


  
**PCT**
  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
   
 Internationales Büro
   
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
   
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><p style="text-align: center; margin: 10px 0;"><b>C07C 67/58, 69/52, C11C 3/04</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>A1</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/12169</b><br><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 26. März 1998 (26.03.98) |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/04978<br><br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 11. September 1997 (11.09.97)<br><br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>196 38 460.5      19. September 1996 (19.09.96)      DE<br><br><b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> PETER, Siegfried [DE/DE]; Lindenweg 3, D-91080 Uttenreuth (DE).<br><br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> GANSWINDT, Ruth [DE/DE]; Bahnhofstrasse 11, D-63571 Gelnhausen (DE). WEIDNER, Eckhard [DE/DE]; Am Dorfweiher 9, D-91056 Erlangen (DE).<br><br><b>(74) Anwälte:</b> WEINHOLD, Peter usw.; Alois-Steinecker-Strasse 22, D-85354 Freising (DE).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>                 Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |                                                                                                                                                     |
| <b>(54) Title: METHOD FOR PREPARING FATTY ACID ESTERS</b><br><br><b>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREESTERN</b><br><br><b>(57) Abstract</b><br><br>The invention concerns a method for preparing fatty acid esters from fatty acid triglyceride and specially from animal and vegetable fats and oils by transesterification with a lower monohydric alcohol in the presence of a homogenous or heterogeneous catalyzer. According to the invention, the fatty acid ester formed is extracted from the reaction mixture with an extracting agent close to critical point. Thus a greater yield of fatty acid esters and excellent purity are obtained. Preferably a low-pressure gas with a reduced temperature at 20 °C of approximately 0.7, preferably greater than or equivalent to 0.7 should be used as extracting agent. The preferred extracting agents are carbon dioxide, propane, butane, dimethyl ether, ethyl acetate or their mixtures.<br><br><b>(57) Zusammenfassung</b><br><br>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern aus Fettsäuretriglycerid und insbesondere aus tierischen oder vegetabilischen Fetten und Ölen durch Umesterung mit einem einwertigen niederen Alkohol in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Katalysators. Erfindungsgemäß wird der gebildete Fettsäureester mit einem nahekritischen Extraktionsmittel aus der Reaktionsmischung extrahiert. Auf diese Weise werden Fettsäureester in hoher Ausbeute und ausgezeichneter Reinheit erhalten. Als Extraktionsmittel dient vorzugsweise ein Niederdruckgas mit einer reduzierten Temperatur bei 20 °C von etwa 0,7, vorzugsweise von größer oder gleich 0,7. Bevorzugte Extraktionsmittel sind Kohlendioxid, Propan, Butan, Dimethylether, Ethylacetat oder deren Gemische. |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                     |

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                      |    |                                                    |    |                                   |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|----------------------------------------------------|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                              | LS | Lesotho                                            | SI | Slowenien                         |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                             | LT | Litauen                                            | SK | Slowakei                          |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                           | LU | Luxemburg                                          | SN | Senegal                           |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                                | LV | Lettland                                           | SZ | Swasiland                         |
| AZ | Aserbaidshan                 | GB | Vereinigtes Königreich               | MC | Monaco                                             | TD | Tschad                            |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                             | MD | Republik Moldau                                    | TG | Togo                              |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                                | MG | Madagaskar                                         | TJ | Tadschikistan                     |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                               | MK | Die ehemalige jugoslawische<br>Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                      |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                         |    |                                                    | TR | Türkei                            |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                               | ML | Mali                                               | TT | Trinidad und Tobago               |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                               | MN | Mongolei                                           | UA | Ukraine                           |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                               | MR | Mauretanien                                        | UG | Uganda                            |
| BY | Belarus                      | IS | Island                               | MW | Malawi                                             | US | Vereinigte Staaten von<br>Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                              | MX | Mexiko                                             |    |                                   |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                                | NE | Niger                                              | UZ | Usbekistan                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                                | NL | Niederlande                                        | VN | Vietnam                           |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                          | NO | Norwegen                                           | YU | Jugoslawien                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik<br>Korea | NZ | Neuseeland                                         | ZW | Zimbabwe                          |
| CM | Kamerun                      |    |                                      | PL | Polen                                              |    |                                   |
| CN | China                        | KR | Republik Korea                       | PT | Portugal                                           |    |                                   |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                           | RO | Rumänien                                           |    |                                   |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia                            | RU | Russische Föderation                               |    |                                   |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein                        | SD | Sudan                                              |    |                                   |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                            | SE | Schweden                                           |    |                                   |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                              | SG | Singapur                                           |    |                                   |

Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern

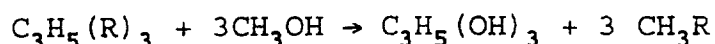
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern und insbesondere ein Verfahren, bei welchem die Fettsäureester durch Umesterung von Fetten und Ölen tierischen oder vegetabilischen Ursprungs erhalten werden.

Die Herstellung von Alkyl- und insbesondere Methylestern durch Alkoholyse von Fetten und Ölen wird neuerdings in Hinblick auf die Erzeugung von Dieselkraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen lebhaft diskutiert.

