

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-13951

(P2015-13951A)

(43) 公開日 平成27年1月22日(2015.1.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C10L 1/02 (2006.01)	C10L 1/02	4H006
C11C 3/10 (2006.01)	C11C 3/10	4H013
C07C 67/02 (2006.01)	C07C 67/02	4H039
C07C 69/24 (2006.01)	C07C 69/24	4H059
C07C 69/58 (2006.01)	C07C 69/58	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-141837 (P2013-141837)	(71) 出願人 504258527 国立大学法人 鹿児島大学 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
(22) 出願日 平成25年7月5日(2013.7.5)	(74) 代理人 100091096 弁理士 平木 祐輔
(特許庁注：以下のものは登録商標)	(74) 代理人 100118773 弁理士 藤田 節
1. BDF	(74) 代理人 100101904 弁理士 島村 直己
(出願人による申告) 平成24年度、独立行政法人科学技術振興機構、研究成果展開事業 研究成果最速展開支援プログラム(A-STEP) フィージビリティスタディ [FS] ステージ探索タイプ 委託研究開発、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	(72) 発明者 甲斐 敬美 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
	Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BA02 BA32 BA83 BC10 BC11 BC34 KA02 KC12 KC14
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリセリンを副生しないバイオディーゼル燃料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】通常のバイオディーゼル燃料の製造とほぼ同じ条件でグリセリンを副生せずに燃料を製造する方法を提供する。

【解決手段】少なくとも脂肪酸グリセリドを含む油脂類と、ジアルキルカーボネートとをナトリウムメトキシド触媒の存在下に反応させて、脂肪酸アルキルエステルを生成させることを含むバイオディーゼル燃料の製造方法において、固体のナトリウムメトキシドを、前記反応に用いるジアルキルカーボネートよりも沸点が低い有機溶媒に溶解した後、減圧下で前記有機溶媒を留去して得られるナトリウムメトキシド触媒を用いることを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも脂肪酸グリセリドを含む油脂類と、ジアルキルカーボネートとをナトリウムメトキシド触媒の存在下に反応させて、脂肪酸アルキルエステルを生成させることを含むバイオディーゼル燃料の製造方法において、固体のナトリウムメトキシドを、前記反応に用いるジアルキルカーボネートよりも沸点が低い有機溶媒に溶解した後、減圧下で前記有機溶媒を留去して得られるナトリウムメトキシド触媒を用いることを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法。

【請求項 2】

固体のナトリウムメトキシドを前記有機溶媒に溶解後、ジアルキルカーボネートと混合した後、減圧下で前記有機溶媒を留去し、次いで、得られた混合物と前記油脂類と混合して反応させる請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

反応を常圧、100 以下、前記油脂類に対するナトリウムメトキシドの添加割合 2 重量%以下の条件で行う請求項 1 又は 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グリセリンを副生しないバイオディーゼル燃料の製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、軽油の代替燃料として、植物油から製造するバイオディーゼル燃料(BDF)の利用が増えてきた。一般的には、植物油とメタノールを原料としてアルカリ触媒を使って、大気圧下60 程度で反応を行う。反応時間は2時間程度である。この方法の大きな問題点は、グリセリンを副生することである。副生グリセリンは触媒を含み、化学原料にするには、精製が必要である。また、小規模製造施設においては、このような精製装置を導入することはコスト的に無理であるため、グリセリンは廃棄される。

【0003】

グリセリンを副生しない方法として、メタノールの代わりにジメチルカーボネート(炭酸ジメチル;DMC)を使う方法が提案されている。研究されている製造方法は、リパーゼ法もしくは超臨界法が多い。

30

【0004】

リパーゼ法は、反応速度が小さく、DMCを量論比の5倍、酵素を10%、48時間反応させても、転化率は80%程度にとどまる。通常のバイオディーゼル燃料の製造に対しても開発研究はなされたが、酵素はアルカリ触媒よりも高価で、かつ反応装置が大きくなるため、実用化例は報告されていない。

