を与えることが示唆される。追加的な水素消費量の増加が今後改善すべき課題と考えられる。

最後に、図 5-4 に製品として得られる次世代 BDF を含む軽油について、性状への影響を考察するため、軽油および次世代 BDF を含む軽油の蒸留曲線の比較を行った。10%共処理することで、蒸留曲線が若干影響を受けることがわかった。ただし、実際には共処理する量は 10%よりも低いと予想され、品質的には問題ないものと考えている。

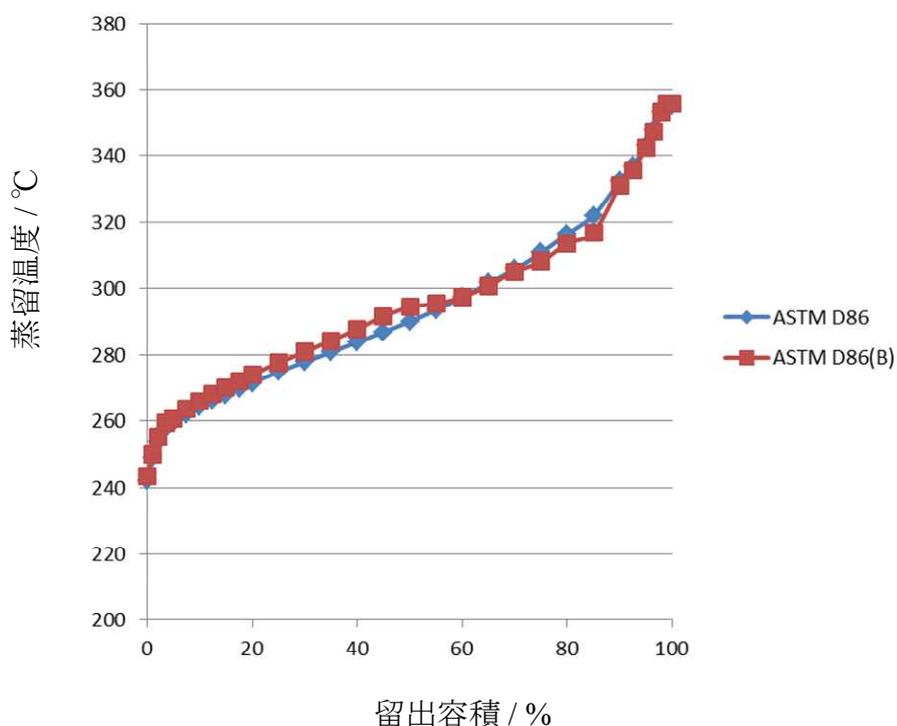


図 5-4 軽油（ASTM D86）および共処理で得られた次世代 BDF を含む軽油（ASTM D86(B)）の蒸留曲線

D. 結論

プロセスシミュレータ Aspen HYSYS を用いて、水素化脱硫反応器、気液分離、水洗浄、アミンユニット、ストリップング、軽質留分除去工程からなる軽油脱硫プロセスを構築し、これをベースケースとしてエネルギー負荷、動力負荷、水素消費量等を計算した。次に、廃食用油等の廃油脂を 10%混合して共処理すると仮定して、シミュレーションを行

い、エネルギー負荷等に与える影響を考察した。その結果、ストリッピングのコンデンサー（冷却）の負荷が最も影響を受けることがわかった。しかし、全体に与える消費エネルギーの増加分は約3%であり、10%共処理はエネルギー負荷に与える影響が小さいと予想される。つまり、CO₂排出量の増加は低く抑えられると考えられる。しかし、一方、水素消費量は20%増えると予想され、水素製造コストは共処理のコストにおいて主要な部分を占めると予想されていることから、10%共処理は軽油の脱硫コストを20%増加させる可能性が示唆された。

E. 参考文献

- 1 石油学会編，石油精製プロセス 第6版，2006
- 2 Shokri S, Marvast MA, Tajerian M, 2007. Production of Ultra Low Sulfur Diesel : Simulation and Software Development, Petroleum and Coal 49(2), 48-69
- 3 新日本石油株式会社，超低硫黄軽油基材の製造方法（公開特許 2005-154538
- 4 倉持ら，H22 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告書（K22070）

6. 実証へ向けた社会経済システム成立条件の提示

分担研究者 倉持秀敏, 藤井実, 大迫政浩 (独) 国立環境研究所

A. 研究目的

前章までは、廃食用油から未利用な低品質廃油脂類までを原料とし、低品質廃油脂類の前処理技術および次世代 BDF 変換技術を開発してきた。開発した技術を地域実証まで発展させるためには、生産拠点となる製油所を中心とした市町村において原料を回収し、必要であれば前処理を施し、製油所への輸送と燃料化するまでのコストや環境負荷量(CO₂ 排出量)を計算し、どの程度の循環圏(実証規模)を設計すれば、経済的に成立しつつ、環境負荷の低減にも有効であるかどうかを評価することが必要不可欠である。これらを実現するには、原料となる可能性のある廃棄物系油脂類について、回収・収集実態を把握し、賦存量を推定するとともに、収集-運搬(アップグレード)-輸送-燃料化に係るコストや環境負荷量を計算し、開発している次世代 BDF 製造技術がコストや環境負荷削減の観点から優れているかどうかを評価する必要がある。

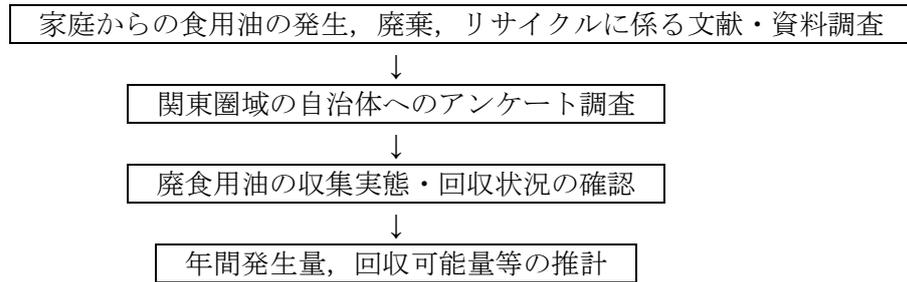
そこで本章では、関東圏域にある製油所の近隣地域を実証地域として捉え、次世代 BDF の原料と成り得る廃食用油、トラップグリース、下水道処理施設油分についての排出・回収・収集実態を調査し、賦存量と回収可能量を推計する。また、関東圏域の製油所の規模と石油精製フローを調査し、廃油脂類の受入可能量も推定する。トラップグリースの燃料化には前処理が必須であることから、前処理に必要な熱量を算出しつつ、焼却施設の廃熱を利用する前処理法を提示する。さらに、製油所を中心に循環圏(廃油脂類を回収する全範囲)を設定し、物流モデルを用いて回収規模における収集-運搬(アップグレードを含む)までのコストおよび CO₂ 排出量を計算して、最適な回収規模を提示する。また、ヒアリング等から製油所にかかるコスト等を算定し、プロセスシミュレータによる結果と併せて燃料化に係るコストや CO₂ 排出量を求め、最適回収規模からなる各循環圏における収集~製油所における次世代 BDF の製造に係るコストと CO₂ 排出量を明らかにする。廃油脂類の燃料化は化石燃料の代替になることから、代替によって削減できる CO₂ の市場価値を算出するとともに、各循環圏で経済性や社会全体における処理コストの削減について評価・考察する。最後に、製油所を有する石油元売会社にアンケートを行い、技術的な課題の抽出と実証の可能性を調査する。

B. 研究方法

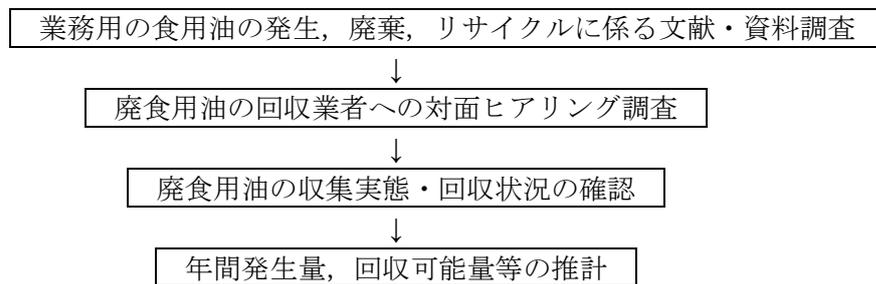
1. 廃油脂類の回収実態調査と賦存量および回収可能量の推計

廃油脂類の収集実態、発生量、賦存量および回収可能量を推計に関する調査を行った。図 6-1 のように、家庭系廃食用油、業務用の廃食用油(事業系)、トラップグリース、下水道処理施設において発生する油分を原料として、発生量、廃棄、リサイクルなどに関する文献および資料を調査し、現場へヒアリング調査を行い、収集実態にかかる情報(車両や収集速度など)を整理し、発生量や回収可能量を推計した。

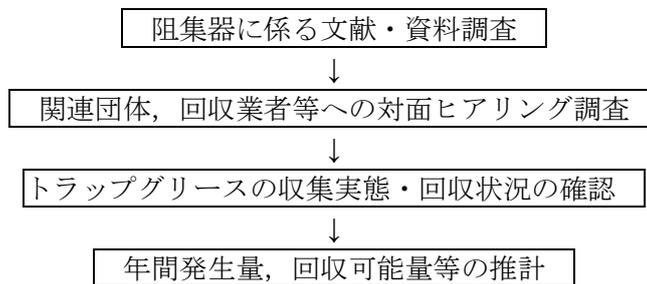
(家庭からの廃食用油)



(業務用の廃食用油)



(トラップグリース)



(下水道処理施設において発生する油分)

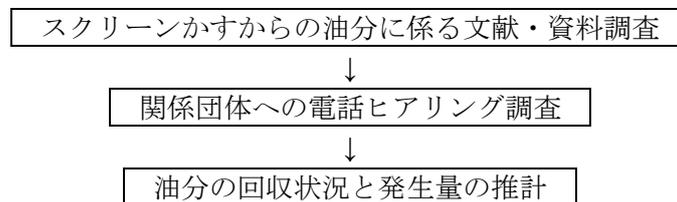


図 6-1 廃油脂類の収集実態，賦存量および回収可能量を推計に関する調査

2. 製油所での共処理の可能性

関東圏域にある製油所における共処理（既存の製油所の脱硫プロセスにて処理すること）の可能性の検討では、図 6-2 のような調査を行った。関東圏域の製油所に資料請求とヒアリ

ング調査により，プラントの規模と石油精製のプロセスフローを調べ，軽油製造ラインの水素化脱硫部分の処理量から廃油脂類を共処理できる受入可能量を推定した。

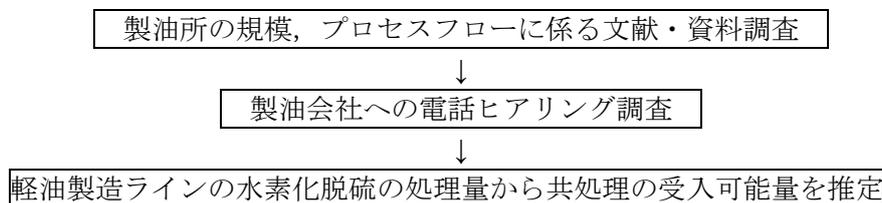


図 6-2 製油所における共処理の可能性に関する調査

3. 前処理に必要な熱量と処理方法の提示

トラップグリースの加温処理に必要な熱量の計算では，以下の仮定を設定した．グリーストラップ(阻集器)からトラップグリースを回収する際には 20%の水が混入する．また，第 2 章の実験結果を踏まえて，泥状の場合には 60%が燃料成分であり，さらに，油状と泥状の割合を 1:1 とした．また，液化温度および液化に必要な熱量はそれぞれ凝固点(T_f)とグリースの融解潜熱(ΔH_f)の実測値の平均とした．加温の設定温度(T)は 50 および 60°C とし， T まで加温するのに必要な熱量は下記の通りに計算した．

まず，泥状のグリースの燃料成分を加温するのに必要な熱量(Q^S_{fuel})：

$$Q^S_{\text{fuel}} = \Delta H_{f,AVG} + (Cp_{SC} * W_{SC} + Cp_{LC} * (1 - W_{LC})) * (T - T_{f,AVG}) \quad (1)$$

ここで， Cp_{SC} は常温固体の脂肪酸の熱容量で，パルミチン酸の熱容量($2.634 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)¹とした．また， Cp_{LC} は常温液体の脂肪酸の熱容量で，リノール酸とオレイン酸の熱容量¹の平均($2.290 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)とした． W_{SC} (=0.283)は常温固体の脂肪酸の割合で，実サンプルの平均の融解潜熱($\Delta H_{f,AVG} = 46.42 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)をパルミチン酸の融解潜熱($163.93 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)²で除することから推定した．実サンプルの凝固点の平均($T_{f,AVG}$)は 34.4 °Cであった．

泥状のグリース中の燃料成分は 6 割であり，水分含有率を前年度の結果より 0.265 とし，水の熱容量を $4.1784 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (参考文献 3 から引用)として泥状のグリースを加温するのに必要な熱量を(Q^S)は次式で計算した．なお固形残渣の熱容量は無視している．

$$Q^S = 0.6 * Q^S_{\text{fuel}} + 0.265 * 4.1784 * (T - T_{f,AVG}) \quad (2)$$

一方，油状のグリースを加温するのに必要な熱量(Q^O_{fuel})は，菜種油と大豆油の熱容量^{4,5}を平均化した値($Cp_{VO} = 1.94 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)から Q^O を求めた．

$$Q^O = Cp_{VO} * (T - T_{f,AVG}) \quad (3)$$

最後に，油状と泥状の存在割合は 1:1 とし，回収の際にその 20%の水が混入すると仮定して，トラップグリース 1g 当たりに加温に必要な熱量 Q_{TG} を次式により求めた．

$$Q_{TG} = 0.5 * Q^S + 0.5 * Q^O + 0.2 * 4.1784 * (T - T_{f,AVG}) \quad (4)$$

廃熱の具体的な利用方法については，メーカーへのヒアリングをベースに検討した．

4. 処理施設のマップ化とアップグレード施設としての可能性評価

トラップグリースのアップグレード用の熱源として焼却施設の廃熱を利用できると予想していることから、ごみ焼却施設台帳（平成 18 年度版）⁶に示される一般廃棄物焼却施設の状況・仕様を整理した。

また、関東圏域の各県、市町村のホームページ等に示される産業廃棄物焼却施設の状況・仕様を調べるとともに、それらの焼却施設に対して許可品目も整理し、汚泥、廃油、動植物性残さのいずれかの品目を処理可能な施設のみを抽出した。これは、トラップグリースの加温処理とアップグレード後の残さ処理を同時に行える施設を利用することを想定しているためである。

これらの施設データをマップ化し、加温処理に必要熱量から、処理施設のアップグレード施設としての利用の可能性についても簡単に考察する。

5. 収集～製油所における次世代 BDF 製造に係るコストと CO₂ 排出量の推計

次世代 BDF 製造のシナリオは、まず、原料としては、廃食用油およびトラップグリースとした。廃食用油からの製造のシナリオは、回収された廃食用油は一時保管施設に集めた後そのまま製油所に輸送されるとした。一方、トラップグリースを原料とする場合は、前処理が必要なために、廃熱を利用できる焼却施設へ集めてアップグレードし、精製された油脂類を製油所へ輸送するシナリオとした。ただし、グリースの回収方法は質の良い、つまり、高エネルギーなグリースを回収できる手回収（手作業）とした。

図 6-3 のように、製油所から 25、50km、75km を循環圏と設定し、各循環圏におけるアップグレード施設を設置するための最適な回収圏を求める。各循環圏に対して、廃食用油では世帯密度を、トラップグリースでは店舗密度を算出し、可居住面積を変数として、廃食用油の収集から一時保管施設までの運搬、もしくは、トラップグリースの収集からアップグレード施設までの運搬とアップグレードに対してコストおよび CO₂ 排出量を計算し、各循環圏における最適な回収圏を提示しつ

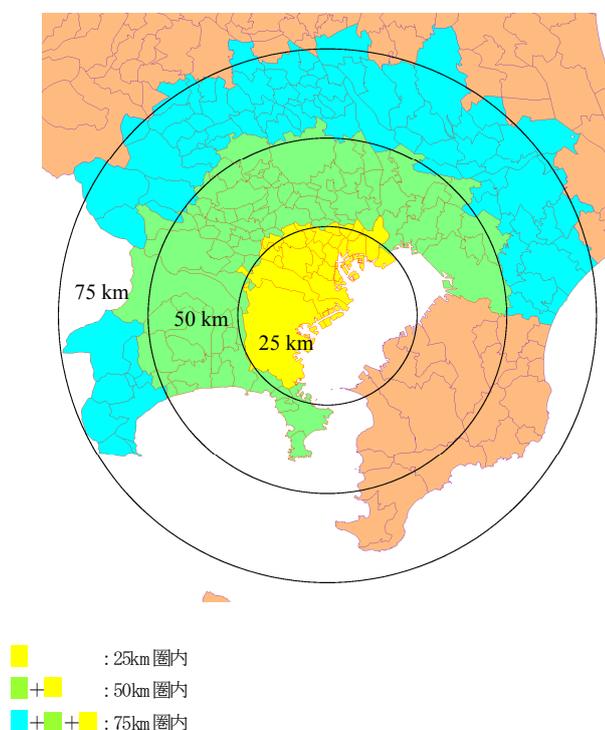


図 6-3 循環圏の設定方法

つ、一時保管施設およびアップグレード施設を抽出した。

収集・運搬・輸送に係るコスト及び環境負荷量は、図 6-4 に示すように、市町村単位での収集(ステップ 1)、市町村から保管またはアップグレード施設までの運搬(ステップ 2)、保管またはアップグレード施設から製油所までの輸送(ステップ 3)の三つのステップに分けて累計した。

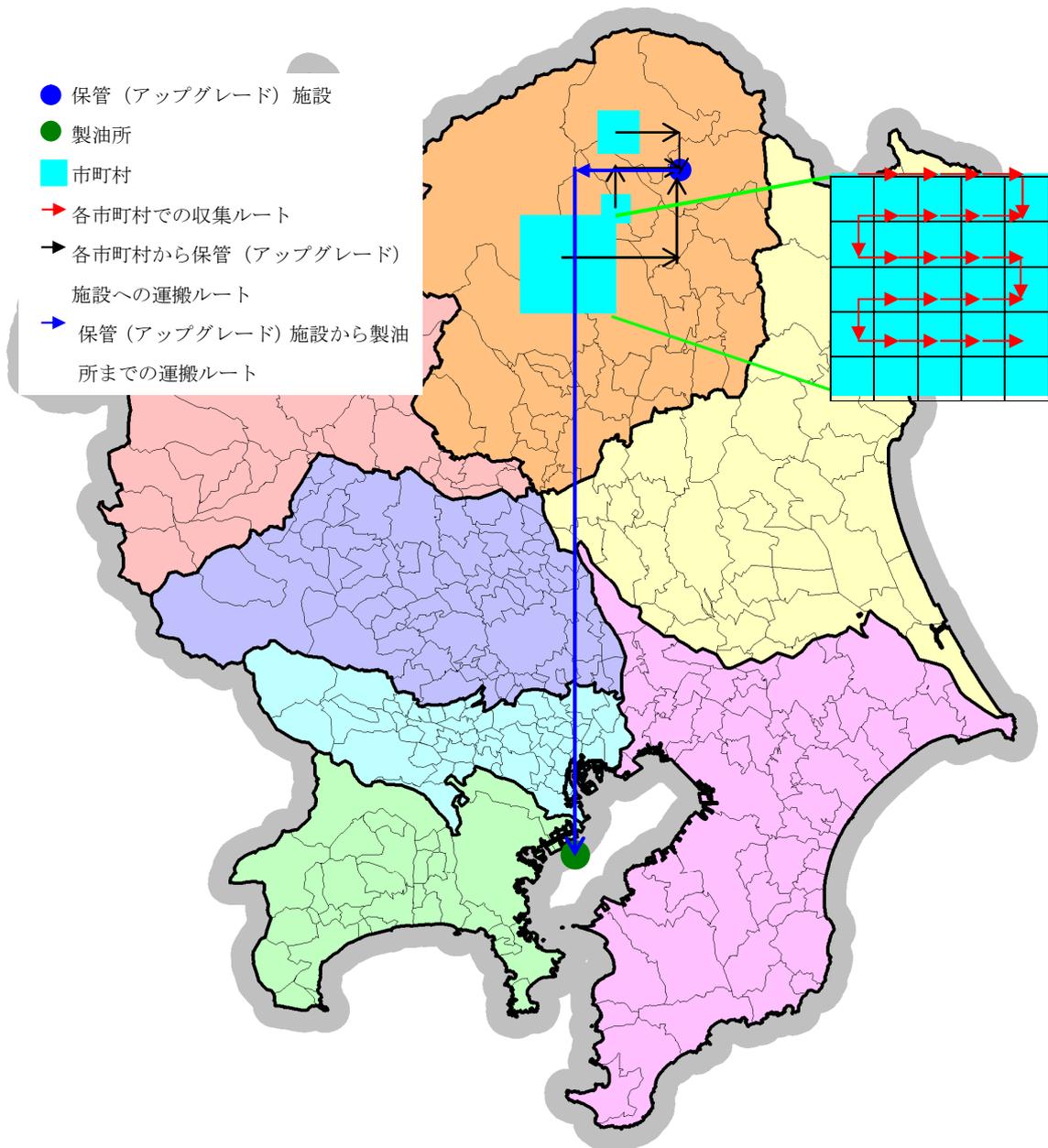


図 6-4 計算手順のイメージ図

廃食用油を例に、まず、最初のステップとして、グリッドシティモデル⁷にて収集に係るコストと環境負荷量の計算をした。図 6-5 のように、1つの市町村の可居住面積を1つの正方形に近似し、30世帯で1つの排出ステーションを共有すると仮定した。また、各ステーションの対象面積は均等の小正方形とし、収集距離を小正方形の一辺の長さとした。

