

HOCHPORÖSE POLYAMIDIMID-MEMBRAN IM LICHTMIKROSKOP BEI 100-FACHER VERGRÖßERUNG. HIGHLY POROUS POLYAMIDEIMIDE MEMBRANE UNDER AN OPTICAL MICROSCOPE, MAGNIFIED 100X.

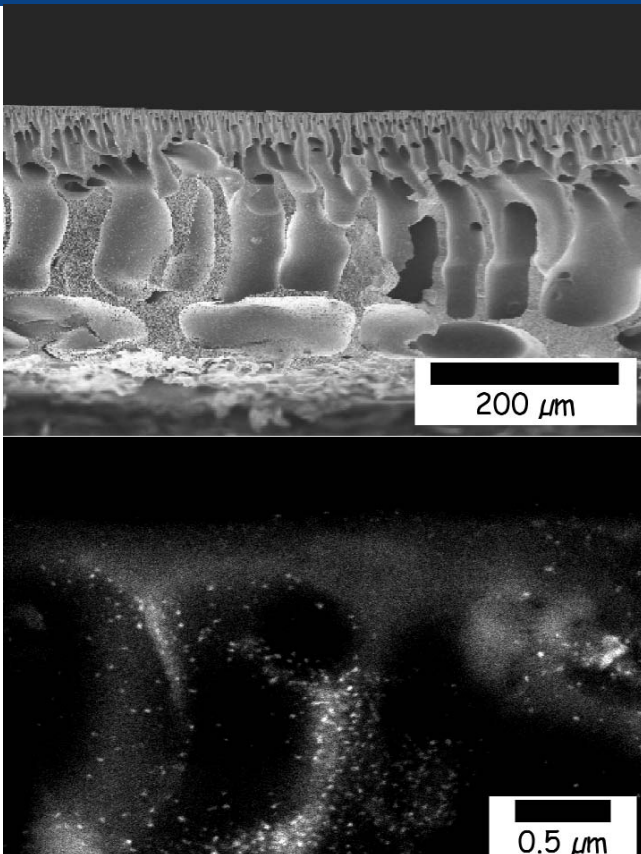
## Hydrierung von Speiseöl im Membranreaktor

Die kommerziell bei hohen Temperaturen von 170 bis 200°C durchgeführte Härtung (Teilhydrierung) von Speiseölen liefert Produkte mit einem hohen Anteil so genannter trans-isomerisierter Fettsäuren. Diese stehen im Verdacht, das Risiko für Herz- und Kreislaufkrankheiten zu erhöhen. In einem dreijährigen EU-Projekt wurde in Kooperation mit Firmen, Forschungszentren und Hochschulen untersucht, wie sich der Gehalt an trans-isomerisierten Fettsäuren im gehärteten Pflanzenöl durch eine neue Technik verringern lässt.

Statt des bisher verwendeten Nickelkatalysators kommen dabei Edelmetalle wie Platin und Palladium zum Einsatz. Mit diesen erreicht man schon bei Temperaturen von 100 bis 120°C eine ausreichende Reaktivität. Dadurch verringert sich die Menge trans-isomerisierter Fettsäuren. Die Edelmetalle werden nach einem neuen, patentierten Verfahren fest in hochporöse Polyamidimid-Membranen eingebaut. Dank der Fixierung in der Membran kann man die teuren Edelmetalle längere Zeit verwenden. Damit entfällt der aufwändige Filtrationsschritt, mit dem das bisher verwendete feinstverteilte Nickel aus dem Produkt abgetrennt werden muss.

