

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4530992号
(P4530992)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

(51) Int. Cl.		F I
C 1 1 C	3/02	(2006.01)
C 1 1 C	1/04	(2006.01)
C 0 7 C	67/08	(2006.01)
C 0 7 C	69/58	(2006.01)
C 0 7 C	69/24	(2006.01)

請求項の数 21 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-506797 (P2005-506797)
(86) (22) 出願日	平成16年6月4日(2004.6.4)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/007835
(87) 国際公開番号	W02004/108873
(87) 国際公開日	平成16年12月16日(2004.12.16)
審査請求日	平成19年5月25日(2007.5.25)
(31) 優先権主張番号	特願2003-162211 (P2003-162211)
(32) 優先日	平成15年6月6日(2003.6.6)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)
(31) 優先権主張番号	特願2003-162212 (P2003-162212)
(32) 優先日	平成15年6月6日(2003.6.6)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	599006203
	坂 志朗
	滋賀県大津市木の岡町33-14
(73) 特許権者	000000033
	旭化成株式会社
	大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
(74) 代理人	100095315
	弁理士 中川 裕幸
(74) 代理人	100134717
	弁理士 大石 裕司
(73) 特許権者	000241485
	豊田通商株式会社
	愛知県名古屋市中村区名駅4丁目9番8号
(74) 代理人	100095315
	弁理士 中川 裕幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪酸エステル組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

油脂類とアルコールとの反応によって、脂肪酸エステル組成物を製造する方法であって、

脂肪酸グリセリドを含む油脂類を水と共存させ、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸を生成する第1工程と、

前記第1工程を経た第1工程反応物から水分をおよそ除去する水抜き工程と、

前記水抜き工程において残留した水抜き工程残留物にアルコールを添加し、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸エステルを生成する第2工程と、を含むことを特徴とする脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項2】

前記第1工程及び/又は前記第2工程における温度条件・圧力条件が、

圧力条件：2.0～45MPa

温度条件：200～400

の範囲にあり、かつ前記水抜き工程における温度条件・圧力条件が、

圧力条件：0.2～45MPa

温度条件：50～350

の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項3】

油脂類に含まれる脂肪酸グリセリド1モルに対して、水が3～1000モル、アルコー

ルが3～200モルであることを特徴とする請求項1に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項4】

油脂類とアルコールとの反応によって、脂肪酸エステル組成物を製造する方法であって、

脂肪酸グリセリドを含む油脂類を水と共存させ、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸を生成する第1工程と、

第1工程を経た第1工程反応物にアルコールを添加し、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸エステルを生成する第2工程と、

を有することを特徴とする脂肪酸エステル組成物の製造方法。

10

【請求項5】

前記第1工程及び/又は前記第2工程における温度条件・圧力条件が、

圧力条件：2.0～45MPa

温度条件：200～400

の範囲にあることを特徴とする請求項4に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項6】

第1工程および第2工程における温度条件および圧力条件を、水にとっては亜臨界状態、アルコールにとっては超臨界状態となる温度条件及び圧力条件としておおよそ同じとすることを特徴とする請求項4に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項7】

20

油脂類に含まれる脂肪酸グリセリド1モルに対して、水が3～200モル、アルコールが3～200モルであることを特徴とする請求項4に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項8】

前記第1工程における温度条件・圧力条件と前記第2工程における温度条件・圧力条件がおおよそ同一であることを特徴とする請求項1又は請求項4に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項9】

前記第2工程に続いて、第2工程反応物に含まれるアルコール及び/又は水分をおおよそ除去することによって、脂肪酸エステル組成物を精製する精製工程を有することを特徴とする請求項1又は請求項4に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

30

【請求項10】

前記アルコールは1価アルコールであることを特徴とする請求項1又は請求項4に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項11】

前記第1工程及び/又は前記第2工程における反応処理時間が、おおよそ1分からおおよそ10時間の間であることを特徴とする請求項1又は請求項4に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項12】

油脂類に脂肪酸が含まれることを特徴とする請求項1又は請求項4に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

40

【請求項13】

油脂類が、動物油脂または植物油脂あるいは廃油脂類であることを特徴とする請求項1又は請求項4に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項14】

脂肪酸エステルが、ディーゼル燃料の成分となることを特徴とする請求項1又は請求項4に記載の脂肪酸エステル組成物の製造方法。

【請求項15】

請求項1又は請求項4に記載の製造方法によって製造された脂肪酸エステル組成物を含むディーゼル燃料。

50

【請求項 16】

油脂類とアルコールとの反応によって、脂肪酸エステル組成物を製造する装置であって、

脂肪酸グリセリドを含む油脂類を水と共存させ、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸を生成する第1処理装置と、

前記第1処理装置において生成した反応物にアルコールを添加し、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸エステルを生成する第2処理装置と、を有することを特徴とする脂肪酸エステル組成物の製造装置。

【請求項 17】

油脂類とアルコールとの反応によって、脂肪酸エステル組成物を製造する装置であって

10

脂肪酸グリセリドを含む油脂類を水と共存させ、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸を生成する第1処理装置と、

前記第1処理装置において生成した反応物から水分をおよそ除去する水抜き処理装置と

前記水抜き処理装置において残留した水抜き処理装置残留物にアルコールを添加し、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸エステルを生成する第2処理装置と、を有することを特徴とする脂肪酸エステル組成物の製造装置。

【請求項 18】

前記処理装置の少なくとも1つには、温度調節可能な温度調節装置及び/又は圧力調節可能な圧力調節装置を備えることを特徴とする請求項16又は請求項17に記載の脂肪酸エステル組成物の製造装置。

20

【請求項 19】

前記第2処理装置において生成した反応物からアルコール及び/又は水分をおよそ除去することによって、脂肪酸エステル組成物を精製する精製装置を有することを特徴とする請求項16又は請求項17に記載の脂肪酸エステル組成物の製造装置。

【請求項 20】

前記第1処理装置と前記第2処理装置が同一反応器であることを特徴とする請求項16又は請求項17に記載の脂肪酸エステル組成物の製造装置。

【請求項 21】

30

油脂類、水、アルコールをそれぞれ連続的に供給可能な供給装置と、

油脂類、水、アルコールを、水及び/又はアルコールの亜臨界状態または超臨界状態あるいはその状態に近い温度・圧力状態まで加熱・加圧可能な予熱・予圧装置とを備え、油脂類、水、アルコール、前記第1処理装置において生成した反応物のいずれかあるいは全てを、前記第1処理装置及び/又は前記第2処理装置において処理する前に予熱・予圧装置において処理することを特徴とする請求項16又は請求項17に記載の脂肪酸エステル組成物の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、油脂類とアルコールとの反応によって脂肪酸エステル組成物を製造する方法及び装置に関する。

【0002】

この出願は、日本国への出願日が2003年6月6日の特願2003-162211及び特願2003-162212の外国特許出願の外国優先権利益を主張するものである。

【背景技術】

【0003】

脂肪酸グリセリドを含む油脂類から、脂肪酸エステル組成物を得る従来的な方法としては、例えば、アルカリ触媒や酸触媒を用いたアルコールとのエステル交換反応によって、脂肪酸グリセリドを脂肪酸エステルに変換することによる方法がある。しかしながら、ア

50

ルカリ触媒を用いた方法では、油脂類に含まれる遊離脂肪酸がアルカリ触媒と反応してアルカリ石鹼を生じる問題や、酸触媒を用いた方法では、反応時間が長い、油脂類に水分が含有する場合に脂肪酸エステルの収率が悪くなる（例えば、含水率5%の場合には、収率が5～10%程度である。）などの実用上の問題がある。さらに、これらの方法においては、水は反応阻害として働くので、予め、油脂類からこれに含まれる水分を除去しておくことが要求される。この水分の除去処理に必要な処理装置等の稼働に必要な電力等のエネルギーは莫大なものである。

