

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 284 043 A5



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 11 B 3/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 11 B / 330 573 2	(22)	07.07.89	(44)	31.10.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	van de Sande, Robert L. K. M.; Segers, Jacobus C., NL
(73)	Unilever N.V., Rotterdam, NL
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Reinigung von Glyzeridöl

(55) Glyzeridöl-Reinigung; Entschleimungsstufe; Separationsstufe; Entfernung Partikel, ungelöst, nichtabzentrifugierbar

(57) Die Entfernung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung von Glyzeridöl, bestehend aus der Entschleimungsstufe des Glyzeridöls, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Entschleimungsstufe eine Separationsstufe folgt, in der ungelöste und nichtabzentrifugierbare Partikel aus dem entschleimten Öl entfernt werden. Vorzugsweise folgt nach der Entschleimungsstufe eine Zwischenaufbewahrungsstufe des entschleimten Öls für eine solche Zeitdauer und unter solchen Temperaturbedingungen, daß eine Agglomeration der ungelösten Partikel hervorgerufen wird und wobei ein Mittel als Promoter für die Bildung der ungelösten Partikel und/oder zur Agglomeration der ungelösten Partikel dem Öl zugegeben wird.

ISSN 0433-6461

23 Seiten

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Glyzeridöl, das die Entschleimungsstufe des Glyzeridöls beinhaltet, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Entschleimungsstufe eine Separationsstufe folgt, in der ungelöste und nicht abzentrifugierbare Partikel aus dem entschleimten Öl entfernt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Partikel durch Mikrofiltration entfernt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Entschleimungsstufe eine Zwischenaufbewahrung des entschleimten Öls für eine solche Zeitdauer und unter solchen Temperaturbedingungen folgt, die eine Agglomeration der erwähnten ungelösten Partikel hervorrufen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erwähnten Partikel bei einer Öltemperatur unter 90°C vorzugsweise unter 65°C agglomerieren.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Glyzeridöl der Super-Entschleimungsstufe des Glyzeridöls unterzogen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die ungelösten Partikel bei einer Öltemperatur zwischen Umgebungstemperatur und 40°C für eine Zeitdauer von ungefähr 0,5 bis 5 Stunden agglomerieren.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein die Bildung von ungelösten Partikeln und/oder die Agglomeration der ungelösten Partikel förderndes Mittel dem Öl zugesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor Alkali, Säure, Wasser, hydratisierbare Phosphatide, hydrolisierte Phosphatide und deren Mischungen enthält.
9. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor alkalisch ist und in einer Menge äquivalent zu ungefähr 0,01 bis 100 % freien, in dem entschleimten Öl enthaltenen Fettsäuren zugesetzt wird.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Separationsstufe die Zugabe eines Adsorptions- und/oder Absorptionsmittel für die zu entfernenden ungelösten Partikel umfaßt.
11. Verfahren nach Ansprüchen 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel durch Filtration, Mikrofiltration, Zentrifugieren, Sedimentation und/oder Dekantieren entfernt werden.

Verfahren zur Reinigung von Glyzeridöl

Anwendungsgebiet der Erfindung

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung von Glyzeridöl und insbesondere auf ein solches Reinigungsverfahren, das eine Entschleimungsstufe enthält.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Glyzeridöle, insbesondere pflanzlichen Ursprungs, wie z.B. Sojabohnenöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Safloröl, Baumwollsaatöl u.ä. stellen ein wertvolles Rohmaterial für die Nahrungsmittelgüterindustrie dar. Diese Öle erhält man in Rohform meistens aus Samen und Bohnen durch Auspressen und/oder Lösungsmittlextraktion.

Solche Roh-Glyzeridöle bestehen hauptsächlich aus Triglyzeridkomponenten. Allerdings enthalten sie im allgemeinen auch einen signifikanten Anteil von nichttriglyzeriden Komponenten wie Phosphatide (Schleime), Wachsubstanzen, gemischte Glyzeride, freie Fettsäuren, Farbstoffe und geringe Anteile Metall. In Abhängigkeit von der vorgesehenen Verwendung des Öls haben viele dieser Verunreinigungen einen unerwünschten Einfluß auf die (Lagerung)-Stabilität, den Geschmack und die Farbe der späteren Erzeugnisse. Deshalb ist eine Reinigung erforderlich, das heißt es müssen der Schleim und andere Verunreinigungen aus den Roh-Glyzeridölen weitestgehend entfernt werden.

