

(19)



(11)

EP 3 483 237 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.05.2019 Patentblatt 2019/20

(51) Int Cl.:
C11B 3/00 (2006.01) C11B 3/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17201077.9**

(22) Anmeldetag: **10.11.2017**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder: **Evonik Degussa GmbH**
45128 Essen (DE)

(72) Erfinder:
• **Heymann, Jennifer**
40477 Düsseldorf (DE)
• **Bahlmann, Matthias**
46359 Helden (DE)
• **Wolter, Jan**
40489 Düsseldorf (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR EXTRAKTION VON FETTSÄUREN AUS TRIGLYCERIDÖLEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Extraktion von Fettsäuren aus Triglyceridölen. Dabei wird die Extraktion des Triglyceridöls mit einer wässrigen Lösung umfassend mindestens ein quarternäres Ammoniumsalz und mindestens ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch hohe Effizienz aus.

EP 3 483 237 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Extraktion von Fettsäuren aus Triglyceridölen. Dabei wird die Extraktion des Triglyceridöls mit einer wässrigen Lösung umfassend mindestens ein quaternäres Ammoniumsalz und mindestens ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch hohe Effizienz aus.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Natürliche Fette und Öle weisen verschiedene unerwünschte Komponenten wie Metalle, freie Fettsäuren und Phosphorlipide auf und müssen deshalb raffiniert werden. Bei der Raffination von natürlichen Fetten und Ölen wird dabei zwischen der physikalischen und der chemischen Raffination unterschieden.

[0003] Bei der chemischen Raffination, die überwiegend für Triglyceridöle mit einem geringen Anteil an freien Fettsäuren eingesetzt wird, werden die freien Fettsäuren durch Reaktion mit einer Base abgetrennt. Dabei entstehen sogenannte Soapstocks, eine wässrige Mischung aus Base, freien Fettsäuren, den Salzen der freien Fettsäuren sowie Öl. Diese Soapstocks sind ein unerwünschtes Nebenprodukt der chemischen Raffination von geringem Wert und begrenzter Anwendung.

[0004] Bei der physikalischen Raffination, die überwiegend für Triglyceridöle mit einem höheren Anteil an freien Fettsäuren eingesetzt wird, werden die freien Fettsäuren dagegen thermisch abgetrennt. Auf diese Weise kann die Bildung von Soapstocks vermieden werden, gleichzeitig müssen aber hohe Temperaturen (bis 260 °C) aufgebracht werden, um die freien Fettsäuren destillativ vom Öl abtrennen zu können.

[0005] Neben der chemischen und der physikalischen Raffination werden im Stand der Technik weitere Verfahren beschrieben, mit denen freie Fettsäuren abgetrennt bzw. Soapstocks aufgearbeitet werden können. Dabei werden zum Beispiel Flüssig-Flüssig-Extraktionstechniken eingesetzt (C.E.C. Rodrigues, C.B. Gonçalves, E. Batista, J.A. Meirelles, Recent Patents on Engineering 2007, 1, 95-102).

[0006] Die WO 2016/149692 A1 beschreibt die Ansäuerung wässriger Lösungen, die aus Verseifungsreaktionen stammen und Lipide enthalten. Der lipidhaltige Rohstoff wird mit Base (vor allem Natrium- oder Kaliumhydroxid) vermischt und verseift. Anschließend wird CO₂ aufgepresst, dieses mit der Reaktionsmischung reagiert und die wässrige Phase entfernt.

[0007] Daneben gibt es auch die Regenerierung von Fettsäuren mittels Ionenaustauschern, beschrieben in der US 2,771,480. Diese ist allerdings sehr kostspielig.

[0008] Die CN 106281672 A beschreibt die Behandlung von Triglyceridölen mit Antioxidantien (z.B. Tocopherol, Lactat) und deren Alkalimetallsalzen zur Entfernung von Trichlorpropanol und dessen Derivaten.

[0009] Die WO 2012/031176 A1, die WO 2016/189114 A1, die WO 2016/189115 A1 und die WO 2016/189328 A1 beschreiben die Behandlung von Triglyceridölen mit quaternären Ammoniumsalzen sowie deren Lösungen zur Entfernung freier Fettsäuren, Metallen und anderer unerwünschter Komponenten.

[0010] In der WO 2016/189114 A1 wird ein Triglyceridöl mit einer wässrigen Lösung eines basischen quaternären Ammoniumsalzes extrahiert, um Fettsäuren aus diesem zu entfernen. Nach der Extraktion werden die Phasen getrennt. Zur Regeneration der wässrigen Lösung, welche nötig ist, um diese in einem neuen Extraktionsschritt des Prozesses einsetzen zu können, wird diese wässrige, mit Fettsäuresalzen aus dem Triglyceridöl beladene Phase mit CO₂ aufgedrückt. Dadurch entstehen aus den Fettsäuresalzen freie Fettsäuren, die von der wässrigen Phase abgetrennt werden können.

[0011] Obwohl die WO 2016/189114 A1 ein zuverlässiges Verfahren zur Extraktion freier Fettsäuren aus Triglyceridölen offenbart, weist dieses gerade in großtechnischen Anwendungen ein Problem auf. Quaternären Ammoniumsalze sind oberflächenaktiv und werden häufig als kationische Tenside in Seifen und Weichspüler eingesetzt. Ihre Abtrennung nach der Behandlung von Triglyceridölen ist daher schon von vornherein technisch sehr anspruchsvoll, da sie mit Wasser und Öl emulgieren und die Phasentrennung erschweren. Die quaternären Ammoniumsalze, die bei der Extraktion der Fettsäuren aus dem Triglyceridöl verwendet werden, können deshalb nur schwer bzw. nicht vollständig aus dem Triglyceridöl entfernt werden.

[0012] Dies ist gerade bei der Verwendung der extrahierten Triglyceridöle als Speisöle nachteilhaft: nicht nur sind einige quaternären Ammoniumsalze gesundheitsbedenklich, zudem haben quaternäre Ammoniumsalze, und vor allem Cholin, die Tendenz, zu einem üblen Geruch und teilweise auch dunklen Ablagerungen. Dies verursacht eine deutliche Qualitätsminderung des extrahierten Öles. Somit ist es gewünscht, die Extraktionstechnik des Standes der Technik (z.B. WO 2016/189114 A1) weiter zu verbessern.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb, ein Verfahren zur Extraktion von Fettsäuren aus Triglyceridölen bereitzustellen, welches die vorgenannten Nachteile nicht aufweist.

[0014] Vor allem sollte ein Verfahren bereitgestellt werden, das eine Wiederverwertung der Phasen erlaubt und gleichzeitig eine hohe Qualität des extrahierten Triglyceridöls gewährleistet.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0015] Es wurden nun überraschend gefunden, dass bei der Extraktion von Triglyceridölen mit quaternären Ammoniumsalzen der Anteil des quaternären Ammoniumsalzes im extrahierten Öl deutlich gesenkt werden kann, wenn dem quaternären Ammoniumsalz ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zugegeben wird, wobei sich Ethylenglykol und Propandiole, insbesondere Ethylenglykol und 1,2-Propandiol, am besten eignen.

