



(11) **EP 3 266 857 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.01.2020 Patentblatt 2020/01

(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**

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

METHOD FOR THE PRODUCTION OF FATTY ACIDS BY HYDROLYTIC ESTER CLEAVAGE WITH HIGH TEMPERATURE WATER

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'ACIDES GRAS PAR HYDROLYSE UTILISANT DANS L'EAU À HAUTE TEMPÉRATURE

(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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.2018 Patentblatt 2018/02

(73) Patentinhaber: **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)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-97/07187 **WO-A1-2009/075762**
WO-A1-2010/000416 **GB-A- 594 141**
US-A1- 2002 197 687

- **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**
- **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**
- **Anon.: "Fat Splitting: For Production of Fatty Acids and Crude Glycerine", , 2008, Retrieved from the Internet: URL:http://www.lipico.com/processes_fat-splitting.html [retrieved on 2018-09-10]**

EP 3 266 857 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[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

15 **[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 Spaltung 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".

25 **[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.

30 **[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.

35 **[0006]** Die Patentveröffentlichung GB 594 141 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von freien Fettsäuren. Zunächst wird ein Triglycerid für die Hydrolyse hergestellt. Anschließend wird die Hydrolyse bei einer Temperatur von 240 bis 250 °C unter Verwendung von flüssigem Wasser durchgeführt.

40 **[0007]** Auch in der Veröffentlichung "Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water", Russel L. Holliday et al., Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 932 - 935, wird die Verwendung von Wasser als Solvens und als Reaktant für die Hydrolyse von Triglyceriden beschrieben.

[0008] C. da Silva und J. V. Oliveira beschreiben im Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 31, No. 02, 271 - 285 (2014), die Biodiesel-Herstellung durch nichtkatalytische, überkritische Umesterung von Triglyceriden mit überkritischen Alkoholen.

45 **[0009]** Die Patentveröffentlichung WO 2009/075762 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Biodiesel und Fettsäureestern, wobei die Fettsäurequelle und das verwendete Reagenz begrenzt ineinander löslich sind.

[0010] Die Patentveröffentlichung US 2002/0197687 A1 beschreibt ein Verfahren zur enzymatischen Spaltung von Ölen und Fetten, um Fettsäuren und Glycerin zu erhalten.

50 **[0011]** Die Patentveröffentlichung WO 2009/075762 A1 beschreibt ein Verfahren zur Extraktion von Fettsäuren aus Algen-Biomasse durch saure Hydrolyse und Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel.

[0012] Die Internet-Referenz "Fat Splitting: For Production of Fatty Acids and Crude Glycerine", 2008, http://www.li-pico.com/processes_fat-splitting.html (gefunden am 10.09.2018) beschreibt die Ölsplattung mittels Hochdruckdampf bei

Temperaturen zwischen 245 - 255 °C und Drücken zwischen 55 - 60 bar.

[0013] 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

[0014] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein möglichst einfaches Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestern 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.

[0015] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

[0016] Der Umfang der vorliegenden Erfindung wird nur durch die Ansprüche begrenzt.

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 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 Trennproduktes aus der ersten Trennvorrichtung, Mittel zum Ausleiten eines zweiten Trennproduktes aus der ersten Trennvorrichtung,

f) Mittel zum Ausleiten des ersten Trennproduktes als FFA-Produkt,

g) Mittel zum Rückführen mindestens eines Teils des zweiten Trennproduktes zum mindestens einen Hydrolysereaktor.

[0017] 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 Randbedingungen der Verfahrensdurchführung anzupassen.

[0018] 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.

[0019] Die Bezeichnungen "leichte Phase" und "schwere Phase" beziehen sich auf die jeweilige Dichte (das "spezifische Gewicht") der beiden aus dem Spaltprodukt unter Phasentrennungsbedingungen erhaltenen Flüssigphasen.

[0020] 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).

[0021] 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 Verdampfungs-gleichgewichtes der beteiligten Stoffe bedienen.

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 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 (Spalturm) in Betracht. Diese sind so ausulegen, dass sie zum Einstellen des erforderlichen Druckes geeignet sind, was unter anderem durch die Auswahl entsprechender Wandstärken und das Vorsehen geeigneter Druckhalteorgane erfolgt.

