

Abschlussbericht

**über das von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderte
Entwicklungsprojekt**

**„Energiesparende Trocknung mikrokristalliner cellulosischer Gele
(MCG)“**

MCG

DBU-Aktenzeichen: 31481/01

von:

**Microcellulose Weißenborn GmbH & Co. KG
Freiberger Str. 7
09600 Weißenborn**

Autor: Dr. Hans-Georg Brendle

Mai 2016

Der Bericht ist über die Microcellulose Weißenborn GmbH & Co. KG erhältlich.

06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	31481	Referat	21/0	Fördersumme	119.000 Euro
Antragstitel		Energiesparende Trocknung mikrokristalliner cellulosischer Gele (MCG)			
Stichworte		MCG, mikrokristalline cellulosische Gele, Trocknung			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
21 Monate	12.05.2014	29.02.2016	1		
Zwischenberichte	31.05.2015				
Bewilligungsempfänger	Microcellulose Weißenborn GmbH & Co. KG Freiberger Str. 7 09600 Weißenborn			Tel	07967 152-125
				Fax	07967 152-500-125
				Projektleitung Dr. Hans-Georg Brendle	
			Bearbeiter		
Kooperationspartner -					
Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens					
Kurzfassung des Gesamtvorhabens:					
<p>Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines neuen Trocknungsverfahrens bzw. die Optimierung bestehender Trocknungsverfahren für mikrokristalline cellulosische Gele (MCG), wodurch eine signifikante Senkung des Energieverbrauchs bei gleichzeitiger Beibehaltung oder Verbesserung der relevanten Produkteigenschaften ermöglicht wird.</p> <p>Cellulosische Gele werden als Verdicker und Stabilisatoren v.a. in Lebensmittelanwendungen eingesetzt. Sie bestehen typischerweise aus feinsten kolloidalen Partikeln ($< 1 \mu\text{m}$) aus mikrokristalliner Cellulose, welche über mechanische Einwirkung (im wesentlichen Scherkräfte) und unter Zugabe mindestens einer wasserlöslichen Komponente (häufig Carboxymethylcellulose, CMC) in einer wässrigen Suspension hergestellt werden. Diese Compounds besitzen bereits bei geringen Feststoffgehalten eine sehr hochviskose bis knetartige Konsistenz, so dass die Verarbeitung dieser Masse große Herausforderungen an die Verfahrenstechnik stellt.</p> <p>Aufgrund der hohen Oberfläche der cellulosischen Partikel gestaltet sich die Trocknung dieser Masse schwierig, da durch den chemischen Aufbau der Cellulose beim Trocknen zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen entstehen können, welche eine Redispergierung in wässrigem Milieu schwierig bis unmöglich machen. Die Zugabe der o. g. wasserlöslichen Komponente hilft einerseits, die Entstehung der Wasserstoffbrücken zu unterbinden (dazu muss aber die Oberfläche der Cellulosepartikel möglichst vollständig mit dem Additiv umhüllt werden) und kann andererseits noch einen Synergismus mit den Cellulosepartikeln ausbilden, so dass die stabilisierenden und verdickenden Eigenschaften des Systems deutlich verstärkt werden.</p>					
Aus den genannten Gründen sind bislang der Art der Trocknung sowie den dafür einzuhaltenden Ver-					

fahrensparametern relativ enge Grenzen gesetzt, wenn die resultierende Produktqualität bestimmten Anforderungen genügen soll (dies sind die genannten funktionellen Eigenschaften bei gleichzeitig guter Aktivierbarkeit in lebensmitteltypischem Milieu wie Trinkwasser, Milch usw.). Es ist prinzipiell unvermeidlich, dass die Trocknung ein gewisses Maß an Qualitätsminderung gegenüber dem ungetrockneten Produkt hervorruft. Die Kunst besteht darin, den Qualitätsverlust beim Trocknungsvorgang so gering wie möglich zu halten.

Der aktuelle Feststoffgehalt der zu trocknenden Dispersion soll nun von derzeit 7% – 9% signifikant erhöht werden. Dazu wollen wir verschiedene Wege beschreiten:

1) Optimierung der aktuell praktizierten Sprühtrocknung

Die aktuelle Sprühtrocknungskonzentration soll durch innovative technische Veränderungen, nämlich neuartige Zerstäuberdüsen und Homogenisation direkt vor der Zerstäubung und gezielte Einflussnahme auf die rheologischen Eigenschaften (Thixotropie, Viskosität) der Suspension erhöht werden, so dass der Feststoffgehalt um mindestens 2% auf 9% - 11% erhöht werden kann.

2) Entwicklung eines neuen Trocknungsverfahrens

Es werden neue Wege zur Umsetzung einer hochkonsistenten Trocknung (Feststoffgehalt 35% – 40%) gesucht. Durch diese drastische Erhöhung des Feststoffgehalts erwarten wir eine erhebliche Einsparung der Trocknungskosten und damit des gesamten Kostengefüges für MCG-Produkte. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine Neustrukturierung des gesamten Produktionsablaufes nötig. So soll die Zusammensetzung der MCG-Compounds entsprechend adaptiert werden, was wiederum eine Überarbeitung des Prozessschrittes der Einarbeitung der Additive in die MCC-Masse erfordert, da sich die Konsistenz des gesamten Systems erheblich verändert. Diese Konsistenzänderung führt wiederum zu einem veränderten Scherkrafteintrag, so dass sich die Freisetzung der kolloidalen, die Grundfunktion bestimmenden, MCC-Partikel ändert.

Ändert man das Trocknungsverfahren, so muss auch die Produktstruktur der wässrigen Suspension optimal an das neue Verfahren angepasst werden, was wiederum eine Modifizierung des vorangehenden mechanischen Produktionsprozesses notwendig macht. Gleiches gilt für das getrocknete Produkt. Je nach Trocknungsart entsteht eine unterschiedliche Darreichungsform. Die Kunden sind es bislang gewöhnt, ein pulverförmiges Material einzusetzen. Bei den angedachten alternativen Trocknungsarten entsteht ein deutlich gröberes Granulat, welches eine anschließende Nachvermahlung notwendig macht. Dieser Schritt muss wie der Trocknungsprozess möglichst schonend durchgeführt werden, um die Produkteigenschaften möglichst wenig negativ zu beeinflussen.

Qualitativ soll das Gesamtergebnis der neuen MCG-Compounds mindestens den anwendungstechnischen Eigenschaften der aktuellen sprühtrockneten Produkte entsprechen oder diese sogar noch übertreffen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Projektarbeiten konzentrieren sich im Wesentlichen auf folgende Kernbereiche:

- Vorbehandlung
- Einsatz von Salzen/Elektrolyten
- Optimierung der Prozesstechnologie
- Vorstrukturierung
- Mahlung
- Sprühtrocknung

Ergebnisse und Diskussion

MCW ist es gelungen, beide Teilziele zu erreichen. Es konnten mehrere Cellulosegele entwickelt werden, welche bei vorgegebener Funktionalität, nämlich der Stabilisierung von Kakaopartikeln in Schokogetränken, hochkonsistent bzw. mit höherer Feststoffkonzentration als bisher mittels Sprühtrocknung getrocknet zu werden. Die neu entwickelten Produkte waren wie gefordert gut aktivierbar. Alle rheologischen Parameter lagen im Zielbereich. Diese Ergebnisse konnten durch optimale Auswahl geeigneter CMC-Qualitäten sowie durch anlagentechnische Optimierungen erreicht werden.

- Steigerung des Feststoffgehaltes bei der Sprühtrocknung von ca. 9% Feststoff auf ca. 12% Feststoff, bei ausreichender Aktivierbarkeit, Effektivität und Funktionalität
- Eine hochkonsistent dargestellte und getrocknete MCG auf vergleichbarem Qualitätsniveau der sprühgetrockneten MCG, welche Kakao 0,2%-ig sicher stabilisieren kann und keine Marmorierungsneigung aufweist

Derzeit sieht das Unternehmen in der Weiterentwicklung der eigenen Cellulosegele große Chancen auf dem Weltmarkt. Aus Kundenbemusterungen haben Sie bereits erste positive Rückmeldungen auf die mit höherem Feststoffgehalt sprühgetrockneten Qualitäten erhalten. Die Produkte werden schnellstmöglich auf Messen und Seminaren vorgestellt und durch das weltweite Vertriebsnetz der JRS am Markt platziert.

In die Überlegungen zur nächsten Ausbaustufe dieser Produktreihe werden die Ergebnisse zu den hochkonsistent hergestellten Produkten einfließen. Über die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse hat das Unternehmen bereits weiterführende, darauf aufbauende Gedanken entwickeln können, die der grundsätzlichen Zielrichtung neue, zusätzliche Impulse verleihen können und hoffentlich zu noch besseren Ergebnissen führen, so dass die angestoßene Entwicklungsrichtung auch über das abgeschlossene Projekt hinaus weitergeführt wird.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Produkte werden auf Messen und in Seminaren ausführlich vorgestellt und durch das weltweite Vertriebsnetz der MCW und JRS am Markt platziert. Außerdem werden die neu entwickelten Produkte auch in anderen Anwendungsbereichen geprüft.

Fazit

Ökologisch weisen die neu entwickelten Produkte deutliche Vorteile gegenüber den bisher hergestellten Qualitäten auf. Durch die höheren Feststoffgehalte beim Trocknungsvorgang lässt sich eine erhebliche Reduzierung des für die Trocknung notwendigen Energieaufwandes erreichen. Unsere Versuchsergebnisse haben gezeigt, dass es möglich ist, anstelle einer 9%-igen Suspension zukünftig mit bis zu 12 % Feststoffgehalt den Sprühtrocknungsvorgang durchzuführen. Daraus errechnet sich eine Energieeinsparung von 46.800 MWh auf 33.900 MWh. Dies entspricht einer CO₂-Reduzierung von 25.700 to CO₂ auf 18.600 to CO₂, jeweils bezogen auf eine Herstellmenge von 5.000 to Gel.

Bei einer noch zu bauenden hochkonsistenten Trocknung ergibt sich noch eine wesentlich höhere Reduzierung des Energieeinsatzes und der CO₂-Emission. Die entsprechenden Werte lauten hier 9.300 MWh bzw. 5.100 to CO₂-Emission. Damit reduzieren sich diese Werte um beinahe 80 %.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	10
2. Einleitung	11
3. Hauptteil.....	15
3.1 Vorbehandlung	15
3.2 Optimierung der Rezeptur	19
3.3 Einsatz von Salzen / Elektrolyten	23
3.4 Optimierung der Prozesstechnologie.....	25
3.5 Vorstrukturierung	30
3.6 Mahlung.....	33
3.7 Sprühtrocknung	35
4. Fazit	39
5. Ausblick.....	40
6. Literaturverzeichnis	41
7. Anhang.....	42

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung des Produktionsprozesses für Gele auf Basis mikrokristalliner Cellulose	17
Abbildung 2: Anschauungsbilder einer „marmorierten“ und einer „glatten“ Struktur, nach 2 Wochen Lagerung	21
Abbildung 3: Stabilisierungsleistung $G' / \tan \delta$ nach Desintegrationsstufe 1 und Kombination aus Desintegrationsstufe 1 + 2	26
Abbildung 4: Stabilisierung $G' / \tan \delta$, nach 360 s; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Statuszustände bei Projektbeginn bzw. -ende im Vergleich zu einem Wettbewerbsprodukt.....	28
Abbildung 5: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Einfluss der Temperatur (10 min Einwirkzeit) auf die Aktivierbarkeit in 0,157% CaCl ₂ -Lösung anhand der Stabilisierung $G' / \tan \delta$	29
Abbildung 6: Kakaobilder Wirbelschicht- und Stromtrocknung, nach 2 Wochen Lagerung	33
Abbildung 7: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Einfluss der Umlaufgeschwindigkeit des Mahlgregats bei der Vermahlung von MCG auf die Aktivierbarkeit in 0,157 %-iger CaCl ₂ -Lösung anhand der Stabilisierung $G' / \tan \delta$	35
Abbildung 8: Konsistenz von MCG mit 11 % Feststoffgehalt bei unterschiedlichem Scherkräfteinfluss	37

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Rheologische Kennwerte in deionisiertem Wasser.....	14
Tabelle 2: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Rheologische Kennwerte in einer 0,157 %-igen Calciumchlorid-Lösung (entspricht Leitungswasser)	14
Tabelle 3: Optische Beurteilung des Absetzverhaltens von Kakaopartikeln in Milch	14
Tabelle 4: Erreichbare Stabilisierungswerte ($G' / \tan \delta$ nach 360 s) in Abhängigkeit von der Viskosität, Kombination der Viskositäten und zusätzliches Kombinieren von höheren Substitutionsgraden.....	23
Tabelle 5: Einfluss der Elektrolytzugabe auf die Gelqualität (niederkonsistente Trocknung,Trockenschrank ca. 5 %-ig, 70 °C).....	24
Tabelle 6: Laborversuche, hochkonsistente Trocknung (ca. 45% Feststoff)	24
Tabelle 7: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Rheologische Kennwerte von mit unterschiedlichen Trocknungsverfahren hergestellten MCG-Qualitäten in deionisiertem Wasser, nach 360 Sekunden	31
Tabelle 8: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Rheologische Kennwerte in einer 0,157 %-igen Calciumchlorid-Lösung, nach 360 s	32
Tabelle 9: CMC-Kombinationen, welche eine besonders scherverdünnende Wirkung aufzeigen	36

Abkürzungsverzeichnis

MCC	mikrokristalline Cellulose
MCG	Gel aus kolloidaler mikrokristalliner Cellulose + Abstandshalter
CMC	Carboxymethylcellulose
upm	Umdrehungen pro Minute
DP	Polymerisationsgrad
UHT	Ultrahochtemperiert

1. Zusammenfassung

Bei den Teilvorhaben Entwicklung eines neuen Trocknungsverfahrens und Optimierung der aktuell praktizierten Sprühtrocknung wurden die gestellten Ziele erreicht.

