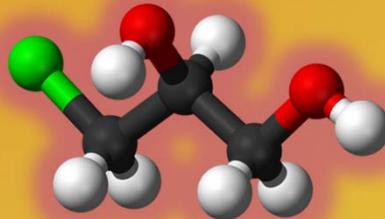


# 3-MCPD & Co. – eine Bilanz nach acht Jahren Forschung

**RAFFINATION VON CPO & Co.**  
Einfluß der Prozeßparameter auf die  
3-MCPD Bildung



Dr. Klaus Schurz

BU Functional Minerals  
Segment Purification

20. April, 2015

what is precious to you?

# Raffination von CPO & Co.

## Einführung

Fette & Öle  
Mengen

Palmöl  
Lebenszyklus

Historie der  
Werte

## Entschleimung

Optimierte  
Entschleimung

Art & Menge  
der Säure

## Bleichung

Bleicherde  
BE - Acidität

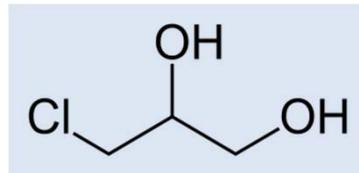
Temperatur  
Säure

## Desodorierung

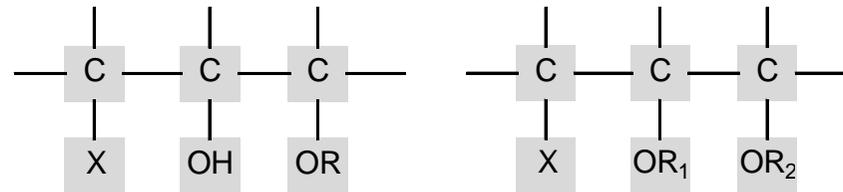
Temperatur

# Struktur von 3-MCPD - & Glycidylestern

- 3 – Monochlorpropandiol



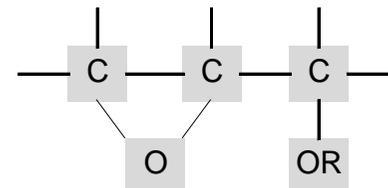
- 3-MCPD - Ester



- Glycidol



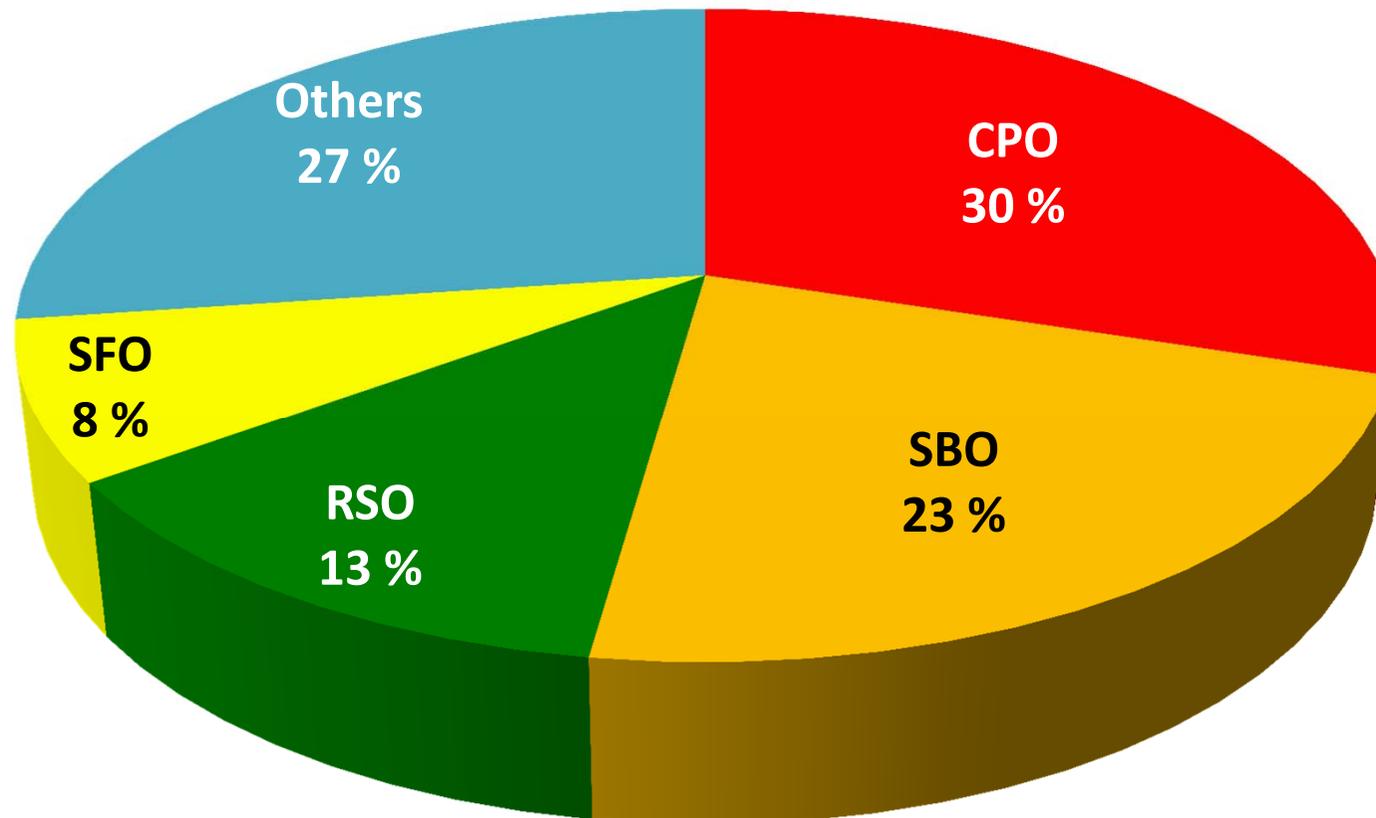
- Glycidylester



# *Öle & Fette*

***Globale Zahlen***  
***Regionale Situation***

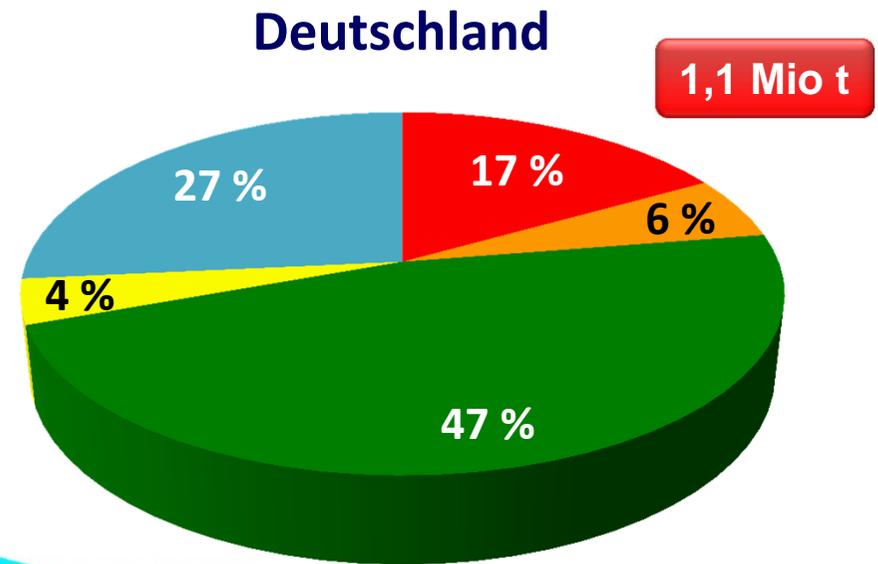
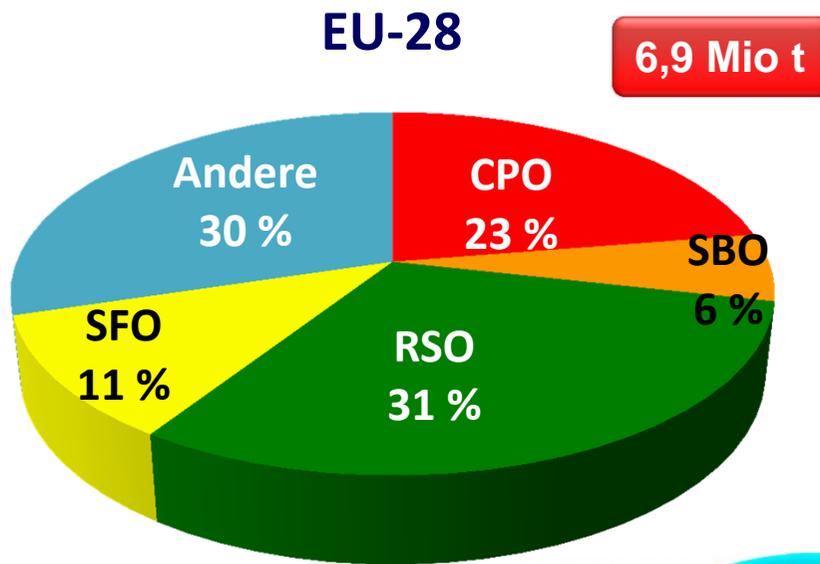
# Öle & Fette: Globaler Verbrauch 2013



Quelle: Oil World 2013

- Der globale Öl- und Fettmarkt wird von Soja- und Palmöl dominiert
- Die Top 4 haben einen Anteil von 73 % (2012: 72 %)

