

(19)



(11)

EP 2 052 065 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.12.2009 Patentblatt 2009/50

(51) Int Cl.:
C11B 3/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07786306.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/006580

(22) Anmeldetag: **24.07.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/012072 (31.01.2008 Gazette 2008/05)

(54) **VEREINFACHTES VERFAHREN ZUR RAFFINATION VON FETTEN UND ÖLEN**

SIMPLIFIED METHOD FOR REFINING FATS AND OILS

PROCÉDÉ SIMPLIFIÉ POUR LE RAFFINAGE DES GRAISSES DES ET HUILES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(72) Erfinder: **SCHURZ, Klaus**
81477 München (DE)

(30) Priorität: **28.07.2006 DE 102006035064**

(74) Vertreter: **Stolmár, Matthias et al**
Stolmár Scheele & Partner
Patentanwälte
Blumenstrasse 17
80331 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.04.2009 Patentblatt 2009/18

(73) Patentinhaber: **SÜD-CHEMIE AG**
80333 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 773 283 GB-A- 2 144 143
US-A- 5 004 570 US-A- 5 151 211
US-B1- 6 346 286

EP 2 052 065 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bleichen von Ölen und Fetten.

[0002] Bei der industriellen Herstellung von Ölen und Fetten werden Bleicherden zur Entfernung von Trübungen, Verfärbungen oder auch zur Entfernung von Oxidationsbeschleunigern verwendet. Durch die adsorptive Reinigung können Geschmack, Farbe und Lagerstabilität der Öle und Fette wesentlich verbessert werden. Zur Reinigung werden verschiedene Klassen von Bleicherden verwendet. Eine erste Gruppe bildet die Klasse der hochaktiven, meist auf Montmorillonit basierenden Bleicherden (HPBE = High Performance Bleaching Earth). Diese Gruppe umfasst insbesondere säureaktivierte Montmorillonite, wobei die Säureaktivierung in einem aufwändigen Verfahren durch Dealuminieren der Rohtone mit konzentrierten Säuren bei hohen Temperaturen, meist bei Siedehitze, durchgeführt wird. Bei diesem Verfahren wird ein Bleicherdeprodukt mit sehr großer spezifischer Oberfläche und großem Porenvolumen erhalten. Bereits der Einsatz geringer Mengen dieser hochaktiven Bleicherde führt zur merklichen Reinigung der Rohöle. Geringe Einsatzmengen im Bleichprozess sind deswegen erstrebenswert, weil die verbrauchte Bleicherde zum einen Restmengen an Öl bindet, wodurch die Ausbeute verringert wird, und zum anderen die gebrauchte Bleicherde entsprechend geltenden Vorschriften entsorgt werden muss.

[0003] Nachteilig an diesen hochaktiven Bleicherden ist die Tatsache, dass durch das Dealuminieren mit Säure während der Herstellung große Mengen an saurem salzreichem Abwasser anfallen, die nur in aufwändigen Prozessen aufbereitet oder entsorgt werden können. Die hohen Kosten für die Entsorgung der Abfälle sowie das aufwändige Produktionsverfahren begründen die vergleichsweise hohen Preise solcher hochaktiver Bleicherden.

[0004] Eine weitere Gruppe bildet die Klasse der naturaktiven Tone (NABE = Natural Active Bleaching Earth). Diese natürlich vorkommenden Bleicherden werden bereits seit hunderten von Jahren für die Reinigung von Fetten und Ölen verwendet. Diese naturaktiven Systeme (auch Fullers Earth oder Fuller Erden genannt) können sehr kostengünstig zur Verfügung gestellt werden. Sie besitzen jedoch nur eine geringe Bleichkraft, so dass sie für die Reinigung von schwer zu bleichenden Ölen und Fetten meist nicht geeignet sind. Ferner müssen im Vergleich zu hochaktiven Bleicherden wesentlich größere Mengen des Adsorbens eingesetzt werden, um das gewünschte Bleichresultat zu erzielen. Dadurch müssen jedoch höhere Verluste an Öl bzw. Fett in Kauf genommen werden, da sich die Bleicherden nicht in reiner Form abtrennen lassen und gewisse Mengen an Öl bzw. Fett in der Bleicherde verbleiben.

[0005] Einen Kompromiss aus niedrigen Herstellkosten und akzeptabler Aktivität stellt die dritte Bleicherdeklasse dar, die sogenannten oberflächenaktivierten Systeme (SMBE = Surface Modified Bleaching Earth; oberflächenaktivierte Bleicherden). Hier wird ein naturaktiver Rohton mit geringen Säuremengen beaufschlagt und somit eine "in situ Aktivierung" erreicht. Für dieses Verfahren haben sich insbesondere Attapulgit und Hormit enthaltende Rohtone bewährt. Diese weisen eine für natürliche Rohtone recht hohe spezifische Oberfläche von ca. 100 bis 180 m²/g und ein Porenvolumen von ca. 0,2 bis 0,35 ml/g auf. Da jedoch bei der Säureaktivierung gebildete Salze oder nicht abreagierte Anteile der Säure nicht ausgewaschen werden, verbleiben diese auf dem Produkt und werden zumindest teilweise auch in den Poren abgelagert. Dadurch erreichen diese säureaktivierten Bleicherden in der Regel nicht die gleiche Effizienz, wie sie von hochaktiven Bleicherden (HPBE) erreicht wird, die durch Dealuminieren mit Säure hergestellt werden. Das einfache Herstellungsverfahren ermöglicht jedoch eine vergleichsweise kostengünstige Produktion, wobei als besonderer Vorteil keine sauren Abwässer anfallen.

[0006] In der US 5,004,570 wird ein Verfahren zum Bleichen von Ölen beschrieben, wobei in einem geeigneten Kessel eine Aufschlammung hergestellt wird, welche das zu bleichende Öl, eine neutrale Bleicherde sowie eine chelatbildende mehrwertige Carbonsäure umfasst. Die Carbonsäure weist eine gerade Anzahl von Carboxylgruppen auf, wobei die Carboxylgruppen paarweise angeordnet sind und die Carboxylgruppen jedes Paares eine ekliptische Konformation annehmen können.

[0007] In der US 5,151,211 wird eine Bleicherdezusammensetzung beansprucht, welche eine neutrale Bleicherde umfasst, die Attapulgit und Smektit in einem Verhältnis im Bereich von 0,3:1 bis 1,5:1 umfasst, wobei der Anteil aus Attapulgit und Smektit zumindest 65 Gew.-% der Bleicherde entspricht. Ferner enthält die Zusammensetzung eine mehrwertige Carbonsäure mit einer geraden Anzahl von Carboxylgruppen, die paarweise angeordnet sind, wobei die Carboxylgruppen jeweils eine ekliptische Anordnung einnehmen können.

[0008] In der US 6,346,286 D1 wird eine Bleicherdezusammensetzung beansprucht, welche eine Mischung aus einem teilchenförmigen Ton und einer teilchenförmigen mehrwertigen Carbonsäure umfasst, wobei die Carbonsäure einen pK_a-Wert im Bereich von 1 bis 7 aufweist und im wesentlichen frei von Salzen organischer Säuren ist. Der Ton weist einen Feuchtegehalt von nicht mehr als 8 Gew.-% auf, bezogen auf den Ton. Ferner ist die mehrwertige Carbonsäure in einem Anteil im Bereich von 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, in dieser enthalten. Ferner beschreibt die US 6,346,286 B1 ein Bleichverfahren, bei welchem das zu bleichende Öl mit einer teilchenförmigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, welche Teilchen eines Tonminerals und Teilchen zumindest einer organischen Säure umfasst, wobei die organische Säure im Wesentlichen frei von Salzen der organischen Säure ist. Als geeignete organische Säure wird u.a. Zitronensäure genannt.

[0009] Nach dem Bleichen soll das raffinierte Öl bestimmte Anforderungen in Bezug auf Farbe, Geschmack und

Haltbarkeit erfüllen. So darf das Öl nicht zu dunkel sein und, je nach Ölsorte, einen gelben bis grünen Farbton aufweisen. Ferner soll das Öl über einen längeren Zeitraum ohne Geschmacksverschlechterung haltbar sein, also nicht ranzig schmecken.

[0010] Bei der heute üblichen Aufbereitung wird das Öl nach dem Pressen zunächst entgast und getrocknet, um beispielsweise gelösten Sauerstoff zu entfernen. Anschließend werden Schleimstoffe, insbesondere Phospholipide, entfernt. Dazu wird das getrocknete und entgaste Öl mit Phosphorsäure versetzt und bei etwa 95 °C und Normaldruck für etwa 15 bis 20 Minuten gerührt. Um die Schleimstoffe leichter abtrennen zu können, wird zum Ende der Entschleimung noch weiteres Wasser zugegeben, etwa in einem Anteil von 0,2 Gew.-%. Nach kurzem Rühren wird die Lecithinphase abgetrennt, beispielsweise durch Zentrifugieren. Das anschließende Bleichen des entschleimten Öls umfasst zwei Stufen, eine Nassbleichung sowie eine Vakuumbleichung. Zum Nassbleichen wird das entschleimte Öl mit 0,1 bis 0,5 Gew.-% Wasser versetzt und, nachdem das Öl auf 95 °C erhitzt wurde, 0,3 bis 2 Gew.-% Bleicherde zugegeben. Die Mischung wird dann bei Normaldruck für etwa 20 Minuten gerührt. Anschließend wird Vakuum angelegt (beispielsweise 100 mbar) und das Öl für weitere 30 Minuten bei 95 °C gerührt. Nach dem Bleichen wird die verbrauchte Bleicherde abgetrennt, beispielsweise indem die Mischung über eine mit einem Papierfilter belegte Nutsche filtriert wird.

[0011] Nach dem Bleichen wird das Öl noch desodoriert. Dazu wird überhitzter Wasserdampf, der eine Austrittstemperatur von etwa 240 °C aufweist, durch das Öl geleitet, um freie Fettsäuren sowie unangenehme Geschmacks- und Geruchsstoffe zu entfernen. Die Desodorierung wird im Vakuum bei einem Druck im Bereich von weniger als 5 mbar, vorzugsweise 1 bis 3 mbar, durchgeführt.

[0012] Nach der Raffination muss das Öl bestimmte Anforderungen in Bezug auf beispielsweise Farbe, Geschmack und Haltbarkeit erfüllen. Beispielsweise sollte das Öl nicht braun erscheinen sondern je nach Sorte einen gelben bis grünen Farbton aufweisen. Ein Maßstab hierfür ist die Lovibond-Farbzahl rot, welche möglichst niedrig sein sollte. Um die Haltbarkeit zu erhöhen, sollte das Öl einen sehr geringen Eisen- bzw. Phosphorgehalt aufweisen. Ferner sollte das Öl möglichst unempfindlich gegenüber Oxidation sein, um die Entwicklung eines ranzigen Geruchs und Geschmacks zu verhindern.

[0013] Neben der hohen Qualität des Öls soll die Raffination jedoch auch rationell und kostengünstig durchgeführt werden. Das oben geschilderte Verfahren hat sich zwar bei der kommerziellen Ölverarbeitung etabliert. Es besteht aber weiterhin ein Bedürfnis nach einer Optimierung der Ölraffination, sodass sich diese, ohne Einbußen bei der Qualität des Öls hinnehmen zu müssen, schneller und bei geringeren Kosten durchführen lässt.

[0014] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Bleichen von Ölen und Fetten bereitzustellen, welches sich, bei gegebenen Qualitätsanforderungen, mit im Vergleich zum Stand der Technik geringerem Zeitaufwand und unter ökonomisch günstigeren Bedingungen durchführen lässt.

[0015] Diese Aufgabe wird in einem Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0016] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Bleicherde bei im Vergleich zum Stand der Technik niedrigen Temperaturen im Bereich von 35 bis 50 °C zugegeben. Überraschend wurde gefunden, dass bei ansonsten gleichen Bedingungen, d.h. bei gleicher Menge an zugegebener Bleicherde und gleichen Bleichbedingungen, niedrigere Lovibond-Farbzahlen rot und gelb erreicht werden können als bei einer Zugabe der Bleicherde bei 95 °C. Um beim Bleichen eine gegebene Farbe des Öls zu erreichen, reicht also eine geringere Menge an Bleicherde aus. Das erfindungsgemäße Verfahren hat also den Vorteil, dass das Öl für die Zugabe der Bleicherde nicht auf hohe Temperaturen erhitzt werden muss und die Bleicherdemenge reduziert werden kann.

[0017] Erfindungsgemäß wird daher ein Verfahren zum Bleichen von Ölen und Fetten zur Verfügung gestellt, wobei:

- ein aus einer pflanzlichen oder tierischen Quelle gewonnenes Rohöl bereitgestellt wird;
- das Rohöl auf eine Temperatur im Bereich von 35 bis 55 °C erhitzt wird;
- zu dem erhitzten Rohöl eine Bleicherde zugegeben wird;
- das erhitzte Rohöl gebleicht wird; und
- die Bleicherde von dem gebleichten Rohöl abgetrennt wird.

[0018] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst in üblicher Weise ein Rohöl bereitgestellt. Dieses kann beispielsweise in einer Ölmühle durch Pressen erhalten werden. Das Rohöl kann auch in der üblichen Weise entgast und getrocknet werden. Zum Bleichen wird das Rohöl auf eine Temperatur im Bereich von 35 bis 55 °C, vorzugsweise 40 bis 50°C erhitzt. Die Temperatur wird so gewählt, dass das Öl in flüssiger Form vorliegt. Sofern das Öl nicht bereits in flüssiger Form vorliegt, wird die Temperatur bevorzugt nur geringfügig über dem Schmelzpunkt gewählt, vorzugsweise 5 bis 20 °C, insbesondere 10 bis 15 °C oberhalb des Schmelzpunktes des Öls.

