

Opwerking vet/vetzuurmengsels met behulp van membranen

Citation for published version (APA):

Keurentjes, J. T. F., & Riet, van 't, K. (1988). Opwerking vet/vetzuurmengsels met behulp van membranen. *I2-Procetechnologie*, 4(6-7), 33-35.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1988

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Membraanreactoren (3)

Opwerking vet/vetzuurmengels met behulp van membranen

Oliën en vetten kunnen enzymatisch worden gehydrolyseerd in een holle vezel membraanbioreaktor. Hierbij wordt een mengsel van vetzuren en olie geproduceerd. Om de vetzuren zonder enig olieverlies uit de olie te verwijderen, worden loog en 2-propanol aan de olie toegevoegd, waarbij een emulsie gevormd wordt. Deze emulsie kan vervolgens worden gescheiden in een sequentie van een hydrofiel en een hydrofoob membraan.

Zoals beschreven in de twee vorige artikelen [1, 2] van deze serie zijn recent methoden ontwikkeld om vetten te hydrolyseren en te veresteren onder milde omstandigheden, door gebruik te maken van enzymen (lipases).

Op de sectie Proceskunde van de Landbouwniversiteit Wageningen is een holle vezel membraanreactor ontwikkeld waarin het enzym geïmmobiliseerd is, waardoor het enzym vele malen her-

J.T.F. Keurentjes en K. van 't Riet

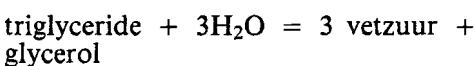


Ir. J.T.F. Keurentjes (foto) is promovendus bij de sectie Proceskunde van de LU Wageningen. Prof.dr.ir. K. van 't Riet is hoogleraar levensmiddelen proceskunde aan de LU Wageningen.

gebruikt kan worden. Bovendien worden in een dergelijk systeem de verschillende fasen volledig gescheiden gehouden, zodat het niet nodig is een emulsie te breken [3].

Voor de resultaten die met een dergelijke enzymatische hydrolyse bereikt kunnen worden, zijn de kosen van de opwerking in hoge mate bepalend. Anders gezegd: de opwerking moet effectief en goedkoop zijn.

De hydrolysereactie is een evenwichtsreactie:



Zoals blijkt uit de resultaten van een batch hydrolyse (figuur 1), neemt de reaktiesnelheid snel af met toenemende hydrolysegraad.

Om de reaktiesnelheid zo hoog mogelijk te houden is het noodzakelijk het produkt (de vetzuren) uit de oliestroom te verwijderen, waardoor het evenwicht naar de rechterzijde wordt getrokken.

