(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3581906号
(P3581906)
(45)発行日　平成16年10月27日(2004.10.27)　(24)登録日　平成16年8月6日(2004.8.6)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C11C 3/10	C11C	3/10	
B01J 27/02	B01J	27/02	X
C07C 67/02	C07C	67/02	
C07C 67/08	C07C	67/08	
// C07B 61/00	C07B	61/00	300

請求項の数 8　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平7-504232
(86)(22)出願日　平成6年7月8日(1994.7.8)
(65)公表番号　特表平9-500155
(43)公表日　平成9年1月7日(1997.1.7)
(86)国際出願番号　PCT/AT1994/000088
(87)国際公開番号　WO1995/002661
(87)国際公開日　平成7年1月26日(1995.1.26)
審査請求日　平成13年1月30日(2001.1.30)
(31)優先権主張番号　A1399/93
(32)優先日　平成5年7月14日(1993.7.14)
(33)優先権主張国　オーストリア(AT)

(73)特許権者
ミッテルバッハ　マルティン
オーストリア共和国、アー―８０１０　グラーツ、アム　ブルーメンハング　２７
(73)特許権者
コンカール　ミヒャエル
オーストリア共和国、アー―８５０１　リーボッホ、フォルストガッセ　８
(73)特許権者
フォーゲル　ウント　ヌート　インズストリーアンラーゲンバウ　ゲゼルシャフト　エム．ベー．ハー
オーストリア共和国、アー―８０５５　グラーツ、ルートアルトヴェーク　１７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】脂肪酸アルキルエステルの調製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
エステル交換反応が行われる反応混合物から、エステル相と、脂肪酸、脂肪酸塩そして／又は他の脂肪酸化合物を含むグリセリン相とが形成され、且つ相互に分離されるトリグリセリドのエステル交換反応、特に触媒を用いたトリグリセリドのエステル交換反応によって脂肪酸アルキルエステルを調製する方法であって、脂肪酸、脂肪酸塩そして／又は他の脂肪酸化合物がグリセリン相から分離され、アルコールによってエステル化処理され、別の異なる反応混合物にリサイクルされ、そこで更なるエステル交換反応が行われることを特徴とする脂肪酸アルキルエステルの調製方法。
【請求項２】
酸性触媒を用いてエステル化が行われることを特徴とする請求の範囲第１項に記載の方法。
【請求項３】
酸性触媒を用いたエステル化処理の後に得られた原料生成物は、更なる処理せずそのまま、前記異なる反応混合物に加えられることを特徴とする請求の範囲第２項に記載の方法。
【請求項４】
アルカリ触媒の存在下でエステル交換反応が行われることを特徴とする請求の範囲第１項乃至第３項の少なくとも１項に記載の方法。
【請求項５】
エステル化処理された脂肪酸、脂肪酸塩そして／又は他の脂肪酸化合物は、更なるエステ

ル交換反応が本質的に完了した後であって、且つこのエステル交換反応によるエステル相とグリセリン相とが相互に分離される以前の状態で、前記異なる反応混合物に加えれられることを特徴とする請求の範囲第１項乃至第４項の少なくとも１項に記載の方法。

【請求項６】

エステル交換反応が多くの連続段階で実施されると共に、各段階では脂肪酸相が生成され、この脂肪酸相はエステル化処理されて、後段のエステル交換反応に加えられることを特徴とする請求の範囲第１項乃至第５項の少なくとも１項に記載の方法。

【請求項７】

エステル交換反応が多くの連続段階で実施されると共に、各段階で生成されたグリセリン相は分離、且つ結合され、この結合されたグリセリン相から形成された脂肪酸相はエステル化処理され、更なるエステル交換反応が行われる他の反応混合物に加えられることを特徴とする請求の範囲第１項乃至第５項の少なくとも１項に記載の方法。

【請求項８】

エステル交換反応用アルコール及びエステル化用アルコールとして、メタノール又はエタノールを使用することを特徴とする請求の範囲第１項乃至第７項の少なくとも１項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明はエステル交換反応による脂肪酸アルキルエステルの調製方法に関し、特にトリグリセリドの触媒を用いたエステル交換反応によって、エステル交換反応が行われる反応混合物からエステル相と、脂肪酸、脂肪酸塩、そして／又はその他の脂肪酸化合物を含むグリセリン相とを分離生成する脂肪酸アルキルエステルの調製方法に関する。

エステル交換反応によって、トリグリセリドのアルコーリシスを理解することができる。即ち、脂肪酸とグリセリンとのモノエステルと、アルコール、特にメタノール及びエタノールとの反応によって、中間生成物を経てジグリセリド及びモノグリセリドが形成される。

脂肪酸エステル、特にメチルエステルはオレオ化学（oleochemistry）に於ける重要な中間生成物である。ヨーロッパだけでも年間20万トンの植物油メチルエステルが界面活性剤用の一次原料として生産されている。このほか、脂肪酸メチルエステルはデイーゼル燃料の代用燃料としてその重要性を増している。

