

## **Einfluss von Prozessführung und Matrixmaterial auf die Öltropfengröße im Zerstäubungsschritt eines Sprühtrocknungsprozesses zur Erzeugung von pulverförmigen Formulierungen mit mikroverkapselten lipophilen Komponenten**



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik Prof. Dr Heike P. Karbstein/Dr. Volker Gaukel
Industriegruppe(n):	Milchindustrie-Verband e.V. (MIV), Berlin
Projektkoordinator:	Dr. Jewe Schröder Danone Nutricia Research B.V., Utrecht
Laufzeit:	2020 - 2023
Zuwendungssumme:	€ 277.916,--

### **Ausgangssituation**

Die Sprühtrocknung ist ein weitverbreitetes Verfahren für die Erzeugung pulverförmiger Formulierungen von mikroverkapselten lipophilen Substanzen. Die zu trocknende Flüssigkeit ist eine Emulsion, wobei die Öltropfen oft als Container für darin gelöste hydrophobe Substanzen dienen. Teilweise stellt auch die Ölphase selbst die wertgebende Komponente des Gesamtprodukts dar. Im pulverförmigen Produkt wird angestrebt, die Öltropfen vollständig von einer Polymermatrix zu umschließen, um unerwünschte Einflüsse, wie z. B. die Oxidation durch Luftsauerstoff, zu verhindern. So werden in der Lebensmittelindustrie Aroma- und Farbstoffe, ebenso wie oxidationsempfindliche Lipide (z. B. Omega-3-Fettsäuren) verarbeitet. Üblicherweise gliedert sich der Herstellungsprozess solcher Produkte in die folgenden Schritte: Emulgieren und Homogenisieren der Ölphase, Aufkonzentration, Zerstäubung und Trocknung. In vielen Fällen wird das Pulver von den Anwendern wieder zu einer Emulsion redispergiert. Zur Verbesserung der Redispergierbarkeit des Pulvers werden die Produkte daher im Anschluss an die Trocknung häufig agglomeriert. Die Vermeidung von Oberflächenfett und damit eine möglichst hohe Verkapselungseffizienz gelten als entscheidender Faktor für die Bewertung der Prozessgüte. Neuere Studien stellen dabei einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Verkapselungseffizienz und der Öltropfen- und Pulverpartikelgröße fest. Grundsätzlich erhöhen kleinere Öltropfen mit Durchmessern unter einem Mikrometer die physikalische Stabilität von Emulsionen und die Verkapselungseffizienz im getrockneten Pulver. Durch die Verringerung von Oberflächenfett werden auch die Rieselfähigkeit und die Instanteigenschaften des Produktes positiv beeinflusst. Hingegen gibt es Hinweise, dass eine größere Öltropfengröße (ÖTG) im Bereich mehrerer Mikrometer bezüglich der Bioverfügbarkeit spezifischer Fettsäuren (z. B. in Säuglingsanfangsnahrung) vorteilhaft ist. Die endproduktspezifische Öltropfengrößenverteilung (ÖTGV) wird üblicherweise bereits im Emulgier-/Homogenisierschritt eingestellt. Vernachlässigt wird hierbei aber, dass es bei der Zerstäubung zu einem weiteren Öltropfenaufbruch kommen kann.

Ziel des Forschungsvorhabens war die Aufklärung des prozessabhängigen Öl- und Sprühtropfenaufbruchs während der Druckzerstäubung von Emulsionen im Sprühtrocknungsprozess mittels experimenteller Versuche und Computersimulationen. Hierbei sollten unter Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften verschiedener Matrixpolymere Grundlagen für die verständnisbasierte Auswahl von Zerstäubergeometrien und die Einstellung von Prozessfenstern erarbeitet werden.

