



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



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 473 985 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91113617.4**

(51) Int. Cl. 5: **C11B 3/00**

(22) Anmeldetag: **14.08.91**

(30) Priorität: **23.08.90 HU 529290**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.92 Patentblatt 92/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: **KRUPP MASCHINENTECHNIK
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER
HAFTUNG
Helenenstrasse 149
W-4300 Essen 1(DE)**

(72) Erfinder: **Rohdenburg, Herbert, Dipl.-Ing.
Küchgarten 10
W-2100 Hamburg(DE)**
Erfinder: **Csernitzky, Károly, Dipl.-Ing.
Mária Strasse 47
H-3000 Szolnok(HU)**
Erfinder: **Chikány, Béla, Dr. Dipl.-Chem.
Gub Strasse 6
H-1151 Budapest(HU)**
Erfinder: **Perédi, J zsef, Dr. Dipl.-Chem.
Donáti Strasse 59
H-1015 Budapest(HU)**
Erfinder: **Bor di, Attila, Dipl.-Chem.
Stáhly Strasse 1
H-1085 Budapest(HU)**
Erfinder: **Fábicsné Ruzics, Anna, Dipl.-Chem.
Klára Strasse 40
H-1045 Budapest(HU)**

(54) Entschleimungsverfahren.

(57) Bei der Gewinnung von rohen Pflanzenölen gelangen auch unerwünschte Stoffe wie Schleimstoffe und Phosphatide in das Öl. Viele dieser Stoffe lassen sich hydratisieren und können durch wässrige Entschleimung, das heißt durch eine Behandlung mit Wasser oder Dampf, Quellung oder Hydratation mit nachfolgender Separierung, üblicherweise durch Zentrifugieren entfernt werden. Die Aussortierung der verbleibenden nicht hydratisierbaren Stoffe erfordert spezielle und sehr aufwendige Methoden. Die Herabsetzung des Gehaltes an nicht mehr mit Wasser hydratisierbaren Schleimstoffen und gleichzeitig des Wachsgehaltes von Pflanzenölen wird erheblich vereinfacht und verbessert durch folgende nacheinander durchzuführende Behandlungsschritte.

Zunächst wird dem Öl eine verdünnte Säure oder ein Säureanhydrid bei erhöhter Temperatur schonend beigemischt und die Mischung während einer mehrminütigen Kontaktzeit gerührt. Danach wird eine verdünnte basische Lösung zugegeben und diese Mischung während einer beispielsweise zweistündigen Reaktionszeit ebenfalls langsam gerührt. Sodann erfolgt eine sehr schnelle Erwärmung, und es werden die ausgeschiedenen Stoffe und das Wasser aus dem Öl separiert und nach Bedarf das Öl mit Wasser gewaschen.

EP 0 473 985 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Gehaltes an nicht mehr mit Wasser hydratisierbaren Schleimstoffen und gleichzeitig des Wachsgehaltes von Pflanzenölen.

Bei der Gewinnung von rohen Pflanzenölen treten auch phosphorhaltige Verbindungen, nämlich Phosphorglyceride und Phosphophyngolipide - Sammelnamen Schleimstoffe bzw. Phosphatide - zusammen mit Öl aus den Zellen der Rohstoffe aus und gelangen in das Öl.

Diese Verbindungen spielen eine lebenswichtige Rolle in den Pflanzen, in erster Linie bei der Ausbildung von Lipoprotein-Zellenmembranen, der Photosynthese, dem Fettsäure-Stoffwechsel und den in den Zellen stattfindenden sonstigen Vorgängen.

Ihre in das Rohöl gelangende Menge schwankt in Abhängigkeit von den Eigenschaften der pflanzlichen Rohstoffe sowie von der Technologie der Rohölgewinnung zwischen 3,0 bis 0,5 %, bezogen auf das Ölge wicht.

Trotz ihrer relativ kleinen Menge ist ihre Zusammensetzung kompliziert. Sie bestehen aus mannigfaltigen, in bezug allein auf die Hauptkomponenten aus mindestens 10 bis 12 Verbindungen, was nicht überrascht, da sie, wie erwähnt, in den Zellen unterschiedliche Funktionen haben und dementsprechend vielfältig sein müssen.

Die Mehrheit dieser Verbindungen besitzt die charakteristische Eigenheit, daß sie sich durch Wasser hydratisieren lassen. Sie formen Lyotrop-Phasen, die aufquellen und sich aus dem Öl in Gel-Form ausscheiden lassen.

