

(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

(43) 国際公開日
2014年7月31日(31.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/115356 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 29/89 (2006.01) C07C 69/58 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) C07C 69/587 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070335
- (22) 国際出願日: 2013年7月26日(26.07.2013)
- (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 2013-013720 2013年1月28日(28.01.2013) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 陳 仕元(Chen Shih-Yuan); 〒3058568 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 鳥羽 誠(Toba Makoto); 〒3058568 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 葭村 雄二(Yoshimura Yuji); 〒3058568 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 望月 剛久(Mochizuki Takehisa); 〒

3058568 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (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, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TRANSESTERIFICATION CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING BIODIESEL FUEL USING TRANSESTERIFICATION CATALYST

(54) 発明の名称: エステル交換触媒及び該触媒を用いたバイオディーゼル燃料の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a catalyst for the production of a biodiesel fuel, which is capable of producing a biodiesel fuel with high selectivity and high yield at low cost even in the presence of a moisture content and a free fatty acid; and a method for producing a biodiesel fuel using this catalyst. The present invention enables the production of a biodiesel fuel with high selectivity and high yield by transesterification between a fat or oil and an alcohol by using, as a transesterification catalyst, a titanium-containing mesoporous silica that contains Ti and Si as skeleton constituent elements and has a pore diameter of 5 nm or more.

(57) 要約: 本発明は、水分や遊離脂肪酸存在下であってもバイオディーゼル燃料を高選択的、高収率、低コストで製造することができるバイオディーゼル燃料製造用触媒、及びこの触媒を使用した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ものであって、エステル交換触媒として、骨格構成元素としてTiとSiを有し、細孔径が5nm以上であるチタン含有メソポーラスシリカを用いることで、油脂類とアルコールのエステル交換により、高選択性、高収率でバイオディーゼル燃料を製造することを可能にする。

WO 2014/115356 A1

明 細 書

発明の名称：

エステル交換触媒及び該触媒を用いたバイオディーゼル燃料の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、エステル交換触媒及び該触媒を用いたバイオディーゼル燃料の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 長鎖の遊離脂肪酸アルキルエステルからなるバイオディーゼル燃料（B D F）は、天然物である植物油脂或いは動物油脂を原料とすることから環境対応型の軽油代替燃料として欧州を中心に普及が始まっている。しかし、バイオディーゼル燃料を自動車用燃料などとして使用するには、例えば、A S T M D 6 7 5 1 - 0 7 b、E N 1 4 2 1 4 : 2 0 0 3、J S I K 2 3 9 0 : 2 0 0 8、E E B S : 2 0 0 8などに規格されるような高品質規格を満たす必要があり、また高度の安定性が要求される。

[0003] 通常、バイオディーゼル燃料は、植物由来油（脂肪酸トリグリセリド）などにメタノール等のアルコールを加え、水酸化ナトリウム等の均一系アルカリ触媒を用いてエステル交換を行い、脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとに分離する。次に、分離した脂肪酸アルキルエステルに蒸留処理を行ってメタノールを除去した後、水を混合して残存する均一系アルカリ触媒、残留グリセリン及び残留メタノールを洗浄する。その後、水に溶解したこれらの不純物を水層と共に分離除去し、残留水分を乾燥除去することによりバイオディーゼル燃料が得られる。

[0004] 図1は、上記工程の概要を示すものであるが、このような複雑な製造工程によって、上記J I S K 2 3 9 0等の燃料規格に適合させるバイオディーゼル燃料を製造することは容易ではない。

また、均一系アルカリ触媒は製造装置を腐食させるため特殊な装置を必要とするだけでなく、残留金属の除去には十分な水洗を必要とするため、製造

工程において大量の廃水が発生する。さらに、均一系アルカリ触媒は再利用できないため廃触媒も大量に生成する。また、副生成物であるグリセリン中にも均一系触媒が混入するため、グリセリンの利用に伴う精製コスト増につながる。

さらに、原料油中に遊離脂肪酸が多く含まれていると、均一系アルカリ触媒と反応して石けんを生成するため、遊離脂肪酸を除去する前工程も必要である。またけん化や触媒の失活化を防ぐために、原料の水分含量は0.3%以下にする必要もある。このように従来のバイオディーゼル燃料の製造方法では経済性においても環境負荷という点においても軽油燃料と競合できるものではない。

[0005] 上記の問題を解決するため、均一系触媒に代えて固相のままで利用できる、不均一系触媒（固体触媒）を用いたバイオディーゼル燃料の製造方法が検討されている。

例えば、アルカリ金属担持触媒（特許文献1）、アルカリ土類触媒または塩基性固体触媒（特許文献2、非特許文献1）を用いた検討が行われている。しかし、活性成分であるカルシウムやランタンが生成油中に高濃度で流出するため触媒活性が低下しやすいという課題がある。

また、アルミン酸亜鉛触媒（特許文献3）を用いる方法では、高温高压という反応条件を必要とし、また、残存グリセリド値が上記規格を満たさない。

また、エポキシ化等の酸化触媒として広く知られているチタニアシリカ（ TiO_2/SiO_2 ）や、メソ多孔質材料のMCM-41にTiを担持したTi-MCM-41が、比較的低分子とアルコール類のエステル交換に有効であるという報告（非特許文献2）があり、メソ多孔質やミクロ多孔質材料を利用した触媒によるバイオディーゼル燃料の製造も検討されている。

しかし、例えば、チタノシリケートTS-1では、反応中に活性成分の流出がおりやすく（特許文献4）また、チタニア含有シリカ触媒によるエステル交換反応は、遊離脂肪酸や水分の存在下では触媒活性が低下する（特許

文献5)ということが報告されている。

[0006] このように、バイオディーゼル燃料の製造用に種々の固体触媒の開発が進められているが、いずれにも課題がある。特に、いずれの固体触媒を用いても、エステル交換を効率的に行うためには、水分や遊離脂肪酸をエステル交換時に取除く工程が必須であり、均一系触媒において存在した重要な課題を解決できるものではなかった。

上記の背景に鑑み、主反応である油脂のエステル化と不純物である遊離脂肪酸を同時にエステル化でき、かつ高収率でバイオディーゼル燃料を製造できる固体触媒の開発が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2005-126346号公報
特許文献2：米国特許出願公開第2012/029218号明細書
特許文献3：米国特許第5908946号明細書
特許文献4：国際公開第2005/021697号パンフレット
特許文献5：国際公開第2006/094986号パンフレット

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：J. Jpn. Petrol. Inst., 50, 79(2007)
非特許文献2：Catalyst Today 96 127-133 (2004)
非特許文献3：Applied Catalysis A: General 273, 185 (2004)
非特許文献4：J. Materials Chemistry, 21, 2255, (2011)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上記既存技術の問題に鑑み、水分や遊離脂肪酸存在下であってもバイオディーゼル燃料を高選択的、高収率、低コストで製造することができるバイオディーゼル燃料製造用触媒、及びこの触媒を使用した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している。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成すべく検討を重ねた結果、エポキシ化等の酸化用触媒として知られている（上記非特許文献3，4参照）、チタンを含有させたSBA-15（Ti-SBA-15）が、優れたエステル交換触媒であることを見出した。

さらに、発明者らは、Ti/Siのモル比、チタンの含有量、細孔径長等の物理性状等が異なるTi-SBA-15を種々合成し、それぞれについて油脂類とアルコールのエステル交換を検討した。その結果、最適に設計されたTi-SBA-15では、アルコールとトリグリセリドのエステル交換の収率が高いだけでなく、水分や遊離脂肪酸の存在下であってもエステル交換活性が低下しないことから、特に油脂類とアルコール類とのエステル交換に有用であることを見出した。更に、本発明者らは当該触媒を使用した効率的なバイオディーゼル燃料の製造方法を見出し本発明の完成に至った。

[0011] すなわち以下の発明が提供される。

[1] 骨格構成元素としてTiとSiを有し、細孔径が5 nm以上であるチタン含有メソポーラスシリカからなることを特徴とするエステル交換触媒。

[2] 前記チタン含有メソポーラスシリカが、SBA-15であることを特徴とする[1]に記載のエステル交換触媒。

[3] 前記触媒の細孔径が6.5～8 nmであることを特徴とする[2]に記載のエステル交換触媒。

[4] 前記チタン含有メソポーラスシリカが、メソ構造体構造（MCF）を有することを特徴とする[1]に記載のエステル交換触媒。

[5] 前記触媒の細孔径が15～40 nmであることを特徴とする[4]に記載のエステル交換触媒。

[6] 前記メソポーラスシリカのTi/Siモル比が0.03～0.07であることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載のエステル交換触媒。

[7] 油脂類とアルコールのエステル交換によりバイオディーゼル燃料を製造するための触媒であって、[1]～[6]のいずれかに記載のエステル交換触

媒。

[8] [1] ~ [7] のいずれかに記載のエステル交換触媒の存在下、油脂類とアルコールのエステル交換により脂肪酸アルキルエステルを得ることを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、チタン含有メソポーラスシリカを含む固体触媒を用いて、エステル交換を効率よく行うことができる。特に、油脂類とアルコールのエステル交換によるバイオディーゼル燃料を効率よく製造することができる。本発明による触媒を用いれば高収率でトリグリセリドと低級アルコールのエステル交換が達成されるが、反応物中に 10 % 程度の水分が含まれていても反応効率は低下しない。また、油脂中に副成分として存在し、従来技術においては反応障害物である遊離脂肪酸も同時にエステル化することができるため、バイオディーゼル燃料の収率は高くなる。本発明による製造方法によれば、J I S K 2 3 9 0 等の燃料規格に適合した、脂肪酸メチルエステルを 9 6 . 5 質量%以上、全グリセリン、モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドおよび遊離グリセリン含有量をそれぞれ 0 . 2 5 質量%以下、0 . 2 質量%以下、0 . 2 質量%以下、0 . 8 質量%以下および 0 . 0 2 質量%以下のバイオディーゼル燃料を製造することが可能である。

本発明によれば、図 2 に示すように、固体触媒による同時エステル化、エステル交換が可能な 1 段バイオディーゼル燃料製造方法が達成でき、また、本発明による触媒はリサイクル使用が可能であり、廃触媒や污水排出もなく、プロセスも簡略化できるなど、高い経済性や環境調和型技術を提供する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]従来のバイオディーゼル燃料の製造工程の概要を示す図

