

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-518377

(P2017-518377A)

(43) 公表日 平成29年7月6日(2017.7.6)

|                                     |               |             |
|-------------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                        | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>C 0 7 C 67/03 (2006.01)</b>      | C 0 7 C 67/03 | 4 H 0 0 6   |
| <b>C 0 7 C 69/24 (2006.01)</b>      | C 0 7 C 69/24 | 4 H 0 1 3   |
| <b>C 0 7 C 69/58 (2006.01)</b>      | C 0 7 C 69/58 | 4 H 0 3 9   |
| <b>C 0 7 C 67/08 (2006.01)</b>      | C 0 7 C 67/08 | 4 H 0 5 9   |
| <b>C 1 1 C 3/08 (2006.01)</b>       | C 1 1 C 3/08  |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く |               |             |

|               |                              |          |                        |
|---------------|------------------------------|----------|------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2017-517149 (P2017-517149) | (71) 出願人 | 516374978              |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年6月12日 (2015.6.12)       |          | サザン バイオフューエル テクノロジー    |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成29年1月26日 (2017.1.26)       |          | ビーティーワイ エルティーディー       |
| (86) 国際出願番号   | PCT/AU2015/050324            |          | SOUTHERN BIOFUEL TE    |
| (87) 国際公開番号   | W02015/188233                |          | CHNOLOGY PTY LTD       |
| (87) 国際公開日    | 平成27年12月17日 (2015.12.17)     |          | オーストラリア ビクトリア州 3218    |
| (31) 優先権主張番号  | 2014902260                   |          | , メルボルン, ジーロング ウェスト, ゴ |
| (32) 優先日      | 平成26年6月13日 (2014.6.13)       |          | ードン ストリート 35           |
| (33) 優先権主張国   | オーストラリア (AU)                 | (74) 代理人 | 110000774              |
|               |                              |          | 特許業務法人 もえぎ特許事務所        |
|               |                              | (72) 発明者 | ペルトラーメ, リノ エミリオ        |
|               |                              |          | オーストラリア ビクトリア州 3228    |
|               |                              |          | , メルボルン, トーキー, オーシャン エ |
|               |                              |          | ーカー ロード 25             |
|               |                              | 最終頁に続く   |                        |

(54) 【発明の名称】 脂肪酸アルキルエステルを調製するための方法

## (57) 【要約】

本発明は、広く、スルホン化脂肪酸触媒を使用して脂肪含有供給原料から脂肪酸アルキルエステルを調製するための方法に関する。

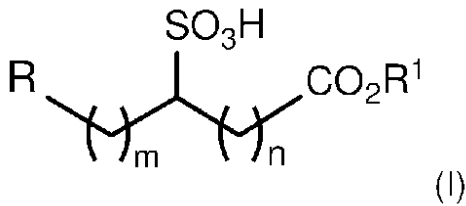
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

脂肪酸アルキルエステルを調製するための方法であって、

i) 脂肪含有供給原料と、アルコールと、式 (I) :

## 【化 1】



10

[ 式中、

n は、0 から 7 の間の整数であり、

m は、0 から 17 の間の整数であり、

R は、水素またはメチルであり、

R<sup>1</sup> は、水素または C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルである ]

で示されるスルホン化脂肪酸誘導体またはその塩を含む混合物を形成するステップと、

ii) ステップ i) における混合物が、脂肪酸アルキルエステルを含む混合物を製造するように反応することを可能にするステップと、

iii) ステップ ii) において得られた脂肪酸アルキルエステルを単離するステップと

を含む、方法。

20

## 【請求項 2】

脂肪含有供給原料が、重量で、少なくとも 20%、少なくとも 40%、少なくとも 60%、少なくとも 70%、少なくとも 80%、少なくとも 90% または少なくとも 95% の遊離脂肪酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

脂肪含有供給原料が、トリグリセリド含有供給原料である、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

30

## 【請求項 4】

アルコールが、混合物中に約 10 重量% から約 60 重量% の間の量で存在する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

アルコールが、混合物中に約 15 重量% から約 40 重量% の間の量で存在する、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

スルホン化脂肪酸誘導体が、混合物中に約 0.05 重量% から約 5 重量% の間の量で存在する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

スルホン化脂肪酸誘導体が、混合物中に約 0.5 重量% から約 2.5 重量% の間の量で存在する、請求項 6 に記載の方法。

40

## 【請求項 8】

混合物が、酸をさらに含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

酸が、混合物中に約 0.5 重量% から約 5 重量% の間の量で存在する、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

酸が硫酸である、請求項 8 または請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

50

混合物が、水をさらに含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

水が、混合物中に最大約 10 重量%の量で、または最大約 5 重量%の量で、または最大約 2 重量%の量で、または最大約 1 重量%の量で存在する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

アルコールが、 $C_{11} \sim C_{12}$  アルコールまたはその混合物である、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

アルコールが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブーゼルアルコールまたはそれらの混合物である、請求項 13 に記載の方法。

10

【請求項 15】

ステップ i) が、混合物を加熱するステップを含む、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

スルホン化脂肪酸誘導体において、 $m$  が 6 から 17 の間の整数、または 8 から 17 の間の整数、または 10 から 17 の間の整数、または 11 から 15 の間の整数である、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

スルホン化脂肪酸誘導体において、 $n$  が 0 から 6、0 から 4 または 0 から 3 の間の整数である、請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 18】

$n$  が 0 である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

スルホン化脂肪酸誘導体において、 $R^1$  がメチルである、請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

スルホン化脂肪酸誘導体において、 $R$  がメチルである、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

スルホン化脂肪酸誘導体において、 $m$  が 8 から 17 の間の整数であり、 $n$  が 0、1 または 2 であり、 $R$  および  $R^1$  がメチルである、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 22】

$m$  が 8 から 15 の間の整数であり、 $n$  が 0 であり、 $R$  および  $R^1$  がメチルである、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

$m$  が 11 から 15 の間の整数であり、 $n$  が 0 であり、 $R$  および  $R^1$  がメチルである、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

混合物が、複数のスルホン化脂肪酸誘導体を含む、請求項 1 から 23 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 25】

複数のスルホン化脂肪酸誘導体が、 $C_{14} \sim C_{18}$  - スルホン化脂肪酸メチルエステルまたはその塩である、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

複数のスルホン化脂肪酸誘導体が、 $C_{16} \sim C_{18}$  - スルホン化脂肪酸メチルエステルまたはその塩である、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 27】

脂肪含有供給原料を、ステップ i) における使用に先立って漂白および / または脱ガムするステップをさらに含む、請求項 1 から 26 のいずれか一項に記載の方法。

50

**【請求項 28】**

ステップ i i i ) において単離された脂肪酸アルキルエステルが、少なくとも約 70 %、少なくとも約 80 %、または少なくとも約 85 %、または少なくとも約 90 %、または少なくとも約 95 % の純度を有する、請求項 1 から 27 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 29】**

i v ) ステップ i i i ) 後に得られる脂肪酸アルキルエステルと、未反応のトリグリセリドまたは未反応の遊離脂肪酸と、アルコールと、上記で定義されるような式 ( I ) のスルホン化脂肪酸誘導体とを含む混合物を形成するステップと、

v ) ステップ i v ) における混合物が、トリグリセリドの少なくとも一部または遊離脂肪酸の少なくとも一部が脂肪酸アルキルエステルに変換されるように反応することを可能にするステップと、

v i ) ステップ v ) 後の混合物から脂肪酸アルキルエステルを単離するステップとを含む、請求項 1 から 28 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 30】**

ステップ i v ) における混合物が、酸をさらに含む、請求項 29 に記載の方法。

**【請求項 31】**

酸が硫酸である、請求項 30 に記載の方法。

**【請求項 32】**

アルコールが無水アルコールである、請求項 29 から 31 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 33】**