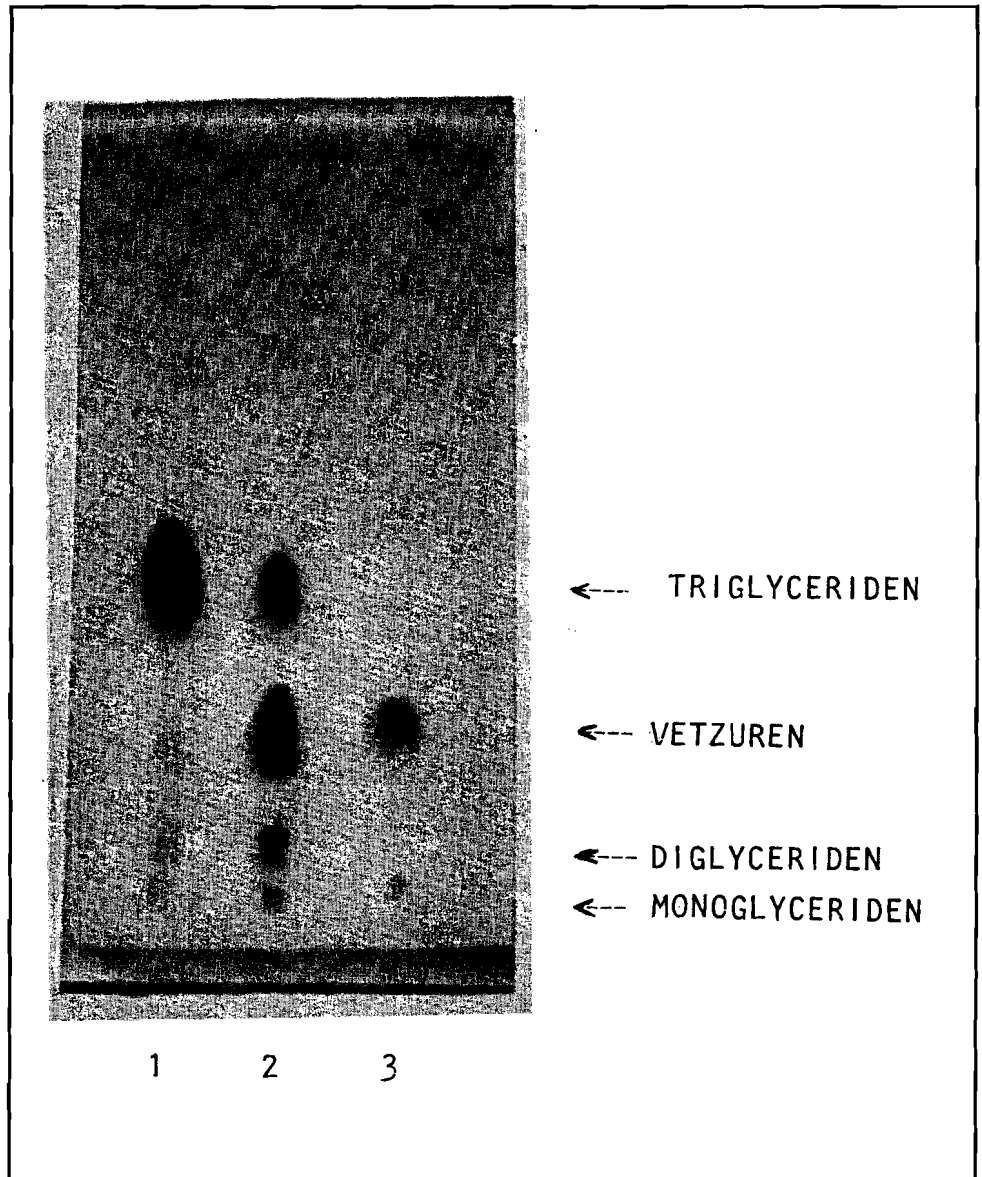


Fig. 3. TLC-plaat van de volgende mengsels: 1) soja olie, 2) gedeeltelijk gehydrolyseerde soja olie, 3) permeaat zoals dat door het hydrofiel membraan komt

Conventionele ontzuring

Bij de raffinage van eetbare oliën worden vetzuren voornamelijk verwijderd door toevoeging van loog aan de olie, waarbij de vetzuren worden verzeepd en de zogeheten zeepfractie ontstaat. Deze zeepmassa wordt vervolgens afgecentrifugeerd. Het grootste probleem van deze methode is het oliegehalte van de

zeepfractie: dit kan oplopen tot 80%, afhankelijk van het vetzuurgehalte van de te ontzuren olie [4]. Bij een hoog gehalte aan vrije vetzuren wordt verhoudingsgewijs veel olie in de zeepfractie ingevangen. Om dit probleem te vermijden wordt wel gebruik gemaakt van andere raffinagetechnieken, maar deze

zijn uit economisch oogpunt minder aantrekkelijk [5].

Voor een systeem waarin een volledige hydrolyse wordt beoogd kan een olie-verlies zoals die in de klassieke ontzuring onvermijdelijk is, niet getolereerd worden, zodat het doel van dit onderzoek duidelijk wordt: het ontwikkelen van een in-line verwijdering van de vetzuren met een minimum aan olie-verlies. Voor dit doel bieden membranen aantrekkelijke mogelijkheden, omdat zij in staat zijn fasen van verschillende polariteit volledig gescheiden te houden.

Methode

Wanneer membranen voor een dergelijke scheiding gebruikt zouden worden, zijn er een drietal configuraties mogelijk.

- 1) Als eerste mogelijkheid kan het membraan direct gebruikt worden, hetgeen voor een vet/vetzuurmengsel betekent, dat het membraan een specifieke retentie voor één van de componenten moet hebben. Gezien het feit, dat triglyceriden en vetzuren niet al te sterk van elkaar verschillen, zal voor een dergelijke specifieke scheiding een nieuw membraan ontwikkeld moeten worden. Uit economische overwegingen is dit naar onze mening niet de juiste weg (dergelijke speciale membranen zijn duur). Dit neemt niet weg, dat de voorhanden zijnde commerciële membranen wel getest worden op hun retentie-eigenschappen.
- 2) Als tweede mogelijkheid kan een min of meer directe extractie worden gebruikt. In dat geval wordt een geschikt extractiemiddel langs één zijde van het membraan en de vetzuurbevattende olie langs de andere zijde gevoerd.
- 3) Een derde mogelijkheid is de vorming van een dispersie die door twee achter elkaar geplaatste membranen van verschillende polariteit gescheiden kan worden. Het is deze laatste mogelijkheid waarvoor wij hebben gekozen.

