

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4876111号  
(P4876111)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 1 1 C</b> 3/10	(2006.01)	C 1 1 C	3/10
<b>C 0 7 C</b> 67/03	(2006.01)	C 0 7 C	67/03
<b>C 0 7 C</b> 69/52	(2006.01)	C 0 7 C	69/52
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00 3 0 0
C 1 0 L 1/02	(2006.01)	C 1 0 L	1/02

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-239658 (P2008-239658)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成20年9月18日(2008.9.18)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(62) 分割の表示	特願2005-269756 (P2005-269756) の分割	(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 涉
原出願日	平成17年9月16日(2005.9.16)	(74) 代理人	100131288 弁理士 宮前 尚祐
(65) 公開番号	特開2009-13425 (P2009-13425A)	(72) 発明者	福永 広文 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士フイルム株式会社内
(43) 公開日	平成21年1月22日(2009.1.22)	審査官	井上 恵理
審査請求日	平成20年10月3日(2008.10.3)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪酸石鹼含有量の調整法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リン酸のアルカリ金属塩の存在下で、油脂と炭素数1以上4以下の直鎖または分岐のアルコールとのエステル交換反応を行うことを特徴とする、前記油脂と前記アルコールとの反応溶液中の脂肪酸石鹼含有量の調整法。

【請求項2】

前記エステル交換反応の反応温度が20 ~ 100 である、請求項1に記載の脂肪酸石鹼含有量の調整法。

【請求項3】

前記アルコールがメタノールである、請求項1又は2に記載の脂肪酸石鹼含有量の調整法。

10

【請求項4】

前記メタノールの含水量が1%以下である、請求項3に記載の脂肪酸石鹼含有量の調整法。

【請求項5】

前記油脂100質量部に対して、前記アルコールを10.8質量部~54.0質量部仕込む、請求項1~4のいずれか1項に記載の脂肪酸石鹼含有量の調整法。

【請求項6】

前記油脂100質量部に対して、前記アルコールを10.8質量部~21.6質量部仕込む、請求項1~5のいずれか1項に記載の脂肪酸石鹼含有量の調整法。

20

## 【請求項 7】

前記のリン酸のアルカリ金属塩が、無水リン酸カリウム ( $K_3PO_4$ ) である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の脂肪酸石鹼含有量の調整法。

## 【請求項 8】

前記のリン酸のアルカリ金属塩の使用量が、前記油脂 100 質量部に対して 0.5 ~ 5 質量部である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の脂肪酸石鹼含有量の調整法。

## 【請求項 9】

前記のリン酸のアルカリ金属塩の使用量が、前記油脂 100 質量部に対して 1 ~ 3 質量部である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の脂肪酸石鹼含有量の調整法。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、脂肪酸グリセリド、特に植物もしくは動物性脂肪を原料とする油脂（廃油を含む）と低級アルコールとをエステル交換して脂肪酸アルキルエステルを製造する際に、反応溶液中の脂肪酸石鹼含有量を調整する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

地球温暖化対策と燃料資源多様化の観点から、軽油の代替燃料としてバイオディーゼル燃料（BDF）が注目されている。BDFは、油脂を低級アルコールでエステル交換することにより得られる脂肪酸エステルを含む燃料であり、油脂の起源が植物であるから燃料原料として燃焼しても地球温暖化の原因になる地表上の二酸化炭素を増加させず地球温暖化防止に貢献する燃料である。

20

さらに、脂肪酸アルキルエステル燃料は石油などから精製する燃料と違い、植物を原料とした油脂が硫黄分をほとんど含んでいないことから、燃焼時に硫黄酸化物をほとんど排出しない特徴を有しており、自動車燃料として使用した場合、人体への影響が軽油を使用した場合より低減される。

## 【0003】

従来、油脂を原料として脂肪酸エステルを合成する方法は種々の方法が知られている。例えば、水酸化ナトリウム等の塩基の存在下で油脂とメタノールとを反応させて、脂肪酸メチルエステルとグリセリンを得、それぞれ、水洗、中和等をおこない精製する方法が非特許文献 1 に記載されている。この反応を利用して、油脂類からディーゼル燃料油として使用できるアルキルエステルを製造する技術についてもこれまで様々検討されており、例えば特許文献 1 ~ 3 には、水酸化アルカリの存在下で廃食用油とメタノールを反応させてディーゼル燃料を製造することが記載されている。

30

## 【0004】

水酸化アルカリを触媒に用いるこれらの反応は、触媒が極めて安価で、かつ短時間で反応が完結するために、油脂のエステル交換法としては有効な反応であるが様々な問題があった。例えば、特許文献 1 記載の方法は、大量に洗浄水を使用するので、触媒、油脂、脂肪酸アルキルエステル、グリセリン、石鹼などが含まれる大量の洗浄廃水が排出され、環境に与える負荷が大きい。しかも、洗浄した後の脂肪酸アルキルエステルには、水が残存しているため、ディーゼル燃料として使用する場合、この水を減圧乾燥などにより取り除く必要があり、エネルギーを消費し、プロセスが複雑になるという欠点がある。

