

(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23日(23.05.2013)



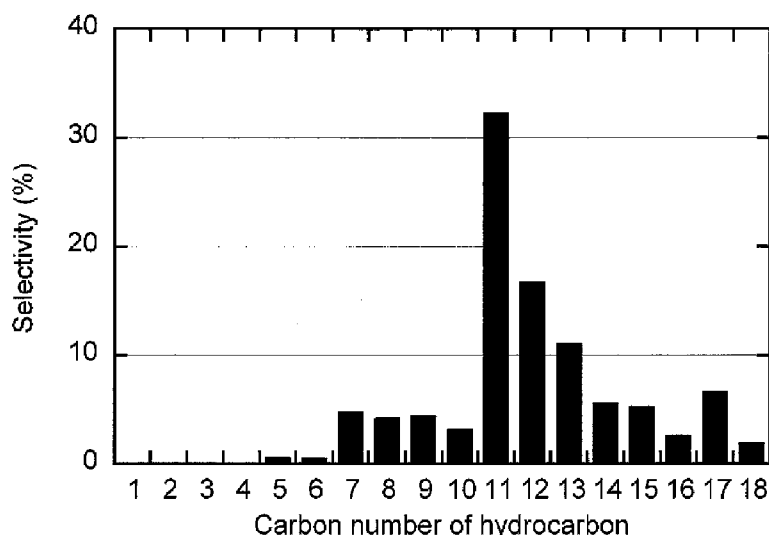
(10) 国際公開番号
WO 2013/073529 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 3/00 (2006.01) *C10L 1/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079413
- (22) 国際出願日: 2012年11月13日(13.11.2012)
- (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 2011-249713 2011年11月15日(15.11.2011) JP
- (71) 出願人: 公益財団法人北九州産業学術推進機構 (KITAKYUSHU FOUNDATION FOR THE ADVANCEMENT OF INDUSTRY, SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひびきの2番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 浅岡 佐知夫 (ASAOKA, Sachio); 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号 公立大学法人北九州市立大学内 Fukuoka (JP). 黎 晓红 (LI, Xiaohong); 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号 公立大学法人北九州市立大学内 Fukuoka (JP). 木村 俊之 (KIMURA, Toshiyuki); 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号 公立大学法人北九州市立大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 加藤 久, 外 (KATO, Hisashi et al.); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前3丁目2番21号博多駅前ビジネスセンター411号 Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FUEL OIL

(54) 発明の名称: 燃料油の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method that is for producing fuel oil and that can cheaply and highly efficiently produce a fuel oil—or starting material thereof—having as the primary component n-paraffin or isoparaffin from a starting material oil containing a fatty acid alkyl ester, even while reducing hydrogen pressure. The method for producing fuel oil has a step for producing fuel oil having one or both of n-paraffin and isoparaffin as the primary component by contacting hydrogen gas and a starting material oil containing a fatty acid alkyl ester under the condition of a hydrogen pressure of no greater than 1 MPa to a catalyst resulting from supporting on a porous metal oxide support one or more metal elements belonging to group nine or group ten of the periodic table, and one or more group six element oxides belonging to group six of the periodic table. The weight ratio of the group six elements to the metal elements contained in the catalyst is no greater than 1.0 in terms of the metal.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/073529 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

水素圧力を低減しつつも、脂肪酸アルキルエステルを含む原料油から、*n*-パラフィンまたはイソパラフィンを主成分とする燃料油またはその原料を安価かつ高収率に製造できる原料油の製造方法を提供する。脂肪酸アルキルエステルを含む原料油と、水素ガスとを、水素圧力 1 MPa 以下の条件下で、周期表の第 9 族または第 10 族に属する 1 または複数の金属元素および周期表の第 6 族に属する 1 または複数の第 6 族元素酸化物を多孔質金属酸化物担体上に担持させた触媒と接触させ、*n*-パラフィンおよびイソパラフィンの一方または双方を主成分とする燃料油を製造する工程を有する燃料油の製造方法であつて、触媒に含まれる前記第 6 族元素の前記金属元素に対する重量比が、金属換算で 1.0 を超えない。

明 細 書

発明の名称：燃料油の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、バイオディーゼル燃料（BDF）等に用いられる脂肪酸アルキルエステルより燃料油、特に航空機用燃料油として有用な燃料油を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 温室効果ガスの削減に対する社会的要請の高まりや、原油価格の高騰および石油資源の保全の必要性といった観点から、従来の石油に替わる燃料油の原料として、非枯渇性資源であり、大気中の二酸化炭素濃度を増加させない（いわゆる「カーボンニュートラル」な）バイオマス系原料が注目を集めている。

[0003] バイオマス系原料より生産されるバイオ燃料としては、サトウキビやトウモロコシ等に含まれる糖質の直接発酵、あるいは間伐材等に含まれるセルロースを分解して得られる糖質の発酵により得られるバイオアルコール燃料、動植物油脂のエステル交換反応により得られる脂肪酸メチルエステルを燃料油として使用するバイオディーゼル燃料（BDF）等が知られている。これらのうち、サトウキビやトウモロコシ等を原料とするバイオアルコール燃料には、食糧の安定供給への影響、水分の除去に多大なエネルギーを必要とすること、航空燃料への適用が困難なこと等の課題が存在する。セルロースを原料とするバイオアルコール燃料には、製造コストが高いことや、やはり航空燃料への適用が困難なこと等の課題が存在する。

[0004] バイオディーゼル燃料は、従来の石油系燃料に添加または混合して用いられていることから（例えば、特許文献1参照）、石油系原料の完全な代替技術としては未だ不十分であると共に、酸化による劣化や低温固化等の課題も存在する。また、副生するグリセリンの処理や生成油の洗浄が必要なため製造コストが高いことが、価格競争が激しくなりつつある運輸業界への普及の

