



(19) DANMARK



(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT** (11) **146478 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 6037/73

(51) Int.Cl.³: **C 11 B 1/10**
C 13 L 1/00

(22) Indleveringsdag: 08 nov 1973

(41) Alm. tilgængelig: 15 maj 1974

(44) Fremlagt: 17 okt 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 14 nov 1972 DE 2255666 14 nov 1972 DE 2255667

(71) Ansøger: *STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH.; Muelheim, DE.

(72) Opfinder: Dieter *Schwengers; DE.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Fremgangsmåde til udvinding af stivelse af findelte stivelsesrige fedtholdige plantedele ved affedtning**

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til udvinding af stivelse af findelte stivelsesrige fedtholdige plantedele ved affedtning, f.eks. som de findes over jorden som kornsorter, f.eks. majs, hvede, byg, rug og havre, eller under jorden som knolde såsom kartofler eller tapioka.

Affedtning af kornsorter, især majs, begrænses i almindelighed til fraskillelse af plantekimene, som hos majs indeholder indtil 84% af det samlede fedtindhold. De sædvanlige fremgangsmåder er tørafkimning og vådafkimning. Ved vådafkimning bliver kornet først kvældet i indtil 50 timer. Derpå bliver kornet ligesom ved tørafkimning forsigtigt groft formalet for at frigøre kimene. Kimene fraskilles så ved fremgangsmåder såsom flotation eller vindsigtning, der udnyt-

DK 146478 B

ter forskellen i vægtfylde mellem de lettere kim og de tungere kornbrudstykker, derefter udvasket, befriet for vand og olien udvundet med sneglepresser eller ved ekstraktion med fedtopløsende organiske opløsningsmidler såsom heksan. De tilbageblivende oliekgager, der hovedsagelig består af protein, tjener som kvægfoder.

Begge fremgangsmåder har den ulempe, at de ikke fører til en fuldstændig affedtning, da de kun fjerner fedtet i kimene. Ved formaling kan kimene beskadiges, og deres fedt adsorberes så af de øvrige kornbestanddele. Af de nævnte grunde er det samlede fedtindhold (glycerider plus frie fedtsyrer) af naturlige kornsortstivelser normalt 0,8 til 1% og af kornmel og grut 1 til 4%.

Den foreliggende opfindelse tilsigter at tilvejebringe en fremgangsmåde til affedtning af findelte stivelserige fedtholdige plantedele, som er simpel at udføre teknisk, og som muliggør en skånsom og fuldstændig fjernelse af fedtstofferne og fedtsyrerne fra stivelserige plantedele.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til udvinding af stivelse af findelte stivelserige fedtholdige plantedele ved affedtning, som er ejendommelig ved, at man af plantedelene ekstraherer fedtstoffer, frie fedtsyrer, lecithiner og karotiner med indifferente gasarter i overkritisk tilstand eller med fordråbede indifferente gasarter ved tryk, der er højere end gasarternes kritiske tryk, og at de opløste stoffer udskilles ved temperaturforhøjelse og/eller trykformindskelse.

Denne ekstraktion sker i et temperaturområde fra 20 til 100°C ved 30 til 1000 atmosfærer, fortrinsvis 40 til 150 atmosfærer. Særligt egnede er indifferente gasarter, hvis kritiske temperatur ligger under 200°C. Eksempler er alkaner såsom metan, ætan, propan og butan, alkenes såsom ætylen, propylen og butylen, dimetyllæter, SO₂, CO₂, lavere halogenkulbrinter såsom CHF₃, CClF₃, CFCl₃, CF₂ = CH₂, CF₃-CF₂-CF₃, CF₄, CH₃-CF₃, CHCl₂F, CCl₂F₂, N₂O, inaktive gasarter, især argon, NH₃, N₂. Følgende arbejdsmåder har vist sig særligt egnede:

1. Det har vist sig, at gasarter i overkritisk tilstand, f. eks. ætan, ætylen, propan, ved en given temperatur optager flere potenser af ti mere fedt og fedtsyrer end svarende til partialtrykket af fedtstoffer og fedtsyrer ved den givne temperatur. Det gasformige opløsningsmiddels belastelighed i overkritisk tilstand med fedtstofferne og fedtsyrerne stiger med tiltagende tryk og aftager med stigende temperatur. Ved ekstraktion med overkritiske gasarter vælger man derfor et tryk, som ligger langt over opløsningsmidlets kritiske tryk, og en temperatur kun lidt over den kritiske temperatur.