# Öle & Fette: Verbrauch 2013

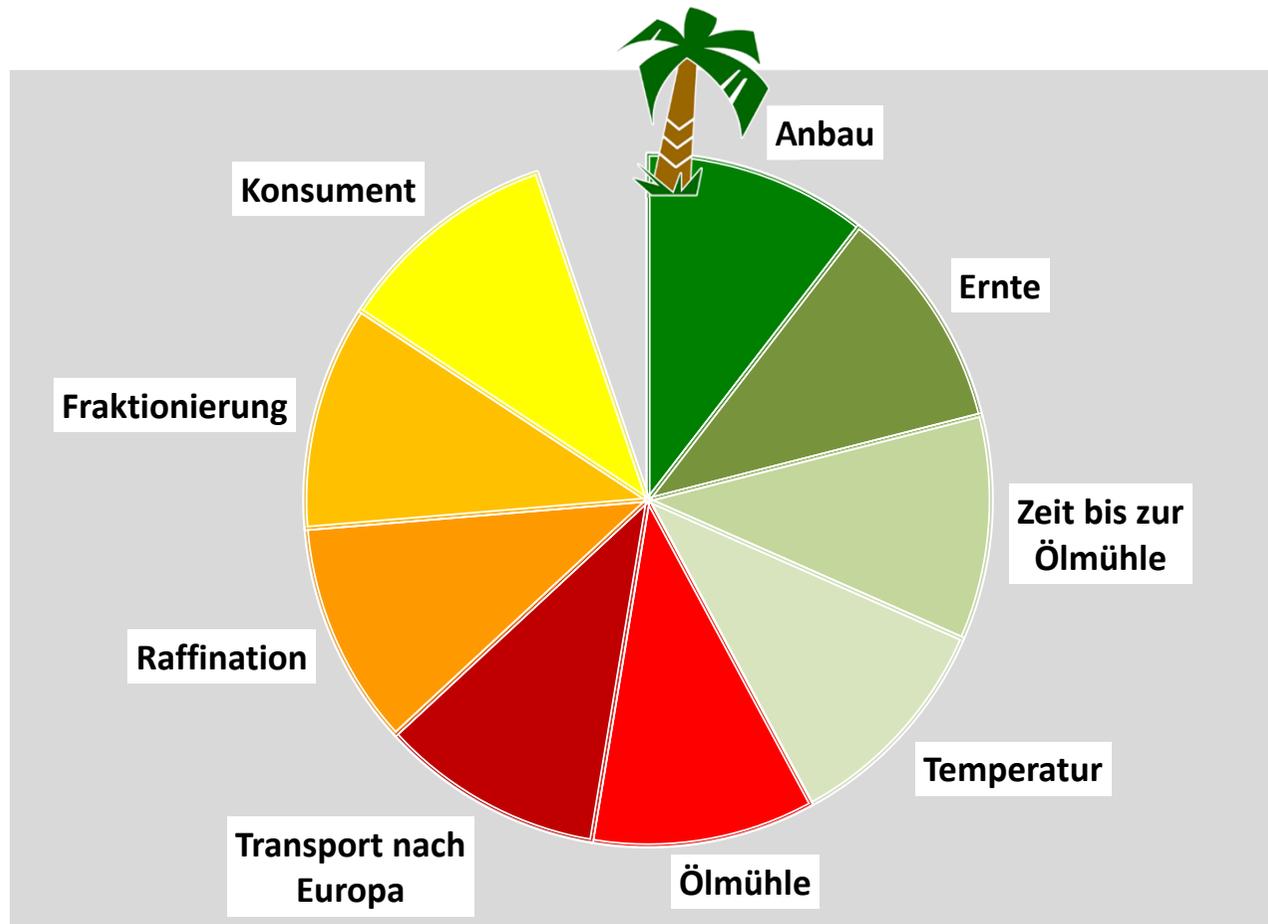


Quelle: Oil World 2013

# *Palmöl*

## *Lebenszyklus*

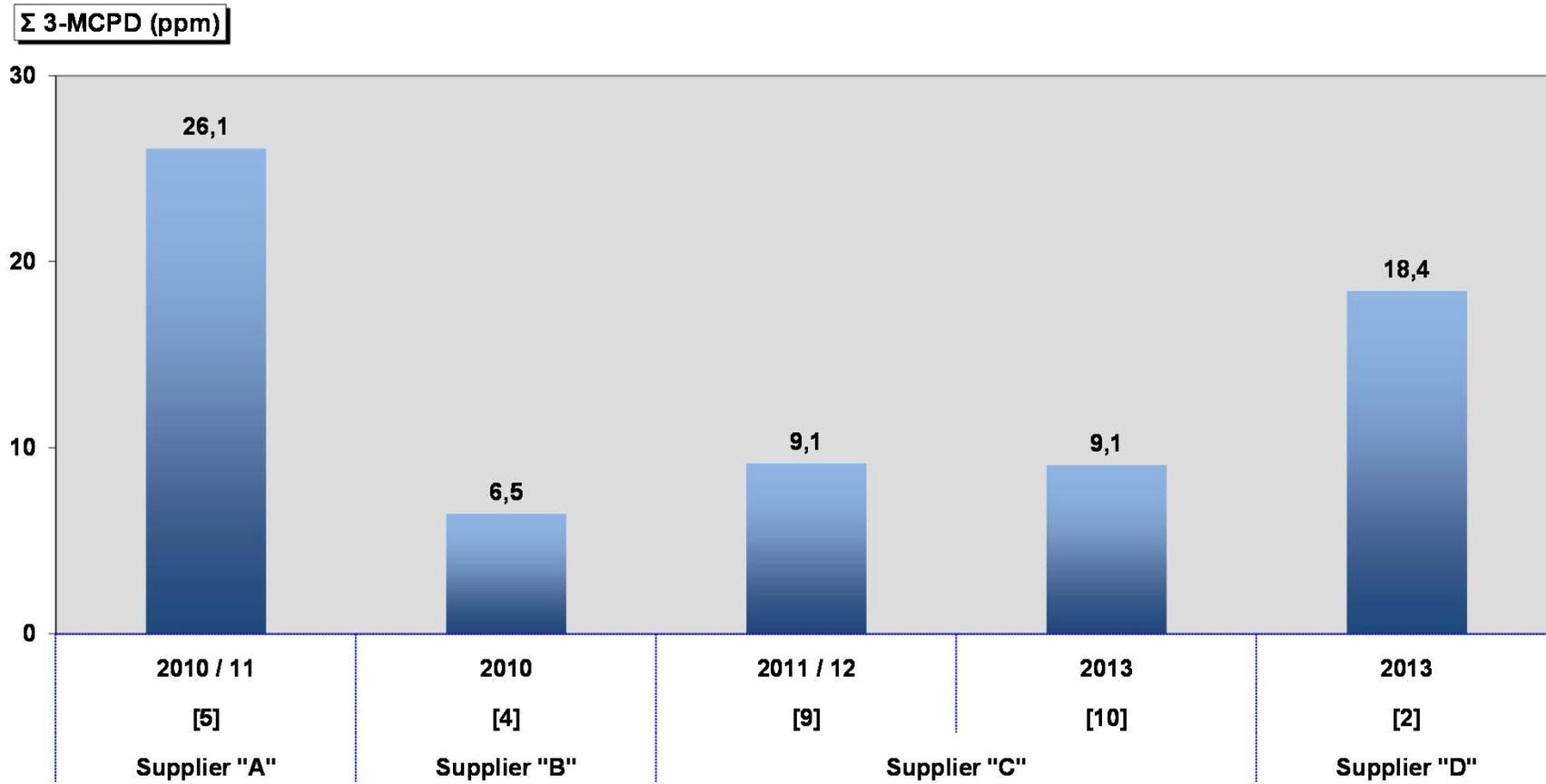
# 3-MCPD: Von der Palme zum Verbraucher



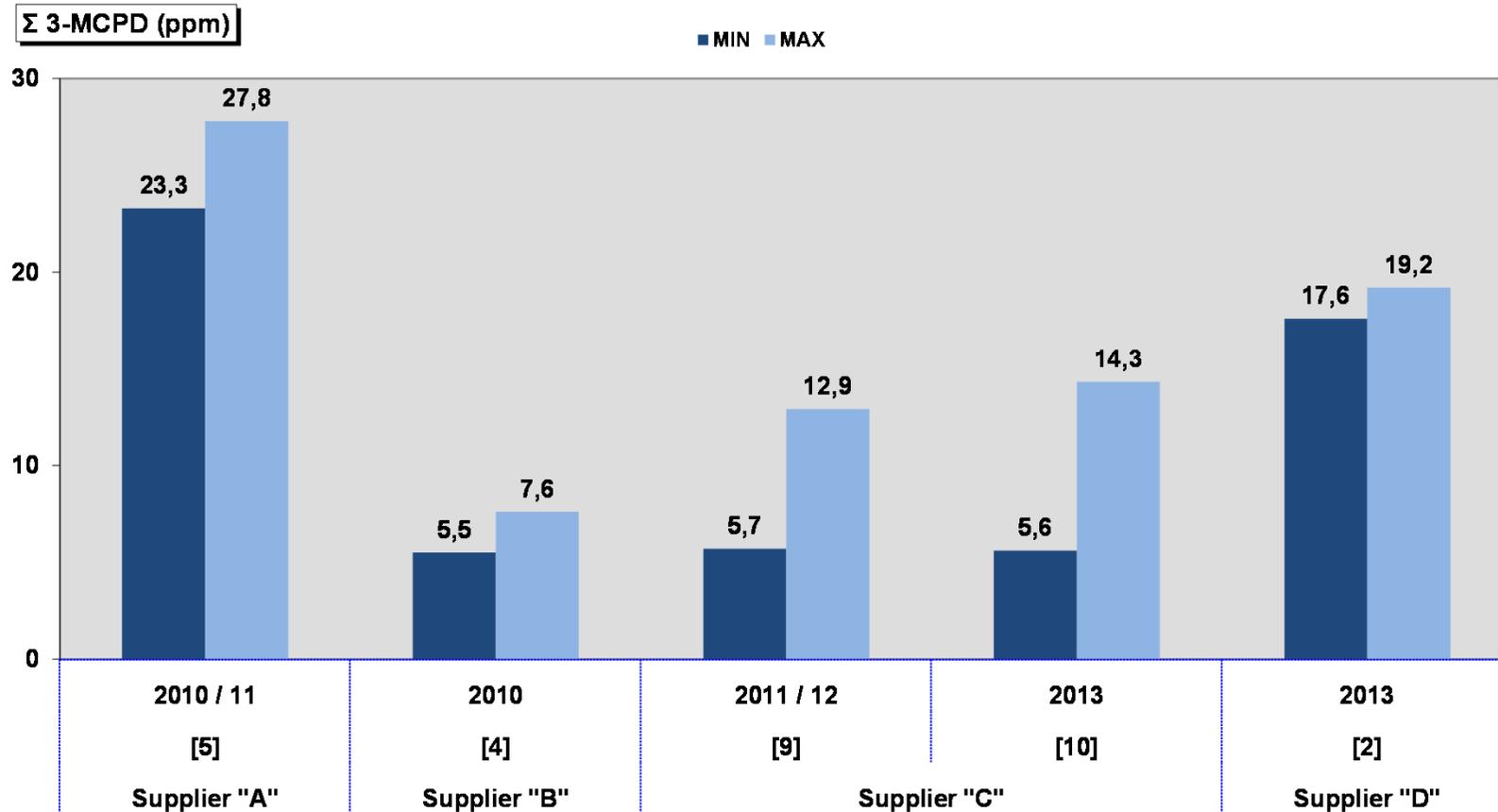
# *3-MCPD & GE*

## *Historie der Werte 2010 - 2013*

# 3-MCPD / GE: Gehalte kommerzieller Palmölraffinate

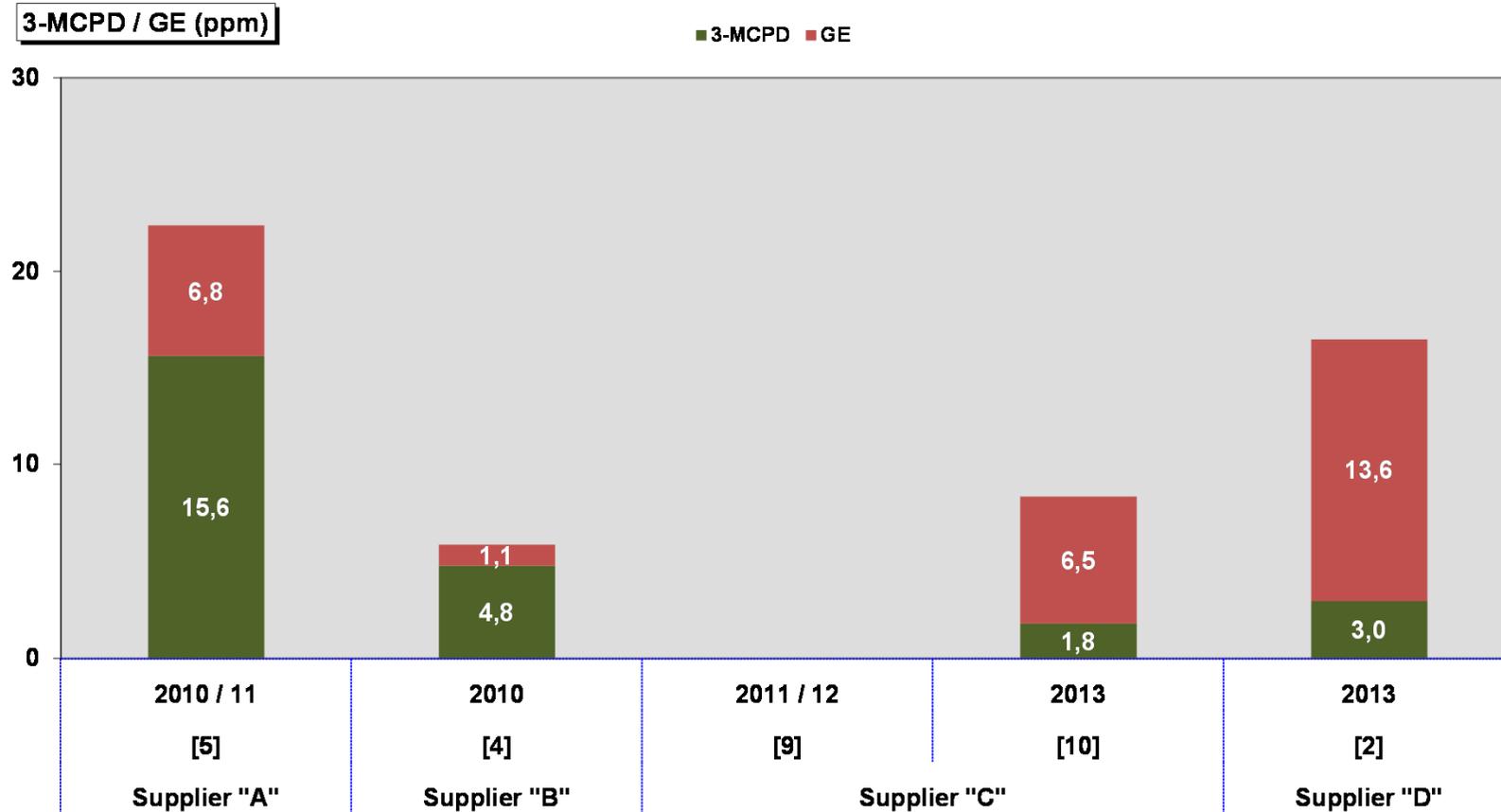


# 3-MCPD / GE: Gehalte kommerzieller Palmölraffinate



- Je nach Hersteller und Jahr variieren die MIN-/MAX-Werte um mehr als das Doppelte
- 2013 lagen die Werte zwischen 5,6 und 19,2

# 3-MCPD / GE: Gehalte kommerzieller Palmölraffinate



- Es hat sich gezeigt, dass 3-MCPD-Werte zwischen 2 und 3 ppm möglich sind
- Die GE-Werte schwanken immer noch stark

