



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 314 775 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
28.05.2003 Patentblatt 2003/22

(51) Int Cl.7: **C11C 3/00**, C11B 3/00,
C11B 3/02, C11C 1/04

(21) Anmeldenummer: **02025227.6**

(22) Anmeldetag: **12.11.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **21.11.2001 DE 10157067**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Gutsche, Bernhard, Dr.
40724 Hilden (DE)**
• **Weiss, Albrecht, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
• **Ralf, Otto, Dr.
74177 Bad Friedrichshall (DE)**
• **Tycho, Michel, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**

(54) **Verfahren zur Entsäuerung von natürlichen Fetten und Ölen**

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Entsäuerung von natürlichen Fetten und Ölen, bei dem man Glyceride mit Säurezahlen im Bereich von 5 bis 20 mit niederen Alkoholen behandelt und so freie Fettsäuren in Ester überführt, das sich dadurch auszeichnet, dass

man die Reaktion in Gegenwart von Enzymen durchführt, die auf Trägern immobilisiert sind, die einen Durchmesser im Bereich von 1 bis 5 mm aufweisen.

EP 1 314 775 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der oleochemischen Grundstoffe und betrifft ein biotechnologisches Verfahren zur Entsäuerung von Fetten und Ölen.

Stand der Technik

[0002] Natürliche Fette und Öle enthalten infolge enzymatischer Zersetzungsprozesse, die unmittelbar nach dem Ernten der Ölfrüchte einsetzen, stets einen Anteil an freien Fettsäuren, der in der Literatur als FFA-Wert ("Free Fatty Acids") oder Säurezahl bezeichnet wird. Der FFA-Wert gilt als eines der Qualitätskriterien für Fette und Öle, da kleine Säurezahlen für vergleichsweise reine und nicht etwa alte, ranzige Ware steht. Für die weitere Verarbeitung der Fette und Öle sind darin enthaltene Fettsäuren unerwünscht, da diese mit basischen Katalysatoren, wie sie beispielsweise in der Umesterung eingesetzt werden, Seifen bilden, welche nicht weiter reagieren und später als Abfallstoffe entsorgt werden müssen. Man umgeht dieses Problem in der Praxis durch eine sogenannte "Entsäuerung", bei der es sich um eine vorgelagerte Veresterung vorzugsweise mit Methanol handelt. Auf diese Weise wird die Säurezahl praktisch auf Null gebracht, während die resultierenden Methylester in der weiteren Verarbeitung der Fette und Öle analog den Glycerinester abreagieren und somit nicht stören.

[0003] Üblicherweise wird diese Vorveresterung mit heterogenen Katalysatoren, beispielsweise Zink oder Zinnverbindungen durchgeführt, wie sie etwa in den Druckschriften **DE 19956599 A1**, **DE 19600025 C2** und **EP 0192035 B1** beschrieben werden. Wie schon oben erläutert, ist das Verfahren im Hinblick auf die angestrebte Säurezahlerniedrigung durchaus effektiv, von Nachteil ist aber, dass die Katalysatoren mit hohem technischen Aufwand abgetrennt werden müssen, in der Regel nicht zu regenerieren sind und damit den Prozess von der ökonomischen Seite her betrachtet erheblich belasten. Des weiteren ist ein kontinuierlicher Betrieb nicht möglich und vielfach beobachtet man, dass die Methylester zurückgespalten werden, d.h. die Erniedrigung der Säurezahl nicht von Dauer ist.

[0004] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, ein verbessertes kontinuierliches Verfahren zur dauerhaften Entsäuerung von Fetten und Ölen zur Verfügung zu stellen, welches sich gleichzeitig dadurch auszeichnet, dass eine dauerhafte Säurezahlsenkung bis unter einen Wert von 1 erreicht wird, hohe Durchsätze erzielt werden und die Katalysatorkosten durch Wiederverwertung gegenüber dem Stand der Technik nachhaltig gesenkt werden

Beschreibung der Erfindung

[0005] Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Entsäuerung von natürlichen Fetten und Ölen, bei dem man Glyceride mit Säurezahlen im Bereich von 5 bis 20 mit niederen Alkoholen behandelt und so freie Fettsäuren in Ester überführt, das sich dadurch auszeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von Enzymen durchführt, die auf Trägern immobilisiert sind, die einen Durchmesser im Bereich von 1 bis 5 mm aufweisen.

