

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2010/050186 A1

(43) 国際公開日
2010年5月6日(06.05.2010)

PCT

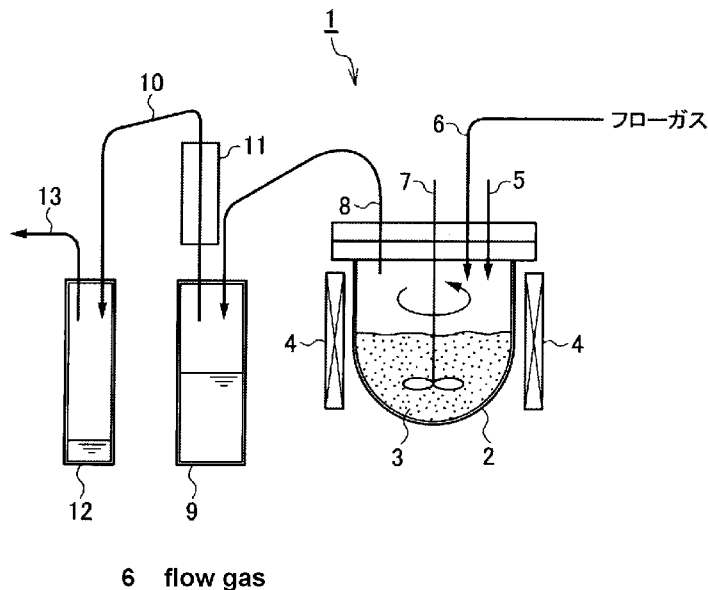
- (51) 国際特許分類:
C10G 3/00 (2006.01) B01J 21/14 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/005669
- (22) 国際出願日: 2009年10月27日(27.10.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-282143 2008年10月31日(31.10.2008) JP
特願 2009-213768 2009年9月15日(15.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人北九州産業学術推進機構(KITAKYUSHU FOUNDATION FOR THE ADVANCEMENT OF INDUSTRY, SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひびきの2番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤元薫(FUJIMOTO, Kaoru) [JP/JP]; 〒8080135 福岡県北九州
- (74) 代理人: 榎本一郎(ENOMOTO, Ichiro); 〒8020001 福岡県北九州市小倉北区浅野1丁目2番39号405号 Fukuoka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURING BIODIESEL FUEL, AND DECOMPOSITION CATALYST FOR DECARBOXYLATION OF FATS USED IN THE METHOD

(54) 発明の名称: バイオディーゼル燃料の製造方法及びその製造装置、その方法に用いる油脂脱炭酸分解触媒

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing biodiesel fuel, which makes it possible to construct a distributed energy supply system that provides needed energy to locations that require the energy. The system is characterized by excellent storage stability, such that alcohol (subsidiary raw material) is not required, glycerin is not produced as a by-product, impurities such as dienes are unlikely to remain in the product, the amount of coke generated is small, the pour point is low, and blackening and abnormal odors rarely occur due to stability against air. The system is also characterized by excellent production efficiency and productivity which prevent running costs from increasing or productivity from decreasing due to secondary tasks such as treatment and reactivation of used catalysts. The system is further characterized by enabling a simplified manufacturing process and a simplified reactor without the need for pretreatment to remove free fatty acids from raw material fats. At 350 °C to 475 °C, a decomposition catalyst for fat decarboxylation and fats are brought into contact, an ester binding portion is cleaved in a decarboxylation reaction under

the action of the decomposition catalyst for fat decarboxylation, and biodiesel fuel formed mainly from C8 to C24 hydrocarbons is obtained.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/050186 A1



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則48.2(h))

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

アルコール (副原料) を必要とせず、グリセリンを副生することがなく、またジエン類等の不純物が生成物中に残留し難く、コークの生成量が少なく、流動点も低く、空気等に対して安定で黒変や異臭が生じ難く貯蔵安定性に優れ、また、使用済み触媒の処理や再活性化等の付帯作業によってランニングコストが上昇したり生産性が低下したりすることがなく生産効率及び生産性に優れ、さらに原料油脂から遊離脂肪酸を除去する前処理等が不要で製造工程の簡略化及び反応装置の簡素化を図ることができ、必要な場所で必要なエネルギーを供給する分散型のエネルギー供給システムを構築できるバイオディーゼル燃料の製造方法を提供する。350°C~475°Cにおいて油脂脱炭酸分解触媒と油脂が接触して、前記油脂脱炭酸分解触媒の作用によりエステル結合部分が開裂され、脱炭酸反応でC8~C24の炭化水素を主とするバイオディーゼル燃料を得る

明 細 書

発明の名称：

バイオディーゼル燃料の製造方法及びその製造装置、その方法に用いる油脂脱炭酸分解触媒

技術分野

[0001] 本発明は、油脂や搾油原料から良質のバイオディーゼル燃料を効率よく製造する方法及びその製造装置に関するものである。また、その製造法及び製造装置に用いる、効率の優れた油脂脱炭酸分解触媒に関するものである。

背景技術

[0002] バイオディーゼル燃料は、地球温暖化ガスと大気汚染物質の排出量を削減し、エネルギー循環型社会の構築のために極めて重要な技術である。このバイオディーゼル燃料の製造方法としては、脂肪酸メチルエステル（FAME：fatty acid methyl ester）化法が広く導入されつつある。脂肪酸メチルエステル化法は、原料油脂と低級アルコール（副原料）をエステル交換反応させることによって、ディーゼルエンジン用燃料を得るものである（非特許文献1）。

脂肪酸メチルエステル化法に関する技術として、（特許文献1）には、「油脂と低級アルコールとを、カルシウム系固体触媒の存在下で反応させることにより、脂肪酸アルキルエステルを製造する方法」が開示されている。

また、（特許文献2）には、「原料油脂とアルコールとを固体酸触媒の存在下で反応させ、原料油脂中に存在する遊離脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する工程Aと、工程Aにて得られた反応混合物から水分を除去する工程Bと、工程Bにて得られた液とアルコールとを固体塩基触媒の存在下で反応させ、原料油脂の主成分であるトリアシルグリセリドをエステル交換反応させて脂肪酸アルキルエステルに変換する工程Cと、を備えたバイオディーゼル油の製造方法」が開示されている。

[0003] 他のバイオディーゼル燃料の製造方法として、（非特許文献1）に記載さ

れた水素化処理法が知られている。水素化処理法は、従来の石油精製プロセスである水素化技術を応用した方法で、10MPaといった高圧下に水素化処理することにより、原料油脂中の酸素が主として水として離脱し軽質化するとともに、原料油脂由来の不飽和結合を飽和化し、軽油の沸点範囲の炭化水素油を得るものである。

また、(特許文献3)には、「反応帯域、分離帯域、ストリッピング帯域及び再生帯域を有する流動接触分解装置を用い、出口温度480～540℃の反応帯域において、バイオマスを含む原料油を、超安定Y型ゼオライトやシリカアルミナ等の固体酸触媒に1～3秒間接触させ、ガソリン基材やディーゼル燃料基材等を得るバイオマスの処理方法」が開示されている。

さらに(特許文献4)には、「固体酸触媒を反応容器中、350～450℃の温度域に加熱し、該固体酸触媒に液状の油脂を接触させて前記油脂から含酸素成分を除去し、炭素数9～24のオレフィンおよびパラフィンを主成分とする炭化水素混合物を合成するようにした油脂の接触分解方法」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2008-143983号公報
- 特許文献2：特開2008-1856号公報
- 特許文献3：特開2007-177193号公報
- 特許文献4：特願2008-086034号

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：ENEOSTechnical Review 第49巻 第2号(2007年6月)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら上記従来の技術においては、以下のような課題を有していた

。

(1) 非特許文献1, 特許文献1及び特許文献2に開示された脂肪酸メチルエステル化法では、大量の低級アルコールを必要とするため、高額のランニングコストを要するという課題を有していた。また、原料油脂中の不純物(例えばジエン類, 水酸基, パーオキサイド等)が生成油中に残留し易いため、生成油は空気等に対して不安定であり貯蔵安定性に欠けるという課題を有していた。この課題を解決するため、活性白土等の吸着剤を用いてパーオキサイド等の不純物を吸着させ生成油から除去する工程が必要となり、処理工程が複雑化するという課題を有していた。

(2) 脂肪酸メチルエステル化法では、非特許文献1に記載されているようにアルカリ触媒を使用するために、脂肪酸石鹼が副生するという問題が生ずる。脂肪酸石鹼の副生量が多くなると、脂肪酸エステル層とグリセリン層の分離が困難になり、グリセリン層に脂肪酸エステルが混入し、脂肪酸エステルの収率の低下が起こるからである。また、副生されたグリセリンにはアルカリ触媒(苛性ソーダ等)が溶けているため、この処理が問題となっている。副生物であるグリセリンの処理技術の確立が、脂肪酸メチルエステル化法の技術確立には不可欠だが、未だ有効な処理技術が確立されていない。

(3) 特許文献1に記載の脂肪酸メチルエステル化法では、カルシウム系固体触媒の使用により脂肪酸石鹼の副生を低く抑えることができるが、他の問題点として、原料のトリグリセライドに含まれる遊離脂肪酸が固体触媒の活性を低下させるという問題が生ずる。この結果、固体触媒を大量に使用しなければならなくなり、大量の使用済み触媒が発生し、使用済み触媒の再活性化処理も必要となる等、付帯作業が増大しランニングコストを上昇させるとともに生産性が低下するという課題を有していた。

(4) 遊離脂肪酸による固体塩基触媒の活性の低下を抑えるため、特許文献2には、前工程として固体酸触媒の存在下で遊離脂肪酸を処理することにより、原料油脂から遊離脂肪酸を除去する技術が開示されている。特許文献2に開示された技術は、工程Aにおいて固体酸触媒の存在下で遊離脂肪酸を処

理し、その後、工程Cにおいてアルコールと固体塩基触媒の存在下で反応させるため、複数の工程を要し、処理工程が煩雑化するという課題を有していた。

(5) 非特許文献1に記載された水素化処理法では、得られた炭化水素油の凝固点が+20℃と高く流動性が悪いという課題を有していた。また、得られた炭化水素油にグリセリンが混入し、安定性に欠けるという課題を有していた。炭化水素油の凝固点が高いことは、特に寒冷地で使用する場合に問題があり、現在は、軽油に5%以下の条件で混合されて使用されている程度である。

(6) 特許文献3に開示された技術は、反応帯域、分離帯域、ストリッピング帯域及び再生帯域を有する流動接触分解装置を用いて、油脂からガソリン基材等を得る技術である。この技術では、集荷した原料油脂を、大規模な流動接触分解装置が存在する拠点まで輸送して処理を行なうことが必要である。しかし、油脂の原料となる植物系バイオマスは、広大な土地を生産拠点とする分散産出型資源のため、集荷及び流動接触分解装置までの輸送に多大なコストを要するという課題を有していた。また、輸送コスト等を削減するため、植物系バイオマスの生産拠点に、バイオディーゼル燃料を製造するだけの目的で大規模な流動接触分解装置を建設するのは、ランニングコストが上昇する等の課題を有していた。また、出口温度480～540℃の反応帯域において原料油脂が固体酸触媒に接触すると、アルキル基の炭素間の結合が開裂し易く生成物が低分子化し、ガソリン燃料基材の製造量が多くなり、ディーゼル燃料基材の製造量が減少するという課題を有していた。また、固体酸触媒の反応では芳香族の生成が多いため、コーク(c o k e、石油などの炭化水素を処理する触媒上に生成する炭化物、コークスともいう)の生成量が多く、固体酸触媒の表面に析出して、早期に触媒の活性が低下するという問題や、複数の触媒が結合し塊状化するといった問題が生じ、収率の低下や操業が困難になるという課題を有していた。さらに、触媒の活性が低下すると脱炭酸能が低下してカルボン酸(遊離脂肪酸)等の不純物も副生され易く

、生成油が黒変したり異臭が生じたりするという課題を有していた。酸が多く芳香族が多くセタン価が低い生成油は実際の使用には適さないという課題があった。

(7) 特許文献4に開示された技術は、加熱された固体酸触媒と油脂を接触させて、接触分解により油脂から炭素数9~24のオレフィンおよびパラフィンを主成分とするディーゼルエンジン用の燃料となる炭化水素混合物を得る技術である。固体酸触媒を用いているが特許文献3よりも低い反応温度を用いることでより温和な反応条件となっており、アルキル基の炭素間の切断比率は低い。しかし、やはり固体酸触媒の反応であるので、コークの生成量が多く、灯油・軽油分の収率が低くなることと、触媒の活性が低下しやすいという課題があった。さらに、触媒の活性が低下すると脱炭酸能が低下してカルボン酸（遊離脂肪酸）等の不純物も副生され易く、生成油が黒変したり異臭が生じたりするという課題を有していた。

