

(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  
2013年5月30日(30.05.2013)



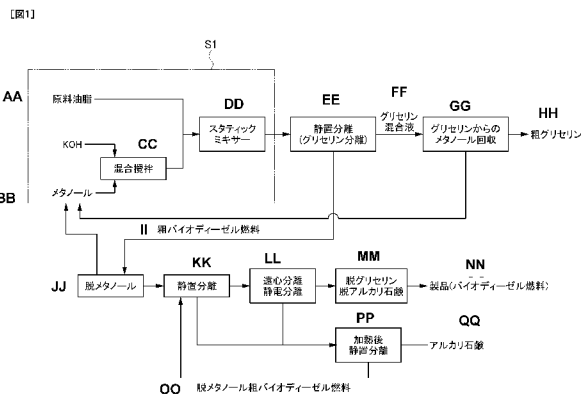
(10) 国際公開番号  
WO 2013/076813 A1

- (51) 国際特許分類:  
C10L 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076920
- (22) 国際出願日: 2011年11月22日(22.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 豊田通商株式会社(TOYOTA TSUSHO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4508575 愛知県名古屋市中村区名駅4丁目9番8号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 近藤 和博(KONDO Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1088208 東京都港区港南二丁目3番13号 豊田通商株式会社内 Tokyo (JP). 浜西 伸昭(HAMANISHI Nobuaki) [JP/JP]; 〒4750033 愛知県半田市日東町1番30 豊田ケミカルエンジニアリング株式会社内 Aichi (JP). 榊原 健(SAKAKIBARA Ken) [JP/JP]; 〒4750033 愛知県半田市日東町1番30 豊田ケミカルエンジニアリング株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫, 外(WATANABE Kaoru et al.); 〒1080074 東京都港区高輪2丁目20番29号 サクセス泉岳寺ビル3階 薫風国際特許事務所 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, 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, 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), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BIODIESEL FUEL

(54) 発明の名称: バイオディーゼル燃料の製造方法



- AA Raw material oil and fat
- BB Methanol
- CC Mixing and stirring
- DD Static mixer
- EE Separation by settling (Glycerin separation)
- FF Glycerin mixture
- GG Methanol recovery from glycerin
- HH Crude glycerin
- II Crude biodiesel fuel
- JJ Methanol extraction
- KK Separation by settling
- LL Centrifugation, electrostatic separation
- MM Deglycerolization, alkali soap extraction
- NN Product (biodiesel fuel)
- OO Methanol extracted crude biodiesel fuel
- PP Separation by settling after heating
- QQ Alkali soap

(57) Abstract: Provided is a method for producing biodiesel fuel that is capable of generating fatty acid alkyl esters at a fixed yield without pretreatment even when the raw material contains free fatty acid in high concentration. When the free fatty acid content in the Jatropha oil which is the raw material is n mass%, (25-28)×2n parts by mass of methanol and 1.1+(0.20-0.25)×n parts by mass of potassium hydroxide with respect to 100 parts by mass of Jatropha oil are blended, and transesterification is performed to generate fatty acid alkyl ester. Furthermore, transesterification is performed by stirring the mixture with a static mixer.

(57) 要約: 原料が高濃度で遊離脂肪酸を含有する場合でも、前処理を行わずに、一定の収率で脂肪酸アルキルエステルを生成することが可能なバイオディーゼル燃料の製造方法を提供する。原料となるジャトロファ油の遊離脂肪酸含有量がn質量%である場合、ジャトロファ油100質量部に対して、メタノール:(25~28)×2n質量部と、水酸化カリウム:1.1+(0.20~0.25)×n質量部とを配合して、エステル交換反応を行い、脂肪酸アルキルエステルを生成する。また、その際、スタティックミキサーによって攪拌しながら、エステル交換反応を行う。

WO 2013/076813 A1

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, RS, 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))

## 明 細 書

発明の名称： バイオディーゼル燃料の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、バイオディーゼル燃料の製造方法に関する。より詳しくは、ジャトロファ (*Jatropha*) 油を原料として、脂肪酸アルキルエステルを主成分とするバイオディーゼル燃料を製造する方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、環境負荷低減の観点から、化石燃料に代わるディーゼルエンジン用燃料として、バイオディーゼル燃料が注目されている。バイオディーゼル燃料は、植物性油脂、動物性油脂又はこれらの廃油脂を原料とし、これらに含有される脂肪酸トリグリセリド（脂肪酸グリセリドともいう）を、低級アルコールとエステル交換反応させることによって得られる脂肪酸アルキルエステルを主成分とする燃料である。

