

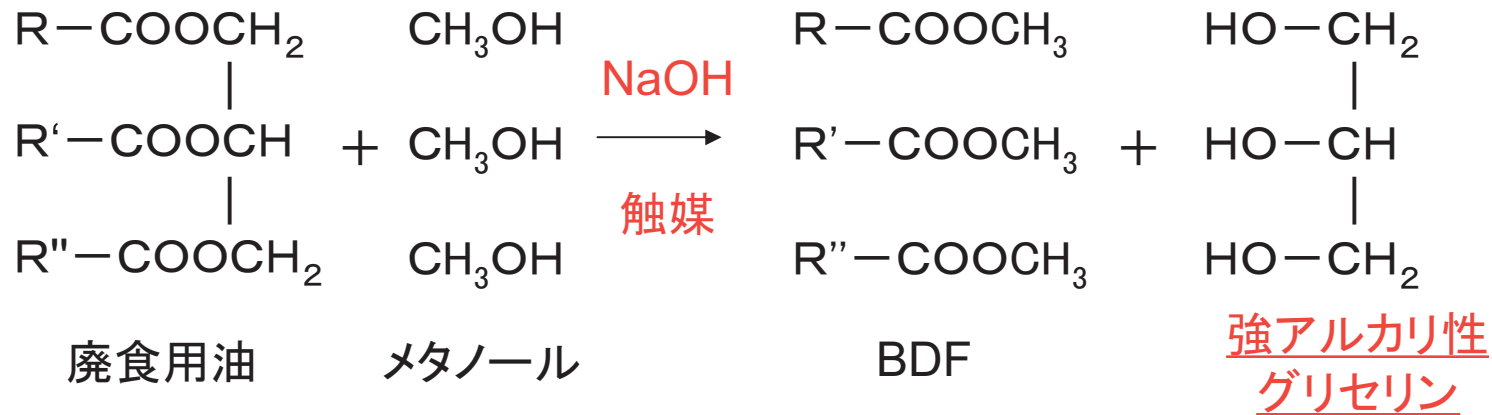
# BDF製造時副生するグリセリンの 水素、メタンへの効率的転換技術

大阪府立大学 工学部 化学工学科  
助教 徳本 勇人

## <新規バイオプロセスの実廃棄物への適応>

化石燃料の代替燃料としてバイオディーゼル燃料が注目されている

### バイオディーゼル燃料(BDF) 反応式



### <問題点>

- ・強アルカリ性グリセリンの利用方法  
中和、脱塩、蒸留、洗浄⇒主に焼却処分  
有効な利用方法が無い

強アルカリ性グリセリンの嫌気発酵処理による資源・エネルギー化

# 嫌気発酵とは

→ 酸素のない嫌気条件下において、嫌気微生物の代謝作用（呼吸）により有機物を $\text{CH}_4$ と $\text{CO}_2$ にまで分解する微生物反応



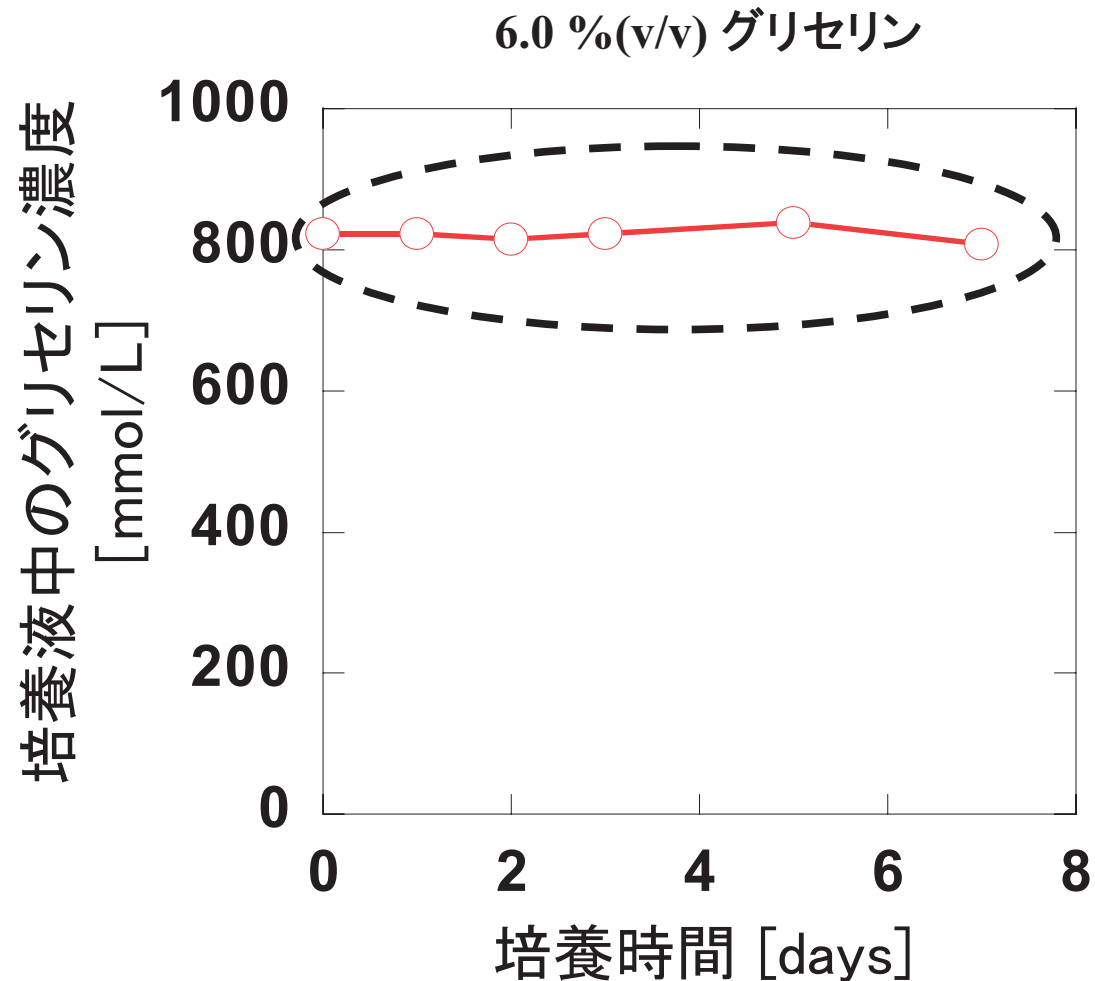
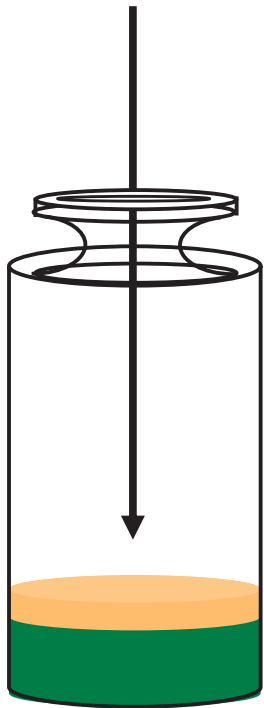
## メタン発酵技術

- ・メタン発酵の原理を利用して、有機廃水や廃棄物などの廃棄物系バイオマスを嫌気微生物に分解させ、その生産物である $\text{CH}_4$ をエネルギー資源として回収利用するバイオガス技術
- ・廃水・廃棄物を嫌気微生物に分解させて処理する嫌気性消化、嫌気性処理する技術（有機性廃棄物の減容化、微生物による物質変換）

