



(11) **EP 3 739 027 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
18.11.2020 Patentblatt 2020/47

(51) Int Cl.:
C11B 3/00 (2006.01) C11B 3/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19174251.9**

(22) Anmeldetag: **14.05.2019**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

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

(74) Vertreter: **Silber, Anton**
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
IPM / Patent & License Management
Arabellastrasse 4a
81925 München (DE)

(71) Anmelder: **Clariant International Ltd**
4132 Muttenz (CH)

(54) **VERFAHREN ZUR REDUZIERUNG DES 3-MCPD-GEHALTS IN RAFFINIERTEN
PFLANZENÖLEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des 3-MCPD-Gehalts in raffinierten Pflanzenölen sowie entsprechend erhältliche raffinierte Pflanzenöle. Bei dem Verfahren wird ein rohes Pflanzenöl vor der Entschleimung vorgebleicht und nach der Entschleimung nochmals gebleicht.

EP 3 739 027 A1

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft die Raffination von Pflanzenölen, insbesondere ein Verfahren zur Reduzierung des 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Gehalts (nachfolgend: 3-MCPD-Gehalts) in Pflanzenölen.

HINTERGRUND

- 10 **[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 insbe-
 15 sondere 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 gebrauchte Bleicherde zum einen
 20 Restmengen an Öl bindet, wodurch die Ausbeute verringert wird, und zum anderen die gebrauchte Bleicherde entsprechend geltenden Vorschriften entsorgt werden muss.

- [0003]** Eine weitere Gruppe bildet die Klasse der naturaktiven Tone (NABE = Natural Active Bleaching Earth). Diese natürlich vorkommenden Bleicherden werden seit dem 19. Jahrhundert im kommerziellen Maßstab für die Reinigung von Fetten und Ölen verwendet. Diese naturaktiven Systeme (auch Fullers Earth oder Fuller Erden genannt) können
 25 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.
 30 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 Rohnton 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
 35 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
 40 keine sauren Abwässer anfallen.

- [0004]** Eine vierte Bleicherdevariante stellt die DMBE (Dry Modified Bleaching Earth) dar. Für die Herstellung der SMBE wird der Rohnton im Allgemeinen mit einer wässrigen Lösung der Säure beaufschlagt. Bei der DMBE wird für die Aktivierung eine feste Säure verwendet, meist Citronensäure, und die reine Säure zusammen mit dem Rohnton vermahlen.

- [0005]** 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 (Umgebungsdruck) für etwa 15 bis 20 Minuten gerührt. Um die Schleimstoffe leichter abtrennen zu können, wird zum Ende der Behandlung noch weiteres Wasser zugegeben, etwa in einem Anteil von 0,2 Gew.-%. Nach kurzem Rühren wird die Lezithinphase abgetrennt, beispielsweise durch Zentrifugieren. Das anschließende Bleichen des entschleimten
 50 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 3 Gew.-% Bleicherde zugegeben. Die Mischung wird dann bei Normaldruck (Umgebungsdruck) 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 gebrauchte Bleicherde abgetrennt, beispielsweise indem die Mischung über eine mit einem Papierfilter belegte Nutsche filtriert wird.

- [0006]** Nach dem Bleichen wird das Öl noch desodoriert. Dazu wird überhitzter Wasserdampf, der eine Austrittstemperatur von etwa 240 °C und höher 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.

[0007] Bei der Raffination von Pflanzenölen und -fetten werden in Abhängigkeit vom Öltyp und dem Raffinationsverfahren (chemisch bzw. physikalisch) unterschiedliche Bleicherden in der Stufe der Bleichung eingesetzt. Neben chemisch aktivierten, sauren Bleicherden finden auch neutrale Produkte Verwendung. Der alleinige Einsatz von neutralen Bleicherden bei chlorophyllhaltigen Ölen wie Soja- und insbesondere Rapsöl ist nicht möglich, da hier z. B. eine ausreichende Chlorophyllentfernung nicht gegeben ist. Steigende Anforderungen bei der Raffination erfordern optimierte Verfahrensschritte und hocheffiziente Bleicherden mit optimierten Eigenschaften leisten hier einen wertvollen Beitrag, um Raffinationskosten zu minimieren und die geforderte Qualität zu ermöglichen.

[0008] Nach der Raffination soll das Öl bestimmte Anforderungen in Bezug auf beispielsweise Farbe, Geschmack und Haltbarkeit erfüllen. Je nach Sorte sollte das Öl einen hell bis dunkelgelben 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 Fehlgeschmacks zu verhindern.

[0009] Neben der Art der verwendeten Bleicherde hat auch die Prozessführung beim Entschleimen sowie beim Bleichen einen deutlichen Einfluss auf das Ergebnis der Ölraffination.

[0010] Bei der Ölraffination können auch unerwünschte Begleitstoffe erzeugt werden, die beim Verzehr durch den Menschen eine gesundheitsschädliche Wirkung entfalten können.

[0011] 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 karzinogen 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.

[0012] 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 ppb 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, Glycerin sowie Mono-, Di- und Triglyceride als potentielle Ausgangsstoffe bei der Bildung von 3-MCPD in Frage kommen.

