

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月23日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360373

研究課題名（和文） 米糠残渣油からのトコトリエノール回収とバイオディーゼル燃料合成

研究課題名（英文） Research for tocotrienol recovery and biodiesel production from waste rice bran oil

研究代表者

米本 年邦（YONEMOTO TOSHIKUNI）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40125688

## 研究成果の概要（和文）：

本研究では、米糠から食用油を製造する工程で副生する残渣油（脱臭スカム油）から、健康機能物質トコトリエノールの回収と環境調和型バイオディーゼル燃料の生産を行う新規な反応・分離プロセスを構築することを目的とした。まず、回分系において、陽イオン交換樹脂を触媒とする遊離脂肪酸のエステル化、陰イオン交換樹脂を吸着剤とするトコトリエノールを含むビタミンE類の吸脱着による回収、陰イオン交換樹脂を触媒とするトリグリセリドのエステル交換を段階的に行った。そして、各反応や吸着挙動に及ぼす操作因子の影響を検討することで、各段階での目的に応じた適切な操作条件を明らかにした。この結果に基づき、樹脂を充填したカラム型反応器を作製し、各段階の連続プロセス化を行った。

## 研究成果の概要（英文）：

The purpose of this research is to construct a novel reaction and separation process for producing bioactive compounds, tocotrienol (vitamin E), and renewable energy, high quality biodiesel, from waste oils discharged in the vegetable oil refining process. The process consists of the esterification of free fatty acid using cation-exchange resin catalyst, the adsorption of tocotrienol on the anion-exchange resin, the desorption of tocotrienol from the resin and the transesterification of triglyceride using anion-exchange resin catalyst. The optimal conditions for continuous operation in each step were investigated and elucidated.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	13,600,000	4,080,000	17,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

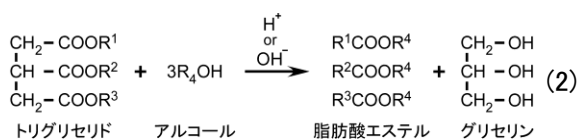
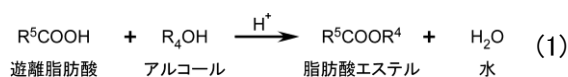
キーワード：イオン交換樹脂・エステル化反応・エステル交換反応・吸着脱離・バイオディーゼル燃料・ビタミンE類

## 1. 研究開始当初の背景

スーパービタミン E と呼ばれるトコトリエノールは、ビタミン E (トコフェロール) の約 70 倍もの抗酸化活性を示すため、生活習慣病予防の生理活性を有する健康機能物質として注目されている。しかし、トコトリエノールは、パームヤシ油や米糠油など極一部の植物油のみに低濃度で含まれているため、高純度回収が極めて難しい。また、脂肪酸側鎖に 3 つの二重結合を持つため、分離回収プロセスにおいて容易に酸化され、生理活性を失ってしまう可能性が高い。これらの問題のため、現在 60% 程度の純度のものしか商品化されていないにも関わらず、非常に高価である。

パームヤシや米ぬかから食用油を製造する工程で副生する残渣油 (脱臭スカム油) には、遊離脂肪酸 45wt%、トリグリセリド 15wt% と共に、トコトリエノールを含むビタミン E 類が 3wt% 程度まで濃縮された形で含まれている。そのため、トコトリエノール原料として注目されている。現在、この残渣油に対して、遊離脂肪酸を (1) 式に従いエステル化し、トリグリセリドを (2) 式に従いエステル交換して、何れも脂肪酸エステルに変換して沸点を下げた後、100-250°C の段階的な分子蒸留 (5,6 回) でビタミン E 類とエステルを分離し、次にトコトリエノールとトコフェロールをクロマト分離する手法でトコトリエノールの回収が試みられている。しかし、エステル化とエステル交換反応はそれぞれ均相酸ならびに塩基触媒を用いて約 100°C で行われ、中和や脱塩など多段階の触媒除去操作を必要とする。そのため、酸化分解せず生理活性を保持したまま回収されるトコトリエノール量は少ない。一方、副生した脂肪酸エステルは、バイオディーゼルの燃料ともなるが、高温での蒸留処理によって熱変性しており品質が悪い。そのため、現状ではアルカリ混入グリセリンと共に焼却処理されている。