[0016] Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Extraktion von Fettsäuren aus Triglyceridölen, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Kontaktieren eines Triglyceridöls T_1 umfassend Fettsäuren mit einer wässrigen Lösung W_1 umfassend mindestens ein quaternäres Ammoniumsalz und mindestens ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wodurch eine Triglyceridölphase T_2 und eine wässrige Phase W_2 erhalten werden, wobei T_2 einen gegenüber T_1 verringerten Gehalt an Fettsäuren aufweist und W_2 einen gegenüber W_1 erhöhten Gehalt an Fettsäuren aufweist;

(b) Abtrennen der Triglyceridölphase T_2 von der wässrigen Phase W_2 ;

wobei das quaternäre Ammoniumsalz mindestens ein quaternäres Ammoniumkation und mindestens ein basisches Anion ausgewählt aus Hydroxid, Alkoxid, Alkylcarbonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Serinat, Prolinat, Histidinat, Threoninat, Valinat, Asparaginat, Taurinat, Lysinat umfasst.

[0017] Der Begriff "quaternäres Ammoniumkation" bedeutet im Sinne der Erfindung ein Kation mit mindestens einem Stickstoffatom und einer positiven Ladung, wobei dieses Stickstoffatom nur an Kohlenstoffatome gebunden ist. Das Stickstoffatom kann gesättigt sein und kann durch Einfachbindungen an 4 Kohlenstoffatome gebunden sein, oder es kann ungesättigt sein und an zwei Kohlenstoffatome durch eine Einzelbindung und an ein drittes Kohlenstoffatom durch eine Doppelbindung gebunden sein

[0018] Wenn das Stickstoffatom ungesättigt ist, kann es auch Teil eines heteroaromatischen Ringes sein, wie zum Beispiel ein Imidazoliumkation oder ein Dialkylimidazoliumkation (z.B. 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazoliumkation, 1,3-Dimethylimidazoliumkation, 1,3-Diethylimidazoliumkation).

[0019] Wenn das Stickstoffatom gesättigt ist, kann es auch Teil eines alicyclischen Ringes, zum Beispiel eines Pyrrolidiniumringes oder Piperidiniumringes, sein.

[0020] Vorteilhafterweise ist das Stickstoffatom an 4 substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen gebunden, wobei diese Kohlenwasserstoffgruppen weitere Substituenten tragen können, wobei diese Substituenten bevorzugt an Kohlenstoffatomen sitzen, die nicht an das positive geladene Stickstoffatom gebunden sind.

[0021] Kohlenwasserstoffgruppe meint im Sinne der Erfindung bevorzugt Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Aryl.

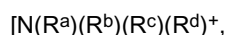
[0022] Das quaternäre Ammoniumsalz wird in der vorliegenden Erfindung vorteilhafterweise und bevorzugt als Flüssigkeit, die das Salz umfasst, eingesetzt. Es ist nicht flüchtig und existiert nur in seiner ionischen Form als Teil der Flüssigkeit.

[0023] Diese Flüssigkeit ist bevorzugt die Lösung des Salzes in einem Lösungsmittel, zum Beispiel Wasser.

[0024] Mögliche Lösungsmittel sind aus polaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel Wasser, Ethanol, Methanol oder Mischungen davon, ausgewählt. Bevorzugt wird als Lösungsmittel Wasser eingesetzt. Das quaternäre Ammoniumsalz kann eine ionische Flüssigkeit sein.

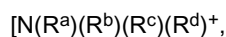
[0025] Der Begriff ionische Flüssigkeit ist dem Fachmann bekannt und zum Beispiel in der US 7,638,636 B2 beschrieben.

[0026] Bevorzugt wird das quaternäre Ammoniumkation ausgewählt aus einer Verbindung gemäß der Struktur



worin R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander jeweils ausgewählt sind aus C_1 bis C_8 Alkyl, wobei einer oder mehrere der Rest R^a , R^b , R^c und R^d gegebenenfalls an einem Kohlenstoffatom, welches bevorzugt nicht direkt an den positive geladenen Stickstoff bindet, mit einer Gruppe substituiert sein kann, die aus: C_1 bis C_4 Alkoxy, C_2 bis C_8 Alkoxyalkoxy, C_3 bis C_6 cycloalkyl, -OH, -SH, $-CO_2R^e$, und $-OC(O)R^e$, wobei $R^e = C_1$ bis C_6 Alkyl ausgewählt ist. Zum Beispiel kann es mit einer bis drei OH-Gruppen substituiert sein.

[0027] Bevorzugt wird das quaternäre Ammoniumkation ausgewählt aus seiner Verbindung gemäß der Struktur



worin R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander jeweils ausgewählt sind aus C_1 bis C_4 Alkyl, einschließlich Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl, *iso*-Butyl und *tert*-Butyl, wobei mindestens einer der Rest R^a , R^b , R^c oder

R^d an einem Kohlenstoffatom, welches nicht direkt an den positive geladenen Stickstoff bindet, mit einer OH- Gruppe substituiert sein kann. Substituierte Reste R^a, R^b, R^c oder R^d sind bevorzugt 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 2-hydroxy-2-methylethyl.

[0028] Am bevorzugtesten wird als quaternäres Ammoniumkation Cholin eingesetzt: (CH₃)₃N⁺CH₂CH₂OH.

[0029] Das quaternäre Ammoniumsalz umfasst außerdem mindestens ein basisches Anion ausgewählt aus Hydroxid, Alkoxid, Alkylcarbonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Serinat, Prolinat, Histidinat, Threoninat, Valinat, Asparaginat, Taurinat, Lysinat.

[0030] In einer Ausführungsform wird das basische Anion ausgewählt aus Alkylcarbonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hydroxid, Alkoxid. Noch bevorzugter wird es ausgewählt aus Alkoxid, Hydrogencarbonat, Alkylcarbonat und Carbonat; am bevorzugtesten Hydrogencarbonat.

[0031] Wenn das basische Anion ausgewählt ist aus Alkoxid oder Alkylcarbonat, ist die Alkylgruppe unverzweigt oder verzweigt und substituiert oder unsubstituiert. Bevorzugt ist sie unverzweigt und unsubstituiert.

[0032] Eine Alkylgruppe weist erfindungsgemäß bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome auf, bevorzugter 1 bis 8, am bevorzugtesten 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Die Alkylgruppe kann ausgewählt werden aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl. Verzweigte Alkylgruppen wie *iso*-Propyl, *iso*-Butyl, *sec*-Butyl, *tert*-Butyl können auch verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Alkylgruppe ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, noch bevorzugter ausgewählt aus Methyl, Ethyl

[0033] Ein quaternäres Ammoniumsalz, welches ein Cholinanion umfasst, ist im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt.

