

Hochdruckextraktion von Naturstoffen mit nahe-/ überkritischen Fluiden unter Einbindung eines Membranverfahrens

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Volker Herdegen
geboren am 07.07.1979 in Erlangen

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. G. Härtel, Freiberg
Prof. Dr.-Ing. habil. E. Weidner, Bochum

Tag der Verleihung: 07.07.2014

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. G. Härtel

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den 12.12.2013

.....

Unterschrift

Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Härtel für die von ihm gewährte Chance zur Promotion am Lehrstuhl für Thermische und Umweltverfahrenstechnik sehr herzlich danken.

Weiterhin möchte ich meinem Arbeitsgruppenleiter Herrn Dr. rer. nat. Roland Haseneder für die Betreuung und die Diskussionen bezüglich der Arbeit Dank sagen. Natürlich auch für die vielen Analysen, die auf „seinen“ Analysengeräten gelaufen sind.

Für Ratschläge, Diskussionen und tatkräftige Hilfestellungen gilt mein Dank meinen Kollegen Herrn Dr.-Ing. Reinhard Seyfarth, Herrn Dipl.-Ing. Tim Aubel, Herrn Dr. rer. nat. Gerardo Bermejo-Acosta und Herrn Dipl.-Ing. (FH) Rolf Wagner.

Den folgenden an dieser Arbeit beteiligten Studenten danke ich für den gezeigten hohen Einsatz und die dabei erarbeiteten Ergebnisse: Alexander Felix, Maria Gilbert, Anne Kniel und Susanne Wachtel. Des Weiteren bin ich allen Laborantinnen und der Werkstatt am Institut für ihre Hilfe an der vorliegenden Arbeit sehr dankbar. Stellvertretend möchte ich namentlich Frau Brigitte Schwabe, Frau Maria Unterricker und Herrn Wolfgang Löttsch nennen.

Die Unterstützung meiner Freunde und vor allem meiner Familie hat diese Arbeit entscheidend getragen.

Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	7
TABELLENVERZEICHNIS	12
SYMBOLVERZEICHNIS.....	15
1 EINLEITUNG.....	18
2 STAND DES WISSENS	20
2.1 AESCIN.....	20
2.1.1 Struktur und ausgewählte physikalische Daten.....	20
2.1.2 Vorkommen und Verwendungszwecke.....	21
2.1.3 Verfahrensbeispiele zur Gewinnung.....	22
2.2 INULIN.....	22
2.2.1 Struktur und ausgewählte physikalische Daten.....	22
2.2.2 Vorkommen und Verwendungszwecke.....	24
2.2.3 Verfahrensbeispiele zur Gewinnung.....	25
2.3 KOFFEIN.....	26
2.3.1 Struktur und ausgewählte physikalische Daten.....	26
2.3.2 Vorkommen und Verwendungszwecke.....	26
2.3.3 Verfahrensbeispiele zur Gewinnung.....	27
2.4 EXTRAKTIONSVERFAHREN	27
2.4.1 Konventionelle Extraktionsverfahren	27
2.4.2 Hochdruckextraktion	28
2.4.2.1 Grundlagen der Hochdruckextraktion	28
2.4.2.2 Technisches Verfahren	31
2.4.2.3 Lösungsmittel in der Hochdruckextraktion	32
2.4.2.4 Anwendungen	34
2.5 MEMBRANTRENNVERFAHREN	36
2.5.1 Grundlagen der Membrantrennverfahren	36
2.5.2 Stofftransportmechanismen	39
2.5.3 Übersicht der Membrantrennverfahren.....	43
2.5.4 Einsatz in der Hochdrucktechnik.....	44
2.5.4.1 Vorteile bei der Extraktgewinnung	44
2.5.4.2 Problematik der Membrantrennverfahren	44
2.5.4.3 Literaturübersicht	45
2.5.4.4 Berechnungsgrundlagen	47

3	EXPERIMENTELLER TEIL	51
3.1	MATERIALIEN	51
3.2	VERSUCHSAUFBAU UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	51
3.2.1	Extraktionsversuche	51
3.2.1.1	Ultraschallextraktionsversuche	52
3.2.1.2	Beladungsversuche mit verdichteten Gasen.....	52
3.2.2	Permeationsversuche.....	55
3.2.3	Filtrationsversuche.....	59
3.3	ANALYTIK.....	59
3.3.1	Aescin-Analyse	59
3.3.1.1	HPLC-Analyse	59
3.3.1.2	Kalibrierung für Aescin.....	60
3.3.2	Konzentrationsbestimmung von Inulin	61
3.3.3	Konzentrationsbestimmung von Koffein.....	63
3.4	VERSUCHSAUSWERTUNG.....	63
3.4.1	Extraktionsversuche	63
3.4.2	Permeations- und Filtrationsversuche	64
3.4.3	Fehlerbetrachtung.....	64
3.5	VERSUCHSÜBERSICHT	65
3.5.1	Extraktionsversuche	66
3.5.2	Permeations- und Filtrationsversuche	67
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	69
4.1	VORVERSUCHE.....	69
4.1.1	Eigenschaften des Kastanienmehls.....	69
4.1.2	Lösungsmittlextraktion der Kastanien.....	70
4.1.3	Charakterisierung der verwendeten Zichorienwurzel.....	71
4.2	BELADUNGSVERSUCHE	73
4.2.1	Beladungsversuche mit Aescinpulver	73
4.2.2	Beladungsversuche mit Kastanienmehl.....	74
4.2.2.1	Beladungsversuche mit Kohlendioxid	74
4.2.2.2	Beladungsversuche mit R134a	78
4.2.3	Beladungsversuche mit Zichorienwurzel.....	83

4.3	CHARAKTERISIERUNG DER MEMBRANEN	87
4.3.1	<i>Dichtheitstest des Membranmoduls</i>	87
4.3.2	<i>Permeationsversuche</i>	88
4.3.2.1	Permeationsversuche für Kohlendioxid	88
4.3.2.2	Permeationsversuche für R134a.....	99
4.3.2.3	Vergleich der Permeationsergebnisse für beide Gase	107
4.3.2.4	Druckverlust im Modul	108
4.4	FILTRATIONSVERSUCHE	110
4.4.1	<i>Vorversuche</i>	110
4.4.2	<i>Hochdruckfiltrationsversuche</i>	112
4.4.2.1	Filtrationsversuche mit Aescin.....	112
4.4.2.2	Filtrationsversuche mit Inulin	120
4.4.2.3	Filtrationsversuche mit Koffein	123
4.4.3	<i>Vergleich der verwendeten Substanzsysteme</i>	126
4.4.4	<i>Untersuchung von verschiedenen Rückspülmethoden</i>	127
4.5	MODELLIERUNG DES PERMEATSTROMS	129
4.5.1	<i>Berechnung des theoretischen Permeatstroms</i>	129
4.5.2	<i>Vergleich von berechnetem und experimentellem Permeatstrom</i>	130
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	141
	LITERATURVERZEICHNIS	145
	ANHANG	152
	ANHANG A: ERGÄNZUNGEN ZU VORKOMMEN, VERWENDUNGSZWECKEN UND GEWINNUNG DER EINGESETZTEN SUBSTANZEN.....	152
	ANHANG B: HPLC-CHROMATOGRAMME.....	156
	ANHANG C: STOFFDATEN VON KOHLENDIOXID UND R134A.....	158

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Strukturformeln von verschiedenen Aescin-Formen [Wilk-1999]	20
Abbildung 2.2: Beispielhafte chemische Struktur von Inulin mit einem Glucose-Molekül als Kettenende: a) GF _n -Struktur und b) F _n -Struktur [Fran-2006]	23
Abbildung 2.3: Strukturformel von Koffein [Wald-2003]	26
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Phasendiagramms nach [Brun-1994]	29
Abbildung 2.5: Beispielhafter Aufbau einer Hochdruckextraktionsanlage [Frei-2003]	31
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines druckgetriebenen Membranverfahrens nach [Meli-2007]	37
Abbildung 2.7: Unterschiedliche Klassifizierungsmöglichkeiten von Membranen nach [Meli-2007]	38
Abbildung 2.8: Aufbau einer asymmetrischen, keramischen Membran am Beispiel einer TiO ₂ -Kompositmembran von der Firma Inopor GmbH nach [Inop-2008]	39
Abbildung 2.9 a) und b): Schematische Darstellung der unterschiedlichen Transportmechanismen bei porösen Membranen [Meli-2007]	40
Abbildung 3.1: Bild des eingesetzten Schüttelautoklaven mit seinen Baugruppen	53
Abbildung 3.2: Verfahrenstechnisches Fließbild für den Versuchsaufbau der Hochdruckextraktionen	54
Abbildung 3.3: Verfahrenstechnisches Fließbild der Permeations- bzw. Filtrationsanlage	55
Abbildung 3.4: Darstellung des achsensymmetrischen Membranmoduls als 3D-CAD- Zeichnung	57
Abbildung 3.5 a) und b): Bilder von ausgewählten Anlageteilen der Permeations- und Filtrationsanlage	58
Abbildung 3.6: Kalibriergerade für die HPLC-Analyse von Aescin	61
Abbildung 4.1: Exemplarischer, optischer Eindruck von der Beschaffenheit der zerkleinerten Kastanienproben	69
Abbildung 4.2: Massenverteilungssummenkurven für die vier eingesetzten, zerkleinerten Kastanienproben	70
Abbildung 4.3: Ergebnisse der Ultraschallextraktion für die vier Kastanienmehle mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Monat/Jahr) ..	71
Abbildung 4.4: Bilder der Zichorienwurzelstücke im Anlieferungszustand (links) und nach der durchgeführten Mahlung in der Kaffeemühle (rechts)	72
Abbildung 4.5: Aescinbeladung von R134a in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für reines Aescinpulver	74
Abbildung 4.6: Darstellung der Abhängigkeiten der Aescin-, der Extraktbeladung und der spez. Ausbeute vom eingesetzten Modifier bei 40 °C und den angegebenen Versuchsbedingungen	75

Abbildung 4.7: Abhängigkeit der normierten Extraktbeladung in CO ₂ vom Extraktionsdruck bei 40 °C und ca. 10 % Methanol-Modifizierbeladung	76
Abbildung 4.8: Abhängigkeiten der Aescin-, der Extraktbeladung und der spez. Ausbeute vom Feuchteanteil des in der Extraktion eingesetzten Kastanienmehls bei ca. 10 % Methanol-Beladung, 40 °C und ca. 175 bar.....	77
Abbildung 4.9: Darstellung der Aescinbeladung in R134a in Abhängigkeit von der Soll-Temperatur bei einem Soll-Druck von 125 bar und einer Soll-Modifizierbeladung von 4,5 %	78
Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Aescinbeladung in R134a von der Soll-Temperatur und der Methanol-Modifizierbeladung bei ca. 100 bar	79
Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Extraktbeladung von der Soll-Temperatur und der Methanol-Modifizierbeladung bei ca. 100 bar	80
Abbildung 4.12: Einfluss der Modifizierbeladung mit Methanol in verdichtetem R134a auf die Aescin- und Extraktbeladung bei 40 °C und ca. 130 bar	81
Abbildung 4.13: Abhängigkeit der normierten Extraktbeladung in R134a vom Extraktionsdruck bei 40 °C und 50 °C Soll-Extraktionstemperatur und ca. 10 % Methanol-Modifizierbeladung	82
Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Inulinbeladung in CO ₂ vom Druck, vom eingesetzten Modifizier und vom Modifizieranteil für reines Inulinpulver bei einer Temperatur von ca. 50 °C	84
Abbildung 4.15: Inulinbeladung in CO ₂ für die Zichorienextraktion in Abhängigkeit vom Modifizier bei 50 °C, 200 bar und ca. 6 % Modifizierbeladung	85
Abbildung 4.16: Einfluss der Modifizierbeladung an Methanol auf die Inulin- und die Extraktbeladung in modifiziertem CO ₂ bei Sollbedingungen von 200 bar und 50 °C	86
Abbildung 4.17: Vergleich der verdichteten Gase CO ₂ und R134a (rein und mit ca. 10 % MeOH-Beladung) bezüglich der Inulin- und Extraktbeladung bei den Soll-Bedingungen von 50 °C und 200 bar	87
Abbildung 4.18: Beispielhafter CO ₂ -Flux und Membranpermeabilität in Abhängigkeit vom Differenzdruck bei 175 bar und 55 °C.....	89
Abbildung 4.19: Abhängigkeiten des CO ₂ -Fluxes und der Permeabilität von der Druckdifferenz und der Konditionierungsart bei 150 bar und 55 °C	90
Abbildung 4.20: Abhängigkeiten des CO ₂ -Fluxes und der Permeabilität von der Druckdifferenz und der eingesetzten TiO ₂ -Membran bei 100 bar und 35 °C	91
Abbildung 4.21: CO ₂ -Flux in Abhängigkeit vom Differenzdruck, vom Feedstrom und von der Feedtemperatur bei einem Feeddruck von 90 bar.....	92
Abbildung 4.22: CO ₂ -Flux und Permeabilität der TiO ₂ -Kompositmembran im nahekritischen Bereich	93
Abbildung 4.23: Mittlere CO ₂ -Permeabilität der TiO ₂ -Kompositmembran in Abhängigkeit vom Feeddruck und von der Feedtemperatur	94

Abbildung 4.24: Darstellung des Verhältnisses der Dichte und der dynamischen Viskosität als Funktion des Drucks und der Temperatur	95
Abbildung 4.25: Mittlere CO ₂ -Permeabilität der TiO ₂ -Kompositmembran in Abhängigkeit von der Feedtemperatur und vom Feeddruck	96
Abbildung 4.26: Übersichtsdarstellung der mittleren Permeabilitäten für die TiO ₂ -Kompositmembran in Abhängigkeit von der durchgeführten Feeddruck- und Feedtemperaturvariation	97
Abbildung 4.27: CO ₂ -Flux und Permeabilität der SiO ₂ -Kompositmembran in Abhängigkeit vom Differenzdruck und vom Feeddruck bei 55 °C	98
Abbildung 4.28: Vergleich der CO ₂ -Fluxe für die beiden Membrantypen in Abhängigkeit vom Differenzdruck für zwei verschiedene Druckstufen bei 55 °C	98
Abbildung 4.29: Beispielhafter R134a-Flux und Membranpermeabilität in Abhängigkeit vom Differenzdruck bei 100 bar und 35 °C	100
Abbildung 4.30: Verhalten des R134a-Fluxes (a) und der Membranpermeabilität (b) im nahekritischen Gebiet als Funktion der vier Temperaturstufen bei einem Systemdruck von 65 bar	101
Abbildung 4.31: Übersichtsdarstellung der mittleren Permeabilitäten für R134a mit der TiO ₂ -Kompositmembran bei der durchgeführten Feeddruck- und Feedtemperaturvariation	102
Abbildung 4.32: Mittlere Permeabilität der TiO ₂ -Kompositmembran für R134a in Abhängigkeit vom Feeddruck und von der Feedtemperatur	103
Abbildung 4.33: Mittlere Permeabilität der TiO ₂ -Kompositmembran für R134a in Abhängigkeit vom Feeddruck und von der Feedtemperatur	104
Abbildung 4.34: Vergleich der R134a-Fluxe und Permeabilitäten der SiO ₂ -Kompositmembran bei 55 °C in Abhängigkeit vom Differenzdruck und vom Feeddruck	105
Abbildung 4.35: Vergleich der R134a-Fluxe und Permeabilitäten für die beiden Membrantypen in Abhängigkeit vom Differenzdruck bei 55 °C und 150 bar	106
Abbildung 4.36: Verhältnis der mittleren Permeabilitäten der TiO ₂ -Kompositmembran für CO ₂ und R134a in Abhängigkeit vom Feeddruck und von der Feedtemperatur	107
Abbildung 4.37: Filtrationsexperiment mit einer wässrigen Aescin-Lösung ($c_{F, m, Aescin} = 260 \text{ mg/l}$)	111
Abbildung 4.38: Zeitl. Verlauf der norm. CO ₂ -Permeabilitäten unter Variation der Aescin-Konzentration mit ca. 2,5 % MeOH-Massenanteil bei 200 bar, 45 °C und ca. $\Delta p = 5 \text{ bar}$ für die TiO ₂ -Kompositmembran	113
Abbildung 4.39: Zeitliche Abhängigkeit der normierten Permeabilität für die SiO ₂ -Kompositmembran bei einer Aescin-Konzentration von $6 \text{ mg}_{Aescin}/\text{kg}_{CO_2}$ bei 55 °C, 200 bar und $\Delta p = 10,3 \text{ bar}$	116

Abbildung 4.40: Darstellung der ermittelten Rückhalte aus den unterschiedlichen Aescin-Filtrationsversuchen unter Berücksichtigung der Feedbeladungsumsetzung und der eingesetzten Membran in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz	117
Abbildung 4.41: Abhängigkeit des Membranrückhalts in den unterschiedlichen Aescin-Filtrationsexperimenten von der CO ₂ -Gesamtpermeatmasse unter Berücksichtigung der Feedbeladungsumsetzung und der eingesetzten Membran	118
Abbildung 4.42: Beispielhafte, markierte Ablagerungen von Inulin auf der trennaktiven Schicht der TiO ₂ -Kompositmembran nach Versuchen bei $p_F = 150 / 200$ bar, $T_F = 50$ °C, $\Delta p = 2,5 / 5 / 10$ bar	120
Abbildung 4.43: Abschätzung des über den Versuchszeitraum zur Deckschichtbildung beitragenden Inulinanteils für die mit reinem Inulin durchgeführten Filtrationsversuche bei 150 / 200 bar, 50 °C und verschiedenen transmembranen Differenzdrücken	121
Abbildung 4.44: Darstellung des Inulin-Rückhaltes in Abhängigkeit vom Differenzdruck und Feeddruck für die eingesetzten Kompositmembranen TiO ₂ und SiO ₂ bei einer Inulinbeladung von 2,9 mg _{Inulin} /kg _{CO₂}	122
Abbildung 4.45: Optischer Eindruck der TiO ₂ -Kompositmembran nach den durchgeführten Filtrations-experimenten mit Koffein bei Betriebsbedingungen von $p_F = 200$ bar, $T_F = 40$ °C und $\Delta p \approx 1,4$ bar; (links) Bildung eines Substanzgeflechts aus Koffein in und auf dem Membranstützkörper, (rechts) Ablagerungsbildung von Koffein auf der trennaktiven Schicht	124
Abbildung 4.46: Darstellung des Porendurchmessers, bei dem Kapillarkondensation in Abhängigkeit vom jeweiligen Feuchteanteil für Wasser und Methanol in der TiO ₂ -Kompositmembran einsetzt	126
Abbildung 4.47: Darstellung des experimentell ermittelten Fluxes in Abhängigkeit von den nach der Zielwertsuche korrigierten theoretischen viskosen Fluxen für alle Versuche des Systems CO ₂ -TiO ₂	133
Abbildung 4.48: Darstellung des experimentell ermittelten Fluxes in Abhängigkeit von dem nach erneuter Zielwertsuche korrigierten theoretischen viskosen Flux für zwei baugleiche Membranen für das System CO ₂ -TiO ₂	134
Abbildung 4.49: Darstellung des experimentell ermittelten Fluxes im Verhältnis von dem nach erneuter Zielwertsuche korrigierten theoretischen viskosen Flux für die gleiche Membran für das System R134a-TiO ₂	135
Abbildung 4.50: Darstellung der reduzierten Permeabilität unter Berücksichtigung der Einflussfaktoren nach dem viskosen Flux für das Gas CO ₂ und die Kompositmembran TiO ₂ -Al ₂ O ₃ in Abhängigkeit von Feedtemperatur und -druck	136
Abbildung 4.51: Abhängigkeit der mit Hilfe der kinematischen Viskosität reduzierten mittleren Permeabilität von Feeddruck und -temperatur für das Gas-Membran-System CO ₂ -TiO ₂	138

Abbildung 4.52: Abhängigkeit der mit Hilfe der kinematischen Viskosität reduzierten mittleren Permeabilität von Feeddruck und -temperatur für das Gas-Membran-System R134a-TiO ₂	139
Abbildung B.1: Beispielchromatogramm einer Aescin-Kalibrierlösung mit 228 mg _{Aescin} /l in Methanol-Wasser	156
Abbildung B.2: Beispielhaftes Chromatogramm einer mit Kohlendioxid extrahierten Kastanienprobe	156
Abbildung B.3: Beispielhaftes Analysenergebnis einer Probe aus der Ultraschallextraktion des Kastanienmehls.....	157
Abbildung B.4: Beispielchromatogramm einer Analysenprobe aus dem Filtrationsprozess für Koffein in Methanol	157
Abbildung C.5: Dichte von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck mit berechneten Werten aus den jeweiligen Anpassungsfunktionen.....	158
Abbildung C.6: Dynamische Viskosität von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck mit berechneten Werten aus den jeweiligen Anpassungsfunktionen.....	160
Abbildung C.7: Dichte von R134a in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck mit berechneten Werten aus den jeweiligen Anpassungsfunktionen.....	162
Abbildung C.8: Dynamische Viskosität für R134a in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck mit berechneten Werten aus den jeweiligen Anpassungsfunktionen.....	164

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Übersicht von ausgewählter Literatur zur Extraktion von Rosskastanien.....	22
Tabelle 2.2: Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften von zwei verschiedenen Inulinsorten [Fran-2002, Fran-2006]	24
Tabelle 2.3: Zusammenstellung ausgewählter Stoffeigenschaften für Gas, Flüssigkeit und verdichtetes Gas nach [Romp-1996].....	30
Tabelle 2.4: Kritische Daten von ausgewählten Lösungsmitteln [Brun-1994, Wärm-2006] ...	32
Tabelle 2.5: Ausgewählte funktionelle Gruppen mit deren Verdampfungsenergien und molaren Volumina [Foer-2001]	34
Tabelle 2.6: Zusammenfassung der Einsatzbeispiele der SFE [Koll-2005, Mart-2004, Günt-2005, Luiz-1994, Krme-2000, Kira-1993, Püsc-1999, Lien-2003, Marr-2000, Carl-2005]	35
Tabelle 2.7: Übersicht von Anwendungsbeispielen für ausgewählte, druckgetriebene Membranverfahren [Meli-2007]	43
Tabelle 2.8: Übersicht ausgewählter Literatur für den Einsatz von Membranen zur Abtrennung von Komponenten aus verdichtetem Kohlendioxid.....	46
Tabelle 2.9: Mittlere freie Weglängen für CO ₂ und R134a in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.....	48
Tabelle 3.1: Ausgewählte Daten des neu entwickelten Membranmoduls.....	57
Tabelle 3.2: Zusammenfassung der eingestellten Parameterbereiche der Hochdruckextraktionsversuche für das Aescinpulver und das Kastanienmehl	66
Tabelle 3.3: Überblick über die angewendeten Soll-Versuchsbedingungen bei den Permeationsversuchen	67
Tabelle 4.1: Charakterisierung der Kastanienausgangsproben.....	70
Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Extraktionsergebnisse der Zichorienwurzel durch Ultraschall einschließlich des Literaturvergleichs	72
Tabelle 4.3: Gegenüberstellung der Aescinbeladungen in verdichtetem R134a für zwei verschiedene Kastanienmehlfeuchten bei 50 °C Soll-Temperatur und einer eingestellten MeOH-Modifizierbeladung von 10 %	83
Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der extremalen relativen Stoffdatenänderung bei R134a für ausgewählte Feedbedingungen	104
Tabelle 4.5: Zusammenfassung der mittleren R134a-Permeabilitäten für den Vergleich zwischen der TiO ₂ - und der SiO ₂ -Kompositmembran.....	106
Tabelle 4.6: Permeabilität der SiO ₂ -Kompositmembran für verschiedene Feeddrücke und für beide Gase bei 55 °C	108
Tabelle 4.7: Abschätzung des im Membranmodul auftretenden, feedseitigen Druckverlusts für ausgewählte Betriebsbedingungen	109

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der normierten Permeabilitäten für ausgewählte Filtrationsversuche mit Aescin bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen, Methanol-Massenanteil ca. 2,4 % (vergleichbare Versuchsbedingungen sind farblich gleich unterlegt).....	114
Tabelle 4.9: Zusammenfassung von charakteristischen Kenngrößen der Filtrationsergebnisse für die TiO ₂ -Kompositmembran	119
Tabelle 4.10: Übersicht über die ermittelten mittleren Inulin-Rückhalte, Selektivitäten und Trennfaktoren in Abhängigkeit vom Differenzdruck und Feeddruck für die eingesetzten Kompositmembranen TiO ₂ und SiO ₂ bei einer Inulinbeladung von 2,9 mg _{Inulin} /kg _{CO₂} ...	123
Tabelle 4.11: Ausgewählte Versuchsparameter für den Filtrationsversuch mit Koffein und der TiO ₂ -Kompositmembran bei den Soll-Betriebsbedingungen von 40 °C und 200 bar und den wässrigen Filtrationsbedingungen bei Raumtemperatur und 4 bar Feed- bzw. Differenzdruck	124
Tabelle 4.12: Stoffdaten für die Berechnung des Porendurchmessers der Kapillarkondensation für Wasser und Methanol für die TiO ₂ -Kompositmembran [Marc-2012, Bobo-2000, Wagn-2008]	125
Tabelle 4.13: Zusammenfassung der in der theoretischen Berechnung verwendeten Membrankenngrößen	130
Tabelle 4.14: Auflistung der für die verschiedenen Gas-Membran-Systeme errechneten Verhältnisse (Minimum/ Maximum) zwischen theoretischem und experimentellem Flux j_{theo}/j_{exp}	131
Tabelle 4.15: Iterativ bestimmte Zielwerte für die Korrektur des theoretischen viskosen Fluxes $j_{viskos, theo}$ einschließlich des jeweiligen Versuchsanteils im aufgestellten Gütekriterium.....	132
Tabelle 4.16: Abweichung der iterativ bestimmten Zielwerte für die Korrektur des theoretischen viskosen Fluxes $j_{viskos, theo}$ mit Basis aller Versuche bzw. der ausgewählten Versuche	134
Tabelle 4.17: Zusammenfassung der Daten der nach der kinematischen Viskosität reduzierten Permeabilität im Vergleich für beide Gase CO ₂ und R134a für die Kompositmembran TiO ₂	140
Tabelle A.1: Umfassendere Übersicht von ausgewählter Literatur zur Extraktion von Rosskastanien.....	153
Tabelle A.2: Ausgewählte Pflanzen mit Aescin als Inhaltsstoff [Wag-1985].....	154
Tabelle A.3: Ausgewählte Pflanzen mit einem hohen Inulingehalt [Fran-2006, Silv-2002, Römp-2011]	154
Tabelle C.4: Koeffizienten der Funktionen für die Berechnung der Dichte für Kohlendioxid unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckbereichs.....	159
Tabelle C.5: Abweichung der angepassten Funktionswerte gegenüber den Tabellenwerten bezüglich der Kohlendioxiddichte	159

Tabelle C.6: Koeffizienten der Funktionen für die Berechnung der dynamischen Viskosität für Kohlendioxid unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckbereichs	161
Tabelle C.7: Abweichung der angepassten Funktionswerte gegenüber den Tabellenwerten bezüglich der dynamischen Viskosität von Kohlendioxid.....	161
Tabelle C.8: Koeffizienten der Funktionen für die Berechnung der Dichte für R134a unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckbereichs	163
Tabelle C.9: Abweichung der angepassten Funktionswerte gegenüber den Tabellenwerten bezüglich der Dichte von R134a.....	163
Tabelle C.10: Koeffizienten der Funktionen für die Berechnung der dynamischen Viskosität für R134a unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckbereichs.....	165
Tabelle C.11: Abweichung der angepassten Funktionswerte gegenüber den Tabellenwerten bezüglich der dynamischen Viskosität von R134a	165

Symbolverzeichnis

Das nachfolgende Symbolverzeichnis listet die wichtigsten, in der Arbeit verwendeten Symbol- und Formelzeichen auf:

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	m^2	Membranfläche
a_i	$\text{kg m}^3/\text{bar}^i$	i -ter Anpassungskoeffizient der Dichte-Korrelationsfunktion
b_i	variabel	i -ter Anpassungskoeffizient der Viskositäts-Korrelationsfunktion
c	kg/m^3	Konzentration
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
D_{ij}	m^2/s	molekularer Diffusionskoeffizient von Substanz i in j
D_K	m^2/s	Knudsen-Diffusionskoeffizient
DP	-	Polymerisationsgrad von Inulin
d_{Kelvin}	m	Kelvindurchmesser
$d_{\text{kinetisch}}$	m	kinetischer Moleküldurchmesser
$d_{\text{Kondensation}}$	m	Grenzdurchmesser der Pore bei einsetzender Kapillarkondensation
d_{Partikel}	m	Partikeldurchmesser
d_{Pore}	m	Porendurchmesser
d_{50}	m	Median-Durchmesser der Partikelgrößenverteilung
Δh	cal/mol	spezifische molare Verdampfungsenergie
$HGWP$	-	Energy and Global Warming Impacts of HFC Refrigerants and Emerging Technologies
$i. d. TS$	-	in der Trockensubstanz
j	$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ bzw. $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$	Flux durch die Membran
K_o	m^2	Permeabilitätskonstante im Dusty-Gas-Modell (DGM)
Kn	-	Knudsen-Zahl, dimensionslose Kennzahl
L	m	Membraninnendurchmesser
l	m	Membranlänge
M	g/mol	Molekulargewicht
$MWCO$	D bzw. g/mol	molecular weight cut off (MWCO)

m	kg	Masse
$\dot{m}$	kg/s	Massenstrom
N	-	Substanzanzahl
n	-	Anzahl der Zuckermonomere in Inulin
ODP	-	Ozone Depletion Potential
P	mol/(m ² h Pa) bzw. kg/(m ² h bar)	Permeabilität der Membran
p	bar	Gesamtdruck
p_c	bar	kritischer Druck
p_i	bar	Partialdruck der Komponente
pK_s	-	Säuredissoziationskonstante
p_{max}	bar	maximal zulässiger Druck
$p_{Sättigung}$	bar	Sättigungsdampfdruck
Δp	bar	Druckdifferenz
Δp_i	bar	Partialdruckdifferenz von Substanz i
Δp_v	bar	Druckverlust
Q^3	%	Massenverteilungssumme der Partikel
$+Q_H/-Q_K$	J	Heiz- bzw. Kühlung
R	%	Rückhalt der Membran
$\mathcal{R}$	J/(K mol)	allgemeine Gaskonstante
Re	-	Reynolds-Zahl, dimensionslose Kennzahl
S	-	Selektivität der Membran
s	m	Membrandicke
$s_{Schicht}$	m	Schichtdicke der t-Schicht
$s_{Stützkörper}$	m	Schichtdicke des Stützkörpers
$s_{Trennschicht}$	m	Schichtdicke der trennaktiven Membranschicht
T	°C bzw. K	Temperatur
T_c	°C	kritische Temperatur
T_{max}	°C	maximal zulässige Temperatur
T_{Raum}	°C	Raumtemperatur
t	s	Zeitdauer
V_{Modul}	m ³	Leervolumen des Membranmoduls
V_{molar}	m ³ /mol bzw. cm ³ /mol	molares Volumen
w	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
$\bar{x}$	kg/kg bzw. %	Masseanteil
x	mol/mol bzw. %	Molanteil

griechische Symbole	Einheit	Bezeichnung
δ	variabel	Anzeigegenauigkeit der Messeinrichtungen
ε	-	Porosität
η	Pa s	dynamische Viskosität
κ	cal ^{0,5} /cm ^{1,5}	Löslichkeits-Parameter
λ_m	m	freie, mittlere Weglänge
λ_R	-	Reibungsbeiwert
ρ	kg/m ³	Dichte
ρ_{molar}	mol/m ³	molare Dichte
Θ	°	Benetzungswinkel
σ	J/m ²	Oberflächenspannung
τ	-	Tortuosität

Indices	Bezeichnung
i, j	Substanz i bzw. j
<i>DGM</i>	Dusty-Gas-Modell
<i>exp</i>	experimentell
<i>F</i>	Feed
<i>f</i>	Feuchte
<i>Knudsen</i>	Knudsen-Diffusion
<i>korr</i>	korrigiert
<i>m</i>	mittlerer
<i>norm</i>	normiert
<i>P</i>	Permeat
<i>R</i>	Retentat
<i>reduziert</i>	reduziert
<i>theo</i>	theoretisch
<i>viskos</i>	viskoser Flux

1 Einleitung

Die überkritische Extraktion weist als Fortentwicklung eines klassischen thermischen Trennverfahrens etliche Vorteile gegenüber konventionellen flüssig-flüssig oder fest-flüssig Extraktionsverfahren auf. Sie erlaubt unter anderem den Wegfall problematischer Lösungsmittel, der im Zuge der Diskussion über ressourcenschonende Verfahrensweisen eine noch höhere Wertigkeit erhalten hat.

Trotzdem hat sich die überkritische Extraktion – im Englischen mit „supercritical fluid extraction“ bezeichnet – nur für wenige großtechnische Produkte durchsetzen können. Das liegt wahrscheinlich neben der „neuen“ Technik zum Großteil am hohen notwendigen Energieaufwand für die Kreislaufführung des Lösungsmittels, da dieses nach der Extraktgewinnung durch Entspannung wieder auf den nötigen Betriebsdruck verdichtet werden muss. Durch die alternative Einbindung eines Membranverfahrens zur Abtrennung des Extrakts aus dem beladenen Lösungsmittelstrom eröffnen sich für das Verfahren neue Möglichkeiten. Die Kombination von überkritischer Extraktion und Membranverfahren in einem modernen Hybridverfahren zeichnet sich durch eine nahezu „isobare-isotherme“ Fahrweise aus und beseitigt damit einen der Hauptnachteile des Verfahrens. Diese Fahrweise reduziert somit die erforderlichen Betriebskosten der überkritischen Extraktion auf einen Bruchteil.

Durch geschickte Konstruktion, nämlich durch die räumliche Einbindung des Membranverfahrens in den Extraktor, könnten zusätzlich auch Einsparungen bei den Investitionskosten erzielt werden.

Als anwendungsnahe Beispiele für die Extraktion wurden der Samen der Rosskastanie (Kastanie) und die Zichorienwurzel gewählt.

Die in der Kastanie enthaltene, pharmakologisch wirksame Substanz β -Aescin kommt aber nicht nur in Arzneimitteln zum Einsatz. Vielmehr ergibt sich für β -Aescin, wie im Folgenden noch näher beschrieben wird, ein breites Einsatzfeld in verschiedenen Industriezweigen, u.a. der Kosmetikindustrie.

Zum zweiten wurde versucht, das langkettige Inulin aus Zichorienwurzeln zu extrahieren, das seine Verwendung aufgrund seiner vorteilhaften prebiotischen, ernährungsphysiologischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften hauptsächlich in der Lebensmittelindustrie findet.

Da nach Literaturangaben mehr als 80 % der pharmazeutischen Substanzen natürlich vorkommen oder aus Naturstoffen entstammen [Min-1997], ist eine große Relevanz der produktschonenden und selektiven Extraktion für diesen Bereich gegeben. Hier ist ein großes Potential der überkritischen Extraktion zu erkennen, das sich bereits in der kommerziellen Herstellung mindestens eines Medikaments niedergeschlagen hat. Es handelt sich dabei um ein Extrakt aus Pestwurz, das unter dem Handelsname Petadolex® von Weber&Weber

vertrieben wird.

Ziel der Arbeit ist das Aufzeigen der Anwendbarkeit von keramischen Nanofiltrationsmembranen zur Abtrennung von Substanzen aus nahe- bzw. überkritischen Fluiden an drei Beispielen: der pharmakologischen Substanz Aescin aus dem Naturstoff Rosskastanie, des Polysaccharids Inulin aus der Zichorienwurzel und des pharmakologisch wirksamen Pflanzenalkaloids Koffein, als einziges großtechnisches Nebenprodukt der überkritischen Fluidextraktion.

Dazu gliedert sich die Arbeit zum einen in den Teilbereich, in dem die Extraktion von Aescin und Inulin in verdichteten Gasen näher untersucht wird. Zum anderen werden die eingesetzten keramischen Rohrmembranen zuerst mit den zwei verwendeten reinen Lösungsmitteln bzw. verdichteten Gasen unter den vorgegebenen Betriebsbedingungen in Permeationsversuchen genauer untersucht, während zum Abschluss der Arbeit beide Verfahren in Filtrationsversuchen zu den drei Substanzen kombiniert werden.

2 Stand des Wissens

Die nachfolgende, ausführliche Zusammenfassung erlaubt die Einordnung der verwendeten chemischen Substanzen, des Extraktionsverfahrens mit nahe-/ überkritischen Fluiden und der eingesetzten keramischen Membranen im Hinblick auf die spätere Arbeit.

2.1 Aescin

Die chemische Substanz Aescin kann in die übergeordnete Klasse der Saponine als Triterpen-Saponin, Ester-Saponin oder Triterpen-Glykosid eingeordnet werden. Unter der Substanzbezeichnung Aescin werden neben den beiden Hauptvertretern α - und β -Aescin über 30 weitere Substanzen subsumiert [Wilk-1999]. Bei den beiden Hauptvertretern handelt es sich dabei um pharmakologisch wirksame Substanzen, deren Struktur im nächsten Kapitel näher vorgestellt wird.

2.1.1 Struktur und ausgewählte physikalische Daten

Da laut Literatur [Mada-1991] das Isomer α -Aescin nur eine halb so große pharmakologische Wirkung wie β -Aescin besitzt, ältere Quellen sprechen von gleicher Wirksamkeit [Farm-1977], wird in dieser Arbeit der Fokus allein auf das β -Aescin gelegt. Die Umisomerisierung aus der β -Form in die α -Form erfolgt spontan und kann durch leicht alkalische oder leicht saure pH-Werte begünstigt werden [Farm-1977].

Abbildung 2.1 zeigt die Strukturformel verschiedener Aescin-Formen, die sich in den funktionellen Gruppen an sich bzw. nur in der Stellung der funktionellen Gruppen unterscheiden. Als Hauptvertreter der Zersetzungsprodukte von Aescin sind das Aescinol und das ebenfalls in der Abbildung aufgeführte Deacetylaescin zu nennen [Deuf-1978].

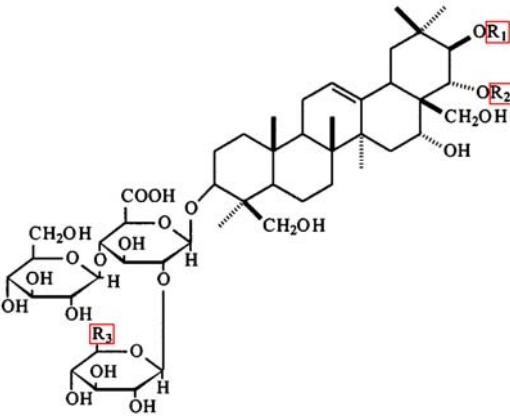
	funktionelle Gruppe			
		R_1	R_2	R_3
Ac: —C—CH_3 $\parallel$ O	Aescin Ia	Tig	Ac	CH_2OH
Ang: $\text{H}_3\text{C—C=C—H}$ $\parallel$ —C—CH_3 $\parallel$ O	Aescin Ib	Ang	Ac	CH_2OH
	Aescin IIa	Tig	Ac	H
	Aescin IIb	Ang	Ac	H
Tig: $\text{H}_3\text{C—C=C—CH}_3$ $\parallel$ —C—H $\parallel$ O	Desacetylaescin I	H	H	CH_2OH
	Desacetylaescin II	H	H	H

Abbildung 2.1: Strukturformeln von verschiedenen Aescin-Formen [Wilk-1999]

Neben der Bezeichnung Aescin finden unter anderem auch die Namen Escin, Aescine und β -Escinic acid Verwendung [Scif-2008]. Bei Aescin handelt es sich dabei um eine weiße, in Pulverform vorliegende Substanz [Sigm-2005], die wie Saponine im Allgemeinen von seifiger Konsistenz ist [Wilk-1999]. Das Molekulargewicht für β -Aescin (Cas.-Nr. 6805-41-0) beträgt in der Säureform 1101,24 g/mol und hat die Summenformel $C_{54}H_{84}O_{23}$ [Sigm-2005] – für die Salzformen ändern sich das Molekulargewicht und die Summenformel entsprechend. Als Schmelzpunkt für das Natrium-Salz werden in der Literatur 250 °C – 252 °C bzw. für die Säureform etwas niedrigere 222 °C – 223 °C angegeben [Mada-1991]. Der logarithmierte Werte der Säuredissoziationskonstante pK_s beträgt in wässriger Lösung 4,7; es handelt sich also um eine leicht saure Substanz [Mada-1991].

2.1.2 Vorkommen und Verwendungszwecke

Eine weit verbreitete Aescin-Quelle, die zur Arzneimittelherstellung dient, sind die Samen der gewöhnlichen Rosskastanie (lat. *Aesculus hippocastanum*), im Sprachgebrauch als Kastanie bezeichnet. Aber nicht nur in den Früchten, sondern auch in der Baumrinde, den unreifen Fruchtschalen, den Blättern und den Keimen ist der Wirkstoff zu finden [Wilk-1999].

Die massenmäßig bezogenen Hauptbestandteile in den Kastanien, die hygroskopische Eigenschaften besitzen, sind Stärke (40 % – 50 %), Wasser (ca. 36 %) und weitere Mono- und Oligosaccharide (ca. 10 %). Zusätzlich konnten Proteine, Fettsäuren, Purine, Flavonoide, Aminosäuren, Tannine, Cyclitole und anorganische Salze als Inhaltsstoffe in den Samen bestimmt werden. [Wilk-1999, Deuf-1978, Schl-1971, Sing-2002, Prok-1991]

Der Aescinanteil bezogen auf die Kastanientrockensubstanz ist unter anderem abhängig von der Kastanienart, dem Baumalter und den vorherrschenden klimatischen Bedingungen. Es ergeben sich dadurch erhebliche Schwankungen im Aescin-Gehalt [Deuf-1978]. [Herb-1987] berichtet von 1,8 % – 7,99 % Aescin in der Kastanientrockensubstanz. Andere Literaturquellen geben einen engeren Bereich von 3,5 % – 5,5 %, 5 % – 6 % bzw. 5,0 % – 5,5 % an [Farm-1977, Mens-1973, Kock-1990].

Kastanienextrakte werden aufgrund der folgenden, positiven pharmakologischen Wirkung vielfältig in Medizin und Kosmetik eingesetzt: entzündungshemmend, Haut beruhigend, Cholesterin senkend und durch seine stark hämolytische Wirkung Ödem abbauend [Mart-1994, Klos-1972, Tobi-1999]. Weiterhin werden ein Anti-Aging-Effekt, ein Sonnenschutzpotential bei Beimengung und ein starker Zellschutz-Effekt beschrieben [Wilk-1999]. Ergänzende Ausführungen zum Vorkommen und zum Verwendungszweck von Aescin finden sich im Anhang A.

2.1.3 Verfahrensbeispiele zur Gewinnung

Zur Gewinnung der pharmakologisch wertvollen Substanz β -Aescin kommt nach Literaturrecherche hauptsächlich die fest-flüssig Extraktion zum Einsatz. Die Verfahren unterscheiden sich meist nur in den unterschiedlichen Betriebsparametern wie der Zusammensetzung des Lösungsmittels, der Temperatur und der Extraktionsdauer.

Tabelle 2.1 fasst beispielhaft die in den letzten 25 Jahren beschriebenen Verfahren mit ihren wichtigsten aufgeführten Verfahrensschritten zusammen – eine umfassendere Auflistung ist im Anhang gegeben:

Tabelle 2.1: Übersicht von ausgewählter Literatur zur Extraktion von Rosskastanien

Quelle	Lösungsmittel	Verhältnis FS:LM kg/l	T °C	Dauer	Bemerkung
Herb- 1987	Wasser	1:4	45	5 h	Samen in 3 mm Scheiben; Fällen bei pH-Wert 2,5 – 2,8, Abfiltrieren,
		1,3:1	40	36 h	Trocknen, Lösen in MeOH, Reinigung mit Aktivkohle, Trocknen
Kock- 1990	Alkohol-Wasser- Gemisch, z.B. EtOH 30 – 70 vol%	bis zu 1:10	bis 60	2 h	Partikelgröße 0,85 – 1,8 mm; k.A. zum Verfahren
Mada- 1991	MeOH-Wasser- Gemisch 65 vol%	1:10	T_{Raum}	15 min	Kastanien fein vermahlen; Ionenaustauscher, Trocknung
Tobi- 1999	Alkohol-Wasser- Gemisch 35 – 65 vol%	1:2,5	30 bis 40	1 – 2 d	Partikelgröße 0,3 – 6 mm; Perkolation
Sing- 2002	Alkohol-Wasser- Gemisch (kurzkettige Alkohole)	1:1 bis 1:4	T_{Raum}	k.A.	Kastanien pulvrig; Filtern, Extraktion und Rückextraktion

Erklärung: k.A. bedeutet „keine Angabe“; FS:LM bedeutet „Feststoff zu Lösungsmittelverhältnis“

2.2 Inulin

2.2.1 Struktur und ausgewählte physikalische Daten

Inulin ist ein Polysaccharid und fällt in die Klasse der Fructane, da die chemischen Bindungen hauptsächlich aus Fructosyl-Fructose-Verkettungen bestehen [Fran-2006].

Bei Inulin handelt es sich dabei um $\beta(2\rightarrow1)$ -Bindungen zwischen den einzelnen Fructose-Einheiten, wodurch eine lineare Struktur des Polymers entsteht. Den Polymerabschluss kann ein Glucose-Molekül darstellen, das in zwei unterschiedlichen Arten an die Fructose-Kette gebunden sein kann; alternativ ist auch ein Kettenende mit einem Fructose-Molekül möglich. Die beiden erstgenannten Inulinvarianten mit einer Glucoseeinheit als Abschluss sind in Abbildung 2.2 abgebildet. [Fran-2006]

Die Polymerkettenlänge wird mit dem sogenannten Polymerisationsgrad n (DP) beschrieben, wobei dieser für pflanzliches Inulin zwischen 2 und 200 variiert [Fran-2006]. Somit ergibt sich für Inulin immer eine Verteilung an unterschiedlichen Kettenlängen mit einem mittleren Wert für DP .

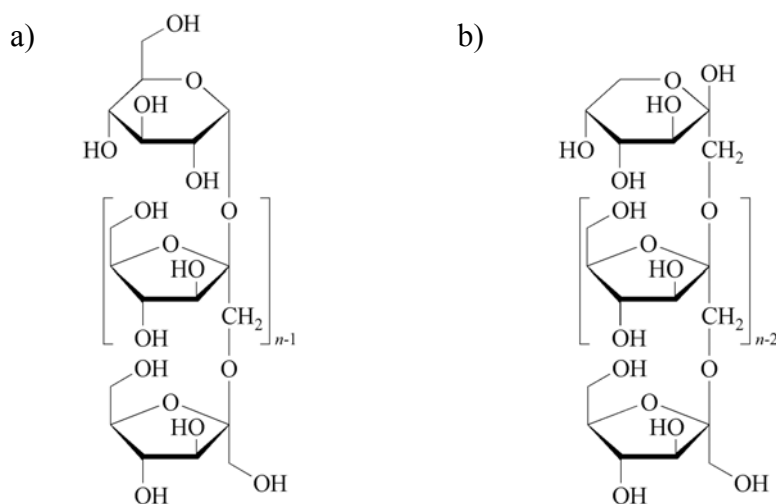


Abbildung 2.2: Beispielhafte chemische Struktur von Inulin mit einem Glucose-Molekül als Kettenende: a) GF_n -Struktur und b) F_n -Struktur [Fran-2006]

Inulin ist ein weißes, hygroskopisches Pulver, das geruchlos ist. Generell kann von einer guten Hitzebeständigkeit und von einer hohen Stabilität der Kettenbindungen bei pH -Werten zwischen 4 und 9 ausgegangen werden. Unter der Einwirkung von starken Säuren ist die Hydrolysierung des Polymers und damit die Spaltung in die Fructose- bzw. Glucose-Einheiten möglich. [Fran-2006, Fran-2002, Römp-2011]

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Inulins hängen jedoch im Allgemeinen stark von der Kettenlängenverteilung bzw. vom mittleren DP_m ab. Gerade die Löslichkeit ist davon stark betroffen. Inulin besitzt eine Löslichkeit in Wasser, die von weniger als 3 g_{Inulin}/kg_{Wasser} bis 120 g_{Inulin}/kg_{Wasser} bei 20 °C variieren kann; es ist jedoch nicht in Ether oder Alkoholen löslich. [Fran-2006, Silv-2002, Römp-2011]

Abschließend sind in der nachfolgenden Tabelle für zwei beispielhafte Inulinzusammensetzungen, die sich hinsichtlich des mittleren Polymerisationsgrades unterscheiden, ausgewählte physikalisch-chemische Daten aufgelistet:

Tabelle 2.2: Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften von zwei verschiedenen Inulinsorten [Fran-2002, Fran-2006]

Bezeichnung	Einheit	Standard-Inulin	langkettiges Inulin
Struktur	-	GF _n	GF _n
Kettenlängenverteilung n	-	2 – 60	10 – 60
mittlerer Polymerisationsgrad DP_m	-	12	25
mittleres Molekulgewicht M_m	g/mol	2317,9	4633,8
Inulingehalt $\bar{x}_{Inulin}$	% (wf)	92	99,5
Zuckergehalt $\bar{x}$ (Saccharose, Fructose, Glucose)	% (wf)	8	0,5
Löslichkeit in Wasser bei 25 °C	g/l	120	10
dyn. Viskosität η in Wasser (5 %) bei 10 °C	mPa s	1,6	2,4

2.2.2 Vorkommen und Verwendungszwecke

Bei der Substanz Inulin handelt es sich um ein Reserve- bzw. Speicherkohlenhydrat, das in wenigen Bakterien und Pilzen, dafür aber in vielen Pflanzen vorkommt. Die Zusammensetzung des Inulins hinsichtlich der Kettenlängenverteilung hängt wie sehr oft bei natürlichen Produkten von vielen Faktoren ab, wie z.B. von der Sorte, der Pflanzzeit, dem Erntezeitpunkt und der Zeitdauer bis zur Verarbeitung. [Fran-2006, Silv-2002, Römp-2011]

Besonders hohe Inulingehalte, etwa zwischen 15 % und 20 %, sind in der Dahlie, der Topinambur-Knolle und der Zichorienwurzel zu finden [Fran-2006, Silv-2002, Römp-2011]. Eine tabellarische Übersicht über weitere Pflanzen, in denen Inulin mit hohen Gehalten vorkommt, befindet sich im Anhang A.

Weitere inulinartige Strukturen, sogenannte Levane, können durch Bakterien hergestellt werden, heben sich aber deutlich vom pflanzlichen Inulin durch Verzweigungen, die Art der Verknüpfung und der vielfach höheren Molmassen ab [Fran-2006].

Inulin wird vor allem in der Lebensmittelindustrie eingesetzt, wobei es im gesetzlichen Sinne als Lebensmittel bzw. Lebensmittelzutat gilt. Die Vorteile für den Einsatz liegen in ernährungsphysiologischen Verbesserungen durch die prebiotischen Eigenschaften, organoleptischer Eigenschaftsverbesserung, im geringen Brennwert, in der Gelbildungseigenschaft analog zu Fetten und in der Stabilisierung von Emulsionen. Die beiden letzten Aufzählungspunkte bedingen Verfahrensvorteile in der Lebensmitteltechnik, die sich auf die Konsistenz und den Geschmack auswirken. [Zink-2005, Fran-2006, Fran-2002] Eine detailliertere

Wirkbeschreibung der prebiotischen Eigenschaften von Inulin ist im Anhang A ausgeführt. Der Inulingehalt in Lebensmitteln liegt meist zwischen 2 % und 30 %, kann aber in Tabletten bis nahezu 100 % betragen [Fran-2002, Fran2006].

Neben dem direkten Einsatz kann Inulin außerdem zur Herstellung von „Zucker“ dienen. Durch das Enzym Inulase können die fructosidischen Bindungen der Fructosemonomere aufgespaltet werden [Römp-2011].

Außerdem kann durch reaktive Umwandlung mittels Oxidation zu Dicarboxyinulin ein Calciumbinder, mittels Carboxymethylierung ein Kristallisationsinhibitor und mittels Hydrophobisierung ein Emulgator hergestellt werden [Fran-2006].

Weitere Einsatzfelder sind in der Medizin beim Nierenfunktionstest und wie bereits genannt in der Pharmazie bei der Tablettenformulierung [Römp-2011, Fran-2002].

2.2.3 Verfahrensbeispiele zur Gewinnung

Die Gewinnung von Inulin kann in zwei Schritte unterteilt werden. Der erste Schritt ähnelt dem der herkömmlichen Zuckergewinnung. Hierbei wird das nach der Säuberung zu Hack-schnitzeln kleiner als 2,4 mm zerkleinerte Ausgangsmaterial, hauptsächlich Zichorienwurzeln, mittels heißen Wassers in einem Gegenstromprozess extrahiert bzw. auch mechanisch abgepresst. [Fran-2006, Silv-2002]

Die Extraktionslösung wird im Anschluss mit Kalk versetzt und mit CO₂ begast. Dadurch wird eine Flockung unerwünschter Lösungsbestandteile wie Peptide, Kolloide, einiger Anionen und denaturierter Proteine erreicht. Alternativ kann eine Abtrennung der suspendierten Feststoffe und der denaturierten Proteine durch Zentrifugieren erfolgen, das Inulin aus der Lösung mit Alkohol gefällt oder ausgefroren werden. [Fran-2006, Silv-2002, Römp-2011]

Der dabei anfallende Feststoffrückstand der Wurzeln dient als Tierfutter, der geflockte CaCO₃-Schlamm als Ackerdünger [Fran-2006].

Der zweite Aufbereitungsschritt ist der Stärkeaufbereitung ähnlich. Der sirupartige Inulin-Saft wird mittels Kationen- und Anionenaustauscher demineralisiert und mittels Aktivkohle entfärbt bzw. unerwünschte Bitterstoffe entfernt. [Fran-2006, Silv-2002]

Vor dem Eindicken und der Sprühtrocknung wird die Inulinlösung sterilfiltriert oder alternativ erfolgt eine heiße Pasteurisierung bei 107 °C. [Fran-2006, Silv-2002]

Zur gezielten Gewinnung von bestimmten Inulinfraktionen können sich auch weitere Fraktionierungsschritte vor der Eindickung bzw. vor der Pulverherstellung anschließen. [Fran-2006, Silv-2002]

2.3 Koffein

Die chemische Substanz Koffein fällt in die Substanzklasse der Pflanzenalkaloide und besitzt eine pharmakologische Wirkung. Im Weiteren werden diese, sowie weitere ausgewählte Daten zu Koffein zusammengefasst.

2.3.1 Struktur und ausgewählte physikalische Daten

Die vollständige chemische Bezeichnung für Koffein lautet 1,3,7-Trimethylxanthin bzw. 3,7-Dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion. Als Strukturformel ergibt sich daraus $C_8H_{10}N_4O_2$ mit einem Molekulargewicht von 194,20 g/mol. [Römp-2011, Masc-2010, Merc-2008]

Die entsprechende chemische Struktur sieht folgendermaßen aus:

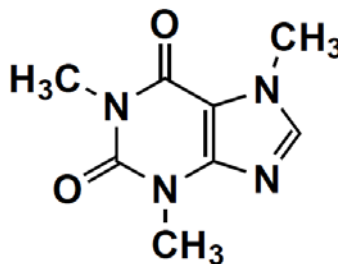


Abbildung 2.3: Strukturformel von Koffein [Wald-2003]

Bei Koffein handelt es sich um ein weißes, geruchloses Pulver, das einen bitteren Geschmack besitzt. Das Pulver ist kristallinen Ursprungs und kann je nach Temperaturbereich in α - bzw. β -Form vorliegen. [Römp-2011, Emel-2008]

Der Schmelzpunkt für Koffein wird mit ca. 236 °C angegeben, wobei aber die Sublimation bereits bei ca. 178 °C einsetzt. Die Koffeindichte beträgt 1230 kg/m³. [Masc-2010, Merc-2008]

Die Löslichkeit von Koffein in Wasser bei 20 °C liegt bei rund 20 g/l, wobei dieser Wert aber bei höheren Temperaturen um ein Vielfaches ansteigt. In wässrigen Säuren bildet Koffein leicht lösliche Salze. Nicht nur in Wasser, sondern auch in Chloroform ist eine gute Löslichkeit gegeben, in Alkoholen jedoch nur noch eine mäßige. [Merc-2008, Römp-2011, Wald-2003]

2.3.2 Vorkommen und Verwendungszwecke

Die zwei wichtigsten natürlichen Quellen für Koffein sind Tee und Kaffee, darüber hinaus ist Koffein auch in einer Vielzahl anderer Pflanzen, vornehmlich den Blättern oder Früchten, in

unterschiedlichen Konzentrationen von ca. 0,2 % bis 4 % zu finden, wie z.B. in der Kolanuss, den Guarana-Beeren und Kakaobohnen. Die Konzentrationen variieren hier aufgrund von äußeren Einflüssen, wie beispielsweise der Pflanzenart bzw. der einzelnen Pflanze und den Wetterbedingungen. Daneben kann Koffein aber auch synthetisch hergestellt werden. **[Römp-2011, Masc-2010, Wald-2003, Heck-2010]**

Koffein wird weltweit als Lebensmittelzusatzstoff in hoher Menge konsumiert. Dabei wird Koffein eine Reihe positiver physiologischer Eigenschaften wie eine verbesserte Wahrnehmung, eine gesteigerte Aufmerksamkeit und Leistungsfähigkeit zugeschrieben, wobei auch nachteilige Effekte wie mögliche Schlafbeeinträchtigungen bekannt sind. **[Wald-2003, Heck-2010, Römp-2011]**

Anwendung findet Koffein neben der Lebensmittelindustrie auch in der Medizin (z.B. bei Kopfschmerzen), in der Tiermedizin und in der Landwirtschaft. **[Römp-2011, Masc-2010]** Zusatzinformationen zu den physiologischen Wirkungen und den sich daraus ergebenden Anwendungsgebieten von Koffein sind im Anhang A aufgeführt.

2.3.3 Verfahrensbeispiele zur Gewinnung

Während die chemische Vollsynthese aus Harnsäure, Harnstoff oder Dimethyl-Derivaten erfolgt, wird das pflanzliche Koffein bei der Extraktion aus Tee wie Schwarztee, Grüner Tee und Matete und aus Kaffee bzw. durch die Methylierung des aus Kakaoschalen bzw. -abfällen gewonnenen Theobromins erhalten. **[Römp-2011]**

Während früher problematische unpolare, organische Lösungsmittel wie Dichlormethan, Benzol und Ethylacetat bei der Entkoffeinierung zum Einsatz kamen, erfolgt heute die Destraktion mit überkritischem CO₂, auch im großtechnischen Maßstab. Die Abscheidung des extrahierten Koffeins geschieht dabei an Aktivkohle. **[Vian-2007, Frei-2003]**

2.4 Extraktionsverfahren

2.4.1 Konventionelle Extraktionsverfahren

Konventionelle und etablierte Verfahren zur Extraktion von Feststoffen wie Naturstoffen sind die mehrstufige Wasserdampfdestillation **[Mart-2004]** und die teilweise mehrstufig ausgeführte fest-flüssig Extraktion mit überwiegend organischen Lösungsmitteln **[Min-1997]**.

Die fest-flüssig Extraktion kann man je nach Betriebsweise in die Festbettverfahren und die Suspensions-/ Immersionsverfahren unterteilen. Bei der Mazeration handelt es sich um ein diskontinuierliches Festbettverfahren, während das kontinuierliche Verfahren Perkolation

genannt wird. Bekannte Perkulationsverfahren sind zum einen das Soxhlet-Verfahren und zum anderen das Durchrieselungsverfahren. [Stei-2003]

Für diese Verfahren ergeben sich eine Reihe von Nachteilen, die im Folgenden aufgezählt sind [Min-1997, Stei-2003, Mart-2004, Raho-2002]:

- hohe Kosten für die eingesetzten Lösungsmittel
- sichere Entsorgung von problematischen Lösungsmitteln
- nötige chemische und thermische Stabilität des Lösungsmittels und des zu gewinnenden Produkts
- vollständige Abtrennung toxischer Lösungsmittel dringend geboten
- meist geringe Selektivität des Lösungsmittels und damit einhergehend die Notwendigkeit der weiteren (aufwendigen) Aufreinigung
- sicherheitstechnische Probleme im Umgang mit den Lösungsmitteln

2.4.2 Hochdruckextraktion

Neben diesen bereits seit langer Zeit eingesetzten Extraktionsverfahren sind neue Extraktionsverfahren unter dem Gesichtspunkt folgender Eigenschaften entwickelt worden: Sie sollen kosteneffizient, hoch selektiv, schnell und automatisiert, unempfindlich, sicher für die Umgebung, ungiftig und „green and clean“ sein.

Es handelt sich dabei um die „microwave assisted extraction (MAE)“, „membrane-assisted solvent extraction (MASX)“, „solid phase micro extraction (SPME)“, „stir-bar sorptive extraction (SBSE)“ und die Hochdruckverfahren „pressurized liquid extraction (PLE)“, „pressurized hot water extraction (PHWE)“ und die in der Arbeit eingesetzte „supercritical fluid extraction (SFE)“. [Turn-2006]

2.4.2.1 Grundlagen der Hochdruckextraktion

Die Einordnung des nahe- und überkritischen Zustands anhand des Phasendiagramms ist für die Hochdruckextraktion grundlegend, da während der Extraktion zumeist in diesem Bereich operiert wird. In Abbildung 2.4 wird in einem schematischen Phasendiagramm diese Unterscheidung vorgenommen:

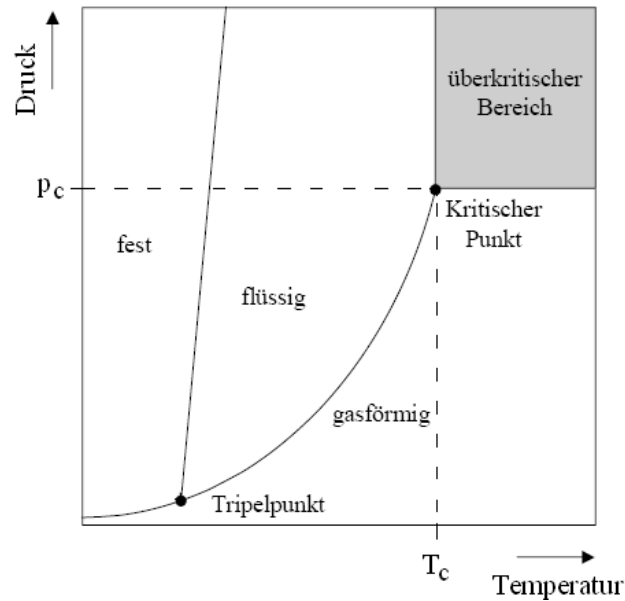


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Phasendiagramms nach [Brun-1994]

Allgemein sind die drei Aggregatzustände **fest**, **flüssig** und **gasförmig** bekannt. Die Aggregatzustände werden durch die Sublimationsdruck-, Dampfdruck- und Schmelzdruckkurve voneinander getrennt. Am eingezeichneten **Tripelpunkt** liegen alle drei Zustände gleichzeitig vor.

Der Punkt, in dem die Dampfdruckkurve des Stoffes endet, stellt den **kritischen Punkt** dar. Er wird durch den kritischen Druck p_c und die kritische Temperatur T_c eindeutig beschrieben. Diese kritischen Werte sind stoffabhängig und decken einen weiten Bereich bezüglich Druck und Temperatur ab.

Oberhalb der kritischen Daten handelt es sich um den **überkritischen** („supercritical“) **Bereich**, bei dem nicht mehr zwischen Flüssigkeit und Gas unterschieden werden kann. Sind dagegen die kritischen Daten des Stoffes nahezu erreicht, so spricht man vom **nahekritischen Bereich**, wobei dieser jedoch nicht eindeutig definiert ist. Dort ändern sich viele Stoffeigenschaften sehr stark, vor allem die Dichte.