Die Härtung von Speiseölen ist ein industrieller Prozess, der in sehr großem Maßstab (Hunderttausende Tonnen

pro Jahr) durchgeführt wird. Festes Pflanzenfett wird insbesondere für die Margarineherstellung aber auch für viele Lebensmittelprodukte wie Speiseeis, Gebäck oder Fertiggerichte benötigt. Die ungesättigten (das heißt Doppelbindungen enthaltenden) Fettsäuren in den Triglyceriden des Öls werden dabei mit Wasserstoffgas teilweise zu gesättigten Fettsäuren umgesetzt und damit gehärtet beziehungsweise teilhydriert. Dafür ist ein Katalysator nötig, der den Wasserstoff für die Reaktion aktiviert. Der am häufigsten verwendete Hydrierkatalysator ist Nickelmetall. Fein dispergiert katalysiert es im erhitzten Öl die Hydrierung. Nickel ist kostengünstig, erreicht aber erst oberhalb von 170°C eine ausreichende Reaktivität. Hohe Temperaturen aber begünstigen die Umlagerung der Doppelbindungen von cis zu trans. Deshalb enthält mit Nickel



RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN (REM) EINER POLYAMIDIMID-MEMBRAN IM QUERSCHNITT: (OBEN) DEUTLICH ZU SEHEN IST DIE ASYMMETRIE MIT DEN KLEINEREN POREN AUF DER ZULAUFSEITE, DIE IN DIE GROßEN POREN STUFENLOS ÜBERGEHEN.

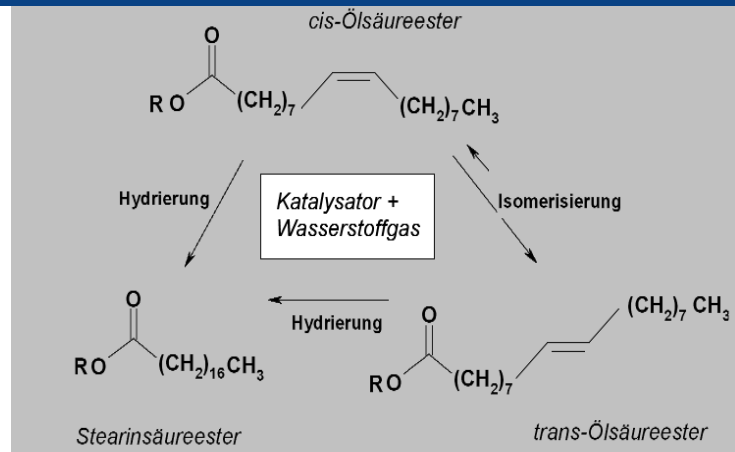
(UNTEN) STARKE VERGRÖßERUNG DER MEMBRANOBERVERSEITE EINER MIT PLATIN AKTIVIERTE MEMBRAN. DIE PLATINCLUSTER SIND DURCH DEN RÜCKSTREUDETektor ALS WEIßE PÜNKTCHEN AN DER INNENSEITE DER POREN ERKENNBAR.

IMAGES OF A POLYAMIDEIMIDE MEMBRANE IN CROSS-SECTION, VIEWED WITH A SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM): (TOP) THE ASYMMETRY IS CLEARLY VISIBLE, WITH THE SMALLER PORES ON THE INLET SIDE AND A SMOOTH TRANSITION INTO THE LARGE PORES.

(BOTTOM) POWERFUL MAGNIFICATION OF THE TOP SIDE OF A MEMBRANE ACTIVATED WITH PLATINUM. THE PLATINUM CLUSTERS ARE RECOGNIZABLE AS WHITE SPOTS ON THE INSIDES OF THE PORES.

teilgehärtetes Pflanzenfett viel (>50 Prozent) trans-isomere Fettsäuren. Natürlich muss das giftige Nickelmetall nach der Reaktion vollständig entfernt werden. Da das Nickel in Form besonders kleiner Partikel vorliegt, ist dieser Prozess ausgesprochen aufwändig. Das abgetrennte Nickel verliert schnell an katalytischer Aktivität und muss teuer aufgearbeitet werden. Platin- oder Palladiumkatalysatoren sind erheblich teurer als Nickel und können deshalb nicht in gleicher Weise eingesetzt werden. Für eine Reduzierung des trans-Gehaltes allein würde sich der Einsatz des teuren Edelmetalls also nicht lohnen. Könnte man die wertvollen Katalysatoren aber länger nutzen, wären sie eine vielversprechende Alternative. Beides soll mit dem Einbau der Katalysatoren in die Membran und dem daraus entwickelten Verfahren erreicht werden.

