

(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
2010年9月23日(23.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/106985 A1

- (51) 国際特許分類:
C11C 3/10 (2006.01) C10L 1/08 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054265
- (22) 国際出願日: 2010年3月14日(14.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-062252 2009年3月16日(16.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 公立大学法人大阪府立大学 (Osaka Prefecture University Public Corporation) [JP/JP]; 〒5998570 大阪府堺市中区学園町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 泰昭 (MAEDA Yasuaki) [JP/JP]; 〒5998570 大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP). 坂東 博 (BANDOW Hiroshi) [JP/JP]; 〒5998570 大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP). 竹中 規訓 (TAKENAKA Norimichi) [JP/JP]; 〒5998570 大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP). 定永 靖宗 (SADANAGA Yasuhiro) [JP/JP]; 〒5998570 大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP). 興津 健二 (OKITSU Ken-ji) [JP/JP]; 〒5998570 大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 加藤敬子 (KATO Keiko); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場2丁目3番4号 日宝長堀ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FATTY ACID ALKYL ESTER AND PRODUCTION SYSTEM THEREFOR

(54) 発明の名称: 脂肪酸アルキルエステルの製造方法および製造システム

(57) Abstract: Provided is a method for producing a fatty acid alkyl ester, whereby a high yield of the fatty acid alkyl ester can be achieved without requiring any special equipment and a fatty acid alkyl ester phase can be separated from a glycerin phase within an extremely short period of time. Also provided is a production system therefor. A method for producing a fatty acid alkyl ester which comprises subjecting a starting oil to an ester exchange reaction with a lower alkyl alcohol in the presence of a catalyst to form the fatty acid alkyl ester, wherein the ester exchange reaction step is performed in a homogeneous phase system by adding an organic solvent selected from acetone, isopropanol and a mixture thereof to the reaction system.

(57) 要約: 【課題】 特殊な設備がなくても脂肪酸アルキルエステルの収率が高く、脂肪酸アルキルエステル相とグリセリン相との分離が極めて短時間でできる脂肪酸アルキルエステルの製造方法及び製造システムを提供する。【解決手段】 本発明の脂肪酸アルキルエステルの製造方法は、触媒存在下で、原料油を低級アルキルアルコールと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、脂肪酸アルキルエステルの製造方法であって、前記エステル交換反応工程を、アセトン、イソプロパノール、およびこれらの混合物から選択される有機溶媒を反応系に添加して均一相系で行う。



WO 2010/106985 A1

明 細 書

発明の名称：

脂肪酸アルキルエステルの製造方法および製造システム

技術分野

[0001] 本発明は、バイオディーゼル燃料に用いる脂肪酸アルキルエステルを高速、効率的に、低コストで製造する新規な製造方法および製造システムに関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化防止や資源循環などの観点から、パーム油などの植物由来油を原料とするバイオディーゼル燃料（BDF）を導入する動きがある。また、環境対策の面から、調理に使用した後の廃棄食物油、トラップグリース（廃水表面に浮かぶ泥状の油脂類）を原料としてディーゼルエンジンの燃料として用いることが試みられている。

[0003] バイオディーゼル燃料は、油脂類の主成分であるモノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドを、メタノール、エタノールのような低級アルキルアルコールとエステル交換反応を行うことにより製造される。例えば、油脂類を、NaOH、KOHのようなアルカリ触媒の存在下で、メタノールのような低級アルキルアルコールを用いてエステル交換を行うアルカリ触媒法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。この際に、原料油脂の10～20%程度のグリセリンが副生する。

[0004] しかし、この方法では、エステル交換反応を加熱下で攪拌しながら約1日行う。このため、製造コストが高くなるという問題がある。また、アルカリ触媒を用いるため、グリセリンとアルカリ触媒との間で反応が進み、石鹼ができる。石鹼ができると、バイオディーゼル燃料とグリセリンの分離に約一日と、時間がかかる。さらに、一旦石鹼ができると、本来商品価値のあるグリセリンと石鹼を廃棄する必要がある。このため、新たな環境問題を生ずるという問題がある。

- [0005] このような問題を解決するために、本発明者らは、エステル交換反応を超音波で攪拌しながら行い、バイオディーゼル燃料とグリセリンを超音波で分離する方法を提案した（例えば、特許文献2参照）。この方法では、反応時間が5時間と従来の方法に比べて短い、添加する触媒量が少なくても反応が進む、エステル交換反応に加熱の必要がない、石鹼ができにくいなどの特徴がある。
- [0006] しかし、この方法では、超音波攪拌・分離をするための装置が必要である。また、超音波攪拌・分離をするために、製造コストがかかるという問題がある。さらに、分離時間は1時間と、従来の方法に比べて短い。しかし、1時間の中に石鹼が生成されるという問題は残る。このため、高品質なグリセリンが得られないという問題がある。
- [0007] このような問題を解決するために、反応系に溶媒を加え、均一相系で反応を行うことが試みられている（例えば、特許文献3参照）。この文献に記載の方法では、反応系にジメチルエーテルを加える。これにより、エステル交換反応の反応速度を飛躍的に向上させ、効率的にエステル交換を行わせる。
- [0008] しかし、ジメチルエーテルを用いると、反応物の低級アルキルアルコールが生成したグリセリンに溶解しやすくなる。このため、反応の進行が阻害される、すなわち脂肪酸アルキルエステルの収率が低いという問題がある。また、低級アルキルアルコールが脂肪酸アルキルエステル相と、グリセリン相のいずれにも溶解するため、脂肪酸アルキルエステルと低級アルキルアルコールと有機溶媒とを含む脂肪酸アルキルエステル相と、グリセリン相との分離に時間がかかるという問題がある。脂肪酸アルキルエステル相と、グリセリン相との分離に時間がかかれば、石鹼を生成してしまう、製造コストの問題を生ずる。また、グリセリン相に未反応の低級アルキルアルコールが溶け込むので、回収されるグリセリンから未反応の低級アルキルアルコールを抽出操作する必要が生ずる。ジメチルエーテルは水に溶解しない有機溶媒である。このため、反応系に水が含まれると、反応が進行しないという問題がある。さらに、ジメチルエーテルは、沸点が -23.6°C ときわめて低い。こ

