

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年9月4日 (04.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/105518 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C10L 1/02* (2006.01) *C10L 1/08* (2006.01)  
*B01J 23/755* (2006.01) *C10L 1/19* (2006.01)  
*B01J 29/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053577
- (22) 国際出願日: 2008年2月28日 (28.02.2008)
- (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2007-050506 2007年2月28日 (28.02.2007) JP  
 特願2007-176710 2007年7月4日 (04.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 東京都千代田区霞ヶ関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 葭村 雄二 (YOSHIMURA, Yuji) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東一丁目1番1号中央第5独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 鳥羽 誠 (TOBA, Makoto) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東一丁目1番1号中央第5独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 阿部 容子 (ABE, Yoko) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東一丁目1番1号中央第5独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). スエマノサム アモンラット (SUEMANOTHAM, Amornrat) [TH/TH]; 12120 ラングパチュムタニウム
- (54) 代理人: 江幡 敏夫 (EBATA, Toshio); 〒1040032 東京都中央区八丁堀三丁目24番1号コンパートメント 東京中央610号 Tokyo (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
 — 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF BIODIESEL FUEL, AND BIODIESEL FUEL COMPOSITION

(54) 発明の名称: バイオディーゼル燃料の製造方法及びバイオディーゼル燃料組成物

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a biodiesel fuel having excellent oxidation stability, and to provide a novel technique for producing a mixture of biodiesel fuel having excellent oxidation stability and a light oil. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] An fatty acid alkyl ester (1) prepared from a transesterified oil-and-fat and/or a transesterified waste cooking oil and/or a fatty acid alkyl ester (2) prepared by esterifying a fatty acid are hydrogenated in the presence of a hydrogenation catalyst comprising at least one element selected from rare earth elements and at least one noble metal selected from noble metals belonging to Group VIII on the periodictable in a hydrogen atmosphere under a low pressure. A light oil may be added to the fatty acid alkyl ester (1) and/or the fatty acid alkyl ester (2).

(57) 要約: (課題) 酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料、あるいは酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料と軽油との混合物を製造する新規技術を提供すること。(解決手段) (1) エステル交換反応処理した油脂及び/又は廃食用油から調製した脂肪酸アルキルエステル、及び/又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理した脂肪酸アルキルエステルを、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理する。(1) エステル交換反応処理した油脂及び/又は廃食用油から調製した脂肪酸アルキルエステル、及び/又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理した脂肪酸アルキルエステルに軽油を混合しておいてもよい。

WO 2008/105518 A1

## 明 細 書

バイオディーゼル燃料の製造方法及びバイオディーゼル燃料組成物  
技術分野

- [0001] 本発明は、(1)エステル交換反応処理した油脂及び／又は廃食用油から調製した脂肪酸アルキルエステル、及び／又は(2)脂肪酸をエステル化反応処理した脂肪酸アルキルエステルを製造原料とする酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料の製造方法及びその燃料と軽油との混合物の製造方法に関する。とくに、前記製造原料を特定の水素化触媒共存下、数気圧程度の低圧の水素圧雰囲気にて水素化処理することを特徴とする酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料の製造方法及びその燃料と軽油との混合物の製造方法に関する。また、本発明はバイオディーゼル燃料組成物に関する。

## 背景技術

- [0002] 近年、エネルギー源の多様化や地球温暖化防止への対策を目的に、従来の石油を原料とする燃料以外の代替燃料、特にバイオマス燃料を利用しようとする関心が高まっている。そして、バイオマス燃料の一角を占める、菜種油、大豆油、パーム油、ヒマワリ油、牛油、豚油、魚油などの動植物油や廃食油を原料とするバイオディーゼル燃料は、硫黄分が含まれていないか、あるいは殆ど含まれていないという特徴があるうえ、所謂カーボンニュートラルな燃料であるという特徴があるためであろうか、注目されているところである。

例えば、高ヨウ素価の不飽和脂肪酸を製造原料として、低温流動性の高いバイオディーゼル燃料を製造する技術の報告がある(特許文献1)。

- [0003] パーム油、ココナッツ油、ジャトロファ油、菜種油、大豆油、ヒマワリ油等の油脂中の主成分であるトリグリセリドは、粘性があり、ディーゼルエンジン燃料とすると、エンジン内部や噴射バルブにデポジットを生じやすいのであるが、前記トリグリセリドと、メタノールやエタノール等の低級アルコール類とを、KOH等の均一系触媒存在下で、エステル交換して得られる脂肪酸アルキルエステルはバイオディーゼル油と呼ばれているが、粘性も低く、ディーゼルエンジン用の石油代替燃料として利用されている。また

、ディーゼルエンジン用の石油燃料に一定量添加・配合させる利用法もある。

前記石油代替燃料として利用されるバイオディーゼル油100%の品質に関しては、EN14214(欧州)やASTM D6751-07a(米国)の規格がある。一方、バイオディーゼル油と軽油(以下、バイオディーゼル混合油ということがある)の混合油に関しては、軽油の規格EN590が修正され、脂肪酸メチルエステルの最大混合率、5容積%のみが規定されている。しかしながら、混合率5%であっても、バイオディーゼル混合油の酸化安定性には依然として懸念が持たれている。バイオディーゼル混合油の酸化に伴い生じる有機酸が、エンジン部材、配管材料、タンク材料等を腐食するためである。

このため、バイオディーゼル及びバイオディーゼル混合油の酸化安定性の向上対策が極めて重要であり、我が国でも、バイオディーゼルの最大で5質量%混合したバイオディーゼル混合油の品質を確保するため、揮発油等の品質の確保等に関する法律が改正(以下、改正品確法という)され、平成19年3月31日から施行された。

[0004] 表1

		バイオディーゼル 混合軽油	バイオディーゼル 非混合軽油
既存項目	硫黄分 セタン指数 90%留出温度	<0.005 mass% >45 <360 °C	<0.005 mass% >45 <360 °C
追加項目	バイオディーゼル混合上限 トリグリセライド メタノール 酸価 ギ酸、酢酸、プロピオン酸 酸化安定性(酸価増加量)	<5 mass% <0.01 mass% <0.01 mass% <0.13 mgKOH/g <0.003 mass% <0.12 mgKOH/g	<0.1 mass% <0.01 mass% — — — —

表中、mass%は質量%を意味する(以下、同様)。

中間留分の酸化安定性に係るISO規格 (ISO12205)より更に厳しい酸化条件下、つまり、115°C、純酸素吹き込み条件下で16時間の強制酸化条件下、バイオディーゼル混合油(バイオディーゼル混合率は最大5質量%)の酸化により増加する酸量(酸を塩基性のKOHで中和するのに必要なKOH量で評価)を0.12mgKOH/g以下に規定する厳しいものである。

[0005] ところで、食品、機能食品、化粧品などの分野では、不飽和脂肪酸含有油脂の酸化安定性を向上するために、不飽和脂肪酸含有油脂に抗酸化剤を添加する技術が知られている。例えば、抗酸化剤と平均粒径200  $\mu$  m以下のオキシ酸とを添加する技術(特許文献2)やイカ由来脂質及び／又は茶抽出物を添加する技術(特許文献3)が報告されている。

この技術をバイオディーゼル燃料に応用して、バイオディーゼル燃料製造原料に抗酸化剤を添加して酸化安定性を高めようとする考えがあるが、酸化安定性の向上の程度は満足することが出来るほど十分ではない。

また、バイオディーゼル燃料に抗酸化剤を加えても、不飽和結合の重合等に伴いスラッジが生成するという問題点は依然として解消されないのであり、バイオディーゼル燃料の酸化安定性についてのさらなる技術の開発が求められている。

[0006] 一方、自動車エンジン排気ガスによる大気汚染は大きな悪影響を与えている。その解決策の一つとして、軽油中の硫黄分を低減させると同時に芳香族炭化水素の低減を可能にする種々の軽油の水素化処理触媒およびその製造方法が提案されている。軽油の水素化処理により、軽油中の芳香族成分の水素化が起こり、軽油中の芳香族含有量が低減される。同時に、硫黄化合物中の芳香環の水素化も起こることにより脱硫反応も促進され、軽油中の硫黄量の低減も同時に可能となる。

例えば、特許文献4及び5には炭化水素油の水素化処理触媒とその製造方法およびその活性化方法が提案されている。しかし、それら技術では、水素化処理時の圧力は、例えば3.9MPaと、極めて高圧下で水素化処理することが求められる。

なお、前記特許文献1では4気圧で水素化処理している。

しかし、高圧で水素化処理するには、その設備の導入や管理に多額の費用必要とするのであって、耐圧設備を必要としない水素化処理法の開発が求められている。バイオディーゼル油生産は、地方自治体や小規模製造者によるものが多く、高圧設備を所有していないため、特に、常圧下での水素化処理が望まれている。常圧下での水素化処理が可能となれば、高圧ガス保安法等への対応の困難さも解消されるので、その点でも有利である。

[0007] 特許文献1:国際公開2006/111997号パンフレット

特許文献2:特開平7-258682号公報

特許文献3:特開2002-194387号公報

特許文献4:特開平8-332385号公報

特許文献5:特開2006-297313号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] そこで本発明の課題は、酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料、あるいは酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料と軽油との混合物を製造する新規技術を提供することにある。とくに、低圧雰囲気下で水素化処理することにより、酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料あるいは酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料と軽油との混合物を提供することにある。なお、本発明では、水素化処理とは、部分水素化処理を含めて水素化処理と表現する。また、選択水素化処理は部分水素化処理と同じであるとする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究する最中、従来から高压条件下で用いられている石油脱硫処理時の水素化触媒を共存させて油脂のメチルエステルを水素化してみると、驚くべきことには、常圧程度の水素圧下であるにもかかわらず、酸化安定性が極めて優れたバイオディーゼル燃料を得られるという知見を得た。この知見に基づき研究を重ねると、意外にも二重結合の数が2個以上有する多価不飽和脂肪酸量を脂肪酸アルキルエステル中から低減させると酸化安定性が大きく改善されるとの知見を得、また特定の貴金属を含有する水素化触媒が有効であるとの知見も得た。これらの知見に基づきさらに研究を重ね、ついに本発明を完成させた。
- [0010] すなわち、請求項1の発明は、(1)エステル交換反応処理した油脂及び／又は廃食用油から調製した脂肪酸アルキルエステル、及び／又は(2)脂肪酸をエステル化反応処理した脂肪酸アルキルエステルを、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理することを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法である。なお、前記低圧とは、従来から炭化水素

油の水素化処理技術分野で採用されている圧力よりも低い圧力を意味する。

請求項2の発明は、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルと軽油との混合物を、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理することを特徴とする軽油含有バイオディーゼル燃料の製造方法である。

