

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
30. August 2012 (30.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/113495 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 29/149 (2006.01) C07C 53/126 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01) C07C 57/03 (2006.01)
C07C 67/04 (2006.01) C07C 69/24 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01) C07C 69/52 (2006.01)
C07C 33/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/000269

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Januar 2012 (21.01.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 012 177.3
23. Februar 2011 (23.02.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): LURGI GMBH [DE/DE]; Lurgiallee 5, 60439
Frankfurt a. M. (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖNSCH, Rudolf
[DE/DE]; c/o Lurgi GmbH, Lurgiallee 5, 60439 Frankfurt
(DE). SEIDEL, Eckhard [DE/DE]; c/o Lurgi GmbH,
Lurgiallee 5, 60439 Frankfurt (DE). ROTHAEDEL,
Martin [DE/DE]; c/o Lurgi GmbH, Lurgiallee 5, 60439
Frankfurt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: LURGI GMBH; Lurgiallee 5,
60439 Frankfurt a. M. (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

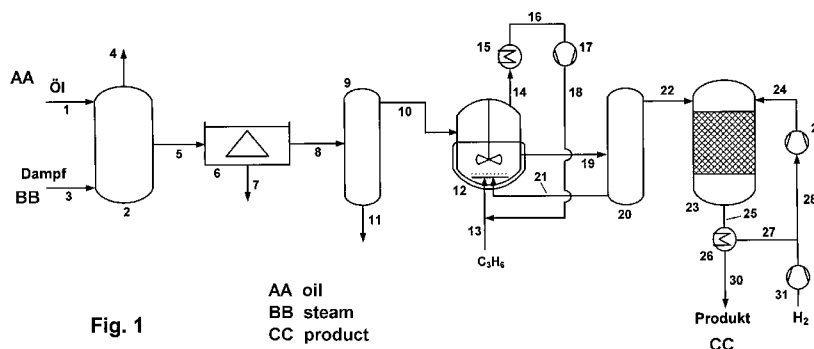
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING FATTY ALCOHOLS FROM WASTE FATS OR WASTE OILS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM GEWINNEN VON FETTALKOHOLEN AUS ABFALLFETTEN ODER ABFALLÖLEN



5

10 **Verfahren zum Gewinnen von Fettalkoholen aus Abfallfetten oder Abfallölen**

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Gewinnen von Fettalkoholen aus tierischen Fet-
ten und/oder pflanzlichen Ölen. Insbesondere betrifft die Erfindung die Gewinnung
15 hochwertiger, biologisch abbaubarer Fettalkohole aus geringwertigen Abfallfetten und
Abfallölen.

Stand der Technik

Die Herstellung von biologisch abbaubaren Fettalkoholen als Rohstoff beispielsweise für
20 die Waschmittelindustrie erfolgt nach dem Stand der Technik entweder durch katalyti-
sche Hydrierung von Spaltfettsäuren in einem absatzweise betriebenen Reaktor mit Ka-
talsatoraufschlammung oder kontinuierlich in einem Rieselbettreaktor mit fester Kataly-
satorschüttung auf Basis von Methylestern oder Wachsestern der entsprechenden Fett-
säuren.

25

Aus den Firmenschriften Nr. 274e/3.05/15 und 274e/4.05/10 der Lurgi AG, Frankfurt am
Main, ist bekannt, pflanzliche Öle oder tierische Fette in einer Spaltkolonne im Gegen-
strom direkt mit Dampf bei einer Temperatur von 260 °C und einem Druck von 55 bar,
absolut (bara) in Kontakt zu bringen und dadurch Fettsäuren zu erzeugen. Die durch
30 Spalten der Öle bzw. Fette erzeugten Fettsäuren werden durch zweistufiges Destillieren
in eine Kopffraktion und Mittelfraktion getrennt, wobei sich Monoglyceride, Diglyceride
und Salze als Verunreinigungen im Sumpf sammeln. Beide Fettsäure-Fraktionen wer-

- 2 -

den in einem Rührreaktor unter Zusatz von Fettalkohol bei einer Temperatur von etwa 250 °C und bei Atmosphärendruck für die Dauer von im Mittel 12 Stunden intensiv vermischt, wobei das Reaktionswasser kontinuierlich abgeführt wird. Dabei entsteht Wachsester, aus dem anschließend durch Hydrieren bei einem Druck im Bereich von 200 bis 270 bara und einer Temperatur im Bereich von 180 bis 330 °C Fettalkohol erzeugt wird. Das beim Hydrieren anfallende Reaktionsprodukt wird gekühlt und dabei in Wasserstoff und Roh-Fettalkohol getrennt. Der Wasserstoff wird erneut für das Hydrieren des Wachsesters an einem Festbettkatalysator aus Kupfer-Chromoxid-Katalysatorteilchen eingesetzt. Ein Teil des Roh-Fettalkohols wird in den Rührreaktor zur Veresterung der Fettsäuren rückgeführt und der andere Teil entweder bei Bedarf noch einmal im Rührreaktor nachhydriert oder direkt als Rohstoff genutzt.