Die dafür geeigneten hochporösen Membranen aus bis zu 200°C temperaturstabilem Polyamidimid wurden bei der GKSS entwickelt und patentiert. Zur Herstellung von flächigen Membranen gießt man üblicherweise ein in einem Lö-



SCHEMA DER CIS-TRANS-ISOMERISIERUNG UND HYDRIERUNG VON FETTSÄUREN AM BEISPIEL DES EINFACH UNGESÄTTIGTEN ÖLSÄUREESTERS. STRUCTURE OF THE CIS-TRANS ISOMERIZATION AND HYDROGENATION OF FATTY ACIDS, USING THE EXAMPLE OF A SIMPLE UNSATURATED FATTY ACID ESTER.

sungsmittel gelöstes Polymer auf einen Vliesstoff. Taucht man das Vlies anschließend in ein Wasserbad, wird das organische Lösungsmittel durch Lösungsmittelaustausch herausgewaschen, und das nicht wasserlösliche Polymer fällt aus. Bei diesem speziellen Verfahren wird ein wasserlösliches Polymer zugesetzt, das zunächst bei niedrigen Temperaturen in Kugelform in der Gießlösung auskristallisiert. Beim anschließenden Fällprozess im Wasserbad werden die kleinen Kristalle durch das Wasser ausgewaschen. In der Membran bleiben ungewöhnlich große Poren zurück, die im Lichtmikroskop gut erkennbar sind. Erst dadurch wird ein Membranreaktorverfahren mit geringem Druckverlust möglich. Bei einem Bar Differenzdruck und 60°C wird ein Quadratmeter Membranfläche von mehr als 1000 Liter Öl in einer Stunde durchströmt.

Zur katalytischen Aktivierung der Membranen werden Salze der Edelmetalle Platin und Palladium gelöst und mit einem einfachen Tauchverfahren auf die Membran aufgetragen. Setzt man der Tauchlösung noch Zitronensäure zu, wandeln sich die Metallsalze bereits ab einer Temperatur von 150°C in Metalle um. Dadurch erreicht man eine besonders gleichmäßige Verteilung von sehr kleinen, nanometergroßen Metallclustern auf der inneren Oberfläche der Membran. Mit diesem „Einbrennvorgang“ wird das Metall so in der Membran fixiert, dass es von heißem Öl zwar perfekt umspült aber trotzdem nicht ausgewaschen wird. Dank ihrer geringen „Größe“ von weniger als 10 Nanometer (Millionstel Millimeter) bieten die Metallcluster besonders viel Oberfläche. Sie sind deshalb als Katalysator sehr reaktiv.

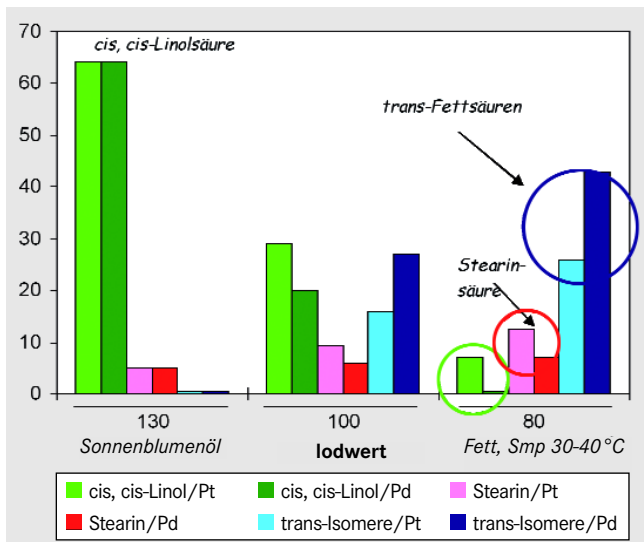
Bei GKSS und beim Projektkoordinator im nordspanischen Forschungszentrum LEIA wurden Laboranlagen aufgebaut, um die neuentwickelten Membranen auf Reaktivität und Selektivität – das heißt ihre Auswirkung auf den trans-Gehalt des gehärteten Fetts – zu testen. Diese Tests wurden im Durchflussverfahren mit Permeatreycling durchgeführt, um die erforderliche Ölmenge in Grenzen zu halten. Dabei wird die gesamte Ölmenge im Kreislauf durch die Membran gepumpt. Um genügend Wasserstoff für die Hydrierung zur



