



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 398 430 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldernummer: 1895/92

(51) Int.Cl.⁵ : C11C 3/12

(22) Anmeldetag: 23. 9.1992

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1994

(45) Ausgabetag: 27.12.1994

(30) Priorität:

26. 9.1991 EP 91202509 beansprucht.
8. 5.1992 EP 92201312 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

UNILEVER N.V.
NL-3000 DK ROTTERDAM (NL).

(72) Erfinder:

WACHSMANN PETER
PERCHTOLDSDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) DIREKTES HYDRIERUNGSVERFAHREN FÜR GLYCERIDÖL UND HYDRIERUNGSVERFAHREN FÜR UNGESÄTTIGTE FETTSÄUREN

(57) Es ist ein Hydrierungsverfahren für Glyceridöl, die weniger als 60 mg P/kg Öl aufweisen, beschrieben, in dem der Feuchtigkeitsgehalt der Reaktionsmischung während des gesamten Hydrierungsprozesses kontrolliert wird, in dem die Hydrierungsbehandlung durch
a) Inberührungbringen des Glyceridöls mit Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators,
b) Sättigen von nicht mehr als etwa 70 %, vorzugsweise nicht mehr als 50 %, der zu Beginn vorhandenen Doppelbindungen im Glyceridöl und
c) Entfernen des Katalysators
durchgeführt wird, wobei der Hydrierungsprozeß solcherart kontrolliert wird, daß der Feuchtigkeitsgehalt der das Öl, den Hydrierungskatalysator und Wasserstoff enthaltenden Reaktionsmischung absichtlich unterhalb 0,2 %-Masse, bezogen auf die Masse der Mischung, gehalten wird, und das hydrierte Öl gegebenenfalls von Katalysatorrückständen gereinigt wird. Das Verfahren kann auch auf ungesättigte Fettsäuren angewendet werden.

B

AT 398 430

AT

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Hydrierungsverfahren für ungesättigte Glyceridöle, insbesondere auf ein Hydrierungsverfahren für direkte, selektive und partielle Hydrierung von ungesättigten Glyceridölen mit gegebenenfalls gleichzeitiger cis/trans-Isomerisierung des Glyceridöls. Die erhaltenen hydrierten oder gehärteten Öle werden insbesondere für die Herstellung von Margarinen und Shortenings 5 verwendet. Das Verfahren ist besonders anwendbar für die Härtung von Pflanzenölen, die pro kg Öl weniger als 60 mg Phosphor (als 60 ppm P bezeichnet) in Form von Phosphatiden enthalten.

Rohe Glyceridöle werden gewöhnlich einer sogenannten Entschleimungsbehandlung unterworfen, um Phosphatide aus dem Glyceridöl zu entfernen. In herkömmlichen Entschleimungsverfahren wird dem rohen Glyceridöl Wasser zugesetzt, um die Phosphatide zu hydratisieren, die danach beispielsweise durch 10 Zentrifugalabtrennung entfernt werden. Das erhaltene entschleimte Öl enthält oft noch unannehmbar große Anteile an "nicht-hydratisierbaren" Phosphatiden, die die nachfolgende Ölverarbeitung einschließlich Hydrierung beeinträchtigen können. Daher folgt auf die Entschleimungsbehandlung mit Wasser gewöhnlich eine chemische Behandlung mit Säure und/oder Alkali, um die Restphosphatide zu entfernen und die freien Fettsäuren zu neutralisieren. Diese nachfolgende Behandlung wird oft Alkaliraffination bezeichnet. Das 15 gebildete Seifenmaterial wird vom neutralisierten Öl abgetrennt. Während des weiteren Raffinierens kann das Öl gebleicht werden, wobei ein neutralisiertes gebleichtes Öl mit einem Gehalt von 0 bis 5 ppm P erhalten wird. Wenn gewünscht, wird das Öl anschließend hydriert. Eine Desodorierungsbehandlung ist ein üblicher letzter Schritt der Raffination.