[0013] Für den Gehalt an 3-MCPD sind in der EU für verschiedene Lebensmittel bereits Grenzwerte vorgeschrieben worden. So dürfen in Sojasauce oder hydrolysierten Pflanzenproteinen maximal 20 ppb 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.

[0014] Seit etwa 2008 werden große Anstrengungen unternommen um die 3-MCPD-Gehalte raffinierter Pflanzenöle zu reduzieren. Im Fokus ist besonders Palmöl auf Grund der verarbeiteten Menge und der vergleichsweise hohen 3-MCPD Werte im Raffinat. Besondere Aufmerksamkeit wurde den Stufen vor der Desodorierung gewidmet, da die 3-MCPD-Bildung bereits vor dem Erreichen der maximalen Temperatur der Desodorierung beginnt bzw. überwiegend schon abgeschlossen ist. Als Beispiel sei hier auf EP 2361298 verweisen, die offenbart, dass durch eine modifizierte Entschleimung in Kombination mit einer selektiv ausgewählten Bleicherde der 3-MCPD-Gehalt im Palmöl-Raffinat signifikant gegenüber dem Standardverfahren des Standes der Technik reduziert werden konnte.

[0015] Naturgemäß kommt bei der Reduzierung des 3-MCPD-Gehalts in Pflanzenölen dem Element Chlor eine besondere Bedeutung zu - in anorganischer aber auch in organischer Form. Insbesondere der Eintrag von anorganischem Chlorid im Zuge der Raffination muss vermieden werden. Auch wenn die mechanistischen Details noch nicht endgültig geklärt sind, spielt doch die Gestaltung der einzelnen Prozessstufen vor der Desodorierung eine wichtige Rolle.

[0016] Grundsätzlich wird unterschieden zwischen chemischer und physikalischer Raffination, wobei letzteres Verfahren bei Palmöl aus wirtschaftlichen Erwägungen fast ausschließlich angewandt wird. Wegen der fast durchwegs niedrigen Phosphor-Gehalte wird bei Palmöl die sogenannte Trocken-Entschleimung angewandt, bei der die Schleimstoffe wegen der geringen Menge vor der Bleicherde-Zugabe nicht durch eine Zentrifuge abgetrennt werden.

[0017] In den vergangenen Jahren wurden bei der physikalischen Raffination sowohl die Bedingungen der Entschleimung als auch der Bleichung optimiert, wodurch die 3-MCPD-Werte im Raffinat deutlich abgesenkt werden konnten. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ist jedoch noch nicht abgeschlossen und eine weitere Absenkung der 3-MCPD Werte ist aus Gründen des Verbraucherschutzes nötig.

[0018] Aus dem Stand der Technik sind diverse Ansätze bekannt, die der Reduzierung des 3-MCPD-Wertes in raffinierten Pflanzenölen und -fetten dienen sollen:

EP 2361298 beschreibt ein Verfahren zur Reduzierung des 3-MCPD-Gehalts in Pflanzenölen. EP 2361298 sieht dabei vor, 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. Die Zugabe

der Bleicherde erfolgt hierbei stets nach der Entschleimung.

[0019] EP 2738243 (entsprechend WO 2013/018412) schlägt zur Reduzierung des 3-MCPD-Gehalts in Pflanzenölen eine zweistufige Bleichung vor, wobei im ersten Bleichschritt ein alkalischer Ton, im zweiten, einer Desodorierung nachgeschaltetem Bleichschritt ein saurer Ton zur Anwendung kommt.

[0020] EP 3321348 schlägt zur Verminderung des 3-MCPD-Gehalts in Pflanzenölen ein zweistufiges Bleichverfahren vor, bei dem nach einem Entschleimungsschritt mittels einer aktivierten Bleicherde bei reduzierten Druck erstmalig gebleicht wird, und nach einem Desodorierungsschritt eine zweite Bleichung mittels aktivierter Bleicherde bei reduziertem Druck stattfindet.

[0021] Eine ähnliche Lösung zur Verringerung des 3-MCPD-Gehalts in Pflanzenölen ist aus WO 2012/107230 bekannt: auch hier wird eine zweistufige Bleichung - einmal vor, einmal nach einem Desodorierungsschritt - vorgeschlagen. Nach der zweiten Bleichung erfolgt eine weitere Desodorierung. Die erste Bleichung wird bevorzugt nach einer optionalen Entschleimung durchgeführt.

[0022] WO2017/164728 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hitzestabilen, zum Verzehr vorgesehenen Ölen oder Fetten. Hierbei wird ein oxidiertes rohes Glyzeridöl vor einem Entschleimungsschritt mit porösen Adsorbensteilchen in Kontakt gebracht und das Öl nach der Entschleimung mit einem Bleichmaterial, u.a. Bleicherden, gebleicht. Als poröse Adsorbensteilchen offenbart WO 2017/164728 poröse Zeolithe, Kohlenstoff, Aluminophosphate, gefälltes oder pyrogenes Silica, Silicagel und ähnliches.

[0023] Es besteht nach wie vor ein Bedarf nach verbesserten Verfahren zur Reduzierung des 3-MCPD-Gehalts in raffinierten Pflanzenölen. Aufgabe der Erfindung ist es, eine weitere deutliche Reduzierung der 3-MCPD-Werte im Raffinat zu ermöglichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0024] Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der vorliegenden Erfindung gelöst.

[0025] Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche 2 bis 11.

