



Veröffentlichungsnummer: **0 591 981 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **93116266.3**

Int. Cl.⁵: **C11B 1/10**

Anmeldetag: **07.10.93**

Priorität: **08.10.92 DE 4233911**
06.08.93 DE 4326399

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.94 Patentblatt 94/15

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK ES FR GB GR IT LU NL PT

Anmelder: **SKW Trostberg Aktiengesellschaft**
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
D-83308 Trostberg(DE)

Erfinder: **Heidlas, Jürgen, Dr.**
Erlenweg 8
D-83308 Trostberg(DE)
Erfinder: **Cully, Jan, Dr.**
Lerchenstrasse 14
D-84518 Garching(DE)
Erfinder: **Vollbrecht, Heinz-Rüdiger, Dr.**
Gräfin-Adelheid-Strasse 8
D-83352 Altenmarkt(DE)

Vertreter: **Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte
H. Weickmann, Dr. K. Fincke
F.A. Weickmann, B. Huber
Dr. H. Liska, Dr. J. Prectel, Dr. B. Böhm
Postfach 86 08
20
D-81635 München (DE)

Verfahren zur Extraktion von fetten und Ölen.

Es wird ein Verfahren zur Extraktion von Fetten und Ölen aus Naturstoffen mit Hilfe von flüssigem Propan als Lösemittel beschrieben, wobei man die Extraktion bei einem Druck von 10 bis 30 bar und einer Temperatur von 10 bis 55 °C durchführt und die Abscheidung der extrahierten Fette und Öle vom Lösemittel durch Druckerniedrigung oder/und Temperaturerhöhung bis $\leq 80^{\circ}\text{C}$ vornimmt. Auf diese Weise lassen sich qualitativ hochwertige Produkte in guter Ausbeute und unter schonenden Bedingungen gewinnen.

EP 0 591 981 A1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Extraktion von Fetten und Ölen aus Naturstoffen, wie z.B. pflanzlichen, tierischen oder mikrobiellen Ausgangsmaterialien, mit Hilfe von flüssigem Propan als Lösemittel, wobei dieses Verfahren sowohl zur Gewinnung von Fetten und Ölen als auch zur Herstellung von entfetteten oder entölten Produkten, die als fett- und somit kalorienarme Produkte im Lebensmittelbereich zunehmend an Bedeutung gewinnen, anwendbar ist.

Prinzipiell stehen für die Entfettung und Entölung beispielsweise pflanzlicher Produkte zwei Verfahren zur Verfügung: die Extraktion und das Pressen. Das Pressen ist unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nur dann vorteilhaft, wenn der Fett- und Ölgehalt des Ausgangsmaterials relativ hoch (> 25 Gew.-%) ist. Es verbleibt hierbei jedoch auch unter optimaler Ausnutzung des Verfahrens im Preßrückstand ein Restfettgehalt von mindestens 4 bis 5 Gew.-%. Dagegen sind extraktive Verfahren mit normalen organischen Lösemitteln, wie z.B. Hexan oder Leichtbenzin, auch für Ausgangsprodukte mit einem niedrigen Fettgehalt geeignet, wobei der Restgehalt im Rückstand in der Regel auf unter 1 Gew.-% gesenkt werden kann. Nachteilig bei der herkömmlichen Lösemittelextraktion ist die Tatsache, daß die meisten Lösemittel toxikologisch nicht unbedenklich sind und daß die extrahierten Fette und Öle sowie die Extraktionsrückstände weitgehend lösemittelfrei sein müssen, bevor sie für Nahrungs- oder Futtermittelzwecke eingesetzt werden können. Hierfür sind vergleichsweise hohe Temperaturen erforderlich, welche die sensorischen Eigenschaften der Produkte negativ beeinflussen können.

