

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 20/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/09723 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. März 1998 (12.03.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04782 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. September 1997 (02.09.97) (30) Prioritätsdaten: 196 35 730.6 3. September 1996 (03.09.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SÜDCHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHALL, Norbert [DE/DE]; Am Strogenkanal 10, D-85465 Langenpreising (DE). EISGRUBER, Max [DE/DE]; Querstrasse 8, D-84079 Bruckberg (DE). ZSCHAU, Werner [DE/DE]; Burgselberg 4, D-82237 Steinebach (DE). FLESSNER, Uwe [DE/DE]; Hadrunstrasse 28, D-81375 München (DE). (74) Anwälte: SPLANEMANN, Rainer usw.; Tal 13, D-80331 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: FE- AND AL-CONTAINING SYNTHETIC POLYSILICIC ACID (SILICA) FOR REFINING OILS		
(54) Bezeichnung: FE- UND AL-HALTIGE SYNTHETISCHE POLYKIESELSÄURE (SILICA) ZUR BEHANDLUNG VON ÖLEN		
(57) Abstract A synthetic polysilicic acid (silica) which contains the oxides of at least two metals with a valency of at least 2, of which one is iron and the other aluminium, and which is used to refine oils, is characterised in that the proportion of iron and aluminium is less than 15 % by moles (relative to the sum of said metals and silicium), in that its specific surface is higher than 100 m ² /g and in that its water content (determined after drying at 105 °C as loss on ignition at 1000 °C) is lower than about 5 wt %.		
(57) Zusammenfassung Beschrieben wird eine synthetische Polykieselsäure (silica), enthaltend die Oxide mindestens zweier Metalle mit einer Wertigkeit von 2 oder höher, wovon das eine Eisen und das andere Aluminium darstellt, zum Raffinieren von Ölen, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Eisens und des Aluminiums weniger als 15 Mol-% (bezogen auf die Summe dieser Metalle und des Siliciums) beträgt, daß die spezifische Oberfläche mehr als 100 m ² /g beträgt und daß der Wassergehalt (bestimmt nach Trocknung bei 105 °C als Glühverlust bei 1000 °C) weniger als etwa 5 Gew.-% beträgt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Fe- und Al-haltige synthetische Polykieselsäure (silica)
zur Behandlung von Ölen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Fe- und Al-haltige synthetische Polykieselsäure (silica), ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie ihre Verwendung bei der Behandlung von Ölen und Fetten.

Pflanzliche und tierische Öle bzw. Fette sind direkt nach ihrer Gewinnung in der Regel nicht für den unmittelbaren Gebrauch einsetzbar, da sie Begleitstoffe enthalten, die den Geschmack, den Geruch, das Aussehen oder die Lagerbeständigkeit negativ beeinflussen. Besonders pflanzliche Öle werden deshalb einem vielstufigen Raffinationsprozeß unterzogen, um diese unerwünschten Begleitstoffe zu entfernen. Dieser Raffinationsprozeß besteht aus einer optimierten Kombination von physikalischen Behandlungen, wie z.B. Filtration, Trocknung oder Wasserdampfdestillation, mit chemischen Behandlungsmethoden, wie z.B. Säure- oder Basenbehandlung und/oder Behandlung mit Adsorptionsmitteln und Katalysatoren. Die Behandlung mit sogenannten Bleicherden stellt dabei einen Schlüssel-

- 2 -

schritt der ganzen Öltraffination dar, da in einer einzigen Stufe eine Vielzahl unerwünschte Begleitstoffe adsorptiv entfernt oder durch katalytische Prozesse in tolerierbare Stoffe umgewandelt werden.

Bei den Bleicherden ist zwischen synthetischen Bleicherden und Bleicherden auf Bentonitbasis zu unterscheiden. Weltweit werden derzeit hauptsächlich Bleicherden verwendet, die durch Aktivierung von Bentonit hergestellt werden. Bentonit steht an dieser Stelle als typischer Vertreter der Montmorillonit-Gruppe. Bentonit in seiner Ursprungsform besteht hauptsächlich aus dem Mineral Montmorillonit neben der Gangart wie z.B. Quarz, Kalk, Feldspat oder dergleichen. Um aus diesem Mineral eine hochaktive Bleicherde herzustellen, wird der Rohton ausgereinigt und durch Slurry-Aktivierung in anorganischen Säuren, wie z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure, bei erhöhten Temperaturen modifiziert. Bei diesem energieaufwendigen Prozeß werden große Mengen an salzhaltigen Abwässern erzeugt, deren umweltgerechte Entsorgung aufwendig und somit teuer ist. Weiterhin ist die Herstellung einer maßgeschneiderten oder universell einsetzbaren Bleicherde aufgrund der vom Bentonit vorgegebenen Struktur schwierig. Auch ist die Prozeßführung bei der Herstellung der Bleicherden schwierig, da das natürliche Ausgangsmaterial in der Regel nicht in konstanter Qualität vorliegt, sondern mitunter stark in Abgängigkeit des Abbaugbietes oder der Abbautiefe schwankt.

Aus den vorgenannten Gründen besteht zunehmend das Bedürfnis diese Materialien durch synthetische Adsorbentien mit Bleicherde-analogen Eigenschaften zu ersetzen. Als synthetische Adsorbentien sind seit langem Silicate, Kieselsäuren und Aluminiumoxide bekannt. Diese Materialien zeigen aber in der Öltraffination bei weitem nicht das breite Wirkungsspektrum wie die Bleicherden auf Bentonitbasis. So sind z.B. basische oder neutrale Aluminiumoxide in der Lage, im Öl befindliche Feststoffe oder freie Fettsäuren zu adsorbieren. Die Bleichaktivi-

tät, die auf der Fähigkeit beruht bestimmte Farbstoffe, wie z.B. Chlorophyll oder Carotinoide, selektiv aus dem Öl zu entfernen, ist aber bei dieser Substanzgruppe nicht ausreichend. Saure Aluminiumoxide zeigen zwar bei der Behandlung von Ölen zum Teil katalytische Umsetzungen, die auch von Bleicherden bekannt sind. Es tritt aber eine Vielzahl nicht akzeptabler Nebenreaktionen auf, so daß sich solche Materialien letztendlich ungeeignet für den Einsatz als synthetische Bleicherden erwiesen.