障害となっているのが現状である。

さらに、油脂を構成する脂肪酸基の炭素数が多すぎたり、直鎖状であるために、そのままでは十分なオクタン価が得られない等の課題も存在する。

- [0005] 上記のような課題に鑑みて、減圧軽油水素化分解装置等を用いて、水素ガスや触媒の存在下で動植物油を分解するプロセスにより得られ、炭化水素系化合物を主成分とするバイオ hidroクラッキング燃料（BHF）が提案されている。分解の過程において、カルボキシル基の還元や、炭化水素鎖の短縮、直鎖アルキル基の分岐鎖アルキル基への異性化等の反応が進行し、所望の炭素数や分岐を有する炭化水素化合物からなる混合物が得られる（例えば、特許文献2～7参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2010-532419号公報
特許文献2：特開2009-40833号公報
特許文献3：特開2009-40855号公報
特許文献4：特開2009-40856号公報
特許文献5：特表2011-515539号公報
特許文献6：特開2011-52074号公報
特許文献7：特開2011-52077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2～4、6～7記載の軽油組成物の製造は、2～13MPaという高い水素圧力の下で行われるため、高圧容器を必要とすることから、これらの軽油組成物については、製造コストが高くなるという課題が存在する。

特許文献5記載の輸送燃料の製造についても、水素化処理は約0.7～約14MPaという高い水素圧力を必要とする。

[0008] 本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、水素圧力を低減しつつも、脂肪酸アルキルエステルを含む原料油から、*n*-パラフィンまたはイソパラフィンを主成分とする燃料油またはその原料を安価かつ高収率に製造できる原料油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

[0009] 本発明は、下記の [1] ~ [12] のいずれかに記載の燃料油の製造方法を提供することにより上記課題を解決するものである。

[1] 脂肪酸アルキルエステルを含む原料油と、水素ガスとを、水素圧力 1 MPa 以下の条件下で、周期表の第 9 族または第 10 族に属する 1 または複数の金属元素および周期表の第 6 族に属する 1 または複数の第 6 族元素酸化物を多孔質金属酸化物担体上に担持させた触媒と接触させ、*n*-パラフィンおよびイソパラフィンの一方または双方を主成分とする燃料油を製造する工程を有し、前記触媒に含まれる前記第 6 族元素の前記金属元素に対する重量比が、金属換算で 1.0 を超えない燃料油の製造方法。

[2] 前記金属元素がニッケルおよび／またはコバルトであり、前記第 6 族元素がモリブデンおよび／またはタングステンモリブデンである上記 [1] 記載の燃料油の製造方法。

[3] 前記金属元素がニッケルであり、前記第 6 族元素がモリブデンである上記 [2] 記載の燃料油の製造方法。

[4] 前記多孔質金属酸化物担体がγ-アルミナないしその修飾物である上記 [1] から [3] のいずれか 1 項記載の燃料油の製造方法。

[5] 前記原料油と、水素ガスと、前記触媒とを、液空間速度 0.5 ~ 20 hr⁻¹、反応温度 250 ~ 400 °C の条件下で接触させる上記 [1] から [4] のいずれか 1 項記載の燃料油の製造方法。

[6] 前記原料油に含まれる脂肪酸アルキルエステルの脂肪酸基組成における炭素数 8 ~ 14 の飽和脂肪酸基の含有量が 40 重量%以上である上記 [1] から [5] のいずれか 1 項記載の燃料油の製造方法。

[7] 前記脂肪酸アルキルエステルの脂肪酸基組成におけるラウリン酸基の含有量が40重量%以上である上記[6]記載の燃料油の製造方法。

[8] 前記原料油が植物または細菌類由来の油脂から製造される上記[1]から[7]のいずれか1項記載の燃料油の製造方法。

[9] 前記植物由来の油脂が、2種類以上の植物に由来する油脂の混合物である上記[8]記載の燃料油の製造方法。

[10] 前記植物由来の油脂がココナッツ油もしくはパーム核油または両者の混合物である上記[8]または[9]記載の燃料油の製造方法。

[11] 前記植物由来の油脂が藻類由来の油脂である上記[8]または[9]記載の燃料油の製造方法。

[12] 得られた燃料油が、ASTM D 7566に規定された航空油燃料の要件を満たしている上記[1]から[11]のいずれか1項記載の燃料油の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によると、1MPa以下という低い水素圧力下で、原料油に含まれる脂肪酸アルキルエステルを水素化分解することにより、燃料油の原料となるn-パラフィンおよびイソパラフィンの一方または双方を主成分とする燃料油を安価かつ高収率で製造できる。そのため、植物性油脂等のカーボンニュートラルな原料から、高品位な燃料油を低コストで製造できる。したがって、従来の化石燃料由来の燃料油に対する有力な代替燃料を提供でき、ひいては化石燃料の枯渇、二酸化炭素に代表される温室効果ガスの削減等の環境問題に対し、有効な解決策を提示するものである。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]ココナッツ油由来の脂肪酸メチルエステルの水素化分解における反応時間と転化率の関係を示すグラフである。

[図2]ココナッツ油由来の脂肪酸メチルエステルの水素化分解により得られた炭化水素の炭素数分布を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 次いで、本発明を具現化するための具体的な実施形態について説明する。

本発明の燃料油の製造方法の実施に用いられる触媒（以下、「触媒」と略称する。）は、周期表の第9族または第10族に属する1または複数の金属元素および周期表の第6族に属する1または複数の第6族元素の酸化物を多孔質金属酸化物担体上に担持させたものである。

[0013] 多孔質金属酸化物担体としては、アルミナや、アルミナを主成分としたシリカ等の複合酸化物を含有するもの等を使用することができる。これらのうち、その触媒の比表面積を大きくする観点から、アルミナまたはアルミナを主成分とする修飾アルミナが好ましい。上記アルミナとしては、多孔質である γ -アルミナ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) が特に好ましいが、 α -アルミナ、 β -アルミナ、非晶質アルミナなどであってもよい。

