



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 148557

**[C] (45) PATENT MEDDELT
9. NOV. 1983**

(51) Int. Cl.³ C 11 B 15/00

(21) Patentsøknad nr. 770012
(22) Inngitt 04.01.77
(24) Løpedag 04.01.77

(41) Alment tilgjengelig fra 11.07.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 25.07.83

(30) Prioritet begjært 08.01.76, Storbritannia, nr. 651/76

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fraskillelse av fast, partikkel-
formig materiale fra fettmateriale.

(71)(73) Søker/Patenthaver UNILEVER N.V.,
Burgemeester s'Jacobplein 1,
Rotterdam,
Nederland.

(72) Oppfinner HENDRIKUS JACOBUS VAN DEN BERG,
Terheyden,
Nederland.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 2883405 (260-428⁵),
2441200 (210-19)
Bailey's Industrial Oil and Fat Products III
Ed. 1964 p-1007-1011

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fraksjonert krystallisering av glyceridoljer og fett.

Separering av fast, partikkelformig materiale fra flytende fettmateriale i hvilket det er dispergert, utføres i løpet av raffinerings- og fraksjoneringsoperasjoner. I de sistnevnte kan utvalgte fettsyrer eller glycerider i fett eller glyceridoljer utfelles som faste partikler, vanligvis ved avkjøling, og utskilles eksempelvis ved filtrering fra andre materialer som forblir i flytende fase, noen ganger oppløst i løsningsmidler.

I disse operasjoner er adskillelsen av de faste og flytende fasene ofte langsom. Bunnfallet i form av partikler kan holde tilbake en stor del av den flytende bestanddelen av fettmaterialet ved absorpsjon, og avløp av den flytende bestanddelen fra bunnfallet kan være dårlig selv med sentrifugering, spesielt i omkrystalliseringsoperasjoner. Gjentatt vasking av det faste stoffet for å fjerne væsken som henger ved kan være nødvendig, men dette tar tid og forbruker mye løsningsmiddel.

Selv om mer fullstendig adskillelse derfor kan være svært ønskelig, enten for å forbedre kvaliteten av den faste fase eller utbytte av væske, er det i alle fall tidkrevende og dyrt og kan også være umulig å utføre.

Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen avkjøles oljen eller fett, fortrinnsvis dispergert eller oppløst i et løsningsmiddel, til en temperatur ved hvilken den høyeresmeltende fraksjon krystalliseres under agitering som opprettholdes under krystallisasjonen, og deretter separeres den krystalliserte fraksjon. Fremgangsmåten er karakterisert ved at agiteringen utføres homogent med en rører og et kar med glatt og regulær profil som er sylindriske og konsentriske med hverandre, og at røreren roterer med en hastighet på 10-100 omdreininger pr. minutt og tilveiebringer en hastighetsgradient på 1-250 m/min./m radialt.

Fra US-patent 2 883 405 og Bailey, Industrial Oil & Fat Products, 3. utgave, 1964, s. 1007-1011, er det kjent å utføre fraksjonering av oljer ved den såkalte vinteriseringsprosess, for å gjenvinne oljefraksjoner som forblir flytende ved lave temperaturer. For å unngå sjokkavkjøling er temperaturdifferensialet mellom oljen og kjølemidlet i vinteriseringsprosesser aldri store i henhold til Bailey, selv om den fremgangsmåte som er beskrevet i US-patentskriftet anvender hurtig nedkjøling av visse trinn i prosessen. Igjen kan ikke, i henhold til både Bailey- og Greenfield-metoden som er beskrevet i US-patentskriftet, mekanisk agitering for å bringe oljen

i kontakt med kjølemiddelspiralene, tillates etter at krystallisasjonen har begynt, selv om mild agitering av uspesifisert natur tillates i prosessen i henhold til US-patentet, I motsetning til dette fortsettes i henhold til foreliggende oppfinnelse agiteringen under hele krystallisasjonen og er spesifisert til å tilveiebringe homogen agitering, som beskrevet av Tomi og Bagster, Trans IChemE, vol. 56, s.1-8.

