バイオディーゼルとバイオエタノールの並行製造

福岡大学 工学部 化学システム工学科
教授 重松 幹二

令和２年５月１４日

本日の配布資料

今回の発表内容

バイオディーゼルとバイオエタノールの並行製造

戸髙昌俊, 重松幹二:アグリバイオ 3(10), p.34-36 (2019)

漢方薬残渣のアルコール発酵促進効果

田中亜依, 重松幹二:アグリバイオ 3(10), p.37-39 (2019)

昨年の新技術説明会で発表済み
本日追加情報を発表

バイオ燃料における技術課題

＜バイオディーゼル＞

・製造時に副生する**廃グリセリン**の有効利用法が望まれている。

・不純物である**セッケン**が含まれているが、それを
　ポジティブにとらえたい。

活用できないか？

＜バイオエタノール＞

・木質バイオマス（特に**針葉樹**）を原料としたい。

・糖化や発酵を阻害する**リグニン**を低コストで除去したい。

・発酵阻害物質が生成しない前処理法を適用したい。

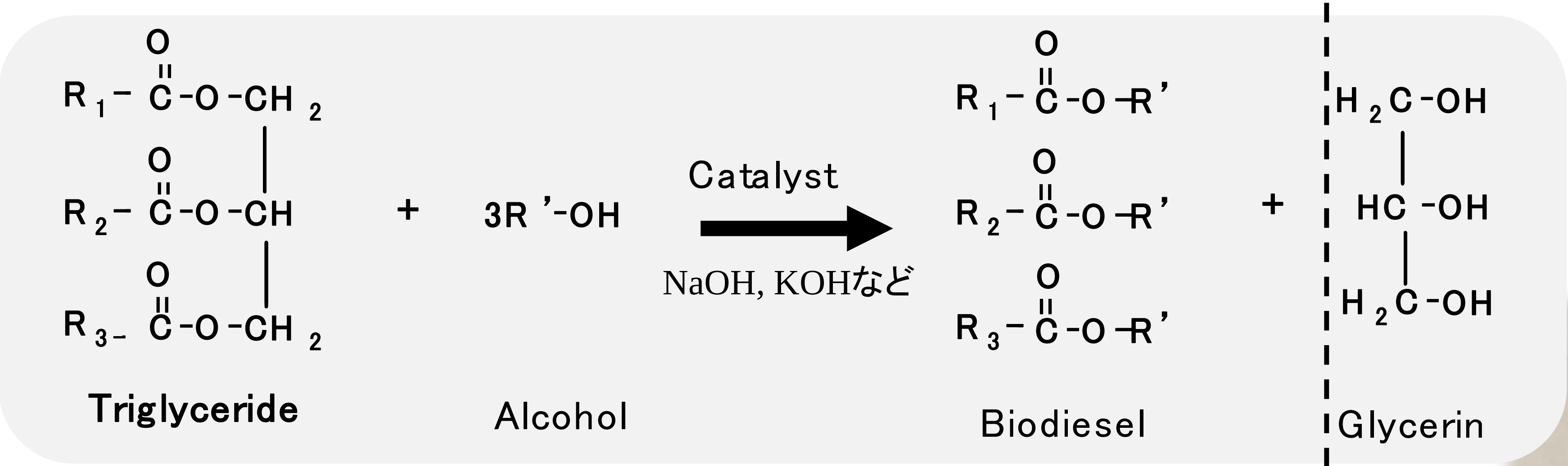
・酵素糖化の速度を上げたい。

新技術の特徴

1）セッケンを含むグリセリンで木材を加熱するだけで、針葉樹からでも効率よくリグニンを除去できる。

2）リグニンが可溶化するため、グリセリンが高発熱量となる。

一般的なバイオディーゼルの製造法

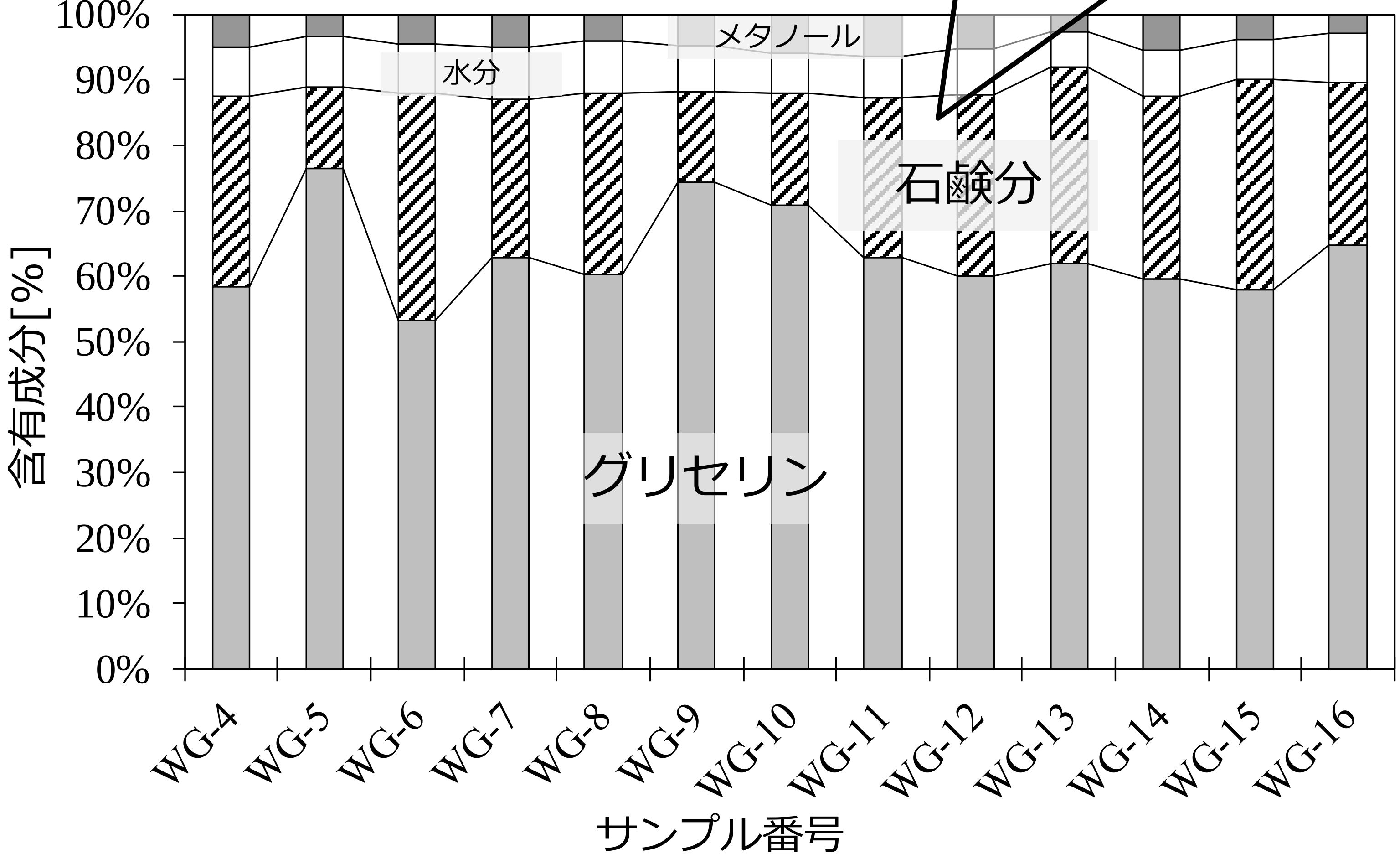


＋ RCOO-Na