Dieser sich ausscheidende Stoff verursacht Trübung und Niederschlagsbildung. Er stört bei den weiteren Verfahrensschritten der Ölraffination, und seine Entfernung ist darum notwendig.

Die Entfernung dieser sogenannten hydratisierbaren Schleimstoffe erfolgt durch eine Behandlung mit Wasser oder Dampf, Quellung oder Hydratation mit nachfolgender Separierung, üblicherweise durch Zentrifugieren.

Dieser Verfahrensschritt wird als wässrige Entschleimung bezeichnet.

Unter den Schleimstoffen gibt es jedoch auch solche Verbindungen, die sich unter dem Einfluß der Wassermoleküle nicht hydratisieren lassen und daher auch nach der wässrigen Entschleimung im Öl bleiben.

Die Menge dieser sogenannten nicht hydratisierbaren Schleimstoffe - nach der entsprechend durchgeführten wässrigen Entschleimung - beträgt ca. 0,15 bis 0,20 %, d.h. 5 bis 30 % der ursprünglich vorhandenen Schleimstoffe, und ihre Entfernung erfordert spezielle Methoden.

Aber auch diese geringe Menge muß im Zuge der weiteren Raffination der Öle bis zum abschließenden Verfahrensschritt der Desodorierung auf möglichst weniger als 0,01 % reduziert werden, um Probleme im Desodorierapparat und mit der Raffinatqualität zu vermeiden. Denn die Schleimstoffe sind thermisch nicht hinreichend beständig und polymerisieren und vercracken daher bei den technisch üblichen Desodoriertemperaturen von über 200 °C. Außerdem bewirken die Abbau- und Zersetzungprodukte von im Raffinat verbliebenen Phosphatiden eine negative geschmackliche Veränderung des fertig raffinierten Öles.

Bei der klassischen chemischen Raffination, bei der die freien Fettsäuren mit Alkalien neutralisiert und die so gebildeten Seifen abgetrennt und ausgewaschen werden, werden gleichzeitig die Schleimstoffe auf ca. 0,015 bis 0,03 % vermindert. Die notwendige weitere Reduzierung erfolgt dann in der Bleichung vor der abschließenden Desodorierung.

Bei der zunehmenden Bedeutung der physikalischen Raffination, die zunehmend für immer mehr Öle angewandt und praktiziert wird, folgt auf die Entschleimung nur noch die Bleichung und abschließend die destillative Entsäuerung und Desodorierung. Die notwendige Verringerung der Schleimstoffe nach der Entschleimung kann daher nur noch mit einem erhöhten und damit kostenaufwendigen Bleicherdeeinsatz erreicht werden. Daher kommt der Reduzierung der Schleimstoffe bereits im ersten Schritt eine besondere Bedeutung zu.

Mit der Aufdeckung der Struktur dieser nicht hydratisierbaren Verbindung haben sich zahlreiche Forscher befaßt (K. Nielsen: Dissertation Kopenhagen, 1956; B. Braae, U. Brimberg und N. Nyman: J.Am.Oil Chem.Soc., 34, 1957, 293; A. Hvolby: Femte Nordiska Fettsymposiet, Tyringe, 1969, 338-351; C.R. Scholfield, H.J. Dutton et al: J.Am.Oil Chem.Soc., 25, 1948, 368-372, etc.).

Die wichtigsten Feststellungen sind: Im Gegensatz zu den hydratisierbaren Schleimstoffen, den Phosphatiden, deren Moleküle einen stark polaren Anteil (Cholin, Äthanolamin, Serin, Inosit) enthalten, fehlen den nicht hydratisierbaren Schleimstoffen diese polaren Teile, und sie bestehen hauptsächlich aus den Ca- und Mg-Salzen der Phosphatidsäure und Lysophosphatidsäure. Es kann aber auch angenommen werden, daß an der Salzbildung auch andere Kationen (Fe, Cu, Al etc.) teilnehmen.

In Kenntnis ihrer Struktur wurden zu ihrer Entfernung bereits mehrere Verfahren entwickelt. Mit der Anwendung dieser Verfahren kann auch ein großer Teil der mit Wasser nicht hydratisierbaren Verbindungen eliminiert werden.

Ein solches ist das in der deutschen Offenlegungsschrift 26 09 705 beschriebene Verfahren, wonach das Öl mit Säure oder Säureanhydrid und nachfolgend mit Wasser behandelt wird.

