

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Mai 2009 (28.05.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2009/065452 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
*C11C 3/00* (2006.01) *C10L 1/02* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/007250
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
5. September 2008 (05.09.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 056 703.2  
24. November 2007 (24.11.2007) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LURGI GMBH [DE/DE]; Lurgiallee 5, 60439 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖNSCH, Rudolf [DE/DE]; Tuchbleiche 3, 55130 Mainz (DE). SAFT, Helmut [DE/DE]; Mittelstrasse 1, 61194 Niddatal (DE). MITSCHKE, Peter [DE/DE]; Tannenstrasse 6, 63477 Maintal (DE). BUCHOLD, Henning [DE/DE]; Erzbergerstrasse 3, 63452 Hanau (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: LURGI GMBH; Patentabteilung, Lurgiallee 5, 60439 Frankfurt am Main (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FATTY ACID METHYL ESTERS OR FATTY ACID ETHYL ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON FETTSÄUREMETHYLESTER BZW. FETTSÄUREETHYLESTER

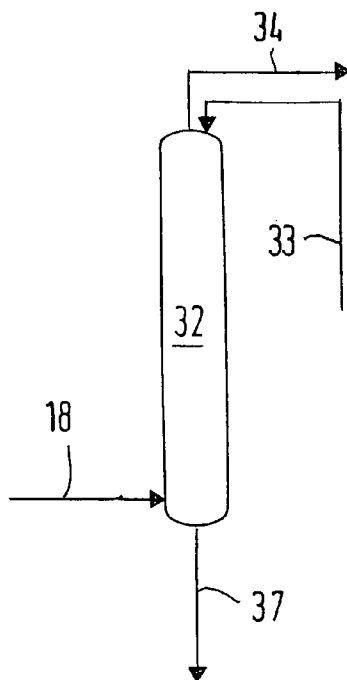


FIG. 2

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing fatty acid methyl esters (FAME) or ethyl esters (FAEE) and  $C_3H_5(OH)_3$  from vegetable oils or animal fats in which the triglycerides contained in said oils or fats are transesterified in a base catalytic fashion with  $CH_3OH$  and/or  $C_2H_5OH$  in the mixers of a plurality of connected mixer-settler stages and the mixtures thus produced are separated in the settlers disposed downstream of the respective mixers into a fatty acid ester (FAE) and a phase containing  $C_3H_5(OH)_3$ . The phase containing FAE removed from the settler of the first mixer-settler stage is sent to the mixer of the subsequent mixer-settler stage, where aqueous acid is added thereto and said phase is washed with water in a counterflow. The water contained in the raw FAE thus obtained is removed and the prepared FAE is sent to further processing. The phase containing  $C_3H_5(OH)_3$  obtained from the settler of the second mixer-settler stage is returned to the mixer of the first mixer-settler stage and the phase containing  $C_3H_5(OH)_3$  removed from the settler of the first mixer-settler stage is combined with the phase containing aqueous  $CH_3OH$  and/or  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_5(OH)_3$  and salts obtained upon washing the FAE and the mixture is thermally separated into a phase containing  $CH_3OH$  and/or  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_5(OH)_3$  and an aqueous phase containing  $C_3H_5(OH)_3$  and salts. In order to reduce the concentration of dissolved soaps in the dissolved  $C_3H_5(OH)_3$ , a soap-free  $C_2H_5(OH)_3$  is dispersed into the FAE removed from the settler of the last mixer-settler stage and the dispersion is separated into a phase comprising raw FAE and a phase loaded with  $C_3H_5(OH)_3$ ,  $CH_3OH$  and/or  $C_2H_5OH$ , dissolved soaps, and catalysts.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zum Herstellen von Fettsäuremethylester (FAME) bzw. -ethylester (FAEE) und  $C_3H_5(OH)_3$  aus pflanzlichen Ölen oder tierischen Fetten werden die enthaltenen Triglyceride mit  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$  in den Mischern mehrere verschalteter Mischer-Settler-Stufen basekatalytisch umgeestert und die erzeugten Gemische in dem dem jeweiligen Mischer nachgeordneten Settler in eine Fettsäureester (FAE) und eine  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltende Phase getrennt. Die aus dem Settler der ersten Mischer-Settler-Stufe

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/065452 A1



IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

---

abgezogene FAE enthaltende Phase wird dem Mischer der nachfolgende Mischer-Settler- Stufe aufgegeben, die aus dem Settler abgezogene FAE enthaltende Phase mit wässriger Säure versetzt und im Gegenstrom mit Wasser gewaschen. Von dem dabei gewonnenen Roh-FAE wird das darin enthaltene Wasser abgetrieben und der gebrauchsfertige FAE der weiteren Verwertung zugeführt. Die aus dem Settler der zweiten Mischer-Settler-Stufe abgezogene  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltende Phase wird in den Mischer der ersten Mischer-Settler- Stufe zurückgeführt und die aus dem Settler der ersten Mischer-Settler-Stufe abgezogene  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltende Phase wird mit der beim Waschen der FAE wässrigen  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_5(OH)_3$  und Salze enthaltenden Phase zusammengeführt und das Gemisch thermisch in eine  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$  enthaltende Phase und in eine  $C_3H_5(OH)_3$  und Salze enthaltende wässrige Phase getrennt. Um die Konzentration gelöster Seifen im gelösten  $C_3H_5(OH)_3$  zu verringern, wird in die aus dem Settler der letzten Mischer-Settler-Stufe abgezogene FAE enthaltende Phase seifenfreies  $C_2H_5(OH)_3$  dispergiert und die Dispersion in eine aus Roh-FAE bestehende Phase und in eine mit  $C_3H_5(OH)_3CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$ , gelöste Seifen und Katalysator beladene Phase getrennt.

## VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON FETTSÄUREMETHYLESTER BZW. FETTSÄUREETHYLESTER

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Fettsäuremethylester (FAME) bzw. Fettsäureethylester (FAEE) - nachfolgend als Fettsäureester (FAE) bezeichnet - und  $C_3H_5(OH)_3$  aus pflanzlichen Ölen oder tierischen Fetten durch basekatalysiertes Umestern der Triglyceride mit  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$  in mehreren, wenigstens zwei verschalteten Mischer-Settler-Stufen, wobei die Ausgangsstoffe in den Mischern der Mischer-Settler-Stufen unter gleichzeitigem Umestern der Triglyceride intensiv vermischt und die erzeugten Gemische in dem dem jeweiligen Mischer nachgeordneten Settler in eine leichte überwiegend FAE enthaltende Phase und in eine schwere überwiegend  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltende Phase getrennt werden, die aus dem Settler der ersten Mischer-Settler-Stufe abgezogene leichte überwiegend FAE enthaltende Phase dem Mischer der zweiten Mischer-Settler-Stufe aufgegeben wird, die aus dem Settler der zweiten Mischer-Settler-Stufe abgezogene leichte überwiegend FAE enthaltende Phase mit wässriger Säure versetzt und anschließend im Gegenstrom mit Wasser gewaschen wird, von dem gewonnenen Roh-FAE das darin noch enthaltene Wasser abgetrieben und der erzeugte gebrauchsfertige FAE der weiteren Verwertung zugeführt wird, die überwiegend  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltende schwere Phase aus dem Settlern der zweiten Mischer-Settler-Stufe in den Mischer der ersten Mischer-Settler-Stufe zurückgeführt wird, die überwiegend  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltende schwere Phase aus dem Settler der ersten Mischer-Settler-Stufe mit der beim Waschen der leichten überwiegend FAE enthaltenden Phase gewonnenen wässrigen  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_5(OH)_3$  und Salze enthaltenden Phase zusammengeführt und das Gemisch thermisch in eine  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$  enthaltende Phase und in eine  $C_3H_5(OH)_3$  und Salze enthaltende wässrige Phase getrennt wird, die  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$  enthaltende Phase in den Mischer der ersten Mischer-Settler-Stufe zurückgeführt wird, aus der verbleibenden  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltenden wässrigen Phase das Wasser verdampft und das dabei zurückbleibende Roh- $C_3H_5(OH)_3$  zum Weiterbehandeln aus dem Prozess ausgeleitet wird.

Wegen besserer Umweltverträglichkeit bzw. besserer Nutzung regenerativer Energieträger werden seit einer Reihe von Jahren verstärkt FAME als Kraftstoff in Diesel-Brennkraftmaschinen und FAEE als Kraftstoff für Otto-Brennkraftmaschinen eingesetzt. FAE

werden primär aus pflanzlichen Ölen und tierischen Fetten, wie Rapsöl, Kokosnussöl, Palmöl, Sojaöl, Fischöl, Talg oder dergl. gewonnen, indem diese in mindestens zwei verschalteten Reaktionsstufen, bestehend jeweils aus einem Mixer, in dem bei einer Vermischungsoperation die Triglyceride unter Zusatz von  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und alkalischem Katalysator umgeestert werden, und einem nachgeordneten Settler, in dem bei einer Entmischungsoperation die erzeugte Mischung physikalisch in eine leichte überwiegend FAE enthaltende Phase und in eine schwere überwiegend das beim Umestern gebildete  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  enthaltende Phase getrennt wird. Das bei Umestern gebildete  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  wird in überschüssigem  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelöst und in einer Rektifikationskolonne von dem  $\text{CH}_3\text{OH}$  getrennt. In einer Gegenstrom-Waschkolonne werden aus der  $\text{CH}_3\text{OH}$  enthaltenden Phase  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  ausgewaschen; falls erforderlich kann der Methylester zusätzlich einer Destillation unterworfen werden. Um für pharmazeutische Zwecke geeignetes  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  zu gewinnen, wird die die Verunreinigungen des eingesetzten Fettes oder fetten Öls enthaltende  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  einer „downstream purification stage“ zugeführt („Fatty Acid Technology“: Firmenbroschüre der Lurgi AG aus 03/2005).

Aus der EP-B-0523767 ist ein Verfahren zum Umestern eines Öls oder Fettes mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in Gegenwart eines alkalischen Katalysators in flüssiger Phase zu FAME oder FAEE und  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  in wenigstens zwei Umsetzungsstufen, die jeweils aus einem Mischreaktor und einem Abscheider zur Abtrennung einer leichten esterreichen Phase und einer schweren glycerinreichen Phase bestehen, bekannt. Dem Mischreaktor der ersten Umsetzungsstufe werden Öl oder Fett sowie  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und ein alkalischer Katalysator aufgegeben und diese Stoffe intensiv miteinander vermischt. Der Mischreaktor der ersten und jeder weiteren Umsetzungsstufe wird mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und einem Katalysator sowie der in der vorausgehenden Umsetzungsstufe gewonnenen, leichten esterreiche Phase beaufschlagt. Die Menge des insgesamt den Mischreaktoren zugeführten  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  liegt im Bereich des 1- bis 3-fachen stöchiometrisch notwendigen Menge. Als alkalische Katalysatoren werden vorzugsweise  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  oder  $\text{CH}_3\text{NaOH}$  in aller Regel in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew. % - bezogen auf die umzuesternde Menge an Öl oder Fett - eingesetzt. Die im Abscheider der zweiten bis letzten Umsetzungsstufe abgetrennte schwere glycerinreiche Phase wird mindestens teilweise zum Mischreaktor der ersten Umsetzungsstufe zurückgeführt. Durch eine Wäsche mit 0,5 bis 5 Gew. % Säure, beispielsweise  $\text{HCl}$  oder Zitronensäure, enthaltendem Wasser wird der in der leichten esterreichen Phase enthaltene alkalische Katalysator neutralisiert und dadurch die Bildung von Seifen unterbunden. In einer nachgeordneten Wasserwäsche werden die in der leichten esterreichen Phase enthaltenen wasserlöslichen Substanzen, vor allem  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  und der neutralisierte Katalysator ausgewaschen. Die dabei