【0004】

一方、脂肪酸グリセリドを含む油脂類から、脂肪酸エステル組成物を得る従来的な方法として、超臨界アルコール法がある。これは、アルコールの超臨界状態において、油脂類中に含まれる脂肪酸グリセリドに対するエステル交換反応および油脂類中に含まれる遊離脂肪酸のエステル化反応を進行させることで、いずれからも脂肪酸エステルを得る方法である。（例えば、特許文献1参照）。

10

【0005】

さらに、超臨界アルコール法においては、油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドと遊離脂肪酸とアルコールの反応系において、水分が多量に共存する場合であっても、脂肪酸グリセリドとアルコールとのエステル交換反応に加え、脂肪酸グリセリドの水による加水分解反応により脂肪酸が生成され、さらにこの脂肪酸とアルコールとのエステル化反応が進行し、いずれからも脂肪酸エステルが得られることが知られている。これを、水添加系超臨界アルコール法と呼ぶ。一方これと区別して、前記の超臨界アルコール法は、無水系超臨

20

【0006】

この水分が共存する水添加系超臨界アルコール法における反応系では、水は超臨界状態のアルコールに対して酸触媒として働いている。そして、反応系における水分の共存率が100%以上でも、脂肪酸エステルの収率に大きな影響を及ぼさない。

【0007】

【特許文献1】日本国特開2000-204392号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、超臨界アルコール法によれば、アルカリ触媒や酸触媒を用いた方法の場合の問題点を解決できるという利点があるものの、脂肪酸グリセリドから脂肪酸エステルに変換される過程で生成する中間生成物であるモノグリセリドのエステル交換反応が律速段階となるため、反応速度が大きくはないという弱点がある。具体的には、油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドは主にトリグリセリドであり、そのアルコールとのエステル交換反応の過程でジグリセリド、モノグリセリドが中間生成物として生成するが、このモノグリセリドのエステル交換反応が律速段階となるのである。そして、トリグリセリドとアルコールとのエステル交換反応の反応速度は、脂肪酸とアルコールのエステル化反応の反応速度よりも小さく実用化には少なからず問題がある。さらに、従来的な超臨界アルコール法、とくに油脂類から水分をできる限り除去した無水系超臨界アルコール法では、エステル交換反応が主反応であるため、モノグリセリドが未反応のまま残存する場合が多い。

30

40

【0009】

また、モノグリセリドのエステル交換反応が律速段階となるため、モノグリセリドの残存量を減少させるために、高温高圧（例えば、約350、約40MPa）という反応条件が必要である。

【0010】

ところで、脂肪酸エステル組成物がディーゼル燃料、とくにバイオディーゼル燃料として用いられる場合、バイオディーゼル燃料の品質を左右する重要な要素として、それに含まれる全グリセリン量を考慮しなければならない。実用上、全グリセリン量が増加すると内燃機関係フィルタの目詰まりを引き起こすゲル状物やガム質が生成するなどの問題が生

50

じるからである。

【0011】

全グリセリン量 G_s は、 $G_s = 0.2591MG + 0.1488DG + 0.1044TG + G$ (MG はモノグリセリド、 DG はジグリセリド、 TG はトリグリセリド、 G は遊離グリセリンを表す。) で規定され、上記実用上の問題点から、EU規格案では $G_s < 0.25\%$ 、アメリカ合衆国では $G_s < 0.24\%$ をバイオディーゼル燃料規格として定めている。

【0012】

既述の従来的な無水系超臨界アルコール法では、エステル交換反応を主反応とするためモノグリセリドの残存量が多く、EU及び米国でのバイオディーゼル燃料規格(全グリセリン量(G_s) $< 0.25\%$ 及び 0.24%) に適合することは困難である。すなわち、この燃料規格に適合する反応には、油脂/メタノールのモル比 $1/42$ にて 350 、 $40MPa$ 、 10 分の条件が必要であるが、この条件で不飽和脂肪酸エステルが熱変性し、實際上、高品位なバイオディーゼル燃料は得られないことを明らかにしている。

10

【0013】

一方、既述の水分を共存した水添加系超臨界アルコール法では、水と脂肪酸グリセリドとの加水分解反応が行われるので、モノグリセリドの残存量が低下し、上述のバイオディーゼル燃料規格(全グリセリン量(G_s) $< 0.25\%$ 及び 0.24%) に十分に近づくものの($G_s = 0.29\%$)、やはりバイオディーゼル燃料規格に適合するには今一歩及ばない。燃料規格を満足させるためには、より長時間の処理を行うことを必要とし、この

20

【0014】

また、水添加系超臨界アルコール法として、例えば、国際公開 $03/106604$ 号パンフレットのようなものもある。

【0015】

本発明は、上記問題点に鑑みて、比較的緩やかな反応条件において、全グリセリン量 G_s がバイオディーゼル燃料規格に適合するとともに、より短時間かつ高収率で脂肪酸エステル組成物を製造する方法・装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

前記課題を解決するための本発明に係る代表的な構成は、油脂類とアルコールとの反応によって、脂肪酸エステル組成物を製造する方法であって、脂肪酸グリセリドを含む油脂類を水と共存させ、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸を生成する第1工程と、前記第1工程を経た第1工程反応物から水分をおよそ除去する水抜き工程と、前記水抜き工程において残留した水抜き工程残留物にアルコールを添加し、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸エステルを生成する第2工程と、を含むことを特徴とする。

30

【0017】

また、油脂類とアルコールとの反応によって、脂肪酸エステル組成物の製造方法であって、脂肪酸グリセリドを含む油脂類を水と共存させ、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸を生成する第1工程と、第1工程を経た第1工程反応物にアルコールを添加し、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸エステルを生成する第2工程と、を有することを特徴とする。

40

【0018】

また、前記第1工程における温度条件・圧力条件と前記第2工程における温度条件・圧力条件がおよそ同一であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明の製造方法によれば、エステル交換反応を主反応とする超臨界アルコール法の反応条件(既述のとおり、例えば、約 350 、約 $40MPa$) に比して、例えば約 50

50

～100 程低い温度条件と、約20MPa～30MPa程低い圧力条件という比較的緩やかな反応条件であればよいので、加水分解反応およびエステル化反応を進行させるために投入されるエネルギーは相当少なく済む。とくに、第2工程において、温度及び/又は圧力を維持すると、室温又は常圧まで低下させることがないので、より一層経済的な製造方法である。さらに、この比較的緩やかな反応条件では、上述の不飽和脂肪酸エステルの熱変性は起こらないことを確認している。

【0020】

また、油脂類に水分の共存した状態で反応を行うことが可能なので、油脂類から水分を除去する処理装置等の稼働に必要な莫大な電力等のエネルギーが必要な脱水処理という前処理が不要となるので、この観点からも経済的な製造方法といえる。

10

【0021】

また、本発明の製造方法・装置によれば、エステル交換反応を主反応としないため、中間生成物であるモノグリセリド・ジグリセリドや未反応の脂肪酸グリセリドの残存量を十分に抑制することが可能であり、従って、全グリセリン量をバイオディーゼル燃料規格に適合させることが可能である。

【0022】

また、収率については、加水分解反応によって脂肪酸グリセリドを積極的に脂肪酸に変換し、さらにこの脂肪酸と油脂類中の遊離脂肪酸がアルコールとエステル化反応をすることで脂肪酸エステルを得るので、従来の超臨界アルコール法に比して同等かそれ以上と極めて高収率である。

20

【0023】

さらに、エステル交換反応に比して反応速度の大きい加水分解反応とエステル化反応を経過するため、従来の超臨界アルコール法に比してより緩やかな反応条件で短時間に脂肪酸エステル組成物を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0024】

