

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Juni 2007 (14.06.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/065679 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**C10L 1/02** (2006.01) **C11B 3/10** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/011763

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. Dezember 2006 (07.12.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 059 002.0  
8. Dezember 2005 (08.12.2005) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: **KÖRBER, Helmut** [DE/DE]; Friedenstrasse  
23, 06114 Halle/S. (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PIESCHEL, Friede-  
mann** [DE/DE]; Walter-Kollo-Strasse 19, 65812 Bad So-  
den (DE).

(74) Anwalt: **TRAGSDORF, Bodo**; Heinrich-Heine Strasse 3,  
06844 Dessau (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REMOVING IMPURITIES FROM FATTY ACID METHYL ESTERS BASED ON NATURAL FATS  
AND OILS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON VERUNREINIGUNGEN AUS FETTSÄUREMETHYLESTERN  
AUF BASIS NATÜRLICHER FETTE UND ÖLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for removing impurities from fatty acid methyl esters based on natural fats and oils, especially for separating glycerine and traces of alkali metal compounds. As a result of the disadvantages of prior art, the aim of the invention is to produce a method by which means impurities such as glycerine and traces of alkali metal compounds are approximately completely removed from fatty acid methyl esters based on natural fats and oils, with relatively simple means. To this end: a) the FAME raw product is treated with a neutralisation means that is insoluble in the raw product in order to remove the transesterification catalyst, b) methanol is then removed by distillation, and c) the methanol-free FAME raw product is brought into contact at least once with phosphorylated and carbamated starch phosphate particles, the glycerine contained in the FAME raw product being absorbed by the starch phosphate particles. The cited starch phosphate particles can absorb up to ten times the quantity of their own weight in glycerine from biodiesel and therefore achieve a maximum residual content of glycerine of 0.02 %.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Fettsäuremethylestern auf Basis natürlicher Fette und Öle, insbesondere zur Abtrennung von Glycerin und Spuren an Alkalimetall-Verbindungen. Ausgehend von den Nachteilen des bekannten Standes der Technik soll ein Verfahren geschaffen werden, mit dem es möglich ist, aus Fettsäuremethylestern auf Basis natürlicher Fette und Öle Verunreinigungen wie Glycerin und Spuren von Alkalimetallverbindungen mit relativ geringem Aufwand nahezu vollständig zu entfernen. Hierzu wird als Lösung folgende Verfahrensweise vorgeschlagen: a) das FAME-Rohprodukt wird zur Entfernung des Umesterungskatalysators mit einem im Rohprodukt unlöslichen Neutralisationsmittel behandelt, b) danach wird Methanol abdestilliert und c) anschließend das methanolfreie FAME-Rohprodukt in ein oder mehrmaligen Kontakt mit phosphorylierten und carbamidierten Stärkephosphatpartikeln gebracht, wobei im FAME-Rohprodukt enthaltenes Glycerin von den Stärkephosphatpartikeln absorbiert wird. Die vorgenannten Stärkephosphatpartikel sind in der Lage, die ca. 10-fache Menge ihres Eigengewichtes an Glycerin aus Biodiesel aufzunehmen und dabei einen maximalen Restgehalt an Glycerin von 0,02% zu erreichen.

WO 2007/065679 A2

## **Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Fettsäuremethylestern auf Basis natürlicher Fette und Öle**

---

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Fettsäuremethylestern auf Basis natürlicher Fette und Öle, insbesondere zur Abtrennung von Glycerin und Spuren an Alkalimetall-Verbindungen.

Fettsäuremethylester (FAME = Fatty Acid Methyl Ester) auf Basis natürlicher Fette und Öle wird auch als Biodiesel bezeichnet, der in zunehmendem Maße Bedeutung als Dieselmotorkraftstoff erlangt hat.

Bei der alkalisch katalysierten Umesterung von natürlichen Ölen und Fetten zu Fettsäuremethylestern fällt ein Rohprodukt an, das überschüssiges Methanol, einen kleinen Teil des freiwerdenden Glycerins und geringe Anteile an Katalysator, wie NaOH oder Na-methylat bzw. KOH oder K-Methylat enthält.