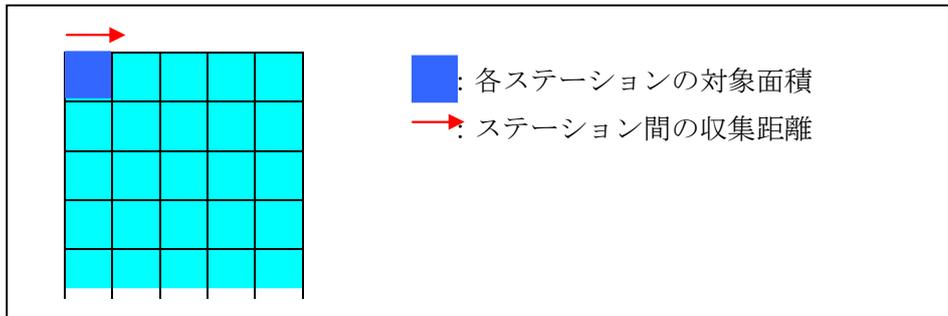


図 6-5 市町村内の収集・運搬に関する計算 (ステップ 1)

コストについては、具体的には次式のように計算した。

$$\text{年間コスト} = \text{人件費} + \text{燃料費} + \text{車両消耗費} \quad (5)$$

ここで、人件費は廃食用油の収集に係る人件費、燃料費は廃食用油の収集に係る燃料費、車両消耗費は年間あたりの車両消耗費とした。また、廃食用油の単位重量当たりのコストの原単位も計算した。

$$\text{コストの原単位} = \text{年間コスト} / \text{年間廃食用油収集量} \quad (6)$$

環境負荷量 (CO₂ 排出量) については、次式のように計算を行った。

$$\text{年間 CO}_2 \text{ 排出量} = \text{燃料の消費による排出量} + \text{車両の製造による排出量} \quad (7)$$

また、CO₂ 排出量についても原単位を求めた。

$$\text{CO}_2 \text{ 排出量の原単位} = \text{年間 CO}_2 \text{ 排出量} / \text{年間廃食用油収集量} \quad (8)$$

次に、ステップ 2 として、各市町村から収集した収集車が一時保管施設まで運搬する過程に係るコスト及び環境負荷量を計算した。各市町村から保管施設までの運搬距離の考え方を図 6-6 に示す。

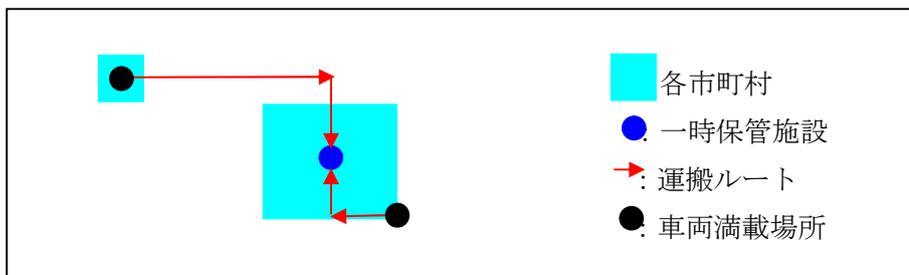


図 6-6 市町村から保管施設 (アップグレード施設) までの運搬に関する計算 (ステップ 2)

年間コストは式(5)によって計算した。ただし、人件費は廃食用油の運搬と廃食用油の積み降ろしに係る人件費、燃料費は廃食用油を運搬に係る燃料費、車両消耗費は年間あたりの車両消耗費とした。ステップ 1 と同様な式 (6), (8)ならびに(9)を用いて、コストと CO₂ 排出量の原単位を計算した。

最後に、一時保管施設から製油所までの輸送に係るコスト及び環境負荷量を計算した。各保管施設から製油所までの輸送距離の考え方は図 6-7 の通りである。

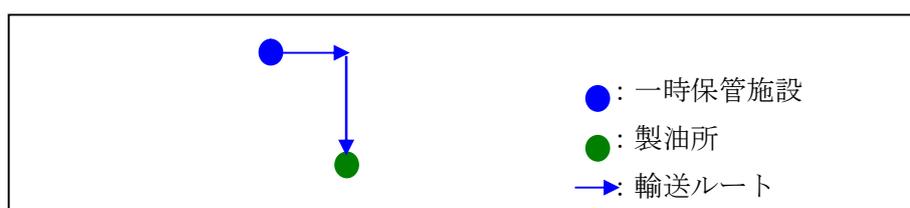


図 6-7 保管施設（アップグレード施設）から製油所までの輸送に関する計算（ステップ 3）

コストや CO₂ 排出量とそれらの原単位については、式(5)~(8)と同様の式を用いて計算した。ただし、人件費については、廃食用油の積み上げが含まれている。

トラップグリースについては、収集・運搬・輸送に係る費用と環境負荷量の計算は、基本的には廃食用油と同様である。ただし、コストについては、アップグレード施設の設置、トラップグリースの前処理に係る人件費、残渣を処理する処理費を別途追加した。アップグレードのための廃熱利用に係る追加的建設費は、メーカーヒアリングにより、トラップグリース 4t/日の加温に要する追加的建設費は概ね 2,000 万円と予想された。施設価格の計算は「廃棄物処理施設建設工事等の入札・契約の手引き」⁸を参考にして 0.6 乗則積算技法を使って計算した。

さらに、廃食用油の回収については、ペットボトル（500mL）による回収を想定し、回収後のペットボトルの焼却処理に係るコストと CO₂ 排出量を計算に組み込んだ。一方、トラップグリースについては、手回収時に利用する容器をビニール袋（800mm×400mm×0.4mm, 2 枚）と設定し、その購入価格および袋の製造、成形、焼却処分による費用と CO₂ 排出量を考慮した。最後に、軽油の精製費用を 2 円とし、第 5 章のプロセスシミュレータの結果と次世代 BDF のコストをベースに、製油所で共処理する際のコストと CO₂ 排出量も算出した。ただし、廃食用油については、回収量が製油所の規模に対して非常小さいことから製油所における共処理のコストと CO₂ 排出量は 0 と仮定した。

6. 本技術で削減される CO₂ の市場価値と実証の可能性の評価

さらに、廃食用油およびトラップグリースの資源化、すなわち、次世代 BDF 化することで、軽油を代替して CO₂ 排出量を削減していることから、これらの資源化に対する CO₂

削減量を求めた。また、この CO₂ 削減量を CO₂ 排出権取引等における市場価値として評価した。EU の排出権取引では 12~13€⁹、オーストラリアの今後 3 年間の固定価格が 23AU\$¹⁰ であることから、本研究では、1t あたりの価値を 2000 円（1kg あたり 2 円）として、今回の廃油脂類の資源化による CO₂ 削減量の市場価値を推定した。さらに、これらの結果を踏まえて、各原料の各循環圏に対して経済的に成立するかどうかを評価しつつ、資源化されなかった場合（従来处理）に生じる社会全体で処理に支払うコスト（社会コスト）と比較することにより、資源化による社会コストの削減についても評価・考察を行う。最後に、製油所を有する石油元売会社に、本研究の取り組みを紹介し、実証に向けた課題や興味について簡単なアンケート（資料 I）を行い、技術的な課題の抽出や実証の可能性を考察した。

C. 結果と考察

1. 廃油脂類の収集実態、賦存量および回収可能量の推計

1.1. 家庭系廃食用油

1.1.1. 収集実態

関東圏域において廃食用油を資源物として回収している小田原市、鎌倉市、海老名市、伊勢原市、寒川町、佐賀市、相模原市に廃食用油の収集実態についてアンケート調査を行った。表 6-1 に収集実態の整理、つまり、コストと環境負荷量の試算条件を示す。アンケート調査にあたっては、直営収集を主に調査した。自治体の収集は、委託による収集体制を構築している自治体も多く、委託収集では、回収車両等ほぼ直営収集と同じ内容で実施しているため、試算条件には収集体制による違いはないものとして整理した。

表 6-1 家庭系廃食用油の収集実態

項目	内容
回収頻度	月 2 回
回収方式	ステーション回収
回収車両の最大積載量	0.75t (2t 車の最大積載量を 1.5t とし、他の資源物との混合収集による油積載重量を半分と設定した。)
トラックの積み込み速度	ステーション：2 分
回収時の作業人数	2 人/台

1.1.2. 発生量原単位の推計

「地方自治体におけるバイオディーゼル燃料の規格化と利用に関する調査」¹¹ を参考にしつつ、「我が国の油脂事情」¹² 及び「食品消費モニター定期調査」¹³ を基に 1 年当たりの植物油使用量及び廃食用油発生量について試算した。家庭用植物油の使用量は「我が国の油脂

事情」に記載されている1世帯1年当たり8,229g（平成18年）とした。廃食用油の発生量は、「食品消費モニター定期調査」の調査結果を用いて、揚げ油として用途割合を4割、揚げ油を廃棄する世帯の割合を5割とし、廃棄する世帯のうち揚げ油の廃棄割合を6割と設定した。その結果、平成18年における廃食用油の発生量は次式のように計算した。

$$\begin{aligned} \text{廃食用油の発生量} &= \text{食用油使用量} \times \text{揚げ油新油使用割合} \times \text{揚げ油を廃棄する世帯の割合} \\ &\quad \times \text{廃棄量の割合} \\ &= 8,229\text{g/世帯/年} \times 4 \text{割} \times 5 \text{割} \times 6 \text{割} \\ &= 987\text{g/世帯/年} \end{aligned}$$

家庭から発生する廃食用油の発生量は、1世帯1年間当たり987gと推計した。我が国全体で見ると、1年間の廃食用油発生量は約49,000t(987g×49,335千世帯)と推定される。

1.1.3. 廃食用油の回収可能量の原単位の推計

廃食用油を資源物として回収している小田原市、鎌倉市、海老名市、伊勢原市、寒川町、佐賀市、相模原市にアンケート調査を行なった結果を表6-2に示す。1世帯1年間の廃食用油回収量平均値は約595gであった。食用油の発生量987(g/世帯/年)と今回実施したアンケート結果から、回収率を次式のように算出した。

$$\begin{aligned} \text{廃食用油の回収割合} &= \text{1世帯当たりの年間廃食用油の回収量原単位} \div \text{廃食用油の発生量} \\ &= 595\text{(g/世帯/年)} \div 987\text{(g/世帯/年)} \\ &\approx 60\% (=60.3\%) \end{aligned}$$

廃食用油のうち、既に回収を実施している先進的な自治体では、回収率の平均が約60%と推定された。

家庭から排出される廃食用油を資源物として回収する場合、全国で1年間に回収される廃食用油量は約29,400t/年(595g/世帯/年×49,335千世帯)で、関東圏域では約10,800t/年(595g/世帯/年×18,155千世帯)である。同様に関東圏域の人口、世帯数¹⁴から廃食用油の回収可能量を算出した結果を表6-3に示す。

表6-2 アンケート調査結果

市名	家庭廃油回収量 (kg) ¹⁾	人口 ²⁾ (人)	世帯数 ³⁾ (世帯)	回収量 (g/人/年)	回収量 (g/世帯/年)
小田原市	50,915	196,916	80,105	259	636
鎌倉市	27,530	176,669	78,131	156	352
海老名市	41,230	125,837	51,305	328	804
伊勢原市	29,287	97,665	39,969	300	733
寒川町	13,860	47,569	18,820	291	736
佐賀市	49,989	236,552	91,041	211	549
相模原市	105,570	694,752	296,268	152	356
平均				242	595

出典：1) アンケート調査結果

2) 「住民基本台帳に基づく人口、人口動態及び世帯数」(総務省、平成21年3月31日現在)

表 6-3 関東圏域の人口，世帯数，廃食用油回収可能量

県名	人口数 ¹⁾ (人)	世帯数 ²⁾ (世帯)	廃食用油回収量 (t)
茨城県	2,979,639	1,107,164	659
栃木県	2,003,954	747,665	445
群馬県	2,008,842	759,967	452
埼玉県	7,096,269	2,870,345	1,708
千葉県	6,124,453	2,540,337	1,512
東京都	12,548,258	6,241,989	3,714
神奈川県	8,848,329	3,887,348	2,313
合計	41,609,744	18,154,815	10,803

出典：1)、2)「住民基本台帳に基づく人口、人口動態及び世帯数」(総務省、平成21年3月31日現在)

1.2. 業務用廃食用油

1.2.1. 収集実態

関東圏域の大手数社にヒアリングを行い、業務用の廃食用油の収集実態について表 4-4 のように整理した。

表 4-4 業務用廃食用油の収集実態

項目	内容
回収頻度	月 1 回 (週 2, 3 回～3 ヶ月 1 回程度のばらつき有り)
回収車両の最大積載量	2t, 4 t
トラックの積み込み速度	10～15 分
回収時の作業人数	1 人/台
回収車両 1 台 1 日の廃食用油回収可能量	1～2t
回収車両 1 台 1 日の走行距離	数十キロ～百数十キロ
BDF 燃料へのリサイクル割合	約 10%

1.2.2. 発生量および回収可能量に関する原単位の推計

業務用からの廃食用油の発生量および回収可能量は、「地方自治体におけるバイオディーゼル燃料の規格化と利用に関する調査」¹¹⁾を参考に推計した。

$$\begin{aligned}
 \text{廃食用油発生量} &= (\text{業務用植物油} + \text{豚脂}) \times \text{揚げ物利用率} \times \text{廃食用油発生率} \\
 \text{1 店舗当たりの廃食用油発生量} &= \text{廃食用油発生量} \div \text{全国の一般飲食店数} \\
 \text{廃食用油回収可能量} &= \text{廃食用油発生量} \times \text{回収率}
 \end{aligned}$$

1 店舗当たりの廃食用油回収可能量

$$= \text{廃食用油回収可能量} \div \text{全国の一般飲食店数}$$

「我が国の油脂事情」¹²の平成18年の業務用植物油及び豚油の使用量を用いて、廃食用油の発生量および回収可能量を以下のように推計した。なお、全国の一般飲食店数は、平成18年事業所・企業統計調査¹⁵に示される値を用いた。

$$\begin{aligned} \text{廃食用油発生量} &= 74 \text{ 万 t} (66 \text{ 万 t} + 8 \text{ 万 t}) \times 7 \sim 8 \text{ 割} \times 4 \text{ 割} \\ &= 21 \text{ 万} \sim 24 \text{ 万 t/年} \end{aligned}$$

1 店舗当たりの廃食用油発生量原単位

$$\begin{aligned} &= (21 \text{ 万} \sim 24 \text{ 万 t}) / 415.711 \text{ 店舗} \\ &= 500 \text{ kg} \sim 580 \text{ kg/店舗/年} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{廃食用油回収可能量} &= (21 \text{ 万} \sim 24 \text{ 万 t}) \times 9 \text{ 割} \\ &= 19 \text{ 万 t} \sim 22 \text{ 万 t/年} \end{aligned}$$

1 店舗当たりの廃食用油回収可能量

$$\begin{aligned} &= (19 \text{ 万 t} \sim 22 \text{ 万 t}) / 415,711 \text{ 店舗} \\ &= 460 \text{ kg} \sim 530 \text{ kg/店舗/年} \end{aligned}$$

以上より、1 店舗1 年間当たりの廃食用油回収可能量を約 500kg と設定し、関東圏域から回収可能な業務用廃食用油を推計した。関東圏域の一般飲食店舗数及び年間廃食用油回収可能量を表 6-5 に示す。関東圏域において1 年間で回収される廃食用油量は約 6.6 万 t(500kg×132,818 店舗)と推定される。

表 6-5 関東圏域の一般飲食店舗数と廃食用油回収可能量

県名	一般飲食店舗数 (店舗)	廃食用油回収量 (t)
茨城県	8,422	4,211
栃木県	7,036	3,518
群馬県	6,650	3,325
埼玉県	17,286	8,643
千葉県	15,006	7,503
東京都	56,833	28,417
神奈川県	21,585	10,793
合計	132,818	66,410

出典：平成18年事業所・企業統計調査(統計局)

1.3. トラップグリース

1.3.1. グリース阻集器の機能と構造

トラップグリースとは、下水排水する前に、阻集器(グリーストラップ)により捕集される

油脂類を指すものであり、飲食店、給食センター等の飲食店が主な発生源である。これらの排出元では、下水道の管理者等よりグリース阻集器の設置および維持管理が義務付けられており、トラップグリースは定期的に取り出され、通常は産業廃棄物として処分されている。阻集器の規格としては、空気調和・衛生工学会規格 SHASE-S217-2008 にて規定されている。

1.3.2. 収集実態

阻集器の清掃及びトラップグリースの収集は、産業廃棄物の収集運搬業の許可を保有する厨房清掃業者が実施している。トラップグリースは、産業廃棄物のうち汚泥または廃油に分類され、大半が産業廃棄物として処分されている。阻集器の清掃は、①手作業による清掃、②バキューム車両による清掃、③油回収機による清掃があり、その方法と特徴を表 6-6 に整理した。①の場合には効率性に問題があるように思えるが、阻集器の大多数は厨房内に設置されており、高層ビル、大型ビル内の飲食店舗、ホテル内厨房等は、バキュームホースを引き込めないため、手作業による清掃も必要不可欠な方法である。また、手作業による分離操作が加えられる点において、トラップグリースの資源的な品位が向上すると予想される。清掃作業の方法は、店舗の状況により事業者の判断に任されている。しかし、①もしくは③はトラップグリースそのものを回収できる。回収物の資源としての品位とその後の利用を考えると、両方法が燃料化にとっては好ましいと考えられる。

表 6-6 清掃方法による分類

清掃方法	①手作業	②バキューム	③油回収機
方 法	バスケット内の残さ、トラップグリース、底部の堆積残さを手作業により回収する	阻集器内のトラップグリース、堆積残さ、内部保有水をバキュームにより一括して吸引	阻集器内に回収機を設置し、トラップグリースのみ回収
特 徴	ビルの高層階に設置された阻集器等、バキューム作業ができない場所でも有効な方法である。	バキューム車両の駐車スペースやホースの延長、建物内へのホース持込制限など、制約により実施できない場合がある。残さ等の分類は回収後、別途作業が必要となる。	回収機の設置、阻集器の清掃作業及び機器のメンテナンスが別途必要となる。トラップグリース以外は回収できない。

表 6-6 に関する業者に対するヒアリング調査結果等をもとに清掃方法による収集実態（環境負荷等試算条件）を整理し、その結果を表 6-7 に示す。回収割合では、バキュームによる清掃の場合は阻集器の内部保有水も同時に回収するため、車両は比較的大きいものの、トラップグリースの回収割合は低い。さらには、バキュームにて収集されたものの中から、トラップグリースを選別する前処理が必要となる。ヒアリング調査では、各社が契約する店舗の業態（個人事業者、フランチャイズ店舗など）によって、収集方法、収集頻度等は異なっていることがわかった。また、トラップグリースは、飲食店の食種によって発生量が異なるだけでなく、同じ食種内でも店舗の繁盛度合い等によって発生量に差があると考えら