[0034] Ganz besonders bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein quaternäres Ammoniumsalz eingesetzt was aus Cholinhydrogencarbonat: (CH₃)₃N⁺CH₂CH₂OH HOCOO⁻; Cholinhydroxid: (CH₃)₃N⁺CH₂CH₂OH OH⁻, Cholinalkylcarbonat: (CH₃)₃N⁺CH₂CH₂OH ROCOO⁻ worin R eine Alkylgruppe mit insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und noch bevorzugter 2 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, ausgewählt ist. Am bevorzugtesten wird Cholinhydrogencarbonat eingesetzt: (CH₃)₃N⁺CH₂CH₂OH HOCOO⁻.

[0035] Die in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Lösung **W₁** umfasst auch mindestens ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen, wobei dieses besonders bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol (= 1,2-Ethandiol), Propandiol, und noch bevorzugter aus Ethylenglykol und 1,2-Propandiol ausgewählt ist.

[0036] "Propandiol" meint erfindungsgemäß jedes Propan, welches 2 OH-Gruppen, egal an welchem der Kohlenstoffatome, trägt.

[0037] Bevorzugt liegt in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens in der wässrigen Lösung **W₁** der Anteil an aliphatischen Diol zu quaternärem Ammoniumsalz so, dass die molare Menge an allen aliphatischen Diolen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bezogen auf die molare Menge aller quaternären Ammoniumsalze, wobei das quaternäre Ammoniumsalz mindestens ein quaternäres Ammoniumkation und mindestens ein basisches Anion ausgewählt aus Hydroxid, Alkoxid, Alkylcarbonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Serinat, Prolinat, Histidinat, Threoninat, Valinat, Asparaginat, Taurinat, Lysinat umfasst, im Bereich 0.0001 % bis 99.9 %, bevorzugt 0.01 % bis 50.0 %, bevorzugter 0.1 % bis 40.0 %, noch bevorzugter 1.0 % bis 30.0 %, am bevorzugtesten 10.0 % bis 20.0 %, am allerbevorzugtesten bei 15.3 % bis 18.8 %, am besten bei 17.6 % liegt.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren den Schritt (c) mit:

(c) Zugabe von CO₂ und gegebenenfalls einem organischen Lösungsmittel zu der wässrigen Phase **W₂**, wodurch eine wässrige Phase **W₃**, die einen gegenüber **W₂** niedrigeren Gehalt an Fettsäuren aufweist, und eine fettsäurehaltige organische Phase erhalten werden.

[0039] In einer noch bevorzugteren Ausführungsform schließt sich ein weiterer Schritt (d) an mit:

(d) Abtrennen der wässrigen Phase **W₃** von der in Schritt (c) erhaltenen fettsäurehaltigen organischen Phase.

[0040] Es wurde nun überraschend festgestellt, dass die im Stand der Technik auftretenden Probleme, das heißt der erhöhte Gehalt an quaternärem Ammoniumsalz in dem von Fettsäuren befreitem Triglyceridöl, durch Zugabe eines aliphatischen Diols mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen anstatt der ionischen Flüssigkeit alleine, wie im Stand der Technik beschrieben (insbesondere dem Cholinanion aus WO 2016/189114 A1) zu einer verbesserten Qualität des extrahierten Triglyceridöls führt.

[0041] Das Merkmal "Triglyceridöl" umfasst erfindungsgemäß jedes Öl oder Fett, dessen Hauptbestandteil zu > 50 Gew.-% Triglyceride sind. Neben dem Hauptbestandteil der Triglyceride kann das Öl oder Fett auch Mono- und Diglyceride umfassen.

[0042] Das Triglyceridöl ist bevorzugt natürlichen Ursprungs und bevorzugter tierischen oder pflanzlichen Ursprungs. Noch bevorzugter ist das Triglyceridöl ein Fett oder Öl pflanzlichen Ursprungs.

[0043] Als Fette und Öle pflanzlichen Ursprungs und enthaltend Aromastoffe kommen dabei insbesondere in Betracht (gegebenenfalls in Klammern angegebene lateinische Begriffe bezeichnen die Pflanzenart, aus welcher das betreffende Öl gewonnen wird): Algenöl, Aprikosenkernöl (*Prunus armeniaca*), Arganöl (*Argania spinosa*), Avocadoöl (*Persea americana*), Babassuöl (*Attalea speciosa*), Baumwollsaamenöl (*Gossypium*), Behenöl (*Moringa oleifera*), Borretschöl (*Borago officinalis*), Brennesselsaamenöl (*Urtica pilulifera* oder *Urtica dioica*), Buchenöl (*Fagus*), Cashew-Schalenöl (*Anacardium occidentale*), Öl aus Pflanzen des Genus *Citrus* (zum Beispiel Zitrone, Orange, Pampelmuse, Limette), Cupuaçu-Butter (*Theobroma grandiflorum*), Distelöl (*Carthamus*), Erdnussöl (*Arachis hypogaea*), Hagebuttenkernöl (Rosa), Hanföl (*Cannabis*), Haselnussöl (*Corylus avellana*), Jatropaöl (*Jatropha curcas*), Jojobaöl (*Simmondsia chinensis*), Kaffeebohnenöl (*Coffea*), Kakaobutter (*Theobroma cacao*), Kamelienöl (*Camellia*), Kohlpalme (*Euterpe oleracea*), Kokosöl (*Cocos nucifera*), Kürbiskernöl (*Cucurbita*), Leindotteröl (*Camelina sativa*), Leinöl (*Linum*), Maiskeimöl (*Zea mays*), Macadamiaöl (*Macadamia integrifolia*, *Macadamia tetraphylla*), Mandelöl (*Prunus dulcis*), Mangobutter (*Mangifera indica*), Maisöl (*Zea mays*), Mohnöl (*Papaver*), Nachtkerzenöl (*Oenothera biennis*), Olivenöl (*Olea europaea*), Palmöl (Öl erhältlich aus einer Pflanze des Genus *Elaeis*, insbesondere *Elaeis guineensis*, *Elaeis oleifera*), Papayasamenöl (*Carica papaya*), Pekannussöl (*Carya illinoensis*), Perillaöl (*Perilla frutescens*), Pinienkernöl (Pflanzen des Genus *Pinus*), Pistazienöl (*Pistacia vera*), Rapsöl (*Brassica napus*), Reisöl (*Oryza sativa*), Rizinusöl (*Ricinus communis*), Sanddornkernöl (Kerne von *Hippophae rhamnoides*), Sanddornöl (Fruchtfleisch von *Hippophae rhamnoides*), Schwarzkümmelöl (*Nigella sativa*), Senföl (*Brassica nigra*), Sesamöl (*Sesamum indicum*), Sheabutter (*Vitellaria paradoxa*), Sojaöl (*Glycine max*), Sonnenblumenöl (*Helianthus annuus*), Traubenkernöl (*Vitis vinifera*), Tungöl (*Vernicia Aleurites*), Walnussöl (*Juglans regia*), Wassermelonensamenöl (*Citrullus lanatus*), Weizenkeimöl (*Triticum*). Bevorzugt sind die Fette und Öle pflanzlichen Ursprungs ausgewählt aus Kokosöl, Maisöl, Baumwollkernöl, Olivenöl, Palmöl, Erdnussöl, Reisöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Rizinusöl, Distelöl. Am bevorzugtesten handelt es sich bei dem Fett und Öl pflanzlichen Ursprungs um Palmöl.

