

超臨界メタノールを用いた脂肪酸メチルエステルの製造方法

住友化学工業(株) 筑波研究所
後藤 文郷*
鈴木 智之
佐々木 俊夫
愛媛工場
館野 辰夫

Process for Producing Methyl Esters of Fatty Acids Using Supercritical Methanol

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Tsukuba Research Laboratory
Fumisato Goto
Tomoyuki Suzuki
Toshio Sasaki
Ehime Works
Tatsuo Tateno

The process for producing methyl esters of fatty acids by reacting fats and oils such as soybean oil and waste oil with methanol was investigated. We have found the fact that the methyl esters are obtained at a high reaction rate in the absence of a catalyst under the supercritical conditions.

This process is a clean and simple process without soap by-produced in the case of using alkali catalysts. So that, the part of the process to wash soap away using water after reaction can be omitted.

はじめに

脂肪酸メチルエステルは、高級アルコール、脂肪酸アミド、高級アミン、酸クロライド等の中間体として重要な化合物である。特に脂肪酸メチルエステルを水添して得られる高級アルコールは、洗剤・界面活性剤の原料として全世界の生産量が900千t/yと需要が多いものである(第1図)。

一方、植物油とメタノールを反応させて得られる脂肪酸メチルエステルを軽油代替のバイオディーゼル燃料として利用する試みが、環境に対する取り組みとして欧米を中心に行なわれてきている。この脂肪酸

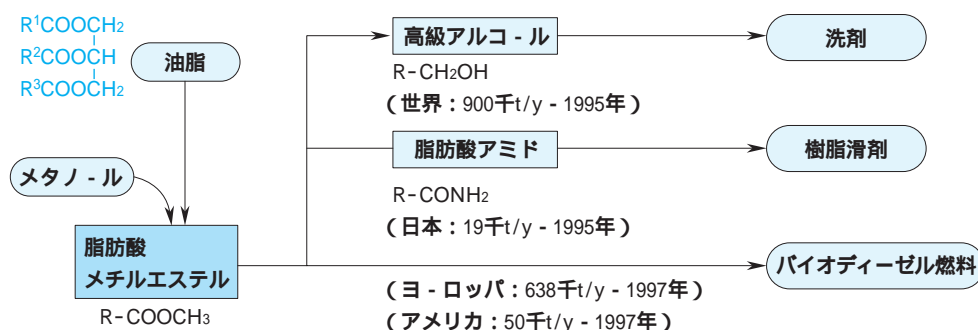
メチルエステルは、ディーゼル燃料として以下の点で優れると考えられている。

- ・ディーゼル車の燃料タンクに直接メチルエステルを入れるだけでよく、車の改造を伴わない。
- ・硫黄成分を含まないため、SO_xを排出しない。
- ・黒煙排出量が少ない。
- ・排出するCO₂はもともと植物が大気中のCO₂を取り込んだものであり、地球温暖化に悪影響を及ぼさない(CO₂の循環サイクルが回る)。

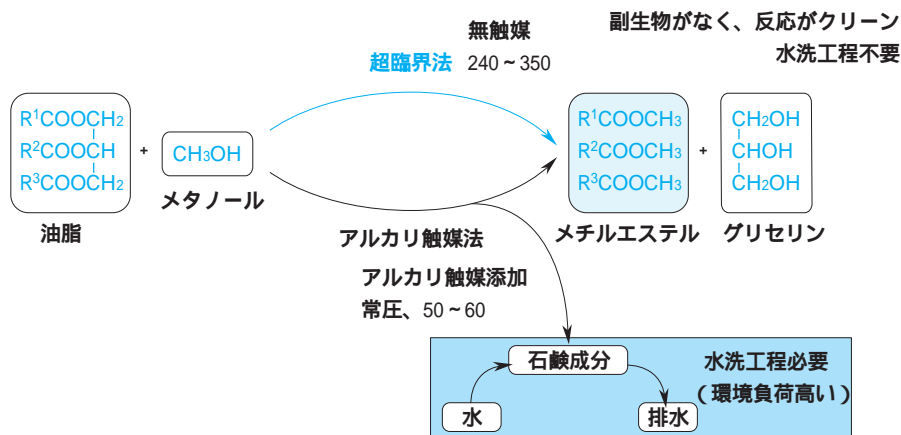
フランス・ドイツ等のヨーロッパ各国は休耕地を利用して栽培した菜種から採った菜種油を原料としており、税金のコントロールにより軽油よりもバイオディーゼル燃料の方が若干安い価格で購入できる等の国の政策

