

平成22年8月6日(金)
平成22年度福岡県リサイクル総合研究センター研究成果発表会

再生アルカリ塩を利用したバイオディーゼル 燃料(BDF)の製造とグリセリン廃液の 資源化技術開発

グリセリンリサイクル研究会

福岡大学 資源循環・環境制御システム研究所
工学部 准教授 武下俊宏

研究期間および研究会メンバー

○研究期間

平成20年度～平成21年度

○グリセリンリサイクル研究会メンバー

福岡大学 資源循環・環境制御システム研究所

九州・山口油脂事業協同組合

NPO法人 環境技術支援ネットワーク(TS-net)

JFEエンジニアリング株式会社

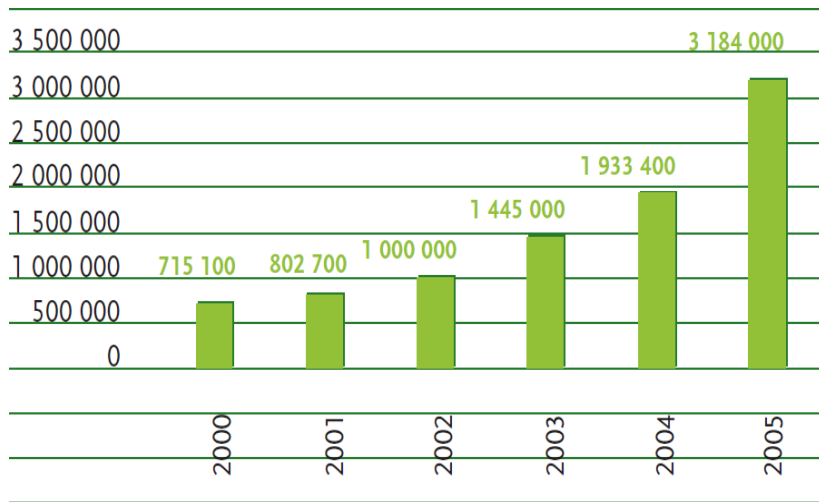
有限会社ジェーハック

ミヨシ油脂株式会社

研究の背景

■2010年にはEUのBDFの生産量は900万トンに達すると予測されている。

■BDFの生産増加により副生するグリセリン量も増加すると見込まれている。



グリセリン生産量

2004年 20万トン

2007年 40万トン

2010年 90万トン(予測値)

(Oleoline グリセリン・マーケット・レポート 第71号 2005年12月より)

EUのバイオディーゼル生産量(単位:トン)

NEDO海外レポートNo.983より引用

■EUではグリセリンは供給過剰の状況。

■需給バランスを維持するため、グリセリンの新規用途開発が望まれている。

研究目的

課題

- 未利用資源であるグリセリン廃液の新規用途開発.
- 廃棄物より回収された再生アルカリ塩の新規用途開発.

これらの課題を同時に解決する方法として

バイオディーゼル燃料(BDF)製造とグリセリン廃液処理の工程に、再生アルカリ塩を利用した新たな物質生産プロセスを導入し、これらを資源として循環するシステムを構築する.

研究内容

- 福岡県下のグリセリン廃液の排出の現状, リサイクルの現状調査.
- 再生アルカリ塩(エコアルカリ)のBDF製造触媒としての可能性.
- グリセリン廃液の資源化.
- コスト試算.

福岡県下のグリセリン廃液の排出の現状、 リサイクルの現状調査

BDF 製造所 ご担当者 殿

アンケートご協力をお願い

拝啓

時下ますますご健勝のこととお慶び申し上げます。

さて、私共グリセリンリサイクル研究会では BDF の製造にともない副生するグリセリン廃液の有効活用をめざし、昨年6月より福岡県リサイクル総合研究センターと共同で研究を開始いたしました。

しかしながら、BDF の製造にともないどれほどのグリセリン廃液が九州・中国地方で発生しているものか具体的な数量を把握できるまでに至っておりません。今後の BDF 生産の普及・拡大のためにも、グリセリン廃液の処理およびその有効活用は不可欠と考えています。

どうぞ、グリセリンリサイクル研究会の趣旨をご理解いただき、まことにお手数おかけいたしますが、本アンケートへのご協力、よろしく願いいたします。**2月25日まで**にご回答・ご返信いただければ幸いです。

