

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年8月24日 (24.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/088123 A1

- (51) 国際特許分類:
C10L 1/02 (2006.01) B01J 19/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/302814
- (22) 国際出願日: 2006年2月17日 (17.02.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-043951 2005年2月21日 (21.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人鹿児島大学 (KAGOSHIMA UNIVERSITY)
[JP/JP]; 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目
21番24号 Kagoshima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高梨 啓和
(TAKANASHI, Hirokazu) [JP/JP]; 〒8908580 鹿児島
県鹿児島市郡元一丁目21番24号 国立大学法人
鹿児島大学内 Kagoshima (JP).
- (74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI, Yusuke et al.); 〒
1050001 東京都港区虎ノ門4丁目3番20号 神谷町
MTビル19階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING BIODIESEL FUEL

(54) 発明の名称: バイオディーゼル燃料の精製方法

(57) Abstract: Provided is a method for purifying a biodiesel fuel which does not generate waste water at all or allows the marked reduction of the amount of waste water. A method for purifying a biodiesel fuel, characterized in that it comprises applying an electric field to a crude biodiesel fuel or heating a crude biodiesel fuel; and a method for purifying a biodiesel fuel, characterized in that it comprises adding water (preferably containing a deemulsifying agent such as an inorganic calcium salt or magnesium salt) to a crude biodiesel fuel to thereby form a W/O emulsion, and then subjecting the emulsion to the application of an electric field, heating or the like, to thereby deemulsify the emulsion.

(57) 要約: 発生する廃水を完全に又は大幅に削減できるバイオディーゼル燃料の精製方法を提供する。本発明は、粗製バイオディーゼル燃料に電界を印加、又は粗製バイオディーゼル燃料を加熱することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法; 及び粗製バイオディーゼル燃料に水 (好ましくは無機のカルシウム塩又はマグネシウム塩等の解乳化剤を含む) を添加し、W/Oエマルションを形成させた後、電界印加処理、加熱等により解乳化することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法に関する。



WO 2006/088123 A1

明 細 書

バイオディーゼル燃料の精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、バイオディーゼル燃料の精製方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、再生可能なクリーンエネルギーとして、再生可能脂質由来長鎖脂肪酸メチルエステル等のバイオディーゼル燃料(BDF)が注目されている。現在行われている最も一般的なバイオディーゼル燃料化は、アルカリ触媒を用いたエステル交換法であるが、このアルカリ触媒法は、生成したエステル化合物中に未反応のメタノールやアルカリ金属類(例えば、カリウムやナトリウム)、副生物である遊離グリセリンが含まれるという問題がある。この問題点の解決に向けて通常、水洗による精製が行われているが(例えば、特許文献1)、この方法は廃水処理にかかるコストが高く、廃水処理に大きなエネルギーを要するため、発生する廃水を完全に又は大幅に削減できるバイオディーゼル燃料の製造法の開発が求められている。

特許文献1:特開平10-182518号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明の課題は、発生する廃水を完全に又は大幅に削減できるバイオディーゼル燃料の精製方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明の要旨は以下のとおりである。

[0005] (1)粗製バイオディーゼル燃料に電界を印加することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法。

[0006] (2)電界印加処理を電界強度0.01~5kV/cmで行う前記(1)に記載の方法。

[0007] (3)電界印加処理を電界強度0.1~2.5kV/cmで行う前記(1)に記載の方法。

[0008] (4)粗製バイオディーゼル燃料がメタノール100~3500mg/Lを含有する前記(1)~(3)のいずれかに記載の方法。

- [0009] (5)粗製バイオディーゼル燃料がアルカリ金属類5～200mg/Lを含有する前記(1)～(4)のいずれかに記載の方法。
- [0010] (6)粗製バイオディーゼル燃料が遊離グリセリン200～800mg/Lを含有する前記(1)～(5)のいずれかに記載の方法。
- [0011] (7)粗製バイオディーゼル燃料を加熱することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法。
- [0012] (8)加熱温度が60～110℃である前記(7)に記載の方法。
- [0013] (9)加熱温度が70～95℃である前記(7)に記載の方法。
- [0014] (10)粗製バイオディーゼル燃料がメタノール100～3500mg/Lを含有する前記(7)～(9)のいずれかに記載の方法。
- [0015] (11)粗製バイオディーゼル燃料がアルカリ金属類5～200mg/Lを含有する前記(7)～(10)のいずれかに記載の方法。
- [0016] (12)粗製バイオディーゼル燃料が遊離グリセリン200～800mg/Lを含有する前記(7)～(11)のいずれかに記載の方法。
- [0017] (13)粗製バイオディーゼル燃料に水を添加し、W/Oエマルションを形成させた後、解乳化することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法。
- [0018] (14)電界を印加することにより解乳化する前記(13)に記載の方法。
- [0019] (15)加熱することにより解乳化する前記(13)に記載の方法。
- [0020] (16)粗製バイオディーゼル燃料に水を0.01～5v/v%添加する前記(13)～(15)のいずれかに記載の方法。
- [0021] (17)粗製バイオディーゼル燃料に水を0.5～3v/v%添加する前記(16)に記載の方法。
- [0022] (18)粗製バイオディーゼル燃料に添加する水が解乳化剤を含む前記(13)～(15)のいずれかに記載の方法。
- [0023] (19)粗製バイオディーゼル燃料に、解乳化剤を含む水を0.01～1v/v%添加する前記(18)に記載の方法。
- [0024] (20)粗製バイオディーゼル燃料に、解乳化剤を含む水を0.1～0.5v/v%添加する前記(18)に記載の方法。

- [0025] (21)粗製バイオディーゼル燃料に解乳化剤を含む水を添加し、W/Oエマルジョンを形成させた後、バイオディーゼル燃料中に含まれる石鹼分と解乳化剤とが不溶性の塩を形成することにより沈殿分離し、界面活性効果を失って解乳化する前記(18)に記載の方法。
- [0026] (22)解乳化剤が無機のカルシウム塩又はマグネシウム塩である前記(18)～(21)のいずれかに記載の方法。
- [0027] (23)粗製バイオディーゼル燃料がメタノール100～20000mg/Lを含有する前記(13)～(22)のいずれかに記載の方法。
- [0028] (24)粗製バイオディーゼル燃料がアルカリ金属類5～200mg/Lを含有する前記(13)～(23)のいずれかに記載の方法。
- [0029] (25)粗製バイオディーゼル燃料が遊離グリセリン200～2000mg/Lを含有する前記(13)～(24)のいずれかに記載の方法。