Diese Zusammensetzung entsteht während des Umesterungsprozesses zwangsläufig, da es zum Erreichen einer möglichst vollständigen Umesterung erforderlich ist, mit Methanolüberschuss zu arbeiten, weil das freiwerdende Glycerin sich nur unvollständig abscheidet und so der Gleichgewichtsreaktion nicht völlig entzogen wird.

Glycerin muss durch eine abschließende Reinigung entfernt und der Verbleib seiner Fettsäureestern (Mono-, Di- und Triglyceride) durch eine möglichst vollständige Umsetzung vermieden werden, da es ansonsten während des Verbrennungsprozesses im Dieselmotor zu Ablagerungen von Kohlungsprodukten kommen kann.

Außerdem muss das Rohprodukt noch von vorhandenen Alkalimetall-Verbindungen (Katalysatorreste) und Methanol befreit werden. Alkalimetall-Verbindungen führen während des Verbrennungsprozesses des Dieselmotorkraftstoffes zu Ascheablagerungen und Methanol setzt den Flammpunkt des Biodiesels herab.

Aus der Praxis ist bekannt, das Rohprodukt durch eine Wasserwäsche von Methanol, Glycerin und Katalysatorresten zu befreien, wobei ein bestimmter Anteil des eingesetzten Methanols entweder verloren geht oder destillativ zurück gewonnen werden muss. Weiterhin treten oft Probleme bei der Phasentrennung vom Waschwasser durch emulgierend wirkende Seifen auf. Seifen entstehen durch im Rohstoff vorhandene freie Fettsäuren oder Wasserspuren unter Einwirkung der alkalischen Katalysatoren. Ihre Bildung lässt sich nur schwer unterbinden.

Weiterhin muss aus Korrosionsschutzgründen der Biodiesel nach der Wäsche entwässert werden, z.B. durch eine Behandlung unter Vakuum und bei Temperaturen über 100 °C.

Zur Verringerung des Glycerinanteils im Biodiesel ist es bekannt (DE 197 29 203 A1), Biodiesel mit sauren Ionenaustauschern in Kontakt zu bringen.

Aus den Beispielen dieser Druckschrift geht hervor, dass mit 10 ml Ionenaustauscher 3 bis 4 l Biodiesel mit einem Ausgangsglyceringehalt von 300 mg/kg gereinigt werden können (Restgehalt an Glycerin 100 mg/kg). Danach ist eine Regeneration mit 200 ml Methanol und Auswaschen der Methanolreste ("Konditionierung" genannt) mit 20 ml Biodiesel (= 2 Bettvolu-

mina) erforderlich, um eine Wiederverwendung des Ionenaustauschers zu ermöglichen. Die dadurch anfallenden Gemische (a) Methanol mit Biodiesel und Glycerin und (b) Biodiesel mit Methanol führen zu einem erhöhten Aufwand, durch die erforderliche destillative Trennung in die Gemischbestandteile, zwecks weiterer Verwendung. Aus dem Beispiel lässt sich schlussfolgern, dass relativ große Mengen an Ionenaustauscher erforderlich sind, da die Glycerinaufnahme/Ionenaustauschermenge bei etwa 10% liegt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem es möglich ist, aus Fettsäuremethylestern auf Basis natürlicher Fette und Öle Verunreinigungen wie Glycerin und Spuren von Alkalimetallverbindungen mit relativ geringem Aufwand nahezu vollständig zu entfernen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen des Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 7. Die Ansprüche 8 bis 12 beziehen sich auf vorteilhafte Verwendungen der phosphorylierten und carbamidierten Stärkephosphate.