[0003] また、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の工業的製法としては、例えばアルカリ触媒法がある。アルカリ触媒法は、アルカリ金属触媒の存在下で、アルコールの沸点近傍又は常温において、脂肪酸トリグリセリドとアルコールとのエステル交換反応を行う方法である。この方法は、超臨界メタノール法に比べて反応時の温度や圧力が低く、触媒活性も高いことから、バイオディーゼル燃料の製造プロセスにおいて主流となっている。

[0004] 一方、前述したアルカリ触媒法は、原料油脂に遊離脂肪酸が多く含まれていると、エステル交換反応の際に、遊離脂肪酸が水酸化カリウム (KOH) などのアルカリ触媒と反応し、中和塩（アルカリ石鹼）が生成するという問題点がある。このように反応系中にアルカリ石鹼が生成すると、アルカリ触媒量が減少すると共に、アルカリ石鹼によって触媒と原料油及びメタノールとの接触が阻害されるため、反応率の低下を招く。更に、粘性の高いアルカリ石鹼が多く生成し、それらが沈降した場合、原料油脂とメタノールとの反

応で生成するグリセリン沈降層に流動阻害が生じ、反応系からの分離抽出が困難になる。

[0005] そこで、バイオディーゼル燃料の製造方法では、一般に、エステル交換反応を行う前に、例えば、中和洗浄、留去分離、相分離、吸着剤などの方法で、原料油脂から遊離脂肪酸を除去する前処理工程を行っている（例えば、特許文献1，2参照。）。また、従来、原料油脂中の遊離脂肪酸量が少ない場合は、アルカリ触媒法によるエステル交換工程を行い、遊離脂肪酸量が多い場合は、超臨界状態で遊離脂肪酸をエステル化処理する方法も提案されている（特許文献3参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-231345号公報  
特許文献2：特開2008-260819号公報  
特許文献3：特開2005-350632号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1，2に記載の方法のように、原料油脂から遊離脂肪酸を除去するための前処理工程を設けると、大量の水を使用したり、加熱設備が必要となったりするため、設備投資費用を含め、製造コストが増加するという問題点がある。同様に、特許文献3に記載の方法も、エステル化の前に遊離脂肪酸を加熱蒸留して除去しているため、設備投資費用が必要となる。更に、この特許文献3に記載の方法は、コストがかかる超臨界法によって脂肪酸のエステル化を行っているため、製造コストが高くなり、工業化技術には不向きである。

[0008] そこで、本発明は、原料が高濃度で遊離脂肪酸を含有する場合でも、前処理を行わずに、一定の収率で脂肪酸アルキルエステルを生成することが可能なバイオディーゼル燃料の製造方法を提供することを主目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、前述した課題を解決するため、アルカリ石鹼がメタノールに溶解しやすい性質であることに着目し、鋭意実験検討を行った。その結果、反応系中に従来よりも多量のアルコールを投入することにより、原料油脂が遊離脂肪酸を高濃度に含有している状態でも、即ち前処理工程により遊離脂肪酸を除去しなくても、脂肪酸アルキルエステルを一定の収率で生成できることを見出した。更に、エステル交換反応の際に静的攪拌機（スタティックミキサー）を使用することにより、各成分の混合が促進され、高収率で脂肪酸アルキルエステルを製造できることを見出し、本発明に至った。

[0010] 即ち、本発明に係るバイオディーゼル燃料の製造方法は、ジャトロファ油から脂肪酸アルキルエステルを生成するバイオディーゼル燃料の製造方法であって、原料となるジャトロファ油の遊離脂肪酸含有量を  $n$  質量%としたとき、ジャトロファ油 100 質量部に対して、メタノール： $(25 \sim 28) \times 2n$  質量部と、水酸化カリウム： $1.1 + (0.20 \sim 0.25) \times n$  質量部とを配合して、エステル交換反応を行う。

本発明においては、従来よりもエステル交換反応におけるメタノール配合比を高めているため、生成したアルカリ石鹼の流動性が向上し、触媒である水酸化カリウムと原料油脂であるジャトロファ油との接触頻度が維持される。これにより、遊離脂肪酸を除去する前処理工程が不要となる。

