

(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
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024989 A1

- (51) 国際特許分類:
C10L 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064673
- (22) 国際出願日: 2010年8月30日(30.08.2010)
- (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 2009-199944 2009年8月31日(31.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ワンワールド (ONEWORLD CORPORATION) [JP/JP]; 〒5360014 大阪府大阪市城東区嶋野西2丁目1-2 ネオ大阪城公園2号棟102 Osaka (JP). 伊藤 智章(ITO Tomoaki) [JP/JP]; 〒5360014 大阪府大阪市城東区嶋野西4-2-3-104 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 智章 (ITO Tomoaki) [JP/JP]; 〒5360014 大阪府大阪市城東区嶋野西2丁目1-2 ネオ大阪城公園2号棟102 株式会社ワンワールド内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 清水 義仁, 外 (SHIMIZU Yoshihito et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場3丁目4番26号 出光ナガホリビル Osaka (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, 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, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF LIQUEFIED MATERIAL FROM GLYCERIN-TYPE SOLID MATERIAL

(54) 発明の名称: グリセリン系固形物から液化物を製造する方法

(57) Abstract: Disclosed is a process for producing a liquefied material from a glycerin-type solid material, which can liquefy a glycerin-type solid material with high efficiency to produce a liquefied material that can be used as a fuel or the like. The process for producing a liquefied material is characterized by comprising mixing a glycerin solid material, such as a glycerin-type solid material produced as a by-product in the production of a biodiesel fuel from a plant oil, with at least one oil selected from the group consisting of a mineral oil, an animal oil and a plant oil and an acid to produce a liquefied material, wherein the acid is added so that the liquefied material has a pH value of 3 to 12.

(57) 要約: グリセリン系固形物を効率良く液化して例えば燃料等として利用できる液化物を製造することのできる、グリセリン系固形物からの液化物の製造方法を提供する。本発明に係る液化物の製造方法は、植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出るグリセリン系固形物等のグリセリン固形物と、鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、酸とを混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3~pH12になるように前記酸を混合することを特徴とする。



WO 2011/024989 A1

明 細 書

発明の名称：グリセリン系固形物から液化物を製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、グリセリン系固形物を液化して液化物を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ジャトロファ油、ひまわり油、なたね油、オリーブ油等の植物油に、アルコール及び水酸化ナトリウムを加えてエステル化反応を行うことによってバイオディーゼル燃料（BDF）を得てこれを利用することが行われている。この時、バイオディーゼル燃料と共に副生物（副産物）としてグリセリンも生成される（特許文献1参照）。生成物からバイオディーゼル燃料（BDF）が分離された後に残った副生グリセリンは、BDF、エタノール、水酸化ナトリウム等が混在していて、常温で固形状であることから、その用途がなく、廃棄物として捨てられていた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-348191号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記副生グリセリンを廃棄物として捨てていたのでは、地球環境保全、資源の有効利用という社会的要請に十分に答えることができない。

[0005] 本発明は、かかる技術的背景に鑑みてなされたものであって、グリセリン系固形物を効率良く液化して例えば燃料等として利用できる液化物を製造することのできる、グリセリン系固形物からの液化物の製造方法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

- [0006] 前記目的を達成するために、本発明は以下の手段を提供する。
- [0007] [1] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と、
鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、
、
酸と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0008] [2] 植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出るグリセリン系固形物と、
、
鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、
、
酸と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0009] [3] 前記混合の際に、油と酸とを混合した混合液と、グリセリン系固形物とを混合する前項1または2に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0010] [4] 前記混合の際に、グリセリン系固形物と油の合計容量に対するグリセリン系固形物の含有率が50～90容量%になるように混合すると共に、グリセリン系固形物と油の合計100容量部に対して酸を2～10容量部混合することを特徴とする前項1～3のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0011] [5] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と酸とを混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0012] [6] 前記酸として無機酸を用いる前項1～5のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

- [0013] [7] 前記無機酸が塩酸である前項6に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0014] [8] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と、
酸化剤と、
鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、
を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0015] [9] 植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出るグリセリン系固形物と、
酸化剤と、
鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、
を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0016] [10] 前記混合の際に、先にグリセリン系固形物と酸化剤とを混合した後、油を混合する前項8または9に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0017] [11] 前記混合の際に、グリセリン系固形物100容量部に対し、酸化剤を35質量%濃度の酸化剤溶液に換算して0.1～20容量部、油を0.1～40容量部混合することを特徴とする前項8～10のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0018] [12] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と酸化剤とを混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0019] [13] 前記酸化剤として過酸化水素を用いる前項8～12のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

- [0020] [14] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と、
酸化剤と、
鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と
、
酸と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH
12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物か
ら液化物を製造する方法。
- [0021] [15] 植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出
るグリセリン系固形物と、
酸化剤と、
鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と
、
酸と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH
12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物か
ら液化物を製造する方法。
- [0022] [16] 前記混合の際に、先にグリセリン系固形物と酸化剤とを混合した
後、さらに油を混合し、次いで酸を混合する前項14または15に記載のグ
リセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0023] [17] 前記混合の際に、グリセリン系固形物100容量部に対し、酸化
剤を5質量%濃度の酸化剤溶液に換算して0.1～20容量部、油を0.1
～40容量部、酸を0.1～10容量部混合することを特徴とする前項14
～16のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方
法。
- [0024] [18] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物、酸化剤及び酸を
混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になる
ように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を
製造する方法。
- [0025] [19] 前記酸化剤として過酸化水素を用いる前項14～18のいずれか

- 1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0026] [20] 前記酸として酢酸を用いる前項14～19のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0027] [21] 前記液化物がpH4～pH11になるように前記酸を混合する前項14～20のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0028] [22] 前記油として石油を用いる前項1～21のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0029] [23] 前記石油は、灯油、軽油及び重油からなる群より選ばれる1種または2種以上の石油である前項22に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0030] [24] 前記石油は、灯油である前項22に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0031] [25] 前記混合により得られた液化物を30℃以下の温度まで冷却した後、沈殿物を濾過することによって濾液を得、次いで前記濾液を150℃～230℃の蒸留温度で蒸留することを特徴とする前項1～24のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0032] [26] 前記混合により得られた液化物を30℃以下の温度まで冷却した後、沈殿物を濾過することによって濾液を得、前記濾液を5℃以下の温度まで冷却して該冷却液から上澄み液を得、次いで前記上澄み液を150℃～230℃の蒸留温度で蒸留することを特徴とする前項1～24のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [0033] [27] グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と酸とを混合することによって、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とする液化物の製造方法。
- [0034] [28] グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と酸化剤とを混合することによって、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点