* 現職：有機合成研究所

第1図 脂肪酸メチルエステルの一般的用途



第2図 超臨界法とアルカリ触媒法の比較



で保護している。バイオディーゼル燃料は一般のガソリンスタンドで通常通り購入することができ、燃費等の性能もほとんど軽油と同じであるとのことである。一方、アメリカでは大豆の生産が多いことから、大豆油が原料とされる。

日本では、回収した廃食用油を原料として得た脂肪酸メチルエステルをバイオディーゼル燃料として利用する試みが、環境保護と関連していくつかの地方自治体で実施されてきている。家庭から出た廃食用油を回収して変換したバイオディーゼル燃料をゴミ収集車の燃料とする京都市の活動は、「廃食用油で走る収集車登場」「家庭廃油で“廃車”」などと新聞でも取り上げられている。また、休耕田に植えた菜の花から油を搾り出して使用するところまでを含めている滋賀県愛東町の活動も、「廃油の総合的リサイクルを」「琵琶湖の保全直結」などと紹介された。これらの活動は他団体にもさらに広がりを見せている。

本研究の目的は、脂肪酸メチルエステルを安価に製造する方法を見出すことである。

本反応の特徴

脂肪酸メチルエステルを製造する方法としては、植物油とメタノールとから、NaOHやKOH等のアルカリ触媒を用いてエステル交換反応を進行させる方法がよく知られている。このときの反応条件は、常圧、50程度の温和な条件である。このアルカリ触媒法では、油脂に含まれる遊離脂肪酸成分とアルカリ触媒が反応して、石鹸が副生するという問題点があった。遊離脂肪酸を除去する前工程や反応後に石鹸成分を水洗除去する後工程が必要となる。水洗工程が必要であると、変動費がかかるだけでなく環境負荷も高い。

我々はこれらの問題点を解決するため、アルカリ触媒を用いないエステル交換反応について探索を行い、メタノールが超臨界状態となる条件下で反応を行うこ

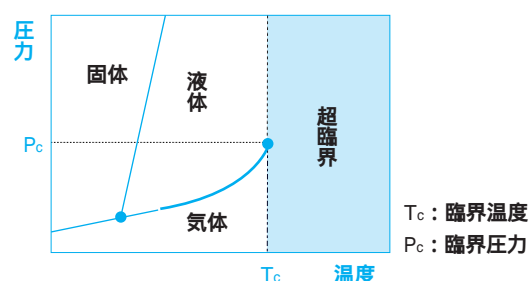
とにより、無触媒かつ短時間で反応が進行することを見出した^{1,2}(第2図)。同様のエステル交換反応に関する研究は次々と報告されてきている^{3,4})。本反応は無触媒下での反応であるため、石鹸成分の副生がないクリーンな反応となり、前処理工程や水洗工程が簡略化できるため変動費が抑えられる、環境にもやさしいという利点があると言える。

超臨界状態とは

超臨界状態とは、臨界温度以上の流体のことを指す(第3図)。メタノールの臨界温度は240である。臨界温度以上の領域の流体は、いくら圧力をかけても凝縮しない。超臨界状態にある流体、特に臨界点近傍の条件下(臨界温度に近い温度かつ臨界圧力に近い圧力)では、液体に近い高い密度を持ちながらかつ気体に近い高い拡散性を持つなど、特異な物性が知られている。また、微視的に見れば局所的なクラスター構造をとると言われており、気相や液相と異なる新しい反応場として、合成反応においては反応速度の向上や特異な選択性を示す可能性があるとして期待されている。