Die Glycerinkomponente von Fetten und Ölen läßt sich schon bei niedriger Temperatur gegen einwertige Alkohole niedrigen Molekulargewichts austauschen. Die Alkoholyse wird durch Säuren oder Alkalien katalysiert. In der Technik wird häufig das Bradshaw-Verfahren zur Umesterung von Fetten mit Methanol angewandt (US-A-2,271,619 und 2,360,844). Hierbei wird das Fett, dessen Säurezahl nicht über 1,5 liegen soll, bei 80°C mit einem Überschuß Methanol in Gegenwart von 0,1 bis 0,5 % Natriumhydroxid kurz gerührt. Beim ruhigen Stehen scheidet sich das Glycerin praktisch wasserfrei am Boden des Gefäßes ab.

Das Verfahren ist bemerkenswert nicht nur hinsichtlich der Erzeugung von Methyl- oder Ethylestern direkt aus dem Fett, ohne Zwischenschritt der Hydrolyse, sondern auch wegen der niedrigeren Reaktionstemperatur und weil keine spezielle korrosionsbeständige Ausrüstung erforderlich ist.

Wird Methanol verwendet, verläuft die Reaktion nach folgendem Schema, in dem R einen Fettsäurerest bedeutet:



Die Reaktion wird in einem offenen Tank ausgeführt, der aus gewöhnlichen Kohlenstoffstahl bestehen kann. Das Fett muß trocken, sauber und vor allem neutral sein. Es wird auf etwa 80°C erhitzt, und kommerzielles wasserfreies Methanol (99,7 %) wird hinzugefügt, in welchem 0,1 bis 0,5 % Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid ge-

löst ist. Eine Menge an Alkohol, die etwa das 1,6-fache der theoretisch erforderlichen Menge entspricht, wird empfohlen. Jedoch kann der Alkohol auf etwa das 1,2-fache des theoretischen Wertes reduziert werden, wenn der Prozeß in drei Schritten ausgeführt wird. Mehr als das 1,75-fache der theoretischen Menge beschleunigt die Reaktion nicht und beeinträchtigt die anschließende Entfernung des Glycerins durch die Schwerkraft.

Nach Hinzufügen des Alkohols wird das Gemisch einige Minuten lang gerührt und dann in Ruhe stehen gelassen. Das Glycerin beginnt sich ziemlich unmittelbar abzutrennen. Da es praktisch wasserfrei und viel schwerer als die anderen Flüssigkeiten ist, setzt es sich leicht ab, um eine Schicht am Boden des Tanks zu bilden. Die Umsetzung des Öls zu Methylester ist gewöhnlich nach einer Stunde zu 98% vollständig.

Die untere Schicht enthält nicht weniger als 90 % des Glycerins, das ursprünglich im Fett vorhanden war. Die obere Schicht besteht aus Methylestern, den Hauptteilen des nicht reagierten Alkohols und Alkalis, dem Rest des Glycerins und einem sehr kleinen Anteil an Seife. Diese verschiedenen Verunreinigungen werden aus den Estern durch mehrfaches Waschen mit kleinen Mengen warmen Wassers entfernt.

Im Bradshaw-Verfahren werden die erhaltenen Methylester in einem kontinuierlichen Prozeß zur Herstellung von wasserfreier Seife verwendet. Die Ester werden durch Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid bei einer niedrigen Temperatur leicht verseift, und das leicht flüchtige Methanol wird freigesetzt und für die Wiederverwendung zurückgewonnen.

Das beschriebene Verfahren sollte sich jedoch auch dazu eignen, Monoester für die Fraktionierung und damit maßgeschneiderte Fette und Öle herzustellen. Die Methyl- und Ethylester der Fettsäuren sind flüssig und relativ stabil, nicht korrosiv und niedrig siedend, und werden deswegen häufig den freien Säuren vorgezogen, insbesondere wenn die Fraktionierung bei erhöhten Temperaturen ausgeführt werden muß, wie dies bei einer Destillation der Fall ist.

Die Umesterung von Erdnussöl mit Ethanol wurde von Feuge und Gros, J. Am. Oil Chem. Soc. 26 (1949) 97-102, im Detail studiert. Sie stellten fest, daß die optimale Temperatur für die Reaktion in der Nachbarschaft von 50°C liegt. Bei dieser Temperatur wurde eine höhere Ausbeute an Glycerin erhalten als bei 30°C oder 70°C.

Bei der beschriebenen Alkoholyse von Triglyceriden entsteht jedoch normalerweise nicht nur freies Glycerin und Monoester, sondern es werden auch Mono- und Diglyceride und Partialester des betreffenden Alkohols gebildet.

Toyama und Mitarbeiter (Y. Toyama, T. Tsuchiya und T. Ishikawa, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 36 (1933) 230-232B) zeigten z.B., daß sich in Gegenwart von Natriumhydroxid zwischen Methanol oder Ethanol und Fetten bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden Gleichgewicht einstellt. Um die Reaktion bis zur vollständigen Umsetzung des Fettes zum Monoester fortschreiten zu lassen, ist in diesem Verfahren die Abtrennung des freigesetzten Glycerins aus dem Reaktionsgemisch erforderlich.

