

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5066325号
(P5066325)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 67/03	(2006.01)	C07C 67/03
C07C 69/24	(2006.01)	C07C 69/24
C07C 69/58	(2006.01)	C07C 69/58
C07C 69/587	(2006.01)	C07C 69/587
C10L 1/02	(2006.01)	C10L 1/02

請求項の数 7 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2005-9052(P2005-9052)

(22) 出願日

平成17年1月17日(2005.1.17)

(65) 公開番号

特開2006-193497(P2006-193497A)

(43) 公開日

平成18年7月27日(2006.7.27)

審査請求日

平成20年1月17日(2008.1.17)

前置審査

(73) 特許権者 310024653

株式会社グリーンテックソリューション

東京都中央区築地1丁目13番13号

(74) 代理人 100093861

弁理士 大賀 真司

(74) 代理人 100129218

弁理士 百本 宏之

(72) 発明者 早藤 茂人

東京都渋谷区恵比寿4-20-2-309

審査官 藤原 浩子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】脂肪酸アルキルエステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水分または臭気物質を含む原料油の前処理工程と、原料油中の遊離脂肪酸とアルコールとのエステル化反応により反応生成物を得る工程と、前記反応生成物を精製する工程と、を備えた脂肪酸アルキルエステルの製造方法であって、

前処理工程が100mmHg未満の減圧下において90~100に加熱された原料油中の水分含有率が0.05%以下、臭気物質含有率が0.01%以下となるように脱水、脱臭し、

前記アルコールがメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールまたはイソプロピルアルコールであり、

前記エステル化反応が亜臨界状態若しくは超臨界状態のアルコールでなされるか、または固定触媒下でなされ、

前記精製工程が、前記反応性生成物を塩基性吸着剤に接触させ、前記反応生成物から未反応遊離脂肪酸を除去することを特徴とするバイオディーゼル燃料用脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項 2】

前記精製工程が、第一精製処理工程と第二精製処理工程よりなり、

前記第一精製処理工程が、前記反応性生成物を塩基性吸着剤に接触させ、前記反応生成物から未反応遊離脂肪酸を除去し、

前記第二精製処理工程が、更なる精製をこの順序で行なう、

10

20

ことを特徴とする請求項 1 記載のバイオディーゼル燃料用脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項 3】

前記第二精製処理工程が色素分を除去するための活性白土カラム処理、固形分・グリセリンを除去するための遠心分離処理またはアルコールや水分を除去するための減圧留去処理を行なうことを特徴とする請求項 2 記載のバイオディーゼル燃料用脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項 4】

前記第二精製処理工程が色素分を除去するための活性白土カラム処理、固形分・グリセリンを除去するための遠心分離処理、アルコールや水分を除去するための減圧留去処理の全てを行なうことを特徴とする請求項 3 に記載のバイオディーゼル燃料用脂肪酸アルキルエステルの製造方法。 10

【請求項 5】

前記塩基性吸着剤の使用量は、前記反応生成物の量に対して 1 ~ 5 重量 % である請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のバイオディーゼル燃料用脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項 6】

前記塩基性吸着剤が、塩基性アルミナである請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のバイオディーゼル燃料用脂肪酸アルキルエステルの製造方法。

【請求項 7】

前記塩基性吸着剤を含有する原料油とアルコールとのエステル化反応により反応生成物を得る工程と、前記反応生成物を精製する工程とが連続的に行なわれる請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項記載のバイオディーゼル燃料用脂肪酸アルキルエステルの製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物性油脂類、動物性油脂類の脱酸工程で分離した遊離脂肪酸、前記油脂類の廃食油、或いはイエローグリース等から分離した遊離脂肪酸等の酸性油脂類（遊離脂肪酸が 1 % 以上含まれる油脂）を原料油とした脂肪酸アルキルエステルの製造方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