# <高濃度グリセリンを投与した場合のグリセリン濃度の経時変化>

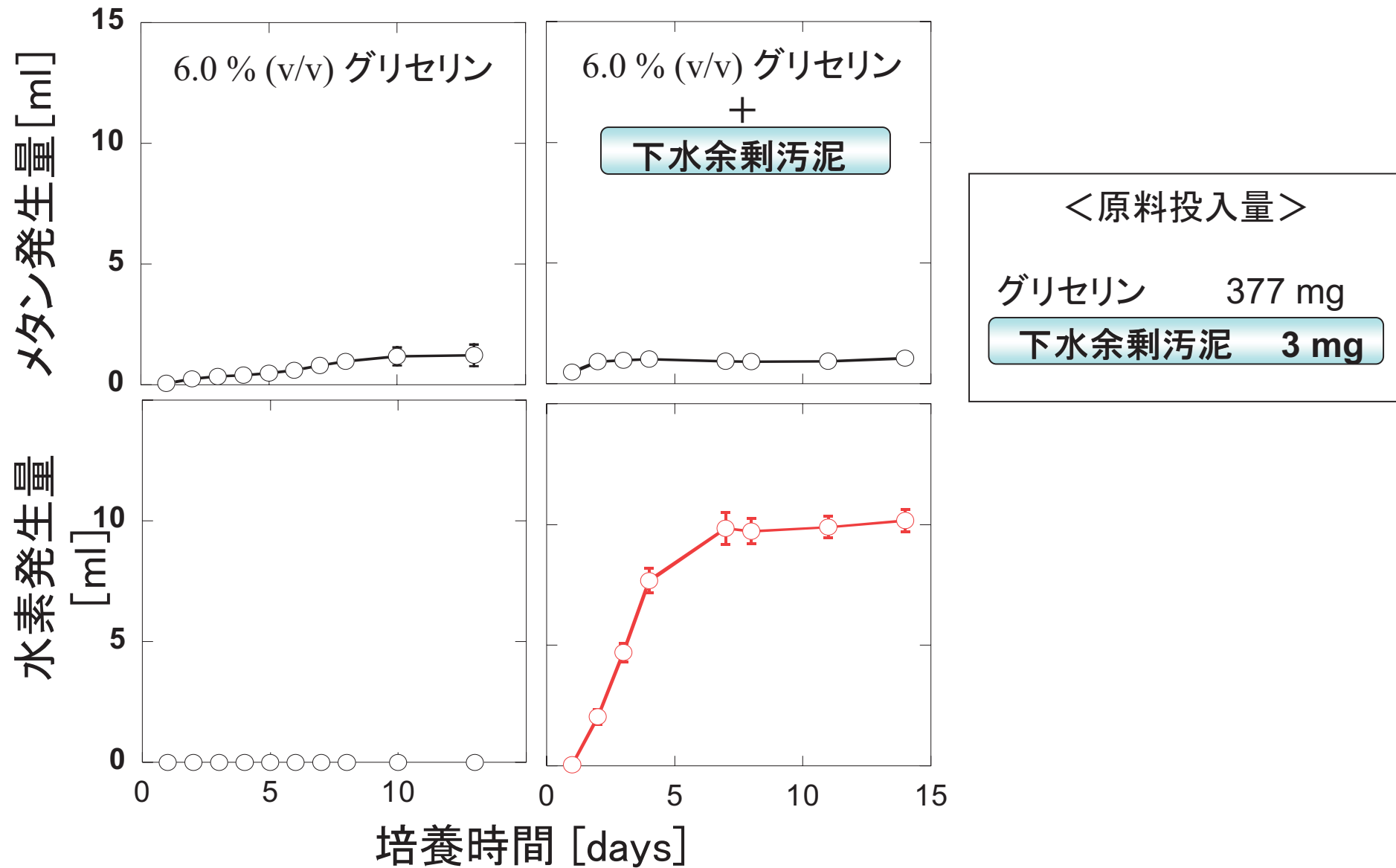
## <投入原料>

高濃度グリセリン  
(発酵槽内最終濃度6.0%(v/v))



制御因子が無い場合、高濃度の処理量ではグリセリンは難分解性

# <高濃度グリセリン投与の場合におけるバイオガス発生量の比較>



制御因子である下水余剰汚泥は水素発酵を発現させ  
メタン発酵菌叢を水素発酵菌叢へ変化

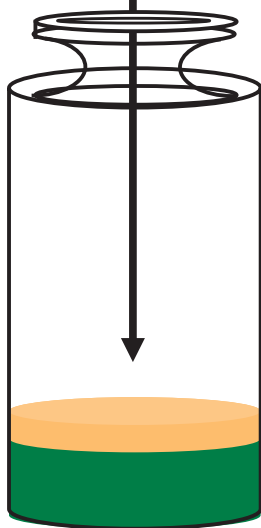
# <高濃度グリセリンと下水余剰汚泥を投与した場合の液相成分濃度>

## <投入原料>

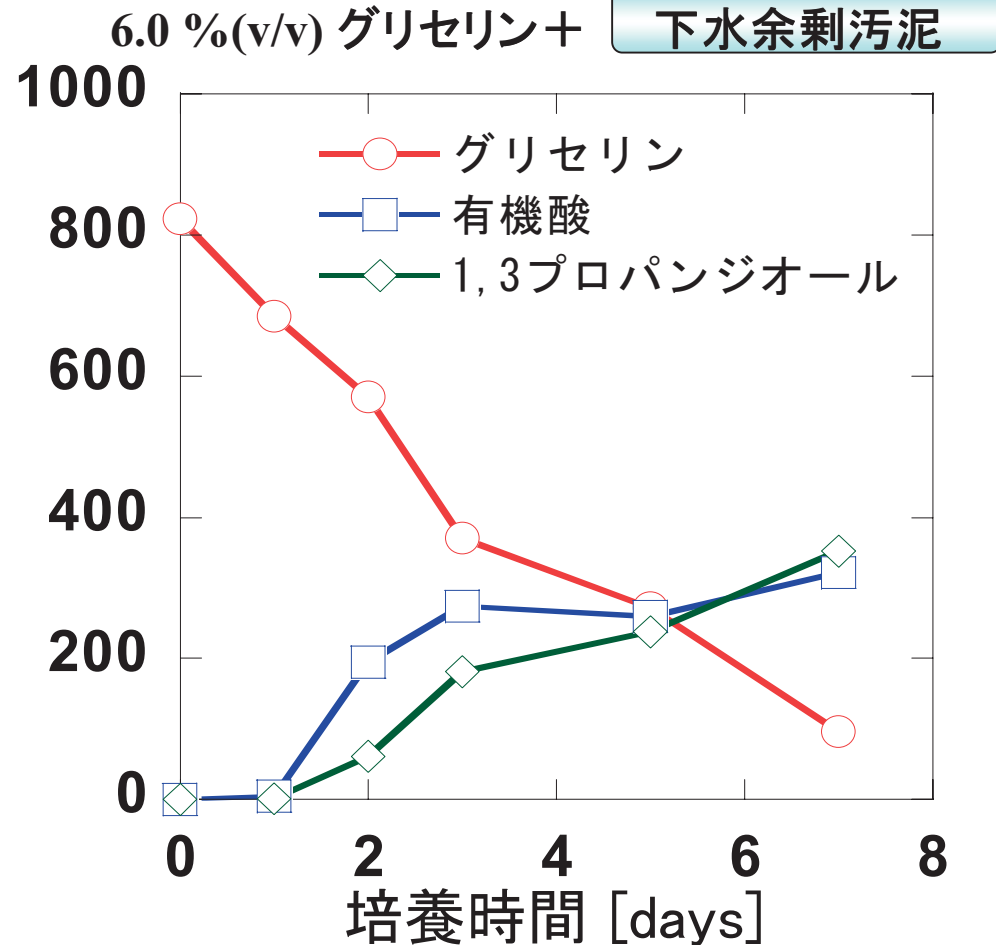
高濃度グリセリン  
(発酵槽内最終濃度6.0%(v/v))

+

下水余剰汚泥  
(発酵槽内最終濃度 0.06%(w/v))



液相成分濃度  
(mmol/L)

