



(10) **AT 519685 B1 2019-04-15**

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 50167/2017
(22) Anmeldetag: 03.03.2017
(45) Veröffentlicht am: 15.04.2019

(51) Int. Cl.: **C11C 3/10** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2014052823 A1
WO 03040081 A1

(73) Patentinhaber:
Binder Matthias
8072 Fernitz (AT)

(72) Erfinder:
Dörfler Josef Dipl.Ing. Dr.
3281 Oberndorf an der Melk (AT)
Binder Matthias Ing.
8072 Fernitz (AT)

(74) Vertreter:
Wirnsberger & Lerchbaum Patentanwälte OG
8700 Leoben (AT)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Fettsäurealkylesters**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Fettsäurealkylesters, insbesondere eines Fettsäuremethylesters, wobei eine Masse mit einem Fett und/oder einem Öl bereitgestellt wird, wonach das Fett und/oder das Öl einer Umesterung unterworfen wird, um den Fettsäurealkylester zu bilden, wobei bei Beginn der Umesterung zwei Phasen vorliegen und wobei der Masse vor einer Veresterung und/oder einer Umesterung ein unpolares Lösungsmittel zugegeben wird, das mit dem Fett und/oder dem Öl und der bei der Umesterung entstehenden hydrophoben Fettsäurealkylesterphase vollständig mischbar ist.

Beschreibung

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FETTSÄUREALKYLESTERS

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Fettsäurealkylesters, insbesondere eines Fettsäuremethylesters, wobei eine Masse mit einem Fett und/oder einem Öl bereitgestellt wird, wonach das Fett und/oder das Öl einer Umesterung unterworfen wird, um den Fettsäurealkylester zu bilden, wobei bei Beginn der Umesterung zwei Phasen vorliegen.

[0002] Fettsäurealkylester, insbesondere Fettsäuremethylester, haben in letzter Zeit eine große Bedeutung als Kraftstoff, sogenanntem Biodiesel erlangt, entweder als Reinkraftstoff oder in Form einer Beimischung zu fossilem Dieseltreibstoff.

[0003] Zu entsprechenden Herstellungsverfahren gibt es eine Vielzahl von Varianten, die auf alkalikatalysierten Verfahren beruhen, wie z. B. offenbart in WO 2002/038529 A1, WO 2004/029016 A1, WO 2000/075098 A1, WO 2002/028811 A1 und WO 2008/034485 A1.

[0004] In diesen Verfahren werden unter anderem auch saure Katalysatoren zur Umsetzung von freien Fettsäuren in Fettsäurealkylester eingesetzt.

[0005] Ebenfalls bekannt sind sauer katalysierte Ver- und Umesterungsverfahren unter Verwendung von Sulfonsäuren.

[0006] Daneben beschreiben verschiedene Verfahren eine Umesterung bzw. Ver- und Umesterung unter Druck mit verschiedenen Arten von Katalysatoren. Aus der WO 2014/052823 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Fettsäuremethylesters aus einer Fett/Öl-Quelle durch Extraktion eines Lipids aus der Quelle und anschließende Transesterifikation offenbart. Bei diesem Verfahren werden zwei Lösungsmittel verwendet, wobei das erste Lösungsmittel ein polares Lösungsmittel und das zweite Lösungsmittel ein nicht polares Lösungsmittel ist. Als erstes Lösungsmittel kommt ein Alkohol wie Methanol zum Einsatz. Als zweites, nicht polares Lösungsmittel werden eine Reihe von Alternativen genannt, wobei gemäß den Beispielen jedoch ausschließlich superkritisches CO₂ Anwendung findet.

[0007] Ein weiteres Verfahren ist in der WO 03/040081 A1 beschrieben, wobei dieses Verfahren zu Beginn einer Umesterung zwingend mit einer einzigen Phase arbeitet.

[0008] Auch eine heterogene Katalyse, wie z.B. gemäß WO 2006/006033 A1 oder WO 2007/012097 A1, ist möglich.

[0009] Enzymatische Umesterungen mit Lipasen, beschrieben z. B. in WO 2012/098114 A1, sind bekannt und ausführlich beschrieben wie auch enzymatisch katalysierte Veresterungen, wie z.B. in WO 2008/125574 A1.

[0010] Eine direkte Weiterverarbeitung von extrahierten Fetten und Ölen aus Ölextraktionsverfahren nach dem Stand der Technik sowie aus einer sehr komplexen organischen Matrix wie ölhältigen Destillationsschlempen aus der Bioalkoholherstellung (z. B. Bioethanol aus öl-/fetthältigen Rohstoffen ohne vorhergehende Ölabtrennung) in Form von Dünnschlempe oder eingedickter Dünnschlempe, ölhältiger Biomassekonzentrate mit oder ohne mechanischen Zellaufschluss ist bislang nicht bekannt.

[0011] Öltrennungsverfahren ausgehend von einer sehr komplexen organischen Matrix wie ölhältigen Destillationsschlempen aus der Bioalkoholherstellung (z.B. Bioethanol aus öl-/fetthältigen Rohstoffen ohne vorhergehende Ölabtrennung) in Form von Dünnschlempe oder eingedickter Dünnschlempe, ölhältiger Biomassekonzentrate mit oder ohne mechanischen Zellaufschluss, arbeiten nach dem Stand der Technik großteils mit Zentrifugen und/oder Separatoren und/oder statischen Absetzern, um die zumeist wässrige Matrix von der ölhaltigen Phase abzutrennen.

[0012] Dabei werden in den Verfahren nach dem Stand der Technik zur Gewinnung von Fetten und Ölen aus Destillationsschlempen das Fett und/oder Öl durch alle Eindampferstufen mitge-

schleppt und es verschlechtert sich durch hydrolytische Spaltung die Qualität des gewonnenen Fettes und/oder Öls. Dabei werden Glyceride durch die hohen Temperaturen, Wasserdampf und durch sauer katalysierende, kurzkettige Carbonsäuren in Fettsäuren und Glycerin gespalten.

[0013] Zumeist erhält man Fette und Öle mit Fettsäuregehalten von 10 % und mehr und der Vorteil durch die durch die Einengung veränderten Masseverhältnisse, wird dadurch unvorteilhaft ausgeglichen.

[0014] Die eigentliche Trennung der erhaltenen Fette und Öle nach der Einengung nach dem Stand der Technik erfolgt zumeist durch Zentrifugen/Separatoren. Dabei gehen neben bis zu 1% Wasser oder mehr auch teilweise hydrophile Bestandteile bzw. Verunreinigungen, beispielsweise Phosphorlipide, in die Ölphase über und verbleiben nach erfolgter kostspieliger Trocknung im erhaltenen Öl. Die Prozentangaben beziehen sich hier und im Folgenden, sofern nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozent (Gew.-%).

[0015] Bei Extraktionsverfahren nach dem Stand der Technik wird immer das verwendete Lösungsmittel vollständig abgedampft, um ein lösungsmittelfreies Fett und/oder Öl zu erhalten. Das bedeutet einen höheren Energieverbrauch sowie die notwendige Installation zusätzlicher Apparaturen wie Destillationskolonnen, Vakuumanlagen und Kondensatoren.

[0016] Darüber hinaus müssen für eine effektive und saubere Trennung der hydrophoben und hydrophilen Phase generell dynamische Trennapparate (Separatoren, Zentrifugen) eingesetzt werden, die einerseits hohe Investitionen bedeuten, aber zusätzlich noch hohe Instandhaltungs-, Wartungs- und Energiekosten während des Betriebes bedingen.

[0017] Bei Entschleimungen nach dem Stand der Technik wird demnach ebenfalls lösungsmittelfreies Fett und/oder Öl nach der Extraktion bzw. Pressung verwendet.

[0018] Diesbezüglich gibt es eine Vielzahl von Verfahren.

[0019] Hier ist einerseits der sauer katalysierte Abbau der Schleimstoffe wie beispielsweise Phosphorlipide wichtig, damit die nachfolgende Weiterverarbeitung zu Fettsäurealkylestern ohne Probleme wie beispielsweise Emulsionsbildung und Separationsprobleme durchgeführt werden kann und damit erhebliche Verfahrensprobleme und Produktionsverluste verhindert werden können.

[0020] Andererseits ist eine effiziente Abtrennung aller durch den Abbau entstandenen hydrophilen Produkte sehr wichtig, um nicht in der folgenden Fettsäurealkylesterherstellung problematisch zu werden.

[0021] Darüber hinaus arbeiten die meisten Entschleimungsverfahren nach dem Stand der Technik mit wässrigen, sauren Entschleimungschemikalien wie beispielsweise verdünnter Phosphorsäure, die anschließend mittels Zentrifugen abgetrennt werden müssen und wobei die erhaltene hydrophobe Öl/Fett-Phase durch Destillation getrocknet werden muss, um den Wassergehalt auf für die Weiterverarbeitung zu Fettsäurealkylester unbedenkliche Anteile zu verringern.

[0022] Bei allen Verfahren der Umesterung gemäß dem Stand der Technik ist die Abtrennung des entstehenden Glycerins bzw. der Glycerinphase sowie bei homogener Katalyse die Abtrennung des Katalysators aus der Fettsäure-Alkylphase sehr wichtig, wie auch die möglichst vollständige Abtrennung von entstehenden Alkaliseifen.