近年、バイオディーゼル燃料が注目されている。バイオディーゼル燃料とは、一般に植物油をメチルエステル化という化学変換をさせ、ディーゼル機関用燃料としたものである。バイオディーゼル燃料は化学構造内に酸素を含む含酸素燃料であり、硫黄分をほとんど含まないことから黒煙等の有害排気ガスの排出が少ない。また、植物由来であることから京都議定書に示された規定上、二酸化炭素の排出がゼロカウントとされる。このようなことから、バイオディーゼル燃料は環境負荷の少ない軽油代替燃料として注目されており、欧米では既に規格および法制度も整備され、大豆や菜種油から年間 250 万トン以上生産され使用されている。 40

【0003】

一方、日本では、バイオディーゼル燃料は 5000 トン / 年程度が廃食油から製造されており、一部の地方自治体等で使用されている。日本では未だ規格等が整備されていないが、近年中にバイオエタノール、バイオディーゼル燃料の規格化が実施される予定である。

【0004】

油脂類の主成分であるモノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドをアルキルアルコールとエステル交換反応させることによって、脂肪酸アルキルエステルが得られることは以前から知られている（例えば、特開 2002 - 167356 号公報（特許文献 1））、 50

特開2002-294277号公報(特許文献2)、特開2000-44984号公報(特許文献3)。また、遊離脂肪酸とアルキルアルコールとのエステル化反応によって脂肪酸アルキルエステルが得られることも知られている(例えば、「有機化学ハンドブック」技報堂出版、1988、p1407~p1409(非特許文献1))。

【0005】

他に超臨界アルコール条件で油脂類からバイオディーゼル燃料油を製造する技術(超臨界法)についてもこれまで様々検討されてきた(例えば、特開2002-241786号公報(特許文献4)、特開2001-302584号公報(特許文献5)、特開2000-109883号公報(特許文献6)等)。

【特許文献1】特開2002-167356号公報

10

【特許文献2】特開2002-294277号公報

【特許文献3】特開2000-044984号公報

【特許文献4】特開2002-241786号公報

【特許文献5】特開2001-302584号公報

【特許文献6】特開2000-109883号公報

【非特許文献1】「有機化学ハンドブック」技報堂出版、1988、p1407~p1409

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

20

しかしながら、原料油中に遊離脂肪酸が存在すると、エステル化反応の後に未反応の遊離脂肪酸が存在しやすくなり、ディーゼル燃料としては品質に劣ることになる。植物油類は本質的にあるいは製造工程上遊離脂肪酸が生じやすく、イエローグリース類は回収システム上加水分解を受けやすく、また、劣化の進んだ廃食油類などは遊離脂肪酸が多く含まれている等の事情から、脂肪酸アルキルエステル製造の原料油としては必ずしも適しているとはいえないかった。

【0007】

従来の脂肪酸エステルの製造方法はエステル交換反応についての検討であり、原料油の一部に遊離脂肪酸が含まれても反応を阻害しないか、或いはアルキルエステル化も同様に進行する旨の記述がある。しかしながら、遊離脂肪酸とアルキルエステルは沸点が類似しているため、蒸留での分離は極めて困難である。実際にこれらの条件で遊離脂肪酸のエステル化を実施しても、変換率は最高で98%であった。欧洲におけるバイオディーゼル燃料の規格では、遊離脂肪酸量は0.3%以下となっており、従来の方法を用いても、蒸留だけの精製では、未反応の遊離脂肪酸を除去することができず、規格を満たすアルキルエステルを製造することはできない。

30

【0008】

また、未反応の遊離脂肪酸の除去方法として、弱アルカリ水溶液での洗浄方法があるが、これでは無触媒で環境負荷の少ない超臨界法の優位性が全く失われてしまう。

【0009】

40

ところでエステル化反応は平衡反応であることから、一方の原料であるアルキルアルコールを過剰に用いるか、副反応物として生成する水を除去することによって平衡を生成系にずらして収率を上げるようにしている。さらに反応速度を速めるためには、触媒が使用されるのが一般的である。

