

**Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Umwelt- und
Naturstoffverfahrenstechnik**

Lehrstuhl für Thermische und Umweltverfahrenstechnik

Prof. Dr.-Ing. G. Härtel



Abschlussbericht für die Max-Buchner-Forschungstiftung

Bearbeiter: M.Sc. Gerardo Bermejo-Acosta

Thema: Hochdruckextraktion von Naturstoffen mit nahe-/
überkritischem CO₂ unter Einbindung eines Membran-
trennverfahrens

Kennziffer: 2633

Berichtszeitraum: 01.07.2005 – 30.06.2007

Abstract:

Das abgeschlossene Projekt befasste sich mit der nahe- bzw. überkritischen Extraktion der Polyfructose Inulin aus Pflanzen und der anschließenden Abtrennung des Wertstoffes aus dem beladenen Lösungsmittel mit Hilfe eines Nanofiltrationsverfahrens (Keramikmembran) unter Hochdruckbedingungen.



1. Einleitung

Das abgeschlossene Projekt beschäftigte sich mit Kombination aus nahe- bzw. überkritischer Extraktion der Polyfructose Inulin und der nachgeschalteten Abtrennung des Wertstoffes aus dem Lösungsmittel in einem Membranverfahren unter Hochdruckbedingungen. So kann durch den Membraneinsatz eine vorteilhafte, beinahe „isotherme-isobare“ Prozessführung erreicht werden.

Bei der untersuchten Substanz Inulin handelt es sich um ein pflanzliches Reservekohlenhydrat mit einer linearen Struktur aus 2 bis 200 Fructose-Einheiten, die am Ende mit einem Glucosemolekül versehen ist (siehe Abb. 1). In Tabelle 1 ist eine Auswahl an Pflanzen mit hohem Inulingehalten aufgeführt. Inulin wird aufgrund seiner probiotischen Eigenschaften, der Gelbildungsfähigkeit (Fettersatz), der Steigerung der Calciumresorption, des geringen Energiewertes (Diabetiker) und seiner möglichen krebsvorbeugenden Eigenschaften in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Neben diversen weiteren Einsatzmöglichkeiten (z.B. Medizin, Pharmazie, Polymere) dient es auch als Ausgangsstoff für die Herstellung von Zucker [1].

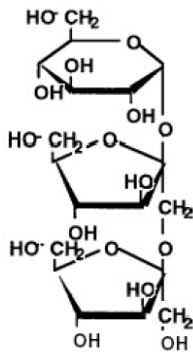


Abbildung 1: Inulinstruktur mit einem Polymerisationsgrad DP von 3

Tabelle 1: Ausgewählte Pflanzen mit hohem Inulingehalt [2] und [3]

Pflanzenart	Inulingehalt wt%	Inulingehalt, i. d. Ts. wt%
Artischocke	5	70
Dahlien	15 – 20	72
Schwarzwurzel	13	75
Topinambur	16 – 22	75 – 80
Zichorie	16 – 22	78 – 80
Knoblauch	15 – 25	k. A.
Agave	15 – 20	k. A.

2. Experimentelles Vorgehen

Die für dieses Projekt durchgeführten Experimente umfassen die folgenden Bereiche: Bestimmung der Löslichkeit von unterschiedlichen Inulinsorten in verschiedenen flüssigen Lösungsmitteln, Bestimmung einiger Gleichgewichtsbeladungen von Inulin in verdichteten Gasen (CO₂ und R134a), Permeationsversuche mit CO₂ und Versuche zum Einsatz des Membranverfahrens zur Inulinabtrennung aus der überkritischen Phase.

Die quantitative Inulin-Analyse erfolgte mittels eines Glucose/Fructose/Saccharose-Tests von R-biopharm (Art.Nr. 10716260035) nach einer 45-minütigen chemischen Hydrolyse der Polyfructose mit konz. HCl bei 50 °C.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Löslichkeit von Inulin in verschiedenen flüssigen Lösungsmitteln

Um eine erste Vorauswahl für den späteren Einsatz als Modifier treffen zu können, wurde die Löslichkeit von Inulin in verschiedenen flüssigen Lösungsmitteln untersucht. Als Lösungsmittel wurden dest. Wasser, Ethanol, ein Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1 vol%), Aceton und iso-Propanol eingesetzt.