のため、反応系の中にとどませるためには、耐圧セルを用いるなど、特別な装置が必要である。

特許文献1：特開平7-197047号公報

特許文献2：特開2004-156022号公報

特許文献3：特開2009-40979号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] すなわち、本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、その目的は、特殊な設備がなくても脂肪酸アルキルエステルの収率が高く、脂肪酸アルキルエステル相とグリセリン相との分離が極めて短時間でできる脂肪酸アルキルエステルの製造方法及び製造システムを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、均一相系のエステル交換反応に用いる溶媒を検討し、メタノールのグリセリンへの溶解を抑制し、しかも脂肪酸アルキルエステルの収率が高く、脂肪酸アルキルエステル相と、グリセリン相との分離が極めて短時間でできる脂肪酸アルキルエステルの製造方法を見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は以下のとおりである。

- [0011] 本発明の脂肪酸アルキルエステルの製造方法は、触媒存在下で、原料油を低級アルキルアルコールと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、脂肪酸アルキルエステルの製造方法であって、前記エステル交換反応工程を、アセトン、イソプロパノール、およびこれらの混合物から選択される有機溶媒を反応系に添加して均一相系で行う。これらの有機溶媒は、沸点が常温より高い、すなわち常温で液体である有機溶媒である。このため、通常の温度でエステル交換反応させても、反応系にとどまる。この結果、特別な装置を用いずにエステル交換反応を行うことができる。

- [0012] 本発明では、アセトン、イソプロパノールは、25℃における密度が800 kg/m³以下である有機溶媒である。グリセリンの密度は、1260 kg/m³であり、生成する脂肪酸アルキルエステルの密度は、1 kg/m³に近

い。このため、 25°C における密度が 800 kg/m^3 以下である有機溶媒を用いると、脂肪酸アルキルエステル相の密度が 1 kg/m^3 より小さくなる。この結果、脂肪酸アルキルエステル相とグリセリン相との分離が迅速に行われる。アセトンは、脂肪酸アルキルエステルと低級アルキルアルコールとに溶解し、グリセリンに溶解しない有機溶媒である。アセトンを用いると、脂肪酸アルキルエステル相とグリセリン相との分離が迅速に行われる。また、このような有機溶媒を使用することで、メタノールが生成したグリセリンに溶解しないので、生成する脂肪酸アルキルエステルの収率を高めることができる。また、アセトン、イソプロパノールは、水に溶解する溶媒である。このため、反応系に水が含まれていても、反応系から水を除去しなくてもエステル交換を進行させることができる。この点で、 25°C における密度が 800 kg/m^3 以下であっても、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルなどの水に溶解しない溶媒を用いるより、水の除去工程を必要としないので、好ましい。

- [0013] 前記触媒が、アルカリ触媒、酸触媒、酵素、およびイオン交換樹脂からなる固体触媒のいずれかであってもよい。
- [0014] 前記エステル反応工程は、原料油と有機溶媒とを含む溶液と、低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液とを混合する工程であると好ましい。このように混合すると、均一に混合された反応系を容易に得ることができる。また、用いるメタノール量及び触媒量を減らすことができる。
- [0015] また、前記溶液の混合は、低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液を多段階で添加するとよい。低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液を一度に添加すると、生成したグリセリンに、未反応の低級アルキルアルコールが溶解する。低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液を多段階に添加すると、添加した低級アルキルアルコールが速やかにエステル交換反応に用いられる。このため、低級アルキルアルコールが生成したグリセリンに溶解することを抑制することができる。この結果、脂肪酸アルキルエステルの収率を高めることができる。

- [0016] 前記原料油が植物油であると好ましい。
- [0017] 前記エステル反応工程後に、エステル交換反応により得られた脂肪酸アルキルエステルを含む反応溶液を静置し、脂肪酸アルキルエステルと低級アルキルアルコールと有機溶媒とを含む脂肪酸アルキルエステル相と、グリセリン相とに分離する静置分離工程を含む。本発明の製造方法では、原料油と低級アルキルアルコールと有機溶媒と触媒とを均一に攪拌すると、エステル交換反応が速やかに起こる。この溶液を静置すると、脂肪酸アルキルエステル相と、グリセリン相とに速やかに分離する。
- [0018] 前記脂肪酸アルキルエステル相から、低級アルキルアルコールと有機溶媒とを回収する回収工程を含む。本発明の製造方法によると、脂肪酸アルキルエステル相に低級アルキルアルコールと有機溶媒とが含まれる。また、低級アルキルアルコールと有機溶媒の沸点は、脂肪酸アルキルエステルの沸点より低い。したがって、脂肪酸アルキルエステル相を減圧処理等することで、容易に低級アルキルアルコールと有機溶媒を同時に回収することができる。
- [0019] また、回収した低級アルキルアルコールと有機溶媒とは、原料油と有機溶媒とを含む溶液に加えることができる。したがって、未反応の低級アルキルアルコールを再度エステル交換反応に利用できるのも、効率的である。
- [0020] 本発明の脂肪酸アルキルエステルの製造システムは、触媒存在下で、有機溶媒を加えた均一相系で原料油と低級アルキルアルコールとの間で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脂肪酸アルキルエステル生成手段と、前記生成した脂肪酸アルキルエステルと有機溶媒と低級アルキルアルコールを含む脂肪酸アルキルエステル相と、グリセリン相を静置分離する静置分離手段と、を有する。
- [0021] 前記静置分離手段で分離された脂肪酸アルキルエステル相から、有機溶媒と低級アルキルアルコールとを脂肪酸アルキルエステルから分離する分離手段を含んでいてもよい。また、前記分離された有機溶媒と低級アルキルアルコールとを、原料油に返送する返送手段を含んでいてもよい。

発明の効果

[0022] 本発明の脂肪酸アルキルエステルの製造方法では、均一相系の反応系を用いて、脂肪酸アルキルエステルを製造するに際し、アセトン、イソプロパノール、およびこれらの混合物から選択される有機溶媒を用いる。この結果、脂肪酸アルキルエステルの収率を高くすることができる。また、脂肪酸アルキルエステル相とグリセリン相との分離が極めて短時間に行える。さらに、用いる有機溶媒が常温で液体であるため、特殊な設備がなくても脂肪酸アルキルエステルを製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のグリセリンの処理方法によれば、グリセリンは、以下の工程により処理することができる。本発明の脂肪酸アルキルエステルの製造方法は、触媒存在下で、原料油を低級アルキルアルコールと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、脂肪酸アルキルエステルの製造方法であって、前記エステル交換反応工程を、アセトン、イソプロパノール、およびこれらの混合物から選択される有機溶媒を反応系に添加して均一相系で行うものである。