これに対し、研究代表者らは、陰イオン交換樹脂を不均相固体触媒として用い、比較的低温 (50°C) でトリグリセリドのエステル交換を行う脂肪酸エステル連続合成技術を提案している [Bioresource Technol., 98(2), 416-421 (2007), 特許第 4198663 号]。これに既知法である陽イオン交換樹脂を触媒とした遊離脂肪酸のエステル化を併せて、均相触媒法



に置き換えれば、1) 中和・脱塩などの触媒分離操作不要、2) 穏和な温度条件のためトコトリエノールの活性劣化防止、が可能となる。

当初、残渣油のバイオディーゼルのみを旨として陰イオン交換樹脂カラムによる連続エステル交換実験を行ったところ、カラム流出物は、エステルとグリセリンのみであり、トコトリエノールを含むビタミン E 類が消失し、これが樹脂に吸着していることが分かった。また、吸着したビタミン E 類が弱酸による樹脂洗浄操作で脱着することも確認した。従って、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の反応に対する触媒能と、ビタミン E 類に対する吸着能を適切に発現させることができれば、分子蒸留操作なしにビタミン E 類を高効率で回収でき、かつ、副生する脂肪酸エステルの熱変性も生じないため高品質バイオディーゼルとして利用可能となると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、陽イオン交換樹脂による遊離脂肪酸のエステル化 (50°C)、陰イオン交換樹脂によるビタミン E 類の吸着分離 (温度スウィング)、陰イオン交換樹脂によるトリグリセリドのエステル交換 (50°C) を組み合わせ、米糠残渣油から活性劣化なしでトコトリエノールを回収すると共に、残りの成分をバイオディーゼルとして利用可能な高品質の脂肪酸エステルに変換する新規な反応・分離技術を開発する。

## 3. 研究の方法

本研究で提案する新反応・分離技術を構築するため、まず、回分系において、食用米油製造会社から提供された脱臭スカム油を用い、Fig.1 に示す手順で、ビタミン E 類の回収と、バイオディーゼルの合成に取り組んだ。アルコールには、回収したビタミン E 類を食品用途で利用可能にするため、エタノールを用いた。本研究では、段階的に 4 つの実験を行うため、実験毎に目的に応じた適切な操作条件を明らかにする必要がある。そこで、以下の項目①~④の検討を行った。

- ① 陽イオン交換樹脂によるエステル化で遊離脂肪酸を除去する適切な操作条件の探索
- ② 陰イオン交換樹脂によるビタミン E 類の吸着条件の検討
- ③ 陰イオン交換樹脂からのビタミン E 類の脱着条件の検討
- ④ 陰イオン交換樹脂によるエステル交換でトリグリセリドを変換する適切な操作条件の探索

#### 4. 研究成果

まず、残渣油の主成分である遊離脂肪酸を溶液中から除去するため、項目①の陽イオン交換樹脂による遊離脂肪酸のエステル化実験を 50°C で行った。遊離脂肪酸は、ビタミン E 類と競争的に陰イオン交換樹脂に吸着するため、吸着実験前に可能な限り除去する必要がある。従来の均相酸触媒を用いたエステル化では、反応平衡の存在によって 90% 以上の反応率を達成するために副反応物であるアルコールの過剰添加（反応量論比の 10 倍以上）や副生物水の除去が必須であった。そこで、陽イオン交換樹脂を触媒とした本エステル化では、残渣油の脂肪酸基に対するアルコールのモル比を反応量論比 1:1 で一定とし、反応液に水を加えることで含水率の影響を検討した。その結果、Fig.2 に示すように、アルコールを過剰添加しなくてもエステル化反応がほぼ 100% 進行すること、副生物である水が存在すると反応速度が遅くなるものの、反応率ほぼ 100% を達成できることが分かった。これは、陽イオン交換樹脂を触媒としたエステル化反応が、従来の均相酸触媒とは異なり、不可逆的に進行するためと考えられる。