[図2]本発明によるバイオディーゼル燃料の製造工程の概要を示す図

[図3]異なるチタン含有量で調製した T i - S B A - 1 5 触媒 (A ~ E , R 1) の窒素吸着で求めた細孔径分布を示す図

[図4]異なる T M B / P 1 2 3 モル比で調製した T i - S B A - 1 5 触媒 (B

、P、O)の窒素吸着で求めた細孔径分布を示す図

[図5]触媒A～E及び比較触媒R1、R3～R5の(a)低角および(b)広角の粉末X線回折パターンを示す図

[図6]触媒A及び比較触媒R5、R6のバイオディーゼル燃料の調製における耐久性を示す図

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のエステル交換触媒は、骨格構成元素としてTiとSiを有し、細孔径が5 nm以上であるチタン含有メソポーラシリカからなることを特徴とするものであり、また、本発明のバイオディーゼル燃料の製造方法は、該エステル交換触媒を用いて、油脂から、エステル交換反応により一段階でバイオディーゼル燃料を製造することを特徴とするものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

[0015] 図2は、本発明による、バイオディーゼル燃料の製造工程の概要を示す図である。

本発明における、エステル交換とは、エステルとアルコールとの反応によりアルコール由来の置換基を組み替える反応であるが、本発明においては、特に、油脂原料の主成分である脂肪酸トリグリセリドおよび、ジグリセリド及び／又はモノグリセリドにアルコールを作用させて、当該アルコールと脂肪酸とのエステル及び遊離グリセリンに変換する反応をいう。

[0016] 本発明におけるエステル交換触媒は、メソポーラス構造を有する含チタンメソポーラスシリカ触媒である。メソポーラスとは、直径2 nm～50 nmの細孔を多数有することをいい、メソポーラスシリカとは、二酸化ケイ素（シリカ）を材質として、均一な細孔（メソ孔）を持つ物質をいう。

[0017] メソポーラスシリカの種類としては、例えばM41S、MSU、FSM、MCM-41、SBA等があげられるが、本発明では、反応基質の油脂の分子サイズが大きいことから、細孔径が5 nm以上のものを用いる。

本発明では、細孔径が5 nm以上のメソポーラスシリカとして、特に、構造が安定していることから、SBA-15を好適に用いることができる。

また、本発明では、細孔径が5 nm以上のメソポーラスシリカとして、不規則的なメソ構造体構造（MCF）も好適に用いることができる。なお、メソ構造体とは、水溶液中で球状の液滴を形成する有機溶媒と水溶液の界面でシリカ層形成させ、溶媒を除去することによってできるメソ孔を有する構造体である。

また、触媒の構造状態は、特に限定しないが、結晶構造よりもアモルファス（非晶質）構造であるほうが好ましい。

[0018] 本発明で用いられる含チタンメソポーラスシリカ触媒では、TiとSiが構造骨格構成元素として存在しているが、Ti/Siのモル比は0.01～0.1であることが好ましく、最も好ましくは0.03～0.07である。

[0019] 本発明で用いられる、SBA-15によるチタンメソポーラスシリカ触媒（Ti-SBA-15）の細孔径は、直径5 nm～50 nmであることが好ましいが、好適には直径5 nm～10 nm、さらに好適には、6.5～8 nmであることが好ましい。

Ti-SBA-15の細孔径は、Ti/Siのモル比率を増減させることで、調節することが可能である。

チューブ状の細孔を有するSBA-15に対し、MCF構造は、スポンジ状の不規則な細孔を有する。MCF構造を含む含チタンメソポーラスシリカ触媒の細孔径は、直径10～50 nmであることが好ましく、特に、直径15～40 nmであることが好ましい。

上記MCF構造を含む触媒の細孔径は、反応液に加えるトリメチルベンゼンとP123のモル比を増減させることで、調節することが可能である。

[0020] メソポーラスシリカの製造方法は、特に限定しないが、例えば、シリコンアルコキシドと酸との反応によりシリカを析出させる反応工程を、二段階で実施し、各段階での酸濃度を極めて厳格に調製することによって薄膜状メソポーラスシリカを得る方法、あるいは界面活性剤と珪酸ソーダとを混合して、界面活性剤とシリカとの複合体から、メソポーラスシリカを得る方法があげられる。

- [0021] 本発明における、チタン含有メソポーラスシリカの製造方法は、特に限定しないが、例えば、細孔形成剤（界面活性剤）として非イオン性両親媒性ポリアルキレンオキシド等のブロック共重合体、シリカ源としてオルトケイ酸エチル、チタン源としてオキシ塩化チタン、構造調節剤として食塩を用いて製造する方法が挙げられる。
- [0022] より具体的には、まず、濃塩酸にチタンテトライソプロポキシドを加えて、オキシ塩化チタン前駆体を合成する。次に、PEO（ポリエチレンオキシド）を含む非イオン性界面活性剤であるトリブロック共重合体（商品名：Pluronic P123）、食塩、オルトケイ酸エチル（TEOS：tetraethyl orthosilicate）を同一容器に入れて、蒸留水または塩酸で加水分解を行い、この加水分解物に、上記で調整したオキシ塩化チタン前駆体を加えて、反応溶液を得る。この沈殿物を水で洗った後、炉で焼成し、チタン含有メソポーラスシリカを得る方法が挙げられる。
- [0023] 前記オキシ塩化チタン前駆体を合成する際の、濃塩酸に対するチタンテトライソプロポキシドのモル比率は、0.5～50が好ましいが、より好適には1.5～30が望ましい。前記上記加水分解物を合成する際に用いる塩酸は、0.1～1.0 Mの濃度であることが望ましいが、塩酸を用いずに蒸留水で行っても良い。
- [0024] 前記反応溶液は、反応が進行すると、柱状に凝集した界面活性分子を鋳型のようにしてシリカが取り囲んだ規則的な構造の沈殿物が得られるが、不規則的なメソ構造体構造のメソポーラスシリカを得るためには、前記反応溶液にさらにトリメチルベンゼンを加える。
- [0025] 前記触媒が規則的な構造を持つ場合、その細孔径が6.5～8 nmであることが望ましく、不規則的なメソ構造体構造（MCF）の場合は、その細孔径が15～40 nmであることが好ましい。
- [0026] Ti/Siのモル比率は、前記合成反応に用いるトリブロック共重合体とオルトケイ酸エチルの比率を変えることで調節することが可能である。Tiの担持率は、触媒に対するチタニア（TiO₂）換算で、0.1～10重量%で

あることが好ましいが、さらに好適には0.7～8.1重量%である。P123／TEOSモル比は、0.0087～0.022、NaCl／TEOSモル比は、0～6の範囲であることが好ましい。

本発明の、好適なゲル組成（モル比）は、P123：ケイ素：チタン：HCl：NaCl：水＝0.013：1：0.01～0.10：0.025～0.25：1：220である。

[0027] より安定した触媒活性を得るために、前記沈殿物を焼成することができる。焼成温度は1000℃以下で行うのが好ましいが、特に、500～800℃で行うのが好ましい。

[0028] 本発明においてアルコールとは、1例として、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール及び*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール又は*tert*-ブタノール、並びに分枝したか又はより長鎖状の、場合により同様に分枝したアルコール、例えばアミルアルコール、*tert*-アミルアルコール、*n*-ヘキサノール及び／又は2-エチルヘキサノールである。メタノール及びエタノールが好ましくは使用される。前述のアルコールは、本発明による方法において単独で又は混合して使用されることができる。

[0029] 本発明において、バイオディーゼル燃料の原料となる油脂類とは、食品、化粧品及び医薬品などに使用される天然油脂類をいう。これらの天然油脂類は、脂肪酸トリグリセリドを主成分とし、副成分としてジグリセリド及び／又はモノグリセリドから構成される混合物であり、エステル交換によりバイオディーゼル燃料の主成分である脂肪酸アルキルエステルに変換することができる。具体的には、菜種油、ゴマ油、ジャトロファ油、大豆油、コーン油、ヒマワリ油、パーム油、綿実油、米油、ヤシ油、紅花油などの植物油脂類、牛脂、豚脂、鶏脂、魚油などの動物油脂類、及び、これらの用途からの廃油脂類を挙げることができる。

[0030] 油脂とアルコールの間でエステル交換を行う場合、メタノールと油脂のモル比率は大きいほうが好ましく、100以上であればよい。

本発明のエステル交換反応は、窒素で、0～40 barで加圧しても良いが、特に加圧しなくても良い。また、反応温度は150～200℃で、反応時間は1～6時間が好ましい。

[0031] 本発明のエステル交換反応では、油脂中の水分を除去することが望ましいが、水分含量が10%以下であれば、水を除去することなく高収率でエステル交換を行うことが可能である。

また、遊離脂肪酸は除去しても良いが、特に除去を行わなくても、エステル交換を行うことができる。

[0032] 本発明で用いる触媒は、回収して再利用することが可能であるが、ろ別して適量のアセトン等で洗浄した後、30～50℃で一晩乾燥させ、空气中500℃、3時間焼成したものを使用することが好ましい。

実施例

[0033] 以下、本発明を実験例に基づいて説明するが、本発明はこの実験例に限定されるものではない。

[0034] (実施例1：触媒A～Eの調製と物性解析)

(1) チタン前駆体の調製

50mLビーカー中、12.7g(0.13mol)の濃塩酸(12M)に14.8g(0.052mol)のチタンテトライソプロポキシド(TTIP)を0℃で激しく攪拌しながらゆっくりと加える。このとき、HCl/TTIPモル比を2.5に保持する。本調製法で得たオキシ塩化チタン前駆体は、透明な黄色溶液で、沈殿物は全く観測されなかった。

[0035] (2) 触媒の調製

250mLのポリプロピレン製瓶中で、3gのプルロニックP123トリブロック共重合体(Aldrich社製, Mn=5800)および2.36gの食塩を160gの蒸留水に35～40℃で溶かす。この溶液に8.4gのオルトケイ酸エチル(TEOS)を加え、4時間攪拌して、予め加水分解させる。つづいて、0.213～2.13gの(1)で調製したオキシ塩化チタン(ケイ素に対し1-10mol%)を加える。このときのゲルの組成は、P123：ケイ素：チタン：HCl：NaCl：水=0.013：1：0.01-0.10：0.025-0.25：1：220である。ポリプロピレン製瓶を密栓して35℃で24時間攪拌した後、さ