- 2 -

Im allgemeinen ist die 1. Stufe zur Reinigung der Glyzeridöle die sogenannte Entschleimungsstufe, das heißt die Entfernung der Phosphatide. In vorliegendem Kontext bezieht sich der Begriff "Entschleimung" auf jede Behandlung des Öls, evtl. beispielsweise nach der Aufbereitung des Öls, wodurch die Entfernung von Schleim und Begleitstoffen erreicht wird. Bei dem konventionellen Entschleimungsprozessen wird dem Roh-Glyzeridöl Wasser zugesetzt, um die Phosphatide zu hydratisieren, die anschließend beispielsweise durch Zentrifugieren entfernt werden. Das das sich ergebende entschleimte Öl oft noch unakzeptable hohe Anteile "nichthydratisierbarer"

Phosphatide enthält, folgen dieser Wasser-Entschleimungsstufe normalerweise chemische Behandlungen mit Säure und Alkali, um die restlichen Phosphatide zu entfernen und die freien Fettsäuren zu neutralisieren ("Alkali-Raffination").

Anschließend wird das so gebildete Soapstock mittels Zentrifugieren von dem neutralisierten Öl getrennt. Das sich ergebende Öl wird dann weiter unter Anwendung von Entfärbungs- und Desodorierbehandlungen voredelt.

Nach der obenbeschriebenen Wasser-Entschleimungsstufe erreicht man im allgemeinen Restphosphatwerte in der Größenordnung von 100-250 ppm. Mittels des verbesserten Entschleimungsverfahrens gemäß Beschreibung in US 4.049.686, bei dem das Roh- oder wasserentschleimte Öl mit konzentrierten Säuren, z.B. insbesondere Zitronensäure, behandelt wird, kann man die Restphosphatwerte bis auf einen Bereich von 20-50 ppm absenken. Dieses Entschleimungsverfahren wird hier weiterhin als Super-Entschleimungsverfahren bezeichnet.

Im allgemeinen sind die nachfolgenden Veredelungsstufen um so besser oder leichter, je niedriger der Anteil von Restphosphatiden nach der Entschleimungsstufe ist. Insbesondere führt ein niedriges Phosphatidniveau nach der Entschleimung zu einer leichteren Verarbeitung in der Alkali-Raffinationsstufe, oder es kann sogar die Möglichkeit eröffnen, die Alkali-Raffinationsstufe ganz und gar wegzulassen. In diesem Fall wird das Öl weiterhin mittels Entfärbung und Dampfaffinierung veredelt. Eine Raffinierungsverfahrensstufe, die keine Alkalibehandlung und nachfolgende Entfernung des Soapstocks ein-

schließt, wird oft als "physikalische Raffinierung" bezeichnet, und ist hinsichtlich der Vermeidung von Verschmutzung, der Verarbeitungseinfachheit und des Ergebnisses in hohem Maße wünschenswert.

Ziel der Erfindung

Durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung von Glyzeridöl werden sehr niedrige Restphosphorwerte von unter 10 ppm oder sogar 5 ppm erzielt. Dadurch können Entfärbungsmittel eingespart und somit die Ökonomie des Verfahrens verbessert werden. Durch den geringeren Verbrauch an Entfärbungsmitteln wird außerdem die Umwelt entlastet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, konventionell entschleimtes Öl von restlichen, ungelösten Phosphatiden zu reinigen und somit ein verbessertes Reinigungsverfahren für Glyzeridöl zur Verfügung zu stellen.