Zur Entfernung von Verunreinigungen aus Fettsäuremethylestern (FAME) auf Basis natürlicher Fette und Öle wird folgende Verfahrensweise vorgeschlagen:

In einer ersten Verfahrensstufe a) wird das aus dem Umesterungsprozess anfallende Rohprodukt vor dem Inkontaktbringen mit dem Absorptionsmittel mit einem im Rohprodukt unlöslichen Neutralisationsmittel behandelt. Diese ist erforderlich, da vor dem Abdestillieren des Methanols die Umesterungskatalysatorreste NaOH und Na-Methylat bzw. KOH und K-Methylat unwirksam gemacht werden müssen. Ansonsten besteht bekanntlich die Gefahr, dass die Glycerinreste mit dem Verschwinden des Methanols beim Abdestillieren die Umesterung in geringem Maße wieder umkehren.

Zur Eliminierung bzw. Entfernung der Hydroxide und Methylate eignen sich alle im FAME-Rohprodukt unlöslichen Säuren und Salze mit ausreichendem Neutralisationsvermögen, die jedoch aus eventuell gebildeten Seifen keine Fettsäuren freisetzen dürfen. Vorzugsweise wird Natriumbicarbonat eingesetzt, das sicher zu handhaben ist. Die entstehende Soda ist im Ester so schwer löslich, dass dieser praktisch von Alkali befreit wird.

Gleichzeitig ist die Soda soviel schwächer basisch, dass sie die Umesterung nicht katalysieren kann. Außerdem sind auch Säureanhydride geeignet, die jedoch nur die Hydroxide binden. Besonders gut geeignet ist Kohlendioxid, da ein im Biodiesel verbleibender Überschuss an Kohlendioxid bei Wasserkontakt nur eine ganz schwache Säure ergeben kann und nicht korrosiv wirkt. Methylat reagiert erst dann mit Kohlendioxid, wenn die genau erforderliche Wassermenge zur Hydrolyse des Methylats zugegeben wird. Die entstandenen Salze sind allein durch Absetzen sehr gut und vollständig abzutrennen.

Empfehlenswert ist die Prüfung auf vorhandene Katalysatorreste, indem eine kleine Probe mit Wasser verrührt und anschließend dessen pH kontrolliert wird, der maximal 8,5 betragen darf. In einer zweiten Verfahrensstufe b) wird das mit Neutralisationsmittel behandelte Rohprodukt destillativ vom Methanol befreit, vorzugsweise mittels eines Verdampfers, wie z.B. einem Dünnschichtverdampfer. Das anfallende Methanol ist wasserfrei und kann unmittelbar wieder in den

Umesterungsprozess zurückgeführt werden, was verfahrensökonomisch von Vorteil ist. Zur Vermeidung hoher Temperaturen empfiehlt sich eine Destillation bei vermindertem Druck und entsprechend tiefen Kondensatortemperaturen.

Nach dem Abdestillieren des Methanols scheidet sich der größte Teil des zuvor enthaltenen Glycerins ab, da vermutlich das Methanol als "Lösungsvermittler" fehlt. Eine kleine Menge an Glycerin liegt in fein verteilter Form vor und bewirkt eine Trübung.

Ein weiterer Teil an Glycerin im Rohprodukt ist echt gelöst und liegt im Konzentrationsbereich von etwa 500 bis 1000 mg/kg. Gemäß der abschließenden Verfahrensstufe c) wird das Glycerin enthaltende Rohprodukt in Kontakt mit einem phosphorylierten und carbamidierten Stärkephosphat gebracht, wobei sowohl echt gelöstes als auch dispergiertes Glycerin und Spuren von Alkalimetallen von diesem aufgenommen werden. Die Anhydroglucoseeinheiten des Stärkephosphats sind durch Phosphatestergruppen und Carbamidgruppen substituiert, vorzugsweise mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad DS der Carbamidgruppen und der Phosphatestergruppen von jeweils 0,1 bis 1. Dieses bekannte Absorptionsmittel (EP 1 157 044 B1) ist überraschenderweise sehr gut geeignet, größere Mengen an Glycerin aufzunehmen. Bisher war lediglich bekannt, dass dieses, als sogenannter „Superabsorber“, ein besonders hohes Quellvermögen für Wasser besitzt. Andere bekannte Superabsorber, wie solche auf Acrylatbasis oder speziell thermisch behandelte Stärkeprodukte, die in Wasser sehr gut quellfähig sind, nehmen dagegen kein Glycerin auf. Die Eigenschaft, Spuren von Alkalimetallen zu binden, stellt bei der Reinigung von Biodiesel-Rohprodukt einen vorteilhaften Nebeneffekt dar.