Bei dem in der Druckschrift EP 0737664 B beschriebenen Verfahren zum Herstellen von Fettalkohol wird aus einem Fettsäure enthaltenden flüssigen Ausgangsgemisch bei Temperaturen von 120 bis 320 °C und Drücken von 20 bis 400 bara ein zu wenigstens 50 Gew.-% aus Wachsester bestehendes flüssiges Zwischenprodukt erzeugt, das durch Zusatz von Wasserstoff und unter Zumischen von feinkörnigem Katalysator hydriert und ein zu mindestens 75 Gew.-% aus Fettalkohol bestehendes Rohprodukt gebildet wird. Aus dem Rohprodukt wird ein Fettalkohol enthaltender Teilstrom abgetrennt und dem flüssigen Ausgangsgemisch zugesetzt. Die Hydrierung von Fettsäure-Methylester in der Gasphase erfordert einen separaten Kreislauf.

Gegenstand der Patentschrift DE 3425758 C ist ein Verfahren zum Herstellen von Alkoholen durch Hydrieren von Verbindungen mit der entsprechenden Anzahl an Kohlenstoffatomen mit einer Säure-, Ester- oder Aldehyd-Funktion, indem die Hydrierung bei einem Wasserstoffdruck im Bereich von 20 bis 100 bar und bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 300 °C in Gegenwart eines Katalysators, bestehend aus einer Mischung von Kupfer und Chrom mit etwa 20 bis etwa 40 Gew.-% Kupfer (berechnet als Oxid) und einer auf einem Träger befindlichen Kupferkomponente mit etwa 5 bis etwa 45 Gew.-% Kupfer, durchgeführt wird.

- 3 -

In der Patentschrift EP 0454704 B ist ein Verfahren zum Herstellen von Fettalkoholen aus Fettsäure mit einem niederen Alkanol unter Bildung des entsprechenden niederen Esters beschrieben, bei dem der Ester in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 140 °C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 25 bar zu Fettalkohol hydriert und das Hydrierprodukt unter Einsatz eines sauren Ionenaustauscherkatalysators einer Umesterung unterworfen wird, um den nicht umgesetzten Ester des Hydrierprodukts durch Reaktion mit dem Fettalkohol zu Wachsester umzusetzen. Aus dem Gemisch wird nicht umgesetztes Alkanol verdampft und das verbleibende Gemisch destilliert, so dass als Kopfprodukt ein esterfreier Fettalkohol erzeugt und ein Fettalkohol und Wachsester enthaltender Destillationsrückstand entsteht.

Gegenstand der in der DE-Offenlegungsschrift DE 4335781 A1 gelehrtten Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholen auf pflanzlicher Basis, die im Wesentlichen ungesättigte Fettalkohole und Gemische aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen mit der allgemeinen Formel R_1OH , worin R_1 für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, enthalten, wobei man die in den pflanzlichen Fetten Rohstoffen enthaltenen Triglyceride entweder durch Druckspaltung in die Fettsäuren spaltet und dann ggf. mit Methanol in die Fettsäuremethylester verestert und schließlich die Fettsäure bzw. den Fettsäuremethylester zum Fettalkohol hydriert.

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren kommen entweder kostenintensiv gewonnene Fettsäuredestillate tierischen oder pflanzlichen Ursprungs oder aufwändig gereinigte pflanzliche Öle zum Einsatz. Der zur Hydrierung eingesetzte Fettsäurealkylester wird in Fettalkohol und Veresterungsalkohol gespalten, wobei der zur Veresterung eingesetzte Alkohol wieder aufwändig gereinigt und in den Gesamtprozess zurückgeführt werden muss. Die Kreislauflührung bzw. die Aufarbeitung des Veresterungsalkohols reduziert die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Die Umsetzung der Fettsäuren mit Alkoholen zum Fettsäurealkylester ist zudem durch das Veresterungsgleichgewicht limitiert.