【0010】

しかしながら、超臨界アルコールや亜臨界アルコールを用いる反応では、触媒の有無にかかわらず水だけを系外に放出することは極めて困難であり、特にアルコールがメタノール、エタノール、プロパノールなど水より沸点が低いものでは、共沸後、脱水剤などを使用しなければならない。従って従来の方法では、原理的にアルキルエステル化の際に脱水した水が系内に残り、さらにメタノールやエタノールなどの超臨界条件下においては、水のイオン積が室温の100倍程度に増大するため、逆反応である加水分解反応が進行しや

50

すい状況にある。

【0011】

また、これらと共に或いは単独で、固定床触媒を用いた反応も試みられているが、反応変換率が低いのが現状である。

【0012】

本発明は上記のような事情に着目してなされたものであって、その目的は、遊離脂肪酸を含む原料油においても効率的かつ高純度で脂肪酸アルキルエステルを製造することができる方法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、遊離脂肪酸を含有する原料油とアルコールとのエster化反応により反応生成物を得る工程と、前記反応生成物を精製する工程と、を備えた脂肪酸アルキルエステルの製造方法であって、前記精製工程が、前記反応生成物を塩基性吸着剤に接触させ、当該反応生成物から未反応遊離脂肪酸を除去することを特徴とする脂肪酸アルキルエステルの製造方法を提供するものである。

【0014】

本発明に係る脂肪酸アルキルエステルの製造方法においては分離が困難であった未反応遊離脂肪酸を容易に除去できるため、原料油が遊離脂肪酸であるか原料油中に遊離脂肪酸を含有する原料油であっても、効率的かつ高純度で脂肪酸アルキルエステルを製造することができる。

【0015】

本発明の好ましい実施態様は以下のとおりである。前記塩基性吸着剤の使用量は、前記反応生成物の量に対して1～5重量%であることが好ましい。また、前記塩基性吸着剤は、塩基性アルミナであることが好ましい。さらに、前記遊離脂肪酸を含有する原料油とアルコールとのエster化反応により反応生成物を得る工程と、前記反応生成物を精製する工程は連続的に行われることが好ましい。前記アルコールは超臨界アルコール又は亜臨界アルコールであることが好ましい。さらに、本発明は、原料油とアルコールとのエster化反応による脂肪酸アルキルエステル製造に際して用いる精製用カラムであって、塩基性吸着剤を充填したカラムを含み、前記塩基性吸着剤が塩基性アルミナであることが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る脂肪酸アルキルエステルの製造方法によれば、本質的にあるいは製造工程上遊離脂肪酸類が生じやすい植物油類、回収システム上加水分解を受けやすいイエローグリース類ならびに劣化の進んだ廃食油類等、これまで利用が困難であった油類を原料とした場合でも、高効率でバイオディーゼル燃料規格に適合した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】

【0017】

以下この発明の好適な実施形態について図を参照しながら説明する。図1に本実施形態係る脂肪酸アルキルエステルの製造方法に使用される製造システムの概念図を示す。本発明に係る脂肪酸アルキルエステルの製造方法に使用される製造システムは、図1に示すように、前処理部1、反応部2、アルコール除去部3、グリセリン除去部4、第1精製処理部5、第2精製処理部6から構成される。

【0018】

前処理部1では、原料油の濾過処理、過熱処理、遠心分離処理、脱水・脱臭処理が行われる。例えば油脂分80%および遊離脂肪酸分10%以外に、固体分1%、水分量7%、臭気物質等不純物量2%を含む原料油中の固体不純物をフィルターによって濾過し、その後4時間以上静置した後、ドレインから過飽和状態の水ならびにその他高比重不純物を除去する。

10

20

30

40

50

【0019】

原料油としては、大きく植物性油と動物性油とに分類することができるが、植物性油脂としては、菜種油、大豆油、パーム油、パーム核油、ひまわり油、米油、ごま油、トウモロコシ油、ココナッツ油、サフラワー油、紅花油、ピーナッツ油、綿実油、アマニ油、マスタード油等を挙げることができ、動物性油脂としては、牛脂、豚脂、鯨油、魚油等を挙げができる。上記のような前処理は必ずしも必須ではないが、原料油として不純物を含む脂肪酸を使用する場合、上記の処理を行うことが好ましい。

