

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5751473号
(P5751473)

(45) 発行日 平成27年7月22日(2015.7.22)

(24) 登録日 平成27年5月29日(2015.5.29)

(51) Int.Cl.	F I
B01J 31/02 (2006.01)	B01J 31/02 M
C11C 3/10 (2006.01)	C11C 3/10
C07C 67/03 (2006.01)	C07C 67/03
C07C 69/24 (2006.01)	C07C 69/24
C07C 69/58 (2006.01)	C07C 69/58

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-23711 (P2011-23711)	(73) 特許権者 503027931 学校法人同志社 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地
(22) 出願日 平成23年2月7日(2011.2.7)	
(65) 公開番号 特開2012-161733 (P2012-161733A)	(74) 代理人 110000475 特許業務法人みのり特許事務所
(43) 公開日 平成24年8月30日(2012.8.30)	(72) 発明者 高津 淑人 京都府木津川市木津川台4丁目1-1 同志社大学内
審査請求日 平成26年1月30日(2014.1.30)	(72) 発明者 日高 重助 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内
(出願人による申告)平成22年度、文部科学省、地域イノベーションクラスタープログラム(グローバル型)における特許出願	審査官 後藤 政博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオディーゼル燃料製造用触媒組成物、当該触媒組成物の製造方法、当該触媒組成物を用いたバイオディーゼル燃料の製造方法及び当該方法に使用されるバイオディーゼル燃料製造用装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

植物油及びバイオディーゼル燃料からなるグループより選ばれた溶媒中に、バイオディーゼル燃料製造用固体塩基触媒として、100 μm以下の粒子径を有し、かつ、活性な酸化物状態となった表面を有する酸化カルシウム粉末が存在することを特徴とするバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物。

【請求項2】

前記のバイオディーゼル燃料製造用固体塩基触媒が、0.5 mm以上の粒子径を有した焼成石灰石を粉砕することにより得られたもの、又は、炭酸カルシウム含有物質を加熱焼成して得られた原料を粉砕することにより得られたものであ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製造用触媒組成物。

【請求項3】

バイオディーゼル燃料を製造するのに有用な触媒組成物を製造するための方法であって、0.5 mm以上の粒子径を有した焼成石灰石を、植物油及びバイオディーゼル燃料からなるグループより選ばれた溶媒中で粉砕することによって、100 μm以下の粒子径を有し、かつ、活性な酸化物状態となった表面を有する酸化カルシウム粉末を前記溶媒中に生成させることを特徴とするバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物の製造方法。

【請求項4】

バイオディーゼル燃料を製造するための方法であって、当該製法が、
工程A：0.5 mm以上の粒子径を有した焼成石灰石を、植物油及びバイオディーゼル

燃料からなるグループより選ばれた溶媒中で粉碎することによって、前記請求項 1 記載のバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物を製造する工程、

工程 B：前記工程 A で得られた触媒組成物の存在下で植物油とメタノールを反応させ、脂肪酸メチルエステルを生成させる工程、及び

工程 C：前記工程 B で得られた反応液を静置し、生成した下相のグリセリン相を分離・除去した後、上相のオイル相を加熱して脂肪酸メチルエステルの生成率を高める工程を含むことを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原料油脂からバイオディーゼル燃料（BDF）を製造するのに適した触媒組成物（バイオディーゼル燃料製造用触媒組成物）及びその製造方法に関する。

又、本発明は、上記の触媒組成物を用いてバイオディーゼル燃料を製造するための方法及び当該製造方法において使用されるバイオディーゼル燃料製造用装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

地球温暖化ガスと大気汚染物質の排出量を削減し、来るべき「エネルギー循環型社会」の構築に極めて重要なバイオディーゼル燃料は、油脂を構成する各種トリアシルグリセリドのアルコリス反応によって得られる。

現行のバイオディーゼル製造では「水酸化アルカリ触媒法」を用いるが、生成したバイオディーゼルへアルカリが混入するので（300ppm程度）、水洗浄精製が不可欠となっている。このために大量のアルカリ廃水が発生し、その処分に多額のコストを要している。

有害なアルカリ廃水を排出しない環境調和型のバイオディーゼル燃料の新規製法を実現するための固体塩基触媒を研究開発する活動は盛んであるが、実用化段階に至っているものは皆無である。強塩基性イオン交換樹脂を固体塩基触媒に用いる方法が実用化に近い唯一のものであり、1スルー流れの流通反応方式によって触媒性能が評価されている。しかし、この方法は、固体塩基触媒の再生を頻繁に実施しなければならないことと、再生操作が煩雑であるという課題を抱えている。