[0019] Zu dem erhitzten Öl wird dann die Bleicherde gegeben und in an sich üblicher Weise das Öl gebleicht. Die Menge der Bleicherde wird in Abhängigkeit von der gewünschten Farbaufhellung gewählt. Bevorzugt wird die Bleicherdemenge im Bereich von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Rohöl.

[0020] Zum Bleichen kann das mit der Bleicherde versetzte Rohöl an sich in üblicher Weise auf 95 °C erhitzt werden.

[0021] Das Bleichen kann erfolgen, indem nach der Zugabe der Bleicherde direkt Vakuum angelegt wird, also ohne zuvor Wasser zum Rohöl gegeben zu haben. Das Bleichen erfolgt dann als reine Vakuumbleichung. Die Vakuumbleichung erfolgt bevorzugt bei erhöhter Temperatur, insbesondere bevorzugt bei Temperaturen von 80 bis 110 °C.

[0022] Bevorzugt wird das Bleichen jedoch zumindest abschnittsweise ebenfalls bei niedriger Temperatur durchgeführt. Bevorzugt wird zum Bleichen die Temperatur im Bereich von 35 bis 55 °C, insbesondere bevorzugt 40 bis 50 °C gewählt. Dadurch lässt sich, im Vergleich zum Bleichen bei 95 °C, bei gegebener Bleicherdemenge eine weitere Farbaufhellung bzw. bei gegebener Farbaufhellung eine weitere Reduzierung der erforderlichen Bleicherdemenge erzielen.

[0023] Bevorzugt wird das Bleichen zumindest zweistufig durchgeführt, wobei zunächst ein Nassbleichen und anschließend ein Vakuumbleichen erfolgt. Das Nassbleichen wird bevorzugt bei niedriger Temperatur, also im Bereich von 35 bis 55 °C, insbesondere bevorzugt 40 bis 50 °C durchgeführt, während das Vakuumbleichen bevorzugt bei höheren Temperaturen, bevorzugt im Bereich von 80 bis 95 °C, erfolgt.

[0024] Zum Nassbleichen wird das Rohöl zunächst mit Wasser versetzt. Die Wassermenge wird bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% gewählt. Das Gemisch wird dann bevorzugt bei 35 bis 55 °C, insbesondere bevorzugt 40 bis 50 °C gerührt. Durch die niedrige Temperatur beim Nassbleichen lässt sich eine weitere Steigerung der Farbaufhellung bzw. eine weitere Reduktion der Bleicherdemenge erreichen.

[0025] Anschließend erfolgt das Vakuumbleichen bei den oben angegebenen Bedingungen, also vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 95 °C und einem Druck im Bereich von etwa 100 mbar.

[0026] Das erfindungsgemäße Bleichverfahren eignet sich insbesondere für phosphorarme Öle, welche bevorzugt einen Phosphorgehalt von weniger als 100 ppm aufweisen. Ggf. kann eine übliche Entschleimung durchgeführt werden, um den bevorzugten niedrigen Phosphorgehalt zu erreichen.

[0027] Insbesondere bevorzugt eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für das Bleichen von Palmöl.

[0028] Weiter wurde gefunden, dass auch bei phosphorarmen Ölen, insbesondere Palmöl, eine verbesserte Farbaufhellung erreicht werden kann, wenn das Öl vor dem Bleichen entschleimt wird.

[0029] Das Entschleimen wird dabei bevorzugt in der Weise durchgeführt, dass das Rohöl vor dem Bleichen mit Wasser versetzt wird. Die Menge des zum Entschleimen zugesetzten Wassers beträgt bevorzugt zumindest 0,05 Gew.-% und wird besonders bevorzugt im Bereich von 0,06 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,15 bis 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei etwa 0,2 Gew.-% gewählt, bezogen auf das eingesetzte Rohöl.

[0030] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Rohöl zum Entschleimen mit Zitronensäure versetzt. Die Zitronensäure wird bevorzugt als wässrige Lösung zugegeben, wobei die Konzentration der Lösung bevorzugt so gewählt wird, dass die oben angegebenen bevorzugten Mengen an Wasser in das Rohöl gegeben werden.

[0031] Die Menge der zugefügten Zitronensäure, berechnet als Monohydrat und bezogen auf das Rohöl, wird vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,04 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,06 bis 0,1 Gew.-% gewählt.

[0032] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Entschleimen ebenfalls bei einer relativ niedrigen Temperatur im Bereich von 35 bis 55°C, vorzugsweise 40 bis 50 °C durchgeführt.

[0033] Die Behandlungszeit des Öls für das Entschleimen wird vorzugsweise im Bereich von 10 bis 30 Minuten, insbesondere bevorzugt 15 bis 25 Minuten gewählt. Nach dem Entschleimen wird die Lecithinphase bevorzugt vom entschleimten Öl abgetrennt, beispielsweise durch Zentrifugieren.

[0034] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann an sich für alle Bleicherden eine Verbesserung der Farbaufhellung erreicht werden, also sowohl für HPBE, wie auch für SMBE und NABE.

[0035] Besonders vorteilhaft wird das Verfahren jedoch mit naturaktiven Bleicherden (NABE) durchgeführt, da diese kostengünstig zugänglich sind und durch das erfindungsgemäße Verfahren die Menge an einzusetzender Bleicherde verringert werden kann, also geringere Mengen an gebrauchter Bleicherde anfallen.

[0036] Bei Verwendung oberflächenmodifizierter Bleicherden (SMBE) im erfindungsgemäßen Verfahren wird bei gegebener Bleicherdemenge annähernd eine Farbaufhellung erreicht, wie sie bei Verwendung hochaktiver Bleicherden (HPBE) mit bisher üblichen Verfahren erreicht wird, also bei einem Bleichen bei hohen Temperaturen. Die Oberflächenaktivierung der Bleicherden erfolgt bevorzugt mit Schwefelsäure.

[0037] Besonders bevorzugt werden zum Bleichen oberflächenreiche Bleicherden eingesetzt.

[0038] Besonders bevorzugt werden natürliche Bleicherden eingesetzt, die eine spezifische Oberfläche von mehr als 200 m²/g, insbesondere bevorzugt eine spezifische Oberfläche im Bereich von 200 bis 270 m²/g aufweisen.

[0039] Weiter weisen die bevorzugten natürlichen Bleicherden ein spezifisches Porenvolumen von mehr als 0,5 ml/g, besonders bevorzugt ein spezifisches Porenvolumen im Bereich von 0,5 bis 1,0 ml/g, insbesondere bevorzugt 0,7 bis 1,0 ml/g auf. Besonders bevorzugt werden zumindest 40 %, insbesondere bevorzugt zumindest 50 % und ganz besonders bevorzugt zumindest 60 % des Porenvolumens von Poren bereitgestellt, die einen Porendurchmesser von mindestens 14 nm aufweisen und höchstens 25 % des Porenvolumens von Poren bereitgestellt, die einen Durchmesser von weniger als 7,5 nm aufweisen. Die spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) und das spezifische Porenvolumen wird mit Hilfe der Stickstoffporosimetrie gemäß DIN 66131 und Auswertung gemäß BJH-Methode ermittelt. Das Gesamtporenvolumen

bezieht sich auf Poren mit einem Durchmesser von 2 bis 130 nm.

[0040] Die Ionenaustauschkapazität der bevorzugten natürlichen Bleicherden beträgt vorzugsweise mehr als 40 meq/100g, bevorzugt mehr als 50 meq/100 g und liegt insbesondere bevorzugt im Bereich von 55 bis 75 meq/100 g. Eine Aufschlammung von 10 Gew.-% der naturaktiven Bleicherde in Wasser weist vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,5, vorzugsweise 5,9 bis 8,2 auf. Der pH-Wert wird mit einer pH-Elektrode bestimmt.

[0041] Die naturaktiven Bleicherden können durch Behandlung mit Säure aktiviert werden. Dazu werden die Rohstoffe mit einer anorganischen oder organischen Säure in Kontakt gebracht. Im Prinzip kann dazu jedes dem Fachmann bekannte Verfahren zur Säureaktivierung von Tonen verwendet werden, beispielsweise durch Besprühen oder Tränken mit Säure. Bevorzugt werden die überschüssige Säure und die bei der Aktivierung entstehenden Salze nicht ausgewaschen. Vielmehr wird nach Aufgabe der Säure, wie bei der Säureaktivierung üblich, bevorzugt kein Waschschrift durchgeführt, sondern der behandelte Rohstoff getrocknet und dann auf die gewünschte Korngröße vermahlen. Beim Vermahlen wird meist eine typische Bleicherdefeinheit eingestellt. Dabei liegt der Trockensiebrückstand auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 63 μm im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%. Der Trockensiebrückstand auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 25 μm liegt im Bereich von 50 bis 65 Gew.-%.

[0042] Die Aktivierung des Rohstoffs kann beispielsweise in wässriger Phase durchgeführt werden. Dazu wird die Säure als wässrige Lösung mit dem Rohstoff in Kontakt gebracht. Es kann dabei so vorgegangen werden, dass zunächst der Rohstoff, welcher vorzugsweise in Form eines Pulvers bereitgestellt wird, in Wasser aufgeschlämmt wird. Anschließend wird die Säure in konzentrierter Form zugegeben. Der Rohstoff kann jedoch auch direkt in einer wässrigen Lösung der Säure aufgeschlämmt werden, oder die wässrige Lösung der Säure auf den Rohstoff aufgegeben werden. Nach einer vorteilhaften Ausführungsform kann die wässrige Säurelösung beispielsweise auf einen vorzugsweise gebrochenen oder pulverförmigen Rohstoff aufgesprüht werden, wobei die Wassermenge bevorzugt möglichst gering gewählt wird und z.B. eine konzentrierte Säure bzw. Säurelösung eingesetzt wird. Die Säuremenge kann vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 6 Gew.-% einer starken Säure, insbesondere einer Mineralsäure wie Schwefelsäure, bezogen auf den wasserfreien Rohstoff (atro), gewählt werden. Soweit erforderlich, kann überschüssiges Wasser abgedampft werden und der aktivierte Rohstoff dann bis zur gewünschten Feinheit gemahlen werden. Wie bereits oben erläutert, ist auch bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kein Waschschrift erforderlich. Nach Aufgabe der wässrigen Lösung der Säure wird lediglich, soweit erforderlich, bis zum Erreichen des gewünschten Feuchtigkeitsgehalts getrocknet. Meist wird der Wassergehalt des erhaltenen Bleicherdeprodukts auf einen Anteil von weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-% eingestellt.

[0043] Für die oben beschriebene Aktivierung mit einer wässrigen Lösung einer Säure bzw. einer konzentrierten Säure kann die Säure an sich beliebig gewählt werden. Es können sowohl Mineralsäuren, als auch organische Säuren oder Gemische der vorstehenden Säuren verwendet werden. Es können übliche Mineralsäuren verwendet werden, wie Salzsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, wobei Schwefelsäure bevorzugt ist. Es können konzentrierte oder verdünnte Säuren bzw. Säurelösungen verwendet werden. Als organische Säuren können Lösungen von z.B. Zitronensäure oder Oxalsäure verwendet werden. Bevorzugt ist Zitronensäure.

[0044] Die Korngröße bzw. die mittlere Korngröße der Bleicherde sollte vorzugsweise so gewählt werden, dass eine vollständige und einfache Abtrennung der gebrauchten Bleicherde vom raffinierten Produkt ermöglicht wird. Vorzugsweise ist die mittlere Korngröße des pulverförmigen Rohstoffs in einem Bereich von 10 bis 63 μm gewählt. Typischerweise wird die Feinheit so gewählt, dass auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 63 μm etwa 20 bis 40 Gew.-% der Mischung zurückbleiben (Siebrückstand) und auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 25 μm etwa 50 bis 65 Gew.-% der Mischung zurückbleiben. Dies kann als typische Bleicherdefeinheit bezeichnet werden.

[0045] Nach dem Bleichen kann sich noch eine übliche Desodorierung des Öls anschließen, um unangenehme Geschmacksstoffe sowie freie Fettsäuren zu entfernen. Hierbei werden die üblichen Bedingungen angewandt.