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Enzyme, die auf Trägern mit definierten Durchmessern immobilisiert vorliegen, nicht nur vorzüglich für die Vorveresterung von sauren Fetten und Ölen geeignet sind, sondern dabei vor allem auch hohe Strömungsgeschwindigkeiten und damit hohe Durchsätze im kontinuierlichen Betrieb ermöglichen. Die dabei erhaltenen Umsetzungsprodukte weisen vorzugsweise Säurezahlen unter 1 auf.

Natürliche Fette und Öle

[0007] Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich auf alle natürlichen Fette und Öle angewendet werden, die infolge partieller enzymatischer Spaltung über einen Gehalt an freien Fettsäuren verfügen, d.h. eine Säurezahl aufweisen. Insofern ist die Auswahl der Triglyceride wenig kritisch. Dabei ist das Verfahren jedoch vorzugsweise für solche Fette und Öle geeignet, die eine vergleichsweise hohe Qualität also niedrige Säurezahl, beispielsweise von maximal 20 und vorzugsweise 10 bis 15 aufweisen. Grundsätzlich lassen sich auch Einsatzstoffe mit höherer Säurezahl auf diese Weise entsäuern, allerdings kann es sein, dass letztlich nur Säurezahlen von 5 bis 10 erreicht werden oder zur weiteren Absenkung hohe Enzymkonzentrationen und/oder lange Reaktionszeiten erforderlich sind. Vorzugsweise kommen als Rohstoffe jedoch Kokosöl, Palmöl, Palmkernöl, Sonnenblumenöl und Rapsöl sowie deren Gemische in Frage, welche Säurezahlen im Bereich von 5 bis 20 und vorzugsweise 10 bis 15 aufweisen.

Alkohole

[0008] Das Prinzip der Säurezahlreduktion besteht in einer Veresterung der freien Fettsäuren mit Hilfe von Alkoholen, vorzugsweise niederen Alkoholen, die der Formel (I) folgen,



[0009] in der R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Ethanol sowie die isomeren Propanole

und Butanole, vorzugsweise wird natürlich Methanol eingesetzt. Üblicherweise werden die Alkohole dabei in Mengen von 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Triglyceridmenge - eingesetzt.

Enzyme und Träger

[0010] Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen als Enzyme vorzugsweise Lipasen in Betracht. Typische Beispiele für geeignete Lipasen sind die Handelsprodukte Novozym 388 L, Novozym SP 525 L, Lipozym TL 100 und Amano G. Die Enzyme werden in der Regel als verdünnte Suspensionen oder wässrige Konzentrate eingesetzt, wobei die Einsatzkonzentration in der Regel 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf die Triglyceridmenge - beträgt. Um eine kontinuierliche Fahrweise und hohe Durchsätze zu erzielen, ist es erforderlich, die Enzyme auf geeigneten Trägern zu immobilisieren. Entscheidend für die Auswahl der Träger ist dabei weniger ihre chemische Natur, sondern ihr Durchmesser. Dieser muss klein genug sein, um eine hohe Oberfläche zu gewährleisten, auf der anderen Seite aber auch grob genug, um eine Reaktion bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten der Einsatzstoffe zu gewährleisten. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Polyolefingranulate und insbesondere Polypropylengranulate mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 5 und vorzugsweise ungefähr 3 mm. Enzyme und die Träger werden dabei vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 100 : 1 und insbesondere 1 : 5 bis 1 : 10 eingesetzt.

Entsäuerung

[0011] Die Entsäuerung der Fette und Öle kann in der für die kontinuierliche enzymatische Veresterung von Fettsäuren an sich bekannten Art und Weise durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur richtet sich dabei natürlich nach dem Aktivitätsoptimum der eingesetzten Enzyme und liegt daher im Bereich von 20 bis 50 und vorzugsweise 25 bis 35 °C. Die immobilisierten Enzyme werden als Schüttung in einen Rohrreaktor gegeben und das zu entsäuernde Einsatzprodukt aufgeströmt, wobei die Verweilzeit im kontinuierlichen Betrieb in der Regel 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 8 h beträgt. Das Verfahren kann einstufig betrieben werden, im Hinblick auf eine Verminderung der Menge an einzusetzendem Methanol hat es sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, zwei bis fünf Reaktoren in Reihe zu schalten und die Reaktion mehrstufig durchzuführen.

