

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4741662号  
(P4741662)

(45) 発行日 平成23年8月3日 (2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日 (2011.5.13)

(51) Int. Cl.

C 1 0 G 3/00 (2006.01)

F 1

C 1 0 G 3/00

Z

請求項の数 17 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-518887 (P2008-518887)  
(86) (22) 出願日 平成18年6月29日 (2006.6.29)  
(65) 公表番号 特表2008-545035 (P2008-545035A)  
(43) 公表日 平成20年12月11日 (2008.12.11)  
(86) 国際出願番号 PCT/FI2006/050301  
(87) 国際公開番号 W02007/003709  
(87) 国際公開日 平成19年1月11日 (2007.1.11)  
審査請求日 平成20年3月7日 (2008.3.7)  
(31) 優先権主張番号 05014428.6  
(32) 優先日 平成17年7月4日 (2005.7.4)  
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)  
(31) 優先権主張番号 60/695,853  
(32) 優先日 平成17年7月5日 (2005.7.5)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505081261  
ネステ オイル オサケ ユキチュア ユ  
ルキネン  
フィンランド共和国、エフイー－O 2 1 5  
O エスポー、ケイラランタ 2 1  
(74) 代理人 100098464  
弁理士 河村 洸  
(74) 代理人 100149630  
弁理士 藤森 洋介  
(74) 代理人 100154449  
弁理士 谷 征史  
(72) 発明者 ミュッリョヤ、ユッカ  
フィンランド共和国、エフイー－O 1 7 1  
O バンター、ラッマステエ 1 4 セー  
1 2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼルレンジ炭化水素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

供給原料が水素化処理工程において水素化処理され、異性化工程において異性化されるディーゼルレンジ炭化水素の製造方法であって、5重量%より多くの遊離脂肪酸および少なくとも1種類の水素化処理された再利用生成物液を含有する未使用供給原料を含む供給原料が、触媒の存在下、水素化処理反応器内で280～340℃の反応温度で水素化処理され、水素化処理された再利用生成物液／未使用供給原料の比が5～30：1であり、未使用供給原料が、植物油／脂肪、動物脂肪／油、魚の脂肪／油、遺伝子操作によって栽培された植物中に含有される脂肪、食品業界の再利用脂肪およびその混合物から選択される生物学的起源のものであることを特徴とする方法。

【請求項 2】

供給原料が10重量%より多くの遊離脂肪酸を含有することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】

水素化処理された再利用生成物液が、前記方法の再利用生成物であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項 4】

供給原料が、10w－ppm未満のアルカリ金属およびアルカリ土類金属（アルカリ金属およびアルカリ土類金属の元素として換算）、10w－ppm未満の他の金属（金属元素として換算）、および30w－ppm未満のリン（リン元素として換算）を含有すること

を特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

水素化処理された再利用生成物液：未使用供給原料比が 1 0 ～ 3 0 : 1であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

供給原料が、5 0 ～ 2 0 0 0 0 w - p p m のイオウ（イオウ元素として換算）を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

未使用供給原料が、菜種油、コルザ油、キャノーラ油、トール油、ヒマワリ油、大豆油、麻実油、オリーブ油、アマニ油、カラシ油、ヤシ油、ピーナッツ油、ヒマシ油、ココナツ油、ラード、獣脂、鯨油または乳汁中に含有される脂肪から選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 8】

生物学的起源の供給原料と炭化水素／複数の炭化水素の混合物が未使用供給原料として使用されることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

水素化処理触媒床系が 1 種類以上の触媒床を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 0】

水素化処理工程において、圧力が 2 0 ～ 1 5 0 バールの範囲で変動することを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 1 1】

異性化工程において、圧力が 2 ～ 1 5 M P a の範囲で変動し、温度が 2 0 0 ～ 5 0 0 ℃で変動することを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

水素化処理が水素化触媒の存在下で行なわれ、前記水素化触媒が周期律表の第 V I I I 族および／または V I B 族の金属を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】

水素化処理触媒が、担持された P d、P t、N i、N i M o または C o M o 触媒であり、該担持体がアルミナおよび／またはシリカであることを特徴とする請求項 1 2 記載の方法。

30

【請求項 1 4】

分子篩を含む異性化触媒が異性化工程において使用されることを特徴とする請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

異性化触媒が第 V I I I 族元素の金属を含有することを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 6】

異性化触媒が A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> または S i O <sub>2</sub> を含有することを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 記載の方法。

40

【請求項 1 7】

異性化触媒が、S A P O - 1 1 または S A P O - 4 1 または Z S M - 2 2 または Z S M - 2 3 またはフェリエライトおよび P t または P d または N i および A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> または S i O <sub>2</sub> を含有することを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、バイオ油脂からの炭化水素、特にディーゼルレンジ炭化水素の製造のための改善された方法であって、高分子量化合物の形成が低減された改善された方法に関する。

50

本発明はまた、低反応温度で高い再利用生成物／未使用油比を用いる遊離脂肪酸含有原料油の加工処理に関する。

【背景技術】

【0002】

環境上の利益およびディーゼル燃料に対する需要の増加により、特に欧州では、燃料製造業者に対して利用可能な再生可能な供給源をもっと意図的に用いることが推奨されている。生物学的原料に基づくディーゼル燃料の製造において、主に、脂肪酸のトリグリセリドを含む植物性油および動物脂肪に関心が集まっている。長鎖で直鎖状のほぼ飽和した脂肪酸の炭化水素鎖は、化学的には、ディーゼル燃料中に存在する炭化水素に相当する。しかしながら、そのままの植物性油は、劣った性質、特に、極端な粘性および不十分な安定性を示し、従って、その輸送燃料における使用は限定的である。

10

【0003】

植物性油または他の脂肪酸誘導体を液体燃料に変換するための従来のアプローチには、とりわけ、エステル交換、触媒的水素化処理、水素化分解、水素を伴わない接触分解および熱分解が含まれる。典型的には、植物性油の主成分を構成するトリグリセリドを、触媒の存在下でアルコールを用いるエステル交換反応によって、対応するエステルに変換させる。得られる生成物は、脂肪酸アルキルエステル、最も一般的には脂肪酸メチルエステル（FAME）である。しかしながら、FAMEの不十分な低温特性により、寒冷な気候条件の地域でのそのより広範な使用が制限されている。

【0004】

20

前記特性は、FAME分子の直鎖の性質の結果であり、従って、さらに許容できる低温流動をもたらすためには、二重結合が必要である。しかしながら、炭素－炭素二重結合およびエステル基は、脂肪酸エステルの安定性を低下させ、エステル交換手法の主な不都合点である。さらに、Schmidt, K., Gerpen J. V.: SAE paper 961086には、エステル中に酸素が存在すると、従来のディーゼル燃料と比べて、好ましくない、より多量のNO<sub>x</sub>放出が生じると教示されている。

【0005】

好ましくない酸素は、脂肪酸またはそのエステルから脱酸素反応によって除去され得る。生物学的材料を主成分とする油脂であるバイオ油脂を脱酸素し、ディーゼル燃料生成物に適した炭化水素にすることは、触媒的な水素化加工処理、たとえば水素化分解などによって行なわれ得るが、より制御された水素化処理条件もまた利用され得る。

30

【0006】

水素化処理中、特に水素化脱酸素中では、酸素含有基が、水素と反応して水の形成によって除去される。従って、この反応では、かなり多量の水素が必要とされる。これらの反応が高度に発熱性であるため、反応熱の制御はきわめて重要である。純粋でない植物油／脂肪または動物脂肪／油、高い反応温度、反応温度の不十分な制御または供給原料流中の低い水素利用可能性は、好ましくない副反応、たとえば、分解、重合、ケトン化、環化および芳香族化、ならびに触媒のコークス化などをもたらす得る。また、これらの副反応は、得られるディーゼル留分の収率および特性の低下をもたらす。

【0007】

40

不飽和供給原料およびバイオ油脂中の遊離脂肪酸もまた、重分子量化合物の形成を促進し得、これにより予熱セクションの閉塞が引き起こされ、触媒の活性および寿命が低下し得る。