Dieses Verfahren entspricht dem US-Patent 4 049 686, bei dem das Öl ebenfalls mit Säure behandelt wird und anschließend dem Öl-Säure-Gemisch zum Auswaschen der Säure und der durch die Säure zersetzen Phosphatide 0,5 bis 3 % Wasser zugesetzt werden.

Wie auch in der neueren europäischen Veröffentlichungsschrift 0 195 991 dargelegt ist, entfernen diese Verfahren die im Öl vorhandenen metallischen Verunreinigungen nicht zufriedenstellend, und bei der Anwendung derartiger Verfahren stößt die Entfernung der nicht hydratisierbaren Phosphatide auch nach weiteren Erfahrungen ebenfalls auf Schwierigkeiten.

Die Behandlung kann nach beiden vorstehenden Gesichtspunkten erfolgreicher durchgeführt werden, falls man nach der Säurebehandlung einen laugenartigen Stoff - eine Base - dem Gemisch zusetzt, so daß aus dem Säureüberschuß fettlösliche Salze gebildet werden.

Die Wirkung der Base ermöglicht auch, daß die von ihren Kationen (Kalzium, Magnesium, Eisen usw.) befreite Phosphatidsäure bzw. Lysophosphatidsäure dissoziert, wodurch deren Hydratierung und Ausscheidung aus dem Öl gefördert wird.

Ein solches Verfahren wird in der britischen Patentschrift 1 565 569 sowie in der europäischen Veröffentlichungsschrift 0 195 991 und in der US-Patentschrift 4 698 185 beschrieben.

Es gibt jedoch zwei Aspekte, denen die bisherigen Verfahren nicht in ausreichendem Maße Rechnung tragen.

Der kritische Aspekt bei der Behandlung ist die Frage der Schonung.

Heute bereits gilt allgemein die Meinung, daß die als Lebensmittel genutzten Stoffe - darunter auch die Öle - einer möglichst geringen Behandlung durch Chemikalien ausgesetzt werden sollten.

Deshalb sollte es zweckmäßig sein, für die Entfernung der mit Wasser nicht hydratisierbaren Phosphatide nach einer optimalen Technologie zu suchen, die einerseits bei der Realisierung der Ziele Erfolg verspricht, andererseits aber die geringstmögliche Einwirkung durch Chemikalien und Wärme erfordert.

Diese Aspekte waren in den bisher bekannten Vorschlägen nicht berücksichtigt.

Die schonende Behandlung ist gleichzeitig auch vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit, dem zweiten wesentlichen Aspekt (Kosten der Chemikalien und Energie) vorteilhaft.

Damit die Wirtschaftlichkeit auch von der Seite der Verfahrenstechnik gegeben ist, wurde auch bei der praktischen Realisierung eine einfache Lösung angestrebt, die also mit einem geringstmöglichen Aufwand an Maschinen und Apparaten zur Erreichung eines hervorragenden Ergebnisses auskommt.

Nach bisherigen Berechnungen und Erfahrungen bleiben durchschnittlich 0,20 %, d.h. 2.000 ppm nicht hydratisierbare Phosphatide im Öl nach der entsprechend durchgeführten wässrigen Entschleimung zurück. Besteht diese Substanzmenge gänzlich aus den Mg- oder Ca-Salzen der Phosphatidsäure, so enthält dann diese oben erwähnte Menge ca. 110 ppm Kalzium - sämtliche Kationen als Ca gerechnet -, zu deren Zersetzung stöchiometrisch 190 ppm H₃PO₄ bzw. 380 ppm Zitronensäure erforderlich sind. Auf Öl gerechnet, sind das 0,02 % bzw. 0,04 %.

Nach weiteren Untersuchungen ist der Kalzium-, Magnesium- und Eisengehalt der mit Wasser hydratisierten Öle geringer als der oben erwähnte Wert, so daß zum Erreichen der entsprechenden Wirkung nur eine sehr geringe Säuremenge von ca. 0,04 bis 0,08 %, auf Öl gerechnet, genügend ist.

Überraschenderweise haben die mit diesen Werten ausgeführten Versuche zu einem recht guten Ergebnis geführt, selbst wenn diese geringe Säuremenge in verdünnter - 10 bis 15%iger - Lösung angewandt wurde, die Temperatur nicht über 70 °C erhöht wurde und die wässrige Säurelösung nicht kraftvoll mit dem Öl gemischt wurde.