れる。

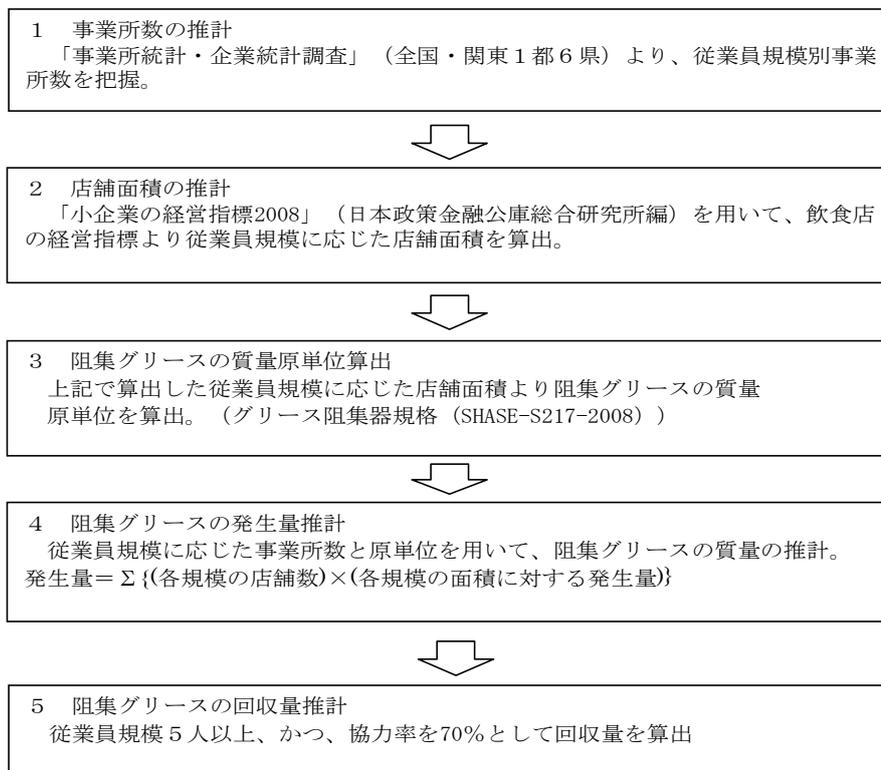
表 6-7 清掃方法ごとの収集実態

清掃方法	①手作業	②バキューム	③油回収機
回収頻度	月 1 回	月 1 回	月 1 回
回収車両 最大積載 重量	750kg(1t 車)	3,500kg(4t 車)	1,500kg(2t 車)
積込速度	60 分/店舗	60 分/店舗	30 分/店舗
作業人数	2 人/台	2 人/台	1 人/台
回収割合*	トラップグリース、堆積残さを回収 (トラップグリース約 10%、堆積残さ 4%)	トラップグリース以外に堆積残さ、阻集器内部保有水を回収 (トラップグリース約 10%、堆積残さ 4%、内部保有水 86%)	トラップグリースのみを回収 (トラップグリース約 10%)

※回収割合：1 回のバキュームによる清掃作業で回収されるものを 100%とした。

1.3.3. 一般飲食店から発生するトラップグリースの推計

日本標準産業分類に示される一般飲食店のトラップグリース発生量の推計手順を以下に示す。



1.3.3.1 従業員規模ごとの店舗面積

店舗面積は、「小企業の経営指標 2008」¹⁶に示される従業員 1 人当たり年間売上高と売場

3.3m² 当たり売上高から 1 人当たりの売り場面積を求め、従業員規模を乗じることで求めた。採用した経営指標は一般飲食店(1,016 企業の平均値)を用いた。

$$1 \text{ 人当たりの売り場面積(m}^2\text{/人)} = \text{従業員 1 人当たり年間売上高(円/年)} \\ \div (\text{売場 } 3.3\text{m}^2 \text{ 当たり売上高(円/3.3m}^2\text{)}) \div 3.3\text{m}^2 \\ = 21.3 \text{ m}^2\text{/人}$$

$$\text{従業員規模ごとの店舗面積(m}^2\text{)} = 1 \text{ 人当たりの売り場面積(m}^2\text{/人)}$$

×従業員規模の中央値

よって、一般飲食店の従業員規模ごとの面積(厨房を含む)を、表 6-8 のように設定した。

表 6-8 従業員規模ごとの店舗面積(厨房を含む)

従業員	店舗面積
1～4人	53 m ²
5～9人	149 m ²
10～19人	309 m ²
20～29人	522 m ²
30～49人	841 m ²
50～99人	1,587 m ²
100～299人	4,249 m ²
300～499人	8,509 m ²
500人以上	15,964 m ²

1.3.3.2. 従業員規模ごとのトラップグリース質量原単位

グリース阻集器規格(SHASE-S217-2008)では、表 6-9 のように店舗面積(厨房を含む)と食種に応じた阻集器の選定するための基準が示されている。選定においては、阻集器に堆積するトラップグリース及び沈殿する堆積残さを考慮する必要がある、それぞれの量の計算式が示されている。通常の清掃及び回収では、トラップグリース及び堆積残さを同時に回収するが、ここではエネルギー原料としての賦存量を算定するため、トラップグリースのみの量に着目した。さらに、食種毎に従業員規模に応じた 1 店舗あたりのトラップグリース重量を表 6-10 に示す。

$$\text{トラップグリースの質量(kg/年)} = \text{店舗全面積(m}^2\text{)} \times \text{店舗全面積 } 1\text{m}^2 \cdot 1 \text{ 日あたりの阻} \\ \text{集グリース量(g/(m}^2 \cdot \text{日))} \times (\text{回転数(人/席} \cdot \text{日)}) \div \text{補正回転数(人/席} \cdot \text{日)}) \\ \times \text{年間営業日数 } 310 \text{ 日}$$

表 6-9 各因子の標準値(SHASE-S217-2008)

食種	原単位	1m ² ・1日あ たりの阻 集グリー スの発生 量	1m ² ・1日あ たりの堆 積残渣量
		g/(m ² ・日)	g/(m ² ・日)
中華料理		18.0	8.0
洋食		9.0	3.5
和食		7.0	2.5
ラーメン		19.5	7.5
そば・うどん		9.0	3.0
軽食		6.0	2.0
喫茶		3.5	1.5
ファーストフード		3.0	1.0
社員食堂		6.5	3.0

表 6-10 食種毎の1店舗あたりのトラップグリース重量(kg/年)

食種	従業員・店舗面積							
	1~4人 53 m ²	5~9人 149 m ²	10~19人 309 m ²	20~29人 522 m ²	30~49人 841 m ²	50~99人 1,587 m ²	100~299人 4,249 m ²	
中華料理	527	1,302	2,542	4,278	6,696	12,648	33,883	
洋食	527	806	1,333	2,046	3,100	5,549	14,415	
和食	310	620	1,085	1,705	2,697	4,929	12,803	
ラーメン	558	961	1,612	2,511	3,844	6,944	18,073	
そば・うどん	248	434	744	1,147	1,767	3,224	8,339	
軽食	155	403	775	1,302	2,077	3,813	10,230	
喫茶	93	217	403	682	1,085	2,015	5,332	
ファーストフード	93	217	465	744	1,178	2,201	5,859	
社員食堂	341	496	744	1,116	1,612	2,852	7,130	
平均値	310	620	1,085	1,736	2,666	4,898	12,896	

「平成18年事業所・企業統計調査」¹⁵により関東圏域における人口規模毎の飲食店数を算出し、表 6-11 に示す。

表 6-11 店舗数(一般飲食店, 関東圏域)

70	701	一般飲食店	1 ~ 4人	5 ~ 9人	10 ~ 19人	20 ~ 29人	30 ~ 49人	50 ~ 99人	100 ~ 299人	総数	備考
			数	数	数	数	数	数	数		
		一般飲食店	72,577	27,656	17,665	7,718	5,760	1,269	173	132,818	701~709の合計
		食堂、レストラン	43,090	18,014	11,750	5,132	4,100	766	122	82,974	70A~70Fの合計
	70A	一般食堂	10,752	3,202	1,945	1,277	1,731	281	47	19,235	
	70B	日本料理店	7,929	3,791	2,733	1,138	739	179	25	16,534	
	70C	西洋料理店	4,751	2,994	2,269	1,063	786	167	25	12,055	
	70D	中華料理店	15,285	5,385	2,858	843	505	74	13	24,963	
	70E	焼肉店(東洋料理のもの)	2,600	1,605	1,229	554	264	38	6	6,296	
	70F	その他の食堂、レストラン	1,773	1,037	716	257	75	27	6	3,891	
	702	そば・うどん店	8,848	4,012	1,522	318	121	10	3	14,834	
	703	すし店	7,939	1,916	956	403	359	130	16	11,719	
	704	喫茶店	9,514	2,458	1,971	886	269	37	10	15,145	
	709	その他の一般飲食店	3,186	1,256	1,466	979	911	326	22	8,146	70G~70Jの合計
	70G	ハンバーガー店	62	98	546	541	719	308	12	2,286	
	70H	お好み焼き店	2,193	569	319	59	15	0	0	3,155	
	70J	他に分類されない一般飲食店	931	589	601	379	177	18	10	2,705	

出典：平成18年事業所・企業統計調査

表 6-10 と 6-11 を用いて、トラップグリースの発生量を関東圏域における市町村単位で求め、県ごとに整理した結果を表 6-12 に示す。この結果より、関東圏域における一般飲食店からの発生量は約 10.4 万 t/年と推計された。

一般飲食店の場合、業種の特徴として小規模店舗が多いことが挙げられる。これらの小

規模事業者は、回収への協力が困難なことが予想されるため、トラップグリースの回収可能量は、従業員5人以上の事業者を対象とした.5以上の事業者割合を協力率として仮定し、つまり、回収に協力可能な事業所を70%と仮定した。その協力率から算出した回収可能量を表6-13に示す。関東圏域の一般飲食店からの回収可能量は8万t/年と推計された。

表 6-12 トラップグリースの発生量(一般飲食店)

総発生量		t/年								関東 合計	国内 合計
		8 茨城県	9 栃木県	10 群馬県	11 埼玉県	12 千葉県	13 東京都	14 神奈川県			
70	一般飲食店	5,924	4,634	4,293	13,473	11,878	45,076	18,881	104,159	202,050	
701	食堂、レストラン	4,624	3,638	3,338	10,395	9,290	35,171	15,122	81,578	151,083	
	70A 一般食堂	1,253	866	841	2,344	2,231	5,350	3,360	16,245	35,229	
	70B 日本料理店	620	455	423	1,492	1,267	6,539	2,112	12,908	26,716	
	70C 西洋料理店	664	610	606	1,505	1,391	6,714	2,353	13,843	22,958	
	70D 中華料理店	1,738	1,454	1,153	4,038	3,591	12,825	5,896	30,695	50,339	
	70E 焼肉店(東洋料理のもの)	243	175	212	734	586	2,088	1,026	5,064	10,885	
	70F その他の食堂、レストラン	106	78	103	282	224	1,655	375	2,823	4,956	
	702 そば・うどん店	370	344	359	926	557	2,326	823	5,705	10,899	
703 すし店	541	358	311	939	984	2,882	1,171	7,186	14,421		
704 喫茶店	102	69	74	312	272	1,868	540	3,237	11,050		
709	その他の一般飲食店	287	225	211	901	775	2,829	1,225	6,453	14,597	
	70G ハンバーガー店	95	71	67	318	291	956	482	2,280	4,054	
	70H お好み焼店	81	65	55	231	189	640	257	1,518	5,933	
	70J 他に分類されない一般飲食店	111	89	89	352	295	1,233	486	2,655	4,610	

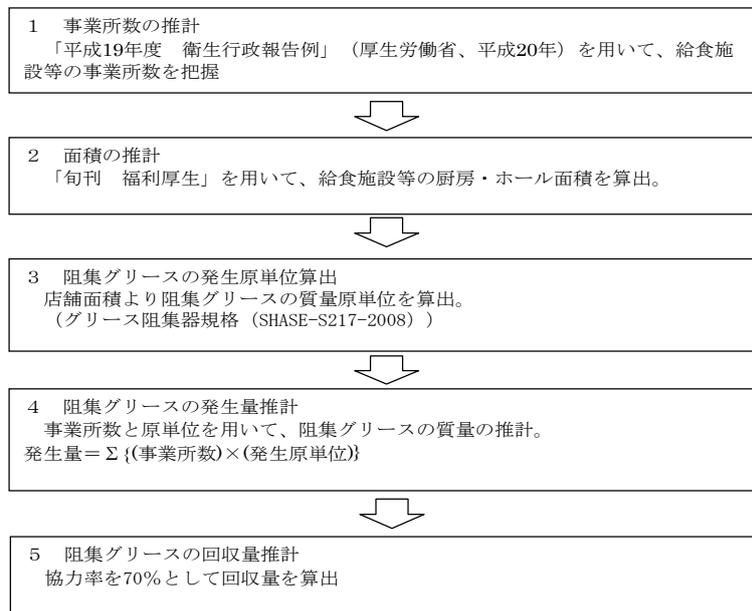
表 6-13 トラップグリースの回収可能量(一般飲食店)

総発生量(従業員5人以上の以上)		t/年								関東 合計	国内 合計
		8 茨城県	9 栃木県	10 群馬県	11 埼玉県	12 千葉県	13 東京都	14 神奈川県			
70	一般飲食店	4,257	3,129	2,878	10,118	9,003	35,439	15,117	79,941	141,902	
701	食堂、レストラン	3,387	2,506	2,322	8,056	7,159	28,178	12,267	63,875	111,317	
	70A 一般食堂	883	544	540	1,948	1,767	4,449	2,781	12,912	23,774	
	70B 日本料理店	466	316	312	1,187	1,013	5,363	1,794	10,451	20,450	
	70C 西洋料理店	501	458	456	1,250	1,127	5,579	1,968	11,339	17,923	
	70D 中華料理店	1,254	997	776	2,828	2,592	9,630	4,563	22,640	37,035	
	70E 焼肉店(東洋料理のもの)	204	133	157	616	497	1,793	859	4,259	8,313	
	70F その他の食堂、レストラン	79	58	81	227	163	1,364	302	2,274	3,822	
	702 そば・うどん店	217	190	176	515	320	1,544	547	3,509	6,649	
703 すし店	359	228	177	589	684	1,879	809	4,725	8,969		
704 喫茶店	52	30	38	197	176	1,449	411	2,353	5,125		
709	その他の一般飲食店	242	175	165	761	664	2,389	1,083	5,479	9,842	
	70G ハンバーガー店	95	71	67	317	290	953	481	2,274	4,031	
	70H お好み焼店	49	33	27	129	98	354	149	839	2,165	
	70J 他に分類されない一般飲食店	98	71	71	315	276	1,082	453	2,366	3,646	

1.3.4. 給食施設等から発生するトラップグリースの推計

学校、病院、事業所の社員食堂等(以下、「給食施設等」という。)は、日本標準産業分類に示されるために、一般飲食店には含まれていない。給食施設等は食用油を大量に利用す

る業種であり、かつ、トラップグリースの有効利用が図られていない業種であると推察される。よって、一般飲食店とは別に推計を行った。推計の手順を以下に示す。



給食施設等におけるホール及び厨房面積は、「旬刊 福利厚生」¹⁷に示される大手企業109社の社員食堂面積の平均値(956 m²)を採用し、一般飲食店と同様にトラップグリースの質量原単位を算出した。給食施設等では、ホール厨房面積1m²・1日あたりのトラップグリース量を社員食堂6.5g/(m²・日)とした。また、年間営業日数は、土日祝、年末年始、夏季休暇等を除く310日とした。これらの値を用いて一店舗あたりのトラップグリース発生量原単位を次式から推定し、1404kg/日という値を得た。

$$\begin{aligned} \text{トラップグリースの質量(kg/日)} &= \text{ホール厨房面積(m}^2\text{)} \\ &\times \text{ホール厨房面積1m}^2\text{・1日あたりの阻集グリース量(g/(m}^2\text{・日))} \\ &\times (\text{回転数(人/席・日)} \div \text{補正回転数(人/席・日)}) \times \text{年間営業日数310日} \end{aligned}$$

施設数については、「平成19年度 衛生行政報告例」¹⁸により全国及び関東圏域の給食施設数を算出し、表6-14のように集計した。

表 6-14 給食施設数

総計	平成19年 2007	関東圏域	関東圏域						
			茨城	栃木	群馬	埼玉	千葉	東京	神奈川
給食施設	84,779	23,426	1,745	1,549	1,405	3,246	3,445	7,666	4,370
学校	18,830	5,813	339	384	270	832	824	2,165	999
病院	9,456	2,492	170	165	140	400	356	830	431
老人福祉施設	9,910	2,563	193	170	177	391	382	766	484
介護老人保健施設	3,347	975	90	62	62	143	174	229	215
児童福祉施設	23,115	5,020	412	349	394	741	878	1,350	896
社会福祉施設	4,013	1,146	72	93	107	171	187	349	167
矯正施設	167	43	5	7	4	6	6	7	8
寄宿舎	2,567	621	82	90	54	61	82	123	129
事業所	10,629	4,178	322	195	171	427	464	1,665	934
一般給食センター	494	73	3	13	6	25	4	19	3
自衛隊	232	42	5	3	2	6	6	11	9
その他	2,019	460	52	18	18	43	82	152	95

出典：平成19年度衛生行政報告例¹⁸

この集計と発生原単位から、関東圏域における給食施設等のトラップグリース発生量を計算し、その結果を表 6-15 に示す。関東圏域における給食施設等のトラップグリースの発生量は、約 3.4 万 t/年と推計された。

表 6-15 トラップグリースの発生量(給食施設等)

年間阻集グリース発生量	t/年								関東 合計	国内 合計
	8	9	10	11	12	13	14			
	茨城県	栃木県	群馬県	埼玉県	千葉県	東京都	神奈川県			
給食施設	2,512	2,154	2,032	4,477	4,932	11,012	6,427	33,546	116,883	
学校	479	538	386	1,150	1,171	3,096	1,419	8,239	26,482	
病院	255	237	216	519	502	1,187	622	3,538	13,361	
老人福祉施設	254	215	241	418	474	1,020	625	3,247	12,764	
介護老人保健施設	107	72	69	157	201	299	262	1,167	4,489	
児童福祉施設	684	531	595	1,150	1,423	2,159	1,652	8,194	31,462	
社会福祉施設	90	122	149	240	269	501	275	1,646	5,707	
矯正施設	7	8	6	7	10	14	11	63	246	
寄宿舎	115	104	77	44	133	194	170	837	3,691	
事業所	446	292	258	692	630	2,348	1,263	5,929	15,393	
一般給食センター	3	10	11	39	7	27	4	101	693	
自衛隊	7	4	4	8	11	17	13	64	334	
その他	65	21	20	53	101	150	111	521	2,261	

また、給食施設等にも協力率(回収率)を 70%と設定し、回収可能量を計算し、その結果を表 6-16 に示す。関東圏域における給食施設等のトラップグリースの回収可能量は、約 2.3 万 t/年と推計された。

表 6-16 トラップグリースの回収可能量(給食施設等)

年間阻集グリース回収可能量	t/年								関東 合計	国内 合計
	8	9	10	11	12	13	14			
	茨城県	栃木県	群馬県	埼玉県	千葉県	東京都	神奈川県			
給食施設	1,760	1,509	1,423	3,134	3,453	7,709	4,499	23,487	81,818	
学校	335	377	270	805	820	2,167	993	5,767	18,537	
病院	179	166	151	363	351	831	435	2,476	9,353	
老人福祉施設	178	151	169	293	332	714	438	2,275	8,935	
介護老人保健施設	75	50	48	110	141	209	183	816	3,142	
児童福祉施設	479	372	417	805	996	1,511	1,156	5,736	22,023	
社会福祉施設	63	85	104	168	188	351	193	1,152	3,995	
矯正施設	5	6	4	5	7	10	8	45	172	
寄宿舎	81	73	54	31	93	136	119	587	2,584	
事業所	312	204	181	484	441	1,644	884	4,150	10,775	
一般給食センター	2	7	8	27	5	19	3	71	485	
自衛隊	5	3	3	6	8	12	9	46	234	
その他	46	15	14	37	71	105	78	366	1,583	

1.3.5 トラップグリースの発生量及び回収可能量

関東圏域における一般飲食店及び給食施設等を合計したトラップグリースの発生量と回収可能量を表 6-17 と図 6-8 に示す。関東圏域における総発生量は約 13.8 万 t/年、総回収可能量は約 10.3 万 t/年となった。飲食店や給食施設等は人口に比例していると考えられるので、回収可能量は予想通り人口に比例して都市部に集中している結果となった。参考までに、国内全体での発生量及び回収可能量を推計すると、発生量は約 31.9 万 t/年、回収可能量は約 18.1 万 t/年であった。

表 6-17 関東圏域におけるトラップグリースの発生量と回収可能量

	t/年	
	発生量	回収量
茨城県	8,436	6,017
栃木県	6,788	4,638
群馬県	6,325	4,301
埼玉県	17,950	13,252
千葉県	16,810	12,456
東京都	56,088	43,148
神奈川県	25,308	19,616
関東合計	137,705	103,428
区内合計	318,933	223,720

