

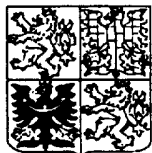
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 730

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3733-89**

(22) Přihlášeno: 21. 06. 89

(30) Právo přednosti:
21. 06. 88 NL 88/8814732

(40) Zveřejněno: 13. 10. 93

(47) Uděleno: 14. 02. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17. 04. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 B 3/02

C 11 B 3/04

C 11 B 3/06

C 11 B 3/16

(73) Majitel patentu:
UNILEVER N.V., Rotterdam, NL;

(72) Původce vynálezu:
Van de Sande Robert Leo Karel Maria,
Prinsenbeek, NL;
Segers Jacobus Cornelis, Nieuwkerk, NL;

(54) Název vynálezu:
Způsob rafinace olejů s obsahem glyceridů

(57) Anotace:
Způsob, při němž se užije oleje s obsahem glyceridů, zbaveného slizových látek, tento olej se smísí s chemickou látkou a směs se udržuje na teplotě nižší než 40 °C k vytvoření částicového materiálu a tento materiál se potom oddělí, spočívá v tom, že se olej, zbavený slizových látek smísí se zásadou v množství, ekvivalentním 0,01 až 100 % volných mastných kyselin, přítomných v oleji, zbaveném slizových látek.

CZ 280 730 B6

Způsob rafinace olejů s obsahem triglyceridů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu rafinace olejů s obsahem triglyceridů, zejména způsobu rafinace, jejíž jeden stupeň spočívá v defosfatizaci.

Dosavadní stav techniky

Oleje s obsahem triglyceridů, zvláště rostlinného původu, například sojový olej, řepkový olej, slunečnicový olej, světlicový olej, olej z bavlníkových semen a podobně, jsou cennou surovinou v potravinářském průmyslu. Tyto oleje je v surové formě možno získat obvykle ze semen a bobů lisováním a/nebo extrakcí pomocí rozpouštědel.

Uvedené oleje převážně sestávají z triglyceridových složek. Obsahují však také větší množství jiných složek včetně fosfatidů (pryžovitých nebo slizových látek), voskovitých látek, parciálních glyceridů, volných alifatických kyselin, barviv a také malé množství kovů. Podle předpokládaného použití oleje mohou uvedené nečistoty mít nežádoucí účinek na stálost, zejména při skladování, na chuť a barvu výsledných produktů. Z tohoto důvodu je nutná rafinace, při níž se fosfatidy a další nečistoty odstraňují ze surových olejů do co možná nejvyššího stupně.

Obvykle spočívá první stupeň rafinace glyceridových olejů v tak zvaném odstranění slizových složek, to znamená odstranění fosfatidů. Pod tímto pojmem se rozumí jakékoliv zpracování oleje, jehož důsledkem je odstranění slizových látek a dalších složek. Při obvyklých postupech tohoto typu se k surovému oleji s obsahem triglyceridů přidá voda k hydrataci fosfatidů, které se potom odstraní například odstředěním. Protože výsledný olej často stále ještě obsahuje nepříjemně vysoké množství takzvaných "nehydrovatelných" fosfatidů, je obvykle zapotřebí po tomto stupni ještě olej zpracovat chemicky působením kyseliny a zásady k odstranění zbytků fosfatidů a k neutralizaci volných alifatických kyselin ("alkalická rafinace").

V následujícím stupni se olejové odpady, které jsou vhodné pro výrobu mýdla, oddělí od neutralizovaného oleje odstředěním. Výsledný olej se potom dále rafinuje postupy, kterými se dosahuje dělení a zbavení různých pachů.

Po shora popsané defosfatidaci působením vody je obvykle možno dosáhnout zbylého množství fosforu řádu 100 až 250 ppm. Zlepšeným postupem, který byl popsán v US patentovém spisu č. 4 049 686 a při němž se surový nebo vodou defosfatidovaný olej zpracovává koncentrovanou kyselinou, zejména kyselinou citronovou, je možno snížit zbytek fosforu, až do rozmezí 20 až 50 ppm. Jde tedy o dokonalejší zbavení fosfatidů.