[0007] 本発明は上記従来課題を解決するもので、アルコール（副原料）を必要とせず、グリセリンを副生することがなく、また原料油脂中のジエン類や水酸基、パーオキサイド等の不純物が生成物中に残留し難く、コークの生成量が少なく、流動点も低く、カルボン酸（遊離脂肪酸）等の不純物も副生され難いため、空気等に対して安定で黒変や異臭が生じ難く貯蔵安定性に優れ、また、副生された遊離脂肪酸によって触媒の活性が低下するという問題が生じ難いため、使用済み触媒の処理や再活性化等の付帯作業によってランニングコストを大幅に削減し生産性に優れ、さらに原料油脂から遊離脂肪酸を除去する前処理等が不要となり、また反応を常圧下で行うことができるため、製造工程の簡略化及び反応装置の簡素化を図ることができ、必要な場所で必要なエネルギーを供給する分散型のエネルギー供給システムを構築でき、不飽和脂肪酸の多い原料でも収率のよいバイオディーゼル燃料の製造方法を提供することを目的とする。また、搾油原料や油脂から良質のバイオディーゼル燃料を収率よく得ることができるバイオディーゼル燃料の製造装置を提供することを目的とする。また、油脂の二重結合の切断を抑えて脱炭酸分解反

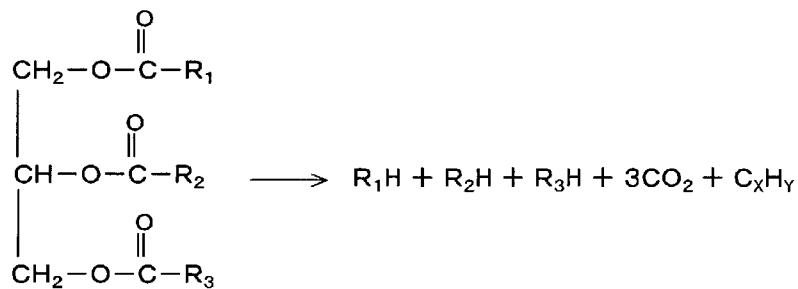
応を進めることで効率よく油脂から良質のバイオディーゼル燃料を得ることができるバイオディーゼル燃料の製造方法に用いる油脂脱炭酸分解触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記従来の課題を解決するために本発明のバイオディーゼル燃料の製造方法は、以下の構成を有している。

本発明の請求項 1 に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法は、 350°C ～ 475°C において、反応容器内で油脂脱炭酸分解触媒と油脂が接触して、前記油脂脱炭酸分解触媒によって式 (1) に示される脱炭酸分解反応で C_3 ～ C_{24} の炭化水素を主として生成する構成を有している。

[0009] [化1]



但し、 R_1 , R_2 , R_3 は、油脂を構成するアルキル基で、鎖状パラフィン、オレフィンを示す。
 C_xH_y は、主として炭素数3のプロパンであり、他に少量のメタン、エタン、ブタンが生成する。

[0010] この構成により、以下のような作用が得られる。

(1) 350°C ～ 475°C において、油脂脱炭酸分解触媒と油脂を接触させると、油脂脱炭酸分解触媒の作用によりグリセリンのエステル結合部分が開裂され、(化1)に示す脱炭酸分解が起こり、バイオディーゼル燃料となる分解ガス(炭化水素鎖)を得ることができる。なお、油脂脱炭酸分解触媒の種類によっては、優先的に脱COが起こることも考えられる。(化1)に示す反応から明らかなようにグリセリンを副生しないので、グリセリンの処理技術の確立や処理工数等を必要としない。また、副生物として、プロパン、メタン、エタン、ブタンのガス状化合物が得られるので気体燃料として用いることができ、油脂脱炭酸分解触媒を加熱するための燃料とすることもでき

る。

(2) この脱炭酸分解は、アルコールが実質的に存在しない条件下で行なわれるため、ランニングコストを大幅に安くでき、また原料油脂中のジエン類やパーオキサイド等の不安定な不純物が油脂脱炭酸分解触媒表面上で容易に分解されるため、生成物中に残留し難く、カルボン酸（遊離脂肪酸）等の不純物も副生され難いため、空気等に対して安定で黒変や異臭が生じ難い貯蔵安定性に優れたバイオディーゼル燃料を得ることができる。また、パーオキサイド等の不純物を、吸着剤を使って吸着・除去する工程も不要となり、経済性に優れる。さらに、コークの生成量が少ないため、コークが触媒の表面に析出することによる油脂脱炭酸分解触媒の活性低下や、油脂脱炭酸分解触媒が結合し塊状化するといった問題も生じ難く、高い収率で安定操業が可能となる。

(3) 原料中に遊離脂肪酸が存在するが、油脂等のグリセリンのエステル結合部分が開裂され脱 CO_2 が行なわれることにより、カルボン酸（遊離脂肪酸）等の不純物が副生され難く、反応中に遊離脂肪酸が副生されても容易に炭化水素と炭酸ガスに分解されるため、副生されたカルボン酸（遊離脂肪酸）によって触媒の活性が低下するという問題が生じ難い。このため、活性低下分を見込んで触媒を大量に使用する必要がなく、使用済み触媒の処理や再活性化等の付帯作業によって、ランニングコストが上昇したり生産性が低下したりすることがない。廃油や不飽和結合を多く持つ油脂（ヤトロファ油等）は酸化劣化により多くの遊離脂肪酸を含有するので非常に有効である。

(4) 油脂脱炭酸分解触媒を用いた脱炭酸分解でグリセリンの脱 CO_2 若しくは脱 CO が起こり、残りの炭素鎖を回収することにより、主に炭素数8～24の炭化水素として凝固点が -20°C 前後の流動性に優れたバイオディーゼル燃料を得ることができる。

(5) 油脂脱炭酸分解触媒の活性の低下を防ぐための原料油脂から遊離脂肪酸を除去する前処理等が不要となり、また接触分解工程は常圧下で行うことができるため、バイオディーゼル燃料の製造工程及び反応装置を簡素化する

ことができ生産性に優れるとともに、バイオディーゼル燃料を低コストで製造できる。このため、反応装置を、植物系バイオマスの生産拠点や必要とされる場所に低コストで建設することができ、必要な場所で必要なエネルギーを供給する分散型のエネルギー供給システムを構築できる。

(6) 油脂脱炭酸分解触媒が350～475℃に加熱されているので、脱炭酸分解の反応速度が大きく、高い生産性で炭素数8～24のオレフィン及びパラフィンを主成分とするバイオディーゼル燃料を製造できる。

(7) 350～475℃では油脂は液状であり、ほとんど蒸発しない。したがって反応容器から生成物だけがガスとなって導出される。

(8) 350～475℃では油脂はほとんど熱分解しない。したがって油脂がほとんど脱炭酸分解されるので、2重結合部分が熱的に切断され低分子化することを防ぐ。

(9) ガスとして生成物を導出するので原料中のリン酸が油脂脱炭酸分解触媒に沈着し分解油にほとんど移行しない。そのためエンジンのリン酸による性能低下や損傷事故が無く、分解油を安心して使用できる。特にリン酸含有量の高いヤトロファや魚滓（或いは魚油）、大豆等を原料とした場合に有効である。

[0011] ここで、油脂としては、搾油して得られた菜種油、パーム油、パーム核油、オリーブ油、大豆油、エゴマ油、ひまし油、ヤトロファ油、コーン油等の植物油、テルペン類、魚油、豚脂、牛脂等の動物脂等、ある種の藻類から採取された油脂やこれらの混合物を用いることができる。また、天ぷら油等の廃食用油を用いることもできる。常温で固化する豚脂、牛脂等の油脂は、加熱された触媒や予熱により融けて液状化するため、油脂は液状、固形状のいずれも用いることができる。

油脂は、一種若しくは複数種の混合物を触媒と接触させて反応させることができる。また、油脂は、触媒に接触させる前に、475℃以下の温度で予熱することもできる。触媒と接触した後、速やかに加熱されるようにして、分解効率を高めるためである。

油脂はトリアシルグリセロール（3つのアシル基がグリセリンにエステル結合したもの）であるが、リン脂質や糖脂質や脂肪酸なども本発明の原料に用いることができる。

[0012] 油脂脱炭酸分解触媒には弱アルカリ性、中性、弱酸性のものが好ましい。具体的には、固体触媒のシリカ、活性化された炭素、固体塩基、粘土鉱物、アルカリ被毒した固体酸の1以上が用いられる。活性化された炭素としては、例えば1000℃前後の高温で処理された粒粉状や繊維状等の炭化物が挙げられる。また、多くのセラミックも触媒として用いることができる。

より具体的には、活性炭（特に、500℃以上の高温で賦活されたもの）、コークス、活性コークス、MgO、CaO、SrO、BaO等のアルカリ土類金属酸化物、La₂O₃、Th₂O₃等のランタノイド、アクチノイドの酸化物、ZrO₂やTiO₂等の金属酸化物、アルカリ土類金属等の金属炭酸塩、SiO₂-MgO、SiO₂-CaO等の複合酸化物、RbやCs等のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンで交換したゼオライト、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物を添加し部分的あるいは全面的に被毒したFCC触媒やFCC廃触媒、Na、K等のアルカリ金属が蒸着されたNa/MgO、K/MgO等の金属蒸着金属酸化物、KF/Al₂O₃、LiCO₃/SiO₂等のアルカリ金属塩等を用いることができる。これらの混合物や担持物（例えば、シリカ、コークス等に固体塩基を担持させた担持物）等を用いることもできる。また、加熱されるとMgOとCaOの混合物となるドロマイト等の鉱物も好適に用いることができる。

これらのアンモニア昇温離脱温度はアルミナが50～250℃、シリカゲルが30～200℃、ゼオライト200～600℃、活性炭が0～100℃である。Na被毒したFCC触媒が30～200℃、酸化マグネシウムを担持させた酸化ケイ素が0～60℃、酸化マグネシウムを担持させた活性炭が0～70℃である。アンモニア昇温離脱温度が400℃より高いものは、非常に強い酸触媒であり、油脂中のアルキル基の炭素間結合を切断して生成物が低分子化やすく、また炭素間二重結合を攻撃して芳香族を多く生成するた

めにコークの生成が増える。このため、生成油の収率が下がり、さらに増加したコークにより触媒の活性低下が早まり、脱炭酸能が低下してカルボン酸の生成が多くなり生成油の品質が低下するため好ましくない。アンモニア昇温離脱温度が400℃より高いものを使用すると生成油中の芳香族が多いためセタン価が低い上に、酸が多く品質が低いためディーゼル燃料として実際に使用するには不適である。なお、触媒の内、活性炭、活性コークス等アンモニア昇温離脱温度が100℃以下の触媒を用いる場合には、油脂と鉱物油との混合物を、原料として用いることができる。活性炭、活性コークス等の触媒は鉱物油をほとんど低分子化しないからである。鉱物油としては、原油を蒸留して得られる常圧残油、常圧残油をさらに減圧蒸留して得られる減圧軽油、減圧残油、これらの水素化処理油、または熱分解油、及びそれらの混合物が挙げられる。また油脂の脱炭酸分解で生成した炭化水素も用いることができる。これらの鉱物油が残渣中に残った油脂の抽出剤として機能してさらに効率を上げることができる。

[0013] 油脂脱炭酸分解触媒の加熱温度が350℃より低くなると、脱炭酸分解反応の進行が遅くなる上に油脂の重合固化が起こり炭化水素の生産性が低下する傾向がみられる。また、475℃より高くなると、炭素数4以下の軽質ガスやコークの生成量が増加し、炭素数8～24のオレフィン及びパラフィンを主成分とする生成物の生成量が低下する傾向がみられるため、いずれも好ましくない。

[0014] バイオディーゼル燃料を製造する反応装置としては、例えば、油脂脱炭酸分解触媒が収容された反応容器と、反応容器内の油脂脱炭酸分解触媒を加熱する加熱装置と、を備えたものが用いられる。反応容器は、固定床方式、流動床方式、ロータリキルン方式、攪拌方式等を用いることができる。なかでも、攪拌方式が好ましい。操業中に反応条件等が悪化すると、油脂脱炭酸分解触媒の表面に油脂等の分解物（芳香族化合物等）が重合して付着し、その重合物によって複数の油脂脱炭酸分解触媒が結合して反応容器内で塊状化して操業できなくなることがあるが、攪拌によって機械的に解砕し塊状化を防

止できるからである。

脱炭酸分解工程において、油脂脱炭酸分解触媒を加熱し触媒が反応温度に達したら、搾油原料や油脂を噴霧、噴射、滴下、散布等によって反応容器内に導入し、油脂脱炭酸分解触媒と接触させる。連続式に処理を行なうことができ、バッチ式に処理を行なうこともできる。油脂は、加熱された油脂脱炭酸分解触媒と接触して分解され、可燃性ガスとして蒸気圧をもつようになる。窒素ガス、ヘリウムガス等の不活性ガスや水蒸気等のフローガスを連続的若しくは間欠的に導入することにより、生成された可燃性ガスを系外に排出させることができる。排出された可燃性ガスは冷却されバイオディーゼル燃料油となる。水蒸気をフローガスとして用いることにより、水溶成分を水蒸気に溶解させて可燃性ガスの洗浄効果を得ることができ、CaO等の触媒を用いる場合は、後述するように触媒の活性低下を防止できる。