Die Basis für die Umsetzbarkeit einer hochkonsistenten Trocknung ist die Entwicklung eines 2-stufigen hocheffektiven Desintegrationsverfahren, welches in der Lage ist, ausreichend hohe Mengen CMC (anteilig 12 % - 15 %) in eine optimal abgebaute mikrokristalline Cellulose einzuarbeiten. Die guten Ergebnisse wurden maßgeblich durch technologische Optimierungen der Desintegrationstechnologie sowie durch weitere Optimierungen der Hydrolyse (Arbeiten außerhalb des Projekts) flankiert.

Weitgehend konnten auch die gewonnenen Erfahrungen auf die Optimierung der aktuell praktizierten Sprühtrocknung übertragen werden und so die Trockenstoffgehalte signifikant gesteigert werden.

Beim Teilvorhaben Entwicklung eines neuen Trocknungsverfahrens konnte ein Trockengehalt von bis zu ca. 45 % umgesetzt werden. Beim Teilvorhaben Optimierung der aktuell praktizierten Sprühtrocknung konnte der Feststoffgehalt von ca. 9 % auf nahe 12 % gesteigert werden. Wir gehen aktuell davon aus, dass bei weiterer Fortführung der Arbeiten noch Trockenstoffgehalte von ca. 12 % erreicht werden können.

Das in beiden Fällen nach obiger Darstellung hergestellte und getrocknete Gel auf Basis mikrokristalliner Cellulose (MCG) ist entsprechend der Zielstellung in der Lage, bei einer Einsatzmenge von 0,2 % in einem Schokodrink unlösliche Kakaopartikel ohne jeglichen Bodensatz und ohne jegliche Marmorierung sicher zu stabilisieren.

Alle rheologischen Zielwerte wurden erfüllt oder übertroffen.

Empfehlungen für das weitere Vorgehen:

Das neu entwickelte Hochkonsistenztrocknungsverfahren soll mittelfristig intern produktionstechnisch umgesetzt werden. Hierzu werden noch einige zusätzliche Untersuchungen (welche sich im Rahmen des Projektes ergeben haben) durchgeführt.

Die Optimierung der aktuell praktizierten Sprühtrocknung wurde bereits an einer bestehenden Anlage umgesetzt und wird maßgeblich die aktuell im Aufbau befindliche Sprühtrocknungsanlage beeinflussen, um auch hier Trockenstoffgehalte von ca. 12 % darstellen zu können.

2. Einleitung

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines neuen Trocknungsverfahrens bzw. die Optimierung bestehender Trocknungsverfahren für mikrokristalline cellulosische Gele (MCG), wodurch eine signifikante Senkung des Energieverbrauchs bei gleichzeitiger Beibehaltung oder Verbesserung der relevanten Produkteigenschaften ermöglicht wird.

Die Anforderungen der Konsumenten und damit der Lebensmittelindustrie sind, dass Lebensmittel wie Kakao, Soßen, Dressings etc. auch nach langem Stehen ein gleichmäßiges Aussehen und eine gleichmäßige Konsistenz bewahren. Ein gewünschter Zustand wird über längere Zeit stabilisiert, daher werden Stoffe, welche dies erzielen, auch Stabilisatoren genannt.

Solche Eigenschaften werden in der Regel durch Emulgatoren, Verdickungsmittel und Stabilisatoren erreicht. Durch Zusatz eines Emulgators können Fett und Wasser miteinander gemischt bzw. Öltröpfchen ganz fein in Wasser verteilt (emulgiert) werden. Ein bekannter Emulgator ist z. B. Lecithin. Verdickungsmittel sind Zusatzstoffe, die einem Lebensmittel zugegeben werden, um seine Konsistenz zu modifizieren, insbesondere dessen Viskosität zu erhöhen oder um Flüssigkeiten zu binden. Bekannte Verdickungsmittel sind Pektin, modifizierte Stärke und Johannisbrotkernmehl.

Stabilisatoren sorgen dafür, dass die Beschaffenheit, aber auch das Aroma oder die Farbe eines Nahrungsmittels unverändert erhalten bleibt. Die technische Verarbeitung der Lebensmittel wird durch diese Zusatzstoffe erleichtert. Einer der Schwerpunkte liegt darin, feine Partikel wie Kakaopartikel in Milch, Sojapartikel in einer Sojamilch oder Fruchtpartikel in Fruchtsäften oder backstabilen Zubereitungen in der Schwebelage zu halten und dort zu fixieren. Bekannte Stabilisatoren sind Carrageen aus Meeresalgen, Johannisbrotkernmehl aus den Samen der Johannisbrot-Frucht und Pektin aus Äpfeln oder Zitrusfrüchten.

Cellulosische Gele werden als Verdicker und Stabilisatoren v.a. in Lebensmittelanwendungen eingesetzt. Sie bestehen typischerweise aus feinsten kolloidalen Partikeln ($< 1 \mu\text{m}$) aus mikrokristalliner Cellulose, welche über mechanische Einwirkung (im wesentlichen Scherkräfte) und unter Zugabe mindestens einer wasserlöslichen Komponente (häufig Carboxymethylcellulose, CMC) in einer wässrigen Suspension hergestellt werden.

Die spezielle Gruppe von Stabilisatoren, um welche es im vorliegenden Antrag geht, umfasst eine Kombination von kolloidaler mikrokristalliner Cellulose (MCC) mit einer weiteren wasserlöslichen Komponente. Cellulose Gele auf Basis chemisch nichtmodifizierter Cellulose (mikrokristalline Cellulose oder Pulvercellulose) können durch Scherwirkung in der Nassphase erzeugt werden. Im Fall von mikrokristalliner Cellulose entstehen auf diesem Wege feinste kristallförmige Partikel im kolloidalen Bereich $< 1 \mu\text{m}$. Aufgrund der hohen Feinheit des Materials weist es eine sehr große Oberfläche auf. Je mehr kolloidale Partikel entstehen, umso höher ist die Funktionalität des Produkts.

Die in der Cellulose vorhandenen OH-Gruppen führen bei der Trocknung aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen allerdings zu einem nicht mehr dispergierbaren Produkt. Dies gilt umso mehr, als die kolloidalen Cellulosepartikel eine extrem große Oberfläche aufweisen. Daher müssen derartige Cellulosepartikel mit einer zweiten, wasserlöslichen Komponente gecoatet werden, damit das getrocknete Produkt eine gute Redispergierbarkeit besitzt. Wir bezeichnen diese Komponente als „Abstandshalter“. Eine mehr oder weniger vollständige Umhüllung der feinen Cellulosepartikel kann die Entstehung der Wasserstoffbrücken weitestgehend unterbinden. Optimalerweise wählt man diese wasserlösliche Komponente so, dass sie als zusätzlichen Effekt noch einen Synergismus mit den Cellulosepartikeln ausbildet, so dass die stabilisierenden und verdickenden Eigenschaften des Systems deutlich verstärkt und zugleich modifiziert werden. Die Zusatzkomponenten benötigen eine gewisse Feuchtigkeitsmenge, um ausreichend bzw. vollständig quellen zu können. Für viele Anwendungen hat sich Carboxymethylcellulose (CMC) als Additiv der Wahl erwiesen. Daher sind diese MCC-CMC-Compounds heute am häufigsten im Markt anzutreffen. Es wurden in der Vergangenheit von MCW aber auch CMC-freie Systeme entwickelt, die z. B. mit Xanthan hergestellt werden.

Nach homogener Einarbeitung der CMC erfolgt die Trocknung zum Endprodukt. Diese sollte möglichst schonend und gleichmäßig erfolgen, da ansonsten die Redispergierbarkeit des Produkts ebenfalls merklich zurückgeht. MCC-CMC-Compounds werden in der Regel energieintensiv sprühgetrocknet, bei Feststoffgehalten deutlich unter 10%. Dies bedeutet jedoch eine hohe Belastung der Umwelt sowie hohe Prozesskosten.

Die aktuell am Markt von Wettbewerbern angebotenen MCC-CMC-Compounds benötigen in der Regel Einsatzkonzentrationen von 0,35 % - 0,8 % zur sicheren Stabilisierung von Kakao-

partikeln in Milch. Mit den Stabilisatoren, welche in jüngster Zeit von MCW entwickelt worden sind, wird ein vergleichbarer Effekt schon bei Einsatzkonzentrationen von 0,2 % - 0,25 % erreicht.

Mit dem hier dargestellten Vorhaben wollen wir diese Entwicklung weiter vorantreiben und unsere Marktanteile im Bereich Cellulosegele, aber auch generell im Bereich Stabilisatoren signifikant erhöhen.

Im vorliegenden Projekt wurden zwei Zielrichtungen verfolgt:

1) Optimierung der aktuell praktizierten Sprühtrocknung

Die aktuelle Sprühtrocknungskonzentration soll durch innovative technische Veränderungen, wie z. B. neuartige Zerstäuberdüsen sowie durch gezielte Einflussnahme auf die rheologischen Eigenschaften (Thixotropie, Viskosität) der Suspension erhöht werden, so dass der Feststoffgehalt um mindestens 2 % auf mindestens 11 % gesteigert werden kann.

2) Entwicklung eines neuen Trocknungsverfahrens

Es werden neue Wege zur Umsetzung einer hochkonsistenten Trocknung (Feststoffgehalt mindestens 35 % - 40 %) gesucht. Durch diese drastische Erhöhung des Feststoffgehalts erwarten wir eine erhebliche Einsparung der Trocknungskosten und damit des gesamten Kostengefüges für MCG-Produkte. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine Neustrukturierung des gesamten Produktionsablaufes nötig. So soll die Zusammensetzung der MCG-Compounds entsprechend adaptiert werden, was wiederum eine Überarbeitung des Prozessschrittes der Einarbeitung der Additive in die MCC-Masse erfordert, da sich die Konsistenz des gesamten Systems erheblich verändert. Diese Konsistenzänderung führt wiederum zu einem veränderten Scherkräfteintrag, so dass sich die Freisetzung der kolloidalen, die Grundfunktion bestimmenden MCC-Partikel ändert.

Ändert man das Trocknungsverfahren, so muss auch die Produktstruktur der wässrigen Suspension optimal an das neue Verfahren angepasst werden, was wiederum eine Modifizierung des vorangehenden mechanischen Produktionsprozesses notwendig macht. Gleiches gilt für das getrocknete Produkt. Je nach Trocknungsart entsteht eine unterschiedliche Darreichungsform. Die Kunden sind es bislang gewöhnt, ein pulverförmiges Material einzusetzen. Bei den angedachten alternativen Trocknungsarten entsteht ein deutlich gröberes

Granulat, welches eine anschließende Nachvermahlung notwendig macht. Dieser Schritt muss wie der Trocknungsprozess möglichst schonend durchgeführt werden, um die Produkteigenschaften möglichst wenig negativ zu beeinflussen.