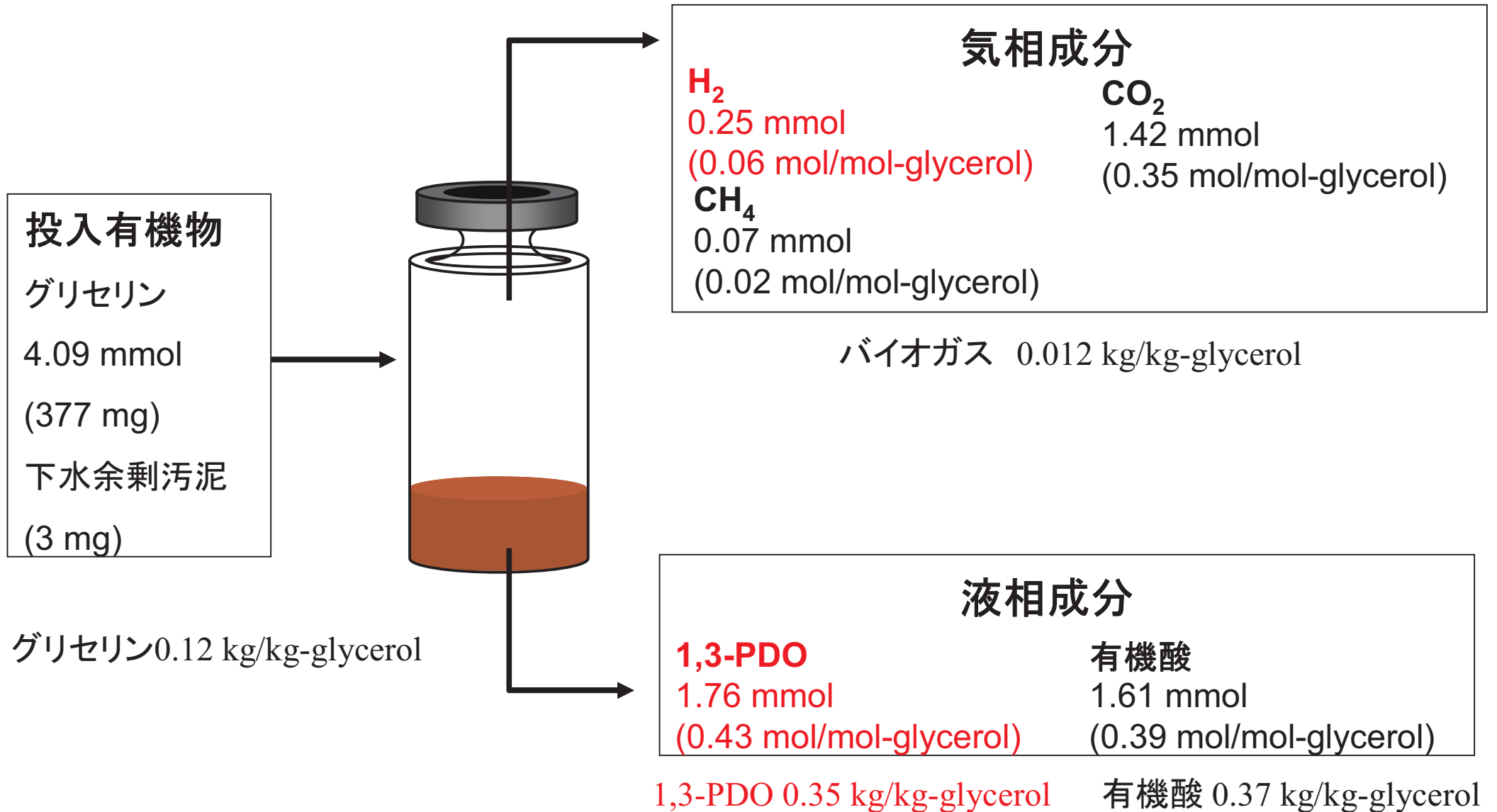


- ・培養7日目にグリセリン分解率は88%に達した
- ・グリセリンが分解されて有機酸と1,3-PDOが生成
- ・1,3-PDOはPETよりも優れた合成繊維原料として期待されるポリトリメチレンテレフタレート(PTT)の原料

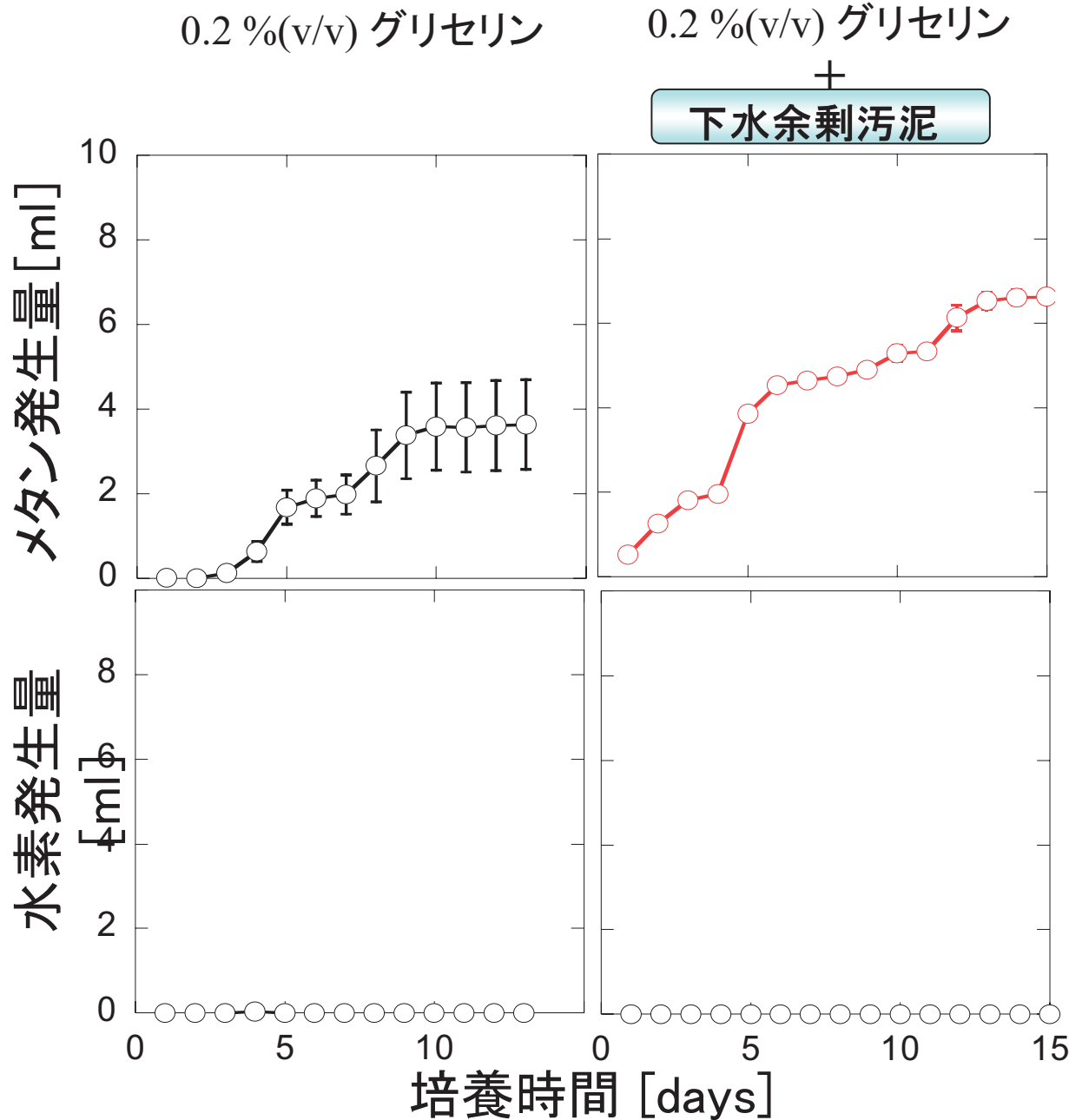
制御因子の添加により、発酵が発現する  
グリセリン分解速度が著しく増加、1,3-PDOが得られる