Ved trykafspænding bliver det af gasarterne opløste fedt udskilt i en afspændingsbeholder. Herved holdes temperaturen over gasartens kritiske temperatur for at forhindre en kondensation. Gasarten, der er vidtgående befriet for de optagne stoffer, bliver derpå igen komprimeret til det overkritiske arbejdstryk og derved opvarmet til arbejdstemperaturen. Et apparat, der er egnet til udførelse af denne fremgangsmåde, er skematisk vist på fig. 1. De formalede stivelsesrige plantedele befinder sig i to kamre 1 og 2, som kan tages afvekslende i drift ved åbning af ventilerne 3 og 4 henholdsvis 5 og 6. Medens materialet ekstraheres i det ene kammer, kan det andet kammer tømmes og fyldes på ny. Det i overkritisk tilstand værende lavtkogende opløsningsmiddel strømmer hensigtsmæssigt nedefra og opefter gennem kammeret 1 henholdsvis 2 og bliver via ledningen 7 ledet gennem varmeudveksleren 8 og ved hjælp af reduktionsventilen 9 afspændt i kolonnen 10. Derved fremkommer de ekstraherede fedtstoffer og andre indholdsstoffer i flydende form og kan fjernes gennem ventilen 11. Det lavtkogende opløsningsmiddel undviger i gasform og føres gennem en ledning 12 over en varmeudveksler 13 til kompressoren 14 og bliver igen bragt op på driftstrykket for ekstraktionen i kamrene 1 og 2 og via ledningen 15 og varmeudvekslerne 8 og 13 igen ført tilbage til ekstraktionskamrene.

En udskillelse af fedtstofferne kan også opnås ved en temperaturstigning ved konstant tryk, idet man forbliver i området med overkritiske betingelser.

2. Mere fordelagtigt er det at foretage ekstraktionen med en af de nævnte gasarter i flydende tilstand ved underkritisk temperatur under

et tryk, der ligger ca. 30 atmosfærer over det kritiske tryk for gasarten. Den opløsning af planteolie og andre indholdsstoffer i den flydende gas, der dannes, ledes til en fordampningsbeholder og bliver her bragt op på en temperatur, der ligger ca. 50°C over opløsningsmidlets kritiske temperatur og derved adskilt destillativt. Det bortgående overkritiske opløsningsmiddel kondenseres i en varmeudveksler og pumpes tilbage i ekstraktionsbeholderne. Denne måde til fedtudskillelse er særlig gunstig energetisk, da der ved overgangen i den overkritiske tilstand ikke skal tilføres opløsningsmidlets høje fordampningsvarme, men kun den forholdsvis lavere specifikke varme. Denne ekstraktionsmåde er vist skematisk på fig. 2. I denne figur har henvisningstallene 1 til 6 samme betydning som på fig. 1. Et af ekstraktionskamrene gennemstrømmes til enhver tid af de flydende opløsningsmidler, f. eks. propan, som føres i kredsløb via ledningen 17 og pumpen 18. Af dette kredsløb afgrenes ved åbning af ventilen 19 opløsningsmiddel, som er beriget med fedtstoffer og indholdsstoffer og gøres overkritisk ved opvarmning i varmeudveksleren 20 og den opvarmede udskilningsbeholder 21. Derved udskilles ekstraktionsstofferne og kan udtages gennem ventilen 22. Det i overkritisk tilstand værende opløsningsmiddel kommer via ledningen 23 igen ind i varmeudveksleren 20, hvor det afkøles og fordråbes. Det flydende opløsningsmiddel bliver så fra forrådsbeholderen 24 igen suget tilbage til hovedkredsløbet af pumpen 18 ved passende åbning af ventilen 25.

