



(12) PATENTSCHRIFT A5



615 218

(21) Gesuchsnummer:	6117/75	(73) Inhaber:	Unilever N.V., Rotterdam (NL)
(22) Anmeldungsdatum:	13.05.1975	(72) Erfinder:	Achintya Kumar Sen Gupta, Schenefeld (DE)
(30) Priorität(en):	16.05.1974 GB 21813/74	(74) Vertreter:	Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich
(24) Patent erteilt:	15.01.1980		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	15.01.1980		

(54) Verfahren zum Raffinieren von Zusammensetzungen aus rohem Glyceridöl.

(57) Rohe Glyceridöle werden in organischen Lösungsmitteln gelöst und unter Druck durch Membranfiltration raffiniert, insbesondere um Phospholipide abzutrennen, die ebenfalls durch das erfindungsgemäße Verfahren raffiniert werden können. Die Lösungsmittel sind nicht-saure und nicht-alkoholische Lösungsmittel, wie z.B. Ester, Kohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere solche, in denen Phospholipid-Micellen gebildet werden. Die Lösung gelangt unter Druck in Kontakt mit einer semi-permeablen Membran, die vorzugsweise anisotropisch ist und aus Kunstharz besteht. Durch die Membran dringt eine Fraktion mit Komponenten von niedrigem Molekulargewicht, z.B. die Glyceride und Lösungsmittel, und durch die Membran wird eine Fraktion mit höherem Molekulargewicht, wie z.B. Phospholipid-Micellen, zurückgehalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Raffinieren von Zusammensetzungen aus rohem Glyceridöl, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mit einem nicht-sauren und nicht-alkoholischen, niedermolekularen Lösungsmittel verdünnt wird, dass eine semipermeable Membrane mit der erhaltenen Lösung unter Druck zur Abtrennung der Bestandteile von unterschiedlichem Molekulargewicht in der Zusammensetzung in zurückgehaltene Fraktion und durchgelassene Fraktion in Kontakt gebracht wird, und dass eine raffinierte Zusammensetzung von wenigstens einer dieser Fraktionen durch Entfernung von Lösungsmittel hieraus gewonnen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ein Gemisch von Glycerid- und Phospholipidbestandteilen umfasst, und dass das Lösungsmittel ein Lösungsmittel ist, in welchem Phospholipidmicellen gebildet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ein rohes pflanzliches oder tierisches Öl, welches Phospholipide enthält, umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung rohes Phospholipid aus einem Glyceridöl enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Sojabohnen- oder Rapssaatöl enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Lösungsmittels nicht höher als dasjenige der in den Glyceridölen vorhandenen Glyceride ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Lösungsmittels von 50 bis 200 beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel einen inerten Kohlenwasserstoff oder einen inerten, halogenierten Kohlenwasserstoff umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Hexan umfasst.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel einen Ester umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel einen Ester einer niederen Fettsäure mit einem niederen, einwertigen Alkohol umfasst.

12. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel eine aliphatische Carbonylverbindung umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Aceton enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 2, 3, 6, 7, 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mit ausreichend Lösungsmittel verdünnt wird, um eine Lösung von 10 bis 50 Gew.-% der Zusammensetzung hierin zu bilden.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung unter zwischengeschalteter Verdünnung mit dem Lösungsmittel fortgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungsmittel zum Halten der Bestandteile auf praktisch konstanter Konzentration während der Abtrennung in der zurückgehaltenen Fraktion zugesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel von wenigstens einer der Fraktionen durch Abdampfen entfernt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung in turbulenter Strömung in Kontakt mit der Membrane gehalten wird.

19. Verfahren nach Anspruch 1 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Membrane ein Elastomeres umfasst.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membrane anisotrop ist und ein ölbeständiges, synthetisches Harz umfasst.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Membrane für Moleküle bis zu einem Molekulargewicht von $1,5 \times 10^3$ bis 2×10^5 permeabel ist.

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Membranmaterial ein Acrylnitrilpolymeres oder -copolymeres umfasst.

23. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membrane ein Polysulfon oder Polyamid umfasst.

24. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der angelegte Druck von 2 bis 50 kg/cm² beträgt.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Membrane eine anisotrope, ölbeständige Membrane aus synthetischem Harz umfasst, und der angelegte Druck von 2 bis 10 kg/cm² beträgt.

26. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membrane bei einer Temperatur von 10° bis 60°C in Kontakt gebracht wird.

27. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung Miscella enthält, die durch Extrahieren von pflanzlichem Öl einschliesslich Phospholipiden unter Verwendung des Lösungsmittels erhalten worden ist.

28. Raffiniertes Glyceridöl, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

29. Verwendung von raffinierten Glyceridölen, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1, für die Herstellung von essbaren Fettprodukten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Raffinieren von Glyceridölkomponenten und insbesondere die Entfernung von Phospholipiden aus rohen Glyceridölen.

Glyceridöle – wobei unter diesem Ausdruck sowohl die bei Umgebungstemperaturen, d. h. 20°C, normalerweise festen als auch normalerweise flüssigen Stoffe zu verstehen sind – werden häufig aus ihren Quellen, insbesondere pflanzlichem Material, in einer Rohform extrahiert, welche einen nennenswerten Anteil von Phospholipiden zusätzlich zu anderen Verunreinigungen, z. B. Zuckern, freie Fettsäure, Aminosäuren, Peptiden, Harzen bzw. Gummen und färbenden Substanzen einschliesst. Viele Phospholipide sind für sich ein wertvolles Nebenprodukt zur Herstellung von z. B. Lecithin, und sie müssen in jedem Fall entfernt werden, falls übermässige Verluste vermieden werden sollen, wenn das Fett neutralisiert wird, und zwar wegen ihrer starken emulgierenden Wirkung, oder falls ein übermässiges Dunkelwerden des Öles vermieden werden soll, wenn das Öl bei höheren Temperaturen geschmacksfrei gemacht wird.

Sojabohnenöl, Rapssaatöl und andere Öle, welche durch Lösungsmittelextraktion aus den Saaten erhalten werden, werden in Form einer Miscella, d. h. einer Lösung in dem Lösungsmittel, üblicherweise Hexan, des Rohöles gewonnen, welche zusätzlich zu dem Triglyceridöl etwa 0,2% freie Fettsäuren und 0,6 bis 1% Phosphatide einschliesst. Diese werden in konventionellen Entschleimungsverfahren entfernt, die aus einer Reihe von Stufen bestehen. In der ersten Stufe wird das Lösungsmittel aus der rohen Miscella unter Lieferung von rohem Öl abgedampft. Dieses wird dann bei etwa 80°C in einer Vorentschleimungsstufe mit Dampf behandelt, um etwa 80% der Phospholipide zu einer unlöslichen Form zu hydratisieren, welche von dem Öl durch Zentrifugieren abgetrennt wird.