このバイオディーゼル燃料の製造方法では、エステル交換反応の際、スタティックミキサーよって攪拌してもよい。スタティックミキサーを使用することで、反応系における混合性が良好となるため、水酸化カリウムの配合量を少なくしても反応が損なわれない。これにより、原料油脂に対するアルカリ触媒の配合比を低減することができ、製造コストの低減にもつながる。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、エステル交換反応において、原料油脂及びアルカリ触媒に対するメタノールの配合比を高くしているため、高濃度で遊離脂肪酸を含有する原料を使用した場合でも、遊離脂肪酸の除去などの前処理を行わずに

、高収率で脂肪酸アルキルエステルを生成することができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施形態のバイオディーゼル燃料の製造方法の各工程を示すフロー図である。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態について、添付の図面を参照して、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。図1は本発明の実施形態に係るバイオディーゼル燃料の製造方法の各工程を示すフロー図である。

[0014] 従来、バイオディーゼル燃料を製造する際の原料としては、菜種、大豆又はトウモロコシなどの食糧が用いられていたが、近年、食糧でない油糧原料が求められている。その候補の1つとして、温帯域でも生育可能で、通常食用植物の栽培が行われない酸性土壌でも育つナンヨウアブラギリ (*Jatropha Curcas*) が注目されているが、ナンヨウアブラギリの実から得られるジャトロファ (*J a t r o p h a*) 油は、遊離脂肪酸の含有量が多いことが知られている。

[0015] そこで、図1に示す本実施形態のバイオディーゼル燃料の製造方法では、エステル交換反応の際、反応系におけるアルコール比率を従来よりも高めることで、生成したアルカリ石鹼の流動性を確保し、触媒への付着やグリセリン沈降層への混入を防止する。具体的には、原料となるジャトロファ油の遊離脂肪酸含有量を  $n$  質量%としたとき、ジャトロファ油100質量部に対して、メタノール： $(25 \sim 28) \times 2n$  質量部と、水酸化カリウム： $1.1 + (0.20 \sim 0.25) \times n$  質量部とを配合して、エステル交換反応を行う。

[0016] [原料油脂]

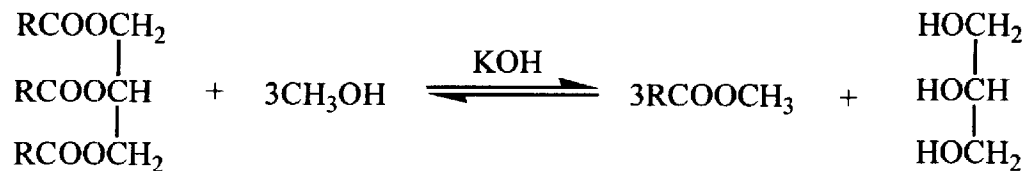
原料油脂には、パーム油、ココナツ油、菜種油、ごま油、大豆油、コーン油、ひまわり油、ヤシ油、紅花油、綿実油及び桐油などの各種植物性油脂を使用することができる。本実施形態のバイオディーゼルの製造方法は、これ

らの植物性油脂の中でも、特に、桐油の一種であるジャトロファ油などのように、遊離脂肪酸を4.5質量%以上含有しやすい植物性油脂を原料として使用する際に好適である。

[0017] [エステル交換反応工程：S1]

エステル交換反応は、一般に下記化学式1で表され、原料油脂に含まれる脂肪酸グリセリドとメタノール（アルコール）とが、脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼル燃料）とグリセリンとに変換される反応である。この反応は、アルカリ触媒である水酸化カリウム（KOH）の存在下で進行する。なお、上記化学式1におけるRは炭化水素基又は水素原子を表す。

[0018] [化1]



[0019] 一般に、ジャトロファ油のエステル交換反応では、原料油脂が遊離脂肪酸を含有していない場合、前述した各成分の配合比は、質量比で、原料油脂：メタノール：KOH=100：18～22：1.8～2.2程度に設定されている。そして、遊離脂肪酸量が多い原料油脂の場合は、アルコールとアルカリ触媒の両方の配合比率を高めることにより、収率の低下を防止している。

