



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **242 056 A1**

4(51) C 12 P 7/64

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 12 P / 282 029 3	(22)	24.10.85	(44)	14.01.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72)	Seidel, Heinz, Dr. rer. nat.; Voigt, Beate, Dr. rer. nat.; Müller, Horst, Dr. rer. nat.; Köhler, Uta, Dipl.-Chem.; Winkler, Frank, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zur Gewinnung von Fettsäurefraktionen aus Biolipidextrakt**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Fettsäurefraktionen aus Biolipidextrakt, der bei der Reinigung von Hefetrockenprodukten auf Basis von Erdölkohlenwasserstoffen erhalten wird. Erfindungsgemäß wird der Biolipidextrakt einer Dünnschicht- und/oder Kolonnendestillation bei Heizmitteltemperaturen von 170–240 °C und Drücken im Bereich von 5×10^{-3} – 10^{-4} kPa unterworfen. Als Destillate fallen Fettsäurefraktionen mit einem Gehalt von > 10 Ma.-% Fettsäuren an, deren Fettsäuregehalt erforderlichenfalls durch Rektifikation weiter erhöht wird.

ISSN 0433-6461

4 Seiten.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Gewinnung von Fettsäurefraktionen aus Biolipidextrakt, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Biolipidextrakt einer Dünnschicht- und/oder Kolonnendestillation unterworfen wird und als Destillat bei Heizmittelttemperaturen von 170–240°C und Drücken im Bereich von 5×10^{-3} bis 10^{-4} kPa kohlenwasserstoffhaltige Fettsäurefraktionen mit einem Gehalt von > 10 Ma.-% Fettsäuren anfallen, deren Fettsäuregehalt erforderlichenfalls durch Rektifikation weiter erhöht wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die kohlenwasserstoffhaltigen Fettsäurefraktionen ein- oder mehrstufig eine Rektifikation bei Heizmittelttemperaturen von 120 bis 240°C und Drücken im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-3} kPa unterworfen werden, wobei als Sumpfprodukt Fettsäurefraktionen mit einem Gehalt von > 20 Ma.-% Fettsäuren, vorzugsweise von 30 bis 90 Ma.-% Fettsäuren, anfallen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Fettsäurefraktionen aus Biolipidextrakt, der bei der Reinigung von Hefetrockenprodukten auf Basis von Erdölkohlenwasserstoffen anfällt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Biolipidextrakt fällt bei der extraktiven Reinigung von Hefetrockenprodukten auf Basis von Erdölkohlenwasserstoffen mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen nach der destillativen Entfernung des Extraktionsmittels aus der Extraktphase an. Er besteht im wesentlichen aus einem komplexen Gemisch von mikrobiellen Lipiden, insbesondere aus Phosphatiden, Glyceriden, freien Fettsäuren und weiteren biogenen Inhaltsstoffen, wie Sterolen und Ubichinonen, sowie der aus der Biomasse entfernten Kohlenwasserstofffraktion.

Die Gewinnung von Inhaltsstoffen des Biolipidextraktes ist von ökonomischem Interesse. Beispielsweise wurde für die Fettsäurefraktion eine biologische Aktivität als Wachstumsregulator und Fungizid sowie eine Sammlerwirkung bei der Erzflotation nachgewiesen.

Es sind eine Anzahl von Verfahren bekannt, die die Gewinnung von Inhaltsstoffen aus mikrobiellen Lipidextrakten zum Ziel haben. So wird in den GB-PS 1 410 491 und DE-OS 2 756 977 vorgeschlagenen Verfahren zur Gewinnung von Fettsäuren der gesamte Lipidextrakt einer thermischen Hydrolyse und/oder alkalischen Verseifung unterworfen. Die Isolierung der Fettsäuren aus den verseiften Extrakten erfolgt nach destillativer Abtrennung der unverseifbaren Anteile in einem aufwendigen Mehrstufenprozeß. In den DD-WP 110 037, DD-WP 151 007 und DD-WP 154 448 werden Verfahren zur komplexen Aufarbeitung von Biolipidextrakt zu Phosphatiden, Fettsäuren, Ergosterin und/oder Ubichinon beschrieben. Bei diesen Verfahren wird Biolipidextrakt durch eine Acetonbehandlung in eine acetonunlösliche, die Phosphatide enthaltende Fraktion, und in eine acetonlösliche, die übrigen Lipide und die Kohlenwasserstoffe enthaltende Fraktion getrennt. Aus der acetonlöslichen Fraktion werden, erforderlichenfalls nach destillativer Abreicherung der Kohlenwasserstoffe, nach alkalischer Verseifung die unverseifbaren Anteile extraktiv entfernt. Anschließend wird die Seifenlösung zu Fettsäuren aufgearbeitet, während aus der unverseifbaren Fraktion die Sterole und Ubichinone gewonnen werden.

