



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 277 T2** 2006.01.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 104 448 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 277.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/18259**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 939 733.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/09638**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.08.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **24.02.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.06.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **11.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.01.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C11B 3/10** (2006.01)

**C11B 3/00** (2006.01)

**C01B 33/16** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**134445**      **14.08.1998**      **US**

(73) Patentinhaber:

**PQ Holding, Inc., Wilmington, Del., US**

(74) Vertreter:

**Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**CANESSA, E., Carlos, East Norriton, US;  
BROZZETTI, J., Adam, West Chester, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND ZUSAMMENSETZUNG ZUR RAFFINIERUNG VON ÖLEN MITTELS METALL-SUBSTITUIERTEM SILICA-XEROGEL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Raffinierung von Glycerid-Ölen und insbesondere die Entfernung von Seifen, Phospholipiden, schädlichen Metallen und Chlorophyll aus derartigen Ölen.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Unverarbeitete Glycerid-Öle, insbesondere Speiseöle, werden typischerweise durch ein mehrstufiges Verfahren raffiniert. Die erste Stufe dieses Verfahrens ist typischerweise das Degummieren durch eine Behandlung mit Wasser oder einer Chemikalie, wie etwa Phosphorsäure, Zitronensäure oder Essigsäure. Schmierölrückstände (oder "Phospholipide") enthalten Substanzen wie Lecithin und Cephalin. Etwa 90 % der Schmierölrückstände, die in unbehandelten Glycerid-Ölen vorhanden sind, können dehydriert und deswegen durch Waschen mit Wasser leicht entfernt werden. Die restlichen 10 % können durch die Verwendung von Phosphorsäure als Degummierungsmittel in dehydrierbare Formen umgewandelt werden. Obwohl Schmierölrückstände an diesem Punkt von dem Öl getrennt werden können oder in folgende Phasen der Raffinierung übernommen werden können, wird Öl, das diesem Degummierungsschritt unterzogen wurde, im Folgenden als "degummiert" bezeichnet. Verschiedene Chemikalien und Betriebsbedingungen sind verwendet worden, um eine Hydrierung von Schmierölrückständen für eine spätere Trennung durchzuführen.

**[0003]** Nach dem Degummieren (oder anstelle des Degummierens) kann das Öl durch ein chemisches Verfahren, das Schritte zum Neutralisieren, Bleichen und Desodorieren enthält, raffiniert werden. Alternativ kann ein physikalisches Verfahren verwendet werden, das einen Nachbehandlungs- und Bleichungsschritt sowie einen Schritt zum Dampfaffinieren und Desodorieren enthält. Unabhängig von dem bestimmten Raffinierungsverfahren kann es erwünscht sein, die Anteile von Phospholipiden, Seifen (z. B. Natriumoleat) und schädlichen Metallen zu verringern, die die Farben, die Düfte und die Geschmacksrichtungen des fertigen Öls nachteilig beeinflussen können. Derartige schädliche Metalle enthalten Calcium, Eisen und Kupfer, wobei angenommen wird, dass deren ionischen Formen mit Phospholipiden (und möglicherweise Schwermetallseifen) chemisch gebunden sind und die Qualität und die Stabilität des fertigen Ölprodukts nachteilig beeinflussen. Es kann außerdem erwünscht sein, den Anteil des Chlorophylls zu verringern, der dann, wenn er im Öl verbleibt, dazu tendieren kann, dem Öl einen unannehmbar hohen Grad der Grünfärbung verleiht sowie möglicherweise eine Instabilität des Öls bewirkt, wenn es Licht ausgesetzt wird.

**[0004]** Es sind Bemühungen unternommen worden, um Phospholipide, schädliche Metallionen und Chlorophyll aus dem Öl zu entfernen. Das US-Patent Nr. 4.629.588 offenbart z. B. die Verwendung von unbehandeltem amorphen Silika und das US-Patent Nr. 4.734.226 offenbart die Verwendung eines organischen säurebehandelten amorphen Silika als Adsorptionsmittel der Phospholipide und bestimmter Metallionen. Gemäß dem Patent Nr. 4.734.226 werden organische Säuren, wie etwa Zitronensäure, Essigsäure, Ascorbinsäure oder Weinsäure, mit amorphem Silika in Kontakt gebracht, so dass bewirkt wird, dass wenigstens ein Teil der organischen Säure in den Poren des Silika gehalten wird. Gemäß einem weiteren Patent, und zwar dem US-Patent Nr. 4.781.864 kann ein Adsorptionsmittel aus säurebehandeltem amorphem Silika sowohl Phospholipide als auch Chlorophyll aus Glycerid-Öl entfernen. Gemäß diesem Patent wird eine verhältnismäßig starke Säure mit einem pK-Wert, der höchstens etwa 3,5 beträgt, mit amorphem Silika in Kontakt gebracht, wobei das resultierende säurebehandelte amorphe Silika einen pH-Wert besitzt, der höchstens etwa 3,0 beträgt. Die sauren Bedingungen, unter denen das säurebehandelte amorphe Silika hergestellt wird, unterstützen das Niederschlagen von Metalloxiden, insbesondere Eisenoxid, in den Poren des Silika und um die Silikapartikel.

**[0005]** Seifen wurden in der Vergangenheit durch einen Schritt des Waschens mit Wasser bis zu einem Reinheitsgrad des Öls von 15 Vol.-% entfernt. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass das Waschwasser in einem nachfolgenden Schritt wiederaufbereitet werden muss, wenn es wiederverwendet werden soll. Es kann demzufolge erwünscht sein, ein Adsorptionsmittel zu verwenden, das die Notwendigkeit eines Wasserwaschschriffs zum Entfernen von Seifen minimal zu machen oder zu eliminieren.

**[0006]** Es kann außerdem erwünscht sein, ein Adsorptionsmittel zu verwenden, das die Anteile von Phospholipiden, Seifen, schädlichen Metallen und Chlorophyll bei der Raffinierung von Öl verringern kann. Es kann außerdem erwünscht sein, die Menge des erforderlichen Adsorptionsmittels minimal zu machen, da das Adsorptionsmittel von dem Öl getrennt wird, bevor das Öl verwendet wird. Wenn eine geringere Menge Adsorptionsmittel verwendet wird, ist die Filtration des Adsorptionsmittels einfacher und weniger energieintensiv und macht Ölverluste in dem Filterkuchen minimal.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0007]** Die vorliegende Erfindung schafft im Hinblick auf ihre Ziele ein Verfahren und eine Zusammensetzung zum Entfernen von bestimmten Verschmutzungen aus Glyzerid-Öl. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung enthält das Schaffen eines Kontakts zwischen einem Glyzerid-Öl und einem Adsorptionsmittel, das ein metallsubstituiertes Silika-Xerogel enthält und einen pH-Wert von wenigstens 7,5 besitzt, um wenigstens einen Teil der Verschmutzungen auf das Adsorptionsmittel zu adsorbieren, und dann das Trennen des Adsorptionsmittels von dem Öl. Das Silika-Xerogel ist dahingehend metallsubstituiert, dass im Wesentlichen alle Natrium- oder Kaliumionen an und in den Silika-Partikeln durch bestimmte Metallionen, wie etwa Magnesiumionen, ersetzt sind. Das Adsorptionsmittel enthält außerdem vorzugsweise eine organische Säure, die vor dem Schritt des Schaffens des Kontakts zwischen dem Öl und dem Adsorptionsmittel mit dem metallsubstituierten Silika-Xerogel gemischt wird. Die organische Säure ist vorzugsweise Zitronensäure.

**[0008]** Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist ein Adsorptionsmittel, das ein metallsubstituiertes Silika-Xerogel mit einem pH-Wert von höchstens 7,5 sowie eine organische Säure, die mit dem Xerogel gemischt ist, enthält. Vorzugsweise ist die organische Säure Zitronensäure und das substituierende Metall ist Magnesium.

**[0009]** Das Verfahren und die Zusammensetzung dienen zum Entfernen von bestimmten spurenförmigen Verschmutzungen aus Glyzerid-Ölen während der Raffinierung des Öls. Diese Verschmutzungen enthalten Phospholipide, Seifen, Metallionen und Chlorophyll.

**[0010]** Es sollte klar sein, dass sowohl die vorhergehende allgemeine Beschreibung als auch die folgende genaue Beschreibung für die Erfindung beispielhaft und nicht einschränkend sind.

## KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

**[0011]** Die Erfindung wird anhand der folgenden genauen Beschreibung am besten verstanden, wenn diese in Verbindung mit der beigefügten Zeichnung gelesen wird. Die Figur ist eine schematische Ansicht einer Ausführungsform eines Verfahrens zum Herstellen eines metallsubstituierten Silika-Xerogels gemäß der vorliegenden Erfindung.

## GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Zusammensetzung zum Entfernen von spurenförmigen Verschmutzungen aus Glyzerid-Ölen, um Ölprodukte mit wesentlich geringeren Konzentrationen dieser spurenförmigen Verschmutzungen herzustellen. Der hier verwendete Ausdruck "Glyzerid-Öle" soll alle Lipid-Zusammensetzungen umfassen, die Speiseöle, tierische Fette und Talge enthalten. Der Ausdruck Glyzerid-Öle soll hauptsächlich genießbare Öle beschreiben und zwar jene Öle, die aus Früchten oder Samen von Pflanzen gewonnen werden und im Wesentlichen in Nahrungsmitteln verwendet werden, es sollte jedoch klar sein, dass auch Öle, die bei der endgültigen Verwendung ungenießbare Öle sind, gemäß der vorliegenden Erfindung gereinigt werden können. Das Verfahren und die Zusammensetzung dieser Erfindung können außerdem verwendet werden, um fraktionierte Ströme, die von diesen Ölen abgeleitet werden, zu behandeln.

**[0013]** Der hier verwendete Ausdruck "Entfernen", z. B. in "Entfernen von spurenförmigen Verschmutzungen aus Glyzerid-Ölen", bedeutet das Entfernen von wenigstens einem Anteil von ausgewählten Verschmutzungen, wie etwa Phospholipide, Seifen, Chlorophyll und Metallionen, umfasst jedoch nicht notwendigerweise das vollständige Entfernen einer dieser Verschmutzungen. In einigen Fällen kann jedoch eine spurenförmige Verschmutzung in einem solchen Umfang entfernt werden, dass sie durch bekannte Prozeduren der quantitativen Analyse nicht mehr erfasst werden kann. Das Verfahren und die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung sind für eine Verwendung während des Raffinierungsverfahrens von Rohöl geeignet, um insbesondere diejenigen bestimmten spurenförmigen Verschmutzungen zu entfernen, die in Öl vorkommen, das noch in einer Verkochungsanwendung oder in einer anderen Anwendung verwendet werden soll.

**[0014]** Wie oben erwähnt wurde, enthalten die spurenförmigen Verschmutzungen, die gemäß dem Verfahren und der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung entfernt werden, Phospholipide, Seifen, Chlorophyll und bestimmte Metallionen, die für das endgültige Ölprodukt schädlich sind. Die schädlichen Metallionen, die durch die vorliegende Erfindung entfernt werden, enthalten Eisen, Kupfer und Phosphor sowie in geringerem Umfang Natrium und Zink. Seifen, die durch die vorliegende Erfindung entfernt werden, enthalten wasserlösliche Seifen, wie etwa Natriumoleat, und möglicherweise Schwermetallseifen. Wie in den unten stehenden Bei-

spielen gezeigt wird, gibt es einen direkten Nachweis, dass wasserlösliche Seifen (wie etwa Natriumoleat) durch die vorliegende Erfindung entfernt werden, sowie einen indirekten Nachweis, dass Schwermetallseifen entfernt werden. Dieser indirekte Nachweis besteht in der Verringerung von bestimmten Metallen, die wahrscheinlich wenigstens in gewissem Umfang in der Form von Schwermetallseifen vorhanden sind. Der größte Teil des vorhandenen Phosphors und in bestimmten Fällen der gesamte vorhandene Phosphor ist an Phospholipide gebunden, demzufolge ist der Phosphorgehalt zu dem Phospholipidgehalt in dem Öl direkt proportional. Es wird außerdem angenommen, dass wenigstens einige der anderen schädlichen Metalle ebenfalls an Phospholipide gebunden sind. Selbst ohne diese Annahme kann das Vorhandensein der eigentlichen Metalle den Geschmack, den Geruch und die Farbe des endgültigen Ölprodukts nachteilig beeinflussen.

**[0015]** Das Chlorophyll, das durch die vorliegende Erfindung entfernt wird, betrifft alle relevanten Formen von Chlorophyll oder seine Zersetzungsprodukte, wie etwa Pheophytin. Einige Glycerid-Öle enthalten einen verhältnismäßig hohen Anteil von Chlorophyll, wie etwa diejenigen Öle, die aus Pflanzen hergestellt werden, während andere Öle wenig oder kein Chlorophyll enthalten. Jeder Typ von Öl kann jedoch gemäß der vorliegenden Erfindung behandelt und gereinigt werden und es kann ein bestimmter Grad der Verringerung des Chlorophyllanteils erreicht werden. Die vorliegende Erfindung könnte außerdem andere Verschmutzungen aus dem Öl durch Adsorption entfernen, es wurde jedoch bisher keine Prüfung ausgeführt, um das Entfernen anderer Verschmutzungen zu bestätigen.

**[0016]** In der allgemeinsten Form ist das im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendete Adsorptionsmittel ein metallsubstituiertes Silika-Xerogel mit einem pH-Wert von wenigstens 7,5. Ein Verfahren zum Herstellen des metallsubstituierten Silika-Xerogels wird in Verbindung mit der beigefügten Figur erläutert.

**[0017]** Der erste Schritt dieses Verfahrens ist das teilweise Neutralisieren einer Natriumsilikat- oder Kaliumsilikatlösung, um ein Silika-Hydrosol zu bilden. Silika-Hydrosole werden im Einzelnen durch das gleichzeitige und augenblickliche Mischen von wässrigen Lösungen einer Säure und Natrium- oder Kaliumsilikat gebildet. Es kann z. B. eine Säurequelle 10 zum Liefern einer Säure, wie etwa Schwefelsäure, verwendet werden, die mit der Natriumsilikat- oder Kaliumsilikat-Lösung von der Quelle 12 der Silikatlösung kombiniert wird. Die Konzentrationen und die Strömungsraten oder Proportionen werden so eingestellt, dass das Hydrosol 8 bis 12 %  $\text{SiO}_2$  enthält und etwa sechzig bis etwa neunzig Prozent des in der Silikatlösung enthaltenen Alkalimetalls neutralisiert wird. Der Bereich, in dem das in der Silikatlösung enthaltene Alkalimetall neutralisiert wird, wird durch praktische Betrachtungen, hauptsächlich durch die Rate der Gelbildung festgelegt. Dadurch verbleibt bei dem Silika-Hydrosol ein Teil des Alkalimetalls als nicht in Reaktion getretenes  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{O}$ . Die Silikat/Säure-Mischung wird auf bekannte Weise gut gemischt und anschließend durch eine Düse 14 gedrückt. Ein derartiges Mischverfahren ist z. B. in dem japanischen Patent Nr. 73-013.834 offenbart, das am 1. Mai 1973 veröffentlicht wurde und den Titel "Method of Manufacturing Silica Hydrogels" trägt.

**[0018]** Die aus der Düse austretende Mischung bildet Hydrosol-Kügelchen 16, die sich absetzen können, um in einer bekannten Weise ein Hydrogel zu bilden. Derartige Hydrogele gelieren rasch und es kann ermöglicht werden, dass sie in einer Masse gelieren und dann zerkleinert werden, um Partikel für eine Weiterverarbeitung zu bilden. In einer Ausführungsform enthält das Hydrosol etwa 10 %  $\text{SiO}_2$ , besitzt einen pH-Wert über etwa 8 und geliert innerhalb von Sekunden oder schneller, typischerweise in Abhängigkeit von weiteren Bedingungen in einem Bereich von etwa 0,1 s bis etwa 3 s. Die spezielle Gelierzeit ist für den Zweck der vorliegenden Erfindung nicht wichtig und es ist nicht anzunehmen, dass irgendeine bestimmte Gelierzeit zu einem wesentlich besseren Produkt führt. Ein derartiges Hydrosol kann durch Sprühen in Luft in Form von Kugeln gebildet werden.