Qualitativ soll das Gesamtergebnis der neuen MCG-Compounds mindestens den anwendungstechnischen Eigenschaften der aktuellen sprühgetrockneten Produkte entsprechen oder diese sogar noch übertreffen.

Die hierbei relevanten mindestens zu erreichenden Produkteigenschaften sind v. a. rheologische Parameter:

	Mindestwerte (Stabilisierung) der Gele			
	G' in [Pa]	G'' in [Pa]	$\tan \delta (G''/G')$	$G'/\tan \delta$
aktiviert in deionisiertem Wasser	> 50	< 10	< 0,15	mind. 400

Tabelle 1: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Rheologische Kennwerte in deionisiertem Wasser

	Mindestwerte (Stabilisierung) der Gele			
	G' in [Pa]	G'' in [Pa]	$\tan \delta (G''/G')$	$G'/\tan \delta$
aktiviert in einer 0,157%igen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung	> 35	< 5	< 0,1	mind. 400

Tabelle 2: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Rheologische Kennwerte in einer 0,157 %-igen Calciumchlorid-Lösung (entspricht Leitungswasser)

Kakaotest	System ist bei Einsatzmenge von 0,2% MCG nach 24 stabil (kein Absatz)* keine oder nur geringe Marmorierung
-----------	--

Tabelle 3: Optische Beurteilung des Absatzverhaltens von Kakaopartikeln in Milch

* die Kakaopartikel bleiben in der Schwebelage, kein Bodensatz

3. Hauptteil

3.1 Vorbehandlung

Der Prozess der Herstellung von Gelen auf Basis mikrokristalliner Cellulose beinhaltet zunächst einmal die Kochung von Zellstoff in Anwesenheit von Salzsäure. In diesem Prozessschritt erfolgt unter Säurekatalyse eine Reduzierung des Polymerisationsgrades (DP) der Cellulose von ca. 1000 auf Werte von 150 - 250. Dadurch wird die ursprünglich eingesetzte Pulvercellulose in die sog. mikrokristalline Cellulose überführt. Neben dem leicht messbaren DP-Abbau erfolgt bei der Säurebehandlung zusätzlich eine Aufweitung und damit auch eine Schwächung des inneren Zusammenhalts der Celluloseketten. Diese können daher anschließend in der Nassphase deutlich leichter über den Eintrag mechanischer Scherkräfte in sehr feine, kolloidale Partikel überführt werden als dies bei Pulvercellulose möglich ist. Erst diese kolloidal vorliegenden Teilchen zeigen die gewünschten stabilisierenden Eigenschaften und sind als „Gel“ anzusprechen, während dies bei größeren Cellulosepartikeln nicht der Fall ist. Der Grund für diese neuartigen Eigenschaften liegt in der drastisch erhöhten Größe der Teilchenoberflächen, wodurch die genannte Eigenschaftsveränderung zustande kommt.

Trotz der erwähnten höheren Scherempfindlichkeit bedarf es immer noch einer durchaus erheblichen mechanischen Einwirkung, um die gewünschte Zerkleinerung zu kolloidalen Systemen zu erzielen. Neben der Tatsache, dass der Herstellungsprozess von MCC in wässrigem Medium stattfindet, hat es sich gezeigt, dass eine mechanische Bearbeitung besonders bevorzugt an einer wässrigen Suspension gelingt. In der Literatur werden daher v.a. hoch scherende Aggregate zur Erzeugung der kolloidalen MCC-Partikel als besonders geeignet erwähnt, welche in der Lage sind, Filterkuchen (Feststoff: ca. 40 %) von MCC zu verarbeiten, Insbesondere sind dies Extruder, Rührwerkskugelmühlen, Planetenmühlen und Scheibenmühlen.

Das Einbringen hoher Scherkräfte ist aber nicht nur eine Frage der dafür eingesetzten Scheraggregate. Die Erzeugung der cellulosischen Feinstpartikel stellt auch deshalb eine hohe Herausforderung dar, weil eine Suspension von MCC schon bei relativ niedrigen Feststoffgehalten eine schwierig handhabbare Masse darstellt. So weist nur eine MCC-Suspension von weniger als ca. 12 % Feststoffgehalt eine Konsistenz auf, die als „flüssig“ zu bezeichnen ist. Bei höheren Feststoffgehalten hat man einen feuchten Feststoff, dessen Konsistenz sich mehrfach verändert, bis man schließlich von einem knetartigen Zustand sprechen kann. Es ist leicht verständlich, dass allein das Handling einer derartigen Masse, d. h. das Fördern innerhalb einer Produktionsanlage, das Befüllen und Entleeren von Behältnissen

usw., höchst anspruchsvoll und nur mittels einer ausgefeilten und speziell auf das Verarbeiten eines solchen Produkts optimierten Technologie zu bewerkstelligen ist.

Die Konsistenz einer MCC-Suspension ist aber nicht nur vom Feststoffgehalt, sondern auch von der jeweiligen Partikelverteilung abhängig. Bei zunehmender Zerkleinerung nimmt ja wie erwähnt die Geleigenschaft erheblich zu. Es ist daher von hoher Bedeutung, dass die zur Gelherstellung eingesetzten Maschinen nicht nur in der Lage sind, ganz allgemein gesprochen hohe Scherkräfte aufzubringen, sondern dass es auch gelingt, diese Scherkräfte optimal auf das Produkt einwirken zu lassen, damit die Energie nicht verpufft. Durch die Konsistenzänderung während der Gelherstellung muss also eine Situation geschaffen werden, die trotz der sich ständig ändernden Bedingungen die optimalen Geleigenschaften zu erzeugen imstande ist.

Schließlich ist noch ein weiterer Punkt von großer Bedeutung. Es macht keinen Sinn, kolloidale MCC-Partikel in purer Form zu einem trockenen Gel zu verarbeiten. Erstens ist es aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen nicht möglich, ein so getrocknetes Material in seine kolloidalen Partikel zu redispergieren. Wir reden in diesem Zusammenhang von einer Abstandshalterfunktion des Additivs, welches bei optimalem, vollständigem Coating aller Cellulosepartikel in der Lage ist, die vorhandenen OH-Gruppen auf Abstand zu halten, so dass sie keine für die Redispergierung ungünstigen Wasserstoffbrücken ausbilden können. Zweitens hat es sich gezeigt, dass die cellulosischen Partikel, speziell die feinen mikrokristallinen Strukturen, mit anderen Rheologieadditiven synergistische Effekte eingehen, so dass sich ihre Funktionalität stark erhöht. Gleichzeitig können geeignet ausgewählte Additive dazu beitragen, dass die kolloidalen MCC-Partikel selbst in bestimmten Anwendungen unter ungünstigeren Rahmenbedingungen wie extremen pH-Werten usw. nicht in unerwünschter Weise agglomerieren und damit ihre Funktion ganz oder teilweise verlieren.

Daher werden MCC-Produkte nach Herstellung der MCC während oder nach ihrer Überführung der MCC in kolloidale Partikel mit einem oder mehreren Additiven gecoatet, um sowohl ihre Redispergierbarkeit als auch ihre Funktionalität zu optimieren.

Aufgrund der mehrfach erwähnten schwierigen zu handhabenden Konsistenz von MCC-Suspensionen ist die Durchführung dieses Coatingschrittes keineswegs trivial, sondern bedarf einer höchst ausgeklügelten Vorgehensweise, um optimale Ergebnisse zu erzielen.

Der Produktionsprozess für cellulosische Gele stellt sich also folgendermaßen dar:

Vereinfachter Produktionsprozess VIVAPUR® MCG

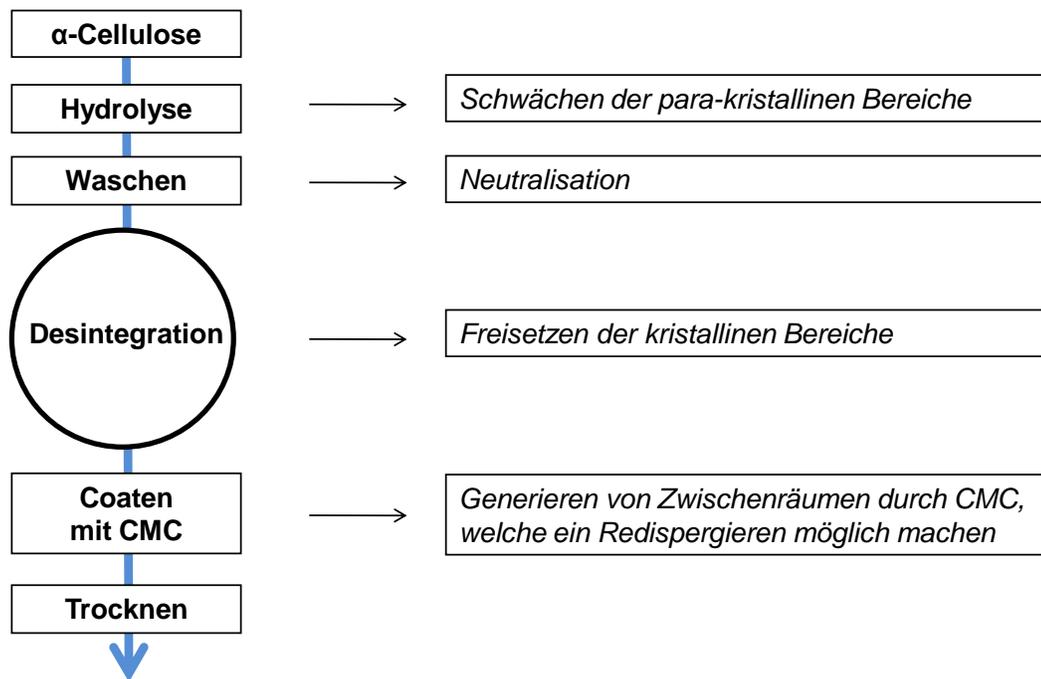


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung des Produktionsprozesses für Gele auf Basis mikrokristalliner Cellulose

In Vorarbeiten hatte es sich gezeigt, dass es zur Darstellung eines qualitativ hochwertigen MCG-Produkts mittels hochkonsistenter Trocknung erforderlich ist, bereits während der Gelherstellung, d.h. der mechanischen Desintegration der MCC-Kristalle, hohe Anteile eines geeigneten Abstandshalters in die MCC-Masse homogen einzuarbeiten (andernfalls ist die notwendige Redispergierbarkeit nicht gegeben). Um die MCC-Masse zu charakterisieren, ist hinzuzufügen, dass hier der sog. MCC-Filterkuchen gemeint ist, der nach der Salzsäurehydrolyse entsteht, indem man die MCC-Suspension über eine Fest-Flüssig-Trennung auf einen Feststoffgehalt von ca. 40 % - 42 % bringt. Der MCC-Filterkuchen wird dann in dieser Feststoffkonzentration (hochkonsistent) weiter verarbeitet. Unsere bisherige Produktionsweise ist zwar in der Lage, eine sehr hohe MCG-Qualität zu erzeugen, leider war diese Technologie

aber nicht im Stande, die hohen nötigen Konzentrationen an Abstandshalter einzuarbeiten, welche für eine hochkonsistente Trocknung notwendig sind. Eine nachträgliche Erhöhung der Abstandshalterkonzentration in eine bereits vorcompoundierte MCG ist bislang nach wie vor technologisch nicht möglich.

Unsere aktuelle effektivste Herstelltechnologie für MCC-basierte Gele besteht in einer Desintegration der cellulosischen Mikrokristalle mittels eines Intensivmischers mit extrem hoher Umlaufgeschwindigkeit. Dieser ist in der Lage, zwischen 5 % und 8 % CMC (je nach Viskosität der CMC) in einer technologisch akzeptablen Prozesszeit einzuarbeiten. Damit lassen sich hochwertige MCG`s herstellen, sofern diese sprühgetrocknet werden. Für eine hochkonsistente Trocknung werden jedoch höhere CMC-Gehalte (typischerweise zwischen 12 % und 15 %) benötigt, damit das so hergestellte MCG eine gute Redispergierbarkeit aufweist. Höhere CMC-Gehalte ließen sich bisher mit dieser Technologie nicht homogen einarbeiten, so dass sich trotz höherer CMC-Menge die Redispergierbarkeit nicht verbessert hat.