40

## 【0005】

このような問題を解決する方法として、エステル交換反応後に酸を加えて反応混合物を中和することで脂肪酸アルキルエステルを取り出しやすくする試みがなされている（例えば特許文献 4 参照）。しかしながら、中和によってセッケンを分解して得られる脂肪酸は、脂肪酸アルキルエステルに溶解しやすくなり、脂肪酸アルキルエステル相のゲル化を引き起こすなど、意外にも保存安定性を低下させてしまう問題があった。

## 【0006】

この観点に照らして、水酸化アルカリ以外の塩基を触媒として利用し、水洗処理および

50

水洗水の排水処理を必要としない方法がいくつか開示されている。例えば、炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウムを使用する方法（特許文献5）、油脂とアルコールとをZnO、またはZnとAlの複合酸化物触媒下、170～250の範囲、10MPa以下で反応させる方法（特許文献6）、酸化カルシウムを含む固体触媒（特許文献7及び8）、酸化カルシウムと超音波照射（非特許文献2）、マグネシウムの酸化物、水酸化物および炭酸塩よりなる群の利用（特許文献9）等の方法が開示されているが、いずれの触媒も反応活性が低く、高温、高圧を必要としていたり、触媒やメタノールの使用量が多いなど、工業的な規模での実施には問題が多い。

【0007】

また、特許文献10には触媒としてアミンと水を用いる方法が記載されているが、メタノールの使用量、反応温度、反応時間、蒸留操作の観点から、エネルギー効率が低い。特許文献11には、同じく塩基としてアミンを用い、反応後の生成物の分離にCO<sub>2</sub>を用いる方法が記載されているが、メタノール、塩基の使用量多く、工業的規模の実施においては問題が多い。

10

さらに、触媒を用いずにエステル交換を進行させる方法も開発されている（例えば特許文献12～14参照）。しかしながら、これらの文献に記載された条件では、油脂の分解が部分的であり、反応条件が高温、高圧と苛烈であり、殆ど実用的ではない。

【0008】

また、以上の先行文献によって得られるバイオディーゼル燃料は、単独での使用にのみ言及されているが、油脂類由来の脂肪酸エステルはエステル基および不飽和結合を有しており、単独で用いるには吸湿や酸化、また流動点が高いなど、保存時や使用に際しての安定性が低いことが問題である。

20

【0009】

【特許文献1】特開平7-197047号公報

【特許文献2】特開平7-310090号公報

【特許文献3】特開平9-235573号公報

【特許文献4】特開2005-15562号公報

【特許文献5】特開昭61-254255号公報

【特許文献6】米国特許第5908946号明細書

【特許文献7】特開2001-271090号公報

30

【特許文献8】特開2004-35873号公報

【特許文献9】特開2002-308825号公報

【特許文献10】特開2002-167356号公報

【特許文献11】特開2005-29715号公報

【特許文献12】特開2000-109883号公報

【特許文献13】特開2000-143586号公報

【特許文献14】特開2005-60591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年, p. 1407～1409

【非特許文献2】「バイオリソース技術(Bioresource Technology)」, 1999年, 第70巻, p. 249-253

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、十分な反応速度を有し、洗浄排水による環境への負荷を軽減でき、製造プロセスが簡単で製造コストが廉価であり、ディーゼル燃料として使用可能な高純度の脂肪酸アルキルエステルを製造する方法において、脂肪酸のアルカリ金属塩すなわちセッケンの生成を制御し、反応溶液中の脂肪酸石鹼含有量を調整する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

## 【0011】

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、リン酸のアルカリ金属塩の存在下で油脂とアルコールとのエステル交換反応を行うことにより、十分な反応速度を有し、反応後の脂肪酸アルキルエステルの取り出しを容易にして洗浄排水による環境への負荷を軽減でき、製造プロセスが簡単で製造コストが廉価であり、ディーゼル燃料として使用可能な高純度の脂肪酸アルキルエステルを製造できることを見出した。そして、このとき脂肪酸のアルカリ金属塩すなわちセッケンの生成を制御し、反応溶液中の脂肪酸石鹸含有量を調整することができることを見出した。本発明はこのような知見に基づきなされるに至ったものである。

## 【0012】

すなわち、本発明は、

(1) リン酸のアルカリ金属塩の存在下で、油脂と炭素数1以上4以下の直鎖または分岐のアルコールとのエステル交換反応を行うことを特徴とする、前記油脂と前記アルコールとの反応溶液中の脂肪酸石鹸含有量の調整法、