[0023] Alkaliseifen entstehen bei der Reaktion von Fettsäuren mit dem alkalischen Katalysator oder bei der Verwendung von Hydroxiden (z.B. Kalium-/Natriumhydroxid) durch das entstehende Reaktionswasser (Bildung des entsprechenden Kalium- oder Natrium-Methoxide), das mit dem KOH Fettsäureglyceride in Alkaliseifen und Glycerin spaltet - wie bei der Herstellung von Seifen gewünscht, die jedoch im Falle der Fettsäurealkylester-Herstellung als störende Nebenprodukte ausgeschieden werden.

[0024] Reaktionswasser entsteht ebenfalls beider Veresterung von Fettsäuren. Dieses Wasser

bleibt mit Ausnahme der Glycerolyse (Veresterung mit Glycerin unter Vakuum und erhöhter Temperatur) zumindest teilweise in der Reaktionsmischung und wird bei einer angeschlossenen Phasentrennung nicht vollständig abgetrennt, was einen Eintrag von störendem Wasser in die folgende Umesterungsreaktion bedingt. Eine effiziente Abtrennung des entstehenden Reaktionswassers ist für angeschlossene Umesterung jedoch sehr wichtig und erforderlich.

[0025] Wasser in der Umesterung verursacht in allen Verfahren, die mit alkalischen Katalysatoren arbeiten, eine Seifenbildung und damit erhebliche Verluste bzw. großen Herausforderungen in der Prozessführung.

[0026] Darüber hinaus ist Wasser ein gängiger Begleiter von triglyceridischen Ausgangsstoffen; insbesondere im Falle von gebrauchten Speiseölen, Abscheiderfetten, Tierfetten und anderen problematischen triglyceridischen Ausgangsmaterialien kann der Wassergehalt bis über 2 % betragen, in bestimmten Fällen, beispielsweise hohen Gehalten an freien Fettsäuren auch über 3%, bei Emulsionsbildung sind auch über 8 % Wasser möglich. Eine entsprechende Entwässerung ist daher zwingend erforderlich.

[0027] Die Seifen werden bei den verschiedenen Verfahren zumeist über die Glycerinphase ausgeschieden oder in mehrstufigen und aufwendigen Prozessschritten mit Wasser ausgewaschen.

[0028] Eine Reinigung der Fettsäurealkylesterphase mit Ionentauschern ist ebenfalls möglich.

[0029] Dabei muss man jedoch den Seifengehalt ebenfalls so niedrig wie möglich halten und ebenso den Gehalt an freiem Glycerin. Dies hat direkten Einfluss auf die Kapazität des Ionentauschers und damit auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

[0030] Bei schlechter Abtrennung von Seifen und/oder Glycerin aus der Fettsäurealkylesterphase ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten bei der anschließenden Wasserwäsche, insbesondere bei Verwendung von Natrium-basierenden Katalysatoren (Na-Methylat oder NaOH) aufgrund der Tatsache, dass die entstehenden Natrium-Seifen einen Feststoff darstellen und fast nicht abtrennbar sind.

[0031] Hohe Seifen- und Glyceringehalte verursachen ebenfalls eine hohe Gefahr der Emulsionsbildung in der Umesterung bzw. in den nachfolgenden Waschschritten, was zu Stillständen von Produktionsanlagen führen kann.

[0032] Die Seifenkonzentration ist ebenfalls vom eingehenden Anteil an freien Fettsäuren im Triglycerid abhängig, die bei Frischölen 1 % und bei gebrauchten Speiseölen bis 5 % und mehr betragen kann.

[0033] Im Verfahren nach WO 2000/075098 A1 wird die Verwendung der polaren Glycerinphase mit dem alkalischen Katalysator als Neutralisationsreagenz beschrieben, welches die Fettsäuren als Seifen neutralisiert und vor der eigentlichen Umesterungsreaktion aus dem eingehenden Triglycerid entfernt.

[0034] Dies ist ein gangbarer Weg, jedoch mit erheblichen Verlusten verbunden, da die Fettsäuren als Seifen verloren gehen und ein nicht unerheblicher Teil der Seifen in der Triglyceridphase gelöst verbleibt und die Trennung der polaren Glycerinphase von der Fettsäurealkylphase nach der eigentlichen Umesterungsreaktion behindert bzw. in der nachfolgenden Wäsche/Reinigung erhebliche Probleme (Emulsionen etc.) verursachen und zu Stillständen von Produktionsanlagen führen kann.

[0035] Bei allen Verfahren ist die Vollständigkeit der Reaktion entscheidend. Die derzeit geltenden Normen für z.B. als Biodiesel verwendete Fettsäuremethylester schreiben niedrige Glyciergehalte vor. So dürfen max. 0,70% Monoglycerid, max. 0,20% Diglyceride und max. 0,20% Triglyceride im Biodiesel enthalten sein.

[0036] Wird in der Beimischung vom Biotreibstoff in den fossilen Diesel ein Fettsäuremethylester verwendet, ist vor allem der Monoglycerid-Gehalt sehr entscheidend.

[0037] Bei höheren Anteilen von gesättigten Fettsäurealkylestern, insbesondere bei der Beimi-

schung von Fettsäuremethylestern in den fossilen Diesel, wird von Raffinerien jedoch ein weit- aus niedrigerer Monoglycerid-Gehalt vorgeschrieben, beispielsweise 0,50 % oder bis zu 0,20 %, wenn ein Palmöl-basierender Fettsäuremethylester verwendet wird.

[0038] Niedrige Monoglycerid-Gehalte erfordern einen höheren stöchiometrischen Überschuss an Methanol und höhere Mengen an Katalysator, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des gewünschten Produktes zu schieben. Dies verursacht wiederum eine erhöhte Restlöslichkeit von Glycerin und Seifen bzw. Katalysator in der Fettsäurealkylesterphase und damit die oben angesprochenen Schwierigkeiten.

[0039] Eine Möglichkeit, den Alkaligehalt bzw. den Seifengehalt in der Fettsäurealkylesterphase zu vermindern, ist der Einsatz von heterogenen Katalysatoren oder die Verwendung von enzymatischen Katalysatoren. Dabei werden keine Seifen freigesetzt. Diese Verfahren erfordern aber bei der Umsetzung von Glycerid in Fettsäurealkylester bei heterogenen Katalysatoren sehr hohe Temperaturen, hohe Drücke und Überschüsse an Alkoholen, die sich negativ auf die Verarbeitungskosten auswirken und auch die Produktqualität aufgrund der hohen Temperaturen vermindern.

[0040] Im Falle der enzymatischen Katalysatoren ist eine Umsetzung bei verhältnismäßig geringen Temperaturen möglich, erfordert aber ebenfalls einen hohen Überschuss an Alkohol sowie eine Reaktionszeit von mehreren Stunden.

[0041] Weiter ist man bei der Verwendung von Enzymen auf den Hersteller der entsprechenden Lipase angewiesen, daher ist der Katalysator entsprechend teuer.

[0042] In beiden Fällen (heterogene und enzymatische Katalyse) ist der Umsatz nicht 100%ig und man verfehlt großteils die in den Normen vorgeschriebene Qualität - im Falle der Fettsäuremethylester den Estergehalt. Man muss daher einen weiteren Reaktionsschritt einbringen, der die ökonomischen Vorteile gegenüber homogenen Katalysatoren ausgleicht, wenn nicht sogar teurer werden lässt.

[0043] Außerdem ist bekannt, dass vor allem der Monoglyceridgehalt ein großes Problem darstellt; in manchen Verfahren wird als zweiter Reaktionsschritt nach der heterogenen bzw. enzymatischen Katalyse ein homogener, und damit alkalisch katalysierter, Reaktionsschritt durchgeführt, was die vorher angesprochenen Vorteile (Seife, Glycerin) wieder ausgleicht.

[0044] Die Einhaltung des Estergehalts bzw. des „Gesamtglyceringehaltes“ wird bei heterogener Katalyse (Verfahren nach WO 2012/122197 A1) beispielsweise durch eine Destillation des erhaltenen Fettsäurealkylesters sichergestellt, wie auch im Verfahren WO 2004/083350 A1, um neben dem erhöhten Schwefelgehalt gleichzeitig den Glyceridgehalt fast auf null zu senken.

[0045] Das Verfahren gemäß der WO 2007/012097 A1 sieht die Destillation des gesamten Reaktionsgemisches vor, also des Fettsäurealkylesters mit dem Nebenprodukt Glycerin und dem alkalischen Katalysator in Form von Alkali- und Erdalkaliseifen als Sumpfprodukt, um anschließend wieder als Katalysator in der simultanen Ver- und Umesterung eingesetzt zu werden.

[0046] Zwar ist die Destillation des gesamten Gemisches vorteilhaft aufgrund der Qualität des erhaltenen Fettsäurealkylesters und des Glycerins, jedoch geht das Verfahren gleich wie das Verfahren nach WO 2012/122197 A1 nicht auf die thermische Beanspruchung und die zu erwartenden Zersetzungsprodukte wie z.B. Acrolein und Fettpolymere bzw. auf die höheren Verarbeitungskosten ein, die durch den hohen Überschuss an Alkohol und thermischer Energie verursacht werden.

[0047] Eine weitere Möglichkeit bieten katalysatorlose, superkritische Verfahren, bei welchen unter hohem Druck und Temperatur eine Umesterung oder simultane Ver- und Umesterung durchgeführt wird.

[0048] Die zumeist einstufigen Verfahren erfordern ebenfalls sehr hohe Überschüsse an Alkohol und bringen dieselben Probleme mit sich, wie die zuvor beschriebenen Verfahren mit Festbett-Katalysatoren, wie z.B. Restlöslichkeiten von Glycerin in der Fettsäurealkylesterphase,

hoher Energieeinsatz und Unvollständigkeit der Reaktion hinsichtlich Einhaltung der Normparameter.