[0026] 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 Hydrolyse-reaktion, wodurch die Esterspaltung nachfolgend beschleunigt wird. Zeitlich gesehen ergibt sich ein typischer S-förmiger Verlauf der Umsatzkurve.

[0027] 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 Hydrolyse-reaktion, gelangt ein Anteil freier Fettsäure in den Hydrolysereaktor und kann dort beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse einwirken.

[0028] Es ist dabei zu beachten, dass die Gleichgewichtslage der Hydrolyse-reaktion 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.

[0029] 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

[0030] Eine bevorzugte Ausgestaltung 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, 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. 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.

[0031] 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 Druck-

haltung, um Wasser in der flüssigen Phase zu halten.

[0032] 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.

[0033] 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 ausgeleitet 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.

[0034] Dabei wird es besonders bevorzugt, dass die zweite Trennvorrichtung als Entspannungsstufe (Flash) ausgestaltet ist, die vorzugsweise adiabatisch ausgestaltet ist und betrieben wird. Hierdurch erfolgt bereits eine Vorkühlung des von einem Teil des Methanols befreiten Spaltproduktes vor dem Einleiten in die Phasentrennvorrichtung, so dass die benötigte Menge an Kühlenergie reduziert wird. In besonders günstig gelagerten Fällen, bei denen die adiabatische 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.

[0035] In Weiterbildung der beiden zuvor erörterten, bevorzugten Ausgestaltungen wird 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, wobei die schwere Phase mindestens teilweise zum Umsetzungsschritt b) zurückgeführt wird 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.

[0036] Bevorzugt umfassen die Phasentrennungsbedingungen das Abkühlen des Spaltproduktes oder des an Methanol abgereicherten Spaltproduktes auf eine Temperatur von ≤ 220 °C, bevorzugt ≤ 200 °C, meist bevorzugt ≤ 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.

[0037] 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 Kopfproduktes aus dem Spaltprodukt adiabatisch durchgeführt wird. Durch die adiabatische Abkühlung erfolgt bereits eine Vorkühlung des von einem Teil des Methanols befreiten Spaltproduktes vor dem Einleiten in die Phasentrennvorrichtung, so dass die benötigte Menge an Kühlenergie reduziert wird. In besonders günstig gelagerten Fällen, bei denen die adiabatische 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 adiabatischen Vorkühlung kleiner ausgestaltet werden kann.

[0038] 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 erzielt wird.

[0039] In besonderer Ausgestaltung der 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.

[0040] Bevorzugt umfasst die 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 Kopfprodukts 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.

[0041] Im Hinblick auf die zuletzt erörterte Ausgestaltung der 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 vorgeschaltete Kühlvorrichtung vorhanden ist, da sich hierdurch größere Freiheitsgrade hinsichtlich der Einstellung der Temperatur in der Phasentrennvorrichtung ergeben.

[0042] In einem weiteren Aspekt der 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.

[0043] Bevorzugt umfasst die 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

[0044] Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungs- und Zahlenbeispielen und der Zeichnungen.

[0045] Es zeigen:

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

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

[0046] In dem in Fig. 1 gezeigten, schematischen Fließbild einer ersten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der 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 Rührkesselreaktor 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.

[0047] 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.

[0048] 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.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] In der in Fig. 2 gezeigten, schematischen Darstellung einer zweiten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der 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 adiabatisch 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.

[0052] Aufgrund der adiabatischen Entspannung ist die Temperatur des vierten Trennprodukts kleiner als die des den Hydrolysereaktor 3 verlassenden Spaltprodukts. Hierdurch kann die Kühlvorrichtung 5, 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.

[0053] 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.

[0054] Bei der destillativen Auftrennung in der ersten Trennvorrichtung 9, die 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.

[0055] Die aus der Phasentrennvorrichtung 7 über Leitung 12 ausgeleitete schwere, polare Phase, die nicht umgesetztes Wasser und Methanol als Koppelprodukt der Esterhydrolyse enthält, wird über Leitung 12 und Leitung 2 zum Hydrolysereaktor 3 zurückgeführt.

[0056] Von sämtlichen Rückführströmen in den in Fig. 1 und Fig. 2 gezeigten Ausführungsbeispielen können kleine Teilmengen ausgeleitet und verworfen werden (Purge), um die Anreicherung von Verunreinigungen und anderer unerwünschter Komponenten zu verhindern.