Obvykle dochází k tomu, že čím nižší je množství zbylých fosfatidů po zbavení oleje slizových složek, tím lepší nebo snazší je následující rafinace. Zvláště při dosažení nízké úrovně fosfatidů je možno snadněji provádět stupeň, v němž se užívá

zásady nebo je tento stupeň možno i vynechat a olej se potom dále rafinuje pouze bělením a rafinací parou. Rafinace, při níž se neužívá zásady s následným odstraněním olejových odpadů se často nazývá "fyzikální rafinace" a je vysoce žádoucí z hlediska čistoty životního prostředí, usnadnění celého postupu i výtěžků.

Nyní bylo zjištěno, že přesto, že může olej po odstranění slizových složek na pohled být "křišťálově" čistý, obsahuje stále ještě určitý podíl nerozpuštěných zbývajících částí, například hydratovaných fosfatidů, které nemohou být odstraněny jednoduchým odstředěním, tyto částice je však možno odstranit přímou mikrofiltrací nebo jakýmkoliv jiným vhodným dělením po podrobení defosfatizovaného oleje podmínkám, které vyvolávají shlukování a/nebo další srážení nerozpuštěných fosfatidů a částic, které je obsahují, je například možno postupovat tak, že se olej udržuje určitou dobu na vhodné teplotě za současného přidávání aglomeračních činidel. V případě odstranění těchto zbylých fosfatidů je možno dosáhnout množství zbylého fosforu pod 15 ppm a v některých případech pod 10 nebo až pod 5 ppm. Vhodným způsobem odstraňování tohoto podílu nerozpuštěných fosfatidů, hodícím se i pro technické měřítko je filtrace mikrofiltrem s vhodným průměrem otvorů a vhodnou porozitou.

Vynález si klade za úkol navrhnout nový způsob rafinace olejů s obsahem triglyceridů.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří způsob rafinace olejů s obsahem triglyceridů, při němž se užije oleje s obsahem glyceridů, zbaveného slizových látek, tento olej se smísí s chemickou látkou a směs se udržuje na teplotě nižší než 40 °C k vytvoření částicového materiálu a tento materiál se potom oddělí, přičemž se olej, zbavený slizových látek smísí se zásadou v množství, ekvivalentním 0,01 až 100 % volných mastných kyselin, přítomných v oleji, zbaveném slizových látek.

Podstatné pro rafinaci podle vynálezu je předchozí zbavení oleje s obsahem triglyceridů slizových látek. To může být provedeno jakýmkoliv běžným způsobem včetně hydratace fosfatidů, je žádoucí snížit množství zbytkového fosforu na úroveň 5 až 250 ppm.

V průběhu přihlášky se vztahuje pojem "zbavení slizových látek" na jakýkoliv způsob zpracování olejů s obsahem glyceridů, při němž se přidává k oleji voda jako taková nebo s předchozím nebo následujícím nebo současným přidáním chemických látek, například kyselin a/nebo zásad tak, že se alespoň část neglyceridových složek, zejména fosfatidů, hydratuje a potom se oddělí nerozpustný hydratovaný materiál odstředěním nebo filtrací na hodnotu zbytkového fosforu 5 až 250 ppm. Vhodné postupy pro odstranění slizových složek jsou uvedeny například v britském patentovém spisu č. 1 565 569, v US patentových spisech č. 4 240 972 a 4 276 227 a v evropském patentovém spisu č. 195 991.

Při nejjednodušší formě tohoto postupu se k surovému oleji s obsahem triglyceridů přidá poměrně malé množství vody, a to 0,2 až 5, s výhodou 0,5 až 3 % hmot., a potom se odstraní kal

s obsahem fosfatidů odstředěním. Tento postup je v oboru dobře znám a jeho popis je již možno nalézt v učebnicích.

Dokonalejší postup byl popsán v US patentovém spisu č. 4 049 686. Tento postup spočívá v tom, že se v surovém oleji nebo popřípadě v oleji, zpracovaném shora uvedeným způsobem, disperguje účinné množství koncentrované kyseliny nebo jejího anhydridu a potom se v takto zpracovaném oleji disperguje příslušné množství vody. Výsledný vodní kal se od oleje oddělí po zahřátí směsi s obsahem oleje, kyseliny a vody alespoň na 5 minut na teplotu nejvýše 40 °C.

Ke snížení množství fosforu až na rozmezí 20 až 50 ppm se surový olej s výhodou zpracuje působením koncentrovaného roztoku kyseliny citronové na teplotu 70 až 90 °C v průběhu 10 až 20 minut. Potom se přidá voda v množství 0,2 až 5, s výhodou 0,5 až 3 % hmot. Potom se směs zchladí buď před, nebo po přidání vody na teplotu pod 40 °C, s výhodou pod 25 °C. Aby bylo možno zajistit optimální hydrataci hydratovatelných fosfatidů v oleji, udržuje se směs na této teplotě po dobu delší než jedna hodina, s výhodou 2 až 4 hodiny.