In einem Überblick von Wright und Mitarbeitern (H.J. Wright, J.B. Segur, H.V. Clark, S.K. Coburn, E.E. Langdon und R.N. DuPuis, Oil & Soap, 21 (1944) 145-148) werden die genauen Bedingungen für die Alkoholyse von Fetten mit Methanol und Ethanol im einzelnen betrachtet. Außerdem wird über Experimente zur Alkoholyse mit anderen Monohydroxyalkoholen berichtet. Es wird darauf hingewiesen, daß die oben beschriebene, durch Alkali katalysierte Alkoholyse nur vollkommen erfolgreich ist, wenn das Fett praktisch frei von freien Fettsäuren und die Reaktionsmischung wasserfrei ist. Wenn eine dieser Bedingungen nicht erfüllt ist, erfolgt Seifenbildung, was zu einem Verlust an Alkalität und dem Aufbau einer Gelstruktur führt, welche die Trennung und das Absetzen des Glycerins verhindert oder verlangsamt. Bei der Ethanololyse treten Schwierigkeiten auf, wenn der Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren etwa 0,5 % übersteigt. Wenn 30 Teile Ethanol, 100 Teile Baumwollsaatöl und 0,5 % Natriumhydroxid zur Reaktion gebracht werden, wird die Ausbeute an Glycerin durch 0,3 % Wasser im Reaktionsgemisch merklich vermindert. Jedoch kann die Wirkung von Feuchtigkeit durch den

Zusatz von weiterem Alkali und/oder Alkohol teilweise kompensiert werden. Die Wassertoleranz der obigen Mischung wird auf 0,5 bis 0,6 % erhöht, wenn der Gehalt an Katalysator verdoppelt oder die Menge an Alkohol auf 40 Teile erhöht wird.

Von Wright und Mitarbeitern wurde ebenfalls gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion prinzipiell von der Zeit begrenzt wird, die zur Abtrennung des Glycerins durch die Schwerkraft erforderlich ist. Eine kontinuierliche Zentrifugalabscheidung bei 65°C mit einer Verweilzeit von etwa 5 Minuten ergab ein ziemlich gutes Ergebnis von etwa 85 % des theoretischen Wertes. Die Behauptung von Bradshaw und Meuly, daß weniger Alkohol bei schrittweiser Zugabe und Glycerinabtrennung benötigt wird, wurde im Fall der Methanolyse bestätigt, jedoch nicht im Fall der Ethanolyse, weil diese Methode Gelbildung verursacht.

Insbesondere wenn Natrium und Kalium als Katalysatoren verwendet werden, treten bei der Umsetzung der Triglyceride mit Methanol und Ethanol verschiedene Probleme auf. Der auf beide Phasen verteilte Katalysator muß nach Abschluß der Reaktion entfernt werden. Die Trennung der beiden Phasen nach der Reaktion verläuft so langsam, daß große Reaktionsvolumina erforderlich werden. Im Monoester sind noch sehr feine Glycerintröpfchen suspendiert, die mit Wasser ausgewaschen werden müssen. Je nach weiterer Verwendung des Glycerins ist es erforderlich, den gelösten Katalysator zu entfernen. Die erforderliche Auftrennung der bei der Reaktion gebildeten Emulsion ist äußerst aufwendig. Ein weiteres Problem wird darin gesehen, daß die Reaktion zuweilen nicht sogleich anspringt.

Wegen der beschriebenen Nachteile ist das obige Verfahren in der Praxis zur Herstellung von Fettsäureestern oft schlecht anwendbar.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern aus Fettsäuretriglyceriden anzugeben, welches einfach und kostengünstig durchzuführen ist und eine möglichst hohe Ausbeute an dem gewünschten Reaktionsprodukt liefert. Das Verfahren sollte außerdem eine kontinuierliche Reaktionsführung bei möglichst kleinen Reaktionsvolumina erlauben.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Abtrennung des Glycerins aus dem Reaktionsgemisch dadurch erheblich beschleunigt werden kann, daß der gebildete Fettsäureester mit einem nahekritischem Extraktionsmittel aus der Reaktionsmischung extrahiert wird. Dabei wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur unbedeutend verlangsamt. Läßt man einen flüssigen Strom des Extraktionsmittels durch die Reaktionsmischung streichen, wird die Phasentrennung beschleunigt und gleichzeitig der entstehende Fettsäureester aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Da die entstehenden Fettsäureester im Extraktionsmittel viel leichter löslich sind als Tri- und Partialglyceride, wird bei geeigneten Bedingungen ein reines Produkt unmittelbar erhalten. Die Beschleunigung der Phasentrennung, welche der kritische Faktor bei der Umesterungsreaktion ist, gelingt unabhängig davon, ob die Reaktion mit Hilfe homogener oder heterogener Katalysatoren beschleunigt wird. In beiden Fällen werden Emulsionen gebildet, deren Spaltung bisher ausgesprochen aufwendig war.