Ein zweites, bei uns erprobtes Herstellungsverfahren arbeitet mit einer Knettechnologie. Dieses ist gleichfalls ein hochspezialisiertes Verfahren, das wir dahingehend optimiert haben, dass es auch höhere Konzentrationen von bis zu ca.15 % CMC in vergleichsweise kurzer Zeit homogen einarbeiten kann. Allerdings ist bei dieser Technologie die Desintegration der Mikrokristalle limitiert, so dass die entstehenden MCG-Qualitäten „nur“ das Niveau der Wettbewerbsprodukte erreichen.

Der Schlüssel zum Erfolg bestand daher darin, verschiedene Technologien in intelligenter Weise miteinander zu kombinieren: Hohe Freisetzung cellulosischer kolloidaler Partikel und gleichzeitig eine homogene Einarbeitung hoher CMC-Gehalte zu erreichen.

Desintegrationsstufe 1 (Knettechnologie)

Für die sehr „weiche“ Konsistenz der MCC-Suspension am Anfang des Gelherstellungsprozesses (noch ohne kolloidale Strukturen) war ursprünglich eine Knettechnologie angedacht, um durch eine recht große Fläche relativ viel Energie einzutragen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Möglichkeiten, welche eine einfache Knettechnologie bietet, zu begrenzt sind, um die für die hochkonsistente Trocknung nötige Menge an CMC auch in überschaubarer Zeit einzuarbeiten. Unser Knetsystem wurde so in eine Art „Reibetechnologie“ mit max. möglicher Reibefläche und sehr hohen Umlaufgeschwindigkeiten umgewandelt,

welches die gestellten hohen Anforderungen erfüllen kann. Letztendlich erreichten wir durch dessen Umsetzung einige vorab nicht erwartete Vorteile für die Umsetzbarkeit unserer hochkonsistenten Trocknungstechnologie.

Desintegrationsstufe 2 (Intensivmischer)

Für die aus der Desintegrationsstufe 1 (Turboknetsystem), erhaltene, nun „gummiartige“ Konsistenz (bei der ein Teil der feinen kristallinen Strukturen freigesetzt sind) bedarf es einer hohen Scherung, welche punktuell wirkt. Hier erwiesen sich Hochgeschwindigkeitsmischsysteme als gut geeignet. Hierzu konnten wir wie geplant zum Teil unsere vorhandenen Anlagen nutzen, welche wir im Projektzeitraum den neuen, sehr hohen Anforderungen entsprechend anpassten. Näheres wird im Kapitel „Optimierung der Prozesstechnologie“ ausgeführt. Die Verfahrensweisen konnten soweit optimiert werden, dass sie, kombiniert mit der Desintegrationsstufe 1, zum Teil sogar unsere Erwartungen übererfüllen konnte.

Zum Erreichen des Projektziels wurden eine Vielzahl von Untersuchungsreihen gefahren. Einerseits wurde die eigentliche Rezeptur optimiert. Ein Schwerpunkt lag hierbei auf den eingesetzten CMC-Qualitäten. Als weitere Variable wurde der Zusatz von Elektrolyten geprüft. Prozesstechnisch wurden vorhandene Aggregate auf das Projektziel hin modifiziert. Es ist klar, dass die Modifizierung der Rezeptur die Konsistenz der MCG-Masse beeinflusst und die Anlagentechnologie auf die jeweilige Konsistenz anzupassen war. Insofern greifen die beiden zunächst unabhängigen Lösungsansätze – Optimierung der Rezeptur bzw. der Prozesstechnologie – eng ineinander und müssen eigentlich gemeinsam betrachtet werden. Der Einfachheit halber werden diese Punkte aber voneinander isoliert dargestellt.

3.2 Optimierung der Rezeptur

Folgende Einflussgrößen der CMC-Qualitäten wurden geprüft und optimiert:

- Viskosität der CMC`s zwischen 20 mPas und 3000 mPas (2 %-ig)
(= niederviskos – mittelhochviskos)
- Substitutionsgrad der CMC`s zwischen 0,6 und 1,45
- Unterschiedliche Zusammensetzungen von CMC-Mischungen

Unser Stand der Technik zu Beginn des Projektes war, dass sich unabhängig vom Substitutionsgrad für die hochkonsistente Darstellung (hohe CMC-Gehalte von 12 % - 15 %) nur CMC`s mit einer Viskosität bis ca. 1000 mPas (2 %-ig) gut eignen.

Die von MCW vor Beginn des Projekts entwickelten Stabilisatoren können bei funktionellen Einsatzkonzentrationen von 0,2 % - 0,25 % Kakaopartikel in Schokodrinks stabilisieren. Damit sind sie effektiver als uns bekannte Wettbewerbsprodukte. Neben der eigentlichen Stabilisierungswirkung sind in dieser wichtigen Anwendung auch sog. „Marmorierungserscheinungen“ zu beachten, die als gravierender optischer Nachteil in der Entscheidung des Konsumenten für oder gegen ein Produkt angesehen werden. Daher sollte dieser Effekt bestmöglich vermieden werden. Auch in dieser Hinsicht sind unsere Produkte den Konkurrenztypen überlegen.

Unter Marmorierung versteht man, dass ein Schokodrink anstelle der gewünschten homogenen Optik eine Musterung aufweist, wie man sie von Marmor kennt:



Abbildung 2: Anschauungsbilder einer „marmorierten“ und einer „glatten“ Struktur, nach 2 Wochen Lagerung

Dies wird vom Konsumenten abgelehnt. Daher versucht der Lebensmittelhersteller, diese Optik zu vermeiden.

Allerdings konnten diese hohen Qualitätsmerkmale bislang auch nur bei Anwendung der Sprühtrocknung unter verhältnismäßig geringen Feststoffkonzentrationen (bis ca. 8 %) erzielt werden. Damit sind entsprechend hohe Herstellkosten verbunden. Diese Gegebenheit ist sowohl beim Vergleich mit den entsprechenden Wettbewerbsprodukten, aber auch im Vergleich zu allen anderen eingesetzten Stabilisatorsystemen zu berücksichtigen.

Hochkonsistentere Trocknungsmethoden konnten im Vorfeld keine marktfähigen Produkte hervorbringen. Mit alternativen Trocknungsmethoden getrocknete Produkte wiesen nämlich eine zu geringe Redispergierbarkeit auf. Die Sprühtrocknung stellt ein besonders sanftes, wenig Temperaturbelastung ausübendes Verfahren dar, das relativ gut aktivierbare Endprodukte generiert. Unsere Idee bestand darin, die Unterschiede zwischen den Trocknungsmethoden dadurch auszugleichen, eine größere Menge an der Abstandshalterkomponente CMC zu verwenden, um die Qualität und Vollständigkeit der Umhüllung der MCC-Partikel mit dieser löslichen Komponente deutlich zu verbessern. Gleichzeitig sollten höherviskose und höher substituierte CMC-Qualitäten (die allerdings schwieriger einzuarbeiten sind) zum Einsatz kommen, um die Produktqualität vor der Trocknung merklich zu erhöhen und so die zu erwartenden größeren Qualitätsverluste bei hochkonsistenten Trocknungsarten auszugleichen oder gar zu überkompensieren.

Über die Jahre hinweg hatte es sich gezeigt, dass Sprühtrocknungsversuche im Labormaßstab aus verschiedenen Gründen wenig sinnvoll sind. Die Übertragbarkeit auf die großtechnische Produktion ist zu wenig gegeben und bei sehr kleinen Sprühtrocknern klebt sehr viel Material an der Trocknerwand. Daher haben wir für uns im Projekt der Methode bedient, Gelpasten durch feines Aufstreichen auf eine glatte Unterlage (Metall, Kunststoff) und anschließendes schonendes Trocknen bei 70 °C im Trockenschrank zu trocknen und anschließend in einer Kaffeemühle vorsichtig zu zerkleinern. Soweit nichts anderes angegeben ist, wurde dieses Verfahren bei allen im Labor hergestellten Proben angewandt.

Ohne auf alle Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsreihen einzugehen, brachte letztendlich die Kombination von 60 % - 90 % einer niederviskosen CMC (2 %-ig < 200 mPas) kombiniert mit 10 % - 40 % einer mittelviskosen CMC (2 %-ig 200 mPas - 1200 mPas) schon recht effektive Ergebnisse; der Substitutionsgrad der CMC`s liegt bevorzugt bei 0,6 - 0,9. Bei der mittelviskosen bzw. mittel- bis hochviskosen CMC erschwert ein höherer Substitutionsgrad das homogene Einarbeiten der CMC, wodurch die Funktionalität leidet. Der anteilige Einsatz von bis zu 30 % niederviskoser CMC mit hohem Substitutionsgrad führt nochmals zu einer signifikanten Verbesserung, d.h. zu einem Produkt mit höherer Effektivität; jedoch waren solche CMC`s im Rahmen des Forschungsprojekts vorerst nur als Versuchsprodukte erhältlich.

Wir vermuten, dass die Kettenlängen der CMC`s mit den Mikrokristallen der MCC harmonisieren müssen, um den maximalen Synergismus zu erreichen. Sowohl die Partikelgröße der MCC-

Mikrokristalle als auch Kettenlängen der CMC weisen eine gewisse Verteilung auf. Beides muss optimal zusammenpassen. So erklären wir uns, warum die Kombination einer kurzkettigen (niederviskosen) CMC mit einer mittelkettigen (mittelviskosen) CMC, inklusive das Spielen mit den Substitutionsgraden zu wesentlich besseren Ergebnissen führt als der Einsatz nur einer CMC-Qualität.

	DS	$G' / \tan \delta$, nach 360 Sekunden
niederviskose CMC	0,6 - 0,9	600 - 1000
mittelviskose CMC	0,6 - 0,9	700 - 1000
ca. 70 % niederviskos, niedersubstituiert ca. 30 % mittelviskos, niedersubstituiert	0,6 - 0,9	1000 - 1400
ca. 70 % niederviskos, niedersubstituiert ca. 30 % niederviskos, hochsubstituiert	0,6 - 0,9 1,1 - 1,45	1200 - 2000

Aktiviert in deionisiertem Wasser, 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation

Tabelle 4: Erreichbare Stabilisierungswerte ($G' / \tan \delta$ nach 360 s) in Abhängigkeit von der Viskosität, Kombination der Viskositäten und zusätzliches Kombinieren von höheren Substitutionsgraden

3.3 Einsatz von Salzen / Elektrolyten

Hinsichtlich der Zugabe von Elektrolyten während des Herstellprozesses wurden mit Hinblick auf die Unbedenklichkeit und universelle Einsetzbarkeit im Lebensmittelbereich die Salze NaCl und CaCl₂ geprüft. Die Idee des Einsatzes von Elektrolyten beruht darauf, dass sie die Quelleigenschaften der CMC reduzieren. Dadurch verhält sich eine mittelviskose CMC wie eine niederviskose und kann so wesentlich leichter und schneller beim Desintegrationsprozess eingearbeitet werden. Somit kann auch eine höhere Stabilisierungsleistung erreicht werden.

Obwohl Elektrolyte in der Endanwendung im Lebensmittel die Eigenschaften von MCG-basierten Stabilisatoren eigentlich negativ beeinflussen, war die Untersuchung der Idee lohnenswert, da in der Endanwendung nur ca. 0,15% - 0,3 % MCG zum Einsatz kommen, so dass sich die letztlich ins Lebensmittel gelangenden Elektrolytanteile auf ein Minimum reduzieren. Dies gilt dann auch für die von ihnen ausgehenden Effekte.

