

バイオディーゼル(BDF)  
最新製造技術とグリセリンの活用法  
について

合同会社バイオ燃料

# バイオディーゼル燃料(BDF)と その利点(1)

**Biodiesel(BDF)** は、既存ディーゼル・エンジン燃料の軽油互換性と排気ガス規制について充分実証済であり、燃料規格に合致している。

即ち:

- BDF燃料の製品規格の確立と合致(ASTM,EN,JIS、他)
- 燃料規格が確立し、生産されている唯一の軽油代替燃料
- (車両)エンジン製造業者でも認知(欧米~20%、日本~5%)
- ガソリン車に比べて低燃費(ECO)、低価格(軽油、BDF)、
- ディーゼル乗用車の普及(特にEU、インドなど、そして米国、...何れ日本も?)
- 社会的ECOイメージとして認知済(再生可能/ECO燃料)
- 石油成分非含有、任意割合ブレンド可能(但し、日本の税制制限、B100/B5)
- 環境に優しい再生可能燃料(CO2)、非毒性、硫黄・芳香成分非含有(軽油との差別化)



# バイオディーゼル(BDF)燃料と その利点(2)

- 廃棄ガスのクリーン化(CO<sub>2</sub>, CO, 燃焼粒子、炭化水素減,NO<sub>x</sub> 微増、硫黄分なし)
- ガス・エミッション・CO<sub>2</sub>の80-90%減(天然ガス製メタノール使用)100% (発酵エタノール@ブラジル、一部米国)
- 原料多様化;廃食油 (WVO/UCO) 、賞味期限切れ油 (VO),精油工程の残渣油(パーム、一般精油工場)、動物油脂(牛、豚、鳥)、低品質穀物油(菜種、大豆、コーン)、非食用油(Jatropha,Castor Oil)
- ディーゼル・エンジン無改造で利用可能(車両、建設機械、農機具)、燃焼設備(温水、蒸気ボイラー、暖房用、。。。)、発電機など
- 機能が簡単(長期使用)既存軽油インフラ設備使用可能(輸送、給油設備)



**BDFは、一般に低温特性が弱い(問題で使えない)が、適正な冬季処理を行えば、-40℃(以下)でも使えるBDFが製造可能(当社Winter処理技術).**

# バイオディーゼル(BDF)製造法の基礎と その課題

- BDF反応(エステル交換反応)は、下記の様に行われる  
 $1(\text{廃油}) + 3(\text{メタノール}) \rightleftharpoons 3(\text{BDF}) + 1(\text{グリセリン})$
- 通常は均一触媒を用いたアルカリ法(NaOH, KOH)で、粗BDFは製造される。同時に、グリセリン、石鹼分等が副生する。
- 酸法(硫酸)によるFFA前処理法もあるが、反応が遅い、装置の腐食など課題も有り。限定的な利用
- 粗BDFは、グリセリン、石鹼分等の精製処理が必要である。従来の水洗法に加えて、
- 最近是非水洗法(Dry-Washing)で精製する(主流へ)。吸着剤(セルロース、酸化Mg粉)、イオン交換樹脂など使用
- BDFの最新製造法として、固体触媒法(不均一固体触媒)が使われだしている。固体触媒(金属酸化物, 酵素)を使えば、触媒分離(中和)が不要であるばかりか、石鹼(鹼化反応)もない。高純度グリセリンも得られる。
- 尚、金属酸化物触媒の場合、多くは高温・高圧反応が必要である。



過去数年の調査研究の結果、固体触媒法(Solid catalysts)が次世代のBDF方式と言う結論が得られた(Next-Generation Biodiesel Process)

固体触媒法でも、酵素法(Enzymatic catalyst)が最善の方法(我々のプロセス CoolProcess(CP)®)!!

# 最新技術, 酵素法BDF製造プロセス

## CoolProcess(CP)®

固体触媒法(金属酸化物, 酵素触媒) は、まだやっと実プラント化されつつある最新プロセスと言えます。

当社の**酵素法CoolProcess(CP)®**は、最新技術プロセス、最先端技術です。

### 背景

- ・原料油の不足と高価格化対応; 低原料油への対応(任意のFFA油)、即ち、非食用油(ジャトロ油、他)、動物油(一般に高FFA)、食用油精製残渣(FFA80%~)、排水処理施設の回収油(FFA80%~)、。。。
- ・製造原価低減、競争力向上、維持対策;
  - 建設費減(簡単なプロセス).
  - 低使用エネルギー(反応温度30~35 °C).
  - 低メタノール使用量(メタノール費が製造費の60~65%)、低品質(使用済、非精製メタノール、純度80%~)も使用可能.
  - 高品質グリセリンが得られ、化学品原料(製品)として販売可能(製造原価の低減化)