US-A-4 049 686 offenbart ein Entschleimungsverfahren, in dem rohes oder mit Wasser entschleimtes Öl 20 mit einer konzentrierten Säure, wie Citronensäure, behandelt wird und der Restphosphorgehalt auf einen Bereich von 20 bis 50 mg P/kg Öl gesenkt werden kann. Dieses Entschleimungsverfahren ist ein sogenanntes Superentschleimungsverfahren.

Eine Raffinierungsverfahrensfolge, die keine Alkalibehandlung und nachfolgende Entfernung von Seifenmaterial einschließt, wird oft als "physikalisches Raffinieren" bezeichnet und ist, was das Vermeiden von 25 Umweltverschmutzung, Einfachheit der Verarbeitung und Ausbeute betrifft, hocherwünscht.

Die Entfernung von freien Fettsäuren mit physikalischem Raffinieren erfolgt durch Destillation bei Temperaturen oberhalb 220 °C.

Abgesehen von der Entfernung von Fettsäuren sollte vor der Hydrierung der Glyceridöle die Phosphatkonzentration auf einen Phosphorgehalt von 4 ppm oder weniger, vorzugsweise 2 bis 3 ppm Phosphor 30 oder weniger, gesenkt werden, um eine Inhibierung des verwendeten Hydrierungskatalysators und/oder eine Beeinträchtigung der Entfernung des Katalysators durch Filtration nach der Hydrierung zu vermeiden. Mit Ölen, die nicht mehr als 4 ppm Phosphor enthalten, erfolgt fast keine Inhibierung des Hydrierungskatalysators.

In JAOCS, Juli 1989, 66, Nr. 7, S.1002-1009, wurde geoffenbart, daß sogenannte vollständig entschleimte Öle mit einem sehr niedrigen Phosphorgehalt (weniger als 10 ppm, im allgemeinen 4 bis 7 ppm P) erfolgreich hydriert werden können, sogar wenn die übliche vorhergehende Neutralisationsbehandlung weggelassen wird. Bei der 47. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (2. bis 5. September 1991 in Braunschweig, Abstract in Fat.Sci.Technol. 1991, 93, Nr. 12, S. 468) wurde berichtet, daß superentschleimte und vollständig entschleimte Öle mit sehr guten Resultaten hydriert werden konnten, 40 sogar als das Öl vorher nicht alkalibehandelt oder gebleicht worden war. Der Abstract gibt über die Art und Weise, wie dieses Ergebnis erzielt wurde, nichts an. Es ist wohlbekannt, daß sogar ohne vorhergehendes Bleichen Öle hydriert werden können, indem der Katalysatoranteil insbesondere im Fall von vollständig entschleimten Ölen mit einem relativ niedrigen Phosphorgehalt erhöht wird.

US-A-4 857 237 offenbart ein Verfahren zum Raffinieren von Öl, in dem eine wirksame wässrige Substanz verwendet wird, so daß nach Hydrierung unter Verwendung eines Nickelkatalysators anschließend Restnickel abfiltriert werden kann. Diese wässrige Substanz, wie Wasser, Dampf oder eine verdünnte wässrige Säure, kann vor, während oder nach der Hydrierung zugesetzt werden. Verbesserte Filtrationsergebnisse werden auf Grund der Agglomeration fein zerteilter Nickelkatalysatorteilchen erhalten. Der zugesetzte Anteil der wässrigen Substanz hängt vom Wassergehalt des verwendeten Glyceridöles ab.

US-A-4 179 454 offenbart ein zweistufiges Verfahren zur Erzeugung vollständig hydrierter Fettsäuren. In einem ersten Schritt wird rohes oder unraffiniertes Glyceridöl einer katalytischen Hydrierung unterworfen und in einem zweiten Schritt wird das erhaltene hydrierte Glyceridöl in hydrierte Fettsäuren und Glycerin aufgespalten. Vor der Hydrierung kann das rohe Glyceridöl einem umständlichen Entschleimungsverfahren, wie einer Behandlung unter Verwendung von Wasser, Borsäure, Natriumchlorid und dgl., unterworfen 55 werden, um den Phosphatidgehalt des Rohöles zu senken. Danach kann das Öl getrocknet werden und alternativ kann ein bevorzugtes Katalysatorsystem, das zwei Arten von Katalysatoren umfaßt, verwendet werden, um vollständig hydrierte Fettsäuren zu erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß ein direktes, selektives und partielles Hydrierungsverfahren für Glyceridöle, die Phosphatide mit einem Phosphorgehalt bis zu 60 ppm P enthalten, möglich ist, ohne daß eine Vorraffinationsbehandlung notwendig ist, um den Phosphorgehalt zu senken. Demgemäß wird die Bildung von beladener Bleicherde und die Verwendung von Chemikalien minimiert oder sogar vermieden. Ziel der