[0020] これに対して、本実施形態のバイオディーゼル燃料の製造方法では、エステル交換反応系におけるメタノールの配合比率を従来よりも高め、原料油脂であるジャトロファ油の遊離脂肪酸含有量がn質量%である場合は、原料油脂100質量部に対して、メタノールを{(25～28)×2n}質量部配合すると共に、水酸化カリウムを{1.1+(0.20～0.25)×n}質量部配合する。これにより、原料油脂に多量の遊離脂肪酸が含まれていても、従来よりも少ない触媒量で、脂肪酸アルキルエステルを高収率で得ることができる。

[0021] なお、原料油脂100質量部に対して、メタノールの配合量が $(25 \times 2n)$ 質量部未満の場合、原料油脂が高濃度で遊離脂肪酸を含有していた場合、生成したアルカリ石鹼によりエステル交換反応が阻害され、脂肪酸アルキルエステルの収率が低下する。一方、メタノールの配合量が原料油脂100質量部に対して $(28 \times 2n)$ 質量部を超えると、「エステル交換反応」及び「生成したアルカリ石鹼などの流動性良化」のいずれにも寄与しないメタノールが増加するため、経済性の点で好ましくない。

[0022] また、アルカリ触媒である水酸化カリウム量が、原料油脂100質量部に対して $(1.1 + 0.20 \times n)$ 質量部未満の場合、触媒量が不足して脂肪酸アルキルエステルの収率が低下する。一方、水酸化カリウム量が、原料油脂100質量部に対して $(1.1 + 0.25 \times n)$ 質量部を超えると、原料油脂と直接反応してアルカリ石鹼が生成する量が増加するため、脂肪酸アルキルエステルの収率が低下すると共に、製造コストの増加を招く。ここで、エステル交換反応で使用されるアルカリ触媒としては、水酸化カリウム以外に、例えば水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどが挙げられるが、これらの中でも、特に反応性が良好な水酸化カリウムが好適である。

[0023] 一方、エステル交換反応においては、前述した各成分を、攪拌効果の高い静的攪拌機（スタティックミキサー）によって攪拌することが望ましい。これにより、各成分の混合が促進されるため、脂肪酸アルキルエステルの収率が向上すると共に、アルカリ触媒であるKOHの配合量を低減することが可能となる。

[0024] なお、エステル交換反応における反応温度及び反応時間は、特に限定されるものではなく、原料油脂やアルカリ触媒の種類及び反応装置の構成などに応じて適宜設定することができる。一般的には、反応温度が $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 、反応時間が $2 \sim 4$ 時間である。

[0025] [後工程]

前述したエステル交換反応後の反応溶液には、目的とする脂肪酸アルキル



エステルその他に、グリセリン、未反応のメタノール及びアルカリ石鹼などが含有されている。そこで、本実施形態のバイオディーゼル燃料の製造方法においては、エステル交換反応の後に、脂肪酸アルキルエステルとその他の成分とを分離する分離工程を行うことが望ましい。その方法は、特に限定されるものではないが、例えば、減圧蒸留によるメタノールの分離回収、静置分離、遠心分離、静電分離及びイオン交換樹脂による吸着などを適用することができる。

[0026] 以上詳述したように、本実施形態のバイオディーゼル燃料の製造方法は、反応系内におけるメタノールの配合比率を高めているため、原料油脂にジャトロファ油などのように高濃度で遊離脂肪酸を含有する植物性油脂を使用する場合でも、前処理を行わずに、高品質の脂肪酸アルキルエステルを、高収率で生成することができる。また、本実施形態のバイオディーゼル燃料の製造方法によれば、原料油脂中の遊離脂肪酸量が少ない場合には、配合するアルカリ触媒量を従来よりも低減することが可能となる。更に、未反応のメタノールは、回収して再利用することができる。

[0027] その結果、本実施形態のバイオディーゼル燃料の製造方法によれば、低コストで、ヨーロッパ規格に適合する高品質のバイオディーゼル燃料を、収率よく製造することができる。

## 実施例

[0028] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について具体的に説明する。本実施例においては、以下に示す方法で、メタノール及びアルカリ触媒の配合量を変えてエステル交換反応を行い、反応収率を評価した。その際、原料油脂には、遊離脂肪酸が0～8%のジャトロファ油を使用し、アルカリ触媒には水酸化カリウムを使用した。

[0029] そして、反応収率の評価には、未反応成分であるトリグリセリド、一部未反応成分であるジグリセリド及びモノグリセリドの含有量を測定することにより行った。具体的には、反応終了後の反応混合物を24時間静置分離させて、メチルエステル相を得た。次に、GC/MS (EN1410に準拠)に