[0014] 担体の主成分であるアルミナは、アルミニウム塩をアルカリで中和して得られる水酸化アルミニウムを熱処理する方法、アルミニウム塩とアルミン酸塩を中和または加水分解する方法、あるいはアルミニウムアマルガムまたはアルミニウムアルコレートを加水分解する方法のいずれの方法を用いて製造してもよく、これらの方法以外に市販のアルミナ中間体やペーマイトパウダー等を前駆体として使用して製造してもよい。

[0015] 多孔質無機酸化物担体は、アルミナの他にもシリカ (SiO_2)、シリカーアルミナ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)、ボリア (B_2O_3)、チタニア (TiO_2)、マグネシア (MgO)、活性炭、五酸化ニリン (P_2O_5) またはこれらの複合酸化物等を含んでもよい。

[0016] さらに、上記多孔質無機酸化物担体は、シリカーアルミナ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) としてゼオライト (Zeolite) を含んでもよい。ゼオライトは、結晶中に微細孔を有するアルミノケイ酸塩の総称であり、その具体例としては、アミサイト (単斜晶系)、アンモニウム白榴石、方沸石、バレル沸石、ベルベルゲイト、ピキタイト、ボッグサイト、菱沸石、灰菱沸石、ソーダ菱沸石、カリ菱沸石、斜プロチル沸石、カリ斜プロチル沸石、ソーダ斜プロチル沸石、灰斜プロチル沸石、コウルス沸石、ダキアルディ沸石、灰ダキア

ルディ沸石、ソーダダキアルディ沸石、エディトン沸石、剥沸石、エリオン沸石、ソーダエリオン沸石、カリエリオン沸石、灰エリオン沸石、フェリエ沸石、苦土フェリエ沸石、カリフェリエ沸石、ソーダフェリエ沸石、ガロン沸石、ギスモンド沸石、グメリン沸石、ソーダグメリン沸石、灰グメリン沸石、カリグメリン沸石、ゴビンス沸石、ゴナルド沸石、重土十字沸石、輝沸石、灰輝沸石、ストロンリチウム輝沸石、ソーダ輝沸石、カリ輝沸石、濁沸石、白榴石、灰レビ沸石、ソーダレビ沸石、中沸石、ソーダ沸石、十字沸石、ソーダ十字沸石、カリ十字沸石、灰十字沸石、ポルクス石、スコレス沸石、ステラ沸石、束沸石、灰束沸石、ソーダ束沸石、トムソン沸石、ワイラケ沸石、湯河原沸石等の天然ゼオライト化合物およびA型ゼオライト、Y型ゼオライト、X型ゼオライト、ベータ型ゼオライト、ZSM-5ゼオライト等の合成ゼオライト化合物が挙げられる。

[0017] また、多孔質金属酸化物担体としてゼオライトを用いる場合、その構造は特に制限されず、例えば、Y型ゼオライト、X型ゼオライト、ベータ型ゼオライト、ZSM-5ゼオライト等であってもよく、これらの任意の2以上を含む混合物であってもよい。

[0018] 「周期表の第9族または第10族」とは、それぞれ、長周期型（IUPAC形式）周期表の第9族または第10族を意味し、これらの族に属する金属元素の具体例としては、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、イリジウム（Ir）および白金（Pt）が挙げられる。これらの金属元素のうち、触媒活性、価格等の点で好ましいのはコバルトおよびニッケルであり、特に好ましいのはニッケルである。触媒はこれらの金属のうち1種、または任意の2種以上を任意の割合で含んでおり、これらは金属の形態で多孔質金属酸化物担体の表面に担持されている。

[0019] 「周期表の第6族」とは、長周期型（IUPAC形式）周期表の第6族を意味し、これらの族に属する元素（本発明において「第6族元素」という。）の具体例としては、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）およびタングステン（W）が挙げられる。これらのうち好ましいのはモリブデンおよびタン

グステンであり、特に好ましいのはモリブデンである。触媒はこれらの金属のうち1種、または任意の2種以上を任意の割合で含んでおり、これらは酸化物の形態で多孔質金属酸化物担体の表面に担持されている。

[0020] 周期表の第9族または第10族に属する金属元素は、原料油に含まれる脂肪酸アルキルエステルの水素化分解反応に対する触媒活性を有しており、周期表の第6族に属する元素の酸化物は、触媒への塩基性の付与や、上記の金属の分散性の向上に寄与していると考えられる。周期表の第9族または第10族に属する金属元素に対する第6族元素の重量比は、金属換算で1.0を超えない。すなわち、周期表の第9族または第10族に属する金属元素の重量を w_1 、第6族元素の金属換算重量を w_2 とした場合、 $(w_2/w_1) \leq 1$ である。 w_2/w_1 が1を超えると水素化分解活性が低下するため、原料油の変換効率および炭化水素の収率が低下する。 w_2/w_1 の好ましい範囲は0.05以上1.0以下、より好ましくは0.1以上0.7以下、さらに好ましくは0.15以上0.5以下である。

[0021] 触媒は、多孔質金属酸化物担体に第6族元素の塩を含む水溶液および周期表の第9族または第10族に属する金属の塩を含む水溶液を含浸させ、焼成後、水素還元処理を行うことにより製造される。触媒の製造に用いられる塩は、水溶性を有している限りにおいて特に制限されず、硝酸塩、ハロゲン化物塩、硫酸塩、リン酸塩等の無機酸塩、カルボン酸塩等の有機酸塩を用いることができる。なお、第6族元素の塩としては、比較的安価に入手可能なポリ酸塩またはヘテロポリ酸塩が好ましく用いられる。第6族元素の塩および周期表の第9族または第10族に属する金属の塩は、両者を含む水溶液を含浸後、焼成および水素還元処理を行うことにより同時に担持させてもよいが、どちらか一方を含浸させ、焼成および水素還元後、他方について含浸させ、焼成および水素還元を行うようにしてもよい。あるいは、含浸および焼成を順次行った後、水素還元処理を行うようにしてもよい。