**[0019]** Die speziellen Luftdurchlässigkeitseigenschaften des Silikagels, wie etwa der Oberflächenbereich, das Porenvolumen und der Porendurchmesser, sind für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nicht wichtiger als im Stand der Technik. Eine Möglichkeit zur Veränderung der Luftdurchlässigkeitseigenschaften des Silikagels besteht darin, das Silikagel bei einem alkalischen pH-Wert erhöhten Temperaturen auszusetzen, was zu einer Neuordnung der Gelstruktur führt, der Oberflächenbereich wird kleiner und der mittlere Porendurchmesser des Endprodukts wird größer. Dieses Verfahren ist in der Technik als "hydrothermische Behandlung" bekannt. Ein sauer eingestelltes Gel muss dafür auf einen alkalischen oder neutralen pH-Wert eingestellt sein, ein alkalisch eingestelltes Gel muss dagegen lediglich für eine bestimmte Zeitperiode auf einer erhöhten Temperatur gehalten werden. Trocknungsbedingungen beeinflussen außerdem die Luftdurchlässigkeitseigenschaften, wobei eine schnelle Trocknung ein größeres Porenvolumen ergibt. Der Silikagehalt des Hydrosols beeinflusst ebenfalls die Luftdurchlässigkeit. Alle diese Wirkungen sind einem Fachmann bekannt und wurden in vielen Veröffentlichungen und Patenten beschrieben.

**[0020]** Das Hydrogel wird dann in einem Austauscher **18** in ein Bad aus einer Lösung eines mehrwertigen Metalls gegeben. Mehrwertige Metalle, die verwendet werden, um Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung herzustellen, sind jene Metalle, die Ionen besitzen, die mit dem nicht in Reaktion getretenen Natrium- oder Kaliumionen an der Silikaoberfläche und in den Silikapartikeln umkehrbar reagieren können. Mit anderen Worten, die Metallionen müssen in der Lage sein, in Reaktion auf Änderungen des pH-Werts und/oder der Konzentration aus dem Silika zu adsorbieren oder zu desorbieren. Die ausgewählten Metallionen besitzen außerdem eine stärkere Affinität zur Adsorption von wenigstens einigen der spurenförmigen Verschmutzungen als Natrium oder Kalium, deren Ionen durch Ionen des substituierenden Metalls ersetzt werden. Die Metallionen des substituierenden Metalls besitzen vorzugsweise eine starke Affinität zum Adsorbieren aller Verschmutzungen, die entfernt werden sollten. Außerdem sollten die Metalle vorzugsweise keine Metalle sein, bei denen festgestellt wurde, dass sie für den Geschmack, die Farbe oder den Geruch des Öls nachteilig sein, wie etwa Eisen, Kupfer oder Phosphor. Die nützlichen Metalle enthalten Magnesium, Aluminium, Calcium, Barium, Mangan und Mischungen hiervon, wobei Magnesium und Aluminium stärker bevorzugt sind und Magnesium das am stärksten bevorzugte Metall ist.

**[0021]** Das substituierende Metall kann in einer Lösung als ionisierte Form eines Metallsalzes mit einem Halogenid, Phosphat, Nitrat, Acetat oder Oxylat als Gegenionen zu den Metallionen in der Lösung vorhanden sein. Das Metallsalz ist vorzugsweise Magnesiumsulfat. Die Konzentration des Metallions in der Lösung (und die weiteren Bedingungen) sollten ausreichend sein, um eine Reaktion (d. h. die Substitution der Alkalimetallionen) des Metalls mit dem Silika zu unterstützen, jedoch nicht die Ausfällung oder Aggregation der Metallarten zu begünstigen. Die Konzentration der Metallionen liegt zum Erreichen dieser Funktion typischerweise im Bereich zwischen etwa 0,3 und 15 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 3 und 7 Gew.-%. Der pH-Wert der Metallionenlösung ist vor dem Hinzufügen der Hydrogel-Partikel typischerweise etwa neutral, erhöht sich jedoch beim Hinzufügen der alkalischen Hydrogel-Partikel. In einer Ausführungsform, bei der eine Magnesiumsulfat-Lösung verwendet wird, liegt der anfängliche pH-Wert der Lösung zwischen etwa 6,9 und 7,2, während der pH-Wert der in dem Austauscher vorhandenen Lösung (nach der Schaffung des Kontakts mit dem Hydrogel) etwa 8,5 beträgt. Es ist wohlbekannt, dass außer dem pH-Wert weitere Faktoren, wie etwa die Temperatur und die Konzentration, das Ausfällen von Magnesiumhydroxid aus einer Magnesiumsulfat-Lösung beeinflussen. Diese Faktoren werden so ausgewählt, dass ein Ausfällen von Magnesium in der Volumenlösung vermieden wird.

**[0022]** Im Austauscher **18** werden die Hydrogel-Partikel mit einer wässrigen Lösung eines Metallsalzes, wie etwa Magnesiumsulfat, für eine Zeitperiode in Kontakt gebracht, die ausreicht, um das nicht in Reaktion getretene Natrium oder Kalium auf der Oberfläche der Silika-Partikel oder in diesen durch das substituierende Metall zu ersetzen. Der Bereich der Kontaktzeiten variiert in Abhängigkeit von den speziellen Bedingungen sowie typischerweise zwischen fünfzehn Minuten und sechs Stunden. Die metallverarmte und mit Natrium oder Kalium angereicherte vorgereinigte Lösung wird im Strom **20** aus dem Austauscher **18** abgeleitet. Das Metallionenbad kann bei Bedarf in einen Zufuhrbehälter **22** des Metallionenbads eingefüllt und dort gepuffert werden. Da das Metall in der Metallionenlösung, wie etwa Magnesium, nun die Natrium- oder Kaliumionen in dem Silikagel ersetzt hat, können die Hydrogel-Kügelchen nun als "metallsubstituierte Silika-Hydrogel-Kügelchen" bezeichnet werden.

**[0023]** Diese Kügelchen werden über eine Strömung **26** an eine Wasch-Extraktionseinrichtung **24** geliefert. Ein Zufuhrbehälter mit deionisiertem Wasser wird verwendet, um einen Großteil oder alle wasserlöslichen Salze sowie überschüssige Säure zu entfernen. Es können mehrere Waschvorgänge ausgeführt werden, wobei die vorgereinigte Lösung in der Leitung **30** abgeleitet wird und das gewaschene metallsubstituierte Silika-Hydrogel über eine Leitung **34** an eine Mahl/Trocknungseinheit **32** geliefert wird. In der Mahl/Trocknungseinheit **32** wird das Hydrogel wenigstens bis zu dem Punkt getrocknet, an dem sich seine Struktur nicht mehr als Folge des Schrumpfens ändert. Wie oben erwähnt wurde, beeinflussen die Trocknungsbedingungen die Luftdurchlässigkeitseigenschaften und schnelles Trocknen bewirkt ein größeres Porenvolumen, wie wohlbekannt ist. Porenvolumen, die für den Stand der Technik typisch sind, sind geeignet, wie etwa im Bereich von etwa 0,9 cm<sup>3</sup>/g bis etwa 2,0 cm<sup>3</sup>/g. Alle Gele, die einen Feuchtigkeitsgehalt an dem Punkt oder unterhalb des Punktes besitzen, an dem sich ihre Struktur nicht mehr als Folge des Schrumpfens ändert, werden als Xerogele bezeichnet. Gele, die typischerweise einen Feuchtigkeitsgehalt besitzen, der kleiner als 25 % ist, sind Xerogele. Die Gele können auf einen beliebigen Wert zwischen etwa 0,01 % und 25 % Feuchtigkeitsgehalt getrocknet werden, wobei ein bevorzugter Wert im Bereich zwischen etwa 8 % und etwa 15 % liegt und ein am stärksten bevorzugter Wert etwa 12 % beträgt, um ein metallsubstituiertes Silika-Xerogel der vorliegenden Erfindung zu bilden. Das Mahlen wird fortgesetzt, bis die mittlere Partikelgröße zwischen etwa 10 µm und etwa 40 µm liegt, wobei die Partikelgröße von der Anwendung und weiteren Bedingungen in dem Verfahren der Ölraffinierung abhängt. Die Partikel sollten im Allgemeinen in Form eines Pulvers vorliegen und sollten nicht zu klein gemah-

len werden, so dass sich bei der Filtration Schwierigkeiten ergeben.