Als Ausgangsverbindungen des erfindungsgemäßen Verfahrens können grundsätzlich alle Fettsäure-Triglyceride eingesetzt werden. Besonders bevorzugt dienen als Ausgangsstoffe tierische oder vegetabilische Fette oder Öle, vor allem solche mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest. Beispielhaft für vegetabilische Ausgangsstoffe können Sojabohnen-, Raps-, Sonnenblumen-, Erdnuß-, Baumwoll-, Palm-, Lein-, Rizinus-, Rüb- und Olivenöl genannt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die Umesterung von Fettsäuretriglyceriden mit einem einwertigen niedrigen Alkohol, welcher 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Besonders bevorzugt sind Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und insbesondere mit Methanol oder Ethanol. Die Umesterungsreaktion kann grundsätzlich nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen. Zweckmäßig erfolgt die Umesterung bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise bei 30 bis 80°C und insbesondere bei einer Temperatur zwischen 50 und 75°C.

Die Umsetzung der Ausgangsstoffe mit dem einwertigen niederen Alkohol findet vorzugsweise bei einem Druck zwischen Umgebungsdruck und dem Dampfdruck des eingesetzten Alkohols statt.

Die Umesterung kann sowohl in Gegenwart eines homogenen als auch eines heterogenen Katalysators erfolgen. Als homogener Katalysator eignet sich insbesondere ein Alkali. Beispielsweise können alle bereits im Stand der Technik als Katalysatoren für diese Reaktion verwendeten Alkylate eingesetzt werden. Beispielhaft können die Natrium- oder Kaliumalkoholate des jeweils bei der Umesterung eingesetzten einwertigen Alkohols genannt werden. Natriumhydrid ist ebenfalls geeignet.

Heterogene Katalysatoren haben gegenüber den homogenen Katalysatoren den Vorteil, daß sie aus der Reaktionsmischung leichter abgetrennt werden können. Im Rahmen der Erfindung wurde ebenfalls nach geeigneten Katalysatoren gesucht. Dabei wurde gefunden, daß saure oder alkalische Ionenaustauscherharze und insbesondere stark alkalische Ionenaustauscherharze als Katalysatoren bei der Umesterung von Fettsäure-Triglyceriden mit einwertigen Alkoholen gut geeignet sind. Als besonders geeignet erwies sich Amberlite® IRA900Cl (Röhm & Haas, Darmstadt), welcher vor seinem Einsatz von der Chlorid- in die Hydroxydform überführt wird. Dies kann beispielsweise durch Ionenaustausch mit 4 % Sodalösung und Natronlauge geschehen. Nach Trocknung mit wasserfreiem Methanol wird ein stark basischer Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis (Polystyrol) erhalten. Der so erhaltene Katalysator ergab in der Regel nach 30minütiger Reaktion eine Umsetzung von 80 % der Theorie.

Als Extraktionsmittel wird erfindungsgemäß ein sogenanntes Niederdruckgas (low pressure gas) eingesetzt. Unter einem Niederdruckgas wird hier ein Gas verstanden, welches eine reduzierte Temperatur bei 20°C von etwa 0,7 aufweist, vorzugsweise von größer oder gleich 0,7. Beispiele solcher Niederdruckgase sind Kohlendioxid, Propan, Butan, Dimethylether, Ethylacetat und andere. Es können auch Mischungen von wenigstens zwei dieser Verbindungen eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren wird derart durchgeführt, daß das Extraktionsmittel in nahekritischem Zustand im Reaktions-

gemisch gelöst wird. Die gewünschte Dichte des Extraktionsmittels wird durch geeignete Wahl von Temperatur und Druck einreguliert. Zweckmäßig ist die Dichte des Extraktionsmittels wenigstens gleich der kritischen Dichte. Die Temperatur, bei der extrahiert wird, liegt zwischen 0 und 200°C, vorzugsweise zwischen 30 und 100°C. Bevorzugte Extraktionsmittel sind Kohlendioxid, Propan, Butan oder Dimethylether. Propan, Butan und Dimethylether sind besonders bevorzugt.

Zweckmäßig wird mit der Extraktion des gebildeten Fettsäureesters begonnen, wenn das eingesetzte Fettsäuretriglycerid zu wenigstens 80 % und insbesondere zu 80 - 95 % umgesetzt ist.

Eine bevorzugte Form der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die zu trennende Emulsion, die sich im Verlauf der Reaktion gebildet hat, in eine Extraktionskolonne, vorzugsweise in den mittleren Teil einer Gegenstrom-Extraktionskolonne, einzuspeisen und im Gegenstrom mit dem nahekritischen Extraktionsmittel in Kontakt zu bringen. Das die Kolonne von unten nach oben durchstreichende Extraktionsmittel löst bevorzugt die Alkylester, die die höchste Löslichkeit der in der Reaktionsmischung befindlichen Verbindungen besitzen. Die nicht gelösten Anteile des Zulaufs fließen in der Kolonne nach unten. Dabei verarmt die Reaktionsmischung zunehmend an Alkylestern, bis schließlich im Sumpf der Gegenstromkolonne ein Produkt anfällt, das aus Glycerin besteht, in welchem noch geringe Verunreinigungen an Partialglyceriden und Triglyceriden gelöst sind. Wird die Alkoholyse mit Hilfe von homogenen Katalysatoren durchgeführt, so werden diese ebenfalls mit dem Sumpfprodukt abgeschieden. Heterogener Katalysator wird zweckmäßig bereits vor der Überführung der Reaktionsmischung in die Gegenstromextraktionskolonne abgetrennt.