[図1] 本発明の脂肪酸エステル組成物の製造方法における反応式である。

[図2] 第1実施形態における製造方法のフローチャートである。

[図3] 第1実施形態における製造装置の装置構成例である。

[図4] 第2実施形態における製造方法のフローチャートである。

30

[図5] 第2実施形態における製造装置の装置構成例である。

[図6] 有機媒体の組成を比較した参考例の説明図である。

【符号の説明】

【0025】

a 供給装置

b 供給装置

c 供給装置

1 第1処理装置

2 第2処理装置

4 フラッシュャ

40

5 デカンタ

6 蒸留装置

7 エバポレータ

11 第1処理装置

12 水抜き処理装置

13 第2処理装置

14 精製装置

15 エバポレータ

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

50

本発明における油脂類とは、広く動物油および脂、植物油および脂などの油脂およびそれらの使用後の廃油脂などをいう。なお、常温において液体状のものが油であり、一方、常温で固体状のものが脂であり、油脂とはこれらの総称である。動物油脂や植物油脂としては、鰯油、秋刀魚油、鯖油、牛脂、豚脂、向日葵油、紅花油、桐油、亜麻仁油、大豆油、菜種油、綿実油、オリーブ油、椿油、椰子油、パーム油、パーム核油、胡麻油などが挙げられる。また、廃油脂は、これら例示した動物油脂や植物油脂が、例えば天ぷら油として使用された後の廃油が挙げられる。さらには、これらが2種類以上混合したものや、バター、マーガリンなどであってもよい。

【0027】

油脂類には、豊富に脂肪酸グリセリドが含有されている。例えば、天然油脂は、3価アルコールであるグリセリンと種々の1価カルボン酸である脂肪酸とのエステル（脂肪酸グリセリド）の混合物である。また、脂肪酸グリセリドは、グリセリンの3つの水酸基のうち、同じあるいは異なる官能基によって置換されている個数に応じて、上述のモノグリセリド（MG）、ジグリセリド（DG）、トリグリセリド（TG）に分かれる。

【0028】

脂肪酸としては、飽和脂肪酸であるカプリル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸など、不飽和脂肪酸であるオレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などが挙げられる。油脂によって、グリセリンとエステル結合している脂肪酸の種類は異なる。

【0029】

本発明に使用するアルコールには、1価アルコール、2価アルコール、3価アルコールいずれでもよく、格別の限定はない。しかしながら、反応速度、脂肪酸エステルの収率などの点から、一般的には、1価アルコールを用いるのが好適であり、さらには、炭素数が少ないアルコールがより好ましい。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-オクタノールなどが挙げられる。なお、ここに例示した低級アルコールは、飽和1価アルコールであるが、無論、飽和アルコールに限定する趣旨のものではない。不飽和1価あるいは不飽和多価アルコールでも良い。

【0030】**〔第1実施形態〕**

以下、本発明の第1実施形態を、図面に基づいて説明する。但し、以下の実施形態は本発明を限定するものではない。実施形態は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更可能である。図1に本発明の脂肪酸エステル組成物の製造方法における反応式を、図2に本実施形態における製造方法のフローチャートを、図3に本実施形態における製造装置の装置構成例を示す。

【0031】

以下に、第1実施形態の製造方法について具体的に説述する。

【0032】

まず、適宜反応器に、上記油脂類と水とを共存させて収容させる。ここで、油脂類は単一種にしなければならないものではない。つまり、上記動物油である鰯油を例に取れば、鰯油単一種としなければならないものではなく、他の油脂である菜種油、牛脂などを混合したものでよいのである。また、水を共存させるとは、積極的、消極的共存という両者の意味を包含する。ここに、積極的共存とは、油脂類とは別に積極的に水を添加することである。一方、消極的共存とは、油脂類に含有される水分を除去しないということである。一般的に、油脂、特に天然油脂には水分が含まれ、また、例えば、廃油脂である使用後の天ぷら油には天ぷらの材料となった食材に含まれていた水分が含まれていることから理解できるように、廃油脂には相当の水分が含有されているのである。

【0033】

なお、「水」と「水分」は特に断りのない限り同義で用いることにする。厳密には、「水」とは物質としての水のこと、「水分」とは物の中に含まれている水のことであるが、水であることに変わりはない。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

油脂類と水が共存した反応器を加熱・加圧することによって、収容したときの状態から、亜臨界状態または超臨界状態に遷移させる。ここに亜臨界状態または超臨界状態とは、水にとっての状態をいうものである。好ましくは、水にとっての亜臨界状態にまで遷移する。なお、亜臨界状態における温度・圧力の明確な定義はないものの、臨界点（水の臨界温度は約374、臨界圧力は約22.1 MPaである。）近傍での高温・高圧状態を意味する。従って、例えば、300、17 MPa程度に加熱・加圧する。

【 0 0 3 5 】

ここでは、まず反応器に油脂類と水とを収容し、その後加熱・加圧を行う手順を示して説明したが、必ずしもこの手順によるものではない。例えば、反応器に油脂類、水を収容する前処理として、これらを亜臨界状態または超臨界状態ないしこれらに近い状態までに加熱・加圧した上で反応器に収容するものでもよい。とくに、脂肪酸エステル組成物を連続的に生産させるプラントなどにおいては、逐一油脂類と水を反応器に収容して加熱・加圧するよりも、予め予熱装置などによって加熱・加圧した上で連続的に反応器に送り込む方が、生産効率が著しく向上する。

10

【 0 0 3 6 】

以上第1工程においては、油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドと水との加水分解反応が進行し、脂肪酸が生成される。具体的には、図1(a)に示す反応が進行する。尚、反応式中、数字添えのRは炭化水素基を表す。この反応は、およそ同一条件下での比較で、エステル交換反応よりも格段に反応速度が大きい。

20

【 0 0 3 7 】

続く水抜き工程においては、第1工程を経た第1工程反応物（図示の反応式のとおり、この第1工程反応物には主として脂肪酸が含まれる。）の温度を低下させる。

【 0 0 3 8 】

温度条件は、室温まで低下させる必要はない。むしろ、室温まで低下させないことが好ましい。なぜなら、続く後述の第2工程において、超臨界状態（ないし亜臨界状態）まで状態を遷移する必要があるので、第1工程で亜臨界状態まで加熱し、水抜き工程で室温まで冷却し、さらに第2工程で、超臨界状態まで再加熱するのは、各工程の装置等の稼働に投入される電力等のエネルギー経済の観点から不経済であるからである。

【 0 0 3 9 】

そして、水抜き工程においては、第1工程に比して低温状態において水分の除去を行う。即ち、例えばデカンテーションによって、脂肪酸を含む軽液と水を含む重液に分離して、重液である水相部を除去する。この水相部には水に溶解したグリセリンが含まれている。従って、水相部を除去することによって、水抜き工程残留物である残留相（軽液）には主として脂肪酸が高含有されることになる。ここではデカンテーションによるものとしたが、およそ第1工程で生成した脂肪酸と水とを分離可能な方法であればよく、格別の限定はない。

30

【 0 0 4 0 】

なお、この水抜き工程においては、圧力条件を変更する必要はない。勿論、圧力を例えば常圧まで低下させることを排除するものではないが、後述の第2工程において超臨界状態（ないし亜臨界状態）まで状態を遷移する必要があるので、第1工程で亜臨界状態まで加圧し、水抜き工程で常圧まで減圧し、さらに第2工程で、超臨界状態まで再加圧するのは、各工程の装置等の稼働に投入される電力等のエネルギー経済の観点から不経済だからである。

40

【 0 0 4 1 】

以上、水抜き工程における、温度条件としては、50～350、圧力条件としては、0.2 MPa～4.5 MPaとするのが好ましい。より好ましくは、温度条件が100～300、圧力条件が5 MPa～30 MPaであり、さらに好ましくは、温度条件が120～200、圧力条件が10 MPa～22 MPa程度である。

【 0 0 4 2 】

50

続く第2工程において、上記水抜き工程において残留した水抜き工程残留物にアルコールを添加して、さらに亜臨界状態ないし超臨界状態に遷移して反応を進行させる。ここに亜臨界状態または超臨界状態とは、アルコールにとっての状態をいうものである。好ましくは、アルコールにとっての超臨界状態にまで遷移させる。例えば、メタノールの場合、臨界温度は約239℃、臨界圧力は約8.1MPaであるので、270℃～300℃、10MPa～17MPa程度に加熱加圧する。