Man hat nunmehr festgestellt, daß - obwohl das konventionell entschleimte Öl visuell "kristall" klar erscheinen kann - noch ein gewisser Anteil von restlichen, ungelösten Phosphatiden vorhanden ist, z.B. hydratisierte Phosphatide, die mittels einer einfachen Zentrifugierung nicht entfernt werden können. Man kann diese Partikel durch eine direkte Mikrofiltration oder mittels einer geeigneten Separationstechnik entfernen, nachdem man das Öl Bedingungen ausgesetzt

- 4a -

hat, die eine Agglomeration und/oder die zusätzliche Bildung von ungelöstem Schleim fördern, der solche Partikel enthält, die eine geeignete Lagerzeit bei entsprechender Temperatur unter Zusatz von agglomerationsfördernden Mitteln, z.B. Alkali, hydratisierte Phosphate, Wasser und deren Mischungen ermöglichen. Bei Restphosphatiden sind Restphosphorniveaus unter 15 ppm oder sogar unter 10 oder 5 ppm erreichbar. Eine sehr einfache Methode zur Abtrennung dieses Anteils ungelöster Phosphatide, die im technischen Maßstab anwendbar ist, hat man in der Filtration über einen Mikrofilter mit geeigneter Porengröße und Porösität gefunden. Demgemäß liefert die vorliegende Erfindung im weitesten Sinne ein Verfahren zur Reinigung von Glyzeridöl, bestehend aus der Stufe der Entschleimung des genannten Glyzeridöls, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Entschleimungsstufe eine Separationsstufe folgt, bei der ungelöste und ursprünglich nichtabzentrifugierbare Partikel

aus dem genannten entschleimten Öl entfernt werden.

Von Bedeutung bei dem vorliegenden Reinigungsverfahren ist, daß das Glyzeridöl zuerst entschleimt wird. Das kann durch jedes konventionelle Entschleimungsverfahren erfolgen, das eine Hydratisierung der Phosphatide einschließt und geeignet ist, das Restphosphorniveau bis auf einen Bereich von 5-250 ppm bezogen auf Ölmasse zu verringern.

Für die Ziele der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "Entschleimung" auf jedes Verfahren zur Behandlung von Glyzeridölen, welches die Zugabe von Wasser zu dem genannten Öl beinhaltet, ob allein oder zusätzlich, ob anschließend oder vor Chemikalien, z.B. Säure und/oder alkalische Substanzen und ob für den alleinigen Zweck der Entschleimung oder auch für weitere Zwecke, so um mindestens einen Teil der nichtglyzeriden Komponenten, beispielsweise insbesondere die Phosphatide, in dem genannten Öl durch Hydratisierung unlöslich zu machen und um nachfolgend unlösliche Stoffe durch Abzentrifugieren oder Filtrieren auf ein Niveau von 5-250 ppm Restphosphor abzuscheiden. Geeignete Entschleimungsverfahren wurden beispielsweise in GB-A-1, 565.569; US-A-4, 240.972; US-A-4, 276.227; EP-A-0, 195.991 veröffentlicht.

In ihrer einfachsten Form beinhaltet die Entschleimungsstufe die Zugabe einer relativ kleinen Wassermenge zu dem Rohglyzeridöl, speziell zwischen 0,2 und 5 %, vorzugsweise zwischen 0,5 bis 3 %, bezogen auf Ölmasse, danach folgt die Abtrennung des die Phosphatide enthaltenen Schleims durch Zentrifugieren. Diese sog-

nannte Wasser-Entschleimung ist in der Technik bestens bekannt, und Beschreibungen von geeigneten Prozeßbedingungen kann man in vielen Lehrbüchern finden.

Vorzugsweise wird das Super-Entschleimungsverfahren gemäß Beschreibung in US 4.049.686 angewandt, das aus dem Dispergierer einer wirksamen Menge einer konzentrierten Säure oder von Säureanhydrid in dem Roh- oder wahlweise entschleimten Öl und einer nachfolgenden Dispergieren einer entsprechenden Wassermenge in das säurebehandelte Öl besteht. Der wäßrige Schlamm wird abgeschieden, nachdem man das Öl-, Säure- und Wassergemisch mindestens 5 Minuten bei einer Temperatur unter 40°C gehalten hat.

