

Modellbasierte Produktionsunterstützung bei der Laktosekristallisation

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Technische Universität München Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW, Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik, Freising Prof. Dr. Heiko Briesen/Dr. Cornelia Eder/Dipl.-Ing. Carsten Choscz
Industriegruppe:	Milchindustrieverband e.V. (MIV), Berlin
	Projektkoordinator: Dr. Alexander Tolkach, Bayerischer Milchindustrie eG, Landshut
Laufzeit:	2013 – 2016
Zuwendungssumme:	€ 249.550,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Laktose ist ein Hauptbestandteil von Kuhmilch. Aufgrund des großen Anteils in der Milch fällt Laktose in großem Umfang als Nebenprodukt bei der industriellen Milchverarbeitung an. Der partikelbildende Schritt der industriellen Laktoseproduktion ist die Kristallisation aus der Molke oder dem Permeat einer Ultrafiltration. Dazu wird durch Abkühlung der Lösung eine Übersättigung erzeugt, aus der sich zunächst Kristallkeime bilden. Mit zunehmender Zeit und abnehmender Temperatur wachsen die Kristalle bis hin zu einer gewünschten Größe und einer angestrebten Ausbeute. Die zeitliche Entwicklung von (mittlerer) Kristallgröße und Umsatz hängen dabei maßgeblich von dem gewählten zeitlichen Abkühlprofil ab.

In der industriellen Anwendung haben sich firmenabhängige Temperaturprofile etabliert, welche allesamt erfahrungsbasiert sind. Wenngleich diese eine gewisse Produktivität sicherstellen, können sie hinsichtlich der Ökonomie und des Ressourcenverbrauchs nicht als optimal angesehen werden. Für andere Stoffsysteme zeigen Arbeiten aus der Literatur, dass selbst bei langjährig erfahrungsbasiert optimierten Kristallisationsprozessen im industriellen Betrieb durch eine systematische modellbasierte Prozessoptimierung signifikan-

te Verbesserungen hinsichtlich Produktqualität und Wirtschaftlichkeit erzielt werden können. Die dafür benötigten Modelle stehen aber bislang für die Laktosekristallisation aus industriell relevanten Ausgangslösungen nicht zur Verfügung.

Hauptgründe dafür sind einerseits Schwankungen der Zusammensetzung der Kristallisationslösung, die sich aus den natürlichen Schwankungen der Milch und aus der Verschiedenheit der vorgelagerten Prozessschritte ergeben (Süßmolke, Sauermolke, Mozzarellamolke, Ultrafiltrat). Der zweite Grund ist das Fehlen eines systematisierten Prozesswissens. Die Beschreibung eines komplexen Prozesses, wie die Laktosekristallisation aus einem Vielstoffgemisch, ist nur mithilfe eines geeigneten Modells möglich, wie es derzeit nicht verfügbar ist. Um die Entwicklung der Kristallgrößenverteilung während einer industriellen Suspensionskristallisation über der Zeit detailliert zu beschreiben, sind sog. Populationsbilanzmodelle notwendig. Populationsbilanzmodelle erlauben nicht nur die Beschreibung des Wachstums einer mittleren Partikelgröße, sondern erfassen die Entwicklung der gesamten Partikelgrößenverteilung. Diese Betrachtung ist notwendig, um neben dem Wachstum auch weiter ablaufende Prozesse, wie sekundäre Keimbildung durch Abrieb, adäquat zu erfassen.

sen. Ein validiertes Populationsmodell kann dazu herangezogen werden, zusammengesetzte Abkühlprofile zu erstellen, die den Prozess hinsichtlich verschiedener Kriterien optimieren können

Ziel des Forschungsvorhabens war es, auf vorwettbewerblicher Ebene industriell einsetzbare Werkzeuge bereitzustellen, um die Laktosekristallisation zu optimieren. Besonderer Fokus lag dabei auf der schwankenden und/oder prozessabhängigen Zusammensetzung der Ausgangslösung des Kristallisationsprozesses.

Forschungsergebnis:

Um die Schwankungen des Salzgehaltes in Molkenpermeaten nachvollziehen zu können, wurden zunächst von Industriepartnern zur Verfügung gestellte Proben, die sich über einen Zeitraum von zwei Jahren erstrecken, mittels Ionenchromatographie auf ihre Zusammensetzung untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass keine signifikanten jahreszeitlich bedingten Schwankungen im Anteil einzelner Salze erkennbar sind.

