



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 060 902 A1** 2010.06.10

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 060 902.1**

(22) Anmeldetag: **09.12.2008**

(43) Offenlegungstag: **10.06.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 69/03** (2006.01)
C10L 1/06 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Grace GmbH & Co. KG, 67547 Worms, DE;
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn,
53113 Bonn, DE**

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(72) Erfinder:

**Bohnen, Frank Michael, Dr., 24576 Bad Bramstedt,
DE; Morell, Heiko, 64839 Münster, DE; Fougret,
Christof, Dr., 67547 Worms, DE; Gansäuer,
Andreas, Dr., 53913 Swisttal, DE;
Alejandre-Lafont, Manuel, 53117 Bonn, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

EP	20 42 588	A1
DE	196 00 025	C2
DE	60 2004 010596	T2
DE	102 57 525	A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Biodiesel**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylester aus einem Einsatzmaterial, das freie Fettsäuren und Fettsäureglyceride enthält, bei dem a) das Einsatzmaterial mit einem Alkylalkohol ausgewählt aus C₁- bis C₅-Alkylalkoholen in Gegenwart von USY-Katalysator umgesetzt wird, wodurch die freie Fettsäure in dem Einsatzmaterial verestert wird, um so ein an FFA reduziertes Einsatzmaterial zu erhalten, und b) das an FFA reduzierte Einsatzmaterial in einer Umesterungsreaktion umgesetzt wird. Die anfängliche Veresterungsstufe führt zu einer reduzierten Seifenbildung in der anschließenden Umesterungsstufe.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern, insbesondere Fettsäuremethylester (FAME, Biodiesel) aus einem Einsatzmaterial, das freie Fettsäuren (FFAs) und Fettsäureglyceride enthält.

[0002] Die Umesterung von Glyceriden mit einem Alkylalkohol produziert Fettsäurealkylester und Glycerin. Biodiesel wird typischerweise aus Einsatzmaterialien vom Mono- und/oder Di- und/oder Triglyceridtyp (MG, DG, TG) durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart eines basischen homogenen Katalysators hergestellt, wie NaOH, KOH, NaOCH₃ oder KOCH₃. Der derzeitige Stand der Technik der Biodieselproduktionsverfahren ist auf Einsatzmaterialien ausgelegt, die einen niedrigen Gehalt an freier Fettsäure (FFA) enthalten (üblicherweise enthalten sie weniger als 1% FFA). In Anbetracht der steigenden Rohstoffpreise und der Nahrungsmittel-oder-Kraftstoffe-Diskussion ist die Möglichkeit, Öle mit hohem FFA-Gehalt (z. B. Schmierfette, Brat- bzw. Frittieröle, verbrauchte Pflanzenöle und -fette, Pflanzenöle aus nicht als Nahrungsmittel verwendeten Feldfrüchten, z. B. Purgiernuss (Jatropha)) in Biodieselproduktionsanlagen einzusetzen, für den nachhaltigen ökologischen und wirtschaftlichen Erfolg von Biodiesel entscheidend.

[0003] Das Problem, das mit der Verwendung von Einsatzmaterialien mit einem hohen FFA-Gehalt in der konventionellen Biodieselverarbeitung verbunden ist, ist die Seifenbildung: Jedes FFA-Molekül wird während der anfänglichen Neutralisierungsreaktion von FFA mit dem basischen Homogenisierungskatalysator in ein Molekül Seife umgewandelt. Da Seifen Emulgatoreigenschaften haben, führt die Verwendung von Einsatzmaterialien mit mehr als etwa 1% FFA zu schweren Problemen:

1. Anstieg des homogenen Katalysatorverbrauchs: Jedes Moläquivalent FFA verbraucht ein Moläquivalent homogenen Katalysator und entzieht dem System den homogenen Katalysator. Infolgedessen verlangsamt sich die Reaktion, und die Ausbeuten gehen zurück. Der Biodieselhersteller muss somit mehr homogenen Katalysator einsetzen.
2. Phasentrennungsprobleme: Nach der Umesterungsreaktion muss der Biodiesel von der Glycerinphase abgetrennt werden. Zunehmende Mengen an Seife verlängern die Zeit, die zum Absetzen erforderlich ist, und verlangsamen somit das Verfahren. Einige Verfahrenstechnikanbieter stellen spezielle Geräte wie Rührer mit hoher Scherung her, um die Seifen-Feststoff-Micellen zu zerbrechen und das Verfahren zu beschleunigen. Diese Lösung verteuert jedoch Investitionen, Betrieb und Wartung und berührt das Problem der steigenden Katalysatorkosten nicht.
3. Erhöhter Gehalt an Verunreinigungen: Die Phasentrennungsproblematik hängt mit dem Auftreten höherer Verunreinigungsniveaus sowohl in der Biodieselphease als auch der Glycerinphase zusammen. Durch die Emulsion geraten höhere Gehalte an Seife (und damit an Na oder K) und Glyceriden in den Biodiesel. Um Biodiesel zu produzieren, der den Spezifikationen entspricht, müssen die Verunreinigungen daher durch intensivierte Wasch- und Zentrifugierverarbeitungsstufen entfernt werden.
4. Verringerter Durchsatz infolge von Zentrifugenbeschränkungen: Durch die Notwendigkeit des intensiven Waschens und Zentrifugierens wird die Produktionsrate reduziert, da die Zentrifugierstufe üblicherweise der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Produktion ist. Der Biodieselhersteller ist dadurch gezwungen, mit reduziertem Durchsatz zu arbeiten, oder muss in Wasch/Zentrifugier-Anlagen und -Geräte investieren.
5. Reduzierter Durchsatz infolge des Recyclings von alkalischem Glycerin: Um die FFA-Problematik anzugehen, werden einige technische Lösungsmöglichkeiten zum Recycling von alkalischem Glycerin und zur Rückreaktion des alkalischen Glycerins mit FFA zu Triglyceriden angeboten. Die Reaktion läuft infolge ihrer Kinetik jedoch unvollständig ab und reduziert den Gesamtdurchsatz, verglichen mit FFA-armen Einsatzmaterialien. Die Verunreinigungen verbleiben im Einsatzmaterial, und der Katalysatorverbrauch steigt verglichen mit FFA-armen Einsatzmaterialien dennoch an.
6. Hohe Investitionskosten für die Anlagen: Die in 2, 3, 4 und 5 beschriebenen Lösungen führen zu einer größeren Komplexität des Verfahrens und somit höheren Investitions- und Wartungskosten.
7. Reduzierte Ausbeute aus dem Einsatzmaterial, weil FFAs nicht in FAME umgewandelt werden können. Dadurch werden mit höherem FFA-Gehalt niedrigere Ausbeuten an FAME pro Tonne Einsatzmaterial erreicht.

[0004] WO 2004/08585 A1 lehrt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Umesterung in Gegenwart von Alkylester als Lösungsmittel für Öl/Fett und Alkohol erhöht werden kann, wodurch eine homogene Umesterungsmischung erzeugt wird. Vor der Umesterung kann freie Fettsäure in dem Öl/Fett in Gegenwart von saurem heterogenem Katalysator, wie stark saurem Ionenaustauscherharz und sulfatiertem Zirkondioxid, vorverestert werden.

[0005] WO 2006/133437 A1 offenbart ein Verfahren, bei dem ein Einsatzmaterial zuerst in Gegenwart eines ersten festen Katalysators, der saure Gruppen umfasst, unter Bildung einer ersten Reaktionsmischung verestert wird und die erste Reaktionsmischung mit einem zweiten festen Katalysator kontaktiert wird, der basische Gruppen umfasst. Die festen Katalysatoren für die erste und zweite Veresterungsstufe schließen Ionenaustauschharze, trägergestützte Lipase oder andere geeignete katalytische Enzyme, trägergestützte oder trägerlose Metalle oder Metalloxide und andere immobilisierte saure oder basische Gruppen ein.

[0006] US 2005/0274065 A1 lehrt ein zweistufiges Veresterungs-Umesterungs-Verfahren. Die Veresterung kann als heterogene Reaktion durchgeführt werden. Ein geeigneter heterogener Säurekatalysator für die Veresterungsreaktion ist USY-Zeolith.

[0007] WO 2004/099115 A1 offenbart ein Verfahren zur Extraktion und katalytischen Veresterung von Fettsäuren, die sich in Abwasserschläm finden. Das Verfahren kann in Gegenwart eines heterogenen sauren Katalysators durchgeführt werden, wie H-Zeolith mit einem Siliciumdioxid/Aluminiumoxid-Molverhältnis von 4 bis 75.