請求項3の発明は、(a)請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルを、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理し、(b)次いで前記水素化処理物を軽油と混合することを特徴とする軽油含有バイオディーゼル燃料の製造方法である。

請求項4の発明は、(c) (1) 油脂及び／又は廃食用油をエステル交換反応処理する工程、及び／又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理する工程、及び(d) 前記反応処理物を、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理する工程を少なくとも有することを特徴とする請求項1記載のバイオディーゼル燃料の製造方法である。

請求項5の発明は、(c) (1) 油脂及び／又は廃食用油をエステル交換反応処理する工程、及び／又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理する工程、(e) 前記工程で得た脂肪酸アルキルエステルを軽油と混合する工程、及び(f) 前記混合物を、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理する工程を少なくとも有することを特徴とする請求項2記載の軽油含有バイオディーゼル燃料の製造方法である。

請求項6の発明は、(c) (1) 油脂及び／又は廃食用油をエステル交換反応処理する工程、及び／又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理する工程、(g) 前記混合物を、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰

困気にて水素化処理する工程、及び(j) 前記水素化処理物を軽油と混合する工程を少なくとも有することを特徴とする請求項3記載の軽油含有バイオディーゼル燃料の製造方法である。

請求項7の発明は、前記請求項1又は4の発明において、水素圧を250kPa以下とすることを特徴とする発明である。また、請求項8の発明は、前記請求項2、3、5、6のいずれか記載の発明において、水素圧を250kPa以下とすることを特徴とする発明である。なお、本発明では、特に断らない限り水素圧の数値は分圧での数値である。

[0011] 請求項9の発明は、(1)エステル交換反応処理した油脂及び／又は廃食用油から調製した脂肪酸アルキルエステル、及び／又は(2)脂肪酸をエステル化反応処理した脂肪酸アルキルエステルがバイオディーゼルである請求項1又は4記載のバイオディーゼル燃料の製造方法である。

請求項10の発明は、(1)エステル交換反応処理した油脂及び／又は廃食用油から調製した脂肪酸アルキルエステル、及び／又は(2)脂肪酸をエステル化反応処理した脂肪酸アルキルエステルがバイオディーゼルである請求項2、3、5、6のいずれか記載の軽油含有バイオディーゼル燃料の製造方法である。

請求項11の発明は、請求項1又は4記載の製造方法で得たバイオディーゼル燃料と軽油を混合して得た軽油混合物である。また、請求項1又は4記載の製造方法で得たバイオディーゼル燃料と軽油を混合して得た、純酸素流通下、115°Cで16時間強制酸化させた後の酸価増加量が0、12mgKOH/g以下であることを特徴とする軽油混合物でもある。

請求項12の発明は、脂肪酸組成が下記のとおりである脂肪酸アルキルエステルの水素化処理物であって、しかも2価以上の不飽和脂肪酸アルキルエステル量が0.5質量%以下であり、かつ炭素数18の1価不飽和脂肪酸アルキルエステル中のトランス脂肪酸アルキルエステル比率が58質量%以上の脂肪酸アルキルエステルの水素化処理物からなることを特徴とするバイオディーゼル燃料組成物。

(a)脂肪酸組成

- (1)炭素数14以下の脂肪酸量が2.5質量%以下、
- (2)炭素数16の脂肪酸量が30質量%～60質量%、

- (3)炭素数18の脂肪酸量が40質量%～70質量%、
- (4)炭素数20以上の脂肪酸量が3質量%以下、

請求項13の発明は、脂肪酸組成が下記のとおりである脂肪酸アルキルエステルの水素化処理物であって、しかも2価以上の不飽和脂肪酸アルキルエステル量が3質量%以下であり、かつ炭素数18の1価不飽和脂肪酸アルキルエステル中のトランス脂肪酸アルキルエステル比率が28質量%以上の脂肪酸アルキルエステルの水素化処理物からなることを特徴とするバイオディーゼル燃料組成物。

(a)脂肪酸組成

- (1)炭素数14以下の脂肪酸量が2, 5質量%以下、
- (2)炭素数16の脂肪酸量が30質量%以下、
- (3)炭素数18の脂肪酸量が70質量%以上、
- (4)炭素数20以上の脂肪酸量が3質量%以下、

請求項14の発明は、上記請求項12又は13記載のバイオディーゼル燃料と軽油を混合して得られ、純酸素流通下、115°Cで16時間強制酸化させた後の酸価増加量が0.12mgKOH/g以下であることを特徴とする軽油含有バイオディーゼル燃料である。

請求項15発明は、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有することを特徴とするバイオディーゼル燃料製造用、又は軽油含有バイオディーゼル燃料製造用水素化触媒組成物である。この触媒は耐硫黄性を有しており、例えば廃食用油等から製造されるバイオディーゼル燃料あるいは軽油含有バイオディーゼル燃料等の硫黄分が含まれるバイオディーゼル燃料にも適用可能である。

請求項16の発明は、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステル用攪拌機付回分式低圧触媒反応器、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルの前記反応器への供給装置、水素ガスの前記反応器への供給装置、及び水素化処理脂肪酸アルキルエステルの前記反応器からの排出装置を少なくとも備えることを特徴とする脂肪酸アルキルエステルの水素化処理システムである。

請求項17の発明は、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステル用流通式低圧触媒反応器、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルの前記反応器への供給装置、水素



ガスの前記反応器への供給装置、水素化処理脂肪酸アルキルエステルの前記反応器からの排出装置、水素ガスの反応機からの排出装置、水素ガスの精製装置、及び前記精製水素ガスの反応器への供給装置を少なくとも備えることを特徴とする脂肪酸アルキルエステルの水素化処理システムである。

請求項18の発明は、請求項4記載の(1)油脂及び／又は廃食用油、及び／又は(2)脂肪酸用エステル交換反応処理及び／又はエステル化反応処理装置、エステル交換反応処理物及び／又はエステル化反応処理物の中和・水洗処理装置、エステル交換反応処理物及び／又はエステル化反応処理物からアルコールを分離・除去する装置、及び脂肪酸アルキルエステル用攪拌機付回分式低压触媒反応器又は脂肪酸アルキルエステル用流通式低压触媒反応器を少なくとも備えることを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造処理システムである。

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明でいう油脂は、動物性油脂でも植物性油脂でも利用可能であり、また廃食用油も利用可能である。バイオディーゼル原料としての油脂は、例えば、トリグリセリド中の脂肪酸組成により、次のように大きく分類される。

Aグループ:炭素数14以下の脂肪酸量が2.5%質量以下、炭素数16の脂肪酸量が30%質量以下、炭素数18の脂肪酸量が70%質量以上、炭素数20以上の脂肪酸量が3%質量以下の油脂。このAグループの中には、菜種油、大豆油、ジャトロファクルカス油、紅花油、ひまわり油、オリーブ油、綿実油、桐油等が含まれる。

Bグループ:炭素数14以下の脂肪酸量が2.5%質量以下、炭素数16の脂肪酸量が30%質量～60質量%、炭素数18の脂肪酸量が40質量%～70%質量、炭素数20以上の脂肪酸量が3%質量以下の油脂。このBグループの中には、粗製パーム油、天然の抗酸化剤等を除去処理した精製パーム油等が含まれる。

Cグループ:炭素数14以下の脂肪酸量が20%質量以上、炭素数16の脂肪酸量が30%質量以下、炭素数18の脂肪酸量が40%質量以下、炭素数20以上の脂肪酸量が3%質量以下の油脂。このCグループの中には、ココナッツ油やパーム核油が含まれ、飽和分が90%程度以上である。Dグループ:脂肪酸組成が上記以外の油脂。このDグループには、カノーラ菜種油以外の菜種油、動物油、魚油が含まれる。廃食油

の組成は原料依存性が高いが、主要成分は上記のA及びBグループに属する。

上記油脂の中でも、特にA及びBグループに属する油脂が好適であり、また廃食用油も好適である。その中でも、パーム油、ココナッツ油、ジャトロファ油、菜種油、大豆油、ヒマワリ油等の油糧作物からの油脂や廃食用油油脂を利用することが好ましい。

[0013] それら油脂をエステル交換反応処理し、脂肪酸アルキルエステルにさせることが必要である。本発明での脂肪酸アルキルエステルは、バイオディーゼル燃料を製造できる脂肪酸アルキルエステルであれば特に制限されないのであって、脂肪酸アルキルエステルの原料、製法なども特に制限されない。

前記エステル交換反応はすでに広く研究されており、本発明ではそれら成果を利用すればよい。たとえば、油脂にアルコールを接触・混合させ、その際、油脂とアルコールとのモル比は1:3~1:12とすることが好ましい。上記アルコールとしては、低級アルコールが好ましく、その中でもメタノールやエタノールがより好ましく、エステル交換反応特性の面からメタノールが特に好ましい。

エステル交換反応を促進させるために、アルカリ触媒、酸触媒、固体触媒などの触媒を共存させることが好ましい。触媒の使用量は、使用する触媒、反応条件、用いる油脂やアルコール等によって異なるが、例えば、均質系触媒の場合には、油脂重量に対して0.3~2.0%、非均質系触媒の場合には、反応器の体積に対して5~80%用いることができる。エステル交換反応温度及び反応時間は、用いる油脂、アルコール、触媒などによって異なるのであるが、例えば、40~120℃で0.1~6時間とすることができる。反応終了後、副生するグリセリンを除去することが好ましい。エステル交換反応は、回分式反応器または連続式反応器を用いて行えばよい。なお、前記触媒としてリパーゼなどの酵素を用いてもよい。

本発明では、遊離脂肪酸をエステル化することによって脂肪酸アルキルエステルを調製することも出来る。遊離脂肪酸としては飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよく、それらの混合物でもよい。これらの脂肪酸が油脂由来の脂肪酸であることが好ましく、脂肪酸の炭素数は前記油脂のグリセリドを構成する酸の炭素数であることが好ましい。なお、前記油脂中に存在する遊離脂肪酸などをエステル化して脂肪酸アルキルエステルを調製することも出来る。

前記脂肪酸アルキルエステル中には、二重結合を有しない飽和脂肪酸アルキルエステル(炭素数10のカプリン酸アルキルエステル、炭素数12のラウリン酸アルキルエステル、炭素数14のミスチン酸アルキルエステル、炭素数16のパルミチン酸アルキルエステル、炭素数18のステアリン酸アルキルエステル、炭素数20のアラキジン酸アルキルエステル、炭素数22のベヘン酸アルキルエステル等)、二重結合を1個有する1価不飽和脂肪酸アルキルエステル(炭素数16のパルミトレイン酸アルキルエステル、炭素数18のオレイン酸アルキルエステル、炭素数20のエイコセン酸アルキルエステル、炭素数22のエルシン酸アルキルエステル等)、二重結合を2個有する2価不飽和脂肪酸アルキルエステル(炭素数18のリノール酸アルキルエステル等)、二重結合を3個有する3価不飽和脂肪酸アルキルエステル(炭素数18のリノレン酸アルキルエステル等)等が含まれる。