De væsentlige fordele ved denne underkritisk-overkritiske arbejdsmåde er et væsentligt lavere arbejdstryk og kortere tid, da der ved hvert ekstraktionstrin af det flydende opløsningsmiddel opløses mere planteolie og planteindholdsstoffer, f. eks. lecithiner og karotiner, end af den samme opløsningsmiddelmængde i overkritisk tilstand. Alle undersøgte opløsningsmidler opløser i overkritisk tilstand mindre fedt og fedtsyre end i flydende tilstand.

Affedtningen kan endog foretages med materialet, der endnu indeholder skallerne. Herved kan der med fordel anvendes høstfrisk korn, under nogle omstændigheder endog delvis udvoksede kornsorter. Som følge heraf kan der spares tørringsomkostninger. På den anden side kan fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved anvendelse af passende luftformige ekstraktionsmidler som f. eks. kuldioksyd også for-

bindes med en tørring, således at der fremkommer et affedt, tørret, findelt, stivelsesrigt plantemateriale, der er lagerbestandigt. I dette tilfælde udskilles hensigtsmæssigt først fedtstoffer, fedtsyrer og andre værdifulde indholdsstoffer af ekstraktionsmidlet, og det vandholdige ekstraktionsmiddel bliver derpå tørret, hvilket f. eks. kan ske ved frysning, hvorpå det tørrede middel igen tilføres ekstraktionen. Anvendelse af forud tørret korn er mulig, men giver ingen særlige fordele, fordi affedtningen er mere virksom og fuldstændig, hvis de findelte plantedele, som skal behandles, har et vist vandindhold, som kan gå op til den maksimale vandoptagelsesevne, som for majsgrut er ca. 40% af tørstoffet.

De stivelsesrige plantedele som f. eks. kornsorter forrenses ved sædvanlige metoder, især ved sigtning, og bliver så formålet. Det er fuldt ud tilstrækkeligt til de yderligere trin i fremgangsmåden, hvis kornet kun formales groft til en størrelse under 0,5 mm. Dette gruttede produkt bliver nu med henblik på udvinding af de deri indeholdte fedtstoffer, frie fedtsyrer og andre værdifulde indholdsstoffer ekstraheret ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen med lavt kogende opløsningsmidler ved høje tryk og lave temperaturer. Hvis udgangsproduktet er majs, fremkommer der herved en rå majs kimolie.

De særlige fordele ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ligger i, at der i sammenligning med de kendte fremgangsmåder kan undværes flere besværlige trin i fremgangsmåden. Den forudgående formaling, fraskillelsen af kimene, den fine formaling samt fjernelsen af skallerne bortfalder. I stedet for skal blot benyttes en simpel formaling. Det derved udvundne produkt kan umiddelbart efter affedtningen gøres flydende. Bemærkelsesværdig er den næsten fuldstændige affedtning af udgangsmaterialerne ved ekstraktion af fedtstofferne samt fedtsyrerne med indifferente gasarter ifølge opfindelsen. De ved de kendte fremgangsmåder stadigt opdukkende filtreringsproblemer findes ikke ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Endvidere har det vist sig, at flydengørelsen af stivelsen kan udføres på væsentligt kortere tid. Dette ligger muligvis i, at amylaseinhibitorerne inaktiveres ved trykbehandlingen ved ekstraktionen. Deraf fremkommer en bedre virkning af amylasen ved flydengørelsen af stivelsen. Overraskende har det vist sig, at virkningen af α -amylaserne kan forøges yderligere, når de indifferente gasarter til ekstraktionen blandes med kuldioksyd, eller det formalede stivelsesrige

plantemateriale i tilslutning til ekstraktionen behandles med luftformigt kuldioksyd. Hertil vælges så gasarter, der ikke reagerer med kuldioksyd. Virkningsforøgelsen af α -amylasen er mere udpræget, jo højere vandindholdet af det stivelse-erige plantemateriale ved behandlingen med CO_2 er.

En lignende virkningsforøgelse iagttages ved tilsætning af svovldioksyd til opløsningsmidler, som ikke reagerer dermed. Mængder på indtil 5 vægt% SO_2 henholdsvis 20 vægt% CO_2 beregnet på opløsningsmidlet har i reglen den ønskede virkning.