発明の効果

- [0030] 本発明によれば、発生する廃水を完全に又は大幅に削減して、バイオディーゼル燃料からメタノール、アルカリ金属類(例えば、カリウム、ナトリウム)、副生物である遊離グリセリン等の不純物を除去することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0031] 本発明の対象となる粗製バイオディーゼル燃料としては、特に制限はないが、例えば、アルカリ触媒を用いたエステル交換法により得られた粗製バイオディーゼル燃料が挙げられる。粗製バイオディーゼル燃料としては、予め重力分離処理などにより副生グリセリンを粗分離し、加熱処理などにより余剰メタノールを粗分離したものを好ましい。また、バイオディーゼル燃料の原料となる油についても、特に制限はなく、例えば廃食用油、バイオマス作物由来の新油、菜種油、ひまわり油、大豆油、パーム油、サラダ油が挙げられる。
- [0032] 本願第一発明は、粗製バイオディーゼル燃料に電界を印加することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法である。
- [0033] 本願第一発明における電界印加処理は、好ましくは0.01～5kV/cm、更に好ましくは0.1～2.5kV/cmで行う。電界印加処理の処理時間は、通常1～360分、好

ましくは1～180分、更に好ましくは1～15分である。電界印加処理は、パルス電界及び交流電界のいずれを用いてもよく、パルス電界の場合、好ましくは波頭長1.5～20msとし、交流電界の場合、好ましくは極低周波(約50～600Hz)とする。

- [0034] 前記の電界印加処理後、燃料相と廃液相を分離することにより、精製されたバイオディーゼル燃料を得ることができる。
- [0035] 前記の電界印加処理をするだけで、メタノール100～3500mg/L、好ましくは100～2500mg/L、アルカリ金属類(例えば、カリウム、ナトリウム)5～200mg/L、好ましくは5～150mg/L、遊離グリセリン200～800mg/L、好ましくは200～500mg/Lを含有する粗製バイオディーゼル燃料を精製することができる。
- [0036] 本願第一発明においては、電界印加処理前に、粗製バイオディーゼル燃料に水を添加し、W/Oエマルションを形成させ、その後に、電界印加処理を行って解乳化することにより、更に精製効率を向上させることができる。このように、系外部より水を添加し、W/Oエマルションを形成後、電界印加処理を行うことは、特に、廃食用油を原料とした粗製バイオディーゼル燃料の精製に効果的である。
- [0037] 本願第二発明は、粗製バイオディーゼル燃料を加熱することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法である。
- [0038] 前記加熱処理における加熱温度は、精製効率及び経済性の点から、60～110℃であることが好ましく、70～95℃であることが更に好ましい。加熱時間は、精製効率及び経済性の点から、30分～16時間であることが好ましく、1～3時間であることが更に好ましい。
- [0039] 前記の加熱処理をするだけで、メタノール100～3500mg/L、アルカリ金属類(例えば、カリウム、ナトリウム)5～200mg/L、遊離グリセリン200～800mg/Lを含有する粗製バイオディーゼル燃料を精製することができる。
- [0040] 本願第三発明は、粗製バイオディーゼル燃料に水を添加し、W/Oエマルションを形成させた後、解乳化することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法である。
- [0041] 本願第三発明においては、粗製バイオディーゼル燃料に水を添加し、W/Oエマルションを形成させた後、解乳化することにより、粗製バイオディーゼル燃料を精製す

ることができる。このように、系外部より水を添加し、W/Oエマルションを形成後、解乳化を行うことは、特に、廃食用油を原料とした粗製バイオディーゼル燃料の精製に効果的である。

- [0042] 前記W/Oエマルションの形成に用いる水の添加量は、好ましくは0.01~5v/v%、更に好ましくは0.5~3v/v%である。ここで、例えば水添加量3v/v%とは、粗製バイオディーゼル燃料と水とを容量比97:3で混合したときの水添加量をいう。エマルションの形成は、振盪又は攪拌により行うことができる。
- [0043] 粗製バイオディーゼル燃料に添加する水としては、好ましくは、純水、精製水、蒸留水、水道水、地下水等のアルカリ金属、グリセリン及びメタノールを実質的に含まないものが用いられ、更に好ましくは解乳化剤を含むものが用いられる。解乳化剤を含む水を粗製バイオディーゼル燃料に添加することにより、バイオディーゼル燃料中に含まれる石鹼分と解乳化剤とが不溶性の塩を形成することにより沈殿分離し、界面活性効果を失って解乳化が容易になり、また粗製バイオディーゼル燃料に添加する水の量を削減することができる。
- [0044] 本発明でいう解乳化剤とは、粗製バイオディーゼル燃料中に存在するカリウム石鹼又はナトリウム石鹼などの石鹼分と金属石鹼などの不溶性成分を形成する物質であり、W/Oエマルションの安定化に寄与している石鹼等の界面活性剤の界面活性機能を低下させる機能を有する成分である。本発明に用いる解乳化剤としては、カリウム石鹼又はナトリウム石鹼を不溶性の金属石鹼に変換しうる金属塩であれば特に制限はないが、例えば、無機又は有機のカルシウム塩、マグネシウム塩、好ましくは、硝酸、塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩；ギ酸、酢酸、乳酸等の有機酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩が挙げられ、更に好ましくは、硝酸、塩酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩が挙げられる。
- [0045] 解乳化剤の使用量は、好ましくは粗製バイオディーゼル燃料中の石鹼分と不溶性の金属石鹼を生成するに十分な量、更に好ましくは、粗製バイオディーゼル燃料中の石鹼分と不溶性の金属石鹼を生成する化学反応の量論比である。
- [0046] 化学量論的に解乳化剤を添加した場合には、精製されたバイオディーゼル燃料中に解乳化剤はほとんど残存せず(5mg/L未満)、残存解乳化剤除去の必要性は低

い。過剰に解乳化剤を添加した場合には、残存する解乳化剤の濃度が 5mg/L 以上となる場合があり、この場合には、解乳化剤添加により生成した金属石鹼を重力分離により除去した後、リノール酸やオレイン酸などの遊離脂肪酸を通常 $0.01\sim 0.25\text{v/v}\%$ 、好ましくは $0.01\sim 0.1\text{v/v}\%$ 、更に好ましくは $0.01\sim 0.05\text{v/v}\%$ 添加することによって残存している解乳化剤を不溶性の金属石鹼化し、膜ろ過処理等によって除去することができる。