らに100℃、24時間静置して水熱処理を行う。生成した白色沈殿をろ別し、500mLの蒸留水で洗浄した後、100℃で一晩乾燥させる。触媒中に含まれるP123を除去するため、500℃で3時間、空气中で焼成する（昇温速度=1℃/分）。以上の方法により触媒A, B, C, D, E（チタン含有量はそれぞれ1, 3, 5, 7, 10モル%）を得た。

なお、触媒中のチタン成分含有量は、以下の式に従いチタニア重量%で示している。

$$\text{チタニア重量\%} = (\text{チタニア分子量} / \text{チタン原子量}) \times (\text{チタン重量} / \text{触媒重量}) \times 100$$

以降の実施例における各触媒のチタン含有量についても、同様に算出したチタニア重量%で表す。

[0036] (3) 触媒の物性測定

粉末X線回折パターンから、触媒A～Eは規則的な2次元六方晶系p6mm構造であった。チタニア含有量が8.03重量%以下では、酸化チタン結晶析出は見られなかった。チタニア含有量が8.03重量%を超えるとアナターゼ型チタニア微結晶に由来する弱い回折パターンが見られた。窒素吸着により求めた触媒の構造特性を表1に示す。チタニア含有量が1.07～9.18重量%である触媒A～Eは高比表面積(766-890m²/g)かつ細孔容量が大きく(0.79-0.90cm³/g)、制御されたメソ孔(7.1～7.9nm)を有していた。

触媒A～E、及び後述する比較触媒R1の、窒素吸着で求めた細孔径分布を図3に示す。

[0037] [表1]

触媒	TiO ₂ (重量%)	比表面積 (m ² /g)	細孔容量 (cm ³ /g)	細孔径 (nm)
A	1.07	890	0.96	7.9
B	2.92	840	0.91	7.6
C	5.11	810	0.86	7.1
D	8.03	770	0.85	7.3
E	9.18	766	0.79	7.3

[0038] (実施例2：触媒FおよびGの調製と物性解析)

(1) チタン前駆体の調製

濃塩酸の量を7.65g(0.078mol)または153g(1.55mol)にするほかは、実施例1と同様の方法でオキシ塩化チタン前駆体を調製した(HCl/TTIPモル比=1.5および30)。得られたオキシ塩化チタン前駆体は透明な黄色溶液で沈殿物は見られなかった。

[0039] (2) 触媒の調製

実施例2(1)で調製したオキシ塩化チタン前駆体を用い、ゲル中のTi/Siモル比を0.03とするほかは、実施例1と同様の方法で触媒FおよびGを調製した。このときのゲルの組成はP123：ケイ素：チタン：HCl：NaCl：水=0.013：1：0.03：0.045または0.90：1：220である。

[0040] (3) 触媒の物性測定

粉末X線回折パターンから、触媒F、Gは規則的な2次元六方晶系p6mm構造であった。窒素吸着により求めた触媒の構造特性を表2に示す。チタニア含有量が1.07~9.18重量%である触媒F、Gは高比表面積(792~902m²/g)かつ細孔容量が大きく(0.80~1.02cm³/g)、制御されたメソ孔(7.6~7.7nm)を有していた。触媒FおよびGの誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)で求めたチタニア含有量は、それぞれ4.76及び0.70重量%であり、HCl/TTIPモル比の増加とともに減少した。

[0041] [表2]

触媒	TiO ₂ (重量%)	HCl/TTIP (モル比)	比表面積 (m ² /g)	細孔容量 (cm ³ /g)	細孔径 (nm)
F	4.76	1.5	792	0.80	7.7
G	0.70	30	902	1.02	7.6

[0042] (実施例3：触媒HおよびIの調製と物性解析)

(1) チタン前駆体の調製

実施例1と同様の方法でオキシ塩化チタン前駆体を調製した。

(2) 触媒の調製

ゲル中のTi/Siモル比を0.03、NaCl/TEOSのモル比を0または6とするほかは、実施例1と同様の方法で触媒HおよびIを調製した。このときのゲルの組成はP123：ケイ素：チタン：HCl：NaCl：水＝0.013：1：0.03：0.075：0または6：220である。

[0043] (3) 触媒の物性測定

粉末X線回折パターンから、触媒Hは2次元六方晶系p6mm構造であったが、触媒Iは不規則な細孔構造を有していた。窒素吸着により求めた触媒の構造特性を表3に示す。触媒H、Iは高比表面積(446-716m²/g)かつ細孔容量が大きく(0.53-0.68cm³/g)、制御されたメソ孔(7.4nm)を有していた。触媒HおよびIの誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)で求めたチタニア含有量は、それぞれ2.69及び3.11重量%であり、NaCl/TEOSモル比の増加とともに減少した。

[0044] [表3]

触媒	TiO ₂ (重量%)	NaCl/TEOS (モル比)	比表面積 (m ² /g)	細孔容量 (cm ³ /g)	細孔径 (nm)
H	3.11	0	716	0.68	7.4
I	2.69	6	446	0.53	7.4

[0045] (実施例4：触媒JおよびKの調製と物性解析)

(1) チタン前駆体の調製

実施例1と同様の方法でオキシ塩化チタン前駆体を調製した。

(2) 触媒の調製

ゲル中のTi/Siモル比を0.03、P123/TEOSのモル比を0.0087または0.022とするほかは、実施例1と同様の方法で触媒JおよびKを調製した。このときのゲルの組成はP123：ケイ素：チタン：HCl：NaCl：水＝0.0087または0.022：1：0.03：0.075：1:220である。

[0046] (3) 触媒の物性測定

粉末X線回折パターンから、触媒JおよびKは規則的な2次元六方晶系p6mm構造を有していた。窒素吸着により求めた触媒の構造特性を表4に示す。触媒J、Kは高比表面積(775-837m²/g)かつ細孔容量が大きく(0.87-0.92cm³/g)、

制御されたメソ孔(7.1-8.0nm)を有していた。触媒HおよびIの誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)で求めたチタニア含有量は、それぞれ2.98及び3.50重量%であり、P123/TEOSモル比の増加とともに減少した。

[0047] [表4]

触媒	TiO ₂ (重量%)	P123/TEOS (モル比)	比表面積 (m ² /g)	細孔容量 (cm ³ /g)	細孔径 (nm)
J	3.50	0.0087	775	0.87	7.1
K	2.98	0.022	837	0.92	8.0

[0048] (実施例5：触媒L～Mの調製と物性解析)

(1) チタン前駆体の調製

実施例1と同様の方法でオキシ塩化チタン前駆体を調製した。

[0049] (2) 触媒の調製

Ti/Siモル比を0.03、蒸留水に代えて160gの水を含む塩酸を用い、塩酸の濃度を0.2、0.5および1.0Mとするほかは、実施例1と同様の方法で触媒L、MおよびNを調製した。このときのゲルの組成はP123：ケイ素：チタン：HCl：NaCl：水=0.013：1：0.03：0.47、0.87または2.1：1：220である。

[0050] (3) 触媒の物性測定

粉末X線回折パターンから、触媒L、MおよびNは規則的な2次元六方晶系p6mm構造を有していた。窒素吸着により求めた触媒の構造特性を表5に示す。触媒L、MおよびNは高比表面積(542-840m²/g)かつ細孔容量が大きく(0.74-0.91cm³/g)、制御されたメソ孔(6.5-7.0nm)を有していた。触媒L、MおよびNの誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)で求めたチタニア含有量は、0.185～3.14重量%であり、HCl濃度の増加とともに減少した。

[0051]

[表5]

触媒	TiO ₂ (重量%)	HCl 濃度 (M)	比表面積 (m ² /g)	細孔容量 (cm ³ /g)	細孔径 (nm)
L	3.14	0.2	840	0.91	6.8
M	0.314	0.5	658	0.79	7.0
N	0.185	1.0	542	0.74	6.5

[0052] (実施例6：触媒0およびPの調製と物性解析)

(1) チタン前駆体の調製

実施例1と同様の方法でオキシ塩化チタン前駆体を調製した。

[0053] (2) 触媒の調製

オルトケイ酸エチルを加えた後にトリメチルベンゼン (TMB) を加えた。Ti/Siモル比を0.03とし、TMB/P123のモル比を2または6とするほかは、実施例1と同様の方法で触媒0およびPを調製した。このときのゲルの組成はP123：ケイ素：チタン：HCl：TMB：NaCl：水＝0.0087または0.022：1：0.03：0.075：1.2または3.7：1：220である。

[0054] (3) 触媒の物性測定

粉末X線回折パターンから、触媒0およびPはそれぞれ不規則的なメソ構造体構造 (MCF) を有していた。窒素吸着により求めた触媒の構造特性を表6に示す。触媒0およびPは高比表面積(534-562m²/g)かつ細孔容量が大きく(0.99-1.13cm³/g)、整ったメソ孔(31.1-37.3nm)を有していた。

触媒0およびPの誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) で求めたチタニア含有量は、2.75および3.16重量%であった。

[0055] [表6]

触媒	TiO ₂ (重量%)	TMB/P123 (重量比)	比表面積 (m ² /g)	細孔容量 (cm ³ /g)	細孔径 (nm)
0	2.75	2	562	0.99	5.0-31.1
P	3.16	6	534	1.13	8.7-37.3

[0056] 実施例1で得られた触媒B、及び実施例6で得られた触媒0、Pにおいて、TM

B/P123のモル比を0.33～6まで変化させたときの、窒素吸着で求めた細孔径分を図4に示す。

細孔径はTMB/P123モル比の増加により、18.2～37.3nmまで増加した。TMB/P123のモル比を変えることで、細孔径サイズの調整ができることが判明した。

[0057] (実施例7：触媒Q～Sの調製と物性解析)

(1) チタン前駆体の調製

実施例1と同様の方法でオキシ塩化チタン前駆体を調製した。

[0058] (2) 触媒の調製

Ti/Siモル比を0.03、焼成温度を600℃、700℃および800℃とするほかは、実施例1と同様の方法で触媒Q、RおよびSを調製した。

[0059] (3) 触媒の物性測定

粉末X線回折パターンから、触媒Q、RおよびSは規則的な2次元六方晶系p6mm構造を有していた。窒素吸着により求めた触媒の構造特性を表7に示す。

触媒Q、RおよびSは比表面積341-618m²/gかつ細孔容量が大きく0.49-0.70cm³/g、6.5-6.7nmのメソ孔を有していた。焼成温度の上昇とともに、比表面積および細孔容量は減少した。

[0060] [表7]

触媒	TiO ₂ (重量%)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	細孔容量 (cm ³ /g)	細孔径 (nm)
Q	2.92	600	618	0.70	6.5
R	2.92	700	493	0.60	6.7
S	2.92	800	341	0.49	6.5

