

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年4月14日 (14.04.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/033252 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C10L 1/02, 1/18 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/014230
- (22) 国際出願日: 2004年9月29日 (29.09.2004)
- (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2003-344051 2003年10月2日 (02.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サンケアフェューエルズ株式会社 (SUN CARE FUELS CORPORATION) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現2-1-6 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松村 正利 (MATSUMURA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒3002642 茨城県つくば市高野1250-2 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫 (WATANABE, Kaoru); 〒1400001 東京都品川区北品川一丁目11番6号 TYビル6階 薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFIER FOR BIODIESEL FUEL, FUEL, METHODS RELATING TO THOSE

(54) 発明の名称: バイオディーゼル燃料改質剤、燃料、それらに関わる方法

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a modifier for a biodiesel fuel (BDF) such as a methylesterificated fuel. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A modifier for a biodiesel fuel, which is prepared by a method comprising subjecting a vegetable oil such as a sun flower oil, a rapeseed oil, or a soybean oil to an ozone treatment. The addition of the above modifier for a biodiesel fuel lowers the pour point of the biodiesel fuel, and thus the above modifier allows the use of a biodiesel fuel also in a cold district. Further, the addition of the above modifier for a biodiesel fuel to a biodiesel fuel can improve the engine performance of a diesel engine, in particular, the torque and horsepower during a low engine speed.

(57) 要約: 【課題】 メチルエステル化燃料などのバイオディーゼル燃料 (BDF) のバイオディーゼル燃料改質剤を提供すること。【解決手段】 ヒマワリ油、菜種油、大豆油などの植物油にオゾン処理を行ったバイオディーゼル燃料改質剤を提供する。このバイオディーゼル燃料改質剤を、バイオディーゼル燃料 (BDF) に添加することにより、バイオディーゼル燃料の流動点を下げることができる。従って、本発明により、寒冷地などでも、バイオディーゼル燃料を使用することができるようになる。加えて、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤をバイオディーゼル燃料に添加することにより、ディーゼルエンジンのエンジン性能、特に、低速回転時におけるトルク及び馬力を向上させることができる。

WO 2005/033252 A1

明 細 書

バイオディーゼル燃料改質剤、燃料、それらに関わる方法

技術分野

- [0001] 本発明は、バイオディーゼル燃料(BDF)に添加するバイオディーゼル燃料改質剤、前記改質剤を添加した燃料、及びそれらに関わる方法に関する。より詳細には、植物油をオゾン処理することにより得られるバイオディーゼル燃料改質剤、特に、バイオディーゼル燃料の流動点を降下させ、ディーゼルエンジンのトルク及び馬力を向上させるバイオディーゼル燃料改質剤、前記改質剤を添加した燃料、及びそれらに関わる方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、大気汚染防止等の観点から、SO_x発生が少ない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(BDF)が注目されている。バイオディーゼル燃料は、植物油から製造される液体燃料で、原料となる植物油は硫黄をほとんど含まないため、SO_x発生を低く抑えることができる。
- [0003] また、バイオディーゼル燃料の原料となる植物油は、油糧植物から生産されるものであるため、自給・再生が可能であり、また、油糧植物は、炭酸ガス吸収力が高いことから、バイオディーゼル燃料の利用促進は、地球温暖化防止の観点からも有用であり、欧米諸国を中心に、バイオディーゼル燃料の普及が進められている。
- [0004] バイオディーゼル燃料として、現在最も実用化されているのは、ヒマワリ油、大豆油等の植物油をメチルエステル化反応させたものである。このメチルエステル化燃料は、石油系のディーゼルエンジン用燃料である軽油と比較して、流動点が高いという欠点がある。市販の軽油の流動点が-15℃であるのに対し、メチルエステル化燃料は-2℃程度である。そのため、メチルエステル化燃料は、気温の低い条件下では、使用できず、寒冷地等で利用することが困難であった。
- [0005] そこで、欧米を中心に多くの国では、石油系軽油にバイオディーゼル燃料を混入した混合燃料が一般的に用いられている。例えば、石油系軽油にバイオディーゼル燃