5 Erfindung ist es, ein Hydrierungsverfahren für nicht-vorraffinierte Öle mit einem Gehalt von bis zu 60 ppm P vorzusehen.

Diese Ziele werden durch eine Kontrolle des Wassergehaltes (unter 0,2 %) während des gesamten Hydrierungsprozesses, insbesondere von vor der Katalysatorzugabe bis nach der Filtration (Abscheidung) des Katalysators, erreicht.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Hydrierungsverfahren für ungesättigtes Glyceridöl, das weniger als 60 mg P/kg Öl aufweist, in dem die Hydrierungsbehandlung durch

- a) Inberührungbringen des Glyceridöls mit Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators,
- b) Sättigen von nicht mehr als etwa 70 %, vorzugsweise nicht mehr als 50 %, der zu Beginn vorhandenen Doppelbindungen im Glyceridöl und

15 c) Entfernen des Katalysators

durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierungsprozeß solcherart kontrolliert wird, daß der Feuchtigkeitsgehalt der das Öl, den Hydrierungskatalysator und Wasserstoff enthaltenden Reaktionsmischung absichtlich unterhalb 0,2 %-Masse, bezogen auf die Masse der Mischung, gehalten wird, und das hydrierte Öl gegebenenfalls von Katalysatorrückständen gereinigt wird.

20 Es ist für das Hydrierungsverfahren der vorliegenden Erfindung entscheidend, daß die Hydrierungsbehandlung praktisch in Abwesenheit von Wasser durchgeführt wird, so daß die Ausfällung von Phosphatiden vermieden wird. Die Ausfällung wird vermieden, wenn der Wassergehalt weniger als 0,2 %-Masse beträgt. Gute Ergebnisse werden mit einem Wassergehalt von 0,005 bis 0,15 %-Masse erzielt. Wenn der Phosphorgehalt so niedrig ist, daß eine Ausfällung, sogar in Anwesenheit von Feuchtigkeit, nicht wahrscheinlich ist, ist es dennoch vorteilhaft, unter trockenen Bedingungen zu hydrieren, weil die schädliche Wirkung von Wasser auf den Katalysator vermieden wird.

25 Wenn der Feuchtigkeitsgehalt des verfügbaren Öls 0,2 %-Masse oder höher ist, kann es auf übliche Weise getrocknet werden, beispielsweise durch Erhitzen auf eine Temperatur von mehr als 100 °C, vorzugsweise 120 bis 140 °C. Der Feuchtigkeitsgehalt kann weiter gesenkt werden, indem das Öl mit einem 30 Inertgas, beispielsweise Stickstoff, gestrippt wird. Besonders dann, wenn Fix bed-Hydrierung angewandt wird, wo mit dem Katalysator so sparsam wie möglich umgegangen werden sollte, ist ein sehr niedriger Feuchtigkeitsgehalt erwünscht.

35 Die Durchführung der Hydrierungsbehandlung gemäß der Erfindung bei einem derartigen niedrigen Wassergehalt involviert auch eine exakte Kontrolle der Trockenheit des Wasserstoffes, der bei der Hydrierungsbehandlung in einem bis zu 70-fachen Überschuß gegenüber dem Ölvolume verwendet wird. Ein geeigneter trockener Wasserstoff ist im sogenannten "Pressure-swing"-Verfahren erhaltener Wasserstoff. Die exakte Kontrolle der Wasserstofftrockenheit schließt auch ein, daß, wenn Wasserstoff rückgeführt wird, die Berührung von Wasserstoff mit Wasser vermieden wird. Das bedeutet, daß in Sicherheitsschleusen Wasser nicht verwendet werden kann.