[0061] (比較例1)

比較例としてチタンを含まないSBA-15およびゼオライトH-ZSM-5、異なる構造を有するチタンを含む触媒としてチタノシリケートTS-1およびチタン含有メソポーラスシリカTi-MCM41を以下の方法で調製した。市販のチタニア触媒とともに窒素吸着により求めた触媒の構造特性を表8に示す。

[0062] (比較触媒R1 (チタン非含有SBA-15) の調製)

チタン非含有SBA-15は、文献記載の方法(D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo ; N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science 1998, 279, 548-552.)により調製した。すなわち、ポリプロピレン製瓶中で、1gのプルロニックP123トリブロック共重合体(Aldrich社製, Mn=5800)を40.0gの2M塩酸に加え、35℃で一晩かけて溶かす。この溶液に2.10gのオルトケイ酸エチル (TEOS) を加え、ポリプロピレン製瓶を密栓して35℃で24時間攪拌した後、さらに90℃、24時間静置して水熱処理を行う。生成した沈殿をろ別し、脱イオン水で洗浄した後、50℃で一晩乾燥させて比較触媒R1を得た。

[0063] (比較触媒R2 (ゼオライトH-ZSM-5) の調製)

市販のNa-ZSM-5ゼオライト(東ソー製HAZ-820 NAA : 非表面積322m²/g、Na₂O含有量3.7、Al₂O₃含有量26)1M NH₄NO₃を用いて3回イオン交換し、空气中、550℃、3時間焼成することによりプロトン型のH-ZSM-5 (比較触媒R2) を得た。

[0064] (比較触媒R7 (チタン含有メソポーラスシリカTi-MCM-41) の調製)

チタン含有メソポーラスシリカTi-MCM-41は、文献記載の方法(D. Srinivas , R. Srivastava, P. Ratnasamy, Catal. Today 2004, 96, 127-133.)により調製した。すなわち、10.9gの25重量%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)を72gの脱イオン水を原料として、上記文献記載の方法で比較触媒R7を調製した。

[0065] (比較触媒 (チタノシリケートTS-1) の調製)

市販のチタノシリケートTS-1(ARC-TS-1CL、SiO₂/TiO₂モル比=35)を1M NH₄NO₃を用いて3回処理し、空气中、550℃、3時間焼成することによりチタノシリケートTS-1触媒 (比較触媒R6) を得た。

[0066] (比較触媒 (市販チタニア触媒) の結晶サイズ)

比較触媒として用いた市販チタニア触媒R3～R5の結晶サイズはそれぞれ84.7nm (比較触媒R3)、25.5nm (比較触媒R4) および15nm (比較触媒R5) であった。

[0067]

[表8]

比較触媒	市販触媒名	TiO ₂ または Al ₂ O ₃ (重量%)	比表面積 (m ² /g)	細孔容量 (cm ³ /g)	細孔径 (nm)
R1	SBA-15	0	914	1.10	7.5
R2	H-ZSM-5	3.70	343	0.23	0.6
R3	JRC-TiO-2	100	11	0.10	—
R4	TiO ₂	100	128	0.32	10.0
R5	35E-TiO ₂	100	164	0.38	10.1
R6	TS1-CL	2.39	406	0.24	0.6
R7	Ti-MCM-41	3.00	1200	0.89	2.8

[0068] (原料油脂の組成と性状)

IUPAC法 (“2.301.Preparation of the Fatty Acid Methyl Esters”) にしたがって原料油脂の組成分析を行い、平均分子量を算出した。油脂の組成分析は、0.5g油脂を7mLの0.5M水酸化ナトリウムメタノール溶液と混合し80℃で10分間加熱攪拌後、8mL 三フッ化ホウ素メタノール溶液を加えて、同温度で5分間加熱攪拌する。この溶液に7mLのヘプタンを加えて1分間攪拌し、さらに適量の飽和食塩水を加えて分離した上層を無水硫酸ナトリウムで乾燥して、脂肪酸メチルエステル溶液を得た。この溶液をHP-88キャピラリカラム（内径0.25mm、長さ60m、膜厚0.25μm）装着のガスクロマトグラフで分析を行い、油脂の脂肪酸組成を求めた。油脂の酸価は、JIS K 2501にしたがって分析、算出した。油脂の性状を表9に示す。

[0069]

[表9]

物性	ジャトロファ油	廃食用油	菜種油	大豆油	PFAD	粗パーム油
平均分子量 (g/mol)	892	879	882	875	830	849
酸価 (mg KOH/g)	17.76	1.47	0.12	0.06	189.94	13.51
遊離脂肪酸含有量 (wt%)	9.03	0.74	0.06	0.03	89.5	6.52
脂肪酸組成 (wt%)	ジャトロファ油	廃食用油	菜種油	大豆油	PFAD	粗パーム油
ラウリン酸 (12:0)	0	0.03	0.01	0	0.17	0.31
ミリスチン酸 (14:0)	0.06	0.11	0.05	0.07	1.50	1.10
パルミチン酸 (16:0)	14.40	7.40	4.20	10.00	65.00	44.00
パルミトレイン酸 (16:1)	0.89	0.33	0.28	0.13	0.19	0.21
マルガリン酸 (17:0)	0.10	0.08	0.055	0.10	0.22	0.11
ステアリン酸 (18:0)	6.84	2.90	1.9	4.10	5.1	4.30
オレイン酸 (18:1)	41.80	49.00	61.00	24.00	20.00	39.00
リノール酸 (18:2)	34.75	30.00	20.00	51.00	2.20	9.60
リノレン酸 (18:3)	0.19	7.60	9.10	7.80	0.1	0.30
アラキジン酸 (20:0)	0.21	0.58	0.50	0.56	0.34	0.37
ガドレイン酸 (20:1)	0.08	0.93	1.32	0.33	0.13	0.16
ベヘン酸 (22:0)	0.04	0.34	0.35	0.38	0.16	0.07
リグノセリン酸 (24:0)	0.06	0.16	0.16	0.13	0.06	0.11

[0070] (バイオディーゼル燃料の調製法)

本発明の触媒および比較触媒による油脂とメタノールのエステル交換によるバイオディーゼル燃料合成は以下の手順で行った。すなわち、ステンレス製高圧オートクレーブ（内径1.8mm i、長さ30cm）に5gの油脂、5gのメタノールおよび予め110℃で2時間乾燥した0.75gの触媒を入れたガラス製試験管を挿入し、窒素置換した後、200℃で3時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、触媒をろ別、余剰のメタノールを留去した後、上層のバイオディーゼル燃料を分析に供した。

[0071] (バイオディーゼル燃料中の脂肪酸メチルエステルおよび遊離脂肪酸含有量定量)

バイオディーゼル燃料中の脂肪酸メチルエステル (FAME) および遊離脂肪酸 (FFA) 含有量定量は、以下の手順で行った。すなわち、0.1gのバイオディーゼル燃料に100 μ LのN-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド (MSTFA) を加え、少なくとも15分間反応させてグリセリン、モノグリセリド、ジグリセリド及び遊離脂肪酸をシリル化した。これに、2mLのヘプタデカン酸メチル溶液 (10mg/mLヘプタン溶液) を内部標準として加え、5mLのヘプタ

ンで希釈した後、HP-1キャピラリカラム(内径0.25mm、長さ60m、膜厚0.25 μ m)装着のガスクロマトグラフで分析を行い、以下の式(1)にしたがって脂肪酸メチルエステル(FAME)および遊離脂肪酸(FFA)含有量を算出した。

[0072] [数1]

$$C_x = \frac{\sum A_{total}}{A_{mp}} \times \frac{C_{mp} \times V_{mp}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

C_x : FAME (または FFA) 含有量、 $\sum A_{total}$: 炭素数 14 から 24 までの脂肪酸メチルエステルピーク面積の合計(または炭素数 16 から 20 までの遊離脂肪酸ピーク面積の合計)、 A_{mp} : ヘプタデカン酸メチル (内部標準) のピーク面積、 C_{mp} : ヘプタデカン酸メチル溶液の濃度(mg/mL)、 V_{mp} : ヘプタデカン酸メチル溶液の量 (mL)、 m : 試料重量。

[0073] (バイオディーゼル燃料中のグリセリンおよびグリセリド類含有量定量)

バイオディーゼル燃料中のグリセリンおよびグリセリド類含有量定量は、欧州規格EN14105:2003にしたがって行った。すなわち、0.1gのバイオディーゼル燃料に80 μ Lの1,2,4-ブタントリオール(1mg/mLピリジン溶液)をグリセリン定量用内部標準として、100 μ Lのトリカプリン(8mg/mLピリジン溶液)をグリセリド類定量用内部標準としてそれぞれ加え、さらに100 μ LのN-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド(MSTFA)を加えて少なくとも15分間反応させてグリセリン、モノグリセリド及びジグリセリドをシリル化した。7mLのヘプタンで希釈した後、DB-5HTキャピラリカラム(内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.1 μ m)装着のガスクロマトグラフで分析を行い、グリセリンおよびグリセリド類含有量を算出するとともに、以下の式(2)にしたがって全グリセリン量を算出した。

[0074] $G_r = G + 0.255MG + 0.146DG + 0.103TG \cdots \cdots$ 式 (2)

式中、

G_r : 試料中の全グリセリン量

G : 試料中の遊離グリセリン量

MG : 試料中のモノグリセリド量

DG : 試料中のジグリセリド量

TG : 試料中のトリグリセリド量

[0075] 軽油混合用バイオディーゼル燃料の品質規格（日本JIS K2390:2008、欧州EN14214:2003、米国D6751:2012、東アジアサミット推奨規格EEBS:2008）では、脂肪酸メチルエステル含有量96.5質量%以上、全グリセリン、モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドおよび遊離グリセリン含有量がそれぞれ0.25質量%以下、0.2質量%以下、0.2質量%以下、0.8質量%以下および0.02質量%以下と規定されている。