[0049] Dem kann mit der Beimischung von klassischen Umesterungskatalysatoren entgegengewirkt werden, die aber dem anfänglichen Vorteil des katalysatorlosen Verfahrens entgegenwirken.

[0050] Allgemein bietet kein einziges Verfahren eine vernünftige und wirtschaftlich vertretbare Gesamtlösung entweder bei katalysatorlosen/heterogenen bzw. enzymatischen Verfahren die Restlöslichkeit von Glycerin im Fettsäurealkylester zu minimieren und/oder bei Verwendung von Alkalkatalysatoren die entstehenden Seifen in deren Konzentration oder Restlöslichkeit des Katalysators in der Fettsäurealkylesterphase auf unkritische Mengen zu verringern.

[0051] Des Weiteren wird bei sämtlichen Verfahren, insbesondere bei Verwendung von gebrauchten Speiseölen, Abscheiderfetten, Tierfetten oder anderen problematischen triglyceridischen Ausgangsmaterialien die Löslichkeit von polaren Verunreinigungen verringert, die anschließend im Alkylester verbleiben und die Qualität verringern, mit Ausnahme von kostspieligen und die Ausbeute vermindernenden Fettsäurealkylester Destillationsverfahren.

[0052] Ebenso sind bei den meisten Verfahren nach dem Stand der Technik die Mengen und Inhaltsstoffe der Abwässer aus der Fettsäurealkylester-Reinigung ein zusätzliches Problem.

[0053] Durch die Katalysatorreste, Glycerinfrachten, Salze und andere Bestandteile der Fettsäurealkylester-Wäsche, insbesondere bei der Biodieselherstellung, die unter anderem auch Seifen enthalten können, sind kommunale Abwasserreinigungsanlagen nicht selten überfordert.

[0054] Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem eine Phasentrennung beschleunigt wird und die Restlöslichkeit von Glycerin, Seifen und Restkatalysator in der Fettsäurealkylesterphase sowie allgemein die Löslichkeit von Verunreinigungen in der Glyceridphase bzw. Fettsäurealkylesterphase verringert ist, unter anderem auch die Präsenz von Wasser.

[0055] Diese Aufgabe wird gelöst, wenn bei einem Verfahren der eingangs genannten Art der Masse vor einer Veresterung und/oder einer Umesterung ein unpolares Lösungsmittel zugegeben wird, das mit dem Fett und/oder dem Öl und der bei der Umesterung entstehenden hydrophoben Fettsäurealkylesterphase vollständig mischbar ist. Vorteilhafte Varianten eines erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0056] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern kann im Besonderen bei Verwendung von Pflanzenölen, Altspeiseölen, tierischen Fetten und Ölen, Abscheiderfetten und allgemein von Fetten und Ölen mit vorgegebenen Gehalten an freien Fettsäuren in der bereitgestellten Masse, angewendet werden. Das Verfahren ist sowohl bei der Veresterung von freien Fettsäuren als auch bei Umesterungsreaktionen anwendbar.

[0057] Das Verfahren lässt sich ebenso vorteilhaft bei der Extraktion von Ölen und Fetten aus einer sehr komplexen organischen Matrix wie ölhältigen Destillationsschlempen bei der Bioalkoholherstellung (z.B. Bioethanol aus öl-/fetthältigen Rohstoffen ohne vorhergehende Ölabtrennung) in Form von Dünnschlempe oder eingedickter Dünnschlempe, ölhältiger Biomassekonzentrate mit oder ohne mechanischen Zellaufschluß (z.B. *Yarrowia lipolytica* und ölhältige Algenbiomasse) kombinieren, wodurch die Fettsäurealkylesterherstellung ohne bzw. mit nur teilweiser vorhergehender Abtrennung des verwendeten organischen Lösungsmittels unmittelbar fortgesetzt werden kann.

[0058] Hier bietet das erfindungsgemäße Verfahren in der Extraktionsstufe und die direkte Weiterverarbeitung des extrahierten Fett/Öls mit dem erfindungsgemäßen Verfahren einen erheblichen Vorteil gegenüber den Verfahren nach dem Stand der Technik.

[0059] Das erfindungsgemäße Verfahren kann ebenso auf die Entschleimung von Fetten und Ölen angewendet werden. Dadurch ergeben sich eine Vielzahl von Verbesserungen und Vorteilen in der Verfahrensführung, Qualität und Wirtschaftlichkeit.

[0060] Die erfindungsgemäße Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln erfolgt unter einfachem Einmischen des Lösungsmittels. Das Lösungsmittel wird vorzugsweise so gewählt, dass dieses mit dem Fett und/oder dem Öl und der bei der Umesterung entstehenden hydrophoben Fettsäurealkylesterphase vollständig mischbar ist. Hierfür kann das Lösungsmittel zumindest eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus n-, iso- oder cyclo-Alkan mit 3 bis vorzugsweise 30 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit Halogenen, sowie deren Keton-, Ether- und Furanderivate und/oder aromatische Verbindungen mit 3 bis vorzugsweise 30 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, enthalten. Auch Mischungen aus solchen Lösungsmitteln können eingesetzt werden.

[0061] Insbesondere wird im Rahmen der Erfindung als Lösungsmittel ein n-Alkan mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen zugegeben.

[0062] Alkane wie n-, iso-, cyclo- Alkane oder aromatische Verbindungen (inklusive deren halogenerter Formen sowie deren Keton-, Ether- und Furanderivate) mit einem Mindestkohlenstoffgehalt von 3 oder Mischungen daraus können vor einem Extraktionsschritt bzw. vor und/oder nach einem Reaktions- bzw. Reinigungsschritt in das Reaktionsgemisch eingeführt werden.

[0063] Das Lösungsmittel ist mit dem Fett/Öl im Extraktionsschritt sowie in der hydrophoben Fettsäurealkylphase vollständig mischbar, jedoch in der polaren hydrophilen Phase nicht oder nur minimal, wodurch sich die unpolaren Eigenschaften der Fett/Öl bzw. Fettsäurealkylester-Phase drastisch erhöhen. Auch der Polaritätsunterschied sowie der Dichteunterschied werden erhöht.

[0064] Erfindungsgemäß beschleunigt die Zugabe von Lösungsmitteln zusätzlich zum Polaritätsunterschied die Absetz- bzw. Trennungsgeschwindigkeit durch die verminderte Viskosität und erhöht die Qualität der Separation der polaren Phase von der hydrophoben Fett/Öl- bzw. Fettsäurealkylesterphase wesentlich.

[0065] Darüber hinaus drängen in der vorliegenden Erfindung die unpolaren Eigenschaften des Lösungsmittels sämtliche polare und damit unerwünschten Inhaltsstoffe aus der Fett/Öl- bzw. Fettsäurealkylesterphase zumindest überwiegend in die polare Phase und sorgen dadurch für wesentlich höhere Verfahrenseffizienz, Verminderung von Rückreaktionen bei Umesterungsreaktionen und eliminieren große Probleme, die beispielsweise bei Verwendung von zu hohen stöchiometrischen Mengen an Alkoholen bei der Umesterung anfallen.

[0066] Bei weit überstöchiometrischer Zugabe von Alkoholen bei Umesterungsreaktionen unter Verwendung von alkalischen Katalysatoren ist die Vollständigkeit der Reaktion höher und der Glyceridgehalt geringer, jedoch ist auch die Löslichkeit von Katalysator und freiem Glycerin in der Alkylfettsäure-Phase höher. Das verursacht bei der Destillation des Überschuss-Alkohols Rückreaktionen von Fettsäurealkylester in Glyceride, die durch den erhöhten Anteil an Glycerin durch den verbliebenen Katalysator katalysiert werden. Durch den Einsatz eines zusätzlichen Lösungsmittels wird die Löslichkeit des freien Glycerins, des Katalysators und auch des Überschuss-Alkohols in die hydrophile Phase gedrängt und bei hohen Überschüssen an Alkoholen wird eine Phasentrennung überhaupt erst ermöglicht.

[0067] Des Weiteren werden bei der erfindungsgemäßen Anwendung des Verfahrens auf alkalikatalysierte Umesterungsverfahren sowohl die entstehenden Seifen als auch der eingesetzte Katalysator fast vollständig in die polare Phase gedrängt, was zu erheblichen Vorteilen in abgeschlossenen Reinigungsschritten führt.

[0068] In Veresterungsverfahren wird erfindungsgemäß Lösungsmittel eingesetzt, um ebenfalls den Polaritäts- und Dichteunterschied zu erhöhen und damit eine besser und sauberere Trennung von Alkylestern und der Reaktionswasser enthaltenden hydrophilen Phase zu forcieren oder die entsprechende Phasentrennung überhaupt erst zu ermöglichen.

[0069] Bei der Durchführung von wässrigen Reinigungsschritten werden bei erfindungsgemäßer Anwendung durch das Lösungsmittel ebenfalls sämtliche polaren Anteile fast vollständig in

die wässrige Phase gedrängt, der verbleibende hydrophile Anteil in der Alkylfettsäureester-Phase ist sehr gering.

[0070] Die Extraktion von Fetten und Ölen aus klassischen Ölsaaten wie Rapssaat und Sojabohnen erfolgt beim Stand der Technik zumeist mit n-Hexan als Extraktionsmittel und wird nach abgeschlossener Extraktion vollständig aus dem Öl und Extraktionsschrot abdestilliert. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Extraktion mit jedem geeigneten Lösungsmittel und mit dem Unterschied, dass das Lösungsmittel aus dem Öl/Fett nicht oder nicht vollständig abdestilliert wird, sondern zu einem erfindungsgemäßen Anteil im Extraktionsöl bzw. -fett verbleibt und mit in die anschließende Fettsäurealkylesterherstellung geht.