[0057] In beiden erörterten Ausführungsbeispielen ist es möglich, einen methanolreichen 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

Reaktionsparameter

5 **[0058]** 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.

10 **[0059]** 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.

15 **[0060]** Den Effekt eines Methanolaustrages mittels Flash-Verdampfung während der Reaktion zeigt der Vergleich zwischen Beispiel 1c 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-Austrag**	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)											

45 **[0061]** 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.

[0062] 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.

50 **[0063]** 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)

55 **[0064]** 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

EP 3 266 857 B1

C₁₀-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.

[0065] 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 C₈-FAME (vgl. Tabelle 1, Versuchsreihe 1a bis 1b) wurde bei der variierenden Temperatur von 240 bis 260 °C kein identischer Endzustand erreicht.

[0066] 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.

[0067] 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

[0068] 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 C₈-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

EP 3 266 857 B1

(fortgesetzt)

	Bsp. Nr.		2a/1	2a/2	2a/3
5	Phasenanteil oben		50 % vol	46 % vol	43 % vol
		FFA+FAME-reiche leichte Phase			
			% w/w	% w/w	% w/w
10		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
15	Reaktionsgemisch am Endzustand der Spaltungsreaktion		Abkühlung auf 217°C	Abkühlung auf 199°C	Abkühlung auf 177°C
		% w/w			
20	Wasser	64,2			
	Methanol	5,3			
	FAME	8,3			
	FFA	22,2			
25	Phasenanteil unten		50 % vol	54 % vol	57 % vol
		wasser- +methanolreiche schwere Phase			
			% w/w	% w/w	% w/w
30		Wasser	89,1	92,1	93,2
		Methanol	5,9	5,7	5,9
		FAME	1,1	0,4	0,2
		FFA	3,9	1,8	0,7

35 **[0069]** 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.

40 Phasentrennung des Reaktionsgemisches am Endzustand aus Versuchsbeispiel 2b

45 **[0070]** 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 C₈-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).

50 **[0071]** 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.

55

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

Bsp. Nr.	2b/1	2b/2	2b/3			
5 10	Phasenanteil oben			nicht ermittelt	52 % vol	61 % vol
	FFA+FAME-reiche leichte Phase					
		% w/w	% 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	33,5		
	FFA	34,3	42,5	43,5		
15 20	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				
25 30	Phasenanteil unten			nicht ermittelt	48 % vol	39 % vol
	wasser- +methanolreiche schwere Phase					
		% w/w	% 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

[0072] Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, mit denen freie Fettsäuren in einfacher Weise durch hydrolytisches Spalten von Fettsäurealkylestem, insbesondere Fettsäuremethylestem (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

[0073]

- [1] Leitung
- [2] Leitung
- [3] Hydrolysereaktor
- [4] Leitung
- [5] Kühlvorrichtung
- [6] Leitung
- [7] Phasentrennvorrichtung

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

15 **Patentansprüche**

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

- 20 a) Bereitstellen der Fettsäurealkylester,
- b) Umsetzen der Fettsäurealkylester 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,
- 25 c) Ausleiten eines Spaltproduktes, umfassend freie Fettsäuren (FFA), Wasser, nicht umgesetzte Fettsäurealkylester und das entsprechende Alkanol, insbesondere Methanol, d) Zuführen des Spaltproduktes zu einer Phasentrennvorrichtung und Auftrennen des Spaltproduktes unter Phasentrennungsbedingungen in eine freie Fettsäuren und nicht umgesetzte Fettsäurealkylester umfassende leichte Phase und eine Wasser und Methanol umfassende schwere Phase,
- 30 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 angereichertes, zweites Trennprodukt, wobei das Auftrennen so durchgeführt wird, dass das zweite Trennprodukt ferner einen Anteil an freien Fettsäuren enthält,
- f) Ausleiten des ersten Trennproduktes als FFA-Produkt,
- 35 g) Rückführen mindestens eines Teils des zweiten Trennproduktes 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 Trennproduktes zum Umsetzungsschritt b) (Schritt g)) so erfolgen, dass während des Umsetzungsschrittes b) der Anteil an freien Fettsäuren, bezogen auf den Anteil an Fettsäurealkylester, > 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 adiabatisch 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 ≤ 220 °C, bevorzugt ≤ 200 °C, meist bevorzugt ≤ 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.