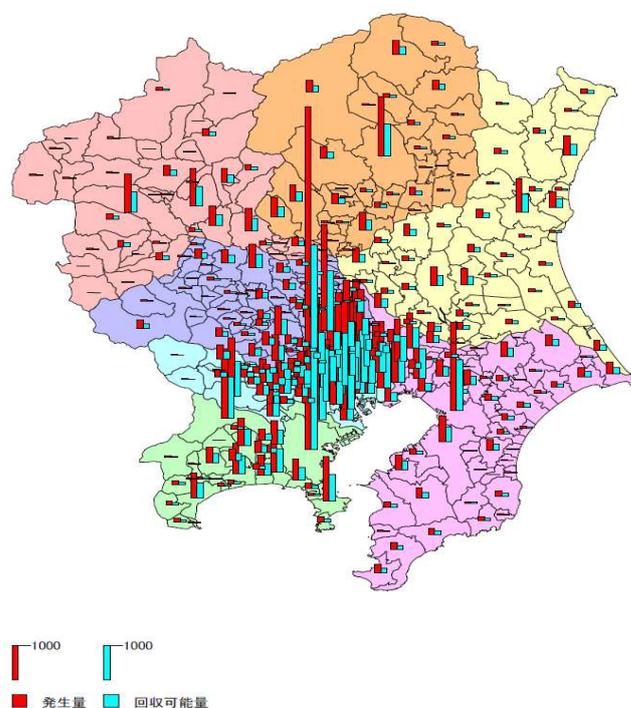


図 6-8 関東圏域におけるトラップグリースの発生量および回収可能量（市町村別）

1.4. 下水道処理施設から発生する油分の推計

下水道処理施設から排出される油分としては、ポンプ場における「スクリーンかす」及び処理場内ポンプ所における「スクリーンかす」が該当する。スクリーンとは、下水道処理施設のポンプ等に悪影響を与える大型の夾雑物を取り除く設備である。下水道に流入する油分については、他の夾雑物に付着する形で排出されるほか、動物性油脂等は下水道管きょ内で固化し、スクリーンにて取り除かれるものと推察される。

「スクリーンかす」の発生量は、(社)日本下水道協会が発行している下水道統計¹⁹より把握することができ、関東圏域を対象として、「スクリーンかす」の発生量と処分方法を集計した結果は表 6-18 示す。総発生量は 11 万 t/年程度で、比較的大きな量であるものの、スクリーンかす発生量は一箇所の処理場またはポンプ場の調査結果に大きく影響を受け、さらに、「スクリーンかす」自体にも油分以外の落ち葉やごみなどが含まれている総量であるため、今後のヒアリング調査等により油分量の精査が必要である。

表 6-18 関東圏域における下水道施設のスクリーンかす発生量

年間スクリーンかす発生量	t/年							関東 合計
	8 茨城県	9 栃木県	10 群馬県	11 埼玉県	12 千葉県	13 東京都	14 神奈川県	
ポンプ場	96.7	33.6	35.9	560.0	256.8	700.5	18,607.2	20,290.7
陸上埋立	82.2	29.9	33.7	256.4	71.4	98.6	22.2	594.4
海面埋立	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	45.6	1,087.2	1,132.8
有効利用(一時措置含)	13.0	0.0	0.0	152.9	159.1	4.5	209.5	539.0
その他処分	1.5	3.7	2.2	150.7	26.3	551.8	17,288.3	18,024.5
処理場内ポンプ場	293.6	497.5	737.3	2,502.5	13,735.0	69,973.2	843.7	88,582.8
陸上埋立	276.3	452.9	69.5	79.7	934.6	34.3	97.8	1,945.1
海面埋立	0.0	0.0	0.0	0.0	22.5	688.4	0.0	710.9
有効利用(一時措置含)	0.2	8.3	0.0	2,393.2	142.4	0.0	387.8	2,931.9
その他処分	17.1	36.3	667.8	29.6	12,635.5	69,250.5	358.1	82,994.9
合計	390.3	531.1	773.2	3,062.5	13,991.8	70,673.7	19,450.9	108,873.5
陸上埋立	358.5	482.8	103.2	336.1	1,006.0	132.9	120.0	2,539.5
海面埋立	0.0	0.0	0.0	0.0	22.5	734.0	1,087.2	1,843.7
有効利用(一時措置含)	13.2	8.3	0.0	2,546.1	301.5	4.5	597.3	3,470.9
その他処分	18.6	40.0	670.0	180.3	12,661.8	69,802.3	17,646.4	101,019.4

出典：下水道統計(平成 19 年度版)¹⁹

1.5. 関東圏域における廃油脂類の賦存量と回収可能量

前節までの結果をもとに、関東圏域から廃油脂類の発生量、つまり、賦存量および回収可能量を整理し、表 6-19 にまとめた。その結果から廃油脂類の燃料として利用できる成分(以下、燃料成分)の総賦存量を求めた。ただし、下水道処理施設油分は燃料成分量が把握できないことから総賦存量に含めず、トラップグリースに関しても 100%油分として回収できないことから、第 2 章で求めたサンプルの油分含有率の平均値を係数として油分換算した値を総賦存量に含めた。その結果、関東圏域の廃油脂類の燃料成分の総賦存量は 17.5 万 t/年と推定された。また、同様に回収可能量は 14.0 万 t/年と推定された。ただし、事業系

廃食用油については、そのほとんどが飼料やインク等に利用されている現状を踏まえると、実際に全量を燃料として利用することは困難であると予想され、限られた量のみ利用できると考えられる。

表 6-19 関東圏域の廃油脂類の賦存量と回収可能量

廃油脂原料	賦存量 (万 t/年)	回収可能量 (万 t/年)
家庭系廃食用油	1.8	1.1
事業系廃食用油	7.3	6.6
トラップグリース	13.8	10.3
下水処理施設油分	10.8	-
合計*	17.5	14.0

*:下水処理施設油分は無視、トラップグリースは油分換算係数を利用

2. 製油所での共処理の可能性

関東圏域において製油所の数を調べたところ、6施設あることがわかった。これらの製油所を調査し、その処理規模を表 6-20 に整理するとともに、プロセスフローも調べた。代表的なプロセスフロー図 6-9 に示す。本研究では、廃油脂類を水素化脱酸素処理するプロセスとして、図 6-9 のよう

に常圧蒸留後の軽油製造ラインの水素化精製（脱硫）部分とした。東京都の次世代 BDF（パーム油由来）を用いた走行実験において軽油への混合率を 10% と設定していることから、廃油脂類を既存精製プロセスにおいて 10% 共処理すると仮定して、廃油脂類の受入可能量を各製油所についてそれぞれ推定した。その結果を表 6-20 に示す。受入可能量は一製

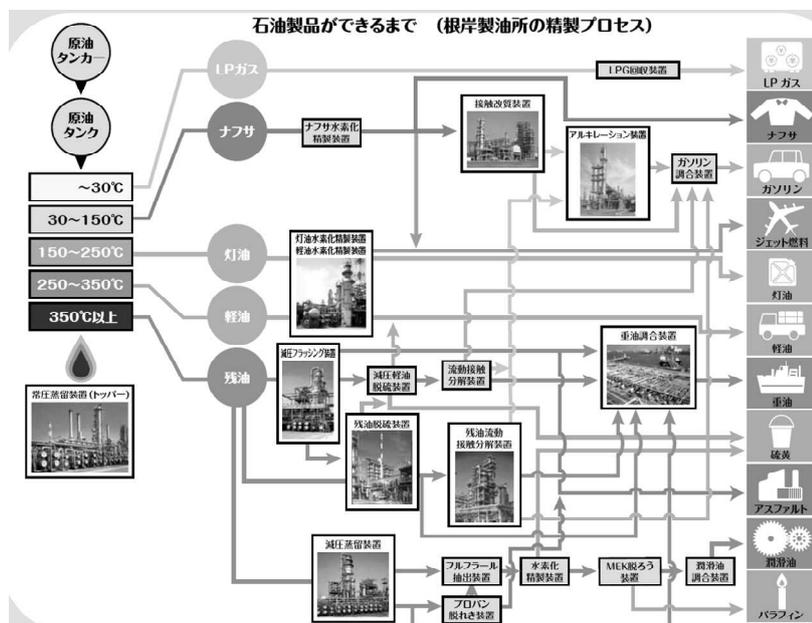


図 6-9 製油所の石油精製フロー（新日本石油 Web ページ 20 から引用）

油所あたり 16.9～20.3 万 t/年以上であり、廃油脂類の総賦存量 (17.5 万 t/年) を踏まえると、

関東圏域では一つの製油所ですべての廃油脂類を次世代 BDF 化できることが明らかとなった。

表 6-20 関東圏域にある製油所の処理規模と廃油脂類の受け入れ可能量

会社	原油処理規模 (万バレル/日)	廃油脂類受け入れ可能量 (万 t/年)
A 社	34	65.9*
B 社	22	28.6 *
C 社	24	-
D 社	19.2	16.9
E 社	18.5	20.3
F 社	21	19.8

*：灯・軽油脱硫装置に供給

3. 前処理に必要な熱量と処理方法の提示

表 2-2-7 に示されるトラップグリースの油分の融解熱を測定した結果を用いて、加温処理に必要な熱量を計算し、その結果を表 6-21 に示す。トラップグリース 1kg を 50℃もしくは 60℃まで加温する際に必要な熱量は、それぞれ 0.11 と 0.13 MJ となった。例えば、前年度の調査より、東京都の二十三区のグリースの平均回収量が約 1100t/年であり、一日当たりの加温処理温度と処理時間をそれぞれ 50℃と 6 時間と仮定すると、必要な熱量は $0.067\text{GJ}\cdot\text{h}^{-1}$ となる。また、都区内の平均な規模 (600t/日) の一廃の焼却施設の発電と余剰熱がそれぞれ $54\text{GJ}\cdot\text{h}^{-1}$ と $13\text{GJ}\cdot\text{h}^{-1}$ であり (参考文献 6 参照)、吉川ら²¹の研究より平均的な産廃の焼却施設の発電が $14\text{GJ}\cdot\text{h}^{-1}$ であることを踏まえると、グリースの加温に必要な熱量は、一廃焼却施設の余剰熱もしくは産廃焼却施設の発電の 0.5%程度である。したがって、この加温処理は焼却施設のエネルギー利用にほとんど影響を与えないと予想される。

表 6-21 グリーストラップを加温するのに必要な熱量とその内訳

加温温度	$Q^S / \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$Q^O / \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$Q_{\text{TG}} / \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
50℃	0.087	0.065	0.110
60℃	0.113	0.084	0.130

Q^S : 泥状グリースに必要な熱量, Q^O : 油状グリースに必要な熱量, Q_{TG} : 回収したグリースに必要な熱量

廃熱の利用方法について調査した結果を図 6-10 と 6-11 に示す。加熱用熱供給方法 A (高温水方式) のトラップグリース加熱装置のフローは下の図のとおりである。

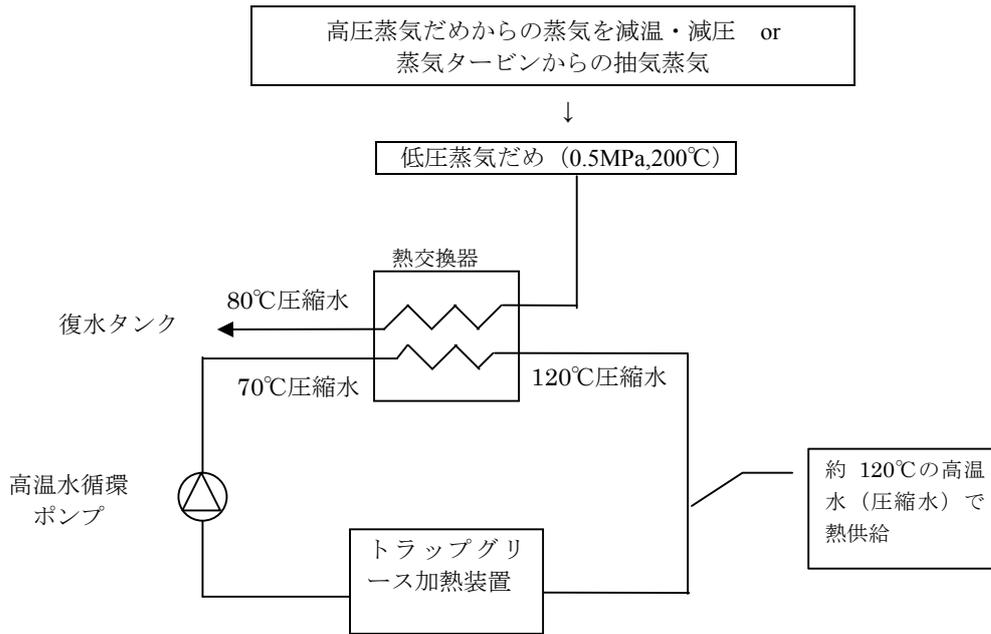


図 6-10 トラップグリース加熱装置フロー (高温水方式)

高温水循環系統と熱交換器が第 1 種圧力容器に該当するものと考えられる。

一方、加熱用熱供給方法 B (温水方式) は下の図のとおりである。

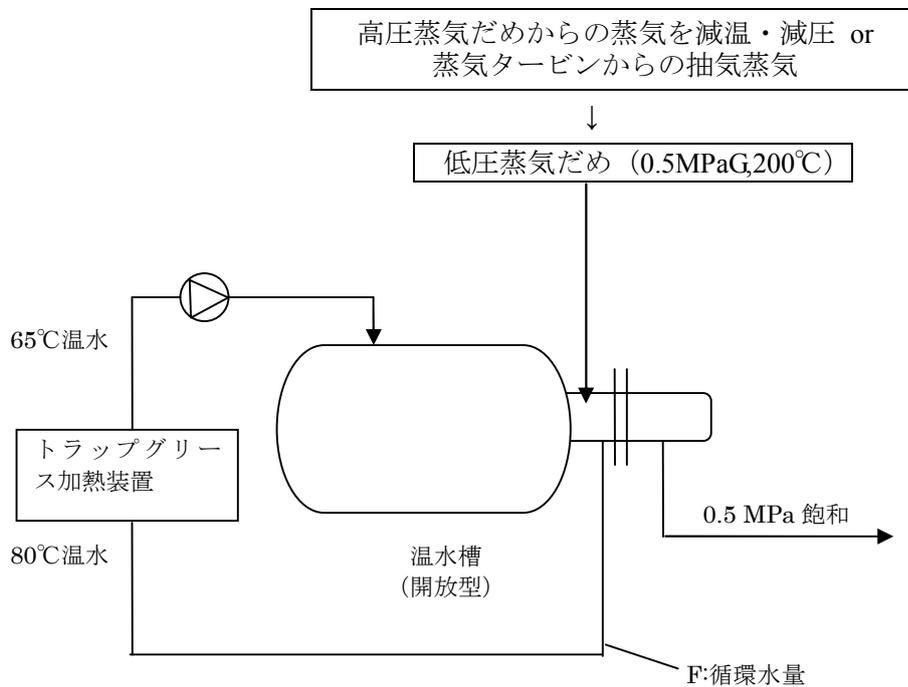


図 6-11 トラップグリース加熱装置フロー (温水方式)

大気圧下の温水 (80°C→65°C) によって熱供給する方式である。ごみ焼却施設内の暖房、

給湯で良く使用する方式である。また、ごみ焼却場併設のプール、スーパー銭湯等でも使う場合がある。温水供給方式のため、本装置は、基本的に第1種圧力容器に該当せず、温水発生器のみ第2種圧力容器に該当する。本調査におけるトラップグリースの加温方法は、現実性の高い加熱用熱供給方法B（温水方式）を採用するのが適当ではないかと考えられる。

最後に、表 6-22~表 6-25 を用いて、加熱用熱供給方法 B（温水方式）によるトラップグリース 1t あたりの必要熱量を計算した結果、必要熱量は、148MJ/日となった。

表 6-22 廃熱ボイラ条件

1	蒸気圧	2	MPa
2	蒸気温度	250	°C
3	エンタルピー	2,903	kJ/kg

表 6-23 低圧蒸気だめ条件(断熱圧縮により過熱蒸気)

4	蒸気圧	0.5	MPa
5	蒸気温度	200	°C
6	エンタルピー	2,855	kJ/kg

表 6-24 熱交換後の蒸気条件(飽和ドレン)

7	蒸気圧	0.5	MPa
8	蒸気温度	152	°C
9	エンタルピー	640	kJ/kg

表 6-25 トラップグリース1t処理あたりの必要蒸気量

10	必要熱量	0.019	GJ/TGt/h
		18,800	kJ/TGt/h
11	必要蒸気量	8.5	kg/TGt/h
12	必要蒸気熱量	24,676	kJ/TGt/h
13	運転時間	6	h
14	必要蒸気熱量	148,056	kJ/TGt/d
		41	kW

TGt:トラップグリース処理量

4. 処理施設のマップ化とアップグレード施設としての可能性評価

熱量計算の結果、トラップグリースの加温の熱源として焼却施設の排熱を十分利用できることから、まず、「ごみ焼却施設台帳」（(財) 廃棄物研究財団、平成 18 年）⁶に示さ

れる一般廃棄物焼却施設の状況を整理し、利用可能な施設を図 6-13 にマップ化した。また同様に、関東圏域の汚泥、廃油、動植物性残さのいずれかの品目を処理可能な産業廃棄物焼却施設のみを抽出し、マップ化も行った。このマップを基に、次の節において説明する収集・運搬・輸送に係るコストや CO₂ 排出量ならびに循環圏の規模の設定を行うことが可能となる。

また、ごみ焼却施設台帳（平成 18 年版）⁶ を用いて、ボイラを有する一般廃棄物処理施設 111 施設を対象として、蒸気の保有熱量から余熱として利用可能な熱量を算出した。排ガスの余熱としてボイラで回収できる蒸気熱量は、ごみの持つ熱量に対して平均 55.9%となっていた。トラップグリースの加温に提供できる熱量として、蒸気熱量のうち 5%程度の熱量であれば、発電設備等に影響なく提供可能と想定すると、ごみ 1t の処理あたり加温として提供できる熱量は 252.6MJ となった。トラップグリース 1t の加温に必要な蒸気熱量は 148MJ であることから、ごみ 1t あれば 1t 以上のグリースが処理可能である。トラップグリースの発生量は都市ごみと比べると二桁少ないことから、焼却施設さえあればトラップグリースの前処理を十分行えると結論づけられる。

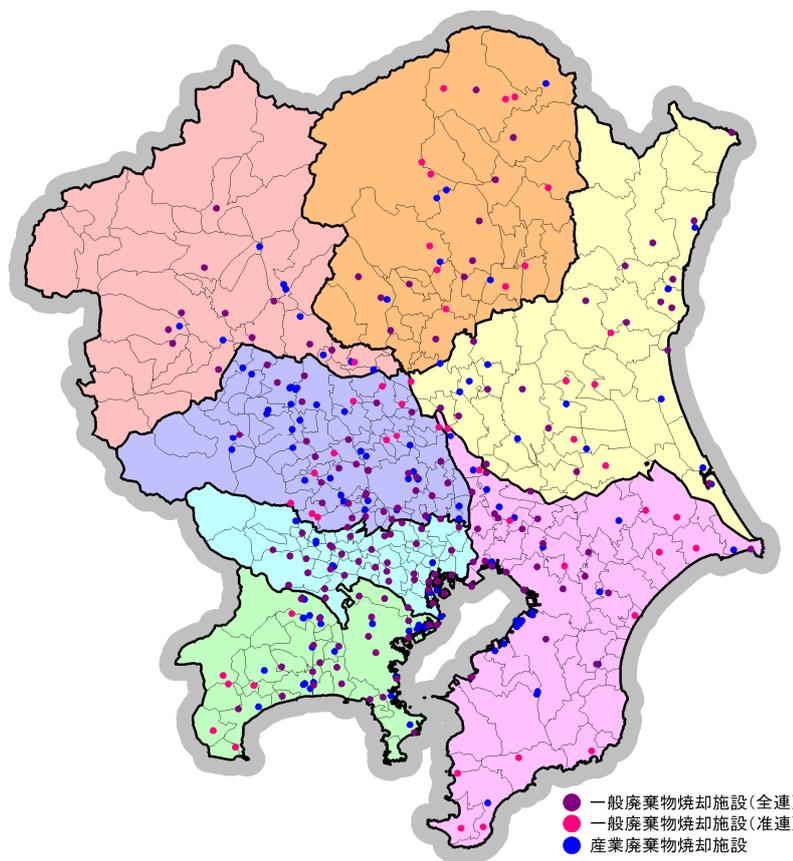


図 6-13 関東圏域における処理施設の分布

1. ~4. の結果を表 6-26 と表 6-27 にまとめ、次節以降のシステム評価に用いた。

表 6-26 廃食用油に係る計算用パラメータ一覧表

項目	パラメータ	備考	
収集対象物排出原単位	0.595 kg/世帯/年	平成21年度報告書	
ステーション(St)構成人数	30 世帯/ステーション	想定	
収集頻度(収集される側)	12 回/年	ヒアリング等	
収集実施日数(収集する側)	240 日/年	平日収集	
収集速度	20 km/時	想定	
一時保管施設までの運搬速度	30 km/時	想定	
製油所までの輸送速度	30 km/時	想定	
ステーション積み込み速度	0.05 分/kg	インターネット調査	
保管施設での積み下ろし時間	0.2 時間/回	想定	
一時保管施設の車両	収集車積載量	750 kg/台	平成21年度報告書
	収集車単価	200 万円/台	平ボディー車、想定
	収集車耐用年数	13 年	車種別の平均使用年数推移(自動車検査登録情報協会)
	収集時燃費	0.467 L/ton/km	温室効果ガス排出量算定・報告マニュアル(環境省、経済産業省)
	運搬時燃費	0.467 L/ton/km	温室効果ガス排出量算定・報告マニュアル(環境省、経済産業省)
	積み込み時燃費	0.008 L/分	環境省
	収集車1台当たり作業員数	2 人/台	アンケート結果
製油所までの車両	車両製造時CO2排出	4,760 kg-CO2/台	(3EIDなどから設定)
	運搬車積載量	2,000 kg/台	想定
	運搬車単価	300 万円/台	インターネット調査
	収集車耐用年数	13 年	車種別の平均使用年数推移(自動車検査登録情報協会)
	運搬時燃費	0.1445 L/ton/km	温室効果ガス排出量算定・報告マニュアル(環境省、経済産業省)
	1台当たり作業員数	1 人/台	平成21年度報告書
	車両製造時CO2排出	7,140 kg-CO2/台	(3EIDなどから設定)
施設での積み込み、積み下ろし時間	0.5 時間/回	想定	
作業員1人1日当たり作業時間	8 時間/日	仮定	
作業員単価	1.73 万/日	特殊運転手、建設物価(東京、H22.4)	
軽油CO2排出係数	2.58 kg-CO2/L	温室効果ガス排出量算定・報告マニュアル(環境省、経済産業省)	
軽油価格	130 円/L	石油情報センター 小売価格 2011～	
ペットボトルの重量	30 g/個(500ml)	PETボトル3R改善事例集 PETボトルリサイクル推進協議会、H22.11 包装を軽量化したもののなら20数%が多い	
ペットボトル焼却費用	1.2 万円/t	トラップグリース残さの処理費用に合わせている。	
ペットボトル焼却時のCO2排出係数	2.29 kg-CO2/kg	化学式の計算による	
ペットボトルのリサイクルによるCO2排出量の削減	2.8 kg-CO2/kg	中谷ら, Journal of Life Cycle Assessment, Japan, Vol.4 No.4 October 2000	
製油所での軽油精製費用	2 円/kg	Koerbitz, ISF2009, Sydney, 2009とヒアリング	
食用油から軽油への変換率	0.88	Koerbitz, ISF2009, Sydney, 2009	
軽油代替のCO2排出係数	2.78 kg-CO2/L	採掘+輸送+精製+燃焼、早稲田大学永田勝也研究室によるLCA評価	
軽油の密度	0.833 kg/L	エネルギー源別標準発熱量表の改訂について、資源エネルギー庁総合政策課	
原油の価額	約55 円/L	石油連盟統計資料 H23	
1tの廃食用油は969Lの原油が削減できる。		Koerbitz, ISF2009, Sydney, 2009	