Beschreibung der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein apparativ möglichst einfaches und unaufwändig durchzuführendes Verfahren anzugeben, bei dem durch Einsatz und Verarbeitung geringwertiger Abfallfette oder Abfallöle hochwertige Fettalkohole gewonnen werden können.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 in Zusammenwirken mit den Merkmalen seines Oberbegriffs. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Einzelnen folgende Verfahrensschritte durchlaufen:

- (a) Hydrolysierende Spaltung der in dem Fett oder Öl enthaltenen Fettsäureester, vorzugsweise mit Hochdruckdampf, wobei die Fettsäureester in einen ersten, Rohalkohol und Wasser enthaltenden Strom und in einen zweiten, freie Fettsäuren enthaltenden Strom aufgespalten werden,
- (b) Reinigung des zweiten, freie Fettsäuren enthaltenden Stroms mittels eines thermischen Trennverfahrens unter Gewinnung eines dritten, gereinigte Fettsäuren enthaltenden Stroms,
- (c) Umsetzung des dritten, gereinigte Fettsäuren enthaltenden Stroms mit kurzkettigen Alkenen unter Gewinnung eines vierten, Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms,
- (d) Reinigung des vierten, Fettsäure und Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms mittels eines thermischen Trennverfahrens unter Gewinnung eines fünften, gereinigten Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms,
- (e) hydrierende Spaltung des fünften, gereinigten Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms in Gegenwart von Wasserstoff unter Gewinnung eines sechsten, Fettalkohol, Alkanol und nicht umgesetzten Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms,
- (f) Auftrennung des sechsten, Fettalkohol, Alkanol und nicht umgesetzten Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms mittels eines thermischen Trennverfahrens zur Gewinnung des Fettalkohols und des Alkanols.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Abfallfette und Abfallöle werden zunächst mit Hochdruckdampf, beispielsweise in einem Spaltturm, thermisch in Fettsäuren und Glycerinwasser hydrolysiert. Die abgetrennte Glycerinwasserphase wird nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch
5 Einsatz der Membrantechnologie ggf. in Kombination mit Ionenaustauschern, soweit aufgereinigt, dass in einer abschließenden Destillation ein verkaufsfähiges Glycerin mit Pharmareinheit als Nebenprodukt erhalten werden kann.

Die durch Dampfspaltung erhaltene Fettsäurefraktion wird anschließend einer Reinigung
10 mittels eines thermischen Trennverfahrens unterzogen; dies kann unter Verwendung einer fraktionierten Destillation, einer einfachen, einstufigen Destillation oder aber auch nur einer Vollentsalzung mittels Ionenaustauschern erfolgen. Die so von Fremdstoffen befreite Fettsäure wird anschließend in der Estersynthesestufe mit kurzkettigen Alkenen in Gegenwart eines aciden Katalysators zu einem Fettsäurealkylester umgesetzt. Das
15 überschüssige Alken kann erneut der Umsetzung zugeführt werden. Als kurzkettige Alkene im Sinne der Erfindung sollen alle bei Umgebungsbedingungen gasförmigen Alkene verstanden werden; es sind dies Ethylen, Propylen, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und iso-Buten.

20 Überraschenderweise wurde bislang die einfache und ohne Gleichgewichtslimitierungen verlaufende, an sich bekannte Addition von kurzkettigen Alkenen an Fettsäuren zur Bildung des zu Fettalkoholen weiterzuverarbeitenden Fettsäurealkylesters in der Fachwelt nicht in Betracht gezogen. Eine Ursache dafür könnte der bisherige hohe Preis der benötigten Alkene sein. Ferner sind sie als typische petrochemische Produkte dem Tech-
25 nologiefeld der Fett- bzw. Ölverarbeitung eher fremd. Mit der Einführung neuer, kostengünstiger Produktionswege für kurzkettige Alkene, zum Beispiel durch Anwendung des Lurgi MTP®-Verfahrens, kann aber auch in der Oleochemie der Einsatz dieser Stoffe wirtschaftlich in Frage kommen.

30 Insbesondere die Wahl eines gasförmigen Alkens wirkt in vorteilhafter Weise mit den anderen Schritten des erfindungsgemäßen Verfahrens zusammen. Nicht umgesetztes Alken kann in einfacher Weise, nämlich durch Phasentrennung, aus der Reaktionsmi-

sung entfernt und dieser erneut aufgegeben werden. Die Abtrennung des Fettsäurealkylesters von der nicht umgesetzten Fettsäure erfolgt mittels eines thermischen Trennverfahrens. Die nicht umgesetzte Fettsäure wird vorzugsweise zu der Estersynthese zurückgeführt.