Für die Entfettung von tierischem Ausgangsmaterial, wie z.B. fettem Fleisch, besitzt das Separieren die größte technische Bedeutung. Bei diesem Verfahren wird meist nach einem thermischen oder mechanischen Aufschluß des Eduktes der Dichteunterschied von Fleisch- und Fettbestandteilen ausgenutzt, um eine Trennung in Separatoren oder Dekantern durchzuführen. Aus wirtschaftlichen Gründen können mit diesem Verfahren keine Produkte aus fettem Fleisch hergestellt werden, deren Fettgehalt niedriger als 10 % ist, da sonst die Verluste an Fleisch zu hoch sind. Für die Herstellung von Fleischprodukten mit einem niedrigeren Fettgehalt müssen deshalb extraktive Verfahren eingesetzt werden, die im Falle der Verwendung von organischen Lösemitteln die bereits erwähnten Nachteile aufweisen.

Zur Umgehung dieses Problems wurde in den letzten Jahren die Extraktion mit verdichteten Gasen insbesondere für die Gewinnung von empfindlichen Naturstoffen eingeführt, wobei sich im technischen Bereich vor allem Kohlendioxid (CO₂) als Extraktionsmedium durchgesetzt hat. Die Extraktion

von Fetten und Ölen mit überkritischem CO₂ ist wegen dessen geringen Lösevermögens erst in sehr hohen Druckbereichen (> 500 bar) befriedigend, was technisch aufwendig und folglich kostenintensiv ist und somit nur bei Produkten mit sehr hoher Wertschöpfung in Frage kommt. Dieser Nachteil kann auch durch den Zusatz von Schleppmitteln zu CO₂ nur teilweise ausgeglichen werden, wobei der zusätzliche Regelaufwand für die Schleppmitteldosierung als weiterer Nachteil anzusehen ist.

Außer CO₂ wurde auch schon verdichtetes Propan als Lösemittel für die Extraktion von Fetten und Ölen empfohlen. So wird gemäß der DE-OS 28 43 920 die Raffination von rohen pflanzlichen Fetten und Ölen mit überkritischen Gasen wie Propan und CO₂ vorgenommen, während in anderen Druckschriften (US-PS 4 331 695 = DE-OS 23 63 418, US-PS 3 939 281, DE-OS 22 55 567, DE-OS 22 55 566) ein Extraktionsdruck nahe oder oberhalb des kritischen Druckes und unterkritische Extraktionstemperaturen empfohlen werden. Die kritischen Bedingungen von Propan sind ≥ 42 bar und $\geq 97^\circ\text{C}$. Gemäß der US-PS 2 560 935 bzw. US-PS 2 682 551 wird flüssiges Propan als Lösemittel für Öle und Fette offenbart, doch werden keine spezifischen Angaben hinsichtlich des Extraktionsdruckes gemacht. Schließlich wird gemäß der US-PS 2 254 245 eine Fettextraktion bei sehr niedrigen Temperaturen (< 0°C) beschrieben, während gemäß der US-PS 1 802 533 ein maximaler Extraktionsdruck von 7 bar empfohlen wird. Kritische Zustandsparameter wurden außerdem oftmals bei der Abscheidung der extrahierten Lipide gewählt, wobei man in diesem Zustandsbereich eine Phasentrennung in eine ölreiche und eine ölarme Propanphase ausnutzt, um das Öl abzutrennen oder zu fraktionieren (vgl. beispielsweise US-PS 2 660 590 oder US-PS 2 548 434).

Diese bekannten Verfahren sind alle mit Nachteilen behaftet: Zum einen werden bei kritischen und überkritischen Zustandsbedingungen Extraktionsergebnisse erzielt, bei der die Qualität des extrahierten Öles oder Fettes durch hohe thermische Belastung starkt gemindert wird. Zum anderen ist in Druckbereichen von < 10 bar die Extraktion mit flüssigem Propan zwar selektiv, doch ist der Stoffübergang bei der Extraktion limitiert, so daß längere Extraktionszeiten und größere Extraktionsmittelmengen erforderlich sind, um das Extraktionsziel der Entfettung oder Entölung zu erreichen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Extraktion von Fetten und Ölen aus Naturstoffen mit Hilfe von Propan als Lösemittel zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, welches ohne großen technischen Aufwand sowohl eine ausreichende Gasbeladung mit