Při provádění způsobu podle vynálezu je potom možno v závislosti na množství nehydratovatelných fosfatidů přidat ještě určité množství hydratovatelných fosfatidů, tak jak bylo popsáno v US patentovém spisu č. 4 162 260. Výhodné může být také přidání hydrolyzovaných fosfatidů, jak bylo popsáno v US patentovém spisu č. 4 584 141. Potom se kal s obsahem fosfatidů z oleje odstraní odstředěním. Je výhodné těsně před odstředěním zahřát směs na teplotu 50 až 80 °C.

Po tomto stupni (včetně odstranění kalu) se olej dále zpracovává k odstranění zbývajících podílu nerozpuštěných fosfatidů, které jsou přítomny jako velmi malé částice s průměrem pod 0,05 až 10 mikrometrů v závislosti na dělicím postupu a jeho podmínkách.

Vhodným a výhodným postupem pro odstranění zbytků fosfatidů je filtrace oleje přes mikrofiltr s vhodným průměrem pórů.

Způsob podle vynálezu tedy spočívá v tom, že se při rafinaci olejů s obsahem glyceridů po odstranění slizových složek oleje filtruje přes mikrofiltr s průměrným průměrem pórů, vhodným pro snížení zbytku fosforu pod 15 ppm.

Aby bylo možno dosáhnout snížení fosforu na uvedenou hladinu, měly by otvory filtrů mít průměr pod 5 mikrometrů. Další výhodné snížení obsahu fosforu pod 10 nebo až pod 5 ppm může být dosaženo při použití mikrofiltru, jehož otvory mají střední průměr pod 0,5 mikrometrů, s výhodou v rozmezí 0,1 až 0,3 mikrometrů.

Shlukování je možno zahájit a/nebo zvýšit tak, že se olej vystaví podmínkám, při nichž dochází ke tvorbě částic materiálu, který není rozpuštěn v leji nebo se shlukují nerozpuštěné částice, může jít například o snížení teploty nebo o přidání činidel, které podporují tvorbu částic a/nebo podporují shlukování nerozpustných částic. Takovými látkami jsou například zásady (hydroxid

draselný, hydroxid sodný, křemičitan sodný, uhličitan vápenatý), kyseliny, jako kyselina fosforečná, citronová, vinná a podobně, hydratovatelné fosfatidy podle US patentového spisu č. 4 162 260 nebo hydrolyzované fosfatidy podle US patentového spisu č. 4 584 141. Pokud jde o přidání zásady, je možno přidat množství ekvivalentní 0,01 až 100 % alifatických kyselin, nacházejících se v oleji, zbaveném slizových látek. S výhodou se přidává množství ekvivalentní 0,05 až 50 % volných alifatických kyselin v oleji. Podle přidání těchto činidel a doby shlukování je možno volit teplotu nebo je možno při určitých zvolených teplotách zkrátit dobu shlukování.

Separační stupeň může popřípadě zahrnovat přidání absorpčního nebo adsorpčního činidla pro nerozpuštěné částice, které mají být odstraněny. Příkladem adsorpčních činidel mohou být bělicí hlínky, materiály s obsahem aktivovaného uhlí, materiály s obsahem celulosy, například Arbocel. Příkladem absorpčních látek mohou být mikroporézní oxidy křemíku a hlinitokřemičitany, například Trisyl.

Dalšími opatřeními, která příznivě působí na shlukování, může být další odstranění nebo jakýkoliv jiný dělicí postup, kterým je možno odstranit nerozpuštěný částicový materiál z oleje.

S výhodou se užívá dokonalejšího způsobu odstraňování slizových složek vzhledem k tomu, že tímto způsobem je možno snížit dobu shlukování a také je možno použít vyšší teploty. S výhodou se shlukování provádí při téže teplotě jako odstraňování slizových složek.