Dadurch konnte die Anwendung der bei den ebenfalls Säure und Lauge verwendenden Entschleimungsverfahren genannten übermäßigen Konzentration (konzentrierte oder 50%ige Säure) und eine hohe Temperatur (95 °C), wie in der britischen Patentschrift 1 565 569 beschrieben, sowie die Dosierung übermäßiger Säuremengen (mehr als 0,08 %, eventuell sogar 1,2 %) in verhältnismäßig konzentrierter Form (20 bis 50%ige Konzentration) und bei sehr kräftigem Rühren, wie dieses in der europäischen Veröffentlichungsschrift 0 195 991 beschrieben ist, vermieden werden.

Dieses schonende Verfahren erfordert eine etwas längere Zeit (10 bis 15 Minuten) als die Rührzeit nach den bekannten Verfahren. Da aber die Anlagen geschlossen sind und die Temperatur niedrig ist (ca. 70 °C), ist die Wirkung auch besonders schonend, was sich auch dadurch bestätigt, daß sich die Oxydationskennzahlen des Öles, z.B. die Peroxydzahl, während des Prozesses nicht oder nur sehr geringfügig verschlechtern.

Nach der Behandlung mit Säure wird ebenfalls auf schonende Weise eine verdünnte (1 bis 2%ige) Laugenlösung dem Öl zugesetzt, wobei das Öl auf 20 bis 40 °C vor der Zumischung abgekühlt wird.

Als Wirkung dieser Behandlung dissoziieren Phosphatidsäure und Lysophosphatidsäure. Sie werden

hydratisiert und können aus dem Öl durch Separierung entfernt werden.

Die Möglichkeit der Entfernung wird durch die niedrige Temperatur wesentlich verbessert, da die Schleimstoffe dadurch in Gel-Form aus dem Öl abgeschieden werden.

Gleichzeitig gewährleistet die niedrige Temperatur, daß diese Phase der Behandlung auch schonend

5 ist. Die Oxydations-Charakteristiken des Öles verändern sich nicht ungünstig.

Ein weiterer Vorteil der niedrigen Temperatur ist, daß bei wachshaltigen Ölen und Ölen, die Triglyceride mit höherem Schmelzpunkt enthalten, auch deren Ausscheidung dadurch begünstigt wird.

Nach praktischen Erfahrungen wird die Ausscheidung und eventuelle Kristallisation der höher schmelzenden Triglyceride und Wachse durch die im Öl vorhandenen Phosphatidverbindungen wesentlich verhindert.

10 Deshalb werden nach der Ausscheidung der nicht hydratisierbaren Phosphatide durch Quellung überraschenderweise auch die vorhin erwähnten Triglyceride und Wachsstoffe aus dem Öl in kurzer Zeit ausgeschieden.

Die Laugenmenge wird so bemessen, daß sie zur Neutralisierung der vorher dem Öl zugesetzten Säure ausreicht.

15 Bei solchen Ölen - z.B. Sonnenblumenöl -, bei denen ein kraftvollerer Entwachsen nötig ist, kann das Maß der Wachsausscheidung, neben einer Temperaturverminderung des Öles auf 8 bis 10 °C vor der Zugabe der Laugenlösung, noch wesentlich gesteigert werden.

Da nach gewonnenen Erfahrungen die Möglichkeit zur Entfernung sowohl der Phosphatidstoffe als auch

20 der Wachsstoffe durch die Absorptionswirkung von Seifenmizellen erhöht wird, kann das Verfahren in Abhängigkeit vom Charakter des zu entschleimenden Öles derart durchgeführt werden, daß die verdünnte Lauge einen kleinen Teil der im Öl stets anwesenden freien Fettsäuren neutralisiert, also eine geringe Menge Seife entsteht.

Wie erwähnt, sorgen die schonenden Bedingungen, u.a. die niedrige Temperatur, dafür, daß während der Behandlung die oxydativen Kennzahlen des Öles nicht zunehmen. Dieser Umstand fördert auch die 25 Kristallisation der Wachsstoffe, da bekannt ist, daß die oxydierten Fettsäuren kristallisierungshemmende Eigenschaften aufweisen.

Zur Ausscheidung der Triglyceride mit höherem Schmelzpunkt bzw. der Wachsstoffe ist eine sog. "Ruhezeit" erforderlich, die aber auch die Ausscheidung der Phosphatide begünstigt. Deshalb werden Öl und Lauge nach dem Zusetzen der Lauge bei sehr langsamem Rühren oder langsamer Strömung 2 bis 3 30 Stunden lang sich selbst überlassen.