なお、このアンケートで知り得た情報につきましては研究会の調査目的以外に使用することはありません。

敬具

グリセリンリサイクル研究会

アンケート送付先

〒808-0002 北九州市若松区向洋町 10 番地
福岡大学 資源循環・環境制御システム研究所
福岡大学大学院 准教授 武下 俊宏
TEL 093-751-9975

※アンケートの送付は FAX でも結構です。

FAX 093-751-9976

1. 御社のひと月の BDF の生産量はどれくらいでしょうか？

平均 _____ kL/月、(最大 _____ kL/月、最小 _____ kL/月)

2. 御社の BDF 製造から生じるグリセリン廃液量は年間どれくらいでしょうか？

年間 _____ kL

3. グリセリン廃液の処理・リサイクルの状況について具体的にお聞かせ下さい。
(該当するものに○を付けて下さい。5)の場合は具体的に記入して下さい。)

- 1) 廃液として業者委託処理 2) バイオガス生産へ利用
3) コンポスト生産へ利用 4) 燃料として利用
5) その他の処理 _____

4. グリセリン廃液の処理費用は年間どれくらいかかっていますか？

年間 _____ 円 (1kL あたり _____ 円)

5. BDF の製造方法について、採用されている方法を教えてください。

- (該当するものに○を付けて下さい。3)の場合は具体的に記入して下さい。)
1) 乾式方 2) 湿式方 3) その他の方法 (_____)

6. BDF 製造の触媒に使用しているアルカリの種類は何ですか？

- (該当するものに○を付けて下さい。3)の場合は具体的に記入して下さい。)
1) 水酸化ナトリウム 2) 水酸化カリウム 3) その他 (_____)

7. 事前に申し込みれば BDF 製造施設の見学は可能でしょうか？

- (該当するものに○を付けて下さい。3)の場合は具体的に記入して下さい。)
1) 可能 2) 不可 3) その他 (_____)

8. BDF 製造を行うにあたって、現在困っていること、問題となっていることは何ですか？あれば具体的に教えてください。

(_____)

※調査は以上です。ご協力ありがとうございました。

※**2月25日まで**にご回答・ご返信お願いいたします。

※もしよろしければ御社の BDF 施設、製造フロー等を紹介したパンフレットがありましたらアンケート返信時に同封いただければ幸いです。

御社名 _____ ご記入者名 _____

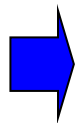
集計結果

- ・ アンケート回収率; 84.6% (13件中11件回答あり)
- ・ 福岡県内のBDF生産量; 121万8千リットル/年
- ・ 福岡県内のグリセリン廃液量; 45万2千リットル/年
- ・ 廃液として業者委託処理; 0件
- ・ 利用; バイオガス2件, コンポスト3件, 燃料5件
- ・ 製造方法; 乾式4件, 湿式6件
- ・ 触媒; NaOH 3件, KOH 7件
- ・ 問題点: 廃油確保, 廃油品質, エンジン適応性,
軽油混合, 課税方法, 廃グリセリン処理