失活した油脂脱炭酸分解触媒も、必要に応じて反応容器内で若しくは反応容器から抜き出した後、再生することができる。

[0015] 油脂脱炭酸分解触媒と接触した油脂の反応の一例を示すと、MgO（触媒）は油脂のCO₂と結合して油脂を分解し、炭酸マグネシウムとなる。炭酸マグネシウムは350～450℃で分解して脱炭酸が起こるため、脱炭酸後のMgOは繰り返し油脂の分解に寄与する。

また、CaO（触媒）は、水分の存在下で油脂のCO₂と結合して油脂を分解し、炭酸水素カルシウムとなる。炭酸水素カルシウムは300℃付近で分解して脱炭酸が起こるため、脱炭酸後のCaOは繰り返し油脂の分解に寄与する。

[0016] 反応容器内の圧力は、大気圧乃至は正圧に維持するのが好ましい。油脂等の脱炭酸分解により軽油や灯油等の可燃性ガスが生成されるため、負圧であると反応容器内に空気が導入され、生成された可燃性ガスに着火し爆発する可能性があるからである。

[0017] 脱炭酸分解工程において、油脂の油脂脱炭酸分解触媒（体積）に対する1時間当たりの投入量（体積）を示す液空間速度はとしては0.05/h～2

・ 0/h、好ましくは0.3/h~1.0/hが好適に用いられる。液空間速度が0.05/h未満であると、処理効率が低い上に二次的な分解により生成油分が軽質ガス化して灯・軽油分の収率が低下するため好ましくない。また2.0/hを超えると、触媒と油脂等との接触時間が短くなり油脂分解率が低下するため好ましくない。

[0018] 本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法であって、前記油脂脱炭酸分解触媒と前記油脂の内いずれか1あるいは両方が、接触して脱炭酸反応をするよりも前に350℃~475℃に加熱されている構成を有している。

この構成により、請求項1で得られる作用に加え、以下のような作用が得られる。

(1) 加熱された油脂脱炭酸分解触媒又は加熱された油脂の一方、あるいは双方が熱媒体となり、油脂脱炭酸分解触媒の表面で油脂と接触した部分の温度が上昇し、油脂脱炭酸分解触媒の作用によりグリセリンのエステル結合部分が開裂される反応が円滑に進行する。

[0019] ここで、運転開始時には油脂脱炭酸分解触媒と油脂の双方を加熱しておくことで、反応容器内の温度が均一に保たれ、円滑に反応が進行するので好ましい。反応が安定した後では、加熱するのを一方とすることで、エネルギー消費を下げることができる。

[0020] 本発明の請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法であって、前記油脂の代わりに搾油原料が用いられる構成を有している。

この構成により、請求項1又は2で得られる作用に加え、以下のような作用が得られる。

(1) 搾油原料は350℃~475℃で油脂脱炭酸分解触媒に接触すると、搾油原料の内の殻等のセルロースが炭化されるとともに、搾油原料の油脂成分が溶出して油脂脱炭酸分解触媒に接触して油脂成分のエステル結合部分が開裂され、(化1)に示す脱CO₂若しくは脱COが起こり、バイオディーゼ

ル燃料となる分解ガス（炭化水素鎖）を得ることができる。

（２）搾油原料は、加熱され分解される際に水蒸気を発生するため、CaO等のように水分の存在下で良好に機能する油脂脱炭酸分解触媒を用いる場合には好適である。

[0021] ここで、搾油原料としては、アブラヤシの果肉や種子、ココヤシの胚乳、菜種、オリーブの果実、エゴマやトウゴマ等の種子、ナンヨウアブラギリ（ヤトロファ）やコウヒジュの種子等の搾油前の植物の果実や種子等を用いることができる。またある種の藻類は油脂を細胞内に蓄えることが知られており、この藻類を脱水して濃縮したものをを用いることもできる。搾油原料は乾燥させた後に用いるのが好ましい。水分を除去して加熱効率を高めるためである。また、油脂脱炭酸分解触媒による分解効率を高めるため、搾油原料は、粉碎若しくは破砕して表面積を広くしたものをを用いるのが好ましい。圧搾等によって搾油された後の搾油原料も用いることができる。これらは搾油後であっても、まだ多くの油脂が残存していることが知られている。

なお、搾油原料の殻等のセルロースは、炭化して反応容器内に残留するため、残留した炭化物は必要に応じて反応容器内から抜き出せば良い。

[0022] 油脂や搾油原料と鉱物油との混合物として、ヘキサンなどの鉱物油によって熱的に搾油した後の搾油原料なども使用できる。これらは搾油後であっても、まだ多くの油脂が残存していることが知られている。

この他、油脂の精製工程から排出されるアルカリ油滓や魚滓、畜産滓（内臓類）なども油脂や脂質が多く、原料として使用できる。

[0023] また前記油脂脱炭酸分解触媒は500℃～600℃に加熱し、酸素を含む雰囲気中に晒すことで再生することができる。コークの付着などで活性の低下した油脂脱炭酸分解触媒を加熱しながら通気するだけで油脂脱炭酸分解触媒の表面に付着したコークが焼失し、再生できるので省資源性に優れる。

油脂脱炭酸分解触媒の再生には反応容器をそのまま使用することができる。再生のための加熱の温度は500℃～600℃が好ましい。500℃未満では再生に時間が掛かり実用的でない。600℃を超えるとセラミック類の

構造が変わるなど油脂脱炭酸分解触媒の変性が起こり活性の低下が起こる恐れがあり好ましくない。

[0024] 原料油脂又は前記搾油原料に含まれている有機酸は触媒毒となり触媒の活性を下げるという課題があったが、油脂脱炭酸分解触媒によって有機酸が容易に炭化水素と炭酸ガスに分解されるため、触媒の活性が低下するという問題が生じ難い。このため、活性低下分を見込んで触媒を大量に使用する必要がなく、使用済み触媒の処理や再活性化等の付帯作業によって、ランニングコストが上昇したり生産性が低下したりすることがない。

[0025] 本発明の請求項 4 に記載の発明は、請求項 3 に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法であって、前記油脂脱炭酸分解触媒がバイオディーゼル燃料の製造後に残った搾油原料由来の炭化物を酸素雰囲気下、前記反応容器内で加熱して活性化された炭素としたものを含有する構成を有している。

この構成により、請求項 3 で得られる作用に加え、以下のような作用が得られる。

(1) 酸素雰囲気下で加熱することで、反応容器内の油脂脱炭酸触媒の表面に蓄積していたコークが燃焼され油脂脱炭酸分解触媒が再生される。

(2) 搾油原料の殻等のセルロースは、炭化して反応容器内に残留するため、適宜抜き出し廃棄する必要があるが、活性化した炭素に変えるので、触媒として有効利用でき、廃棄する必要がなくなる。

(3) 工業化や交通網の整備が進んでいない地域であっても、容易に油脂脱炭酸分解触媒を調達できる。

[0026] ここで搾油原料由来の炭化物の活性化には反応容器をそのまま使用することができる。再生のための加熱の温度は 500℃～600℃が好ましい。500℃未満では触媒の再生及び炭素の活性化に時間が掛かり実用的でない。600℃を超えるとセラミック類の構造が変わるなど油脂脱炭酸分解触媒の変性が起こり活性の低下が起こる恐れがあり好ましくない。

[0027] 本発明の請求項 5 に記載の発明は、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法であって、前記油脂脱炭酸分解触媒が活性

化された炭素、活性コークス、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、アルカリで修飾された非酸性型ゼオライト、及びそれらの複合体の混合物の内いずれか1以上である構成を有している。

この構成により、請求項1乃至4で得られる作用に加え、以下のような作用が得られる。

(1) 活性炭、活性コークス、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、アルカリで修飾された非酸性型ゼオライト、及びそれらの複合体の混合物は鉱物油をほとんど低分子化しないので油脂や搾油原料と鉱物油との混合物を、原料として用いると鉱物油が搾油原料や残渣中に残った油脂の抽出剤として働き、さらに効率を上げることができる。

[0028] 本発明の請求項6に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法は、請求項1乃至5の内いずれか1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法であって、前記脱炭酸反応においてモル比で1/10~10/1 (H₂O/油脂)の水蒸気が共存する構成を有している。

この構成により、請求項1乃至5で得られる作用に加え、以下のような作用が得られる。

(1) エステル結合の加水分解を水蒸気が促進するので油脂の分解効率が向上する。

[0029] ここで本発明における油脂の脱炭酸反応では、副反応で必ず水が生成するので、別段、水蒸気を加えなくても反応は進行する。したがって水蒸気の量がモル比1/10以下ではその促進効果が明瞭でない。

原料中の水分がモル比で10/1を超えると生成油中に水分が多くなり品質低下をきたすので原料段階あるいは生成油からの水分除去(乾燥)が必要となる。搾油原料や魚滓等を利用した場合がこれに相当する。後述の実施例6の大豆の場合に表3に示したように水成分が多いのはこのためである。ただし、後段に生成油から水成分を除去する工程を加えれば格段の問題は生じない。

[0030] 本発明の請求項7に記載のバイオディーゼル燃料の製造装置は、請求項1

乃至6の内いずれか1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法に用いるバイオディーゼル燃料の製造装置であって、前記油脂脱炭酸分解触媒を内部に有した第1反応容器と、前記油脂脱炭酸分解触媒又は前記油脂若しくは搾油原料を加熱する加熱部と、搾油原料や油脂を前記第1反応容器に投入する投入部と、生成したガス混合物を前記第1反応容器から導出する第1ガス導出部と、を有する構成を有している。

この構成により、以下のような作用が得られる。

(1) 搾油原料や油脂が加熱された油脂脱炭酸分解触媒によって加熱されると同時に脱炭酸分解反応が進行するので、コークなどの発生が少なく、熱効率がよく、収率のよい燃料製造が行える。

(2) 原料油脂又は搾油原料を加熱して投入することで連続運転ができ、反応容器の構造が簡潔となり管理し易くなる。

[0031] ここで第1反応容器には攪拌装置を設けることができる。特に搾油原料を用いる場合には、反応容器内の触媒と搾油原料とが十分接することができるように攪拌装置を設けることが好ましい。

脱炭酸分解工程において、油脂脱炭酸分解触媒を加熱し触媒が反応温度に達したら、搾油原料や油脂を噴霧、噴射、滴下、散布等によって反応容器内に投入し、油脂脱炭酸分解触媒と接触させる。油脂及び搾油原料の投入は連続式に行なうことができ、バッチ式に行なうこともできる。油脂は、加熱された油脂脱炭酸分解触媒と接触して分解され、可燃性ガスとして蒸気圧をもつようになる。窒素ガス、ヘリウムガス等の不活性ガスや水蒸気等のフローガスを連続的若しくは間欠的に導入することにより、生成された可燃性ガスを系外に排出させることができる。排出された可燃性ガスは冷却されバイオディーゼル燃料油となる。

[0032] 油脂脱炭酸分解触媒の量は5容量%以上が好ましく、より好ましくは20容量%以上が採用される。油脂脱炭酸分解触媒の量が5容量%未満では、触媒に接触できる油脂の比率が下がり、加熱により熱分解する油脂の比率が上がるので軽質ガスの生成が増え、生成油の収率が下がり好ましくない。また

搾油原料を投入する場合は60容量%を超えると搾油原料など嵩の大きい原料を投入したときに触媒と接触できないで加熱される原料が増えることおよび、残渣の排出頻度が増えることから好ましくない。

搾油原料を投入する場合はより好ましくは油脂脱炭酸分解触媒の量は50容量%以下が採用される。

[0033] 搾油原料や油脂を加熱して分解を行う場合はそれらが反応温度に達したら、搾油原料や油脂を噴霧、噴射、滴下、散布等によって反応容器内に投入し、油脂脱炭酸分解触媒と接触させる。加熱した油脂によって触媒が加熱されるので連続処理を行なうことができる。バッチ式に処理を行なう場合には搾油原料や油脂を触媒の加熱に必要な熱量分を考慮して高めに加熱するか、触媒を予熱することが好ましい。

[0034] 本発明の請求項8に記載の発明は、請求項7に記載のバイオディーゼル燃料の製造装置であって、前記第1ガス導出部に接続され前記油脂脱炭酸分解触媒が充填された第2反応容器と、前記第1反応容器の生成ガス混合物を前記第2反応容器の内部に導入するガス導入部と、前記第2反応容器の前記油脂脱炭酸分解触媒で脱炭酸分解されたガス混合物を導出する第2ガス導出部を備えている構成を有している。

この構成により、請求項7で得られる作用に加え、以下のような作用が得られる。

(1) 第1反応容器から生成したガス混合物を導入する第2の反応容器が前記油脂脱炭酸分解触媒を内部に充填しており、第1反応容器から生成したガス中の有機酸が第2反応容器の油脂脱炭酸分解触媒により脱炭酸分解されるので、生成物中の酸がさらに少なくなり品質が上がる。

(2) 第1反応容器で生成した有機酸や原料油脂に含まれていた有機酸が第1反応器の上部を通じて、触媒に触れることなく第1反応器内で生成したガスと共に導出されても、第2反応容器によって脱炭酸分解されるので、生成物中の有機酸が少なくなり高品質が維持される。