【0043】

この第2工程においては、水抜き工程残留物に高含有される脂肪酸と添加されたアルコールのエステル化反応および油脂類に含有される遊離脂肪酸と添加されたアルコールとのエステル化反応が進行し、脂肪酸エステルが生成される。具体的には、図1(b)に示す反応が進行する。さらに、中間生成物として、ジグリセリドやモノグリセリドが仮に水抜き工程残留物に微量含有されていても、これらはメタノールとのエステル交換反応で脂肪酸エステルとなる。

10

【0044】

油脂類と、水、アルコールの量的割合としては、第1工程においては油脂類に含まれる脂肪酸グリセリド1モルに対して、水を3～1000モルとするのが好ましい。第1工程において加水分解反応を十分に促進するためには、水は多いほど好ましい。そしてこの水の殆どは水抜き工程において除去されるので、水が多いことによる第2工程への影響は格別無い。しかし、本発明である製造方法を実施する装置の小規模化やコストパフォーマンスの観点からは、水を不必要なまでに多くすることは賢明ではない。従って、水は、脂肪酸グリセリド1モルに対して、3～1000モル程度が好ましいのである。また、第2工程におけるアルコールの量は、油脂類に含まれる脂肪酸グリセリド1モルに対して、3～200モルとするのが好適である。

20

【0045】

第2工程における脂肪酸のエステル化反応を十分に促進するためには、アルコールは多いほど好ましいのであるが、やはり、本実施形態の製造方法を実施する装置の小規模化やコストパフォーマンスの観点からは、アルコールを不必要なまでに多くすることは賢明ではない。本発明の製造方法においては、アルコールは、脂肪酸グリセリド1モルに対して、3～200モル程度で必要にして十分である。

【0046】

また、第1工程及び/又は第2工程における反応処理時間は、上記のような温度・圧力条件においては、およそ1分からおよそ10時間の間が好ましい。より好ましくはおよそ1分から3時間程度であり、さらに好ましくは、およそ1分から1時間程度である。勿論、この反応処理時間は、油脂類、アルコールの種類や、温度・圧力条件によって異なるのが通常であるので適宜変更可能であり、反応処理時間が10時間以上である場合を排除するものではない。

30

【0047】

さらに、第2工程を経た第2工程反応物を精製する(上記反応式の如く生成するグリセリンや水抜き工程で残留した水分、第2工程で添加したアルコール等の除去)ことによって、脂肪酸エステルを高含有する脂肪酸エステル組成物が得られる。精製方法に格別の限定はなく、例えばデカンテーション、蒸留などの方法でよい。

40

【0048】

本実施形態の製造方法によって製造された脂肪酸エステル組成物には、脂肪酸エステルが高含有される一方、全グリセリン量をEU及び米国でのバイオディーゼル燃料規格の上限値以下にすることが可能であり、バイオディーゼル燃料として用いることが有益である。

【0049】

図3に示すように、上記製造方法によって脂肪酸エステル組成物を製造する装置は、脂肪酸グリセリドを含む油脂類を水と共存させ、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸を生成する第1処理装置11と、第1処理装置11において生成した反応

50

物から水分をおよそ除去する水抜き処理装置 1 2 と、水抜き処理装置 1 2 において残留した第 2 処理装置残留相にアルコールを添加し、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸エステルを得る第 2 処理装置 1 3 とを備えるものである。

【 0 0 5 0 】

第 1 処理装置 1 1、水抜き処理装置 1 2、第 2 処理装置 1 3 としては、格別の限定はなく、例えば耐熱耐圧タンク、管型反応器などでよい。特に第 1 処理装置 1 1、第 2 処理装置 1 3 は水及び / 又はアルコールの亜臨界状態あるいは超臨界状態で使用されるので、相応の耐性を有するのが好ましい。

【 0 0 5 1 】

水抜き処理装置 1 2 としては、格別の限定はなく、例えば、フラッシュャ、デカンタ、エバポレータなどを用いることができる。また、例えばエバポレータ 1 5 のような分別装置を備えることで、水抜き処理装置 1 2 によって除去された水分を、水とグリセリンに分別するようにしてもよい。

10

【 0 0 5 2 】

また、第 2 処理装置 1 3 において生成した反応物からアルコール及び / 又は水分などをおよそ除去することによって、脂肪酸エステル組成物を精製する精製装置 1 4 を備えるようにしてもよい。このような精製装置 1 4 には、格別の限定はないが、例えば、フラッシュャ、蒸留装置などを用いることができる。

【 0 0 5 3 】

また、第 1 処理装置 1 1、第 2 処理装置 1 3 を水及び / 又はアルコールの亜臨界状態あるいは超臨界状態にまで加熱・加圧できる加熱装置・加圧装置を備えるのが好ましい。無論、加熱・加圧だけではなく、適宜温度調節や圧力調節が可能な温度調節装置及び / 又は圧力調節装置を備えるのが好ましい。このような温度調節装置、圧力調節装置は、水抜き処理装置 1 2 にも付带的に備えてよい。

20

【 0 0 5 4 】

さらには、油脂類、水、アルコールを予め第 1 処理装置 1 1 及び / 又は第 2 処理装置 1 3 の温度条件と同じかそれに近い温度まで加熱可能な予熱装置を備えるのもよい。このようにすることによって、反応物の温度低下や再加熱といった無駄を省くことが可能になるので経済的である。また、油脂類、水、アルコールを予め第 1 処理装置 1 1 及び / 又は第 2 処理装置 1 3 の圧力条件と同じかそれに近い圧力まで加圧可能な予圧装置を備えてもよい。このような予熱・予圧装置を備えることによって、原料となる油脂類、水、アルコールを、予め亜臨界状態または超臨界状態ないしこれらに近い状態までに加熱・加圧した上で連続的に第 1 処理装置 1 1、第 2 処理装置 1 3 に送り込むことで、脂肪酸エステル組成物の効率的な生産に適するようになる。

30

【 0 0 5 5 】

勿論、第 1 処理装置 1 1 において生成した反応物を予熱・予圧装置で処理することも可能である。つまり、例えば、第 1 処理装置 1 1、水抜き処理装置 1 2、第 2 処理装置 1 3 それぞれに温度調節装置、圧力調節装置を備える場合においても、油脂類、水、アルコール、第 1 処理装置 1 1 において生成した反応物の加熱、加圧を予熱・予圧装置で行う装置構成であってよいのである。

40

【 0 0 5 6 】

連続的に脂肪酸エステル組成物を製造する場合には、油脂類、水、アルコールを連続的に供給できる供給装置 a、b、c を設けるのがよい。この供給装置 a、b、c から油脂類、水、アルコールを適宜予熱・予圧装置、第 1 処理装置 1 1、第 2 処理装置 1 3 に供給することで、連続的に脂肪酸エステル組成物を得ることが可能となる。また、供給装置 a、b、c には、供給装置 a、b、c からの供給量を調節可能なバルブ等の調整弁を設けてもよいし、あるいは、供給装置 a、b、c とは別途、供給量を制御可能な供給量制御装置を備えるものでもよい。

【 0 0 5 7 】

以下に、油脂類、水、アルコールから脂肪酸エステル組成物を得るまでの一例を、図 3

50

を参照に説明する。

【0058】

まず、油脂類と水をそれぞれ供給装置 b、c から連続的に図示しない予熱・予圧装置に供給する。油脂類と水は、それぞれ第1処理装置11における温度・圧力条件まで、予熱・予圧装置によって加熱・加圧された後、第1処理装置11に送り込まれる。第1処理装置11において、油脂類と水との加水分解反応が進行し、脂肪酸およびグリセリンが得られる。この第1処理装置11において生成した反応物は水抜き処理装置12に送り込まれ、水分が除去される。この際、グリセリンも併せて除去されることは既述のとおりである。そして、水抜き処理装置12を経た反応物は、必要に応じて加熱・加圧された後第2処理装置13に送り込まれる。