[0014] かくして得られる脂肪酸アルキルエステルは精製処理し、水素化処理できるが、精製処理を施さない粗製脂肪酸アルキルエステルを水素化処理してもよい。本発明では、前記粗製脂肪酸アルキルエステルを利用することが好ましい。例えば、粗製脂肪酸アルキルエステルには各種抗酸化剤が含まれており有利な結果をもたらす。

前記脂肪酸アルキルエステルを低圧の水素圧雰囲気下で水素化処理することが、本発明の一つの大きな特徴である。ここでいう低圧とは、従来から炭化水素油の水素化処理技術分野で採用されている圧力よりも低い圧力を意味する。

脂肪酸アルキルエステルの水素化処理により二重結合が飽和化されると共に、幾何異性体(二重結合の位置がシス位からトランス位へ変化した脂肪酸アルキルエステル)や位置異性体(二重結合の位置が変化した脂肪酸アルキルエステル)、更には、反応中間体である共役体(通常見られる二重結合間のメチレン基が無く、共役二重結合を持つ脂肪酸アルキルエステル)も同時に生成する。炭素数18のリノール酸アルキルエステルの例では、水素化処理で、シス及びトランス体を含むオクタデセン酸アルキルエステル、ステアリン酸アルキルエステル、共役リノール酸アルキルエステルが生成される。

脂肪酸の酸化安定性は二重結合の数の増加と共に悪くなり、炭素数18の脂肪酸の場合、二重結合を3個有するリノレン酸は二重結合を2個有するリノール酸の約10倍

酸化されやすく、二重結合を2個有するリノレン酸は二重結合を1個有するオレイン酸の約10倍酸化されやすい。このため、水素化処理では、脂肪酸アルキルエステル中の多価不飽和脂肪酸量を低減させることが極めて重要である。前記多価不飽和脂肪酸量の量は例えば脂肪酸アルキルエステル中に3質量%以下であることが好ましい。さらに、水素化処理される脂肪酸アルキルエステルの種類等により変動するのであるが、0.5質量%以下であることが好ましい場合もある。

本発明では、特に水素圧が約250kPa以下という低圧で水素化処理することが好ましいが、約200kPa以下でも水素化処理できるが、さらに、約150kPa以下でも水素化処理できる。この250kPaの値は優れたバイオディーゼル燃料を調製でき、しかも経済的に有利である点から求められた値である。また、圧力が低ければ、そして常圧付近に近づけば、それだけ反応や装置の運転器具やその維持管理、運転経費などの点でも有利である。

[0015] 不飽和脂肪酸アルキルエステルの水素化に伴い、水素化前の原料には存在しないトランス脂肪酸アルキルエステル量が増加するが、このトランス脂肪酸アルキルエステルはシス脂肪酸アルキルエステルより酸化安定性は高いものの低温流動性が悪いため、燃料性状として低温流動点の規制がある場合にはトランス脂肪酸アルキルエステル量の適正化も重要である。すなわち、バイオディーゼル燃料の製造に用いられる油脂には炭素数18の不飽和脂肪酸アルキルエステルが多量に存在するが、水素化処理により当該炭素数18の1価不飽和脂肪酸アルキルエステル中のトランス脂肪酸アルキルエステル比率が28質量%以上となることが好ましい。さらに、水素化処理される脂肪酸アルキルエステルの種類等により変動するのであるが、前記トランス脂肪酸アルキルエステル比率が58質量%以上となることが好ましい場合もある。

[0016] より具体的に説明すると、脂肪酸組成が次のとおりの脂肪酸アルキルエステルを水素化処理し、下記(b)のような特性を有する水素化処理脂肪酸アルキルエステルとすることが好ましい。

- (1)炭素数14以下の脂肪酸量が2.5質量%以下、
- (2)炭素数16の脂肪酸量が30質量%～60質量%、
- (3)炭素数18の脂肪酸量が40質量%～70質量%、

(4)炭素数20以上の脂肪酸量が3質量%以下、

(b)特性

(1)飽和脂肪酸アルキルエステル量が55質量%～99質量%、

(2)1価の不飽和脂肪酸アルキルエステル量が0.5質量%～45質量%、

(3)2価以上の不飽和脂肪酸アルキルエステル量が0.5質量%以下、

(4)炭素数18の1価不飽和脂肪酸アルキルエステル中のトランス脂肪酸アルキルエステル比率が58質量%以上。

また、脂肪酸組成が次のとおりの脂肪酸アルキルエステルを水素化処理し、下記(b)のような特性を有する水素化処理脂肪酸アルキルエステルとすることが好ましい。

(1)炭素数14以下の脂肪酸量が2.5質量%以下、

(2)炭素数16の脂肪酸量が30質量%以下、

(3)炭素数18の脂肪酸量が70質量%以上、

(4)炭素数20以上の脂肪酸量が3質量%以下、

(b)特性

(1)飽和脂肪酸アルキルエステル量が16質量%～75質量%、

(2)1価の不飽和脂肪酸アルキルエステル量が22質量%～81質量%、

(3)2価以上の不飽和脂肪酸アルキルエステル量が3質量%以下、

(4)炭素数18の1価不飽和脂肪酸アルキルエステル中のトランス脂肪酸アルキルエステル比率が28質量%以上。

[0017] 水素化処理時には、水素化触媒を共存させることが必要である。水素化触媒としては、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒を用いることが好都合である。前記貴金属としては、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、レニウム(Re)、ルテニウム(Ru)等が挙げられるが、それらに限定されない。これら貴金属を単独で用いてもよいが、複数の貴金属を用いてもよい。これら貴金属の中では、特にパラジウム(Pd)、白金(Pt)単独、あるいはそれらを共存させることが好ましい。それらのパラジウム(Pd)、白金(Pt)に、さらにロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、レニウム(Re)、ルテニウム(Ru)などを共存させることも有効である。希土類元素とし

ては、イットリウム(Y)、ランタン(La)、イッテルビウム(Yb)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)などが挙げられる。

それら貴金属は、多孔性の担体に担持させることが好ましい。担体として、とくに制限されないのであり、公知の結晶性アルミノシリケートゼオライト、多孔性無機酸化物や多孔性炭素含有物などからなる担体を利用することが出来る。多孔性無機酸化物としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ、アルミナーボリア、アルミナーチタニア、アルミナーリン、シリカーチタニア、チタニアージルコニアなど、通常、軽油などの水素化処理触媒に使用される多孔性無機酸化物が使用可能である。好ましい担体としては、超安定化Y型ゼオライト担体及び超安定化Y型ゼオライトと多孔性無機酸化物からなる担体などが挙げられる。

前記貴金属と希土類元素が担持された水素化触媒では、好ましい希土類元素の担持量として0.5~40質量%、好ましい貴金属担持量として0.1~10質量%である。また、前記貴金属がパラジウムと白金からなる場合、好ましいPd/Pt原子比は0.1/10~10/1である。

水素化触媒の使用量は水素化処理する材料、水素化処理条件などにより変動するので一概に規定することが出来ないが、例えば、懸濁床で用いる場合、好ましい触媒と水素化処理する材料の質量比は $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ~ $3 \times 10^{-2}$ である。

[0018] 上記脂肪酸アルキルエステルを水素化処理する条件は上記水素化触媒を用い、水素圧を上記低圧の範囲で行う限り特に制限されないのであり、本発明の特徴である酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料を製造することが出来る条件であればどのような条件であつてもよい。好ましい水素化処理温度は、室温以上180°C程度以下であり、より好ましくは、40°C以上150°C以下である。好ましい水素処理時間は30分~2時間である。

[0019] 前記水素化反応は所定量の脂肪酸アルキルエステルを反応容器に仕込み、所定量の水素化触媒共存下、低圧で水素化処理する回分式低圧触媒反応器(図1)を備える水素化処理システムを利用して行うことができるが、触媒層に脂肪酸アルキルエステルと水素を連続的に供給する流通条件下、低圧で水素化処理する流通式低圧

触媒反応器(図2)を備える水素化処理システムを利用して行うことができる。後者の場合、流通式低圧触媒反応器から排出された水素ガスは水素ガス精製装置(図示されていない)にて精製処理され、水素ガス供給装置に返送される。

図3は、図1又は図2に示される低圧触媒反応器を備えたバイオディーゼル燃料製造処理システムの概略図である。油脂及び／又は廃食用油等のトリグリセリドはエステル交換反応処理及び／又はエステル化反応処理装置にて、エステル交換反応処理及び／又はエステル化反応処理装置され、前記装置からの処理物は、中和水洗処理装置を経て、分離装置にて脂肪酸アルキルエステルとアルコールに分離され、後者は除去される。前記脂肪酸アルキルエステルは、例えば図1又は図2での低圧触媒反応器で水素化処理されバイオディーゼル燃料が製造される。なお、脂肪酸アルキルエステルは水素化処理される前に、脱水・乾燥装置にて脱水・乾燥処理されてもよい。ここで、低圧触媒反応器とは本発明が規定する低圧雰囲気の水素化処理することができる触媒反応器を意味する。

[0020] 本発明では、上記脂肪酸アルキルエステルを軽油に添加・混合し、次いでその混合物を水素化処理することも出来る。脂肪酸アルキルエステルを軽油に添加する量は特に制限されないのであり、例えば、脂肪酸アルキルエステルを軽油に50質量%程度以下添加することができるが、上記改正品確法の規定もあり、脂肪酸アルキルエステルを軽油に20質量%程度以下添加することが現実的である。上記脂肪酸アルキルエステルと軽油との混合物を水素化処理する条件は上記水素化処理の条件とほぼ同様である。

本発明では、上記脂肪酸アルキルエステルを水素化処理して得たバイオディーゼル燃料を、軽油に添加・混合し、燃料とすることも出来る。前記バイオディーゼル燃料を軽油に添加する量は特に制限されないのであり、例えば、脂肪酸アルキルエステルを軽油に50質量%程度以下添加することができるが、上記改正品確法の規定もあり、脂肪酸アルキルエステルを軽油に20質量%程度以下添加することが現実的である。