**[0024]** Das metallsubstituierte Silika-Hydrogel der vorliegenden Erfindung kann dann über die Leitung **36** an die Verpackungseinheit **38** geliefert werden, wo das Produkt verpackt wird. Alternativ kann ein Pulver einer organischen Säure vor dem Verpacken mit dem metallsubstituierten Silika-Hydrogel gemischt werden. Bei dieser Ausführungsform wird eine Quelle **40** einer organischen Säure verwendet, um Pulver einer organischen Säure an die Leitung **36** zu liefern, wo sich die organische Säure mit dem metallsubstituierten Silika-Hydrogel vermischt. Der hier verwendete Ausdruck "Mischen" bedeutet, dass das Pulver einer organischen Säure mit dem metallsubstituierten Silika-Hydrogel physikalisch gemischt wird (mit diesem jedoch nicht chemisch reagiert). Die sich ergebende Mischung ist daher lediglich eine physikalische Mischung aus zwei Pulvern, die zueinander chemisch träge sind. Die organische Säure kann irgendeine geeignete organische Säure sein und ist vorzugsweise Zitronensäure, Essigsäure, Ascorbinsäure, Weinsäure oder Gemische hiervon, wobei Zitronensäure am stärksten bevorzugt ist. Eine beispielhafte Zitronensäure ist ein Zitronensäure-Anhydrid (Klasse USP), das von Fisher Chemicals, Pittsburgh, Pennsylvania vertrieben wird. Die Zitronensäure sollte wie die Xerogel-Partikel in Form eines Pulvers vorliegen, dessen Partikel nicht zu klein sind, damit bei der Filtration keine Probleme auftreten. Obwohl das nicht dargestellt ist, kann die Zitronensäure, bevor sie dem Öl hinzugefügt wird, dem Öl von dem Xerogel separat und zwar ohne Mischung mit dem Xerogel hinzugefügt werden.

**[0025]** Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens zum Herstellen des Produkts der vorliegenden Erfindung beinhaltet die Herstellung eines Silikagels, wobei das Hydrosol einen neutralen oder sauren pH-Wert besitzt. Gemäß dieser Ausführungsform wird eine ausreichende Menge oder mehr als eine ausreichende Menge Säure hinzugefügt, um das gesamte Natrium, das anfänglich in dem Silikat vorhanden ist, zu neutralisieren. Das resultierende Gel wird gewaschen, um Salze und überschüssige Säure zu entfernen. Dann wird eine alkalische Lösung, wie etwa NaOH oder KOH, dem Brei aus Silikagel hinzugefügt, um einen pH-Wert größer als etwa 8, vorzugsweise zwischen etwa 8,3 und etwa 9 für eine ausreichende Zeit zu schaffen, damit wenigstens ein Teil des Natriums oder Kaliums sich mit dem Silikagel verbinden kann. Dieses alkalisierte oder alkalische Gel wird mit einer Lösung eines Metallsalzes, wie etwa Magnesiumsulfat, für eine Zeit in Kontakt gebracht, die ausreicht, damit die dem Silikagel zugehörigen Natrium- oder Kaliumionen gegen Magnesiumionen ausgetauscht werden.

**[0026]** Wie oben erwähnt wurde, beträgt der pH-Wert des metallsubstituierten Silika-Xerogels (ohne irgendwelche Zusätze wie eine organische Säure) wenigstens 7,5 und liegt typischerweise höchstens bei etwa 9,5 und vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 8,0 und etwa 8,5. Der pH-Wert des metallsubstituierten Silika-Xerogels ist eine Funktion der pH-Werte der Bestandteile, die zur Herstellung des Xerogels verwendet werden. Der pH-Wert der Natrium- oder Kaliumsilikatlösungen, die zur Herstellung der Hydrosole verwendet werden, beträgt typischerweise etwa 12 oder 13. Der pH-Wert der Metallionenlösung (die auch als "alkalische Lösung" beschrieben wird) muss gesteuert werden und kann während der Reaktion des substituierenden Metalls mit dem Silika eingestellt werden. Das Mittel, das zum Einstellen des pH-Werts verwendet wird, kann ein beliebiges bekanntes Mittel sein, das den geforderten pH-Wert in der Lösung erreichen und aufrechterhalten kann, während die Lösung dem Silika ausgesetzt wird. Säuren, Basen und verschiedene Puffer können in bekannter Weise als dieses Einstellmittel verwendet werden. Bei den meisten Metallen sollte der pH-Wert der alkalischen Lösung bei einem Wert zwischen etwa 7 und etwa 10,5 und vorzugsweise zwischen etwa 8 und 9,5 aufrechterhalten werden. Saure pH-Werte während der Substitution der Metallionen neigen dazu, eine Ausfällung von Metalloxiden in den und um die Silika-Partikel zu bewirken. Derartige Ausfällungen sind verhältnismäßig groß und blockieren die Poren des Silika, wodurch der Wirkungsgrad der Adsorption verringert wird. Selbst nach dem Mischen mit einer organischen Säure werden die organische Säure und die relativen Mengen der beiden Bestandteile so ausgewählt, dass der pH-Wert des Adsorptionsmittels größer als etwa 7 ist.

**[0027]** Das Produkt der vorliegenden Erfindung enthält ein Silikagel, das mit einem Metall reagiert hat, wobei das Metall gewöhnlich ein Metall mit einer Wertigkeit zwei oder größer ist. Das Metall ist offensichtlich vom Zentrum jedes Partikels oder Körnchens zur Oberfläche gleichmäßig verteilt und ist nicht in der Form von großen Metalloxidniederschlägen, die sich entweder in den Poren oder um die Partikel befinden. Die Menge des in Reaktion getretenen Metalls schwankt, sollte jedoch mehr als 0,65 % Nassgewicht sein. Das Produkt kann zwischen etwa 0,01 % und 25 % Feuchtigkeit enthalten, wobei der Ausgleich durch SiO<sub>2</sub> geschaffen wird, wie nachfolgend in Tabelle 1 gezeigt ist.

Tabelle 1

	Gew.-% (nass)
Metall	0,65 bis 15,0
SiO <sub>2</sub>	99,34 bis 94,0
H <sub>2</sub> O	0,01 bis 25,0

**[0028]** Das am stärksten bevorzugte substituierende Metallion ist Magnesium und vorzugsweise 1 bis 5 % (Nassgewicht) des Xerogels ist als Magnesium vorhanden.

**[0029]** Der Adsorptionsschritt wird ausgeführt, indem einfach ein Kontakt des Adsorptionsmittels der vorliegenden Erfindung mit dem Öl hergestellt wird, vorzugsweise derart, dass die Adsorption auf herkömmliche Weise ermöglicht wird. Der Adsorptionsschritt kann ein beliebiger geeigneter Chargenprozess oder kontinuierlicher Prozess sein. In jedem Fall wird ein Umrühren oder ein anderes Mischen den Adsorptionswirkungsgrad des behandelten Silika verbessern.

**[0030]** Die Adsorption kann bei jeder geeigneten Temperatur ausgeführt werden, bei der das Öl eine Flüssigkeit ist. Die Öltemperatur liegt zwischen etwa 80°C und 120°C und liegt vorzugsweise zwischen etwa 90°C und etwa 110°C. Das Glycerid-Öl und das metallsubstituierte Silika-Xerogel werden in der oben beschriebenen Weise für eine Zeitperiode in Kontakt gebracht, die ausreicht, um die gewünschte Verringerung des Verschmutzungsanteils in dem behandelten Öl zu erreichen. Die spezielle Kontaktdauer wird in Abhängigkeit von dem ausgewählten Verfahren, d. h. Chargenverfahren oder kontinuierliches Verfahren, von dem Zustand des zu behandelnden Öls, d. h. degummiert oder nicht, von der Konzentration der Verschmutzungen in dem Öl und von dem speziell verwendeten Adsorptionsmittel schwanken. Außerdem wird die relative Menge des Adsorptionsmittels, das mit dem Öl in Kontakt gebracht wird, ebenfalls die Menge der entfernten Verschmutzungen beeinflussen. Der Xerogel-Verbrauch wird berechnet als Gewichtsanteil des amorphen Silikas (auf Trockengewichtsbasis nach der Zündung bei 954,4°C) dividiert durch das Gewicht des verarbeiteten Öls. Der Xerogel-Verbrauch kann in einem Bereich von etwa 0,003 % bis etwa 5,0 % liegen und ist vorzugsweise kleiner als etwa 1,0 %, wobei ein Wert zwischen 0,05 % und etwa 0,5 % am stärksten bevorzugt ist.