【0003】

そこで、本発明者等は、これらの問題を解決するために、下記の特許文献 1 にて調製操作に工夫をこらした高活性酸化カルシウムによる固体塩基触媒反応法を提案した。実用時には、この固体塩基触媒を反応管へ収容し、原料の植物油とメタノールが反応管を通過するだけでバイオディーゼル燃料が得られる。従って、反応管へ収容する触媒は、反応物の円滑な流動と良好な接触を両立するような形状としなくてはならない。しかしながら、酸化カルシウムを用いた固体塩基触媒を望まれる形状に加工する技術は確立されておらず、バイオディーゼル燃料の製法として実用化に至っていない。

【0004】

又、本発明者等は、下記の特許文献 2 において、バイオディーゼル燃料を効率的に製造できる固体塩基触媒、当該触媒の製造方法、当該触媒を用いる製造装置および当該装置を用いる製造方法を提案した。

しかし、このような固体塩基触媒の製造方法においても技術的課題が存在し、いまだ量産化に至っていない。これは、固体塩基触媒の仕様を満たす原料石灰石の価格が高いだけでなく、仕様を満たす焼成石灰石を得ることのできる加熱炉（不活性ガス下で高温焼成可能な炉）が実用されていないためである。また、バイオディーゼル燃料生成反応の効率を高めるために、メタノールを現存のアルカリ法よりも大量に使用せねばならず、メタノール回収にコストを要することも無視できないという問題点もあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】特開平7 - 238079号公報

【特許文献2】特開2009 - 297669号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、原料油脂からバイオディーゼル燃料（BDF）を製造するのに適した触媒組成物（バイオディーゼル燃料製造用触媒組成物）及びその製造方法を提供することを課題とする。又、上記の触媒組成物を用いてバイオディーゼル燃料を効率良く製造するための方法及び、当該製造方法を実施するのに適したバイオディーゼル燃料製造用装置を提供すること、本発明の課題である。

10

本発明者等は、実績ある工業技術を利用し、安価にバイオディーゼル燃料製造用触媒を調製することが重要と考え、鋭意検討の結果、石灰製品工場で大量生産される安価な焼成石灰石を原料とし、表面変質を防止可能な溶媒中で機械的粉碎を行うことにより、触媒活性の高いバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物が調製できることを見い出して、本発明を完成した。そして、このような方法により得られた触媒組成物を用いることによって、効率良くバイオディーゼル燃料を製造することができることも見い出した。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

石灰製品工場で大量生産される安価な焼成石灰石は酸化カルシウムを主成分とするが、大気下での焼成・ハンドリングされているため、表面は炭酸化・水和されている。また、粒子径は10～100mm程度と、触媒に使用するには非常に大きい。一方で、このような性質は、大量生産される安価な焼成石灰石は粒子内部まで劣化していないことを示している。従って、機械的粉碎操作によって焼成石灰石内部の酸化カルシウムが表面に露出すると、活性な固体塩基触媒に利用できる。ただし、機械的粉碎操作の際にも露出した酸化カルシウム表面が大気接触によって劣化する危険がある。本発明では、バイオディーゼル燃料そのもの、あるいはその原料類と混ぜ合わせることで、触媒活性な酸化カルシウム表面を保護する。本発明では、廃棄物として扱われている貝殻のような生体由来の炭酸カルシウム含有物質を加熱焼成して酸化カルシウムへ変換し、これを触媒原料として利用することも可能である。

20

30

【 0 0 0 8 】

本発明の触媒組成物中に含まれる触媒（固体塩基触媒）は粉末状であり、特許文献2と比べて、メタノール使用量を大幅に低減しても十分な反応速度が得られるので、メタノール回収コストの面で有利となる。さらには、メタノール使用量の低減によってバイオディーゼルとグリセリンが速やかに分離する効果も得られる。これらの特徴を活用して、本発明のバイオディーゼル燃料製造用装置では、流通法によってバイオディーゼル燃料を連続的に合成することができる。本発明の装置は、連続的合成によりコンパクト化できただけでなく、工業的な実績に富む機器類（粉碎機、流通式攪拌槽および静置槽）から成るものであり、実用性にも優れる。

【 0 0 0 9 】

本発明のバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物は、植物油及びバイオディーゼル燃料からなるグループより選ばれた溶媒中に、バイオディーゼル燃料製造用固体塩基触媒として、100µm以下の粒子径を有し、かつ、活性な酸化カルシウム状態となった表面を有する酸化カルシウム粉末が存在することを特徴とする。

40

【 0 0 1 0 】

又、本発明は、前記のバイオディーゼル燃料製造用固体塩基触媒が、0.5mm以上の粒子径を有した焼成石灰石を粉碎することにより得られたもの、又は、炭酸カルシウム含有物質を加熱焼成して得られた原料を粉碎することにより得られたものであることを特徴とするものでもある。

【 0 0 1 1 】

50

又、本発明のバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物の製造方法は、0.5 mm以上の粒子径を有した焼成石灰石を、植物油及びバイオディーゼル燃料からなるグループより選ばれた溶媒中で粉砕することによって、100 μm以下の粒子径を有し、かつ、活性な酸化物状態となった表面を有する酸化カルシウム粉末を前記溶媒中に生成させることを特徴とする。

