



Doctoral Thesis

Continuous dry fractionation of milk-fat Application of high shear fields in crystallization and solid-liquid separation

Author(s):

Breitschuh, Birgit

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001964031> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 12605

**Continuous Dry Fractionation of Milk-Fat
- Application of High Shear Fields in
Crystallization and Solid-Liquid Separation**

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zürich
(ETH Zürich)

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
Birgit Breitschuh
Dipl.-Ing.
born on April 15, 1969 in Berlin

accepted on the recommendation of
Prof. Dr.-Ing. E. J. Windhab, examiner
Prof. Dr.-Ing. P. Dejmek, co-examiner
Dr. H. Eyer, co-examiner

Zürich 1998

Summary

Milk-fat is a natural fat with a complex fatty acid and triglyceride composition. Its melting range is very broad. Milk-fat is used widely to improve taste and texture of food products, but its thermal properties and compositional variations with season and feeding restrict its use. The industry demands constant quality and requires defined physical properties for special applications. To overcome these limitations fractionation is performed. The most common fractionation method used for milk-fat is dry fractionation. It is the only method that does not affect the natural flavor of milk-fat and is fully reversible. Dry fractionation is a thermal and mechanical separation of triglycerides on the basis of their melting points. It consists of two process steps: selective crystallization of triglycerides and subsequent separation of the crystals from the continuous liquid phase. In the industrially applied fractionation processes, triglycerides are discontinuously crystallized in large vessels over a long time. Continuous separation techniques are common but the separation is in general incomplete, partly due to occluded oil in the large crystals and crystal aggregates formed during batch crystallization.

In this study, a continuous crystallization was developed on pilot scale. The fractionation process consisted of a shear crystallizer, which continuously produced crystal suspensions, a crossflow filtration unit, which pre-concentrated these suspensions, and a pressure filtration step, which efficiently separated the final fractions. A final separation can be omitted if only the liquid fraction is of interest.

The kinetics of milk-fat crystallization, especially under the exertion of defined shear, as well as the physical, chemical and structural properties of the products were studied. In a homogeneous shear flow field, crystallization kinetics were enhanced due to the mechanical energy input. Furthermore, heat and mass transfer were improved with increasing shear rate. Scraping blades additionally removed nuclei layers formed at the heat-exchanging walls. A model was developed to physically describe the kinetics of shear-induced crystallization of milk-fat. The model gave good agreement with the experimental data.

Shearing affected the physical properties of the resulting crystals. At constant temperature, co-crystallization and the formation of less stable polymorphic modifications of the same triglyceride fraction were favored at higher shear rates and consequently faster kinetics were observed. The triglyceride composition of the crystals was not affected by shear rate, but was strongly influenced by the tempering conditions during crystallization. Even brief and low supercooling changed the chemical composition of the crystals and the fractions became less defined.

In the shear crystallizer, defined shear was applied in a narrow shear gap with an ample cooling surface. Due to an enhanced nucleation rate, crystal suspensions could be produced continuously using short residence times. The effect of the different process parameters, such as tempering conditions, presence of wall scrapers, rotational speed and residence time, on crystal fraction properties were investigated in detail. The process was then optimized for efficient crystallization. Pre-cooling of the melt prior to crystallization allowed a defined tempering inside the shear crystallizer without supercooling below fractionation temperature and enabled low temperature gradients within the crystallizer. At medium rotational speeds with scraping blades an optimum crystal amount at the outlet of the shear crystallizer was observed. The final crystal growth until thermodynamic equilibrium was reached in a subsequent tempered pipe or a buffer vessel. This final equilibrium was time dependent and could only be enhanced by further crystal breakage which was counter-productive for the filtration step. The equilibrium was important for a well differentiated and predictable final fraction quality.