(3) 装置を長時間運転して、触媒の機能が低下してくると、第1反応容器

で反応が不完全となり、反応しきれなかった有機酸が生成したガス混合物中に混入して、生成物の品質が下がる。この品質の低下を抑えるので、装置をさらに長時間運転できるようになり、運転効率を上げる。

[0035] ここで第1反応容器と第2反応容器に使用する油脂脱炭酸分解触媒は必ずしも同一である必要はない。また第1反応容器から導出され第2反応容器に導入されるガス混合物は高温であるので、必ずしも第2反応容器の油脂脱炭酸分解触媒を加温する必要はない。ただし、運転中の第2反応容器の油脂脱炭酸分解触媒の温度が350℃を下回る場合には第2反応容器の油脂脱炭酸分解触媒を加熱する加熱装置が必要となる。第2反応容器は単管若しくはラジアルフロー式等の充填層反応器が用いられる。

[0036] 本発明の請求項9に記載の油脂脱炭酸分解触媒は、請求項1乃至6の内のいずれか1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法、又は請求項7若しくは8に記載のバイオディーゼル燃料の製造装置で使用する油脂脱炭酸分解触媒であって、アルカリ金属とアルカリ土類金属のうち1以上によって酸点を被毒された固体酸触媒を含む構成を有している。

この構成により、以下のような作用が得られる。

(1) 酸点が弱められたことで、油脂中の二重結合部分の切断が抑えられ、効率的に脱炭酸分解が起こる。また脂肪酸の生成も抑えられる。そのため燃料の生成収率が高くなる。

(2) コークの発生が抑えられ、装置のメンテナンスが少なくなり、触媒の劣化が遅くなる。

[0037] ここで酸点の被毒は50%以上が採用され、より好ましくは90%以上が採用される。酸点の被毒が50%未満であると、コークと軽質ガスの生成が増えて、好ましくない。

酸点が被毒されることでアンモニア昇温離脱温度は低下する。アンモニア昇温離脱温度は400℃未満が好ましく、より好ましくは200℃未満、さらに好ましくは100℃未満にまで被毒により下げたものが採用される。400℃以上では生成物を低分子化しやすい上に、芳香族が多く生成してコー

クとなり触媒活性が低下しやすいからである。100℃未満では炭素間結合をほとんど切断しないので、鉱物油などが混在している原料に対しても使用できる。

[0038] 本発明の請求項10に記載の発明は、請求項9に記載の油脂脱炭酸分解触媒であって、前記固体酸触媒がFCC触媒を含む構成を有している。

この構成により、請求項9で得られる作用に加えて、以下のような作用が得られる。

(1) 石油の流動接触分解で広く使用されているFCC触媒を使用できるので、触媒を得ることが容易である。

[0039] ここでFCC触媒とは石油の流動接触分解プロセスで使用される、40～80 μ mの粒粉状に造流された合成ゼオライト系の固体酸触媒である。FCC触媒のアルカリ金属による被毒には、様々な方法が用いられるが、例えばアルカリ金属塩水溶液にFCC触媒を浸漬して被毒させる方法が使用できる。

またFCC触媒として、産廃として処理されているFCC廃触媒も使用できる。FCC廃触媒とは石油の流動接触分解プロセスから排出されるものである。石油の流動接触分解プロセスでは触媒表面にコークが蓄積し触媒活性が徐々に低下する。そのため、このコークを加熱・焼却して触媒を再生する工程を石油の流動接触分解プロセスは有するが、触媒活性を一定に保つために新しい触媒を加える工程と古い触媒を抜き出す工程を有する。この抜き出された古い触媒がFCC廃触媒であり、多くは産業廃棄物として処理されている。FCC廃触媒は未だ触媒活性を十分に有している上に、非常に安価に入手できる。FCC廃触媒表面にコークが蓄積して触媒機能が低下した場合には、酸素雰囲気下で触媒を加熱することで、触媒表面のコークを焼却され触媒を再生することができる。

[0040] 本発明の請求項11に記載の発明は、請求項1乃至6の内のいずれか1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法、又は請求項7若しくは8に記載のバイオディーゼル燃料の製造装置で使用する油脂脱炭酸分解触媒であって、マグネシウムの水酸化物、酸化物、炭酸塩のいずれか1以上からなる弱アル

カリ性化合物によってコーティングされた活性化された炭素、活性コークス、アルミナ、シリカ、アルカリで修飾された非酸性型ゼオライト、粘土鉱物、及びそれらの複合体による混合物のいずれか1以上を含む構成を有している。

この構成により、以下のような作用が得られる。

(1) マグネシウムの水酸化物、酸化物、炭酸塩のいずれか1以上からなる弱アルカリ性化合物によってコーティングされた活性化された炭素、活性コークス、アルミナ、シリカ、アルカリで修飾された非酸性型ゼオライト、粘土鉱物、及びそれらの複合体による混合物は、鉱物油をほとんど低分子化しないので油脂や搾油原料と鉱物油との混合物を、原料として用いると油脂の抽出効率が上がり、分解油の収率を上げることができる。

発明の効果

[0041] 以上のように、本発明のバイオディーゼル燃料の製造方法によれば、以下のような有利な効果が得られる。

請求項1に記載の発明によれば、

(1) 従来のFAME法と違って、副原料のアルコールを必要としないため、ランニングコストを大幅に安くでき、また原料油脂中のジエン類や水酸基等の不純物が生成物中に残留し難く、コークの生成量が少なく、カルボン酸（遊離脂肪酸）等の不純物も副生され難いため、空気等に対して安定で黒変や異臭が生じ難い貯蔵安定性に優れ、凝固点が -20°C 前後の流動性にも優れたバイオディーゼル燃料が得られるバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

(2) 従来のFAME法と違って、グリセリンを副生しないので、グリセリンの処理技術の確立や処理工数等を必要とせず、またパーオキサイド等の不純物を、吸着剤を使って吸着・除去する工程も不要となり、さらにコークが触媒の表面に析出することによる触媒の活性低下や、触媒が結合し塊状化するという問題も生じ難く、高い収率で安定操業が可能となるバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

(3) 原料中に遊離脂肪酸が存在するが、油脂等のグリセリンのエステル結合部分が開裂され脱CO₂が行なわれることにより、カルボン酸（遊離脂肪酸）等の不純物が副生され難く、反応中に遊離脂肪酸が副生されても容易に炭化水素と炭酸ガスに分解されるため、副生されたカルボン酸（遊離脂肪酸）によって触媒の活性が低下するという問題が生じ難く、活性低下分を見込んで触媒を大量に使用する必要がないため、使用済み触媒の処理や再活性化等の付帯作業によって、ランニングコストが上昇したり生産性が低下したりすることがなく、生産効率及び生産性に優れたバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

(4) 原料油脂から遊離脂肪酸を除去する前処理等が不要となり、また反応を常圧下で行うことができるため、バイオディーゼル燃料の製造工程及び反応装置を簡素化することができ、生産性に優れるとともにバイオディーゼル燃料を低コストで製造でき、必要な場所で必要なエネルギーを供給する分散型のエネルギー供給システムを構築できるバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

(5) 熱分解が抑えられるので、収率がよくなるとともに、生成物中の脂肪酸の濃度が下がり、生成物を安心して燃料として使用できるバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

(6) 触媒が安定に活性を保つので繰り返し使用でき、低原価で良質なバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

[0042] 請求項2に記載の発明によれば、請求項1の効果に加え、

(1) 加熱された油脂脱炭酸分解触媒又は加熱された油脂の一方が熱媒体となり、油脂脱炭酸分解触媒の表面で油脂と接触した部分の温度が上昇し、油脂脱炭酸分解触媒の作用によりグリセリンのエステル結合部分が開裂される反応が円滑に進行するので、加熱のためのエネルギー消費を下げることができるバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

(2) 運転開始時には油脂脱炭酸分解触媒と油脂の双方を加熱しておくことで、反応容器内の温度が均一に保たれ、円滑に反応が進行するバイオディー

ゼル燃料の製造方法を提供できる。

[0043] 請求項 3 に記載の発明によれば、請求項 1 又は 2 の効果に加え、

(1) 搾油原料は 350℃～475℃で油脂脱炭酸分解触媒に接触すると、搾油原料の内の殻等のセルロースが炭化されるとともに、搾油原料の油脂成分が溶出して油脂脱炭酸分解触媒に接触して油脂成分のエステル結合部分が開裂され、(化1)に示す脱CO₂若しくは脱COが起こり、バイオディーゼル燃料となる分解ガス(炭化水素鎖)を得ることができるので、搾油原料などの油脂分を多く含んだ有機物を乾燥するだけで、原料にできるバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

(2) 搾油原料は、加熱され分解される際に水蒸気を発生するため、CaO等のように水分の存在下で良好に機能する油脂脱炭酸分解触媒を用いる場合には好適であるので、搾油原料を用いた効率のより高いバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

[0044] 請求項 4 に記載の発明によれば、請求項 3 の効果に加え、

(1) 酸素雰囲気下で加熱することで、反応容器内の油脂脱炭酸触媒の表面に蓄積していたコークが燃焼され油脂脱炭酸触媒が再生されるので、触媒を繰り返し使用できるバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

(2) 搾油原料の殻等のセルロースは、炭化して反応容器内に残留するため、適宜抜き出し廃棄する必要があるが、活性化した炭素に変えるので、触媒として有効利用でき、廃棄部する必要がなくなるので、連続運転が可能なバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

(3) 工業化の進んでいない地域であっても、連続運転できる油脂脱炭酸分解触媒を調達できるので、地域を選ばずに導入し易いバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

[0045] 請求項 5 に記載の発明によれば、請求項 1 乃至 4 の効果に加え、

(1) 活性炭、活性コークス、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、アルカリで修飾された非酸性型ゼオライト、及びそれらの複合体の混合酸化物は、鉱物油ほとんど低分子化しないので油脂や搾油原料と鉱物油との混合物を、

原料として用いると鉱物油が油脂の抽出剤として働き、効率の高いバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

[0046] 請求項 6 に記載の発明によれば、請求項 1 乃至 5 の効果に加え、

(1) エステル結合の加水分解を水蒸気が促進するので油脂の分解効率が向上するバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。

[0047] 請求項 7 に記載の発明によれば、

(1) 搾油原料や油脂が 350℃～475℃で油脂脱炭酸分解触媒と接触すると同時に脱炭酸分解反応が進行するので、コークなどの発生が少なく、熱効率がよく、収率のよいバイオディーゼル燃料の製造装置を提供できる。

(2) 原料油脂又は搾油原料を加熱して投入されることで連続運転が容易で熱効率がよく、管理し易いバイオディーゼル燃料の製造装置を提供できる。

[0048] 請求項 8 に記載の発明によれば、請求項 7 の効果に加え、

(1) 第 1 反応から生成したガス混合物を導入する第 2 の反応容器が前記油脂脱炭酸分解触媒を内部に充填しており、第 1 反応容器から生成したガス中の有機酸が第 2 反応容器の油脂脱炭酸分解触媒により脱炭酸分解されるので、生成物中の酸がさらに少なくなり生成油の品質がよいバイオディーゼル燃料の製造装置を提供できる。

(2) 第 1 反応容器で生成した有機酸や原料油脂に含まれていた有機酸が第 1 反応器の上部を通じて、触媒に触れることなく第 1 反応器内で生成したガスと共に導出されても、第 2 反応器によって脱炭酸分解されるので、生成物中の有機酸が少なくなり生成油の高品質が維持されるバイオディーゼル燃料の製造装置を提供できる。

(3) 装置を長時間運転して、触媒の機能が低下してくると、第 1 反応容器で反応が不完全となり、生成したガス混合物中の有機酸が増加して、生成油の品質が下がる。この品質の低下を抑えるので、装置をさらに長時間運転できるようになり、運転効率が高いバイオディーゼル燃料の製造装置を提供できる。

[0049] 請求項 9 に記載の発明によれば、

(1) 酸点が弱められたことで、油脂中の二重結合部分の切断が抑えられ、効率的に脱炭酸分解が起こる。また有機酸の生成も抑えられる。そのため燃料の生成収率が高い油脂脱炭酸分解触媒を提供できる。

(2) コークの発生が抑えられ、装置のメンテナンスが少なくなり、触媒の劣化が遅い油脂脱炭酸分解触媒を提供できる。

[0050] 請求項 10 に記載の発明によれば、請求項 9 の効果に加え

(1) 広く使用されている FCC 触媒が簡単な操作で利用できることで、実施することが容易となる。また FCC 触媒は触媒機能が低下しても簡単に再生できるので、大掛かりな再生装置が必要ない。また再生せずに処理するとしても処理方法が確立しているために、安心して施設運転ができる油脂脱炭酸分解触媒を提供できる。