gebildete Suspension wird mittels einer Zentrifuge in FAME oder FAEE mit einem Wassergehalt von bis zu 2 Gew. % und in eine im wesentlichen  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  enthaltene wasserreiche Phase getrennt. Da der als Kraftstoff in Brennkraftmaschinen einsetzbare FAME oder FAEE höchstens 500 mg Wasser pro 1 kg FAME oder FAEE enthalten darf, wird der FAME oder FAEE abschließend, z.B. in einer Vakuumanlage, getrocknet und danach als vermarktbares Produkt aus dem Prozess ausgeleitet. Das von der wasserreichen Phase thermisch abgetriebene  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  wird dem Mischreaktor der ersten Umsetzungsstufe aufgegeben und das in der wasserreichen Phase verbliebene  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  durch Verdampfen des Wassers gewonnen.

Der Nachteil des vorstehend beschriebenen Verfahrens besteht darin, dass die bei der alkalischen Esterhydrolyse der Triglyceride als unerwünschte Komponenten gebildeten, in der leichten esterreichen Phase in nicht abtrennbarem  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  gelösten Seifen, bei der Wäsche der esterreichen Phase zu freien Fettsäuren (FFA) gespalten werden, die sich nicht mehr wirtschaftlich von dem FAME bzw. FAEE abtrennen lassen. Gemäß der europäischen Norm EN 14214 ist der Gehalt an FFA in FAME auf einen maximalen Säurezahlwert (SZ) von 0,5 [mg KOH/g] begrenzt. Das Einhalten dieser SZ ist beim Einsatz von pflanzlichen Ölen oder tierischen Fetten mit stark schwankenden Rohstoffqualitäten nicht in allen Fällen gewährleistet.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das eingangs beschriebene Verfahren zum Herstellen von FAE und Glycerin aus pflanzlichen Ölen oder tierischen Fetten so zu führen, dass der maximale Grenzwert des SZ von 0,5 in dem erzeugten und gehandelten und ausgelieferten FAME bzw. FAEE für den Einsatz in Diesel- bzw. Otto-Brennkraftmaschinen nicht überschritten wird.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, dass in die aus dem Settler der zweiten bzw. letzten Mischer-Settler-Stufe abgezogene überwiegend FAE enthaltende Phase seifenfreies  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  dispergiert und die erzeugte Dispersion physikalisch durch Dichtedifferenz in eine Roh-FAE mit einer SZ von  $< 0,5$  enthaltende Phase und in eine  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Katalysator und gelöste Seifen enthaltende Phase getrennt wird. Infolge des zwischen dem Roh-FAE und dem darin dispergierten  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  stattfindenden Konzentrationsausgleich verteilen sich die in dem Roh-FAE und in dem gelösten  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  gelösten Seifen auf das vergleichsweise größere Volumen des  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ .

Alternativ lässt sich die anmeldungsgemäße Aufgabe auch dadurch lösen, dass die aus dem Settler der zweiten bzw. letzten Mischer-Settler-Stufe abgezogene überwiegend FAE

enthaltende Phase nach dem Gegenstromprinzip zu seifenfreiem  $C_3H_5(OH)_3$  geführt wird, ein durch Absorption von  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$  und gelösten Seifen weitgehend gereinigter Roh-FAE mit einer SZ von  $< 0,5$  und eine mit  $C_2H_5(OH)_3$ ,  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$ , gelösten Seifen und Katalysator beladene Phase gewonnen werden.

Im Rahmen der besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in die aus dem Settler der zweiten bzw. letzten Mischer-Settler-Stufe abgezogene FAE enthaltende Phase 1 bis 10 Gew. %, vorzugsweise 4 bis 8 Gew. % seifenfreies  $C_3H_5(OH)_3$  dispergiert.

Nach einem weiteren Erfindungsmerkmal wird die erzeugte Dispersion auf eine Temperatur von  $40$  bis  $80^\circ C$ , vorzugsweise  $50$  bis  $70^\circ C$  erwärmt: Auf die gleiche Temperatur werden auch bei der Gegenstromabsorption die abgezogene FAE enthaltende Phase und das seifenfreie  $C_3H_5(OH)_3$  gebracht. Durch die Erwärmung wird die Löslichkeit des  $C_3H_5(OH)_3$  deutlich verbessert.

Die Verweilzeit des definierten Dispersionsvolumens bzw. die Kontaktzeit zwischen der FAE enthaltenden Phase und dem im Gegenstrom dazu geführten seifenfreien  $C_3H_5(OH)_3$  beträgt nach einem weiteren Merkmal der Erfindung 1 bis 10 min, vorzugsweise 5 bis 10 min.

Um aus der erzeugten Dispersion bzw. aus der am Kopf des Gegenstromkolonne abgezogenen Phase einen möglichst reinen Roh-FAE zu gewinnen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, die erzeugte Dispersion vor der physikalischen Trennung in eine Roh-FAE und in eine  $C_3H_5(OH)_3$ ,  $CH_3OH$  oder  $C_2H_5OH$  enthaltende Phase auf Temperaturen von  $5$  bis  $< 40^\circ C$ , vorzugsweise  $20$  bis  $30^\circ C$ , abzukühlen. Durch das Absenken der Temperatur wird eine Nachreaktion unterbunden und damit die Bildung von Seifen verhindert.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass die Roh-FAE mit einer SZ von  $< 0,5$  vor der Wasserwäsche mit 1 bis 5 Vol. % einer wässrigen Säure bei einer Temperatur von  $25$  bis  $60^\circ C$  und einer Verweilzeit von 10 bis 45 min intensiv vermischt und das erzeugte Gemisch physikalisch durch Dichtedifferenz in von Phosphiden und Eisenverbindungen freien Roh-FAE sowie eine wässrige Säure und Sterine enthaltende Phase getrennt und die wässrige Phase einer Weiterbehandlung zugeführt wird.