Die Stärkephosphate werden vorzugsweise als körniges Produkt eingesetzt. Sie besitzen eine Dichte, die deutlich über der von Glycerin ist. Aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen Glycerin und Biodiesel erfolgt eine Trennung durch Absitzen auch dann, wenn bereits eine hohe Sättigung mit Glycerin erreicht ist und sich dadurch die Dichte der gequollenen Partikel der des Glycerins nähert. Die erfindungsgemäß verwendeten Stärkephosphate können als ungereinigte Rohprodukte eingesetzt werden, die noch unumgesetzten, überschüssigen Harnstoff und Ammonium-Phosphate/-Polyphosphate als Verunreinigungen enthalten. Der Phosphor- und Stickstoff-Gehalt des Biodiesels steigt dadurch nicht, wie Kontrolluntersuchungen ergeben haben.

Die Absorption wird bevorzugt im Filterbett oder mittels einer Batchsorption durchgeführt. Die erforderlichen Einsatzmengen an Stärkephosphat betragen 0,1 g bis 1,0 g je Liter FAME-Rohprodukt. Zur Reinigung dieses Rohproduktes können alle in der vorgenannten Druckschrift (EP 1 157 044 B1) angegebenen Stärkephosphate eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind Stärkephosphate mit einem hohen Wasserrückhaltevermögen.

Das im Biodiesel dispergierte Glycerin kann natürlich auch, durch einfaches Absetzen oder mittels einer Zentrifuge, abgetrennt werden, wodurch der Verbrauch an Absorptionsmittel verringert werden kann. Diese Phasentrennung bereitet im Vergleich zu der an sich bekannten Wasserwäsche kaum Probleme, da einerseits der Dichteunterschied mehr als doppelt so groß ist und andererseits die Grenzflächenaktivität möglicher Verunreinigungen, insbesondere von

Seifen (Alkalisalze von Fettsäuren) hier keine Rolle spielt. Im Gegensatz zu Seifenlösungen in Wasser emulgieren Seifenlösungen in Glycerin keine Öle und Fette.

Während des Trennprozesses wird als zusätzlicher Nebeneffekt noch eine Senkung des Alkaligehalts im Biodiesel erreicht, da die Stärkephosphate herstellungsbedingt als Ammoniumsalze vorliegen und eine ionenaustauschende Wirkung besitzen. Die im Biodiesel in sehr geringem Maße gelösten Natrium- oder Kaliumsalze der Fettsäuren ("Seifen") werden dann in die entsprechenden Ammoniumverbindungen überführt, die bei der Verbrennung des Biodiesels im Motor zu keinen Ascherückständen führen.

Wie bei sorptiven Vorgängen üblich, ist der Restgehalt des abzutrennenden Stoffes von der Beladung des Sorbens abhängig. Mit zunehmender Sättigung der Stärkephosphat-Partikel mit Glycerin nähert sich natürlich das Sorptionsgleichgewicht zunehmend zur Löslichkeitsgrenze des Glycerins im Biodiesel. Dieses Verhalten hängt von den Synthesebedingungen der carbamidierten und phosphorylierten Stärke ab, insbesondere der dabei eingesetzten Stärke, aber auch dem Phosphorylierungs- und Carbamidierungsgrad und dem so erzielten Aufnahmevermögen für Glycerin.

