(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 266 857 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.01.2018 Patentblatt 2018/02

(51) Int Cl.:
C11C 1/04 *(2006.01)* ***C11C 3/00*** *(2006.01)*
C11C 1/08 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **16400026.7**

(22) Anmeldetag: **08.07.2016**

(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: **L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE**
75007 Paris (FR)

(72) Erfinder:
- **Bauer, Ingo**
  61118 Bad Vilbel (DE)
- **Pötschacher, Peter**
  60594 Frankfurt am Main (DE)
- **Brandner, Armin**
  63329 Egelsbach (DE)
- **Bräuner, Günter**
  74206 Bad Wimpfen (DE)
- **Kasper, Matthias**
  63322 Rödermark (DE)

(74) Vertreter: **Dropsch, Holger et al**
Air Liquide Forschung und Entwicklung GmbH
Gwinnerstraße 27-33
60388 Frankfurt am Main (DE)

(54) VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON FETTSÄUREN DURCH HYDROLYTISCHE ESTERSPALTUNG IN WASSER BEI HOHEN TEMPERATUR

(57) Es wird ein Verfahren und eine Anlage angegeben, mit denen freie Fettsäuren in einfacher Weise durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestern, insbesondere Fettsäuremethylestern (FAME), oder alternativ von in Ölen und Fetten pflanzlicher und tierischer Herkunft enthaltenen Fettsäuretriglyceriden, erhalten werden können. Erfindungsgemäß wird dabei ein Teil der bereits erzeugten freien Fettsäuren wieder in das Reaktionsgemisch zurückgeführt, wodurch es zu einer Selbstbeschleunigung der Hydrolysereaktion kommt.

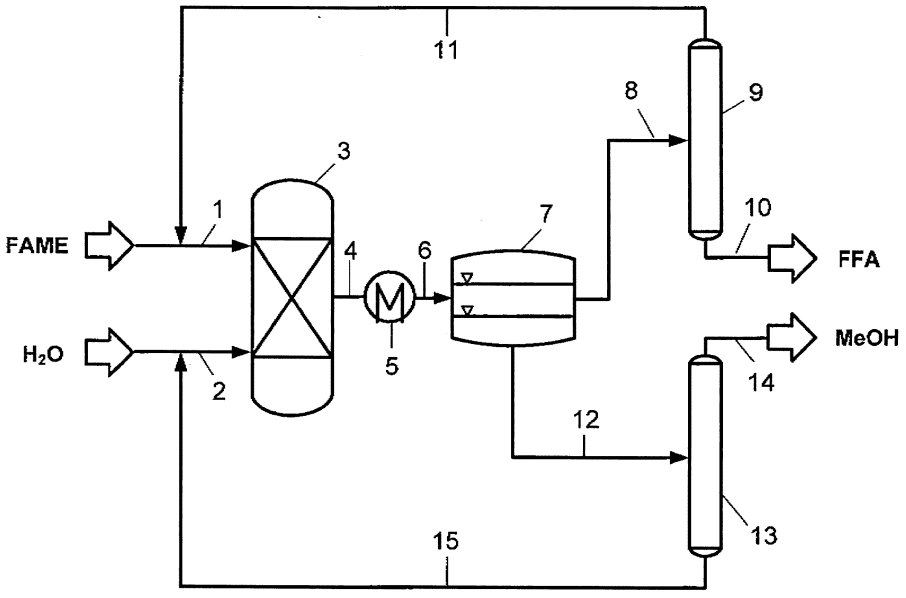

Fig. 1

EP 3 266 857 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestern, insbesondere Fettsäuremethylestern (FAME), oder alternativ von in Ölen und Fetten pflanzlicher und tierischer Herkunft enthaltenen Fettsäuretriglyceriden, bei hoher Temperatur und hohem Druck in flüssiger Phase ohne Zugabe externer, verfahrensfremder Stoffe als homogene oder heterogene Katalysatoren, sowie die Aufarbeitung des gewonnenen Spaltproduktes zu freien Fettsäuren. Die Erfindung betrifft ferner eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Stand der Technik

[0002] Die Rückreaktion der Veresterung ist die sogenannte Esterspaltung oder Esterhydrolyse. Bei dieser hydrolytischen Spaltung wird pro mol Esterbindung ein mol Wasser verbraucht, wobei jeweils ein mol freie Säure und Alkohol entstehen. Als Rückreaktion der Veresterung ist die Hydrolyse ebenfalls eine Gleichgewichtsreaktion.

[0003] In der Oleotechnologie ist die hydrolytische Spaltung von Triglyceriden, d. h. die hydrolytische Spaftung von Ölen und Fetten pflanzlicher und tierischer Herkunft, eine dem Fachmann wohlbekannte Verfahrensweise, um freie Fettsäuren herzustellen. So werden Triglyceride unter Zugabe und Verbrauch von Wasser bei Temperaturen von 200 ° C und höher und korrespondierendem Wasserdampfdruck in flüssiger Phase in Glycerin und freie Fettsäuren (FFA) hydrolytisch gespalten. Eine technische Ausführungsform dieses Verfahrens ist beispielsweise das Lurgi Spaltturm-Verfahren. Diese Art der Reaktionsführung zur Esterspaltung ist technisch etabliert und erfolgt mit hoher Effizienz, da das entstehende Glycerin sich während der Reaktion als separate Phase aus dem Reaktionsgemisch abscheidet und somit eine Verlagerung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung des Zielreaktionsproduktes FFA begünstigt. Weitere Einzelheiten zu den bekannten Verfahrensweisen der hydrolytischen Spaltung von Triglyceriden finden sich beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998 Electronic Release, Stichwort "Fatty Acids", Kapitel 3.2 "Fat Splitting".

[0004] Zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestern, insbesondere von Fettsäuremethylestern (FAME), werden im Schrifttum Verfahren beschrieben, die einer Gleichgewichtseinstellung durch das Ausdampfen von gebildetem Methanol aus dem Reaktionsgemisch entgegenwirken. Diese Verfahren arbeiten bei geringem Druck, beispielsweise Umgebungsdruck, in einem Temperaturbereich von z. B. 70 bis 150 °C. Bedingt durch diese tiefen Reaktionstemperaturen ist es notwendig, die Reaktion katalytisch zu beschleunigen, um bezogen auf technisch übliche Reaktions- bzw. Verweilzeiten die gewünschten hohen Umsätze zu erzielen.

[0005] So beschreibt beispielsweise die Patentveröffentlichung DE 69321607 T2 eine bei Umgebungsdruck betriebene Spaltung eines FAME-Gemisches aus Methylcaprylat und Methylcapronat im Bereich von 70 bis 110 °C, wobei ein saurer, homogen gelöster Katalysator, umfassend Alkylbenzolsulfonsäuren, zum Einsatz kommt. Wie bei vielen homogen katalysierten Prozessen besteht auch hier der Nachteil der Abtrennung und Aufarbeitung zur Wiederverwendung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch. Ebenfalls wird hier eine destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck beschrieben, wobei in einer ersten Stufe Methanol, Wasser und nicht umgesetzter Fettsäuremethylester entfernt wird. In einer zweiten Stufe wird dann das FFA-Produkt vom Katalysator abgetrennt und dieser in das Reaktionssystem zurückgeführt.

[0006] In der US-Patentschrift US 4185027 wird ein säurekatalysierter Prozess unter Verwendung von Schwefelsäure, Toluol-p-sulfonsäure oder saurem Ionenaustauscher in einem ähnlichen Temperaturbereich wie in der DE 69321607 T2 beschrieben, wobei zusätzlich Propionsäure als kurzkettige Carbonsäure zugesetzt wird. Diese reagiert unter Freisetzung der Fettsäure intermediär zu Methylpropionat. Auch hierbei muss aus dem Reaktionsgemisch neben dem Katalysator die zugesetzte kurzkettige Carbonsäure aufwendig abgetrennt werden. Im Falle der Verwendung von Ionenaustauschern als Katalysator ist die Katalysatorabtrennung zwar vereinfacht, jedoch sind die beschriebenen Umsätze im Vergleich zu den erzielten Umsätzen bei homogener Katalyse (Schwefelsäure, Toluol-p-sulfonsäure) deutlich geringer bzw. es werden hohe Konzentrationen von beispielsweise 12 bis zu 27 g Ionenaustauscher pro 100 g FAME benötigt, um hohe Umsätze in angemessener Zeit zu erreichen. Zudem muss auch bei dieser Variante die zugesetzte Propionsäure aus dem Reaktionsgemisch abschließend entfernt werden.

Beschreibung der Erfindung

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein möglichst einfaches Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestem bei hoher Temperatur und hohem Druck in flüssiger Phase ohne Zugabe externer, verfahrensfremder Stoffe als homogene oder heterogene Katalysatoren anzugeben, bei dem die oben genannten Nachteile nicht oder nur in geringfügigem Maße auftreten.