[0046] Die Erfindung wird im Weiteren anhand von Beispielen sowie unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren weiter erläutert. Dabei zeigt:

Fig. 1: Eine Grafik, in welcher schematisch die Verfahrensschritte wiedergegeben sind, die bei der physikalischen Raffination von Palmöl nach dem Stand der Technik durchlaufen werden;

Fig. 2: Eine Grafik, in welcher schematisch die Verfahrensschritte wiedergegeben sind, die bei der physikalischen Raffination von Palmöl nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchlaufen werden;

Fig. 3: Eine Grafik, in welcher die Lovibond-Farbzahlen rot nach Bleichen von Palmöl mit einer SMBE bzw. nach Desodorieren für verschiedene Verfahrensführungen wiedergegeben sind;

Fig. 4: Eine Grafik, in welcher die Lovibond-Farbzahlen rot und gelb nach Bleichen mit einer SMBE und Desodorieren von Palmöl für verschiedene Verfahrensführungen wiedergegeben sind;

EP 2 052 065 B1

- Fig. 5: Eine Grafik, in welcher die Eisen- und Phosphorgehalte nach Bleichen von Palmöl mit einer SMBE für verschiedene Verfahrensführungen wiedergegeben sind;
- 5 Fig. 6: Eine Grafik, in welcher die Induktionsperioden für ein mit einer SMBE gebleichtes und desodoriertes Palmöl für verschiedene Verfahrensführungen dargestellt sind;
- Fig. 7: Eine Grafik, in welcher die Lovibond-Farbzahl rot nach Bleichen von Palmöl mit einer NABE bzw. nach Desodorieren für verschiedene Verfahrensführungen wiedergegeben sind;
- 10 Fig. 8: Eine Grafik, in welcher die Lovibond-Farbzahlen rot und gelb nach Bleichen mit einer NABE und Desodorieren von Palmöl für verschiedene Verfahrensführungen wiedergegeben sind;
- Fig. 9: Eine Grafik, in welcher die Eisen- und Phosphorgehalte nach Bleichen mit einer NABE und Desodorieren von Palmöl für verschiedene Verfahrensführungen wiedergegeben sind;
- 15 Fig. 10: Eine Grafik, in welcher die Induktionsperioden für ein mit einer NaBE gebleichtes und desodoriertes Palmöl für verschiedene Verfahrensführungen dargestellt sind;
- Fig. 11: Eine Grafik, in welcher die Lovibond-Farbzahl rot nach Bleichen bzw. Desodorieren von Palmöl mit verschiedenen Bleicherden für verschiedene Verfahrensführungen wiedergegeben sind;
- 20 Fig. 12: Eine Grafik, in welcher die Lovibond-Farbzahlen rot und gelb nach Bleichen bzw. Desodorieren von Palmöl mit verschiedenen Bleicherden für verschiedene Verfahrensführungen wiedergegeben sind;
- 25 Fig. 13: Eine Grafik, in welcher der Eisen- und Phosphorgehalt nach Bleichen bzw. Desodorieren von Palmöl mit verschiedenen Bleicherden für verschiedene Verfahrensführungen wiedergegeben ist;
- Fig. 14: Eine Grafik, in welcher die Induktionsperioden nach Bleichen bzw. Desodorieren von Palmöl mit verschiedenen Bleicherden für verschiedene Verfahrensführungen wiedergegeben sind;
- 30

[0047] In Figur 1 sind schematisch die Einzelschritte dargestellt, die bei einer physikalischen Raffination von Palmöl nach dem Stand der Technik durchlaufen werden. Das rohe Palmöl wird zunächst bei 95 °C und einem verminderten Druck von 100 mbar während 15 Minuten entgast und getrocknet. Dem getrockneten Palmöl werden dann zum Entschleimen 0,06 Gew.-% Phosphorsäure zugegeben und die Mischung bei Atmosphärendruck und 95 °C für 15 Minuten gerührt. Anschließend wird der Mischung in einer zweiten Entschleimungsstufe 0,2 Gew.-% Wasser zugegeben und die Mischung für weitere 10 Minuten bei Atmosphärendruck und 95 °C gerührt. Anschließend werden für die Nassbleichung zu dem auf 95 °C erwärmten entschleimten Öl 2 Gew.-% einer Bleicherde zugegeben und die Mischung für weitere 20 Minuten bei 95 °C und Atmosphärendruck gerührt. Es wird dann ein Unterdruck von 100 mbar angelegt und die Mischung zum Vakuumbleichen für weitere 30 Minuten auf 95 °C erhitzt. Um die gebrauchte Bleicherde abzutrennen, wird die heiße Mischung über ein Papierfilter filtriert. Das gebleichte Öl wird anschließend noch desodoriert. Dazu wird zunächst für 30 Minuten überhitzter Wasserdampf, der eine Austrittstemperatur von 270 °C aufweist, und anschließend für weitere 60 Minuten überhitzter Wasserdampf, der eine Austrittstemperatur von 240 °C aufweist, durch das Öl geleitet, wobei ein Vollraffinat erhalten wird.

35

[0048] Figur 2 zeigt den Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens am Beispiel einer Raffination von Palmöl. Das rohe Palmöl, das nicht getrocknet und entgast werden muss, wird mit 0,28 Gew.-% einer 25 %-igen Zitronensäurelösung versetzt und zum Entschleimen für 10 Minuten bei 45 °C und Atmosphärendruck gerührt. Anschließend wird bei 45 °C die Bleicherde zugegeben und die Mischung zum Nassbleichen bei Atmosphärendruck und 45 °C für 20 Minuten gerührt. Zum Vakuumbleichen wird die Mischung auf 95 °C erhitzt und dann für 30 Minuten ein Unterdruck von 100 mbar angelegt. Die gebrauchte Bleicherde wird abgetrennt, indem die heiße Mischung über ein Papierfilter filtriert wird. Das filtrierte Öl wird dann wie oben beschrieben noch desodoriert.

45

50

Beispiele:

- [0049]** Die Erfindung wird im Weiteren an Hand von Beispielen weiter erläutert.
- 55 **[0050]** Es wurden die folgenden Analysemethoden angewendet:

Oberfläche/Porenvolumen:

5 **[0051]** Die spezifische Oberfläche wurde an einem vollautomatischen Stickstoffporosimeter der Firma Micromeritics, Typ ASAP 2010, gemäß DIN 66131 durchgeführt. Das Porenvolumen wurde unter Anwendung der BJH Methode ermittelt (E.P Barrett, L.G. Joyner, P.P. Haienda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373). Porenvolumina bestimmter Porengößerebereiche werden durch Aufsummieren inkrementeller Porenvolumina bestimmt, die aus der Auswertung der Adsorptionsisotherme nach BJH erhalten werden. Das Gesamtporenvolumen nach der BJH-Methode bezieht sich auf Poren mit einem Durchmesser von 2 bis 130 nm.

10 Öl-Analytik:

[0052] Die Farbzahlen in Ölen (Lovibond-Farbzahlen) wurden gemäß AOCS Cc 13b-45 bestimmt. Die Chlorophyll A-Bestimmung erfolgte nach AOCS Cc 13d-55.

15 Silicatanalyse:

[0053] Diese Analyse beruht auf dem Totalaufschluss des Rohtons bzw. des entsprechenden Produktes. Nach dem Auflösen der Feststoffe werden die Einzelkomponenten mit herkömmlichen spezifischen Analysemethoden, wie z.B. ICP, analysiert und quantifiziert.

20 Ionenaustauschkapazität:

25 **[0054]** Zur Bestimmung der Ionenaustauschkapazität (IUF) wurde der zu untersuchende Rohnton über einen Zeitraum von zwei Stunden bei 105°C getrocknet. Danach wurde das getrocknete Material mit einem Überschuss an wässriger 2N NH₄Cl-Lösung eine Stunde unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Nach einer Standzeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde filtriert, worauf der Filterkuchen gewaschen, getrocknet und vermahlen wurde und der NH₄-Gehalt im Rohnton durch Stickstoffbestimmung (CHN-Analysator der Fa. Leco) nach den Herstellerangaben ermittelt wurde. Der Anteil und die Art der ausgetauschten Metallionen wurde im Filtrat durch ICP-Spektroskopie bestimmt.

30 Röntgendiffraktometrie:

[0055] Die Röntgenaufnahmen werden an einem hochauflösenden Pulverdiffraktometer der Fa. Phillips (X'-Pert-MPD (PW 3040)) erstellt, das mit einer Cu-Anode ausgerüstet war.

35 Bestimmung des Trockensiebrückstandes

40 **[0056]** Etwa 50 g des zu untersuchenden luftgetrockneten Minerals werden auf einem Sieb der Maschenweite 45 µm eingewogen. Das Sieb wird an einen Staubsauger angeschlossen, der über ein unter dem Siebboden kreisenden Saugschlitz alle Anteile, die feiner als das Sieb sind, durch das Sieb herausaugt. Das Sieb wird mit einem Plastikdeckel abgedeckt und der Staubsauger eingeschaltet. Nach 5 Minuten wird der Staubsauger abgeschaltet und die Menge der auf dem Sieb verbliebenen gröbereren Anteile durch Differenzwägung ermittelt.

Glühverlust:

45 **[0057]** In einem geglühten gewogenen Porzellantiegel mit Deckel wird ca. 1 g getrocknete Probe auf 0,1 mg genau eingewogen und 2 h lang bei 1000 °C im Muffelofen geglüht. Danach wird der Tiegel im Exsikkator abgekühlt und ausgewogen.

50 Beispiel 1

Charakterisierung der naturaktiven Bleicherde

55 **[0058]** Ein für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete natürliche Bleicherde, die von der Süd-Chemie AG, München, DE, unter der Bezeichnung EX 1221(l) angeboten wird, wurde hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind in Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

EP 2 052 065 B1

Tabelle 1

Physikalisch-chemische Analyse der NABE		
Spezifische Oberfläche (BET) (m ² /g)		213
Porenvolumen (ml/g)		0,85
Kationenaustauschkapazität (meq/100g)		54
Sedimentvolumen in Wasser (ml/2g)		< 10
Silicatanalyse:		
SiO ₂ (Gew.-%)		70,9
Fe ₂ O ₃ (Gew.-%)		2,7
Al ₂ O ₃ (Gew.-%)		9,6
CaO (Gew.-%)		1,4
MgO (Gew.-%)		4,3
Na ₂ O (Gew.-%)		0,36
K ₂ O (Gew.-%)		1,3
TiO ₂ (Gew.-%)		0,20
Glühverlust (2h 1000°C)		7,7
Summe (Gew.-%)		98,46

[0059] Weiter wurde die in Tabelle 1 charakterisierte Bleicherde auf den Anteil am Porenvolumen untersucht, der von Poren mit bestimmten Radien gebildet wird. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 2 a bis c zusammengefasst.

Tabelle 2a

Relative Anteile der Poren am Porenvolumen					
Bereich	0 - 75 Å	0 - 140 Å	0 - 250 Å	0 - 800 Å	> 800 Å
Anteil (%)	10,3	19,3	34,1	78,0	22,0

Tabelle 2b

Relative Anteile der Poren am Porenvolumen					
Bereich	0 - 75 Å	75 - 140 Å	140 - 250 Å	250 - 800 Å	> 800 Å
Anteil (%)	10,3	9,0	14,8	43,9	22,0

Tabelle 2c

Relative Anteile der Poren am Porenvolumen						
Bereich	0 - 75 Å	75 - 800 Å	> 75 Å	> 140 Å	> 250 Å	> 800 Å
Anteil (%)	10,3	67,7	89,7	80,7	65,9	22,0

Beispiel 2

Aktivierung des Rohtons mit Schwefelsäure

[0060] Die in Beispiel 1 charakterisierte NABE EX 1221 (I) wurde mit Wasser vermischt und anschließend mit 3 Gew.-% H₂SO₄ aktiviert. Hierzu wurden 100 g auf 9,3% H₂O getrocknetes Pulver mit 208 g Wasser und 2,83 g H₂SO₄ (96%-ig) in einem Becherglas innig vermengt. Das entstehende Gemisch wurde bei 110°C auf einen Wassergehalt von 9,4% getrocknet und anschließend auf eine typische Bleicherdefeinheit vermahlen (Trockensiebückstand auf 63 µm Sieb: 20 bis 40 Gew.-%; Trockensiebückstand auf 25 µm Sieb: 50 bis 65 Gew.-%). Eine derartige Bleicherde wird von der Süd-Chemie AG unter der Bezeichnung "EX 1221 (II)" angeboten.

Beispiel 3

Raffination von Palmöl

- 5 **[0061]** Mit der in Beispiel 1 charakterisierten NABE sowie der in Beispiel 2 erhaltenen SMBE wurde Palmöl raffiniert, wobei die in Tabelle 3 angegebenen Bedingungen eingehalten wurden.
- [0062]** Es wurde eine 50 %-ige H_3PO_4 -Lösung sowie eine 25 %-ige Zitronensäurelösung verwendet.
- [0063]** Am raffinierten Öl wurde nach dem Bleichen sowie nach dem Desodorieren jeweils die Lovibond-Farbzahl rot und gelb bestimmt sowie der Gehalt an Eisen und Phosphor.
- 10 **[0064]** Zur Messung der Induktionsperiode wurde jeweils der Ranzimat-Test durchgeführt (Ranzimat 743, Fa. Metrohm). Dazu wurde ein konstanter Luftstrom durch die erwärmte Probe geleitet und in einem mit destilliertem Wasser gefüllten Messgefäß aufgefangen. Bei der Oxidation entstehen kurzkettige organische Säuren, insbesondere Ameisensäure, die sich im destillierten Wasser des Messgefäßes lösen. Es wurde die Leitfähigkeit des destillierten Wassers in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Leitfähigkeit bleibt zunächst konstant und steigt dann an. An den ansteigenden
- 15 Ast der Kurve wurde eine Tangente angelegt und auf der x-Achse die Induktionszeit abgelesen.
- [0065]** Die bei den Messungen erhaltenen Werte sind in den Figuren 1 bis 14 wiedergegeben.
- [0066]** Zusätzlich wurden die Bleicheigenschaften für zwei hochaktive Bleicherden (Optimum 215 FF und Optimum 215 FF v.E. der Süd-Chemie AG, München, DE) untersucht. Die Ergebnisse sind in die Figuren ebenfalls mit aufgenommen.

20

Tabelle 3: Raffination von Palmöl

		3A	3A.1	3A.2	3B.1	3B.2	3C
25	Trocknen & Entgasen	95 °C 15 min 100 mbar	95 °C 15 min 100 mbar	95 °C 15 min 100 mbar	--	--	--
30	Entschleimung (1. Stufe)	0,06 % H_3PO_4 95°C 15 min atm	--	--	--	--	--
35	Entschleimung (2. Stufe)	0,2% H_2O 95°C 10 min atm	0,2% H_2O 95°C 10 min atm		0,2% H_2O 45°C 10 min atm	--	0,28% H_3Cit 45°C 10 min atm
40	Nassbleichung	BE-Zugabe 2% BE 95°C 95°C 20 min atm	2% BE 95°C 95°C 20 min atm		2% BE 45°C 45°C 20min atm	--	2% BE 45°C 45°C 20 min atm
45	Vakuumbleichung	BE-Zugabe -- 95°C 30 min 100 mbar	-- 95°C 30 min 100 mbar	2% BE 95°C 95°C 30 min 100 mbar	-- 95°C 30 min 100 mbar	2% BE 45°C 95°C 30 min 100 mbar	-- 95°C 30 min 100 mbar
50	Desodorierung			270°C 30 min 240°C 60 min			

55

- [0067]** In Figur 3 sind die Werte für die Lovibond-Farbzahl rot angegeben, die nach dem Bleichen sowie nach dem Desodorieren bestimmt wurden. Zum Bleichen wurde die in Beispiel 2 erhaltene oberflächenaktivierte Bleicherde (EX

1221 (II)) verwendet.