(2) 前記エステル交換反応の反応温度が20 ~ 100 である、(1)項に記載の脂肪酸石鹸含有量の調整法、

(3) 前記アルコールがメタノールである、(1)又は(2)項に記載の脂肪酸石鹸含有量の調整法、

(4) 前記メタノールの含水量が1%以下である、(3)項に記載の脂肪酸石鹸含有量の調整法、

(5) 前記油脂100質量部に対して、前記アルコールを10.8質量部~54.0質量部仕込む、(1)~(4)のいずれか1項に記載の脂肪酸石鹸含有量の調整法、

(6) 前記油脂100質量部に対して、前記アルコールを10.8質量部~21.6質量部仕込む、(1)~(5)のいずれか1項に記載の脂肪酸石鹸含有量の調整法、

(7) 前記のリン酸のアルカリ金属塩が、無水リン酸カリウム( $K_3PO_4$ )である、(1)~(6)のいずれか1項に記載の脂肪酸石鹸含有量の調整法、

(8) 前記のリン酸のアルカリ金属塩の使用量が、前記油脂100質量部に対して0.5~5質量部である、(1)~(7)のいずれか1項に記載の脂肪酸石鹸含有量の調整法、および

(9) 前記のリン酸のアルカリ金属塩の使用量が、前記油脂100質量部に対して1~3質量部である、(1)~(8)のいずれか1項に記載の脂肪酸石鹸含有量の調整法を提供するものである。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明の方法によれば、脂肪酸のアルカリ金属塩すなわちセッケンの生成を制御し、反応溶液中の脂肪酸石鹸含有量を調整することができる。これに伴い、十分な反応速度で効率的に高純度の脂肪酸アルキルエステルを製造することができ、しかも反応後の脂肪酸アルキルエステルの取り出しが容易であり、洗浄排水による環境への負荷を軽減でき、製造プロセスが簡単で製造コストが廉価である。製造された脂肪酸アルキルエステルは、バイオディーゼル燃料として使用できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、植物もしくは動物性脂肪を原料とする油脂(廃油を含む)と低級アルコールとをエステル交換して脂肪酸アルキルエステルを製造する方法において、脂肪酸のアルカリ金属塩すなわちセッケンの生成を制御し、反応溶液中の脂肪酸石鹸含有量を調整する方法である。

## 【0015】

従来知られている方法として、脂肪酸のトリグリセリドである油脂を例えば水酸化アルカリ及びメタノールを用いてエステル交換反応を行う場合の反応系内では、脂肪酸グリセ

10

20

30

40

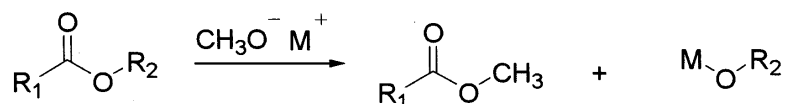
50

リドのエステル部分に対する求核攻撃が水酸化物イオン、水、またはメトキシアニオンにより起こる可能性が考えられる。

例えば下式のように求核攻撃がメトキシアニオンによって起こると、生成物は脂肪酸のエステルであり、これは本反応系において望ましいエステル交換反応である。下式中、 $R_1$ は油脂を構成する長鎖脂肪酸のアルキル基を、 $R_2$ はグリセリンを構成する基を、 $M$ はアルカリ金属をそれぞれ表す。

【0016】

【化1】



10

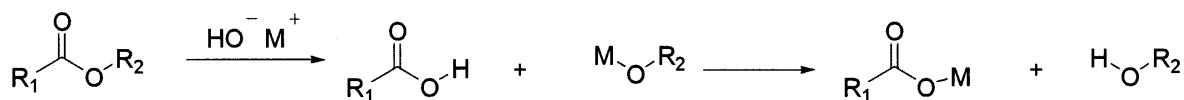
【0017】

しかしながら、下式のように求核攻撃が水酸化物イオンもしくは水で起こると脂肪酸が生成し、いったん生成した脂肪酸は塩基触媒である水酸化アルカリと反応して脂肪酸のアルカリ金属塩、すなわちセッケンを与える（下式中、 $R_1$ は油脂を構成する長鎖脂肪酸のアルキル基を、 $R_2$ はグリセリンを構成する基を、 $M$ はアルカリ金属をそれぞれ表す。）。