[0071] Das ist insbesondere für integrierte Herstellungsprozesssysteme interessant, in dem der Verarbeitungsprozess von der Ölsaate bis zum fertigen Fettsäurealkylester reicht. Hierbei bietet das erfindungsgemäße Verfahren erhebliche Vorteile gegenüber Verfahren nach dem Stand der Technik.

[0072] Dasselbe erfindungsgemäße Prinzip wird bei der Gewinnung/Extraktion von Fetten und Ölen aus einer sehr komplexen organischen Matrix wie ölhältige Destillationsschlempe aus der Bioalkoholherstellung (z.B. Distillers Corn Oil aus Bioalkoholherstellung ohne vorhergehende Ölabtrennung) in Form von Dünnschlempe oder eingedickter Dünnschlempe, ölhaltiger Biomassekonzentrate wie z.B. ölhaltige Algenbiomasse mit oder ohne mechanischen Zellaufschluß angewandt.

[0073] Eine erfindungsgemäße Öl-/Fettextraktion mit Lösungsmitteln vereinfacht das gesamte Gewinnungsverfahren und das Öl/Fett kann anschließend direkt in das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern eingebracht werden.

[0074] Die Extraktion mit dem erfindungsgemäßen Lösungsmittel kann vor der Abtrennung der Feststoffe („wet cake“) aus der Destillationsschlempe („whole stillage“) erfolgen. Dies verringert die Verluste von Öl über die Austragung der Feststoffe.

[0075] Im Vergleich zu Verfahren nach dem Stand der Technik können im Falle der Extraktion vor Abtrennung der Feststoffe bis zu 90 % des enthaltenen Öls, beispielsweise Distillers Corn Oil, gewonnen werden. Das ist wesentlich mehr als durchschnittlich 35% bis 40 % bei Verfahren gemäß dem Stand der Technik.

[0076] Wird die Extraktion nach der Feststoffabtrennung vor der Einengung von Destillationsschlempe aus der Bioalkoholherstellung vollzogen, so verhindert man wesentliche Qualitätsverluste und kann das erfindungsgemäße Lösungsmittel im anschließenden Verfahren ohne Abtrennung einsetzen.

[0077] Die Erfindung ist ebenso nach der Einengung anwendbar. Der Vorteil liegt hier wie auch bei einer Extraktion vor der Einengung bei einer wesentlich höheren Ausbeute, einfacheren Handhabung, geringeren apparatentechnischen Aufwand sowie drastisch verringertem Wassergehalt des extrahierten Fett/Öls.

[0078] In beiden Fällen, sowohl bei der klassischen Extraktion im Zuge der Ölmühlenprozesse als auch bei der Aufarbeitung von Destillationsschlempen, werden durch die drastisch erhöhten hydrophoben Eigenschaften der Fett/Öl-Phase durch die erfindungsgemäße Extraktion hydrophobe Verunreinigungen und nur leicht hydrophobe Verunreinigungen, die in der nachfolgenden Fettsäurealkylesterherstellung erhebliche Probleme verursachen würden, durch eine starke Veränderung des Verteilungskoeffizienten in die hydrophile Phase gedrängt. Solche Verunreinigungen sind beispielsweise Phosphorlipide oder Proteine.

[0079] Erfindungsgemäß verbleibt nach der Extraktion die Gesamtmenge oder Teile des erfindungsgemäßen Lösungsmittels in der Fett/Öl-Phase. Wird für die erfindungsgemäße Fettsäurealkylesterherstellung Fett/Öl verwendet, das noch kein erfindungsgemäßes Lösungsmittel enthält, so wird es bei der Fettsäurealkylesterherstellung zugegeben.

[0080] Der Anteil an Lösungsmittel kann grundsätzlich in weiten Bereichen gewählt werden.

[0081] Zweckmäßig ist es, wenn bezogen auf die bereitgestellte Masse 3 % bis 20 %, vorzugsweise 5 % bis 15 %, Lösungsmittel zugegeben werden.

[0082] Wenn eine Umesterung in mehreren Schritten vorgenommen wird, wird in zumindest einem Schritt vor der Umesterung das Lösungsmittel zugegeben.

[0083] Falls die erfindungsgemäß gewonnenen Fette und Öle oder Fette und Öle aus anderen Quellen eine Entschleimung („Degumming“) benötigen, so kann dies ebenfalls unter Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen und das erfindungsgemäße Lösungsmittel in der Fett/Öl-Phase verbleiben oder bei Fetten und Ölen aus anderen Quellen das erfindungsgemäße Lösungsmittel zugemischt werden.

[0084] Der Vorteil durch das erfindungsgemäße Verfahren liegt wiederum auch darin, dass hydrophile Bestandteile aus der hydrophoben und lipophilen Phase entfernt werden und damit eine bedeutend bessere Entschleimung erzielt werden kann. Erfindungsgemäß kann die Entschleimung mit der Veresterung von freien Fettsäuren kombiniert werden, da sich durch die erfindungsgemäße Extraktion sehr geringe Mengen an Wasser in der Fett/Öl-Phase befinden. Damit kann die Veresterungsreaktion hocheffizient ablaufen und gleichzeitig die Entschleimung durchgeführt werden.

[0085] Daraus ergeben sich weitere Vorteile im erfindungsgemäßen Verfahren verglichen zu den Verfahren nach dem Stand der Technik. Einerseits wird ein Großteil der hydrophilen Anteile aufgrund der eintretenden Phasentrennung durch die zusätzliche Erhöhung der Dichte- und Polaritätsunterschiede in die sogenannte schwere Phase gedrängt, andererseits erfolgt durch die Dichterniedrigung und Viskositätsverringerung eine viel schnellere und sauberere Trennung als ohne erfindungsgemäßen Einsatz von Lösungsmitteln.

[0086] So entsteht bei der Veresterung von Fettsäuren Reaktionswasser, unabhängig davon, welcher Katalysator eingesetzt wird. Dieses Wasser sollte vorteilhafterweise vor der eigentlichen Umesterungsreaktion der Glyceride in Fettsäurealkylester abgetrennt werden. Durch die erfindungsgemäße Ausführung des Verfahrens wird der Großteil des entstehenden Wassers in die hydrophile, schwere Phase gedrängt und beträgt wie schon bei der erfindungsgemäßen Entschleimung um oder unter 0,25% in der lipophilen, leichten Phase. Weiter verstärkt wird dieser Effekt bei Verwendung von Säuren als Veresterungskatalysatoren, die ebenfalls fast vollständig in die hydrophile Phase gedrängt werden.

[0087] Besonders vorteilhaft hat sich das Mischungsverhalten des Systems Fett/Öl-Alkohol-Lösungsmittel herausgestellt. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass beispielsweise bei Verwendung von n-Alkanen als Lösungsmittel neben der Eigenschaft der Verstärkung der hydrophoben Eigenschaften, Verbesserung des Trennverhaltens etc. zusätzlich erhebliche Mengen an Alkohol in die hydrophobe Phase der Veresterung bzw. kombinierten Entschleimung und Veresterung gelöst wird, jedoch nur sehr wenig Wasser, oftmals weniger als 0,25 %.

[0088] Wird bei der Entschleimung bzw. kombinierten Entschleimung und Veresterung oder einer Umesterung vor der Phasentrennung noch Glycerin aus der Glycerinphase bzw. aus der Glycerinphasen-Aufbereitung zugesetzt, so kann der Wassergehalt in der lipophilen Phase auf bis zu unter 2.000 ppm (<0,2 %), insbesondere unter 1.000 ppm (<0,1 %), verringert werden.

[0089] Die erfindungsgemäß erhöhte Löslichkeit von Alkoholen in der lipophilen Phase bei gleichzeitig äußerst geringem Wassergehalt ist ein wesentlicher Vorteil in der nachfolgenden Umesterung der Glyceride, da ein erheblicher Teil an Alkohol bereits im Reaktionsgemisch enthalten ist und nicht mehr zugegeben werden muss.

[0090] Bei der erfindungsgemäßen Veresterung, sofern keine simultane oder separate Entschleimung durchgeführt wird, erfolgt die Reaktion kontinuierlich oder chargenweise, ein- oder mehrstufig, bei Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Alkohols sowie unter Druck oder drucklos, unter Zugabe von Alkohol und saurem Katalysator, der auch ein heterogener Katalysator sein kann.

[0091] Die Phasentrennung erfolgt kontinuierlich oder chargenweise mit statischen Absetztanks

oder dynamischen Abscheiden wie zum Beispiel Separatoren und Zentrifugen, wobei im erfindungsgemäßen Verfahren die Phasentrennung so schnell und vollständig erfolgt, dass zumeist ein statisches Absetzen ausreichend sein kann.

[0092] Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Extraktion mit Glycerinphase erfolgen, die aus der nachfolgenden Umesterung gewonnen wurde. Dies kann bei Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Alkohols kontinuierlich oder chargenweise, unter Druck oder drucklos vor der eigentlichen Umesterung durchgeführt werden.

[0093] Die Glycerinphase, die aufgrund der erfindungsgemäßen Verfahrensführung mehr als 90% des alkalischen Umesterungskatalysators enthält, neutralisiert nicht umgesetzte freie Fettsäuren sowie mitgeschleppten sauren Veresterungskatalysator und trennt sich nach abgeschlossener Reaktion wieder in eine leichte, lipophile und schwere, hydrophile Phase auf.