# <グリセリンからの各成分の収率>

<投入原料> グリセリン6.0 %(v/v)+ **下水余剰汚泥** <培養時間> 7日間



# <低濃度グリセリン投与の場合におけるバイオガス発生量の比較>



・培養3日目  
下水余剰汚泥とともに投与  
することで消化率 11倍

制御因子の発酵促進効果によりメタン発酵が活発になる



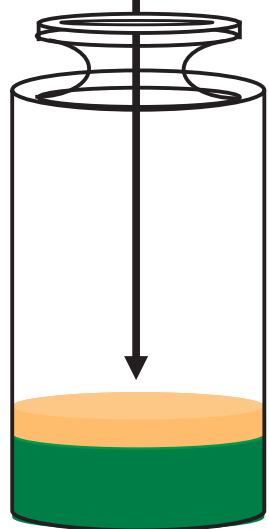
# <低濃度グリセリン投与の場合における液相成分濃度の比較>

## <投入原料>

低濃度グリセリン  
(発酵槽内最終濃度0.2%)

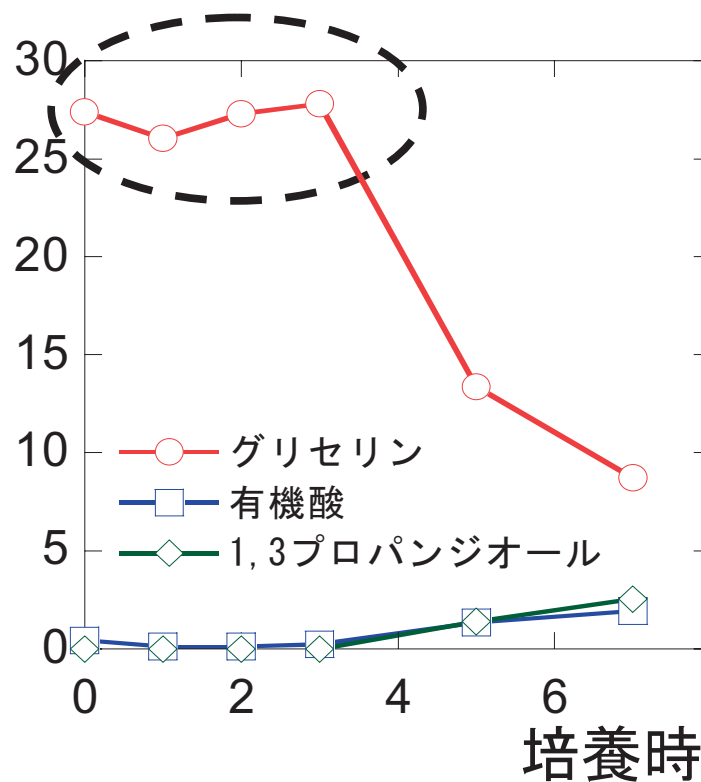
+

下水余剰汚泥  
(発酵槽内最終濃度 0.06%)

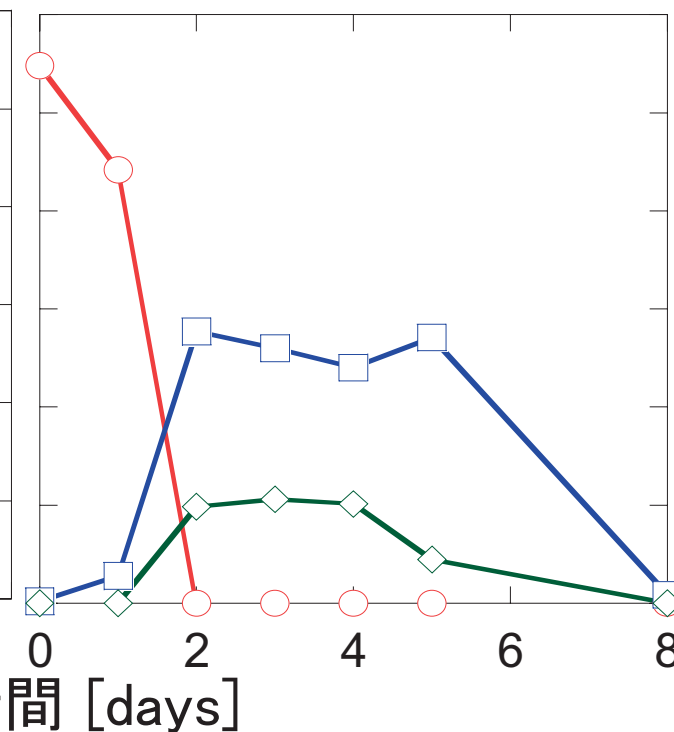


液相成分濃度  
(mmol/L)

0.2%(v/v)グリセリン



0.2%(v/v)グリセリン  
+  
下水余剰汚泥



- ・グリセリンのみを投与した場合  
グリセリンが分解されるまでに3日以上かかる
- ・下水余剰汚泥とともに投与することで  
グリセリンの分解速度が著しく増加

低濃度グリセリンを投与した場合では制御因子は発酵を促進する

# ＜投入グリセリン濃度に対する発酵挙動の変化＞

0.2 %(v/v) グリセリン

2.0 %(v/v) グリセリン

3.0 %(v/v) グリセリン

6.0 %(v/v) グリセリン

+

+

+

+

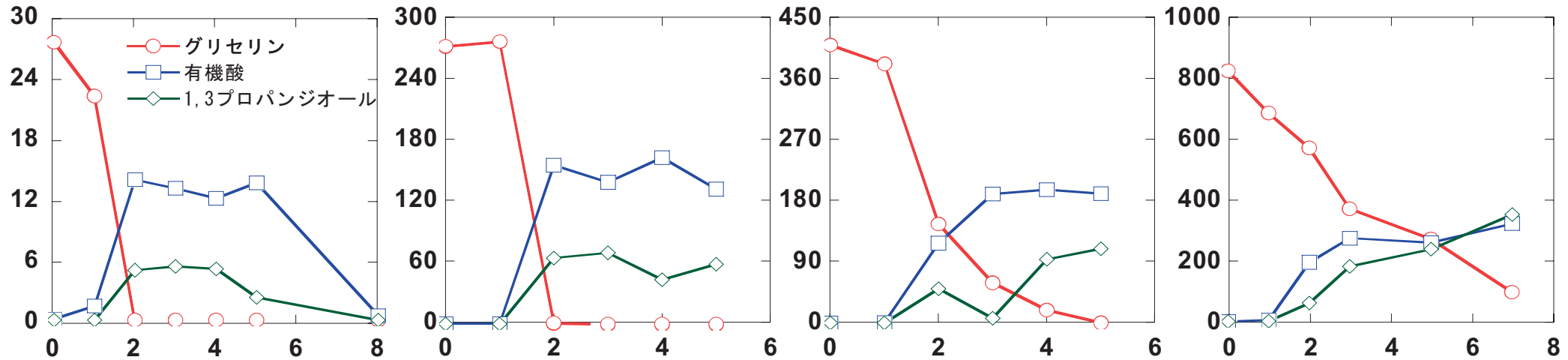
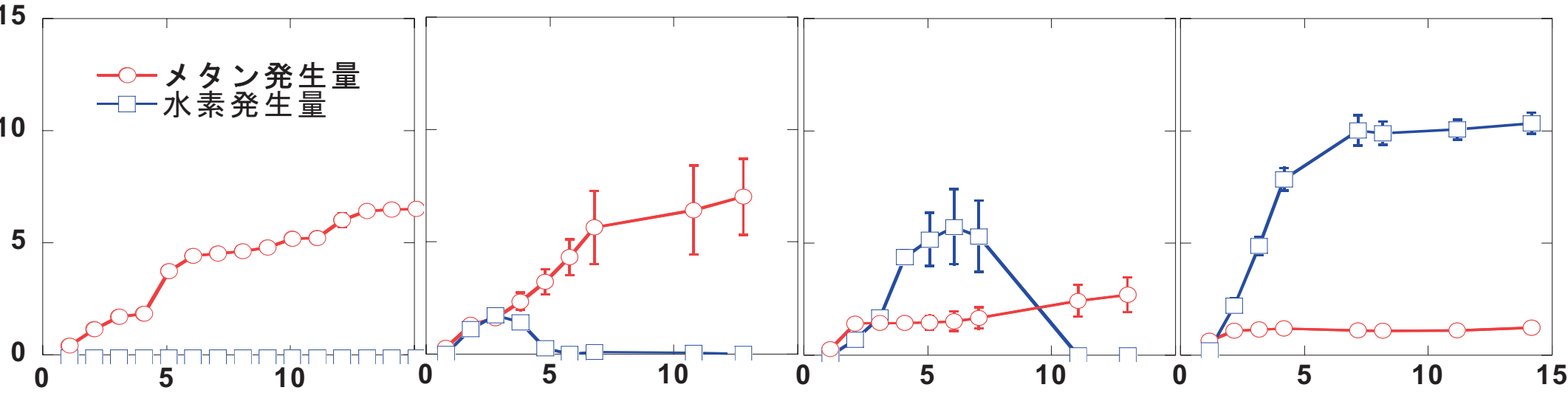
下水余剰汚泥