Die nachfolgende Tabelle zeigt einen Vergleich ausgewählter Stoffeigenschaften von Gas, Flüssigkeit und verdichtetem Gas im überkritischen Zustand:

Tabelle 2.3: Zusammenstellung ausgewählter Stoffeigenschaften für Gas, Flüssigkeit und verdichtetes Gas nach [Romp-1996]

	Dichte ρ kg/m^3	dyn. Viskosität η Pa s	Diffusionskoeffizient D m^2/s
Gas (bei Normalbedingungen)	0,6 – 2	$(1 - 3) \cdot 10^{-5}$	$(1 - 4) \cdot 10^{-5}$
Flüssigkeit (bei Normalbedingungen)	$(0,6 - 1,6) \cdot 10^3$	$(0,2 - 3) \cdot 10^{-3}$	$(0,2 - 2) \cdot 10^{-9}$
verdichtetes Gas			
- bei p_c und T_c	$(0,2 - 0,5) \cdot 10^3$	$(1 - 3) \cdot 10^{-5}$	$\sim 7 \cdot 10^{-8}$
- bei $4 \cdot p_c$ und T_c	$(0,4 - 0,9) \cdot 10^3$	$(3 - 9) \cdot 10^{-5}$	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$

Anhand der Tabelle ist zu erkennen, dass überkritische Fluide eine Dichte im Bereich von Flüssigkeitsdichten aufweisen, wohingegen Gasdichten ungefähr um Faktor 1000 niedriger liegen.

Gleichzeitig besitzen verdichtete Gase im überkritischen Bereich dynamische Viskositäten, die denen von Gasen bei Normalbedingungen gleichen. Die Diffusionskoeffizienten von verdichteten Gasen ordnen sich zwischen den Diffusionskoeffizienten von Flüssigkeiten und unkomprimierten Gasen ein; liegen aber immer noch circa um zwei Zehnerpotenzen höher als in Flüssigkeiten. [Romp-1996]

Aus diesen besonderen Eigenschaften von verdichteten Gasen leitet sich ein Teil der Vorteile der überkritischen Extraktion ab: Die große Dichte der überkritischen Gase erlaubt eine höhere Beladung des Lösungsmittels, aber ohne den Nachteil einer hohen Viskosität. Zusätzlich bewirken diese niedrigen Viskositäten einen geringeren Druckverlust bei der Durchströmung. Da die Gasdichte die Lösefähigkeit des Lösungsmittels maßgeblich bestimmt, ist die Selektivität des Verfahrens direkt über die Betriebsparameter Druck und Temperatur einstellbar. Die Dichte ist allerdings – vor allem im nahekritischen Bereich – stark temperatur- und druckabhängig.

Die größeren Diffusionskoeffizienten haben eine schnellere Extraktion als mit Flüssigkeiten zur Folge, weil Feststoffextraktionen meistens diffusionskontrolliert ablaufen. Weitere Vorteile, die sich aus der Wahl des Gases ergeben, werden im Kapitel 2.4.2.3 dargelegt.

Die SFE stellt somit ein modernes thermisches Trennverfahren mit vielen Vorteilen gegenüber der klassischen flüssig-flüssig Extraktion bzw. fest-flüssig Extraktion dar. [Björ-1998, Romp-1996, Brun-1994, Frei-2003, Turn-2006]

2.4.2.2 Technisches Verfahren

Nachfolgend wird mittels eines einfachen, beispielhaften Fließbildes das Verfahren der Hochdruckextraktion näher erläutert:

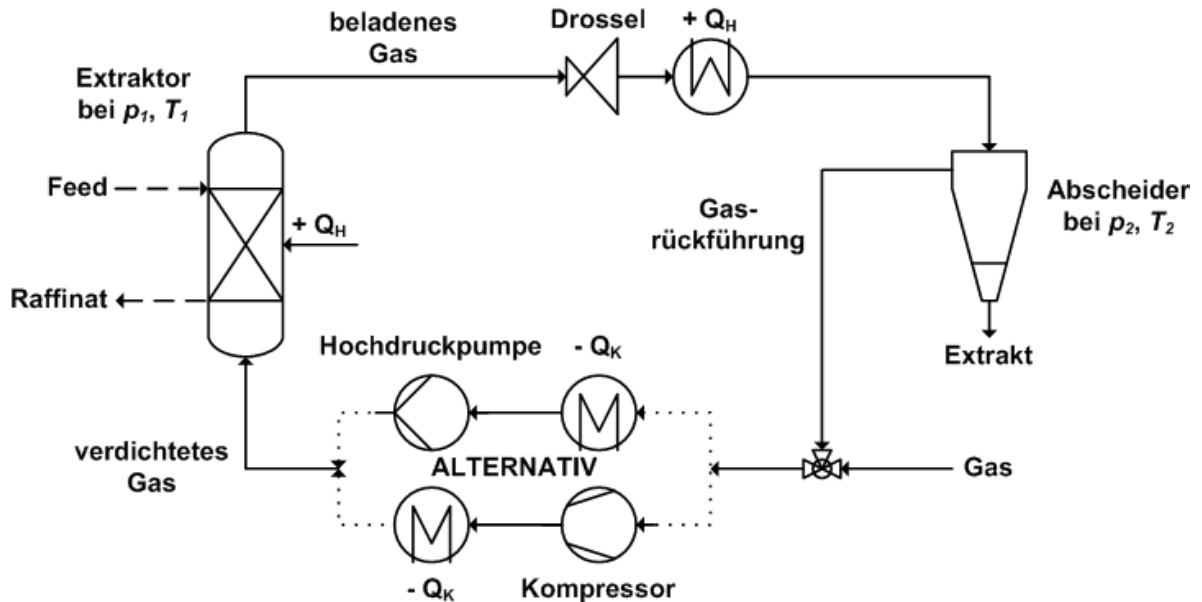


Abbildung 2.5: Beispielhafter Aufbau einer Hochdruckextraktionsanlage [Frei-2003]

Die Hochdruckextraktion findet aufgrund von Dichtungsproblemen bei der kontinuierlichen Feedzugabe meist im diskontinuierlichen bzw. quasi-kontinuierlichen Betrieb statt.

Dabei wird ein Ausgangsstoff in einem **Extraktor** bei vorgegebenen Betriebsbedingungen p_1 und T_1 vom verdichteten Gas durchströmt. Meistens wird die Hochdruckextraktion bei Drücken zwischen 74 bar und 500 bar (max. 1000 bar) und bei Temperaturen zwischen 20 °C und 80 °C betrieben [Baum-2004, Frei-2003].

Im einfachsten Fall erfolgt die Extraktabscheidung durch Druckabsenkung des beladenen Gases an einer **Drossel** auf p_2 . Das Lösungsmittel wird wieder gasförmig und verliert seine Löseeigenschaften, so dass der Extrakt sich unten im **Abscheider** sammelt, während das Gas am Kopf abgezogen werden kann. Dieser Schritt kann auch auf unterschiedlichen Druckniveaus mehrfach erfolgen, um eine Fraktionierung des Extrakts zu erreichen. Wegen des Joule-Thomson-Effekts muss bei der Entspannung mancher realer Gase das Entspannungsventil beheizt werden, um ein Einfrieren zu verhindern.

Neben der Entspannung des Gases zur Extraktabscheidung werden in der Literatur [Brun-1994, Birt-1995, Romp-1996, Frei-2003] alternative Verfahrensvarianten beschrieben: Es handelt sich dabei um die Adsorption (z.B. an Aktivkohle) oder die Absorption des Extrakts in einer Flüssigkeit (z.B. Wasser). Außerdem gibt es die Möglichkeit der Temperaturerhöhung, der Zudosierung eines Antisolvents oder die Entfernung des Schleppmittels, was jeweils die Löslichkeit des Extrakts erheblich absenkt und das Ausfallen desselben zur Folge hat. Als weitere Möglichkeiten werden auch die Abtrennung durch Kristallisation und die

Einbindung eines Membranverfahrens zur Extraktabtrennung vorgestellt.

Für den Kreislaufbetrieb des Lösungsmittels sind zwei unterschiedliche Verfahrensvarianten möglich: Zum einen der **Pumpen-** und zum anderen der **Kompressorkreislauf**. Der gewünschte Druck wird im ersten Fall nach der Verflüssigung des Gases und anschließender Verdichtung mittels einer Hochdruckpumpe erreicht, während im zweiten Fall erst eine Kompression des Gases auf den gewünschten Druck erfolgt, der sich danach eine Kühlung anschließt. [Frei-2003]

Eventuell aufgetretene Verluste an Lösungsmittel müssen durch Zudosierung von „frischem“ Lösungsmittel ersetzt werden. [Frei-2003]

2.4.2.3 Lösungsmittel in der Hochdruckextraktion

In Tabelle 2.4 ist eine Auswahl an häufig in der Hochdruckextraktion eingesetzten Lösungsmitteln – ausgenommen R134a – mit ihren kritischen Daten zusammengefasst:

Tabelle 2.4: Kritische Daten von ausgewählten Lösungsmitteln [Brun-1994, Wärm-2006]

Lösungsmittel	kritischer Druck p_c	kritische Temperatur T_c
	bar	°C
1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a)	40,6	101,0
Propan	42,5	96,7
Ethylen	50,4	9,3
Kohlendioxid	73,8	31,0
Wasser	221,2	374,2

Da für Flüssigkeiten, wie das Beispiel Wasser zeigt, die kritischen Daten besonders hoch liegen, kommen sie mit Ausnahme von Wasser bei der SFE nicht zum Einsatz. Deshalb werden vor allem Gase eingesetzt, die eine produktschonende Extraktionstemperatur unter technisch leicht realisierbaren und handhabbaren Drücken ermöglichen.

Hierfür werden hauptsächlich Kohlendioxid, Propan und Ethylen verwendet. Ein weiteres interessantes Lösungsmittel stellt das Kältemittel R134a dar, da auch für R134a der kennzeichnungslose Einsatz in der Lebensmittelindustrie erlaubt ist [Weid-2006].

Zusätzlich zu den bereits oben genannten Vorteilen aus den physikalischen Eigenschaften ergeben sich aus der Wahl des Lösungsmittels weitere Vorteile. Für die in dieser Arbeit verwendeten Gase Kohlendioxid und R134a sind dies folgende:

Kohlendioxid besitzt den sogenannten GRAS-Status (**G**enerally **R**ecognized **A**s **S**ave) der Food and Drug Administration (FDA) und ist physiologisch unbedenklich, was den vorwiegenden Einsatz in der Lebensmittel- und Genussmittelindustrie erklärt. Einen weiteren Vorteil stellen die besonders günstigen kritischen Daten dar. Außerdem ist Kohlendioxid billig, leicht verfügbar, nicht explosiv, nicht brennbar, nicht toxisch und erst einmal ungefähr-

lich für die Umwelt. Weitere positive Eigenschaften von CO₂ sind nicht nur bei Naturstoff-extrakten die Keimfreiheit und die Bakteriostatik. **[Romp-1996, Günt-2005, Artz-2005]**

Der Lösecharakter von CO₂ ist lipophil und kann ungefähr bei der Polarität von n-Hexan eingeordnet werden. Neben Kohlenwasserstoffen, Ethern, Estern, Ketonen und Aldehyden können auch schwerflüchtige Stoffe gut in CO₂ gelöst werden. **[Sarr-2003, Frei-2003]**

Wie Tierversuche gezeigt haben, geht vom Frigen R134a genauso wie von CO₂ keine krebserregende, erbgutverändernde oder fruchtschädigende Wirkung aus. Es wird in die Kältemittelgruppe A1 eingeordnet, die eine geringe Giftigkeit und keine Flammausbreitung haben. Des Weiteren ist R134a nicht explosiv und die Selbstentzündungstemperatur liegt bei ca. 750 °C. Neben dem niedrigen Siedepunkt, der eine leichte Abtrennbarkeit des Extrakts ermöglicht, besitzt es eine nur sehr geringe Lösefähigkeit für Wasser, die als Masseanteil bei ungefähr 0,15 % liegt. Ein weiterer Vorteil ist, dass aufgrund der höheren Dichte mit R134a größere Beladungen bei niedrigeren Betriebsbedingungen zu erreichen sind. Daneben sind der niedrige kritische Druck und die daraus folgende einfachere Handhabung vorteilhaft. Im Vergleich zu CO₂ ist der Lösecharakter von R134a als polarer einzustufen, wodurch bei polareren Substanzen eine höhere Beladbarkeit des Lösungsmittels möglich ist **[Albr-2003]**.

Stark nachteilig ist das große klimaschädliche Potenzial von R134a mit $HGWP_{R134a} = 1300 \gg HGWP_{CO_2} = 1$, auch wenn es keine ozonschädigende Wirkung mit $ODP = 0$ besitzt. Außerdem sind die höheren Bezugskosten für R134a gegenüber CO₂ zu berücksichtigen. **[Dupo-1997, Din-2000, West-2008]**

Eine Veränderung des Löseverhaltens der verdichteten Gase kann durch Zugabe eines Modifiers bewirkt werden. So wird durch diese Schleppmittel, wie z.B. kurzkettige Alkohole (u.a. Methanol, Ethanol), Aceton und Wasser, die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst. Die Beimengung von Stickstoff zum Lösungsmittel als sogenannten „negativen“ Modifier hat eine Abnahme der Lösefähigkeit zur Folge; die Selektivität der Extraktion nimmt aber im Gegenzug zu **[Satt-1995]**.

Zu einer ersten Abschätzung der Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid kann Formel 2.1 herangezogen werden. Der Löslichkeits-Parameter κ beschreibt die Einflüsse der funktionellen Molekülgruppen auf die Polarität und Flüchtigkeit der Substanz unter Berücksichtigung der Dichte und des Molekulargewichts **[Foer-2001]**.

Formel 2.1
$$\kappa = \sqrt{\frac{\Delta h}{V_{molar}}}$$

Die für die Berechnung des Parameters benötigten Verdampfungsenergien und molaren Volumina für die funktionellen Gruppen von β -Aescin sowie deren Anzahl sind in Tabelle 2.5 aufgeführt.

Tabelle 2.5: Ausgewählte funktionelle Gruppen mit deren Verdampfungsenergien und molaren Volumina [Foer-2001]

funktionelle Gruppe	Verdampfungs- energie Δh	molares Volumen V_{molar}	Anzahl in β -Aescin
	cal/mol	cm ³ /mol	-
— CH ₃	1125	33,5	11
— CH ₂	1180	16,1	4
— CH	820	-1,0	37
— C	350	-19,2	0
— CH =	1030	13,5	2
= CH ₂	1030	28,5	1
= C	1030	-5,5	2
C = O	4150	10,8	3
— OH	7120	10,0	12
— COOH	6600	28,5	1
— O —	800	3,8	8
N	1000	-9,0	0
Ringschluss mit > 5 Atomen	250	16	8
Summe	165475	764,7	---

Somit ergibt sich für β -Aescin für den Parameter κ ein Wert von $14,7 \text{ cal}^{0,5}/\text{cm}^{1,5}$ und für Koffein ein Wert von $14,8 \text{ cal}^{0,5}/\text{cm}^{1,5}$. Nach [Foer-2001] besitzen Substanzen, die einen Parameterwert von $12 \text{ cal}^{0,5}/\text{cm}^{1,5} - 13 \text{ cal}^{0,5}/\text{cm}^{1,5}$ aufweisen, zumindest eine mittelmäßige Löslichkeit in überkritischem CO₂. Für höhere Werte muss mit einer schlechten Löslichkeit gerechnet werden, die den Einsatz von Modifiern für die Polaritätssteigerung des Lösungsmittels nötig machen.

Nach dieser Abschätzung stellt sich die zu erwartende Löslichkeit vom polareren Inulin mit mittlerer Molmasse in überkritischem CO₂ mit einem Parameterwert von $21,2 \text{ cal}^{0,5}/\text{cm}^{1,5}$ noch schlechter dar, so dass gegenüber β -Aescin von einem noch verstärkten Modifiereinsatz ausgegangen werden muss.

2.4.2.4 Anwendungen

Bei den Anwendungen der Hochdruckextraktion kann man wie bei der konventionellen fest-flüssig Extraktion allgemein zwischen der Trägerstoff- und der Extraktgewinnung unterscheiden; d.h., sowohl der extrahierte Trägerstoff als auch der Extrakt können das angestrebte Wertprodukt sein.

Obwohl die Hochdruckextraktion den Durchbruch im industriellen Maßstab noch nicht

vollständig erreicht hat, werden damit bereits einige großtechnische Produkte wie Hopfenextrakt, entkoffeinierte Genussmittel (Kaffee, Tee) und Paprika- und Rosmarinextrakte hergestellt [Carl-2005, Krme-2000, Marr-2000]. Des Weiteren kommt sie bei der Gewinnung etlicher Spezialprodukte zum Tragen. Die nachfolgende Tabelle fasst die Einsatzbeispiele der SFE untergliedert nach Industriezweigen zusammen:

Tabelle 2.6: Zusammenfassung der Einsatzbeispiele der SFE [Koll-2005, Mart-2004, Günt-2005, Luiz-1994, Krme-2000, Kira-1993, Püsc-1999, Lien-2003, Marr-2000, Carl-2005]

Lebensmittel- und Genussmittelindustrie
- Entkoffeinierung von Kaffee und Tee - Gewinnung von Gewürzextrakten, z.B. Paprika und Rosmarin - Gewinnung von Hopfenextrakten - Gewinnung von Antioxidantien und Fettsäuren, z.B. Reisöl, Sanddornöl und β-Carotin - Entnikotinisierung von Tabak - Gewinnung von Kräuterextrakten
Pharmazeutische Industrie
- Gewinnung von Alkaloiden aus Pflanzen - Entfernung von Pestiziden aus pflanzlichem Material - Gewinnung von α-Bisabolol aus Kamillenblüten - Reinigung von Vitaminprodukten - Gewinnung von Penicillin
Kosmetische Industrie
- Gewinnung von α-Olefinen aus Lebertran - Gewinnung von Parfümrohstoffen aus Pflanzen, z.B. Kräutern
Petrochemische Industrie
- Entfernung von Teer aus Erdöl - Gewinnung von Farbstoffen - Gewinnung von Fettsäuremethylestern aus Fischöl - Ölrückgewinnung bei Altmetallen - Regenerierung von Katalysatoren
Natur- und Ingenieurwissenschaften
- Bodensanierung - Extraktion von Produkten in Bioreaktoren - Schlamm- und Abwasseraufbereitung - Analytik, z.B. Supercritical Fluid Chromatography (SFC)

Einen umfassenden Überblick über die in der Literatur beschriebenen Hochdruckextraktionen mit Kohlendioxid und teilweise Modifiern speziell von Naturstoffen/ Pflanzen gibt [Kais-2001].

Neben den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Hochdrucktechnik in der Extraktion wird diese auch für die Herstellung von Partikeln aus Lösungen (u.a. RESS, GAS, SAS, PCA), die Polymerisation, die Trocknung, Reaktionen unter Hochdruck wie Hydrierungen, die Reinigung von Kleidung, die Entfettung bzw. Reinigung von elektronischen Bauteilen, die Färbung und Imprägnierung von Textilien und Hölzern, die Formgebung bzw. morphologische Modifizierung und die Entkeimung/ Sterilisation/ Entwesung von Genuss- und Lebensmitteln eingesetzt. Anhand der aufgeführten Anwendungsbeispiele ergeben sich für die Hochdrucktechnik vielfältige Einsatzmöglichkeiten in den unterschiedlichsten Bereichen. **[Frei-2003, Chor-2000]**

2.5 Membrantrennverfahren

Membrantrennverfahren umspannen ein weites Feld der Thermischen Verfahrenstechnik und stellen ein durch die stetige Fortentwicklung der Membranen immer wichtiger werdendes Verfahren dar. Generell liegen die Vorteile in der einfachen Strömungsführung, der rein physikalischen Trennung, der Modulbauweise und der niedrigen Betriebstemperaturen **[Meli-2007]**.

Im Folgenden wird jedoch nur auf die druckgetriebenen Membrantrennverfahren näher eingegangen. Daneben sind noch die konzentrationsgetriebenen (Dialyse) und die durch ein elektrisches Feld getriebenen (Elektrodialyse) im Einsatz. Außerdem existieren die Sonderverfahren der Membranreaktoren und der Membrankontaktoren, wie z.B. die membrangestützte Extraktion oder die transmembrane Destillation.

2.5.1 Grundlagen der Membrantrennverfahren

Für den Ablauf eines jeden technischen Prozesses wird eine Triebkraft benötigt. Allgemein betrachtet ist die Triebkraft die Abweichung vom Gleichgewichtszustand und kann mit der Differenz des chemischen Potentials ausgedrückt werden. Für die Verfahren der Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultrafiltration und Mikrofiltration handelt es sich dabei nach Vereinfachung oft um die Druckdifferenz über die Membran; deshalb werden diese Verfahren auch druckgetriebene Trennverfahren genannt. Bei der Pervaporation, der Dampfpermeation und der Gaspermeation sind nicht allein die absoluten Druckdifferenzen, sondern die Partialdruckdifferenzen der Komponenten über der Membran entscheidend.

Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Darstellung einer Membranzelle mit den wichtigsten Bezeichnungen und Verfahrensgrößen.

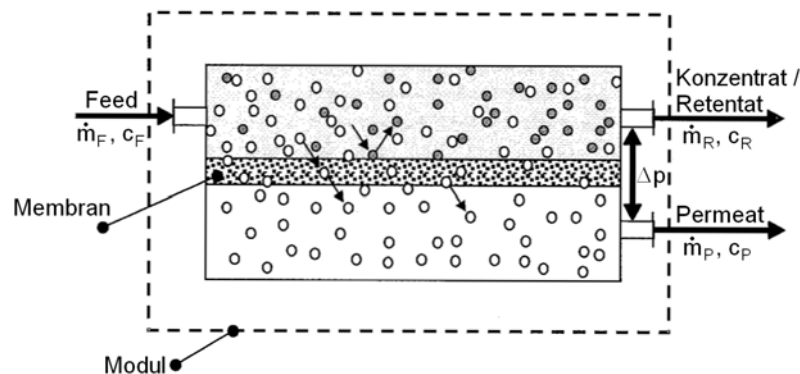


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines druckgetriebenen Membranverfahrens nach [Meli-2007]

Die Membran ist laut Definition ein dünnes, flächiges Trennmateriel zwischen zwei unterschiedlichen Zuständen. Die Wahl der Membran entscheidet maßgeblich über den Erfolg der vorgegebenen Trennaufgabe. Die Membranen müssen für einen optimalen Einsatz folgende Eigenschaften mit sich bringen: thermische, chemische und mechanische Stabilität, große spezifische Austauschfläche, Alterungsbeständigkeit und gute Eigenschaften für das Trennproblem. Die Eigenschaften bezüglich des Trennproblems beziehen sich auf eine hohe Selektivität, einen hohen Flux und eine hohe Ausbeute der Membran. Diese drei letztgenannten Ziele stehen jedoch meist im Widerspruch zueinander. [Meli-2007, Köni-2004]

In Abbildung 2.7 ist ein Überblick über allgemeine Klassifizierungsmöglichkeiten von Membranen nach Herkunft, Werkstoff, Morphologie und Herstellung gegeben.

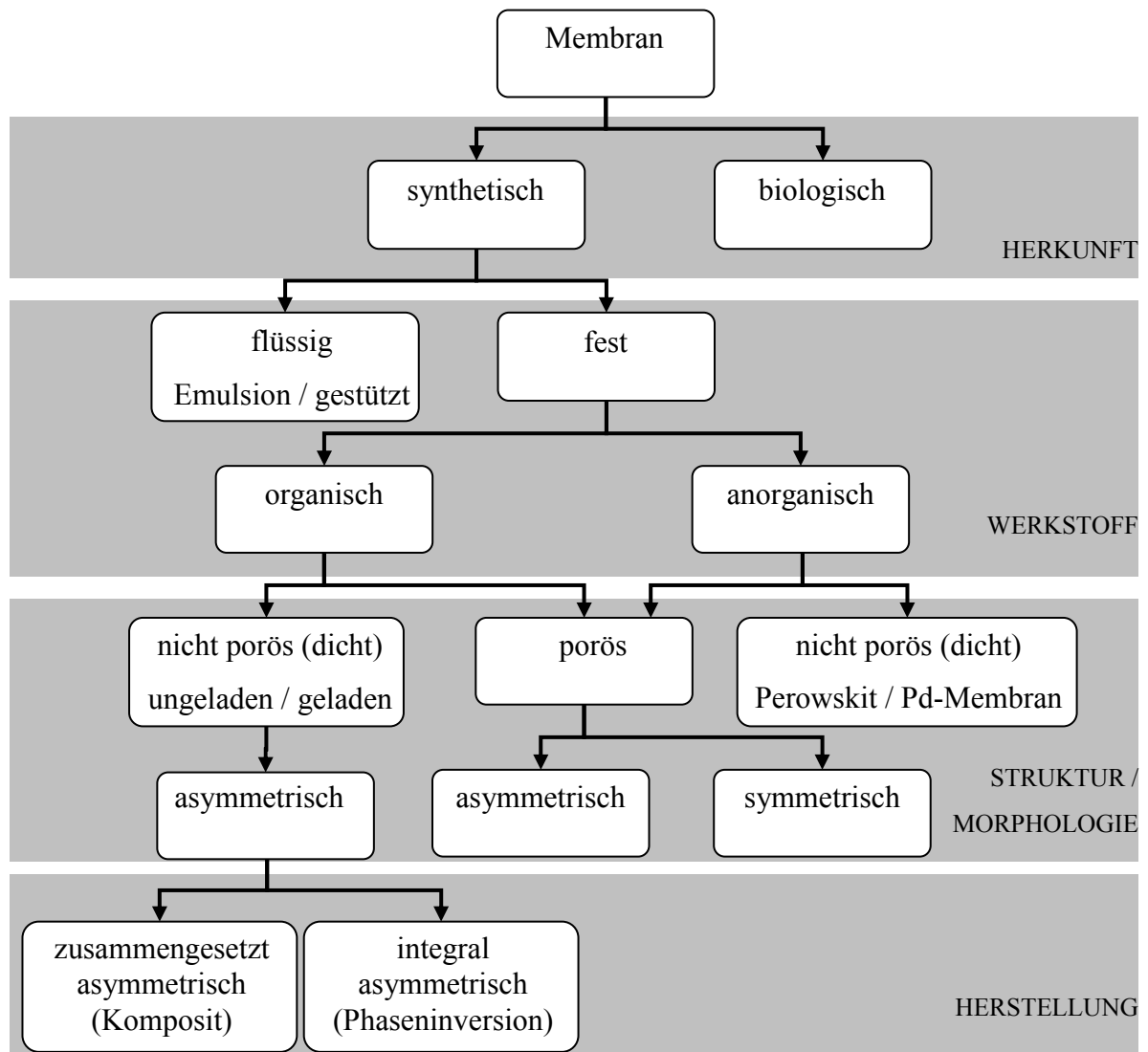


Abbildung 2.7: Unterschiedliche Klassifizierungsmöglichkeiten von Membranen nach [Meli-2007]

Außerdem gibt es noch weitere Unterscheidungsmerkmale für Membranen, nämlich die Hydrophilität, die Homogenität, die „elektrische Ladung“ und die Bauform.

Als mögliche Werkstoffe für Membranen kommt eine breite Auswahl an unterschiedlichen Werkstoffen zum Einsatz. Für feste Membranen sind als Beispiele Polymere, Keramik, Metall, Glas und Kohlenstoff zu nennen.

Bei Polymermembranen ist die Auswahl ebenfalls sehr groß. Hier sind als unvollständige Auflistung folgende Polymere zu erwähnen: Celluloseacetat CA, Polyamid PA, Polyimid PI, Polycarbonat PC, Polydimethylsiloxan PDMS und Polytetrafluorethylen PTFE.

Bei keramischen Membranen handelt es sich um gesinterte Metalloxide wie α - und γ - Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Zeolithe, die aus einem SiO_2 - Al_2O_3 -Gemisch unterschiedlicher Anteile bestehen. Stützkörper und trennaktive Schicht können jedoch auch aus verschiedenen Metalloxiden zusammengesetzt sein. [Meli-2007, Inop-2008]

Der Aufbau einer asymmetrischen, keramischen Membran ist folgendermaßen geartet: Auf einen hochporösen Stützkörper werden in Einzelschritten mehrere Substratschichten mit unterschiedlichen Porendurchmessern aufgebracht, wobei der Stützkörper die mechanische Stabilität der Membran garantiert. Den Abschluss bildet eine möglichst dünne trennaktive Schicht, um den Fluxwiderstand der Membran klein zu halten. Bei Rohrgeometrien wird die trennaktive Schicht häufig innen aufgetragen, um den Vorteil von definierten Strömungsverhältnissen und den Schutz der sensiblen Trennschicht bei Transport und Handhabung auszunutzen.

Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme in Abbildung 2.8 verdeutlicht den beschriebenen, schichtweisen Aufbau der Keramikmembran. Die in Abbildung 2.8 dargestellte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran entspricht der für die Experimente verwendeten Rohrmembran von der Firma Inopor GmbH.

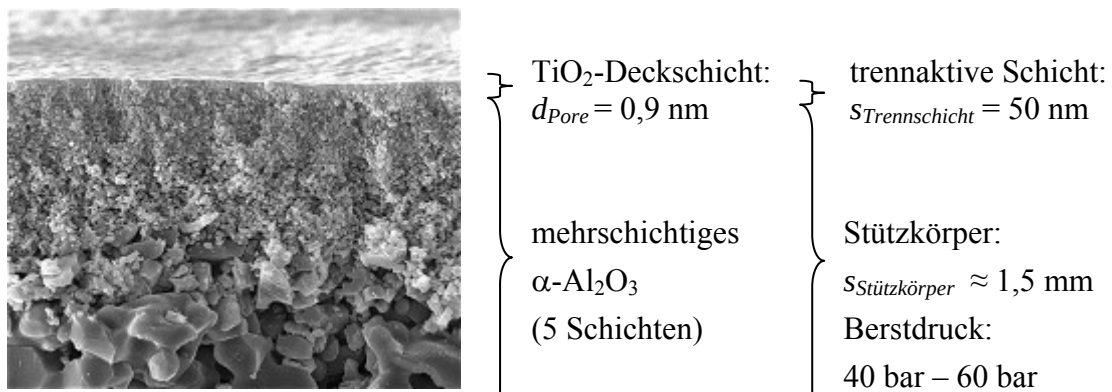


Abbildung 2.8: Aufbau einer asymmetrischen, keramischen Membran am Beispiel einer TiO_2 -Kompositmembran von der Firma Inopor GmbH nach [Inop-2008]

Seit kurzem werden auch organische und anorganische Materialien für verbesserte Membraneigenschaften kombiniert. Zum einen werden anorganische Grundgerüste mit organischen Materialien gefüllt und zum anderen werden auf anorganische, poröse Träger dünne, organische Trennschichten aufgebracht.

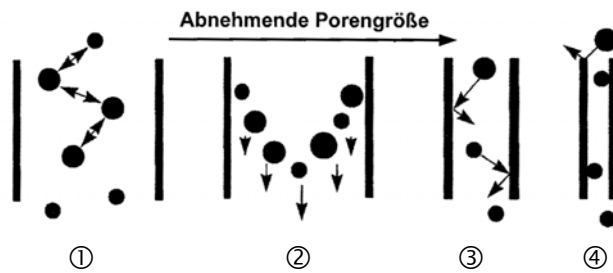
2.5.2 Stofftransportmechanismen

Für die Modellierung des Stofftransports werden neben Strukturmodellen und empirischen Modellen in der Forschung meist halbempirische Modelle herangezogen. Dabei ergibt sich für dichte und poröse Membranen eine Unterscheidung. Für dichte Membranen kann z.B. das Löslichkeits-Diffusions-Modell angewendet werden; bei porösen Membranen muss der Transport durch die Membran in Abhängigkeit von der Molekülart, -größe und der Membranporengröße unterschiedlich beschrieben werden.

Im Weiteren wird nun genauer auf die unterschiedlichen Transportmechanismen bei porösen Membranen eingegangen. Anhand von Abbildung 2.9 a) und b) werden die einzelnen

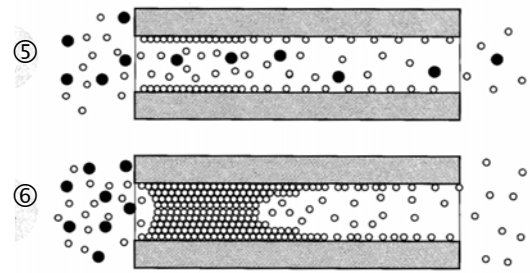
Mechanismen anschaulich erklärt.

a)



- ① molekulare Diffusion/ Kontinuumsströmung
 ② konvektiver Fluss ③ Knudsen-Diffusion
 ④ totaler Molsiebeffekt

b)



- ⑤ Oberflächendiffusion/
selective surface flow
 ⑥ Kapillarkondensation

Abbildung 2.9 a) und b): Schematische Darstellung der unterschiedlichen Transportmechanismen bei porösen Membranen [Meli-2007]

Einen Anhaltspunkt für die Einordnung des auftretenden Transportmechanismus liefert die Knudsen-Zahl Kn , die nach folgender Formel aus der freien mittleren Weglänge λ_m und dem Porendurchmesser d_{pore} berechnet werden kann [Bhav-1991, Meli-2007]:

Formel 2.2
$$Kn = \frac{\lambda_m}{d_{pore}}$$

Anhand der Knudsen-Zahl können die aufgeführten Grenzfälle definiert werden, wobei für dazwischenliegende Knudsen-Zahlen von einer jeweils unterschiedlich ausgeprägten Überlagerung der genannten Transportmechanismen auszugehen ist.

- $Kn \ll 1$: Dieser Bereich wird als **freie** oder **molekulare Diffusion** bezeichnet. Das Fluid kann als Kontinuumsströmung betrachtet werden, in dem die Gas-Gas-Wechselwirkungen dominieren; d.h., die Wandstöße können vernachlässigt werden. Eine Druckdifferenz über die Membran ist dabei nicht nötig. Gleichungsmäßig kann die molekulare Diffusion mit dem Fick'schen Transportansatz oder der weiterentwickelten Maxwell-Stefan-Gleichung berechnet werden.

Triebkraft: Partialdruckdifferenz bzw. Differenz des chemischen Potentials über die Membran

Bei vorherrschender Druckdifferenz über die Membran kommt es zu einer Überlagerung der freien Diffusion durch den **viskosen** bzw. **konvektiven Fluss**. Im Knudsen-Bereich hat er ebenso wie die freie Diffusion keinen Einfluss mehr. Eine rechnerische Erfassung des viskosen Fluxes erlaubt das Hagen-Poiseuille'sche-Gesetz.

Triebkraft: Druckdifferenz

- $Kn \gg 1$: Bei der **Knudsen-Diffusion** werden die verschiedenen Moleküle unabhängig voneinander über ihre thermische Beweglichkeit transportiert. Die mathematische Beschreibung der Knudsen-Diffusion endet, wenn der Moleküldurchmesser in den Bereich des mittleren Porendurchmessers kommt.

Triebkraft: Partialdruckdifferenz

Dieser Fall tritt für Gase im mikroporösen Porenbereich ($d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$) ein, für größere Moleküle je nach kinetischem Durchmesser bereits bei größeren Porengrößen. Der sogenannte Molsiebeffekt einer Membran kann in den **partiellen** und den **totalen Molsiebeffekt** unterteilt werden.

Bei letzterem wird ein Teil der Moleküle aufgrund der Molekülgröße daran gehindert in die Poren einzudringen, während der andere Teil durch die Pore transportiert wird. Dadurch würde sich theoretisch eine unendlich große Selektivität ergeben.

Beim partiellen Molsiebeffekt (siehe Abbildung 2.9 b)), auch „**selective surface flow**“ genannt, schaffen es alle Komponenten wegen ihrer kleineren Molekülgröße in die Pore. Dort entsteht aber wegen unterschiedlicher Adsorptionsenergien und Diffusionsgeschwindigkeiten eine Konkurrenzsituation für den Stofftransport.

Die klassierenden Mechanismen haben eine starke Abhängigkeit von Beladung und Temperatur. Sind Poren und Moleküle ungefähr gleich groß, müssen die Moleküle zusätzlich Energiebarrieren überwinden. Je nach Temperatur überlagern sich Oberflächenkondensation und aktivierte Gasdiffusion. Während bei niedrigen Temperaturen nur Oberflächendiffusion vorliegt, findet bei hohen nur noch aktivierte Gasdiffusion statt. Die entsprechenden Temperaturbereiche sind dabei u.a. vom Stoffsystem und vom Membranmaterial abhängig.

Bei kleinen Porendurchmessern und hohen Adsorptionskräften kann eine mehrschichtige Oberflächensorption und -diffusion eintreten. Im Falle von kondensierbaren Dämpfen kann es im Extremfall für einen sehr engen Druck- und Temperaturbereich zu einem Verschluss der Pore durch Flüssigkeit (**Kapillarkondensation**) kommen. Den Ausgangspunkt stellt dabei eine adsorbierte Molekülschicht dar, die sogenannte „t-Schicht“, die sich bereits beim „selective surface flow“ ausbilden kann. Die Kapillarkondensation hat einen massiven Abfall des Permeatfluxes zur Folge; im Gegenzug erhöht sich dafür die Selektivität gegenüber den Permeatgasen. [Meli-2007]

Der kinetische Durchmesser von Kohlendioxid aus dem Kovolumen beträgt ungefähr 0,32 nm [Gibb-2007] und ist demnach nur etwa ein Drittel des mittleren Porendurchmessers der Membran. Die Berechnung des kinetischen Durchmessers von R134a ergibt einen Wert von 0,63 nm [Atki-1996]. Über das Molekulargewicht von Aescin lässt sich unter Annahme einer Kugelform ein ungefährender Moleküldurchmesser von 1,1 nm bestimmen – entsprechend für Inulin von 1,4 nm und für Koffein von 0,6 nm [Köni-2004]. Während bei den Lösungsmitteln CO₂ und R134a und der Substanz Koffein kein sterischer Ausschluss durch die 0,9 nm bzw. 1,0 nm messenden Membranporen vorliegt, ist ein totaler Molsiebeffekt für das Aescin- und das Inulin-Molekül zu erwarten.

Bei Membranen kann es aufgrund der porösen Struktur und der dadurch vorhandenen großen Oberfläche auch zu Adsorptionseffekten kommen. Diese sind u.a. aufgrund der Größe, der

Struktur und der funktionellen Gruppen vom jeweiligen Stoffsystem abhängig. Die Atome bzw. Moleküle binden sich physikalisch oder chemisch an aktive Zentren. Bei der Physisorption erfolgt die Anlagerung über die relativ schwachen van-der-Waals-Kräfte, während bei der Chemisorption eine chemische Bindung mit dem Adsorptionsmittel ausgebildet wird. Durch diese innere Adsorption – in diesem Fall durch die porengängigen Gase bzw. in Konkurrenz mit den gelösten Substanzen – wird der nominelle Porendurchmesser effektiv vermindert und es kommt zu einer Absenkung des Membranfluxes durch die Steigerung des Transportwiderstandes. **[Meli-2007]**

Neben der Verkleinerung des Porendurchmessers kann sich auch die sogenannte Oberflächen-diffusion einstellen. Wegen der angelegten Druckdifferenz über die Membran ergeben sich auch Unterschiede in der Oberflächenbelegung. Bei hohen Drücken liegt eine hohe Belegung vor, bei niedrigeren Drücken nimmt diese ab. Außerdem haben auch die Temperatur, das Material und die Oberflächenbeschaffenheit einen Einfluss. Der oben beschriebene Gradient in der ortsabhängigen Oberflächenkonzentration bewirkt einen Stofftransport durch die Membran. Die Oberflächenmobilität der Moleküle nimmt dabei mit der Adsorptionsmenge ab, die mit der freiwerdenden Adsorptionswärme einhergeht. **[Bhav-1991]**

Nicht nur durch partielle oder vollständige Kapillarkondensation kann es zu einem Abfall des Permeatfluxes kommen, sondern auch durch sogenannte Deckschichtbildung. Die Deckschichtbildung beruht auf der zu geringen Rückdiffusion in der feedseitigen Grenzschicht und der damit verbundenen Aufkonzentrierung zur Membran hin, der Konzentrationspolarisation. Hierbei kann zwischen Scaling und Fouling unterschieden werden.

Beim Scaling fallen gelöste Substanzen nach Überschreitung der Löslichkeitsgrenze aus und lagern sich zu einer Schicht auf der Membran ab.

Beim Fouling erfolgt die Bildung der Deckschicht durch suspendierte oder kolloidal gelöste Substanzen. Einen Sonderfall des Foulings stellt das Biofouling dar, bei dem Mikroorganismen auf der Membran einen Biofilm ausbilden.

Mögliche Gegenmaßnahmen sind z.B. die Sterilfiltration, die Vorabtrennung von problematischen Substanzen durch Vorfiltration, Fällung bzw. Enthärtung und die Verbesserung der Hydrodynamik durch höhere Überströmgeschwindigkeiten oder turbulenz erhöhende Einbauten zur Grenzschichtverringern. Weitere Maßnahmen sind das Entfernen von Deckschichten durch kurzzeitige Strömungsumkehr „Rückspülen“, die Zugabe von Antiscalingmitteln wie Polyphosphaten zur Stabilisierung bzw. Säurezudosierung (z.B. Zitronensäure), die Zugabe von Bioziden wie Formaldehyd oder Natriumlaurylsulfat und die Änderungen von Betriebsparametern wie pH-Wert und Temperatur. **[Meli-2007]**

Im Hinblick auf den Einsatz bei der Hochdruckextraktion wird aufgrund der Druckbedingungen/ -wechsel und der für Mikroorganismen toxischen Eigenschaften der Gase besonders das Biofouling vernachlässigbar sein. Wegen der kaum vorhandenen Löslichkeit

für Ionen ist ebenfalls nicht mit einem anorganischen Scaling zu rechnen.

Vielmehr kann es aufgrund der Konzentrationspolarisation zu einem Scaling des Extrakts bzw. einzelner Extraktkomponenten kommen, dem durch dünnere Grenzfilme an der Membran durch verbesserte Fluidodynamik und geringere Differenzdruckeinstellungen entgegengewirkt werden kann. Grundsätzlich ist aber aufgrund der vorteilhaften Stoffeigenschaften verdichteter Gase wie für die Viskosität mit einer dünneren Grenzfilmbildung gegenüber der Flüssigkeitsfiltration zu rechnen. Weiterhin ist bei Betriebsunterbrechung die oberflächliche Reinigung der trennaktiven Membranschicht mittels verdichtetem Reingas oder mit Lösungsmitteln denkbar; ebenso wie das Rückspülen mit verdichtetem Reingas.

Trotzdem ist, wie auch in der klassischen Membrantechnik, mit einer dauerhaften Absenkung des Permeatfluxes gegenüber dem Anfangszustand durch bleibende Rückstände bzw. durch den zeitabhängigen Wiederaufbau der Deckschicht zu rechnen.

2.5.3 Übersicht der Membrantrennverfahren

Eine allgemeine Aufstellung über Anwendungsbeispiele für Membranverfahren würde aufgrund der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten überhand nehmen. Aus diesem Grund sind in Tabelle 2.7 nur für die druckgetriebenen Membranverfahren der Umkehrosmose, der Nanofiltration und der Ultra- bzw. Mikrofiltration eine Liste von exemplarischen Anwendungen aufgeführt.

Tabelle 2.7: Übersicht von Anwendungsbeispielen für ausgewählte, druckgetriebene Membranverfahren [Meli-2007]

Verfahren	Anwendungsbeispiel
Ultrafiltration + Mikrofiltration	- Abtrennung und Fraktionierung von niedermolekularen, gelösten Substanzen und Makromolekülen (z.B. Viren, Bakterien, Farbpigmenten) - Trennung von Emulsionen - Aufkonzentrierung von Suspensionen
Nanofiltration	- Reinigung und Enthärtung von Prozess- bzw. Trinkwasser - Vorstufe zu Ionenaustauschern oder Umkehrosmose-Anlagen - Entfärbung von Textil- oder Zellstoffabwässern - Entsalzung von Milch und tensidhaltigem Abwasser - Rückhalt von schwer abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen - Entalkoholisierung von Wein - Aufkonzentrierung von natürlichen Wirkstoffen

Fortsetzung von Tabelle 2.7

Umkehrosmose	- Aufkonzentrierung von ϵ-Caprolactam-Lösungen, CaSO_4-haltigen Minendrainagewässern (Seeding), Zellstoffwaschwasser, Deponie-sickerwässern, Sulfitablauge und lösungsmittelhaltigen Abwässern - Reinigung von Textilfärbereiabwässern, Ultrafiltrations-Permeat bei Elektrotacklackierung und Bleichereiabwässern - Rückgewinnung von Soda aus Steinkohledrainagewässern, Phosphorsäure, Natriumsulfat bei der Kunstseidenproduktion, Silber aus photographischen Spülwässern - Enthärtung von z.B. Kesselwasser
--------------	--

2.5.4 Einsatz in der Hochdrucktechnik**2.5.4.1 Vorteile bei der Extraktgewinnung**

Durch die angestrebte Kombination von Extraktions- und Membranverfahren kann von einem Hybridverfahren gesprochen werden. Aus dieser Verfahrenskombination ergeben sich diverse Vorteile:

Der Hauptvorteil liegt in der nahezu „isobaren-isothermen“ Fahrweise des Verfahrens. So muss prinzipiell nur die vergleichsweise geringe Druckdifferenz über die Membran bei der erneuten Verdichtung im Kreislaufbetrieb aufgebracht werden. Vor allem gegenüber der Entspannungsabscheidung ergibt sich eine deutliche Ersparnis durch die Senkung der Energiekosten, sodass sich eine enorme Wirtschaftlichkeitssteigerung einstellt [Spri-2002].

Die Produktabtrennung könnte aber nicht nur einstufig realisiert werden, sondern durch eine geeignete Auswahl der Membranporengröße auch in mehreren Schritten. Dadurch würde eine Fraktionierung des Extrakts erreicht. Demzufolge könnten sich weitere Aufbereitungsschritte des Extrakts durch die höhere Reinheit vereinfachen oder sie könnten völlig wegfallen.

Verluste an Gas und Modifier bei der Abtrennung mit dem Extrakt bzw. Retentat können durch erneute Zugabe für die Kreislaufführung ausgeglichen werden.

In einer technischen Realisierung ist eine Zusammenlegung von Extraktions- und Membranverfahren auch räumlich möglich. Die Integration der Membran in den Extraktor lässt zusätzlich eine Reduzierung der Investitionskosten erwarten.

2.5.4.2 Problematik der Membrantrennverfahren

Die Wahl der Membran für das Trennverfahren entscheidet maßgeblich über den Erfolg der Trennaufgabe. Hier besitzt zuerst einmal das Membranmaterial einen großen Einfluss. Es

bestimmt beispielsweise neben der Geometrie die Stabilität der Membran mit. Bei keramischen Flachmembranen wurden in der Arbeitsgruppe am Lehrstuhl aufgrund ihrer spröden Eigenschaften negative Erfahrungen mit dem Bruchverhalten gemacht [**Rüge-2002**].

Daneben muss bei porösen Membranen die Porengröße anhand der zu gewinnenden Substanzen entsprechend gewählt werden. Bei dichten Membranen muss im Gegenzug eine selektive Bevorzugung des Produkts durch die Löslichkeit bzw. durch die Diffusion vorliegen.

Von polymeren Werkstoffen ist zum einen bekannt, dass sich für größere Druckdifferenzen eine Kompaktierung des Membranmaterials einstellt, welche den Flux durch die Membran erheblich vermindert. Zum anderen tritt bei Polymeren in vielen verdichteten Gasen eine Quellungsproblematik auf [**Romp-1996, Schr-2006**]. Durch das Quellen der Membran erhöht sich zwar der Permeatflux, jedoch ist ein meist deutlicher Rückgang in der Selektivität zu beobachten. Bei Druckabsenkung – z.B. für Wartungs- oder Reparaturmaßnahmen – ist außerdem mit einer explosionsartigen Dekompression des gelösten Gases zu rechnen, die den teuren Membranwerkstoff zerstört.

Aus der geschilderten Polymerquellung ergibt sich außerdem ein Dichtungsproblem für die Membranabdichtung.

Aus der oben genannten Grundproblematik heraus wurde für die vorliegende Arbeit als Membranmaterial ein keramischer Werkstoff mit einer Rohrgeometrie gewählt, der keine Quellungsprobleme aufweist und keine Stabilitätsprobleme aufgrund des hohen Berstdrucks erwarten lässt. Durch die innen aufgebrachte Trennschicht liegt neben der definierten, vorteilhaften Hydrodynamik ein guter Schutz der empfindlichen Schicht vor.

2.5.4.3 Literaturübersicht

Die Literatur weist nur wenige Veröffentlichungen aus dem Forschungsbereich „Kombination von SFE und Membranverfahren“ auf. Diese sind in der Tabelle 2.8 zusammengefasst. Bei dem Großteil der eingesetzten Membranen handelt es sich um polymere Membranmaterialien bzw. polymere Trennschichten auf anorganischen Trägern. Rein anorganische Membranen wurden nach der Literaturschau bis jetzt nur selten unter Hochdruckbedingungen untersucht und davon ein Teil nur bei knapp über 100 bar Feeddruck. Insgesamt haben sich nur wenige Forschergruppen weltweit mit diesem Hybridverfahren beschäftigt.

Außer bei [**Pati-2006**] mit SF₆, bei [**Rome-2001**] mit N₂O und bei [**Krme-2000**] mit C₃O₈ ist bisher nur das Verhalten der Membranen unter CO₂-Einfluss veröffentlicht worden.

Tabelle 2.8: Übersicht ausgewählter Literatur für den Einsatz von Membranen zur Abtrennung von Komponenten aus verdichtetem Kohlendioxid

Quelle	Membran- material (Porengröße)	Substanz (Anteil)	T °C	p bar	Δp bar	Leistungsdaten: Rückhalt R , Flux j , Selektivität S , Permeabilität P
Wall- 2010	TiO ₂ (0,9 nm)	Reingas	40 bis 80	60 bis 200	60 bis 200	$P = (0,2-1,6) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (dynamische Messmethode)
Pati- 2006	IPC-PES (1,9 nm) SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0,5 nm) PVA-PES	Reingas	20 bis 80	20 bis 200	0,5 bis 6	$P_{\text{PVA}} = (1-7) \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ $P_{\text{SiO}_2} = (1-7) \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ $P_{\text{IPC}} = (1,8-7) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$
Schr- 2006	PA CA PEI-Teflon	α -Tocopherol aus Sanddorn-/ Reiskleieöl (0,4–2,8 %)	50 / 60	160 bis 200	4 bis 70	$j_{\text{PA}} = 1000 - 5000 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $j_{\text{CA}} = 1000 - 2000 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $j_{\text{PEI}} = 500 - 9000 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $S = 0,2 - 0,02$
Artz- 2005	PA (200 – 300 D) NF90 (200 D) PA-PS (100 D) PAA (<100 D)	Sojabohnenöl und β -Carotin	45	306	1 bis 24	$j_{\text{PA}} = 60 - 120 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $j_{\text{NF90}} = 50 - 100 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $j_{\text{PAA/PA-PS}} = 40 - 100 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $S_{\text{PA+PA-PS}} = 0,56 - 0,6$ $S_{\text{PAA+NF90}} = 1,37 - 2,63$
Sarm- 2004	PA CA	äth. Öl aus Zitronengras (0–15 %)	40	120	bis 40	$j_{\text{PA}} = 25 - 110 (4,8-54,8) \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $j_{\text{CA}} = 15 - 45 (6,8-29,2) \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $R_{\text{PA}} = 30 - 89 \%$; $R_{\text{CA}} = 47 - 66 \%$
Phot- 2003	Edelstahl (200 nm) Keramik (20 nm) Keramik (1000 D)	Triton X-100 (0,15–0,5 %)	20 bis 25	74	2,0 bis 3,5	$j_{\text{Edelstahl}} = 0,5 - 2 \text{ g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ $j_{\text{Keramik}} = 0,1 - 1 \text{ g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ $j_{\text{Keramik}} = 0,2 - 0,45 \text{ g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ $R_{\text{Edelstahl}}$ sehr gering $R_{\text{Keramik}} = 55 - 80 \%$
Lien- 2003	AM1 (2,5 nm) SiO ₂ - α -Al ₂ O ₃ (0,55 / 0,45 nm)	Koffein	35	100 bis 190	2,1	$j_{\text{AM1}} = 0,074 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $j_{\text{SiO}_2} = 0,073 - 0,081 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $R = 93 - 99 \%$
Pein- 2002	PI-Teflon	Toco- pherolacetat (2–2,5 %)	40 bis 100	bis 350	bis 20	$P_{\text{rein}} = 0,6 \text{ kmol m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ $P_{\text{Gemisch}} = 0,35 \text{ kmol m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ $S = 0,1 - 0,08$
Spri- 2002	PES	PEG 1000	23 / 40	25 bis 140	10 bis 30	$P = 2,7 - 9 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ $R = 10,1 - 90,4 \%$
Rome- 2001	MFI-Zeolith- Al ₂ O ₃ (0,55 nm)	Reingas	35 bis 130	120 und 210	20 bis 70	$P_{\text{CO}_2} = 8 - 14 \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ $P_{\text{N}_2\text{O}} = 8 - 18 \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

Fortsetzung Tabelle 2.8

Spri-2001	CA	äth. Öl aus Muskat (1–10 %)	23 / 40 / 50	120	20 bis 40	$j_{rein} = 20 - 120 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $j_{Gemisch} = 2 - 120 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $R = 92 - 98 \%$
Chiu-2001	PC (10 nm) ZrO ₂ -TiO ₂ (3 nm)	Koffein	35 / 40	78 bis 120	3	$j_{PC} = 0,01 - 0,06 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $j_{ZrO_2} = 0,005 - 0,025 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $R_{PC} < 33 \%$; $R_{ZrO_2} = 10 - 100 \%$
Krme-2000	PS (25000 D)	Reingas	35	350	4	$j = 5,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
Sart-2000	SiO _x -Al ₂ O ₃ /TiO ₂ (0,9 nm) LVC mit 476 D (2,4–3,25 %) FP-Al ₂ O ₃ /TiO ₂		40 bis 85 / 50/60	230	5 bis 20	$j_{SiO_x, Gemisch} = 3 - 15 \text{ kmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $j_{FP, Gemisch} = 2,1 - 3,1 \text{ kmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $S_{SiO_x} = 0,2 - 1$ $S_{FP} = 0,05 - 0,26$
Sarr-1999	Nafion-Al ₂ O ₃ /TiO ₂ (500 – 1000 D)	PEG 200/400/600	31 bis 120	73 bis 350	10 bis 50	$S = 1 - 1,6$
Sarr-1998	Al ₂ O ₃ /TiO ₂ (1 nm) FP-Al ₂ O ₃ /TiO ₂	EPA/DHA aus Fischöl β-Carotin	40 / 60	310	30 / 50	$j_{Al_2O_3} = 6450 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $j_{FP} = 8800 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $S_{EPA} = 0,65 - 1,65$ $S_{Carotin, Al_2O_3} = 2,4$; $S_{Carotin, FP} = 1,3$
Higa-92/93/94	Nafion	Petroleum iso-Oktan	50 / 100/150	k.A.	0 bis 150	$P = (1 - 2) \cdot 10^{-10} \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ $S_{Petroleum} = 3,21 - 7,27$ $S_{Oktan} = 12,8 / 87$
Take-1993	PS	Wasser/EtOH (5 %)	68	40	k.A.	$S = 2$

Erklärung: k.A. bedeutet „keine Angabe“; massebezogene Substanzanteile in Prozent

2.5.4.4 Berechnungsgrundlagen

Für die mathematische Berechnung des Permeatfluxes durch die Membran oder der Permeabilität sind in der Literatur verschiedene Ansätze zu finden. Dabei muss zwischen den bereits oben erläuterten Transportmechanismen unterschieden werden. Die Unterscheidung erfolgt über die Knudsen-Zahl (siehe Formel 2.2, Seite 40), in die neben dem Porendurchmesser die mittlere freie Weglänge eingeht.

Die mittlere freie Weglänge λ_m kann mit Formel 2.3 nach [Meli-2007] berechnet werden:

Formel 2.3
$$\lambda_m = \frac{16\eta}{5\pi p_m} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}}, \text{ wobei } p_m \text{ der mittlere Druck zwischen Feed- und}$$

Permeatseite ist.

Aus Formel 2.3 können für die beiden Fluide CO₂ und R134a in Abhängigkeit von Druck und

Temperatur die mittleren freien Weglängen für beispielhafte Betriebsbedingungen folgendermaßen bestimmt werden:

Tabelle 2.9: Mittlere freie Weglängen für CO₂ und R134a in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Fluid	mittlerer Druck	Temperatur	mittlere freie Weglänge	Knudsen-Zahl
	p_m	T	λ_m	Kn
	bar	°C	nm	-
CO ₂	1	30 / 50	46,3 / 50,9	51,5 / 56,5
	100	30 / 50	2,0 / 0,9	2,3 / 1,0
	200	30 / 50	1,4 / 1,1	1,5 / 1,2
R134a	1	30 / 50	24,4 / 26,9	27,2 / 29,9
	100	30 / 50	4,4 / 3,6	4,9 / 4,0
	200	30 / 50	2,5 / 2,1	2,8 / 2,4

Die berechnete Knudsen-Zahl ist bei Umgebungsdruck für beide Fluide wesentlich größer als 1; ab einem Druck von 100 bar ist dies nicht mehr der Fall. Für R134a ergibt sich für höhere Drücke eine ungefähr doppelt so große Knudsen-Zahl wie für CO₂, was in etwa einer Umkehrung der Verhältnisse bei Normaldruck entspricht. Der Temperatureinfluss auf die mittlere freie Weglänge und damit auch auf die Knudsen-Zahl ist im angegebenen Bereich gering ausgeprägt.

Aufgrund der berechneten Knudsen-Zahlen kann weder die Knudsen-Diffusion noch der viskose Flux als dominierender Stofftransportmechanismus ausgeschlossen werden.

Der Permeatflux mittels Knudsen-Diffusion kann nach folgender Formel berechnet werden [Meli-2007]:

$$\text{Formel 2.4} \quad j_{\text{Knudsen}} = \frac{4\epsilon d_{\text{pore}}}{3\tau s \sqrt{2\pi \mathcal{R}TM}} \cdot \Delta p_i = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\epsilon d_{\text{pore}}}{\tau s \sqrt{\mathcal{R}TM}} \cdot \Delta p_i$$

Die Berechnung des viskosen Fluxes erfolgt nach Formel 2.5 [Meli-2007].

$$\text{Formel 2.5} \quad j_{\text{viskos}} = \frac{1}{32} \frac{\epsilon d_{\text{pore}}^2}{\tau s} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{p_m}{\mathcal{R}T} \cdot \Delta p_i$$

Weitere Berechnungsformeln für die beiden Transportmechanismen sind in der Literatur in geringfügig abgewandelter Form aufgeführt [Sarr-1996, Pati-2006].

Da sich vor allem im Übergangsbereich eine Überlagerung der genannten Transportmechanismen für Gase ergibt, wurde das Dusty-Gas-Modell (DGM) als Kombination von Transportanteilen aus molekularer Diffusion, viskosem Flux und Knudsen-Diffusion entwickelt [Meli-2007, Weyd-2007].

Der Stofftransport $j_{DGM, i}$ bzw. $j_{DGM, j}$ nach dem Dusty-Gas-Modell kann für eine Gas-

mischung aus N Komponenten mit folgender Formel angegeben werden [Weyd-2007]:

$$\text{Formel 2.6} \quad \sum_{i=1, i \neq j}^N \left[\frac{\Re T}{D_{ij}} (x_j j_{DGM,i} - x_i j_{DGM,j}) \right] + \frac{\Re T}{D_{K,i}} j_{DGM,i} = -p \nabla x_i - x_i \left(1 + \frac{K_o}{\eta D_{K,i}} p \right) \nabla p, \quad ,$$

wobei sich die Transportgleichung für die Reinstoff-Permeation folgendermaßen vereinfacht:

$$\text{Formel 2.7} \quad j_{DGM} = -\frac{1}{\Re T} \left(D_K + \frac{K_o}{\eta} p \right) \nabla p$$

Wichtige Größen sind dabei für die Knudsen-Diffusion der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_K und für den viskosen Flux die Permeabilitätskonstante K_o , deren Berechnung in Formel 2.8 und Formel 2.9 beschrieben ist:

$$\text{Formel 2.8} \quad D_K = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon d_{pore}}{\tau} \sqrt{\frac{8 \Re T}{\pi M}} \quad \text{und} \quad \text{Formel 2.9} \quad K_o = \frac{1}{32} \frac{\varepsilon d_{pore}^2}{\tau}$$

Da CO_2 und auch R134a stark nicht-ideale Gase – wie anhand der Realgasfaktoren abgeleitet werden kann [Wärm-2006] – sind, muss in Formel 2.5 und entsprechend auch in Formel 2.7 der Term $\frac{p_m}{\Re T}$ durch die molare Dichte ρ_{molar} ersetzt werden [Wall- 2010]. Somit zeigt sich, dass als temperaturabhängige Stoffgröße die dynamische Viskosität und die molare Dichte bzw. die sich daraus ergebende kinematische Viskosität einen direkten Einfluss auf den viskosen Flux hat.

Neue Ansätze zur Modellierung des Gesamtstoffstroms durch mikroporöse Membranen gehen von einem dominierenden Adsorptionseffekt in den Poren der trennaktiven Schicht und der einzelnen Trägerschichten aus. Die Berücksichtigung dieses Effekts soll in Zukunft unter Zuhilfenahme der dazu notwendigen Sorptionsdaten zu einem neu entwickelten Transportmodell, das als Micro-porous Adsorption and Transport-Model (MAT-Modell) bezeichnet wird, führen. [Wall- 2010]

Sind die notwendigen Daten für u.a. den Membranaufbau, Adsorptionseffekte und Wechselwirkungen zwischen dem Gas und den Membranmaterialien nicht im Detail bekannt, so können durch entsprechende Korrekturfaktoren zusätzliche Transportwiderstände berücksichtigt werden. Um die Faktoren, die die jeweiligen Versuchsdaten am besten abbilden, aus den experimentellen Daten ermitteln zu können, ist anhand von iterativen Berechnungsverfahren, wie sie die Zielwertsuche darstellt, ein Optimum zu finden.

Da mit beiden Gasen auch Modifikatoren wie Wasser und Methanol in die Filtration ge-

langen, ist eine Betrachtung des Porengrenzdurchmessers hinsichtlich eines möglichen Einsetzens von Kapillarkondensation für einen stabilen Filtrationsbetrieb nötig.