【0012】

又、本発明は、上記のバイオディーゼル燃料製造用固体塩基触媒を用いたバイオディーゼル燃料の製造方法であり、この製法は、

工程A：0.5 mm以上の粒子径を有した焼成石灰石を、植物油及びバイオディーゼル燃料からなるグループより選ばれた溶媒中で粉砕することによって、100 μm以下の粒子径を有し、かつ、活性な酸化物状態となった表面を有する酸化カルシウム粉末が前記溶媒中に存在するバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物を製造する工程、

工程B：前記工程Aで得られた触媒組成物の存在下で植物油とメタノールを反応させ、脂肪酸メチルエステルを生成させる工程、及び

工程C：前記工程Bで得られた反応液を静置し、生成した下相のグリセリン相を分離・除去した後、上相のオイル相を加熱して脂肪酸メチルエステルの生成率を高める工程を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明のバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物を用いることによりバイオディーゼル燃料を効率良く製造することができ、本発明の触媒組成物の製造方法では、焼成石灰石を溶媒中で粉砕するので、不活性雰囲気下での焼成工程が不要となって製造コストの面でも有利である。又、上記の触媒組成物を用いる本発明の製法により、バイオディーゼル燃料を効率良く製造することができ、バイオディーゼル燃料の量産化が達成できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明のバイオディーゼル燃料製造用装置の構成の一例を示す図である。

【図2】実施例1に記載される4種類の触媒（触媒A～D）を用いた際の、反応時間とバイオディーゼル燃料の生成率の関係を示すグラフである。

【図3】実施例2に記載される3種類の触媒（触媒X～Z）を用いた際の、反応時間とバイオディーゼル燃料の生成率の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

(1) 本発明のバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物

本発明のバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物においては、メタノール、植物油及びバイオディーゼル燃料からなるグループより選ばれた溶媒中に、100 μm以下の粒子径を有し、かつ、表面が水分や炭酸ガスにて変質されずに活性な酸化物状態を維持した酸化カルシウム粉末（バイオディーゼル燃料製造用固体塩基触媒）が分散可能な状態で存在しており、このような酸化カルシウム粉末は、石灰製品工場にて大量製造される（粒子径0.5 mm以上の）焼成石灰石を原料と機械的粉砕によって得られる。本発明の触媒組成物の原料となる焼成石灰石は、酸化カルシウムを主成分とするものであるが、焼成石灰石の表面は水分や炭酸ガスで変質しており、塩基性は著しく弱まっている。しかし、その内部は、活性な酸化物状態を維持した酸化カルシウムである。活性な酸化物状態が露出しているバイオディーゼル製造用触媒は、上記の溶媒中で、粒子径0.5 mm以上の焼成石灰石を微粉砕することにより得られ、加熱焼成を行う必要はない。一般に、石灰製品工場で製造される焼成石灰石は、粒子径が10～100 mmであり、焼成炉から10 mm以下の粒も生成するが、これは副生廃棄物として扱われている。本発明では、粒子径が0.5 mm以上のものであれば、いずれも本発明の触媒原料として利用可能であり、特に10 mm以下の副生廃棄物を利用することは、経済的なメリットが大きい。ただし、粒子径0.5 mm未満のものは、粒子内部まで炭酸化や水和が進行していることが多く、本発明の触媒原

料には適さない。

本発明において、粒子径は篩分け法で測定することができ、例えば0.5 mm以上の焼成石灰石は、目開きが0.5 mmの篩を通過しないものであるが、この範囲外の粒子径のものが一部混じっていても良く、80重量%以上（好ましくは90重量%以上）が該当すれば良い。

尚、本発明の触媒組成物中に含まれる酸化カルシウム粉末の粒子径が100 μm以下に制限されるのは、粒子径が100 μmを越えた場合には、活性な酸化物状態の表面露出が少なくなってバイオディーゼル燃料成分への変換効率が低下するためである。上記の理由から、本発明における酸化カルシウム粉末の粒子径は100 μm以下とする必要があり、特に1～50 μmが好ましい。

【0017】

又、本発明では、貝殻、卵殻のような生体由来の炭酸カルシウム含有物質が元来の形状を保持したまま大気下で加熱焼成されたものを原料とすることもでき、この原料を前記溶媒中で微粉碎した場合にも、活性な酸化物状態である表面を有した酸化カルシウム粉末が得られる。貝殻や卵殻のような生体由来の炭酸カルシウム含有物質は多くは、一般・産業廃棄物として取り扱われており、このような廃棄物をバイオディーゼル燃料製造用固体塩基触媒の原料として使用することで資源の有効活用を図ることができる。