A continuous crossflow filtration unit was integrated into the process to obtain a defined liquid fraction by pre-concentrating the crystal suspensions before the final separation. If the concentrate was circulated, to obtain high concentrations and the required crossflow velocity (as for example in conventional crossflow filtration units), the crystals were ruptured, thus enabling crystal fragments to pass the filter pores and affect the filtrate purity. A crossflow filtration unit with a rotating filter membrane allowed high crossflow velocities independent of the volume flow rate. This way a liquid fraction with a defined melting point was obtained and the crystal structure was only affected to a minor extent. The separation efficiency could be improved by the exertion of high shear rates, limiting the thickness of the crystal layer formed on the membrane surface. Further optimization with regard to separation efficiency, energy consumption and production costs is possible. The final separation of the fractions was performed with a laboratory pressure filter. It was shown that at high pressures and long filtration times a maximum of liquid could be removed from the crystal fraction. This was the important factor for most efficient separation.

Shearing during crystallization had an influence on the microstructure of the crystals. In general, defined shear flow affected the size and size distribution of the crystals but not the morphology. Spherulitic crystal shapes were observed. At higher shear forces smaller spherulites and narrower crystal size distributions were obtained which were beneficial for maximal separation since less oil was occluded in the crystals. At high mechanical forces and more complex flow patterns (for example superimposed elongation flow) crystal breakage was observed, resulting in needle-shaped fat crystals which were able to pass the pores of the filter media commonly used. A concept was developed to experimentally determine the maximal stresses occurring in a complex process. It was shown in the shear crystallizer that the experimentally determined critical equivalent shear stress was in good agreement with the real process data. This method allowed an estimation of the stress a particle is subjected to in a complex process, thus enabling process optimization in a variety of real processes for gentle production or efficient particle break-up, respectively.

The developed process for dry fractionation of milk-fat was applicable to any fractionation step. The process was very flexible, allowing the production of different fractions without any constructional changes. By adjusting the crystallization temperature, the mechanical energy input and the residence time in the crystallizer, as well as the characteristic separation parameters (filtration pressure and time), a wide range of fractions could be produced. The analytical methods developed enabled direct detection of the melting characteristics and the solid fat content of crystal suspensions by calorimetry (DSC) and nuclear magnetic resonance (NMR). Off-line and in-line methods to determine the actual crystallization state were selected and tested. These allow the necessary process control and regulation for efficient continuous production of crystal suspensions of a well-defined chemical composition.

Zusammenfassung

Milchfett ist ein natürliches Fett mit komplexer Fettsäure- und Triglycerid-Zusammensetzung. Folglich ist der Schmelzbereich sehr breit. Es wird in den verschiedensten Lebensmittelprodukten zur Beeinflussung von Geschmack und Textur eingesetzt, jedoch begrenzen die thermischen Eigenschaften und deren jahreszeitliche Schwankungen in Abhängigkeit von der Tierfütterung den Einsatz von Milchfett. Spezifische industrielle Anwendungsbereiche erfordern konstante Produktqualität sowie definierte physikalische Eigenschaften. Um diese Begrenzung des Einsatzes von Milchfett zu überwinden, findet die Fraktionierung Anwendung. Das am weitesten verbreitete Fraktionierverfahren ist die Trockenfraktionierung. Es ist das einzige Verfahren, bei welchem der natürliche Geschmack des Milchfettes nicht beeinträchtigt wird und welches vollständig umkehrbar ist. Es handelt sich dabei um eine rein thermisch-mechanische Auftrennung von Triglyceriden aufgrund ihrer Schmelzpunkte. Die Trockenfraktionierung besteht aus zwei Prozessschritten: einer gezielten Kristallisation von Triglyceriden aus einer Schmelze und einer anschließenden Auftrennung der Kristallsuspensionen in Kristalle und Öl. In den industriell eingesetzten Trockenfraktionierverfahren werden Triglyceride diskontinuierlich in grossen Behältern über lange Zeiten kristallisiert. Die Trennung wird üblicherweise kontinuierlich durchgeführt, jedoch ist die Abtrennung meist unvollständig. Dies ist zum Teil auf den Einschluss von Öl in den grossen Kristallen und Kristallagglomeraten zurückzuführen, welche während der langsamen, diskontinuierlichen Kristallisation entstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein kontinuierliches Trockenfraktionierverfahren im Technikummassstab entwickelt. Dies bestand aus einem Scherkristallisator zur kontinuierlichen Erzeugung von Kristallsuspensionen, einem Querstromfilter zur Vorkonzentrierung der Suspensionen sowie einem Druckfilter zur effizienten Endabtrennung in die entsprechenden Fraktionen. Die Endabtrennung muss nicht erfolgen, wenn lediglich die flüssige Fraktion von Interesse ist.