Nerozpuštěné částice nebo aglomeráty je možno odstranit filtrací, mikrofiltrací, odstředěním, usazováním a dekantací. Po odstranění částic je možno pokračovat v rafinaci oleje, který má zbylý obsah fosforu například pod 15 ppm, s výhodou pod 10 ppm nebo i pod 2 nebo 5 ppm tak, že se užije jakýkoliv rafinační postup, kterým je možno zajistit požadované parametry výsledného oleje. Je možno použít například rafinace působením zásady, bělení a odstranění pachů.

Nízký obsah fosforu pod 10 až pod 5 ppm, jehož je možno dosáhnout způsobem podle vynálezu, má příznivý účinek na spotřebu bělicích činidel, což zvyšuje hospodárnost rafinace a snižuje znečištění životního prostředí při příliš vysoké spotřebě bělicích látek.

Praktické provedení způsobu podle vynálezu bude osvětleno následujícími příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Surový olej z kukuřičných klíčků se zbaví slizových složek následujícím způsobem:

- 1) surový olej se smísí s 0,07 % monohydrátu kyseliny citronové (ve formě 50% roztoku) při 85 °C,
- 2) po 20 minutách se přidá 1,6 % vody,
- 3) směs se zchladí na 25 °C a hydratace se nechá probíhat celkem 3 hodiny, potom se
- 4) kal oddělí z oleje při teplotě 65 °C při použití dělicí odstředivky.

Potom se výsledný olej, zbavený slizových složek podrobí filtraci na pěti mikrofiltrech typu Milipore s průměry otvorů v rozmezí 1,20 až 0,22 mikrometrů. Bylo dosaženo následujících výsledků:

	<u>zbylý fosfor v ppm</u>
po odstranění fosfatidů, bez filtrace	21,6
filtr s otvory 1,20 mikrometrů	15,2
filtr s otvory 0,80 mikrometrů	16,6
filtr s otvory 0,65 mikrometrů	14,3
filtr s otvory 0,45 mikrometrů	8,9
filtr s otvory 0,22 mikrometrů	6,7

Příklad 2

Surový řepkový olej byl zbaven slizových složek následujícím způsobem:

- 1) k surovému oleji byla přidána 2 % hydrolyzovaného lecithinu a 0,12 % monohydrátu kyseliny citronové ve formě 50% roztoku při teplotě 65 °C,
- 2) po 20 minutách bylo přidáno 1,7 % vody,
- 3) směs byla zchlazena na 40 °C, hydratace probíhala celkem 3 hodiny, potom
- 4) byl odstraněn z oleje kal při teplotě 65 °C při použití dělicí odstředivky.

Potom byla prováděna mikrofiltrace při použití pěti filtrů Milipore s otvory v rozmezí 1,20 až 0,22 mikrometrů. Bylo dosaženo následujících výsledků:

	<u>zbylý fosfor v ppm</u>
po odstranění fosfatidů, bez filtrace	20
filtr s otvory 1,20 mikrometrů	10
filtr s otvory 0,80 mikrometrů	7
filtr s otvory 0,65 mikrometrů	8
filtr s otvory 0,45 mikrometrů	5
filtr s otvory 0,22 mikrometrů	4

Pro srovnání byla prováděna stejná filtrace při použití řepkového oleje, který nebyl zbaven slizových složek a s olejem, který byl zbaven slizových složek, avšak potom byl vysušen, což znamená, že obsahoval zbylé fosfatidy pouze v nehydratované formě. Bylo dosaženo následujících výsledků:

	zbylý fosfor v ppm	
	bez defosfatizace	s defosfatizací a sušením
bez filtrace	410	18
filtr s otvory 1,20 mikrometrů	430	18
filtr s otvory 0,65 mikrometrů	410	17
filtr s otvory 0,22 mikrometrů	420	17

Tato srovnání jasně ukazují, že mikrofiltraci podle vynálezu je možno s úspěchem použít pouze u oleje, který je zbaven slizových složek a obsahuje ještě zbylé částice, například fosfatidy. Při opětovném přidání vody došlo k opětovné tvorbě nerozpuštěných částic, které bylo možno odstranit mikrofiltrací tak, jako ve shora uvedených prvních pěti pokusech.

Příklad 3

Surový olej byl zbaven slizových složek způsobem podle příkladu 2. Potom byl přidán hydroxid sodný v množství, které bylo ekvivalentní buď 15, nebo 25 % volných alifatických kyselin, přítomných v oleji, tj. množství 0,19 a 0,32 %. Hydroxid sodný byl důkladně promíchán s řepkovým olejem, zbaveným slizových složek.