5

Der so erhaltene Fettsäurealkylester wird in einer nachfolgenden Hydrierung bei 100 bis 300° C, bevorzugt von 180 bis 250 °C, und einem Anlagendruck von 1 bis 250 bara zu dem Fettalkoholprodukt und einem als Koppelprodukt erhaltenen Alkanol gespalten. Durch ein einfaches thermisches Trennverfahren, beispielsweise eine einstufige Verdampfungstrennung, sind die beiden Endprodukte aufgrund der Siedepunktunterschiede einfach und sicher voneinander trennbar. Vorteilhaft ist, dass neben dem Zielprodukt Fettalkohol auch ein weiterer Alkohol als begehrtes Handelsprodukt erhalten wird. Der bei der Hydrierung nicht umgesetzte Fettsäurealkylester kann ebenfalls mittels thermischer Trennverfahren auf dem Fachmann bekannte Weise abgetrennt und vorzugsweise zu der Hydrierung zurückgeführt werden.

10

15

Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass die Reinigung zweiten, freie Fettsäuren enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (b) durch Destillation erfolgt.

20

In einem weiteren Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorgesehen, dass die Umsetzung des dritten, gereinigten Fettsäuren enthaltenden Stroms mit kurzkettigen Alkenen in Verfahrensschritt 1 (c) säurekatalysiert durchgeführt wird. Als Katalysatoren sind dabei sowohl brönstedt- als auch lewisacide Verbindungen geeignet. Die eingesetzten aciden Katalysatoren können sowohl flüssig als auch fest sein. Beispielsweise können als flüssige Katalysatoren Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Salzsäure eingesetzt werden. Flüssige Säuren haben den Vorteil, sich leicht und homogen in der Reaktionsmischung verteilen zu lassen. Als feste Katalysatoren eignen sich insbesondere acide Tonerden, Zeolithe oder Ionenaustauscher, beispielsweise auf Sulfonsäurebasis. Neben ihrer hohen katalytischen Wirksamkeit besitzen sie den Vorteil, sich leicht vom Reaktionsgemisch abtrennen zu lassen.

25

30

Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass die Umsetzung des dritten, gereinigte Fettsäuren enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (c) mit Ethylen, Propylen, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, iso-Buten oder Mischungen dieser Alkene erfolgt, wobei die Umsetzung mit Propylen bevorzugt ist. Auf diese Weise können verschiedene Alkohole als Koppelprodukte des Fettalkohols gewonnen werden. Bei Verwendung von Propylen wird als Koppelprodukt bei der Hydrierung des Fettsäurepropylesters der Alkohol Isopropanol erhalten, der ein begehrtes Verkaufsprodukt darstellt. Eine weitere Abwandlung des Verfahrens sieht vor, nicht reine Alkene, sondern Mischungen kurzkettiger, bei Umgebungsbedingungen gasförmiger Alkene mit der in Verfahrensschritt 1 (b) erhaltenen Fettsäure umzusetzen. Solche Alkenmischungen werden beispielsweise als Primärprodukt des MTP®-Verfahrens gewonnen. Bei der nachfolgenden Hydrierung fällt dann eine Alkoholmischung von Ethanol, Propanolen und Butanolen an, die aufgrund ihres Siedepunktsunterschieds zu dem Fettalkohol immer noch leicht, beispielsweise durch einfache Destillation, von diesem abtrennbar ist und ebenfalls ein begehrtes Handelsprodukt darstellt.

Die Umsetzung des dritten, gereinigte Fettsäuren enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (c) mit dem Alken wird bei Drücken von 1 bis 50 bara, bevorzugt 1 bis 10 bara, meist bevorzugt 1 bis 5 bara durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt dabei typischerweise 100 bis 300 °C, bevorzugt 150 bis 250 °C. Dabei wird das kurzkettige Alken bevorzugt gasförmig in die Aufschlammung zudosiert; dies kann über Gasverteilungsböden oder Begasungsrührer erfolgen. Diese Reaktionsbedingungen gestatten die Umsetzung des Alkens mit der Fettsäure bei hohen Umsätzen von 60 bis 90 %, typischerweise 80 % im geraden Durchgang.

Die Reinigung des vierten, Fettsäure und Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (d) erfolgt nach einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens durch Destillation oder Rektifikation. Bei der bevorzugten Umsetzung der Fettsäure mit Propylen wird der entsprechende Fettsäureisopropylester gewonnen, der bei einer nachfolgenden Destillation als Kopfprodukt gewonnen wird. Vorteilhafterweise wird diese Destillation - wie auch die in den Verfahrensschritten 1 (b) und 1 (f) gegebenenfalls

verwendeten Destillationen - unter Teilvakuum, bevorzugt bei Drücken unter 10 mbara, durchgeführt, um schonendere Destillationsbedingungen zu gewährleisten und eine zu starke thermische Belastung des Destillationseinsatzes zu verhindern.