Auf Basis der ionenchromatographischen Untersuchungen wurden Modellmolkenpermeate entwickelt, die weitgehend die Fällung schwer löslicher Salze vermeiden, die wesentlichen Merkmale natürlicher Molkenpermeate abbilden und als reproduzierbare Substrate für Wachstums- und Kristallisationsversuche dienen.

Der Einfluss unterschiedlicher Salze, wie sie in natürlichen Molken vorliegen, auf die Löslichkeit von Laktose in Wasser wurde bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit Ausnahme von Kaliumcarbonat alle untersuchten Salze die Endlöslichkeit von Laktose in Wasser bei gleicher Temperatur verringern.

Die Beeinflussung der bei Laktoselösungen auftretenden Mutarotation wurde ebenfalls untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Mutarotation unter Salzeinfluss beschleunigt stattfindet und das Mutarotationsgleichgewicht zu Gunsten von alpha-Laktose verschoben wird.

Zur hochauflösenden Vermessung des Kristallwachstums wurde ein Jamin-Interferometer aufgebaut. Dieses kann Wachstum in Bereichen von 0,69 bis 4,60 $\mu\text{m}/\text{px}$ detektieren. Zusätzlich können orts aufgelöst Änderungen der

Laktosekonzentration in Lösung ab 0,03 Gew.-% Laktose gemessen werden. Während der Messungen wird die Messkammer gezielt temperiert. Die zu beobachtenden Kristalle erfahren dabei keine hydrodynamischen Effekte, da sie in vollständig abgeschlossenen Küvetten angebracht sind. Mit Hilfe dieses Aufbaus können automatisiert Wachstumsraten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration an der Phasengrenze zwischen Kristall und Lösung bestimmt werden.

Um die Beeinflussung des Kristallwachstums durch die in Molkenpermeaten vorhandenen Salze zu untersuchen, wurden Wachstumsraten unter Einfluss von Einzelsalzen sowie verschiedener Salzmischungen untersucht. Mit Hilfe der erlangten Daten wurde eine Wachstumskinetik für Laktose entwickelt, die es ermöglicht, das Wachstum in Abhängigkeit von Temperatur, Sättigung und Salzgehalten zu beschreiben und vorherzusagen.

Dabei hat sich gezeigt, dass die meisten in natürlichen Permeaten vorhandenen Salze eine wachstumsfördernde Wirkung zeigen. Einzig Kaliumcarbonat zeigte eine wachstumshemmende Wirkung. Erwartungsgemäß haben Versuche mit unterschiedlichen Salzmischungen gezeigt, dass das Wachstum von Laktosekristallen durch die vorhandene Gesamtheit der Salze gefördert wird. Weiter konnte festgestellt werden, dass die höchste Wachstumssteigerung nicht mit möglichst hohen Salzanteilen erzielt wird. Hierzu wurden Versuche mit unterschiedlichen Modellmolken-salzlösung/Wasser-Verhältnissen durchgeführt. Dabei war zu sehen, dass Verhältnisse von 1:4 bzw. 2:3 eine deutlich stärkere Wachstumsförderung hervorrufen als höhere Salzgehalte. Diese Einflüsse konnten sowohl im Interferometer also auch in Laborreaktorversuchen gezeigt werden.

Um den Kristallisationsprozess im 1-L-Laborreaktor detailliert untersuchen und beobachten zu können, wurde eine Methode zur In-line-Messung der Laktosekonzentration in Lösung entwickelt. Dabei wird die Absorption eines Infrarot-Spektrums durch die vorliegende Lösung mit Hilfe einer Mettler-Toledo-ReactIR-Sonde betrachtet.

Neben der Kristallisation im Kleinmaßstab und im Interferometer wurden Versuche im 1-m³-Maßstab durchgeführt. Dabei wurden Kristallisationen zum einen mit Wasser und zum ande-

ren mit Melasse/Wasser-Mischungen als Substrat durchgeführt. Die genutzte Melasse wurde dabei direkt von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt und diente zur Replikation natürlicher Permeatbestandteile. Die Versuche im Labor und im 1-m³-Technikumsmaßstab ergaben dabei gute Übereinstimmungen. Dies deutet auf eine gute Übertragbarkeit der Ergebnisse und ein mögliches Scale-Up mit nur relativ geringen Anpassungen hin.