【0008】

脂肪酸の組成、大きさおよび脂肪酸の飽和度は、異なる起源の原料油でかなり異なり得る。バイオ油脂の融点は、主に飽和度に影響される。脂肪は、液状油よりも飽和しており、これに関連して、二重結合の水素化に必要とされる水素は少ない。脂肪酸鎖内の二重結合もまた、種々の種類の副反応、たとえば、オリゴマー化／重合、環化／芳香族化および分解反応などを促進し、これにより、触媒が失活し、水素消費量が増加し、ディーゼル収率が低下する。

50

## 【0009】

植物油／脂肪および動物油／脂肪は、一般的には0～30%の遊離脂肪酸を含有するものであり、遊離脂肪酸は、特に、脂肪種子が湿潤雰囲気中に維持された場合、トリグリセリドの酵素的加水分解の際に形成される。また、遊離脂肪酸は、バイオ油脂の精製中、特に、苛性洗浄（すなわち、アルカリ触媒加水分解）中でも形成され得る。植物油／植物性油中に存在する遊離脂肪酸の量は、通常は1～5重量%であり、動物脂肪中では10～25重量%である。遊離脂肪酸は、その性質上腐食性であり、ユニット材料または触媒を攻撃することがあり、一部の副反応を促進し得る。遊離脂肪酸は、金属不純物と非常に効率的に反応して金属カルボキシレートを生じさせ、これは副反応化学反応を促進する。

## 【0010】

また、脂肪酸は、重量化合物の形成を促進し得る。このような重量化合物の沸騰範囲は、ディーゼル燃料の範囲と異なり、異性化触媒の寿命が短縮され得る。バイオ油脂中に含有される遊離脂肪酸により、ほんの少量（<1%）しか遊離脂肪酸を含まないトリグリセリドバイオ供給原料と比べ、重量分子量化合物の形成が顕著に増大される。

## 【0011】

生物学的原料は、多くの場合、金属化合物、有機窒素、イオウおよびリン化合物を含有し、これらは、触媒の耐用年数を不可避免的に短縮する既知の触媒阻害物質および毒性物質であり、より頻繁な触媒の再生または交換が必要となる。バイオ油／脂肪中の金属は、触媒表面上に不可避免的に蓄積され、触媒の活性および選択性を変化させる。金属は一部の副反応を促進し、触媒活性部位をブロックすることによって、通常は触媒活性を低下させる。従って、Na、CaおよびMg化合物などの金属不純物は、できるだけ効率的に除去されるのがよい。

## 【0012】

また、トリグリセリドの加水分解により、部分加水分解生成物であるジグリセリドおよびモノグリセリドも生成される。ジグリセリドおよびモノグリセリドは表面活性化合物であり、これらはエマルジョンを形成して水と油の液／液分離をより困難にすることがある。バイオ油脂はまた、構造内にリンを有するリン脂質（たとえば、レシチン）などの他のグリセリド様表面活性不純物を含有することがある。リン脂質はガム様物質であり、触媒にとって有害であり得る。また、天然の油脂は、他の型の成分、たとえば、ワックス状物質、ステロール、トコフェロールおよびカロテノイド、一部の金属ならびに有機イオウ化合物および有機窒素化合物を含有する。これらの化合物は、触媒にとって有害であり得るか、または加工処理において他の問題を引き起こすことがある。

## 【0013】

米国特許第4992605号明細書および米国特許第5705722号明細書には、水素化加工処理条件下でCoMoおよびNiMo触媒を用い、バイオ油を飽和炭化水素へ変換することによってディーゼル燃料添加剤を製造する方法が記載されている。前記方法は350～450℃の高温で操作され、n-パラフィンおよび他の炭化水素が生成される。生成物は、高いセタン価を有するが、低温特性が劣り（融点>20℃）、このことにより、従来のディーゼル燃料中にブレンドされ得る生成物の量が夏期に制限され、冬期でのその使用が妨げられている。特に、脂肪酸留分を供給原料として用いた場合、343℃より上の沸点を有する重量化合物の形成が観察された。反応温度は350℃を下限とすることが、支障なく操作するための必要条件であると判断された。

## 【0014】

フィンランド国特許第100248号明細書には、植物性油起源の脂肪酸またはトリグリセリドを、市販のイオウ除去触媒、たとえばNiMoおよびCoMoなどを用いて水素化してn-パラフィンを得た後、前記n-パラフィンを、金属含有分子篩またはゼオライトを用いて異性化し、分枝鎖パラフィンを得ることにより、植物性油から中間留分を製造する2工程の方法が開示されている。水素化処理は、330～450℃、好ましくは390℃というかなり高い反応温度で行なわれた。このような高温で脂肪酸を水素化すると、コークス化および副生成物の形成に起因する触媒寿命の短縮につながる。

## 【0015】

欧州特許第1396531号明細書には、水素化脱酸素工程である第1の工程と、向流原理を利用する水素化異性化工程である第2の工程の少なくとも2つの工程を含み、脂肪酸および／または脂肪酸エステルを含有する生物学的原料を供給原料として用いる方法が記載されている。該方法は、任意の回収工程を含む。

## 【0016】

水素を用いる植物油／脂肪および動物脂肪の脱酸素では、大量の水素が使用されると同時に、相当な量の熱が放出される。熱は、脱酸素反応および二重結合の水素化によって発生する。原料油が異なると、反応熱の生成量も著しく異なる。生成される反応熱のばらつきは、主に二重結合の水素化に依存する。トリグリセリド分子1つあたりの二重結合の平均量は、バイオ油脂の供給源に応じて、約1.5から5を超えるまで変動することがある。

10

## 【0017】

仏国特許発明第2607803号明細書には、植物性油またはその脂肪酸誘導体を高压下で水素化分解する方法が記載されており、炭化水素と、ある程度の酸が生成する。触媒は、支持体上に分散された金属を含有するものである。370℃の高温では、完全な酸素除去もn-パラフィンの高選択性も得られなかった。生じた生成物の混合物は、中間体である脂肪酸化合物もまた、ある程度含んでいた。

## 【0018】

水素化処理中での水の生成は、水素によるトリグリセリド酸素の脱酸素（水素化脱酸素）に起因する。水素化脱酸素条件下での脱酸素には、脱炭酸反応経路および脱カルボニル反応経路がある程度伴う。脱炭酸および／または脱カルボニル反応による脂肪酸誘導体の脱酸素によって、酸化炭素（CO<sub>2</sub>およびCO）ならびに元の脂肪酸分子より炭素原子が1個少ない脂肪族炭化水素鎖が生成する。脱炭素反応は、ここでは、脱炭酸および／または脱カルボニル反応を意味する。

20

## 【0019】

脱炭酸の実現可能性は、出発材料として使用されるカルボン酸またはその誘導体の種類によって大きく変動する。α-ヒドロキシ、α-カルボニルおよびジカルボン酸は、活性型であり、従って、脱炭素反応によってより容易に脱酸素化される。飽和脂肪酸は、この様式では活性化されず、一般的に、脱炭素反応により脱酸素化するのには困難である。

30

## 【0020】

カルボン酸を不均一系触媒と接触させることによってカルボン酸を脱炭酸し、炭化水素とすることは、Maier, W. F.ら:Chemische Berichte (1982), 115(2), 808-12によって提案された。Maierらは、Ni／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびPd／SiO<sub>2</sub>触媒を用いて、いくつかのカルボン酸の脱炭酸について試験した。該反応中、気相の反応物質を水素とともに触媒床に通した。被験化合物であるヘプタン酸の脱炭酸生成物の主要なものはヘキサンであった。水素の代わりに窒素を用いると、脱炭酸は観察されなかった。

## 【0021】

米国特許第4554397号明細書には、飽和脂肪酸またはエステルから直鎖オレフィンを製造する方法が開示されており、ニッケルと、鉛、スズおよびゲルマニウムからなる群より選択される少なくとも1種類の金属とからなる触媒系が示されている。Pd／Cなどの他の触媒を用いると、低い触媒活性および飽和炭化水素への分解が観察され、またラネー-Niを用いると、ケトンの生成が観察された。