[0044] Als Fette und Öle tierischen Ursprungs und enthaltend Aromastoffe kommen dabei insbesondere in Betracht: Murmeltierfett, Butterfett, Fischöl, Öl erhältlich aus Krustentieren (zum Beispiel Krill), Lebertran, Milchfett, Schweineschmalz, Entenschmalz, Gänseschmalz, Rindertalg, Wollwachs.

[0045] "Fettsäuren" im Sinne der Erfindung umfasst gesättigte und einfach oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren. Des Weiteren umfasst dieser Begriff erfindungsgemäß (soweit nicht im speziellen Fall anders bezeichnet) immer sowohl die protonierte als auch die deprotonierte Form der jeweiligen Fettsäure.

[0046] Beispiele ungesättigter Fettsäuren sind Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Sapiensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Linolsäure, Linolelaidinsäure, α -Linolensäure, Arachidonsäure, Eicosapentaensäure, Erucasäure und Docosahexaensäure. Beispiele gesättigter Fettsäuren sind Caprylsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Heneicosäure, Behensäure, Lignocerinäure und Cerotinsäure.

[0047] "Palmöl" bedeutet ein Öl, welches aus einer Pflanze des Genus *Elaeis* (Teil der Familie der Palmenartigen oder Palmen Arecaceae oder *Palmae*), insbesondere *Elaeis guineensis*, *Elaeis oleifera* oder Hybriden daraus, erhältlich ist. Das Palmöl kann z.B. aus dem Fruchtfleisch oder dem Kern der Pflanze erhältlich sein.

[0048] Das Triglyceridöl, insbesondere das Palmöl, welches in Schritt (a) eingesetzt wird, kann unraffiniert oder zumindest teilweise raffiniert sein. Dies umfasst auch fraktioniertes Triglyceridöl, zum Beispiel fraktioniertes Palmöl, insbesondere Stearinsäurefraktionen oder Ölsäurefraktionen des Palmöls.

[0049] "Unraffiniertes" Triglyceridöl bedeutet erfindungsgemäß Triglyceridöl, welches keinem Raffinierungsschritt unterworfen wurde. Beispielsweise hat unraffiniertes Triglyceridöl keinen der folgenden Raffinierungsschritte durchlaufen: Degummierung (Entschleimung), Entsäuerung, Bleichung, Depigmentierung, Desodorisierung, Winterisierung.

[0050] "Raffiniertes" Triglyceridöl hat mindestens einen Raffinierungsschritt durchlaufen, zum Beispiel mindestens einen ausgewählt aus Degummierung (Entschleimung), Entsäuerung, Bleichung, Depigmentierung, Desodorisierung, Winterisierung.

[0051] In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Triglyceridöl T_1 umfassend Fettsäuren mit einer wässrigen Lösung W_1 umfassend mindestens ein quaternäres Ammoniumsalz und mindestens ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen kontaktiert.

[0052] Die Temperatur in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nicht weiter beschränkt. Insbesondere wird der Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens bei einer Temperatur $< 100^\circ\text{C}$ durchgeführt, bevorzugt bei einer Temperatur von 25°C bis 90°C , bevorzugter bei 40°C bis 90°C , noch bevorzugter bei 70°C bis 90°C , am bevorzugtesten bei 80°C .

[0053] Der Druck in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ebenfalls nicht weiter beschränkt. Insbesondere wird der Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens bei einem Druck von 1 bar bis 100 bar durchgeführt, insbesondere beim Normaldruck von 1 bar.

[0054] Die Kontaktierung des Triglyceridöls T_1 umfassend Fettsäuren mit einer wässrigen Lösung W_1 umfassend mindestens ein quaternäres Ammoniumsalz und mindestens ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen kann nach dem Fachmann bekannten Methoden stattfinden. Die Kontaktierung kann in einem Gefäß stattfinden, in welchem T_1 und W_1 miteinander vermischt werden. Es versteht sich von selbst, dass die Kontaktierung so stattfinden soll, dass

möglichst viele Fettsäuren von dem Triglyceridöl T_1 in die wässrige Phase W_1 übergehen. Dazu wird beispielsweise ein mechanischer Mischer (wie zum Beispiel ein Rührkessel, der nichtkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden kann), ein Ultraschallmischer oder ein elektromagnetischer Mischer benutzt. Bei der Kontaktierung kann man ein inertes Gas durch die resultierende Mischung blasen. Alternativ kann man T_1 und W_1 auch in einem statischen Mischer wie

einen Sulzer-Mischer oder Kenics-Mischer vermischen.

[0055] Es ist auch möglich, T_1 und W_1 kontinuierlich im Gegenstrom z.B. in einer Kolonne oder im Gleichstrom zu mischen. Die Kolonne kann eine Siebbodenkolonne, eine Packungskolonne oder eine gerührte Kolonne sein, wie zum Beispiel eine Kühni-Kolonne oder eine Scheibel-Kolonne.

[0056] Beim kontinuierlichen Verfahren im Gleichstrom zum Beispiel können auch T_1 und W_1 vor deren Kontaktierung mit Hilfe einer Pumpe durch jeweils ein Rohr geführt werden, an dessen Ende sie aufeinandertreffen und sich vermischen, um dann durch ein Strömungsrohr R geführt zu werden.

[0057] Beim kontinuierlichen Verfahren im Gegenstrom in einer Kolonne wird beispielsweise das Triglyceridöl T_1 am oder zumindest nahe am unteren Ende der Kolonne eingeführt und die wässrige Lösung W_1 wird am oder nahe am oberen Ende der Kolonne eingeführt.

[0058] Die wässrige Phase W_2 , welche einen gegenüber W_1 erhöhten Gehalt an Fettsäuren aufweist, wird dann am oder nahe am unteren Ende der Kolonne abgeführt, und eine Triglyceridölphase T_2 , welche einen gegenüber T_1 verringerten Gehalt an Fettsäuren aufweist wird dann am oder nahe am oberen Ende der Kolonne abgeführt.

[0059] Vorzugsweise weist die Kolonne auch einen Sumpfbereich auf, in dem ein Sekundärstrom gesammelt werden kann, und noch bevorzugter wird das Triglyceridöl T_1 dann direkt oberhalb dieses Sumpfbereichs zugeführt.

[0060] Natürlich können auch mehrere solcher Gegenstromkolonne eingesetzt werden, zum Beispiel 2 bis 6, oder 3 bis 5 oder 4.

[0061] Es ist bevorzugt, dass die Kolonne auch eine Packung aufweist, zum Beispiel eine Packung aus Raschigringen oder mehrere Böden ("trays").

[0062] Weitere apparative Möglichkeiten zur Vermischung im Gleichstrom bieten Mixer-Settler, die in einer Gegenstromkaskade angeordnet werden können. Daneben existieren, wie weiter unten beschrieben, Zentrifugalextraktoren, in denen die Schritte a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens auf einmal durchgeführt werden können.