下水余剰汚泥

下水余剰汚泥

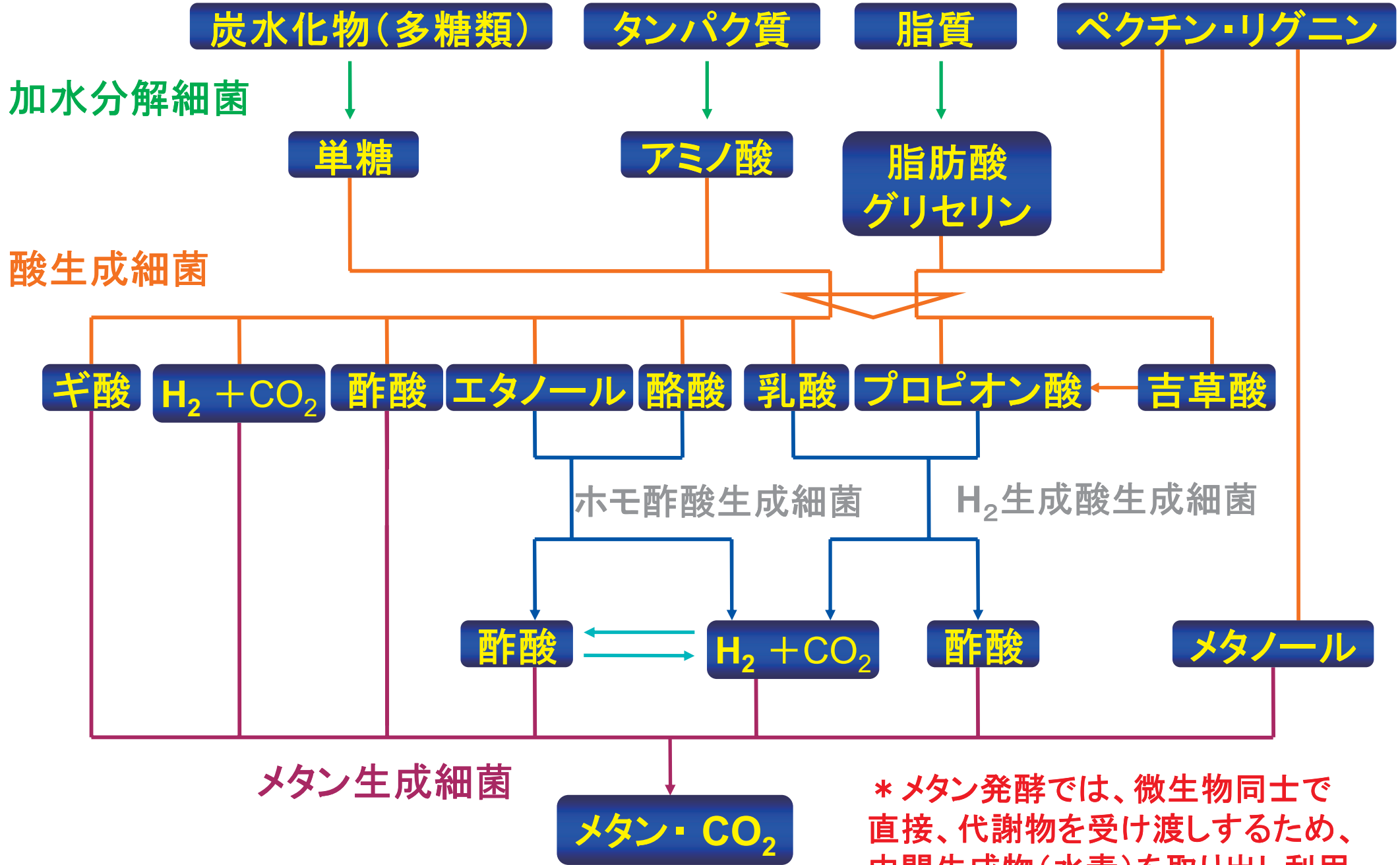
下水余剰汚泥

液相成分濃度 (mmol/L) バイオガス発生量 [ml]



培養時間 [days]

# ＜有機物の嫌気発酵プロセス＞

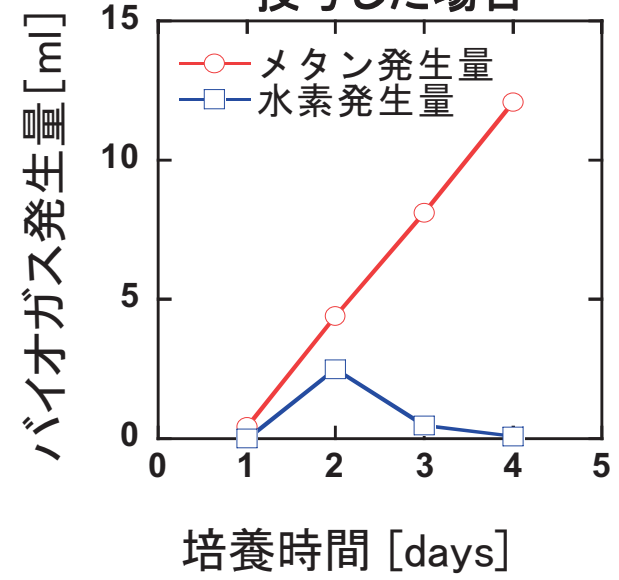


\* メタン発酵では、微生物同士で直接、代謝物を受け渡しするため、中間生成物(水素)を取り出し利用することが困難

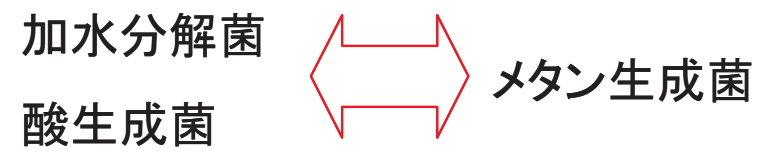
# <メタン発酵プラントの中で起こっている嫌気微生物の共生関係>



グルコースを嫌気発酵槽へ  
投与した場合



## <メタン発酵プラント>



平均世代時間 [h]