Durch Variation der Einsatzmengen der Phosphorylierungsmittel sowie des Harnstoffes und/oder der Reaktionszeiten lassen sich Stärkephosphate mit unterschiedlichen Substitutionsgraden, sowohl der Carbamidgruppen als auch der Phosphatestergruppen, vorzugsweise im Bereich von jeweils von 0,1 bis 1, herstellen. Als Ausgangstärken können z.B. Erbsen-, Weizen-, Mais oder Kartoffelstärken sowie sogenannte dünnlösende als auch kaltwasserlösliche Stärken eingesetzt werden.

Als Phosphorylierungsmittel kann Phosphorsäure beliebiger technischer Qualität verwendet werden, wobei die handelsübliche 85 %ige besonders geeignet ist. Anstelle von Phosphorsäure können auch Ammoniumphosphate, Kaliumphosphate oder Natriumphosphate sowie Gemische dieser Phosphate eingesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt unter vermindertem Druck von unter 13,3 kPa. Die Carbamidierungs- und Phosphorylierungsreaktion wird vorzugsweise unter Vakuum bei Temperaturen von 90 bis 140 °C durchgeführt.

Bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 120 °C werden Stärkephosphate erhalten, die Partikel mit einem hohen Wasserrückhaltevermögen ergeben. Diese besitzen ein hohes Aufnahmevermögen an Glycerin. Die erfindungsgemäßen Stärkephosphate können somit auch als Glycerinspeicher verwendet werden.

Versuche unter Verwendung erfindungsgemäßer Stärkephosphate mit einem Wasserrückhaltevermögen von ca. 2500 % und größer zeigten, dass die Sorbenspartikel in der Lage sind, die ca. 10-fache Menge ihres Eigengewichtes an Glycerin aus Biodiesel aufzunehmen und dabei einen maximalen Restgehalt von 0,02% zu erreichen. Das Quellvermögen in reinem Glycerin gleicht etwa dem in Wasser, d.h. 1 g derartiger Stärkephosphate nimmt etwa 25 g Glycerin auf. Dieses hohe Quellvermögen in Glycerin kann genutzt werden, um dispergiertes Glycerin aus dem Biodiesel ohne zeitaufwendige Phasentrennung oder Zentrifugen zu entfernen.

In der Praxis ist es zweckmäßig, den Trennprozess in Rührkaskaden oder Säulen durchzuführen, da mit dieser Verfahrensweise eine hohe Beladung der Stärkephosphatpartikel mit

Glycerin erreicht wird. Bei Anwendung von Säulenschüttungen sollte das zu reinigende Rohprodukt im sogenannten "Aufstromverfahren" durch die Säulen geleitet werden, um Verdichtungen durch Quellen infolge Glycerinaufnahme zu vermeiden und eine größtmögliche Beladung der Stärkephosphatpartikel mit Glycerin zu erzielen.

Dabei ist zu beachten, dass nicht mit zu großer Durchströmungsgeschwindigkeit gearbeitet wird, da sich eine Verwirbelung der Partikelschüttung nachteilig auf den Reinigungseffekt auswirkt.

Da die Stärkephosphatpartikel in der Lage sind, ein Mehrfaches ihres Eigengewichtes an Glycerin aufzunehmen, wird ein sehr guter Reinigungseffekt erzielt.

Ein weiterer Vorteil ist die einfache Entsorgung der mit Glycerin beladenen Stärkephosphatpartikel. Da diese aus biologisch abbaubarem Material bestehen, ergeben sich mehrere Verwertungsmöglichkeiten. Die Sorbenspartikel können durch Kompostierung entsorgt oder ggf. auch zur Biogasgewinnung eingesetzt werden. Während des Abbauvorganges entsteht in beiden Fällen Phosphor und Stickstoff in untoxischer, pflanzenverfügbarer Form.