[0076] （実施例8：実施例1のチタン含有量の異なるTi-SBA-15触媒A～Eを用いた反応）

表10に本発明の触媒A～Eによるジャトロファ油のエステル交換の結果を示す。反応は[0070]に記載の方法により、メタノール/油脂モル比=27、油脂/触媒重量比=15の条件で行った。触媒A～E、すなわちチタニア含有量1.07～9.18質量%のチタン含有SBA-15メソポーラスシリカ触媒を用いて反応を行った場合は、脂肪酸メチルエステル収率74.6～90.9質量%、全グリセリン量1.6～9.4質量%であった。触媒A～D、チタニア含有量1.07～8.03質量%の場合は、脂肪酸メチルエステル収率83.9～90.9質量%、全グリセリン量1.6～2.8質量%であった。さらに触媒BおよびC、すなわちチタニア含有量2.92および5.11質量%の場合に限ると、脂肪酸メチルエステル収率89.5質量%以上、全グリセリン量1.7質量%以下であった。明確なアナターゼ型の回折パターンを示す触媒Eに比べて、粉末X線回折で明確なアナターゼ型の回折パターンを示さない触媒A～Dは、比較的高い脂肪酸メチルエステル収率を与え、残存する全グリセリン量も少なかった。

[0077] （比較例2（比較例1の比較触媒R1～R7を用いた反応））

表10に比較触媒R1～R7によるジャトロファ油のエステル交換の結果を示す。反応は、実施例8と同様の条件で行った。

比較触媒R1およびR2を用いた場合の脂肪酸メチルエステル収率は、それぞれ21.8質量%および23.9質量%と低く、残存全グリセリン量は7.0質量%および9.4質量%と高かった。すなわち、構造が同じでチタンを含まないSBA-15やアルミノシリケートであるH-ZSM-5で脂肪酸メチルエステル収率が低いことは

、本発明の触媒のチタン種がバイオディーゼル燃料合成の活性種となっていることを示している。

[0078] 純粋なチタニアである比較触媒R3～R5を用いた場合の脂肪酸メチルエステル収率は、それぞれ33.9質量%、39.8質量%および54.9質量%と低いが、結晶サイズが小さくなるほど増加した。残存全グリセリン量は、7.8質量%、7.9質量%および5.9質量%と高かった。

[0079] チタニアとシリカを含む比較触媒R6およびR7を用いた場合の脂肪酸メチルエステル収率は、それぞれ68.8質量%および83.4質量%であり本発明の触媒に比べて、低い。一方、残存全グリセリン量は4.5質量%および2.5質量%であった。細孔径のより大きいR7の方がR6よりも脂肪酸メチルエステル収率が高く、収率には細孔径が大きく影響する。

[0080] 前記の実施例で得られた触媒A～E及び比較例で得られた触媒R1、R3～R5の（a）低角および（b）広角の粉末X線回折パターンを図5に示す。図5（b）のグラフ上のピーク半値幅が短いほど、触媒の結晶性が高いことが示される。エステル交換収率の低かったR3～R5では、結晶性の程度が高い。また、触媒A～Eで比較すると、最もエステル交換収率の低い触媒Eに、結晶性が認められている。以上の結果から、結晶構造よりも、アモルファス構造の触媒の方が、エステル交換効率が低いことが明らかとなった。

[0081]

[表10]

触媒	TiO ₂ または Al ₂ O ₃ 含有量 (重量%)	担体	FAME (質量%)	全 グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
触媒なし	—	—	23.2	9.0	35.0	28.0	3.7	0.34
A Ti-SBA-15	1.07	SBA-15	83.9	2.8	3.2	4.2	6.6	0.15
B	2.92	SBA-15	90.9	1.6	1.5	1.5	4.3	0.17
C	5.11	SBA-15	89.5	1.7	1.8	2.2	4.2	0.17
D	8.03	SBA-15	85.8	2.3	3.3	3.7	5.0	0.17
E	9.18	SBA-15	74.6	4.3	2.6	7.1	11.0	0.16
R1 Si-SBA-15	0	SBA-15	23.9	9.4	33.0	33.0	4.1	0.12
R2 H-ZSM-5	3.70	ZSM-5	21.8	7.0	27.0	22.0	3.7	0.02
R3 JRC-TiO-2	100	No	33.9	7.8	38.0	20.0	3.2	0.18
R4 TiO ₂ -p	100	No	39.8	7.9	32.0	18.0	4.4	0.81
R5 35E-TiO ₂	100	No	54.9	5.9	20.0	16.0	5.0	0.23
R6 TS1-CL	2.39	ZSM-5	68.8	4.5	15.0	8.7	6.1	0.12
R7 Ti-MCM-41	3.00	MCM-41	83.4	2.5	6.5	5.3	3.4	0.18

[0082] (実施例9：メタノール/油脂比の効果)

触媒Bを用い、メタノール/油脂モル比を27～216まで変化させるほかは、実施例8と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。メタノール/油脂比を増加させると脂肪酸メチルエステル収率は増加し、メタノール/油脂比=108で、脂肪酸メチルエステル収率98.1質量%、残存全グリセリン量0.16質量%の高品質バイオディーゼル燃料が得られた。残存するトリグリセリド量、ジグリセリド量、モノグリセリド量および遊離グリセリン量はそれぞれ0.03質量%、0.04質量%、0.55質量%および0.01質量%でバイオディーゼル燃料規格を満たしていた。バイオディーゼル燃料中のチタン濃度を欧州規格prEN 14538と同様の方法で誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)により測定したところ、いずれの場合も検出されず、チタンの流出はなかった。

[0083]

[表11]

触媒	MeOH/Oil モル比	FAME (質量%)	全 グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)	Ti (ppm)
触媒 B	27	90.9	1.64	1.50	1.50	4.30	0.17	0
	54	96.0	0.65	0.24	0.31	2.00	0.07	0
	81	97.7	0.25	0.05	0.06	0.89	0.01	0
	108	98.1	0.16	0.03	0.04	0.55	0.01	0
	135	98.4	0.16	0.03	0.04	0.57	0.01	-
	162	98.9	0.11	0.02	0.04	0.34	0.01	-
	189	98.8	0.09	0.01	0.02	0.30	0.01	-
	216	98.7	0.10	0.01	0.01	0.34	0.01	-
比較触媒 R6	27	68.8	4.50	15.00	8.70	6.10	0.12	0
シヤトロファ油	-	-	-	-	-	-	-	0

[0084] (実施例 10 : 窒素加圧および反応時間の効果)

触媒Bを用い、メタノール/油脂モル比=108、反応時間を0.5時間ないし3時間、オートクレーブを予め窒素で0~40bar加圧するほかは、実施例8と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。反応時間が増加すると脂肪酸メチルエステル収率は増加し、3時間の反応で得られたバイオディーゼル燃料は、燃料規格を満たしていた。一方、窒素加圧の影響はほとんど見られなかった。

[0085] [表12]

窒素加圧 (bar)	反応時間 (h)	FAME (質量%)	全 グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
0	0.5	86.8	2.8	0.64	3.2	8.7	0.033
10	0.5	85.3	3.0	1.0	3.9	8.7	0.10
20	0.5	88.1	2.4	0.7	2.9	7.2	0.10
30	0.5	86.6	2.8	0.78	3.42	8.1	0.11
40	0.5	86.4	2.8	0.8	3.5	8.2	0.09
0	3	98.1	0.16	0.032	0.044	0.55	0.010
10	3	98.4	0.19	0.063	0.029	0.66	0.010
30	3	98.5	0.20	0.029	0.027	0.72	0.010

[0086] (実施例 11 : 水の添加効果 (耐水性検討))

触媒Bを用い、メタノール/油脂モル比=108、反応時間を3時間ないし6時間、水添加量0~10重量%とするほかは、実施例8と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。反応時間が3時間の場合は、水添加量2重量%以下の場

合は、得られたバイオディーゼル燃料は、燃料規格を満たしていた。一方、3～5重量%の場合は、反応時間を6時間とすることで、燃料規格を満たすバイオディーゼル燃料が得られた。以上の結果から、本発明の触媒は、高い耐水性を有することがわかる。この理由としては、本発明の触媒の酸性度はTi-MC M-41に比べて低いため、水が存在しても、触媒活性低下への影響は低いと考えられる。

[0087] [表13]

水/油脂 (質量%)	反応時間 (h)	FAME (質量%)	全 グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
0	3	97.8	0.22	0.032	0.044	0.77	0.010
1	3	97.9	0.18	0.030	0.030	0.64	0.005
2	3	97.7	0.20	0.040	0.070	0.71	0.006
3	6	97.7	0.17	0.026	0.052	0.59	0.006
4	6	97.8	0.18	0.037	0.065	0.61	0.008
5	6	97.7	0.20	0.026	0.066	0.69	0.007
6	6	97.0	0.28	0.042	0.10	1.0	0.011
10	6	93.8	0.77	0.13	0.60	2.5	0.029

[0088] (実施例12：遊離脂肪酸の添加効果(耐遊離脂肪酸性検討))

触媒Bを用い、メタノール/油脂比=108、反応時間を3時間ないし6時間、遊離脂肪酸としてミリスチン酸添加量0～50重量%とするほかは、実施例8と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。ミリスチン酸添加量が30重量%以下の場合、反応時間が3時間の場合、水添加量2重量%以下の場合、得られたバイオディーゼル燃料は、燃料規格を満たしていた。一方、ミリスチン酸添加量が40重量%の場合は、グリセリン量が燃料規格値を超えたが、水洗することで燃料規格を満たすバイオディーゼル燃料が得られた。以上の結果から、本発明の触媒は、高い耐遊離脂肪酸性を有することがわかる。

[0089] [表14]

遊離脂肪酸	遊離脂肪酸 /油脂 (重量%)	遊離脂肪酸 転化率 (%)	FAME (質量%)	全 グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
ミリスチン酸	0	—	97.8	0.22	0.032	0.064	0.77	0.010
	30	99.2	98.0	0.17	0.053	0.055	0.53	0.020
	40	98.7	97.4	0.22	0.064	0.084	0.66	0.030
	50	98.4	97.1	0.25	0.050	0.11	0.77	0.030

[0090] (実施例 1 3 : 繰り返し使用の効果)

触媒Bを用い、メタノール/油脂モル比=108、油脂/触媒重量比=15とするほかは、実施例 8 と同様の方法で触媒を繰り返し使用してバイオディーゼル燃料を合成した。繰り返し使用する使用済み触媒は、前回の反応後、ろ別して適量のアセトンで洗浄した後、50℃で一晩乾燥させ、空气中500℃、3時間焼成したものを使用した。使用済み触媒は未使用触媒に比べて比表面積や細孔容量は減少したが、細孔径はほとんど変わらず、燃料規格を満たすバイオディーゼル燃料が得られた。