反応系内に存在する物質の酸性度の関係から一度生成した脂肪酸のアルカリ金属塩は、このような塩基性条件下では再びエステルに戻ることは無い。

【0018】

【化2】



20

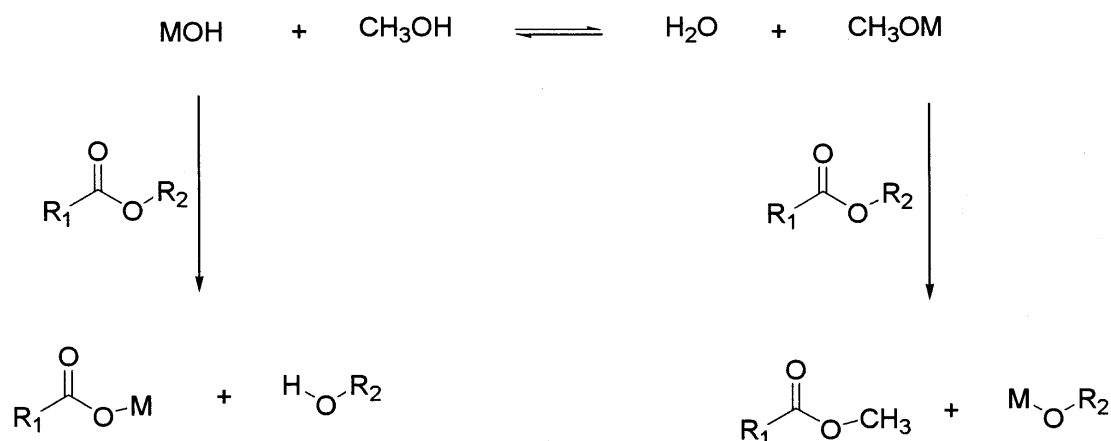
【0019】

このような反応式を踏まえて、エステル交換の反応系内に存在する脂肪酸グリセリド、アルコール、水酸化アルカリの存在量を考慮して、アルコールと水酸化アルカリの間でアニオン種の平衡反応があることを下式に表す。下式中、 $R_1$ は油脂を構成する長鎖脂肪酸のアルキル基を、 $R_2$ はグリセリンを構成する基を、 $M$ はアルカリ金属をそれぞれ表す。

下式を見ると、平衡によって生じたアルコキシアニオンが脂肪酸グリセリドを攻撃することによって脂肪酸のエステルが得られることがわかる。

【0020】

【化3】



40

【0021】

従来の水酸化アルカリを用いる製造法では油脂に対して約1%の触媒を使用することが推奨されているが、このことは、エステル交換を行う反応系内に少なくとも1%の水酸化物イオンを添加することを意味している。したがって、添加した触媒のモル数と同じモル

50

数の脂肪酸または脂肪酸のアルカリ金属塩を生成してしまう可能性を本質的に有している。

【0022】

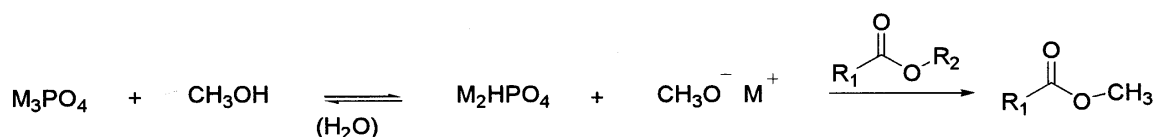
この点に鑑みれば、塩基触媒としては無水のナトリウムメチラートやナトリウムエチラートを用いれば水酸化物イオンの生成は回避できるものと考えられるが、ナトリウムメチラートやナトリウムエチラートは吸湿しやすいこと、コストの面で製造規模での実施が難しい。また、使用する原料油脂は、必ずしも無水物が入手できるとは限らず、原料油脂に含まれる水分の量だけ加水分解された脂肪酸と、セッケンの生成量が増加するため、問題の解決にはならない。

【0023】

これに対し、本発明は、リン酸のアルカリ金属塩を用いることで、下式のような平衡反応が起こり、加水分解による脂肪酸または脂肪酸のアルカリ金属塩の生成を排除して、脂肪酸のアルカリ金属塩すなわちセッケンの生成を制御し、反応溶液中の脂肪酸石鹸含有量を調整することができる。その結果、脂肪酸アルキルエステルを効率的に製造することができる（下式中、 $R_1$ は油脂を構成する長鎖脂肪酸のアルキル基を、 $R_2$ はグリセリンを構成する基を、 $M$ はアルカリ金属をそれぞれ表す。）。

【0024】

【化4】



【0025】

さらに、リン酸のアルカリ金属塩を触媒として用いる本発明の方法では、反応後に脂肪酸アルキルエステル相と触媒/グリセリン相とを容易に分離することができ、簡単な比重分離のみで燃料として使用可能な高純度の脂肪酸アルキルエステルを取り出すことができる。この結果、製造プロセスにおいて大量の洗浄廃水を排出することがなく環境への負荷を軽減できるだけでなく、脂肪酸アルキルエステルの精製などのプロセスが不要となり低コスト化を実現できる。

【0026】

上述したように、本発明はリン酸のアルカリ金属塩を触媒として用いることを特徴とする。リン酸のアルカリ金属塩の特徴としては、適度な塩基性を有すること、求核性が極めて低いこと、また、無水物は水を吸収して結晶水を取り込むため、原料油脂に不純物として若干の水が含まれていてもアルカリセッケンが生成しないことが挙げられる。