Darüber hinaus kamen auch drei verschiedene Sorten an Inulin zum Einsatz: Zum einen Inulin aus Zichorien (2x) und zum anderen Inulin aus Dahlien. So konnte neben dem Einfluss

des Lösungsmittels zusätzlich der Einfluss der Inulinherkunft auf die Löslichkeit untersucht werden. Die beiden Inulinsorten wurden bei Fluka BioChemika erworben (Art.Nr. 57610 bzw. 57614). Der Effekt der unterschiedlichen Molmassenverteilung auf die Löslichkeit in Wasser wurde durch den Vergleich der Inulinproben von Fluka (~ 5000 g/mol) mit einer Inulinprobe von der Firma „Orafti“ untersucht. Das verwendete Produkt „Beno Gr“ entspricht dabei mit seiner mittleren Molmasse von rund 2250 g/mol der nativen Inulinzusammensetzung in der Pflanze [4].

In der nachfolgenden Abbildung 2 ist die Beladung von Inulin in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur und der Inulinherkunft graphisch dargestellt.

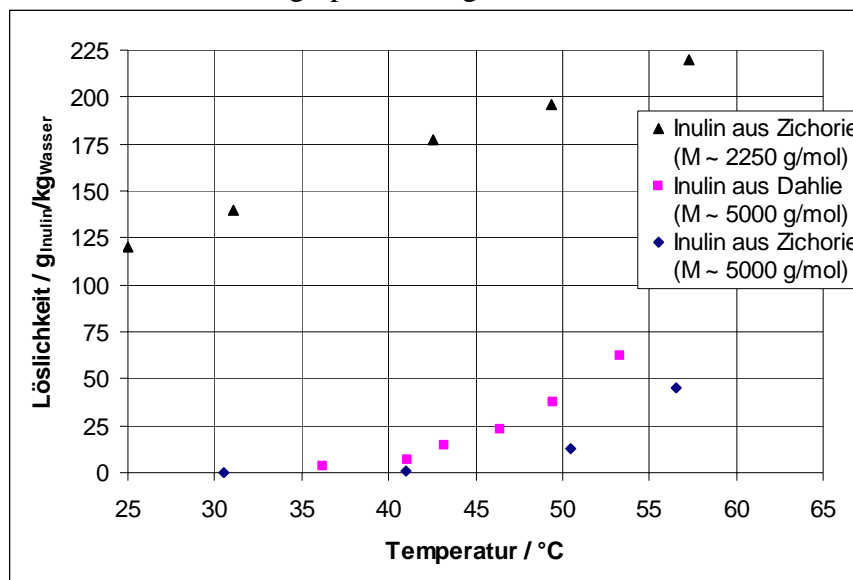


Abbildung 2: Inulinlöslichkeit in dest. Wasser in Abhängigkeit der Temperatur und der mittleren Inulinmolmasse

Für die Ethanol-Wasser-Mischung ließ sich nur eine sehr geringe Löslichkeit von Inulin (Zichorie, ~ 5000 g/mol) erreichen. Für die drei anderen untersuchten Lösungsmittel Ethanol, Aceton und iso-Propanol wurden aufgrund der noch geringeren Löslichkeiten keine weiteren Experimente durchgeführt. Die Löslichkeit lag für alle drei Lösungsmittel deutlich unter $1,4 \text{ g}_{\text{Inulin}}/\text{kg}_{\text{Lösungsmittel}}$ bei einer Temperatur von $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, ergab sich für die drei verschiedenen Inulinsorten ein deutlich unterschiedlicher Löslichkeitsverlauf. Grund hierfür ist die unterschiedliche Kettenlängenverteilung bzw. Molmassenverteilung der Inulinpolymere. Der Einfluss der Kettenlängenverteilung auf die Löslichkeit wird auch durch [5] bestätigt. Die in [5] aufgeführte Löslichkeit in Wasser liegt bei $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für das „Standard Inulin“ (Fructosemonomeranzahl 2 bis 60) bei 120 g/l und für das „High Performance Inulin“ (Fructosemonomeranzahl 10 bis 60) bei 25 g/l .

Wie in der Literatur beschrieben, löst sich Inulin mit der niedrigeren mittleren Molmasse um ein Vielfaches besser gegenüber den größeren Molmassen. Die Löslichkeit des „nativen“ Inulins deckt sich mit der Löslichkeit des bei [5] aufgeführten „Standard Inulin“.

Im Weiteren wird wegen seines nativen Charakters ausschließlich das Inulin „Beno Gr“ von Orafti für die Versuche mit dem Modellsystem verwendet.