Es wurde gefunden, dass bei unserem Hochgeschwindigkeitssystem auch schon geringe Elektrolytgehalte unter 1 %, welche direkt zu Beginn des Prozesses zugegeben werden, signifikant in den Prozess eingreifen, diesen beschleunigen und zu signifikant höheren Stabilisierungswerten führen:

Bearbeitungszeit	Stabilisierung $G' / \tan \delta$ ohne NaCl	Stabilisierung $G' / \tan \delta$ incl. 0,8 % NaCl	Stabilisierung $G' / \tan \delta$ incl. 1 % NaCl	Stabilisierung $G' / \tan \delta$ incl. 1 % $CaCl_2$
15 min	32	687	752	935
23 min	362	1112	1126	1181

Eingesetzte CMC, jeweils ca. 12 %:
 ohne Elektrolyt: niederviskos kombiniert mit mittelviskoser CMC, Substitutionsgrad 0,6 - 0,9
 mit Elektrolyt: mittelviskos kombiniert mit mittel-hochviskoser CMC, Substitutionsgrad 0,6 - 0,9 bzw. 1,1 - 1,45;
 jeweils aktiviert in deionisiertem Wasser, 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation

Tabelle 5: Einfluss der Elektrolytzugabe auf die Gelqualität (niederkonsistente Trocknung, Trockenschrank ca. 5 %-ig, 70 °C)

Die erreichbaren Ergebnisse mit NaCl oder $CaCl_2$ bewegen sich auf etwa vergleichbarem Niveau, wobei der Salzanteil schneller signifikant höhere Werte erreichen lässt und $CaCl_2$ im Wesentlichen nur noch den Prozess etwas beschleunigt.

Bearbeitungszeit	Stabilisierung $G' / \tan \delta$ ohne NaCl	Stabilisierung $G' / \tan \delta$ inklusive 1 % NaCl	Stabilisierung $G' / \tan \delta$ inklusive 10 % NaCl
Stufe 1, 6 min Stufe 2, 9 min	119		
Stufe 1, 4 min Stufe 2, 9 min		522	
Stufe 1, 2 min Stufe 2, 9 min	--		622

Kombination aus einer niederviskosen CMC, Substitutionsgrad 0,6 - 0,9 mit einer mittel-hochviskosen CMC, Substitutionsgrad 1,1 - 1,45, 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation.

Tabelle 6: Laborversuche, hochkonsistente Trocknung (ca. 45% Feststoff)

Die Tabelle zeigt auf, dass auch beim hochkonsistenten Prozess deutlich schneller signifikant höhere Werte erreicht werden. Wie man sieht nehmen die Effekte mit steigendem

Elektrolytgehalt zu, allerdings nicht linear, sondern stark abflachend, so dass eher geringere Elektrolytgehalte als am sinnvollsten anzusehen sind.

Während der Laufzeit des Projekts wurde uns eine Patentanmeldung bekannt (US 20070128333 A1), deren Inhalt wir als kritisch für unsere Aktivitäten bzgl. der Elektrolytzugabe angesehen haben. Wie auf den folgenden Seiten dargestellt ist es uns im Lauf des Projekts gelungen, unsere Prozesstechnologie deutlich zu verbessern. Daher konnten wir die gestellten Projektziele auch ohne den Zusatz von Elektrolyten erreichen, so dass wir diesen Ansatz nicht weiter vertieft haben.

3.4 Optimierung der Prozesstechnologie

Im Labormaßstab wurden gezielte Tests über den Einfluss von Formen, Größe und Fläche der Maschinenwerkzeuge sowie der Umlaufgeschwindigkeiten durchgeführt.

Desintegrationsstufe 1

In dieser ersten Prozessstufe (dies gilt auch für die Stufe 2) kann mit dem Feststoffgehalt des in der MCC-Herstellung anfallenden Filterkuchens (40 % - 42 %) gut gearbeitet werden. Es ist wichtig, dass der für den Abbau von CMC kritische Temperaturbereich von 75 °C - 80 °C nicht erreicht bzw. gar überschritten wird.

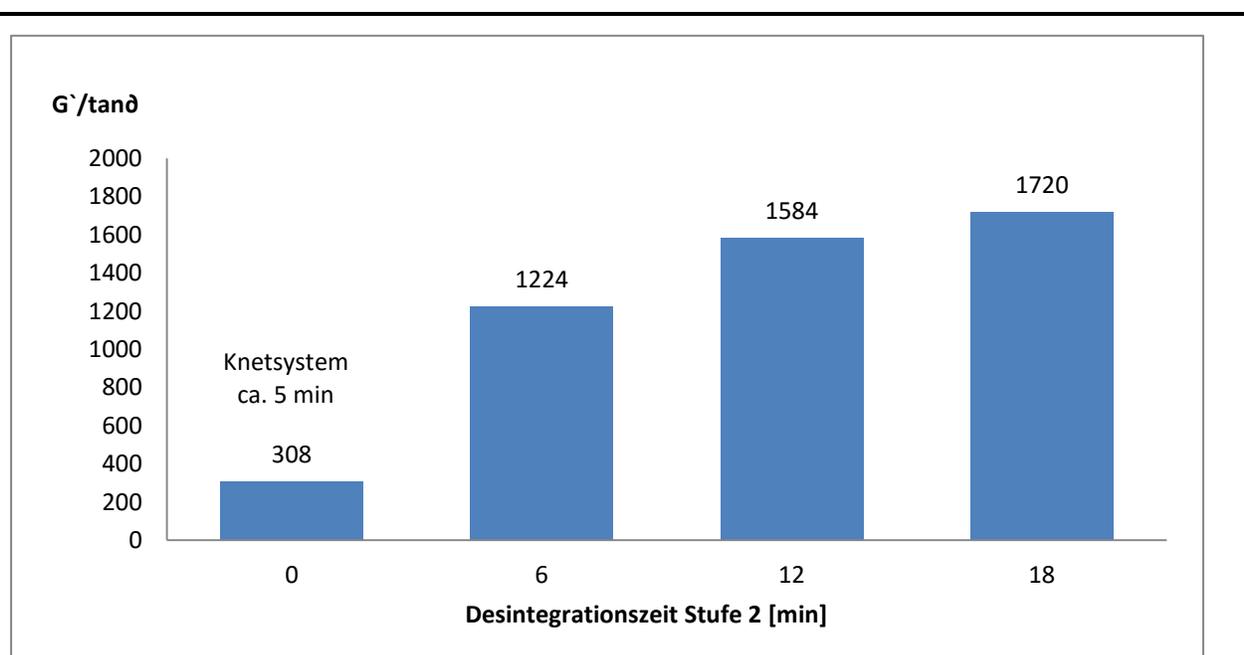
Im Rahmen des Projekts wurde das typische „Unterschaufeln“ von handelsüblichen Systemen in ein stark scherendes einziehendes System, mit erhöhter Reibfläche, umgewandelt. Dies gelang durch eine geänderte Knetzwerksgeometrie sowie einer Verdoppelung der Schaufelfläche bei höherer Umlaufgeschwindigkeit (14 m/s - 18 m/s). Die Prozesszeit ist in starkem Maße von der Umlaufgeschwindigkeit abhängig. Näherungsweise lässt sich feststellen, dass sich durch eine Verdoppelung der Geschwindigkeit die notwendige Prozesszeit auf ein Viertel reduziert.

Die stark einziehenden Schaufeln pressen die noch weiche Masse mit noch höherer Geschwindigkeit durch einen großen Spalt zwischen den Schaufeln und Knetwand (wir schätzen, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Masse durch den Spalt gepresst wird, noch signifikant höher als die tatsächliche Umlaufgeschwindigkeit selbst ist). Im Rahmen des Projekts wurde die optimale Spaltbreite mit 5 mm - 6 mm ermittelt. Dieser Vorgang läuft je nach Rezeptur 3 min. - 6 min. Durch eine weitere Verlängerung der Prozesszeit der Desintegrationsstufe 1 (über einen Wert $G \cdot \tan \vartheta$ von 400 hinaus) kann keine weitere Verbesserung im 2-Stufenkonzept

mehr erzielt werden. In diesem Zustand (nach Stufe1) sind mittlerweile so viele Mikrokristalle freigesetzt, dass die Konsistenz optimal auf den zweiten Desintegrationsschritt vorbereitet ist. Prozessbedingt erzielt so die Desintegrationsstufe 1 Stabilisierungswerte ($G' / \tan \delta$) von 100 - 400. Wenn der Wert von ca. 100 nicht erreicht ist, ist die Masse auch noch zu „weich“ für den zweiten Schritt, wenn der Desintegrationsschritt 1 so weit vorangetrieben wird, dass Werte > 400 erzielt werden, sind die erzielbaren maximalen bzw. optimalen Ergebnisse merklich geringer.

Bei der optimalen Spanne $G' / \tan \delta$ von 100 - 400 handelt es sich um eine empirisch ermittelten Bereich, welcher von der Viskosität, dem Substitutionsgrad und der Zusammensetzung der CMC's beeinflusst wird.

Durch die genannten Optimierungen konnte eine Produktverbesserung um 15 % - 20 % erzielt werden, bezogen auf die gleiche Rezeptur.



Aktiviert in deionisiertem Wasser, 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation

Eingesetzte CMC-Kombination:

Type	Viskosität, (2 %-ig, mPas)	Substitutionsgrad	Anteil
CMC 1	25 – 50	0,65 – 0,85	2/3
CMC 2	20 – 50	1,1 – 1,4	1/3

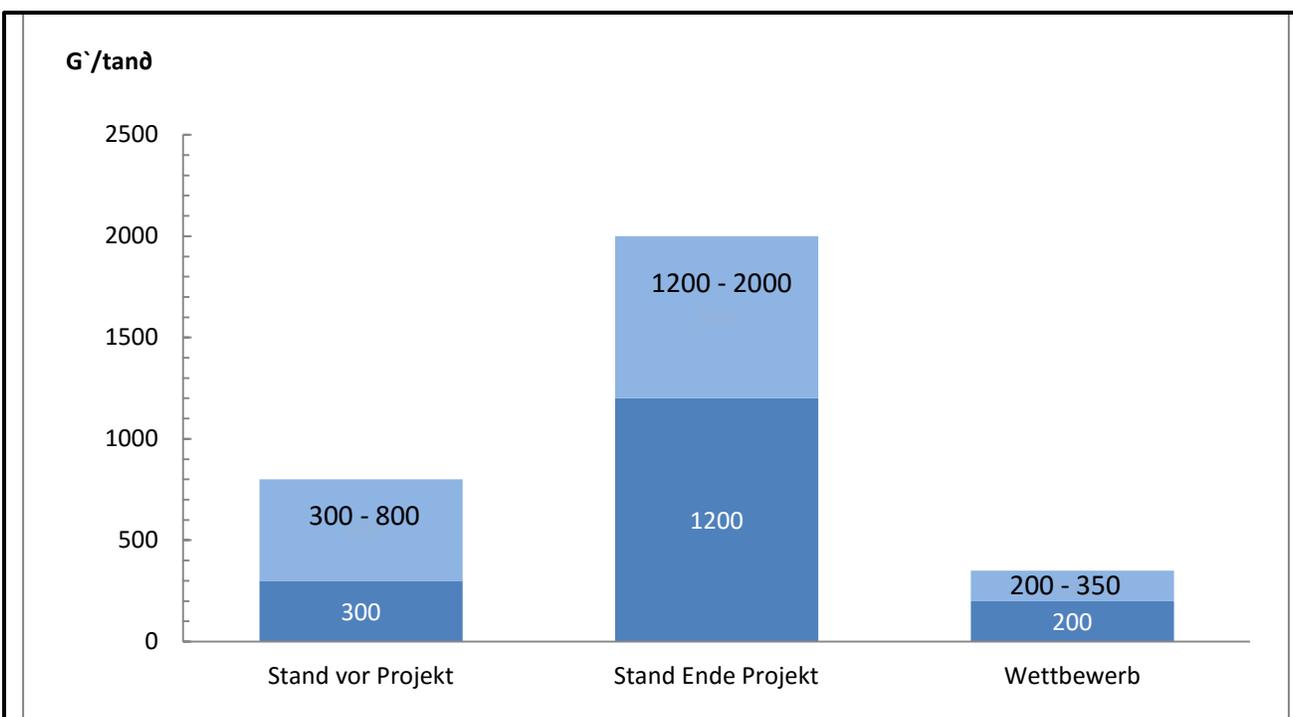
Abbildung 3: Stabilisierungsleistung $G' / \tan \delta$ nach Desintegrationsstufe 1 und Kombination aus Desintegrationsstufe 1 + 2

Desintegrationsstufe 2

Bei Desintegrationsstufe 2 werden durch noch höhere Umlaufgeschwindigkeiten, die wir im Rahmen des Projekts auf bis zu 30 m/s gesteigert haben, extreme Scherkräfte erzeugt. Dazu erwies sich ein hochintensives Mischsystem als am besten geeignet, welches diese Umlaufgeschwindigkeiten erreicht und gleichzeitig in der Lage ist, dabei einen sehr hohen Energieeintrag in die Produktmasse zu gewährleisten. Dabei wird eine besonders hohe Energiedichte in Form von Reibungsenergie auf eine verhältnismäßig kleine Fläche projiziert. Damit können offenbar sehr effektive Kristallstrukturen freigesetzt werden. So konnten im Produktionsmaßstab nochmals höhere Stabilisierungswerte als im Labormaßstab erzielt werden. In unseren Versuchsreihen stellten wir fest, dass die Verbreiterung der Mischwerkzeuge gezielt mehr Reibung ins System einbringt und somit die Gelqualität verbessert. Ebenso erhöht die Zahl der Mischwerkzeuge in unserem Fall die Effektivität der Gelsysteme. Insgesamt konnte durch die Optimierung der genannten Parameter eine Erhöhung der Gelqualität um ca. 20 % - 25 % erzielt werden (bezogen auf gleiche Rezeptur).

