

# sofw journal

Home & Personal Care Ingredients & Formulations

powered by **SOFW**



## Prozesstechnologien zur Optimierung von Waschmitteln

G. Ding, A. Teiwes

Wie lassen sich Waschmittelkomponenten umweltfreundlicher, unbedenklich und gleichzeitig effektiv wirkend herstellen? Der Anlagenbauer und Prozessexperte Glatt Ingenieurtechnik bietet mit Wirbelschicht und Strahlschicht zeitgemäße etablierte Verfahren an.

## Prozesstechnologien zur Optimierung von Waschmitteln

G. Ding, A. Teiwes

Die Waschmittelindustrie ist als Hersteller von Consumer Goods wie kaum eine andere Industrie den großen Megatrends unterworfen. Einer davon ist Nachhaltigkeit – seit Jahren das meistgenannte Schlagwort und ein Treiber für eine Vielzahl an Innovationen. Seit 2009 gibt es nachhaltige Biotenside: Alternative Komplexbildner wie  $\alpha$ -ADA oder MGDA-Na<sub>3</sub> ersetzen Phosphate und werden mittlerweile aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Dem Zukunftsinstitut zufolge sorgt der Megatrend Neo-Ökologie für eine Neuausrichtung der Werte der globalen Gesellschaft von Kultur und Politik, und wird die 2020er Jahre prägen wie kein anderer Trend [1]. Verbraucher wie auch Geschäftspartner fragen nach transparenter Wertschöpfung und ob soziale Aspekte berücksichtigt werden. Eine lückenlose Rückverfolgbarkeit ist längst Standard. Die seit einigen Jahren geführte Mikroplastikdiskussion fordert ein Umdenken, wenn es um verkapselte Duftstoffe geht oder die Fasern der Funktionskleidung aus dem Abwasser gefischt werden müssen. Lösungen für all diese Anforderungen sind nur realisierbar, wenn die Chemiebranche und die Gerätehersteller eng zusammenarbeiten. Innovative Rohstoffe sind nur eine Seite der Medaille. Technologischer Fortschritt beim Wäschewaschen ist der andere.

### Zusammenspiel der Kräfte

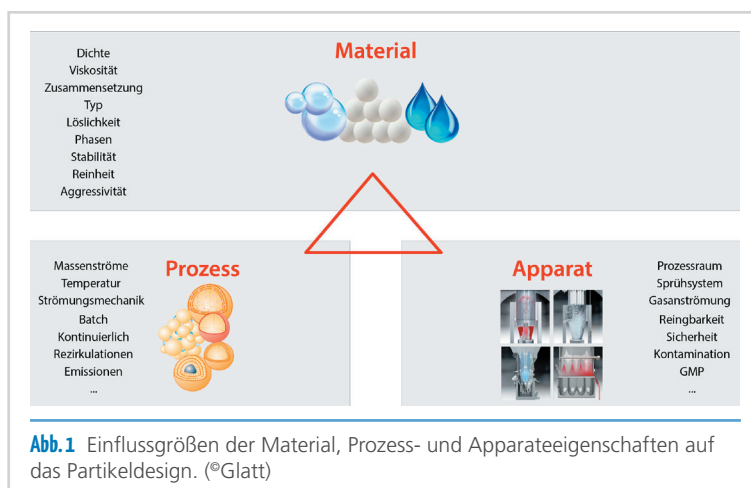
Die Einsparung von Ressourcen, im Wesentlichen sind das Wasser und Energie, wirft grundlegende Fragen auf. Betrachtet man den Reinigungskreis, der die Reinigungswirkung in vier Bereiche – Temperatur, Zeit, mechanische Kraft und chemische Wirksamkeit – einteilt, so wird sehr schnell klar, dass bei Reduzierung einer Komponente die anderen Bereiche entsprechend effizienter werden müssen.

- Für Niedrigtemperaturwaschmittel ist eine Fleckentfernung deutlich schwieriger und erfordert Katalysatoren, die entsprechende Bleichmittel aktivieren.
- Eine thermische Inaktivierung von Bakterien kann bei Temperaturen < 40 °C nur durch Biozide erfolgen, diese sind jedoch kritisch, weil sie Resistenzen fördern.
- Energieeinsparung kann durch mehr mechanische Kraft in der Waschmaschine kompensiert werden, was aber für synthetische Fasern ein mehr an Mikroplastik bedeutet.