In het systeem zoals hier gepresenteerd, wordt – evenals in de conventionele methode – loog aan de olie toegevoegd om de vetzuren te verzepen. Vervolgens wordt 2-propanol toegevoegd om de zepen op te lossen. Dit resulteert in de vorming van een water/olie emulsie. Bovendien is in een dergelijk systeem de 2-propanol nauwelijks oplosbaar in de

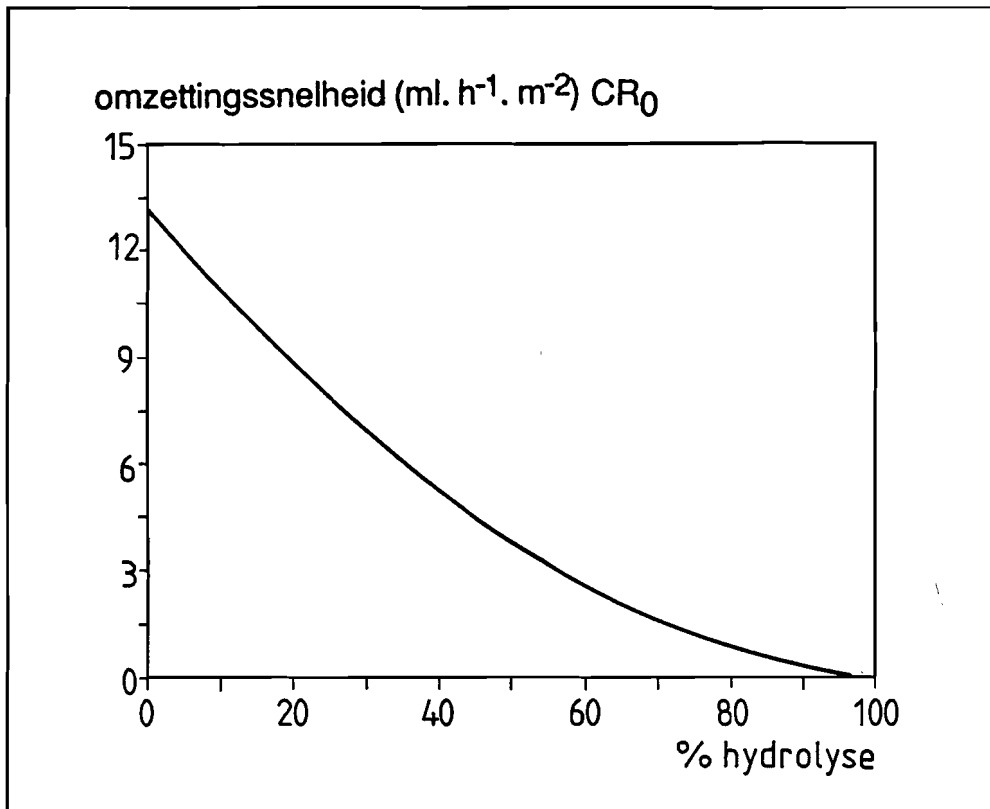


Fig. 1. Hydrolysesnelheid als functie van de hydrolysegraad voor een batch-hydrolyse