Wenn man als Zwischenfazit eine Gewichtung der optimierten Schritte vornimmt, kommt man zu folgendem Ergebnis:

Die Rezeptoptimierung (CMC-Qualitäten und CMC-Gehalt) nimmt eine Schlüsselfunktion ein. Verbunden mit den Optimierungen der Prozesstechnologie ergibt sich ein großer Sprung nach vorne. Im Ergebnis zeigt sich dies im Vergleich vom Stand vor Projektbeginn. Unsere Produktqualität hat sich etwa verdreifacht, so dass auch eine deutliche Überlegenheit zu Wettbewerbsprodukten vorhanden ist:



Aktiviert in deionisiertem Wasser, 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation

Eingesetzte CMC-Kombination:

Stand vor Projekt

Type	Viskosität,	Substitutionsgrad	Anteil
CMC 1	mittelviskos	0,6 – 0,9	50 – 70%
CMC 2	mittelviskos	1,1 – 1,45	30 – 50%

Stand Ende Projekt

Type	Viskosität,	Substitutionsgrad	Anteil
CMC 1	niederviskos	0,6 – 0,9	50 – 70%
CMC 2	niederviskos	1,1 – 1,45	30 – 50%

Wettbewerb = unbekannt

Abbildung 4: Stabilisierung $G' / \tan \delta$, nach 360 s; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Statuszustände bei Projektbeginn bzw. -ende im Vergleich zu einem Wettbewerbsprodukt

Durch die positiven Ergebnisse aus dem optimierten Nassprozess wurde es uns nun möglich, das geplante Vorhaben weiterzuführen. Die im Labormaßstab ermittelten optimalen Bedingungen wurden in den Produktionsmaßstab überführt und hochkonsistent in diversen Trocknungsarten getrocknet.

Dazu wurde zunächst ermittelt, wie stark sich der Einfluss einer Temperaturbelastung auf die Qualität einer MCG-Probe auswirkt. Hierzu wurde eine Aktivierungskurve von MCG bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen, welche die Probe über 10 min im Trockenschrank ausgesetzt war, aufgenommen.

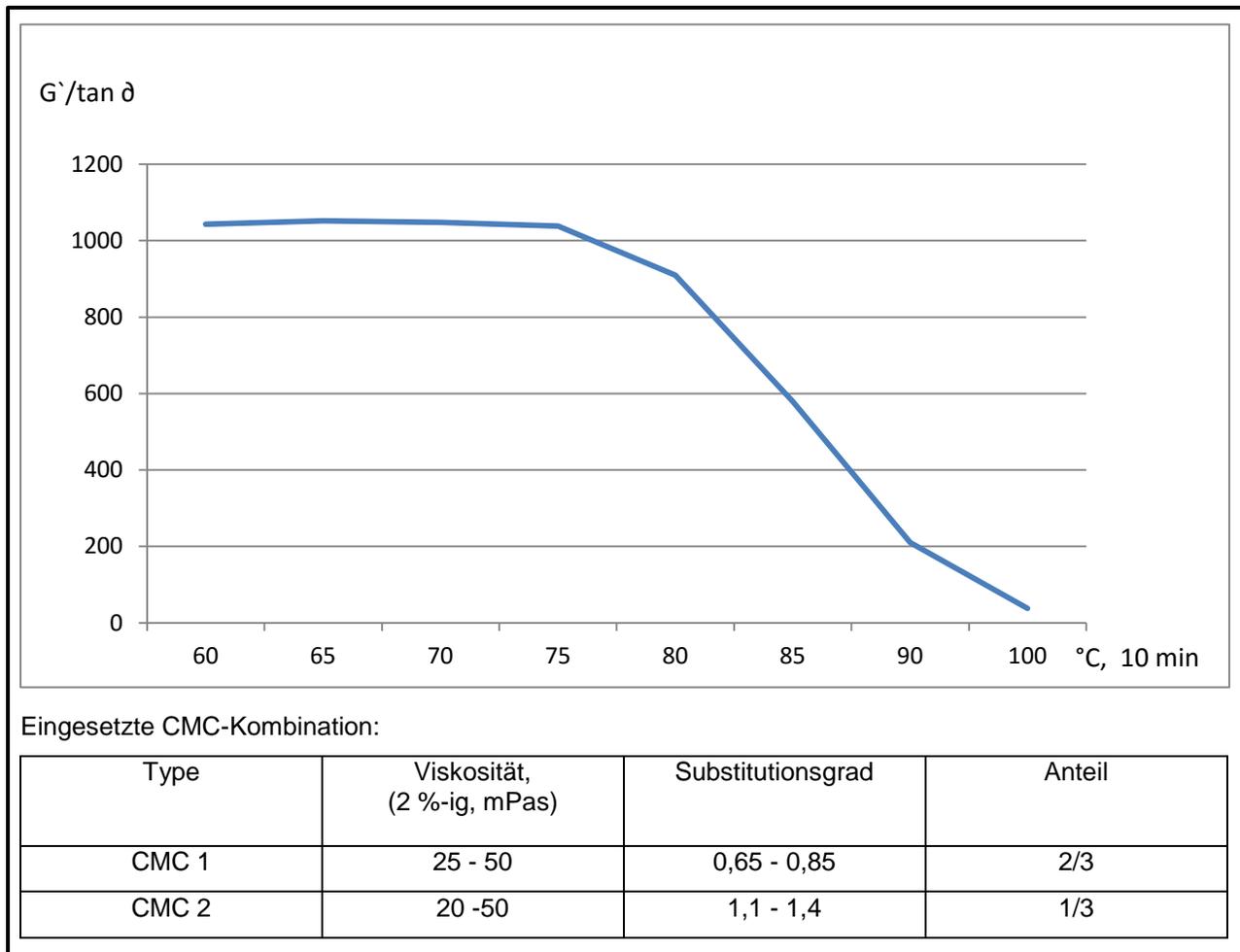


Abbildung 5: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Einfluss der Temperatur (10 min Einwirkzeit) auf die Aktivierbarkeit in 0,157% CaCl₂-Lösung anhand der Stabilisierung G' / tan δ

Die obige Auswertung zeigt, dass bei Nichtüberschreiten eines Temperaturbereichs von ca. 70 °C keine negative Auswirkung auf die Aktivierung zu befürchten ist.

Die überraschend guten Ergebnisse ließen sogar erwarten, dass auf die energetisch aufwändigeren Trocknungsverfahren wie

- Gefriertrocknung
- Vakuumtrocknung (speziell mit Vorheizen des zu trocknenden Gels)
- Steamexplosionstrocknung, bevorzugt im Vakuum

verzichten werden kann, um die gestellten Projektziele zu erreichen.

Die vorab gewählten Trocknungsarten können somit durch einfachere, energetisch noch günstigere Technologien ersetzt werden. Im Labormaßstab konnten wir ermitteln, dass es „lediglich“ noch erforderlich ist, eine Temperaturbelastung der MCG-Partikel über 75 °C zu verhindern.

3.5 Vorstrukturierung

Das nach dem Zweistufenprozess anfallende MCG hat eine weitgestreute Partikelverteilung von etwa 3 mm bis zu max. 1,5 cm. Diese breite Partikelverteilung ist für Trocknungsarten wie Stromtrocknung oder auch Wirbelschichttrocknung, bei welchen das Material im Luftstrom verwirbelt oder wie bei der Stromtrocknung in einem gezielt tangential geführten Luftstrom transportiert wird, nicht geeignet. Gleichfalls lassen sich größere getrocknete Partikel schwer mahlen bzw. die nötige Scherernergie, um größere Partikel zu vermahlen, ist für die Produktqualität von deutlichem Nachteil. In Laborversuchen wurde ermittelt, dass Partikelgrößen über etwa 3 mm nicht mehr ohne Qualitätsverluste vermahlen werden können. Das Ziel für die Vorstrukturierung der hochkonsistenten MCG war somit definiert. Gleichzeitig sollte die Partikelverteilung generell so eng wie möglich sein, damit der Trocknungsprozess so optimal wie möglich ablaufen kann. Diese Aufgabe konnten wir mit einem kleineren Labormischer lösen, welcher bei einer Drehzahl von 200 upm - 500 upm eine relativ homogene Granulatstruktur von 1 mm - 3 mm in relativ kurzer Zeit (2 min - 3 min) einstellen konnte. Noch zu erwähnen ist, dass die Partikel bei der Trocknung schrumpfen und so kaum mehr die 2 mm Größe überschreiten.

Bei dieser Partikelgröße ist es dann wiederum möglich, die anschließende Vermahlung so schonend anzusetzen, dass diese nahezu verlustfrei umgesetzt werden kann.

Zunächst wurden die Stromtrocknung und die Wirbelschichttrocknung vergleichend zu einer sprühgetrockneten Qualität überprüft. Diese Technologien (Sprühtrocknung und Stromtrocknung) standen uns intern zur Verfügung bzw. erschienen uns von der Kostenstruktur, der Umsetzung in den Großmaßstab usw. als besonders erstrebenswert. Um die Temperaturbelastung bei der Stromtrocknung ausreichend schonend zu gestalten, erfolgte diese über 2 Stufen. Bei der Wirbelschicht konnten wir dies durch eine auf ca. 120 °C begrenzte Eingangstemperatur entsprechend einstellen. Anschließend wurden die auf < 8 % getrockneten Proben im Labor schonend in einer Kaffeemühle zerkleinert und auf ihre Eigenschaften untersucht. Um die Ergebnisse vergleichbar zu machen, sind alle Trocknungsarten mit dem gleichen Ausgangsmaterial aus der zweistufigen Prozesstechnologie durchgeführt worden. Für die Sprühtrocknung wurde das Ausgangsmaterial auf ca. 5 % zurückverdünnt. Für die Wirbelschicht - und Stromtrocknung wurde die MCG mittels eines Mixers auf 1 mm - 3 mm fein vorstrukturiert. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt:

	Mindestwerte (Stabilisierung) der Gele			
	G' in [Pa]	G'' in [Pa]	$\tan \delta (G''/G')$	$G'/\tan \delta$
aktiviert in deionisiertem Wasser	> 50	< 10	< 0,15	mind. 400
Sprühtrocknung	70,60	4,59	0,065	1086
Stromtrocknung	70,00	4,55	0,065	1079
Wirbelschichttrocknung	58,36	4,03	0,069	846

Eingesetzte CMC-Kombination			
Type	Viskosität, (2 %-ig, mPas)	Substitutionsgrad	Anteil
CMC 1	25 - 50	0,65 - 0,85	2/3
CMC 2	20 - 50	1,1 - 1,4	1/3

Tabelle 7: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Rheologische Kennwerte von mit unterschiedlichen Trocknungsverfahren hergestellten MCG-Qualitäten in deionisiertem Wasser, nach 360 Sekunden

Beurteilung der Ergebnisse:

Die Ergebnisse zeigen auf, dass die Ergebnisse der hochkonsistenten Trocknung (Stromtrocknung und Wirbelschichttrocknung) das hohe Niveau der Sprühtrocknung weitgehend einhalten können.