[0022] 燃料油の製造に用いられる原料油としては、脂肪酸トリグリセリドを主成分として含有している任意の動物性または植物性油脂と低級アルキルアルコ

ールから、酸または塩基触媒存在下でのエステル交換法等の任意の公知の方法を用いて合成された脂肪酸アルキルエステルを特に制限なく用いることができる。

[0023] 脂肪酸アルキルエステルの製造に用いられる低級アルキルアルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等が挙げられるが、メタノールが最も好ましく用いられる。また、エステル交換反応に用いられる触媒としては、塩酸、硫酸、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸等の酸触媒、Nafion-H（商品名）等の固体酸触媒、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、ランタノイドアルコキシド等の塩基触媒が挙げられる。

[0024] 原料油に含まれる脂肪酸アルキルエステルの脂肪酸基組成（脂肪酸基の炭素数および不飽和度）は、得られる燃料油を構成する各炭化水素化合物の炭素数および含有率等に影響を与えるため、所望の燃料油に要求される性能や炭素数等に応じて適当な原料油を適宜選択して用いることができる。原料油を得るために用いられる油脂の具体例としては、コーン油、大豆油、ごま油、菜種油（キャノーラ油）、米油、糠油、椿油、サフラワー油（ベニバナ油）、パーム核油、ココナッツ油、綿実油、ひまわり油、荏油、オリーブオイル、ピーナッツオイル、アーモンドオイル、アボカドオイル、ヘーゼルナッツオイル、ウォルナッツオイル、グレープシードオイル、マスタードオイル、レタス油、カカオバター、パーム油、海藻類や微細藻類等の藻類の産生する油脂等の植物性油脂、魚油、鯨油、鮫油、肝油、ラード（豚脂）、ヘット（牛脂）、鶏油、兔脂、羊脂、馬脂、乳脂、バター等の動物性油脂、細菌類が産生する油脂が挙げられる。

[0025] 上記の動物性および植物性油脂は、食品原料でもある農作物および家畜類に由来するものも多く、食品資源との競合の問題や、大量栽培が困難なため安定供給の観点から課題を有しているものも存在する。そこで、食品と競合しない原料油として、ヤトロファ油等の非食用植物、微細藻類または細菌類

由来の油脂等も用いることもでき、なかでも、繁殖力に優れ、単位体積あたりの油脂の生産量が多く、大量培養が容易な微細藻類由来の油脂を用いてもよい。微細藻類由来の原料油を用いることには、原料油の調達コストや輸送コストを大幅に低減でき、燃料油の価格を低く抑えることができるという利点も存在する。

[0026] 原料油の供給源として使用可能な微細藻類としては、ボトリオコッカス・ブラウニー (*Bortoryococcus braunii*)、クロレラ (*Chlorella*)、オーランチオキトリウム (*Aurantiochytrium*) 類等が挙げられる。航空燃料油の製造に適した脂肪酸アルキルエステルの脂肪酸基組成における炭素数 8~14 の飽和脂肪酸基の含有量が 40 重量%以上である脂肪酸アルキルエステルを主成分とする微細藻類由来の原料油としては、例えば、受託番号 FERM P-22090 として寄託された微細藻類由来の油脂より製造された脂肪酸アルキルエステルが挙げられる。

[0027] 燃料油のうち、航空燃料については、炭素数 8~14 程度の n-パラフィンおよびイソパラフィンを主成分とし、低温特性（曇点、固化温度）に優れている必要がある。このような要求を満たすことができる燃料油を効率的に製造するための原料油としては、原料油に含まれる脂肪酸アルキルエステルの脂肪酸基組成における炭素数 8~14 の飽和脂肪酸基の含有量が 40 重量%以上である脂肪酸アルキルエステルを主成分とする原料油が好ましく、これらのうち、ラウリン酸基の含有量が 40 重量%以上であるものが特に好ましい。上記の動物性および植物性油脂のうち、航空燃料の原料油として好ましいものの具体例としては、ココヤシの種子より採取されるココナッツ油およびアブラヤシの種子より採取されるパーム核油に由来する脂肪酸アルキルエステル等や、藻類、特に微細藻類等より採取される油脂に由来する脂肪酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0028] 原料油の遊離脂肪酸含有量が高い場合、必要に応じて遊離脂肪酸を除去するための前処理を行ってもよいが、遊離脂肪酸も、脂肪酸トリグリセリドのエステル交換と同様の条件下で低級アルキルアルコールと反応し脂肪酸アル

キルエステルを生成するため、通常、遊離脂肪酸を分離除去することなく燃料油製造の原料油として使用できる。

[0029] 上記の触媒および脂肪酸アルキルエステルを含む原料油を組み合わせるにより、1 MP a以下、好ましくは0.8 MP a以下の低い水素圧力、250～400℃という比較的低い反応温度の下で、効率よく燃料油を得ることができる。水素圧力を低くすることができるため、高い耐圧性を有する反応容器を用いる必要がなく、金属製の反応容器における水素脆化の影響も相対的に受けにくくなることから、製造設備による制約を受けにくく、低コストで燃料油の製造が可能になる。

[0030] 反応時の液空間速度 (LHSV) は、例えば、0.5～20 hr⁻¹、水素／油比は、例えば、50～4000 NL／Lである。これらの数値は、原料油の組成、燃料油の要求性能（炭素数、低温流動特性等）等に応じて適宜調節される。