アルカリ石ケン

植物油　＋　メタノール　→　バイオディーゼル燃料　＋　**副生グリセリン**

セッケンを含むグリセリンが副生する。
ボイラー燃料以外に有効な用途がない。

副生グリセリン中に石ケン分が
約10～25wt%存在する



工場から排出された副生グリセリンの組成

吉村和輝, 2011年度福岡大学修士論文

一般的なバイオエタノール製造法

第一世代

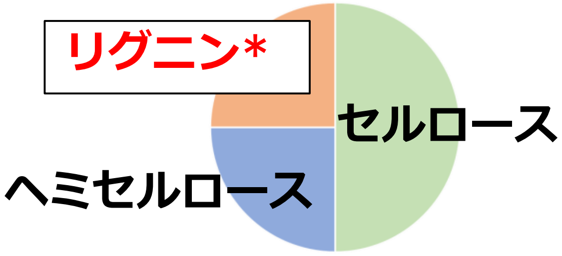
サトウキビ
トウモロコシ → 糖質・デンプン →（発酵）→ エタノール

第二世代

稲わら・タケ
広葉樹
針葉樹 →（脱リグニン）→ セルロース →（糖化）→ グルコース →（発酵）→ エタノール

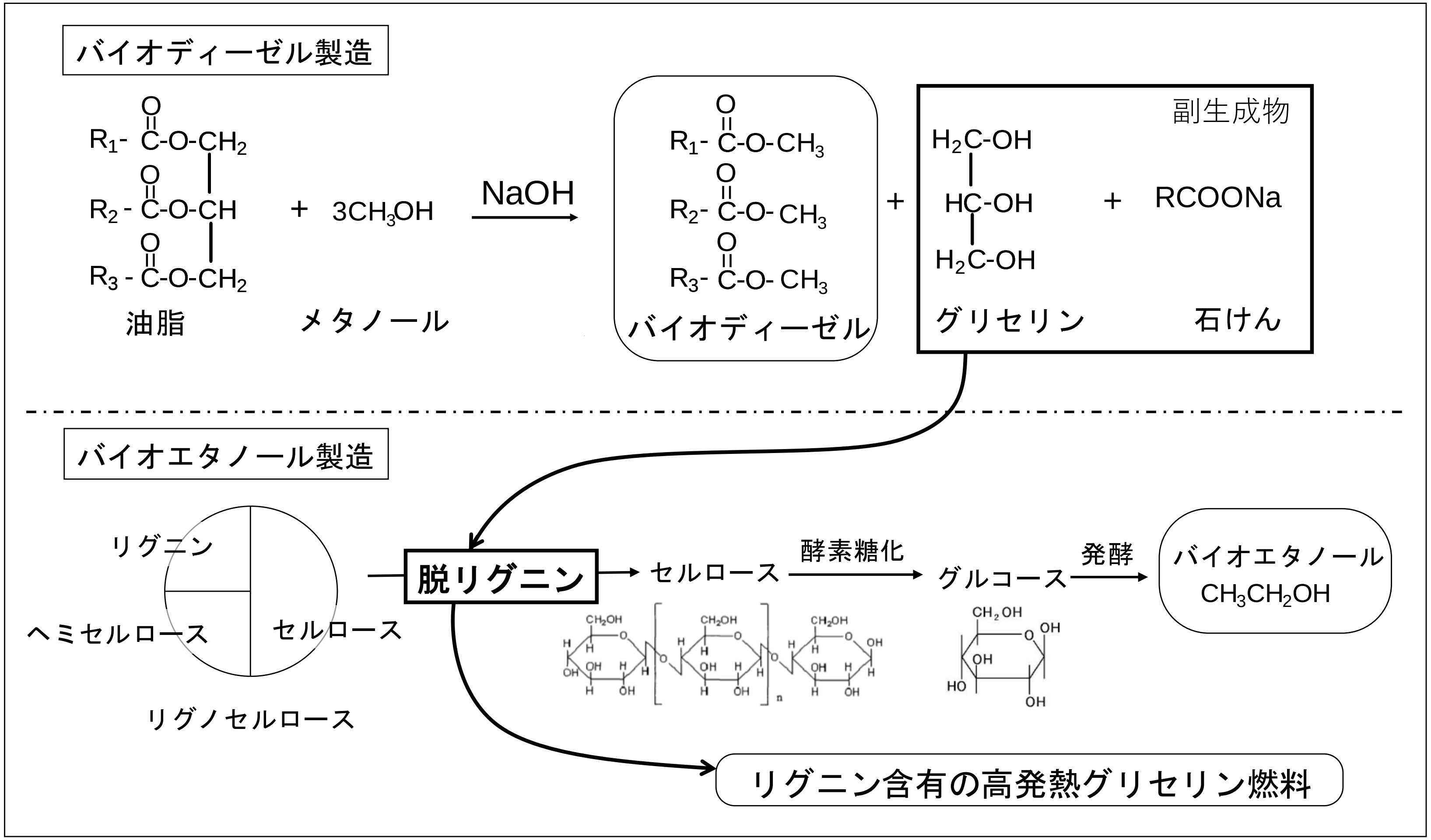
・酵素
・酸加水分解

植物細胞壁の構成成分



求められる脱リグニン法
- ・低コスト
- ・糖化や発酵を阻害する成分を生成しない
- ・針葉樹にも効果がある

バイオディーゼルとバイオエタノールの並行製造



戸高昌俊, 重松幹二:バイオディーゼルとバイオエタノールの並行製造:アグリバイオ 3(10), p.34-36 (2019)

副生グリセリンの特徴

- 沸点が高い(290℃) → 常圧装置で高温に加熱できる
- 比熱が低い(2.3J/g ℃) → 水の半分のエネルギーで加熱できる
- アルカリを含む → リグニンを可溶化できる
- 燃焼する → 最終的に燃料として利用できる

