

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 308 498 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

07.05.2003 Patentblatt 2003/19

(51) Int Cl.7: **C11C 3/00**

(21) Anmeldenummer: **02023941.4**

(22) Anmeldetag: **25.10.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **06.11.2001 DE 10154365**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **Friesenhagen, Lothar
40589 Düsseldorf (DE)**

• **Gutsche, Bernhard, Dr.
40724 Hilden (DE)**

• **Schleper, Bernard
40764 Langenfeld (DE)**

• **Pelzer, Christian, Dr.
52441 Linnich (DE)**

• **Schöffler, Nicole
41789 Monheim (DE)**

• **Both, Sabine, Dr.
40229 Düsseldorf (DE)**

• **Lott, Claudius
40764 Langenfeld (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern aus nicht entsäuerten Fetten und Ölen**

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureniedrigalkylestern aus nicht entsäuerten Fetten und Ölen, bei dem man

(a) technische Triglyceride mit Säurezahlen im Bereich von 1 bis 50 in Gegenwart von Lewis-Säuren mit niederen Alkoholen verestert und dabei die Säurezahl auf Werte unterhalb von 2 absenkt,

(b) die auf diese Weise erhaltene entsäuerte Mischung in Gegenwart von Alkalihydroxiden und niederen Alkoholen einer Umesterung unterwirft und

dabei Wasser sowie freigesetztes Glycerin abtrennt, und gegebenenfalls

(c) das auf diese Weise erhaltene Umesterungsgemisch in Gegenwart von Alkalialkoholaten einer weiteren Umesterung unterwirft und dabei ebenfalls freigesetztes Glycerin abtrennt.

EP 1 308 498 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der oleochemischen Grundstoffe und betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern aus nicht raffinierten natürlichen Rohstoffen.

Stand der Technik

10 **[0002]** Zu den wichtigsten Verfahren im Bereich der Oleochemie gehört die Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von natürlichen Fetten und Ölen mit niederen Alkoholen, insbesondere Methanol. Natürliche Triglyceride, wie beispielsweise Palmöl, Kokosöl oder auch Rindertalg, fallen jedoch üblicherweise in einer Qualität an, die vor der chemischen Umwandlung eine Raffination erfordert. Hierzu gehören Prozesse, wie beispielsweise die Entschleimung, die Filtration oder die Desodorierung. Infolge von enzymatischen Prozessen während des Transportes und der Lagerung kommt es zudem zu einer partiellen Verseifung der Triglyceride, so dass diese in der Regel Säurezahlen zwischen 10 und 50 aufweisen. Es liegt auf der Hand, dass Fette und Öle mit niedriger Säurezahl und damit hoher Qualität als Rohstoffe bevorzugt sind. Andererseits ist ihre Verfügbarkeit begrenzt, was zu hohen Preisen führt. Daher besteht seitens der Hersteller von Oleochemikalien ein erhebliches Interesse am Einsatz von preiswerten, hochsäurezahligen Rohstoffen und an Verfahren, die deren Verarbeitung, speziell deren Umesterung mit hohen Ausbeuten erlauben.

20 **[0003]** Umesterungen werden in der Regel basenkatalysiert durchgeführt. Werden Triglyceride mit hohen Säurezahlen eingesetzt, kommt es zur partiellen Neutralisation des Katalysators. Dies hat nicht nur den Nachteil, dass wertvoller Katalysator verloren geht, die dabei entstehenden Seifen stehen auch für die Umesterung nicht mehr zur Verfügung und verbleiben im Rückstand. Auf diese Weise lassen sich weder hohe Umsätze erzielen noch die Rückstandsmengen minimieren. Man versucht das Problem zu beherrschen, indem man anstelle von Alkalihydroxiden Schwermetallkatalysatoren, wie z.B. Zinkseifen einsetzt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert und die Bildung von Seifen vermindert werden kann. Schwermetalle sind jedoch als Katalysatoren aus ökotoxikologischen Gründen eher unerwünscht.

25 **[0004]** Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, ein neues Verfahren zur Umesterung von Fetten und Ölen unter Einsatz von Nicht-Schwermetallkatalysatoren zur Verfügung zu stellen, das die oben geschilderten Nachteile zuverlässig vermeidet. Insbesondere sollte der Einsatz von nicht-entsäuerten, nicht-entschleimten Fetten und Ölen mit Säurezahlen bis ca. 50 möglich sein, ohne dass es zu Katalysatorverlusten und zur Bildung von Seifen kommt. Gleichzeitig sollten hohe Umsätze erzielt, Säurezahlen unter 1 erreicht und die Rückstandsmenge vermindert werden.