[0021] 本発明で得られるバイオディーゼル燃料は極めて酸化安定性に優れている。例えば、水素化処理した脂肪酸アルキルエステルを軽油に5%混合した混合油は、前記

改正品確法で追加された酸価増加量の基準を達成している。すなわち、バイオディーゼル燃料の強制酸化処理後の酸価増加量は $0.12\text{mgKOH/g}$ 以下である。バイオディーゼル燃料の酸価はJIS K2501に準拠して測定できる。なお、強制規格の試験法では、JISK1101に規定する純度99.5%以上の酸素ガスを使用することと規定されている。本発明のバイオディーゼル燃料は、EN14214で規定されている規格を満足でき、ASTM D6751-07aで規定されている規格も十分満足することができる。また、中国での規格(GBT/T20828-2007)、インドでの規格(IS 15607-2005)、インドネシアでの規格(SNI 04-7182-2006)、ニュージーランドでの規格(NZS 7500-2005)、フィリピンでの規格(PNS 2020-2003)、ブラジルでの規格(ANP Act No. 42/2004)、カナダでの規格(CAN/CGSB-3.520-2005)、台湾での規格(CNS15072K5155)など世界各国の規格を十分満足することができる。

本発明で得られるバイオディーゼル燃料を用いた軽油含有バイオディーゼル燃料は酸化安定性に優れているだけでなく、低温流動性の低下を抑えることが出来る。すなわち、前記軽油含有バイオディーゼル燃料は低温流動性に関する燃料規格を満たすのであり、流動点、曇り点、目詰まり点などの値も規格を満たす。例えば、JIS K2204の軽油規格中に示されている2号軽油(春～秋用)の $-7.5^{\circ}\text{C}$ 以下との規定を十分満足するし、欧州連合(EU)における春～秋用の燃料、オーストラリアでの全季節における燃料、アジア、その中でも東アジアの全域、全季節における燃料としても採用可能である。また、前記記載の地域以外でも利用することができる。なお、低温流動性向上剤を燃料中に配合することによって低温特性はさらに改善されるので、前記記載された地域、またはそれら地域以外の地域での低温時でも本発明のバイオディーゼル燃料の利用が可能である。例えば、北海道極寒向けの特3号軽油(流動点 $<-30^{\circ}\text{C}$ )にも対応可能である。

前記低温流動性向上剤はすでに知られており、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)系の添加剤を使用することができる。低温流動性向上剤の使用量添加方法などは公知の技術を採用すればよい。

前記流動点は、試料を $45^{\circ}\text{C}$ に加熱した後、試料をかき混ぜないで規定の方法で冷



却したとき、試料が流動する最低温度をいい、前記曇り点は、試料をかき混ぜないで規定の方法で冷却したとき、パラフィンワックスの析出によって試験管底部の試料がかすみ状になるか曇り始める温度をいい、前記目詰まり点は、規定の方法で試料を冷却しながら眼開き45  $\mu$  mの金網を通して吸引ろ過したとき、試料20mlのろ過時間が60秒を超えたときの温度又は試料が金網付きろ過器を通らなくなったときの温度をいう。

### 発明の効果

[0022] 本発明により、酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料を耐圧/高压設備を要しない常圧条件下で水素化処理することにより製造することができる。本発明により、従来法である抗酸化剤を添加する方法を用いることなく、我が国のバイオディーゼル燃料混合軽油の酸化安定性に係る品質確保規制をクリアできる石油との混合基材を提供することが出来る。また、精製処理を施さない粗製脂肪酸アルキルエステル、特に各種天然抗酸化剤を含む粗製脂肪酸アルキルエステルを利用すると、40°C程度の低い温度で水素化処理することができ、しかも酸化安定性に優れたバイオディーゼル燃料が得られる。このバイオディーゼル燃料は高濃度の硫黄を含有する軽油と20質量%まで混合可能である。本発明のバイオディーゼル燃料及びバイオディーゼル燃料混合軽油は日本の規格を十分満足するだけでなく、欧州や米国を始めとして、中国やカナダ等の世界各国の規格を十分に満足することができる。また、本発明のバイオディーゼル燃料及びバイオディーゼル燃料混合軽油は酸化安定性に優れるだけでなく、低温特性も満足し、さらにスラッジ(沈殿物)の生成抑制にも有効であり、極めて実用的な発明である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下、本発明を実施例に基づき説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されない。

#### 参考例1 水素化処理用触媒の調製

特開2001-29792の実施例1に準拠して、希土類元素としてYbを担持した超安定化Y型ゼオライト(Yb-超安定化Y型ゼオライト、Yb含有量;5.0質量%)にPdとPtを含浸法により担持させ、水素化触媒としてのPd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を得た。こ

の水素化触媒を、水素化処理直前に水素気流中、300℃で3時間還元処理した。還元処理後の水素化触媒は、反応に用いるバイオディーゼル燃料に浸し、水素化反応処理実験に供した。

[0024] アルキルエステル油として、粗製パーム油のメチルエステル油、精製パーム油のメチルエステル油、菜種油のメチルエステル油を用いた。粗製パーム油メチルエステルは、タイ国から入手したものである。精製パーム油メチルエステルは、国内で入手したものであり、粗製パーム油メチルエステルからカロテン類等が分離除去されたものである。また、菜種油メチルエステルは、フランス国から入手したものである。各メチルエステルの燃料性状を表2に示す。

[0025] 表2

性状	単位	精製パーム 油メチルエス テル	粗製パーム 油メチルエス テル	菜種油メチ ルエステル
エステル分	mass%	100.0	96.9	99.7
密度 (15°C)	kg/m <sup>3</sup>	874.3	876.1	884.9
動粘度 (40°C)	mm <sup>2</sup> /s	4.404	4.386	5.068
引火点	°C	162	168	174
硫黄分	mg/kg	<3	<3	<3
10%残油残留炭素分	mass%	0.04	0.24	0.32
セタン価		66.5	63.7	52.2
硫酸灰分	mass%	<0.001	<0.001	<0.001
水分	mg/kg	649	1200	286
全きょう雑物	mg/kg	1.7	0.8	2.6
銅版腐食試験	rating	1a	1a	1a
酸化安定度	hours	7.02	13.0	4.51
酸価	mgKOH/g	0.10	0.34	0.17
ヨウ素価		50.2	57.0	110
リノレン酸メチルエス テル含有量	mass%	0.3	0.2	7.7
メタノール量	mass%	<0.01	0.08	0.07
モノグリセイド	mass%	0.024	0.413	0.27
ジグリセリド	mass%	<0.001	0.117	0.12
トリグリセリド	mass%	<0.001	<0.001	0.19
遊離グリセリン	mass%	0.006	0.004	0.006
全グリセリン	mass%	0.012	0.126	0.112
Na	mg/kg	<1	<1	<1
K	mg/kg	<1	<1	<1
Ca	mg/kg	<1	<1	<1
Mg	mg/kg	<1	<1	<1
P	mg/kg	<1	<1	<1
目詰まり点	°C	12	9	-11

[0026] 実施例1 バイオディーゼル燃料の製造

表2記載のアルキルエステルを9g、参考例1のPd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を0.2gガラス製の試験管に仕込み、常圧下で水素を散気管から100cc/minの流量で流しながら(水素圧=101.3kPa)、140°Cで1時間水素化処理し、バイオディーゼル燃料を得た。

それぞれのバイオディーゼル燃料の酸化安定度を参考例2により測定した。測定結果を表3に記載した。

## [0027] 参考例2 酸化安定度の測定(ランシマツ法)

ランシマツ(Rancimat)法は、EN14112に規定されている脂肪酸アルキルエステル100%の酸化安定性評価の試験法であり、本法により実施例1に示した水素化処理後の脂肪酸アルキルエステル100%から成るバイオディーゼル燃料の酸化安定性を評価した。

すなわち、試料3gを反応容器に入れ、110°Cに加熱しながら、その中に清浄空気を送り込み、揮発性分解物を水中に捕集し、捕集水の導電率が急激に変化する折曲点までの時間(誘導時間)を測定した。以下、この誘導時間を用いて酸化安定度(h)を評価した。測定には、自動油脂安定性試験装置(メローム社製、ランシマツ743型)を用いた。

## [0028] 比較例1

市販のNi触媒( $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Ni担持量=30質量%)を用い、それ以外は実施例1と同様に操作し、バイオディーゼル燃料を得た。

それぞれのバイオディーゼル燃料の酸化安定度を参考例2により測定した。測定結果を表3に記載した。

## [0029] 表3

		触媒	酸化安定度 (h)	
			110°C	140°C
実施例 1	精製パーム油メチルエステル	水素化前	3.3	0.8
	水素化—精製パーム油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	24以上	21.9
	粗製パーム油メチルエステル	水素化前	9.7	1.1
	水素化—粗製パーム油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	24以上	23.9
	菜種油メチルエステル	水素化前	3.6	0.5
	水素化—菜種油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	24以上	12.2
比較例 1	水素化—精製パーム油メチルエステル	Ni	—	2.2
	水素化—粗製パーム油メチルエステル	Ni	—	1.5
	水素化—菜種油メチルエステル	Ni	—	0.7

表中、酸化安定度の温度は、試料の酸化安定性の測定時の温度であり(以下、同様)、酸化安定度の数値の単位は時間である(以下、同様)。また、表中の数字の欄での—は、データを得ていないことを意味する(以下、同様)。

この表から、従来型のNi触媒では反応温度が140°Cでも水素化反応は殆ど進行しないことが分かった。それに対して、Pd-Pt/Yb—ゼオライト触媒を用いると、水素圧が常圧下でも水素化反応が進行し、極めて優れた酸化安定性を持つ水素化物が得ら

れたことが分かった。

[0030] 実施例2

表2記載のアルキルエステルを用い、表4記載の水素化温度で水素化し、それ以外は実施例1と同様に操作し、バイオディーゼル燃料を得た。

それぞれのバイオディーゼル燃料の酸化安定度を参考例2により測定した。測定結果を表4に記載した。

[0031] 表4

	触媒	水素化処理温度 (°C)	酸化安定度 (h)
			110°C
精製パーム油メチルエステル	無	水素化無	3.3
水素化—精製パーム油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	40	6.4
水素化—精製パーム油メチルエステル水素化	Pd-Pt/Yb	60	12.9
化—精製パーム油メチルエステル水素化—	Pd-Pt/Yb	80	24以上
精製パーム油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	100	24以上
粗製パーム油メチルエステル	無	水素化無	9.7
水素化—粗製パーム油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	40	18.3
水素化—粗製パーム油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	60	24以上
水素化—粗製パーム油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	80	24以上
水素化—粗製パーム油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	100	24以上
菜種油メチルエステル	無	水素化無	3.6
水素化—菜種油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	40	8.5
水素化—菜種油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	60	19.1
水素化—菜種油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	80	24以上
水素化—菜種油メチルエステル	Pd-Pt/Yb	100	24以上

この表から、Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いると、水素圧が常圧下でも水素化反応が進行し、水素化処理温度が40°C以上で、EN14214で規定されている6時間以上を越えた値が得られ、極めて優れた酸化安定性を持つ水素化物が得られたことが分かった。特に、粗製パーム油メチルエステルを原料とした場合の酸化安定性向上効果は著しかった。