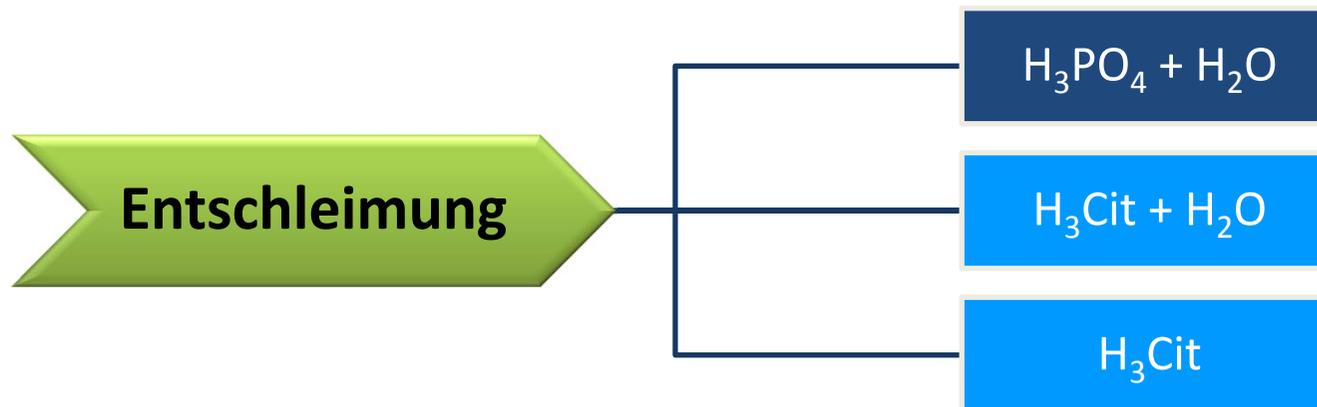
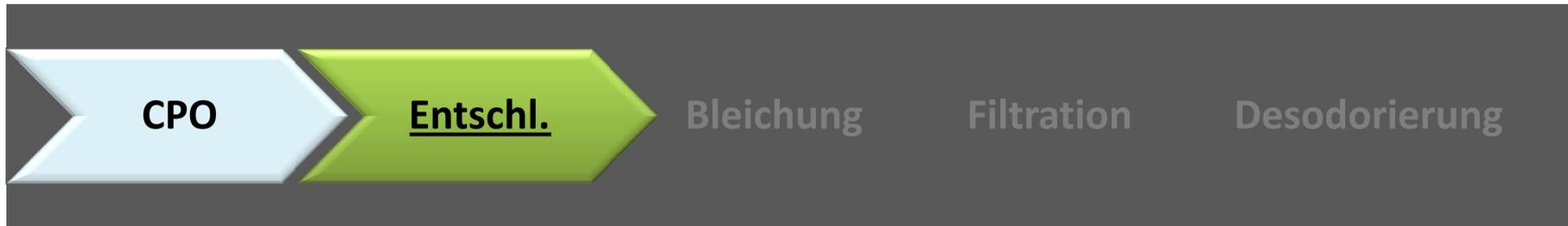
# *Raffination von CPO & Co.*

***Rohes Palmöl (CPO)  
RBD – Palmolein (RBD – POI)***

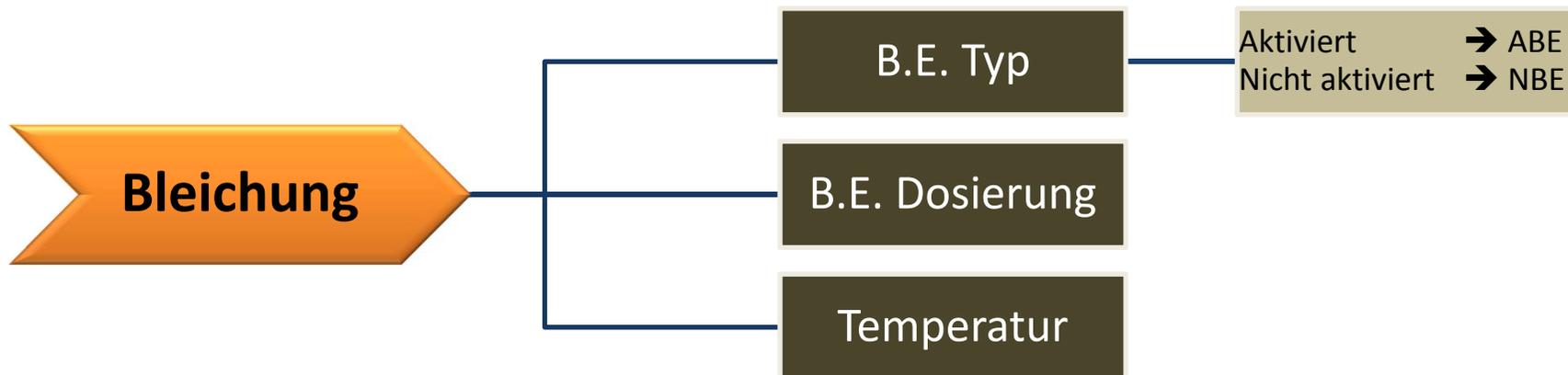
# CPO & Co.: Raffinationsstufen



# CPO: Einfluß der Entschleimungsbedingungen



# CPO: Einfluß der Bleichbedingungen



# *Raffination von CPO*

***Einfluß der Entschleimung auf die  
Bildung von 3-MCPD  
(Teil 1)***

Parameter	Definition
“B“	Bleichung
“D“	Desodorierung
$\Sigma$ 3-MCPD	Summe der 3-MCPD Ester & Glycidyl-Ester
3-MCPD	3- MCPD Ester
GE	Glycidyl Ester

# CPO "A": Modifizierte Entschleimung

**“weniger Säure / richtige und mehr BE → weniger 3-MCPD“**

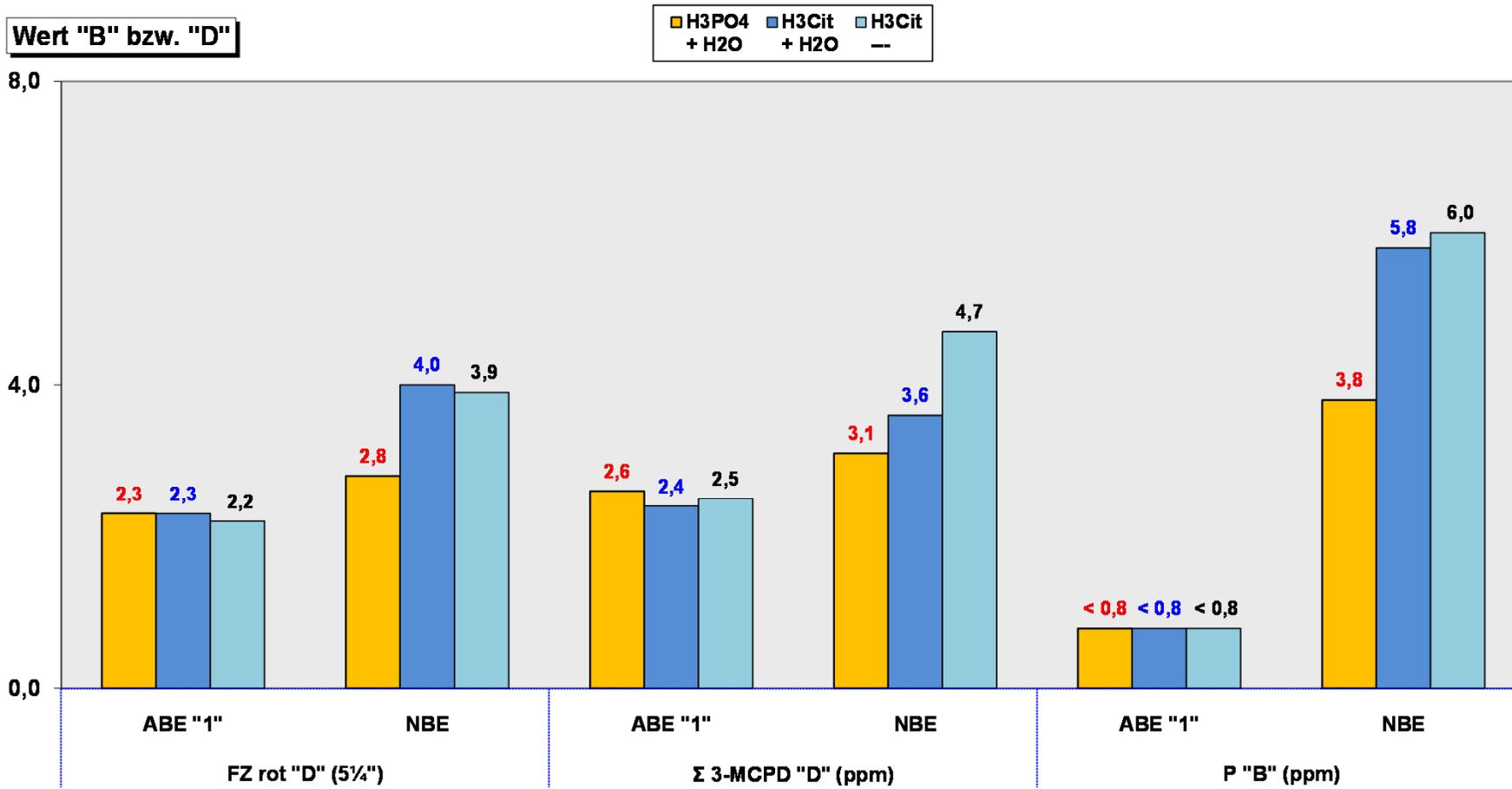
Method	1. Stufe		2. Stufe
Standard	0,02 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(50 % w/w)	0,2 % H <sub>2</sub> O
Mod. "A"	0,02 % H <sub>3</sub> Cit	(50 % w/w)	0,2 % H <sub>2</sub> O
Mod. "B"	0,02 % H <sub>3</sub> Cit	(50 % w/w)	--

# CPO "A": Prozessparameter

Prozessschritt	Parameter
Entschleimung 1	0,02 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 95 °C, 15 min, atm. <sup>1)</sup>
Entschleimung 2	0,2 % H <sub>2</sub> O, 95 °C, 10 min, atm.
Naßbleichung	1,6 % b.e., 95 °C, 20 min, atm.
Vakuumbleichung	95 °C, 30 min, 100 mbar
Desodorierung	270 °C – 30 min / 240 °C – 60 min

<sup>1)</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50 % w/w)

# CPO "A": Modifizierte Entschleimung



- ABE "1" : Säureaktivierte Bleicherde
- NBE: Naturaktive Bleicherde

# *Raffination von CPO*

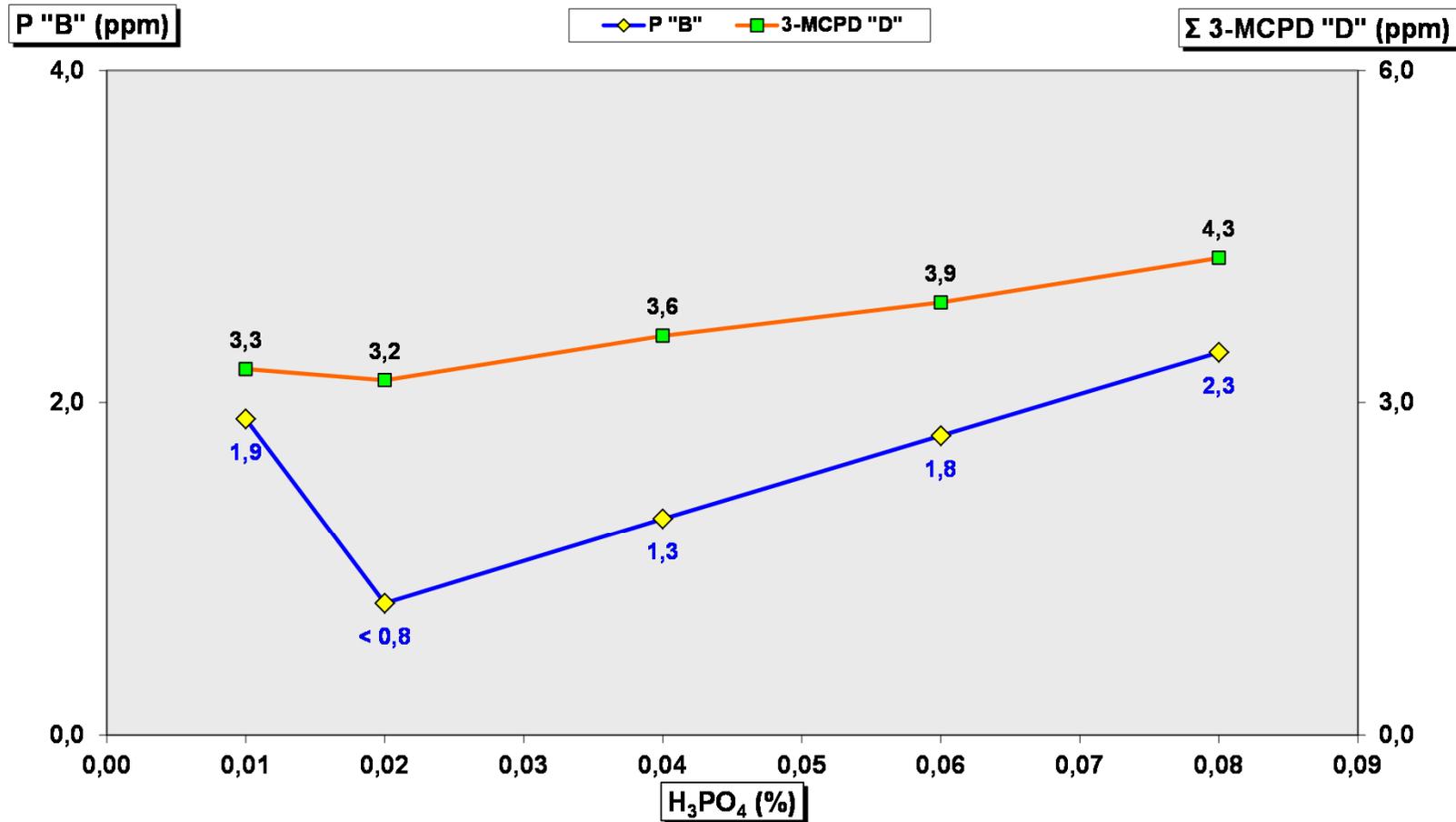
***Einfluß der Entschleimung auf die  
Bildung von 3-MCPD  
(Teil 2)***