[0063] Bevorzugt wird der Schritt a) durchgeführt, in dem T_1 und W_1 im Gleichstrom vermischt werden, noch bevorzugter in mindestens einem Mixer-Settler.

[0064] Das Volumenverhältnis von T_1 und W_1 im Schritt (a) des Verfahrens ist dabei ebenfalls nicht weiter beschränkt. Das Verhältnis des Volumen des Triglyceridöls T_1 zum Volumen der wässrigen Phase W_1 liegt dabei insbesondere im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 100, bevorzugter 1 : 1 bis 1 : 10; noch bevorzugter 1 : 1.5 bis 1 : 4, noch mehr bevorzugter 3 : 7.

[0065] Die Vermischung wie zum Beispiel die Kontaktierung in der Kolonne im Falle der kontinuierlichen Kontaktierung kann dabei vom Fachmann so angepasst werden, dass möglichst ein großer Teil der Fettsäuren von der Triglyceridölphase T_1 in die wässrige Phase W_1 übergeht. Die Kontaktierung wird demnach beispielsweise für 1 Sekunde bis 2 Stunden, insbesondere 30 Sekunden bis 1 Stunde, bevorzugt 1 bis 50 Minuten, noch bevorzugter 10 bis 40 Minuten, am bevorzugtesten 20 bis 30 Minuten, durchgeführt.

[0066] Die vom Triglyceridöl T_1 umfassten Fettsäuren werden im Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die von der wässrigen Phase W_1 umfassten quaternären Ammoniumsalze neutralisiert. Insbesondere ist die molare Menge aller von der wässrigen Phase W_1 umfassten quaternären Ammoniumsalze mindestens gleich wie die molare Menge aller vom Triglyceridöl T_1 umfassten Fettsäuren. Bevorzugt liegt das Verhältnis der molaren Menge aller von der wässrigen Phase W_1 umfassten quaternären Ammoniumsalze zu der molaren Menge aller vom Triglyceridöl T_1 umfassten Fettsäuren im Bereich 1 : 1 bis 500 : 1, bevorzugter 2 : 1 bis 200 : 1, noch bevorzugter 10 : 1 bis 100 : 1, am bevorzugtesten 30 : 1 bis 70 : 1.

[0067] Der Anteil der Fettsäuren im Triglyceridöl kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren bestimmt werden, zum Beispiel durch Titration mit Kaliumhydroxid und einem Phenolphthaleinindikator. Nach Bestimmung der Anteile an Fettsäuren im Triglyceridöl T_1 weiss der Fachmann dann auch, wie groß die gewünschte molare Menge aller von der wässrigen Phase W_1 quaternären Ammoniumsalze sein muss, die er dann entsprechend einstellen kann.

[0068] In Schritt (a) wird eine wässrige Phase W_1 umfassend mindestens ein quaternäres Ammoniumsalz und mindestens ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Die wässrige Lösung kann neben Wasser auch noch weitere Lösungsmittel umfassen, beispielsweise Aceton, Ethylacetat, Alkohole, bevorzugt Methanol oder Ethanol. Bevorzugt umfasst die wässrige Phase W_1 jedoch neben Wasser keine weiteren Lösungsmittel, was erfindungsgemäß bedeutet, dass der Gewichtsanteil der Summe aller quaternären Ammoniumsalze und aller aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und des Wassers in W_1 mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 99 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 99.9 Gew.-% beträgt, und der Rest von W_1 davon verschiedene chemische Stoffe wie zum Beispiel organische Lösungsmittel sind.

[0069] Die Gesamtkonzentration aller quaternären Ammoniumsalze in der wässrigen Phase W_1 ist nicht weiter beschränkt und liegt bevorzugt im Bereich 70 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Phase W_1 .

[0070] Beim Kontaktieren eines Triglyceridöls T_1 umfassend Fettsäuren mit einer wässrigen Lösung umfassend mindestens ein quarternäres Ammoniumsalz und mindestens ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen W_1 gehen die Fettsäuren aus dem Triglyceridöl T_1 mindestens teilweise in die wässrige Phase W_1 über. Deshalb werden bei der Durchführung des Schrittes (a) eine Triglyceridölphase T_2 und eine wässrige Phase W_2 erhalten, wobei T_2 einen gegenüber T_1 verringerten Gehalt an Fettsäuren aufweist und W_2 einen gegenüber W_1 erhöhten Gehalt an Fettsäuren aufweist.

[0071] Im Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann die Triglyceridölphase T_2 von der wässrigen Phase W_2 abgetrennt.

[0072] Diese Abtrennung kann ebenfalls nach dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise mit Hilfe der Schwerkraft in einer *Settler*-Einheit. Im Allgemeinen ist die Triglyceridölphase T_2 dabei die obere Phase, während die wässrige Phase W_2 die untere Phase ist. Die Abtrennung von der Triglyceridölphase T_2 von der wässrigen Phase W_2 kann alternativ auch in einem Dekanter, einem Hydrozyklon, einem elektrostatischen *Coalescer*, einer Zentrifuge oder einer Membranfilterpresse durchgeführt werden. Bevorzugt wird im Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Triglyceridölphase T_2 von der wässrigen Phase W_2 in einer Zentrifuge abgetrennt.

[0073] Sollte in W_1 während der Kontaktierung in Schritt (a) mindestens teilweise ein Salz ausfallen und in der Triglyceridölphase T_2 als Feststoff vorliegen, kann es auch durch Zentrifugierung oder Filtrierung abgetrennt werden. Es kann auch Lösungsmittel oder Wasser zu der den Feststoff enthaltenden Triglyceridölphase T_2 zugegeben werden, um den Feststoff in Lösung zu bringen und die wässrige Lösung umfassend das entsprechende Salz wie vorstehend beschrieben abzutrennen.

[0074] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können der Schritt (a) und der Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens, also die Kontaktierung und Abtrennung, in einem Zentrifugalabscheider, wie er etwa in US 4,959,158, US 5,571,070, US 5,591,340, US 5,762,800, WO 99/12650 und WO 00/29120 beschrieben ist, durchgeführt werden. Dabei werden T_1 und W_1 insbesondere erst als separate Ströme in den Abscheider zugeführt und in einer ringförmigen Mischungszone vermischt. Die Mischung wird dann zur Abscheidungszone geführt, wo die Phasen dann mit Hilfe einer Zentrifuge getrennt werden.

[0075] Bevorzugt benutzt man eine Reihe von Zentrifugalabscheidern, beispielsweise 2 bis 6, 3 bis 5 oder 4, und führt das Triglyceridöl T_1 in den ersten Abscheider der Reihe ein, und die wässrige Phase W_1 in den letzten Abscheider der Reihe ein, so dass Triglyceridöl mit abnehmendem Gehalt an Fettsäuren den ersten bis den letzten Abscheider der Reihe durchläuft, während die wässrige Phase mit zunehmendem Gehalt an Fettsäuren die Abscheider in der entgegengesetzten Richtung durchläuft. Die wässrige Phase W_2 wird dann dem ersten Abscheider der Reihe entnommen, die Triglyceridölphase T_2 wird dem letzten Abscheider der Reihe entnommen.