Das zurückbleibende Öl, das nicht hydratisierbare Phosphatide und freie Fettsäuren enthält, wird mit Ätznatronlauge

neutralisiert, und die freien Fettsäuren werden zusammen mit einem kleineren Anteil der zurückbleibenden Phosphatide als Seifenausgangsmaterial entfernt. Schliesslich wird das neutralisierte Öl in einer Nachentschleimungsstufe mit einem Gemisch von wässriger Soda- und Wasserglaslösung gekocht, wodurch die nicht-hydratisierbaren Phospholipide in wasserlösliche Rückstände umgewandelt werden, die in der von dem Öl abgetrennten, wässrigen Phase entfernt werden.

Die Leistungsfähigkeit des konventionellen Entschleimungsprozesses hängt sehr von der Qualität des Rohöles ab, wobei Öle mit geringerer Qualität eine unvollständige Entschleimung bei einem einzigen Verfahrensdurchgang zeigen und wobei für zahlreiche Öle eine oder mehrere der Betriebsstufen wiederholt werden müssen. Darüber hinaus gehen etwa 20% oder oft noch mehr der Phosphatide durch die zerstörende Behandlung mit den alkalischen Mitteln verloren. Ein so grosser Anteil wie 1% des neutralen Öles kann auf diese Weise mit den Seifenausgangsmaterialien als nicht-abtrennbare Emulsionen verloren gehen. Die organoleptische Qualität und Haltbarkeit der Öle und damit der aus ihnen hergestellten essbaren Produkte, z. B. Margarine, wird oftmals nachträglich durch oxidative und andere chemische Veränderungen beeinträchtigt, denen das Öl während der Bearbeitung unterworfen wird. Beträchtliche Mengen von Wasser, Ätznatron, Soda und Silikaten sind erforderlich und ergeben Probleme bei der Beseitigung von Abwässern. Schliesslich sind die raffinierten Lecithine, die aus den gewonnenen Phosphatiden erhalten werden, oftmals nicht von erstklassiger Qualität, und sie werden üblicherweise als opake Zusammensetzungen gewonnen, die wesentliche Mengen von Öl enthalten, und sie sind bei Umgebungstemperatur nicht giessfähig.

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zum Raffinieren von Zusammensetzungen aus rohem Glyceridöl, das die oben angegebenen Nachteile nicht besitzt.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe zeichnet sich dadurch aus, dass die Zusammensetzung mit einem organischen Lösungsmittel, wie es im folgenden noch definiert wird, verdünnt wird, dass eine semipermeable Membran mit der erhaltenen Lösung unter Druck in Kontakt gebracht wird, um die Bestandteile mit unterschiedlichem Molekulargewicht in der Zusammensetzung in zurückgehaltene und durchgelassene Fraktionen aufzutrennen, und dass eine raffinierte bzw. gereinigte Zusammensetzung aus wenigstens einer dieser Fraktionen durch Entfernung des Lösungsmittels hieraus gewonnen wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist insbesondere zum Raffinieren von rohen Glyceridölen, insbesondere der Abtrennung und gegebenenfalls der Gewinnung von Phospholipiden hieraus geeignet, wobei das Lösungsmittel ein Lösungsmittel sein kann, in welchem Micellenbildung von Phospholipiden stattfindet, und wobei die Lösung unter ausreichendem Druck mit einer Membran von geeigneter Permeabilität in Kontakt gebracht werden kann, wodurch ein Lösungsmittel und raffiniertes, von Phospholipiden praktisch freies Öl umfassendes Filtrat und eine zurückgehaltene Fraktion, welche Ölverunreinigungen und praktisch die Gesamtmenge von irgendwelchen vorhandenen Phospholipiden einschliesst, erhältlich sind. Die Abtrennung von Lösungsmittel und raffiniertem Öl kann bis praktisch zum Abschluss fortgeführt werden, wobei danach das Lösungsmittel von dem Filtrat abgetrennt und gegebenenfalls von der zurückgehaltenen Fraktion abgetrennt werden kann, um raffiniertes Öl und/oder Phospholipide zu gewinnen. Das Raffinieren kann kontinuierlich oder ansatzweise durchgeführt werden, und in jedem Fall kann es zur Verbesserung der Ölausbeute wiederholt werden, gegebenenfalls mit einer zwischengeschalteten Verdünnung durch Zugabe von weiteren Mengen an Lösungsmitteln und unter Verwendung einer Membran mit denselben oder unterschiedlichen Eigenschaften.

Durch wiederholte Verdünnung können die Phospholipide praktisch entfettet gewonnen werden, und zwar entweder aus dem ansatzweisen oder aus dem kontinuierlichen Betrieb. Im letzten Fall kann Lösungsmittel zugesetzt werden, um die Bestandteile der zurückgehaltenen Fraktion auf einer praktisch konstanten Konzentration während der Entfernung des Glyceridöles in dem Filtrat zu halten. Auf diese Weise kann eine hohe Filtrationsgeschwindigkeit aufrechterhalten werden.

Die Erscheinung der Membranfiltration wird häufiger in wässrigen Systemen angewandt. Dennoch werden osmotische Drücke in nicht-wässrigen Systemen ausgebildet, und die Membranfiltration kann entsprechend auf solche Systeme angewandt werden. Bestimmte, übliche Membrane, die zur Anwendung in wässrigen Systemen entwickelt wurden, können bei dem erfindungsgemässen Verfahren angewandt werden, falls sie gegenüber dem Angriff durch das Öl und/oder das Lösungsmittel beständig sind. Allgemein kann gesagt werden, dass zwei Arten von Membranen als geeignet erscheinen: Membrane, die auf solchen synthetischen Harzen basieren, die von Glyceridölen und den üblichen, nichtpolaren Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen, die gemäss der Erfindung verwendet werden können, vollkommen unbeeinflusst bleiben und Membrane, die auf Elastomeren einschliesslich natürlichen und synthetischen Kautschuken und Siloxanpolymeren basieren. Die letztgenannten Membrane scheinen nicht porös zu sein und sie scheinen den Durchtritt von Lösungsmittel und Öl selektiv nach einem Prozess der Diffusion durch sie zuzulassen. Die Membrane aus synthetischem Harz scheinen demgegenüber porös zu sein.

Die Permeabilitätseigenschaften der elastomeren Membrane werden für die Zwecke der Erfindung weitgehend durch ihre Dicke bestimmt, wobei dünnere Membrane entsprechend permeabler werden. Beim Gebrauch werden dünnere Membrane, obwohl die Fliessgeschwindigkeit mit der Permeabilität zunimmt, entsprechend brüchiger, und es muss ein geeigneter Kompromiss erreicht werden. Dennoch kann ein vergleichsweise breiter Bereich von Membrandicken verwendet werden, und handelsübliche Silikonkautschukmembrane mit einer Stärke von 100 bis 1500 Mikron haben sich als geeignet herausgestellt.