[0008] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und eine Anlage mit den Merkmalen des Anspruchs 11 gelöst. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

Erfindunosoemäßes Verfahren

[0009] Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestern, insbesondere Fettsäuremethylestern (FAME), oder von Fettsäuretriglyceriden, umfassend folgende Schritte:

a) Bereitstellen der Fettsäurealkylester oder der Fettsäuretriglyceride,
b) Umsetzen der Fettsäurealkylester oder der Fettsäuretriglyceride mit Wasser unter Hydrolysebedingungen bei Temperaturen von mindestens 200 °C, wobei der Druck so gewählt wird, dass das Wasser in flüssiger Phase vorliegt und wobei kein externer, verfahrensfremder Stoff als homogener oder heterogener Katalysator zugegeben wird,
c) Ausleiten eines Spaltproduktes, umfassend freie Fettsäuren (FFA), Wasser, nicht umgesetzte Fettsäurealkylester und das entsprechende Alkanol, insbesondere Methanol, oder nicht umgesetzte Fettsäuretriglyceride und Glycerin,
d) Zuführen des Spaltproduktes zu einer Phasentrennvorrichtung und Auftrennen des Spaltproduktes unter Phasentrennungsbedingungen in eine freie Fettsäuren und nicht umgesetzte Fettsäurealkylester oder nicht umgesetzte Fettsäuretriglyceride umfassende leichte Phase und eine Wasser und Methanol oder Glycerin umfassende schwere Phase,
e) Zuführen der leichten Phase in eine nach einem thermischen Trennverfahren arbeitenden, ersten Trennvorrichtung und Auftrennen der leichten Phase in ein an freien Fettsäuren angereichertes, erstes Trennprodukt und in ein an nicht umgesetzten Fettsäurealkylestern oder an nicht umgesetzten Fettsäuretriglyceriden angereichertes, zweites Trennprodukt, wobei das Auftrennen so durchgeführt wird, dass das zweite Trennprodukt ferner einen Anteil an freien Fettsäuren enthält,
f) Ausleiten des ersten Trennprodukts als FFA-Produkt,
g) Rückführen mindestens eines Teils des zweiten Trennprodukts zum Umsetzungsschritt b).

Erfindungsgemäße Anlage:

[0010] Anlage zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestern, insbesondere Fettsäuremethylestern (FAME), oder von Fettsäuretriglyceriden, umfassend folgende Anlagenteile:

a) Mittel zum Bereitstellen der Fettsäurealfcylester oder der Fettsäuretriglyceride,
b) mindestens einen Hydrolysereaktor zum Umsetzen der Fettsä,urealkyfester oder der Fettsäuretriglyceride mit Wasser unter Hydrolysebedingungen bei Temperaturen von mindestens 200 °C, geeignet zum Einstellen eines Druckes, bei dem das Wasser bei der Reaktionstemperatur in flüssiger Phase vorliegt,
c) Mittel zum Ausleiten eines Spaltproduktes, umfassend freie Fettsäuren (FFA), Wasser, nicht umgesetzte Fettsäurealkylester und das entsprechende Alkanol, insbesondere Methanol, oder nicht umgesetzte Fettsäuretriglyceride und Glycerin,
d) eine Phasentrennvorrichtung, geeignet zum Auftrennen des Spaltproduktes unter Phasentrennungsbedingungen in eine freie Fettsäuren und nicht umgesetzte Fettsäurealkylester oder nicht umgesetzte Fettsäuretriglyceride umfassende leichte Phase und eine Wasser und Methanol oder Glycerin umfassende schwere Phase, Mittel zum Zuführen des Spaltproduktes zu der Phasentrennvorrichtung, Mittel zum Ausleiten der leichten Phase, Mittel zum Auslesen der schweren Phase,
e) eine nach einem thermischen Trennverfahren arbeitende, erste Trennvorrichtung, geeignet zum Auftrennen der leichten Phase in ein an freien Fettsäuren angereichertes, erstes Trennprodukt und in ein an nicht umgesetzten Fettsäurealkylestern oder an nicht umgesetzten Fettsäuretriglyceriden angereichertes, zweites Trennprodukt, wobei das zweite Trennprodukt ferner einen Anteil an freien Fettsäuren enthält, Mittel zum Zuführen der leichten Phase in die erste Trennvorrichtung, Mittel zum Ausleiten eines ersten Trennprodukts aus der ersten Trennvorrichtung, Mittel zum Ausleiten eines zweiten Trennprodukts aus der ersten Trennvorrichtung,
f) Mittel zum Ausleiten des ersten Trennprodukts als FFA-Produkt,
g) Mittel zum Rückführen mindestens eines Teils des zweiten Trennprodukts zum mindestens einen Hydrolysereaktor.

[0011] Unter Hydrolysebedingungen werden dabei diejenigen Reaktionsbedingungen verstanden, die mindestens einen Teilumsatz, bevorzugt einen technisch bzw. ökonomisch relevanten Umsatz der Fettsäurealkylester oder der Fettsäuretriglyceride zu freien Fettsäuren bewirken. Der Fachmann wird aus dem Stand der Technik bekannte Hydrolysebedingungen auswählen und sie ggf. auf der Basis von Routineversuchen abändern, um sie anderen Randbedin-

gungen der Verfahrensdurchführung anzupassen.

[0012] Als externe, verfahrensfremde Stoffe werden diejenigen Stoffe verstanden, die nicht als Reaktionspartner an der Hydrolysereaktion oder - in ihrer Umkehrung - der Veresterungsreaktion teilnehmen und demnach in den entsprechenden Reaktionsgleichungen nicht erscheinen.

[0013] Die Bezeichnungen "leichte Phase" und "schwere Phase" beziehen sich auf die jeweilige Dichte (das "spez'rfische Gewicht") der beiden aus dem Spaltprodukt unter Phasentrennungsbedingungen erhaltenen Flüssigphasen.

[0014] Unter Phasentrennungsbedingungen werden dabei alle physikalisch-chemischen Parameter verstanden, die die Ausbildung der beiden aus dem Spaltprodukt erhaltenen Flüssigphasen ermöglichen, begünstigen oder beschleunigen. Wichtige Parameter sind in diesem Zusammenhang die Temperatur und die Stärke des Gravitationsfeldes (z. B. Erdgravitation oder höhere Gravitationswirkung, beispielsweise bei der Zentrifugation).

[0015] Unter thermischen Trennverfahren werden alle Trennverfahren verstanden, die auf der Einstellung eines thermodynamischen Phasengleichgewichtes beruhen. Insbesondere ist dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Destillation oder Rektifikation, die sich der Einstellung des Verdampfungsgleichgewichtes der beteiligten Stoffe bedienen.

[0016] Wenn gefordert wird, dass das Auftrennen so durchgeführt wird, dass das zweite Trennprodukt ferner einen Anteil an freien Fettsäuren enthält, wird der Fachmann in der Lage sein, das zugrunde liegende thermische Trennverfahren so zu gestalten, dass diese Zielsetzung erreicht wird. So wird er bei der Anwendung der Destillation die Temperaturverläufe in der Destillationsvorrichtung, das Rücklaufverhältnis und die Mengenströme des Kopf- und des Sumpfproduktes entsprechend wählen.

[0017] Unter Mitteln zum Einleiten, Ausleiten, Zuführen, Rückführen etc. werden alle Mittel verstanden, die diesem Zweck dienen, also insbesondere, aber nicht ausschließlich Rohrleitungen, Pumpen, Verdichter und Zwischenbehälter.

[0018] Insbesondere bei kontinuierlicher Reaktionsführung stehen alle Anlagenteile in Fluidverbindung miteinander. Unter Fluidverbindung zwischen zwei Anlagenteilen wird dabei jegliche Art von Verbindung verstanden, die es ermöglicht, dass ein Fluid, beispielsweise das Reaktionsgemisch, das Spaltprodukt oder die einzelnen Trennprodukte, von dem einen zu dem anderen der beiden Anlagenteile strömen kann, unbeachtlich etwaiger zwischengeschalteter Bereiche oder Bauteile.

[0019] Als Hydrolysereaktor wird der Fachmann einen geeigneten Reaktionsapparat auswählen. Insbesondere sind dies Reaktionsapparate mit hoher Durchmischung bzw. Rückvermischung. Daher kommen bei absatzweiser Reaktionsführung insbesondere Rührreaktoren, bei kontinuierlicher Rührreaktoren beispielsweise kontinuierliche Rührkesselreaktoren, Rührkesselkaskaden oder Turmreaktoren mit segmentweiser Durchmischung (Spaltturm) in Betracht. Diese sind so auszulegen, dass sie zum Einstellen des erforderlichen Druckes geeignet sind, was unter anderem durch die Auswahl entsprechender Wandstärken und das Vorsehen geeigneter Druckhalteorgane erfolgt.

[0020] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die hydrolytische Spaltung von Fettsäurealkylestern und Fettsäuretriglyceriden autokatalytisch beschleunigt werden kann. Sobald der erste, geringfügige Umsatz zu den Reaktionsprodukten erfolgt (Initiationsphase), wirkt die dabei entstandene, freie Fettsäure aufgrund ihrer Acidität als Katalysator für die Hydrolysereaktion, wodurch die Esterspaltung nachfolgend beschleunigt wird. Zeitlich gesehen ergibt sich ein typischer S-förmiger Verlauf der Umsatzkurve.