[0024] [触媒]

本発明で使用することができる触媒としては、脂肪酸アルキルエステルを生成するエステル交換反応において、通常使用される触媒を使用することができる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ触媒、塩酸、硫酸、フッ酸などの酸触媒、リパーゼ等の酵素、酸化カルシウム等の無機物や、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂等のイオン交換樹脂などの固体触媒などが挙げられる。好ましくは、製造コストの点から、アルカリ触媒または酸触媒を用いる。また、触媒は単独で使用してもよく、複数の触媒を併用してもよい。アルカリ触媒または酸触媒は、通常公知の方法に従い、水溶液等にして用いればよい。

[0025] アルカリ触媒を用いると、固体触媒などに比べて低コストであり、エステル化反応も高速で行うことができる点で好ましい。一方、原料油脂類が、高濃度の遊離脂肪酸を含有していると、そのままエステル化反応を行う場合に

は、石鹼を生ずる場合がある。

[0026] 一方、酸触媒を用いると、原料油脂類に高濃度の遊離脂肪酸を含有している場合であっても、エステル化反応が進行する。一方、アルカリ触媒に比べて、エステル化反応の進行が遅い。したがって、原料油脂の種類に応じて、触媒を選択すればよい。

[0027] また、本発明の脂肪酸アルキルエステルの製造方法で用いる触媒の量は、用いる触媒の種類や原料物質中の脂肪酸及び／又は油脂の量、反応系のスケール等により適宜調節すればよい。具体的には、エステル交換反応の速度が低下せず、十分な反応が行える量で、精製工程で触媒の分離が行える量を適宜決定すればよい。例えば、アルカリ触媒を用いる場合には、アルカリ触媒の使用量は、原料油の0.03～1.0重量%、好ましくは0.3～0.8重量%である。本発明の製造方法は、このように極めて少量の触媒を用いても、短時間で、十分な量のエステル交換反応を行うことができる。

[0028] [原料油]

本発明で用いる原料油としては、脂肪酸及び／又は油脂の含有物である限り特に制限されない。脂肪酸としては、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、分岐脂肪酸、ヒドロキシル脂肪酸等のいずれであってもよく、C12～C28の脂肪酸からなる群から選ばれる1種又は2種以上の脂肪酸を好ましく例示することができる。例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、パルミトイル酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、アラキドン酸等を好適に例示することができる。また、上記油脂としては、特に制限されず、トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリド等のいずれであってもよいが、トリグリセリドであることが好ましく、トリグリセリンの構成脂肪酸がC12～C28の脂肪酸からなる群から選ばれる1種又は2種以上の脂肪酸であるトリグリセリドをより好ましく例示することができる。上記油脂として具体的には、脂肪油（常温で液体）：植物油（例えば、大豆油、ゴマ油、ナタネ油、コメ油、ヌカ油、ツバキ油、サフラワー油（ベニバナ油）、パーム油、パーム殻油、ヤシ油、綿実油、ヒマワリ油、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など）、動物油（魚油、肝油、鮫油など）や、脂肪（常温で固体）：ラード（豚脂）、ヘット（牛脂）、鶏油、シュマルツ、ショートニング、バター、マーガリン、カカオバター、硬化油などを例示することができる。この他、ジャトロファやシリングなどの非食用の植物油も、原料物質として用いることができる。また、これらの廃油も使用することができる。さらに、これらの原料油は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。上記原料油のうち、好ましいのは、常温で液体の脂肪油である。また、特に好ましいのは、硫黄分を含まない（すなわち、硫黄分の除去工程を必要としない）、植物油（食用、非食用を問わない）である。

[0029] また、上記液体状の原料物質のほか、固体状、ゲル状、泥状等の原料物質や、高濃度の水や脂肪酸を含む原料物質などの低品質な原料物質についても、適切な前処理を施すことによって本発明の製造方法に用いることができる。低品質な原料物質として、廃油脂（含水廃油脂を含む）やトラップグリース（公共下水道排水の前に設置されている阻集器内の排水表面に浮かぶ泥状の油脂含有物）を例示することができる。

[0030] 上記原料油には、遊離飽和脂肪酸（例えば、ステアリン酸、パルミチン酸など）を多く含むものがある（例えば、廃魚油（鯰油など）など）。これらは、通常固体の状態が存在し、そのまま本発明の製造方法を用いても、反応しないまま、最終製品に残存し、エンジントラブルの原因などを引き起こす。遊離飽和脂肪酸を分離するためには、本発明で用いる溶媒（アセトンなど）を用いて、油成分をあらかじめ抽出する。また、油成分を溶解させた後、必要に応じて、ろ過処理などを行い、遊離脂肪酸を除去してもよい。

[0031] あるいは、原料油中に、本発明の製造方法の実施を妨げる水溶性の反応妨害物質（例えば、サポニンなど）を含むものがある。サポニンを含む原料油として、例えば、ジャトロファ油がある。ジャトロファ油はそのままでは脂肪酸アルキルエステルを製造することができない。このように、水溶性の反

応妨害物質を含むものを処理する場合には、水溶性の反応妨害物質をあらかじめ除去した後に、本発明の製造方法を用いればよい。具体的には、原料油を温水で洗浄し、水溶性の反応妨害物質をあらかじめ除去する。本発明の製造方法では、使用する有機溶媒は、水を溶解する。したがって、水を含有する原料油であっても、水の除去工程を必要とせずに、本発明の製造方法を実施することができる。

[0032] 本発明の製造方法において、用いる有機溶媒は後述するように水に溶解する。従って、原料物質が水を含んでいる含水廃油脂であっても、そのまま利用することができる。

[0033] 一方、本発明の製造方法において用いる有機溶媒（アセトン、イソプロパノール、これらの混合物）は植物油を始め、油脂類を溶解する。従って、原料物質が繊維などの固形物を含んでいる場合には、溶媒に溶解して濾過等により固形分を除去することができる。

[0034] 一方、本発明の製造方法において、用いる有機溶媒の使用量は、下記するように特に限定されない。従って、液体状でない物質（例えば、脂肪酸系の固化剤によってゲル化又は固体化した廃油脂）についても、これらが溶解できる量の有機溶媒を加えて溶解させて用いることができる。

[0035] [低級アルキルアルコール]