Membrane auf Basis von synthetischen Harzen sind – im Gegensatz zu elastomeren Membranen – üblicherweise anisotrop und weisen eine Haut auf, die Poren geeigneter Grösse besitzt, um den selektiven Filtrationsvorgang zu ermöglichen, und einen inneren, tragenden Abschnitt, der aus unterschiedlichem Material bestehen kann, welches nicht selektiv permeabel ist. Das Ausmass der Selektivität mit diesen Membranen wird weitgehend durch die Grösse der Poren in der äusseren Haut bestimmt, welche ihrerseits die Grösse der Moleküle festlegen, die durchgelassen und die zurückgehalten werden. Dies wird üblicherweise als Grenzwert für eine bestimmte Membran bezeichnet und in Werten des Molekulargewichtes angegeben. Die Grenzwerte können indirekt bestimmt werden, indem das Ausmass der Selektivität beobachtet wird, welche von der Membran gegenüber einem gelösten Vergleichsstoff von bekanntem Molekulargewicht, üblicherweise in einem geeigneten Lösungsmittel, gezeigt wird. Im allgemeinen sind Membrane mit Grenzwerten zwischen 1500 und 200 000 geeignet, wobei der Bereich von 10 000 bis 50 000 bevorzugt ist. Jedoch sollte ein Optimum für jede Raffinationsaufgabe im Hinblick auf die Selektivität einerseits und die Fliessgeschwindigkeit andererseits festgelegt werden. Zu hohe Grenzwerte würden dazu neigen, die Phospholipide und die anderen Verunreinigungen durch die Membran zusammen mit dem Glyceridöl durchtreten zu lassen, und ein zu geringer Grenzwert würde dazu neigen, den Durchtritt der Glyceridöle, wobei deren Molekulargewicht in der Grössenordnung von 1000 liegt, zu verstopfen und damit die Fliessgeschwindigkeit herab-

zusetzen. Geeignete Membrane sind im Handel erhältlich, beispielsweise Amicon XM- und PM-Reihen von Membranen, die als Diaflo-Membrane bekannt sind, und eine Polysulfonhaut, z. B. ein Diphenyl-4,4'-disulfonyl- oder Diphenyl-äther-4,4'-disulfonylpolymeres, montiert auf einer Polyäthylenträgerschicht, umfassen. Andere geeignete Membrane sind die handelsüblichen Produkte von Rhone-Poulenc, welche eine Polyacrylnitrilhaut umfassen und die Produkte von Abcor mit einer Polyamidhaut.

Die Membran kann in einer beliebigen der normalerweise verwendeten Formen eingesetzt werden, wie diese für das ausgewählte Membranmaterial geeignet sind. So kann die Membran in Platten-, Röhren- oder Faserform verwendet werden, obwohl die elastomeren Membrane in der letztgenannten Form weniger geeignet sind. In Platten- oder Röhrenform muss wenigstens ein angemessener, mechanischer Träger für die Membran vorgesehen werden, damit sie den zur Herbeiführung der Filtration angelegten, hydraulischen Drücken widerstehen kann. Der Träger kann in Form von porösem Metall, Glasfasern oder einer anderen porösen, starren Konstruktion vorliegen.

Der durch die Phospholipide in organischen Lösungen, insbesondere in Kohlenwasserstofflösungen, erzeugte, osmotische Druck ist relativ niedrig zu demjenigen, der durch Salze in wässrigen Lösungen ausgeübt wird, und Drücke von 2 bis 10 kg/cm² sind üblicherweise angemessen, um die Filtration mit anisotropen Membranen herbeizuführen, wie in wässriger Lösung und üblicherweise bei Ultrafiltrationsverfahren zur Konzentrierung von vergleichsweise grossen Molekülen wie Proteinen und Kohlehydraten in wässrigen Lösungen angewandt. Isotrope Membrane können viel höhere Drücke erfordern, z. B. 10 bis 50 kg/cm², in Abhängigkeit von der Membranstärke. Der bei dem erfindungsgemässen Verfahren angelegte Druck bestimmt ebenfalls in einem gewissen Ausmass den Grad der Selektivität des Filtrationsprozesses, wobei eine Zunahme des Druckes die Wirkung besitzt, die Porengrösse scheinbar zu verkleinern und so kleinere, gelöste Teilchen in der zurückgehaltenen Fraktion zurückzuhalten.

Im Prinzip übt jede der Molekülarten, die in der Lösung vorhanden sind, ein Ausmass des osmotischen Druckes im Hinblick auf jede der Arten an niedrigerem Molekulargewicht aus und kann hiervon durch eine geeignet selektive Membran abgetrennt werden. In der Praxis lassen übliche Membrane, wie sie beschrieben wurden, üblicherweise leicht Lösungsmittel und Glyceridölteilchen durchtreten, während sie Fraktionen von wesentlichen Verunreinigungen wie Phospholipiden, die üblicherweise mit diesen Ölen zusammen vorliegen, zurückhalten. Das Lösungsmittel sollte vorteilhaft so ausgewählt werden, dass es die Beweglichkeit des flüssigen Systems verbessert und zu diesem Zweck wird das Lösungsmittel zusätzlich zu dem Erfordernis der Erleichterung seines Durchganges durch die Membran mit den Glyceridölteilchen am besten aus solchen Lösungsmitteln ausgewählt, welche ein vergleichsweise niedriges Molekulargewicht besitzen und praktisch kein höheres als dasjenige der Glyceride, z. B. 50 bis 200 und insbesondere 60 bis 150, bei keinem wesentlich grösseren osmotischen Druck. Die Lösungsmittel müssen nicht sauer und nicht alkoholisch sein und Lösungsmittel von niedrigem Molekulargewicht, z. B. Ester und Halogenkohlenwasserstoffe sind geeignet, jedoch ist es besonders vorteilhaft, wenn als Lösungsmittel inerte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Alkane, Cycloalkene, Cycloalkane oder einfache, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol und seine Homologe, die Alkylsubstituenten mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen aufweisen, verwendet werden, da diese zusätzlich zur Verbesserung der Beweglichkeit des Öles und damit der Strömungsgeschwindigkeit des Flüssigkeitssystems durch die Membran eine Umwandlung von irgendwelchen vorhandenen Phospholipidmolekülen unter Bildung von Micel-

len herbeiführen. Diese Erscheinung, die als Aggregation einer grossen Anzahl von Phospholipidmolekülen unter dem Einfluss des Lösungsmittels zu Körpern (Micellen) von hohem Molekulargewicht beschrieben werden kann, wobei das Molekulargewicht einen so hohen Wert wie 200 000 in Hexan erreichen kann, erhöht in starkem Masse die tatsächliche Teilchengrösse der Phospholipide, wodurch ihre vollständige Zurückhaltung durch Membrane unter Ermöglichung des freien Durchtrittes des vorhandenen Öles und der vorhandenen Lösungsmittelteilchen möglich wird. Darüber hinaus scheinen die so gebildeten Micellen die vergleichsweise kleinen Moleküle von anderen Verunreinigungen wie Zuckern, Aminosäuren usw. einzubetten, die sonst mit dem Öl durch die Membrane entweichen könnten. Geeignete Kohlenwasserstoffe umfassen Benzol, Toluol und die Xylole, Cyclohexan, Cyclopentan und Cyclopropan und Alkane, z. B. Pentane, Hexane und Octane und Mischungen hiervon, z. B. Petroläther mit einem Siedebereich von 40 bis 120°C oder Alkene. Obwohl es in diesem Zusammenhang bevorzugt ist, Kohlenwasserstoffe, welche normalerweise bei Umgebungstemperatur flüssig sind, zu verwenden, können andere Lösungsmittel verwendet werden, die lediglich unter dem angewandten Filtrationsdruck flüssig sind. Wenn das Öl von dem Filtrat durch Abdampfen des Lösungsmittels abgetrennt werden soll, besitzt dieses vorzugsweise einen vergleichsweise niedrigen Siedepunkt, und es kann insbesondere so ausgewählt werden, dass es einfach beim Aufheben des Filtrationsdruckes abdampft. Falls Phosphatide nicht in nennenswerten Mengen vorliegen, können andere organische Lösungsmittel, als sie definiert wurden, z. B. Aceton, verwendet werden.