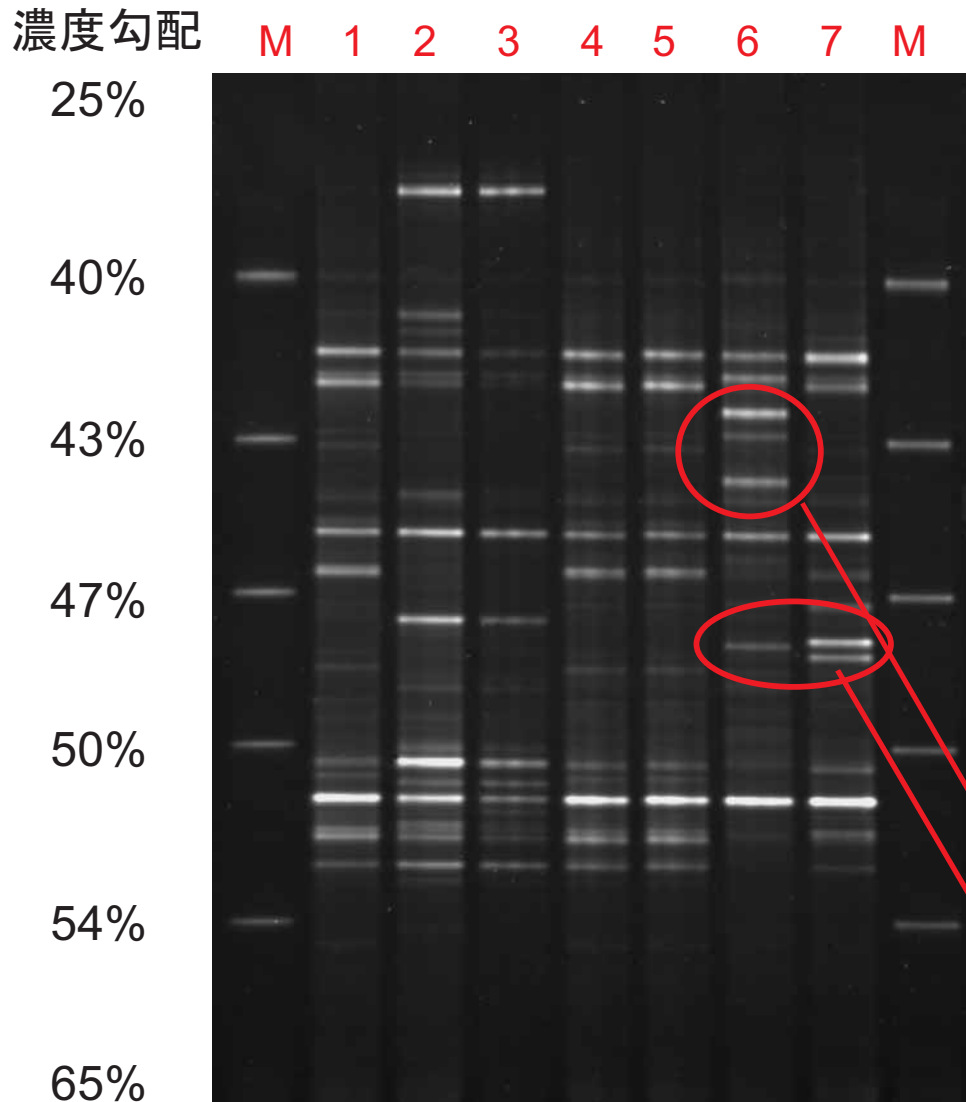
0.5 h

170 h

運転制御方法

pH、温度、投入量、原料組成

# <PCR-DGGE法による優勢菌種の解析>

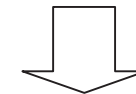


- M : DGGE Marker I (ニッポンジーン,東京)
- 1 : 八木町消化発酵汚泥(メタン発酵)
- 2,3 : 基質 酢酸(メタン発酵)
- 4,5 : 基質 0.2%グリセリン+余剰汚泥(メタン発酵)
- 6,7 : 基質 6.0%グリセリン+余剰汚泥(水素発酵)

## <実験方法>

- ①サンプルからDNAの抽出
- ②PCR (Polymerase Chain Reaction)  
微生物に普遍的に存在する16S rRNA遺伝子の特定領域約200bpを用い増幅
- ③DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis)  
増幅したDNAは同じ長さを持つのため変性剤に濃度勾配をつけることで塩基配列の違いで分離

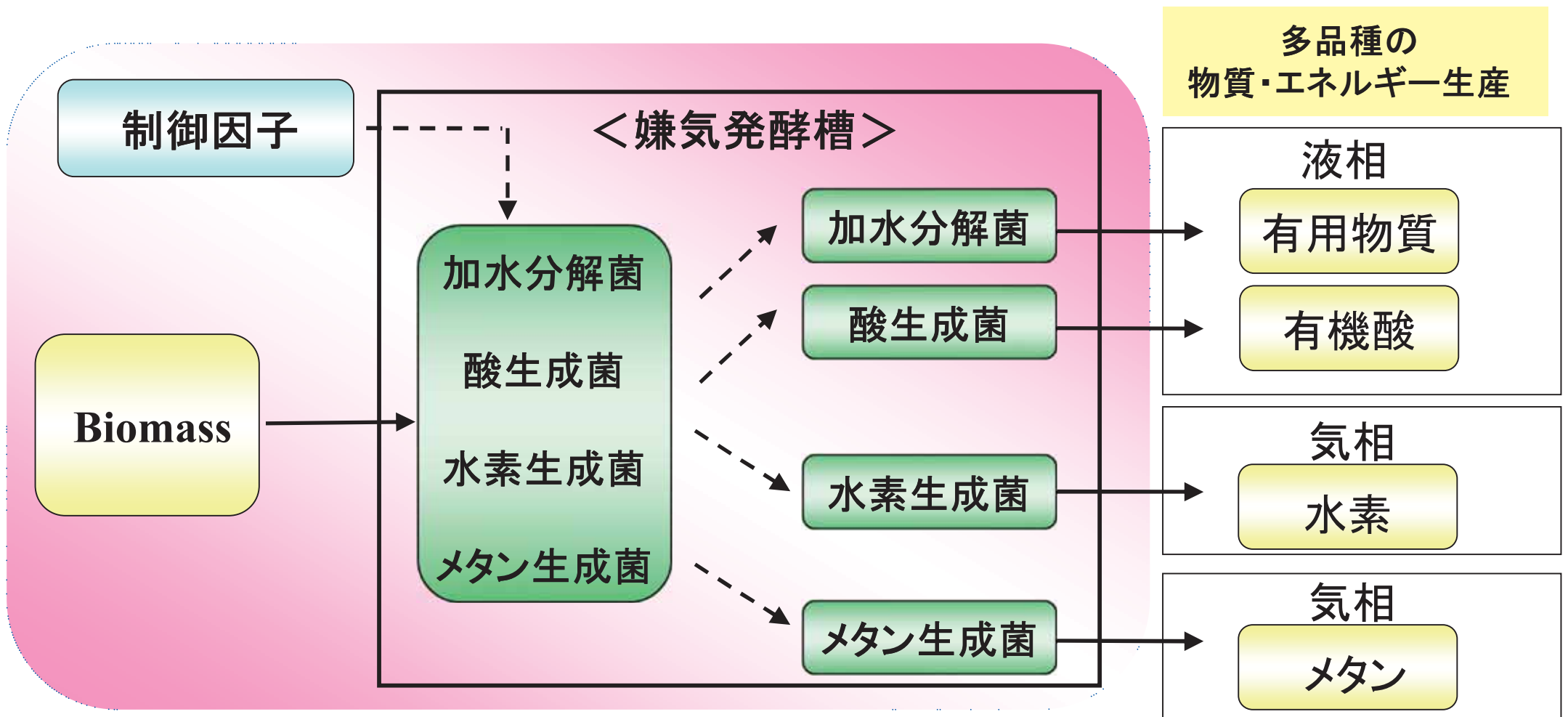
- ・低濃度グリセリンを投与した場合(4,5レーン)  
培養前後のバンドパターンに大きな違いは無い
- ・高濃度グリセリンを投与した場合(6,7レーン)  
培養前後のバンドパターンが異なる



**水素発酵が活発になり  
異なる嫌気性細菌が優勢**

*Lactobacillus* 属(酸生成菌)  
*Clostridium* 属(酸生成菌)