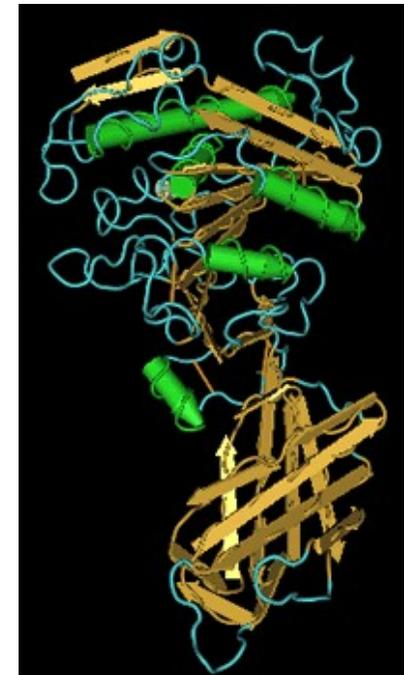


# 最新技術, 固体酵素法BDF製造

プロ

## セス技術 (CP®)

- 革新的な酵素触媒 (複数酵素、耐メタノール酵素、固体触媒化; immobilized enzymes) を採用した商用プロセス..
- 有機物である複数酵素 (lipases) を使用
- 酵素 (複数) の固体化 (レジン担持; Immobilization) 触媒 .
- 当該触媒、及びプロセスは、BDF製造に於ける酵素の次の様な欠点を解決:
  - + 高価格な酵素 (10~20万円/kg)、環境に優しいが、低反応速度 (1日~1週間). 当触媒は 1.5~2.0万円/kg
  - + 溶剤添加 (均一化による反応速度向上) と要溶剤分離 (蒸留など)。当触媒は、溶剤不要、高速反応.
  - + メタノール (触媒毒、低反応性、低触媒ライフ)、一般に使用不可 (高価格エタノール)
  - + 高品質原材料 (油、メタノール)、当該触媒なら低品質原料も使用可能; 油原料 (FFA, 水分等の前処理不要) とメタノール (当触媒なら回収メタノール無料でも?)
  - + 触媒 (メキシ) 製造設備と製造時間、費用も; 当触媒では、バッチ・連続方式で長期使用可能 (バッチ方式200回+、連続方式1年+~3年)



# アルカリ法と酵素法CoolProcess(CP)®

## との比較(1)

### 新酵素触媒法プロセス

- 反応温度: 30-35°C
- 原料油: 総ての油脂使用可能 (FFA; 遊離脂肪酸 0~100%).
- 新触媒は水分の影響を受けない (<5%), 使用済、低濃度メタノール使用可能 (~80%)
- 石鹼分が副生しない
- 高BDF純度 >99+%
  
- 副生グリセリンは透明で高純度、塩分を含まない
- 脱触媒、石鹼除去が不要の為、精製工程が不要、或いは簡素化

### 通常アルカリ法プロセス

- 55-65°C (高熱エネルギー)
- 通常は 2~3%限界(3~5%FFA油、要前処理、酸法、イオン樹脂触媒)
- 廃油の乾燥(脱水、水分低下)処理. FFA低下、除去は不可欠 (~3%FFA). それ以上の油は使用不可(酸法)
- 石鹼分が必ず副生(FFA分+量)
- 通常, 96-7%程度(98-9%+ 当社の新MSR技術: Milli-Seconds Reactor).
- 黒褐色; pH >7; 低品質; 触媒、塩が含まれる
- 精製工程は不可欠(水洗法、非水洗法)、グリセリン、石鹼分等の除去

# アルカリ法と酵素法CoolProcess(CP)®

## との比較(2)

### 新酵素触媒法プロセス

- 触媒は、1年以上連続使用可能
- メタノール回収 : 過剰メタノールは不要、又は少アルコール量 (<16%)
- 水洗処理不要も
- 触媒使用量 /BDFトン:0.3 kg
- 触媒価格/BDFkg: 4-6円
- 設備投資:安価. 概略 通常プロセスの50~70%
- 触媒: 安全物質
- 運転経費:低い

### 通常アルカリ法プロセス

- 毎回、触媒を投入、消耗品（中和、除去工程必要）
- 要過剰メタノール (高品質、>98%) . 回収メタノール再使用時、精製処理も。
- 多量の廃水、処理（触媒, 石鹼, グリセリン、。。。）
- 13~15 kg
- 6~8円
- 一般に高価格(但し、当社 MSRなら、超安価)
- 毒性、化学物質
- 一般に高い(但し、MSR、低い)