[0068] Bei einer Raffination nach dem Stand der Technik (Versuchsführung 3A) wird nach dem Bleichen eine Lovibond-Farbzahl rot von 16,5 und nach dem Desodorieren eine Lovibond-Farbzahl rot von 2,7 erreicht.

[0069] Verzichtet man auf eine Entschleimung und führt lediglich eine Vakuumbleichung bei 95°C durch (Verfahrensführung 3A.2) erreicht man nach dem Bleichen bereits eine Lovibond-Farbzahl rot von 10,8 und nach dem Desodorieren eine Lovibond-Farbzahl rot von 2,6. Erniedrigt man die Temperatur beim Bleichen erfindungsgemäß auf 45 °C (Verfahrensführung 3B.2) erreicht man zwar nach dem Bleichen eine Lovibond-Farbzahl rot von 12,9. Nach dem Desodorieren erreicht man jedoch eine noch niedrigere Lovibond-Farbzahl rot von 2,3.

[0070] Verzichtet man auf eine Entschleimung mit Säure und führt lediglich eine Nassbleichung bei 95 °C und eine anschließende Vakuumbleichung durch (Versuchsführung 3A.1), wird nach dem Bleichen eine Lovibond-Farbzahl rot von 11,7 und nach dem Desodorieren eine Lovibond-Farbzahl rot von 2,6 erreicht. Erniedrigt man die beim Bleichen verwendete Temperatur erfindungsgemäß auf 45 °C (Verfahrensführung 3B.1), erhält man nach dem Bleichen zwar eine Lovibond-Farbzahl rot von 13,3. Nach dem Desodorieren sinkt die Lovibond-Farbzahl rot jedoch auf 2,4 und ist damit deutlich besser als beim Verfahren nach dem Stand der Technik.

[0071] Führt man die Entschleimung unter Zusatz von Zitronensäure aus, gefolgt von einer Nassbleichung bei 45 °C (Versuchsführung 3C), erhält man nach dem Bleichen zwar eine Lovibond-Farbzahl von 13,7. Nach dem Desodorieren sinkt die Lovibond-Farbzahl rot jedoch auf 2,2.

[0072] In Figur 4 sind die Lovibond-Farbzahlen rot und gelb dargestellt, die unter Verwendung einer SMBE (EX 1221 (II)) nach Bleichen und Desodorieren erhalten werden. Die Lovibond-Farbzahl gelb folgt dabei dem Trend der Lovibond-Farbzahl rot. Bei Verfahrensführung nach dem Stand der Technik (Verfahrensführung 3A) wird eine Lovibond-Farbzahl gelb von 46 erhalten. Ohne Entschleimung und lediglich einer Vakuumbleichung bei 95 °C (Verfahrensführung 3A.2) wird bereits eine Lovibond-Farbzahl gelb von 39 erreicht. Senkt man die Bleichtemperatur auf 45°C ab (Verfahrensführung 3B.2), wird eine Lovibond-Farbzahl gelb von 35 erhalten. Bei einer Nassbleichung bei 95°C (Verfahrensführung 3A.1) wird eine Lovibond-Farbzahl gelb von 39 erreicht. Senkt man die Temperatur der Nassbleichung auf 45 °C ab (Verfahrensführung 3B.1), sinkt die Lovibond-Farbzahl gelb auf 32. Wird schließlich die Entschleimung unter Zusatz von Zitronensäure durchgeführt (Verfahrensführung 3C), sinkt die Lovibond-Farbzahl gelb auf 31.

[0073] Werden die Gehalte an Eisen und Phosphor bestimmt, so liegen diese, wie in Fig. 5 gezeigt, für alle Verfahrensvarianten unterhalb der Nachweisgrenze.

[0074] Im Ranzimat-Test (Fig. 6) erreicht das nach dem Stand der Technik raffinierte Palmöl (Verfahrensführung 3A) eine Induktionsperiode von 11,4 h. Verzichtet man auf ein Entschleimen und führt lediglich eine Vakuumbleichung bei 95 °C durch (Verfahrensführung 3A.2), so sinkt die Induktionsperiode auf 9,2 h. Senkt man bei dieser Verfahrensführung die beim Bleichen verwendete Temperatur auf 45 °C (Verfahrensführung 3B.2), so erhöht sich die Induktionsperiode bereits auf 9,9 h. Bei einer Nassbleichung bei 95 °C (Verfahrensführung 3A.1) wird eine Induktionsperiode von 9,2 h erreicht. Diese erhöht sich auf 9,7 h, wenn die beim Nassbleichen verwendete Temperatur auf 45 °C abgesenkt wird (Verfahrensführung 3B.1). Wird schließlich zum Entschleimen noch Zitronensäure zugesetzt (Verfahrensführung 3C), so wird eine Induktionsperiode von 10,8 h erreicht, die dem Wert, der für das Verfahren nach dem Stand der Technik erreicht wird, nahezu entspricht.

[0075] In Figur 7 sind die Lovibond-Farbzahlen rot wiedergegeben, die jeweils nach dem Bleichen bzw. nach dem Desodorieren gemessen wurden, wobei die Raffination mit verschiedenen Bleicherden durchgeführt wurde. Die Bleicherde "Optimum 215 FF" der Süd-Chemie AG entspricht einer hochaktiven Bleicherde, die durch Extrahieren natürlicher Tone mit heißer Mineralsäure erhalten wird. Bei einer Raffination nach dem Stand der Technik (Verfahrensführung 3A) wird nach dem Bleichen eine Lovibond-Farbzahl rot von 9,3 und nach dem Desodorieren eine Lovibond-Farbzahl rot von 2,2 erhalten. Bei einer Vakuumbleichung bei einer Temperatur von 45°C (Verfahrensführung 3B.2) sinkt die Lovibond-Farbzahl rot nach dem Bleichen auf 8,3 und nach dem Desodorieren auf 2,1. Wird zusätzlich noch beim Entschleimen Zitronensäure zugesetzt (Verfahrensführung 3C), so wird nach dem Bleichen eine Lovibond-Farbzahl rot von 8,6 erhalten. Nach dem Desodorieren sinkt die Lovibond-Farbzahl rot jedoch auf 1,9 ab.

[0076] Der gleiche Trend wird, wie bereits erläutert, auch für die oberflächenaktivierte Bleicherde "EX 1221 (II)" erhalten.

[0077] Wird die in Beispiel 1 charakterisierte naturaktive Bleicherde verwendet (EX 1221 (I)), wird bei der Verfahrensführung 3A nach dem Stand der Technik nach dem Bleichen eine Lovibond-Farbzahl rot von >20 gemessen und nach dem Desodorieren eine Lovibond-Farbzahl rot von 2,7. Wird lediglich eine Vakuumbleichung bei 45 °C durchgeführt (Verfahrensführung 3B.2), sinkt die Lovibond-Farbzahl rot nach dem Bleichen auf 16,2 und nach dem Desodorieren auf 2,3. Bei einer Entschleimung unter Zusatz von Zitronensäure sinkt die Lovibond-Farbzahl rot nach dem Bleichen auf 16,8 und nach dem Desodorieren auf 2,0.

[0078] Ein entsprechender Trend ergibt sich bei der in Fig. 8 im Vergleich zur Lovibond-Farbzahl rot wiedergegebenen Lovibond-Farbzahl gelb.

[0079] Bei Verwendung der HPBE "Optimum 215 FF" wird nach Bleichen und Desodorieren nach der Verfahrensführung 3A eine Lovibond-Farbzahl gelb von 31 erhalten. Diese sinkt auf 26, wenn lediglich eine Vakuumbleichung bei 45

°C durchgeführt wird (Verfahrensführung 3B.2). Wird bei der Entschleimung noch Zitronensäure zugesetzt (Verfahrensführung 3C), kann die Lovibond-Farbzahl gelb auf 23 abgesenkt werden.

[0080] Der gleiche Trend ergibt sich, wie bereits erläutert, auch für die SMBE "EX 1221 (II)".

[0081] Wird die naturaktive Bleicherde aus Beispiel 1 verwendet (EX 1221 (I)), wird bei der Verfahrensführung 3A nach dem Stand der Technik eine Lovibond-Farbzahl gelb von 39 erhalten. Wird lediglich eine Vakuumbleichung bei 45 °C durchgeführt (Verfahrensführung 3B.2), wird eine Lovibond-Farbzahl gelb von 27 erreicht. Wird die Entschleimung unter Zusatz von Zitronensäure durchgeführt (Verfahrensführung 3C), wird ebenfalls eine Lovibond-Farbzahl gelb von 27 erhalten.

[0082] Wie sich aus Fig. 9 ergibt, wird lediglich bei Verwendung der HPBE "Optimum 215 FF" eine höhere Menge an Eisen und Phosphor gemessen, wenn lediglich eine Vakuumbleichung bei 45 °C durchgeführt wird (Verfahrensführung 3B.2).

[0083] Bei den in Fig. 10 dargestellten Induktionsperioden ergibt sich, das bei Verwendung der HPBE "Optimum 215 FF" bei einer Verfahrensführung 3A nach dem Stand der Technik eine Induktionsperiode von 12,0 h gemessen wird. Wird lediglich eine Vakuumbleichung bei 45 °C durchgeführt (Verfahrensführung 3B.2), so sinkt die Induktionsperiode auf 7,7 h. Wird jedoch zusätzlich Zitronensäure beim Entschleimen zugefügt (Verfahrensführung 3C), kann wieder eine Induktionsperiode von 11,6 h erreicht werden, die annähernd den Ergebnissen der Verfahrensführung 3A entspricht.

[0084] Ein ähnlicher Trend ergibt sich, wie bereits erläutert, bei Verwendung der SMBE "EX 1221 (II)".

[0085] Verwendet man die in Beispiel 1 charakterisierte natürliche Bleicherde "EX 1221 (I)" ergibt sich bei einer Verfahrensführung nach dem Stand der Technik (Verfahrensführung 3A) eine Induktionsperiode von 8,7 h. Wird lediglich eine Vakuumbleichung bei 45 °C durchgeführt (Verfahrensführung 3B.2), so sinkt die Induktionsperiode auf 8,1 h. Wird jedoch bei der Entschleimung Zitronensäure zugesetzt (Verfahrensführung 3C), wird eine Induktionsperiode von 11,6 erreicht, die nahezu dem Wert entspricht, der für eine HPBE im Verfahren nach dem Stand der Technik erreicht wird.

[0086] In Figur 11 sind die Lovibond-Farbzahlen rot dargestellt, die nach dem Bleichen bzw. dem Desodorieren gemessen werden, wobei unterschiedliche Mengen an Bleicherden verwendet wurden.

[0087] Bei der HPBE "Optimum 215 FF" wird bei einer Einsatzmenge von 2,0 Gew.-% nach dem Bleichen eine Lovibond-Farbzahl rot von 9,3 und nach dem Desodorieren eine Lovibond-Farbzahl rot von 2,2 erreicht, wenn nach dem Stand der Technik raffiniert wird (Verfahrensführung 3A). Reduziert man die eingesetzte Bleicherdemenge auf 1,4 Gew.-%, so steigt die Lovibond-Farbzahl rot nach dem Bleichen auf 15,2 und nach dem Desodorieren auf 2,7.

[0088] Verwendet man zur Entschleimung Zitronensäure (Verfahrensführung 3C), so erhält man bei einer Einsatzmenge von 2,0 Gew.-% Bleicherde eine Lovibond-Farbzahl von 8,6 nach dem Bleichen und von 1,9 nach dem Desodorieren. Diese Werte steigen auf 12,2 bzw. 2,2 an, wenn die Bleicherdemenge auf 1,4 % erniedrigt wird.

[0089] Bei Verwendung der naturaktiven Bleicherde aus Beispiel 1 "EX 1221 (I)", wird bei der Verfahrensführung 3A nach dem Stand der Technik nach dem Bleichen eine Lovibond-Farbzahl rot von >20 und nach dem Desodorieren eine Lovibond-Farbzahl von 2,7 erreicht. Verwendet man die erfindungsgemäße Verfahrensführung 3C, so werden bei einer zugesetzten Bleicherdemenge von 2,0 % nach dem Bleichen eine Lovibond-Farbzahl rot von 16,8 und nach dem Desodorieren eine Lovibond-Farbzahl rot von 2,0 erreicht. Verringert man die eingesetzte Bleicherdemenge auf 1,7 %, 1,4 % bzw. 1,1 %, so steigen die Lovibond-Farbzahlen rot nach dem Bleichen zwar auf 18,5 bzw. >20. Nach dem Desodorieren wird jedoch nur eine maßvolle Steigerung auf 2,1, 2,2 bzw. 2,3 erreicht.

[0090] Auch die in Figur 12 im Vergleich zur Lovibond-Farbzahl rot dargestellte Lovibond-Farbzahl gelb ergibt den gleichen Trend. Bei einer Verfahrensführung 3A nach dem Stand der Technik wird bei einer Einsatzmenge von 2,0 % HPBE "Optimum 215 FF" eine Lovibond-Farbzahl gelb von 31 erreicht. Senkt man die Einsatzmenge auf 1,4 %, so steigt die Lovibond-Farbzahl gelb auf 46.

[0091] Wird die erfindungsgemäße Raffination nach der Verfahrensführung 3C verwendet, so erhält man bei einer Einsatzmenge von 2,0 % eine Lovibond-Farbzahl gelb von 23, die bei einem Absenken der zugesetzten Menge auf 1,4 % auf 29 ansteigt. Bei Verwendung der naturaktiven Bleicherde aus Beispiel 1 wird bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung 3C bei einer Einsatzmenge von 2,0 % eine Lovibond-Farbzahl gelb von 27 erhalten, die bei einem Absenken der Einsatzmenge auf 1,7 %, 1,4 %, bzw. 1,1 % nur mäßig von 28 über 30 auf 31 ansteigt.