[0076] In jedem Fall kann die Triglyceridölphase T_2 auch noch einem Koaleszenzfilter zugeführt werden, um letzte Tropfen von wässriger Lösung aus der Fett- bzw. Ölphase zu entfernen. Ein solcher Koaleszenzfilter ist dem Fachmann bekannt und umfasst beispielsweise ein Filtermaterial, welches eher durch die wässrige Phase als durch die Ölphase benetzt wird, zum Beispiel ein Filtermaterial aus Glas oder Cellulose.

[0077] Nach Abtrennung der Triglyceridölphase T_2 von der wässrigen Phase W_2 in Schritt (b) kann die Triglyceridölphase T_2 dann einer weiteren Aufarbeitung bzw. Verarbeitung zugeführt werden. Ein solcher Schritt kann einer oder mehrere ausgewählt aus Degummierung (Entschleimung), Entsäuerung, Winterisierung, Bleichung, Depigmentierung, Desodorisierung sein. Diese Schritte sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der WO 2016/189114 A1 beschrieben.

[0078] Es versteht sich von selbst, dass die Triglyceridölphase T_2 nach der Abtrennung in Schritt (b) noch einmal oder mehrmals, zum Beispiel zweimal bis zehnmal, einem Kontaktierungsschritt (a) zugeführt werden kann, in dem die Triglyceridölphase T_2 als Triglyceridöl T_1 eingesetzt wird und in jedem Schritt mit einer neuen Charge an wässrigen Phase W_1 umfassend (Erd)alkalimetall(hydrogen)carbonat(e) kontaktiert wird, um den Anteil an Fettsäuren in der Triglyceridölphase T_2 noch weiter abzusinken.

[0079] Die bei diesen zusätzlichen Schritten erhaltenen wässrigen Phasen W_2 können dann komplett oder teilweise den nachfolgendem Schritt (c) usw. zugeführt werden.

[0080] Optional kann dann noch der folgende Schritt (c), in dem die wässrige Phase regeneriert wird, durchgeführt werden.

[0081] In diesem Schritt (c) findet die Zugabe von CO_2 und gegebenenfalls einem organischen Lösungsmittel zu der wässrigen Phase W_2 statt, wodurch eine fettsäurehaltige organische Phase und eine wässrige Phase W_3 erhalten wird, die einen gegenüber W_2 niedrigeren Gehalt an Fettsäuren aufweist. Die entsprechenden Bedingungen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der WO 2016/149692 A1 beschrieben.

[0082] Die Kontaktierung der wässrigen Phase W_2 mit CO_2 und gegebenenfalls einem organischen Lösungsmittel kann nach dem Fachmann bekannten Methoden stattfinden. Die Kontaktierung kann in einem gasdicht verschließbaren Druckbehälter stattfinden, in welchem W_2 und CO_2 und gegebenenfalls ein organisches Lösungsmittel miteinander vermischt werden. Dazu kann CO_2 beispielsweise über eine Kapillare oder einen begasbaren Rührer eingeleitet werden. Es versteht sich von selbst, dass die Kontaktierung so stattfinden soll, dass möglichst viel CO_2 in die wässrige Phase

W₂ eingetragen wird. Dazu wird beispielsweise ein mechanischer Mischer oder ein elektromagnetischer Mischer benutzt.

[0083] Wird im Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein organisches Lösungsmittel zugegeben, so ist das Volumenverhältnis von **W₂** und dem organischen Lösungsmittel im Schritt (c) des Verfahrens dabei nicht weiter beschränkt. Das Verhältnis des Volumen von **W₂** zum Volumen des organischen Lösungsmittels liegt dann insbesondere

im Bereich von 1 : 100 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1, noch bevorzugter 1:2 bis 2:1.

[0084] Wenn ein organisches Lösungsmittel in Schritt (c) eingesetzt wird, handelt es sich dabei bevorzugt um Diisopropylether, *n*-Butylacetat, Ethylacetat, Hexan, 1-Hexanol, bevorzugter *n*-Butylacetat.

[0085] Der Druck und die Temperatur im Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind nicht weiter beschränkt.

[0086] Insbesondere liegt der Druck bei der Zugabe des CO₂ in einem Bereich von 0.1 bis 55 bar, bevorzugt 1 bis 20

bar, bevorzugter 5 bis 10 bar.

[0087] Die Temperatur liegt bevorzugt im Bereich 0 °C bis 120 °C, bevorzugter 5 °C bis 100 °C, noch bevorzugter 10 °C bis 90 °C, noch mehr bevorzugter 20 °C bis 80 °C, noch mehr bevorzugter 40 °C bis 60 °C, am bevorzugtesten 50 °C.

[0088] Das CO₂, welches im Schritt (c) benutzt wird, kann aus einem Verbrennungsprozess oder Hochofenprozess

stammen und kann weitere Bestandteile wie N₂O, SO₂, H₂S, NO₂ umfassen. Diese Bestandteile können die wässrige Phase **W₂** weiter ansäuern, so dass dies die Ausbildung einer fettsäurehaltige organischen Phase weiter begünstigt.

[0089] Am Ende des Schrittes (c) werden dann eine fettsäurehaltige organische Phase und eine wässrige Phase **W₃**, die einen gegenüber **W₂** niedrigeren Gehalt an Fettsäuren aufweist, erhalten.

[0090] Im weiter optionalen Schritt (d) kann im erfindungsgemäßen Verfahrens die wässrige Phase **W₃** von der in Schritt (c) erhaltenen fettsäurehaltigen organischen Phase abgetrennt werden.

[0091] Dies kann nach dem Fachmann geläufigen Verfahren, wie auch für Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben, durchgeführt werden.

[0092] Nach Abschluss Schrittes (d) erhält man eine Phase **W₃**, die in einem neuen Zyklus mit einer neuen Charge Triglyceridöl versetzt werden kann.

[0093] Bevorzugt wird deshalb in einem optionalen weiteren Schritt (e) mindestens eines Teiles der wässrigen Phase **W₃** mit weiterem Triglyceridöl **T₃** umfassend mindestens ein quarternäres Ammoniumsalz und mindestens ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen kontaktiert, wodurch eine Triglyceridölphase **T₄** und eine wässrige Phase **W₄** erhalten werden, wobei **T₄** einen gegenüber **T₃** verringerten Gehalt an Fettsäuren aufweist und **W₄** einen gegenüber **W₃** erhöhten Gehalt an Fettsäuren aufweist.

[0094] Dieser weitere Schritt (e) wird bevorzugt wie für Schritt (a) beschrieben durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich ja gerade dafür, die wässrige Phase **W₁** immer wieder zu recyceln und in einem neuen Extraktionsdurchlauf einzusetzen.