Claims

1. Method for the fabrication of fatty acids by hydrolytic cleavage of fatty acid alkyl esters, more particularly fatty acid methyl esters (FAME), comprising the following steps:
- providing the fatty acid alkyl esters,
 - reacting the fatty acid alkyl esters with water under hydrolysis conditions at temperatures of at least 200°C, wherein the pressure is chosen such that the water is present in liquid phase and wherein no external substance extraneous to the method is added as homogeneous or heterogeneous catalyst,
 - discharging a cleavage product, comprising free fatty acids (FFA), water, unconverted fatty acid alkyl esters and the corresponding alkanol, in particular methanol,
 - feeding the cleavage product to a phase separation device and separating the cleavage product under phase separation conditions into a light phase comprising free fatty acids and unconverted fatty acid alkyl esters and a heavy phase comprising water and methanol,
 - feeding the light phase into a first separation device that works by a thermal separation method and separating the light phase into a first separation product enriched in free fatty acids and into a second separation product enriched in unconverted fatty acid alkyl esters, wherein the separation is conducted in such a way that the second separation product further contains a proportion of free fatty acids,
 - discharging the first separation product as FFA product,
 - returning at least a portion of the second separation product to reaction step b).
2. Method according to claim 1, **characterised in that** the separation of the light phase (step e)) and/or the return of at least a portion of the second separation product to reaction step b) (step g)) are effected in such a way that, during reaction step b), the proportion of free fatty acids, based on the proportion of fatty acid alkyl ester, is > 0 to 10 wt.%, preferably 0.1 to 8 wt.%, most preferably 0.5 to 5 wt.%.
3. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** the reaction step b) is conducted at a temperature of at least 220°C, preferably at least 240°C, most preferably at least 260°C.
4. Method according to any of claims 1 to 3 for the fabrication of fatty acids by hydrolytic cleavage of fatty acid methyl esters (FAME), **characterised in that** the methanol-comprising heavy phase obtained in step d) is fed to a second separation device that works by a thermal separation method and is separated into a methanol-enriched third separation product and into a water-enriched fourth separation product, the third separation product being discharged from the method as methanol product and the fourth separation product being at least partly returned to the reaction step b).
5. Method according to any of claims 1 to 3 for the fabrication of fatty acids by hydrolytic cleavage of fatty acid methyl esters (FAME), **characterised in that** the cleavage product obtained in step b) is first fed to the second separation device in which a methanol-enriched top product is selectively separated from the cleavage product and discharged

from the method as methanol product.

- 5
6. Method according to claim 5, **characterised in that** the second separation device is configured as an expansion stage (flash) which is preferably configured and operated in an adiabatic manner.
- 10
7. Method according to claim 5 or 6, **characterised in that** the methanol-depleted cleavage product is fed to the phase separation device and separated there under phase separation conditions into a light phase comprising free fatty acids and unconverted fatty acid alkyl esters and a heavy phase comprising water and methanol, the heavy phase being at least partly returned to the reaction step b) and the light phase being fed to the first separation device.
- 15
8. Method according to any of the preceding claims, **characterised in that** the phase separation conditions comprise cooling the cleavage product or the methanol-depleted cleavage product to a temperature of $\leq 220^{\circ}\text{C}$, preferably $\leq 200^{\circ}\text{C}$, most preferably $\leq 180^{\circ}\text{C}$.
- 20
9. Method according to claim 8, **characterised in that** the cooling is brought about by means of a cooling device upstream of the phase separation device and/or by virtue of the separation of the methanol-enriched top product from the cleavage product being conducted adiabatically.
10. Method according to any of the preceding claims, **characterised in that** the ratio of water to fatty acid methyl ester in the reaction of the fatty acid methyl ester with water in step b) is at least 2 mol/mol, preferably at least 10 mol/mol, most preferably at least 20 mol/mol.