[0092] Wie Fig. 13 zeigt, kann bei allen Verfahrensvarianten eine Reduzierung des Eisen- bzw. Phosphorgehalts bis unter die Nachweisgrenze erreicht werden.

[0093] Die in Figur 14 dargestellten Induktionsperioden zeigen den gleichen Trend. Bei einer erfindungsgemäßen Verfahrensführung kann die Einsatzmenge reduziert werden, ohne dass dramatische Einbußen bei der Haltbarkeit in Kauf genommen werden müssen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen von Ölen und Fetten, wobei

EP 2 052 065 B1

- ein aus einer pflanzlichen oder tierischen Quelle gewonnenes Rohöl bereitgestellt wird;
 - das Rohöl bei einer Temperatur im Bereich von 35 bis 55 °C entschleimt wird, wobei dem Rohöl zum Entschleimen Zitronensäure zugegeben wird;
 - das Rohöl auf eine Temperatur im Bereich von 35 bis 55 °C erhitzt wird;
 - zu dem erhitzten Rohöl eine Bleicherde zugegeben wird;
 - das erhitze Rohöl gebleicht wird, wobei das Bleichen ein Nassbleichen sowie ein Vakuumbleichen umfasst, wobei das Nassbleichen bei einer Temperatur im Bereich von 35 bis 55 °C durchgeführt wird; und
 - die Bleicherde von dem gebleichten Rohöl abgetrennt wird.
- 10 2. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Rohöl einen Phosphorgehalt von weniger als 100 ppm aufweist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Rohöl Palmöl ist.
- 15 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem Rohöl zum Entschleimen Wasser in einer Menge von zumindest 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Rohöl, zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zitronensäure, berechnet als Monohydrat und bezogen auf dem Rohöl, in einer Menge von 0,02 bis 0,8 Gew.-% zugegeben wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Bleicherde eine naturaktive Bleicherde ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Bleicherde eine mit Säure oberflächenaktivierte Bleicherde ist.

Claims

- 30 1. Process for the bleaching of oils and fats, wherein
- a crude oil produced from a plant or animal source is provided;
 - the crude oil is degummed at a temperature in the range from 35 to 55°C, wherein citric acid is added to the crude oil for the degumming;
 - the crude oil is heated to a temperature in the range from 35 to 55°C;
 - a bleaching earth is added to the heated crude oil;
 - the heated crude oil is bleached, wherein the bleaching includes a wet bleaching and a vacuum bleaching, wherein the wet bleaching is carried out at a temperature in the range from 35 to 55°C; and
 - the bleaching earth is separated off from the bleached crude oil.
- 35 2. Process according to one of the previous claims, wherein the crude oil has a phosphorous content of less than 100 ppm.
3. Process according to one of the previous claims, wherein the crude oil is palm oil.
- 45 4. Process according to one of the previous claims, wherein water is added to the crude oil in a quantity of at least 0.05 wt.-%, relative to the crude oil, for the degumming.
5. Process according to one of the previous claims, wherein citric acid, calculated as monohydrate and relative to the crude oil, is added in a quantity of 0.02 to 0.8 wt.-%.
- 50 6. Process according to one of the previous claims, wherein the bleaching earth is a naturally active bleaching earth.
7. Process according to one of claims 1 to 5, wherein the bleaching earth is a bleaching earth surface-activated with acid.

Revendications

- 55 1. Procédé pour blanchir des huiles ou des matières grasses, dans lequel

EP 2 052 065 B1

- une huile brute, issue d'une source végétale ou animale est préparée
- l'huile brute est débourbée à une température comprise dans une plage entre 35 à 55 °C en ajoutant à l'huile brute pour le débourbage de l'acide citrique
- l'huile brute est chauffée à une température comprise dans une plage de 35 à 55°C
- une smectite est ajoutée à l'huile brute chauffée
- l'huile brute chauffée est blanchie, le blanchiment comprenant un blanchiment humide et un blanchiment dans le vide et le blanchiment humide est réalisé à une température comprise dans une plage entre 35 et 55°C ; et
- la smectite est séparée de l'huile blanchie.

5

10 **2.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'huile brute a une teneur en phosphore de moins de 100 ppm.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'huile brute est de l'huile de palme.

15 **4.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel une quantité d'eau d'au moins de 0.05% en poids par rapport à l'huile brute est ajoutée.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'acide citrique dans une quantité de 0.02 à 0.8 % en poids, calculé comme monohydrate et par rapport à l'huile brute, est ajouté.

20

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la smectite est une smectite avec une activité naturelle.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la smectite est une smectite dont la surface a été activée par un acide.