Silicate und Kieselsäuren zeigen gute Adsorptionsleistungen für im Öl befindliche Metalle, wie z.B. Magnesium, Eisen oder Kupfer und für sogenannte Schleimstoffe, den Phospholipiden. Diese Materialien und ihre Anwendungen sind z.B. in den Europäischen Patentschriften EP-B-185 182, EP-B-234 221 und EP-B-295 418, EP-B-361 622 und EP-B-389 057 beschrieben. Synthetische Bleicherden auf reiner SiO_2 -Basis besitzen aber keinerlei Bleichaktivität, so daß auch sie nicht die Bleicherden auf Bentonit-Basis ersetzen können.

Erste Erfolge mit synthetischen Bleicherden konnten durch die Entwicklung von Metalloxid-Kieselsäuren (silicas) erzielt werden. Solche Materialien besitzen neben der reinen Adsorptivwirkung der Kieselsäuren auch katalytische Aktivitäten der Aluminiumoxide, so daß sie sich als guter Bleicherdeersatz empfehlen.

Die US-A-3,478,890 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumsilicaten, wobei angesäuerte Metallsalzlösungen mit Alkalisilicaten umgesetzt werden. Die Produkte bestehen aus etwa 85 Gew.-% SiO_2 , 2 Gew.-% Al_2O_3 neben geringen Mengen MgO und enthalten kein Eisen. Die Produkte werden für die Schönung von Säften und Weinen sowie als Katalysatorträger verwendet. Der Einsatz als Bleicherde ist nicht erwähnt.

Die DE-B-20 36 819 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung

von silicatischen Adsorptions- und Trockenmitteln mit einem Alkaligehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, einer spezifischen Oberfläche von 300 bis 600 m²/g, einem Mikroporenvolumen von mindestens 0,35 ml/g in Poren < 140 µm und einer Ionenumtauschfähigkeit von 15 bis 20 mVal/100g. Die Materialien werden hergestellt, indem man aus Salzlösungen der Metalle Eisen, Magnesium, Zink, Mangan, oder Aluminium durch Zugabe von Alkalisilicatlösungen Fällprodukte erzeugt, diese alkalifrei wäscht und bei Temperaturen unter 130°C trocknet. Der SiO₂-Anteil der Produkte beträgt 50 bis 80 Gew.-%. Das Material kann durch Behandeln mit Säuren weiter aktiviert werden.

Bei der Synthese der Materialien ist ein aufwendiger Waschschritt zur Erreichung der erforderlichen niedrigen Restalkaligehalte notwendig und zumindest in manchen Fällen eine weitere Behandlung mit Säuren, wobei neben diesem zusätzlichen Verfahrensschritt noch salzhaltige Abwässer erzeugt werden. Von weit größerem Nachteil ist aber, daß diese Materialien während der Behandlung der Öle unzulässig hohe Mengen Eisenionen in das Öl abgeben.

Der Eisengehalt eines raffinierten Öls beeinflusst maßgeblich dessen Lagerbeständigkeit. Es ist mittlerweile allgemein anerkannt, daß Eisen neben Kupfer als prooxidativ wirkendes Element die oxidative Zersetzung des Öles fördert. Ziel heutiger Raffinationsprozesse ist es deshalb, diese Prooxidantien aus dem Öl zu entfernen (vgl. beispielsweise A. J. Dijkstra et al, J. Am. Oil Soc. Vol. 66, no. 7 (1989) 1002-1009 oder G. R. List et al, J. Am. Oil Soc. Vol. 55, no. 2 (1978) 277-284 oder US-A-4,089,880).

Die EP-B-269 173 beschreibt Metalloxid-Kieselsäuren (metal oxide silicas) und ihre Verwendung zur Behandlung von Glyceridölen. Die Produkte zeichnen sich durch eine typische Porenverteilung aus, wobei mindestens 40% der spezifischen Oberfläche von Poren mit einem Radius von 2 bis 4 nm bereitge-

stellt werden, und das Porenvolumen in Poren mit einem Radius von 100 bis 2000 nm, bestimmt durch Quecksilberporosimetrie, mindestens 0,5 ml/g beträgt. Diese Produkteigenschaften werden zum einen durch die Prozeßführung, zum anderen durch intensive Waschoperationen und Redispergierungen der Produkte in Ammoniumcarbonatlösung erreicht. Die Metalloxid-Kieselsäuren werden über ein dreistufiges Verfahren bei 30°C hergestellt. Nach der Ausbildung der Produkte wird das Reaktionsgemisch filtriert, gewaschen und in einer 10%igen Ammoniumcarbonatlösung redispergiert, um einen Ionenaustausch zu bewirken. Danach muß erneut filtriert und gewaschen werden.

Das Verhältnis von Metallen zum Silicium in der Metalloxid-Kieselsäure liegt zwischen 4 und 50 Mol-%, bevorzugt zwischen 13 und 23 Mol%, die Menge Natrium im Produkt liegt unter 0,5 Gew.-%.

Die nach der EP-B-269 173 hergestellten Materialien zeigen Entfärbungsleistungen, die denen einer mittleren Bleicherdequalität entsprechen. Sollen Öle mit leichter Oxidierbarkeit, wie z.B. hochungesättigtes Fischöl oder Sojaöl raffiniert werden, sind vorzugsweise Metalloxid-Kieselsäuren zu verwenden, die kein Metall enthalten, das als Katalysator für Oxidationsreaktionen wirkt. Namentlich erwähnt sind Eisen und Kupfer. Bevorzugtes Adsorbens ist in solchen Fällen ein reines Aluminiumsilicat.