Die Menge an Lösungsmittel, welche zum Verdünnen des Öles angewandt wird, ist nicht kritisch, wobei darauf hinzuweisen ist, dass das Ziel der Verdünnung darin besteht, die Beweglichkeit zu erhöhen und die Micellenbildung herbeizuführen, falls irgendwelches Phospholipid vorliegt. Vorzugsweise kann eine Konzentration des Öles von 10 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise von 20 bis 30 Gew.-% in der Lösung angewandt werden.

In jedem Fall ist das verwendete Lösungsmittel, obwohl es aus einer oder aus mehreren organischen Flüssigkeiten bestehen kann, im wesentlichen nicht-wässrig. Spezielle Vorkehrungen zur Entfernung von Restspuren von Wasser, welche Lösungsmittel enthalten können, sind nicht wesentlich, jedoch sollte im allgemeinen nicht mehr als etwa 1% Wasser vorhanden sein.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann es erforderlich sein, die zu verwendenden Membrane einer Behandlung zu unterwerfen, wodurch sie für eine nicht-wässrige Anwendung geeignet gemacht werden. Bei der Anlieferung vom Hersteller sind z. B. zahlreiche Membrane bereits in Wasser oder Glycerin getränkt und müssen nacheinander durch Kontakt mit Wasser, einem Zwischenlösungsmittel und dem bei dem Verfahren zu verwendenden Verdünnungslösungsmittel vorbehandelt werden. Wenn letzteres Hexan ist, kann Isopropanol als Zwischenlösungsmittel verwendet werden, jedoch sind auch andere Lösungsmittel dem Fachmann auf dem Gebiet als geeignet bekannt. Das Zwischenlösungsmittel muss, falls auch nur bis zu einem begrenzten Ausmass, sowohl mit dem Wasser als auch mit dem Verdünnungslösungsmittel mischbar sein. Vorzugsweise kann die Membran ebenfalls mittels einem ähnlichen Waschvorgang nach längerer Verwendung behandelt werden, um die Leistungsfähigkeit der Membran wieder herzustellen.

Die Temperatur, bei welcher die Filtration durchgeführt wird, ist nicht kritisch, jedoch sollten wegen der Einfachheit Temperaturen im Bereich von Umgebungstemperatur, d. h. 10 bis 20°C, vorzugsweise angewandt werden. Eine Erhöhung der Temperatur erhöht die Fliessgeschwindigkeit, jedoch kann

andererseits das Membranmaterial zu einem nicht annehmbaren Ausmass erweichen. Temperaturen bis zu etwa 60°C sind jedoch praktisch möglich und sie können Vorteile unter bestimmten Umständen bieten, z. B. um die anfängliche Lösung zu unterstützen. Niedrigere Temperaturen können angewandt werden, bei welcher die Lösung weiter besteht.

In der Praxis kann die zurückgehaltene Fraktion vorzugsweise kontinuierlich in Kontakt mit einer Membran rückgeführt werden, bis eine wesentliche Konzentrierung von wenigstens dem zweifachen und vorzugsweise dem drei- bis zehnfachen der Verunreinigungen in der zurückgehaltenen Fraktion aufgebaut worden ist. Oberhalb dieses Wertes kann es zur Aufrechterhaltung eines hohen Durchsatzes wünschenswert sein, mit einer frischen Membran oder einer Membrane mit unterschiedlichen Eigenschaften weiterzuarbeiten und/oder unter unterschiedlichen Bedingungen zu arbeiten, z. B. nach weiterer Verdünnung mit dem gleichen oder einem verschiedenen Lösungsmittel.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung in Kontakt mit der Membran ist nicht kritisch, jedoch sollte sich die Lösung in Übereinstimmung mit der Praxis bei der Durchführung von Membranfiltrationen in wässrigen Systemen in turbulenter Strömung befinden, um eine Konzentrationspolarisierung der zurückgehaltenen Fraktion an der Membranoberfläche auf ein Minimum herabzusetzen. Es können Mittel vorgesehen sein, um die Turbulenz sicherzustellen, z. B. Ablenkbleche oder Rührer.

Die Erfindung ist besonders zum Raffinieren von pflanzlichen Ölen geeignet. In zahlreichen Fällen werden diese normalerweise aus den zerquetschten Saaten oder Fruchtblättern mit Hilfe von Kohlenwasserstofflösungsmitteln extrahiert. Die Lösungen können direkt gemäss der Erfindung aufgetrennt werden, z. B. Baumwollsaamen-, Erdnuss-, Rapssaat-, Sonnenblumen-, Saffor- und Sojabohnenöle zusätzlich zu Leinsaatöl als Beispiel für ein nicht essbares Öl, welches wie die anderen Öle normalerweise flüssig ist. Palmöl, welches ein Semifeststoff bei Umgebungstemperaturen ist und andere Öle, z. B. Olivenöl und Laurinfette werden üblicherweise direkt aus dem pflanzlichen Ausgangsmaterial ausgedrückt und diese können dann mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt und gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren weiterverarbeitet werden. Das Verfahren ist ebenfalls für die Behandlung von Glyceriden aus tierischen Quellen geeignet, insbesondere für Fischöle und für die sogenannten pflanzlichen Butterarten, d. h. höher-schmelzende, pflanzliche Fette, z. B. Sheanussöl, Illipebutter und Borneotalg.

Rohe Glyceridöle aus anderen als natürlichen Quellen können gemäss der Erfindung raffiniert werden, z. B. rohe synthetische oder rekonstituierte Glyceridöle und Öle, in denen Verunreinigungen bei der Verwendung oder Lagerung gebildet worden sind. Beispielsweise bildet Frittieröl bei wiederholter Verwendung oligomere Formen von ungesättigten Glyceriden. Diese Verunreinigungen können durch Raffinieren des rohen Öles gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren entfernt werden, wobei ein raffiniertes Öl mit hellerer Farbe und grösserer Attraktivität im Aussehen für eine erneute Verwendung hergestellt wird.

Die Hauptbestandteile von rohen Glyceridölen sind natürlich Triglyceride, und die Erfindung ist insbesondere zur Raffinierung dieser durch Abtrennen von Bestandteilen in geringeren Mengen anwendbar. Diese können selbst jedoch gemäss der Erfindung raffiniert bzw. gereinigt werden. Beispielsweise kann rohes, handelsübliches Lecithin aus beliebigen Quellen gemäss der Erfindung raffiniert werden, um andere Bestandteile und insbesondere selbstverständlich Triglyceridöl zu entfernen. Andere Bestandteile von rohen Glyceridölen, z. B. partielle Glyceride, können ebenfalls gemäss der Erfindung entfernt werden, z. B. durch Abtrennen von Triglyceriden und

anderen Verunreinigungen, z. B. partiellen Glyceriden, hiervon.