[0008] US 2004/0106813 A1 lehrt ein Verfahren zur Veresterung einer Fettsäure. Der zu verwendende Katalysator kann ein Ionenaustauscherharz oder ein anorganischer Katalysator sein.

[0009] Die Zusammenfassungen von CN 101012388 und CN 1995287 offenbaren ein Verfahren zur Herstellung von Biodiesel, das Veresterung in Gegenwart eines festen Säurekatalysators umfasst.

[0010] WO 2007/083213 A2 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Biodiesel, bei dem eine freie Fettsäurekomponente (nach Abtrennung der Triglyceridkomponente) verestert wird. Die Veresterungsreaktion wird in Gegenwart eines Säurekatalysators, vorzugsweise eines kationischen Ionenaustauscherharzes, in Säureform durchgeführt.

[0011] WO 2006/111997 A1 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Biodiesel, das von Fettsubstanzen mit hoher Iodzahl ausgeht. Die Veresterungsstufe kann mit einem heterogenen Katalysator durchgeführt werden, wie einem Metalloxid ausgewählt aus ZnO, SnO und CaO.

[0012] US 6 147 196 B1 lehrt ein Verfahren, das Umesterung in Gegenwart eines heterogenen Katalysators umfasst. Beispiele für die Katalysatoren sind solche auf Basis von Zink, Zinn oder Titan, beispielsweise Aluminate oder Silikate, vorzugsweise Aluminate.

[0013] Kiss et al. (Adv. Synth. Catal. 2006, 348, 75–81) lehren, dass Zeolithe, wie H-ZSM-5, Y und β , aufgrund der Diffusionsbeschränkungen der großen Fettsäuremoleküle für die Herstellung von Biodiesel nicht geeignet sind.

[0014] Tagagaki et al., Catalysis Today 2006, 116, 157–161 beschreiben ein Kohlenstoffmaterial, das durch Pyrolyse von D-Glykose und anschließende Sulfonierung hergestellt worden ist, und die Verwendung des Materials als festen Säurekatalysator für die Veresterung von höheren Fettsäuren.

[0015] EP 0 623 581 A2 und die US 5 508 457 B1 lehren ein Umesterungsverfahren unter Verwendung eines Katalysators, der in der Reaktionsmischung im Wesentlichen unlöslich ist. Der Katalysator ist ein Gruppe IVB-Silikat und vorzugsweise Titansilikat.

[0016] US 2005/0107624 A1 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern aus Einsatzmaterial unter Verwendung eines sauren mesoporösen Silikats.

[0017] WO 2006/081644 A2 lehrt den Einsatz von sauren Katalysatoren zur Veresterung von Mischungen von Fettsäuren. Beispiele für Katalysatoren sind Zeolithe mit Wasserstoff als Ausgleichskation, die ein Molverhältnis von Siliciumdioxid/Aluminiumoxid zwischen 4 und 160 und eine Oberfläche zwischen 20 und 800 m²/g aufweisen. Die Beispiele erwähnen Zeolith β mit einem Siliciumdioxid-zu-Aluminiumoxid-Verhältnis von 40 und Zeolith HY mit einem Siliciumdioxid-zu-Aluminiumoxid-Verhältnis von 60.

[0018] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylester aus einem Einsatzmaterial, das (i) freie Fettsäuren und (ii) Fettsäure-MGs und/oder -DGs und/oder -TGs enthält. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird

a) das Einsatzmaterial mit einem Alkylalkohol, ausgewählt aus C₁- bis C₅-Alkylalkoholen, in Gegenwart von

Katalysatoren auf Basis von saurem festem anorganischem Oxid umgesetzt, wodurch die freie Fettsäure in dem Einsatzmaterial verestert wird, um so ein an FFA reduziertes Einsatzmaterial zu erhalten, und b) das an FFA reduzierte Einsatzmaterial in einer Umesterungsreaktion umgesetzt.

[0019] Erfindungsgemäß können Einsatzmaterialien mit höherem FFA-Gehalt ohne die Problematik umfangreicher Investitionskosten, hochkomplexer Produktionsanlagen und reduziertem Durchsatz umgewandelt werden. Das offenbarte Verfahren kann in jeder beliebigen bestehenden Biodieselproduktionsanlage implementiert werden. Die anfängliche FFA-Veresterungs-Verarbeitungsstufe führt zu einer Mischung aus Biodiesel und MGs, DGs und TGs, d. h. zu einem an FFA reduzierten Einsatzmaterial. Dieses an FFA reduzierte Einsatzmaterial kann in einem beliebigen Umesterungsverfahren verarbeitet werden.