を有する液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合することを特徴とする液化物の製造方法。

[0035] [29] グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と、酸と、酸化剤とを混合することによって、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とする液化物の製造方法。

[0036] [30] 前項1～29のいずれか1項に記載の製造方法によって製造された燃料用液化物。

発明の効果

[0037] [1] の発明では、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物（グリセリンのみからなる固形物を含む）と、鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、酸とを混合するので、前記固形物を液化することができる、即ち液化物を得ることができる。また、液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できるもので、非常に有用なものである。

[0038] [2] の発明では、植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出るグリセリン系固形物と、鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、酸とを混合するので、前記固形物を液化することができる、即ち液化物を得ることができる。また、液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できるもので、非常に有用なものである。また、原料のグリセリン系固形物は、植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出たものであり、これを有効利用したものであるから、資源の有効活用を促進できる。

- [0039] [3] の発明では、前記混合の際に、油と酸とを予め混合した混合液と、グリセリン系固形物とを混合するから、効率良く液化を行うことができる。
- [0040] [4] の発明では、前記混合の際に、グリセリン系固形物と油の合計容量に対するグリセリン系固形物の含有率が50～90容量%になるように混合すると共に、グリセリン系固形物と油の合計100容量部に対して酸を2～10容量部混合するので、グリセリンを高い含有割合で使用しつつ十分に液化させることができる。
- [0041] [5] の発明では、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と酸とを混合するので、前記固形物を液化することができる、即ち液化物を得ることができる。また、液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できるので、非常に有用なものである。
- [0042] [6] の発明では、酸として無機酸を用いるから、液化を促進することができる。
- [0043] [7] の発明では、酸として塩酸を用いるから、液化をより促進することができる。
- [0044] [8] の発明では、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物（グリセリンのみからなる固形物を含む）と、酸化剤と、鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油とを混合するので、前記固形物を液化することができる、即ち液化物を得ることができる。また、液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できるので、非常に有用なものである。
- [0045] [9] の発明では、植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出るグリセリン系固形物と、酸化剤と、鉱物油、動物油及び植物油

からなる群より選ばれる少なくとも1種の油とを混合するので、前記固形物を液化することができる、即ち液化物を得ることができる。また、液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できるのもので、非常に有用なものである。また、原料のグリセリン系固形物は、植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出たものであり、これを有効利用したものであるから、資源の有効活用を促進できる。

[0046] [10]の発明では、前記混合の際に、先にグリセリン系固形物と酸化剤とを混合した後、油を混合するから、効率良く液化を行うことができる。

[0047] [11]の発明では、前記混合の際に、グリセリン系固形物100容量部に対し、酸化剤を35質量%濃度の酸化剤溶液に換算して0.1～20容量部、油を0.1～40容量部混合するから、グリセリンを高い含有割合で使用しつつ十分に液化させることができる。

[0048] [12]の発明では、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と酸化剤とを混合するので、前記固形物を液化することができる、即ち液化物を得ることができる。また、液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できるのもので、非常に有用なものである。

[0049] [13]の発明では、酸化剤として過酸化水素を用いるから、高い収率で液化物を得ることができる。即ち、燃焼カロリーの高い液化物を得ることができる。

[0050] [14]の発明では、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物（グリセリンのみからなる固形物を含む）と、酸化剤と、鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、酸とを混合するので、

前記固形物を液化することができる、即ち液化物を得ることができる。また、液化物がpH3～pH12になるように酸と酸化剤を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できるのもので、非常に有用なものである。

[0051] [15]の発明では、植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出るグリセリン系固形物と、酸化剤と、鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、酸とを混合するので、前記固形物を液化することができる、即ち液化物を得ることができる。また、液化物がpH3～pH12になるように酸と酸化剤を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できるのもので、非常に有用なものである。また、原料のグリセリン系固形物は、植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出たものであり、これを有効利用したものであるから、資源の有効活用を促進できる。

[0052] [16]の発明では、前記混合の際に、先にグリセリン系固形物と酸化剤とを混合した後、さらに油を混合し、次いで酸を混合するから、効率良く液化を行うことができる。

[0053] [17]の発明では、前記混合の際に、グリセリン系固形物100容量部に対し、酸化剤を5質量%濃度の酸化剤溶液に換算して0.1～20容量部、油を0.1～40容量部、酸を0.1～10容量部混合するから、グリセリンを高い含有割合で使用しつつ十分に液化させることができる。

[0054] [18]の発明では、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物、酸化剤及び酸を混合するので、前記固形物を液化することができる、即ち液化物を得ることができる。また、液化物がpH3～pH12になるように前記酸と酸化剤を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得

られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できるのもので、非常に有用なものである。

[0055] [19]の発明では、酸化剤として過酸化水素を用いるから、高い収率で液化物を得ることができる。即ち、燃焼カロリーの高い液化物を得ることができる。

[0056] [20]の発明では、酸として酢酸を用いるから、動粘度を低くできる利点がある。

[0057] [21]の発明では、液化物がpH4～pH11になるように酸を混合するから、得られた液化物はより長期間にわたって安定して液状状態が維持されるものとなる。

[0058] [22]の発明では、油として石油を用いるから、石油は燃焼性が良いものであるから、液化物の燃焼性能をより向上させることができる。

[0059] [23]の発明では、石油として、灯油、軽油及び重油からなる群より選ばれる1種または2種以上の石油を用いるものであり、これらは燃焼性がさらに良いものであるから、液化物の燃焼性能をより一層向上させることができる。

[0060] [24]の発明では、石油として灯油を用いるから、液化物の燃焼性能をより一層向上させることができると共に、液化物における残渣をより少なくできる利点がある。

[0061] [25]の発明では、前記混合により得られた液化物を30℃以下の温度まで冷却した後、沈殿物を濾過することによって濾液を得、次いで前記濾液を150℃～230℃の蒸留温度で蒸留するから、液化物中の着色成分等を除去することができ、ほぼ無色又は無色の透明液化物を製造できる。

[0062] [26]の発明では、前記混合により得られた液化物を30℃以下の温度まで冷却した後、沈殿物を濾過することによって濾液を得、前記濾液を5℃以下の温度まで冷却して該冷却液から上澄み液を得、次いで前記上澄み液を150℃～230℃の蒸留温度で蒸留するから、液化物中の着色成分等を十分に除去することができ、ほぼ無色又は無色の透明液化物を製造できる。

[0063] [27] の発明では、グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と酸とを混合するので、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造できる。例えば、凝固点が -5°C の液状グリセリン系物質から凝固点が -30°C の液化物を製造できる。また、液化物が $\text{pH}3 \sim \text{pH}12$ になるように前記酸を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できる、非常に有用なものである。