【0027】

本発明に用いられるリン酸のアルカリ金属塩としては、好ましくはリン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素ナトリウムであり、さらに好ましくはリン酸カリウムまたはリン酸ナトリウムであり、最も好ましくはリン酸カリウムである。リン酸カリウムは $K_3PO_4$ で表される無水のものであってもよく、また例えば $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$ で表される結晶水を持つものであってもよい。

【0028】

リン酸のアルカリ金属塩の使用量は原料油脂のケン化価および酸価によって異なるが、原料油脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部～10質量部、さらに好ましくは0.5質量部～5質量部であり、最も好ましくは1質量部～3質量部である。なお、原料油脂の酸価をあらかじめ滴定しておき、中和に必要な量のリン酸のアルカリ金属塩を上記の好ましい使用量に追加することも好ましい。

【0029】

本発明に用いられる油脂類は特に限定されないが、例えばパーム油、パーム核油、大豆油、キャノーラ油、ココナッツ油、コーン油、オリーブ油、ひまわり油、なたね油、クフェア油、ヤシ油、アマニ油、綿実油、キリ油、ヒマシ油などが好ましく、パーム油、パー

10

20

30

40

50

ム核油、大豆油、キャノーラ油、ココナッツ油、コーン油、ひまわり油、ナタネ油がさらに好ましい。また、これらの植物油以外に牛脂などを含めた一般油脂、また、食品工場、飲食店、一般家庭などから廃棄される廃食油なども本発明に用いることができ、これらの油脂を単独あるいは混合した油脂、またはこれらの油脂を主成分とする油脂加工品も本発明に用いることができる。

【 0 0 3 0 】

原料の油脂類の酸価は、好ましくは5以下、さらに好ましくは3以下、最も好ましくは2以下である。酸価が高いものについてはリン酸のアルカリ金属塩の使用量を増加することでエステル交換反応を進行させることが可能であるが、反応後の生成物の分離を妨げる原因となるので好ましくない。この観点から、精製の不十分な油脂および廃食油を原料に使用する際にはあらかじめ酸価を測定しておくことが好ましい。

10

【 0 0 3 1 】

また、原料に使用する油脂類において、ヨウ素価が高く、酸化安定性が低いものについては部分的に水素添加を行ったものを用いることもできる。飽和度の高い脂肪酸アルキルエステルは流動点や曇り点が高くなり、低温での使用が困難になりやすいが、後述するように混合燃料として用いれば問題なく使用することが可能である。

【 0 0 3 2 】

本発明に使用されるアルコールは、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、2 - メチル - 1 - プロパノール、2 - メチル - 2 - プロパノール等の炭素数1以上4以下の直鎖または分岐のアルコールであり、これらのアルコールを単独あるいは2種以上混合して使用することができる。

20

得られた脂肪酸アルキルエステルの利用性の観点から、燃料油添加剤として用いるのにはメタノール、エタノール、2 - メチル - 1 - プロパノールを使用するのが好ましく、さらに好ましくはメタノール、2 - メチル - 1 - プロパノールであり、最も好ましくはメタノールである。また、これらのアルコールの含水量は低いものが好ましく、含水量1%以下のものが好ましい。

【 0 0 3 3 】

原料となる油脂類に対するアルコールの仕込み量は、油脂類の平均分子量により変化するが、油脂類がグリセリンのエステルであることから、通常油脂1モル当り3モルのアルコールが理論値となる。従って、たとえば油脂100質量部に対する仕込み当量は、以下の(A)式により計算される化学当量の倍数として表すことができる。

30

【 0 0 3 4 】

$$W t = ( 1 0 0 / M o ) \times 3 \times M a \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot ( A )$$

W t : アルコールの当量仕込み量 ( 質量部 )

M o : 油脂類の平均分子量

M a : アルコールの平均分子量

【 0 0 3 5 】

アルコールは(A)式で計算された当量仕込み量W t に対し、好ましくは1.0倍~30倍、より好ましくは1.0倍~5倍、さらに好ましくは1.0~2.0倍の比率で仕込まれる。本発明では、リン酸のアルカリ金属塩の存在下で反応を行うことにより、活性種であるアルコキシドがスムーズに生成し、化学量論量に近いアルコールの使用で十分にエステル交換が進行する。

40

エステル交換反応は本質的には平衡反応であり、望む生成物を得るためには一般的にアルコールの使用量を原料に対して大過剰量用いることで反応生成物の生成量を高くする必要はあるが、必要以上にアルコールを使用することは原料の無駄であり、生成物からアルコールを除去するためのコストがかかり経済的な観点から好ましくない。これに対し、本発明の方法では、反応の進行に伴って生成したグリセリンが生成した脂肪酸アルキルエステルと相分離を起こすために、アルコールの使用量が上記のような小過剰量で反応させることが可能である。