Lösungsmittel kann aus dem Filtrat entfernt werden, und falls Phospholipide gewonnen werden, ebenfalls von der zurückgehaltenen Fraktion, und zwar durch übliche Abdampfprozesse bei atmosphärischem Druck oder unteratmosphärischen Drücken. Vorzugsweise erfolgt die Trennung des Lösungsmittels selbst von diesen beiden Fraktionen durch Membranfiltration. Zu diesem Zweck kann das Lösungsmittel dann so ausgewählt werden, dass es eine wesentlich kleinere Teilchengrösse bei der Filtration durch eine Membran aufweist, wobei diese von derselben Art oder von unterschiedlicher Art sein kann als sie bei der Raffinations-Abtrennstufe verwendet wurde. Wenn einfache Kohlenwasserstofflösungsmittel von im wesentlichen niedrigerem Molekulargewicht als die Glyceride in dem Öl verwendet werden, sind ähnliche Membrane unter abgeänderten Bedingungen anwendbar. Falls der Unterschied im Molekulargewicht gering ist, kann eine verschiedene Membran erforderlich sein, die eine grössere Selektivität zwischen beiden zeigt, als sie für die vorangegangene Abtrennung von Phospholipid aus dem Öl erforderlich war. Das erhaltene Filtrat kann praktisch frei von Glyceriden sein, und es kann in die Ölextraktionsstufe rückgeführt werden. Gegebenenfalls kann eine abschliessende Entfernung von Lösungsmittel aus der zurückgehaltenen Fraktion in der Lösungsmittelwiedergewinnungsstufe durch Abdampfen erreicht werden.

Die Erfindung ermöglicht einen stark verbesserten Raffinationsprozess. Das Entschleimen von Miscella ist hinsichtlich ihrer Effektivität von der Qualität des Öles viel weniger abhängig, und die Ausbeuten an Lecithin wie auch von raffiniertem Öl können praktisch quantitativ sein. Keine chemische Behandlung ist erforderlich, und das Öl erfährt als Folge hiervon keinen chemischen Abbau. Es bleiben keine Abwässer, die abgeleitet werden müssten, übrig, und der ganze Raffinationsvorgang des Glyceridöles wird stark vereinfacht. Handelsübliche Sorten von Lecithin, welche im allgemeinen 40% Fett und 60% Phospholipid enthalten, können nach dem Verfahren in einem transparenten und giesfähigen Zustand erhalten werden. Darüber hinaus können aus Zusammensetzungen beliebigen Ursprungs, welche rohes Phosphatid enthalten, praktisch fettfreie Lecithinprodukte nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhalten werden.

Im wesentlichen sind die Bestandteile von rohen Glyceridölen, deren Raffination im Rahmen der Erfindung liegt, Verbindungen beliebiger Herkunft von Monocarbonsäuren, welche gesättigt sein können oder eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten, wobei diese wenigstens 5 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, und die vorzugsweise ebenfalls eine Glyceridestergruppe hieran gebunden aufweisen.

In den folgenden Beispielen wurden Membrane je nach Erfordernis durch Kontakt in aufeinander folgenden Waschstufen mit Wasser, Isopropanol und Hexan präpariert. In den Beispielen 1 bis 3 wurde rohes Sojabohnenöl, das 1000 ppm, bezogen auf das Öl, an Phosphor als Phospholipide enthielt, raffiniert, und in Beispiel 4 wurde rohes Rapssaatöl, welches 220 ppm enthielt und weiterhin 24 ppm, bezogen auf das Öl, an Schwefel als Schwefelverbindungen behandelt, wobei sich alle Angaben in Teilen in der Beschreibung auf Gewicht beziehen. In beiden Fällen lag das rohe Öl in Form von Miscella vor, die unter Verwendung von Hexan aus den Ölsaaten extrahiert worden war. Die Phospholipidkonzentration wurde um das 10fache in der zurückgehaltenen Fraktion des Beispiels gesteigert und in den Beispielen 3 und 4 verdreifacht. In jedem Beispiel mit Ausnahme der Beispiele 6 und 7 wurde das raffinierte Öl durch Abdampfen des Lösungsmittels aus dem

durchgelassenen Anteil bei vermindertem Druck und mässig erhöhter Temperatur gewonnen. In den anderen Beispielen wurde das Lösungsmittel ebenfalls von der zurückgehaltenen Fraktion abgedampft. In allen Beispielen mit Ausnahme des Beispiels 3 wurde die zu filtrierende Flüssigkeit in Kontakt mit der Membran in einem turbulenten Zustand gehalten, entweder durch mechanisches Rühren oder durch turbulente Strömung. Der Druck wurde entweder durch Inertgas oder durch direkten hydraulischen Druck, der auf die Lösung auf der Seite der zurückgehaltenen Fraktion der Membran angelegt wurde, aufrechterhalten (Beispiele 1, 3, 4, 6, 11 und 14).

Aus allen Beispielen ist ersichtlich, dass eine zufriedenstellende Auftrennung der verschiedenen Bestandteile von rohem Glyceridöl erreicht wurde. In den meisten Beispielen erfolgte ebenfalls eine beträchtliche und visuell in Erscheinung tretende Entfernung von gefärbten Verunreinigungen, wobei das Filtrat in einigen Fällen merklich heller in seiner Farbe war als das ursprüngliche Öl, und in allen Fällen praktisch frei von Phosphatiden war.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher

erläutert.

Beispiel 1

Bei einer Reihe von Versuchen wurde rohe Sojabohnenmiscella bei 20°C durch rohrförmige Membrane rückgeführt, die aus vulkanisierten Dimethylpolysiloxanelastomeren mit verschiedenen Wandstärken (200 bis 1500 Mikron) hergestellt waren, in welche Verstärkungen aus porösen Glasfaserröhren eingelegt waren, die die weiche elastomere Membrane trugen. Die Pumpgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen 3 l/h. In diesem Beispiel wurden die folgenden Abmessungen des Membranrohres verwendet:

Versuch	1	2	3	4	5
15 Rohrabmessungen, cm ²					
Länge	435	390	390	400	210
Bohrung	0,2	0,3	0,3	0,5	0,5

Weitere Einzelheiten ergeben sich aus der folgenden Tabelle I.

Tabelle I

Ver-such	Membrane	Filtration		Ölkonzentration		Phosphor-konzentra-tion im durchgelassenen Anteil (ppm)	Gew.-% Phospholipid, zurückgehalten durch die Membrane
		Geschwin-digkeit (l/qm/h)	Druck (atm)	rohes Öl	durchge-lassenes Öl		
	Silikon-kautschuk						
	Stärke						
1	200 µ	8	10	31,6	15,3	<2	100
2	300 µ	5	30	30	24	<2	100
3	300 µ	1	20	20	8,4	<2	100
4	500 µ	5	30	30	7,5	<2	100
5	1500 µ	3,3	50	20	3,3	<2	100

Farbmessungen mit der Lovibond-Apparatur in einer Schicht von 5,1 cm ergab 70 gelb + 8 rot für das Rohöl und 40 gelb + 5 rot für das Filtratöl.

