



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 060 059 A1** 2010.06.10

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 060 059.8**

(22) Anmeldetag: **02.12.2008**

(43) Offenlegungstag: **10.06.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C11B 3/10** (2006.01)  
**C11B 3/02** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Süd-Chemie AG, 80333 München, DE**

(74) Vertreter:  
**Stolmár Scheele & Partner, 80331 München**

(72) Erfinder:  
**Schurz, Klaus, Dr., 81477 München, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

<b>DE</b>	<b>36 43 848</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>10 2006 035064</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>6638/5 51 bG1</b>	
<b>US</b>	<b>71 79 491</b>	<b>B1</b>

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Reduzierung des 3-MCPD-Gehalts in raffinierten Pflanzenölen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Raffination von Ölen, wobei ein rohes Öl zunächst entschleimt wird, sodass ein entschleimtes Öl erhalten wird, das entschleimte Öl mit einer Bleicherde versetzt und gebleicht wird, wobei ein gebleichtes Öl erhalten wird, die Bleicherde von dem gebleichten Öl abgetrennt wird, sodass ein Filteröl erhalten wird, und das Filteröl desodoriert wird, dadurch gekennzeichnet, dass

- für die Entschleimung dem Rohöl Wasser zugesetzt wird und die Entschleimung ohne Zusatz von Säure bei einer Temperatur von weniger als 70°C durchgeführt wird, und das entschleimte Öl vorzugsweise von einer wässrigen Phase abgetrennt wird,
- das entschleimte Öl auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 100°C erhitzt wird und zu dem erhitzten entschleimten Öl die Bleicherde in einer Menge von mehr als 1,5 Gew.-% zugegeben wird, und
- das Bleichen bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 100°C durchgeführt wird.

### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Raffination von Ölen, wobei ein rohes Öl zunächst entschleimt wird, sodass ein entschleimtes Öl erhalten wird, das entschleimte Öl mit einer Bleicherde versetzt und gebleicht wird, wobei ein gebleichtes Öl erhalten wird, die Bleicherde von dem gebleichten Öl abgetrennt wird, sodass ein Filteröl erhalten wird, und das Filteröl desodoriert wird.

**[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 sauren salzreichen Abwässern 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 Hornit enthaltende Rohtone bewährt. Diese weisen eine für natürliche Rohtone recht hohe spezifische Oberfläche von ca. 100 bis 180 m<sup>2</sup>/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]** Eine Untergruppe der SMBE stellen die DMBE ("Dry Milled Bleaching Earth") dar. Für die Herstellung der SMBE wird der Rohton im Allgemeinen mit einer wässrigen Lösung der Säure beaufschlagt. Bei den DMBE wird für die Aktivierung eine feste Säure verwendet, meist Zitronensäure, und die feste Säure zusammen mit dem Rohton vermahlen.

**[0007]** In der US 5,004,570 wird ein Verfahren zum Bleichen von Ölen beschrieben, wobei in einem geeigneten Kessel eine Aufschlämmung 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.

**[0008]** 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.

**[0009]** 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.

**[0010]** 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.

**[0011]** 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 werden, 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.

**[0012]** 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.

**[0013]** 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.

**[0014]** Neben der Art der verwendeten Bleicherde hat auch die Prozessführung beim Entschleimen sowie beim Bleichen einen deutlichen Einfluss auf das Ergebnis der Ölraffination. So wird in der DE 10 2006 035 064 A1 ein Verfahren zum Bleichen von Ölen und Fetten beschrieben, 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.

**[0015]** Mit diesem Verfahren ist es möglich, 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 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.

**[0016]** Bei der Ölraffination können jedoch auch unerwünschte Begleitstoffe erzeugt werden, die beim Verzehr durch den Menschen eine gesundheitsschädliche Wirkung entfalten können.

**[0017]** 3-Monochlorpropan-1,2-diol(3-MCPD) kann bei der Herstellung von Nahrungsmitteln entstehen, z. B. bei der Herstellung von Sojasauce, beim Backen und Toasten, aber eben auch bei der Raffination von pflanzlichen Ölen und Fetten. Im Tierversuch hat sich 3-MCPD als carcinogen erwiesen. Außerdem konnte seine Mutagenität in vitro nachgewiesen werden, nicht jedoch in vivo. Ferner gibt es auch Anzeichen, dass 3-MCPD die Fruchtbarkeit von Säugetieren beeinträchtigt.