[0094] Gleichzeitig extrahiert die Mischung aus Fett/Öl, Alkohol und Lösungsmittel sämtliche Partialglyceride aus der Umesterung erhaltenen Glycerinphase und erhöht damit die Ausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0095] Es kann festgestellt werden, dass sämtliche unerwünschte Bestandteile wie Alkaliseifen aus der Neutralisation von Fettsäuren, Salze der sauren Veresterungskatalysatoren sowie restliches Wasser bis auf Spuren über die schwere Phase abgetrennt werden können und ein Fett/Öl gewonnen werden kann, das keine messbare Säurezahl hat, wobei der Wassergehalt unter 100 ppm liegt. Mit einem erfindungsgemäßen Verfahren wird daher der Wassergehalt auf unter 500 ppm, insbesondere weniger als 300 ppm, und besonders bevorzugt auf unter 100 ppm gesenkt.

[0096] Überraschenderweise ist die Phasentrennung auch dann schnell und vollständig, wenn sich erhebliche Mengen an Wasser und/oder Fettsäuren in der Fett/Öl-Phase befinden, beispielsweise beim direkten Einsatz von Altspeisefett und -öl ohne vorgeschaltete Reinigung, Veresterung, Trocknung oder eine Kombination daraus. Ebenso ist kein erhöhter Alkaliseifengehalt oder Wassergehalt in der extrahierten Fett/Öl-Phase feststellbar.

[0097] Die nachfolgende Umesterung erfolgt ein- oder mehrstufig, bei Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Alkohols sowie unter Druck oder drucklos, unter Zugabe von Alkohol und alkalischem Katalysator, der auch ein heterogener Katalysator sein kann.

[0098] Die Phasentrennung erfolgt kontinuierlich oder chargenweise mit statischen Absetztanks oder dynamischen Abscheidern wie zum Beispiel Zentrifugen und/oder Separatoren, wobei im erfindungsgemäßen Verfahren die Phasentrennung so schnell und vollständig erfolgt, dass zumeist ein statisches Absetzen ausreichend ist.

[0099] Wird die Umesterung mehrstufig durchgeführt, kann die erfindungsgemäß erhaltene Glycerinphase in die vorangehende Umesterungsstufe eingebracht werden, da der enthaltene alkalische Katalysator wieder katalysierend wirken kann und den Katalysatoreinsatz erheblich verringern kann.

[00100] Der stöchiometrische Überschuss an Alkoholen in der Umesterungsreaktion kann sehr hoch sein, da durch das erfindungsgemäß eingesetzte Lösungsmittel im Gegensatz zu den Verfahren nach dem Stand der Technik der Großteil des alkalischen Katalysators bzw. etwaig entstehende Alkaliseifen in die schwere Glycerinphase gedrängt wird und die anschließenden Phasentrennung einfach und schnell erfolgt.

[00101] Selbst bei moderatem Überschuss an Alkoholen kann der Gehalt an Alkaliseifen insbesondere bei Verwendung von Alkalihydroxiden als Katalysatoren bei über 2.500 ppm, bei Fettsäuregehalten von über 1% im Ausgangsglycerid auch über 5.000 ppm und darüber, liegen.

[00102] Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens verringert sich der Gehalt von Alkaliseifen in der Fettsäurealkylesterphase auch bei stöchiometrischen Überschüssen von 200 % bis 300 % Alkohol und 1,5 % Gewichtsprozent Alkalihydroxid auf unter 250 ppm Alkaliseife.

[00103] Eine Umesterung wird bevorzugt basisch mit einem Alkalihydroxid und einem Alkohol

(z.B. NaOH und Methanol) oder einem Alkalimethylat und einem Alkohol (z. B. Natriummethylat und Methanol) durchgeführt.

[00104] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich außerdem durch einen geringen Anteil an freiem Glycerin in der Fettsäurealkylesterphase aus, die im Gegensatz zu den Verfahren nach dem Stand der Technik erhebliche Probleme in der anschließenden Reinigung verursachen würden.

[00105] Der hohe Überschuss an Alkoholen sowie höhere Zugaben bzw. Konzentrationen an alkalischem Katalysator führen zu einer fast vollständigen Reaktion mit sehr geringen Restmengen an Glyceriden. Insbesondere bei Monoglyceriden ist der Gehalt meist unter 0,25 Gew.-%, teilweise auch unter 0,20 Gew.-%. Bevorzugt wird das Verfahren so geführt, dass ein Glycerin-gehalt im Fettsäurealkylester weniger als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,35 Gew.-%, beträgt. Wie vorstehend dargelegt, kann dabei auch eine Masse bereitgestellt werden, die Fettsäuren enthält. Die Fettsäuren werden ebenfalls umgesetzt, wodurch sich die Ausbeute erhöht.

[00106] Der Gehalt an Monoglyceriden in der erhaltenen Fettsäurealkylesterphase ist entscheidend für die Qualität des Fettsäurealkylesters, insbesondere im Fall von Fettsäuremethylester, die als Biodiesel Einsatz finden. Hier werden speziell bei hohen Anteilen von gesättigten Fettsäuremethylestern Monoglyceridgehalte von unter 0,50 Gew.-%, bei Palmöl- und Tierfett-Methylestern bis unter 0,25 Gew.-% gefordert, die sonst nur mit einer teuren und komplexen Destillation des Fettsäuremethylesters im Hochvakuum erreicht werden kann. Entsprechende Vorgaben werden mit einem erfindungsgemäßen Verfahren jedoch erreicht.

[00107] Neben den Monoglyceriden sind auch die Anteile an Diglyceriden und Triglyceriden bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens sehr gering und betragen bei erfindungsgemäßer Ausführung unter 0,10 Gew.-%, in vielen Fällen unter 0,05 Gew.-%. Bei optimalen Bedingungen sind diese Anteile so gering, dass diese nicht mehr nachweisbar sind.

[00108] Darüber hinaus verbleiben durch den Einsatz des Lösungsmittels nur Spuren von Fettsäurealkylester in der Glycerinphase, der Effekt des „Mitreißens“ von Fettsäurealkylestern, aber auch Glyceriden in die Glycerinphase wird durch die Verwendung von Lösungsmittel fast gänzlich verhindert.

[00109] Wird die erfindungsgemäße Umesterung mit einem alkalischen Katalysator wie einem Alkalihydroxid oder einem Alkalialkoholat durchgeführt, so erlaubt die niedrige Restlöslichkeit von Katalysator und freiem Glycerin im erfindungsgemäßen Verfahren das Abdestillieren des überschüssigen Alkohols und des Lösungsmittels, ohne dass es dadurch zu einer Rückreaktion von Fettsäurealkylester in Glyceride oder zu einer Emulsionsbildung kommt. Dies ist hingegen in vielen Verfahren nach dem Stand der Technik der Fall.

[00110] Zur Vermeidung dieser Rückreaktion und Emulsionsbildung wird beim Stand der Technik vor der Alkoholentfernung bzw. Trocknung der Fettsäurealkylphase eine ein- oder mehrstufige wässrige Wäsche oder eine Wäsche mit stark verdünnter Säure bzw. eine Kombination daraus durchgeführt. Die wässrige Phase wird anschließend von der Fettsäurealkylphase abgetrennt. Dies erfolgt entweder durch kontinuierliches oder chargenweises statisches Absetzen oder mittels Zentrifugen. Bei wässrigen Wäschen werden in einigen Verfahren nach dem Stand der Technik 10 % Wasser oder mehr, bei Verwendung von Natriumhydroxid als Umesterungskatalysator aufgrund der notwendigen mehrstufigen wässrigen Wäschen auch bis zu 40% Wasser verwendet. Dies führt zu einem zusätzlichen Reinigungsaufwand der anfallenden wässrigen Phase, die aus Alkohol, Wasser und/oder verdünnter Säure, Glycerin, Seifen und gegebenenfalls aus Umesterungskatalysator besteht. Insbesondere die Aufarbeitung des Wasser/Alkohol-Gemisches bedeutet einen stark erhöhten Energieeinsatz sowie die Notwendigkeit einer Alkoholrektifikation, um den Alkohol wieder in der Umesterung einsetzen zu können. Dies erhöht die Verarbeitungs- und Investitionskosten. Beim Einsatz von Alkalihydroxiden als Katalysator ist dieser Effekt noch höher. In der Praxis können 0,15 % bis 0,50 % Seifen in der Reaktionsmischung entstehen, die anschließend ausgewaschen werden müssen bzw. es entstehen die

Seifen erst direkt beim Einbringen des Wassers in die Roh-Fettsäurealkylesterphase durch die Reaktion des Hydroxides mit Wasser und dem Fettsäurealkylester und erhöhen damit die Verluste. Dies ist insofern problematisch, als eine gute Vermischung von Wasser und Roh-Fettsäurealkylester für eine effiziente Wäsche wichtig ist. Eine zu turbulente Mischung hat jedoch eine starke Emulsionsbildung zur Folge, was zum Stillstand des Herstellungsverfahrens führen kann. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann im Gegensatz zu den Verfahren nach dem Stand der Technik aufgrund der ausbleibenden Rückreaktion sowie der geringen Verunreinigung mit freiem Glycerin, Seifen und Alkalikatalysator die wiedergewonnene Mischung aus Alkohol und Lösungsmittel ohne weitere Aufarbeitung wiederverwertet werden, ohne jedoch eine Rückreaktion auszulösen. Dies ist insbesondere für den Alkohol von entscheidender Bedeutung, da die komplette Reinigung und im Falle von Feuchtigkeit im Alkohol, beispielsweise durch anschließende wässrige Wäsche, die Rektifikation des Alkohols entfallen kann.