また、比較例 1 で調製したTi-MCM-41を用いて同様の条件で実験を行った。未使用のTi-MCM-41を用いた反応では、全グリセリド、モノグリセリドは、それぞれ0.26質量%、0.87質量%であり、燃料規格を満たすものではなかった。さらに、再生後のTi-MCM-41を用いた場合は、全グリセリド、モノグリセリドは、それぞれ0.29質量%、1.0質量%に増加した。

以上の結果から、本発明の触媒は、繰り返し使用が可能で、簡単な再生工程により高いバイオディーゼル燃料合成活性を維持することができる。

[0091] [表15]

繰り返し 回数	比表面積 (m ² /g)	細孔容量 (cm ³ /g)	細孔径 (nm)	FAME (質量%)	全 グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
未使用触媒 C500-3Ti-SBA- 15 (B)	840	0.91	7.6	98.4	0.19	0.040	0.079	0.66	0.010
1	528	0.72	7.3	98.5	0.18	0.032	0.041	0.63	0.0070
2	538	0.72	7.4	98.5	0.20	0.055	0.052	0.71	0.0061
未使用触媒 MCM-41 (R7)	1200	0.89	2.8	98.1	0.26	0.05	0.17	0.87	0.01
1	826	0.52	2.7	98.0	0.29	0.06	0.11	1.00	0.02

[0092] (実施例 1 4 : チタニア前駆体調製の効果)

HCl/TTIPモル比を変化させて調製した触媒B、FおよびGを用い、メタノール/油脂モル比=108、油脂/触媒重量比=15とするほかは、実施例 8 と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。HCl/TTIPモル比を変化させることでチタニア含有量の異なる触媒が得られるが、いずれの場合も燃料規格を満た

すバイオディーゼル燃料が得られた。以上の結果から、本発明の触媒は、チタン前駆体調製時のHCl/TTIPモル比を1.5～30の範囲で変化させても高いバイオディーゼル燃料合成活性を与えることがわかる。

[0093] [表16]

触媒	HCl/TTIP (モル比)	TiO ₂ (重量%)	FAME (質量%)	全 グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
B	3	2.92	98.4	0.19	0.040	0.079	0.66	0.010
F	1.5	4.76	97.9	0.23	0.056	0.100	0.77	0.009
G	30	0.70	98.3	0.22	0.034	0.055	0.78	0.011

[0094] (実施例15：調製時の塩化ナトリウム添加量効果)

NaCl/TEOSモル比を変化させて調製した触媒B、HおよびIを用い、メタノール/油脂モル比=108、油脂/触媒重量比=15とするほかは、実施例8と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。NaCl/TEOSモル比を変化させることで構造の異なる触媒が得られるが、いずれの場合も燃料規格を満たすバイオディーゼル燃料が得られた。以上の結果から、本発明の触媒は、触媒調製時のNaCl/TEOSモル比を0～6の範囲で変化させても高いバイオディーゼル燃料合成活性を与えることがわかる。

[0095] [表17]

触媒	NaCl/TEOS (モル比)	TiO ₂ (重量%)	FAME (質量%)	全グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
B	2	2.92	98.4	0.19	0.040	0.079	0.66	0.010
H	0	3.11	98.2	0.23	0.070	0.084	0.75	0.016
I	6	2.69	98.3	0.23	0.060	0.053	0.79	0.015

[0096] (実施例16：調製時のP123添加量効果)

P123/TEOSモル比を変化させて調製した触媒B、JおよびKを用い、メタノール/油脂モル比=108、油脂/触媒重量比=15とするほかは、実施例8と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。P123/TEOSモル比を変化させた触媒は、いずれの場合も燃料規格を満たすバイオディーゼル燃料を与えた。以上の結果から、本発明の触媒は、触媒調製時のP123/TEOSモル比を0.087～0.022の範囲で変化させても高いバイオディーゼル燃料合成活性を与えることがわ

かる。

[0097] [表18]

触媒	P123/TEOS (モル比)	TiO ₂ (重量%)	FAME (質量%)	全グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
B	0.013	2.92	98.4	0.19	0.04	0.079	0.66	0.010
J	0.0087	3.50	98.2	0.22	0.13	0.11	0.70	0.014
K	0.022	2.98	98.2	0.24	0.17	0.12	0.72	0.016

[0098] (実施例 17 : 触媒調製時の塩酸添加量効果)

触媒Bおよび触媒調製時に塩酸を添加して調製した触媒L、MおよびNを用い、メタノール/油脂モル比=108、油脂/触媒重量比=15とするほかは、実施例8と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。蒸留水のみのない塩酸濃度が0.1M触媒は、いずれの場合も燃料規格を満たすバイオディーゼル燃料を与えた。塩酸濃度が0.1Mを超えると触媒のチタン含有量が低下し、十分な触媒活性が得られない。以上の結果から、本発明の触媒は、触媒調製時の塩酸濃度を0.1M以下の弱酸性で調製した場合に、十分な量のチタンを含有させることができ、高いバイオディーゼル燃料合成活性を与えることがわかる。

[0099] [表19]

触媒	塩酸 (モル濃度)	TiO ₂ (重量%)	FAME (質量%)	全グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
B	0	2.92	98.4	0.19	0.04	0.079	0.66	0.010
L	0.1	3.14	96.9	0.53	0.13	0.16	1.8	0.037
M	0.5	0.314	66.8	5.19	12.0	14.0	5.7	0.46
N	1.0	0.185	55.5	7.33	9.3	19.0	13.0	0.28

[0100] (実施例 18 : トリメチルベンゼン添加による細孔制御効果)

触媒Bおよび触媒調製時にトリメチルベンゼンを添加して調製した触媒OおよびPを用い、メタノール/油脂モル比=108、油脂/触媒重量比=15とするほかは、実施例8と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。トリメチルベンゼンを添加して調製した触媒は、いずれも3次元の不規則なメソ構造体構造を有するが、チタンの高分散性が維持されるため、燃料規格を満たすバイオディーゼル燃料を与えた。

[0101] [表20]

触媒	TiO ₂ (重量%)	TMB /P123 (重量比)	細孔構造	FAME (質量%)	全 グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
B	2.92	0	2D hexagonal <i>p6mm</i>	98.4	0.19	0.040	0.079	0.66	0.010
O	2.75	2	3D MCF	98.4	0.21	0.045	0.054	0.74	0.011
P	3.16	6	3D MCF	98.3	0.22	0.059	0.049	0.75	0.015

[0102] (実施例 19 : 焼成温度効果)

触媒B、および触媒Bと同じ条件で調製し、800℃で焼成した触媒Sを用い、メタノール/油脂モル比=108、油脂/触媒重量比=15、反応時間=0.5時間ないし3時間とするほかは、実施例8と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。反応時間を3時間とすることで、燃料規格を満たすバイオディーゼル燃料が得られた。焼成温度500~800℃では、バイオディーゼル燃料反応活性に大きな違いはなかった。

[0103] [表21]

触媒	チタニア 含有量 (重量%)	焼成温度 (℃)	反応 時間 (h)	FAME (質量%)	全 グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
B	2.92	500	0.5	89.9	1.6	1.5	1.5	4.3	0.17
			3	98.4	0.19	0.040	0.079	0.66	0.010
S	2.92	800	0.5	92.8	1.4	0.50	0.57	4.5	0.13
			3	98.2	0.23	0.059	0.058	0.80	0.015

[0104] (実施例 20 : 油種の影響)

触媒Bを用い、メタノール/油脂モル比=108、油脂/触媒重量比=15又は30、反応時間3時間又は5時間の条件で、油脂としてジャトロファ油、パーム油、廃食用油、パーム脂肪酸蒸留物 (PFAD : パーム油精製時の副産物)、大豆油および菜種油を用いるほかは、実施例8と同様の方法でバイオディーゼル燃料を合成した。いずれも燃料規格を満たすバイオディーゼル燃料が得られた。

[0105]

[表22]

油脂	反応 時間 (h)	触媒 /油脂 (重量%)	FAME (質量%)	全 グリセリン (質量%)	トリグリ セリド (質量%)	ジグリ セリド (質量%)	モノグリ セリド (質量%)	遊離 グリセリン (質量%)
ジャトロファ油	3	15	98.4	0.19	0.054	0.045	0.66	0.010
パーム油	3	15	98.4	0.22	0.074	0.10	0.70	0.016
廃食用油	3	15	97.6	0.15	0.062	0.10	0.49	0.0039
PFAD	5	30	97.4	0.083	0.057	0.14	0.17	0.013
大豆油	3	15	98.0	0.21	0.059	0.14	0.65	0.018
菜種油	3	15	97.8	0.18	0.045	0.064	0.60	0.016

[0106] (実施例21及び比較例3：バイオディーゼル燃料の調製における耐久性試験)

触媒B及び比較触媒R5、R6を用い、油脂とメタノールのエステル交換によるバイオディーゼル燃料合成の耐久性試験を以下の手順で行った。

すなわち、ステンレス製反応管（内径0.93mm）に2gの触媒を充填し、窒素気流中110℃で2時間乾燥した後、反応温度180℃、メタノール／ジャトロファ油（モル比）＝100、ジャトロファ油供給速度WHSV＝0.5h⁻¹の条件で反応を行った。

[0107] 上記の条件で反応を行った時のジャトロファ油バイオディーゼル燃料の収率（質量%）を図6に示す。

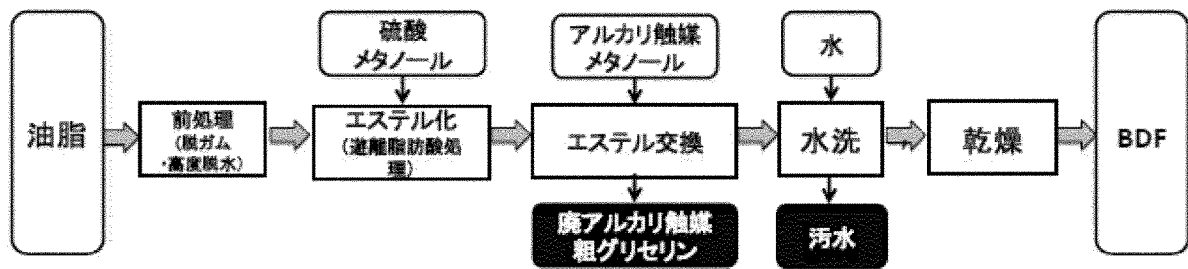
該図から明らかなように、いずれの触媒も活性低下は見られず耐久性を有するが、バイオディーゼル燃料の収率は大きく異なり、本発明の触媒Bのみ、バイオディーゼル燃料の品質規格（FAME含有量96.5質量%以上）を満たした。