**[0018]** 3-MCPD kann in den Lebensmitteln sowohl in freier oder auch in gebundener Form enthalten sein, beispielsweise in Form eines Esters. 3-MCPD wurde in unterschiedlichen Fetten und Ölen gefunden. Die Konzentration in pflanzlichen Fetten und Ölen kann bis in den Bereich von mehreren hundert bis hin zu mehreren tausend ppm reichen, jeweils berechnet als freies 3-MCPD. Der Mechanismus, nach welchem 3-MCPD bei der Fett- und Ölraffination gebildet wird, ist noch nicht restlos aufgeklärt. In Modellstudien konnte aber nachgewiesen werden, dass Chloridionen sowie Glycerin sowie Mono-, Di- und Triglyceride als potentielle Ausgangsstoffe bei der Bildung von 3-MCPD in Frage kommen.

**[0019]** Für den Gehalt an 3-MCPD sind in der EU für verschiedene Lebensmittel bereits Grenzwerte vorgeschrieben worden. So dürfen in Sojasauce oder hydrolisierten Pflanzenproteinen maximal 20 ppm 3-MCPD enthalten sein. Von den wissenschaftlichen Expertengremien der EU und der WHO/FAO wurde eine tolerable tägliche Aufnahmemenge (TDI) von 2 Mikrogramm je Kilogramm Körpergewicht für den Menschen festgelegt.

**[0020]** Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Raffination von Ölen bereitzustellen, wobei ein rohes Öl zunächst entschleimt wird, sodass ein entschleimtes Öl erhalten wird, das entschleimte Öl mit einer Bleicherde versetzt und gebleicht wird, wobei ein gebleichtes Öl erhalten wird, die Bleicherde von dem gebleichten Öl abgetrennt wird, sodass ein Filteröl erhalten wird, und das Filteröl desodoriert wird, welches zu einer möglichst geringen Bildung von 3-MCPD führt.

**[0021]** Diese Aufgabe wird in einem Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

**[0022]** Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Entschleimung des Rohöls lediglich mit Wasser ohne Zusatz von Säuren durchgeführt. Das Öl wird anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 100°C gebleicht, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 95°C. Überraschend wurde gefunden, dass die Entschleimung einen deutlichen Einfluss auf die Konzentration des 3-MCPD hat, welches bei der Raffination von Ölen und Fetten gebildet wird, während das Bleichen einen deutlich geringeren Einfluss ausübt bzw. durch die Zugabe von Bleicherde die Konzentration an 3-MCPD im raffinierten Öl bzw. Fett nach dem Entschleimen erniedrigt wird. Dies war insbesondere deshalb überraschend, da auch bei Verwendung hochaktiver Bleicherden (HPBE), die durch Extraktion von Rohtonen mit Salzsäure hergestellt werden, und die deshalb Chloridionen enthalten, niedrigere Konzentrationen an 3-MCPD gefunden wurden als nach einer Entschleimung und einem anschließenden Bleichen des entschleimten Öls, wobei beim Bleichen allerdings keine Bleicherde zugesetzt worden war. Die Erfinder nehmen an, dass während des Entschleimens Vorstufen des 3-MCPD gebildet werden, die dann während des Desodorierens in 3-MCPD umgewandelt werden.

**[0023]** Erfindungsgemäß wird daher ein Verfahren zur Raffination von Ölen zur Verfügung gestellt, wobei ein rohes Öl zunächst entschleimt wird, sodass ein entschleimtes Öl erhalten wird, das entschleimte Öl mit einer Bleicherde versetzt und gebleicht wird, wobei ein gebleichtes Öl erhalten wird, die Bleicherde von dem gebleichten Öl abgetrennt wird, sodass ein Filteröl erhalten wird, und das Filteröl desodoriert wird, wobei:

- für die Entschleimung dem Rohöl Wasser zugesetzt wird und die Entschleimung ohne Zusatz von Säure bei einer Temperatur von weniger als 70°C durchgeführt wird, und das entschleimte Öl vorzugsweise von einer wässrigen Phase abgetrennt wird,
- das entschleimte Öl auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 100°C erhitzt wird und zu dem erhitzten entschleimten Öl die Bleicherde in einer Menge von mehr als 1,5 Gew.-% zugegeben wird, und
- das Bleichen bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 100°C durchgeführt wird.