PILOTANLAGE ZUR HYDRIERUNG VON PFLANZENÖL IM MEMBRANREAKTOR (PLANUNG UND AUSFÜHRUNG: FA. DESMET ESPANA, MADRID; STANDORT UND BETREIBER: FA. LIPIDOS SANTIGA S.A. BARCELONA). PILOT FACILITY FOR THE HYDROGENATION OF VEGETABLE OIL IN THE MEMBRANE REACTOR (PLANNING AND IMPLEMENTATION: DESMET ESPANA, MADRID; LOCATION AND OPERATING COMPANY: LIPIDOS SANTIGA S.A., BARCELONA).

Verfügung zu stellen, wurde ein Wasserstoffdruck von 4 bis 10 bar angelegt. Dank der großen Poren ist der Druckverlust an der Membran gering (zirka 2 bar bei 100°C Öltemperatur). Innerhalb einer Minute wurde ein halber Liter Sonnenblumenöl durch 100 cm<sup>2</sup> Membranfläche gepumpt, auf deren Poren 10 bis 50 mg Platin- und Palladiummetall verteilt sind (Metallgehalt 1 bis 5 g Metall/m<sup>2</sup> Membranfläche). Nach der Umwandlung des Öls beziehungsweise des teilgehärteten Pflanzenöls in verdampfbare Methylester, wird das Endprodukt der Hydrierung mit einem Gaschromatographen analysiert.

Das Naturprodukt Sonnenblumenöl enthält 65 Prozent der zweifach ungesättigten Linolsäure, 25 Prozent der einfach ungesättigten Ölsäure, 4 Prozent Stearinsäure und 6 Prozent Palmitinsäure. Beim Hydrieren werden Linolsäure und Ölsäure in die gesättigte Stearinsäure umgewandelt. Als Maß für den Grad der Hydrierung dient der Jodwert, da sich Jod leicht an Doppelbindungen anlagert und somit ein Maß für die Sättigung ist. Je mehr Doppelbindungen enthalten sind, desto höher ist der Jodwert. Sonnenblumenöl hat einen Jodwert von 130, ein streichfähiges Fett einen Jodwert von 80 bis 100, ein sehr hartes Fett einen Jodwert von weniger als 40. In nebenstehender Grafik ist die Veränderung der Zusammensetzung während der Hydrierung (100°C, 4 bar H<sub>2</sub>) mit Platin- beziehungsweise Palladiumkatalysator an ausgewählten Bestandteilen aufgeführt. Die beiden Doppelbindungen der Linolsäure werden nacheinander hydriert, sodass zunächst der Anteil der einfach ungesättigten Ölsäure steigt. Palladium erweist sich so als der reaktivere Katalysator: Es wird mehr Linolsäure (grün) umgesetzt als mit Platin. Allerdings werden auch mehr trans-Isomere (dunkelblau) gebildet. Das gilt sowohl für die Linol- als auch die Ölsäure. Der Platinkatalysator erzeugt hingegen mehr Stearinsäure (rosarot) und weniger trans-Isomere (hellblau).



ERGEBNISSE DER HYDRIERUNG VON SONNENBLUMENÖL IN DER LABORANLAGE (BEDINGUNGEN: 500 ML ÖL, 100 CM<sup>2</sup> MEMBRANFLÄCHE MIT 10 MG PT- BZW. PD-KATALYSATOR BEI 4 BAR WASSERSTOFF). RESULTS OF THE HYDROGENATION OF SUNFLOWER OIL IN THE LABORATORY PLANT (CONDITIONS: 500 MILLILITRES OIL, 100 CM<sup>2</sup> MEMBRANE AREA WITH 10 MG PT OR PD CATALYST AT 4 BAR OF HYDROGEN).