[0021] Durch die Durchführung der Auftrennung der leichten Phase des Spaltproduktes in der Weise, dass noch ein gewisser Anteil an freier Fettsäure in der Fraktion enthalten ist, die auch die nicht umgesetzten Fettsäurealkylester und Fettsäuretriglyceride enthält, und der nachfolgenden Rückführung mindestens eines Teils dieser Fraktion in die Hydrolysereaktion, gelangt ein Anteil freier Fettsäure in den Hydrolysereaktor und kann dort beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse einwirken.

[0022] Es ist dabei zu beachten, dass die Gleichgewichtslage der Hydrolysereaktion durch das Zuführen freier Fettsäure als Reaktionsprodukt zu den Edukten verschoben wird. Im Hinblick auf die für die katalytische Wirkung benötigten geringen Mengen an freier Fettsäure ist dieser Effekt aber nur als geringfügig zu bewerten. Insgesamt ergeben sich durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit ökonomische Vorteile. Diese machen sich insbesondere bei kontinuierlicher Reaktionsführung, beispielsweise in einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor, einer Rührkesselkaskade oder einem anderen kontinuierlichen Reaktionsapparat mit hoher Rückvermischung, bemerkbar: Im stationären Zustand treffen die zugeführten, frischen, d. h. nicht vorreagierten Edukte bereits auf eine von Null verschiedene Konzentration freier Fettsäure als Katalysator im Hydrolysereaktor. Hierdurch wird die Initiationsphase gleichsam übersprungen und die zeitliche Umsatzkurve steigt sofort steil an. Zur Erzielung eines definierten Endumsatzes verkleinert sich daher die benötigte Reaktorgröße.

[0023] Bei absatzweiser Reaktionsführung kann die Erfindung beispielsweise so angewandt werden, dass aus einem vorangegangenen Reaktionsansatz ein Teil der gewonnen freien Fettsäuren zurückbehalten und sodann einem nachfolgenden Reaktionsansatz als Katalysator hinzugegeben wird.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung

[0024] Eine bevorzugte Ausgestaftung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass das Auftrennen der leichten

Phase (Schritt e)) und/oder das Rückführen mindestens eines Teils des zweiten Trennprodukts zum Umsetzungsschritt b) (Schritt g)) so erfolgen, das während des Umsetzungsschrittes b) der Anteil an freien Fettsäuren, bezogen auf den Anteil an Fettsäurealkylester oder Fettsäuretriglyceriden, > 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, meist bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%beträgt. Es hat sich gezeigt, dass in diesen Konzentrationsbereichen der freien Fettsäure ein günstiger Kompromiss zwischen der katalytischen Beschleunigung der Reaktion einerseits und der negativen Beeinflussung der Gleichgewichtslage andererseits erhalten wird.

[0025] In weiterer bevorzugter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Umsetzungsschritt b) bei einer Temperatur von mindestens 220 °C, bevorzugt mindestens 240 °C, meist bevorzugt mindestens 260 °C durchgeführt. Diese Reaktionstemperaturen stellen günstige Kompromisse dar zwischen hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, einsetzenden Nebenreaktionen durch thermischen Zerfall der beteiligten Stoffe und technischem Aufwand zur Druckhaltung, um Wasser in der flüssigen Phase zu halten.

[0026] Bei einer bevorzugten Ausgestaltung eines Verfahrens zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäuremethylestern (FAME) wird die in Schritt d) erhaltene, Methanol umfassende schwere Phase einer nach einem thermischen Trennverfahren arbeitenden, zweiten Trennvorrichtung zugeführt und in ein an Methanol angereichertes, drittes Trennprodukt und in ein an Wasser angereichertes, viertes Trennprodukt aufgetrennt, wobei das dritte Trennprodukt als Methanol-Produkt aus dem Verfahren ausgeleitet und das vierte Trennprodukt mindestens teilweise zum Umsetzungsschritt b) zurückgeführt wird. Auf diese Weise wird der Einsatz von Frischwasser als Edukt reduziert und es wird - ggf. nach weiterer Aufarbeitung - ein vermarktungsfähiges Methanol-Produkt als Nebenprodukt enthalten. Alternativ oder zusätzlich kann Methanol bereits als Kopfprodukt aus dem Reaktionsapparat ausgeleitet werden. Hierdurch wird das Reaktionsgleichgewicht in Richtung auf die Spaltprodukte verschoben und somit die Hydrolysereaktion begünstigt.

[0027] In einem weiteren Aspekt der Erfindung wird bei einem Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäuremethylestern (FAME) das im Reaktionsschritt b) erhaltene Spaltprodukt zunächst der zweiten Trennvorrichtung zugeführt, in der selektiv ein an Methanol angereichertes Kopfprodukt aus dem Spaltprodukt abgetrennt und als Methanol-Produkt aus dem Verfahren ausgeleitet wird. Auch hierdurch wird - ggf. nach weiterer Aufarbeitung - ein vermarktungsfähiges Methanol-Produkt als Nebenprodukt enthalten. Alternativ oder zusätzlich kann Methanol bereits als Kopfprodukt aus dem Reaktionsapparat ausgeleftet werden. Hierdurch wird das Reaktionsgleichgewicht in Richtung auf die Spaltprodukte verschoben und somit die Hydrolysereaktion begünstigt. Ferner wird die Menge bzw. der Mengenstrom des Spaltproduktes reduziert, so dass die nachgeschaltete Phasentrennvorrichtung kleiner ausgestaltet werden kann. Wenn das von einem Teil des Methanols befreite Spaltprodukt vor dem Einleiten in die Phasentrennvorrichtung gekühlt werden soll, um die Phasentrennung zu fördern, reduziert sich durch die Mengenreduktion zusätzlich die benötigte Menge an Kühlenergie.

[0028] Dabei wird es besonders bevorzugt, dass die zweite Trennvorrichtung als Entspannungsstufe (Flash) ausgestaltet ist, die vorzugsweise adiabat ausgestaltet ist und betrieben wird. Hierdurch erfolgt bereits eine Vorkühlung des von einem Teil des Methanols befreiten Spaltprodukts vor dem Einleiten in die Phasentrennvorrichtung, so dass die benötigte Menge an Kühlenergie reduziert wird. In besonders günstig gelagerten Fällen, bei denen die adiabate Entspannung bereits eine ausreichende Kühlwirkung erbringt, kann hierdurch eine der Phasentrennvorrichtung vorgeschaltete Kühlvorrichtung komplett entfallen. Allerdings wird es allgemein bevorzugt, dass auch eine der Phasentrennvorrichtung vorgeschaltete Kühlvorrichtung vorhanden ist, da sich hierdurch größere Freiheitsgrade hinsichtlich der Einstellung der Temperatur in der Phasentrennvorrichtung ergeben.

[0029] In Weiterbildung der beiden zuvor erörterten, bevorzugten Ausgestaltungen wird das an Methanol abgereicherte Spaftprodukt der Phasentrennvorrichtung zugeführt und dort unter Phasentrennungsbedingungen in eine freie Fettsäuren und nicht umgesetzte Fettsäurealkylester umfassende leichte Phase und eine Wasser und Methanol umfassende schwere Phase aufgetrennt, wobei die schwere Phase mindestens teilweise zum Umsetzungsschritt b) zurückgeführt und die leichte Phase der ersten Trennvorrichtung zugeführt wird. Die vorherige Entfernung eines Teils des Methanols aus dem Spaltprodukt verbessert und erleichtert die Phasentrennung in der Phasentrennvorrichtung, da Methanol als Lösungsvermittler zwischen der leichten, organischen bzw. unpolaren und der schweren, wässrigen bzw. polaren Phase wirkt und somit die Phasentrennung behindert.

[0030] Bevorzugt umfassen die Phasentrennungsbedingungen das Abkühlen des Spaftproduktes oder des an Methanol abgereicherten Spaltproduktes auf eine Temperatur von $\leq$ 220 °C, bevorzugt $\leq$ 200 °C, meist bevorzugt $\leq$ 180 °C. Hierdurch wird die Phasentrennung in der Phasentrennvorrichtung weiter verbessert und erleichtert. Unter der Verbesserung und Erleichterung der Phasentrennung ist dabei die Ausbildung einer möglichst scharfen, wohldefinierten Phasengrenze in möglichst kurzer Zeit zu verstehen.

[0031] In Bezug auf den vorgenannten Aspekt der Erfindung wird das Abkühlen durch eine der Phasentrennvorrichtung vorgeschaltete Kühlvorrichtung und/oder dadurch bewirkt, dass das Abtrennen des an Methanol angereicherten Kopfprodukts aus dem Spaftprodukt adiabat durchgeführt wird. Durch die adiabate Abkühlung erfolgt bereits eine Vorkühnng des von einem Teil des Methanols befreiten Spaltprodukts vor dem Einleiten in die Phasentrennvorrichtung, so dass die benötigte Menge an Kühlenergie reduziert wird. In besonders günstig gelagerten Fällen, bei denen die adiabate

Entspannung bereits eine ausreichende Kühlwirkung erbringt, kann hierdurch eine der Phasentrennvorrichtung vorgeschaltete Kühlvorrichtung komplett entfallen. In anderen Fällen erfolgt die restliche Kühlung durch eine der Phasentrennvorrichtung vorgeschaltete Kühlvorrichtung, die aber aufgrund der adiabaten Vorkühlung kleiner ausgestaltet werden kann.