Der den Kopf der Extraktionskolonne verlassende Extrakt wird zweckmäßig einer weiteren Kolonne zugeführt, in der durch Temperaturerhöhung und/oder Druckverminderung die Dichte des Extraktionsmittels soweit herabgesetzt wird, daß die extrahierten Fettsäureester quantitativ ausfallen. Besonders vorteilhaft läßt sich die vollständige Trennung von Extraktionsmittel und Extrakt durch Rekтификаction des Kopfprodukts der Extraktionskolonne durchführen.

Die Rektifikation erfolgt vorzugsweise unter einem Druck, der nur wenig geringer ist als der Druck in der Extraktionskolonne. Günstig ist weiterhin, einen Teil der am Sumpf der Rektifikationskolonne in großer Reinheit anfallenden Fettsäureester als Rücklauf auf den Kopf der Extraktionskolonne zurückzupumpen.

Das Sumpfprodukt der Extraktionskolonne enthält das entstandene Glycerin und im allgemeinen vernachlässigbare Verunreinigungen an Partialglyceriden und nicht abreagierten Triglyceriden. Bei homogener Katalyse enthält das Sumpfprodukt den Katalysator, der in einem weiteren Prozeßschritt entfernt werden kann. Dies kann beispielsweise durch Destillation geschehen. Im Falle einer heterogenen Katalyse erhält man ein Glycerin, das wegen seiner Reinheit unmittelbar einer weiteren Verwendung zugeführt werden kann.

Das Verfahren wird im folgenden unter Bezugnahme auf eine Zeichnung näher erläutert. Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Vorrichtung umfaßt einen Reaktor B, in dem die Reaktion des Ausgangsprodukts, Fettsäuretriglycerid, mit dem Alkohol erfolgt. Alkohol und Triglycerid werden dem Reaktionsgefäß B über einen Inline-Mischer A zugepumpt. Im Fall einer homogenen Katalyse wird der Katalysator zweckmäßig zuvor dem Alkohol zugemischt. Der heterogene Katalysator wird vorzugsweise in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgefäß wird vom Reaktionsgemisch langsam durchströmt. Die Abmessungen des Reaktionsgefäßes werden zweckmäßig so gewählt, daß die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktionsgefäß ausreicht, um bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C einen Umsatz von wenigstens 80 % und insbesondere zwischen 80 und 90 %, der Theorie zu erhalten. Die den Reaktor B verlassende Reaktionsmischung besteht im wesentlichen aus Glycerin und Fettsäureester. Sie wird dem mittleren Teil eines Extraktors C zugepumpt.

Der Druck im Extraktor C ist höher als der Dampfdruck des im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Extraktionsmittels. Die Temperatur im Extraktor C liegt im Bereich vom 20 bis 200°C. Das Extraktionsmittel wird dem Extraktor C am Boden zugeführt und durchströmt den Extraktor von unten nach oben im Gegenstrom zum

Reaktionsgemisch. Dabei wird zunehmend Fettsäureester aus dem Reaktionsgemisch herausgelöst, und die Emulsion trennt sich auf.

Bei heterogener Katalyse wird man den Teil des Extraktors C unterhalb der Zuführung des Reaktionsgemisches mit dem (pellierten) Katalysator füllen. Auf diese Weise können durch Nachreaktion praktisch 100 % der eingesetzten Triglyceride umgesetzt werden.

Am Kopf des Extraktors verläßt das mit Fettsäureester beladene Extraktionsmittel den Extraktor und wird im Entspannungsventil R auf den Druck in der Rektifikationskolonne D entspannt. Nach dem Passieren eines Wärmeaustauschers 1 wird das beladene Extraktionsmittel in den mittleren Teil einer Rektifikationskolonne D eingespeist. Das Lösemittel, welches aus überschüssigem Alkohol und dem Extraktionsmittel besteht, wird durch Rektifikation unter Druck von den extrahierten Substanzen quantitativ abgetrennt. Als Sumpfprodukt der Rektifikationskolonne wird lösemittelfreier Fettsäureester abgezogen.

Das die Rektifikationskolonne verlassende dampfförmige Gemisch aus Alkohol und Extraktionsmittel wird im Wärmetauscher 2 soweit abgekühlt, daß der Alkohol auszukondensieren beginnt.

Im Kondensator E werden durch Rektifikation bei konstantem Druck Alkohol und Extraktionsmittel voneinander getrennt. Am Sumpf der Kolonne E wird der erhaltene Alkohol abgezogen und in den Inline-Mischer A am Beginn des Prozeß zurückgepumpt. Das die Kolonne E am Kopf verlassende Extraktionsmittel wird im Wärmetauscher 3 weiter gekühlt und in den flüssigen Zustand überführt. Das im Kondensator F niedergeschlagene Extraktionsmittel wird in den Sumpf des Extraktors C zurückgepumpt.

Die unter Bezugnahme auf die Zeichnung beschriebene Ausführungsform stellt eine besonders effektive Variante der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Die Prozentangaben sind in Gew.-%.