[0020] Stufe a) kann ein Chargen- oder kontinuierliches Verfahren sein und in einem Festbett-, Wirbelbett-, Chargen- oder Halbchargenreaktor stattfinden.

[0021] Der Katalysator kann ein Zeolith mit Gerüsttypen wie FAU, EMT, TSC, SBE, -CLO, SAV, BEC, BPH, SBS und am meisten bevorzugt USY, metall-ausgetauschter USY und/oder Siliciumdioxid einschließlich Bindemittel-Precursoren, Aluminiumoxid einschließlich Bindemittel-Precursoren, dotiertes Siliciumdioxid, das vorzugsweise mit Gruppe IVB- oder IIIB- (einschließlich Seltenerdelementen) oder IIIA- oder VA- oder VB-Elementen dotiert ist, dotiertes Aluminiumoxid, das vorzugsweise mit Gruppe IVB- oder IIIB- (einschließlich Seltenerdelementen) oder IIIA- oder VA- oder VB-Elementen dotiert ist, Ton, mit Aluminiumoxid bedeckter Ton, mit Siliciumdioxid bedeckter Ton oder jegliche Mischung davon, sein.

[0022] Der Katalysator auf Basis von saurem, festem, anorganischem Oxid ist in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ein USY, ein Metall-ausgetauschter Zeolith oder ein Zeolith in seiner H-Form oder dotiertes Siliciumdioxid oder ähnliche Materialien mit Lewis- oder Brönstedt-Acidität. Der saure Katalysator kann in Form von Pulver oder geformten Teilen, indem Mischmetalloxid-Bindemittel zugegeben werden, wie Kugeln, Extrudate oder Tabletten, oder beschichteten Strukturen, wie Waben, verwendet werden.

[0023] Die Reaktionstemperatur liegt in Stufe a) vorzugsweise im Bereich von 50°C bis 250°C, insbesondere 100°C bis 180°C. Es ist ferner bevorzugt, dass die Katalysatormenge in Stufe a) im Bereich von 0,1 bis 300 g auf 100 g Einsatzmaterial liegt.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren kann jegliches Einsatzmaterial verwenden, das in der Technik zur Herstellung von Biodiesel bekannt ist. Das Einsatzmaterial ist in einer bevorzugten Ausführungsform ausgewählt aus Schmierfetten, Brat- bzw. Frittierölen, verbrauchten und unverbrauchten Pflanzenölen und -fetten und Pflanzenölen aus nicht als Nahrungsmittel verwendeten Feldfrüchten, vorzugsweise Purgiernuss (Jatropha), und verbrauchten oder unverbrauchten Fetten und Ölen auf tierischer Basis.

[0025] Stufe a) dauert vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 24 Stunden.

[0026] In allen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der bevorzugte Alkylalkohol in Stufe a) Methanol, und das Verhältnis von Alkohol zu Einsatzmaterial (und vorzugsweise Methanol zu Einsatzmaterial) in Stufe a) beträgt etwa 0,6:1 bis 15:1.

[0027] Stufe b) ist vorzugsweise ein Verfahren in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Katalysators.

[0028] Das Einsatzmaterial wird vorzugsweise vor Kontakt mit dem Katalysator für die Veresterungsreaktion gereinigt. Die Reinigung erfolgt vorzugsweise durch Kontaktieren des Einsatzmaterials mit Wasser oder Adsorbentien, wie Ton oder Bleicherde oder Silikagel oder Silikahydrogel, z. B. der W. R. Grace TriSyl-Familie. Das Einsatzmaterial muss für eine gegebene Zeit, z. B. 15 bis 30 Minuten, und bei einer gegebenen Temperatur, z. B. Raumtemperatur bis 100°C, mit dem Reinigungsmaterial gemischt werden.

[0029] Danach wird das gereinigte Einsatzmaterial vorzugsweise getrocknet, um (das gesamte) Wasser zu entfernen. Das Reinigungsmaterial wird anschließend von dem (gereinigten und getrockneten) Einsatzmaterial getrennt, z. B. durch Filtrieren oder Zentrifugieren. Das (gereinigte und getrocknete) Einsatzmaterial ist dann einsatzbereit für die Veresterungsstufe.