# 最新のアルカリ法によるBDF製造技術 (MSR® & Dry-Washing)

- 通常、アルカリ法の反応時間: 小型、中型 (100~3,000L) プラント用バッチ法で1~6 時間
- 同様に、連続方式の反応時間は、滞留時間1-3 時間 (大型管型、CSTR), 通常は 5,000 ~ 10,000 L/日 以上
- 特殊な高価せん断方式 (Cavitation)、超音波方式 なら、秒~分単位反応も可能。
- 当社のMSR方式 (Milli-Seconds Reactor) では :
  - +300 ~ 600ミリ秒 (0.3-0.6秒) で反応完結.
  - +最低の費用 (プラント建設費、運転経費)、小型コンパクト (日産 5,000-10,000L の反応器; 2本構成の内径10mmパイプ). 任意のスケールアップも可
  - +メタノール使用量 (対油脂 15-16% と最低量、費用削減), 通常は 20~22%
  - +反応と並行し、グリセリン分離も (エネルギー負荷無し。)

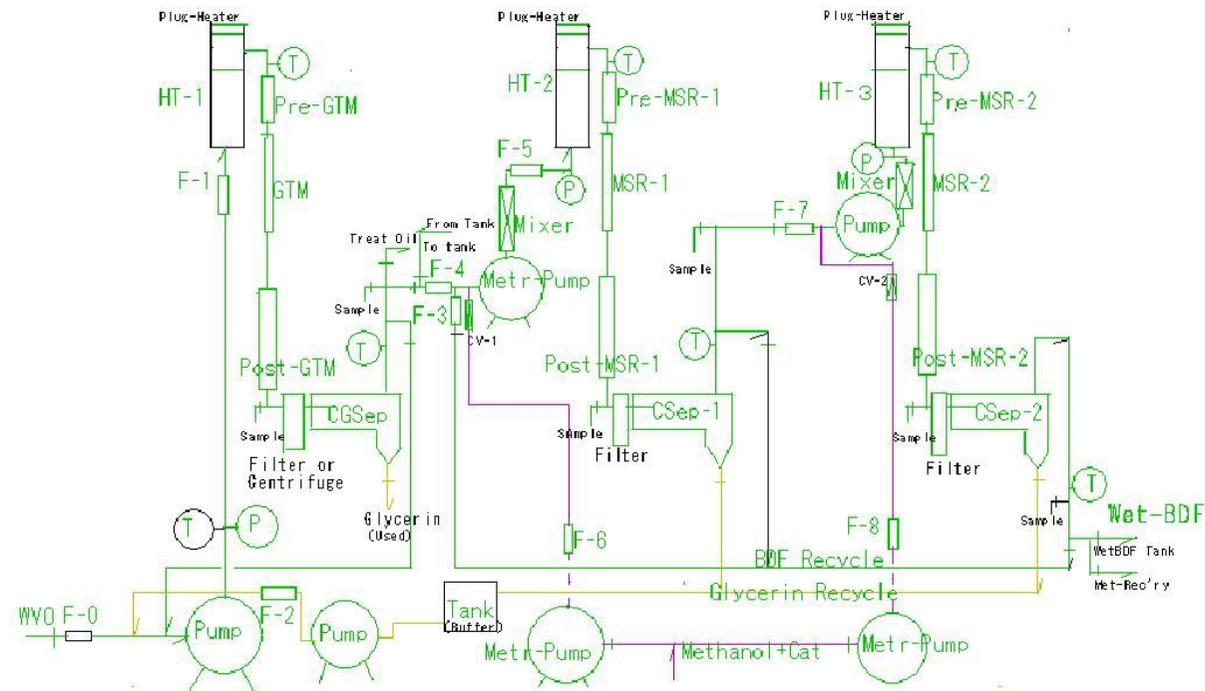


# アルカリ法MilliSeconds Reactor(MSR) 方式のプロセスフロー



## Milli-Seconds Reactor Unit

Pre-Treat/MSR Reactor/Pre-&Post-MSR/Coalescer&Separator



をマウス(R)で指示してください。

A-4 S=1/10 [0-0]