エステル交換反応のための触媒としては、塩基性触媒（アルカリ水酸化物、アルコラート、酸化物、炭酸塩、陰イオン交換体）、酸性触媒（鉱酸、ｐ－トルエンスルホン酸、三弗化硼素、陽イオン交換体）、及び酵素（リパーゼ）を使用することが可能である。現今では、反応混合物に溶解する触媒が好んで用いられている。これらの触媒は均一な混合物を形成すると共に、早い反応速度と軟反応条件を保証する。触媒のうち最もよく利用される均一なものとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラートがあり、これらはアルコールに溶解して植物油と混合される。こうした方法は、オーストリア特許発明明細書第AT－B386,222号に記載されている。酸性触媒は高い反応熱と圧力、そして更に複雑な反応手順が必要になる。酸性触媒を使用したエステル交換反応については、フランス特許出願公開明細書第85 02340号に開示されている。

塩基性触媒を用いたエステル交換反応では、溶媒を使用しないで反応を行うことができる。反応はトリグリセリドとアルコールとの２相系によって始まり、反応が進行し、エステルが形成される間に均一な相が形成され、次いでグリセリンの形成と分離によって再び２相系になる。

一価アルコールによる脂肪酸エステル調製のためのトリグリセリドのアルコーリシスでは、副生成物としてグリセリン・リッチの相が得られる。この相は更に脂肪酸、脂肪酸塩、及び脂肪酸エステルを含んでいる。このグリセリン相からこれら脂肪酸化合物を分離するために、通常、酸による処理が行われる。この処理によって、脂肪酸は脂肪酸塩から遊離される。脂肪酸及び脂肪酸エステル自体はグリセリンと非混合性であるから、グリセリン相から分離した相として沈降する。

これまで、この脂肪酸相の合理的な利用法について実証されたことは無かったし、通常、

この脂肪酸相はエステル交換反応過程で出るロス分として認識されていた。特に、この過程で大量処理する際には、このロス分は不利な効果を有し、それを１乃至２％のオーダーで改善することによってさえ、処理過程の経済性は決定的に向上する。
従って、本発明の目的はエステル交換反応、特に、触媒を用いたトリグリセリドのエステル交換反応による改良された脂肪酸アルキルエステル調整方法を提供することにある。
本発明による方法は、脂肪酸、脂肪酸塩、そして／又はその他の脂肪酸化合物をグリセリン相から分離し、アルコールによってエステル化し、異なるか或いは更に他の反応混合物に対しリサイクルし、そこで更なるエステル交換反応が行われることを特徴としている。
エステル化は良く知られている方法、特に酸性触媒を用いた方法を用いて行うことができる。酸性触媒の例としては、硫酸、パラトルエンスルホン酸、又はＨ＋型のイオン交換体を持ったもの等がある。
欧州特許出願公開明細書第EP－Ａ－0 184 740号には、遊離脂肪酸のエステル化についての開示がなされている。しかし、この方法はある種の天然油脂に含まれる遊離脂肪酸のプリエステル化に関する方法である。遊離脂肪酸を含む天然油脂を原料とした場合、先ず酸性触媒を用いて遊離脂肪酸を過剰なメタノールによってエステル化し、触媒を含むアルコール相を分離し、グリセリン－メタノール混合物を含む残留油（トリグリセリド相）を抽出し、そしてこの処理された油相とメタノールとのアルカリ触媒を用いたエステル交換反応によって、脂肪酸メチルエステルが得られる。しかし、脂肪酸化合物は、トリグリセリドのアルコーリシスに於いてもエステル交換反応過程でグリセリン相と共に回収されるから、収量が減少する。本発明によれば、エステル交換反応で得られる脂肪酸のエステル化と、グリセリン相の処理によって、処理されたトリグリセリドには遊離脂肪酸が含まれ、それが処理されて遊離脂肪酸が形成されるのみならず、エステル交換反応時に形成された脂肪酸化合物をも回収することが可能になる。
欧州特許明細書第EP－Ｂ－0 192 035号には、原脂そして／又は原油に含まれる遊離脂肪酸のプリエステル化方法について開示がなされている。この方法では、原脂そして／又は原油内の遊離酸の含有量を減少するために、これらを酸性エステル化触媒の存在下で低モノアルコールで処理している。その際、酸性形の個体陽イオン交換樹脂を触媒として使用し、反応混合物を陽イオン交換樹脂からの分離した後、反応水を除去している。
本発明による方法は、アルカリ触媒を用いたトリグリセリドのエステル交換反応に特に有利である。この種のエステル交換反応では、酸性エステル化にも拘わらず、酸性原料を直接、且つエステル交換反応のための酸性触媒を分離することなくリサイクルすることが可能である。この場合、エステル化のための酸性触媒量とエステル交換反応のためのアルカリ触媒量との割合によって、エステル交換反応過程に於けるpH値を僅かに修正することが求められるだけである。エステル化のための触媒はグリセリン相の処理過程で回収される。また、エステル化未了の遊離脂肪酸はグリセリン相と共にソープとして回収される。エステル化の際に生成されたエステルはエステル相に残る。従って、エステル交換反応過程の収量は実質的に増加する。
本発明による特に好適な実施例では、エステル化された脂肪酸、脂肪酸塩そして／又はその他の脂肪酸化合物が、更なるエステル交換反応が本質的に完了してはいるが、前記異なるエステル交換反応のエステル相とグリセリン相とが互いに分離されていない段階で、それぞれ前記異なる又はその他の反応混合物に加えられる。
更に、本発明による方法は以下のように実施すること、即ち、エステル交換反応を多くの段階で連続的に行い、各段階で脂肪酸相を形成し、これをエステル化処理して、次のエステル交換反応段階に加えると言う仕方で実施するのが最良の実施方法であることが判った。
更に、本発明による方法の特に好適な変形実施例では、多くの連続した段階でエステル交換反応を行い、これら各段階で生成しグリセリン相を分離及び結合し、結合されたグリセリン相から脂肪酸相を生成し、これをエステル化処理して、前記異なる反応混合物に加えて、更なるエステル交換反応を実施する。
本発明による方法では、植物性及び動物性油脂の全てをトリグリセリドとしてエステル交