[0047] 粗製バイオディーゼル燃料に添加する水が解乳化剤を含む場合、当該解乳化剤を含む水の添加量は、好ましくは $0.01\sim 1\text{v/v}\%$ 、更に好ましくは $0.1\sim 0.5\text{v/v}\%$ である。ここで、例えば当該解乳化剤を含む水の添加量 $1\text{v/v}\%$ とは、粗製バイオディーゼル燃料と当該乳剤を含む水とを容量比 $99:1$ で混合したときの添加量をいう。エマルションの形成は、振盪又は攪拌により行うことができる。

[0048] 本発明でいう解乳化とは、不連続相である液滴同士を合一させ、液滴径を大きくして不安定化することによって不連続相を除去し、均一相化すること、もしくは均一相に近づけることである。解乳化の方法としては、好ましくは、前記の電界印加処理、加熱、及び解乳化剤の添加が挙げられる。

[0049] 前記加熱処理における加熱温度は、精製効率及び経済性の点から、 $60\sim 110^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $70\sim 95^\circ\text{C}$ であることが更に好ましい。加熱時間は、精製効率及び経済性の点から、 $30\text{分}\sim 16\text{時間}$ であることが好ましく、 $1\sim 3\text{時間}$ であることが更に好ましい。

[0050] 粗製バイオディーゼル燃料では、一般に、カリウムなどを濃縮した状態でグリセリン相が不連続相を形成し、エステル化合物(バイオディーゼル燃料)中に分散しているが、ここに外部から水を添加し、 W/O エマルションを形成(乳化)させると、添加した水とグリセリンが均一相を形成し、液滴径が増加すると考えられる。次いで、加熱処理を行うことにより、エステル化合物(バイオディーゼル燃料)の粘度が低下し、液滴の沈降速度が増加し、処理槽底部で合一すると考えられる。

[0051] 解乳化後、燃料相と廃液相を分離することにより、精製されたバイオディーゼル燃料を得ることができる。

[0052] 本願第三発明による W/O エマルションの形成・解乳化のサイクルを2サイクル以

上行うことにより精製度を向上させることができる。

- [0053] 本願第三発明によれば、メタノール100～20000mg/L、アルカリ金属類(例えば、カリウム、ナトリウム)5～200mg/L、遊離グリセリン200～2000mg/Lを含有する粗製バイオディーゼル燃料を精製することができる。
- [0054] 解乳化による精製原理としては、電界印加処理による解乳化においては、電界印加処理によってグリセリン液滴(水を添加した場合には水・グリセリン混合液滴)が誘電分極を引き起こし、電界印加の極性を振動させることによって液滴が振動し、液滴同士が衝突することによって合一し、液滴径が大きくなり、ストークス則に従って重力分離されるものと推定される。
- [0055] 加熱処理による解乳化においては、加熱によりグリセリン液滴(水を添加した場合には水・グリセリン混合液滴)の振動が大きくなり、衝突の頻度が増すことによって除去されるものと推定される。また、連続相の粘度が低下し、沈降速度が上昇すると考えられる。
- [0056] メタノール、及びカリウム等のアルカリ金属類はグリセリン相(水を添加した場合には水・グリセリン混合液滴)に分配しているため(Chuang-Wei Chiu et al., Bioengineering, Food, and Natural Products, AIChE Journal, 51(4), 1274-1278 (2005))、グリセリン相(水を添加した場合には水・グリセリン混合液滴)を除去すれば、メタノール、及びカリウム等のアルカリ金属類も同時に除去することができる。

図面の簡単な説明

- [0057] [図1]高電界印加処理に用いる装置の模式図である。
- [図2]電界印加処理時間とカリウムの濃度及び除去率との関係を示す図である。
- [図3]電界強度とメタノールの濃度及び除去率との関係を示す図である。
- [図4]水の添加率を変化させたときのメタノールの濃度と除去率を示す図である。
- [図5]水の添加率を変化させたときの遊離グリセリンの濃度と除去率を示す図である。
- [図6]電界強度を変化させたときのメタノールの濃度と除去率を示す図である。
- [図7]電界強度を変化させたときのカリウムの濃度と除去率を示す図である。
- [図8]電界強度を変化させたときの遊離グリセリンの濃度と除去率を示す図である。
- [図9]1時間高電界印加処理を行い、その後の12時間放置した際の、メタノール濃度

及びメタノール除去率の経時変化を示す図である。

[図10]1時間高電界印加処理を行い、その後の12時間放置した際の、カリウム濃度及びカリウム除去率の経時変化を示す図である。

[図11]1時間高電界印加処理を行い、その後の12時間放置した際の、遊離グリセリン濃度及び遊離グリセリン除去率の経時変化を示す図である。

[図12]加熱処理に用いる装置の模式図である。

[0058] 本明細書は、本願の優先権の基礎である特願2005-43951の明細書及び／又は図面に記載された内容を包含する。

実施例

[0059] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0060] (実施例1)

新油(菜種油)を用いてエステル交換法(メタノール及び水酸化カリウムを使用)で製造した粗製バイオディーゼル燃料(メタノール3100mg/L、カリウム37mg/L、遊離グリセリン284mg/L)又は廃食用油(サラダ油)を用いてエステル交換法(メタノール及び水酸化カリウムを使用)で製造した粗製バイオディーゼル燃料(メタノール160mg/L、カリウム114mg/L、遊離グリセリン384mg/L)を、アクリル樹脂製の円筒形の容器に入れ、図1に示す装置を用いて高電界印加処理を行った。電界強度は0.16~2.5kV/cmの範囲で変化させた。その結果、新油から製造した粗製バイオディーゼル燃料を電界強度2.5kV/cmで高電界印加処理した場合、処理時間の経過とともにカリウムが除去され、処理開始から15分で最終濃度2.3mg/LとEU規格の5.0mg/Lをクリアし(図2)、メタノール及び遊離グリセリンの除去効果も認められた。廃食用油から製造した粗製バイオディーゼル燃料を用いた場合にも、メタノール、カリウム及び遊離グリセリンの除去効果が認められた。廃食用油から製造した粗製バイオディーゼル燃料を高電界印加処理したときの電界強度と、メタノールの最終濃度及び除去率との関係を図3に示す。

[0061] なお、処理後の油相中のカリウム分析にはイオン選択性電極又はフレイム原子吸光光度計を用いた。イオン選択性電極による分析の際には、バイオディーゼル燃料

と同容量の0.1N塩酸を用いてカリウムを抽出し、水相を試料溶液とした。また、フレイム原子吸光分析際には処理後の油をメタノールで溶解し、それを試料溶液とした。油相中のメタノール及び遊離グリセリンの分析には、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた。前処理法はMittelbachらの方法(Mittelbach. et al., Chromatographia, 42, 431 (1996))に従って行った。