40 Der Wasserstoffdruck beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 bar. Auf Grund einer höheren Löslichkeit von Wasserstoff in trockenem Öl wird die Hydrierungsgeschwindigkeit erhöht.

Unter gleichbleibenden Bedingungen liegt der Wassergehalt während der Hydrierung im Bereich von 0,005 bis 0,15 %-Masse, es werden jedoch optimale Ergebnisse im niedrigeren Bereich von 0,01 bis 0,1 %-Masse erhalten.

45 Das hydrierte Glyceridöl wird bei der Herstellung von Margarinen und sogenannten Shortenings verwendet. Es ist daher ein minimales Ausmaß an Ungesättigtheit empfehlenswert. Es werden jedoch hervorragende Produkte erhalten, wenn nicht mehr als etwa 70 % der zu Beginn vorhandenen Doppelbindungen gesättigt werden. Vorzugsweise werden nicht mehr als 50 % der zu Beginn vorhandenen Doppelbindungen in den Fettsäureeinheiten des Glyceridöls gesättigt.

50 Wenn die Hydrierungsbehandlung bei einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 0,2 %-Masse durchgeführt wird, kann die Temperatur während der Hydrierungsbehandlung 90 bis 220 °C betragen und liegt im allgemeinen oberhalb 120 °C, aber vorzugsweise im Bereich von 150 bis 220 °C. Bei diesen Temperaturen gibt es durch die im Glyceridöl noch vorhandenen Phosphatide keine wesentliche nachteilige Wirkung auf die Hydrierung.

55 Der Hydrierungskatalysator wird aus bekannten Katalysatoren ausgewählt und ist vorzugsweise ein partiell deaktivierter Nickelkatalysator, wie ein schwefelvergifteter Nickelkatalysator. Der Nickelgehalt beträgt im allgemeinen 15 bis 25 %. Geeignete partiell deaktivierte Katalysatoren sind in EP-A-0 246 366 geoffenbart. Der Katalysator ist vorzugsweise eine Mischung von frischem Katalysator und wiederverwend-

tem Katalysator. Vorzugsweise ist der Wiederverwendungswert, d.h. das Verhältnis des Anteils von wiederverwendetem Katalysator zum Anteil an frischem Katalysator, größer als 5, bevorzugter im Bereich von 7 bis 15. Die Wiederverwendung des Katalysators ist nicht nur aus ökonomischen Gründen erwünscht, sondern auch, weil ein wiederverwendeter Katalysator eine selektivere Hydrierung ermöglicht. Eine Wirkung von selektiver Hydrierung ist, daß das gehärtete Öl nicht mehr als eine Stearinsäuregruppe enthält. Im allgemeinen beträgt der für eine wirksame Hydrierung verwendete Anteil an Nickelkatalysator 0,03 bis 0,8 kg Nickel/Tonne Glyceridöl, doch sind auch niedrigere Anteile von 0,05 bis 0,15 kg Nickel/Tonne Glyceridöl mit gutem Ergebnis verwendbar. Beim Festlegen der Zahlen für den Katalysatorverbrauch wurde die Wiederverwendung des Katalysators in Betracht gezogen. Daher geben die Zahlen den Anteil an Katalysator wieder, der zum Aufrechterhalten der katalytischen Aktivität ergänzt werden muß.

Das Ausgangsöl sollte weniger als 60, vorzugsweise weniger als 40 ppm P enthalten. Optimale Ergebnisse werden erzielt, wenn das Ausgangsglyceridöl 15 bis 40 mg P/kg, bevorzugter 18 bis 35 mg P/kg, aufweist.

Da mit üblichen Abtrennverfahren im Öl Katalysatorrückstände zurückbleiben können, kann ein zusätzlicher Reinigungsschritt notwendig sein.

Wenn geeignet, kann das vom Katalysator befreite hydrierte Öl einer Dampfdestillation unterworfen werden, um im Öl noch vorhandene freie Fettsäuren zu entfernen.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist auch auf die Hydrierung von phosphatidhaltigen Fettsäuren anwendbar. Inhibierung des Katalysators wird verhindert, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Reaktionsmis-
20 schung exakt kontrolliert wird. Der Feuchtigkeitsgehalt wird nicht über die niedrigste Konzentration ansteigen gelassen, wo sich Phosphatide bei der Hydrierungstemperatur abtrennen.