本発明で用いることのできる低級アルキルアルコールとしては、メタノール、エタノールのいずれか一方を単独で、あるいは両者を適宜の割合で混合したものが挙げられる。低級アルキルアルコールの使用量は、少なすぎると、エステル交換反応の速度が低下するのみならず、十分な反応が起こらない。一方、本発明では、低級アルキルアルコールがある程度多くても、未反応アルコールの分離が容易で、しかも再利用することができる。しかし、本発明の製造方法では、低級アルキルアルコールの使用量が少なくとも反応が進行する。したがって、コスト面からみて、油脂に対する量論比の1～1.6倍、好ましくは1～1.2倍、より好ましくは1～1.17倍とすることが適している。

- [0036] 上記特許文献3では、原料アルコールの使用量は、量論比より1.5倍以上の大量のアルコールを用いる。本発明では、量論比の1.17倍程度に過ぎない過剰量であっても、短時間で、十分な量のエステル交換反応を生起させることができる。
- [0037] 本発明で最も重要なのは、有機溶媒である。本発明の脂肪酸アルキルエステルの製造方法で用いる有機溶媒は、アセトン、イソプロパノール、およびこれらの混合物から選択される有機溶媒である。
- [0038] アセトン、イソプロパノール、およびこれらの混合物は、常温で液体である有機溶媒である。この結果、本発明の脂肪酸アルキルエステルの製造方法では、特段の温度管理をせずに、エステル交換を行うことができる。このため、反応も特殊な反応容器等を必要とせず、コスト的に優れる。
- [0039] アセトン（密度： 788 kg/m^3 ）、イソプロパノール（密度： 781 kg/m^3 ）、およびこれらの混合物は、 25°C における密度が 800 kg/m^3 以下である有機溶媒である。 25°C における密度が 800 kg/m^3 以下である有機溶媒を用いると、脂肪酸アルキルエステル相の密度が 1 kg/m^3 より小さくなる。この結果、脂肪酸アルキルエステル相とグリセリン相との分離が迅速に行われる。
- [0040] また、アセトンは、脂肪酸アルキルエステルと低級アルキルアルコールとに溶解し、グリセリンに溶解しない有機溶媒である。この結果、脂肪酸アルキルエステル相とグリセリン相を容易に分離することができる。
- [0041] また、アセトン、イソプロパノール、およびこれらの混合物は、原料油（特に、植物油）を溶解する。原料油を溶解するため、均一相系を形成しやすくなるからである。なお、イソプロパノールは、グリセリンに溶解するが、好ましい溶媒である。これは、イソプロパノールは、反応原料および反応生成物である、原料油、脂肪酸アルキルエステル、低級アルキルアルコール、グリセリンの全てを溶解するため、反応系の均一性を維持しやすいためである。
- [0042] 本発明の製造方法において、有機溶媒の添加量は、原料油に対して10重

量%以上であればよい。添加量が10重量%未満であると、有機溶媒の添加の効果が十分に得られない。上記したように、有機溶媒に溶けにくい原料油を用いる場合は、多量の有機溶媒を用いてもよい。通常は、原料油に対して10重量%~50重量%添加すればよい。

[0043] [製造方法]

本発明の脂肪酸アルキルエステルの製造方法は、触媒存在下で、原料油を低級アルキルアルコールとエステル交換反応を行う際に、アセトン、イソプロパノール、およびこれらの混合物から選択される有機溶媒を反応系に添加して均一相系で行う。

[0044] 遊離脂肪酸の少ない原料油を用いる場合は、例えば以下のようにして、脂肪酸アルキルエステルの製造する。

[0045] (混合工程)

まず、原料油と有機溶媒とを含む溶液と、低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液とを混合する。

[0046] 原料油と有機溶媒とを含む溶液は、少なくとも原料油と有機溶媒とを混合したものである。両者は互いに溶解している。原料油と有機溶媒との混合割合は、上記したとおりである。また、低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液は、アルカリ触媒を低級アルキルアルコールに溶解した液である。

[0047] 本発明で、混合工程は、攪拌手段を有する容器で行う。この容器に原料油と有機溶媒とを含む溶液と、低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液とを入れて混合する。攪拌手段は、手動であっても、装置を用いるものであってもよく、公知の攪拌手段を用いればよい。混合割合は、例えばトリグリセライド1モルに対して、5Mの低級アルキルアルコールになるように混合する。従来は、トリグリセライド1モルに対して、6M以上の低級アルキルアルコールを混合する。従って、本発明の製造方法では、従来に比べ少量の低級アルキルアルコールで足りる。

[0048] 混合は、反応系が均一相系になる程度でよい。本明細書中で、均一相系とは、触媒と、有機溶媒と、脂肪酸及び/又は油脂と、低級アルキルアルコー

ルとが単一の相を形成していることをいう。

[0049] 本明細書中で、「脂肪酸や油脂と低級アルキルアルコールとを、均一相系にてエステル化反応させる」とは、脂肪酸や油脂と低級アルキルアルコールとのエステル化反応の少なくとも開始時点において均一相系であればよいことをいう。例えば、エステル化反応の開始後に、油脂のエステル化により副生するグリセリンなどによって、均一相系が不均一相系（二相系）となる場合も、本発明における「脂肪酸や油脂と低級アルキルアルコールとを、均一相系にてエステル化反応させる」に含まれる。しかしながら、油脂のエステル化反応において、均一相系は長く保つことが好ましい。このため、低級アルキルアルコールの必要量の一部を反応系に入れて、エステル化反応させておいて、その後に、低級アルキルアルコールを追加すると、エステル化反応の収率が向上する。

[0050] 混合工程は、常温で行う。周囲の温度が高い場合は、反応は早く進むが、一般に、10～20℃の場合は、2～10分で80%以上、好ましくは100%近い収率でエステル交換反応が起こる。ジメチルエーテル等を用いると、10分間で80%程度しか反応が進まない。このように本発明では、従来の溶媒を用いたエステル交換反応より短時間で反応が進行する。

[0051] 上記するように低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液は、多段階で添加することができる。多段階の回数は、特に制限はないが、本発明の製造方法においては反応時間が極めて短いため、2段階で行えば十分である。2段階に低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液を加える場合の例としては、1段目で、トリグリセライド1モルに対して3Mの低級アルキルアルコールになるように混合し、2段目でトリグリセライド1モルに対して、2Mの低級アルキルアルコールになるように混合するなどである。

[0052] [静置分離工程]