[0032] 実施例3及び比較例2

表2記載のアルキルエステルを用い、硫黄化合物であるジベンゾベンゾチオフェンを表5記載の量となるように加え、表5記載の水素化触媒を用い、水素化処理温度を140°Cとし、それ以外は実施例1と同様に操作し、バイオディーゼル燃料を得た。

それぞれのバイオディーゼル燃料の酸化安定度を参考例2により測定した。測定結果を表5に記載した。

[0033] 表5

		硫黄量	触媒	酸化安定度 (h)
				140°C
比較例 2	精製パーム油メチルエステル	10	Ni	0.7
	粗製パーム油メチルエステル	10	Ni	1.0
	菜種油メチルエステル	10	Ni	0.5
実施例 3	精製パーム油メチルエステル	10	Pd-Pt/Yb	18.8
	粗製パーム油メチルエステル	10	Pd-Pt/Yb	21.2
	菜種油メチルエステル	10	Pd-Pt/Yb	10.8

硫黄量の数値の単位はppmである。

この表から、硫黄被毒により酸化安定度の低下は、精製パーム油メチルエステルでは約14%、粗製パーム油メチルエステルでは約11%、菜種油メチルエステルでは約12%であることが分かった。なお、Ni触媒では、水素化活性はほぼ消失した。このことは、反应用水素中の硫化水素等の不純物、油脂中に含まれるチオグリコシレート等の含硫脂質や廃食用油中に混入する硫黄化合物等が存在する場合、従来型Ni触媒では処理原料油の事前脱硫前処理の必要性や触媒使用量の増大の懸念があるのに対し、Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いれば、硫黄被毒の影響をある程度抑制できることを示している。

[0034] 実施例4～5及び比較例3～4

表2記載のアルキルエステルを表6に記載の水素化触媒を用い、水素化反応温度を表6のように変え、それ以外は実施例1と同様に操作し、バイオディーゼル燃料を得た。このバイオディーゼル燃料を5質量%となるように表7に示した硫黄量6ppmの軽油中に混合し、軽油含有バイオディーゼル燃料を得た。

この軽油含有バイオディーゼル燃料を軽油の改正品確法で規定される酸化法で先ず強制酸化した。すなわち、予めろ過した軽油含有バイオディーゼル燃料350mlを酸素吹き込み管付試験管(ISO12205に準拠)に入れ、その試験管を115°Cの恒温槽中に保持し、純酸素を3.0L/時間の流速で、16時間、強制的に酸化させた。その後、細孔径0.8 $\mu$ mのポリテトラフルオロエチレン製のメンブレンフィルタでろ過し、ろ液を得た。その後、このろ液の酸価をJIS K2501に準拠して測定し、強制酸化後の軽油含有バイオディーゼル燃料の酸価とした。すなわち、所定量(0.1～5g)の軽油含有バイオディーゼル燃料を、2-プロパノール60mlに溶解させ、0.1mol/エタノール性水酸化カ

リウム溶液を用いて、電位差滴定法により求めた。電位差滴定には、自動滴定装置(メローム・シバタ社製、タイトランド809)を用いた。測定結果を表6に記載した。表中の数値は酸化安定度(h)である。

[0035] 表6

		触媒	アルキルエステルの水素化温度				
			水素化前	40℃	80℃	100℃	140℃
比較例 3	精製パーム油メチルエステル	Ni	1.29	1.29	1.22	1.20	1.09
実施例 4	粗製パーム油メチルエステル	PdPt/Yb	1.29	0.31	0.15	0.11	0.11
比較例 4	精製パーム油メチルエステル	Ni	0.21	0.21	0.20	0.19	0.18
実施例 5	粗製パーム油メチルエステル	PdPt/Yb	0.21	0.05	0.04	0.02	0.02

表から、本発明で規定する水素化処理しないアルキルエステルを軽油に5質量%混合した混合油は、上記改正品確法で追加された酸価増加量の基準に達しないので、現行技術である抗酸化剤を使用するしかないことが分かった。

[0036] 表7

燃料性状項目		S=6ppm軽油	S=405ppm軽油
密度 @15℃	g/cm <sup>3</sup>	0.8277	0.8272
引火点	℃	68	67
動粘度 @30℃	mm <sup>2</sup> /s	3.877	3.874
流動点	℃	-15	-15
曇り点	℃	-1	0
目詰まり点	℃	-12	-13
蒸留性状			
初留点	℃	164.5	166.5
10%留出	℃	211.5	211
50%留出	℃	286.5	287
90%留出	℃	342	343.5
終点	℃	367	367
セタン価	-	56.4	57.5
10%残油残留炭素分	質量%	0.01	<0.01
真発熱量	J/g	43020	43010
灰分	質量%	<0.001	<0.001
水分	ppm	26	28
硫黄分	ppm	6	405

[0037] 実施例6及び比較例5

表2記載の粗製パーム油メチルエステルを表8記載の水素化温度及び圧力条件下とし、それ以外は実施例1と同様に操作し、水素化処理したバイオディーゼル燃料を得た。水素化前の粗製パーム油メチルエステルと、水素化後のバイオディーゼル燃料の脂肪酸組成(表8記載の脂肪酸組成)を測定した。測定には、ガスクロマトグラフ(Agilent社製、6890N型)を用いた(分析条件:検出器=FID、カラム=Agilent HP-1 長さ×内径×膜厚=60m×250 μ m×0.25 μ m、昇温条件=50℃、1分→昇温5℃/分→150℃、5分→昇温3℃/分→310℃、50分、キャリアガス圧力=150.0kPa(定圧モード)、スプリット比: 60:1)。測定結果を表8に記載した。

[0038] 表8

		水素化反応温度 (℃)	脂肪酸メチルの脂肪酸組成	非水素化	水素圧 (k P a)				
					100	150	200	250	300
実施例6	粗製パーム油メチルエステル	80	飽和脂肪酸	48.2	55.9	65.6	69.9	72.9	76.6
			1価不飽和脂肪酸	41.7	43.8	34.4	30.1	27.1	23.4
			2価不飽和脂肪酸	10.1	0.3	0.01	0	0	0
			3価不飽和脂肪酸	0	0	0	0	0	0
		140	飽和脂肪酸	48.2	88.5	96.4	98.4	99.0	100
			1価不飽和脂肪酸	41.7	11.5	3.6	1.6	1.0	0
			2価不飽和脂肪酸	10.1	0.01	0	0	0	0
			3価不飽和脂肪酸	0	0	0	0	0	0
比較例5	140	飽和脂肪酸	48.2	48.2	—	—	—	60.0	
		1価不飽和脂肪酸	41.7	41.9	—	—	—	41.8	
		2価不飽和脂肪酸	10.1	9.9	—	—	—	4.1	
		3価不飽和脂肪酸	0	0	—	—	—	0	

[0039] 比較例は従来型のNi触媒を用いた場合であり、実施例はPd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合である。脂肪酸メチルの水素化反応に伴い、2価不飽和脂肪酸から1価不飽和脂肪酸へ、1価不飽和脂肪酸から飽和脂肪酸へと順次(以下、2価不飽和脂肪酸→1価不飽和脂肪酸→飽和脂肪酸と記載することがある)水素化が進行したが、従来型のNi触媒を用いた場合、反応温度が140℃、反応圧が300kPaという条件下でも、水素化が僅かしか進行しなかった。Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合、反応温度及び反応圧力の増加に伴い水素化反応がより進行したため、脂肪酸メチル中の飽和脂肪酸量は約55質量%~100質量%まで増加し、2価及び3価の不飽和脂



脂肪酸量が減少した。水素化反応に伴い、2価不飽和脂肪酸→1価不飽和脂肪酸→飽和脂肪酸と水素化が進行したため、2価以上の不飽和脂肪酸量は約0.5%以下まで低減した。反応温度が140°C、反応圧力が300kPaでは、水素化が完全に進行した。

[0040] (トランス体脂肪酸組成)

実施例6で用いた水素化前の粗製パーム油メチルエステルに含まれる炭素数18の1価不飽和脂肪酸メチルと実施例6の水素化後のバイオディーゼル燃料中に含まれる炭素数18の1価不飽和脂肪酸メチルのうち、トランス体脂肪酸組成の占める割合を測定した。測定には、ガスクロマトグラフ (Agilent社製、6890N型) を用いた (分析条件: 検出器=FID、カラム=Agilent HP-88 長さ×内径×膜厚=100m×250 $\mu$ m×0.2 $\mu$ m、昇温条件=155°C、20分→昇温2°C/分→230°C、2.5分、キャリアガス流量:2.40 ml/分 (定流量モード)、スプリット比: 100:1)。測定結果を表9に記載した。

[0041] 表9

		水素化反応温度 (°C)	C 18 : 1 の異性体組成	非水素化	水素圧 (k P a)				
					100	150	200	250	300
実施例6	粗製パーム油メチルエステル	80	トランス脂肪酸比率	0	57.9	70.2	69.7	71.0	73.4
			シス脂肪酸比率	100	42.1	27.9	30.1	28.6	26.1
			その他	0	0.0	1.9	0.8	0.4	0.5
		140	トランス脂肪酸比率	0	72.6	69.4	68.0	69.0	67.2
			シス脂肪酸比率	100	27.4	29.6	32.0	31.0	32.8
			その他	0	0	1.0	0	0	0
比較例5	140	トランス脂肪酸比率	0	0	—	—	—	5.2	
		シス脂肪酸比率	100	100	—	—	—	94.8	
		その他	0	0	—	—	—	0	

[0042] 水素化前の粗製パーム油メチルエステルに含まれる炭素数18の1価不飽和脂肪酸メチルではシス脂肪酸割合が100%であった。比較例は従来型のNi触媒を用いた場合であり、実施例はPd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合である。従来型のNi触媒を用いた場合、反応温度が140°C、反応圧が300kPaという条件下でも、水素化が僅かしか進行しなかったし、トランス脂肪酸精製量は約5質量%と少なかった。Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合、反応温度及び反応圧力の増加に伴い水素化反応がより進行したため、トランス脂肪酸量は増加し、約58質量%以上まで増加した。

[0043] 実施例7及び比較例6

表2記載の菜種油メチルエステルを表10記載の水素化温度及び圧力条件下とし、それ以外は実施例1と同様に操作し、水素化処理したバイオディーゼル燃料を得た。水素化前の菜種油メチルエステルと、水素化後のバイオディーゼル燃料の脂肪酸組成(表10記載の脂肪酸組成)を測定した。測定には、ガスクロマトグラフ(Agilent社製、6890N型)を用い、分析は表8の分析と同様の条件で行った。測定結果を表10に記載した。