Es ergibt sich, dass zusätzlich zu der vollständigen Zurückweisung des Phospholipids durch die Membran ein Ausmass der Selektivität gegenüber dem Glycerid beim Versuch 5 in einem ausgeprägten Ausmass durch diese Membrane auftritt.

Dieser Effekt wird auch deutlich durch die Beziehung zwischen der Stärke der Silikonmembrane und ihrer Selektivität aus der abnehmenden Konzentration des Öles im Filtrat gezeigt. Dickere Silikonmembrane erfordern ebenfalls höhere Betriebsdrucke und zeigen niedrigere Fließgeschwindigkeiten.

Beispiel 2

Plattenmembrane Diaflo-PM-10 und -XM-50 von Amicon GmbH, Witten (Ruhr), Deutschland, mit Grenzwerten von Molekulargewichten von 10 000 bzw. 50 000 wurden bei 20°C in der Ultrafiltrationszelle 202, ebenfalls von der Firma Amicon, zum Filtrieren von Miscella aus rohem Sojabohnenöl in weiteren Versuchen angewandt. Diese Apparatur war mit Rührreinrichtungen versehen, um Turbulenz an der Membranoberfläche aufrechtzuerhalten. 144 ml Filtrat wurden auf 160 ml eingespeister Menge gewonnen, so dass die Phospholipide in der zurückgehaltenen Fraktion (16 ml) auf das zehnfache im Vergleich mit der ursprünglichen Lösung konzentriert wurden. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle II gezeigt. Die Gesamtmembranfläche betrug 28,2 cm².

Tabelle II

Ver-such	Membrane	Filtration		Ölkonzentration,		Phosphor-konzentra-tion im durchgelassenen Anteil (ppm)	Gew.-% Phospholipid, zurückgehalten durch die Membrane
		Geschwin-digkeit (l/qm/h)	Druck (atm)	rohes Öl	durchgelasse-nes Öl		
4	Diaflo-PM-10	60	2	20	17,3	26	97,4
5	Diaflo-PM-10	60	4	20	17,2	16	98,4
6	Diaflo-XM-50	80	2	20	17,8	114	88,6
7	Diaflo-XM-50	50	4	30	28	130	87,0

Bei diesen Versuchen zeigte sich ein wesentlich geringeres Ausmass der Selektivität gegenüber dem Glycerid durch die Membrane, die dennoch eine sehr hohe Zurückweisung gegenüber dem Phospholipidgehalt zeigen, wobei diese praktisch vollständig für die erste Membrane ist. Beide Membrane erlau-

ben wesentlich grössere Fließgeschwindigkeiten als die Kautschukmembrane von Beispiel 1.

Beispiel 3

Die rohe Sojabohnenmiscella wurde bei 20°C durch Mem-

branfiltration in einer Stapelplatteneinheit (Ultrafiltrationsgerät SM 16525 von Sartorius-Membranfilter GmbH, Göttingen, Deutschland), welche 15 Membrane (IRIS 3042 von Rhone-Poulenc, Frankreich, Grenzwert beim Molekulargewicht von ca. 20 000) besass, wobei eine Gesamtfiltrationsfläche von 0,25 m² gegeben war, raffiniert. Die Membrane wurden durch starre poröse Platten getragen und waren nur um einige Millimeter voneinander entfernt. Das Öl trat an einer Ecke des Filtrationspacks durch eine Einlasseinrichtung in den unteren Teil des Packs bei einem Druck von 2 atm ein, und nach parallelem Überqueren der Filtrationsoberflächen wurde es aus einer Auslassöffnung in einer oberen, diagonal gegenüberliegenden Ecke des Packs gesammelt und zurück zu dem Einspeisbehälter geführt, um über die Membran erneut geführt zu werden. Die Filtration wurde fortgeführt, bis etwa ²/₃ der eingespeisten Menge filtriert waren. Die Geschwindigkeit der Filtration nahm im Verlauf der Filtration ab. Das Filtrat wurde aus einer zweiten Auslassöffnung gesammelt, welche mit Sammelräumen zwischen benachbarten porösen Trägerplatten in Kommunikation stand. Das Filtrat wurde zur Gewinnung des Öles eingedampft. Die Einzelheiten der experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt, wo die Filtrationsgeschwindigkeit am Beginn und am Ende des Betriebes angegeben ist. Jeder Versuch in diesem Beispiel zeigt den Einfluss der Konzentration des Phospholipides bei der Herabsetzung der Filtrationsgeschwindigkeit. Diese Versuche zeigen ebenfalls, dass höhere Strömungsgeschwindigkeiten quer über die Membran die Filtrationsgeschwindigkeit erhöhen, und dass bei ausreichend hohen Geschwindigkeiten, wie im Versuch 10, der Abfall der Strömungsgeschwindigkeit verschwindet.

Tabelle III

Versuch	Filtration		Pumpgeschwindigkeit der eingespeisten Menge über die Membrane (l/h)	Ölkonzentration, Gew.-%		Phosphorkonzentration im durchgelassenen Anteil (ppm)	Gew.-% Phospholipid, zurückgehalten durch die Membrane
	Druck (atm)	Geschwindigkeit (l/qm/h) anfänglich am Ende		rohes Öl	durchgelassene Fraktion		
8	2	26 18	78	33	30	57	94,7
9	2	48 38	105	20	17	75	92,5
10	2	48 46	245	33	30	23	97,7

Nach 50 Minuten waren 300 ml Filtrat bei einer Durchschnittsfließgeschwindigkeit von 90 l pro m²/h erhalten worden, was 50 g Filtratöl entspricht. Das Öl wurde vor und nach der Filtration auf Färbung und dimere und oligomere Triglyceride durch Gelpermeationschromatographie analysiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

Aus der Tabelle IV ergibt sich, dass das filtrierte Öl heller gefärbt ist, und dass oligomere Triglyceride, welche während des Frittierens als Ergebnis thermischer und oxidativer Polymerisation gebildet worden waren, auf 40% des ursprünglichen Wertes durch die Filtration herabgesetzt wurden.

Beispiel 6

200 g von handelsüblichem Sojabohnenlecithin, welches 40% Fett enthielt, wurden zu einer 10%igen Lösung in Hexan aufgelöst und durch eine Spiralplatteneinheit bei 20°C und

Die Lovibond-Färbung des Raffinates aus dem Versuch 10, gemessen in einer Schicht von 5,1 cm, ergab 20 gelb + 5 rot im Vergleich zu 70 gelb + 5 rot für das rohe Öl.

Wiederum wurde eine beinahe vollständige Zurückweisung des Phospholipides mit geringer Selektivität gegenüber dem Öl mit dem Erfolg gezeigt, dass seine Konzentration im Raffinat beinahe so gross wie in der Anfangslösung ist.