#### Beispiel 1

##### Neutralisation (Verfahrensstufe a))

1 l Rohprodukt einer technischen Rapsölmethylesteranlage (nach Abtrennung der unteren, glycerinreichen Phase aus dem alkalischen Umesterungsgemisch, ohne Wasserwäsche) wurde 3 Stunden mit 2 g Natriumbicarbonat bei Zimmertemperatur verrührt und nach 15 minütigem Absitzenlassen vom Bodensatz dekantiert. Das trübe Produkt war nach wenigen Minuten Einwirkungszeit völlig klar (im Gegensatz dazu war eine Vergleichsprobe mit unbehandeltem Rohprodukt auch nach mehrtägigem Stehenlassen immer noch trüb und ergab im nachfolgend beschriebenen Test einen pH- Wert von 11,5).

Eine 1 ml-Probe des mit Bicarbonat behandelten Rohproduktes wurde mit 1 ml destilliertem Wasser im Reagenzglas geschüttelt und danach in der wässrigen Phase ein pH von 8,0 ermittelt.

##### Abdestillieren des Methanols (Verfahrensstufe b))

Das mit Bicarbonat behandelte Rohprodukt wurde in einem Labor-Rotationsverdampfer auf 100 °C erhitzt. Als kein Methanol mehr abdestillierte, wurden Kondensator und Vorlage auf -5 °C gekühlt und schrittweise ein Vakuum von 4 kPa angelegt und Temperatur und Druck 15 Minuten gehalten. Als Destillat wurden 55 ml reines, wasserfreies Methanol erhalten. Im Destillationsrückstand hatten sich am Boden wenige Milliliter einer viskosen, braunen Flüssigkeit abgesetzt, die abgetrennt wurde. Nach dem Abtrennen dieser Flüssigkeit wurden 940 ml Biodiesel erhalten, die leicht getrübt waren. Nach den Bestimmungsmethoden DIN EN 14105 (für Glycerin) und E DIN EN 14538 (für den Alkaligehalt) wurden für den angefallenen, verunreinigten Biodiesel (FAME-Rohprodukt) folgende Werte ermittelt:

Glyceringehalt: 0,11 %

Alkaligehalt (Na + K): 4,9 mg/kg.

**Behandlung des Biodiesel (Verfahrensstufe c)**

Zur Behandlung des Biodiesel wurde ein phosphoryliertes und carbamidiertes Stärkephosphat auf Basis Kartoffelstärke mit folgenden Eigenschaften eingesetzt:

Phosphorgehalt: 7 %

Stickstoffgehalt. 2,5 %

DS (Carbamidgruppen): 0,41

DS (Phosphatestergruppen): 0,52

Wasserrückhaltevermögen (WRHV): 2530 %

Das ungereinigte Stärkephosphat-Rohprodukt wurde zu kleinen Partikeln zerkleinert (ca. 2 bis 5 mm großes Granulat bzw. Körner).

1 g dieses Granulats wurden in ein Becherglas gegeben, in das die nach der Verfahrensstufe b) erhaltene Menge von 940 ml verunreinigtem Biodiesel (FAME-Rohprodukt) vorgelegt ist. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur gerührt. Schon nach wenigen Minuten Rührzeit änderte sich das Aussehen des Biodiesel von trüb zu klar. Die Stärkephosphatpartikel setzten sich sehr rasch nach Beendigung des Rührens (Rührzeit 30 min) ab. Äußerlich waren keine Veränderungen an den Stärkephosphatpartikeln zu erkennen. Der überstehende, gereinigte Biodiesel wurde dekantiert. Anschließend wurden Dichte, Glyceringehalt und Alkaligehalt bestimmt.

Dichte: 0,88 kg/l

Glyceringehalt: 0,01 % (nach DIN EN 14105)

Alkaligehalt (Na + K): 1,0 mg/kg (nach E DIN EN 14538)

**Beispiel 2**

In analoger Weise, wie in Beispiel 1 (Verfahrensstufen a) und b)), wurde mit Bicarbonat behandeltes Rohprodukt hergestellt und Methanol abdestilliert.