3.2 Ultraschallextraktion der Zichorienwurzel

Neben dem Einsatz von „Beno Gr“ als Inulinreinstoff für Modelllösungen und für die Extraktion mit verdichteten Gasen wurden auch Zichorienwurzeln extrahiert. Die groben Wurzelstücke „Radix Cichorii“ von Caesar&Loretz GmbH (Art.Nr. 671) wurden in einer

handelsüblichen Kaffeemühle weiter zerkleinert und in einem Ultraschallbad bei 55 °C – 60 °C über eine Stunde extrahiert. Die mittlere Korngröße betrug dabei 0,51 mm bei einem Feuchtegehalt von 10,8 %. Der Extrakt hatte eine dunkelbraune Färbung.

Tabelle 2 fasst die Ergebnisse der Ultraschallextraktion zusammen und erlaubt einen Vergleich mit Literaturwerten.

Tabelle 2: Übersicht der Ultraschallextraktionsergebnisse im Vergleich mit Literaturwerten

		Versuch 1	Versuch 2	[7]
Pflanze		Zichorie	Zichorie	Zichorie
Polymerisationsgrad DP		9	11	8-15
Inulingehalt, trockene Einwaage wt%		40,5	43,2	k. A.
Zusammensetzung bezogen auf trockene Extraktmenge wt%	Inulin	---	74,0	85
	Saccharose	---	22,9	10,2
	Glucose	---	0,3	1,2
	Fructose	---	3,0	3,4
	Summe	---	100,2	99,8

Die ermittelten Extraktionsergebnisse decken sich mit den Literaturwerten – allein der Inulingehalt in der Trockensubstanz ist mit ca. 40 % (nach Literatur max. 80 %) sehr niedrig.

3.3 Gleichgewichtsbeladung von Inulin in verdichteten Gasen

Da in der Literatur keine Gleichgewichtsdaten von Inulin in verdichtetem CO₂ gefunden werden konnten, wurden im nächsten Schritt einige Gleichgewichtsdaten für verschiedene Druck- und Modifizierbedingungen bei konstanter Temperatur ermittelt. Dies diente zum grundsätzlichen Nachweis der Inulinlöslichkeit in verdichtetem CO₂(-Gemisch) und zur Abschätzung von geeigneten Versuchsbedingungen für die spätere Extraktion von Inulin aus Pflanzenmaterial. Die Bestimmung der Gleichgewichtsbeladungen erfolgte mit Hilfe eines Schüttelautoklaven mit einer Extraktionsdauer von 3 Stunden.

In Tabelle 3 sind die ermittelten Beladungen für die einzelnen Versuche gegenübergestellt.

Tabelle 3: Übersicht über die Inulinbeladung für verschiedene Versuchsbedingungen

Versuch	Temperatur °C	Druck bar	CO ₂ -Dichte kg/m ³	Modifizieranteil wt%	Inulinbeladung g _{Inulin} /kgCO ₂
1	50,1	97	360	---	0,8
2	50,3	118	515	---	0,5
3	50,1	169	746	---	0,6
4	50,1	197	778	---	0,5
5	50,1	119	---	6,2 (Wasser)	1,8
6	50,1	118	---	6,2 (Ethanol)	1,7

Die Vorversuche mit reinem Inulin zeigten, dass Inulin mit überkritischem CO₂ extrahiert werden kann. Die Inulinbeladung in CO₂ wies bei einer konstanten Versuchstemperatur von 50 °C eine geringe Druckabhängigkeit im Bereich von 100 bar bis 200 bar auf.

Wie erwartet brachte der Einsatz eines Modifiers eine Steigerung der Inulinbeladung im Lösungsmittel, bei den Versuchen stieg die Beladung um das 2-fache.

Für die Extraktion der Zichorienwurzel mit den Lösungsmitteln CO₂ und R134a wurden jeweils 4 g der gemahlene Fraktion vorgelegt.

Die Beladungen aus den Versuchen mit reinem Inulinpulver konnten bei der Zichorienextraktion nicht erreicht werden. Aufgrund der Beladungssteigerung von

ca. 0,004 g_{Inulin}/kg_{CO₂} bei 100 bar auf 0,012 g_{Inulin}/kg_{CO₂} bei 200 bar und 0,04 g_{Inulin}/kg_{CO₂} bei 200 bar für CO₂ + 10 wt% Methanol wurde aus konstruktiven Gründen 200 bar bzw. 150 bar für die weiteren Versuche gewählt.