# CPO "A": H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - Dosierung (Entschleimung)

Method	1. Stufe		2. Stufe
Standard	0,02 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(50 % w/w)	0,2 % H <sub>2</sub> O
Standard*	... % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(50 % w/w)	0,2 % H <sub>2</sub> O
	0,01 / 0,02 / 0,04 / 0,06 / 0,08		

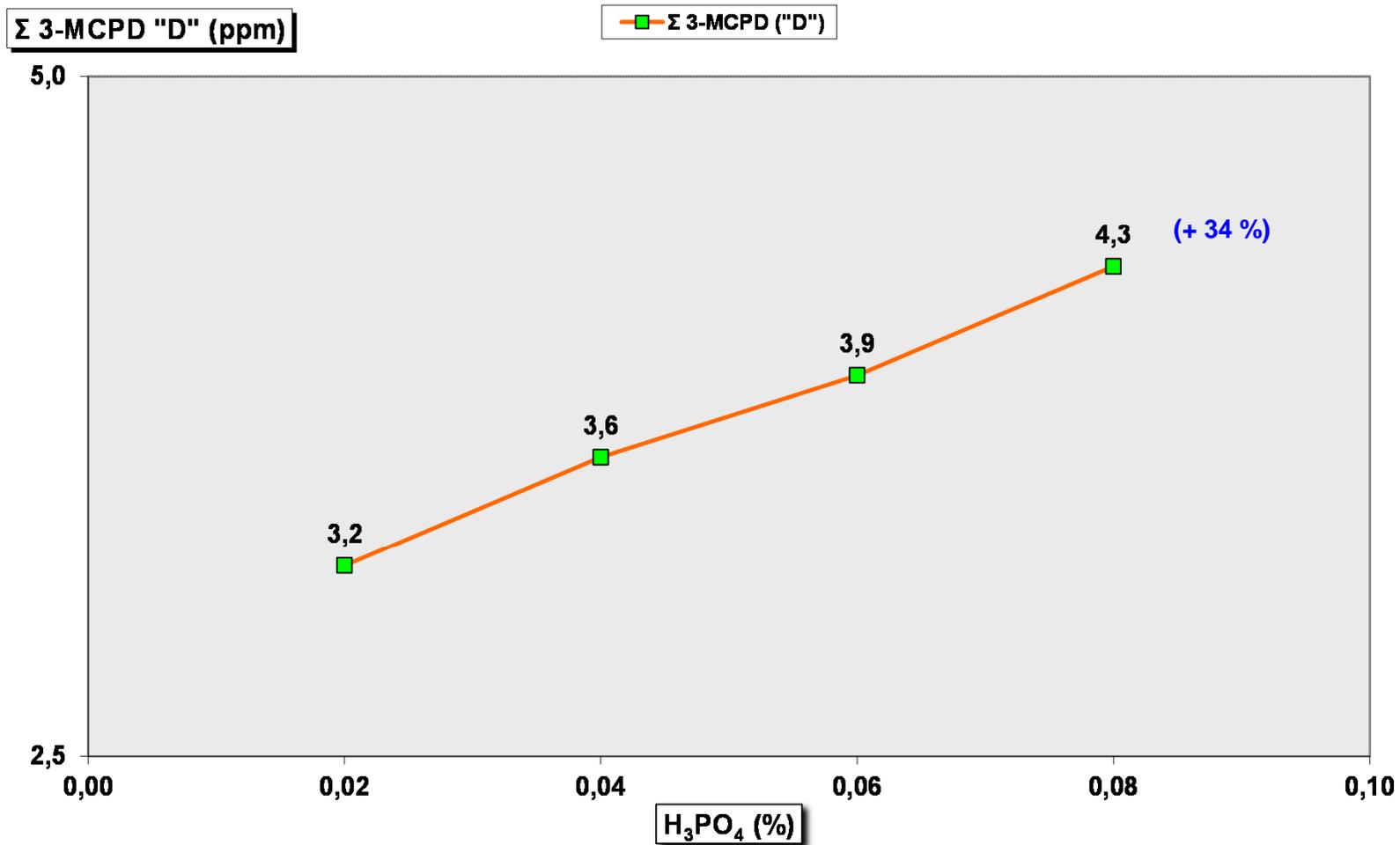
Bleicherde: Tonsil Optimum 210 FF

# CPO "A": H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - Dosierung (Entschleimung)



• Zu hohe Dosierung von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> → steigende P – Werte und fördert 3-MCPD Bildung

# CPO "A": H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - Dosierung (Entschleimung)



• Direkte Korrelation H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Dosierung ↔ 3-MCPD Wert

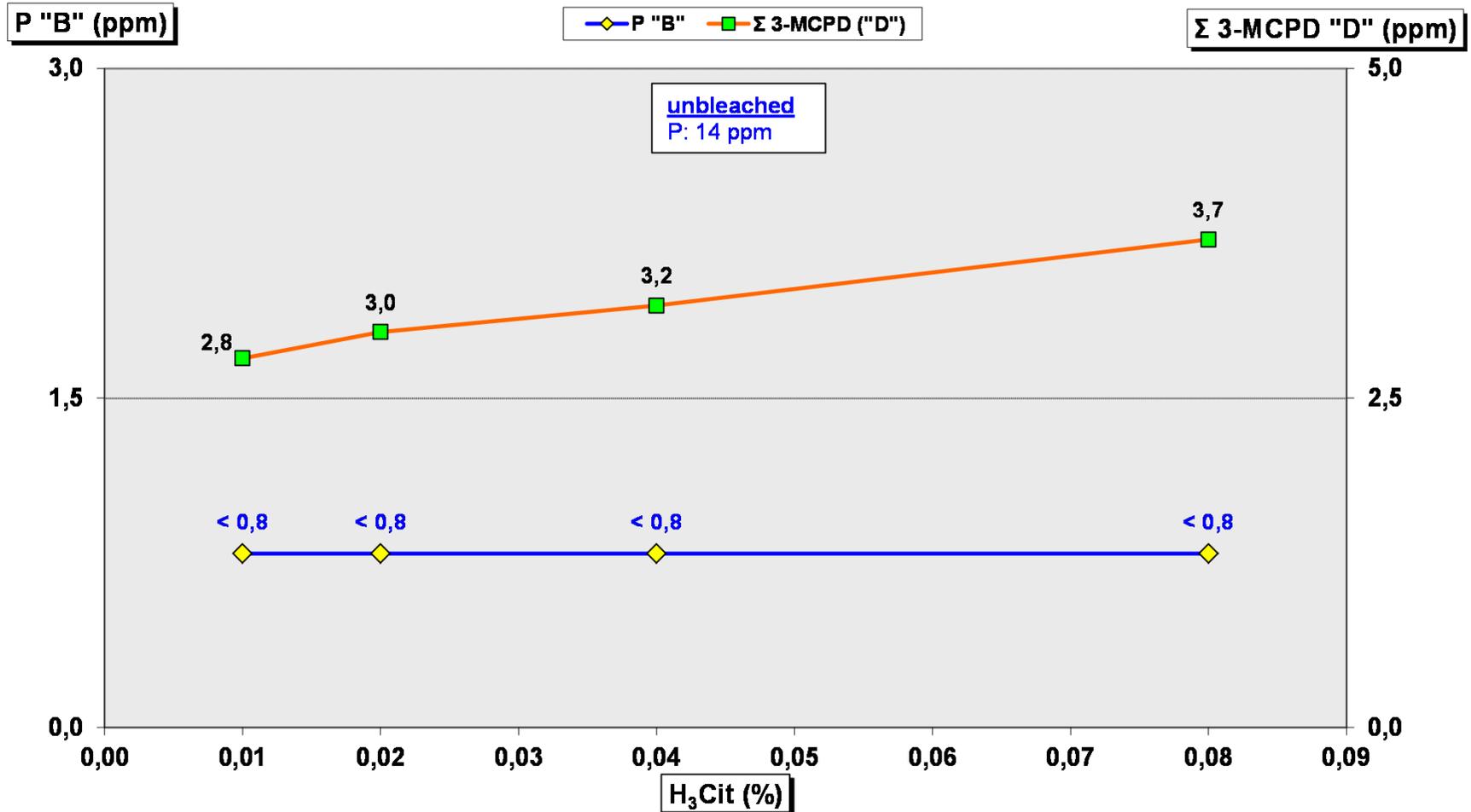
# CPO "B": H<sub>3</sub>Cit - Dosierung (Entschleimung)

“zu viel Säure → höhere P- & 3-MCPD-Werte“

Method	1. Stufe		2. Stufe
Standard	0,04 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(50 % w/w)	0,2 % H <sub>2</sub> O
Mod. "B"	... % H <sub>3</sub> Cit	(50 % w/w)	0,2 % H <sub>2</sub> O
	0,01 / 0,02 / <b>0,04</b> / 0,08		

