



(11) **EP 2 065 460 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**03.06.2009 Patentblatt 2009/23**

(51) Int Cl.:  
**C10L 1/02 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **07121743.4**

(22) Anmeldetag: **28.11.2007**

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

(72) Erfinder: **Klug, Henry**  
**48703 Stadtlohn (DE)**

(74) Vertreter: **Schreiber, Christoph**  
**von Kreisler Selting Werner,**  
**Postfach 10 22 41**  
**50463 Köln (DE)**

(71) Anmelder: **Wulfenia Beteiligungs GmbH**  
**6113 Wattens (AT)**

(54) **Biologischer Brennstoff und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Biologischer Brennstoff erhältlich durch Vere-  
sterung von palmölfettsäurehaltigen Edukten mit Glyce-  
rin, wobei das Produkt gekennzeichnet ist durch

- einen Brennwert von mindestens 35.000 Joule/g,
- einen Gehalt an freien Fettsäuren (FFA)  $\leq 2$  Gew.-% und

- eine Zusammensetzung von
- 5 bis 20 Gew.-% Monoglyceriden,
- 30 bis 40 Gew.-% Diglyceriden und
- 45 bis 60 Gew.-% Triglyceriden.

**EP 2 065 460 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen biologischen Brennstoff und Verfahren zu seiner Herstellung.

**[0002]** Pflanzliche Öle haben in den letzten Jahren als Kraft- und Heizstoffe vermehrt Einsatz gefunden, beispielsweise zum Betrieb von Blockheizkraftwerken. Die gängigsten Öle für diesen Zweck sind Palmöl, Rapsöl und Sojaöl. Im Hinblick auf die weltweite Produktion liegen Sojaöl und Palmöl an der Spitze.

**[0003]** Palmöl ist das Öl, das aus dem Fruchtfleisch der Ölpalme gewonnen wird. Aus dem Palmkern wird getrennt hiervon Palmkernöl gewonnen. Vorwiegende Herstellungsorte für Palmöle sind Malaysia und Indonesien.

**[0004]** Pflanzenöle bedürfen vor ihrem Einsatz eine Raffination. Hierbei wird das Pflanzenöl in verschiedene Fraktionen aufgeteilt, die für verschiedene Einsatzzwecke geeignet sind. Im Rahmen der Raffination von Palmöl entsteht eine minderwertige Fraktion, die als "palm fatty acid distillate" (PFAD) bezeichnet wird und zum Großteil aus freien Fettsäuren besteht. Solche freien Fettsäuren wirken korrosiv auf Maschinenteile. Entsprechende Materialien können daher praktisch nicht sinnvoll als Brennstoff verwertet werden.

**[0005]** Es ist schon versucht worden, durch Veresterung von Fettsäuren neutrale Fette zu erhalten.

**[0006]** DE 10 2006 019 763 A1 beschreibt beispielsweise ein Verfahren um saure Fette und Öle mit mehrwertigen Alkoholen umzusetzen. Angestrebt wird in diesem Dokument eine im Wesentlichen vollständige Umsetzung, beispielsweise mit dem mehrwertigen Alkohol Glycerin, da hierdurch hohe Brennwerte erreicht werden.

**[0007]** Eine möglichst vollständige Bildung von Triglyceriden ist zwar unter Gesichtspunkten des Brennwertes vorteilhaft. Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass die so erhaltenen Produkte Probleme beim Einsatz als Brennstoff hervorrufen.

**[0008]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen Brennstoff bereitzustellen, der die genannten Nachteile des Standes der Technik vermeidet.

**[0009]** Gelöst wird die Aufgabe durch einen Brennstoff erhältlich durch Veresterung von palmölfettsäurehaltigen Edukten mit Glycerin, wobei das Produkt gekennzeichnet ist durch

- einen Brennwert von mindestens 35.000 Joule/g,
- einen Gehalt an freien Fettsäuren (FFA)  $\leq 2$  Gew.-% und
- eine Zusammensetzung von
  - 5 bis 20 Gew.-% Monoglyceriden,
  - 30 bis 40 Gew.-% Diglyceriden und
  - 45 bis 60 Gew.-% Triglyceriden.