表 6-27 トラップグリースに係る計算用パラメータ一覧表

項目	パラメータ	備考	
排出量原単位計算	収集対象物排出量(25km)	27,898 t/年	
	事業所数(25km)	20,812 箇所	平成21年度報告書(5人以上事業所+給食施設)の70%
	収集対象物原単位(油類のみ)	1,340 kg/箇所/年	
	収集対象物原単位(残渣分を含む)	2,094 kg/箇所/年	残渣36%として計算
	収集対象物排出量(50km)	58,701 t/年	
	事業所数(50km)	43,176 箇所	平成21年度報告書(5人以上事業所+給食施設)の70%
	収集対象物原単位(油類のみ)	1,360 kg/箇所/年	
	収集対象物原単位(残渣分を含む)	2,125 kg/箇所/年	残渣36%として計算
	収集対象物排出量(75km)	65,377 t/年	
	事業所数(75km)	47,996 箇所	平成21年度報告書(5人以上事業所+給食施設)の70%
収集対象物原単位(油類のみ)	1,362 kg/箇所/年		
収集対象物原単位(残渣分を含む)	2,128 kg/箇所/年	残渣36%として計算	
収集頻度	24 回/年	ヒアリング等	
収集実施日数(収集する側)	240 日/年	平日収集	
収集速度	20 km/時	想定	
一時保管施設までの運搬速度	30 km/時	想定	
製油所までの輸送速度	30 km/時	想定	
積み込み速度	0 分/kg	想定(50kgを10分で)	
事前準備、後片付け時間	10 分/ステーション	想定	
施設での積み下ろし時間	0 時間/ステーション	想定	
ア 設 ま ま の 車 の レ ド 施	収集車積載量(最大1t)	750 kg/回(or台)	ヒアリング
	収集車単価	200 万円/台	(平ボディー車)、想定
	収集車耐用年数	13 年	車種別の平均使用年数推移(自動車検査登録情報協会)
	収集時燃費	0.467 L/ton/km	温室効果ガス排出量算定・報告マニュアル(環境省、経済産業省)
製 油 車 所 ま ま の 車 の レ ド 施	運搬時燃費	0.467 L/ton/km	温室効果ガス排出量算定・報告マニュアル(環境省、経済産業省)
	積み込み時燃費	0 L/分	
	収集車1台当たり作業員数	1 人/台	ヒアリング、手作業、油類のみ収集
	車両製造時CO2排出	4,760 kg-CO2/台	(3EIDなどから設定)
製 油 車 所 ま ま の 車 の レ ド 施	運搬車積載量(最大10t)	10,000 kg/台	仮定
	収集車単価	1,000 万円/台	インターネット調査
	収集車耐用年数	13 年	車種別の平均使用年数推移(自動車検査登録情報協会)
	運搬時燃費	0.06185 L/ton/km	温室効果ガス排出量算定・報告マニュアル(環境省、経済産業省)
製 油 車 所 ま ま の 車 の レ ド 施	収集車1台当たり作業員数	1 人/台	想定
	車両製造時CO2排出	23,800 kg-CO2/台	(3EIDなどから設定)
	施設での積み込み、積み下ろし時間	1 時間/回	想定
	作業員1人1日当たり作業時間	8 時間/日	想定
軽油CO2排出係数	2.58 kg-CO2/L	参考資料	
軽油価格	130 円/L	石油情報センター 小売価格 2011~	
作業員単価	2 万/日	特殊運転手、建設物価(東京、H22.4)	
アップグレード設備金額	2,000 万/4t	メーカーヒアリング	
設備使用年数	15 年	想定	
施設稼働日数	240 日/年	想定	
アップグレード後残さ割合	36 %	調査結果	
グリース入れ袋	袋はポリエチレン製の800x400x0.4mmのモノを二枚重ねて使	業者ヒアリング	
グリース入れ袋単価	10 円/枚	業者ヒアリング	
袋の製造時のCO2排出係数	1.42 kg-CO2/kg	プラスチック処理促進協会,2003	
袋の成形時のCO2排出係数	0.34 kg-CO2/kg	プラスチック処理促進協会,2003	
袋焼却時のCO2排出係数	3.14 kg-CO2/kg	化学式の計算による	
トラップグリースの残さの焼却費用	1.2 万円/t	業者ヒアリング	
トラップグリースを入れる袋の焼却費用	1.2 万円/t	業者ヒアリング	
25km	CO2のプロセス増加分	0.023 kg-CO2	試算
	費用のプロセス増加分	0.07 円/トラップグリースkg	試算
50km	CO2のプロセス増加分	0.051 kg-CO2	試算
	費用のプロセス増加分	0.16 円/トラップグリースkg	試算
75km	CO2のプロセス増加分	0.057 kg-CO2	試算
	費用のプロセス増加分	0.18 円/トラップグリースkg	試算
製油所での軽油精製金額	2 円/kg	Koerbitz,ISF2009.Sydney,2009とヒアリング	
グリースから軽油への変換率	0.563	Koerbitz,ISF2009.Sydney,2009を基に試算	
軽油代替のCO2排出係数	2.78 kg-CO2 /L	採掘+輸送+精製+燃焼、早稲田大学永田勝也研究室によるLCA評価	
軽油の密度	0.833 kg/L	エネルギー源別標準発熱量表の改訂について、資源エネルギー庁総合政策課	
原油の価額	約55 円/L	石油連盟統計資料 H23	
1tのグリースは620Lの原油が削減できる。		Koerbitz,ISF2009.Sydney,2009を基に試算	

5. 収集～製油所における次世代 BDF 製造に係るコストと CO₂ 排出量の推計

5.1 各循環圏に対する最適な回収圏と一時保管もしくはアップグレード施設の設定

製油所から 25km, 50km, 75km を循環圏とし、まず、廃食用油を対象として一時保管先の適切な配置、つまり、最適な回収圏を提示するために、循環圏別の平均世帯密度（表 6-28）を用いて可居住面積（10～1000km²）を変化させ、表 6-26 を入力パラメータとして収集-運搬に係るコストと CO₂ 排出量を計算した。コストに関する結果を図 6-14 に示す。

表 6-28 循環圏別の平均世帯密度と可居住面積

循環圏	平均世帯密度 (世帯/km ²)	可居住面積(km ²)
25km 圏内	5,114	999.3
50km 圏内	3,062	4106.2
75km 圏内	1,877	7510.2

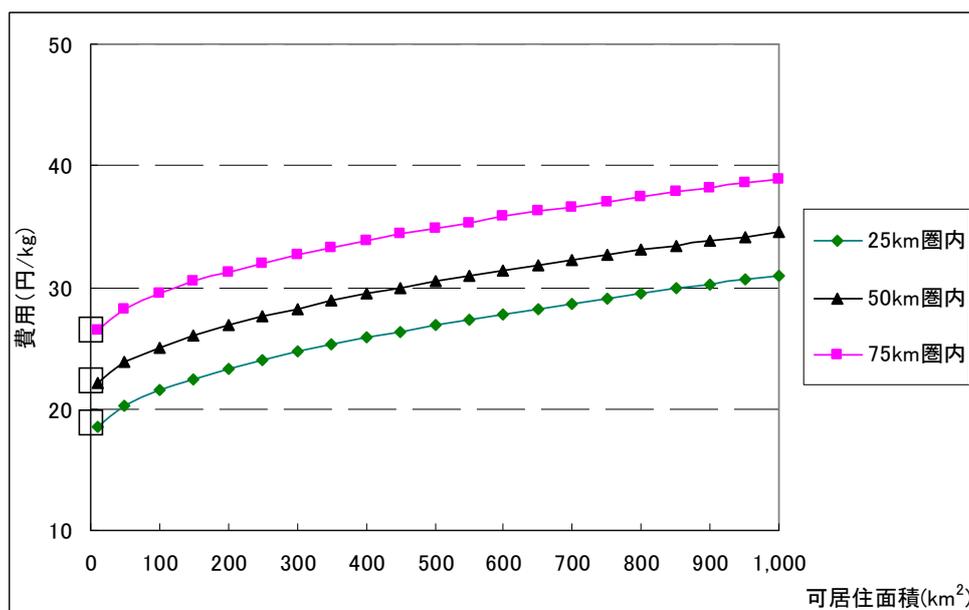


図 6-14 各循環圏別の可居住面積と廃食用油の収集-運搬に係るコスト

図 6-14 のように、平均世帯密度に依存せずに可居住面積が最小になる単位で収集-運搬をすることが、コストが最も安くなることが明らかとなった。したがって、コスト重視のシナリオで検討すると、最適な回収圏は、最小単位である市町村毎を収集単位と考えられる。また、CO₂ 排出量についても同様な計算を行い、その結果を図 6-15 に示す。

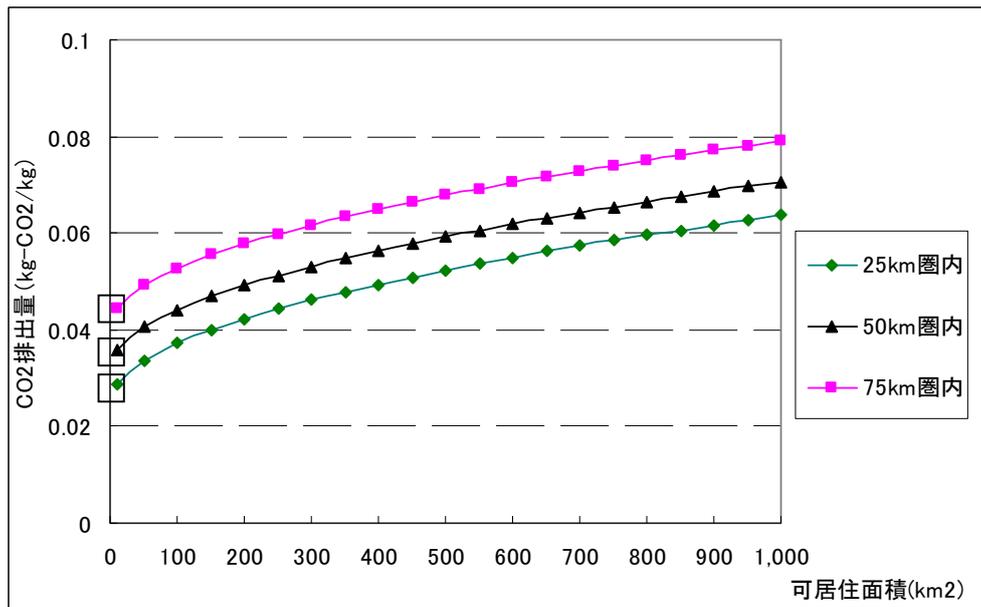


図 6-15 各循環圏別の可居住面積と廃食用油の収集-運搬に係る CO₂ 排出量

コストと同様に、CO₂ 排出量も平均世帯密度に依らず可居住面積が最も小さくなる単位で CO₂ 排出量原単位が最小になった。CO₂ 排出量削減重視のシナリオからも、市町村毎が最適な回収圏と考えられる。この回収圏を基に一時保管施設を各市町村から運搬距離が一番近い施設を設定し、マップ化したものを図 6-16 に示す。

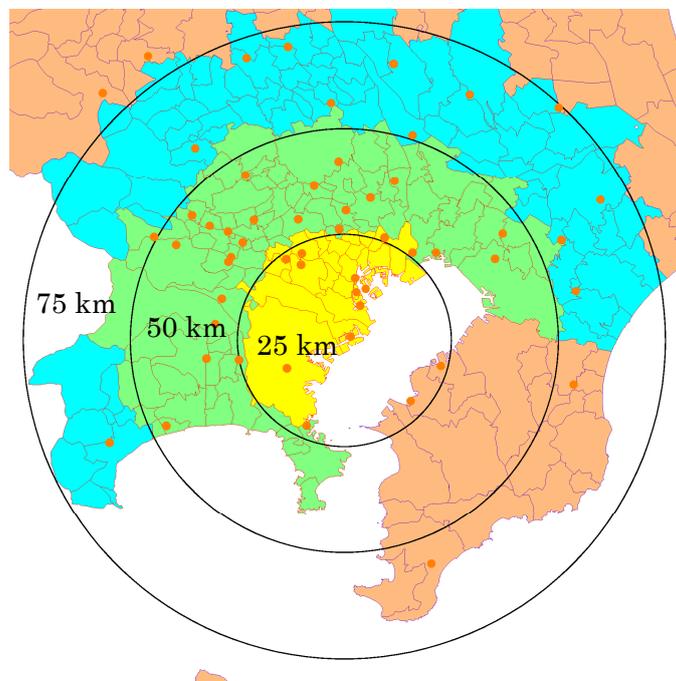


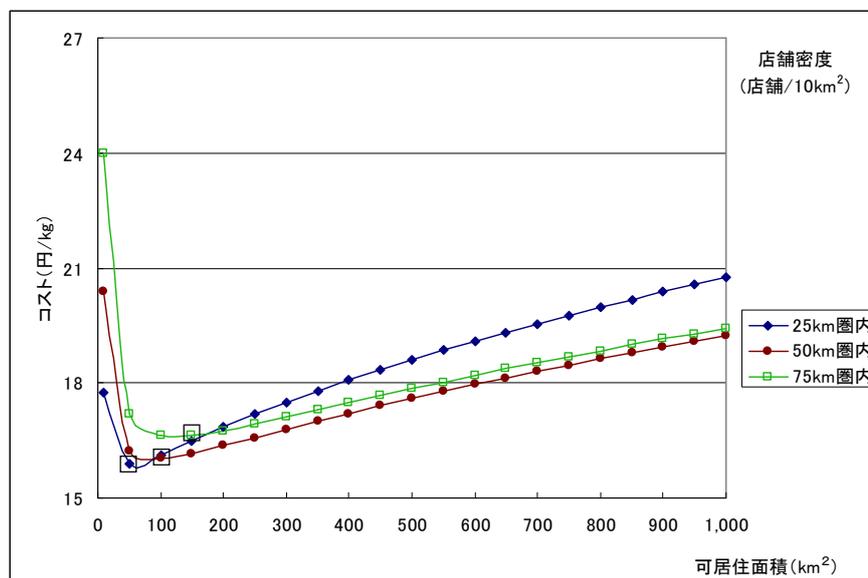
図 6-16 廃食用油の一時保管施設（赤点）の選定結果

トラップグリースの最適な回収圏の設定についても同様な検討を行った。ただし、運搬にはアップグレード処理も含まれている。各循環圏におけるの可居住面積あたりの平均店舗密度を表 6-29 示す。

表 6-29 圏域別の平均店舗密度と可居住面積

循環圏	平均店舗密度 (店舗/10km ²)	可居住面積 (km ²)
25km 圏内	208	999.3
50km 圏内	105	4,106.2
75km 圏内	64	7,510.2

この平均店舗密度を用いて、可居住面積（10～1000km²）を変化させ、表 6-27 を入力パラメータとして収集-運搬に係るコストと CO₂ 排出量を計算した。コストに関する結果を図 6-17 に示す。図 6-17 では、極小値を確認することができた。これは、可居住面積に比例する運搬コストの増加分とアップグレード処理規模のスケール効果のコスト減少分のバランスが取れた点、つまり、最適な回収圏規模を示している。したがって、この極小値を最適な回収圏とし、表 6-30 にまとめた。循環圏が大きくなると店舗密度が低くなるほど、最適な回収圏が大きくなり、その差は 50km²～150km² であり、3 倍の差が生じた。しかし、コストの原単位では、大きな差が生じなかった。



注：散布図の各点を結ぶ線は平滑線であるため、それに近い最小点に対応する可居住面積を最適面積に設定する

図 6-17 トラップグリースの収集・運搬に係る各循環圏の可居住面積と収集・運搬コスト

表 6-30 圏域別のアップグレード施設数の目安

循環圏	可居住面積 (km ²)	回収圏面積 の目安(km ²)	アップグレード 施設数の目安※	実際選択された 施設数
25km 圏内	999.3	50	20	11
50km 圏内	4,106.2	100	41	38
75km 圏内	7,510.2	150	50	49

※各圏域に所有する産業廃棄物処理施設数，一般廃棄物処理施設数によって，アップグレード施設数が変わる場合がある。

以上の計算結果を踏まえて，アップグレード施設の分布図を図 6-18 に示す．同じ場所に 2 施設以上がある場合，その中の 1 施設を採用した．

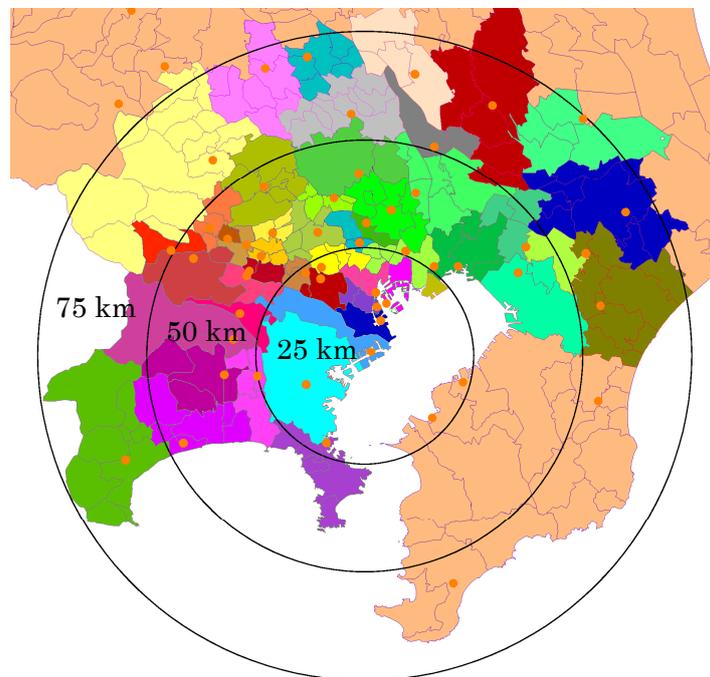


図 6-18 トラップグリースのアップグレード施設（赤点）と最適な回収圏（色別）

一方，各循環圏のトラップグリースの収集-運搬までの CO₂ 排出量を計算した結果を図 6-19 に示す．面積が小さいほど，CO₂ 排出量は少ない結果となった．したがって，最適な回収