Bei einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens läuft die aus dem Settler der zweiten bzw. der letzten Mischer-Settler-Stufe abgeleitete überwiegend FAE enthaltende Phase am Boden einer mit strukturierten Packungen, insbesondere der Bauart

Montz<sup>®</sup>, ausgestatteten Gegenstromkolonne zu und wird im Gegenstrom mit Roh- $C_3H_5(OH)_3$  oder Pharma- $C_3H_5(OH)_3$  intensiv vermischt, dabei gewaschen, am Kopf der Gegenstromkolonne angereicherter Roh-FAE abgezogen und vom Sumpf der Gegenstromkolonne mit  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$ , Seifen, Katalysator und Salzen angereichtes  $C_3H_5(OH)_3$  abgenommen und dem aus dem Setzler der ersten Mischer-Setzler-Stufe ablaufenden  $C_3H_5(OH)_3$  zugemischt.

Das Erfindung wird nachstehend durch ein Ausführungsbeispiel in Verbindung mit einem in der Zeichnung dargestellten Fließschema und einem herausgezeichneten Verfahrensabschnitt [X] näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Fließschema zur Herstellung von FAME

Fig. 2 einen herausgezeichneten Verfahrensabschnitt [X]

Über Leitung (1) werden dem als Mischer (2) bezeichneten Rührreaktor der ersten Mischer-Setzler-Stufe 1000 kg/h entschleimtes, gebleichtes und entsäuertes Rapsöl zusammen mit über Leitung (3) in einer Menge von 74 kg/h zugeführtem  $CH_3OH$  und mit über Leitung (4) in einer Menge von 2,4 kg/h als Katalysator zugeführtem  $CH_3NaO$  kontinuierlich aufgegeben und bei einer Temperatur von 75° C unter gleichzeitigem Umestern der Triglyceride bei Atmosphärendruck intensiv miteinander vermischt. Das gebildete Reaktionsgemisch wird über Leitung (5) in den als Setzler (6) bezeichneten Schwerkraftabscheider geleitet, in dem das Reaktionsgemisch in eine leichte 60 Vol. % FAME enthaltende Phase (7) und eine schwere 30 Vol. %  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltende Phase (8) durch Dichtedifferenz physikalisch getrennt wird. Die leichte Phase (7), die 69,5 % der im Rapsöl enthaltenen Fettsäuren als FAME enthält, wird über Leitung (9) in den Mischer (10) der zweiten Mischer-Setzler-Stufe geleitet, dem über Leitung (11) 118 kg/h  $CH_3OH$  und über Leitung (12) 3,6 kg/h  $CH_3ONa$  als Katalysator zugeführt werden. Diese Komponenten werden bei einer Temperatur von 60° C und bei Atmosphärendruck unter weiterem Umestern der Triglyceride intensiv vermischt. Das Reaktionsgemisch strömt über Leitung (13) in den Setzler (14), in dem die leichte 90 Vol. % FAME enthaltende Phase (15) von der schweren 10 Vol. %  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltenden Phase (16) durch Dichtedifferenz physikalisch getrennt und die schwere Phase (16) über Leitung (17) in den Mischer (2) der ersten Mischer-Setzler-Stufe zurückgeleitet wird.

Die aus dem Setzler (14) der zweiten Mischer-Setzler-Stufe über Leitung (18) abfließende leichte 90 Vol. % FAME enthaltende Phase (15), die 98,5 % der im Rapsöl enthaltenen Fettsäuren als FAME mit einer SZ von 1,4 enthält, wird in einen mit überkritischer Mischgutbeschleunigung betriebenen Durchlaufmischer (19), beispielsweise Ultraturax-

Inline-Mischer, eingetragen. Über Leitung (20) werden, bezogen auf das in dem Durchlaufmischer (19) vorhandene Volumen an leichter Phase, 10 Vol. % prozessintern erzeugtes seifenfreies Roh- $C_3H_5(OH)_3$  mit einem  $C_3H_5(OH)_3$ -Gehalt von 80 % dem Durchlaufmischer (19) zugeführt und bei einer Temperatur von 40° C in die leichte Phase dispergiert, wobei die Verweilzeit im Durchlaufmischer (19) 10 min beträgt. Die über Leitung (21) in den nachgeschalteten Schwerkraftabscheider (22) überführte Dispersion wird auf eine Temperatur von 30° C abgekühlt, um Nachreaktionen und damit die Bildung von Seifen zu verhindern. In dem Schwerkraftabscheider (22) wird die Dispersion in eine 90 Vol. % FAME enthaltende Phase (23) und eine 10 Vol. %  $C_3H_5(OH)_3$  sowie Seifen,  $CH_3OH$ , Salze, Wasser und FAME enthaltende alkalische Phase (24) mit einem pH-Wert von 9 getrennt. Der über Leitung (25) ablaufenden eine Temperatur von 24° C besitzenden 90 Vol. % FAME enthaltenden leichten Phase (23) wird zum Einstellen eines pH-Werts von 6 bis 7 über Leitung (26) wässrige Säure mit einem HCl-Gehalt von 3 % in einer Menge von 1 %, bezogen auf 100 % FAME, zugemischt. Danach wird die im wesentlichen aus FAME bestehende Phase in eine Waschkolonne (27) überführt und in dieser im Gegenstrom mit 54 kg/h Wasser, das über Leitung (28) der Waschkolonne (27) am Kopf zugeführt wird, gewaschen. Durch den Zusatz der wässrigen Säure werden die in der überwiegend aus FAME bestehenden Phase enthaltenen Katalysatorpartikel neutralisiert, die in dem FAME enthaltenen Restseifen gespalten und  $CH_3OH$  und  $C_3H_5(OH)_3$  aus dem FAME ausgewaschen. Der am Kopf der Waschkolonne (27) abgezogene noch einen Restwassergehalt von 1,5 % besitzende Roh-FAME, in dem nur noch Spuren von freiem  $C_3H_5(OH)_3$ ,  $CH_3OH$  und Katalysator enthalten sind, strömt über Leitung (29) in einen Vakuumtrockner (30), in dem das Wasser bei einer Temperatur von 120° C und einem Druck von 120 bar[a] ausgedampft wird. Über Leitung (31) werden 1001 kg/h gemäß der Norm EN 14214 handelbarer und auslieferbarer FAME mit einem SZ-Wert von 0,35 aus dem Prozess ausgeleitet.