【0005】

超臨界法は、触媒が不要であるため、反応後の精製が容易となる特徴をもつ。ただし、反応温度は240~400、圧力は20~1000気圧であり、装置コストは大きくなる。この方法も、通常のバイオディーゼル燃料の製造に対して研究開発がなされたが、採算が合わないため実用化例は報告されていない。

40

【0006】

実用化されているアルカリ触媒法での研究もある。アルカリ触媒法は、通常のバイオディーゼル燃料の製造で主として使われる方法である。ただし、メタノールを使う場合には、KOHはメタノールに溶解して、均一系で反応させる。これに対して、DMCが原料となる場合には、KOHはDMCに溶解しないので固体触媒として作用する。そのため、反応速度は小さくなることが予想される。

【0007】

例えば、Panchalら(非特許文献1)はKOHを触媒とし、90 で反応を実施している。触媒量は4%で、転化率90%を達成するためには6時間を必要としている。油脂と

50

D M C のモル比は 1 : 1 0 である。また、Zhang ら（非特許文献 2）も K O H を触媒としているが、油脂と D M C のモル比は 1 : 9 で、触媒量も 8 . 5 % と極めて大きい。これらの方法は、大過剰の D M C を添加することにより転化率を上げており、現実的でない。

【 0 0 0 8 】

末廣ら（非特許文献 3）はナトリウムメトキシドを触媒とし、温度 1 6 0 以上の加圧下で反応を実施している。1 0 時間以上の反応で、良好な結果を得ているが、既存の設備ではこの条件を達成することはできない。特許文献 1 にもナトリウムメトキシドを触媒とし、高温、加圧下で反応する方法が開示されている。Fabbri ら（非特許文献 4）はナトリウムメトキシドの 3 0 % メタノール溶液を触媒として、9 9 . 5 % の転化率を得ている。油脂と D M C のモル比は 3 で、触媒量は 1 w t %、反応温度は 9 0 で反応時間は 6 時間である。

10

【 0 0 0 9 】

本発明者が非特許文献 4 に記載の方法で追試したところ、メタノールが反応してグリセリンが副生した。また、非特許文献 4 には、固体のナトリウムメトキシドは触媒活性がなかったと記載されている（第 6 9 3 頁右欄第 1 ~ 2 行）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 W O 2 0 0 8 / 0 5 3 8 3 7

【 非特許文献 】

20

【 0 0 1 1 】

【 非特許文献 1 】 Panchal, B.M., et al., Fuel, 109, 201-205 (2013).

【 非特許文献 2 】 Zhang, L.P., et al., Bioresource Technol. 101, 8144-8150 (2010).

【 非特許文献 3 】 末廣ら、化学工学会第 3 9 回秋季大会、Y 1 1 7、札幌（2 0 0 7）

【 非特許文献 4 】 Fabbri, D., et al., Fuel 86, 690-697 (2007).

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

本発明の課題は、通常のバイオディーゼル燃料の製造とほぼ同じ条件でグリセリンを副生せずに燃料を製造する方法を提供することである。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

本発明の要旨は以下のとおりである。

(1) 少なくとも脂肪酸グリセリドを含む油脂類と、ジアルキルカーボネートとをナトリウムメトキシド触媒の存在下に反応させて、脂肪酸アルキルエステルを生成させることを含むバイオディーゼル燃料の製造方法において、固体のナトリウムメトキシドを、前記反応に用いるジアルキルカーボネートよりも沸点が低い有機溶媒に溶解した後、減圧下で前記有機溶媒を留去して得られるナトリウムメトキシド触媒を用いることを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法。

(2) 固体のナトリウムメトキシドを前記有機溶媒に溶解後、ジアルキルカーボネートと混合した後、減圧下で前記有機溶媒を留去し、次いで、得られた混合物と前記油脂類と混合して反応させる前記 (1) に記載の方法。

40

(3) 反応を常圧、1 0 0 以下、前記油脂類に対するナトリウムメトキシドの添加割合 2 重量%以下の条件で行う前記 (1) 又は (2) に記載の方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、通常のバイオディーゼル燃料の製造とほぼ同じ条件でグリセリンを副生せずに燃料を製造することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