より、メチルエステル相に含まれるトリグリセリド、ジグリセリド及びモノグリセリドの量を測定し、その値から、メチルエステル相全体に対する含有量を算出した。その結果を下記表 1 に示す。

[0030]

[表1]

	原料油脂の 遊離脂肪酸量 (質量%)	配合(質量部)			メチルエステル相中の含有量(質量%)			反応状況の評価
		原料油脂	メタノール	KOH	トリグリセリド	ジグリセリド	モノグリセリド	
実施例1	0	100	21	1.7	<0.05	<0.05	0.42	非常に良好
実施例2	0	100	25	1.1	<0.05	0.06	0.6	良好
実施例3	5.5	100	40	2.1	<0.05	<0.05	0.34	非常に良好
実施例4	5.5	100	43	1.8	0.1	0.07	0.37	良好
実施例5	8	100	41	2.5	0.11	0.08	0.46	良好
実施例6	8	100	42	2.6	0.16	0.12	0.23	良好
実施例7	8	100	43	3.0	<0.05	<0.05	0.38	非常に良好
比較例1	0	100	17	1.7	0.3	0.16	0.4	やや不良
比較例2	0	100	21	1.1	0.27	0.46	0.16	やや不良
比較例3	5.5	100	39	1.6	0.51	0.22	0.46	不良
比較例4	5.5	100	47	1.9	<0.05	<0.05	0.4	余剰メタノール有り 反応条件としては不良
比較例5	8	100	38	2.3	2.02	0.54	0.47	不良
比較例6	8	100	44	2.3	3.48	1.36	5.2	不良

- [0031] 上記表 1 に示すように、例えば、メタノールが 21 質量部、KOH が 1.7 質量部の実施例 1 では「未反応なし（トリグリセリドが 0.05 未満）」であったが、メタノールが 17 質量部、KOH が 1.7 質量部の比較例 1（標準的な混合割合）では、未反応の指標であるトリグリセリドの残量が 0.3 質量%であり、若干ながら未反応が生じた。また、メタノール量を 21 質量部のままにし、KOH を 1.1 質量部に減らした比較例 2 でも、若干未反応が生じた。これに対して、KOH を 1.1 質量部とし、メタノールを 25 質量部とした実施例 2 では、「未反応なし」であった。
- [0032] このように、メタノール配合比を増加すると、KOH 配合比が少なくとも、未反応が生じないことが確認された。なお、反応系におけるメタノール配合比を増加させると、反応しない余剰のメタノールの量も増加するが、メタノールは減圧蒸留で回収しリサイクルすることが可能であるため、問題はない。一方、アルカリ触媒である KOH は、反応後に回収することが困難であるため、その配合比は少ない方が経済的であり、運転反応条件としては、メタノール配合比を増加させて KOH 配合比を減らすことが好適である。遊離脂肪酸含有量が多い原料油脂ほど、この傾向は顕著になる。
- [0033] また、アルカリ触媒の KOH は、スタティックミキサーの混合性の良さから、遊離脂肪酸とまず反応してアルカリ石鹼（脂肪酸の中和塩）となり、触媒機能を失うと共に、未反応触媒の反応障害物となる。そこで、生成したアルカリ石鹼の流動性を維持するためにも、多量のメタノールを供給することが好ましい。
- [0034] 実施例 3, 4 は、原料油脂の遊離脂肪酸含有量が 5.5 質量%の実施例であるが、遊離脂肪酸との反応による触媒減少量は、約 1 質量%（遊離脂肪酸 1 質量%に対して KOH 消費量 0.2 質量%）であった。そして、実施例 3 では、40 質量部のメタノールが必要であった。また、メタノール配合量を 43 質量部まで増加した実施例 4 は、アルカリ触媒である KOH の配合量が 1.8 質量部でも、未反応の指標であるトリグリセリドの残量が若干増加したが、規格内の反応を達成できた。

[0035] 一方、比較例4のように、メタノール配合比を増やし過ぎると、反応に寄与しないだけでなく、メタノールの層が生じ、流動性の良化にも寄与しないメタノールが増加するため、不経済となる。また、原料油脂の遊離脂肪酸含有量が8質量%で、メタノール配合比が原料油脂の遊離脂肪酸含有量が5.5質量%の場合と同等とし、KOH配合比を増加させた実施例5, 6, 7では、ほぼ良好な反応が得られた。なお、上記表1に示すように、エステル交換反応におけるメタノール量とKOH量は、一義的に定まるものではない。