[0026] Die Erfindung betrifft weiterhin ein raffiniertes Pflanzenöl mit reduziertem 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Gehalt gemäß Anspruch 12. Eine vorteilhafte Ausgestaltung ist Gegenstand des abhängigen Anspruchs 13.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0027] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Gehalts in Pflanzenölen. Dabei wird in einem ersten Schritt ein rohes Pflanzenöl mit einer Bleicherde versetzt und vorgebleicht, so dass ein vorgebleichtes Pflanzenöl erhalten wird. Das vorgebleichte Pflanzenöl wird nachfolgend entschleimt, so dass ein entschleimtes Pflanzenöl erhalten wird, welches anschließend mit einer Bleicherde versetzt und gebleicht wird, wobei ein gebleichtes Pflanzenöl erhalten wird. Die Bleicherde wird dann von dem gebleichten Pflanzenöl abgetrennt, sodass ein Filteröl erhalten wird, welches in einem nachfolgenden Verfahrensschritt desodoriert wird.

[0028] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst in üblicher Weise ein rohes Pflanzenöl ("Rohöl") bereitgestellt. Dieses kann beispielsweise in einer Ölmühle durch Pressen erhalten werden. Das Rohöl kann optional auch in der üblichen Weise entgast und getrocknet werden.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich an sich für die Raffination jeglicher Pflanzenöle. Das erfindungsgemäße Bleichverfahren eignet sich insbesondere für phosphorarme Öle, welche bevorzugt einen Phosphorgehalt von weniger als 100 ppm aufweisen. Bevorzugt eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für das Bleichen von Palmöl.

[0030] Das Verfahren gemäß der Erfindung führt zu einer Verringerung des 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Gehalts im raffinierten Pflanzenöl. Die Verringerung wird dabei bezogen auf ein Verfahren erreicht, bei dem mit ansonsten identischen Parametern, aber ohne den erfindungsgemäßen Schritt der Vorbleichung, ein Rohöl gebleicht wird.

[0031] Erfindungsgemäß eignen sich als Bleicherden für das Verfahren insbesondere Bleicherdetypen, die neutral und chemisch aktiviert sind (z.B. mit Schwefelsäure aktiviert) und der Gruppe der HPBE oder SMBE angehören. Solche Bleicherden können als neutrale Bleicherden mit geringer innerer Azidität bezeichnet werden. Besonders bevorzugt können Bleicherden vom Typ Tonsil® Supreme 118 FF, Optimum 218 FF, oder Tonsil® 515 FF (alle Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) verwendet werden. Der Grund für die Bevorzugung von neutralen Bleicherden ist, dass neutrale Bleicherden eine niedrigere katalytische Aktivität aufweisen als sauer aktivierte Bleicherden. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, dass der Schritt der Vorbleichung möglichst nur adsorptiv ist, um sauer katalysierte Nebenreaktionen zu vermeiden und Substanzen zu eliminieren, die zur 3-MCPD Bildung beitragen können.

[0032] Zum Vorbleichen wird das Öl mit Bleicherde versetzt (erfindungsgemäß hat sich als vorteilhafte Bleicherde der Typ Tonsil® Supreme 118 FF (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) herausgestellt) bei einer Dosierung von 0,2 Gew.-% bis 2,0 Gew.-%. Diese erste Bleichung wird typischerweise für 10 min bei einer Temperatur von typischerweise 60 °C und einem Druck von typischerweise 100 mbar unter Rühren vorgenommen.

[0033] Der Zusatz von Wasser wird bei der Vorbleichung bevorzugt vermieden, da im nachfolgenden Schritt 50 %-ige Phosphorsäure (H_3PO_4) zugegeben wird und in dieser Konzentration wirken soll. Der Zusatz von Wasser würde eine kompliziertere Reaktionsführung bewirken, insbesondere wenn eine Zwischenfiltration gewünscht wird, da dann vorab noch ein zusätzlicher Trocknungsschritt erforderlich ist, um eine ordnungsgemäße Filtration zu ermöglichen.

[0034] Die Menge an Bleicherde, die für den Schritt der Vorbleichung (d.h. der Bleichung vor der Entschleimung) verwendet wird, liegt typischerweise zwischen 0,2 - 2,0, bevorzugt 0,5 Gew.-% und 1,0 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des rohen Pflanzenöls. Zur Reduzierung des 3-MCPD-Gehalts hat sich ein minimaler Bleicherdegehalt von 0,2 Gew.-% als ausreichend herausgestellt. Eine Erhöhung des Bleicherdegehalts auf mehr als 2,0 Gew.-% zeigt - bezogen auf das Vollraffinat - eine weitere Reduzierung des 3-MCPD-Gehalts. Vorteilhaft ist ein Bleicherdegehalt von 0,5%-Gew. bis 1 Gew.-%, da insbesondere in Richtung höhere Bleicherdegehalte der Effekt der Reduzierung nicht mehr proportional steigt.