Um Restphosphorwerte von 20-50 ppm zu erreichen, wird das Rohöl vorzugsweise mit einer konzentrierten Lösung von Zitronensäure bei 70-90°C während 10 bis 20 Minuten behandelt. Anschließend wird Wasser mit einer Menge von 0,2 bis 5 %, vorzugsweise 0,5 bis 3 % auf Masse Öl zugesetzt. Diese Mischung wird entweder vor oder nach der Wasserzugabe auf eine Temperatur unter 40°C, vorzugsweise unter 25°C abgekühlt. Um so eine optimale Hydratisierung der hydratisierbaren Phosphatide zu ermöglichen, wird das Öl-, Säure- und Wassergemisch bei dieser Temperatur für eine Zeit von vorzugsweise länger als 1 Stunde, besser 2 bis 4 Stunden gehalten.

In Abhängigkeit vom Niveau nichthydratisierbarer Phosphatide, kann es von Vorteil sein, weiterhin besonders hydratisierbare Phosphatide gemäß dem in US 4.162.260 beschriebenen Verfahren zuzusetzen. Auch die Zugabe hydratisierter Phosphatide, wie in US 4.584.141 beschrieben, kann vorteilhaft sein. Anschließend wird der phosphatidhaltige

Schlamm vom Öl mittels Zentrifugieren getrennt. Man bevorzugt eine Erwärmung des Gemischs auf eine Temperatur von 50-80°C unmittelbar vor der Separationsstufe.

Nach der Entschleimungsstufe (inkl. der Schlammseparationsstufe) wird das entschleimte Öl weiterbehandelt, um den verbleibenden Anteil ungelöster Phosphatide zu entfernen, die in Form sehr kleiner Partikel mit einem kritischen Separationsdurchmesser von unter etwa 0,05-10 Mikron in Abhängigkeit von der Separationstechnik und den angewendeten Separationsbedingungen vorhanden sind.

Insbesondere hat man ein geeignetes und bevorzugtes Verfahren für eine derartige Entfernung gefunden, indem man das entschleimte Öl über einen Mikrofilter geeigneter Porengröße filtriert.

Unter einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Reinigung von Glyzeridöl dargestellt, das aus der Entschleimungsstufe des genannten Öl besteht, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Entschleimungsstufe eine Filtrationsstufe des entschleimten Öls über einen Mikrofilter folgt, das eine geeignete Durchschnittsporengröße besitzt, um den Restphosphorgehalt unter 15 ppm auf Masse Öl zu verringern.

Um eine Verringerung des Restphosphors auf ein Niveau unter 15 ppm zu erreichen, muß gemäß der vorliegenden Erfindung die durchschnittliche Porengröße des Filters unter etwa 5 Mikron liegen. Eine weitere und bevorzugte Verringerung auf unter 10 oder sogar unter 5 ppm Rest-

phosphor kann man durch Verwendung von Mikrofilter-Porengröße unter 0,5 Mikron und am besten in einem Bereich von 0,1 bis 0,2 Mikron erreichen. Die Agglomeration kann initiiert und/oder vergrößert werden, indem man das entschleimte Öl Bedingungen unterzieht, die die Bildung von aus einzelnen Teilchen bestehenden Substanzen (Schleime) auslösen, die nicht in dem Öl gelöst sind und/oder die Agglomeration der ungelösten Partikel fördern, z.B. Verweilzeit, Erniedrigung der Temperatur, indem man Mittel zusetzt, die die Bildung von aus einzelnen Teilchen bestehenden Substanzen und/oder die Agglomeration der ungelösten Partikel fördern, z.B. Alkali (Lauge, Natriumhydroxid, Natriumsilikat, Kalziumkarbonat u.ä.), Säure (Phosphorsäure, Zitronensäure, Tartarsäure u.ä.), hydratisierbarer Phosphatide (US-A-4, 162.260), hydratisierter Phosphatide (US-A-4, 584.141). Hinsichtlich Alkali ist eine entsprechende Menge Alkali - die Menge des zugegebenen Alkali - ungefähr 0,01 bis 100 % der in dem entschleimten Öl vorhandenen Fettsäuren äquivalent. Vorzugsweise ist die zugegebene Alkalimenge ungefähr 0,05 bis 50 % der in dem entschleimten Öl vorhandenen Fettsäuren äquivalent. Infolge der Zugabe dieser Agenzien bei gleichen Agglomerationszeiten kann man, falls gewünscht, eine höhere Agglomerationstemperatur wählen oder bei einer spezifischen Agglomerationstemperatur die Agglomerationszeit verkürzen.