	Mindestwerte (Stabilisierung) der Gele			
	G' in [Pa]	G'' in [Pa]	$\tan \delta (G''/G')$	$G'/\tan \delta$
aktiviert in einer 0,157 %-igen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung	> 25	< 5	< 0,1	mind. 300
Sprühtrocknung	61,48	3,38	0,055	1118
Stromtrocknung	53,13	3,45	0,065	817
Wirbelschichttrocknung	45,50	2,87	0,063	722

Eingesetzte CMC-Kombination:

Type	Viskosität, (2 %-ig, mPas)	Substitutionsgrad	Anteil
CMC 1	25 - 50	0,65 - 0,85	2/3
CMC 2	20 - 50	1,1 - 1,4	1/3

Tabelle 8: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Rheologische Kennwerte in einer 0,157 %-igen Calciumchlorid-Lösung, nach 360 s

Beurteilung der Ergebnisse:

Die Ergebnisse zeigen auf, dass die Stromtrocknung und Wirbelschichttrocknung nur geringfügig unterhalb der Sprühtrocknung liegen, was die Voraussetzung für eine ausreichende Funktionalität ist.

Anwendungstest Kakaostabilisierung Versuchstrocknungen Wirbelschichttrocknung und Stromtrocknung

Ergebnisse des Anwendungstests

Visuelle Auswertung der Proben nach 24h:



Abbildung 6: Kakaobilder Wirbelschicht- und Stromtrocknung, nach 2 Wochen Lagerung

Bei der Wirbelschichttrocknung sowie Stromtrocknung sind mit einem Einsatz von 0,2 % alle Kakaopartikel stabilisiert. Es ist kein Absatz und keine Marmorierung zu erkennen. Das Projektziel ist somit im Anwendungstest bestätigt worden.

3.6 Mahlung

Bei der Mahlung des hochkonsistent getrockneten MCG-Materials war uns aus langjähriger Erfahrung bereits bekannt, dass dieser Verfahrensschritt im großtechnischen Maßstab eine Herausforderung darstellt, weil die Differenz zwischen der nötigen Energie, das getrocknete MCG-Partikel zu zerteilen und der Gewährleistung, dass die nanoskalige Schicht des

Abstandshalters (CMC) weitgehend unbeschädigt bleibt und somit die Redispergierbarkeit gewährleistet ist, nur ein schmaler Grad ist.

Durch die oben beschriebene Vorstrukturierung war das aus den Trocknungsversuchen erhaltene Trockengut nun mittels einer Kaffeemühle ohne nennenswerte Effektivitätsverluste auf Partikelgrößen $< 0,5$ mm vermahlbar. Daraus leiteten wir ab, dass von den intern vorhandenen und vorab näher in Betracht gezogenen Aggregaten Schneidemühle, Hammermühle und Prallmühle die Hammermühle am wenigsten in Frage kommt, da sie keinen ausreichend feindosierten Energieeintrag liefert.

Näher geprüft wurden daher die Schneidemühle und eine Prallmühle. Die Schneidemühle konnte dank ihrer Drehzahlregelung einen feindosierten Energieeintrag gewährleisten, jedoch wurde es schwierig, alle Partikel auf die gewünschte Feinheit $< 0,5$ mm zu zerkleinern. Die getestete Prallmühle konnte letztendlich bei deutlich reduzierten Drehzahlen die getrockneten MCG-Partikel auf die gewünschte Feinheit $< 0,5$ mm und sogar darunter vermahlen.

Die durchgeführten Testläufe zeigten letztendlich, dass bei einer Umlaufgeschwindigkeit von etwa 15 m/s der Effektivitätsverlust nur unwesentlich ist und die Zerkleinerungsleistung einen akzeptablen Leistungsbereich erreicht.

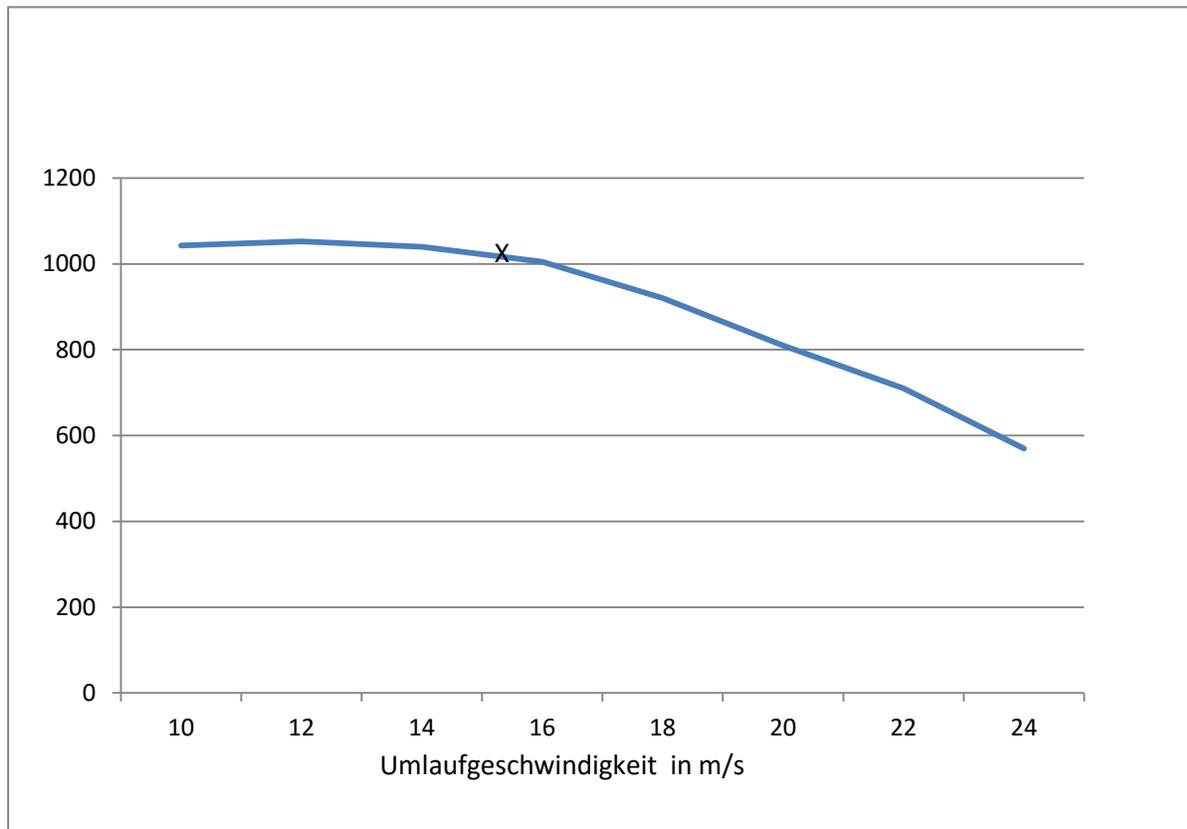


Abbildung 7: 3 %-ig; Physika MCR 301 Meßsystem:CC27-SN6784, Oszillation Einfluss der Umlaufgeschwindigkeit des Mahlaggregats bei der Vermahlung von MCG auf die Aktivierbarkeit in 0,157 %-iger CaCl₂-Lösung anhand der Stabilisierung $G' / \tan \delta$

3.7 Sprühtrocknung

Neben der Entwicklung alternativer Trocknungstechnologien war ein weiteres Ziel des Projektes, aus energetischen Gründen den Feststoffgehalt der bereits etablierten Sprühtrocknung zu erhöhen. Auch hier spielten zwei Faktoren eine besonders wichtige Rolle:

- die Einhaltung der bestehenden Produktqualität, insbesondere die Erhaltung der rheologischen Eigenschaften und der Dispergierbarkeit des getrockneten Materials
- die mit zunehmendem Feststoffgehalt immer schwieriger handhabbare Konsistenz (bei ca. 6 % - 8 % Feststoffgehalt ist die Konsistenz mit einem stichfesten Joghurt zu vergleichen, wobei die Festigkeit bei 10 % - 12 % nochmals erheblich zunimmt).

Zur Erreichung des Projektziels wurden verschiedene Wege verfolgt:

Hier haben wir aufbauend auf bisherige Kenntnisse verschiedene Parameter optimiert. Es wurde die Möglichkeit genutzt, durch Variation der CMC-Qualitäten ein Produkt mit extrem stark scherverdünnbaren Eigenschaften zu erzielen (ohne gleichzeitig die stabilisierenden Eigenschaften in der Endanwendung zu beeinflussen). Dies gelang durch den Einsatz mit neu definierten CMC-Qualitäten. Es handelt sich hierbei um bis dato am Markt nicht verfügbare CMC-Spezialitäten, welche mit den CMC-Herstellern gemeinsam festgelegt wurden. In einer optimierten Kombination herkömmlicher CMC`s mit den neuen niederviskosen hochsubstituierten CMC`s konnte wir einerseits neue Synergismusdimensionen erzielen und andererseits eine weitaus effektivere Abstandshalterwirkung erzielen. Warum wir eine so besonders hochstabilisierende MCG-Qualität auch mit hohen Feststoffkonzentrationen versprühen können, kann wie folgt erklärt werden:

- die eingesetzten CMC`s weisen eine geringe Viskosität auf
- die Stabilisierungsleistung inklusive der Thixotropie wird signifikant gesteigert
- die erhöhte Thixotropie sorgt in Bewegung (während des Pumpens) für eine besonders ausgeprägte Scherverdünnung

Dieser Effekt ist vergleichbar mit dem Unterschied zwischen einem geschüttelten und ungeschüttelten Ketchup, jedoch noch ausgeprägter:

In Bewegung, also quasi während des Pumpens, wird die Suspension so stark scherverdünn, dass auch Konzentrationen zwischen 11 % - 12 % Feststoffgehalt förderbar bleiben und auch noch versprüht werden können.

Type	Viskosität, (2 %-ig, mPas)	Substitutionsgrad	Anteil
CMC 1	25 - 50	0,6 - 0,9	2/3
CMC 2	20 - 250	1,15 - 1,45	1/3

Tabelle 9: CMC-Kombinationen, welche eine besonders scherverdünnende Wirkung aufzeigen

Unterstützt haben wir dies durch eine Optimierung der Förderung, d. h. durch stärkere Pumpen und durch eine schnellere Förderung (Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit).

Somit sind wir in die Lage versetzt, Feststoffgehalte von bis zu max. 12 % Feststoffgehalt (statt der bisher erreichten max. 9 %) zu fördern und zu versprühen.

In Bildern aufgezeigt sind die Unterschiede in der Praxis enorm. Ein vollaktiviertes MCG-Gel ist 11 %-ig in Ruhe eine schnittfeste Masse, welche auch mittels Hochleistungspumpen nicht bzw. nur über sehr kurze Strecken förderbar ist. Unter Anwendung hoher Scherkräfte erreicht man einen deutlich weniger feste Konsistenz. Der Feststoffgehalt von 11 % - 12 % ist der aktuelle Zustand, welchen wir fördern können.