料を20%混入したものを、「B20」という。

[0006] なお、非特許文献1〜非特許文献4には、世界各国のバイオディーゼル燃料の現況が記載されている。

非特許文献1:<http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g30625d50j.pdf>

非特許文献2:NEDO海外レポート、NO. 913、2003. 8. 20、英国の再生可能エネルギー動向−2002年、(

<http://www.nedo.go.jp/kankobutsu/report/913/913-04.pdf>)。

非特許文献3:X. Lang, A.K. Dalai, N.N Bakhshi, M.J. Reaney and P.B. Hertz

“Preparation and Characterization of Bio-Diesels from Various Bio-Oils”、

BioresourceTechnology, 80, 53-62 (2001)。

非特許文献4:S. Sinha and N.C. Misra, “Diesel Fuel Alternative from Egetable

Oils”、Chemical Engineering World, October,1997、h

[ttp://www.exicom.org/cew/oct9/sinna.ntm](http://www.exicom.org/cew/oct9/sinna.ntm)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来の技術には、以下のような解決すべき課題があった。

[0008] 大気汚染や地球温暖化などの環境負荷を軽減するために、本来は、石油系軽油との混合燃料ではなく、100%バイオディーゼル燃料を用いるのが理想的である。しかしながら、現況では、流動点が高いため、寒冷地など気温の低い条件下では、100%ディーゼル燃料を使用できないという課題があった。

[0009] 現在使用されているB20などの混合燃料も、石油系軽油を混合しただけであり、バイオディーゼル燃料の流動点が高いという課題を根本的に解決するものではない。従って、B20などの混合燃料にも、依然として、流動点が高いという問題点があり、また、バイオディーゼル燃料の混合比率を上げれば、それだけ、流動点が高くなるという課題があった。

[0010] 現在、寒冷地などでは、B20などの混合燃料に対しても、EVA(エチレン−酢酸ビニル系共重合体)などの流動点降下剤が使用されているが、これらの流動点降下剤は、石油系軽油に対して用いられるものであり、バイオディーゼル燃料に対して効果

を有するものではなかった。従って、B20などの混合燃料に用いても効果が制限され、また、100%バイオディーゼル燃料には、流動点降下作用がほとんどみられないという課題があった。

[0011] そこで、本発明は、メチルエステル化燃料などのバイオディーゼル燃料(BDF)の流動点を降下させる添加剤を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記の技術的課題を解決するために、本発明では、植物油をオゾン処理することにより得られるバイオディーゼル燃料改質剤を提供する。本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤は、例えば、ヒマワリ油、菜種油、大豆油などの植物油をオゾン・酸素混合ガスに曝気させるなどの方法により、オゾン処理することによって、製造することができる。

[0013] 現在、最も普及しているバイオディーゼル燃料(BDF)であるメチルエステル化燃料は、ヒマワリ油、菜種油、大豆油などの植物油をメチルエステル化して精製したものである。このメチルエステル化燃料に、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤を添加することにより、メチルエステル化燃料の流動点を大幅に下げることができる。従って、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤を添加することにより、例えば、寒冷地など気温が低くなる地域でも、バイオディーゼル燃料の利用が可能になる。

[0014] 加えて、本願発明者の鋭意研究の結果、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤には、ディーゼルエンジンのトルク・馬力を向上させる作用があることを新規に見出した。即ち、バイオディーゼル燃料に、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤を添加することにより、ディーゼルエンジンのエンジン性能、特に、低速回転時におけるトルク及び馬力を向上させることができるため、例えば、大型トラックなどにおけるバイオディーゼル燃料の利用が可能になる。

[0015] バイオディーゼル燃料改質剤の流動点降下作用は、バイオディーゼル燃料改質剤の原料となる植物油に含まれる不飽和二重結合数と関係性がある。バイオディーゼル燃料改質剤の原料として特に有効なのは、ヒマワリ油、亜麻仁油、菜種油などの不飽和二重結合の多い植物油である。