**[0024]** 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.

**[0025]** Das Rohöl wird dann mit Wasser versetzt und bei relativ niedriger Temperatur gerührt.

**[0026]** 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 weniger als 15 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 10 Gew.-%. Gemäß einer Ausführungsform beträgt die zugegebene Wassermenge zumindest 0,2 Gew.-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform zumindest 0,5 Gew.-% und gemäß noch einer weiteren Ausführungsform zumindest 1 Gew.-%. Die prozentualen Angaben beziehen sich jeweils auf das eingesetzte Rohöl. Das Entschleimen wird dabei ohne Zusatz von Säuren durchgeführt.

**[0027]** Das Entschleimen wird bei einer relativ niedrigen Temperatur von weniger als 70°C, bevorzugt weniger als 60°C, vorzugsweise im Bereich von 35 bis 55°C, weiter bevorzugt im Bereich von 40 bis 50°C durchgeführt.

**[0028]** 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 vom entschleimten Öl abgetrennt, beispielsweise durch Zentrifugieren, Dekantieren oder durch Filtrieren. Bei einer Wassermenge von weniger als 0,5 Gew.-% kann die Entfernung der Wasserphase unterbleiben. Es ist jedoch bevorzugt, dass auch bei kleineren Wassermengen die Wasserphase von dem entschleimten Öl abgetrennt wird.

**[0029]** Das entschleimte Öl wird auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 100°C, vorzugsweise 90 bis 98°C, bevorzugt etwa 95°C erhitzt. Es wurde gefunden, dass zu hohe Temperaturen beim Bleichen zu einem Anstieg der Konzentration an 3-MCPD im raffinierten Öl führen. Eine Überhitzung des Öls sollte daher vermieden werden. Zu dem erhitzten entschleimten Öl wird dann die Bleicherde gegeben. Dabei hat sich gezeigt, dass bei zu geringen Mengen an Bleicherde die Konzentration an 3-MCPD bzw. 3-MCPD-Vorstufen, welche sich beim Entschleimen gebildet hat, nicht ausreichend reduziert werden kann. Die Bleicherde wird daher in einer Menge von mehr als 1,5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 2,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Rohöl, zu dem erhitzten entschleimten Öl gegeben. Die Erfinder nehmen an, dass Bleicherde nur eine geringe Adsorptionskraft für 3-MCPD bzw. dessen Vorstufen aufweist. Es wurde gefunden, dass 3-MCPD bzw. dessen Vorstufen im Öl zwar nur in Mengen im ppm-Bereich enthalten sind. Eine Steigerung der zum Bleichen verwendeten Bleicherdemenge über eine Menge von 1,5 Gew.-% hinaus führt jedoch zu einer deutlichen Verringerung der Menge an 3-MCPD im raffinierten Öl.

**[0030]** Nach der Zugabe der Bleicherde zum erhitzten Öl wird das Öl dann in an sich üblicher Weise gebleicht.

**[0031]** 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 bei erhöhter Temperatur, insbesondere bevorzugt bei Temperaturen von 80 bis 110°C.

**[0032]** Gemäß einer Ausführungsform wird das Bleichen zumindest zweistufig durchgeführt, wobei zunächst ein Nassbleichen und anschließend ein Vakuumbleichen erfolgt.

**[0033]** 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 bei 80 bis 100°C, insbesondere bevorzugt 90 bis 95°C gerührt.

**[0034]** 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.

**[0035]** Nach dem Bleichen wird die Bleicherde von dem gebleichten Öl abgetrennt. Dazu können übliche Verfahren verwendet werden. Die Bleicherde kann sedimentieren gelassen und das überstehende klare Öl abdekantiert werden. Üblicherweise wird das gebleichte Öl filtriert, beispielsweise durch einen Papierfilter, sodass ein Filteröl erhalten wird. Das nach der Abtrennung der Bleicherde von dem gebleichten Öl erhaltene Öl wird hierbei unabhängig von dem Verfahren, das zum Abtrennen der Bleicherde verwendet wird, als Filteröl bezeichnet. Das Filteröl wird abschließend noch desodoriert. Dazu werden übliche Verfahren unter den üblichen Bedingungen angewandt.