Alternativ besteht gemäß dem in Fig. 2 dargestellten herausgezeichneten Verfahrensabschnitt [X] die Möglichkeit, den Durchlaufmischer (19) mit nachgeschaltetem Schwerkraftabscheider (22) durch eine Waschkolonne (32) zu ersetzen. Die aus dem Settler (14) der zweiten Mischer-Settler-Stufe über Leitung (18) abgeleitete zu 90 Vol. % aus FAME bestehende leichte Phase (15) wird am Boden der Waschkolonne (32) eingespeist und im Gegenstrom zu am Kopf der Waschkolonne (32) über Leitung (33) aufgegebenem, prozessintern gewonnenen, seifenfreien 80 %igen Roh- $C_3H_5(OH)_3$  bei gleichzeitiger intensiver Vermischung der beiden Phasen geführt. Die sich am Kopf der Waschkolonne (32) anreichernde aus nahezu 100 Vol. % FAME gebildete Phase wird über Leitung (34) abgezogen und in Leitung (25) eingespeist. Nach der Einspeisung von 1 Vol. % wässriger

Säure mit einem HCl-Gehalt von 3 % in Leitung (25) wird die FAME-Phase am Boden der Waschkolonne (27) aufgegeben.

Das mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  beladene Waschwasser wird über Leitung (35) aus der Waschkolonne (27) abgeführt und zusammen mit der aus dem Settler (6) der ersten Mischer-Settler-Stufe über Leitung (36) abgeleiteten überwiegend  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  enthaltenden schweren Phase (8) und der aus dem Schwerkraftabscheider (22) bzw. der vom Boden der Waschkolonne (32) über Leitung (37) abgeführten  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  enthaltenden Phase der Rektifikationskolonne (38) aufgegeben und in dieser thermisch bei einer Temperatur von  $63^\circ\text{C}$  und einem Druck von 1 bar[a] in eine aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  bestehende Phase und in eine wässrige  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  enthaltende Phase getrennt. Die am Kopf der Rektifikationskolonne (38) in einer Menge von 82 kg/h (wasserfrei) abgezogene  $\text{CH}_3\text{OH}$  enthaltende Phase wird über Leitung (39) in den Mischer (2) der ersten Mischer-Settler-Stufe zurückgeführt. Die aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne (38) über Leitung (40) in einer Menge von 169 kg/h abgeführte  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  enthaltende wässrige Phase wird in einem Boiler (41) bei einer Temperatur von  $95^\circ\text{C}$  Roh- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  eingedampft und dabei 80 %iges Roh- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  erzeugt. Der vom Kopf des Boilers (41) abgeführte Wasserdampf wird über Leitung (28) dem Kopf der Waschkolonne (27) zugeführt und das gewonnene Roh- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  über Leitung (42) aus dem Prozess zur weiteren Verwertung, beispielsweise zur Herstellung von Pharma- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  durch Destillation, ausgeleitet oder auch ganz oder wenigstens teilweise über Leitung (20) abgeführt und in die in dem Durchlaufmischer (19) befindliche überwiegend aus FAME bestehende Phase dispergiert bzw. über Leitung (33) am Kopf der Waschkolonne (32) aufgegeben und im Gegenstrom zu der überwiegend FAME enthaltenden Phase geführt.

Um eine möglichst große Reaktionsoberfläche zu erhalten, wird erfindungsgemäß das Roh- bzw. Pharma- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  fein zerstäubt auf die Oberfläche der FAE enthaltenden Phase aufgetragen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, aus pflanzlichen Ölen und tierischen Fetten einen handel- und auslieferbaren FAME bzw. FAEE für den Einsatz in Diesel- bzw. Otto-Brennkraftmaschinen herzustellen, dessen SZ mit Sicherheit den Grenzwert von 0,5 nicht überschreitet und vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,3 liegt. Darüber hinaus lässt sich durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen die Ausbeute von FAME bzw. FAEE erhöhen.