Der Grenzdurchmesser für zylindrische Poren $d_{Kondensation}$ setzt sich aus dem Kelvinradius bzw. -durchmesser d_{Kelvin} und der sich vorher in der Pore bildenden t-Schicht $s_{Schicht}$ zusammen (siehe Formel 2.10). Formal gilt die als Berechnungsgrundlage verwendete Kelvin-Gleichung im Bereich der Mesoporen von 2 nm bis 50 nm. **[Kast-1988]**

Formel 2.10 $d_{Kondensation} = d_{Kelvin} + 2 \cdot s_{Schicht}$

In die Berechnung des Kelvindurchmessers gehen dabei u.a. die Oberflächenspannung σ , der Benetzungswinkel Θ , das molare Volumen V_{molar} und der Sättigungsdampfdruck $p_{Sättigung}$ der kondensierbaren Komponente nach Formel 2.11 ein. Die t-Schicht berechnet sich über den kinetischen Durchmesser $d_{kinetisch}$ nach Formel 2.12. **[Cao-1993, Sing-1985]**

Formel 2.11
$$d_{Kelvin} = 2 \cdot \frac{(-1) \sigma V_{molar} \cos \Theta}{\Re T \ln \left(\frac{p_i}{p_{Sättigung}} \right)}$$

Formel 2.12
$$s_{Schicht} = d_{kinetisch} \cdot \sqrt[3]{\frac{5}{\ln \left(\frac{p_i}{p_{Sättigung}} \right)}}$$

3 Experimenteller Teil

3.1 Materialien

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Chemikalien verwendet:

- Bei dem in der Extraktion und bei der Kalibrierung der HPLC zum Einsatz gekommenen Aescinpulver handelt es sich um ein Saponinengemisch mit der Reinheit „purum“ von Fluka (Artikelnummer 02320).
- Die extrahierten Rosskastanien wurden an unterschiedlichen Orten überwiegend im Jahr 2005 und 2006 gesammelt, anschließend mechanisch unter Wasser von Schmutz und Anhaftungen gesäubert und bei Raumbedingungen getrocknet bzw. zu Vergleichszwecken direkt danach eingefroren. Der eingesetzte Teil davon wurde unter Einsatz einer Schlagnasenmühle in zwei Durchgängen mit einem eingebauten Spaltsieb mit 3 mm Spaltabstand und einem Cornidursieb mit 2 mm zu Kastanienmehl zerkleinert.
- Für die Versuche mit Inulin kam zum einen das reine Inulinpulver mit einem mittleren DP_m von ca. 11 – entspricht einer Molmasse von rund 2250 g/mol – von der Firma Orafti SA, Belgien, zum Einsatz, das unter dem Handelsnamen BENEOL Raftiline GR vertrieben wird. Dem Analysenzertifikat nach besteht das eingesetzte Inulinpulver aus 98,3 % Trockensubstanz, davon 93,5 % Inulin, 5,3 % Saccharose und 1,2 % Glucose bzw. Fructose. Zum anderen wurde als Inulinquelle Zichorienwurzel bzw. *Radix Cichorii cultivata conc.* verwendet, das von der Firma Caesar & Loretz GmbH (Artikelnummer 671) mit folgenden Analysedaten bezogen wurde: < 2 % Anteil an Fremdbestandteilen, 3,2 % Ascheanteil und 7,4 % Trocknungsverlust.
- Das verwendete Koffeinpulver wurde von VWR unter der Artikelnummer 83520.230 mit der Reinheit 99,6 % nach Ph.Eur. anhydrous geliefert.
- Die verschiedenen Lösungsmittel Ethanol, iso-Propanol und Methanol waren von technischer Reinheit; ebenso die Phosphorsäure in der Analyse. Das im HPLC-Laufmittel zugesetzte Lösungsmittel Acetonitril dagegen besaß den Reinheitsgrad „HPLC“.
- Das für die Versuche eingesetzte Gas Kohlendioxid wurde von der Firma Praxair in Steigrohrflaschen bezogen, es war von technischer Reinheit (> 99,5 %). Das Kältemittel R134a wurde bei der Westphalen AG unter dem Handelsnamen KLEA R134a gekauft. Aus dem CO₂ und dem R134a wurde vor der Verwendung mittels einer in die Leitung eingebauten Trockenpatrone die Restfeuchtigkeit entfernt.

3.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

3.2.1 Extraktionsversuche

Der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung der Extraktionsexperimente gliedern sich in die Beladungsversuche mit verdichteten Gasen und mit der konventionellen Ultraschall-

technik, die zu Vergleichszwecken durchgeführt wurden.

3.2.1.1 Ultraschallextraktionsversuche

Die Ultraschallexperimente wurden im Ultraschallbad Sonorex super RK 255 H von der Firma Bandelin ausgeführt. Dazu wurden – an die Literaturbedingungen (siehe Tabelle 2.1) angelehnt – folgende Extraktionsbedingungen gewählt: $T = 50\text{ °C}$, Kastanien-Lösungsmittel-Verhältnis 1:8,5 bis 1:14,3, Extraktionsdauer 4 h bis 5 h, Lösungsmittel Methanol bzw. ein Methanol-Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 60:40).

Es wurden 7,5 g bzw. 20 g Kastanienmehl genau in einem Rundkolben eingewogen, mit der jeweiligen Lösungsmittelmenge übergossen, verschlossen und in das Wasser des vorgewärmten Ultraschallbades gestellt.

Über die Extraktionsdauer wurde die Temperatur des Wasserbades regelmäßig mit Hilfe eines Handthermometers kontrolliert und gegebenenfalls manuell korrigiert.

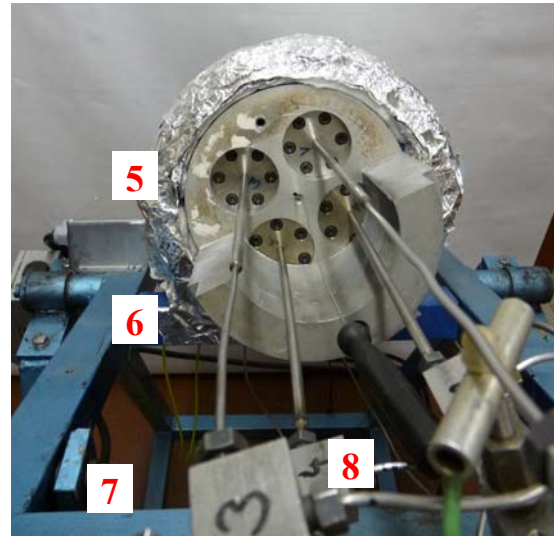
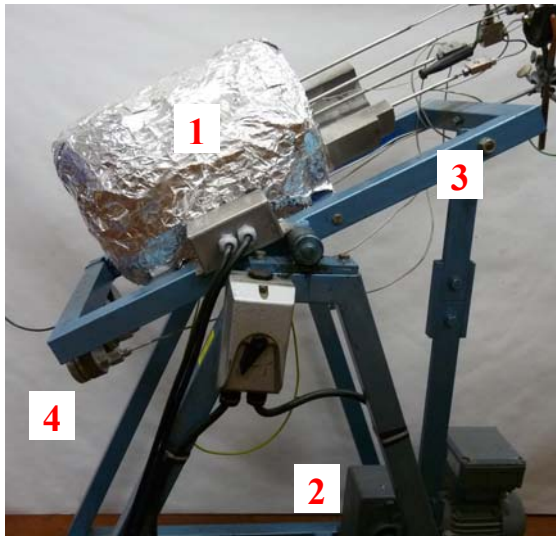
Nach dem Ende der Versuche wurden die Suspensionen in einer Druckfiltration über einen Glasfaservorfilter und einen CA-Filter mit $0,45\text{ }\mu\text{m}$ Porendurchmesser klar filtriert. Der gewonnene Extrakt wurde zur Ermittlung des Volumens für die spätere Auswertung gewogen und ein Teil der HPLC-Analyse für die Aescinkonzentrationsbestimmung zugeführt. Der Feststoffrückstand wurde getrocknet und anschließend für die Extraktbestimmung gewogen.

Die Extraktionsversuche mit Inulin wurden apparativ sowie hinsichtlich der Versuchsdurchführung analog zu den Versuchen mit Kastanienmehl durchgeführt, wobei die Analyse mit Hilfe des im Kapitel 3.3.2 beschriebenen Zucker-Bestimmungstests durchgeführt wurde.

Dafür wurde 60 g zerkleinerte Zichorienwurzel genau eingewogen und mit rund 280 ml Wasser – Lösungsmittel im Verhältnis ca. 1:4,7 – versetzt. Die Extraktionstemperatur lag während der Extraktion im Bereich von 55 °C bis 60 °C .

3.2.1.2 Beladungsversuche mit verdichteten Gasen

Die Beladungsexperimente mit Aescinpulver und Kastanienmehl wurden in einem Schüttelautoklav durchgeführt, der in Abbildung 3.1 gezeigt ist. Auf einem um $\pm 30^\circ$ beweglichen Gestell ist dabei ein Aluminiumblock befestigt, in den vier Edelstahl-Autoklaven ($p_{\max} = 400\text{ bar}$ und $T_{\max} = 400\text{ °C}$) mit je 100 ml Fassungsvermögen eingeschoben werden können. In Position werden diese durch zwei Halbschalen gehalten, die am Kopfende des Aluminiumblocks eingeschraubt werden. Das Gestell wird durch einen Motor in Schüttelbewegung versetzt, wodurch der Extraktionsvorgang innerhalb der Autoklaven durch Konvektion beschleunigt wird.



1) elektrisch beheizter und isolierter Aluminium-Aufnahmebehälter für 4 Autoklaven

2) Antriebsmotor

3) Auslenkstange

4) Manometer der 4 Autoklaven

5) 4 Autoklaven

6) Arretierungshalbschale

7) Gasleitungen/ -ableitungen

8) Temperatursensor für Aufnahmebehälter

Abbildung 3.1: Bild des eingesetzten Schüttelautoklaven mit seinen Baugruppen

Über zwei Heizmanschetten, die mit einer Temperaturregelung verbunden sind, kann der Aluminiumblock, welcher gegenüber der Umgebung zur Minimierung der Wärmeverluste isoliert ist, thermostatisiert werden.

Der gewünschte Gasdruck in den Behältern wurde durch einen Leitungsdruckminderer realisiert, der den eingestellten Überdruck aus der Hochdruckpumpe PM-101 von der Firma New Ways of Analytics GmbH (NWA) auf das gewünschte Maß reduzierte. Die luftdruckgetriebene Hochdruckpumpe kann das flüssig vorliegende Gas bis auf 600 bar verdichten. Die Drücke in den Autoklaven waren von den angeschlossenen Manometern Typ 232 von der Firma Wika abzulesen.

Nach Ablauf der Extraktionsdauer wurde das beladene Lösungsmittel durch ein Expansionsmodul (NWA PE-103) mit 2-stufiger Entspannung und integrierter Heizung nahezu auf Umgebungsdruck entspannt. Die Trennung von Extrakt und Gas erfolgte in einem Zyklon, der zur besseren Abscheideleistung teilweise mit Flüssigkeit gefüllt war. Die Gasmenge in den jeweiligen Autoklaven wurde anschließend mit Hilfe des Trommelgaszählers NB 0,75 bzw. NB 1,5 von Junkalor Dessau gemessen.

Das verfahrenstechnische Fließbild in Abbildung 3.2 verdeutlicht nochmals die aufgebaute Versuchsanlage für die Extraktionsexperimente unter Hochdruckbedingungen.

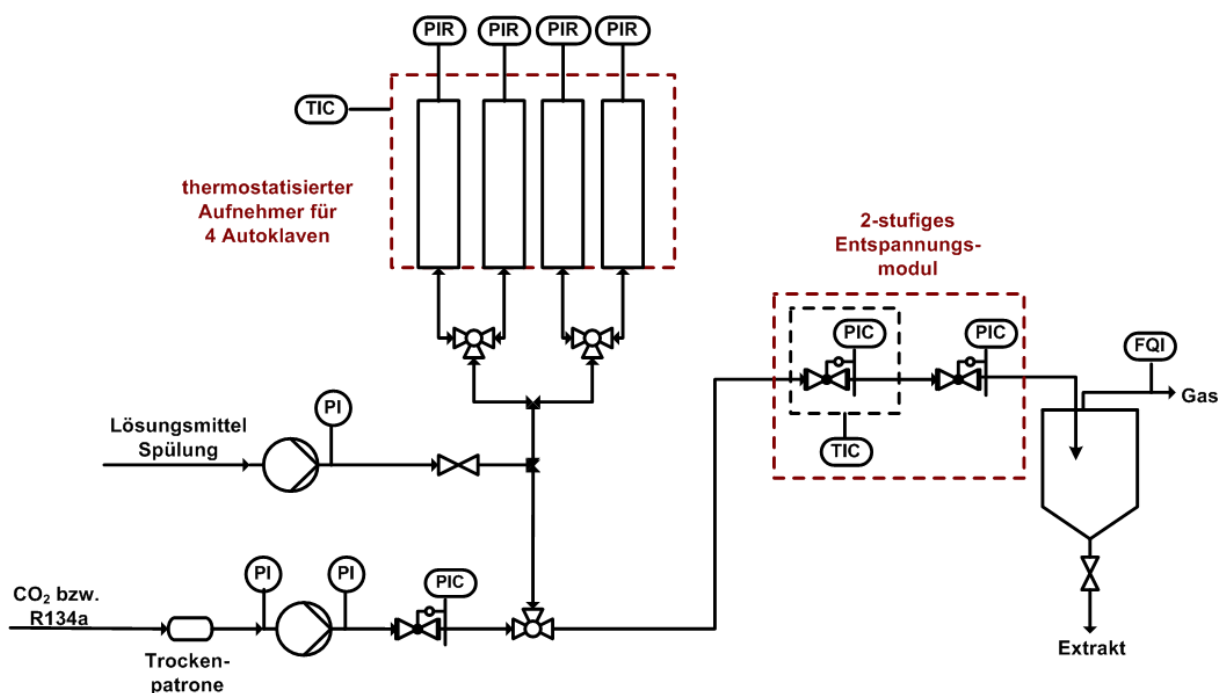


Abbildung 3.2: Verfahrenstechnisches Fließbild für den Versuchsaufbau der Hochdruckextraktionen

Für die Extraktionsversuche wurden die Autoklaven vor dem Versuch über eine ausreichend lange Zeit – meist über Nacht – auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Die Ist-Temperatur des Aluminiumblocks wurde regelmäßig kontrolliert; bei Abweichungen wurde die Heizreglertemperatur entsprechend angepasst. Dies galt für die gesamte Aufheizphase, Befüllphase, Versuchsdauer und Ablassphase.

Zur Versuchsvorbereitung wurden weiterhin die jeweiligen Aescinpulver- bzw. die Kastanienmehlmengen, analog dazu die jeweiligen Inulinpulver- bzw. die Zichorienmehlmengen, in einen handelsüblichen Kaffeefilter genau eingewogen. Im Falle des Modifiereinsatzes wurde die Modifiermenge in kleinen Bechergläschen ebenfalls genau eingewogen, aber wegen der Verdunstungsgefahr sofort mit Parafilm® luftdicht verschlossen. Nach dem Herausnehmen und Öffnen des angewärmten Autoklaven wurde zuerst der Modifier in den Behälter gegeben, der Kaffeefilter eingebracht und der Deckel so schnell wie möglich verschlossen. Im Anschluss daran wurden die Autoklaven wieder in den Aluminiumblock gesteckt und mit der Feedleitung und dem Manometer verbunden. Dieses Procedere erfolgte für jeden der vier Behälter nacheinander.

Der Befüllvorgang der Autoklaven mit verdichtetem Gas wurde mit nach oben geneigten Autoklaven begonnen. Mit Hilfe des Leitungsdruckminderers konnten dabei die gewünschten Enddrücke eingestellt werden. Der komplette Vorgang der Versuchsvorbereitung der Autoklaven dauerte ungefähr 45 Minuten. Zum Schluss wurden die beiden Halbschalen zur Fixierung der Autoklaven angebracht.

Nach Entfernen der Sicherungsbolzen wurde das Gestell mit den Autoklaven über drei Stunden durchgehend in Bewegung gesetzt. In dieser Zeit wurden regelmäßig die Drücke in den einzelnen Autoklaven überwacht und protokolliert.

Zum Ablassen wurden die Autoklaven nach unten geneigt, um einen besseren und vollständigeren Austrag des Extrakts zu erhalten. Die Expansionsgeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass sich ein ungefähre Überdruck von 20 mmWS in der Gasuhr ergab. Das Gasvolumen, die Temperatur in der Gasuhr und der Überdruck beim Ablassen wurden für jeden Behälter einzeln für die Auswertung notiert. Um Verluste bei der Entspannung zu minimieren, wurden die Autoklaven nach Entfernen der Kaffeefilter mit Lösungsmittel gespült, zusätzlich dazu die Hochdruckleitungen und das Expansionsmodul über die dafür ergänzte HPLC-Pumpe. Das gewonnene Lösungsmittelgemisch wurde mittels eines Rotationsverdampfers eingedampft, der Extraktückstand mit einer definierten Lösungsmittelmenge versetzt und anschließend die Substanzgehalte an Aescin oder Inulin analysiert. Der Kaffeefilter mit dem Extraktionsrückstand wurde getrocknet und für die Auswertung gewogen.

3.2.2 Permeationsversuche

Die nachfolgend beschriebene Versuchsanlage wurde nicht nur für die Permeationversuche neu entwickelt und verwendet, sondern in leicht modifizierter Form auch für die Filtrationsversuche. Die Abbildung 3.3 zeigt ein verfahrenstechnisches Fließbild des kompletten Versuchsstandes:

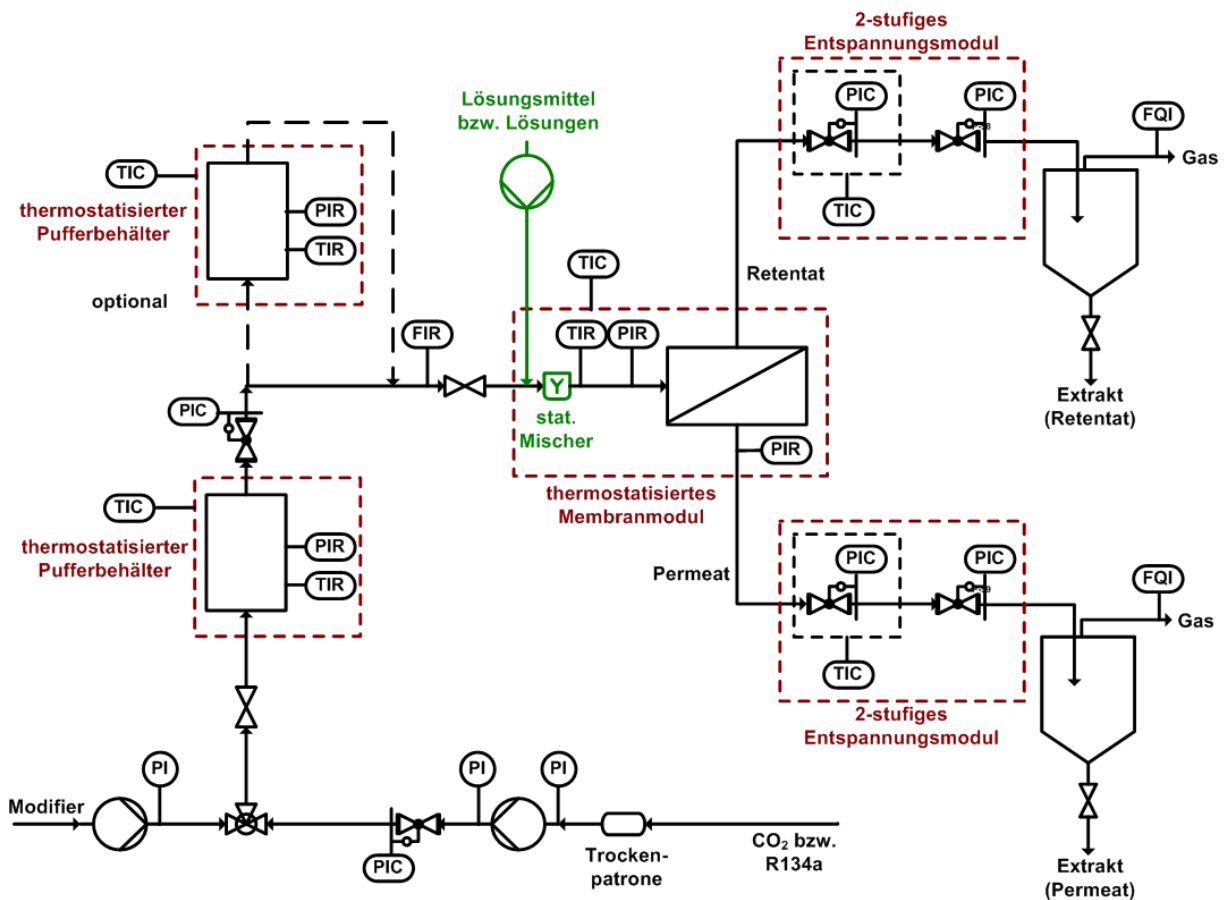


Abbildung 3.3: Verfahrenstechnisches Fließbild der Permeations- bzw. Filtrationsanlage

Der Druckaufbau für die Permeationsversuche erfolgte wie oben mit Hilfe der druckluftgetriebenen Hochdruckpumpe PM-101.

Über einen Leitungsdruckminderer konnte der Vordruck in einem beheizbaren und isolierten Pufferbehälter ($p_{max} = 200$ bar und $T_{max} = 200$ °C) über einen weiten Bereich eingestellt werden. Für die Versuche bei hohen Feeddrücken wurde ein zweiter Pufferautoklav – ebenfalls beheizbar und isoliert – zugeschaltet. Mit einem zweiten Leitungsdruckminderer konnte im Behälter erneut der gewünschte Feeddruck eingestellt werden. Beide Behälter waren mit elektronischen Druckaufnehmern und Thermoelementen zur Prozessüberwachung ausgestattet. Durch diesen Aufbau konnte die auftretende Pulsation der Pumpe vollständig kompensiert werden; es stellte sich ein gleichmäßiger Druck und Feedstrom im Membranmodul ein.

Nach dem Leitungsdruckminderer bzw. dem zweiten Pufferbehälter wurde der Massenstrom des Gases durch das Coriolis-Messgerät RHM 015 GNT mit der Auswerteeinheit RHE 07 von der Firma Rheonik gemessen.

Die Hochdruckleitungen zwischen Pufferbehälter und Wasserbad, permeat- und retentatseitig zu den Expansionsmodulen hin waren ebenfalls mit einer keramischen Fasermatte isoliert und wurden mit zwei Heizungsbändern von der Firma Horst über einen Temperaturregler und einen Stelltrafo auf der vorgegebenen Temperatur gehalten.

Danach schloss sich das Membranmodul an. Dieses befand sich zur Thermostatisierung in einer wassergefüllten Wanne mit isolierender Doppelwandung, deren Wasserinhalt von ca. 20 l durch einen Blattrührer mit 100 min^{-1} gleichmäßig vermischt wurde. In einer Einlaufstrecke im Wasserbad wurde das Gas auf die gewählte Temperatur final erwärmt, was durch ein Thermoelement im Feedstrom überwacht wurde. Die nötige Übertemperatur des Wasserbades wurde durch den Thermostaten Haake DC 3 realisiert. Bei höheren Feedtemperaturen wurde das Wasserbad abgedeckt, um den Verlustwärmestrom zu minimieren.

Das Membranmodul wurde gemeinsam mit der Firma Junghans für diese Arbeit entwickelt, von der Firma für die entsprechenden Betriebsbedingungen ausgelegt und in Edelstahl angefertigt. Die Abdichtung der Membran gegenüber der Permeatseite und der Umgebung erfolgte mit geeigneten NBR-70 O-Ringen. Die Abbildung 3.4 verdeutlicht die internen Größenverhältnisse den Aufbau und das Dichtungsprinzip des Membranmoduls in einer 3D-CAD-Zeichnung:

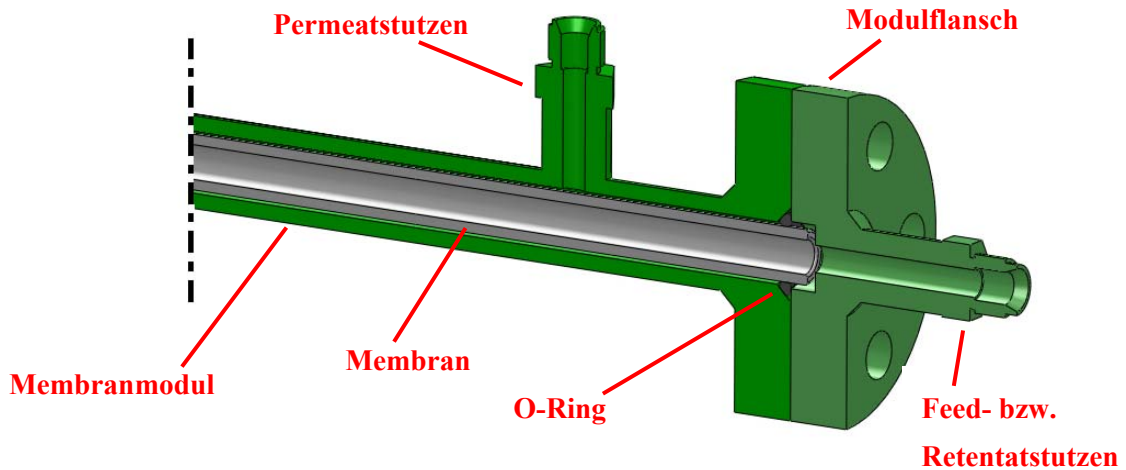


Abbildung 3.4: Darstellung des achsensymmetrischen Membranmoduls als 3D-CAD-Zeichnung

Ausgewählte Daten für das Membranmodul sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst:

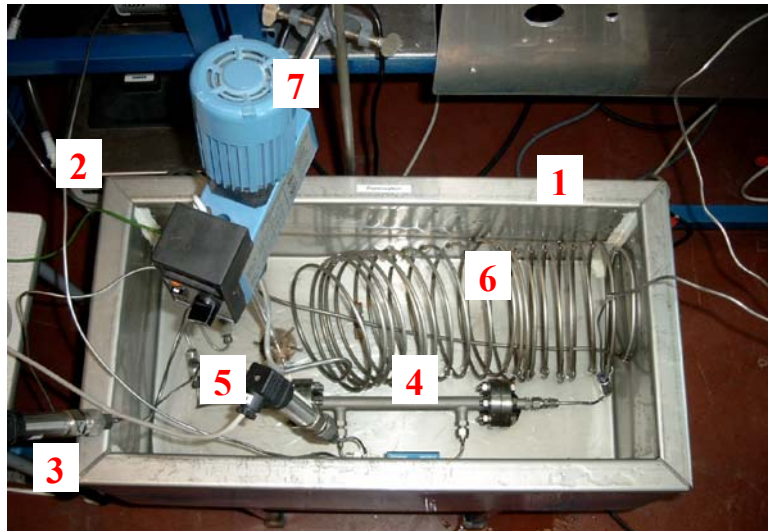
Tabelle 3.1: Ausgewählte Daten des neu entwickelten Membranmoduls

Modulvolumen	Membranlänge	Membranfläche	max. Druck	max. Temperatur
V_{Modul}	l	A	p_{max}	T_{max}
m^3	m	m^2	bar	$^{\circ}C$
ca. $5 \cdot 10^{-5}$	0,25	$4,89 \cdot 10^{-3}$	200	80

Der durch die Membran in Permeat und Retentat aufgeteilte Gasstrom wird in zwei identischen Anlageteilen weitergeführt. Die beiden Gasströme werden jeweils mit Hilfe des zweistufigen Entspannungsmoduls (NWA PE-103) auf Umgebungsdruck entspannt. Nach der Entspannung wird ein Zyklon durchströmt, anschließend ein Trommelgaszähler von Junkalor Dessau zur Volumenmessung bzw. Volumenstrombestimmung.

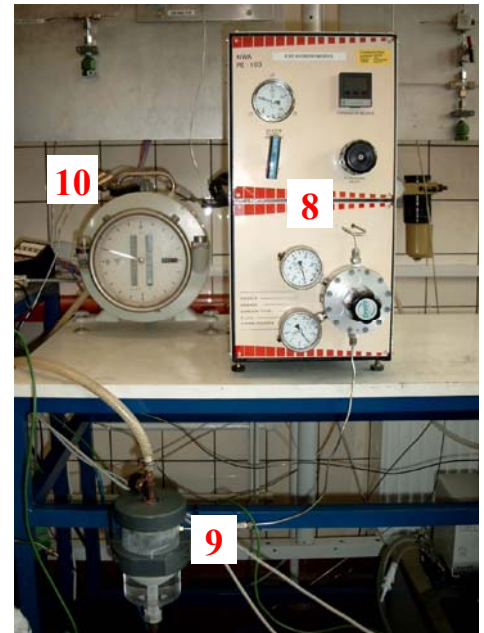
Neben der Feedtemperatur T_F wurden auch der Feeddruck p_F und der Permeatdruck p_P gemessen, um den Differenzdruck über die Membran bestimmen zu können. Alle Werte der Messstellen wurden über den Datenlogger Almemo Typ V5 am Computer mit der dazugehörigen Software WinControl (Versionsnummer 2.2.3.0) angezeigt und für die spätere Auswertung aufgezeichnet. Zusätzlich kann aus Feed- und Permeatdruck in einem Rechenkanal die Druckdifferenz über die Membran zeitgleich berechnet und angezeigt werden.

Die nachfolgenden zwei Bilder veranschaulichen die wichtigsten Apparategruppen der Versuchsanlage:



- | | |
|------------------------|--------------------------|
| 1) Thermowanne | 2) Temperatursensor Feed |
| 3) Drucksensor Feed | 4) Membranmodul |
| 5) Drucksensor Permeat | 6) Heizung |
| | 7) Rührer |

a) Thermobehälter mit Baugruppen



- | | |
|--------------------|-----------|
| 8) Expansionsmodul | 9) Zyklon |
| 10) Gasuhr | |

b) Anlagenteil „Abscheidung“

Abbildung 3.5 a) und b): Bilder von ausgewählten Anlagenteilen der Permeations- und Filtrationsanlage

Beim Einbau der Membran in das Modul war auf den korrekten Sitz der beiden Dichtringe zu achten und die beiden Flansche waren gleichmäßig und ohne zu verkanten festzuziehen, da ansonsten die spröde Rohrmembran sehr schnell zerbricht.

Nach dem Anschließen wurde das Membranmodul langsam auf den vorgegebenen Feeddruck eingestellt, wobei eine Druckdifferenz über die Membran von größer 20 bar zu vermeiden war, um die Keramikmembran nicht zu beschädigen. Aus diesem Grund wurde ebenso das Wasser langsam in die Thermowanne eingefüllt und mit Hilfe des Thermostaten mit einer Aufheizrate kleiner 10 K/min auf die nötige Übertemperatur von maximal 5 K erwärmt.

Durch das Wasser konnten mögliche Undichtigkeiten im Bereich des Membranmoduls, an den Verschraubungen und an den Flanschen, sofort erkannt und beseitigt werden.

Nach dem Start der Messwertaufzeichnung wurde angefangen, die Versuchsparameter – Massendurchfluss, Feeddruck, Differenzdruck, Feedtemperatur – möglichst genau einzuregeln. Die Einzelversuche starteten nach der zufriedenstellenden Parametereinstellung, die über einen Zeitraum von ungefähr 10 Minuten überwacht und ggf. nachjustiert wurde. Dieser Zeitraum dient für die Einstellung des stationären Zustandes im Membranmodul.

Für jede Parametereinstellung wurden je nach Stabilität des Prozesses 2 bis 4 Einzelversuche über eine Versuchsdauer von 3 bis 6 Minuten durchgeführt. Danach konnte zum nächsten Versuchspunkt übergegangen werden.

Für die Auswertung wurden die Volumendifferenzen der Gasuhr des Permeatstroms, die Versuchsdauer und die gemittelten Differenzdruckwerte aus der Messwertaufzeichnung

verwendet. Außerdem wurden der Feeddruck, die Feedtemperatur und der Massenstrom für die Berechnungen gemittelt.

3.2.3 Filtrationsversuche

Der Aufbau für die Filtrationsexperimente ist bis auf wenige Unterschiede mit dem Permeationsversuchsstand identisch.

Für diese Versuche wurde mit der HPLC-Pumpe Gilson Abimed 305 die Modelllösung bzw. die reale Extraktlösung aus dem jeweiligen Naturstoff über ein Ventil in den unter Druck stehenden, temperierten Autoklaven 2 von oben vorgelegt. Die verdichteten Gase durchströmten die Flüssigkeit von unten und reicherten sich mit den löslichen Komponenten an. Um eine optimale Durchmischung der Flüssigkeit bzw. Beladung des verdichteten Gasstroms zu erreichen, waren in den Autoklaven als Füllkörper Pall-Ringe 10 x 10 x 0,3 aus Edelstahl eingefüllt. Alternativ wurde eine Lösung mit einer festen Zusammensetzung aus Lösungsmittel und Reinstoff bzw. realem Extrakt über die HPLC-Pumpe nach dem 2. Pufferbehälter eindosiert und über einen nachgeschalteten statischen Mischer vor der Einlaufstrecke möglichst ideal im verdichteten Gas zur Lösung gebracht.

Des Weiteren wurde nach den bereits oben erwähnten Expansionsmodulen über je ein 3-Wege-Ventil ein Bypass um den Zyklon installiert; somit war die Durchströmung des Zyklons und der Gasuhr nur für den Versuchszeitraum möglich.

Die Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung deckt sich wieder mit den Permeationsversuchen mit dem einzigen Unterschied, dass für die Einlaufphase der Bypass um den Zyklon gewählt wird. Außerdem wird die Versuchszeit auf ca. 60 Minuten verlängert, um ausreichend große Konzentrationen für den späteren analytischen Nachweis zu erhalten.

Nach dem Ende des Einzelversuchs wurde erneut der Zyklonbypass verwendet, das beladene Lösungsmittel aus dem Zyklon für das Permeat und Retentat entnommen und nach der Aufkonzentrierung analog der Beladungsversuche der Analyse zugeführt. Anschließend wurden die Zykclone gespült und mit frischem Lösungsmittel beschickt; dann konnte mit einem neuen Einzelversuch begonnen werden.

3.3 Analytik

3.3.1 Aescin-Analyse

3.3.1.1 HPLC-Analyse

Die Aescin-Konzentration in den jeweiligen Extrakten, Permeat- und Retentatströmen wurde mit Hilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) gemessen. Es handelte sich

dabei um ein Gerät von Merck Hitachi aus der LaChrom-Serie L-7000.

Das Laufmittel bestand hinsichtlich des Volumenanteils aus 35 % Acetonitril, 65 % Wasser und 10 ml 0,1 N Phosphorsäure, das im isokratischen Betrieb mit 1 ml/min durch die Säule gepumpt wurde. Diese Analysenvorschrift wurde von **[Wagn-1985]** übernommen.

Für ein besseres Trennergebnis kam später ein leicht modifiziertes Laufmittelgemisch nach **[Piet-1989]** zum Einsatz. Es bestand aus: 33,5 % Acetonitril, 66,4 % Wasser und 0,1 % einer 20 %igen Phosphorsäure. Als Probenmenge wurde bei allen untersuchten Proben 20 µl über einen Autosampler eingespritzt, wobei bei Konzentrationen außerhalb des Kalibrierungsbereiches eine ausreichend verdünnte Probe analysiert wurde.

Die in der HPLC eingesetzte Säule war eine „reversed phase“ RP-18 von Merck. Als Detektor kam der Diode Array Detector L-7450 zum Einsatz, der bei einer Wellenlänge von 200 nm die Proben vermaß, welche als Absorptionsmaximum bestimmt wurde.

Die nach **[Wagn-1985]** zu erwarteten Doppelpeaks für das Aescin kamen nach einer Retentionszeit für Peak 1 nach ca. 7,7 min und für Peak 2 nach ca. 9,0 min. Für die realen Extraktionsproben trat in manchen Fälle eine Verschiebung der Retentionszeiten für die charakteristischen Aescin-Peaks auf, teilweise um bis zu 4 Minuten. Die Konzentration der Kalibrierungslösung wurde den beiden Peaks je zur Hälfte zugewiesen. Für jeden Analysenlauf wurde zusätzlich zu den Proben eine Probe einer Kalibrierlösung zur Kontrolle mitanalysiert.

Im Anhang B sind exemplarische Chromatogramme der HPLC-Analyse von Proben der Kalibrierung, der Ultraschallexperimente und der Extraktionsversuche mit verdichteten Gasen gezeigt.

3.3.1.2 Kalibrierung für Aescin

Für die Auswertung der HPLC-Chromatogramme wurde eine Fünfpunkt-Kalibrierung erstellt. Dazu wurden in 50 ml eines Methanol-Wasser-Gemischs (Volumenverhältnis 60:40) ungefähr 11 mg Aescin-Pulver genau eingewogen und im Ultraschallbad vollständig gelöst. Für den zweiten Messpunkt wurde die Ausgangsmischung mit einer Aescin-Konzentration von 224 mg/l auf die Hälfte verdünnt.

In einer zweiten Kalibrierungsreihe wurde im Lösungsmittelgemisch eine Konzentration von 992 mg/l hergestellt, die dann zweimal um die Hälfte verdünnt wurde. Die sich aus beiden Reihen ergebende Kalibriergerade ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

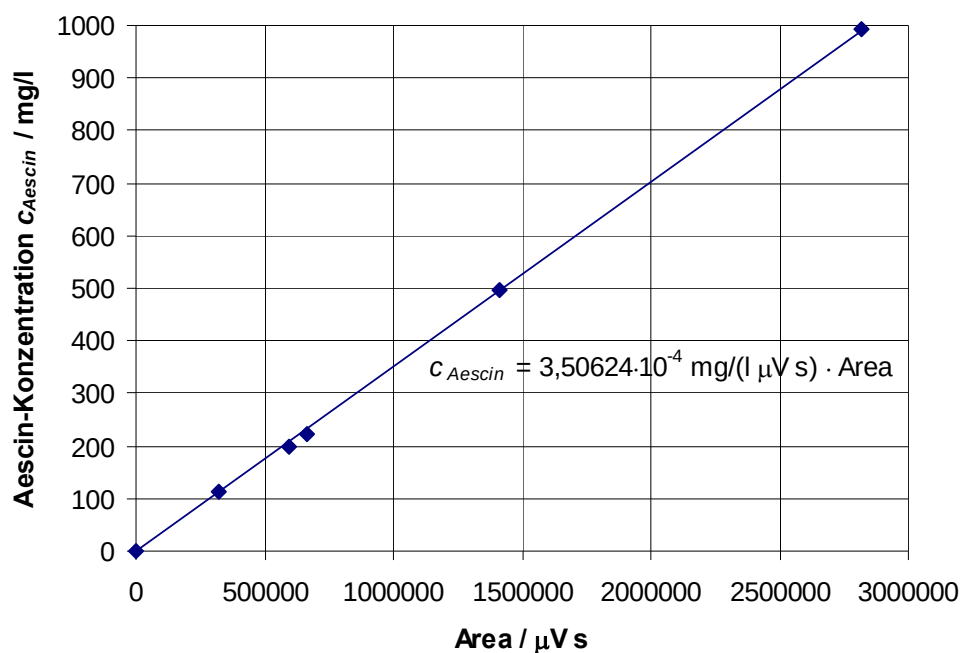


Abbildung 3.6: Kalibriergerade für die HPLC-Analyse von Aescin

Das Bestimmtheitsmaß der Kalibriergerade beträgt 0,9997 bei einer maximalen Abweichung der Messpunkte von der Geraden von $\pm 4,6 \%$.

3.3.2 Konzentrationsbestimmung von Inulin

Zur Bestimmung der Inulinkonzentration wurde ein enzymatischer Test der Firma Boehringer Mannheim/ R-Biopharm mit der Bestellnummer 10 716 260 035 eingesetzt. Dieser ist in der Lage, die Gehalte an Saccharose, D-Fructose und D-Glucose in Lebensmitteln und anderen Probematerialien mit Hilfe eines UV-Detektors zu bestimmen.

Die Messungen wurden in einem UV-Vis-Spektrometer, Typ Spekol, der Firma Zeiss bei einer Wellenlänge von 340 nm durchgeführt. Für die Messung kam eine geeignete Makro-Einmalküvette der Firma Roth mit einer Schichtdicke von 1 cm zum Einsatz.

Der Reaktionsmechanismus des Nachweistests kann folgendermaßen beschrieben werden: D-Glucose wird unter Zugabe von Adenosin-5'-triphosphat (ATP) mit dem Enzym Hexokinase und anschließender Weiterreaktion mit Nicotinamid-adenin-dinucleodid-phosphat (NADP^+) plus Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase (G6P-DH) zu D-Gluconat-6-phosphat umgewandelt. Dabei entsteht in äquimolarer Menge NADPH, dessen Extinktion bzw. Konzentration bei der genannten Wellenlänge detektiert wird. [Boeh-2007]

Ähnlich verlaufen die Reaktionen bei D-Fructose. Hierbei ist jedoch für die G6P-DH-Bildung noch die Zugabe des Enzyms Phosphoglucose-Isomerase für die Isomerisierungsreaktion notwendig [Boeh-2007].

Die für die Analytik erforderliche Saccharose-Spaltung in Fructose und Glucose erfolgt

mittels des Enzyms β -Fructosidase; danach schließen sich die bereits erläuterten Reaktionsschritte an [Boeh-2007].

Die notwendigen Reaktionslösungen der aufgeführten Chemikalien und Enzyme werden im Testkit mitgeliefert, zusätzlich wurde nur bidestilliertes Wasser benötigt. Die Durchführung des Tests erfolgte analog der Durchführungsbeschreibung in der Testanleitung. [Boeh-2007] Der Nachweisbereich des Tests liegt für die Summe der drei Zuckerarten zwischen 0,05 g/l und 0,8 g/l. Da die gemessenen Konzentrationen oftmals auch darunter lagen, wurde ebenfalls die Wiederfindungsrate bei einer halb so großen Konzentration von 0,025 g/l untersucht. Aufgrund der ermittelten Rate von 92,3 %, wobei sich der komplette Fehlereinfluss in der Abweichung widerspiegelt, kann von einer ausreichend vorhandenen Genauigkeit bis zu einer unteren Nachweisgrenze mit 0,025 g/l des Gesamtzuckers ausgegangen werden.

Da für den direkten Einsatz von Inulin bei der Konzentrationsbestimmung nur ca. 10 % der Soll-Konzentration wiedergefunden wurde, wobei geringe Restgehalte an einfachen Zuckern noch im Inulinpulver vorhanden sind, musste das vorliegende Inulin für die Analyse in eine umsetzbare Form überführt werden.

Dazu wurden 5 ml der Inulinprobelösung mit 1,7 ml 37 %iger Salzsäure versetzt und für 40 min auf 50 °C im Probenthermostat LT 200 der Firma Lange erhitzt. Die notwendige Zeitdauer für einen quantitativen Umsatz wurde in Vorversuchen ermittelt. Bei der ablaufenden Hydrolyse kommt es zu einer Aufspaltung des Inulinpolymers in die einzelnen Glucose- und Fructose-Einheiten, deren jeweilige Konzentration nach Neutralisation der Lösung mit 3 molarer NaOH bei pH-Werten zwischen 6 und 7 ermittelt werden kann. Die Einhaltung des vorgeschriebenen pH-Wertebereichs wurde mittels geeigneter pH-Indikator-Messstäbchen überprüft.

Die Wiederfindungsrate für Inulin lag nach Durchführung der beschriebenen Hydrolyse bei ca. 95 %.

Nach der in der Anleitung vorgegebenen Berechnungsvorschrift können unter Berücksichtigung der angewandten Verdünnungsfaktoren die jeweiligen Konzentrationen für die drei Zuckerarten errechnet werden [Boeh-2007].

Aus der Glucose- und Fructose-Konzentration kann ein mittlerer Polymerisationsgrad des Inulins sowie eine Inulinkonzentration berechnet werden. Um eine Verfälschung durch bereits vorhandene Zucker-Monomere auszuschließen, wurde ebenfalls jeweils eine Konzentrationsbestimmung vor der Hydrolysierung des Inulin-Polymers durchgeführt. Die erhaltenen Konzentrationen fanden entsprechend Berücksichtigung in der Berechnung der Inulinkonzentration.

Die Funktionstüchtigkeit des enzymatischen Tests wurde mit Hilfe der mitgelieferten

Kontrollsubstanz Saccharose und der mitgelieferten reinen Glucose-Lösung überprüft. Blindwerte wurden mit dem eingesetzten bidestillierten Wasser durchgeführt.

3.3.3 Konzentrationsbestimmung von Koffein

Die Koffeinkonzentrationsbestimmung wurde mit Hilfe der oben bereits beschriebenen HPLC-Anlage durchgeführt. Für die Koffeinanalytik galten die gleichen apparativen Voraussetzungen.

Als Laufmittel für die Analyse kam ein Gemisch (Volumenanteil) aus 60 % Methanol und 40 % einer wässrigen, 0,5 %-igen Phosphorsäure zum Einsatz, das mit einem Volumenstrom von 0,8 ml/min gepumpt wurde. Die Säulentemperatur betrug 30 °C. Die eingespritzte Probenmenge der zu analysierenden Lösung betrug 10 µl. Der UV-Detektor wurde auf eine Wellenlänge von 275 nm eingestellt.

Es ergab sich für Koffein ein Peak nach ca. 2 min Retentionszeit. Ein beispielhaftes Chromatogramm ist im Anhang B abgebildet.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgte wie bei Aescin über eine Kalibrierfunktion. Es handelte sich dabei um eine 3 Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich bis 200 mg/l mit folgender Geradengleichung bei einer Abweichung von $\pm 3,5$ % und einem Bestimmtheitsmaß von 0,9977:

Formel 3.1
$$c_{\text{Koffein}} = 1,2586 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mg}}{\text{l } \mu\text{V s}} \cdot \text{Area}$$

3.4 Versuchsauswertung

3.4.1 Extraktionsversuche

Für die Auswertung der Extraktionsversuche wurde bei den entsprechenden Kenngrößen die Trockenmasse des Kastanienmehls bzw. analog des Zichorienmehls als Bezugsgröße gewählt. Somit ergibt sich eine gemeinsame Vergleichsbasis für die unterschiedlichen Feuchten in der Verwendung der verschiedenen Ausgangsmaterialien bzw. bei der künstlichen Anfeuchtung bei der Untersuchung als Einflussparameter.

Für die Versuchsauswertung wurden für Aescin und Inulin die drei folgenden Kenngrößen Substanzausbeute, Extraktausbeute und spezifische Ausbeute bestimmt:

Beispielhaft beschreibt die Aescinausbeute dabei die Aescinbeladung im verwendeten Lösungsmittel – also im Extraktionsmittel Methanol, Methanol-Wasser-Gemisch, Kohlen-

dioxid und R134a. Bei der Extraktausbeute ist das erhaltene Extrakt auf die eingesetzte Lösungsmittelmenge bezogen. Die spezifische Ausbeute ist eine weitere Kenngröße, die den Anteil des extrahierten Aescins im Extrakt darstellt; sie kann somit aus den beiden anderen Größen gebildet werden.

Alle berechneten Konzentrationen sind massebezogen angegeben.

3.4.2 Permeations- und Filtrationsversuche

Als Verfahrensparameter für die Beurteilung der Permeationsexperimente ist eine zentrale Kenngröße die Permeabilität der Membran. Die Permeabilität P ist dabei der Stoffstrom durch die Membran – der Flux j – bezogen auf die zur Verfügung stehende Membranfläche A und der über die Membran anliegenden Triebkraft, also vereinfacht der Druckdifferenz Δp .

Somit kann für die Substanz i , z.B. für das Lösungsmittel Kohlendioxid und für Aescin, jeweils ein Komponenten-Flux und eine substanzspezifische Permeabilität angegeben werden. Ebenso kann der Membrantrennprozess in den Filtrationsexperimenten mit Hilfe des Rückhaltes bezüglich der abzutrennenden Komponenten beurteilt werden. Es kann mit dieser Größe die durch die Membran zurückgehaltene Substanzmenge bestimmt werden. Die Angabe des Rückhalts erfolgt oft auch in Prozent. Der Rückhalt R einer Komponente i wird nach folgender Formel anhand der Konzentrationen in Feed und Permeat berechnet:

Formel 3.2
$$R_i = \frac{c_{i,F} - c_{i,P}}{c_{i,F}} = 1 - \frac{c_{i,P}}{c_{i,F}}$$

3.4.3 Fehlerbetrachtung

In der folgenden Betrachtung der Fehlermöglichkeiten in den Versuchen, der Analytik und der Auswertung werden die Fehlerquellen qualitativ beschrieben und, soweit es möglich ist, die Fehlergrößen abgeschätzt.

Beim Einwiegen wurden die folgenden drei Waagen mit ihren unterschiedlichen Auflösungen verwendet: Sartorius BL 6100 ($\delta = 0,1$ g), Sartorius BP310S ($\delta = 0,001$ g) und Sartorius MC1 Analytic AC 210 P ($\delta = 0,0001$ g). Der Fehler für die Waagen wird jeweils mit einer Stelle der Anzeigengenauigkeit angenommen.

Äußere Fehlerquellen wurden durch gute Laborpraxis weitgehend ausgeschlossen.

Die in der Apparatur des Schüttelautoklaven eingesetzten Manometer waren vom Typ 232 (Firma Wika) mit der Genauigkeitsklasse 1.6. Die Ablesegenauigkeit wurde auf 1,5 bar

abgeschätzt.

Das Handthermometer GTH 1200 von der Firma Greisinger, das zur Temperaturkontrolle verwendet wurde, besaß eine Auflösungsgenauigkeit von $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ und war mit einem Thermoelement vom Typ K ausgestattet.

Die für die Volumenbestimmung verwendeten Gasuhren vom Typ NB 0,75 und NB 1,5 der Firma Junkalor Dessau wiesen eine angegebene Genauigkeit von $\pm 0,8\text{ }\%$ auf.

Die im Versuchsaufbau für die Permeations- und Filtrationsexperimente eingesetzten Druckaufnehmer PTX 1400 von der Firma Druck und PMA P40 von der PMA GmbH haben eine Messgenauigkeit von $\pm 0,25\text{ }\%$ bzw. $\pm 0,2\text{ }\%$. Damit ist bei einem maximal auftretenden Systemdruck von 200 bar mit einer maximalen Ungenauigkeit von $\pm 0,5\text{ bar}$ zu rechnen.

Die verwendeten Thermoelemente NiCr-Ni sind von Typ K und unterliegen somit deren genormten Vorgaben bezüglich der Genauigkeit.

Der Coriolis-Massendurchflussmesser RHM 015 GNT mit der Auswerteeinheit RHE 07 von der Firma Rheonik besitzt einen Messbereich von 0 g/min bis 300 g/min. Die Messgenauigkeit wurde durch eine besondere Kalibrierung im genutzten Bereich zwischen 4 g/min und 80 g/min auf $\pm 0,2\text{ }\%$ verbessert. Daraus lässt sich der Fehler für den meistens eingestellten Massenstrom von 10 g/min auf $\pm 0,02\text{ g/min}$ abschätzen.

Die Genauigkeit für die Gasuhren – Typ NB 0,75 und NB 1,5 – entsprechen den bereits oben aufgeführten Werten. Bei der Zeitnahme wird ein Fehler von $\pm 1\text{ s}$ angenommen, was bei einer minimalen Versuchsdauer von 3 min einem relativen Fehler von maximal $0,6\text{ }\%$ entspricht.

Für die quantitative Bestimmung des Aescins wurde in der HPLC-Analyse eine Standardabweichung von $7,8 \cdot 10^{-6}\text{ mg/l}$ bestimmt, was einer Abweichung von der Regressionsgeradensteigung von $2,2\text{ }\%$ entspricht.

Für die Koffein-Analytik liegt die Standardabweichung bei $4,4 \cdot 10^{-6}\text{ mg/l}$ und damit bei einer Abweichung von der Kalibriergeraden von $3,5\text{ }\%$.

Aufgrund der durchgeführten Voruntersuchungen bei der Inulinanalyse kann von einem Gesamtfehler bei der Konzentrationsbestimmung in Höhe von $7,5\text{ }\%$ ausgegangen werden.

3.5 Versuchsübersicht

Nachfolgend sind Übersichten von den für diese Arbeit durchgeführten Versuchen unter Angabe der jeweiligen Parametervariationen dargestellt.

3.5.1 Extraktionsversuche

Die sieben Extraktionspartien mit den konventionellen Lösungsmitteln Methanol und Methanol-Wasser-Gemisch für das Kastanienmehl erfolgten punktuell über einen längeren Zeitraum. Diese wurden dabei immer mindestens als Doppelversuch bei 50 °C und einer Extraktionsdauer von 4 h bis 5 h ausgeführt. Geringe Variationen ergaben sich nur im Verhältnis von eingesetzter Kastanien- zur Lösungsmittelmenge.

Bei den Aescin-Extraktionsversuchen mit verdichteten Gasen sind folgende Einflussparameter genauer untersucht worden: Temperatur, Druck, Gasart, Modifierart, Modifiziermenge und Feuchtegehalt.

Ein möglicher Einfluss durch die Korngröße bzw. Korngrößenverteilung und das Einsatzmaterial bezüglich Jahrgang und Leseort wurde nicht näher betrachtet.

Die nachfolgende Tabelle fasst die eingestellten Parameterbereiche zusammen:

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der eingestellten Parameterbereiche der Hochdruckextraktionsversuche für das Aescinpulver und das Kastanienmehl

	Aescinpulver mit CO₂	Kastanienmehl mit CO₂	Aescinpulver mit R134a	Kastanienmehl mit R134a
Temperatur T °C	40	40	40 / 50	30 / 40 / 50 / 60
Druck p bar	120 – 250	80 – 250	50 – 150	50 – 250
Modifierart	Wasser Methanol Ethanol iso-Propanol	Wasser Methanol Ethanol iso-Propanol	kein Modifier eingesetzt	Wasser Methanol Ethanol iso-Propanol Aceton
Modifizieranteil %	ca. 9	2,5 – 25	0	0 – 25

Die Extraktionsbedingungen für die Versuche mit Inulin in Pulverform bzw. aus dem Naturstoff Zichorienwurzel lagen in den folgenden Variationsbereichen für die Betriebsbedingungen: 50 °C Extraktionstemperatur, Druckbereich 100 bar – 200 bar, 0 % – 20 % Modifizierbeladung in Form von Methanol.

Bei diesen Versuchen wurde wieder sowohl CO₂ als auch R134a in verdichteter Form eingesetzt.

Punktuell wurde außerdem der Einfluss verschiedener Modifier – namentlich Wasser,

Methanol, Ethanol, iso-Propanol und Aceton – auf die Löslichkeiten untersucht.

Zur Einsatzstoffcharakterisierung der zerkleinerten Zichorienwurzel wurden wie für das Kastanienmehl zwei Versuche zur klassischen fest-flüssig Extraktion mit Wasser bei rund 60 °C durchgeführt.

3.5.2 Permeations- und Filtrationsversuche

Tabelle 3.3 erlaubt einen Überblick über die bei den Permeationsversuchen vorgegebenen Soll-Versuchsparameter.

Tabelle 3.3: Überblick über die angewendeten Soll-Versuchsbedingungen bei den Permeationsversuchen

Gas	Komposit- membran (x-Al ₂ O ₃)	Feedstrom $\dot{m}_F$ g/min	Temperatur T °C	Feeddruck p_F bar	Differenzdruck Δp bar
CO ₂	TiO ₂	5	25 / 35 / 45 / 55	90	1 / 2,5 / 5 / 10 / 15
		10	25 / 30 / 35 / 45 / 50 / 55	90 / 100 / 125 / 150 / 175 / 200	1 / 2,5 / 5 / 10 / 15
		20	25 / 35 / 45 / 55	90	1 / 2,5 / 5 / 10 / 15
		40	35	90	1 / 2,5 / 5 / 10 / 15
	SiO ₂	10	55	150 / 200	7,5 / 10 / 12,5 / 15
R134a	TiO ₂	10	55	65 / 100 / 150 / 200	2,5 / 5 / 10 / 15
	SiO ₂	10	55	100 / 150 / 200	5 / 10 / 15

Beim Differenzdruck wurde im Normalfall eine maximale Druckdifferenz über die Membran von 15 bar eingestellt, um die keramische Rohrmembran auf keinen Fall mechanisch zu beschädigen. In wenigen, ausgewählten Versuchen wurde die maximal anliegende Druckdifferenz auf bis zu 35 bar erhöht.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten Versuchsvorgaben wurden mit unterschiedlicher Feuchte beladene Membranen zu Versuchszwecken eingebaut und ihre Permeabilität bestimmt. Dazu wurden die TiO₂-Kompositmembranen vorher in 50 % und 85 % Luftfeuchtigkeit gelagert bzw. mit Methanol gesättigt. Als Betriebsbedingungen wurden 150 bar, 55 °C und Druckdifferenzen zwischen 1 bar und ca. 15 bar eingestellt.

Bei den Filtrationsversuchen wurde zum einen eine aescinhaltige Methanol-Lösung eingesetzt, zum anderen ein methanolischer Auszug der Kastanien. Neben Temperatur, Druck und

Differenzdruck wurde die Beladung an Aescin im Methanol bzw. im CO₂ in folgender Art variiert: $T = 45\text{ °C} / 55\text{ °C}$, $p = 150\text{ bar} / 200\text{ bar}$, $\Delta p = 2,5 - 10\text{ bar}$, Massenstrom von $10\text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{min}$ und $c_{\text{Aescin}} = 5 - 100\text{ mg}_{\text{Aescin}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ bei $c_{\text{Methanol}} \approx 2,5\%$.

Für die Filtrationsversuche mit Koffein wurde eine wässrige Lösung hergestellt und im Pufferbehälter vorgelegt. Die Betriebsbedingungen betrugen: $T = 40\text{ °C}$, $p = 200\text{ bar}$, $\Delta p = 1 / 10\text{ bar}$ und $10\text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{min}$ Feedmassenstrom. Die entsprechenden Feedkonzentrationen im verdichteten Gas wurden während der Versuche experimentell bestimmt.

Dasselbe Vorgehen wurde auch bei den Filtrationsexperimenten mit Inulin durchgeführt. Hierfür wurde eine wässrige Modelllösung aus Inulinpulver mit zwei unterschiedlichen Inulinkonzentrationen bei folgenden Versuchsparametern eingesetzt: $T = 50\text{ °C}$, $p = 115 / 150\text{ bar}$, $\Delta p = 1 - 10\text{ bar}$, $10\text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{min}$ Feedmassenstrom und $c_{\text{Inulin}} = 25 / 100\text{ g}_{\text{Inulin}}/\text{kg}_{\text{Wasser}}$.

Außerdem wurden Regenerationsversuche der Membranen mittels unterschiedlicher methodischer Ansätze zur Entfernung der sich verschieden stark ausbildenden Deckschichten unternommen.

Des Weiteren wurden Filtrationsversuche im Niederdruckbereich mit wässriger Aescin-Lösung sowie mit einer wässrigen Koffein-Lösung und den eingesetzten Membranen zu Vergleichszwecken durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorversuche

4.1.1 Eigenschaften des Kastanienmehls

Nach der Zerkleinerung der Kastanien in der Schlagnasenmühle mit Hilfe der zwei Einsätze wurden die Korngrößenverteilungen der jeweiligen Proben durch eine halbautomatische Siebanalyse bestimmt. Die im Ganzen zerkleinerten Kastanien wiesen eine gröbere mehlartige Struktur auf, wie anhand von Abbildung 4.1 deutlich wird. Eine Abtrennung der Schalenreste erfolgte nicht.



Abbildung 4.1: Exemplarischer, optischer Eindruck von der Beschaffenheit der zerkleinerten Kastanienproben

In Abbildung 4.2 sind für die vier Kastanienproben die Massenverteilungssummenkurven gezeigt. Während die Kastanienproben 1-G und 2-G direkt nach der Lese eingefroren wurden, sind die Proben 1-L bzw. 2-L luftgetrocknet worden. Die aufgeführten Kastanienproben stammten zwar von demselben Kastanienbaum, wurden aber in zwei verschiedenen Jahren gesammelt.

Die Korngrößenklassenbreite war für alle vier Analysen identisch. Sie ist aus Gründen der Übersichtlichkeit stellvertretend bei der Kastanienprobe 2-L eingezeichnet.

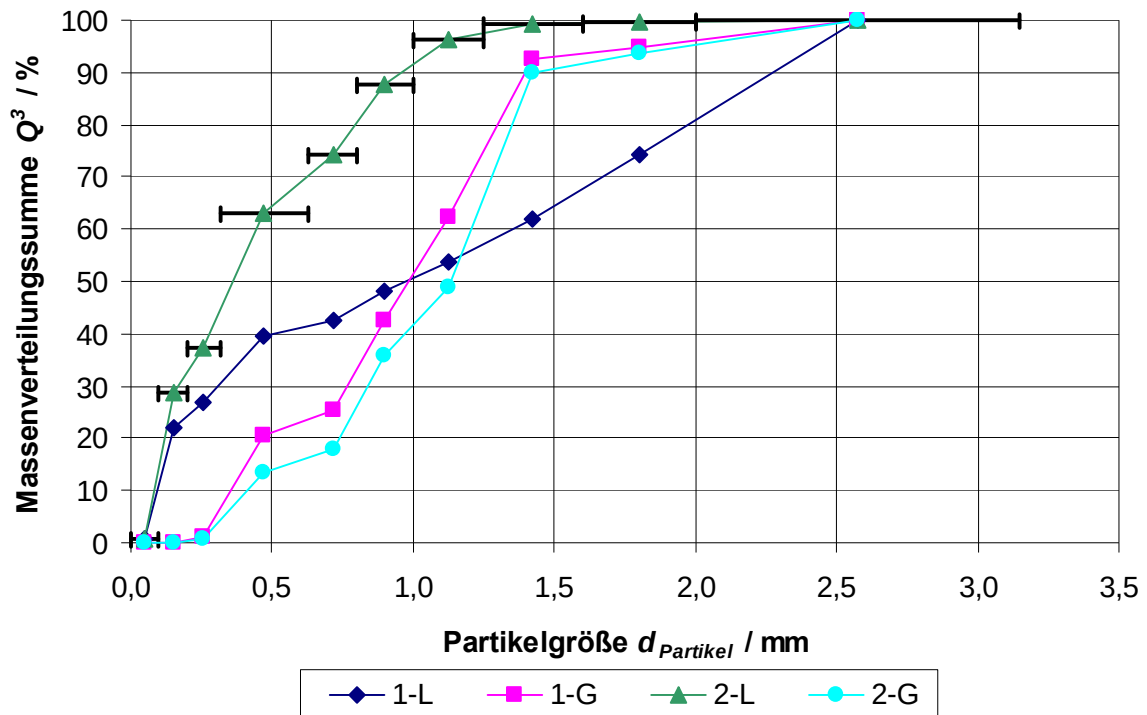


Abbildung 4.2: Massenverteilungssummenkurven für die vier eingesetzten, zerkleinerten Kastanienproben

Die zusätzlich bestimmten Feuchtigkeitsgehalte der Ausgangsproben sind in Tabelle 4.1 mit dem Median-Wert der Korngrößenverteilung d_{50} zusammen aufgeführt.

Tabelle 4.1: Charakterisierung der Kastanienausgangsproben

Bezeichnung	Einheit	Probe 1-L	Probe 1-G	Probe 2-L	Probe 2-G
Median-Durchmesser d_{50}	mm	1,08	1,09	0,47	1,26
Feuchteanteil $\bar{x}_f$	%	6,3	29,4	6,9	28,8

Die direkt eingefrorenen Kastanienproben 1-G und 2-G besitzen mit annähernden 30 % einen deutlich erhöhten Feuchteanteil gegenüber den aus den luftgetrockneten Kastanien stammenden Proben mit ca. 7 %.

Der Median-Durchmesser der Kastanienkörner bezüglich der einzelnen Massenverteilungssummenkurven liegt im Mittel bei ungefähr 1,15 mm; einzig bei Probe 2-L ist er trotz gleicher Mahleinstellungen durch eine wahrscheinlich längere Einwirkzeit in der Mühle mit 0,47 mm geringer.

4.1.2 Lösungsmittlextraktion der Kastanien

In der folgenden Abbildung 4.3 sind die Ultraschallextraktionsergebnisse für die vier Kastanienproben mit den unterschiedlichen Lösungsmitteln/ -gemischen und zu unterschiedlichen Zeitpunkten zusammengefasst. Dabei sind jeweils die Mittelwerte und deren

Schwankungsbreite aus zwei bis vier Einzelerperimenten aufgetragen.