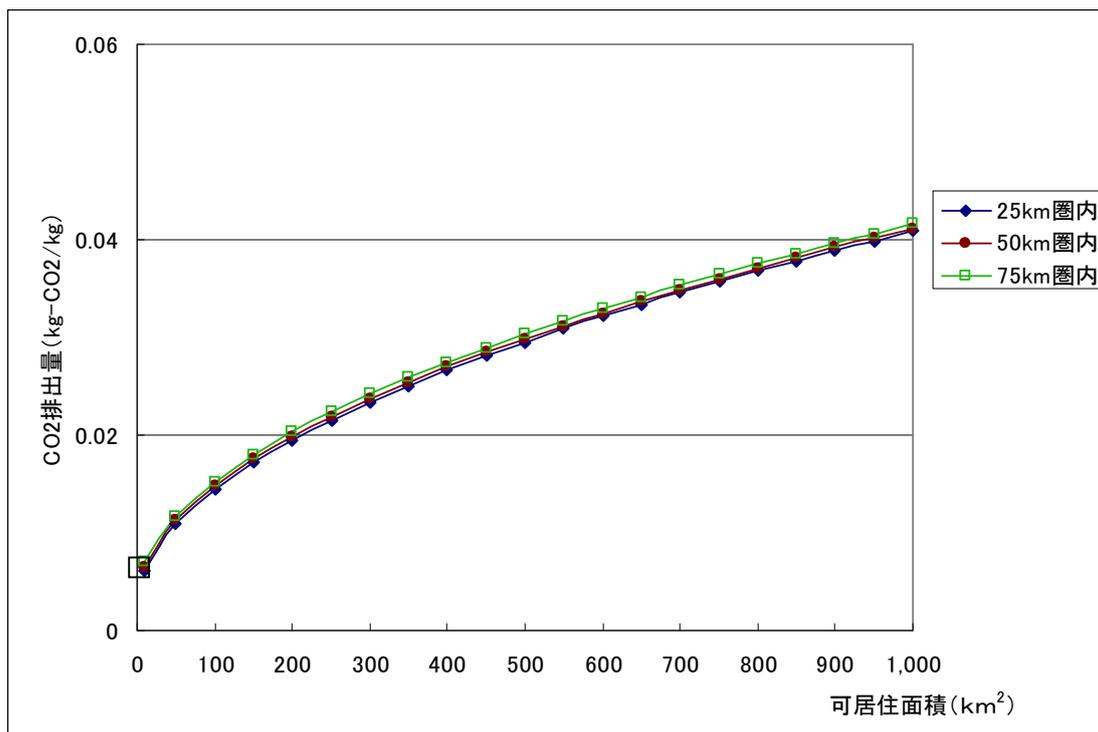


図 6-19 トラップグリースの収集-運搬に係る循環圏別の可居住面積と CO₂ 排出量

圏を各市町村単位で設定し、アップグレードを各市町村から運搬距離が一番近い焼却施設とした。その結果、コスト重視、CO₂ 排出量削減重視においても、利用するアップグレード施設は同じため、回収圏は同一のものとした。

2. 最適な回収圏に対するコストおよび CO₂ 排出量

まず、廃食用油を原料とした場合に、最適な回収圏を設定して、製油所にて次世代 BDF を製造した場合の 1 年間の総コストおよび処理総重量をそれぞれ表 6-31 と 6-32 に、廃食用油をベースとしたコスト原単位および次世代 BDF をベースとしたコスト原単位をそれぞれ図 6-20 と 6-210 に示す。

表 6-31 廃食用油を原料とした場合の総コスト

範囲	一時保管施設 まで (円/年)	ペットボトルの 焼却 (円/年)	製油所までの 輸送 (円/年)	製油所での 共処理 (円/年)	総コスト (円/年)
25km圏内	67,637,242	2,189,268	14,169,221	6,081,301	90,077,032
50km圏内	184,014,305	5,385,624	51,796,933	14,960,069	256,156,932
75km圏内	228,985,085	6,039,288	64,492,498	16,775,803	316,292,673

表 6-32 廃食用油を原料とした場合の処理総重量

範囲	収集する廃食用油の重量(kg)	共処理で得られる軽油の重量(kg)
25km圏内	3,040,650	2,675,772
50km圏内	7,480,035	6,582,431
75km圏内	8,387,901	7,381,353

※：【精製する軽油の重量=収集する食用油の重量×0.88（軽油転換率）²²】

廃食用油は1年間に3千t～8千4百tを回収でき、それを原料に2千7百t～7千4百tの軽油が製造できると推定された。また、製造に係るコストは、9千万円～3億2千万円となり、その72-75%は廃食用油の収集・運搬コストであった。50km圏と75km圏では、総コストに大きな差が生じなかった。

今回の計算では、次世代BDFを含む軽油1kgを製造するのに、34円～43円であり、循環圏が小さいほどコストは低くなった。軽油の小売価格が130円/L前後²³であることから、軽油取引税を差し引いても、製造コストは十分低いと考えられる。また、製油所までのコストは31円～40円であり、原油のCIF価格が55円～60円/L²⁴であることから、廃食用油は原油よりも安い原料と考えられる。

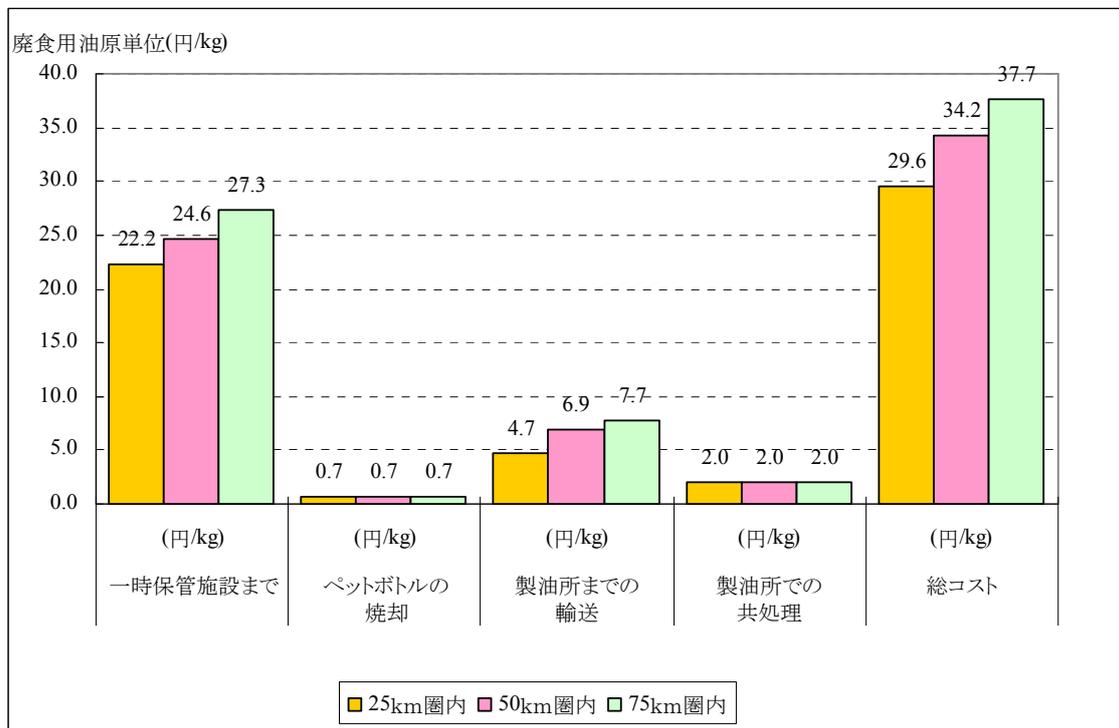


図 6-20 廃食用油をベースとしたコスト原単位

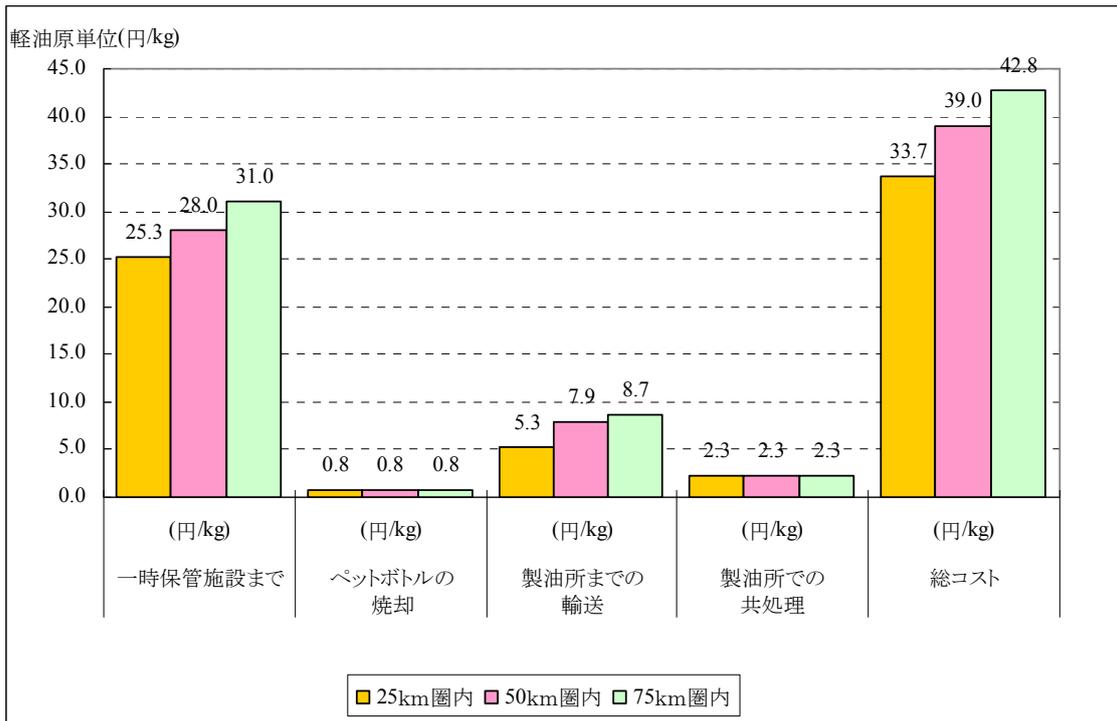


図 6-21 廃食用油から得られた軽油（次世代 BDF）のコスト原単位

次に、廃食用油を回収して製油所にて次世代 BDF を製造した場合の 1 年間の総 CO₂ 排出量を表 6-33 に、廃食用油をベースとした CO₂ 排出量原単位および次世代 BDF を含む軽油の CO₂ 排出量原単位をそれぞれ図 6-22 と 6-23 に示す。

表 6-33 廃食用油を原料とした場合の総 CO₂ 排出量

範囲	一時保管施設 まで(kg-CO ₂ / 年)	ペットボトルの 焼却 (kg-CO ₂ /年)	製油所まで (kg-CO ₂ /年)	製油所での共 処理 (kg-CO ₂ /年)	総排出量 (kg-CO ₂ /年)
25km圏内	116,068	417,785	24,910	0	558,763
50km圏内	314,889	1,027,757	100,119	0	1,442,765
75km圏内	396,718	1,152,497	126,937	0	1,676,152

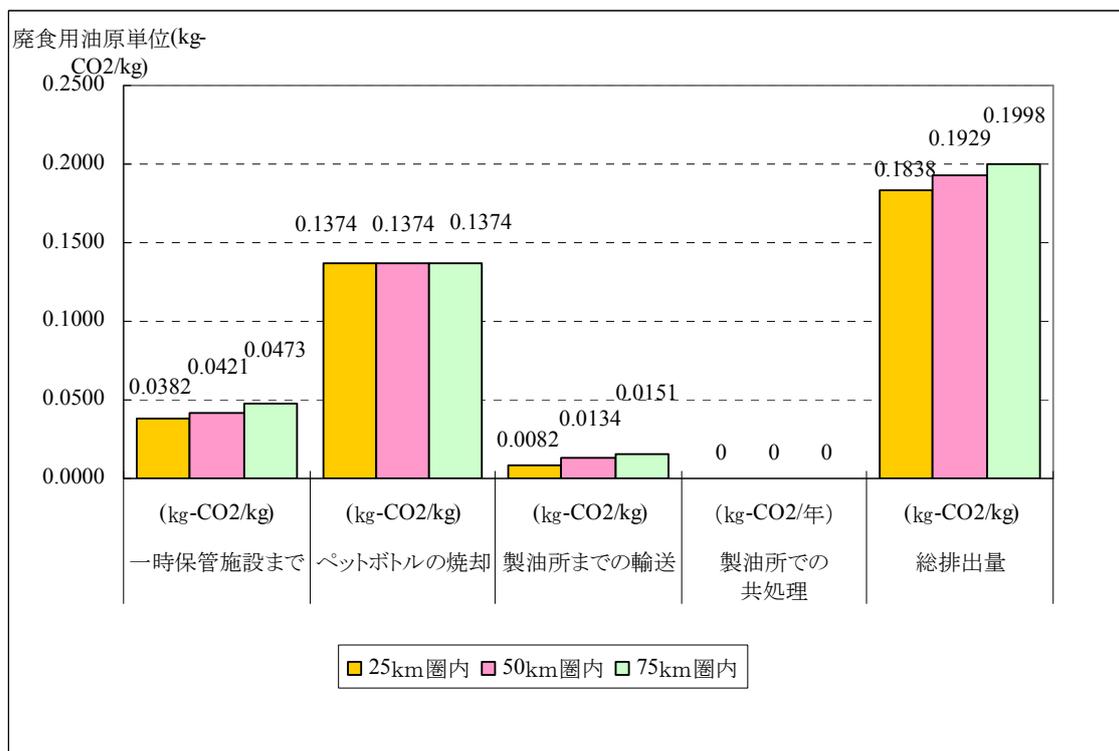


図 6-22 廃食用油をベースとした CO₂ 排出量原単位

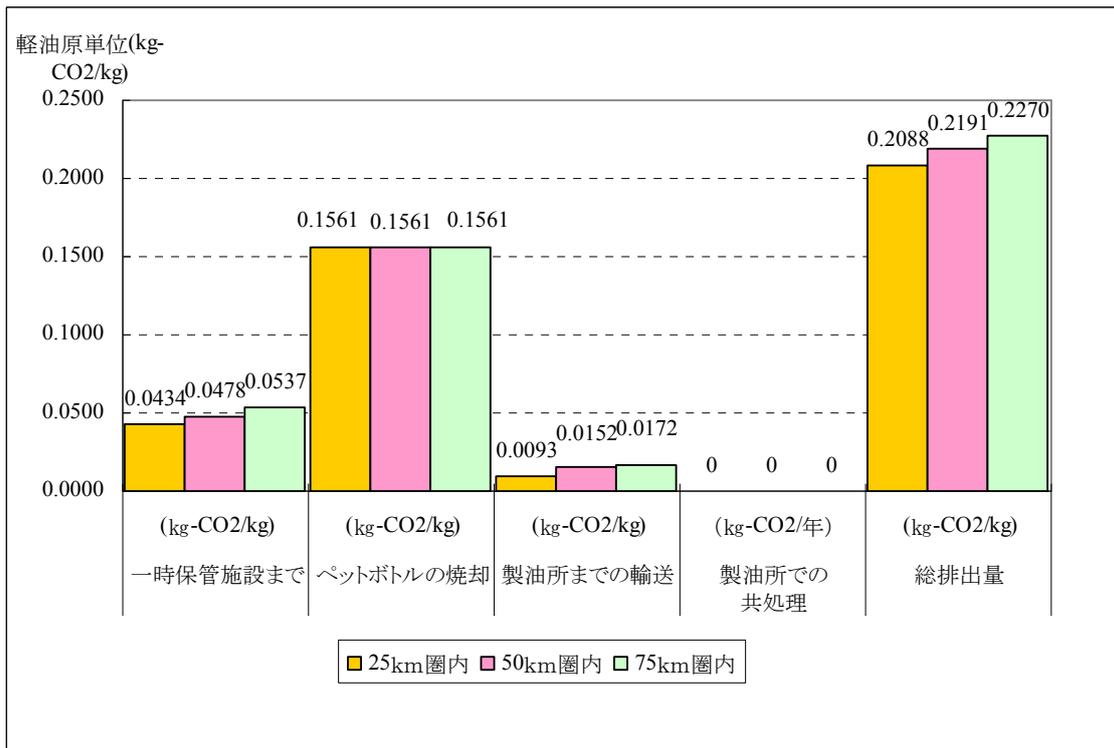


図 6-23 廃食用油から得られた軽油（次世代 BDF）の CO₂ 排出量原単位

廃食用油の収集～次世代 BDF の製造に係る 1 年間の CO₂ 排出量は 560～1680t であった。これを次世代 BDF を含む軽油の 1kg の原単位へ換算すると、0.21～0.23kg-CO₂ であった。主な CO₂ 排出源は廃食用油に係るペットボトルの焼却であった。また、循環圏の大きさによってあまり変化しない結果となった。軽油の CO₂ 排出量原単位が 2.58 kg-CO₂/L であることから、これに比べると一桁以上低い値であった。

トラップグリースを原料とした場合に、最適な回収圏を設定して、焼却施設の廃熱を用いて油分である燃料原料成分を回収し、製油所にて次世代 BDF を製造した場合の 1 年間の総コストおよび処理総重量をそれぞれ表 6-34 と 6-35 に、トラップグリースをベースとしたコスト原単位および次世代 BDF をベースとしたコスト原単位をそれぞれ図 6-24 と 6-25 に示す。

表 6-34 トラップグリースを原料とした場合の総コスト

範囲	アップグレード施設まで (円/年)	袋の購入、焼却費 (円/年)	製油所までの 輸送 (円/年)	製油所での 共処理 (円/年)	総コスト (円/年)
25km圏内	891,233,291	49,594,730	22,802,697	57,735,219	1,021,365,937
50km圏内	1,892,957,140	104,410,200	64,097,687	126,833,818	2,188,298,845
75km圏内	2,132,798,947	116,230,690	78,655,383	142,499,432	2,470,184,452

表 6-35 トラップグリースを原料とした場合の総処理重量

範囲	収集するグリースの 重量(kg)	純グリースの重量 (kg)	共処理で得られた 軽油の重量(kg)
25km圏内	43,580,328	27,891,410	24,535,725
50km圏内	91,749,000	58,719,360	51,654,687
75km圏内	102,135,488	65,366,712	57,502,280