Beispiele

[0012] **Beispiel 1.** 6 g des Enzymkatalysators, bestehen aus einer 1:1-Mischung SP 525 I und Polypropylengranulat, wurden in ein Glasrohr gegeben. Aus einem mechanisch gerührten Vorratsgefäß wurde eine Mischung aus 250 g entschleimten Kokosöl und 5 Gew.-%

% Methanol bei 30 °C mittels einer peristaltischen Pumpe kontinuierlich über die Schüttung gepumpt (Aufstrom) und die Abnahme der Säurezahl durch Probenahme verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1

Abnahme der Säurezahl					
Zeit [h]	0	2	4	6	8
Säurezahl	8,3	3,9	2,5	1,7	0,9

Beispiel 2. Der Biokatalysator wurde abfiltriert und wie oben beschrieben drei weitere

[0013] Male wiederverwendet. Bei jedem der drei Läufe wurde 1 kg Kokosöl vorverestert. In Tabelle 2 ist der zeitliche Verlauf der Abnahme der Säurezahl im dritten Durchlauf wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Aktivität des Katalysators im Prinzip konstant hoch bleibt.

Tabelle 2

Abnahme der Säurezahl					
Zeit [h]	0	2	4	6	8
Säurezahl	8,3	5,7	4,0	2,7	0,9

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entsäuerung von natürlichen Fetten und Ölen, bei dem man Glyceride mit Säurezahlen im Bereich von 5 bis 20 mit niederen Alkoholen behandelt und so freie Fettsäuren in Ester überführt, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Reaktion in Gegenwart von Enzymen durchführt, die auf Trägern immobilisiert sind, die einen Durchmesser im Bereich von 1 bis 5 mm aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Glyceride einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Kokosöl, Palmöl, Palmkernöl, Sonnenblumenöl und Rapsöl sowie deren Gemischen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Alkohole der Formel (I) einsetzt,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Methanol einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Alkohole in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Triglyceridmenge - einsetzt. 5
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Enzyme aus der Gruppe der Lipasen einsetzt. 10
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Enzyme in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Triglyceridmenge - einsetzt. 15
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Träger Polyolefingranulate einsetzt. 20
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Enzyme und die Träger im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 100 : 1 einsetzt. 25
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Reaktion ein- oder mehrstufig durchführt. 30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 5227

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	DE 199 56 599 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 13. Juni 2001 (2001-06-13) * Spalte 1 - Spalte 2; Ansprüche 1,3,4,6-9; Beispiele 1,2 *	1-10	C11C3/00 C11B3/00 C11B3/02 C11C1/04
P,A	US 6 398 707 B1 (CHEN JECH-WEI ET AL) 4. Juni 2002 (2002-06-04) * Spalte 2, Zeile 26 - Zeile 31; Ansprüche 1-4,8,9,17,18 *	1-10	
A	US 5 713 965 A (FOGLIA THOMAS A ET AL) 3. Februar 1998 (1998-02-03) * Spalte 8, Absatz 1; Ansprüche 1-4,11 *	1-10	
A	WO 91 14784 A (NOVONORDISK AS) 3. Oktober 1991 (1991-10-03) * Ansprüche 1-10; Beispiel 1 *	1-10	
A	US 4 678 580 A (BRADY CATHEREINE D ET AL) 7. Juli 1987 (1987-07-07) * Beispiele 2-9 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11C C11B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 13. März 2003	Prüfer Muller, I
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 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 02 02 5227

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente 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.

13-03-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19956599 A	13-06-2001	DE 19956599 A1	13-06-2001
		FR 2801608 A1	01-06-2001
US 6398707 B1	04-06-2002	KEINE	
US 5713965 A	03-02-1998	KEINE	
WO 9114784 A	03-10-1991	WO 9114784 A1	03-10-1991
US 4678580 A	07-07-1987	US 4629742 A	16-12-1986
		AT 74966 T	15-05-1992
		CA 1297822 A1	24-03-1992
		DE 3778176 D1	21-05-1992
		EP 0232933 A1	19-08-1987
		ES 2032431 T3	16-02-1993
		GR 3005178 T3	24-05-1993
		GR 3015235 T3	30-06-1995
		JP 1798471 C	12-11-1993
		JP 5003274 B	14-01-1993
		JP 62179388 A	06-08-1987

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