また、Fig.3 に、前述の含水率 0.0wt%（水添加なし）条件でエステル化実験を行った場合のビタミン E 類濃度の経時変化を示す。米ぬかスクラム油には、トコリエノールとトコフェロールの  $\alpha$  体、 $\gamma$  体、 $\delta$  体の計 6 種類のビタミン E 類が含まれている。これらのビタミン E 類はいずれもエステル化実験中に減少する傾向を示した。24 時間後の残存率は、最も高いもので  $\gamma$ -トコリエノール (■) の約 90%、低いもので  $\delta$ -トコリエノール (◆) の約 65% となった。この時点でのエステル化反応率は 95% であった。以上より、50°C という温和なエステル化条件でも、ビタミン E 類の分解が緩やかに進行するため、FFA の残存率とビタミン E 類の分解率を考慮した上でエステル化時間を適切化した。

次に、エステル化後の反応液から目的のビタミン E 類を回収するため、項目②の陰イオン交換樹脂によるビタミン E 類の吸着実験を 10°C で行った。Fig.4 に吸着実験結果の一例を示す。縦軸は、ビタミン E 類濃度であり、HPLC クロマトグラムのパーク面積で示した。どのビタミン E 類濃度も、時間の経過に伴い速やかに減少し、30 分以降ほとんど変わらなかった。30 分での残存率を求めると、 $\alpha$ -トコフェロール ( $\Delta$ ) で約 10%、他のビタミン E 類はほぼ零となった。反応液に加える樹脂量を増やせば、 $\alpha$ -トコフェロールも全て樹脂に吸着すると考えられる。以上より、エステル化後の反応液あたりに加える樹脂量および吸着時間を適切化した。

適切化された条件でビタミン E 類を吸着

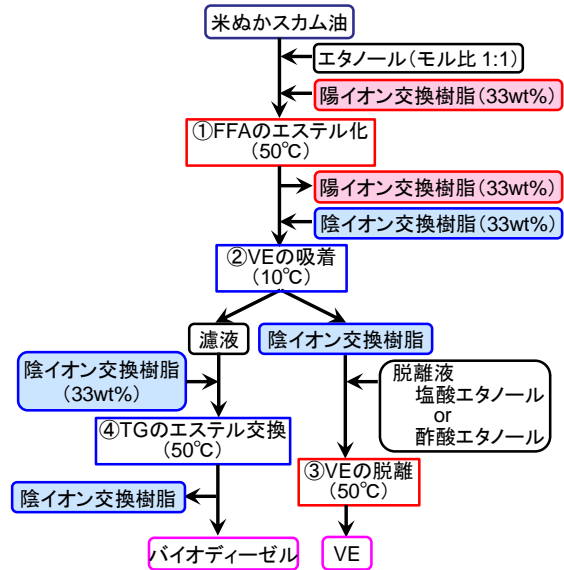


Fig.1 Flow chart for batch experimental procedure

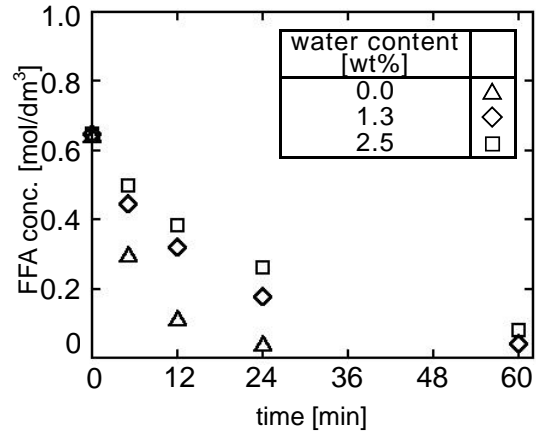


Fig.2 Effect of water content in oil on batch esterification with cation-exchange resin