50

【図1】図1は実施例で用いた反応装置の概略を示す図である。

【図2】図2は実施例で採用した触媒（ナトリウムメトキシド）調製工程の概略を示す図である。

【図3】図3はDMC中のナトリウムメトキシドの状態を示す図である。上は固体のナトリウムメトキシドをそのままDMCに添加した時の状態を示し、下は固体のナトリウムメトキシドをメタノールに溶解後、DMCと混合した後、減圧下でメタノールを留去した時の状態を示す。

【図4】図4は固体のナトリウムメトキシドをそのまま使用した場合の触媒（ナトリウムメトキシド）量と反応率の関係を示す図である。

【図5】図5は固体のナトリウムメトキシドをそのまま使用した場合の油脂類に対するDMCのモル比と反応率の関係を示す図である。

10

【図6】図6は反応温度65℃、油脂類に対するDMCのモル比（DMC/油脂類）3の条件で本発明にしたがって反応させた場合の触媒（ナトリウムメトキシド）量と反応率の関係を示す図である。

【図7】図7は油脂類に対するナトリウムメトキシドの添加割合1.5重量%、油脂類に対するDMCのモル比（DMC/油脂類）3の条件で本発明にしたがって反応させた場合の反応時間と反応率の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明のバイオディーゼル燃料の製造方法において原料として用いる油脂類は、少なくとも脂肪酸グリセリドを含み、バイオディーゼル燃料の原料となりうるものであれば、特に制限はなく、例えば、菜種油、ひまわり油、アマニ油、大豆油、パーム油、コーン油、ゴマ油、オリーブ油、ヒマシ油、米油、綿実油、サラダ油等の植物油脂；魚油、牛脂や豚脂等の動物油脂が挙げられ、これらの油脂は1種のみを使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。更に、これらの油脂は天ぷら油等の廃油であってもよい。本発明に用いる油脂類は、脂肪酸グリセリド以外の成分を含んでもよいが、遊離脂肪酸は1重量%以下、水分は0.1重量%以下が望ましい。

20

【0017】

前記油脂類として廃油等を用いる場合には、予めフィルタープレス等の既知の濾過機を用いて不純物を除去することが好ましい。この際、活性白土、珪藻土、ゼオライト、活性炭、酸性白土、ベントナイト、シリカ系吸着剤、シリカ-アルミナ化合物、炭酸カルシウム、骨灰、パーライト、セルロース、マグネシア、アルミナ、石膏等の既知の濾材を用いることもできる。この濾材の量は、廃油の種類や廃油中に含有される不純物の量等に応じて適宜設定することができる。

30

【0018】

本発明に用いるジアルキルカーボネートは、アルキル基の炭素数1~6であればよく、ジメチルカーボネート（炭酸ジメチル）、ジエチルカーボネート（炭酸ジエチル）、ジプロピルカーボネートなどの対称カーボネートやメチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートのような非対称カーボネートなどを用いることが好ましく、ジメチルカーボネートが特に好ましい。ジアルキルカーボネートの油脂類に対するモル比（ジアルキルカーボネート/油脂類）は、通常2~5、好ましくは2.5~3.5である。

40

【0019】

本発明に用いる有機溶媒は、ジアルキルカーボネート及びナトリウムメトキシドに対して不活性であり、これらを溶解するものであれば特に制限はなく、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、及びこれらの混合溶媒が挙げられ、これらのうちから、反応に用いるジアルキルカーボネートよりも沸点が低いものを適宜選択すればよい。

【0020】

本発明は、固体のナトリウムメトキシドを、反応に用いるジアルキルカーボネートより

50

も沸点が低い有機溶媒に溶解した後、減圧下で前記有機溶媒を留去して得られるナトリウムメトキシド触媒を用いることを特徴とする。市販されているナトリウムメトキシドメタノール溶液を減圧下で処理することによりメタノールを留去して得られるナトリウムメトキシド触媒を用いてもよい。

【0021】

例えば、固体のナトリウムメトキシドを前記有機溶媒に溶解後、ジアルキルカーボネートと混合した後、減圧下で前記有機溶媒を留去し、次いで、得られた混合物と前記油脂類と混合して反応させる。