- 5 Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass die hydrierende Spaltung des fünften, Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (e) in einer Aufschlammung eines festen, feinkörnigen Hydrierkatalysators auf Kupfer- oder Nickelbasis in dem Fettsäurealkylester bei Temperaturen von 100 bis 300 °C, bevorzugt von 180 bis 250 °C und Drücken von 1 bara bis 250 bara erfolgt. Alternativ kann das Verfahren so
- 10 ausgestaltet werden, dass die hydrierende Spaltung des fünften, Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (e) in einem Rieselbettreaktor bei Temperaturen von 100 bis 300 °C, bevorzugt von 180 bis 250 °C und Drücken von 1 bara bis 250 bara durchgeführt wird, wobei auf eine Schüttung, festen, körnigen Hydrierkatalysators auf Kupfer- oder Nickelbasis der Fettsäurealkylester von oben als Flüssigphase aufgegeben wird und der benötigte Wasserstoff im Gleichstrom oder Gegenstrom zu der Flüssigphase zugegeben wird. Dabei ist die Gleichstromfahrweise bevorzugt, weil es unter diesen Bedingungen bei teilweiser Flutung des Katalysatorbettes nicht zu mechanisch verursachten Abrasionseffekten am Katalysator kommen kann. Bei einer Gegenstromfahrweise bestünde die Gefahr von Verwirbelungen des Katalysatorbettes durch
- 15 aufsteigenden Wasserstoff.
- 20

- In einem weiteren Aspekt der Erfindung ist vorgesehen, dass die Auftrennung des sechsten, Fettalkohol, Alkanol und nicht umgesetzten Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms zur Gewinnung des Fettalkohols und des Alkanols in Verfahrensschritt 1 (e)
- 25 durch Destillation erfolgt. Der bei der Hydrierung nicht umgesetzte Fettsäurealkylester kann ebenfalls mittels thermischer Trennverfahren auf dem Fachmann bekannte Weise abgetrennt und vorzugsweise zu der Hydrierung zurückgeführt werden.

Ausführungsbeispiel

- 30 Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels und der Zeichnung. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich

oder in beliebiger Kombination die Erfindung, unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

Es zeigt die einzige Figur ein schematisch dargestelltes Grundfließbild einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass im Zusammenhang mit einem Ausführungsbeispiel nachfolgend näher erläutert wird.

Über Leitung (1) werden der Spaltkolonne (2) am Kopf 1000 kg/h im Wesentlichen Kokosöl enthaltendes Altöl, das mit über Leitung (3) zugeführtem, eine Temperatur von 250°C aufweisenden Wasserdampf direkt in Kontakt gebracht wird, aufgegeben und in der Spaltkolonne (2) bei einer Temperatur von 235°C und einem Druck von 55 bara in freie Fettsäuren und Glycerin zerlegt. Am Kopf der Spaltkolonne (2) werden über Leitung (4) leichte flüchtige Verunreinigungen ausgeleitet und einer nicht in der Figur dargestellten Weiterbehandlung zugeführt. Über Leitung (5) fließt die erzeugte Dispersion vom Sumpf der Spaltkolonne (2) in eine Zentrifuge (6), in der eine Trennung in Fettsäuren und Glycerin erfolgt. Aus der Zentrifuge (6) werden über Leitung (7) 100 kg/h Ab-süßwasser mit einem Gehalt von 18 Vol.-% Glycerin zur weiteren Verarbeitung ausgeleitet und über Leitung (8) 900 kg/h Fettsäuren einer Destillationskolonne (9) zugeführt. In der Destillationskolonne (9) wird eine Fraktion von vorzugsweise C₁₂- bis C₁₄ - Fettsäuren abgetrennt oder aber die gesamte Fettsäure durch Destillation über Kopf abgetrennt und vom Kopf der Destillationskolonne (9) über Leitung (10) 666 kg/h Fettsäuren abgezogen und in den Rührreaktor mit Begasungsboden (12) eingeleitet, in dem die Fettsäurefraktion unter Zusatz von Propylen über Leitung (13) und in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator zu Fettsäureisopropylester umgesetzt werden. Das Sumpfprodukt der Destillationskolonne wird über Leitung 11 abgezogen und enthält neben Mono- und Diglyceriden noch kleine Mengen an nicht umgesetzten Fetten bzw. Ölen sowie die komplette Substanzgruppe der sterolhaltigen Verbindungen. Insbesondere bei Einsatz pflanzlicher Öle reichern sich im Sumpfprodukt die Tocopherole an. Der Rührreaktor (12) kann über einen Heiz-/Kühlmantel, sowie durch optionale, nicht bildlich dargestellte, in das Reaktionsgemisch eintauchende Heiz-/Kühlelemente temperiert werden. Die Reaktion wird bei Drücken von 1 bis 50 bara durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt rund 200 °C. Über Leitung 14 wird das überschüssige Propylen aus