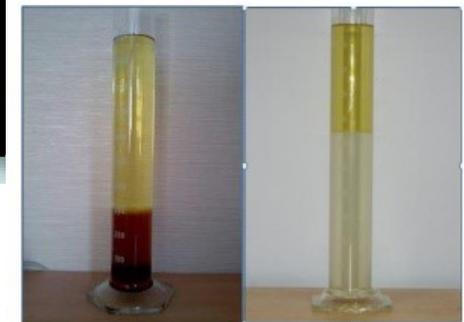
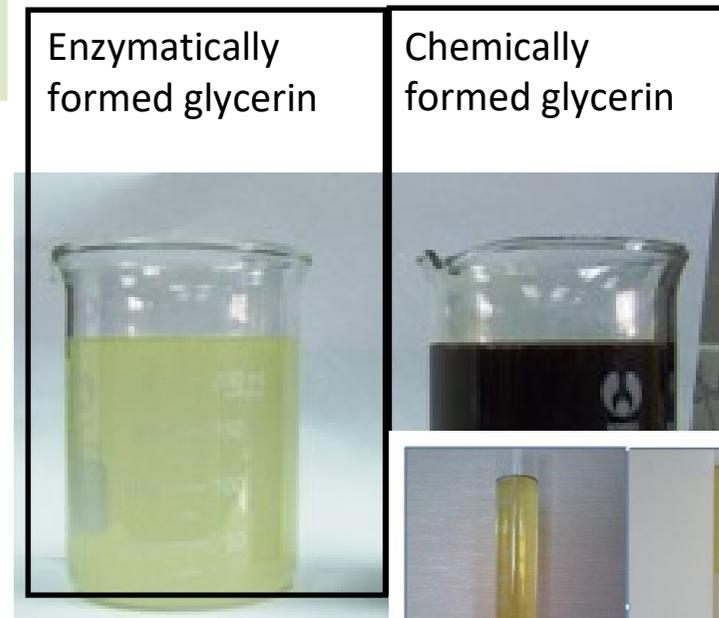
## 酵素法BDFの品質データ(大豆油BDFの例)

	Units	Test Method	Europe	USA	Results
Specification			EN 14214	ASTM D6751	EnZymeCatalyst
Density 15°C	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D 1298	0.86-0.90		0.885
Viscosity 40°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	3.5-5.0	1.9-6.0	4.2
Distillation	% @ °C			90%,360°C	
Flash Point	°C	ASTM D93	120 min	130 min	180
Sulphur	mg/kg	ASTM D2622	10 max	15 max	<10
CCR 100%	% mass			0.05 max	400
Carbon Residue	% mass	ASTM D4530	0.03 max		<0.3
Sulphated Ash	% mass	ASTM D874	0.02 max	0.02 max	
Water	mg/kg	ASTM D2709	500 max	500 max	320
Total Contamination	mg/kg	ASTM D5452	24 max		<10
Max CU Corrosion	3h/50°C	ASTM D130	1	3	<1
Oxidation Stability [110°C]	Hours	EN 14112	6 min		
Cetane Number		ASTM D613	51 min	47 min	
Acid Value	mg KOH/g	ASTM D664	0.5 max	0.8 max	0.22
Methanol	% mass	EN 14110	0.2 max		<0.01
Ester Content	% mass	EN 14103	96.5 min		96.6
Monoglyceride	% mass	EN 14105	0.8 max		0.538
Diglyceride	% mass	EN 14105	0.2 max		0.06
Triglyceride	% mass	EN 14105	0.2 max		<0.001
Free Glycerol	% mass	EN 14105	0.02 max	0.02 max	0.005
Total Glycerol	% mass	EN 14105	0.25 max	0.24 max	0.183
Iodine Value		EN 14111	120 max		127
Linolenic Acid Methyl Ester	% mass	EN 14103	12 max		5.9
Polyunsaturated Methyl Esters	% mass		1 max		
Phosphorous	mg/kg	ASTM D4951	10 max	10 max	<0.1
Alkalinity	mg/kg				
Group I Metals [Na, K]	mg/kg	EN 14109	5 max		<0.1
Group II Metals [Ca, Mg]	mg/kg	EN 14538	5 max		<0.1