Die EP-B-376 406 beschreibt reine Alumosilicate für die Raffination von Ölen. Die Adsorbentien weisen eine spezifische Oberfläche von mindestens 150 m²/g in Poren mit einem Durchmesser von 4 bis 20 nm auf. Das von diesen Poren bereitgestellte Porenvolumen beträgt 0,65-1,0 ml/g, das Gesamtporenvolumen beträgt 2 bis 4 ml/g. Auch hier findet zur Herstellung der Adsorbentien ein dreistufiges Verfahren Anwendung. Die beschriebenen Produkte besitzen Adsorptionseigenschaften für Phospholipide, öllösliches Eisen sowie Bleicheigenschaften ei-

ner mittleren Bleicherdequalität. Der Anteil an Aluminiumoxid im Silicat liegt hier bei etwa 13,5 Gew.-% (= 15,3 Mol-% Al, bezogen auf Si + Al).

Die DE-A-43 06 663 beschreibt ein Verfahren zur umweltfreundlichen Verwertung saurer Abwässer des Bleicherdeherstellungsprozesses. Die metallsalzhaltigen Abwässer werden mit Wasserglaslösungen bei erhöhter Temperatur gefällt. Das Fällgut kann ausgewaschen und bei niedrigen Temperaturen getrocknet werden. Über den Al- und Fe-Gehalt des Fällgutes finden sich keine Angaben. Die Materialien sind zur Behandlung von Ölen einsetzbar. Werden die Materialien z.B. bis zu einem Wassergehalt von 30-50 Gew.-% getrocknet, eignen sie sich als Adsorbentien für Phospholipide, bei einer Trocknung auf 5 bis 15 Gew.-% Wasser können die Materialien als Bleichmittel eingesetzt werden, wobei auch hier Bleichaktivitäten erzielt werden, die denen einer mittleren Bleicherdequalität entsprechen. Es ist zwar erwähnt, daß diese Materialien auch Metalle aus den Ölen adsorbieren können, eine diesbezügliche Adsorptionsleistung ist aber nicht genannt.

Zusammenfassend wird deutlich, daß reine Kieselsäuren (silicas) zwar hohe Adsorptionsfähigkeiten, aber keine Bleichaktivitäten besitzen. Demgegenüber zeigen reine Aluminiumoxide gewisse Bleichaktivitäten, weisen jedoch ein Vielzahl von unerwünschten Nebenreaktionen auf. Um die Adsorptionsfähigkeit der Kieselsäuren mit den katalytischen Eigenschaften der Aluminiumoxide zu kombinieren, werden üblicherweise 15 bis 50 Mol.-% mehrwertiger Metalle, bezogen auf Metalle und Silicium, in die Kieselsäuren eingebaut. Dadurch steigt die Bleichaktivität der Materialien, aber das Adsorptionsvermögen fällt. Um eine Kontamination der Öle mit Eisen aus dem Bleichmittel zu verhindern, wird vorzugsweise von reinen Aluminiumsilicaten ausgegangen, oder die Bleichmaterialien werden besonders vorbehandelt, beispielsweise durch intensive Waschung des Filterkuchens oder durch die in der EP-B-361 622 genannte

Komplexierung des Eisenanteils im Silicat mit EDTA.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung der Nachteile des Standes der Technik Metalloxid-Kieselsäuren (silicas) bereitzustellen, die gleichzeitig eine hohe Adsorptions- und Bleichaktivität aufweisen und die einfach herzustellen sind.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß der Anteil der Oxide mehrwertiger Metalle in den Metalloxid-Kieselsäuren bei Anwesenheit von Eisen reduziert werden kann, wobei Materialien mit sehr hohen Adsorptionsvermögen resultieren, die zusätzlich selbst bei schwer bleichbaren Ölen hervorragende Bleichaktivitäten zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine synthetische Polykieselsäure (silica), enthaltend die Oxide mindestens zweier Metalle mit einer Wertigkeit von 2 oder höher, wovon das eine Eisen und das andere Aluminium darstellt, zum Raffinieren von Ölen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Anteil des Eisens und Aluminiums weniger als etwa 15 Mol-% (bezogen auf die Summe dieser Metalle und Silicium) beträgt, daß die spezifische Oberfläche mehr als 100 m²/g beträgt und daß der Wassergehalt (bestimmt nach Trocknung bei 105°C als Glühverlust bei 1000 °C) weniger als etwa 5 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise beträgt der Glühverlust etwa 2,5 bis 3,5 Gew.-%.

Der Begriff "Polykieselsäure" deckt sich weitgehend mit dem englischen Begriff "silica", d.h. er beschreibt kondensierte Kieselsäuren, die noch einen gewissen Anteil an gebundenem Wasser enthalten.

Der Anteil des Eisens und Aluminiums beträgt vorzugsweise etwa 5 bis 15 Mol-% (bezogen auf die Summe dieser Metalle und des Siliciums).

Das Eisen kann in zwei- oder dreiwertiger Form vorhanden sein. Neben Eisen und Aluminium als Hauptkomponenten können auch, ohne darauf beschränkt zu sein, Erdalkalimetalle, wie Calcium und Magnesium, sowie Zink und Mangan vorhanden sein.

Der molare Anteil des Eisens, bezogen auf die Summe von Eisen und Aluminium, beträgt vorzugsweise mindestens 2 Mol-%, insbesondere etwa 2 bis 50 Mol-%. Besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Eisens, bezogen auf die Summe von Eisen und Aluminium, etwa 4 bis 25 Mol-%, insbesondere etwa 5 bis 10 Mol-%. Bezogen auf die Summe von Silicium und Eisen, beträgt der Anteil des Eisens vorzugsweise etwa 0,1 bis 2,0 Mol-%, insbesondere etwa 0,4 bis 1,5 Mol-%.

Die Metalloxide können mindestens teilweise in Form von Metallsilicaten vorliegen, die mit einem Teil der Polykieselsäure verbunden sind. Insbesondere handelt es sich bei diesen Silicaten um Eisenalumosilicate. Die Metalloxide bzw. Metallsilicate liegen in einer Polykieselsäurematrix vor und sind wahrscheinlich mindestens teilweise kristallin. Die restliche Polykieselsäure liegt überwiegend in amorpher Form vor.

Überraschenderweise liegen die Bleichaktivitäten der erfindungsgemäßen Metalloxid-Polykieselsäuren sogar höher als die von sehr guten herkömmlichen Bleicherden auf Bentonitbasis. Weiterhin ist die Adsorptionsfähigkeit für Metalle erhalten geblieben. Völlig unerwartet zeigen die erfindungsgemäßen Metalloxid-Polykieselsäuren sogar erhöhte Adsorptionsraten für öllösliches Eisen.