25

30

35

40

45

50

55

**Physikalische Raffination von rohem Palmöl
- klassisches Verfahren -**

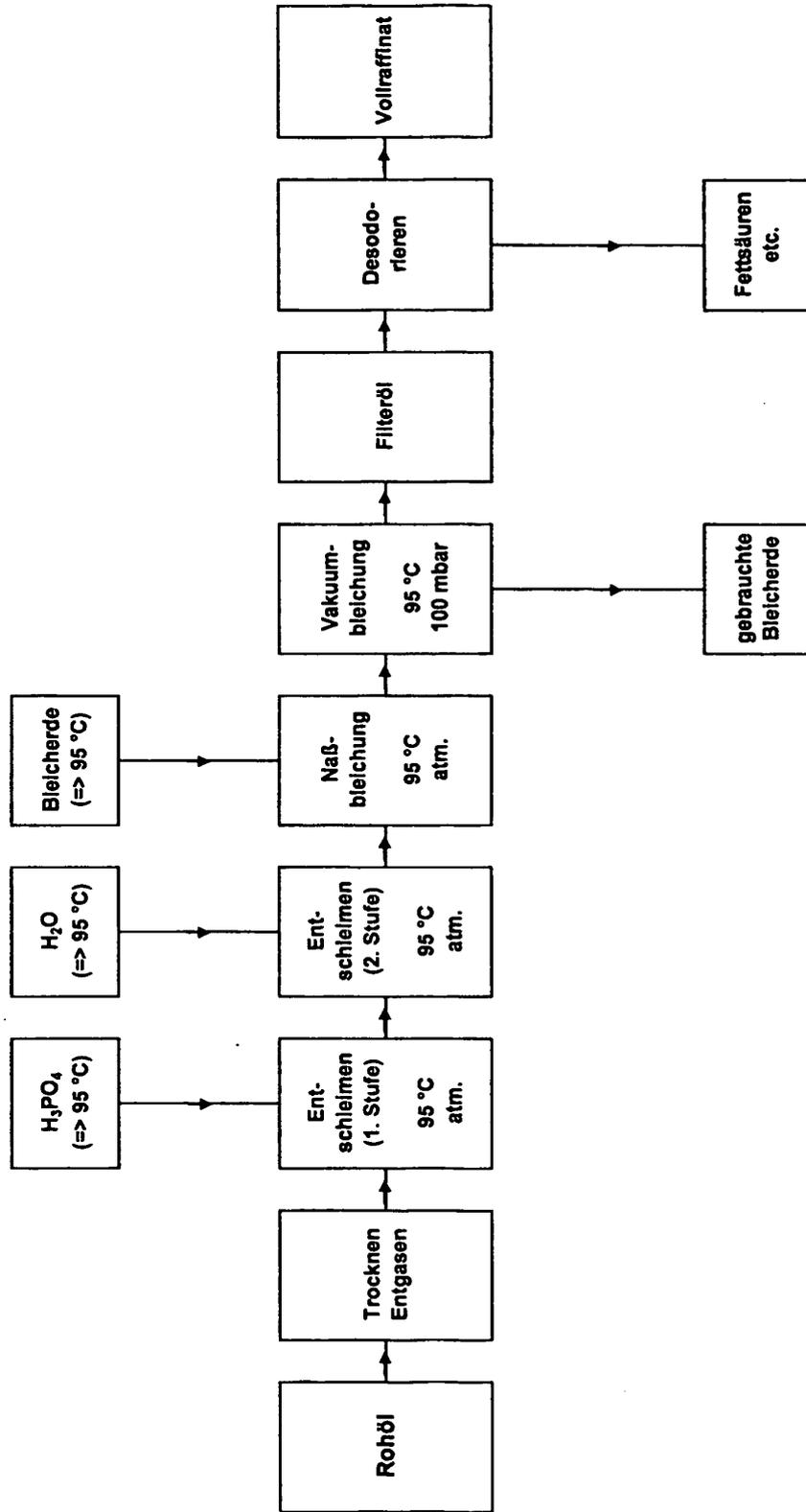


Fig. 1

Physikalische Raffination von rohem Palmöl
 - neues Verfahren -

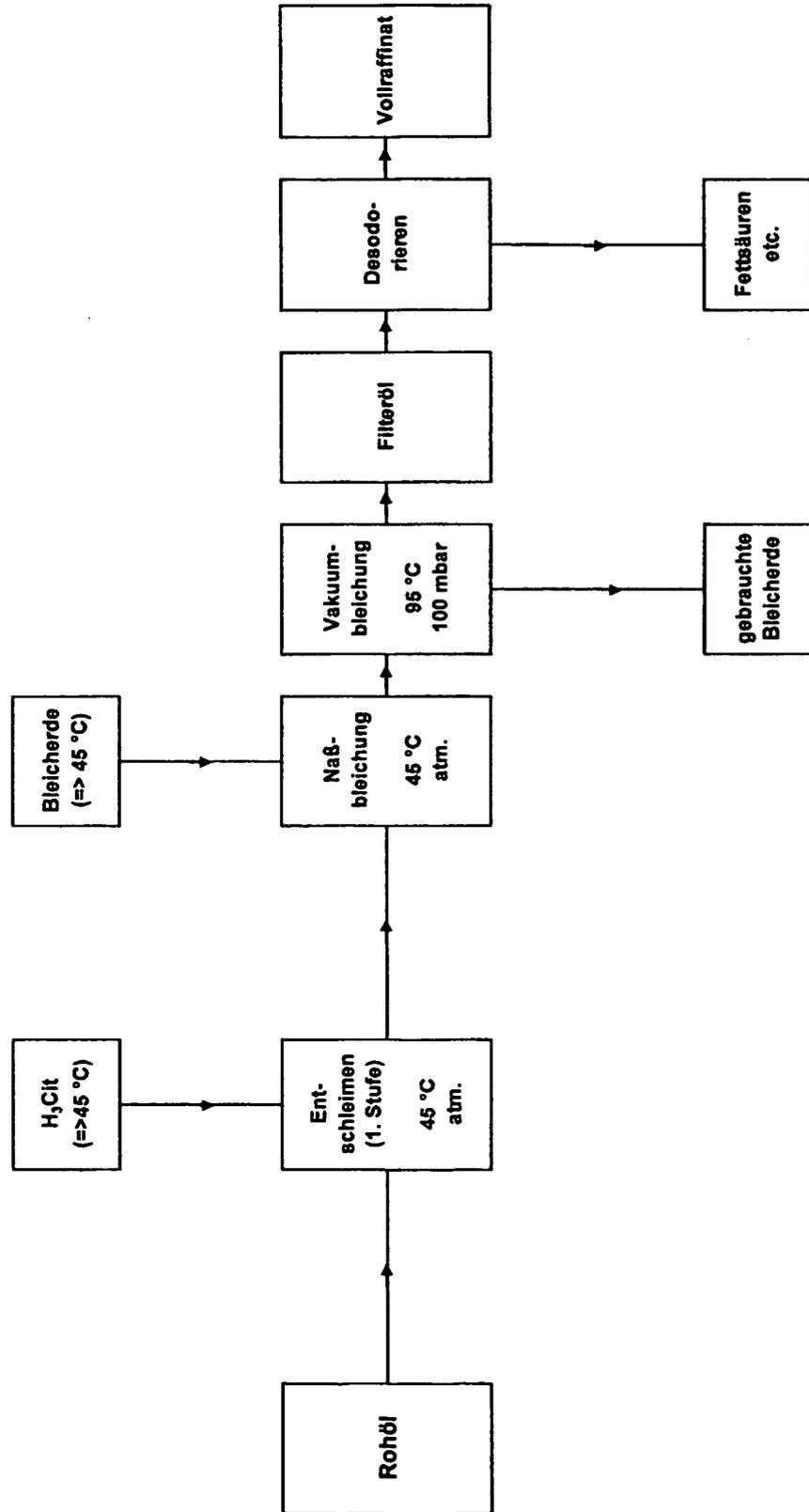


Fig. 2

Bleichung und Desodorierung von Palmöl

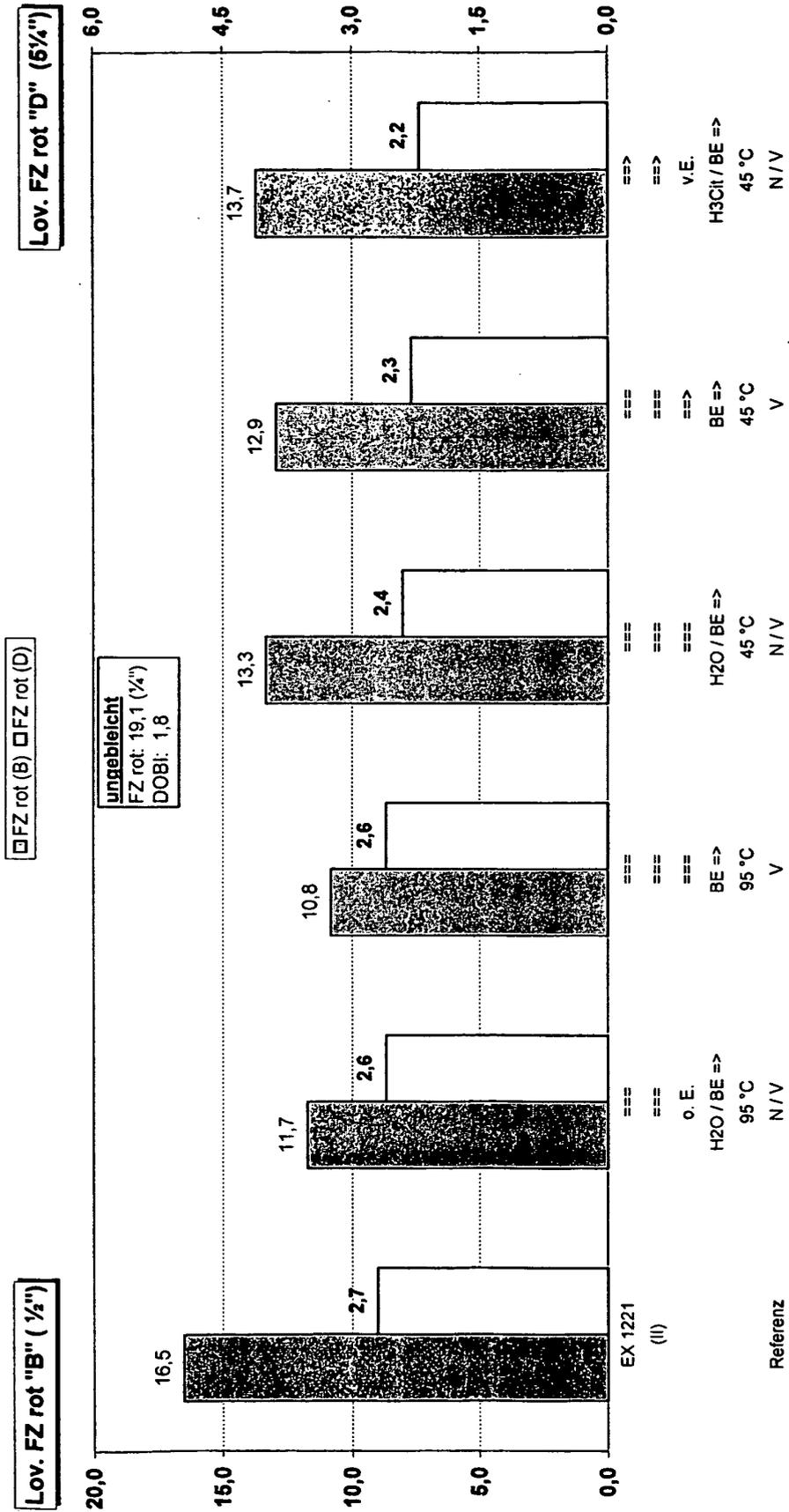


Fig. 3

Bleichung und Desodorierung von Palmöl

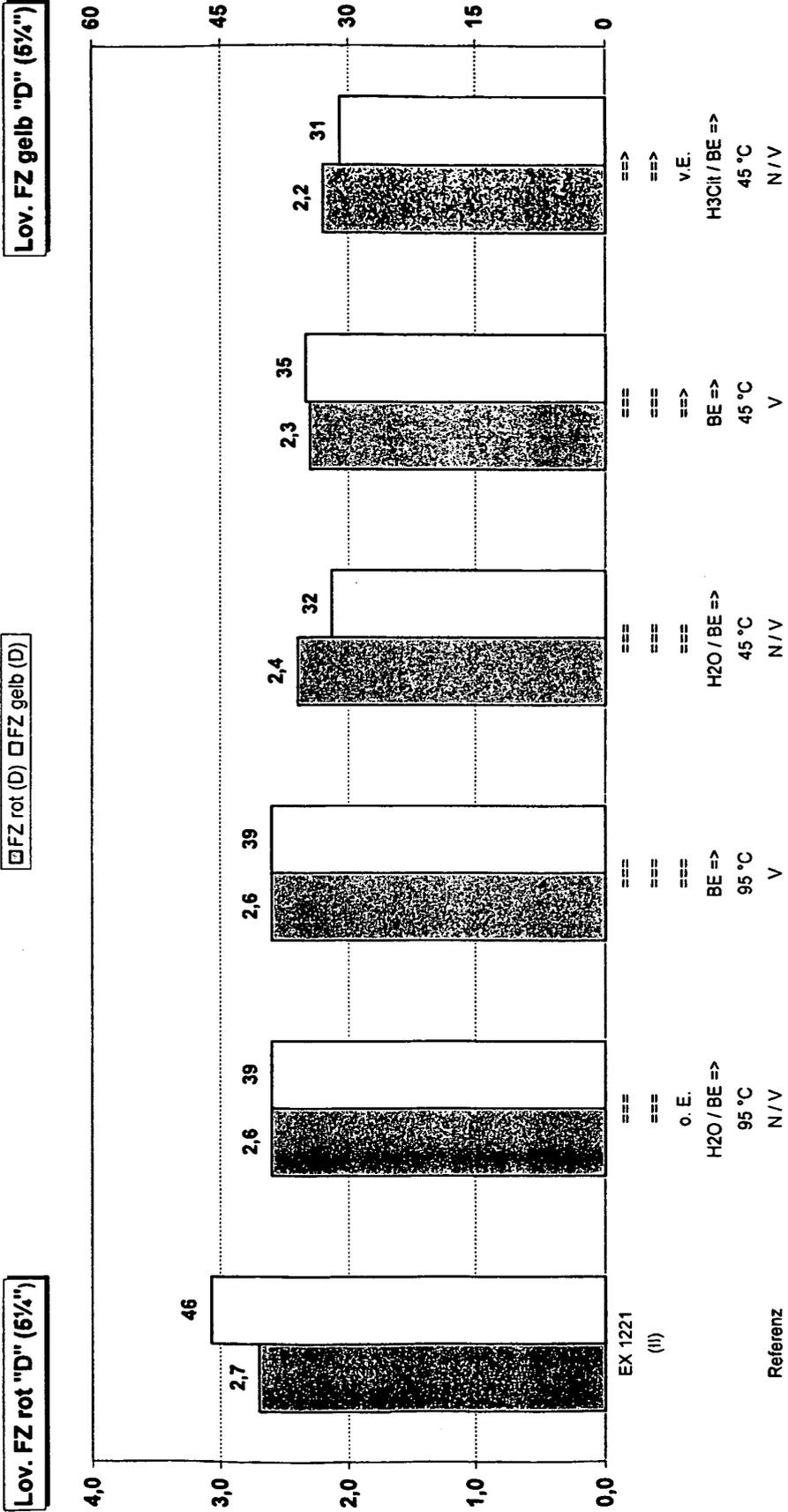


Fig. 4

Bleichung und Desodorierung von Palmöl

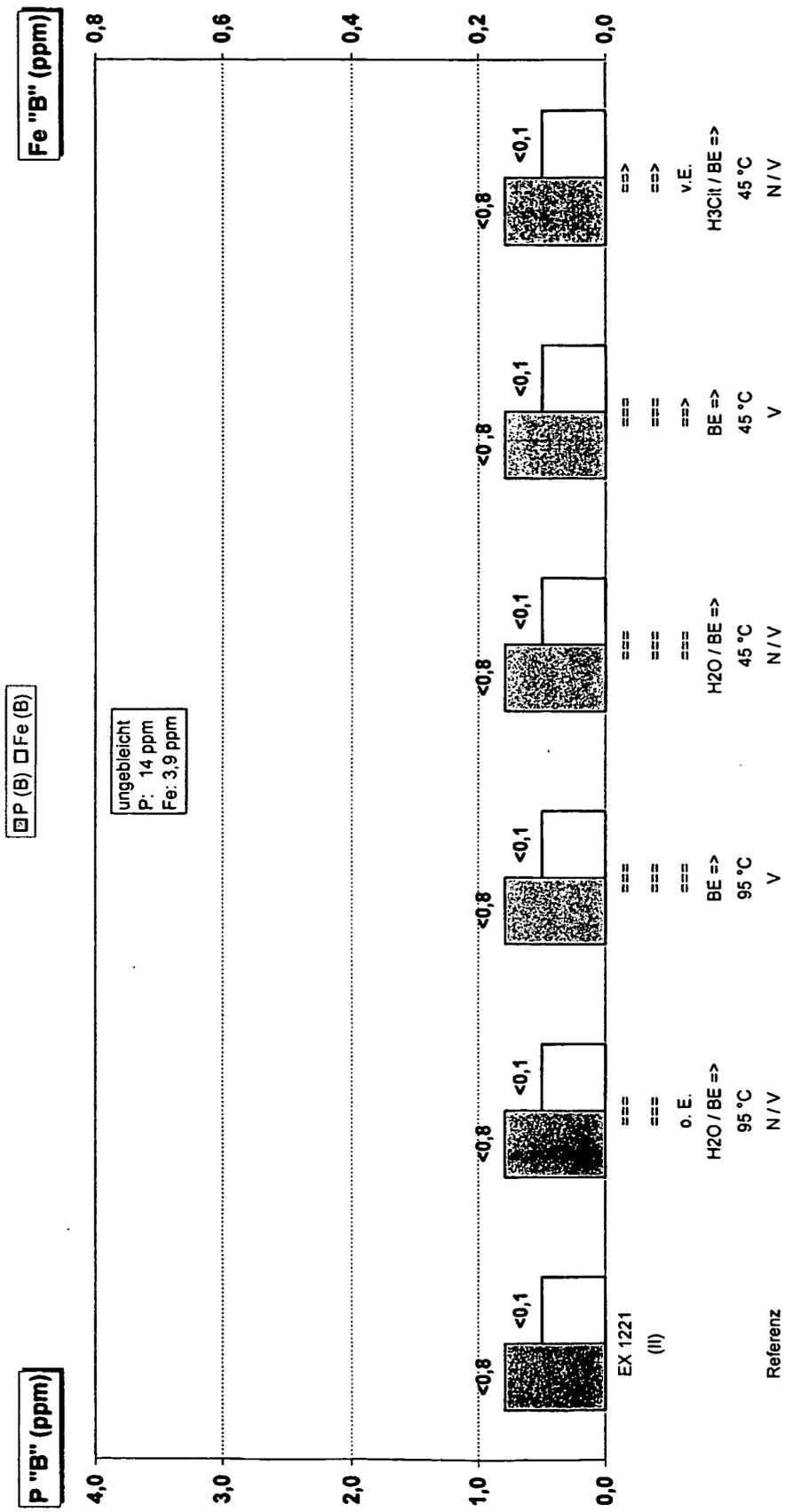