[0044] 表10

		水素化 反応温 度(°C )	脂肪酸メチルの脂 肪酸組成	非水 素化	水素圧 (k P a)				
					100	150	200	250	300
実施 例 7	菜種 油メ チル エス テル	8 0	飽和脂肪酸	8.3	16.6	22.0	28.3	33.2	37.1
			1価不飽和脂肪酸	64.7	80.3	76.7	71.4	66.7	62.8
			2価不飽和脂肪酸	20.2	2.4	1.3	0.3	0.1	0.1
			3価不飽和脂肪酸	6.8	0.7	0	0	0	0
		1 4 0	飽和脂肪酸	8.3	42.0	50.2	68.3	74.1	79.0
			1価不飽和脂肪酸	64.7	57.6	49.7	31.7	25.9	21.0
			2価不飽和脂肪酸	20.2	0.4	0.1	0	0	0
			3価不飽和脂肪酸	6.8	0	0	0	0	0
比較 例 6	1 4 0	飽和脂肪酸	8.3	8.3	—	—	—	17.1	
		1価不飽和脂肪酸	64.7	64.7	—	—	—	63.8	
		2価不飽和脂肪酸	20.2	20.3	—	—	—	16.8	
		3価不飽和脂肪酸	6.8	6.7	—	—	—	2.3	

[0045] 比較例は従来型のNi触媒を用いた場合であり、実施例はPd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合である。従来型のNi触媒を用いた場合、反応温度が140°C、反応圧が300kPaという条件下でも、菜種油メチルエステルの水素化は僅かしか進行しなかった。一方、Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合、反応温度及び反応圧力の増加に伴い水素化反応がより進行したため、脂肪酸メチル中の飽和脂肪酸量が約16質量%～約80質量%まで増加し、2価及び3価の不飽和脂肪酸量が減少した。水素化反応に伴い、3価不飽和脂肪酸→2価不飽和脂肪酸→1価不飽和脂肪酸→飽和脂肪酸と水素化が進行したため、2価以上の不飽和脂肪酸量は約3質量%以下まで低減した。

[0046] (トランス体脂肪酸組成)

実施例7で用いた水素化前の粗製パーム油メチルエステルに含まれる炭素数18の1価不飽和脂肪酸メチルと実施例6の水素化後のバイオディーゼル燃料中に含まれる炭素数18の1価不飽和脂肪酸メチルのうち、トランス体脂肪酸組成の占める割合を測定した。測定には、ガスクロマトグラフ (Agilent社製、6890N型) を用い、分析は表9の分析と同様の条件で行った。測定結果を表11に記載した。

[0047] 表11

		水素化反応温度(°C)	C 1 8 : 1 の異性体組成	非水素化	水素圧 ( k P a )				
					100	150	200	250	300
実施例 7	菜種油メチルエステル	8 0	トランス脂肪酸比率	0	28.7	32.5	39.5	38.6	37.1
			シス脂肪酸比率	100	71.3	67.5	60.5	61.4	62.8
			その他	0	0	0	0	0	0.1
		1 4 0	トランス脂肪酸比率	0	70.3	72.5	69.0	67.0	66.4
			シス脂肪酸比率	100	29.7	26.0	30.4	32.9	33.6
			その他	0	0	1.5	0.6	0.1	0
比較例 6	1 4 0	トランス脂肪酸比率	0	—	—	—	—	3.8	
		シス脂肪酸比率	100	—	—	—	—	96.2	
		その他	0	—	—	—	—	0	

[0048] 水素化前の粗製パーム油メチルエステルに含まれる炭素数18の1価不飽和脂肪酸メチルではシス脂肪酸割合が100%であった。比較例は従来型のNi触媒を用いた場合であり、実施例はPd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合である。従来型のNi触媒を用いた場合、反応温度が140°C、反応圧が300kPaという条件下でも、水素化が僅かしか進行しなかったし、トランス脂肪酸生成量は約4質量%と少なかった。一方、Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合、反応温度及び反応圧力の増加に伴い水素化反応がより進行したため、トランス脂肪酸量は増加し、約28質量%以上まで増加した。

[0049] 比較例7

表2記載のアルキルエステルを5質量%となるように前記軽油(硫黄量=6ppm)中に混合し、酸化防止剤であるBHT(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)を表12記載の量だけ加え、本発明が規定する水素化処理していないバイオディーゼル燃料を得た。その後、実施例4~5記載と同様に強制酸化処理した。

それぞれの燃料の酸価をJIS K2501に準拠して測定した。測定結果を表12に記載した。

[0050] 表12 酸化防止剤の酸化安定性に及ぼす影響

	酸化防止剤 (BHT) 添加量 (ppm)				
	0	10	20	40	60
精製パーム油メチルエステル	1.29	0.25	0.16	0.09	0.03
粗製パーム油メチルエステル	0.21	0.17	0.11	0.06	0.02

[0051] 表中の数字は、酸価増加量(mgKOH/g)である

BHT添加後のバイオディーゼルの酸化処理前の酸価は、全て0.13mgKOH/g以下であった。

このことより、上記改正品確法で規定されるバイオディーゼル燃料の強制酸化後の酸価増加量0.12mgKOH/g以下を達成するには、20~40ppmのBHT添加量が必要であることが分かった。メチルエステル製造後の保存履歴等によっては更に多くのBHTが必要になると推察される。また、精製パーム油メチルエステルにBHTを添加した場合、40ppm以上のBHT添加量で酸価増加量が0.12mgKOH/g以下となったが、BHT添加量に係らず、強制酸化後にスラッジ状の沈殿物が目視で認められた。一方、粗製パーム油メチルエステルにBHTを添加した場合、スラッジ状の沈殿物は目視では認められなかった。

[0052] 実施例8及び比較例8

粗製パーム油メチルエステルを表9記載の水素化温度を用い、それ以外は実施例1と同様に操作し、水素化処理したバイオディーゼル燃料を得た。その燃料を前記表7に示した軽油(硫黄量=6ppm)に表13記載の量だけ混合し、軽油含有バイオディーゼル燃料を得、実施例4~5記載と同様に強制酸化処理した。

それぞれの燃料の酸価をJIS K2501に準拠して測定した。測定結果を表13に記載した。

[0053] 表13

		水素化温度 (°C)	酸価増加量 (mg KOH/g)		
			10%混合	15%混合	20%混合
対照例 1	粗製パーム油メチルエステル	非水素化	1.63	6.99	8.59
比較例 8		140	1.58	6.58	8.23
実施例 8		40	0.06	0.06	1.29
		100	0.03	0.03	0.02
		140	0.02	0.02	0.01

[0054] 表中の数字は、水素化処理したバイオディーゼル燃料を所定の割合で軽油に混合した混合油の酸価増加量であり、その単位はmgKOH/gである。

表13から、従来型Ni触媒を用いた場合、水素化された粗製パーム油メチルエステルの軽油への混合量が10%以上では、表6での5質量%混合と同様に、上記改正品確法の酸価増加量を達成できないことが分かった。一方、Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合、水素化反応温度が高くなるにつれ、水素化された粗製パーム油メチルエステルの軽油への混合量が20%でも、現行技術の抗酸化剤を添加することなく、上記改正品確法で規定された酸価増加量を達成できることがわかった。また、粗製パーム油メチルエステルをPd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いて水素化処理した場合、水素化された粗製パーム油メチルエステルの軽油への混合量が20%でも、強制酸化後のスラッジ状沈殿物は目視では観察されなかった。

[0055] 実施例9及び比較例9

精製パーム油メチルエステルを表14記載の水素化温度を用い、それ以外は実施例1と同様に操作し、水素化処理したバイオディーゼル燃料を得た。その燃料を前記表7に示した軽油(硫黄量6ppm)に表14記載の量だけ混合し、軽油含有バイオディーゼル燃料を得、実施例4~5記載と同様に強制酸化処理した。

それぞれの燃料の酸価をJIS K2501に準拠して測定した。測定結果を表14に記載した。

[0056] 表14

		水素化温度 (°C)	酸価増加量 (mg KOH/g)
			10%混合
対照例 2	精製パー ム油メチ ルエステ ル	非水素化	4.26
比較例 9		140	3.98
実施例 9		40	0.41
		80	0.36
	100	0.12	
		140	0.13

[0057] 表中の数字は、水素化処理したバイオディーゼル燃料を軽油に10質量%混合した混合油の酸価増加量であり、その単位はmgKOH/gである。

表から、従来型Ni触媒を用いた場合、水素化された精製パーム油メチルエステルの軽油への混合量が10%では、表6での5質量%混合と同様に、上記改正品確法の酸価増加量を達成できないことが分かった。一方、Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合、水素化反応温度が100°C以外は、水素化された精製パーム油メチルエステルの軽油への混合量が10%では、水素化処理方法のみでは、上記改正品確法で規定された酸価増加量を達成できないことがわかった。

[0058] 実施例10及び比較例10

菜種油メチルエステルを表15記載の水素化温度を用い、それ以外は実施例1と同様に操作し、水素化処理したバイオディーゼル燃料を得た。その燃料を前記表7に示した軽油(硫黄量=6ppm)に表15記載の量だけ混合し、軽油含有バイオディーゼル燃料を得、実施例4~5記載と同様に強制酸化処理した。

それぞれの燃料の酸価をJIS K2501に準拠して測定した。測定結果を表15に記載した。

[0059] 表15

		水素化温度 (°C)	酸価増加量 (mg KOH/g)		
			10%混合	15%混合	20%混合
対照例 3	菜種油メ チルエス テル	非水素化	9.38	17.55	21.78
比較例 10		140	9.02	16.31	20.02
実施例 10		40	0.31	13.08	21.72
		100	0.01	0.01	0.01
	140	0.01	0.01	0.01	

[0060] 表中の数字は、水素化処理したバイオディーゼル燃料を所定の割合で軽油に混合

した混合油の酸価増加量であり、その単位はmgKOH/gである。

表から、従来型Ni触媒を用いた場合、水素化された菜種油メチルエステルの軽油への混合量が10%以上では、表6での5質量%混合と同様に、上記改正品確法の酸価増加量を達成できないことが分かった。一方、Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合、水素化反応温度が高くなるにつれ、水素化された菜種油メチルエステルの軽油への混合量が20%でも、現行技術の抗酸化剤を添加することなく、上記改正品確法で規定された酸価増加量を達成できることがわかった。

[0061] 実施例11及び比較例11

粗製パーム油メチルエステルを表16記載の水素化温度を用い、それ以外は実施例1と同様に操作し、水素化処理したバイオディーゼル燃料を得た。その燃料を表7に示した硫黄量405ppmの軽油中に表12記載の量だけ混合し、軽油含有バイオディーゼル燃料を得、実施例4～5記載と同様に強制酸化処理した。

それぞれの燃料の酸価をJIS K2501に準拠して測定した。測定結果を表16に記載した。

[0062] 表16

		水素化温度(℃)	酸価増加量 (mg KOH/g)	
			15%混合	20%混合
対照例1	粗製パーム油メチルエステル	非水素化	0.17	0.21
比較例11		140	0.16	0.20
実施例11		40	0.08	0.05
		100	0.02	0.02
		140	0.02	0.01