- [0016] 例えば、ヒマワリ油をオゾン処理して製造したバイオディーゼル燃料改質剤(「オゾン処理ヒマワリ油」)は、ヒマワリ油、菜種油から製造されたメチルエステル化燃料の流動点を -30°C 程度にまで下げることができる。これは、石油系軽油の流動点(-15°C)よりも低い値である。
- [0017] 流動点降下の具体的な作用機序としては、バイオディーゼル燃料改質剤に含まれるトリグリセリドの不飽和二重結合におけるオゾニド形成の度合いが、作用機序において重要な役割を果たしていると考えられる。すなわち、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤に含まれるトリグリセリドの不飽和二重結合のオゾニドが、メチルエステル化燃料に含まれる不飽和脂肪酸に作用して、メチルエステル化燃料の不飽和脂肪酸の結晶化、付着化を防止し、流動点を下げるとは考えられる。
- [0018] そこで、本発明では、トリグリセリドの不飽和二重結合部位がオゾニドを形成しているバイオディーゼル燃料改質剤をも提供する。前記の作用機序に基づき、バイオディーゼル燃料の流動点降下作用が起こると考えられることから、人工的に合成された不飽和二重結合部位の多いトリグリセリドに、オゾン処理を施すことによっても、バイオディーゼル燃料の流動点を降下させるバイオディーゼル燃料改質剤を製造することができる。
- [0019] なお、本願発明者の追加実験(本明細書には記載しない)により、メチルエステル化燃料自体をオゾン処理したものを添加した場合には、流動点降下作用は得られないことが明らかになった。このことは、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤のトリグリセリドの構造(櫛のような構造)が、流動点降下作用に重要な役割を果たしており、また、メチルエステル化反応によってトリグリセリドの構造の壊れたメチルエステル化燃料自体に、オゾン処理を施しても、流動点降下作用は得られないことを明らかにするものである。
- [0020] その他、メチルエステル化燃料の原料となる植物油と、バイオディーゼル燃料改質剤としてオゾン処理を行う植物油(トリグリセリド)の種類を同一のものにすることにより、一般的に、良好な結果が得られる。これは、メチルエステル化燃料のメチルエステルと、バイオディーゼル燃料改質剤の脂肪酸構造が類似しているほうが、オゾニドによる作用が起こりやすいためではないかと推測される。

- [0021] 但し、ヒマワリ油をオゾン処理して得られたバイオディーゼル燃料改質剤は、全てのメチルエステル化燃料に対して、十分な流動点降下作用を有した。また、菜種油をオゾン処理して得られたバイオディーゼル燃料改質剤（「オゾン処理菜種油」）も、多くのメチルエステル化燃料に対して、十分な流動点降下作用を有した。これは、オゾン処理ヒマワリ油及びオゾン処理菜種油は、不飽和二重結合数が多く、構造中にオゾニド数が多いためと考えられる。
- [0022] 続いて、本発明では、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤を添加したバイオディーゼル燃料を提供する。上記のとおり、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤をバイオディーゼル燃料に添加することにより、一般的な石油系軽油の流動点（ -15°C ）よりも、バイオディーゼル燃料の流動点を下げることができるため、石油系軽油と混合しない100%バイオディーゼル燃料を利用することも可能となる。
- [0023] なお、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤を添加することにより、バイオディーゼル燃料は、流動点だけでなく、引火点も下がるため（実施例1、表2参照）、100%バイオディーゼル燃料を使用する際のもう一つの課題であった、「バイオディーゼル燃料は、引火点が高すぎる」という問題点についても、同時に解決することができる。
- [0024] 本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤は、100%バイオディーゼル燃料だけでなく、B20などの石油系軽油とバイオディーゼル燃料との混合燃料に対しても、有効である。そこで、本発明では、少なくとも、石油系軽油又は／及びバイオディーゼル燃料と本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤とを組成物として含有するディーゼルエンジン用燃料を提供する。
- [0025] 前記したとおり、従来のバイオディーゼル燃料改質剤は、石油系軽油に対して作用するものであり、バイオディーゼル燃料に対しては、ほとんど作用を示さなかった。そこで、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤を、単独で、又は、石油系軽油に対する流動点降下剤と同時に、混合燃料に添加することにより、安定した流動点降下作用を奏することができる。
- [0026] なお、本願発明者による追加実験により（明細書に記載しない）、添加量を1%以下に抑えた場合、流動点を下げる作用は奏されるものの、作用の持続性がなく、作用

活性が落ちてしまうことが明らかになった。従って、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤は、バイオディーゼル燃料に対して、1重量%以上添加することが望ましい。

発明の効果

- [0027] 本発明によって奏される効果は、以下の通りである。
- [0028] 本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤をバイオディーゼル燃料に添加することにより、バイオディーゼル燃料の流動点を下げることができる。
- [0029] 本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤をバイオディーゼル燃料に添加することにより、バイオディーゼル燃料の引火点も下げることができる。
- [0030] 本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤は、それ自体、硫黄をほとんど含まず、また、自給・再生可能であるので、大気汚染・地球温暖化などの環境負荷を与えないものである。また、バイオディーゼル燃料も環境負荷の少ない燃料である。従って、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤をバイオディーゼル燃料に添加することによって、環境負荷が少なく、寒冷地など広い地域での使用が可能なディーゼルエンジン用燃料を提供することができる。
- [0031] その他、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤をバイオディーゼル燃料に添加することにより、ディーゼルエンジンのトルク及び馬力を向上させることができる。