[0062] (実施例2)

廃食用油(サラダ油)を用いてエステル交換法(メタノール及び水酸化カリウムを使用)で製造した粗製バイオディーゼル燃料(メタノール2620mg/L、カリウム114mg/L、遊離グリセリン1320mg/L)と、純水とが合計で100mLになるようにガラス瓶に入れ、振盪を行い、エマルションを作成した。作成したエマルションを直ちにアクリル樹脂製の円筒形の容器に入れ、実施例1と同様にして、高電界印加処理を行った。

[0063] 水の添加率を0~1.0v/v%で変化させたときのメタノール及び遊離グリセリンの最終濃度と除去率を、それぞれ図4及び5に示す。メタノール及び遊離グリセリンのいずれにおいても除去効果が認められた。また、水の添加率の上昇と共に除去率の向上が見られ、水添加率1.0v/v%のとき遊離グリセリン除去率は94.1%になった。

[0064] 廃食用油(サラダ油)を用いてエステル交換法(メタノール及び水酸化カリウムを使用)で製造した粗製バイオディーゼル燃料(メタノール160mg/L、カリウム114mg/L、遊離グリセリン384mg/L)を用いて水添加率1.0v/v%でエマルションを作成し、電界強度を変化させて精製したときのメタノール、カリウム及び遊離グリセリンの最終濃度と除去率を、それぞれ図6~8に示す。メタノール、カリウム及び遊離グリセリンのいずれの不純物も、電界強度0.16~2.5kV/cmで除去され、最大の除去率は、それぞれ65.0%、96.7%及び97.4%に達した。

[0065] (実施例3)

廃食用油(サラダ油)を用いてエステル交換法(メタノール及び水酸化カリウムを使用)で製造した粗製バイオディーゼル燃料(メタノール272mg/L、カリウム197mg/L、遊離グリセリン574mg/L)97mLと純水3mLをガラス瓶に入れ、振盪を行い、エマルションを作成した。作成したエマルションを直ちにアクリル樹脂製の円筒形の

容器に入れ、実施例1と同様にして、2.5kV/cmの電界強度で1時間、高電界印加処理を行った。その後、12時間放置して燃料相中のメタノール、カリウム及び遊離グリセリンの濃度を測定した。

[0066] その結果、図9～11に示すように、いずれの不純物に対しても1時間の高電界印加処理で高い除去率が認められ、メタノール、カリウム及び遊離グリセリンに対してそれぞれ63.6%、70.2%及び83.4%の除去率が達成された。

[0067] 1時間の高電界印加処理の後、12時間放置することにより不純物の除去率が更に向上し、最終的にはメタノール、カリウム及び遊離グリセリンに対してそれぞれ99.6%、98.1%及び99.0%の高い除去率が達成された。このときのメタノール、カリウム及び遊離グリセリンの最終濃度はそれぞれ1mg/L、3.7mg/L及び6mg/Lとなった。

[0068] (実施例4)

廃食用油(サラダ油)を用いてエステル交換法(メタノール及び水酸化カリウムを使用)で製造した粗製バイオディーゼル燃料(メタノール5270mg/L、カリウム85.9mg/L、遊離グリセリン863mg/L、水分0.069v/v%)998.5mLと、純水1.5mLとをガラス瓶に入れ、1500rpmで攪拌を行い、エマルションを作成した。作成したエマルションを直ちに図12に示すガラス製の装置に入れ、30rpmで攪拌しながら90°Cで8時間加熱処理を行った。その結果、メタノール、遊離グリセリン及びカリウムの除去効果が認められた。更に、解乳化された廃液を装置底部より排出した後、純水1.5mLを添加して1500rpmで攪拌し、再度エマルションを作成した。その後、直ちに90°Cで30rpmで攪拌しながら8時間加熱処理を行った。その結果、表1に示すようにメタノールを27.4mg/L、遊離グリセリンを14.6mg/L、カリウムを2.00mg/Lまで除去できた。

[表1]

処理	不純物濃度			
	水分 (%)	メタノール (mg/L)	グリセリン (mg/L)	カリウム (mg/L)
未処理	0.069	5270	863	85.9
1次解乳化	0.025	114	73.4	6.70
2次解乳化	0.026	27.4	14.6	2.00

[0069] なお、処理後の油相中のカリウム分析は、処理後の油をメタノールで溶解して試料溶液とし、フレイム原子吸光光度計を用いて行った。油相中のメタノール及び遊離グリセリンの分析には、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた。前処理法はMittelbachらの方法(Mittelbach. et al., *Chromatographia*, 42, 431 (1996))に従って行った。油相中の水分の分析には、カールフィッシャー水分計を用いた。

[0070] (実施例5)

廃食用油(サラダ油)を用いてエステル交換法(メタノール及び水酸化カリウムを使用)で製造した粗製バイオディーゼル燃料(メタノール5270mg/L、カリウム85.9mg/L、遊離グリセリン863mg/L、水分0.069v/v%)990mLと、マグネシウム濃度110mmol/Lの硝酸マグネシウム又はリン酸水素マグネシウムの水溶液10mLとをガラス瓶に入れ、1500rpmで攪拌を行い、エマルションを作成した。作成したエマルションを直ちに図12に示すガラス製の装置に入れ、30rpmで攪拌しながら90°Cで6時間加熱処理を行った。その結果、表2に示すように、いずれの解乳化剤を用いた場合でも、カリウムは5mg/L未満、メタノールは2000mg/L未満、遊離グリセリンは200mg/L未満となり良好な除去が行われた。また、処理後の油相中のマグネシウム濃度も5mg/L未満となり、良好な結果を得た。

[0071] なお、処理後の油相中のカリウム及びマグネシウムの分析は、処理後の油をメタノールで溶解して試料溶液とし、フレイム原子吸光光度計を用いて行った。油相中のメタノール及び遊離グリセリンの分析には、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた。前処理法はMittelbachらの方法(Mittelbach. et al., *Chromatographia*, 42, 431 (1996))に従って行った。油相中の水分の分析には、カールフィッシャー水分計を用いた。

[0072] (実施例6)