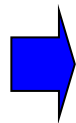
再生アルカリ塩のメチルエステル化 触媒としての性能評価



エコアルカリ
30%sol. 0.1 ml



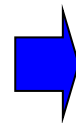
180°C蒸発乾固



植物油 5.5ml
MeOH 1.0ml



90°C, 2h反応
10分毎にかくはん



室温冷却・静置
上層: 脂肪酸メチルエステル
下層: グリセリン

再生アルカリ塩（エコアルカリ）のBDF 製造触媒としての可能性

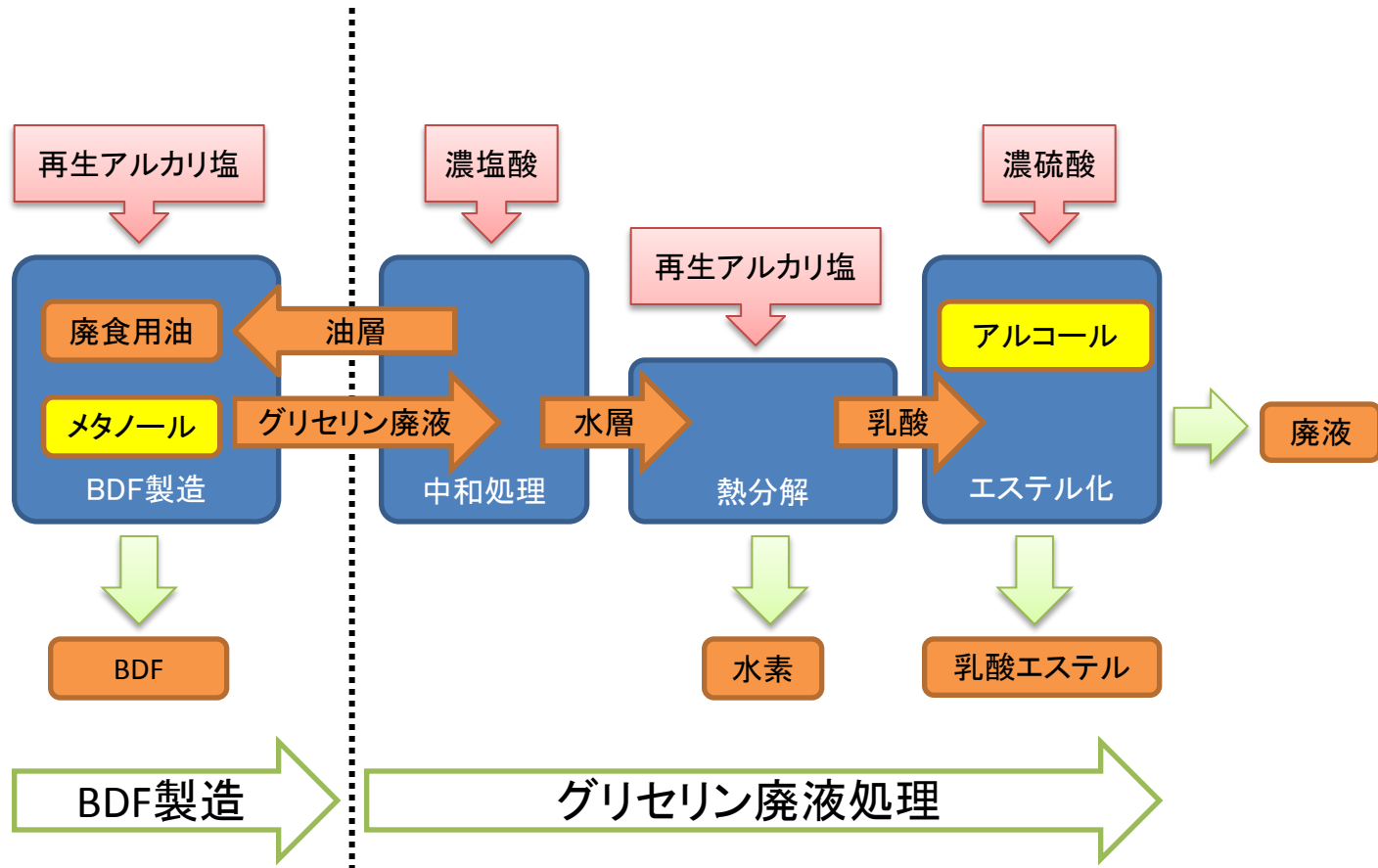


菜種油のメチルエステル化

実験結果

- 試薬の菜種油(その他米糠油, 大豆油, パーム油)からメチルエステルの生成を確認できた.
- BDF製造用メチルエステル化触媒としての作用をエコアルカリは有していた.