Beschreibung der Erfindung

35 **[0005]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureniedrigalkylestern aus nicht entsäuerten Fetten und Ölen, bei dem man

- 40 (a) technische Triglyceride mit Säurezahlen im Bereich von 1 bis 50 in Gegenwart von Lewis-Säuren mit niederen Alkoholen verestert und dabei die Säurezahl auf Werte unterhalb von 2 absenkt,
 (b) die auf diese Weise erhaltene entsäuerte Mischung in Gegenwart von Alkalihydroxiden und niederen Alkoholen einer Umesterung unterwirft und dabei Wasser sowie freigesetztes Glycerin abtrennt, und gegebenenfalls
 45 (c) das auf diese Weise erhaltene Umesterungsgemisch in Gegenwart von Alkalialkoholaten einer weiteren Umesterung unterwirft und dabei ebenfalls freigesetztes Glycerin abtrennt.

50 **[0006]** Die Erfindung macht sich die Erkenntnis zu Nutze, dass säurekatalysierte Veresterungen schneller als Umesterungen ablaufen. Durch Einsatz von Lewis-Säuren kann daher in der ersten Stufe eine rasche Erniedrigung der Säurezahl erzielt werden, ohne dass es zur unerwünschten Bildung von Seifen kommt. Die nachfolgende Umesterung erlaubt durch die Kombination von mittelstarken und starken konventionellen Basen besonders hohe Ausbeuten und eine Reduzierung des Rückstands, so dass auf die sonst erforderlichen teuren Schwermetallkatalysatoren verzichtet werden kann. Dies führt natürlich zu einer weiteren Verbesserung der Ökonomie des Verfahrens. Zudem werden in den Reaktionsprodukten Säurezahlen von kleiner 1 erreicht.

Ausgangsstoffe und Umesterungsprodukte

55 **[0007]** In einer weiter präzisierten Form betrifft die Erfindung die Herstellung von Fettsäureniedrig-alkylestern der Formel (I),



in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäureethyl-, -propyl- oder -butylester sowie deren technische Gemische; vorzugsweise werden jedoch Fettsäuremethylester hergestellt. Grundsätzlich kommen als Ausgangsstoffe zwar auch synthetische Triglyceride in Frage, da diese in der Regel keine besonderen Säurezahlen aufweisen, stellt sich das eingangs beschriebene Problem nicht oder nur in untergeordneter Weise. Bei den natürlichen Triglyceriden, also den pflanzlichen oder tierischen Fette bzw. Öle, ist die Auswahl unkritisch. Typische Beispiele für geeignete Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Rindertalg, Sonnenblumenöl oder Rapsöl sowie ebenfalls deren Gemische.

Veresterung/Umesterung

[0008] Im ersten Schritt des Verfahrens macht man sich die Tatsache zu Nutze, dass Veresterungen nur säurekatalysiert ablaufen und dabei schneller als Umesterungsreaktionen sind, die ihrerseits sowohl durch Säuren wie durch Basen katalysiert werden können. Während also in üblichen Verfahren die Erniedrigung der Säurezahl durch Neutralisation mit dem basischen Umesterungskatalysator und Seifenbildung erfolgt, findet im Sinne der Erfindung eine Veresterung der freien Fettsäuren unter Bildung von Alkylestern statt, die vorzugsweise mit dem Zielprodukt direkt identisch sind. Als Katalysatoren für diese erste Stufe des Verfahrens kommen insbesondere Lewis-Säuren in Frage, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkalisalzen organischer Carbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkalicarbonaten, Alkalihydrogencarbonaten sowie Lösungen der Katalysatoren in Fettsäuren oder Partialglyceriden. Typische Beispiele sind Alkaliacetate, Alkalipropionate, Alkalibutyrate, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat und Kaliumhydrogencarbonat. Besonders bevorzugt sind Kaliumsalze, insbesondere Kaliumacetat, welches gegebenenfalls in Fettsäuren oder Monoglyceriden gelöst vorliegt. Die Katalysatormenge beträgt in der Regel 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Ausgangsstoffe. Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300, vorzugsweise 150 bis 240 °C durchgeführt. Der Druckbereich kann zwischen 5 und 100 bar liegen und beträgt vorzugsweise 60 bis 90 bar. Die Menge an Methanol berechnet sich nach der Säurezahl, d.h. nach der Menge an zur Verfügung stehenden Fettsäuren. In der Regel werden Alkohol, vorzugsweise Methanol, und Triglycerid im Gewichtsverhältnis 1 : 2 bis 2 : 1 eingesetzt.