Fetten und Ölen als auch eine gute sensorische Qualität der Produkte ermöglicht.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Extraktion bei einem Druck von 10 bis 30 bar und einer Temperatur von 10 bis 55°C durchführt und die Abscheidung der extrahierten Fette und Öle vom Lösemittel durch Druckerniedrigung oder/und Temperaturerhöhung bis $\leq 80^\circ\text{C}$ vornimmt. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß man bei diesem relativ engen Druck- und Temperaturbereich optimale Bedingungen für die Extraktion von Fetten und Ölen mit flüssigem Propan vorfindet, weil nicht nur gute Extraktausbeuten, sondern auch qualitativ hochwertige Extrakte gewonnen werden, die keine oder nur geringe Mengen an unerwünschten Begleitstoffen enthalten. Dies ist deshalb so überraschend, weil man verdichteten Gasen in flüssigem (unterkritischem) Zustand i.a. ungünstigere Extraktionseigenschaften zubilligt als beispielsweise Gasen im kritischen oder überkritischen Zustand. Zudem wird ein unnötig hoher Extraktionsdruck (> 30 bar) vermieden, wodurch die Investitions- und Betriebskosten deutlich reduziert werden können.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können im Prinzip alle fett- oder ölhaltigen Naturstoffe auf pflanzlicher, tierischer oder mikrobieller Basis eingesetzt werden. Beispiele für pflanzliche Fette oder Öle sind Olivenöl, Palmöl, Bambusfett, Kokosfett, Kakaobutter, Kaffeeöle, Erdnußbutter, Rapsöl (Rübböl), Flachsöl (Leinöl), Sonnenblumenöl, Weizenkeimöl, Reiskeimöl, Baumwollsaatöl, Maiskeimöl, Sojaöl, Palmkernöl sowie Kürbiskernöl. Als tierische Produkte kommen beispielsweise Rind- oder Kalbfleisch sowie Seetieröle wie z.B. Fischöle in Frage. Schließlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch für Fermentationsrückstände beispielsweise aus Hefen, Pilzen oder Bakterien herangezogen werden.

Zur Erhöhung der Extraktionsausbeute empfiehlt es sich, das Extraktionsgut in zerkleinerter, pelletierter Form einzusetzen. Sollte das (insbesondere feste) Ausgangsmaterial einen hohen Wassergehalt aufweisen, wie z.B. Fleisch oder Fermentationsrückstände, so hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Feuchte durch geeignete Trocknungsmethoden vor der Extraktion auf unter 50 % zu reduzieren.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die Extraktion mit flüssigem Propan in einem sehr engen und definierten Druck- und Temperaturbereich durchgeführt wird, der bei 10 bis 30 bar bzw. 10 bis 55°C liegt. Vorzugsweise wird bei einem Extraktionsdruck von 15 bis 25 bar und einer Extraktionstemperatur von 20 bis 45°C gearbeitet. In jedem Fall müssen Extraktionsdruck und -temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß das Propan in flüssigem Zustand vorliegt.

Bei Drucken > 30 bar werden die Extraktionseigenschaften des flüssigen Propan insbesondere bei der Extraktion von Ölsaaten zunehmend unselektiv, d.h. es werden auch unerwünschte Farbstoffe und unverseifbare Anteile mitextrahiert, wodurch die Qualität des extrahierten Öles stark gemindert wird. Mit steigender Extraktionstemperatur (nahe oder über T_K) besteht zudem die Gefahr, daß insbesondere bei Ölen mit einem hohen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren zum einen unerwünschte Reaktionen in der komplexen Naturstoffmatrix des Ausgangsmaterials auftreten (und dadurch die Extraktausbeute sinkt) und zum anderen unerwünschte Isomerisierungen an den Doppelbindungen der mehrfach ungesättigten Fettsäuren (Entstehung von cis, trans-konjugierten Doppelbindungen) zu beobachten sind, die den ernährungsphysiologischen Wert des Produktes negativ beeinflussen.

Die eingesetzte Propangasmenge kann in weiten Grenzen variiert werden und richtet sich im wesentlichen nach der Menge des zu extrahierenden Öles oder Fettes. Je nach Art des Ausgangsmaterials sind normalerweise pro g zu extrahierendes Fett oder Öl 2,5 bis 500 g flüssiges Propan erforderlich. Die maximale Gasbeladung mit lipiden Stoffen beträgt unter diesen Extraktionsbedingungen je nach Art des extrahierten Fettes oder Öles 5 bis 25 Gew.-%.