グリセリン廃液の資源化フロー



グリセリン廃液の前処理

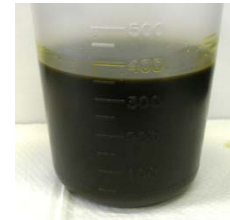


①

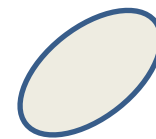
グリセリン廃液1Lと
水1Lを混合

濃塩酸を滴下し
かはんしつつ
pHを6.0に調整

pH6.0に調整済



油層



②

常温で一晩静置し
油水分離

GA-100ろ紙
で自然ろ過



水層

油層のBDF製造原料還元の可能性

①



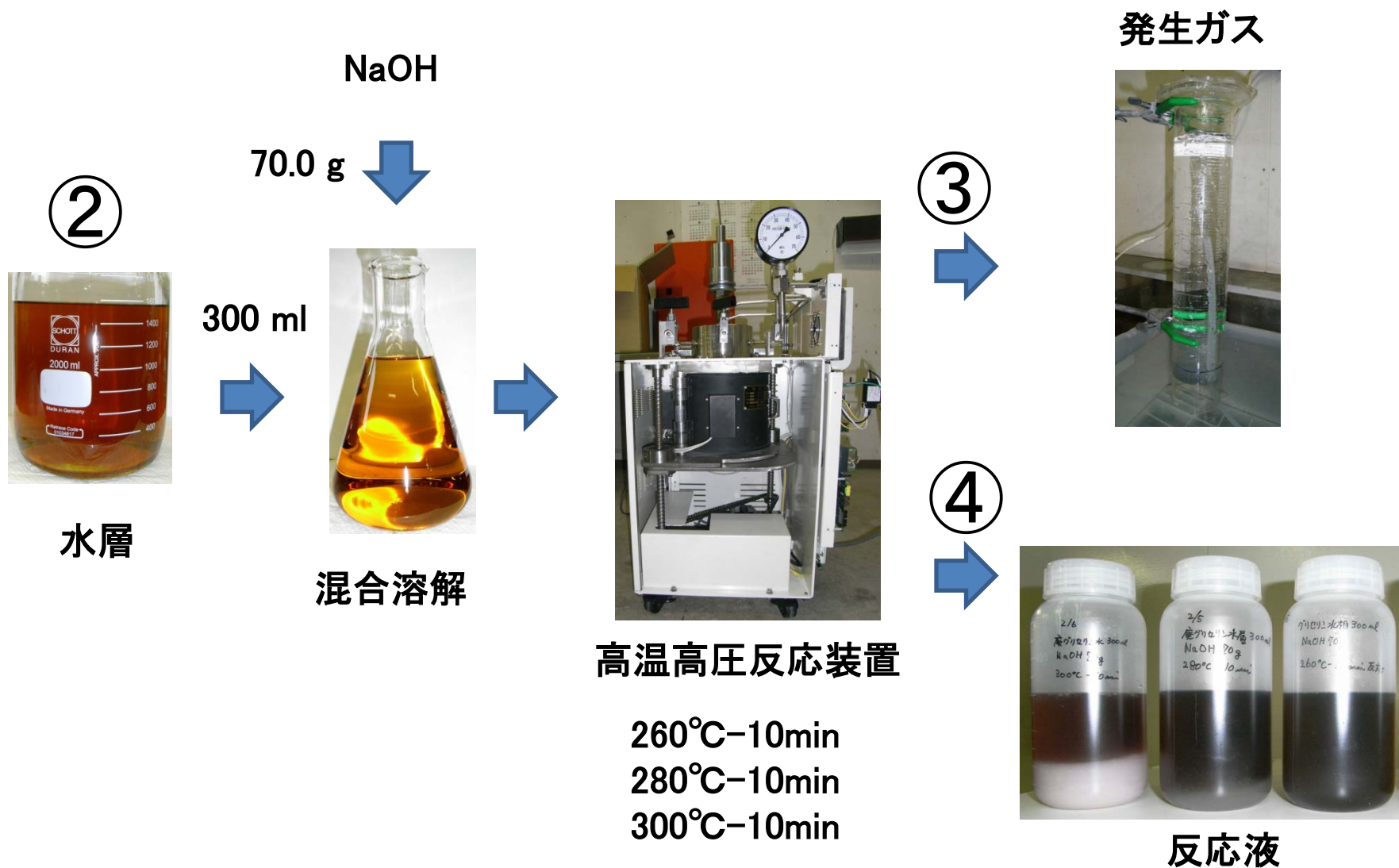
グリセリン廃液
から回収した油層

ホットプレート(200°C)
で気泡の発生が無く
なるまで加熱
(水分除去)

廃油5.5mL
メタノール1.0mL
エコアルカリ30mg
90°Cで1時間加熱
(10分毎に攪拌)

試験管底部に
グリセリン層が生成

回収した水層のアルカリ高温高压分解



グリセリン分解生成物(ガス)