[0035] Die Vorbleichung wird typischerweise bei einer Temperatur von 55°C bis 75°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 60°C durchgeführt. Wie zur Vorbleichung oben ausgeführt soll in diesem Schritt im Wesentlichen nur die adsorptive Eigenschaft der Bleicherde genutzt werden. Hierzu genügen Temperaturen im Bereich von 55 °C bis 75 °C. Zudem kann die in der Bleicherde enthaltene Feuchtigkeit in diesem Temperaturbereich zur besseren Adsorption beitragen. Niedrigere Temperaturen sind vor allem bei der Bleichung von Palmöl wegen der üblichen Lagertemperatur von Palmöl nicht sinnvoll, höhere Temperaturen können Nebenreaktionen befördern.

[0036] Die Vorbleichung wird typischerweise bei Umgebungsdruck durchgeführt. Der atmosphärische Druck trägt zur besseren Adsorption bei, da die Bleicherde so langsamer das gebundene Wasser abgibt.

[0037] Die Vorbleichung wird üblicherweise für eine Dauer von 5 min bis 20 min, vorzugsweise für eine Dauer von 10 min durchgeführt.

[0038] Das Entschleimen wird bevorzugt in der Weise durchgeführt, dass das Rohöl nach der Vorbleichung und vor dem (eigentlichen) Bleichen zunächst mit 50%-prozentiger Phosphorsäure versetzt wird ("Entschleimung 1"). Die Menge der Phosphorsäure beträgt bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-%. Gemäß einer Ausführungsform beträgt die zugegebene Phosphorsäuremenge zumindest 0,02 Gew.-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform zumindest 0,04 Gew.-%. Die prozentualen Angaben beziehen sich jeweils auf das eingesetzte Rohöl.

[0039] Die Entschleimung 1 wird typischerweise bei einer Temperatur von 85°C bis 105°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 95°C durchgeführt. In der Praxis wird die Temperatur der Entschleimung 1 üblicherweise so gewählt, dass sie der Temperatur der Bleichung entspricht.

[0040] Die Entschleimung 1 wird typischerweise bei Umgebungsdruck durchgeführt. Bei Umgebungsdruck wird eine bessere Adsorption der zu entfernenden Inhaltsstoffe (P-Lipide, Metallionen) erzielt. Unterdruck entfernt das für eine optimale Entschleimung benötigte H_2O zu schnell, daher wird bevorzugt bei Umgebungsdruck gearbeitet.

[0041] Die Entschleimung 1 wird üblicherweise für eine Dauer von 10 min bis 20 min, vorzugsweise für eine Dauer von 15 min durchgeführt.

[0042] Anschließend wird das Öl/Säure-Gemisch mit Wasser versetzt ("Entschleimung 2"). Die Menge an Wasser beträgt bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-%. Gemäß einer Ausführungsform beträgt die zugegebene Wassermenge zumindest 0,1 Gew.-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform zumindest 0,2 Gew.-%. Die prozentualen Angaben beziehen sich jeweils auf das eingesetzte Rohöl.

[0043] Die Entschleimung 2 wird typischerweise bei einer Temperatur von 85°C bis 105°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 95°C durchgeführt. In der Praxis wird die Temperatur der Entschleimung 2 üblicherweise so gewählt, dass sie der Temperatur der Bleichung (und damit auch der Temperatur der Entschleimung 1) entspricht.

[0044] Die Entschleimung 2 wird analog Entschleimung 1 typischerweise bei Umgebungsdruck durchgeführt.

[0045] Die Entschleimung 2 wird üblicherweise für eine Dauer von 5 min bis 15 min, vorzugsweise für eine Dauer von 10 min durchgeführt.

[0046] Nach dem Entschleimen kann die Lezithinphase vom entschleimten Öl abgetrennt werden, 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 möglich, dass auch bei kleineren Wassermengen die Wasserphase von dem entschleimten Öl abgetrennt wird. Insbesondere bei phosphorarmen Ölen wie Palmöl kann die Abtrennung der Lezithinphase auch unterbleiben.

[0047] Das Bleichen nach der Entschleimung wird erfindungsgemäß vorzugsweise zumindest zweistufig durchgeführt, wobei zunächst ein Nassbleichen und anschließend ein Vakuumbleichen erfolgt.

[0048] 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.-%, idealerweise um 0,5 Gew.-% gewählt. Das Gemisch wird dann bei 80 bis 100 °C, insbesondere bevorzugt 90 bis 95°C, mit Bleicherde versetzt und gerührt.

[0049] Anschließend erfolgt die Vakuumbleichung bei erhöhter Temperatur, insbesondere bevorzugt bei Temperaturen von 80 bis 110 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 95 °C und einem Druck im Bereich von etwa 100 mbar.

[0050] Die Menge an Bleicherde, die für den Schritt der Bleichung nach der Entschleimung verwendet wird, liegt typischerweise zwischen 0,5 und 3,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,1 Gew.-% und 2,0 Gew.-% bezogen auf das

Gewicht des entschleimten Pflanzenöls.

[0051] 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.

[0052] Das Filteröl wird abschließend noch desodoriert. Dazu werden übliche Verfahren unter den üblichen Bedingungen angewandt. 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 Dampfs 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.

[0053] Optional kann das vorgebleichte Pflanzenöl nach dem Vorbleichen und vor der Entschleimung filtriert werden. Die Filtration dient dem Abtrennen der bei der Vorbleichung eingesetzten Bleicherde. Die Filtration kann mit den dem Fachmann an sich bekannten Mitteln und Methoden erfolgen, beispielsweise durch Verwendung von Anschwemmfiltern oder Rahmenfilterpressen. Die optionale Filtration bietet den Vorteil, dass die gebrauchte Bleicherde aus der 1. Bleichung nicht mehr mit der nachfolgend zugegebenen Säure in Kontakt kommt. Zudem führt die Zwischenfiltration zu einer Verbesserung der Farbzahl Rot im Vollraffinat.