超臨界を利用した技術としては、超臨界二酸化炭素を用いたカフェイン等の有効成分の抽出、樹脂の発泡、半導体基材の洗浄、触媒調製や超臨界水を用いたダ

第3図 超臨界流体の温度・圧力範囲

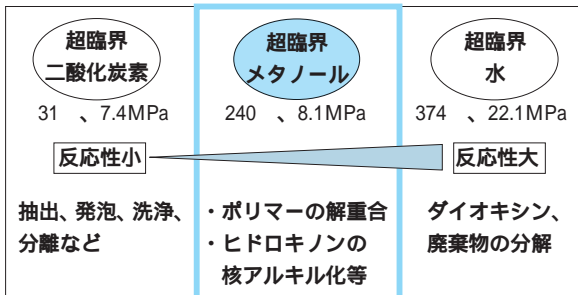


イオキシシ・廃棄物等の酸化分解など多岐にわたる。

超臨界アルコールを利用した検討例も増えてきている。ヒドロキノンのアルキル化⁵や高分子の解重合によるリサイクル⁶、分析⁷への適用などである(第4図)。

本反応では、主に超臨界流体の高反応性という特徴を生かしたと言える。

第4図 超臨界流体の比較



実験方法

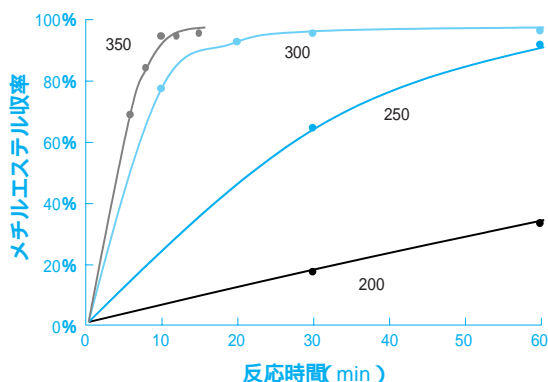
SUS製、内容積4.5ccのミニオートクレーブを反応容器とした。原料油脂とメタノールを所定量仕込み密封した後、目的温度に加熱してある流動層式サンドバスに反応容器を投入し、反応を開始した。反応後、反応容器を取り出して水浴で急冷した。反応後の液について、GPCによる定量分析、GC-MSによるメチルエステル生成の確認を行った。

超臨界メタノール中での油脂の反応性

1. 反応温度

大豆油0.86g、メタノール1.24gを仕込んで、反応温度を200、250、300、350としたときの反応の経時変化を追ったところ、反応速度に対する温度の影響は極めて大きいことが判明した(第5図)。200では反応速度は極めて遅かったが、250に温度を上げる

第5図 各温度における反応の経時変化

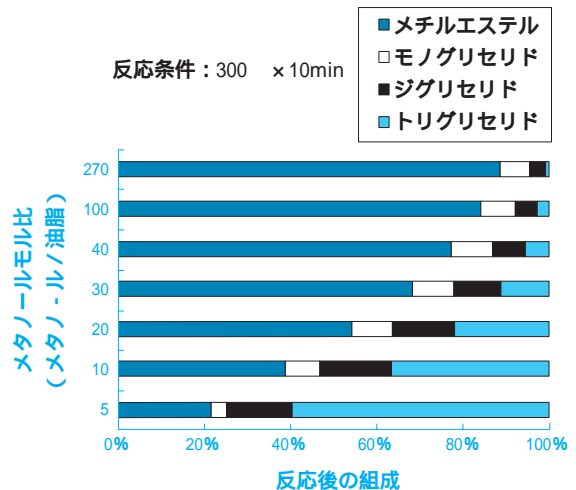


と反応速度は大幅に向上した。短時間で反応を完結させるには、メタノールが超臨界状態となる240以上が必要と考えられた。300以上にすると反応時間はさらに短縮された。

2. メタノールモル比

大豆油、メタノールをメタノールモル比(メタノール/油脂)が5、10、20、30、40、100、270となるように仕込んで反応させたところ、反応速度に対するメタノールモル比の影響は比較的大きいことが判明した(第6図)。モル比が高いほど、反応速度は向上する。ただし、メタノールモル比が高くなる分、同量の油脂を処理するためにメタノール量が増え反応容器コストが増大するため、適当なバランスの取れたモル比とする必要がある。

第6図 大豆油とメタノールの反応におけるモル比の効果



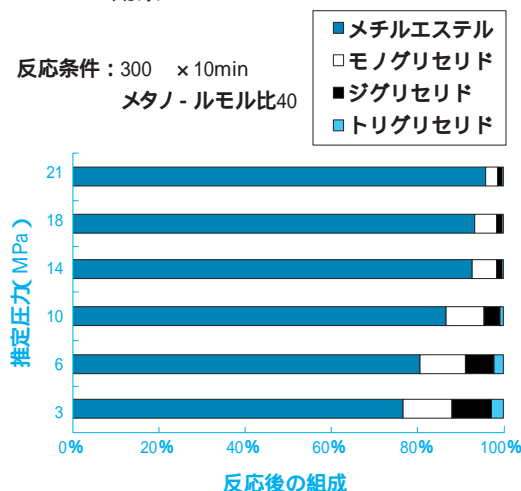
3. 反応圧力

大豆油、メタノールをモル比一定で推定圧力が3、6、10、14、18、21MPaとなるように仕込んで実験したところ、圧力が高いほど反応速度が向上することが判明した(第7図)。ただし、反応速度に対する圧力の影響は温度やモル比と比較してそれほど大きくなかった。