40

## 【発明の開示】

## 【0022】

本発明の目的

本発明の目的は、選択性が高く、本質的に副反応生成物がなく、ディーゼル収率が高い、バイオ油脂からのディーゼルレンジ炭化水素の製造のための改善された方法である。

## 【0023】

本発明のさらなる目的は、水素化処理中に形成される高分子量化合物の程度が低減され

50

、触媒の安定性が増大される、バイオ油脂からのディーゼルレンジ炭化水素の製造のための改善された方法である。

【0024】

本発明のまたさらなる目的は、遊離脂肪酸を含有するトリグリセリド原料油の水素化処理が、未使用供給原料の希釈および低反応温度を用いて行なわれる、バイオ油脂からのディーゼルレンジ炭化水素の製造のための改善された方法である。

【0025】

本発明のまたさらなる目的は、高品質のディーゼル成分が高収率で生成される、バイオ油脂からのディーゼルレンジ炭化水素の製造のための改善された方法である。

【0026】

本発明による方法の特性は、特許請求の範囲に示されている。

【0027】

定義

本明細書において、水素化加工処理とは、分子状水素のあらゆる手段による有機材料の触媒的加工処理と理解される。

【0028】

本明細書において、水素化処理とは、通常は硫化NiMoまたは硫化CoMo触媒の作用下で、有機酸素化合物から酸素を水として除去する（水素化脱酸素、HDO）、有機イオウ化合物からイオウを硫化水素（ $H_2S$ ）として除去する（水素化脱硫、HDS）、有機窒素化合物から窒素をアンモニア（ $NH_3$ ）として除去する（水素化脱窒素、HDN）、および、有機塩素化合物からハロゲン、たとえば、塩素を塩酸（HCl）として除去する（水素化脱塩素、HDCl）触媒のプロセスと理解される。

【0029】

本明細書において、脱酸素とは、前述の任意の手段による有機分子、たとえば、脂肪酸誘導体、アルコール、ケトン、アルデヒドまたはエーテルからの酸素の除去を意味すると理解されたい。

【0030】

本明細書において、トリグリセリドもしくは他の脂肪酸誘導体または脂肪酸の水素化脱酸素（HDO）とは、触媒の作用下で、分子状水素によりカルボキシル酸素を水として除去することを意味すると理解される。

【0031】

本明細書において、トリグリセリドもしくは他の脂肪酸誘導体または脂肪酸の脱炭酸および／または脱カルボニルとは、分子状水素の作用を伴う、または伴わないカルボキシル酸素の $CO_2$ としての除去（脱炭酸）またはCOとしての除去（脱カルボニル）を意味すると理解される。脱炭酸および脱カルボニル反応は、いずれも、一緒または単独で、脱炭素反応という。

【0032】

本明細書において、水素化分解とは、高圧の分子状水素を用いる有機炭化水素材料の触媒的分解と理解される。

【0033】

本明細書において、水素化とは、触媒の作用下での分子状水素による炭素－炭素二重結合の飽和を意味する。

【0034】

本明細書において、n-パラフィンとは、側鎖を含まないノルマルアルカンまたは直鎖状アルカンを意味する。

【0035】

本明細書において、イソパラフィンとは、1つ以上の $C_1 \sim C_9$ 、典型的には $C_1 \sim C_2$ アルキル側鎖を有するアルカン、典型的には、モノー、ジー、トリーまたはテトラメチルアルカンを意味する。

【0036】

10

20

30

40

50

本明細書において、水素化処理ユニットへの供給原料（全供給原料）とは、未使用供給原料および少なくとも１種類の希釈剤を含むと理解される。

#### 【００３７】

##### 発明の概要

本発明は、水素化処理工程および異性化工程を含む、再生可能な供給源、たとえば、植物油／脂肪および動物油／脂肪などからの炭化水素の製造のための改善された方法に関する。特に、本発明は、高分子量炭化水素の形成が低減され、水素化処理工程で未使用供給原料の希釈および低反応温度を用い、得られたｎ－パラフィンをディーゼルレンジ分枝アルカンに、異性化を用いて高ディーゼル収率で変換する、トリグリセリド、脂肪酸および脂肪酸の誘導体またはその組合せを含む出発材料のｎ－パラフィンへの変換に関する。水素化処理工程は、未使用供給原料および少なくとも１種類の希釈剤を含む供給原料を、水素化処理条件下で、水素化処理触媒と接触させて行なう。次いで、得られた生成物を、異性化条件下で異性化触媒を用いて異性化する。この方法によって形成される炭化水素油は、高品質のディーゼル成分である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【００３８】

驚くべきことに、特に、遊離脂肪酸を含有する出発材料を使用した場合、水素化処理工程での未使用供給原料の希釈を、低反応温度と組み合わせると、望ましくない副反応生成物が低減され、反応選択性が改善されることがわかった。希釈剤は、生物学的起源および／または非生物学的起源の炭化水素であり得る。希釈剤はまた、該方法由来の再利用生成物（再利用生成物）であり得る。希釈剤／未使用供給原料比は５～３０：１、好ましくは１０～３０：１、最も好ましくは１２～２５：１である。

#### 【００３９】

本発明および水素化処理工程の好ましい実施形態を図１に示し、ここには、直列の１つ以上の触媒床、第１の触媒床の上部に水素化処理された再利用生成物導入部、ならびに各触媒床の上部に未使用供給原料、クエンチ液および水素導入部を含む、水素化処理プロセス構成が示されている。これにより、触媒床内の反応温度制御の改善がもたらされ、従って、好ましくない副反応生成物が低減される。

#### 【００４０】

図１において、水素化処理反応器１００は、２つの触媒床１０および２０を含む。未使用供給原料１１は、流れ１２および１３として、それぞれ触媒床１０および２０上に導入され、水素は、流れ２２および２３としてそれぞれ触媒床１０および２０上に導入される。未使用供給原料流１２は、まず、水素化処理された再利用生成物流４１およびクエンチ液流４３と混合され、得られた混合物３１は、未使用供給原料濃度に希釈され、次いで、触媒床１０上に導入される。供給原料流３１に必要とされるイオウ濃度を得るため、必要量のイオウ補給分が未使用供給原料流１１に、流れ１５を介して添加される。混合物３１が水素流２２とともに触媒床１０を通過するにつれて、未使用供給原料流１２の脂肪酸および脂肪酸誘導体に対応する反応生成物に変換される。二相流３２が触媒床１０の底部から回収され、未使用供給原料流１３、クエンチ液流４４および水素流２３と混合される。形成された気相液相混合物３３は、未使用供給原料濃度に希釈され、次いで、水素、クエンチ液および未使用供給原料の冷却効果により低温で触媒床２０上に導入され、触媒床２０を通過し、最終的に該触媒床から生成物流３４として回収される。流れ３４は、高温分離器１０１内で気相流３５と液相流３６に分離される。気相流３５は水素を多く含み、さらなる処理に導かれる。液相流３６の一部は、反応器１００に再利用流４０として戻され、さらに希釈流４１と全クエンチ液流４２に分けられる。クエンチ液流４２は、熱交換器１０２内で冷却され、十分な冷却効果を触媒床１０および２０の上部に提供する。水素化処理生成物流５１は、水素化処理工程からさらなる加工処理に導かれる。

#### 【００４１】

触媒床１０および２０は、同じ圧力槽内に位置していてもよく、別々の圧力槽内に位置していてもよい。触媒床が同じ圧力槽内にある実施形態では、水素流２２および２３は、

交互に触媒床 10 上に導入され、次いで触媒床 10 および 20 を通過し得る。触媒床が別々の圧力槽内にある実施形態では、触媒床は、個々の希釈流、水素流およびクエンチ液流を並行モードで操作することができる。触媒床の数は、1 つ、または 2 つ、または 2 つより多くであり得る。

#### 【0042】

水素化処理工程へのイオウ補給分は、未使用供給原料流 11 とともに導入してもよい。または、必要量のイオウは、水素流 22 および 23 とともに硫化水素などの気相イオウ化合物として供給してもよい。