[0054] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das rohe Pflanzenöl vor dem Schritt der Vorbleichung entgast (und damit einhergehend getrocknet) werden. Das Entgasen dient dazu, die im Öl enthaltene Luft vor Zugabe der Bleicherde zu entfernen, um die unerwünschte Bildung von Peroxiden bei den nachfolgenden Schritten zu reduzieren. Die Trocknung und Entgasung des rohen Pflanzenöls kann mit dem Fachmann an sich bekannten Mitteln und Methoden erfolgen, beispielsweise durch Anlegen von Vakuum bei erhöhter Temperatur von 60 bis 100 °C.

[0055] Die Vorbleichung vor der Entschleimung und die Bleichung nach der Entschleimung des Pflanzenöls wird in einer Ausführungsform der Erfindung mit dem selben Typ Bleicherde durchgeführt. Dies verringert die Komplexität beim Betreiben der Ölraffinerie.

[0056] Bleicherden vom Typ Tonsil® Supreme 118FF (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) haben sich für das erfindungsgemäße Verfahren als sehr gut geeignet herausgestellt. Wie eingangs beschrieben eignen sich generell hochaktive Bleicherde mit neutraler Reaktion für das erfindungsgemäße Verfahren.

[0057] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein raffiniertes Pflanzenöl (wie oben angegeben) mit reduziertem 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Gehalt, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Typischerweise ist das Pflanzenöl ein Palmöl.

BEISPIELE

[0058] Sofern nicht anders angegeben beziehen sich Angaben in Gew.-% jeweils auf die Menge an eingesetztem Öl. Dies trifft für die Beispiele, die übrige Beschreibung und die Ansprüche zu.

[0059] Die Lovibond Farbzahl Rot wurden gemäß AOCS Cc 13b-45 bestimmt.

[0060] Zur Bestimmung des 3-MCPD-Gehalts wird ein Aliquot des zu untersuchenden Öls in t-Butylmethylether (t-BME)/Ethylacetat gelöst und mit einer deuterierten Standardlösung sowie einer NaOCH₃-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. Als Chromatographie-Säule dient eine Fused-Silica-Kapillare belegt mit Methylsilicon/Phenylsilicon.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel): Bleichung von Palmöl mit dem Standardverfahren

[0061] Ein rohes Palmöl wurde mit den in Tabelle 1 angegebenen Schritten und Parametern gebleicht.

EP 3 739 027 A1

Tabelle 1: Standardverfahren für die Raffination von rohem Palmöl mit Bleicherde 1 (Tonsil® Supreme 112 FF, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH)

Prozess / Stufe	Dosierung	Temperatur (°C)	Zeit (min.)	Druck
Trocknen/ Entgasen	--	95	15	100 mbar
Entschleimung 1	0,02 Gew.-% H ₃ PO ₄ (50%ig)	95	15	Umgebungsdruck
Entschleimung 2	0,20 Gew.-% H ₂ O	95	10	Umgebungsdruck
Nassbleichung	2,0 Gew.-% Bleicherde 1	95	20	Umgebungsdruck
Vakuumbleichung	--	95	30	100 mbar
Filtration	--	80	--	
Desodorierung	--	260 240	30 60	< 1mbar

[0062] Das derart raffinierte Öl zeigte eine Lovibond Farbzahl Rot ("CV red (5 ¼)") von 2,3 und wies einen 3-MCPD-Gehalt von 2,4 ppm auf.

Beispiel 2 (Veraleichsbeispiel): Bleichung von Palmöl mit einem modifizierten Standardverfahren

[0063] Analog Beispiel 1 wurde rohes Palmöl gebleicht (Details siehe Tabelle 2). Dabei wurden zwei unterschiedliche Bleicherden 1 und 2 nach der Entschleimung und vor der Desodorierung eingesetzt. Zwischen den beiden Bleichschritten mit unterschiedlichen Bleicherden wurde filtriert.

[0064] In Beispiel 2 wurde untersucht, ob eine "Vorbleichung" mit einer neutralen Bleicherde 2 zur Entfernung der dem Öl zum Zwecke der Entschleimung zugesetzten Säure (H₃PO₄) einen positiven Einfluss auf die 3-MCPD Bildung hat. Vorhergehende Versuche hatten gezeigt, dass eine zu hohe Säuredosierung mit höheren 3-MCPD-Werten korreliert.

[0065] Nach dieser "Vorbleichung" wurde getrocknet und filtriert und erst dann die Bleichung mit Bleicherde 1 durchgeführt. Da Säure und H₂O verfahrensbedingt bereits entfernt waren, wurde nur noch eine Vakuumbleichung vorgenommen. Im Vergleich zum Standardverfahren war die Farbzahl Rot nach Desodorierung unverändert, 3-MCPD dagegen merklich erhöht (Ergebnisse nach Tabelle 2). Ganz offensichtlich macht sich die fehlende Nassbleichung mit der Bleicherde 1 nachteilig bemerkbar.