【0018】

尚、本発明の触媒組成物を製造する際、石灰工場から同等粒度の「未焼成石灰石」を購入し、これを焼成して、主成分を酸化カルシウムへと変わったものを触媒原料として利用することもできるが、実質的には極めて困難なことである。その第1の理由は、然るべき費用をもって購入した未焼成の石灰石を焼成すると、触媒の製造に多大なコストがかかるためであり、第2の理由は、粒子径10～100 mm程度の石灰石を焼成し、主成分を炭酸カルシウムから酸化カルシウムへ変換することには高度な産業的ノウハウを要するためである。

又、貝殻、卵殻のような生体由来の炭酸カルシウム含有物質を800 以上の温度で加熱焼成したものを触媒原料とする場合、本来の形状を維持したものを使用することが望ましく、粉末状態となったものは本発明の触媒原料には適さない。焼成のための加熱炉は特に限定されず、可能な限り安価なものが好ましく、焼成は大気雰囲気下で行ってもよい。

【0019】

(2) 本発明のバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物の製造方法

上記のバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物を製造するための本発明の方法にあっては、0.5 mm以上の粒子径を有した焼成石灰石を、バイオディーゼル燃料の副原料である低級アルコール類（特にメタノール）、バイオディーゼル燃料の原料である植物油、及びバイオディーゼル燃料からなるグループより選ばれた溶媒と混合した後、機械的粉碎操作を行なうことによって、100 μm以下の粒子径を有し、かつ、酸化物状態となった表面を有する酸化カルシウム粉末を前記溶媒中に生成させる。

不活性な水酸化物あるいは炭酸塩で表面が覆われた酸化カルシウムを機械的粉碎操作によって微細化すると、触媒活性な酸化物表面が新たに露出する。本発明では、この原理をバイオディーゼル燃料製造用触媒の製造に活用しており、劣化物に覆われた酸化カルシウムを加熱することなく活性表面に富む酸化カルシウムへと変えることが可能である。

【0020】

触媒原料の焼成石灰石は、石灰工場より購入後、ビニール袋で密閉する程度の保管でよく、本発明では、機械的粉碎操作によって原料内部の酸化物を露出させるので、原料表面が多少劣化していても問題にはならない。ビニール袋内に含まれる程度の大気では、焼成石灰石が内部まで炭酸化や水和されることはない。ただし、密閉となっていない状態は、時間の経過に伴って内部の炭酸化・水和が進行するので避けるべきである。

【0021】

本発明の製法における機械的粉碎操作においては、新たに露出した活性表面が大気中の炭酸ガスや水分と接触して劣化しないようにする工夫が必要であり、本発明では、粉碎操

10

20

30

40

50

作を行なう前に、バイオディーゼル燃料、バイオディーゼル燃料の原料に用いる植物油、あるいは副原料に使用される低級アルコール類（特にメタノール）と触媒原料を混合し、混合された状態で粉碎を行い、これらの有機液体が活性表面を覆うことで原料の劣化を防止する。バイオディーゼル燃料の副生物であるグリセリンは、モノグリセリドから脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼル燃料成分）への変換効率を下げってしまうため、本発明における溶媒（粉碎用有機液体）には適さない。又、上記以外の他の溶媒を混合すると、別途に回収・再使用のための設備・工程を要することとなるので、バイオディーゼル燃料の生産コストを悪化させる。

粉碎用の溶媒として使用するバイオディーゼル燃料、植物油、あるいは低級アルコールについては、水分を極力低減したものが望ましい。水分が共存すると、機械的粉碎操作によって露出した酸化物表面が水和され、触媒活性を大きく損なうからである。

粉碎用溶媒の添加量は、触媒原料の焼成石灰石に対して20重量%以上とする。これ以下の使用量では、露出した酸化物表面のすべてを保護することが困難となって、高活性な触媒を得ることができない。

【0022】

本発明では、メタノールのような有機液体と触媒原料を混合すること以外には、触媒を製造する機械的粉碎操作の内容は限定されない。ただし、原料の粒子径が大きいとき（例えば触媒原料の粒子径が100mmの場合）は、粉碎を2段階で実施し、2次粉碎の際に粉碎用有機液体と粉碎物を混合することが好ましい。すなわち、予備粉碎を行ってから有機液体と混ぜて主粉碎操作を実施した方が効率的に触媒を製造することができる。

【0023】

機械的粉碎操作に用いる粉碎机についても特に限定されるものではなく、粒子径10～100mmの物質を有機溶媒中で粉碎することは、工業的な実績に富む技術である。

機械的粉碎を経て粉末状態となった焼成石灰石は、粒子径100μm以下の粉末状態であると、十分に触媒活性を発現する。バイオディーゼル燃料生成反応においては、原料の植物油とアルコール類が均一な液相を形成しないために物質移動抵抗が多く、微粒子化による触媒表面が増大しても反応物との接触を促進する効果は小さい。また、粒子径をナノメートルサイズにするには多大な動力を要するので、調製コストに見合う高活性なナノサイズ触媒を得ることは困難である。