Das Hydrierungsverfahren der vorliegenden Erfindung wird durch einige Beispiele erläutert.

Beispiele 1 und 2: Superentschleimtes Sonnenblumenöl (18 bis 25 mg P/kg), superentschleimtes Sojaöl (30 mg P/kg) und superentschleimtes Rapsöl (23 bis 32 mg P/kg und mit einem Wassergehalt von 0,1 %-Masse) wurden einem direkten Hydrierungsverfahren gemäß der Erfindung bei einer Hydrierungstemperatur von 120°/190°C unterworfen. Nickelkatalysator mit einem Gehalt von 15 % Nickel (C-Katalysator, erhalten von Unimills, Zwijndrecht, Niederlande) wurde in einem Anteil von 0,42 bzw. 0,53 kg Katalysator/Tonne Öl entsprechend 0,06 bis 0,08 kg Nickel/Tonne Öl verwendet. Der Wiederverwendungswert war 12 bzw. 10. Während der Hydrierung wurde der Feuchtigkeitsgehalt bei 0,1 %-Masse der zu hydrierenden Mischung reguliert.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Verwendung von Glyceridölen mit einem Phosphorgehalt von bis zu 32 mg P/kg keine nachteilige Wirkung auf die katalytische Hydrierung bei einem Katalysatoreinsatz von nur 0,5 kg Katalysator (0,075 kg Nickel)/Tonne Öl bei einem Wiederverwendungswert von etwa 10 bis 12 hatte.

Beispiel 3: Superentschleimtes Sonnenblumenöl der gleichen Qualität wie in den Beispielen 1 und 2 wurde einem Hydrierungsverfahren gemäß der Erfindung unterworfen. Der Wasserstoffdruck betrug 3 bar. Der Gesamtwasserstoffverbrauch war 320 m³/10 Tonnen und die Wasserstoffrückzirkulation betrug 50 m³/h. Frischer Nickelkatalysator wurde verwendet (C-Katalysator, erhältlich von Unimills, Zwijndrecht, Niederlande).

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 4: Superentschleimtes Sonnenblumenöl der gleichen Qualität wie in den Beispielen 1 und 2 wurde einem direkten Hydrierungsverfahren gemäß der Erfindung unter Verwendung von frischem Nickelkatalysator (P9908, erhalten von Unichema, Emmerich, Deutschland) oder eines doppelten Anteils des zuerst in Beispiel 3 verwendeten gebrauchten Katalysators unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 5: Superentschleimtes Rapsöl der gleichen Qualität wie in den Beispielen 1 und 2 wurde einem direkten Hydrierungsverfahren gemäß der Erfindung unter Verwendung eines zuerst in Beispiel 4 verwendeten gebrauchten P9908-Nickelkatalysators unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 6: Superentschleimtes Sojaöl der gleichen Qualität wie in den Beispielen 1 und 2 wurde in einem direkten Hydrierungsverfahren gemäß der Erfindung unter Verwendung entweder eines frischen C-Katalysators (erhalten von Unimills, Zwijndrecht, Niederlande) oder des 3- bis 7-fachen Anteils des zuerst in Beispiel 3 verwendeten Nickelkatalysators verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 7: Superentschleimtes Rapsöl der gleichen Qualität wie in den Beispielen 1 und 2 wurde einem direkten Hydrierungsverfahren gemäß der Erfindung unter Verwendung entweder eines frischen Nickelkatalysators vom Typ C-Katalysator oder des 3- bis 7-fachen Anteils des zuerst in Beispiel 3 verwendeten Katalysators unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 8: 10 Tonnen superentschleimtes Sonnenblumenöl wurden bei 130 bis 150 °C mit 0,18 % frischem Katalysator (Pricat 9920®) (entsprechend 0,04 % Nickel) bei einem Druck von 3 bar absolut trockenem Wasserstoff gehärtet. Nach Aufnahme von 330 m³ Wasserstoff wurde auf einen Schmelzpunkt von 22 °C gehärtetes Sonnenblumenöl erhalten.

