

Modellierung und Optimierung von Phytoextraktionsprozessen

Jan Bernd Bol, Andreas Pfennig
TU Graz, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, NAWI Graz,
8010 Graz, Inffeldgasse 25/C/II
jan.bol@tugraz.at, andreas.pfennig@tugraz.at

Kurzfassung

Um Prozesse zur Extraktion von Komponenten aus Naturstoffen auslegen zu können, ist es notwendig das Extraktionsverhalten unter verschiedenen Bedingungen beschreiben zu können. In dieser Arbeit wurden Versuche mit einer standardisierten Laborapparatur durchgeführt, um den Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Extraktionskinetik zu untersuchen. Die experimentellen Bedingungen wurden dabei durch die Versuchsplanungsmethode Modellbasierte Experimentelle Analyse (MEXA) optimiert. Es hat sich gezeigt, dass MEXA ein geeignetes Werkzeug zur Bestimmung von Modellparametern mit einem minimalen Messaufwand ist.

Einleitung

Die Auslegung von Feststoffextraktoren zur Extraktion von Komponenten aus Pflanzenrohstoffen basiert bisher im Wesentlichen auf empirischen Erfahrungen. Neben der Vielfalt und der Komplexität von Pflanzenmaterialien erschweren zusätzliche Einflussfaktoren wie Herkunft und Erntezeit die Anwendung einfacher Auslegungsregeln. Das Potential eines Extraktionsprozesses kann dadurch nicht voll ausgeschöpft werden. Möglichkeiten zur Optimierung ergeben sich zum Beispiel bei der Wahl von Lösungsmitteln sowie Vorbehandlungs- und Aufschlussmethoden.

Es ist bekannt, dass die Partikelgröße in vielen Fällen einen starken Einfluss auf die Raum-Zeit-Ausbeute eines Extraktionsprozesses hat. Selbst wenn die Diffusionskoeffizienten der Übergangskomponenten durch den Mahlprozess nicht beeinflusst werden, wird das Gleichgewicht durch die geringeren Diffusionswege für kleinere Partikel eher erreicht. Da Zerkleinerungsprozesse in der Regel zu Partikelgrößenverteilungen führen, müssen diese Verteilungen bei der Modellierung des Gesamtprozesses berücksichtigt werden. Durch Variation der Zerkleinerungsintensität oder des Lösungsmittels kann die Ausbeute und die Selektivität von Phytoextraktionsprozessen beeinflusst werden [1]. Die durch einen aufwändigeren Prozess gesteigerten Prozesskosten können sich dank höherer Ausbeuten oder Reinheiten auszahlen.

Methoden und Verfahren

Zur Auslegung eines Phytoextraktionprozesses ist es notwendig das Extraktionsverhalten des Pflanzenmaterials in verschiedenen Lösungsmitteln und unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersuchen und beschreiben zu können. Das Extraktionsverhalten kann dabei wesentlich durch verschiedene Vorbehandlungsmethoden, wie Trocknung, Zerkleinerung und Mikrowellenbehandlung oder prozessbegleitende Methoden wie Ultraschallbehandlung beeinflusst werden. Um Experimente einfach, systematisch und reproduzierbar durchführen zu können, wurde eine standardisierte Laborapparatur für die Fest-Flüssig-Extraktion entwickelt [2].

Diese erlaubt die Untersuchung des Extraktionsverhaltens unter definierten Bedingungen. Die Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. In der standardisierten Laborapparatur kann wahlweise ein Immersionsextraktor oder ein Perkolationsextraktor betrieben werden. Die meisten industriellen Anwendungen können auf diese beiden Extraktionsprinzipien zurückgeführt werden [3]. In Perkolationsextraktoren liegt das Pflanzenmaterial als Schüttung, bzw. Festbett vor, durch welches das Lösungsmittel fließt oder tropft. Immersionsextraktoren wird das Pflanzenmaterial im Lösungsmittel suspendiert. Der Stofftransport kann dabei durch den Einsatz eines Rührwerkes verbessert werden. Um die temperaturabhängige Kinetik des Stofftransportes vermessen zu können, stehen die Extraktoren und die Lösungsmittelbehälter in einem temperierten Wasserbad. Die Konzentration im Lösungsmittel kann durch Probenahme und anschließende Vermessung im UV/VIS-Photospektrometer oder HPLC bestimmt werden.