Fig. 5

Bleichung und Desodorierung von Palmöl

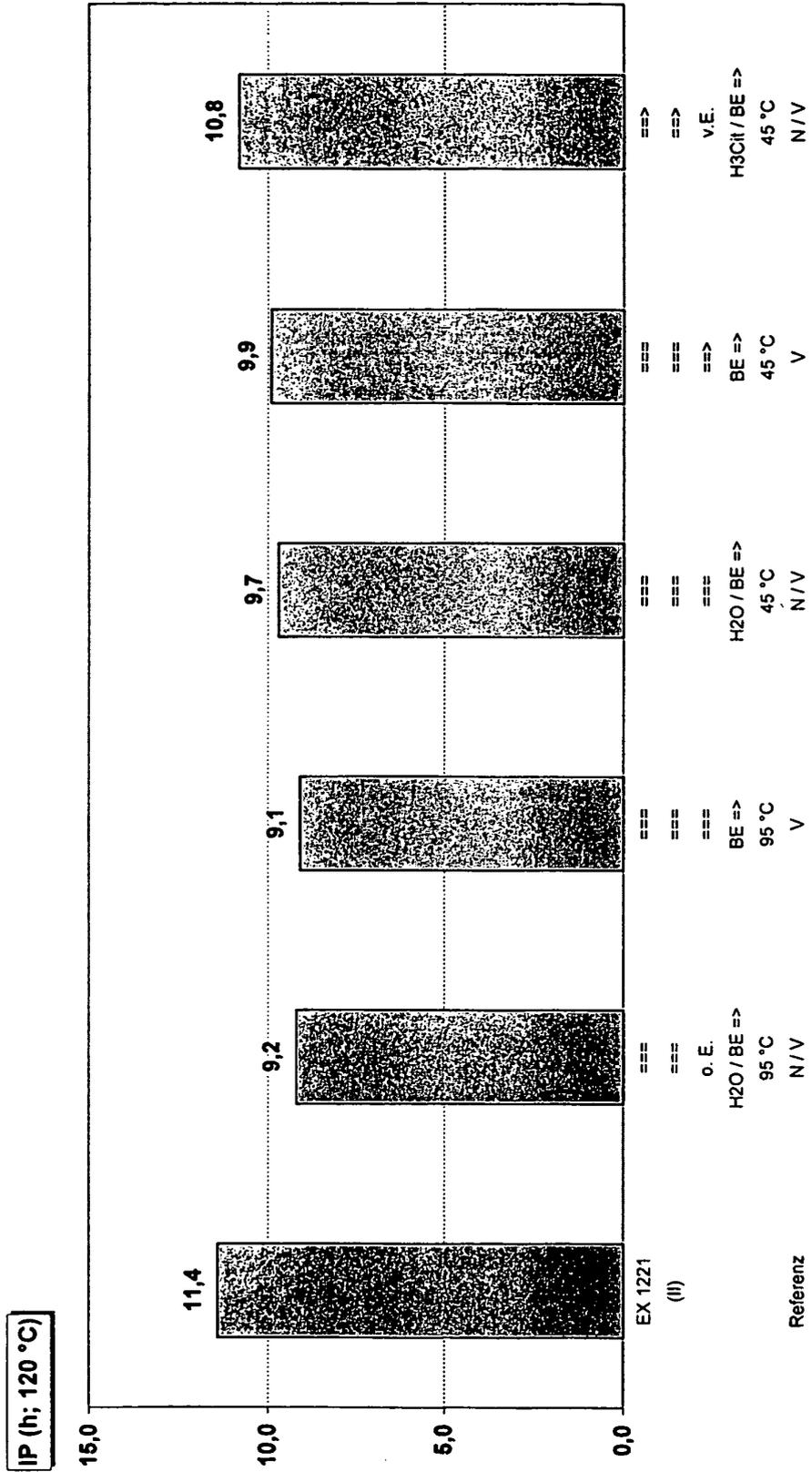


Fig. 6

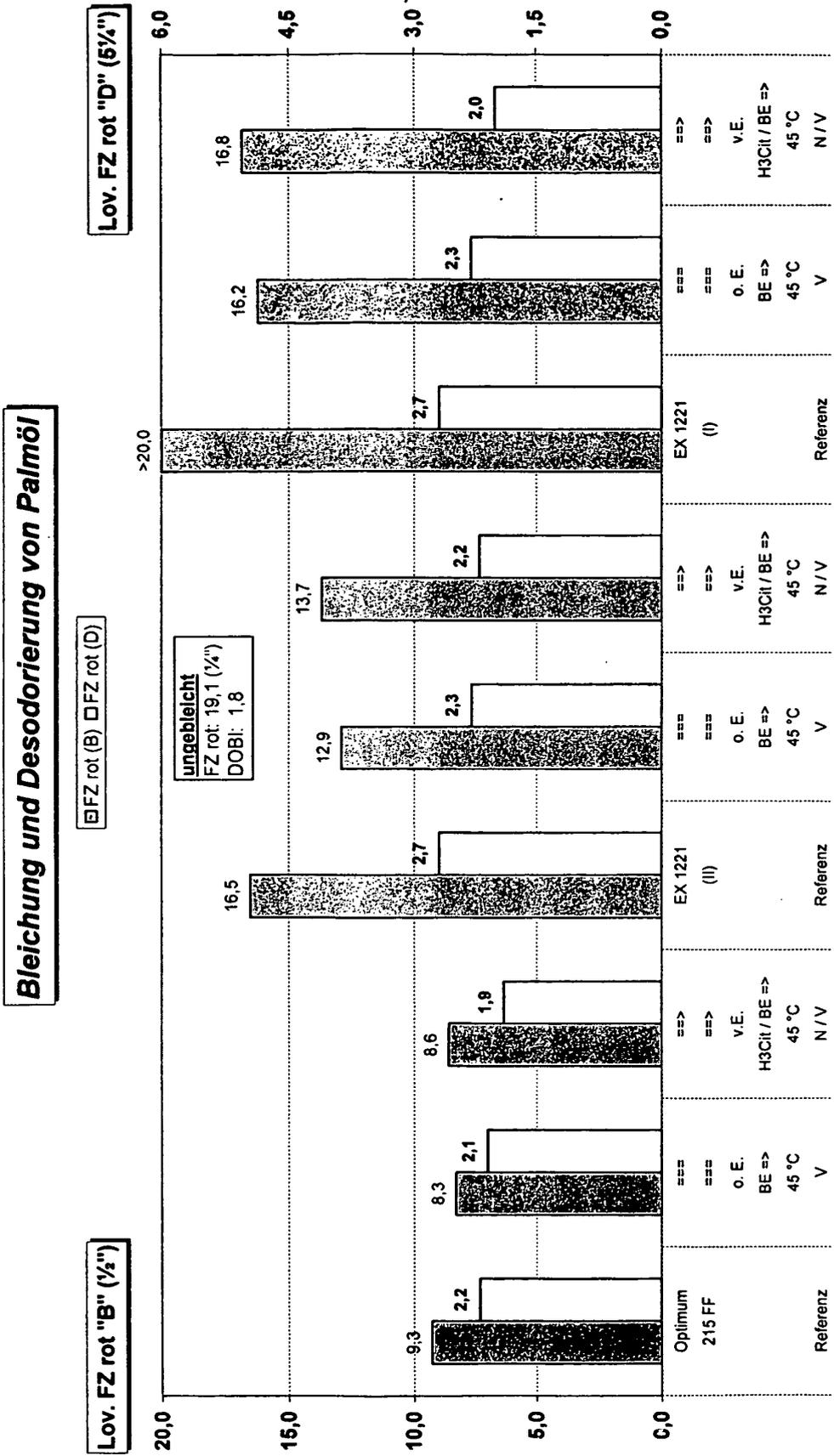


Fig. 7

Bleichung und Desodorierung von Palmöl

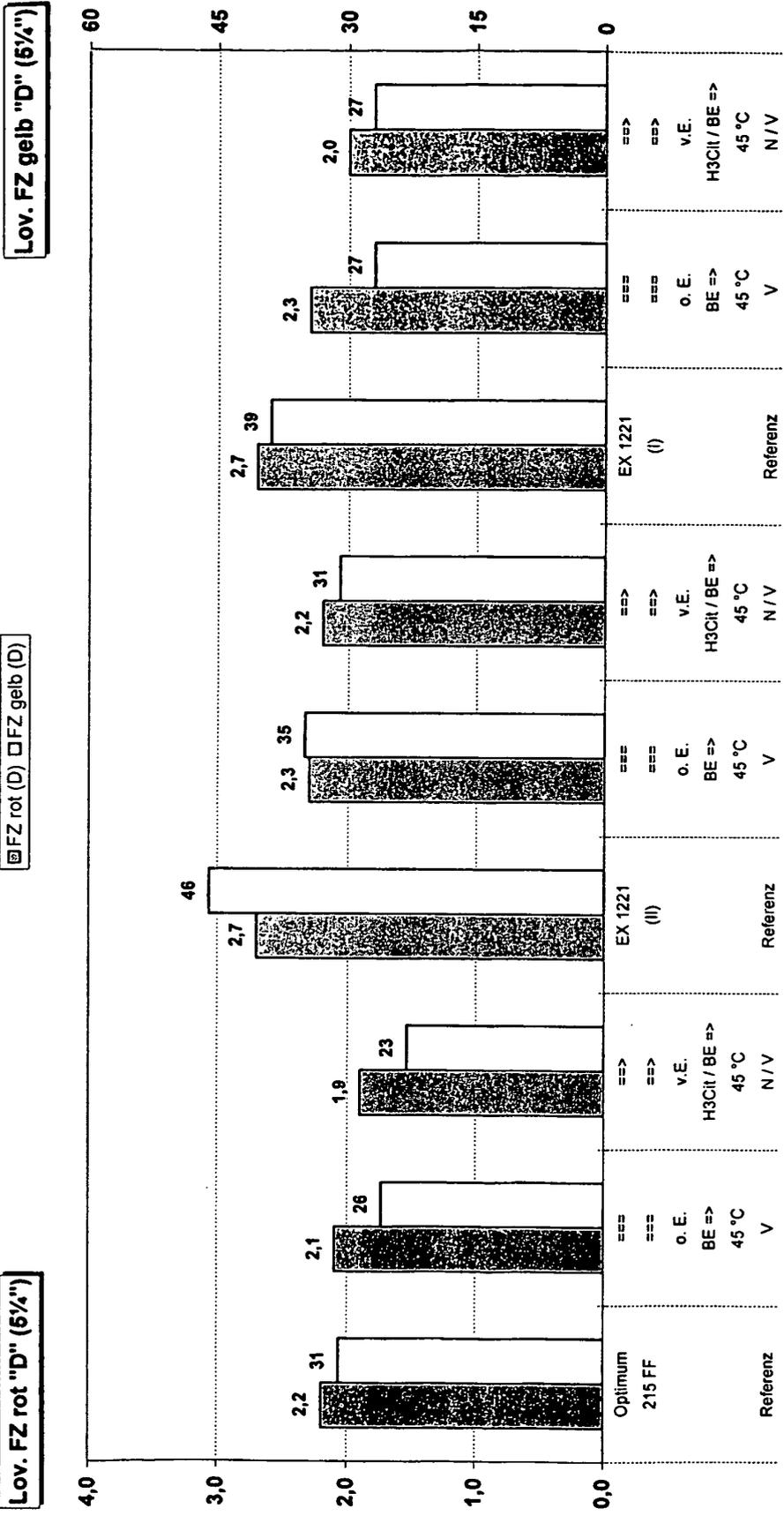


Fig. 8

Bleichung und Desodorierung von Palmöl

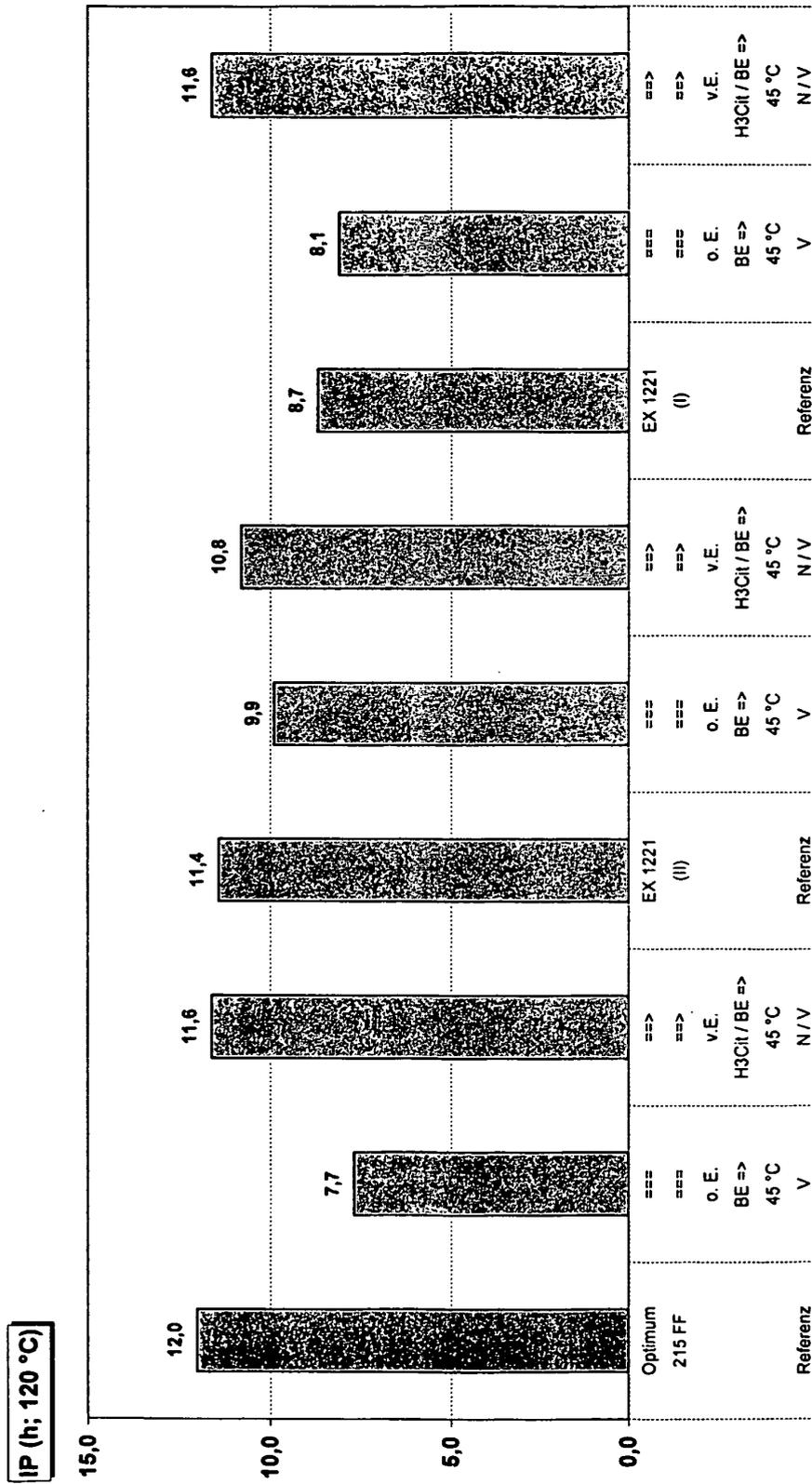


Fig. 10

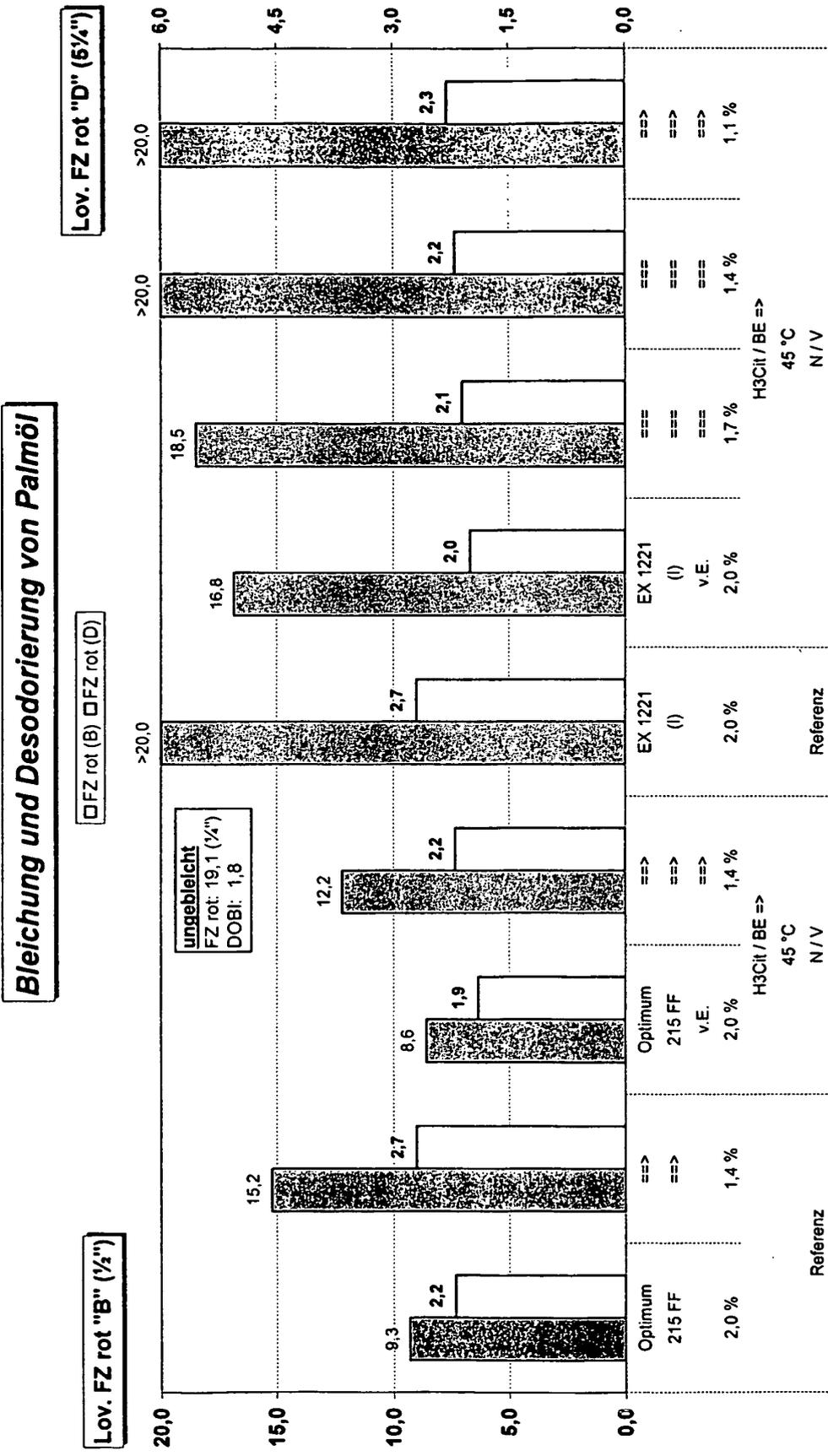


Fig. 11

Bleichung und Desodorierung von Palmöl

LoV. FZ rot "D" (5¼")

FZ rot (D) FZ gelb (D)

LoV. FZ gelb "D" (5¼")