Homogen omrøring opptrer når hastighetsgradienten mellom hvilke som helst to nærliggende partikler i blandingen radielt i forhold til hverandre er den samme. Under innvirkning av den homogene omrøring flytter partiklene i den faste fasen sammen til agglomerater som mye lettere blir fri for vedhengende væskefase i den etterfølgende utskillingsoperasjon.

Homogen omrøring utføres fortrinnsvis ved hjelp av en omrører med en jevn profil. Turbulens i det fettmateriale som underkastes homogen røring bør gjøres minst mulig. Homogen omrøring som gir laminær strømming oppnås ved hjelp av en rører med en jevn og regulær profil, som f.eks. ved hjelp av en sylindrisk rører som er konsentrisk i og roterer i et kammer som inneholder fettmaterialet, på en vertikal, hellende eller horisontal akse.

De radielle dimensjonene til røreren er ikke kritiske, men små rørere kan gi langsommere aggregering når andre ting er like. Røreren er fortrinnsvis fra en tredjedel til to tredjedeler av diameteren i omrøringskammeret, spesielt ca. halve diameteren, men den strekker seg fortrinnsvis omtrent i hele dybden av fettmaterialet i kammeret for å sikre fullstendig omrøring. Dybden er i seg selv ikke kritisk i forhold til de radiale dimensjonene, i det minste i satsoperasjoner, men den er i alle fall fortrinnsvis minst så stor som radialbredden av ringen av fettmateriale som er innesluttet mellom veggene i kammeret og røreren, mer spesielt to ganger så dyp eller mer. Et spesielt trekk ved oppfinnelsen er at ingen hjelpevæske er nødvendig for å fremme aggregeringen av partiklene.

Hastigheten til røreren skal fortrinnsvis være så liten som mulig og samtidig slik at det oppnås ønsket effekt, fortrinnsvis fra 1 til 200, spesielt 10 til 100 omdr./min., fortrinnsvis tilsvarende en hastighetsgradient på fra 1 til 250 m/min/m, spesielt 10 til 100 m/min/m radielt. Når den observerte aggregering er for langsom med en liten rører, er det best å erstatte den med en større rører som går med samme eller lavere hastighet, for å oppnå raskere aggregering.

Frengangsmåten er egnet for satsvis eller kontinuerlig operasjon, men i det siste tilfelle er kammeret relativt dypt i

forhold til ringbredden for å tiveiebringe flere blandingstrinn i ringsonen som inneholder fettmaterialet og kombinere god blanding med maksimal kontakt mellom væske og fast materiale.

Oppfinnelsen er av særlig betydning for fraksjonert krystallisasjon av fettsyrer og deres estere, spesielt fett. Disse omfatter glyceridoljer som vanligvis er væsker. Fraksjonert krystallisasjon kan anvendes for å fjerne urenheter eller å adskille partikkelfraksjoner av fettmateriale med ønskede smelteegenskaper og kan utføres i nærvær eller fravær av løsningsmidler for fettmaterialet, selv om fremgangsmåten er spesielt verdifull i såkalte tørrfraksjoneringsprosesser i fravær av løsningsmiddel, da vesentlig lengre filtreringstider forekommer på grunn av den høye viskositeten for den flytende oleinfraksjonen. Denne kan skilles ved å vaske krystallene med en vandig dispersjon av et egnet overflateaktivt middel som i den såkalte Lanza-prosessen. Egnede løsningsmidler for fettfraksjonering omfatter aceton, heksan eller nitropropan og metanol for fettsyrer, fortrinnsvis med et lite innhold av vann. Mengden av løsningsmiddel kan variere fra 5:1 til 1:2 i vekt i forhold til fettmaterialet. Andre løsningsmidler som er kjent på området kan også anvendes.