[0031] このようにして得られる燃料油は、原料油に含まれる脂肪酸基の炭素数とほぼ等しい炭素数のn-パラフィンが主成分となる。イソパラフィンの含有率を向上させる必要がある場合には、白金触媒や固体酸触媒等の任意の公知の触媒を用いて異性化処理を行ってもよい。なお、多孔質金属酸化物担体としてγ-アルミナ等を使用した場合には、これが固体酸触媒として作用することにより異性化が同時に進行して、イソパラフィンの生成が認められる場合がある。このような場合には、イソパラフィンの含有率を向上させるために必要な異性化工程に要する時間を短縮でき、場合によっては異性化工程を省略できる。そのため、特にイソパラフィンの含有率を向上させる必要がある場合には、燃料油の製造コストを低減できる。

[0032] 必要に応じて、抗酸化剤、凍結防止剤等の添加剤を適量添加することにより、燃料油を得ることができる。特に、ココナッツ油や微細藻類由来の油脂を原料油として使用した場合、ASTM D 7566等に規定された航空油燃料の要件を満たす燃料油が得られる。

[0033] ASTM D 7566（米国材料試験協会）に規定された合成炭化水素を

含む航空タービン燃料油に関する主要な規格は、下記のとおりである。

- ・炭化水素油：99.5%以上
- ・シクロパラフィン15%以下
- ・パラフィン系炭化水素油：70%～85%
- ・オレフィン系炭化水素：5%以下
- ・芳香族系化合物：0.5%以下
- ・酸度：0.10mg KOH/g以下
- ・硫黄化合物：3ppm以下

実施例

[0034] 次に、本発明の作用効果を確認するために行った実施例について説明する。

実施例1：触媒の調製

<1> γ -Al₂O₃担体の調製

濃度2.67mol/Lの硝酸アルミニウム水溶液3900ccを調製すると共に、濃度14重量%のアンモニア水溶液3900ccを用意した。次に、30Lのホーロー容器に純水20Lを入れ、攪拌しながら70℃に加熱し、更に攪拌を継続しながら、上記硝酸アルミニウム水溶液650ccを投入して5分間攪拌し(pH値：2.0)、次いで上記アンモニア水溶液650ccを投入して5分間攪拌する(pH値：7.4) pHスイング操作を6回繰り返して行った。得られた水酸化アルミニウムのスラリー水溶液を濾過してケーキを回収し、次いで、このケーキを純水20Lに再分散させて再び濾過する洗浄操作を3回繰り返して行い、水酸化アルミニウムの洗浄ケーキを得た。次に、洗浄ケーキを風乾して水分調整を行った後、押出成形機で直径1.6mmの棒状に成形し、120℃、3時間の条件で乾燥した後、長さ約1cm程度に粉碎し、マッフル炉にて500℃、3時間の条件で焼成して γ -アルミナ担体を得た。

[0035] 得られた γ -アルミナ担体の表面積は275m²/g、細孔容積は0.65cc/g、平均細孔径は8.9nm(89Å)、全細孔容積に対して平均細

孔径±3 nm (30 Å) の細孔が占める割合は91%であった。上記の方法により得られた γ -アルミナ担体の細孔径分布は非常に小さく、細孔径の揃った多孔質構造を有していることが確認できた。

[0036] <2>水素化分解触媒の調製(1)

上記の多孔質無機酸化物担体を使用し、0.5 mol/Lの濃度に調製した硝酸ニッケル水溶液97 ccに上記多孔質無機酸化物担体の100 gを含浸して密閉容器中にて12時間静置した後、エバポレーターにて常温で水分を除去し、電気炉にて空气中200°C、3時間の条件で焼成し、多孔質無機酸化物担体にニッケル(Ni)が担持された各焼成物を得た。次に、これら各焼成物を流通式水素還元装置に充填し、水素気流下に370°C、15時間の条件で水素還元を行い、水素化分解触媒(1)を得た。

[0037] <3>水素化分解触媒の調製(2)

上記で得られた水素化分解触媒(1)を100 gに対して、7.19 gのモリブデン酸アンモニウム[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]を純水65.92 ccに溶かした水溶液を含浸させ密閉容器中にて12時間静置した後、エバポレーターにて常温で水分を除去し、電気炉にて空气中200°C、3時間の条件で焼成し、次に、この焼成物を流通式水素還元装置に充填し、水素気流下に370°C、15時間の条件で水素還元してモリブデン酸(MoO₃)が上記水素化分解触媒基準で5重量%の割合で添加された水素化分解触媒(2)を調製した。

得られた水素化分解触媒(2)における金属Ni換算のニッケル担持量(Ni担持量)は22重量%、及びモリブデン酸(MoO₃)担持量(MoO₃担持量)は5重量%である。

[0038] <4>水素化分解触媒の調製(3)

上記で得られた水素化分解触媒(1)を100 gに、4.72 gのタングステン酸アンモニウム[5(NH₄)₂·12WO₃·5H₂O]をアミノエタノール水溶液65.92 ccに溶かした溶液を含浸させ密閉容器中にて12時間静置した後、エバポレーターにて常温で水分を除去し、電気炉にて空気

中200℃、3時間の条件で焼成し、次に、この焼成物を流通式水素還元装置に充填し、水素気流下に370℃、15時間の条件で水素還元してタングステン酸(WO₃)が水素化分解触媒(1)基準で5重量%の割合で添加された水素化分解触媒(3)を調製した。得られた水素化分解触媒(3)における金属Ni換算のニッケル担持量(Ni担持量)は15重量%、及びタングステン酸(WO₃)担持量(WO₃担持量)は5重量%である。