請求の範囲

- [請求項1] 骨格構成元素としてTiとSiを有し、細孔径が5 nm以上であるチタン含有メソポーラスシリカからなることを特徴とするエステル交換触媒。
- [請求項2] 前記チタン含有メソポーラスシリカが、SBA-15であることを特徴とする請求項1に記載のエステル交換触媒。
- [請求項3] 前記触媒の細孔径が6.5～8 nmであることを特徴とする請求項2に記載のエステル交換触媒。
- [請求項4] 前記チタン含有メソポーラスシリカが、メソ構造体構造(MCF)を有することを特徴とする請求項1に記載のエステル交換触媒。
- [請求項5] 前記触媒の細孔径が15～40 nmであることを特徴とする請求項4に記載のエステル交換触媒。
- [請求項6] 前記メソポーラスシリカのTi/Siモル比が0.03～0.07であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のエステル交換触媒。
- [請求項7] 油脂類とアルコールのエステル交換反応によりバイオディーゼル燃料を製造するための触媒であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のエステル交換触媒。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のエステル交換触媒の存在下、油脂類とアルコールとのエステル交換反応により脂肪酸アルキルエステルを得ることを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法。

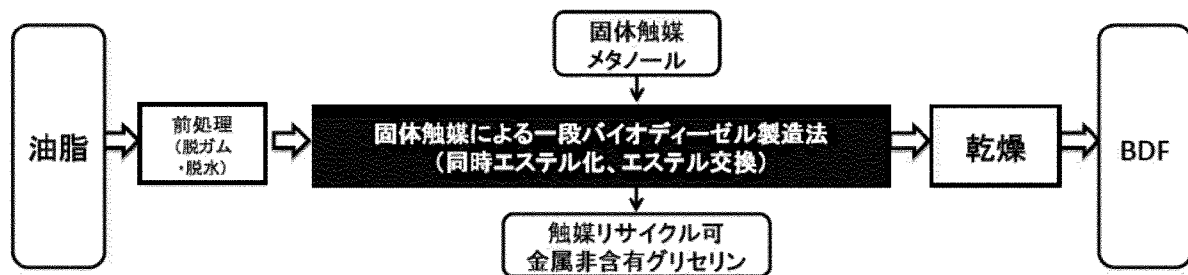
[図1]

従来技術

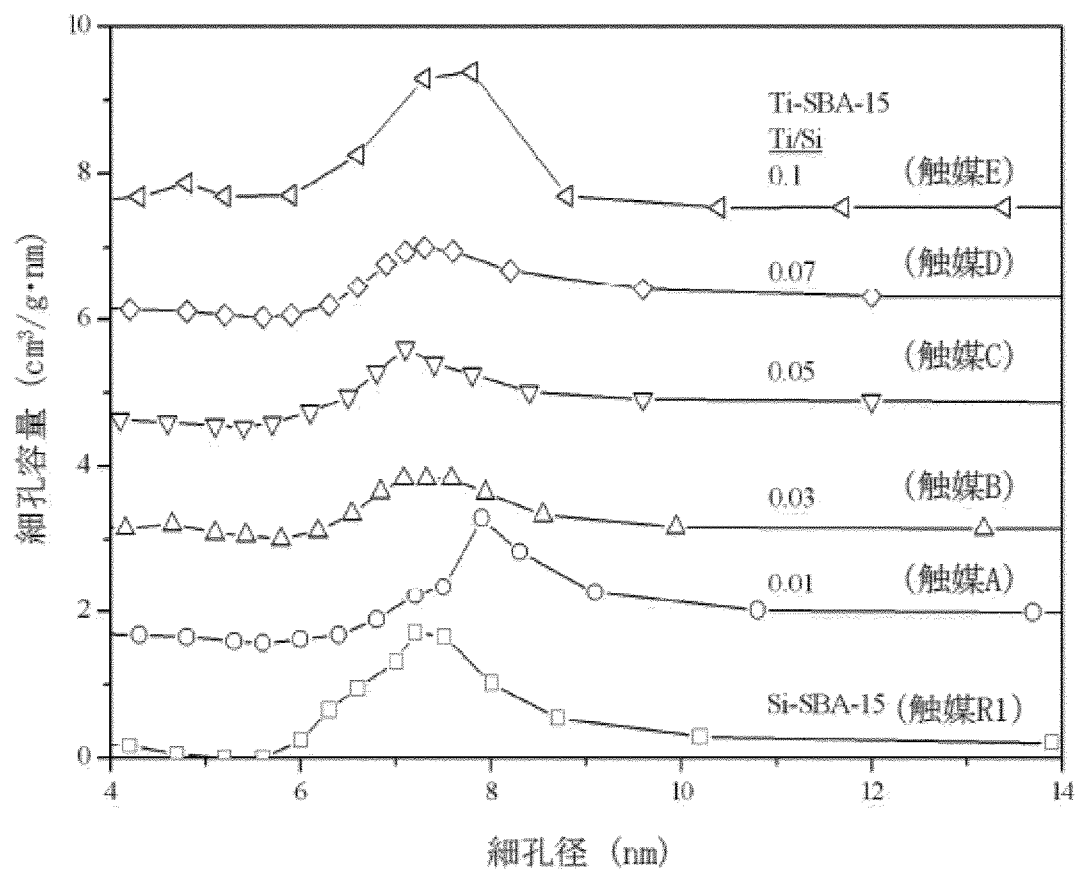


[図2]