[0064] [28] の発明では、グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と酸化剤とを混合するので、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造できる。例えば、凝固点が -5°C の液状グリセリン系物質から凝固点が -30°C の液化物を製造できる。また、液化物が $\text{pH}3 \sim \text{pH}12$ になるように前記酸化剤を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できる、非常に有用なものである。

[0065] [29] の発明では、グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と、酸と、酸化剤とを混合するので、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造できる。例えば、凝固点が -5°C の液状グリセリン系物質から凝固点が -30°C の液化物を製造できる。また、液化物が $\text{pH}3 \sim \text{pH}12$ になるように酸と酸化剤を混合するので、時間が経過してもこの液化物は再固形化することがなく、該液化物は長期間にわたって安定して液状状態が維持される。得られた液化物は、燃焼性能に優れていて例えば燃料として利用できる、非常に有用なものである。

[0066] [30] の発明では、燃焼性能に優れた燃料用液化物が提供される。

発明を実施するための形態

[0067] 第1発明に係るグリセリン系固形物から液化物を製造する方法は、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と、鉱物油、動物油及び植物油から

なる群より選ばれる少なくとも1種の油と、酸とを混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とする。

[0068] 第2発明に係るグリセリン系固形物から液化物を製造する方法は、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と、酸化剤と、鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合することを特徴とする。

[0069] 第3発明に係るグリセリン系固形物から液化物を製造する方法は、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と、酸化剤と、鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、酸と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とする。

[0070] (第1、第2及び第3発明に関する説明)

第1、第2、第3発明において、前記グリセリン系固形物としては、グリセリンのみからなる固形物(粘稠なゼリー状物を含む)、グリセリンを含有すると共にグリセリン以外の他の成分(例えば水酸化ナトリウム等)を含有してなるグリセリン系固形物(粘稠なゼリー状物を含む)等が挙げられる。

[0071] 植物油(ジャトロファ油、ひまわり油、なたね油、オリーブ油等)からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物(副産物)として出るグリセリン系固形物は、従来は、固形状であるためにその用途がなく廃棄物として捨てられていたが、これを前記グリセリン系固形物として用いた場合(液化対象とした場合)には、これを有効利用できるから、資源の有効活用を図ることができる。

[0072] なお、グリセリン(単独)は、常温では、粘稠なゼリー状のような性状を呈するものであり、少なくとも固まった状態にはならないのであるが、上記植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出るグリセリン含有物は固まった状態になっている。これは、植物油からバイオディーゼ

ル燃料を生産する際には、例えば植物油にメタノール等のアルコール及び水酸化ナトリウム（触媒）を加えてエステル化反応を行うことによってバイオディーゼル燃料（BDF）を製造するのであるが、このバイオディーゼル燃料を含む生成物からバイオディーゼル燃料を分離した後に残った副生グリセリンには、遊離脂肪酸や水酸化ナトリウムが残存していると考えられるので、これらの影響により固形物になっているものと推定されるが、現状では固形物になる理由は定かではない。

- [0073] 前記油としては、鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油を用いる。前記鉱物油としては、特に限定されるものではないが、例えば石油等が挙げられる。前記動物油としては、特に限定されるものではないが、例えば牛油、豚油、鳥油等が挙げられる。前記植物油としては、特に限定されるものではないが、例えばジャトロファ油、ひまわり油、なたね油、オリーブ油、ヤシ油等が挙げられる。
- [0074] 中でも、前記油としては石油を用いるのが好ましい。石油は燃焼性が良いものであるから、液化物の燃焼性能をより向上させることができる。
- [0075] 前記石油（原油を含む）としては、特に限定されるものではないが、例えば灯油、軽油、重油、ガソリン、BDF（バイオディーゼル燃料）、ケロシン（ジェット燃料、ロケット燃料等）などが挙げられる。中でも、灯油、軽油及び重油からなる群より選ばれる1種または2種以上の石油を用いるのが好ましい。これらは燃焼性が良いものであるから、液化物の燃焼性能をより向上させることができる。これらの中でも、灯油を用いるのが最も好ましく、この場合には液化物の燃焼性能をより向上させることができると共に液化物における残渣をより少なくできる。また、灯油の次に好ましいのは軽油であり、軽油の場合にもある程度残渣を少なくできる。
- [0076] なお、前記油は、液化反応のための溶媒的な意味合いで加えるものであるが、これ自体燃焼性が良いので、得られた液化物の燃焼性能を阻害しないという利点もある。
- [0077] 上記第1、第2、第3発明の変形として次のような製造方法を採用しても

よい。

[0078] 第1の方法は、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物を加熱することによって液状物にした後、該液状物と酸とを混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とする。

[0079] 第2の方法は、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物を加熱することによって液状物にした後、該液状物と酸化剤とを混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合することを特徴とする。

[0080] 第3の方法は、グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物を加熱することによって液状物にした後、該液状物、酸化剤及び酸を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とする。

[0081] (第1発明に関する説明)

前記酸としては、特に限定されるものではないが、例えば塩酸、硫酸等の無機酸を例示できる。中でも、無機酸を用いるのが好ましく、この場合には液化を促進することができる。前記無機酸の中でも塩酸が特に好適である。

[0082] 前記酸を混合する際には、前記液化物がpH3～pH12になるように例えば酸の混合量や使用酸の濃度（例えば希酸、濃酸）等を設定する。pH12を超えてアルカリ性が強くなると、前記液化された液化物が時間が経過すると再固形化する。また、pH3より酸性側では混合を行うタンク等の容器を腐食させやすいという問題がある。中でも、前記液化物がpH4～pH11になるように酸の混合量や使用酸の濃度等を設定するのが好ましく、特に好適なのはpH6～pH8である。

[0083] 前記混合の際に、グリセリン系固形物と油の合計容量に対するグリセリン系固形物の含有率が50～90容量%になるように（換言すれば油の含有率が10～50容量%になるように）混合すると共に、グリセリン系固形物と油の合計100容量部に対して酸を2～10容量部混合するのが好ましい。

なお、酸として塩酸を用いる場合には、塩酸を35質量%濃塩酸換算で2～10容量部に相当する容量部混合し、酸として硫酸を用いる場合には、硫酸を90質量%濃硫酸換算で2～10容量部に相当する容量部混合する。グリセリン系固形物と油の合計容量に対するグリセリン系固形物の含有率は60～85容量%にするのがより好ましい。また、グリセリン系固形物と油の合計100容量部に対して酸を3～8容量部混合するのがより好ましい。

[0084] また、前記混合の際に、油と酸とを予め混合した混合液と、グリセリン系固形物とを混合するのが好ましい。この場合には効率良く液化を行うことができる。

[0085] 前記グリセリン系固形物、油及び酸を混合した混合液は、常温に維持して液化せしめても良いし、或いは加熱して液化せしめても良い。また、前記混合液は、攪拌しながら液化を行うのが好ましい。