Die Kristallisationskinetik von Milchfett, insbesondere unter definierten Scherbedingungen, sowie die physikalischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften der Produkte wurden untersucht. Im Scherfeld wurde die Kristallisationskinetik durch gezielten mechanischen Energieeintrag beschleunigt. Zudem wurden der Stoff- und Wärmetransport verbessert. Wandschaber entfernten die an den Kühlwänden gebildeten Kristallkeime. Es wurde ein Modell zur physikalischen Beschreibung der Kinetik einer scherinduzierten Kristallisation von Milchfett entwickelt. Die Modellrechnungen stimmten sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

Scherung beeinflusste die physikalischen Eigenschaften der gebildeten Kristalle. Unter konstanten Temperaturbedingungen wurde mit zunehmender Schergeschwindigkeit und damit zunehmender Kristallisationsgeschwindigkeit Mischkristallisation sowie die Bildung instabiler Kristallmodifikationen begünstigt. Die chemische Zusammensetzung der Kristalle wurde dabei nicht verändert. Diese war stark von der Temperierung abhängig. Kurzzeitige sowie bereits geringe Unterkühlung der Schmelze führten zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Kristalle und die resultierenden Fraktionen wiesen nur geringere chemische Unterschiede zueinander auf.

Im Scherkristallisator erfolgte eine gezielte Scherung im engen Produktpalt mit einer verhältnismässig grossen Kühlfläche. Durch eine beschleunigte Kristallkeimbildungsrate im Scherfeld konnten innerhalb kurzer Verweilzeiten kontinuierlich Kristallsuspensionen erzeugt werden. Die Auswirkung unterschiedlicher Prozessparameter wie Temperaturbedingungen, Wandabschaber, Drehzahl und Verweilzeit auf die Eigenschaften der Kristallfraktion wurde untersucht und der Prozess optimiert. Durch eine Vorkühlung der Fettschmelze vor Eintritt in den Scherkristallisator konnten niedrige Temperaturgradienten und eine gezielte Temperierung ohne Unterkühlung im Scherkristallisator realisiert werden. Im Scherkristallisator wurden bei mittleren Drehzahlen des Innenzylinders mit wandabschabenden Messern optimale Austrittskristallgehalte in den Suspensionen erzielt.

Das Wachstum nahe dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand wurde in einer an den Scherkristallisator anschliessenden temperierten Rohrleitung oder in einem Puffergefäss durchgeführt. Das Erreichen des Gleichgewichtszustandes zeigte sich als ein zeitabhängiger Prozess und konnte im Scherkristallisator lediglich durch einen verstärkten Kristallbruch erzielt werden, welcher sich negativ auf die Filtration auswirkt. Das Vorliegen des Gleichgewichtszustandes vor der Abtrennung war wichtig für eine differenzierte und vorhersagbare Produktqualität.