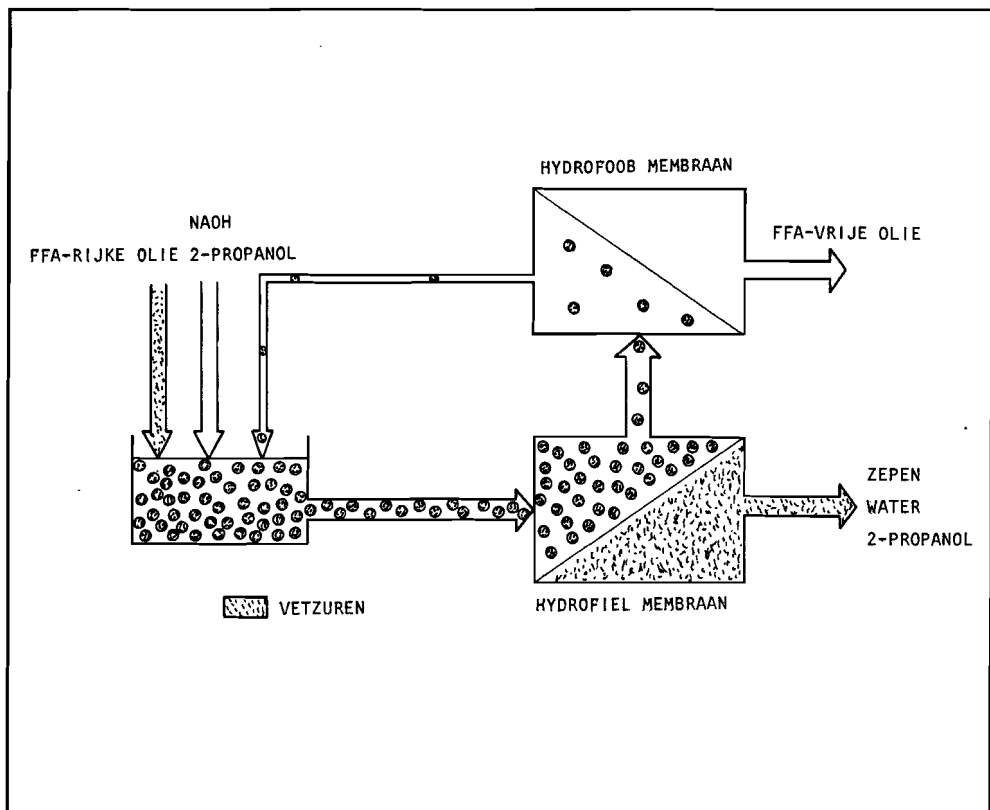


Fig. 2. Schematische weergave van het twee-membranensysteem voor de scheiding van een emulsie

olie. Vervolgens wordt deze emulsie gescheiden in een systeem met een hydrofiel en een hydrofoob membraan, zoals schematisch is weergegeven in figuur 2.

Resultaten

Een aantal (commercieel verkrijgbare) membranen zijn getest op hun vermogen een dergelijke emulsie te scheiden. Hiervoor is een standaard emulsie gebruikt, bestaande uit 100 ml gedeeltelijk hydrolyseerde sojaolie (vetzuurgehalte 25%), 30 ml 2,5M NaOH en 40 ml 2-propanol. De resultaten zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Geteste membranen voor deze emulsiescheiding membraan cut off geschikt flux(l/(m²·h·bar))

| membraan | cut off | geschikt | flux(l/(m ² ·h·bar)) |
|------------------|---------|----------|---------------------------------|
| hydrofiel | | | |
| PAN | 30.000 | ja | 20 |
| Cellulose | 10.000 | ja | 3 |
| Celluloseacetaat | 200.000 | nee, *) | |
| Polyamide | 0,2 µm | nee, *) | |
| hydrofoob | | | |
| Polysulfon | 30.000 | ja | 5 |
| | 0,2 µm | nee, *) | |
| PVDF | 0,4 µm | nee, *) | |
| | 0,1 µm | ja | 16 (Pmax = 0,3 bar) |
| | 10.000 | nee, *) | |
| PTFE | 0,2 µm | nee, *) | |

*) permeatie van beide fasen

Uit deze resultaten kan men afleiden dat voor de verwijdering van de vrije vetzuren uit 1 m³ gedeeltelijk gehydrolyseerde olie (25% vrije vetzuren) binnen 1 uur, 50 m² PAN en 155 m² PVDF membraan nodig is. Deze waarden geven aan, dat dit proces nog de nodige optimalisatie behoeft. De emulsiesamenstelling zal hiervoor een belangrijke parameter zijn. Door toevoegen van extra water of 2-propanol aan het systeem neemt de flux toe. Omdat de vetzuurconcentratie dan daalt en de werkelijke flux niet lineair is met de verdunning zal de vetzuurflux (dit is de werkelijke flux maal de vetzuurconcentratie) een maximum vertonen.

Dat het proces zoals hier is aangegeven tot een zeer gering olieeverlies leidt, kan worden aangetoond met behulp van een TLC-bepaling. Hiertoe brengt men zowel de gedeeltelijk gehydrolyseerde olie als het permeaat dat uit het hydrofiel membraan komt op een TLC-plaatje. Als eluens wordt een mengsel van petroleumether 40-60, ether en ijsazijn (80:20:1) gebruikt. In figuur 3 is een TLC-plaatje weergegeven. Het blijkt dat in het permeaat geen aantoonbare hoeveelheid (≤ 1%) triglyceriden aanwezig is.