### ***Forschungsergebnis***

---

In einem ersten Schritt wurde der Prozess zur Herstellung der Basisemulsionen entwickelt, sodass eine gezielte Einstellung der Anfangsöltropfengröße, der Viskosität und des Viskositätsverhältnisses möglich ist. Das etablierte Modellsystem bestehend aus MCT-Öl, Maltodextrin und WPI wurde auf zwei Hydropolymere erweitert. Dafür wurden Zuckerrübenpektin und eine modifizierte Stärke ausgewählt. Die Grenzflächenspannung wurde mittels Platten-Tensiometer bestimmt. Das spannungsabhängige Fließverhalten wurde bis zu einer Scherrate von  $10^3 \text{ s}^{-1}$  mit einem Doppelpalt-Zylindersystem untersucht.

Im Folgenden wurde der Einfluss von Emulsionseigenschaften, Prozessbedingungen und Zerstäubergeometrie auf die resultierenden Sprüh- und Öltropfengrößenverteilungen aufgeklärt. Die Zerkleinerung der Öltropfen ist stark abhängig vom Zerstäubungsdruck. Der Druck hat dabei einen stärkeren Einfluss auf die ÖTGV als auf die STGV. Der Einfluss der Viskosität und des Viskositätsverhältnisses wurden entkoppelt und aufgeklärt. Dafür wurde ein Modellsystem mit Silikonöl als disperse Phase entwickelt und zerstäubt. Es hat sich gezeigt, dass die resultierende ÖTGV entscheidend vom Viskositätsverhältnisses abhängig ist und nicht von der Viskosität der Emulsion per se. Im Gegensatz dazu, ist der Einfluss der Viskosität der Emulsion auf die STGV deutlich ausgeprägter im Vergleich zum Viskositätsverhältnis. Bei Versuchen mit unterschiedlichen Modellsystemen hat sich gezeigt, dass sich Pektin und modifizierte Stärke zur Zerkleinerung und Stabilisierung der Öltropfen während der Druckzerstäubung eignen. Vor allem modifizierte Stärke zeigt großes Potential für industrielle Anwendungen, da die Eigenschaften des Matrixmaterials und Emulgators vereint werden. Dieses Potenzial hat sich auch in zusätzlichen Versuchen mit dem schnell absorbierenden Emulgator TW20 gezeigt. Mit modifizierter Stärke wurden Öltropfen ähnlicher Größe wie mit TW20 stabilisiert, es konnten also kleinere Öltropfen stabilisiert werden als mit WPI. Der Einfluss der Zerstäubergeometrie auf die Öl- und Sprühtropfengröße bei der Druckzerstäubung wurde untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die geometrischen Eigenschaften der Düsen einen spezifischen Einfluss auf den erreichbaren Volumenstrom haben. Die ÖTGV und STGV zeigen dabei nur kleine Veränderungen in Abhängigkeit von der Düsengeometrie bei konstantem Druck, aber größere Unterschiede bei konstantem Volumenstrom.

Um die innere Strömung der SK und MiniSDX Düsen zu erfassen, wurde ein numerisches Modell eingesetzt. Dieses Modell wurde bei zwei Viskositäten (10 und 35 mPa·s) und drei experimentellen Drücken (50, 100 und 200 bar) erfolgreich validiert. Für die geringere Viskosität wird die Bildung des Sprühkegels wie erwartet beobachtet. Allerdings ist anhand der simulativen Ergebnisse kein kompletter zylindrischer Luftkern innerhalb der Düsen erkennbar. Für die SK liegt die Ursache wahrscheinlich in der kleinen Geometrie, während die Ursache für die MiniSDX vermutlich im Mangel eines richtigen Ausgangskanals begründet liegt. Durch das Modell können die Scherspannungen erfolgreich ausgewertet werden, die ein Öltropfen durch die Düse erfährt. Dafür wurde der Weg virtueller Partikel innerhalb der Düse berechnet. Durch Integrieren der Scherspannung über die Zeit, kann anschließend die Belastungshistorie der Tropfen ausgewertet werden. Bei beiden Düsen treten die höchsten Scherspannungen wie erwartet am Düsenausgang auf, allerdings tritt der größte Anstieg in der Belastungshistorie für die SK am Einlass auf. Dieses Ergebnis stimmt auch mit den experimentellen Ergebnissen aus dem zweiten Arbeitspaket überein. Für die MiniSDX ist diese Tendenz weniger deutlich. In diesem Fall ist der größere Einfluss der Einlassfläche auf die ÖTG wahrscheinlich auf die längere gesamte Verweilzeit zurückzuführen. Die Dehnspannungen können zwar auch aus der Simulation nicht exakt berechnet werden, aber es wird vermutet, dass die Dehnspannungen im Vergleich zu den Scherspannungen nicht größenordnungsmäßig vernachlässigt werden können, im Besonderen für den Düsen einlass. Tatsächlich sind die Dehnspannungen im Einlass der MiniSDX bei einer Viskosität von 10 mPa·s vermutlich größer als die Scherspannungen.

Im weiteren Verlauf des Projektes wurde ein vereinfachtes scherratenbasiertes Modell zur Beschreibung und Vorhersage des Öltropfenaufbruchs entwickelt und mit den Ergebnissen der CFD-Simulationen verglichen. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass der endgültige Wert der ÖTG nach der Zerstäubung von der Scherrate am Düsenausgang abhängt, sofern Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden können. Um weitere Erkenntnisse über die Mechanismen des Öltropfenaufbruchs und die Strömungsverhältnisse in den verschiedenen Düsen zu gewinnen, wurde ein energiedichtebasiertes Modell genutzt. Im Allgemeinen zeigte das theoretische scherratenbasierte Modell eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ÖTGVs für Veränderungen des Zerstäubungsdrucks. Auch mit den Ergebnissen aus der Simulation kann eine Korrelation zwischen dieser Scherrate und der maximalen Tropfengröße ( $x_{90,3}$ ) hergestellt werden. Dabei zeigen die Fits mit einem  $R^2$  von bis zu 0,99 deutlich bessere Bestimmtheitsmaße. Obwohl die mechanischen Belastungen durch CFD genauer berechnet werden können, sind die Dehnspannungen im Kapillarzahl-Modell noch nicht berücksichtigt. Dies kann in Fällen, in denen Dehnspannungen nicht vernachlässigbar sind, zu großen Abweichungen führen, wie es z. B. bei der MiniSDX-Düse der Fall ist. Für die Untersuchung von Änderungen in der Düsengeometrie ist festzuhalten, dass das theoretische Modell den Öltropfenaufbruch nicht mit hinreichender Genauigkeit vorhersagen konnte. Zwei Ursachen sind dafür anzuführen. Einerseits deuten die Ergebnisse des Energie-dichtemodells auf veränderte Strömungscharakteristiken hin, andererseits wurde durch die Simulationen gezeigt, dass der Öltropfenaufbruch in den Düsen in einem zweistufigen Prozess erfolgt. Es wurde also gezeigt, dass die Scherraten am Auslass nicht unbedingt ausschlaggebend für den Öltropfenaufbruch sein müssen. Vor allem der Einlass in die Düse wurde als weitere Zone hoher Scherraten identifiziert.

Die erzielten Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Transfer der Ergebnisse vom Versuchsstand zum industriellen Prozess gelungen ist. Dabei konnten Erkenntnisse, die im Pilotmaßstab gewonnen wurden, genutzt werden, um sie auf einen Prozess im kleinen industriellen Maßstab zu übertragen. Dabei konnte nicht nur die Hürde der unterschiedlichen Prozessmaßstäbe überwunden werden, sondern auch der Transfer von einem Modellprodukt zu einem realen Produkt. Durch genaue Kenntnis des komplexen realen Systems konnte die Messung der Öltropfengröße sowie die Auswertung der Daten angepasst werden, um eine exakte Bestimmung der Öltropfengröße zu ermöglichen. Insgesamt konnten die gleichen Einflüsse von Prozessparametern wie Zerstäubungsdruck oder Düsengeometrie auf den Öltropfenaufbruch im industriellen Maßstab wie im Pilotmaßstab festgestellt werden. Dabei wurden kleinere Öltropfen für größere Zerstäubungsdrücke festgestellt. Bei Untersuchung des Einflusses der Zerstäuber-geometrie zeigen sich größere Unterschiede für unterschiedliche Einlassöffnungen im Vergleich zu unterschiedlichen Abmessungen des Düsenauslasses. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die in AP 4 etablierten Prozess-Struktur-funktionen auch auf industrielle Prozesse übertragen werden können, was sich in Fits mit ähnlichen Bestimmungskoeffizienten wie im Pilotmaßstab gezeigt hat. Dabei konnte das scherratenbasierte Modell erfolgreich genutzt werden, um den Öltropfenaufbruch in Abhängigkeit vom Zerstäubungsdruck im ersten Schritt bei höheren Volumenströmen, und in den nächsten Schritten bei höheren Viskositäten, komplexeren Systemen und höheren Dispersphasenanteilen zu beschreiben.

### ***Wirtschaftliche Bedeutung***

Mit dem Vorhaben wird eine mechanistische Datengrundlage für die Öltropfenzerkleinerung während der Druckzerstäubung geschaffen, die eine zielgerichtete Verbesserung von Produkten bzw. Prozessen im Bereich der Sprühtrocknung von Emulsionen zur Herstellung von pulverförmigen Formulierungen mit mikroverkapselten lipophilen Komponenten ermöglicht. Diese ist nutzbar für alle Unternehmen im Bereich der Lohnherstellung von Aromen, der Herstellung von Lebens- und Futtermitteln, aber auch von Pharmazeutika und Kosmetikprodukten. Die Ergebnisse sind insbesondere für kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) von wirtschaftlicher Relevanz, da diese i. d. R. über kleinere Trocknungsanlagen verfügen und schnell auf neue Produktanforderungen reagieren müssen. Dabei ist die Vermeidung von Produktausschuss sowohl aus finanziellen Gründen als auch im Sinne der Nachhaltigkeit wichtig. So wird in der industriellen Herstellung angestrebt, im ersten Anlauf die gewünschte ÖTG in der gesamten Charge zu gewährleisten (First Time Right). Ohne genaue Kenntnis der Abläufe in den einzelnen Prozessschritten ist dieses Ziel jedoch nicht sicher erreichbar. Gerade KMU können eine derartige systematische Aufklärung der prozessbedingten Einflüsse auf die ÖTG aufgrund

fehlender Ressourcen nicht leisten. Daher sind die Ergebnisse eine wichtige Grundlage zur Erarbeitung von Produktionskonzepten, mit denen spezialisierte Produkte mit kleinen Chargen und hoher Variationsmöglichkeit hergestellt und auf verschiedene Anlagengrößen skaliert werden können, ohne dabei Veränderungen an der Formulierung vornehmen zu müssen. Aufgrund der dadurch möglichen Verknüpfung von Pilot- und Produktionsmaßstab können die Forschungsergebnisse auf lange Sicht direkt in die Entwicklung neuer Produkte und Prozesse einbezogen werden. Dadurch werden insbesondere für KMU die Kosten einer Produktentwicklung deutlich gesenkt, da vor allem teure Trial-and-Error-basierte Scale-up-Phasen und Produktionstests verringert oder vollständig umgangen werden können.

### **Publikationen**

---

1. FEI-Schlussbericht 2023.

Der Schlussbericht ist für die interessierte Öffentlichkeit bei den Forschungsstellen abzurufen.

### **Weiteres Informationsmaterial**

---

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik  
Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik  
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe  
Tel.: +49 721 608-43612  
Fax: +49 341 97-45967  
E-Mail: volker.gaukel@kit.edu

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn  
Tel.: +49 228 3079699-0  
Fax: +49 228 3079699-9  
E-Mail: fei@fei-bonn.de

### **Förderhinweis**

---

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben **21539 N** der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wurde im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.