【 0 0 3 6 】

50

(A) 式中の平均分子量は、原料としての油脂類およびアルコールの成分組成に基づいて各々計算される。

例えば、油脂類の平均分子量が 887、アルコールがメタノール(平均分子量 32)の場合のアルコールの当量仕込み量を(A)式に従って計算すると、油脂類 100 質量部に対して、メタノールを好ましくは 10.8 質量部 ~ 32.4 質量部、より好ましくは 10.8 質量部 ~ 54.0 質量部、さらに好ましくは 10.8 質量部 ~ 21.6 質量部仕込むことになる。

#### 【0037】

エステル交換反応の反応温度は、20 ~ 100 が好ましく、さらに好ましくは 30 ~ 70、最も好ましくは 50 ~ 60 である。反応時間は、反応温度や用いる原料の種類などにより異なるが、好ましくは 1 分 ~ 2 時間、さらに好ましくは 10 分 ~ 1 時間の範囲で選択される。本発明で用いられるリン酸のアルカリ金属塩は触媒活性が高く、不必要な反応時間の延長は、予期せぬ副生成物の生成や、コストの関係から相応しくない。なお、反応時には、反応を促進する観点から、攪拌を行うのが好ましい。

10

#### 【0038】

反応工程により生成した脂肪酸メチルエステルとグリセリンは、脂肪酸メチルエステルとグリセリンの比重に差がありそれぞれが混合しにくいいため、静置することにより大気圧下にて 1 時間以内でも十分に比重分離ができる。この際、本発明に用いられるリン酸のアルカリ金属塩はグリセリン相にトラップされる。また、反応混合物中にアルコールや水などが残存しても、これらの極性が脂肪酸アルキルエステルの極性と大きく違うため、ほとんどがグリセリン相に移行する。よって、軽液である脂肪酸アルキルエステル相には、未反応のアルコール、水およびグリセリンの残存濃度が極めて低くなる。なお、比重分離の際に、必要に応じて遠心分離を用いて分離工程の時間短縮を図っても良い。

20

#### 【0039】

比重分離した脂肪酸アルキルエステルは、特別な精製を施すことなくそのまま燃料もしくは燃料油添加剤として用いることも可能であるし、場合によっては蒸留による精製を行っても良い。また、活性炭、活性白土などを充填したカラムによるろ過で精製することも可能である。このようにして得られた脂肪酸アルキルエステルは、たとえばドイツの規格(DIN 51606)や米国の規格(ASTM D6751)に定められた水分、残存アルコールおよびフリーグリセリンの基準値を満たすことが可能であり、したがって、そのままディーゼル燃料として使用することができる。

30

#### 【0040】

なお、得られた脂肪酸アルキルエステルの安定保存のために t-ブチルヒドロキノンなどの酸化防止剤を加えても良い。

#### 【0041】

また、本発明の方法では、エステル交換反応に用いたリン酸のアルカリ金属塩を引き続き次のエステル交換反応に用いることができる。すなわち、本発明によりエステル交換反応を行い、生成した脂肪酸アルキルエステルを比重分離によって分離して抜き取った後に残る重液のグリセリン相には未反応のアルコールとリン酸のアルカリ金属塩が含まれている。この重液相に原料油脂とアルコールを追加することで、リン酸のアルカリ金属塩を再利用して連続的に反応を行うことができる。

40

#### 【0042】

なおリン酸のアルカリ金属塩の再利用に際しては、原料油脂の酸価の考慮が重要であり、原料油脂に含まれる脂肪酸によって完全に中和されないだけのリン酸のアルカリ金属塩の塩基が残存していることが必要である。リン酸のアルカリ金属塩の連続的な再利用は、原料油脂に含まれる脂肪酸によって完全に中和されるまで連続的に行うことが可能である。

#### 【0043】

繰り返し反応を行った後の重液には、例えばリン酸カリウム及びメタノールを反応に用いた場合、グリセリン、リン酸カリウム、脂肪酸カリウム、リン酸水素カリウム、リン酸

50

、メタノールなどを含んでいる。この重液を蒸留してグリセリンとメタノールを取り出し、工業用途に用いることが可能である。また、残留物はリン酸カリウムや脂肪酸カリウムなどの塩を含有しているため肥料として有効に活用できる。これらの残留物はそのまま肥料として用いても良いし、硝酸塩やアンモニウム塩などの窒素源を配合して化成肥料として用いても良い。

【 0 0 4 4 】

次に、本発明における反応により得られた脂肪酸アルキルエステルを含む燃料について説明する。

本発明における反応により得られた脂肪酸アルキルエステルは、そのままディーゼル燃料として用いることも可能であるし（質量比100%）、常温常圧（20、101.3 25 kPa）で液体の有機化合物と混合して燃料として用いることも可能である。