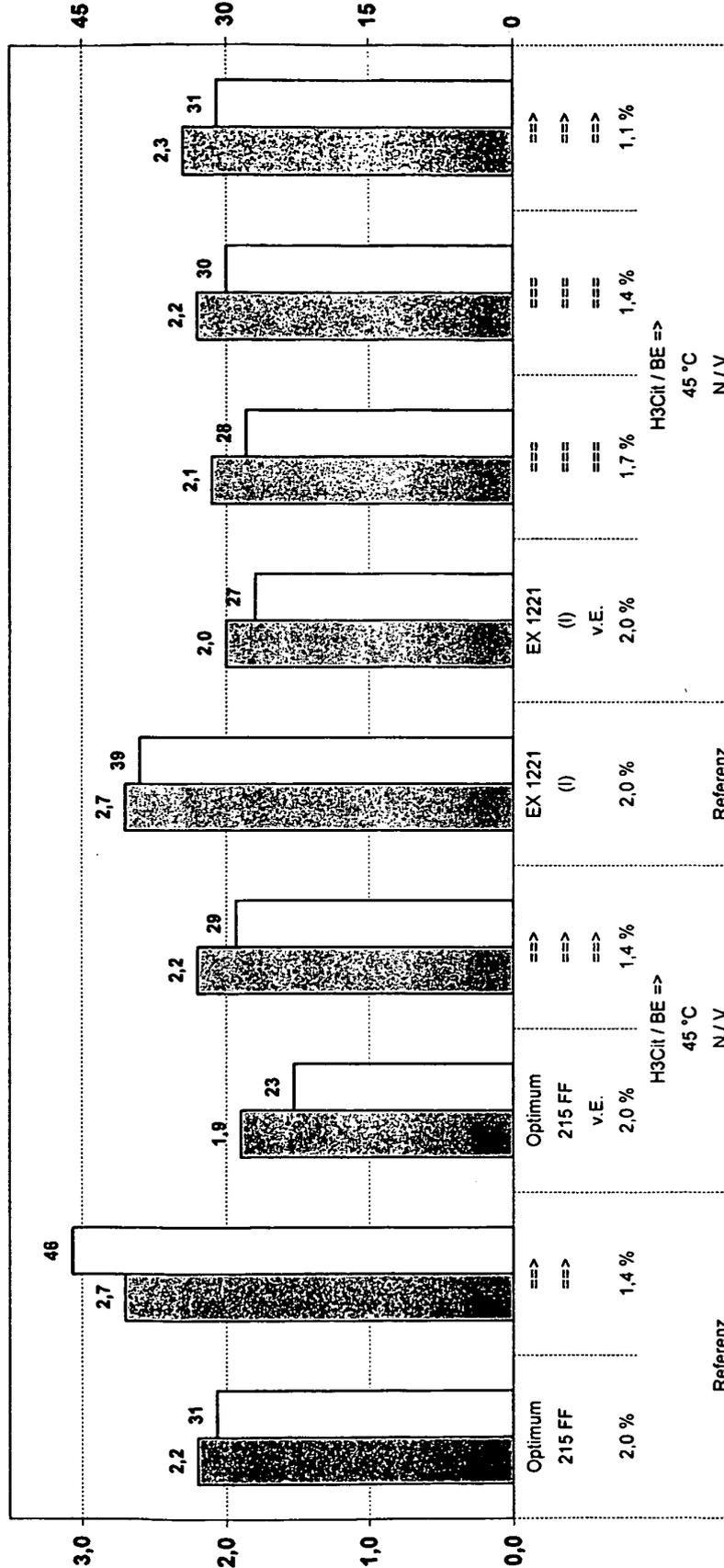


Fig. 12

Bleichung und Desodorierung von Palmöl

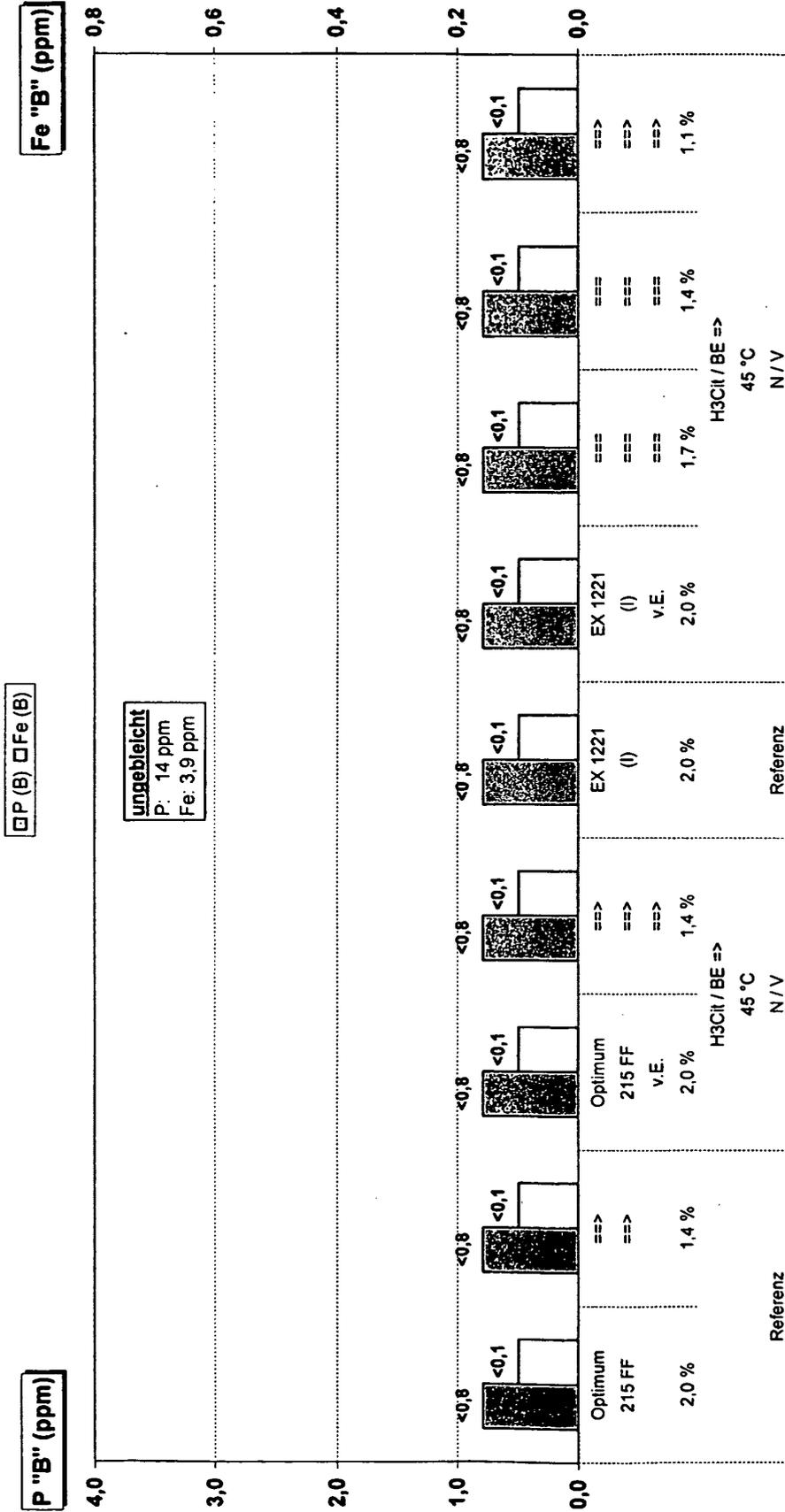


Fig. 13

Bleichung und Desodorierung von Palmöl

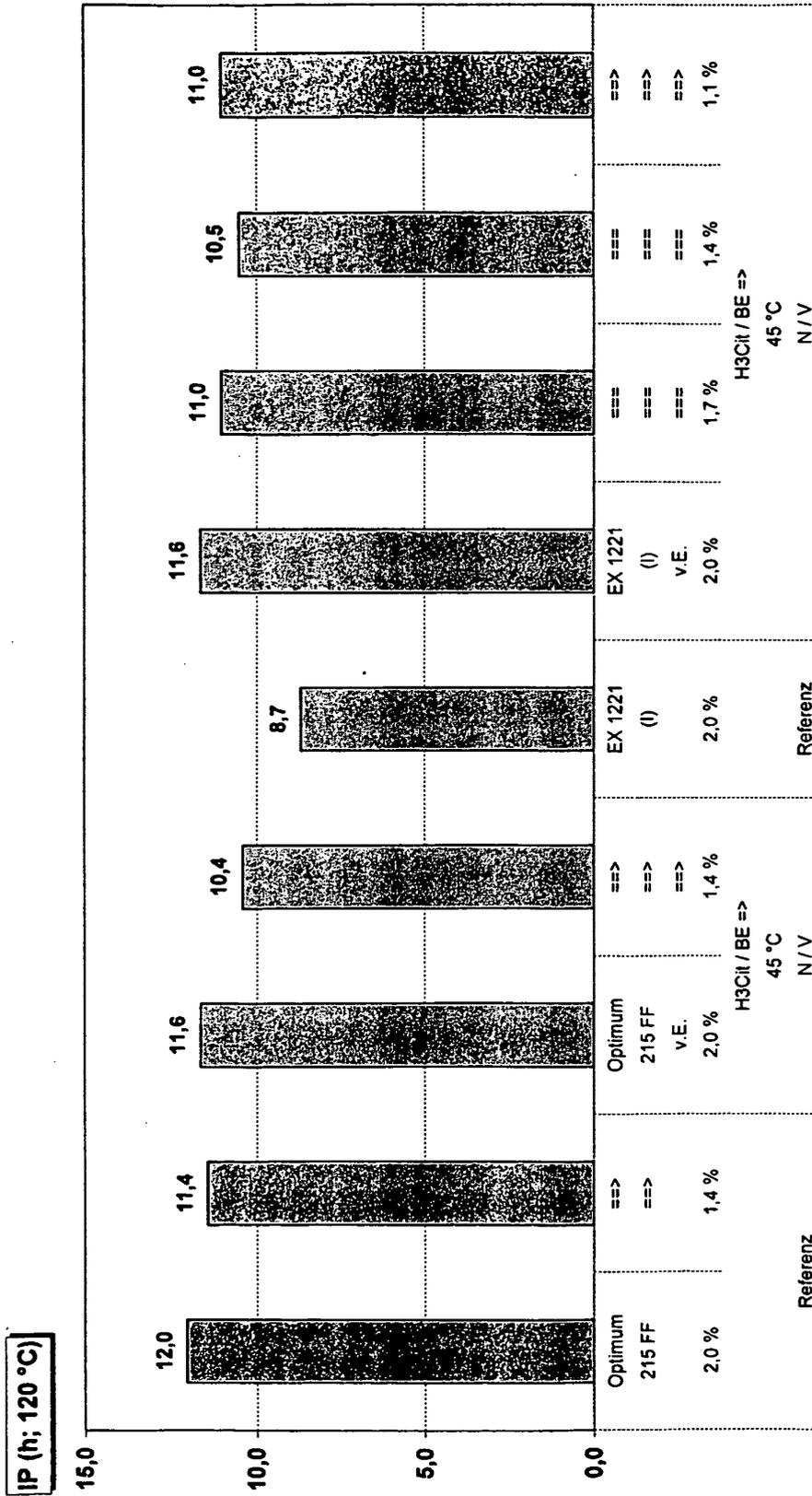


Fig. 14

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5004570 A [0006]
- US 5151211 A [0007]
- US 6346286 B [0008]
- US 6346286 B1 [0008]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **E.P Barrett ; L.G. Joyner ; P.P. Haienda.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, 373 [0051]