So entstehen für viele Optimierungsansätze häufig gegensätzliche Effekte, die genau abgewogen werden müssen. Am einfachsten umsetzbar bleibt letztlich eine Verbesserung der Waschaktivität und eine Verlängerung der Waschzeiten, was im Smart Home vermutlich eher akzeptiert wird als im Wäschekeller eines Mehrfamilienhauses. Für die Optimierung der Reinigungswirkung sind zwei Gruppen von Inhaltsstoffen besonders wichtig: Tenside und Katalysatoren, vor allem die Enzyme. Kompaktere Waschmittel reduzieren darüber hinaus den Verbrauch an Rohstoffen und Verpackungsmaterialien.

### Der große Wurf gelingt über kleine Partikel

Sinnvolle Stellschrauben gibt es viele: kompaktere Schüttdichten, verbesserte Dosierbarkeit, eine gleichbleibende Zusammensetzung verschiedener Komponenten. Spielräume bieten sich auch bei spezifischen Formen, Größen und der Freisetzung von einzelnen Inhaltsstoffen. Voraussetzung für entsprechende Lösungen sind Technologien wie die Wirbelschichttechnologie, die ein spezifisches Partikeldesign ermöglichen (Abb. 1). Auch die Synthese mittels chemischer Reaktion ist möglich, indem die verschiedenen Bereiche der Wirbelschicht gezielt genutzt werden, um unterschiedliche Flüssigkeiten gleichzeitig zu versprühen. Durch die Vielzahl der Optionen lassen sich die unterschiedlichsten Endprodukteigenschaften erzielen. Beeinflusst werden diese von den Eigenschaften der Ausgangsstoffe, der Anlagengeometrie und der Auswahl der Verfahrensparameter.



## Geniale Biokatalysatoren: Herausforderung Enzymformulierung

Am Beispiel der Enzymgranulation lässt sich die Abhängigkeit der verschiedenen Einflussgrößen gut darstellen. Enzymen kommt als Biokatalysator eine besondere Rolle im Waschmittel zu. Sie spalten im Gewebe spezifisch organische Substanzen, die in kleinen wasserlöslichen Bruchstücken leicht ausgewaschen werden können. Proteasen sind für eiweißhaltigen Schmutz, Lipasen für fettartige Flecken zuständig. Cellulasen hingegen werden für die Glättung von Fasern eingesetzt. Als hochmolekulare Proteine sind Enzyme temperaturempfindlich und potenzielle Allergene, die bei Kontakt oder Inhalation sensibilisierend wirken. Für Arbeitsbereiche, in denen ein dauerhafter Kontakt mit Enzymstaub gegeben ist, gelten strenge Richtwerte. Bei der Waschmittelproduktion werden Konzentrationen von  $\leq 15 \text{ ng/m}^3$  in der Umgebungsluft gefordert, um eine Sensibilisierung zu vermeiden [2]. Granulierte, kompakte Enzympartikel bieten einen mehrfachen Nutzen, da sie kaum Abrieb zeigen und zusätzlich leicht mit einem Film zu beschichten sind (Abb. 2). Dadurch wird ein zusätzlicher Schutz des Anwenders erzielt und das Enzym selbst weist eine deutliche verbesserte Lagerstabilität im Waschmittel auf. Um die verschiedensten Applikationen – vom Pulver über pelletförmige Kompaktwaschmittel bis hin zu Tabs für die Spülmaschine – herstellen zu können, sind unterschiedlich große Enzympartikel und Formulierungen mit abgestimmter Aktivität gefordert.



Abb. 2  
Enzymgranulat

## Endprodukteigenschaften: Abriebstabilität und Partikelgröße

Ist das Ziel ein staubfreies Enzympartikel mit variabel einstellbarer Partikelgröße, das außerdem gleichmäßig rund ist und eine ebenmäßige Oberfläche aufweist, sind verschiedene Verfahren möglich. Enzyme werden durch Fermentation gewonnen und fallen als Lösung mit einem sehr geringen Anteil an Trockensubstanz an. Traditionell erfolgt die Trocknung im Sprühturm, wo die Trocknungszeit durch die Fallhöhe limitiert wird. Aufgrund der Anlagengeometrie müssen die zerstäub-

ten Flüssigkeitströpfchen innerhalb von wenigen Sekunden trocknen, bevor sie am unteren Auslass ausgetragen werden. Das Resultat ist ein feines Pulver. Eine integrierte Agglomeration durch die Rückführung von Staubteilchen optimiert die Produkteigenschaften in puncto Partikelgröße, aber nicht die Abriebstabilität (Abb. 3) [3]. Verändert sich die Sprühhichtung, führt der gleiche Vorgang des Zerstäubens und Trocknens mit rückgeführten Staubteilchen zu völlig anderen Partikeln (Abb. 4).