# 酵素法によるグリセリンの品質データの例

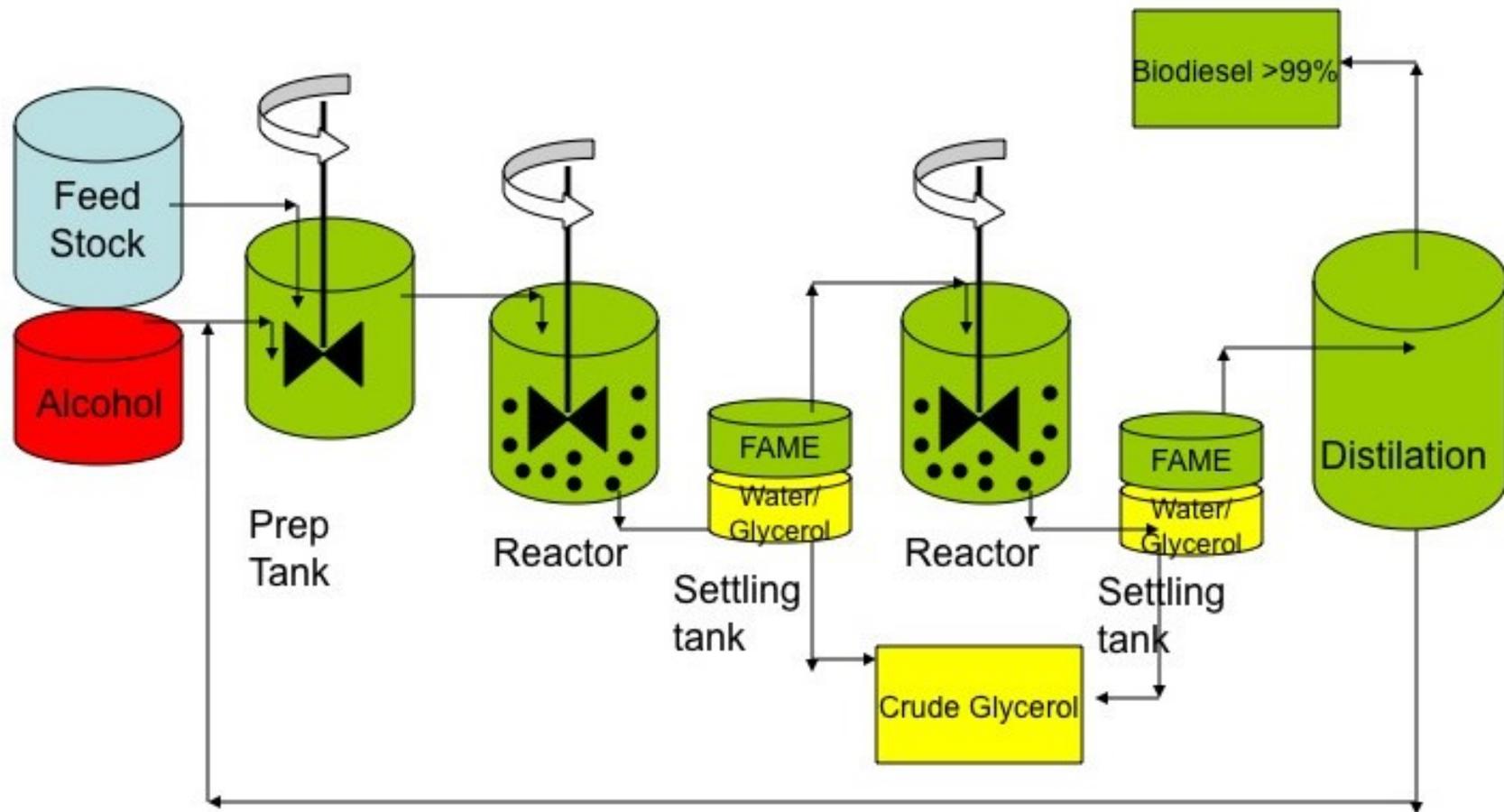
## Quality analysis of enzymatically formed glycerin vs chemically formed glycerin

Chemically	Enzymatically	Property
Very brown	Transparent	Appearance
44% - 54%	78%	Glycerin content
8.9 - 10.5	6.0 - 6.2	pH
27 - 53%	3%	Methanol content
1 - 4%	7%	Water content
7%	0.1%	Sulphated ash



The results of the analysis confirmed that the enzymatically formed glycerin is of much better quality than the glycerin formed via conventional chemical process

# 酵素法のプロセスフロー略図



# 酵素法のプラント例(15トン/日)



# 酵素法プラント例（建造中）（35トン /日）



## 固体酵素触媒法新BDF製造プロセス（CP®）のまとめ

### 当社の最新酵素プロセス（CP®）は：

- 最新の高転化率、省エネルギープロセスであり、実証済プラント
- 製造能力は、日産5000L以上～（CSTR方式）、バッチ方式（日産2000L+）.既存バッチ方式のBDF装置の改造（Retrofit）も可能です
- 最も広範囲な品質（全0～100%FFA範囲）な油脂と凡ゆる種類の油脂（植物油、動物油、廃油。。。）対応可能です。他のプロセスでは、前例はありません！
- （超）高純度BDFが製造できるとともに、高純度グリセリンが製造できます
- 単純なプロセスと容易な運転操作が可能です
- 低建造コストと最もエコな運転操作が可能です
- BDF全般に渡り、十分なプロセス・ノウハウと提供が可能です

# アルカリ触媒法新BDF製造プロセス（MSR®）の まとめ

当社MSR®プロセスは:

- 最新の高転化率、省エネルギープロセスであり、実証済プラント
- 最も広範囲な連続方式のプラント・サイズに対応できます。実績は毎時30L(日産720L)～400L(日産10KL)。
- それ以上でも、スケール・アップ可能。他のプロセスでは、前例はありません!
- 低建造コストと省エネルギー運転操作で、高純度BDFが製造できます
- 既存プラントの拡張も簡単に可能です(バッチ方式も)
- BDF全般に渡り、十分なプロセス・ノウハウの提供が、可能です

# BDF製造に伴うグリセリン副産物と その課題(1)

- ・ 固体触媒(金属酸化物、酵素)の利用、特に大規模BDF製造では、急速に普及する見込(グリセリン高付加価値、再利用が簡単)
- ・ グリセリン商品化(直接利用)、グリセリン化学原料展開. グリセリンの製品化。更に、経費削減と高品質化へ向かう;
- ・ コスト削減(設備費削減、低エネルギー化、低運転経費化(メタノール使用減、低温反応、低品質メタノール利用)
- ・ 原料の多様化(廃油の低品質化),非食料油(Jatropha,パーム油残渣)への展開(高FFAの為、アルカリ法は不可)
- ・ BDF高品質化の要求(カーボン残渣、固化温度低下、。),更に、減圧蒸留も!



# BDF製造に伴うグリセリン副産物と その課題(2)

- アルカリ触媒を使う中小型BDF装置では、エステル交換反応を使い、グリセリンが副産物として必ず副生する。
- グリセリンが副生しない方法もあるが、小規模では、非現実的(熱分解法、トリアセチンへ変換等)
- 副産グリセリンは、品質が悪く、一般に処分に困窮しているのが現実。
- 海外の状況も類似の状況。補助燃料等の低利用に限定
- 写真はBDFのランプ, MK 100% Glycerin Burner



# BDF製造に伴うグリセリン副産物と その課題(3)

例、小規模BDF製造(右上写真、毎時200~300L処理)では、アルカリ法が当面継続する⇒低品質副生グリセリン(混合液)

## アルカリ法グリセリン溶液の成分

- グリセリン(50~60%)
- 残留メタノール(20~30%)
- 副生石鹼分(10~40%)
- 残留アルカリ分
- 未反応油、BDFなど(5~15%)
- 水分(数%)
- その他(固形物、副生化合物)
- 右下写真: BDF連続反応装置(MSR®)

グリセリンは塔底より連続分離、BDFは塔頂より



# 副生グリセリンの有効利用法の例

## 1) 化学原料としての利用、販売

- アルカリ法グリセリン: 精製処理が必要(複雑な吸着、蒸留操作で精製、コストアップ、量的確保も課題)。
- 固体触媒法による副生グリセリン: 簡単な精製処理、主に脱水、脱メタノール処理で化学用販売可

## 2) 廃棄、補助燃料、飼料用としての利用

- ボイラー燃料(軽油、灯油、重油との混焼、燃費削減)。
- 石炭発電所燃料(グリセリン混焼、硫黄酸化物、CO2削減)。
- 動物飼料 (Up to 20%)。豚(写真)、鶏等飼料。
- 舗装材料(タール)への混合
- 漏えい原油の回収処理剤
- 発酵補助剤(堆肥化、メタンガス)

## 3) その他、有効利用

- グリセリン石鹼への利用



# 石鹼とBDFを脂肪酸から考えよ う!!!

## BDFの原料

- ・適格油脂 菜種、大豆
- ・飽和 少量(10~20%)
- ・不飽和 ラード、牛脂、パーム
- ・石鹼材料 液体石鹼

## 固形石鹼の原料

- 牛脂、パーム核油
- 大量(50~60%)
- 菜種、大豆、紅花
- 固体石鹼

- BDF原料に最適な原料油は、固形石鹼には最不適油(脂肪酸)であり、逆に、固形石鹼に最適な油脂は、BDF最不適油(固化)と言える
- 固化石鹼用のアルカリ触媒は、苛性ソーダ(硬質石鹼)が、BDF用はグリセリンの性質(固化し難い)から苛性カリが好まれる
- 液体石鹼なら、BDF製造用と石鹼製造で、アルカリ触媒(苛性カリ)が一致するので、好都合
- 余談:通常の大豆系(廃油)BDFは、0~-5°Cで固化するが、冬季処理をすると-42°Cでも固化しない、写真). この温度だと、軽油(白い固形)も完全に固化