Beispiel 4

Eine 30%ige Rapssaatölmiscella wurde bei 30 Atmosphären Druck und 20°C durch Rückführen durch eine rohrförmige Membrane, die aus vulkanisiertem Dimethylsiloxanelastomer hergestellt war, von 300 Mikron Stärke, wie in Beispiel 1 beschrieben, filtriert. Die Filtrationsgeschwindigkeit betrug 6 l/m²/h. Die Ölkonzentration im Filtrat betrug 26 Gew.-%. Die Phosphor- und die Schwefelkonzentrationen des raffinierten Öles betragen 0 ppm bzw. 10 ppm.

Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt die partielle Entfernung von oligomeren Triglyceriden aus Bratöl oder Frittieröl. Es wurde eine statische Filtrationseinheit vom Plattentyp, Amicon 401 S, die eine IRIS 3042 Rhone-Poulenc-Membran mit einer Gesamtmembranfläche von 40 cm² besass und mit einer Rührereinrichtung zur Aufrechterhaltung von Turbulenz an der Membranoberfläche ausgerüstet war, zur Raffination von Sojabohnenöl, welches zuvor für Frittierzwecke verwendet worden war, in 25%iger Lösung in Hexan bei einem Druck von 6 kg/cm² und einer Temperatur von 20°C verwendet.

einem Druck von 4 kg/cm² in Kontakt mit einer IRIS 3042-Membrane von 30 cm² Gesamtfläche rückgeführt.

Die Einheit bestand aus einer Konstruktion aus rostfreiem Stahl, die einen spiralförmigen Kanal von rechteckigem Querschnitt, 43 cm Länge × 0,7 × 0,4 cm besass, und sie war mit einer mit Rillen versehenen oberen Platte ausgerüstet, die mit einer unteren Platte zusammenpasste, welche einen gesicherten Polytetrafluoräthylenträger für die Membrane trug. Die Hexanlösung wurde an dem Umfang des Kanals eingeführt. Die zurückgehaltene Fraktion wurde im Mittelpunkt des Kanals durch ein druckreduzierendes Ventil gesammelt und rückgeführt. In 11,5 h wurden 1650 g Filtrat gesammelt, wobei die Fließgeschwindigkeit während dieser Zeit auf ein Viertel ihres Anfangswertes abnahm. Die zurückgehaltene Fraktion ergab 127 g eines festen, schaumartigen Rückstandes von transparentem Lecithin, das 6% Fett enthielt.

Tabelle IV

	Lovibond farbe (5,1 cm)	Monomere Triglyceride	Dimere Triglyceride	tri- und höhere oligomere Triglyceride	andere Bestandteile
verwendetes Sojabohnenöl	24 gelb 20,1 rot	80,5%	10,2%	6,1%	3,2%
Ultrafiltrat	20 gelb 10,3 rot	83,5%	10,0%	2,6%	3,9%

Beispiel 7

Das handelsübliche Sojabohnenlecithin von Beispiel 6 wurde als 25%ige Hexanlösung in die Filtrationskammer der Amicon-400-S-Ultrafiltrationseinheit gegeben, die mit einem Vorratsbehälter und einer Amicon-PM-10-Membrane mit einer Gesamtläche von 40 cm² ausgerüstet war.

Der Vorratsbehälter der Einheit wurde mit reinem Hexan gefüllt. Während der Ultrafiltration bei 20°C und 6 kg/cm² Druck wurde reines Hexan kontinuierlich und automatisch aus dem Vorratsbehälter in die Filtrationskammer gepumpt, um das bereits filtrierte Volumen zu kompensieren. Der Betrieb wurde nach 7 Stunden abgestoppt, wobei während dieser Zeit die Fließgeschwindigkeit konstant geblieben war und wobei 1060 ml Filtrat erhalten wurden. Die zurückgehaltene Fraktion ergab 37 g Lecithin mit einem Fettgehalt von 3%. Weitere Analyse zeigte, dass das entfettete Produkt praktisch frei von freien Fettsäuren und Sterinen war.

Beispiel 8

Eine 25%ige Lösung von rohem Sojabohnenöl in Chloroform wurde mit einer IRIS-3042-Membrane mit einer Gesamtkontaktfläche von 40 cm² bei 6 kg/cm² Druck und 22°C in der Amicon-401-S-Einheit in Kontakt gebracht. 300 ml Filtrat wurden in 1,75 Stunden bei einer mittleren Fließgeschwindigkeit von 43 l pro m²/h erhalten, welche 101 g raffiniertes Öl ergaben, die 158 ppm Phosphor im Vergleich zu 860 ppm im ursprünglichen, rohen Öl enthielten, so dass die Abnahme einer 81,6%igen Zurückweisung von Phosphor durch die Membrane entspricht.

Beispiel 9

Die Arbeitsweise von Beispiel 8 wurde an einer 25%igen Lösung des Öls in Äthylacetat wiederholt, wobei 300 ml Filtrat erhalten wurden, die in 1,75 Stunden bei einer mittleren Fließgeschwindigkeit von 43 l/m²/h gewonnen wurden und die 71 g raffiniertes Öl ergaben. Der Phosphorgehalt des raffinierten Öles betrug lediglich 11 ppm, was einer 98,7%igen Zurückweisung des Phosphors durch die Membrane äquivalent ist.

Beispiel 10

63 Teile rohes, gemischtes Fischöl, erhalten aus unterschiedlichen Fischarten, wurden raffiniert, wozu sie in 180 Teilen Hexan aufgelöst wurden, und die erhaltene Lösung dem Kontakt bei 20°C und 6 kg/cm² Druck mit einer IRIS-3042-Membrane von 40 cm² Kontaktfläche, der in der Amicon-401-S-Ultrafiltrationseinheit angeordnet war, ausgesetzt wurde.

300 ml des Filtrates wurden in 40 Minuten bei einer durchschnittlichen Fließgeschwindigkeit von 112 l/m²/h erhalten, wobei sie 56 g raffiniertes Öl ergaben, die zusammen mit dem rohen Öl analysiert wurden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

	Lovibond-Farbe (5,1 cm)	Jodzahl	Phosphor	Stickstoff
rohes Ausgangsöl	10,5 gelb			
Filtratöl	20,4 rot	140	28 ppm	61 ppm
	9,5 gelb			
	10,3 gelb	137	5 ppm	40 ppm

Die Tabelle V zeigt, dass die Ultrafiltration eine nennenswerte Entfernung von Farbstoffen und Phosphor mit sich brachte, während die Jodzahl praktisch unverändert blieb, was keine Fraktionierung von gesättigten und ungesättigten Glyceriden anzeigt.

Beispiel 11

Der Einfluss von Druck und Konzentration des zurückgehaltenen Anteiles auf die Fließgeschwindigkeiten des durchgelassenen Anteiles wurde in einer Reihe von Versuchen geprüft, die an einer Miscella von 30% rohem Sojabohnenöl, welches 2,4% Lecithin enthielt, in Hexan durchgeführt wurden. Die Lösung wurde bei 20°C unter Druck und bei konstanter Lineargeschwindigkeit von 0,38 m/sec durch die beschriebene, spiralförmige Apparatur, die mit einer IRIS-3042-Membrane ausgerüstet war, durchgeschickt.

Die Durchschnittsgeschwindigkeit wurde während einer ersten Stufe gemessen, wobei eine vierfache Konzentrierung erhalten wurde, und während einer zweiten Stufe, in der eine weitere dreifache Konzentrierung durchgeführt wurde, was insgesamt eine zwölfwache Konzentrierung ergibt.