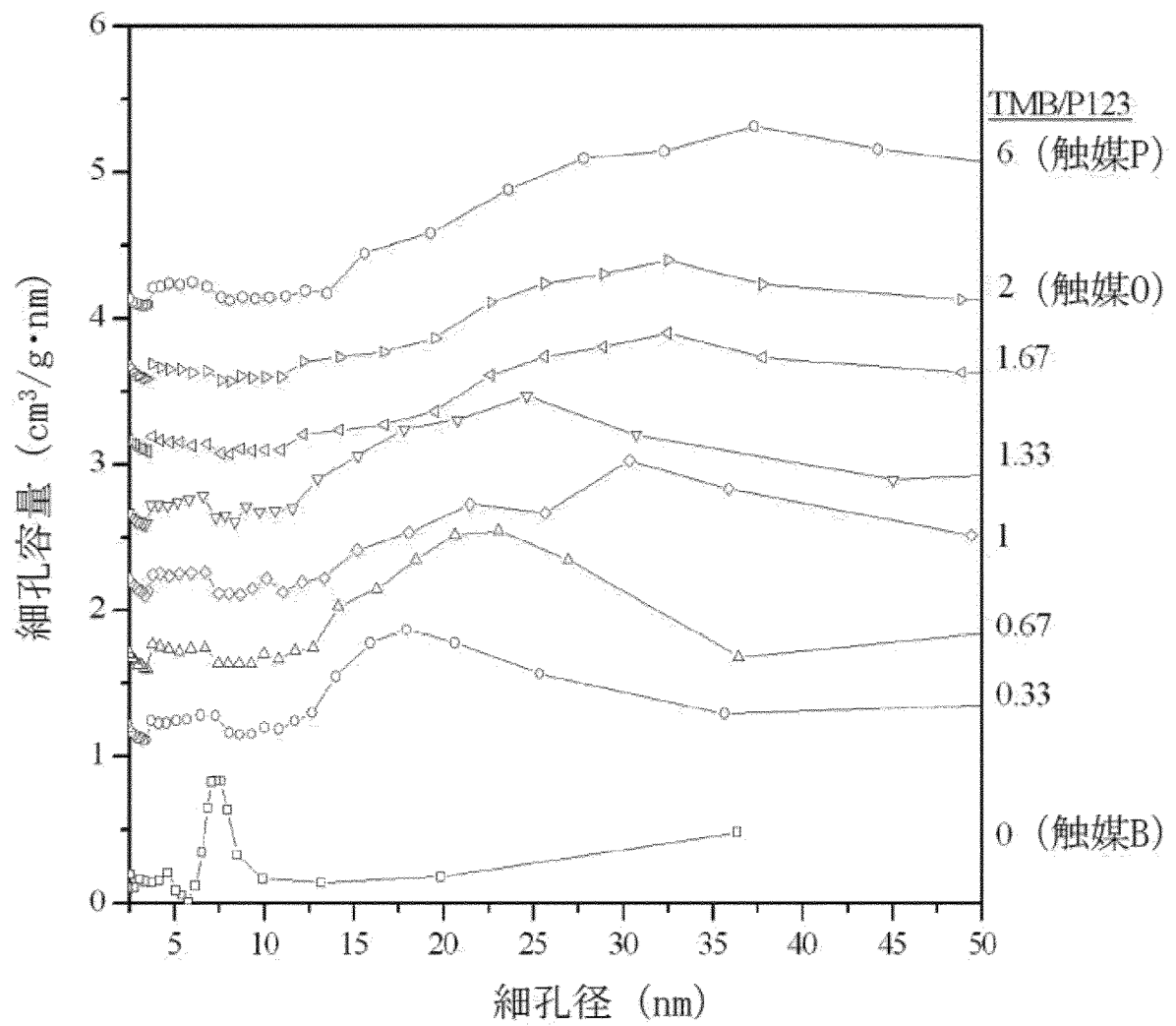
本発明



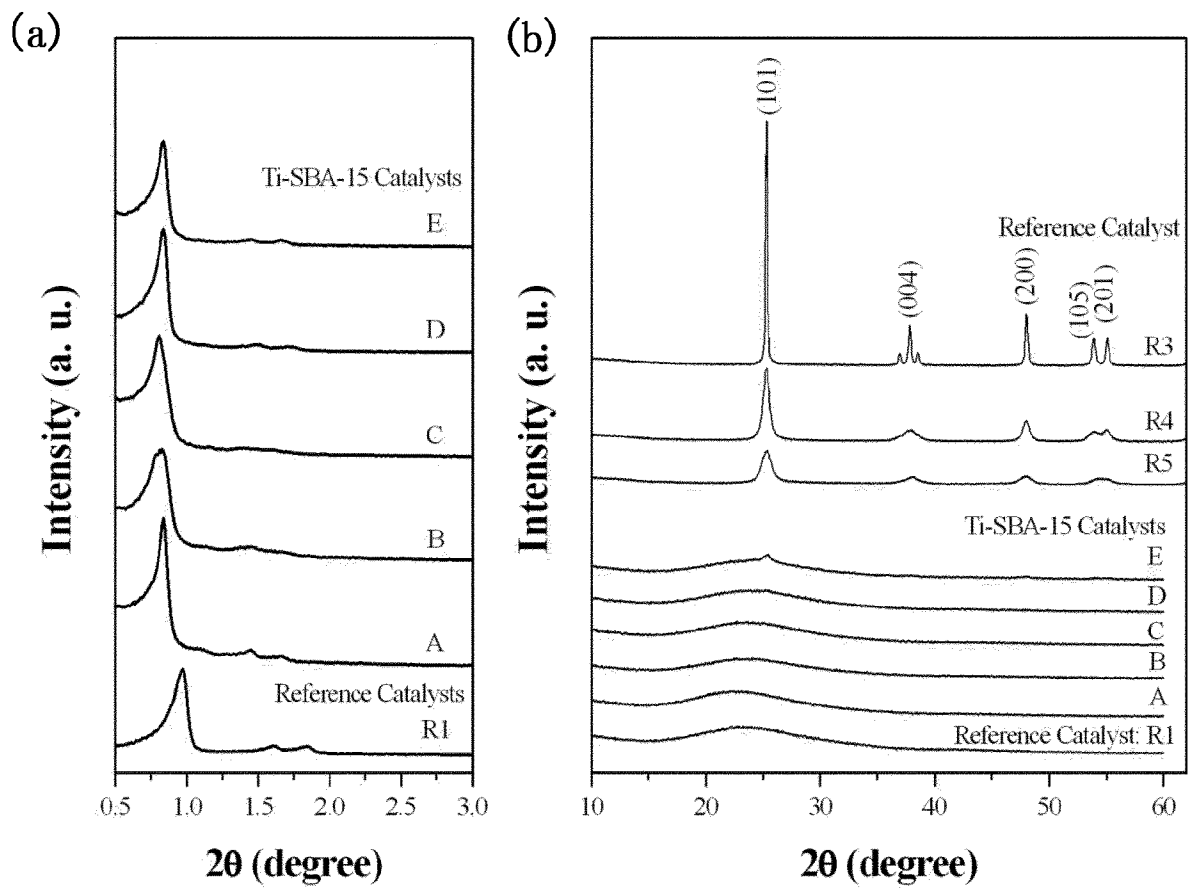
[図3]



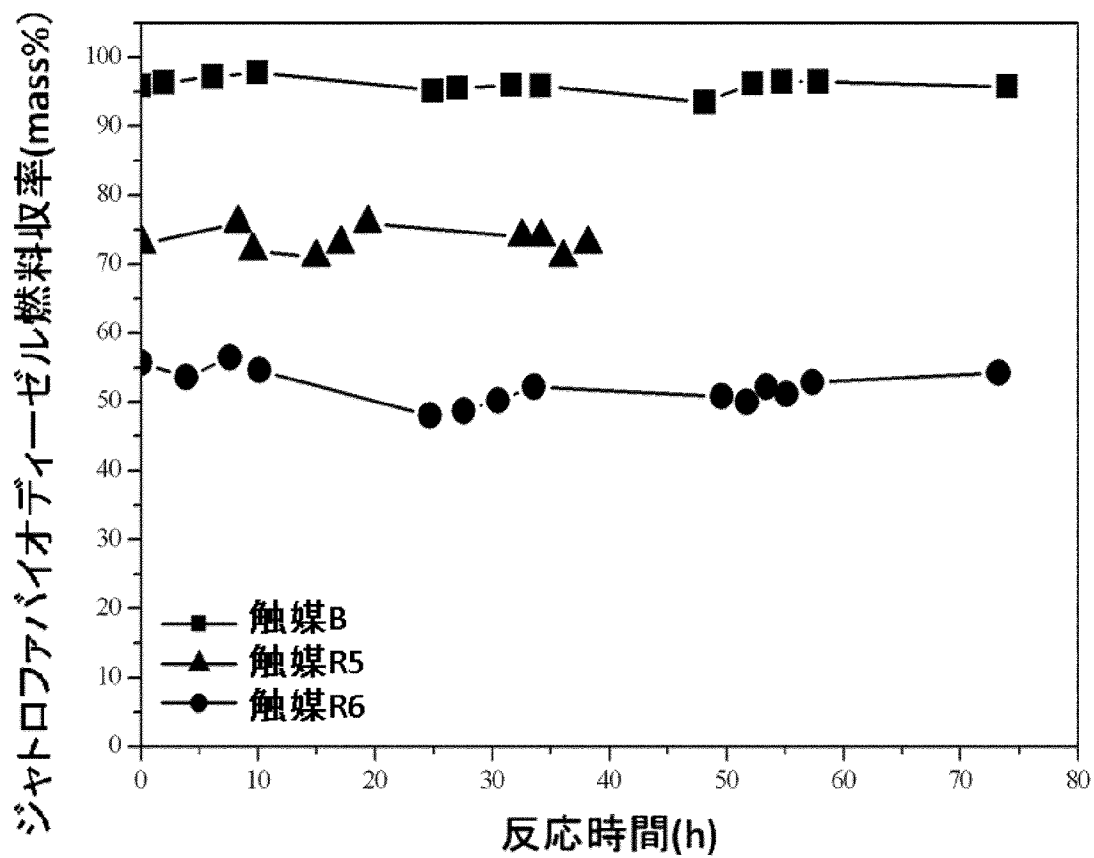
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/89(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C01B39/48(2006.01)i, C07C67/03(2006.01)i, C07C69/58(2006.01)i, C07C69/587(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

B01J29/89, B01J35/10, C01B39/48, C07C67/03, C07C69/58, C07C69/587, C07B61/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-200398 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims 1, 4; paragraphs [0007], [0013], [0017], [0019], [0026], [0030], [0062] & JP 2005-206575 A & US 2007/0167642 A1 & EP 1660619 A1 & WO 2005/021697 A1	1-3, 6-8
X	JP 8-92166 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 April 1996 (09.04.1996), claims 2, 5; paragraphs [0020] to [0022] & US 5565605 A & US 5663480 A & EP 685455 A1 & WO 1995/017371 A1	1, 6
X	JP 11-140026 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 May 1999 (25.05.1999), paragraphs [0005], [0008] to [0014] (Family: none)	1, 4-6

☒ 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

"I" 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
18 October, 2013 (18.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070335

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-173103 A (Engelhard de Meern B.V.), 11 July 1995 (11.07.1995), entire text & US 5508457 A & EP 623581 A2	1-8
A	JP 2006-151798 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 15 June 2006 (15.06.2006), paragraphs [0031] to [0036] (Family: none)	1-8
A	ZHAO, H.-L. et al, One-Step Synthesis of Metal- Doped Mesoporous MCM-41 Materials and Their Application in Esterification Catalysis, Acta Physico-Chimica Sinica, 2011.01.05, Vol.27, No.2, p.499-504, doi: 10.3866/PKU.WHXB20110227	1-8
A	SRIVASTAVA, R. et al, Synthesis of polycarbonate precursors over titanosilicate molecular sieves, Catal. Lett., 2003.11, Vol.91, No.1/2, p.133-139, doi:10.1023/B:CATL. 0000006329.37210.f0	1-8
A	RYOO, H. I. et al, Direct syntheses of sulfonated mesoporous SiO ₂ -TiO ₂ -SO ₃ H materials as solid acid catalysts, J. Mater. Chem., 2010.07.07, Vo.20, p.6419-6421, DOI: 10.1039/ C0JM01174F	1-8
P,A	CN 103012127 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP.), 03 April 2013 (03.04.2013), paragraph [0018]; examples (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070335

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the documents 1-3, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-3 and 6-8

Document 1: JP 2005-200398 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005)

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070335

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 2: JP 8-92166 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 April 1996
(09.04.1996)

Document 3: JP 11-140026 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 May 1999
(25.05.1999)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J29/89(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C01B39/48(2006.01)i, C07C67/03(2006.01)i, C07C69/58(2006.01)i, C07C69/587(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B01J29/89, B01J35/10, C01B39/48, C07C67/03, C07C69/58, C07C69/587, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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(JDreamIII)

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	JP 2005-200398 A（株式会社日本触媒）2005.07.28, 請求項 1, 4、 【0007】、【0013】、【0017】、【0019】、【0026】、【0030】、【0062】 & JP 2005-206575 A & US 2007/0167642 A1 & EP 1660619 A1 & WO 2005/021697 A1	1-3, 6-8
X	JP 8-92166 A（株式会社日本触媒）1996.04.09, 請求項 2, 5、【0020】 - 【0022】 & US 5565605 A & US 5663480 A & EP 685455 A1 & WO 1995/017371 A1	1, 6

☒ 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。

* 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

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

国際調査を完了した日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

大城 公孝

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

4 4 8 8

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	JP 11-140026 A (三菱化学株式会社) 1999. 05. 25, 【0005】、【0008】 - 【0014】 (ファミリーなし)	1, 4-6
A	JP 7-173103 A (エンゲルハート デ メールン ビー. ブイ.) 1995. 07. 11, 全文 & US 5508457 A & EP 623581 A2	1-8
A	JP 2006-151798 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006. 06. 15, 【0031】 - 【0036】 (ファミリーなし)	1-8
A	ZHAO, H. -L. et al, One-Step Synthesis of Metal-Doped Mesoporous MCM-41 Materials and Their Application in Esterification Catalysis, Acta Physico-Chimica Sinica, 2011. 01. 05, Vol. 27, No. 2, p. 499-504, doi: 10. 3866/PKU. WHXB20110227	1-8
A	SRIVASTAVA, R. et al, Synthesis of polycarbonate precursors over titanosilicate molecular sieves, Catal. Lett., 2003. 11, Vol. 91, No. 1/2, p. 133-139, doi : 10. 1023/B:CATL. 00000006329. 37210. fd	1-8
A	RYOO, H. I. et al, Direct syntheses of sulfonated mesoporous SiO ₂ -TiO ₂ -SO ₃ H materials as solid acid catalysts, J. Mater. Chem., 2010. 07. 07, Vo. 20, p. 6419-6421, DOI: 10. 1039/C0JM01174F	1-8
P, A	CN 103012127 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 2013. 04. 03, [0018]、実施例 (ファミリーなし)	1-8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1－3に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1－3, 6－8

文献1：JP 2005-200398 A（株式会社日本触媒）2005.07.28,

文献2：JP 8-92166 A（株式会社日本触媒）1996.04.09,

文献3：JP 11-140026 A（三菱化学株式会社）1999.05.25,

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。