Beispiel 1

In einen Reaktionsautoklaven aus Edelstahl wurden 200 g Schlachtfett und das 1,2-fache der theoretisch benötigten Menge an Methanol gegeben. Danach wurde auf 75°C erwärmt und 2 g Natriummethylat als Katalysator hinzugefügt. Nach einer Zeit von 2,5 Minuten kräftigen Rührens bei Umgebungsdruck wurden vom Reaktionsgemisch Proben entnommen und analysiert. Etwa 94 % der eingesetzten Menge an Fett waren in Methylester umgesetzt. Nach Unterbrechung des Rührvorganges wurde flüssiges Propan bei einem Druck von 35 bar durch die Reaktionsmischung geleitet. Nach Verlassen des Autoklaven wurde das Propan entspannt und der im Propan gelöste Extrakt in einem Probefinger aufgefangen. Der Extrakt hatte abzüglich des noch in geringer Konzentration vorhandenen Propans 87 Gew.-% Methylester und 10 Gew.-% Methanol. Der Rest bestand aus Triglyceriden, Partialglyceriden und etwas Glycerin.

Beispiel 2

In einem Autoklaven von 1 Liter Inhalt wurden 200 g Rüböl und das 1,5-fache an Methanol eingefüllt. Danach wurde auf 65°C erwärmt und 2 g Natriummethylat hinzugefügt. Bei Umgebungsdruck wurde 5 Minuten lang kräftig gerührt. Nach Beendigung des Rührvorgangs wurden von dem als Emulsion vorliegenden Reaktionsgemisch Proben entnommen und analysiert. Etwa 91 % des Ausgangsproduktes waren in Methylester umgesetzt worden. Im Anschluß daran ließ man Dimethylether bei einem Druck von 30 bar durch den Autoklaven von unten nach oben strömen. Nach Verlassen des Autoklaven wurde der Dimethylether auf Umgebungsdruck entspannt. Dabei fiel der Extrakt aus und wurde in einem Kühlfinger gesammelt. Der Extrakt enthielt abzüglich des noch geringfügig vorhandenen Dimethylethers etwa 60 % Methylester und 35 % Methanol. Der Rest bestand aus Triglyceriden, Partialglyceriden und etwas Glycerin.

Beispiel 3

200 g Rüböl und 150 g des festen basischen Katalysators Amberlite® IRA 900 wurden in einem Autoklaven von 1 Liter Inhalt eingefüllt. Nach Erwärmen auf 68°C wurde Methanol bis zum Erreichen des Siededrucks zugegeben. Etwa 30 Minuten wurde der Autoklav vorsichtig geschüttelt und anschließend der Katalysator von dem Reaktionsgemisch abfiltriert. Die Analyse ergab, daß 80 % des eingesetzten

Rüböls zu Methylester umgesetzt worden waren.

#### Beispiel 4

200 g raffiniertes Kokosfett und 200 g des basischen Katalysators Amberlite® IRA 900 wurden in einem Autoklaven von 1 Liter Inhalt eingefüllt. Nach Erwärmen auf 71°C wurde Methanol bis zum Erreichen des Siededrucks (etwa 1,05 atm.) zugepumpt. Nach 2 Stunden wurde das Extraktionsgemisch abfiltriert und nach Separation der Glycerinphase die Ölphase analysiert. Die Ölphase hatte folgende Zusammensetzung: Methylester 92,3 Gew.-%; Diglyceride 6,6 Gew.-%; Glycerin 1,1 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern, worin Fettsäuretriglycerid in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Katalysators mit einwertigem niederen Alkohol umgeestert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der gebildete Fettsäureester mit einem nahekritischen Extraktionsmittel aus der Reaktionsmischung extrahiert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Extraktionsmittel ein Niederdruckgas mit einer reduzierten Temperatur bei 20°C von etwa 0,7 ist, vorzugsweise von größer oder gleich 0,7.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel Kohlendioxid, Propan, Butan, Dimethylether, Ethylacetat oder eine Mischung von wenigstens zweien dieser Verbindungen eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Extraktionsmittel mit einer Dichte von wenigstens gleich der kritischen Dichte bei einer Temperatur zwischen 0°C und 200°C, vorzugsweise bei 30 bis 100°C, eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel Propan oder Butan oder Dimethylether verwendet wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als einwertiger niederer Alkohol ein Alkohol mit 1 bis 6 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methanol oder Ethanol, eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Fettsäuretriglycerid tierische oder vegetabilische Fette oder Öle, insbesondere solche mit 10 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest, eingesetzt werden.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als heterogener Katalysator ein Ionenaustauschharz und insbesondere ein stark alkalisches Ionenaustauscherharz eingesetzt wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als homogener Katalysator ein Alkali eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 80°C und insbesondere 50 bis 75°C, erfolgt.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung bei einem Druck zwischen Umgebungsdruck und dem Dampfdruck des einwertigen niederen Alkohols erfolgt.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Extraktion begonnen wird, nachdem das eingesetzte Fettsäuretriglycerid zu wenigstens 80 % und insbesondere zu 80 bis 95 % umgesetzt ist.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion in einer Gegenstromkolonne (C) erfolgt, der das Extraktionsmittel in einem unteren Bereich und die zu extrahierende, den gebildeten Fettsäureester umfassende Reaktionsmischung einem mittleren Bereich der Gegenstromkolonne (C) zugeführt wird und das mit Fettsäureester und Alkohol angereicherte Extraktionsmittel am Kopf der Kolonne und das von Fettsäureester im wesentlichen befreite Glycerin am Boden der Kolonne abgezogen werden.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Fettsäureester und Alkohol angereicherte Extraktionsmittel in einer Rektifikationskolonne (D) durch Druckverminderung und/oder Temperaturerhöhung von Fettsäureester befreit wird und Fettsäureester am Boden und mit Alkohol angereicher-