(2) 廃棄物として処理されている FCC 廃触媒も利用できることで、運転コストが非常に安くなる油脂脱炭酸分解触媒を提供できる。

[0051] 請求項 11 に記載の発明によれば、

(1) マグネシウムの水酸化物、酸化物、炭酸塩のいずれか 1 以上からなる弱アルカリ性化合物によってコーティングされた活性化された炭素、活性コークス、アルミナ、シリカ、アルカリで修飾された非酸性型ゼオライト、粘土鉱物、及びそれらの複合による混合酸化物は、鉱物油をほとんど低分子化しないので油脂や搾油原料と鉱物油との混合物を原料として用いると油脂の抽出効率が上がり、分解油の収率の高い油脂脱炭酸分解触媒を提供できる。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]実施の形態 1 の反応装置の構成図

[図2]実施の形態 2 の反応装置の構成図

[図3]実施の形態 3 の反応装置の構成図

[図4]実施例 2 で得られた分解油の炭素数分布を示す図

[図5]実施例 7 で得られた分解油の炭素数分布を示す図

[図6]実施例 8 で得られた分解油の炭素数分布を示す図

[図7]実施例 9 で得られた分解油の炭素数分布を示す図

[図8]実施例10で得られた分解油の炭素数分布を示す図

発明を実施するための形態

[0053] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施の形態1)

まず、実施例1～7及び実施例9～14で使用した反応装置について説明する。

図1は実施の形態1の反応装置の構成図である。

図中、1は本発明の実施例で使用した実施の形態1の反応装置、2は反応容器、3は反応容器2に收容された粉粒状のシリカ、活性化された炭素、固体塩基、被毒されたFCC触媒などの油脂脱炭酸分解触媒、4は反応容器2に收容された触媒3を350～475℃に加熱するヒータ、5は反応容器2に油脂や搾油原料を噴霧、滴下、散布等によって投入する原料投入部、6は反応容器2に窒素ガス等の不活性ガスや水蒸気等のフローガスを導入するフローガス導入部、7は触媒3を攪拌する攪拌装置、8は反応容器2内で生じた生成物をフローガスに同伴させて反応容器2の外へ導出する第一導出管、9は第一導出管8が接続され生成物の内で沸点が0℃～反応容器の温度の分解生成物（以下、分解油という。）を貯留する分解油貯留部、10は一端が分解油貯留部9に接続された排出管、11は排出管10に配設され排出管10を0℃に冷却し生成物のうち分解油を液化させる冷却管、12は排出管10の他端が接続され-80℃に冷却され沸点が-80～0℃の液化した分解生成物（以下、軽質油という。）を貯留する冷却トラップ装置、13は一端が冷却トラップ装置12に接続されたガス排出管である。

[0054] (実施の形態2)

次に、実施例8で使用した実施の形態2の反応装置について説明する。

図2はその実施の形態2の反応装置の構成図である。

図中、21は実施の形態2の反応装置である。図1と共通する部分については同一の符号を付し説明を省略する。22は原料油脂や搾油原料を加熱す

る加熱部である。23は運転開始時など触媒3の温度が低い場合に、加熱するための補助加熱部である。

[0055] (実施の形態3)

次に、実施例15で使用した実施の形態3の反応装置について説明する。

図3はその実施の形態3の反応装置の構成図である。

図中、31は実施の形態3の反応装置である。図1と共通する部分については同一の符号を付し説明を省略する。なお32は実施の形態3の第1反応容器であり、図1の反応容器2に相当する。33は第1反応容器32に収容された粉粒状のシリカなどの油脂脱炭酸触媒A、8は第1反応容器32内で生じた生成物をフローガスに同伴させて第1反応容器32の外へ導出する第1導出管、34は第2反応容器、35は第2反応容器34に収容された粉粒状のシリカ、活性化された炭素、固体塩基などの油脂脱炭酸分解触媒Bであり、38は第2反応容器34で脱炭酸分解されたガスを導出する第2導出管である。

実施例 1

[0056] 油脂脱炭酸分解触媒（以下、触媒と略す。）3は、触媒用シリカ（富士シリシア化学株式会社製、商品名：キャリアクトQ-15、粒径1.18～2.36mm）を用い、この触媒50mLを、内容積150mLの反応容器2に収容し、攪拌装置7（50rpm）で攪拌させながら420℃まで加熱した。触媒3の加熱温度は、反応容器2内に入れた図示しない熱電対を触媒3に接触させて測定した。

触媒3が反応温度の420℃に上昇したのを確認し、原料投入部5からパーム油（油脂）を大気圧下の反応容器2内に滴下して投入した。油脂の投入量は0.25mL/分、フローガス導入部6からのフローガス（窒素ガス）の導入量は50mL/分とした。

油脂を合計75g投入することにより、生成物を得た。分解油貯留部9に貯留した分解油と、ガス排出管13から排出されたガス物質（一酸化炭素、二酸化炭素及び軽質炭化水素ガス）の成分分析を行った。分解油の分析はGC

—MSを用いて行い、ガス物質の内、一酸化炭素、二酸化炭素の分析はGC—TCDを用いて行い、軽質炭化水素ガスの分析はGC—FIDを用いて行なった。また、実験後の触媒をTG—DTAで分析した。

実施例 2

[0057] 実施例 1 で用いた触媒用シリカにMgOを担持させた触媒を用い、反応温度を410°Cとした以外は、実施例 1 と同様にした。

なお、シリカにMgOを担持させた触媒は、実施例 1 で用いた触媒用シリカに対して金属マグネシウムとして10質量%に相当する量の硝酸マグネシウム(Mg(NO₃)₂·6H₂O)の水溶液を、Incipient Wetness法によりシリカに含浸させ、含浸後120°Cで乾燥し、その後500°Cで3時間、大気中で焼成することにより得た。

実施例 3

[0058] 油脂脱炭酸分解触媒として、活性コークス(三井鉱山株式会社製、破碎後の粒径1.18~2.36mm)を用い、反応温度を400°Cとした以外は、実施例 1 と同様にした。

実施例 4

[0059] 実施例 3 で用いた活性コークスにMgOを担持させた触媒を用い、反応温度を400°Cとした以外は、実施例 1 と同様にした。

なお、活性コークスにMgOを担持させた触媒は、実施例 3 で用いた活性コークスに対して金属マグネシウムとして10質量%に相当する量の硝酸マグネシウム(Mg(NO₃)₂·6H₂O)の水溶液を、Incipient Wetness法により活性コークスに含浸させ、含浸後120°Cで乾燥し、その後350°Cで3時間、窒素雰囲気中で焼成することにより得た。

[0060] (比較例 1)

触媒として、FCC廃触媒を用い、反応温度を420°Cとした以外は、実施例 1 と同様にした。

なお、FCC廃触媒は、石油の流動接触分解(FCC: fluid catalyst cracking)プロセスで使用された40~80μmの粒粉状に造粒された合成ゼオ

ライト系の固体酸触媒を再生したものである。

[0061] 以上の実施例及び比較例における生成物の分析結果を説明する。

表 1 は実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 における生成物の量と分解油の収率を示したものである。

[0062] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
投入量 (g)	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
分解油 (g)	45.2	47.7	42.8	38.0	34.2
軽質油 (g)	0.0	1.9	1.7	1.7	3.7
C1-C4ガス (g)	8.8	5.3	3.8	3.8	9.1
CO、CO ₂ (g)	2.3	3.4	3.6	4.0	2.8
残渣 (g)	7.2	9.2	5.4	5.7	15.0
水性分 (g)	2.4	2.0	1.8	1.4	4.0
分解油収率 (%)	60.3	63.7	57.1	50.7	45.6

[0063] 表 1 から、実施例 1 ～ 4 の分解油収率は、いずれも 50% 以上であり、比較例 1 は 46% であることがわかった。残渣は、実施例 1 ～ 4 が比較例 1 よりも少なかった。そこで、この残渣について検討する。

実験後の触媒の T G - D T A 分析結果から、実施例 1 ～ 4 の触媒にはコークが 9% 前後残存していたが、比較例 1 の触媒 (F C C 廃触媒) にはコークが 30% 程度も残存していることがわかった。また、分解油の G C - M S による分析結果から、比較例 1 の分解油には約 50% のパラフィン、約 20% のオレフィン、約 20% の芳香族化合物が存在するが、実施例 1 ～ 4 の分解油には約 50 ～ 60% のパラフィン、約 30 ～ 40% のオレフィンが存在するが、芳香族化合物はほとんど存在しないことがわかった。この結果から、残渣は主にコークであり、コークは触媒 (F C C 廃触媒) の酸点により生成されたオレフィン由来の芳香族化合物の重合物であると推察された。実施例 1 ～ 4 では、触媒として中性のシリカ又は固体塩基を用いているため、芳香族化合物がほとんど生成されず、このためコークの生成も少なく残渣の生成量が少なくなったものと推察された。

[0064] また、比較例 1 では、分解油に含酸素物質として少量のアルコールと脂肪酸が検出されたが、実施例 1 ～ 4 ではそれらは検出されず、主にケトンが生

成していた。比較例 1 の分解油は異臭が生じ、1 週間程度放置すると目視で確認できるほど黒変したが、実施例 1～4 の分解油は、黒変したり異臭が生じたりすることはなく、保存安定性に優れることがわかった。この原因は、比較例 1 の分解油に含まれるカルボン酸（脂肪酸）等の不純物の影響であると推察された。

[0065] 図 4 は実施例 2 で得られた分解油の結果炭素数分布を示す図である。一方、実験に用いた油脂（パーム油）の脂肪酸組成は、ラウリン酸（C 1 2）0.2%、ミリスチン酸（C 1 4）1.1%、パルミチン酸（C 1 6）44.0%、ステアリン酸（C 1 8）4.5%、オレイン酸（C 1 8 : 1）39.2%、リノール酸（C 1 8 : 2）10.1%、リノレン酸（C 1 8 : 3）0.4%である。図 2 から、実施例 2 では、油脂に含まれる脂肪酸に対応する炭素数のパラフィン又はオレフィンが主に生成されることがわかった。他の実施例も同様の傾向であった。

得られた分解油の流動点を、J I S K 2 2 6 9（原油及び石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法）に基づき測定したところ、 -12.5°C であった。市販されている一般の軽油の流動点は -7°C であるため、一般軽油程度に低い流動点の分解油を製造できることがわかった。

表 2 は実施例 1～4 及び比較例 1 において生成したガス物質の一酸化炭素と二酸化炭素の量を示したものである。

二酸化炭素量を比較すると、比較例 1、実施例 1、実施例 2～4 の順に増加していることがわかった。比較例 1 の触媒は固体酸、実施例 1 の触媒はシリカ（中性）、実施例 2～4 の触媒は固体塩基であることから、実施例 1～4 のようにシリカや固体塩基を触媒とすることにより、選択的に CO_2 を回収できることが確認できた。

表 2 及び図 3 の結果から、油脂の分解メカニズムは以下のように推察される。加熱された油脂脱炭酸分解触媒と接触した油脂はグリセリンが外れ、脂肪酸が生成される。生成された脂肪酸はカルボキシル基の部分が CO_2 として取り除かれ、残りの炭素鎖が分解油として回収される。グリセリン基は、プ

ロパン等の軽質炭化水素ガスとして回収される。

[0066] [表2]

	CO (mol)	CO ₂ (mol)
実施例1	0.011	0.045
実施例2	0.007	0.074
実施例3	0.009	0.076
実施例4	0.006	0.086
比較例1	0.010	0.025

[0067] 以上の実施例により、コークの生成量が少なく、カルボン酸（遊離脂肪酸）等の不純物も副生され難いため、空気等に対して安定で黒変や異臭が生じ難く貯蔵安定性に優れ、流動点の低い流動性に優れたバイオディーゼル燃料が得られることが明らかとなった。

なお、実施例3において、触媒である活性コークスに代えて活性化した炭素を用いた場合にも、同様の結果が得られた。

実施例 5

[0068] 触媒用シリカにMgOを担持させた触媒（実施例2と同様の触媒）を用い、大学食堂で実際に1週間使用された廃食用油（大豆油と菜種油の混合75g）を大気圧下の反応容器内に滴下して投入する（0.25mL/分）とともに、フローガスとしてHeガス（50mL/分）を用いた以外は、実施例1と同様にした。

実施例 6

[0069] 搾油原料として市販の大豆（乾燥大豆、北海道産）を用い、搾油原料から分解油を製造する実験を行なった。大豆は、分解を容易にするため、粒を約半分の大きさになるように破碎した。触媒用シリカにMgOを担持させた触媒（実施例2と同様の触媒）を用い、反応温度を410℃とし、大豆の破碎物（500g）を大気圧下の反応容器内にマイクロフィーダで少量ずつ投入した以外は、実施例1と同様にした。

実施例 7

[0070] 原料油脂として精米所から排出された米ぬかを用い、搾油原料から分解油

を製造する実験を行った。触媒用シリカにMgOを担持させた触媒（実施例2と同様の触媒）を用い、反応温度を410℃とし、米ぬか（500g）を大気圧下の反応容器内にマイクロフィーダで少量ずつ投入した以外は、実施例1と同様にした。

実施例 8

[0071] 原料油脂として不飽和脂肪酸が非常に多く、従来法では分解油の回収率が低かったヤトロファ油を原料油脂として実施の形態2の反応装置を用いて分解油を製造する実験を行った。