#### 【0043】

水素は、理論的な水素消費量より過剰に、水素化処理反応器に供給される。水素化処理工程中、トリグリセリド油、脂肪酸およびその誘導体は、副反応なしで、またはほとんどなしで、ほぼ理論的に  $n$ -パラフィンに変換される。さらに、プロパンがトリグリセリドのグリセロール部分から、水および  $\text{CO}$  および／または  $\text{CO}_2$  がカルボキシ酸素から、 $\text{H}_2\text{S}$  が有機イオウ化合物から、および  $\text{NH}_3$  が有機窒素化合物から生成される。上記の手段を水素化処理工程で用いると、反応が開始するのに必要とされる温度が各触媒床の先端部で達成され、触媒床での温度上昇が制限され、中間体である有害な部分変換生成物を回避することができ、触媒寿命が大幅に延長される。触媒床の終端部の温度は、反応の正味の熱によって、使用される希釈剤の温度範囲内に制御される。希釈剤は、生物学的起源または非生物学的起源の利用可能な任意の炭化水素でよい。また、これは、当該方法の再利用生成物でもよい。供給原料（全供給原料）の未使用供給原料含量は、20 重量％未満である。再利用生成物が使用される場合、再利用生成物／未使用供給原料比は 5～30：1、好ましくは 10～30：1、最も好ましくは 12～25：1 である。水素化処理工程後、生成物は異性化工程に供される。

#### 【0044】

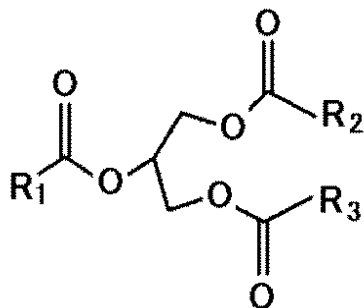
原料油

本発明の方法において未使用供給原料として使用されるバイオ油および／または脂肪は、再生可能な供給源由来のもの、たとえば、植物および／または動物および／または魚由来の油脂ならびにこれらから誘導される化合物などである。原料油として有用である代表的な植物または植物性または動物油／脂肪の基本構造単位はトリグリセリドであり、これは、グリセロールと 3 つの脂肪酸分子とのトリエステルであり、下記式 I で表される構造を有する。

#### 【0045】

式 1. トリグリセリドの構造

【化 1】



#### 【0046】

式 I において、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  はアルキル鎖である。天然のトリグリセリドに見られる脂肪酸は、ほとんどが偶数炭素数の脂肪酸のみである。従って、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、一般的には  $\text{C}_5 \sim \text{C}_{23}$  アルキル基、主に  $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{19}$  アルキル基、最も典型的には  $\text{C}_{15}$  または  $\text{C}_{17}$  アルキル基である。 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、炭素-炭素二重結合を含んでもよい。これらのアルキル鎖は、飽和、不飽和または多価不飽和であってもよい。

#### 【0047】

好適なバイオ油は、植物および植物性の油脂、動物脂肪、魚の油、ならびに脂肪酸および／または脂肪酸エステルを含有するこれらの混合物である。好適な材料の例は、木材系ならびに他の植物系および植物性の油脂、たとえば、菜種油、コルザ油、キャノーラ油、トール油、ヒマワリ油、大豆油、麻実油、オリーブ油、アマニ油、カラシ油、ヤシ油、ピーナッツ油、ヒマシ油、ココナッツ油など、および遺伝子操作によって栽培された植物中に含有される脂肪、動物系脂肪、たとえば、ラード、獣脂、鯨油および乳汁中に含有される脂肪、および食品業界の再利用脂肪ならびに上記のものの混合物がある。

#### 【0048】

未使用供給原料として好適なバイオ油脂には、 $C_{12} \sim C_{24}$ 脂肪酸、その誘導体（たとえば、脂肪酸の無水物もしくはエステルなど）、および脂肪酸のトリグリセリドならびにそれらの組合せを含むものが挙げられる。脂肪酸または脂肪酸誘導体（たとえばエステルなど）は、バイオ油の加水分解によって、もしくはその分留またはトリグリセリドのエステル交換反応によって製造することができる。

10

#### 【0049】

触媒の失活および望ましくない副反応を回避するため、供給原料は、以下の要件を満たすのがよい。すなわち、供給原料中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の量（アルカリ金属およびアルカリ土類金属の元素として換算）は、 $10 \text{ w-p p m}$ 未満、好ましくは $5 \text{ w-p p m}$ 未満、最も好ましくは $1 \text{ w-p p m}$ 未満であること、供給原料中の他の金属の量（金属元素として換算）は、 $10 \text{ w-p p m}$ 未満、好ましくは $5 \text{ w-p p m}$ 未満、最も好ましくは $1 \text{ w-p p m}$ 未満であること、リンの量（リン元素として換算）は、 $30 \text{ w-p p m}$ 未満、好ましくは $15 \text{ w-p p m}$ 未満、最も好ましくは $5 \text{ w-p p m}$ 未満であることである。

20

#### 【0050】

多くの場合、粗製植物油または動物脂肪などの原料油は、不純物含量が高いため、そのままでは加工処理に適さず、従って、原料油は、好ましくは、当該方法の水素化処理工程に導入する前に、適当な1種以上の慣用的な精製手段を用いて精製される。いくつかの慣用的な手段の例を以下に示す。

#### 【0051】

植物油／脂肪および動物油／脂肪の脱ガムは、リン脂質などのリン化合物の除去を意味する。溶媒抽出された植物性油は、多くの場合、かなりの量の、通常は $0.5 \sim 3$ 重量%のガム状物を含有し、これは、ほとんどの場合、ホスファチド（リン脂質）であり、従って、脱ガム段階は粗製植物油および動物脂肪に対して、粗製油脂中に存在するリン脂質および金属を除去するために必要とされる。鉄および他の金属もまた、金属ホスファチド錯体の形態で存在することがある。少量であっても、鉄は、油脂の酸化を触媒し得る。

30

#### 【0052】

脱ガムは、供給原料を、 $90 \sim 105^\circ\text{C}$ 、 $300 \sim 500 \text{ kPa (a)}$ にて $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ および軟水で洗浄し、生成したガム状物を分離することにより行なわれる。大部分の量の金属成分（これは、水素化処理触媒に対して有害である）もまた、脱ガム段階中に原料油から除去される。脱ガム油の含水量は、 $90 \sim 105^\circ\text{C}$ 、 $5 \sim 50 \text{ kPa (a)}$ にて乾燥器内で低下させる。

40

#### 【0053】

原料油は、任意で別の慣用的な方法で脱ガムまたは精製し、これを漂白してもよい。漂白では、脱ガムまたは精製した原料油を加熱し、天然または酸活性化漂白用クレイと混合する。漂白により、脱ガムなど他の前処理工程で残留した種々の微量不純物、たとえば、クロロフィル、カロテノイド、リン脂質、金属、石鹼および酸化生成物などが除去される。漂白は、通常は、起こり得る酸化が最小限となるように真空下で行なわれる。一般的に、漂白の目的は、着色が許容範囲である油を製造するために着色色素を低減すること、および油の酸化傾向を低減することである。

#### 【0054】

任意で、不飽和トリグリセリドの二重結合による重合を抑制するために、水素化脱酸素

50

の前に、NiMoまたは他の触媒を低反応温度で用いて、二重結合を予備水素化することにより、原料油のトリグリセリド構造を分解してもよい。

#### 【0055】

本発明による方法は、未使用供給原料が5%より多くの遊離脂肪酸、さらに10%より多くの遊離脂肪酸を含有する場合、特に好都合である。従って、顕著な量の遊離脂肪酸を含有する天然に存在する油脂もまた、遊離脂肪酸を除去せずに加工処理され得る。

#### 【0056】

以下に、水素化処理工程および異性化工程を含む本発明による方法を、詳細に記載する。

#### 【0057】

バイオ油脂の水素化処理

当該方法の第1の工程において、すなわち、水素化処理工程では、供給原料中に含まれる脂肪酸、トリグリセリドおよび他の脂肪酸誘導体を脱酸素化、脱窒素化および脱硫する。

#### 【0058】

供給原料は、未使用供給原料および少なくとも1種類の希釈剤を含み、希釈剤／未使用供給原料の比は、5～30：1、好ましくは10～30：1、最も好ましくは12～25：1である。希釈剤は、炭化水素および当該方法の再利用生成物（すなわち、生成物を再利用）またはその混合物から選択される。