【0022】

また、触媒（ナトリウムメトキシド）微粒子の反応後の回収を容易にするため、次のようにして触媒を調製してもよい。

1. 固体のナトリウムメトキシドを前記有機溶媒に溶解させる。
2. 前記有機溶媒溶液を一般的に使用される触媒担体（例えば、活性炭、シリカ、アルミナ、ゼオライト）の細孔内に含浸させる。
3. 減圧して前記有機溶媒を揮発させると、細孔内にナトリウムメトキシドの微粒子が残る。
4. このナトリウムメトキシド担持担体をジアルキルカーボネート及び前記油脂類と混合して反応に使用する。
5. 活性炭等の触媒担体はサイズが大きいので反応後に油脂類と容易に分離できる。

【0023】

本発明で用いるナトリウムメトキシド触媒は従来用いられている固体のナトリウムメトキシドに比較して微小化されている（図3参照）。

【0024】

前記有機溶媒溶液中のナトリウムメトキシド濃度は、通常10～35重量%、好ましくは25～32重量%である。溶解時の温度は、通常10～40、好ましくは室温である。前記油脂類に対するナトリウムメトキシドの使用割合は、通常0.5～8重量%、好ましくは1～5重量%、更に好ましくは1～2重量%である。

【0025】

減圧下で前記有機溶媒を留去する際の圧力は、通常5～100kPa、好ましくは8～20kPaであり、温度は、通常0～60、好ましくは10～30である。

【0026】

前記の処理で前記有機溶媒が蒸発することによって、混合溶液に溶解できなくなった触媒（ナトリウムメトキシド）微粒子が再結晶してくる。前記有機溶媒をほぼ完全に除去し終わった後に、前記油脂類と混合して反応を行うと、高い活性が得られる。

【0027】

本発明に用いる前記有機溶媒としては、分離が容易な点で、メタノールが好ましい。

反応時の圧力は、通常100kPa～130kPa、好ましくは常圧であり、反応温度は、通常30～120、好ましくは50以上100以下、更に好ましくは60～90であり、反応時間は、通常0.5～10時間、好ましくは1～2時間である。

【0028】

ジアルキルカーボネートとしてジメチルカーボネート（炭酸ジメチル）を用いた場合を例にとり、本発明による反応を式で表すと次のとおりになる。

【0029】

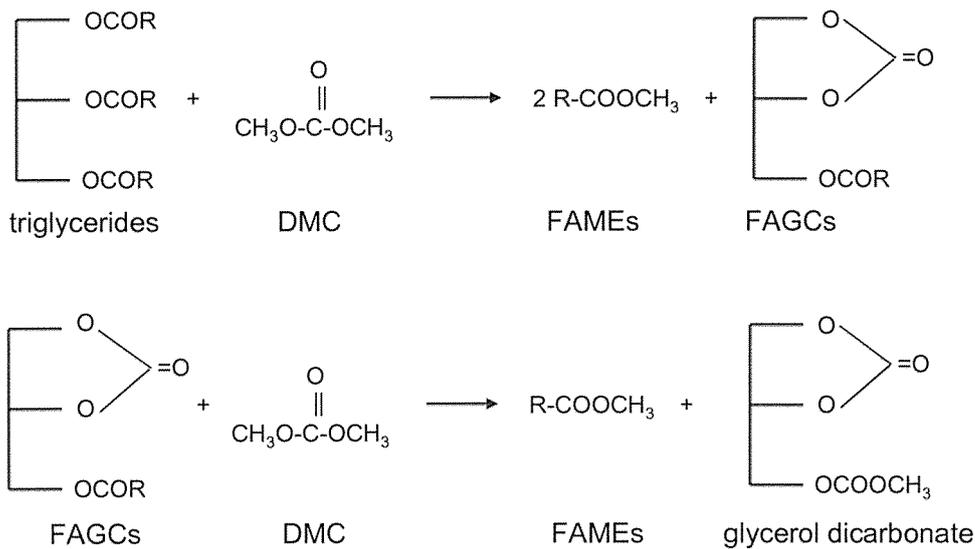
10

20

30

40

【化 1】



10

【 0 0 3 0 】

前記の反応により得られる生成物には、脂肪酸メチルエステル混合物（FAMEs）とともに、副生成物として脂肪酸グリセロールカーボネート（FAGCs）及びグリセロールジカーボネートを含有する。脂肪酸グリセロールカーボネート（FAGCs）及びグリセロールジカーボネートは脂肪酸メチルエステル混合物（FAMEs）に溶解するので、これらは分離せずにバイオディーゼル燃料として利用することができる。