油脂脱炭酸分解触媒3は、実施例2と同じ触媒用シリカにMgOを担持させた触媒を用いた。この触媒50mLを、内容積150mLの反応容器2に收容した。原料油脂を加熱部22で450℃まで加熱した。原料油脂の加熱温度は、加熱部22内に入れた図示しない熱電対を原料油脂に接触させて測定した。

原料油脂が反応温度の450℃に上昇したのを確認し、原料投入部5からヤトロファ油（油脂）を大気圧下の反応容器2内に滴下して投入した。油脂の投入量は1.0mL/分、フローガス導入部6からのフローガス（窒素ガス）の導入量は50mL/分とした。

油脂を合計75g投入することにより、生成物を得た。

実施例 9

[0072] 動物油脂を原料に分解油を製造する実験を行った。原料油脂として食肉処理工場から排出された豚の脂肪（500g）を80℃に加熱して液状にして用いた以外は、実施例4と同様にした。

実施例 10

[0073] 原料油脂として食肉処理工場から排出された牛の脂肪（500g）を80℃に加熱して液状にして用いた以外は、実施例4と同様にした。

[0074] 表3は実施例5及び実施例6、実施例8における生成物の量と分解油の収率を示したものである。

なお、実施例6では、分解油に油性分、水性分、沈殿物、浮遊物が混在して

いた。搾油原料は、油脂以外の成分を豊富に含むからであると考えられる。そこで、実施例6の分解油収率は、沈殿物等の影響を除くため、実施例1～5とは異なり、投入量に対する油性分の割合から換算した。また、実施例6ではガス物質の分析を行わなかった。油脂以外の成分の影響が大きいからである。

搾油原料を用いる場合など、原料中に水分が多い場合には実施例6のように生成する分解油中に水性分が多くなるので、燃料として使用するためには原料から又は分解油から水分を除去する工程が必要となる。

[0075] [表3]

	実施例5	実施例6	実施例8
投入量 (g)	75.0	500.0	75.0
分解油 (g)	46.1	—	47.3
軽質油 (g)	3.3	12.8	3.3
C1-C4ガス (g)	3.3	—	5.4
CO、CO ₂ (g)	4.5	—	5.7
残渣 (g)	7.4	282.9	8.9
水性分 (g)	1.8	101.6	0.6
分解油収率 (%)	61.5	5.7	63.1

[0076] 表3において、実施例5に示すように、廃食用油からも60%以上の収率で分解油が得られることが確認された。これは、パーム油を原料油脂とした実施例1～4とほぼ同様の結果である。廃食用油は、パーム油と比べて酸化の度合いが著しいと考えられるが、本実施例により、分解油が高収率で得られることが明らかとなった。

また、実施例6に示すように、搾油原料（大豆）からも5.7%の収率で油成分が得られることが確認された。国内産大豆の油脂の含有率は約10wt%といわれているので、油成分の収率5.7wt%は、かなりの高収率であるといえる。

[0077] 図5に実施例7で米ぬかから得られた分解油の炭素数分布を示す。C5～C34までの幅広い炭素数の炭化水素の生成が見られた。特に炭素数C10～C20の灯・軽油分を多く含んでいた。また、分解油はC6～C13の芳香族炭化水素を約2割含んだものであった。米ぬかにはリパーゼが多く遊離脂

脂肪酸が多いが、酸化度 0.35 mg KOH/g 、酸化安定度 24 h 以上であり、バイオディーゼル燃料として十分に使用できるものであった。

[0078] 表3に実施例8でヤトロファ油から得られた結果を示す。ヤトロファ油は、パルミチン酸(C16)14.9%、ステアリン酸(C18)6.9%、オレイン酸(C18:1)41.8%、リノール酸(C18:2)34.8%と不飽和脂肪酸の比率が高いため熱分解法では低い収率となっていたが、本発明の方法によると63.1%と高い分解油回収率を示した。図6に得られた分解油中の炭化水素の炭素数分布を示す。炭素数は幅広い範囲に分布しているが二重結合が保存されていることが示された。

さらにヤトロファ油はリン酸の含有量が高く、それが従来法で燃料化すると、燃料油に残留し、エンジンなどを損傷することが問題となっていた。IPCで実施例8の分解油と原料油脂としたヤトロファ油のリン酸濃度を測定したところ原料油脂では約 10 mg/L であったのに対して、分解油では 0.9 mg/L であった。原料油脂中のリン酸が分解油に移行せず、リン酸含有量の低い分解油を得られることが示された。

[0079] 実施例9で豚脂から得られた分解油中の炭化水素の炭素数分布を図7で、実施例10で牛脂から得られた分解油中の炭化水素の炭素数分布を図8で示す。豚脂からはC5~C34までの、牛脂からはC5~C31までの幅広い炭素数の炭化水素が生成していた。分解油中の灯・軽油成分はどちらもおよそ65%であった。

[0080] 以上の実施例により、廃食用油や搾油原料、動物油脂からも、容易に油成分を採取できることが明らかとなった。本発明のバイオディーゼル燃料の製造方法は、アルコール(副原料)を必要とせず、グリセリンを副生することがないため、極めて有用性が高い。

実施例 11

[0081] 比較例1で用いたFCC廃触媒をNaClで被毒させた触媒を用いた以外は、比較例1と同様にした。

なお、FCC廃触媒をNaClで被毒した触媒はFCC廃触媒50gに対

して50 g/LのNaCl水溶液1.0 Lを加えて50°C±5°Cで1時間処理して作成した。この方法で得られた触媒の酸点はおよそ90%被毒していた。この方法で得られた触媒の酸点をアンモニア昇温離脱法で評価したところ、およそ90%の酸点が被毒していた。

[0082] (比較例2)

触媒として、固体酸触媒であるシリカを用いた以外は、比較例1と同様にした。

実施例 12

[0083] 比較例2で用いたシリカを硝酸マグネシウム水溶液で被毒させた触媒を用いた以外は、比較例1と同様にした。

なお、シリカを硝酸マグネシウム水溶液で被毒した触媒はシリカ50 gに対して50 g/LのMg(NO₃)₂水溶液1.0 Lを加えて50°C±5°Cで1時間処理して作成した。この方法で得られた触媒の酸点をアンモニア昇温離脱法で評価したところ、およそ90%の酸点が被毒していた。

実施例 13

[0084] 実施例1で用いたFCC廃触媒をMgで被毒し、さらに酸化マグネシウムを担持させた触媒を用いた以外は、比較例1と同様にした。

なお、FCC廃触媒をMgで被毒し、さらに酸化マグネシウムを担持させた触媒はFCC廃触媒50 gに対して50 g/LのMg(NO₃)₂水溶液1.0 Lを加えて50°C±5°Cで1時間処理して作成した。ここで担持とは酸点の被毒以上に酸化マグネシウムが触媒に含まれている状態をいう。

[0085]

[表4]

	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2
投入量 (g)	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
分解油 (g)	39.3	53.8	48.2	34.2	40.2
軽質油 (g)	5.0	1.8	4.7	3.7	2.8
C1-C4ガス (g)	9.3	5.4	5.2	9.1	7.3
CO、CO ₂ (g)	2.6	11.8	9.5	2.8	6.6
残渣 (g)	14.6	11.3	12.0	15.0	13.3
水性分 (g)	3.6	0.3	0.5	4.0	3.0
分解油収率 (%)	52.3	71.8	55.6	45.6	50.2
残渣の内訳	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2
コーク (g)	3.5	3.2	3.1	11.7	8.2
高沸点油分 (g)	11.1	8.1	8.9	3.3	5.1

[0086] 表4は酸点を被毒させた場合の結果を示す。同表上部は比較例1、実施例11、比較例2、実施例12及び実施例13における生成物の量と分解油の収率を示したものである。

固体酸触媒をアルカリ被毒をすることでCO₂の生成が増え、分解油の収率が上がっている。さらに酸化マグネシウムを担持させることでCO₂の生成が増え、分解油の収率が上がる。収率が上がるとともに残渣の量が減っている。表4下部にその残渣の内訳を示している。固定酸触媒をアルカリ被毒することで油脂中の二重結合部分の切断が減少したため、比較例1及び2に比べて副成するコークの量が著しく減り、分解油の収率が上がったと考えられる。

実施例 14

[0087] 反応温度を350℃とした以外は実施例2と同様にした。

実施例 15

[0088] 反応温度を475℃とした以外は実施例2と同様にした。

(比較例3)

反応温度を300℃とした以外は実施例2と同様にした。

(比較例4)

反応温度を550℃とした以外は実施例2と同様にした。

[0089]

[表5]

	比較例3	実施例14	実施例2	実施例15	比較例4
反応温度 (°C)	300	350	410	475	550
C1-C4ガス (%)	12.4	7.2	7.1	12.1	35.7
残渣量 (%)	35.2	16.3	12.3	15.5	20.7
分解油収率 (%)	30.3	55.8	63.7	60.4	35.5

[0090] 表5は各温度における分解油収率への影響を示す表であり、比較例3、実施例14、実施例2、実施例15及び比較例4における生成物の量と分解油の収率を示したものである。

これより反応の温度範囲は350°C~475°Cが好ましいことが示された。300°C(比較例3)では反応が遅く、実用的でない。また油脂の重合固化が起こったため残渣量が増え、炭化水素の生産性が下がったものと考えられる。550°C(比較例4)では分解油の収率が低く、残渣量が多いことから熱分解が起こり、ガスやコークの生成量が増加したものと考えられる。

[0091] (比較例5)

反応を多く繰り返すと触媒の活性は徐々に低下してくる。この活性が低下した触媒を使用した以外は実施例2と同様にした。この活性が低下した触媒の炭素含有率を空気雰囲気下800°C1時間の加熱減量分として測定したところ45重量%であった。

実施例 16

[0092] 比較例5で使用した触媒を入れた反応容器内に空気50%+窒素ガス50%の混合ガスを200ml/分で流しながら触媒を6時間500°C±20°Cに加熱保持した。その後、比較例5と同様に炭素含有量を測定した。再生中、攪拌翼を10回/分で回転しゆっくり攪拌した。次に再生した触媒を用いた以外は実施例2と同様にした。

実施例 17

[0093] 再生時の保持温度を550°C±20°Cにした以外は実施例16と同様にした。

実施例 18

[0094] 再生時の保持温度を600°C±20°Cにした以外は実施例16と同様にした。

(比較例6)

再生時の触媒の加熱保持温度を450°C±20°Cとした以外は実施例16と同様にした。

(比較例7)

再生時の触媒の加熱保持温度を650°C±20°Cとした以外は実施例12と同様にした。

[0095] [表6]

	実施例2	比較例5	比較例6	実施例16	実施例17	実施例18	比較例7
再生処理温度 (°C)	—	—	450	500	550	600	650
C1-C4ガス (%)	7.1	2.6	4.4	7.2	7.3	7.2	6.5
残渣量 (%)	12.3	34.6	24.6	11.5	10.0	10.1	14.4
分解油収率 (%)	63.7	45.8	51.3	64.5	70.2	68.4	60.0
炭素含有率 (%)	0	45	21	3	1	0	0

[0096] 表6は触媒の再生と再生温度の影響を示す表であり、実施例2と比較例5～7、実施例16～18の結果を示す。これより酸素を含む雰囲気下で500°C～600°Cに保つことで触媒の再生ができることが示された。450°C(比較例5)では再生が遅く、炭素が残っており活性が低かった。また、650°Cでは活性の低下が起こっており好ましくないことが示された。再生したものの(実施例16-18)の方が、新しい触媒(実施例2)よりも高い分解油回収率を示したのは、使用によって酸点が弱まっていることが寄与したものと考えられる。

実施例 19

[0097] 液空間速度0.05/hとした以外は実施例2と同様にした。

実施例 20

[0098] 液空間速度2.0/hとした以外は実施例2と同様にした。

(比較例8)

液空間速度0.05/hとした以外は実施例2と同様にした。

(比較例9)

液空間速度 4.0/hとした以外は実施例 2 と同様にした。

[0099] [表7]

	比較例8	実施例19	実施例2	実施例20	比較例9
液空間速度 (/h)	0.02	0.05	0.3	2	4
C1-C4ガス (%)	18.4	6.9	7.1	6.8	5.6
残渣量 (%)	13.1	13.8	12.3	12.7	20.9
分解油収率 (%)	50.6	60.8	63.7	62.0	55.7

[0100] 表 7 は液空間速度の分解油収率への影響を示した表であり、比較例 8、実施例 19、実施例 20 及び比較例 9 における生成物の量と分解油の収率を示したものである。

これより液空間速度の範囲は 0.05/h ~ 2.0/h が好ましいことが示された。0.02/h (比較例 8) では処理速度が遅く、処理効率が低い上に二次的な分解により生成油分がガス化して収率が低下するため好ましくない。4.0/h (比較例 9) では分解油の収率が低く、残渣量が多いことから触媒と油脂等との接触時間が短くなり油脂分解率が低下したものと考えられる。

実施例 21

[0101] 実施の形態 3 の反応装置を使用した以外は、比較例 5 と同様にした。反応装置 C の第 1 反応容器 32 には油脂脱炭酸触媒 A 33 として酸化マグネシウムを担持させたシリカを使用した。第 2 反応容器 34 には油脂脱炭酸触媒 B 35 として Na で被毒した FCC 廃触媒を使用した。