10

【0059】

一方、アルコールは、供給装置 a によって連続的に図示しない予熱・予圧装置に送られ、第2処理装置13における温度・圧力条件まで加熱・加圧された後、第2処理装置13に送り込まれる。第2処理装置13においては、脂肪酸とアルコールとのエステル化反応が進行し、脂肪酸エステルが得られる。そして、適宜、この得られた脂肪酸エステルを含む第2処理装置13を経た反応物を蒸留装置などの精製装置14に送り込み、アルコール、水分等を除去することによって、脂肪酸エステルを高含有する脂肪酸エステル組成物を得るのである。

【0060】

本実施形態については、後述する実施例1によって数値を挙げ、更に詳細に説明する。

20

【0061】

〔第2実施形態〕

以下、本発明の第2実施形態を、図面に基づいて説明する。但し、以下の実施形態は本発明を限定するものではない。尚、第1実施形態と同様の構成については説明を省略し、図面においては同符号を付す。実施形態は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更可能である。図1に本発明の脂肪酸エステル組成物の製造方法における反応式を、図4に本実施形態における製造方法のフローチャートを、図5に本実施形態における製造装置の装置構成例を示す。

【0062】

以下に、本実施形態の製造方法について具体的に説明する。

30

【0063】

まず、第1工程においては、適宜反応器に、上記油脂類と水とを共存させて収容させる。そして、油脂類と水が共存した反応器を加熱加圧することによって、収容したときの状態から、亜臨界状態または超臨界状態に遷移させる。第1工程においては、このような条件下において油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドと水との加水分解反応が進行し、脂肪酸が生成される。具体的には、図1(a)に示す反応が進行する。

【0064】

続く第2工程において、第1工程を経た第1工程反応物(図示の反応式のとおり、この第1工程反応物には主として脂肪酸・グリセリンが含まれ、さらに、水、中間生成物である若干量のモノグリセリド等が含まれる。)にアルコールを添加する。

40

【0065】

そして、この第2工程においては、亜臨界状態または超臨界状態において反応を進行させる。ここに、亜臨界状態または超臨界状態とは添加されたアルコールにとっての状態をいうものである。好ましくは、この添加されたアルコールにとっての超臨界状態とする。

【0066】

第1工程及び/又は第2工程における温度条件・圧力条件としては、温度条件が200~400、圧力条件が2MPa~45MPaとするのが好ましい。より好ましくは、温度条件が240~380、圧力条件が7MPa~30MPaであり、さらに好ましくは、温度条件が250~300、圧力条件が8MPa~22MPa程度である。

【0067】

50

ここで、第1工程と第2工程において、その反応条件はおよそ同じとするのが好ましい。なぜなら、本実施形態の製造方法は、第1工程と第2工程の間において、脱水処理を行わないからである、さらに、水とアルコールとで、その臨界温度、臨界圧力に差異があることに着目し、第1工程および第2工程の温度条件・圧力条件をより好ましく設定できる。つまり、第1工程および第2工程における温度条件および圧力条件を、水にとっては亜臨界状態、アルコールにとっては超臨界状態となる温度条件・圧力条件としておよそ同じとするのである。

【0068】

具体的には、例えばアルコールにメタノールを用いる場合には、メタノールの臨界温度が約239、臨界圧力が約8.1MPaであり、一方水の臨界温度が約374、臨界圧力が約22.1MPaであるので、第1工程および第2工程における温度条件を、約239から約374の間に、圧力条件を約8MPaから約22MPaに設定するのが好ましいのである。

10

【0069】

油脂類と、水、アルコールの量的割合としては、第1工程においては油脂類に含まれる脂肪酸グリセリド1モルに対して、水を3~200モルとするのが好ましい。第1工程において加水分解反応を十分に促進するためには、水は多いほど好ましい。しかし、本実施形態の製造方法を実施する装置の小規模化やコストパフォーマンスの観点からは、水を不必要なまでに多くすることは賢明ではない。また、第1工程反応物から水分を除去することなく、第1工程に続いて第2工程に進むため、水が多すぎると、第2工程において生成した脂肪酸エステルの加水分解反応も同時に起こりほんのわずかながらもエステル化反応を阻害することになり好ましくない。従って、水は、脂肪酸グリセリド1モルに対して、3~200モル程度が好ましいのである。

20

【0070】

また、第2工程におけるアルコールの量は、油脂類に含まれる脂肪酸グリセリド1モルに対して、3~200モルとするのが好適である。第2工程における脂肪酸のエステル化反応を十分に促進するためには、アルコールは多いほど好ましいのであるが、やはり、本実施形態の製造方法を実施する装置の小規模化やコストパフォーマンスの観点からは、アルコールを不必要なまでに多くすることは賢明ではない。本実施形態の製造方法においては、アルコールは、脂肪酸グリセリド1モルに対して、3~200モル程度で必要にして十分である。

30

【0071】

また、第1工程及び/又は第2工程における反応処理時間は、上記のような温度・圧力条件においては、およそ1分からおよそ10時間の間が好ましい。より好ましくはおよそ1分から3時間程度であり、さらに好ましくはおよそ1分から1時間程度である。勿論、この反応処理時間は、油脂類、アルコールの種類や、温度・圧力条件によって異なるのが通常であるので適宜変更可能であり、反応処理時間が10時間以上である場合を排除するものではない。

【0072】

本実施形態の製造方法は、第1工程と第2工程の間において、脱水処理を行わないので、第1工程と第2工程において反応条件を異なるものとする必要がない。つまり、加熱・冷却、加圧・減圧という操作が不要であり、ひいては、その操作に投入されるエネルギー、即ち加熱・冷却装置や加圧・減圧装置を稼働させる電力等のエネルギーが不要なのである。

40

【0073】

この第2工程においては、第1工程において生成した脂肪酸と添加されたアルコールのエステル化反応および油脂類に含有される遊離脂肪酸と添加されたアルコールとのエステル化反応が進行し、脂肪酸エステルが生成する。

【0074】

具体的には、図1(b)に示す反応が進行する。この反応は、およそ同一条件下での比

50

較で、エステル交換反応よりも格段に反応速度が大きい。尚、反応式中、Rおよび数字添えのRは、炭化水素基を表すと同時に、ROHは1価アルコールまたは不飽和及び飽和の多価アルコールでもかまわない。

【0075】

さらに、第2工程を経た第2工程反応物を精製する（添加された水、アルコール、さらには上記反応式の如く生成するグリセリンなどの除去）ことによって、脂肪酸エステルを高含有する脂肪酸エステル組成物が得られるのである。

【0076】

精製方法に格別の限定はなく、例えばデカンテーション、蒸留などでよい。アルコールは、蒸留によって蒸発分離可能である。また、グリセリンは水に対して任意の溶解性を有するので、デカンテーションによって、水とともにグリセリンを第2工程反応物から分離可能である。

【0077】

本実施形態の製造方法によって製造された脂肪酸エステル組成物には、脂肪酸エステルが高含有される一方、全グリセリン量をバイオディーゼル燃料規格の上限値以下にすることが可能であり、バイオディーゼル燃料として用いることが有益である。

【0078】

本実施形態の製造方法によって製造された脂肪酸エステル組成物をディーゼル燃料として用いる場合に、実用上、寒冷地における使用に適することが求められることがある。なぜなら、寒冷地といった温度の低い状況において、ディーゼル燃料が固化又は流動性を失うと、内燃機関係フィルタの目詰まりや点火の不具合などが生じるからである。

【0079】

脂肪酸エステルにおいて、一般的には、アルコール由来の炭化水素基が長鎖になるほど凝固点が下がる傾向にある。つまり、第2工程において添加するアルコールは、炭素数の多いアルコールほど好ましい。しかしながら、炭素数の多いアルコールを用いる場合には、一般的にエステル交換反応の反応速度が小さくなることが知られており、従来のアルカリ触媒や酸触媒を用いた方法や、既述の従来の（エステル交換反応を主反応とする）超臨界アルコール法では実用上問題が生じる。

【0080】

しかしながら、本実施形態の製造方法は、既に明らかにしたように、加水分解反応とエステル化反応を経過させることで脂肪酸エステル（組成物）を得るものであってエステル交換反応に比して反応速度が大きいので、炭素数の多いアルコールを用いた場合には特に有効である。