Eksempel 1

1 kg majs (vandindhold 13,8%) forrenses, formales (kornstørrelse mindre end 0,2 mm) og bliver i et af ekstraktionskamrene 1 eller 2 (se fig. 2) gennemstrømmet af flydende propan ved 80°C og ca. 50 atmosfærer i kredsløb. Over ventilen 19 bliver propan, der er ladet med fedtstoffer og indholdsstoffer, afgrenet og ved hjælp af varmeudveksleren 20 eller udskilningsbeholderen 21 gjort overkritisk ved opvarmning til 150°C , hvorved ekstraktstofferne udskilles. I varmeudveksleren 20 bliver det for ekstraheret olie befriede propan afkølet til 80°C og ført i flydende tilstand tilbage i hovedkredsløbet.

1 kg af den således tilberedte majsgrut kvældes i 12 timer ved 50°C i 3 kg svovldioksydholdigt vand (0,2% SO_2). Det kvældede produkt bliver efter fraskillelse af kvældevandet vasket med rent vand. Skallerne fjernes ved sigtning. Efter stivelse-gluten adskillelsen (Pelshenke og Lindemann, "Die Stärke", 1954, side 177-182), vaskning, indledende vandfjernelse og tørring fås en stivelse med et fedtindhold på 0,01.

Eksempel 2

Der gås frem som i eksempel 1, men med en blanding af propan og svovldioksyd (5% SO_2) som ekstraktionsmiddel. Kvældetiden kan forkortes til 6 timer. Renhed og udbytte af stoffer forbliver uforandret godt.