10

【 0 0 4 5 】

混合に用いることのできる常温常圧で液体の有機化合物としては、単一の組成の化合物である必要はなく、一般的に入手可能な主に炭素数8～26の炭化水素の混合物であることがむしろ好ましい。たとえば混合に用いることのできる炭化水素の混合物としては、灯油や軽油などが挙げられる。本発明において「灯油」とは、理化学辞典第五版（岩波書店）の定義によれば原油の常圧蒸留によって得られる沸点150～280の石油製品をいい、市販の灯油をいずれも用いることができる。本発明に用いることができる灯油としては、JIS K 2203の1号または2号の規定に適合する灯油が好ましい。また、本発明において「軽油」とは、理化学辞典第五版（岩波書店）の定義によれば原油の常圧蒸留によって得られる沸点200～350の石油製品をいい、市販の軽油をいずれも用いることができる。本発明に用いることができる軽油としては、JIS K 2204の特1号、1号、2号、3号、または特3号の規定に適合する軽油が好ましい。

20

【 0 0 4 6 】

脂肪酸アルキルエステルの好ましい混合の比率は質量比で1%以上であり、好ましくは1%以上99%以下、さらに好ましくは1%以上30%以下もしくは70%以上99%以下、最も好ましくは1%以上25%以下である。

【 0 0 4 7 】

一般に脂肪酸アルキルエステルの比重は軽油や灯油の比重より大きいいため、混合方法としては、たとえばJIS K 2204の1号軽油の上に合成した脂肪酸アルキルエステルをスプラッシュ（飛沫）ブレンドする方法が好ましい。この他に、インタンクブレンド、インラインブレンドなどの既知の方法によって混合することも可能である（例えば、特表2002-530515号公報、特表2004-520453号公報などを参照）。

30

【 0 0 4 8 】

例えば、軽油99質量部に対して本発明における反応により製造された脂肪酸メチルエステル1質量部を混合して得られる燃料は、軽油の規格JIS K 2204に適合するディーゼル燃料として使用することが可能である。

【 0 0 4 9 】

また、本発明における反応により製造された脂肪酸アルキルエステルを質量比20%以上80%以下の割合で灯油と混合し、この混合物をさらに軽油と混合することで脂肪酸アルキルエステルの含有量を質量比1%以上30%以下の割合とした燃料にしても良い。混合は上記のスプラッシュブレンド、インタンクブレンド、インラインブレンドなどの他、公知の方法で行うことができる。脂肪酸アルキルエステルを先に灯油と混合することで曇り点や流動点、粘度をあらかじめ下げることができ、必要なときに軽油と混合することが可能となることで作業効率と保存安定性を向上させることができる。

40

【 0 0 5 0 】

このように混合して得られた燃料は米国の規格ASTM D6751やA-A59693Aの規格を満たすことが可能であり、たとえば自動車などのディーゼル燃料として使用することが可能である。

【 0 0 5 1 】

50

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0052】

実施例 1

市販キャノーラ油（商品名：日清キャノーラ油（推定平均分子量 880、 $d = 0.9$ ）、日清オイリオ製）20 mL、メタノール 3.6 mL、リン酸カリウム 0.21 g を 50 mL ナス型フラスコに仕込み、50 にて攪拌しながら 30 分反応させた。反応終了後、常温まで冷却し、1 時間後に分離した上層のメチルエステル相を吸引で抜き取り、脂肪酸メチルエステルを得た。原料の油脂の変換率は 99%、生成した脂肪酸メチルエステルの質量は 18 g であった。このものは米国の規格（ASTM D6751）を満たすことが可能である。このことから、本発明によれば、脂肪酸のアルカリ金属塩すなわちセッケンの生成を制御し、反応溶液中の脂肪酸石鹸含有量を調整することができたことがわかる。

10

【0053】

実施例 2

実施例 1 における脂肪酸メチルエステルを抜き取った重液に、市販キャノーラ油（商品名：日清キャノーラ油（推定平均分子量 880、 $d = 0.9$ ）、日清オイリオ製）20 mL、メタノール 3.6 mL を加え、50 にて攪拌しながら 30 分反応させた。反応終了後、常温まで冷却し、1 時間後に分離した上層のメチルエステル相を吸引で抜き取り、脂肪酸メチルエステルを得た。原料の油脂の変換率は 99%、生成した脂肪酸メチルエステルの質量は 17.5 g であった。このものは米国の規格（ASTM D6751）を満たすことが可能である。このことから、本発明によれば、脂肪酸のアルカリ金属塩すなわちセッケンの生成を制御し、反応溶液中の脂肪酸石鹸含有量を調整することができたことがわかる。

20

【0054】

実施例 3

実施例 2 における脂肪酸メチルエステルを抜き取った重液に、市販キャノーラ油（商品名：日清キャノーラ油（推定平均分子量 880、 $d = 0.9$ ）、日清オイリオ製）20 mL、メタノール 3.6 mL を加え、50 にて攪拌しながら 30 分反応させた。反応終了後、常温まで冷却し、1 時間後に分離した上層のメチルエステル相を吸引で抜き取り、脂肪酸メチルエステルを得た。原料の油脂の変換率は 95%、生成した脂肪酸メチルエステルの質量は 17 g であった。このことから、本発明によれば、脂肪酸のアルカリ金属塩すなわちセッケンの生成を制御し、反応溶液中の脂肪酸石鹸含有量を調整することができたことがわかる。