[0095] Es versteht sich von selbst, dass die in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Triglyceridphase **T₂** einem oder mehreren weiteren Raffinationsschritten unterworfen werden kann, der bzw. die beispielsweise ausgewählt sind aus Degummierung (Entschleimung), Entsäuerung, Bleichung, Depigmentierung, Desodorisierung, Winterisierung.

[0096] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne diese zu beschränken.

Beispiele

Verwendete Meßmethoden:

[0097] Der Gehalt an Cholin in der Triglyceridphase wurden mittels HPLC-ESI-MS am Infinity II mit QQQ-6430 von Agilent bestimmt. Hierzu wurden ca. 50 mg Probe in 10 mL Wasser Aceton 1:1 (v:v) verdünnt und mittels der Trennmethode HILIC, Detektion ESI pos. analysiert. Die Ergebnisse wurden über zwei Kalbrierfunktionen ausgewertet. Der Korrelationskoeffizient wurde mit $R_2 = 0.9997/0.9999$ bestimmt.

Vergleichsbeispiel V1

[0098] 30 g Palmöl (5.5 % freie Fettsäuren, bestimmt mittels Titration nach DGF-Methode DGF-C-V 2) wurden mit 70 g einer wässrigen Cholinhydrogencarbonatlösung (75.0 Gew.-%, Dichte ca. 1.16 g/mL; ~ 5.3 mol/L) versetzt und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurden die wässrige Phase und die organische Phase im Scheidetrichter getrennt. Der Gehalt an Fettsäuren in der erhaltenen Triglyceridphase wurde mittels Titration auf 0.11 Gew.-% bestimmt. Dies entspricht einem Umsatz von freien Fettsäuren von 98.2%. Der Gehalt an Cholin in der Triglyceridphase wurde mittels HPLC-ESI-MS auf 113646 ppm bestimmt

Vergleichsbeispiel V2

[0099] 30 g Palmöl (5,5 % freie Fettsäuren, bestimmt mittels Titration nach DGF-Methode DGF-C-V 2) wurden mit 70

EP 3 483 237 A1

g einer wässrigen Cholinhydrogencarbonatlösung (80.0 Gew.-%; Dichte ca. 1.17 g/ml; ~ 5.7 mol/L) versetzt und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurden die wässrige Phase und die organische Phase im Scheidetrichter getrennt. Der Gehalt an Fettsäuren in der erhaltenen Triglyceridphase wurde mittels Titration auf 0.08 Gew.-% bestimmt. Dies entspricht einem Umsatz von freien Fettsäuren von 98.6%. Der Gehalt an freiem Cholin in der Triglyceridphase wurde mittels HPLC-ESI-MS auf 6405 ppm bestimmt

Erfinderisches Beispiel E1

[0100] 30 g Palmöl (5,5 % freie Fettsäuren, bestimmt mittels Titration nach DGF-Methode DGF-C-V 2) wurden mit 66.5 g einer wässrigen Cholinhydrogencarbonatlösung (75.0 Gew.-%; Dichte ca. 1.16 g/mL; molare Konzentration an Cholinhydrogencarbonat -5.3 mol/L; entspricht 0.30 mol Cholinhydrogencarbonat) und 3.5 g (56.4 mmol) Ethylenglykol versetzt und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurden die wässrige Phase und die organische Phase im Scheidetrichter getrennt. Der Gehalt an Fettsäuren in der erhaltenen Triglyceridphase wurde mittels Titration auf 0.16 Gew.-% bestimmt. Dies entspricht einem Umsatz von freier Fettsäuren von 97.2%. Der Gehalt an freiem Cholin in der Triglyceridphase wurde mittels HPLC-ESI-MS auf 389 ppm bestimmt.

Erfinderisches Beispiel E2

[0101] 30 g Palmöl (5,5 % freie Fettsäuren, bestimmt mittels Titration nach DGF-Methode DGF-C-V 2). wurden mit 66.5 g einer wässrigen Cholinhydrogencarbonatlösung (80.0 Gew.-%; Dichte ca. 1.17 g/mL; molare Konzentration an Cholinhydrogencarbonat -5.7 mol/L; entspricht 0.32 mol Cholinhydrogencarbonat) und 3.5 g (56.4 mmol) Ethylenglykol versetzt und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurden die wässrige Phase und die organische Phase im Scheidetrichter getrennt. Der Gehalt an Fettsäuren in der erhaltenen Triglyceridphase wurde mittels Titration auf 0.13 Gew.-% bestimmt. Dies entspricht einem Umsatz von freier Fettsäuren von 97.8%. Der Gehalt an freiem Cholin in der Triglyceridphase wurde mittels HPLC-ESI-MS auf 2442 ppm bestimmt.

Erfinderisches Beispiel E3

[0102] 30 g Palmöl (5,5 % freie Fettsäuren, bestimmt mittels Titration nach DGF-Methode DGF-C-V 2). wurden mit 66.5 g einer wässrigen Cholinhydrogencarbonatlösung (75.0 Gew.-%; Dichte ca. 1.16 g/mL; molare Konzentration an Cholinhydrogencarbonat -5.3 mol/L; entspricht 0.30 mol Cholinhydrogencarbonat) und 3.5 g (46.0 mmol) 1,2-Propandiol versetzt und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurden die wässrige Phase und die organische Phase im Scheidetrichter getrennt. Der Gehalt an Fettsäuren in der erhaltenen Triglyceridphase wurde mittels Titration auf 0.11 Gew.-% bestimmt. Dies entspricht einem Umsatz von freier Fettsäuren von 98.2 %. Der Gehalt an freiem Cholin in der Triglyceridphase wurde mittels HPLC-ESI-MS auf 4853 ppm bestimmt.

[0103] Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1.

Beispiel	Diol	FFA-Gehalt [%]	Umsatz [%]	Cholin-Gehalt [ppm]	Trennzeit
V1	-	0.11	98.2	11364	120 min, trübe wässrige Phase
V2	-	0.08	98.6	6405	30 min, trübe wässrige Phase
E1	3.5 g Ethylenglykol	0.16	97.2	389	30 min, klare Phasen
E2	3.5 g Ethylenglykol	0.13	97.8	2442	45 min, klare Phasen
E3	3.5 g 1,2-Propandiol	0.11	98.2	4853	45 min, klare Phase

[0104] Es zeigte sich demnach überraschend, dass bei Kombination eines aliphatischen Diols wie Ethylenglykol oder 1,2-Propandiol, der unerwünschte Rest an freiem Cholin im erhaltenen extrahierten Öl signifikant gesenkt werden konnte, was völlig überraschend war.