Um alle gemessenen Einflüsse und Prozesse in einem Modell zu erfassen, wurde zunächst ein mittelwertbasiertes Momentenmodell erstellt. Dieses kann die Kristallisation von Laktose unter den Einflüssen von Temperatur (Rampen), Konzentration/Sättigung, Mutarotation und Permeat/Wasser-Verhältnissen simulieren. Damit dient dieses Modell bereits als grundlegendes Hilfsmittel zur Vorhersage und Auslegung von Kristallisationsprozessen. In einem nächsten Schritt wurde das bestehende Modell auf ein vollwertiges Populationsbilanzmodell erweitert. Dabei werden nicht nur die genannten Einflüsse auf die Kristallisation berücksichtigt, sondern zusätzlich auch Kristallgrößenverteilungen. So bietet das erweiterte Modell die Möglichkeit auch Größen in Hinblick auf die Produktqualität besser zu erfassen.

Beide Modelle wurden unter Zuhilfenahme verschiedener Kristallisationsprozesse evaluiert und zeigten eine generelle Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Wirtschaftliche Bedeutung:

EU-weit werden rund 450.000 t Laktose jährlich verkauft. Der Anteil daran in Deutschland beträgt mehr als ein Viertel. Bei einem mittleren Preis von 1 €/kg ergibt sich alleine durch eine Steigerung der Ausbeute von lediglich 1 % ein jährlicher Mehrwert von ca. 3,7 Mio. €.

Neben einer Anzahl an mittelständischen Laktoseproduzenten findet sich gerade bei den Hauptabnehmern in der Pharma- und Lebensmittelindustrie eine Vielzahl von mittelständischen Unternehmen (KMU). Nach Schätzungen des Milchindustrieverbandes werden über zwei Drittel der gesamten Laktoseproduktion im Süßwarenssektor, der einen besonders hohen Anteil an KMU aufweist, eingesetzt.

Das Preisniveau von Laktose ist eher niedrig, aber starken Schwankungen ausgesetzt. In den

letzten Jahren bewegten sich die Laktosepreise zwischen 0,40 und 2,00 €/kg. Wegen des niedrigen Preises kommt der effizienten Produktion eine besondere Bedeutung zu. Bereits geringe Effizienzsteigerungen und eine damit verbundene Preissenkung kommen somit sowohl den Produzenten als auch den Abnehmern der Laktose zugute. Neben diesem direkten ökonomischen Nutzen ergeben sich gerade durch die gezielte Produktgestaltung neue Möglichkeiten zur Qualitätssteigerung der Produkte, was zur Sicherung der Wettbewerbsposition beiträgt. So können Kristallgrößen gezielt auf Kundenwünsche maßgeschneidert werden. Alternativ erlaubt die Beeinflussbarkeit der Kristallgrößenverteilung eine Optimierung in Hinblick auf weiterführende Prozessschritte (Filtration, Trocknung).

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2016.
2. Eder, C., Chosz, C. und Briesen, H.: Laktosekristallisation – Modellbasierte Produktionsunterstützung. *Molkerei-Ind.* 4, 47-48 (2018).
3. Chosz, C., Eder, C., Müller, V., und Briesen, H.: Beeinflussung der Wachstumsrate von Laktose-Kristallen durch unterschiedliche Molkenzusammensetzungen. *Jahresb. Milchwiss. Forsch ZIEL*, ISBN 978-939182-89-4, 62-68 (2016).
4. Eder, C., Chosz, C., Müller, V., und Briesen, H.: Jamin-interferometer-setup for the determination of concentration and temperature dependent face-specific crystal growth rates from a single experiment. *J. Cryst. Growth* 426, 255-264 (2015).

Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität München
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW
Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik
Weihenstephaner Steig 23, 85354 Freising
Tel.: +49 8161 71-3272
Fax: +49 8161 71-4510
E-Mail: briesen@wzw.tum.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/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.