## Patentansprüche:

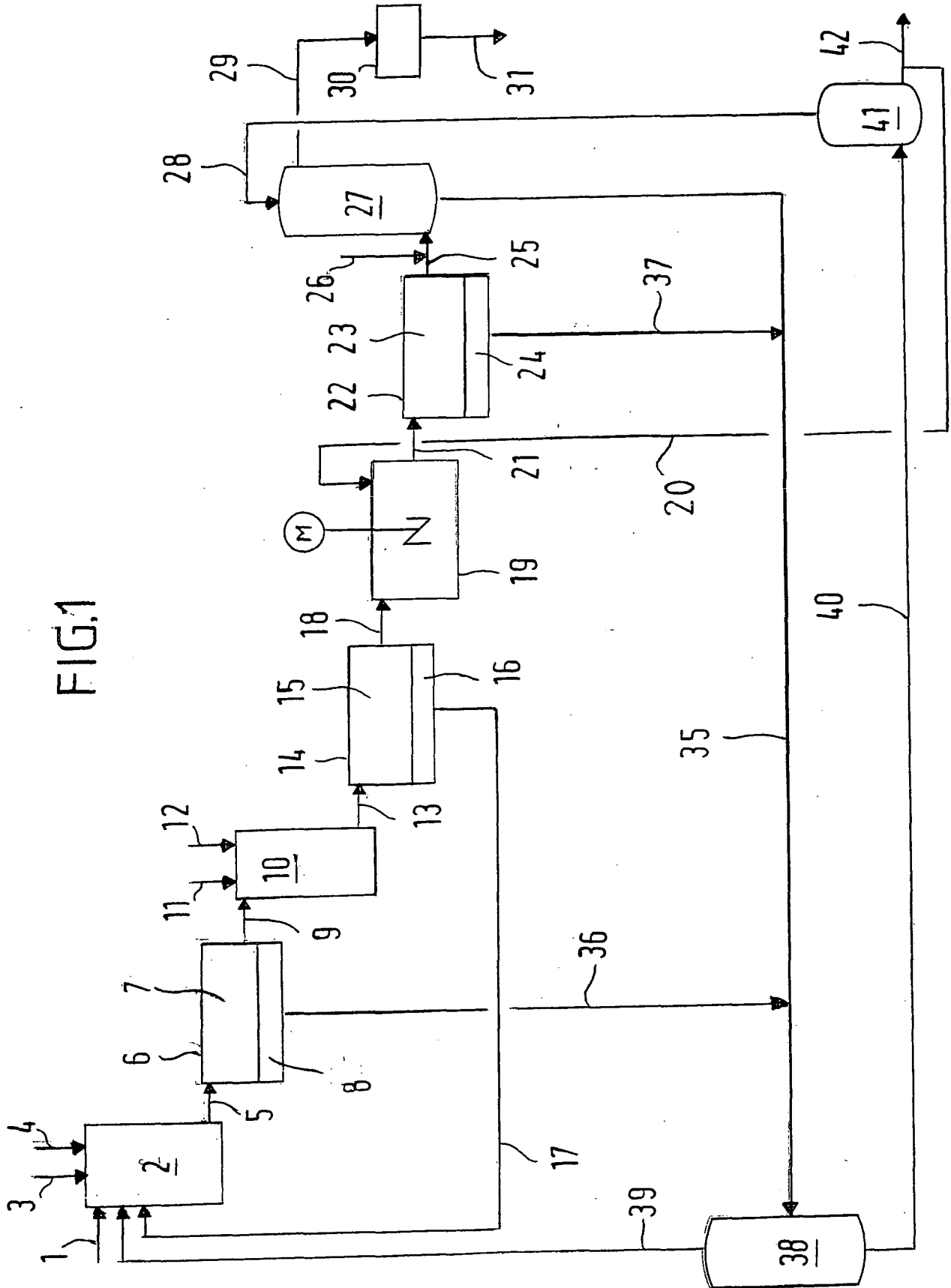
1. Verfahren zum Herstellen von Fettsäuremethylester (FAME) bzw. Fettsäureethylester (FAEE) - nachfolgend als Fettsäureester (FAE) bezeichnet - und  $C_3H_5(OH)_3$  aus pflanzlichen Ölen oder tierischen Fetten durch basekatalysiertes Umestern der Triglyceride mit  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$  in mehreren, wenigstens zwei verschalteten Mischer-Settler-Stufen, wobei die Ausgangsstoffe in den Mischern der Mischer-Settler-Stufen unter gleichzeitigem Umestern der Triglyceride intensiv vermischt und die erzeugten Gemische in dem dem jeweiligen Mischer nachgeordneten Settler in eine leichte FAE enthaltende Phase und in eine schwere  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltende Phase getrennt werden, die aus dem Settler der ersten Mischer-Settler-Stufe abgezogene leichte FAE enthaltende Phase dem Mischer der zweiten Mischer-Settler-Stufe aufgegeben wird, die aus dem Settler der zweiten Mischer-Settler-Stufe abgezogene leichte FAE enthaltende Phase mit wässriger Säure versetzt und anschließend im Gegenstrom mit Wasser gewaschen wird, von dem gewonnenen Roh-FAE das darin enthaltene Wasser abgetrieben und der erzeugte gebrauchsfertige FAE der weiteren Verwertung zugeführt wird, die  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltende schwere Phase aus dem Settler der zweiten Mischer-Settler-Stufe in den Mischer der ersten Mischer-Settler-Stufe zurückgeführt wird, die  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltende schwere Phase aus dem Settler der ersten Mischer-Settler-Stufe mit der beim Waschen der leichten FAE enthaltenden Phase erzeugten wässrigen  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_5(OH)_3$  und Salze enthaltende Phase zusammengeführt und das Gemisch thermisch in eine  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$  enthaltende Phase und in eine  $C_3H_5(OH)_3$  und Salze enthaltende wässrige Phase getrennt werden, die  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$  enthaltende Phase in den Mischer der ersten Mischer-Settler-Stufe zurückgeführt wird, aus der verbleibenden  $C_3H_5(OH)_3$  enthaltenden wässrigen Phase das Wasser verdampft und das dabei zurückbleibende Roh- $C_3H_5(OH)_3$  zum Weiterbehandeln aus dem Prozess ausgeleitet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** in die aus dem Settler der letzten Mischer-Settler-Stufe abgezogene FAE enthaltende Phase seifenfreies  $C_2H_5(OH)_3$  dispergiert und die erzeugte Dispersion physikalisch durch Dichtedifferenz in eine Roh-FAE mit einer SZ von  $\leq 0,5$  enthaltende Phase und in eine mit  $C_2H_5(OH)_3$ ,  $CH_3OH$  bzw.  $C_3H_5OH$ , gelöste Seifen und Katalysator beladene Phase getrennt wird.
2. Verfahren zum Herstellen von Fettsäuremethylester (FAME) bzw. Fettsäureethylester (FAEE) - nachfolgend als Fettsäureester (FAE) bezeichnet - und  $C_3H_5(OH)_3$  aus pflanzlichen Ölen oder tierischen Fetten durch basekatalysiertes Umestern der