前記混合工程によって得られたバイオディーゼル燃料を含む反応溶液は、静置することで、脂肪酸アルキルエステルと低級アルキルアルコールと有機溶媒とを含む脂肪酸アルキルエステル相（上相）と、グリセリン相（下相）

とに分離する。本発明で用いる有機溶媒は、脂肪酸アルキルエステルと低級アルキルアルコールとを溶解し、グリセリンに溶解しない、あるいは密度が脂肪酸アルキルエステルより小さいので、脂肪酸アルキルエステル相（上相）と、グリセリン相（下相）との分離は極めて迅速に進む。

[0053] 特に、本発明の有機溶媒を用いると、グリセリン相に未反応の低級アルキルアルコールが溶け込まないので、ほぼ純粋なグリセリンが回収できる。したがって、ジメチルエーテル等を用いる場合に比べ、グリセリン相からの低級アルキルアルコール抽出操作を必要としない。

[0054] [回収工程]

次に、脂肪酸アルキルエステル相から、低級アルキルアルコールと有機溶媒とを回収する。低級アルキルアルコールであるメタノールの沸点は64.7°C、エタノールの沸点は78.4°Cである。また、有機溶媒である、アセトンの沸点は56.5°C、イソプロパノールの沸点は82.4°Cである。従って、低級アルキルアルコールと有機溶媒とは、脂肪酸アルキルエステル相を蒸留、減圧蒸留することにより、容易に回収できる。これにより、高純度の脂肪酸アルキルエステルが容易に得られる。

[0055] 上記回収した低級アルキルアルコールと有機溶媒とは、分離せずに原料油と有機溶媒とを含む溶液に加えることができる。通常のエステル交換反応では、純度の高い化学品を使用することが求められる。一方、本発明の製造方法では、純度が高くなくても、収率よくエステル交換反応を行うことができる。低級アルキルアルコールと有機溶媒との分離操作が必要でないので、製造コストを抑制できる。また、有機溶媒や未反応の低級アルキルアルコールの再利用も容易である。

[0056] 原料油が遊離脂肪酸の含有物（油脂を含むものを除く）あるいは原料油が遊離脂肪酸及び油脂の含有物である場合は、触媒として酸触媒を用いて上記反応を行い、脂肪酸の含有物（油脂を含むものを除く）中の遊離脂肪酸を均一相系にて低級アルキルエステル化反応をさせ（前処理）、予め遊離脂肪酸をエステル化することが好ましい。原料油の前処理は、適宜行うことが好ま

しいが、例えば、低品質廃油脂類のような場合は、40～100%の遊離脂肪酸を含有しており、該廃油脂類を原料油として用いる場合は、前処理が必須となる。

[0057] このように前処理工程において、酸触媒による反応を用いる一つの理由は、遊離脂肪酸を直接アルカリ触媒法によるエステル交換反応に付すと、遊離脂肪酸と低級アルキルアルコールが、アルカリ触媒存在下で反応し、脂肪酸アルキルエステル（バイオディーゼル燃料）を生成せずに、脂肪酸のアルカリ金属塩（セッケン）と水が生じてしまうからである。

[0058] また、上記エステル交換反応において、アルカリ触媒の代わりに酸触媒を利用することもできる。この場合に、酸触媒を用いるほうがエステル交換反応の収率が低下する。

[0059] 得られた脂肪酸アルキルエステルは、水又は湯で洗浄し、脱水して高品位のバイオディーゼル燃料溶液を得ることができる。また、副生したグリセリンも、利用することが可能である。

実施例

[0060] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

[0061] 以下の実験例において、脂肪酸メチルエステルの収率は、各反応時間経過後の溶液を静置し、上相を回収して高速液体クロマトグラフにて、脂肪酸メチルエステルの濃度を測定した。」

[0062] (実験例1) (廃油+アルカリ触媒)

廃油は、堺市が回収した廃油を用いた。以下の条件で反応を行った。廃油(40重量部)と溶媒(20重量部)の混合液に、KOH(0.5%(廃油に対して))とメタノール(油に対して5倍量=油:メタノール=1:5)の混合液を攪拌しながら混合した。反応温度は15℃であった。コントロールとして無溶媒のもの、実施例の溶媒として、アセトン、イソプロパノールを、比較例の溶媒としてテトラヒドロフラン、エチルエーテル、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジオキサンをを用いた。それぞれの反

応系の30秒、1分、2分、5分、10分、1時間経過後の脂肪酸メチルエステルの収率を調べた。結果を、表1、図1、図2に示す。

[0063] なお、テトラヒドロフランは、25°Cにおける密度が889 kg/m³である。エチルエーテルは水に溶解しない溶媒であり、メタノールが生成したグリセリンに溶解する溶媒である。酢酸エチルは、25°Cにおける密度が897 kg/m³である。アセトニトリルは、脂肪酸アルキルエステルに溶解しない。ジメチルスルホキシドは、25°Cにおける密度が1100 kg/m³である。ジオキサンは、25°Cにおける密度が1033 kg/m³である。

[表1]

溶媒	反応時間						
	0	30秒	1分	2分	5分	10分	1時間
無溶媒	0	12.5	23.8	34.8	48.2	52.3	68.3
アセトン	0	38.3	53	67.2	82.9	88.3	98.2
イソプロパノール	0	37	52.6	65.3	77.2	85.3	95.2
テトラヒドロフラン	0	33.5	50.4	61.5	73.7	75.3	82.7
エチルエーテル	0	39.7	41.3	54.8	70.2	77.9	84.3
酢酸エチル	0	34.8	41.1	47.9	54.3	58	69.8
アセトニトリル	0	13.5	24.2	35.3	63.2	68.7	72.3
ジメチルスルホキシド	30分まで反応せず						
ジオキサン	30分まで反応せず						

[0064] 図1は、有機溶媒としてアセトン、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、酢酸エチル、アセトニトリルを用いた場合の反応開始から12分経過までの脂肪酸メチルエステルの収率を示すグラフである。図2は、有機溶媒としてアセトン、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、酢酸エチル、アセトニトリルを用いた場合の反応開始から60分経過までの脂肪酸メチルエステルの収率を示すグラフである。図1、図2において横軸は、反応開始からの経過時間(分)、縦軸は脂肪酸メチルエステルの収率(%)を、○は無溶媒、●はアセトン、□はイソプロパノール、■はテトラヒドロフラン、△はエチルエーテル、▲は酢酸エチル、◇はアセトニトリルを示す。