[00111] Damit wird durch das erfindungsgemäße Verfahren erstens die Rückreaktion verhindert, zweitens bedeutende Mengen an Energie durch den wieder einsetzbaren Alkohol gespart und drittens ein deutlich sauberer Fettsäurealkylester gewonnen werden, dessen endgültige Reinigung um ein Vielfaches einfacher und billiger ist.

[00112] Wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einer wässrigen Wäsche kombiniert, so hat sich überraschend herausgestellt, dass fast die gesamte Menge des in der Lösungsmittel-Fettsäurealkylester-Alkohol-Phase gelösten Alkohols in die wässrige Phase übergeht. Dies erhöht den Reinigungseffekt entscheidend und verstärkt die hydrophilen Eigenschaften der wässrigen Phase und erhöht die hydrophoben Eigenschaften der Fettsäurealkylesterphase. Im Falle der Herstellung von Fettsäuremethylester konnte ein Wassergehalt in der Fettsäurealkylesterphase nach erfolgter 1%iger Wasserwäsche und statischer Phasentrennung von unter 1.000 ppm festgestellt werden, neben der geringen Menge an Alkaliseifen von unter 20 ppm, mitunter auch unter 10 ppm. Verbleibt mehr Wasser in der Fettsäurealkylesterphase, so ist durch das verbleibende Lösungsmittel die Entfernung des Wassers wesentlich leichter, da mit dem unpolaren Lösungsmittel auch meist ein Azeotrop gebildet wird. Zusätzlich trennt sich das Kondensat aus unpolarem Lösungsmittel und Wasser zumeist in zwei Phasen und das Lösungsmittel kann zumeist ohne weitere Aufbereitung wieder eingesetzt werden. Damit kann bei besonders genauer erfindungsgemäßer Durchführung nach dem Entfernen des Lösungsmittels und der Restfeuchtigkeit der Fettsäurealkylester ohne weitere Reinigung oder Raffination verwendet werden.

[00113] Ebenfalls bekannt ist die Reinigung mit Magnesiumsilicat-Pulver („Dry Wash“ gemäß WO 2005/037969 A1), die durch eine große Oberfläche und Struktur freies Glycerin, Seifen, Alkalikatalysator und andere Begleitstoffe adsorbieren und den rohen Fettsäurealkylester damit reinigen. Diese Reinigung kann vor oder nach der Abtrennung des überschüssigen Alkohols erfolgen, wobei laut Herstellerangaben ca. 1% Adsorbens (zumeist Magnesiumsilicate) pro 1.000 ppm Alkaliseifen verwendet werden müssen.

[00114] Diese Reinigungsmethode ist sehr effektiv, hat jedoch die hohen Kosten für das Adsorbens sowie Verluste an Fettsäurealkylester im Filterkuchen zur Folge und schließlich die Deponierung als Abfall als weiteren Nachteil. Wird die Reinigung mit Magnesiumsilicat-Pulver („Dry Wash“) mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kombiniert, so verringert sich durch die geringere Konzentration an freiem Glycerin, Seifen, Alkalikatalysator und anderen Begleitstoffe die Menge an eingesetztem Adsorbens drastisch und damit auch die angeführten Nachteile des Magnesiumsilicat-Einsatzes. Auch in dieser Verfahrensweise kann der abgetrennte Alkohol bzw. das Alkohol-Lösungsmittelgemisch ohne weitere Reinigungsschritte wieder in der Herstellung von Fettsäurealkylestern verwendet werden.

[00115] Bei der Verwendung von Ionenaustauscherharzen für die Fettsäurealkylesterreinigung ohne vorherige Alkoholabtrennung gibt es keine Gefahr einer Emulsionsbildung, jedoch ist aufgrund der hohen Belastung an freiem Glycerin, Seifen, Alkalikatalysator und anderer Begleitstoffe die Ionenaustauscherkapazität schnell erschöpft und es muss sehr oft regeneriert werden. Dies verursacht entweder kurze Zykluszeiten und damit häufige Betriebsunterbrechun-

gen oder hohe Investitionskosten, wenn durch hohe Ionenaustauschermengen die Zykluszeiten verlängert werden sollen. Bei Verwendung von Alkalikatalysatoren wird zumeist auch eine wässrige Wäsche mit anschließender Trocknung vorgeschaltet, um den Anteil an freiem Glycerin, Seifen und Alkalikatalysator zu verringern und damit die Zykluszeiten zu verlängern, jedoch mit allen Nachteilen der notwendigen Aufbereitung der wässrigen, alkoholhaltigen Phase, die aufbereitet werden muss. Des Weiteren muss die Fettsäurealkylesterphase absolut trocken destilliert werden, da sonst die meisten Ionenaustauscherharze deaktiviert werden. Wird die Reinigung des rohen Fettsäurealkylesters mit Ionenaustauscherharzen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kombiniert, so hat das einen entscheidenden Vorteil gegenüber den Verfahren nach dem Stand der Technik. Durch die geringen Mengen an freiem Glycerin, Seifen, Alkalikatalysator und anderen Begleitstoffen, selbst dann, wenn Alkalihydroxide als Katalysatoren eingesetzt werden, kann das Lösungsmittel und der Alkohol vorteilhaft ohne Aufbereitung bzw. Reinigung wiederverwendet werden und die Zykluszeiten des Ionenaustauscherharzes erhöhen sich drastisch. Ebenso verringern sich die Investitionskosten sowie durch den verringerten Regenerationsaufwand die laufenden Kosten, sofern es sich um kein Einweg-Harz handelt. Außerdem entfällt die Trocknung der Fettsäurealkylesterphase aufgrund der nicht notwendigen wässrigen Wäsche.

[00116] Ein erfindungsgemäßes Verfahren eignet sich insbesondere bei bzw. zur Herstellung von Biodiesel.

[00117] Im Folgenden wird die Erfindung noch weitergehend anhand von Beispielen erörtert.

[00118] Beispiel 1 - Umesterung von Rapsöl

[00119] Rapsöl mit 0,25 % freien Fettsäuren und 2.000 ppm Wasser wurde mit einer zweistufigen Prozessführung zu Biodiesel unter Verwendung von Natriummethylat (30%ige Lösung) und Methanol in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 60°C umgeestert.

[00120] In einer ersten Umesterungsstufe wurden 10 % Methanol und 1,5% Natriummethylat, jeweils bezogen auf Rapsöl, für die Umesterung eingesetzt und 30 Minuten unter ständigem Rühren zur Reaktion gebracht und danach 30 Minuten statisch absetzen gelassen. Die erhaltene Fettsäuremethylesterphase wies einen Natriumgehalt von 42 ppm auf.

[00121] In der zweiten Umesterungsstufe wurde ein 7,5%iger Überschuss an Methanol, bezogen auf die stöchiometrische erforderliche Menge, eingestellt und eine 1,5%ige Menge an Natriummethylat eingesetzt.

[00122] Erfindungsgemäß wurden unterschiedliche Mengen an n-Heptan in Parallelansätzen (10%, 5% und 0%) 1 Minute vor Abschluss der zweiten Umesterungsstufe zugesetzt und anschließend 30 Minuten statisch absetzen gelassen.

[00123] Beim Ansatz ohne n-Heptanzugabe wurde nach dem Absetzen ein Teil des überschüssigen Methanols abgedampft, bis der Methanolgehalt 1,5% betrug.

[00124] Anschließend wurde nochmals für 30 Minuten absetzen gelassen und die erhaltene Glycerinphase abgezogen.

[00125] Die erhaltenen Fettsäuremethylesterphasen wiesen unter der Verwendung von 1,5% Natriummethylat und dem hohen Überschuss an Methanol bei Verwendung von 10% n-Heptan einen Natriumgehalt von nur 26 ppm auf, der Ansatz mit 5 % einen Natriumgehalt von 64 ppm und der Ansatz ohne n-Heptanzugabe nach Abdestillieren und Absetzen einen Natriumgehalt von 284 ppm.

[00126] Anschließend wurde eine 1%ige Wasserwäsche bei ca. 50°C der einzelnen Versuchsansätze, welchen unterschiedliche n-Heptanmengen (10%, 5 % und 0 %) zugesetzt wurden, vorgenommen.

[00127] In der nachstehenden Tabelle 1 sind Analysenergebnisse für die entsprechenden Ansätze dargestellt.

[00128] Tabelle 1: In-Prozess-Kontrolle in der Biodieselfraktion nach der Wasserwäsche

Parameter	10 % n-Heptanzusatz	5 % n-Heptanzusatz	0 % n-Heptanzusatz
Natriumgehalt (ppm)	0	0	12
Wassergehalt (ppm)	1288	1716	3093
Abdampfanteil (% m/m) „flüchtiger Anteil“	11,08	8,88	1,17

[00129] Nach der destillativen Abtrennung von n-Heptan und Methanol bzw. beim Ansatz ohne n-Heptan nach Trocknung wurden qualitätsrelevante Parameter im fertigen Biodiesel bestimmt (siehe Tabelle 2).