③

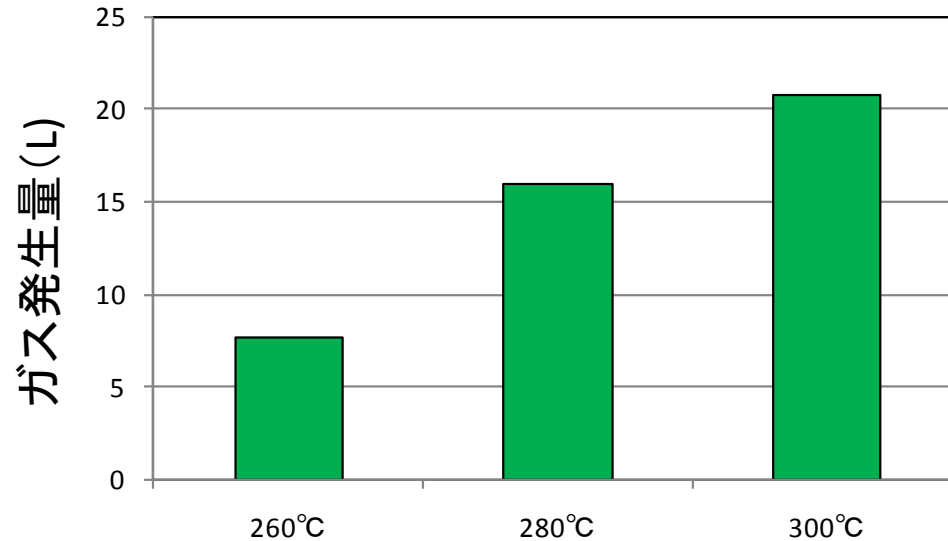


水上捕集

260°C-10min

280°C-10min

300°C-10min



試料
ガスの発生量

発生ガスの可燃成分

反応温度(°C)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO(%)
260	71.8	—	—
280	72.5	—	—
300	72.6	—	—

グリセリン分解生成物(有機酸)