[0036] 更に、遊離脂肪酸含有量が5.85質量%のジャトロファ油を原料として、本発明の方法で製造したバイオディーゼル燃料の評価結果を下記表2に示す。

[0037]

[表2]

No.	PROPERTY	Unit	Limit	13Batch	Test Method
1	Methyl Ester	% wt.	≧96.5	96.6	EN 14103
2	Density at 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860-900	879	JIS K 2249
3	Viscosity at 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3.5-5.0	4.001	JIS K 2283
4	Flash Point	°C	≧120	124	JIS K 2265 (PM)
5	Sulfur	% wt.	≦0.001	<0.001	JIS K 2541-6
6	Carbon Residue, on 10% distillation residue	% wt.	≦0.3	<0.10	JIS K 2270
7	Cetane Number	-	≧51	54.0	JIS K 2280
8	Sulfated Ash	% wt.	≦0.02	<0.02	JIS K 2272
9	Water	% wt.	≦0.05	0.02	JIS K 2275
10	Total Contaminate	% wt.	≦0.0024	0.0005	EN 12662
11	Corrosion, Copper, 3h @50°C	-	≦No.1	1a	JIS K 2531
12	Oxidation Stability at 110°C	hour	≧10	5.9	EN 14112
13	Acid Value	mgKOH/g	≦0.50	0.05	JIS K 2501
14	Iodine Value	g Iodine/100g	≦120	85	JIS K 0070
15	Linolenic Acid Methyl Ester	% wt.	≦120	0.3	EN 14103
16	Methanol	% wt.	≦0.20	0.08	EN 14110
17	Monoglyceride	% wt.	≦0.80	0.14	EN 14105
18	Diglyceride	% wt.	≦0.20	<0.05	EN 14105
19	Triglyceride	% wt.	≦0.20	<0.05	EN 14105
20	Free glycerin	% wt.	≦0.02	<0.005	EN 14105
21	Total glycerin	% wt.	≦0.25	0.04	EN 14105
22	Group I metals (Na+K)	mg/kg	≦5	<1	EN 14538
23	Group II metals (Ca+Mg)	mg/kg	≦5	2	EN 14538
24	Phosphorus	% wt.	≦0.001	0.0002	EN 14107
25	Additive (if any)	-	-	-	-