実験結果の概要

（１）針葉樹の脱リグニン条件（温度・時間・石けんの種類と濃度）

⇨ モデル実験（試薬のグリセリンと脂肪酸ナトリウム塩の混合物）

（２）実際に排出される副生グリセリンによる脱リグニン効果

⇨ 検証実験（バイオディーゼル製造時に副生するグリセリン）

（３）リグニンが可溶化したグリセリンの燃料物性

⇨ 高位発熱量・低位発熱量、粘度

＜基本操作＞　試料

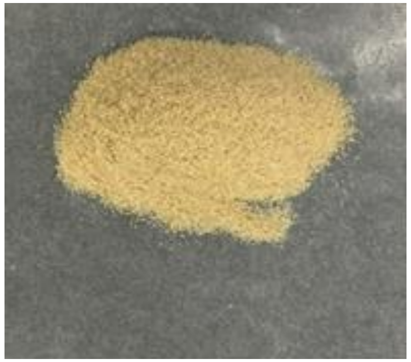
スギ

- **針葉樹**
- 福岡県産
- リグニン含有率 36.5%

ナラ

- **広葉樹**
- 福井県産
- リグニン含有率 26.4%

タケ



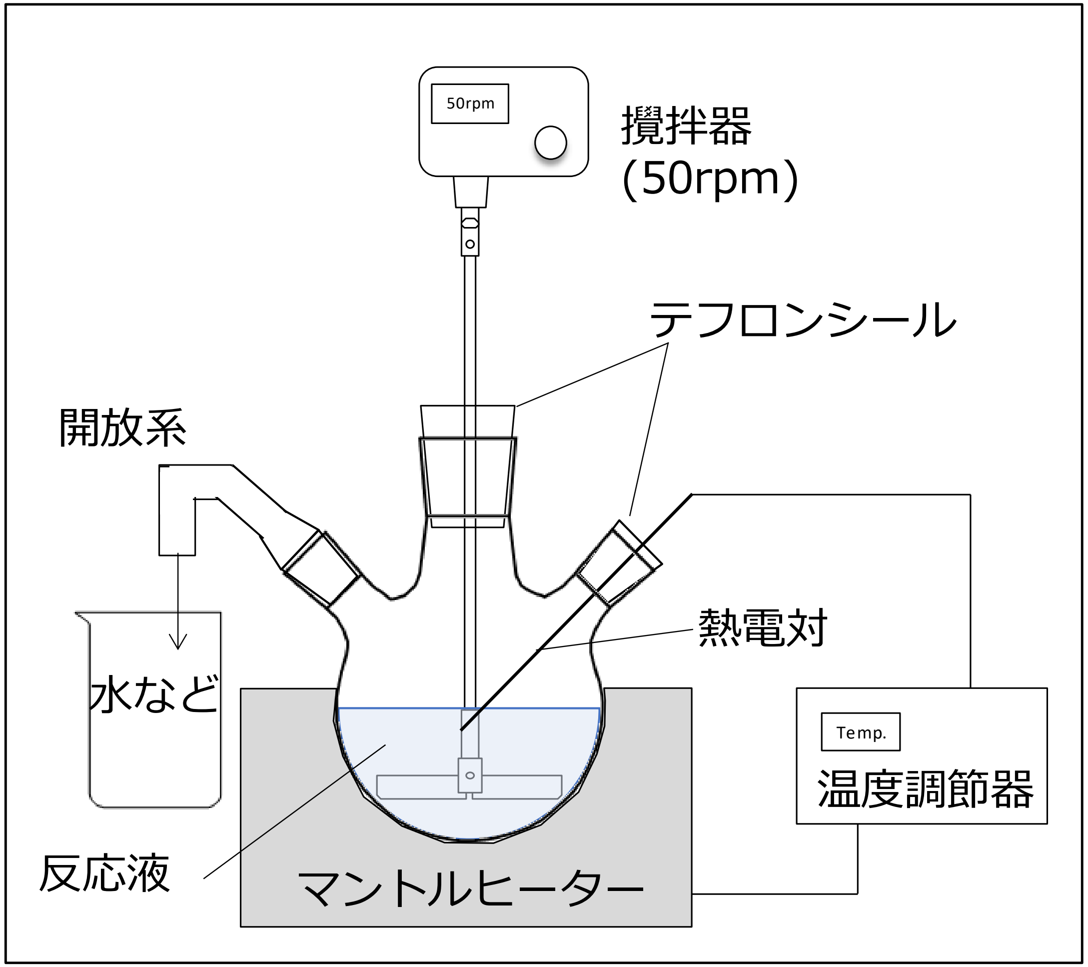
- **イネ科植物**
- 福岡県産
- リグニン含有率 25.8%

イナワラ

- **イネ科植物**
- 宮崎県産
- リグニン含有率 28.7%

各木材試料をローターミルで粉砕し、177μm~350μmに分級

＜基本操作＞　反応装置および実験条件



脱リグニン処理装置

実験条件

石けん/グリセリン比(w/w)
＝5:95～20:80

木粉　外数10wt%

処理温度　100℃~250℃,

処理時間　0.5~3h

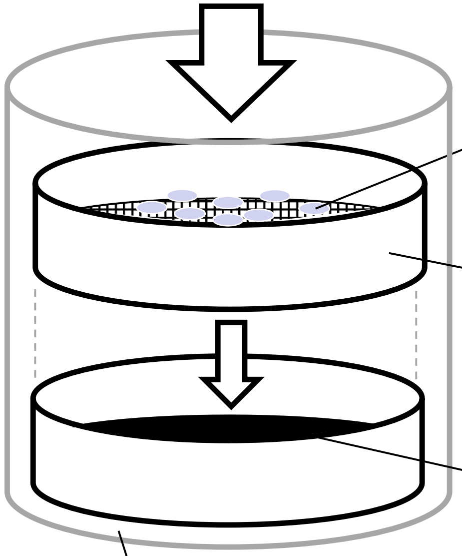
本研究で用いた脂肪酸塩の種類

ラウリン酸ナトリウム	C_{12} Na
ステアリン酸ナトリウム	$C_{18:0}$ Na
オレイン酸ナトリウム	$C_{18:1}$ Na
リノール酸ナトリウム	$C_{18:2}$ Na
酢酸ナトリウム	C_2 Na

＜基本操作＞　反応物の分離・精製

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

反応液
(石けん含有グリセリン, スギ)



スギ残渣

篩 (106μm, Φ75)

グリセリン＋リグニン混液

遠心管
(Φ98×100)