tes Extraktionsmittel am Kopf der Rektifikationskolonne abgezogen werden.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol in einem Kondensator (E) vom Extraktionsmittel getrennt und gegebenenfalls der weiteren Umsetzung mit Fettsäuretriglycerid zugeführt wird.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das von Alkohol befreite Extraktionsmittel in einem Kondensator (F) kondensiert und gegebenenfalls zur Extraktionskolonne (C) zurückgeführt wird.

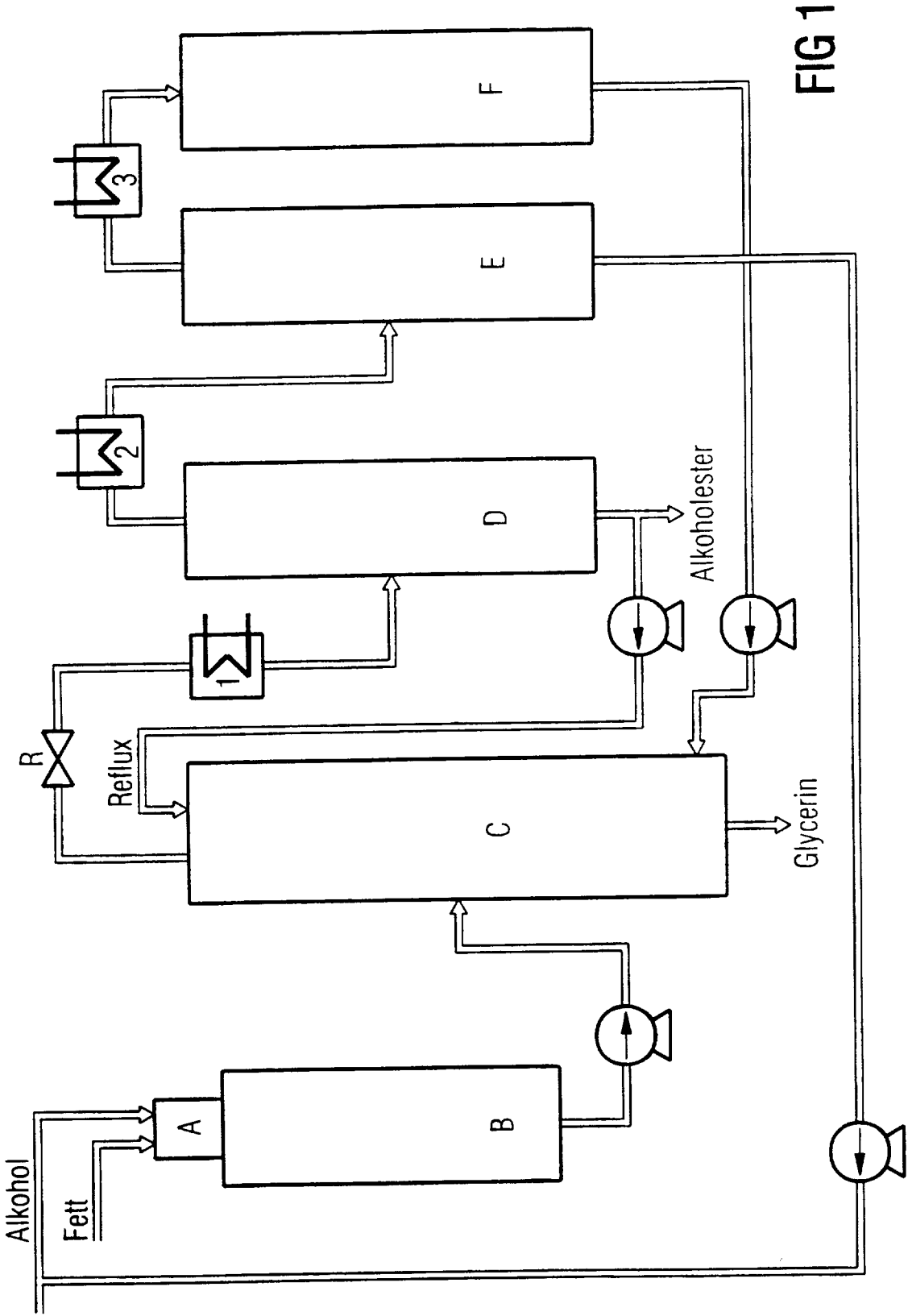


FIG 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 97/04978

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C67/58 C07C69/52 C11C3/04

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)