【0020】

この原料油を熱交換器等により 90 ~ 100 程度に加熱し、遠心分離機によってさらに比重分離を行う。この処理によって、例えば原料油中の固形不純物量は 0.02% 以下に、また、水分量も 0.5% 以下になる。

10

【0021】

さらにこの原料油を真空脱水塔へ導入する。導入の際原料油は、霧状、スパイラル状など、気 - 液界面が大きくなる方法で導入することができる。原料油が真空脱水塔を通過する間に、更なる脱水、脱臭が行われる。すなわち、100 mmHg 未満の減圧下において約 100 に加熱された原料油中の水、臭気物質が速やかに気化し、系外へ放出される。例えば、原料油中の水分含有量が 0.05% 以下、臭気物質含有量が 0.01% 以下となるように脱水、脱臭される。また処理後の原料油は熱交換器によって後続の反応温度にまで昇温される。

【0022】

20

なお、固形不純物、水分又は臭気物質を含まない原料油を使用する場合には、前処理部 1 における処理を省略することができる。

【0023】

反応部 2 では、エステル化反応が行われる。エステル化反応は、亜臨界や超臨界状態のアルコールと反応させるエステル化反応でも、固定触媒を利用した有触媒反応でもよい。ここで「亜臨界」とは、反応剤であるアルコールが沸点以上、臨界点以下にあり（メタノールの場合 64 ~ 239）、かつ、蒸気圧が 1 気圧以上の状態をいい、「超臨界」とは、反応剤であるアルコールが臨界圧以上及び臨界温度以上にある状態をいう。例えば触媒を用いない超臨界反応の場合には、反応させるべきアルコールを前もって温度 240 ~ 300、圧力 4 MPa ~ 40 MPa の範囲で加熱、加圧する。そして、上述したような処理が施された原料油を、温度 240 ~ 300、圧力 8 MPa ~ 40 MPa にまで昇温、昇圧する。その後、前記アルコールと前記原料油を流通式反応管内で混合し、所定の反応時間かけて流通管内を同条件で流通させることによりエステル化反応を行うことができる。エステル化反応中、アルコールは超臨界状態となっている。

30

【0024】

固定触媒を利用する場合には、例えば、カリウムを坦持した酸化鉄固定触媒を装着した反応管に、メタノールと油脂の混合液（メタノール：油脂 = 13 : 100（重量比））を 12 ml / hr、60、常圧の条件下で通油することによってエステル化することができる。

【0025】

40

エステル化反応に用いられるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等、炭素数が 1 ~ 5 程度の低級アルキルアルコールを使用することが好ましい。

【0026】

アルコール除去部 3 では、エステル化反応終了後の反応生成物から、過剰のアルコールが除去される。上記の亜臨界反応および超臨界反応では、反応温度がアルコールの常圧における沸点以上であるため、熱交換器等を通過させながら常圧に戻すだけで、充分なアルコールの除去が可能である。また、固定触媒を用いる場合は、減圧留去によりアルコールの除去が可能である。

【0027】

50

グリセリン除去部4では、反応生成物から副生成物であるグリセリンが分離される。グリセリンの分離は、遠心分離機等で行うことができる。なお、原料油が100%遊離脂肪酸である場合、グリセリンが副生しないため、本工程は不要である。

【0028】

第1精製処理部5では、グリセリン除去部4でグリセリンを除去した反応生成物の精製が行われる。前記反応生成物には、未反応の遊離脂肪酸が約2%残存しているため、この反応生成物を塩基性吸着剤に接触させることで反応生成物から遊離脂肪酸を吸着・除去する。例えば、塩基性吸着剤をカラムに充填して、当該カラムに反応生成物を通過させることにより効率よく遊離脂肪酸を吸着・除去することができる。