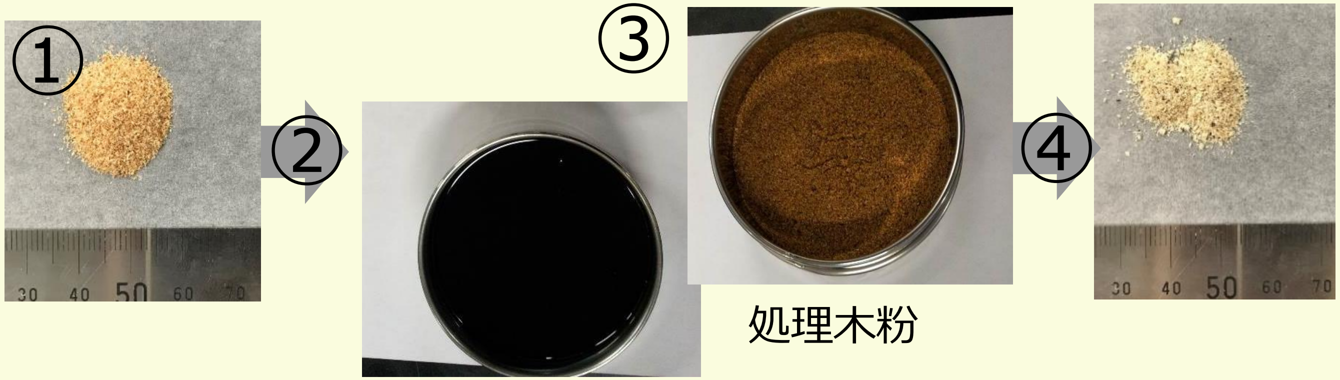
グリセリン画分の回収
3000rpm (1870×g), 5min

⇩

スギ残渣の洗浄・脱水3000rpm, 2min
（3工程繰り返す）

各処理段階における試料の様子

①未処理のスギ
②加熱処理
③遠心分離によるグリセリン画分の回収
④スギ残渣の水洗浄・乾燥

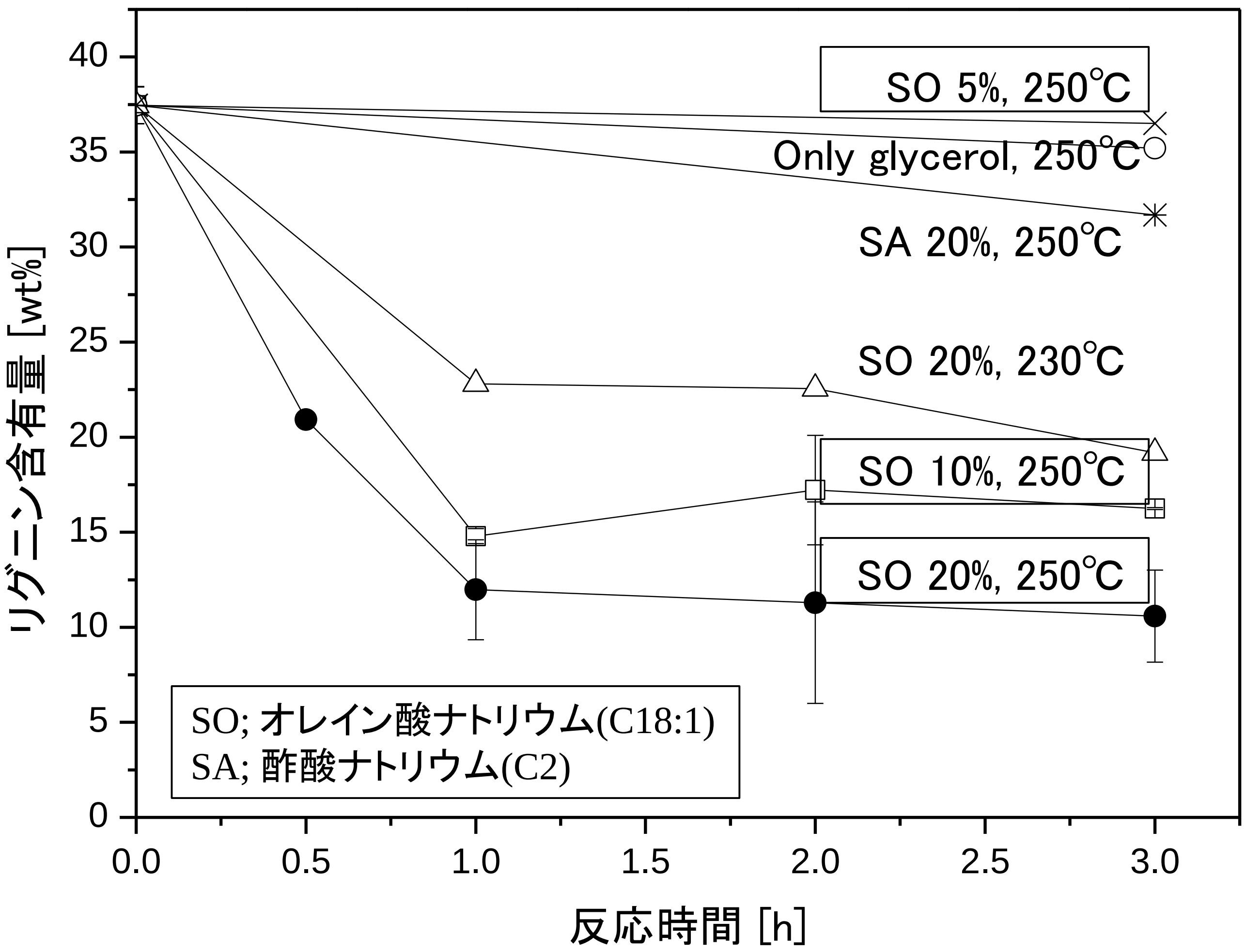


グリセリン画分

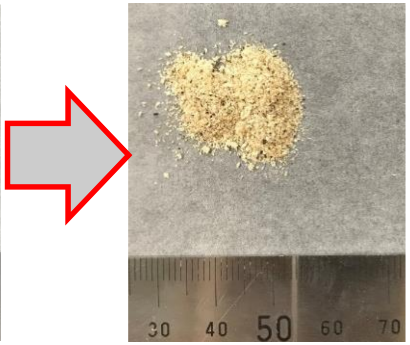
処理木粉

（１）脱リグニン反応（モデル実験） ～石けん量の影響～

石けんの代表としてオレイン酸ナトリウムを選定



スギ木粉



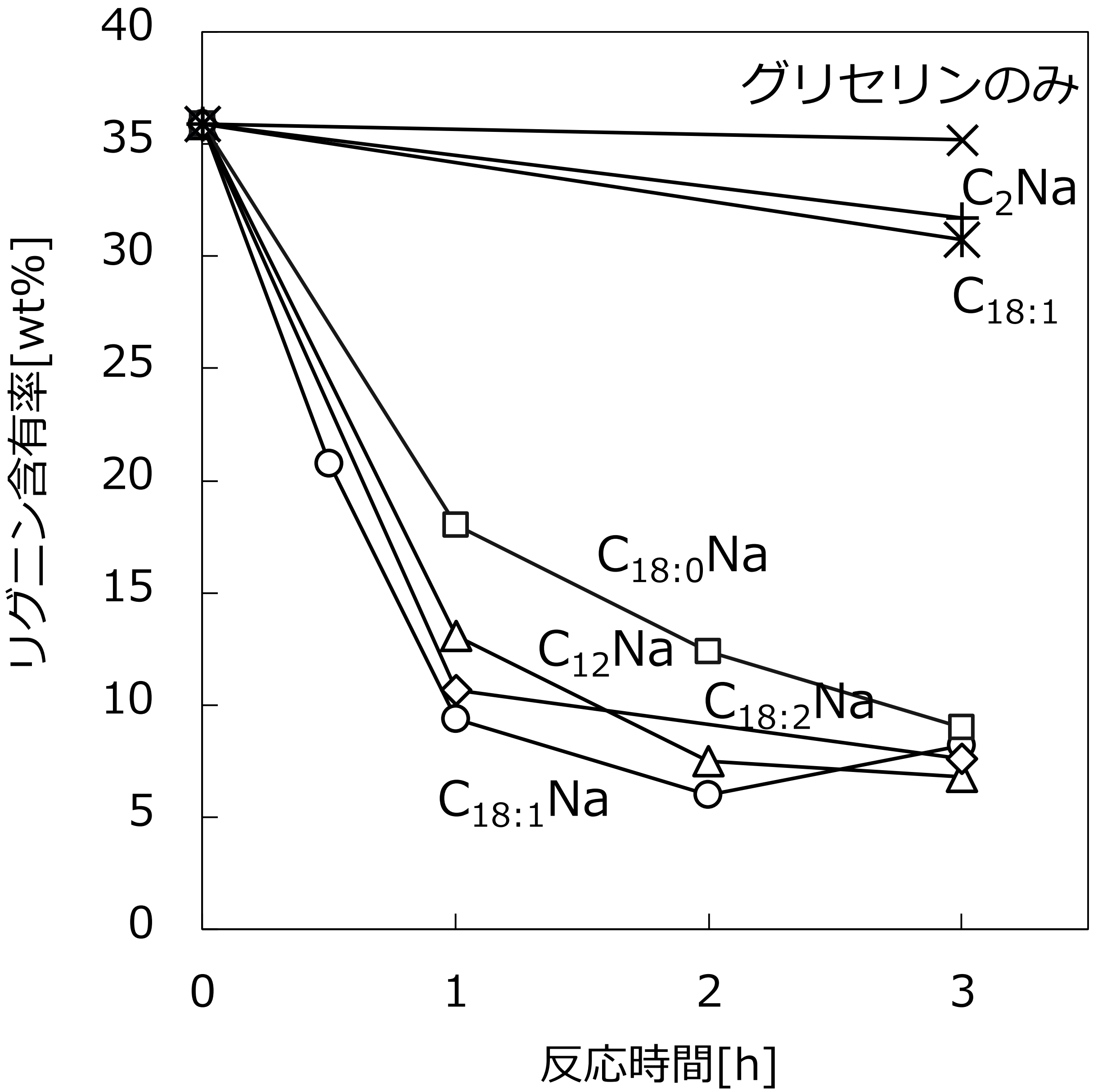
20%、250℃、3h処理

オレイン酸ナトリウム量依存性
5%では効果がないが10%以上で脱リグニンに作用

温度依存性
より高温での処理が脱リグニンに有効

ナトリウム塩の種類の影響
鎖長が長いほど効果が高い。
アルカリ作用だけではなく、界面活性作用が効果的な可能性

（１）脱リグニン反応（モデル実験） ～石けん種類の影響～

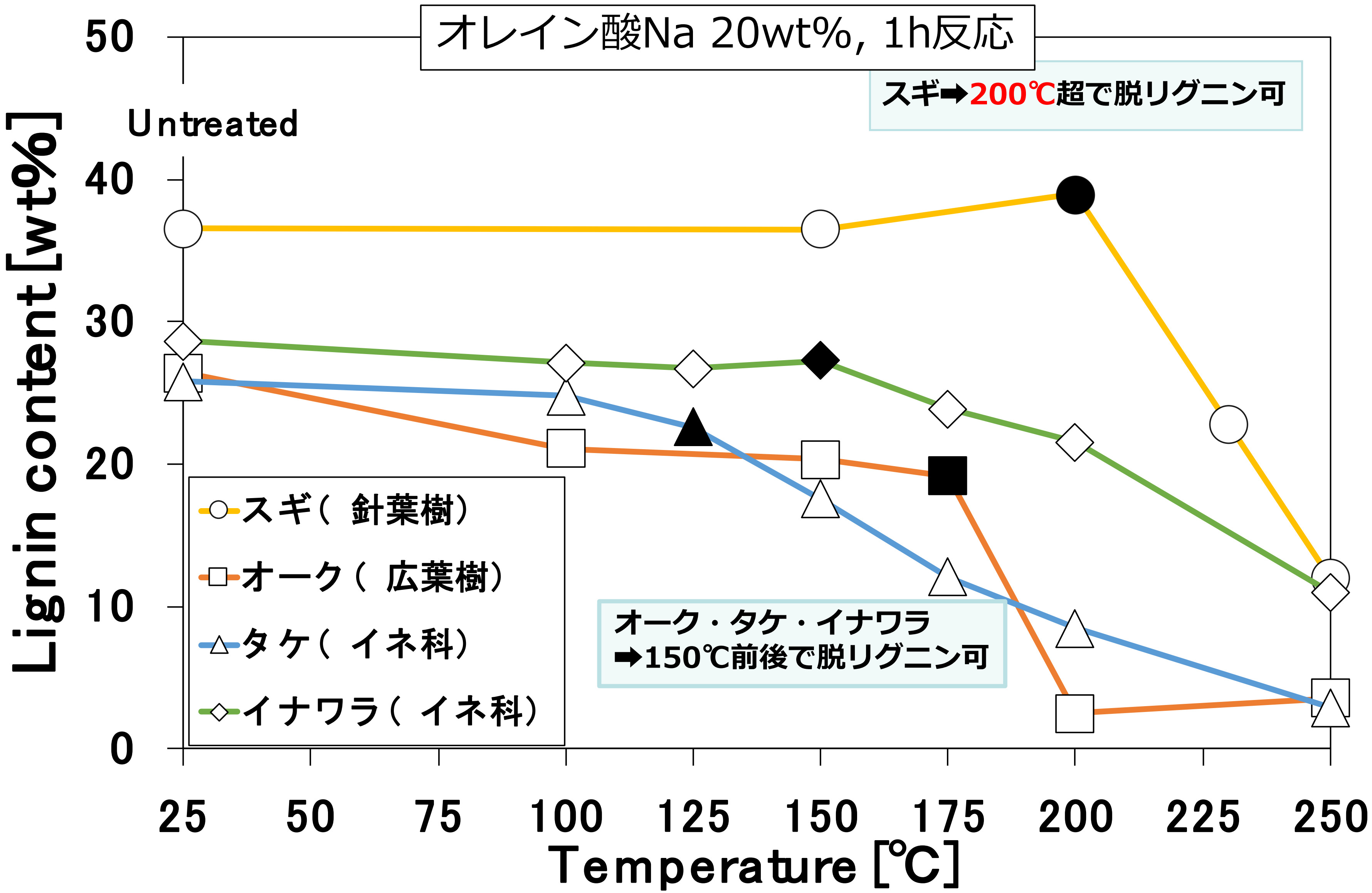


オレイン酸ナトリウム($C_{18:1}Na$)
ラウリン酸ナトリウム($C_{12}Na$)
ステアリン酸ナトリウム($C_{18:0}Na$)
リノール酸ナトリウム($C_{18:2}Na$)

酢酸ナトリウム(C_2Na)
オレイン酸($C_{18:1}$)