**[0036]** Dazu wird überhitzter Wasserdampf durch das Öl geleitet, wobei ein Vollraffinat erhalten wird. Der

überhitzte Wasserdampf weist vorzugsweise eine Austrittstemperatur im Bereich von 200 bis 290°C auf. Die Desodorierung wird vorzugsweise für einen Zeitraum von 30 Minuten bis 2 Stunden durchgeführt. Die Desodorierung kann einstufig durchgeführt werden, wobei die Austrittstemperatur des überhitzten Wasserdampfs im Wesentlichen konstant gehalten wird. Es ist aber auch möglich, die Desodorierung mehrstufig durchzuführen wobei die Temperatur des überhitzten Wasserdampfs während der Desodorierung geändert wird. Dabei wird vorzugsweise zunächst überhitzter Wasserdampf eingeleitet, der eine Temperatur im Bereich von 250 bis 290°C aufweist. Dieser erste Schritt wird vorzugsweise für eine Dauer von 20 bis 45 Minuten durchgeführt. Anschließend wird die Austrittstemperatur des Dampfes, erniedrigt, vorzugsweise in einen Bereich von 200 bis 240°C. Der überhitzte Wasserdampf wird dann vorzugsweise für weitere 30 bis 120 Minuten durch das Öl geleitet. Nach Beobachtungen der Erfinder wird beim Desodorieren 3-MCPD freigesetzt, von welchem die Erfinder vermuten, dass es zuvor noch in Vorstufen gebunden war, beispielsweise in Glyceriden oder davon abgeleiteten Verbindungen.

**[0037]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann an sich mit allen Bleicherden eine niedrige Konzentration an 3-MCPD im raffinierten Öl erreicht werden, also sowohl für HPBE, als auch für SMBE und NABE.

**[0038]** Durch eine sorgfältige Auswahl der zum Bleichen verwendeten Bleicherden kann jedoch eine weitere Erniedrigung der Konzentration an 3-MCPD im raffinierten Öl erreicht werden.

**[0039]** Bevorzugt werden zum Bleichen oberflächenreiche Bleicherden eingesetzt.

**[0040]** Gemäß einer Ausführungsform ist vorgesehen, dass die Bleicherde eine spezifische Oberfläche von mehr als 175 m<sup>2</sup>/g, gemäß einer weiteren Ausführungsform eine spezifische Oberfläche von mehr als 220 m<sup>2</sup>/g, und gemäß einer weiteren Ausführungsform eine spezifische Oberfläche von mehr als 300 m<sup>2</sup>/g. Gemäß einer Ausführungsform weist die Bleicherde eine spezifische Oberfläche von weniger als 400 m<sup>2</sup>/g auf.

**[0041]** Weiter weisen die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Bleicherden gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ein spezifisches Porenvolumen von mehr als 0,2 ml/g, weiter bevorzugt von mehr als 0,3 ml/g, besonders bevorzugt ein spezifisches Porenvolumen von mehr als 0,4 ml/g auf. Gemäß einer Ausführungsform weist die Bleicherde ein Porenvolumen von mehr als 0,45 ml/g und gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Porenvolumen von weniger als 0,95 ml/g auf. Gemäß einer Ausführungsform wird eine Bleicherde ausgewählt, welche ein Porenvolumen im Bereich von 0,4 bis 1,0 ml/g aufweist.

**[0042]** 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.

**[0043]** Die Ionenaustauschkapazität der Bleicherden beträgt vorzugsweise mehr als 15 meq/100 g, bevorzugt mehr als 25 meq/100 g und gemäß einer Ausführungsform mehr als 40 meq/100 g.

**[0044]** An sich lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren alle üblichen Bleicherden einsetzen. Als Bleicherden können also sowohl naturaktive Bleicherden (NABE) eingesetzt werden, als auch sauer aktivierte Bleicherden. Als sauer aktivierte Bleicherden können dabei sowohl oberflächenaktivierte Bleicherden (SMBE) eingesetzt werden als auch hochaktive Bleicherden (HPBE), die durch Extraktion eines Rohtons mit starken Säuren erhalten werden.