[0032] In bevorzugter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt beim Umsetzen des Fettsäuremethylesters mit Wasser in Schritt b) das Verhältnis von Wasser zu Fettsäuremethylester mindestens 2 mol/mol, bevorzugt mindestens 10 mol/mol, meist bevorzugt mindestens 20 mol/mol. Es hat sich gezeigt, dass auf diese Weise ein günstiger Kompromiss zwischen den erwünschten hohen Umsatzgraden und dem benötigten Reaktorvolumen erzieft wird.

[0033] In besonderer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Anlage zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäuremethylestern (FAME) umfasst diese eine zweite Trennvorrichtung, geeignet zum Auftrennen der schweren Phase in ein an Methanol angereichertes, drittes Trennprodukt und in ein an Wasser angereichertes, viertes Trennprodukt, Mittel zum Zuführen der schweren Phase in die zweite Trennvorrichtung, Mittel zum Ausleiten des dritten Trennprodukts aus der zweiten Trennvorrichtung und zum Ausleiten aus der Anlage als Methanol-Produkt, Mittel zum Ausleiten des vierten Trennprodukts aus der zweiten Trennvorrichtung, Mittel zum Rückführen mindestens eines Teils des vierten Trennprodukts zum mindestens einen Hydrolysereaktor. Auf diese Weise wird der Einsatz von Frischwasser als Edukt reduziert und es wird - ggf. nach weiterer Aufarbeitung - ein vermarktungsfähiges Methanol-Produkt als Nebenprodukt enthalten.

[0034] Bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Anlage zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäuremethylestern (FAME) ferner Mittel zum Zuführen des im mindestens einen Hydrolysereaktor erhaltenen Spaltprodukts zu der zweiten Trennvorrichtung, Mittel zum selektiven Abtrennen eines an Methanol angereichertes Kopfprodukt aus dem Spaltprodukt, Mittel zum Ausleiten des an Methanol angereichertes Kopfprodukts aus der Anlage als Methanol-Produkt. Auch hierdurch wird - ggf. nach weiterer Aufarbeitung - ein vermarktungsfähiges Methanol-Produkt als Nebenprodukt enthalten. Ferner wird die Menge bzw. der Mengenstrom des Spaltproduktes reduziert, so dass die nachgeschaltete Phasentrennvorrichtung kleiner ausgestaltet werden kann. Wenn das von einem Teil des Methanols befreite Spaltprodukt vor dem Einleiten in die Phasentrennvorrichtung gekühlt werden soll, um die Phasentrennung zu fördern, reduziert sich durch die Mengenreduktion zusätzlich die benötigte Menge an Kühlenergie.

[0035] Im Hinblick auf die zuletzt erörterte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Anlage wird es besonders bevorzugt, wenn die zweite Trennvorrichtung als Entspannungsstufe (Flash), vorzugsweise als adiabate Entspannungsstufe ausgestaltet ist. Hierdurch erfolgt bereits eine Vorkühlung des von einem Teil des Methanols befreiten Spaltprodukts vor dem Einleiten in die Phasentrennvorrichtung, so dass die benötigte Menge an Kühlenergie reduziert wird. In besonders günstig gelagerten Fällen, bei denen die adiabate Entspannung bereits eine ausreichende Kühlwirkung erbringt, kann hierdurch eine der Phasentrennvorrichtung vorgeschaltete Kühlvorrichtung komplett entfallen. Allerdings wird es allgemein bevorzugt, dass auch eine der Phasentrennvorrichtung vorgeschattete Kühlvorrichtung vorhanden ist, da sich hierdurch größere Freiheitsgrade hinsichtlich der Einstellung der Temperatur in der Phasentrennvorrichtung ergeben.

[0036] In einem weiteren Aspekt der erfindungsgemäßen Anlage zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäuremethylestern (FAME) umfasst diese ferner Mittel zum Zuführen des an Methanol abgereicherten Spaltprodukts zu der Phasentrennvorrichtung, Mittel zum Rückführen mindestens eines Teils der schweren Phase zum mindestens einen Hydrolysereaktor, Mittel zum Zuführen der leichten Phase zu der ersten Trennvorrichtung. Die Entfernung ein Teil des Methanols aus dem Spaltprodukt verbessert und erleichtert die Phasentrennung in der Phasentrennvorrichtung, da Methanol als Lösungsvermittler zwischen der leichten, organischen bzw. unpolaren und der schweren, wässrigen bzw. polaren Phase wirkt.

[0037] Bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Anlage ferner eine der Phasentrennvorrichtung vorgeschaltete Kühlvorrichtung. Diese kann vorteilhaft eingesetzt werden, wenn die Kühlwirkung der adiabaten Entspannungsstufe zur Teilabtrennung von Methanol allein nicht ausreicht, um eine gute und rasche Phasentrennung in der Phasentrennvorrichtung zu erzielen.

Ausführungs- und Zahlenbeispiele

[0038] Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungs- und Zahlenbeispielen und der Zeichnungen. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination die Erfindung, unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

[0039] Es zeigen:

Fig. 1 die schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Anlage nach einer ersten Ausgestaltung,

Fig. 2 die schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Anlage nach

einer zweiten Ausgestaltung.

[0040] In dem in Fig. 1 gezeigten, schematischen Fließbild einer ersten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Anlage werden der Fettsäuremethylester (FAME) und Wasser (H_2O) über Leitungen 1 und 2 dem Hydrolysereaktor 3 zugeführt. Der nur schematisch angedeutete Hydrolysereaktor arbeitet kontinuierlich unter starker Rückvermischung und ist beispielsweise als kontinuierlicher Rührkesselreaktbr ausgestaltet. Ein Teil des für die Esterhydrolyse benötigten Wassers kann auch als Dampf in den Hydrolysereaktor eingeleitet werden. Vorzugsweise erfolgt dies in einer Weise, die zusätzlich zur Durchmischung des flüssigen Reaktionsgemischs beiträgt, also beispielsweise durch Einblasen in die flüssige Mischung. Gegebenenfalls dient der Dampf dabei auch als Wärmeträger zur Beheizung des Reaktorinhalts.

[0041] Der Reaktordruck wird so gewählt, dass das Reaktionsgemisch bei der durch eine bildlich nicht dargestellte Heizvorrichtung eingestellten Reaktionstemperatur in der flüssigen Phase verbleibt. Die Druckeinstellung erfolgt auf bekannte Weise über den Dampfdruck der beteiligten Komponenten sowie ggf. zusätzlich durch Zugabe eines Inertgases.

[0042] Nach Erreichen eines bestimmten Endumsatzes verlässt das Spaltprodukt über Leitung 4 den Hydrolysereaktor, wird in der Kühlvorrichtung 5 abgekühlt und sodann über Leitung 6 der Phasentrennvorrichtung 7 zugeführt. Bei der Phasentrennvorrichtung handelt es sich im gezeigten Beispiel um einen einfachen Behälter mit Überläufen und Ableitungen für eine schwere und eine leichte flüssige Phase, in dem die Phasentrennung gravitationsgetrieben aufgrund der unterschiedlichen Dichte der beiden flüssigen Phasen erfolgt.

[0043] Aus der Phasentrennvorrichtung wird die leichte, unpolare Phase, die das freie Fettsäureprodukt (FFA) und nicht umgesetzten Fettsäuremethylester enthält, über Leitung 8 abgeführt und in die erste Trennvorrichtung eingeleitet, die im gezeigten Beispiel als Destillation ausgestaltet ist. Bei der destillativen Auftrennung der leichten Phase wird eine an freien Fettsäuren angereicherte Fraktion gewonnen (erstes Trennprodukt), die über Leitung 10 als FFA-Produkt aus dem Verfahren ausgeleitet wird. Die verbleibende Fraktion (zweites Trennprodukt), die über Leitungen 11 und 1 zum Hydrolysereaktor 3 zurückgeführt wird, enthält neben nicht umgesetztem Fettsäuremethylester auch noch Spuren von Methanol und signifikante Anteile an freier Fettsäure. Letztere wirkt nach ihrer Rückführung in den Hydrolysereaktor als Katalysator für die Umsetzung weiteren Fettsäuremethylesters zu freier Fettsäure.

[0044] Die schwere, polare Phase, die nicht umgesetztes Wasser und Methanol als Koppelprodukt der Esterhydrolyse enthält, wird über Leitung 12 aus der Phasentrennvorrichtung 7 abgeführt und in die zweite Trennvorrichtung 13 eingeleitet, die im gezeigten Beispiel ebenfalls als Destillation ausgestattet ist. Bei der destillativen Auftrennung der schweren Phase wird als Kopfprodukt der Destillation ein Methanolprodukt (MeOH) (drittes Trennprodukt) erhalten, das über Leitung 14 aus dem Verfahren ausgeleitet und ggf. der weiteren Aufarbeitung zugeführt wird. Als Sumpfprodukt wird eine an Wasser angereicherte Fraktion erhalten (viertes Trennprodukt), die über Leitungen 15 und 2 zum Hydrolysereaktor 3 zurückgeführt wird.