[0065] 表 1 及び図 1 から、有機溶媒としてアセトンおよびイソプロパノールを用いた場合は、反応開始から 12 分で 85% を超える高収率で脂肪酸メチルエステルが生成しており、1 時間反応させることで、ほぼ 100% 脂肪酸メチルエステルが生成していることがわかる。一方、比較例の有機溶媒として、テトラヒドロフラン、エチルエーテルを用いた場合は、反応開始から 12 分で 75% 付近の収率で脂肪酸メチルエステルが生成しており、1 時間反応させることで、82.7%、84.3% と、アセトンおよびイソプロパノールを用いた場合に比べ、脂肪酸メチルエステルの収率が悪い。

[0066] (実験例 2)

上記実験例 1 のアセトン、イソプロパノールを用いる場合で、廃油に対して 3 倍量のメタノールを入れ、2 分経過後に、廃油に対して 2 倍量のメタノールを入れた以外は、実験例 1 と同様にした。結果を表 2 に示す。表 2 は、反応開始から経過した時間 (分) における脂肪酸メチルエステルの収率 (%) を示す表である。

[表 2]

経過時間 (分)	1 分	2 分	5 分	10 分
アセトン (収率%)	53.2	68.3	92.4	98.3
イソプロパノール (収率%)	52.8	67.8	87.3	97.5

表 2 から、二段階でメタノールを加えた場合には、反応開始から 5 分経過した時点で、92.4%、87.3% の収率で脂肪酸メチルエステルが生成しており、一段階でメタノールを加えた場合に比べ、極めて収率がよいことがわかる。

[0067] (実験例 3) (遊離脂肪酸 + 酸触媒)

遊離脂肪酸 (オレイン酸) (20 重量部) と溶媒 (20 重量部) の混合液に、硫酸 (1 重量部 (廃油に対して)) とメタノール (油に対して 4.5 重

両部＝オレイン酸：メタノール＝１：２）の混合液を攪拌しながら混合した。反応温度は１５℃であった。コントロールとして無溶媒のもの、実施例の溶媒として、アセトン、イソプロパノールを、比較例の溶媒としてテトラヒドロフラン、エチルエーテル、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジオキサンを用いた。それぞれの反応系の３０分、１時間（６０分）、２時間（１２０分）、５時間（３００分）、１０時間（６００分）経過後の脂肪酸メチルエステルの収率を調べた。結果を、表３、図３に示す。

[表3]

溶媒	反応時間					
	0	30分	1時間	2時間	5時間	10時間
無溶媒	0	13.4	17.15	20.7	32.4	39.5
アセトン	0	26	36.5	42.5	54.5	70.1
イソプロパノール	0	24.1	35.9	41.5	55.3	70.9
テトラヒドロフラン	0	18.4	24.6	28.3	42.1	55.4
エチルエーテル	0	16.1	18.9	24.6	38.3	48.2

[0068] 図３は、触媒として硫酸を用い、有機溶媒としてアセトン、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、エチルエーテルを用いた場合の反応開始から６００分経過までの脂肪酸メチルエステルの収率を示すグラフである。図３において横軸は、反応開始からの経過時間（分）、縦軸は脂肪酸メチルエステルの収率（％）を、○は無溶媒、●はアセトン、□はイソプロパノール、■はテトラヒドロフラン、△はエチルエーテルを示す。

[0069] 図３および表３から、溶媒としてアセトン、イソプロパノールを用いた場合は、１０時間（６００分）で約７０％の収率で脂肪酸メチルエステルを生成することがわかる。一方、比較例の溶媒であるテトラヒドロフランの場合は、５５．４％、比較例の溶媒であるエチルエーテルの場合は４８．２％と、脂肪酸メチルエステルの収率が悪い。

[0070] 以上から、本発明の製造方法にかかる有機溶媒である、アセトン、イソプロパノールを用いると、アルカリ触媒、酸触媒のいずれを用いても、短時間

で高い収率で脂肪酸メチルエステルを生成することがわかった。

[0071] (実験例 4)

遊離飽和脂肪酸として、ステアリン酸を 4.6%、パルミチン酸を 7.3% 含む廃魚油 (鯨油) を原料油として用いた。まず、廃魚油 (鯨油) に、アセトン を油の 25 体積% 量加え、油分を溶解させた。固体分である遊離飽和脂肪酸除去した溶液 (油のアセトン溶液) をそのままメタノールを油分の 4.5 倍量と KOH 触媒を 0.5 wt% の存在下で反応させたところ、10 分以内に 97% 以上の収率で脂肪酸メチルエステルを生成した。

[0072] (比較実験例 1)

遊離飽和脂肪酸を除去しない廃魚油 (鯨油) を原料油として、上記と同様に処理をしたところ、脂肪酸メチルエステルを生成しなかった。

[0073] (実験例 5)

ジャトロファ油を温水で洗浄し、水に溶解するサポニンを除いた。洗浄は、水の添加量を油に対して 50% として 2 回洗浄した。残った油にアセトンを添加し、メタノールを油の 4.5 倍量、KOH 触媒を 0.5% で 10 分以内に 97% 以上の収率で脂肪酸メチルエステルが生成した。また、この実験例では、水を除去しなかったが、高い収率で、脂肪酸メチルエステルが生成した。

[0074] (比較実験例 2)

サポニンを除去しないジャトロファ油を原料油として、上記と同様に処理をしたところ、脂肪酸メチルエステルを生成しなかった。

[0075] (実験例 6)

家庭から排出された植物系の廃油を用いて、アセトンを油の 25% 量添加し、メタノールを油の 4.5 倍量、KOH 触媒を油の 0.5% 添加して、上記と同様に処理した。5 分間の反応で、97% 以上の収率で、脂肪酸メチルエステルが生成した。この実験例から廃油においても、特段の前処理をしなくても、高い収率で脂肪酸メチルエステルが生成することがわかった。

[0076] 上記実験例 4、5 から、反応を妨害する物質が含まれる原料油については

、適切な前処理を施せばよいことがわかる。また、廃油についても、本発明の製造方法が利用できることがわかる。

図面の簡単な説明

[0077] [図1] 図1は、有機溶媒としてアセトン、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、酢酸エチル、アセトニトリルを用いた場合の反応開始から12分経過までの脂肪酸メチルエステルの収率を示すグラフである。