[0030] Wasserhaltige Katalysatoren können gegebenenfalls bei 400°C bis 600°C für 30 bis 120 Minuten ak-

tiviert werden, bevor sie im Reaktor für die Veresterungsreaktion eingesetzt werden.

[0031] Der Vorteil der heterogenen (Vor)veresterung in Kombination mit jeglicher Umesterungsstufe liegt darin, dass keine zusätzlichen Verunreinigungen erzeugt werden, verglichen beispielsweise mit der durch Schwefelsäure katalysierten (homogenen) Veresterung. Es werden keine Seifen erzeugt, und es ist keine Säureneutralisation erforderlich, die zu zusätzlichem Abwasser (Salzfracht) führen würde. Dem System wird kein zusätzliches Wasser zugegeben (z. B. in Form von verdünnter Schwefelsäure), daher können Alkalialkoxide als Katalysatoren in der anschließenden Umesterungsstufe verwendet werden (Wasser zerstört die sehr effektiven Umesterungs-Alkalialkoxiddkatalysatoren gemäß Alkalialkoxid + Wasser → Alkalihydroxid + Alkohol).

[0032] Die Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den folgenden Beispielen, die nur zur Veranschaulichung der Erfindung dienen und ihren Schutzzumfang nicht einschränken sollen.

Beispiele

[0033] Die folgenden Abkürzungen werden verwendet:

FAME	Fettsäuremethylester
FFA	Freie Fettsäure
RT	Raumtemperatur, 23°C
Einsatzmaterial I	Rapsöl mit FFA
Einsatzmaterial II	Öl mit hohem FFA-Gehalt
Katalysator Typ I (in Aufschlammungsanwendung)	Pulverförmiger Zeolith Typ FAU (Si/Al-Verhältnis 3–4, Elementarzellengröße 2,45 nm bis 2,46 nm) mit 1 Gew.-% Na ₂ O
Katalysator Typ II (in Aufschlammungsanwendung)	Pulverförmiger amorphes titandotiertes Silikagel mit 3 Gew.-% TiO ₂
Katalysator Typ III (in Aufschlammungsanwendung)	Pulverförmiger Zeolith Typ FAU (Si/Al-Verhältnis 3–4, Elementarzellengröße 2,45 nm bis 2,46 nm) mit 4 Gew.-% MgO
Katalysator Typ IV (in Aufschlammungsanwendung)	Pulverförmiger Zeolith Typ FAU (Si/Al-Verhältnis 3–4, Elementarzellengröße 2,45 nm bis 2,46 nm) mit 4 Gew.-% Fe ₂ O ₃
Katalysator Typ V (in Aufschlammungsanwendung)	Pulverförmiger Zeolith Typ FAU (Si/Al-Verhältnis 3–4, Elementarzellengröße 2,45 nm bis 2,46 nm) mit < 1 Gew.-% Na ₂ O
Katalysator Typ VI (in einer Festbettreaktoranwendung)	Kugelförmiger Zeolith Typ FAU (Si/Al-Verhältnis 3–4, Elementarzellengröße 2,45 nm bis 2,46 nm) in Aluminiumoxidmatrix (Teilchengröße 1 bis 5 mm)

[0034] Die calcinierten Gerüsttypen entsprechen der International Zeolite Association (IZA); die in diesen Beispielen verwendeten Zeolithe sind auch als ultrastabiler Zeolith Y (USY) bekannt.

Beispiel 1

Bedingungen: Temperatur 130°C, Katalyst Typ V, 5% Katalysator von 100 g Öl, ROH = Methanol. Verhältnis ROH:Öl = 10:1

[0035]

t [h]	FFA im Einsatzma- terial [Gew.-%]	FFA im Produkt [Gew.-%]	FAME im Produkt [Gew.-%]	Umwandlung FFA in FAME [%]
1,5	2	1,4	2,7	66
1,5	5	2,6	3,9	60
1,5	10	6	3,1	34
1,5	20	10	6,8	40
1,5	50	33	14,1	30
2	2	2,7	3,8	58
2	5	1,2	3,5	74
2	10	5	4,3	46
2	20	10	9,9	50
2	50	17,5	24,6	58

Beispiel 2

Bedingungen: Die Reaktionstemperaturen lagen im Bereich von T = 130°C bis 180°C. Die Katalysatormengen auf 100 g Öl lagen für vernünftige Ergebnisse im Bereich von 0,5 bis 10%. Die Zeitdauer für vernünftige Ergebnisse lag im Bereich von 1,5 h bis 24 h. ROH = Methanol.