廃食用油(サラダ油)を用いてエステル交換法(メタノール及び水酸化カリウムを使用)で製造した粗製バイオディーゼル燃料(メタノール12200mg/L、カリウム70.8 mg/L、遊離グリセリン627mg/L、水分0.072v/v%)990mLと、マグネシウム濃度90.8mmol/Lのリン酸マグネシウム又は塩化マグネシウムの水溶液10mLとをガラス瓶に入れ、1500rpmで攪拌を行い、エマルションを作成した。作成したエマルションを直ちに図12に示すガラス製の装置に入れ、30rpmで攪拌しながら90°Cで6時間加熱処理を行った。その結果、表2に示すように、いずれの解乳化剤を用いた場合でも、カリウムは5mg/L未満、メタノールは2000mg/L未満、遊離グリセリンは200mg/L未満となり良好な除去が行われた。また、処理後の油相中のマグネシウム濃度も5mg/L未満となり、良好な結果を得た。

[0073] なお、処理後の油相中のカリウム及びマグネシウムの分析は、処理後の油をメタノールで溶解して試料溶液とし、フレイム原子吸光光度計を用いて行った。油相中のメタノール及び遊離グリセリンの分析には、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた。前処理法はMittelbachらの方法(Mittelbach. et al., *Chromatographia*, **42**, 431 (1996))に従って行った。油相中の水分の分析には、カールフィッシャー水分計を用いた。

[表2]

試料	解乳化剤	不純物濃度				
		水分 %	カリウム mg/L	メタノール mg/L	グリセリン mg/L	マグネシウム mg/L
未処理	Mg(NO ₃) ₂	0.069	85.9	5270	863	0.169
処理後		0.022	1.85	85.0	153	0.980
未処理	MgHPO ₄	0.069	85.9	5270	863	0.085
処理後		0.017	2.65	55.0	16.4	0.080
未処理	Mg ₃ (PO ₄) ₂	0.072	70.8	12200	627	0.140
処理後		0.025	1.72	114	28.2	0.450
未処理	MgCl ₂	0.072	70.8	12200	627	0.270
処理後		0.023	2.20	21.7	173	4.37

[0074] 本明細書中で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願をそのまま参考として本明細書中にとり入れるものとする。