## Sprühgranulation bringt Enzyme in Form

Während sich die Staubteilchen im Sprühturm mit der Sprühhaltung zu einem Agglomerat verbinden, dienen sie bei der Sprühgranulation in einem Strahlschichtapparat (einer Weiterentwicklung der Wirbelschicht, Abb. 5) als Starterkerne für ein kontinuierliches Layering. Durch die Umkehrung der Sprühhichtung und die spezielle Geometrie der Sprühzone in der Prozesskammer werden die fein zerstäubten Tröpfchen der Enzymlösung auf der Oberfläche der Starterkerne gespreitet. Sie verdampfen direkt im Bereich der Strahlschicht um die Düse herum. Die benötigte Energie wird dem konditionierten Luftstrom in der unmittelbaren Produktumgebung entzogen. Das reduziert die thermische Belastung auf die sensiblen Eiweißmoleküle. Die getrockneten Granulate fallen zurück und werden solange an der Sprühdüse vorbeigeführt, bis sie schließlich ausgetragen werden. Die Größe wird durch Aussieben der gewünschten Fraktion bestimmt. Der abgesiebte Feinanteil wird ebenso in den Prozess zurückgeführt wie gemahlenes Oberkorn und bildet die neuen Starterkeime. Diese werden für eine stabile Prozessführung und eine gleichmäßige Partikelgrößenverteilung benötigt. Die Oberflächenbeschaffenheit hängt vom Feststoffgehalt, der Viskosität und der Klebrigkeit der Sprühhaltung ab. Ein steigender Feststoffgehalt führt zu einer rauerer Oberfläche und erhöht das Potenzial zur Staubbildung. Die Strahlschicht ist besonders geeignet, um Enzymlösungen zu gleichförmigen Granulaten zu trocknen, die ihre sehr kompakte, glatte

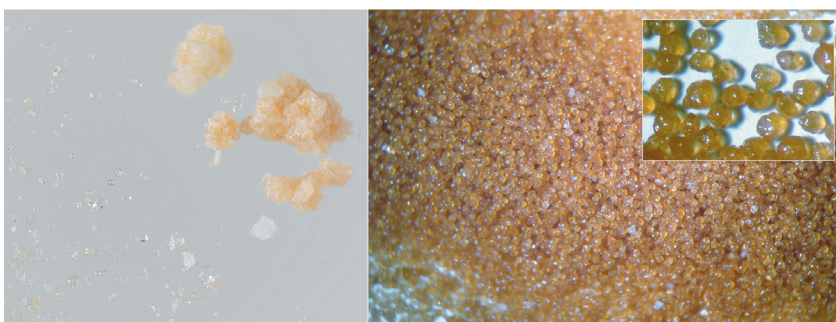


Abb. 3 & 4 Sprühgetrocknetes Enzympulver/Agglomerat und Sprühgranulate aus Enzymlösung. (©Glatt)



Abb. 5 ProCell-Apparat für das von Glatt patentierte Strahlschichtverfahren (EP 1 638678 B1). (©Glatt)





Abb. 6 Prinzip der Produktbewegung während der Strahlschichtgranulation im Glatt ProCell. (©Glatt)

Oberfläche aus niedrigkonzentrierten Lösungen aufbauen (Abb. 6).

## Trocknung, Agglomeration, Synthese

Die meisten Verfahren der Partikelformulierung arbeiten rein physikalisch und basieren auf Trocknungs- und Agglomerationsprozessen. In Kombination mit der chemischen Synthese ergeben sich weitere vielfältige Formulierungsmöglichkeiten für Aktivstoffe und komplette Gemische. Vorteilhaft ist hierbei, dass sich mehrschrittige Herstellverfahren wie etwa die nasschemische Synthese kombiniert mit Filtration und Trocknung sich in einem einzigen Verfahrensschritt abbilden lassen. Sie führen zu dem gewünschten, definierten Endprodukt mit Eigenschaften, die mit anderen Verfahren nicht so nicht erzielt werden können.

## Reaktive Sprühgranulierung und reaktive Bindemittelgranulierung

Das Verfahren der reaktiven Sprühgranulation gewinnt in den verschiedensten Anwendungsbereichen immer mehr an Bedeutung (Abb. 7). Bereits in den 1990er Jahren hat Glatt Ingenieurtechnik technische Lösungen für die reaktive Granulation von Natriumpercarbonat als bleichende oder oxidierende Waschmittel-