Im DD-WP 215 978 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem aus Biolipidextrakt ein Teil der Kohlenwasserstoffe mittels Destillation bei 110 bis 160°C und 0,01 bis 5 kPa abgetrennt wird. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß sich bei den angegebenen Destillationsbedingungen die Dampfdruckwerte der Kohlenwasserstoffe und Fettsäuren überlagern und eine fettsäurehaltige Kohlenwasserstofffraktion anfällt, die destillativ nicht zu trennen ist.

Die Nachteile der bekannten Verfahren zur Aufarbeitung von Biolipidextrakt bestehen vor allem darin, daß — bedingt durch den hohen Gehalt des Biolipidextraktes an Kohlenwasserstoffen und die komplexe Zusammensetzung des Lipidgemisches — der technologische Aufwand sowie der Verbrauch der Inhaltsstoffe sehr hoch ist. Die chemische Behandlung führt darüberhinaus zum Anfall großer Mengen von Neben- und Abfallprodukten, deren Beseitigung die Ökonomie dieser Verfahren zusätzlich belastet. Für viele Anwendungsgebiete kann außerdem auf die aufwendige Gewinnung von reinen Lipiden verzichtet werden, da Lipidfraktionen, in denen die Lipide in angereicherter Form vorliegen, beispielsweise kohlenwasserstoffhaltige Fettsäurefraktionen, bereits eine ausreichende Wirksamkeit zeigen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens, welches eine Gewinnung von Fettsäurefraktionen aus Biolipidextrakt mit geringem technologischen Aufwand ermöglicht und das abproduktfrei arbeitet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus Biolipidextrakt Fettsäurefraktionen abzutrennen, die ökonomisch vorteilhaft verwertet werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem der Biolipidextrakt nach Entfernung von Extraktionsmittelresten und entgasung ein- oder mehrstufig einer Dünnschicht- und/oder Kolonnendestillation unterworfen wird und bei Heizmittelttemperaturen von 170 bis 240°C und Drücken im Bereich von 5×10^{-3} bis 10^{-4} kPa als Destillat kohlenwasserstoffhaltige Fettsäurefraktionen mit einem Gehalt von > 10 Ma.-% Fettsäuren abgetrennt werden, deren Fettsäuregehalt erforderlichenfalls durch Rektifikation weiter erhöht wird.

Im einzelnen wird wie folgt verfahren:

Aus dem extraktionsmittelfreien und entgasten Biolipidextrakt wird durch eine Dünnschichtdestillation bei Heizmitteltemperaturen von 170°C bis 200°C und Drücken im Bereich von 2×10^{-3} bis 4×10^{-4} kPa der überwiegende Teil der im Biolipidextrakt enthaltenen freien Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe abgetrieben. Die als Destillat anfallende kohlenwasserstoffhaltige Fettsäurefraktion enthält > 10 Ma.-% Fettsäuren. Die kohlenwasserstoffhaltige Fettsäurefraktion wird erforderlichenfalls ein- oder mehrstufig einer Kolonnenrektifikation bei Heizmitteltemperaturen von 120°C bis 240°C und Drücken im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-3} kPa unterworfen. Das dabei anfallende Destillat besteht aus einer Kohlenwasserstofffraktion mit einem Gehalt von < 5 Ma.-% Fettsäuren. Sumpfpunkt der Rektifikation sind Fettsäurefraktionen mit einem Gehalt von > 20 Ma.-% Fettsäuren, vorzugsweise von 30 bis 90 Ma.-% Fettsäuren. Es ist auch möglich, zunächst aus dem Biolipidextrakt durch eine Vakuumdestillation, vorzugsweise bei etwa 120°C und einem Druck von etwa 2×10^{-3} kPa, eine Kohlenwasserstofffraktion mit einem Gehalt von < 5 Ma.-% Fettsäuren abzutrennen und anschließend erfindungsgemäß aus dem kohlenwasserstoffarmen Biolipidextrakt auf die oben beschriebene Weise Fettsäurefraktionen zu gewinnen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden aus dem Biolipidextrakt vorwiegend freie Fettsäuren sowie Kohlenwasserstoffe abgetrennt, während sich Phosphatide, Glyceride und die übrigen Lipide im Sumpf anreichern. Der Gehalt an Fettsäuren in den Destillaten kann durch die Bestimmung der Neutralisationszahl kontrolliert werden. Eine Neutralisationszahl von 10 mg KOH/g entspricht einem Gehalt von etwa 5 Ma.-% Fettsäuren. Als weiteres Endprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens fallen Sumpfpunkte mit einem Gehalt von > 30 Ma.-% Phosphatiden, vorzugsweise von 40 bis 60 Ma.-% Phosphatiden, an. Der Gehalt an Phosphatiden kann durch die Bestimmung des Phosphorwertes charakterisiert werden. Ein Phosphorgehalt von 1 Ma.-% entspricht einem Gehalt von etwa 25 Ma.-% Phosphatiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Gewinnung von Fettsäurefraktionen aus Biolipidextrakt arbeitet abproduktfrei. Die Fettsäurefraktionen sind ohne weitere Behandlung als biologisch aktiver Wirkstoff oder als Flotationshilfsmittel einsetzbar. Die Kohlenwasserstofffraktionen können nach Durchlaufen einer DK-Regenerierung als hochwertiger Dieselmotorkraftstoff oder als Transformatorenölkomponente verwertet werden. Die phosphatidreichen Sumpfpunkte sind auf Grund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften vielseitig verwendbar, beispielsweise als Formulierungsmittel oder als Haftverbesserer für Bitumen.

Der Aufwand für die destillative Gewinnung der Fettsäuren ist im Vergleich zur chemischen Aufarbeitung niedrig. Es werden keine Chemikalien, Lösungsmittel und Trennmaterialien benötigt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein auf mikrobieller Basis aus Erdölkohlenwasserstoffen erzeugter Biolipidextrakt folgender Zusammensetzung:

Kohlenwasserstoffe (Siedebereich 240°C–360°C)	47,2 Ma.-%
Phosphatide	23,8 Ma.-%
freie Fettsäuren (Kettenlängenbereich C_{12} – C_{18})	8,6 Ma.-%
Glyceride	17,2 Ma.-%
Sterole, Ubichinon	1,0 Ma.-%
Extraktionsmittel, Wasser	2,2 Ma.-%

wurde destillativ aufgearbeitet.

1000 g Biolipidextrakt werden bei 80°C–100°C und einem Druck von 10^{-1} kPa entgast und anschließend einer Kolonnenrektifikation zugeführt. Die Kolonnenrektifikation erfolgt bei einer Temperatur von 120°C und einem Druck von 2×10^{-3} kPa.

Das anfallende Destillat beträgt 30–38 Ma.-% der Einsatzproduktmenge und weist einen Kohlenwasserstoffgehalt von > 90 Ma.-% im Bereich von C_9 – C_{19} auf. Der Fettsäuregehalt liegt unter 1 Ma.-%.

Das Sumpfpunkt mit dem Hauptanteil von freien und gebundenen Fettsäuren und Phosphatiden wird nachfolgend einer Abtriebsdestillation in einem Dünnschichtverdampfer zugeführt. Die Abtriebsdestillation wird im Temperaturbereich von 170°C–190°C bei 2×10^{-3} bis 4×10^{-4} kPa durchgeführt. Die Destillatmenge beträgt 12–15 Ma.-% der Einsatzproduktmenge mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 45–50 Ma.-%. Das anfallende Sumpfpunkt weist noch einen Fettsäuregehalt von 2–4 Ma.-% auf, der Phosphatidgehalt beträgt 50–60 Ma.-%.