**[0010]** Erfindungsgemäß wird also ein palmölfettsäurehaltiges Edukt, insbesondere PFAD, mit Glycerin umgesetzt, wobei nicht eine vollständige Umsetzung zu Tri-

glyceriden angestrebt wird, sondern angestrebt wird, eine Mischung von Mono-, Di- und Triglyceriden zu erhalten.

**[0011]** Das palmölfetthaltige Produkt stammt aus der Raffination von Palmöl.

**[0012]** Überraschenderweise zeigt sich, dass die so erhaltenen Brennstoffe zwar geringfügig schlechtere Brennwerte haben, jedoch weniger aus der Reaktion entstehende Nebenprodukte enthalten, die sich störend auf den Einsatz als Brennstoff auswirken.

**[0013]** Die störenden Inhaltsstoffe sind insbesondere im Reaktionsprodukt befindliche Feststoffe, daher wird bevorzugt, dass der erfindungsgemäße Brennstoff weniger als 5 mg Rückstand / kg Brennstoff an einem 0,8  $\mu$ m Filter enthält.

**[0014]** Als Ausgangsstoffe eignen sich insbesondere fettsäurehaltige Produkte mit einem Gehalt an freien Fettsäuren (FFA)  $> 85$  Gew.-%. FFA wird bestimmt nach DIN EN 14104 (2003).

**[0015]** Der erfindungsgemäße Brennstoff hat einen Brennwert von mindestens 35.000 Joule/g, bevorzugt liegt der Brennwert noch etwas höher, bevorzugt bei mindestens 36.000 Joule/g.

**[0016]** Der erfindungsgemäße biologische Brennstoff wird dadurch hergestellt, dass die palmölfettsäurehaltigen Edukte, insbesondere PFAD mit Glycerin verestert werden, wobei während der Veresterung eine Reaktionskontrolle stattfindet und die Reaktion abgebrochen wird, wenn der Gehalt an Tri-, Di- und Monoglyceriden im erfindungsgemäß beanspruchten Bereich liegt.

**[0017]** Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

### Beispiel 1

**[0018]** 12,36 t PFAD mit einem Säuregehalt von 89,3 Gew.-% wurden mit 2,64 t Glycerin (Gehalt 80,97%) umgesetzt. Die Zusammensetzungen der Fettsäuren im PFAD war wie folgt:

Palmitinsäure:	47,6 Gew.-%
Ölsäure:	35,1 Gew.-%
Linolsäure:	9,7 Gew.-%
Stearinsäure:	4,3 Gew.-%
Myristinsäure:	1,2 Gew.-%
Palmitolsäure:	0,5 Gew.-%
Linolensäure:	0,4 Gew.-%
Arachidonsäure:	0,3 Gew.-%

**[0019]** Weitere Säuren  $\leq$  je 0,1 Gew.-%.

**[0020]** Das PFAD wurde auf 87°C erhitzt und das Glycerin zugegeben. Das Gemisch wurde dann innerhalb von 285 Minuten auf 230°C erhitzt, dabei bildete sich bei der Temperatur von 170 bis 190°C ein Zwischenplateau. Der Druck betrug 200 mbar.

**[0021]** Während der Reaktion wurde kontinuierlich der

FFA-Gehalt bestimmt. Die Reaktion wurde nach 390 Minuten bei einem FFA-Gehalt von 1,5% abgebrochen.

**[0022]** Das Gemisch wurde in eine Filtrationsanlage umgepumpt, wobei die Wärme des Gemisches zur Vorwärmung des nächsten PFAD-Batches verwendet wurde. Bei einer Temperatur von etwa 130°C erfolgte eine Filtration unter Zusatz von verschiedenen Korngrößen an Perlit.

**[0023]** Das erhaltene Produkt hatte die folgende Spezifikation:

Brennwert:	35509 J/g
FFA:	1,2%
Monoglyceride:	ca. 10 Gew.-%
Diglyceride:	ca. 35 Gew.-%
Triglyceride:	ca. 55 Gew.-%.

## Beispiel 2

**[0024]** 12,53 t PFAD mit einem Säuregehalt von 90% und der gleichen prozentualen Zusammensetzungen an enthaltenen Säuren wie im Beispiel 1 wurden mit 2,47 t Glycerin (Gehalt 84,01 Gew.-%) umgesetzt. Zur Entfernung kurzkettiger Fettsäuren wurde zusätzlich 100 kg Wasser zugesetzt. PFAD wurde auf 92°C erwärmt und über einen Zeitraum von 330 Minuten auf 230°C erhitzt. Es bildete sich wiederum ein Plateau bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 190°C; der Druck betrug ca. 200 mbar.