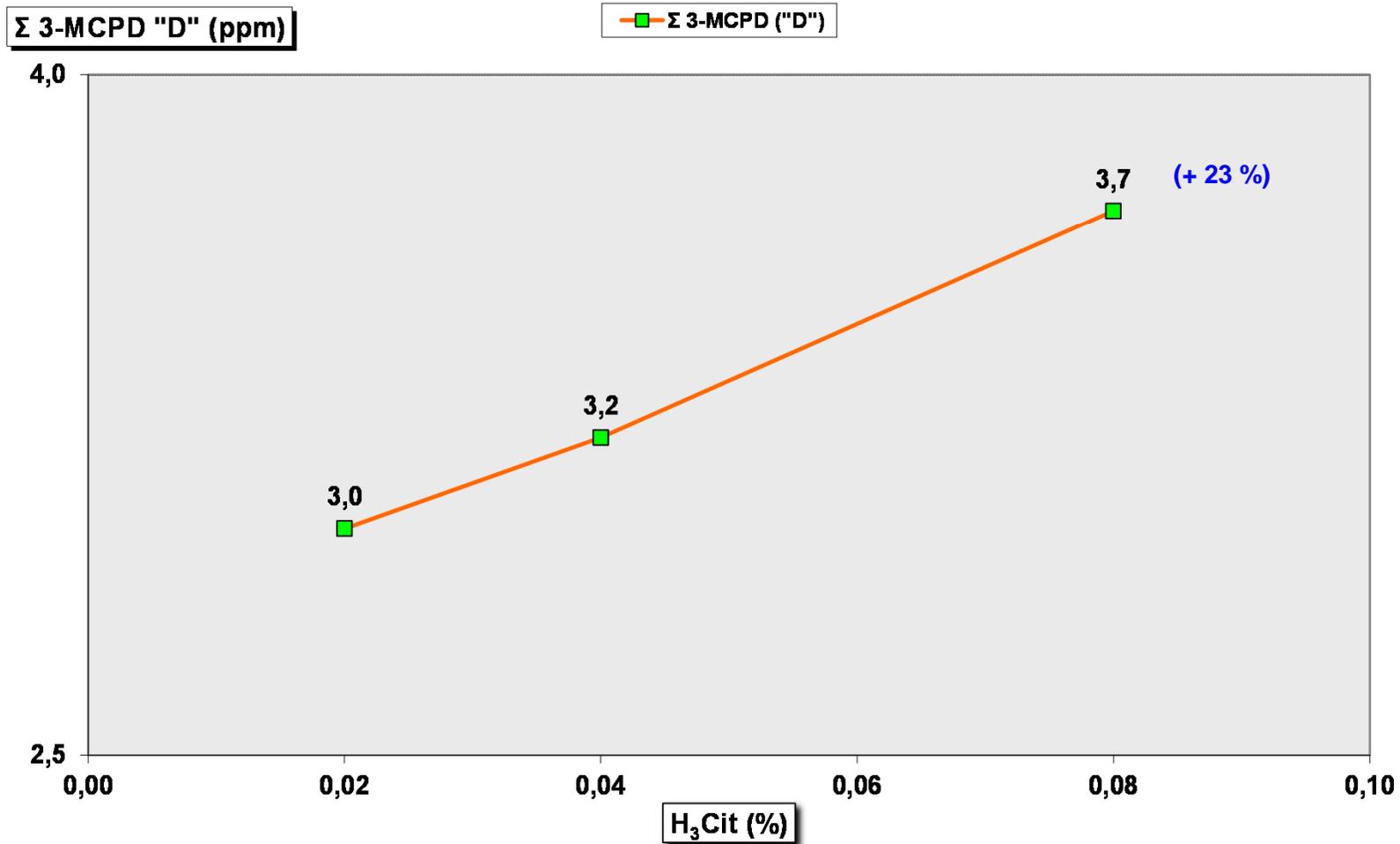
Bleicherde: Tonsil Supreme 112 FF

# CPO "B": H<sub>3</sub>Cit - Dosierung (Entschleimung)



• Steigende Dosierung von H<sub>3</sub>Cit → steigende 3-MCPD Werte

# CPO "B": H<sub>3</sub>Cit - Dosierung (Entschleimung)

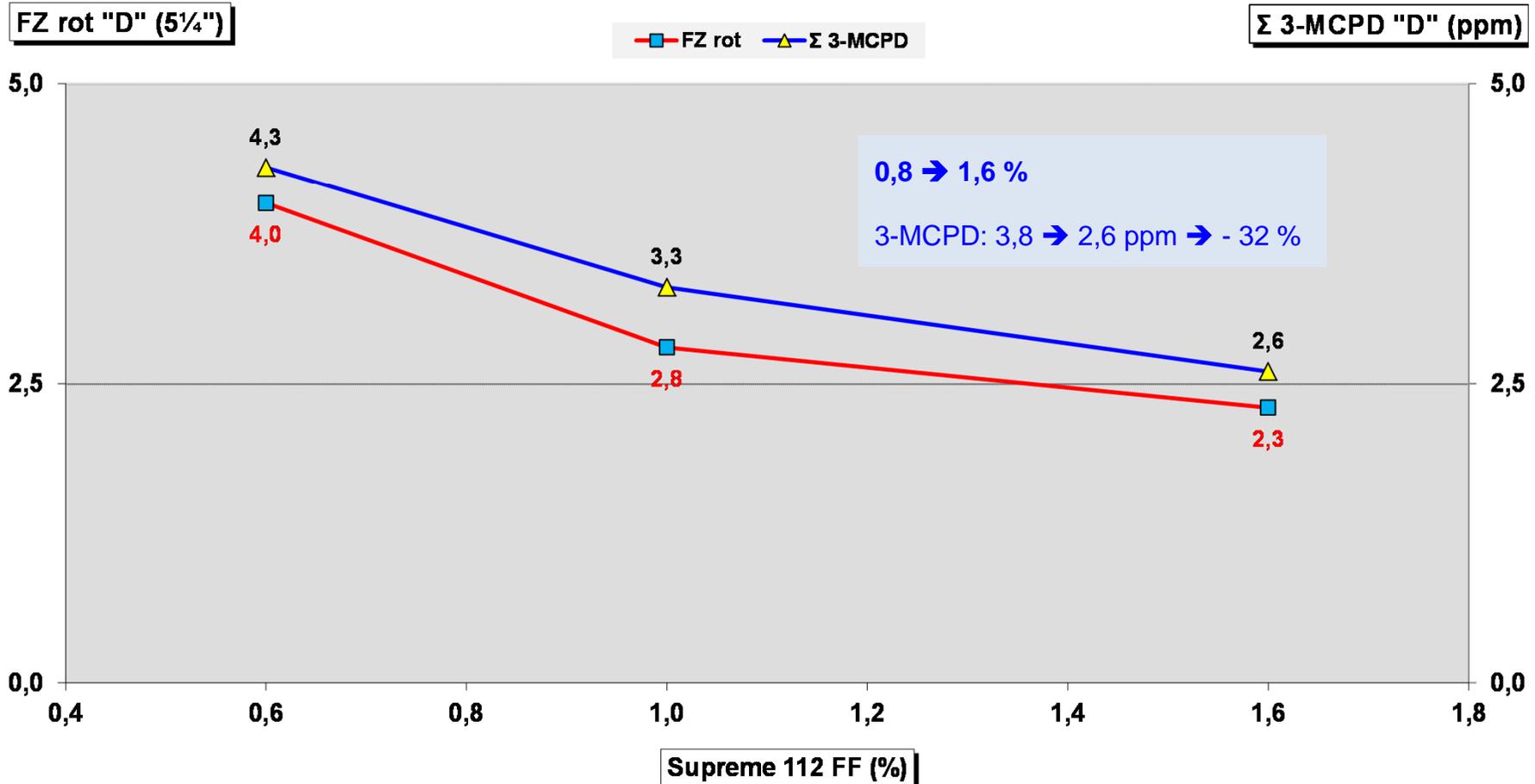


• Zu hohe Dosierung von H<sub>3</sub>Cit fördert 3-MCPD Bildung!

# *Raffination von CPO*

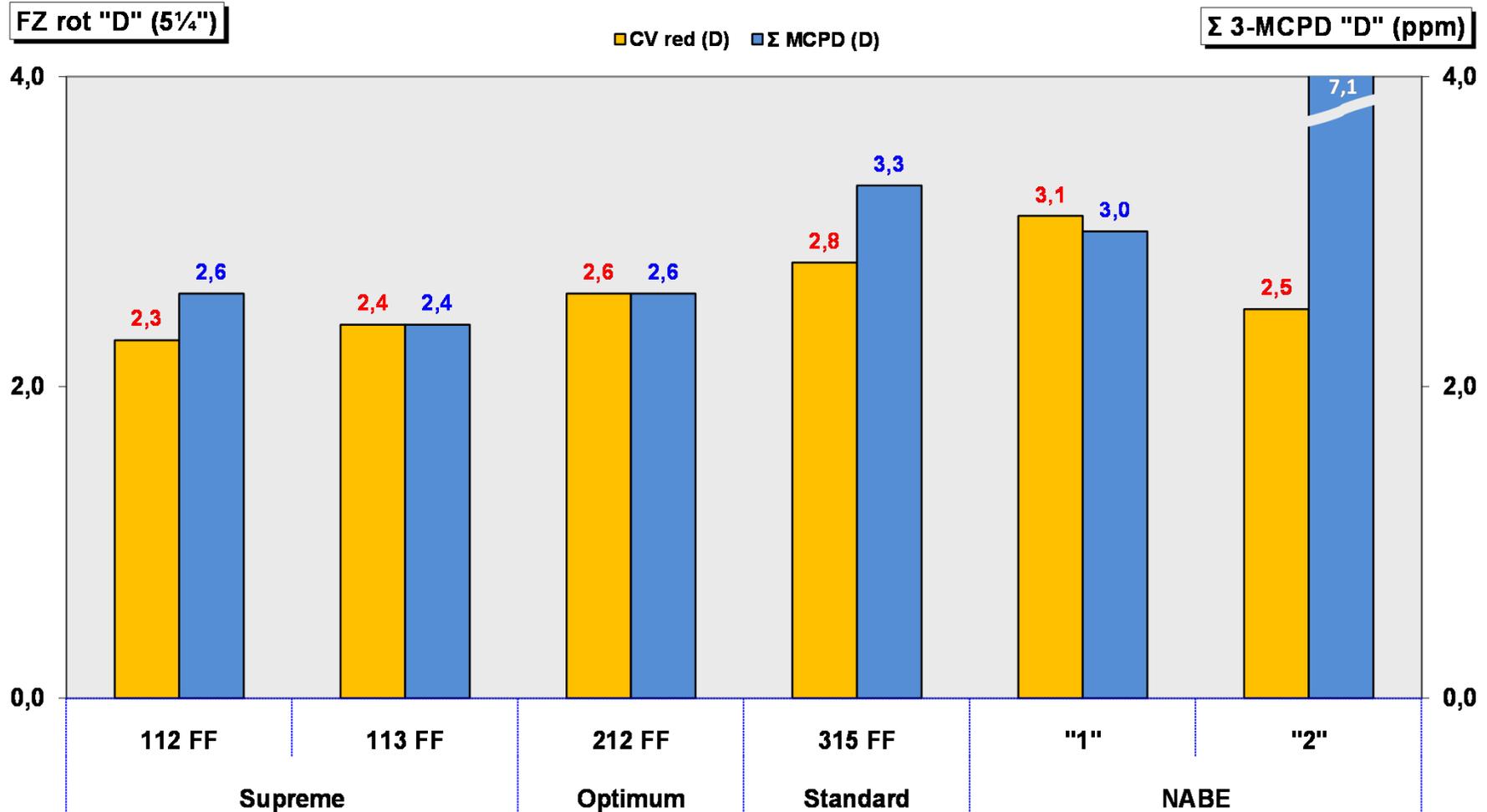
***Einfluß der Bleicherde auf die  
3-MCPD Bildung  
(Typ & Dosierung)***

# CPO: BE - Dosierung



• Klare Korrelation zwischen BE – Dosierung und 3-MCPD bzw. FZ rot

# CPO "A": CV red & 3-MCPD (Vollraffinat)

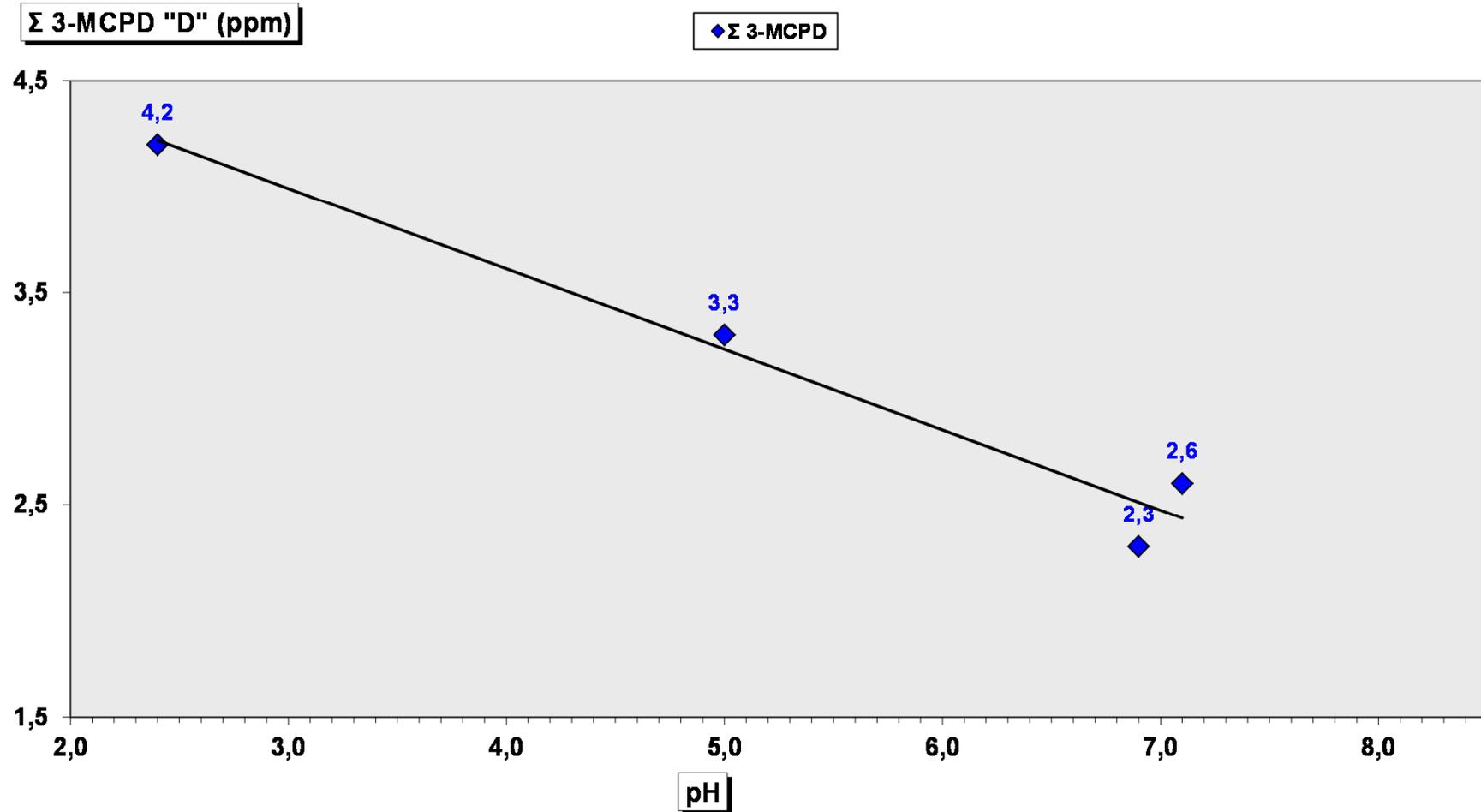


• Clariant bietet eine ganze Reihe gut geeigneter Bleicherden für niedrige FZ rot und niedrige 3-MCPD Werte an