**[0045]** Es wurde jedoch gefunden, dass die Art der Aktivierung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Bleicherde einen Einfluss auf die Menge des im raffinierten Öl enthaltenen 3-MCPD hat. Dabei wurde überraschend gefunden, dass sauer aktivierte Bleicherden zu niedrigeren Konzentrationen an 3-MCPD im raffinierten Öl führen. Dies ist insbesondere überraschend, da der Zusatz von Säure beim Entschleimen zu einer Erhöhung der Konzentration an 3-MCPD im raffinierten Öl führt, also die Ausbildung von 3-MCPD bzw. von Vorstufen dieser Verbindung vermutlich säurekatalysiert verläuft.

**[0046]** Die sauer aktivierte Bleicherde weist als 10%-ige Aufschlämmung in Wasser bevorzugt einen pH-Wert von weniger als 5 und weiter bevorzugt von weniger als 4 auf. Gemäß einer Ausführungsform beträgt der pH-Wert der Aufschlämmung mehr als 2. Gemäß einer Ausführungsform weist die Aufschlämmung einen pH-Wert von weniger als 8,5, gemäß einer weiteren Ausführungsform einen pH-Wert von weniger als 4 auf. Der pH-Wert wird mit einer pH-Elektrode bestimmt.

**[0047]** Als sauer aktivierte Bleicherden können zum Einen oberflächenaktivierte Bleicherden (SMBE) verwenden

det werden. Diese oberflächenaktivierten Bleicherden werden erhalten, indem ein natürlicher Rohton mit Säure belegt wird, wobei überschüssige Säure auf dem Ton verbleibt. Es wird also nach der Aktivierung kein Waschschritt durchgeführt.

**[0048]** Vor der Aktivierung kann der Rohton in üblicher Weise vorbereitet werden und beispielsweise getrocknet oder gemahlen werden.

**[0049]** Die Oberflächenaktivierung des Rohtons kann erfolgen, indem der Rohton mit einer, vorzugsweise wässrigen, Lösung der zur Aktivierung verwendeten Säure belegt wird.

**[0050]** Die Belegung kann beispielsweise erfolgen, indem der Rohton bewegt und die Lösung der Säure auf den Rohton aufgesprüht wird. Es sind aber auch andere Verfahren möglich, um die Lösung der Säure auf den Rohton aufzubringen, beispielsweise Tränken.

**[0051]** Die Aktivierung des Rohtons kann beispielsweise in wässriger Phase durchgeführt werden. Dazu wird die Säure als wässrige Lösung mit dem Rohton in Kontakt gebracht. Es kann dabei so vorgegangen werden, dass zunächst der Rohton, welcher vorzugsweise in Form eines Pulvers bereitgestellt wird, in Wasser aufgeschlämmt wird. Anschließend wird die Säure in konzentrierter Form zugegeben. Der Rohton kann jedoch auch direkt in einer wässrigen Lösung der Säure aufgeschlämmt werden, oder die wässrige Lösung der Säure auf den Rohton aufgegeben werden. Nach einer vorteilhaften Ausführungsform kann die wässrige Säurelösung beispielsweise auf einen vorzugsweise gebrochenen oder pulverförmigen Rohton 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 Rohton (atro), gewählt werden. Soweit erforderlich, kann überschüssiges Wasser abgedampft werden und der aktivierte Rohton dann bis zur gewünschten Feinheit gemahlen werden. Wie bereits oben erläutert, ist auch bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kein Waschschritt 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.

**[0052]** Die Aktivierung kann sowohl mit anorganischen als auch mit organischen Säuren durchgeführt werden. Geeignete anorganische Säuren sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure oder auch Salzsäure. Eine geeignete organische Säure ist beispielsweise Zitronensäure.

**[0053]** 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 Waschschritt durchgeführt, sondern der behandelte Rohton getrocknet und dann auf die gewünschte Korngröße vermahlen.