【0029】

前記塩基性吸着剤の使用量は、反応生成物から遊離脂肪酸が除去できる量であれば特に制限されるものではないが、前記反応生成物に未反応の遊離脂肪酸が約2%残存していること、及びコスト等を考慮すれば、塩基性吸着剤の使用量を基準(100重量%)とした場合に0.5~5重量%程度でよく、より好ましくは1~2重量%程度である。

【0030】

前記塩基性吸着剤の具体例としては、例えば、塩基性アルミナ、アルカリ処理活性炭、塩基性シリカゲル等が挙げられるが、吸着効率の観点から、特に塩基性アルミナが好ましい。

【0031】

第2精製処理部6では、第1精製処理部で処理された反応生成物の状態に応じて適宜更なる精製を行うことができる。例えば、色素分を除去するための活性白土カラム処理、固体分・グリセリンなどを除去するための遠心分離処理又は微量のアルコールや水分等を除去するための減圧留去処理などを行うことができる。

【0032】

なお、反応部2における超臨界反応や亜臨界反応で連続式反応管を用い、また、グリセリン除去部4で遠心分離器を用いることにより、前記遊離脂肪酸を含有する原料油とアルコールとのエステル化反応により反応生成物を得る工程と、前記反応生成物を精製する工程とを連続的に行うことができる。

【0033】

このようにして得られた脂肪酸アルキルエステルは純度が高く、ディーゼル燃料油としての基準を満たすことができるため、ディーゼル車やその他のディーゼル機関の燃料として利用することができる。

[参考例1]

【実施例1】

【0034】

原料油として、試薬として市販されているパルミチン酸(C16-0)を使用し、エステル化のためのアルコールとしてメタノールを使用した。そして、メタノール：脂肪酸=20モル：1モルの割合で混合し、直径10mm、長さ100mmの反応管でエステル化反応を行ない、反応生成物を得た。なお、反応管の出口に圧力・流量コントロールバルブを設け、圧力、流量及び反応時間を調節した。反応条件は、反応温度290℃、反応圧力20Mpa、時間15minで行った。

【0035】

次いで、加圧状態から常圧状態に戻すことで反応生成物から過剰のメタノールを留去した。その後、第1精製処理工程として、メタノールを留去した反応生成物を塩基性アルミナカラムに通過させて未反応のパルミチン酸(遊離脂肪酸)を塩基性アルミナに吸着させた。なお、塩基性アルミナの使用量は処理すべき反応生成物量に対して1重量%とした。

【0036】

次いで、第2精製処理工程として、活性白土カラム処理、遠心分離処理及び減圧処理をそれぞれ行うことにより、所望の脂肪酸アルキルエステルを得た。

[参考例2]

10

20

30

40

50

【実施例 2】

【0037】

原料油としてステアリン酸（C18-0）を用いたほかは、参考例1と同様の処理を行い、所望の脂肪酸アルキルエステルを得た。

[参考例3]

【実施例3】

【0038】

原料油としてオレイン酸（C18-1）を用いたほかは、参考例1と同様の処理を行い、所望の脂肪酸アルキルエステルを得た。

[参考例4]

10

【実施例4】

【0039】

原料油としてリノール酸（C18-2）を用いたほかは、参考例1と同様の処理を行い、所望の脂肪酸アルキルエステルを得た。

[実施例1]

【実施例5】

【0040】

原料油として、パーム油の精製の際に生じた副生成物である脂肪酸（遊離脂肪酸90%（パルミチン酸45%、ステアリン酸5%、オレイン酸40%、リノール酸10%）、水分量5%、その他不純物量5%、ヨウ素価50）を用いた。この原料油を、前処理部1における原料油貯蔵タンクにメッシュ120のフィルターを通して流しこみ、その後4時間静置した。

20

【0041】

ドレインを除去した後、上澄み液を熱交換器によって95まで加熱し、これを遠心分離機（遠心力1000G、流量15リットル毎分）に通した。

【0042】

遠心分離機を通過した後の原料油を真空脱水塔に投入した。真空脱水塔の処理条件は、絶対圧力80mmHg、滞留時間15分とした。この原料油を熱交換器によって270まで加熱し、エステル化反応に用いた。エステル化反応は参考例1に示した条件と同じ条件で行った。