[0045] In der in Fig. 2 gezeigten, schematischen Darstellung einer zweiten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Anlage entspricht der Verfahrensablauf bis zum Bezugszeichen 3 demjenigen in Fig. 1. Nach Erreichen eines bestimmten Endumsatzes verlässt das Spaltprodukt über Leitung 4 den Hydrolysereaktor, wird nun jedoch mittels Entspannungsventil 16 adiabat entspannt (Flash) und über Leitung 17 in die zweite Trennvorrichtung 13a eingeleitet, die hierbei als einfache Phasentrennvorrichtung zur Abtrennung einer gasförmigen, an Methanol angereicherten Phase (drittes Trennprodukt) von einer an Methanol abgereicherten Flüssigphase (viertes Trennprodukt) ausgestaltet ist. Als Kopfprodukt der Phasentrennvorrichtung 13a wird ein Methanolprodukt (MeOH) (drittes Trennprodukt) erhalten, das über Leitung 14 aus dem Verfahren ausgeleitet und ggf. der weiteren Aufarbeitung zugeführt wird.

[0046] Aufgrund der adiabaten Entspannung ist die Temperatur des vierten Trennprodukts kleiner als die des den Hydrolysereaktor 3 verlassenden Spattprodukts. Hierdurch kann die Kühlvorrichtung 5, der die an Methanol abgereicherte Flüssigphase über Leitung 18 aufgegeben wird, kleiner hinsichtlich der benötigten Kühlleistung ausgelegt werden, die zur Einstellung einer definierten Temperatur in der Phasentrennvorrichtung 7 benötigt wird.

[0047] Über Leitung 6 wird die an Methanol abgereicherte Flüssigphase der Phasentrennvorrichtung 7 aufgegeben, deren Eigenschaften und Arbeitsweise weitgehend derjenigen entsprechen, die in Fig. 1 erläutert wurde. Jedoch verläuft die Phasentrennung im Vergleich zu der in Fig. 1 dargestellten Ausgestaltung leichter bzw. rascher, da der Flüssigphase zuvor Methanol entzogen wurde, das als Lösungsvermittler zwischen der polaren und der unpolaren Phase wirkt und somit die Phasentrennung erschwert. Aufgrund der rascher verlaufenden Phasentrennung kann die Phasentrennvorrichtung 7 somit in der in Fig. 2 gezeigten Ausgestaltung kleiner ausgelegt werden.

[0048] Bei der destillativen Auftrennung in der ersten Trennvorrichtung 9, der die leichte Phase über Leitung 8 aufgegeben wird, wird eine an freien Fettsäuren angereicherte Fraktion gewonnen (erstes Trennprodukt), die über Leitung 10 als FFA-Produkt aus dem Verfahren ausgeleitet wird. Die verbleibende Fraktion (zweites Trennprodukt), die über Leitungen 11 und 1 zum Hydrolysereaktor 3 zurückgeführt wird, enthält neben nicht umgesetztem Fettsäuremethylester auch noch Spuren von Methanol und signifikante Anteile an freier Fettsäure. Letztere wirkt nach ihrer Rückführung in den Hydrolysereaktor als Katalysator für die Umsetzung weiteren Fettsäuremethylesters zu freier Fettsäure.

[0049] Die aus der Phasentrennvorrichtung 7 über Leitung 12 ausgeleitete schwere, polare Phase, die nicht umge-

setztes Wasser und Methanol als Koppelprodukt der Esterhydrolyse enthält, wird über Leitung 12 und Leitung 2 zum Hydrolysereaktor 3 zurückgeführt. Von sämtlichen Rückführströmen in den in Fig. 1 und Fig. 2 gezeigten Ausführungsbeipielen können kleine Teilmengen ausgeleitet und verworfen werden (Purge), um die Anreicherung von Verunreinigungen und anderer unerwünschter Komponenten zu verhindern.

[0050] In beiden erörterten Ausfühungsbeispielen ist es möglich, einen methanol reichen Strom als Kopfprodukt aus dem Reaktionsapparat über eine nicht dargestellte Leitung auszuleiten. Hierdurch wird das Reaktionsgleichgewicht in Richtung auf die Spaltprodukte verschoben und somit die Hydrolysereaktion begünstigt.

Zahlenbeispiele

Reaktionscarameter

[0051] Zur Demonstration der Hydrolysereaktion wurden Versuche in einem Autoklaven mit verschiedenen Versuchsparametern und FAME-Kettenlängen durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde hierbei mit einer Rührerumdrehungsgeschwindigkeit von 500 min^{-1} gerührt. Die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[0052] Innerhalb der Versuchsreihe 1 wird eine deutliche Beschleunigung des Umsatzverlaufes mit zunehmender Temperatur erkennbar. Bei 240 und 260 °C wird ein identischer Endzustand erreicht, während bei 220 °C die Beobachtungszeit nicht ausreichend war, um diesen zu erreichen.

[0053] Den Effekt eines Methanolaustrages mittels Flash-Verdampfung während der Reaktion zeigt der Vergleich zwischen Beispiel 1 c und 2a. Der erreichte Umsatz liegt am Endzustand des Reaktionsgemisches ca. 5 % höher, wenn Methanol aus dem Gleichgewicht entfernt wurde.

Tabelle 1: FAME-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit, Temperatur und Wasser-FAME-Verhältnis

Versuch. Nr.	***1a***	***1b***	***1c***	***2a***	***2b***	***2c***	***3a***	***3b***	***3c***	***4a***	***4b***
FAME-Kettenlänge	C8	C8	C8	C8	C8	C8	C8	C8	C8	C10	C10
Wasser / FAME*	16	16	16	16	8	2	24	16	8	16	8
T/°C	220	240	260	260	260	260	240	240	240	260	260
MeOH-Austrap**	ja	ja	ja	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein
Reaktionszeit / h	**FAME-Umsatz**										
0.5 h	2 %	5 %	24 %	21 %	12 %	5 %	7 %	10 %	3 %	12 %	10 %
1.0 h	7 %	23 %	60 %	63 %	43 %	32 %	26 %	33 %	13 %	44 %	41 %
1.5 h	19 %	61 %	74 %	73 %	61 %	44 %	52 %	58 %	37 %	68 %	58 %
2,0 h	35 %	76 %	78 %	75 %	63 %	45 %	72 %	72 %	52 %	71 %	62 %
3,0 h	58 %	80 %	80 %	75 %	63 %	45 %	77 %	75 %	62 %	72 %	63 %
4.0 h	67 %	80 %	80 %	75 %	63 %	45 %	79 %	75 %	62 %	72 %	63 %

* Wasser/FAME-Verhältnis [mol Wasser pro mol FAME]

** Methanol wurde während der Umsetzung aus dem Reaktionsgemisch durch eine Druckabsenkung ausgedampft (Flash)

[0054] Den Effekt des Wasser/FAME-Verhältnisses zeigen die Versuchsreihen 2 und 3. Die Höhe des erreichten Umsatzes am Endzustand ist zunehmend mit erhöhter Wassermenge. Bei identischen Wasser/FAME-Verhältnissen bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Verkürzung der notwendigen Reaktionszeit zur Erreichung dieses Endzustandes.

[0055] Der Effekt der FAME-Kettenlänge wird beim Vergleich der Versuche 2a und 2b mit den Versuchen 4a und 4b deutlich. Hierbei werden unter sonst identischen Bedingungen Umsätze auf vergleichbarem Niveau nach identischer Reaktionszeit erreicht.

[0056] Die Versuche wurden bei unterschiedlichen Rührerumdrehungsgeschwindigkeiten wiederholt. Innerhalb der ersten zwei Versuchsstunden ergaben sich bei höheren Rührerumdrehungsgeschwindigkeiten schnellere Anstiege der

zeitlichen Umsatzkurve. Jeweils nach 2 h wurde aber bei allen Versuchen ein identischer Endzustand des Umsatzes erreicht.

Katalytischer Einfluss freier Fettsäuren (FFA

[0057] Zur Demonstration des katalytischen Einflusses freier Fettsäuren auf die Hydrolysereaktion wurden weitere Versuche im Autoklaven bei verschiedenen Temperaturen unter ansonsten identischen Bedingungen sowohl mit als auch ohne FFA-Zusatz durchgeführt. Die Menge der zugesetzten FFA betrug 5,28 % g/g, bezogen auf die eingesetzte C_{10}-FAME-Menge, was einer FFA-Konzentration von 5 Gew.-% in FAME, bzw. rund 3 Gew.%, bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch entsprach. Das Reaktionsgemisch wurde hierbei mit 500 min^{-1} gerührt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse werden nachfolgend in Tabelle 2 zusammengestellt.

[0058] Versuchsreihe 6 diente als Referenz, da hier auf einen FFA-Zusatz verzichtet wurde. Innerhalb der Versuchsreihe 6 wurde eine deutliche Verzögerung des Umsatzverlaufes mit abnehmender Temperatur erkennbar. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit C_8-FAME (vgl. Tabelle 1, Versuchsreiche 1a bis 1 b) wurde bei der variierenden Temperatur von 240 bis 260 °C kein identischer Endzustand erreicht.

[0059] Beim Vergleich mit der Versuchsreihe 7 (mit FFA-Zusatz) wird der katalytische Effekt der freien Fettsäure zu Reaktionsbeginn erkennbar. Hier wurde bereits nach 2 h ein konstanter Endzustand erreicht, während dieser bei Versuchsreihe 6 erst nach 3 h (Versuch 6b + 6c) erreicht wurde.