[0063] 表中の数字は、水素化処理したバイオディーゼル燃料を所定の割合で軽油に混合した混合油の酸価増加量であり、その単位はmgKOH/gである。

表から、従来型Ni触媒を用いた場合、水素化された粗製パーム油メチルエステルの軽油への混合量が15%以上では上記改正品確法の酸価増加量を達成できないことが分かった。一方、Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合、水素化反応温度が40℃と低い場合でも、硫黄量6ppmの軽油に混合する場合(表9)に比べて、水素化された粗製パーム油メチルエステルの軽油への混合量が20%でも、現行技術の抗酸化剤を添加することなく、上記改正品確法で規定された酸価増加量を達成できること

がわかった。これは、軽油中の芳香環含有硫黄化合物がラジカルトラップ効果を有していることが報告されており、この硫黄化合物により酸化が抑制されたためと推察される。軽油中の硫黄化合物は、その燃焼生成物が排ガス処理触媒の貴金属を被毒させるため、低硫黄軽油が望まれている。しかしながら、水素化アルキルエステルが軽油に混合されたバイオディーゼル燃料の酸化安定性という面からは、高硫黄濃度の軽油の方が有利であるため、排出ガス規制との兼ね合いで軽油性状の適正化が必要である。

[0064] 実施例12～13及び比較例12～13

粗製パーム油メチルエステル及び菜種油メチルエステルを表17記載の水素化温度を用い、それ以外は実施例1と同様に操作し、水素化処理したバイオディーゼル燃料を得た。。このバイオディーゼル燃料を5質量%となるように表7に記載した硫黄量=6ppmの軽油中に混合し、軽油含有バイオディーゼル燃料を得た。この軽油含有バイオディーゼル燃料を前述の軽油の改正品確法で規定される酸化法で強制酸化し、酸化後の酸価を前述の方法で測定した。結果を表17に記載した。

[0065] 表17

		水素化反応温度 (°C)	酸化安定性 (mg KOH/g)	非水素化	水素圧 (kPa)				
					100	150	200	250	300
実施例12	粗製パーム油メチルエステル	80	酸価増加量	0.21	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02
		140	酸価増加量	0.21	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
比較例12	粗製パーム油メチルエステル	140	酸価増加量	0.21	0.21	—	—	—	0.16
実施例13	菜種油メチルエステル	80	酸価増加量	3.47	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01
		140	酸価増加量	3.47	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
比較例13	菜種油メチルエステル	140	酸価増加量	3.47	3.45	—	—	—	2.97

[0066] 比較例は従来型のNi触媒を用いた場合であり、実施例はPd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合である。従来型のNi触媒を用いた場合、反応温度が140°C、反応圧が300kPaという水素化条件下でも、得られた水素化粗製パーム油メチルエステル及び水素化菜種油メチルエステル共に、上記改正品確法で規定される反応温度が140°C、反応圧が300kPaという水素化条件下でも上記改正品確法で規定される軽油含有バ



イオディーゼル燃料の強制酸化後の酸価増加量0.12mgKOH/g以下を達成することは難しい。一方、Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合、得られる水素化粗製パーム油メチルエステル及び水素化菜種油メチルエステル共に、上記改正品確法で規定される軽油含有バイオディーゼル燃料の強制酸化後の酸価増加量0.12mgKOH/g以下を達成出来た。

[0067] 実施例14～15及び比較例14～15

表2記載の脂肪酸メチルエステルを表18記載の水素化温度及び圧力条件下とし、それ以外は実施例1と同様に操作し、水素化処理したバイオディーゼル燃料を得た。このバイオディーゼル燃料を5質量%となるように表7に記載した硫黄量=6ppmの軽油中に混合し、軽油含有バイオディーゼル燃料を得た。この軽油含有バイオディーゼル燃料の低温特性を調べるため、曇り点及び流動点を測定した。測定には、自動流動点・曇り点試験器(田中科学機器製作社製、MPC-302型)を用いた。測定結果を表18に記載した。

[0068] 表18

		水素化反応温度(℃)	低温流動性(℃)	非水素化	水素圧 (k P a)				
					100	150	200	250	300
実施例14	粗製パーム油メチルエステル	80	曇り点	0	0.0	0.5	1.0	1.0	1.0
			流動点	-14.0	-12.0	-11.0	-10.0	-10.0	-10.0
	140	曇り点	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	
		流動点	-14.0	-10.0	-9.0	-8.0	-8.0	-7.5	
比較例14		140	曇り点	0	0	—	—	—	0
			流動点	-14.0	-14.0	—	—	—	-13.0
実施例15	菜種油メチルエステル	80	曇り点	0	-1.0	0.0	1.0	1.0	1.0
			流動点	-18.0	-18.0	-16.0	-14.0	-14.0	-14.0
	140	曇り点	0	0.0	0.5	1.0	1.2	1.5	
		流動点	-18.0	-14.0	-11.5	-9.5	-8.5	-7.5	
比較例15		140	曇り点	0	—	—	—	—	0
			流動点	-18.0	—	—	—	—	-16.0

[0069] 比較例は従来型のNi触媒を用いた場合であり、実施例はPd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合である。従来型のNi触媒を用いた場合、反応温度が140℃、反応圧が300kPaという水素化条件下でも水素化活性が低かったため、粗製パーム油メチルエステル及び菜種油メチルエステル共に、水素化前の脂肪酸メチルエステル及び脂肪酸メチルエステルを水素化して得られたバイオディーゼル燃料を用いて製造した軽油含

有バイオディーゼル燃料の曇り点及び流動点はほぼ同等となった。一方、Pd-Pt/Yb-ゼオライト触媒を用いた場合、反応温度及び反応圧力の増加に伴い水素化反応がより進行し、融点の高い飽和脂肪酸メチル量が増加し、粗製パーム油メチルエステル及び菜種油メチルエステル共に、水素化処理後に軽油含有バイオディーゼル燃料の曇り点及び流動点が増加したが、実用可能な範囲内であった。

[0070] なお、本発明を次のように記載することができる。

(I) 上記請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルを、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理して得られる、純酸素流通下、115°Cで16時間強制酸化させた後の酸価増加量が0, 12mgKOH/g以下であることを特徴とするバイオディーゼル燃料。

(II) 上記請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルと軽油との混合物を、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理して得られる、純酸素流通下、115°Cで16時間強制酸化させた後の酸価増加量が0, 12mgKOH/g以下であることを特徴とするバイオディーゼル燃料。

(III) (i) 上記請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルを、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理して得た水素化処理物を(ii)軽油と混合して得られる、純酸素流通下、115°Cで16時間強制酸化させた後の酸価増加量が0, 12mgKOH/g以下であることを特徴とするバイオディーゼル燃料。

(IV) 請求項1に記載の脂肪酸アルキルエステルを水素化処理してバイオディーゼル燃料の製造、又は軽油含有バイオディーゼル燃料の製造のための希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒組成物の使用。

(V) 請求項1記載の脂肪酸アルキルエステル用攪拌機付回分式低圧触媒反応器、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルの前記反応器への供給装置、水素ガスの

前記反応器への供給装置、及び水素化処理脂肪酸アルキルエステルの前記反応器からの排出装置を少なくとも具備することを特徴とする脂肪酸アルキルエステルの水素化処理装置。

(VI) 請求項1記載の脂肪酸アルキルエステル用流通式低圧触媒反応器、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルの前記反応器への供給装置、水素ガスの前記反応器への供給装置、水素化処理脂肪酸アルキルエステルの前記反応器からの排出装置、水素ガスの反応機からの排出装置、水素ガスの精製装置、及び前記精製水素ガスの反応器への供給装置を少なくとも具備することを特徴とする脂肪酸アルキルエステルの水素化処理装置。

(VII) 請求項4記載の(1)油脂及び／又は廃食用油、及び／又は(2)脂肪酸用エステル交換反応処理及び／又はエステル化反応処理装置、エステル交換反応処理物及び／又はエステル化反応処理物の中和・水洗処理装置、エステル交換反応処理物及び／又はエステル化反応処理物からアルコールを分離・除去する装置、及び脂肪酸アルキルエステル用攪拌機付回分式低圧触媒反応器又は脂肪酸アルキルエステル用流通式低圧触媒反応器を少なくとも具備することを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造装置。

(VIII) 更に前記エステル交換反応処理及び／又はエステル化反応処理装置から排出される脂肪酸アルキルエステルを軽油と混合する混合装置、あるいは、前記脂肪酸アルキルエステルの流通式低圧触媒反応器又は脂肪酸アルキルエステル用流通式低圧触媒反応器から排出される水素化処理脂肪酸アルキルエステルを軽油と混合する混合装置を具備することを特徴とする上記(VI)のバイオディーゼル燃料の製造装置。

#### 図面の簡単な説明

[0071] [図1]脂肪酸アルキルエステルを回分式低圧触媒反応器を備えた水素化処理システムの概略図である。

[図2]脂肪酸アルキルエステルを流通式低圧触媒反応器を備えた連続的水素化処理システムの概略図である。

[図3]図1及び図2に記載された水素化処理低圧触媒反応器を備えたバイオディー

ゼル燃料の製造処理システムの概略図である。

## 請求の範囲

- [1] (1) エステル交換反応処理した油脂及び／又は廃食用油から調製した脂肪酸アルキルエステル、及び／又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理した脂肪酸アルキルエステルを、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理することを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造方法。
- [2] 請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルと軽油との混合物を、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理することを特徴とする軽油含有バイオディーゼル燃料の製造方法。
- [3] (a) 請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルを、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理し、(b) 次いで水素化処理物を軽油と混合することを特徴とする軽油含有バイオディーゼル燃料の製造方法。
- [4] (c) (1) 油脂及び／又は廃食用油をエステル交換反応処理する工程、及び／又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理する工程、及び(d) 前記反応処理物を、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理する工程を少なくとも有することを特徴とする請求項1記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。
- [5] (c) (1) 油脂及び／又は廃食用油をエステル交換反応処理する工程、及び／又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理する工程、(e) 前記工程で得た脂肪酸アルキルエステルを軽油と混合する工程、及び(f) 前記混合物を、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理する工程を少なくとも有することを特徴とする請求項2記載の軽油含有バイオディーゼル燃料の