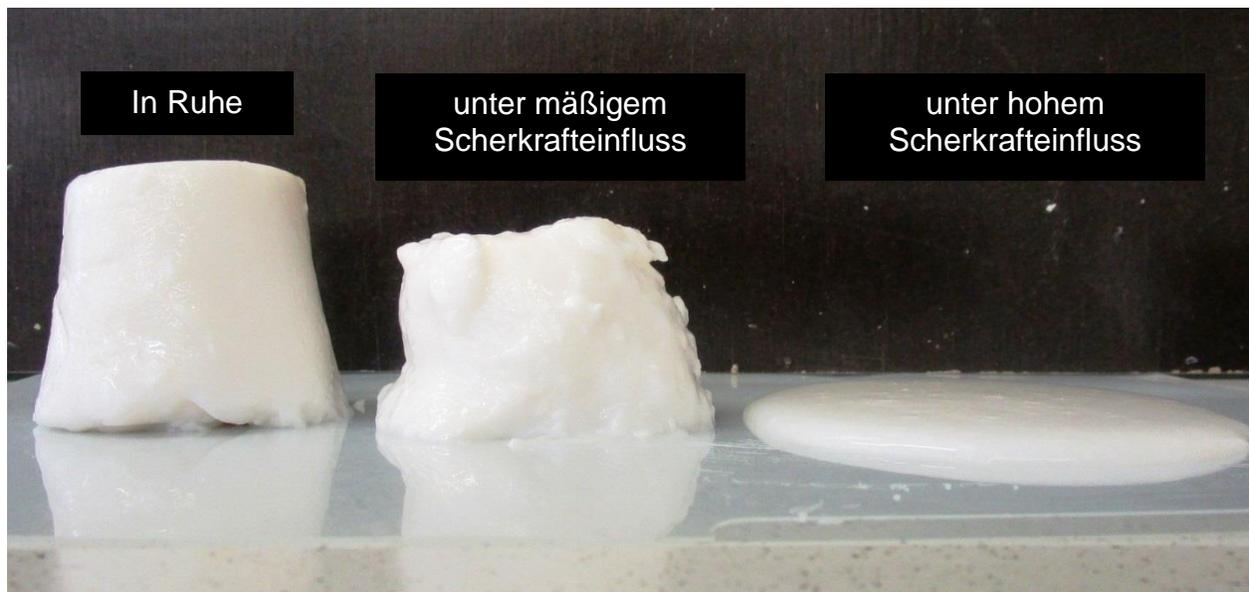


Abbildung 8: Konsistenz von MCG mit 11 % Feststoffgehalt bei unterschiedlichem Scherkräfteinfluss

Es wurde festgestellt, dass die notwendigen hohen Scherkräfte am besten durch ein Rotor-Stator-System eingetragen werden. In diversen Versuchsreihen wurden hierzu die Art der Scherwerkzeuge, die notwendige Rotationsgeschwindigkeit und der maximal mögliche Durchsatz optimiert.

Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Modifizierung der Luftverhältnisse im Sprühtrockner. Die Strömungsführung und die Strömungsgeschwindigkeit mussten optimiert werden, um durch das Ausbilden größerer Partikel (welche sich bei höherem Feststoffgehalt unweigerlich bilden) deren Kontakt mit der Trocknerwand zu vermeiden. Eine größere Struktur des Sprühguts kann durchaus positiv sein und wird von einigen Kunden auch so gesehen, da sich dies positiv auf die Dosier- und Rieselfähigkeit auswirkt und zugleich die Staubungsneigung reduziert. Ein weiterer bei größerer Partikelverteilung sich positiv entwickelnder Aspekt ist die Dispergierbarkeit der MCG (geringere Neigung zur Klumpenbildung).

Versuche mit verschiedenen Zerstäuberscheiben bzw. der Variation der Betriebsweise diese Düsen (Rotationsgeschwindigkeit, Lochgrößen, Art der Abrisskante, usw.) im Sprühtrockner haben keine signifikanten weiteren Verbesserungen erbracht.

Die aufwendig im Labor ermittelten Möglichkeiten der rheologischen Eigenschaften durch den Einsatz von Elektrolyten konnten - wie bereits für die hochkonsistente Trocknung beschrieben – grundsätzlich auch für die Sprühtrocknung festgestellt werden. Aus den bereits erwähnten Gründen wurde das Thema aber nicht bis zum Ende verfolgt.

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass die Kombination aus

- a) diversen anlagentechnischen Modifizierungen sowie die
- b) spezifische Modifizierung der chemischen Zusammensetzung der MCC-Gele, welche sich aus ca. 88 % - 90 % MCC und 10 % - 12 % CMC zusammensetzen, wobei die niederviskose hochsubstituierte CMC in definierter Kombination mit niederviskoser, niedersubstituierter CMC der Schlüssel für die sehr hohen Stabilisierungswerte und die sehr hohe Thixotropie ist. Dies ist dann wiederum auch für die Umsetzung (Pumpbarkeit) verhältnismäßig hoher Feststoffkonzentrationen verantwortlich und so letztendlich auch die gestellten hohen Ziele erreichbar machten.

4. Fazit

Im vorliegenden Förderprojekt ist es gelungen, beide Teilziele zu erreichen. Es konnten mehrere Cellulosegele entwickelt werden, welche bei vorgegebener Funktionalität, nämlich der Stabilisierung von Kakaopartikeln in Schokogetränken, hochkonsistent bzw. mit höherer Feststoffkonzentration als bisher mittels Sprühtrocknung getrocknet zu werden. Die neu entwickelten Produkte waren wie gefordert gut aktivierbar. Alle rheologischen Parameter lagen im Zielbereich. Diese Ergebnisse konnten durch optimale Auswahl geeigneter CMC-Qualitäten sowie durch anlagentechnische Optimierungen erreicht werden.

- ➔ Steigerung des Feststoffgehaltes bei der Sprühtrocknung von ca. 9% Feststoff auf ca. 12% Feststoff, bei ausreichender Aktivierbarkeit, Effektivität und Funktionalität
- ➔ Eine hochkonsistent dargestellte und getrocknete MCG auf vergleichbarem Qualitätsniveau der sprühgetrockneten MCG, welche Kakao 0,2%-ig sicher stabilisieren kann und keine Marmorierungsneigung aufweist

Ökologisch weisen die neu entwickelten Produkte deutliche Vorteile gegenüber den bisher hergestellten Qualitäten auf. Durch die höheren Feststoffgehalte beim Trocknungsvorgang lässt sich eine erhebliche Reduzierung des für die Trocknung notwendigen Energieaufwandes erreichen. Unsere Versuchsergebnisse haben gezeigt, dass es möglich ist, anstelle einer 9%-igen Suspension zukünftig mit bis zu 12 % Feststoffgehalt den Sprühtrocknungsvorgang durchzuführen. Daraus errechnet sich eine Energieeinsparung von 46.800 MWh auf 33.900 MWh. Dies entspricht einer CO₂-Reduzierung von 25.700 to CO₂ auf 18.600 to CO₂, jeweils bezogen auf eine Herstellmenge von 5.000 to Gel.

Bei einer noch zu bauenden hochkonsistenten Trocknung ergibt sich noch eine wesentlich höhere Reduzierung des Energieeinsatzes und der CO₂-Emission. Die entsprechenden Werte lauten hier 9.300 MWh bzw. 5.100 to CO₂-Emission. Damit reduzieren sich diese Werte um beinahe 80 %.

5. Ausblick

Derzeit sehen wir in der Weiterentwicklung unserer Cellulosegele große Chancen auf dem Weltmarkt. Aus Kundenbemusterungen haben wir bereits erste positive Rückmeldungen auf die mit höherem Feststoffgehalt sprühgetrockneten Qualitäten erhalten. Die Produkte werden schnellstmöglich auf Messen und Seminaren vorgestellt und durch das weltweite Vertriebsnetz der JRS am Markt platziert.

In die Überlegungen zur nächsten Ausbaustufe dieser Produktreihe werden die Ergebnisse zu den hochkonsistent hergestellten Produkten einfließen. Über die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse haben wir bereits weiterführende, darauf aufbauende Gedanken entwickeln können, die der grundsätzlichen Zielrichtung neue, zusätzliche Impulse verleihen können und hoffentlich zu noch besseren Ergebnissen führen, so dass die angestoßene Entwicklungsrichtung auch über das abgeschlossene Projekt hinaus weitergeführt wird.

6. Literaturverzeichnis

Patent Application Publication: Pub. No. : US 2007 / 0128333 A1

7. Anhang

Anwendungstest Kakaostabilisierung

Die hochkonsistent getrocknete MCG-Type wird in der Anwendung Kakaotr nk hinsichtlich ihrer Funktionalität bzgl. Partikelstabilisierung sowie hinsichtlich Lagerstabilität bei einer Einsatzmenge von 0,2 % untersucht.

Dazu wird das Material in einer Kaffeemühle vermahlen und die Fraktion < 250µm zur weiteren Untersuchung herangezogen:

Durchführung eines Anwendungstestes

Prozess:

1. Trockenstoffe (Zucker, Kakao und MCG) in Milch dispergieren
2. Vorerhitzung 70 °C
3. Homogenisierung 200/50bar
4. UHT Erhitzung 137 °C für 15s
5. Erste Kühlung 70 °C
6. Zweite Kühlung 20 °C
7. Aseptische Abfüllung in PET-Flaschen

Ergebnisse

Visuelle Auswertung der Proben

Die visuelle Auswertung erfolgt nach 24h bzw. nach 2 Wochen. Die Probe wird dabei optisch auf Marmorierung und Kragenbildung (d.h. Absetzungserscheinung an der Flüssigkeitsoberfläche) im Vergleich zu einer MCG-Standardtype untersucht.

Wenn keine Marmorierungserscheinung sowie keine Kragenbildung erkennbar ist, ist die Funktionalität im Kakaotr nk gegeben.

Rheologiemessungen mit Physika MCR 301, Messsystem: CC 27-SN6784 / Messzelle: C-PTD 200-SN913690

Probenvorbereitung: 3 %-iges Gel, im Waring Blender herstellen

1. 290,5 g dest. Wasser / 0,157 % ige CaCl_2 -Lsg im Waring Blender vorlegen
2. 9,5 g MCG bei ca. 50 V hinzugeben.
3. Das Gel 2 min bei 180 V dispergieren.
4. Danach sofort in die Messzelle des Rheometers füllen und die Messung starten.

Gemessen wird der Gelaufbau.

Messprinzipien

Bei diesem Oszillations-Messabschnitt werden sowohl die Amplitude als auch die Frequenz konstant gehalten, ebenso die Messtemperatur.

Bei diesem Test zeigt man das zeitabhängige rheologische Verhalten von Messproben.

Ziel dieser Versuche ist es, das Verhalten unter den vorgegebenen konstanten dynamisch-mechanischen low-shear-Bedingungen zu beschreiben, z.B. durch Beobachtung der Veränderung der Strukturstärke in Form der zeitabhängigen Funktion von G' .

Abschnitt 1 ist der Belastungsabschnitt mit einer hohen Scherbelastung, d.h. bei Scherbedingungen außerhalb des LVE Bereichs. Dieser Abschnitt dient zur Simulation der high-shear-Bedingungen während der Applikation.

Abschnitt 2 stellt den Strukturerholungsabschnitt unter low-shear Bedingungen dar, um die Regeneration der Probenstruktur zu ermöglichen.

Messprogramm Physika MCR 301 "Frisches Gel", 3% ig

Abschnitt 1 Belastung	Methode: Rotation konstant Messprofil: Scherrate: 3000 1/s Messpunkte: 2 Messzeit: 5 min
Abschnitt 2 Wiederaufbau	Methode: Oszillation-Strukturaufbau Messprofil: Deformation: 1 % konst / Kreisfrequenz: 10 1/s konst.

	Messpunkte: 600 Messzeit: konst. Zeitvorgabe Messzeit: 600 s (1 s / Messpunkt) Auswertung: G' , G'' , $\tan \delta$ bei 120s, 240s, 360s , 480s, 600s; Kreuzpunkt
--	---

Auswertemethoden

Gelcharakter, wenn $G' > G''$: Das elastische dominiert über dem viskosen Verhalten.

Die Struktur zeigt eine gewisse Steifigkeit. Für diese halb feste oder viskoelastische Feststoffe kann im Ruhezustand Formstabilität mit Standfestigkeit erwartet werden.

Der G' -Wert wird nach: 120s, 240s, **360s**, 480s, 600s ausgewertet.

Flüssigkeitscharakter, wenn $G'' > G'$: Das Viskose dominiert über dem elastischen Verhalten.

Die Messprobe zeigt im LVE Bereich den Charakter einer Flüssigkeit. Diese Substanzen bleiben im Ruhezustand nicht formstabil.

Der G'' -Wert wird nach: 120s, 240s, **360s**, 480s, 600s ausgewertet.

Verlustfaktor $\tan \delta$

Stellt das Verhältnis zwischen viskosen und elastischen Anteil dar.

Je niedriger $\tan \delta$, desto ausgeprägter ist die Gelstruktur.

$\tan \delta$ wird nach: 120s, 240s, **360s**, 480s, 600s ausgewertet.

Thixotropiezeit bis zum Erreichen des Schnittpunkts $G'=G''$

Hier wird die Zeitdauer bis zum Erreichen des Schnittpunkts $G'=G''$ bestimmt.

Nach diesem Schnittpunkt ist das Gel entweder am Auf- oder Abbau von Strukturstärke.

Normalerweise ist das Gel nach Erreichen des Schnittpunktes (Gelpunktes) beim Strukturaufbau.