[0060] Die Höhe des FAME-Umsatzes am Endzustand bei den Versuchen mit FFA-Zusatz verringert sich proportional zur Konzentration der zugesetzten FFA im FAME, da sich die FFA-Konzentration am Endzustand der Reaktion gleichgewichtsbedingt einstellt und somit führt zu einer Begrenzung des maximalen FAME-Umsatzes führt.

Tabelle 2: FAME-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit und Temperatur mit und ohne FFA als Katalysator

Versuch. Nr.	***6a***	***6b***	***6c***	***7a***	***7b***	***7c***
FAME-Kettenlänge	C10	C10	C10	C10	C10	C10
Wasser / FAME*	9,5	9,5	9,5	9,5	9.5	9,5
T /°C	260	250	240	260	250	240
MeOH-Austrag **	nein	nein	nein	nein	nein	nein
FFA-Zusatz	**nein**	**nein**	**nein**	**ja**	**ja**	**ja**
Reaktionszeit / h	**FAME-Umsatz**					
0,5 h	7 %	4 %	1 %	45,1 %	30 %	23 %
1,0 h	41 %	23 %	8 %	62,0 %	53 %	46 %
1,5 h	64 %	52 %	27 %	64,1 %	58 %	54 %
2,0 h	68 %	61 %	48 %	64,4 %	60 %	57 %
3,0 h	68 %	64 %	60 %	64,4 %	60 %	57 %
4,0 h	68 %	64 %	60 %	64,4 %	60 %	57 %

* Wasser/FAME-Verhältnis [mol Wasser pro mol FAME]
** Methanol wurde während der Umsetzung aus dem Reaktionsgemisch durch eine Druckabsenkung ausgedampft (Flash)

Phasentrennung des Reaktionsgemisches am Endzustand aus Versuchsbeispiel 2a

[0061] Das Reaktionsgemisch aus Versuchsbeispiel 2a (siehe Tabelle 1) mit einem Wasser/FAME-Verhältnis von 16 mol/mol wurde in einem mit Schauglas ausgestatteten Autoklaven erzeugt. Somit wurde die Beobachtung von Phasenmengen und die gezielte Beprobung der einzelnen Phasen ermöglicht. Bedingt durch die guten Löslichkeitsverhältnisse der relativ kurzkettigen Reaktanden und Produkte ineinander (in diesem Fall C_8-FAME als Edukt), bildete sich am Endzustand der Reaktion ein homogenes Reaktionsgemisch aus. Bei Abkühlung dieses homogenen Reaktionsgemisches wurde eine beginnende Phasenausbildung ab 224 °C beobachtet (Trübungspunkt). Die Abkühlung wurde sukzessive fortgeführt und die sich ausbildenden Phasen jeweils volumetrisch bestimmt und analysiert (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Phasenausbildung und Phasenzusammensetzung; Reaktionsgemisch aus Versuchsbeispiel 2a

Bsp. Nr.		**2a/1**		**2a/2**	**2a/3**
Phasenanteil oben		50% vol		46% vol	43 % vol
		FFA+FAME-reiche leichte Phase			
			%w/w	% w/w	% w/w
		Wasser	33,8	26,2	18,6
		Methanol	4,3	4,3	3,8
		FAME	18,2	20,9	23,2
		FFA	43,7	48,6	54,4
Reaktionsgemisch am Endzustand der Spaltungsreaktion		Abkühlung auf 217°C		Abkühlung auf 199°C	Abkühlung auf 177°C
	% w/w				
Wasser	64,2				
Methanol	5,3				
FAME	8.3				
FFA	22,2				
Phasenanteil unten		50 % vol		54 % vol	57 % vol
		wasser- +methanolreiche schwere Phase			
			% w/w	% w/w	% w/w
		Wasser	89,1	92,1	93,2
		Methanol	3,9	5,7	5.9
		FAME	1,1	0,4	0,2
		FFA	3,9	1.8	0,7

[0062] Es wurde eine Ausbildung einer FFA- und FAME-reichen leichten Phase sowie einer wasser- und methanolreichen schweren Phase beobachtet. Mit abnehmender Phasentrennungstemperatur (2a/1 > 2a/2 > 2a/3) vervollständigte sich die Trennung so, dass es zur weiteren Anreicherung von FFA und FAME in der leichten Phase bzw. zur weiteren Anreicherung von Wasser und Methanol in der schweren Phase kam.

Phasentrennung des Reaktionsgemisches am Endzustand aus Versuchsbeispiel 2b

[0063] Das Reaktionsgemisch aus Versuchsbeispiel 2b (Herstellung siehe Tabelle 1) mit einem Wasser/FAME-Verhältnis von 8 mol/mol wurde in einem mit Schauglas ausgestatteten Autoklaven erzeugt. Somit wurde die Beobachtung von Phasenmengen und die gezielte Beprobung der einzelnen Phasen ermöglicht. Bedingt durch die guten Löslichkeitsverhältnisse der relativ kurzkettigen Reaktanden und Produkte ineinander (in diesem Fall C_8-FAME als Edukt), bildete sich auch hier am Endzustand der Reaktion ein homogenes Reaktionsgemisch aus. Bei Abkühlung dieses homogenen Reaktionsgemisches wurde eine beginnende Phasenausbildung ab 227 °C beobachtet (Trübungspunkt). Die Abkühlung wurde sukzessive fortgeführt und die sich ausbildenden Phasen jeweils volumetrisch bestimmt und analysiert (siehe Tabelle 4).

[0064] Wiederum wurde die Ausbildung einer FFA- und FAME-reichen leichten Phase sowie einer wasser- und methanolreichen schweren Phase beobachtet. Auch hier vervollständigte sich die Trennung mit abnehmender Phasentrennungstemperatur (2b/1 > 2b/2 > 2b/3) so, dass es zur weiteren Anreicherung von FFA und FAME in der leichten Phase bzw. zur weiteren Anreicherung von Wasser und Methanol in der schweren Phase kam. Eine Ausnahme bildet hier die wasser- und methanolreiche schwere Phase im Beispiel 2b/3. Bei der Abkühlung auf 180 °C wurde eine Trübung

(Emulsion) beobachtet, was die Abweichung in deren Zusammensetzung erklärt.

Tabelle 4: Phasenausbildung und deren Phasenzusammensetzung; Reaktionsgemisch aus Versuchsbeispiel 2b

Bsp. Nr.		2b/1		2b/2	2b/3
Phasenanteil oben		nicht ermittelt		52 % vol	61 % vol
		FFA+FAME-reiche leichte Phase			
			% w/w	% w/w	% w/w
		Wasser	30,5	22,6	17,5
		Methanol	6,3	5,7	5,4
		FAME	28,8	29,3	83,5
		FFA	34,3	42,5	43.5
Reaktionsgemisch am Endzustand der Spaltungsreaktion		Abkühlung auf 215°C		Abkühlung auf 197°C	Abkühlung auf 180°C
	% w/w				
wasser	43,1				
Methanol	6,8				
FAME	19,9				
FFA	30,1				
Phasenanteil unten		nicht ermittelt		48 % vol	39 % vol
		wasser- +methanolreiche schwere Phase			
			% w/w	% w/w	% w/w
		Wasser	86,9	89,5	84,6
		Methanol	8,1	8,1	8,3
		FAME	1,8	0,7	3,7
		FFA	3,2	1,7	3,4

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0065] Mit der Erfindung wird ein Verfahren und eine Anlage zur Verfügung gestellt, mit denen freie Fettsäuren in einfacher Weise durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestem, insbesondere Fettsäuremethylestern (FAME), oder alternativ von in Ölen und Fetten pflanzlicher und tierischer Herkunft enthaltenen Fettsäuretriglyceriden, erhalten werden können. Da das Verfahren ohne den Einsatz externer, verfahrensfremder Stoffe als homogene oder heterogene Katalysatoren auskommt, werden besondere ökonomische und ökologische Vorteile erhalten, da keine Katalysatoren aus dem Spaltprodukt wiedergewonnen und nachfolgend aufwendig regeneriert oder entsorgt werden müssen. Die autokatalytische Wirkung der dem Reaktionsgemisch zugesetzten, freien Fettsäuren gestattet eine Verkleinerung der verwendeten Reaktionsapparate zur Erzielung einer festgelegten Produktionsrate.