[0038] 以上の結果から、本発明によれば、遊離脂肪酸の除去などの前処理を行わなくて、高濃度で遊離脂肪酸を含有する原料から、高収率で、高品質の脂肪

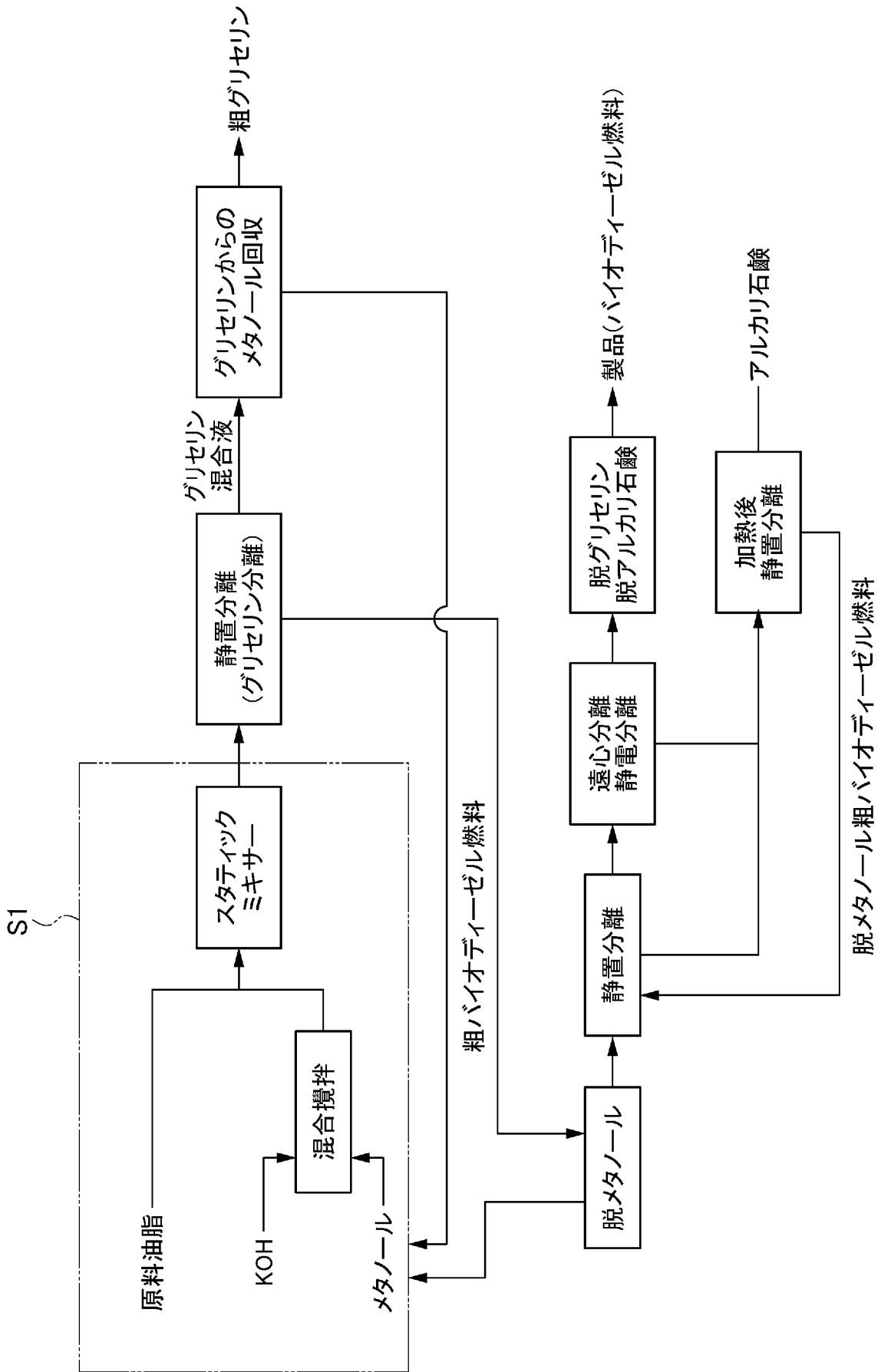
酸アルキルエステルを製造できることが確認された。

## 請求の範囲

- [請求項1]            ジャトロファ (*Jatropha*) 油から脂肪酸アルキルエステルを生成するバイオディーゼル燃料の製造方法であって、
- 原料となるジャトロファ油の遊離脂肪酸含有量を  $n$  質量%としたとき、ジャトロファ油 100 質量部に対して、メタノール： $(25 \sim 28) \times 2n$  質量部と、水酸化カリウム： $1.1 + (0.20 \sim 0.25) \times n$  質量部とを配合して、エステル交換反応を行うバイオディーゼル燃料の製造方法。
- [請求項2]            エステル交換反応の際、スタティックミキサーによって攪拌することを特徴とする請求項 1 に記載のバイオディーゼル燃料の製造方法。



[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/076920

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C10L1/08(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)

C10L1/00-1/32, C11C3/00-3/14

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-524553 A (Energea Umwelttechnologie GmbH), 04 December 2001 (04.12.2001), claims; paragraph [0064] & US 6440057 B1                      & EP 1034160 A1 & WO 1999/026913 A1              & DE 59804365 D & AT 502149 A                        & AU 1326299 A & NO 20002570 A                    & BR 9815003 A & BG 104444 A                        & SK 7722000 A & HR 20000428 A                    & PL 341110 A & HU 100416 A                        & AU 741892 B & CA 2311400 A                      & NZ 504648 A & IL 136323	1-2

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  
06 February, 2012 (06.02.12)

Date of mailing of the international search report  
21 February, 2012 (21.02.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076920