[0086] (第2発明に関する説明)

前記酸化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば過酸化水素、オゾン等が挙げられる。中でも、前記酸化剤としては過酸化水素を用いるのが好ましい。酸化剤として過酸化水素を用いた場合には、高い収率で液化物を得ることができる、即ち燃焼カロリーの高い液化物を得ることができる。

[0087] 前記酸化剤を混合する際には、前記液化物がpH3～pH12になるように例えば酸化剤の混合量や酸化剤溶液の濃度等を設定する。pH12を超えてアルカリ性が強くなると、前記液化された液化物が時間が経過すると再固形化する。また、pH3より酸性側では混合を行うタンク等の容器を腐食させやすいという問題がある。中でも、前記液化物がpH4～pH11になるように酸化剤の混合量や酸化剤溶液の濃度等を設定するのが好ましく、特に好適なのはpH6～pH8である。

[0088] 前記混合の際に、グリセリン系固形物100容量部に対し、酸化剤を35質量%濃度の酸化剤溶液に換算して0.1～20容量部に相当する容量部、油を0.1～40容量部混合するのが好ましい。この場合には、グリセリン

を高い含有割合で使用しつつ十分に液化させることができる。

[0089] また、前記混合の際に、先にグリセリン系固形物と酸化剤とを混合した後、さらに油を混合するのが好ましい。この場合には、効率良く液化を行うことができる。

[0090] 前記グリセリン系固形物、酸化剤及び油を混合した混合液は、常温に維持して液化せしめても良いし、或いは加熱して液化せしめても良い。また、前記混合液は、攪拌しながら液化を行うのが好ましい。

[0091] (第3発明に関する説明)

前記酸化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば過酸化水素、オゾン等が挙げられる。中でも、前記酸化剤としては過酸化水素を用いるのが好ましい。酸化剤として過酸化水素を用いた場合には、高い収率で液化物を得ることができる、即ち燃焼カロリーの高い液化物を得ることができる。

[0092] 前記酸としては、特に限定されるものではないが、例えば酢酸、ギ酸等の有機酸、塩酸、硫酸等の無機酸を例示できる。中でも、酢酸、ギ酸等の有機酸を用いるのが好ましく、この場合には動粘度を低くできる利点がある。前記有機酸の中でも酢酸が特に好適である。

[0093] 前記酸を混合する際には、前記液化物がpH3～pH12になるように例えば酸の混合量や使用酸の濃度等を設定する。pH12を超えてアルカリ性が強くなると、前記液化された液化物が時間が経過すると再固形化する。また、pH3より酸性側では混合を行うタンク等の容器を腐食させやすいという問題がある。中でも、前記液化物がpH4～11になるように酸の混合量や使用酸の濃度等を設定するのが好ましく、特に好適なのはpH6～pH8である。

[0094] 前記混合の際に、グリセリン系固形物100容量部に対し、酸化剤を5質量%濃度の酸化剤溶液に換算して0.1～20容量部に相当する容量部、油を0.1～40容量部、酸を0.1～10容量部混合するのが好ましい。この場合には、グリセリンを高い含有割合で使用しつつ十分に液化させること

ができる。

[0095] また、前記混合の際に、先にグリセリン系固形物と酸化剤とを混合した後、さらに油を混合し、次いで酸を混合するのが好ましい。この場合には、効率良く液化を行うことができる。

[0096] 前記グリセリン系固形物、酸化剤、油及び酸を混合した混合液は、常温に維持して液化せしめても良いし、或いは加熱して液化せしめても良い。また、前記混合液は、攪拌しながら液化を行うのが好ましい。

[0097] (第1、第2及び第3発明に関する説明)

上記のようにして得られた液化物は、その燃焼時において、少ない燃料量で高い温度が得られるものであり、このように燃焼性能に優れているので、例えば液体燃料として好適に利用できる。また、前記液化物を石油（灯油、軽油、重油等）等の油と混合した混合液として燃料に利用することもできる。前記液化物は、そのまま液体燃料として利用できるが、濾過により固形分を除去し、遠心分離器で水分を分離除去して液体燃料として利用しても良い。

[0098] また、前記液化物は、燃焼時におけるNO_x（窒素酸化物）、CO（一酸化炭素）、CO₂（二酸化炭素）、SO₂（二酸化硫黄）等の排出量が少ないので、環境保護にも貢献できる。

[0099] 上記のようにして得られた液化物に対して更に次のような後処理を実施するのが好ましい。即ち、上記のようにして得られた液化物を30℃以下の温度まで冷却した後、沈殿物を濾過することによって濾液を得、次いでこの濾液を150℃～230℃の蒸留温度で蒸留することによって蒸留液化物を得るのが好ましい。こうして得られた蒸留液化物は、液化物中の着色成分等が除去されており、ほぼ無色又は無色の透明液化物を製造することができる。前記蒸留液化物は、例えば液体燃料として好適に利用できる。

[0100] 或いは、次のような後処理を実施するのが特に好ましい。即ち、上記のようにして得られた液化物を30℃以下の温度まで冷却した後、沈殿物を濾過することによって濾液を得、前記濾液を5℃以下の温度まで冷却して（-5

°C以下に冷却するのが好適であり、 -25°C ~ -10°C に冷却するのがより好適である) 該冷却液から上澄み液を得、次いで上澄み液を 150°C ~ 230°C の蒸留温度で蒸留することによって蒸留液化物を得るのが特に好ましい。こうして得られた蒸留液化物は、液化物中の着色成分等が十分に除去されており、ほぼ無色又は無色の透明液化物を製造することができる。前記蒸留液化物は、例えば液体燃料として好適に利用できる。

[0101] 前記沈殿物の濾過は、例えば、濾過フィルター、遠心分離機等を用いて行うことができる。また、前記蒸留温度は、 160°C ~ 200°C に設定するのがより好ましい。なお、前記蒸留温度が 230°C を超えると、着色成分も一部蒸留されて留出しやすくなるので好ましくない。

[0102] なお、上記製造方法は、グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質に対しても適用できる。この場合には、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造することができる。

[0103] 即ち、本発明の液化物の第1製造方法は、グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と酸とを混合することによって、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造し、該液化物が $\text{pH}3$ ~ $\text{pH}12$ になるように前記酸を混合することを特徴とする。

[0104] また、本発明の液化物の第2製造方法は、グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と酸化剤とを混合することによって、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造し、該液化物が $\text{pH}3$ ~ $\text{pH}12$ になるように前記酸化剤を混合することを特徴とする。