Die erfindungsgemäßen Metalloxid-Polykieselsäuren haben vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von etwa 250 bis 500 m²/g; das Gesamtporenvolumen (bestimmt nach der Methode der Quecksilberporosimetrie, wie nachstehend erläutert) beträgt etwa 0,4 bis 1,4 ml/g, die Gesamt-Ionenumtauschfähigkeit etwa 20 bis 100 mVal/100 g und die Fe-Ionenumtauschfähigkeit etwa

1,0 bis 10,0 mVal/100 g.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend angegebenen synthetischen Polykieselsäuren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Alkalisilicatlösung, vorzugsweise eine Wasserglaslösung, bis zur Bildung eines Hydrogels ansäuert, das Hydrogel mit der Lösung eines oder mehrerer Salze zweier oder mehrerer Metalle mit einer Wertigkeit von 2 oder höher vermischt, wovon das eine Eisen und das andere Aluminium darstellt, den pH-Wert der Mischung durch Zugabe von Alkali zur Bildung eines Niederschlages erhöht, den Niederschlag von der Lösung abtrennt und wäscht und den gewaschenen Niederschlag trocknet und gegebenenfalls calciniert.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Alkalisilicatlösung zunächst soweit angesäuert, daß sich ein pH-Wert von etwa 8,5 bis 11 einstellt. Der pH-Wert kann aber auch durch Zugabe einer sauren Metallsalzlösung erhalten werden. Weiterhin ist auch die Zugabe der Wasserglaslösung zur Säure oder zur sauren Metallsalzlösung möglich. Danach säuert man die erhaltene Mischung weiter mit Metallsalzlösungen oder Säure an, so daß sich ein pH-Wert von etwa 3,5 bis 5,0 einstellt. Bei Übersäuerung wird gegebenenfalls mit geringen Mengen Alkalilösung der pH-Wert nachjustiert.

Nach einer speziellen Ausführungsform wird der gewaschene Niederschlag resuspendiert und sprühgetrocknet und das sprühgetrocknete Produkt bei etwa 450 bis 900 °C bis auf einen Restwassergehalt von etwa 0 bis < 5, insbesondere von etwa 0,5 bis 2 Gew.-% (bestimmt bei 105 °C) calciniert. Die Calcinierung wird kurzzeitig durchgeführt (Schockcalciniierung), wobei nicht alles Wasser entfernt wird, so daß beim Trocknen bei 105°C über eine längere Zeit bis zur Gewichtskonstanz noch ein Trockenverlust auftritt. Der Glühverlust bei 1000°C liegt bei

etwa 1,5 bis 5 Gew.-%.

Besonders vorteilhaft ist weiterhin, daß auf eine extensive Waschung der Produkte zur Absenkung der Alkaligehalte (wie sie bei herkömmlichen Metalloxid-Silicaten häufig erforderlich war) verzichtet werden kann. Die Herstellungsschritte können vorteilhafterweise ohne strenge Prozeßkontrolle durchgeführt werden. Ferner kann auch auf eine Re-Dispergierung zum Zwecke eines Ionenaustauschs zur Ausbildung bestimmter Porengefüge verzichtet werden. Diese Vereinfachungen senken die Produktionskosten und reduzieren die Abwassermengen. Trotz des vereinfachten Verfahrens werden hochaktive synthetische Bleicherden erhalten. Die erfindungsgemäßen Produkte haben eine hohe thermische Beständigkeit, was insbesondere auf die Calcinierung zurückzuführen ist.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Produkte zum Raffinieren und Bleichen von Ölen, insbesondere von Palmöl. Hierbei werden nicht nur Farbstoffe, wie Carotinoide und Chlorophylle, sondern auch andere Verunreinigungen, wie Phosphatide (Phospholipide), Seifen, Metalle und Oxidationsprodukte sowie andere Begleitstoffe, die den Geschmack, den Geruch, das Aussehen und die Lagerbeständigkeit des Öls negativ beeinflussen, entfernt. Unter Ölen sind insbesondere pflanzliche und tierische Öle bzw. Fette zu verstehen. Dabei handelt es sich vorwiegend um Glyceride, insbesondere Triglyceride der verschiedensten Fettsäuren, insbesondere gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren. Die erfindungsgemäßen Metalloxid-Kieselsäuren können aber auch zur Behandlung von anderen Ölen, wie zum Beispiel von Mineral- oder Siliconölen, oder auch zur Behandlung verschiedener Flüssigkeiten eingesetzt werden, bei denen einer oder mehrere unerwünschte Begleitstoffe entfernt werden sollen. Beispiele solcher alternativer Einsatzgebiete sind die Reinigung, Entfärbung, Raffination oder Klärung von verunreinigten Lösungen, Wein, Bier, Säften, Molke, Zuckerlösungen oder

Lösungsmitteln.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Metalloxid-Kieselsäuren zur Entfernung von öllöslichem Eisen aus Ölen verwendet werden, da sie selbst kein Eisen abgeben, jedoch eine hervorragende Adsorptionsfähigkeit für Eisen besitzen. Daher eignen sie sich insbesondere zur Raffination von stark ungesättigten bzw. oxidationsempfindlichen Ölen, wie Fischöl, Leinöl oder Rapsöl oder von schwer bleichbaren Ölen wie Palmöl. Durch die Entfernung des öllöslichen Eisens und anderer pro-oxidativ wirkender Begleitstoffe kann die Lagerbeständigkeit der Öle erheblich verbessert werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Wiederverwendung der gebrauchten, erfindungsgemäßen Metalloxid-Polykieselsäuren zum Raffinieren und Bleichen von Ölen nach einer thermischen und/oder chemischen Behandlung. Die thermische Behandlung umfaßt im allgemeinen eine Erhitzung der gebrauchten Metalloxid-Polykieselsäuren in einer oxidierenden Atmosphäre bei etwa 500 bis 900 °C, um anhaftende Ölreste bzw. bei der ersten Bleichbehandlung gebildete polymere Produkte oxidativ zu entfernen. Die chemische Behandlung umfaßt beispielsweise eine Extraktion mit Lösungsmitteln, eine Verseifung des anhaftenden Öls oder eine Behandlung mit Säuren sowie eine Kombination dieser Verfahren.