# *Bleicherde*

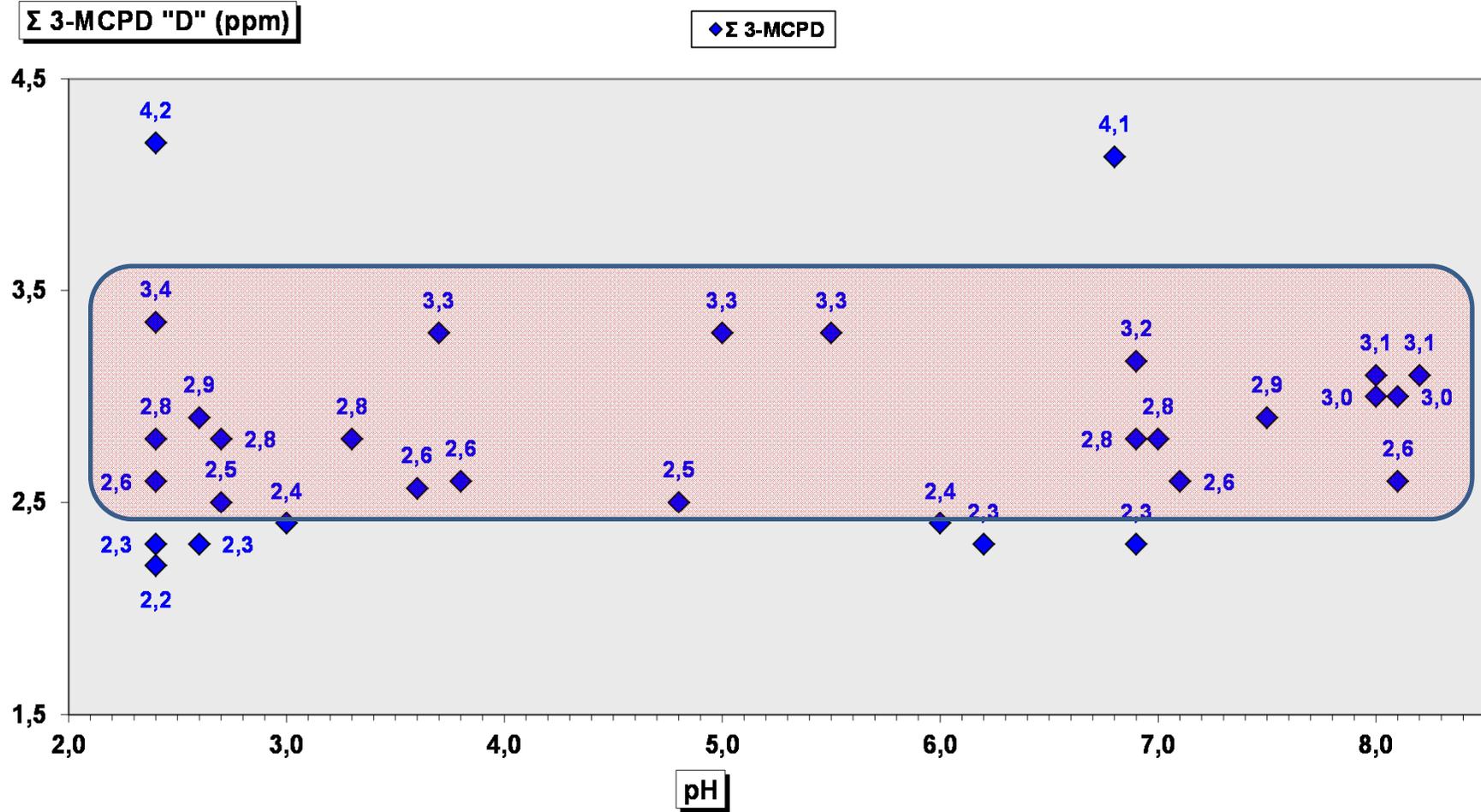
## *Einfluß der Acidität auf die 3-MCPD Bildung*

# CPO "A": 3-MCPD (Vollraffinat) & BE Acidität



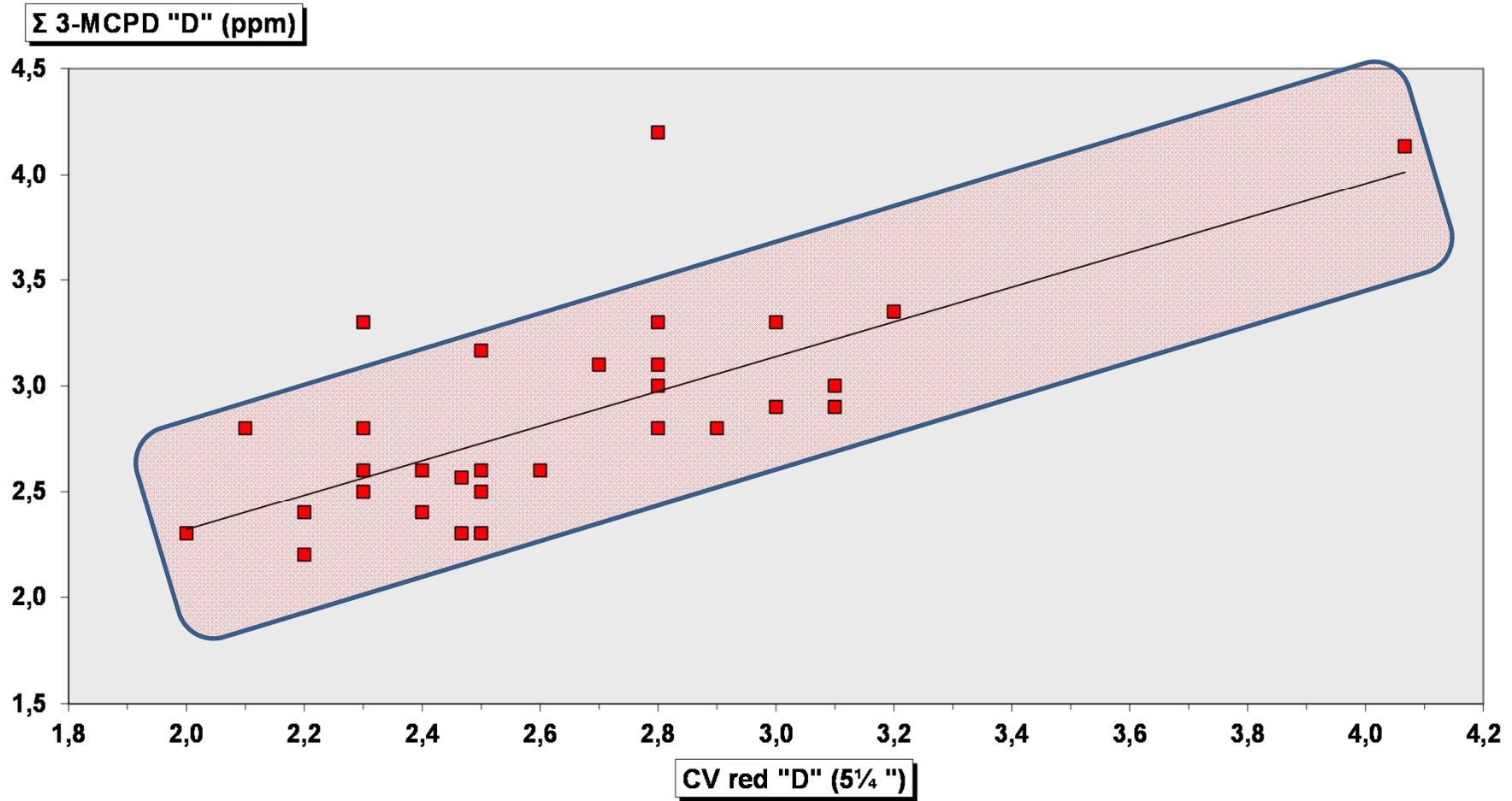
- Indirekte Korrelation zwischen pH und 3-MCPD?

# CPO "A": 3-MCPD (Vollraffinat) & BE Acidität



• Keine Korrelation zwischen pH & 3-MCPD

# CPO "A": 3-MCPD & FZ rot (Vollraffinat)



• Mäßige direkte Korrelation zwischen FZ rot & 3-MCPD ("D")

# *Bleichung*

## *(+ Entschleimung)*

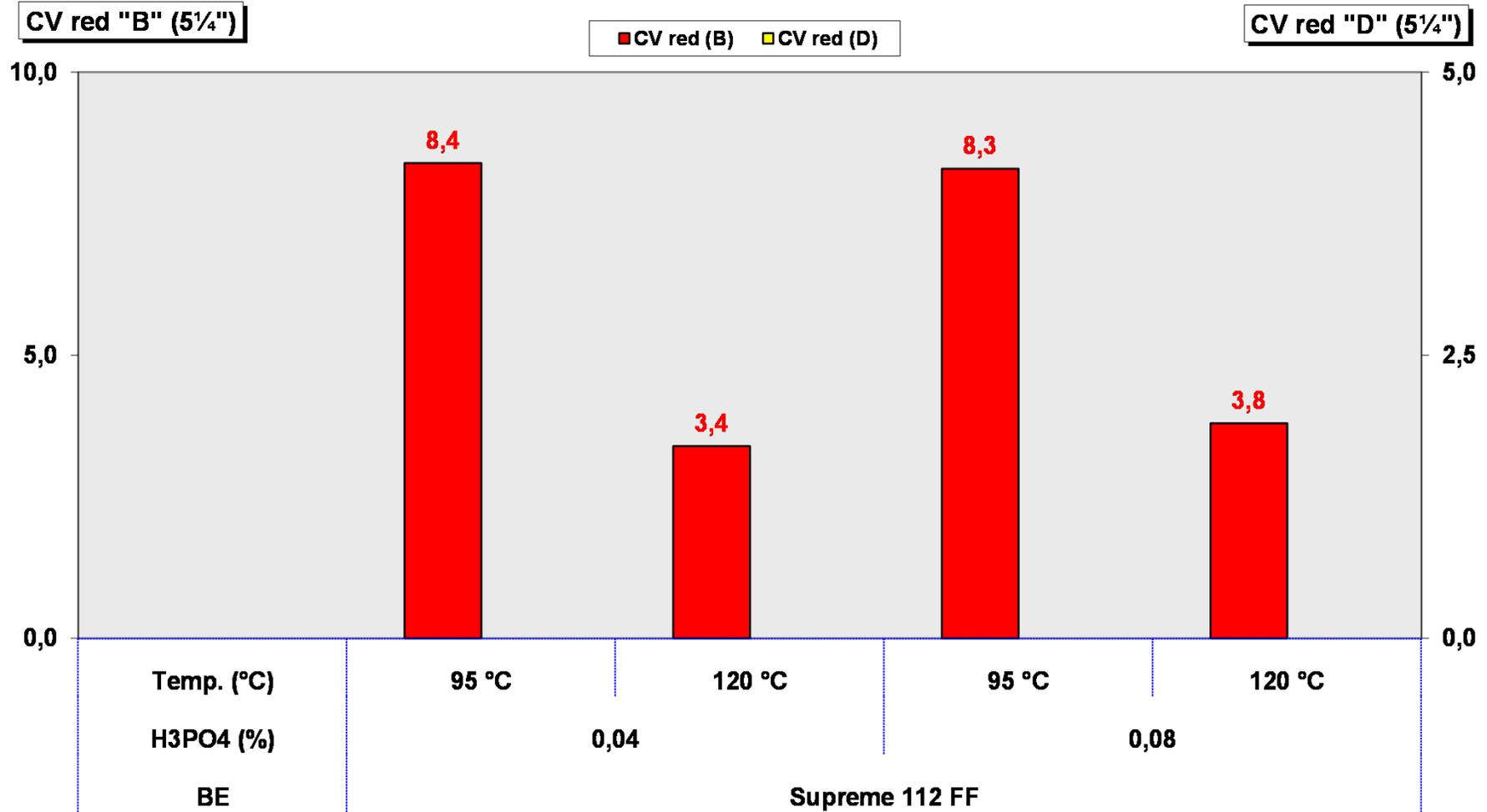
***Einfluß der  
Bleichtemperatur ( $\pm H_3PO_4$ )  
auf die 3-MCPD Bildung***