[0105] また、本発明の液化物の第3製造方法は、グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と、酸と、酸化剤とを混合することによって、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造し、該液化物が $\text{pH}3$ ~ $\text{pH}12$ になるように前記酸を混合することを特徴とする。

[0106] なお、上記第1~3製造方法(請求項27~29参照)は、前記第1~3発明における反応工程以降に係る製法(即ちグリセリン系固形物が加熱により液状グリセリン系物質になってから以降の製法)を規定したものにもなっ

ている。

- [0107] 即ち、前記グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質としては、常温（25℃）で液状のものを使用できるし、グリセリンを含有してなる常温（25℃）で固形状のグリセリン系固形物を加熱する（好適な加熱温度は40℃～80℃；特に好適な加熱温度は40℃～60℃）ことによって液状にしたものも使用できる。

実施例

- [0108] 次に、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれら実施例のものに特に限定されるものではない。

- [0109] <実施例1>

ジャトロファから得られた植物油75質量部、メタノール20質量部、水酸化ナトリウム5質量部を混合し、攪拌しながら常温で8時間保持することによってエステル化反応を行わせてバイオディーゼル燃料（脂肪酸メチルエステル等）を含む生成物を得た。この生成物において、バイオディーゼル燃料の含有率は約75質量%であり、副生グリセリン系固形物（グリセリンを含有してなる固形物）の含有率は約25質量%であった。前記生成物から沈殿分離法によりバイオディーゼル燃料を分離した。

- [0110] 次に、前記分離により残ったグリセリン系固形物（約pH14）の液化を行った。即ち、まず予め灯油300mLに濃塩酸（35質量%濃塩酸）を50mL混合して混合物を得、この混合物を前記グリセリン系固形物700mLに混合して常温で30分間攪拌を行うことによって液化物を得た。得られた液化物はpH7であった。

- [0111] <実施例2>

前記実施例1で得られたグリセリン系固形物（約pH14）の液化を次の手法で行った。まず予め軽油200mLに濃塩酸（35質量%濃塩酸）を50mL混合して混合物を得、この混合物を前記グリセリン系固形物800mLに混合して常温で30分間攪拌を行うことによって液化物を得た。得られた液化物はpH7であった。

[0112] <実施例 3>

前記実施例 1 で得られたグリセリン系固形物（約 pH 1.4）の液化を次の手法で行った。まず予め重油 200 mL に濃塩酸（35 質量%濃塩酸）を 50 mL 混合して混合物を得、この混合物を前記グリセリン系固形物 800 mL に混合して常温で 30 分間攪拌を行うことによって液化物を得た。得られた液化物は pH 7 であった。

[0113] <実施例 4>

前記実施例 1 で得られたグリセリン系固形物（約 pH 1.4）の液化を次の手法で行った。まず予め灯油 300 mL に濃塩酸（35 質量%濃塩酸）を 20 mL 混合して混合物を得、この混合物を前記グリセリン系固形物 700 mL に混合して常温で 30 分間攪拌を行うことによって液化物を得た。得られた液化物は pH 10 であった。

[0114] <実施例 5>

前記実施例 1 で得られたグリセリン系固形物（約 pH 1.4）の液化を次の手法で行った。まず予め灯油 300 mL に濃塩酸（35 質量%濃塩酸）を 80 mL 混合して混合物を得、この混合物を前記グリセリン系固形物 700 mL に混合して常温で 30 分間攪拌を行うことによって液化物を得た。得られた液化物は pH 5 であった。

[0115] <実施例 6>

前記実施例 1 で得られたグリセリン系固形物（約 pH 1.4）の液化を次の手法で行った。まず予め灯油 300 mL に濃硫酸（90 質量%濃硫酸）を 10 mL 混合して混合物を得、この混合物を前記グリセリン系固形物 700 mL に混合して常温で 30 分間攪拌を行うことによって液化物を得た。得られた液化物は pH 8 であった。

[0116] <比較例 1>

前記実施例 1 で得られたグリセリン系固形物（約 pH 1.4）の液化を次の手法で行った。まず予め灯油 300 mL に濃塩酸（35 質量%濃塩酸）を 5 mL 混合して混合物を得、この混合物を前記グリセリン系固形物 700 mL

に混合して常温で30分間攪拌を行うことによって液化物を得た。得られた液化物はpH13であった。

[0117] <実施例8>

前記実施例1で得られた液化物（pH7、褐色透明液）に対して更に次のような後処理を実施した。即ち、実施例1で得られた液化物（褐色透明液）を20℃まで冷却して20℃で1440分間保持した後、該20℃の液化物中に存在する沈殿物をフィルターで物理濾過することによって濾液を得、次いで濾液を200℃の蒸留温度で蒸留することによって、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0118] [表1]

	混合組成(容量部)				得られた 液化物			液化物の 液状状態の 安定性評価 (7日間)
	グリセリン 系固形物	油	濃塩酸	濃硫酸	pH	残渣 含有	色/透明性	
実施例1	70	灯油30	5	—	7	◎	褐色透明	液状維持
実施例2	80	軽油20	5	—	7	○	褐色透明	液状維持
実施例3	80	重油30	5	—	7	△	褐色不透明	液状維持
実施例4	70	灯油30	2	—	10	◎	褐色透明	液状維持
実施例5	70	灯油30	8	—	5	◎	褐色透明	液状維持
実施例6	70	灯油30	—	1	8	◎	褐色透明	液状維持
比較例1	70	灯油30	0.5	—	13	◎	褐色透明	再固形化
実施例8	70	灯油30	5	—	7	◎	無色透明	液状維持

[0119] <実施例9>

前記実施例1で得られたグリセリン系固形物（約pH14、凝固点25℃）の液化を次の手法で行った。前記グリセリン系固形物700mLに過酸化水素（5質量%過酸化水素水）を30mL混合した混合物を60℃で20分間攪拌を行った後、さらに灯油300mLを加えて60℃で10分間攪拌し、さらに酢酸（純度99質量%）を10mL加えて60℃で10分間攪拌を行うことによって液化物（pH7、褐色透明液）を得た。

[0120] 次に、前記液化物（褐色透明液）を20℃まで冷却して20℃で30分間

保持した後、該20℃の液化物中に存在する沈殿物をフィルターで物理濾過することによって濾液を得、該濾液を-10℃まで冷却して-10℃で180分間保持した後、該冷却液から上澄み液を得、次いで上澄み液を200℃の蒸留温度で蒸留することによって、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。こうして得られた蒸留済み液化物の凝固点は-30℃以下（少なくとも-30℃では凝固しない）である。

[0121] <実施例10>

灯油300mLに代えて重油300mLを用いた以外は、実施例9と同様にして、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0122] <実施例11>