Wahlweise kann die Separationsstufe die Zugabe eines Absorptions- oder Adsorptionsmittels für die ungelösten, zu beseitigenden Partikel enthalten. Beispiele für

Adsorptionsmittel sind Bleicherde, Aktivkohle, die Stoffe, Zellulose, z.B. Arbocel (registrierte Handelsmarke) enthält. Beispiele für Absorptionsmittel sind mikroporöse Silika und Aluminiumsilika, z.B. Trisyl (registrierte Handelsmarke).

Unter für den Agglomerationsprozeß sehr günstigen Bedingungen kann anstatt oder zusätzlich zu der Mikrofiltrationsstufe auch ein zweites Zentrifugieren oder ein anderes für die Entfernung von ungelösten Teilchen aus dem Öl geeignetes Separationsverfahren angewandt werden.

Vorzugsweise wird eine Super-Entschleimung angewandt, da die Agglomerationszeitdauer erheblich verkürzt ist und höhere Agglomerationstemperaturen angewendet werden können. Am meisten bevorzugt man die Durchführung der Agglomerationsstufe bei der gleichen Temperatur wie bei der Super-Entschleimungsbehandlung.

Die Verwendung von Säure zur Initiierung und/oder als Promotor für die Partikelbildung und Partikelagglomeration verhindert vorteilhafterweise die Seifenbildung.

Man kann die ungelösten Partikel oder Agglomerate durch Mikrofiltration, Filtration, Zentrifugieren, Sedimentation oder Dekantieren entfernen. Nach der Entfernung der Partikel kann man die Reinigung des Öls, das beispielsweise einen Restphosphorgehalt unter 15 ppm, vorzugsweise unter 10 ppm oder sogar unter 5 oder 2 ppm hat, durch ein geeignetes Reinigungsverfahren fortsetzen, um die gewünschte

Spezifikation für das gereinigte Öl zu erreichen. Derartige weitere Raffinationsverfahren umfassen Alkalisierung, Entfärben und Deodorisation. Insbesondere und vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren eine physikalische Reinigung, wobei das Reinigungsverfahren die Stufen Entschleimung, Verringerung des Restphosphorgehaltes auf unter 15 ppm, Entfärben und Deodorisieren aber keine Alkalisierstufe beinhaltet. Es ist sogar möglich, die Entfärbungsstufe wegzulassen.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielten sehr niedrigen Restphosphorwerte von unter 10 ppm oder sogar 5 ppm haben eine vorteilhafte Auswirkung auf den Verbrauch von Entfärbungsmittel in der Entfärbungsstufe und tragen dadurch signifikant zur Ökonomie des Reinigungsverfahrens und zur Verringerung der mit einem übermäßigen Verbrauch von Entfärbungsmittel zusammenhängenden Umweltprobleme bei.

Die vorliegende Erfindung wird nun weiter anhand folgender Beispiele erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Maiskeimrohöl wurde nach folgendem Verfahren entschleimt:

- (1) Vermischen des Rohöls mit 0,07 % Zitronensäure-Monohydrat (als 50%ige Lösung) bei 85°C.
- (2) Nach 20 Minuten Zugabe von 1,6 % Wasser.
- (3) Abkühlung des Gemischs auf 25°C, 3 Stunden hydratisieren lassen und
- (4) Abscheiden des Schlamms vom Öl bei 65°C über eine Zentrifuge.