機械的粉碎によって得られた触媒組成物は、粉碎後直ちに使用することが好ましく、直ちに使用できない場合には、触媒の劣化を防止するために耐薬品性の素材で使用された密閉容器にて保管する必要がある。

【0024】

(3) 本発明のバイオディーゼル燃料の製造方法

次に、本発明のバイオディーゼル燃料の製造方法における各工程（工程A～C）について説明する。

工程A：触媒組成物製造工程

前述のバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物を製造するための工程Aにおいては、触媒原料である前述の焼成石灰石を、メタノール、植物油及びバイオディーゼル燃料からなるグループより選ばれた溶媒と混合して粉碎を行うが、この際、焼成石灰石と溶媒を連続的に供給・粉碎する方式が望ましい。ただし、回分方式で焼成石灰石を粉碎し、前記溶媒と混ざった状態の粉末状の焼成石灰石（触媒組成物）をタンクに貯めて、後段の反応工程へ連続的に供給してもよい。上記の触媒組成物は、植物油が添加されて反応が行われる1次反応工程（工程B）のための攪拌槽（第1攪拌槽）に供給するだけでなく、グリセリンを分離除去した後に加熱が行われる2次反応工程（工程C）のための攪拌槽（第2攪拌槽）へも供給できるようにしておくことが好ましく、これは、グリセリン分離工程で、触媒の大半がグリセリンと共に沈降し、2次反応工程に必要とする触媒の量が不足したときに対応するためである。

【0025】

工程B：1次反応工程

工程 B では、前記工程 A で得られた触媒組成物が分散して存在する溶媒中にて、植物油とメタノールを反応させ、脂肪酸メチルエステルを生成させるが、この際、副原料のメタノールは、原料植物油に対して 15 体積% ~ 50 体積% であることが好ましい。これによって、メタノールの回収が従来のアルカリ法と同様に容易となる。また、副生するグリセリンを静置分離することも容易となる。ただし、モノグリセリドから脂肪酸メチルエステルへの変換は化学平衡によって制約されるので、1 回の反応操作でバイオディーゼル燃料を合成することは難しい。世界各国のバイオディーゼル燃料の品質規格では、脂肪酸メチルエステルの濃度が 96.5% 以上、かつモノグリセリド残存量 0.08% 以下、植物油成分残存量 0.2% 以下と定められている。品質規格を満たすための容易な方法は、反応操作の途中で、化学平衡をもたらす副生グリセリンを除去することである。そこで、本発明のバイオディーゼル燃料製造方法では、2 段階の反応操作を行っている。

10

1 次反応工程に当たる工程 B では、脂肪酸メチルエステルの生成率が 80 ~ 90% に達するように反応操作条件を決定する。反応温度は、原料に用いるメタノールの沸点 (64.6) 以下、例えば 60 とする。反応時間は 30 分 ~ 1 時間程度であることが好ましい。1 次反応工程では化学平衡によって反応の進行が制約されるので、反応時間を長くすることは生産効率的に不利である。触媒組成物の使用量については、主成分である粉末状酸化カルシウムが原料植物油に対して 1 重量% 以上となることが望ましい。焼成石灰石を触媒原料とした場合は、粉末状酸化カルシウムが原料植物油に対して 1 ~ 3 重量% 程度となれば、十分な反応効率を得られる。生体由来炭酸カルシウム含有物質の焼成物を触媒原料とするときは、原料植物油に対して 7.5 重量% 程度が必要となる。これは、表面積が極めて小さいために触媒活性点が反応物と接触しにくくなるからである。

20

【0026】

工程 C : グリセリン分離・2 次反応工程

この工程 C では、前記工程 B で得られた反応液を静置し、1 次反応工程の生成物に含まれる脂肪酸メチルエステルとグリセリンを比重 / 極性差によって分離し、下相に沈降するグリセリン相を分離・除去した後、上相側のオイル相を加熱・攪拌する。グリセリン分離槽からのオイル分を加熱・攪拌することは 2 次反応の操作に相当するものであり、グリセリンが存在せずにモノグリセリドが脂肪酸メチルエステルへ変わるので、バイオディーゼル燃料の合成反応が速やかに完結し、その化学組成は品質規格を満たすものとなる。グリセリンを分離して得られたオイル相には微粒子状の触媒とメタノールが含まれているため、2 次反応工程では何も添加しないことを基本とするが、触媒の大半がグリセリンと共に排出されたときは、触媒製造工程 (工程 A) で得られた触媒組成物を新たに 1 重量% 程度を供給する。また、オイル相に含まれるメタノールが少ないときには、2 次反応工程で少量のメタノールを補給してもよい。尚、加熱・攪拌の条件については、1 次反応工程 (工程 B) と同一で良い。