**[0054]** Es ist aber auch möglich, den Rohton trocken zu aktivieren und beispielsweise den Rohton gemeinsam mit einer festen Säure zu vermahlen. Eine geeignete Säure ist beispielsweise Zitronensäure. Beim Vermahlen wird die Korngröße im gewünschten Bereich eingestellt.

**[0055]** Die zur Aktivierung verwendete Säuremenge wird bevorzugt größer als die Ionenaustauschkapazität des Rohtons gewählt, bevorzugt im Bereich von 100 bis 140% der Ionenaustauschkapazität des Rohtons.

**[0056]** Bevorzugt wird als sauer aktivierte Bleicherde eine hochaktive Bleicherde (HPBE) verwendet. Diese hochaktiven Bleicherden werden erhalten, indem ein Rohton bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bei etwa Siedehitze, mit einer starken Säure extrahiert wird. Dabei werden im Wesentlichen Aluminiumionen aus der Kristallstruktur herausgelöst. Nach der Extraktion wird die Bleicherde von der wässrigen Phase abgetrennt, beispielsweise durch Filtration, und dann mit Wasser gewaschen. Dieses Verfahren ist an sich dem Fachmann bekannt. Die hochaktivierte Bleicherde wird ebenfalls auf die gewünschte Korngröße vermahlen.

**[0057]** Die Korngröße bzw. die mittlere Korngröße der Bleicherde sollte vorzugsweise so gewählt werden, dass bei einer vollständigen und einfachen Abtrennung der gebrauchten Bleicherde vom raffinierten Produkt ermöglicht wird. Vorzugsweise ist die mittlere Korngröße des pulverförmigen Rohtons 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 Blei-

cherdefinheit bezeichnet werden.

**[0058]** Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich an sich für die Raffination jeglicher Öle und Fette. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch insbesondere für die Raffination von Pflanzenölen geeignet.

**[0059]** Weiter eignet sich das erfindungsgemäße Bleichverfahren insbesondere für phosphorarme Öle, welche bevorzugt einen Phosphorgehalt von weniger als 100 ppm aufweisen.

**[0060]** Insbesondere bevorzugt eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für das Bleichen von Palmöl.

**[0061]** Die Erfindung wird im Weiteren anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele:

**[0062]** Es wurden die folgenden Analysemethoden angewendet:

Oberfläche/Porenvolumen:

**[0063]** 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 Porengrößenbereiche 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.

Öl-Analytik:

**[0064]** Die Farbzahlen in Ölen (Lovibond-Farbzahlen) wurden gemäß AOCS Cc 13b-45 bestimmt. Die Chlorophyll A-Bestimmung erfolgte nach AOCS Cc 13d-55.

Ionenaustauschkapazität:

**[0065]** Zur Bestimmung der Ionenaustauschkapazität (IUF) wurde der zu untersuchende Rohstoff über einen Zeitraum von zwei Stunden bei 105°C getrocknet. Danach wurde das getrocknete Material mit einem Überschuss an wässriger 2N  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -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  $\text{NH}_4$ -Gehalt im Rohstoff 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.

Bestimmung des Trockensiebrückstandes

**[0066]** Etwa 50 g des zu untersuchenden luftgetrockneten Minerals werden auf einem Sieb der gewünschten Maschenweite eingewogen. Das Sieb wird an einen Staubsauger angeschlossen, der über ein unter dem Siebboden kreisendes Saugschlitz alle Anteile, die feiner als das Sieb sind, durch das Sieb heraussaugt. 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 gröberen Anteile durch Differenzwägung ermittelt.

Glühverlust:

**[0067]** In einem geglähten 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 gegläht. Danach wird der Tiegel im Exsikkator abgekühlt und ausgewogen.

Bestimmung des 3-MCPD-Gehalts

**[0068]** Ein Aliquot des zu untersuchenden Öls wird in t-BME/Ethylacetat gelöst und mit einer deuterierten Standardlösung sowie einer  $\text{NaOCH}_3$ -Lösung versetzt. Anschließend werden die Fettsäuren aus der wässrigen Phase mit Hexan abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit Phenylboronsäure versetzt und 20 Minuten im



Wasserbad bei 80°C derivatisiert. Nach dem Abkühlen wird das 3-MCPD-Derivat mit n-Hexan extrahiert und mittels GC-MS(EH+, SIM-Modus) vermessen. Chromatographie-Säule: Fused-Silica-Kapillare belegt mit Methylsilicon/Phenylsilicon.