Fortrinnsvis utføres den fraksjonerte krystallisasjonen in situ under homogen omrøring, idet fettmaterialet avkjøles fra fullstendig flytende eller oppløst tilstand inntil krystallisasjonen av den fraksjon som skal utskilles er fullstendig, mens materialet samtidig utsettes for homogen omrøring. Apparaturen for formålet omfatter et omrøringskammer utstyrt med en koaksialrør, begge med jevn, sylindrisk form og størrelse som beskrevet, og kjøleinnretninger for avkjøling av innholdet i kammeret, fortrinnsvis gjennom veggene i kammeret og i rørreren. En nedre grense kan være nødvendig for rotasjonshastigheten for rørreren, for å sikre adekvat varmeoverføring og unngå for stor avsetning av voksende krystaller på kjøleoverflatene, hvilket kan hindre varmeoverføringen. I motsetning til mange former av krystallisasjonsapparater, skal rørreren ikke skrape veggene i kjølekammeret. Slike anordninger gir ikke homogen omrøring.

Kjølehastigheten påvirkes også av temperaturdifferensialen mellom kjøleoverflaten og fettmaterialet. Store temperaturdifferensialer fremmer rask avkjøling, men under dannelse av mikrokrystallvekst. Små temperaturdifferensialer gir på den annen side større krystaller, men meget langsommere avkjøling. Temperaturdifferensialer i dette patent måles i sentrum av væsken og er fortrinnsvis under 10°C målt radielt. Et temperaturdiffe-

rensial på fra 5 til 20°C, fortrinnsvis 5 til 10°C, holdes fortrinnsvis mellom kjølemedlet og den væske som underkastes avkjøling i hvert fall inntil krystaller opptrer. Deretter kan det holdes et høyere differensial, men fortrinnsvis ikke over 25°C, spesielt 10 til 20°C.

Oppfinnelsen kan anvendes på både spiselige og ikke-spiselige vegetabiliske, animalske og marine fett, fraksjoner av dem og hydrogenerte og interforestrede derivater av dem og fettsyrene som de består av, f.eks. talg-, palme-, solsikke-, safflor-, jordnøtt-, soyabønne- og laurinsyreolje.

Oppfinnelsen er anvendbar for gjennomføring av vinterisering. Dette er en form for fraksjonert krystallisasjon som vanligvis anvendes på spiselige oljer, f.eks. palmeolje eller bomullsfrøolje, eller soyabønneolje som er svakt hydrogenert for å forbedre dens motstandsevne mot nedbrytning ved lagring, som skal brukes som salatuljer eller stekeoljer, for å hindre opp treden av uklarhet ved henstand ved omgivelsetemperatur forårsaket av den fraksjonerte krystallisasjon av en høyere-smeltende stearinfraksjon i oljen. I vinteriseringsprosesser fjernes stearinen ved filtrering etter avkjøling av oljen, men betydelige tap kan opptre i konvensjonelle vinteriseringsprosesser av de ovenfor nevnte grunner, ved separering av olein- og stearinfraksjonene og i ethvert tilfelle forblir en liten mengde stearin ofte hårdnakket i oljen og som utkrystalliserer senere ved lagring dersom ikke oljen avkjøles til meget lavere temperaturer, med tap av enda mer olje. Foreliggende oppfinnelse innebærer en økonomisk og effektiv vinteriserings-prosess, som innbefatter minimale oljetap og har maksimal effektivitet.