#### 【0059】

水素化処理工程において、その圧力範囲は、20～150バール、好ましくは50～100バールのあいだで変動し得、温度は、200～400℃、好ましくは250～350℃、最も好ましくは280～340℃のあいだで変動し得る。

#### 【0060】

脱炭素反応の選択性および脱炭素反応による脱酸素は、水素化処理触媒での水素化処理中に、全供給原料中50～20000w-ppm、好ましくは1000～8000w-ppm、最も好ましくは2000～5000w-ppmのイオウ含量（イオウ元素として換算）のイオウを用いることにより促進され得ることがわかった。供給原料中の特定のイオウ含量により、CO<sub>x</sub>の除去によって生成されるn-パラフィンの程度は2倍となり得る。脱炭素反応によるトリグリセリドの完全な脱酸素は、理論的には、水素消費量を、水素による純粋な脱酸素と比べて、約60%（最大）低減することができる。

#### 【0061】

少なくとも1種類の有機または無機イオウ化合物を、所望のイオウ含量が達成されるように、水素または供給原料とともに供給してもよい。無機イオウ化合物は、たとえば、H<sub>2</sub>Sまたはイオウ元素でよく、または該イオウ化合物は、易分解性有機イオウ化合物、たとえば、ジメチルジスルフィド、二硫化炭素およびブチルチオールなど、もしくは易分解性有機イオウ化合物の混合物でよい。また、分解性イオウ化合物を含有する精油所ガスまたは液体流を使用することも可能である。

#### 【0062】

水素化処理／水素化脱酸素工程では、周期律表の第V I I I族および／または第V I B族の金属を含有する既知の水素化触媒を使用することができる。好ましくは、水素化触媒は、担持されたPd、Pt、Ni、NiMoまたはCoMo触媒であり、該担持体は、たとえばフィンランド国特許第100248号明細書に記載のようなアルミナおよび／またはシリカである。通常は、NiMo／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCoMo／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒が使用される。

#### 【0063】

触媒床での前述の反応および副反応生成物の生成に起因する温度の上昇を制御するため、改善された反応器構成を図1に示す。水素化処理セクションは、直列の1つ以上の触媒床、第1の触媒床の上部に希釈剤導入部、ならびに各触媒床の上部に未使用供給原料、再利用液および水素導入部を含む。希釈剤が再利用生成物である場合、再利用生成物／未使

10

20

30

40

50

用油比は5～30：1、好ましくは10～30：1、最も好ましくは12～25：1である。触媒床は、同じ圧力槽内に位置していてもよく、各床が別々の圧力槽内に位置していてもよい。水素は、理論化学水素消費量より過剰に供給され、原料油を各触媒床内で完全またはほぼ完全に変換させる。このような手段を用いると、中間体である有害な部分変換生成物が回避され、反応開始に必要なとされる温度が各触媒床の先端部で達成され、反応熱の上昇が触媒床で制御され、触媒寿命が著しく改善される。

#### 【0064】

トリグリセリドの水素化脱酸素によって、無制御な分解とは反対に、トリグリセリド分子の分解の制御が容易となる。また、二重結合も、制御された水素化処理中に水素化される。生成した軽量の炭化水素およびガス、主にプロパン、水、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>SおよびNH<sub>3</sub>は、水素化処理生成物から除去される。

10

#### 【0065】

驚くべきことに、実施例において、少なくとも5：1の（再利用生成物）：（未使用油）比を用いた場合、再利用生成物での希釈により、水素化処理中での遊離脂肪酸間の反応および高分子量化合物の形成が抑制または顕著に低減され得るのが観察された。再利用生成物の効果は、2つの現象：再利用物の希釈効果と、水素化脱酸素の際に触媒床で用いる反応温度がより制御可能で低いことに基づく。高温、特に、触媒床のホットスポットでは、ケトン化反応が促進される。本発明により、バイオ油脂の種々の供給源を、脂肪酸を除去する必要なく使用することが可能になる。水素化処理工程後、生成物を異性化工程に供する。

20

#### 【0066】

水素化処理中に生成したn-パラフィンの異性化

当該方法の第2の工程において、すなわち、異性化工程では、炭化水素鎖の分枝を引き起こし、かつ低温度で生成物油の性能の改善をもたらされる異性化を行なう。異性化生成物は、主にメチル分枝物である。異性化条件の厳格性および触媒の選択により、形成されるメチル分枝の量およびその互いの間隔が制御され、従って、生成されるバイオディーゼル留分の低温特性が制御される。水素化処理工程で得られた生成物は、異性化触媒を用いる異性化条件下で異性化する。

#### 【0067】

本発明による方法において、異性化反応器内への供給原料は純粋なn-パラフィンの混合物であり、その組成は、個々のバイオ油の脂肪酸分布から予想され得る。当該方法の水素化処理工程中、トリグリセリド油および他の脂肪酸誘導体ならびに脂肪酸は、ほぼ理論的にn-パラフィンに変換される。さらに、プロパンがトリグリセリドのグリセロール部分から、水およびCO<sub>x</sub>がカルボキシ酸素から、H<sub>2</sub>Sが有機イオウ化合物から、およびNH<sub>3</sub>が有機窒素化合物から生成する。当該方法にとって、これらの気相不純物を、炭化水素を異性化触媒と接触させる前にできるだけ完全に除去することは重要である。

30

#### 【0068】

異性化工程は、任意のストリッピング工程を含んでもよく、ここでは、水素化処理工程の反応生成物が、水蒸気または適当なガス、たとえば、軽質炭化水素、窒素または水素などでのストリッピングによって精製してもよい。任意のストリッピング工程は、向流様式で異性化触媒の上流ユニット内で（この場合、ガスおよび液体が互いに接触する）か、または、実際の異性化の前に向流原理を利用する別々のストリッピングユニット内の反応器内で行なわれる。

40

#### 【0069】

異性化工程において、その圧力は、20～150バールの範囲で、好ましくは30～100バールの範囲で変動し、温度は、200～500℃、好ましくは280～400℃のあいだで変動する。

#### 【0070】

異性化工程では、当該技術分野で知られた異性化触媒が使用され得る。好適な異性化触媒は、分子篩および／または周期律表の第V I I I族から選択される金属および／または

50

担体を含有するものである。好ましくは、異性化触媒は、S A P O-1 1もしくはS A P O-4 1もしくはZ S M-2 2もしくはZ S M-2 3またはフェリエライトおよびP t、P dまたはN iおよびA l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはS i O<sub>2</sub>を含有するものである。代表的な異性化触媒は、たとえば、P t / S A P O-1 1 / A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P t / Z S M-2 2 / A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P t / Z S M-2 3 / A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびP t / S A P O-1 1 / S i O<sub>2</sub>である。このような触媒のほとんどは、触媒の失活を低下させるための水素の存在を必要とする。

#### 【0071】

ディーゼル燃料範囲である180～350℃の範囲で沸騰し、元の脂肪酸鎖より1個少ない炭素原子を有する分枝炭化水素（好ましくは、分枝パラフィン）の混合物である異性化生成物が得られる。さらに、ある程度のガソリンおよびガスが得られ得られることがある。

10

#### 【0072】

本発明の利点

本発明は、植物油および動物脂肪から得られ、遊離脂肪酸が含有されていてもよい供給原料の水素化処理中での高分子量化合物の生成を低減するための方法を提供する。

#### 【0073】

驚くべきことに、先行技術の方法の問題は、水素化処理工程および異性化工程を含み、水素化処理工程での再利用生成物または別の希釈剤と低操作温度との組合せで、未使用供給原料が5重量%より多くの遊離脂肪酸を含有する場合は特に重要な改善がもたらされる本発明による改善された方法によって回避され得るか、または少なくとも有意に低減され得ることがわかった。該方法では、特別な反応器構成が使用され、水素化処理に導入される未使用供給原料は高度に希釈される。水素化処理工程の際、副反応の程度は低減され、水素化処理中での触媒の安定性は増大する。