[00130] Tabelle 2: Ausgewählte Analysenparameter im hergestellten Biodiesel gemäß dem erfindungsgemäßen Herstellverfahren im Vergleich zur europäischen Norm DIN EN 14214:10-04

Parameter (in % m/m)	Anforderungen EU DIN EN 14214:10-04 max. % (m/m)	10% n-Heptanzusatz Ergebnis der Analyse IST % (m/m)	5 % n-Heptanzusatz Ergebnis der Analyse IST % (m/m)	0 % n-Heptanzusatz Ergebnis der Analyse IST % (m/m)
Gesamtglycerin	0,25	0,06	0,08	0,22
freies Glycerin	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Monoglyceride	0,80	0,24	0,32	0,56
Diglyceride	0,20	< 0,1	< 0,1	0,24
Triglyceride	0,20	< 0,1	< 0,1	0,11

[00131] Durch die erfindungsgemäße n-Heptanzugabewurden wasserlösliche Bestandteile wie Katalysatorreste und Glycerin vorteilhaft und verstärkt aus der Biodieselfase in die Glycerinphase gedrängt.

[00132] Das Risiko qualitätsvermindernder Rückreaktionen, wie die Bildung von Monoglyceriden im Ansatz ohne n-Heptanzugabe, konnte signifikant reduziert werden und die erhaltenen Fettsäuremethylester zeigten einen sehr niedrigen Glyceridgehalt.

[00133] Bei Verwendung von Palmöl konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden.

[00134] Beispiel 2 - Altspeiseöl als Ausgangsprodukt für Biodiesel

[00135] Als Ausgangsprodukt zur Verfahrensprüfung wurde ein typisches Gemisch, welches aus der sauren Vorveresterung von Altspeiseöl mit Schwefelsäure erhalten wurde, eingesetzt und die folgende Zusammensetzung (in % m/m) aufwies:

[00136] 75,00 % Fettsäuretriglyceride (= Altspeiseöl)

[00137] 10,60% FAME (= Fettsäuremethylester, resultierend aus der sauren Veresterung der freien Fettsäuren)

[00138] 0,75 % FFA (= Restgehalt an freien Fettsäuren im Reaktionsprodukt)

[00139] 1,51% Wasser (= Wasser im Reaktionsgemisch incl. Reaktionswasser infolge der Veresterung)

[00140] 1,13% Schwefelsäure (= saurer Veresterungskatalysator im Reaktionsgemisch)

[00141] 10,51% Methanol (= verbliebener Überschuss im Reaktionsgemisch)

[00142] Erfindungsgemäß wurde dem Gemisch 10% n-Heptan bei einer Temperatur von ca. 55°C zugesetzt und 5 Minuten gerührt. Nach Abschalten der Rührung und statischem Absetzen war bereits nach 8 Minuten eine nahezu vollständige Phasentrennung vorhanden und nach 15

Minuten abgeschlossen. Es konnten 8,60 % schwere Phase abgetrennt werden.

[00143] Die Bestimmung der wesentlichen Parameter in der leichten Phase ergab eine Säurezahl von 2,68 mg KOH/g (ca. 1,34% FFA) und einen Wassergehalt von 3.095 ppm.

[00144] Anschließend erfolgte eine erfindungsgemäße Extraktion mit m/m 10% Glycerinphase, die aus einer vorherigen Umesterung mit Kaliumhydroxid gewonnen wurde. Die Glycerinphase enthielt aufgrund der Verwendung von KOH rund 8% Wasser und ca. 5 % Seifen.

[00145] Die Extraktion erfolgte unter Rühren 5 Minuten lang bei 50 °C, danach wurde statisch absetzen gelassen, wobei bereits unmittelbar nach Abschalten des Rührers die Phasentrennung einsetzte und nach 10 Minuten vollständig war.

[00146] Die Bestimmung der wesentlichen Parameter in der leichten Phase ergab eine Säurezahl von 0,0 mg KOH/g, einen Wassergehalt von 840 ppm und einen Kaliumgehalt von nur 9 ppm, was einer Seifenkonzentration von 72 ppm entsprach. Durch den hohen Wassergehalt in der Glycerinphase wurde das hydrophile Methanol fast vollständig in der Glycerinphase gelöst, der abdampfbare Anteil betrug 10,7% in der Ölphase und bestand daher größtenteils aus Methanol.

[00147] Parallel dazu wurde ein Teil des Ansatzes aus der Veresterung ohne Zugabe von n-Heptan absetzen gelassen. Es zeigte sich keine Phasentrennung; die Mischung war trüb unter einer emulsionsartigen Konsistenz. Man bestimmte einen erwartungsgemäß hohen Wassergehalt von 14.000 ppm Wasser nach Karl-Fischer in der Lösung; selbst nach Glycerinphasen-Zugabe fiel dieser Wert nicht unter 5.600 ppm. Außerdem zeigte sich eine erhebliche Auswirkung der Temperatur auf das Separationsverhalten bei Verzicht auf n-Heptanzugabe.

[00148] Die aus der Extraktion mit Glycerinphase erhaltene Ölphase mit n-Heptan wurde anschließend einer zweistufigen Umesterung mit Kaliumhydroxid als Katalysator unterworfen.

[00149] Die erste Umesterung erfolgte bei ständigem Rühren unter Verwendung von 1 % KOH und 10% Methanol bei 55 °C für 30 Minuten, die zweite Umesterung mit 0,5 % KOH und 9 % Methanol bei gleicher Temperatur und Reaktionszeit. Die Phasentrennung setzte bei der ersten und zweiten Umesterung unverzüglich nach Abschalten des Rührorgans ein und war nach 20 Minuten vollständig.

[00150] Nach Abschluss der zweiten Umesterungsstufe wurde aus der Fettsäurephase eine Probe entnommen und analysiert. Die erhaltenen Werte konnten mit 0,28% Monoglyceride bestimmt werden, Di- und Triglyceride konnten nicht bestimmt werden, da sich die Werte unter der Bestimmungsgrenze befanden.

[00151] Die Abdampfmenge in der Fettsäuremethylesterphase nach der ersten Umesterung betrug 15,8 %, der Kaliumgehalt 12,7 ppm und nach der zweiten Umesterung 14,7% Abdampfmenge sowie 52 ppm Kalium.

[00152] Zur Bestimmung der Robustheit des Verfahrens wurden nach der Bestimmung der Parameter in der Fettsäuremethylesterphase die getrennten Phasen nochmals gemischt und ohne weitere Zugabe von Methanol oder KOH nochmals zusätzlich 10% Rapsöl zugegeben und die Reaktion bei 58 °C für 30 Minuten unter ständigem Rühren fortgesetzt. Es zeigte sich wie in den vorangegangenen Umesterungsstufen eine sofort beginnende Phasentrennung, die nach 20 Minuten vollständig war. Die Abdampfmenge in der Fettsäuremethylesterphase nach der Phasentrennung betrug 13%, der Kaliumgehalt in der Fettsäuremethylesterphase nach 20 Minuten Absetzzeit 20 ppm, bei Verwendung einer Zentrifuge als Vergleich 11 ppm Kalium. Auch hier wurden die Glyceridwerte bestimmt. Die Werte konnten mit 0,35% Monoglyceride und 0,16% Diglyceride bestimmt werden. Triglyceride konnten nicht bestimmt werden, da sich die Werte unter der Bestimmungsgrenze befanden.

[00153] Abschließend wurde eine Wäsche der erhaltenen Fettsäuremethylesterphase mit 1 % Wasser bei 50 °C durchgeführt. Die Rührzeit unter langsamer Rührgeschwindigkeit betrug nur wenige Minuten.

[00154] Die Fettsäuremethylesterphase, welche das zugesetzte n-Heptan sowie Methanol enthielt, trennte sich sofort nach Abstellen des Rührwerkes von der wässrigen Phase, die statische Phasentrennung war bereits nach 5 Minuten vollständig erfolgt.

[00155] Die Analyse des erhaltenen Fettsäuremethylesters nach der Wasserwäsche ergab einen Kaliumwert von 3 ppm Kalium und einen flüchtigen Anteil von 10,7 %, bestehend vorwiegend aus n-Heptan sowie Methanolspuren sowie einen Wasserwert von 970 ppm.

[00156] Nach der destillativen Abtrennung von n-Heptan, Methanol und Spuren von Wasser wurden qualitätsrelevante Parameter im fertigen Biodiesel bestimmt. Die entsprechenden Werte sind Tabelle 3 zu entnehmen.

[00157] Tabelle 3: Ausgewählte Analysenparameter im hergestellten Biodiesel gemäß dem erfindungsgemäßen Herstellverfahren im Vergleich zur europäischen und amerikanischen Biodieselnorm

Parameter (in % m/m)	Anforderungen EU DIN EN 14214:10-04 max. % (m/m)	Anforderungen USA ASTM D 6751-11a max. % (m/m)	Ergebnis der Analyse IST % (m/m)
Gesamtglycerin	0,25	0,24	0,09
Monoglyceride	0,80	Nicht definiert	0,35
Diglyceride	0,20	Nicht definiert	0,16
Triglyceride	0,20	Nicht definiert	< 0,1

[00158] Das destillativ abgetrennte azeotrope Gemisch aus n-Heptan und Methanol bedarf keiner weiteren Reinigung und Trennung. Dessen Wiedereinsatz in der Veresterung wurde mehrmals geprüft und kann gleichwertig und deren Wirkung wie der Einsatz von reinem Heptan bewertet werden.

[00159] Beispiel 3 - Aufarbeitung einer Schlempe

[00160] Eine öl- und fetthältige Dünn- oder Dickschlempe aus der Bioethanolproduktion auf Maisbasis wurde bei 50°C mit dem Lösungsmittel n-Heptan vermischt, um die Ölfraction effizient separieren und extrahieren zu können. Die Phasentrennung erfolgte mit einem statischen Absetzer.