【0081】

本実施形態の製造方法は、亜臨界または超臨界状態という条件下において触媒を用いずに反応を進行させることに特色があるが、触媒を用いることを排除するものではなく、適宜必要に応じて、アルカリ触媒や酸触媒、さらには油脂の分解酵素であるリパーゼやホスホリパーゼA2などの酵素触媒を用いてもよい。

【0082】

図5に示すように、上記製造方法によって脂肪酸エステル組成物を製造する装置は、脂肪酸グリセリドを含む油脂類を水と共存させ、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸を生成する第1処理装置1と、この第1処理装置1において生成した反応物にアルコールを添加して、亜臨界状態または超臨界状態における反応によって脂肪酸エステルを生成する第2処理装置2を備えるものである。第1処理装置1から第2処理装置2の間では、第1処理装置1において生成した反応物から水分をおよそ除去する工程は必要ないので、第1処理装置1と第2処理装置2の間に水分除去装置は設けることは要しない。

【0083】

第1処理装置1、第2処理装置2としては、格別の限定はなく、例えば耐熱耐圧タンク、管型反応器などでよい。第1処理装置1、第2処理装置2は水及び/又はアルコールの

10

20

30

40

50

亜臨界状態又は超臨界状態で使用されるので、相応の耐性を有するのが好ましい。

【0084】

また、第2処理装置2において生成した反応物からアルコール及び/又は水分などをおよそ除去することによって、脂肪酸エステル組成物を精製する精製装置を備えるようにしてもよい。このような精製装置には、格別の限定はないが、例えば、フラッシュ、デカンタ、エバポレータなどを用いることができる。

【0085】

具体的には、例えば、第2処理装置2において生成した反応物から、フラッシュ4でアルコール・水を揮発させ、その後、デカンタ5でグリセリンを含有した水分を除去する。さらに、蒸留装置6で残留しているアルコール・水等を十分に除去して脂肪酸エステル組成物を得るのである。また、デカンタ5で除去された水分を水とグリセリンに分別する分別装置、例えばエバポレータ7を設けてもよい。

10

【0086】

第1処理装置1、第2処理装置2を水及び/又はアルコールの亜臨界状態あるいは超臨界状態にまで加熱・加圧できる加熱装置・加圧装置を備えるのが好ましい。無論、加熱・加圧だけではなく、適宜温度調節や圧力調節が可能な温度調節装置及び/又は圧力調節装置を備えるのが好ましい。

【0087】

さらには、例えば、第1処理装置1によって生成された反応物にアルコールを添加する場合に、この添加されるアルコールを第2処理装置2における温度条件に予め加熱しておくことで、反応物の温度低下や再加熱といった無駄を省くことが可能になるので、油脂類、水、アルコールを予め第1処理装置1、第2処理装置2の温度条件と同じかそれに近い温度まで加熱可能な予熱装置を備えるのもであってもよい。また、油脂類、水、アルコールを予め第1処理装置1、第2処理装置2の圧力条件と同じかそれに近い圧力まで加圧可能な予圧装置を備えてもよい。このような予熱・予圧装置を備えることによって、原料となる油脂類、水、アルコールを、予め亜臨界状態または超臨界状態ないしこれらに近い状態までに加熱・加圧した上で連続的に第1処理装置1、第2処理装置2に送り込むことで、脂肪酸エステル組成物の効率的な生産に適するようになる。

20

【0088】

ところで、第1処理装置1と第2処理装置2は同一反応器であってもよい。上記の製造方法においても説明したとおり、第1処理装置1と第2処理装置2の反応条件はおよそ同一でよく、また、第1工程と第2工程の間では、第1工程において生成した反応物にアルコールを添加するので、第1工程において生成した反応物を他の装置に移し換える等の操作が不要である。従って、製造装置としては、第1処理装置1と第2処理装置2を区別することなく同一装置である反応器として、この反応器において第1工程を行い、続いてこの反応器にアルコールを添加して第2工程を行うようにしてもよいのである。

30

【0089】

さらには、第1処理装置に相当する第1工程処理部と第2処理装置に相当する第2工程処理部とからなる同一反応器としての処理装置であってもよい。つまり、同一反応器は、およそバッチ処理を行うことをその機能とする物理的実体のみならず、物理的実体としては同一反応器でありながらも、その内部において、第1工程処理部と第2工程処理部とを有することでおよそフロー処理を行うことをその機能とするのもであってもよい。とくに、第1処理装置に相当する第1工程処理部と第2処理装置に相当する第2工程処理部とからなる同一反応器としての処理装置は、脂肪酸エステル組成物の連続的製造に好適である。このようにすることで、装置の個数を減らして、脂肪酸エステル組成物の製造装置を小規模化することが可能になる。

40

【0090】

連続的に脂肪酸エステル組成物を製造する場合には、油脂類、水、アルコールを連続的に供給できる供給装置a、b、cを設けるのがよい。この供給装置a、b、cから油脂類、水、アルコールを適宜予熱・予圧装置、第1処理装置1、第2処理装置2に供給するこ

50

とで、連続的に脂肪酸エステル組成物を得ることが可能となる。また、供給装置 a、b、c には、供給装置 a、b、c からの供給量を調節可能なバルブ等の調整弁を設けてもよいし、あるいは、供給装置 a、b、c とは別途、供給量を制御可能な供給量制御装置を備えるものでもよい。

【0091】

以下に、油脂類、水、アルコールから脂肪酸エステル組成物を得るまでの一例を、図5を参照して説明する。

【0092】

まず、油脂類と水をそれぞれ供給装置 b、c から連続的に図示しない予熱・予圧装置に供給する。油脂類と水は、それぞれ第1処理装置1における温度・圧力条件まで、予熱・予圧装置によって加熱・加圧された後、第1処理装置1に送り込まれる。

10

【0093】

第1処理装置1において、油脂類と水との加水分解反応が進行し、脂肪酸およびグリセリンが得られる(図1(a)参照)。

【0094】

この第1処理装置1において生成した反応物は第2処理装置2に送り込まれる。一方、アルコールは、供給装置aによって連続的に図示しない予熱・予圧装置に送られ、第2処理装置2における温度・圧力条件まで加熱・加圧された後、第2処理装置2に送り込まれる。

【0095】

第2処理装置2においては、脂肪酸とアルコールとのエステル化反応が進行し、脂肪酸エステルが得られる(図1(b)参照)。そして、適宜、この得られた脂肪酸エステルを含む第2処理装置2を経た反応物を蒸留装置6などの精製装置に送り込み、アルコール、水分等を除去することによって、脂肪酸エステルを高含有する脂肪酸エステル組成物を得る。

20

【0096】

本実施形態の製造方法・装置によれば、エステル交換反応を主反応とする超臨界アルコール法の反応条件(既述のとおり、例えば、約350、約40MPa)に比して、例えば約50~100程低い温度条件と、約20MPa~30MPa程低い圧力条件という比較的緩やかな反応条件であればよいので、加水分解反応およびエステル化反応を進行させるために投入されるエネルギー、即ち具体的には、予熱装置や、第1処理装置及び/又は第2処理装置を加熱・冷却する装置、加圧・減圧する装置などを稼働させる電力等のエネルギーは相当少なく済む。とくに、第2工程において、室温及び/又は常圧まで低下させることがないのでより一層経済的な製造方法である。また、油脂類に水分の共存した状態で反応を行うことが可能なので、油脂類から水分を除去する処理装置等の稼働に必要な莫大な電力等のエネルギーが必要な脱水処理という前処理が不要となるので、この観点からも経済的な製造方法といえる。