灯油300mLに代えて軽油300mLを用いた以外は、実施例9と同様にして、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0123] <実施例12>

過酸化水素（5質量%過酸化水素水）の使用量を10mLに設定した以外は、実施例9と同様にして、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0124] <実施例13>

過酸化水素（5質量%過酸化水素水）の使用量を80mLに設定した以外は、実施例9と同様にして、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0125] <実施例14>

酢酸の使用量を5mLに設定した以外は、実施例9と同様にして、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0126] <実施例15>

酢酸の使用量を40mLに設定した以外は、実施例9と同様にして、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0127] <実施例16>

前記実施例1で得られたグリセリン系固形物（約pH14）の液化を次の手法で行った。前記グリセリン系固形物700mLに過酸化水素（35質量%過酸化水素水）を30mL混合した混合物を60℃で10分間攪拌を行っ

た後、さらに灯油300mLを加えて60°Cで10分間攪拌を行うことによって液化物（pH7、褐色透明液）を得た。

[0128] 次に、前記液化物（褐色透明液）を20°Cまで冷却して20°Cで60分間保持した後、該20°Cの液化物中に存在する沈殿物をフィルターで物理濾過することによって濾液を得、該濾液を-10°Cまで冷却して-10°Cで1440分間保持した後、該冷却液から上澄み液を得、次いで上澄み液を200°Cの蒸留温度で蒸留することによって、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0129] <実施例17>

灯油300mLに代えて重油300mLを用いた以外は、実施例16と同様にして、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0130] <実施例18>

灯油300mLに代えて軽油300mLを用いた以外は、実施例16と同様にして、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0131] <実施例19>

過酸化水素（35質量%過酸化水素水）の使用量を10mLに設定した以外は、実施例16と同様にして、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0132] <実施例20>

過酸化水素（35質量%過酸化水素水）の使用量を70mLに設定した以外は、実施例16と同様にして、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。

[0133] <実施例21>

前記実施例1で得られたグリセリン系固形物（約pH14、凝固点25°C）の液化を次の手法で行った。前記グリセリン系固形物700mLを60°Cまで加熱して液状物にした後、該液状物に過酸化水素（5質量%過酸化水素水）を10mL混合した混合物を60°Cで20分間攪拌を行った後、さらに酢酸（純度99質量%）を20mL加えて60°Cで10分間攪拌を行うこと

によって液化物（pH 5、褐色透明液）を得た。

[0134] 次に、前記液化物（褐色透明液）を20℃まで冷却して20℃で30分間保持した後、該20℃の液化物中に存在する沈殿物をフィルターで物理濾過することによって濾液を得、該濾液を-10℃まで冷却して-10℃で180分間保持した後、該冷却液から上澄み液を得、次いで上澄み液を200℃の蒸留温度で蒸留することによって、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。こうして得られた蒸留済み液化物の凝固点は-30℃以下（少なくとも-30℃では凝固しない）である。

[0135] <実施例22>

液状グリセリン系物質（凝固点-5℃）700mLに過酸化水素（5質量%過酸化水素水）を10mL混合した混合物を60℃で20分間攪拌を行った後、さらに灯油300mLを加えて60℃で10分間攪拌し、さらに酢酸（純度99質量%）を20mL加えて60℃で10分間攪拌を行うことによって液化物（pH 5、褐色透明液）を得た。

[0136] 次に、前記液化物（褐色透明液）を20℃まで冷却して20℃で30分間保持した後、該20℃の液化物中に存在する沈殿物をフィルターで物理濾過することによって濾液を得、該濾液を-10℃まで冷却して-10℃で180分間保持した後、該冷却液から上澄み液を得、次いで上澄み液を200℃の蒸留温度で蒸留することによって、無色透明の蒸留液（蒸留済み液化物）を得た。こうして得られた蒸留済み液化物の凝固点は-30℃以下（少なくとも-30℃では凝固しない）である。

[0137]

[表2]

	混合組成(容量部)				得られた 液化物			液化物の 液状状態の 安定性評価 (7日間)
	グリセリン 系固形物	過酸化 水素	油	酢酸	pH	残渣 含有	色/透明性	
実施例9	70	3	灯油30	1	5	◎	無色透明	液状維持
実施例10	70	3	重油30	1	5	◎	無色透明	液状維持
実施例11	70	3	軽油30	1	5	◎	無色透明	液状維持
実施例12	70	1	灯油30	1	7	◎	無色透明	液状維持
実施例13	70	8	灯油30	1	7	◎	無色透明	液状維持
実施例14	70	3	灯油30	0.5	8	◎	無色透明	液状維持
実施例15	70	3	灯油30	4	5	◎	無色透明	液状維持
実施例16	70	3	灯油30	—	7	◎	無色透明	液状維持
実施例17	70	3	重油30	—	7	◎	無色透明	液状維持
実施例18	70	3	軽油30	—	7	◎	無色透明	液状維持
実施例19	70	1	灯油30	—	7	◎	無色透明	液状維持
実施例20	70	7	灯油30	—	6	◎	無色透明	液状維持
実施例21	70	1	—	2	5	◎	無色透明	液状維持
実施例22	液状物70	1	灯油30	2	5	◎	無色透明	液状維持

[0138] 上記のようにして得た各液化物の液状状態の安定性及び各液化物中の残渣の含有程度並びに液化物の色と透明性を下記試験法により評価した。

[0139] <液化物の液状状態の安定性評価法>

得られた液化物1000mLを約25℃の条件下で7日間放置した後、その液状状態を目視により観察した。観察結果を表1、2に示す。

[0140] <液化物中の残渣の含有程度の評価法>

得られた液化物を目視で観察し、下記判定基準に基づき液化物中の残渣の含有程度を評価した。評価結果を表1、2に示す。

(判定基準)

「◎」…液化物中の残渣の含有が非常に少ない

「○」…液化物中の残渣の含有が少ない

「△」…液化物中の残渣の含有が多い

「×」…液化物中の残渣の含有が非常に多い。

[0141] <液化物の色と透明性の評価法>

得られた液化物を目視で観察して液化物の色を評価すると共に、下記判定基準に基づき液化物の透明性を評価した。評価結果を表 1、2 に示す。

(判定基準)

「透明」…液化物は透明性に優れている

「半透明」…液化物は透明ではあるが、その透明度は高くない

「不透明」…液化物は不透明である。

[0142] 表 1 から明らかなように、本発明の製造方法で得られた実施例 1～6、8～21 の液化物は、長期間にわたって安定して液状状態が維持されていた。これに対し、比較例 1 では、時間が経過すると再固形化してしまっており、例えば燃料としては利用し難いものであり、実用性に乏しい。