④

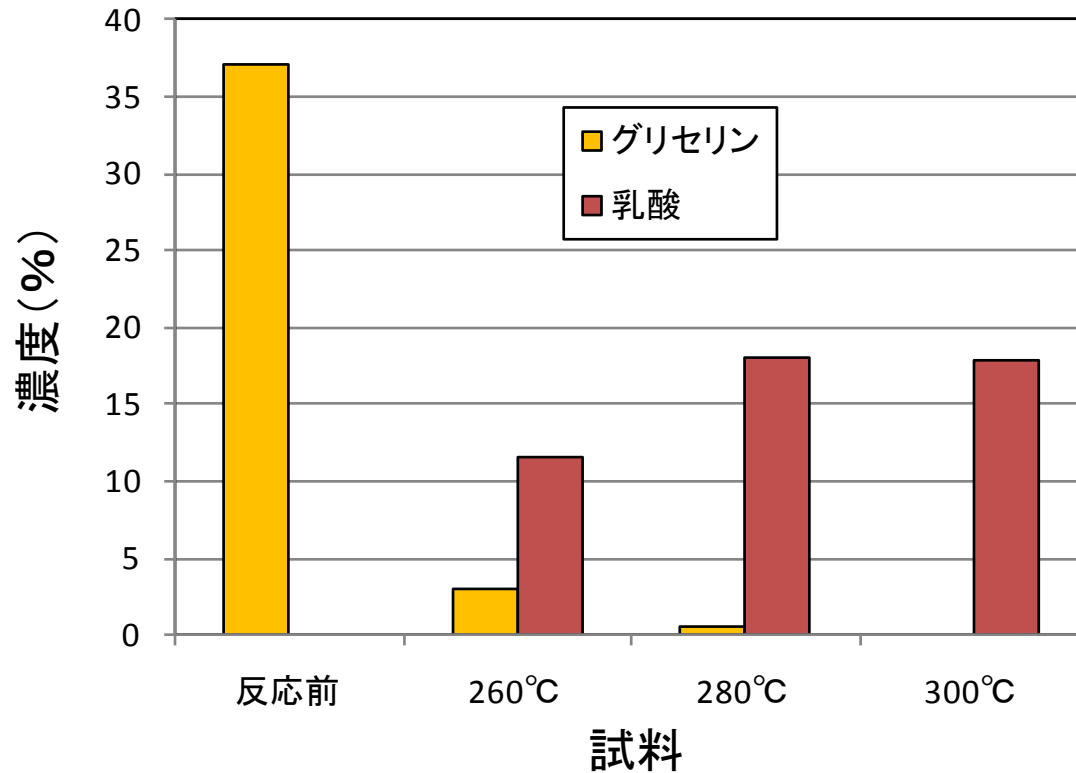


反応液

260°C-10min

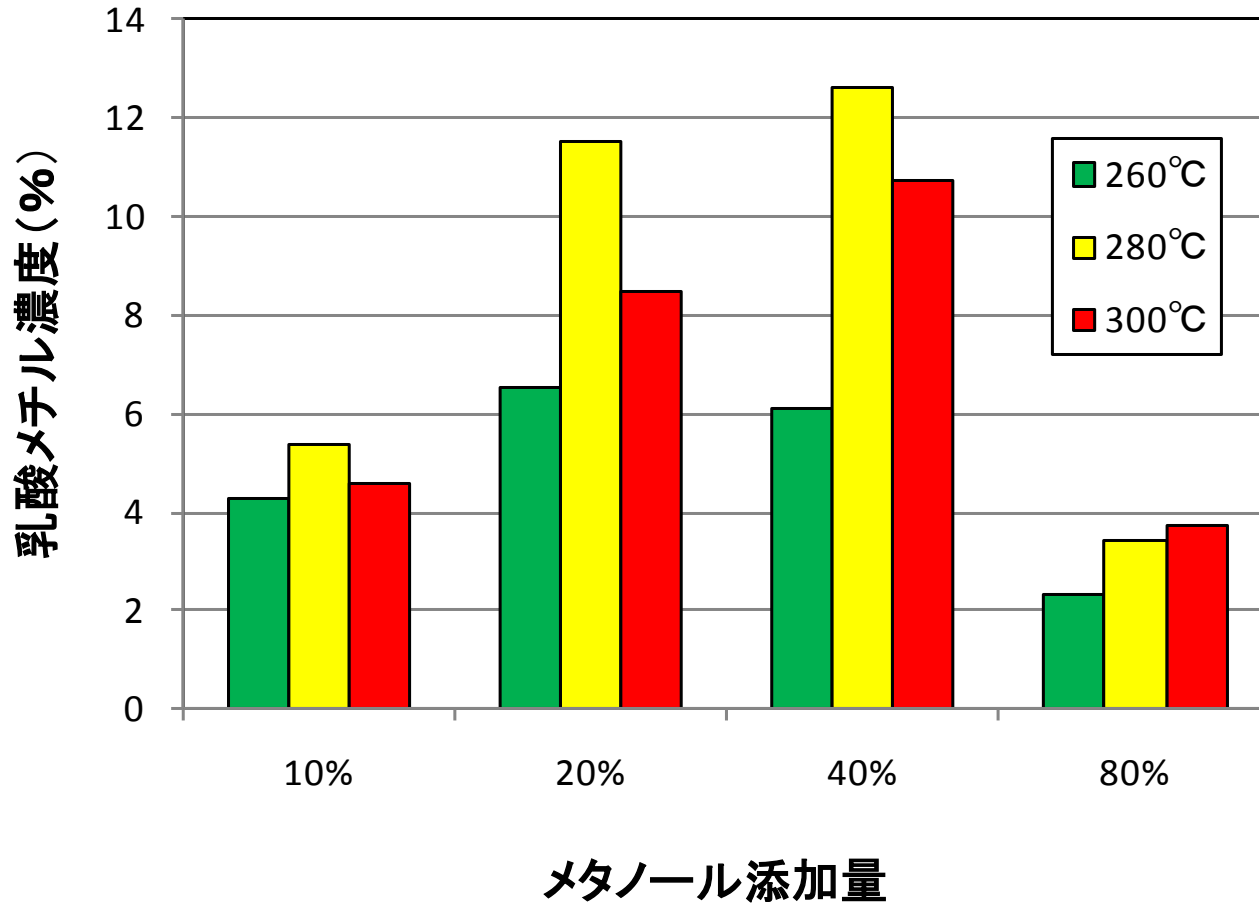
280°C-10min

300°C-10min



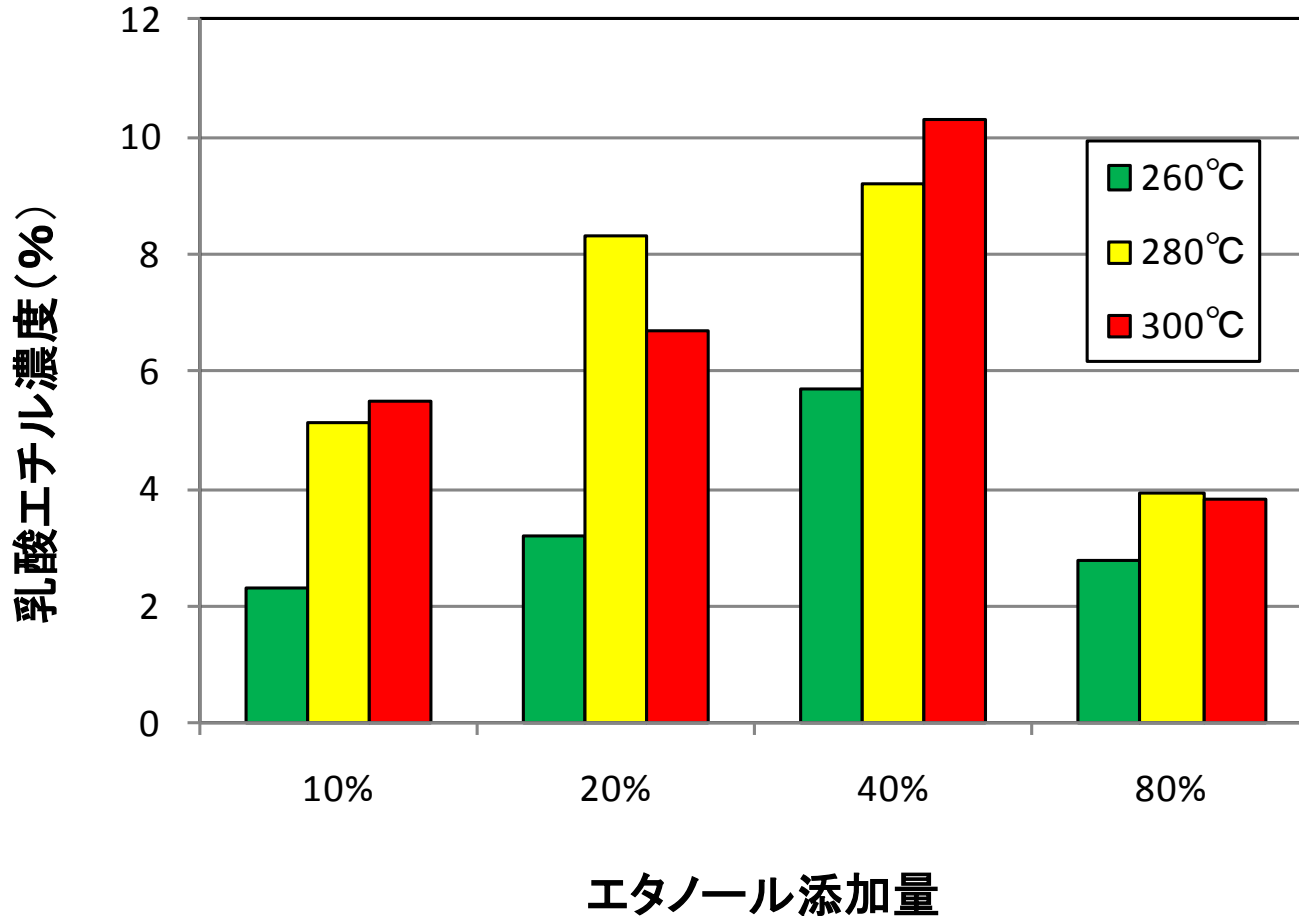
反応前後のグリセリンおよび乳酸濃度変化

乳酸メチル生成試験結果



メタノール添加量と乳酸メチルの生成濃度

乳酸エチル生成試験結果



エタノール添加量と乳酸エチルの生成濃度

資源化物の単価，用途および毒性

※工業製品単価

グリセリン：一般用250円/kg

乳酸：一般用350～450円/kg

乳酸メチル：一般品700～850円/kg(2006年10月)

乳酸エチル：一般品750～900円/kg(ドラム)(2006年10月)

乳酸ブチル：一般品840～1000円/kg(2006年10月)