Tabelle 2: Modifiziertes Verfahren zur Bleichung von Palmöl unter Verwendung von zwei Bleicherden Bleicherde 1 (Tonsil® Supreme 112 FF, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) und Bleicherde 2 (Tonsil® Supreme 118 FF, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH)

Prozess / Stufe	Dosierung	Temperatur (°C)	Zeit (min.)	Druck
Trocknen/ Entgasen	--	95	15	100 mbar
Entschleimung 1	0,02 Gew.-% H ₃ PO ₄ (50%ig)	95	15	Umgebungsdruck
Entschleimung 2	0,20 Gew.-% H ₂ O	95	10	Umgebungsdruck
Nassbleichung	0,5 Gew.-% Bleicherde 2	95	10	Umgebungsdruck
Vakuumbleichung	--	95	15	100 mbar
Filtration	--	80	--	
Vakuumbleichung	2,0 Gew.-% Bleicherde 1	95	30	100 mbar
Filtration	--	80	--	
Desodorierung	--	260 240	30 60	< 1mbar

[0066] Das derart raffinierte Öl zeigte eine Lovibond Farbzahl Rot ("CV red (5 ¼)") von 2,3 und wies einen 3-MCPD-Gehalt von 2,8 ppm auf.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel): Einfluss der Bleicherdedosierung auf den 3-MCPD-Gehalt bei der Bleichung von Palmöl mit einem modifizierten Standardverfahren

[0067] Analog Beispiel 1 wurde mit dem Standardverfahren rohes Palmöl gebleicht. Dabei wurde als Bleicherde die Bleicherde 2 (Tonsil® Supreme 118 FF, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) in unterschiedlichen Mengen (nachfolgend in Gew.-% bezogen auf die Menge an Palmöl angegeben) verwendet und der resultierende Gehalt an 3-MCPD im raffinierten Öl bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Einfluss der Bleicherdedosierung im Standardverfahren (gemäß Beispiel 1) zur Bleichung von Palmöl unter Verwendung von Bleicherde 2 (Tonsil® Supreme 118 FF, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) auf den 3-MCPD-Gehalt und die Lovibond Farbzahl Rot (5 ¼") des raffinierten Öls

Menge an Bleicherde 2 (Gew.-%)	1,4	1,9	2,4	3,4	4,4
3-MCPD-Gehalt (ppm)	2,7	2,4	2,2	1,9	1,7
Lovibond Farbzahl Rot (5 ¼")	2,4	2,2	2,1	1,9	1,8

[0068] Die Ergebnisse zeigen, dass die Bleicherde-Dosierung stark erhöht werden muss, um den 3-MCPD-Gehalt im raffinierten Öl nur um einige Zehntel ppm zu reduzieren. Um z.B. den 3-MCPD-Wert von 2,4 auf 2,2 (- 8,3 %) zu reduzieren, muss die Bleicherdedosierung um 26 % (von 1,9 Gew.-% auf 2,4 Gew.-%) erhöht werden.

Beispiel 4: Bleichung von Palmöl mit einem erfindungsgemäßen Verfahren

[0069] Analog Beispiel 1 wurde rohes Palmöl gebleicht (Details siehe Tabelle 4). Dabei wurden im Unterschied zu den vorherigen Beispielen zwei Bleichschritte durchlaufen, wobei die erste Bleichung vor der Entschleimung durchgeführt wurde (sogenannte "Vorbleichung") und die zweite Bleichung nach der Entschleimung und vor der Desodorierung.

Tabelle 4: Erfindungsgemäßes Verfahren für die Raffination von rohem Palmöl mit Bleicherde 2 (Tonsil® Supreme 118 FF, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH)

Prozess / Stufe	Dosierung	Temperatur (°C)	Zeit (min.)	Druck
Trocknen/ Entgasen	--	60	15	100 mbar
Vorbleichung	0,5 Gew.-% Bleicherde 2	60	10	Umgebungsdruck
Entschleimung 1	0,02 Gew.-% H ₃ PO ₄ (50%ig)	95	15	Umgebungsdruck
Entschleimung 2	0,20 Gew.-% H ₂ O	95	10	Umgebungsdruck
Nassbleichung	1,4 Gew.-% Bleicherde 2	95	20	Umgebungsdruck
Vakuumbleichung	--	95	30	100 mbar
Filtration	--	80	--	
Desodorierung	--	260 240	30 60	< 1mbar

[0070] Das derart raffinierte Öl zeigte eine Lovibond Farbzahl Rot ("CV red (5 ¼)") von 2,2 und wies einen 3-MCPD-Gehalt von 1,7 ppm auf.

[0071] Erhöhte man in dem oben beschriebenen Verfahren die Menge an Bleicherde 2 im Schritt "Vorbleichung" auf 1,0 Gew.-% (bei ansonsten unveränderten Versuchsparametern) so zeigte das derart raffinierte Öl eine Lovibond Farbzahl Rot ("CV red (5 ¼)") von 2,1 und wies einen noch niedrigeren 3-MCPD-Gehalt von 1,5 ppm auf.

Beispiel 5: Bleichung von Palmöl mit einem erfindungsgemäßen Verfahren

[0072] Analog Beispiel 4 wurde rohes Palmöl gebleicht (Details siehe Tabelle 5). Dabei wurden im Unterschied zu Beispiel 4 zwischen den zwei Bleichschritten filtriert, konkret nach der Vorbleichung und vor der Entschleimung.

Tabelle 5: Erfindungsgemäßes Verfahren für die Raffination von rohem Palmöl mit Bleicherde 2 (Tonsif® Supreme 118 FF, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH)

Prozess / Stufe	Dosierung	Temperatur (°C)	Zeit (min.)	Druck
Trocknen/ Entgasen	--	60	15	100 mbar
Vorbleichung	0,5 Gew.-% Bleicherde 2	60	10	Umgebungsdruck
Filtration	--	60	--	
Entschleimung 1	0,02 Gew.-% H ₃ PO ₄ (50%ig)	95	15	Umgebungsdruck
Entschleimung 2	0,20 Gew.-% H ₂ O	95	10	Umgebungsdruck
Nassbleichung	1,4 Gew.-% Bleicherde 2	95	20	Umgebungsdruck
Vakuumbleichung	--	95	30	100 mbar
Filtration	--	80	--	
Desodorierung	--	260 240	30 60	< 1mbar

[0073] Das derart raffinierte Öl zeigte eine Lovibond Farbzahl Rot ("CV red (5 ¼)") von 2,0 und wies einen 3-MCPD-Gehalt von 1,7 ppm auf.

[0074] Erhöhte man in dem oben beschriebenen Verfahren die Menge an Bleicherde 2 in der Vorbleichung auf 1,0 Gew.-% (bei ansonsten unveränderten Versuchsparametern) so zeigte das derart raffinierte Öl eine Lovibond Farbzahl Rot ("CV red (5 ¼)") von 1,9 und wies einen noch niedrigeren 3-MCPD-Gehalt von 1,6 ppm auf.

[0075] Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich die Lovibond Farbzahl Rot und die Menge an 3-MCPD im Raffinat gegenüber dem Standardverfahren deutlich verbessern. Eine Zwischenfiltration nach der Vorbleichung und vor der Entschleimung (Verfahren gemäß Beispiel 5) verbessert im Vergleich zum ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren ohne Zwischenfiltration (gemäß Beispiel 4) im Wesentlichen nur die Lovibond Farbzahl Rot.

[0076] Sowohl aus Beispiel 4 als auch aus Beispiel 5 ist ersichtlich, dass eine Verdopplung der Bleicherde-Dosierung von 0,5 Gew.-% auf 1,0 Gew.-% in der "Vorbleichung" die Lovibond Farbzahl Rot und den 3-MCPD-Gehalt verbessert. Die wesentliche Verbesserung im Vergleich zum Standardverfahren (vgl. Beispiele 1 bis 3) wird bereits durch nur 0,5 Gew.-% Bleicherdedosierung in der Vorbleichung erhalten.

[0077] Vergleicht man die 3-MCPD-Werte der erfindungsgemäß gebleichten Öle nach Beispiel 4 und 5, die mit 0,5 Gew.-% Bleicherdedosierung in der Vorbleichung und 1,4 Gew.-% Bleicherde in der Bleichung nach der Entschleimung insgesamt 1,9 Gew.-% Bleicherde verbrauchen, mit dem Ergebnis nach dem Standardverfahren mit ebenfalls 1,9 Gew.-% Bleicherde (Beispiel 3), so liegt der 3-MCPD-Wert bei beiden erfindungsgemäßen Beispielen um 0,7 ppm bzw. 20 % niedriger als beim Standardverfahren.

[0078] Noch deutlicher wird der qualitative Unterschied der beiden Verfahren (erfindungsgemäß vs. Standard) bei der folgenden Betrachtung: Möchte man beim Standardverfahren den identischen 3-MCPD-Wert wie beim erfindungsgemäßen Verfahren (0,5 Gew.-% Bleicherde bei der Vorbleichung) erreichen, so sind dafür 4,4 Gew.-% Bleicherdedosierung notwendig (vgl. Werte in Tabelle 3), was ökonomisch und ökologisch ungünstig ist. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich so betrachtet über 50 % Bleicherde einsparen bei ansonsten quasi identischen Ergebnissen der Raffination.

[0079] Gegenüber dem klassischen Verfahren zur Raffination von rohem Palmöl ("Standardverfahren") konnte durch Vorbehandlung des rohen Palmöles mit einem geringen Teil der insgesamt eingesetzten Bleicherde eine nicht vorhersehbare und somit unerwartete Verbesserung des Raffinationsergebnisses hinsichtlich des resultierenden 3-MCPD-Wertes erreicht werden. Der ökonomische und ökologische Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist beträchtlich, da sich bei vorgegebenem 3-MCPD-Wert im Raffinat ca. 50 % der benötigten Bleicherde-Menge und somit entsprechende Mengen an gebrauchter (und zu entsorgender) Bleicherde einsparen lassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung des 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Gehalts in Pflanzenölen, wobei

- (i) ein rohes Pflanzenöl mit einer Bleicherde versetzt und vorgebleicht wird, so dass ein vorgebleichtes Pflanzenöl erhalten wird,
- (ii) das vorgebleichte Pflanzenöl entschleimt wird, so dass ein entschleimtes Pflanzenöl erhalten wird,
- (iii) das entschleimte Pflanzenöl mit einer Bleicherde versetzt und gebleicht wird, wobei ein gebleichtes Pflanzenöl erhalten wird,
- (iv) die Bleicherde von dem gebleichten Pflanzenöl abgetrennt wird, so dass ein Filteröl erhalten wird, und
- (v) das Filteröl desodoriert wird

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vorgebleichte Pflanzenöl nach Schritt (i) und vor Schritt (ii) filtriert wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das rohe Pflanzenöl vor Schritt (i) getrocknet und/oder entgast wird.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (i) die Menge an Bleicherde 0,2 Gew.-% bis 2,0 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des rohen Pflanzenöls beträgt.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (iii) die Menge an Bleicherde 0,5 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,1 Gew.-% bis 2,0 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des entschleimten Pflanzenöls beträgt.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorbleichung in Schritt (i) bei einer Temperatur von 55°C bis 75°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 60°C durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorbleichung in Schritt (i) bei Umgebungsdruck durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorbleichung in Schritt (i) für eine Dauer von 5 min bis 20 min, vorzugsweise für eine Dauer von 10 min durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorbleichung in Schritt (i) und die Bleichung in Schritt (iii) mit dem selben Typ Bleicherde durchgeführt wird.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bleicherde eine neutrale Bleicherde mit geringer innerer Azidität ist.

11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pflanzenöl Palmöl ist.

12. Raffiniertes Pflanzenöl mit reduziertem 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Gehalt, erhalten nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Raffiniertes Pflanzenöl gemäß Anspruch 12, wobei das Pflanzenöl ein Palmöl ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 17 4251

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	EP 2 738 243 A1 (NISSHIN OILLIO GROUP LTD [JP]) 4. Juni 2014 (2014-06-04) * Absätze [0008], [0009] * * Ansprüche; Beispiele *	1-13	INV. C11B3/00 C11B3/10
X,D	EP 3 321 348 A1 (LODERS CROKLAAN BV [NL]) 16. Mai 2018 (2018-05-16) * Absätze [0009], [0023], [0036] * * Ansprüche *	1-13	
X,D	WO 2012/107230 A1 (CARGILL INC [US]; BRUESE FALK [DE]; KRUIDENBERG MARCUS BERNARDUS [NL]) 16. August 2012 (2012-08-16) * Ansprüche; Beispiele * * Additional steps *	1-13	
X,D	WO 2017/164728 A1 (SIME DARBY PLANTATION SDN BHD [MY]) 28. September 2017 (2017-09-28) * Ansprüche; Beispiele * * DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION *	12,13 1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	US 2013/302881 A1 (BHAGGAN KRISHNADATH [NL] ET AL) 14. November 2013 (2013-11-14) * Ansprüche; Beispiele *	1-13	C11B C11C
X	US 2016/227809 A1 (MELLERUP JENS [DK]) 11. August 2016 (2016-08-11) * Ansprüche; Beispiele *	12,13 1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. Dezember 2019	Prüfer Popa, Marian
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 19 17 4251

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-12-2019

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2738243 A1	04-06-2014	EP 2738243 A1	04-06-2014
		ES 2609117 T3	18-04-2017
		JP 5216942 B1	19-06-2013
		JP W02013018412 A1	05-03-2015
		MY 159241 A	30-12-2016
		WO 2013018412 A1	07-02-2013
EP 3321348 A1	16-05-2018	EP 3321348 A1	16-05-2018
		WO 2019038320 A1	28-02-2019
WO 2012107230 A1	16-08-2012	AU 2012216164 A1	18-07-2013
		BR 112013020106 A2	13-06-2017
		CA 2825534 A1	16-08-2012
		CN 103369972 A	23-10-2013
		CN 106867658 A	20-06-2017
		DK 2672834 T3	20-08-2018
		DK 3056558 T3	20-05-2019
		EP 2672834 A1	18-12-2013
		EP 3056558 A1	17-08-2016
		EP 3385360 A1	10-10-2018
		EP 3388502 A1	17-10-2018
		EP 3398450 A1	07-11-2018
		ES 2683348 T3	26-09-2018
		ES 2728007 T3	21-10-2019
		MX 344568 B	20-12-2016
		RU 2013141411 A	20-03-2015
		UA 112766 C2	25-10-2016
		US 2013323394 A1	05-12-2013
		US 2017042174 A1	16-02-2017
		US 2019082710 A1	21-03-2019
		WO 2012107230 A1	16-08-2012
WO 2017164728 A1	28-09-2017	KEINE	
US 2013302881 A1	14-11-2013	CA 2817992 A1	24-05-2012
		CN 103261386 A	21-08-2013
		DK 2640813 T3	05-09-2016
		DK 3070154 T3	03-09-2018
		EP 2640813 A1	25-09-2013
		EP 3070154 A1	21-09-2016
		EP 3327105 A1	30-05-2018
		JP 2014501808 A	23-01-2014
		NZ 610679 A	26-06-2015
		US 2013302881 A1	14-11-2013
		WO 2012065790 A1	24-05-2012

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

55

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

- EP 2361298 A [0014] [0018]
- EP 2738243 A [0019]
- WO 2013018412 A [0019]
- EP 3321348 A [0020]
- WO 2012107230 A [0021]
- WO 2017164728 A [0022]