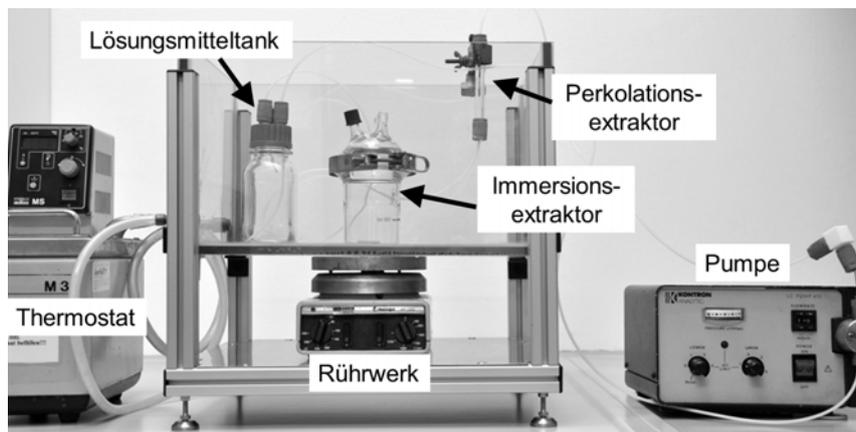


Abbildung 1: Standardisierte Laborapparatur

Experimente sind zeit- und kostenintensiv, aber notwendig zur Bestimmung von Modellparametern und zur Modelldiskriminierung. Die Modellbasierte experimentelle Analyse MEXA ist ein Werkzeug zur optimalen Versuchsplanung (OED). Ziel der optimalen Versuchsplanung ist die Bestimmung der experimentellen Bedingungen, bei denen die Anzahl der notwendigen Experimente zum Erreichen einer definierten Modellgenauigkeit minimiert wird.

Voraussetzung für diese Methode sind zwei bis drei bereits durchgeführte Experimente und ein Modell zur Beschreibung der Messdaten. Die Messfehler und die Abhängigkeit des Modells von den Modellparametern in den Messpunkten werden in der Fisher-Informations-Matrix erfasst [4]. Als Optimierungskriterium wird in MEXA die D-Optimalität herangezogen. Das heißt, dass die Determinante der Fisher-Informationsmatrix als Maß für die Information verwendet wird. Die experimentellen Bedingungen eines neuen Messpunktes werden dabei so angepasst, dass die Determinante der Fisher-Informationsmatrix maximiert wird. Je nach Anwendungsfall hat sich gezeigt, dass der Informationsgehalt gegenüber anders ausgewählten experimentellen Bedingungen um den Faktor 2 bis 5 je Experiment gesteigert werden kann. Dies bedeutet, dass mit einer geringeren Anzahl von Experimenten die Modellparameter mit der gleichen Genauigkeit bestimmt werden können.

Experimentelle Durchführung

Für die Laborexperimente wurde als Pflanzenmaterial Melisse (*melissa officinalis*) ausgewählt. Die getrockneten Melissenblätter wurden von der Firma Herbatrade, Leipzig beschafft. Melisse enthält als wichtigen Inhaltsstoff 1-7% Rosmarinsäure. Rosmarinsäure

besitzt antivirale, antibakterielle und antiinflammatorische Eigenschaften und wird daher in pharmazeutischen Produkten eingesetzt. Der Rosmarinsäuregehalt des Extraktes kann mittels UV/VIS-Photospektrometrie bestimmt werden. Für die Kalibrierung wurde Rosmarinsäure der Firma Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe verwendet. Für die Mahlung wurde eine A11 basic Analysenmühle der IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen verwendet. Die Messung der Partikelgrößenverteilung wurde mit einer Retsch AS 200 basic Siebmaschine durchgeführt.

Ergebnisse

Werden Pflanzenmaterialien zur Vorbehandlung vermahlen, so liegt im Allgemeinen eine Partikelgrößenverteilung vor. Bedingt durch die kürzeren Diffusionswege wird unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten das Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Übergangskomponente im Lösungsmittel und im Feststoff bei kleineren Partikeln schneller erreicht als bei größeren Partikeln. Wird bei der Modellierung nur ein einzelner Durchmesser z.B. der Mediandurchmesser d_{50} zur Repräsentation der Verteilung herangezogen, so führt dies zu Abweichungen zwischen Modell und experimentellen Daten, wie in Abb. 2 zu sehen ist.

Die Partikelgrößenverteilung, welche einer logarithmischen Normalverteilung folgt, kann mit zehn Klassen vollständig beschrieben werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass schon drei Klassen ausreichend sind, um den experimentellen Verlauf hinreichend gut zu beschreiben. In Abb. 3 ist der relative Fehler zwischen Modell und Experiment aufgetragen. Bei Verwendung von drei statt einer Größenklassen sinkt der Fehler schon auf unter 2%. Die Genauigkeit würde mit der Verwendung weiterer Klassen steigen.

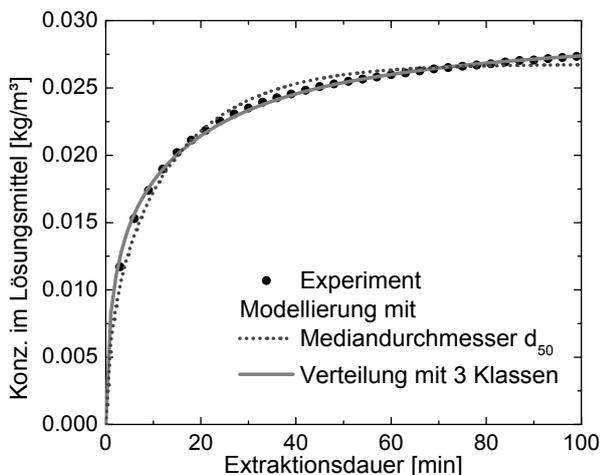


Abbildung 2: Modellierung mit einem repräsentativen Durchmesser und drei Größenklassen

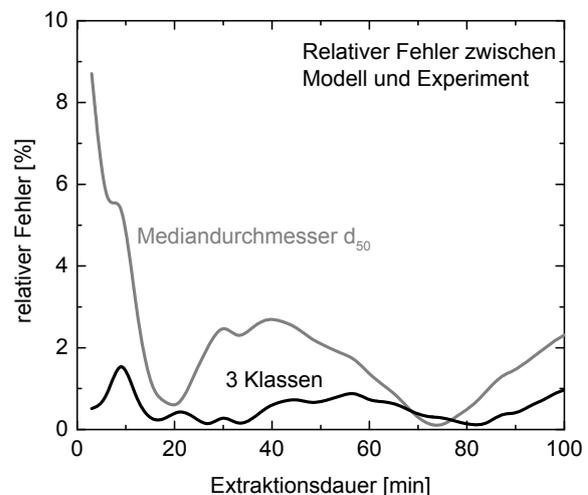


Abbildung 3: Relativer Fehler zwischen Modell und Experiment

Die Modellbasierte Experimentelle Analyse kann zur Optimierung der experimentellen Bedingungen genutzt werden. Experimentelle Bedingungen in der Phytoextraktion sind zum Beispiel die Partikelgröße, die Lösungsmittelzusammensetzung oder die Extraktionsdauer. Die Maxima der Information hinsichtlich der Extraktionsdauer sind optimale Zeitpunkte für die Probenahme. In Abb. 4 ist ein Versuch dargestellt, in dem die Lösungsmittelzusammensetzung und die Extraktionsdauer für einen selektiven Extraktionsprozess angepasst werden sollen. Die Bereiche großer Information sind bei niedrigen Zeiten sowie in der Nähe der reinen Lösungsmittel zu finden. Bei einer Lösungsmittelzusammensetzung von 50/50 Massen-% wurde zu fünf Zeiten eine Probe genommen und deren Konzentration gemessen.

Mit Hilfe von MEXA wurden die Bereiche bestimmt, in denen die meisten Informationen hinsichtlich der Modellparameter (Diffusionskoeffizienten und Ausgangskonzentrationen für beide Lösungsmittel) gewonnen werden können. Dabei steigt der Informationsgehalt hinsichtlich der Zusammensetzung in den Randbereichen, das heißt in den reinen Lösungsmitteln an. Der Informationsgehalt ist insbesondere bei kleinen Zeiten hoch. Zukünftige Experimente sollten also vor allem in den reinen Lösungsmitteln bei geringen Extraktionszeiten durchgeführt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im verwendeten Modell unter anderem die effektiven Diffusionskoeffizienten der Übergangskomponenten in den reinen Lösungsmitteln als Parameter verwendet werden. Aufgrund des größeren Konzentrationsgradienten zu Versuchsbeginn können die Diffusionskoeffizienten bei geringer Extraktionsdauer genauer bestimmt werden.

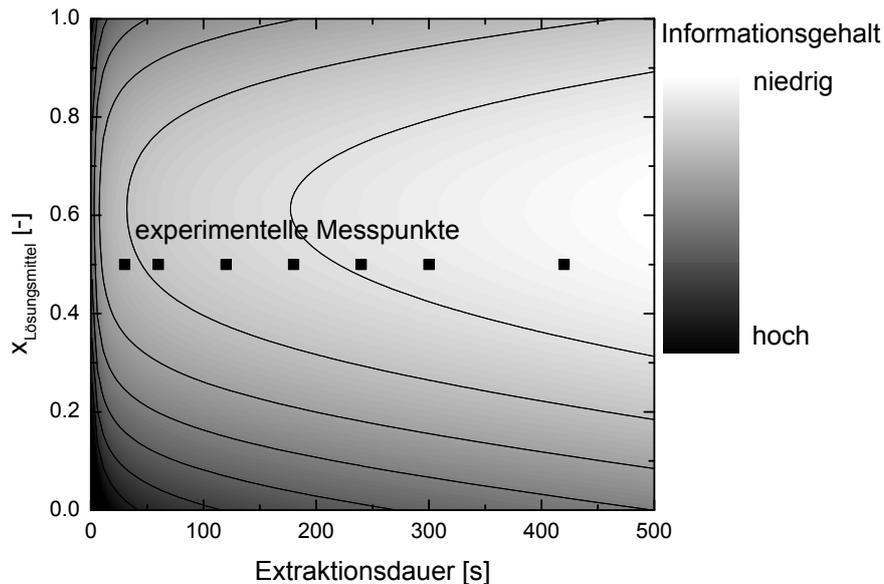


Abbildung 4: Durch MEXA optimierte experimentelle Bedingungen

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass die Qualität der Extraktionsmodelle durch eine Modellierung mit mehreren Partikelgrößen erheblich verbessert werden kann. Der Fehler zwischen Modell und Experiment wird dabei geringer. Des Weiteren kann das Tool MEXA dazu verwendet werden, die optimalen Bedingungen für die nächsten Experimente zu bestimmen, um die Anzahl der notwendigen Experimente zu reduzieren.

Literatur

- [1] Thongrunroj, S.; Bol, J. B.; Pfennig, A. (2013) A Synthetic System for the Investigation of Effects in Plant-Material Extraction Processes. Conference Proceedings Asia Symposium on Engineering and Information, S. 88 – 92
- [2] Delinski D., Pfennig, A. (2007) Standardisierung einer Laborapparatur zur quantitativen Vermessung der Phytoextraktionskinetik. Chemie Ingenieur Technik, 79(9), S. 1362 – 1363
- [3] Stahl, E., Schild, W. (1986) Isolierung und Charakterisierung von Naturstoffen, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, S. 143 ff.
- [4] Delinski, D., Bol, J.B., Pfennig, A. (2011) Plant-material extraction in a standardised laboratory apparatus using optimal experimental design, 19th International Solvent Extraction Conference, Chapter 6, Gecamin Ltda., Santiago, Chile

10. Minisymposium Verfahrenstechnik

June 17th/18th, 2014

and

1. Österreichisches Partikelforum

June 18th, 2014

Vienna University of Technology (TU Wien)
Institute of Chemical Engineering



Proceedings

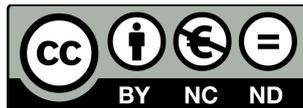
Proceedings of the 10th Minisymposium Verfahrenstechnik
(Tagungsband des 10. Minisymposium Verfahrenstechnik)

1st edition, June 2014

Publisher: Vienna University of Technology (TU Wien), Institute of Chemical
Engineering, Getreidemarkt 9/166, A-1060 Wien
in cooperation with chemical-engineering.at (ZVR 708660229)

www.tuwien.ac.at
www.chemical-engineering.at

Editor: Christian Jordan (TU Wien)
Reviewer Team: Martin Miltner (TU Wien)
Thomas Laminger (TU Wien)
Christian Jordan (TU Wien)
Stefan Radl (TU Graz)



Dieses Material steht unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung - Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0 International. Um eine Kopie dieser Lizenz zu sehen, besuchen Sie <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

ISBN 978-3-9502754-4-5





Welcome to the

10. Minisymposium Verfahrenstechnik

on June 17th – 18th, 2014

combined with

1. Partikelforum

on June 18th, 2014

in cooperation with:

PFAU 8 – OpenSource-CFD Users meeting

on June 16th, 2014

Organizer:

Institute of Chemical Engineering, TU Wien

Place:

Getreidemarkt 9, 1060 Wien – Praktikumshörsaal