30

【0027】

本発明のバイオディーゼル燃料の製造方法においては、グリセリン分離槽より排出されたグリセリン相から触媒を分離することが好ましく、この際の方法は特に限定されるものではなく、例えば、ろ過、あるいは遠心分離等が挙げられる。いずれも成熟した工業技術であり、ろ過によってグリセリン相から触媒を分離する際はフィルタープレス装置を用いることができる。

40

尚、分離した触媒は、再び工程 B のエステル交換反応へ用いることができる。分離した触媒の表面はグリセリンとの化合物 (カルシウムグリセロキシド) となっており、大気と接触しても直ちに劣化することのない化合物であり、再利用するまでのハンドリングは特別な配慮は不要である。

上記の 2 次反応工程で生成する「バイオディーゼル燃料粗油」は、メタノール、グリセリン、微粒子状の触媒を含んでいるが、これら不純物の除去方法は特に限定されるものではない。バイオディーゼル燃料粗油からのグリセリンの除去は、極性・比重差を利用した静置法によって除去可能であり、メタノールは、加熱蒸発によって除去・回収再利用することができる。微粒子状の触媒はろ過、あるいは遠心分離等の実用的な工業技術によって

50

除去することができる。

【 0 0 2 8 】

(4) 本発明のバイオディーゼル燃料製造用装置

本発明のバイオディーゼル燃料製造用装置を構成する各部について説明する。図 1 には、バイオディーゼル燃料の製造方法を実施するのに適した本発明の装置の好ましい一例における構成図であり、焼成石灰石を粉砕する際の溶媒としてメタノールを用いた場合を示している。メタノールに替えて、植物油又はバイオディーゼル燃料を粉砕時の溶媒に用いても良い。

図 1 に示されるように、本発明のバイオディーゼル燃料製造用装置は、

触媒原料である焼成石灰石を溶媒中で機械的に粉砕して請求項 1 記載の触媒組成物を製造可能な粉砕機と、

前記粉砕機により得られた触媒組成物の存在下で植物油とメタノールとを反応させるための第 1 攪拌槽（流通型攪拌槽）と、

前記第 1 攪拌槽での反応により生成したグリセリン相とオイル相とを分離するための静置分離槽（比重分離静置槽）と、

前記静置分離槽より分離されたオイル相を加熱攪拌することにより脂肪酸メチルエステルの生成率を高めるための第 2 攪拌槽（流通型攪拌槽）

とを具備し、バイオディーゼル燃料の連続生産が可能なものである。

【 0 0 2 9 】

a) 粉砕機について

この粉砕機は、焼成石灰石と溶媒を連続的に供給・粉砕する方式が望ましいが、回分方式で焼成石灰石を粉砕し、溶媒と混ざった状態の粉末状の焼成石灰石をタンクに貯めて、後段の攪拌槽へ連続的供給されるものであっても良い。本発明の装置では、この粉砕機における粉砕により得られた触媒組成物が、図 1 に示されるようにして、植物油が添加されて反応が行われる第 1 攪拌槽に供給されるだけでなく、グリセリン分離除去後に加熱が行われる第 2 攪拌槽での反応に必要な触媒量が不足した際に必要量の触媒が供給できるようになっていることが好ましい。

この粉砕機の粉砕方式は特に限定されるものではなく、微粉砕に適した衝撃、せん断、圧力、摩砕による粉砕方式がいずれも使用でき、粉砕機としては、例えば、市販の乳鉢（モルター）粉砕機、ディスク粉砕機、粉砕ボールを用いた粉砕機（例えばボールミル）等

【 0 0 3 0 】

b) 第 1 攪拌槽について

この第 1 攪拌槽は、流通型の攪拌槽から成り、機械的粉砕操作で得られた触媒組成物とバイオディーゼル燃料の原料類（植物油とメタノール）が連続的に供給され、エステル交換による反応生成物が連続的に排出されるようになっている。槽内の攪拌は、原料の植物油とメタノールが安定なエマルジョン状態を形成する程度であれば特に限定されるものではなく、反応温度は、原料に用いるメタノールの沸点以下（例えば 60 ）とする。前記の反応温度を維持するための加熱方法は特に限定せず、電気ヒーターによる直接加熱、温水を使用する間接加熱が利用できる。

第 1 攪拌槽では、エステル交換反応によるモノグリセリドから脂肪酸メチルエステルへの変換が化学平衡によって制約されるので、脂肪酸メチルエステルの生成率を 80 ~ 90 % に留めておく。次工程で副生グリセリンをオイル相から効率良く分離するために、当該反応に使用するメタノールの量を 15 体積 % から 50 体積 % とする。

【 0 0 3 1 】

c) 静置分離槽について

この静置分離槽（デカンター）においては、第 1 攪拌槽内での植物油とメタノールとの反応により生じたグリセリン相を沈降させることにより、微細な固体塩基触媒とメタノールの一部が残存しているオイル相を分離する。静置分離槽の構造は特に限定されるものではなく、例えば、コークス製造工場でのコールタール分離回収に用いられている分離槽等