[00161] Das separierte Öl-/Lösungsmittelgemisch wurde anschließend durch teilweise destillative Abtrennung des Lösungsmittels n-Heptans auf einen Volumsanteil im Bereich von 8 % bis 12% eingengt, um vergleichbare Werte wie in Beispiel 1 und 2 zu erhalten. Das erhaltene extrahierte Distillers Corn Oil (DCO, aus der Schlempe gewonnenes Maisöl) hatte Eigenschaften wie in der Tabelle 4 ersichtlich.

[00162] Tabelle 4: Verwendete Dünn/Dickschlempen und erhaltenes, extrahiertes Distillers Corn Oil

Parameter	Dünnschlempe „Thin stillage“	Dickschlempe „Syrup“
Trockensubstanz (% m/m)	6,0	30,0
Ölgehalt (% m/m) in der Schlempe	1,2 %	7,3 %
Ölgehalt (% m/m) in der TS calc.	20,0 %	24,3 %
Extraktion (1-stufig) mit n-Hep- tanzugabe (% m/m) bei 55°C	5 %	10 %
Ausbeute an Corn Oil	85 %	90 %
	DCO-01	DCO-2
FFA-Gehalt des Extraktionsöls	5,4 %	14,3 %
Wassergehalt nach	142 ppm	320 ppm

Einengung auf 8-10 % n-Hep- tangehalt		
--	--	--

[00163] Das gewonnene Corn Oil DCO-1 und DCO-2 wurden unter Bedingungen gemäß der nachstehenden Tabelle 5 einer sauren Veresterung unterzogen.

[00164] Tabelle 5: Rezeptur und Reaktionsbedingung zur sauren Veresterung von DCO

	DCO-01	DCO-2
FFA-Gehalt des Extraktionsöls	5,4 %	14,3 %
eingesetztes Methanol	12,5 % m/m	17,5 % m/m
eingesetzte Schwefelsäure	1 % m/m	1,25 % m/m
Temperatur	55 °C	55 °C
Reaktionszeit	60 min	60 min

[00165] Die Phasentrennung setzte unmittelbar nach Abschalten des Rührorgans ein und war nach 15 Minuten abgeschlossen.

[00166] Die erhaltenen Werte für freie Fettsäuren und Wasser in der leichten Phase betrugen bei DCO-1 für FFA 0,86% bzw. 2.288 ppm Wasser und bei DCO-2 für FFA 1,36% und 2.980 ppm für Wasser.

[00167] Die nachfolgende Extraktion mit einer auf Kaliummethylat basierenden Glycerinphase (äquivalent erhaltene Menge an Glycerinphase mit gesamt 1,5 % Kaliummethylat gerechnet auf die Ölmenge) ergab in beiden Fällen eine FFA-freie Ölphase mit einer Säurezahl von 0,0 mg KOH/g sowie einen Wassergehalt von 320 ppm bei DCO-1 bzw. 465 ppm bei DCO-2.

[00168] Das so gewonnene, neutrale Distiller Corn Oil wurde erfindungsgemäß einer zweistufigen Umesterung unterzogen, wobei die aus der Umesterungsstufe 2 erhaltene Glycerinphase mit dem enthaltenen Kaliummethylat als Katalysator und Methanol als Umesterungsalkohol in der Umesterungsstufe 1 eingesetzt wurden.

[00169] Tabelle 6: Rezeptur und Reaktionsbedingung in der Umesterungsstufe 1

	DCO-01	DCO-2
Methanol - UE 1	10 %	9 %
davon aus Glycerinphase UE2	5 % m/m	5 % m/m
eingesetzter Katalysator aus UE 2	1,5 % m/m	1,5 % m/m
Temperatur	55 °C	55 °C
Reaktionszeit	30 min	30 min
Absetzzeit statisch	20 min	20 min

[00170] Die erhaltenen Fettsäuremethylesterphasen wurden ohne weitere Analyse wie der Tabelle 7 ersichtlich in der Umesterungsstufe 2 weiterverarbeitet.

[00171] Tabelle 7: Rezeptur und Reaktionsbedingung in der Umesterungsstufe 2

	DCO-01	DCO-2
Methanol - UE 2	10 %	9 %
davon in Fettsäuremethylphase der Umesterungsstufe 1 enthalten	5 % m/m	5 % m/m
eingesetzter Katalysator	1,5 % m/m	1,5 % m/m
Temperatur	55 °C	55 °C
Reaktionszeit	30 min	30 min
Absetzzeit statisch	20 min	20 min

[00172] Die erhaltenen Fettsäurephasen wiesen einen sehr niedrigen Kaliumgehalt von 52 ppm für DCO-1 bzw. 42 ppm bei DCO-2 auf.

[00173] Die aus den Umesterungen enthaltenen Fettsäuremethylester des DCO-1 und DCO-2

wurden einer Destillation unter Vakuum unterzogen und das Methanol sowie das Lösungsmittel vollständig abgedampft.

[00174] Anschließend wurden beide nun lösungsmittel- und methanolfreien Fettsäurealkylester zum Ausfrieren der Wachse und anderer schwerlöslicher Bestandteile auf 0 °C abgekühlt und die ausgefallenen Wachse bzw. andere Bestandteile zusammen mit dem restlichen Glycerin mittels einer Zentrifuge abzentrifugiert. Dadurch verringerte sich der Anteil an Kalium weiter, da die Seifen bzw. Katalysator über die schwere Phase gemeinsam mit dem Glycerin und den Wachsen abgetrennt wurden.

[00175] Die auf Distillers Corn Oil basierenden und erfindungsgemäß mit Lösungsmittel extrahierten und mit Lösungsmittel gewonnenen Fettsäuremethylester wurden mit einem Ionenaustauscherharz der Firma Lanxess mit der Typenbezeichnung GF 202 abschließend gereinigt.

[00176] Die erhaltenen Fettsäuremethylester entsprachen in allen Parametern der EN 14214 und zeichneten sich des Weiteren durch einen niedrigen Glyceridgehalt aus. In Tabelle 8 sind hierzu ausgewählte Analysenergebnisse ersichtlich.

[00177] Tabelle 8: Ausgewählte Analysenergebnisse des aus DCO hergestellten Biodiesels im Vergleich zur Normanforderung DIN EN 14214:10-04

Parameter (in % m/m)	Anforderungen EU DIN EN 14214:10-04 max. % (m/m)	DCO-1 Ergebnis der Analyse IST % (m/m)	DCO-2 Ergebnis der Analyse IST % (m/m)
Gesamtglycerin	0,25	0,06	0,08
freies Glycerin	0,02	< 0,01	< 0,01
Monoglyceride	0,80	0,23	0,30
Diglyceride	0,20	< 0,1	< 0,1
Triglyceride	0,20	< 0,1	< 0,1

[00178] Wie die vorstehenden Beispiele belegen, ist die Anwendung der Erfindung sehr flexibel und erlaubt an sich die Anwendung in Kombination mit jedem bekannten Verfahren nach dem Stand der Technik. Darüber hinaus ist die Möglichkeit gegeben, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ältere Produktionsanlagen, die nach dem Stand der Technik produzieren, auf das erfindungsgemäße Verfahren umzurüsten. Die Erfindung ist darüber hinaus auf Extraktionsverfahren anwendbar, wenn das Extraktionsmittel (Lösungsmittel) in der Öl/Fett-Phase verbleibt, das in der anschließenden Fettsäurealkylesterproduktion ohne Abtrennung erfindungsgemäß eingesetzt werden kann. Gleichzeitig können Lösungsmittel eingesetzt werden, die weitgehend ungiftig sind, nicht an der Reaktion teilnehmen und nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens leicht, einfach und kostengünstig entfernbar sowie wiederverwertbar sind, um die Wirtschaftlichkeit weiter zu erhöhen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Fettsäurealkylesters, insbesondere eines Fettsäuremethylesters, wobei eine Masse mit einem Fett und/oder einem Öl bereitgestellt wird, wonach das Fett und/oder das Öl einer Umesterung unterworfen wird, um den Fettsäurealkylester zu bilden, wobei bei Beginn der Umesterung zwei Phasen vorliegen, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Masse vor einer Veresterung und/oder einer Umesterung ein unpolares Lösungsmittel zugegeben wird, das mit dem Fett und/oder dem Öl und der bei der Umesterung entstehenden hydrophoben Fettsäurealkylesterphase vollständig mischbar ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Lösungsmittel zumindest eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus n-, iso- oder cyclo-Alkan mit 3 bis vorzugsweise 30 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit Halogenen, sowie deren Keton-, Ether- und Furanderivate und/oder aromatische Verbindungen mit 3 bis vorzugsweise 30 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein n-Alkan mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen als Lösungsmittel zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Masse mit einem Anteil an Fettsäuren bereitgestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass bezogen auf die bereitgestellte Masse 3 % bis 20 %, vorzugsweise 5 % bis 15 %, Lösungsmittel zugegeben werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umesterung in mehreren Schritten vorgenommen wird, wobei in zumindest einem Schritt vor der Umesterung das Lösungsmittel zugegeben wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Glyceringehalt im Fettsäurealkylester weniger als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,35 Gew.-%, beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor der Umesterung aus der Masse mit dem Lösungsmittel das Fett und/oder das Öl extrahiert wird, wonach optional ein Teil des Lösungsmittels abgezogen wird.

Hierzu keine Zeichnungen