ステップ v i ) において単離された脂肪酸アルキルエステルが、少なくとも約 70 %、少なくとも約 80 %、または少なくとも約 85 %、または少なくとも約 90 %、または少なくとも約 95 % の純度を有する、請求項 29 から 32 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 34】**

v i i ) 残存する酸を中和するために、ステップ i i i ) またはステップ v i ) 後に得られる脂肪酸アルキルエステルを、塩基を用いて処理するステップをさらに含む、請求項 1 から 33 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 35】**

v i i i ) 脂肪酸アルキルエステルとともに存在する少なくとも一部の未反応のトリグリセリドを、脂肪酸アルキルエステルに変換するための、ステップ i i i )、v i ) または v i i ) 後の塩基によって触媒されるエステル交換反応と、

i x ) ステップ v i i i ) 後に脂肪酸アルキルエステルを単離するステップとをさらに含む、請求項 1 から 34 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 36】**

ステップ i i i ) において単離された脂肪酸アルキルエステルが、さらなる精製に付されない、請求項 1 から 28 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 37】**

請求項 1 から 36 のいずれか一項に記載の方法によって調製される、脂肪酸アルキルエステル。

**【請求項 38】**

バイオディーゼルとしての請求項 37 に記載の脂肪酸アルキルエステルの使用。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、脂肪含有供給原料から脂肪酸アルキルエステルを調製するための方法に広く関する。

**【背景技術】****【0002】**

脂肪酸アルキルエステルは、いくつかの産業、例えば、鉱業（コレクターとして）、農

10

20

30

40

50

業（アジュバントとして）およびエネルギー産業（バイオディーゼル）において用途がある。脂肪酸アルキルエステルは、通常、植物油、動物脂肪および使用済み食用油を含めた供給原料から、成分脂肪酸トリグリセリドおよび任意の遊離脂肪酸を変換することによって調製される。通常、エステルは、メチルエステルなどの短鎖エステルである。

#### 【 0 0 0 3 】

トリグリセリドベースのオイルから脂肪酸アルキルエステルを製造するための従来の方法は、通常、第 1 のステップにおいて、硫酸および大過剰のメタノールの存在下で約 60 ~ 65 でオイルを加熱して、遊離脂肪酸をメチルエステルに変換するステップを含む。このステップの重要な必要条件は、存在する水の量が、1 % 以下であることである。これらの条件下では、最小のエステル交換反応が起こる。第 2 のステップでは、メタノール中のナトリウムメトキシドを使用する、トリグリセリドの、対応するメチルエステルへのエステル交換反応が実施される。この第 2 のステップは、普通、変換および収量を最大にするために反復される。

10

#### 【 0 0 0 4 】

本発明者らは、驚くべきことに、触媒として選択されたスルホン化脂肪酸誘導体を使用することによって、広範囲の遊離脂肪酸含量を有する脂肪含有供給原料が、水性条件下で効率的にエステル化およびエステル交換され得ることを発見した。

#### 【 発明の概要 】

#### 【 課題を解決するための手段 】

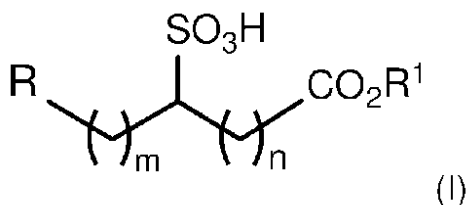
#### 【 0 0 0 5 】

20

第 1 の態様において、本発明は、

i ) 脂肪含有供給原料と、アルコールと、式 ( I ) :

#### 【 化 1 】



30

#### 【 0 0 0 6 】

[ 式中、

n は、0 から 7 の間の整数であり、

m は、0 から 17 の間の整数であり、

R は、水素またはメチルであり、

R<sup>1</sup> は、水素または C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルである ]

で示されるスルホン化脂肪酸誘導体またはその塩を含む混合物を形成するステップと、

i i ) ステップ i ) における混合物が、脂肪酸アルキルエステルを含む混合物を製造するように反応することを可能にするステップと、

i i i ) ステップ i i ) において得られた脂肪酸アルキルエステルを単離するステップと

40

を含む、脂肪酸アルキルエステルを調製するための方法を提供する。

#### 【 0 0 0 7 】

脂肪含有供給原料は、重量で、少なくとも 20 %、少なくとも 30 %、少なくとも 40 %、少なくとも 50 %、少なくとも 60 %、少なくとも 70 %、少なくとも 80 %、少なくとも 90 % または少なくとも 95 % の遊離脂肪酸を含み得る。

#### 【 0 0 0 8 】

脂肪含有供給原料は、トリグリセリド含有供給原料、例えば、トリグリセリド含有オイルであり得る。

#### 【 0 0 0 9 】

50

アルコールは、重量で、約 10 % から約 60 % の間の量で、または約 15 % から約 60 % の間の量で、または約 15 % から約 40 % の間の量で、または約 15 % から約 30 % の間の量で混合物中に存在し得る。

【0010】

スルホン化脂肪酸誘導体は、重量で、約 0.05 % から約 5 % の間の量で、または約 0.5 % から約 2.5 % の間の量で、または約 0.1 % から約 5 % の間の量で、または約 0.1 % から 2 % の間の量で混合物中に存在し得る。

【0011】

ステップ i ) において、混合物は、酸をさらに含み得る。酸は、重量で、約 0.5 % から約 5 % の間の量で、または約 0.5 % から約 3 % の間の量で、または約 0.5 % から約 2.5 % の間の量で、または約 1 % から約 2 % の間の量で混合物中に存在し得る。

10

【0012】

ステップ i ) において、混合物は、水をさらに含み得る。水は、重量で、最大約 10 % の量で、または最大約 5 % の量で、または最大約 2 % の量で、または最大約 1 % の量で存在し得る。いくつかの実施形態では、水は、重量で、約 0.5 % から約 5 % の間の量で、または約 1 % から約 5 % の間の量で、または約 1 % から約 2 % の間の量で存在し得る。

【0013】

脂肪酸アルキルエステルは、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルエステルまたはその混合物であり得る。いくつかの実施形態では、脂肪酸アルキルエステルは、 $C_1 \sim C_6$  アルキルエステルまたはその混合物である。一実施形態では、脂肪酸アルキルエステルは、メチルエステルである。

20

【0014】

アルコールは、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコールまたはその混合物であり得る。いくつかの実施形態では、アルコールは、 $C_1 \sim C_6$  アルコールまたはその混合物である。一実施形態では、アルコールは、メタノールである。

【0015】

酸は、強酸、例えば、硫酸であり得る。

【0016】

ステップ i i ) は、混合物を加熱するステップを含み得る。

【0017】

通常、本方法は、大気圧で実施される。

30

【0018】

式 ( I ) のスルホン化脂肪酸誘導体またはその塩では、 $m$  は、6 から 17 の間の整数または 8 から 17 の間の整数または 10 から 17 の間の整数または 11 から 15 の間の整数であり得る。

【0019】

式 ( I ) のスルホン化脂肪酸誘導体またはその塩では、 $n$  は、0 から 6、0 から 4 または 0 から 3 の間の整数であり得る。一実施形態では、 $n$  は、0、1 または 2 である。別の実施形態では、 $n$  は、0 または 1 である。

40

【0020】

式 ( I ) のスルホン化脂肪酸誘導体またはその塩では、 $R^1$  は、 $C_1 \sim C_6$  アルキルであり得る。一実施形態では、 $R^1$  は、メチルである。

【0021】

式 ( I ) のスルホン化脂肪酸誘導体またはその塩では、 $R$  は、メチルであり得る。

【0022】

いくつかの実施形態では、 $m$  は、8 から 17 の間の整数であり、 $n$  は、0、1 または 2 であり、 $R$  および  $R^1$  は、メチルである。