Oppfinnelsen er også effektiv når det gjelder å fraksjonere fettmateriale for utvinning av en betydelig del av høyere smeltende, fast fraksjon i en enkelt fraksjonering, opp til så mye som en fjerdedel av totalvekten av fettmaterialet. I konvensjonell praksis absorberer den faste fraksjonen vanligvis minst to ganger sin vekt av den lavere-smeltende, flytende fraksjon. Faste fraksjoner på over ca. en fjerdedel av behandlet totalvekt danner derfor oppslemminger, hvis oppdeling i flytende og faste fraksjoner som de består av, er meget vanskelig enten når det gjelder filtrering eller sentrifugering. Ifølge oppfinnelsen aggregeres krystallene i klumper og beholder en vesentlig mindre del av den flytende fraksjonen.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres ved

148557

temperaturer av f.eks. fra -20 til 50°C , idet temperaturene bare er begrenset av de fysikalske grenser for løsningsmidlene, når slike brukes, og mengden av faststoffer som skal fjernes, ikke mer enn 35% foretrekkes. Adskillelse av det sammenklumpede, faste materiale kan eksempelvis foregå ved dekantering eller gravitasjons- eller trykkfiltrering eller ved sentrifugering.

Oppfinnelsen er av spesiell betydning for utvinning av fettfraksjoner med ønskede egenskaper for anvendelse i næringsmiddelindustrien. Ved sammensetning av margarin fett fremstilles eksempelvis ofte fettblandinger som er oppnådd ved fraksjoneringsprosesser for å tilfredsstille kravene til fysikalske eller kjemiske egenskaper. Fettene skal eksempelvis oppfylle kravene til spesifiserte smelteegenskaper, eller et høyt innhold av polyumettede fettsyrer kan være krevet av ernæringsmessige grunner. Omsorgsfull fraksjonering ifølge oppfinnelsen muliggjør oppnåelse av fett som oppfyller slike krav. I konditorvareindustrien kan det også oppnås fett med den kritiske smelte-opptreden som kreves for fett som anvendes for dette formål, ved fraksjonering ifølge oppfinnelsen, spesielt fra palmeolje, men også fra andre vegetabilske fett som kan herdes før eller etter fraksjoneringen.

Eksempel 1

Et sylindrisk krystalliseringskammer utstyrt med skålformet bunn og en dekkplate var også utstyrt med en sylindrisk rotor som var festet til en vertikal rotoraksel som går inn i kammeret og som roteres ved hjelp av en motor montert over platen og var anbragt på lagere som befant seg i sentrum av dekkplaten og den skålformede bunn i kammeret.

Dette kammeret var omtrent halvparten så dypt som bredt, og rotoren som strakk seg i kammerets fulle dybde, var halvparten så bred som kammeret. Kammeret selv var utstyrt med en ytre kjølekappe i hvilken vandig etylenglykol-løsning, avkjølt til en på forhånd bestemt temperatur, kunne sirkuleres.

Soyabønneolje ble hydrogenisert forsiktig til et jodtall på 110 til 120 ved bruk av frisk nikkelkatalysator på bærer. Dette forbedrer stabiliteten for oljen mot oksydativ nedbrytning, men fører til uklarhet i oljen ved henstand på grunn av krystallisasjon av en stearinfraksjon. Denne ble fjernet fra oljen ifølge oppfinnelsen med den beskrevne apparatur.

Etter å ha fjernet katalysatoren ble oljen avkjølt

148557

6

til 36°C og tilsatt i krystalliseringskammeret. Røreren ble rotert slik at det oppnåddes en hastighetsgradient på ca. 15 meter/minutt/meter i væsken i ringen. Vandig etylenglykol som sirkulerte i kjølekappen ble holdt slik at det ble oppnådd en temperaturgradient på 20°C/meter målt radielt gjennom oljen, til et målepunkt midtveis mellom veggene i kammeret og rotoren. Da temperaturen nådde 21°C kom det til syne krystaller og temperaturdifferensialet økte til 35°C/meter inntil det ble nådd en slutt-temperatur på 3°C. Oljen ble så filtrert gjennom en standard vakuum-filtreringsenhet, og det ble oppnådd 74% olein på 3 timer, beregnet på vekten av den hydrogenerte oljen. Oleinet forble klart ved 0°C i minst 5 timer. På den annen side avsattes stearinkrystaller fra hydrogenert, hel olje selv ved henstand ved 20°C.