Revendications

- 25
1. Procédé de fabrication d'acides gras par clivage hydrolytique d'alkylesters d'acides gras, en particulier de méthylesters d'acides gras (FAME), comprenant les étapes suivantes :
- 30
- a) mise à disposition des alkylesters d'acides gras,
 b) réaction des alkylesters d'acides gras avec de l'eau dans des conditions d'hydrolyse à des températures d'au moins 200°C , dans lequel la pression est choisie de telle sorte que l'eau se présente en phase liquide et dans lequel aucune substance externe étrangère au procédé n'est ajoutée comme catalyseur homogène ou hétérogène,
 35 c) évacuation d'un produit de clivage, comprenant des acides gras libres (FFA), de l'eau, des alkylesters d'acides gras n'ayant pas réagi et l'alcanol correspondant, en particulier du méthanol, d) alimentation du produit de clivage à un dispositif de séparation de phase et séparation du produit de clivage dans des conditions de séparation de phase en une phase légère comprenant des acides gras libres et des alkylesters d'acides gras n'ayant pas réagi et une phase lourde comprenant de l'eau et du méthanol,
 40 e) alimentation de la phase légère dans un premier dispositif de séparation agissant selon un procédé de séparation thermique et séparation de la phase légère en un premier produit de séparation enrichi en acides gras libres et en un deuxième produit de séparation enrichi en alkylesters d'acides gras n'ayant pas réagi, dans lequel la séparation est réalisée de telle sorte que le deuxième produit de séparation contient en outre une proportion d'acides gras libres,
 45 f) évacuation du premier produit de séparation en tant que produit de FFA,
 g) réacheminement d'au moins une partie du deuxième produit de séparation à l'étape réactionnelle b).
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la séparation de la phase légère (étape e)) et/ou le réacheminement d'au moins une partie du deuxième produit de séparation à l'étape réactionnelle b) (étape g)) s'effectuent de telle sorte que pendant l'étape réactionnelle b), la proportion d'acides gras libres, par rapport à la proportion d'alkylesters d'acides gras est de > 0 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 8 % en poids, le plus préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids.
- 50
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'étape réactionnelle b) est réalisée à une température d'au moins 220°C , de préférence d'au moins 240°C , le plus préférentiellement d'au moins 260°C .
- 55
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour la fabrication d'acides gras par clivage hydrolytique de méthylesters d'acides gras (FAME), **caractérisé en ce que** la phase lourde comprenant du méthanol, obtenue à l'étape d) est alimentée à un second dispositif de séparation agissant selon un procédé de séparation thermique

EP 3 266 857 B1

et est séparée en un troisième produit de séparation enrichi en méthanol et en un quatrième produit de séparation enrichi en eau, dans lequel le troisième produit de séparation est évacué du procédé en tant que produit de méthanol et le quatrième produit de séparation est réacheminé au moins en partie à l'étape réactionnelle b).

- 5 **5.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour la fabrication d'acides gras par clivage hydrolytique de méthylesters d'acides gras (FAME), **caractérisé en ce que** le produit de clivage obtenu à l'étape b) est tout d'abord alimenté au second dispositif de séparation, dans lequel sélectivement un produit de tête enrichi en méthanol est séparé du produit de clivage et est évacué du procédé en tant que produit de méthanol.
- 10 **6.** Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le second dispositif de séparation est conçu comme un stade de détente (flash) qui est conçu et dirigé de préférence de façon adiabatique.
- 15 **7.** Procédé selon la revendication 5 ou 6, **caractérisé en ce que** le produit de clivage appauvri en méthanol est alimenté au dispositif de séparation de phase où il est séparé dans des conditions de séparation de phases en une phase légère comprenant des acides gras libres et des alkylesters d'acides gras n'ayant pas réagi et une phase lourde comprenant de l'eau et du méthanol, dans lequel la phase lourde est réacheminée au moins en partie à l'étape réactionnelle b) et la phase légère est alimentée au premier dispositif de séparation.
- 20 **8.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les conditions de séparation de phases comprennent le refroidissement du produit de clivage ou du produit de clivage appauvri en méthanol à une température de ≤ 220 °C, de préférence de ≤ 200 °C, le plus préférentiellement, de ≤ 180 °C.
- 25 **9.** Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le refroidissement est provoqué par un dispositif de refroidissement en amont du dispositif de séparation de phases et/ou **en ce que** la séparation du produit de tête enrichi en méthanol est réalisée de façon adiabatique à partir du produit de clivage.
- 30 **10.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** lors de la réaction du méthylester d'acides gras avec de l'eau à l'étape b), le rapport de l'eau au méthylester d'acides gras est d'au moins 2 moles/mole, de préférence d'au moins 10 moles/mole, le plus préférentiellement d'au moins 20 moles/mole.