産業上の利用可能性

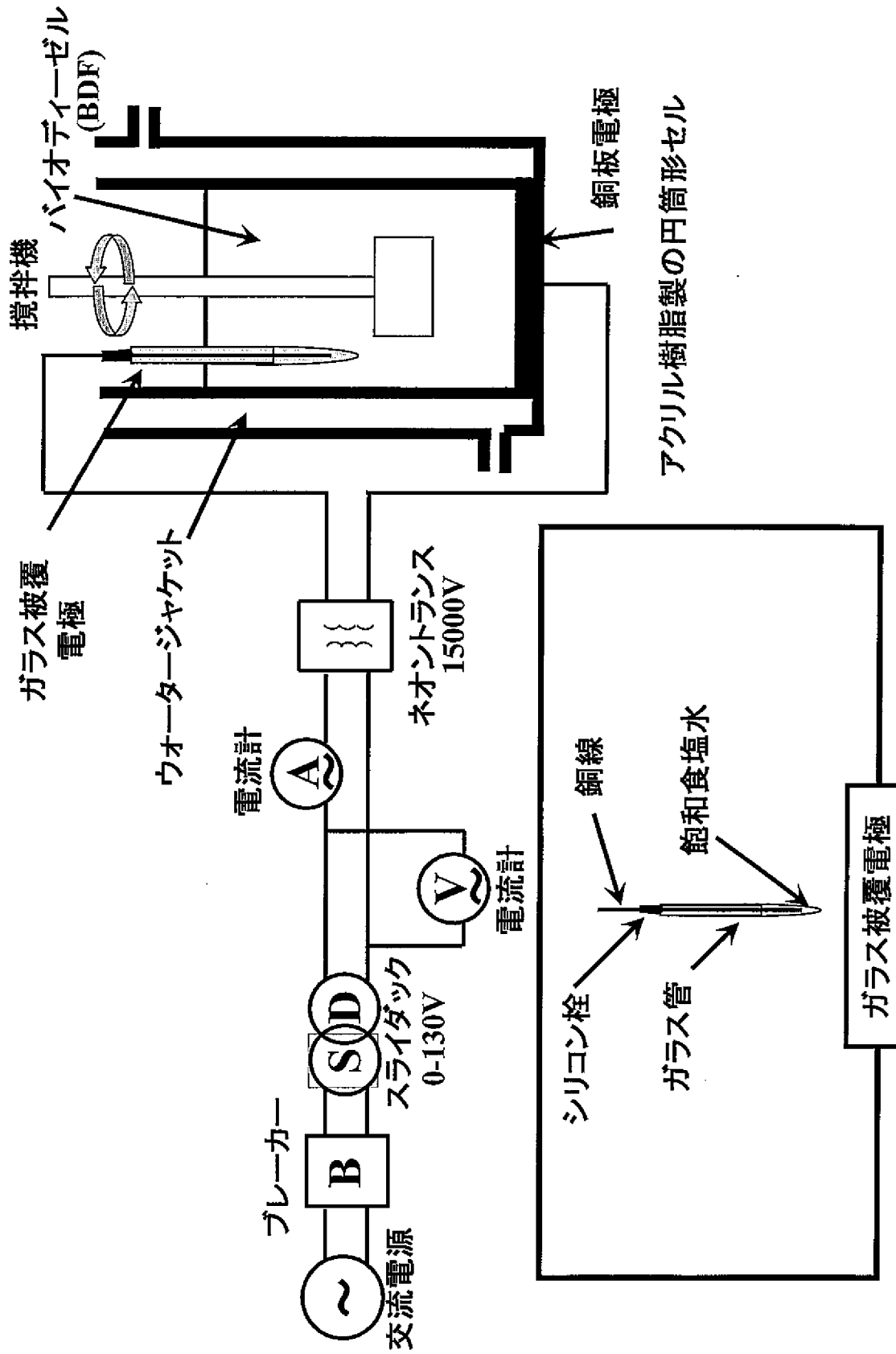
[0075] 本発明は、バイオディーゼル燃料の分野で利用される。

請求の範囲

- [1] 粗製バイオディーゼル燃料に電界を印加することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法。
- [2] 電界印加処理を電界強度0.01～5kV/cmで行う請求項1記載の方法。
- [3] 電界印加処理を電界強度0.1～2.5kV/cmで行う請求項1記載の方法。
- [4] 粗製バイオディーゼル燃料がメタノール100～3500mg/Lを含有する請求項1記載の方法。
- [5] 粗製バイオディーゼル燃料がアルカリ金属類5～200mg/Lを含有する請求項1記載の方法。
- [6] 粗製バイオディーゼル燃料が遊離グリセリン200～800mg/Lを含有する請求項1記載の方法。
- [7] 粗製バイオディーゼル燃料を加熱することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法。
- [8] 加熱温度が60～110℃である請求項7記載の方法。
- [9] 加熱温度が70～95℃である請求項7記載の方法。
- [10] 粗製バイオディーゼル燃料がメタノール100～3500mg/Lを含有する請求項7記載の方法。
- [11] 粗製バイオディーゼル燃料がアルカリ金属類5～200mg/Lを含有する請求項7記載の方法。
- [12] 粗製バイオディーゼル燃料が遊離グリセリン200～800mg/Lを含有する請求項7記載の方法。
- [13] 粗製バイオディーゼル燃料に水を添加し、W/Oエマルジョンを形成させた後、解乳化することを特徴とするバイオディーゼル燃料の精製方法。
- [14] 電界を印加することにより解乳化する請求項13記載の方法。
- [15] 加熱することにより解乳化する請求項13記載の方法。
- [16] 粗製バイオディーゼル燃料に水を0.01～5v/v%添加する請求項13記載の方法。
- [17] 粗製バイオディーゼル燃料に水を0.5～3v/v%添加する請求項13記載の方法

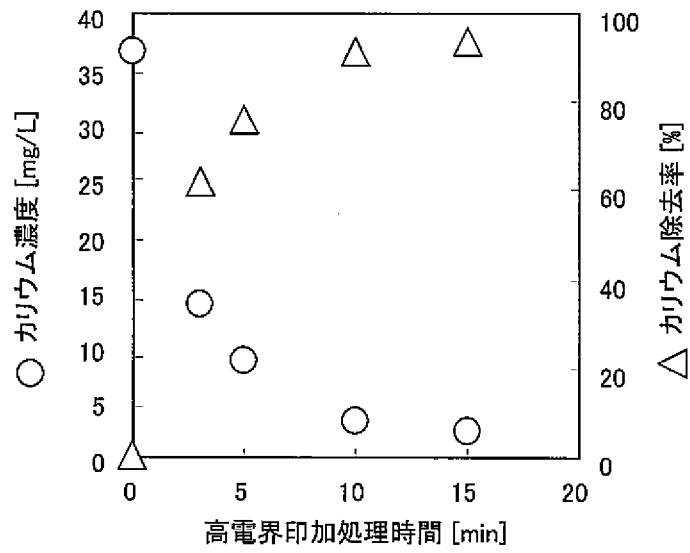
-
- [18] 粗製バイオディーゼル燃料に添加する水が解乳化剤を含む請求項13記載の方法
-
- [19] 粗製バイオディーゼル燃料に、解乳化剤を含む水を0.01～1v/v%添加する請求項18記載の方法。
- [20] 粗製バイオディーゼル燃料に、解乳化剤を含む水を0.1～0.5v/v%添加する請求項18記載の方法。
- [21] 粗製バイオディーゼル燃料に解乳化剤を含む水を添加し、W/Oエマルションを形成させた後、バイオディーゼル燃料中に含まれる石鹸分と解乳化剤とが不溶性の塩を形成することにより沈殿分離し、界面活性効果を失って解乳化する請求項18記載の方法。
- [22] 解乳化剤が無機のカルシウム塩又はマグネシウム塩である請求項18記載の方法。
- [23] 粗製バイオディーゼル燃料がメタノール100～20000mg/Lを含有する請求項13記載の方法。
- [24] 粗製バイオディーゼル燃料がアルカリ金属類5～200mg/Lを含有する請求項13記載の方法。
- [25] 粗製バイオディーゼル燃料が遊離グリセリン200～2000mg/Lを含有する請求項13記載の方法。

[図1]



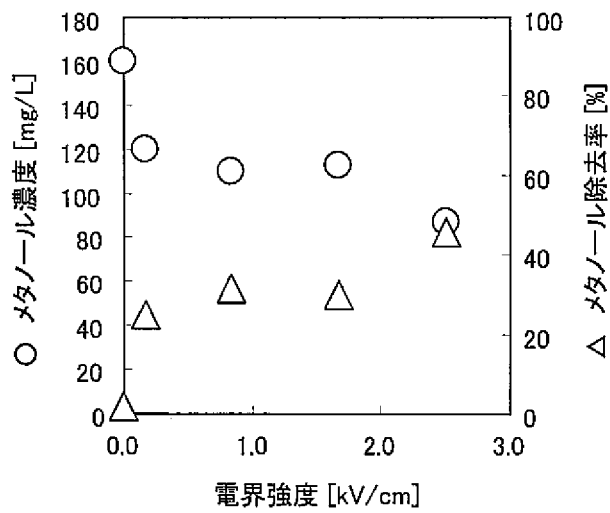
0.1Lスケール高電界印加処理装置図

[図2]



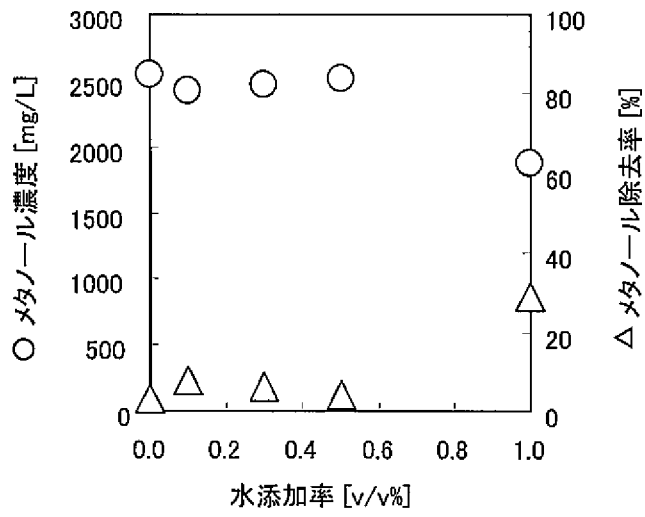
カリウム除去

[図3]



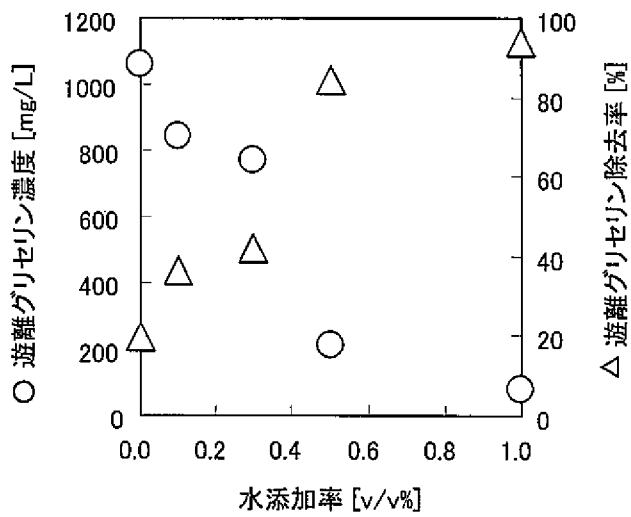
メタノール除去

[図4]