1h処理ではオレイン酸Na処理で最もリグニンが除去され、3h処理ではすべての石けんで同程度リグニン除去された。

（１）脱リグニン反応（モデル実験） ～異なる樹種への効果～



まとめ（１）モデル実験

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

☑　10wt%以上の石けん量が望ましい。
☑　鎖長12～18の脂肪酸塩が脱リグニンに効果的である。

副生グリセリンをそのまま使用できる可能性が高い。

☑　酢酸ナトリウムでは効果がない。
☑　アルカリを含まない脂肪酸では効果がない。

界面活性作用とアルカリ作用の両方が必要である。

☑　バイオマスの種類によって脱リグニンの必要温度が異なる。

樹種に応じた温度制御でエネルギー効率を最適化できる。

（2）検証実験　～副生グリセリンの製造～

菜種油　1000g
メタノール　約220g
水酸化ナトリウム　約10g

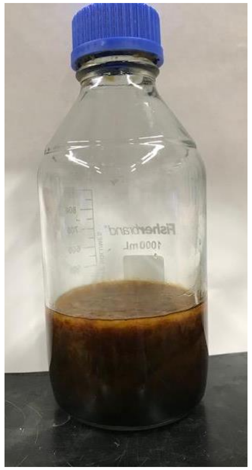
1時間
60℃
加熱処理

精製

バイオディーゼル

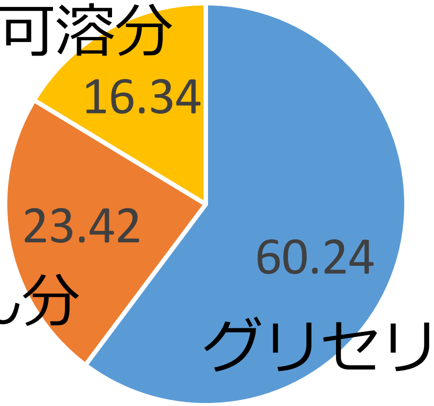
下層を回収

メタノールを
エバポレーターで除去



副生グリセリン

石けんの定量
（石けん試験法　JIS K3304）



脂肪酸組成
（工業硬化油・脂肪酸　JIS K3331）

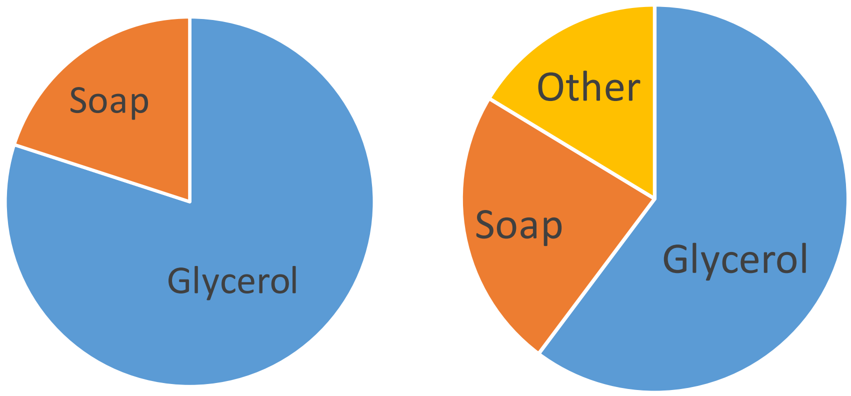
オレイン酸($C_{18:1}$)　33.27%
リノール酸($C_{18:2}$)　9.03%
リノレン酸 ($C_{18:3}$)　2.77%