[図2] 図2は、有機溶媒としてアセトン、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、酢酸エチル、アセトニトリルを用いた場合の反応開始から60分経過までの脂肪酸メチルエステルの収率を示すグラフである。

[図3] 図3は、触媒として硫酸を用い、有機溶媒としてアセトン、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、エチルエーテルを用いた場合の反応開始から600分経過までの脂肪酸メチルエステルの収率を示すグラフである。

請求の範囲

- [請求項1] 触媒存在下で、原料油を低級アルキルアルコールと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、脂肪酸アルキルエステルの製造方法であって、
- 前記エステル交換反応工程を、アセトン、イソプロパノール、およびこれらの混合物から選択される有機溶媒を反応系に添加して均一相系で行う、脂肪酸アルキルエステルの製造方法。
- [請求項2] 前記原料油が植物油である、請求項1に記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。
- [請求項3] 前記触媒が、アルカリ触媒、酸触媒、酵素、およびイオン交換樹脂からなる固体触媒のいずれかである、請求項1または2に記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。
- [請求項4] 前記エステル反応工程は、原料油と有機溶媒とを含む溶液と、低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液とを混合する工程である、請求項1～3のいずれかに記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。
- [請求項5] 前記溶液の混合は、低級アルキルアルコールと触媒を含む溶液を多段階で添加する、請求項4に記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。
- [請求項6] 前記エステル反応工程後に、エステル交換反応により得られた脂肪酸アルキルエステルを含む反応溶液を静置し、脂肪酸アルキルエステルと低級アルキルアルコールと有機溶媒とを含む脂肪酸アルキルエステル相と、グリセリン相とに分離する静置分離工程を含む、請求項1～5のいずれかに記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。
- [請求項7] 前記脂肪酸アルキルエステル相から、低級アルキルアルコールと有機溶媒とを回収する回収工程を含む、請求項1～6のいずれかに記載の脂肪酸アルキルエステルの製造方法。
- [請求項8] 前記回収した低級アルキルアルコールと有機溶媒とを原料油と有機溶媒とを含む溶液に加える、請求項7に記載の脂肪酸アルキルエス

ルの製造方法。

[請求項9] 触媒存在下で、有機溶媒を加えた均一相系で原料油と低級アルキルアルコールとの間で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脂肪酸アルキルエステル生成手段と、

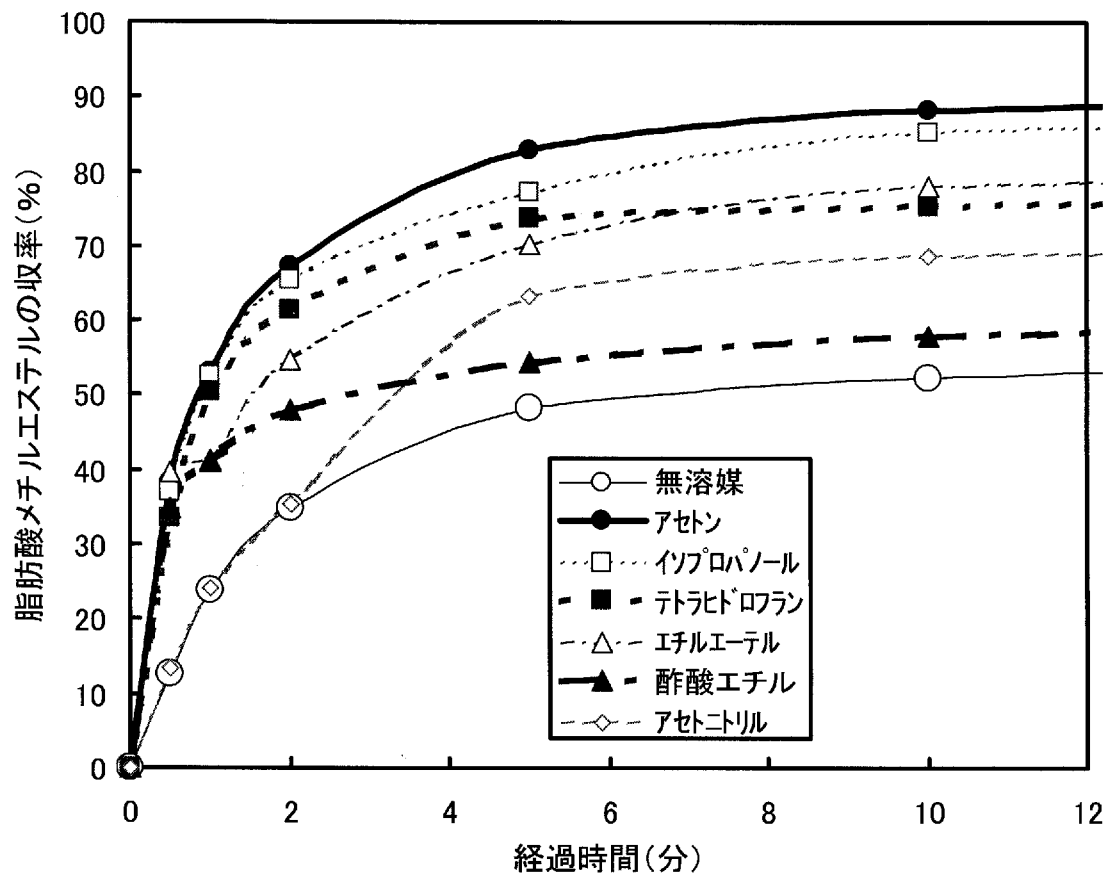
前記生成した脂肪酸アルキルエステルと有機溶媒と低級アルキルアルコールを含む脂肪酸アルキルエステル相と、グリセリン相を静置分離する静置分離手段と、