Die Reinheit des eingesetzten Propangases ist in den meisten Fällen relativ unkritisch, d.h. es können auch noch merkliche Mengen an Verunreinigungen homologer Kohlenwasserstoffe (bedingt durch den Raffinationsprozeß) zugegen sein, ohne daß es zu merklichen Qualitätseinbußen kommt. Vorzugsweise wird Propan in technischer Reinheit von ca. 90 % und in desodorierte Form eingesetzt. Die Extraktion mit flüssigem Propan kann zur vollständigen Gewinnung der Fette oder Öle in manchen Fällen auch in zwei oder mehr Stufen durchgeführt werden.

Das Propangas wird vorzugsweise im Kreis geführt, um sich mehrfach mit den gewünschten lipiden Stoffen beladen zu können, doch ist es auch möglich, das Extraktionsgut nur einmal mit dem Extraktionsmedium zu kontaktieren. Um eine hohe Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu erzielen, können mehrere Extraktionsautoklaven in Reihe geschaltet und nacheinander vom Extraktionsmedium durchströmt werden. Durch eine geeignete Schaltung der Reihenfolge dieser Autoklaven (z.B. Durchströmung nach fortgeschrittenem Extraktionsgrad) kann die maximal erreichbare Gasbeladung des flüssigen Propan stets optimal ausgenutzt werden.

Im Anschluß an die Extraktion werden im flüssigen Propan gelöste Fette und Öle durch eine Druckerniedrigung oder/und Temperaturerhöhung abge-

schieden, wobei sich eine Druckerniedrigung und eine Temperaturerhöhung auf $\leq 80^\circ\text{C}$ als besonders vorteilhaft erwiesen hat. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß keine unerwünschten Reaktionen wie z.B. Isomerisierungen der Doppelbindungen von mehrfach ungesättigten Fettsäuren während der Abscheidung stattfinden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Abscheidung durch isobare Verdampfung des Lösemittels, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens entscheidend erhöht werden kann.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich qualitativ hochwertige Produkte im Hinblick auf Farbe, Geruch bzw. Geschmack in guter Ausbeute und unter schonenden Bedingungen gewinnen. Wegen des vergleichsweise geringen technischen Aufwandes ist dieses Verfahren außerdem gut für die Anwendung im technischen Maßstab geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1

200 g vorentfetteter Kakao (Granulat in 1 bis 2 mm Größe, Fettgehalt ca. 11 %) wurden im Druckautoklaven bei 20 bar und 25°C mit verdichtetem Propan im Abstrom extrahiert. Nach Durchfluß von 1 kg Propan wurde bei kontinuierlicher Entspannung des Gases auf Atmosphärendruck keine Kakaobutter mehr abgeschieden. Der Restfettgehalt im Granulat war $< 0,3\%$, die Ausbeute an extrahierter Kakaobutter betrug 2,2 g.

Beispiel 2

140 g zermahlene Flachssamen (Ölgehalt ca. 41 %) wurden im Druckautoklaven bei 20 bar und 25°C mit verdichtetem Propan im Abstrom extrahiert. Nach Durchfluß von 0,7 kg Propan wurden 50 g Öl extrahiert (entspricht einer 87 %igen Entfettung). Nach einer zweiten Vermahlung des Rückstandes (Fettgehalt ca. 8 %) wurde mit weiteren 0,15 kg Propan unter gleichen Bedingungen extrahiert, wobei eine nahezu vollständige Entölung des Rückstandes erzielt wurde. Die Abscheidung des Öles erfolgte in beiden Stufen durch kontinuierliche Entspannung des Gases auf Atmosphärendruck. Ein Restölgehalt im Rückstand konnte mit Soxhlet-Extraktion mit Hexan (8 h) nicht festgestellt werden, die Ausbeute an Öl betrug 57,5 g.