（２）検証実験　～副生グリセリンでの脱リグニン～

菜種油からの副生グリセリンで250℃・1hの熱処理をしたが、**脱リグニンできなかった。**

	処理方法		
	未処理	モデル実験	**副生グリセリン**
リグニン含有率[%]	38.7	約10	**34.6**

モデル/副生グリセリンの差異



モデル　　副生

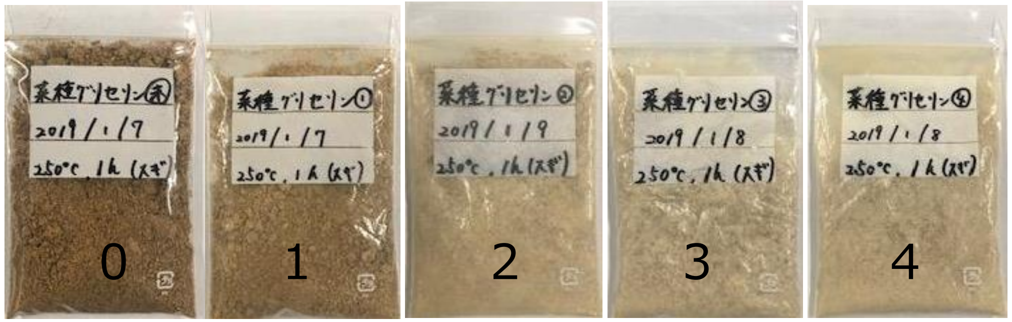
油分（未分離のバイオディーゼル）が脱リグニン反応を阻害していると考えられる。

↓

ヘキサン抽出で取り除く。

（２）検証実験　～残留油分量の影響～

ヘキサン抽出回数	副生グリセリンの組成			リグニン含有量 [%]	酵素糖化によるグルコース生成量 [g/g]
	純石けん [%]	残留油分 [%]	グリセリン [%]		
0	19.0	16.7	64.3	38.4	0.11
1	23.9	7.5	68.6	26.5	0.16
2	21.9	4.2	73.9	19.0	0.54
3	23.7	2.4	73.9	14.4	0.53
4	20.4	2.2	77.4	15.8	0.53
未処理スギ木粉				38.7	0.05
セルロース粉末				0	0.61



副生グリセリン中の残留油分を5%程度まで除去すれば、脱リグニンが可能となった。
リグニン含有量を20%以下にすれば、酵素糖化が可能であった。

まとめ（2）実証実験

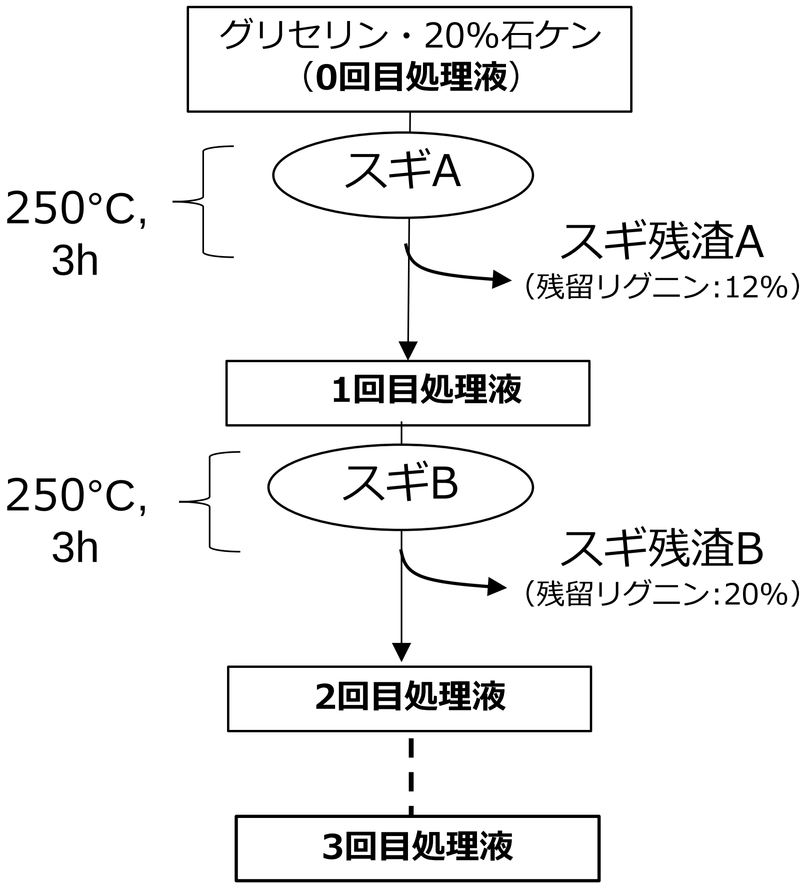
実際に排出される廃グリセリンの脱リグニンに対する機能性の確認を行うため、菜種油のバイオディーゼル製造で副生するグリセリン用いた脱リグニン処理を検討したところ以下の知見を得た。

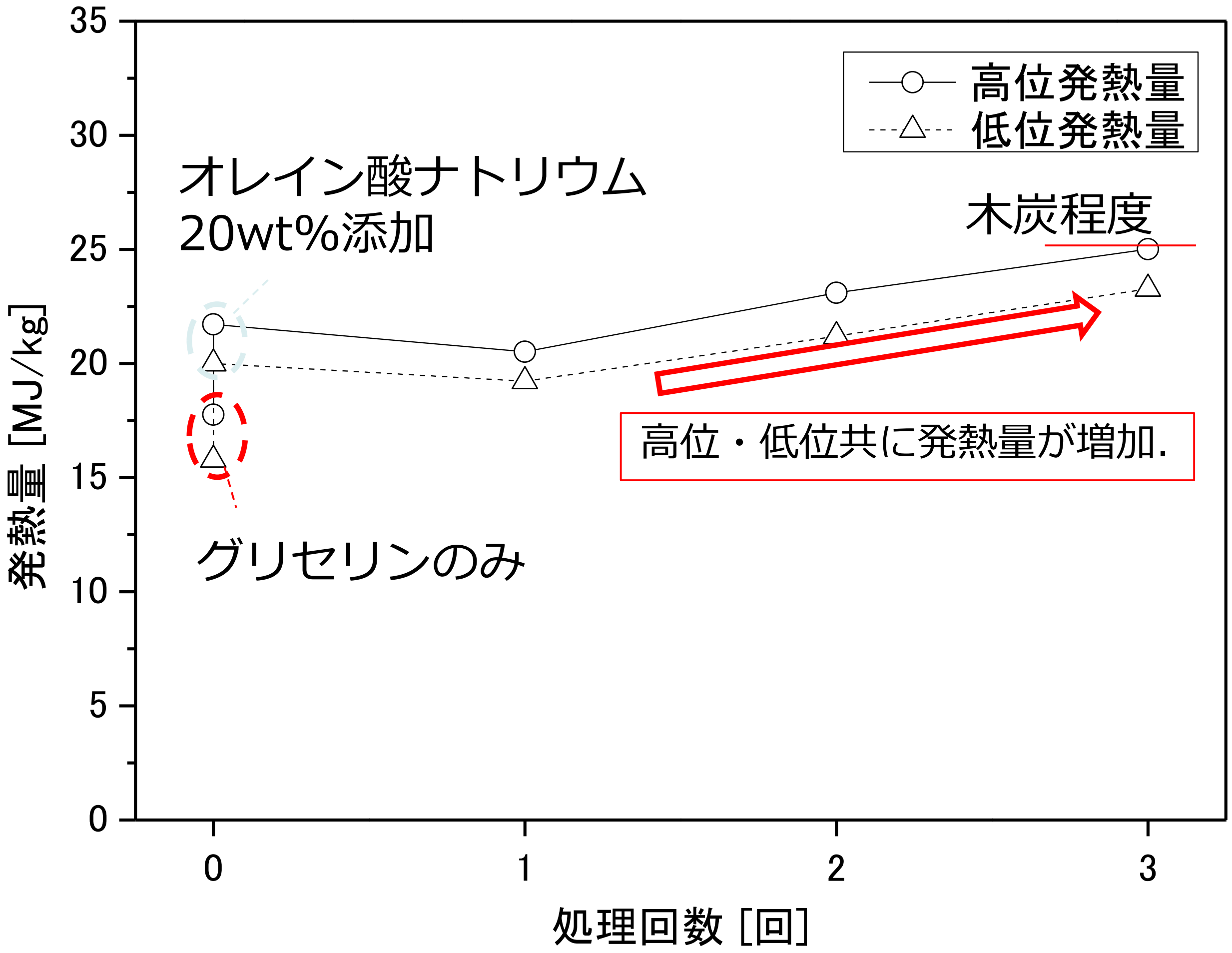
☑　石油エーテル可溶分（バイオディーゼルや未反応油）が残留すると、木材の脱リグニンが阻害される。