**[0025]** Der FFA-Gehalt wurde kontinuierlich überwacht. Bei einem FFA-Gehalt von 1,5% nach 420 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen.

**[0026]** Es erfolgte eine Abkühlung und Filtration wie im Beispiel 1. Das erhaltene Produkt hatte folgende Spezifikation:

Brennwert:	25110 J/g
FFA:	1,5%
Monoglyceride:	ca. 15 Gew.-%
Diglyceride:	ca. 35 Gew.-%
Triglyceride:	ca. 50 Gew.-%.

## Patentansprüche

1. Biologischer Brennstoff erhältlich durch Veresterung von palmölfettsäurehaltigen Edukten mit Glycerin, wobei das Produkt **gekennzeichnet ist durch**

- einen Brennwert von mindestens 35.000 Joule/g,
- einen Gehalt an freien Fettsäuren (FFA)  $\leq 2$  Gew.-% und
- eine Zusammensetzung von

- 5 bis 20 Gew.-% Monoglyceriden,

- 30 bis 40 Gew.-% Diglyceriden und
- 45 bis 60 Gew.-% Triglyceriden.

2. Biologischer Brennstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Filtrerrückstand an einem 0,8  $\mu\text{m}$  Filter  $< 5$  mg/kg.

3. Biologischer Brennstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das palmölfettsäurehaltige Edukt einen Gehalt an freien Fettsäuren (FFA)  $> 85$  Gew.-% aufweist.

4. Biologischer Brennstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Brennwert mindestens 36.000 Joule/g beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung eines biologischen Brennstoffs nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** palmölfettsäurehaltige Edukte mit Glycerin verestert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die palmölfettsäurehaltige Edukte einen Gehalt an freien Fettsäuren (FFA)  $> 85$  Gew.-% aufweisen.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 07 12 1743

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	DE 10 2005 002700 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 27. Juli 2006 (2006-07-27) * Absätze [0022], [0026], [0029], [0030] *	1-6	INV. C10L1/02
A	US 2006/288636 A1 (IIJIMA WATARU [JP] ET AL) 28. Dezember 2006 (2006-12-28) * Absatz [0050] *	1-6	
A	WO 2006/086936 A (TEN FORSCHUNG E V FRAUNHOFER G [DE]; EISNER PETER [DE]; STAEBLER ANDRE) 24. August 2006 (2006-08-24) * Seite 16; Beispiel 1 *	1-6	
A	NANDI S ET AL: "Production of medium chain glycerides from coconut and palm kernel fatty acid distillates by lipase-catalyzed reactions" ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY, STONEHAM, MA, US, Bd. 36, Nr. 5-6, 1. April 2005 (2005-04-01), Seiten 725-728, XP004764287 ISSN: 0141-0229 * Seite 727; Tabelle 4 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 6. Mai 2008	Prüfer Bertin-van Bommel, S
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	

2

EPC FORM 1503 03.02 (P04/C03)

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

EP 07 12 1743

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.

06-05-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005002700 A1	27-07-2006	CA 2595007 A1	27-07-2006
		EP 1838822 A2	03-10-2007
		WO 2006077023 A2	27-07-2006
-----			
US 2006288636 A1	28-12-2006	AT 503836 A2	15-01-2008
		BR PI0413622 A	17-10-2006
		CN 1867650 A	22-11-2006
		DE 112004001460 T5	07-09-2006
		JP 2005060591 A	10-03-2005
		WO 2005017075 A1	24-02-2005
		KR 20060037430 A	03-05-2006
-----			
WO 2006086936 A	24-08-2006	AR 053801 A1	23-05-2007
		AU 2005327879 A1	24-08-2006
		CA 2597679 A1	24-08-2006
		DE 112005003550 A5	24-01-2008
		EP 1848787 A1	31-10-2007
		KR 20070114132 A	29-11-2007
-----			

EPO FORM P0461

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**

- DE 102006019763 A1 [0006]