**[0031]** Die Konzentration der organischen Säure kann bei ihrer Verwendung in Abhängigkeit von den gleichen Faktoren, die oben erläutert wurden, über einen breiten Bereich schwanken. Die organische Säure scheint besonders geeignet zu sein bei dem Neutralisieren von Seifen und chelatbildenden Metallen. Wenn das unraffinierte Öl eine große Konzentration dieser zwei Verschmutzungen enthält, sollte demzufolge ein entsprechend größerer Anteil der organischen Säure verwendet werden. Es ist festgestellt worden, dass bei einigen der getesteten Glycerid-Öle organische Säure hinzugefügt werden kann, um eine Konzentration von 10 % (Trockengewicht) bis 30 % der Konzentration des Xerogels zu erreichen. Die Konzentration der organischen Säure beträgt vorzugsweise 15 % bis 20 % der Konzentration des Xerogels.

**[0032]** Zum Adsorbieren von Verschmutzungen können außerdem weitere Zusätze verwendet werden, die dem Öl entweder zusammen mit dem hier beschriebenen Silika-Xerogel (oder mit der Mischung Xerogel/organische Säure) oder separat hinzugefügt werden. Es ist z. B. bekannt, dass Ton bestimmte Chlorophyll-Pigmente adsorbiert, die in Rohöl vorkommen. Ton könnte tatsächlich eine stärkere Affinität für einige Chlorophyll-Pigmente besitzen als das Adsorptionsmittel der vorliegenden Erfindung. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Öl auf eine erste Temperatur (z. B. 90°C ± 10°C) erhitzt werden; dann wird das hier beschriebene Silika-Xerogel (oder eine Mischung Xerogel/organische Säure) hinzugefügt; dann wird der Brei auf eine zweite Temperatur, die höher als die erste Temperatur ist (z. B. 110°C ± 10°C) erhitzt; dann wird Ton hinzugefügt; dann wird der Brei für eine Zeitperiode gemischt, um eine Adsorption zu ermöglichen; und schließlich werden die Feststoffe filtriert.

**[0033]** Unabhängig davon, ob Ton verwendet wird, wird das Adsorptionsmittel (oder die Adsorptionsmittel) nach der Adsorption auf irgendeine bekannte Weise von dem verschmutzungsarmen Glycerid-Öl getrennt. Es kann z. B. eine Filtrationsvorrichtung verwendet werden, um das Adsorptionsmittel von dem verschmutzungsarmen Glycerid-Öl zu trennen. Das Öl kann dann zusätzlichen Weiterverarbeitungsprozessen unterzogen werden, wie etwa Dampffraffinierung, Bleichen und/oder Desodorisierung. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann die Phosphoranteile ausreichend verringern, um die Notwendigkeit von Bleichungsschritten vollständig zu eliminieren. Darüber hinaus kann die Verringerung des Chlorophyll-Anteils, die durch die Verwendung der vorliegenden Erfindung erreicht wird, den Bleichungsschritt unnötig machen.

## BEISPIELE

**[0034]** Die folgenden Beispiele wurden aufgenommen, um das Gesamtwesen der Erfindung deutlicher zu demonstrieren. Diese Beispiele sind für die Erfindung beispielhaft und nicht einschränkend.

**[0035]** In allen folgenden Beispielen wurde das metallsubstituierte Silika-Hydrogel, das als Metallsilika-Hydrogel C930 bezeichnet ist und von PQ Corporation, Valley Forge, Pennsylvania verfügbar ist, nach dem folgenden Verfahren hergestellt.

**[0036]** Ein Silika-Hydrosol, das 12 %  $\text{SiO}_2$  enthält, wurde durch sofortiges Mischen von Schwefelsäure und Natriumsilikat hergestellt. Die Säurelösung hatte eine Konzentration von 10,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und eine Temperatur von 85°F (29°C). Die Silikatlösung hatte ein Normgewichtsverhältnis  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  von 3,2, einen Feststoffgehalt von 30,5 % und eine Temperatur von 85°F (29°C). Die Strömungsraten der Säure- und Silikatlösungen wurden so eingestellt, dass 90 % des Natriums in dem Silikat neutralisiert wurde; wobei der pH-Wert über 8 lag. Das Hydrosol wurde in die Luft gesprüht, wodurch die Bildung von Kugeln ermöglicht wurde. Die Gelierzeit betrug weniger als eine Sekunde.

**[0037]** Die gelierten Kugeln wurden in eine wässrige Lösung aus Magnesiumsulfat eingeleitet. Die Sulfatlösung enthielt etwa 14 %  $\text{MgSO}_4$  und hatte eine Temperatur von 160°F (71°C). Es wurde eine ausreichende Zeitspanne ermöglicht, dass im Wesentlichen das gesamte nicht neutralisierte Natrium durch das Magnesium ersetzt wurde. Das magnesiumsubstituierte Silika-Hydrogel wurde mit Wasser gewaschen, bis der Anteil der wasserlöslichen Salze kleiner als 1 Gew.-% war. Das Gel wurde getrocknet (nicht kalziniert) bis zu einem Trocknungsverlust von 12 % und zu einer mittleren Partikelgröße von etwa 14-15  $\mu\text{m}$  gemahlen. Das Endprodukt enthielt 1,2 % Mg, was mit dem nicht neutralisierten Natrium in den ursprünglich gebildeten Gelkugeln stöchiometrisch gleichwertig ist.

**[0038]** Die restlichen Produkte, die in den Beispielen angegeben sind, sind alle kommerziell verfügbar. Das Silika-Hydrogel L900™, das von PQ Corporation verfügbar ist, das Silika-Xerogel Crosfield XLC und das Silika-Xerogel Millenium BG-6 sind nicht in der hier definierten Weise "metallsubstituiert".

**[0039]** Das Öl, welches behandelt wurde, war in allen nachfolgenden Beispielen Sojaöl. In den Beispielen 1 bis wurde das Sojaöl vor den speziellen sechs oder vier Schritten der unten aufgeführten Adsorptionsmittelbehandlungen zuerst unter Verwendung von 3 Gew.-% Wasser des Öls degummiert, um zu bewirken, dass sich der Großteil der Schmierölrückstände am Boden des Öls als Sediment absetzt. Dieses Sediment wurde durch Dekantieren von dem degummierten Öl getrennt. In den Beispielen 5 bis 8 wurde an dem Rohöl keine Degummierung ausgeführt.

**[0040]** In allen folgenden Beispielen wurde das Öl mit Beize behandelt. Das Öl wurde im Einzelnen mit einer 16 Baume-Natriumhydroxidlösung in Reaktion gebracht, um bestimmte Fettsäuren zu entfernen. Durch diese Beizbehandlung wurden als Nebenprodukt Seifen erzeugt. In den Beispielen 1 bis 4 erfolgte dieser Beizbehandlungsschritt nach dem Degummierungsschritt, während diese Beizbehandlung in den Beispielen 5 bis 8 an dem Rohöl ausgeführt wurde. Der Ausdruck "Rohöl" bezeichnet sowohl Öl, das überhaupt noch nicht behandelt wurde, als auch Öl, das lediglich einer Beizbehandlung unterzogen wurde (aber nicht degummiert wurde).

**[0041]** In jedem der folgenden Beispiele (Zeilen, die nicht mit der Angabe "Ton Englehard F105" versehen sind) erfolgte der Behandlungsprozess in der folgenden Weise:

1. Erhitzen des Öls auf 90°C;
2. Hinzufügen von Silika-Xerogel, wobei die Tabelle das Gewicht des Xerogels angibt, das 160 g des Öls hinzugefügt wurde;
3. Erhitzen des Öls auf 110°C;
4. Hinzufügen von 0,6 % Ton Englehard F105 bei einem Unterdruck von 28 mm Hg;
5. Mischen für 20 Minuten;
6. Filtern durch ein 10  $\mu\text{m}$ -Filterpapier bei einem Luftdruck von 20 psi (138 kPa).

**[0042]** In den nachfolgend aufgeführten Beispielen wurde der Behandlungsprozess für die Zeilen, die mit der Angabe "Ton Englehard F105" versehen sind, in der folgenden Weise ausgeführt:

1. Erhitzen des Öls auf 90°C;
2. Hinzufügen von 0,6 % Ton Englehard F105 bei einem Unterdruck von 28 mm Hg;
3. Mischen für 20 Minuten;



4. Filtern durch ein 10 µm-Filterpapier bei einem Luftdruck von 20 psi (138 kPa).

**[0043]** Alle Messungen von Seifen, Metallen und der Farbe wurden nach dem Filtrierungsschritt unter Verwendung von herkömmlichen Techniken der quantitativen Analyse ausgeführt. Seife wurde als Natriumoleat gemessen. Die nachstehenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Laborbewertungen der Erfindung im Vergleich mit anderen Behandlungen.