Die folgenden Methoden wurden zur Analyse der Metalloxid-Kieselsäuren eingesetzt:

Elementaranalyse: Die Elementaranalyse wurde durch Totalaufschluß der Materialien und anschließender Bestimmung der Elementkonzentration mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt.

Oberflächenbestimmung: Die Oberfläche wurde an einem vollautomatischen Stickstoffporosimeter der Firma Micromeritics, Typ

ASAP 2010, gemäß DIN 66131 durchgeführt. Die relativen Oberflächen in den Poren mit einem Radius von 2 bis 4nm wurden durch Auswertung der BJH-Daten (E.P Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373) erhalten.

Quecksilberporosimetrie: Die Bestimmung des Porenvolumens und der Porenverteilung wurde mit einem automatischen Porosimeter der Firma Micromeritics, Typ Pore Sizer 9310 gemäß ASTM D 4284-88 durchgeführt. Mit dieser Methode wird das Gesamtporenvolumen in Poren mit einem Durchmesser von $\geq 6,0$ nm erfaßt. Aus den erhaltenen Kurven können die Anteile der Poren mit einem bestimmten Porendurchmesserbereich und das zugehörige Porenvolumen bestimmt werden.

Ionenumtauschfähigkeit: Zur Bestimmung der Ionenumtauschfähigkeit (IUF) wird das getrocknete Material mit einem großen Überschuß einer wäßrigen NH_4Cl -Lösung 1 Stunde unter Rückflußkochen zur Reaktion gebracht. Nach einer Standzeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur wird filtriert und gewaschen. Aus dem vereinigten Filtrat und Waschwasser werden die in Lösung gegangenen Metallionen (z.B. die Eisenionen als Fe-IUF) mittels AAS bestimmt. Der Filterkuchen wird getrocknet und der NH_4 -Gehalt nach Kjeldahl bestimmt. Aus der Menge des eingetauschten Ammoniums läßt sich die Gesamt-IUF berechnen.

Wassergehalt: Der Wassergehalt der Produkte bei 105°C wurde unter Verwendung der Methode DIN/ISO-787/2 ermittelt.

Glühverlust: Der Glühverlust entspricht der Menge des chemisch gebundenen Wassers. Er wurde durch Erhitzen des bei 105°C vorgetrockneten Materials auf eine Temperatur von 1000°C über einen Zeitraum von 2 Std. ermittelt.

Adsorptionseigenschaften: Die Farbzahlen in Ölen (Lovibond) wurden gemäß AOCS Cc 13b-45 bestimmt. Die Chlorophyll A-Bestimmung erfolgte nach AOCS Cc 13d-55, die Phosphor-Bestim-

mung nach AOCS-Methode Ca 12-55. Die Metallkonzentrationen im Öl wurden nach der AOCS-Methode Ca 18-79 ermittelt.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Herstellungsbeispiele 1 bis 5

A kg einer 27,5%igen Wasserglaslösung (37/40) werden mit B kg Wasser bei einer Temperatur von C °C vermischt und durch Zugabe von D ml 4N Schwefelsäure auf einen pH-Wert von etwa 10,5 eingestellt. Das Gemisch wird E Stunden bis zur Hydrogelbildung weitergerührt. Danach werden F g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, gelöst in G ml Wasser, und H g einer Aluminiumsulfatlösung (5 Gew.-% Al_2O_3) zugegeben und der pH-Wert mit 4 N Natronlauge auf etwa 4,5 eingestellt. Nach Ausbildung des Fe-Al-Silicat-Niederschlages wird das Reaktionsgemisch filtriert und mit Wasser gewaschen. In den Beispielen 1 bis 4 wird der Filterkuchen in 10 Liter entmineralisiertem Wasser resuspendiert und filtriert. In Beispiel 5 wird auf diese Resuspendierung verzichtet. Der nach Filtration/Resuspendierung/Filtration bzw. Filtration/Waschen erhaltene Filterkuchen wird entnommen, in Wasser redispersiert, sprühgetrocknet und bei 700°C calciniert. Tabelle I erläutert die Herstellung, Tabelle II die Charakterisierung der erfindungsgemäßen Produkte.

Tabelle I

Beispiel	1	2	3	4	5
A kg Wasserglas	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
B kg Wasser	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
C Tempertur [°C]	30	45	45	45	50
D ml 4N H ₂ SO ₄	800	800	800	800	800
E Rk-Zeit [h]	1	1	1	1	1
F g FeSO ₄ *7H ₂ O	14,6	29,2	58,6	116,8	58,6
G kg Wasser	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
H g Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung	1.594	1.510	1.342	1.007	1.342

Tabelle II

	1	2	3	4	5
Oberfläche [m ² /g]	446	463	486	492	437
Gesamt-Hg-Porenvol. [ml/g]	0,757	0,795	0,772	0,791	0,830
(Al+Fe)/(Al+Fe+Si) [mol%]	14,9	13,2	13,5	10,8	13,2
Fe/(Fe+Al) [mol%]	2,7	4,9	6,3	14,5	6,1
Fe/(Fe+Si) [mol%]	0,48	0,74	0,97	1,73	0,95
IUF [mVal/100g]	46,5	40,9	43,9	45	47
IUF Fe [mVal/100g]	1,4	1,8	2,2	3,1	2,7
Wassergehalt [Gew.%]	0,99	1,18	1,34	1,02	0,79
SiO ₂ [Gew.%]	82,7	84,2	84,5	85,7	84,1