☑　副生グリセリン中の残留油分を除去するほど、脱リグニンが促進され効率的にリグニンをグリセリン中に可溶化できる。
（除去した残留油分はバイオディーゼルであるため廃棄物ではない）

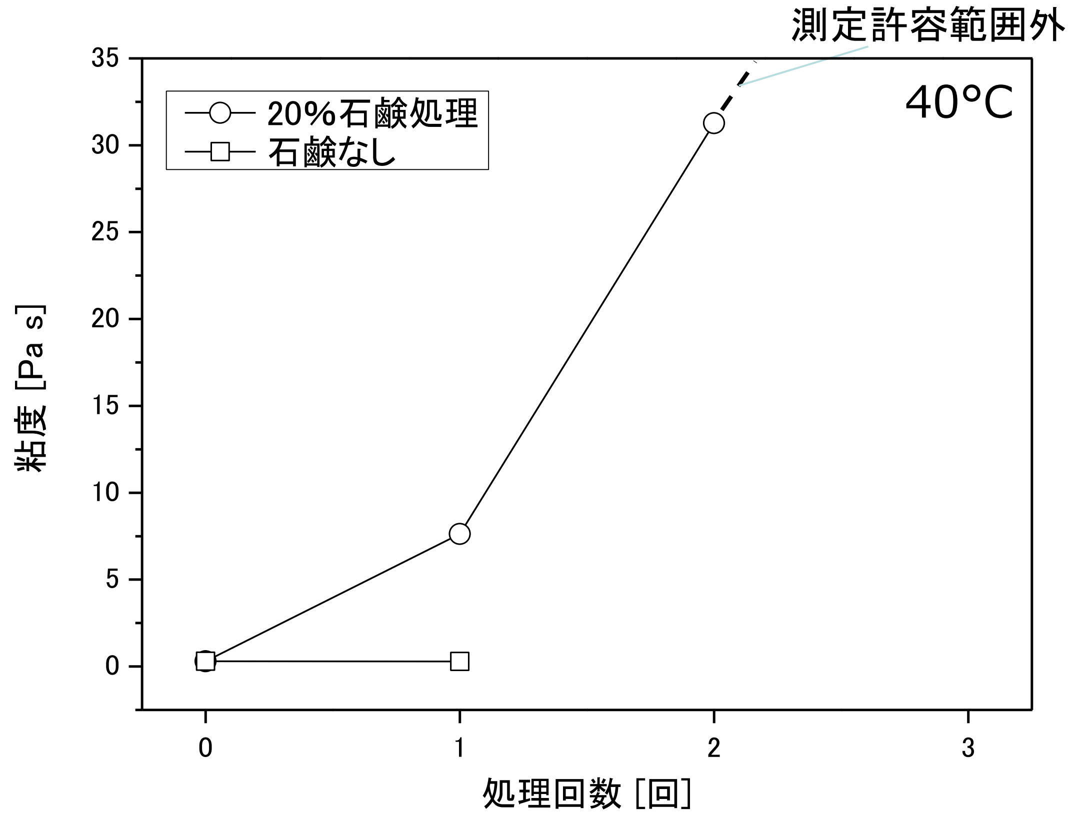
（3）グリセリン燃料の特性　～発熱量～

繰り返し使用によるリグニン可溶量の増加を期待して、
グリセリン燃料の発熱量を測定した。

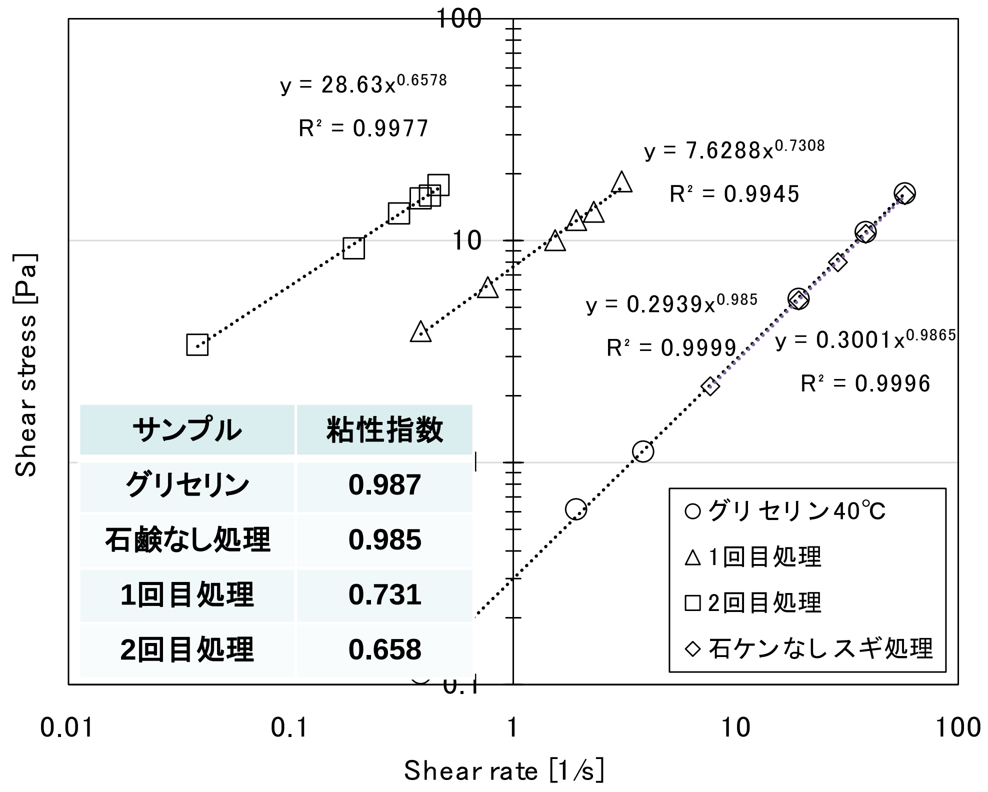




（3）グリセリン燃料の特性　～粘度～



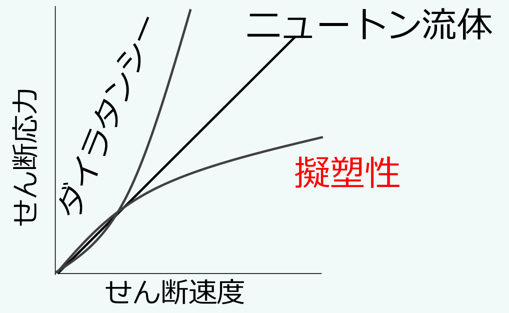
繰り返し使用後のグリセリン粘度



サンプル	粘性指数
グリセリン	0.987
石鹸なし処理	0.985
1回目処理	0.731
2回目処理	0.658

せん断速度とせん断応力の関係

処理回数が増すごとに粘度が上がり、擬塑性が強まる



まとめ （3）グリセリン燃料の特性

グリセリン燃料の物性評価として、発熱量及び粘度を測定した。

☑　グリセリンにリグニンが可溶化することで発熱量が上昇し、
繰り返し再利用することで約1割上昇した。

☑　グリセリンの繰り返し再利用で粘度が急上昇した。
高粘度ではあるが、擬塑性の流体特性であった。
↓
高分子量のリグニンの可能性がある。

石ケン含有グリセリンを用いた針葉樹の脱リグニンによるバイオマスリファイナリー：2019年度科学研究費補助金（若手研究）, 代表 戸髙昌俊

バイオディーゼル副生グリセリン燃料の高発熱量化：2018年度グリセリン新規用途開発研究助成金（日本石鹸洗剤工業会）, 代表 戸髙昌俊

Masatoshi Todaka, Wasana Kowhakul, Hiroshi Masamoto, Mikiji Shigematsu, Delignification of softwood by glycerol from biodiesel by-product I: Model reaction using glycerol and fatty acid sodium soap mixture for pretreatment on bioethanol production, *Journal of Wood Science*, 2019.10.

想定される用途