30

【0097】

また、本実施形態の製造方法・装置によれば、エステル交換反応を主反応としないため、中間生成物であるモノグリセリド・ジグリセリドや未反応の脂肪酸グリセリドの残存量を十分に抑制することが可能であり、従って、全グリセリン量をEU及び米国でのバイオディーゼル燃料規格に適合させることが可能である。また、収率については、加水分解反応によって脂肪酸グリセリドを積極的に脂肪酸に変換し、さらにこの脂肪酸と油脂類中の遊離脂肪酸がアルコールとエステル化反応をすることで脂肪酸エステルを得るので、従来の超臨界アルコール法に比して同等かそれ以上と極めて高収率である。

40

【0098】

さらに、エステル交換反応に比して反応速度の大きい、加水分解反応とエステル化反応を経過するため、従来の超臨界アルコール法に比してより緩やかな反応条件で短時間に脂肪酸エステル組成物を得ることが可能である。

【0099】

50

本実施形態については、後述する実施例 2 によって数値を挙げ、更に詳細に説明する。

【実施例 1】

【0100】

実施例 1 として、前述した第 1 実施形態に対応する方法（二段法）による一実施例を示す。

【0101】

図 3 に示される製造装置において、原料として菜種油：1.0 kg と、水：4.4 kg {水/トリグリセリド = 217/1 (モル比)} を第 1 処理装置 11 中に送入し、温度：270、圧力：17 MPa の条件にて、約 30 分間、加水分解反応を行なわせる（第 1 工程）。

10

【0102】

前記の第 1 工程にて得られる反応物を温度：150 に冷却してデカンタ（水抜き処理装置 12）へ移送し、圧力：17 MPa にて、主に脂肪酸を含有する軽液と、主に水を含有する重液とに分離し、主に脂肪酸を含有する軽液は、次の第 2 処理装置 13 へ移送する。

【0103】

次いで、エステル化反応を行うため第 2 処理装置 13 に移送された反応物（脂肪酸含有組成物）中に予め予備加熱、加圧されたメタノール：4.7 kg（メタノール/脂肪酸 = 42/1 (モル比)）を送入し、温度：270、圧力：17 MPa の条件にて、約 30 分間エステル化反応を行なわせる（第 2 工程）。

20

【0104】

次いで、前記の第 2 工程にて得られる脂肪酸エステル含有組成物を精製工程にて、例えば精製装置 14 により、脂肪酸エステル組成物と水・メタノール・グリセリン含有組成物に分離する。得られる脂肪酸エステル組成物の収率（脂肪酸エステル組成物/原料中のトリグリセリド）は、93%で、全グリセリン量（Gs）は 0.18%で EU 及び米国でのバイオディーゼル燃料規格を充たすものだった。

【0105】

〔比較例 1〕

比較例 1 として、従来の方法（一段法）を反応温度 350 で行う際の一例を示す。原料として菜種油 1.0 kg とメタノール 4.7 kg を 350、20 MPa の条件下で約 10 分間反応させた。得られる脂肪酸エステル組成物の収率（脂肪酸エステル組成物/原料中のトリグリセリド）は、96%で、全グリセリン量（Gs）は 0.25%で、EU 及び米国でのバイオディーゼル燃料規格をやっと充たすものだった。

30

【0106】

〔比較例 2〕

比較例 2 として、従来の方法（一段法）を反応温度 270 で行う際の一例を示す。原料として菜種油 1.0 kg とメタノール 4.7 kg を 270、17 MPa の条件下で約 60 分間反応させた。得られる脂肪酸エステル組成物の収率（脂肪酸エステル組成物/原料中のトリグリセリド）は、70%で非常に低かった。

【実施例 2】

40

【0107】

実施例 2 として、前述した第 2 実施形態に対応する方法（二段法）による一実施例を示す。図 5 に示される製造装置において、原料として菜種油：1.0 kg と、水：4.4 kg {水/トリグリセリド = 217/1 (モル比)} を第 1 処理装置 1 中に送入し、温度：270、圧力：17 MPa の条件にて、約 30 分間加水分解反応を行なわせた（第 1 工程）。

【0108】

前記の第 1 工程にて得られる反応物を次いで第 2 処理装置 2 内に移送し、移送された反応物中に予め予備加熱、加圧されたメタノール：5.5 kg（メタノール/脂肪酸 = 50/1 (モル比)）を送入し、温度：270、圧力：17 MPa の条件にて、約 30 分間工

50

ステル化反応を行なわせる（第2工程）。

【0109】

次いで、前記の第2工程にて得られる脂肪酸エステル含有組成物を、フラッシュ4に通し、フラッシュ4底部からデカンタ5に移送する。若しくはフラッシュ4を経ず、直接デカンタ5に移送する。デカンタ5にて主に脂肪酸エステルを含有する軽液と、主に水・グリセリンを含有する重液とに分離し、主に脂肪酸エステルを含有する軽液は、次の精製工程にて、例えば蒸留装置6により、脂肪酸エステル組成物と、水含有メタノール組成物とに分離した。得られる脂肪酸エステル組成物の収率（脂肪酸エステル組成物/原料中のトリグリセリド）は、93%で、全グリセリン量（Gs）は0.22%でEU及び米国でのバイオディーゼル燃料規格を充たすものであった。

10

【0110】

この精製工程にて生成する水含有メタノール組成物は、フラッシュ4の上部から排出される水含有のメタノール組成物と混合し、水を除去した後、メタノールは前記の第2工程に戻して再利用してもよい。

【0111】

デカンタ5の底部より排出される水・グリセリン含有組成物は、次のエバポレータ7において水とグリセリンに分離され、水は、第1工程（加水分解反応）用の水として次の反応に使用してもよい。

【0112】

〔実施例と比較例1との比較〕

本発明の実施例と比較例1とを比較すると、得られる脂肪酸エステル組成物の収率に関しては双方とも高い。また、EU及び米国でのバイオディーゼル燃料規格（全グリセリン量（Gs）<0.25%及び0.24%）を充たすものを得ることができる。

20

【0113】

しかしながら、350 という高温で反応を行うため、処理装置には、270 という低温で反応を行うことができる実施例の処理装置と比較して、耐熱性や耐腐食性に優れた高価な材質を用いなくてはならないし、加熱エネルギーを多く必要とし、経済性に劣るという問題がある。

【0114】

また、重要なこととして、高温で得られる脂肪酸エステルは熱変性を受けるおそれが高い。熱変性によって三次元の架橋構造が形成されると、脂肪酸エステルの流動性が低下する。更に、高温で得られる脂肪酸エステルは、参考例（図6）に示すような熱変性による構造転移を起こすおそれが高い。参考例（図6）に示すような熱変性による構造転移（異性化）が起こると、脂肪酸エステルの融点が上昇する。このため、高温で得られる脂肪酸エステルを燃料として使用する際には、特に冬季等の低温度の状況下において燃料の流動性が不足する恐れがある。即ち、このような高温反応で得られた脂肪酸エステルを燃料として使用すると、燃料フィルタや燃料ノズルが詰まり易く、また、燃焼室において未燃のカーボンが付着しやすく、また排ガス中にも微粒子が増し、排ガス処理装置で詰まりや触媒活性低下などの問題が生じ易くなる。

30

【0115】

このような高温反応での問題を避けるために、より低温条件で反応させ脂肪酸エステルを得ることが好ましい。参考としてリノレン酸メチルを高温条件と低温条件とによって生成した例を示す。図6（a）は270 でリノレン酸メチルを得た時のFT-IRスペクトルであり、図6（b）は350 でリノレン酸メチルを得た時のFT-IRスペクトルである。図6において、二重結合部のトランス型とシス型のスペクトル量を比較すると、270 の反応条件で得られたものではシス型からトランス型への転移が殆ど見られないのに対して、350 の反応条件において得られたものは、270 の反応条件で得られたものよりもトランス型への転移（異性化）が非常に多く見られる。トランス型の二重結合を多く有する脂肪酸鎖は、シス型の二重結合を多く有するものよりも、融点が高くなり、低温域で固化しやすくなる。従って、トランス型への転移を少なくするために、よ