# CPO "B": Prozessparameter

Prozeßschritt	Parameter
Entschleimung 1	0,04 / 0,08 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 95 °C, 15 min, atm. <sup>1)</sup>
Entschleimung 2	0,2 % H <sub>2</sub> O, 95 °C, 10 min, atm.
Naßbleichung	1,6 % b.e., 95 °C, 20 min, atm.
Vakuumbleichung	95 / 120 °C, 30 min, 100 mbar
Desodorierung	270 °C – 30 min / 240 °C – 60 min

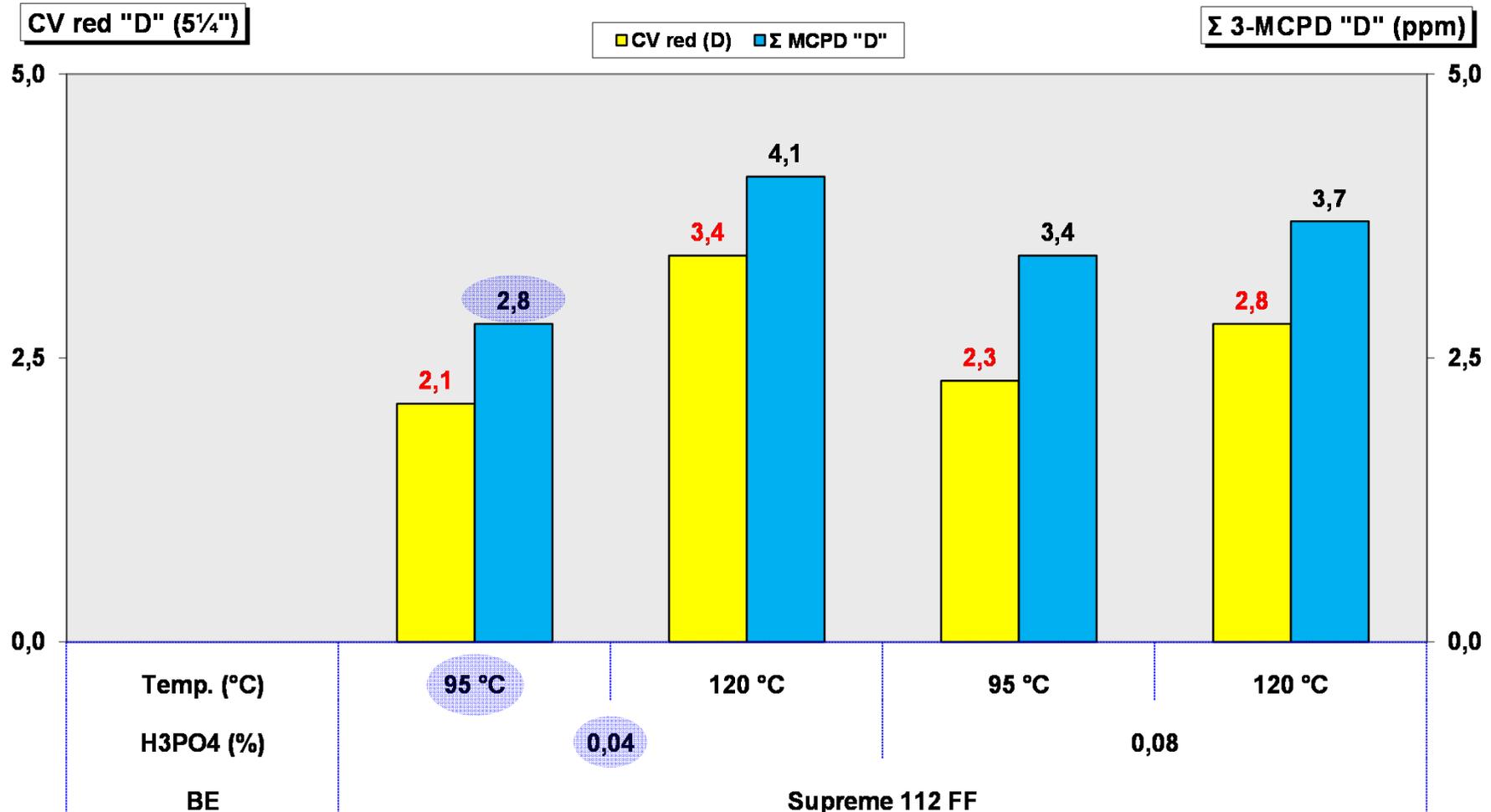
<sup>1)</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50 %ig)

# CPO "B": Einfluß der Bleichtemperatur



• Höhere Bleichtemperaturen reduzieren die FZ rot nach der Bleichung signifikant

# CPO "B": Einfluß der Bleichtemperatur

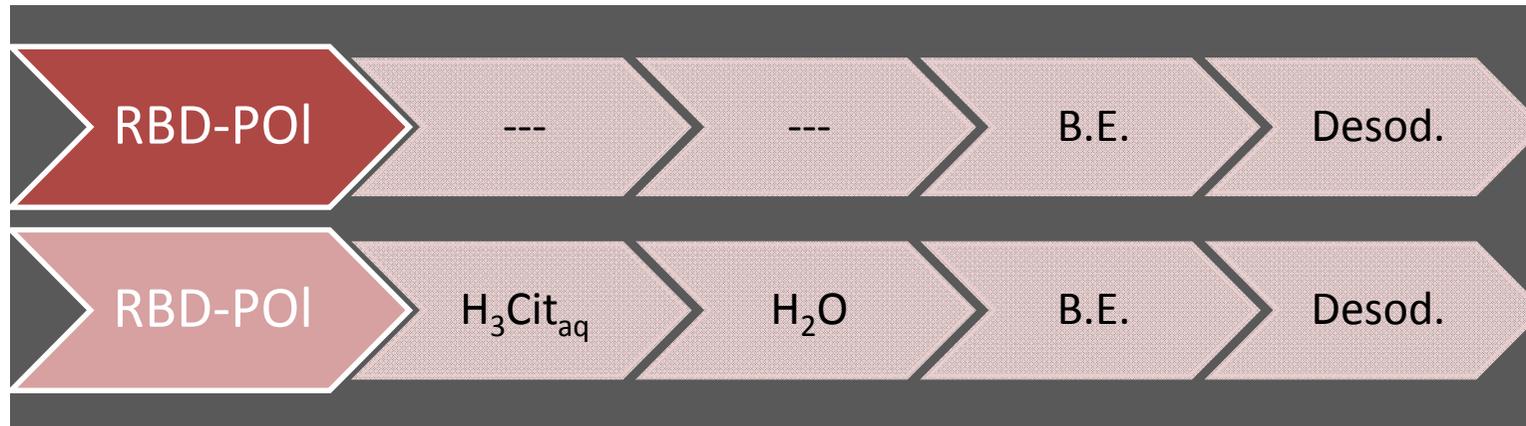


• Höhere Bleichtemperaturen erhöhen die FZ rot & 3-MCPD  
→ Bleichtemperatur max. 95 °C

# *Nach-Raffination von RBD-Palmolein*

## **3-MCPD & GE**

# RBD - Palmolein: Nachbehandlung

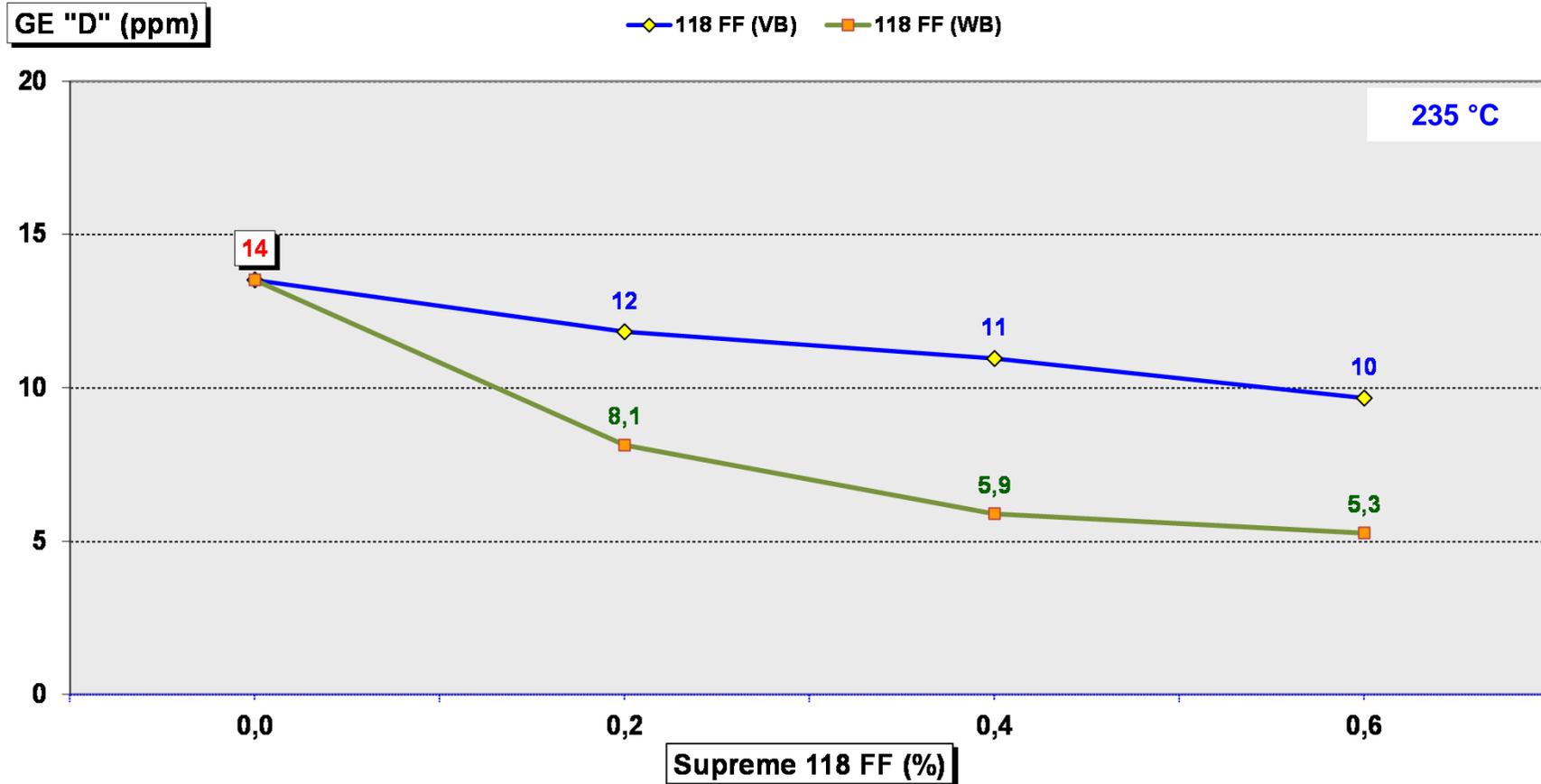


# RBD – Palmolein: Nachbehandlung

Prozessstufe	Vakuumbleichung	Naßbleichung <sup>1)</sup>
Vorbehandlung	--	(a): 0,10 % H <sub>3</sub> Cit, 90 °C, 15 min, atm. (b): 0,15 % H <sub>2</sub> O, 90 °C, 15 min, atm.
Naßbleichung	--	0,6 % b.e., 90 °C, 15 min, atm.
Vakuumbleichung	0,3 % b.e., 90 °C, 30 min, 100 mbar	90 °C, 30 min, 100 mbar
Desodorierung	235 °C, 1 hr	235 °C, 1 hr