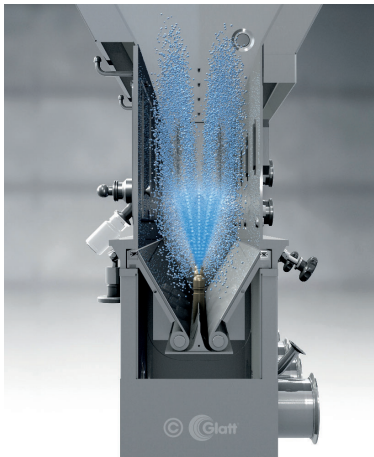


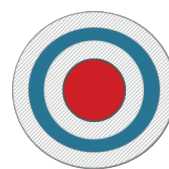
Abb. 7 Reaktive Sprühgranulierung und reaktive Bindemittelgranulierung. (©Glatt)

komponente in Wirbelschichtbetten entwickelt und patentiert [EP 0787 682 B1]. Die zentrale Herausforderung besteht darin, die chemische Reaktion von Wasserstoffperoxid und Natriumcarbonat in der Wirbelschicht ablaufen zu lassen. Werden jedoch die beiden Reaktandenlösungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumcarbonat gemeinsam durch ein und dieselbe Sprühdüse in die Wirbelschicht eingebracht, kommt es in der Regel nach kurzer Betriebszeit zur Kristallisation der Komponenten. Das verstopft die Sprühdüse und führt zu Betriebsunterbrechungen.

Gemäß dem deutschen Patent [DE 20 60 971] wird Natriumpercarbonat mithilfe von Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellt. Dabei werden im Wirbelschichtapparat über zwei getrennte Sprühdüsen ein Wasserstoffperoxid und eine Sodalösung auf Natriumpercarbonat-Kerne gesprüht, wobei gleichzeitig Wasser verdampft wird. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass eine innige und homogene Vermischung der beiden wässrigen Lösungen schwer zu erreichen ist, wenn die Reaktionspartner über zwei oder mehrere getrennte Sprühdüsen räumlich getrennt voneinander in den Granulationsapparat eingebracht werden. Eine innige Mischung und chemische Reaktion der Rohstoffe ist jedoch unbedingt erforderlich, um homogene Natriumpercarbonat-Partikel mit hohen Aktivitäten und Ausbeuten zu erhalten.

## Das Spiel mit der Zerstäubungstechnik

Die Aufgabe der oben genannten Erfindung war, einen speziellen Sprühdüsentyp zur Verwendung in reaktiven Sprühgranulationsprozessen zu integrieren. Die innige Vermischung der Edukte sollte zu einer besseren Produktqualität und Ausbeute führen, was direkt nach der Injektion in den Sprühnebel erreicht wird. Spezial-Sprühdüsen dieses Typs sind als Mehrstoffdüsen (z.B. Drei- oder Vierstoffdüsen) so ausgelegt, dass im konkreten Fall zwei Sprühlösungen getrennt zum Düsenaustritt gefördert und mithilfe von einem oder zwei separaten Zerstäubungsmitteln pneumatisch vernebelt werden (Abb. 8).



Vier-Stoff-Düse

Zerstäubungsluft 2

Sprühflüssigkeit 2

Zerstäubungsluft 1

Sprühflüssigkeit 1

Zerstäubungsluft 1

Sprühflüssigkeit 2

Zerstäubungsluft 2

Abb. 8 Ein Düsensystem mit ringförmigen Gasleitungen sorgt dafür, dass hochreaktive Lösungen sich erst im Sprühkegel innig vermischen. (©Glatt)

Die verschiedenen Flüssigkeits- und Zerstäubungsgasleitungen sind konzentrisch angeordnet: Flüssigkeit 1 wird im Zentrum der Anordnung bis zur Düsen Spitze gefördert, wo eine ringförmige Gasleitung für die Zerstäubung sorgt. Die Einheit ist wiederum ringförmig von einer zweiten Flüssigkeitsleitung umgeben, die von einer außenliegenden zweiten Zerstäubungsgasleitung ummantelt wird. Dieser Aufbau sorgt bei getrennter Zuführung verschiedener Flüssigkeiten dafür, dass sich die beiden Sprühflüssigkeiten erst außerhalb der eigentlichen Düse im Sprühkegel direkt vermischen und dann im Sprühstrahl intensiv miteinander reagieren. Die Partikelbildung bzw. Granulation läuft dabei simultan ab. Dieses Grundprinzip lässt sich auch auf andere reaktive Wirbelschichtformulierungsverfahren wie Sprühgranulation, Agglomeration oder Coating anwenden, wenn eine Kombination der flüssigen Reaktandengemische über eine einzige Zerstäubungsdüse aus den oben genannten Gründen nicht möglich ist.