Die zurückgehaltene Fraktion aus der zwölfwachen Konzentration aus dem ersten Versuch, wobei diese einen Gesamtfettsäuregehalt von 47% besass, wurde mit Hexan bis zu einem Gehalt an Fettanteil von 30% rückverdünnt und erneut dreifach konzentriert, was insgesamt eine 36-fache Konzentrierung ergibt. Die Werte sind in der folgenden Tabelle VI zusammengestellt, und sie zeigen, dass die Strömungsgeschwindigkeit abfällt, wenn die Filtration voranschreitet, dass sie jedoch mit dem Druck ansteigt, der ebenfalls die Abtrennung verbessert.

Tabelle VI

Versuch	1	2	3
Druck (kg/cm ²)	6	4	2
Strömungsgeschwindigkeit (l/m ² /h) anfänglich	130	117	112
Durchschnittskonzentrierung (4-fach)	100	89	93
(12-fach)	56	76	68
(36-fach)	30		
maximaler Phosphorgehalt in der durchgelassenen Fraktion, ppm des Öles	9	16	100
Rückstandsfettgehalt, Prozentsatz der zurückgehaltenen Fraktion (nach Entfernung von Hexan)	57	45	41

Der Rückstand aus dem letzten, zurückgehaltenen Anteil des ersten Versuches entspricht im Phospholipidgehalt weitgehend handelsüblichem Lecithin, jedoch war er selbst bei 5°C giessfähig und transparent. Seine Viskosität bei 20°C betrug 6100 cP und die Transparenz 91%, gemessen durch Turbidometer. Zum Vergleich sei angegeben, dass handelsüblich hergestelltes Lecithin aus derselben Charge von Rohöl eine Viskosität von 7970 cP und eine Transparenz von 10% besass.

Die Fließgeschwindigkeit wird durch Steigerung der Konzentration von sowohl Phospholipiden als auch Glyceriden, wobei letztere die Viskosität erhöhen, im zurückgehaltenen Anteil beeinflusst. So stieg die Viskosität von Sojabohnenmiscella in Hexan von 0,7 cP bei 30% auf 0,9 bei 40% und 2 cP bei 50%, wobei dies Durchschnittsströmungsraten von 89, 64 und 37 l/m²/h bei 4 kg/cm² Druck durch eine IRIS-3042-Membran ergab, die in der beschriebenen Spiral-Einheit montiert war.

Die Phospholipide scheinen andererseits die Fließgeschwindigkeiten durch Konzentrationspolarisationseffekte an der Membranfläche zu beeinflussen.

Die Beispiele zeigen, dass ein Ausgleich gewählt werden sollte zwischen dem Ausmass der Konzentrierung, der zu ihrer Herbeiführung verfügbaren Zeit und dem Volumen an zirkulierender Flüssigkeit.

Beispiel 12

Eine 30%ige Miscella aus rohem Rapsöl in Hexan wurde durch Zirkulieren bei 20°C und 6 kg/cm² Druck durch die

Amicon-401-S-Einheit, die mit einem Magnetrührer und einer Amicon-PM-10-Membran ausgerüstet war, raffiniert. Eine zwölffache Konzentrierung des zirkulierten, zurückgehaltenen Anteiles wurde bei einer durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit von 75 l/m²/h erreicht. Der Phosphorgehalt des Öles in dem durchgelassenen Anteil betrug 0, im Vergleich zu 256 ppm, bezogen auf das Öl, im ursprünglichen Öl. Dies entspricht einer 100%igen Zurückhaltung des Phosphors. Der Schwefelgehalt des Öles im durchgelassenen Anteil betrug 9 ppm, bezogen auf das Öl, im Vergleich zu ursprünglich 25 ppm im rohen Öl, dies entspricht einer 61%igen Zurückhaltung durch die Membran.

Nach Ersatz der Membran durch eine IRIS-3042-Membrane wurde das Beispiel bis zu einer 10fachen Konzentrierung bei 4 kg/cm² Druck bei einer Durchschnittsgeschwindigkeit der Filtration von 41 l/m²/h wiederholt. Sowohl der Phosphor- als auch der Schwefelgehalt des Öles im Filtrat betragen 8 ppm, bezogen auf das Gewicht des Öles.

Beispiel 13

Rohe Sojabohnenölmiscella, wie sie im Beispiel 11 beschrieben wurde, wurde durch Zirkulieren bei 20°C und 6 kg/cm² durch eine Amicon-Diaflo-PM10-Membrane, die in der 410S-Einheit eingesetzt war, raffiniert, wobei eine zwölffache Konzentrierung erreicht wurde. Das rohe Öl und das aus dem durchgelassenen Anteil gewonnene Öl wurden auf Spuremetalle analysiert.

Tabelle VIII

	Volumen (ml)	Durchschnitts- fliessgeschwin- digkeit (l/qm/h)	Gesamtfett- gehalt im Filtrat (g)	Lovibond- Wert des Öles (5,1 cm)	Jodzahl des Öles
Fr. 1 des Filtrates	100	50	14,1	10 gelb 9,0 rot	144,5
Fr. 2 des Filtrates	100	45	16,4	10 gelb 9,5 rot	145,6
Fr. 3 des Filtrates	100	38	19,2	10 gelb 9,8 rot	145,1
zurückgehal- tener Anteil	90	—	28,3	10 gelb 29 rot 6 blau	140,3
Ausgangsöl	—	—	20	10,5 gelb 20,4 rot 2 blau	142

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine beträchtliche Anreicherung der Gesamtfettschubstanz in der zurückgehaltenen Fraktion stattfand, deren Jodzahl etwas geringer war als diejenige des

Das Beispiel wurde unter Verwendung einer IRIS-3042-Membrane an einer zweiten Sojabohnenmiscella wiederholt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle VII zusammengestellt, woraus sich eine merkliche Abnahme in jedem Fall mit Ausnahme des sehr niedrigen Kupfergehaltes im ersten Öl ergibt.

Tabelle VII

	Ca	Metallgehalt, ppm des Öles		
		Cu	Fe	Mg
rohes BO, Probe I	136	0,04	1,09	89,2
durchgelassenes Öl, I	2,9	0,04	0,05	1,5
rohes BO, Probe II	122	0,17	4,92	120
durchgelassenes Öl II	3,4	0,06	0,04	2,0

BO = Sojabohnenöl

Beispiel 14

390 ml einer 25 Gew.-%igen Lösung von rohem Walöl in Aceton wurden bei 20°C und 6 kg/cm² Druck in der Amicon-401-S-Einheit unter Verwendung einer IRIS-3042-Membrane filtriert. 300 ml Filtrat wurden in drei Fraktionen von jeweils 100 ml entnommen, und die Durchschnittsflussgeschwindigkeit für jede Fraktion gemessen. Das Ausgangsöl und das Filtratöl, welches nach Entfernung des Lösungsmittels gewonnen wurde, wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VIII zusammengestellt.

Filtratöles. Eine wesentliche Verbesserung der Farbe des Öles wurde im Filtrat erreicht.