- バイオディーゼル製造時に副生するグリセリンの有効利用。
- これまで困難であった針葉樹の脱リグニンに有効で、バイオエタノール発酵の前処理に応用できる。
- 最終的に、高発熱量の燃料として使用できる。

実用化に向けた課題

- 廃グリセリンに残留する油分の効率的な除去方法。
- 可溶化したリグニンの回収と新規用途開発。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 ：
  セルロース含有材料の製造方法およびバイオエタノールの製造方法、ならびに、リグニン含有グリセリンおよびその製造方法
- 公開番号 ：特開2019-129771
- 出願人 ：学校法人福岡大学
- 発明者 ：戸高 昌俊、重松 幹二

発酵促進剤に関する昨年の発表からの続報

2018.10.23 特許出願
「**エタノール**の製造方法および発酵促進剤」特願2018-199484

(2019.5.21) 漢方薬残渣の添加でアルコール発酵を促進させる:
科学技術振興機構 福岡大学 新技術説明会

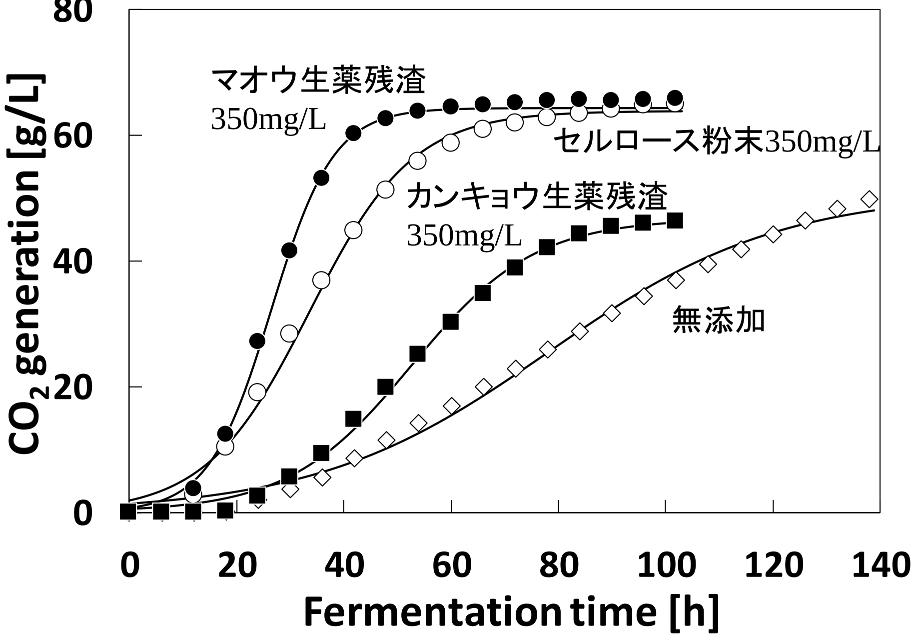
(2019.8.29-30) 漢方薬でバイオエタノールの製造コストを下げる:
イノベーションジャパン2019

↓

2019.10.23 優先権主張
「発酵物の製造方法、**エタノール**の製造方法および**乳酸**発酵物の製造方法、ならびに発酵促進剤」特願2019-192950

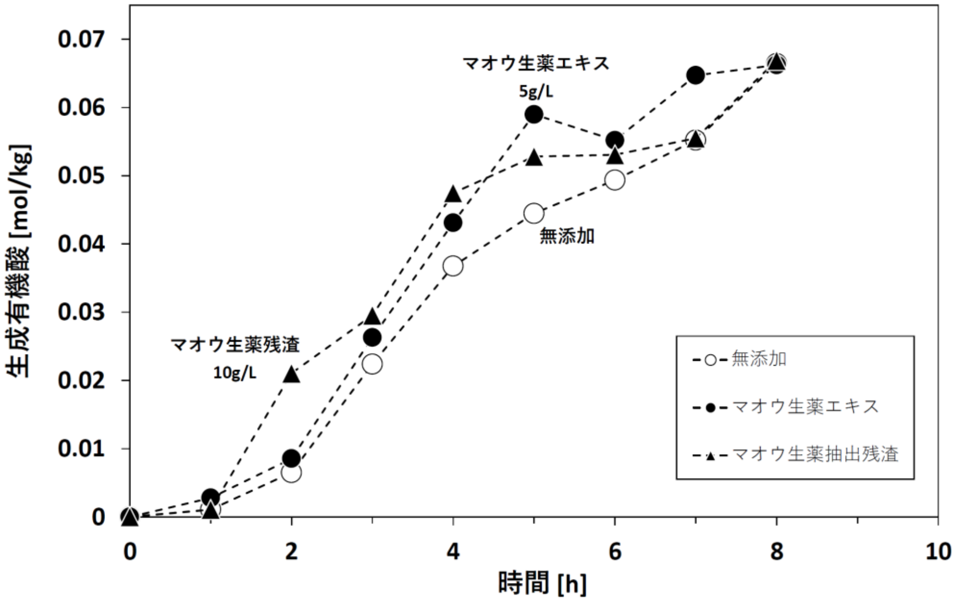
生薬残渣の添加による発酵促進

エタノール発酵 →バイオ燃料



田中亜依、松山雅子、正本博士、コウハクル ワサナ、重松幹二:
生薬，漢方薬，およびそれらの抽出残渣のエタノール発酵促進効果:
生薬学雑誌（査読済・2020年8月発行予定）

乳酸発酵 →ポリ乳酸原料



特願2019-192950

ふくおかファイナンシャルグループ企業育成財団　研究助成金
「漢方薬残渣の発酵促進剤としての効果と用途拡大」（代表 重松幹二）
の支援により、企業との連携や試験研究を進めています。

お問い合わせ先

福岡大学
研究推進部 産学官連携センター

ＴＥＬ　092-871-6631
ＦＡＸ　092-866-2308
E-mail　sanchi@adm.fukuoka-u.ac.jp