Patentansprüche

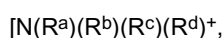
1. Verfahren zur Extraktion von Fettsäuren aus Triglyceridölen, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Kontaktieren eines Triglyceridöls T_1 umfassend Fettsäuren mit einer wässrigen Lösung W_1 umfassend mindestens ein quaternäres Ammoniumsalz und mindestens ein aliphatisches Diol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wodurch eine Triglyceridölphase T_2 und eine wässrige Phase W_2 erhalten werden, wobei T_2 einen gegenüber T_1 verringerten Gehalt an Fettsäuren aufweist und W_2 einen gegenüber W_1 erhöhten Gehalt an Fettsäuren aufweist;

(b) Abtrennen der Triglyceridölphase T_2 von der wässrigen Phase W_2 ;

wobei das quaternäre Ammoniumsalz mindestens ein quaternäres Ammoniumkation und mindestens ein basisches Anion ausgewählt aus Hydroxid, Alkoxid, Alkylcarbonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Serinat, Prolinat, Histidinat, Threoninat, Valinat, Asparaginat, Taurinat, Lysinat umfasst.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das quaternäre Ammoniumkation ausgewählt ist aus einer Verbindung gemäß der Struktur



worin R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander jeweils ausgewählt sind aus C_1 bis C_8 Alkyl, wobei einer oder mehrere der Rest R^a , R^b , R^c and R^d gegebenenfalls an einem Kohlenstoffatom mit einer Gruppe ausgewählt aus: C_1 bis C_4 Alkoxy, C_2 bis C_8 Alkoxyalkoxy, C_3 bis C_6 cycloalkyl, -OH, -SH, $-CO_2R^e$, und $-OC(O)R^e$, wobei $R^e = C_1$ bis C_6 Alkyl substituiert ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das quaternäre Ammoniumkation Cholin ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das basische Anion ausgewählt ist aus Alkylcarbonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hydroxid, Alkoxid.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das basische Anion Hydrogencarbonat ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das aliphatische Diol 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das aliphatische Diol aus Ethylenglykol, Propandiole ausgewählt ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei Schritt (a) bei einer Temperatur bei 70 °C bis 90 °C durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Verhältnis des Volumens des Triglyceridöls T_1 zum Volumen der wässrigen Phase W_1 im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 100 liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei in Schritt (a) in der wässrigen Lösung W_1 der Anteil an aliphatischen Diol zu quaternärem Ammoniumsalz so liegt, dass die molare Menge an allen aliphatischen Diolen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bezogen auf die molare Menge aller quaternären Ammoniumsalze, wobei das quaternäre Ammoniumsalz mindestens ein quaternäres Ammoniumkation und mindestens ein basisches Anion ausgewählt aus Hydroxid, Alkoxid, Alkylcarbonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Serinat, Prolinat, Histidinat, Threoninat, Valinat, Asparaginat, Taurinat, Lysinat umfasst, im Bereich 0.0001 % bis 99.9 % liegt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 20 1077

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	US 2017/022447 A1 (ATKINS MARTIN [GB] ET AL) 26. Januar 2017 (2017-01-26) * Absätze [0001], [0004] - [0006], [0012] - [0031], [0041] - [0097], [0145]; Ansprüche 1-59; Beispiele 1,2 *	1-10	INV. C11B3/00 C11B3/06
Y	GB 1 520 523 A (REWO CHEMISCHE WERKE GMBH) 9. August 1978 (1978-08-09) * Seite 1, Spalte 1, Zeile 28 - Seite 3, Spalte 2, Zeile 105 * * Seite 4, Spalte 2, Zeile 89 - Zeile 108 * * Seite 5, Spalte 1, Zeile 35 - Zeile 44 * * Seite 1; Ansprüche 1-31 *	1-10	
Y	US 2001/005759 A1 (BERTHOLET RAYMOND [CH]) 28. Juni 2001 (2001-06-28) * Absätze [0007], [0008], [0012], [0013]; Ansprüche 1-16 *	1-10	
Y	WO 2012/035020 A1 (PALSGAARD AS [DK]; NORN VIGGO CREEMERS [DK]; NIELSEN LARS PREUSS [DK]) 22. März 2012 (2012-03-22) * Seite 3, Zeile 20 - Seite 15, Zeile 20; Ansprüche 1-16; Beispiel 12 *	1,4-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11B
Y,D	WO 2016/189114 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; FEDOR GABRIELA [DE]; ATKINS MARTIN PHILIP [G]) 1. Dezember 2016 (2016-12-01) * Seite 5, Zeile 7 - Seite 11, Zeile 11 * * Seite 13, Zeile 16 - Zeile 20 * * Seite 15, Zeile 29 - Seite 16, Zeile 3 * * Ansprüche 1-24; Beispiele 1-9 *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 18. Dezember 2017	Prüfer Schlegel, Birgit
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 17 20 1077

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-12-2017

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2017022447 A1	26-01-2017	CA 2931786 A1	04-06-2015
		CN 105916969 A	31-08-2016
		EP 3074493 A1	05-10-2016
		GB 2523709 A	02-09-2015
		JP 2016540077 A	22-12-2016
		PH 12016501012 A1	04-07-2016
		US 2017022447 A1	26-01-2017
		WO 2015079262 A1	04-06-2015

GB 1520523 A	09-08-1978	BE 845221 A	16-12-1976
		DE 2637267 A1	03-03-1977
		DK 377676 A	22-02-1977
		FR 2321537 A1	18-03-1977
		GB 1520523 A	09-08-1978
		NL 7609023 A	23-02-1977

US 2001005759 A1	28-06-2001	AT 254161 T	15-11-2003
		AU 752423 B2	19-09-2002
		CA 2335070 A1	24-02-2000
		DE 69819708 D1	18-12-2003
		DE 69819708 T2	23-09-2004
		EP 0979860 A1	16-02-2000
		ES 2210660 T3	01-07-2004
		JP 2002522627 A	23-07-2002
		US 2001005759 A1	28-06-2001
		WO 0009637 A1	24-02-2000

WO 2012035020 A1	22-03-2012	BR 112013005881 A2	10-05-2016
		CN 103201365 A	10-07-2013
		CO 6690798 A2	17-06-2013
		EA 201390303 A1	30-09-2013
		EP 2616531 A1	24-07-2013
		JP 2013540847 A	07-11-2013
		JP 2016196640 A	24-11-2016
		MX 339223 B	17-05-2016
		SG 188503 A1	30-04-2013
		US 2013323396 A1	05-12-2013
		WO 2012035020 A1	22-03-2012

WO 2016189114 A1	01-12-2016	AR 104786 A1	16-08-2017
		EP 3098292 A1	30-11-2016
		WO 2016189114 A1	01-12-2016

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2016149692 A1 [0006] [0081]
- US 2771480 A [0007]
- CN 106281672 A [0008]
- WO 2012031176 A1 [0009]
- WO 2016189114 A1 [0009] [0010] [0011] [0012] [0040] [0077]
- WO 2016189115 A1 [0009]
- WO 2016189328 A1 [0009]
- US 7638636 B2 [0025]
- US 4959158 A [0074]
- US 5571070 A [0074]
- US 5591340 A [0074]
- US 5762800 A [0074]
- WO 9912650 A [0074]
- WO 0029120 A [0074]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- C.E.C. RODRIGUES ; C.B. GONÇALVES ; E. BATISTA ; J.A. MEIRELLES. *Recent Patents on Engineering*, 2007, vol. 1, 95-102 [0005]