換することが可能である。例えば、菜種油、大豆油、ひまわり油、獣脂、オリーブ油、落花生油、紅花油、あまに油、下剤用堅果油、綿実油、米油、ラード等がある。本発明による方法は、食用品質の植物油から未精製油に至るまで、また使用済み脂肪ベースの油圧油、使用済み食用油等の動物性脂肪又は脂肪性廃油に至る殆どの品質の原料を用いた処理に適している。

特に、菜種油、大豆油、獣脂は、トリグリセリドとして適しており、アルコールとしてメタノールを使用すれば、エステル交換反応によって菜種油脂肪酸メチルエステル、大豆油脂肪酸メチルエステル、そして獣脂脂肪酸メチルエステルが生成される。

本発明による方法は、遊離脂肪酸を含む動物性又は植物性油脂のエステル交換反応に特に適していることが判った。本発明による方法の更に好適な変形実施例では、椰子油又は椰子脂肪をそれぞれ植物油として使用している。椰子油は15％までの遊離脂肪酸を含むことができる。

廃物利用の経済性の観点から興味ある本発明による方法の変形実施例では、トリグリセリドとして、使用済み食用油そして／又はたっぷり揚げものに使用した脂肪、又は脂肪ベースの使用済み油圧油の様な廃油そして／又は廃脂肪を利用する。

エステル交換反応用アルコール、そして／又はエステル化用アルコールとしては、炭素原子１個乃至８個を有するアルコール、特に１個又は２個の炭素原子を有するアルコールが適している。例えば、メタノール、プロパノール、ｉ－プロパノール、ブタノール、２－ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、そしてオクタノール等がある。

以下の応用例をもとに、本発明の好適実施例を参照して本発明を更に詳述する。

［実施例］

オーストリア特許発明明細書第AT－B 386,222号に開示されている方法、即ちグリセリン相の中和によって菜種油から菜種油メチルエステルを生成するためのアルカリエステル交換反応方法によって得られた、8.1質量％のメタノール濃度を有する脂肪酸相31.4gを、3.3gのメタノール及び0.3gの濃硫酸と混合し、温度85℃で２時間還流した。エステル化処理によって脂肪酸相の脂肪酸濃度は50乃至12.5質量％に減少した。この結果できたエステル、脂肪酸、及び硫酸の混合物を、反応（＝アルコーリシス）の完了後であって、且つ相分離以前に更なるエステル交換反応を行う反応混合物に加えた。この第二のエステル交換反応は第一のエステル交換反応と同じ条件で実施した。

このエステル化処理した脂肪酸相の追加によって、メチルエステルの収量を増加することができた。脂肪酸相のエステル化処理及び回収を伴うエステル交換反応によって、菜種油100gからメチルエステル（RME）100gを得ることができた。脂肪酸相のリサイクルをしない場合、菜種油100g当たりのメチルエステル（RME）の収量は97gであった。

エステル化した脂肪酸相のリサイクルの有無に拘わらず、得たメチルエステルの品質は常に望ましい状態にあった。

フロントページの続き

(74)代理人
弁理士　亀谷　美明
(74)代理人
弁理士　金本　哲男
(74)代理人
弁理士　萩原　康司
(72)発明者　ミッテルバッハ　マルティン
オーストリア共和国、アー－８０１０　グラーツ、アム　ブルーメンハング　２７
(72)発明者　コンカール　ミヒャエル
オーストリア共和国、アー－８５０１　リーボッホ、フォルストガッセ　８

審査官　近藤　政克

(56)参考文献　特許第１０１８５２（ＪＰ，Ｃ１）
特開昭６０－０３５０９９（ＪＰ，Ａ）
特公昭３５－００１８２３（ＪＰ，Ｂ１）
特表平０５－５００５０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０６５０９７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C11C 3/10
B01J 27/02
C07C 67/02
C07C 67/08
C07B 61/00 300
特許ファイル(PATOLIS)
JICSTファイル(JOIS)