Anschließend wurde das erhaltene Öl unter Verwendung von fünf Milipore (registrierte Handelsmarke) - Filter mit Porengrößen von 1,20 bis 0,22 Mikrofiltriert. Die Ergebnisse waren folgende:

	<u>Rest P in ppm</u>
Nach der Entschleimung, unfiltriert	21,6
Filtriert über 1,20 Mikron	15,2
Filtriert über 0,80 Mikron	16,6
Filtriert über 0,65 Mikron	14,3
Filtriert über 0,45 Mikron	8,9
Filtriert über 0,22 Mikron	6,7

Beispiel 2

Rapsrohöl wurde nach folgendem Verfahren entschleimt:

- (1) Vermischen des Rohöls mit 2 % hydrolisiertem Lecithin und 0,12 % Zitronensäuremonohydrat (als 50%ige Lösung) bei 65°C.
- (2) Nach 20 Minuten zumischen von 1,7 % Wasser.
- (3) Abkühlen des Gemischs auf 40°C, 3 Stunden hydratisieren lassen und
- (4) Abscheidung des Schlamms vom Öl bei 65°C über eine Zentrifuge.

Anschließend wurde das erhaltene entschleimte Öl unter Verwendung von 5 Milipore (registrierte Handelsmarke) - Filtern mit einer Porengröße von 1,20 bis 0,22 mikrofiltriert. Die Durchschnittsergebnisse der 5 Versuche waren folgende:

	<u>Rest P in ppm</u>
Nach der Entschleimung unfiltriert	20
Filtriert über 1,20 Mikron	10
Filtriert über 0,80 Mikron	7
Filtriert über 0,65 Mikron	8
Filtriert über 0,45 Mikron	5
Filtriert über 0,22 Mikron	4

Aus Vergleichsgründen wurden die gleichen Filtrationsversuche mit einem nichtentschleimten Rapsöl und einem analog entschleimten, aber anschließend getrocknetem Rapsöl durchgeführt (das heißt, das Restphosphatide nur in der unhydratisierten Form enthielt). Die Ergebnisse waren folgende:

	<u>Rest P in ppm</u>	<u>entschleimt und getrocknet</u>
	<u>nicht entschleimt</u>	
Unfiltriert	410	18
Filtriert über 120 Mikron	430	18
Filtriert über 0,65 Mikron	410	17
Filtriert über 0,22 Mikron	420	17

Die Vergleiche beweisen eindeutig, daß die erfindungsgemäße Mikrofiltrationsstufe nur für entschleimte Öle entsprechend anwendbar ist, die Restpartikel, z. B. Phosphatide, enthalten. Eine erneute Zugabe von Wasser führte zur Rückbildung der durch Mikrofiltration entfernbaren, ungelösten Partikel, wie in den ersten fünf Mikrofiltrationsversuchen nachgewiesen.

Beispiel 3

Rapsrohöl wurde nach dem Super-Entschleimungsverfahren gemäß Beispiel 2 entschleimt. Das erhaltene entschleimte Rapsöl enthielt 12 ppm P.

Proben des superentschleimten Rapsöls wurden unterschiedlichen Agglomerationsbehandlungen ausgesetzt, deren Verweilzeit und Verweiltemperatur in Tabelle I angegeben sind. Nach den Agglomerationsbehandlungen wurden die Proben unter Verwendung von Mikrofiltern mit einer Porengröße von 3,0, 1,2 bzw. 0,45 μm mikrofiltriert. Die Restphosphorwerte der mikrofiltrierten und superentschleimten Öle sind ebenso in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Verweilzeit (min)	Verweiltemperatur (°C)	Restphosphorwert (ppm)		
		<u>nach Mikrofiltration durch</u>		
		3,0 μm	1,2 μm	0,45 μm
15	25	2	2	< 2
35	25	2	2	< 2
95	25	< 2	< 2	< 2
15	65	6	5	2
35	65	5	5	3
95	65	5	5	3
15	90	5	7	3
35	90	5	7	4
95	90	10	11	4

Die Tabelle I zeigt, daß sich die ungelösten Partikel zu einer Agglomerationsgröße über 3 μm innerhalb einer Verweilzeit von ungefähr 1,5 Stunde bei relativ niedrigen

Verweiltemperaturen agglomeriert haben. Eine Partikelgröße von ungefähr $3,0\mu\text{m}$ ermöglicht die Entfernung der Agglomerate durch Zentrifugieren.

Beispiel 4

Konventionell wasserentschleimtes Bohnenöl (Phosphorgehalt 140 ppm) wurde zwei Wochen nach Lagerung bei Umgebungstemperatur (mikro)-filtriert.