Triglyceride mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in mehreren, wenigstens zwei verschalteten Mischer-Settler-Stufen, wobei die Ausgangsstoffe in den Mischern der Mischer-Settler-Stufen unter gleichzeitigem Umestern der Triglyceride intensiv vermischt und die erzeugten Gemische in dem dem jeweiligen Mischer nachgeordneten Settler in eine leichte FAE enthaltende Phase und in eine schwere  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  enthaltende Phase getrennt werden, die aus dem Settler der ersten Mischer-Settler-Stufe abgezogene leichte FAE enthaltende Phase dem Mischer der zweiten Mischer-Settler-Stufe aufgegeben wird, die aus dem Settler der zweiten Mischer-Settler-Stufe abgezogene leichte FAE enthaltende Phase mit wässriger Säure versetzt und anschließend im Gegenstrom mit Wasser gewaschen wird, von dem gewonnenen Roh-FAE das darin enthaltene Wasser abgetrieben und der erzeugte gebrauchsfertige FAE der weiteren Verwertung zugeführt wird, die  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  enthaltende schwere Phase aus dem Settler der zweiten Mischer-Settler-Stufe in den Mischer der ersten Mischer-Settler-Stufe zurückgeführt wird, die  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  enthaltende schwere Phase aus dem Settler der ersten Mischer-Settler-Stufe mit der beim Waschen der leichten FAE enthaltenden Phase erzeugten wässrigen  $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  und Salze enthaltende Phase zusammengeführt und das Gemisch thermisch in eine  $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  enthaltende Phase und in eine  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  und Salze enthaltende wässrige Phase getrennt werden, die  $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  enthaltende Phase in den Mischer der ersten Mischer-Settler-Stufe zurückgeführt wird, aus der verbleibenden  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  enthaltenden wässrigen Phase das Wasser verdampft und das dabei zurückbleibende Roh- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  zum Weiterbehandeln aus dem Prozess ausgeleitet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus dem Settler der letzten Mischer-Settler-Stufe abgezogene FAE enthaltende Phase im Gegenstrom zu seifenfreiem  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  geführt wird, ein durch Absorption von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und gelösten Seifen gereinigte Roh-FAE mit einer SZ von  $\leq 0,5$  enthaltende Phase und ein mit  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ , gelöste Seifen und Katalysator beladene Phase erhalten wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der aus dem Settler der letzten Mischer-Settler-Stufe abgezogenen FAE enthaltenden Phase 1 bis 10 Gew. %, vorzugsweise 4 bis 8 Gew. % seifenfreies  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  zugesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das seifenfreie  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  auf eine Temperatur von 40 bis 80° C, vorzugsweise 50 bis 70° C, vorgewärmt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der aus dem Schwerkraftabscheider bzw. aus dem Sumpf des Wäschers abgezogene Roh-FAE auf eine Temperatur von 5 bis 40° C, vorzugsweise 20 bis 30° C, abgekühlt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dispersionsdauer 1 bis 20 min, vorzugsweise 5 bis 10 min beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Roh-FAE mit einem SZ von  $\leq 0,5$  enthaltende Phase vor der Wasserwäsche mit 1 bis 5 Vol. % einer wässrigen Säure bei einer Temperatur von 25 bis 60° C und einer Verweilzeit von 10 bis 45 min intensiv vermischt, das erzeugte Gemisch physikalisch durch Dichtedifferenz in von Phosphatiden und Eisenverbindungen freien Roh-FAE und eine wässrige Säure und Sterole enthaltende Phase getrennt und die wässrige Phase einer Weiterbehandlung zugeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus dem Settler der zweiten bzw. letzten Mischer-Settler-Stufe abgeleitete überwiegend FAE enthaltende Phase am Boden einer mit strukturierten Packungen ausgestatteten Gegenstromkolonne zuläuft und im Gegenstrom mit Roh- oder Pharma- $C_3H_5(OH)_3$  intensiv vermischt, dabei gewaschen, am Kopf der Gegenstromkolonne angereicherter Roh-FAE abgezogen und vom Sumpf der Gegenstromkolonne mit  $CH_3OH$  bzw.  $C_2H_5OH$ , Seifen, Katalysator und Salzen angereichertes  $C_3H_5(OH)_3$  abgenommen und dem aus dem Settler der ersten Mischer-Settler-Stufe ablaufenden  $C_3H_5(OH)_3$  zugemischt wird.
9. Verfahren nach Anspruche 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Roh- bzw. Pharma- $C_3H_5(OH)_3$  fein zerstäubt auf die FAE enthaltende Phase aufgetragen wird.

FIG.1



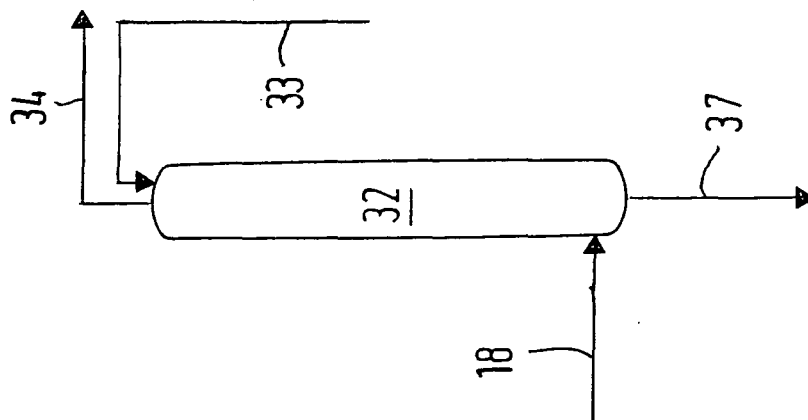


FIG. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2008/007250
---

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C11C3/00 C10L1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C11C C10L

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX, FSTA

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/020465 A (BENSON JOHN EVERETT [GB]; PETROLEO BRASILEIRO SA [BR]; VIEIRA JOSE ANT) 22 February 2007 (2007-02-22) page 17, line 31 - page 20, line 2; claims 1,11,13-16,18; figure 2 page 22, line 22 - page 24, line 17 -----	1-9
Y	EP 0 523 767 A (METALLGESELLSCHAFT AG [DE]) 20 January 1993 (1993-01-20) cited in the application	1-9
A	claims 1,2,5-7; figure -----	1-9
X	WO 2006/043281 A (COUNCIL SCIENT IND RES [IN]; GHOSH PUSPITO KUMAR [IN]; SHETHIA BHUPEND) 27 April 2006 (2006-04-27) claims 1,3,13,14,19-21; examples 4-8 ----- -/--	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*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)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*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
- \*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
- \*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.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