を有する脂肪酸アルキルエステルの製造システム。

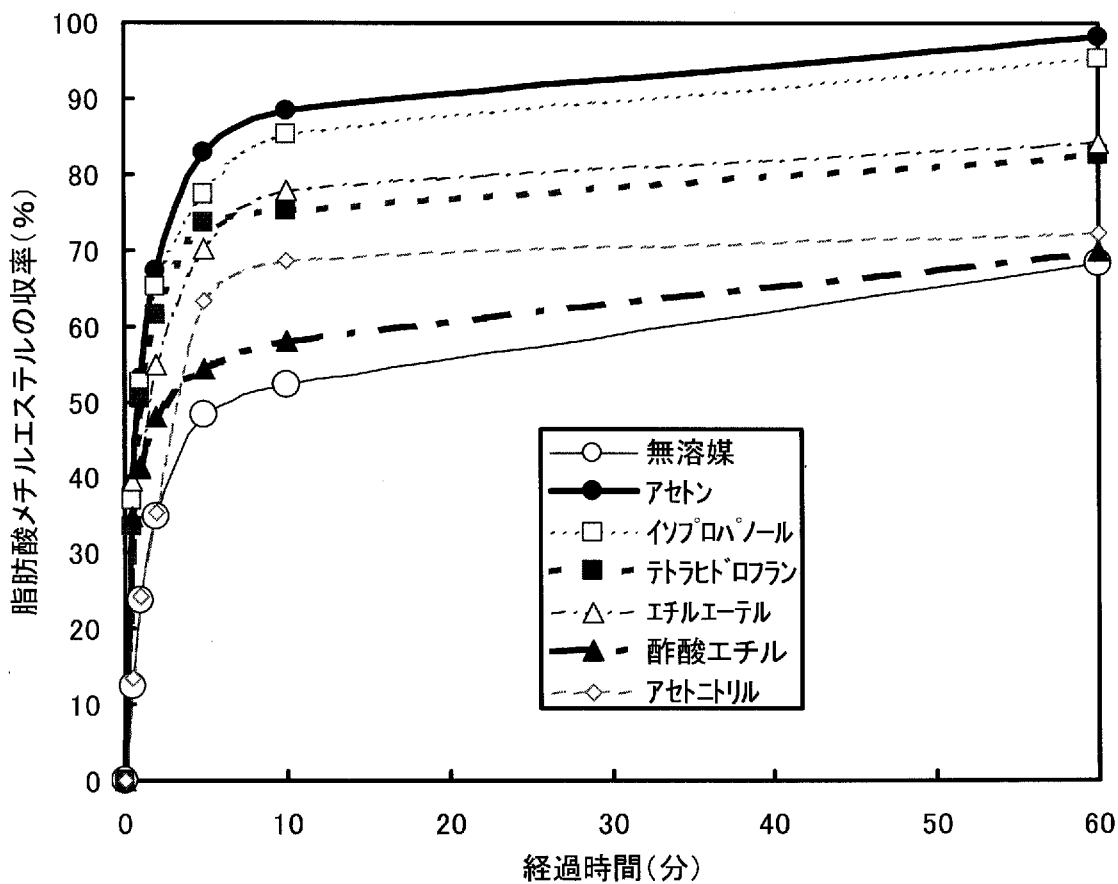
[請求項10] 前記静置分離手段で分離された脂肪酸アルキルエステル相から、有機溶媒と低級アルキルアルコールとを脂肪酸アルキルエステルから分離する分離手段を含む、請求項9に記載の脂肪酸アルキルエステルの製造システム。

[請求項11] 前記分離された有機溶媒と低級アルキルアルコールとを、原料油に返送する返送手段を含む、請求項9に記載の脂肪酸アルキルエステルの製造システム。

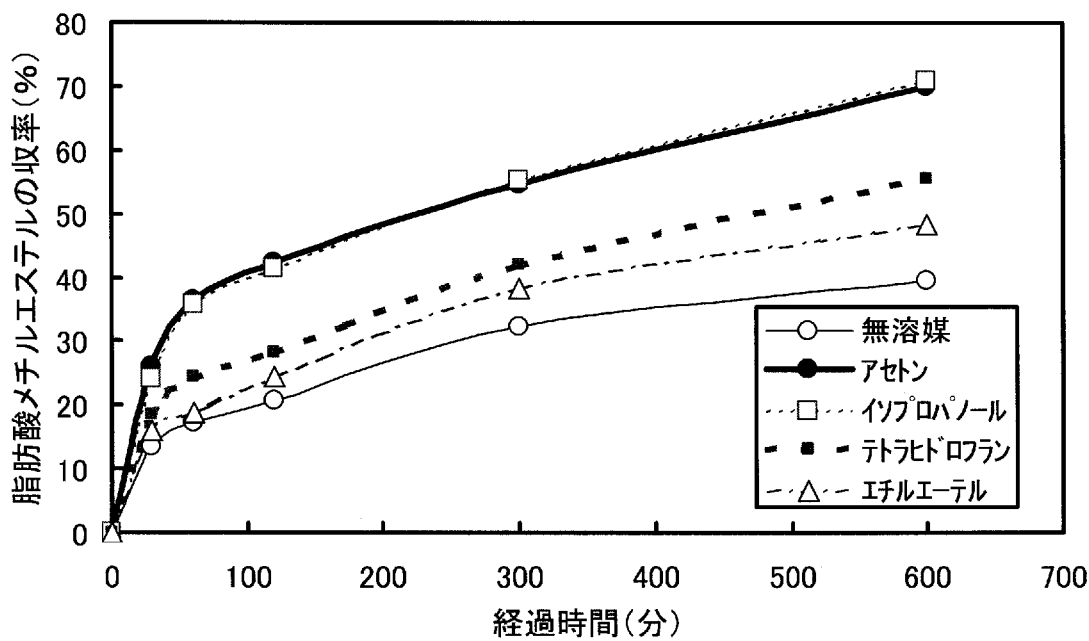
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11C3/10(2006.01)i, C10L1/02(2006.01)n, C10L1/08(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11C3/10, C10L1/02, C10L1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CiNii, CAplus (STN), JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ABREU et al.Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols,Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2004, 209(1/2),p.29-33	1-11
X	JP 62-218495 A (The Nisshin Oil Mills, Ltd.), 25 September 1987 (25.09.1987), page 2, upper right column, lines 16 to 17; page 2, lower right column, lines 5 to 8; example 1 on page 3, upper left column (Family: none)	1-11

 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
24 March, 2010 (24.03.10)Date of mailing of the international search report
06 April, 2010 (06.04.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C11C3/10(2006.01)i, C10L1/02(2006.01)n, C10L1/08(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C11C3/10, C10L1/02, C10L1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CiNii, CAplus (STN), JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

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	ABREU et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 209 (1/2), p. 29-33	1-11
X	JP 62-218495 A (日清製油株式会社) 1987. 09. 25, 第2頁右上欄第16-17行, 第2頁右下欄第5-8行, 第3頁左上欄の実施例1 (ファミリ-なし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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
 24. 03. 2010

国際調査報告の発送日
 06. 04. 2010

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)
 近藤 政克
 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V 9734