Die durch Filtration erreichten Restphosphorwerte nach Wasserentschleimung und Kühlung und nach zwei Wochen Lagerzeit bei Umgebungstemperatur sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II verdeutlicht, daß nach einer relativ langen Aufbewahrungszeit, bei Umgebungstemperatur die hydratisierten, nichtabzentrifugierbaren Partikel stabile Agglomerate mit einer Größe von über $1,2\mu\text{m}$ bilden. Diese Agglomerate kann man mittels Mikrofiltration aus dem Öl entfernen.

Tabelle II

Filter- Porengröße (μm)	<u>Filtration</u>	
	unmittelbar	nach zwei Wochen
8,0	122	119
3,0	136	126
1,2	122	25
0,45	128	24

Beispiel 5

Bohnenrohöl wurde gemäß des Verfahrens nach Beispiel 2 superentschleimt. Das superentschleimte Bohnenöl hatte einen Phosphorgehalt von 12 ppm.

Proben dieses superentschleimten Bohnenöls wurden verschiedenen Agglomerationsbehandlungen unterzogen und anschließend 10 Minuten bei 1000/min (entsprechend einem kritischen Zentrifugationsdurchmesser von 17 μm) und 4000/min entsprechend einem kritischen Zentrifugationsdurchmesser von 4,3 μm) zentrifugiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Agglomerationszeit (min)	Rest P (ppm) nach <u>Zentrifugation bei</u>	
	bei 25°C	
	1000/min	4000/min
0	5,9	3,4
30	4,5	5,4
75	3,1	2,3
120	---	2,2

Tabelle III zeigt, daß der Restschwefelgehalt durch eine Kombination von verlängerten Agglomerationszeiten und höheren Zentrifugendrehzahlen gesenkt werden kann.

Beispiel 6

Sonnenblumenrohöl wurde nach folgendem Verfahren superentschleimt und entwachst:

- (1) Vermischen des Sonnenblumenrohöls mit 1 % hydrolisiertem Lecithin und 0,08 % Zitronensäuremonohydrat (als 50%ige Lösung) bei 65°C.
- (2) Nach 10 Minuten Abkühlung auf ungefähr 18°C und Zumischen von 1,75 % Wasser.
- (3) 3 Stunden hydratisieren und kristallisieren lassen und
- (4) Abscheiden des Schlamms aus dem Öl bei 28°C mittels zentrifugieren.

Anschließend wurde das superentschleimte und entwachste Sonnenblumenöl nach einer Agglomerationszeit von 30 Minuten bei 25°C mit einem Mikrofilter mit einer Porengröße von 0,2 µm (Microzafilter von Asahi) mikrofiltriert. Der Restphosphorgehalt wurde auf ungefähr 2 ppm gesenkt (ausgehend von einem Phosphorgehalt von 60 ppm).

Das erhaltene Permeat wurde sofort einer Deodarisationsstufe (2 Stunden bei 240°C) unter Auslassen einer Entfärbung unterzogen.

Die organoleptischen Eigenschaften und die Lagereigenschaften des gereinigten Sonnenblumenöls wurden mit konventionell mittels Alkali und physikalisch gereinigtem Sonnenblumenöl des gleichen Loses verglichen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Eigenschaft	Alkali gereinigt	Physikalisch gereinigt	Erfindung
ffa (%)	0,01	0,01	0,02
P-Niveau (ppm)	1	1	1
Fe-Niveau (ppm)	0,03	0,02	0,08
Geschmackindex 0 Wochen	6,6	6,4	6,6
Geschmacksindex 3 Wochen	6,3	5,8	6,3
Geschmacksindex 6 Wochen	6,2	5,8	5,6
Geschmacksindex 9 Wochen	6,2	6,0	5,7

Beispiel 7

Rapsrohöl wurde gemäß dem Verfahren nach Beispiel 2 superentschleimt. Anschließend wurde Natronlauge in ungefähr 15 % oder 25 % im Öl vorhandenen freien Fettsäuren (ffa) äquivalenten Mengen zugesetzt (entsprechend 0,19 % bzw. 0,32 % ffa). Die Natronlauge wurde intensiv mit dem superentschleimten Rapsöl vermischt.