Nach dem Abdestillieren des Methanols bildete sich durch dreitägiges Ruhen des Destillationsrückstandes eine vollkommen klare Flüssigkeit. Es wurden 940 ml Biodiesel erhalten. Nach den Bestimmungsmethoden DIN EN 14105 (für Glycerin) und E DIN EN 14538 (für den Alkaligehalt) wurden für den angefallenen, verunreinigten Biodiesel (FAME-Rohprodukt) folgende Werte ermittelt:

Glyceringehalt: 0,05 %

Alkaligehalt (Na + K): 1,7 mg/kg.

**Behandlung des Biodiesel (Verfahrensstufe c)**

Zur Behandlung des Biodiesel wurde ein phosphoryliertes und carbamidiertes Stärkephosphat auf Basis Weizenmehl mit folgenden Eigenschaften eingesetzt:

Phosphorgehalt: 9,8 %

Stickstoffgehalt. 0,84 %

DS (Carbamidgruppen): 0,15

DS (Phosphatestergruppen): 0,79

Wasserrückhaltevermögen (WRHV): 2300 %

Das ungereinigte Stärkephosphat-Rohprodukt wurde zu kleinen Partikeln zerkleinert (ca. 2 bis 5 mm großes Granulat). 1 g dieses Granulats wurden in ein Becherglas gegeben, in das die nach der Verfahrensstufe b) erhaltene Menge von 940 ml verunreinigtem Biodiesel (FAME-Rohprodukt) vorgelegt ist. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur gerührt. Die Stärkephosphat-Partikel setzten sich sehr rasch nach Beendigung des Rührens (Rührzeit 30 min) ab. Äußerlich waren keine Veränderungen an den Stärkephosphat-Partikel zu erkennen. Der überstehende, gereinigte Biodiesel wurde dekantiert. Anschließend wurden Dichte, Glycerin-gehalt und Alkaligehalt bestimmt.

Dichte: 0,88 kg/l

Glyceringehalt: 0,01 % (nach DIN EN 14105)

Alkaligehalt (Na + K): 1,0 mg/kg (nach E DIN EN 14538).

### Beispiel 3

In analoger Weise, wie in Beispiel 2 (Verfahrensstufen a) und b)), wurde eine größere Menge Rohprodukt mit Bicarbonat behandelt, Methanol abdestilliert und durch mehrtägiges Absitzen-lassen geklärt. Es wurden 30 l verunreinigter, klarer Biodiesel erhalten.

Nach den Bestimmungsmethoden DIN EN 14105 (für Glycerin) und E DIN EN 14538 (für den Alkaligehalt) wurden für den angefallenen, verunreinigten Biodiesel (FAME-Rohprodukt) folgende Werte ermittelt:

Glyceringehalt: 0,05 %

Alkaligehalt (Na + K): 1,7 mg/kg.

### Behandlung des Biodiesel (Verfahrensstufe c))

Zur Behandlung des Biodiesel wurde ein phosphoryliertes und carbamidiertes Stärkephosphat auf Basis Weizenmehl mit folgenden Eigenschaften eingesetzt:

Phosphorgehalt: 7,4 %

Stickstoffgehalt: 3,9 %

DS (Carbamidgruppen): 0,71

DS (Phosphatestergruppen): 0,61

Wasserrückhaltevermögen (WRHV): 3450 %

Das ungereinigte Stärkephosphat-Rohprodukt wurde zu kleinen Partikeln zerkleinert (ca. 2 bis 5 mm großes Granulat).

Zur Ermittlung der möglichen Beladung bis zum Erreichen des von der DIN EN 14214 erlaubten Glycerinrestgehaltes von 0,02 % als Gleichgewichtswert der Sorption wurden 30 Versuche durchgeführt, wobei 1 g Granulat nacheinander wiederholt (30-mal) mit 1 l verunreinigtem Biodiesel 3 Stunden lang schonend verrührt wurde. Nach dem Absitzenlassen des Granulats wurde die Flüssigkeit möglichst vollständig dekantiert und Glycerin- und Alkaligehalt nach den vorgenannten Methoden bestimmt.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Die Versuche 1 bis 28 ergaben Biodiesel mit einem Glyceringehalt von maximal 0,01 % und einen auf 1 mg/kg abgesenkten Alkaligehalt. Die Sorptionsversuche 29 und 30 ergaben einen

Anstieg des Glyceringehaltes auf 0,02 %, bei unverändertem Alkaligehalt von 1 mg/kg.