Umesterungen

[0009] Im Zuge der Veresterung wird Kondensationswasser freigesetzt. In der ersten Stufe der Umesterung ist es daher erforderlich, solche Katalysatoren einzusetzen, die durch die Gegenwart von Wasser nicht deaktiviert werden. Aus diesem Grunde empfiehlt sich der Einsatz von wasserfreien, gegebenenfalls alkoholischen Lösungen von Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid. Die Katalysatormenge beträgt in der Regel 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Ausgangsstoffe. Die Umesterung in der zweiten Stufe wird vorzugsweise ebenfalls bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 250, vorzugsweise 150 bis 240 °C und Drücken im Bereich von 5 bis 100, vorzugsweise 60 bis 90 bar durchgeführt. Auch hier arbeitet man in der Regel mit einem bezogen auf die in den Triglyceriden zur Verfügung stehenden Fettsäureeste deutlichen Überschuss an Alkohol.

[0010] Nachdem das in der zweiten Stufe gebildete Wasser zusammen mit dem Methanol und dem bei der Umesterung freigesetzten Glycerin abgetrennt worden ist, können in der dritten Stufe auch wasserempfindliche Katalysatoren eingesetzt werden. Hierzu eignen sich insbesondere Natriumalkoholate, wie beispielsweise Natrium- oder Kaliummethanolat, -ethanolat oder -butylat. Diese haben den Vorteil besonders aktiv zu sein, so dass es nunmehr möglich ist, bei mildereren Bedingungen zu arbeiten und damit Herstellkosten einzusparen. Die Katalysatormenge beträgt auch hier in der Regel 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Ausgangsstoffe. Aus den genannten Gründen erfolgt die zweite Stufe der Umesterung typischerweise bei mildereren Temperaturen im Bereich von 20 bis 200, vorzugsweise 70 bis 150 °C und niedrigeren Drücken im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 bar. In der Regel ist es nicht erforderlich Frischalkohol zuzusetzen, wenngleich diese Möglichkeit natürlich besteht. Nach Abtrennung von nicht umgesetzten Alkohol, vorzugsweise durch Abtrennung in einer Rektifikationskolonne, und der Entfernung des freigesetzten Glycerins vorzugsweise durch Schwerkrafttrennung ist die Umesterung abgeschlossen.

[0011] Die dritte Stufe ist optional. Allerdings kann durch ihre Einführung eine erhebliche Umsatzsteigerung erzielt werden.

Beispiele

[0012] Herstellung der Kaliumseife. 1 L Canola-Spalttfettsäure wurde in einem 2 L Rundkolben auf 140 °C erhitzt. Dabei wurde zur Trocknung der Fettsäure ein Wasserstrahlvakuum angelegt. Nach Aufheben des Vakuums erfolgte die portionsweise Zugabe von 40 g Kaliumacetat. Hierbei war ein Temperaturanstieg auf 145 °C zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wurde auf 160 °C erhitzt und erneut das Wasserstrahlvakuum anlegt. Die Fettsäure wurde bei 160 °C klar und dunkel. Es konnte kein kristalliner Feststoff mehr entdeckt werden. 12 g Destillat, das einen pH-Wert von 4,5 aufwies und nach Essigsäure roch, konnten abdestilliert werden.

[0013] Herstellung der methanolischen KOH. Es wurden vorsichtig unter Rühren 200 g Kaliumhydroxid-Plätzchen in 200 ml Methanol gegeben (Hitzeentwicklung). Der sich bildende Bodensatz wurde nicht von der überstehenden Lösung getrennt, um eine gesättigte methanolische KOH zu erhalten.