20

#### 【0074】

実施例において、10重量%の遊離脂肪酸（未使用油から計算）を含有する原料油が使用される場合、少なくとも5：1（再利用：未使用）の比とすると、高分子量生成物の生成が有意に低減されることがわかった。少なくとも5：1の再利用比および低反応温度を用いると、遊離脂肪酸は、脱酸の必要なく加工処理され得る。ディーゼル燃料プールに適した高品質の炭化水素が高収率で得られる。

#### 【0075】

以下に、本発明を、本発明の一部の好ましい実施形態を表す実施例とともに説明する。しかしながら、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されないことは当業者には明白である。

30

#### 【実施例】

#### 【0076】

水素化処理試験はすべて、水素の存在下で行なった。

#### 【0077】

実施例1 比較例

再利用生成物なしのトール油供給原料（100%遊離脂肪酸）

N i M o触媒を用いて、トール油（100%遊離脂肪酸）の水素化処理を、50バールの圧力、L H S V 1.5および340～360℃の反応温度で、再利用生成物なしで行なった。水素油比は、供給油1リットルあたり900リットル規定H<sub>2</sub>であった。トール油100%遊離脂肪酸供給原料の水素化処理により、N i M o触媒の急速な失活が引き起こされ、重量化合物および芳香族化合物の生成が観察された。臭素指数は、本実施中、触媒の温度補正を用いた場合であっても増大した（図8）。生成物油は、約7重量%の芳香族化合物および約7重量%の重量化合物（>375℃沸騰）を含んでいた。生成物油の密度（50℃）は、低反応温度および至適反応条件を用いる菜種油水素化処理生成物油での典型的な値（761～762kg/m<sup>3</sup>）と比べて高く、777.1kg/m<sup>3</sup>であった。

40

#### 【0078】

実施例2 比較例

50

高い反応温度で再利用生成物なしでのトール油脂脂肪酸供給原料（１００％遊離脂肪酸）

高い反応温度３７０～３８５℃でのトール油脂脂肪酸供給原料（１００％遊離脂肪酸）の水素化処理を、再利用生成物なしで行なった。NiMo触媒の急速な失活ならびに重量化合物および芳香族化合物の生成が観察された。水素化処理された油の密度（表１）は、菜種油での実施（典型的には、 $761 \sim 762 \text{ kg/m}^3$ ）よりも有意に高かった。両油とも、主にC18脂肪酸（約９０重量％）を含んでおり、実験中、かなり定常的な水の生成が観察された。トール油の水素化処理中、約７～８重量％の高分子量化合物および８．１重量％の芳香族化合物が形成された。これらの副反応生成物は、脂肪酸供給原料の濃縮および高すぎる反応温度によってもたらされる。触媒の失活は、臭素指数の増大から明白にわかる。満足な操作では、臭素指数は５０未満となるはずである。表１は、再利用なしで

10

【００７９】

【表１】

表 1.

| 試験実施の<br>継続期間                 | 第2<br>日目 | 第4<br>日目 | 第6<br>日目 | 第9<br>日目 | 第11<br>日目 | 第12<br>日目 | 第13<br>日目 | 第14<br>日目 |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 温度、℃                          | 370      | 375      | 378      | 381      | 385       | 385       | 385       | 385       |
| 密度、<br>50℃, kg/m <sup>3</sup> | 771.8    | 773.1    | 773.7    | 776.5    | 779.1     | 779.8     | 780.5     | 781.2     |
| 臭素指数                          | 101      | 150      | 188      | 198      | 247       | 269       | 300       | 330       |
| 生成物<br>水、%                    | 9.37     | 9.5      | 9.81     | 10.3     | 10.2      | 10.0      | 10.1      | 10.2      |

20

【００８０】

実施例３ （比較例）

30

触媒性能に対するバイオ油の金属不純物の効果

チューブ型反応器の水素化処理試験の実施を、粗製菜種油、粗製動物脂肪および精製菜種油を用いて行なった。これらの供給原料の分析を表２に示す。粗製供給原料は、有意な量の金属、有機リン、イオウおよび窒素化合物を含んでいた。精製供給原料は、これらの不純物を痕跡レベルしか含んでいなかった。

【００８１】

【表 2】

表 2. 粗製および精製植物油および動物脂肪の不純物レベル

| 不純物       | 単位       | 粗製菜種油 | 精製菜種油 | 粗製動物脂肪 |
|-----------|----------|-------|-------|--------|
| 金属(全)     | ppm      | 90    | ~0    | 162    |
| 有機窒素      | ppm      | 33    | 7.2   | 1125   |
| 遊離脂肪酸、GPC | 重量%      | 0.8   | 0.7   | 10.8   |
| 全酸価       | mg KOH/g | 1.0   | 0.1   | 21.5   |
| リン        | ppm      | 110   | <1    | 86     |
| イオウ(当初)   | ppm      | 3     | 1     | 85     |

## 【0082】

粗製の未精製油／脂肪を用いた試験の実施では、触媒は、適正に作用するのに高温を必要とするが、その活性は徐々に失われることが示された（図5）。トリグリセリドおよび生成物油の臭素価の増大が見られた。また、多量の金属が触媒上に検出された。触媒床の温度プロファイルにより、反応器の加熱を定常的に維持すると、触媒床の上面が失活され、反応セクションが前方に移動することが示された（図4）。また、触媒上に吸着された金属により、脱炭素反応などの副反応生成が促進される。

## 【0083】

最初に、水素化処理試験の実施を、粗製菜種油を用いて行なった。精製菜種油を参照供給原料として用いた。精製菜種油では、 $WHSV = 2$ を用いた $305^{\circ}\text{C}$ での完全なHDO変換が達成された。粗製菜種油では、空間速度 $WHSV = 1$ で反応温度 $330^{\circ}\text{C}$ を使用する直前で全HDO変換が得られた。しかしながら、触媒床における温度プロファイルから、触媒の最初の部分は非常に急速に失活することがわかった。図4に、反応触媒床における温度プロファイルおよび粗製菜種油の性能を示す。

## 【0084】

第2に、水素化処理試験の実施を、精製菜種油および粗製動物脂肪を用いて行なった。精製菜種油を参照供給原料として用いた。再利用生成物を含む精製菜種油では、 $WHSV = 1$ を用いた $305^{\circ}\text{C}$ での完全なHDO変換が達成された。再利用生成物を含む粗製動物脂肪では、 $WHSV = 1$ を用いた $305^{\circ}\text{C}$ での完全なHDO変換は得られなかった。GPC分析から、生成物油はトリグリセリドを含有し、また、触媒は粗製動物脂肪原料の供給中、著しく失活することがわかった。また、粗製動物脂肪原料の供給中、ポンピングの問題が観察された。粗製動物脂肪の性能を図5に示す。

## 【0085】

## 実施例4（比較例）

高分子量炭化水素の生成に対する遊離脂肪酸（未使用供給原料中10重量%）の効果

精製菜種油を参照供給原料とし、再利用生成物を用いずに、水素化処理を行なった。試験の実施を $305^{\circ}\text{C}$ および50バールの圧力で、 $WHSV = 1$ および $\text{H}_2/\text{油比} = 1000$ を用いて行なった。供給原料のイオウ含量は $570\text{ ppm}$ であった。第2の水素化処理試験期間中、ステアリン酸（10重量%、菜種油由来）を精製菜種油とともに、同じ反応条件を用いて再利用生成物なしで供給した。即座に、高分子量化合物の程度が初期レベルの約3重量%から約8重量%に徐々に増大するのが観察された。これらの高分子量化合物

(供給原料の2倍以上の分子量)は、ディーゼル燃料の沸騰範囲内ではなく、従って、ディーゼル収率が減少し、場合によっては触媒寿命が短くなる。従って、バイオ油中の遊離脂肪酸により、その加工処理がより困難になる。図2において、10重量%の遊離脂肪酸を精製菜種油トリグリセリドとともに再利用生成物なしで供給した場合、高分子量炭化水素の生成の増加が観察される。