# <分離生産型物質・エネルギー生産バイオプロセス>



バイオマスにグリセリンを、制御因子に下水余剰汚泥を用いて  
多種多様の有用物質を分離生産できる新規バイオプロセス

# <実際の副生グリセリンを使用したときの結果>

- ・大阪府立大学生協の廃食用油のメチルエステル化
- ・BDFと副生成物を分離

BDF製造時に得られた副生成物

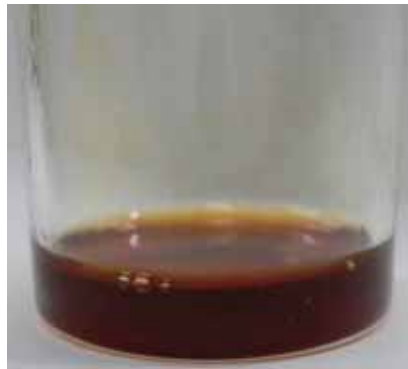
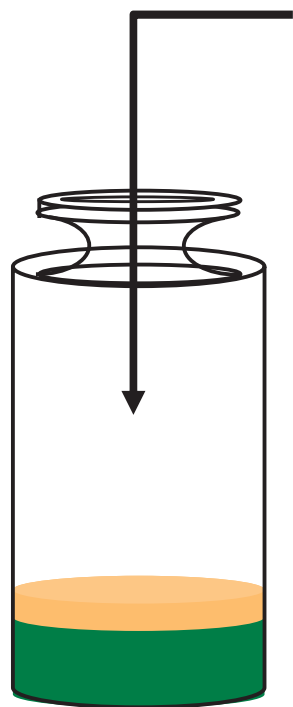


Table 2 副生成物の性質

Parameters	副生成物
pH	11.7
TOC (ppm)	12450
グリセリン濃度 (M)	6.5

グリセリンは炭素基準で38%



<低濃度グリセリン投与の場合>

発酵槽内グリセリン最終濃度0.1%(v/v)  
(低濃度副生成物 0.2%(v/v) )

+

下水余剰汚泥  
(発酵槽内最終濃度 0.06%(w/v) )

発酵槽内pH 7.6

<高濃度グリセリン投与の場合>

発酵槽内グリセリン最終濃度2.9%(v/v)  
(高濃度副生成物 6.0%(v/v) )

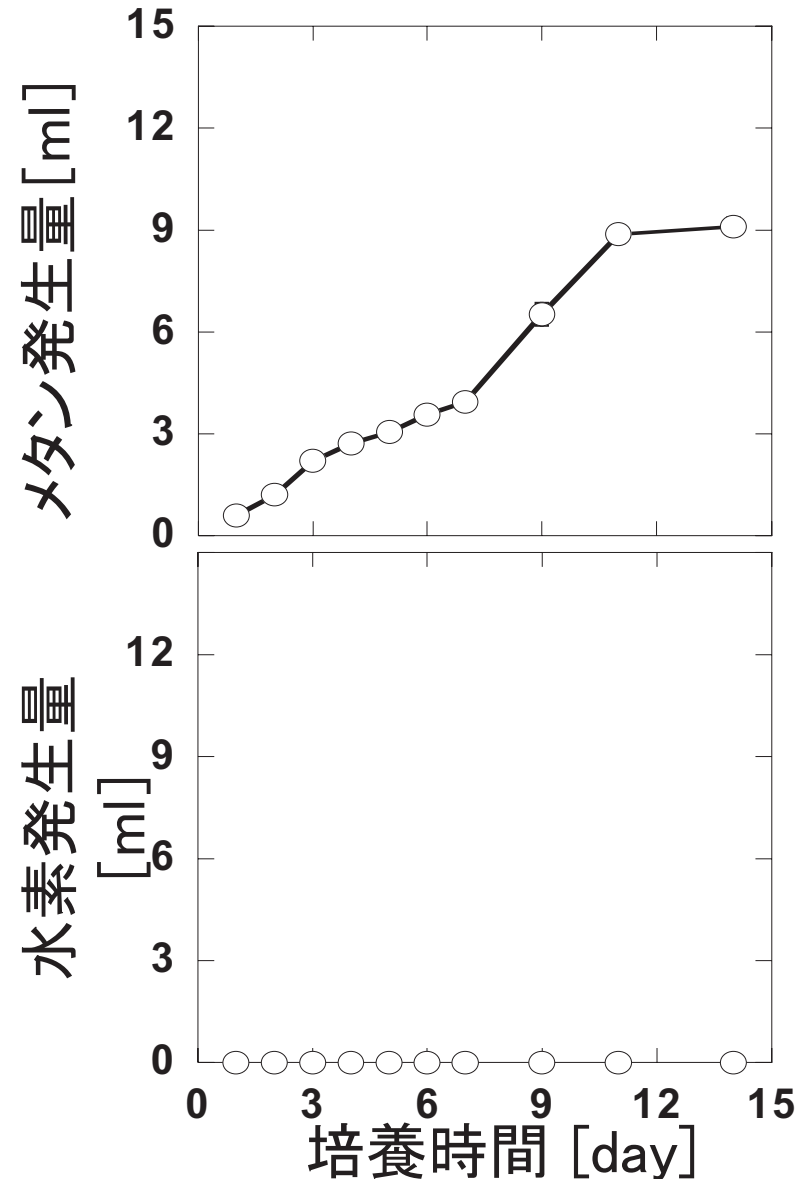
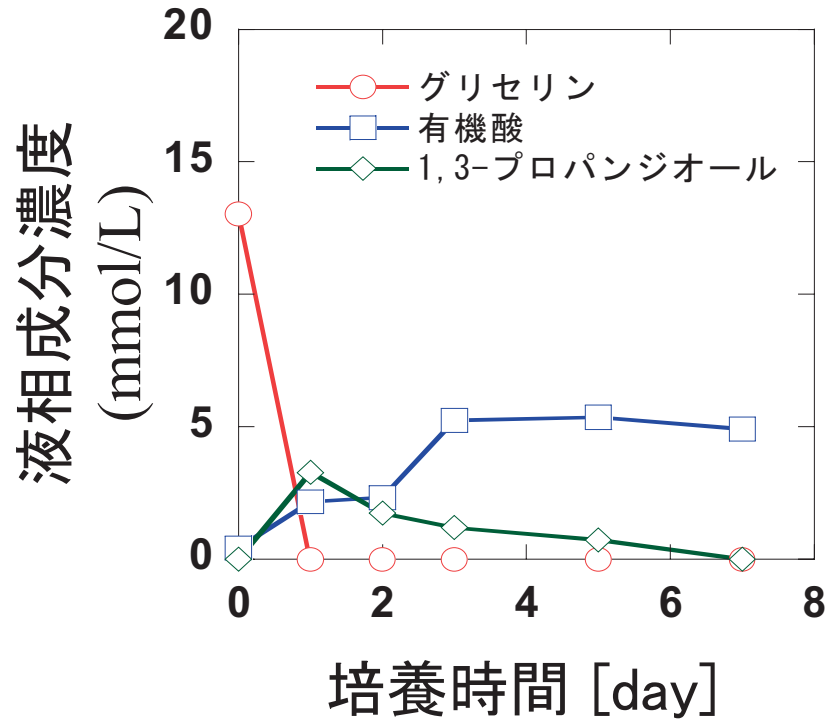
+

下水余剰汚泥  
(発酵槽内最終濃度 0.06%(w/v) )