IPC 6 C07C C11C

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A        | US 4 675 132 A (STOUT VIRGINIA F ET AL)<br>23 June 1987<br>see column 2, line 38 - line 47<br>see claim 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 1-3, 6, 7,<br>9, 10   |
| A        | <p style="text-align: center;">---</p> <p>JACKSON M A ET AL: "METHANOLYSIS OF SEED OILS IN FLOWING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE"<br/>JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY,<br/>vol. 73, no. 3, 1 March 1996,<br/>pages 353-356, XP000580098<br/>see page 353, abstract<br/>see page 354, column 2, paragraph 4 - page 355, column 2, last paragraph</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 1-3, 6, 7             |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 1997

Date of mailing of the international search report

15/01/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dekeirel, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 97/04978

## 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>GUNNLAUGSDOTTIR H ET AL:<br/> "LIPASE-CATALYZED ALCOHOLYSIS OF COD LIVER<br/> OIL IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE"<br/> JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS'<br/> SOCIETY,<br/> vol. 72, no. 4, 1 April 1995,<br/> pages 399-405, XP000504271<br/> see page 399, abstract<br/> -----</p> | 1-3,6,7               |
| A        | <p>DATABASE WPI<br/> Section Ch, Week 9604<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class B07, AN 96-036019<br/> XP002050667<br/> -&amp; JP 07 304 977 A (SANEIGEN FFI KK) , 21<br/> November 1995<br/> see abstract<br/> -----</p>                                                  | 1                     |
| A        | <p>EP 0 416 661 A (PETER SIEGFRIED) 13 March<br/> 1991<br/> see claims 1-18<br/> -----</p>                                                                                                                                                                                                   | 1                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04978

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4675132 A                              | 23-06-87            | NONE                       |                     |
| EP 0416661 A                              | 13-03-91            | DE 3930026 A               | 21-03-91            |
|                                           |                     | AT 114632 T                | 15-12-94            |
|                                           |                     | AU 632847 B                | 14-01-93            |
|                                           |                     | AU 6215090 A               | 14-03-91            |
|                                           |                     | CA 2024773 A,C             | 09-03-91            |
|                                           |                     | DE 59007834 D              | 12-01-95            |
|                                           |                     | ES 2067610 T               | 01-04-95            |
|                                           |                     | JP 2623362 B               | 25-06-97            |
|                                           |                     | JP 3118347 A               | 20-05-91            |
|                                           |                     | US 5434280 A               | 18-07-95            |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04978

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C67/58 C07C69/52 C11C3/04

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C11C

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

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

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                          | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A         | US 4 675 132 A (STOUT VIRGINIA F ET AL)<br>23.Juni 1987<br>siehe Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 47<br>siehe Anspruch 1                                                                                                                                                                                                                          | 1-3,6,7,<br>9,10   |
| A         | JACKSON M A ET AL: "METHANOLYSIS OF SEED<br>OILS IN FLOWING SUPERCRITICAL CARBON<br>DIOXIDE"<br>JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS'<br>SOCIETY,<br>Bd. 73, Nr. 3, 1.März 1996,<br>Seiten 353-356, XP000580098<br>siehe Seite 353, Zusammenfassung<br>siehe Seite 354, Spalte 2, Absatz 4 -<br>Seite 355, Spalte 2, letzter Absatz<br>-/-- | 1-3,6,7            |



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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/01/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dekeirel, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                            | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A         | GUNNLAUGSDOTTIR H ET AL:<br>"LIPASE-CATALYZED ALCOHOLYSIS OF COD LIVER<br>OIL IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE"<br>JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS'<br>SOCIETY,<br>Bd. 72, Nr. 4, 1.April 1995,<br>Seiten 399-405, XP000504271<br>siehe Seite 399. Zusammenfassung<br>--- | 1-3,6,7            |
| A         | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 9604<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class B07, AN 96-036019<br>XP002050667<br>-& JP 07 304 977 A (SANEIGEN FFI KK) ,<br>21.November 1995<br>siehe Zusammenfassung<br>---                                                       | 1                  |
| A         | EP 0 416 661 A (PETER SIEGFRIED) 13.März<br>1991<br>siehe Ansprüche 1-18<br>-----                                                                                                                                                                                             | 1                  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 97/04978

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4675132 A                                       | 23-06-87                      | KEINE                             |                               |
| EP 0416661 A                                       | 13-03-91                      | DE 3930026 A                      | 21-03-91                      |
|                                                    |                               | AT 114632 T                       | 15-12-94                      |
|                                                    |                               | AU 632847 B                       | 14-01-93                      |
|                                                    |                               | AU 6215090 A                      | 14-03-91                      |
|                                                    |                               | CA 2024773 A,C                    | 09-03-91                      |
|                                                    |                               | DE 59007834 D                     | 12-01-95                      |
|                                                    |                               | ES 2067610 T                      | 01-04-95                      |
|                                                    |                               | JP 2623362 B                      | 25-06-97                      |
|                                                    |                               | JP 3118347 A                      | 20-05-91                      |
|                                                    |                               | US 5434280 A                      | 18-07-95                      |