製造方法。

- [6] (c) (1) 油脂及び／又は廃食用油をエステル交換反応処理する工程、及び／又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理する工程、(g) 前記混合物を、希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する水素化触媒共存下、低圧での水素圧雰囲気にて水素化処理する工程、及び(j) 前記水素化処理物を軽油と混合する工程を少なくとも有することを特徴とする請求項3記載の軽油含有バイオディーゼル燃料の製造方法。
- [7] 水素圧を250kPa以下とすることを特徴とする請求項1又は4記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。
- [8] 水素圧を250kPa以下とすることを特徴とする請求項2、3、5、6のいずれか記載の軽油含有バイオディーゼル燃料の製造方法。
- [9] (1) エステル交換反応処理した油脂及び／又は廃食用油から調製した脂肪酸アルキルエステル、及び／又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理した脂肪酸アルキルエステルがバイオディーゼルである請求項1又は4記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。
- [10] (1) エステル交換反応処理した油脂及び／又は廃食用油から調製した脂肪酸アルキルエステル、及び／又は(2) 脂肪酸をエステル化反応処理した脂肪酸アルキルエステルがバイオディーゼルである請求項2、3、5、6のいずれか記載の軽油含有バイオディーゼル燃料の製造方法。
- [11] 請求項1又は4記載の製造方法で得たバイオディーゼル燃料と軽油を混合して得た軽油混合物。
- [12] 脂肪酸組成が下記のとおりである脂肪酸アルキルエステルの水素化処理物であつて、しかも2価以上の不飽和脂肪酸アルキルエステル量が0.5質量%以下、かつ炭素数18の1価不飽和脂肪酸アルキルエステル中のトランス脂肪酸アルキルエステル比率が58質量%以上の脂肪酸アルキルエステルの水素化処理物からなることを特徴とするバイオディーゼル燃料組成物。
- (a) 脂肪酸組成
- (1) 炭素数14以下の脂肪酸量が2.5質量%以下、

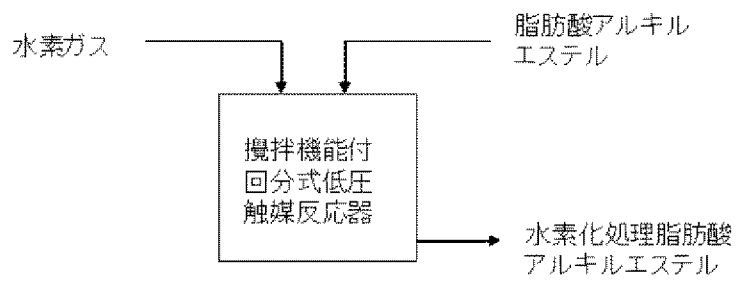
- (2)炭素数16の脂肪酸量が30質量%～60質量%、  
(3)炭素数18の脂肪酸量が40質量%～70質量%、  
(4)炭素数20以上の脂肪酸量が3質量%以下、
- [13] 脂肪酸組成が下記のとおりである脂肪酸アルキルエステルの水素化処理物であつて、しかも2価以上の不飽和脂肪酸アルキルエステル量が3質量%以下、かつ炭素数18の1価不飽和脂肪酸アルキルエステル中のトランス脂肪酸アルキルエステル比率が28質量%以上の脂肪酸アルキルエステルの水素化処理物からなることを特徴とするバイオディーゼル燃料組成物。
- (a)脂肪酸組成
- (1)炭素数14以下の脂肪酸量が2, 5質量%以下、  
(2)炭素数16の脂肪酸量が30質量%以下、  
(3)炭素数18の脂肪酸量が70質量%以上、  
(4)炭素数20以上の脂肪酸量が3質量%以下、
- [14] 請求項12又は13記載のバイオディーゼル燃料と軽油を混合して得られ、純酸素流通下、115°Cで16時間強制酸化させた後の酸価増加量が0, 12mgKOH/g以下であることを特徴とする軽油含有バイオディーゼル燃料。
- [15] 希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素と周期律表第VIII族貴金属から選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有することを特徴とするバイオディーゼル燃料製造用、又は軽油含有バイオディーゼル燃料製造用水素化触媒組成物。
- [16] 請求項1記載の脂肪酸アルキルエステル用攪拌機付回分式低圧触媒反応器、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルの前記反応器への供給装置、水素ガスの前記反応器への供給装置、及び水素化処理脂肪酸アルキルエステルの前記反応器からの排出装置を少なくとも備えることを特徴とする脂肪酸アルキルエステルの水素化処理システム。
- [17] 請求項1記載の脂肪酸アルキルエステル用流通式低圧触媒反応器、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステルの前記反応器への供給装置、水素ガスの前記反応器への供給装置、水素化処理脂肪酸アルキルエステルの前記反応器からの排出装置、水素ガスの反応機からの排出装置、水素ガスの精製装置、及び前記精製水素ガス

の反応器への供給装置を少なくとも備えることを特徴とする脂肪酸アルキルエステルの水素化処理システム。

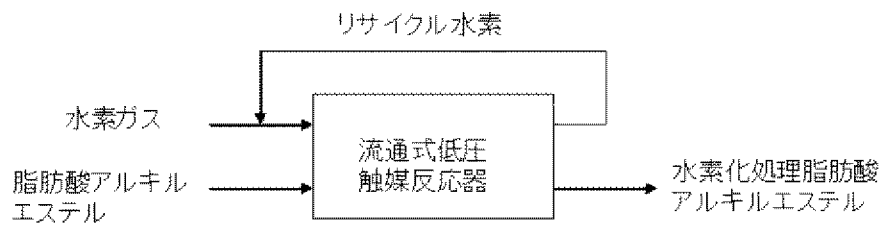
- [18] 請求項4記載の(1)油脂及び／又は廃食用油、及び／又は(2)脂肪酸用エステル交換反応処理及び／又はエステル化反応処理装置、エステル交換反応処理物及び／又はエステル化反応処理物の中和・水洗処理装置、エステル交換反応処理物及び／又はエステル化反応処理物からアルコールを分離・除去する装置、及び脂肪酸アルキルエステル用攪拌機付回分式低圧触媒反応器又は脂肪酸アルキルエステル用流通式低圧触媒反応器を少なくとも備えることを特徴とするバイオディーゼル燃料の製造処理システム。



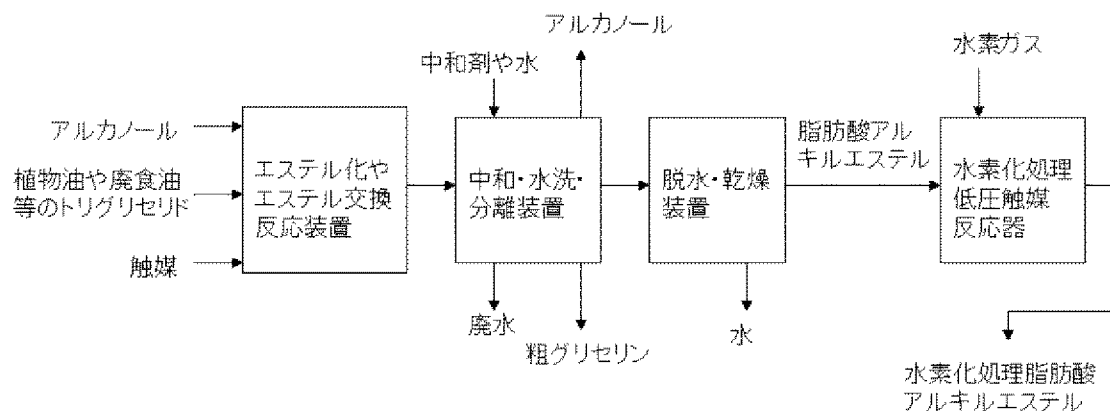
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053577

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C10L1/02(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J29/12(2006.01)i, C10L1/08(2006.01)i, C10L1/19(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10L1/02, B01J23/755, B01J29/12, C10L1/08, C10L1/19  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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Science Direct, JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Makoto TOBA et al., "Suisoka Shori Shokubai ni yoru Biodiesel no Hinshitsu Kaizen", Dai 98 Kai CatsJ Meeting, Toronkai A Yokoshu, 26 September, 2006 (26.09.06), page 67	1-18
A	Makoto TOBA et al., "Sentakuteki Suisoka Shokubai ni yoru Biodiesel no Sanka Anteisei Kojo", Dai 36 Kai Sekiyu-Sekiyu Kagaku Toronkai Koen Yoshi, 30 November, 2006 (30.11.06), page 271	1-18
A	JP 2001-29792 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 06 February, 2001 (06.02.01), Claims; Par. No. [0016] & US 6498279 B1	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 24 March, 2008 (24.03.08)		Date of mailing of the international search report 08 April, 2008 (08.04.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer  Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/053577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	HESS et al. Attempts to reduce NO <sub>x</sub> exhaust emissions by using reformulated biodiesel, Fuel Processing Technology, 2007, 88(7), p.693-699	1-18

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C10L1/02(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J29/12(2006.01)i, C10L1/08(2006.01)i, C10L1/19(2006.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C10L1/02, B01J23/755, B01J29/12, C10L1/08, C10L1/19</p>															
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2008年														
日本国実用新案登録公報	1996-2008年														
日本国登録実用新案公報	1994-2008年														
<p>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)</p> <p>Science Direct, JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>鳥羽誠 外2名, 水素化処理触媒によるバイオディーゼルの品質改善, 第98回触媒討論会 討論会A予稿集, 2006.09.26, p.67</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>鳥羽誠 外2名, 選択的水素化触媒によるバイオディーゼルの酸化安定性向上, 第36回石油・石油化学討論会 講演要旨, 2006.11.30, p.271</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-29792 A(工業技術院長) 2001.02.06, 特許請求の範囲, 【0016】段落&amp;US 6498279 B1</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号	A	鳥羽誠 外2名, 水素化処理触媒によるバイオディーゼルの品質改善, 第98回触媒討論会 討論会A予稿集, 2006.09.26, p.67	1-18	A	鳥羽誠 外2名, 選択的水素化触媒によるバイオディーゼルの酸化安定性向上, 第36回石油・石油化学討論会 講演要旨, 2006.11.30, p.271	1-18	A	JP 2001-29792 A(工業技術院長) 2001.02.06, 特許請求の範囲, 【0016】段落&US 6498279 B1	1-18
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 請求の範囲の番号													
A	鳥羽誠 外2名, 水素化処理触媒によるバイオディーゼルの品質改善, 第98回触媒討論会 討論会A予稿集, 2006.09.26, p.67	1-18													
A	鳥羽誠 外2名, 選択的水素化触媒によるバイオディーゼルの酸化安定性向上, 第36回石油・石油化学討論会 講演要旨, 2006.11.30, p.271	1-18													
A	JP 2001-29792 A(工業技術院長) 2001.02.06, 特許請求の範囲, 【0016】段落&US 6498279 B1	1-18													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>24.03.2008</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.04.2008</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>近藤 政克</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
PA	HESS et al. Attempts to reduce NO <sub>x</sub> exhaust emissions by using reformulated biodiesel, Fuel Processing Technology, 2007, 88 (7), p. 693-699	1-18