Danach folgt als dritter Schritt die Trennung der Phasen dadurch, daß das Gemisch aus Öl und Laugenlösung blitzartig erwärmt, sofort separiert und mit wenig Kondenswasser gewaschen wird.

Die abgetrennten Schleimstoffe und Wachse sind darüber hinaus hinsichtlich ihres pH-Wertes neutral und können problemlos dem Extraktionsschrot oder anderen Futtermitteln beigegeben werden.

35 Durch die Anwendung dieses Verfahrens wird die Menge der mit Wasser schon nicht mehr hydratisierbaren Schleimstoffe wesentlich vermindert, wobei sich aber infolge der schonenden Behandlung die Oxydations-Charakteristiken des Öles betreffenden Werte nicht nennenswert verschlechtern, und gleichzeitig vermindert sich die Menge der Triglyceride mit höherem Schmelzpunkt und des Wachsgehaltes von Ölen so, daß eine nachträgliche Entwachsung nicht nötig ist oder dieser Verfahrensschritt leichter durchgeführt werden kann. Wenn das Ziel die wesentliche Verminderung des Wachsgehaltes im Öl ist, kann man in 40 dem Öl eine sehr geringe Menge von Seifen durch Verwendung einer sehr kleinen Menge von Überschußlauge herstellen, um die adsorptive Wirkung der Mizellen auszunutzen.

Wie aus den Beispielen zu ersehen ist, wird durch die Anwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens eine fast vollständige Entschleimung des eingesetzten Öls erreicht. Daher wird in der nachfolgenden Bleichungsstufe nur noch sehr wenig Bleicherde benötigt, was eine wesentliche Kosteneinsparung und damit erhöhte Wirtschaftlichkeit bedeutet.

Beispiel 1

50 Als Grundstoff wurde mit Wasser entschleimtes Sonnenblumenöl verwendet, das folgende charakteristischen Eigenschaften hat:

5	Säurezahl Peroxydzahl Anisidinzahl Phosphorgehalt Eisengehalt Kupfergehalt UV Absorption (232 nm) Wachsgehalt	1,5 8,0 0,9 75 ppm 1,00 ppm 0,04 ppm 3,1 0,06 %
---	--	--

10

In einem Pflanzenölbetrieb wurde das oben beschriebene Öl kontinuierlich auf 50 °C erwärmt, und die 10%ige Zitronensäure-Lösung wurde in einem mit Rührer versehenen Tank kontinuierlich zugegeben. Gerechnet auf feste Zitronensäure wurde zum Öl zu je 1000 kg 700 g Zitronensäure gegeben. Das behandelte Öl wurde in einem Rürtank - während langsamem Rühren - 15 Minuten lang gehalten, dann auf 15 30 °C gekühlt.

Danach wurde die Mischung mit einer Menge von 4%iger NaOH-Lösung, die der durch die Zitronensäure verursachten Säurezahlerhöhung stöchiometrisch entspricht, in einem Tank zwei Stunden lang gerührt, dann blitzartig auf 80 °C erwärmt und mit Separator getrennt.

20

Die beim Trennen erhaltene Ölphase wurde auf einem anderen Separator mit weichem Wasser von 10 % gewaschen.

Das gewaschene Öl wurde getrocknet oder zur weiteren Raffination oder in einen zur Herstellung von Speiseöl geeigneten Apparat gebracht.

Die charakteristischen Eigenschaften des so erhaltenen ultrafein entschleimten Öles sind wie folgt:

25

30	Säurezahl Peroxydzahl Anisidinzahl Phosphorgehalt Eisengehalt Kupfergehalt UV Absorption (232 nm) Wachsgehalt	1,5 8,0 1,0 2,5 ppm 0,1 ppm 0,01 ppm 3,2 0,04 %
----	--	--

35

Nach Behandlung mit Bleicherde von 0,1 % kann der Phosphorgehalt des Pflanzenöls auf einen Wert unter 1 ppm vermindert werden, und dessen Farbe entspricht den Vorschriften.