純グリースの重量：トラップグリース中の油分の重量

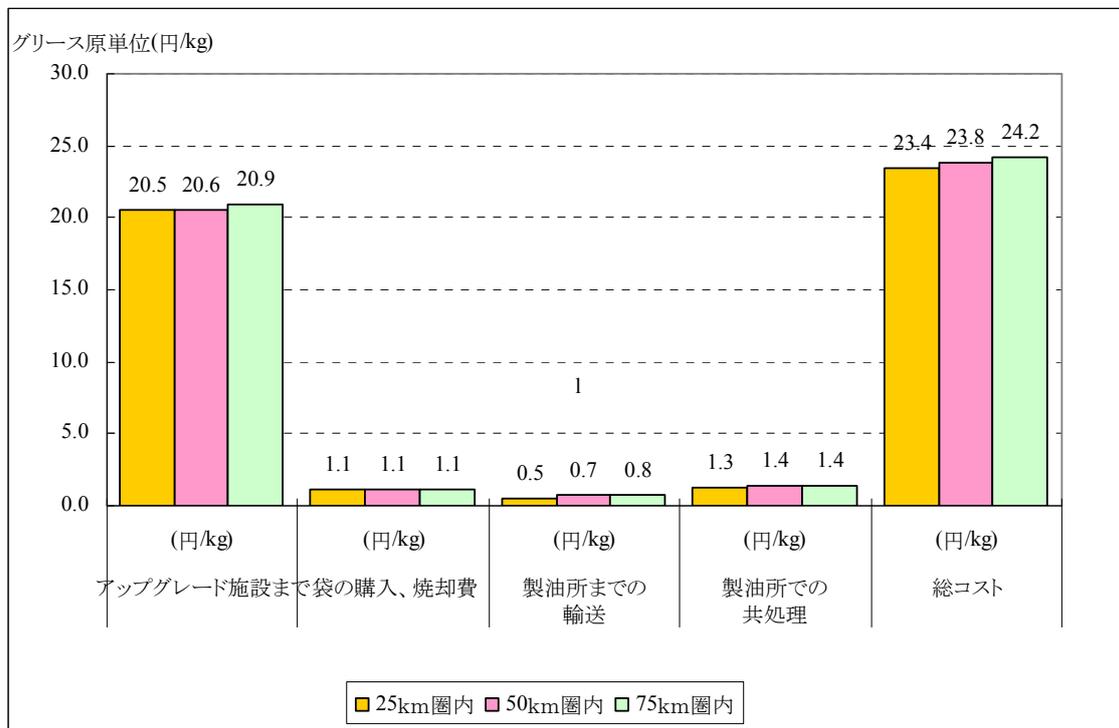


図 6-24 トラップグリースをベースとしたコスト原単位

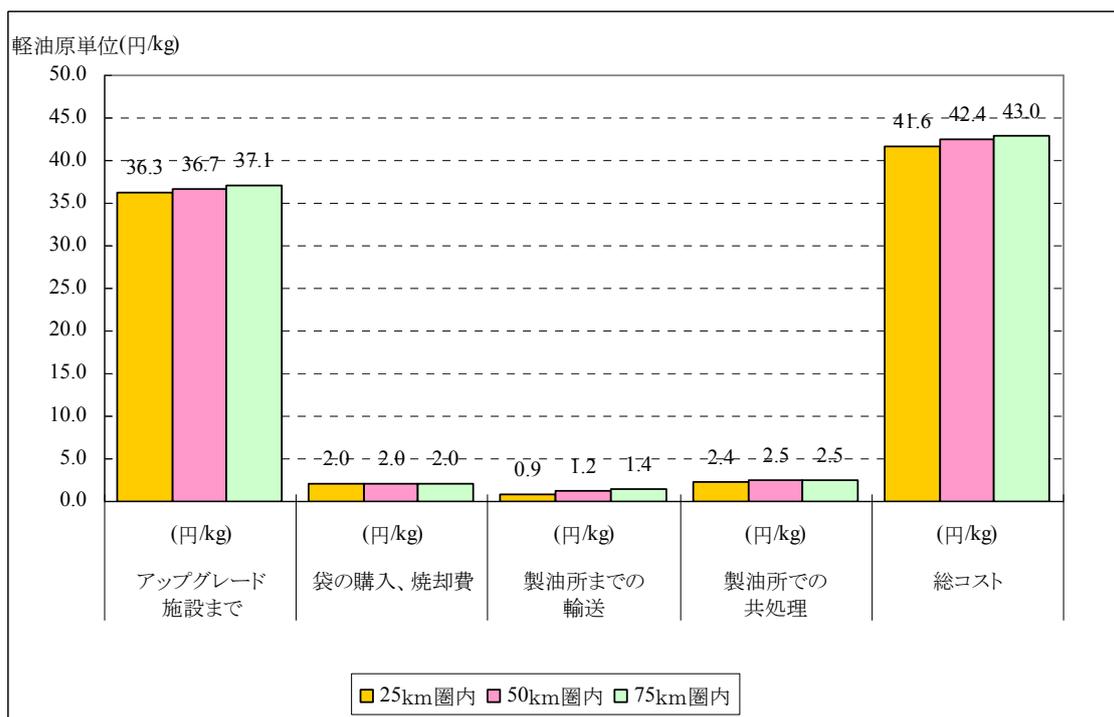


図 6-25 トラップグリースから得られた軽油（次世代 BDF）のコスト原単位

トラップグリースは1年間に4万4千～10万2千tが回収され、次世代 BDF（軽油）として2万4千～5万7千tが製造されると推定された。廃食用油と比較すると一桁多い結果となった。しかし、廃食用油に比べると変換率（次世代 BDF の量/原料の量）が低い結果となった。これは、トラップグリースには水と食品くずが約4割程度含まれ、残りの約6割の油分のみしか燃料化できないためである。また、製造に係るコストは、10億～25億円となり、その86～87%はトラップグリースの収集・運搬・アップグレードのコストであった。どの循環圏でもコストに大きな変化はないが、循環圏の規模が小さいほどコストは安くなった。

次世代 BDF を含む軽油 1kg を製造するのに、42 円～43 円であり、廃食用油と比べると 25km 圏では高くなるが、75km 圏では廃食用油と同等のコストであった。廃食用油よりも割高になってしまう原因として、上述のようにグリース中に不純物が多いためである。

軽油の小売価格が 130 円/L 程度²³であることから、軽油取引税を差し引いても、製造コストは十分低いと考えられる。また、製油所までのコストは 39 円～40 円であり、原油の CIF 価格が 55 円～60 円/L²⁴であることから、廃食用油と同様にトラップグリースも原油よりも安い原料と考えられる。

同様にトラップグリースの燃料化に係る CO₂ 排出量についても計算し、その結果を表 6-36 に示すとともに、図 6-26 と 6-27 に示す。

表 6-36 総排出量の試算結果

範囲	アップグレード 施設まで (kg-CO ₂ /年)	袋の製造・成形・焼却 (kg-CO ₂ /年)	製油所までの 輸送 (kg-CO ₂ /年)	製油所での 共処理 (kg-CO ₂ /年)	総排出量 (kg-CO ₂ /年)
25km圏内	607,828	2,455,880	104,563	641,502	3,809,773
50km圏内	1,240,664	5,169,990	328,832	2,994,687	9,734,173
75km圏内	1,439,780	5,755,540	414,743	3,725,903	11,335,966

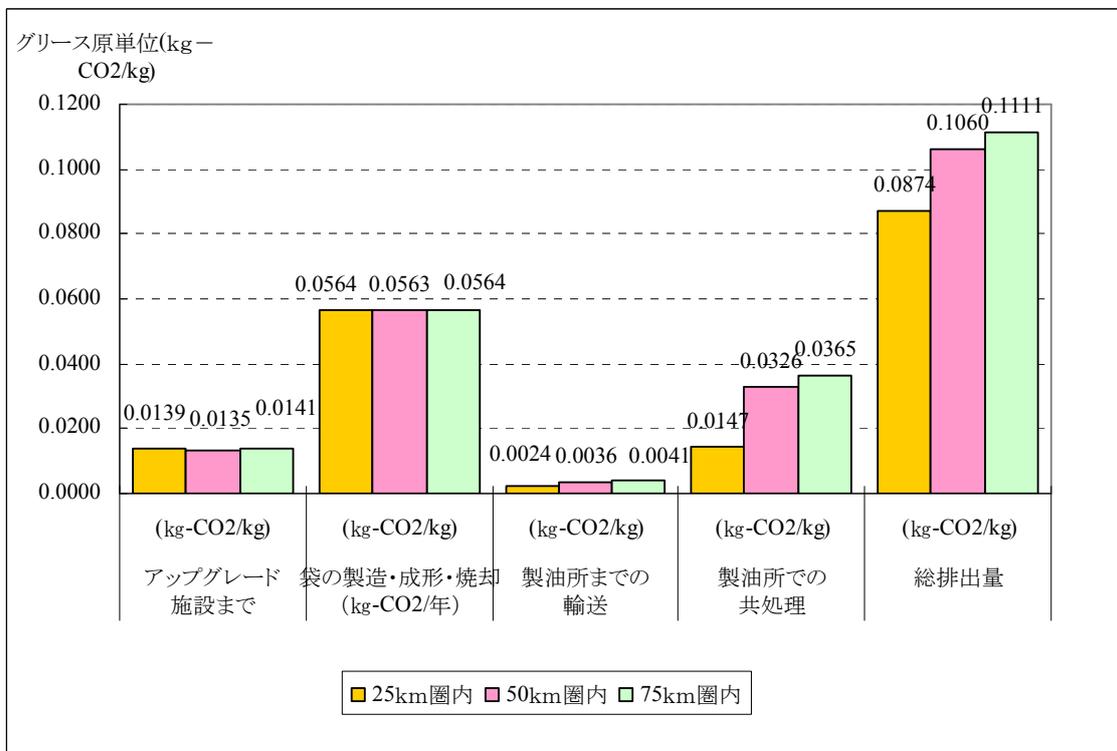


図 6-26 トラップグリースをベースとした CO₂ 排出量原単位

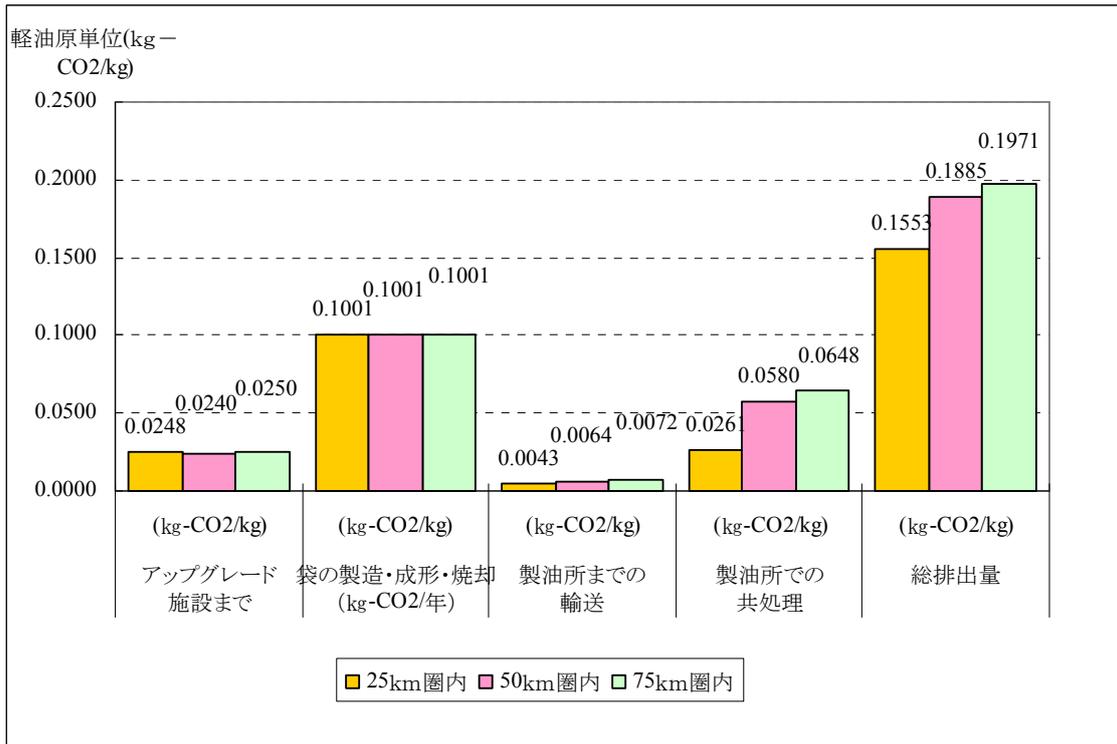


図 6-27 トラップグリースから得られた軽油（次世代 BDF）の CO₂ 排出量原単位

トラップグリースの収集～次世代 BDF の製造に係る 1 年間の CO₂ 排出量は 3.8 千 t ～11.3 千 t であった。これを次世代 BDF を含む軽油 1kg の原単位へ換算すると、0.16 ～0.20kg-CO₂ であった。主な CO₂ 排出源はグリースの回収に係るビニール袋の焼却であった。また、CO₂ の発生割合として製油所における精製でも比較的排出量が高いことがわかった。廃食用油と比べると、トラップグリースの方が CO₂ 排出量が少ない結果となり、これは原料回収容器の焼却処分に係る CO₂ 排出量において、ビニールの排出量がかなり低いためである。最後に、軽油の CO₂ 排出量原単位が 2.58kg-CO₂/L であることから、これに比べると廃食用油の結果と同様に一桁以上低い値であった。

3. 削減したCO₂の市場価値と経済性等の評価

廃食用油およびトラップグリースを資源化することによって、CO₂排出量の削減ができることから、各循環圏におけるCO₂削減量を推計した。その結果を表6-37～42に示す、

表 6-37 25km 圏内における廃食用油の資源化によるCO₂削減量

項目	対象量	項目	排出係数 (kg-CO ₂ /kg) (kg-CO ₂ /L)	温暖化係数	CO ₂ 排出量 (kg-CO ₂)
ペットボトルの焼却による増加 (kg)	182,439	CO ₂	2.80	1	510,829
軽油代替による削減 (L)	-3,212,211	CO ₂	2.78	1	-8,929,947
製油所での共処理によるプロセス増加	混合量が少ないため、0とする。				0
合計					-8,419,118

軽油の密度を0.833kg/L²⁶として計算

表 6-38 50km 圏内における廃食用油の資源化によるCO₂削減量

項目	対象量	項目	排出係数 (kg-CO ₂ /kg) (kg-CO ₂ /L)	温暖化係数	CO ₂ 排出量 (kg-CO ₂)
ペットボトルの焼却による増加 (kg)	448,802	CO ₂	2.80	1	1,256,646
軽油代替による削減 (L)	-7,902,078	CO ₂	2.78	1	-21,967,777
製油所での共処理によるプロセス増加	混合量が少ないため、0とする。				0
合計					-20,711,131

軽油の密度を0.833kg/L²⁶として計算。

表 6-39 75km 圏内における廃食用油の資源化によるCO₂削減量

項目	対象量	項目	排出係数 (kg-CO ₂ /kg) (kg-CO ₂ /L)	温暖化係数	CO ₂ 排出量 (kg-CO ₂)
ペットボトルの焼却による増加 (kg)	503,274	CO ₂	2.80	1	1,409,167
軽油代替による削減 (L)	-8,861,168	CO ₂	2.78	1	-24,634,047
製油所での共処理によるプロセス増加	混合量が少ないため、0とする。				0
合計					-23,224,880

軽油の密度を0.833kg/L²⁶として計算。

表 6-40 25km 圏内におけるトラップグリースの資源化による CO₂ 削減量

項目	対象量	項目	排出係数 (kg-CO ₂ /kg) (kg-CO ₂ /L)	温暖化係数	CO ₂ 排出量 (kg-CO ₂)
袋の製造、成形による増加(kg)	501,200	CO ₂	1.76	1	882,112
袋の焼却による増加(kg)	501,200	CO ₂	3.14	1	1,573,768
軽油代替による削減(L)	-29,454,652	CO ₂	2.78	1	-81,883,932
製油所での共処理によるプロセス増加	27,891,410		0.023	1	641,502
合計					-78,786,550

軽油の密度を 0.833kg/L²⁶ として計算.

表 6-41 50km 圏内におけるトラップグリースの資源化による CO₂ 削減量計算結果

項目	対象量	項目	排出係数 (kg-CO ₂ /kg) (kg-CO ₂ /L)	温暖化係数	CO ₂ 排出量 (kg-CO ₂)
袋の製造、成形による増加(kg)	1,055,100	CO ₂	1.76	1	1,856,976
袋の焼却による増加(kg)	1,055,100	CO ₂	3.14	1	3,313,014
軽油代替による削減(L)	-62,010,429	CO ₂	2.78	1	-172,388,991
製油所での共処理によるプロセス増加	58,719,360		0.023	1	1,350,545
合計					-165,868,456

軽油の密度を 0.833kg/L²⁶ として計算.

表 6-42 25km 圏内におけるトラップグリースの資源化による CO₂ 削減量計算結果

項目	対象量	項目	排出係数 (kg-CO ₂ /kg) (kg-CO ₂ /L)	温暖化係数	CO ₂ 排出量 (kg-CO ₂)
袋の製造、成形による増加(kg)	1,174,600	CO ₂	1.76	1	2,067,296
袋の焼却による増加(kg)	1,174,600	CO ₂	3.14	1	3,688,244
軽油代替による削減(L)	-69,030,348	CO ₂	2.78	1	-191,904,368
製油所での共処理によるプロセス増加	65,366,712		0.023	1	1,503,434
合計					-184,645,394

軽油の密度を 0.833kg/L²⁶ として計算.

廃食用油およびトラップグリースを次世代 BDF 化して軽油を代替することにより、廃食

用油の場合には0.8万～2.3万tのCO₂排出量が削減でき、トラップグリースの場合には7.8万～18.5万t削減できると推定された。また、原単位で評価すると、両原料から製造の際に排出されるCO₂排出量は軽油のCO₂排出原単位の5.5～8.2%であり、次世代BDFを製造することにより大きなCO₂排出量削減効果が得られるものと推察される。さらに、得られた結果からCO₂排出権取引を想定した場合の市場価値を評価し、その結果を表6-43および6-44に示す。排出権取引を利用することで廃食用油を原料として次世代BDF化した場合には、1kgあたり6.3円の価値が得られ、一方、トラップグリースの場合には、6.4円の価値が得られることが推定された。両原料ともに、排出権取引をうまく利用することで1kgの次世代BDFの製造によって6円程度の価値が生じることが示唆された。この市場価値を使うことによって、次世代BDFの製造コストが10%以上削減できる可能性が期待できる。

表 6-43 廃食用油の資源化によるCO₂削減に対する市場価値（経済性効果）

項目	①CO ₂ 削減量 (kg-CO ₂)	②CO ₂ 削減の 市場価値 (円/kg-CO ₂)	③CO ₂ の削減に よる経済性(円) ③=①×②	④共処理で得ら れた軽油量 (kg)	⑤経済性効果 (円/kg) ⑤=③÷④
25km	-8,419,118	2	-16,838,236	2,675,772	-6.3
50km	-20,711,131		-41,422,262	6,582,431	-6.3
75km	-23,224,880		-46,449,760	7,381,353	-6.3

表 6-44 トラップグリースの資源化によるCO₂削減に対する市場価値（経済的効果）

項目	①CO ₂ 削減量 (kg)	②CO ₂ 削減の 市場価値 単価(円/kg)	③CO ₂ の削減に よる経済性(円) ③=①×②	④共処理で得ら れた軽油量 (kg)	⑤経済性効果 (円/kg) ⑤=③÷④
25km	-78,786,550	2	-157,573,100	24,535,725	-6.4
50km	-165,868,456		-331,736,912	51,654,687	-6.4
75km	-184,645,394		-369,290,788	57,502,280	-6.4

一連のコスト計算、つまり、本研究成果を実行した場合のコストが算出できたことから、次に、実行しなかった場合の社会全体で支払うコスト（社会コスト）を算出した。ただし、廃食用油通常処理の場合、1t 当たりの収集-運搬-焼却の処理費は 3.5 万円²⁷とした。その結果を表 6-45 に示す。次世代 BDF を 1/kg 製造するには 33 円～42 円かかるが、軽油代替することにより、廃食用油の処理コストの約 40 円/kg および原油消費コスト約 61 円/kg の社会コストを削減することが可能であり、加えて CO₂ 排出権取引を行うことによりに 6 円/kg の削減が可能となる。結果として、社会全体で 25km 圏では 2 億円、75km 圏では 4.7 億円の削減が見込まれる。また、経済性であるが、どの循環圏においても次世代 BDF の製造コスト（34 円～43 円）は軽油の販売価格(130 円程度)から経由取引税（32.1 円）を差し引いた価格の半分以下であり、経済的に十分成立するものと予想される。

表 6-45 廃食用油の次世代 BDF 化と従来処理のコスト比較

範囲	軽油までのコスト	CO ₂ 削減の市場価値	処理費用の削減	原油代替の削減	社会コストの削減 (軽油1kg)	社会コストの削減 (全体)
	(円/kg-軽油)	(円/kg-軽油)	(円/kg-軽油)	(円/kg-軽油)	(円/kg-軽油)	(億円)
25km圏内	33.7	-6.3	-39.8	-60.6	-73.0	-2.0
50km圏内	39.0	-6.3	-39.8	-60.6	-67.7	-4.5
75km圏内	42.8	-6.3	-39.8	-60.6	-63.9	-4.7

軽油とは次世代 BDF

トラップグリースについても同様に、本研究成果を実行した場合のコストと実行しなかった場合の社会コストを比較した。ただし、トラップグリースの場合、次世代 BDF を 1t 製造する必要なグリースに対する処理料金を約 2.1 万円/t とした。比較の結果を表 6-46 に示す。次世代 BDF を 1/kg 製造するには 42 円～43 円かかるが、軽油代替することにより、廃食用油の処理コストの約 21 円/kg および原油消費コスト約 61 円/kg、さらに排出権取引で約 6 円/kg の社会コストを削減することが可能である。結果として、社会全体で 25km 圏では 11 億円、75km 圏では 26 億円の削減が見込まれる。トラップグリースの方が社会コストの削減量が大きいのが、これは賦存量が多いためである。原単位で比較すると廃食用油の方が優れた削減効果を期待できる。経済性に関しては、どの循環圏においても次世代 BDF の製造コストは 42～43 円であり、トラップグリースのような不純物を多く含む廃油脂類でも、軽油の販売価格(130 円程度)から経由取引税（32.1 円）を差し引いた価格の半分以下であり、燃料化として経済的に十分成立するものと予想される。

表 6-46 トラップグリースの次世代 BDF 化と従来処理のコスト比較

範囲	軽油までのコスト	CO ₂ 削減の市場価値	処理費用の削減	原油代替の削減	社会コストの削減 (軽油1kg)	社会コストの削減 (全体)
	(円/kg-軽油)	(円/kg-軽油)	(円/kg-軽油)	(円/kg-軽油)	(円/kg-軽油)	(億円)
25km圏内	41.6	-6.4	-21.3	-60.6	-46.7	-11
50km圏内	42.4	-6.4	-21.3	-60.6	-45.9	-24
75km圏内	43.0	-6.4	-21.3	-60.6	-45.3	-26