なお、酸化マグネシウムを担持させたシリカは実施例 1 と同様に作成した。

Na で被毒した FCC 廃触媒は実施例 11 と同様に作成した。

[0102]

[表8]

	実施例21	比較例5
酸化度 (mgKOH/g)	0.33	0.55
ヨウ素価 (g I/g)	23	50
酸化安定度 (h)	>24	10.1

[0103] 表8に実施例21と比較例5の結果を示す。尚、表8中の酸化、ヨウ素価、酸化安定度の測定は資源エネルギー庁のBDF規格案によった。第二反応炉が設置されたことで生成物中の酸が減少している。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明は、油脂や搾油原料から、アルコール（副原料）を必要とせず、グリセリンを副生することがなく、また原料油脂中のジエン類や水酸基等の不純物が生成物中に残留し難く、コークの生成量が少なく、生成油の流動点も低く、カルボン酸（遊離脂肪酸）等の不純物も副生され難いため、空気等に対して安定で黒変や異臭が生じ難く貯蔵安定性に優れるバイオディーゼル燃料の製造方法を提供できる。また、原料油脂から遊離脂肪酸を除去する前処理等が不要となり、また反応を常圧下で行うことができるため、製造工程の簡略化及び反応装置の簡素化を図ることができ、必要な場所で必要なエネルギーを供給する分散型のエネルギー供給システムを構築できるバイオディーゼル燃料の製造装置を提供できる。さらに、副生された遊離脂肪酸によって触媒の活性が低下するという問題が生じ難いため、使用済み触媒の処理や再活性化等の付帯作業によってランニングコストが上昇したり生産性が低下したりすることがなく生産効率及び生産性に優れるバイオディーゼル燃料の製造方法に用いる脱炭酸分解触媒を提供できる。

符号の説明

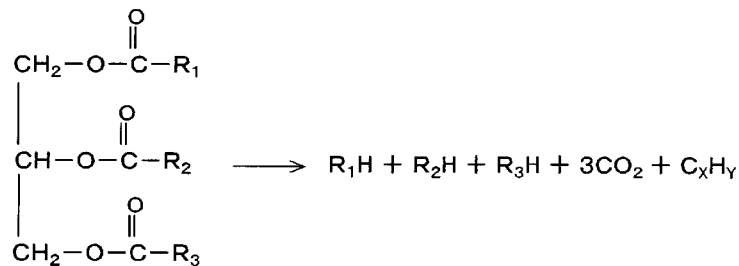
- [0105] 1 実施の形態1の反応装置
 2 反応容器
 3 油脂脱炭酸分解触媒

- 4 ヒータ
- 5 原料投入部
- 6 フローガス導入部
- 7 攪拌装置
- 8 第1導出管
- 9 分解油貯留部
- 10 排出管
- 11 冷却管
- 12 冷却トラップ装置
- 13 ガス排出管
- 21 実施の形態2の反応装置
- 22 原料油脂加熱部
- 23 補助加熱部
- 31 実施の形態3の反応装置
- 32 第1反応容器
- 33 油脂脱炭酸分解触媒A
- 34 第2反応容器
- 35 油脂脱炭酸分解触媒B
- 38 第2導出管

請求の範囲

[請求項1] 350℃～475℃において、反応容器内で油脂脱炭酸分解触媒と油脂が接触して、前記油脂脱炭酸分解触媒によって式(1)に示される脱炭酸反応でC₈～C₂₄の炭化水素を主として生成することを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法。

[化1]



但し、R₁、R₂、R₃は、油脂を構成するアルキル基で、鎖状パラフィン、オレフィンを示す。
C_xH_yは、主として炭素数3のプロパンであり、他に少量のメタン、エタン、ブタンが生成する。

[請求項2] 前記油脂脱炭酸分解触媒と前記油脂の内いずれか1あるいは両方が、接触して脱炭酸反応するよりも前に350℃～475℃に加熱されていることを特徴とする請求項1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。

[請求項3] 前記油脂の代わりに搾油原料が用いられることを特徴とする請求項1又は2に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。

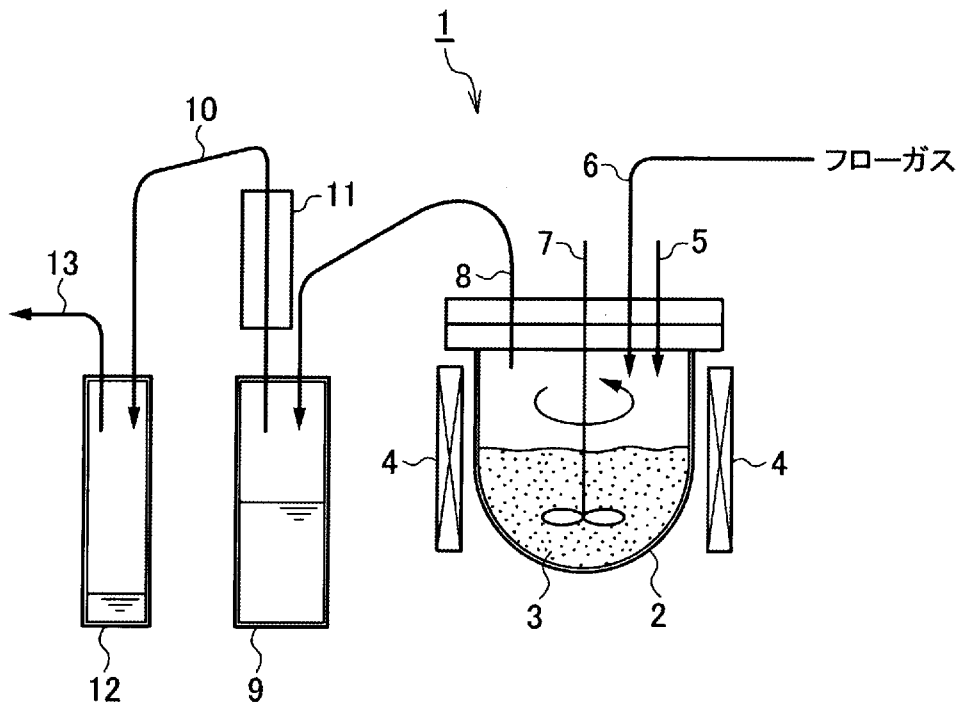
[請求項4] 前記油脂脱炭酸分解触媒がバイオディーゼル燃料の製造後に残った搾油原料由来の炭化物を酸素雰囲気下、前記反応容器内で加熱して活性化された炭素としたものを含有することを特徴とする請求項3に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。

[請求項5] 前記油脂脱炭酸分解触媒が活性化された炭素、活性コークス、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、アルカリで修飾された非酸性型ゼオライト、及びそれらの複合体の混合物の内いずれか1以上を含むことを特徴とする請求項1乃至4の内いずれか1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。

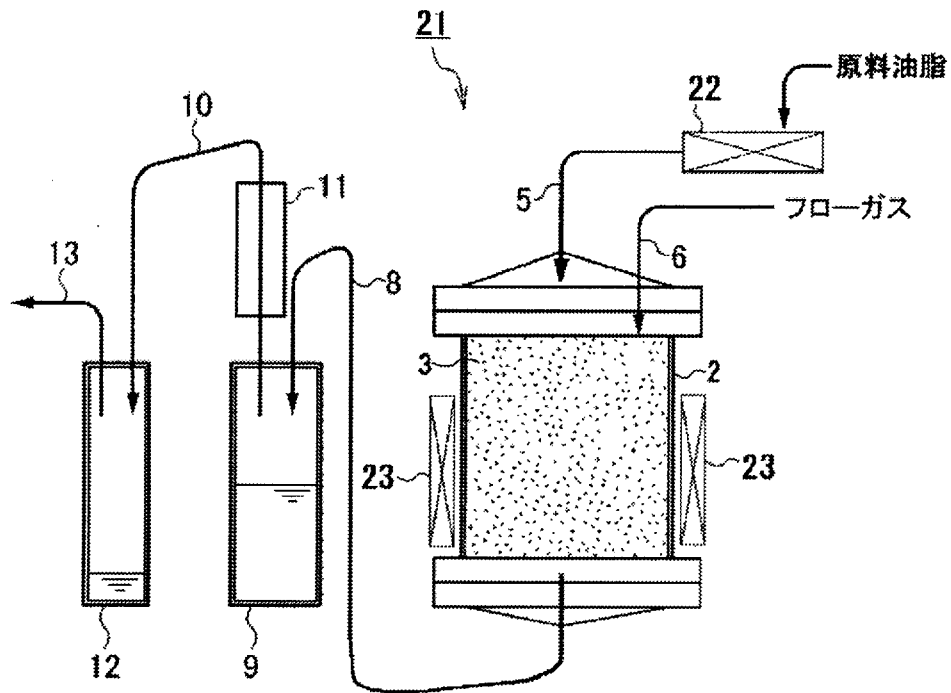
- [請求項6] 前記脱炭酸反応においてモル比で1/10~10/1 (H₂O/油脂)の水蒸気が共存することを特徴とする請求項1乃至5の内いずれか1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。
- [請求項7] 請求項1乃至6の内いずれか1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法に用いるバイオディーゼル燃料の製造装置であって、前記油脂脱炭酸分解触媒を内部に有した第1反応容器と、前記油脂脱炭酸分解触媒又は前記油脂若しくは搾油原料を加熱する加熱部と搾油原料や油脂を前記第1反応容器に投入する投入部と、生成したガス混合物を前記第1反応容器から導出する第1ガス導出部と、を有することを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造装置。
- [請求項8] 前記第1ガス導出部に接続され前記油脂脱炭酸分解触媒が充填された第2反応容器と、前記第1反応容器の生成ガス混合物を前記第2反応容器の内部に導入するガス導入部と、前記第2反応容器の前記油脂脱炭酸分解触媒で脱炭酸されたガス混合物を導出する第2ガス導出部を備えていることを特徴とする請求項7に記載のバイオディーゼル燃料の製造装置。
- [請求項9] 請求項1乃至6の内いずれか1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法、又は請求項7若しくは8に記載のバイオディーゼル燃料の製造装置で使用する油脂脱炭酸分解触媒であって、アルカリ金属とアルカリ土類金属のうち1以上によって酸点が被毒された固体酸触媒を含むことを特徴とする油脂脱炭酸分解触媒。
- [請求項10] 前記固体酸触媒がFCC触媒を含むことを特徴とする請求項9に記載の油脂脱炭酸分解触媒。
- [請求項11] 請求項1乃至6の内いずれか1に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法、又は請求項7若しくは8に記載のバイオディーゼル燃料の製造装置で使用する油脂脱炭酸分解触媒であって、活性化された炭素、活性コークス、アルミナ、シリカ、アルカリで修飾された非酸性型ゼオライト、粘土鉱物、及びそれらの複合体による混合物の内いずれ

か1以上がマグネシウムの水酸化物、酸化物、炭酸塩のいずれか1以上からなる弱アルカリ性化合物によってコーティングしたものを含むことを特徴とする油脂脱炭酸分解触媒。

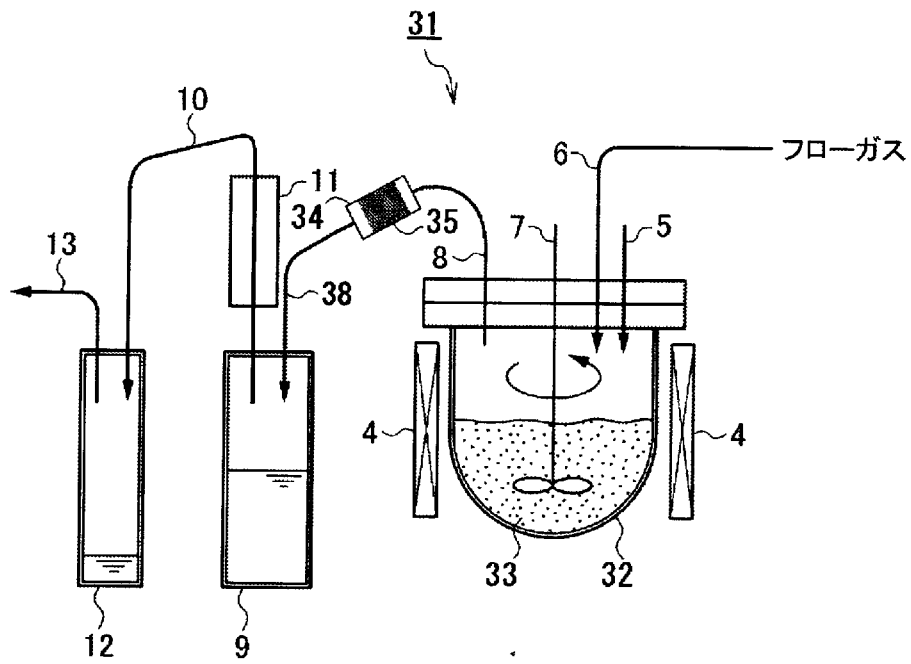
[図1]