[0039] 実施例2：ココナッツ油由来脂肪酸メチルエステルを原料油とする燃料油の製造

<1>ココナッツ油からの脂肪酸メチルエステルの製造

ハイブリッドココナッツ油を、触媒(硫酸、p-トルエンスルホン酸等の任意の公知の酸触媒、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の任意の公知の塩基触媒のいずれでもよい。)の存在下、メタノールと反応させ、エステル交換反応により脂肪酸メチルエステルを合成した。得られた脂肪酸メチルエステルは、ラウリン酸メチル(12:0)45~52重量%、ミリスチン酸メチル(14:0)15~22重量%、カプリル酸メチル(8:0)6~10重量%、カプリン酸メチル(10:0)4~12重量%、ステアリン酸メチル(18:0)1~5重量%、オレイン酸メチル(18:1)2~10重量%、リノール酸メチル(18:2)1~3重量%を主な成分として含んでいた(なお、括弧内の数字は、炭素数:二重結合数を示す。)

[0040] <2>ココナッツ油由来脂肪酸メチルエステルの水素化分解による燃料油の製造

上記のようにして合成したココナッツ油由来脂肪酸メチルエステルを原料油として、下記の条件下で水素化分解を行った。

- ・ 反応温度：350℃
- ・ LHSV：1.0 h⁻¹
- ・ 反応圧力：0.8 MPa
- ・ H₂/脂肪酸メチルエステルの流量比 = 1250 NL/L
- ・ 触媒量：2.0 mL

・触媒粒径：355～600 μm

なお、使用した触媒は上記実施例1の<3>で調製した水素化分解触媒（2）であり、前処理として370℃、GHSV=5000 h⁻¹で7時間水素還元処理を行った。

[0041] 反応時間と転化率の関係を図1に、得られた炭化水素の炭素数分布を図2にそれぞれ示す。図1に示されるように、本反応における転化率はほぼ100%を示し、図2に示されるように、生成物はC₁₁の炭化水素がメインであり、それらのほぼ全てがノルマルパラフィンであった。また、得られた液体状の炭化水素の収率、液体炭化水素に占める航空燃料留分（C₇～C₁₆）の割合を示す航空燃料留分収率および液体炭化水素の平均炭素数を算出した結果を、下記の表1に示しているが、液体炭化水素収率は94.5%、航空燃料留分収率は90.5%と非常に高く、微細藻類由来の油脂より得た脂肪酸メチルエステルを原料油として用いた場合とほぼ同等の結果が得られたことが確認された。また、曇点、酸度、硫黄化合物含有率のいずれについても、ASTM D 7566の規格を満足していた。

[0042] [表1]

表1：転化率、パラフィン含有率、オレフィン含有率、液炭化水素収率、航空燃料留分収率および平均炭素数

転化率 (%)	100.0
パラフィン含有率 (重量%)	100.0
オレフィン含有率 (重量%)	0.0
液炭化水素収率 (%)	94.5
航空燃料留分収率 (%)	90.5
航空燃料留分平均炭素数	10.1

[0043] 実施例3：微細藻類由来の脂肪酸メチルエステルを原料油とする燃料油の製造

<1>微細藻類由来の油脂からの脂肪酸メチルエステルの製造

受託番号FERM P-22090として寄託された微細藻類を培養し、採取した油脂（以下「微細藻類油脂」という。）を、触媒（硫酸、p-トル

エンスルホン酸等の任意の公知の酸触媒、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の任意の公知の塩基触媒のいずれでもよい。)の存在下、メタノールと反応させ、エステル交換反応により脂肪酸メチルエステルを合成した。得られた脂肪酸エステルの脂肪酸基組成(GC/MS法により分析した。)は、下記の表2に示すとおりであり、脂肪酸基組成におけるラウリン酸基(C₁₁H₂₃COOH)の占める割合が40重量%以上であることがわかる。

[0044] [表2]

表2：微細藻類油脂由来脂肪酸メチルエステルの脂肪酸基組成

微細藻類油脂由来 脂肪酸メチルエステル中の脂 肪酸基	(重量%)
カプリル酸基(8:0)	4.6
カプリン酸基(10:0)	5.0
ラウリン酸基(12:0)	48.1
ミリスチン酸基(14:0)	19.7
パルミチン酸基(16:0)	10.3
ステアリン酸基(18:0)	4.1
オレイン酸基(18:1)	8.1
リノール酸基(18:2)	0.0
リノレン酸基(18:3)	0.0

[0045] <2>微細藻類油脂由来脂肪酸メチルエステルの水素化分解による燃料油の製造

上記のようにして合成した微細藻類油脂由来脂肪酸メチルエステルを原料油として、上記実施例2の<2>と同様の条件下で水素化分解を行った。転化率、パラフィンおよびオレフィン含有率、液炭化水素収率、航空燃料留分収率および航空燃料留分平均炭素数を表3に示す。また、燃料油における炭素数分布の測定結果を表4に示す。

[0046]

[表3]

表3：微細藻類油脂由来の脂肪酸メチルエステルを原料とした反応結果

転化率 (%)	100.0
パラフィン含有率 (重量%)	100.0
オレフィン含有率 (重量%)	0.0
液炭化水素収率 (%)	94.6
航空燃料留分収率 (%)	91.5
航空燃料留分平均炭素数	10.0

[0047] [表4]

表4：生成物炭素数比較

炭素数	原料	生成物
C ₄	0	0
C ₅	0	0.6
C ₆	0	0.5
C ₇	0	4.8
C ₈	4.6	4.2
C ₉	0	4.4
C ₁₀	5.0	3.2
C ₁₁	0	32.3
C ₁₂	48.1	16.8
C ₁₃	0	11.1
C ₁₄	19.7	5.6
C ₁₅	0	5.3
C ₁₆	10.3	2.6
C ₁₇	0	6.7
C ₁₈	12.2	1.9