【0023】

その他の実施形態では、 $m$  は、8 から 15 の間の整数であり、 $n$  は、0 であり、 $R$  および  $R^1$  は、メチルである。

50

## 【0024】

その他の実施形態では、 $m$ は、11から15の間の整数であり、 $n$ は、0であり、 $R$ および $R^1$ は、メチルである。

## 【0025】

ステップ*i*)における混合物は、複数の式(I)のスルホン化脂肪酸誘導体を含み得る。一実施形態では、混合物は、複数の $C_{14} \sim C_{18}$ -スルホン化脂肪酸メチルエステルを含む。

## 【0026】

なおさらなる実施形態では、スルホン化脂肪酸誘導体は、 $C_{16} \sim C_{18}$ アルキル $CH(SO_3H)COOCH_3$ またはその塩、例えば、 $-MES$ である。

10

## 【0027】

本方法は、ステップ*i*)において使用される脂肪含有供給原料の前処理をさらに含み得る。例えば、脂肪含有供給原料は、ステップ*i*)における使用に先立って、漂白および/または脱ガムされ得る。

## 【0028】

いくつかの実施形態では、本方法は、

*iv*)ステップ*iii*)後に得られる脂肪酸アルキルエステルと、未反応のトリグリセリドまたは未反応の遊離脂肪酸と、アルコールと、上記で定義されるような式(I)のスルホン化脂肪酸誘導体とを含む混合物を形成するステップと、

*v*)ステップ*iv*)における混合物が、トリグリセリドの少なくとも一部または遊離脂肪酸の少なくとも一部が脂肪酸アルキルエステルに変換されるように、反応することを可能にするステップと、

20

*vi*)ステップ*v*)後の混合物から脂肪酸アルキルエステルを単離するステップとをさらに含む。

## 【0029】

これらの実施形態では、アルコールは、無水アルコールであり得、ステップ*iv*)における混合物は、酸をさらに含み得る。ステップ*v*)は、混合物を加熱するステップを含み得る。

## 【0030】

いくつかの実施形態では、本方法は、

*vii*)残存する酸を中和するために、ステップ*iii*)またはステップ*vi*)後に得られる脂肪酸アルキルエステルを、塩基を用いて処理するステップをさらに含む。

30

## 【0031】

いくつかの実施形態では、本方法は、

*viii*)脂肪酸アルキルエステルとともに存在する少なくとも一部の未反応のトリグリセリドを、脂肪酸アルキルエステルに変換するための、ステップ*iii*)、*vi*)または*vii*)後の塩基によって触媒されるエステル交換反応と、

*ix*)ステップ*viii*)後に脂肪酸アルキルエステルを単離するステップとをさらに含む。

40

## 【0032】

ステップ*iii*)、*vi*)または*ix*)後に得られた脂肪酸アルキルエステルは、さらなる精製を行って、または行わずにバイオディーゼルとして使用するのに適したものであり得る。

## 【0033】

本方法は、ステップ*iii*)、*vi*)または*ix*)後に得られた脂肪酸アルキルエステルを蒸留するステップをさらに含み得る。

## 【0034】

いくつかの実施形態では、ステップ*iii*)、*vi*)または*ix*)のうち1つまたは複数において単離された脂肪酸アルキルエステルは、さらなる精製に付されなくてもよい。

50

## 【 0 0 3 5 】

第 2 の態様において、本発明は、第 1 の態様の方法によって調製されるたびに脂肪酸アルキルエステルを提供する。

## 【 0 0 3 6 】

第 3 の態様では、本発明は、バイオディーゼルとしての第 2 の態様の脂肪酸アルキルエステルの使用を提供する。

## 【 0 0 3 7 】

## [ 定義 ]

以下は、本発明の説明の理解において有用であり得る一部の定義である。これらは、一般定義として意図され、決して、本発明の範囲をそれらの用語単独に制限するべきではなく、以下の説明のより良好な理解のために示される。

10

## 【 0 0 3 8 】

本明細書を通じて、文脈が別に必要としない限り、単語「含む ( c o m p r i s e ) 」または「含む ( c o m p r i s e s ) 」もしくは「含んでいる ( c o m p r i s i n g ) 」などの変化は、提示された要素、整数もしくはステップまたは要素、整数もしくはステップの群を含むことを意味するが、任意のその他の要素、整数もしくはステップまたは要素、整数もしくはステップの群の排除を意味しないと理解される。したがって、本明細書に関連して、用語「含んでいる ( c o m p r i s i n g ) 」は、「主に含んでいるが、必ずしも唯一にではない」を意味する。

20

## 【 0 0 3 9 】

本明細書に関連して、用語「約」は、当業者が、同一機能または結果を達成することに関連して列挙された値と同等と考える数の範囲を指すと理解される。

## 【 0 0 4 0 】

本明細書に関連して、用語「 1 つの ( a ) 」および「 1 つの ( a n ) 」は、品目の文法的対象物のうち 1 つまたは 2 つ以上 ( すなわち、少なくとも 1 つの ) を指すよう本明細書において使用される。例として、「 1 つの要素 ( a n e l e m e n t ) 」は、1 つの要素または 2 つ以上の要素を意味する。

## 【 0 0 4 1 】

本明細書に関連して、用語「本質的にからなる ( c o n s i s t i n g e s s e n t i a l l y o f ) 」は、それが指す方法または方法の生成物に実質的に影響を及ぼすステップ ( 単数または複数 ) を排除するものとする。

30

## 【 0 0 4 2 】

本明細書に関連して、用語「 $C_1 \sim C_{12}$  アルコール」および「 $C_1 \sim C_6$  アルコール」は、1 から 12 個または 1 から 6 個の間の炭素原子および単一のヒドロキシ基を有する直鎖または分枝鎖一価飽和炭化水素基を意味するととられる。 $C_1 \sim C_{12}$  アルコールの例として、それだけには限らないが、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、イソプロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、イソブタノール、*t* - ブタノール、イソペンタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 2 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、1 - ヘプタノール、3 , 4 - ジメチル - 1 - ヘプタノール、2 - オクタノール、1 - デカノール、3 - ドデカノールなどが挙げられる。

40

## 【 0 0 4 3 】

本明細書に関連して、用語「 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル」および「 $C_1 \sim C_6$  アルキル」は、1 から 12 個または 1 から 6 個の間の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖一価飽和炭化水素基を意味するととられる。 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基の例として、それだけには限らないが、メチル、エチル、1 - プロピル、イソプロピル、1 - ブチル、2 - ブチル、イソブチル、*t* - ブチル、アミル、1 , 2 - ジメチルプロピル、1 , 1 - ジメチルプロピル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、4 - メチルペンチル、1 - メチルペンチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、2 , 2 - ジメチルブチル、3 , 3 - ジメチルブチル、

50



1, 2 - ジメチルブチル、1, 3 - ジメチルブチル、1, 2, 2 - トリメチルプロピル、1, 1, 2 - トリメチルプロピル、2 - エチルペンチル、3 - エチルペンチル、ヘプチル、1 - メチルヘキシル、2, 2 - ジメチルペンチル、3, 3 - ジメチルペンチル、4, 4 - ジメチルペンチル、1, 2 - ジメチルペンチル、1, 3 - ジメチルペンチル、1, 4 - ジメチルペンチル、1, 2, 3 - トリメチルブチル、1, 1, 2 - トリメチルブチル、1, 1, 3 - トリメチルブチル、5 - メチルヘプチル、1 - メチルヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシルなどが挙げられる。

【発明を実施するための形態】

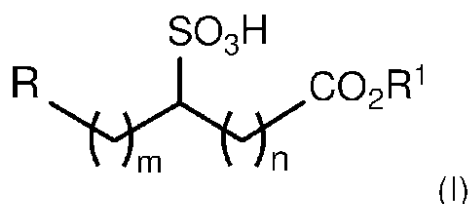
【0044】

一態様では、本発明は、

i) 脂肪含有供給原料と、アルコールと、式(I)：

【0045】

【化2】



10

20

【0046】

[式中、

nは、0から7の間の整数であり、

mは、0から17の間の整数であり、

Rは、水素またはメチルであり、

R<sup>1</sup>は、水素またはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルである]