Po 3 až 4 hodinách potom byly vzorky oleje zfiltrovány při použití filtrů s průměrem otvorů 8, 1,2 a 0,4 mikrometrů.

Výsledky dvou na sobě nezávislých pokusů jsou shrnuty v následující tabulce.

přidání zásady	zbylý fosfor (ppm) po 3 až 4 hod.			
	bez filtrace	8 μ m	1,2 μ m	0,4 μ m
bez zásady	7 až 9	4 až 3	6,0 až 3,5	5,5 až 2,1
ekviv. 15 % kyseliny	8	2,7	2,1	0,4
ekviv. 25 % kyseliny	10	5,2	3,9	-

Příklad 4

Surový řepkový olej byl zbaven slizových složek obdobným způsobem jako v příkladu 2. Po přidání zásady a době stání 3 až 4 hodiny při teplotě místnosti (méně než 30 °C) se provádí oddělovací stupeň při použití čeracího zařízení (Westfalia SAOOH 205) při běžném zpětném tlaku a různém průtoku. Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Z tabulky je zřejmé, že zbylé, nerozpuštěné a původně neodstředitelné částice, například fosfatidy, je možno účinně odstranit odstředěním s přidáním zásady.

Vysvětlivky k tabulce:

adg-podmínky při odstraňování slizových látek, vstupní teplota 80 až 85 °C, P- obsah fosforu v přiváděném oleji 1 000 až 1 100 ppm s 2,2 % hydrolyzovaného lecithinu, přidání mono-hydrátu kyseliny citronové, 0,12 %, 0,12 % přidaná voda 2,2 %, doba hydratace 3 hodiny, teplota při separaci 65 °C.

Zvýšení výchozí úrovně odporu v pokusech II a III bylo důsledkem znečištění vyčerovacího zařízení.

Pokus č.	podmínky (sgd) a průtok 1/h	množství přidané zásady v % kyseliny	zbylý fosfor (ppm)	alifa-tické kyseliny (%)	Fe (ppm)	Ca/Mg/Na (ppm)
I	výchozí obsah P po sgd	0	7,0			
	5	0	4,0			
	13	0	4,4			
	25	0	4,9			
	30	0	4,2			
II	výchozí obsah P po sgd	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	výchozí obsah P po sgd	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

Příklad 5

Surový řepkový olej byl zbaven slizových složek jako v pokusu III z příkladu 4. Nerozpuštěné, nyní aglomerované částice byly odstraněny mikrofiltrací (filtr Micorza, Asahi, povrch filtru 0,2 m²).

Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

vlastnosti oleje	před mikro-filtrací	po mikro-filtraci
zbylý fosfor (ppm)	16,4	2,0
volné alifatické kyseliny (%)	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

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob rafinace olejů s obsahem triglyceridů, při němž se užije oleje s obsahem glyceridů, zbaveného slizových látek, tento olej se smísí s chemickou látkou a směs se udržuje na teplotě nižší než 40 °C k vytvoření částicového materiálu a tento materiál se pak oddělí, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se olej, zbavený slizových látek, smísí se zásadou v množství, ekvivalentním 0,01 až 100 % volných mastných kyselin, přítomných v oleji, zbaveném slizových látek.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se zásada přidá v množství, které je ekvivalentní 0,05 až 50 % hmot. volných mastných kyselin v oleji, zbaveném slizu.
3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se zásada volí ze skupiny hydroxid sodný, křemičitan sodný a uhličitan vápenatý.
4. Způsob podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se vychází z triglyceridového oleje, který byl dokonale zbaven slizových látek.
5. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se směs udržuje na teplotě nižší než 40 °C po dobu 0,5 až 5 hodin.
6. Způsob podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pro snazší vytvoření částicového materiálu a/nebo k vyvolání shlukování nerozpustných částic přidává k oleji činidlo, podporující tyto pochody.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se činidlo volí ze skupiny hydratovatelných fosfatidů, hydrolyzovaných fosfatidů a směsí těchto látek.
8. Způsob podle nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se při oddělování částicového materiálu přidává adsorpční činidlo pro nerozpuštěné částice, které mají být odstraněny.
9. Způsob podle nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se částice oddělí filtrací, mikrofiltrací, odstředěním, sedimentací a/nebo dekantací.
10. Způsob podle nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se před oddělením částic směs zahřeje na teplotu 50 až 80 °C.

Konec dokumentu