10

20

30

40

50

が利用でき、槽内に複数の仕切り板が設けられた構造を有するものが望ましい。仕様としては、デカンターの滞留時間が30分～1時間程度となるように設定する。また、沈降したグリセリン相の分離・排出を正確に実施するために、界面確認用のゲージグラスを設置し、グリセリン沈降部にテーパを設けた構造であることが望ましい。グリセリン相を分離除去した後のオイル相は、そのまま2次反応工程を行うための第2攪拌槽へ送液される。この際、静置分離槽で分離されたオイル相に、かなりの量の触媒が微粒子状態で含まれている場合には、第2攪拌槽へ触媒組成物を供給する必要はない。

尚、静置分離槽から排出されるグリセリン相に含まれる固体塩基触媒を分離する方法については特に限定されるものではなく、工業的に知られているフィルタープレス等のろ過装置が使用できる。また、このグリセリン相から分離した固体塩基触媒は、粉碎を行うことなくバイオディーゼル燃料の合成反応へ再利用することも可能である。

10

【0032】

d) 第2攪拌槽について

前記第1攪拌槽と同様に、第2攪拌槽も流通型の攪拌槽から成り、この第2攪拌槽は、静置分離槽にて分離されたオイル相を加熱して、モノグリセリドから脂肪酸メチルエステルへの変換を促進し、バイオディーゼル燃料合成反応を完結させるためのものである。グリセリンについては、前段の静置分離槽にて概ね除去されているので、化学的平衡による制約は無い。本発明の装置は、静置分離槽において大半の固体塩基触媒がグリセリンと共に除去されている場合に、第2攪拌槽へ新たに触媒が供給できる構造を有していても良く、反応を促進させるために、第2攪拌槽へ新たにメタノールが供給できる構造を有していても良い。

20

【0033】

以上の構成を有した本発明の本発明のバイオディーゼル燃料製造用装置を用いることによって、連続的に効率良くバイオディーゼル燃料を製造することができる。

【実施例】

【0034】

実施例1：製造条件の異なる触媒を用いた際のバイオディーゼル燃料合成比較実験

純度99%以上の国内産石灰石を粉碎した後に、粒度が目開き1.7mmのメッシュ織物を通過しない粒状のもの(石灰石1)と目開き0.1mmのメッシュ織物を通過する粉末のもの(石灰石2)に分別し、原料とした。

30

上記石灰石1及び2を原料とし、以下の表1に示される条件にてバイオディーゼル燃料製造用触媒A～Dを試作し、バイオディーゼル燃料を合成する反応実験に用いた。なお、焼成操作では、加熱炉が60℃に冷却されてから触媒を取り出し、直ちに必要な加工を施して反応へ供した。触媒C及びDについては、乳鉢内で各溶媒中の上記原料をすり潰して粉碎を行ない、触媒の粒子径が100μm以下(実際には10μm程度)となるようにした。溶媒中での粉碎においては、焼成石灰石1.5gに対して溶媒3gを使用した。

【0035】

【表1】

	原料	焼成条件	焼成後の加工
触媒A	石灰石2	900℃/不活性雰囲気	なし
触媒B	石灰石2	900℃/大気下	なし
触媒C	石灰石1	900℃/大気下	メタノールと混合後に粉碎
触媒D	石灰石1	900℃/大気下	大豆油と混合後に粉碎

40

【0036】

バイオディーゼル燃料を合成する実験では、1.5gの試作触媒、大豆油(和光純薬製市試薬特級品)100mlとメタノール(和光純薬製試薬特級品)50mlを用い、内容積500mlのピアレックス(登録商標)ガラス製の容器で混合・加熱しながら反応させ

50

た。

加熱によるメタノール還流状態を2時間保持し、その間に適当な時間間隔で生成液サンプルを得た。生成液サンプルをヘキサンで希釈することで、グリセリンを極性・比重差によって沈降分離することができ、使用済み触媒をろ過によって除去した後に、ガスクロマトグラフ分析によってバイオディーゼル成分（脂肪酸メチルエステル）の生成率を求めた。このようにして得られた実験結果を図1に示す。

【0037】

図1の実験結果から、粉末石灰石を不活性雰囲気中で焼成することによって得た触媒Aは、触媒表面が活性な酸化物状態であるために、脂肪酸メチルエステルの生成率が最も優れているが、同じ原料を大気中で焼成すると（触媒B）、表面が劣化するために活性が大幅に低下したことがわかる。又、本発明の技術を適用した触媒C、Dを用いた場合には、触媒Bよりも優れた反応効率が得られており、メタノール又は大豆油と混合した後に焼成石灰石を粉砕することにより、活性な酸化物状態である触媒表面が得られ、このようにして製造された触媒組成物が、バイオディーゼル燃料製造用触媒として使用できることが明らかとなった。特に、機械的粉砕操作の前に混合する有機液体としては、大豆油よりもメタノールが好適であることもわかった。