Begleitende Versuche an pulverförmigen, nicht-membrangebundenen Katalysatoren zeigten entsprechend, dass mit dem Palladiumkatalysator im gleichen Zeitraum zwar ein höherer Umsatz erreicht wird, zum großen Teil allerdings unerwünschte trans-Isomere entstehen. In Versuchen mit Methyloleat als Einzelsubstanz konnte sogar gezeigt werden, dass die Hydrierung mit Palladium praktisch nur über das trans-Isomere abläuft. Mit Platinkatalysatoren bleibt der Anteil an trans-Isomeren deutlich niedriger, da die Hy-

drierung zur gesättigten Stearinsäure ohne Umweg über trans-Isomere stattfindet. Im Test mit Methyloleat zeigte sich, dass die trans-isomerisierte Form der Ölsäure mit Platin extrem langsam reagiert.

Die Erfahrungen mit den Laboranlagen bei GKSS und LEIA werden in Spanien bei einem der Projektpartner, dem Ölverarbeiter Lipidos Santiga in Barcelona, in einer Pilotanlage umgesetzt. Die Membranfläche ist zirka 0,3 m<sup>2</sup> groß. Der Zulauf beträgt 100 Liter Öl. Nach einigen technischen Schwierigkeiten mit dem komplett neu konzipierten Verfahren werden erste Ergebnisse der Pilotanlage Mitte 2007 erwartet. Der Wasserstoffdruck kann gegenüber der Laboranlage deutlich erhöht werden, wodurch sich die Reaktivität erhöht. Bei einem Wasserstoffdruck von 10 bar ist auch der Platinkatalysator deutlich reaktiver und damit wirtschaftlicher. Der Gehalt an trans-isomerisierten Fettsäuren in gehärtetem Pflanzenöl kann mit dem neuartigen Membranverfahren deutlich verringert (zumindest halbiert) werden. Für die Edelmetallkatalysatoren ergibt sich in der Membran die erforderliche längere Nutzungsdauer.

DR. DETLEV FRITSCH

Gefördert im EU-Projekt CAMERTOIL (OLK1-CT-2002-02234):

Projektteilnehmer:

Fundación LEIA, C.D.T.(Koordinator), Spanien;

University of Limerick, Irland;

GKSS- Forschungszentrum Geesthacht GmbH;

DE SMET ESPAÑA, Spanien;

Bisser Oliva, S.A., Bulgarien;

HELADOS MIKO, S.A., Spanien;

Lípidos Santiga S.A., Spanien;

University of Food Technology Plovdiv, Bulgarien.

## Hydrogenation of Cooking Oil in a Membrane Reactor

The commercial hardening (partial hydrogenation) of cooking oils at elevated temperatures (170 to 200° Celsius) yields products with a high proportion of so-called trans-isomerised fatty acids. Health experts suspect that these increase the risk of cardiovascular diseases. A three-year EU project with the participation of industry, research centres and higher education has now investigated a new technique for reducing the proportion of trans-isomerised fatty acids in hydrogenated vegetable oils. This involves replacing the nickel catalyst used to date with precious metals such as platinum and palladium, which already yield the requisite reactivity at temperatures of between 100 and 120° Celsius. The lower temperature substantially reduces the amount of trans-isomerised fatty acids formed. Using a new and patented process, the precious metals are permanently incorporated in highly porous polyamideimide membranes as nanoclusters. Thanks to this fixing in the membrane, the service life of these expensive precious metals is increased. It also obviates the need for the complicated filtration process required to separate the product from the finely dispersed nickel previously used.

The highly porous membrane is produced by means of a new and likewise patented process. At a pressure difference of one bar and a temperature of 60° Celsius, the rate of flow through one square meter of membrane surface is more than 1,000 litres of oil per hour. Laboratory

scale plants have been built at GKSS and at the research centre LEIA in northern Spain, the project coordinator, in order to test the newly developed membranes' reactivity and the selectivity – i.e. their impact on the proportion of trans-isomerised fatty acids in the hydrogenated fat. This revealed that the palladium and platinum catalyse the reaction by different paths. With palladium, hydrogenation occurs chiefly via the initially formed trans-isomers, whereas platinum also directly hydrogenates the cis-isomers naturally present in the vegetable oil.

On the basis of the experience obtained with the laboratory scale plants, one of the project partners in Spain, Barcelona-based oil processor Lipidos Santiga, has now built a pilot plant with a membrane surface of initially 0.3 square metres.