発酵槽内pH 8.7

## <低濃度グリセリンを投与した場合>

グリセリン0.1%(v/v)+ 下水余剰汚泥



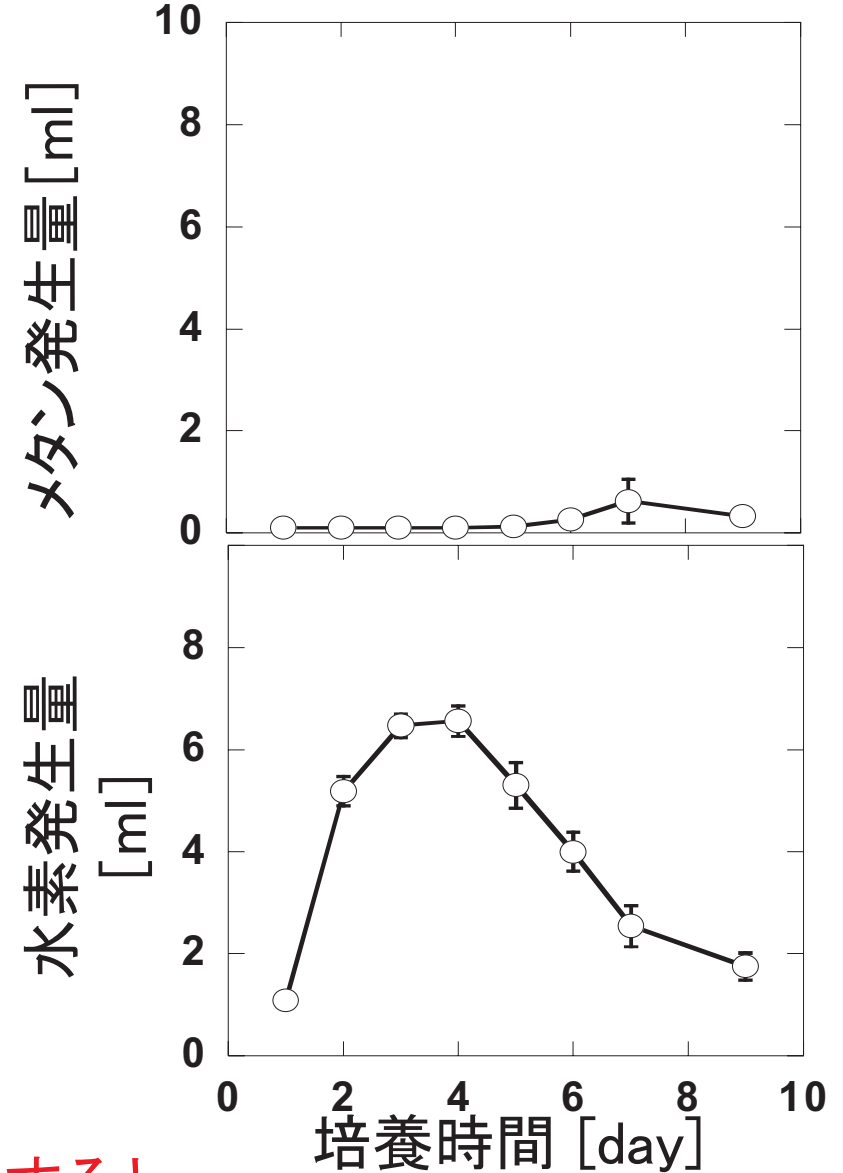
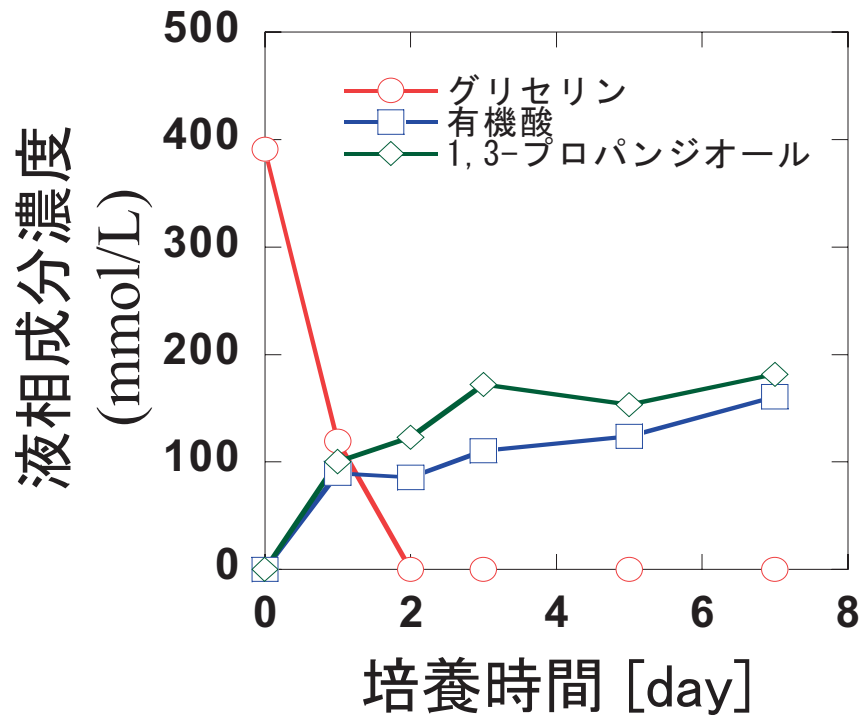
- ・培養1日目にグリセリン分解率は100%に達した
- ・メタン発酵が優勢
- ・培養11日目で消化率は93%に達した

低濃度グリセリンを投与した場合  
発酵は促進され、メタンをエネルギーとして回収できる



# <高濃度グリセリンを投与した場合>

グリセリン2.9%(v/v)+ 下水余剰汚泥



- ・培養2日目にグリセリン分解率は100%に達した
- ・1,3-PDO収率は培養7日目で0.38 kg/kg-glycerol
- ・水素発酵が優勢

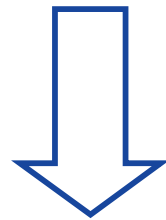
下水余剰汚泥を添加すると

水素発酵が発現し、1,3-PDOをも得ることができた

# 従来技術とその問題点

## ～メタン発酵技術の特徴と課題～

- メタン発酵槽には大抵の物質を嫌気分解する様々な嫌気微生物が混在している
- メタン発酵を行う嫌気微生物群には、増殖速度の速い菌と増殖速度の極端に遅い菌が共生している
- メタン発酵は複数種の嫌気微生物が強固な共生関係を築いているため、必要な菌種だけを特異的に働かせることは難しい

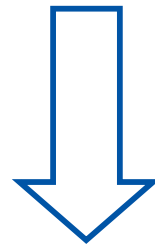


複数種の菌に対して、総括的な制御しかできない

**難分解性の投入物質を迅速に嫌気発酵処理させる新しい技術が必要**

## 新技術の特徴・従来技術との比較

- 難分解性のバイオマスを迅速に嫌気発酵分解させることができる。
- 考案した新技術は増殖速度の速い菌と遅い菌を別々に働かせることが可能である。
- 極微量の有機物の添加だけで、その状況に応じた特異的な菌だけを働かせることができる。



従来の発酵槽に対する新たな設備投資が少ない

# 想定される業界

- 利用者・対象

バイオディーゼル燃料製造工場

- 市場規模

- 京都議定書目標達成計画：輸送用燃料におけるバイオマス由来燃料として50万kL導入計画（2010年度）

- これが全てBDFで置き換えられるとすると、BDF製造工程で約5万kLのグリセリンが副生

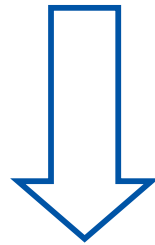
- この副生グリセリンを本技術で嫌気発酵させることにより、高効率でメタン、水素ガスへ転換可能

- 発酵条件を選ぶことにより、メタンガスを高収率で回収可能

- 既存のメタン発酵槽を利用することができ、初期投資を抑えることができる

# 実用化に向けた課題

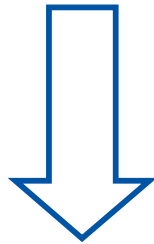
- バッチ反応器で、実際の廃グリセリンを原料に用いて嫌気発酵分解することに成功した。現在、その投入濃度、滞留時間等の最適化を行っている。
- 微量の有機物（下水汚泥）の添加だけで、このような現象が起こるが、そのときの優勢な菌の同定ができていない。



嫌気発酵槽の中の挙動(メカニズム)についても詳しく調べる必要がある

# 企業への期待

- ・未解決の優先菌種の同定は菌叢解析技術によって解析可能
- ・嫌気発酵槽の制御技術を持った企業との共同研究を希望



廃グリセリン処理技術を開発中の企業、環境調和型バイオプロセス分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : グリセリンの処理方法
- 出願番号 : 特願2009-41475
- 出願人 : 大阪府立大学
- 発明者 : 徳本勇人、吉田弘之

# お問い合わせ先

**大阪府立大学**

**コーディネーター 亀井 政之**

**TEL 072-254-9872**

**FAX 072-254-9874**

**e-mail kamei@iao.osakafu-u.ac.jp**