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-260819 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; paragraph [0003] (Family: none)	1-2
Y	JP 2011-12254 A (Central Research Institute of Electric Power Industry), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; paragraphs [0004], [0005] (Family: none)	1-2
Y	JP 2005-350632 A (Electric Power Development Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), paragraph [0005] (Family: none)	1-2
Y	JP 2006-104316 A (Tohoku Techno Arch Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims; paragraph [0005] (Family: none)	1-2
Y	WO 2008/001934 A1 (Wakamatsu Corp.), 03 January 2008 (03.01.2008), paragraphs [0031], [0070] & JP 4617379 B2 & US 2009/0292133 A1 & EP 2042589 A1 & CN 101501170 A	1-2
A	JP 2008-231345 A (Bio Energies Japan Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text & US 2010/0132252 A1 & WO 2008/117709 A1	1-2
A	JP 2004-156022 A (Cosmo Engineering Co., Ltd.), 03 June 2004 (03.06.2004), entire text & US 2004/0159537 A1 & EP 1411042 A1	1-2
A	WO 2010/106985 A1 (Osaka Prefecture University), 23 September 2010 (23.09.2010), entire text (Family: none)	1-2
A	JP 7-197047 A (Yugen Kaisha Someya Shoten), 01 August 1995 (01.08.1995), entire text (Family: none)	1-2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076920

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 2009-523880 A (Biodiesel de Andalucia 2004, S.A.), 25 June 2009 (25.06.2009), entire text & US 2009/0178330 A1      & EP 1983039 A1 & WO 2007/082971 A1      & ES 2278533 A & CA 2651383 A              & RU 2008135882 A & MX 2008011358 A	1-2
A	JP 2008-111098 A (Nova Biosource Technologies, L.L.C.), 15 May 2008 (15.05.2008), entire text & US 2007/0277429 A1      & EP 1889899 A1 & CA 2597183 A              & KR 10-2008-0015758 A & SG 140551 A                & CN 101255346 A & AU 2007205806 A         & MX 2007009932 A	1-2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10L1/08(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. C10L1/00-1/32, C11C3/00-3/14		
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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)		
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
Y	JP 2001-524553 A (エネルギー・ウムヴェルトテクノロジー・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング) 2001.12.04, 【特許請求の範囲】、段落【0064】 & US 6440057 B1 & EP 1034160 A1 & WO 1999/026913 A1 & DE 59804365 D & AT 502149 A & AU 1326299 A & NO 20002570 A & BR 9815003 A & BG 104444 A & SK 7722000 A & HR 20000428 A & PL 341110 A & HU 100416 A & AU 741892 B & CA 2311400 A & NZ 504648 A & IL 136323	1-2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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 06.02.2012	国際調査報告の発送日 21.02.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 細井 龍史 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9446

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
Y	JP 2008-260819 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008. 10. 30, 【特許請求の範囲】、段落【0003】(ファミリーなし)	1-2
Y	JP 2011-12254 A (財団法人電力中央研究所) 2011. 01. 20, 【特許請求の範囲】、段落【0004】【0005】(ファミリーなし)	1-2
Y	JP 2005-350632 A (電源開発株式会社) 2005. 12. 22, 段落【0005】(ファミリーなし)	1-2
Y	JP 2006-104316 A (株式会社東北テクノアーチ) 2006. 04. 20, 【特許請求の範囲】、段落【0005】(ファミリーなし)	1-2
Y	WO 2008/001934 A1 (株式会社若松) 2008. 01. 03, 段落[0031], [0070] & JP 4617379 B2 & US 2009/0292133 A1 & EP 2042589 A1 & CN 101501170 A	1-2
A	JP 2008-231345 A (バイオエナジーズジャパン株式会社) 2008. 10. 02, 全文 & US 2010/0132252 A1 & WO 2008/117709 A1	1-2
A	JP 2004-156022 A (コスモエンジニアリング株式会社) 2004. 06. 03, 全文 & US 2004/0159537 A1 & EP 1411042 A1	1-2
A	WO 2010/106985 A1 (公立大学法人大阪府立大学) 2010. 09. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 7-197047 A (有限会社染谷商店) 1995. 08. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2009-523880 A (バイオディーゼル デ アンダルシア 2004, ソシエダッド アノニマ) 2009. 06. 25, 全文 & US 2009/0178330 A1 & EP 1983039 A1 & WO 2007/082971 A1 & ES 2278533 A & CA 2651383 A & RU 2008135882 A & MX 2008011358 A	1-2
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, 全文 & US 2007/0277429 A1 & EP 1889899 A1 & CA 2597183 A & KR 10-2008-0015758 A & SG 140551 A & CN 101255346 A & AU 2007205806 A & MX 2007009932 A	1-2