[0048] 表3に示すように、実施例1の<3>で調製した水素化分解触媒(2)を用いた場合、非常に高い炭化水素収率および航空燃料留分収率を得ることができた。また、全ての原料が脱酸素すると仮定したときの収率を100%とし、液炭化水素収率、液炭化水素中の航空燃料留分(C₇~C₁₆)選択性および平均炭素数を算出している。表4に示されるように、生成物はC₁₁を中心として分布しており、奇数と偶数の炭化水素が生成されていること、奇数：偶数の割合はほぼ2：1であることが確認された。生成物のほとんどはノルマルパラフィンであるが、常温でも液体であることから流動性に関しては問題ないと考えられる。また、-40℃まで冷却してもワックス分の結晶の析出は観察されなかった。酸度および硫黄含有量についても、ASTM D 7

566の規格を満足する数値が観測された。

[0049] なお、実施例3では、受託番号FERM P-22090として寄託された微細藻類を培養して採取された脂肪酸トリグリセリドを、触媒の存在下メタノールを用いてエステル交換することにより得られた脂肪酸メチルエステルを原料油として使用したが、既知の2種以上の植物（微細藻類を含む藻類、細菌類であってもよい。）に由来する油脂より得られた脂肪酸メチルエステルを任意の比率でブレンドすることにより、例えば表2に示すような組成を有する脂肪酸メチルエステル混合物を調製し、原料油として使用してもよい。

請求の範囲

- [請求項1] 脂肪酸アルキルエステルを含む原料油と、
水素ガスとを、
水素圧力1 MPa以下の条件下で、周期表の第9族または第10族に属する1または複数の金属元素および周期表の第6族に属する1または複数の第6族元素酸化物を多孔質金属酸化物担体上に担持させた触媒と接触させ、n-パラフィンおよびイソパラフィンの一方または双方を主成分とする燃料油を製造する工程を有し、
前記触媒に含まれる前記第6族元素の前記金属元素に対する重量比が、金属換算で1.0を超えないことを特徴とする燃料油の製造方法。
- [請求項2] 前記金属元素がニッケルおよび／またはコバルトであり、前記第6族元素がモリブデンおよび／またはタングステンであることを特徴とする請求項1記載の燃料油の製造方法。
- [請求項3] 前記金属元素がニッケルであり、前記第6族元素がモリブデンであることを特徴とする請求項2記載の燃料油の製造方法。
- [請求項4] 前記多孔質金属酸化物担体がγ-アルミナまたはその修飾物であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項記載の燃料油の製造方法。
- [請求項5] 前記原料油と、水素ガスと、前記触媒とを、
液空間速度0.5～20 hr⁻¹、反応温度250～400℃の条件下で接触させることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項記載の燃料油の製造方法。
- [請求項6] 前記原料油に含まれる脂肪酸アルキルエステルの脂肪酸基組成における炭素数8～14の飽和脂肪酸基の含有量が40重量%以上であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項記載の燃料油の製造方法。
- [請求項7] 前記脂肪酸アルキルエステルの脂肪酸基組成におけるラウリン酸基

の含有量が40重量%以上であることを特徴とする請求項6記載の燃料油の製造方法。

[請求項8] 前記原料油が植物または細菌類由来の油脂から製造されることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項記載の燃料油の製造方法。

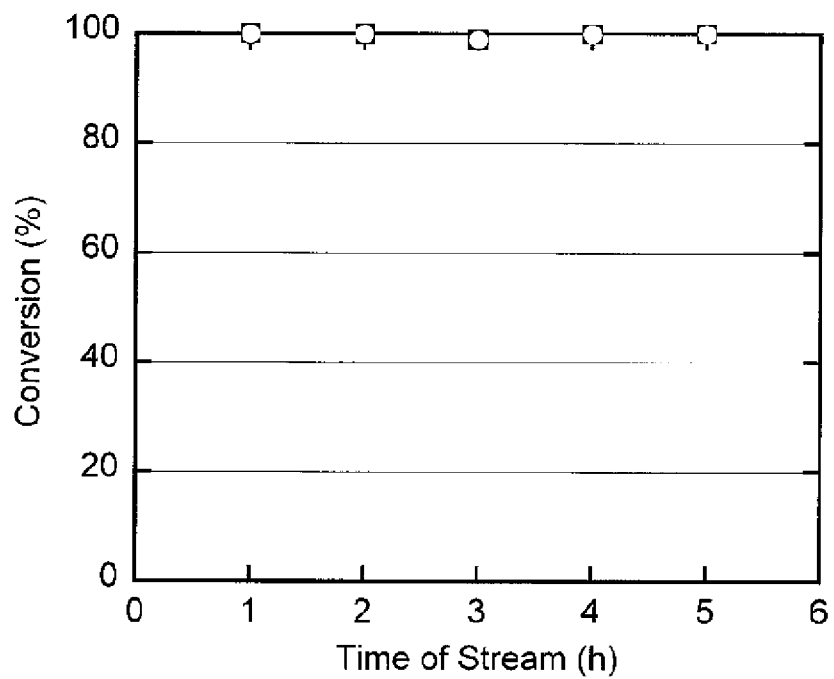
[請求項9] 前記植物由来の油脂が、2種類以上の植物に由来する油脂の混合物であることを特徴とする請求項8記載の燃料油の製造方法。