- 10 -

dem Rührreaktor ausgeleitet. Im Kühler-Abscheider (15) werden mitgeführte Anteile der Flüssigphase aus dem Gasstrom auskondensiert und zu dem Rührreaktor (12) zurückgeführt. Über Leitung (16), Kompressor (17) und Leitungen (18) und (13) wird der Gasstrom zum Rührreaktor (12) zurückgeführt. Abreagiertes Propylen wird über Leitung (13) ergänzt, um einen konstanten Propylenkreislaufstrom zu gewährleisten. Über Leitung (19) wird das Reaktionsgemisch, das den Fettsäureisopropylester und nicht umgesetzte Fettsäure enthält, einer Destillationskolonne (20) zugeführt. Das die nicht umgesetzte Fettsäure enthaltende Sumpfprodukt der Destillationskolonne (20) wird über Leitung (21) zu dem Rührreaktor (12) zurückgeführt. Das den Fettsäureisopropylester enthaltende Kopfprodukt der Destillationskolonne (20) wird über Leitung (22) am Kopf des Hydrierreaktors (23) aufgegeben, in dem sich ein aus Katalysator-Formkörpern des Typs E 860 (Hersteller: BASF AG, Ludwigshafen) gebildetes Festbett befindet. Wasserstoff wird über Leitung (24) in einer Menge von 50 mol Wasserstoff pro mol Fettsäurealkylester im Kreislauf geführt. Mittels eines nicht bildlich dargestellten Druckhaltesystems wird verbrauchter Wasserstoff über Leitung 28 mittels eines Kompressors (31) nachdosiert. Bei einer Temperatur von 195° C und einem Druck von 85 bara wird der Fettsäurealkylester zu Fettalkoholen und Alkanolen umgesetzt. Das über Leitung (25) aus dem Reaktionsbehälter (23) austretende Gemisch wird in dem Kühler-Abscheider (26) in Wasserstoff und Fettalkohole sowie nicht umgesetzten Fettsäurealkylester getrennt. Der Wasserstoff wird über Leitung (27) in einen Kompressor (29) geleitet und über Leitung (24) in den Reaktionsbehälter (23) zurückgeführt, wobei verbrauchter Wasserstoff über Leitung (28) ergänzt wird. Über Leitung (30) wird ein Produktstrom, enthaltend maximal rund 620 kg/h Fettalkohol und 200 kg/h Isopropanol, gewonnen und einer in der Figur nicht dargestellten Destillationskolonne zugeführt, in der auf dem Fachmann bekannte Weise der Fettalkohol von dem Isopropanol destillativ getrennt und beide Stoffe als Reinstoffe gewonnen werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, mit dem begehrte chemische Grundstoffe, nämlich Fettalkohole und kurzkettige Alkanole, gemeinsam und mit hoher Wertschöpfung gewonnen werden können, da als Rohstoff geringwertige Abfall-

- 11 -

fette und Abfallöle eingesetzt werden. Die verwendeten Hilfsstoffe und Katalysatoren sind handelsüblich und daher leicht erhältlich. Das Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität in Bezug auf die zu verarbeitenden Abfallfette und Abfallöle aus.

- 12 -

Bezugszeichenliste

	(1)	Leitung
	(2)	Spaltkolonne
5	(3) - (5)	Leitung
	(6)	Zentrifuge
	(7) - (8)	Leitung
	(9)	Destillationskolonne
	(10) - (11)	Leitung
10	(12)	Rührreaktor
	(13) - (14)	Leitung
	(15)	Kühler-Abscheider
	(16)	Leitung
	(17)	Kompressor
15	(18) - (19)	Leitung
	(20)	Destillationskolonne
	(21) - (22)	Leitung
	(23)	Hydrierreaktor
	(24) - (25)	Leitung
20	(26)	Kühler-Abscheider
	(27) - (28)	Leitung
	(29)	Kompressor
	(30)	Leitung
	(31)	Kompressor
25		

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Gewinnen von Fettalkoholen aus in Fetten oder Ölen, insbesondere in Abfallfetten und/oder Abfallölen, enthaltenen Fettsäureestern, **gekennzeichnet**
5 **dadurch**, dass folgende Schritte umfasst werden:
 - (a) Hydrolysierende Spaltung der in dem Fett oder Öl enthaltenen Fettsäureester, vorzugsweise mit Hochdruckdampf, wobei die Fettsäureester in einen ersten, Rohalkohol und Wasser enthaltenden Strom und in einen zweiten, freie Fettsäuren enthaltenden Strom aufgespalten werden,
 - 10 (b) Reinigung des zweiten, freie Fettsäuren enthaltenden Stroms mittels eines thermischen Trennverfahrens unter Gewinnung eines dritten, gereinigte Fettsäuren enthaltenden Stroms,
 - (c) Umsetzung des dritten, gereinigte Fettsäuren enthaltenden Stroms mit kurzkettigen Alkenen unter Gewinnung eines vierten, Fettsäure und Fettsäurealkylester
15 enthaltenden Stroms,
 - (d) Reinigung des vierten, Fettsäure und Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms mittels eines thermischen Trennverfahrens unter Gewinnung eines fünften, gereinigten Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms,
 - (e) hydrierende Spaltung des fünften, gereinigten Fettsäurealkylester enthaltenden
20 Stroms in Gegenwart von Wasserstoff unter Gewinnung eines sechsten, Fettalkohol, Alkanol und nicht umgesetzten Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms,
 - (f) Auftrennung des sechsten, Fettalkohol, Alkanol und nicht umgesetzten Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms mittels eines thermischen Trennverfahrens zur Gewinnung des Fettalkohols und des Alkanols.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reinigung zweiten, freie Fettsäuren enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (b) durch Destillation erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung des dritten, gereinigte Fettsäuren enthaltenden Stroms mit kurzkettigen Alkenen in Verfahrensschritt 1 (c) säurekatalysiert durchgeführt wird.
30
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung des dritten, gereinigte Fettsäuren enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (c) mit

Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, iso-Buten oder Mischungen dieser Alkene erfolgt, wobei die Umsetzung mit Propylen bevorzugt ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung des dritten, gereinigte Fettsäuren enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (c) bei Drücken von 1 bis 50 bara, bevorzugt 1 bis 10 bara, meist bevorzugt 1 bis 5 bara, und bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 300 °C, bevorzugt 150 bis 250 °C erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reinigung des vierten, Fettsäure und Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (d) durch Destillation erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die hydrierende Spaltung des vierten, Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (e) in einer Aufschlämmung eines festen, feinkörnigen Hydrierkatalysators auf Kupfer- oder Nickelbasis in dem Fettsäurealkylester bei Temperaturen von 100 bis 300 °C und Drücken von 1 bis 250 bara erfolgt, wobei das kurzkettige Alken gasförmig in die Aufschlämmung zudosiert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die hydrierende Spaltung des vierten, Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms in Verfahrensschritt 1 (e) in einem Rieselbettreaktor bei Temperaturen von 100 bis 300 °C und Drücken von 1 bis 250 bara erfolgt, wobei auf eine Schüttung, festen, körnigen Hydrierkatalysators auf Kupfer- oder Nickelbasis der Fettsäurealkylester von oben als Flüssigphase aufgegeben wird und das kurzkettige Alken gasförmig im Gleichstrom oder Gegenstrom zu der Flüssigphase zugegeben wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Auftrennung des fünften, Fettalkohol, Alkanol und nicht umgesetzten Fettsäurealkylester enthaltenden Stroms zur Gewinnung des Fettalkohols und des Alkanols in Verfahrensschritt 1 (f) durch Destillation erfolgt.