Beispiel 2

40

Mit Wasser entschleimtes Sonnenblumenöl wurde mit den folgenden charakteristischen Eigenschaften verwendet:

45

50	Säurezahl Peroxydzahl Anisidinzahl Phosphorgehalt Eisengehalt Kupfergehalt UV Absorption (232 um) Wachsgehalt	1,2 7,5 0,7 80 ppm 0,9 ppm 0,05 ppm 3,5 0,05 %
----	--	---

55

In einem kontinuierlich arbeitenden Betrieb wurde Pflanzenöl auf 40 °C mit einer 15%igen Zitronensäure-Lösung gerührt. Zu 1000 kg des Öls wurden 400 g von fester Zitronensäure in einer 15%igen Lösung zugegeben. Nach einem langsamen Rühren 15 Minuten lang wurde der Stoff auf 25 °C gekühlt. Danach wurde das Öl mit einer 5%igen NaOH-Lösung von 110 %, die der durch die Zitronensäure verursachten Säurezahlerhöhung stöchiometrisch entspricht, in einem Tank zwei Stunden lang langsam gerührt, dann wurde der auf 80 °C erwärmte Stoff blitzartig auf Separator getrennt.

Die beim Trennen erhaltene Ölphase wurde auf einem neuen Separator mit weichem Wasser von 10 % gewaschen. Das gewaschene Öl wurde getrocknet oder zur weiteren Raffination befördert.

Wichtigste Eigenschaften des erhaltenen entschleimten Öls sind wie folgt:

5	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr><td>Säurezahl</td><td>1,0</td></tr> <tr><td>Peroxydzahl</td><td>6,0</td></tr> <tr><td>Anisidinzahl</td><td>1,0</td></tr> <tr><td>Phosphorgehalt</td><td>4,5 ppm</td></tr> <tr><td>Eisengehalt</td><td>0,08 ppm</td></tr> <tr><td>Kupfergehalt</td><td>0,01 ppm</td></tr> <tr><td>UV Absorption (auf 232nm)</td><td>3,5</td></tr> <tr><td>Wachsgehalt</td><td>0,03 %</td></tr> </tbody> </table>	Säurezahl	1,0	Peroxydzahl	6,0	Anisidinzahl	1,0	Phosphorgehalt	4,5 ppm	Eisengehalt	0,08 ppm	Kupfergehalt	0,01 ppm	UV Absorption (auf 232nm)	3,5	Wachsgehalt	0,03 %
Säurezahl	1,0																
Peroxydzahl	6,0																
Anisidinzahl	1,0																
Phosphorgehalt	4,5 ppm																
Eisengehalt	0,08 ppm																
Kupfergehalt	0,01 ppm																
UV Absorption (auf 232nm)	3,5																
Wachsgehalt	0,03 %																
10																	

15	<u>Beispiel 3</u>
20	Gepreßtes Sonnenblumenöl wurde als Ausgangsstoff mit den folgenden charakteristischen Eigenschaften verwendet:

20	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr><td>Säurezahl</td><td>1,3</td></tr> <tr><td>Peroxydzahl</td><td>6,0</td></tr> <tr><td>Anisidinzahl</td><td>0,1</td></tr> <tr><td>Phosphorgehalt</td><td>150 ppm</td></tr> <tr><td>Eisengehalt</td><td>5,0 ppm</td></tr> <tr><td>Kupfergehalt</td><td>0,05 ppm</td></tr> <tr><td>UV Absorption (auf 232nm)</td><td>3,0</td></tr> <tr><td>Wachsgehalt</td><td>0,07 g</td></tr> </tbody> </table>	Säurezahl	1,3	Peroxydzahl	6,0	Anisidinzahl	0,1	Phosphorgehalt	150 ppm	Eisengehalt	5,0 ppm	Kupfergehalt	0,05 ppm	UV Absorption (auf 232nm)	3,0	Wachsgehalt	0,07 g
Säurezahl	1,3																
Peroxydzahl	6,0																
Anisidinzahl	0,1																
Phosphorgehalt	150 ppm																
Eisengehalt	5,0 ppm																
Kupfergehalt	0,05 ppm																
UV Absorption (auf 232nm)	3,0																
Wachsgehalt	0,07 g																
25																	

30 In einem - mit Rührer versehenen - Tank von 150 l wurden 1000 kg Öl etappenweise auf 50 °C erhitzt, dann zuerst mit weichem Wasser von 0,2 % und danach mit einer Phosphorsäure-Lösung von 10 % (zu 1000 kg Öl 700 g Phosphorsäure hinzugerechnet) gerührt und weitere 20 Minuten lang langsam gerührt.

Unter fortgesetzter Rührung wurde zum Stoff eine 5%ige NaOH-Lösung für die ganze Neutralisierung 35 der gegebenen Phosphorsäure zugegeben. Gleichzeitig wurde die Mischung auf 30 °C gekühlt.

Nach weiterem Rühren über zwei Stunden wurde der Stoff blitzartig auf 80 °C erhitzt und auf einen Separator gegeben.