Abbildung 4 und 5 zeigen weitere Ergebnisse der Extraktionsversuche bezüglich des Einflusses der Modifizierwahl und der Modifizierbeladung im Lösungsmittel CO₂:

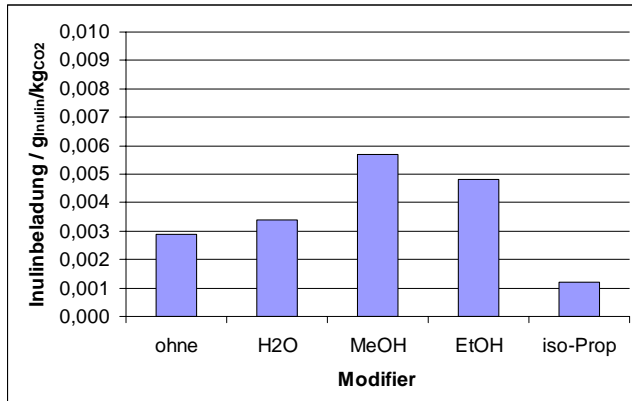


Abbildung 4: Inulinbeladung in Abhängigkeit des Modifiers bei 50 °C/ 200 bar / 6 wt%

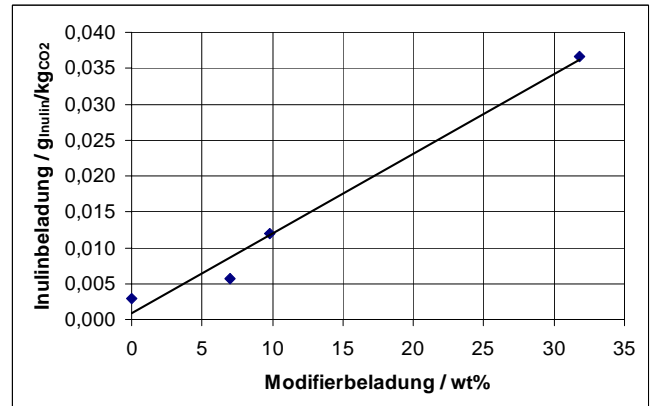


Abbildung 5: Inulinbeladung in Abhängigkeit der Methanol-Modifizierbeladung

Das beste Extraktionsergebnis ergab sich für die Wahl von Methanol als Modifizierzusatz; etwas geringer lag die Inulinbeladung bei Ethanol als Modifizier. Durch den Gehalt an Modifizier im Lösungsmittel CO₂ konnte die Inulinbeladung erheblich gesteigert werden.

Wegen der niedrigen Beladung an Inulin in CO₂ wurde alternativ mit R134a experimentiert. Der Vergleich der Lösungsmittel zeigt bei T = 50 °C und p = 200 bar folgendes Ergebnis:

Tabelle 4: Vergleich der Lösungsmittel R134a und CO₂ bezüglich der Inulinextraktion

Lösungs- mittel	Methanolbeladung wt%	DP	Inulinbeladung g _{Inulin} /kg _{Lsgmittel}	Extraktbeladung g _{Extrakt} /kg _{Lsgmittel}
CO ₂	0 / 10	4	0,003 / 0,012	0,3 / 2,0
R134a	0 / 10	4	0,001 / 0,045	0,5 / 2,3

Die Ergebnisse der Extraktionen mit den beiden Lösungsmitteln glichen sich in der extrahierten Inulinkettenlänge, die für beide Versuche bei 4 lag, und unterschieden sich nur gering in der Extraktbeladung.

Bei der Inulinbeladung ergab sich ein uneinheitliches Bild. Ohne den Einsatz von Modifiern war die Inulinbeladung bei der CO₂-Extraktion um das 3-fache höher, während sich dies beim Einsatz von MeOH als Modifizier umkehrte.