[請求項10] 前記植物由来の油脂がココナッツ油もしくはパーム核油または両者の混合物であることを特徴とする請求項8または9記載の燃料油の製造方法。

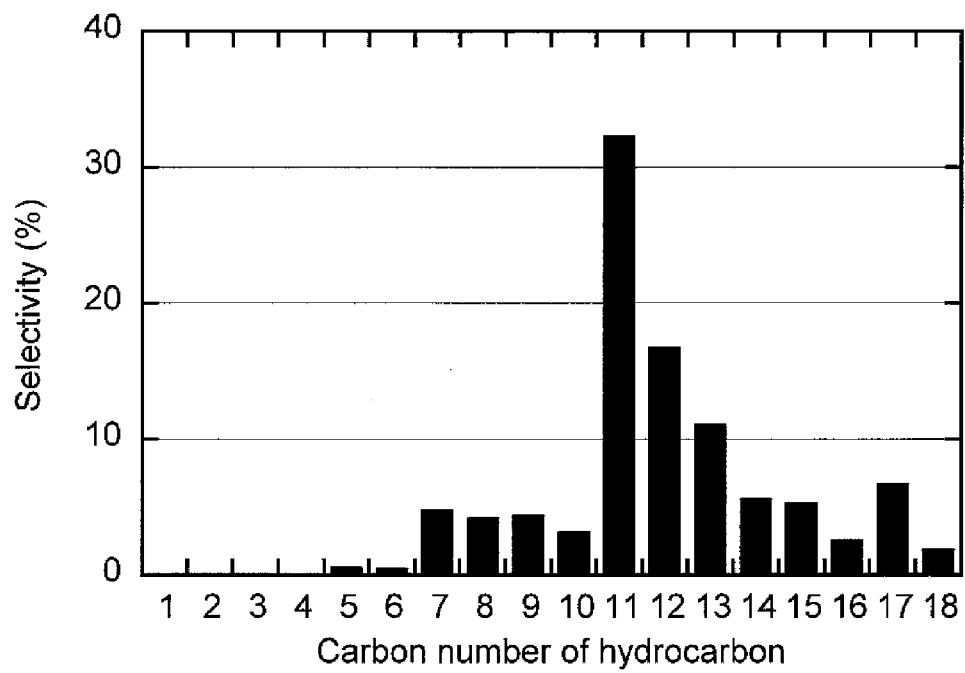
[請求項11] 前記植物由来の油脂が藻類由来の油脂であることを特徴とする請求項8または9記載の燃料油の製造方法。

[請求項12] 得られた燃料油が、ASTM D 7566に規定された航空油燃料の要件を満たしていることを特徴とする請求項1から11のいずれか1項記載の燃料油の製造方法。

[圖1]



[圖2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C10G3/00(2006.01) i, C10L1/04(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) C10G3/00, C10L1/04		
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.
X Y	JP 2010-209330 A (IFP), 24 September 2010 (24.09.2010), claims; paragraphs [0002], [0019], [0031], [0049], [0071], [0085], [0126] to [0148] & US 2010/0240942 A1 & EP 2228423 A1 & FR 2943071 A & CA 2693350 A & CN 101831315 A & KR 10-2010-0102050 A & SG 165244 A & BRA PI1000560 & AT 544838 T & ES 2382231 T & CA 2693350 A1	1-3, 5, 8, 9 1-12
Y	JP 2007-308567 A (Nippon Oil Corp.), 29 November 2007 (29.11.2007), claims; paragraph [0020] & WO 2007/142013 A1	1-12
<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 27 December, 2012 (27.12.12)		Date of mailing of the international search report 15 January, 2013 (15.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079413

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/147849 A1 (EXXONMOBIL RESEARCH & ENGINEERING CO.), 23 December 2010 (23.12.2010), claims; paragraph [0021] & US 2010/0319242 A1 & CA 2763169 A	1-12
Y	JP 2011-052077 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims; paragraph [0004] & EP 2474596 A1 & WO 2011/025002 A1 & TW 201120203 A & AU 2010287357 A & CN 102482595 A & SG 178843 A & KR 10-2012-0083345 A	1-12
Y	JP 2011-148909 A (Tokyo University of Agriculture and Technology), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraph [0021] (Family: none)	4-12
Y	WO 2011/025002 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), paragraphs [0021], [0111] & JP 2011-52077 A & EP 2474596 A1 & AU 2010287357 A & CN 102482595 A & SG 178843 A & TW 201120203 A & KR 10-2012-0083345 A	6,7,10-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10G3/00(2006.01)i, C10L1/04(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. C10G3/00, C10L1/04		
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
X Y	JP 2010-209330 A (イエフペ) 2010.09.24, 【特許請求の範囲】、【0002】、【0019】、【0031】、【0049】、【0071】、【0085】、【0126】 - 【0148】 & US 2010/0240942 A1 & EP 2228423 A1 & FR 2943071 A & CA 2693350 A & CN 101831315 A & KR 10-2010-0102050 A & SG 165244 A & BRA PI1000560 & AT 544838 T & ES 2382231 T & CA 2693350 A1	1-3, 5, 8, 9 1-12
Y	JP 2007-308567 A (新日本石油株式会社) 2007.11.29, 【特許請求の範囲】、【0020】 & WO 2007/142013 A1	1-12
<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 27.12.2012	国際調査報告の発送日 15.01.2013	
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) 古妻 泰一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 3408

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	WO 2010/147849 A1 (EXXONMOBIL RESEARCH & ENGINEERING CO.) 2010. 12. 23, C L A I M S, [O O 2 1] & US 2010/0319242 A1 & CA 2763169 A	1-12
Y	JP 2011-052077 A (J X 日 鉱 日 石 エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社) 2011. 03. 17, 【特許請求の範囲】 , 【 O O O 4 】 & EP 2474596 A1 & WO 2011/025002 A1 & TW 201120203 A & AU 2010287357 A & CN 102482595 A & SG 178843 A & KR 10-2012-0083345 A	1-12
Y	JP 2011-148909 A (国立大学法人東京農工大学) 2011. 08. 04, 【 O O 2 1 】 (ファミリーなし)	4-12
Y	WO 2011/025002 A1 (J X 日 鉱 日 石 エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社) 2011. 03. 03, [O O 2 1], [O 1 1 1] & JP 2011-52077 A & EP 2474596 A1 & AU 2010287357 A & CN 102482595 A & SG 178843 A & TW 201120203 A & KR 10-2012-0083345 A	6, 7, 10-12