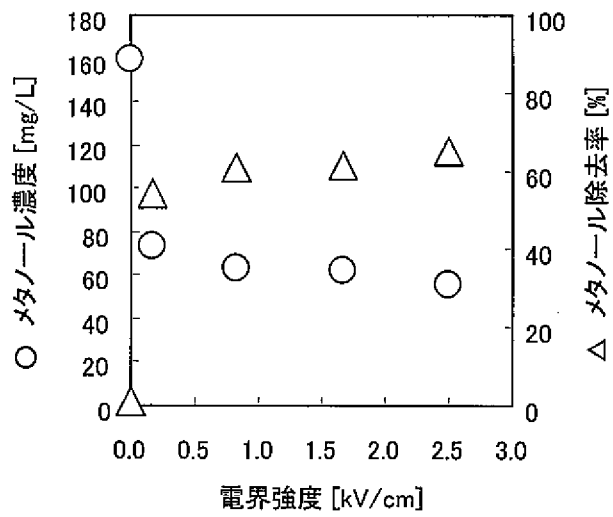
メタノール除去

[図5]



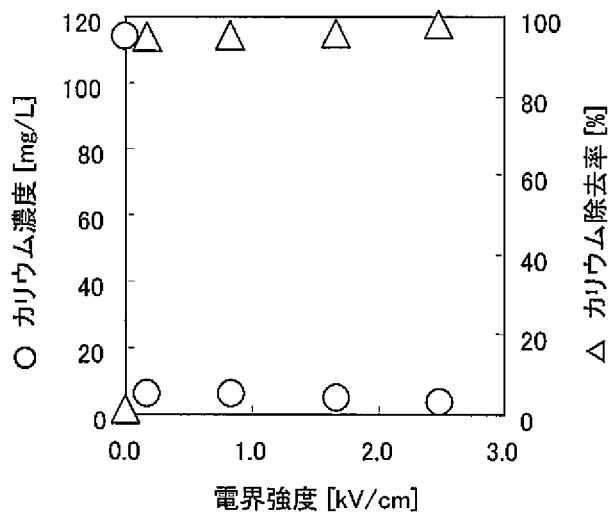
遊離グリセリン除去

[図6]



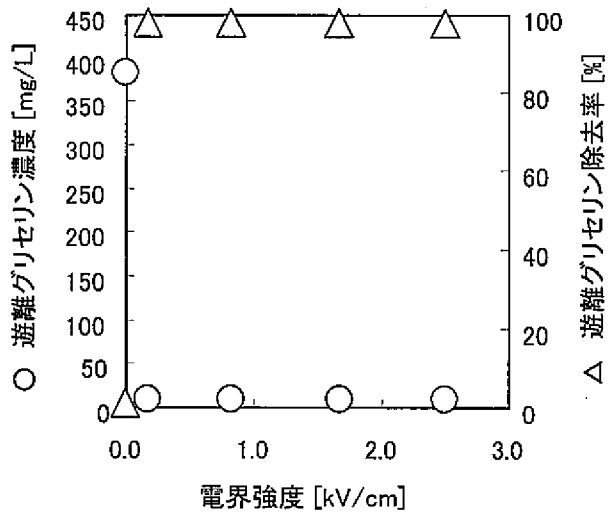
メタノール除去

[図7]



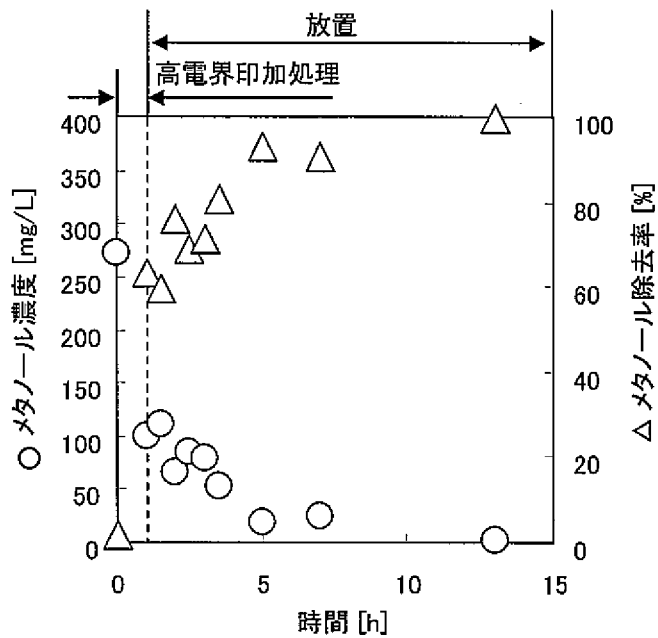
カリウム除去

[図8]



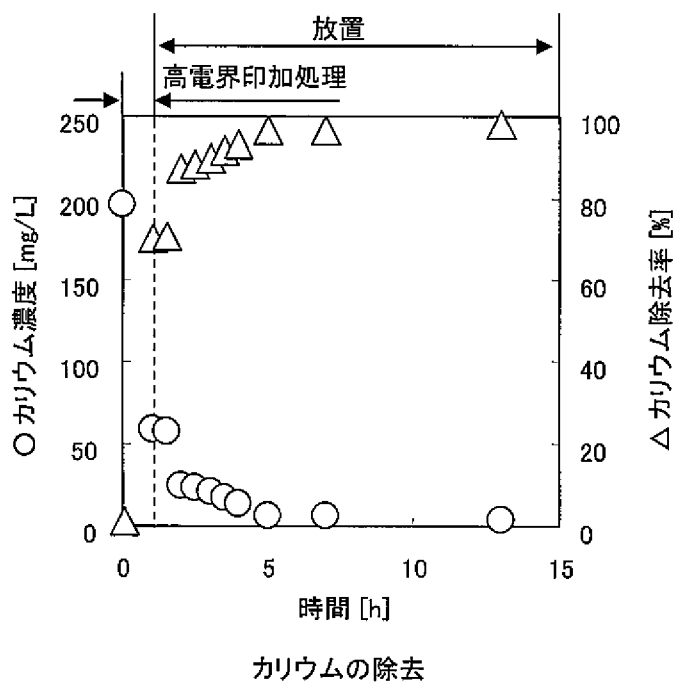
遊離グリセリン除去

[図9]