で示されるスルホン化脂肪酸誘導体またはその塩とを含む混合物を形成するステップと、

ii) ステップi)における混合物が、脂肪酸アルキルエステルを含む混合物を製造するように反応することを可能にするステップと、

iii) ステップii)において得られた脂肪酸アルキルエステルを単離するステップと

を含むか、または本質的に上記からなる、脂肪酸アルキルエステルを調製するための方法を提供する。

30

【0047】

本発明は、触媒として選択されたスルホン化脂肪酸誘導体を使用することによって、広範な遊離脂肪酸含量を有する脂肪含有供給原料が、水性条件下で効率的にエステル化およびエステル交換され得るといふ本発明者らによる驚くべき知見に基づいている。一部の供給原料を用いて、単一反応ステップで少なくとも90%の変換を達成することが可能である。周囲圧力で脂肪酸アルキルエステルを調製するために使用される現在の方法は、通常、供給原料中に最大約30%の遊離脂肪酸レベルしか許容しない。遊離脂肪酸含量が、約30%を上回って増える場合には、エステル化から生成した水が、さらなるエステル化の速度を遅延させる。さらに、エステル交換反応は、起こるとしてもわずかである。本発明の方法を利用すると、触媒が存在しない場合と比較して少ないステップおよび少ない時間で、いくつかの実施形態では、単一の反応ステップで、許容される酸価およびトリグリセリドレベルを有する脂肪酸アルキルエステルを得ることができる。理論に捉われようとは思わないが、本発明者らは、式(I)のスルホン化脂肪酸誘導体の触媒活性は、水の存在によって阻害されないと推論し、これは、触媒が、水性条件において効率的に実施することを意味する。驚くべきことに、水の存在は、本方法の際にオイルの着色を低減するので実際に有益であるということも発見された。触媒は、水性条件において効率的に実施できるので、本発明の方法は、先行技術の方法と比較して、脂肪酸アルキルエステルを調製す

40

50

るための、多量の遊離脂肪酸を含有する極めて低い品質の安い供給原料（例えば、パームスラッジオイルおよびグリストラップ廃棄物）を含めた、かなり広い範囲の脂肪含有供給原料の使用を可能にする。

【0048】

本発明において使用するのに適した脂肪含有供給原料の限定されない例として、パームオイルスラッジ、植物油（例えば、コーン油、ピーナッツ油、ダイズ油、綿実油、ぬか油、ジャトロファオイル、ヒマワリ油、ココナッツオイル、菜種油、アマニ油、パーム種子油、キャノーラ油など）、動物性脂肪（例えば、獣脂および豚脂）、廃棄食用油、グリストラップ廃棄物、魚油および微生物油（例えば、酵母または藻類油）が挙げられる。いくつかの実施形態では、脂肪含有供給原料は、重量で、少なくとも20%、または少なくとも25%、または少なくとも30%、または少なくとも35%、または少なくとも40%、または少なくとも45%、または少なくとも50%、または少なくとも55%、または少なくとも60%、または少なくとも65%、または少なくとも70%、または少なくとも75%、または少なくとも80%、または少なくとも85%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも99%の遊離脂肪酸を含む。いくつかの実施形態では、脂肪含有供給原料は、トリグリセリド含有供給原料、例えば、トリグリセリド含有油である。トリグリセリド含有供給原料は、上記で示される量の何れかの遊離脂肪酸を含み得る。

10

【0049】

いくつかの実施形態では、本方法において使用される脂肪含有供給原料は、前処理され得る。前処理は、供給原料が、ガム、匂い物質もしくは扱いにくい物質で汚染されている場合に、および/または供給原料が、極めて濃い色である場合に適したものであり得る。グリストラップ廃棄物およびパームオイルスラッジは、前処理を必要とし得る供給原料の例である。いくつかの実施形態では、前処理は、漂白および/または脱ガムを含む。脱ガムは、例えば、供給原料をリン酸および水で処理することによって達成され得る。漂白は、例えば、供給原料を亜塩素酸塩で処理することによって実施され得る。当業者は、脂肪含有供給原料を脱ガムおよび漂白するための代替法に精通しているであろう。

20

【0050】

本発明の方法に従って調製される脂肪酸アルキルエステルは、 $C_{1} \sim C_{12}$  アルキルエステルまたはそれらの混合物であり得る。いくつかの実施形態では、脂肪酸アルキルエステルは、 $C_{1} \sim C_{6}$  アルキルエステル、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチルなど、例えば、フーゼルアルコールエステルなどのエステルまたはそれらの混合物である。通常、本方法に従って調製される脂肪酸アルキルエステルは、メチルまたはエチルエステルである。

30

【0051】

本発明の方法において使用されるアルコールは、調製されるべき脂肪酸アルキルエステルの種類に応じて変わる。例えば、脂肪酸メチルエステルを調製するよう望まれる場合には、アルコールは、メタノールとなる。いくつかの実施形態では、アルコールは、 $C_{1} \sim C_{12}$  アルコールまたはその混合物である。その他の実施形態では、アルコールは、 $C_{1} \sim C_{6}$  アルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブタノール、ペンタノールなど、または例えば、フーゼルアルコールなどのその混合物である。通常、アルコールは、メタノールまたはエタノールである。

40

【0052】

本発明の方法は、無水条件を必要とせず、したがって、ステップi)における、フーゼルアルコールまたは廃棄エタノールなどの水性アルコールの使用を可能にする。水性アルコールは、無水アルコールよりも相当に安価であるので、本発明の方法は、エステル化の際に存在する水の量の注意深い管理を必要とする既知方法と比較して、大幅なコスト削減を提供する。本発明者らは、フーゼルアルコールなどの低価格混合水性アルコールが、本方法において使用するのに適していることを見出した。また、アルコールを、本方法の完了時に回収し、次いで、一部の場合には、精製を行わずに再利用できることも見出した。

50

あるいは、回収されたアルコールを、約 80 % の濃度に達するまで蒸留し、次いで、本方法において再利用できる。

【0053】

アルコールは、ステップ i ) において混合物中に、重量で、約 10 % から約 60 % の間の量で、または約 15 % から約 60 % の間の量で、または約 15 % から約 40 % の間の量で、または約 20 % から約 40 % の間の量で、または約 20 % から約 30 % の間の量で存在し得る。

【0054】

脂肪含有供給原料対アルコールの重量比は、約 2 : 1 ~ 約 10 : 1 の範囲、好ましくは、約 5 : 1 であり得る。

10

【0055】

その他の実施形態では、本方法は、ステップ i ) において無水アルコールを使用して実施され得るが、しかしながら当業者には理解されるであろうが、これは、本方法を実施するコストを相当に増大させ、それによって、その経済的実行可能性を低減する。

【0056】

ステップ i ) において混合物が水をさらに含む場合には、水は、重量で、最大約 10 % の量で、または最大約 8 % の量で、または最大約 6 % の量で、または最大約 5 % の量で、または最大約 2 % の量で、または最大約 1 % の量で存在し得る。いくつかの実施形態では、水は、重量で、約 0.05 % から約 10 % の間の量で、または約 0.05 % から約 5 % の間の量で、または約 0.5 % から約 3 % の間の量で、または約 1 % から約 6 % の間の量で、または約 1 % から約 5 % の間の量で、または約 1 % から約 3 % の間の量で、または約 1 % から約 2 % の間の量で存在する。

20

【0057】

ステップ i ) では、水は、水性アルコール混合物の一部として混合物中に導入され得る、および / または混合物ニートに添加され得る。

【0058】

ステップ i ) における混合物が、酸をさらに含む場合には、酸は、重量で、約 0.05 % から約 5 % の間の量で、または約 0.5 % から約 5 % の間の量で、または約 0.5 % から約 3 % の間の量で、または約 0.5 % から約 2.5 % の間の量で、または約 1 % から約 2 % の間の量で混合物中に存在し得る。当業者ならば、方法において使用するのに適している酸、例えば、ヨウ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、硝酸、硫酸、リン酸などを容易に理解するであろう。好ましくは、酸は、強酸である。一実施形態では、酸は、硫酸である。