[0036]

t [h]	T [°C]	Katalysator- typ	% Katalysa- tor, bezogen auf g Öl	Einsatzma- terial typ	ROH/Öl-Ver- hältnis [l/l]	Ausbeute FAME [Mol.-%]
7	135	I	50	I	7,5	94
24	140	II	20	I	15	51
17	140	II	10	II	15	23
7	140	I	10	II	15	38
24	140	I	10	II	15	68
16	140	III	10	I	15	67
16	140	IV	10	I	15	78
16	144	V	2	I	10	95
5,5	180	V	2	I	10	90
5,5	180	V	0,5	I	10	68
5,5	180	V	0,1	I	10	45
3	170	V	10	II	10	58
0,5	170	V	50	I	10	64
2	170	V	80	I	10	83
1	170	V	50	I	10	77
2	170	V	50	I	10	86
0,5	170	V	80	I	10	48
1	170	V	80	I	10	31
0,17	170	V	200	I	10	28
0,5	170	V	80	I	10	50
1	170	V	80	I	10	67
22	140	II	10	I	7,5	84

Zusammenfassung:

[0037] Es lassen sich selbst bei FFA-Gehalten bis zu 50% gute Umwandlungsraten > 55% erreichen.

[0038] Der am meisten bevorzugte Katalysator ist Typ FAU (Si/Al-Verhältnis 3–4, Elementarzellengröße 2,45 nm bis 2,46 nm) mit < 1% Na₂O.

Beispiel 3:

ROH = Methanol

[0039]

t [h]	T [°C]	Katalysator- typ	% Katalysa- tor, bezogen auf g Öl	FFA im Ein- satzmaterial (1) [Gew.-%]	ROH/Öl-Ver- hältnis [I/I]	Ausbeute FAME [Mol.-%]
3	130	VI	100	5	10	61
3	130	VI	100	10	10	67
3	130	VI	100	25	10	59
2	140	VI	40	5	10	17
2	140	VI	40	10	10	35
2	140	VI	40	25	10	39
3	140	VI	200	5	10	57
3	140	VI	200	10	10	81
3	140	VI	200	25	10	78

(1) Rapsöl

Beispiel 4:

ROH = Methanol

[0040]

t [h]	T [°C]	Katalysator- typ	% Katalysa- tor, bezogen auf g Öl	FFA im Ein- satzmaterial (1) [Gew.-%]	ROH/Öl-Ver- hältnis [I/I]	Ausbeute FAME [Mol.-%]
2	66	I	39	34	4	14%
1,5	55	VI	55	34	4	8

(1) Rapsöl

Beispiel 5:

ROH = Ethanol

[0041]

t [h]	T [°C]	Katalysator- typ	% Katalysa- tor, bezogen auf g Öl	FFA im Ein- satzmaterial (1) [Gew.-%]	ROH/Öl-Ver- hältnis [I/I]	Ausbeute FAME [Mol.-%]
2	80	I	39	34	4	20
2	70	VI	65	31	4	15

(1) Rapsöl

Beispiel 6:

ROH = Methanol

[0042]

t [h]	T [°C]	Katalysator- typ	% Katalysa- tor, bezogen auf g Öl	FFA im Ein- satzmaterial (1) [Gew.-%]	ROH/Öl-Ver- hältnis [l/l]	Ausbeute FAME [Mol.-%]
0,5	150	I	0,1	2,4	0,6	33
2	150	I	0,1	2,4	0,6	40
4	150	IV	0,1	2,4	0,6	84
6	150	IV	0,1	2,4	0,6	89
3	150	IV	0,1	2,4	0,6	87