Nach Separierung wurde der Stoff zweimal auf zwei nacheinanderfolgenden Separatoren mit 10 % Wasser gewaschen. Das gewaschene Öl wurde getrocknet oder zur weiteren Raffination befördert.

40 Charakteristische Eigenschaften des Endproduktes:

45	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr><td>Säurezahl</td><td>1,3</td></tr> <tr><td>Peroxydzahl</td><td>7,1</td></tr> <tr><td>Anisidinzahl</td><td>0,2</td></tr> <tr><td>Phosphorgehalt</td><td>7,0 ppm</td></tr> <tr><td>Kupfergehalt</td><td>0,01 ppm</td></tr> <tr><td>Eisengehalt</td><td>0,1 ppm</td></tr> <tr><td>UV Absorption (auf 232nm)</td><td>3,0</td></tr> <tr><td>Wachsgehalt</td><td>0,07 %</td></tr> </tbody> </table>	Säurezahl	1,3	Peroxydzahl	7,1	Anisidinzahl	0,2	Phosphorgehalt	7,0 ppm	Kupfergehalt	0,01 ppm	Eisengehalt	0,1 ppm	UV Absorption (auf 232nm)	3,0	Wachsgehalt	0,07 %
Säurezahl	1,3																
Peroxydzahl	7,1																
Anisidinzahl	0,2																
Phosphorgehalt	7,0 ppm																
Kupfergehalt	0,01 ppm																
Eisengehalt	0,1 ppm																
UV Absorption (auf 232nm)	3,0																
Wachsgehalt	0,07 %																
50																	

Beispiel 4

55 Mit Wasser entschleimtes Rapsöl wurde mit den folgenden Eigenschaften verwendet:

5	Säurezahl	1,5
	Peroxydzahl	8,5
	Anisidinzahl	0,5
	Phosphorgehalt	90 ppm
	Eisengehalt	0,7 ppm
	Kupfergehalt	0,05 ppm
	UV Absorption (auf 232nm)	2,1

- 10 1000 kg des oben beschriebenen Öls wurden in einem mit Rührer versehenen Tank von 1500 l etappenweise auf 40 °C erwärmt. Dann wurde aus einer 15%igen wässrigen Phosphorsäure-Lösung auf reine Phosphorsäure gerechnete 0,05 % Menge zugegeben und langsam 20 Minuten lang gerührt. Nach Rühren wurde das Öl mit 5%iger NaOH-Lösung in einer mit Phosphorsäure stöchiometrisch genügenden Menge neutralisiert.
- 15 Nach langsamem Rühren über eine Stunde wurde der Stoff blitzartig auf 80 °C erwärmt und auf einen Separator gegeben. Nach Separierung wurde der Stoff zweimal mit weichem Wasser von 10 % gewaschen. Das gewaschene Öl wurde getrocknet oder zur weiteren Raffination befördert. Charakteristische Eigenschaften des Endproduktes sind:

20	Säurezahl	1,5
	Peroxydzahl	9,0
	Anisidinzahl	0,5
	Phosphorgehalt	9,0 ppm
	Eisengehalt	0,5 ppm
	Kupfergehalt	0,01 ppm
	UV Absorption (auf 232nm)	3,0

30 Beispiel 5

Mit Wasser entschleimtes Sojaöl wurde mit den folgenden Eigenschaften verwendet:

35	Säurezahl	1,7
	Peroxydzahl	7,1
	Anisidinzahl	0,7
	Phosphorgehalt	100 ppm
	Eisengehalt	2,0 ppm
	Kupfergehalt	0,05 ppm
	UV Absorption (auf 232nm)	3,2

- 40 Das obige Öl wurde in kontinuierlicher Behandlung auf 60 °C erwärmt, und es wurde in einem mit Rührer versehenen Tank 10%ige Zitronensäure-Lösung zugegeben. Auf feste Zitronensäure gerechnet wurden 800 g zu je 1000 kg Öl gegeben. Der Stoff wurde in einem Rühtank während langsamem Rühren 15 Minuten lang gehalten, dann auf 30 °C gekühlt und danach mit 4%iger NaOH-Lösung gerührt. Aus der NaOH-Lösung wurde zum Öl eine Menge gegeben, die stöchiometrisch die Zitronensäure neutralisiert. Im Tank wurde der Stoff zwei Stunden lang langsam gerührt, dann blitzartig auf 80 °C erwärmt und auf einem Separator getrennt.
- 50 Die bei der Trennung erhaltene Ölphase wurde in einem anderen Separator mit weichem Wasser von 10% gewaschen. Das gewaschene Öl wurde getrocknet oder zur weiteren Raffination gefördert. Charakteristische Eigenschaften des Endproduktes:

5

Säurezahl	1,7
Peroxydzahl	7,8
Anisidinzahl	0,7
Phosphorgehalt	6,0 ppm
Eisengehalt	0,1 ppm
Kupfergehalt	0,01 ppm
AV Absorption (auf 232nm)	3,4

10

Beispiel 6

Mit Wasser entschleimtes Sonnenblumenöl wurde als Ausgangsstoff mit den folgenden charakteristischen Eigenschaften verwendet:

15

Säurezahl	1,2
Peroxydzahl	6,0
Anisidinzahl	0,9
Phosphorgehalt	52 ppm
Eisengehalt	1,0 ppm
Kupfergehalt	0,03 ppm
UV Absorption (auf 232nm)	3,0
Wachsgehalt	0,06 %

20

Das Öl wurde in kontinuierlicher Behandlung auf 50 °C erwärmt, und es wurde in einem mit Rührer versehenen Tank 15%ige Zitronensäure-Lösung zugegeben. Auf 1000 kg gerechnet wurden zum Öl 300 g Zitronensäure zugegeben. Der behandelte Stoff wurde 15 Minuten lang langsam gerührt, dann auf 20 °C gekühlt. Danach wurde der Stoff mit einer der durch die Zitronensäure verursachten Säurezahl-Erhöhung 30 100%ig stöchiometrisch entsprechenden Menge von 4%iger NaOH-Lösung weitere zwei Stunden lang gerührt, blitzartig auf 80 °C erwärmt und in einem Separator getrennt.

Dann wurde die separierte Ölphase mit weichem Wasser gewaschen.

Das gewaschene Öl wurde getrocknet oder zur weiteren Raffination befördert.

Charakteristische Eigenschaften des Endproduktes sind:

35

Säurezahl	1,2
Peroxydzahl	6,0
Anisidinzahl	0,9
Phosphorgehalt	3,0 ppm
Eisengehalt	0,1 ppm
Kupfergehalt	0,01 ppm
UV Absorption (auf 232nm)	3,0
Wachsgehalt	0,02 %

40

Patentansprüche

- Verfahren zur Reduzierung des Gehaltes an nicht mehr mit Wasser hydratisierbaren Schleimstoffen und gleichzeitig des Wachsgehaltes von Pflanzenölen, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - dem Öl 0,01 bis 0,08 % einer für Lebensmittel geeigneten Säure oder eines Säureanhydrids in 5 bis 15%iger Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 70 °C zugesetzt wird, wobei Öl und Säurelösung schonend gemischt werden und die anschließende Kontaktzeit mehr als fünf Minuten bei langsamem Rühren beträgt,
 - danach dem Öl eine 1 bis 5%ige Lösung einer Base von 10 bis 40 °C zugegeben wird, deren Menge 40 bis 150% der nach stöchiometrischer Rechnung für die Neutralisation der zugegebenen Säure erforderlichen Menge beträgt, und danach eine ein bis vier, vorzugsweise zwei Stunden dauernde Reaktionszeit unter langsamem Rühren (bei 20 bis 40 min⁻¹) zur weitgehenden Ausflok-

kung der nicht hydratisierbaren Phosphatide sowie ggf. zur Erniedrigung des Gehaltes an hochschmelzenden Triglyceriden bzw. an Wachsen eingehalten wird,

c) bevor nach einer schnellen Erwärmung die ausgeschiedenen Stoffe und das Wasser aus dem Öl separiert werden, worauf das Öl nach Bedarf mit einer geringen Menge von Wasser gewaschen werden kann.

5 2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß

für die Reaktionszeit nach b) zur kräftigeren Entwachsung zweckmäßigerverweise eine Temperatur von 8
10 bis 10 ° C angewendet wird.

15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß

zur kräftigeren Herabsetzung des Wachsgehaltes im Öl durch Zugabe einer ganz geringen zusätzlichen
15 Laugenmenge die Bildung von sehr wenig Seife aus freien Fettsäuren oder Öl erfolgt, um die Absorptionseigenschaften der Seifenmizellen für die Entwachsung auszunutzen.

20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß

das Verfahren auf ein rohes, d.h. nicht wasserentschleimtes Öl angewandt wird.

25

30

35

40

45

50

55