Bezugszeichenliste

[0066]

[1] Leitung
[2] Leitung
[3] Hydrolysereaktor
[4] Leitung

[5] Kühlvorrichtung
[6] Leitung
[7] Phasentrennvorrichtung
[8] Leitung
[9] erste Trennvorrichtung (Destillation)
[10] Leitung
[11] Leitung
[12] Leitung
[13] zweite Trennvorrichtung (Destillation)
[13a] zweite Trennvorrichtung (Phasentrennvorrichtung, Flash)
[14] Leitung
[15] Leitung
[16] Entspannungsventil
[17] Leitung
[18] Leitung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestern, insbesondere Fettsäuremethylestern (FAME), oder von Fettsäuretriglyceriden, umfassend folgende Schritte:

   a) Bereitstellen der Fettsäurealkylester oder der Fettsäuretriglyceride,
   b) Umsetzen der Fettsäurealkylester oder der Fettsäuretriglyceride mit Wasser unter Hydrolysebedingungen bei Temperaturen von mindestens 200 °C, wobei der Druck so gewählt wird, dass das Wasser in flüssiger Phase vorliegt und wobei kein externer, verfahrensfremder Stoff als homogener oder heterogener Katalysator zugegeben wird,
   c) Ausleiten eines Spaltproduktes, umfassend freie Fettsäuren (FFA), Wasser, nicht umgesetzte Fettsäurealkylester und das entsprechende Alkanol, insbesondere Methanol, oder nicht umgesetzte Fettsäuretriglyceride und Glycerin,
   d) Zuführen des Spaltproduktes zu einer Phasentrennvorrichtung und Auftrennen des Spaltproduktes unter Phasentrennungsbedingungen in eine freie Fettsäuren und nicht umgesetzte Fettsäurealkylester oder nicht umgesetzte Fettsäuretriglyceride umfassende leichte Phase und eine Wasser und Methanol oder Glycerin umfassende schwere Phase,
   e) Zuführen der leichten Phase in eine nach einem thermischen Trennverfahren arbeitenden, ersten Trennvorrichtung und Auftrennen der leichten Phase in ein an freien Fettsäuren angereichertes, erstes Trennprodukt und in ein an nicht umgesetzten Fettsäurealkylestern oder an nicht umgesetzten Fettsäuretriglyceriden angereichertes, zweites Trennprodukt, wobei das Auftrennen so durchgeführt wird, dass das zweite Trennprodukt ferner einen Anteil an freien Fettsäuren enthält,
   f) Ausleiten des ersten Trennprodukts als FFA-Produkt,
   g) Rückführen mindestens eines Teils des zweiten Trennprodukts zum Umsetzungsschritt b).

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Auftrennen der leichten Phase (Schritt e)) und/oder das Rückführen mindestens eines Teils des zweiten Trennprodukts zum Umsetzungsschritt b) (Schritt g)) so erfolgen, dass während des Umsetzungsschrittes b) der Anteil an freien Fettsäuren, bezogen auf den Anteil an Fettsäurealkylester oder Fettsäuretriglyceriden, > 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, meist bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Umsetzungsschritt b) bei einer Temperatur von mindestens 220 °C, bevorzugt mindestens 240 °C, meist bevorzugt mindestens 260 °C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäuremethylestern (FAME), **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Schritt d) erhaltene, Methanol umfassende schwere Phase einer nach einem thermischen Trennverfahren arbeitenden, zweiten Trennvorrichtung zugeführt und in ein an Methanol angereichertes, drittes Trennprodukt und in ein an Wasser angereichertes, viertes Trennprodukt aufgetrennt wird, wobei das dritte Trennprodukt als Methanol-Produkt aus dem Verfahren ausgeleitet und das vierte Trennprodukt mindestens teilweise zum Umsetzungsschritt b) zurückgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäuremethylestern (FAME), **dadurch gekennzeichnet, dass** das in Schritt b) erhaltene Spaltprodukt zunächst der zweiten Trennvorrichtung zugeführt wird, in der selektiv ein an Methanol angereichertes Kopfprodukt aus dem Spaltprodukt abgetrennt und als Methanol-Produkt aus dem Verfahren ausgeleitet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Trennvorrichtung als Entspannungsstufe (Flash) ausgestaltet ist, die vorzugsweise adiabat ausgestaltet ist und betrieben wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das an Methanol abgereicherte Spaltprodukt der Phasentrennvorrichtung zugeführt und dort unter Phasentrennungsbedingungen in eine freie Fettsäuren und nicht umgesetzte Fettsäurealkylester umfassende leichte Phase und eine Wasser und Methanol umfassende schwere Phase aufgetrennt wird, wobei die schwere Phase mindestens teilweise zum Umsetzungsschritt b) zurückgeführt und die leichte Phase der ersten Trennvorrichtung zugeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phasentrennungsbedingungen das Abkühlen des Spaltproduktes oder des an Methanol abgereicherten Spaltproduktes auf eine Temperatur von $\leq$ 220 °C, bevorzugt $\leq$ 200 °C, meist bevorzugt $\leq$ 180 °C umfassen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abkühlen durch eine der Phasentrennvorrichtung vorgeschaltete Kühlvorrichtung und/oder dadurch bewirkt wird, dass das Abtrennen des an Methanol angereicherten Kopfprodukts aus dem Spaltprodukt adiabat durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Umsetzen des Fettsäuremethylesters mit Wasser in Schritt b) das Verhältnis von Wasser zu Fettsäuremethylester mindestens 2 mol/mol, bevorzugt mindestens 10 mol/mol, meist bevorzugt mindestens 20 mol/mol beträgt.

11. Anlage zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestern, insbesondere Fettsäuremethylestern (FAME), oder von Fettsäuretriglyceriden, umfassend folgende Anlagenteile:

a) Mittel zum Bereitstellen der Fettsäurealkylester oder der Fettsäuretriglyceride,
b) mindestens einen Hydrolysereaktor zum Umsetzen der Fettsäurealkylester oder der Fettsäuretriglyceride mit Wasser unter Hydrolysebedingungen bei Temperaturen von mindestens 200 °C, geeignet zum Einstellen eines Druckes, bei dem das Wasser bei der Reaktionstemperatur in flüssiger Phase vorliegt,
c) Mittel zum Ausleiten eines Spaltproduktes, umfassend freie Fettsäuren (FFA), Wasser, nicht umgesetzte Fettsäurealkylester und das entsprechende Alkanol, insbesondere Methanol, oder nicht umgesetzte Fettsäuretriglyceride und Glycerin,
d) eine Phasentrennvorrichtung, geeignet zum Auftrennen des Spaltproduktes unter Phasentrennungsbedingungen in eine freie Fettsäuren und nicht umgesetzte Fettsäurealkylester oder nicht umgesetzte Fettsäuretriglyceride umfassende leichte Phase und eine Wasser und Methanol oder Glycerin umfassende schwere Phase, Mittel zum Zuführen des Spaltproduktes zu der Phasentrennvorrichtung, Mittel zum Ausleiten der leichten Phase, Mittel zum Ausleiten der schweren Phase,
e) eine nach einem thermischen Trennverfahren arbeitende, erste Trennvorrichtung, geeignet zum Auftrennen der leichten Phase in ein an freien Fettsäuren angereichertes, erstes Trennprodukts und in ein an nicht umgesetzten Fettsäurealkylestern oder an nicht umgesetzten Fettsäuretriglyceriden angereichertes, zweites Trennprodukt, wobei das zweite Trennprodukt ferner einen Anteil an freien Fettsäuren enthält, Mittel zum Zuführen der leichten Phase in die erste Trennvorrichtung, Mittel zum Ausleiten eines ersten Trennprodukts aus der ersten Trennvorrichtung, Mittel zum Ausleiten eines zweiten Trennprodukts aus der ersten Trennvorrichtung,
f) Mittel zum Ausleiten des ersten Trennprodukt als FFA-Produkt,
g) Mittel zum Rückführen mindestens eines Teils des zweiten Trennprodukts zum mindestens einen Hydrolysereaktor.

12. Anlage nach Anspruch 11 zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäuremethylestern (FAME), ferner umfassend eine zweite Trennvorrichtung, geeignet zum Auftrennen der schweren Phase in ein an Methanol angereichertes, drittes Trennprodukt und in ein an Wasser angereichertes, viertes Trennprodukt, Mittel zum Zuführen der schweren Phase in die zweite Trennvorrichtung, Mittel zum Ausleiten des dritten Trennprodukts aus der zweiten Trennvorrichtung und zum Ausleiten aus der Anlage als Methanol-Produkt, Mittel zum Ausleiten des vierten Trennprodukts aus der zweiten Trennvorrichtung, Mittel zum Rückführen mindestens eines Teils des vierten Trennprodukts zum mindestens einen Hydrolysereaktor.

13. Anlage nach Anspruch 12, ferner umfassend Mittel zum Zuführen des im mindestens einen Hydrolysereaktor erhaltenen Spartprodukts zu der zweiten Trennvorrichtung, Mittel zum selektiven Abtrennen eines an Methanol angereichertes Kopfprodukt aus dem Spaltprodukt, Mittel zum Ausleiten des an Methanol angereichertes Kopfprodukts aus der Anlage als Methanol-Produkt.

14. Anlage nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Trennvorrichtung als Entspannungsstufe (Flash), vorzugsweise als adiabate Entspannungsstufe ausgestaltet ist.

15. Anlage nach Anspruch 13 oder 14, ferner umfassend Mittel zum Zuführen des an Methanol abgereicherten Spaltprodukts zu der Phasentrennvorrichtung, Mittel zum Rückführen mindestens eines Teils der schweren Phase zum mindestens einen Hydrolysereaktor, Mittel zum Zuführen der leichten Phase zu der ersten Trennvorrichtung.