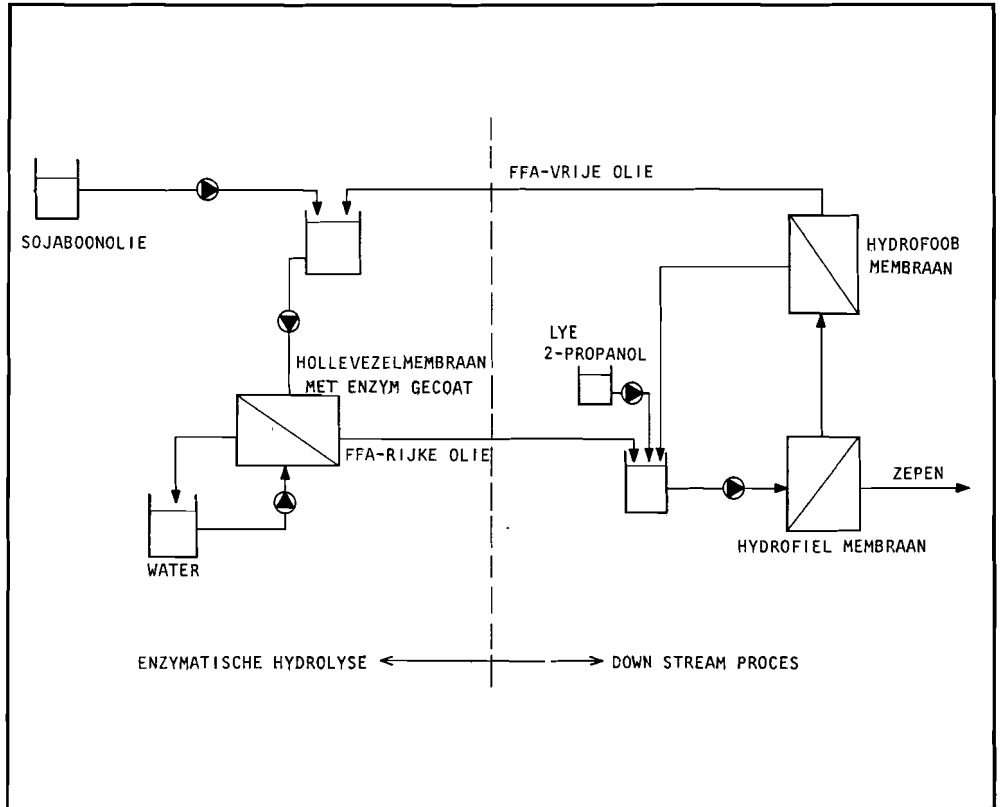


Fig. 4. Geïmmobiliseerd lipase holle vezel membraanreactor met een simultane vetzuurverwijdering

Wanneer voor de opwerking van het vet/vetzuurmengsel zoals dat bij de enzymatische hydrolyse wordt gevormd [1], deze methode zou worden gebruikt, ziet het gehele processchema er theoretisch uit als weergegeven in figuur 4.

Conclusies

Uit de resultaten zoals die tot dusver zijn verkregen, kan worden geconcludeerd, dat het goed mogelijk is met een dergelijke sequentie van twee membranen de vrije vetzuren uit een olie te verwijderen zonder olieeverlies. Verder onderzoek zal vooreerst gericht zijn op optimalisatie van de verschillende procesparameters (zoals emulsiesamenstelling, druk, temperatuur), met als doel een minimalisering van het benodigd membraanoppervlak. De emulsiesamenstelling speelt hierbij een belangrijke rol.

Ook is het nodig de fundamentele aspecten van een dergelijk systeem in beschouwing te nemen. Zo kan het ontwikkelen van een methode om membranen in te schalen naar gelang de mate van hydrofobiciteit of hydrofiliciteit van belang zijn voor de keuze van een goed membraan, zeker wanneer dit te relateren zou zijn aan de emulsiekarak-

teristiek. Naast dit alles zal men echter ook de economische aspecten in beschouwing moeten nemen. ●

Dankwoord

Deze onderzoeken worden gesteund door de Programmacommissie voor het industriegericht deelprogramma Biotechnologie (PCiB).

Literatuur

- 1) Pronk, W., Riet, K. van 't, *i²-Procestechologie*, 5, pp. 23-25, (1988)
- 2) Padt, A. van der, *i²-Procestechologie*, 6/7, pp. 31-32, (1988)
- 3) Pronk, W., P.J.A.M. Kerkhof, C. van Helden, K. van 't Riet, geaccepteerd voor publicatie in *Biotechnol. & Bioeng.*
- 4) Braae, B., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, p. 353, (1976)
- 5) Kim, S.K., C.J. Kim, H.S. Cheigh, S.H. Yoon, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62, p. 1492, (1985)