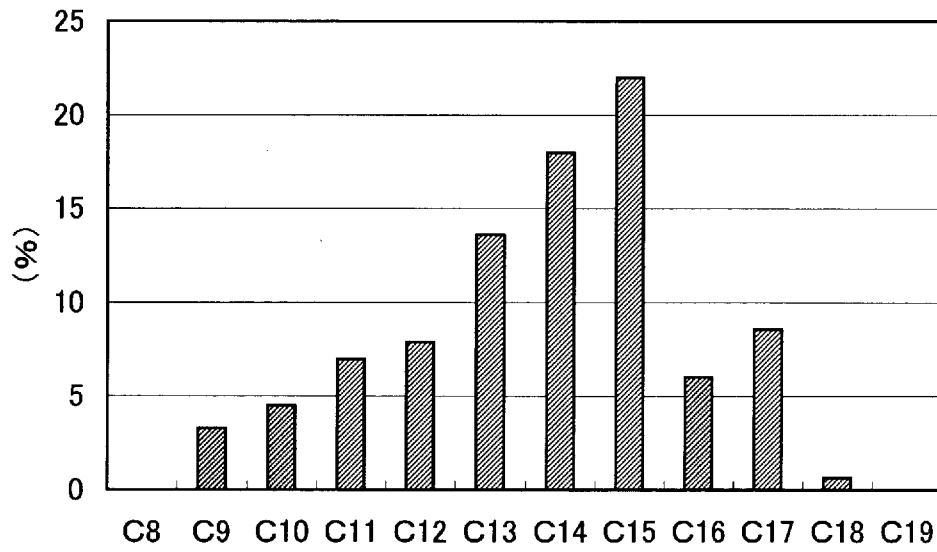
[図2]



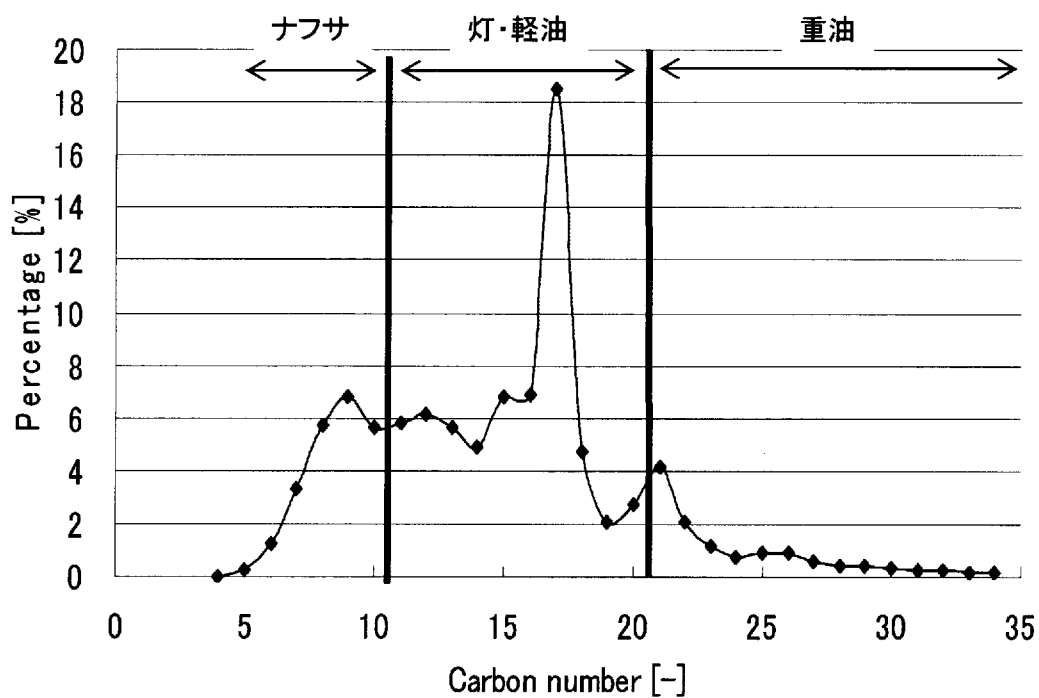
[図3]



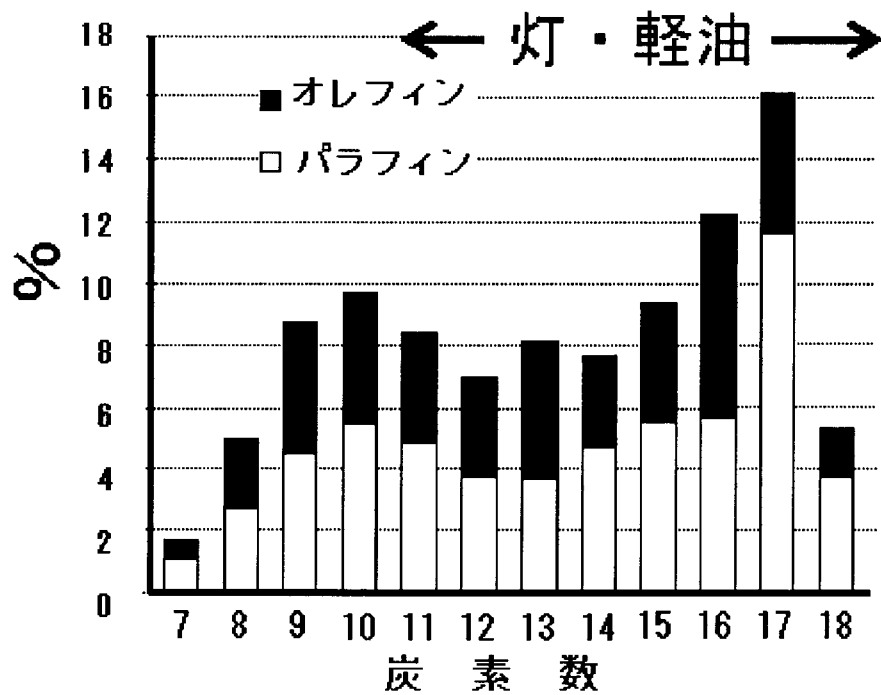
[図4]



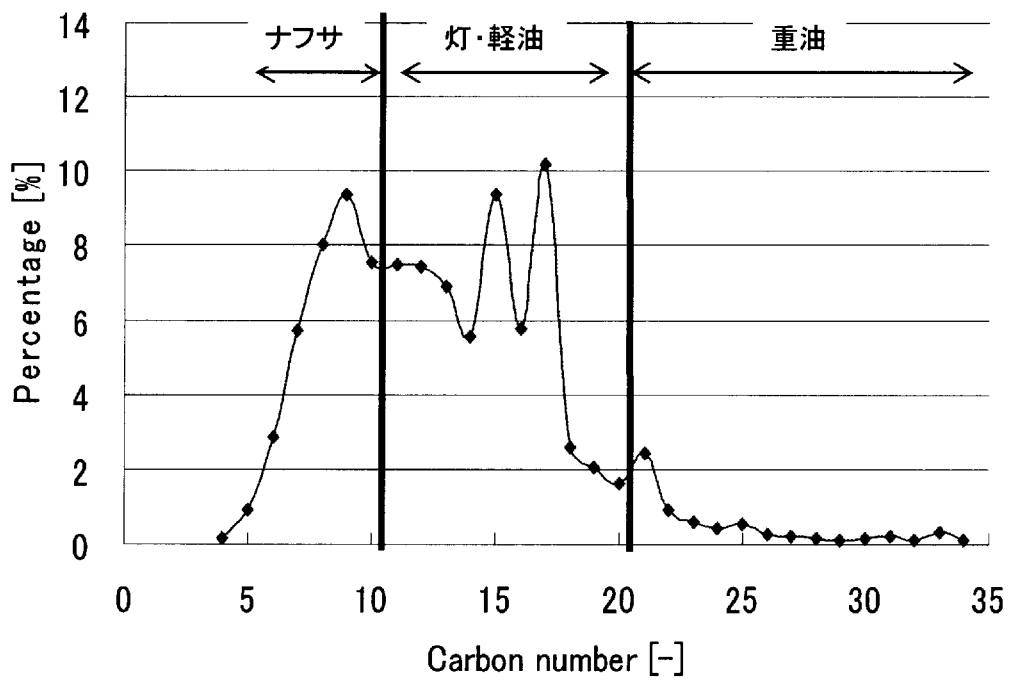
[図5]



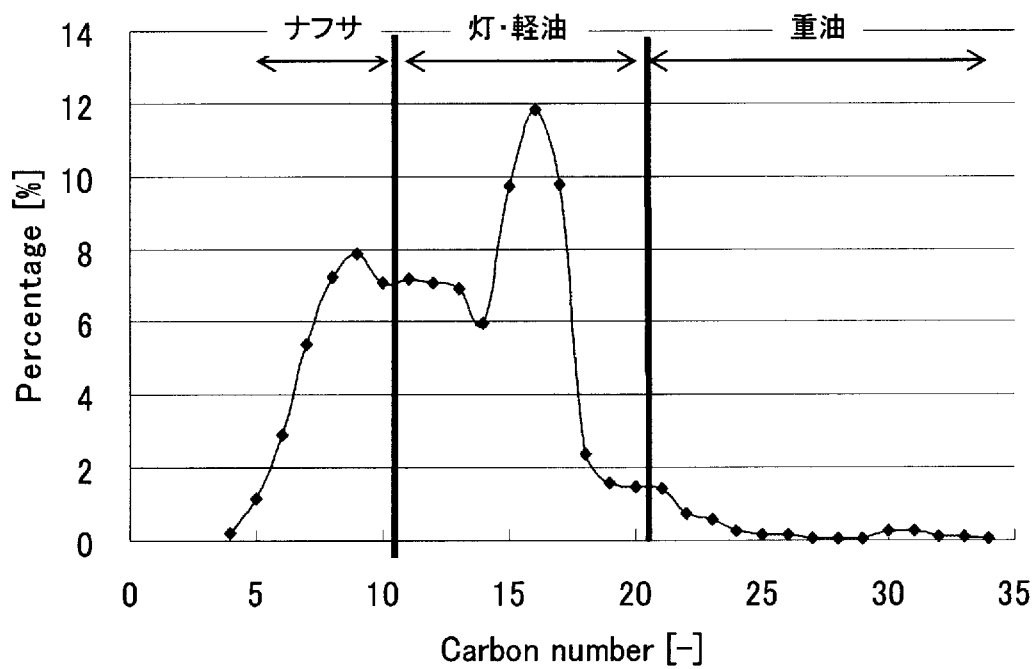
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G3/00(2006.01)i, B01J21/08(2006.01)i, B01J21/14(2006.01)i, B01J21/18(2006.01)i

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)

C10G3/00, B01J21/08, B01J21/14, B01J21/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Kaoru FUJIMOTO et al., The Japan Institute of Energy Taikai Koen Yoshishu, 04 August 2008 (04.08.2008), vol.17th, pages 188 to 189	1-3, 7, 8 6-8 4, 5, 9-11
X Y A	Subhash BHATIA et al., Fuel Processing Technology, 2003, Vol.84, Iss.1-3, p.105-120	1-3, 7, 8 6-8 4, 5, 9-11
X Y A	Subhash BHATIA et al., Ind. Eng. Chem. Res., 1999, Vol.38, No.9, p.3230-3237	1-3, 5, 7-10 6-8 4, 11
X Y A	Roger FRETAY et al., Applied Catalysis, 1983, Vol.5, Iss.3, p.299-308	1-3, 5, 6-8 4, 9-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 February, 2010 (16.02.10)

Date of mailing of the international search report
23 February, 2010 (23.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005669

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-177193 A (Nippon Oil Corp.), 12 July 2007 (12.07.2007), paragraphs [0014], [0039] & WO 2007/064014 A1	6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C10G3/00(2006.01)i, B01J21/08(2006.01)i, B01J21/14(2006.01)i, B01J21/18(2006.01)i

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. C10G3/00, B01J21/08, B01J21/14, B01J21/18

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 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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)
 JSTPlus/JST7580(JDreamII), CAplus(STN)

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 請求項の番号
X Y A	藤元薫、外1名, 日本エネルギー学会大会講演要旨集, 2008.08.04, Vol.17th, p.188-189	1-3, 7, 8 6-8 4, 5, 9-11
X Y A	Subhash BHATIA、外3名, Fuel Processing Technology, 2003, Vol.84, Iss.1-3, p.105-120	1-3, 7, 8 6-8 4, 5, 9-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 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</p>	<p>の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</p>
---	---

国際調査を完了した日 16.02.2010	国際調査報告の発送日 23.02.2010
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) 牟田 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 請求項の番号
X Y A	Subhash BHATIA、外 2 名, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, Vol. 38, No. 9, p. 3230-3237	1-3, 5, 7-10 6-8 4, 11
X Y A	Roger FRETY、外 3 名, Applied Catalysis, 1983, Vol. 5, Iss. 3, p. 299-308	1-3, 5, 6-8 4, 9-11
Y	JP 2007-177193 A (新日本石油株式会社) 2007.07.12, 【0014】、【0039】 & WO 2007/064014 A1	6-8