軽油とは次世代 BDF

最後に、石油元売会社に本結果を示して実証の可能性についてアンケート調査（資料 I）を行った結果について、技術的な課題を箇条書きで下記に示す。

- ・ 副生する水（有機酸含有の酸性水）がプラント部材に与える腐食
- ・ 脱硫触媒に対して触媒毒となる金属や腐食成分の影響
- ・ 廃油脂類の品質の安定性

上記のような課題が未解決な大きな障害として認識できた。コスト以外に技術的に検討すべき必要性が強く感じられた。しかし、本取り組みについて検討してみたいという回答もあり、技術的に未解決な課題はあるものの将来的に検討する価値があるという意見をいただいたことは今後の実証に関して実現可能性はあるものと考えられる。

D. 結論

1. 次世代 BDF の原料となる廃油脂類として、家庭系および事業系の廃食用油、トラップグリース、下水道処理施設油分と想定し、まず、ヒアリングにより、それぞれの排出状況・回収・処理方法を調査した。調査結果と人口や店舗数などの統計データを基に関東圏域の市町村別に賦存量と回収可能量を推定した。また、リサイクル実態より、燃料としては、家庭系廃食用油とトラップグリースが利用できる原料と考えられる。さらに、トラップグリースの油分の割合を考慮して、関東圏域における廃油脂類の燃料成分の賦存量と回収可能量は、それぞれ 17.5 万 t/年と 14.0 万 t/年と推定された。また一方、回収・収集に係るコストや CO₂ 発生量を算出することを目的に、原料ごとに収集における回収頻度や回収車両の最大積載量等の情報を整理した。
2. 関東圏域の製油所を調査し、廃油脂類を供給するプロセスを製油所内の軽油製造の水素化脱硫部分とし、そこに廃油脂類を 10% 共処理すると仮定して、廃油脂類の受入可能量を各製油所について試算した。受入可能量は一製油所あたり 16.9~20.3 万 t/年以上であり、関東圏域では、一つの製油所ですべての廃油脂類を次世代 BDF 化できることが明らかとなった。
3. 前処理としてトラップグリース（泥状のグリースと油状のグリースが 1:1 混合と仮定）1kg を 50°C で加温する際の必要な熱量は、0.11MJ であった。加温の熱源として焼却施設の廃熱を利用する方法として、温水方式の熱供給方法が望ましいと考えられ、この方式でグリースを一日に 6 時間の加温で 1t 処理するのに必要な熱量は 148MJ/日と推定された。
4. 廃熱を利用できる焼却施設を調査してマップ化するとともに、調査結果をもとに一廃の焼却施設の蒸気熱量の 5% を利用すると仮定すると、都市ごみ 1t で 1t 以上のグリースが処理できることが推定された。グリースの発生量は都市ごみに比べて二桁少ないことから、廃熱をごく一部利用することでグリースを十分に処理できると予想される。
5. 京浜地区の製油所を中心として 25km, 50km, 75km を循環圏と設定し、各循環圏において、家庭系廃食用油とトラップグリースを原料とした場合の収集-運搬（アップグレードも含む）のコストと CO₂ 排出量を計算し、各循環圏における最適な回収圏の提示を行うとともに、一時保管施設とアップグレード施設を抽出した。

6. 最適な回収圏を設定した各循環圏における原料の収集～製油所における共処理に係るコストと CO₂ 排出量を算出した。その結果、廃食用油については、1kg の次世代 BDF を得るための製造コストは 34～43 円で、製造の際の CO₂ 排出量は 0.21～0.23kg-CO₂ であった。一方、トラップグリースの場合には、製造コストと CO₂ 排出量はそれぞれ 42～43 円/kg-次世代 BDF と 0.16～0.20kg-CO₂/kg-次世代 BDF であった。廃食用油のコストが安い理由は、不純物を多く含むグリースとは違い、廃食用油はほぼ全量が原料になるためである。グリースの CO₂ 排出量が低い理由は、回収容器の焼却処理の負荷が低いためである。
7. 廃油脂類から次世代 BDF を製造することにより、削減される CO₂ 排出量は廃食用油で 8 千～2 万 3 千 t、トラップグリースで 7.8 万～18.5 万 t であった。また、原単位で評価すると、両原料から製造の際に排出される CO₂ 排出量は軽油の CO₂ 排出原単位の 5.5～8.2% であり、次世代 BDF を使用することにより大きな CO₂ 排出量削減効果が得られるものと推察される。以上の結果を CO₂ 排出権取引による市場価値に変換すると、次世代 BDF を 1kg 製造すると、約 6 円の価値が生じることが推定された。
8. 以上の結果と従来処理の社会コスト（社会全体として支払うコスト）を比較すると、次世代 BDF 化することにより、廃食用油を原料とすると社会コストが 2～4.7 億円削減でき、トラップグリースの場合には 11～26 億円削減できることが示唆された。また、どちらの原料についても次世代 BDF の製造コストはどの循環圏でも軽油の小売価格から軽油取引税を差し引いた価格の半分以下であり、本研究で提案した燃料化の循環シナリオはどの条件においても経済的に成立すると予想される。

E. 参考文献

- 1 Yaws CL. 1999. Chemical Properties Handbook, McGraw Hill, New York, USA.
- 2 Weast RC, Astle MJ, Beyer WH. 1981. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL USA
- 3 (財) 日本化学会編, 2004. 化学便覧 基礎編 改訂 5 版, 丸善
- 4 <http://www.botanicoil.com/datasheets/canola%20oil.pdf>
- 5 http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-fluids-d_151.html
- 6 (財) 廃棄物研究財団, 2008. ごみ焼却施設台帳 (平成 18 年度版)
- 7 Isikawa M, Journal of packaging science & technology, 5, (2), 119 - 130 (1996)
- 8 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部, 2006. 廃棄物処理施設建設工事等の入札・契約の手引き
- 9 http://www.newenergyfinance.com/assets/pdfs/press-releases/bnef_press_release_9_13_2011_jp.pdf
- 10 http://www.ets-japan.jp/ovs/ovs_4_4.html
- 11 (財) 政策科学研究所, 地方自治体におけるバイオディーゼル燃料の規格化と利用に

- 関する調査, 2006
- 12 農林水産省, 我が国の油脂事情, 2007
 - 13 農林水産省, 食品消費モニター定期調査, 2007
 - 14 総務省, 住民基本台帳に基づく人口, 人口動態及び世帯数, 2007
 - 15 総務省統計局, 平成 18 年事業所・企業統計調査, 2007
 - 16 日本政策金融公庫総合研究所編, 小企業の経営指標 2008, 2008
 - 17 労務研究所編, 旬刊 福利厚生, 2006
 - 18 厚生労働省, 平成 19 年度衛生行政報告例, 2008
 - 19 (社)日本下水道協会, 下水道統計 (平成 19 年度版), 2008
 - 20 http://www.eneos.co.jp/company/about/gaiyou/jigyousho/negishi/refinery/e71_coabgajinere_setsubi.html
 - 21 (財) 廃棄物研究財団, 2008. ごみ焼却施設台帳 (平成 18 年度版)
 - 22 吉川克彦, 浦邊真郎, 西川光善, 澤地實 2010. 産業廃棄物焼却施設における発電・熱利用施設の実態, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 2010, 433-444
 - 23 Koerbitz W, ISF2009. Sydney, 2009
 - 24 <http://oil-info.ieej.or.jp/price/price.html>
 - 25 <http://www.paj.gr.jp/statis/>
 - 26 http://www.jari.or.jp/jhfc/data/report/2005/pdf/result_ref_1.pdf
 - 27 川崎市環境局, 川崎環境局事業概要 - 廃棄物編 -.

F. 研究発表

国際会議

1. R. Inaba, H. Kuramochi, M. Osako, C. Kayo, K. NANSAI, S. HASHIMOTO Trend analysis of factors to build material cycle in Biomass Town Concepts, EcoBalance 2010, Tokyo Japan, 2010/12
2. H. Kuramochi, K. Maeda, M. Osako, Characterization of fuel content recovered from trap grease as an alternative to fossil fuel, ISAF2011 Verona Italy, 2011/10
3. H. Kuramochi, K. Maeda, M. Fujii, M. Osako, Upgrading trap grease to an alternative to fossil fuel and its cost and GHG emission, WCST2011 London UK, 2011/11

国内学会発表

1. 佐野 彰, 稲葉 陸太, 倉持 秀敏, 小林 潤, 川本 克也, 地域特性に応じた廃棄物系バイオマス処理のシステム統合評価, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年, 9月, 名古屋
2. 倉持秀敏, 藤井実, 王媚, 島宗敬太郎, 大迫政浩, トラップグリースのアップグレード処理後の品質と収集-処理に係るコストおよび環境負荷の試算, 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2011年, 11月, 東京

講演

1. 倉持秀敏, 低品質廃油脂類からの第二世代BDF製造の開発と実証へ向けた取り組み, 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会リサイクル部会, 2011年, 11月, 東京

廃食用油、廃グリースのリサイクルに関するアンケート調査

(独) 国立環境研究所、(株) エイト日本技術開発

ご多忙のところ誠に恐縮ですが、2012年3月12日(月)までご回答をお願い申し上げます。

貴社名		担当課名	
ご担当者		ご連絡先 (Tel、E-mail 等)	

1 廃食用油または廃グリースからの軽油類似炭化水素(バイオ燃料)の製造について

Q 1. このような取り組みに興味があるか否かについて、あてはまる答えに○をつけてください。

はい

いいえ

→ 「はい」を選択された場合はQ 2、Q 3、Q 4へ

→ 「いいえ」を選択された場合Q 5へ

「はい」を選択された場合

Q 2. すでに研究等を進めているでしょうか。あてはまる答えに○をつけてください。

はい

いいえ

Q 3. 何年前から検討されているでしょうか。

Q 4. 原料になる対象はどのようなものでしょうか。

「いいえ」を選択された場合

Q 5. 興味がない理由をご教示願います。

2 廃食用油、廃グリースの処理、受け入れについて

Q 6. 軽油脱硫プロセスに廃食用油、廃グリースの油分を軽油留分に対して1~5%混合させて、共処理したいと考えていますが、実現の可能性はあるでしょうか。技術的な問題点等があれば、ご教示願います。

Q 7. 試算で得られたコスト（33 円/1L 油分）で前処理済みの廃グリース受け入れていただくことは可能でしょうか。

Q 8. コストは何円でしたら原料として受け入れていただくことが可能になるでしょうか。

3 私どもの研究における疑問点・課題について

Q 9. 油脂を脱酸素すると C15~C18 の炭化水素がメインとなり、共処理すると、この部分が若干増加すると考えられますが、自動車燃料としての品質に大きな影響を与えるでしょうか。

Q 10. 脱炭素処理について、海外の研究者が1kgあたり、約2円程度としていますが、この値は妥当でしょうか。また、製油所の脱硫コストも同様なコストでしょうか。

Q 11. 当研究の脱硫触媒を用いた水素化脱酸素処理では、水が一部副生成しますが、製油プロセスにとって大きな問題となるでしょうか。

4 その他（研究全般）について

Q 1 2. 廃食用油、廃グリースの有効利用について、バイオ燃料よりも石油化学原料とする等の他のご提案・ご意見等がありましたら、ご教示願います。

Q 1 3. バイオエタノールや ETBE 以外に他のバイオ燃料の製造を検討しているものがありましたら、ご教示願います。

Q 1 4. 今後このような取り組みを積極的に検討したいと思いますか。

以上、ご協力有難うございました。

7. 研究発表

原著論文

1. 倉持秀敏, バイオディーゼル燃料の製造に係る相平衡とその新たな展開, 分離技術, 40(1), 14-18(2010).
2. 前田光治, 倉持秀敏, 大迫政浩, 中川究也, 朝熊裕介, 福井啓介, バイオディーゼル関連物質の融解特性, 2010, 化学工学論文集, 36(5), 432-434.
3. M.Toba, Y. Abe, H. Kuramochi, M. Osako, T. Mochizuki, Y. Yoshimura, "Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts", *Catal. Today*, **164**, 533-537 (2011).
4. K. Nishimura, K. Maeda, H. Kuramochi, K. Nakagawa, Y. Asakuma, K. Fukui, M. Osako and S. Sakai 2011. Liquid Equilibria in Fatty Acid/Triglycerol Systems, *J. Chem. Eng. Data*, **56**, 1613-1616
5. Maeda, M., Kuramochi, H., Asakuma, Y., Fukui, K., Tsuji, T., Osako, M., Sakai, S. 2011, De-emulsification of mixtures containing glycerin and fatty acid methyl ester promoted by dimethyl ether co-solvent, *Chem. Eng. J.*, 169, 226.

学会発表

国際学会

1. H. Kuramochi, M. Osako, M. Toba, Y. Yoshimura, K. Maeda, K. Nakamura, S. Sakai, POSSIBILITY OF CONVERSION OF UNUSED RAW MATERIALS TO THE FIRST- OR SECOND-GENERATION BIODIESEL FUEL. The World Congress on Oils and Fats & 28th ISF Congress, Sydney Australia, 2009/9.
2. K. Maeda, H. Kuramochi, T. Fujimoto, Y. Asakuma K Fukui, Ma. Osako, K. Nakamura, S. Sakai Fundamental developments of new manipulation of biodiesel fuel using dimethylether. Chemeca 2009, Perth Australia, 2009/9.
3. H. Kuramochi, M. Osako, K. M. Toba, Y. Yoshimura, K. Maeda, Nakamura, S. Saka Characterization of low-quality feedstocks in Japan and the possibility of their conversion to the first- or second-generation biodiesel. 2nd International Congress on Biodiesel: The Science and The Technologies, Munich Germany, 2009/11.
4. H. Kuramochi, K. Maeda, M. Osako, M. Toba, Y. Yoshimura Characterization of trap grease and development of upgrading technology for producing second-generation biodiesel fuel, VENICE 2010, Venice Italy, 2010/11
5. R. Inaba, H. Kuramcohi, M. Osako, C. Kayo, K. NANSAL, S. HASHIMOTO Trend analysis of factors to build material cycle in Biomass Town Concepts, EcoBalance 2010, Tokyo Japan, 2010/12
6. Y.Asakuma, O.Kawanami, K.Maeda, H.Kuramochi, K.Fukui Theoretical Study of the Transesterification of Triglycerides to Biodiesel Fuel under Various Conditions ECOS 2010, (Lausanne, Switzerland, 2010)
7. M. Toba, Y. Abe, H. Kuramochi, M. Osako,, and Y. Yoshimura, "Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts", TOCAT6/APCAT5 IP20-076, (Sapporo, Japan) 2010.7.
8. Tsuji, T., Measurement of Phase Equilibrium for Dimethy Ether (DME) and its Applications,

NSFC-JST Joint Workshop on Energy Recycling Technology for Waste and Heat, Aug. 31th, 2010, Beijing, China

9. K. Nishimura, K. Maeda, H. Kuramochi, Y. Asakuma, K. Fukui, Phase Equilibrium for Bio-diesel Mixtures, Chemeca2011, Sydney Australia, 2011/11
10. H. Kuramochi, K. Maeda, M. Osako, Characterization of fuel content recovered from trap grease as an alternative to fossil fuel, ISAF2011 Verona Italy, 2011/10
11. H. Kuramochi, K. Maeda, M. Fujii, M. Osako, Upgrading trap grease to an alternative to fossil fuel and its cost and GHG emission, WCST2011 London UK, 2011/11

国内学会

1. 倉持秀敏, 大迫政浩, 鳥羽誠, 葭村雄二, 辻智也, 前田光治 廃油脂類の第二世代バイオディーゼル燃料化への可能性に関する基礎的検討, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009 年, 9 月, 広島.
2. 倉持秀敏, 大迫政浩, 鳥羽誠, 葭村雄二, 辻智也, 前田光治 廃油脂類からの第二世代バイオディーゼル燃料製造に関する基礎的検討 (性状調査, 前処理の検討および燃料化の可能性) 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2009 年, 9 月, 名古屋.
3. 稲葉陸太, 加用千裕, 倉持秀敏, 大迫政浩 廃棄生物資源の地域循環圏の設計と構築, 第 5 回日本 LCA 学会研究発表会, 2010 年, 3 月, 横浜
4. 鳥羽 誠, 倉持秀敏, 大迫政浩, 葭村雄二, 「廃油脂類の水素化脱酸素による炭化水素燃料製造」. 第 39 回石油・石油化学討論会 1E07, 同講演要旨集, 221 (2009) .
5. 鳥羽 誠, 倉持秀敏, 大迫政浩, 葭村雄二, 「廃油脂類の水素化脱酸素による炭化水素燃料製造における担体効果」. 第 105 回触媒討論会 1P56, 討論会 A 予稿集, 56 (2010)
6. 辻智也, 小松佑意, 長田圭史, 日秋俊彦, 前田光治, 倉持秀敏, 大迫政浩 液化 DME を用いたバイオディーゼル製造プロセス設計のための DME+メタノーノレ+グリセリン系の相平衡, 化学工学会第 75 年会, 2010 年, 3 月, 鹿児島
7. 倉持秀敏, 前田光治, 大迫政浩, トラップグリースの燃料化を目指した性状調査と燃料成分回収の可能性, 分離技術会年会2010, 2010年, 6月, 東京.
8. 西村光輝, 倉内健太, 前田光治, 朝熊裕介, 福井啓介, 倉持秀敏, バイオディーゼル関連混合物の融解特性, 化学工学会第42回秋季大会, 2010年, 9月, 京都
9. 倉持秀敏, 前田光治, 大迫 政浩, トラップグリースの性状評価と第二世代BDF 化への品質向上化技術の開発, 第21回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2010年, 11月, 金沢
10. 鳥羽 誠, 倉持秀敏, 大迫政浩, 葭村雄二, 「異性化触媒による廃油脂類の脱酸素生成油の低温流動性向上」. 第 106 回触媒討論会 2P05, 討論会 A 予稿集, 47 (2010)
11. 倉持秀敏, 前田光治, 大迫政浩, トラップグリースの乾式および湿式脱塩の検討, 分離技術会年会2011, 2011年, 6月, 川崎.
12. 前田光治, 高山知可子, 朝熊裕介, 福井啓介, 倉持秀敏, バイオディーゼル関連物質の融液晶析, 分離技術会年会2011, 2011年, 6月, 川崎.
13. 倉持秀敏, 前田光治, 大迫政浩, トラップグリースの燃料化を目的とした微量アルカリ金属の除去技術の開発, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年, 9月, 名古屋
14. 倉持秀敏, 前田光治, 大迫政浩, トラップグリースのアップグレード処理後の油分の不純物

- 成分の分析と熱物性測定, 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2011年, 11月, 東京
15. 鳥羽 誠, 望月剛久, 葭村雄二, 「低品位廃油脂類からの第二世代バイオディーゼル製造」, 第41回石油・石油化学討論会 2E05, 山口, 2011.11.11; 講演要旨, 253 (2011)
 16. 辻 智也, ナフテンを水素貯蔵媒体とする燃料電池システムの設計と相平衡および吸着測定, 分離技術会年会 2011, 平成 23 年 6 月 3 日
 17. 大矢 浩平, 保科 貴亮, 辻 智也, 前田 光治, 倉持 秀敏, 大迫 政浩, 水素化脱酸素油製造工程における原料および中間生成物の 2 成分固液平衡関係, 日本海水学会若手会第 3 回学生研究発表会, 平成 24 年 3 月 5 日
 18. 辻智也, 大矢浩平, 保科貴亮, 倉持秀敏, 大迫政浩, 廃油脂含有成分に対する水素溶解度測定と次世代バイオディーゼル燃料製造, 化学工学会第 77 年会, 平成 24 年 3 月 16 日
 19. 大矢浩平, 保科貴亮, 辻 智也, ジメチルエーテルの超高压液密度測定と圧力容器内のクオリティ計算, 分離技術会年会 2011, 平成 23 年 6 月 4 日
 20. 佐野 彰, 稲葉 陸太, 倉持 秀敏, 小林 潤, 川本 克也, 地域特性に応じた廃棄物系バイオマス処理のシステム統合評価, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年, 9月, 名古屋
 21. 倉持秀敏, 藤井実, 王媚, 島宗敬太郎, 大迫政浩, トラップグリースのアップグレード処理後の品質と収集-処理に係るコストおよび環境負荷の試算, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2011 年, 11 月, 東京

講演

1. 倉持秀敏 低品質廃油脂からの第二世代バイオディーゼル燃料製造, エコプロダクツ2010, 2010年, 12月, 東京
2. 倉持秀敏 「バイオ燃料の動向と次世代へ向けた取り組み (バイオディーゼル燃料を中心に)」、化学工学関西支部播磨産業懇話会, 2011 年, 2 月, 姫路
3. 倉持秀敏 バイオ燃料製造の事業化へ向けた課題, 広島循環型社会推進機構「エコビジネス基礎講座」特別講演 2011年9月, 広島
4. 倉持秀敏 低品質廃油脂類からの第二世代BDF製造の開発と実証へ向けた取り組み, 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会リサイクル部会, 2011年, 11月, 東京

受賞

1. 大矢浩平, 保科貴亮, 辻 智也, ジメチルエーテルの超高压液密度測定と圧力容器内のクオリティ計算, 分離技術会年会 2011, 平成 23 年 6 月 4 日