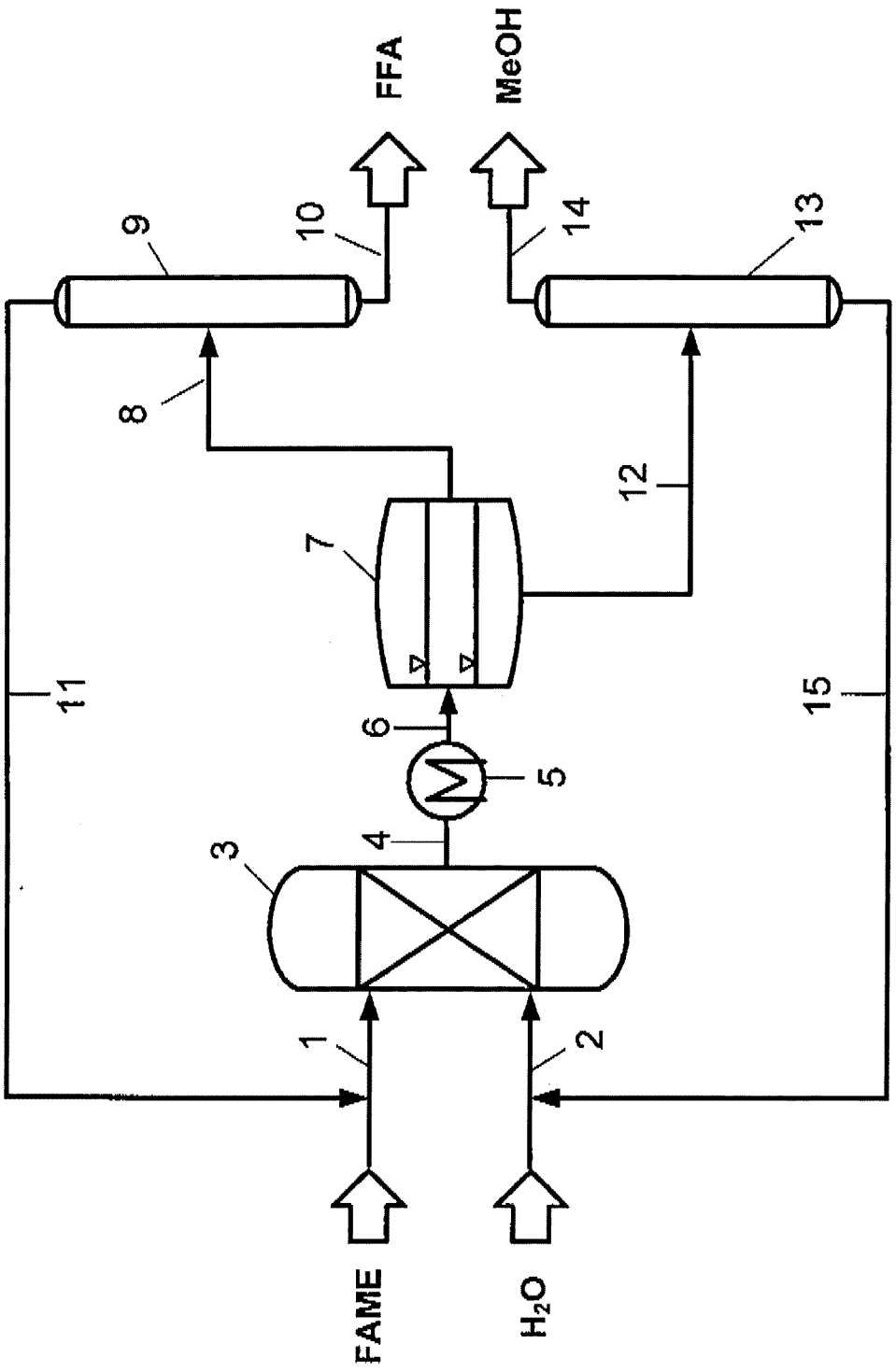

Fig. 1

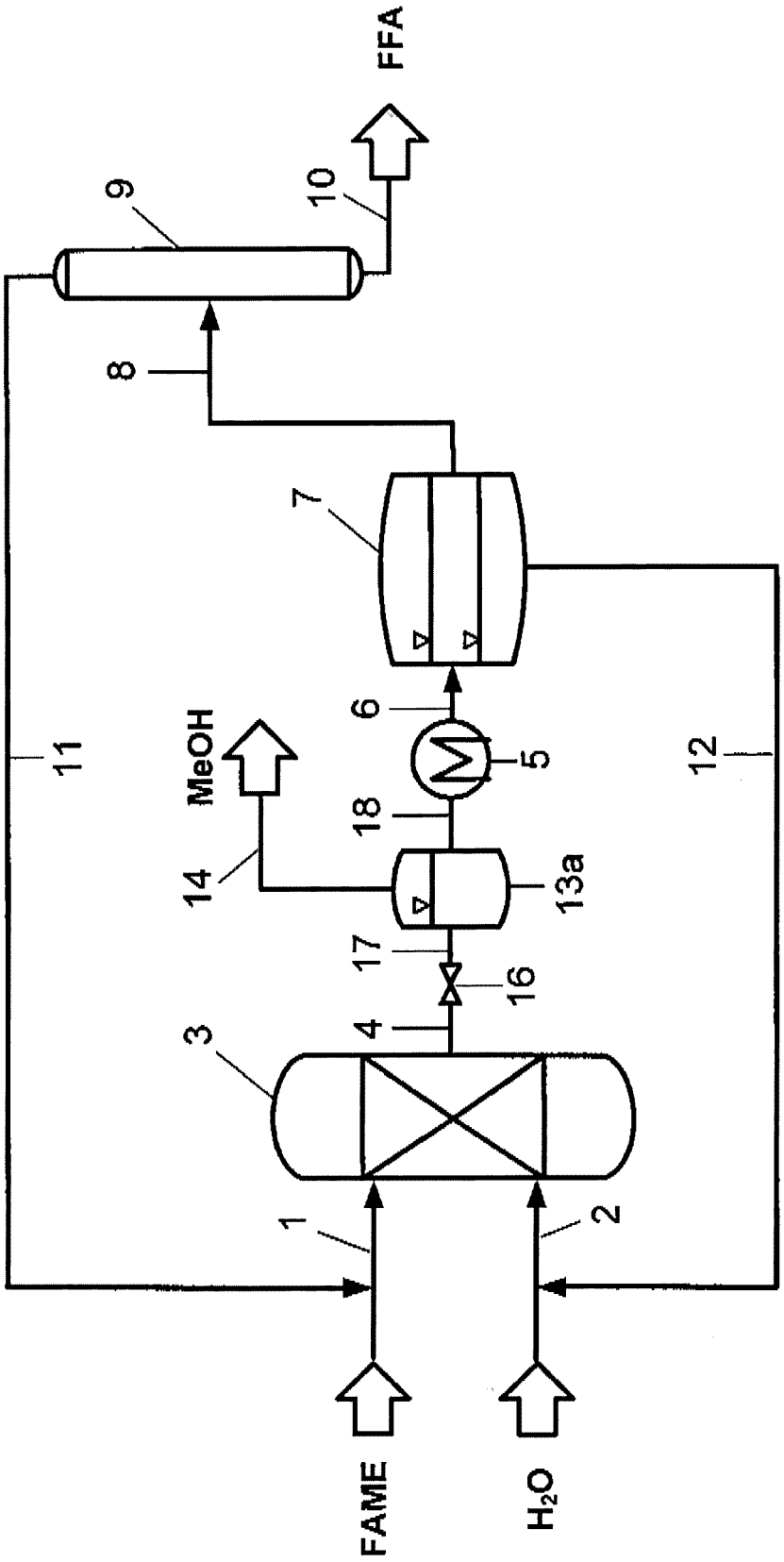

Fig. 2

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 16 40 0026

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	GB 594 141 A (EMERY INDUSTRIES INC) 4. November 1947 (1947-11-04) * Seite 3, Zeile 125 - Seite 4, Zeile 10; Ansprüche 1, 4 * * das ganze Dokument *	1-15	INV. C11C1/04 C11C3/00 C11C1/08
A	RUSSELL L. HOLLIDAY ET AL: "Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH., Bd. 36, Nr. 3, 1. März 1997 (1997-03-01), Seiten 932-935, XP055333525, US ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie960668f * Seite 933, Spalte 2 *	1-15	
A	C. DA SILVA ET AL: "Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives", BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, Bd. 31, Nr. 2, 1. Juni 2014 (2014-06-01), Seiten 271-285, XP055333536, BR ISSN: 0104-6632, DOI: 10.1590/0104-6632.20140312s00002616 * Seite 16, Spalte 1, Absatz 5 - Spalte 2, Absatz 1 *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11C
A	WO 97/07187 A1 (POUL MOELLER LEDELSES OG INGEN [DK]; MOELLER POUL [DK]) 27. Februar 1997 (1997-02-27) * Beispiel 1 *	1-15	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	16. Januar 2017	Rooney, Kevin

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 16 40 0026

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.

16-01-2017

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 594141 A	04-11-1947	KEINE	
WO 9707187 A1	27-02-1997	AU 6732996 A	12-03-1997
		DK 92895 A	22-02-1997
		WO 9707187 A1	27-02-1997

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 69321607 T2 **[0005] [0006]**
- US 4185027 A **[0006]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Electronic Release, Stichwort ''Fatty Acids'', Kapitel 3.2 ''Fat Splitting. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1998 **[0003]**