[0143] 次に、実施例 1 で得られた液化物の燃焼性能の評価を行った。実施例 1 で得られた液化物をボイラーに投入して燃焼性能を評価した。参照例として A 重油についても同様に燃焼性能を評価した。更に、実施例 1 の液化物 50 容量部に A 重油を 50 容量部混合してなる混合液（実施例 7）についても同様に燃焼性能を評価した。これらの評価結果を表 3 に示す。

[0144] 表 3 から明らかなように、本発明の製造方法で得られた実施例 1 の液化物は、参照例の A 重油と比較して、少ない燃料量で高い温度が得られており、燃焼性能に優れている。また、実施例 1 の液化物は、参照例の A 重油と比較して、燃焼時における NO_x（窒素酸化物）、CO（一酸化炭素）、CO₂（二酸化炭素）、SO₂（二酸化硫黄）の排出量が少ないので、環境保護に貢献できる。

[0145] また、実施例 7 の混合液は、参照例の A 重油と比較して、少ない燃料量で高い温度が得られており、燃焼性能に優れている。また、実施例 7 の混合液は、参照例の A 重油と比較して、燃焼時における NO_x（窒素酸化物）、CO（一酸化炭素）、CO₂（二酸化炭素）、SO₂（二酸化硫黄）の排出量が少ないので、環境保護に貢献できる。

[0146] [表3]

		参照例	実施例1	実施例7
試料 (容量%)	実施例1の液化物	—	100	50
	A重油	100	—	50
燃 焼 特 性 項 目	燃料量(L/時間)	7	6.7	6.7
	煙道出口温度(°C)	824	854	874
	NOX(ppm)	36	26	24
	CO(ppm)	7.6	4.0	3.8
	CO ₂ (%)	6.2	4.5	4.2
	O ₂ (%)	13.6	14.8	15.2
	SO ₂ (ppm)	4.0	0	0
	一次空気量(m ³ /時間)	27	27	27
	二次空気量(m ³ /時間)	68	68	68

[0147] 実施例1で得られた液化物の分析結果を表4に示し、実施例4で得られた液化物の分析結果を表5に示し、実施例5で得られた液化物の分析結果を表6に示し、実施例9で得られた液化物（蒸留済み液化物）の分析結果を表7に示し、実施例10で得られた液化物（蒸留済み液化物）の分析結果を表8に示し、実施例16で得られた液化物（蒸留済み液化物）の分析結果を表9に示す。

[0148] なお、実施例21で得られた液化物の総発熱量は約23500 J/gであった。

[0149]

[表4]

項目	実施例1の液化物	試験方法
反応 ^{*1)}	測定不能	JIS K2252
引火点(°C) ^{*2)}	30.0(参考値)	JIS K2265-3
動粘度(50°C)(mm ² /s)	6.91	JIS K2283
流動点(°C)	-20.0	JIS K2269
残留炭素分(質量%)	2.00	JIS K2270
水分(容量%)	2.2	JIS K2275
灰分(質量%)	1.05	JIS K2272
硫黄分(質量%)	0.01	JIS K2541-3
総発熱量(J/g)	40100	JIS K2279

*1)…反応試験において水層部分が濃褐色を呈するので「測定不能」とした

*2)…JIS K2265の適用範囲(40°Cを超える可燃性液体)を逸脱するので「参考値」とした

[0150] [表5]

項目	実施例4の液化物	試験方法
反応 ^{*1)}	測定不能	JIS K2252
引火点(°C) ^{*2)}	30.0(参考値)	JIS K2265-3
動粘度(50°C)(mm ² /s)	6.91	JIS K2283
流動点(°C)	-20.0	JIS K2269
残留炭素分(質量%)	2.00	JIS K2270
水分(容量%)	2.2	JIS K2275
灰分(質量%)	1.05	JIS K2272
硫黄分(質量%)	0.01	JIS K2541-3
総発熱量(J/g)	40100	JIS K2279

*1)…反応試験において水層部分が濃褐色を呈するので「測定不能」とした

*2)…JIS K2265の適用範囲(40°Cを超える可燃性液体)を逸脱するので「参考値」とした

[0151]

[表6]

項目	実施例5の液化物	試験方法
反応* ¹⁾	測定不能	JIS K2252
引火点(°C)* ²⁾	30.0(参考値)	JIS K2265-3
動粘度(50°C)(mm ² /s)	4.62	JIS K2283
流動点(°C)	-25.0	JIS K2269
残留炭素分(質量%)	0.79	JIS K2270
水分(容量%)	2.0	JIS K2275
灰分(質量%)	0.50	JIS K2272
硫黄分(質量%)	0.02	JIS K2541-3
総発熱量(J/g)	41230	JIS K2279

* 1)…反応試験において水層部分が濃褐色を呈するので「測定不能」とした

* 2)…JIS K2265の適用範囲(40°Cを超える可燃性液体)を逸脱するので「参考値」とした

[0152] [表7]

項目	実施例9の液化物	試験方法
反応	酸性	JIS K2252
引火点(°C)* ²⁾	36.0(参考値)	JIS K2265-3
動粘度(50°C)(mm ² /s)	0.987	JIS K2283
流動点(°C)	-30.0	JIS K2269
残留炭素分(質量%)	0.01	JIS K2270
水分(容量%)	0.02	JIS K2275
灰分(質量%)	0.001未満	JIS K2272
硫黄分(質量%)	0.0012	JIS K2541-3
総発熱量(J/g)	45500	JIS K2279

* 2)…JIS K2265の適用範囲(40°Cを超える可燃性液体)を逸脱するので「参考値」とした

[0153]

[表8]

項目	実施例10の液化物	試験方法
反応	酸性	JIS K2252
引火点(°C)*2)	36.0(参考値)	JIS K2265-3
動粘度(50°C)(mm ² /s)	1.623	JIS K2283
流動点(°C)	-25.0	JIS K2269
残留炭素分(質量%)	0.03	JIS K2270
水分(容量%)	0.03	JIS K2275
灰分(質量%)	0.001	JIS K2272
硫黄分(質量%)	0.042	JIS K2541-3
総発熱量(J/g)	44850	JIS K2279

*2)…JIS K2265の適用範囲(40°Cを超える可燃性液体)を逸脱するので「参考値」とした

[0154] [表9]

項目	実施例16の液化物	試験方法
反応	アルカリ性	JIS K2252
引火点(°C)	61.0	JIS K2265-3
動粘度(50°C)(mm ² /s)	1.825	JIS K2283
流動点(°C)	-17.5	JIS K2269
残留炭素分(質量%)	0.10	JIS K2270
水分(容量%)	0.05	JIS K2275
灰分(質量%)	0.024	JIS K2272
硫黄分(質量%)	0.01	JIS K2541-3
総発熱量(J/g)	43610	JIS K2279