35

40

45

50

55

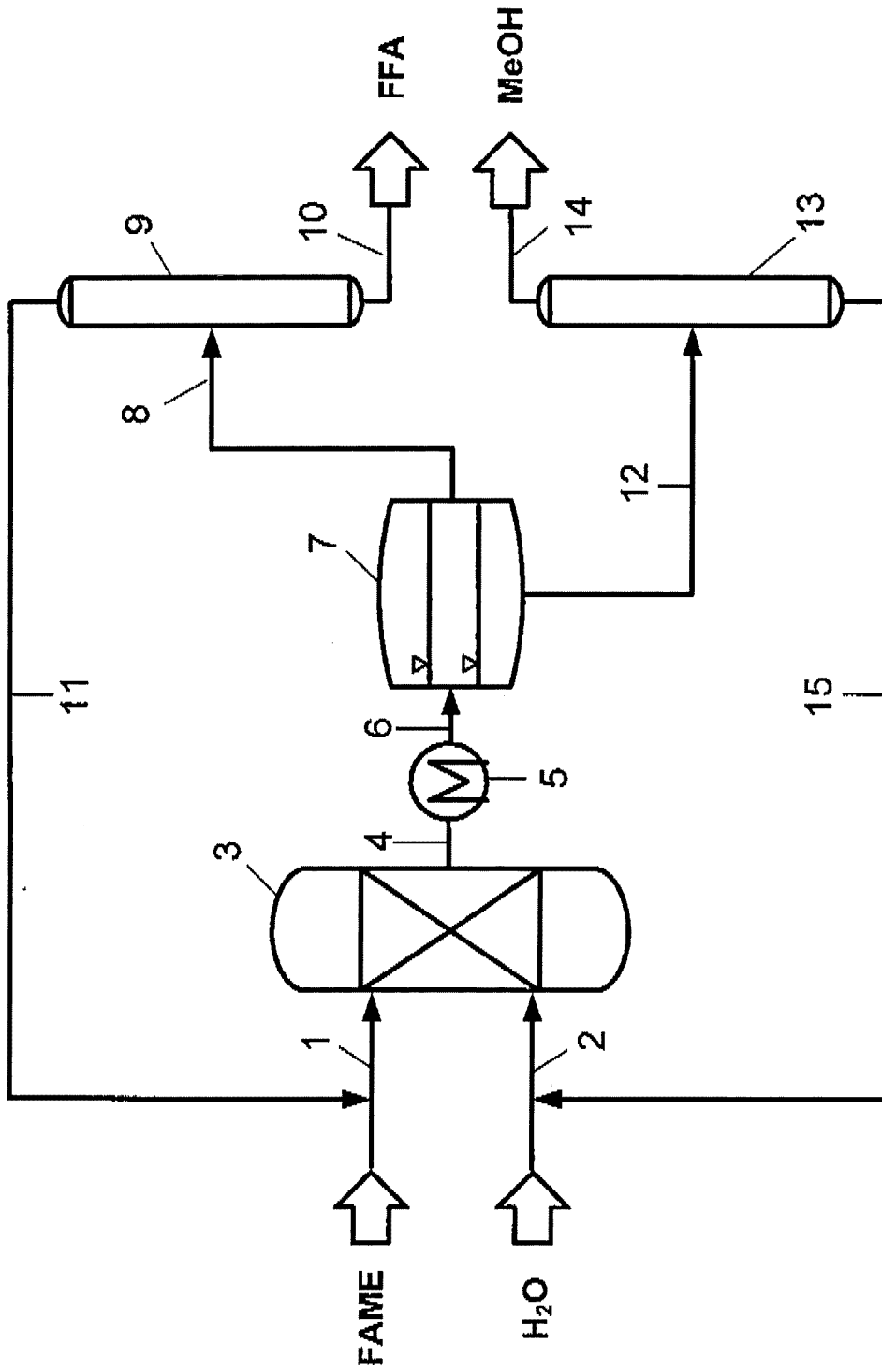


Fig. 1

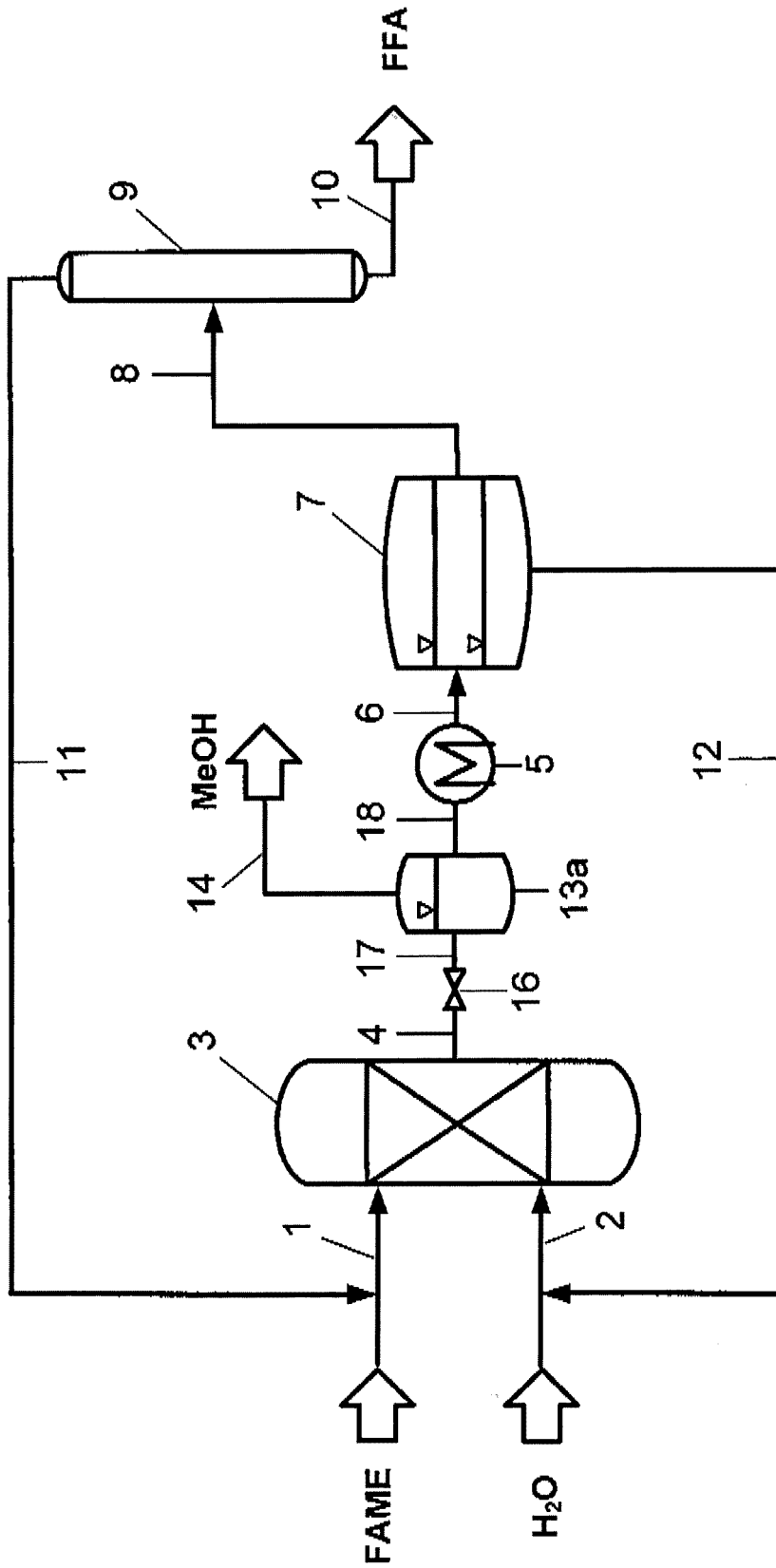


Fig. 2

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] [0013]
- GB 594141 A [0006]
- WO 2009075762 A1 [0009] [0011]
- US 20020197687 A1 [0010]
- US 4185027 A [0013]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Electronic Release, Stichwort "Fatty Acids. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1998 [0003]
- **RUSSEL L. HOLLIDAY et al.** Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, vol. 36, 932-935 [0007]
- **C. DA SILVA ; J. V. OLIVEIRA.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2014, vol. 31 (02), 271-285 [0008]
- *Fat Splitting: For Production of Fatty Acids and Crude Glycerine*, 2008, http://www.lipico.com/processes_fat-splitting.html [0012]