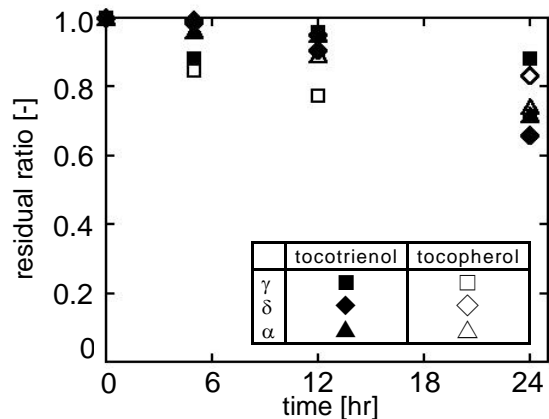


Fig.3 Time courses of vitamin E concentrations during batch esterification (water content=0.0 wt%)

させた樹脂を用い、項目③の樹脂からのビタミン E 類の脱着実験を 50°Cで行った。脱離液には、0.21mol/dm<sup>3</sup> 塩酸エタノール、あるいは、同濃度の酢酸エタノールを用い、所定時間経過後、樹脂を回収して新たな脱離液を加える操作を 3 回繰り返した。その結果を Figs.5, 6 に示す。3 回の繰り返し実験での回収率を積算したヒストグラムである。比較のため、現在試行されている分子蒸留法による回収率(37%)を各図に点線で示した。塩酸エタノールを脱離液とした場合 (Fig.5)、どのビタミン E も 1 回目の脱離で大部分が回収された。また、トコトリエノールとトコフェロールのいずれも  $\alpha$  体の回収率に比べ、 $\delta$  体や  $\gamma$  体の回収率が高くなった。酢酸エタノールを脱離液とした場合 (Fig.6)、前述と同様の傾向が観察されたが、各ビタミン E の回収率は大幅に増大した。これは、酢酸よりも塩酸の方がビタミン E の分解を生じやすいためと考えられる。6 つのビタミン E 類の平均回収率は塩酸エタノールを用いた場合で 51%、酢酸エタノールを用いた場合で 83%となり、従来法の 37%よりも著しく増大した。これより、分子蒸留を伴わない本回収法の有効性を示すことができた。

一方、前述の項目②のビタミン E 類の吸着実験後に樹脂を除去した濾液を用い、項目③の陰イオン交換樹脂によるトリグリセリドのエステル交換実験を 50°Cで行った。その結果、1 時間程度でトリグリセリドの反応率がほぼ 100%に達すること、陰イオン交換樹脂の吸着能によって、前述のエステル化の副生物である水と本エステル交換の副生物であるグリセリンが共に吸着除去され、得られた最終生成物に含まれていないこと、が明らかとなった。以上より、アルコール過剰添加を行わずにエステル化、吸着、エステル交換を段階的に行う本合成法の有効性を示すことができた。

さらに、これら 4 段階の操作を連続的に行うプロセス構築のため、各樹脂を充填したカラム型リアクターに反応液や溶離液を所定流量で通液する流通系での検討を段階毎に個別に行った。まず、第 1 段階の遊離脂肪酸の燃料化では、陽イオン交換樹脂量と溶液供給流量を操作因子として充填層内の滞在時間を適切化することで、転化率 100%を達成することができた。第 2 段階のビタミン E 類の吸着において、カラム温度 10°Cでは、陰イオン交換樹脂を保持するフィルター付近で溶液が固化して通液できないため、30°Cに変更した。また、第 1 段階と同じ流量での通液により、流出液中のビタミン E 類濃度がほぼ零となることを確認、かつ、カラムの破過時間も明らかにした。次に、ビタミン E 類が吸着したカラムに溶離液 (酢酸アルコール) を通液することでビタミン E 類が鋭い濃度ピー