[0155] 本願は、2009年8月31日付で出願された日本国特許出願の特願2009-199944号の優先権主張を伴うものであり、その開示内容は、そのまま本願の一部を構成するものである。

産業上の利用可能性

[0156] 本発明の製造方法で製造された液化物は、燃焼性能に優れているので、例

えば液体燃料として好適に用いられるが、特にこのような用途に限定されるものではない。

請求の範囲

- [請求項1] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と、
 鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、
 酸と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項2] 植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出るグリセリン系固形物と、
 鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、
 酸と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項3] 前記混合の際に、油と酸とを混合した混合液と、グリセリン系固形物とを混合する請求項1または2に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項4] 前記混合の際に、グリセリン系固形物と油の合計容量に対するグリセリン系固形物の含有率が50～90容量%になるように混合すると共に、グリセリン系固形物と油の合計100容量部に対して酸を2～10容量部混合することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項5] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と酸とを混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項6] 前記酸として無機酸を用いる請求項1～5のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

- [請求項7] 前記無機酸が塩酸である請求項6に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項8] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と、
酸化剤と、
鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項9] 植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出るグリセリン系固形物と、
酸化剤と、
鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項10] 前記混合の際に、先にグリセリン系固形物と酸化剤とを混合した後、油を混合する請求項8または9に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項11] 前記混合の際に、グリセリン系固形物100容量部に対し、酸化剤を35質量%濃度の酸化剤溶液に換算して0.1～20容量部、油を0.1～40容量部混合することを特徴とする請求項8～10のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項12] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と酸化剤とを混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項13] 前記酸化剤として過酸化水素を用いる請求項8～12のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

- [請求項14] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物と、
 酸化剤と、
 鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、
 酸と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項15] 植物油からバイオディーゼル燃料を生産する際に副生物として出るグリセリン系固形物と、
 酸化剤と、
 鉱物油、動物油及び植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種の油と、
 酸と、を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項16] 前記混合の際に、先にグリセリン系固形物と酸化剤とを混合した後、さらに油を混合し、次いで酸を混合する請求項14または15に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項17] 前記混合の際に、グリセリン系固形物100容量部に対し、酸化剤を5質量%濃度の酸化剤溶液に換算して0.1～20容量部、油を0.1～40容量部、酸を0.1～10容量部混合することを特徴とする請求項14～16のいずれか1項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項18] グリセリンを含有してなるグリセリン系固形物、酸化剤及び酸を混合することによって液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とするグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。
- [請求項19] 前記酸化剤として過酸化水素を用いる請求項14～18のいずれか

1 項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

[請求項20] 前記酸として酢酸を用いる請求項 1 4 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

[請求項21] 前記液化物が pH 4 ~ pH 1 1 になるように前記酸を混合する請求項 1 4 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

[請求項22] 前記油として石油を用いる請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

[請求項23] 前記石油は、灯油、軽油及び重油からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の石油である請求項 2 2 に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

[請求項24] 前記石油は、灯油である請求項 2 2 に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

[請求項25] 前記混合により得られた液化物を 3 0 °C 以下の温度まで冷却した後、沈殿物を濾過することによって濾液を得、次いで前記濾液を 1 5 0 °C ~ 2 3 0 °C の蒸留温度で蒸留することを特徴とする請求項 1 ~ 2 4 のいずれか 1 項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

[請求項26] 前記混合により得られた液化物を 3 0 °C 以下の温度まで冷却した後、沈殿物を濾過することによって濾液を得、前記濾液を 5 °C 以下の温度まで冷却して該冷却液から上澄み液を得、次いで前記上澄み液を 1 5 0 °C ~ 2 3 0 °C の蒸留温度で蒸留することを特徴とする請求項 1 ~ 2 4 のいずれか 1 項に記載のグリセリン系固形物から液化物を製造する方法。

[請求項27] グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と酸とを混合することによって、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造し、該液化物が pH 3 ~ pH 1 2 になるように前記酸を混合することを特徴とする液化物の製造方法。

- [請求項28] グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と酸化剤とを混合することによって、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸化剤を混合することを特徴とする液化物の製造方法。
- [請求項29] グリセリンを含有してなる液状グリセリン系物質と、酸と、酸化剤とを混合することによって、前記液状グリセリン系物質の凝固点よりも低い凝固点を有する液化物を製造し、該液化物がpH3～pH12になるように前記酸を混合することを特徴とする液化物の製造方法。
- [請求項30] 請求項1～29のいずれか1項に記載の製造方法によって製造された燃料用液化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L1/02 (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)

C10L1/02

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 A	JP 2008-111098 A (Nova Biosource Technologies, L.L.C.), 15 May 2008 (15.05.2008), claims; paragraph [0083] & US 2007/0277429 A1 & EP 1889899 A1	27, 30 1-26, 28, 29
X A	JP 2005-60587 A (Daiki Co., Ltd.), 10 March 2005 (10.03.2005), claims; paragraphs [0008] to [0035]; fig. 1 (Family: none)	27, 30 1-26, 28, 29
A	WO 2006/129435 A1 (Lion Corp.), 07 December 2006 (07.12.2006), entire text & KR 10-2008-0016800 A	1-30

 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
29 September, 2010 (29.09.10)Date of mailing of the international search report
12 October, 2010 (12.10.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064673

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 2004-156836 A (Meidensha Corp.), 03 June 2004 (03.06.2004), entire text (Family: none)	1-30
A	Marta PANIAGUA et al., Energy & Fuels, 2007, Vol.21, No.3, p.1782-1791	1-30

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10L1/02(2006.01)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. C10L1/02

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 A	JP 2008-111098 A (ノバ バイオソース テクノロジーズ, エルエルシー) 2008.05.15, 【特許請求の範囲】、【0083】 & US 2007/0277429 A1 & EP 1889899 A1	27, 30 1-26, 28, 29
X A	JP 2005-60587 A (ダイキ株式会社) 2005.03.10, 【特許請求の範囲】、 【0008】 - 【0035】、【図1】 (ファミリーなし)	27, 30 1-26, 28, 29
A	WO 2006/129435 A1 (ライオン株式会社) 2006.12.07, 全文 & KR 10-2008-0016800 A	1-30

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、一般的な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

29.09.2010

国際調査報告の発送日

12.10.2010

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)	4V	3850
藤代 亮		
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
A	JP 2004-156836 A (株式会社明電舎) 2004.06.03, 全文 (ファミリーなし)	1-30
A	Marta PANIAGUA, 外3名, Energy & Fuels, 2007, Vol.21, No.3, p.1782-1791	1-30