#### Beispiel 1

**[0044]** Sojarahöl wurde zuerst degummiert und dann in der oben erwähnten Weise mit Beize behandelt. Das resultierende degummierte Sojaöl hatte einen Seifengehalt von 332 ppm und Metallgehalte, die in Tabelle 3 angegeben sind. Vier Proben dieses degummierten Sojaöls wurden dem aus sechs Schritten bestehenden Behandlungsverfahren unterzogen, das oben angegeben ist, unter Verwendung von vier unterschiedlichen Adsorptionsmitteln in den Konzentrationen, die nachfolgend in Tabelle 3 aufgelistet sind. Tabelle 2 zeigt, dass das Metallsilika-Xerogel der vorliegenden Erfindung (das als "C930" gekennzeichnet ist) wenigstens ebenso gut ist wie das Silika-Hydrogel, obwohl auf einer Trockensilikabasis weniger Material verwendet wird. Es ist ersichtlich, dass das Metallsilika-Xerogel und das Metallsilika-Xerogel mit Zitronensäure sich am besten für die Seifenentfernung eignen, wobei das zuletzt Genannte Seifen bis unter einen erfassbaren Pegel entfernte. Das Hinzufügen von Wasser zu dem Metallsilika-Xerogel mit Zitronensäure verringerte tatsächlich seine Leistungsfähigkeit.

Tabelle 2				
Ergebnisse des degummierten Sojaöls, das mit verschiedenen Adsorptionsmitteln behandelt wurde				
Seifen und Dosis, Anteile und Gewichte				
Adsorptionsmittel	Dosis		Seifen (ppm)	
	% des Öls	% des Öls, Gewicht das bei 160 g Öl verwendet wird		
unbehandeltes Öl	unverändert	Silika-Trockengewicht	332	
L900 Silika-Hydrogel	0,45	0,17 0,72 g	12	
L930 Metallsilika-Xerogel	0,15	0,13 0,24 g	11	
C930 + Zitronensäure	0,15 + 0,03	0,13 0,24 g + 0,05 g	0	
C930 + Zitronensäure + Wasser	0,15 + 0,03 + 0,019	0,13 0,24 g + 0,05 g + 0,03 g	9	

#### Beispiel 2

**[0045]** Das gleiche Sojaöl vom Beispiel 1 wurde in der oben erläuterten Weise in denselben Konzentrationen mit den gleichen Adsorptionsmitteln ebenso wie im Beispiel 1 behandelt. Tabelle 3 zeigt, dass das Metallsilika-Xerogel der vorliegenden Erfindung beim Entfernen von Metallen ebenso wirkungsvoll ist wie das Silika-Hydrogel, obwohl auf einer Trockengewichtsbasis weniger Silika verwendet wurde. Außerdem wurden dann, wenn dem Xerogel Wasser hinzugefügt wurde, Spuren von Eisen beobachtet, was bedeutet, dass das Wasser die Aktivität des Xerogels geringfügig verringerte.

Tabelle 3										
Ergebnisse des degummierten Sojaöls, das mit verschiedenen Adsorptionsmitteln behandelt wurde										
Metalle										
Adsorptionsmittel	Silika-Trocken- gewicht (% des Öls)	Metalle (ppm)								
		P	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	K	Na	Zn
unbehandeltes Öl		15,63	<5,00	<0,13	2,46	<5,00	<0,08	<25,0	48,6	0,12
L900 Silika-Hydrogel	0,17	<5,00	<5,00	<0,13	<0,50	<5,00	<0,08	<25,0	<25,0	<0,10
C930 Metallsilika-Xerogel	0,13	<5,00	<5,00	<0,13	<0,50	<5,00	<0,08	<25,0	<25,0	<0,10
C930 + Zitronensäure	0,13	<5,00	<5,00	<0,13	<0,50	<5,00	<0,08	<25,0	<25,0	<0,10
C930 + Zitronensäure + Wasser	0,13	<5,00	<5,00	<0,13	0,67	<5,00	<0,08	<25,0	<25,0	<0,10

Beispiel 3

**[0046]** Zwei Chargen des Sojaöls wurden degummiert und anschließend in der oben erwähnten Weise in zwei Chargen mit Beize behandelt, um die in Tabelle 4 angegebenen Öle herzustellen. Die Mengen der unbehandelten Seife unterschieden sich etwas für diese beiden Chargen, wobei die Charge A 429 ppm Seife enthielt und die Charge B 574 ppm Seife enthielt. Demzufolge besitzt Tabelle 4 außerdem eine Spalte, die die Anteilverringering der Seifen angibt, um den Vergleich zwischen den beiden Chargen zu ermöglichen. Diese Tabelle zeigt, dass die herkömmlichen Silika-Hydrogele (d. h. Crosfield XLC und Millenium BG-6), die die Metall-Funktionalität nicht enthalten, beim Entfernen von Seifen aus Speiseölen weniger wirkungsvoll sind als Silika-Hydrogel ("L900"). Das metallhaltige Silika-Xerogel dieser Erfindung war bei dem Entfernen von Seifen wirkungsvoller als Silika-Hydrogel, selbst obwohl auf einer Trockensilikabasis weniger verwendet wurde. Die Leistungsfähigkeit des metallhaltigen Silika-Xerogels wird durch das Hinzufügen von Zitronensäure verbessert, was bei dem Silika-Xerogel Crosfield nicht zutrifft. Während die Leistungsfähigkeit der Xerogels Millenium scheinbar genauso gut ist wie bei dem metallhaltigen Xerogel muss hervorgehoben werden, dass das Xerogel Millenium einen viel höheren Gehalt an feinen Partikeln besitzt und im Vergleich zu allen anderen getesteten Produkten sehr schlecht filtert. Ein Teil der offensichtlichen Seifenwirkung des Xerogels Millenium beruht auf der dichteren Filtration von Seifen aus dem Öl, das ist jedoch im Maßstab der Anlage auf Grund von langsameren Filterraten und kürzeren Filterstandzeiten ein bedeutender Nachteil.

Tabelle 4				
Ergebnisse des degummierten Sojaöls, das mit Silika-Hydrogel und verschiedenen Silika-Xerogelen behandelt wurde				
Seifen und Dosis, Anteile und Gewichte				
Adsorptionsmittel	Dosis		Seifen	
	Anteil des Öls in %	Gewicht, das bei 160 g Öl verwendet wurde	(ppm)	(entfernter Anteil in %)
unbehandeltes Öl, Charge A			429	-
Silika-Hydrogel L900	0,45	0,72 g	148	65
Silika-Xerogel Crosfield XLC	0,15	0,24 g	219	49
Silika-Xerogel Crosfield XLC + Zitronensäure	0,15 + 0,03	0,24 g + 0,05 g	282	34
unbehandeltes Öl, Charge B			574	-
Silika-Xerogel C930	0,15	0,24 g	149	74
Silika-Xerogel C930 + Zitronensäure	0,15 + 0,03	0,24 g + 0,05 g	132	77
Silika-Xerogel Millenium BG-6	0,16	0,24 g	160	72
Engelhard F105 Clay (ohne Silikagel- Behandlung)	0,60	0,96 g	540	6

Beispiel 4

**[0047]** Ölproben aus den Chargen A und B des Beispiels 3 wurden nach bestimmten Chlorophyll-Pigmenten und Farbkörpern getestet, wie nachfolgend in Tabelle 5 angegeben ist. Tabelle 5 zeigt, dass das metallsubstituierte Silika-Xerogel wirkungsvoller war als herkömmliche Silika-Xerogele und bei der Farbverringerng mit Silika-Hydrogel vergleichbar ist. Es sollte wiederum angemerkt werden, dass das Xerogel Millenium einen größeren Anteil von feinen Partikeln besitzt, was die Filtration von Pigmenten und Farbkörpern unterstützt, jedoch die Filtrationsraten und die Durchlaufzeiten in der Anlage nachteilig beeinflusst. Das Hinzufügen von Zitronensäure zu dem metallsubstituierten Silika-Xerogel verbessert seine Farbleistung weiter.