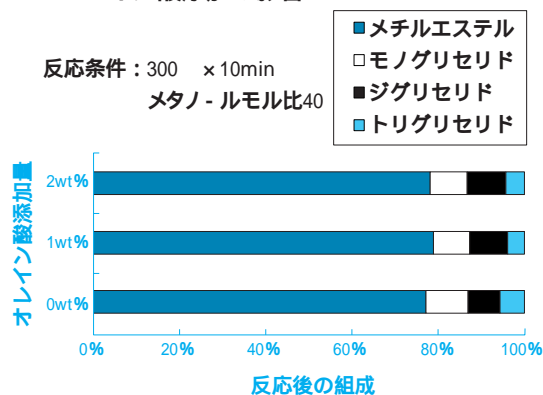
4. 触媒の探索

さらなる反応速度の向上を目的に、触媒の探索を行なった。反応後に石鹸の副生が起らないよう、固体触媒について検討した。その結果、Ca(OH)₂、CaO、Na₂CO₃等の固体塩基触媒が反応速度向上に効果があることがわかった。また、これら以外の固体触媒として、酸化ニッケル(NiO + Ni₂O₃)に触媒効果があることが判明した⁸。一方、ZnOには顕著な触媒効果は見られなかった(第8図)。

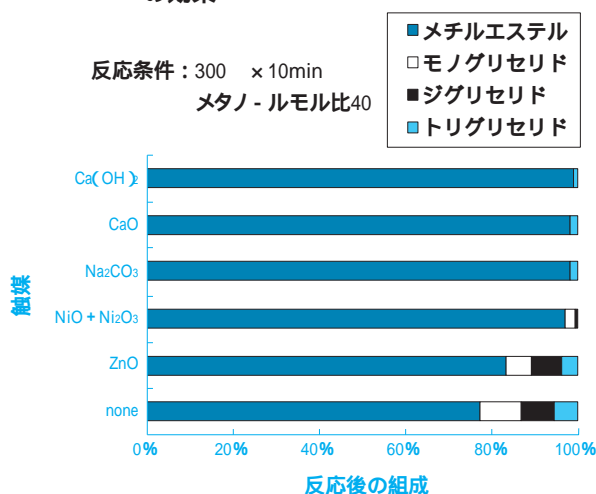
第7図 大豆油とメタノールの反応における圧力の効果



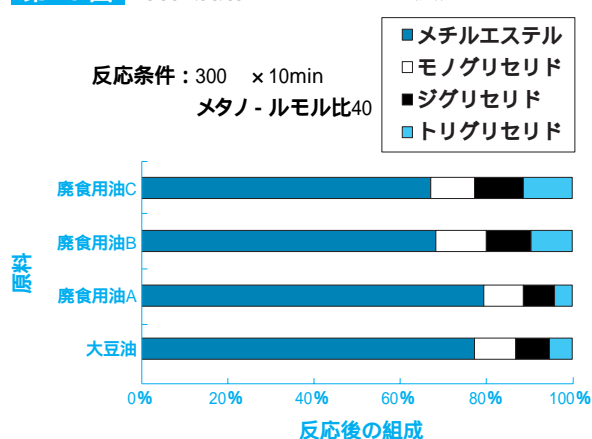
第9図 大豆油とメタノールの反応におけるオレイン酸添加の影響



第8図 大豆油とメタノールの反応における触媒の効果



第10図 各種油脂とメタノールの反応



5. オレイン酸添加

遊離脂肪酸が含まれている油脂のモデルとして、オレイン酸を1wt%、2wt%添加した大豆油を用いて反応させたところ、オレイン酸無添加での反応とメチルエステル収率は変わらないことが判明した(第9図)。本超臨界法では、アルカリ触媒法で必要とされる脂肪酸不純物の除去や中和工程が簡略化できると考えられる。

6. 廃食用油原料

種々の廃食用油A、B、Cを原料として同一条件で反応を行った。その結果、大豆油を原料とした時と比較して、メチルエステルの収率に大きな低下は見られなかった(第10図)。原料として廃食用油を使用することも可能であると考えられる。