1 Dezember 2008

17/12/2008

Name and mailing address of the ISA/  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
  
 Saettel, Damien

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/007250

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>MA F ET AL: "Biodiesel production: a review"            BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER, GB,            vol. 70, no. 1,            1 January 1999 (1999-01-01), pages 1-15,            XP003001658            ISSN: 0960-8524            page 7, left-hand column, paragraph 2 -            page 12, right-hand column, paragraph 1            -----</p>	1-9
A	<p>DE 43 01 686 C1 (CHEM &amp; PHARM PATENT HOLD            LTD [DE]) 31 March 1994 (1994-03-31)            column 1, line 55 - column 2, line 17;            claim 1            -----</p>	1-9
A	<p>JP 2006 348191 A (CHUGOKU ELECTRIC POWER;            HOKOKU KOGYO)            28 December 2006 (2006-12-28)            abstract            -----</p>	1-9
A	<p>ENCINAR ET AL: "Ethanolysis of used            frying oil. Biodiesel preparation and            characterization"            FUEL PROCESSING TECHNOLOGY,,            vol. 88, no. 5,            31 March 2007 (2007-03-31), pages 513-522,            XP022011642            ISSN: 0378-3820            page 515, left-hand column, paragraph 4 -            right-hand column, paragraph 3            -----</p>	1-9
A	<p>EP 0 131 991 A (METALLGESELLSCHAFT AG            [DE]) 23 January 1985 (1985-01-23)            the whole document            -----</p>	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/007250
---

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007020465	A	22-02-2007	AR 057761 A1 BR PI0503631 A EP 1922393 A1	19-12-2007 10-04-2007 21-05-2008
EP 0523767	A	20-01-1993	AT 131469 T DE 4123928 A1 DK 523767 T3 ES 2083068 T3	15-12-1995 21-01-1993 29-01-1996 01-04-1996
WO 2006043281	A	27-04-2006	AU 2004324250 A1 CA 2626129 A1	27-04-2006 27-04-2006
DE 4301686	C1	31-03-1994	WO 9417027 A1 EP 0629185 A1 HU 68284 A2 PL 305263 A1 RU 2127251 C1	04-08-1994 21-12-1994 28-06-1995 09-01-1995 10-03-1999
JP 2006348191	A	28-12-2006	NONE	
EP 0131991	A	23-01-1985	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/007250

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C11C3/00 C10L1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C11C C10L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX, FSTA

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2007/020465 A (BENSON JOHN EVERETT [GB]; PETROLEO BRASILEIRO SA [BR]; VIEIRA JOSE ANT) 22. Februar 2007 (2007-02-22) Seite 17, Zeile 31 - Seite 20, Zeile 2; Ansprüche 1,11,13-16,18; Abbildung 2 Seite 22, Zeile 22 - Seite 24, Zeile 17 -----	1-9
Y	EP 0 523 767 A (METALLGESELLSCHAFT AG [DE]) 20. Januar 1993 (1993-01-20) in der Anmeldung erwähnt	1-9
A	Ansprüche 1,2,5-7; Abbildung -----	1-9
X	WO 2006/043281 A (COUNCIL SCIENT IND RES [IN]; GHOSH PUSPITO KUMAR [IN]; SHETHIA BHUPEND) 27. April 2006 (2006-04-27) Ansprüche 1,3,13,14,19-21; Beispiele 4-8 ----- -/--	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
1. Dezember 2008	17/12/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Saettel, Damien

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/007250

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>MA F ET AL: "Biodiesel production: a review"            BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER, GB,            Bd. 70, Nr. 1,            1. Januar 1999 (1999-01-01), Seiten 1-15,            XP003001658            ISSN: 0960-8524            Seite 7, linke Spalte, Absatz 2 - Seite            12, rechte Spalte, Absatz 1</p>	1-9
A	<p>DE 43 01 686 C1 (CHEM &amp; PHARM PATENT HOLD            LTD [DE]) 31. März 1994 (1994-03-31)            Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 17;            Anspruch 1</p>	1-9
A	<p>JP 2006 348191 A (CHUGOKU ELECTRIC POWER;            HOKOKU KOGYO)            28. Dezember 2006 (2006-12-28)            Zusammenfassung</p>	1-9
A	<p>ENCINAR ET AL: "Ethanolysis of used            frying oil. Biodiesel preparation and            characterization"            FUEL PROCESSING TECHNOLOGY,,            Bd. 88, Nr. 5, 31. März 2007 (2007-03-31),            Seiten 513-522, XP022011642            ISSN: 0378-3820            Seite 515, linke Spalte, Absatz 4 - rechte            Spalte, Absatz 3</p>	1-9
A	<p>EP 0 131 991 A (METALLGESELLSCHAFT AG            [DE]) 23. Januar 1985 (1985-01-23)            das ganze Dokument</p>	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/007250

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2007020465	A	22-02-2007	AR	057761 A1	19-12-2007
			BR	PI0503631 A	10-04-2007
			EP	1922393 A1	21-05-2008
EP 0523767	A	20-01-1993	AT	131469 T	15-12-1995
			DE	4123928 A1	21-01-1993
			DK	523767 T3	29-01-1996
			ES	2083068 T3	01-04-1996
WO 2006043281	A	27-04-2006	AU	2004324250 A1	27-04-2006
			CA	2626129 A1	27-04-2006
DE 4301686	C1	31-03-1994	WO	9417027 A1	04-08-1994
			EP	0629185 A1	21-12-1994
			HU	68284 A2	28-06-1995
			PL	305263 A1	09-01-1995
			RU	2127251 C1	10-03-1999
JP 2006348191	A	28-12-2006	KEINE		
EP 0131991	A	23-01-1985	KEINE		