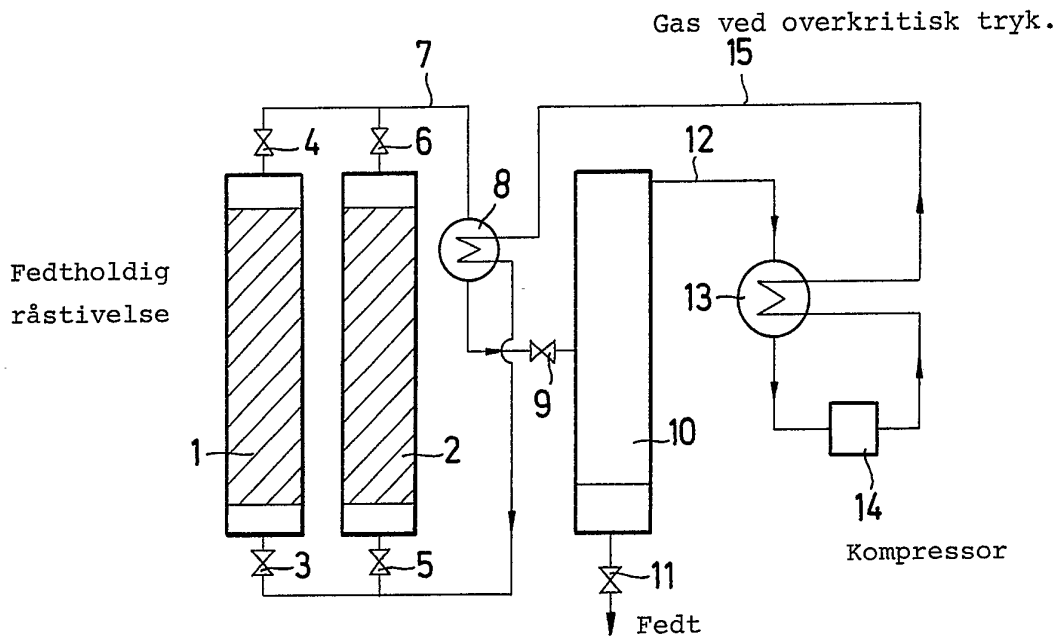
Eksempel 3

1 kg formalet majs (vandindhold 13,8%, kornstørrelsefordeling: 1% sigteremanens 600 μ , 70% sigteremanens 400 μ , 29% sigteremanens 200 μ) bliver i ekstraktionskammeret 1 eller 2 (se fig. 2) gennemstrømmet i kredsløb af flydende propan ved 80°C og ca. 50 atmosfærer. Over ventilen 19 afgrenes propan ladet med fedtstoffer og indholdsstoffer, og den gøres overkritisk ved hjælp af varmeudveksleren 20 eller udskilningsbeholderen 21 ved opvarmning til 150°C, hvorved ekstraktstofferne udskilles. I varmeudveksleren 20 bliver den for ekstraheret olie befriede propan afkølet til 80°C og i flydende tilstand ført tilbage til hovedkredsløbet. Den affedtede majsgrut har kun et fedtindhold på 0,01% i tørstoffet.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til udvinding af stivelse af findelte, stivelserige, fedtholdige plantedele ved affedtning, k e n d e t e g n e t ved, at man af plantedelene ekstraherer fedtstoffer, frie fedtsyrer, lecithiner og karotiner med indifferente gasarter i overkritisk tilstand eller med fordråbede indifferente gasarter ved tryk, der er højere end gasarternes kritiske tryk, og at de opløste stoffer udskilles ved temperaturforhøjelse og/eller trykformindskelse.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de findelte plantedele bibringes et vandindhold under den maksimale vandoptagelsesevne.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at ekstraktionen udføres under tilsætning af kuldioxid og/eller svovldioxid til opløsningsmidlet.

Fremdragne publikationer:



9) Ekspansionsventil

FIG. 1

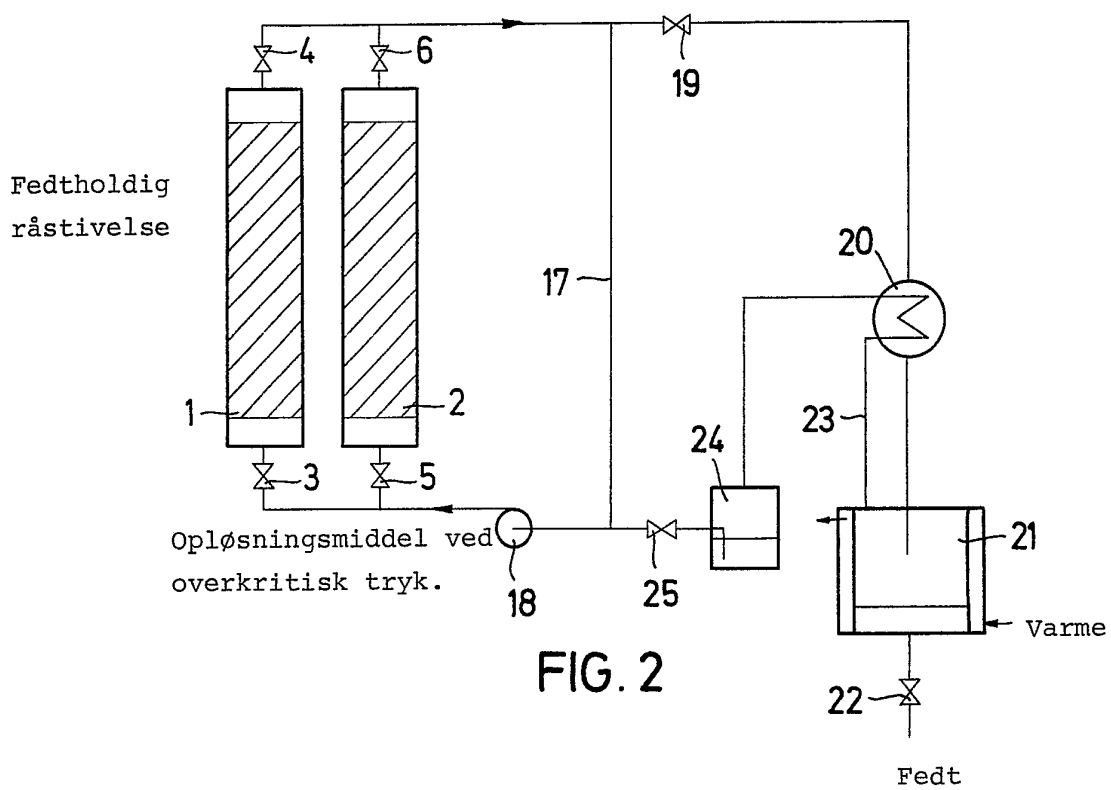


FIG. 2