実施例 1

- [0032] 実施例1は、各種植物油由来のメチルエステル化燃料に、オゾン処理したヒマワリ油を添加した場合の、流動点降下を調べた実験である。手順は以下のとおりである。
- [0033] まず、実験に用いるメチルエステル化燃料を作製した。メチルエステル化燃料は、ヒマワリ油、菜種油、大豆油、パーム油の各植物油を、それぞれ、メチルエステル化させることにより作製した。このメチルエステル化反応は、各植物油300gに、 CH_3OH 60g、 NaOCH_3 1.5gを添加して、60～70℃、2時間、定置することにより行った。そして、メチルエステル化反応終了後、反応液を一晩静置し、デカンテーションによって、メチルエステル層とグリセロール層を分離し、メチルエステル層を回収した。このメチ

ルエステル層を、遠心分離、常圧下での蒸留による余剰メタノールの除去、水洗による中和、無水 Na_2SO_4 を用いた脱水を行って精製した。以上の工程により、各植物油由来のメチルエステル化燃料を作製した。

[0034] 次に、バイオディーゼル燃料改質剤として、「オゾン処理ヒマワリ油」を作製した。オゾン処理したヒマワリ油は、小型気泡塔に50mlのヒマワリ油を入れ、ここにオゾン濃度 $40\text{g-O}_3/\text{m}^3$ のオゾン・酸素混合ガスを容積速度 $0.5\text{L}/\text{min}$ で所定時間通気することにより作製した。なお、オゾン処理ヒマワリ油は、オゾン・酸素混合ガスの通気中の、気泡塔出入口におけるオゾン濃度を、オゾン濃度計で測定して調製することにより、 0.183 及び $0.206\text{g-O}_3/\text{ml-oil}$ の二種類のオゾン濃度のものを作製した。

[0035] そして、各植物油由来のメチルエステル化燃料を 40°C に加温して、その中に、 0.183 又は $0.206\text{g-O}_3/\text{ml-oil}$ のオゾン処理ヒマワリ油を、 1.0 重量%及び 1.5 重量%、添加して、よく混合した。そして、各植物油由来のメチルエステル化燃料の流動点を測定した。結果は、表1に示したとおりである。

[0036] [表1]

メチル エステル 燃料	無添加	オゾン処理したヒマワリ油			
		$0.183\text{g-O}_3/\text{ml-oil}$		$0.206\text{g-O}_3/\text{ml-oil}$	
		1.0%添加	1.5%添加	1.0%添加	1.5%添加
ヒマワリ油	$-5^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-24^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-25^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-29^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-26^\circ\text{C}\pm 0.0$
菜種油	$-13^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-30^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-30^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-30^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-31^\circ\text{C}\pm 0.0$
大豆油	$-2^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-9^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-10^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-11^\circ\text{C}\pm 0.0$	$-11^\circ\text{C}\pm 0.0$
パーム油	$12^\circ\text{C}\pm 0.0$	$11^\circ\text{C}\pm 0.0$	$11^\circ\text{C}\pm 0.0$	$11^\circ\text{C}\pm 0.0$	$11^\circ\text{C}\pm 0.0$

[0037] 表1に示すとおり、ヒマワリ油から製造されたメチルエステル化燃料に、オゾン処理ヒマワリ油を添加すると、流動点の温度が 20°C 以上、降下した。従って、本実験により、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤は、メチルエステル化燃料の流動点降下剤として、有効であることが示された。

[0038] オゾン処理ヒマワリ油を、 1.0 重量%添加した場合と 1.5 重量%添加した場合を比較すると、 $0.183\text{g-O}_3/\text{ml-oil}$ と $0.206\text{g-O}_3/\text{ml-oil}$ のどちら場合も、大きな差は見られなかった。一方、オゾン処理ヒマワリ油のうち、 $0.183\text{g-O}_3/\text{ml-oil}$ と 0.2

06g-O₃/ml-oilとを比較すると、0.206g-O₃/ml-oilの方が、若干、流動点降下作用が大きくなる傾向が見られた。この結果は、オゾン処理したヒマワリ油の流動点降下作用は、添加量よりも、不飽和脂肪酸のオゾン形成の度合いが重要な因子になっていることを示している。