In den Fraktionierprozess wurde eine Querstromfiltrationseinheit integriert, um durch Vorkonzentrierung der Kristallsuspensionen definierte, niedrig-schmelzende MilCHFettfraktionen zu erhalten. Bei Rezirkulation des Konzentrates innerhalb der Querstromfiltrationseinheit zur Erzielung der erforderlichen Querstromgeschwindigkeiten und höherer Konzentrierung, wie beispielsweise bei der konventionellen Querstromfiltration, kam es zur Zerstörung von Kristallen. Diese Kristallbruchstücke konnten die Poren der Filtermembran passieren und beeinträchtigten die Filtratqualität. Ein Querstromfilter mit rotierender Filtermembran ermöglichte eine hohe Querstromgeschwindigkeit unabhängig vom Produktdurchsatz. Es konnten darin niedrig-schmelzende MilCHFettfraktionen mit definiertem Schmelzpunkt hergestellt werden, wobei die Struktur der Kristalle nur gering beeinträchtigt wurde. Der Abtrenngrad konnte dabei durch Erzeugung hoher Schergeschwindigkeiten an der Membranoberfläche verbessert werden, welche eine Begrenzung der sich aufbauenden Filterkuchendicke bewirkten. Weitere Optimierungen in Bezug auf Trenneffizienz, Energiebedarf und Produktionskosten sind möglich. Eine Endabtrennung der Fraktionen wurde im Labormassstab mittels Druckfiltration durchgeführt. Hohe Drücke sowie lange Filtrationszeiten ermöglichten eine maximale Flüssigkeitsabtrennung von den Kristallen. Der erzielbare Feststoffanteil im Filterkuchen war der entscheidende Faktor für die Güte der Fraktionen und die Effizienz der Trennung.

Die Mikrostruktur der sich bildenden Kristalle wurde durch Scherung während der Kristallisation beeinflusst. Prinzipiell wurden im homogenen, definierten Scherfeld lediglich die Kristallgrösse und -grössenverteilung und nicht deren Form beeinflusst. Es entstanden kugelförmige Fettkristalle. Bei höheren Schergeschwindigkeiten waren diese Kristalle kleiner und die Kristallgrössenverteilung enger. Diese Kristalle wiesen einen geringeren Anteil an Öl-Einschlüssen auf und ermöglichten eine vollständigere Auftrennung der Fraktionen. Zu hohe Schergeschwindigkeiten sowie komplexere Strömungsformen (beispielsweise eine überlagerte Dehnströmung) führten zu Kristallbruch mit nadel-förmigen Kristallbruchstücken, welche die Filterporen der üblicherweise verwendeten Filtermedien passieren konnten. Ein Konzept zur experimentellen Bestimmung der maximal auftretenden Schubspannungen in komplexen Prozessen wurde entwickelt. Untersuchungen im Scherkristallisator ergaben eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten kritischen Zerteilungsschubspannung mit den realen Prozessdaten. Die entwickelte Methode erlaubt eine Abschätzung der Schubspannung, denen ein Teilchen in einem komplexen Strömungsprozess ausgesetzt ist und ermöglicht damit eine Optimierung verschiedenster Prozesse hinsichtlich produktchonender Herstellung oder effizienter, gezielter Zerstörung von Partikeln.

Der entwickelte Prozess zur Trockenfraktionierung von MilCHFett konnte in verschiedenen Fraktionierstufen eingesetzt werden. Der Prozess war flexibel und ermöglichte die Herstellung von Fraktionen unterschiedlicher Eigenschaften ohne apparatetechnische Veränderungen. Dabei konnten im wesentlichen die Kristallisationstemperatur, der mechanische Energieeintrag und die Verweilzeit im Kristallisator sowie die entsprechenden Filtrationsparameter (Druck und Zeit) angepasst werden. Analytische Methoden wurden entwickelt um die thermischen Eigenschaften der Kristalle sowie den aktuellen Fest-Fett-Gehalt in den Suspensionen mittels Kalorimetrie und Kernresonanz-Spektroskopie zu bestimmen. Off-line und in-line Messmethoden zur Kontrolle des Fortschrittes der Kristallisation wurden ausgewählt und getestet. Die verwendeten Methoden ermöglichen die erforderliche Prozesskontrolle und -steuerung für eine effiziente kontinuierliche Herstellung chemisch definierter Kristallsuspensionen.