※主な資源化物と用途と毒性

	主な用途	LD50
乳酸メチル	工業用(高沸点溶剤、洗浄剤、合成原料)	5000mg/kg以上(ラット雄) 5000mg/kg以上(ラット雌)
乳酸エチル	食品(香料) 工業用(高沸点溶剤、洗浄剤、インキ、塗料)	5000mg/kg以上(ラット雄) 5440mg/kg以上(ラット雌)
乳酸ブチル	工業用(高沸点溶剤、洗浄剤、インキ、塗料)	5000mg/kg以上(ラット雄) 5440mg/kg以上(ラット雌)
L乳酸	食品(酒類、清涼飲料水、麺類、醤油、漬物) 化粧品(基礎化粧品類) 医薬・健康食品(医療用材料) 工業用(繊維、めっき、塗料、農薬)	4875 mg/kg(マウス 経口) 3730 mg/kg(ラット 経口) (DL-乳酸100%として)

※各種資料より引用した値を再整理した。

実験結果

- ・グリセリン廃液1Lと水1Lを混合し、濃塩酸でpH6.0に調整すると油層と水層を分離して回収できた。
- ・分離された油層を加熱脱水したものは、再びBDF原料として還元利用できる可能性が示された。
- ・分離された水層には37%のグリセリンが含まれていた。
- ・水層のアルカリ分解から発生するガスの約70%は水素であった。
- ・水層のアルカリ分解により生じた乳酸濃度は、分解条件280°C, 10分で最大18.1%であった。
- ・水層の分解生成物にメタノールを体積比で40%添加した場合、メチルエステル生成濃度が最大12.6%となった。

コスト試算

現状
(九州・山口油脂事業協同組合をモデルとした)
生産量:20,000L/月
製造原価:92.1円/L

改善後
生産量:20,000L/月
製造原価:74.5円/L

①BDF製造触媒:苛性ソーダ
20,000L当たり167kg使用
材料費:167kg/月 × 85円/kg=14,195円/月

グリセリンリサイクル研究会の研究成果

①触媒の変更 BDF製造触媒:エコアルカリ
20,000L当たり167kg使用
材料費:167kg/月 × 40円/kg=6,680円/月

②グリセリン発生量(原料の約10%)
20,000L/月 × 0.1=2,000L/月
焼却処分:
2,000L/月 × 1.06kg/L × 30円/kg=63,600円/月

②グリセリン廃液の資源化

A: 油回収:グリセリン廃液1L当たり0.35L回収
2,000L/月 × 0.35 × 0.92kg/L=644kg/月
売却益:644kg/月 × 97.3円/kg=62,661円/月
B: 乳酸メチル;グリセリン廃液1L当たり0.13kg生成
2000L/月 × 0.13kg/L=260kg/月
売却益:260kg/月 × 850円/kg=221,000円/月
C: 水素;グリセリン廃液1L当たり0.059Nm³生成
2000L/月 × 0.059Nm³/L=118Nm³/月
売却益:118Nm³/月 × 60円/kg=7,080円/月
D: エコアルカリ;グリセリン廃液1L当たり0.369kg使用
2000L/月 × 0.369kg/L=738kg/月
材料費:738kg/月 × 40円/kg=29,520円/月
E: 廃液処理;グリセリン廃液1L当たり0.6L発生
2000L/月 × 0.6L/L × 1.25kg/L=1,500kg/月
処理費:1,500kg/月 × 30円/kg=45,000円/月

試算結果

- 本研究の成果を元に試算すると、現状のBDF製造単価が92.1円/Lであるのに対し、改善後は74.5円/Lとなり、17.6円/L低減できることになる。

今後の課題

- グリセリン廃液から油水分離を行う際、水層の水量を減らしグリセリンを高濃度に回収する。
- グリセリンから乳酸を生成する効率を高め、添加するアルカリ量を削減する。
- 乳酸からエステルを生成する反応の効率を高め、さらにエステルの生産性を高める。
- 塩を含む廃液が発生するのでその処理。

将来的展望

- 乳酸エステルは工業製品としての用途があり、既存の市場流通ルートに乗せることで販売可能.
- 乳酸エステルは毒性の低い有機物であり、人の健康の観点から、既存の石油系有機物の代わりに使用される可能性がある.
- 乳酸エステルは生分解性を有する有機物であり、自然環境に放出されても分解し無害化されるため、環境保全に関わる分野で使用される可能性がある.
- CO₂排出削減目標の達成や原油価格高騰の対策としての再生可能エネルギーの利用促進により、事業化の可能性が増す.