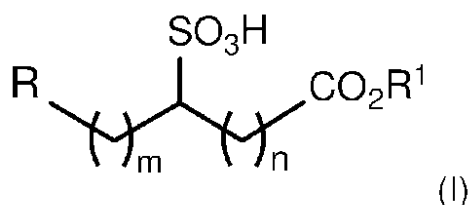
30

【0059】

式 (I) のスルホン化脂肪酸誘導体は、以下の構造：

【0060】

【化 3】



40

【0061】

[ 式中、n は、0 から 7 の間の整数であり、m は、0 から 17 の間の整数であり、R は、水素またはメチルであり、R<sup>1</sup> は、水素または C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルである ] またはその塩を有する。

【0062】

スルホン化脂肪酸誘導体の例示的塩として、アルカリ金属塩（すなわち、リチウム、カリウム、ナトリウムおよびセシウム）およびアンモニウム塩が挙げられる。その他の適し

50

た塩は、当業者には容易に明らかとなろう。一実施形態では、スルホン化脂肪酸誘導体は、塩の形態で、例えば、ナトリウム塩として存在する。

【0063】

式(I)のスルホン化脂肪酸誘導体は、当業者に公知の方法によって、例えば、対応する脂肪酸誘導体の - スルホン化によって調製され得る。式(I)のスルホン化脂肪酸誘導体はまた、市販されている。

【0064】

いくつかの実施形態では、触媒は、方法が完了される時に回収される。

【0065】

式(I)のスルホン化脂肪酸エステル誘導体またはその塩は、ステップi)およびiv)における混合物中に、重量で、約0.05%から約5%の間の量で、または約0.2%から約5%の間の量で、または約0.5%から約5%の間の量で、または約0.5%から約3%の間の量で、または約0.5%から約2%の間の量で存在し得る。代替実施形態では、式(I)のスルホン化脂肪酸エステル誘導体またはその塩は、混合物中に重量で、最大約5%、4%、3%、2%または1%の量で存在し得る。

10

【0066】

ステップii)は、反応の速度を増大するために混合物を加熱するステップを含み得る。一実施形態では、混合物は、アルコールまたはアルコールの混合物の沸点で加熱される。その他の実施形態では、混合物は、アルコールまたはアルコールの混合物の沸点より約5~10 低い温度で加熱される。さらなる実施形態では、ステップii)は、混合物を、約40から100 の間の温度で、または約50から90 の間の温度で加熱するステップを含み得る。

20

【0067】

ステップii)は、混合物を、約1時間から約50時間の間、または約1時間から約30時間の間、または約5時間から約20時間の間、または約4時間から約24時間の間、または約4時間から約22時間の間、または約4時間から約30時間の間、または約1時間から約5時間の間、または約1時間から約4時間の間、または約1時間から約3時間の間、または約1時間から約2時間の間、または約12時間から約24時間の間、または約12時間から約30時間の間の期間、加熱するステップを含み得る。

30

【0068】

いくつかの実施形態では、極めて高い純度の脂肪酸アルキルエステルを得るよう望まれる場合および/または供給原料が、極めて多量の遊離脂肪酸(例えば、約80%超)を含む場合には、ステップiii)において得られる脂肪酸アルキルエステルは、本方法によってリサイクルされ得る。通常、このリサイクリングは、ステップiii)後に得られる脂肪酸アルキルエステルとともに存在する、未反応のトリグリセリドの少なくとも一部および/または未反応の遊離脂肪酸の少なくとも一部を、脂肪酸アルキルエステルに変換するように働く。言い換えれば、リサイクリングは、脂肪酸アルキルエステルの純度を濃縮するように働く。

40

【0069】

したがって、本方法は、

iv)ステップiii)後に得られた脂肪酸アルキルエステルと、未反応のトリグリセリドまたは未反応の遊離脂肪酸と、アルコールと、上記で定義される式(I)のスルホン化脂肪酸誘導体とを含む混合物を形成するステップと、

v)ステップiv)における混合物が、トリグリセリドの少なくとも一部または遊離脂肪酸の少なくとも一部が脂肪酸アルキルエステルに変換されるように反応することを可能にするステップと、

vi)ステップv)後に混合物から脂肪酸アルキルエステルを単離するステップとをさらに含み得る。

【0070】

ステップiv)における混合物は、ステップi)について上記に記載されるように酸を

50

さらに含み得る。ステップv)は、ステップii)について上記に記載されるように混合物を加熱するステップを含み得る。通常、ステップv)は、周囲圧力で実施される。式(I)のスルホン化脂肪酸誘導体、酸およびアルコールの量は、ステップi)について上記で定義されるとおりであり得る。一実施形態では、ステップiv)において使用されるアルコールは、トリグリセリドおよび/または遊離脂肪酸の脂肪酸アルキルエステルへの変換を最適化するために無水である。しかし、いくつかの実施形態では、ステップiv)における混合物は、ステップi)について上記に記載されるように水をさらに含み得る。

#### 【0071】

いくつかの実施形態では、ステップiii)およびvi)後に得られた脂肪酸アルキルエステルは、残存する酸を中和するために塩基(例えば、メトキシドなど)を用いて処理される。このステップはまた、残存する酸を除去することと同様に、脂肪酸アルキルエステルの水含量を低減し、これは、塩基によって触媒されるエステル交換反応ステップが実施されるべきである場合には有利である。

#### 【0072】

その他の実施形態では、極めて高い純度の脂肪酸アルキルエステルを得るよう望まれる場合および/または供給原料が、極めて多量の遊離脂肪酸(例えば、約80%超)を含む場合には、本方法は、

vi)脂肪酸アルキルエステルとともに存在する少なくとも一部の未反応のトリグリセリドを脂肪酸アルキルエステルに変換するためのステップiii)、vi)またはvi)後の塩基によって触媒されるエステル交換反応と

ix)ステップvi)後に脂肪酸アルキルエステルを単離するステップとをさらに含む。

#### 【0073】

ステップvi)は、当業者に公知の従来法、例えば、アルコール溶媒中のアルコラートアニオン、例えば、メタノール中のナトリウムメトキシドを用いる処理によって実施され得る。

#### 【0074】

本方法は、供給原料が、相当な量の、除去されなくてはならない扱いにくい外来物質を含む場合には、ステップiv)~vi)を含み得る。このような場合には、ステップi)~iii)の実施は、上相、少量の中間スラッジ相および下部水相に容易に分離する混合物をもたらす。水相は、その後の再利用のために保持され得る。扱いにくい外来物質を含むスラッジ相は、処分されるか、または堆肥化のために使用される。次いで、望ましい上相は、ステップiv)~vi)に付され得る。エステルを含む上相は、さらなる精製を行わずに使用される場合も、水を用いて洗浄される場合もある。あるいは、上相は、最小量のアルカリ性触媒およびメタノールを使用するステップvi)およびix)に付され、極めて高い純度のエステルを生成し得る。

#### 【0075】

脂肪酸アルキルエステルの単離(ステップiii)、vi)およびix))は、当業者に公知の方法によって実施され得る。通常、完了後に、脂肪酸アルキルエステルを含む油層が、水層から分離され、水を用いて洗浄される。次いで、オイルは、アルコール、エーテル、アルデヒドおよび/またはケトンなどの低分子量の揮発性物質を除去するために真空下で乾燥され得る。

#### 【0076】

本発明者らは、高い遊離脂肪酸含量(例えば、約50%~70%)を有する供給原料を使用するステップi)~iii)の実施は、約95%超の変換率で脂肪酸アルキルエステルを提供することを見出した。したがって、ステップiv)~ix)は、供給原料が極めて多量の遊離脂肪酸(例えば、80%超)を含む場合および/または意図される使用が、例えば、バイオディーゼル適用においてなど、極めて高い純度の脂肪酸アルキルエステルを必要とする場合にのみ必要とされ得る。通常、オーストラリアのバイオディーゼル規格は、少なくとも96.5%のエステル含量を必要とする(EU規格: pr EN 1421