30

【0043】

エステル化反応後、加圧状態から常圧状態に戻すことで反応生成物中の過剰のメタノールを留去し、次いで遠心分離処理によって反応生成物中のグリセリンを除去した。

【0044】

その後は参考例1と同様、第1精製処理工程において未反応の遊離脂肪酸を除去し、第2精製処理工程においてその他の夾雑物を除去することにより、所望の脂肪酸アルキルエステルを得た。

【0045】

[参考例5]

40

参考例1と同じ要領で脂肪酸アルキルエステルを得た。但し、第1精製処理工程の塩基性アルミナカラム処理を省いた。

【0046】

[参考例6]

参考例2と同じ要領で脂肪酸アルキルエステルを得た。但し、第1精製処理工程の塩基性アルミナカラム処理を省いた。

【0047】

[参考例7]

参考例3と同じ要領で脂肪酸アルキルエステルを得た。但し、第1精製処理工程の塩基性アルミナカラム処理を省いた。

【0048】

50

【参考例8】

参考例4と同じ要領で脂肪酸アルキルエステルを得た。但し、第1精製処理工程の塩基性アルミナカラム処理を省いた。

【0049】

【比較例1】

実施例1と同じ要領で脂肪酸アルキルエステルを得た。但し、第1精製処理工程の塩基性アルミナカラム処理を省いた。

【0050】

【試験例】収率、純度及び酸価の測定

先述の実施例1、比較例1、参考例1～8で得られた脂肪酸アルキルエステルをサンプルとして、収率、純度及び酸価を測定した。 10

【0051】

なお、収率は、原料油の重量に対するサンプルの重量の割合(%)で示した。また、純度はガスクロマトグラフィーで測定した。酸価は、1gのサンプルを中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数で表した。

【0052】

【表1】

サンプル(原料油)	収率	純度	酸価
参考例1(C16·0)	97.8%	99.7%	0.05
参考例2(C18·0)	97.8%	99.6%	0.11
参考例3(C18·1)	97.6%	99.6%	0.12
参考例4(C18·2)	97.7%	99.8%	0.10
実施例1(バーム)	88.8%	99.2%	0.25
参考例5(C16·0)	98.0%	90.0%	8.52
参考例6(C18·0)	98.6%	92.5%	5.26
参考例7(C18·1)	97.9%	91.0%	6.30
参考例8(C18·2)	98.1%	90.7%	9.77
比較例1(バーム)	88.5%	82.0%	15.40

20

【産業上の利用可能性】

【0053】

30

本発明に係る脂肪酸アルキルエステルは、ディーゼル燃料油としての基準を満たしているため、ディーゼル車やその他のディーゼル機関の燃料としての産業上の利用可能性がある。

【図面の簡単な説明】

【0054】

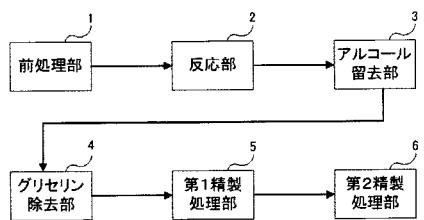
【図1】本実施形態に係る脂肪酸アルキルエステルの製造方法に使用される製造システムの概念図である。

【符号の説明】

【0055】

1：前処理部、2：反応部、3：アルコール除去部、4：グリセリン除去部、5：第1精製処理部、6：第2精製処理部 40

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 10 L 1/08 (2006.01) C 10 L 1/08

(56)参考文献 特開2000-109883(JP, A)
国際公開第2003/106604(WO, A1)
特開2002-060372(JP, A)
特開2002-308825(JP, A)
特開2000-143586(JP, A)
Journal of the American Oil Chemists' Society, 1994年, 71(2), p.189-194

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07 C 67/00 - 67/62
C 11 B
C 11 C
C 10 L 1/02