Nach einer Verweilzeit von 3 bis 4 Stunden wurden die Ölproben mit Filtern mit einer Porengröße von 8, 1,2 bzw. 0,4 um filtriert.

Die Ergebnisse der zwei unabhängigen Versuche sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

Alkalizugabe	Rest P (ppm) nach 3-4 Stunden Verweilzeit			
	nf	8 μ m	1,2 μ m	0,4 μ m
kein Alkali	7- 9	4,3-6,0	3,5-5,5	2,1-3,3
Zugabe von Alkali:				
äquivalent 15% ffa	8	2,7	2,1	0,4
äquivalent 25 ffa	10	5,2	3,9	--

Beispiel 8

Rapsrohöl wurde mit einem Super-Entschleimungsverfahren analog dem in Beispiel 2 angegebenen Verfahren entschleimt. Nach der wahlweisen Zugabe von Alkali und einer Verweilzeit von 3 bis 4 Stunden bei Umgebungstemperatur (unter 30°C) erfolgte die Separationsstufe unter Verwendung einer Klärvorrichtung im Pilotmaßstab (Westfalia SA00H 205) bei einem üblichen Gegendruck und bei unterschiedlichen Durchsätzen. Die erzielten Versuchsergebnisse sind in Tabelle VI dargestellt.

Tabelle VI

Versuchs- Nr.	Klärbedingungen für superent- schleimtes Rapsöl ¹ (sdg-RP) ¹ Durchsatz (l/h)	Zuge- gebene Menge Alkali (% von ffa)	Rest-P (ppm)	ffa (%)	Fe (ppm)	Ca/Mg/Na (ppm)
I	Anfangs sdg-RP	0	7,0			
	5	0	4,0			
	13	0	4,4			
	25	0	4,9			
	30	0	4,2			
II	Anfangs sdg-RP ²	15	7,7	0,88	0,1	1,3/0,6/140
	7	15	1,0	0,81	0,1	0,3/0,1/4,3
	17	15	1,9	0,83	0,1	0,2/0,1/7,9
	63	15	0,7	0,83	0,1	0,3/0,3/9,3
III	Anfangs sdg-RP ²	25	10,3	--	--	-- / -- / --
	23	25	0,7	0,78	0,4	1,3/0,4/16
	40	25	2,0	0,78	0,4	1,0/2,2/13
	105	25	1,4	0,80	0,3	0,9/0,2/6,5
	125	25	1,2	0,75	1,0	0,9/0,2/33

Hinweis 1 Superentschleimungsbedingungen: Temperatur des einströmenden Öls 80-85°C, P-Gehalt des einströmenden Öls 1000-1100 ppm mit einem Gehalt von 2,2 % hydrolisiertem Lecithin, Dosierung von 0,12 % Zitronensäuremonohydrat, Wasserzugabe 2,2 %, Hydrationszeit 3 Stunden, Separationstemperatur 65°C

Hinweis 2 Die Zunahme der Ausgangsrestphosphorwerte bei den späteren Versuchen II und III resultieren aus einer Verschmutzung der Klärvorrichtung.

Tabelle VI beweist eindeutig, daß restliche, ungelöste und ursprünglich nicht zentrifugierbare Partikel z.B. Phosphatide, wirksam durch Zentrifugieren bei relativ hohen Durchsätzen unter Anwendung der erfindungsgemäßen Separationsstufe und der wahlweisen Zugabe von Alkali entfernt werden können.

V e r s u c h 9

Rapsrohöl wurde mittels eines Verfahrens analog dem in Versuch III des Beispiels 8 dargestellten superentschleimt. Die ungelösten, nunmehr agglomerierten Partikel wurden mit einem Mikrofiltrationsmodul (Micorza Filtermodul von Asahi, Filteroberfläche $0,2 \text{ m}^2$) entfernt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VII dargestellt.

Tabelle VII

Ölkennwerte	vor Mikrofiltration	nach Mikrofiltration
Rest-P (ppm)	16,4	2,0
ffa (%)	0,92	0,76
Ca/Mg (ppm)	5,3/1,5	0,5/0,2
Fe (ppm)	1,3	0,2
Na (ppm)	610	0,9