## Warum anionische Tenside in Kompartimenten behandelt werden

Ein weiteres Beispiel aus dem Bereich der reaktiven Granulierung von Detergenzien findet sich bei der Formulierung von anionischen Tensiden in Wirbelbetten. So kann beispielsweise die Formulierung von Natriumalkylbenzolsulfonat (LAS-Na), eines der weltweit am häufigsten verwendeten anionischen Tenside für Waschpulverformulierungen, durch Injektion von Alkylbenzolsulfonsäure (HLAS) auf eine fluidisierte Schicht von Natriumcarbonatpartikeln erfolgen. Durch die Neutralisation bildet sich leicht ein trockenes Produkt, das zum Mischen mit anderen Waschmittelkomponenten und zur Kompression verwendet werden kann [4].

In einigen Fällen werden auch Strukturierungsmittel in den reaktiven Formulierungsprozess von LAS-Na integriert. Dabei treten die gleichen Hindernisse auf wie bei der reaktiven Sprühgranulation von Natriumpercarbonat. Ein Mischen aller Komponenten vor dem Sprühvorgang würde zur Verfestigung der Flüssigkeiten führen und damit den Einspritzprozess stören. Mehrstoffdüsen oder eine Kompartimentierung, also die Einteilung in Reaktionsräume, helfen, diese stoffbezogenen Herausforderungen unkompliziert zu beseitigen. Im Allgemeinen bestehen die zentralen Herausforderungen bei der reaktiven Sprühgranulation zur Partikelformulierung im Zusammenspiel von Reaktions- und Partikelwachstumskinetik sowie Benetzungs- und Trocknungsverhalten der fluidisierten Partikel. Daraus ergibt sich ein besonderer Bedarf für die Gestaltung der Verweilzeitverteilung, der Einstellung der Flüssigkeitsinjektionen und der thermodynamischen Bedingungen. Insbesondere für den Übergang von der Batch- zur kontinuierlichen Verarbeitung muss dieses Wechselspiel berücksichtigt und für eine erfolgreiche Prozessentwicklung weiter untersucht werden.

Werden horizontale Wirbelbetten in mehrere Zonen unterteilt, engt dies die Verweilzeitverteilung ein, vergleichmäßig die Strömung und ermöglicht so, mehrere (unterschiedliche) Schritte zur Verarbeitung oder Reaktion und Trocknung in einem kontinuierlich betriebenen Apparat auszuführen. Dies ermöglicht neuartige Produktformen, Herstellprozesse und wirkt sich auch direkt auf die Produkthomogenität aus. So kann zum Beispiel in der ersten Zone eine reaktive Sprühgranulation durchgeführt werden und in einer dem Apparat nachgeschalteten Zone eine anschließende Trocknung, Kühlung oder andere Art der thermischen Behandlung erfolgen. Die Kompartimentierung eignet sich zudem, um die Zufuhr von unverträglichen Substanzen in verschiedene Verarbeitungszonen zu trennen.

## Fazit: Und es kommt doch auf die Größe an!

Hochreaktive Waschmittelkomponenten sind umso sicherer und leichter handhabbar, wenn die Partikel eine kompakte Struktur, eine gewisse Größe und dichte Oberflächenstruktur aufweisen. Mit Wirbelschicht und Strahlschicht bieten sich zwei State-of-the-Art Technologien an, ein maßgeschneidertes Partikeldesign für eine sichere Anwendung und eine perfekte Reinigungsperformance zu ermöglichen.

## Referenzen

- [1] zukunftsInstitut. <https://www.zukunftsinstitut.de/dossier/megatrend-neo-oe-kologie/>. Aufgerufen am 31.07.2020.
- [2] Cyril Martela, Gunnar D. Nielsen, Adriano Maric, Tine Rask Lichta, Lars K. Poulsen (2010). SCIENTIFIC / TECHNICAL REPORT submitted to EFSA. Bibliographic review on the potential of microorganisms, microbial products and enzymes to induce respiratory sensitization 1, CFP/EFSA/FEEDAP/2009/02: Seite 12 ff.
- [3] Kessler, H.G (2011). Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik - Molkereitechnologie. 2. Nachdruck. Verlag A Kessler: Seite 270 ff.
- [4] Sarah Germaná, Stefaan Simons, Judith Bonsall, Brendan Carroll. LAS acid reactive binder: Wettability and adhesion behaviour in detergent granulation. Powder Technology. Vol. 189, Issue 2, Jan. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.012>

## Kontakt

Gudrun Ding | Head of Business Development Process Technology  
Arne Teiwes | Verfahrenstechnik, Stellv. Leiter Technikum und F&E

Glatt Ingenieurtechnik GmbH  
Nordstraße 12  
99427 Weimar | Deutschland

[www.glatt.com/ptf](http://www.glatt.com/ptf)