30

【0055】

実施例 4

300 mL の 3 口フラスコにメタノール 18 mL、リン酸カリウム 1.0 g を加え、これに 50 に加温した市販のパーム油（Fluka 社製、ヨウ素価 50 - 57、酸価  $< 0.4$ ）98.3 g を添加して、50 にて 30 分反応させた。反応終了後、30 まで冷却し、分離した上層のメチルエステル相を吸引で抜き取り、脂肪酸メチルエステルを得た。原料の油脂の変換率は 99%、生成した脂肪酸メチルエステルの質量は 94.2 g であった。生成した脂肪酸メチルエステルは 10 に冷却すると完全に固化した。このことから、本発明によれば、脂肪酸のアルカリ金属塩すなわちセッケンの生成を制御し、反応溶液中の脂肪酸石鹸含有量を調整することができたことがわかる。

40

【0056】

参考例 1

アースをつけた金属バケツに用意した軽油（製品名：ENEOS 軽油、新日本石油社製）190 g に攪拌しながら実施例 1 で得られた脂肪酸メチルエステル 10 g を導入し、10 分間攪拌して燃料を作製した。攪拌直後の液体は均一に混合されており、2 時間後も均一な状態を保っていた。得られた燃料は引火点、90% 留出温度、流動点、セタン価、動

50

粘度、硫黄分、密度について J I S K 2 2 0 4 の規格をみたし、例えば自動車などのディーゼル燃料として使用することができる。

【 0 0 5 7 】

参考例 2

実施例 4 で得られた脂肪酸メチルエステル 2 g を 4 0 に加温したものを、アースをつけた金属バケツに用意した軽油（製品名： E N E O S 軽油、新日本石油社製） 9 8 g に加え、 1 0 分間攪拌して燃料を作製した。攪拌直後の液体は均一に混合されており、 6 時間後も均一な状態を保っていた。得られた燃料は引火点、 9 0 % 留出温度、流動点、セタン価、動粘度、硫黄分、密度について J I S K 2 2 0 4 の規格をみたし、例えば自動車などのディーゼル燃料として使用することができる。

10

【 0 0 5 8 】

参考例 3

実施例 4 で得られた脂肪酸メチルエステル 1 0 g を 4 0 にて溶解させたものをアースをつけた金属バケツに用意した灯油（製品名： E N E O S 灯油、新日本石油社製） 1 0 g に加え、 3 0 分間攪拌した。攪拌直後の液体は均一に混合されており、 1 2 時間後も均一な状態を保っていた。混合前の脂肪酸メチルエステルの流動点は 1 0 であったが、灯油と混合することにより混合燃料の流動点は 0 未満となった。

この混合液を、アースをつけた別の金属バケツに用意した軽油（製品名： E N E O S 軽油、新日本石油社製） 8 0 g に攪拌しながら注意深く加え、そのまま 1 0 分間攪拌して燃料を作製した。得られた燃料はヨウ素価が 5 以下であり、酸化安定性が非常に高い。また、 5 に保管しても外見上変化無く流動性を保っており、ディーゼル燃料として使用することができる。

20

【 0 0 5 9 】

比較例 1

5 0 m L のナス型フラスコに、水酸化ナトリウム 0 . 2 0 g 、メタノール 3 . 6 m L を加え、完全に溶解するまで 3 0 分間攪拌した。これに市販キャノーラ油（商品名：日清キャノーラ油（推定平均分子量 8 8 0 、  $d = 0 . 9$ ）、日清オイリオ製） 2 0 m L を加え、 6 0 にて 3 0 分間攪拌した。反応終了後、常温まで冷却した。反応時間終了後は白い浮遊物があり、全体に濁った不均一の状態であった。 1 時間後も濁った不均一の状態は変わらなかった。このことから、比較例の方法では、脂肪酸のアルカリ金属塩すなわちセッケンの生成を制御することができないことがわかる。反応混合物を 5 0 m L の遠心管に移し、 7 0 0 g × 3 0 分遠心し、分離した脂肪酸メチルエステル相を回収した。原料油脂の変換率は 9 9 % 、軽相の収量は 1 6 g であった。

30

このように水酸化アルカリを触媒に用いる反応は反応性が非常に高いものの、反応後の分離操作が煩雑であり、コストアップ要因となる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-517002(JP,A)  
特開2007-077347(JP,A)  
特開2005-015562(JP,A)  
特開2002-265986(JP,A)  
特開2000-342973(JP,A)  
Energy & Fuels, 2005年10月13日, 19, 2225-2228

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11B 1/00 - 15/00  
C11C 1/00 - 5/02  
C07C 67/03  
C07C 69/52  
C07B 61/00  
C10L 1/02  
CA/REGISTRY(STN)  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)