Vergleichsbeispiel 1Al-Fe-Silicat nach EP-B-269 173

Es wurde ein synthetische Aluminium-Eisensilicat nach der in der EP-B-269 173, Beispiel 4 beschriebenen stufenweise Fällung hergestellt. Dazu wurden 2,0 kg Wasserglas (37/40) mit 9,0 kg Wasser bei 30°C verdünnt, und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 751 ml 4N H₂SO₄, enthaltend 63,98 g FeSO₄*7H₂O, binnen 45 sek auf 10,1 eingestellt. Diese Mischung wurde 45 min zur Hydrogelbildung gerührt. Anschließend wurden 2,111 kg einer Aluminiumsulfatlösung (5 Gew.-% Al₂O₃) zugegeben, und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 4N Natronlauge auf 4,3 angehoben, wobei die Temperatur bei 30°C gehalten wurde. Nach einer Verweilzeit von 18 Minuten wurde das Reaktionsgemisch filtriert, und der Filterkuchen wurde in 75°C heißem Wasser redispergiert. Nach erneuter Filtration wurde dieses Resuspendieren wiederholt, filtriert und der Filterkuchen jetzt in einer 10%-igen Ammoniumcarbonat-Lösung eine Stunde resuspendiert und danach filtriert und zweimal mit heißem Wasser gewaschen. Dieser Filterkuchen wurde in Wasser zu einer 7,5 gew.-%igen Suspension angerührt und sprühgetrocknet. Das Produkt wurde danach bei 700°C eine Stunde calciniert.

Die molare Aluminiumfraktion Al/(Al+Si) bei diesem Ansatz betrug 18%, die molare Eisenfraktion Fe/(Fe+Si) betrug 2%. Die Produktanalyse zeigte, daß der relative Oberflächenanteil in den Poren mit einem Radius von 2 bis 4 nm 38% der Gesamtoberfläche von 367 m²/g ausmachte. Das Porenvolumen, bestimmt mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie, in Poren mit einem Radius von 100 bis 2000 nm betrug 0,695 ml/g; das Gesamt-Hg-Porenvolumen betrug 0,703 ml/g.

Die Gesamt-IUF betrug 46,2 mVal/100 g, die Fe-IUF 6,8 mVal/100 g.

Vergleichsbeispiel 2Eisen-Magnesiumsilicat nach DE-B-2 036 819

Es wurde das Beispiel 3 der DE-B-2 036 819 nachgearbeitet.

0,15 Mol Eisensulfat und 0,15 Mol Magnesiumsulfat werden in 500 ml Wasser gelöst und zur Siedetemperatur erhitzt. In diese Lösung werden innerhalb von 30 min 87,39 g einer Natriumsilicatlösung (27,5 Gew.-% SiO₂), verdünnt mit 500 ml Wasser, eingetropt und weitere 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird danach filtriert und mit 500ml Wasser gewaschen, bei 110°C getrocknet und über ein 60 µm-Sieb abgeseibt.

Die Produktanalyse ergab eine BET-Oberfläche von 476 m²/g, ein Porenvolumen von 0,354 ml/g in Poren von 0-140 µm (CCl₄-Methode), ein Gesamt-Hg-Porenvolumen von 1,411 ml/g, eine Gesamt-IUF von 29,9 mVal/100g und eine Fe-IUF von 11,0 mVal/100 g.

Vergleichsbeispiel 3Alumosilicat nach EP-B-376 406

Es wurde ein Alumosilicat nach Beispiel 1 der EP-B-376 406 wie folgt hergestellt: Eine verdünnte Alkalisilicatlösung (5 Gew.-% SiO₂) wurde in einem ersten Reaktor bei 50°C unter starkem Rühren mit 4 N-Schwefelsäure innerhalb von 45 sec versetzt, wobei ein pH-Wert von 10 erreicht wurde. Das Gemisch wurde in einen zweiten Reaktor überführt und dort 60 min bei einer Temperatur von 50°C ohne Änderung des pH-Wertes gealtert. Danach wurde das Gemisch in einen weiteren Reaktor überführt und dort mit einer Aluminiumsulfatlösung, die 5 Gew.-% Al₂O₃ enthielt,

zur Reaktion gebracht. Nach erfolgter Zugabe wurde der pH-Wert mit 4 N Natronlauge auf 5,0 eingestellt, und das Gemisch wurde weitere 20 min langsam gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag filtriert, gewaschen und in Wasser bei einem Feststoffanteil von 7,5 Gew.-% redispergiert. Die Dispersion wurde filtriert, und der Filterkuchen wurde erneut in 10%iger Ammoniumcarbonatlösung redispergiert. Es wurde nun wieder filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde als 7,5 Gew.-%-ige Suspension sprühgetrocknet und bei 700°C calciniert.

Das Produkt wurde wie folgt charakterisiert: BET-Oberfläche 435 m²/g, BET-Oberfläche in Poren mit einem Durchmesser von 4-20 nm 334 m²/g, Hg-Porenvolumen (d = 4-20 nm) 0,81 ml/g, Gesamt-Hg-Porenvolumen 1,82 ml/g. Gesamt-IUF 51 mVal/100 g, Fe-IUF 0,1 mVal/100g.

Bleichung von Leinöl

Mit den vorstehenden synthetischen Bleicherden nach den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden Bleichversuche an Leinöl wie nachstehend angegeben, durchgeführt. Zum zusätzlichen Vergleich wurden auch säureaktivierte Bentonite vom Typ Tonsil Optimum® 211 und Tonsil Supreme® 110 FF (Handelsprodukte der Firma Süd-Chemie AG) mitgetestet.

Auf 100°C erhitztes rohes Leinöl (80g) wird im Becherglas vorgelegt und die Bleicherde zugegeben. Unter gleichmäßigen Rühren wird 30 min bei Normaldruck gebleicht. Nach Beendigung des Bleichvorganges wird das Öl von den Feststoffen durch Filtration abgetrennt, die Transmission wird an einem Spektralphotometer bei 460 nm gegen Wasser bestimmt. Dazu wurden 1 cm dicke Küvetten verwendet. Die prozentuale Transmission ist eine direktes Maß für den Erfolg der Bleichung.

Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Bleicherdematerial	Einwaage [%]	Transmission [%]
- (Rohöl)	-	<0,5
Beispiel 1	1,9	51
Beispiel 2	1,9	52
Beispiel 3	1,9	57
Beispiel 4	1,9	52
Beispiel 5	1,9	47
Vergleichsbeispiel 1	1,9	46
Vergleichsbeispiel 2	1,9	43
Vergleichsbeispiel 3	1,9	46
Tonsil Optimum™ 211	1,9	38
Tonsil Supreme™ 110 FF	1,9	52

Die Bleichversuche an Leinöl zeigen die hohe Aktivität der synthetischen Bleicherden. Die erfindungsgemäßen Produkte übertreffen sogar die Bleichaktivität von Bleicherden höchster Qualität.

Bleichung von Rapsöl

Mit den in Tabelle III aufgeführten Bleicherdematerialien wurde entschleimtes Rapsöl gebleicht. Die Bleichung wurde bei einer Temperatur von 110°C, einem Druck von 20 mbar und einer Behandlungszeit von 30min durchgeführt. Die Bleichwirkung wurde nach der Lovibond-ColourScan-Methode bestimmt. Dabei bedeuten niedrige Farbzahlen gute Bleichergebnisse. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

Bleicherde	Einwaage [%]	Lovibond Farbzahl (5 1/4"-Küvette)		Chlorophyll [ppm]
		rot	gelb	
- (Rohöl)	-	8,9	71,4	3,59
Beispiel 1	0,75	3,6	70	0,47
Beispiel 2	0,75	3,6	70	0,28
Beispiel 3	0,75	3,2	70	0,23
Beispiel 4	0,75	4,0	70	0,4
Beispiel 5	0,75	4,2	70	0,69
Vergleichsbeispiel 1	0,75	4,2	70	0,54
Vergleichsbeispiel 2	0,75	3,9	70	0,38
Vergleichsbeispiel 3	0,75	4,1	70	0,42
Tonsil Optimum™ 211	0,75	3,9	70	1,06
Tonsil Supreme™ 110 FF	0,75	3,4	70	0,37

Die Beispiele belegen die guten Bleichergebnisse mit den erfindungsgemäßen synthetischen Bleicherden. Die Aktivität liegt in der Größenordnung der hochaktiven säureaktivierten Bentonite. Bei der Chlorophyll-A-Adsorption sind die erfindungsgemäßen Produkte den säureaktivierten Bentoniten überlegen.

Bleichung von Palmöl

Mit den in Tabelle III aufgeführten Bleicherdematerialien wurde entschleimtes Palmöl gebleicht. Die Bleichung wurde bei einer Temperatur von 120°C und einem Druck von 50 mbar durchgeführt. Die Behandlungszeit betrug 30 min. Die Bleichwirkung wurde nach der Lovibond-ColourScan-Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle V angegeben.

Tabelle V

Bleicherde	Einwaage [%]	Lovibond Farbzahl (5 1/4"-Küvette)		Fe [ppm]
		rot	gelb	
- (Rohöl)	-	22,0 (1"-Küv.)	70 (1"-Küv.)	7,6
Beispiel 1	2	24,5	70	1,2
Beispiel 2	2	15	70	<0,1
Beispiel 3	2	16	70	0,5
Beispiel 4	2	21,5	70	0,8
Beispiel 5	2	16	70	1,5
Vergleichsbeispiel 1	2	18,2	70	1,8
Vergleichsbeispiel 2	2	42	70	17,6
Vergleichsbeispiel 3	2	23	70	1,7
Tonsil Optimum™ 211	2	20	70	0,8
Tonsil Supreme™ 110 FF	2	14	70	0,4

Dieses Beispiel belegt die hervorragende Bleichaktivität der erfindungsgemäßen Produkte selbst bei schwer bleichbarem Palmöl. Hervorzuheben ist außerdem die außerordentlich hohe Adsorptionskapazität für öllösliches Eisen. Die Materialien des Standes der Technik weisen niedrigere Bleichaktivitäten und schlechte Eisenadsorptionswerte auf. Das Produkt nach DE-B-2036 819 (Vergleichsbeispiel 2) setzt sogar Eisen in das Öl frei.

Während die bekannten synthetischen Produkte in gewissen Ölen durchschnittliche Adsorptionsleistungen zeigen, bei anderen Ölen aber versagen, zeigen die erfindungsgemäßen Produkte in den meisten Ölen die Adsorptionsfähigkeiten von hochaktiven Bleicherden auf Bentonitbasis oder übertreffen diese sogar deutlich.

Somit stellen die erfindungsgemäßen Produkte universell einsetzbare synthetische Bleicherden dar. Ihre Bleichwirkung, ihre Adsorptionsfähigkeit sowie ihre katalytischen Kapazitäten sind dabei gleich gut entwickelt.

Patentansprüche

1. Synthetische Polykieselsäure (silica), enthaltend die Oxide mindestens zweier Metalle mit einer Wertigkeit von 2 oder höher, wovon das eine Eisen und das andere Aluminium darstellt, zum Raffinieren von Ölen, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Eisens und Aluminiums weniger als etwa 15 Mol-% (bezogen auf die Summe dieser Metalle und des Siliciums) beträgt, daß die spezifische Oberfläche mehr als 100 m²/g beträgt und daß der Wassergehalt (bestimmt nach Trocknung bei 105°C als Glühverlust bei 1000 °C) weniger als etwa 5 Gew.-% beträgt.

2. Synthetische Polykieselsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Eisens und des Aluminiums etwa 5 bis 15 Mol-% (bezogen auf die Summe dieser Metalle und des Siliciums) beträgt.

3. Synthetische Polykieselsäure nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil des Eisens, bezogen auf die Summe von Eisen und Aluminium, mindestens etwa 2 Mol-%, vorzugsweise etwa 2 bis 50 Mol-% beträgt.

4. Synthetische Polykieselsäure nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil des Eisens, bezogen auf die Summe von Eisen und Aluminium, etwa 4 bis 25 Mol-%, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Mol-% beträgt.

5. Synthetische Polykieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide mindestens teilweise in Form von Metallsilicaten mit einem Teil der Polykieselsäure verbunden sind.

6. Synthetische Polykieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie überwiegend in amorpher

Form vorliegt.