10

20

30

40

50

4に基づいて)。

【0077】

ステップ i i i ) および / または v i ) において単離された脂肪酸アルキルエステルは、少なくとも約 60 %、または少なくとも約 70 %、または少なくとも約 80 %、または少なくとも約 85 %、または少なくとも約 90 %、または少なくとも約 95 % の純度、あるいは約 80 % から 85 %、85 % から 90 %、90 % から 99 % または 95 % から 99 % の範囲の純度を有し得る。通常、得られる脂肪酸アルキルエステルの純度は、脂肪含有供給原料の品質に応じて変わる。

【0078】

ステップ i i i )、ステップ v i ) またはステップ i x ) において単離された脂肪酸アルキルエステルは、約 0.1 から 10 mg KOH / 1 g のオイルの範囲の、または約 0.1 から 5 mg KOH / 1 g のオイルの範囲の、または約 0.1 から 2 mg KOH / 1 g のオイルの範囲の酸価を有し得る。

10

【0079】

脂肪酸アルキルエステルは、多数の産業上の適用において、例えば、落書き除去製品において、除草剤のアジュバントとして、鉱業におけるコレクターとしておよびバイオディーゼル適用において用途があるか、またはそれにおいて使用される化合物の前駆体である。脂肪酸アルキルエステル組成物は、その意図される用途に応じて異なるレベルの純度を必要とする。例えば、バイオディーゼル適用における使用が意図される脂肪酸アルキルエステル組成物中に存在する遊離脂肪酸の量に対しては、厳しい制限が設定されている。対照的に、コレクターとしての使用が意図される脂肪酸アルキルエステル組成物においては、最大 20 % の遊離脂肪酸の存在が望ましい。本発明の方法は、広範なさまざまな適用にわたって使用するのに適している脂肪酸アルキルエステルの効率的な、コスト効率が高い調製を可能にするよう、十分に柔軟である。

20

【0080】

例えば、本方法は、フーゼルアルコールまたは廃棄エタノールなどの安価な水性アルコールを使用して、ステップ i )、i i ) および i i i ) ( および任意選択で、ステップ ( i v )、( v ) および ( v i ) ) を実施することによって、グリストラップ廃棄物からのコレクターとして使用するのに適した脂肪酸アルキルエステルを調製するために使用され得る。エステル化およびエステル交換反応の程度は、使用に先立って、脂肪酸アルキルエステルのさらなる精製が必要ではないようなものである。より高純度の脂肪酸アルキルエステルを提供するよう望まれる場合には、ステップ i ) ~ i i i ) に、ステップ i v ) ~ v i ) を続けてもよい。

30

【0081】

別の実施形態では、本方法は、水性メタノールを使用してステップ i )、i i ) および i i i ) を実施するステップならびに得られた結果として生じた脂肪酸アルキルエステルを蒸留するステップによって、グリストラップオイルからバイオディーゼルとして使用するのに適した脂肪酸アルキルエステルを調製するために使用され得る。蒸留されたエステルは、バイオディーゼルとして使用され得る。使用される供給原料に応じて、ステップ i )、i i ) および i i i ) のみを実施することによって、何らかのさらなる精製を行わずにバイオディーゼルとして使用するのに適している脂肪酸アルキルエステルを製造することが可能である。この種の供給原料は、食用植物油の精製に由来する高純度の酸性油を含む。

40

【0082】

代替実施形態では、本方法は、ステップ i ) ~ i i i )、v i i )、v i i i ) および i x ) を実施することによって、パームオイルスラッジからバイオディーゼルとして使用するのに適した脂肪酸アルキルエステルを調製するために使用され得る。さらなる精製は必要ではない。この実施形態では、ステップ v i i i ) は、メトキシドおよびメタノールを使用して塩基によって触媒されるエステル交換反応によって実施されることが好ましい。塩基によって触媒されるエステル交換反応は、無水アルコールの使用を求める。本方法

50

のステップ i i ) において、相当なエステル交換反応が起こるので、任意の残存するトリグリセリドを脂肪酸アルキルエステルに変換するために必要な無水メタノールの量は、既知方法よりもかなり少なく、それによって、方法を実施することと関連するコストをさらに最小化する。

【 0 0 8 3 】

なおさらなる実施形態では、本方法は、ステップ i ) ~ i x ) を使用してパームスラッジオイルからバイオディーゼルとして使用するのに適している脂肪酸アルキルエステルを調製するために使用され得る。

【 0 0 8 4 】

実施例

本発明を、以下の実施例に関して、単に例示としてここでより詳細に説明する。実施例は、本発明を例示するように働くものであり、本明細書を通じて記載の開示内容の一般性を制限すると解釈されてはならない。

【 0 0 8 5 】

以下の実施例では、使用される触媒は、 $C_{14} \sim C_{18}$  - スルホン化脂肪酸メチルエステルの混合物とした。

【 実施例 1 】

【 0 0 8 6 】

式 ( I ) の触媒を使用する高遊離脂肪酸含量を有するグリストラップオイルからの脂肪酸メチルエステルの調製

1 リットルの三口丸底フラスコに、500 グラムの、漂白され、すすがれたグリストラップオイルを添加した。オイルは、約 78 % の遊離脂肪酸含量および 156 の酸価を有していた。次いで、50.0 グラムの、メタノール中 20 % の硫酸、93.3 グラムの 91.1 % メタノール、3.9 グラムの水および 5.0 グラムの触媒を添加した。フラスコは、水冷式冷却器、温度計、共栓付き注入 / サンプリング点およびマグネチックスターラを備えていた。フラスコ中の混合物を、67 の温度に 2 時間の期間、加熱した。この期間の後、酸価は、13.2 であった ( 1 時間後、酸価は、27.7 であった ) 。加熱を止め、反応物を静置させると、相分離した。エステルを含む上層を分離した。この上層に、50.0 グラムの、メタノール中 20 % の硫酸、43.0 グラムの無水メタノールおよび 5.0 グラムの触媒を添加した。フラスコ中の混合物を、71 の温度に 2 時間の期間加熱した。加熱を止め、反応物を静置させると、相分離した。エステルを含む上層を分離し、25.0 グラムの水で洗浄した。回収される生成物は、3.4 の酸価を有するほとんど透明な液体である。生成物の薄層クロマトグラフィー分析は、大部分のエステル ( すなわち、> 90 % ) および極めて少量のトリグリセリドおよび少量の遊離脂肪酸を示す。

【 0 0 8 7 】

第 1 のエステル化の完了 ( 2 時間 ) 後、混合物の 10 g の代表的なサンプルを採取した。サンプルを、共栓付き試験管中で、水浴中 50 ~ 60 で維持し、8 時間の期間にわたって頻繁に振盪した。次いで、この浴中で約 16 時間静置させ、その時間の後、2 つの極めて明確な相が結果として得られた。透明な、明るい上相のサンプルは、3.5 の酸価を有していた。これは、コストのかかる反応器時間を最小化するために、第 2 のエステル化が望ましい場合があることを実証する。しかし、ステップ i ) ~ i i i ) の実施のみで、単一の反応ステップで極めて高い変換が得られる。

【 実施例 2 】

【 0 0 8 8 】

式 ( I ) の触媒の不在下での高遊離脂肪酸含量を有するグリストラップオイルからの脂肪酸メチルエステルの調製

1 リットルの三口丸底フラスコに、500 グラムの、漂白され、すすがれたグリストラップオイルを添加した。オイルは、約 78 % の遊離脂肪酸含量および 156 の酸価を有していた。次いで、50.0 グラムの、メタノール中 20 % の硫酸、93.3 グラムの 91.1 % メタノール、および 3.9 グラムの水を添加した。フラスコは、水冷式冷却器、温