20

【 0 0 3 1 】

触媒（ナトリウムメトキシド）は、遠心分離やフィルターなどの固液分離手段によって生成物から除去することができる。また、未反応のジアルキルカーボネートは減圧蒸留により除去することができる。

【 0 0 3 2 】

以上のようにして得られたバイオディーゼル燃料は、必要に応じて、公知の方法にしたがって、水洗、抽出、蒸留をすることにより精製することができる。

30

【実施例】

【 0 0 3 3 】

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。

【 0 0 3 4 】

(比較例 1)

図 1 に示す反応装置に、原料としてジメチルカーボネート 15 g 及び菜種油 50 g 並びに触媒として固体のナトリウムメトキシドを菜種油に対して 2 重量%、5 重量%、10 重量%又は 15 重量%加えた。次いで、マグネチックスターラーで混合物を攪拌しながら、85 で 2 時間反応させた。

40

【 0 0 3 5 】

触媒量と反応率の関係を図 4 に示す。触媒量を 10 重量%まで増加させると、反応率は 70%以上に達したが、この量は通常のバイオディーゼル燃料の製造に用いられる触媒量（1～2 重量%）よりも多い。

【 0 0 3 6 】

(比較例 2)

触媒として固体のナトリウムメトキシドを菜種油に対して 5 重量%用いて、菜種油に対するジメチルカーボネートのモル比を変えて、比較例 1 と同様の実験を行った。菜種油に対するジメチルカーボネートのモル比と反応率の関係を図 5 に示す。

50

【0037】

触媒量を菜種油の5重量%、反応温度を85℃として、菜種油とジメチルカーボネートのモル比を上げることで反応率を上げようとしても約60%までしか上がらなかった。

【0038】

(実施例1)

図2に示すように、固体のナトリウムメトキシドを室温でメタノールに溶解後、ジメチルカーボネートを添加した後、減圧下(10kPa)でメタノールを留去した。次いで、図1に示す反応装置を用いて、菜種油を加えて、マグネチックスターラーで混合物を攪拌しながら、65℃で2時間反応させた。菜種油に対するジメチルカーボネートのモル比(ジメチルカーボネート/菜種油)は3とした。

【0039】

触媒(ナトリウムメトキシド)量と反応率の関係を図6に示す。触媒量5重量%、反応時間2時間で反応率はほぼ100%に達した。触媒量2重量%、反応時間2時間でも反応率は約95%に達した。

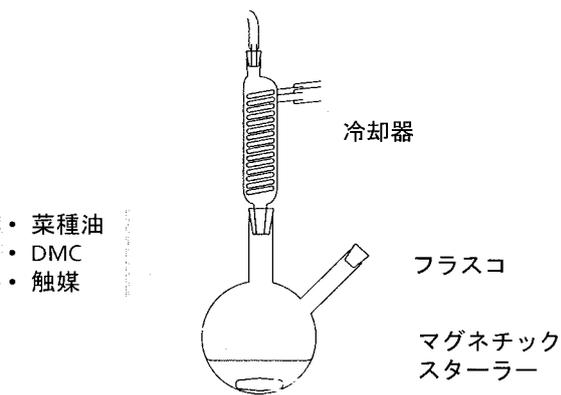
【0040】

(実施例2)

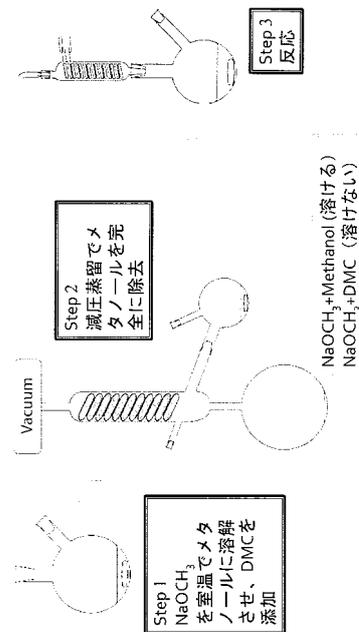
触媒として固体のナトリウムメトキシドを菜種油に対して1.5重量%用いて、反応温度を変えて、実施例1と同様の実験を行った。反応時間と反応率の関係を図7に示す。