7. Synthetische Polykieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche etwa 250 bis 500 m²/g, das Gesamt-Hg-Porenvolumen etwa 0,4 bis 1,4 ml/g, die Gesamt-Ionenumtauschfähigkeit etwa 20 bis 100 mVal/100 g und die Fe-Ionenumtauschfähigkeit etwa 1 bis 10,0 mVal/100 g beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung der synthetischen Polykieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Alkalisilicatlösung, vorzugsweise eine Wasserglaslösung, bis zur Bildung eines Hydrogels ansäuert, das Hydrogel mit der Lösung eines oder mehrerer Salze zweier oder mehrerer Metalle mit einer Wertigkeit von 2 oder höher vermischt, wovon das eine Eisen und das andere Aluminium darstellt, den pH-Wert der Mischung durch Zugabe von Alkali zur Bildung eines Niederschlages erhöht, den Niederschlag von der Lösung abtrennt und wäscht und den gewaschenen Niederschlag trocknet und gegebenenfalls calciniert.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalisilicatlösung zunächst soweit ansäuert, daß sich ein pH-Wert von etwa 8,5 bis 11 einstellt, worauf man die erhaltene Mischung weiter ansäuert, so daß sich ein pH-Wert von etwa 3,5 bis 5,0 einstellt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den gewaschenen Niederschlag resuspendiert und sprühtrocknet und das sprühtrocknete Produkt solange bei etwa 450 bis 900 °C calciniert, bis ein Restwassergehalt von etwa 0,5 bis 2 Gew.-% (bestimmt bei 105°C) erhalten wird.

11. Verwendung der synthetischen Polykieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Raffinieren und Bleichen von Ölen, insbesondere von Palmöl.

12. Wiederverwendung der gebrauchten synthetischen Polykiesel-
säure nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Raffinieren und
Bleichen von Ölen nach einer thermischen und/oder chemischen
Behandlung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B01J20/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 481 257 A (EPARCO SA) 30 October 1981 see page 2, line 22 - page 3, line 12 ---	1
A	EP 0 269 173 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 1 June 1988 cited in the application see example 4 ---	1
A	EP 0 558 173 A (GRACE W R & CO) 1 September 1993 see claims 1,2 ---	1
A	EP 0 376 406 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 4 July 1990 cited in the application see claims 1,17 ---	1,8
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 1997

Date of mailing of the international search report

30.01.98

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, T.x. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04782

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2481257 A	30-10-81	NONE	
EP 0269173 A	01-06-88	AU 8138087 A	26-05-88
		CA 1297090 A	10-03-92
		DE 3775008 A	16-01-92
		JP 1881766 C	21-10-94
		JP 6009653 B	09-02-94
		JP 63291641 A	29-11-88
		US 4956126 A	11-09-90
		US 4812436 A	14-03-89
EP 0558173 A	01-09-93	AU 3115693 A	02-09-93
		BR 9300620 A	31-08-93
		MX 9300561 A	31-03-94
		ZA 9300478 A	23-08-93
EP 0376406 A	04-07-90	AU 625108 B	02-07-92
		AU 4736689 A	05-07-90
		CA 2006914 A	30-06-90
		ES 2053964 T	01-08-94
		JP 1814547 C	18-01-94
		JP 2243507 A	27-09-90
		JP 5025803 B	14-04-93
		US 5079208 A	07-01-92
WO 8201720 A	27-05-82	AU 7772081 A	01-07-82
		EP 0053016 A	02-06-82
		GB 2102446 A	02-02-83
		JP 57115495 A	17-07-82

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04782

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2481257 A	30-10-81	NONE	
EP 0269173 A	01-06-88	AU 8138087 A	26-05-88
		CA 1297090 A	10-03-92
		DE 3775008 A	16-01-92
		JP 1881766 C	21-10-94
		JP 6009653 B	09-02-94
		JP 63291641 A	29-11-88
		US 4956126 A	11-09-90
		US 4812436 A	14-03-89
EP 0558173 A	01-09-93	AU 3115693 A	02-09-93
		BR 9300620 A	31-08-93
		MX 9300561 A	31-03-94
		ZA 9300478 A	23-08-93
EP 0376406 A	04-07-90	AU 625108 B	02-07-92
		AU 4736689 A	05-07-90
		CA 2006914 A	30-06-90
		ES 2053964 T	01-08-94
		JP 1814547 C	18-01-94
		JP 2243507 A	27-09-90
		JP 5025803 B	14-04-93
		US 5079208 A	07-01-92
WO 8201720 A	27-05-82	AU 7772081 A	01-07-82
		EP 0053016 A	02-06-82
		GB 2102446 A	02-02-83
		JP 57115495 A	17-07-82

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 97/04782

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 82 01720 A (UNILEVER PLC ;MURTHY RAMARAJU S (IN); BRINGI NAGANATHAN V (GB); CH) 27 May 1982 see page 5, line 9 - line 14 -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04782

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 82 01720 A (UNILEVER PLC ;MURTHY RAMARAJU S (IN); BRINGI NAGANATHAN V (GB); CH) 27.Mai 1982 siehe Seite 5, Zeile 9 - Zeile 14 -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04782

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2481257 A	30-10-81	KEINE	

EP 0269173 A	01-06-88	AU 8138087 A	26-05-88
		CA 1297090 A	10-03-92
		DE 3775008 A	16-01-92
		JP 1881766 C	21-10-94
		JP 6009653 B	09-02-94
		JP 63291641 A	29-11-88
		US 4956126 A	11-09-90
		US 4812436 A	14-03-89

EP 0558173 A	01-09-93	AU 3115693 A	02-09-93
		BR 9300620 A	31-08-93
		MX 9300561 A	31-03-94
		ZA 9300478 A	23-08-93

EP 0376406 A	04-07-90	AU 625108 B	02-07-92
		AU 4736689 A	05-07-90
		CA 2006914 A	30-06-90
		ES 2053964 T	01-08-94
		JP 1814547 C	18-01-94
		JP 2243507 A	27-09-90
		JP 5025803 B	14-04-93
		US 5079208 A	07-01-92

WO 8201720 A	27-05-82	AU 7772081 A	01-07-82
		EP 0053016 A	02-06-82
		GB 2102446 A	02-02-83
		JP 57115495 A	17-07-82