- [0039] また、表1に示されているように、本実験により、オゾン処理ヒマワリ油は、ヒマワリ油より製造されたメチルエステル化燃料の流動点を効果的に下げるだけでなく、他の植物油より製造されたメチルエステル化燃料に対しても、流動点降下作用を有することが明らかになった。本発明に係るオゾン処理ヒマワリ油は、菜種油より製造されたメチルエステル化燃料の流動点を、顕著に降下させる作用を有しており、菜種油由来のメチルエステル化燃料に対する添加剤として、極めて有効であることを示している。大豆油より製造されるメチルエステル化燃料に関しても、一定の流動点降下作用が見られた。メチルエステル化燃料の流動点が、-10℃程度まで下がれば、寒冷地などにおいても、この燃料を使用できるので、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤は、大豆油由来のメチルエステル化燃料に対しても有効であることも示された。
- [0040] 一方、オゾン処理ヒマワリ油は、パーム油より製造されるメチルエステル化燃料に対しては、効果を示さなかった。これは、パーム油は、他の植物油と比較して、飽和脂肪酸エステル含有量が顕著に高いことに起因していると考えられる。
- [0041] なお、オゾン処理ヒマワリ油を1重量%添加したメチルエステル化燃料は、密度、粘度、曇り点などは、無添加のものと比較して、ほとんど変化は見られなかったが、流動点の他に、引火点が平均で23℃ほど下がっていることが明らかになった(表2参照)。この低下は、オゾン形成の引火性に起因するものであると考えられる。従って、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤は、バイオディーゼル燃料の流動点を下げるだけでなく、引火点も下げることが明らかになった。バイオディーゼル燃料は、流動点だけでなく、引火点が高い点も改善すべき課題であったので、本発明は、その解決を図る点でも有効であることが示された。なお、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤を添加したすべてのメチルエステル化燃料は、欧米のバイオディーゼルの引火点の基準を満たすものである。

- [0042] [表2]

	無添加	燃料改質剤 (1%添加)
ヒマワリ油	181°C ± 1	162°C ± 2
菜種油	178°C ± 0	155°C ± 1
大豆油	186°C ± 2	159°C ± 1
パーム油	179°C ± 3	155°C ± 1

実施例 2

[0043] 実施例2は、ヒマワリ油、菜種油、大豆油、パーム油の各植物油をオゾン処理して作製した本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤が、ヒマワリ油、菜種油、大豆油、パーム油の各植物油より製造されたメチルエステル化燃料の流動点を下げる効果があるかどうかを示した実験である。

[0044] ヒマワリ油、菜種油、大豆油、パーム油の各植物油より製造されたメチルエステル化燃料は、実施例1と同様の方法により製造した。また、オゾン処理して作製した本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤も、ヒマワリ油、菜種油、大豆油、パーム油の各植物油を原料として、実施例1のオゾン処理ヒマワリ油と同様の方法を用いて作製した。なお、オゾン処理した各植物油の、吸収されたオゾン量は、それぞれ、オゾン処理菜種油0.168g-O₃/ml-oil、オゾン処理大豆油0.179g-O₃/ml-oil、パーム油0.063g-O₃/ml-oilであった。この値は、不飽和二重結合の量と相関していると考えられる。また、オゾン処理ヒマワリ油には、実施例1で用いた0.206g-O₃/ml-oilのものを用いた。

[0045] そして、各植物油より製造されたメチルエステル化燃料に、オゾン処理した各植物油を添加して、流動点を測定した。結果を表3に示す。

[0046] [表3]

メチル エステル燃 料	無添加	オゾン処理植物油(メチルエステル燃料に1%添加)			
		ヒマワリ油	菜種油	大豆油	パーム油
ヒマワリ油	-4℃	-29℃	-20℃	-22℃	-15℃
菜種油	-11℃	-30℃	-30℃	-29℃	-10℃
大豆油	-1℃	-11℃	-11℃	-12℃	-10℃
パーム油	14℃	11℃	13℃	13℃	10℃

[0047] 表3に示すとおり、ヒマワリ油、菜種油、大豆油をオゾン処理して得られたバイオディーゼル燃料改質剤は、それぞれ、ヒマワリ油、菜種油、大豆油から製造されたメチルエステル化燃料の流動点を有効に降下させており、流動点降下剤として、非常に有効であることを示している。特に、オゾン処理ヒマワリ油は、ヒマワリ油及び菜種油から製造されたメチルエステル化燃料の流動点を-30℃近くまで下げており、また、大豆油より製造されたメチルエステル化燃料に対しても、他のオゾン処理植物油と同等の効果をも有していることから、流動点降下剤として、メチルエステル化燃料全般に有効である。