10

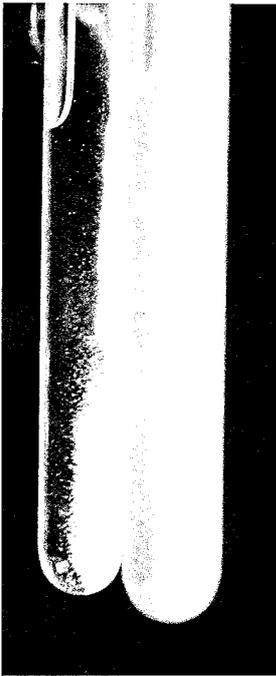
【図1】



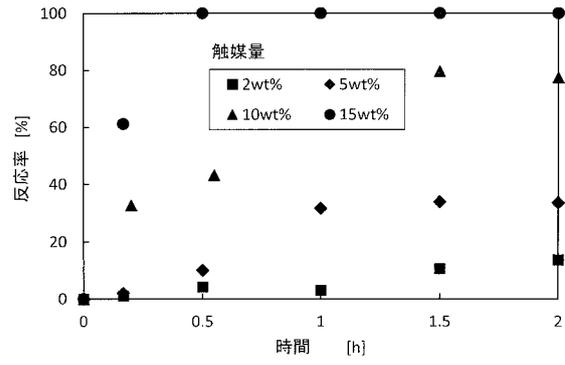
【図2】



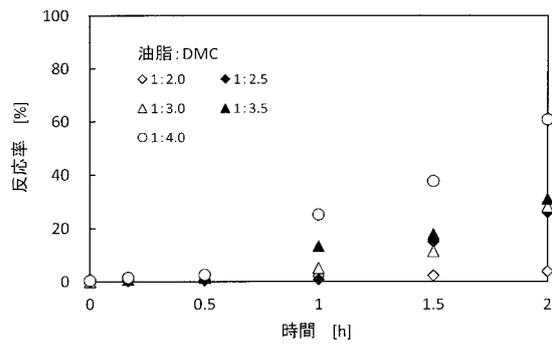
【 図 3 】



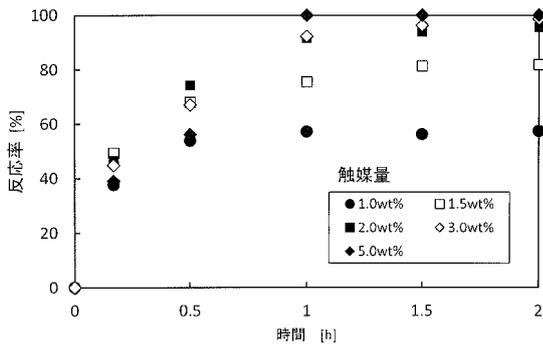
【 図 4 】



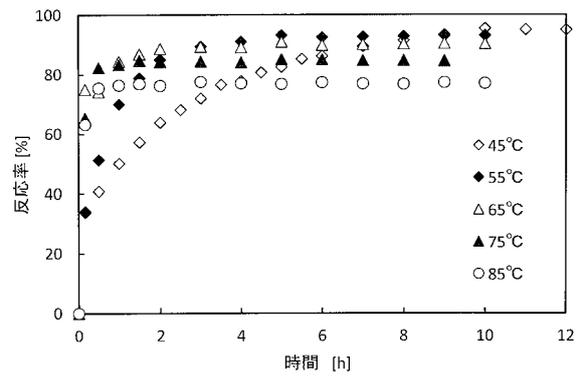
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

Fターム(参考) 4H013 BA02
4H039 CA66 CD40
4H059 BA30 BC03 BC13 CA35 EA17