#### 【0086】

##### 実施例5

供給原料が10重量%の遊離脂肪酸を含有する場合の好ましくない重量副反応化合物の生成の抑制に対する再利用生成物の効果

水素化処理試験の実施を、10重量%のステアリン酸を含有する精製菜種油を参照供給原料として、再利用生成物なしで以下の反応条件下：WHSV=1、50バール、305℃、 $H_2$ /油比=1000および供給原料のイオウ含量=570ppmで用いて行なった。第2の水素化処理試験の実施期間中、同じ供給原料を生成物炭化水素で希釈し、(未使用油)/(再利用生成物)比が1:5となるようにした。未使用油のWHSVを1に維持し、従って、全油供給原料のWHSVは6まで増大した。反応温度を305℃に、および反応圧力を50バールに維持した。 $H_2$ /(未使用油)比を1000に維持した。HDO生成物(n-パラフィン)は、予め未使用油と混合された再利用生成物を擬態した。再利用物質中の重量炭化水素の初期含量は約0.4重量%であった。

#### 【0087】

再利用生成物を用いた場合、予期せずして、重量炭化水素の生成は、ほぼ完全に抑制されるか、または少なくとも非常に有意に低減されるのが観察された(図3)。これは、おそらく、カルボン酸分子が別のカルボン酸分子と反応して高分子量化合物を形成するという遊離脂肪酸の副反応が著しく減少することによって引き起こされる。図3に、好ましくない高分子量副生成物の形成の抑制に対する再利用生成物の効果を示す。表3は、供給原料および生成物の分析結果を示す。

#### 【0088】

##### 【表3】

表3. 供給原料および生成物の分析結果

| 性質            | 方法     | 単位                | 供給原料の分析 |             |                   |                                  | 生成物の分析                                  |                                           |                                           |
|---------------|--------|-------------------|---------|-------------|-------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
|               |        |                   | AR      | 再利用<br>供給原料 | AR<br>(10%<br>SA) | AR<br>(10%<br>SA)+<br>REC<br>1:5 | AR+10 wt-<br>% ステア<br>リン酸、<br>再利用<br>なし | AR+10 wt-<br>% SA +<br>再利用、<br>196<br>時間後 | AR+10 wt-<br>% SA +<br>再利用、<br>552<br>時間後 |
| 密度、15℃、<br>換算 | D 4052 | kg/m <sup>3</sup> | 920.4   | 788.1       | 915.8             | 807.2                            | 790.8                                   | 788.3                                     | 788.3                                     |
| 密度、50℃        | D 4053 | kg/m <sup>3</sup> | 897.6   | 761.4       | 893.2             | 781.2                            | 764.2                                   | 761.7                                     | 761.7                                     |
| 臭素指数          | D 2710 | mg/100 g          |         | 53.7        |                   |                                  | 21.5                                    |                                           | 26                                        |
| 臭素価           | D 1159 | g/100 g           | 56      |             | 49.1              | 6.3                              |                                         |                                           |                                           |
| ヨウ素価          | D 5554 | g/100 g           | 112     |             | 103               | 18                               |                                         |                                           |                                           |
| HC            | GPC    | 面積%               |         | 99.6        |                   | 83.0                             | 94.3                                    | 99.6                                      | 99.6                                      |
| 脂肪酸           | GPC    | 面積%               | 0.7     | 0           | 10.6              | 1.8                              | 0                                       | 0                                         | 0                                         |
| 重量HC          | GPC    | 面積%               | 0       | 0.4         |                   | 0.5                              | 5.7                                     | 0.4                                       | 0.4                                       |
| ジグリセリド        | GPC    | 面積%               | 2.3     | 0           | 2.4               |                                  | 0                                       | 0                                         | 0                                         |
| トリグリセリド       | GPC    | 面積%               | 97      | 0           | 87                | 14.7                             | 0                                       | 0                                         | 0                                         |

SA = ステアリン酸、AR = 精製菜種油、REC = 再利用生成物、HC = 炭化水素、重量HC = 高分子量炭化水素

## 【0089】

## 実施例6 (比較例)

n-パラフィンの選択性および油収率に対する低反応温度の効果

試験はNiMo触媒を用い、供給原料として菜種油、ならびに反応温度280～330℃および340～360℃、WHSV=1および反応器圧力50バールを用いて行なった。アルカリラフィネート菜種油トリグリセリドは、主にC<sub>18</sub>脂肪酸を含んでいた。C<sub>18</sub>脂肪酸は、菜種油中の全脂肪酸の約89重量%に寄与した。供給される菜種油から生成するn-パラフィンの理論量は約86.4重量%である(供給される菜種油から換算)。

## 【0090】

充分制御された反応温度<330℃を用いた場合、ほぼ理論n-パラフィン収率での完全なHDO変換がなされた。ほぼ理論n-パラフィン収率により、有意な副反応生成物なく、完全なHDO変換および非常に制御可能な操作であることがわかる。不必要に高い反応温度340～360℃を用いた場合、多量の副反応(環化、芳香族化および分解)および低n-パラフィン収率が観察された。図6に、n-パラフィンへの菜種油トリグリセリドの変換を示す。

10

## 【0091】

## 実施例7

## 触媒の安定性

ヤシ油モデル供給原料(不純物添加)を再利用生成物とともに用いたNiMo触媒の安定性(触媒寿命試験)を、以下の反応条件:反応温度=300～305℃、反応器圧力=40バール、WHSV(未使用)=0.5、WHSV(全体)=3、H<sub>2</sub>/油(未使用)=900、供給原料中のイオウ=100wppmを用いて行なった。ヤシ油を供給原料の主成分として使用したが、これは、試験供給原料の不純物の適当な仕様を得るため、動物脂肪、遊離脂肪酸留分、粗製菜種油およびレシチンで変性させた。未使用供給原料分析を、以下の表4に示す。次いで、未使用油を1:5の比のHDO生成物(再利用生成物を擬態)で予め希釈した。試験実施の継続期間は9ヶ月にわたった。安定な操作を維持し(表4および図7)、重量化合物の生成は、試験の実施全体にわたって定常的であった(図7)。

20

## 【0092】

【表 4】

表 4. 触媒の安定性

| 実施の継続時間            |        |                     | 未使用<br>供給原料の<br>分析 | 生成物油の分析 |         |         |         |
|--------------------|--------|---------------------|--------------------|---------|---------|---------|---------|
| 分析                 | 方法     | 単位                  |                    | 383 時間  | 1898 時間 | 3408 時間 | 5601 時間 |
| 密度、15°C            | D 4052 | kg / m <sup>3</sup> | 804.9              | 787.4   | 785.6   | 785.3   | 784.9   |
| 密度、50°C            | D 4052 | kg / m <sup>3</sup> | 778.8              | 760.7   | 758.9   | 758.6   | 758.1   |
| 臭素指数               | D 2710 | mg/100 g            | 29200              | 33      | 48      | 33      | 11      |
| HC                 | GPC    | 面積%                 | 0                  | 99.3    | 99.4    | 99.3    | 99.4    |
| 脂肪酸                | GPC    | 面積%                 | 1.2                | 0       | 0       | 0       | 0       |
| モノグリセリド／<br>高分子量HC | GPC    | 面積%                 | 0.3                | 0.7     | 0.6     | 0.7     | 0.6     |
| ジグリセリド             | GPC    | 面積%                 | 6.3                | 0       | 0       | 0       | 0       |
| トリグリセリド            | GPC    | 面積%                 | 92.1               | 0       | 0       | 0       | 0       |
| TAN                | D664   | mg KOH/g            | 2.1                | ~0      | ~0      | ~0      | ~0      |
| イオウ                | D 5453 | ppm                 | 3                  | 1.2     | 2.0     | 2.7     | 2       |
| 窒素                 | D4629  | mg/kg               | 6                  | <1      | <1      | 1.2     | <1      |
| ナトリウム、油            | AAS    | mg/kg               | 3                  | 0.4     | <0.1    | <0.1    | <0.1    |
| カルシウム、油            | AAS    | mg/kg               | 2                  | 0.3     | <0.1    | <0.1    | <0.1    |
| マグネシウム、油           | AAS    | mg/kg               | 0.3                | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    |
| モリブデン、油            | AAS    | mg/kg               | -                  | <0.5    | <0.5    | <0.5    | <0.5    |
| アルミニウム、油           | ICP 金属 | mg/kg               | <2                 | <2      | <2      | <2      | <2      |
| 鉄、油                | ICP 金属 | mg/kg               | <1                 | <1      | <1      | <1      | <1      |
| ニッケル、油             | ICP 金属 | mg/kg               | <1                 | <1      | <1      | <1      | <1      |
| リン、油               | ICP 金属 | mg/kg               | 4                  | <1      | <1      | <1      | <1      |