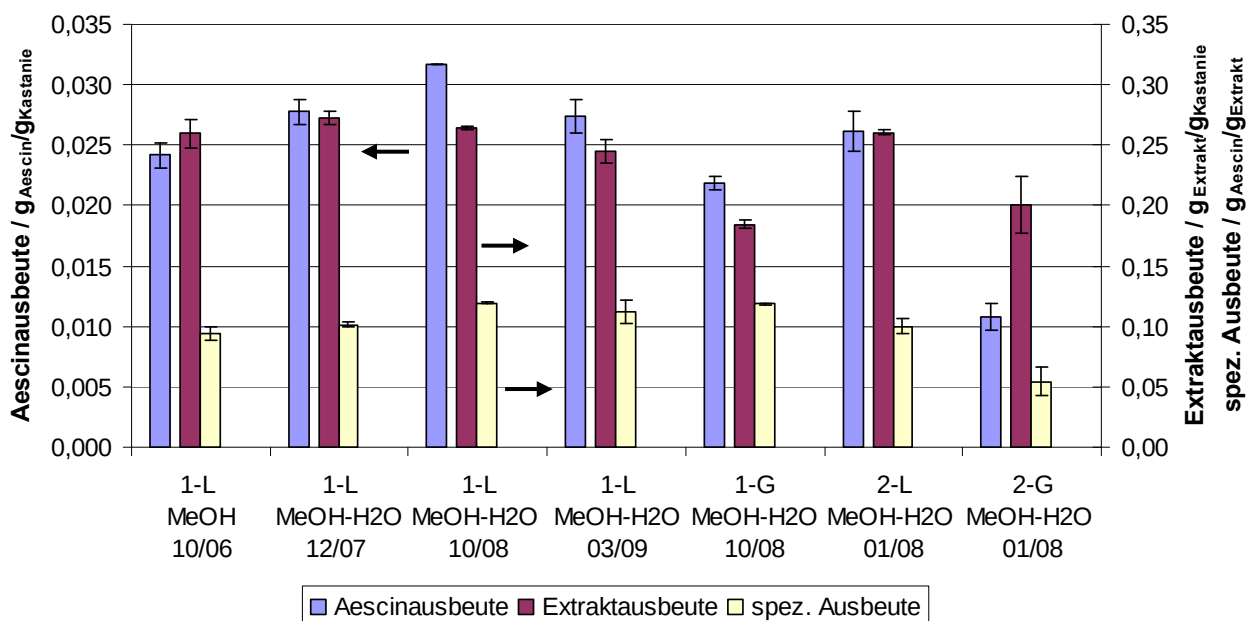


Abbildung 4.3: Ergebnisse der Ultraschallextraktion für die vier Kastanienmehle mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Monat/Jahr)

Die Lösungsmittlextraktion mit reinem Methanol ergibt für die Ausgangsprobe 1-L gegenüber der Extraktion mit dem Methanol-Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 60:40) in den drei Kenngrößen Aescinausbeute, Extraktausbeute und der spezifischen Ausbeute geringfügig niedrigere Werte. Die massebezogenen Aescinausbeuten liegen mit ca. 2,5 % bis 3 % im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte, aber eher am unteren Ende.

Weiterhin kann abgeleitet werden, dass die lange Lagerung des Kastanienmehls in den luft- und lichtdichten Gefäßen keine negativen Auswirkungen auf den Aescingehalt des Ausgangsmaterials hatte; er blieb zwischen den Untersuchungen nahezu konstant.

Die im darauffolgenden Jahr gesammelten, getrockneten Kastanien (Probe 2-L) erzielten bei der Extraktion mit den Proben 1-L vergleichbare Werte.

Die im Gefrierschrank aufbewahrten Kastanien fallen in den ermittelten Kenngrößen gegenüber den luftgetrockneten Kastanien ab. Für das Probenmaterial 1-G beträgt der Abfall im Aescingehalt ungefähr 25 %, für 2-G ungefähr 60 %.

4.1.3 Charakterisierung der verwendeten Zichorienwurzel

Während das bezogene Inulinpulver in der vorliegenden Form bei den Extraktionsexperimenten – in der klassischen sowie in der unkonventionellen Extraktion – verwendet wurde, wurden die im Lieferzustand grob zerkleinerten Zichorienwurzelstücke in einer Kaffeemühle weiter gemahlen, um den Extraktionsprozess zu beschleunigen. Die Abbildung 4.4 zeigt die

Zichorienwurzelstücke vor und nach der durchgeführten Zerkleinerung.

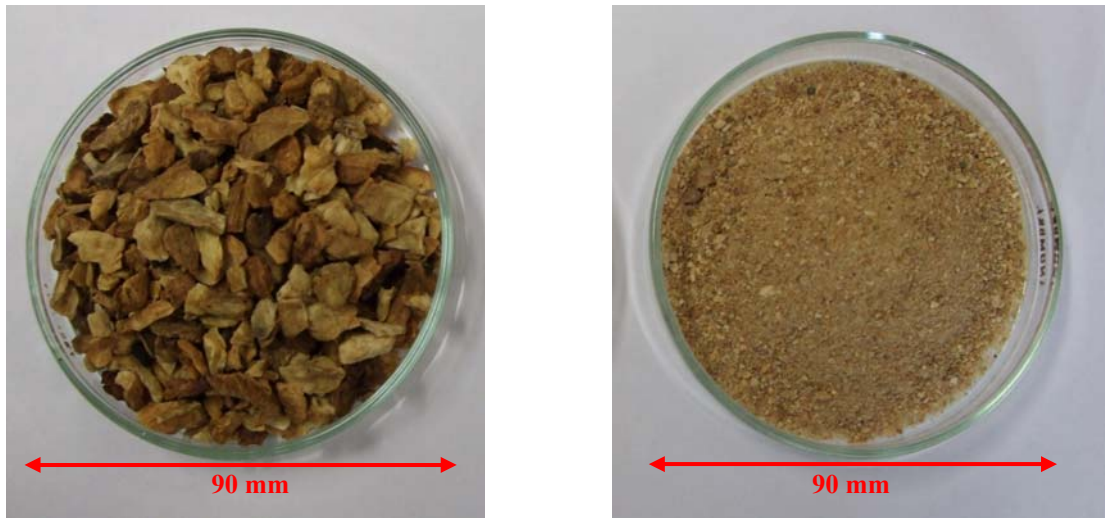


Abbildung 4.4: Bilder der Zichorienwurzelstücke im Anlieferungszustand (links) und nach der durchgeführten Mahlung in der Kaffeemühle (rechts)

Die anschließend ermittelte Partikelgrößenverteilung ergab einen Median-Partikeldurchmesser d_{50} von 0,51 mm in einem Verteilungsbereich der Gesamtpartikel von 0/2 mm.

Außerdem wurde die Angabe des Herstellers hinsichtlich des Trocknungsverlusts bzw. des Feuchtegehalts überprüft. Dieser wurde im Mittel mit 8,9 % bei einer Standardabweichung von 1,4 % bestimmt und lag etwas über der Herstellerangabe von 7,4 %, was aber durch nachträgliche Feuchtigkeitsaufnahme bei der Lagerung erklärbar ist.

Zur weiteren Einsatzstoffcharakterisierung wurden zwei Extraktionen des zerkleinerten Materials im Ultraschallbad ausgeführt. Die nach der Einsatzstoffabtrennung gewonnene, dunkelbraune Miscella wurde der Analyse zugeführt und hinsichtlich der Extraktzusammensetzung und des Inulingehalts untersucht. Die nachfolgende Tabelle 4.2 fasst die Ergebnisse der Ultraschallextraktion zusammen und erlaubt einen Vergleich mit Literaturangaben:

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Extraktionsergebnisse der Zichorienwurzel durch Ultraschall einschließlich des Literaturvergleichs

		1	2	[Smit-1998]
mittlerer Polymerisationsgrad DP_m		9	11	8 – 15
Inulingehalt i. d. TS. / %		40,5	43,2	max. 80
Anteil am Trockenextrakt %	Inulin	n.b.	74,0	85,0
	Saccharose	n.b.	22,9	10,2
	Glucose	n.b.	0,3	1,2
	Fructose	n.b.	3,0	3,4
	Summe	n.b.	100,2	99,8

n.b. bedeutet „nicht bestimmt“

Die bestimmten mittleren Werte für *DP* liegen mit 9 und 11 innerhalb der Referenzangabe. Gleiches gilt trotz des mehr als doppelt so hohen Wertes an Saccharose mit geringen Abstrichen für die Zusammensetzung des trockenen Extrakts.

Deutlich unterhalb des in der Literatur angegebenen Wertes – nur fast halb so viel wie der Maximalwert – betrug mit 41,9 % der Mittelwert für den Inulingehalt in der Trockensubstanz. Dies könnte auf die Variabilität der Pflanzeninhaltsstoffe wie des Inulins durch Herkunft, Erntezeitpunkt und Sorte und eine nicht repräsentative Probenahme bei der Zerkleinerung und Einwaage für die Experimente zurückzuführen sein.

Für die Extraktionsexperimente mit den verdichteten Gasen ist aber über die ausreichend große Einsatzmenge ein Fehlereinfluss ausgeschlossen.

4.2 Beladungsversuche

4.2.1 Beladungsversuche mit Aescinpulver

Die Beladungsversuche mit reinem Aescinpulver dienten zum einen zum Nachweis der grundsätzlichen Löslichkeit der Substanz in den beiden verdichteten Lösungsmitteln CO₂ und R134a und zum anderen zur Abschätzung der Größenordnung der Löslichkeit. Ebenso konnte über die Zugabe von Modifier zum jeweiligen Lösungsmittel eine erste, grobe Einschätzung für den späteren Einsatz erfolgen.

Für diese ersten Vorversuche wurden für Kohlendioxid die Betriebsparameter mit 150 bar und 40 °C festgelegt. Auch der Einfluss folgender Modifier auf die Aescin-Löslichkeit – die Massebeladung im Lösungsmittel betrug ca. 9 % – wurde untersucht: Wasser, Methanol, Ethanol und iso-Propanol.

Es ergab sich eine sehr geringe Löslichkeit von Aescin in reinem Kohlendioxid, die aber durch die Modifierzugabe in der Reihenfolge iso-Propanol, Ethanol, Wasser und Methanol gesteigert werden konnte. Für die Löslichkeit von Aescin im Methanol-Kohlendioxid-Gemisch wurde eine Konzentration von 3,7 g_{Aescin}/kg_{CO₂} gemessen.

Die Vorversuche mit dem verdichteten Lösungsmittel R134a und Aescinpulver wurden für zwei verschiedene Temperaturen, nämlich 40 °C und 50 °C, im Druckbereich von 50 bar bis 150 bar durchgeführt. In Abbildung 4.5 sind die gewonnenen Ergebnisse für die Löslichkeiten von reinem Aescin in unmodifiziertem R134a in Temperatur- und Druckabhängigkeit gezeigt:

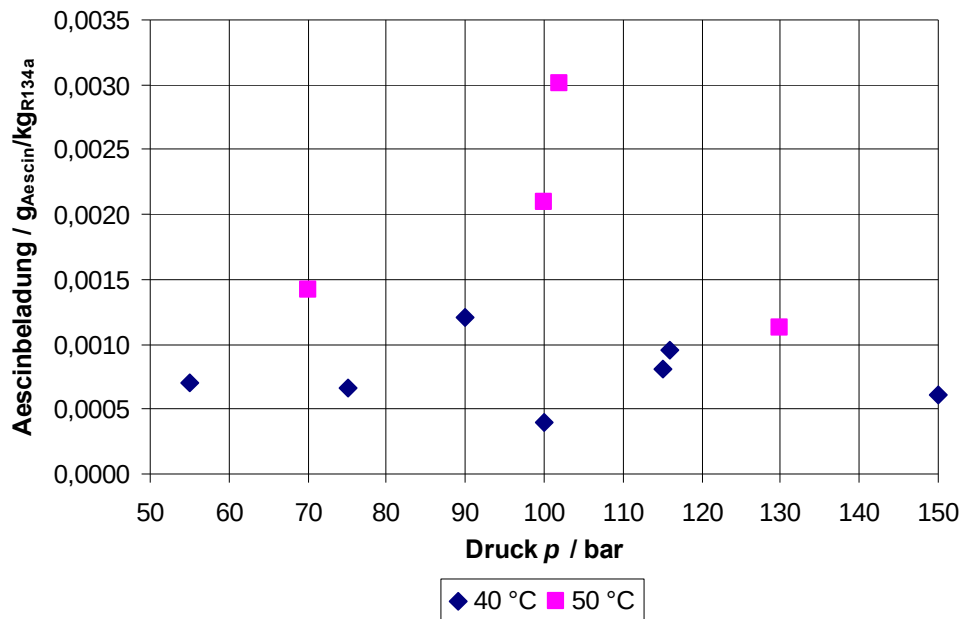


Abbildung 4.5: Aescinbeladung von R134a in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für reines Aescinpulver

Auch hier ergaben sich – wie für Kohlendioxid als Lösungsmittel – nur sehr geringe Aescinbeladungen in reinem R134a. Im Allgemeinen sind diese bei 50 °C höher als bei 40 °C. Bei beiden Temperaturstufen konnten für den untersuchten Druckbereich die höchsten Aescinbeladungen um 100 bar gemessen werden, wobei nur bei 50 °C eine größere Steigerung zur höchsten Beladung gegenüber den übrigen Messpunkten erkannt werden kann. Bereits bei den oben gezeigten Drücken liegt für R134a eine hohe Dichte vor, die sich über den Druckbereich und durch die Temperaturzunahme nur um jeweils ca. 10 % verändert. Die maximale Beladung von Aescin liegt um 100 bar und 50 °C bei ungefähr 0,003 g_{Aescin}/kg_{R134a}.

Es ist davon auszugehen, dass diese Löslichkeit durch den Einsatz von Modifiern wie bei Kohlendioxid noch deutlich gesteigert werden kann.

Auf weitere Versuche wurde verzichtet, da der Einfluss der Begleitstoffmatrix bei der Extraktion der Kastanien auf die Löslichkeit für das eigentliche Zielprodukt nicht erfasst wird. Die durchgeführten Vorversuche zeigten die grundsätzliche Extrahierbarkeit von Aescin mit den verdichteten Gasen Kohlendioxid und R134a, eine erste Größenordnung der Beladung und ein erstes Einflussverhalten von Temperatur, Druck und Modifier.

4.2.2 Beladungsversuche mit Kastanienmehl

4.2.2.1 Beladungsversuche mit Kohlendioxid

Aufgrund der durchgeführten Vorüberlegungen und der Vorversuche wurden die weiteren Versuche zur Extraktion von Kastanienmehl mit verdichtetem CO₂ ausschließlich unter

Zusatz von Modifier durchgeführt. Zur Eingrenzung der Versuche wurde die eingestellte Soll-Temperatur auf übliche 40 °C festgelegt, wobei die durchschnittlich erreichte Ist-Temperatur bei 40,1 °C bei einer Standardabweichung von $\pm 0,2$ °C lag. In Abbildung 4.6 ist der Modifiereinfluss bei nahezu konstanten Modifizierbeladungen und Druckbedingungen gezeigt.

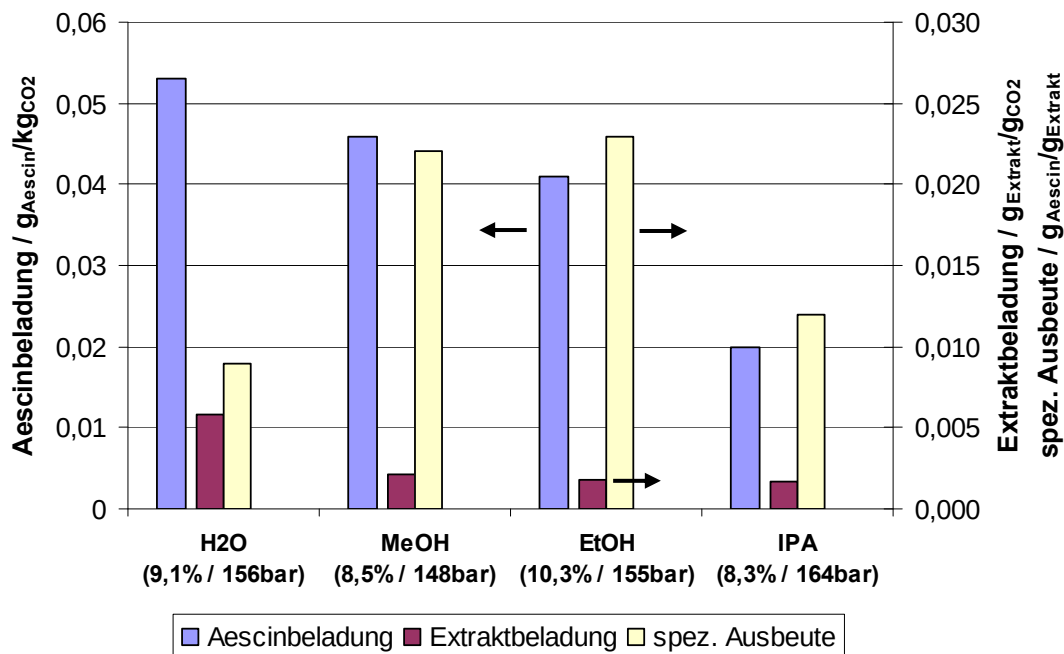


Abbildung 4.6: Darstellung der Abhängigkeiten der Aescin-, der Extraktbeladung und der spez. Ausbeute vom eingesetzten Modifier bei 40 °C und den angegebenen Versuchsbedingungen

Die Aescinbeladungen in den Gleichgewichtsexperimenten sind generell sehr niedrig. Als direkter Vergleich kann die erzielte Aescinbeladung aus der klassischen Extraktion nicht dienen, aber hier waren durchaus Löslichkeiten von weit über $1 \text{ g}_{\text{Aescin}}/\text{kg}_{\text{Lösungsmittel}}$ ohne das Erreichen der Gleichgewichtsbeladung möglich.

Im Vergleich zu den in den Vorversuchen mit CO₂ erzielten Aescinbeladungen ergibt sich für das aus Kastanienmehl bestehende, reale Extraktionssystem eine geringere Beladbarkeit des Gases. Dies ist mit den sich einstellenden, negativen Auswirkungen der umfänglichen parallelen Extraktion bzw. Einlösung von unpolaren Komponenten aus dem Extraktionsgut wie Ölen zu begründen, die die Löslichkeit der Zielsubstanz vermindern.

Die Reihung der eingesetzten Modifier erfolgte nach der Polarität, die nach rechts hin abnimmt. Dieser Reihung entsprechend stellten sich sowohl die Aescinbeladungen als auch die Extraktbeladungen im modifizierten CO₂ ein, wobei bei Wasser als Modifier von einem zweiphasigen Fluidsystem ausgegangen werden muss.

Für die spezifische Ausbeute konnten die höchsten Werte für Ethanol erzielt werden, direkt gefolgt von Methanol. Die Werte liegen bei ungefähr 25 % bis 50 % der spezifischen Ausbeuten, die in der klassischen Extraktion erreicht wurden. Deutlich niedrigere Zahlenwerte, um ca. 50 % geringere, ergaben sich für iso-Propanol und Wasser. Im Gegensatz zur

Aescin- und Extraktbeladung wurde mit Wasser als Modifier die niedrigste spezifische Ausbeute erzielt. Hohe Werte in der spezifischen Ausbeute sind vorteilhaft, da sich ein geringerer Aufkonzentrierungs- und Reinigungsaufwand für die Zielsubstanz ergibt.

Daraus abgeleitet wurden im Weiteren die Untersuchungen mit Methanol als Modifier durchgeführt. Wasser wurde nicht berücksichtigt, um eine mögliche Zweiphasigkeit zu vermeiden.

Mit Hilfe von Methanol lassen sich die Aescinbeladungen in CO₂ bei den Soll-Bedingungen von 100 bar und 40 °C durch die Steigerung der Modifierbeladung im Bereich von 5 % bis ca. 25 % um das 3-fache erhöhen. Diese Erhöhung verläuft für den Modifierbereich in linearer Form.

Für die Extraktbeladung wurde ab ungefähr 10 % Methanol ein Maximum bei 2,5 g_{Extrakt}/kg_{CO₂} erreicht, was auch durch die weitere Modifierzugabe bis 25 % nicht gesteigert wurde.

Die Ergebnisse für die normierte Extraktbeladung in verdichtetem CO₂ im Druckbereich von 90 bar bis 220 bar bei 40 °C und der Zugabe von ca. 10 % Methanol als Modifier zeigt die Abbildung 4.7:

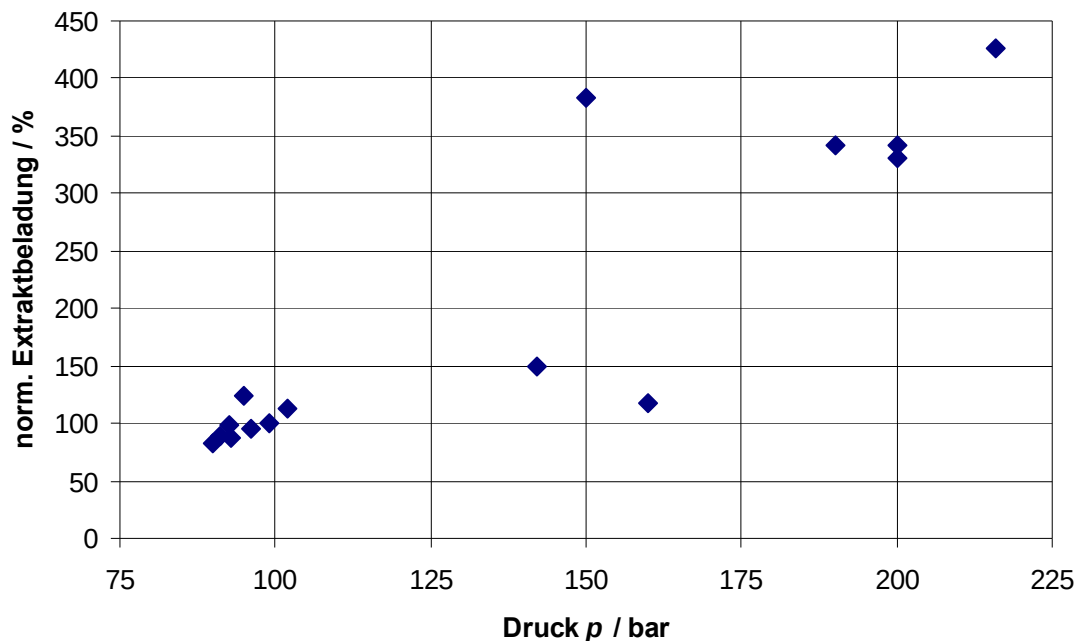


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der normierten Extraktbeladung in CO₂ vom Extraktionsdruck bei 40 °C und ca. 10 % Methanol-Modifierbeladung

Durch die vorgenommene Druckerhöhung konnte einhergehend mit der Dichtesteigerung des Lösungsmittels ein um über 300 %iger Anstieg der Extraktbeladung auf insgesamt 450 % bzw. rund 4 g_{Extrakt}/kg_{CO₂} erzielt werden. Da über 200 bar die Zunahme der CO₂-Dichte bei 40 °C immer geringer ausfällt, ist mit einem dementsprechenden Abflachen des Anstiegs in der Extraktbeladung zu rechnen.

Eine klare Auswirkung der Extrakt- auf die Aescinbeladung durch die Extraktionsdruck-erhöhung konnte nicht festgestellt werden.

Außerdem wurde noch die Auswirkung unterschiedlicher Gutfeuchten des in der Hochdruck-extraktion eingesetzten Kastanienmehls untersucht. Das trockenere Kastanienmehl wurde vor der Einwaage mit definierten Mengen an Wasser durch Besprühen versetzt und manuell durchmischt, bis sich eine homogene Verteilung ergab. Die Experimente wurden bei Soll-Bedingungen von 40 °C und 175 bar mit Methanol als Modifier durchgeführt.

Die Abhängigkeit der Aescin-, Extraktbeladung und der spezifischen Ausbeute soll anhand von Abbildung 4.8 diskutiert werden.

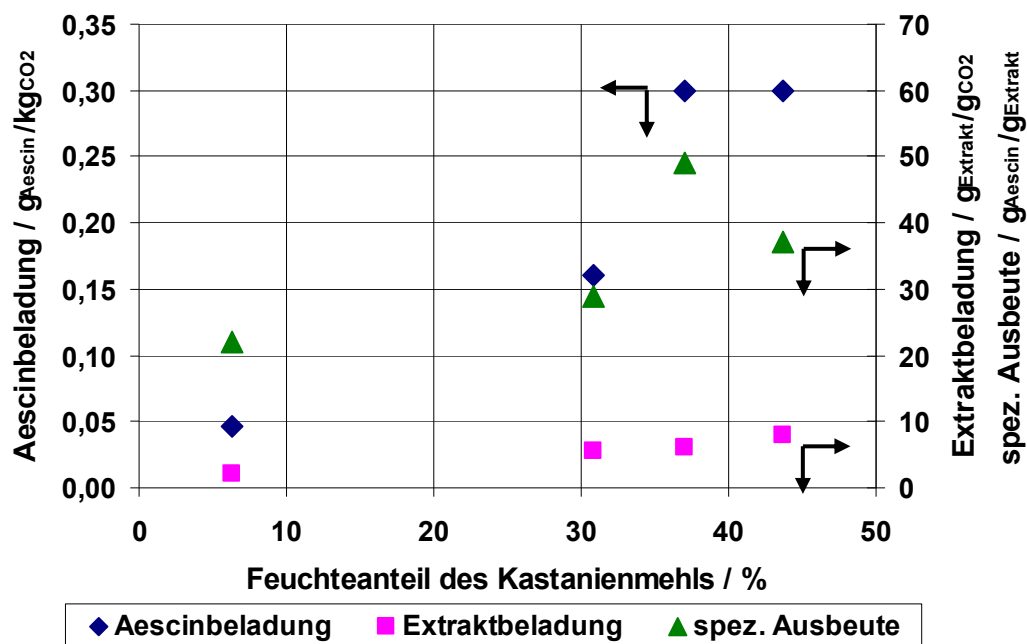


Abbildung 4.8: Abhängigkeiten der Aescin-, der Extraktbeladung und der spez. Ausbeute vom Feuchteanteil des in der Extraktion eingesetzten Kastanienmehls bei ca. 10 % Methanol-Beladung, 40 °C und ca. 175 bar

Durch die zusätzliche Befeuchtung des Kastanienmaterials kann ein positiver Effekt auf die drei aufgetragenen Parameter erzielt werden. Die Aescinbeladung konnte um rund das 7-fache gesteigert werden; die Extraktbeladung um ca. das 4-fache. Somit ergibt sich für die spezifische Ausbeute eine Steigerung auf 200 % bis 300 %. Der Absolutwert der Extraktbeladung von maximal 5 % konnte gegenüber dem oben aufgeführten Wert für das nur mit Methanol modifizierte CO₂ nochmals verdoppelt werden und liegt dadurch bei der Hälfte der in der klassischen Extraktion erreichten 10 % spezifischer Ausbeute.

Die Steigerung der Parameter in den Extraktionsexperimenten gegenüber den Experimenten mit dem lufttrockenen Kastanienmehl, das noch eine Restfeuchte von 6,3 % aufweist, kann auf Folgendes zurückgeführt werden: Das im CO₂ gelöste Methanol fungiert als Lösungsmittel, weshalb ein Teil des zugegebenen Wassers im Gas gelöst wird und ebenfalls als

Modifizier wirkt. Dadurch wird die Polarität des Lösungsmittelgemisches positiv beeinflusst.

4.2.2.2 Beladungsversuche mit R134a

Im Gegensatz zu den CO₂-Gleichgewichtsversuchen mit der realen Pflanzenmatrix wurde bei den Versuchen mit R134a neben der Variation von Modifizier/-beladung und Druck auch die Temperatur in einem engen Bereich von 30 °C bis 60 °C variiert.

Für reines, verdichtetes R134a ergab sich im Druckbereich von 50 bar bis ca. 275 bar bei 50 °C keine eindeutige Abhängigkeit für die Aescin- und Extraktbeladung. Die Werte lagen im Mittel um 0,0007 g_{Aescin}/kg_{R134a} und 0,0005 g_{Extrakt}/g_{R134a}, obwohl um 150 bar ein schwaches Maximum auftrat. Dies würde sich mit dem ermittelten Verlauf für das Beladungsverhalten von Aescin aus reinem Aescinpulver decken. Ebenso wie bei CO₂ stellten sich auch bei R134a bei der realen Pflanzenmatrix rund eine Zehnerpotenz niedrigere Beladungshöhen ein.

Die ermittelten Werte hinsichtlich der Aescinbeladung für die Temperaturvariation bei konstantem Druck und konstanter Modifizierbeladung sind in der folgenden Abbildung aufgetragen:

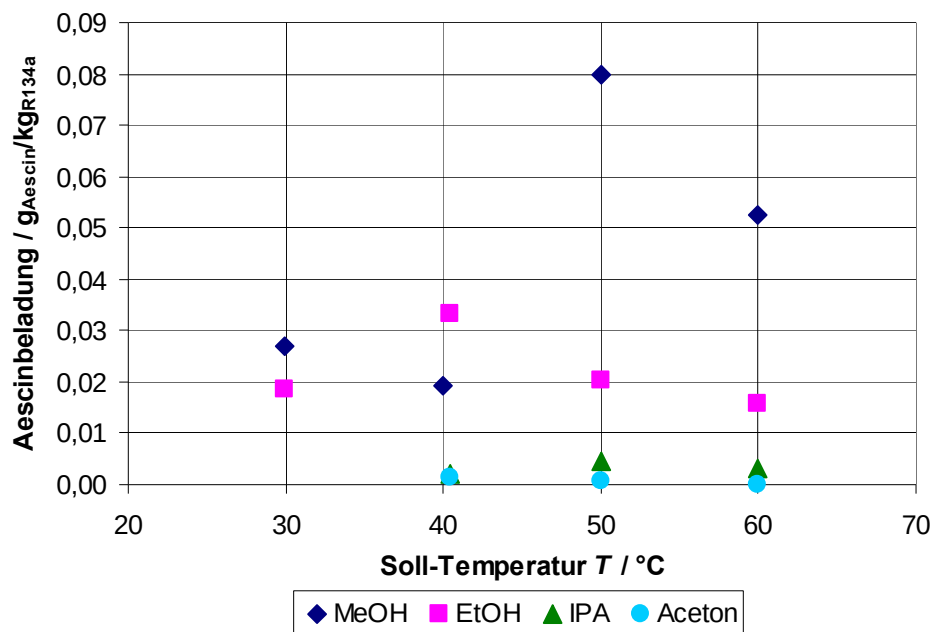


Abbildung 4.9: Darstellung der Aescinbeladung in R134a in Abhängigkeit von der Soll-Temperatur bei einem Soll-Druck von 125 bar und einer Soll-Modifizierbeladung von 4,5 %

Die im Vergleich zu den beiden zugegebenen Alkoholen Methanol und Ethanol unpolareren Modifizier iso-Propanol und Aceton liegen in der erreichbaren Aescinbeladung mit Abstand am niedrigsten. Sie sind vergleichbar mit den Werten, die in den Vorversuchen mit reinem

Aescinpulver und unmodifiziertem R134a erreicht werden konnten. Für die Erhöhung der Temperatur auf 60 °C ergibt sich tendenziell eine kleine Erhöhung für iso-Propanol, während sich für Aceton kein Einfluss ergibt.

Für Ethanol als Modifier stellt sich nach einem Maximum bei 40 °C ein fallender Kurvenverlauf mit der Temperatursteigerung ein, er beträgt aber mindestens das 5-fache von iso-Propanol bzw. das 12-fache von Aceton. Die Löslichkeitsabnahme bzw. Löslichkeitskonstanz im verdichteten Gas kann trotz des Anstiegs des substanzspezifischen Dampfdrucks mit dem überwiegenden bzw. ausgleichenden Einfluss erklärt werden, der aus der Dichtabnahme des modifizierten Gases herrührt.

Für den vierten verwendeten Modifier zeigt sich ein uneinheitliches Bild, da bei 40 °C der Wert von Ethanol-CO₂ unterschritten wird. Dafür liegen die Aescinbeladungen für 50 °C und 60 °C im Methanol-CO₂-Gemisch um ca. Faktor 4 höher.

Die entsprechenden Extraktbeladungen für diese Versuche wurden im Bereich von 0,3 g_{Extrakt}/kg_{R134a} bis 0,8 g_{Extrakt}/kg_{R134a} bestimmt, wobei hier wiederum im Gegensatz zur Aescinbeladung mit iso-Propanol, gefolgt von Aceton und Methanol die höchste Extraktbeladung erreicht werden konnten.

Da Methanol als Modifier unter Berücksichtigung von Aescin- und Extraktbeladung – also von der spezifischen Ausbeute – mit 4 % bis 18 % für alle drei Versuchstemperaturen gegenüber den drei anderen Modifiern maximal war, wurden vertiefende Experimente mit Methanol angeschlossen.

So wurde für den aufgespannten Temperaturbereich der Einfluss der Methanol-Modifizierbeladung bei ca. 100 bar untersucht, was in Abbildung 4.10 gezeigt ist.

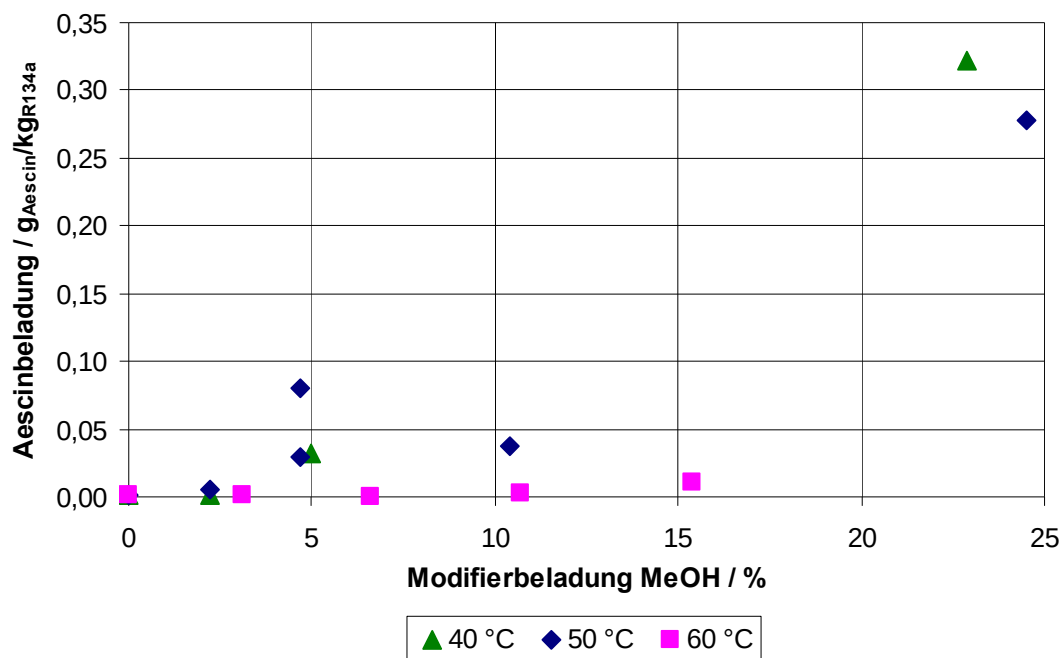


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Aescinbeladung in R134a von der Soll-Temperatur und der Methanol-Modifizierbeladung bei ca. 100 bar

Aus den Ergebnissen kann für den untersuchten Bereich unter Nicht-Berücksichtigung des Anfangsbereichs ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Aescineladung und Modifizierbeladung abgeleitet werden. Etwas höhere Aescineladungen stellen sich anscheinend bei 40 °C Extraktionstemperatur ein, welche aber bei 50 °C nur geringfügig darunter liegen. Durch die Einstellung einer Methanolbeladung im R134a auf knapp 25 g_{Methanol}/kg_{R134a} gelang gegenüber der Beladung mit ca. 2,5 g_{Methanol}/kg_{R134a} bzw. unmodifiziert eine Steigerungsrate von mehr als Faktor 50.

Deutlich abweichend davon sind die Werte für 60 °C. Selbst bei hohen Methanol-Zugaben zum verdichteten R134a, das unter diesen Betriebsbedingungen noch flüssig vorliegt, konnte keine signifikante Steigerung erzielt werden.

Ein gegenläufiges Bild – siehe Abbildung 4.11 – ergibt sich bei der Betrachtung der Extraktbeladung für die gleichen Versuche.

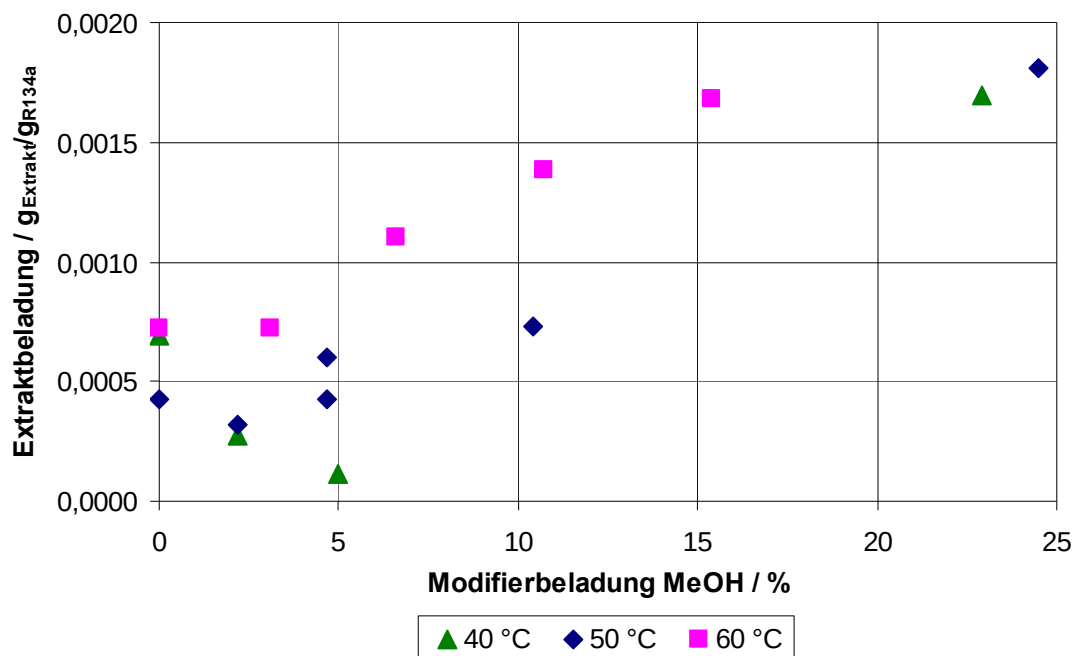


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Extraktbeladung von der Soll-Temperatur und der Methanol-Modifizierbeladung bei ca. 100 bar

Für die Extraktbeladung dreht sich die Reihung der Beladungshöhe hinsichtlich der drei betrachteten Temperaturen um. Im Bereich unter 5 % Modifizierbeladung ist erst ein Abfall und anschließend ein Wiederanstieg in den Beladungen zu beobachten. Dieser Abfall ist bei der Extraktionstemperatur von 40 °C besonders stark ausgeprägt, bei 50 °C noch erkennbar und bei 60 °C aber nicht mehr zu sehen.

Der Wiederanstieg verläuft auch für die Extraktbeladung in einem annähernd linearen Zusammenhang, wobei aufgrund der geringen Datenbasis für 40 °C die Aussage unter Vorbehalt getroffen werden muss.

Die Werte für die spezifische Ausbeute variierten im Bereich von 0,3 % bis rund 30 %, was gegenüber den spezifischen Ausbeuten in der klassischen Extraktion eine maximale Anreicherung um das 3-fache bedeutet; gegenüber der Extraktion mit CO₂ fällt diese Anreicherung noch höher aus.

Die gefundenen Abhängigkeiten der Aescin- und Extraktbeladungen von der Modifierbeladung mit Methanol treten, wie in Abbildung 4.12 aufgezeigt, auch für andere Druckbedingungen auf.

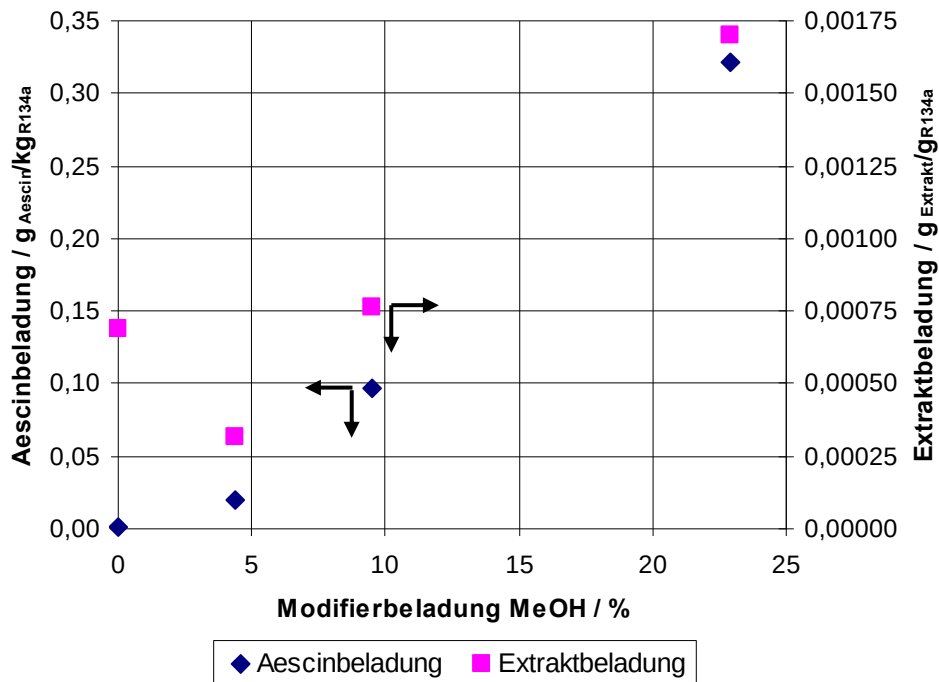


Abbildung 4.12: Einfluss der Modifierbeladung mit Methanol in verdichtetem R134a auf die Aescin- und Extraktbeladung bei 40 °C und ca. 130 bar

Es zeigte sich erneut ein linearer Zusammenhang zwischen Aescinbeladung und Methanolbeladung im R134a; ebenso ist der starke Einbruch in der Extraktbeladung auf ca. 50 % im Bereich geringer Modifierzudosierung auszumachen.

Die spezifische Ausbeute erreichte dagegen mit knapp 20 % gegenüber den Vergleichsdaten erneut hohe Werte.

Wird die normierte Extraktbeladung in R134a mit einer konstanten Methanol-Modifierbeladung in Höhe von ca. 10 % in Abhängigkeit vom Druck und zweier Soll-Temperaturen für den untersuchten Druckbereich aufgetragen, so ergibt sich das folgende Bild:

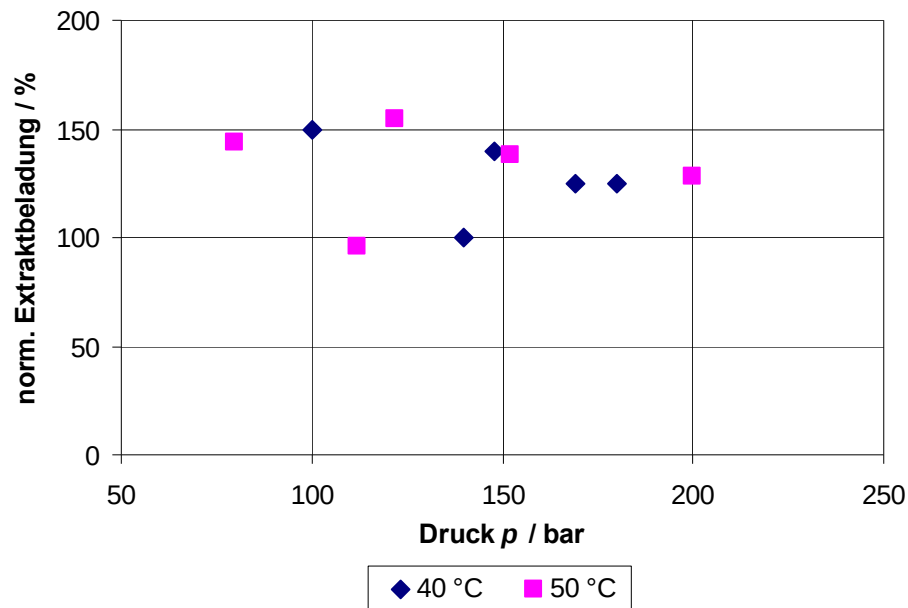


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der normierten Extraktbeladung in R134a vom Extraktionsdruck bei 40 °C und 50 °C Soll-Extraktionstemperatur und ca. 10 % Methanol-Modifizierbeladung

Die Extraktbeladung im verdichteten R134a verhält sich über den Druckbereich von 80 bar bis 200 bar annähernd gleich. Tendenziell scheinen die Beladungswerte mit steigendem Druck leicht abzunehmen. Dies gilt für beide Temperaturstufen. Eine Steigerung der Extraktbeladung mit erhöhter Temperatur stellt sich nicht ein; beide nehmen gleiche Werte mit maximal $1,2 \text{ g}_{\text{Extrakt}}/\text{kg}_{\text{R134a}}$ an.

Deutlich ausgeprägtere Verläufe mit den gleichen Tendenzen lassen sich auch in den entsprechenden Werten für die Aescineladung und die spezifische Ausbeute erkennen. Grundsätzlich bestätigen diese Ergebnisse noch einmal die Erkenntnisse aus den Vorversuchen mit R134a.

Der Verlauf bei 40 °C Extraktionstemperatur in Abbildung 4.13 steht im Kontrast zu den Ergebnissen mit CO_2 , bei denen sich eine deutliche Steigerung in der Extraktbeladung mit zunehmendem Druck ergab. Als Erklärung kann hierbei die Veränderung der Reindichte und die absoluten Größenordnungen dieser angeführt werden. Während sich bei CO_2 bei dieser Temperatur und im Druckbereich von 100 bar bis 200 bar die Reindichte um mehr als 30 % auf rund 840 kg/m^3 steigert, nimmt die R134a-Dichte mit ca. 1200 kg/m^3 bereits sehr hohe Dichtewerte ein, welche sich auch nur um weniger als 5 % mit der Druckzunahme ändern. Die Steigerung der Temperatur um 10 K bedingt nur eine absolute Abnahme der Dichte von R134a von unter 50 kg/m^3 .

Da bei den Untersuchungen mit CO_2 ein positiver Einfluss festgestellt wurde, wurde die Einsatzgutfeuchte des Kastanienmehls auch für die Gleichgewichtsbestimmung in R134a bei ausgewählten Bedingungen erhöht. In der nachfolgenden Tabelle wird ein Vergleich hinsichtlich der erreichten Aescineladung angestellt:

Tabelle 4.3: Gegenüberstellung der Aescinbeladungen in verdichtetem R134a für zwei verschiedene Kastanienmehlfeuchten bei 50 °C Soll-Temperatur und einer eingestellten MeOH-Modifizierbeladung von 10 %

Druck p bar	Aescinbeladung / $\text{g}_{\text{Aescin}}/\text{kg}_{\text{R134a}}$		Steigerungsrate -
	6,3 % Gutfeuchte	19,0 % Gutfeuchte	
80 / 75	0,0010	0,126	126
152 / 155	0,0030	0,127	42
200 / 200	0,0011	0,061	56

Durch das vorherige Anfeuchten können aufgrund der niedrigen Ausgangsbeladungen im luftgetrockneten Zustand sehr große Steigerungsraten in der Aescinbeladung erreicht werden. Als Begründung dient das gleiche Erklärungsmuster wie bei CO_2 , welches auf die Polaritätssteigerung des verdichteten Gasgemisches abzielt.

Zusammenfassend sind die Aescinbeladungen in R134a durchaus mit den Beladungen in CO_2 vergleichbar; ähnliches gilt für die Extraktbeladungen, wobei die jeweiligen Extrakte aber sehr wahrscheinlich nicht identisch in der Zusammensetzung sind. Für beide Gase zeigte sich außerdem ein positiver Einfluss von Methanol als Modifizier, besonders bei vorheriger Befeuchtung des Kastanienmehls.

Eine verbesserte Löslichkeit aufgrund der höheren Lösungsmittelpolarität, die R134a zugeschrieben wird, konnte aber nicht eindeutig festgestellt werden. Jedoch konnten durchaus erheblich höhere spezifische Ausbeuten erzielt werden, die sogar die entsprechenden Ausbeuten aus der Ultraschallextraktion übertrafen.

4.2.3 Beladungsversuche mit Zichorienwurzel

Vor der Bestimmung von realen Gleichgewichtsbeladungen von Inulin aus der Wurzelmatrix in CO_2 wurden im ersten Schritt wieder erst die grundsätzliche Löslichkeit und ein erster Modifiereinfluss durch Versuche mit dem reinen Inulinpulver abgeschätzt. Die Ist-Temperatur des Autoklaven-Systems variierte bei den Versuchsdaten zwischen 49,9 °C und 50,3 °C. Die dazugehörigen Versuchsergebnisse zeigt Abbildung 4.14:

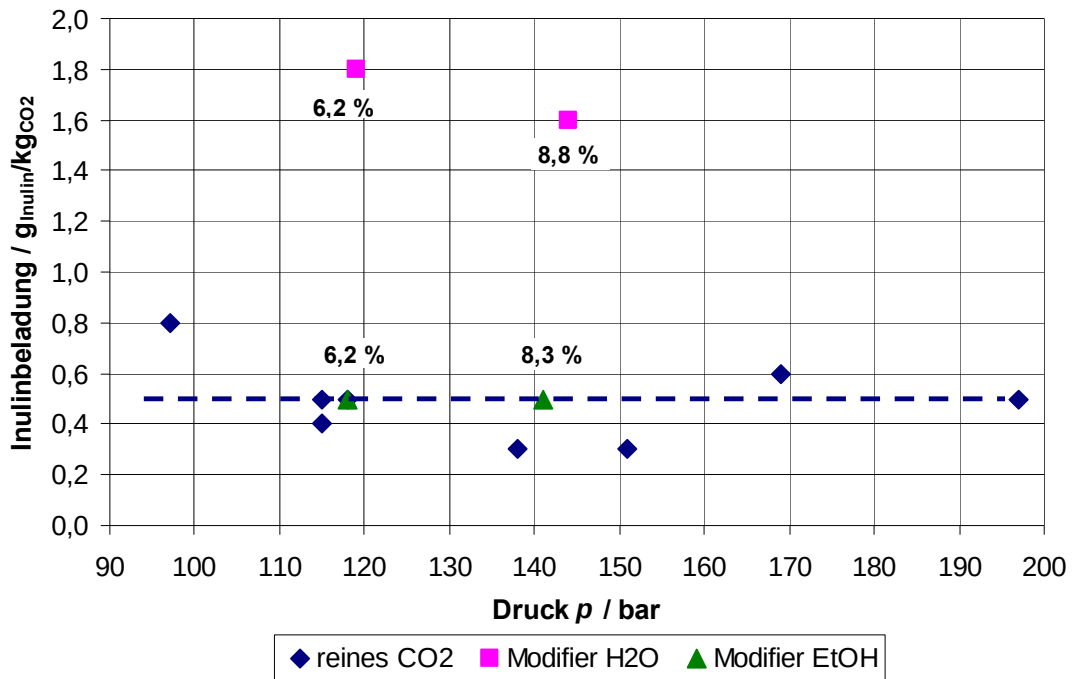


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Inulinbeladung in CO_2 vom Druck, vom eingesetzten Modifier und vom Modifieranteil für reines Inulinpulver bei einer Temperatur von ca. 50°C

Die Inulinbeladung scheint für den niedrigsten Druck mit $0,8 \text{ g}_{\text{Inulin}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ die höchste Beladung aufzuweisen, welche mit steigendem Druck allenfalls leicht abnimmt bzw. auf einem konstanten Niveau bleibt. Während die Zugabe von Ethanol mit einer Modifierbeladung von 6,2 % bzw. 8,3 % keinen positiven Einfluss aufweist, konnte über die Wasserzugabe mit ähnlichen Anteilen eine Steigerung der Beladung um über das 3-fache bewirkt werden. Hier muss aber erneut die wahrscheinlich vorliegende Zweiphasigkeit des Lösungsmittelsystems berücksichtigt werden. Die ermittelten Inulinbeladungen sind grundsätzlich gesehen unerwartet hoch.

Auf Vorversuche mit R134a konnte verzichtet werden, da sich bereits für CO_2 als Lösungsmittel eine Löslichkeit einstellte, wobei durch die erhöhte Lösemittelpolarität von einer mindestens gleich guten Löslichkeit ausgegangen werden kann.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des Modifiers für das reale Extraktionssystem mit den zerkleinerten Zichorienwurzeln nochmals umfassend für verdichtetes CO_2 untersucht. Hierfür wurden bei einem Systemdruck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C verschiedene flüssige Lösungsmittel mit einer massenmäßigen Sollbeladung von 6 % dem CO_2 beige-mischt. Die gewonnenen Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt:

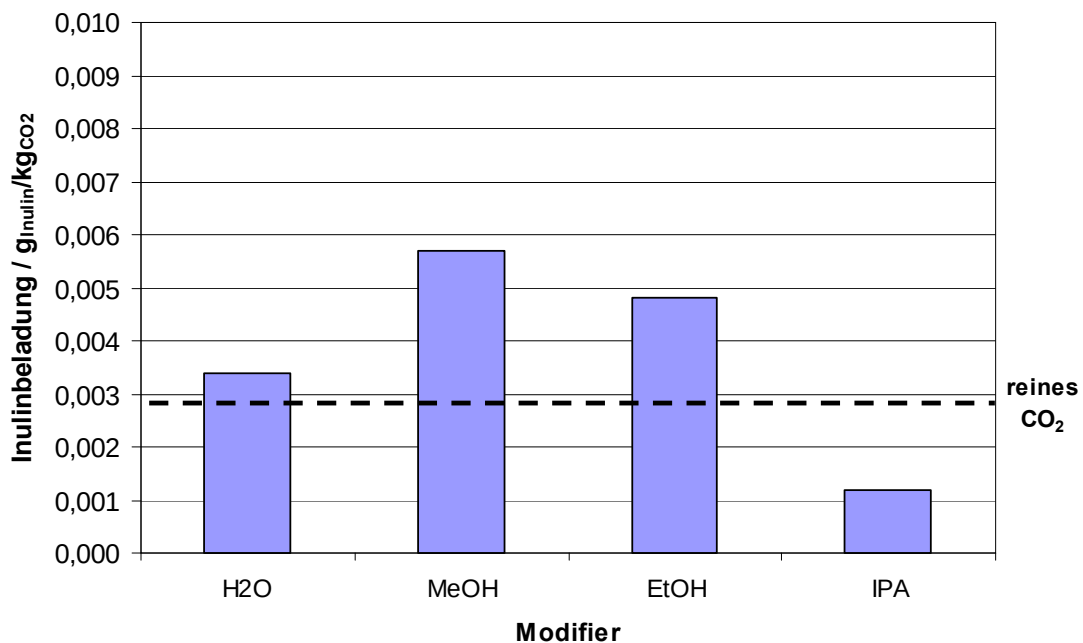


Abbildung 4.15: Inulinbeladung in CO₂ für die Zichorienextraktion in Abhängigkeit vom Modifizier bei 50 °C, 200 bar und ca. 6 % Modifizierbeladung

Bei Vorlage der realen Substanzmatrix ergibt sich für die erreichbaren Beladungswerte von Inulin bezüglich der Höhe ein deutlich niedrigeres Niveau.

Dies liegt zum einen daran, dass neben Inulin auch weitere, meist unpolare Pflanzenbestandteile wie Öle und Farbstoffe im CO₂ gelöst werden, die für eine Einlösung der polaren Substanz Inulin abträglich sind. Über die durchgeführten Versuche lag die Extraktbeladung im Bereich zwischen 0,3 g_{Extrakt}/kg_{CO2} und 4,8 g_{Extrakt}/kg_{CO2} und damit mindestens um Faktor 50 höher als für die erzielte Inulinbeladung.

Zum anderen wurde bei der Bestimmung der Inulinbeladung in den Beladungsversuchen der Zichorienwurzel die genauere Konzentrationsbestimmungsmethode mit Hilfe des Zucker-Testkits angewendet.

Aufgrund der vier eingesetzten Modifizier ergibt sich für die realen Extraktionsversuche ein differenzierteres Bild hinsichtlich des Einflusses auf die Beladung. Der in den Vorversuchen mit Inulinpulver noch nicht getestete Modifizierzusatz Methanol erzielte dabei die höchste Inulinbeladung. Diese war fast doppelt so hoch wie für Wasser als Modifizier, das nur etwas über der erreichten Inulinbeladung in reinem CO₂ lag. Ein Grund dafür könnte in der hohen Quellneigung des zerkleinerten, trockenen Wurzelmaterials gegenüber von Wasser liegen, welches dann nicht mehr als Modifizier zur Verfügung steht. Negativ scheint sich die Zugabe von iso-Propanol auf die Extrahierbarkeit von Inulin aus der Pflanzematrix auszuwirken.

In den nachfolgenden Versuchen wurde nun weitergehend der Einfluss von Methanol auf die Beladung untersucht. Dazu wurde die zugegebene Modifiziermasse bei den obigen Soll-Bedingungen verändert; die Abhängigkeiten der Inulin- und Extraktbeladung werden in der folgenden Abbildung aufgezeigt:

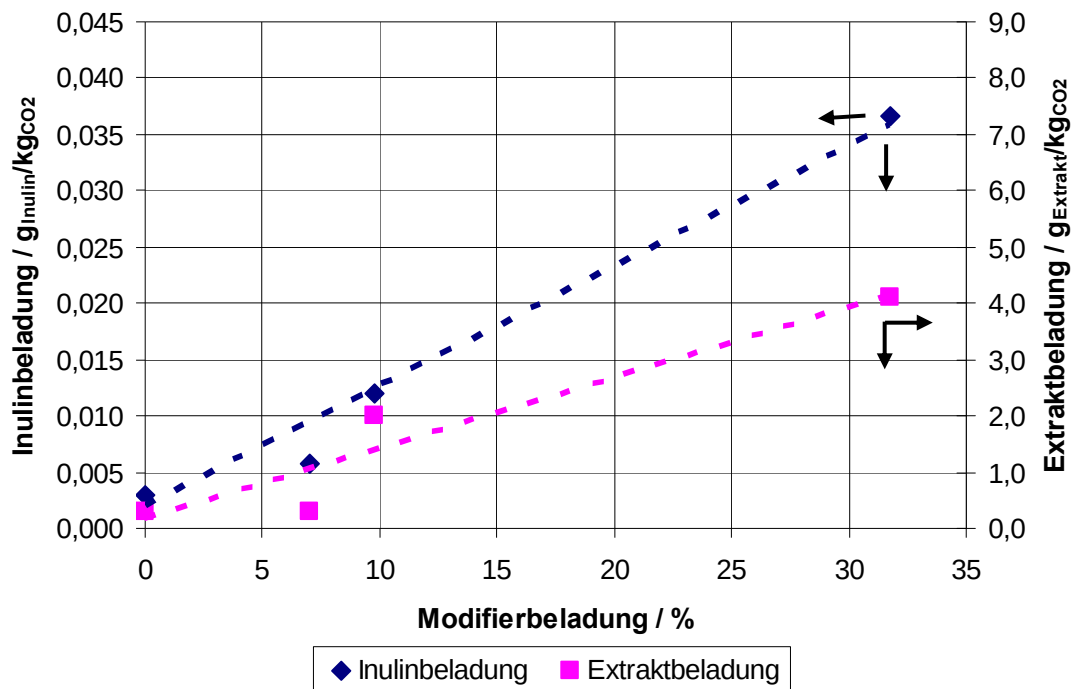


Abbildung 4.16: Einfluss der Modifizierbeladung an Methanol auf die Inulin- und die Extraktbeladung in modifiziertem CO₂ bei Sollbedingungen von 200 bar und 50 °C

Die Zugabe von bis zu 32 % an Methanol auf das reine, verdichtete CO₂ erlaubt eine im untersuchten Bereich nahezu lineare Beladungssteigerung an Inulin um ca. das 10-fache; analog verhält es sich auch mit der Extraktbeladung.

Um die erwartete, höhere Beladbarkeit des R134a zu überprüfen, wurden bei den gleichen Soll-Bedingungen von 50 °C und 200 bar ebenfalls Versuche mit unmodifiziertem und modifiziertem R134a durchgeführt. Abbildung 4.17 erlaubt dabei den Vergleich der beiden Lösungsmittel hinsichtlich der Inulin- und der Extraktbeladungen.

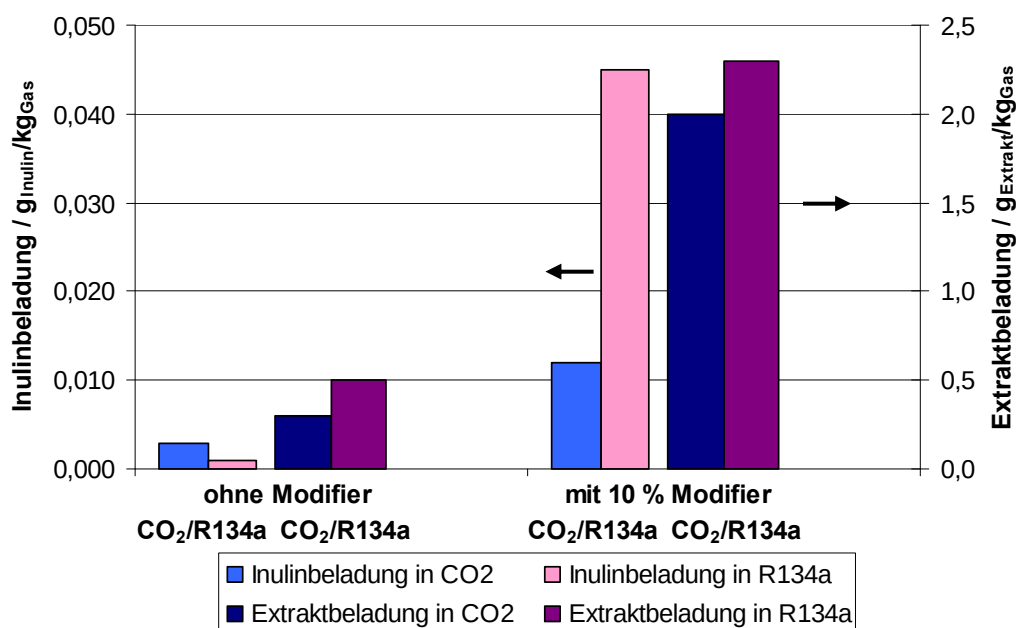


Abbildung 4.17: Vergleich der verdichteten Gase CO₂ und R134a (rein und mit ca. 10 % MeOH-Beladung) bezüglich der Inulin- und Extraktbeladung bei den Soll-Bedingungen von 50 °C und 200 bar

Bezüglich der Inulinbeladung in beiden verdichteten Gasen CO₂ und R134a ergibt sich ein uneinheitliches Ergebnis. Während das unmodifizierte CO₂ bei der Inulinbeladung ungefähr um das 4-fache vorne liegt, kehrt sich die Abhängigkeit bei dem mit jeweils 10 % Methanol modifizierten verdichteten Gas um, obwohl für beide Gase eine Beladungssteigerung an Inulin erreicht wird.

Die erreichte Extraktbeladung liegt dagegen in beiden Fällen für R134a etwas über der von CO₂. Für beide Lösungsmittel ergibt sich auch eine Steigerung im modifizierten Fall, wobei sich die Extraktbeladungen anzugleichen scheinen. Die jeweilige Extraktzusammensetzung kann jedoch nur in Hinblick auf das Inulin näher spezifiziert werden.

In den durchgeführten Experimenten war auffällig, dass sich der nachgewiesene Polymerisationsgrad des Inulins in den Extraktproben der Hochdruckextraktion vom Ausgangswert von 9 bzw. 11 auf durchschnittlich 4,4 mit einer Standardabweichung von $\pm 0,9$ verringerte. Es werden also bei der Extraktion mit verdichteten Gasen besonders die kürzerkettigen Inulinmoleküle und damit die vom Molekulargewicht her geringeren bevorzugt in Lösung gebracht. Dies bedeutet eine Fraktionierung hinsichtlich der Ausgangszusammensetzung.

4.3 Charakterisierung der Membranen

4.3.1 Dichtetest des Membranmoduls

Um die Dichtheit des neu konstruierten und gefertigten Membranmoduls an den Flanschen zur Umgebung und die interne Dichtheit zwischen der Permeat- und der Retentatseite zu

testen, wurde anstelle der keramischen Membran ein Edelstahlrohr mit gleichen Abmessungen eingebaut. Der Permeatraum wurde bei Umgebungsdruck durch ein Ventil abgesperrt und der Feedraum mit dem maximal zulässigen Druck von 200 bar an Kohlendioxid beaufschlagt. Dabei stieg der permeatseitige Druck trotz des erheblichen Druckgefälles innerhalb einer Stunde nicht an, weshalb auf die interne Dichtheit geschlossen wurde.

Die Dichtheit der Flansche nach außen konnte durch ausbleibende Blasenbildung unter Wasser validiert werden.

Als geeignetes Dichtungspolymer wurde NBR-70 ermittelt, das auch bei den späteren Versuchen zum Einsatz kam und welches nach Literaturangaben nur eine verhältnismäßig geringe Quellung in Kohlendioxid aufweist [Romp-1996]. Es ist ebenfalls weich genug, um die spröde Rohrmembran beim Verspannen nicht zu beschädigen.

Die geeignete Schnurstärke der NBR-O-Ringe wurde ebenfalls in Vorversuchen bestimmt.

4.3.2 Permeationsversuche

In den durchgeführten Permeationsversuchen wurden die Permeabilitäten der unterschiedlichen Membranen unter Variation der Temperatur, des Feeddrucks, des Gases und des Massenstroms ausgehend von den in Abhängigkeit vom Differenzdruck aufgenommenen Reingasfluxe bestimmt. Die Ergebnisse daraus werden in den folgenden Unterkapiteln dargestellt.

4.3.2.1 Permeationsversuche für Kohlendioxid

Nachfolgend werden die Versuchsergebnisse in Abhängigkeit von den oben genannten Betriebsparametern für das verdichtete Gas Kohlendioxid für die beiden Kompositmembranen – mit TiO_2 bzw. SiO_2 als trennaktive Schicht – diskutiert.

Trennschichtmaterial TiO_2

- EINFLUSS DES DIFFERENZDRUCKS

Die nachfolgende Abbildung 4.18 zeigt exemplarisch den graphischen Verlauf des CO_2 -Fluxes und der Membranpermeabilität in Abhängigkeit vom Differenzdruck über der Membran bei 175 bar und 25 °C.

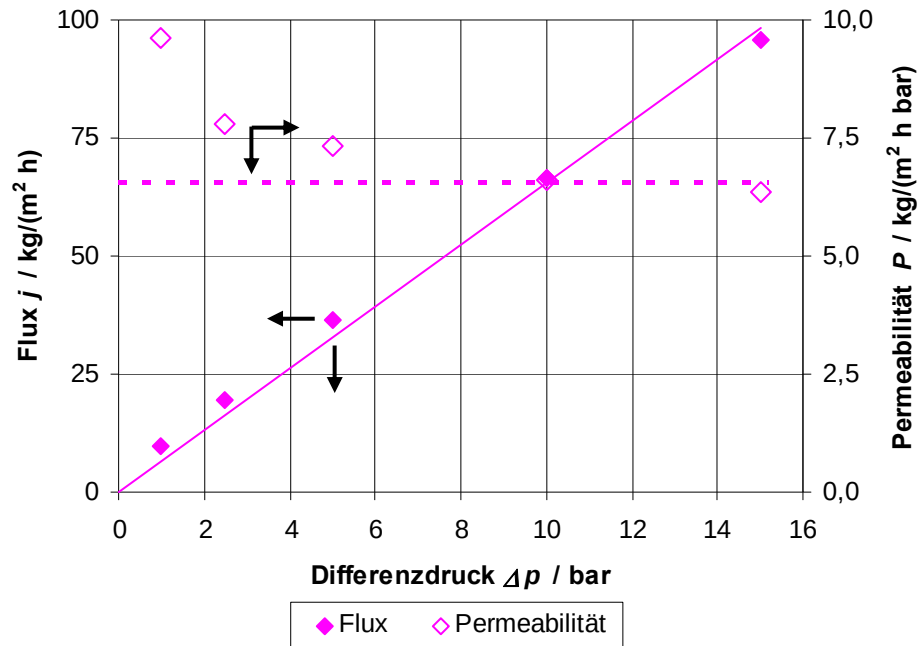


Abbildung 4.18: Beispielhafter CO₂-Flux und Membranpermeabilität in Abhängigkeit vom Differenzdruck bei 175 bar und 55 °C

Wie das Diagramm zeigt, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des CO₂-Fluxes vom eingestellten Differenzdruck. Solche Abhängigkeiten ließen sich bei allen durchgeführten Permeationsexperimenten für die eingestellten Betriebsparameter, wie z.B. Druck und Temperatur, aufnehmen.

Die Steigung der Ursprungsgeraden in Abbildung 4.18, die ein Bestimmtheitsmaß von 0,9915 besitzt, entspricht dabei der mittleren Permeabilität der Membran für CO₂. Es ergibt sich im Beispiel ein Zahlenwert von 6,6 kg/(m² h bar). Das Bestimmtheitsmaß bewegt sich für alle durchgeführten Versuche in der oben genannten Größenordnung.

Der Verlauf der aus den jeweiligen Fluxen mit den mittleren Druckdifferenzen über der Membran berechneten Einzelpermeabilitäten stellte sich jedoch nicht als konstant dar. Sie näherte sich von höheren bzw. tieferen Werten einem konstanten Wert an – meist ab 5 bar Druckdifferenz. Die größeren Abweichungen der Permeabilitäten in Höhe von ca. 25 % liegen wahrscheinlich im größeren relativen Fehlereinfluss aus der Druck- und der Fluxmessung bei kleinen Druckdifferenzen und in evtl. auftretenden Resteinfahreffekten begründet.

- EINFLUSS DER MEMBRANKONDITIONIERUNG

Da sich durch Adsorptionseffekte in der Membranpore der zur Verfügung stehende Durchmesser – man spricht vom effektiven Porendurchmesser – gegenüber dem nominellen Durchmesser verkleinert, wurde versucht, diesen durch eine Ausgangskonditionierung der Membran vor dem Einbau zu beeinflussen. Dazu wurde die Membran nach dem Ausheizen vor dem Einbau über Nacht in einem Klimaschrank mit einer definierten relativen Feuchte gelagert bzw. mit Methanol durchfeuchtet.

Die Abbildung 4.19 zeigt den Einfluss der untersuchten Konditionierungsarten auf den CO_2 -Flux durch die TiO_2 -Kompositmembran bei 150 bar und 55 °C.

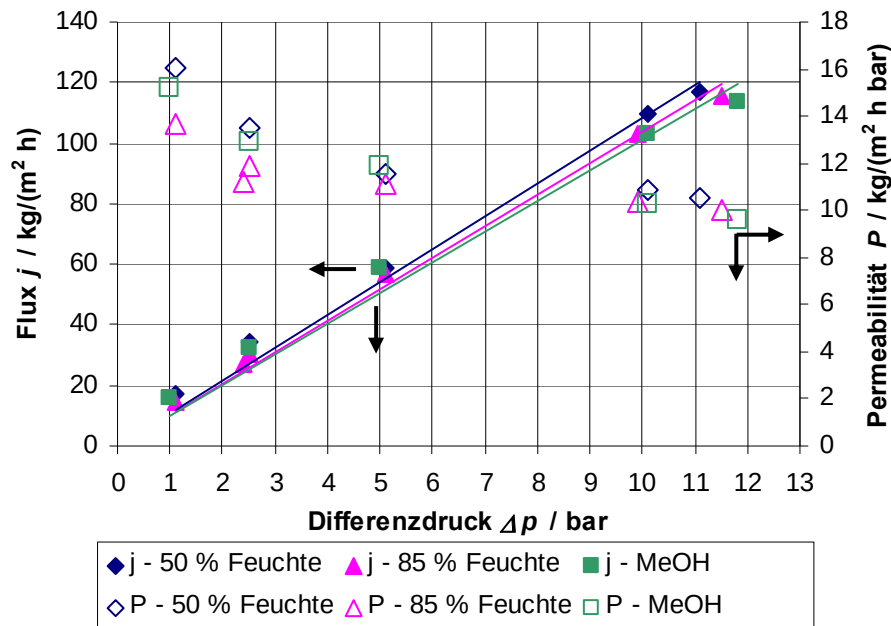


Abbildung 4.19: Abhängigkeiten des CO_2 -Fluxes und der Permeabilität von der Druckdifferenz und der Konditionierungsart bei 150 bar und 55 °C

Es ergibt sich für die drei Ausgangskonditionierungsarten eine lineare Abhängigkeit von der Druckdifferenz, die über der Membran anliegt.

Die Fluxe sind dabei ebenso wie die errechneten mittleren Permeabilitäten mit 10,1 $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$, 10,4 $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ und 10,8 $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ nahezu identisch, so dass durch diese Art der Membrankonditionierung im Vorfeld der Flux der verdichteten Gase nicht beeinflusst werden konnte.

Jedoch zeigte sich in den Permeationsexperimenten, dass es zu einer Veränderung des effektiven Porendurchmessers kam. Dies ergab sich aus einem starken Abfall der maximal einstellbaren Druckdifferenz, die teilweise mit der Zeit nicht mehr vorhanden war, und einer damit einhergehenden Steigerung der Membranpermeabilität.

Da interne Undichtigkeiten im Modul und strukturelle Schäden in der trennaktiven Schicht ausgeschlossen werden konnten, kann von einer Veränderung der Adsorptionsschichten in der Pore ausgegangen werden. Dieses Phänomen lag teilweise auch bei fabrikneuen Membranen vor.

Das Verhalten verschiedener TiO_2 -Kompositmembranen vom gleichen Typ in den Permeationsexperimenten ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

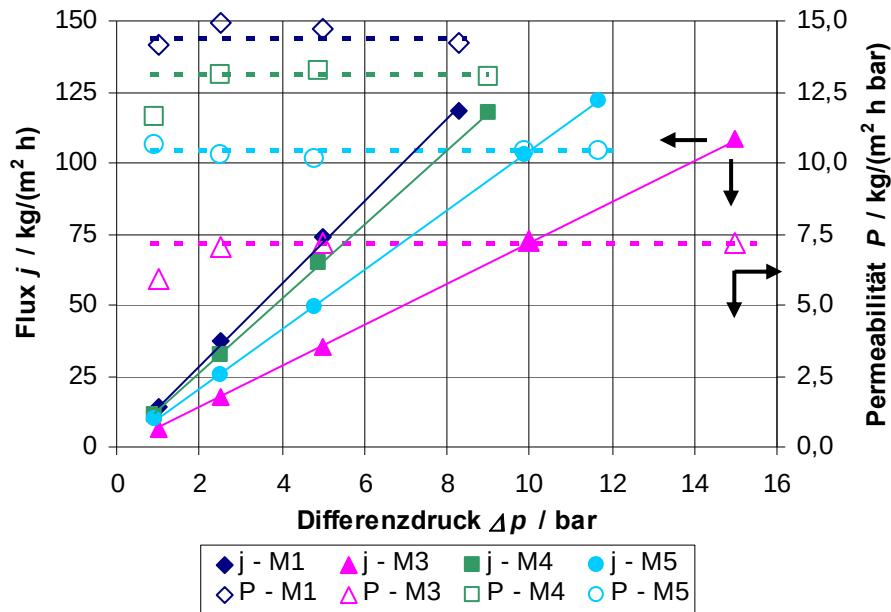


Abbildung 4.20: Abhängigkeiten des CO₂-Fluxes und der Permeabilität von der Druckdifferenz und der eingesetzten TiO₂-Membran bei 100 bar und 35 °C

Für die vier verschiedenen, typengleichen TiO₂-Membranen, die über den gesamten Zeitraum der Untersuchungen vom Hersteller bezogen und in den Versuchen eingesetzt wurden, ergab sich in der Höhe des Fluxes ein unterschiedliches Bild – jedoch sind alle Verläufe als linear anzusehen. In Werten ausgedrückt, variierte die Permeabilität für die Membranen um den Mittelwert von 11,3 kg/(m² h bar) um ungefähr $\pm 30\%$.

Als Gründe dafür können die nicht identische Porengrößenverteilung aufgrund der unterschiedlichen Produktionschargen, die zwischenzeitliche Reduzierung der Stützsichten von 7 auf 5 sowie zusätzliche Veränderungen im Produktionsprozess durch den Hersteller und die bereits oben aufgeführten unterschiedlichen Belegungsgrade der Membran angeführt werden. Die angedachten Versuche mit einer institutseigenen Hochdruckmikrowaage zum Adsorptionsverhalten der Membranen konnten aufgrund ungenügender Probenvorbereitung und apparativer Probleme nicht durchgeführt werden.

Um die oben benannte, erhebliche Schwankungsbreite zu minimieren, vergleichbare Bedingungen in den späteren Experimenten herzustellen und somit verlässliche Messdaten zu generieren, wurden drei wesentliche Maßnahmen ergriffen:

Die Membranen wurden vor dem Einbau und in regelmäßigen Abständen bei mindestens 150 °C über Nacht im Trockenschrank ausgeheizt und im Anschluss daran direkt im Modul verbaut. Dort verblieben sie dauerhaft unter Druck, um eine konkurrierende Adsorption von Fremdgasen an der Membran zu verhindern. Außerdem wurden die Permeationsexperimente mit jeweils derselben Membran durchgeführt, um die weiteren Einflussmöglichkeiten auszuschließen.

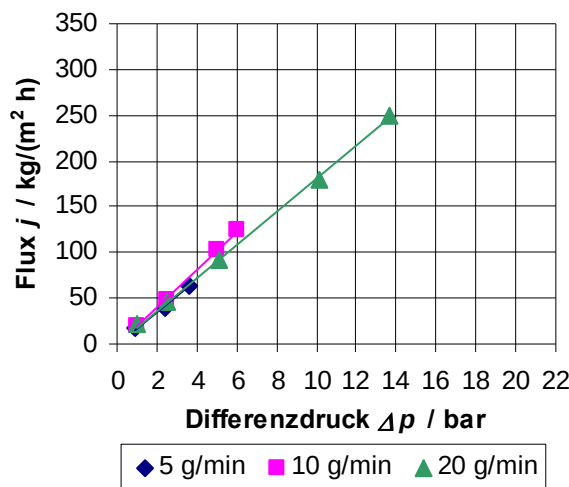
- EINFLUSS DER STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT

Um einen möglichen Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Permeation zu untersuchen, wurde bei 90 bar der Massenstrom von 5 g/min in 3 Stufen jeweils verdoppelt.

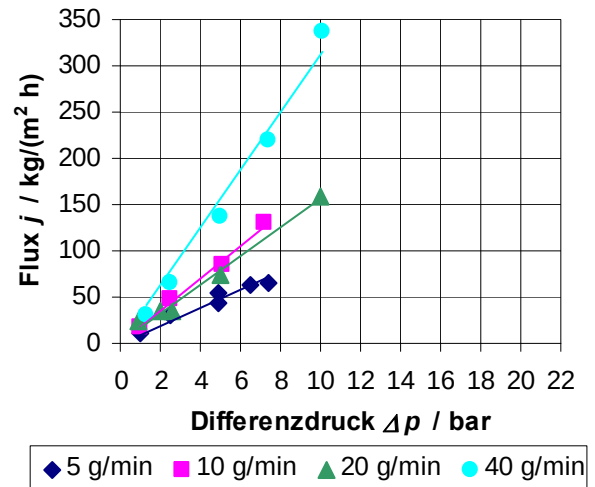
Eine Betrachtung des Gasmassenstroms von 40 g/min erfolgte jedoch nur für die vorgewählte Standardtemperatur von 35 °C, da der Versuchsaufbau durch die Limitierung der Pumpenförderung, des notwendigen Wärmeeintrages an den Entspannungsventilen und auch durch die notwendige Verschaltung von Gasuhren an die anlagentechnischen Grenzen kam.

Die Verläufe sind im Folgenden für die vier gewählten Feedtemperaturen dargestellt:

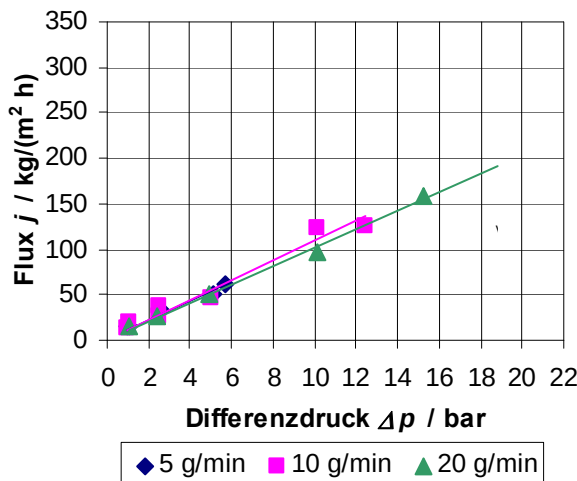
a) $T_{\text{Feed}} = 25\text{ °C}$



b) $T_{\text{Feed}} = 35\text{ °C}$



c) $T_{\text{Feed}} = 45\text{ °C}$



d) $T_{\text{Feed}} = 55\text{ °C}$

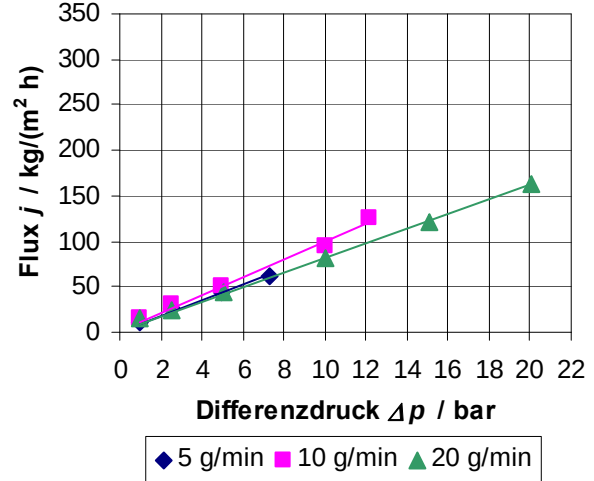


Abbildung 4.21: CO₂-Flux in Abhängigkeit vom Differenzdruck, vom Feedstrom und von der Feedtemperatur bei einem Feeddruck von 90 bar

Die Fluxe verhalten sich, wie bereits vorher erwähnt, linear in Abhängigkeit vom Differenzdruck. Für die drei Temperaturen 25 °C/ 45 °C/ 55 °C ergeben sich für die Feedströme 5 g/min bis 20 g/min im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Anstiege. Es liegt somit

unter diesen Betriebsparametern keine Abhängigkeit vom Feedstrom vor.

Anders verhält sich dieses jedoch bei der Feedtemperatur von 35 °C. Während sich der graphische Verlauf für den Feedstrom von 10 g/min und 20 g/min identisch verhält, ergibt sich für 5 g/min eine um ungefähr die Hälfte reduzierte Permeabilität. Die Permeabilität für den Massenstrom des verdichteten Gases bei 40 g/min beträgt circa den doppelten Wert.

Dieses Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes, insbesondere der kritischen Temperatur, kann eventuell mit Wärmeeffekten begründet werden, die durch die starke Veränderung der Stoffeigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit und -kapazität in diesem Bereich hervorgerufen werden können und die für die höheren Strömungsgeschwindigkeiten besser ausgeglichen werden.

Die weiteren Untersuchungen zum Permeationsverhalten wurden nun mit einem Feedstrom von 10 g/min durchgeführt.

- EINFLUSS DES DRUCKS

Da gerade im Bereich des kritischen Punktes bzw. beim Überschreiten ein starker Einfluss durch die Zustandsänderung denkbar ist, wurden Experimente bei einem Systemdruck mit 75 bar knapp oberhalb des kritischen Drucks und zwei Temperaturen im nahekritischen Bereich gewählt. Abbildung 4.22 zeigt die CO₂-Fluxe und die Permeabilitäten um den kritischen Punkt.

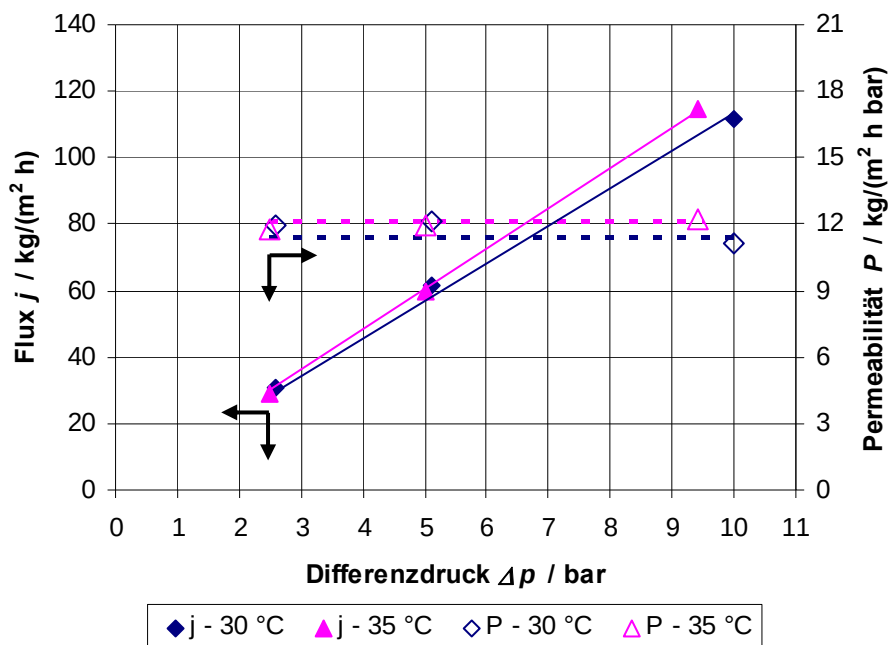


Abbildung 4.22: CO₂-Flux und Permeabilität der TiO₂-Kompositmembran im nahekritischen Bereich

Die dargestellten Verläufe zeigen für die beiden nahekritischen Temperaturen von 30 °C und 35 °C eine geringe, 6 %ige Abweichung, die auf die Temperaturerhöhung des Feedstroms zurückzuführen ist.

Die Unterschreitung des kritischen Drucks auf der Permeatseite und der damit verbundene

Zustandswechsel haben somit keinen Einfluss auf die lineare Abhängigkeit des CO_2 -Fluxes vom anliegenden Differenzdruck.

Ebenso ergibt sich aus der graphischen Darstellung in der Nähe des kritischen Punktes keine Veränderung des Permeationsverhaltens.

Für den aufgespannten Versuchsraum zeigt die nachfolgende Abbildung das Verhalten der mittleren CO_2 -Permeabilität der TiO_2 -Kompositmembran in Abhängigkeit vom Feeddruck und von der Feedtemperatur:

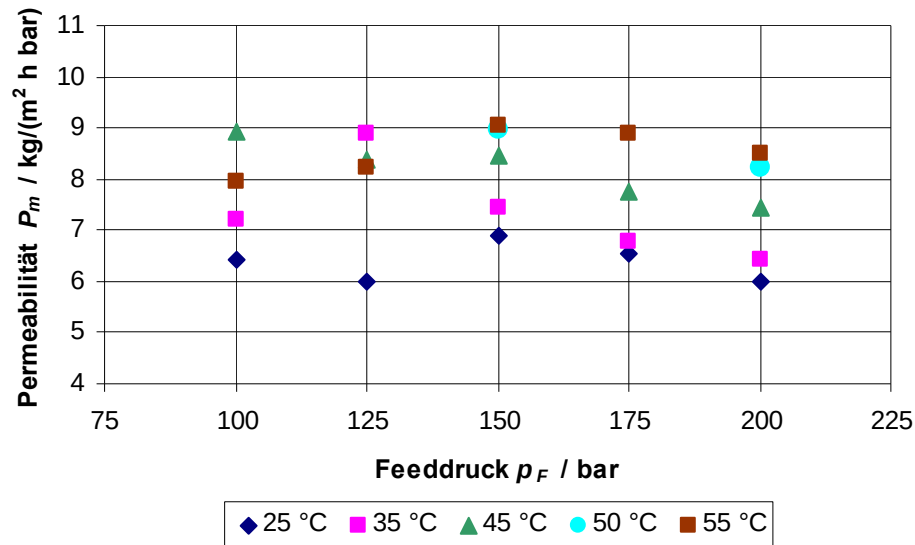


Abbildung 4.23: Mittlere CO_2 -Permeabilität der TiO_2 -Kompositmembran in Abhängigkeit vom Feeddruck und von der Feedtemperatur

Die aufgetragenen Werte für die mittleren Permeabilitäten sind, wie oben bereits gezeigt, jeweils mit mehreren Fluxverlaufskurven in Abhängigkeit vom Differenzdruck hinterlegt.

Für den aufgetragenen Feeddruckbereich können folgende generelle Aussagen abgeleitet werden: Die ermittelten mittleren Permeabilitäten liegen für den Untersuchungsbereich zwischen $6 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ und $9 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$, also zwischen 100 % und 150 %. Es stellt sich für die erzielten Permeabilitäten die Höhe der Werte ab 150 bar Feeddruck nach dem Temperaturniveau ein. Darunter kommt es zu Überschneidungen der temperaturabhängigen Permeabilitätskurven.

Die Steigerung des Feeddrucks und die damit einhergehende Zunahme der Fluidichte haben im Rahmen der Schwankungsbreite wider Erwarten nur geringen Einfluss auf die Permeabilität von Kohlendioxid. Im Mittel betragen die Permeabilitätsänderungen weniger als 10 %. Beträgt die Dichtezunahme bei 25 °C nur ca. 12 % auf $914,2 \text{ kg}/\text{m}^3$, so ist diese bei der Druckerhöhung von 100 bar auf 200 bar für 55 °C mit ungefähr 132 % auf $754,7 \text{ kg}/\text{m}^3$ erheblich. Hinsichtlich der dynamischen Viskositätsänderung überwiegt diese gegenüber der Dichteänderung in relativer Betrachtung mit ca. 28 % bei 25 °C bzw. 147 % bei 55 °C.

Wird die vorliegende Fluidichte auf die entsprechende dynamische Viskosität bezogen, wie

es als Term auch in den genannten Stofftransportgleichungen (Seite 48 ff.) vorkommt, so ergibt sich für die durchgängig untersuchten Feedtemperaturen das folgende Bild:

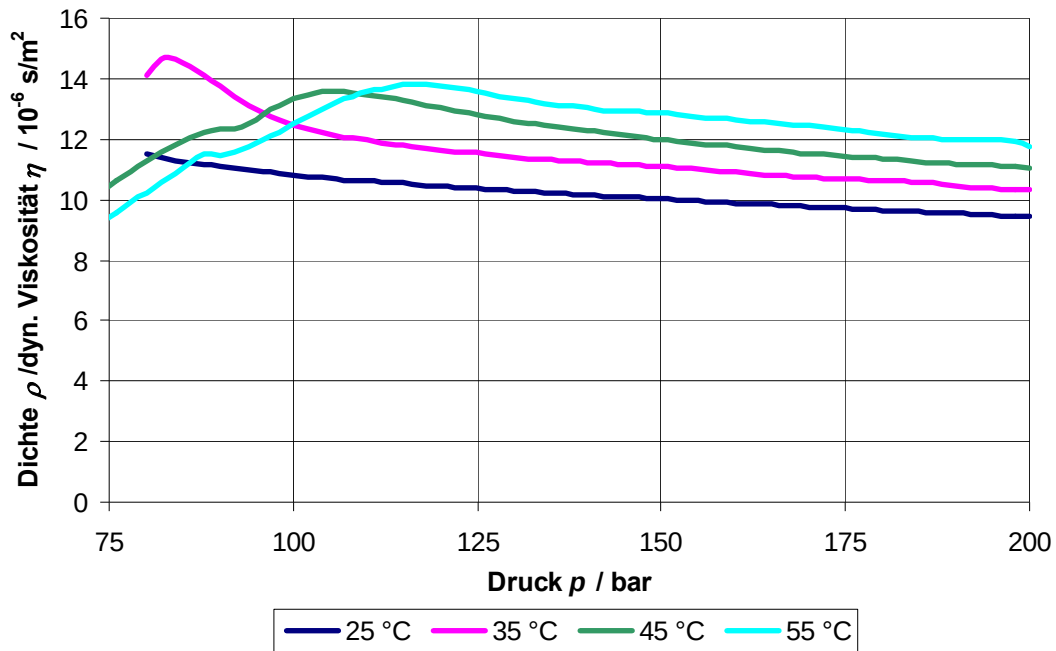


Abbildung 4.24: Darstellung des Verhältnisses der Dichte und der dynamischen Viskosität als Funktion des Drucks und der Temperatur

Das aufgetragene Verhältnis ist dabei gleich dem reziproken Wert der kinematischen Viskosität. Im Vergleich mit den ermittelten mittleren Permeabilitäten scheint sich ein ähnlicher Verlauf in Reihung und Relation einzustellen, nur etwas im Druck verschoben. Somit wären Unterschiede im Bereich von ca. 33 % erklärbar. Außerdem lässt sich aus Abbildung 4.24 ableiten, dass das flüssige CO₂ bei der unterkritischen Temperatur von 25 °C die geringste Änderung erfährt. Dies ist deckungsgleich mit dem ermittelten mittleren Permeabilitätsverlauf.

Eine Verkürzung auf den Zusammenhang hinsichtlich des Verhältnisses ist jedoch nicht angezeigt, da neben den berücksichtigten Größen auch noch Veränderungen in den Fluid-Membran-Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Als mögliche wichtige Größe kann neben den Adsorptionseigenschaften die Dielektrizitätskonstante aufgeführt werden, die die Lösungsmittelpolarität beschreibt.

- EINFLUSS DER TEMPERATUR

Die nachfolgende Abbildung 4.25 stellt die obigen Ergebnisse für die mittlere CO₂-Permeabilität der TiO₂-Kompositmembran in der zweiten Schnittebene, also in Abhängigkeit von Feedtemperatur und vom Feeddruck dar.

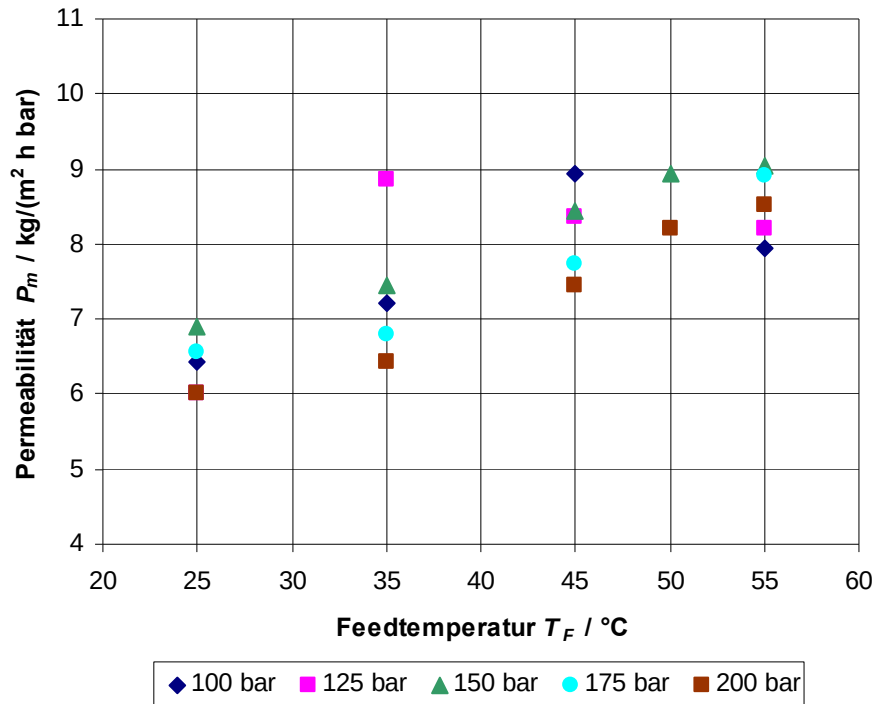


Abbildung 4.25: Mittlere CO_2 -Permeabilität der TiO_2 -Kompositmembran in Abhängigkeit von der Feedtemperatur und vom Feeddruck

Betrachtet man nicht die isotherme Dichtezunahme, sondern die isobare, so ergeben sich noch größere Unterschiede als bereits oben aufgezeigt: Bei 100 bar beträgt sie ca. 150 % auf $817,6 \text{ kg/m}^3$ für die Reduzierung der Temperatur von 55 °C auf 25 °C ; bei 200 bar fällt sie mit 21 % auf $914,5 \text{ kg/m}^3$ ins Gewicht.

Für die dynamische Viskosität betragen die Veränderungen entsprechend 191 % bzw. 51 %. Im Verhältnis der beiden Stoffparameter relativieren sich jedoch diese Änderungsraten wieder, fallen aber insgesamt höher aus als bei der isothermen Betrachtung.

Dies spiegelt sich auch in den mittleren Permeabilitäten wider, die in Abhängigkeit von der Temperatur einer stärkeren Steigerung für die jeweiligen Druckstufen unterliegen. Die Zunahme liegt zwischen rund 30 % und 40 %, während sich die isotherme zwischen 15 % und 20 % bewegt.

Beim mittleren Permeabilitätswert bei 125 bar und 35 °C handelt es sich um einen Ausreißer, wie anhand der Abbildung 4.23 und der Abbildung 4.25 abgeleitet werden kann.

In der abschließenden, dreidimensionalen Auftragung (Abbildung 4.26) der ermittelten mittleren Permeabilitäten in Abhängigkeit von den Feedbedingungen, namentlich Druck und Temperatur, können die getroffenen Aussagen nochmals nachvollzogen werden.

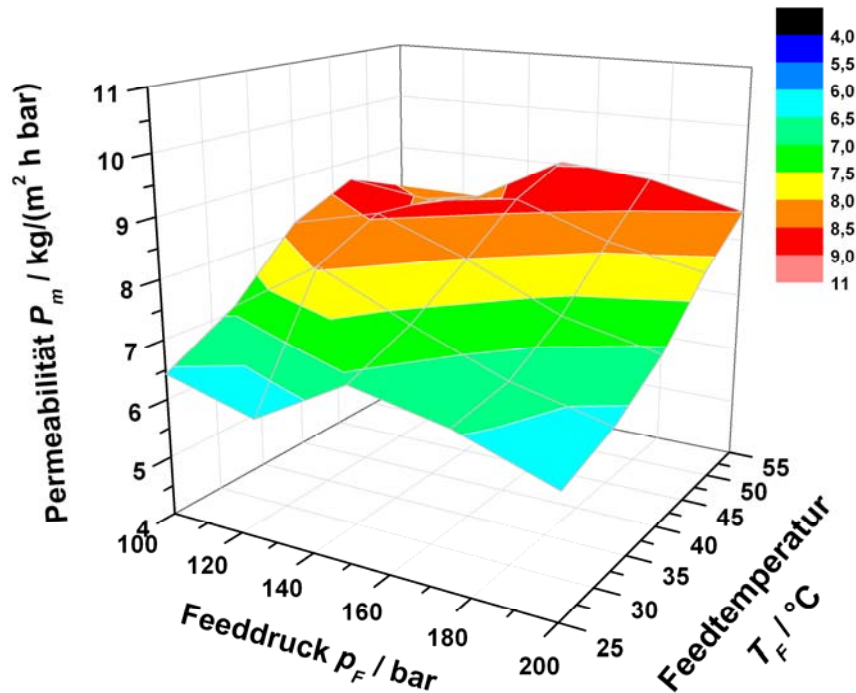


Abbildung 4.26: Übersichtsdarstellung der mittleren Permeabilitäten für die TiO_2 -Kompositmembran in Abhängigkeit von der durchgeführten Feeddruck- und Feedtemperaturvariation

Es zeigt sich in der Gesamtdarstellung der Werte nochmals die gegenüber dem Feeddruck wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit der mittleren CO_2 -Permeabilität für die TiO_2 -Kompositmembran.

Trennschichtmaterial SiO_2

In Abbildung 4.27 ist für Kohlendioxid der Flux durch die SiO_2 -Kompositmembran bzw. die Permeabilität der Membran für zwei Druckstufen bei einer Betriebstemperatur von 55 °C gezeigt.

Die Aufnahme von Fluxen und Permeabilitäten bei den Temperaturstufen des Feed unter 55 °C konnte nicht durchgeführt werden, da keine konstante Einstellung des Feedstroms und des Differenzdrucks möglich war. Es traten während der Versuchsdauer fast durchgehend, teilweise erhebliche, Differenzdruckschwankungen auf, die mit Verblockungserscheinungen in der Membran durch anfangende Kapillarkondensation begründet werden können.

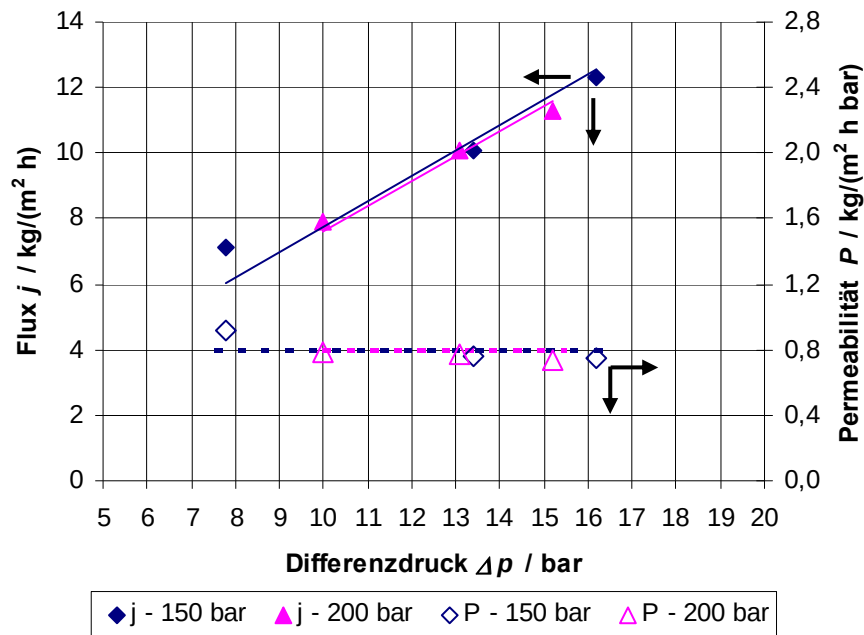


Abbildung 4.27: CO₂-Flux und Permeabilität der SiO₂-Kompositmembran in Abhängigkeit vom Differenzdruck und vom Feeddruck bei 55 °C

Auch beim Einsatz der SiO₂-Membran unter Hochdruckbedingungen ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Kohlendioxid-Fluxes durch die Membran in Abhängigkeit vom Differenzdruck.

Dabei besitzt die Erhöhung des Feeddrucks keinen Einfluss auf den Flux bzw. die Permeabilität. Für beide Druckstufen liegt die mittlere Membranpermeabilität bei 0,8 kg/(m² h bar).

Den Vergleich der Fluxes beider eingesetzten Kompositmembranen – TiO₂- und SiO₂-Al₂O₃ – unter den gleichen Randbedingungen zeigt Abbildung 4.28:

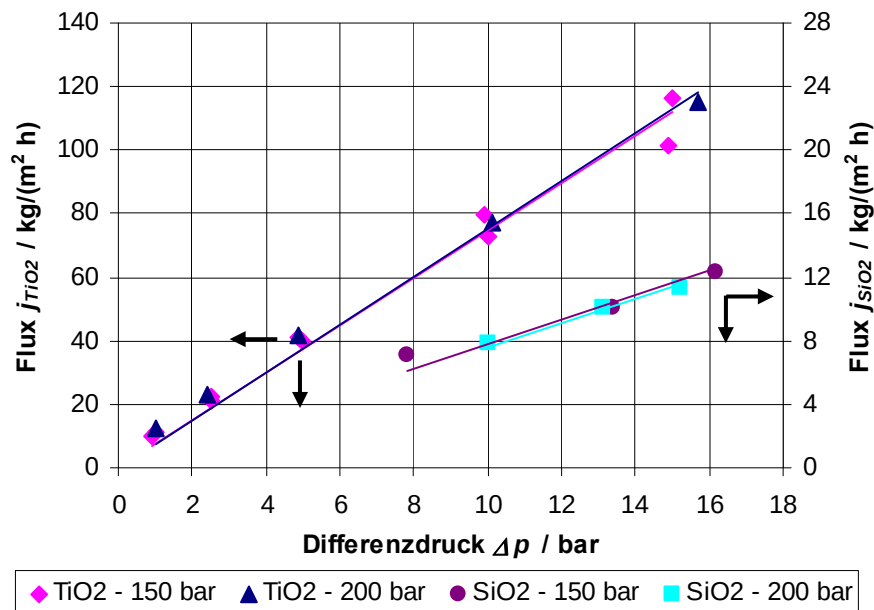


Abbildung 4.28: Vergleich der CO₂-Fluxe für die beiden Membrantypen in Abhängigkeit vom Differenzdruck für zwei verschiedene Druckstufen bei 55 °C

Der ermittelte CO₂-Flux durch die TiO₂-Trennschicht stellt sich quantitativ anders dar als durch die SiO₂-Schicht.

Zwar verhalten sich – wie bereits oben beschrieben – beide Fluxe linear steigend zur Erhöhung der anliegenden Druckdifferenz, es ergeben sich jedoch deutlich unterschiedliche Abhängigkeiten. Dies drückt sich in den bestimmten mittleren Permeabilitäten aus. Die oben bestimmte SiO₂-Permeabilität beträgt 0,8 kg/(m² h bar) und die ermittelte für die TiO₂-Membran 7,5 kg/(m² h bar).

Somit liegt die Permeabilität der TiO₂-Membran um fast den Faktor 10 über der SiO₂-Permeabilität für CO₂. Dies obwohl der nominelle Porendurchmesser der SiO₂-Membran um 0,1 nm größer ist und damit auch höhere Fluxe bzw. Permeabilitäten zu erwarten wären.

Dieses Verhalten lässt sich auf die Materialeigenschaften des SiO₂ mit seiner größeren Hydrophilie ableiten. Das unpolare CO₂ erfährt deswegen durch die trennaktive Schicht einen größeren Transportwiderstand.

Der mögliche Einfluss durch einen aufgrund von Wasser-Adsorption verringerten effektiven Durchmesser und daraus resultierenden geringeren Fluxen wurde durch das Ausheizen der Membran vor dem Einbau ausgeschlossen.

4.3.2.2 Permeationsversuche für R134a

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Versuchsergebnisse in Abhängigkeit von den oben genannten Betriebsparametern für das verdichtete R134a für die beiden Kompositmembranen erläutert.

Trennschichtmaterial TiO₂

Auf die Untersuchung des Einflusses durch die Variation des Gasmassenstroms wurde aufgrund der Ergebnisse aus den Untersuchungen mit CO₂ verzichtet. Ebenso wurde auch der Einfluss von unterschiedlich befeuchteten Membranen nicht erneut untersucht.

- EINFLUSS DES DIFFERENZDRUCKS

Analog zur Darstellung im vorhergehenden Abschnitt für die Permeationsversuche mit CO₂ zeigt Abbildung 4.29 exemplarisch den graphischen Verlauf des R134a-Fluxes und der Membranpermeabilität in Abhängigkeit vom Differenzdruck über die Membran bei 100 bar und 35 °C.

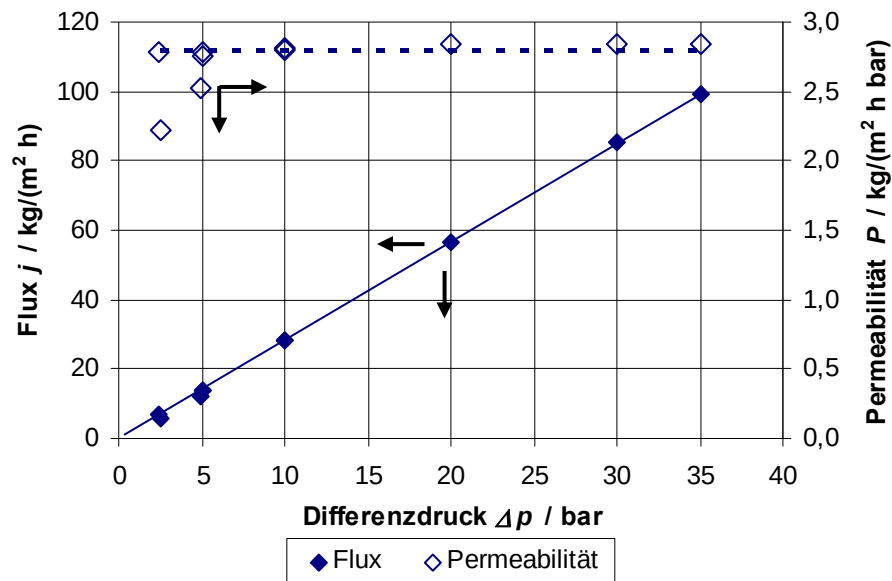


Abbildung 4.29: Beispielhafter R134a-Flux und Membranpermeabilität in Abhängigkeit vom Differenzdruck bei 100 bar und 35 °C

Es ergaben sich auch für alle im Rahmen der Parametervariation mit R134a durchgeführten Permeationsexperimente lineare Abhängigkeiten des reinen Gasfluxes vom Differenzdruck. Diese lineare Abhängigkeit blieb bis zu den mit 35 bar maximal einstellbaren Differenzdrücken – beschränkt durch den Berstdruck der Membran – erhalten.

Wie für Kohlendioxid kam es ebenfalls beim Einsatz von R134a zu den bereits oben beschriebenen Effekten bezüglich der zeitlichen Permeabilitätsvariation zwischen den Versuchen. Aus diesem Grund wurde auch bei den Permeationsversuchen mit R134a die gleiche Vorgehensweise praktiziert.

- EINFLUSS DES DRUCKS

Auch für R134a wurde das Verhalten im nahekritischen Bereich experimentell ermittelt (Abbildung 4.30). Da die kritische Temperatur von R134a bei ungefähr 100 °C liegt, ist jedoch selbst die höchste eingestellte Betriebstemperatur bei den Versuchen noch fast 50 °C davon entfernt.

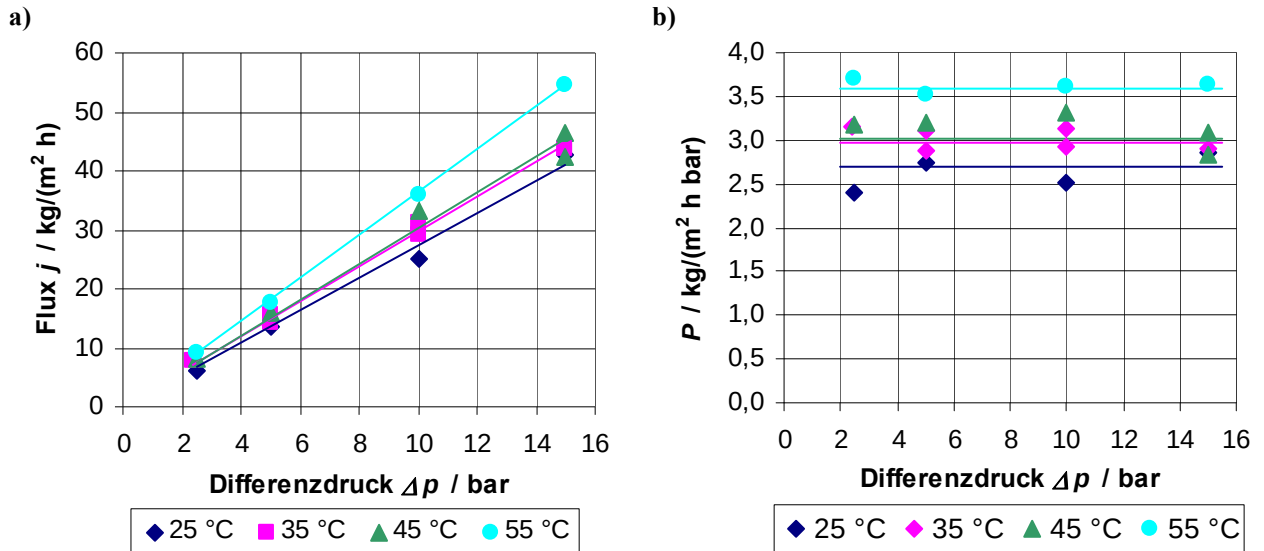


Abbildung 4.30: Verhalten des R134a-Fluxes (a) und der Membranpermeabilität (b) im nahekritischen Gebiet als Funktion der vier Temperaturstufen bei einem Systemdruck von 65 bar

Ebenso wie bei Kohlendioxid ist für R134a in der Nähe des kritischen Punktes kein sprunghafter Einfluss auf den Flux und damit auch auf die Membranpermeabilität für die vier untersuchten Temperaturstufen zu erkennen. Die Verläufe verhalten sich alle linear, wobei der Flux mit abnehmender Temperatur des Feeds geringer ausfällt. Im Bereich von 25 °C bis 35 °C beträgt diese Steigerung rund 10 %, zwischen 45 °C und 55 °C ist diese mit ungefähr 20 % doppelt so groß.

Bei der Betrachtung der Permeabilitäten im untersuchten Temperaturbereich ergibt sich ein uneinheitliches Bild. Während sich bei 55 °C eine nahezu konstante Permeabilität mit geringer Schwankungsbreite einstellt, nimmt diese Schwankungsbreite bei Systemtemperaturen hin zu 25 °C zu. Bei einer Temperatur von 25 °C scheint tendenziell ein kleiner Anstieg der Permeabilität für die eingestellten Differenzdrücke beobachtbar zu sein; beim Differenzdruck von 15 bar ist die Permeabilität annähernd so groß wie für die nächst höhere Temperaturstufe.

In Abbildung 4.31 sind alle gemittelten Permeabilitätsergebnisse für R134a aus den mit der TiO₂-Kompositmembran durchgeführten Permeationsversuchen in Abhängigkeit vom Feeddruck und von der Feedtemperatur im Überblick dargestellt.

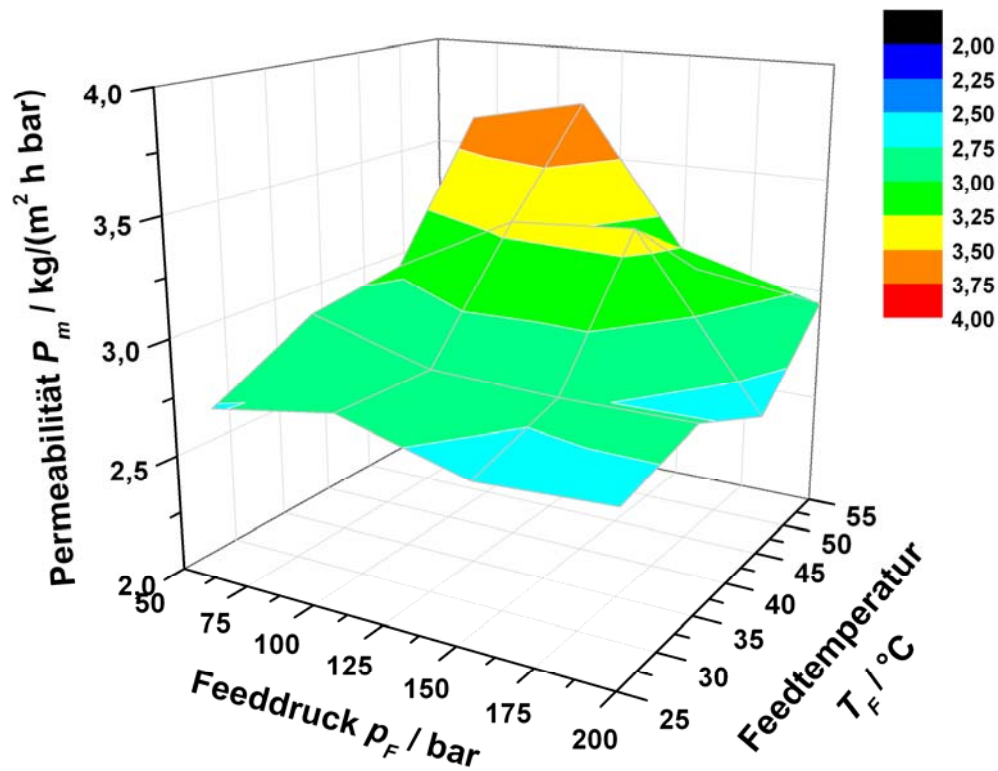


Abbildung 4.31: Übersichtsdarstellung der mittleren Permeabilitäten für R134a mit der TiO₂-Kompositmembran bei der durchgeführten Feeddruck- und Feedtemperaturvariation

Die ermittelten mittleren Permeabilitäten von R134a für die TiO₂-Kompositmembran liegen im Bereich der eingestellten Betriebsbedingungen zwischen 2,6 kg/(m² h bar) und 3,7 kg/(m² h bar). Die Variationsbreite hinsichtlich der Grenzen beträgt somit ca. 40 %.

Allgemein stellt sich für den Untersuchungsbereich eine größere Zunahme der mittleren Permeabilitäten bei niedrigeren Feeddrücken und höheren Temperaturen ein, wobei diese nicht gleichmäßig erfolgt.

Die entsprechend ableitbaren Abhängigkeiten können einfacher diskutiert werden, wenn die Auftragung nur in einer Ebene erfolgt. Für die Darstellung der Verläufe in Abhängigkeit vom Feeddruck dient Abbildung 4.32:

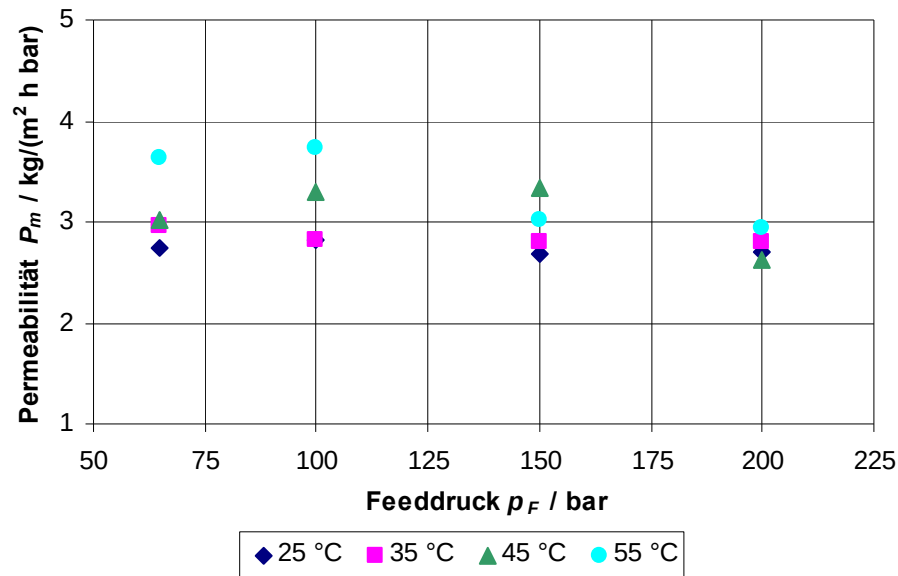


Abbildung 4.32: Mittlere Permeabilität der TiO_2 -Kompositmembran für R134a in Abhängigkeit vom Feeddruck und von der Feedtemperatur

Während für den Feeddruck von 200 bar die mittlere Permeabilität für alle untersuchten Feedtemperaturen nahezu gleich ist, spreizen sich die Ergebnisse für die vier Temperaturstufen für einen sinkenden Feeddruck weiter auf – die mittleren Permeabilitäten steigen an. Dies gilt hauptsächlich für Feedtemperaturen von 45 °C und 55 °C; für die beiden anderen eingestellten Temperaturen stellen sich konstante mittlere Permeabilitäten ein, evtl. ist noch für 35 °C ein geringfügiger Anstieg zu erkennen.

Ansonsten stellen sich die mittleren Permeabilitäten bis auf zwei Ausnahmen entsprechend ihrer Temperaturstufen ein, wobei die höchsten mittleren Permeabilitäten bei 55 °C erreicht werden konnten. Diese liegt, wie bereits oben genannt, bei maximal ca. 140 % bezogen auf die Werte bei 25 °C.

Da R134a im untersuchten Betriebsbereich immer als Flüssigkeit vorliegt, ergibt sich für die Änderungen der Stoffdaten in Form der Dichte und der dynamischen Viskosität ein engerer Wertebereich. Für den isothermen Fall steigt im Temperaturbereich die Dichte zwischen ca. 4 % und 7 % auf 1289,7 kg/m³ bzw. 1206,3 kg/m³ an; die dynamischen Viskositäten variieren entsprechend um rund 20 % und 28 %.

Betrachtet man erneut den reziproken Wert der kinematischen Viskosität, so ergeben sich gleichförmig fallende Verläufe in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur. Bei isothermer Betrachtung reduziert sich im aufgespannten Versuchsraum somit das Verhältnis bei fallendem Druck und steigender Temperatur um 13 % bis 17 %.

- EINFLUSS DER TEMPERATUR

Die nachfolgende Abbildung zeigt die mittlere Permeabilität der TiO_2 -Kompositmembran für R134a in der zweiten Betrachtungsebene:

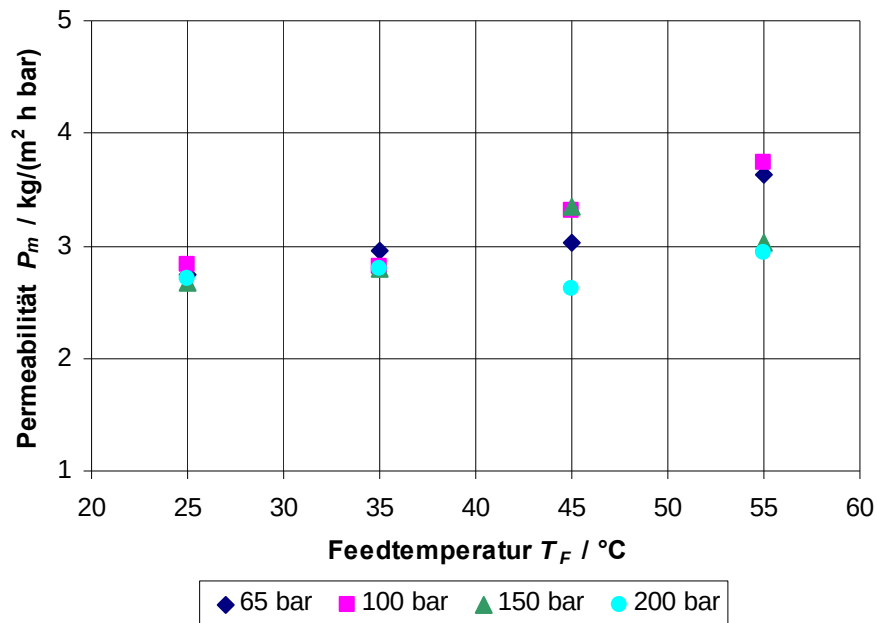


Abbildung 4.33: Mittlere Permeabilität der TiO_2 -Kompositmembran für R134a in Abhängigkeit vom Feddruck und von der Feedtemperatur

Auch für die isobare Auftragung der mittleren Permeabilitäten können für die bestimmten Werte Unterschiede in Höhe von maximal ca. 40 % festgehalten werden. Dagegen stellte sich bei einer Temperatur von 25 °C eine nahezu konstante Höhe ein, was ebenso für den höchsten Druck bei 200 bar gilt.

Mit steigender Temperatur werden die Unterschiede in den mittleren Permeabilitäten der TiO_2 -Kompositmembran für die unterschiedlichen Druckstufen immer größer.

Die entsprechende Veränderung der Stoffdaten bei isobaren Bedingungen kann anhand der nachfolgenden Tabelle überblickt werden:

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der extremalen relativen Stoffdatenänderung bei R134a für ausgewählte Feedbedingungen

Bedingungen		Dichte- änderung	Änderung der dyn. Viskosität	Änderung des Dichte- Viskositäts-Verhältnisses
Druck	Temperatur			
65 bar	25 °C → 55 °C	- 8,9 %	- 29,2 %	28,7 %
200 bar	25 °C → 55 °C	- 6,5 %	- 24,6 %	24,1 %

Die aus Tabelle 4.4 ableitbaren Grundtendenzen für die erwartete Veränderung der Permeabilität stellen sich ein. Die einzelnen Relationen und Reihungen ergeben sich aber nicht vollständig deckungsgleich. Trotzdem ist zu erkennen, dass die Membranpermeabilitäten umso größer werden, je niedrigerer der Druck ist.

Trennschichtmaterial SiO₂

Auch für das verdichtete R134a wurden Permeationsversuche mit der SiO₂-Kompositmembran durchgeführt. Es wurden gleiche Versuchsbedingungen wie bei den Versuchen mit Kohlendioxid gewählt. Abbildung 4.34 stellt den Verlauf des Permeatfluxes und der Permeabilität in Abhängigkeit vom Differenzdruck für drei verschiedene Druckstufen bei 55 °C dar.

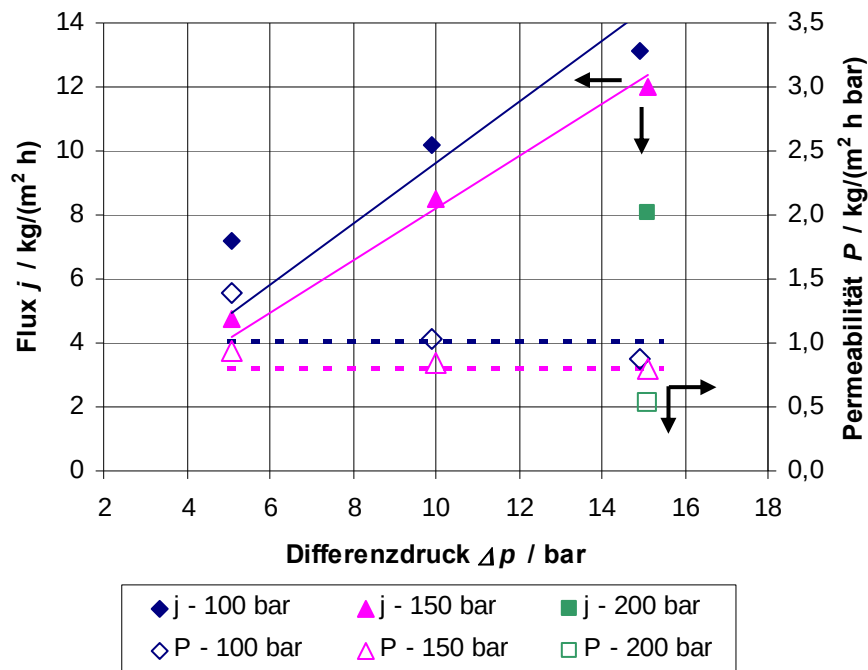


Abbildung 4.34: Vergleich der R134a-Fluxe und Permeabilitäten der SiO₂-Kompositmembran bei 55 °C in Abhängigkeit vom Differenzdruck und vom Feeddruck

Wie bei den Versuchen mit Kohlendioxid erhält man bei den eingestellten Betriebsbedingungen einen linearen Verlauf für die Fluxe von R134a durch die Membran, wobei der Verlauf bei 100 bar Feeddruck durch die angepasste Ursprungsgerade nicht gut abgebildet wird.

Obwohl für einen Betriebsdruck von 200 bar nur bei ca. 15 bar Differenzdruck der Flux und die Permeabilität bestimmt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Abnahme des Fluxes mit der Feeddrucksteigerung um erneut ca. 20 % fortsetzt.

Der Trend der unterschiedlichen Fluxes in Abhängigkeit vom Feeddruck spiegelt sich ebenso in den ermittelten Permeabilitäten wider.

Einen direkten Vergleich der Fluxes von R134a durch die TiO₂- und die SiO₂-Kompositmembran bei 55 °C und 150 bar erlaubt die folgende Abbildung 4.35:

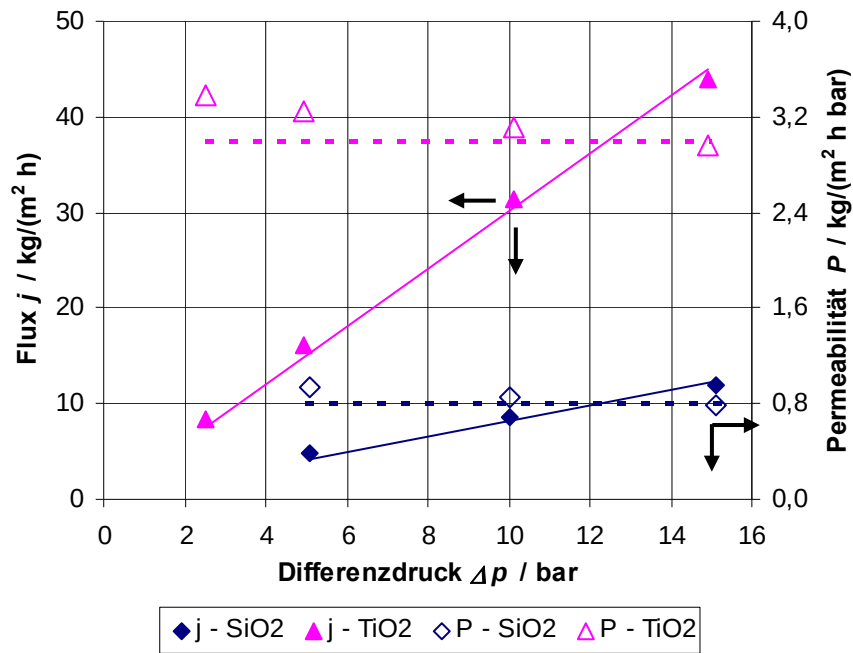


Abbildung 4.35: Vergleich der R134a-Fluxe und Permeabilitäten für die beiden Membrantypen in Abhängigkeit vom Differenzdruck bei 55 °C und 150 bar

Auch für die untersuchten Betriebsbedingungen von 55 °C und 100 bar stellt sich qualitativ ein ähnlicher Verlauf wie in Abbildung 4.35 bei 150 bar dar.

Neben der linearen Abhängigkeit von der Druckdifferenz kann festgehalten werden, dass die Fluxe bzw. die Permeabilitäten bei der SiO₂-Membran für das R134a um ca. Faktor 4 niedriger liegen als bei der TiO₂-Membran, obwohl der nominelle Porendurchmesser der SiO₂-Membran um 0,1 nm größer ist.

Die mittleren Permeabilitäten und deren Veränderungen sind in der Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der mittleren R134a-Permeabilitäten für den Vergleich zwischen der TiO₂- und der SiO₂-Kompositmembran

	55 °C / 100 bar	55 °C / 150 bar	Veränderung
mittlere Permeabilität $P_{TiO_2, m}$ kg/(m² h bar)	3,7	2,9	- 22 %
mittlere Permeabilität $P_{SiO_2, m}$ kg/(m² h bar)	1,0	0,8	- 20 %
Verhältnis $P_{TiO_2, m}/P_{SiO_2, m}$ -	3,7	3,8	-

Trotz der gegenüber CO₂ erhöhten Polarität von R134a ist immer noch eine deutliche Behinderung des Membrandurchtritts durch die hydrophilere trennaktive Schicht aus SiO₂ zu beobachten.

4.3.2.3 Vergleich der Permeationsergebnisse für beide Gase

Trennschichtmaterial TiO₂

Durch den Vergleich der beiden unterschiedlichen mittleren Permeabilitäten im Verhältnis zueinander können möglicherweise stoffspezifische Einflüsse der Reingase auf die Permeabilität der TiO₂-Kompositmembran abgeleitet werden. Dazu sind in Abbildung 4.36 die in den Versuchsbedingungen vergleichbaren mittleren Permeabilitäten für die beiden Reingase als Verhältnis aufgetragen:

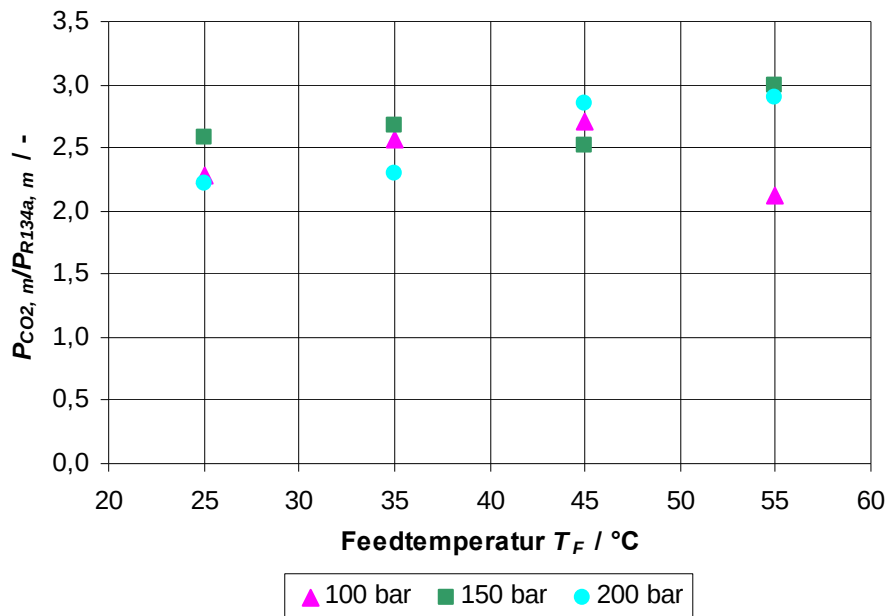


Abbildung 4.36: Verhältnis der mittleren Permeabilitäten der TiO₂-Kompositmembran für CO₂ und R134a in Abhängigkeit vom Feeddruck und von der Feedtemperatur

Lässt man den Datenpunkt bei 100 bar/ 55 °C einmal außen vor, so wird das Verhältnis der Reingaspermeabilitäten größer. Dies bedeutet, dass die Permeabilität von CO₂ gegenüber der von R134a mit steigender Temperatur größer wird. Das Verhältnis nimmt von rund 2,2 auf 3,0 zu, was einer relativen Zunahme von etwas mehr als 40 % entspricht.

Betrachtet man nicht die auf das Gewicht bezogene Permeabilität, sondern die molare, so ist aufgrund der unterschiedlichen Molmassen der Gase zusätzlich ein Faktor von 2,3 zugunsten von Kohlendioxid zu berücksichtigen.

Gründe hierfür können in den unterschiedlichen Abhängigkeiten der Stoffdaten wie Dichte, Viskosität, Diffusionsgeschwindigkeit von Druck und Temperatur für die Fluide vor allem in den unterschiedlichen Fluidzuständen – nahekritisch bzw. überkritisch für CO₂ und flüssig für R134a – liegen. Darüber hinaus unterscheiden sich beide Gase auch hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen mit der Membranmatrix, was beispielsweise die Polaritätsänderungen und Abhängigkeiten der adsorptiven Verhältnisse von den Betriebsbedingungen betrifft. All diese Effekte überlagern sich in der obigen Abbildung, so dass eine eindeutige Zuordnung auch vor

dem Hintergrund fehlender Kenntnisse über einen Teil der genannten Einflüsse nicht möglich ist.

Trennschichtmaterial SiO₂

Eine Gegenüberstellung der Fluxes für die beiden eingesetzten Gase für die SiO₂-Kompositmembran bei einer Feedtemperatur von 55 °C zeigt die Tabelle 4.6.

Tabelle 4.6: Permeabilität der SiO₂-Kompositmembran für verschiedene Feeddrücke und für beide Gase bei 55 °C

Feeddruck	100 bar	150 bar	200 bar
Permeabilität $P_{CO_2, m}$ kg_{CO₂}/(m² h bar)	---	0,8	0,8
Permeabilität $P_{R134a, m}$ kg_{R134a}/(m² h bar)	1,0	0,8	0,5
Verhältnis $P_{CO_2, m}/P_{R134a, m}$	---	1,0	1,6
-			

Während die Permeabilität für CO₂ und R134a bei 150 bar und für CO₂ bei 200 bar mit 0,8 kg/(m² h bar) gleich ist, liegt die Permeabilität von R134a bei 100 bar ca. 25 % darüber. Für 200 bar ist trotz nur eines Messwertes davon auszugehen, dass die Permeabilität um einen Prozentsatz von ungefähr 37,5 % darunter liegt.

Somit ergeben sich nur für niedrige Drücke Vorteile für die Permeabilität von R134a gegenüber der von CO₂. Der erwartete positive Einfluss auf den Flux durch die höhere Polarität drückt sich in den ausgeglicheneren Verhältnissen der beiden Gaspermeabilitäten aus.

Erneut ist das Molmassenverhältnis von CO₂ und R134a zu berücksichtigen, so dass sich bei einem Vergleich der molaren Permeabilitäten die Werte wieder zugunsten von CO₂ verschieben würden.

4.3.2.4 Druckverlust im Modul

Es wurde versucht, die für eine Auslegung und Modellierung in der Praxis wichtige Kenngröße des Druckverlustes zwischen Ein- und Ausgang des Feedstroms im Modul zu bestimmen.

Eine erste grobe Abschätzung des Druckverlustes Δp_v für die beiden Fluide im aufgespannten Temperatur- und Druckbereich kann mit Hilfe des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes nach [Durs-2001] unter der Annahme eines hydraulisch glatten Rohrs erfolgen:

Formel 4.1 $\Delta p_v = \lambda_R \cdot \frac{l}{L} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot w^2$ mit Reibungsbeiwert λ_R in einem glatten Rohr für

- laminare Strömung $Re = \frac{\rho \cdot w \cdot L}{\eta} < 2300$: $\lambda_R = \frac{64}{Re}$

- turbulente Strömung $Re > 2300$: $\lambda_R = 0,3164 \cdot Re^{-\frac{1}{4}}$ Widerstandsgesetz
nach Blasius

Die nachfolgende Tabelle fasst die Strömungsgeschwindigkeiten w , die daraus resultierenden Reynolds-Zahlen Re und die abgeschätzten Druckverluste Δp_v für die Grenzbedingungen der eingestellten Betriebsparameter zusammen:

Tabelle 4.7: Abschätzung des im Membranmodul auftretenden, feedseitigen Druckverlusts für ausgewählte Betriebsbedingungen

	CO₂				R134a	
Bedingung	25°C / 200 bar		55 °C / 90 bar		25°C / 200 bar	55 °C / 65 bar
dyn. Viskosität $\eta / 10^{-6} \text{ Pa s}$	96,9		22,0		262,1	154,3
Dichte $\rho / \text{kg/m}^3$	914,3		255,5		1289,7	1127,5
Feedstrom $\dot{m}_F / \text{g/min}$	5	40	5	40	10	10
Geschwindigkeit $w / \text{m/s}$	0,0024	0,0190	0,0085	0,0678	0,0034	0,0038
Reynolds-Zahl $Re / -$	156	1251	689	5512	116	196
Druckverlust $\Delta p_v / \text{Pa}$	0,04	0,30	0,03	0,77	0,14	0,10

Die im Versuchsstand eingebaute Druckmesstechnik erlaubte aufgrund der nicht ausreichend vorhandenen Genauigkeit keine Bestimmung dieses geringen Druckverlusts.

Jedoch sind die oben abgeschätzten Druckverluste gegenüber den Betriebsdrücken und den Differenzdrücken so gering, dass sie trotz der groben Abschätzweise bei den Berechnungen und der späteren Modellierung vernachlässigt werden können. Dies gilt auch für den Grenzfall für einen CO₂-Massenstrom von 40 g/min bei 55 °C und 90 bar, bei dem die kritische Reynolds-Zahl für Rohre von 2300 überschritten ist, wenn ein raues Rohr mit einer Wandrauigkeit von 0,5 mm angenommen wird. Zwar erhöht sich der Druckverlust unter Zuhilfenahme der Widerstandsgesetze nach Nikuradse bzw. Colebrook-White [Durs-2001], aber nur um einen Faktor von rund 2,5.

Die u.a. mit den geringen Überströmgeschwindigkeiten der Membran einhergehenden kleinen Reynolds-Zahlen, die sich für den Großteil der Betriebsbedingungen im laminar Bereich bewegen, werden eine größere Konzentrationspolarisation und wahrscheinlich auch eine stärkere Deckschichtbildung bei den Filtrationsexperimenten zur Folge haben.

4.4 Filtrationsversuche

4.4.1 Vorversuche

Um die prinzipielle Abtrennbarkeit von Aescin durch die TiO_2 -Kompositmembran zu untersuchen, wurde zunächst eine wässrige Aescin-Lösung in einer Filtrationsanlage unter Niederdruck eingesetzt. Neben der Modelllösung kam auch eine wässrige Extraktlösung aus Kastanienmehl zur Verwendung.

Für diese Versuche wurde jeweils zuerst die Permeabilität der TiO_2 -Kompositmembran bezüglich des entionisierten Wassers gemessen und im Anschluss wurden die Permeabilitäten und der Rückhalt für die beiden unterschiedlichen Lösungen bestimmt. Die Versuche wurden an einer bestehenden, vollautomatisierten Anlage für die Charakterisierung von keramischen Rohrmembranen dieser Geometrie am Institut für Elektronik- und Sensormaterialien der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt.

Die Ausgangslösung wurde während der gesamten Versuchsdauer über einen Pufferbehälter mit einer normalen Tangentialgeschwindigkeit von 1 m/s durch das Membranmodul im Kreis geführt. Die eingesetzte TiO_2 -Kompositmembran hatte eine Filterfläche von $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.

Die Abbildung 4.37 zeigt beispielhaft für die durchgeführten Experimente eine zeitabhängige Verlaufskurve für die erhaltene Permeatmasse und den angelegten Differenzdruck über der Membran:

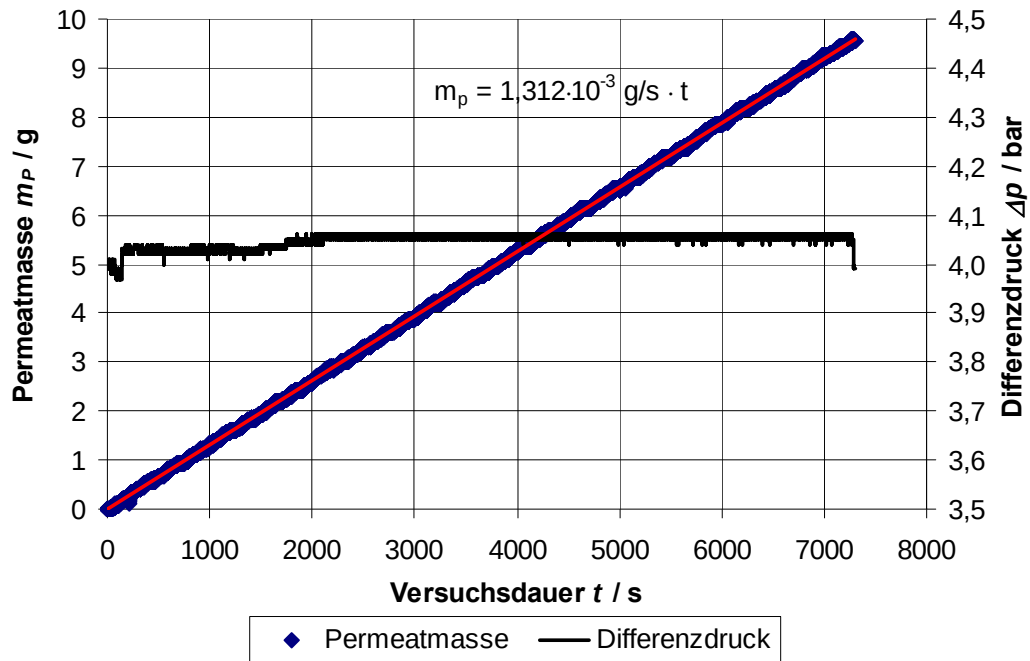


Abbildung 4.37: Filtrationsexperiment mit einer wässrigen Aescin-Lösung ($c_{F, m, Aescin} = 260 \text{ mg/l}$)

Der Anstieg der Permeatmasse im Filtrationsexperiment erfolgte – wie aus der Abbildung ersichtlich – über die ca. 2 stündige Versuchszeit linear; d.h., durch die nur geringe Aufkonzentrierung und die hohe Tangentialgeschwindigkeit bildet sich in diesem Zeitraum keine Deckschicht aus.

Die aufgebrachte Druckdifferenz über der Membran kann dabei in einer vernachlässigbar geringen Schwankungsbreite als konstant angesehen werden. Aus der Geradensteigung, der Membranfläche und dem Differenzdruck kann die Wasserpermeabilität für den Filtrationsversuch mit $1,9 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ berechnet werden.

Die mittlere Aescin-Konzentration lag während des Versuchs für die reine Aescin-Lösung bei ca. 260 mg/l und für die wässrige Extraktlösung aus dem Kastanienmehl bei rund 173 mg/l . Als Rückhalt ergab sich in beiden Versuchen bei Differenzdrücken von 4 bar bzw. 3 bar ein Wert von 100 %. Somit konnte kein Aescin im Permeat, und die prinzipielle Abtrennbarkeit der Aescin-Moleküle durch die TiO_2 -Kompositmembran mit $0,9 \text{ nm}$ Poren nachgewiesen werden.

Für Inulin wurde auf einen Vorversuch im wässrigen Medium verzichtet, da wegen des gegenüber Aescin noch höheren Molekulargewichts ebenfalls von einer vollständigen Abtrennung ausgegangen werden kann.

Daneben wurde auch das Abtrennverhalten der TiO_2 -Kompositmembran in der gleichen Anlage für eine wässrige Koffein-Lösung untersucht. Die Membranfläche und die eingestellte Druckdifferenz waren identisch. Erneut schwankte der eingestellte transmembrane Druck nur minimal; der Mittelwert lag über die gesamte Versuchsdauer von etwas über 6000 s bei 4,0 bar und die dazugehörige Standardabweichung bei $\pm 0,0 \text{ bar}$.

Wieder stellte sich eine nahezu lineare Zunahme in der aufsummierten Permeatmasse ein, somit konnte auch in diesem Fall keine Deckschichtbildung auf der Membran erkannt werden. Die mittlere Permeabilität der Membran wurde mit $2,8 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ für eine mittlere Feed-Koffeinkonzentration von rund 1160 mg/l in Wasser bestimmt. Der Rückhalt stellte sich bei niedrigen 15 % ein. Diese geringen Rückhalte sind aufgrund der mit 194 g/mol niedrigen Molmasse des Koffein-Moleküls zu erklären. Für die eingesetzte Membran wird von einem Molecular weight cut-off (MWCO), also der nahezu vollständigen Abtrennung, von 450 g/mol bzw. Dalton ausgegangen.

Im Gegensatz zur TiO_2 -Kompositmembran war die Ermittlung einer Permeabilität für destilliertes Wasser bei der SiO_2 -Kompositmembran aufgrund des zu geringen Permeatfluxes bei den anlagentechnisch erlaubten transmembranen Drücken nicht möglich.

4.4.2 Hochdruckfiltrationsversuche

Wichtige Größen für die Beurteilung des Membranverfahrens sind der Rückhalt der Komponenten – Hauptkomponenten Aescin, Koffein und Inulin – und das Zeitstandverhalten in Bezug auf die Deckschichtbildung. Durch eine mögliche Deckschichtbildung sinkt der Permeatflux, jedoch ist meistens damit einhergehend ein Anstieg des Rückhaltes zu beobachten. Daneben gibt es weitere, weniger wichtige Faktoren, die hier nicht näher untersucht wurden.

4.4.2.1 Filtrationsversuche mit Aescin

Da es sich bei der Extraktion des Naturstoffs im Autoklaven um einen diskontinuierlichen Prozess handelt, bei dem die für die Auswertung wichtige Substanzkonzentration in Feed, Permeat und Retentat mit der zur Verfügung stehenden analytischen Ausstattung nicht online in der zeitlichen Abhängigkeit zu ermitteln war, wurden sich auf Versuche mit einer Aescin-Lösung mit dem Hintergrund einer konstanten Feedzusammensetzung konzentriert.

Hierbei kam sowohl eine Lösung mit reinem Aescinpulver, als auch eine reale Extraktlösung zum Einsatz. Diese wurden im zweiten Pufferautoklaven vorgelegt und sollten durch den vorhandenen Aescin-Überschuss und die lange Verweilzeit des Lösungsmittelstroms zu konstanten Konzentrationsbedingungen im Feed des Membranmoduls führen. Für eine bessere Durchmischung von Vorlagelösung und verdichtetem Kohlendioxid wurden zusätzlich Edelstahl-Füllkörper mit abschließendem Tropfenabscheider eingebracht. Zur Entschäumung der Aescin-Lösung bei der Durchströmung wurde in Vorversuchen von oben $0,35 \text{ ml/min}$ Methanol über eine HPLC-Pumpe zudosiert.

Aufgrund von Problemen bei der Konzentrationsbestimmung des Retentats durch das Ausfallen von Aescin auf der Membran – es wurden teilweise negative Rückhalte ermittelt – wurde versucht, die Feedkonzentration direkt am Autoklavenausgang zu bestimmen. Dadurch konnte die Massenbilanz geschlossen und sinnvolle Werte für die Membranrückhalte berechnet werden. Allerdings traten bei der aufwendigen und leicht fehleranfälligen Bestimmung der mittleren Feedkonzentrationen teilweise größere Abweichungen auf, die zu einer weiteren Optimierung der Zuführung führten.

Deswegen wurde als Lösungsansatz die direkte Zudosierung der aescinhaltigen Methanol-Lösung mittels einer HPLC-Pumpe vor dem Membranmodul umgesetzt. Die homogene Mischung bzw. Lösung der Methanol-Lösung im CO_2 -Strom erfolgte durch einen statischen Mischer. Bei diesen Versuchen mit der Zudosierung in den CO_2 -Strom betrug der Methanol-Massenanteil ca. 2,5 %, der außerdem aufgrund seines positiven Löslichkeitseinflusses den durchgeführten Beladungsexperimenten näher steht. So konnte die Feedkonzentration als bekannt vorausgesetzt werden und nach Formel 3.2, Seite 64, war nur noch die Kenntnis der Permeatkonzentration für die Bestimmung des Rückhalts notwendig.

Neben der Bestimmung des mittleren Rückhalts über die gesamte Versuchsdauer wurde in verschiedenen Zeitabständen die Permeabilität ermittelt, um Aussagen zu zeitlichen Abhängigkeiten der Permeabilitätsverminderung bzw. Deckschichtbildung treffen zu können.

Die folgende Abbildung 4.38 zeigt die zeitliche Auflösung der relativen Permeabilität, also der auf die Anfangspermeabilität normierten Werte, für die Betriebsbedingungen 200 bar und 45 °C bei einem Differenzdruck von etwa 5 bar unter Variation der Aescin-Feedkonzentration. Für alle durchgeführten Filtrationsversuche wurde – wie bei den Permeationsuntersuchungen – ein reiner CO_2 -Massenstrom von 10 g/min gewählt.

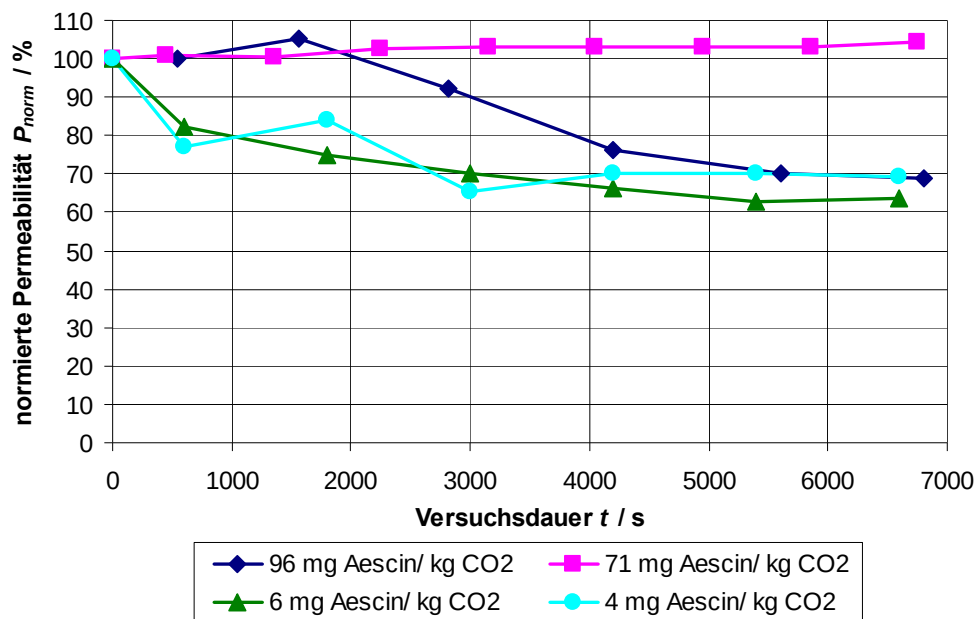


Abbildung 4.38: Zeitl. Verlauf der norm. CO_2 -Permeabilitäten unter Variation der Aescin-Konzentration mit ca. 2,5 % MeOH-Massenanteil bei 200 bar, 45 °C und ca. $\Delta p = 5$ bar für die TiO_2 -Kompositmembran

Grundsätzlich werden mit der Zeit fallende Permeabilitäten erwartet, da es mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Deckschichtbildung der zurückgehaltenen Substanz aus dem Lösungsmittel kommt. Drei der aufgenommenen Verlaufskurven zeigen dieses Verhalten und pendeln sich ab ungefähr 5000 s Versuchsdauer bei Restpermeabilitäten von 60 % bis 70 % der Anfangspermeabilitäten ein und scheinen sich jeweils konstant zu verhalten. Ein Einfluss der Aescin-Konzentration bis 100 mg_{Aescin}/kg_{CO2} konnte nicht festgestellt werden, da die Permeabilitäten sich im gleichen Wertebereich am Ende der gleichen Versuchszeit befinden. Warum dieses Verhalten sich nicht auch bei einer Konzentration von 71 mg_{Aescin}/kg_{CO2} einstellt, kann nicht ohne weiteres erklärt werden. Auch bei anderen Versuchen war zumindest ein zwischenzeitlicher Anstieg der Permeabilität über die Versuchszeit zu beobachten. Möglicherweise kann dies auf sich ändernde adsorptive Bedingungen in der Porenmatrix der verschiedenen verwendeten Membranen zurückgeführt werden, was mindestens für einen Ausgleich des Abfalls in der Permeabilität sorgt.

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der normierten Permeabilitäten für ausgewählte Filtrationsversuche mit Aescin bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen, Methanol-Massenanteil ca. 2,4 % (vergleichbare Versuchsbedingungen sind farblich gleich unterlegt)

Feed- bedingungen °C / bar	Differenz- druck Δp / bar	Aescin- konzentration mg _{Aescin} /kg _{CO2}	norm. End- permeabilität %	Anmerkung (Versuchsdauer/ Art)
25 / 200	10,1	4	113	6660 s, konstanter Anstieg
45 / 200	10,0	78	27	4350 s erst +30 %, dann steiler Abfall
45 / 200	10,8	16	58	4050 s, konstanter weiterer Abfall
45 / 200	5,1	6	64	6600 s, konstant am Ende
45 / 200	3,6	2	81	9000 s, konstant am Ende
45 / 150	2,5	4	76	6660 s, konstant am Ende

Bei der reduzierten Feedtemperatur und niedrigen Konzentration an Aescin im Feed stellt sich trotz der transmembranen Druckdifferenz von ca. 10 bar keine Verblockung auf der Membran verbunden mit einer Permeabilitätsabnahme ein, vielmehr steigt die Permeabilität im Versuchszeitraum um 13 % leicht an.

Dagegen ist für erhöhte Aescin-Konzentrationen im Feed eine konstant über fast 2 Stunden

abfallende Permeabilität zu beobachten. Diese liegt mit ca. 60 % rund 10 % unter der normierten Permeabilität, die sich bei einer Druckdifferenz über die Membran in Höhe von 5 bar einstellt. Dabei muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass bei der niedrigeren Druckdifferenz, zusätzlich bei etwas niedrigerer Aescin-Konzentration, ein stabiler Wert im Versuchszeitraum erreicht wurde, während es bei 10 bar noch zu einem Absinken kommt; d.h., die Differenz in den konstanten Endwerten für die Permeabilitäten wird noch höher ausfallen.

Betrachtet man im Vergleich dazu den Verlauf bei der 5-fach höheren Feedkonzentration, so kommt es nach einem Anstieg zu einem steilen Abfall in der Permeabilität, so dass bei 4050 s der Versuch bei einer Restpermeabilität von ca. 30 % abgebrochen wurde. Das Aescin scheint in dieser hohen Konzentration bei der doppelten Druckdifferenz im Gegensatz zu den konzentrationsunabhängigen Verläufen in Abbildung 4.38 schnell zu einer sehr starken Verblockung auf der Membranoberfläche zu führen.

Für den Vergleich der zeitlichen Permeabilitätsverläufe mit der eingestellten Druckdifferenz werden die Werte aus der obigen Tabelle bei den Betriebsbedingungen 200 bar und 45 °C herangezogen. Bei etwa gleichen Konzentrationsbedingungen bezüglich der Aescin-Konzentration im Feed stellt sich wie erwartet eine Reihung der Restpermeabilitäten entsprechend der umgekehrten Reihenfolge in den Druckdifferenzen ein. Für den Vergleich ist aber wieder die unterschiedliche Zeitbasis zu berücksichtigen, die zu einer gewissen Verfälschung der Relationen führt.

Obwohl wünschenswert, kann die Einstellung von hohen Druckdifferenzen und damit verbundenen hohen Permeatfluxen – dies bedeutet wiederum kleinere Membranflächen bzw. Kosten in der Auslegung – nur bei geringen Aescin-Konzentrationen von kleiner $10 \text{ mg}_{\text{Aescin}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ mit vertretbarer Permeabilitätsminderung empfohlen werden. Außerdem leitet sich daraus ab, dass über eine wirksame Technik zur Regeneration der Membran hinsichtlich der Deckschichten und damit einhergehenden Permeabilitätssteigerung nachgedacht werden muss.

Kapillarkondensation durch das zugegebene Methanol konnte für die Versuche ausgeschlossen werden, da keine instabilen Filtrationsverläufe hinsichtlich von Differenzdruckschwankungen beobachtet wurden.

Die Filtrationsverläufe spiegeln sich auch in der optischen Begutachtung der TiO_2 -Kompositmembran wider, da sich nach dem Ausbau sichtbar (geringe) Verunreinigungen auf der trennaktiven Schicht zeigten, welche dann für den Permeabilitätsabfall verantwortlich zeichneten. Bei den Versuchen mit der realen Extraktionslösung, die sich nach der Extraktion aus dem Kastanienmehl gelb-bräunlich darstellte, war außerdem eine leichte Einfärbung über den gesamten Membranstützkörper zu beobachten.

Ähnlich der vorhergehenden Abbildung ist in Abbildung 4.39 der zeitliche Verlauf der normierten Permeabilität gegeben, diesmal aber für die SiO_2 -Kompositmembran. Wie bereits bei den Reingaspermeationsversuchen erläutert, musste die Feedtemperatur für die Etablierung eines stabilen Filtrationsbetriebs $55\text{ }^\circ\text{C}$ betragen.

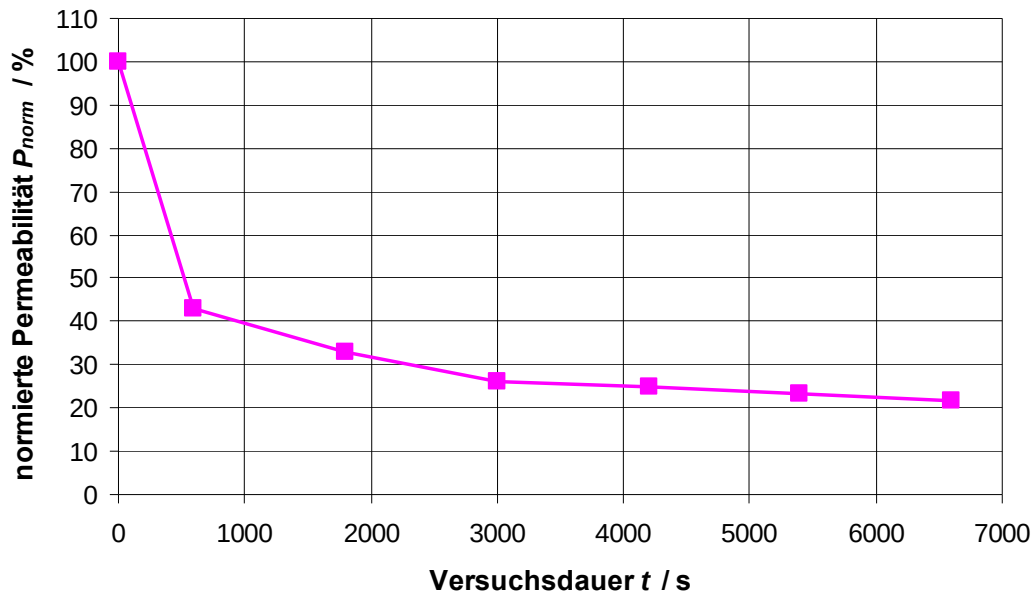


Abbildung 4.39: Zeitliche Abhängigkeit der normierten Permeabilität für die SiO_2 -Kompositmembran bei einer Aescin-Konzentration von $6\text{ mg}_{\text{Aescin}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ bei $55\text{ }^\circ\text{C}$, 200 bar und $\Delta p = 10,3\text{ bar}$

Erneut stellte sich ein Absinken der Permeabilität mit der Versuchszeit ein, welche wie bei der TiO_2 -Kompositmembran bis rund 2500 s den steilsten Abfall vollzog. Zum Ende der Versuchsdauer hin scheint sich aber im Gegensatz zu oben noch kein konstanter Verlauf eingestellt zu haben, da immer noch ein leichtes Absinken aus den Werten abgeleitet werden kann. Auffällig sind auch die deutlichen Unterschiede in der normierten Restpermeabilität. Für die SiO_2 -Kompositmembran beträgt diese nur noch rund 20 % gegenüber rund 70 % bei der TiO_2 -Kompositmembran für ähnliche Betriebsbedingungen. Zusätzlich ist aber noch die deutlich niedrigere absolute Ausgangspermeabilität zu berücksichtigen.

Neben dem realen Verhalten der Gaspermeabilitäten ist natürlich die Trenncharakteristik für den Filtrationserfolg von großer Bedeutung. Da das Molekulgewicht von Aescin deutlich über dem MWCO der beiden eingesetzten Membranen liegt, ist von einer nahezu vollständigen Abtrennung des Aescins aus dem beladenen CO_2 -Lösungsmittelstrom wie bei der flüssigen Filtration auszugehen.

Die aus den mittleren Konzentrationen in Feed und Permeat ermittelten mittleren Rückhalte der Membran für die durchgeführten Versuche, die mindestens 50 min bis maximal 160 min dauerten, lagen im Bereich von 60 %, meist jedoch von 80 % bis 99 %; die dazugehörigen Membranselektivitäten bewegten sich von 2,5 bzw. 5 bis zu 118. Werden die unterschiedlich durchgeführten Versuche nur unter Berücksichtigung der Feedgenerierung und des Membrantyps als Funktion des Differenzdrucks betrachtet, so ergibt sich folgendes Bild:

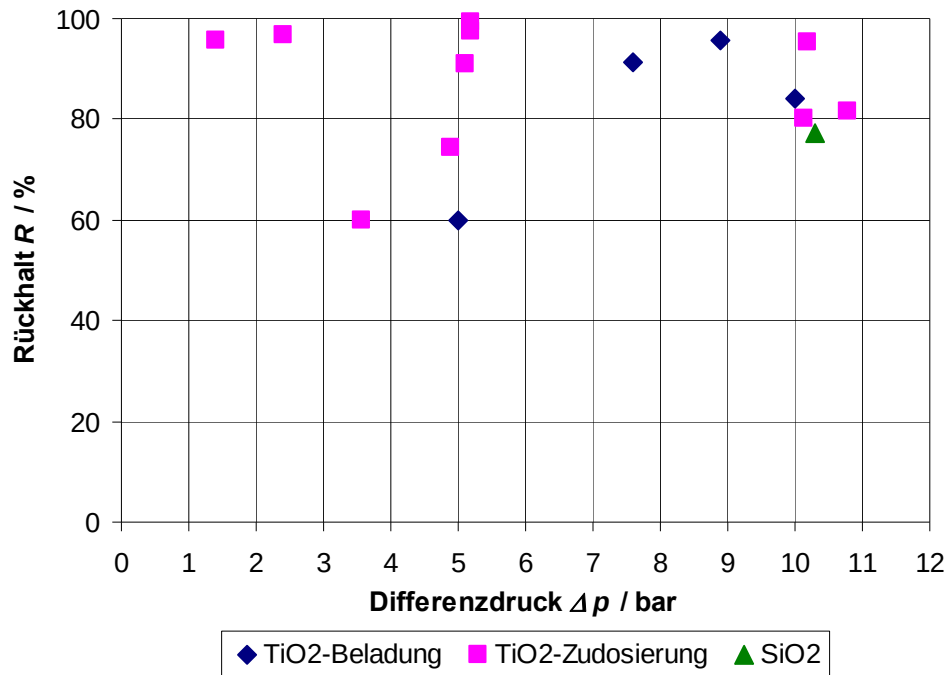


Abbildung 4.40: Darstellung der ermittelten Rückhalte aus den unterschiedlichen Aescin-Filtrationsversuchen unter Berücksichtigung der Feedbeladungsumsetzung und der eingesetzten Membran in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz

Die Generierung der Feedbeladung hat nach Abbildung 4.40 keinen Einfluss auf den Rückhalt bzw. die Selektivität. Der Rückhalt für die SiO₂-Kompositmembran liegt für den einen durchgeführten Versuchspunkt trotz des geringfügig größeren Porendurchmessers im Bereich der Werte für die TiO₂-Kompositmembran.

Es ergibt sich außerdem kein eindeutiger Trend des Rückhaltes in Abhängigkeit vom aufgetragenen Differenzdruck. Ein Absinken des Membranrückhaltes mit Zunahme der transmembranen Druckdifferenz wäre theoretisch denkbar, da eine höhere treibende Kraft für den Porendurchtritt vorherrscht.

Um die bestimmten Rückhalte weiter zu bewerten, werden diese in Abbildung 4.41 erneut nur unter der Berücksichtigung der Art der Feedgenerierung und der eingesetzten Kompositmembran in ihrer Abhängigkeit von der integralen CO₂-Permeatmasse über die Filtrationsversuchsdauer aufgetragen.

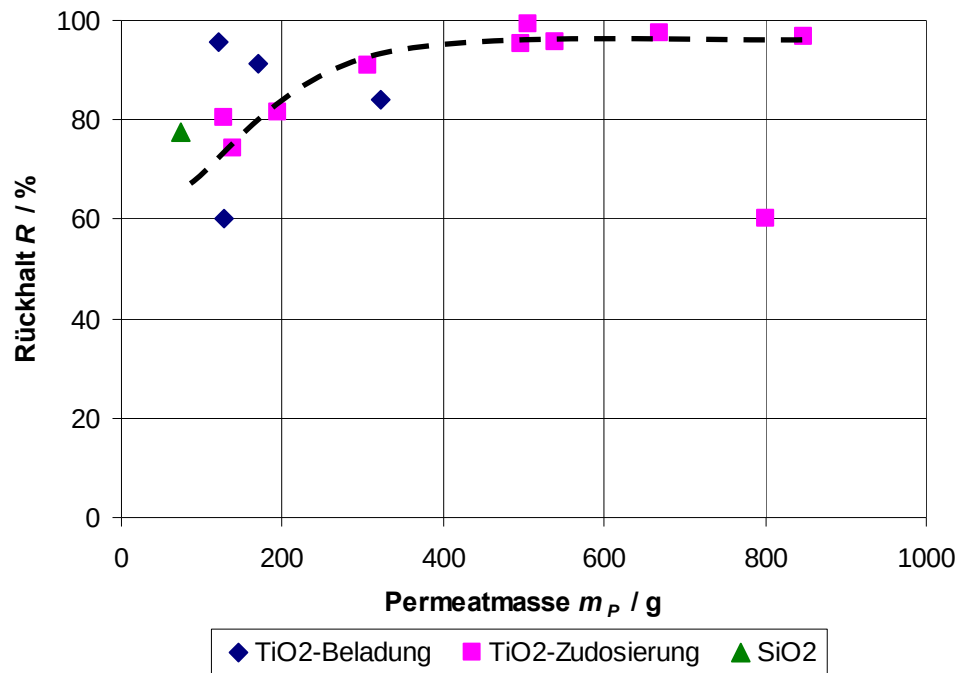


Abbildung 4.41: Abhängigkeit des Membranrückhalts in den unterschiedlichen Aescin-Filtrationsexperimenten von der CO₂-Gesamtpermeatmasse unter Berücksichtigung der Feedbeladungsumsetzung und der eingesetzten Membran

Bis auf einen Ausreißer steigt der Membranrückhalt bezüglich des Aescins mit steigender CO₂-Gesamtpermeatmasse der Versuchsdauer an, wie anhand der gestrichelten Linie in Abbildung 4.41 angedeutet ist, und erreicht bei rund 500 g an CO₂ hohe Rückhalte von mindestens 95 % bzw. Membranselektivitäten von größer 21. Ein ähnliches Bild würde sich für den Rückhalt in Bezug auf die gemessenen Membranpermeabilitäten für CO₂ ergeben, welche bei den Filtrationsexperimenten für die eingesetzten, unterschiedlichen TiO₂-Kompositmembranen in einem weiten Bereich zwischen 1,3 kg/(m² h bar) und 41,4 kg/(m² h bar) variierten.

Eine Permeabilitätsabnahme bei der Filtration gegenüber der Reingaspermeation ist nachvollziehbar, die Steigerung wird auf die bei den Permeationsversuchen diskutierten Gründe zurückzuführen sein.

Daraus folgt, dass sich die ermittelten mittleren Rückhalte von kleiner 95 % nicht auf einen verschlechterten Trennerfolg durch die Membran erklären lassen, sondern vielmehr auf größere Fehlereinflüsse, die u.a. aus folgenden Gründen resultieren:

Der Einfluss der Konzentrationsverfälschung durch Verschleppung der Analysensubstanz ist größer. Die geringen Aescin-Konzentrationen können in der Auswertung aufgrund von Integrationsfehlern zu einer zu hohen Konzentration in der Analyse führen. Außerdem wirken sich Fehler in der Ermittlung der Permeatmasse stärker aus.

Alle diese Gründe führen zu einem nominellen Absinken des Rückhaltes, wobei auch hier von einem ähnlich guten Filtrationsergebnis wie bei höheren Permeatmassen auszugehen ist.

Des Weiteren ist kein Einfluss der übrigen Betriebsbedingungen – Druck, Temperatur und Differenzdruck – sowie der Feedkonzentration an Aescin auf den Trennerfolg im untersuchten Bereich der durchgeführten Versuche ersichtlich. Die Effekte der eingestellten Betriebsbedingungen sind natürlich, wie oben diskutiert, im Hinblick auf das Strömungsverhalten im Modul und die Membranpermeabilität nicht vernachlässigbar.

Für die eingesetzte SiO₂-Kompositmembran kann wahrscheinlich gleiches abgeleitet werden. Hier ist aber für den einen Vergleichsversuch nur ein leichtes Absinken der Permeabilität um ca. 15 % gegenüber der CO₂-Reingaspermeabilität auf 0,7 kg/(m² h bar) zu beobachten.

Die nachfolgende Tabelle fasst die Versuchsergebnisse für die TiO₂-Kompositmembran unter Anwendung des oben aufgestellten Gütekriteriums bei der Aescin-Filtration hinsichtlich der charakteristischen Filtrationskenngrößen zusammen:

Tabelle 4.9: Zusammenfassung von charakteristischen Kenngrößen der Filtrationsergebnisse für die TiO₂-Kompositmembran

Feed- bedingungen °C / bar	Differenz- druck Δp / bar	Aescin- konzentration mg _{Aescin} /kg _{CO2}	Rückhalt R / -	Selektivität S / -	Trennfaktor P_{CO_2}/P_{Aescin} / kg _{CO2} /kg _{Aescin}
45 / 200	10,2	78	95,3	21,4	275
45 / 200	5,2	71	97,4	38,9	548
45 / 200	5,2	96	99,2	118,2	1227
45 / 200	1,4	9	95,7	23,1	2634
45 / 150	2,4	4	96,6	29,5	6907
40 / 125	8,9	3	95,7	23,5	7242

Anhand der tabellarischen Zusammenfassung können die aus der obigen Diskussion abgeleiteten Ergebnisse nochmals nachvollzogen werden. Darüber hinaus sind die Selektivitäten, also die relativen Aescin-Konzentrationen aus Feed und Permeat, und die Trennfaktoren, das Verhältnis aus den jeweiligen mittleren Permeabilitäten von CO₂ und Aescin, aufgelistet.

Es ergeben sich aufgrund der hohen Rückhalte hohe Selektivitäten von mindestens 21,4 und Trennfaktoren von mindestens 275, die sich unter Berücksichtigung des Molmassenverhältnisses in den Permeabilitäten noch um Faktor 25 erhöhen würden. Die besonders hohen Trennfaktoren ergeben sich hauptsächlich aus den hohen CO₂-Permeabilitäten, die an diesen Versuchspunkten vorlagen.

Abschließend betrachtet sind die erzielten Rückhalte in der Hochdruckfiltration nur unwesentlich geringer als die vollständige Abtrennung des Aescins in den Filtrationsversuchen mit der wässrigen Feedlösung. Bei diesen Rückhalten von 100 % sind die Selektivität und der dazugehörige Trennfaktor definitionsgemäß unendlich groß.

4.4.2.2 Filtrationsversuche mit Inulin

Die Untersuchungen zur Abtrennbarkeit von Inulin verliefen ähnlich wie die Versuche mit Aescin bzw. dem Kastanienextrakt.

Es wurde jedoch nur über die im Autoklav 2 vorgelegte wässrige Inulinlösung aus reinem Pulver bzw. aus realer Zichorienextraktlösung mit einer Konzentration von 100 g/l bzw. 30 g/l eine gleichgewichtsähnliche Feedkonzentration vorgegeben. Diese wurde jeweils für die beiden unterschiedlichen Betriebsdrücke von 150 bar und 200 bar bei einer Feedtemperatur von 50 °C direkt am Autoklavenausgang als Mittelwert bestimmt und für die Berechnung der mittleren Rückhalte herangezogen. Eine Berechnung der Feedkonzentration aus den bestimmten Inulinmengen in Permeat und Retentat scheiterte erneut an den als Senke in der Bilanz zu berücksichtigen Ablagerungen auf der Membranoberfläche.

Abbildung 4.42 zeigt beispielhaft ein Bild des Inneren der Rohrmembran, also von der trennaktiven Schicht, nach mehreren Versuchen.

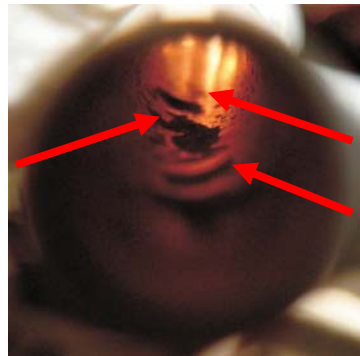


Abbildung 4.42: Beispielhafte, markierte Ablagerungen von Inulin auf der trennaktiven Schicht der TiO₂-Kompositmembran nach Versuchen bei $p_F = 150 / 200$ bar, $T_F = 50$ °C, $\Delta p = 2,5 / 5 / 10$ bar

Es sind deutliche Ablagerungserscheinungen der über den Größenausschluss zurückgehaltenen Inulinmoleküle zu erkennen, die sich neben den größeren Inseln am tiefsten Punkt der Membran auch auf der übrigen Membranoberfläche anlagern. Durch diese Ablagerungen kommt es auch hier zu einem zeitlichen Abfall der Membranpermeabilität.

Zur Abschätzung der Deckschichtbildung kann die Bilanz über die für Permeat und Retentat bestimmten Inulinmengen bzw. Inulinmassenströme im Versuchszeitraum geschlossen werden, was in Abbildung 4.43 anhand der Anteile an der Feedinulinmenge für Versuche bei 150 bar und 200 bar Feeddruck und verschiedenen Differenzdrücken aufgezeigt ist.

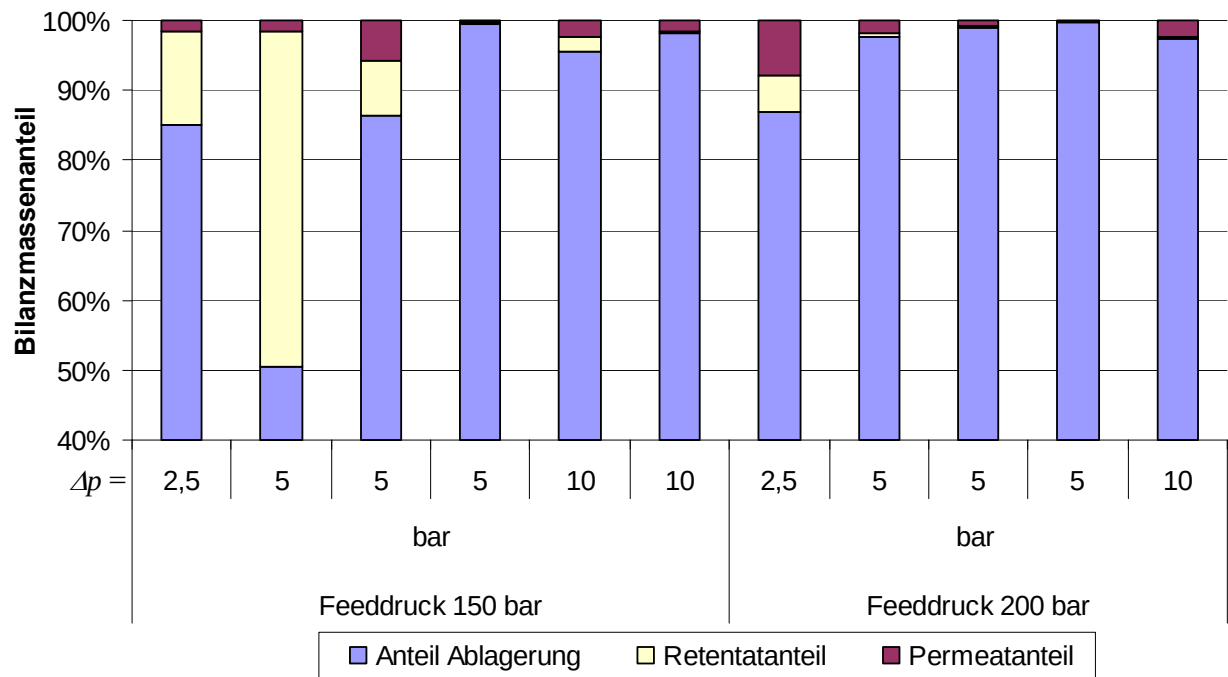


Abbildung 4.43: Abschätzung des über den Versuchszeitraum zur Deckschichtbildung beitragenden Inulinanteils für die mit reinem Inulin durchgeführten Filtrationsversuche bei 150 / 200 bar, 50 °C und verschiedenen transmembranen Differenzdrücken

Während für die meisten Versuche die gemessene Retentatmenge deutlich unter 10 % an der Gesamtsumme liegt, beträgt dieser Anteil beim ersten Wiederholungsversuch bei $\Delta p = 5$ bar und einem Feeddruck von 150 bar nahezu 50 %. Wahrscheinlich wird sich bei diesem Versuch ein Teil der über die Versuchslaufzeit gebildeten Deckschicht abgelöst haben, welcher somit für die anschließende Mengenbestimmung im Retentat zur Verfügung stand.

Im Umkehrschluss betragen die Anteile des Inulins, das sich auf der Membran während des Versuchslaufs abgelagert, immer über 80 % an der zugeführten Feedmenge. Diese Werte belegen, warum die Rückhaltsbestimmung allein aus der Permeat- und Retentatkonzentration nicht möglich ist. Hierbei käme es zu einer erheblichen Verfälschung der Rückhalte, die sich sogar in fiktive, negative Rückhalte kehren könnten.

Für die durchgeführten Filtrationsversuche mit den beiden Kompositmembranen bei Feedtemperaturen von 45 °C bzw. 55 °C und Feeddrücken von 150 bar bzw. 200 bar sind die Versuchsergebnisse für unterschiedliche Differenzdrücke über die Membran in der nachfolgenden Abbildung 4.44 zusammengestellt:

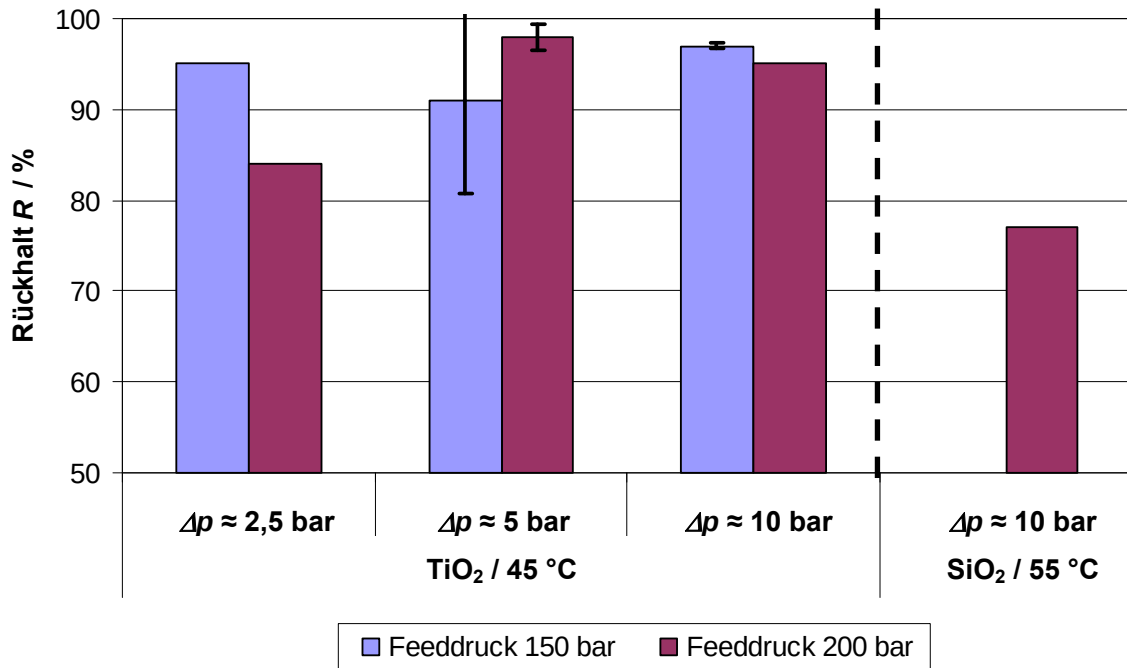


Abbildung 4.44: Darstellung des Inulin-Rückhaltes in Abhängigkeit vom Differenzdruck und Feeddruck für die eingesetzten Kompositmembranen TiO₂ und SiO₂ bei einer Inulinbeladung von 2,9 mg_{Inulin}/kg_{CO₂}

Anhand der ermittelten Inulin-Rückhalte lassen sich für die TiO₂-Kompositmembran folgende Schlussfolgerungen ziehen: Ein 100 %iger Rückhalt konnte nicht erreicht werden, jedoch befinden sich die Rückhalte bis auf eine Ausnahme im Bereich zwischen 90 % und 100 %, also bei bereits hohen Rückhalten. Außerdem kann keine Abhängigkeit der Rückhalte von den drei unterschiedlichen Differenzdrücken zwischen 2,5 bar und 10 bar abgeleitet werden. Auch die beiden Feeddruckstufen sind ohne erkennbaren Einfluss.

Für die SiO₂-Kompositmembran lag der einzige bestimmte Inulin-Rückhalt unter den Werten der TiO₂-Kompositmembran, was sich auf den geringfügig größeren Porendurchmesser zurückführen lässt. Dieses Verhalten kann auch in der nachfolgenden Tabelle anhand der Aufstellung für die dazugehörigen Selektivitäten und Trennfaktoren nachvollzogen werden:

Tabelle 4.10: Übersicht über die ermittelten mittleren Inulin-Rückhalte, Selektivitäten und Trennfaktoren in Abhängigkeit vom Differenzdruck und Feeddruck für die eingesetzten Kompositmembranen TiO₂ und SiO₂ bei einer Inulinbeladung von 2,9 mg_{Inulin}/kg_{CO₂}

Bedingungen		Rückhalt	Selektivität	Trennfaktor
Membran / T_F	Feeddruck	R	S	P_{CO_2}/P_{Inulin}
	bar	-	-	kg_{CO₂}/kg_{Inulin}
TiO ₂ / 45 °C	150	95	21,9	7385
$\Delta p \approx 2,5$ bar	200	84	6,3	2181
TiO ₂ / 45 °C	150	91	37,1	12836
$\Delta p \approx 5,0$ bar	200	98	80,8	27903
TiO ₂ / 45 °C	150	97	37,4	12941
$\Delta p \approx 10,0$ bar	200	95	22,1	7599
SiO ₂ / 45 °C	200	77	4,4	1355
$\Delta p \approx 10,0$ bar				

Obwohl das mittlere Molekulargewicht des Inulins deutlich oberhalb des MWCO der Kompositmembran lag, konnten keine vollständigen Rückhalte erreicht werden. Dies könnte zum einen daran liegen, dass kürzer-kettige Polysaccharide, die eine kleinere Molekülmasse als der MWCO aufweisen, sowohl im Inulinpulver als auch in der realen Extraktionslösung vorhanden sind und wie gezeigt verstärkt in der überkritischen Phase gelöst werden. Zum anderen handelt es sich bei Inulin, wie anhand der Struktur gezeigt wurde, um ein gering-verzweigtes Polymer mit einer ausgeprägten länglichen Struktur, die auch bei größeren molaren Massen den Durchtritt ermöglichen könnten. Zusätzlich sind hier auch die geringen Nachweismengen und die Sensitivität des Nachweistests bei der Analytik anzuführen.

4.4.2.3 Filtrationsversuche mit Koffein

Bei der Untersuchung der Abtrennbarkeit von Koffein mittels der TiO₂-Kompositmembran wurden vergleichbare Soll-Betriebsbedingungen von 40 °C und 200 bar vorgegeben. Daneben wurden bei diesen Bedingungen auch hohe Beladbarkeiten des CO₂ mit Koffein erreicht. Die wässrige Vorlage im Autoklav von 30 g_{Koffein}/l wurde dabei von ca. 5 g_{CO₂}/min durchströmt. Als mittlere Druckdifferenz über die Versuchsdauer von 4350 s stellte sich 1,4 bar ein, wobei große Schwankungen beobachtet wurden, die sich in einer Standardabweichung von rund 1,4 bar ausdrücken.

Die weiteren für diesen Versuch gemessenen bzw. errechneten Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle 4.11 aufgeführt:

Tabelle 4.11: Ausgewählte Versuchsparameter für den Filtrationsversuch mit Koffein und der TiO₂-Kompositmembran bei den Soll-Betriebsbedingungen von 40 °C und 200 bar und den wässrigen Filtrationsbedingungen bei Raumtemperatur und 4 bar Feed- bzw. Differenzdruck

Art	$C_{F, m, \text{Koffein}}$ $\text{mg}_{\text{Koffein}}/\text{kg}_i$	$C_{P, \text{Koffein}}$ $\text{mg}_{\text{Koffein}}/\text{kg}_i$	Rückhalt $R / \%$	Selektivität $S / -$	Trennfaktor $P_i/P_{\text{Koffein}} / \text{kg}_i/\text{kg}_{\text{Koffein}}$
scCO ₂	1011,2	698,1	31,0	1,4	144
flüssig	1145,9	973,9	15,0	1,2	102

Bei dem durchgeführten Versuch konnte gegenüber der wässrigen Filtration in der Hochdruckfiltration bei nahezu gleichen Feedkonzentrationen in den jeweiligen Lösungsmitteln ein doppelt so großer Rückhalt erzielt werden. Entsprechend sind auch die Selektivität der Membran für Koffein um ca. 15 % und der Trennfaktor um ca. 40 % höher als in der konventionellen Filtration.

Nach dem Ausbau der eingesetzten TiO₂-Kompositmembran konnten nach in Augenscheinahme der Membran nicht nur auf der Nanofiltrationsschicht im Inneren der Rohrmembran Ablagerungen an Koffein entdeckt werden. Auch auf der Permeatseite waren aus dem Stützkörper ragende Koffeinausbildungen in feinen Verästelungen zu sehen.

In der nachfolgenden Abbildung sind links das Ausfallen des Koffeins im bzw. auf dem Stützkörper und rechts auf der trennaktiven Schicht der Membran in Bildern gezeigt:



Abbildung 4.45: Optischer Eindruck der TiO₂-Kompositmembran nach den durchgeführten Filtrationsexperimenten mit Koffein bei Betriebsbedingungen von $p_F = 200$ bar, $T_F = 40$ °C und $\Delta p \approx 1,4$ bar; (links) Bildung eines Substanzgeflechts aus Koffein in und auf dem Membranstützkörper, (rechts) Ablagerungsbildung von Koffein auf der trennaktiven Schicht

Die ausgefallenen Ablagerungen auf dem Stützkörper, besonders deutlich in der obigen Abbildung im Bereich des roten Kreises zu sehen, verminderten die analysierbare Koffeinemenge im Permeat und führten dadurch zu einer Überbestimmung des erzielten Rückhaltes in der Hochdruckfiltration.

Als weitere Erklärungsmuster für den erhöhten Rückhalt könnten die unterschiedlichen Polaritäten von Membran und Koffein oder die Lösung der Koffeinmoleküle im überkritischen Fluid in Form von multimolekularen Koffeinclustern dienen – vergleichbar mit

unterschiedlichen Hydratisierungsformen im wässrigen Medium. Ob eine Überlagerung der genannten Effekte vorliegt, kann aber nicht vollständig geklärt werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist aber die Steigerung der Trennkenngößen zum überwiegenden Teil, wenn nicht sogar vollständig, auf die Fehlbestimmung der Permeatkonzentration zurückzuführen.

Da diese Verfälschung und die aufgetretenen erheblichen Druckschwankungen, die auf die kurzzeitige Verblockung der Membranporen mit ausgefallenen Koffeinpartikeln hindeuten, experimentell nicht gelöst werden konnte, wurden auf weitergehende Versuche zum Einfluss der Feedkonzentration und des transmembranen Differenzdrucks verzichtet.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass es aufgrund des gegenüber dem Reingas erhöhten Feuchtegehaltes im Feed zu einer Kondensationsproblematik kommt, wie sie auch für die instabilen Druckdifferenzen bei den Reinfluxen von CO₂ durch die SiO₂-Kompositmembran unter einer Temperatur von 55 °C als Begründung herangezogen werden kann.

Unter Zuhilfenahme der Formel 2.10, Formel 2.11 und Formel 2.12 auf Seite 50 können für die folgenden Annahmen die dazugehörigen Porendurchmesser, bei denen theoretisch Kapillarkondensation von kondensierbaren Bestandteilen einsetzt, in Abhängigkeit vom Feuchteanteil (Abbildung 4.46) abgeschätzt werden:

Tabelle 4.12: Stoffdaten für die Berechnung des Porendurchmessers der Kapillarkondensation für Wasser und Methanol für die TiO₂-Kompositmembran [Marc-2012, Bobo-2000, Wagn-2008]

	Einheit	Wasser		Methanol	
		25 °C	55 °C	25 °C	55 °C
Benetzungswinkel θ (Annahme nach [Marc-2012])	°	45	45	45	45
Oberflächenspannung σ	J/m ²	0,072	0,067	0,025	0,023
molares Volumen V_{molar}	m ³ /mol	1,807·10 ⁻⁵	1,828·10 ⁻⁵	4,091·10 ⁻⁵	4,239·10 ⁻⁵
kinetischer Durchmesser $d_{kinetisch}$	nm	0,265	0,265	0,330	0,330
Sättigungsdampfdruck	bar	0,0317	0,1576	0,1675	0,6842
$p_{Sättigung}$					

Der Benetzungswinkel von Methanol für die TiO₂-Kompositmembran wurde dem von Wasser entsprechend übernommen, wobei dieser aber aufgrund der niedrigeren Polarität und der damit verbundenen besseren Benetzung von Methanol größer als 45° sein wird.

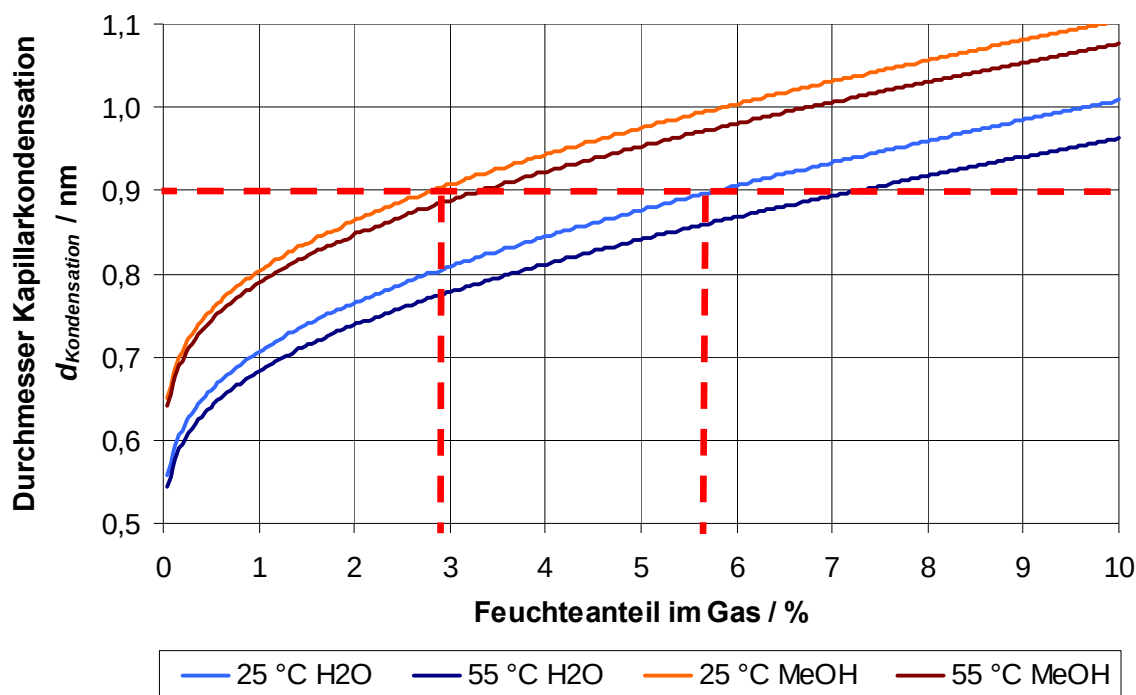


Abbildung 4.46: Darstellung des Porendurchmessers, bei dem Kapillarkondensation in Abhängigkeit vom jeweiligen Feuchteanteil für Wasser und Methanol in der TiO_2 -Kompositmembran einsetzt

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf das Einzeichnen der Zwischentemperaturen verzichtet, die innerhalb der Grenzen von 25 °C und 55 °C liegen. Bereits unter der getroffenen Annahme, dass der Benetzungswinkel für beide Lösungsmittel bei 45° liegt, kann ein Auftreten von Kapillarkondensation für beide Flüssigkeiten ausgeschlossen werden. Die entsprechenden Feuchteanteile als kondensierbare Bestandteile des Feeds befinden sich oberhalb der in den Versuchen erreichten Werte. Die Grenzfeuchteanteile liegen bei 5,7 % für Wasser und bei mindestens 2,9 % für Methanol, wobei sich dieser für die erwarteten größeren Methanol-Benetzungswinkel noch zu größeren notwendigen Feuchteanteilen verschiebt; bei z.B. einem Benetzungswinkel von 50° und 25 °C würde der Methanol-Anteil 3,3 % betragen.

4.4.3 Vergleich der verwendeten Substanzsysteme

Anhand der drei verschiedenen Stoffsysteme, die in der Filtration mit der TiO_2 - bzw. SiO_2 -Kompositmembran eingesetzt wurden, sollen im Folgenden unterschiedliche Auswirkungen auf das Verfahren zusammengefasst werden.

Ein Vergleich hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der Permeabilitäten für die drei Substanzen kann anhand der vorliegenden Datenbasis nicht angestellt werden. Jedoch konnten in allen drei Fällen für die TiO_2 -Kompositmembran durch optische Inaugenscheinnahme Ablagerungen auf der trennaktiven Schicht festgestellt werden, weshalb auch für Inulin und Koffein von einer zeitabhängigen Reduktion der Permeabilität auszugehen ist. Diese Ver-

ringung der Permeabilitäten – zumindest für Aescin um 30 % bis 40 % zur Startpermeabilität – macht eine Möglichkeit zur in-situ-Reinigung der Membranoberfläche zur Regeneration der Permeabilitäten für den längerfristigen industriellen Betrieb eines Membranverfahrens zur Voraussetzung.

Wie erwartet, verhält sich der Größenausschlusseffekt der Poren, der sich aus der Molekülgröße und damit in erster Näherung aus dem Molekulargewicht ergibt, gleich den Effekten in der konventionellen flüssigen Filtration. Das unter dem MWCO liegende Koffein konnte dementsprechend nur bedingt zurückgehalten werden; eine scheinbare Erhöhung des Rückhaltes beim Einsatz im verdichteten CO_2 wird auf die zu niedrig bestimmte Permeatkonzentration zurückzuführen sein. Für die Filtrationsversuche mit Aescin und Inulin konnten mit meistens zwischen 90 % und 100 % nahezu vollständige Rückhalte erreicht werden. Dies spiegelt sich auch in den jeweiligen Werten für die erzielten Selektivitäten und Trennfaktoren wider. Während sich die Selektivitäten für Aescin und Inulin im selben Bereich zwischen 20 und rund 120 bewegen, liegen die Trennfaktoren für Inulin höher.

Die Betriebsbedingungen hinsichtlich Temperatur und Druck scheinen für Aescin und Inulin auf den Abscheidegrad keinen Einfluss zu haben. Dies gilt nach den vorliegenden Daten auch für den Differenzdruck, im Gegensatz zur zeitlichen Permeabilitätsänderung, im untersuchten Bereich bis ca. 10 bar. Dies könnte sich für noch höhere Druckdifferenzen durchaus ändern, da ein solches Verhalten für konventionelle Filtrationsprozesse bekannt ist.

Das Verhalten der SiO_2 -Kompositmembran wurde aufgrund der oben beschriebenen Problematik nur bei ausgewählten Versuchsbedingungen für Inulin und Aescin betrachtet. Eine allgemeine Bewertung der erzielten Ergebnisse kann daher nicht angestellt werden, obwohl nach den bisherigen Erkenntnissen grundlegend von einem ähnlichen Verhalten wie für die TiO_2 -Kompositmembran ausgegangen werden kann.

4.4.4 Untersuchung von verschiedenen Rückspülmethoden

Da die Regeneration der Membran zur Rückgewinnung im Idealfall ihrer Ausgangspermeabilität und dem damit verbundenen Abbau von Scaling- und Foulingschichten ein wichtiger Punkt für den wirtschaftlichen Betrieb großtechnischer Anlagen ist, wurden erste Untersuchungen zu drei verschiedenen Reinigungsvarianten durchgeführt:

Überströmen der Membranoberfläche mit einem flüssigen Lösungsmittel im ausgebauten Zustand und das Überströmen oder Rückspülen der Membran mittels des verdichteten CO_2 im Hochdruckmembranstand der für die Koffeinabtrennung eingesetzten TiO_2 -Kompositmembranen.

Für das Reinigen – hauptsächlich der belegten Nanofiltrationsschicht – wurde die Membran

zur leichteren Umsetzbarkeit ausgebaut. Das Reinigungsverfahren kann aber auch sinnvollerweise direkt im eingebauten Zustand im Membranmodul erfolgen.

Zu Anfang wurde die Membran mit entionisiertem Wasser oberflächlich gespült, anschließend in entionisiertem Wasser getaucht. Zur Intensivierung der Reinigung erfolgte im zweiten Schritt außerdem der Reinigungsvorgang durch Kreislaufführung von entionisiertem Wasser über die trennaktive Schicht mittels einer Schlauchpumpe.

Als Vergleichsbasis für den Reinigungserfolg diente die Reinwasserpermeabilität der eingesetzten Membran vor und nach dem durchgeführten Reinigungszyklus. Dabei konnte die mittlere Membranpermeabilität für Wasser von $3,0 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ wieder auf $6,1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ gesteigert werden, was einer Verdoppelung des Ausgangswertes nach dem Extraktionsversuch entspricht.

Für einen späteren Einsatz von Membranmodulen wäre die Reinigungsmöglichkeit der Membran durch das verdichtete Gas von Vorteil, da keine zusätzlichen Substanzen oder übermäßig viel Modifier, der aus dem Modul ausgetragen werden muss, verwenden werden würde. Dies würde sich auch erleichternd auf mögliche Genehmigungsverfahren beim Einsatz in der Lebensmittel- bzw. Pharmaindustrie auswirken.

Um diese Reinigungstechnik zu untersuchen, die an Reinigungsverfahren in der Membrantechnik im flüssigen Bereich angelehnt ist, wurden Membranen verwendet, die in den Hochdruckfiltrationsexperimenten eingesetzt waren und einen starken Permeabilitätsabfall verzeichneten. Das Rückspülen ist aber nur an mechanisch stabilen Membranen, wie sie keramische Membranen sind, umsetzbar; eingesetzte polymere Membranen könnten so nicht gereinigt und von einer aufgebauten Deckschicht befreit werden.

Die Versuche wurden bei den Soll-Betriebsbedingungen von 40°C und 200 bar ausgeführt. Eine mit Koffein verblockte TiO_2 -Kompositmembran wurde zuerst auf ihre Restpermeabilität für CO_2 untersucht. Bei einem Differenzdruck über die Membran im Mittel von 10,1 bar betrug der Wert dafür nur noch $0,3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$, also erheblich niedriger im Vergleich zu den vorher ermittelten Reingaspermeabilitäten.

Anschließend wurde von der Permeatseite her die Membran mit reinem CO_2 mit rund $4 \text{ g}/\text{min}$ über einen Zeitraum von 35 min bei einem mittleren transmembranen Druck von $\Delta p = -10,3 \text{ bar}$ rückgespült.

Der Reinigungserfolg wurde nun mit einem erneut durchgeführten Permeationsversuch mit reinem verdichteten CO_2 kontrolliert. Hierbei konnten bei einem standardmäßigen Feedmassenstrom von $10 \text{ g}/\text{min}$ und einer mittleren Druckdifferenz von 9,2 bar normale Reingaspermeabilitäten erzielt werden, vergleichbar mit einer unbenutzten keramischen Kompositmembran. Somit ist davon auszugehen, dass mit dem Rückspülversuch eine Verblockung bzw. Verengung der Poren durch ausgefallenes Koffein vollständig beseitigt werden konnte.

Anzeichen für eine Schädigung der Membran konnten aus den Permeabilitäten und der optischen Begutachtung nicht abgeleitet bzw. erkannt werden.

Denkbar wäre auch eine Reinigung der Membranoberfläche durch das Überströmen der trennaktiven Schicht mit reinem Lösungsmittel, welches die Deckschicht durch erneutes Lösen beseitigt. Dies wurde bei geschlossenem Permeatventil umgesetzt, wobei sich eine negative Druckdifferenz von ca. 1 bar bei einem CO₂-Massenstrom von 4 g/min ausbildete.

Es konnte eine weitere Steigerung der Permeabilität gemessen werden, diese ging aber mit einer deutlichen Abnahme der maximal einstellbaren transmembranen Druckdifferenz einher. Somit überlagerte die Veränderung der Adsorption in den Poren einen möglichen Reinigungseffekt. Darüber hinaus wäre ein solches Reinigungsprocedere durch die zu erwartende lange Zeitdauer aufgrund der langsamen Diffusions- und Lösungsvorgänge nicht besonders vorteilhaft.

Das Erreichen einer mechanischen Reinigungswirkung mittels starker Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ist unter Berücksichtigung der notwendigen Investitionskosten weder für die Pumpentechnik noch in Hinblick auf die Energiekosten zu favorisieren.

Sowohl das Überströmen, als auch das permeatseitige Rückspülen könnte durch die Zugabe eines Modifiers zum verdichteten Gas aufgrund der verbesserten Löslichkeiten noch gesteigert werden; es ist aber, wie oben bereits aufgeführt, der Modifiereinsatz kritisch zu hinterfragen.

4.5 Modellierung des Permeatstroms

Mit Hilfe der Modellierung soll der Stofftransport durch die keramische Rohrmembran im Membranmodul unter den Hochdruckbedingungen für die eingesetzten Reingase und Membrantypen mittels möglichst einfacher Zusammenhänge theoretisch abgeschätzt werden.

4.5.1 Berechnung des theoretischen Permeatstroms

Da die Knudsen-Zahl sich bei den eingestellten Bedingungen zwischen 60 und 1 bewegt, werden zur Berechnung des theoretischen Permeatstroms die oben erläuterte Formel 2.4 und Formel 2.5, Seite 48, herangezogen. Mit deren Hilfe kann zum einen ein Flux auf der theoretischen Basis der Knudsen-Diffusion, zum anderen ein Flux auf Basis des viskosen Fluxes berechnet werden.

Als wichtige Materialkenngrößen der Keramikmembran gehen die offene Porosität ε und die Tortuosität τ mit in die Formeln ein. Für die Porositäten der Nanofiltrationsmembranen gibt der Hersteller einen einheitlichen Wertebereich von 30 % bis 40 % an. Für die Berechnungen

wurde der Mittelwert von 35 % bzw. 0,35 für die Porosität angenommen.

Da Herstellerangaben zur Tortuosität der Membranen nicht erhältlich und die Tortuositäten auch nicht apparativ zu ermitteln waren, wurde über eine Näherungsformel eine mittlere Tortuosität abgeschätzt. Die Tortuosität τ für keramische Membranen kann nach Abbasi mit folgender Formel aus der Porosität ε errechnet werden [Arki-2007]:

Formel 4.2
$$\tau = \frac{\varepsilon}{(0,4 \cdot \varepsilon - 0,0328)}$$

Für die angenommene mittlere Porosität ergibt sich somit ein Wert von τ gleich 3,3, welcher als Ausgangswert für die Berechnung zugrunde gelegt wird.

Eine alleinige Berücksichtigung des Widerstandes durch die trennaktive Schicht der Kompositmembran unter Vernachlässigung der Widerstände der Stütz- und Zwischenschicht ist normalerweise nicht sachgerecht. Da aber die Materialkenngrößen der einzelnen Zwischenschichten wie die Schichtdicke, Porosität und Tortuosität nicht bekannt waren bzw. nicht ermittelt werden konnten, wurde diese starke Vereinfachung gewählt.

4.5.2 Vergleich von berechnetem und experimentellem Permeatstrom

Die aus den gemessenen Fluxen ermittelten Permeabilitäten sollen anhand der oben vorgestellten Modelle grundlegend nachvollzogen werden. Dazu werden neben den aus tabellierten Daten ermittelten Stoffkenngrößen – die dynamische Viskosität und die Dichte entsprechend der jeweiligen Betriebsbedingungen (siehe Anhang C) – die eingestellten mittleren Differenzdrücke für die Berechnung verwendet.

Als Grundlage der Berechnung der Fluxe bzw. Permeabilitäten werden die eingesetzten Größen für beide Membranen nochmals tabellarisch zusammengefasst:

Tabelle 4.13: Zusammenfassung der in der theoretischen Berechnung verwendeten Membrankenngrößen

	Einheit	TiO ₂ - Kompositmembran	SiO ₂ - Kompositmembran
Membranfilterfläche A	m ²	0,0048	0,0048
Porendurchmesser d_{Pore}	nm	0,9	1,0
Trennschichtdicke $s_{\text{Trennschicht}}$	nm	50	50
Tortuosität τ	-	3,3	3,3
mittlere offene Porosität ε	%	35	35

Nach Berechnung der theoretischen Fluxe für die Gesamtheit aller durchgeführten Experimente konnten durchgängig Abweichungen zu den experimentellen Fluxen aus beiden Transportgleichungen für die vier verschiedenen Gas-Membran-Systeme festgestellt werden.

Diese sind nachfolgend in Tabelle 4.14 aufgelistet:

Tabelle 4.14: Auflistung der für die verschiedenen Gas-Membran-Systeme errechneten Verhältnisse (Minimum/ Maximum) zwischen theoretischem und experimentellem Flux j_{theo}/j_{exp}

System Gas-Membran	j_{theo}/j_{exp} nach Knudsen (siehe Formel 2.4, S. 48)		j_{theo}/j_{exp} nach viskosem Flux (siehe Formel 2.5, S. 48)	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
CO ₂ -TiO ₂	45,4	442,0	7,6	60,0
CO ₂ -SiO ₂	1780,0	2192,3	334,3	408,0
R134a-TiO ₂	133,3	1524,8	7,3	75,5
R134a-SiO ₂	1768,8	4659,4	117,5	273,4

Vergleicht man alle Verhältnisse untereinander, so können deutliche Unterschiede sowohl in der Höhe als auch in der Spannweite erkannt werden.

Während zumindest die berechneten Verhältnisse aus Experiment und nach viskosem Flux bzw. die theoretischen Membranfluxe durch die TiO₂-Kompositmembran für beide Realgase in der Nähe der experimentell bestimmten Fluxe liegen, sind die nach Knudsen berechneten Werte bzw. deren Verhältnisse immer deutlich größer. Dies würde auch für die berechneten Fluxe nach dem Dusty-Gas-Modell gelten, da diese sich als Kombination aus viskosem Flux und Knudsen-Diffusion zusammensetzen.

Aus den aufgelisteten Daten lässt sich außerdem ableiten, dass die experimentellen Daten mit der SiO₂-Kompositmembran in beiden Fällen deutlich schlechter mit den Formeln beschrieben werden. Dies wird auf die stärkere Wechselwirkung von Gas und der trennaktiven Schicht zurückzuführen sein, wobei sich für R134a eine geringere Abweichung der theoretischen Werte ergibt. Dieses Verhalten deckt sich mit der vermuteten geringeren Abstoßung aufgrund der Membranpolarität.

Ein Teil der Abweichung wird sich auch aus der Vernachlässigung der zusätzlichen Transportwiderstände aus den Zwischenschichten und dem Stützkörper und dem durch Adsorptionseffekte gegenüber dem nominellen verringerten Porendurchmesser ergeben, die zu einer Absenkung des realen Fluxes gegenüber der theoretischen Betrachtung führt.

Aus den Tabellenwerten wurde geschlossen, dass der vorliegende Transportmechanismus für beide Kompositmembranen eher durch den viskosen Flux abgebildet werden kann, auch wenn ein Transportanteil durch Knudsen-Diffusion vorliegt. Im Folgenden wird für die Betrachtungen nur noch diese Modellbeschreibung herangezogen.

Um trotz der vorliegenden Abweichung eine Bewertung der experimentell bestimmten Fluxe vorzunehmen, wurde mit Hilfe des Microsoft Programms Excel eine Zielwertsuche durchgeführt. Ziel war es, den Faktor für die jeweiligen Gas-Membransysteme zu finden, bei dem

sich die meisten errechneten Flux-Verhältnisse j_{theo}/j_{exp} in dem festgelegten Bereich von 0,6 bis 1,4 befinden. So kann auch die aufgetretene Schwankungsbreite bei der experimentellen Bestimmung der Fluxe, die sich in diesem Bereich befindet, mit berücksichtigt werden. Der bestimmte Faktor kann dabei als Summe der oben genannten, nicht-berücksichtigten Transportwiderstände verstanden werden.

Die vier, iterativ bestimmten Faktoren liegen dabei nahe der jeweiligen Mittelwerte aller bestimmter Fluxverhältnisse, was für eine gleichmäßige Streuung der experimentellen Werte spricht. Die ermittelten Zielwerte mit dem prozentualen Anteil der Fluxverhältnisse, die das vorgegebene Kriterium erfüllen, sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 4.15: Iterativ bestimmte Zielwerte für die Korrektur des theoretischen viskosen Fluxes $j_{viskos, theo}$ einschließlich des jeweiligen Versuchsanteils im aufgestellten Gütekriterium

System Gas-Membran	Zielwert	Anteil im Kriterium
CO ₂ -TiO ₂	24,0	85,1 %
CO ₂ -SiO ₂	374,2	100,0 %
R134a-TiO ₂	34,0	76,7 %
R134a-SiO ₂	195,5	100,0 %

An den ermittelten Zielwerten können die bereits oben diskutierten Abweichungen nochmals nachvollzogen werden. Es ist nochmals darauf hinzuweisen, dass für die beiden Systeme CO₂-SiO₂ und R134a-SiO₂ je eine Gesamtversuchszahl von unter 10 zur Verfügung stand, gegenüber rund 325 Einzelversuchen für CO₂-TiO₂ und rund 115 für R134a-TiO₂.

Wird nun die Gesamtheit der Permeationsversuche CO₂-TiO₂ herangezogen, so erfüllen ca. 85 % der durchgeführten Versuche das aufgestellte Kriterium von einer Abweichung $\pm 0,4$ im Fluxverhältnis.

Die Verteilung des Fluxverhältnisses dieser Versuche ist exemplarisch in der nachfolgenden Abbildung dargestellt:

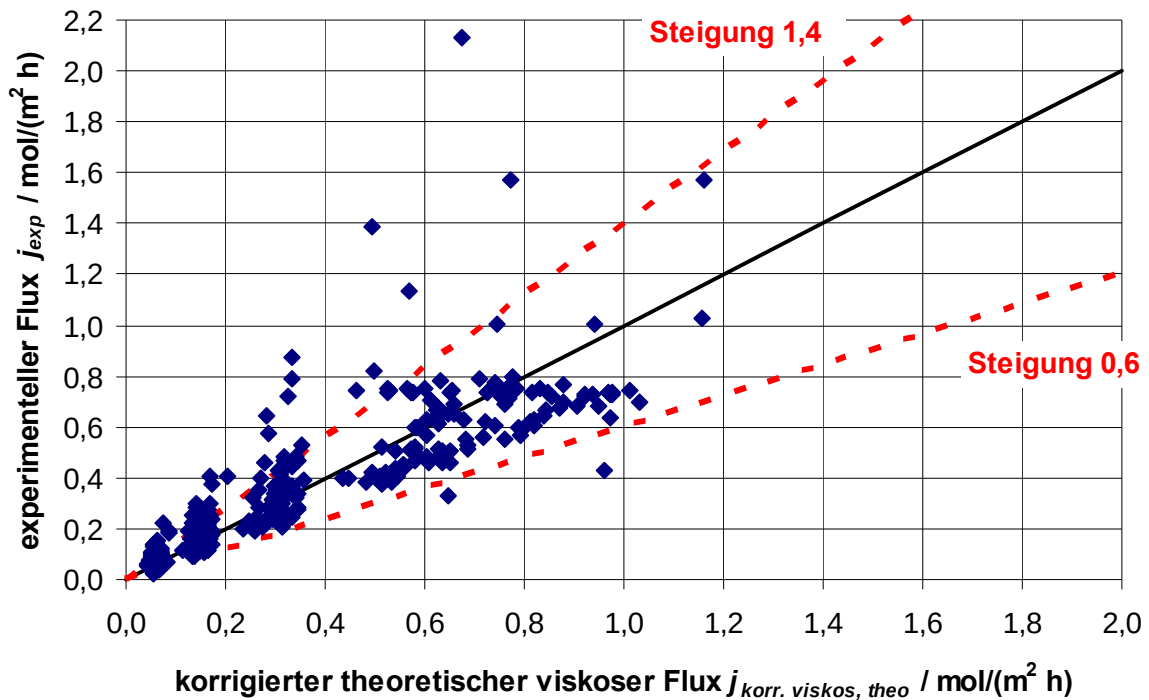


Abbildung 4.47: Darstellung des experimentell ermittelten Fluxes in Abhängigkeit von den nach der Zielwertsuche korrigierten theoretischen viskosen Fluxen für alle Versuche des Systems CO₂-TiO₂

Abgesehen von einigen Ausreißern, bei denen gegenüber dem berechneten Flux ein deutlich zu hoher Flux im Experiment ermittelt wurde, ergibt sich eine engere Streuung um die Winkelhalbierende aus dem Verhältnis der beiden Fluxe – experimentell zu theoretisch unter Berücksichtigung der Korrektur. Während bei den stark herausfallenden Ergebnissen von kaum noch einstellbaren Druckdifferenzen infolge der auftretenden Sorptionsvorgänge auszugehen ist, wird die Streuung, wie oben bereits ausgeführt, vor allem auf die Schwankungsbreite aus den verschiedenen Chargen derselben Membranen und Messungenauigkeiten zurückzuführen sein. Dies wird auch durch den Mittelwert des Flux-Verhältnisses bestätigt, der bei 0,98 liegt.

Ein qualitativ vergleichbares Bild ergibt sich auch für die Auftragung aller Versuchsergebnisse für die Gas-Membrankombination R134a und die trennaktive Schicht TiO₂. Einzig die Streuungsbreite um die Winkelhalbierende bei einem Verhältnis-Mittelwert von 0,99 fällt etwas größer aus.

Konzentriert man sich nun nur auf die Experimente, die mit zwei baugleichen Membranen unter Einhaltung des eingeführten Ausheizprocedere durchgeführt wurden, so ergibt sich in Tabelle 4.16 folgendes Bild:

Tabelle 4.16: Abweichung der iterativ bestimmten Zielwerte für die Korrektur des theoretischen viskosen Fluxes $j_{viskos, theo}$ mit Basis aller Versuche bzw. der ausgewählten Versuche

System Gas-Membran	Verringerung Versuchsbasis	Abweichung Zielwert	Abweichung Anteil im Kriterium
CO ₂ -TiO ₂	-130	+ 0,69	+ 8,3 %
R134a-TiO ₂	-7	- 0,98	+ 2,9 %

Durch die Verringerung der Versuchsbasis kommt der bereits erwartete Effekt der Steigerung des Versuchsanteils zustande, der im vorgegebenen Abweichungsrahmen von $\pm 0,4$ liegt. Führt man die Zielwertsuche erneut nur für diese Versuche durch, so kann eine weitere geringfügige Erhöhung von rund 2,5 % auf insgesamt 93,4 % erreicht werden.

Der Anteil der Versuche des Gas-Membran-Systems R134a-TiO₂ erhöht sich durch den Wertausschluss einer zusätzlichen Membran nur um 2,9 % und liegt um etwa 15 % unter dem anderen Hauptsystem mit CO₂. Dies kann auf die größere Streubreite zurückgeführt werden, da ein Großteil nur sehr knapp außerhalb des aufgestellten Gütekriteriums der Versuchsergebnisse liegt.

Wird nun die graphische Darstellung der ausgewählten Ergebnisse des Systems CO₂-TiO₂ mit dem neuen Korrekturkoeffizient erneut betrachtet, so ergibt sich folgendes Bild:

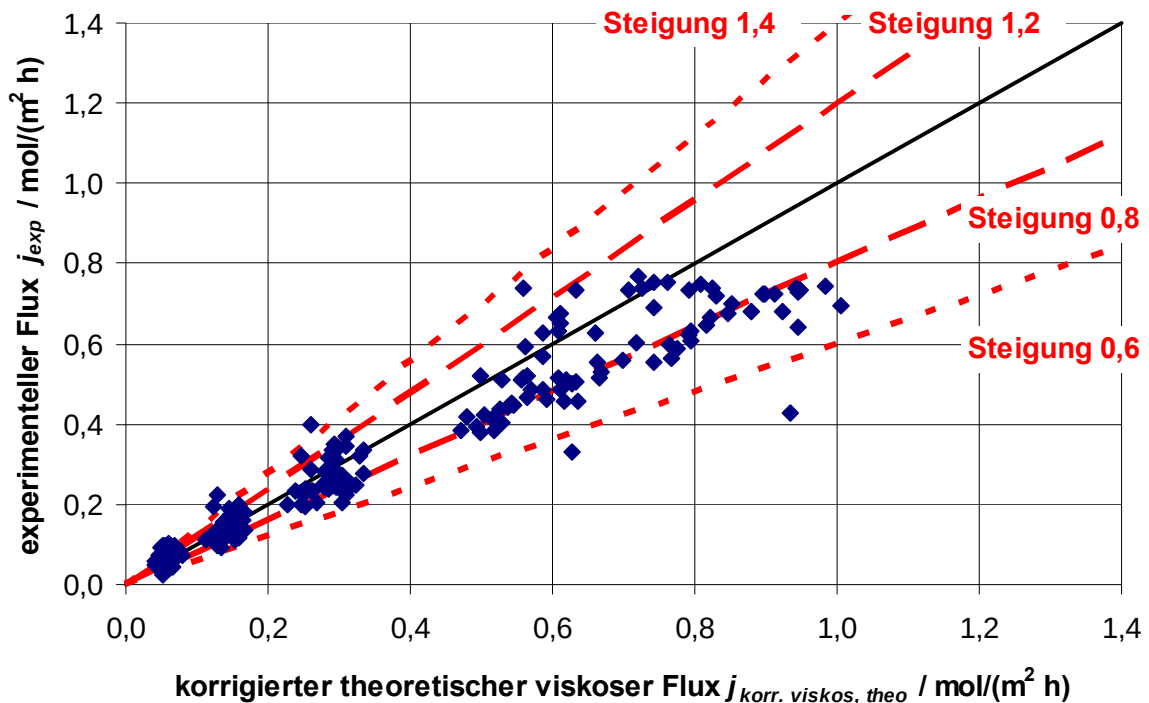


Abbildung 4.48: Darstellung des experimentell ermittelten Fluxes in Abhängigkeit von dem nach erneuter Zielwertsuche korrigierten theoretischen viskosen Flux für zwei baugleiche Membranen für das System CO₂-TiO₂

In der Abbildung 4.48 ist zu erkennen, dass der deutlich überwiegende Teil der Versuchs-

ergebnisse, der außerhalb der äußeren gestrichelten Linien liegt, bei kleinen CO_2 -Fluxen unter $0,2 \text{ mol/m}^2 \text{ h}$ auftritt – hier kommt der experimentelle Fehlereinfluss stärker zum Tragen.

Schränkt man die zulässige Abweichung zwischen den experimentellen und berechneten Werten weiter ein, so ergibt sich für $\pm 0,25$ immer noch ein Anteil von 64,6 %; für $\pm 0,2$ 50 % und für $\pm 0,1$ nur noch 28,3 %.

Für theoretische CO_2 -Fluxe von größer $0,6 \text{ mol/(m}^2 \text{ h)}$ scheint sich generell eine Abweichung der experimentellen Fluxe unterhalb der Winkelhalbierenden zu ergeben und die angepasste theoretische Beschreibung der auftretenden Fluxe schlechter zu werden. Die Werte werden in diesem Bereich aber noch vom größten angelegten Streuungskriterium von $-0,4$ abgedeckt. Vorausberechnungen für theoretische CO_2 -Fluxe von größer $1,0 \text{ mol/(m}^2 \text{ h)}$ sind nach der bisherigen Datenbasis nicht mehr sehr vertrauenswürdig. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei hohen Differenzendrücken weitere Effekte auf den Flux zu berücksichtigen sind.

Das entsprechende Ergebnis für die ausgewählten Versuche für das System R134a und der trennaktiven Schicht TiO_2 wird nachfolgend dargestellt:

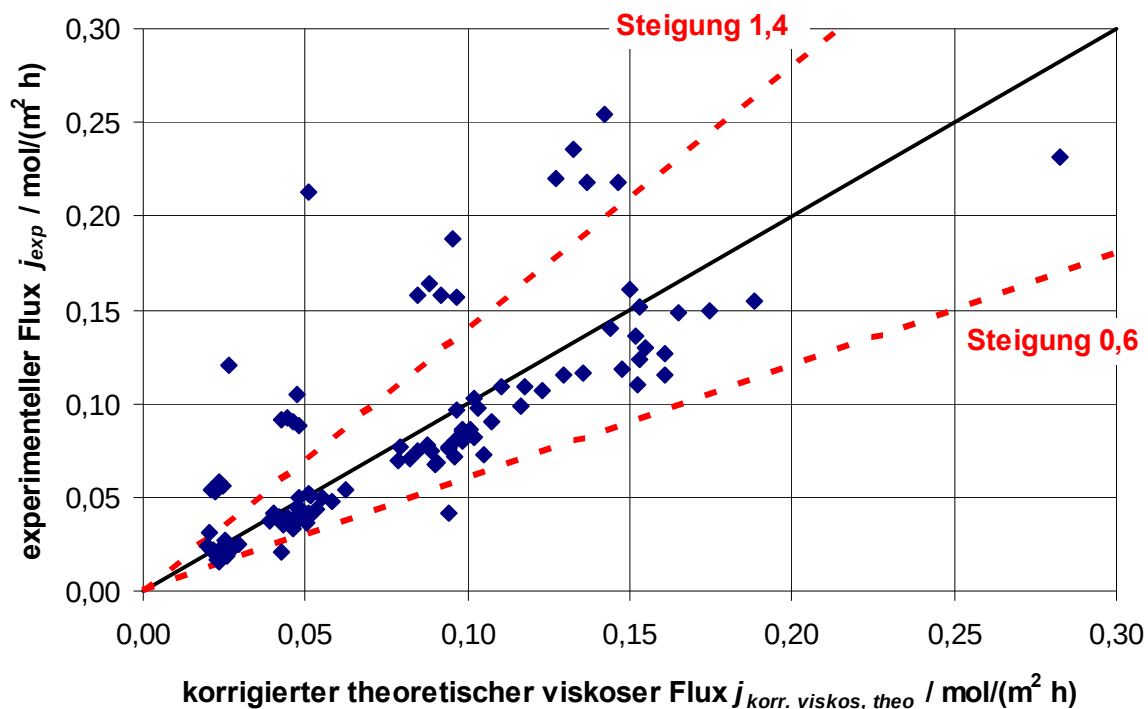


Abbildung 4.49: Darstellung des experimentell ermittelten Fluxes im Verhältnis von dem nach erneuter Zielwertsuche korrigierten theoretischen viskosen Flux für die gleiche Membran für das System R134a- TiO_2

In der Abbildung sind die beschriebenen größeren Abweichungen der R134a-Fluxe mit der Kompositmembran $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu erkennen. Aus diesem Grund ist der prozentuale Anteil der Versuche innerhalb des Gütekriteriums geringer. Erweitert man das Abweichungskriterium von der Winkelhalbierenden auf $\pm 0,6$, so ergibt sich ein Anteil von knapp 96 %. Verringert man dagegen die zulässige Abweichung, reduziert sich der Anteil für eine Abweichung von $\pm 0,2$ auf rund 46 % und für $\pm 0,1$ auf nur noch 20,4 %. Verglichen mit den Werten für CO_2 ,

die in den jeweiligen Grenzen liegen, ist der entsprechende Anteil zwischen 5 % und 15 % niedriger.

Eine tendenzielle Abweichung der experimentellen Fluxe von den berechneten wie für das Gas CO_2 kann in Abbildung 4.49 nicht erkannt werden. Jedoch ist nicht auszuschließen, dass diese bei höheren Fluxen noch auftritt, da nur halb so große spezifische R134a-Ströme erreicht werden wie für CO_2 .

Reduziert man die Betrachtung der Einzelfluxe wieder auf die ermittelten mittleren Permeabilitäten für die entsprechenden Betriebsbedingungen der Gas-Membran-Kombinationen, so kann versucht werden, Haupteinflussfaktoren bzgl. der Permeabilität zu identifizieren. Neben den in die aufgezeigten Gleichungen eingehenden konstanten Größen wie Porosität, Tortuosität, Schichtdicke der Membran bzw. der trennaktiven Schicht, dem Porendurchmesser, allgemeine Gaskonstante und Molekulargewicht werden auch temperatur- und druckabhängige Größen wie Dichte, Viskosität und Temperatur Einfluss besitzen.

Nach Formel 2.5 auf Seite 48 beschreibt das Produkt der dynamischen Viskosität und der Temperatur abhängig von den eingestellten Betriebsbedingungen den funktionellen Zusammenhang. Sind das die einzigen variablen Einflussfaktoren, so sollte sich nach der Multiplikation mit den experimentell ermittelten mittleren Permeabilitäten ein konstanter Wert ergeben. Diese reduzierten Permeabilitäten sind in Abbildung 4.50 beispielhaft für das System CO_2 - TiO_2 für die eingestellten Betriebsbedingungen gezeigt.

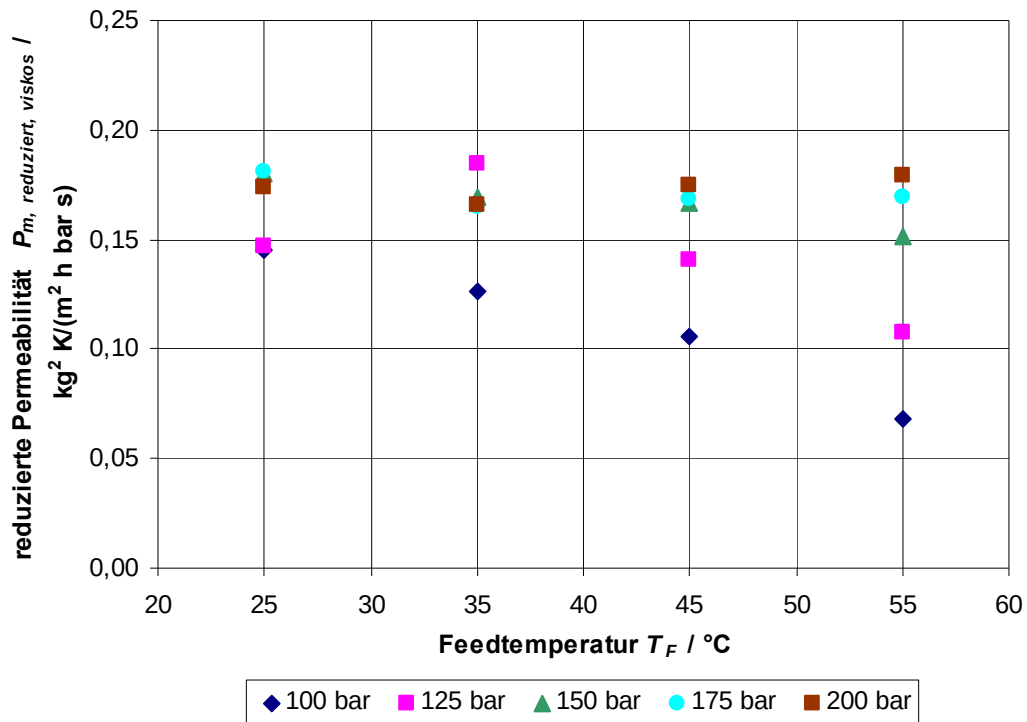


Abbildung 4.50: Darstellung der reduzierten Permeabilität unter Berücksichtigung der Einflussfaktoren nach dem viskosen Flux für das Gas CO_2 und die Kompositmembran TiO_2 - Al_2O_3 in Abhängigkeit von Feedtemperatur und -druck

Während sich für die Feeddrücke von 175 bar und 200 bar ein konstanter Wert für die reduzierte Permeabilität einstellt, trifft dies mit steigender Temperatur und fallendem Druck immer weniger zu. Vielmehr stellt sich immer noch annähernd eine Reihung der reduzierten Permeabilitäten mit dem Feeddruck ein. Liegen die reduzierten Permeabilitäten für eine Feedtemperatur von 25 °C nur 20 % auseinander, so beträgt der Abstand bei 55 °C bereits rund 260 %.

Daraus muss geschlossen werden, dass für diese Gas-Membran-Kombination die Berücksichtigung von Temperatur und dynamischer Viskosität die auftretenden Abhängigkeiten physikalisch nicht ausreichend genau beschreiben kann. Dabei werden die oben aufgezeigten Abweichungen nicht nur auf experimentelle Fehlereinflüsse, sondern vor allem auf die Nichtberücksichtigung des ausgeprägten Realgasverhaltens von CO₂ in der unmodifizierten Formel des viskosen Fluxes für die eingestellten Betriebsbedingungen zurückzuführen sein.

Für das Gas-Membran-System R134a-TiO₂ stellt sich im Gegensatz zum gerade beschriebenen Verhalten ein über den gesamten untersuchten Parameterbereich von Feedtemperatur und -druck nahezu konstanter Wert für die reduzierte Permeabilität ein, mit einer auf den Mittelwert bezogenen Standardabweichung von ca. ± 7 %. Begründungen dafür könnten neben dem idealeren Gasverhalten unter anderem in einem geringeren Anteil an Knudsen-Diffusion und einer geringeren Wechselwirkung zwischen R134a und dem Membranmaterial bzw. den veränderten Sorptionseigenschaften liegen.

Nachdem oben bereits Ähnlichkeiten in den Abhängigkeiten der ermittelten mittleren Permeabilitäten von der dynamischen Viskosität und der Fluidichte erkannt wurden, soll im Folgenden untersucht werden, ob diese beiden Größen aus der Berücksichtigung des Realgasverhaltens in der Formel 2.5 den funktionalen Zusammenhang der Permeabilität abdecken können. Dazu wurde erneut eine reduzierte Permeabilität errechnet – die experimentell bestimmte Permeabilität wurde mit der kinematischen Viskosität, dem Verhältnis aus der dynamischen Viskosität und der Dichte, multipliziert.

Die nachfolgende Abbildung zeigt diese reduzierte Permeabilität für die Gas-Membran-Kombination CO₂-TiO₂:

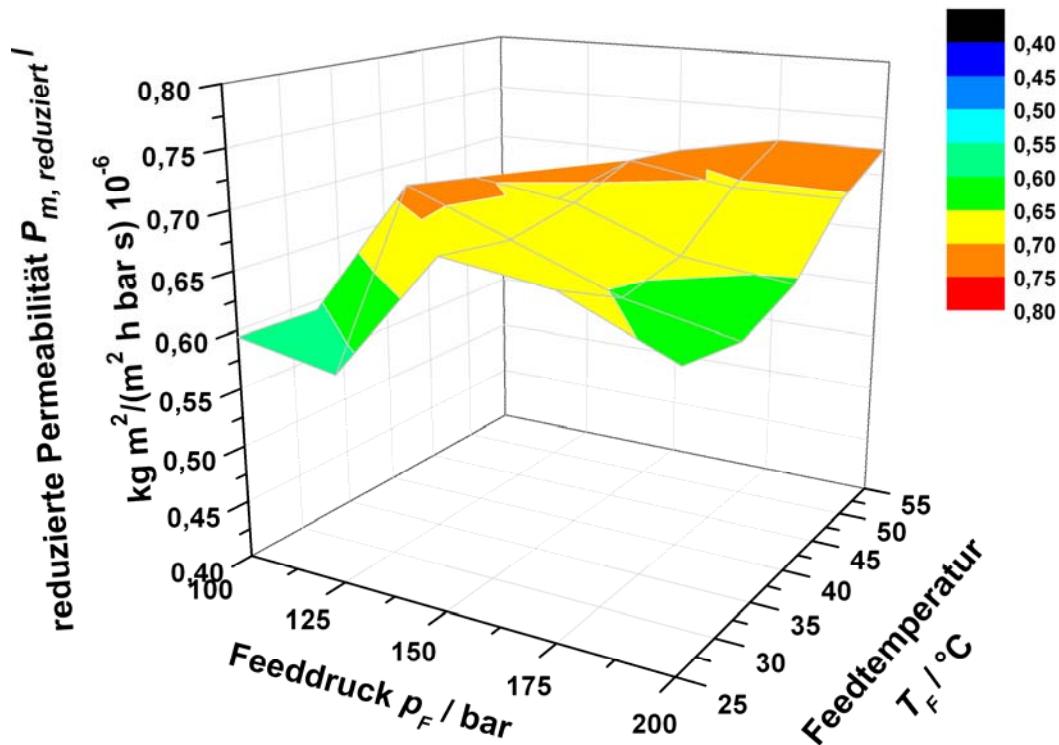


Abbildung 4.51: Abhängigkeit der mit Hilfe der kinematischen Viskosität reduzierten mittleren Permeabilität von Feeddruck und -temperatur für das Gas-Membran-System $\text{CO}_2\text{-TiO}_2$

In der Darstellung ist keine klare Tendenz bzw. Reihung der reduzierten Permeabilitäten in Abhängig von Feeddruck bzw. Feedtemperatur im Gegensatz zur oben dargestellten reduzierten Permeabilität nach dem viskosen Flux gegeben. Die hohe Permeabilität bzw. reduzierte Permeabilität für 35 °C bei 125 bar sticht etwas heraus, was aber bereits in der Diskussion bei der Ermittlung der mittleren Permeabilitäten näher betrachtet wurde.

Insgesamt scheint sich eine statistische Schwankung um einen Mittelwert auszuprägen, was auf die experimentelle Bestimmung zurückzuführen ist.

Die nach der kinematischen Viskosität reduzierten Permeabilitäten für das zweite ausführlich untersuchte System R134a-TiO_2 sind in Abbildung 4.52 im Bereich der untersuchten Betriebsbedingungen gezeigt.

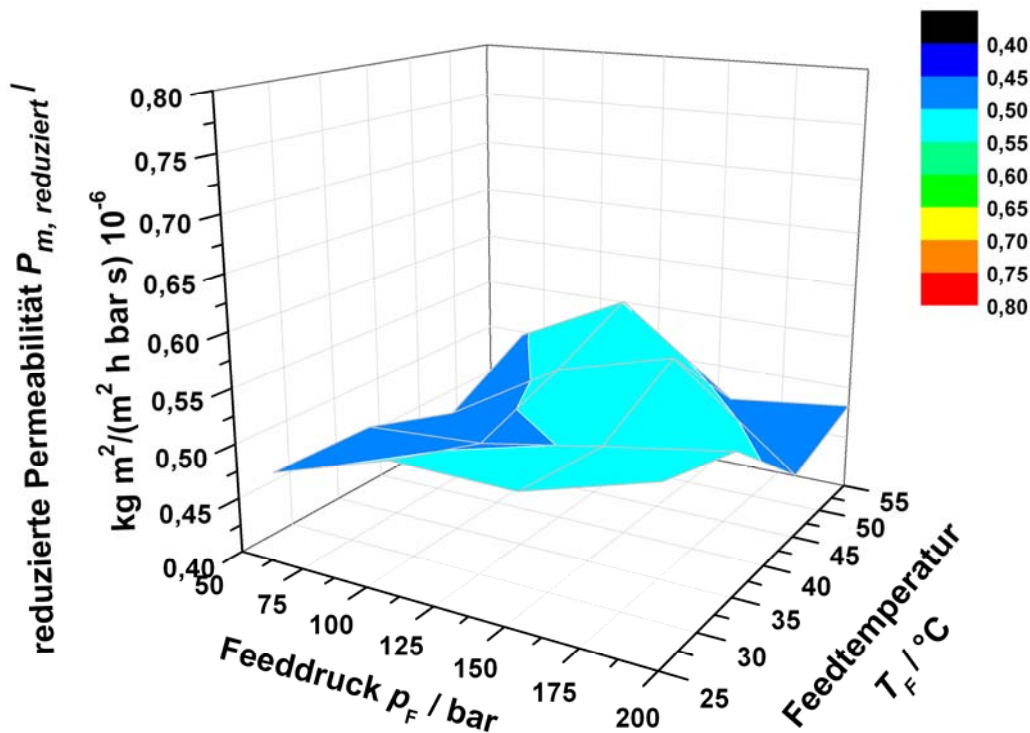


Abbildung 4.52: Abhängigkeit der mit Hilfe der kinematischen Viskosität reduzierten mittleren Permeabilität von Feeddruck und -temperatur für das Gas-Membran-System R134a-TiO₂

Ähnlich wie beim ersten Hauptsystem kann keine Abhängigkeit erkannt werden. Auch hier haben die Einflüsse aus der experimentellen Bestimmung wahrscheinlich einen wesentlichen Anteil hinsichtlich der sichtbaren Abweichungen. Generell liegen die reduzierten Permeabilitäten für R134a geringfügig unter denen für CO₂ in der Kompositmembran TiO₂-Al₂O₃. Während das Verhältnis der ermittelten mittleren Permeabilitäten beider Gase sich im Bereich von 2,5 bewegt, verringert sich dieses durch die Reduzierung der Permeabilität deutlich auf nur noch 1,3, also auf etwa die Hälfte. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei der kinematischen Viskosität um eine für den Transportmechanismus durch die Membran wichtige Größe handelt.

Daneben werden aber noch die unterschiedlichen Molekulgewichte bzw. -größen, das möglicherweise unterschiedliche Sorptionsverhalten und konkurrierende Transportvorgänge eine Rolle spielen.

In Tabelle 4.17 sind die berechneten Werte für die mit Hilfe der kinematischen Viskosität reduzierten Permeabilitäten für die beiden Hauptsysteme abschließend gegenübergestellt.

Tabelle 4.17: Zusammenfassung der Daten der nach der kinematischen Viskosität reduzierten Permeabilität im Vergleich für beide Gase CO₂ und R134a für die Kompositmembran TiO₂

System Gas- Membran	Mittelwert der reduzierten Permeabilität kg m²/(m² h bar s)	relative Abweichung %	Standard- abweichung kg m²/(m² h bar s)	relative Standard- abweichung %
CO ₂ -TiO ₂	0,67	-13,4 / +15,5	± 0,05	7,8
R134a-TiO ₂	0,50	-10,1 / +10,9	± 0,03	6,5

Die verbliebene Abweichung der Mittelwerte der reduzierten Permeabilitäten ist bereits angesprochen worden. Auffällig ist, dass die relativen minimalen und maximalen Abweichungen für die berechneten Werte sehr ähnlich und auch ungefähr gleich groß sind. Was wiederum für eine gleichmäßige Verteilung der Werte um den Mittelwert spricht. Dies wird auch durch die auf den jeweiligen Mittelwert bezogene Standardabweichung unterstützt, die sich ebenfalls in annähernd gleicher Größe bewegt.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass ein großer Einfluss der kinematischen Viskosität bei dem Transportmechanismus für die umfangreich untersuchte Kompositmembran TiO₂ vorliegt. Einschränkend muss erwähnt werden, dass für das Gas R134a – abgeleitet aus den nahezu gleichgroßen relativen Abweichungen – bereits eine Beschreibungsmöglichkeit anhand des Einflusses der dynamischen Viskosität und der Temperatur vorliegt. Weitere Einflussgrößen wie die Gassorption und die Wechselwirkungen zwischen verdichtetem Gas und Membran werden bisher in keiner der vorgestellten Transportgleichungen entsprechend berücksichtigt.

Für die außerdem untersuchte Membran SiO₂-Al₂O₃ lässt sich aufgrund der zu geringen Datenlage keine abschließende Aussage treffen. Jedoch werden hier wahrscheinlich besonders die stärkeren Wechselwirkungen mit der Membran zu berücksichtigen sein.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der weiteren Aufklärung der verfahrenstechnischen Grundlagen zum Einsatz von Membranen in Filtrationssystemen unter hohen Drücken zur energieeffizienteren Regeneration des Lösungsmittels in Form von verdichteten Gasen. Neben den beiden verdichteten Gasen CO_2 und dem Frigen R134a in nahe- bzw. überkritischer Form kamen auch zwei verschiedene, rohrförmige keramische Kompositmembranen mit trennaktiven Schichten aus TiO_2 und SiO_2 mit Porendurchmessern von 0,9 nm bzw. 1,0 nm auf einem hochporösen Al_2O_3 -Träger zum Einsatz. Deren Abtrenncharakteristik wurde nach Bestimmung der Reingaspermeabilitäten über einen ausgewählten Betriebsbereich an drei beispielhaften Substanzsystemen aus Naturstoffen – Aescin und Inulin – und dem Reinstoff Koffein mit ihren sehr unterschiedlichen Molekulargewichten und Strukturen getestet.

Gerade für diese vorteilhaft einsetzbaren, asymmetrischen keramischen Kompositmembranen fehlt in der Literatur ein ausreichendes Verständnis für einen möglichen Einsatz in einem industriellen Prozess.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Löseergebnisse mit den verdichteten Gasen und zum Einsatz der realen Extraktionslösungen in der Filtration wurden für die beiden Ausgangsstoffe – Kastanien mit der pharmakologisch wirksamen Zielsubstanz Aescin und Zichorienwurzeln mit der prebiotischen Zielsubstanz Inulin – auch fest-flüssig Extraktionsversuche durchgeführt. Beide Ausgangsstoffe wurden für alle Extraktionsversuche in entsprechenden Zerkleinerungsmaschinen auf eine mittlere Korngröße von 0,5 mm bzw. rund 1 mm gebracht, die Verteilungsbreite lag zwischen 0 mm und 2 mm.

Die zerkleinerten Proben wurden anschließend in der Hochdruckextraktion eingesetzt. Mit Hilfe eines Schüttelautoklaven wurde die Gleichgewichtsbeladung von Aescin und Inulin aus den jeweiligen Reinstoffen und den zerkleinerten Naturstoffen in den beiden verdichteten Gase über einen großen Druck- und Temperaturbereich bestimmt. Neben den Substanzbeladungen wurden bei der Naturstoffextraktion auch die ermittelte Extraktbeladung und die spezifische Ausbeute betrachtet. Über eine theoretische Vorbetrachtung und ein Modifier-Screening konnten anschließend vor allem mit Methanol als Modifier deutliche Steigerungen der Beladungskapazität in den verdichteten Lösungsmitteln erreicht werden. Für R134a konnte bei den Beladungsversuchen eine höhere spezifische Ausbeute an Aescin als in der klassischen Extraktion erreicht werden, was sich im nächsten Schritt positiv auf den notwendigen Aufreinigungsaufwand auswirkt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden umfängliche, grundlegende Untersuchungen zum Permeationsverhalten der Reingase CO_2 und R134a für Drücke bis zu 200 bar bei maximal 55 °C jeweils für die beiden Kompositmembranen mit ihren trennaktiven Schichten TiO_2 und SiO_2

durchgeführt.

Nach der Beobachtung einer Langzeitänderung der identischen Membran, die aufgrund von Sorptionseffekten an der Membran am Ende unter den Versuchsbedingungen zu einem vollständigen Verlust des einstellbaren Differenzdrucks über der Membran führte, wurde ein Regenerationsverfahren auf Basis eines Ausheizprocedures entwickelt.

Um den trotzdem noch vorhandenen fertigungsbedingten Unterschieden baugleicher Membranen in den Permeabilitäten zu begegnen, die im Bereich von ca. $\pm 30\%$ liegen konnten, wurde in den Permeationsversuchen nur jeweils eine Membran für die Auswertung herangezogen.

Grundsätzlich stellt sich für den Bereich der untersuchten Betriebsbedingungen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Flux und der teilweise bis zu den Berstdrücken von ca. 35 bar eingestellten Druckdifferenz über die Membran ein, was sich in konstanten Permeabilitäten ausdrückt. Dies gilt auch für CO₂ beim Übergang aus dem überkritischen in den nahe-kritischen Bereich und für R134a in der Nähe des kritischen Drucks.

Der ebenfalls variierte Feedstrom zeigte im untersuchten Bereich bis 40 g/min mit Ausnahme bei 35 °C keinen Einfluss auf die Permeabilität. Außerdem wurde der Einfluss einer befeuchteten Membran auf die Permeabilität untersucht.

Die Permeabilitäten für die trennaktive Schicht TiO₂ lagen für CO₂ im Bereich von 6 kg/(m² h bar) bis 9 kg/(m² h bar) und waren ungefähr um den Faktor 2,5 größer gegenüber denen mit R134a. Dies kann unter anderem auf die Molekülgröße zurückgeführt werden. Bei der zweiten Kompositmembran konnten für CO₂ nur bei 55 °C stabile Permeabilitäten gemessen werden, welche aber trotz des geringfügig größeren nominellen Porendurchmessers um den Faktor 10 unter den vorher mit der TiO₂-Kompositmembran aufgenommenen liegen. Für R134a kam es ebenfalls zu einer Permeabilitätsabnahme, welche aber nur bei einem Faktor von ca. 4 lag, so dass sich bei der SiO₂-Kompositmembran für beide verdichteten Gase annähernd gleiche Membranfluxe einstellten.

Porenkondensation als Ursache für die schwankenden Fluxe durch Wasserverschleppung konnte in einer ersten Abschätzung ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich ist dies neben den Sorptionseigenschaften auf die unterschiedliche Polarität der Gase und der damit veränderten Wechselwirkung mit der Membranoberfläche zurückzuführen.

Nach den Basisuntersuchungen zu den Reinstoff-Permeabilitäten der vier Gas-Membran-Systeme wurden für die drei Substanzen Filtrationsversuche aus dem beladenem CO₂-Strom durchgeführt. Dabei kamen bei der Zudosierung zum verdichteten Gasstrom die reinen Substanzlösungen und realen Extraktionslösungen für Inulin und Aescin zum Einsatz. Für Koffein, die Substanz mit dem geringsten und einem unter der Trenngrenze der Membran liegenden Molekulargewicht, wurde nach den geringen und vermutlich noch überschätzten Rückhalten von rund 30 % und dem problemverursachenden Kristallaufbau auf der Permeatseite auf weitere Untersuchungen verzichtet.

Generell stellte sich für alle eingesetzten Substanzen eine mehr oder weniger ausgeprägte Deckschichtbildung auf der Oberfläche der trennaktiven Schicht ein, was wiederum mit einer zeitlich abhängigen Abnahme der Permeabilität verbunden war. Diese reduzierte sich in den Untersuchungen stoff- und konzentrationsabhängig auf minimal 20 % Restpermeabilität, was für eine technische Umsetzung die Etablierung einer geeigneten Reinigungsmöglichkeit zur Erhöhung der Permeabilität zwingend nötig macht. Hierbei wurden erste erfolgreiche Versuche zum Rückspülen mit dem verdichteten Gas unternommen und Möglichkeiten zur weiteren Intensivierung aufgezeigt.

Entsprechend den zum Vergleich aufgenommenen Rückhalten der drei Substanzen in der konventionellen Flüssigfiltration konnten ähnliche Rückhalte in der Hochdruckfiltration bestimmt werden. Für die beiden über der Trenngrenze liegenden Moleküle Aescin und das noch größere Inulin konnten Abscheidegrade von nahezu 100 % erreicht werden. Entsprechend wurden auch die dazugehörigen hohen Selektivitäten und Trennfaktoren bestimmt.

Die Modellvorstellungen zur Knudsen-Diffusion und zum viskosen Flux wurden auf ihre Anwendbarkeit hin überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass die Knudsen-Diffusion aufgrund der sehr großen Abweichung als Beschreibungsgrundlage unzutreffend ist. Besser stimmten die Berechnungen nach dem viskosen Flux mit den Ergebnissen überein, wobei sich auch hier jeweils Abweichungen, hauptsächlich aus der Vernachlässigung der zusätzlichen Membranschichten, für die Gas-Membran-Kombinationen ergaben. Mithilfe der in Excel durchgeführten, iterativen Zielwertsuche an allen Permeationsexperimenten bzw. beschränkt im Hinblick auf die Anzahl an Membranen konnten Mittelwerte für eine Korrektur der Ausgangsformel für den viskosen Flux ermittelt werden, mit dem die Fluxe im untersuchten Betriebsparameterbereich beschrieben werden konnten. Somit können für eine mögliche Modulauslegung notwendige Membranflächen auf einfacher, theoretischer Basis abgeschätzt werden. Durch die Reduzierung der Membrananzahl erreichte der Anteil der Versuche in den zugrunde gelegten Gütekriterien von maximal $\pm 0,4$ bestenfalls 93 % für die Kombination von CO₂ und der trennaktiven Schicht TiO₂, für R134a lagen diese mit knapp 80 % etwas niedriger. Mit der Verschärfung des Gütekriteriums geht auch eine entsprechende Verringerung des Anteils einher. Mit der Halbierung der Abweichung auf $\pm 0,2$ halbieren sich in etwa ebenfalls die jeweiligen Anteile.

Daneben wurde anhand eines Bezugs der mittleren Permeabilitäten zum einen auf das Produkt aus dynamischer Viskosität und Temperatur und zum anderen auf die kinematische Viskosität versucht, die Haupteinflüsse im Transportmechanismus zu identifizieren. Nachdem sich für die nach dem unmodifizierten Modell des viskosen Fluxes reduzierte Permeabilität zumindest für das System CO₂-TiO₂ keine konstanten Werte ergaben, konnte dies für beide Hauptsysteme über die aus dem Realgasverhalten abgeleitete kinematische Viskosität erreicht werden. Dies bedeutet, dass die in den Formeln zum viskosen Flux aufgestellten

physikalischen Zusammenhänge die real stattfindenden Transportvorgänge in gleicher Relation abbilden können. Für die Weiterentwicklung von Transportmodellen für die Reingaspermeabilität sollten aber die Sorptionseigenschaften der Kompositmembran und die Fluid-Membran-Wechselwirkungen Berücksichtigung finden; ebenso wie die Transportanteile aus den unterschiedlichen Transportmechanismen der einzelnen Membrantrennschichten.

Da sich bereits bei den vier untersuchten Membran-Gas-Systemen deutliche Unterschiede durch die in Form von TiO_2 und SiO_2 eingesetzten trennaktiven Schichten auf den gleich aufgebauten Stützsichten, aber auch durch die beiden Gase CO_2 und R134a ergaben, muss die Datenbasis bzgl. der vorhandenen Wechselwirkungen von Gas und Membran für weitere Systeme bestimmt werden. Das gilt besonders bei der fortschreitenden Entwicklung von gastrennenden Membranen mit Porengrößen deutlich unter 1 nm.

Daneben wäre auch das Sorptionsverhalten – möglichst auch für die einzelnen Membranschichten – als Grundlage für das weitere Verständnis des Transportvorgangs und die Modellbildung des Transportvorgangs wichtig. Nach der ermittelten Datenbasis für die Permeabilitäten und dem daraus abgeleiteten Haupteinfluss der kinematischen Viskosität beim viskosen Flux auf den Stofftransport scheint der Einfluss der Gassorption für die untersuchten Betriebsbereiche aber konstant zu sein.

Der Einsatz der Membranen für die Extraktabtrennung aus dem verdichteten Gas wurde nachgewiesen, jedoch sind hier die Standzeiten in einem gekoppelten Prozess aus Naturstoffextraktion und nachgeschalteter Membrantrennung zu überprüfen und im Folgenden ein wirkungsvolles Rückspülverfahren der Membran weiterzuentwickeln. Da in einem industriellen Prozess mit großen Membranflächen und Strömen aufgrund hoher Differenzdrücke zu rechnen ist, muss gegenüber der Laboranlage nochmals über den Wärmetransport bei der Abkühlung des Permeats durch den Joule-Thompson-Effekt einhergehend mit einem möglichen Einfrieren oder Materialschädigungen nachgedacht und ggf. konstruktive Maßnahmen abgeleitet werden.

Literaturverzeichnis

- Albr-2003** ALBRECHT, T.: GVC-Fachausschuss „Hochdruckverfahrenstechnik“. Tagungsbericht, in: *Chemie Ingenieur Technik*, 75 (2003), S. 938-940
- Arki-2007** ARKI, P.: Persönliches Gespräch, Institut für Elektronik- und Sensor-materialien, TU Bergakademie Freiberg, Juni 2007
- Artz-2005** ARTZ, W.E. et al.: Deacidification of soybean oil using supercritical fluids and membrane technology. In: *JAOCS*, 82 (2005), 11, S. 803-808
- Atki-1996** ATKINS, P.W.: *Kurzlehrbuch physikalische Chemie*. Korr. Nachdruck der 1. Auflage; Heidelberg: Spektrum, 1996
- Bärt-1995** BÄRTELS, A.: *Das große Buch der Ziergehölze*. Stuttgart: Eugen Ulmer Verlag, 1995
- Baum-2004** BAUMANN, D. et al.: Supercritical carbon dioxide extraction of Marigold at high pressures: Comparison of analytical and pilot-scale extraction. In: *Phytochemical Analysis*, 15 (2004), S. 226-230
- Bhav-1991** BHAVE, R.R.: *Inorganic membranes: Synthesis, characteristics and applications*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991
- Birt-1995** BIRTIGH, A.; BRUNNER, G.: Abscheidung aus überkritischen Gasen. In: *Chemie Ingenieur Technik*, 67 (1995), 7, S. 829-835
- Björ-1998** BJÖRKLUND, E. et al.: Illustration of important mechanisms controlling mass transfer in supercritical fluid extraction. In: *Analytica Chimica Acta*, 368 (1998), S. 117-128
- Bobo-2000** BOBONICH, F.M.: Recationation and adsorption parameter adjustment for natural mordenite. In: *Theoretical and Experimental Chemistry*, 36 (2000), 2, S. 117-121
- Boeh-2007** *Saccharose/D-Glucose/D-Fructose*, Testbeschreibung, Bestellnummer 10 716 260 035, Boehringer Mannheim/ R-biopharm, Stand 2007
- Brun-1994** BRUNNER, G.: *Gas extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*. Darmstadt: Steinkopff, 1994
- Cao-1993** CAO, G.Z. et al.: Permporometry study on the size distribution of active pores in porous ceramic membranes. In: *Journal of Membrane Science*, 83 (1993), S. 221-235
- Carl-2005** CARLSON, L.H.C. et al.: Separation of D-limonene from supercritical CO₂ by means of membranes. In: *Journal of Supercritical Fluids*, 34 (2005), S. 143-147
- Chiu-2001** CHIU, Y.-W.; TAN, C.-S.: Regeneration of supercritical carbon dioxide by membrane at near critical conditions. In: *Journal of Supercritical Fluids*, 21 (2001), S. 81-89

- Chor-2000** CHORDIA, L.; ROBEY, R.: Industrial applications of supercritical fluids. In: *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*, 2000
- Deuf-1978** RUCMAN, R.; JANKOVIC, S.: *Verfahren zur Isolierung von Äscin aus Früchten der Rosskastanie*. Patent: DE 2733204, 1978
- Dupo-1997** DUPONT: *Sicherheitsdatenblatt Suva R134a Refrigerant*, 1997
- Din-2000** *Kälteanlagen und Wärmepumpen, sicherheitstechnische und umwelt-relevante Anforderungen, Teil 1: Grundlegende Anforderungen, Definitionen, Klassifikationen und Auswahlkriterien*. DIN-Norm: EN DIN 378-1, Fassung 09/2000
- Durs-2001** DURST, F.: *Strömungsmechanik I und II*. Vorlesungsskript, Universität Erlangen-Nürnberg, 2001
- Emel-2008** EMEL'YANENKO, V.N.; VEREVKIN, S.P.: Thermodynamic properties of caffeine: Reconciliation of available experimental data. In: *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40 (2008), S. 1661-1665
- Farm-1977** LEK, T.F.: *A process for the isolation of aescin from fruits of the horse-chestnut tree*. Patent: GB 1539127, 1977
- Foer-2001** FÖRG, A.: *Hochdruck-Anreicherungen polarer Pflanzenwirkstoffe ohne und mit integrierter adsorptiver Extraktreinigung*. Dissertation TU München, 2001
- Fran-2002** FRANCK, A.: Technological functionality of inulin and oligofructose. In: *British Journal of Nutrition*, 87 (2002), 2, S.287-291
- Fran-2006** FRANCK, A.; LEVECKE, B.: Inulin. In: *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Release 2011; Weinheim: Wiley-VCH, 2006
- Frei-2003** FREITAG, D.; DRESCHER, M.: *Hochdruckverfahrenstechnik*. Vorlesungsmitschrift, Sommersemester 2003, Universität Erlangen-Nürnberg
- Gilb-2007** GILBERT, M.: *Adsorption von Gasen an keramischen Werkstoffen unter Hochdruck*. Belegarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2007
- Gupt-2007** GUPTA, R. B.; Shim, J.-J.: *Solubility in supercritical carbon dioxide*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007
- Günt-2005** GÜNTHER, M.: *Schleppmitteleinsatz in der Kohlendioxidextraktion hydrophiler Pflanzeninhaltsstoffe und Vorhersage der Extrahierbarkeit*. Dissertation Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2005
- Heck-2010** HECKMAN, M.A. et al.: Caffeine (1,3,7-trimethylxanthine) in foods: A comprehensive review on consumption, functionality, safety, and regulatory matters. In: *Journal of Food Science*, 75 (2010), 3, S. 77-87
- Herb-1987** HORVATH, E.: *Verfahren zur Gewinnung von beta-ascinreichen Extrakten*. Patent: EP 0298148, 1987

- Higa-1992** HIGASHIJIMA, T. et al.: Separation of supercritical CO₂ and ethanol mixtures with an asymmetric polyimide membrane. In: *Journal of Membrane Science*, 74 (1992), 1-2, S. 131-139
- Higa-1993** HIGASHIJIMA, T. et al.: Separation of supercritical CO₂ and iso-octane mixtures with an asymmetric polyimide membrane. In: *Journal of Membrane Science*, 84 (1993), 1-2, S. 185-189
- Higa-1994** HIGASHIJIMA, T. et al.: Separation of supercritical fluid mixtures of CO₂ and petroleum components with an asymmetric polyimide membrane. In: *Journal of Membrane Science*, 93 (1994), S. 165-173
- Inop-2008** Webseite Inopor GmbH: www.inopor.de/de/membranes_d.html, Stand 26.02.2008
- Kais-2001** KAISER, C.S. et al.: Pharmaceutical applications of supercritical carbon dioxide. In: *Pharmazie*, 56 (2001), S. 907-926
- Kast-1988** KAST, W.: *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988
- Kira-1993** KIRAN, E.; BRENNECKE, J.F.: *Supercritical fluid engineering science: Fundamentals and applications*. ACS Symposium Series 514, Washington: ACS, 1993
- Klos-1972** KLOSS, P.; JAGGY, H.: *Verfahren zur Gewinnung eines amorphen, sauren Saponingemisches aus Extrakten der Rosskastanie*. Patent: DE 2118916, 1972
- Kock-1990** KOCKAR, Ö.M. et al.: Horse chestnut extraction and escin isolation. In: *Chimica Acta Turcica*, 18 (1990), S. 345-351
- Koll-2005** KOLLMUS, J.: *Extraktion organischer Schadstoffe aus Böden mit überkritischem Wasser und Evaluation von Extraktionsmodellen*. Dissertation TU Bergakademie Freiberg, 2005
- Köni-2004** KÖNIG, A.: *Membrantrennverfahren*. Vorlesungsmitschrift, Sommersemester 2004, Universität Erlangen-Nürnberg
- Krme-2000** KRMEJLJ, V. et al.: Polymeric membranes for the use in high pressure membrane reactors. In: *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*, 2000
- Lien-2003** LIEN, H.-C. et al.: Separation of supercritical carbon dioxide and caffeine with mesoporous silica and microporous silicalite membranes. In: *Journal of Supercritical Fluids*, 26 (2003), S. 55-62
- Luiz-1999** DE FRANCA, L.F. et al.: Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. In: *Journal of Supercritical Fluids*, 14 (1999), S. 247-256

- Mada-1991** MADAUS, R.: *Verfahren zur Gewinnung von kristallinem Aescin und zur Herstellung von bestimmten Aescin-Salzen sowie Triethanolammoniumaescinat und dieses Salz enthaltene Arzneimittel*. Patent: DE 2530941, 1991
- Marc-2012** MARCHETTI, P. et al.: An improved phenomenological model for prediction of solvent permeation through ceramic NF and UF membranes. In: *Journal of Membrane Science*, 415-416 (2012), S. 444-458
- Marr-2000** MARR, R.; GAMSE, T.: Use of supercritical fluids for different processes including new developments – a review. In: *Chemical Engineering and Processing*, 39 (2000), S. 19-28
- Mart-1994** MARTON, G.; BAKAN, A.: Research and development on a wasteless technological process of horse chestnut seeds. In: *Proceedings of the 8th European Biomass Conference*, 3 (1994), S. 1941-1944
- Mart-2004** MARTIN, M.Z. et al.: *Pharmaceutical preparation of bioactive substances extracted from natural sources*. Patent: US 6746695, 2004
- Masc-2010** MASCAVAGE, L.M. et al.: Alkaloids. In: *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Release 2011; Weinheim: Wiley-VCH, 2010
- Meli-2007** MELIN, T.; RAUTENBACH, R.: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2007
- Mens-1973** MENSSEN, H.G.; HONERLAGEN, H.: *Process for obtaining water-soluble aescin from dry horse chestnut seed extracts*. Patent: US 3766166, 1973
- Merc-2006** *The Merck Index*. Stichwort Escin, 14th Edition, New York: Merck&Co, 2006
- Merc-2008** *Coffein*, Sicherheitsdatenblatt, Artikelnummer 102584, Merck KGaA, Darmstadt, Stand 08.08.2008
- Min-1997** NOH, M.J. et al.: Supercritical fluid extraction and bioassay identification of prodrug substances from natural resources. In: *Korean J. Chem. Eng.*, 14 (1997), 2, S. 109-116
- Pati-2006** PATIL, V.E. et al.: Permeation of supercritical fluids across polymeric and inorganic membranes. In: *Journal of Supercritical Fluids*, 37 (2006), S. 367-374
- Pein-2002** PEINEMANN, K.-V. et al.: *Verfahren zur Hochdruck-Gastreinnung*. Patent: WO 02/00329, 2002
- Phot-2003** PHOTINON, K. et al.: Recovery of liquid CO₂ from cleaning solutions without phase change using ultrafiltration and microfiltration membranes. In: *Separation Science and Technology*, 38 (2003), 12-13, S. 2951-2962

- Piet-1989** PIETTA, P.; MAURI, P.: High-performance liquid chromatographic analysis of β -escin. In: *Journal of Chromatography*, 478 (1989), S. 259-263
- Prok-1991** PROKSA, B. et al.: Cyclitols and monosaccharides of horse chestnut pericarps. In: *Czech. Pharmazie*, 46 (1991), 2, S. 155-156
- Püsc-1999** PÜSCHEL, TH.: *Untersuchungen zur Beeinflussung des Selektivitätsverhaltens von Polymermembranen bei der Trennung eines verdichteten Kohlendioxid/Wasserstoff-Gasgemisches*. Dissertation TU Bergakademie Freiberg, 1999
- Raho-2002** MOHAMED, R.S. et al.: Extraction of caffeine, theobromine, and cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane. In: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002), S. 6751-6758
- Rome-2001** ROMERO, J. et al.: Permeation of supercritical fluids through a MFI zeolite membrane. In: *Chemical Engineering Science*, 56 (2001), S. 3139-3148
- Romp-1996** ROMPF, F.: *Untersuchungen zur Permeation eines Kohlendioxid/Wasserstoff-Gasgemisches und zur Sorption von Kohlendioxid unter hohen Drücken an polymeren Werkstoffen*. Dissertation TU Bergakademie Freiberg, 1996
- Römp-2011** *Römp-Lexikon Online*. Stichwörter Koffein und Inulin, Online-Version 3.15, Stand 20. Juli 2011, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2011
- Rüge-2002** RÜGER, P.: *Wertstoffabscheidung aus überkritischen Fluiden durch ein Nanofiltrationsverfahren*. DFG-Abschlussbericht, Schwerpunktprogramm „Überkritische Fluide als Lösungs- und Reaktionsmittel“, 2002
- Sarm-2004** SARMENTO, L.A.V. et al.: Use of reverse osmosis membranes for the separation of lemongrass essential oil and supercritical CO₂. In: *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21 (2004), 2, S. 285-291
- Sarr-1996** SARRADE, S.J. et al.: Nanofiltration membrane behavior in a supercritical medium. In: *Journal of Membrane Science*, 114 (1996), S. 81-91
- Sarr-1998** SARRADE, S.J. et al.: Supercritical CO₂ extraction coupled with nanofiltration separation: Applications to natural products. In: *Separation and Purification Technology*, 14 (1998), S. 19-25
- Sarr-1999** SARRADE, S. et al.: *Process and installation for the separation of heavy and light compounds by extraction using a nanofiltration*. Patent: US 5961835, 1999
- Sarr-2003** SARRADE, S. et al.: New applications of supercritical fluids and supercritical fluids processes in separation. In: *Separation and Purification Technology*, 32 (2003), S. 57-63

- Sart-2000** SARTORELLI, L.; BRUNNER, G.: Separation of extracts from supercritical carbon dioxide by means of membranes. In: *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*, 2000
- Satt-1995** SATTLER, K.: *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*. Zweite überarbeitete und erweiterte Auflage, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995
- Schl-1971** SCHLEMMER, W.A.F.: *Verfahren zur Herstellung von äscinreichen Roskastanienextrakten*. Patent: DE 1617413, 1971
- Schr-2006** SCHRENK, G.; BRUNNER, G.: Separation of supercritical CO₂-solute mixtures by means of polymeric membranes. In: *Proceedings High Pressure Chemical Engineering*, 2006
- Scif-2008** *Scifinder Scholar 2007*, Stichwort Escin, Recherchedatenbank ACS, Stand 07.01.2008
- Sigm-2005** SIGMA-ALDRICH: *Sicherheitsdatenblatt Escin*. Version 1.2, Stand 17.09.2005
- Silv-2002** SILVER, B.S.: *Processes for making novel inulin fractions*. Patent: US 2002/0098272 A1, 2002
- Sing-1985** SING, K.S.W. et al.: Reporting physisorption data for gas/ solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. In: *Pure & Applied Chemistry*, 57 (1985), 4, S. 603-619
- Sing-2002** SINGH, B.: *A simple process for obtaining beta-aescin from indian horse chestnut (aesculus indica)*. Patent: WO 03/080636, 2002
- Smit-1998** SMITS, G.; de LEENHEER, L.: *Verfahren zur Herstellung von Inulin aus Chicorée, Inulinhydrolysate und Derivate, Produkte, Hydrolysate und Derivate von Chicorée-Inulin*. Patent: EP 0930317 A1, 1998
- Spri-2001** SPRICIGO, C.B. et al.: Separation of nutmeg essential oil and dense CO₂ with a cellulose acetate reverse osmosis membrane. In: *Journal of Membrane Science*, 188 (2001), S. 173-179
- Spri-2002** SPRICIGO, C.B. et al.: Preparation and characterization of polyether-sulfone membranes for use in supercritical medium. In: *Journal of Membrane Science*, 205 (2002), S. 273-278
- Stei-2003** STEINER, R.: *Trennverfahren (Vertiefung)*. Vorlesungsskript, Sommersemester 2003, Universität Erlangen-Nürnberg
- Take-1993** TAKEGAMI, S.; YAMADA, H.: Separation of ethanol-water by combination process with supercritical fluid extraction and membrane separation. In: *Maku*, 18 (1993), 3, S. 173-175
- Tobi-1999** TOBIN, J.; HEESE, G.U.: *Production of pharmaceutical formulations containing aescin for treatment of edema and venous disorders*. Patent: EP 0900563, 1999

- Turn-2006** TURNER, C.: *Modern extraction techniques for food and agricultural samples*. ACS Symposium Series 926, Washington: ACS Publications, 2006
- Vian-2007** VIANI, R.; PETRACCO, M.: Coffee. In: *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Release 2011; Weinheim: Wiley-VCH, 2007
- Wagn-1985** WAGNER, H. et al.: Saponinhaltige Drogen und Fertigarzneimittel. In: *Deutsche Apotheker Zeitung*, 125. Jahrgang (25.07.1985), Nr. 30
- Wagn-2008** WAGNER, W.; KRETSCHMAR, H.-J.: *International steam tables: properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWS-IF97*; [...]. Zweite Auflage, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008
- Wald-2003** WALDVOGEL, S.R.: Coffein – ein Wirkstoff mit Überraschungen. In: *Angewandte Chemie*, 115 (2003), 6, S. 624-625
- Wall-2010** WALL, Y. et al.: Untersuchung zum Hochdruck-Permeationsverhalten reiner Gase durch mikroporöse keramische Membranen, Teil 2. Analyse der Stofftransportmechanismen. In: *Chemie Ingenieur Technik*, 82 (2010), 10, S. 1729-1736
- Wärm-2006** VDI-Wärmeatlas. CD-ROM Version, 10. Auflage, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006
- Weid-2006** WEIDNER, E. et al.: GVC-Fachausschuss „Hochdruckverfahrenstechnik“. Tagungsbericht, in: *Chemie Ingenieur Technik*, 78 (2006), 6, S. 778
- West-2008** Webseite Westfalen AG:
www.westfalen-ag.de/technische/lieferkaelte.php, Stand 21.02.2008
- Weyd-2007** WEYD, M.: *Charakterisierung hydrophober ZSM-5 Zeolithmembranen und deren Anwendung zur Trennung von Wasser-Ethanol-Gemischen durch Pervaporation*. Dissertation Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2007
- Wilk-1999** WILKINSON, J.A.; BROWN, A.M.G.: Horse chestnut – Aesculus hippocastanum: potential applications in cosmetic skin-care products. In: *International Journal of Cosmetic Science*, 21 (1999), S. 437-447
- Zink-2005** ZINK, R.; PFEIFER, A.: Health value added foods. In: *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Release 2011; Weinheim: Wiley-VCH, 2005

Anhang

Anhang A: Ergänzungen zu Vorkommen, Verwendungszwecken und Gewinnung der eingesetzten Substanzen

Anhang A.1: Ergänzungen zu Aescin

Neben der bereits genannten gewöhnlichen Rosskastanie (lat. *Aesculus hippocastanum*) als Aescin-Quelle sind die Scharlach-Rosskastanie (lat. *Aesculus x carnea* ‚Briotii‘), die Gelbe Rosskastanie (lat. *Aesculus flava*), die Gefülltblühende Rosskastanie (lat. *Aesculus hippocastanum* ‚Baumannii‘), die Carolina-Rosskastanie (lat. *Aesculus x neglecta* ‚Erythroblasta‘) und die Esskastanie (lat. *Aesculus sativa*) weitere vorkommende Kastanienarten mit sehr unterschiedlichen Aescin-Gehalten [Bärt-1995].

Die bereits oben aufgeführten Substanzklassen, die in den verschiedenen Pflanzenteilen der Kastanie in unterschiedlichen Konzentrationen nachgewiesen wurden, werden nachfolgend mit Einzelsubstanzen untersetzt [Wilk-1999, Deuf-1978, Schl-1971, Sing-2002, Prok-1991]:

- Monosaccharide mit ca. 1 % Anteil, z.B. reduzierende Zucker
- Oligosaccharide wie Saccharose mit insgesamt ca. 9 % Anteil
- Flavonoide wie Rutin, Kaempferole, Astragalin und Quercitrine ebenso wie Epicatechin
- Proteine wie Glubolin und Lysin
- Fettsäuren, wie z.B. Öl-, Linolen-, Linol-, Stearin- und Palmitinsäure
- Purine, wie beispielsweise Adenosin, Adenin und Guanin

Aufgrund der aufgeführten, positiven pharmakologischen Wirkungen von β -Aescin, die mit dem Hämolytischen Index von 1:40.000 zusammenhängen [Merc-2006], leiten sich eine Reihe von Nutzungsmöglichkeiten ab. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist der Einsatz bei Venenentzündung (Thrombophlebitis) oder anderen Funktionsstörungen im venösen System wie Veneninsuffizienz. Zumindest dafür wurde die Wirksamkeit von Aescin *in vitro* und *in vivo* bei Tier und Mensch nachgewiesen.

Darüber hinaus ergibt sich u.a. der Einsatz des Kastanienextrakts bzw. Aescins in Shampoos, Duschgels, Badeschäumen, Cremes, Lotions und Zahnpasten. [Wilk-1999]

Die nachfolgende Tabelle listet eine umfassendere Anzahl an Literaturstellen zur Rosskastanienextraktion auf:

Tabelle A.1: Umfassendere Übersicht von ausgewählter Literatur zur Extraktion von Rosskastanien

Quelle	Lösungsmittel	Verhältnis FS:LM kg/l	T °C	Dauer	Bemerkung
Schl- 1971	Wasser, Alkohole (z.B. MeOH, EtOH), Aceton	1:5	T_{Raum}	3 d	k.A. über Partikelgröße; Aufkonzentrierung, Fällung der Ballaststoffe mit z.B. aliphatischen Alkoholen/Aceton/THF
Klos- 1972	Alkohol-Wasser- Gemisch 30 – 70 vol%, z.B. MeOH 50:50 vol%	k.A.	„heiß“	k.A.	Kastanien geschrotet; Filtern mit Aktivkohle, Waschen, Filtrieren, Gefriertrocknen
Farm- 1977 / Deuf- 1978	2-phasige Extraktion: „saures“ Wasser und n-Butanol mit folgen- der Rückextraktion bei pH 5,0–5,5	1:2,7	T_{Raum}	1 h	Samen „gut gemahlen“; Ionenaustauscher, Eluieren mit MeOH, Trocknen, Reinigung mittels Aktivkohle
Herb- 1987	Wasser	1:4 1,3:1	45 40	5 h 36 h	Samen in 3 mm Scheiben; Fällen bei pH-Wert 2,5 – 2,8, Abfiltrieren, Trocknen, Lösen in MeOH, Reinigung mit Aktivkohle, Trocknen
Kock- 1990	Alkohol-Wasser- Gemisch, z.B. EtOH 30 – 70 vol%	bis zu 1:10	bis 60	2 h	Partikelgröße 0,85 – 1,8 mm; k.A. zum Verfahren
Mada- 1991	MeOH-Wasser- Gemisch 65 vol%	1:10	T_{Raum}	15 min	Kastanien fein vermahlen; Ionenaustauscher, Trocknung
Tobi- 1999	Alkohol-Wasser- Gemisch 35 – 65 vol%	1:2,5	30 bis 40	1 – 2 d	Partikelgröße 0,3 – 6 mm; Perkolation
Sing- 2002	Alkohol-Wasser- Gemisch (kurzkettige Alkohole)	1:1 bis 1:4	T_{Raum}	k.A.	Kastanien pulvrig; Filtern, Extraktion und Rückextraktion

Erklärung: k.A. bedeutet „keine Angabe“; FS:LM bedeutet „Feststoff zu Lösungsmittelverhältnis“

Aescin ist, wie Tabelle A.2 aufzeigt, nicht nur Bestandteil in der Rosskastanie, sondern auch in folgenden Pflanzen mit unbestimmtem Anteil nachweisbar:

Tabelle A.2: Ausgewählte Pflanzen mit Aescin als Inhaltsstoff [Wag-1985]

Gebräuchlicher Name (<i>lat. Name</i>)	
Primel / Schlüsselblume (<i>Primulae</i>)	Süßholz (<i>Liquiritiae</i>)
Senega (<i>Senegae</i>)	Efeu (<i>Hederae</i>)
Tigerkraut / Wassernabel (<i>Hydrocorylis herba</i>)	Ginsengwurzel (<i>Ginseng</i>)
Mäusedorn- / Stechmyrthenwurzel (<i>Rusci</i>)	

Anhang A.2: Ergänzungen zu Inulin

Eine Übersicht zu ausgewählten Pflanzen, in denen Inulin mit hohen Gehalten vorkommt, bietet die Tabelle A.3:

Tabelle A.3: Ausgewählte Pflanzen mit einem hohen Inulingehalt [Fran-2006, Silv-2002, Römp-2011]

Pflanze	Pflanzenteil	Inulingehalt %	Trockensubstanzgehalt %	Inulin i. d. TS. %
Artischocke	Blattherz	3 – 10	14 – 16	70
Schwarzwurzel	Wurzel	4 – 11	20 – 22	75
Yacón	Wurzel	3 – 19	13 – 31	k.A.
Knoblauch	Zwiebel	9 – 16	40 – 45	k.A.
Topinambur	Knolle	14 – 19	19 – 25	75 – 80
Dahlien	k.A.	15 – 20	k.A.	72
Zichorie	Wurzel	15 – 20	20 – 25	78 – 80
Agave	k.A.	15 – 20	k.A.	k.A.

k.A.: keine Angabe; massebezogene Werte in Prozent

Eine weitere Quelle für inulinartige Strukturen sind Bakterien wie *Streptococcus mutans*, *Lactobacillus reuteri* und Sporen des *Aspergillus sydowi*. Dieses bakteriell hergestellte Inulin, auch Levan genannt, unterscheidet sich vom pflanzlichen durch folgendes: veränderte Kettenausbildung, nämlich hauptsächlich $\beta(2\rightarrow6)$ -Verbindungen, Auftreten von Verzweigungen und sehr hohe Polymerisationsgrade von $DP = 10.000 - 100.000$ mit einer daraus resultierenden Molmasse von 10^6 g/mol bis 10^7 g/mol. [Fran-2006]

Der physiologische Mehrwert des gewonnenen Inulins in der Lebensmittelindustrie liegt in der prebiotischen Eigenschaft, da es bis nach dem Dünndarm keinen nennenswerten Abbau erfährt. Dieser erfolgt dann erst im Dickdarm, wo eine Metabolisierung hauptsächlich zu kurzkettigen Fettsäuren und gasförmigen Abbauprodukten stattfindet. Der Kalorienwert von Inulin liegt bei niedrigen 1 kcal/g bis 1,5 kcal/g, da nur diese Fettsäuren verstoffwechselt werden können, die sich außerdem auch nicht auf den Blutzuckerspiegel auswirken. Deshalb ist Inulin auch für Diabetiker geeignet. [Zink-2005]

Die kurzkettigen Fettsäuren dienen vor allem als Nahrungsquelle für förderliche Darmbakterien wie *Bifidobakterien* und unterstützen deren Wachstum, während schädliche Bakterienstämme wie *Clostridien* in der Entwicklung gehemmt werden. Dadurch können Verstopfungen und Durchfall reduziert werden, ebenso wie kardiovaskuläre Krankheiten. Weiterhin erhöht Inulin die Darmresorption von Calcium, Eisen und Magnesium, was mit Tierversuchen belegt werden konnte. Die erhöhte Calciumresorption konnte ebenfalls am Menschen nachgewiesen werden. Neue Untersuchungen weisen außerdem auf ein Potential zur Verhinderung der Krebsbildung im Darm hin. [Zink-2005]

Anhang A.3: Ergänzungen zu Koffein

Koffein wird eine Reihe positiver physiologischer Eigenschaften als Zusatzstoff in Lebensmitteln und Getränken zugeschrieben, wobei auch nachteilige Effekte bekannt sind.

Koffein ist in die Klasse der Psychostimulantien einzuordnen, die zu einer Anregung des Zentralnervensystems, des Herzsystems und des Stoffwechsels führen. Dadurch wird die Reaktionszeit aufgrund der verbesserten Wahrnehmung von sensorischen Reizen vermindert. Eine Verengung von Blutgefäßen, die zu einem mäßigen Blutdruckanstieg führt, geht damit einher. Hinzu kommt eine gesteigerte Aufmerksamkeit und Leistungsfähigkeit. [Wald-2003, Heck-2010, Römp-2011]

Es wird Koffein ein gewisser Schutz vor Alterszucker-Erkrankung sowie die Verzögerung des Beginns bzw. die Linderung von Parkinson-Symptomen nachgesagt. Außerdem soll der Konsum grundsätzlich das Niveau von Entzündungsbiomarkern positiv erhöhen und für eine Schutzwirkung gegenüber solchen Hautkrebsarten sorgen, die durch Sonnenstrahlung ausgelöst werden. [Wald-2003, Heck-2010]

Die Koffeinaufnahme – in Europa liegt der tägliche Konsum eines Erwachsenen zwischen 202 mg/d und 390 mg/d – erfolgt im Körper aufgrund der Adsorptionseigenschaften schnell und vollständig, der anschließende Koffeinabbau verläuft mit einer Halbwertszeit von 3 h – 5 h. [Wald-2003, Römp-2011, Heck-2010]

Negative Auswirkungen auf den menschlichen Körper sind mögliche Schlafbeeinträchtigungen und bei erhöhtem Konsum das Auftreten von Kopfschmerzen. Die tödliche Koffeindosis für einen Menschen liegt zwischen 5 g und 30 g. [Römp-2011]

In medizinischer Hinsicht ist der Einsatz bei Herzschwäche, Neuralgien, (Kopf-)schmerzen, Migräne, asthmatischen Anfällen, Heuschnupfen, Nicotin-/ Morphin-/ Alkohol-Vergiftungen zu nennen [Römp-2011]. Darüber hinaus wird Koffein in der Tiermedizin bei Pferden zur Behandlung von Koliken, Gehirnschlag, Kreislaufstörungen und Erschöpfung eingesetzt [Masc-2010]. Außerdem ist der Einsatz von Koffein zur Bekämpfung von Getreideschädlingen bekannt [Masc-2010].

Anhang B: HPLC-Chromatogramme

Das in Abbildung B.1 dargestellte Chromatogramm zeigt beispielhaft das Analysenergebnis einer standardisierten, reinen Aescin-Lösung im Methanol-Wasser-Lösungsmittelgemisch. Bei einer Retentionszeit von 12,39 min und 14,39 min ist der typische Doppelpeak des Aescins für die oben genannten Analysenparameter zu erkennen.

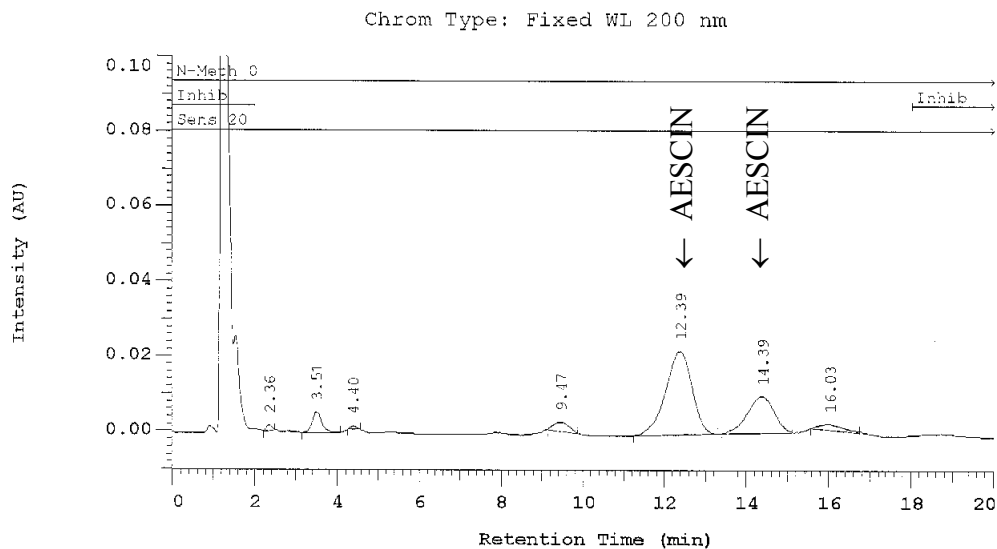


Abbildung B.1: Beispielchromatogramm einer Aescin-Kalibrierlösung mit 228 mg_{Aescin}/l in Methanol-Wasser

Dem Chromatogramm der Aescin-Standardlösung sind Beispiele von Analysenchromatogrammen des mit Kohlendioxid extrahierten Kastanienmehls (siehe Abbildung B.2) und einer im Ultraschallbad extrahierten Kastanienprobe (siehe Abbildung B.3) gegenüber gestellt.

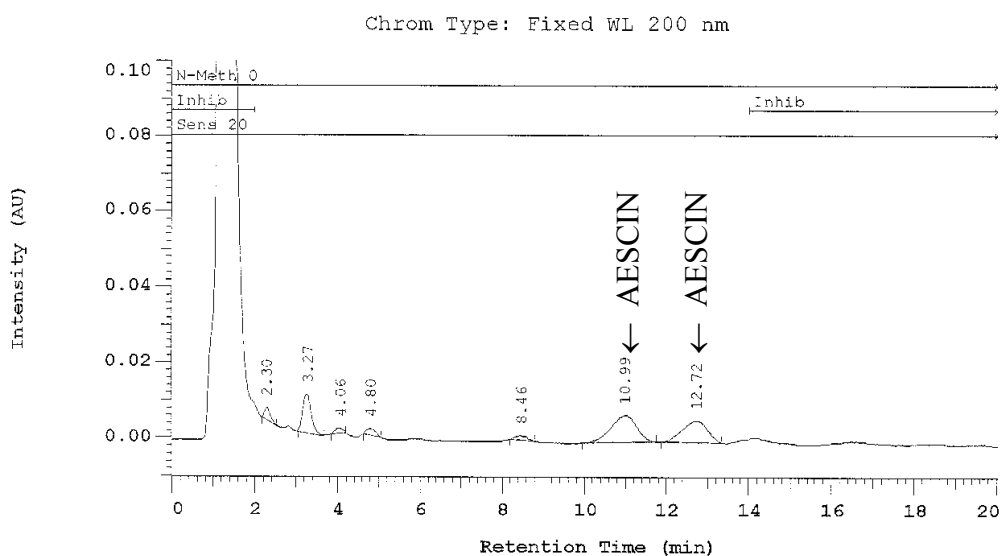


Abbildung B.2: Beispielhaftes Chromatogramm einer mit Kohlendioxid extrahierten Kastanienprobe

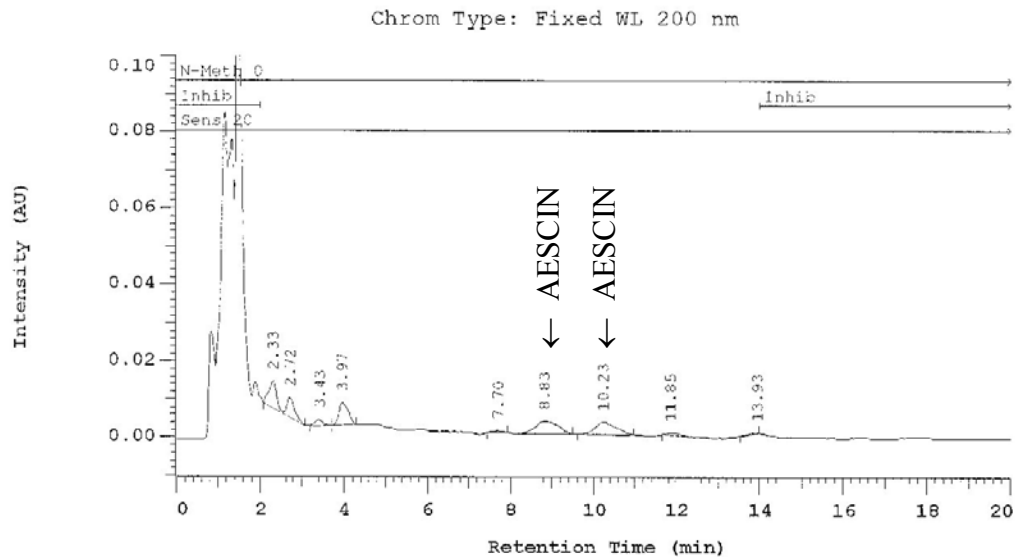


Abbildung B.3: Beispielhaftes Analysenergebnis einer Probe aus der Ultraschallextraktion des Kastanienmehls

Es zeigen sich abgesehen von den unterschiedlichen Probenkonzentrationen in den dargestellten Diagrammen bei einer Detektorwellenlänge von 200 nm kaum Unterschiede zwischen den verschiedenen Extraktionsarten. Nur gegenüber der Standardlösung aus Aescinpulver ergibt sich nach dem Einspritzpeak zwischen 2 min und 4,5 min eine größere Anzahl an Peaks bzw. Verbindungen.

Die nicht aufgeführten Chromatogramme für eine Extraktion mit R134a verhalten sich dem aus der Extraktion mit Kohlendioxid ähnlich.

Nach den vorne beschriebenen, eingestellten Analysenparametern kann für die in Methanol gelöste Substanz Koffein folgendes, beispielhaftes Chromatogramm erhalten werden:

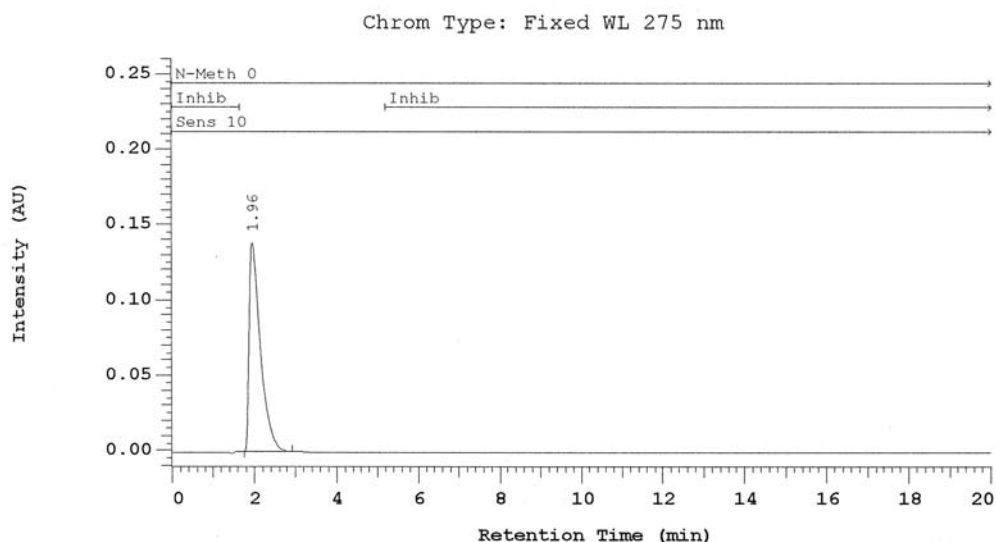


Abbildung B.4: Beispielchromatogramm einer Analysenprobe aus dem Filtrationsprozess für Koffein in Methanol

Da bei den Experimenten ausschließlich reines Koffeinpulver eingesetzt wurde, erscheint nur ein einzelner Peak über die Laufzeit. Die Retentionszeit für Koffein beträgt ca. 2 Minuten.

Anhang C: Stoffdaten von Kohlendioxid und R134a

Anhang C.1: Dichte- und Viskositätsdaten für Kohlendioxid

In Abbildung C.5 sind die tabellierten Dichtewerte und die aus den angepassten Funktionen berechneten Werte für Kohlendioxid für den relevanten Druckbereich und die ausgewählten Temperaturstufen aufgetragen [Gupt-2007].

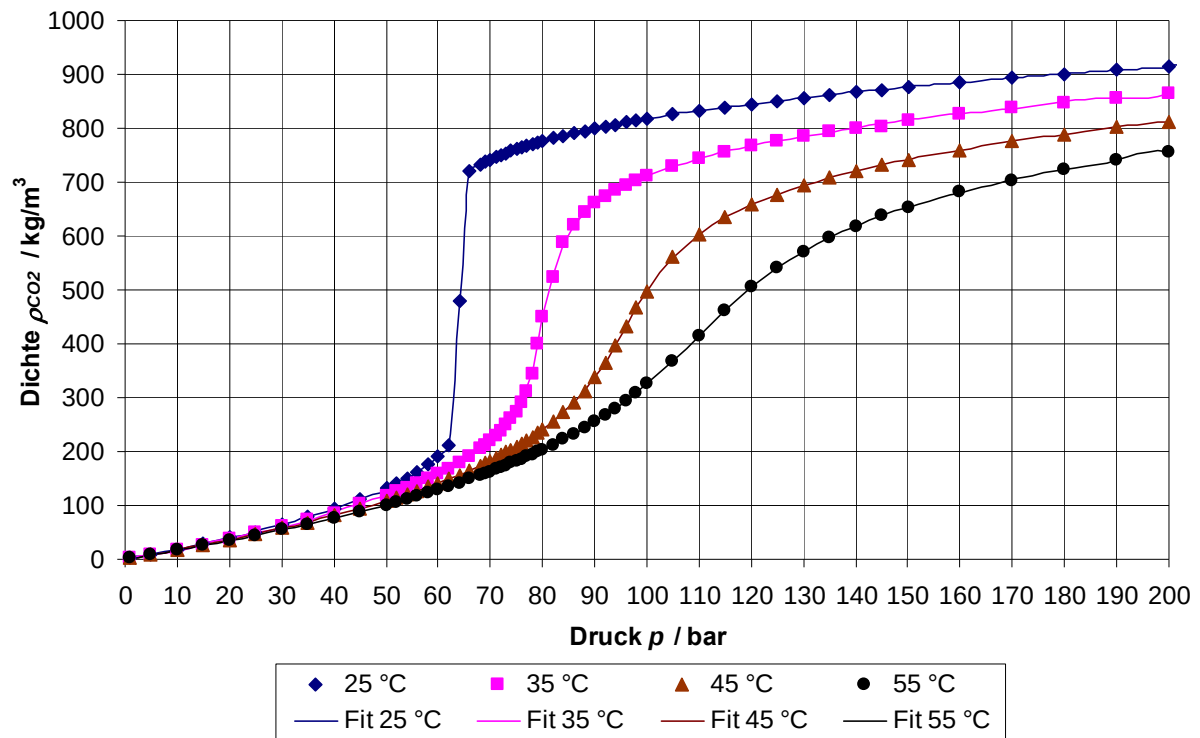


Abbildung C.5: Dichte von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck mit berechneten Werten aus den jeweiligen Anpassungsfunktionen

Die Funktionen zur Berechnung der Dichte für Kohlendioxid bestanden aus Polynomen 9. Ordnung mit folgender Struktur:

Formel C.1

$$\rho_{CO_2} = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5 + a_6 \cdot p^6 + a_7 \cdot p^7 + a_8 \cdot p^8 + a_9 \cdot p^9$$

Die jeweiligen Koeffizienten für die Polynome sind in Tabelle C.4 für die verschiedenen Temperaturstufen und den jeweils gültigen Druckbereich aufgelistet.

Tabelle C.4: Koeffizienten der Funktionen für die Berechnung der Dichte für Kohlendioxid unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckbereichs

<i>T</i>	Druck- bereich	<i>a</i> ₀	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃	<i>a</i> ₄	<i>a</i> ₅	<i>a</i> ₆	<i>a</i> ₇	<i>a</i> ₈	<i>a</i> ₉
°C	bar	kg m ⁻³	kg m ⁻³ bar ⁻¹	kg m ⁻³ bar ⁻²	kg m ⁻³ bar ⁻³	kg m ⁻³ bar ⁻⁴	kg m ⁻³ bar ⁻⁵	kg m ⁻³ bar ⁻⁶	kg m ⁻³ bar ⁻⁷	kg m ⁻³ bar ⁻⁸	kg m ⁻³ bar ⁻⁹
25	1 – 62	-7,4951 E-01	2,8266 E+00	-3,5373 E-01	5,3844 E-02	-4,1952 E-03	1,8867 E-04	-5,0553 E-06	7,9668 E-08	-6,8150 E-10	2,4440 E-12
	62 – 66	-2,1546 E+04	5,6109 E+02	-3,3899 E+00	0	0	0	0	0	0	0
	66 – 200	-2,6594 E+04	1,9688 E+03	-6,2737 E+01	1,1564 E+00	-1,3551 E-02	1,0457 E-04	-5,3125 E-07	1,7131 E-09	-3,1820 E-12	2,5946 E-15
35	1 – 80	-5,6362 E+00	8,8993 E+00	-2,1126 E+00	2,6329 E-01	-1,7015 E-02	6,3058 E-04	-1,3893 E-05	1,7980 E-07	-1,2615 E-09	3,7033 E-12
	80 – 200	-1,7278 E+06	1,1695 E+05	-3,4848 E+03	6,0002 E+01	-6,5784 E-01	4,7626 E-03	-2,2770 E-05	6,9331 E-08	-1,2202 E-10	9,4592 E-14
45	1 – 96	4,1741 E-01	1,1957 E+00	1,2302 E-01	-1,1949 E-02	6,3885 E-04	-1,9390 E-05	3,4861 E-07	-3,6611 E-09	2,0704 E-11	-4,8404 E-14
	96 – 200	1,2216 E+06	-8,1214 E+04	2,3643 E+03	-3,9630 E+01	4,2213 E-01	-2,9663 E-03	1,3762 E-05	-4,0671 E-08	6,9516 E-11	-5,2380 E-14
55	1 – 110	9,0592 E-02	1,5181 E+00	2,7781 E-02	-2,0729 E-03	1,0469 E-04	-2,9637 E-06	5,0038 E-08	-4,9590 E-10	2,6669 E-12	-5,9805 E-15
	110 – 200	2,0993 E+07	-1,2832 E+06	3,4685 E+04	-5,4412 E+02	5,4600 E+00	-3,6344 E-02	1,6048 E-04	-4,5328 E-07	7,4319 E-10	-5,3892 E-13

Tabelle C.5 umfasst die maximale Abweichung zwischen der Dichte aus der Literatur und der aus den Funktionen berechneten Dichte in positiver und negativer Richtung und die Standardabweichung der prozentualen Abweichung von der Funktion für Kohlendioxid.

Tabelle C.5: Abweichung der angepassten Funktionswerte gegenüber den Tabellenwerten bezüglich der Kohlendioxiddichte

Temperatur °C	Druckbereich bar	max. Abweichung %		Standardabweichung der prozentualen Abweichung
25	25 – 200	- 0,28	0,47	0,119
35	25 – 200	- 1,99	2,69	0,786
45	25 – 200	- 0,20	1,10	0,174
55	25 – 200	- 0,18	0,16	0,055

Abbildung C.6 zeigt die aus tabellierten Daten interpolierten Werte für die dynamische Viskosität und die aus den angepassten Funktionen berechneten Werte für Kohlendioxid in Abhängigkeit vom relevanten Druckbereich und von den ausgewählten Temperaturen [Wärm-2006]. Die Literaturwerte sind für die jeweiligen Drücke für den Temperaturbereich in zehner Schritten beginnend mit 0 °C gelistet.

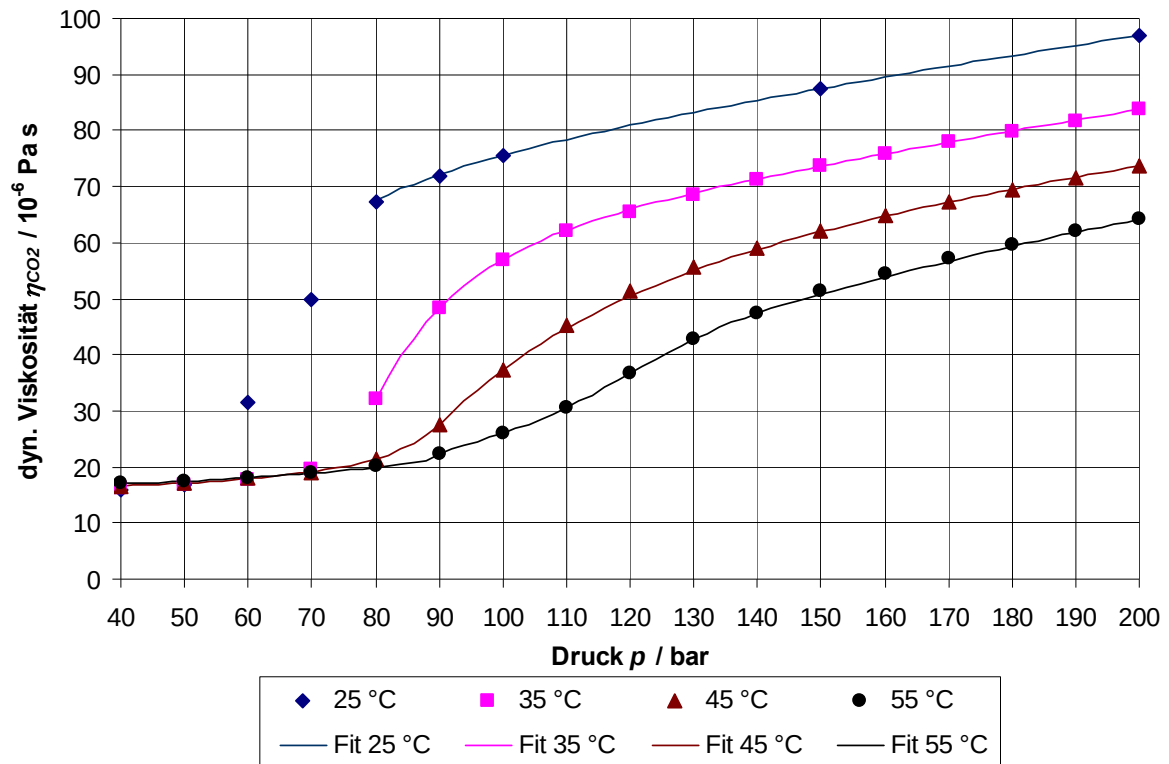


Abbildung C.6: Dynamische Viskosität von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck mit berechneten Werten aus den jeweiligen Anpassungsfunktionen

Für die Anpassungsfunktionen wurden die drei Gleichungen mit nachfolgender Struktur verwendet, deren Koeffizienten mit dem jeweiligen Druckbereich und der jeweiligen Temperaturstufe in der Tabelle C.6 zusammengefasst sind:

Formel C.2
$$\eta_{CO_2} = b_0 + b_1 \cdot (1 - \exp(-p / b_2)) + b_3 \cdot (1 - \exp(-p / b_4))$$

Formel C.3
$$\eta_{CO_2} = b_5 + b_6 \cdot p + b_7 \cdot p^2 + b_8 \cdot p^3 + b_9 \cdot p^4 + b_{10} \cdot p^5$$

Formel C.4
$$\eta_{CO_2} = b_{11} - b_{12} \cdot b_{13}^p$$

Tabelle C.6: Koeffizienten der Funktionen für die Berechnung der dynamischen Viskosität für Kohlendioxid unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckbereichs

T °C	Druck- bereich bar	Formel C.2	$b_0 / \text{Pa s}$	$b_1 / \text{Pa s}$	b_2 / bar	$b_3 / \text{Pa s}$	b_4 / bar	
		Formel C.3	$b_5 / \text{Pa s}$	$b_6 / \text{Pa s bar}^{-1}$	$b_7 / \text{Pa s bar}^{-2}$	$b_8 / \text{Pa s bar}^{-3}$	$b_9 / \text{Pa s bar}^{-4}$	$b_{10} / \text{Pa s bar}^{-5}$
		Formel C.4	$b_{11} / \text{Pa s}$	$b_{12} / \text{Pa s}$	$b_{13} / -$			
25	80 – 200	Formel C.2	-1,2348 E+03	1,0535 E+02	3,2901 E+02	1,2837 E+03	1,3955 E+01	---
35	80 – 200	Formel C.2	-1,3464 E+04	1,0717 E+02	3,0265 E+02	1,3496 E+04	1,2700 E+01	---
45	40 – 90	Formel C.3	-4,8800 E+01	5,9230 E+00	-2,1371 E-01	3,8283 E-03	-3,3917 E-05	1,2000 E-07
	90 – 200	Formel C.2	-7,9685 E+02	1,1199 E+02	3,3075 E+02	8,2001 E+02	2,5013 E+01	---
	40 – 90	Formel C.3	3,6755 E+01	-1,3659 E+00	3,3917 E-02	-3,5859 E-04	1,4394 E-06	0
55	90 – 140	Formel C.3	-4,2221 E+03	1,8542 E+02	-3,2130 E+00	2,7531 E-02	-1,1638 E-04	1,9429 E-07
	140 – 200	Formel C.4	1,0315 E+02	1,2583 E+02	9,9416 E-01	---	---	---

Wie auch für die Dichtefunktionen sind in Tabelle C.7 für die Funktionen zur Berechnung der dynamischen Viskosität von Kohlendioxid die Anpassungsgüte anhand der unterschiedlichen Abweichungsparameter gezeigt.

Tabelle C.7: Abweichung der angepassten Funktionswerte gegenüber den Tabellenwerten bezüglich der dynamischen Viskosität von Kohlendioxid

Temperatur °C	Druckbereich bar	max. Abweichung		Standardabweichung der prozentualen Abweichung
		%	%	
25	80 – 200	- 0,50	0,11	0,264
35	80 – 200	- 0,60	0,47	0,277
45	40 – 200	- 0,37	1,57	0,580
55	40 – 200	- 0,29	1,47	0,504

Anhang C.2: Dichte- und Viskositätsdaten für R134a

Analog zum Kohlendioxid sind für R134a in der nachfolgenden Abbildung die aus Tabellen ermittelten Dichtewerte und die aus den angepassten Funktionen berechneten Werte für den relevanten Druckbereich und die ausgewählten Temperaturen aufgetragen [Wärm-2006].

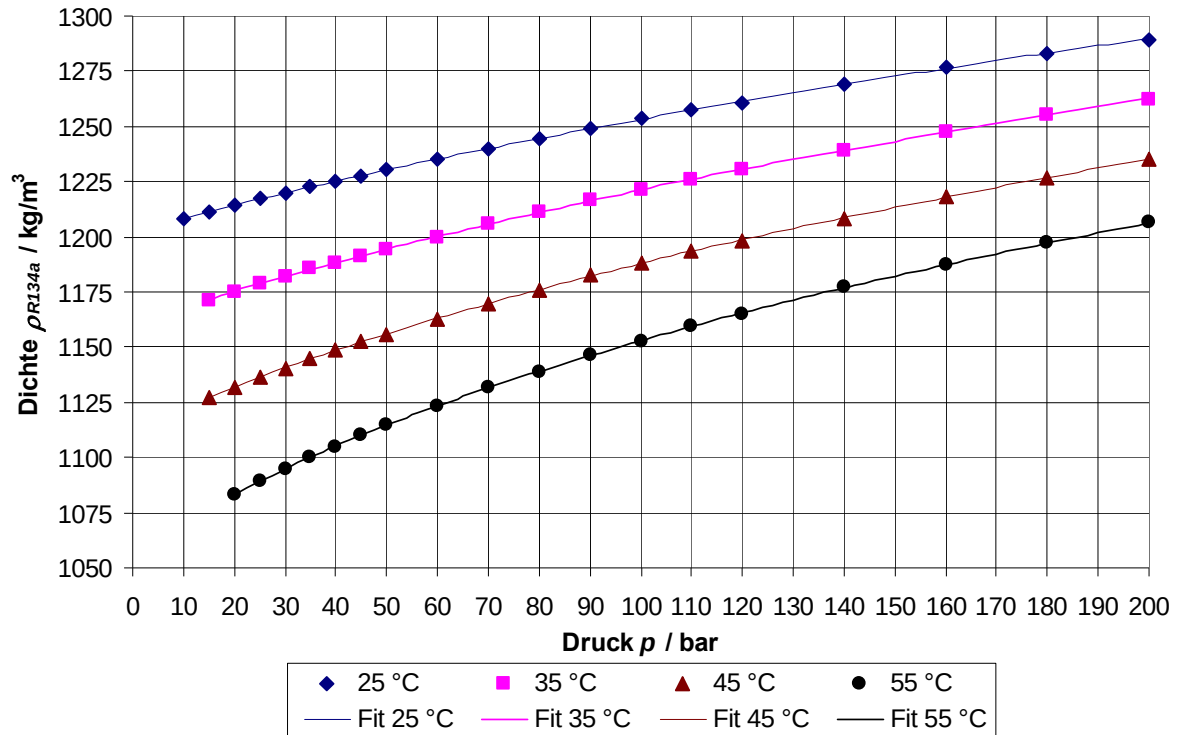


Abbildung C.7: Dichte von R134a in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck mit berechneten Werten aus den jeweiligen Anpassungsfunktionen

Die Funktionen für die Anpassung bestanden aus Polynomen 6. Grades nach Formel C.1. Die ermittelten Koeffizienten der Polynome sind in der nachfolgenden Tabelle genannt:

Tabelle C.8: Koeffizienten der Funktionen für die Berechnung der Dichte für R134a unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckbereichs

T	Druck- bereich	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
°C	bar	kg m ⁻³	kg m ⁻³ bar ⁻¹	kg m ⁻³ bar ⁻²	kg m ⁻³ bar ⁻³	kg m ⁻³ bar ⁻⁴	kg m ⁻³ bar ⁻⁵	kg m ⁻³ bar ⁻⁶
25	10 – 200	1,2017 E+03	6,8852 E-01	-3,6563 E-03	3,7763 E-05	-2,7355 E-07	1,0394 E-09	-1,5700 E-12
35	15 – 200	1,1580 E+03	1,0381 E+00	-1,1706 E-02	1,6091 E-04	-1,2582 E-06	4,8782 E-09	-7,3400 E-12
45	15 – 200	1,1118 E+03	1,1566 E+00	-8,6688 E-03	9,1663 E-05	-6,5080 E-07	2,4152 E-09	-3,5300 E-12
55	20 – 200	1,0545 E+03	1,6501 E+00	-1,2790 E-02	1,0023 E-04	-5,1811 E-07	1,4647 E-09	-1,6900 E-12

Tabelle C.9 erlaubt einen Überblick über die Kenngrößen der Anpassungsgenauigkeit der Funktionen an die ermittelten Dichtewerte von R134a.

Tabelle C.9: Abweichung der angepassten Funktionswerte gegenüber den Tabellenwerten bezüglich der Dichte von R134a

Temperatur	Druckbereich	max. Abweichung		Standardabweichung
°C	bar	%	%	der prozentualen Abweichung
25	10 – 200	- 0,032	0,032	0,020
35	15 – 200	- 0,032	0,022	0,016
45	15 – 200	- 0,024	0,029	0,015
55	20 – 200	- 0,041	0,032	0,018

In der folgenden Abbildung ist die dynamische Viskosität von R134a in Abhängigkeit von den ausgewählten Zustandsbedingungen mit den Funktionswerten aufgetragen [Wärm-2006]. Die Ermittlung erfolgte wie oben durch Interpolation von Werten aus einem Tabellenwerk.

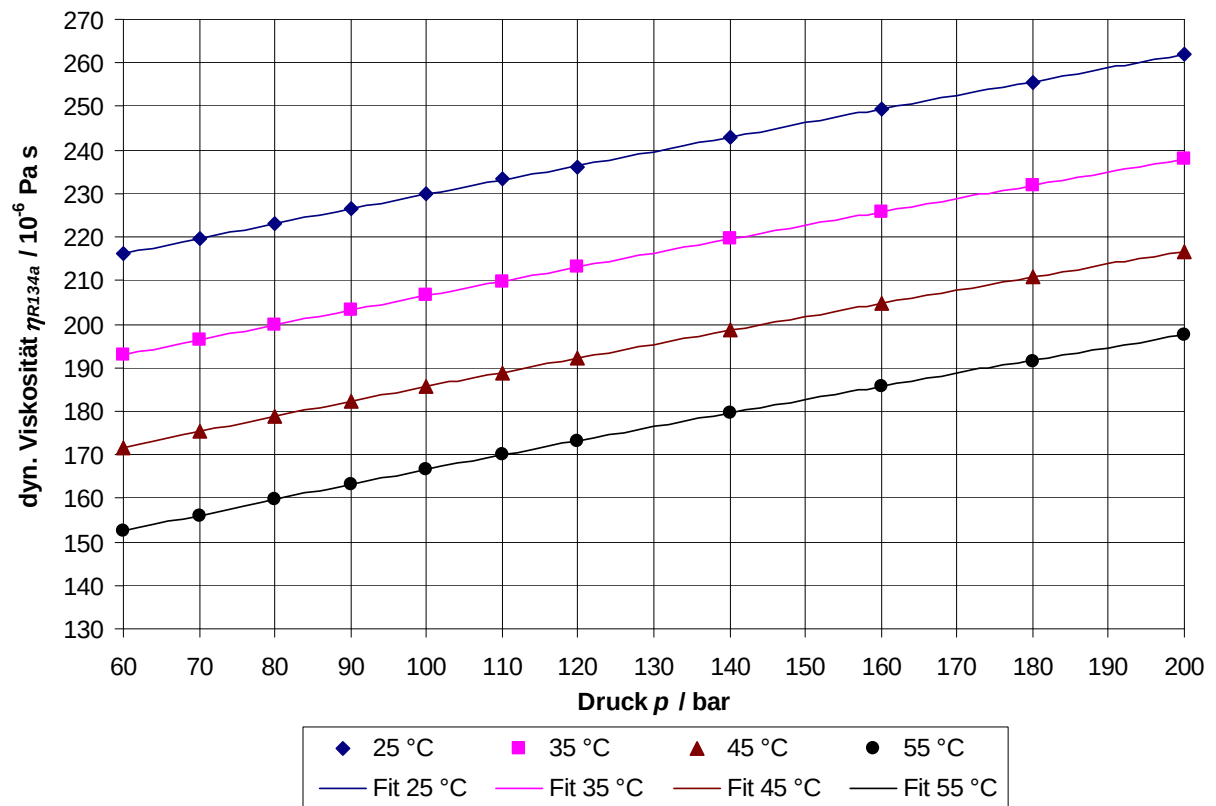


Abbildung C.8: Dynamische Viskosität für R134a in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck mit berechneten Werten aus den jeweiligen Anpassungsfunktionen

Auch die dynamische Viskosität von R134a konnte im ausgewählten Druckbereich mit einem Polynom 6. Grades (siehe Formel C.1) abgebildet werden, deren Koeffizienten in der folgenden Tabelle C.10 aufgelistet sind:

Tabelle C.10: Koeffizienten der Funktionen für die Berechnung der dynamischen Viskosität für R134a unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckbereichs

T	Druck- bereich	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
°C	bar	Pa s	Pa s bar⁻¹	Pa s bar⁻²	Pa s bar⁻³	Pa s bar⁻⁴	Pa s bar⁻⁵	Pa s bar⁻⁶
25	60 – 200	2,1448 E+02	-8,4252 E-01	2,9045 E-02	-3,5702 E-04	2,3402 E-06	-7,8385 E-09	1,0540 E-11
35	60 – 200	1,7013 E+02	3,7429 E-01	7,9496 E-04	-2,0002 E-05	1,6420 E-07	-6,2842 E-10	9,3000 E-13
45	60 – 200	1,5214 E+02	1,8958 E-01	4,9330 E-03	-6,5222 E-05	4,2622 E-07	-1,4058 E-09	1,8600 E-12
55	60 – 200	1,3755 E+02	-9,3533 E-02	1,1346 E-02	-1,3607 E-04	8,4268 E-07	-2,6620 E-09	3,3900 E-12

Abschließend ist in Tabelle C.11 auch für die Anpassungsfunktionen bezüglich der Werte für die dynamische Viskosität von R134a die prozentualen Abweichungen und weitere Genauigkeitskenngrößen gezeigt.

Tabelle C.11: Abweichung der angepassten Funktionswerte gegenüber den Tabellenwerten bezüglich der dynamischen Viskosität von R134a

Temperatur	Druckbereich	max. Abweichung		Standardabweichung
°C	bar	%	%	der prozentualen Abweichung
25	60 – 200	- 0,069	0,044	0,037
35	60 – 200	- 0,015	0,035	0,017
45	60 – 200	- 0,062	0,021	0,023
55	60 – 200	- 0,079	0,026	0,026