40

50

り低温条件で脂肪酸エステルを得ることが好ましく、270℃ではそのような異性化は起こらない。

【0116】

〔実施例と比較例2との比較〕

本発明の実施例と比較例2とを比較すると、同温度条件で同じ時間で得られる脂肪酸エステル組成物の収率は、本実施例が93%に対して比較例2では70%と非常に低いし、全グリセリン量(Gs)は非常に多い。このため、本発明の実施例の方が優れているといえる。

【0117】

これらのことを考慮すると、本発明によれば、脂肪酸エステル組成物を270℃という低温の反応条件で行ったとしても、高い収率を達成できる。また、得られる脂肪酸エステル組成物は熱変性が少なく流動性が良いため、低温での状況下流動性に富むバイオディーゼル燃料が得られ、ノズルや燃料フィルタを詰まらせる要因を軽減することができる。

【産業上の利用可能性】

【0118】

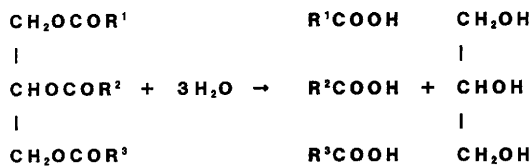
本発明は、油脂類とアルコールとの反応によって脂肪酸エステル組成物を製造する方法及び装置について利用することができる。

10

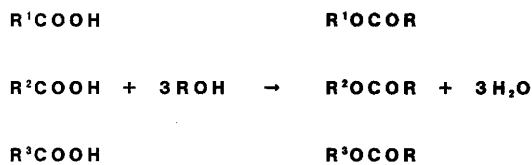
【図1】

[図1]

(a)

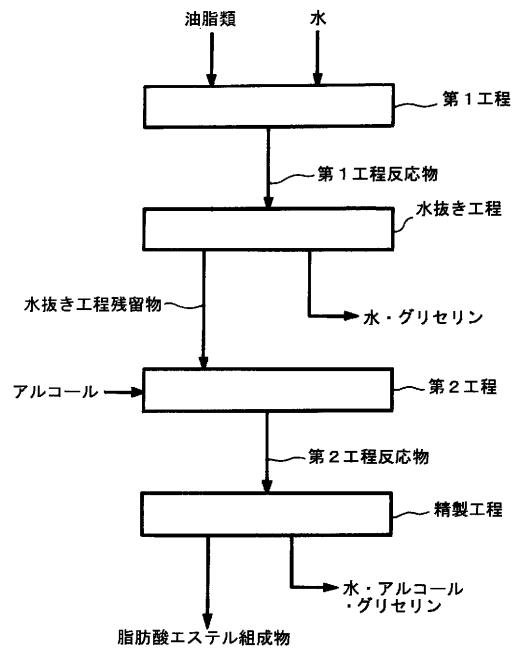


(b)



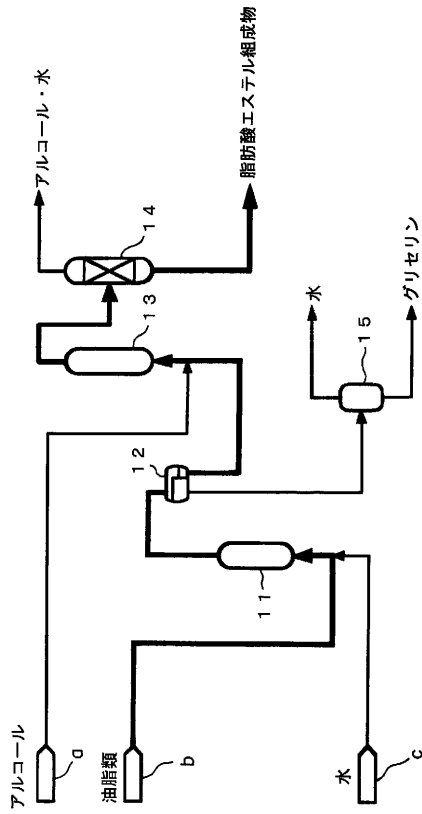
【図2】

[図2]



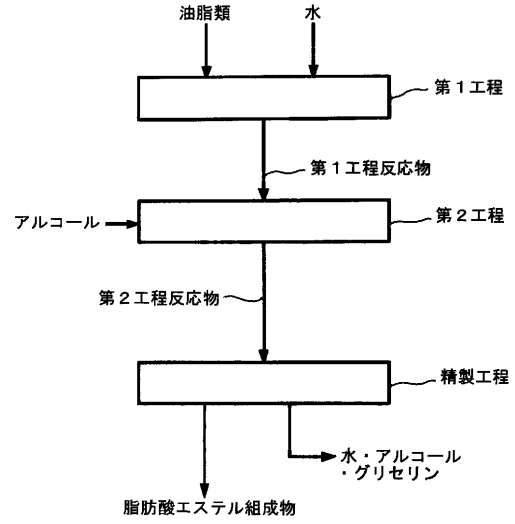
【 図 3 】

[図3]



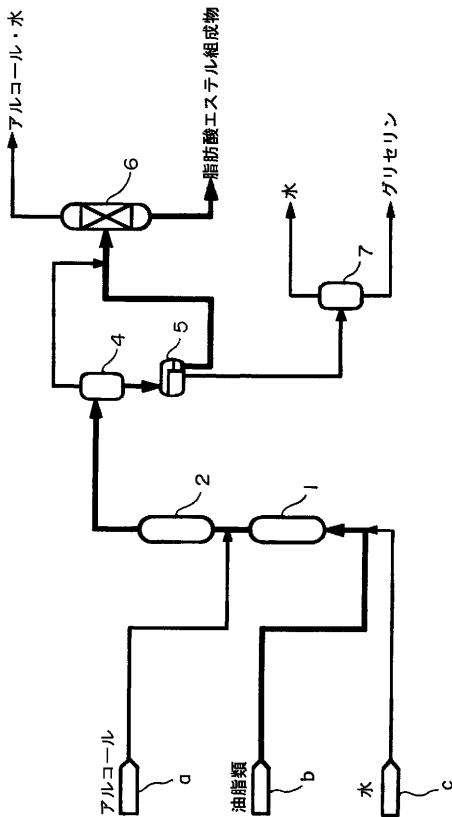
【 図 4 】

[図4]



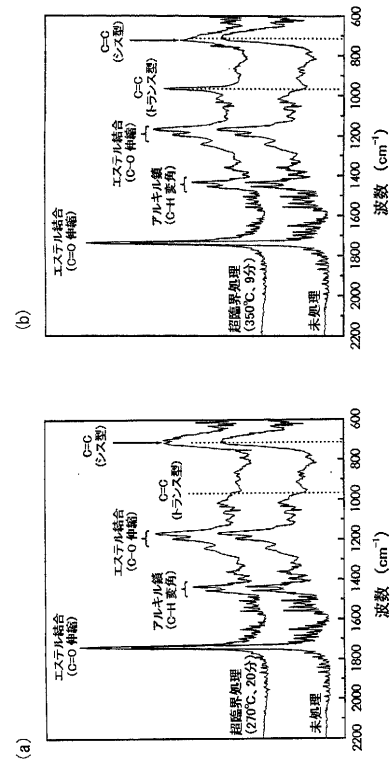
【 図 5 】

[図5]



【 図 6 】

[図6]



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 1 0 L	1/08	(2006.01)	C 1 0 L	1/08	
C 1 0 L	1/19	(2006.01)	C 1 0 L	1/19	
B 0 1 J	3/00	(2006.01)	B 0 1 J	3/00	A

(74)代理人 100130270
弁理士 反町 行良

(74)代理人 100134717
弁理士 大石 裕司

(74)代理人 100142158
弁理士 岩田 啓

(72)発明者 坂 志朗
滋賀県大津市木の岡町33-14

(72)発明者 福菌 敏彦
神奈川県横浜市港南区日野9-1-5

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開2003-104935(JP, A)
Jasco Rep., 2003年11月1日, 特集第7号, p.10-14
Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001年, 92(5), p.405-416

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11C 3/02
B01J 3/00
C07C 67/08
C07C 69/24
C07C 69/58
C10L 1/08
C10L 1/19
C11C 1/04
CiNii
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)
特許ファイル(PATOLIS)