Beispiel 1

Bleichen eines Palmöls

**[0069]** Eine Probe eines rohen Palmöls wird zunächst auf die in Tabelle 1 für das Entschleimen angegebene Temperatur erwärmt und dann während 15 Minuten bei 100 mbar getrocknet und entgast. Nach dem Entgasen wurde das Palmöl mit der in Tabelle 1 angegebenen Menge an 50%-iger Phosphorsäure bzw. Wasser versetzt und für 15 Minuten bei Umgebungsdruck gerührt.

**[0070]** Anschließend wurde ggf. die wässrige Phase abgetrennt (Index "f" in Tabelle 1), für die Gleichung das Öl auf die in Tabelle 1 angegebene Temperatur eingestellt und dann die in Tabelle 1 angegebene Menge an Bleicherde zugegeben. Das Öl wurde zunächst für 20 Minuten bei Atmosphärendruck und anschließend für 30 Minuten bei einem reduzierten Druck von 100 mbar gebleicht. Das Öl wurde heiß über ein Papierfilter filtriert. Das filtrierte Öl wurde noch desodoriert, indem zunächst für 30 Minuten überhitzter Wasserdampf, der eine Austrittstemperatur von 270°C aufwies, und anschließend für 60 Minuten überhitzter Wasserdampf, der eine Austrittstemperatur von 240°C aufwies, durch das Öl geleitet. Abschließend wurde die Konzentration an 3-MCPD bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Raffination von Palmöl

Bleicherde	Cl (%)	Entschleimung			Bleichung		3-MCPD (µg/kg)
		T "E" (°C)	Säure/H <sub>2</sub> O	Dos. (%)	T"B" (°C)	Dos. (%)	
Leerprobe	--				95	--	5.500
Leerprobe	--	60	H <sub>2</sub> O, f	10,0	95	--	6.150
Leerprobe	--	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , f	0,10	95	--	11.800
HPBE 1	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	3.200
		95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	1,0	5.200
		95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	120	2,0	5.300
		95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	2.600
SUPREME 112 FF	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,06	95	2,0	2.100
		60	H <sub>2</sub> O, f	10,0	95	2,0	1.850
		45	H <sub>2</sub> O	0,20	95	2,0	1.700
		45	H <sub>3</sub> Cit	0,28	95	2,0	2.000
Supreme 114 FF	0,04	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	1.800
		60	H <sub>2</sub> O, f	10,0	95	2,0	1.400
HPBE 2	0,05	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	3.300
SUPREME 112 FF	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	2.600
SUPREME 114 FF	0,04	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	1.800
SUPREME 118 FF	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	2.400

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bleicherde	Cl (%)	Entschleimung		Bleichung		3-MCPD	
			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				
HPBE 1	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	3.200
SMBE 1	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	3.300
NABE 1	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	4.200
DMBE 1	0,09	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	2.600
DMBE 2	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	2.400
DMBE 3	0,24	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	2.300
HPBE 3	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	2.700
HPBE 4	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	2.000
Aktivkohle	0,01	95	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	95	2,0	7.400

SUPREME 112 FF, Supreme 114 FF, SUPREME 118 FF: Süd-Chemie AG, München

**[0071]** Die bei den Beispielen verwendeten Bleicherden weisen die in Tabelle 2 aufgeführten Eigenschaften auf:

Tabelle 2: Eigenschaften von Bleicherden

BE	Cl	pH	SPO	MPV 2–130 nm	IUF
	(%)		(m <sup>2</sup> /g)	(g/ml)	(meq/100 g)
HPBE 1	0,02	3,1	257	0,35	21
Supr. 112 FF	0,01	2,3	183	0,75	n. b.
HPBE2	0,05	3,2	293	0,44	29
Supr. 114 FF	0,03	3,5	347	0,48	
Supr. 118 FF	0,01	7,7	186	0,79	n. b.
SMBE 1	0,01	2,2	125	0,27	
NABE 1	0,01				
DMBE 1	0,09	7,2	233	0,28	19
DMBE 12	0,01	6,5	233	0,27	19
DMBE 13	0,24	5,8	167	0,24	n. b.
Aktivkohle	0,01	8,8	992	0,52	n. b.
HPBE 3	0,01	2,5	188	0,30	32
HPBE 4	0,01	2,7	350	0,47	43