5 Eine Charge (A) mit einem auf 0,17 % kontrollierten Feuchtigkeitsgehalt wurde als solche hydriert. Eine andere Charge (B) wurde bis auf 130 °C erhitzt und bei einem Vakuum von 80 mbar gehalten, was zu einer Abnahme der Feuchtigkeit auf 0,05 %-Masse führte. Hinsichtlich Härtungszeiten der beiden Chargen siehe Tabelle 2.

10 **Beispiel 9:** 500 g superentschleimtes Sojaöl (15 ppm P) wurden bei 140 °C und bei einem Druck von 3 bar absolut trockenem Wasserstoff mit frischem Pricat 9920®-Katalysator, entsprechend 0,04 % Nickel, gehärtet, bis der Brechungsindex N_D^{65} des Öls von 1,4583 auf 1,4542 gesunken war.

Um die Wirkung von Vortrocknung auf die Härtungszeit festzustellen, wurden vier Chargen von mit Katalysator gemischtem Öl verschiedenen Vorbehandlungen unterworfen, bevor bei 140 °C Wasserstoff in die Reaktionsmischung eingeleitet wurde:

15 Charge A wurde unter Stickstoff in einem geschlossenen System bis auf 140 °C erhitzt.

Charge B wurde unter Vakuum bis auf 140 °C erhitzt.

Charge C wurde bis auf 90 °C erhitzt und 30 min unter Vakuum gehalten und dann unter Stickstoff auf 140 °C erhitzt.

Charge D wurde bis auf 140 °C erhitzt und 30 min unter Vakuum gehalten.

20 Hinsichtlich Härtungszeiten siehe Tabelle 3.

Beispiel 10: Getrocknetes superentschleimtes Sonnenblumenöl (Phosphorgehalt 4 ppm, freie Fettsäuren 1,0 %-Masse, Wassergehalt 0,01 %-Masse) wurde direkter Hydrierung bei 150 °C unter Verwendung von 2 %-Masse frischem C-Katalysator (erhalten von Unimills, Zwijndrecht, Niederlande) unterworfen. Nach einem Zeitraum von 180 min wurde der Brechungsindex bei 40 °C gemessen und auf einen Wert von 100 % normalisiert.

25 Identische Versuche wurden unter Verwendung des gleichen Öls durchgeführt, dem unmittelbar vor dem Zusatz von frischem C-Katalysator Wasser auf eine Konzentration von 0,06, 0,11, 0,17 bzw. 0,25 %-Masse zugesetzt wurde (der tatsächliche Wassergehalt wurde in einer Ölprobe nach der Härtung gemessen).

30 Die Inhibition des Hydrierungsverfahrens als Funktion des Wassergehaltes wurde festgestellt, indem der Brechungsindex nach direkter Hydrierung während 180 min gemessen wurde. Eine Erhöhung des Wassergehaltes auf 0,06, 0,11, 0,17 bzw. 0,25 %-Masse führte zu einer Abnahme des Brechungsindex um 93, 83, 57 bzw. 3 %.

35 Diese Ergebnisse zeigen, daß bei einem Wassergehalt von 0,25 %-Masse die Hydrierungsreaktion praktisch gehemmt ist.

40

45

50

55

50 46 40 35 30 25 20 15 10 5

T a b e l l e 1

		Beispiel				
		3	4	5	6	7
Wassergehalt (%-Masse)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Hydrierungs- temperatur (°C)	120-140 --	140-150 175-185 ¹⁾	140-150 175-185 ²⁾	140-150 --	120-140 --	120-140 --
Katalysatoraktivität	100	5-20	10	10	80-100	80-100
IV Trans-Index	97±102 23± 3 <30	58-69 54± 5 --	etwa 75 65± 7 --	98-105 20± 2 --	etwa 91 etwa 30 --	etwa 91 etwa 30 --
Linolsäure (%)						
Gleitschmelz- punkt (°C)	<25	43± 1	35± 1	<30	<28	<28
Feststoffe (%) bei:						
15°C	5- 8	86-92	74-79	5- 8	5- 8	5- 8
20°C	3- 5	77-83	57-62	2- 5	2- 5	2- 5
25°C	1- 3	64-70	35-40	1- 2	1- 3	1- 3
30°C	0- 1,5	47-53	16-21	0- 1,5	0- 1,5	0- 1,5
35°C	0- 0,5	27-32	3- 6	0- 0,5	0- 0,5	0- 0,5
40°C	0	11-15	--	0	0	0
Brechungsindex (RI) bei 40°C	1,4635	1,4596-1,4600	1,4609-1,4611	1,4638-1,4645	etwa 1,4635	etwa 1,4635