I sammenlikningsforsøk ved bruk av konvensjonelle fraksjoneringsmetoder inkludert en agitator i karet istedenfor rotor-røreren og skrapetilbehør for fjerning av krystallinsk materiale som danner seg på karveggen, ble betingelsene justert for å gi samme filtreringstid, men det ble bare oppnådd et utbytte på 60%. Oleinproduktet var i begge tilfeller egnet for anvendelse som stekeolje, idet den forble klar ved lagring ved omgivelsesbetingelser.

Eksempel 2

En serie forsøk ble utført ved fraksjonering av liknende, herdet soyaolje, tilsatt ved 30°C i liknende utstyr, omfattende et kammer med 60 cm diameter som var 1 meter høyt, utstyrt med en rotor-rører med 30 cm diameter. Effekten ble observert på filtreringshastighet og oleinutbytte av fraksjonerings-temperatur og temperaturdifferensial som imidlertid forble konstant i hvert forsøk, og hvor rotasjonshastigheten i alle var 42 omdr/min tilsvarende en hastighetsgradient på 264 m/time/m. Effekten ble også observert på "stabilisering" ved å holde det avkjølte fett i 2 timer ved fraksjoneringstemperaturen.

I alle forsøk ble det oppnådd et olein som forble klart ved 0°C etter 5 timer. Ytterligere spesielle resultater fremgår av tabellen nedenfor.

148557

Tabell
Kjølebetingelser

<u>Forsøk</u>	<u>Diff. fl.</u> <u>°C</u>	<u>Stabiliserings-</u> <u>tid (timer)</u>	<u>Slutt</u> <u>°C</u>	<u>Tid</u> <u>(Timer)</u> <u>fra</u> <u>30°C</u>	<u>Utbytte</u> <u>olein</u> <u>%</u>	<u>Fil-</u> <u>trerings-</u> <u>grad</u> <u>m³/m²/h.</u>
1)	3-4	-)	0	10	67,6	5,2
)		)				
1a)		2)		12	65,7	4,0
)	10	)	-1,5	6	63,6	0,99
2)		-)				
)		)				
2a)		2)		8	60,8	0,68
3	6	-		7	61,3	0,63

Forsøkene 1 og 2 viser den markerte nedgang i filtreringshastighet og betydelig økning i oleinutbytte som følger når Δt reduseres, for samme slutttemperatur. Sammenlikning mellom forsøk 1 og 1a og også 2 og 2a viser overraskende at en "stabiliserings"-periode ved fraksjoneringstemperaturen er skadelig, i motsetning til erfaringene fra konvensjonell fraksjoneringspraksis. Endelig viser forsøk 3 også at det kan oppnås godt oleinutbytte, sammenliknet med forsøk 2a, selv ved lavere temperatur på $-1,5^{\circ}\text{C}$ ved å bibeholde en lavere Δt og unngå forlenget stabiliserings-temperatur.

Eksempel 3

Palmeolje (jodtall 53) ble omrørt med 100 omdr/min i et sylindrisk kar som var to ganger så dybt som bredt, utstyrt med kjølekappe og en koaksial, sylindrisk rotor som strakk seg hovedsakelig den fulle dybde av oljen, idet diameteren for rotoren var halvparten av karet. Fra 50°C ble oljen kjølt med $12^{\circ}\text{C}/\text{timer}$ til 28°C , ved hvilken temperatur den ble holdt med fortsatt omrøring i 5 1/2 timer, da NMR-analyse av en prøve viste 8% dannede faststoffer. Oljen ble filtrert ved samme temperatur med en strømningsgrad på over $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{time}$ ved et filtreringstrykk på 0,5 atmosfære.

Filtratet ved 80% av opprinnelig palmeolje, hvorved det ble igjen en rest på filteret på 20%.