(1) Palmöl

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2004/08585 A1 [0004]
- WO 2006/133437 A1 [0005]
- US 2005/0274065 A1 [0006]
- WO 2004/099115 A1 [0007]
- US 2004/0106813 A1 [0008]
- CN 101012388 [0009]
- CN 1995287 [0009]
- WO 2007/083213 A2 [0010]
- WO 2006/111997 A1 [0011]
- US 6147196 B1 [0012]
- EP 0623581 A2 [0015]
- US 5508457 B1 [0015]
- US 2005/0107624 A1 [0016]
- WO 2006/081644 A2 [0017]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Kiss et al. (Adv. Synth. Catal. 2006, 348, 75–81) [0013]
- Tagagaki et al., Catalysis Today 2006, 116, 157–161 [0014]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylester aus einem Einsatzmaterial, das (i) freie Fettsäuren und (ii) Fettsäuretriglyceride oder Fettsäurediglyceride oder Fettsäuremonoglyceride oder eine beliebige Mischung von diesen enthält, bei dem:
 - a) das Einsatzmaterial mit einem Alkylalkohol, ausgewählt aus C₁- bis C₅-Alkylalkoholen, in Gegenwart von einem oder mehreren sauren Katalysatoren umgesetzt wird, wodurch die freie Fettsäure in dem Einsatzmaterial verestert wird, um so ein an FFA reduziertes Einsatzmaterial zu erhalten, und
 - b) das an FFA reduzierte Einsatzmaterial in einer Umesterungsreaktion umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Stufe a) ein Chargen- oder kontinuierliches Verfahren ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, bei dem die Katalysatoren auf Säurebasis Lewis- oder Brönstedt-Acidität aufweisen.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Katalysator eine oder mehrere Komponenten von Zeolithen, Siliciumdioxid einschließlich Bindemittel-Precursoren, Aluminiumoxid einschließlich Bindemittel-Precursoren, dotiertem Siliciumdioxid, dotiertem Aluminiumoxid, Ton, mit Aluminiumoxid bedecktem Ton, mit Siliciumdioxid bedecktem Ton oder eine beliebige Mischung davon umfasst.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Katalysator eine oder mehrere Komponenten von Zeolithen mit Gerüsttypen wie FAU, EMT, TSC, SBE, -CLO, SAV, BEC, BPH, SBS, insbesondere USY oder metall-ausgetauschtem USY und am meisten bevorzugt vom Gerüsttyp FAU mit einem Si/Al-Verhältnis < 10 und einer Elementarzellgröße von 2,4 bis 2,5 nm und/oder Siliciumdioxid einschließlich Bindemittel-Precursoren, Aluminiumoxid einschließlich Bindemittel-Precursoren, dotiertem Siliciumdioxid, das vorzugsweise mit Gruppe IVB- oder IIIB- (einschließlich Seltenerdelementen) oder IIIA- oder VA- oder VB-Elementen dotiert ist, dotiertem Aluminiumoxid, das vorzugsweise mit Gruppe IVB- oder IIIB- (einschließlich Seltenerdelementen) oder IIIA- oder VA- oder VB-Elementen dotiert ist, Ton, mit Aluminiumoxid bedecktem Ton, mit Siliciumdioxid bedecktem Ton oder jegliche Mischung davon umfasst.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der saure Katalysator in Form von Pulver oder geformten Teilen, wie Kugeln, Extrudaten oder Tabletten, oder beschichteten Strukturen, wie Waben, verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Reaktionstemperatur in Stufe a) im Bereich von 50°C bis 250°C, insbesondere 100°C bis 200°C, am meisten bevorzugt 110°C bis 180°C liegt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Katalysatormenge in Stufe a) im Bereich von 0,1 bis 300 g auf 100 g Einsatzmaterial, vorzugsweise 5 bis 200 g auf 10 g Einsatzmaterial liegt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Einsatzmaterial ausgewählt ist aus Schmierfetten, Brat- bzw. Frittierölen, verbrauchten und unverbrauchten Pflanzenölen und -fetten und Pflanzenölen aus nicht als Nahrungsmittel verwendeten Feldfrüchten, vorzugsweise Purgiernuss (Jatropha), und verbrauchten oder unverbrauchten Fetten und Ölen auf tierischer Basis.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Stufe a) in einem Festbett-, Wirbelbett-, Chargen- oder Halbchargenreaktor stattfindet.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Stufe a) 0,1 bis 24 Stunden, insbesondere 0,5 bis 3 Stunden dauert.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Alkylalkohol in Stufe a) Methanol ist.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Verhältnis von Alkohol zu Einsatzmaterial in Stufe a) im Bereich von 0,6:1 bis 15:1, insbesondere 10:1 liegt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Stufe b) ein Verfahren in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Katalysators ist.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Einsatzmaterial vor Stufe a) mit Wasser oder Adsorbentien, vorzugsweise Silikagel oder Silikahydrogel, von Verunreinigungen einschließlich Alkali- und Erdalkalimetallen gereinigt wird.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Katalysator vor Gebrauch bei Temperaturen zwischen 100°C und 800°C, insbesondere 400°C bis 600°C aktiviert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen