



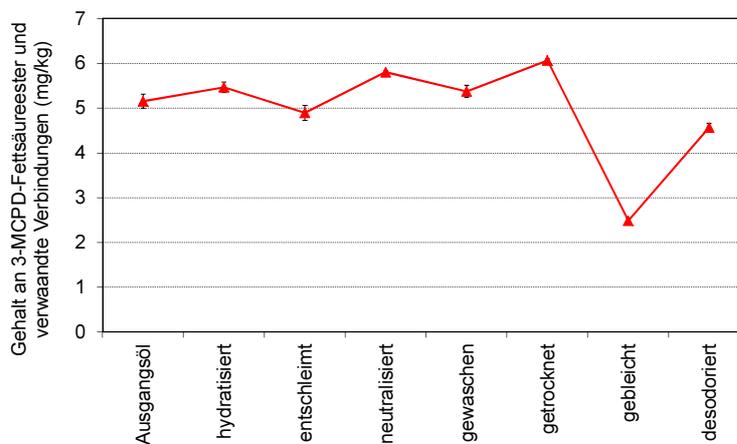
Untersuchungen zur großtechnischen Umsetzung der nachträglichen Entfernung von 3-MCPD-Fettsäureestern und verwandten Verbindungen

Dr. Knut Franke

Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V., 49610 Quakenbrück,
e-mail: k.franke@dil-ev.de www.dil-ev.de

Ausgangssituation: Warum nachträgliche Reduzierung?

Gehalte an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen in einem bereits vorraffiniertem Palmöl nach unterschiedlichen Stufen der chemischen Raffination



Wie ist die nachträgliche Reduzierung realisierbar?

- Behandlung mit Bleicherde führt zu sensorischer Beeinträchtigung
Zweite Desodorierung wird notwendig, bei der eine Neubildung der 3-MCPD-Fettsäureester erfolgt
- Arbeitshypothesen:
 - a) 3-MCPD-Fettsäureester und verwandte Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Polarität und können durch Adsorption entfernt werden
 - *Chlorierte Substanzen lassen sich aus lipophilen Kunststoffen durch Adsorption trennen (Uddin et al. 1999, Kida et al. 2008)*
 - b) Es erfolgt eine Reaktion an der Oberfläche, die zur Umwandlung in andere Substanzen (Mono-/Diacylglyceride?) führt
 - *Chlorverbindungen und Glycidole sind reaktiver als Acylglyceride*
 - c) Wirkung der Adsorptionsmittel hängt von deren Oberflächeneigenschaften ab

Eingesetzte Adsorptionsmaterialien (Auswahl)

Kürzel	Typ	Herstellerangaben
AMS1	amorphes Magnesiumsilikat	> 97 %
AMS2	amorphes Magnesiumsilikat	> 70 %
AMS3	amorphes Magnesiumsilikat	> 40 %
Z1	Zeolith	< 20 % Wasser (getrocknet)
Z2	Zeolith	< 1 % Wasser (calciniert)
SO	Siliziumdioxid	> 99.9 %
SAS	Natriumalumosilikat	Perlite mit Zitronensäure
SCS	Synthetisches Calciumsilikat	47 % Siliziumdioxid 28 % Calciumoxid
SMS	Synthetisches Magnesiumsilikat	65 % Siliziumdioxid 15 % Magnesiumoxid

Vorgehensweise bei der Behandlung des Palmöls

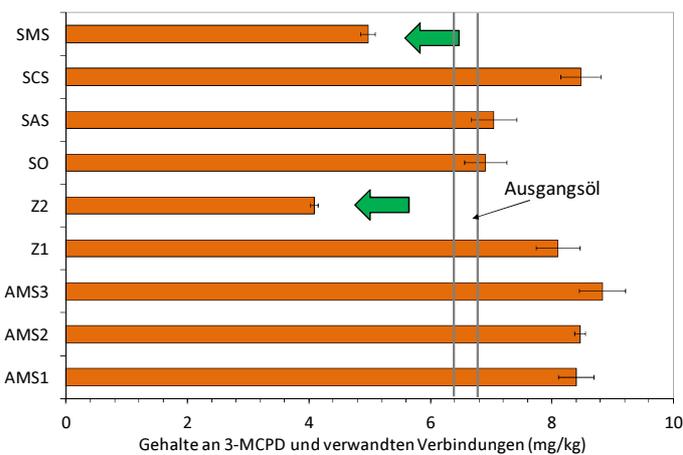
Ausgangsmaterial: Palmöl (raffiniert)

- ✓ Erhitzen von 180 g Palmöl auf 80 °C
- ✓ Zugabe von 20 g Adsorptionsmaterial
- ✓ 30 min rühren (Magnetrührer mit Heizplatte)
- ✓ Entfernen des Adsorptionsmaterials durch Zentrifugation (15 min, 2500 g)
- ✓ Analyse des abgetrennten Palmöls



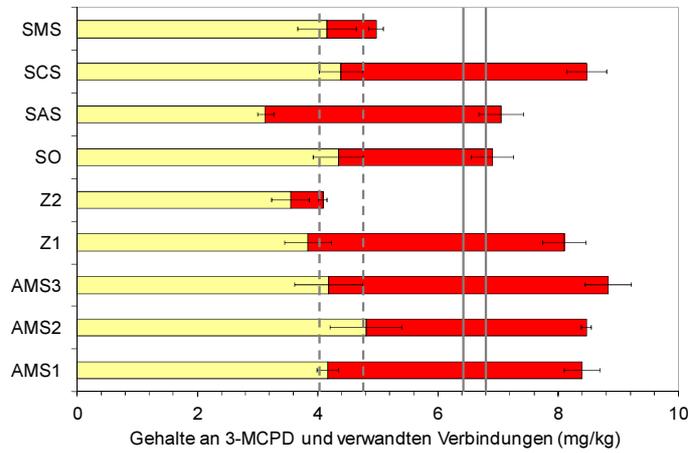
Ergebnisse der Behandlung: Gehalt an 3-MCPD u. verw. Verbindungen

Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen in den behandelten Palmölen



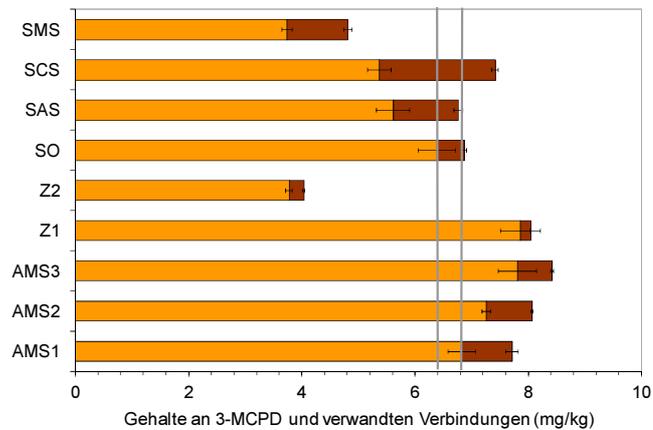
Ergebnisse der Behandlung: 3-MCPD u. verw. Verbindungen (beide Methoden)

Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen (gelb + rot) bzw. nur 3-MCPD (gelb) in den behandelten Palmölen



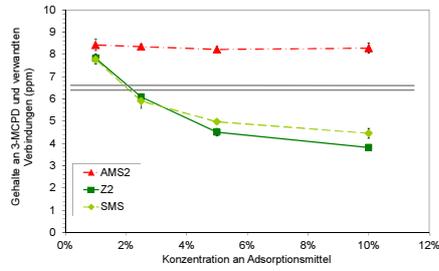
Ergebnisse der Behandlung: 3-MCPD u. verw. Verbindungen (Bilanz)

Auf die Ölmenge bezogene Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen in dem abzentrifugierten Anteil des Palmöls (hell) und in der Fraktion, die am Adsorptionsmittel haftete (dunkel)

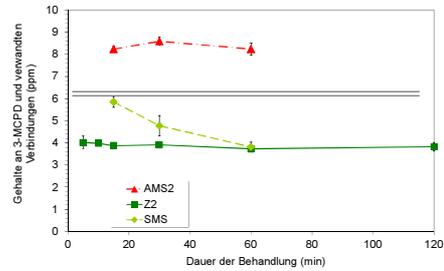


Variation der Behandlungsbedingungen – Dauer und Menge

Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen in den mit unterschiedlichen Mengen und Zeiten behandelten Palmölen



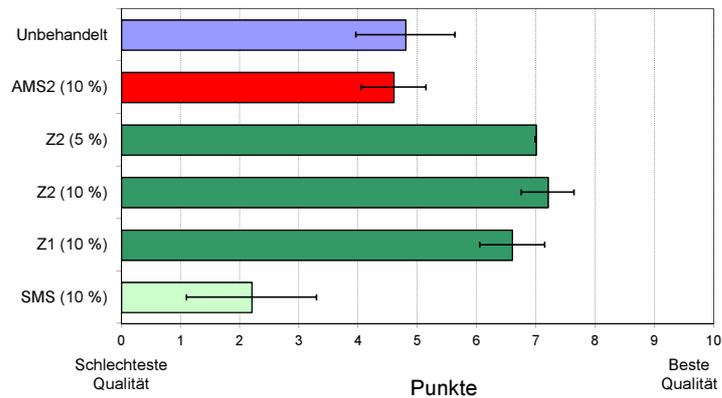
Konzentrationsabhängigkeit



Zeitabhängigkeit

Qualität des behandelten Öls: Sensorische Bewertung

Sensorische Bewertung der mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln behandelten Palmöle durch ein Industriepanel

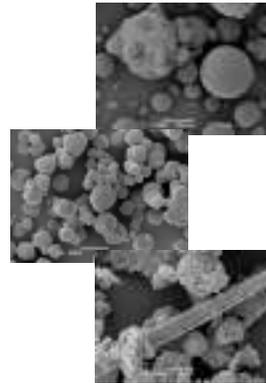


Charakterisierung der Adsorptionsmittel

Welche Oberflächenmerkmale muss das Adsorptionsmittel besitzen, damit die Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen im raffinierten Palmöl reduziert werden?

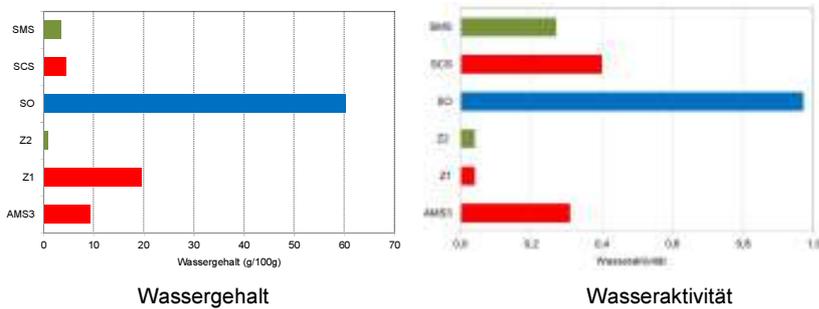
Folgende Eigenschaften wurden von ausgewählten Adsorptionsmitteln bestimmt:

- Wasseraktivität
- Wassergehalt
- pH-Wert (wässrige Suspension)
- Oberflächenenergie
- Partikelgrößenverteilung



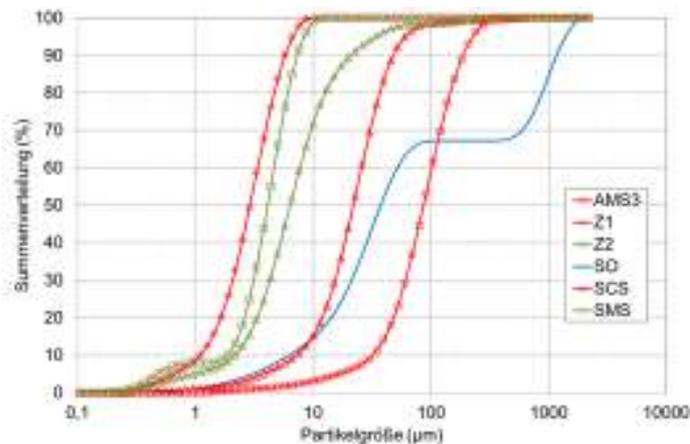
Eigenschaften Adsorptionsmittel: Wasseraktivität

Wasseraktivität ausgewählter Adsorptionsmittel mit unterschiedlicher Reduzierungswirkung bzgl. 3-MCPD und verwandter Verbindungen



Eigenschaften Adsorptionsmittel: Partikelgrößenverteilung

Partikelgrößenverteilungen von ausgewählten Adsorptionsmitteln mit unterschiedlicher Reduzierungswirkung bzgl. 3-MCPD und verwandter Verbindungen



Zusammenfassung für ersten Teil

- ✓ Zwei Substanzen (Z2, SMS) haben sich für eine nachträgliche Reduktion von 3-MCPD und verwandten Verbindungen als geeignet erwiesen
- ✓ Die 3-MCPD-bildenden Verbindungen (vermutlich Glycidol) werden reduziert, nicht die 3-MCPD-Fettsäureester
- ✓ Im Batch-Verfahren sind mindestens 5 % Adsorptionsmittel erforderlich
- ✓ Z2 zeigt eine deutlich schnellere Entfernung im Vergleich zu SMS
- ✓ Sensorische Beeinträchtigungen werden nach der Behandlung mit SMS gefunden, während Z2 die sensorischen Eigenschaften sogar verbessert
- ✓ geringer Wassergehalt und eine hohe Oberfläche der AM sind wesentliche Voraussetzungen für die Reduktionswirkung

Nachfolgeprojekt des DIL (Teilprojekt 3)

Wissenschaftlich-technische Grundlagen für die Umsetzung einer nachträglichen Reduzierung von 3-MCPD-FE und G-FE in raffinierten Ölen

Aufgabenstellungen:

- ✓ Ermittlung der Parameter für ein Scale-Up des Prozesses
- ✓ Verhalten der Zeolithe bei längeren Laufzeiten
- ✓ Einfluss weiterer Parameter auf die Reduktion und den Prozess

Umsetzung der nachträglichen Reduzierung in den Industriemaßstab

Kontinuierliches Verfahren erforderlich, da:

Batch-Verfahren hat deutliche Nachteile

- nur bedingt für Ansätze im Technikums- oder Industriemaßstab geeignet
- Materialverbrauch relativ hoch (mind. 5 % bezogen auf Öl)
- Rührkessel mit großem Volumen werden benötigt
- Abtrennung erforderlich (Zentrifugation? Filtration?)

Umsetzung der nachträglichen Reduzierung in den Industriemaßstab

Scale-up für kontinuierliches Verfahren zur nachträglichen Behandlung

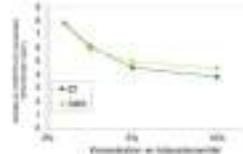
Ermittlung von geeigneten Parametern, die die Reduktion mathematisch beschreiben (geometrieunabhängig, übertragbar auf größere Prozesse)

- ✓ Gleichgewichtsdaten für Reduktion
Was kann erreicht werden?
- ✓ Kinetische Parameter
Wie schnell wird es erreicht?
- ✓ Strömungszustand in dem kontinuierlichen Apparat
Was passiert im kontinuierlichen Apparat?
- Vorhersage des Druckverlusts beim Durchströmen der Zeolith-Schüttung

Gleichgewichtsdaten für die nachträgliche Reduktion - Grundlagen

Gleichgewichtsdaten:

- ✓ Verteilung der zu entfernenden Substanzen zwischen der Ölphase und der Oberfläche der Feststoffe
- ✓ Zusammenhang zwischen Menge an eingesetztem Feststoff und der Menge an entfernter Substanz
- ✓ mathematische Anpassung über Freundlich-Gleichung



$$\frac{m_R}{m_S} = X = K \cdot C_E^{1/n}$$

- m_R .. entfernte Menge an relevanten Substanzen (kg)
- m_S .. Masse an Feststoff (kg)
- X .. Beladung des Feststoffs m_R/m_S (kg/kg)
- C_E .. Restkonzentration in der Ölphase (kg/kg)
- K .. Adsorptionsparameter (-)
- n .. Intensität der Adsorption (-)



Gleichgewichtsverteilung lässt sich durch K und n beschreiben

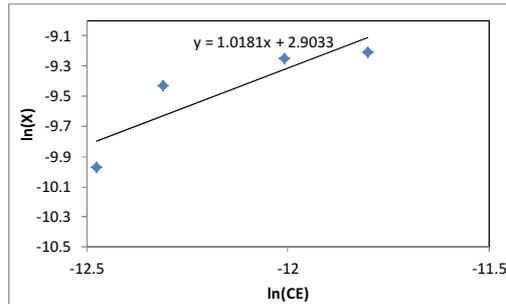
Gleichgewichtsdaten - Beispiel für das Zeolith

$$\frac{m_R}{m_S} = X = K \cdot C_E^{1/n} \quad \longrightarrow \quad \ln\left(\frac{m_R}{m_S}\right) = \ln(X) = \ln(K) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_E)$$

$$y = A + B \cdot x$$

Ermittlung von K und n:

➤ Auftragen von $\ln(X)$ über $\ln(C_E)$ im Diagramm



$$\ln(K) = 2,90$$

$$\rightarrow K = 18,2$$

$$1/n = 1,02$$

$$\rightarrow n = 0,98$$

Gleichgewichtsdaten - Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts

Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsparameter

➤ Arrhenius-Ansatz für $K = f(T)$

$$K(T) = K_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}$$

- K .. Adsorptionsparameter
- K_0 .. Anfangswert für Adsorptionsparameter
- E_A .. Aktivierungsenergie (kJ kmol⁻¹)
- R .. Konstante (8,314 kJ kmol⁻¹ K⁻¹)
- T .. absolute Temperatur (K)

Berechnung über Linearisierung des Ansatzes:

$$\ln(K) = \ln(K_0) + \frac{-E_A}{R \cdot T} \quad \Rightarrow \quad \ln(K) = \ln(K_0) + \frac{-E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

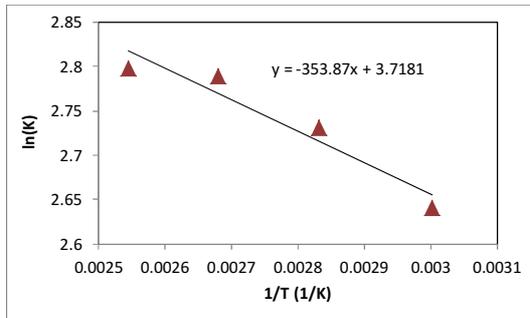
$$y = A + B \cdot x$$

Gleichgewichtsdaten - Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts

Temperaturabhängigkeit von K

➤ Arrhenius-Ansatz für $K = f(T)$

$$\ln(K) = \ln(K_0) + \frac{-E_A}{R \cdot T} \Rightarrow \ln(K) = \ln(K_0) + \frac{-E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



$$\ln(K_0) = 3,72$$

$$\rightarrow K_0 = 41,2$$

$$-E_A/R = -354$$

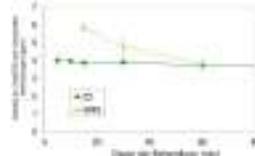
$$\rightarrow E_A = 42,6 \text{ kJ kmol}^{-1}$$

Beispiel für das Zeolith

Kinetische Parameter - Grundlagen

kinetische Parameter:

- ✓ Dauer der Einstellung des Gleichgewichts in der Verteilung der zu entfernenden Substanzen zwischen Ölphase und Feststoffoberfläche
- ✓ Geschwindigkeit der Reduzierung der unerwünschten Substanzen durch die Feststoffe
- ✓ mathematische Beschreibung über die Triebkraft des Prozesses



$$\frac{dm_R}{dt} = \beta \cdot A \cdot (X^* - X)$$

- m_R .. Menge an entfernten Substanzen (kg)
- t .. Zeit (s)
- β .. Stoffübergangskoeffizient ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- A .. Feststoffoberfläche (m^2)
- X^* .. Gleichgewichtsbeladung der Feststoffe (kg/kg)
- X .. Aktuelle Beladung der Feststoffe (kg/kg)

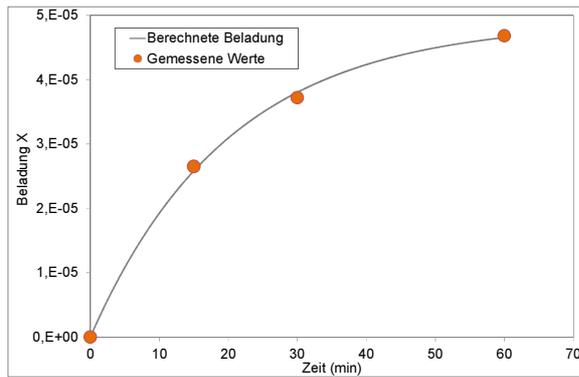
Stoffübergangskoeffizient β beinhaltet:

- ✓ hydrodynamische Einflüsse (makroskopisch)
 - Konzentrationsgradienten (Durchmischung)
 - Diffusionsgeschwindigkeiten (Viskosität)
- ✓ molekulare Einflüsse (mikroskopisch)
 - Reaktion auf dem Feststoff

Kinetische Parameter - Beispiel

Beispiel für Kinetik der Adsorption anhand des Verlaufs der Beladung X in Abhängigkeit von der Zeit für Celkate T-21 mit berechnetem Verlauf

$$\frac{dm_R}{dt} = \beta \cdot A \cdot (X^* - X)$$



$$\beta = 0,00047 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Druckverlust in einem kontinuierlichen Prozess - Vorgehensweise

Basis sind Vorversuche an einer Säule mit Zeolith, wobei das Palmöl mit Hexan verdünnt wurde

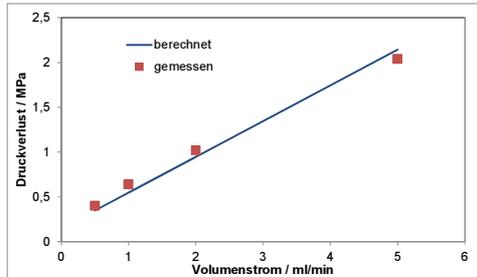
Abmessungen	
Höhe	250 mm
Durchmesser	22 mm
Querschn	3,80 cm ²
Volumen	95,03 cm ³
Daten Füllung	
Porosität	0,4
Freies Vol	38,01 cm ³
d _K	0,00456 mm (aus PGV)
d _r	0,00203 mm (VDI WA, Le 1 (2))
Daten Fluid (Hexan)	
Dichte	0,66 g/cm ³
Viskosität dyn	8,50E-04 Pas
Viskosität kin	1,288E-06 m ² /s



Verschiedene Volumenströme eingestellt und Druckverlust gemessen

Druckverlust in einem kontinuierlichen Prozess - Daten

Basis sind Vorversuche an einer Säule mit Zeolith, wobei das Palmöl mit Hexan verdünnt wurde



Volumenstrom ml/min	Verweilzeit min	gem. Druck MPa
0,5	76,0	0,4
1	38,0	0,64
2	19,0	1,02
5	7,6	2,04

Blaue Linie:

Nachrechnung Druckverlust über laminare Strömung durch Kugelschüttungen



Berechnung von stoffspezifischen Widerstandsbeiwerten für die Auslegung im größeren Maßstab

Druckverlust in einem kontinuierlichen Prozess - Auslegung

Abmessungen (Auslegung für 2 l)	
Höhe	520 mm
Durchmesser	70 mm
Querschnitt	38,48 cm ²
Volumen	2001,19 cm ³
Daten Füllung	
Porosität	0,45
Freies Volumen	900,54 cm ³
d _K	0,00456 mm (aus PGV)
d _r	0,00249 mm (VDI WA, Le 1 (2))
Daten Fluid (Palmöl 100°C)	
Dichte	0,86 g/cm ³
Viskosität dyn	0,0083226 Pas
Viskosität kin	9,677E-06 m ² /s

Volumenstrom ml/min	Verweilzeit min	ber. Druck MPa
10	90,1	4,9
20	45,0	9,6
50	18,0	23,8
100	9,0	47,5



Druckverlust für Behandlung von reinem Palmöl in dem Behälter viel zu hoch



Granuliertes Material einsetzen

Auslegung Erprobungsbehälter mit Granulat

Abmessungen (Auslegung für 2 l)	
Höhe	200 mm
Durchmesser	115 mm
Querschnitt	103,87 cm ²
Volumen	2077,38 cm ³
Daten Füllung	
Porosität	0,45
Freies Volumen	934,82 cm ³
d'K	0,7 mm (aus PGV)
d'	0,38 mm (VDI WA, Le 1 (2))
Daten Fluid (Palmöl 100°C)	
Dichte	0,86 g/cm ³
Viskosität dyn	0,0083226 Pas
Viskosität kin	9,677E-06 m ² /s

Volumenstrom	Verweilzeit	ber. Druck
l/h	(τ) min	bar
20	2,8	0,10
100	0,56	0,50
200	0,28	1,05
500	0,11	3,05

➔ Druckverlust für Behandlung von reinem Palmöl mit Granulat in dem Behälter akzeptabel

Erprobung der kontinuierlichen Behandlung mit Granulat (1)

Varierte Größen für die Behandlung:

Durchsatz:

- ✓ gering (10 l/h → $\tau = 5,6$ min)
- ✓ hoch (30 l/h → $\tau = 1,87$ min)

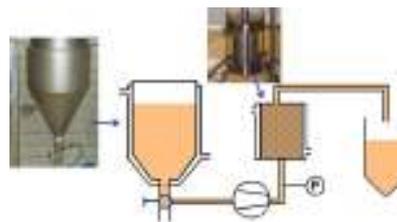
Temperatur:

- ✓ 80 °C
- ✓ 100 °C

Konstante Größen:

Granulattyp für das Zeolith:

- ✓ feinkörnig (0,6 - 0,9 mm)

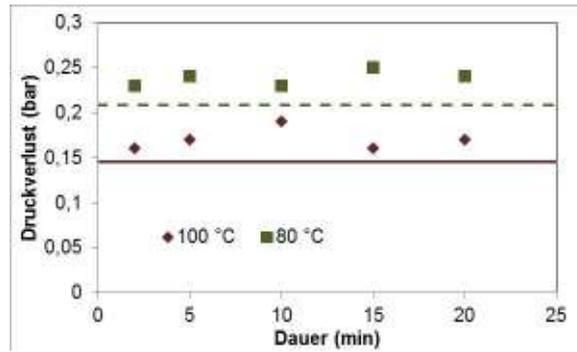


Gemessene Parameter:

- Realer Durchsatz
- Druckverlust
- Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen

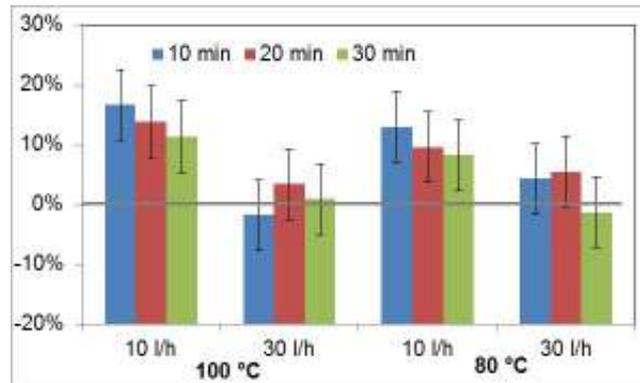
Erprobung der kontinuierlichen Behandlung mit Granulat (2)

Druckverlust beim Durchpumpen des Palmöls durch die Schüttung aus Köstrolith-Granulat bei 30 l/h und 2 verschiedenen Temperaturen
(Linien: theoretische Werte)



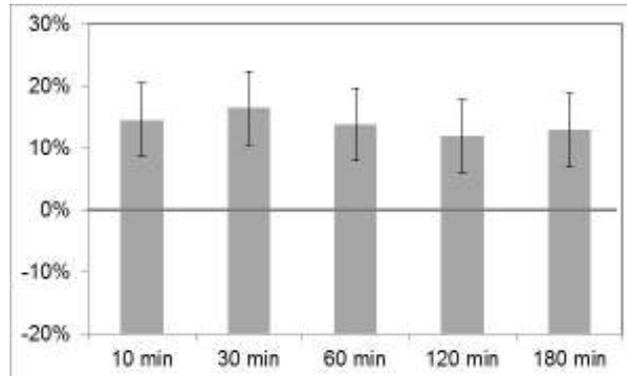
Erprobung der kontinuierlichen Behandlung mit Granulat (3)

Relative Abnahme der Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen im Palmöl bei unterschiedlichen Behandlungsbedingungen



Erprobung der kontinuierlichen Behandlung mit Granulat (4)

Relative Abnahme der Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen im Palmöl bei unterschiedlichen Behandlungsbedingungen (längere Standzeit)



Umsetzung in den Industriemaßstab (1)

Ausgangsbedingungen:

- Reduzierung um 15 bis 20 % bei 7 l/h in der Erprobungsanlage möglich
- Durchsatz im Industriemaßstab: **10 t/h**
- Vergleichbare Verweilzeit und Produktstrom/AM-Verhältnis

Frage:

- ✓ Behälterabmessungen für die Industrieanlage

Erprobungsanlage (7 l/min):

- Durchsatz: 6,02 kg/h
- Spez. Durchsatz: 2,898 kg/h/l
- Durchsatz/AM-Verhältnis 4,46 h⁻¹
- Verweilzeit: 8,0 min
- Höhe: 200 mm
- Durchmesser 115 mm

Umsetzung in den Industriemaßstab (2)

Ausgangsbedingungen:

- Reduzierung um 15 bis 20 % bei 7 l/h in der Erprobungsanlage möglich
- Durchsatz im Industriemaßstab: **10 t/h**
- Vergleichbare Verweilzeit und Produktstrom/AM-Verhältnis

Industrieanlage (berechnet):

❖ Durchsatz:	10.000 kg/h
❖ Volumenstrom	11.628 l/h
❖ Behältervolumen	3451 l
❖ freies Volumen	1553 l
❖ Durchmesser	1300 mm
❖ Höhe	2600 mm
❖ Masse an AM	2,243 t
❖ Druckverlust	ca. 6 bar

Teilprojekt DIL – Zusammenfassung

- ✓ Umsetzung der nachträglichen Entfernung von 3-MCPD und verwandten Verbindungen aus Palmöl mittels Zeolith erfordert eine kontinuierliche Betriebsweise im großtechnischen Maßstab
- ✓ Beim Einsatz des Zeoliths als Pulver ist der Druckverlust einer entsprechenden Säule zu hoch → daher nur als Granulat verwendbar
- ✓ Granuliertes Zeolith (0,6 bis 0,9 mm) ermöglicht eine Förderung durch einen kontinuierlichen Apparat mit vertretbaren Druckverlusten
- ✓ In der Erprobungsanlage wurde bei einem Durchsatz von 10 l/h eine Reduktionswirkung von ca. 10 bis 15 % erreicht, die auch über 3 h stabil blieb
- ✓ Grundlagen für die Umsetzung einer solchen Behandlung in den industriellen Maßstab wurden beispielhaft dargestellt
- ✓ Analog zu den Batch-Versuchen mit Zeolith wurde wiederum nur eine Reduktion der Glycidyl-Ester nicht aber der 3-MCPD-Ester beobachtet

Danksagung

Gefördert durch:



zugrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Das IGF-Vorhaben AIF 17059 BG der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn, wurde über die AIF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Abschlussveranstaltung „Reduzierte Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen“, Berlin, 07.10.14

35