Beispiel 2

Biolipidextrakt der Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 wird mehrstufig destillativ aufgearbeitet.

1000 g Biolipidextrakt werden wie bereits im Beispiel 1 dargestellt bei 80°C–100°C und 10^{-1} kPa entgast und nachfolgend bei einer Temperatur von 190°C und 2×10^{-3} kPa einer Abtriebsdestillation unterworfen. Das dabei anfallende Destillat in einer Menge von 50–60 Ma.-% (bezogen auf Einsatzprodukt) enthält den Hauptanteil der im eingesetzten Biolipidextrakt enthaltenen Kohlenwasserstoffe und Fettsäuren. Der Kohlenwasserstoffgehalt im Destillat liegt über 80 Ma.-%, der Fettsäuregehalt über 12 Ma.-%. Das Destillat ist frei von Phosphatiden. Das bei der Abtriebsdestillation anfallende Sumpfpunkt enthält bis zu 60 Ma.-% Phosphatide. Es kann direkt als Haftverbesserer in der Bitumenindustrie eingesetzt werden.

Das Destillat der Abtriebsdestillation wird einer Kolonnenrektifikation bei einer Temperatur von etwa 120°C und einem Druckbereich von 5 bis 8×10^{-2} kPa zugeführt. Das dabei anfallende Destillat in einer Ausbeute von 25–30 Ma.-% (bezogen auf Einsatzprodukt) ist eine fettsäurearme Kohlenwasserstofffraktion mit < 5 Ma.-% Fettsäure. Das Sumpfpunkt enthält den Hauptanteil der Fettsäuren in einer Größenordnung von 30–45 Ma.-%, der Rest sind vorwiegend Kohlenwasserstoffe. Der Gehalt an Glyceriden beträgt weniger als 4 Ma.-%. Diese Fraktion weist einen hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren der C-Zahl 17 auf und kann direkt als Flotationshilfsmittel bei der Erzaufbereitung verwendet werden.

Beispiel 3

1000 g Biolipidextrakt der Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 werden, wie in Beispiel 2 dargestellt, bei 80°C–100°C und einem Druck von 10^{-1} kPa entgast und nachfolgend bei einer Temperatur von 190°C und 2×10^{-3} kPa einer Abtriebsdestillation unterworfen. Dabei entstehendes Destillat- und Sumpfprodukt entsprechen in ihrer Menge und Zusammensetzung den im Beispiel 2 dargelegten Angaben.

Das Destillat der Abtriebsdestillation wird einer mehrstufigen Kolonnenrektifikation zugeführt. In der ersten Kolonne werden bei einer Temperatur von 190°C–200°C und einem Druck von 10^{-3} kPa mehr als 90 Ma.-% des Einsatzproduktes aus der Abtriebsdestillation an Destillat gewonnen. Der Hauptanteil des Destillates besteht aus über 90 Ma.-% aus Kohlenwasserstoffen, der Fettsäuregehalt ist geringer als 5 Ma.-%.

Das Sumpfprodukt weist einen Fettsäuregehalt von 85 Ma.-% auf, wobei das Fettsäurespektrum im wesentlichen von C_{16} bis C_{18} gesättigten und ungesättigten Fettsäuren gebildet wird.

Das Destillat aus Kolonne 1 wird einer zweiten Kolonne zugeführt, wobei bei einer Temperatur von 170°C und einem Druck von 10^{-3} kPa ein fettsäurearmes Kohlenwasserstoffdestillat erzeugt wird. Das Kohlenwasserstoffdestillat weist einen Gehalt von weniger als 1 Ma.-% Fettsäure auf und kann einer DK-Regenerierung zugeführt werden und anschließend als Dieselmotorkraftstoff oder als Transformatorenölkomponekte verwendet werden. Das bei dieser Rektifikation in einer Menge von ca. 20 Ma.-% (bezogen auf Einsatzprodukt) aus Kolonne 1 anfallende Sumpfprodukt weist einen Fettsäuregehalt von 20–25 Ma.-% auf.