3.4 Membranverfahren

Für die Abtrennung des Inulins aus der überkritischen Phase wurde ein neues Membranmodul entwickelt und angefertigt. In Tabelle 5 sind die Daten der Membranzelle zusammengefasst, und in Abbildung 6 ist der Aufbau der Membranzelle schematisch dargestellt.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Daten der Membranzelle

Zellenvolumen cm ³	Membranfläche cm ²	max. Druck bar	max. Temperatur °C
ca. 50	48	200	80

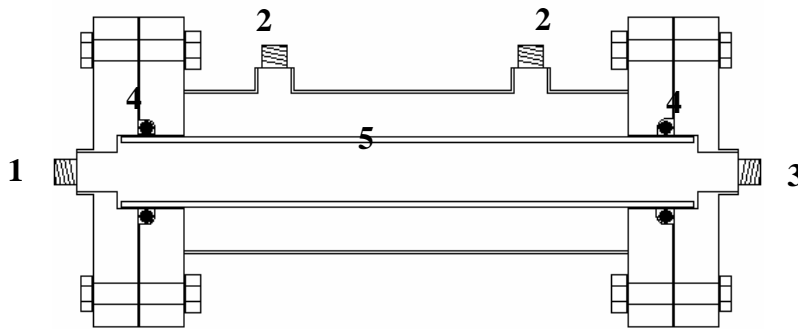


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Membranzelle

- 1) Feed 2) Permeat 3) Retentat 4) Dichtung
- 5) Rohrmembran

Aufgrund unterschiedlicher Vorteile wurde ein Rohrmodul realisiert, in das verschiedene keramische Einkanal- bzw. Mehrkanal-Membranen eingebaut werden können. Für die Versuche erfolgte die Festlegung auf eine Al₂O₃ gestützte TiO₂-Membran mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,9 nm der Firma Inopor.

Da bei verdichtetem CO₂ aus der Literatur eine Quellungsproblematik bezüglich von Polymeren bekannt ist [6], wurden nach fehlgeschlagenen Dichtigkeitstests die herstellerseitigen Viton-Dichtungen durch NBR-O-Ringen ersetzt. Aus [6] ist bekannt, dass NBR eine geringe Quellung durch verdichtetes CO₂ über einen weiten Druckbereich aufweist und somit für den Einsatz geeignet erscheint. Bei den durchgeführten Dichtigkeitstests mit NBR ergab sich im Bereich des Membranberstdrucks (45 bar) ein druckstabiles Verhalten.

3.4.1 Permeationsversuche mit CO₂

Für die angestrebten Betriebsparameter von p = 150 / 200 bar und T = 50 °C für die späteren Rückhalteversuche wurden die Flüsse und die Permeabilitäten von CO₂ für die eingesetzte Membran in Abhängigkeit des Differenzdrucks ermittelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung gezeigt:

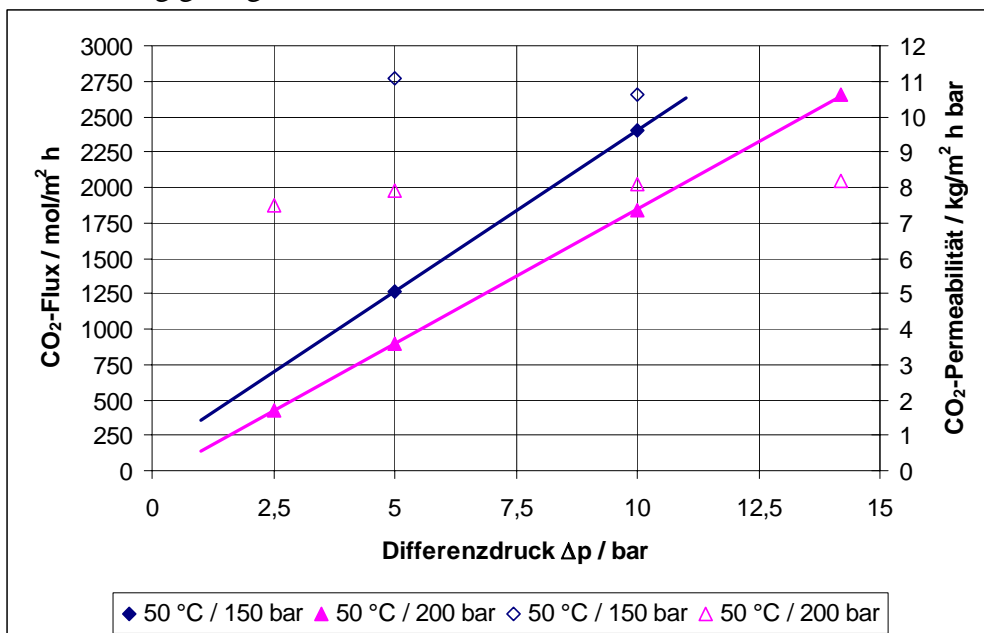


Abbildung 7: CO₂-Flux und Permeabilitäten in Abhängigkeit des Differenz- und des Feeddrucks

Der CO₂-Flux durch die Membran und damit auch die Permeabilität war bei 150 bar größer als bei 200 bar. Die Permeabilität für 150 bar lag um ca. 25 % über der bei 200 bar, was sich in einer größeren Steigung des CO₂-Flux niederschlägt. Die Permeabilitäten bleiben, wie zu erwarten, für die unterschiedlichen Differenzdrücke konstant. Die Durchflüsse durch die Keramikmembran liegen in der Größenordnung der in der Literatur beschriebenen Werte.