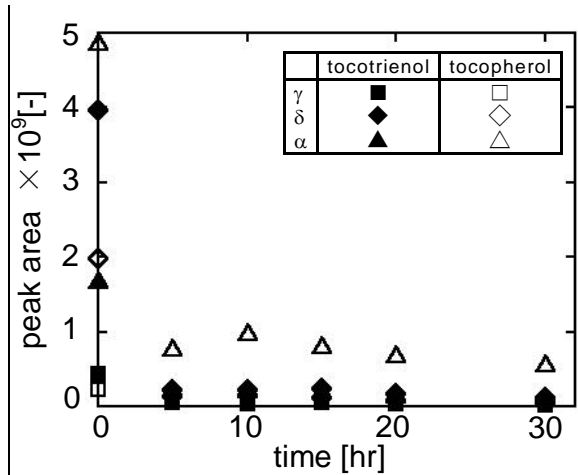


Fig.4 Time courses of vitamin E concentrations during batch adsorption

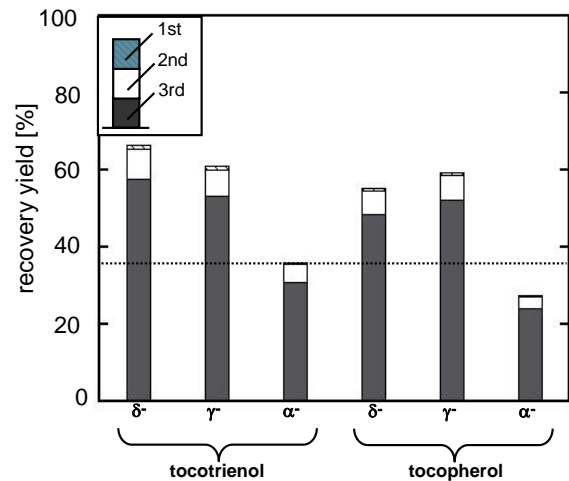


Fig.5 Total recovery yield of vitamin E in triplet desorption experiments with 0.21 mol/dm<sup>3</sup> HCl-ethanol

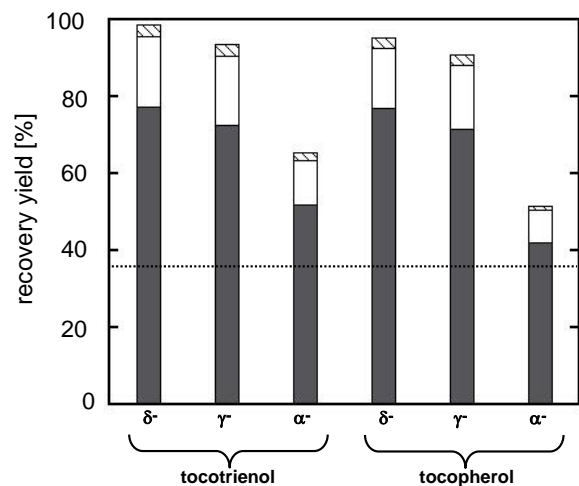


Fig.6 Total recovery yield of vitamin E in triplet desorption experiments with 0.21 mol/dm<sup>3</sup> acetic acid-ethanol