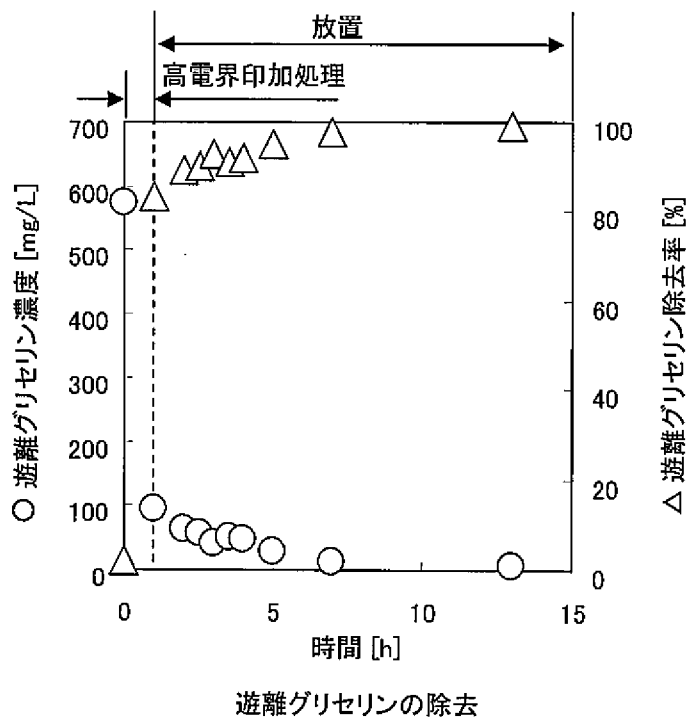


メタノールの除去

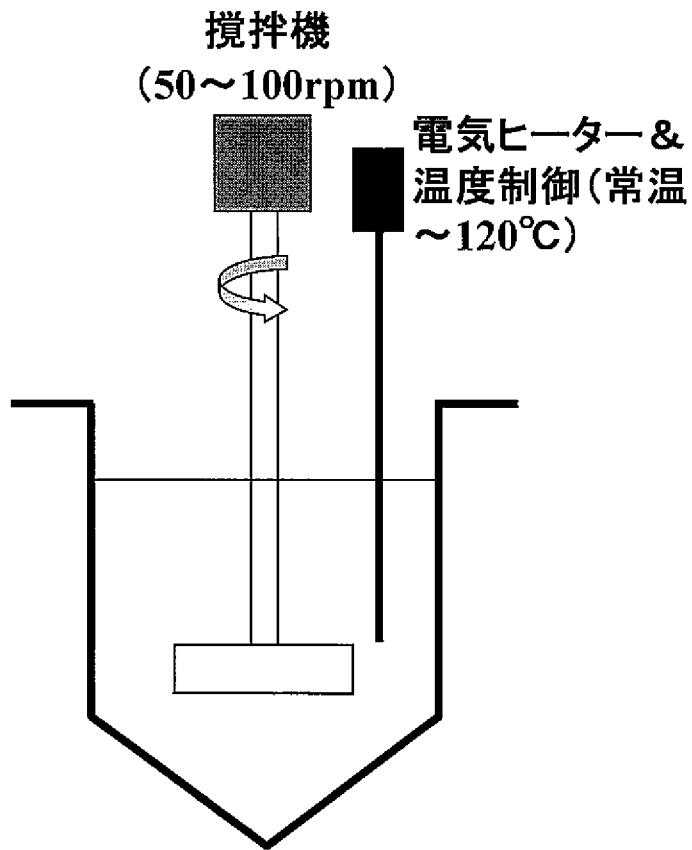
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C10L1/02 (2006.01), B01J19/08 (2006.01)																				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED																				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10L1/02, B01J19/08																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
<table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2006</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2006</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2006</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006										
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006																	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), JST7580 (JDream2), JSTplus (JDream2), Patent File (PATOLIS), ELSEVIER																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT																				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
P, X	Toshihito HIRANO et al., "Koden'atsu Inka Shori o Mochiita Biodiesel Nenryo no Seisei", The Society of Chemical Engineers, Japan Kenkyu Happyo Koen Yoshishu, 22 February, 2005 (22.02.05), 70th, page 780	1-6, 13-25																		
X	ZHANG et al., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, Bioresource Technology, 2003, 89(1), pages 1 to 16	7, 10-12																		
X	AL-WIDYAN et al., Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, Bioresource Technology, 2002, 85(3), pages 253 to 256	7-12																		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																				
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T"</td> <td>later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X"</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"Y"</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"&"</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																		
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family																		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means																				
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																				
Date of the actual completion of the international search 14 April, 2006 (14.04.06)	Date of mailing of the international search report 25 April, 2006 (25.04.06)																			
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																			
Facsimile No.	Telephone No.																			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MA et al., Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 1999, 70(1), pages 1 to 15	7-12
A	JP 2002-69476 A (Yugen Kaisha Ion Kagaku), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 2002-332491 A (Kabushiki Kaisha Esu Efu Puran), 22 November, 2002 (22.11.02), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 58-3606 A (The British Petroleum Co. p.l.c), 10 January, 1983 (10.01.83), Claims & US 4481130 A	13-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10L1/02 (2006.01), B01J19/08 (2006.01)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10L1/02, B01J19/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2), 特許ファイル (PATOLIS), ELSEVIER		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	平野敬仁 外三名, 高電圧印加処理を用いたバイオディーゼル燃料の精製, 化学工学会年会研究発表講演要旨集, 2005. 02. 22, 70th, p. 780	1-6, 13-25
X	ZHANG et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, Bioresource Technology, 2003, 89 (1), p. 1-16	7, 10-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.04.2006	国際調査報告の発送日 25.04.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近藤 政 克 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9734

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	AL-WIDYAN et al. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, Bioresource Technology, 2002, 85(3), p. 253-256	7-12
X	MA et al. Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 1999, 70(1), p. 1-15	7-12
A	JP 2002-69476 A(有限会社イオン化学) 2002. 03. 08, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-332491 A(株式会社エス・エフ・プラン) 2002. 11. 22, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
A	JP 58-3606 A(ザ・ブリテイツシュ・ピトロリアム・コンパニー・ピー・エル・シー) 1983. 01. 10, 特許請求の範囲&US 4481130 A	13-25