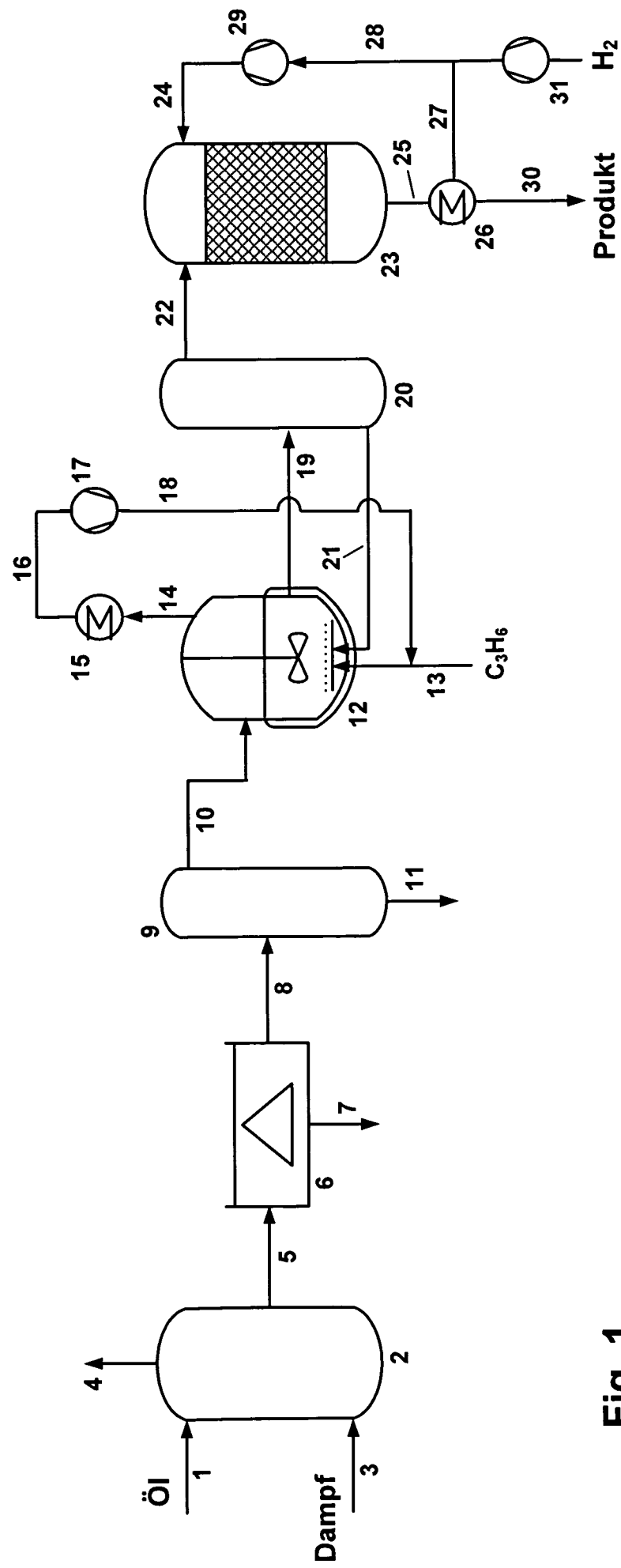


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/000269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C29/149 C07C51/09 C07C67/04 C07C31/125 C07C33/02
C07C53/126 C07C57/03 C07C69/24 C07C69/52

ADD.

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)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2008 008872 A1 (LURGI GMBH [DE]) 27 August 2009 (2009-08-27) claim 1 paragraph [0012]	1
A	US 2004/133049 A1 (PELZER CHRISTIAN [DE] ET AL) 8 July 2004 (2004-07-08) claim 1 examples 1-6 paragraph [0017]	1
A	DE 43 35 781 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 27 April 1995 (1995-04-27) cited in the application claim 1 examples 1-3	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2012

Date of mailing of the international search report

02/04/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

van Bergen, Marc

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/000269

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102008008872 A1	27-08-2009	CN 101939280 A	05-01-2011
		DE 102008008872 A1	27-08-2009
		EP 2244994 A2	03-11-2010
		JP 2011511819 A	14-04-2011
		US 2011054225 A1	03-03-2011
		WO 2009100902 A2	20-08-2009

US 2004133049 A1	08-07-2004	NONE	

DE 4335781 A1	27-04-1995	AT 165805 T	15-05-1998
		AU 688387 B2	12-03-1998
		AU 7855294 A	08-05-1995
		CN 1133032 A	09-10-1996
		DE 4335781 A1	27-04-1995
		EP 0724555 A1	07-08-1996
		ES 2115261 T3	16-06-1998
		JP H09504013 A	22-04-1997
		NZ 274498 A	28-10-1996
		US 5672781 A	30-09-1997
		WO 9511210 A1	27-04-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C07C29/149 C07C53/126	C07C51/09 C07C57/03
	C07C67/04 C07C69/24	C07C31/125 C07C69/52
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2008 008872 A1 (LURGI GMBH [DE]) 27. August 2009 (2009-08-27) Anspruch 1 Absatz [0012]	1
A	US 2004/133049 A1 (PELZER CHRISTIAN [DE] ET AL) 8. Juli 2004 (2004-07-08) Anspruch 1 Beispiele 1-6 Absatz [0017]	1
A	DE 43 35 781 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 27. April 1995 (1995-04-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Beispiele 1-3	1
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. März 2012		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 02/04/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter van Bergen, Marc

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000269

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102008008872 A1	27-08-2009	CN 101939280 A	05-01-2011
		DE 102008008872 A1	27-08-2009
		EP 2244994 A2	03-11-2010
		JP 2011511819 A	14-04-2011
		US 2011054225 A1	03-03-2011
		WO 2009100902 A2	20-08-2009

US 2004133049 A1	08-07-2004	KEINE	

DE 4335781 A1	27-04-1995	AT 165805 T	15-05-1998
		AU 688387 B2	12-03-1998
		AU 7855294 A	08-05-1995
		CN 1133032 A	09-10-1996
		DE 4335781 A1	27-04-1995
		EP 0724555 A1	07-08-1996
		ES 2115261 T3	16-06-1998
		JP H09504013 A	22-04-1997
		NZ 274498 A	28-10-1996
		US 5672781 A	30-09-1997
		WO 9511210 A1	27-04-1995