1) nach dem RI = 1,4643-46 erreicht wurde

2) nach dem RI = 1,4635-38 erreicht wurde

Tabelle 2

Härtung von superentschleimtem Sonnenblumenöl			
5	Charge	Feuchtigkeitsgehalt (%-Masse) reguliert auf	Härtungszeit (min)
	A	0,17	144
	B	0,05	72

10

Tabelle 3

15
20

Härtung von superentschleimtem Sojabohnenöl			
15	Charge		Härtungszeit (min)
	A	140 °C, Stickstoff	154
	B	140 °C, Vakuum	134
	C	30 min, 90 °C, Vakuum dann 140 °C, Stickstoff	128
	D	30 min, 140 °C, Vakuum	120

Patentansprüche

- 25 1. Hydrierungsverfahren für ungesättigtes Glyceridöl, das weniger als 60 mg P/kg Öl aufweist, in dem die Hydrierungsbehandlung durch
- 30 a) Inberührungbringen des Glyceridöls mit Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators,
b) Sättigen von nicht mehr als etwa 70 %, vorzugsweise nicht mehr als 50 %, der zu Beginn vorhandenen Doppelbindungen im Glyceridöl und
c) Entfernen des Katalysators
- 35 durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Hydrierungsprozeß solcherart kontrolliert wird, daß der Feuchtigkeitsgehalt der das Öl, den Hydrierungskatalysator und Wasserstoff enthaltenden Reaktionsmischung absichtlich unterhalb 0,2 %-Masse, bezogen auf die Masse der Mischung, gehalten wird, und das hydrierte Öl gegebenenfalls von Katalysatorrückständen gereinigt wird.
- 40 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Feuchtigkeitsgehalt der Mischung auf 0,005 bis 0,15 %-Masse reguliert wird.
- 45 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Feuchtigkeitsgehalt der Mischung auf 0,01 bis 0,1 %-Masse reguliert wird.
- 50 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Öl verwendet wird, das weniger als 40 mg P, vorzugsweise 15 bis 40 mg P, pro kg Öl enthält.
- 55 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Öl verwendet wird, das 18 bis 35 mg P pro kg Öl enthält.
- 60 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hydrierung bei einer Temperatur oberhalb 120 °C, vorzugsweise bei 150 bis 250 °C, durchgeführt wird.
- 65 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysator partiell desaktivierter Nickelkatalysator verwendet wird.
- 70 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der entfernte Katalysator wiederverwendet wird.

AT 398 430 B

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wiederverwendungswert des Katalysators höher als 5 ist und vorzugsweise 7 bis 15 beträgt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator in einem Anteil von 0,03 bis 0,8 kg Nickel/Tonne Glyceridöl verwendet wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator in einem Anteil von 0,05 bis 0,15 kg Nickel/Tonne Glyceridöl verwendet wird.
- 10 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das vom Katalysator gereinigte hydrierte Öl Dampfdestillation oder Strippen mit einem Inertgas unterworfen wird.
- 15 13. Hydrierungsverfahren für ungesättigte Fettsäuren, in dem die Fettsäuren mit Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators in Berührung gebracht werden, gekennzeichnet durch eine exakte Kontrolle des Verfahrens, indem der Feuchtigkeitsgehalt der Fettsäuren, Hydrierungskatalysator und Wasserstoff enthaltenden Reaktionsmischung nicht über die niedrigste Konzentration ansteigen gelassen wird, bei welcher sich Phosphatide bei der Hydrierungstemperatur abtrennen.

20

25

30

35

40

45

50

55