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】本発明の水素化処理工程を示す図である。

【図2】生成物油のGPC分析結果を示す図である。

【図3】生成物油のGPC分析結果を示す図である。

【図4】反応触媒床における温度プロフィールを示す図である。

【図5】生成物油のGPC分析結果を示す図である。

【図6】n-パラフィンへの菜種油トリグリセリドの変換を示す図である。

【図7】生成物油のGPC分析結果を示す図である。

【図8】臭素指数の変化を示す図である。

【図 1】

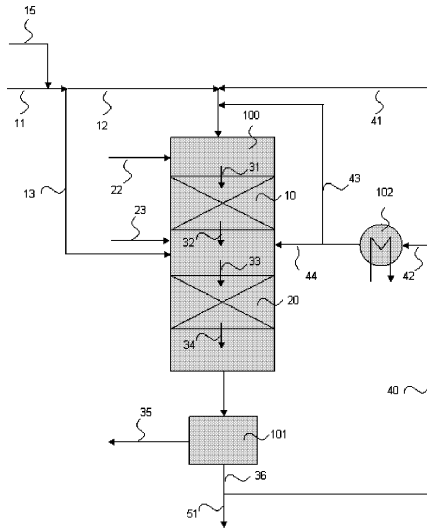
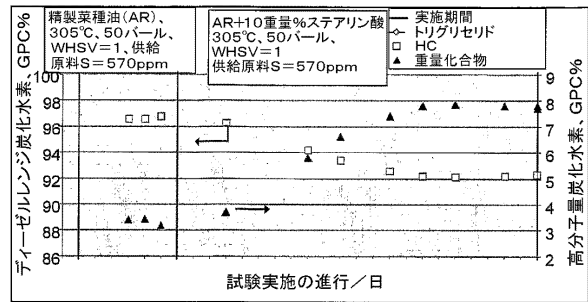


Fig. 1

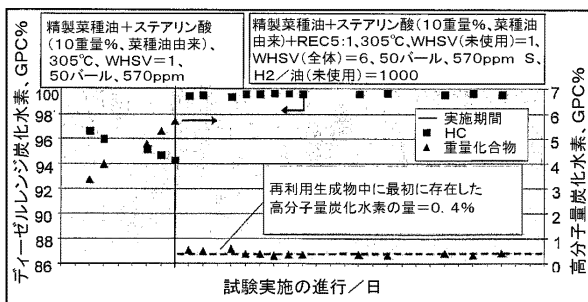
【図 2】

## 生成物油のGPC分析

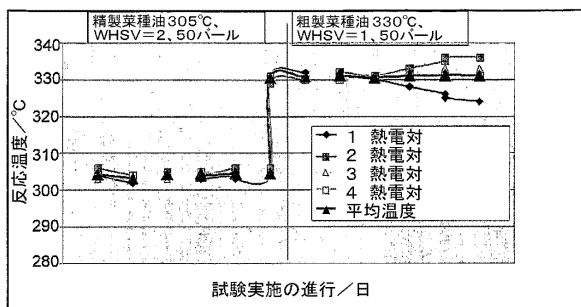


【図 3】

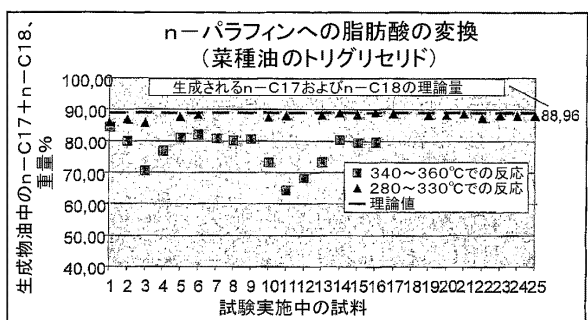
## 生成物油のGPC分析



【図 4】

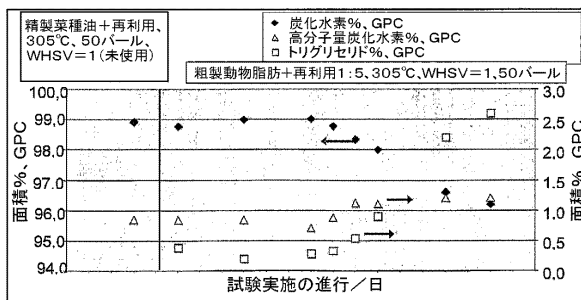


【図 6】

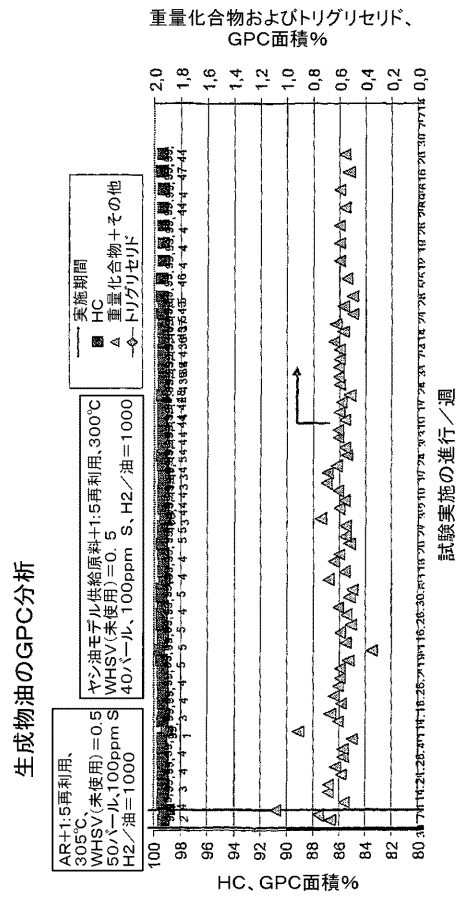


【図 5】

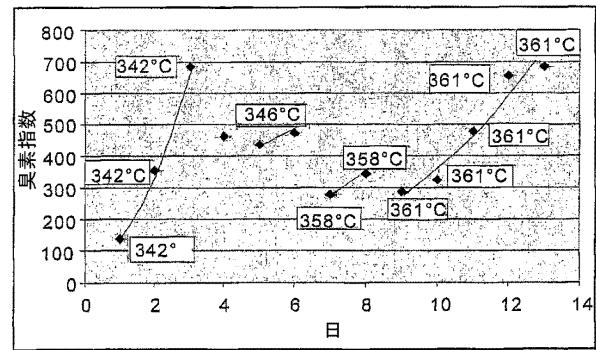
## 生成物油のGPC分析



【図 7】



【図 8】



---

フロントページの続き

- (72)発明者   アールト、ペッカ  
              フィンランド共和国、エフイー－０６４００   ボルボー、エーメリンチエ   ２
- (72)発明者   サボライネン、ペッカ  
              フィンランド共和国、エフイー－０１４５０   バンター、オラバクヤ   ６   デー   １７
- (72)発明者   プロラ、ベリーマツチ  
              フィンランド共和国、エフイー－０６６５０   ハマリ、スンディンチエ   ９
- (72)発明者   アロパエウス、ビツレ  
              フィンランド共和国、エフイー－０２１８０   エスポー、セイリカーリ   ７   セー   ８
- (72)発明者   グレンクビスト、ヨハン  
              フィンランド共和国、エフイー－０６１００   ボルボー、ケレエタロチエ   ２４   ベー

審査官   澤村   茂実

(56)参考文献   欧州特許出願公開第０１３９６５３１（ＥＰ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
              C10G   1/00-99/00