[0048] また、オゾン処理パーム油も、ヒマワリ油、菜種油、大豆油より製造されたメチルエステル化燃料に対しては、一定の効果をも有していることが示された。一方、パーム油から製造されたメチルエステル化燃料は、オゾン処理植物油による流動点降下作用は、認められなかった。

[0049] その他、本実験では、全般的に、同じ植物油から製造されたメチルエステル化燃料に、同じ植物油をオゾン処理して得られたバイオディーゼル燃料改質剤を添加した場合に、最も流動点降下作用があるという傾向が見られた。

実施例 3

[0050] 実施例3は、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤に、ディーゼルエンジンのトルク及び馬力を向上させる作用があることを示した実験である。実験手順は以下のとおりである。

- [0051] まず、シャーシダイナモテスター(商品名「ダイナマスター6000S」、サクラダイノシテム株式会社製、以下同じ)に、ディーゼル車(排気量3.5L、商品名「ランドクルーザーPZJ70」、トヨタ自動車株式会社製、「ランドクルーザー」は登録商標、以下同じ)を設置した。なお、シャーシダイナモテスターは、馬力・トルク自動測定装置である。
- [0052] また、石油系軽油(出光興産株式会社製の市販の軽油、以下同じ)、自ら製造したバイオディーゼル燃料、前記バイオディーゼル燃料に本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤を添加した燃料、の3種類の燃料を準備した。ヒマワリ油から製造したバイオディーゼル燃料は、ヒマワリ油を原料とし、実施例1と同様の方法により、メチルエステル化処理を行って、製造した。バイオディーゼル燃料改質剤も、ヒマワリ油を原料とし、実施例1と同様の方法によりオゾン処理して製造した。
- [0053] 次に、ディーゼル車に前記各燃料を入れ、シャーシダイナモテスター上でディーゼル車を時速150km程度まで急加速し、各エンジン回転数におけるトルク及び馬力を測定した。トルクの測定結果を図1に、馬力の測定結果を図2に、それぞれ示す。
- [0054] 図1中、「dieselトルク」は石油系軽油のトルク測定値を、「BDFトルク」は、バイオディーゼル燃料のトルク測定値を、「BDF+Addトルク」は、前記バイオディーゼル燃料にバイオディーゼル燃料改質剤を添加した燃料のトルク測定値を、それぞれ示す。図2中、「馬力」はフランス馬力(ps)を示す。
- [0055] 図1、図2に示すとおり、バイオディーゼル燃料改質剤を添加した燃料(BDF+Addトルク)は、バイオディーゼル燃料のみの場合(BDFトルク)と比較して、エンジン回転数2000〜3600rpmの時に、トルク及び馬力の向上が見られた。即ち、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤には、ディーゼルエンジンのトルク・馬力を向上させる作用があることがわかった。
- [0056] また、バイオディーゼル燃料改質剤を添加した燃料は、石油系軽油(dieselトルク)と比較して、同等のトルク・馬力を有していた。このことは、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤を用いることにより、バイオディーゼル燃料を、従来の石油系軽油の代替品として用いることができることを示している。

産業上の利用可能性

- [0057] 本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤は、バイオディーゼル燃料に添加することにより、バイオディーゼル燃料の流動点を下げる働きを有する。従って、気温が -2°C （本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤を添加しなかった場合の大豆油由来メチルエステル化燃料の流動点）以下に下がる地域においても、バイオディーゼル燃料を使用できるようになる点で、産業上利用性がある。
- [0058] バイオディーゼル燃料は、大気汚染など環境負荷を少なくする観点から、これからさらに利用が進むと考えられる。従って、本発明は、バイオディーゼル燃料をさらに広く普及させる上で有用であり、産業上の利用性がある。
- [0059] 本発明は、100%バイオディーゼル燃料を、車、列車などのディーゼルエンジンに使用する可能性を開くものであり、産業上の利用可能性を有するものである。
- [0060] 現在、普及しつつあるB20などの混合燃料に対しても、流動点降下作用があるので、産業上利用可能である。
- [0061] その他、本発明に係るバイオディーゼル燃料改質剤は、ディーゼルエンジンのエンジン性能、特に、低速回転時のトルク及び馬力を向上させるので、バイオディーゼル燃料の大型トラックなどへの適用が可能である。