<b>Tabelle 5</b>					
<b>Ergebnisse des degummierten Sojaöls, das mit Silika-Hydrogel und verschiedenen Silika-Xerogelen, Pigmenten und Farbkörpern behandelt wurde</b>					
<b>(gleiche Behandlungsebenen wie in Tabelle 3)</b>					
Adsorptionsmittel	Pigmente (ppm)			Farbe (Lovibond-Skala)	
	Chlorophyll a	Chlorophyll b	Beta- Carotin	rot	gelb
unbehandeltes Öl, Charge A	0,236	0	10,76	1,8	70+
Silika-Hydrogel L900	0,036	0	2,34	0,6	9,3
Silika-Xerogel Crosfield XLC	0,075	0	3,97	0,7	20
Silika-Xerogel Crosfield XLC + Zitronensäure	0,067	0	3,3	0,8	15
unbehandeltes Öl, Charge B					
Silika-Xerogel C930	0,043	0	2,31	0,6	9,0
Silika-Xerogel C930 + Zitronensäure	0,020	0	2,22	0,6	8,6
Silika-Xerogel Millenium BG-6	0,053	0	2,59	0,6	11,0
nur Ton Engelhard F105 (kein Silikagel)	0,066	0	3,24	0,8	70+

Beispiel 5

**[0048]** Das gleiche Sojarohöl wurde dann ohne vorherige Degummierung, jedoch mit einer Beizbehandlung auf Metallgehalt getestet. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse für neun unterschiedliche Metalle, wenn das nicht degummierte Öl verwendet wird. Es kann erkannt werden, dass das Metallsilika-Xerogel C930, das, wie oben erwähnt wurde, bei der Phosphor-Adsorption mit Ausnahme des Silika-Xerogels BG-6 das beste Ergebnis aufwies, feinere Partikel besitzt, was eine dichtere Filtration und eine längere Zeit für die Filtration ergibt. Phosphor ist eines der Hauptziele bei der Ölraffination, da Phosphor, wenn er nicht entfernt wird, das Öl im Raffinationsprozess später nachdunkelt.

Tabelle 6										
Ergebnisse mit Sojarohöl, das mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln behandelt wird (keine Degummierung)										
Metalle										
Adsorptions- mittel	Silika- Trocken- gewicht (% des Öls)	Metalle (ppm)								
		P	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	K	Na	Zn
Unbehandeltes Öl		120	<34,2	<0,13	7,56	19,1	0,15	<25,0	183	0,59
Silika-Hydrogel L900	0,17	56,9	32,5	<0,13	7,34	15,6	0,14	<25,0	51,4	0,51
Silika-Xerogel Crosfield XLC	0,13	71,4	34,6	<0,13	2,17	17,1	0,12	<25,0	51,7	0,59
Silika-Xerogel Crosfield XLC + Zitronen- säure	0,13	78,8	34,3	<0,13	1,55	17,1	0,12	<25,0	94,6	0,64
Metallsilika- Xerogel C930	0,13	43,6	27,5	<0,13	12,0	13,7	0,15	<25,0	<25,0	0,57
C930 + Zitro- nensäure	0,13	42,0	28,2	<0,13	8,8	13,8	0,14	<25,0	32,2	0,58
Silika-Xerogel Millenium BG-6	0,13	40,5	25,3	<0,13	4,6	12,0	0,10	<25,0	<25,0	0,45
nur Ton Engelhard F105 (kein Silikagel)		88,5	36,9	<0,13	5,2	16,5	0,15	<25,0	110	0,56

Beispiel 6

**[0049]** Das gleiche Ausgangs-Sojarohöl (d. h. nicht degummiert) wurde zum Entfernen von freien Fettsäuren mit Beize (d. h. Natriumhydroxid) in der gleichen Weise in zwei getrennten Chargen behandelt, um die in Tabelle 7 angegeben unbehandelten Öle herzustellen. Wie im Beispiel 3 waren die Mengen der unbehandelten Seifen für diese beiden Chargen etwa verschieden, wobei die Charge A1 441 ppm Seife enthielt und die Charge B 457 ppm Seife enthielt. Demzufolge besitzt Tabelle 7 ebenfalls eine Spalte, die die Verringerung des Anteils an Seifen angibt, um Vergleiche zwischen den zwei Chargen zu ermöglichen. Tabelle 7 zeigt, dass das Metallsilika-Xerogel C930 bei der Entfernung von Seifen am besten wirkte. In beiden Fällen zeigte das Metallsilika-Xerogel mit und ohne Zitronensäure die besten Ergebnisse.

Tabelle 7				
Ergebnisse mit Sojarohöl, das mit Silika-Hydrogel und verschiedenen Silika-Xerogelen (nicht degummiert) behandelt wurde				
Seifen und Dosis, Anteil und Gewichte				
Adsorptionsmittel	% des Öls Öl (unverändert)	Dosis Gewicht, das bei 160 g verwendet wird	Seifen (ppm)	Seifen (entfernter Anteil in %)
unbehandeltes Öl	-	-	441	-
Charge A1				
Silika-Xerogel C930	0,15	0,24 g	107	76
Silika-Xerogel Millenium BG-6	0,15	0,24 g	134	70
unbehandeltes Öl	-	-	457	-
Charge B1				
Silika-Hydrogel L900	0,45	0,72 g	139	70
Metallsilika-Xerogel C930	0,15	0,24 g	122	73
Metallsilika-Xerogel C930 + Zitronensäure	0,15 + 0,13	0,24 g + 0,05 g	117	74
Silika-Xerogel Crosfield XLC	0,15	0,24 g	177	61
Silika-Xerogel Crosfield XLC + Zitronensäure	0,15 + 0,13	0,24 g + 0,05 g	146	72
Ton Engelhard F105 (keine Silikagel- Behandlung)	0,60	0,96	370	19

Beispiel 7

**[0050]** Das gleiche Ausgangs-Sojarohöl (d. h. nicht degummiert) wurde mit Beize behandelt und anschließend auf Seifen getestet. Das Öl wurde außerdem mit metallsubstituiertem Silika-Xerogel der vorliegenden Erfindung sowie mit einem physikalisch ähnlichen Silika-Xerogel behandelt. Dieses Vergleichs-Xerogel wurde auf eine Weise hergestellt, die mit der des Xerogels C930 der vorliegenden Erfindung identisch ist, mit der Ausnahme, dass kein Magnesium-Austauschschritt ausgeführt wurde. Demzufolge waren bei dem Vergleichs-Xerogel von Tabelle 8 die meisten Charakteristiken gleich denen des Xerogels C930 der vorliegenden Erfindung, wie etwa der Feuchtigkeitsgehalt, das Porenvolumen, der Porenoberflächenbereich, der Porendurchmesser und die Partikelgröße. Tabelle 8 zeigt, dass das Metall erforderlich ist, um ein gutes Entfernen der Seifen zu erreichen.

Tabelle 8				
Ergebnisse mit Sojarohöl, das mit Silika-Hydrogel und verschiedenen Silika-Xerogelen behandelt wurde				
Seifen und Dosis, Anteil und Gewichte				
Adsorptionsmittel	% des Öls (unverändert)	Dosis Gewicht, das bei 160 g Öl verwendet wird	Seifen (ppm)	Seifen (entfernter Anteil in %)
Charge A				
Metallsilika- Xerogel C930	0,15	0,24 g	198	62
Silika-Xerogel C930 mit 0 % Magnesium	0,15	0,24 g	327	37

Beispiel 8

**[0051]** Das gleiche Ausgangs-Sojarohöl (d. h. nicht degummiert) wurde mit Beize behandelt, dann ebenfalls mit einem metallsubstituierten Silika-Xerogel der vorliegenden Erfindung sowie mit einem physikalisch ähnlichen Silika-Xerogel behandelt, wie im Beispiel 7 beschrieben wurde. Nachdem das Öl durch diese zwei Adsorptionsmittel behandelt wurde, wurde das Öl auf neun verschiedene Metalle getestet. Mit Ausnahme von Zink erzielte das magnesiumsubstituierte Silika-Xerogel bessere Ergebnisse als das mit 0 % Magnesium substituierte Silika-Xerogel. Das magnesiumsubstituierte Silika-Xerogel der vorliegenden Erfindung zeigte im Allgemeinen eine viel bessere Metalladsorption. Insbesondere die Phosphoradsorption wurde durch das Silika-Xerogel der vorliegenden Erfindung um 22 % verringert.