Beispiel 3

1 kg vorbehandelte Sojaflocken (Ölgehalt ca. 18 %) wurden im Druckautoklaven bei 30 bar und

45°C mit verdichtetem Propan extrahiert. Das Extraktionsmittel wurde kontinuierlich im Kreis geführt, wobei die Abscheidung des Öls durch isobare Verdampfung des Propans bei 80°C im Abscheider erfolgte, bevor das unbeladene Propan (gekühlt auf 45°C) das Extraktionsgut erneut durchströmte. Nach einer Gesamtmenge von 7 kg Propan, die die Sojaflocken durchströmte, wurde die Extraktion beendet. Der Restölgehalt des Rückstands lag unter 1 %, die Ausbeute an Öl waren 175 g.

Beispiel 4

350 g mechanisch vorentfetteter und mittels Gefriertrocknung auf einen Wassergehalt von ca. 20 % eingestellter Fleischpellets (Größe 0,5 bis 1,5 cm, Fettgehalt i.Tr. 25 %) wurden im Druckautoklaven bei 25 bar und 40°C mit 1,75 kg verdichtetem Propan extrahiert. Im Kreisprozeß (analog Beispiel 3) erfolgte die Fettabscheidung isobar durch Temperaturerhöhung auf 75°C . Der Fettgehalt im Extraktionsrückstand wurde mittels Soxhlet (8 h mit Hexan) bei 3 % i.Tr. bestimmt; im Abscheider wurden 65 g Fett gesammelt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Extraktion von Fetten und Ölen aus Naturstoffen mit Hilfe von flüssigem Propan als Lösemittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Extraktion bei einem Druck von 10 bis 30 bar und einer Temperatur von 10 bis 55°C durchführt und die Abscheidung der extrahierten Fette und Öle vom Lösemittel durch Druckerniedrigung oder/und Temperaturerhöhung bis $\leq 80^\circ\text{C}$ vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Extraktion bei einem Druck von 15 bis 25 bar und einer Temperatur von 20 bis 45°C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Abscheidung durch isobare Verdampfung des Lösemittels durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das fett- oder ölhaltige Ausgangsmaterial in granulierter oder pelletierter Form eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das flüssige Propan in einer Menge von 2,5 bis 500 g pro g des zu extrahierenden Fettes oder Öles verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die Gasbeladung an Fetten und Ölen 5 bis 25 Gew.-% beträgt.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß man das flüssige Propan in technischer Reinheit (ca. 90 %) und in desodorierte Form einsetzt.

10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß man die Extraktion in mehreren in Reihe geschalteten Extraktionsautoklaven durchführt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 6266

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	US-A-5 041 245 (ADAM L. BENADO) * Spalte 7, Zeile 14 - Zeile 55 * * Spalte 7, Zeile 65 - Spalte 8, Zeile 30 * * Spalte 8, Zeile 55 - Zeile 58 * * Spalte 12, Zeile 38 - Zeile 52 * * Spalte 13, Zeile 11 - Spalte 14, Zeile 38 * * Ansprüche 1,8-12 *	1,2,4,5	C11B1/10
A	---	3,6,7	
D,A	US-A-1 802 533 (EBENEZER EMMET REID) * das ganze Dokument *	1	
D,A	---	1	
D,A	US-A-3 939 281 (DIETER SCHWENGERS) * Spalte 1, Zeile 52 - Zeile 63 * * Anspruch 1 *	1	
A	---	1	
A	DE-B-10 69 629 (HERBERT PETER AUGUST GROLL) * Beispiel 1 *	1	
A	---	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 255 (C-606)(3603) 12. Juni 1989 & JP-A-01 056 793 (MORI SEIYU K.K.) 3. März 1989 * Zusammenfassung *	1	C11B B01D
A	---	1	
A	DE-A-32 28 927 (EXTRAKTIONSTECHNIK GESELLSCHAFT FÜR ANLAGENBAU) * Seite 4, Zeile 5 - Zeile 7 * * Ansprüche 1-5 *	1	

	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. Januar 1994	Prüfer Dekeirel, M
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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 6266

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Bd. 27, Nr. 1, 1950, CHAMPAIGN US Seiten 11 - 14 M. MATTIKOW 'Refining fatty oils with liquid propane' * das ganze Dokument * -----	1
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	6. Januar 1994	Dekeirel, M
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		