10

20

30

40

50

度計、共栓付き注入ノサンプリング点およびマグネチックスターラを備えていた。フラスコ中の混合物を、67の温度で2時間の期間、加熱した。この期間の後、酸価は、40.7であった(1時間後、酸価は、53.3であった)。加熱を止め、反応物を静置させると、相分離につながった。エステルを含む上層を分離した。この上層に、53.7グラムの、メタノール中20%の硫酸、43.0グラムの無水メタノールを添加した。フラスコ中の混合物を、71の温度に2時間の期間加熱した。この期間の後、酸価は、24.0であった。加熱を止め、反応物を静置させると、相分離につながった。エステルを含む上層を分離した。この上層に、46.3グラムの、メタノール中20%の硫酸、52.0グラムの無水メタノールを添加した。フラスコ中の混合物を、71の温度に8時間の期間加熱した。エステルを含む上層を分離し、25.0グラムの水で洗浄した。回収される生成物は、4.0の酸価を有する、濁った、極めて暗褐色である。生成物の薄層クロマトグラフィー分析は、大部分のエステル(すなわち、>90%)および一部のトリグリセリドおよび少量の遊離脂肪酸を示す。

10

#### 【0089】

触媒が省かれる場合には、触媒を使用する場合に得られるものと同様の酸価を達成するには、追加のエステル化ステップおよび相当に長い反応時間が必要であることは明らかである。しかし、重要なことに、追加のステップおよびより長い反応時間にもかかわらず、生成物中に存在するトリグリセリドの量は、触媒が省かれる場合には高いままである。

#### 【実施例3】

#### 【0090】

実施例2において得られた生成物の従来のエステル交換反応

実施例2から得られた生成物を、以下のように、中和ステップと、それに続く従来のエステル交換反応に付した。

20

#### 【0091】

554グラムの、実施例2から得られた生成物を、40で9.2グラムの30%ナトリウムメトキシドとともに30分間攪拌することによって中和した。攪拌を止め、混合物を約60分間静置させた。下層を流し出した。エステルを含有する上層は、0.95の酸価を有していた。上層に50.0グラムの無水メタノールおよび10.0グラムの30%ナトリウムメトキシドを添加し、得られた混合物を、60で60分間加熱した。生成物を分離し、25.0グラムの水を用いて2回洗浄した。酸価は、0.55であった。生成物の薄層クロマトグラフィー分析は、大部分のエステルおよび中程度から少ないトリグリセリドおよび少ない遊離脂肪酸を示す。バイオディーゼルとして使用するためにはこの生成物は、トリグリセリドレベルを低下させるために、さらなるエステル交換反応を必要とする。

30

#### 【実施例4】

#### 【0092】

実施例1において得られた生成物の従来のエステル交換反応

実施例1から得られた生成物を、以下のように中和ステップと、それに続く、従来のエステル交換反応に付した。

#### 【0093】

実施例2から得られた564グラムの生成物を、8.0グラムの30%ナトリウムメトキシドとともに40で30分間攪拌することによって中和した。攪拌を止め、混合物を約60分間静置させた。下層を流し出した。エステルを含有する上層は、0.5の酸価を有していた。上層に25.0グラムの無水メタノールおよび10.0グラムの30%ナトリウムメトキシドを添加し、得られた混合物を、60で60分間加熱した。生成物を分離し、25.0グラムの水を用いて2回洗浄した。酸価は、0.43であった。生成物の薄層クロマトグラフィー分析は、大部分のエステルおよび極めて少量のトリグリセリドおよび少量の遊離脂肪酸を示す。この生成物は、さらなる精製を行わずにバイオディーゼルとして使用できるであろう。

40

#### 【実施例5】

50



## 【 0 0 9 4 】

式 ( I ) の触媒を使用する高遊離脂肪酸含量を有するグリストラップオイルおよび低価格の混合水性アルコールからの脂肪酸アルキルエステルの調製

1 リットルの三口丸底フラスコに、500 グラムの、漂白され、すすがれたグリストラップオイルを添加した。オイルは、約 78 % の遊離脂肪酸含量および 156 の酸価を有していた。次いで、50.0 グラムの、メタノール中 20 % 硫酸、80.0 グラムの 92 % フーゼルオイル、50.0 グラムの 80 % エタノール、5.0 グラムの触媒および 5.2 グラムの水を添加した。フラスコは、水冷式冷却器、温度計、共栓付き注入 / サンプリング点およびマグネチックスターラを備えていた。フラスコ中の混合物を、83 の温度で 3 時間の期間、加熱した。この期間の後、酸価は、16.8 であった。加熱を止め、反応物を静置させると、相分離につながった。エステルを含む上層を分離し、50.0 グラムの水で洗浄した。酸価は、15.0 であった。生成物の薄層クロマトグラフィー分析は、大部分のエステル (すなわち、> 90 %) および実質的に低減されたトリグリセリドおよび少量の遊離脂肪酸を示す。

## 【 実施例 6 】

## 【 0 0 9 5 】

式 ( I ) の触媒および低価格混合水性アルコールの不在下での高遊離脂肪酸含量を有するグリストラップオイルからの脂肪酸アルキルエステルの調製

1 リットルの三口丸底フラスコに、500 グラムの、漂白され、すすがれたグリストラップオイルを添加した。オイルは、約 78 % の遊離脂肪酸含量および 156 の酸価を有していた。次いで、50.0 グラムの、メタノール中 20 % の硫酸、80.0 グラムの 92 % フーゼルオイル、50.0 グラムの 80 % エタノールおよび 5.2 グラムの水を添加した。フラスコは、水冷式冷却器、温度計、共栓付き注入 / サンプリング点およびマグネチックスターラを備えていた。フラスコ中の混合物を、80 の温度で 7 時間の期間、加熱した。加熱を止め、反応物を静置させると、相分離につながった。下部の水層を除去し、エステルを含有する上層を残した。酸価は 19.2 であった。生成物の薄層クロマトグラフィー分析は、大部分のエステルおよび一部のトリグリセリドおよび多量の遊離脂肪酸を示す。

## 【 0 0 9 6 】

触媒が省かれる場合には、反応速度がかなり遅く、遊離脂肪酸の変換が実質的に低減されることは明らかである。触媒は、より速い変換速度を可能にし、*i n s i t u* エステル交換反応によってエステル含量を増大する。

## 【 実施例 7 】

## 【 0 0 9 7 】

式 ( I ) の触媒および低価格混合水性アルコールを使用する、中程度の遊離脂肪酸含量を有するパームスラッジオイルからの脂肪酸アルキルエステルの調製

1 リットルの三口丸底フラスコに、500 グラムのパームスラッジオイルを添加した。オイルは、約 37 % の遊離脂肪酸含量および 74.7 の酸価を有していた。次いで、50.0 グラムの、メタノール中 20 % の硫酸、80.0 グラムの 92 % フーゼルオイル、50.0 グラムの 80 % エタノール、5.0 グラムの触媒および 8.8 グラムの水を添加した。フラスコは、水冷式冷却器、温度計、共栓付き注入 / サンプリング点およびマグネチックスターラを備えていた。フラスコ中の混合物を、80 の温度で 3 時間の期間、加熱した。この期間の後、酸価は、12.8 であった。加熱を止め、反応物を静置させると、相分離した。エステルを含む上層を分離した。この上層に、50.0 グラムの、メタノール中 20 % の硫酸、60 グラムの無水メタノール、5.0 グラムの触媒および 5.0 グラムの水を添加した。混合物を 77 の温度で、2 時間の期間加熱した。エステルを含む上層を、10.0 グラムの亜塩素酸ナトリウムを用いて漂白した。回収される生成物は、6.2 の酸価を有する。生成物の薄層クロマトグラフィー分析は、中程度のエステルおよび一部のトリグリセリドおよび少量の遊離脂肪酸を示す。