[0014] Beispiel 1. 60 g rohes Kokosöl (SZ = 13, FFA = 4,9), 31 g Methanol und 1 g Kaliumseife wurden in den Autoklaven gegeben und auf 230 °C aufgeheizt. Dabei stellte sich ein Druck von 48 bar ein. Ab Erreichen der Temperatur wurden 30 min gerührt. Danach wurde die Reaktion gekühlt und beendet. Vom erkalteten homogenisierten Gemisch wurde eine Probe für die GC-Analyse genommen. Anschließend wurden 0,32 g methanolische KOH zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren auf 230 °C aufgeheizt. Dabei stellte sich ein Druck von 33 bar ein. Ab Erreichen der Temperatur wurden 30 min weitergerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch gekühlt. Eine Aufstellung der Reaktionskomponenten in Gewichtsprozenten ohne Methanolanteil gibt Tabelle 1 wieder:

Tabelle 1:

Zusammensetzung (Angaben als Flächenprozent)						
Zusammensetzung	TG	DG	MG	Methylester	Fettsäure	Glycerin
rohes Kokosöl	92,8	2,3	---	---	4,9	---
Anfahrgemisch	91,3	2,5	---	---	6,2	---
Zwischenprobe	25,8	13,4	12,4	41,5	3,0	3,9
Endprobe gesamt	---	2,4	13,7	70,4	1,8	11,7
Endprobe Oberphase	---	3,6	14,1	75,7	1,5	5,1
Endprobe Unterphase	---	1,3	9,9	18,9	2,9	67,0

[0015] Beispiel 2. 60 g rohes Kokosöl, 31 g Methanol und 0,6 g Kaliumseife wurden in den Autoklaven gegeben und auf 230 °C aufgeheizt. Dabei stellte sich ein Druck von 48 bar ein. Ab Erreichen der Temperatur wurden 30 min gerührt. Danach wurde die Reaktion gekühlt und beendet. Vom erkalteten homogenisierten Gemisch wurde eine Probe für die GC-Analyse genommen. Anschließend wurden 0,32 g methanolische KOH zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren auf 230 °C aufgeheizt. Dabei stellte sich ein Druck von 33 bar ein. Ab Erreichen der Temperatur wurden 30 min weitergerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch gekühlt. Eine Aufstellung der Reaktionskomponenten in Gewichtsprozenten ohne Methanolanteil gibt Tabelle 2 wieder:

Tabelle 2:

Zusammensetzung (Angaben als Flächenprozent)						
Zusammensetzung	TG	DG	MG	Methylester	Fettsäure	Glycerin
rohes Kokosöl	92,8	2,3	---	---	4,9	---
Anfahrgemisch	91,5	2,8	---	---	5,7	---
Zwischenprobe	24,9	18,3	14,6	36,3	1,6	4,3
Endprobe gesamt	---	1,9	14,0	70,5	1,7	11,9
Endprobe Oberphase	---	2,2	15,4	75,1	1,5	5,8
Endprobe Unterphase	---	0,9	7,7	17,6	2,6	71,2

[0016] Beispiel 3. Analog Beispiel 3 wurden 722 g rohes Kokosöl, 373 g Methanol und 7,3 g Kaliumseife werden in den Autoklaven gegeben und auf 230 °C aufgeheizt. Dabei stellte sich ein maximaler Druck von 43 bar ein. Ab Erreichen der Temperatur wurden 30 min gerührt. Danach wurde die Reaktion gekühlt und beendet. Vom erkalteten homogenisierten Gemisch wurde eine Probe für die GC-Analyse genommen. Anschließend wurden 3,9 g methanolische KOH

EP 1 308 498 A1

zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren auf 230 °C aufgeheizt. Dabei stellte sich ein Druck von 33 bar ein. Ab Erreichen der Temperatur wurden 30 min weitergerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch gekühlt. Von 1057 g des so erhaltenen Reaktionsgemisches wurde die Methanol/Wasserabtrennung im Rotationsverdampfer zwischen 90 °C - 135 °C und Wasserstrahlvakuum durchgeführt. Bei 135 °C fiel kein Destillat mehr an. Insgesamt konnten 242,5 g Methanol/Wasser Gemisch (1,5 % Wasser-Anteil) und 808 g organische Phase erhalten werden. Anschließend fand bei 110 °C eine Phasenseparation im Scheidetrichter statt. Es konnten 73,5g Unterphase (Glycerinphase) und 734,1 g Oberphase (Methylesterphase) erhalten werden. Eine Aufstellung der Reaktionskomponenten in Gewichtsprozenten ohne Methanolanteil gibt Tabelle 3 wieder:

Tabelle 3:

Zusammensetzung (Angaben als Flächenprozent)						
Zusammensetzung	TG	DG	MG	Methylester	Fettsäure	Glycerin
rohes Kokosöl	92,8	2,3	---	---	4,9	---
Anfahrgemisch	91,5	2,8	---	---	5,7	---
Endprobe gesamt	---	2,1	10,8	75,8	1,5	10,3
Endprobe Oberphase nach Methanolabtrennung	---	1,0	12,2	85,1	1,1	1,6
Endprobe Unterphase nach Methanolabtrennung	---	0,1	0,4	1,2	2,0	96,7

[0017] Beispiel 4. 734 g Methylestergemisch wurden mit 51 g Methanol und 4 g Natriummethylat in einem Autoklaven versetzt. Das Gemisch wurde unter Rühren auf 130 °C aufgeheizt. Dabei entstand ein Druck von etwa 4 bar. Ab Erreichen der Temperatur wurde 10 min gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und Probe des Gemisches für die GC-Analyse gezogen. Eine Aufstellung der Reaktionskomponenten in Gewichtsprozenten ohne Methanolanteil gibt Tabelle 4 wieder:

Tabelle 4:

Zusammensetzung (Angaben als Flächenprozent)						
Zusammensetzung	TG	DG	MG	Methylester	Fettsäure	Glycerin
Endprobe	---	0,5	1,0	93,4	1,1	4

[0018] Beispiel 5. 60 g rohes Kokosöl, 31 g Methanol und 0,6 g Kaliumseifen wurden in einen Autoklaven gegeben und auf 200 °C aufgeheizt, wobei sich ein Druck von 20 bar einstellte. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt und der Reaktionsverlauf durch Probennahme verfolgt. Eine Aufstellung der Reaktionskomponenten in Gewichtsprozenten ohne Methanolanteil gibt Tabelle 5 wieder:

Tabelle 5:

Zusammensetzung (Angaben als Flächenprozent)						
Zusammensetzung	TG	DG	MG	Methylester	Fettsäure	Glycerin
Probe nach 30 min	17,5	15,7	15,6	45,6	1,2	4,4
Probe nach 1 h	--	2,1	10,2	76,2	1,0	10,5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureniedrigalkylestern aus nicht entsäuerten Fetten und Ölen, bei dem man

- technische Triglyceride mit Säurezahlen im Bereich von 1 bis 50 in Gegenwart von Lewis-Säuren mit niederen Alkoholen verestert und dabei die Säurezahl auf Werte unterhalb von 2 absenkt,
- die auf diese Weise erhaltene entsäuerte Mischung in Gegenwart von Alkalihydroxiden und niederen Alkoholen einer Umesterung unterwirft und dabei Wasser sowie freigesetztes Glycerin abtrennt, und gegebenenfalls

(c) das auf diese Weise erhaltene Umesterungsgemisch in Gegenwart von Alkalialkoholaten einer weiteren Umesterung unterwirft und dabei ebenfalls freigesetztes Glycerin abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Fettsäureniedrigalkylester herstellt, die der Formel (I) folgen,



in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Fettsäuremethylester herstellt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man natürliche Fette und/oder Öle einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Rindertalg, Sonnenblumenöl oder Rapsöl sowie deren Gemischen.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man in der ersten Stufe Lewis-Säuren einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkalisalze organischer Carbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkalicarbonaten, Alkalihydrogencarbonaten sowie Lösungen der Katalysatoren in Fettsäuren oder Partialglyceriden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Kaliumsalze einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 und/oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Kaliumacetat sowie Lösungen von Kaliumacetat in Fettsäuren einsetzt.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Veresterung in der ersten Stufe bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300 °C durchführt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Veresterung in der ersten Stufe bei Drücken im Bereich von 5 bis 100 bar durchführt.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Umesterung in der zweiten Stufe in Gegenwart von wasserfreien, gegebenenfalls alkoholischen Lösungen von Natrium- oder Kaliumhydroxid durchführt.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Umesterung in der zweiten Stufe bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 250 °C durchführt.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Umesterung in der zweiten Stufe bei Drücken im Bereich von 5 bis 100 bar durchführt.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Umesterung in der dritten Stufe in Gegenwart von Alkalialkoholaten durchführt.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Umesterung in der dritten Stufe bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 200 °C durchführt.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Umesterung in der dritten Stufe bei Drücken im Bereich von 1 bis 10 bar durchführt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 3941

