



KIT SCIENTIFIC REPORTS 7640

Chancen der Energiewende

**Wissenschaftliche Beiträge des KIT
zur 1. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, 19.06.2012**

Dr. Wolfgang Breh
Dr. Katharina Schätzler (Hrsg.)

NIR-inline-Monitoring für Hopfenextraktion in überkritischem CO₂

N. Igl-Schmid*, S. Johnsen[#], J. Schulmeyr*, G. Wiegand[#], A. Wuzik*, B. Zehnder⁺

[#] *Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT), Deutschland, E-mail: gabriele.wiegand@kit.edu, +49(0)721/608-26194,*

^{*} *NATECO₂ GmbH & Co. KG, Auenstrasse 18-20, 85283 Wolnzach, Deutschland,*

⁺ *SITEC-Sieber Engineering AG, Maur b. Zürich / Schweiz*

1 Einleitung

Überkritisches CO₂ wird vielfältig als Lösungsmittel für Trennprozesse in industriellem Maßstab eingesetzt, in untergeordnetem Masse auch für chemische Reaktionen, um diese in homogener Phase führen zu können und daraus kinetische Daten für Prozessmodellierung und Verfahrensoptimierung zu erhalten [1, 2].

In einem Technologietransferprojekt zwischen dem KIT und SITEC-Sieber Engineering AG wurde das NIR-inline-Monitoring-Modul SINASCO¹ (Abb. 1) entwickelt und zur Marktreife geführt. Es wird seit 2009 von der Fa. SITEC vertrieben [3, 4, 5, 6].

Vor Beginn dieses Projektes ergab eine Marktstudie, dass entsprechend dem damaligen Stand der Technik lediglich Standardzellen erhältlich waren entweder für hohe Temperaturen bei kleinen Drücken (300°C und 25 bar) oder für vergleichsweise niedrige Temperaturen bei hohen Drücken (50°C und 300 bar). Der Bedarf bei der Anwendung in der Extraktion mit überkritischem CO₂ liegt jedoch im Temperaturbereich von 40-80°C bei Drücken bis zu 750 bar (oder höher) und für Reaktionen bis zu 200°C und 350 bar (oder höher). Diese Lücke ist nun geschlossen mit Betriebsbedingungen bis 180°C und 1000 bar.

Bei der Extraktion von Naturstoffen in den Bereichen Lebensmittel, Nahrungsergänzungsmittel, pharmazeutische Wirkstoffe und Kosmetik wie auch bei der Reinigung von Schleifschlämmen und Präzisionsbauteilen mit CO₂ konnte bisher über den quantitativen Verlauf dieser energieintensiven Prozesse sowie den richtigen Zeitpunkt zum Beenden keine Angaben gemacht werden. Der Gehalt an Extrakt im Naturstoff hängt jedoch von vielen verschiedenen äußeren Einflussgrößen ab und kann daher variieren. Diese spezifischen Änderungen konnten

¹ Set-up for in-line NIR spectroscopic analysis in supercritical carbon dioxide

bisher nicht direkt erkannt und somit auch der Prozess nicht darauf abgestimmt werden. Daher wurden die Extraktionen bisher oft etwas verlängert, um eine vollständige Wertstoffgewinnung und insgesamt ein optimales Resultat zu gewährleisten. Bei der Hopfenextraktion wird durch schnelle, einfache Integration des mobilen NIR-inline-Monitoring-Moduls SINASCO direkt in den jeweiligen Prozess eine quantitative Visualisierung des Konzentrationsverlaufs ermöglicht. Eine Extraktion kann daher rechtzeitig und kostensparend beendet werden, denn durch Verkürzung der Extraktionszyklen ergibt sich eine erhöhte Kapazität der Anlagen und somit eine verbesserte Wirtschaftlichkeit.

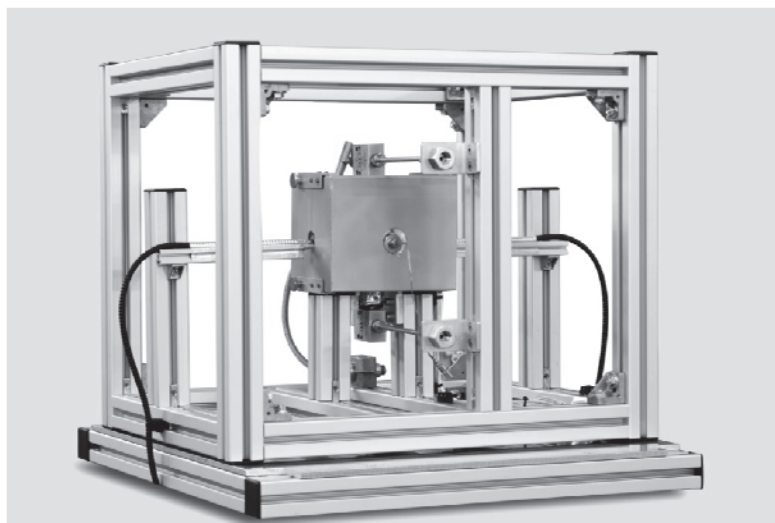


Abb. 1 NIR-Inline-Monitoring-Modul SINASCO [4]

Das NIR-inline-Monitoring-Modul kann insgesamt aufgrund seiner Bauart für sehr genaue kinetische und thermodynamische Löslichkeitsmessungen verwendet werden, ohne eine Beprobung vornehmen zu müssen, da sich auch die Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten als Funktion der Zeit genau damit verfolgen lässt. Dies ist gerade dann von Vorteil, wenn es sich um neue Extraktionsprozesse oder auch wenig flüchtige und in CO₂ gering lösliche Substanzen handelt.

2 Anwendung des NIR-inline-Monitoring in der Hopfenextraktion

Als Grundlage für das NIR-inline-Monitoring der Hopfenextraktion wurde eine Laboranlage der Fa. NATECO₂ verwendet (Abb. 2), ausgestattet mit einem 3 Liter-Extraktor und 2 Separatoren, ausgelegt für maximal 80°C und 1000 bar. Für die Versuche wurden konventionell für die CO₂-Extraktion produzierte Hopfenpellets verwendet, und zwar die Sorten Hallertauer Magnum, Hallertauer Herkules und Französischer Strisselspalter.

Für den Extraktionsprozess (schematisch in Abb. 2 dargestellt) wird das CO₂ emissionsfrei im Kreislauf geführt, flüssig aus dem Tank entnommen, komprimiert und auf Extraktionstemperatur erwärmt. Das nun überkritische CO₂ durchströmt das Extraktionsgut im Extraktor und löst die Extraktbestandteile, in diesem Fall die Hopfenbestandteile. Diese werden durch Druckreduktion im Separator abgeschieden. Danach wird das CO₂ rekondensiert und somit der Kreislauf geschlossen. Das mobile NIR-inline-Monitoring-Modul SINASCO (Abb. 1) wurde für Hopfen und Wasser im gesamten Löslichkeitsbereich kalibriert, direkt in den Prozess zwischen Extraktor und Separator im Stoffstrom eingebaut (Abb. 2) und jeweils der Konzentrationsverlauf während des gesamten Extraktionsprozesses komplett quantitativ erfasst. Die gewonnene Extraktmenge wird durch Wiegen ermittelt und mit den Daten aus dem inline-Monitoring korreliert.

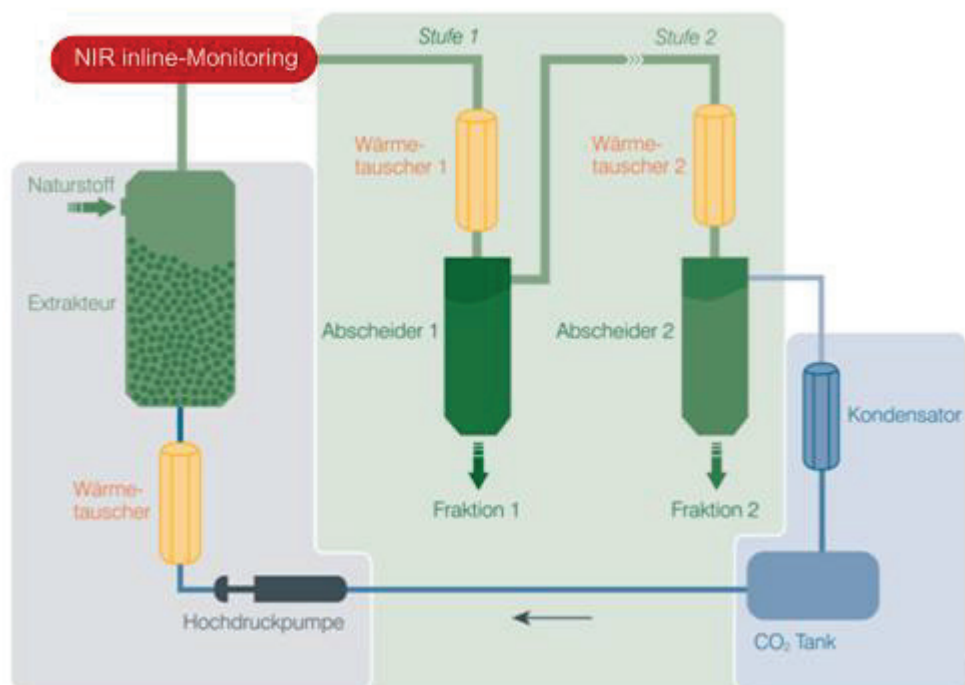


Abb. 2 Schema für die Hopfenextraktion mit NIR-inline-Monitoring-Modul

3 Ergebnis und Ausblick

Abb. 3 bis 5 zeigen die Resultate für 3 repräsentative Versuche bei 60 °C und 250 bar, 280 bar und 500 bar, und zwar jeweils den Konzentrationsverlauf für Hopfenextrakt (bei Abb. 4 und 5 auch für Wasser, jeweils die unteren Kurven) sowie die dazu gehörigen Spektren. Für die Visualisierung wird eine kalibrierte Messmethode mit einer Software der Fa. Bruker namens "Process" erstellt und implementiert. Hierbei ist zu beachten, dass die Kalibration bei 60°C und

250 bar durchgeführt wurde. Es zeigte sich, dass die Kalibrierung problemlos auf 280 bar (bei gleicher Temperatur) extrapoliert werden kann, da hier der Dichteunterschied des CO₂ lediglich 0,0274 g/cm³ beträgt. Zwischen 250 bar und 500 bar liegt die Dichtedifferenz bei 0,12674 g/cm³, hier muss eine separate Kalibrierung erfolgen, um genaue quantitative Aussagen treffen zu können.

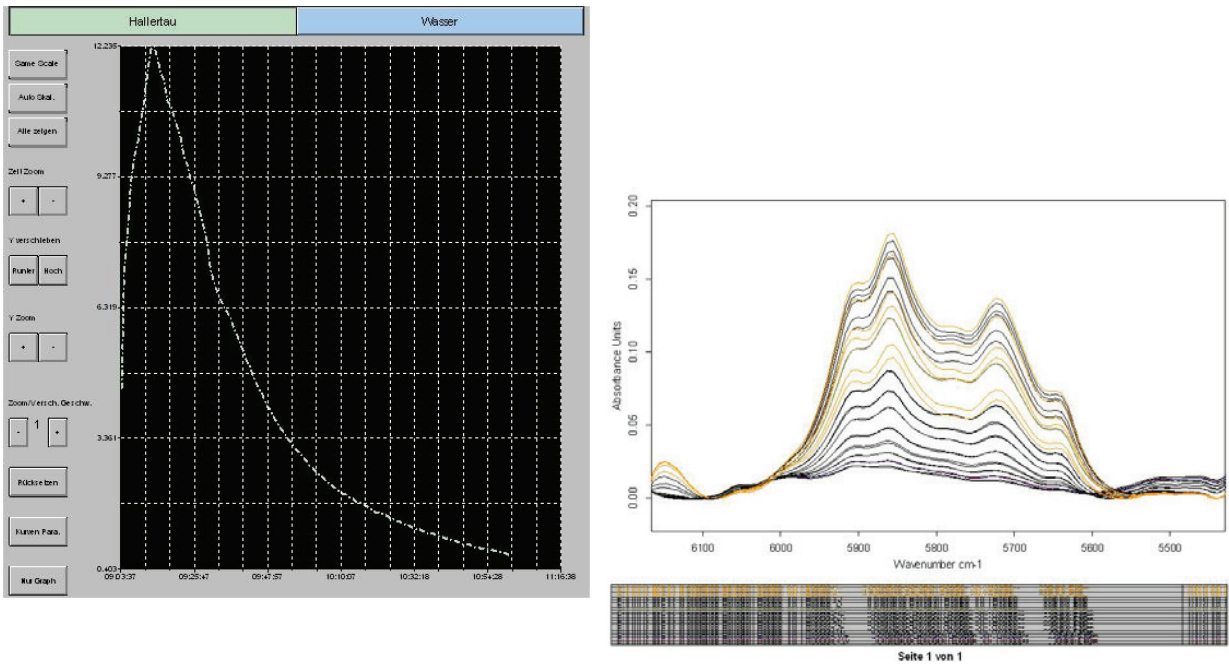


Abb. 3 Resultat des Inline-Monitoring der Hopfenextraktion bei 60°C und 250 bar

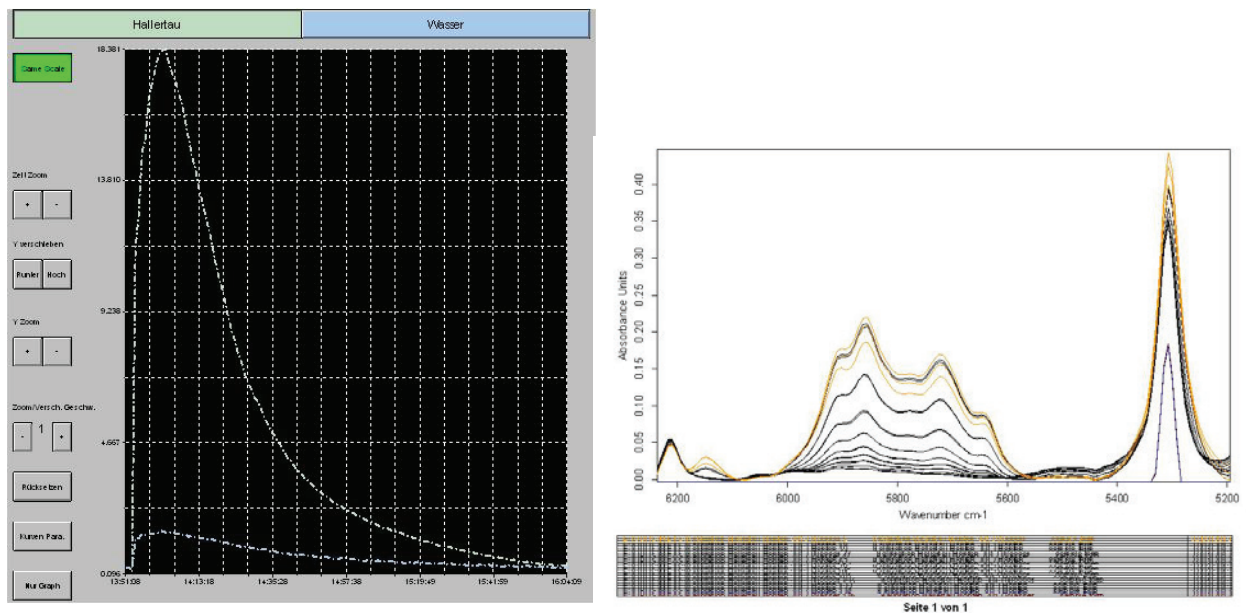


Abb. 4 Resultat des Inline-Monitoring der Hopfenextraktion bei 60°C und 280 bar

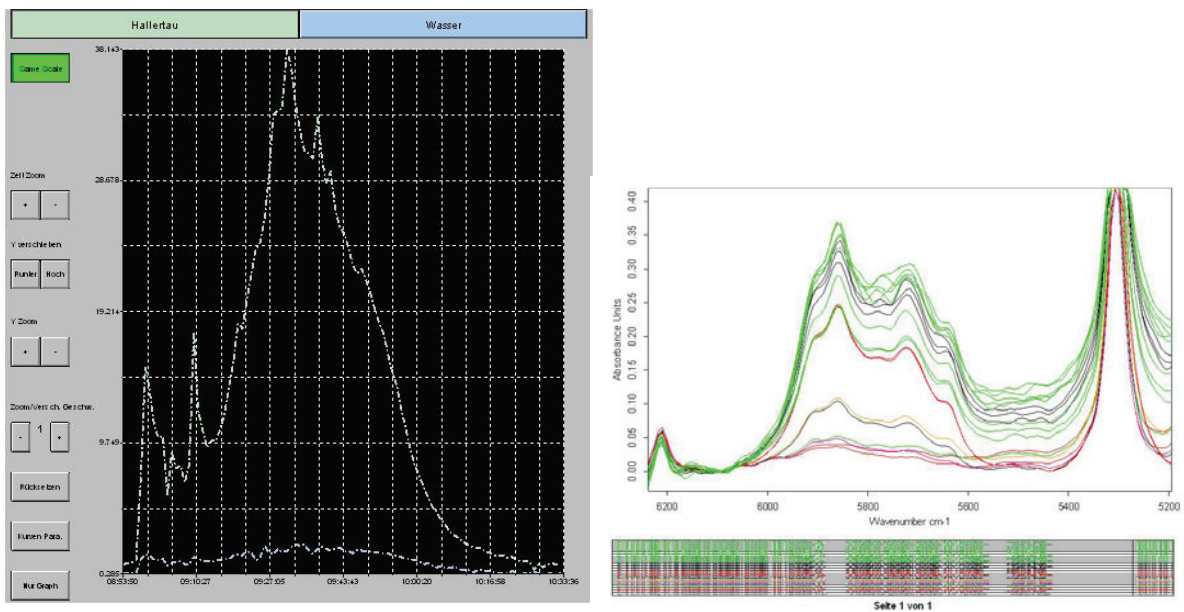


Abb. 5 Resultat des Inline-Monitoring der Hopfenextraktion bei 60°C und 500 bar

Die ersten Versuche zeigten zunächst eine höhere Konzentration an Extrakt zwischen spektroskopisch ermitteltem Messwert sowie dem aus Erfahrung bekannten Erwartungswert. Dies war einerseits darauf zurückzuführen, dass der Wassergehalt im Hopfenextrakt zunächst bei der Kalibrierung vernachlässigt worden war. Deshalb wurde er nachträglich kalibriert und die Hopfenkalibrierung um diesen Wert korrigiert. Weiterhin stellte sich heraus, dass ein Mehrbefund aufgrund von leichtflüchtigen Bestandteilen von Hopfenölen gerade zu Beginn des Prozesses festgestellt wurde. Eine Abreicherung fand im Verlauf der Extraktion statt und die final durch Wiegen bestimmten Ausbeuten an Extrakt stimmten mit den Ergebnissen der inline-Konzentrationsmessungen gut überein.

Es konnte insgesamt nachgewiesen werden, dass sich durch die inline-Konzentrationsmessung mit dem NIR-Modul SINASCO Hopfenextraktionsprozesse erfolgreich mit einer Nachweisgrenze von 0,1 gew% Hopfenextrakt in CO₂ visualisieren und verfolgen lassen. Dies ist ausreichend genau für den industriellen Einsatz.

Bisher hat sich gezeigt, dass das NIR-Modul SINASCO nicht nur für das inline-Monitoring der Hopfenextraktion bestens geeignet ist [7], sondern auch für die Reinigung von Schleifschlämmen und Präzisionsbauteilen in flüssigem und überkritischem CO₂. Auch der Einsatz für andere Naturstoffextraktionen mit CO₂ ist möglich.

Ebenso können damit Reaktionen in überkritischem CO₂ als Lösungsmittel untersucht werden, z.B. die Partialoxidation von Hexanal zu Hexansäure [1, 2], um daraus kinetische Daten für eine Prozessoptimierung zu gewinnen.

Weiteres großes Anwendungspotenzial liegt beim Inline-Monitoring von Mikronisierungsprozessen aus CO₂-Phasen, bei denen die Beladung des CO₂ mit Feststoff eine Schlüsselgröße für die Partikelgrößenverteilung, also die Produktqualität und somit auch für die Prozessoptimierung darstellt.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Dahmen, A. Kruse, G. Wiegand, E. Dinjus, Synthese von Hexansäure in überkritischem CO₂. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 83, 2011, p. 1399
- [2] G. Wiegand, H. Ederer, J. Bürck, S. Roth, H. Mathieu, K. Krämer, ISSF 2005 May 1–4 Orlando, FL (2005) (#217, on CD).
- [3] KIT Press Release 091/2009, http://www.kit.edu/55_407.php
- [4] G. Wiegand, S. Johnsen, B. Zehnder, CITplus, Vol. 7/8, 2009, p. 41.
- [5] G. Wiegand, S. Johnsen, B. Zehnder,ACHEMA 2009, 29. Internat. Exhibition Congress for Technical Chemistry, Environmental Protection, and Biotechnology, 2009 May 11-15 Frankfurt, Germany
- [6] G. Wiegand, S. Johnsen, B. Zehnder, Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Vol. 55, 2010, p. 77
- [7] G. Wiegand, S. Johnsen, N. Igl-Schmid, J. Schulmeyr, A., Wuzik, B. Zehnder, Optimization of CO₂-extraction processes by in-line monitoring Proceedings of the 10th ISSF Proceedings, San Francisco, 2012, P-0303, 2 p.

Danksagung

Das vorliegende Projekt wurde durch das Helmholtz-Gemeinschaft POF 2 Programm innerhalb KIT sowie den KIT Seed Fond für Technologietransferprojekte finanziell unterstützt.