Tabelle 9									
Ergebnisse mit Sojarohöl, das mit Silika-Hydrogel und verschiedenen Silika-Xerogelen behandelt wurde									
Metalle									
Adsorptionsmittel	Metalle (ppm)								
	P	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	K	Na	Zn
unbehandeltes Öl	nicht getestet, jedoch das gleiche unbehandelte Öl für beide Proben								
Metallsilika- Xerogel C930	69,9	36,3	<0,13	0,63	18,2	0,11	<25,0	63,5	0,55
Silika-Xerogel C930 mit 0 % Magnesium	88,0	44,7	<0,13	0,67	21,1	0,13	<25,0	98,2	0,48

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von spurenförmigen Verschmutzungen aus Glycerid-Ölen, das die folgenden Schritte umfasst:  
Schaffen eines Kontakts zwischen einem Glycerid-Öl auf einer Temperatur, bei der das Glycerid-Öl eine Flüssigkeit ist, und einem Adsorptionsmittel, das ein Silika-Xerogel ist, das mit einem Metall substituiert ist, um die Verschmutzungen zu entfernen.

sigkeit ist, und einem Adsorptionsmittel, das ein metallsubstituiertes Silika-Xerogel enthält und einen pH-Wert von wenigstens 7,5 besitzt, um wenigstens einen Teil der Verschmutzungen auf das Adsorptionsmittel zu adsorbieren, wodurch ein verschmutzungsarmes Glycerid-Öl zurückbleibt, wobei das metallsubstituierte Silika-Xerogel gebildet wird durch Neutralisieren von wenigstens 60 % eines Alkalimetalls in einer Alkalimetall-Silikatlösung und durch Übriglassen eines Teils des Alkalimetalls als nicht in Reaktion getretenes Alkalimetall und durch Ersetzen des nicht in Reaktion getretenen Alkalimetalls durch ein substituierendes Metall, wobei das Alkalimetall aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Natrium und Kalium besteht, und das substituierende Metall aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Magnesium, Aluminium, Calcium, Barium, Mangan und Gemischen hiervon besteht; und

Trennen des Adsorptionsmittels von dem verschmutzungsarmen Glycerid-Öl.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Adsorptionsmittel ferner eine organische Säure enthält, wobei die Säure mit dem metallsubstituierten Silika-Xerogel vermischt wird, bevor der Kontakt zwischen dem Glycerid-Öl und dem Adsorptionsmittel hergestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die organische Säure Zitronensäure ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Xerogel einen Feuchtegehalt im Bereich von 0,01 % bis 25 % hat.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das substituierende Metall Magnesium ist, wobei das metallsubstituierte Silika-Xerogel ein magnesiumsubstituiertes Silika-Xerogel ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das metallsubstituierte Silika-Xerogel hergestellt wird durch Schaffen eines Kontakts zwischen einem Silika-Hydrogel und einer Alkalilösung, die das substituierende Metall enthält, um ein metallsubstituiertes Silika-Hydrogel zu bilden, und dann durch ausreichendes Trocknen des metallsubstituierten Silika-Hydrogels, um das metallsubstituierte Silika-Xerogel zu bilden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das substituierende Metall Magnesium ist und die Alkalilösung eine wässrige Magnesiumsulfat-Lösung ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Alkalilösung einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 10,5 hat.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Alkalilösung einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 9,5 hat.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das metallsubstituierte Silika-Xerogel zu dem Öl in einer Menge hinzugefügt wird, um eine Konzentration von 0,003 bis 5 % auf einer Trockengewichtsbasis zu erzielen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem das metallsubstituierte Silika-Xerogel zu dem Öl in einer Menge hinzugefügt wird, um eine Konzentration von 0,05 % bis 0,5 % zu erzielen.

12. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner das Hinzufügen einer organischen Säure getrennt von dem Silika-Xerogel zu dem Öl umfasst.

13. Zusammensetzung für die Verwendung bei der Entfernung von Verschmutzungen aus Glycerid-Öl, umfassend ein metallsubstituiertes Silika-Xerogel mit einem pH-Wert von wenigstens 7,5 und eine organische Säure, die mit dem metallsubstituierten Silika-Xerogel vermischt ist, wobei das metallsubstituierte Silika-Xerogel durch Neutralisieren von wenigstens 60 % eines Alkalimetalls in einer Alkalimetall-Silikatlösung und durch Übriglassen eines Teils des Alkalimetalls als nicht in Reaktion getretenes Alkalimetall sowie durch Ersetzen des nicht in Reaktion getretenen Alkalimetalls durch ein substituierendes Metall gebildet wird, wobei das Alkalimetall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Natrium und Kalium besteht, und das substituierende Metall aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Magnesium, Aluminium, Calcium, Barium, Mangan und Gemischen hiervon.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, bei der die organische Säure Zitronensäure ist.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 13, bei der das Xerogel einen Feuchtegehalt im Bereich von 0,01 % bis 25 % hat.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 13, bei der das substituierende Metall Magnesium ist, wobei das



metallsubstituiertes Silika-Xerogel ein magnesiumsubstituiertes Silika-Xerogel ist.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 13, bei der das metallsubstituierte Silika-Xerogel hergestellt wird durch Schaffen eines Kontakts zwischen einem Silika-Hydrogel und einer Alkalilösung, die das substituierende Metall enthält, um ein metallsubstituiertes Silika-Hydrogel zu bilden, und dann durch ausreichendes Trocknen des metallsubstituierten Silika-Hydrogels, um das metallsubstituierte Silika-Xerogel zu bilden.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, bei der das substituierende Metall Magnesium ist und die Alkalilösung eine wässrige Magnesiumsulfat-Lösung ist.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 17, bei der die Alkalilösung einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 10,5 hat.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, bei der die Alkalilösung einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 9,5 hat.

21. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Verschmutzungen Phospholipide, Seifen, Metallionen und Chlorophyll umfassen.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem das Adsorptionsmittel ferner eine organische Säure enthält, wobei die Säure vor dem Schritt des Schaffens eines Kontakts zwischen dem Glycerid-Öl und dem Adsorptionsmittel mit dem metallsubstituierten Silika-Xerogel vermischt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem die organische Säure Zitronensäure ist.

24. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem das substituierende Metall des metallsubstituierten Silika-Xerogels Magnesium ist, wobei das metallsubstituierte Silika-Xerogel ein magnesiumsubstituiertes Silika-Xerogel ist.

25. Verfahren zum Entfernen von Phospholipiden, Seifen, Metallionen und Chlorophyll aus Glycerid-Ölen, das die folgenden Schritte umfasst:

Erhitzen eines Glycerid-Öls auf eine erste Temperatur, bei der das Glycerid-Öl eine Flüssigkeit ist;  
Hinzufügen eines ersten Adsorptionsmittels, das ein metallsubstituiertes Silika-Xerogel enthält und einen pH-Wert von wenigstens 7,5 hat, zu dem Glycerid-Öl, um einen ersten Brei zu bilden, wobei das metallsubstituierte Silika-Xerogel gebildet wird durch Neutralisieren von wenigstens 60 % eines Alkalimetalls in einer Alkalimetall-Silikatlösung und durch Übriglassen eines Teils des Alkalimetalls als nicht in Reaktion getretenes Alkalimetall und durch Ersetzen des nicht in Reaktion getretenen Alkalimetalls durch ein substituierendes Metall, wobei das Alkalimetall aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Natrium und Kalium besteht, und das substituierende Metall aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Magnesium, Aluminium, Calcium, Barium, Mangan und Gemischen hiervon besteht;

Erhitzen des ersten Breis auf eine zweite Temperatur, bei der das Glycerid-Öl eine Flüssigkeit ist und die höher als die erste Temperatur ist;

Hinzufügen eines zweiten Adsorptionsmittels, das Ton enthält, zu dem ersten Brei, um einen zweiten Brei zu bilden;

Mischen des zweiten Breis für eine Zeitdauer, die die Adsorption wenigstens eines Teils der Phospholipide, der Seifen, der Metallionen und des Chlorophylls auf das erste Adsorptionsmittel und das zweite Adsorptionsmittel ermöglicht, wodurch ein verschmutzungsarmes Glycerid-Öl übrig bleibt; und

Trennen des ersten Adsorptionsmittels und des zweiten Adsorptionsmittels von dem verschmutzungsarmen Glycerid-Öl.

26. Verfahren nach Anspruch 25, bei dem die erste Temperatur im Bereich von 80°C bis 100°C liegt und die zweite Temperatur im Bereich von 100°C bis 120°C liegt.

27. Verfahren nach Anspruch 1 oder 25, bei dem das substituierende Metall aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Magnesium, Aluminium, Calcium und Gemischen hiervon besteht.

28. Zusammensetzung nach Anspruch 13, bei der das substituierende Metall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Magnesium, Aluminium, Calcium und Gemischen hiervon besteht.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