3.4.2 Rückhalteversuche

Die Rückhalteversuche wurden mit der Modelllösung aus Inulinpulver durchgeführt. In einem ersten Versuch wurde die prinzipielle Abtrennbarkeit von Inulin aus einem beladenen CO₂-Strom untersucht. Weitere Versuche wurden bei höherem Druck und systematisch variierten Differenzdrücken durchgeführt. Die Temperatur im Vorlageautoklav und im Membranmodul betrug jeweils 50 °C. Die Werte für die einzelnen Versuche sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Übersicht der Rückhalteexperimente

Inulinvorlage g _{Inulin} /kg _{Wasser}	Versuchsdauer s	Feedstrom g _{CO₂} /min	Feeddruck bar	Differenzdruck bar	Rückhalt %
24,3	3900	15,8	115	12	62
100	1053	10	150	2,5	74
100	1076	10	150	5	75
100	1805	10	150	10	33

Als erstes zeigen die gewonnenen Daten, dass ein Rückhalt von Inulin durch die keramische Nanofiltrationsmembran erreicht wird. Obwohl aufgrund des hohen Molekulargewichts von ca. 2250 D eine nahezu vollständige Abtrennung erwartet wird, konnte bei den Versuchen bestenfalls ein Rückhalt von 75 % erreicht werden. Dies ist wahrscheinlich auf die längliche Polymerstruktur und die Molmassenverteilung des Inulins zurückzuführen.

Bei der Auswertung weiterer Versuche ergab sich für gleiche Versuchsbedingungen eine zeitliche Abnahme des CO₂-Flusses durch die Membran, was auf eine Deckschichtbildung auf der Membran bzw. auf eine Verblockung der Membranporen zurückzuführen ist. Diese Deckschichtbildung konnte an der ausgebauten Membran visuell bestätigt werden und sollte Gegenstand bei zukünftigen Untersuchungen zur Regeneration solcher Membranen sein.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Extrahierbarkeit von Inulin mittels verdichteter Gase (CO₂ und R134a) ist gegeben. Es werden dabei jedoch bevorzugt die kurzkettigen Moleküle gelöst, was zu einer Verschiebung der mittleren Kettenlänge führt. Die Inulinbeladungen des CO₂ sind für das Inulinpulver wesentlich höher als die erreichten Beladungen im Fall der Zichorienwurzel, fallen aber insgesamt sehr niedrig aus. Die Beladungen können durch den Einsatz von Methanol als Modifier um ein Vielfaches gesteigert werden. Als alternatives Lösungsmittel könnte R134a ebenfalls mit Modifizierzusatz höhere Beladungen ermöglichen.

Eine Abtrennung des Inulins wird durch das Nanofiltrationsverfahren mit der TiO₂-Membran erreicht. Die auftretende Deckschichtbildung bedarf dabei weiterer Untersuchungen.

5. Literatur

- [1] Winkler, M.; *Einsatz von Inulin in der Lebensmitteltechnik*; Literaturarbeit; 2006; TU Bergakademie Freiberg
- [2] Walter, M.; *Biokonversion von Inulin zu DiFruktoseanhydrid III (DFA-III)*; Vortrag; Nordzucker InnoCenter und FAL
- [3] Silver, B.S.; *Process for making novel inulin fractions*; US 2002/0098272
- [4] Telefonische Auskunft von Herrn Dr. Walter (Orafti Germany) am 17.03.2006
- [5] Frank, A.; Technological functionality of inulin and oligofructose; *British Journal of Nutrition*; 87 Suppl. 2 (2002); S. 287-291
- [6] Rompf, F.; *Untersuchungen zur Permeation eines Kohlendioxid/Wasserstoff-Gasgemisches und zur Sorption von Kohlendioxid unter hohen Drücken in polymeren Werkstoffen*; Dissertation; 1996; TU Bergakademie Freiberg
- [7] Smits, G., de Leenheer, L.; Patent EP 0930317 A1