10

【0038】

実施例2：粒子径の異なる焼成石灰石を原料として用いた際のバイオディーゼル燃料合成比較実験

国内石灰製品製造企業から、焼成石灰石の製造時に副生する酸化カルシウムダストを入手し、これを篩分けによって、目開き1.7mmのメッシュ織物を通過しない粒状のもの（ダスト1）と目開き0.5mmのメッシュ織物を通過する粉末のもの（ダスト2）に分別して、触媒原料とした。

20

上記ダスト1及び2を原料とし、以下の表2に示される条件にてバイオディーゼル燃料製造用触媒X～Zを試作した。尚、触媒Y及びZについては、実施例1と同様に、乳鉢を用いてメタノール中で粉砕を行い、触媒の粒子径が100μm以下（実際には10μm程度）となるようにした。

そして、上記触媒X～Zを用いて、実施例1と同様に、バイオディーゼル燃料を合成する反応実験を行った。その実験結果を図2に示す。

【0039】

30

【表2】

	原料	焼成	焼成後の加工
触媒X	ダスト2	900℃/不活性雰囲気	なし
触媒Y	ダスト1	なし	メタノールと混合後に粉砕
触媒Z	ダスト2	なし	メタノールと混合後に粉砕

【0040】

40

図2の実験結果から、不活性雰囲気中で焼成を行った触媒Xが、高い触媒活性を示すのに対し、表面が炭酸化・水和によって劣化した粒子径1.7mm以上の焼成石灰石を原料としてメタノール中で粉砕した本発明の触媒組成物（触媒Y）の場合にも、触媒Xに近い触媒活性が示されることがわかった。これは、焼成石灰石の粒子径が大きいために、その内部は酸化カルシウムで構成されていたものと考えられる。一方、粒子径の小さい焼成石灰石（粒子径0.5mm未満）を原料とした触媒Zでは、内部深くまで炭酸化・水和が進行し、粉砕しても酸化物表面が露出しにくいために触媒活性が著しく低下していた。

以上のことから、0.5mm以上の粒子径を有した焼成石灰石を溶媒（メタノール）中で微粉砕することによって、加熱焼成を行わなくても、不活性雰囲気中で焼成を行った固体塩基触媒と同等に近い触媒活性を有したバイオディーゼル燃料製造用触媒組成物が製造

50

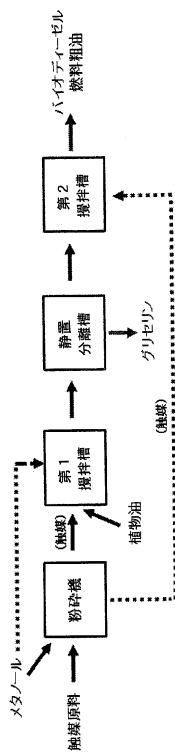
できることが確認された。

【産業上の利用可能性】

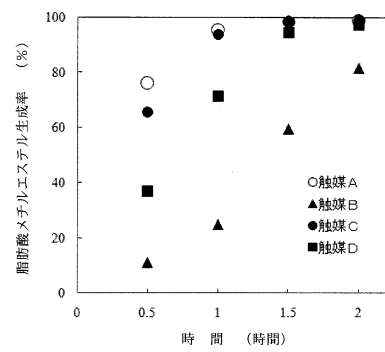
【0041】

本発明を用いることによって、石灰製品工場にて大量される安価な焼成石灰石からバイオディーゼル燃料合成反応に高活性な触媒組成物を量産することができ、当該触媒組成物の使用により、連続的に効率良く、バイオディーゼル燃料を製造することが可能である。

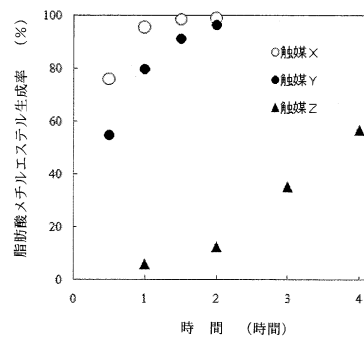
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0
C 1 0 L	1/02	(2006.01)	C 1 0 L	1/02	
C 1 0 L	1/08	(2006.01)	C 1 0 L	1/08	

(56)参考文献 国際公開第2009/107739(WO, A1)
 国際公開第2007/088702(WO, A1)
 特表2013-503920(JP, A)
 特開2001-271090(JP, A)
 特開2011-046832(JP, A)
 国際公開第2006/134845(WO, A1)
 特開2004-035873(JP, A)
 特開2005-206575(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J	2 1 / 0 0	-	3 8 / 7 4
C 1 1 C	3 / 1 0		
C 0 7 C	6 7 / 0 3		
C 0 7 C	6 9 / 2 4		
C 0 7 C	6 9 / 5 8		
C 0 7 B	6 1 / 0 0		
C 1 0 L	1 / 0 2		
C 1 0 L	1 / 0 8		