Eksemplet ble gjentatt ved kontinuerlig operasjonsutstyr med samme forhold ved å bruke en rørerhastighet på 40 omdr/min, hvorved det ble oppnådd 9% faststoffer og filtratet oppgikk igjen til 80% av den opprinnelige oljen med et jodtall på 57 og en filtreringsgrad på $6,5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{time}$. Oppholdstid var 2 timer.

148557

8

Ved en krystallisasjonstemperatur på 13°C og en rørerhastighet på 80 omdr/min ble det oppnådd et utbytte på 45% av flytende fraksjon fra det kontinuerlige utstyret med et jodtall på 63,2 ved en filtreringsgrad på 0,5 m³/m²/time. Dette er et utmerket utbytte i betraktning av den grove resten som skulle fjernes. Oppholdstid var 5 timer.

Eksempel 4

Malayisk palmeolje-fraksjon (jodtall 58,4), oppnådd ved fraksjonering av palmeolje, ble blandet med fire ganger sin vekt av aceton og fraksjonert ved 3°C ved kjøling i den satsapparat som er beskrevet i eksempel 3, fra 50 til 3°C med en hastighet av 12°C/time med omrøring ved 300 omdr/min. Etter omrøring i 3 timer ved denne temperatur var filtreringen rask, og filtreringsresten ble vasket fire ganger hver gang med 1 1/4 ganger vekten av startoljen av aceton. Etter fordampning av løsningsmidlet ble det oppnådd en rest på 36% (jodtall 41,3) med et filtratoljeutbytte på 64% (jodtall 68,5), basert på startoljen.

Eksempel 5

Eksempel 4 ble gjentatt ved -6°C, avkjøling fra 30°C med 5 timers stabilisering under anvendelse av en like stor mengde heksan som løsningsmiddel. Etter vasking av filtreringsresten to ganger, hver gang med like stor mengde heksan som startoljen og fordampning av løsningsmidlet, ble det oppnådd en filtratolje på 64,1 vekt% av startoljen med jodtall 67,8 og en rest på 35,9% med jodtall 43,2.

Eksempel 6

Talgfettsyrer med jodtall 56 ble oppløst i 1 1/2 ganger sin vekt av en blanding av 92% metanol og 8% vann og fraksjonert i det apparat som er beskrevet i eksempel 3, avkjøling fra 30°C til -7°C med en kjølehastighet på 18°C/time med omrøring ved 200 omdr/min og straks derpå filtrert som tidligere og vasket to ganger med samme løsningsmiddel, hver gang med 88% av den opprinnelige vekt av syre. Etter fordampning av løsningsmidlet ble det oppnådd et filtrat med jodtall 95,2 i 56,1% utbytte sammen med 43,9% filtreringsrest med jodtall 5,8, oppnådd som et frittstrømmende, granulært materiale av hvilket 92% var partikler med en diameter på ca. 0,5 mm.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fraksjonert krystallisering av glyceridoljer og fett, hvorved oljen eller fettene, fortrinnsvis dispergert eller oppløst i et løsningsmiddel, avkjøles til en temperatur ved hvilken den høyere-smeltende fraksjon krystalliseres, med agitering som opprettholdes under krystallisasjonen, og den krystalliserte fraksjon separeres deretter, k a r a k t e r i s e r t v e d at agiteringen utføres homogent med en rører og et kar med glatt og regulær profil som er sylindriske og konsentriske med hverandre, og at røreren roterer med en hastighet på 10-100 omdreininger pr. minutt og tilveiebringer en hastighetsgradient på 1-250 m/min./m radialt.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at agiteringen utføres i et sylindrisk kar med diameter 1,5-3 ganger rørerens diameter.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at agiteringen utføres i et kar som er minst så dypt som den radiale bredde av det fettmateriale som er innelukket i karet mellom dettes vegger og røreren.