クで溶出すること、ビタミン E 類除去後の反応液をさらに 50℃の陰イオン交換樹脂カラムに第 1、2 段と同じ流量で通液することで、残存するトリグリセリドを転化率 100%で燃料に変換できることを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① N.Shibasaki-Kitakawa, M.Murakami, M.Kubo, T.Yonemoto, A Kinetic Model Describing Antioxidation and Prooxidation of  $\beta$ -Carotene in the Presence of  $\alpha$ -Tocopherol and Ascorbic Acid, Journal of the American Oil Chemists' Society, 査読有, 2011, DOI: 10.1007/s11746-011-1980-z
  - ② N.Shibasaki-Kitakawa, T.Tsuji, M.Kubo, T.Yonemoto, Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Anion-Exchange Resin as Both Catalyst and Adsorbent, Bioenergy Research, 査読有, Vol.4, No.4, 2011, 287-293
  - ③ 北川尚美, 米本年邦, イオン交換樹脂触媒を用いた新規なバイオディーゼル燃料製造技術の開発, 化学工学, 査読無, Vol.74, 2010, 164-167
  - ④ N.Shibasaki-Kitakawa, T.Tsuji, K.Chida, M.Kubo, T.Yonemoto, Simple continuous production process of biodiesel fuel from oil with high content of free fatty acid using ion-exchange resin catalysts, Energy & Fuels, 査読有, Vol.24, No.6, 2010, 3634-3638
  - ⑤ T.Tsuji, M.Kubo, N.Shibasaki-Kitakawa, T.Yonemoto, Is Excess Methanol Addition Required To Drive Transesterification of Triglyceride toward Complete Conversion?, Energy & Fuels, 査読有, Vol.23, No.12, 2009, 6163-6167
- [学会発表] (計 11 件)
- ① 金川恵一、中島一紀、北川尚美、米本年邦、イオン交換樹脂を触媒・吸着剤とした高品質バイオディーゼル燃料合成法、化学工学会第 77 年会、2012 年 3 月 16 日、工学院大学 (東京)
  - ② 北川尚美、米本年邦、廃棄バイオマス为原料とした高品質バイオディーゼル燃料製造技術の開発、INCHEM TOKYO 産学官マッチングフォーラム、2011 年 11 月 16 日、東京ビッグサイト (東京)
  - ③ N.Shibasaki-Kitakawa, K.Kanagawa, K.Nakashima, T.Yonemoto, High Quality Biodiesel Fuel Production from Crude *Jatropha* Oil without Upstream and Downstream Processing, 2011 AIChE Annual Meeting, 2011 年 10 月 18 日, Minneapolis Convention Center (Minneapolis, MN, USA)
  - ④ 井原亨、北川尚美、中島一紀、米本年邦、遊離脂肪酸残渣油を原料としたバイオディーゼル燃料合成、化学工学会第 43 回秋季大会、2011 年 9 月 16 日、名古屋工業大学 (名古屋)
  - ⑤ N.Shibasaki-Kitakawa, T.Yonemoto, Continuous Production of High Quality Biodiesel from Vegetable Oils with High Fatty Acid Content Using Ion-exchange Resin Catalysts, The 12<sup>th</sup> The International Conference on QiR, 2011 年 7 月 6 日 (Bali, Indonesia)、招待講演
  - ⑥ N.Shibasaki-Kitakawa, T.Yonemoto, Production Process of High Quality Biodiesel Using Ion-exchange Resin Catalysts without Upstream and Downstream Processing, The World Conference on Oilseed Processing, Fats & Oils Processing, Biofuels & Applications, 2011 年 6 月 22 日 (Izmir, Turkey)
  - ⑦ 金川恵一、久保正樹、北川尚美、米本年邦、副生物の除去工程を必要としない高品質バイオディーゼル燃料合成法、化学工学会第 76 年会、2011 年 3 月 24 日、東京農工大学 (東京)
  - ⑧ N.Shibasaki-Kitakawa, T.Tsuji, M.Kubo, T.Yonemoto, Production of high-quality biodiesel fuel from waste cooking oil using anion-exchange resin catalyst, 2010 AIChE Annual Meeting, 2010 年 11 月 9 日, Salt Palace Convention Center (Salt Lake City, UT, USA)
  - ⑨ 北川尚美、辻崇裕、久保正樹、米本年邦、イオン交換樹脂触媒法による廃食油からの高純度バイオディーゼル燃料生産、化学工学会第 75 年会、2010 年 3 月 18 日、鹿児島大学 (鹿児島)
  - ⑩ 北川尚美、遊離脂肪酸高含有油を原料としたイオン交換樹脂法による簡便なバイオディーゼル燃料連続生産プロセスの構築、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学 (大阪)
  - ⑪ 北川尚美、イオン交換樹脂触媒を利用したバイオディーゼル燃料製造技術の開発、化学工学会第 41 回秋季大会、2009 年 9 月 17 日、広島大学 (広島)、招待講演

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：脂肪酸エステル<sub>2</sub>の製造方法およびバイオディーゼル燃料

発明者：（東北大）北川尚美・米本年邦・井原亨・（三菱化学）高柳弘昭

権利者：（株）東北テクノアーチ、三菱化学（株）

種類：特願

番号：特願 2012-021989

出願年月日：平成 24 年 2 月 3 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

米本 年邦

(YONEMOTO TOSHIKUNI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40125688

### (2)研究分担者

北川 尚美

(SHIBASAKI-KITAKAWA NAOMI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00261503

久保 正樹 (KUBO MASAKI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50323069

中島 一紀 (NAMASHIMA KAZUNORI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50540358