Aus der Abnahme des Glyceringehalts der ersten 28 Proben wurde die Beladung des Granulats berechnet, ab der der von der DIN EN 14214 vorgeschriebene maximale Glyceringehalt von 0,02 % erreicht wurde:

$$28 \text{ [l]} \times 0,88 \text{ [kg/l]} \times (0,05 - 0,01) \text{ [g/100g]} \times 10 \text{ [100g/kg]} = 9,856 \text{ g}$$

Somit ist nachgewiesen, dass 1 g des eingesetzten Stärkephosphats in der Lage ist, ca. 10 g an Glycerin unter Einhaltung des vorgeschriebenen Restgehaltes aufzunehmen.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Fettsäuremethylestern (FAME) auf Basis natürlicher Fette und Öle, die durch Umesterung des Ausgangsöls mit Methanol in Gegenwart eines Katalysators erhalten werden, und das FAME-Rohprodukt mit einem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht wird, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte in der angegebenen Reihenfolge:
  - a) das FAME-Rohprodukt wird zur Entfernung des Umesterungskatalysators mit einem im Rohprodukt unlöslichen Neutralisationsmittel behandelt,
  - b) danach wird Methanol abdestilliert und
  - c) anschließend das methanolfreie FAME-Rohprodukt in ein oder mehrmaligen Kontakt mit phosphorylierten und carbamidierten Stärkephosphatpartikeln gebracht, wobei im FAME-Rohprodukt enthaltenes Glycerin von den Stärkephosphat-Partikeln absorbiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Neutralisationsmittel eine Säure, ein Säureanhydrid, ein Salz oder Kohlendioxid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Salz Natriumbicarbonat verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei Einsatz von Kohlendioxid Wasser in der zur Hydrolyse des Methylats erforderlichen Menge zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Einsatzmenge an Stärkephosphat 0,1 bis 1g je Liter methanolfreies FAME-Rohprodukt beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktierung des methanolfreien FAME-Rohproduktes mit dem Stärkephosphat in einer Rührkaskaden- oder Säulenordnung erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Stärkephosphate Produkte eingesetzt werden, deren Anhydroglucoseeinheiten einen durchschnittlichen Substitutionsgrad DS der Carbamidgruppen und der Phosphatestergruppen von jeweils 0,1 bis 1 aufweisen.
8. Verwendung von phosphorylierten und carbamidierten Stärkephosphaten, deren Anhydroglucoseeinheiten durch Phosphatestergruppen und Carbamidgruppen substituiert sind,

**als körniges Absorptionsmittel zur Entfernung von Glycerin aus Fettsäuremethylestern (FAME) auf Basis natürlicher Fette und Öle.**

- 9. Verwendung der Stärkephosphate nach Anspruch 8 in Einsatzmengen von 0,1 bis 1g je Liter FAME-Rohprodukt.**
- 10. Verwendung von Stärkephosphaten nach einem der Ansprüche 8 oder 9, deren Anhydroglucoseeinheiten einen durchschnittlichen Substitutionsgrad DS der Carbamidgruppen und der Phosphatestergruppen von jeweils 0,1 bis 1 aufweisen.**
- 11. Verwendung der Stärkephosphate nach einem der Ansprüche 8 bis 10 zur Reinigung von Biodiesel.**
- 12. Verwendung von phosphorylierten und carbamidierten Stärkephosphaten, deren Anhydroglucoseeinheiten durch Phosphatestergruppen und Carbamidgruppen substituiert sind, als Superabsorber für Glycerin.**