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 184 740 A (HENKEL KGAA) 18. Juni 1986 (1986-06-18) * Seite 6, Zeile 11 - Zeile 25 * * Seite 8, Zeile 28 - Seite 9, Zeile 14 * * Beispiele 1-6 * * Anspruch 1 *	1-4, 10, 13	C11C3/00
Y	---	5, 6	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 496 (C-0995), 14. Oktober 1992 (1992-10-14) -& JP 04 182451 A (DAISAN KASEI KK), 30. Juni 1992 (1992-06-30) * Zusammenfassung *	5, 6	
X	US 2 383 601 A (INMAN KEIM GERALD) 28. August 1945 (1945-08-28) * das ganze Dokument *	1-4, 10, 13	
X	US 4 164 506 A (ONO TOSHIO ET AL) 14. August 1979 (1979-08-14) * das ganze Dokument *	1-4, 8, 10, 13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 70, no. 23, 9. Juni 1969 (1969-06-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 105604y, FAL'KOVICH, M.M. ET AL.: "Comparative effectiveness of alcoholysis catalysts" Seite 248; Spalte 2; XP002232108 * Zusammenfassung * & LAKOKRAOCH. MATER. IKH PRIMEN., Bd. 1, 1969, Seiten 16-18, ---	1, 5, 6	C11C C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21. Februar 2003	
		Prüfer Dekeirel, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 3941

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	EP 0 249 463 A (BIO ENERGY TECHNOLOGY LTD) 16. Dezember 1987 (1987-12-16) * Seite 3, Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 29 * * Beispiel 1 * * Ansprüche 1-6 *	1-4,10	
A	EP 0 127 104 A (HENKEL KGAA) 5. Dezember 1984 (1984-12-05) * Seite 7, Zeile 27 - Seite 8, Zeile 13 * * Beispiele 1-11 * * Ansprüche 1,2 *	1-4,13	
A	US 5 525 126 A (BASU HEMENDRA N ET AL) 11. Juni 1996 (1996-06-11) * Anspruch 1 *	1	
A	EP 0 200 982 A (HENKEL KGAA) 12. November 1986 (1986-11-12) * Ansprüche 1-8 *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 08, 6. Oktober 2000 (2000-10-06) -& JP 2000 144172 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 26. Mai 2000 (2000-05-26) * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	21. Februar 2003	Dekeirel, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 3941

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-02-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0184740 A	18-06-1986	DE 3444893 A1	12-06-1986
		AT 61332 T	15-03-1991
		BR 8506119 A	26-08-1986
		CA 1261870 A1	26-09-1989
		DE 3582022 D1	11-04-1991
		EP 0184740 A2	18-06-1986
		ES 8606242 A1	01-10-1986
		GB 2168701 A ,B	25-06-1986
		JP 6062502 B	17-08-1994
		JP 61140544 A	27-06-1986
		MX 162267 A	19-04-1991
		TR 25060 A	22-09-1992
		US 4652406 A	24-03-1987
		ZA 8509371 A	30-07-1986
JP 04182451 A	30-06-1992	KEINE	
US 2383601 A	28-08-1945	KEINE	
US 4164506 A	14-08-1979	JP 1367435 C	26-02-1987
		JP 53114806 A	06-10-1978
		JP 60025478 B	18-06-1985
		ES 467996 A1	16-11-1978
		GB 1572072 A	23-07-1980
		MY 91187 A	31-12-1987
		PH 16730 A	25-01-1984
EP 0249463 A	16-12-1987	AU 7514487 A	11-01-1988
		WO 8707632 A1	17-12-1987
		CN 87104580 A	27-01-1988
		EP 0249463 A2	16-12-1987
EP 0127104 A	05-12-1984	DE 3319590 A1	06-12-1984
		BR 8402569 A	23-04-1985
		DE 3462698 D1	23-04-1987
		EP 0127104 A1	05-12-1984
		GB 2140817 A ,B	05-12-1984
		JP 60035099 A	22-02-1985
		MY 27887 A	31-12-1987
		PH 19123 A	08-01-1986
		US 4608202 A	26-08-1986
US 5525126 A	11-06-1996	KEINE	
EP 0200982 A	12-11-1986	DE 3515403 A1	30-10-1986
		AT 39947 T	15-01-1989

EPC FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 3941

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-02-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0200982 A		BR 8601882 A	30-12-1986
		DE 3661737 D1	16-02-1989
		EP 0200982 A1	12-11-1986
		GB 2174697 A ,B	12-11-1986
		JP 61254255 A	12-11-1986
		PH 23503 A	16-08-1989

JP 2000144172 A	26-05-2000	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82