# 副生グリセリンによる石鹼の製造(1)

- 液体石鹼の場合
    - BDFのアルカリ触媒は苛性カリが望ましい
    - 水＋苛性カリ溶液を加えて、残留油、BDF分を石鹼分に変換すれば完了。
    - 苛性カリ量は、残留油の石鹼化反応量＋とする。
    - ホット・プロセス法(70~90度C)で、反応が完結するまで(10~60分)
    - その後、好みの濃度に薄める(3~5倍、大量にできる)
    - 適宜香料、色素なども添加(無添加なら紅茶、コーヒー色)
- >>写真は、液体石鹼、固形石鹼作り講習会の様子と型石鹼の例





# 副生グリセリンによる石鹼の製造(3)

- 適宜香料(バラ、レモン、ラン、プルメリアなど)を加える。無添加だと廃油により、多少匂いがする(人により好みがある)
- 必用なら機能強化剤を加える(ゼオライト、柿渋、尿素、蜂蜜, AHA/フルーツ酸など)と、更に各種の石鹼ができる
- ベースの固形石鹼なら、型に流し固化させ、翌日、型を外して、1~2週間熟成後、完成(形を整える、ラッピングなど)



# グリセリン固形石鹼の製造可能量

- 通常、副生グリセリンの約2～3倍の固形石鹼が出来る。
- 添加機能強化剤、香料等の組み合わせで何十種類も製造可(写真右、各種石鹼ラベル一覧,石鹼地色も種々、透明石鹼も可能)
- 例、廃油100Lに対して、副生グリセリンが20kgあれば、メタノール、固形物を除去後、グリセリン(含む、副生石鹼分、残留油脂、BDF)15kgとすると、固形石鹼30kgが出来て、1個当たり60～75g程度の大きさなら、400～500個出来る。右の添付は、30～35g程度、この場合、2倍も！
- 前述の苛性ソーダ、各種香料・機能強化剤を考慮しても、製造原価は1個当たり10～15円程度



# BDFグリセリン石鹸の特徴

- 保湿成分グリセリンが豊富で、肌に潤い(石鹼分に対して、20~+)程度(湿度が高いと、空中水分を吸収し石鹼面に汗をかく)。通常石鹼とは、明らかに異なる
- (何千円もする)高級石鹼にも負けない(むしろ優れている?)
- 何でも良く落ちる(洗浄力が強い)、何でも使える(シャンプー、洗顔、食器洗い、洗車、洗濯。。。)
- 100%天然油脂石鹼、ECO石鹼。各種添加物も天然のものを使用
- 見かけは余りよくないが、一度使うとリピート率が高い。過去4年間、問題や不評は皆無(だと思います)。
- 幼児だとチョコレートケーキ、羊かんなど食べ物と間違える可能性も(?)。有害ではない。
- 天然の小豆色、濃淡も原料油次第で変化(羊かん~ミルク色まで)。天然色素の添加により、色変化付も可能



# BDFグリセリン石鹼の利用法

- ECO活PR効果(地域、顧客など)
- 廃油集配活動のお礼、廃油促進(石鹼欲しさで、廃油持参者も)
- 地域、町お越しの利用、ECOバザーでの販売(米国)。但し、日本では、薬事法に要注意
- ECOに関心の女性、エコ・ファン、石鹼ファンに大好評(化粧落とし、洗顔用、台所用、油污れ落とし用など)



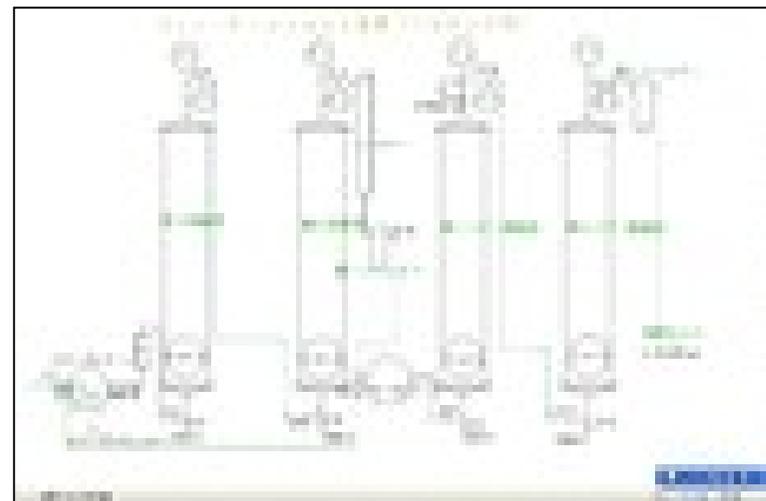
# 副生グリセリンの有効利用の まとめ

- ・小規模BDF生産なら、グリセリン副産物量も少なく、全量石鹼利用もグリセリンの有効利用法の一つ(実施済)
- ・廃食用油集め、BDF製造、石鹼製造、配布と言う**スパイラル化効果**も大
- ・BDF利用者層に比べて、ECO石鹼利用者の方が裾野が広い(PR効果、ファ層、支持者拡大策の媒体としての利用)
- ・今回の内容、石鹼を含め、BDF関連全般の具体的なご相談にも対応致します！
- ・BDF製造法,トピックスの最新情報(プロセス装置、触媒、試験法、話題、海外情報等)も数多くあります。  
下記Blog参照下さい(<http://blogs.yahoo.co.jp/hirai476>)