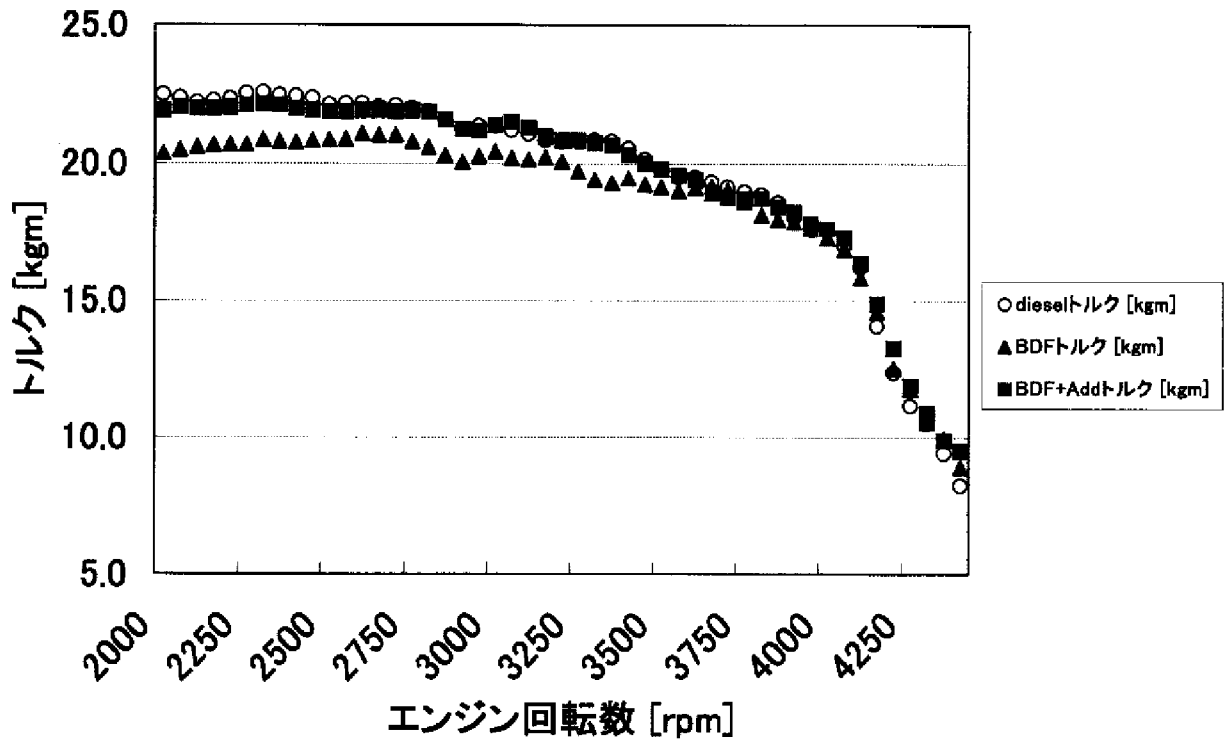
図面の簡単な説明

- [0062] [図1]トルク測定値を示すグラフ。
[図2]馬力測定値を示すグラフ。

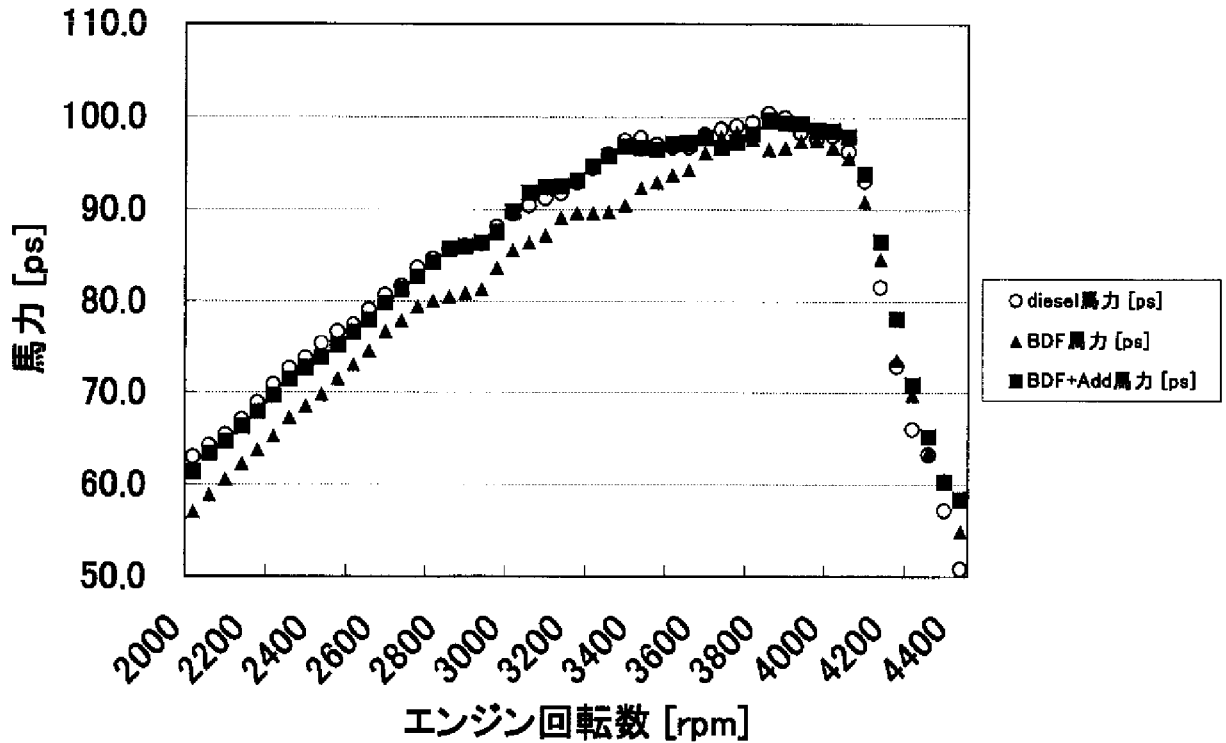
請求の範囲

- [1] 植物油をオゾン処理することにより得られるバイオディーゼル燃料改質剤。
- [2] 前記植物油はヒマワリ油である請求項1記載のバイオディーゼル燃料改質剤。
- [3] トリグリセリドの不飽和二重結合部位がオゾニドを形成しているバイオディーゼル燃料改質剤。
- [4] バイオディーゼル燃料の流動点を低下させることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載したバイオディーゼル燃料改質剤。
- [5] ディーゼルエンジンのトルクを向上させることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載したバイオディーゼル燃料改質剤。
- [6] ディーゼルエンジンの馬力を向上させることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載したバイオディーゼル燃料改質剤。
- [7] 植物油をメチルエステル化したバイオディーゼル燃料に添加することを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか一項に記載したバイオディーゼル燃料改質剤。
- [8] 請求項1から請求項7のいずれか一項に記載のバイオディーゼル燃料改質剤を添加したバイオディーゼル燃料。
- [9] 少なくとも、石油系軽油又は／及びバイオディーゼル燃料と、請求項1から請求項7のいずれか一項に記載のバイオディーゼル燃料改質剤と、を組成物として含有するディーゼルエンジン用燃料。
- [10] 植物油にオゾン処理を行うことを特徴とするバイオディーゼル燃料改質剤製造方法。
- [11] 請求項1から請求項7のいずれか一項に記載のバイオディーゼル燃料改質剤を用いた、ディーゼルエンジンのトルク向上方法。
- [12] 請求項1から請求項7のいずれか一項に記載のバイオディーゼル燃料改質剤を用いた、ディーゼルエンジンの馬力向上方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C10L1/02, 1/18		
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) Int.Cl ⁷ C10L1/02, 1/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN), JICST FILE (JOIS), ELSEVIER		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Kaori KUNISAWA et al., "Ozone Shoriabura no Yusoyo Nenryo to Shiteno Hyoka", The Society of Chemical Engineers, Japan Dai 35 Kai Shuki Taikai Kenkyu Happyo Koen Yoshishu, 2002, page 1062	1, 4-12 2-3
Y	DIAZ et al., Spectroscopic Characterization of Ozonides with Biological Activity, Ozone Sci.Eng., 2001, 23(1), pages 35 to 40	2-3
<input 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 02 November, 2004 (02.11.04)		Date of mailing of the international search report 22 November, 2004 (22.11.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl⁷ C10L1/02, 1/18</p>		
<p>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. Cl⁷ C10L1/02, 1/18</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>		
<p>国際調査で利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) CA (STN), REGISTRY (STN) JICSTファイル (JOIS), ELSEVIER</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
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
X Y	國澤香織里 外3名, オゾン処理油の輸送用燃料としての評価, 化学 工学会第35回秋季大会研究発表講演要旨集, 2002, p. 1062	1, 4-12 2-3
Y	DIAZ et al. Spectroscopic Characterization Of Ozonides With B iological Activity, Ozone Sci. Eng., 2001, 23(1), p. 35-40	2-3
<p><input 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。</p>		
<p>* 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</p>		
国際調査を完了した日 02. 11. 2004	国際調査報告の発送日 22.11.2004	
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	4V 9734
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>		