## 【 実施例 8 】

## 【 0 0 9 8 】

式 ( I ) の触媒を使用する、獣脂からの脂肪酸エチルエステルの調製

1 リットルの三口丸底フラスコに、500 グラムの獣脂を添加した。獣脂は、約 2 . 5 % の遊離脂肪酸含量および 5 . 0 9 の酸価を有していた。次いで、50 . 0 グラムの、水性エタノール中 20 % の硫酸、110 グラムの 80 % エタノールおよび 10 . 0 グラムの触媒を添加した。フラスコは、水冷式冷却器、温度計、共栓付き注入 / サンプリング点およびマグネチックスターラを備えていた。フラスコ中の混合物を、80 の温度で 3 時間の期間、加熱した。この期間の後、酸価は、5 . 0 であった。生成物の薄層クロマトグラフィ分析は、中程度のエステルおよび中程度のトリグリセリドおよび少量の遊離脂肪酸を示す。

10

## 【 実施例 9 】

## 【 0 0 9 9 】

式 ( I ) の触媒の不在下での獣脂からの脂肪酸エチルエステルの調製

1 リットルの三口丸底フラスコに、500 グラムの獣脂を添加した。獣脂は、約 2 . 5 % の遊離脂肪酸含量および 5 . 0 9 の酸価を有していた。次いで、50 . 0 グラムの、水性エタノール中 20 % の硫酸および 110 グラムの 80 % エタノールを添加した。フラスコは、水冷式冷却器、温度計、共栓付き注入 / サンプリング点およびマグネチックスターラを備えていた。フラスコ中の混合物を、80 の温度で 3 時間の期間、加熱した。この期間の後、酸価は、4 . 5 であった。生成物の薄層クロマトグラフィは、極めて少量のエステル、極めて多量のトリグリセリドおよび少量の遊離脂肪酸を示す。

20

## 【 0 1 0 0 】

実施例 8 および 9 から、触媒が、エステル交換反応を促進することが明らかである。

## 【 0 1 0 1 】

何らかの先行する刊行物 ( またはそれに由来する情報 ) への、または公知である任意の物質への本明細書における言及は、その先行する刊行物 ( またはそれに由来する情報 ) または公知の物質が、本明細書が関係する努力の分野における日常的な一般知識の一部を形成するということの確認または承認または提案の任意の形態としてとられない、またとられてはならない。

## 【 0 1 0 2 】

当業者には明らかであろうが、広く記載されるような本発明の趣旨または範囲から逸脱することなく、本発明に多数の変法および / または改変を行うことができる。したがって、本実施形態は、例示されるようにあらゆる点で考えられるべきであり、制限ではない。

30

## 【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT  |  | International application No.<br>PCT/AU2015/050324   |
|--|--|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>C07C 309/62 (2006.01) C11C 3/00 (2006.01) C11C 3/10 (2006.01)</b>   |  |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |  |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>STN - Chemical Abstract Registry and CAplus. Substructure search based on compounds of formula (I) with keywords.<br>STN - HCAPLUS and WPIDS: Keyword search based on 'Fatty Acids', 'Esterification', 'Sulfo', 'Catalysis' and synonyms.<br>PatentScope and Espacenet: Inventor and Applicant Search: 'SOUTHERN BIOFUEL TECHNOLOGY', 'BELTRAME, Reno Emilio', 'PERLMUTTER, Patrick', 'KULKARNI, Ketav'  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No.  |
|  | Documents are listed in the continuation of Box C                                  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex  |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>2 September 2015  |  | Date of mailing of the international search report<br>02 September 2015  |
| Name and mailing address of the ISA/AU<br>AUSTRALIAN PATENT OFFICE<br>PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA<br>Email address: pct@ipaustalia.gov.au  |  | Authorised officer<br>Ben Harris<br>AUSTRALIAN PATENT OFFICE<br>(ISO 9001 Quality Certified Service)<br>Telephone No. 0262832272 |

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                           |   | International application No.                           |
|---|---|---|
| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   | PCT/AU2015/050324                                       |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.                                   |
| X<br>Y  | CN 101343245 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 14 January 2009<br>abstract and Examples 1-7 pages 5-6<br>abstract and Examples 1-7 pages 5-6          | 1-5, 11-26, 28 and 36-37<br>6-7, 27, 29, 32-35 and 38   |
| X   | US 3128294 A (STIRTON A. J. et al.) 07 April 1964<br>see examples 1-3 column 4  | 1-2, 4, 8-10, 13, 15-20, 28<br>and 36-37                |
| X   | WO 2006/095134 A1 (THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST) 14 September 2006<br>see pages 1-2 and claims 1-49                                    | 37-38   |
| Y<br>A  | HAYYAN A. et al., Bioresource Technology, 2011, Vol. 102, pages 9564-9570<br>see sections 3.3. to 4. pages 9566-9569<br>see pages 9564-9570 | 6-7, 27, 29, 32-35 and 38<br>1-5, 8-26, 30-31 and 36-37 |
| A   | EP 2316913 A1 (MALAYSIAN PALM OIL BOARD) 04 May 2011<br>see pages 1-6   | 1-38  |
| A   | US 2371284 A (COOK A. A. et al.,) 13 March 1945<br>see pages 1-4  | 1-38  |
| A   | US 3172905 A (ECKERT G. W.) 09 March 1965<br>see pages 1-3  | 1-38  |
|   |   |   |

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2009)

| <b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>  |                         | International application No.<br><b>PCT/AU2015/050324</b> |                         |
|---|-------------------------|---|-------------------------|
| Information on patent family members  |                         |   |                         |
| This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. |                         |   |                         |
| <b>Patent Document/s Cited in Search Report</b>   |                         | <b>Patent Family Member/s</b>                             |                         |
| <b>Publication Number</b>   | <b>Publication Date</b> | <b>Publication Number</b>                                 | <b>Publication Date</b> |
| CN 101343245 A  | 14 January 2009         | CN 101343245 A  | 14 Jan 2009             |
|   |                         | CN 101343245 B  | 16 Mar 2011             |
| US 3128294 A  | 07 April 1964           | US 3128294 A  | 07 Apr 1964             |
|   |                         | US 3219584 A  | 23 Nov 1965             |
| WO 2006/095134 A1   | 14 September 2006       | WO 2006095134 A1  | 14 Sep 2006             |
|   |                         | EP 1866086 A1   | 19 Dec 2007             |
|   |                         | JP 2008533232 A   | 21 Aug 2008             |
|   |                         | US 2009235574 A1  | 24 Sep 2009             |
| EP 2316913 A1   | 04 May 2011             | EP 2316913 A1   | 04 May 2011             |
|   |                         | US 2011105775 A1  | 05 May 2011             |
|   |                         | US 8440847 B2   | 14 May 2013             |
| US 2371284 A  | 13 March 1945           | US 2371284 A  | 13 Mar 1945             |
| US 3172905 A  | 09 March 1965           | US 3172905 A  | 09 Mar 1965             |
| <b>End of Annex</b>   |                         |   |                         |
| <p>Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.</p> <p>Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2009)</p>  |                         |   |                         |

## フロントページの続き

|                |              |                  |                |                    |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------------|
| (51) Int.Cl.   |              | F I              |                | テーマコード (参考)        |
| <b>C 1 0 L</b> | <b>1/02</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>C 1 0 L</b> | <b>1/02</b>        |
| <b>C 0 7 B</b> | <b>61/00</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 7 B</b> | <b>61/00 3 0 0</b> |

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 パールマター, パトリック  
オーストラリア ビクトリア州 3 1 4 7, メルボルン, アッシュバートン, マンロー アベニュー 5 3

(72) 発明者 カルカニ, ケタブ  
オーストラリア ビクトリア州 3 1 6 8, メルボルン, クレイトン, デニス ストリート 9

F ターム(参考) 4H006 AA02 AA03 AC48 BA28 BA36 BA52 BC31 BC34 BC37 BD10

KA03

4H013 BA02

4H039 CA66 CD10 CD40

4H059 BA12 BA26 BA30 BA66 BC03 BC13 BC15 BC16 CA35 CA48

DA04