# その他、BDF関連のトピックス(1)

- ・海外製BDF製造装置、価格等の紹介例(規模も、性能も、機能も多々あり)
- ・自作BDF装置(100~2000L)、キットも販売中
- ・地域密着型のバイオディーゼル(BDF)設備
- ・Dry-Process法(イオン交換樹脂、吸着剤)(当社製品もあり)、減圧蒸留法による精製技術
- ・分析の重要性(廃油反応前、反応時、精製時、反応処理後)
- ・滴定分析(最適アルカリ量決定)、水分分析
- ・バイオディーゼル(BDF)の工程管理、製品用に簡易転化率キットの使用(当社製品もあり)
- ・ハンディ分析器(グリセリン、FFA、水分計)の利用



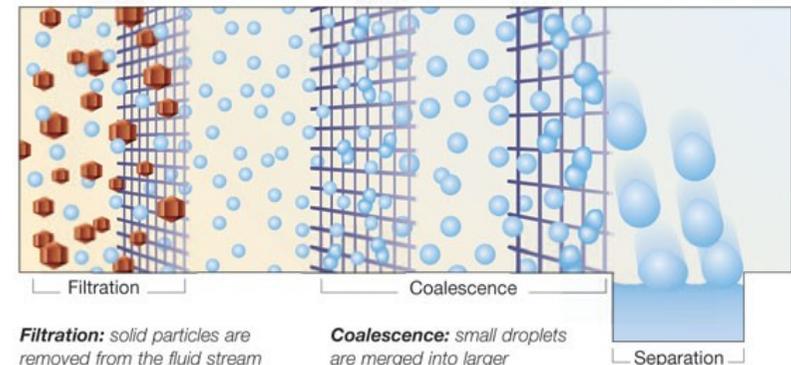
# その他、BDF製造関連トピックス(2)

- アルカリ反応速度向上対策(Micro-Mixing技術、Intensification、例Static-Mixer、最新MSR®技術=0.3~0.6秒の反応時間、超安価)。大型化も(スケールアップも簡単)
- 他に大規模ならCavitation(人工渦ポンプ)、Ultra-Sonics(超音波)法、電磁波法(電子レンジ)、。。数秒~分単位の反応(高価格、最低1千万円以上)
- 無触媒反応法(高温、高圧法)もあるが、未実用化
- バイオガス化法(最近の大型プラント、非エステル化、航空バイオ燃料)
- メタノール回収法、脱水法(フラッシュ蒸発、常圧&減圧蒸留法)
- 廃油前処理法(低FFA化、沈降、フィルター、グリセリン前処理、アルカリ処理、吸着剤処理、酸・イオン交換樹脂法エステル反応処理)
- BDF蒸留法(カーボン残渣、ポリマー除去など、高エネルギー)
- コモンレール・ディーゼル車の利用と課題(DPR・DPF再生温度とランプ点灯?)



# その他、BDF製造関連トピックス(3)

- 固化防止処理(流動点降下剤、吸着処理技術、Wintering処理≒ $-40^{\circ}\text{C}$ でも)
- グリセリン分離法(重力、静電気、コアレッサー、遠心分離法など)
- グリセリン化学も研究中(バイオ・ガス化分解法、グリセリン化学)、一部実用化(メタノール製造)
- 設備の海外との価格差(5~10倍、装置、イオン樹脂、分析機器など殆ど総て+急激な円高⇒価格差拡大⇒輸入が有利)
- 日米(海外)技術レベル格差、情報格差(海外の常識、日本の非常識,新技術⇒情報入手、交換不可欠)
- 未利用BDF原料、国内にも膨大に存在、有効利用策(アルカリ触媒の限界、新個体触媒の登場)
- 高純度BDFは,装置の良否?⇒どの様な装置でも、技術、工夫で対応可能(特に反応)



**Filtration:** solid particles are removed from the fluid stream by the filter medium.

**Coalescence:** small droplets are merged into larger ones as they pass through several layers of filter media in the coalescer.

**Separation:** gravity takes effect, the large droplets are separated from the product fluid stream.

終了

<http://blogs.yahoo.co.jp/hirai476>  
mail:hirai476@yahoo.co.jp

Thank you

有)ヒライ・コープ