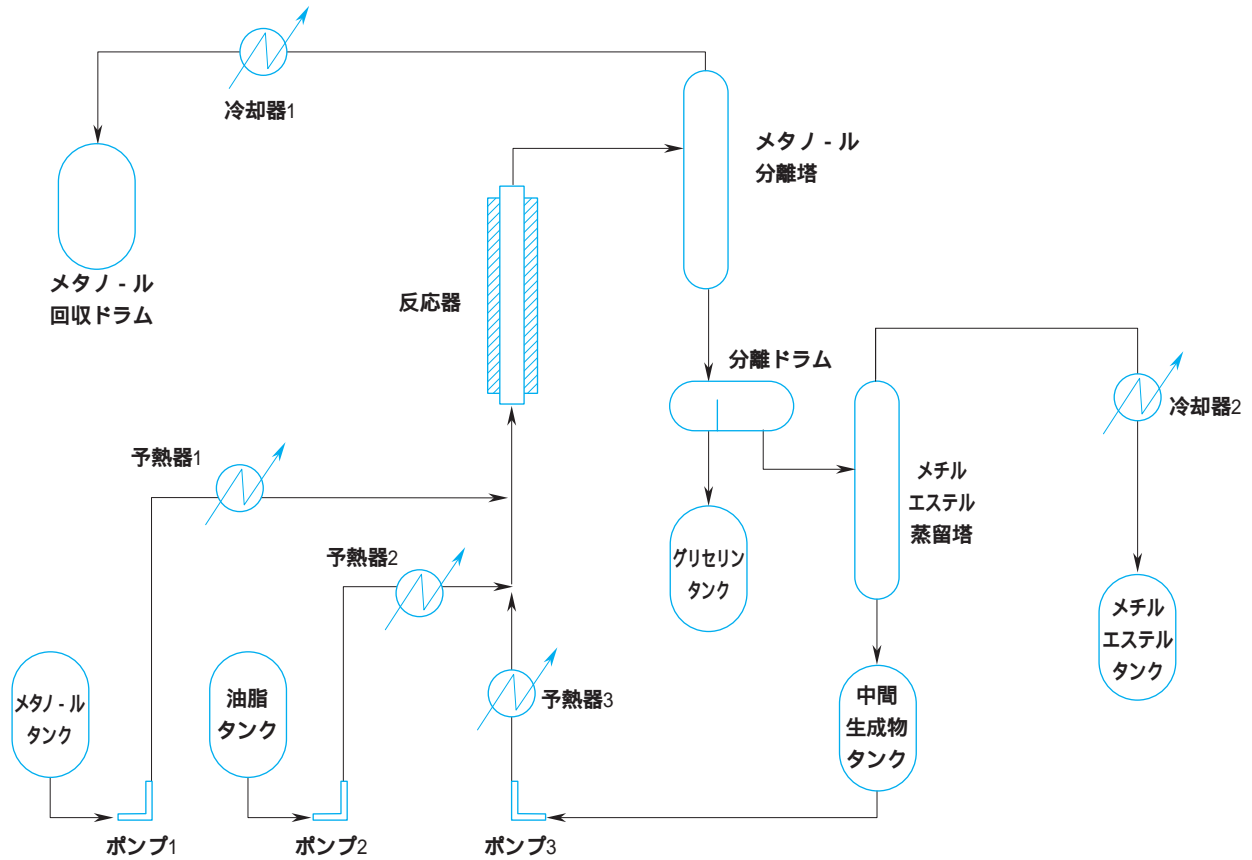
おわりに

以上、油脂とメタノールからエステル交換反応により脂肪酸のメチルエステルを製造する方法において、メタノールが超臨界状態となる条件で反応を行うと、従来のアルカリ触媒法のような石鹸成分の副生がないクリーンでシンプルなプロセスを構築できることを見出した。プロセスの概略フローを第11図に示す。

引用文献

- 1)特開2000-143586, 住友化学工業株式会社
EP0985654, Sumitomo Chemical Co., Ltd.
US6187939, Sumitomo Chemical Co., Ltd.
- 2)特開2001-31991, 住友化学工業株式会社
- 3)特開2000-109883, 株式会社ロンフォード
- 4)特開2000-204392, 旭化成工業株式会社
- 5)特開2000-302714, 住友化学工業株式会社
- 6)特開平9-249597, 工業技術院長
- 7)特開2000-19168, 工業技術院長, 住友化学工業株式会社
- 8)特開2001-226694, 住友化学工業株式会社

第 11 図 超臨界法によるメチルエステル製造プロセス



PROFILE



後藤 文郷
Fumisato Goto
 住友化学工業株式会社
 筑波研究所
 主任研究員
 (現：有機合成研究所 主任研究員)



佐々木 俊夫
Toshio SASAKI
 住友化学工業株式会社
 筑波研究所
 グループマネージャー



鈴木 智之
Tomoyuki Suzuki
 住友化学工業株式会社
 筑波研究所
 研究員



館野 辰夫
Tatsuo TATENO
 住友化学工業株式会社
 愛媛工場 光学製品製造部
 主席部員