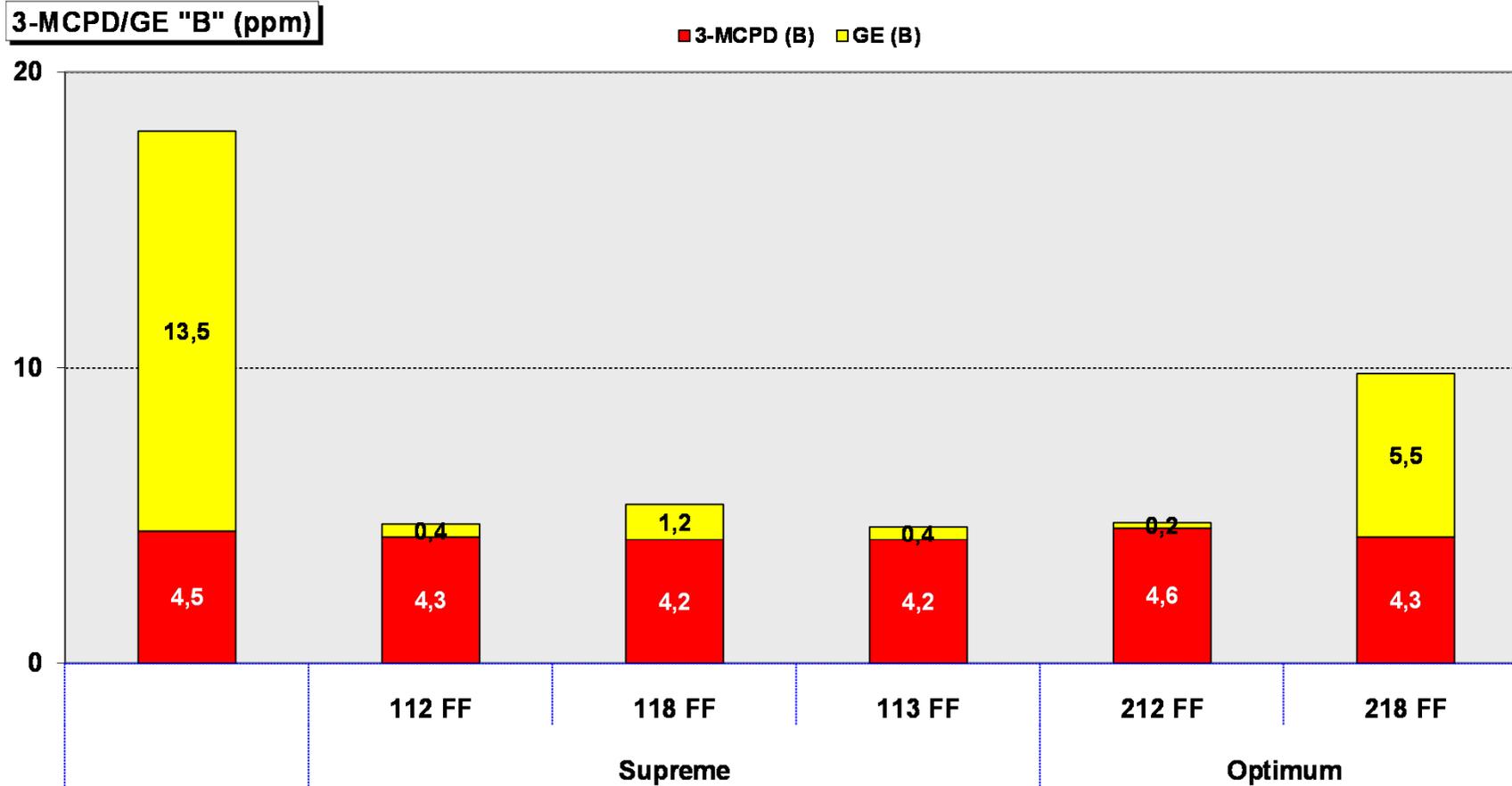
<sup>1)</sup> H<sub>3</sub>Cit (30 %ig) / H<sub>2</sub>O

# RBD - Palmolein: VB vs. WB (H<sub>3</sub>Cit); desodoriert



- Mit Naßbleichung bessere Entfernung der GE
- → nachfolgende Versuche mit H<sub>3</sub>Cit - Vorbehandlung

# RBD - Palmolein: 3-MCPD & GE (gebleicht)



BE-Dosierung: 0,6 %

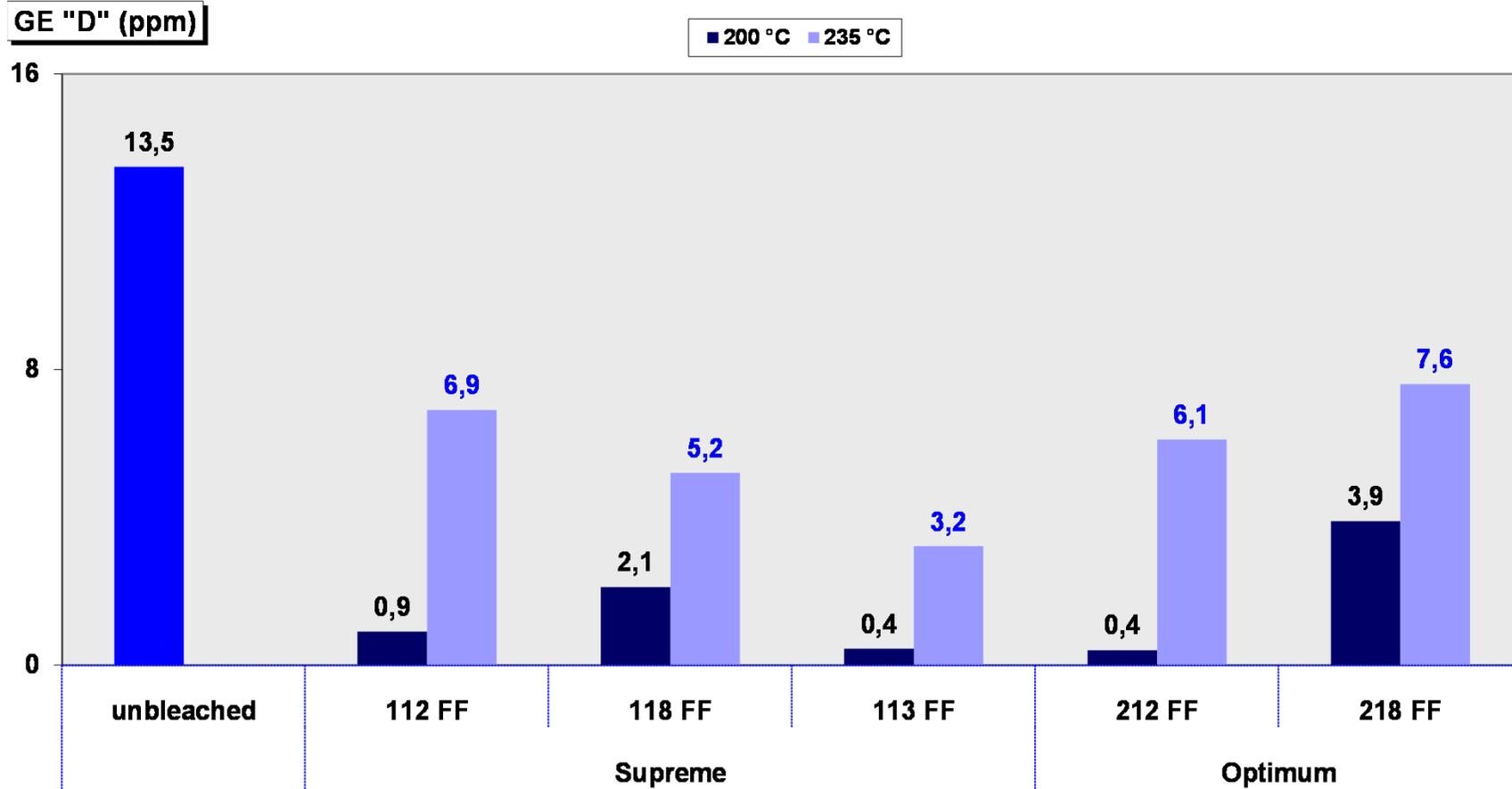
- Sehr gute Reduzierung der GE mit Supreme-Typen und Optimum 212 FF
- Nahezu keine Veränderung der 3-MCPD Werte

# RBD – Palmolein: Nachbehandlung

Prozessstufe	Naßbleichung <sup>1)</sup>
Vorbehandlung	(a): 0,10 % H <sub>3</sub> Cit, 90 °C, 15 min, atm. (b): 0,15 % H <sub>2</sub> O, 90 °C, 15 min, atm.
Naßbleichung	0,3 % b.e., 90 °C, 15 min, atm.
Vakuumbleichung	90 °C, 30 min, 100 mbar
Desodorierung	200 / 235 °C, 1 hr

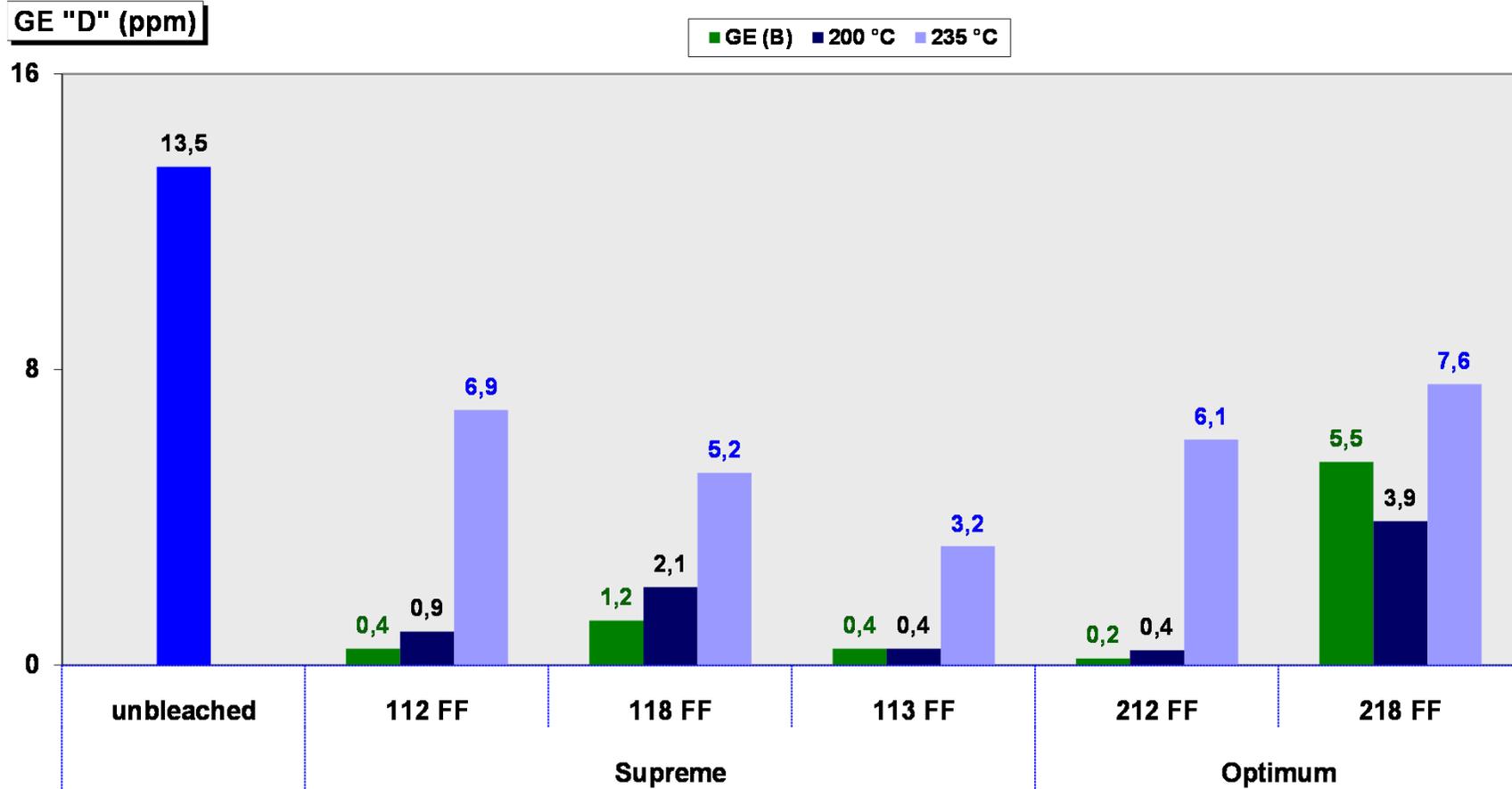
<sup>1)</sup> H<sub>3</sub>Cit (30 %ig) / H<sub>2</sub>O

# RBD - Palmolein: GE (bei 200 / 235 °C desodoriert)



- Bestehendes Potential für die GE Bildung führt erneut zu höheren Werten nach der Desodorierung – meist bei 235 °C
- Niedrigster Wert für Supreme 113 FF / Optimum 212 FF

# RBD - Palmolein: GE (bei 200 / 235 °C desodoriert)



• Niedrige Werte für GE nach der Bleichung sind eine Voraussetzung für niedrige Werte nach der Desodorierung – besonders bei 200 °C

- Die Entschleimung beeinflusst bei CPO das finale Ergebnis bzgl. FZ rot sowie der P-, (Fe)- und 3-MCPD-Werte
- Zugabe von H<sub>2</sub>O in der 2. Stufe der Entschleimung nach der Säure verbessert die Reduzierung der FZ rot, P- und 3-MCPD Werte
- Überdosierung der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> führt zu steigenden Werten für P und 3-MCPD und z.T. auch zu höheren FZ rot

## Fazit (Forts.)

- Ersatz von  $H_3PO_4$  durch  $H_3Cit$  in Kombination mit HP-ABE ermöglicht einen sehr niedrigen P-Wert bei minimaler  $H_3Cit$  - Dosierung  
Aber: steigende  $H_3Cit$  – Dosierung → steigende 3-MCPD - Werte
- Höhere Bleichtemperaturen (95 → 120 °C) führen - bei gegebenen Entschleimungsbedingungen - zu höheren Werten für die FZ rot und 3-MCPD nach der Desodorierung