**[0072]** Wie aus Tabelle 1 entnommen werden kann, entsteht bei einer Leerprobe, bei welcher das Palmöl nicht entschleimt wird und die Gleichung als Leerprobe durchgeführt wird, also ohne Zugabe von Bleicherde, eine relativ hohe Menge an 3-MCPD von 5.500 ppm. Wird zusätzlich eine Entschleimung durchgeführt, steigt die Menge an 3-MCPD bei Zugabe von Wasser auf 6.150 ppm an und bei Zugabe von Phosphorsäure wird eine sehr hohe Konzentration an 3-MCPD von 11.800 ppm ermittelt.

**[0073]** Wird nach der Entschleimung beim Bleichen eine Bleicherde zugegeben, werden deutlich niedrigere Konzentrationen von 3-MCDP im Vollraffinat gemessen. Die Verwendung von Bleicherde erhöht also nicht die Konzentration von 3-MCPD im Vollraffinat sondern adsorbiert während der Örraffination entstehendes 3-MCPD bzw. Vorstufen dieser Verbindung.

**[0074]** Wird bei der Entschleimung Säure zugegeben, so werden im Vergleich zu einer Entschleimung nur mit Wasser höhere Werte für 3-MCPD im Vollraffinat gemessen. Dabei sinkt die Menge an 3-MCPD mit sinkender Menge an beim Entschleimen zugegebener Säuremenge (bei konstanter Konzentration der Säure) sowie mit abnehmender Acidität der wässrigen Lösung. Es werden aber höhere Mengen an 3-MCPD gemessen als bei einer Entschleimung lediglich unter Zugabe von Wasser.

**[0075]** Wird weiter die Temperatur beim Entschleimen abgesenkt und/oder die Menge an Wasser, die beim Entschleimen zugegeben wird, verringert, so führt dies ebenfalls zu einer Abnahme der gemessenen Menge an 3-MCPD.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 5004570 [\[0007\]](#)
- US 5151211 [\[0008\]](#)
- US 6346286 D1 [\[0009\]](#)
- US 6346286 B1 [\[0009\]](#)
- DE 102006035064 A1 [\[0014\]](#)

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- DIN 66131 [\[0042\]](#)
- DIN 66131 [\[0063\]](#)
- E. P Barrett, L. G. Joyner, P. P. Haienda, J. Am. Chem. Soc. 73(1951)373 [\[0063\]](#)

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Raffination von Ölen, wobei ein rohes Öl zunächst entschleimt wird, sodass ein entschleimtes Öl erhalten wird, das entschleimte Öl mit einer Bleicherde versetzt und gebleicht wird, wobei ein gebleichtes Öl erhalten wird, die Bleicherde von dem gebleichten Öl abgetrennt wird, sodass ein Filteröl erhalten wird, und das Filteröl desodoriert wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass
  - für die Entschleimung dem Rohöl Wasser zugesetzt wird und die Entschleimung ohne Zusatz von Säure bei einer Temperatur von weniger als 70°C durchgeführt wird,
  - das entschleimte Öl auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 110°C erhitzt wird und zu dem erhitzten entschleimten Öl die Bleicherde in einer Menge von mehr als 1,5 Gew.-% zugegeben wird, und
  - das Bleichen bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 100°C durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zum Entschleimen dem rohen Öl Wasser in einer Menge von weniger als 15 Gew.-% zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das entschleimte Öl von einer wässrigen Phase abgetrennt wird,
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Bleicherde eine spezifische Oberfläche von mehr als 175 m<sup>2</sup>/g aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bleicherde ein Porenvolumen von mehr als 0,2 ml/g aufweist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionenaustauschkapazität der Bleicherde mehr als 15 meq/100 g beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bleicherde eine sauer aktivierte Bleicherde ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die sauer aktivierte Bleicherde eine HPBE ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Öl ein Pflanzenöl ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Öl Palmöl ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen