Prozessintensivierung durch die Einlösung von verdichteten Gasen in Flüssig-Feststoffsysteme

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Susanna Voges
aus Rotenburg (Wümme)
2008

1. Gutachter	Prof. Dr.-Ing. R. Eggers
2. Gutachter	Prof. Dr. rer. nat. A.-P. Zeng
Prüfungsausschussvorsitzender	Prof. Dr.-Ing. J. Werther
Tag der mündlichen Prüfung	07.07.2008

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner wissenschaftlichen Mitarbeit am Institut für Thermische Verfahrenstechnik in der Arbeitsgruppe Wärme- und Stofftransport von Prof. Dr.-Ing. Rudolf Eggers unter seiner Leitung. Ihm möchte ich für die interessante Aufgabenstellung, die fachlichen Diskussionen und für das entgegengebrachte Vertrauen herzlich danken.
Herrn Prof. Dr. rer. nat. An-Ping Zeng danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Koreferats sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Joachim Werther für den Vorsitz des Prüfungsausschusses und die Möglichkeit, das Laserbeugungsspektrometer seines Instituts für Versuche zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung zu nutzen.

Weiterhin gilt mein Dank meinem Kollegenkreis, dessen freundschaftliches Miteinander immer von Hilfsbereitschaft geprägt war. Dies hat wesentlich zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen, die ich bereits während meiner Diplomarbeit kennen lernen konnte. Diese hatte ich unter der Betreuung von Martin von Blittersdorff angefertigt, der mich auch sogleich in die Funktionsweise der Arbeitsgruppe, insbesondere in all ihren Wechselwirkungen mit der Verwaltung initiierte, mich nebenbei in seinen Chor mitnahm und auch sonst immer bei bester Laune hielt. Vielen Dank dafür! Besonders danken möchte ich Dr. Philip Jaeger und Dr. Arne Pietsch für die vielen interessanten fachlichen Diskussionen und Anregungen. Dr. Dagmar Dittmar sei gedankt für ihre Hilfe bei vielen praktischen Dingen und Bärbel Mietzner-Boldt für die Unterstützung beim Aufbau von Versuchsanlagen. Auch danke ich herzlich den Technikern Thomas Wesemann und Ralf Henneberg, die mir oft alles Mögliche und Unmögliche repariert und gebaut haben. In diesem Zusammenhang möchte ich ebenfalls den Mitarbeitern der Metallwerkstatt unter Ralf Siemsglüß und Manfred Merten sowie der Elektrowerkstatt, insbesondere Werner Knutzen und Frank Sokolinski danken.

Ich danke den zahlreichen Studenten, die bei mir eine Diplom- oder eine Studienarbeit angefertigt haben. Sie haben einen wichtigen Beitrag für die vorliegende Arbeit geliefert. André Dellemeschnig, Eveline Hassenklöver und Jakob Müller stellten sich bereitwillig den Tücken des hochkonzentrierten Flüssigkaffees. Sebastian Schleifer, Imo Pfaff, Michael Müller und Marvin Kramp befassten sich konstruktiv und experimentell mit der gasunterstützten Pressung. Ebenso danke ich den Studenten, die mich im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten in weiteren Projekten unterstützt haben: Björn Hußmann, Maren Sura, Alberto Alejandre Perez, Christine Elstner und Alexander Thiering. Erwin Imbrich danke ich für die Unterstützung bei der Konstruktion der Presse. Besonderer Dank gilt Felix Wolters, der mich als studentische Hilfskraft hervorragend unterstützt hat.

Frank Rimoschat des Instituts für Feststoffverfahrenstechnik und Partikeltechnologie sei für die Unterstützung bei den Versuchen mit dem Laserbeugungsspektrometer gedankt. Mein herzlicher Dank gilt ebenso Dr. Gernod Deckelmann des Instituts für Bauphysik für die Möglichkeit, die Mehrstufenpressversuche an einer Universalprüfmaschine durchzuführen und insbesondere Jens Oppermann für die tatkräftige Unterstützung dabei.

Zuletzt möchte ich meiner Familie danken, die mich immer in allem unterstützt hat.

meinem Vater

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Prozessintensivierung - Versuch einer Definition 1

1.2 Gasunterstützte Pressung von Ölsaaten 2

1.3 Zudosierung von verdichtetem Inertgas in fluide Phasen vor der Versprühung 4

2 Grundlagen der Versprühung von inertgasbeladenen Flüssigkeiten **7**

2.1 Grundbegriffe der zweiphasigen Rohrströmungen 8

2.1.1 Strömungsformen bei Zweiphasenströmung in Rohren 9

2.1.2 Druckverlust in geschlossenen Rohren 13

2.2 Grundlagen der Flüssigkeitszerstäubung 17

2.2.1 Tropfenbildungsmechanismen 17

2.2.2 Technische Zerstäuber 20

2.2.3 Phaseninversion am Austritt der Düse 23

2.2.4 Kavitation 23

2.3 Abschätzung der Abkühlung an der Düse durch den JOULE-THOMSON-Effekt 24

2.4 Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Inertgaszudosierung bei Sprühprozessen 26

3 Grundlagen der gasunterstützten Pressung **29**

3.1 Die konventionelle mechanische Fest-Flüssig-Trennung 29

3.1.1 Eigenschaften der Ölsaaten 29

3.1.2 Vorkonditionierung 33

3.1.3 Aufbau und Betriebsparameter einer Schneckenpresse 34

3.1.4 Vorgänge bei der Fest-Flüssig-Trennung von Ölsaaten 35

3.2 Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der gasunterstützten Pressung von Ölsaaten 46

3.3 Mechanismen der gasunterstützten Pressung 48

3.3.1 Änderung der Stoffdaten von vegetabilem Öl durch Einlösung von Kohlendioxid und damit verbundene Mechanismen der Ausbeuteerhöhung 49

3.3.2 Displacement 54

3.4 Anwendung verwandter Mechanismen in der Verfahrenstechnik 55

3.4.1 Tertiäre Gewinnung von Erdöl 55

3.4.2 Filterkuchenentfeuchtung durch Anlegen einer Gasdruckdifferenz 59

3.5 Abschätzung der Abkühlung durch den JOULE-THOMSON-Effekt 59

3.6 Abschätzung der Einlösedauer von Kohlendioxid in Öl 61

4 Stoffdaten der eingesetzten Fluide 65

4.1 Viskosität von inertgasbeladenen Flüssigkeiten 65

4.2 Kohlendioxid 68

4.3 Stickstoff 69

4.4 Kaffeeextrakt 69

4.4.1 Zusammensetzung des Kaffeeextraktes 69

4.4.2 Herstellung der Flüssigkaffee-Proben 71

4.4.3 Phasengleichgewicht Kohlendioxid - Flüssigkaffee 71

4.4.4 Viskosität von Flüssigkaffee unter Einlösung von Kohlendioxid 75

4.4.5 Dichte von Flüssigkaffee 89

4.4.6 Oberflächenspannung 90

5 Versuchstechnik 95

5.1 Versprühung von inertgasbeladenem Flüssigkaffee 95

5.1.1 Aufbau und Betrieb der Versprühanlage im Technikumsmaßstab 95

5.1.2 Laborapparatur zur Messung der Tropfengrößenverteilung 98

5.1.3 Verdüsung 100

5.2 Gasunterstützte Pressung von Ölsaaten 103

5.2.1 Konditionierung des Versuchsmaterials 103

5.2.2 Analysemethoden 104

5.2.3 Einaxiale Pressversuche mit und ohne Gasunterstützung 105

5.2.4 Untersuchung der Verdrängung durch Festbettdurchströmung 107

5.2.5 Untersuchung der Benetzung einer Rapsschüttung mit Rapsöl 108

6 Ergebnisse und Diskussion 111

6.1 Versprühung von inertgasbeladenem Flüssigkaffee 111

6.1.1 Untersuchungen zum Einlöseverhalten und zum Sprühbild für das Modellsystem Wasser - Kohlendioxid 111

6.1.2 Druckverlustmessung und Rückschlüsse auf das Einlöseverhalten für das System Flüssigkaffee - Kohlendioxid 118

6.1.3 Rechnerische Abschätzung der Einlösung von Kohlendioxid 120

6.1.4 Einfluss von eingelöstem Kohlendioxid auf die Tropfengrößenverteilung des Sprays 123

6.1.5 Versprühung von Flüssigkaffee im Technikumsmaßstab unter Zudosierung von Kohlendioxid 128

6.1.6 Schlussfolgerungen aus den experimentellen Untersuchungen zur Versprühung von inertgasbeladenem Flüssigkaffee 137

6.2 Gasunterstützte Pressung von Ölsaaten 140

6.2.1 Festlegung der Versuchsparameter 140

6.2.2 Einstufige Pressversuche 142

6.2.3 Einstufige Pressversuche bei reduzierter Probenmasse und verkürztem Versuchsablauf 149

6.2.4 Mehrstufige Pressversuche 154

6.2.5 Vergleich der Verdrängungseigenschaften von Kohlendioxid und Stickstoff 161

6.2.6 Kontaktwinkel Feststoffmatrix - Öl 164

6.2.7 Schlussfolgerungen aus den Versuchen zur gasunterstützten Pressung 165

7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zur gasunterstützten Pressung 169

8 Zusammenfassung 173

Symbol und Abkürzungen 176

Quellennachweis 189

Abbildungsverzeichnis 193

Tabellenverzeichnis 195

1. Einleitung

1.1 Prozessintensivierung - Versuch einer Definition

Nach [1] trat der Begriff Prozessintensivierung Anfang der siebziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts erstmals in verfahrenstechnischen Publikationen im osteuropäischen Raum auf. Darunter wurde zunächst eine herkömmliche Prozessoptimierung verstanden.

Seit den 1970er und 1980er Jahren wurde der Name Colin Ramshaw von der *ICI* (Imperial Chemical Industries) mit dem Konzept der Prozessintensivierung verbunden. Nun trat eine Reduktion der Anlagen- und Apparatedimensionen um Größenordnungen in den Vordergrund [2]. Das Konzept der Prozessintensivierung wurde zunächst vornehmlich in Großbritannien verfolgt.

Seit Ende der 1990er Jahre beziehungsweise seit Anfang dieses Jahrhunderts wächst das Interesse für das Thema Prozessintensivierung weltweit stark, und erste industrielle Umsetzungen finden statt. Mit der Gründung der Dechema-Fachsektion Prozessintensivierung im September 2005 ist ein Instrument geschaffen worden, im deutschsprachigen Raum die Bemühungen von Industrie und universitärer Forschung auf diesem Gebiet zu bündeln. Parallel dazu wurde die *Working Party on Process Intensification* der EFCE (European Federation of Chemical Engineering) gegründet.

Die Definition der Prozessintensivierung hat sich im Laufe dieser Entwicklung erweitert von einem rein auf den Apparat bezogenen Verständnis auf eine Betrachtung des Gesamtprozesses. Der Fokus liegt auf einer ganzheitlichen und vor allem interdisziplinären Prozessentwicklung. Von einer herkömmlichen Prozessoptimierung unterscheidet sich die Prozessintensivierung auch dadurch, dass keine schrittweise, sondern eine drastische ökonomische und ökologische Steigerung der Effizienz erreicht werden soll.

Als Ziele sieht die Efce [3]:

- Kleinere Apparate und Anlagen,
- erhöhte Prozesssicherheit,
- geringerer Energieverbrauch,
- kürzere Dauer bis zur Markteinführung,
- geringere Abfall- und Nebenproduktströme,
- Verbesserung des Firmenimages.

Diese Ziele sollen erreicht werden durch:

- Prozessintegration,

- Reaktivtrennung,
- Hybride Trennprozesse,
- Mikrostrukturierung,
- Innovation als Triebkraft.

Es sollen also nicht nur bestehende Apparatetypen und Verfahren verbessert werden, sondern neue Apparatetypen und Verfahrenswege zum Einsatz kommen. Durch Einsatz von Mikroapparaten wie beispielsweise Mikroreaktoren oder Mikromischern wird ein deutlich erhöhter Wärme- und Stofftransport erreicht. Dadurch lassen sich Prozesse sicherer gestalten sowie erhöhte Selektivitäten und Raum - Zeitausbeuten erreichen. Auch die Verwendung von strukturierten Oberflächen kann zu einer Intensivierung des Wärme- und Stofftransports beitragen. Weiterhin kann die Erzeugung von Tropfen oder Emulsionen der Verkürzung der Transportwege dienen.
Die Prozessintegration beinhaltet Verfahren, die zwei oder mehrere Verfahrensschritte oder Grundoperationen in einem Apparat zusammenfassen. Beispiele dafür sind die Kombination von Phasentrennnung und Wärmeübertragung [4], die Kombination von zwei Phasentrennungen (z.B. Extraktivdestillation), Reaktion und Phasentrennung (Reaktivdestillation, Reaktivextraktion) sowie Reaktion und Wärmeübertragung.
Aktuelle Trends gehen dahin, Gesamtanlagen aus standardisierten Modulen zusammenzusetzen und eine Erhöhung der Produktionskapazität durch ein *Numbering-up* statt eines *Scale-up* zu realisieren. Es werden nichtklassische Methoden des Energieeintrags angewendet. Dazu zählen unter anderem Mikro- und Radiowellen sowie Ultraschall. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Herstellung von neuen, maßgeschneiderten Produkten mit verbesserten Eigenschaften.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit zwei Verfahrensbeispielen, welchen eine Prozessintensivierung durch die Einlösung eines verdichteten Gases, bevorzugt Kohlendioxid, in eine fluide Phase zugrunde liegt. Die Einlösung des Gases führt jeweils zu einer Veränderung der Stoffdaten und so zu einer maßgeblichen Beeinflussung der Prozessführung und -effizienz.

1.2 Gasunterstützte Pressung von Ölsaaten

Das Abpressen von vegetabilen Ölen ist bereits seit der Frühzeit bekannt. Heute werden Speiseöle nicht mehr nur als Lebensmittel, sondern auch als nachwachsende Energiequelle verwendet, beispielsweise in Form von Biodiesel. Ölsaaten wie Raps oder Sonnenblume werden in einem seit mehreren Jahrzehnten angewendeten Verfahren zunächst mit Schneckenpressen auf einen Restfesttgehalt von 15 % bis 20 % vorgepresst und anschließend mit Lösungsmitteln extrahiert, wobei ein Restfettgehalt von unter einem Prozent erreicht wird [5]. Alternativ kommt die Technik des Vollpressens zum Einsatz, bei der in einem Verfahrensschritt auf einen Restfettgehalt von 5 - 10 % abgepresst wird und das Rapsschrot anschließend direkt weitervermarktet wird, in der Regel als Viehfutter. Diese Methode findet hauptsächlich in Entwicklungs- und Schwellenländern [6] aber auch in Industrieländern in kleineren, dezentralen Ölmühlen Anwendung. Der Nachteil der Vollpressung liegt in der schlechten Ausnutzung

des Rohstoffs, während das kombinierte Press-/Extratktionsverfahren Umwelt- und Sicherheitsrisiken birgt. So muss das Hexan aus dem Öl abgedampft und im Zuge der Raffination vollständig entfernt werden. Bevor der Rapsschrot weitervermarktet werden kann, muss er energieaufwändig getoastet werden.
Vor diesem Hintergrund ist eine Ausbeutesteigerung bei der Fertigpressung mit vertretbarem energetischem Mehraufwand ein lohnendes Ziel.
Hinzu kommt, dass im letzten Jahrzehnt die wirtschaftliche Bedeutung von Ölsaaten aufgrund der steuerlichen Begünstigung von Treibstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen und seit 2007 einer Beimischungspflicht[1] von Biosprit und Biodiesel immens gestiegen ist. So lag 1998 die Jahresproduktionskapazität von Biodiesel in Deutschland noch bei 50.000 t und im Jahr 2006 bereits bei 3.567.500 t [7]. Aufgrund der gestiegenen Nachfrage ist ebenfalls eine deutliche Steigerung des Preisniveaus von Rapssaat und Rapsöl zu verzeichnen. So sind die Tankstellenpreise von Februar 2005 bis Dezember 2007 um 40 % gestiegen (von 0,68 €/l auf 0,95 €/l) [8].
Das rasant zunehmende Marktvolumen von Biodiesel sowie die angesprochene Preisentwicklung stellen einen zusätzlichen Anreiz für die Weiterentwicklung traditioneller Pressverfahren dar.

Ein innovativer Ansatz, der in dieser Arbeit untersucht wird, ist das gasunterstützte Pressen oder auch *GAP* (**G**as **A**ssisted **P**ressing)[2]. Beim gasunterstützten Pressen wird während des Pressvorgangs ein Gas - bevorzugt überkritisch - in den Pressraum geführt, das eine hohe Löslichkeit im abzupressenden Öl aufweist. Die Zugabe des Gases sorgt durch eine Verringerung der Ölviskosität, eine Expansion des Öls, eine Verdrängung von Öl aus den Kapillaren und mögliche weitere Effekte für eine verbesserte Ölausbeute gegenüber klassischen Pressverfahren.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die theoretischen Grundlagen des gasunterstützten Pressens erarbeitet und anschließend in Linearpressversuchen nachgewiesen, dass das gasunterstützte Pressen im Vergleich mit dem klassischen Pressverfahren ohne Gasunterstützung tatsächlich zu deutlich höheren Ölausbeuten führen kann. Dazu wurden vergleichende Pressversuche an Ölsaaten, insbesondere an Raps, mit Kohlendioxid, mit Stickstoff und ohne Gasunterstützung durchgeführt. Mittelfristiges Ziel der Untersuchungen ist es, das gasunterstützte Pressen an einer Laborschneckenpresse und anschließend an industriellen Schneckenpressen umzusetzen. Die Gestaltung der Linearpressversuche sollte eine weitestmögliche Vergleichbarkeit mit der kontinuierlichen Pressung in Schneckenpressen gewährleisten. So können die aus den Linearpressversuchen gewonnenen Erkenntnisse zur späteren Optimierung des Verfahrens in industriellen Schneckenpressen dienen.
Vergleichsversuche mit Stickstoff, welches sich nur in vernachlässigbar geringem Maße in vegetabile Öle einlöst, dienten einem differenzierteren Nachweis der bei der gasunterstützten Pressung wirksamen Mechanismen. Bei der Analyse der Pressversuche ist zu berücksichtigen, dass außer dem Umstand, dass die Stoffeigenschaften des Öls bei Stickstoff-Zugabe unbeeinflusst bleiben, sich auch die Eigenschaften des Gases selbst deutlich von denen des Kohlendioxids unterscheiden.

[1] Bei Diesel liegt die Pflichtquote derzeit bei 4,4 vol-% und bei Ottokraftstoff bei 1,2 vol-% mit steigender Tendenz bei gleichzeitig degressiven steuerlichen Subventionen.

[2] In der Literatur wird dieses Verfahren häufig auch als *GAME* bezeichnet. Diese Abkürzung steht für **G**as **A**ssisted **M**echanical **E**xpression

Zuletzt wird eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Dabei werden die Margen bei der Fertigpressung mit der bei einem kombinierten Press-/Extraktionsverfahren erzielten Marge verglichen und unter vereinfachenden Annahmen abgeschätzt, wie hoch die Ausbeutesteigerung durch Gasunterstützung bei der Fertigpressung unter industriellen Bedingungen sein müsste, um mit der Fertigpressung konkurrieren zu können.

1.3 Zudosierung von verdichtetem Inertgas in fluide Phasen vor der Versprühung

Das zweite der betrachteten Verfahren steht im Kontext mit der Herstellung von löslichem Kaffee durch Sprühtrocknung. Hier wird der Einfluss einer Einlösung beziehungsweise Zudosierung von Inertgas, vorzugsweise Kohlendioxid, unter erhöhtem Druck, auf den Prozess bis hin zur Versprühung untersucht. Der Einfluss auf die eigentliche Trocknung und die Eigenschaften des Endproduktes wird Gegenstand von nachfolgenden Untersuchungen sein.

Kaffee zählt zu den beliebtesten Getränken in Deutschland. So lag 2005 der Pro-Kopf-Verbrauch[3] von Kaffee in Deutschland bei 144 l. Dies entspricht einer verarbeiteten Rohkaffeemenge von über 500.000 t und einem Gesamtumsatz der Branche von 4 Milliarden €. Weltweit gilt Kaffee als das wichtigste Handelsgut neben Erdöl. 2005 wurden 8,5 % der Rohkaffeemenge in Deutschland zu löslichem Kaffee[4] und löslichen Kaffeegetränken[5] verarbeitet, womit 640 Millionen €, also 16 % des Gesamtumsatzes der Branche erwirtschaftet wurden. Der Anteil am Gesamtmarktvolumen von Löskaffee und löslichen Kaffeegetränken steigt seit mehreren Jahren und somit auch seine wirtschaftliche Bedeutung [9]. Aus diesem Grund wird eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Prozesses durch innovative Verfahrensansätze zunehmend interessant. Darüber hinaus wird das Ziel verfolgt, durch neuartige Prozessführungen neue, verbesserte Produkteigenschaften herbeizuführen und so den aktuellen Trends des Marktes Rechnung zu tragen.

Löslicher Kaffee kann nach zwei unterschiedlichen Verfahren aus Kaffeeextrakt hergestellt werden: Sprühtrocknung und Gefriertrocknung (siehe Abb. 1.1).
Die Gefriertrocknung gilt dabei als das produktschonendere Verfahren. Bei diesem in den 1960er Jahren entwickelten Verfahren wird der Kaffeeextrakt zunächst aufkonzentriert und anschließend auf einem Kühlband bei -45 °C eingefroren. Der hartgefrorene Kaffeeextrakt wird zerkleinert und in einen Vakuumtrockner geleitet, wo das körnige Haufwerk bei Hochvakuum und Temperaturen bis 100 °C sublimationsgetrocknet wird [10]. Der Trockensubstanzgehalt ist dabei auf etwa 43 % begrenzt, da eine ausreichende Mahlbarkeit der gefrorenen Masse gewährleistet sein muss.
Die Sprühtrocknung ist das klassische Verfahren zur Herstellung von löslichem Kaffee und wurde bereits in den 1930er Jahren zur Herstellung der ersten industriell gefertigten Instant-Kaffeepulver entwickelt. Bei diesem Verfahren wird der aufkonzentrierte Kaffeeextrakt in

[3] Erwachsene ab 14 Jahren

[4] Löslicher Kaffee darf ausschließlich aus Röstkaffee mit Hilfe von Wasser hergestellt werden und keinerlei Zusatzstoffe enthalten.

[5] Lösliche Kaffeegetränke enthalten löslichen Kaffee sowie andere Inhaltsstoffe wie z.B. Milchpulver und Zucker.

einem Sprühturm versprüht und in einem heißen Luftstrom (210 - 250 °C) getrocknet. Die entstandenen Kaffeepartikel werden aus der Trocknungsluft häufig in einem Zyklon abgeschieden und anschließend agglomeriert. Hauptvorteile der Sprühtrocknung sind der wenig komplexe Anlagenaufbau sowie die einfache Betriebsführung und Steuerung bei kontinuierlicher Fahrweise [11]. Die Begrenzungen der Sprühtrocknung von Flüssigkaffee sind durch den hohen Investitionsbedarf, den möglichen Aromaverlust und durch die Notwendigkeit gegeben, die Flüssigphase in pump- und verdüsungsfähigem Zustand zu der Düseneinrichtung des Sprühtrockners zu transportieren. Zur Gewährleistung der Versprüh- und Pumpfähigkeit ist der Trockensubstanzgehalt bei diesem Verfahren auf etwa 55 % begrenzt.

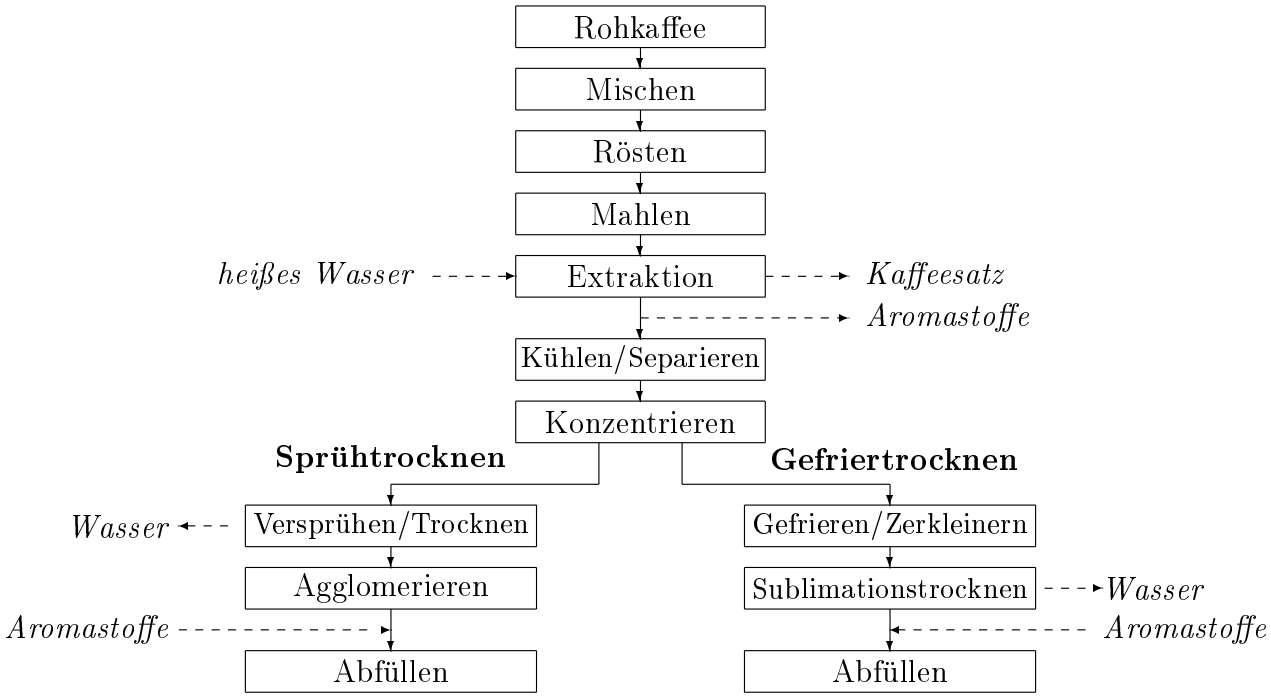


Abbildung 1.1: Herstellung von löslichem Kaffee

Die Zudosierung von Inertgasen wie Kohlendioxid und Stickstoff zum Kaffeeextrakt vor der Versprühung verfolgt das Ziel, sowohl die Fließfähigkeit des Kaffeeextraktes durch eine Viskositätsabsenkung im Falle einer Kohlendioxideinlösung zu verbessern als auch allgemein die Versprühbarkeit durch eine Intensivierung der Spraybildung durch Gasauslösung und -expansion hinter der Düse zu begünstigen. Auf diese Weise soll der mögliche Trockensubstanzgehalt angehoben werden, um so die notwendigen Verdampfungsraten und damit verbunden den Energieaufwand für die Trocknung zu reduzieren. Des weiteren hat ein höherer Trockensubstanzgehalt den Vorteil, dass bei gleichen Verweilzeiten im Sprühturm mildere Trocknungsbedingungen eingestellt werden können und so dem Aromaverlust entgegenwirkt wird. Eine erwartete Qualitätsverbesserung stellt also ebenfalls eine Zielsetzung für das angestrebte Verfahren dar. Die aufgrund der freiwerdenden kinetischen Energie des hinter der Düse expandierenden Gases zu erwartende höhere Tropfenoberfläche führt ebenfalls zu einer Intensivierung des Wärme- und Stofftransports und somit zu einer schnelleren und schonenderen Prozessführung.

Es gibt in der Industrie bereits Verfahrensansätze, dem Kaffeeextrakt Inertgase zuzusetzen. Diese verfolgen jedoch andere Zielstellungen: Insbesondere wird die Schüttgutdichte des Endproduktes bei geringen Inertgasanteilen von etwa 0,3 - 0,5 % (bezüglich der Trockensubstanz) leicht erhöht und dabei gezielt auf einen gewünschten Wert von 200 - 250 kg/m^3 eingestellt [12]. Stickstoff wird ebenfalls in höheren Dosierungen eingesetzt, um ein Schäumen beim Wiederauflösen des Instantproduktes herbeizuführen [13].
Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Fragestellungen im Zusammenhang mit der Inertgaszudosierung zum Zweck der Trockensubstanzanhebung behandelt: Zunächst war die Löslichkeit von Kohlendioxid in Kaffeeextrakt unter erhöhtem Druck von Interesse. Des weiteren war die Beeinflussung der Stoffdaten des Kaffeeextraktes durch die Kohlendioxideinlösung zu untersuchen. Insbesondere sollte eine erwartete Viskositätserniedrigung mit einer dafür aufzubauenden Messapparatur nachgewiesen werden. Um die Änderung der Stoffdaten voll ausnutzen zu können, muss eine möglichst vollständige Sättigung der Flüssigphase erreicht werden. Dafür ist die Kenntnis der Einlösekinetik von Bedeutung. Zur Abschätzung einer Mindestverweilzeit von der Zudosierung bis zur Versprühung wurden in kontinuierlicher Fahrweise Versuche an einer Anlage im Technikumsmaßstab durchgeführt. An dieser wurden ebenfalls makroskopische Einflüsse der Inertgaszudosierung auf das Sprühbild unter Berücksichtigung der Strömungsform vor der Verdüsung untersucht. Des weiteren sollte der Einfluss des Inertgases auf die Tropfengrößenverteilung im Labormaßstab mit Hilfe laseroptischer Methoden untersucht werden. In Versuchen im Technikumsmaßstab sollte unter schrittweiser Anhebung des Trockensubstanzgehaltes der Nachweis erbracht werden, dass die Inertgasauslösung und -expansion tatsächlich eine Intensivierung des Sprays zur Folge hat und so höhere Trockensubstanzgehalte vor der Versprühung als herkömmlich erzielt werden können. Der Zielbereich liegt dabei bei einem Trockensubstanzgehalt von 70 %.

2. Grundlagen der Versprühung von inertgasbeladenen Flüssigkeiten

Im Folgenden sollen die Grundlagen dargelegt werden, die im Hinblick auf das Verständnis der Vorgänge bei der Versprühung von konzentriertem Kaffeeextrakt unter Inertgasbehandlung sowie die spätere Interpretation der Versuchsergebnisse von Belang sind.

In 2.1 wird ein Überblick über Grundbegriffe und Definitionen der zweiphasigen Rohrströmungen gegeben, da diese bei der Versprühung von inertgasbeladenen Flüssigkeiten grundsätzlich, zumindest zeitweilig, auftreten: Stickstoff, welches sich unter gegebenen Bedingungen nur in vernachlässigbarem Maße in die Flüssigphase einlöst, liegt in allen Fällen als zweite Phase (überkritisch, gasförmig) neben der Flüssigphase vor. Bei der Verwendung von Kohlendioxid kommt es zu der Ausbildung einer zweiten, je nach Prozessbedingungen gasförmigen, flüssigen oder überkritischen Phase, wenn

- der Einlösevorgang noch nicht abgeschlossen ist,
- wenn der zudosierte Anteil höher ist als die Menge, die sich maximal einlösen kann,
- wenn es in der Düse aufgrund des Druckgefälles bereits zu einer Auslösung von Kohlendioxid kommt.

In 2.1.1 werden die möglichen Strömungsformen einer zweiphasigen Strömung behandelt, da nur bestimmte Strömungsformen eine gleichmäßige Versorgung der Düse und somit die Ausbildung eines gleichmäßigen Sprays ermöglichen. Des weiteren wird in 2.1.2 auf Ansätze zur Berechnung des Druckverlustes einer zweiphasigen Rohrströmung eingegangen, um eine Abschätzung des zu erwartenden Druckverlustes im Prozess vornehmen zu können.

Weiterhin ist die Spraybildung Gegenstand von Abschnitt 2.2. Sie ist für den Prozess von großer Bedeutung, da die Versprühbarkeit einen begrenzenden Faktor bei der Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes und damit der Viskosität darstellt. Eine enge Tropfengrößenverteilung ist wichtig für eine möglichst gleichmäßige Trocknung und eine hohe Produktqualität. Ein kleiner mittlerer Tropfendurchmesser ist aufgrund der damit verbundenen hohen Stoffaustauschfläche vorteilhaft, was das Erreichen kurzer Trocknungsdauern betrifft. Bei der Sprühtrocknung von Kaffeeextrakt werden mit Druckdüsen Tropfengrößen im Bereich von $80 - 400\ \mu$m erhalten [14]. Aus praktischen Gründen sollte die Tropfengröße jedoch nicht zu klein werden [15], da die aufzuwendende Zerstäuberleistung begrenzt ist (kleinere Tropfen $\rightarrow$ höhere Leistung), die Abscheidung aus der Luft für kleinere Tropfen zunehmend schwieriger wird, die Handhabbarkeit des Produktes während Transport, Lagerung und Abpacken gewährleistet sein muss (Gefahr der Staubexplosionen) und bestimmte Instanteigenschaften wie Wiederauflösbarkeit und Farbe erfüllt werden müssen.
Eine weitere für den Sprühtrocknungsprozess wichtige Spray-Eigenschaft ist der Sprühwinkel: Ist dieser zu groß, besteht die Gefahr, dass an die Wände des Sprühturms gesprüht wird, was zu Verschmutzungen und Produktverlust führt. Andererseits sollte der Sprühwinkel auch

nicht zu eng sein, damit Tropfenkoaleszenz hinter der Düse vermieden wird. Üblicherweise liegt in industriellen Sprühtrocknungsprozessen der Sprühwinkel bei etwa 50 °.

In Abschnitt 2.2.1 werden die verschiedenen Tropfenbildungsmechanismen bei der Versprühung, die sich in einen primären und sekundären Zerfall untergliedern lassen, vorgestellt. In 2.2.2 werden die üblichen technischen Zerstäuber, insbesondere die bei Sprühtrocknungsprozessen verwendeten, vorgestellt. Anschließend wird auf besondere Phänomene eingegangen, die bei der Versprühung von inergasbeladenen Flüssigkeiten auftreten können: die Phaseninversion am Düsenaustritt (2.2.3) und die Kavitation (2.2.4).
In 2.3 wird eine Abschätzung zur möglichen Abkühlung des Flüssigkaffee-Inertgas-Gemisches durch Ausgasung und Expansion des Kohlendioxids an der Düse vorgenommen. Zuletzt werden die bisherige Praxis der Inertgaszudosierung in Sprühtrocknungsprozessen und verwandte Verfahren in anderen Gebieten vorgestellt (2.4).
Die Stoffdaten, einschließlich bereits aus der Literatur bekannter Daten, werden gesondert in Kapitel 4 behandelt.

2.1 Grundbegriffe der zweiphasigen Rohrströmungen

Im Folgenden sollen wichtige Grundlagen und Definitionen der zweiphasigen Rohrströmungen erläutert werden. Weiterführende Informationen können den Werken von Mayinger [16] und Brauer [17] entnommen werden.

Eine Zweiphasenströmung im herkömmlichen Sinne besteht aus einer gasförmigen und einer flüssigen Phase. Diese Definition soll hier durch den möglichen überkritischen Zustand der zweiten Phase erweitert werden, während die im Falle von Flüssigkaffee vorliegende Feststoffphase in diesem Zusammenhang unberücksichtigt bleibt. Die beiden Phasen sind durch eine Phasengrenzfläche voneinander getrennt. Es werden so genannte *Transport-* und *Raumgrößen* formuliert.
Der Strömungsmassengasgehalt x^* ist eine Transportröße, da er mit den in den Bilanzraum eintretenden Massenströmen $\dot{M}_F$ und $\dot{M}_G$ gebildet wird:

$$x^* = \frac{\dot{M}_G}{\dot{M}_G + \dot{M}_F} \quad . \tag{2.1}$$

Entsprechend lautet der volumetrische Strömungsgasgehalt:

$$\epsilon^* = \frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_G + \dot{V}_F} \quad . \tag{2.2}$$

Analog werden die Raumgrößen Massengasgehalt und Volumengasgehalt, welche für die Definition von Gemischstoffwerten wie Gemischdichte verwendet werden, mit den Massen und Volumina über den gesamten Bilanzraum gebildet:

$$x = \frac{M_G}{M_G + M_F} \tag{2.3}$$

und

$$\epsilon = \frac{V_G}{V_G + V_F} \quad . \tag{2.4}$$

Bei zweiphasiger Rohrströmung ist zwischen homogener und heterogener Strömung zu unterscheiden. Bei homogener Zweiphasenströmung strömen beide Phasen gleich schnell, bei heterogener mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Der Schlupf s ist als das Verhältnis der Geschwindigkeit der Gasphase zu der Geschwindigkeit der Flüssigphase definiert. Die mittleren Geschwindigkeiten ergeben sich aus:

$$\bar{v}_G = \frac{\dot{M}_G}{\rho_G \cdot A_G} = \frac{x^* \cdot \dot{M}_{ges}}{\epsilon \cdot \rho_G \cdot A_R} \qquad \text{und} \qquad \bar{v}_F = \frac{\dot{M}_F}{\rho_F \cdot A_F} = \frac{(1-x^*) \cdot \dot{M}_{ges}}{(1-\epsilon) \cdot \rho_F \cdot A_R} \quad . \tag{2.5}$$

Entsprechend wird der Schlupf zu

$$s = \frac{\bar{v}_G}{\bar{v}_F} = \frac{x^*}{1-x^*} \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot \frac{\rho_F}{\rho_G} = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot \frac{\epsilon^*}{1-\epsilon^*} \quad . \tag{2.6}$$

Neben den mittleren Geschwindigkeiten werden häufig die mittleren Leerrohrgeschwindigkeiten zur Beschreibung eines Zweiphasengemisches verwendet:

$$\hat{v}_G = \frac{\dot{V}_G}{A_R} \qquad \text{und} \qquad \hat{v}_F = \frac{\dot{V}_F}{A_R} \quad . \tag{2.7}$$

Die Leerrohrgeschwindigkeit wird auch als die Volumenstromdichte bezeichnet. Analog dazu werden die Massenstromdichten definiert:

$$\dot{m}_G = \frac{\dot{M}_G}{A_R} \qquad \text{und} \qquad \dot{m}_F = \frac{\dot{M}_F}{A_R} \quad . \tag{2.8}$$

Die Gesamtmassenstromdichte ergibt sich aus der Summe von Gas- und Flüssigkeitsmassenstromdichte.

2.1.1 Strömungsformen bei Zweiphasenströmung in Rohren

Bei zweiphasiger Rohrströmung werden verschiedene Strömungsformen oder auch Phasenverteilungszustände unterschieden, die sich je nach Fließrichtung leicht unterscheiden.
In der Literatur sind diverse Strömungsformenkarten für horizontale und vertikale Strömungen gegeben, welche eine Abschätzung der sich aus den Prozessparametern ergebenden Strömungsform erlauben sollen. Die Strömungsformenkarten für vertikale Rohrströmungen werden in aufwärtsgerichtete und abwärtsgerichtete vertikale Strömungen unterteilt. Die existierenden Diagramme beziehen sich in der Regel auf das System Wasser-Luft oder Wasser-Wasserdampf bei Atmosphärendruck oder unter geringen Drücken und sind damit nur begrenzt für die Beschreibung des Systems Flüssigkaffee-Inertgas unter Drücken bis 30 MPa geeignet.

Zweiphasenströmung im horizontalen Rohr

Bei der horizontalen zweiphasigen Rohrströmung werden vier Grundzustände sowie vier weitere Zustände unterschieden. Blasenströmung, Schichtenströmung, Filmströmung und Nebelströmung sind die Grundzustände, während Kolbenströmung, Wellenströmung, Schwallströmung und Pfropfenströmung Zwischenstadien darstellen, welche die Grundzustände miteinander verbinden. Abbildungen der genannten Zustände finden sich beispielsweise bei

Brauer [17].
Für horizontal angeordnete, leicht geneigte Rohre kann die Strömungsformenkarte nach Taitel und Dukler [18] angewendet werden (vgl. Abb. 2.1). Auf der Basis einer Dimensionsanalyse entwickelten sie drei dimensionslose Kennzahlen, welche eine Funktion der Dichten, der Leerrohrgeschwindigkeiten der beiden Phasen, des Neigungswinkels, des Rohrinnendurchmessers, der Flüssigkeitsviskosität und des Druckverlustes der reinen Flüssigphase sind. Diese trennen als Grenzfunktionen über dem Lockhart-Martinelli-Parameter (vgl. 2.1.2) aufgetragen die Strömungsformen voneinander ab.

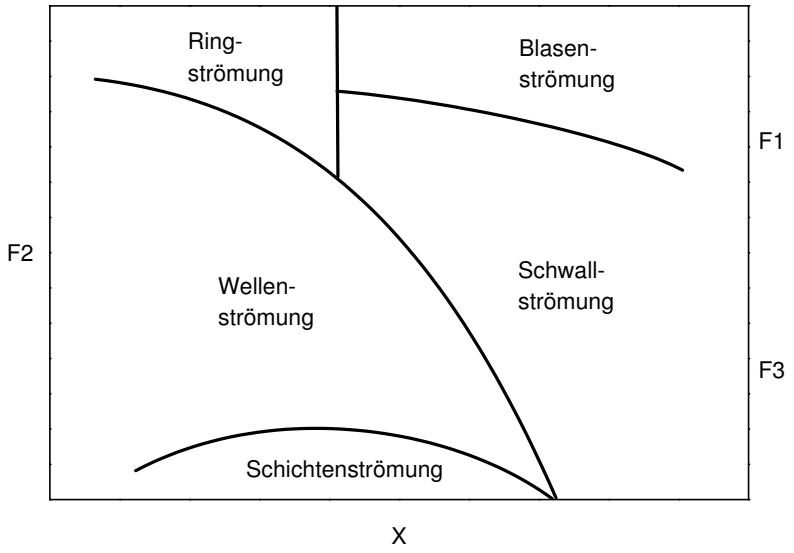


Abbildung 2.1: Strömungsformenkarte nach Taitel und Dukler für horizontale und leicht geneigte Rohre [16]

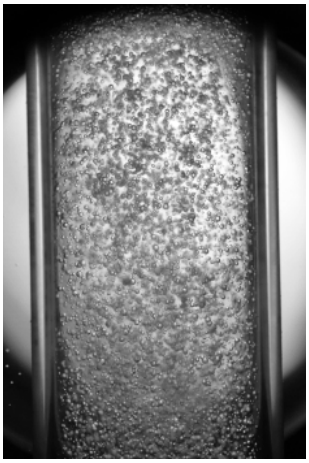
Das Diagramm wurde für ein Wasser-Luft-Gemisch bei 25 °C und Umgebungsdruck für einen Rohrdurchmesser von 25 mm überprüft. Für kleine Neigungswinkel ist es gemäß der Autoren auch auf andere Zweiphasengemische außer Wasser-Luft übertragbar.

Zweiphasenströmung im vertikalen Rohr

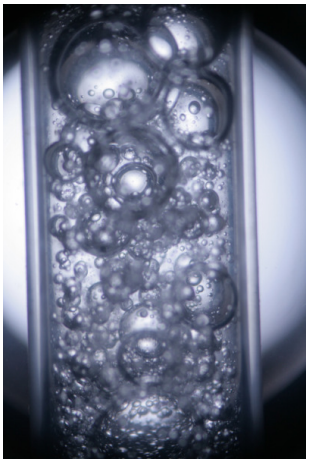
Im vertikalen Rohr müssen die Strömungsrichtungen von Gas- und Flüssigphase nicht identisch sein. Es können beide Phasen aufwärts strömen, beide Phasen abwärts strömen oder die Gasphase aufwärts und die Flüssigphase abwärts strömen.
Die Phasenverteilungszustände sind für die gleichgerichtete Aufwärts- und Abwärtsströmung von Gas und Flüssigkeit ähnlich. Bei Brauer [17] werden Kugelblasen-, Schirmblasen-, Kolben-, Propfen-, Film- und Nebelströmung genannt. Im Fall des Gegenstroms von Gas- und Flüssigphase treten praktisch nur die Filmströmung und als Grenzfall auch die Nebelströmung auf.
Blasen-, Film- und Nebelströmung stellen sich mit zunehmender Gasbeladung ein. Sowohl für die Zweiphasenströmung im vertikalen Rohr (bei Gleichstrom beider Phasen) als auch im horizontalen Rohr lässt sich zusammenfassen, dass bei geringer Gasbeladung Blasenströmung mit der Flüssigphase als kontinuierlicher Phase und bei sehr hoher Gasbeladung

Nebelströmung, bei der die Gasphase kontinuierlich vorliegt, auftritt. Dazwischen liegen unterschiedliche Strömungszustände, die sich aus dem Zusammenspiel von Trägheits, Reibungs-, Druck-, Gewichts- sowie Oberflächenspannungskraft ergeben [17].
In Abbildung 2.2 sind zwei Beispiele für Blasenströmungen des Systems Wasser-Kohlendioxid gegenübergestellt. Abbildung 2.2a zeigt eine Strömung mit feinen, homogen verteilten Blasen. Diese Strömungsform sollte bei der Versprühung von inertgasbeladenen Flüssigkeiten bei Zweiphasigkeit angestrebt werden, da sie die Ausbildung eines gleichmäßigen Sprays erlaubt. Abbildung 2.2b hingegen zeigt eine Blasenströmung, die sich im Grenzbereich zu einer Kolbenblasenströmung befindet. Die Blasengrößenverteilung ist sehr breit. Die großen Blasen besitzen einen Durchmesser, der wesentlich größer als die Düsenöffnung ist, so dass keine gleichmäßige Versprühung möglich ist.

Hewitt und Roberts [19] entwickelten eine Strömungsformenkarte (vgl. Abb. 2.3), bei der



(a) Feine Blasenströmung, homogen



(b) inhomogene Blasenströmung - Übergang zur Kolbenblasenströmung

Abbildung 2.2: Gegenüberstellung von homogener und inhomogener Blasenströmung

die Impulsstromdichte der gasförmigen Phase $\dot{m}^2 \cdot x^{*2}/\rho_G$ über der Impulsstromdichte der flüssigen Phase $\dot{m}^2 \cdot (1-x^*)^2 / \rho_F$ auf der Ordinate aufgetragen wird [19]. Die Gültigkeit dieses Diagramms wurde für Luft-Wasser-Gemische bis 0,6 MPa und für Dampf-Wasser-Gemische bis 7 MPa experimentell bestätigt. Oshinowo und Charles [20] stellten ein Diagramm auf Basis eigener Experimente für die abwärtsgerichtete, vertikale Strömung vor. Sie untersuchten dafür Gas-Flüssigkeits-Gemische bei bis zu 0,17 MPa und verwendeten unterschiedliche Flüssigkeiten in einem Viskositätsbereich von 1–12 mPas. Die Wurzel aus dem Verhältnis von Gasvolumenstrom zu Flüssigkeitsvolumenstrom, angegeben mit $\sqrt{\epsilon^*/(1-\epsilon^*)}$, wird gegen eine Funktion der Froude-Zahl Fr und der Kennzahl Λ aufgetragen. Λ berücksichtigt die Verhältnisse der Dichten, der Viskositäten und der Grenzflächenspannungen (bezüglich Wasser) beider Phasen.
Die genannten Strömungsformenkarten können im Hinblick auf die in dieser Arbeit betrachteten Flüssigkaffee-Inertgas-Gemische nur eine grobe Abschätzung liefern, lassen jedoch keine exakten Voraussagen zu: Die Diagramme wurden auf Basis von Experimenten unter erheblich anderen Bedingungen und für Flüssigkeiten, deren Stoffwerte stark von Flüssigkaffee

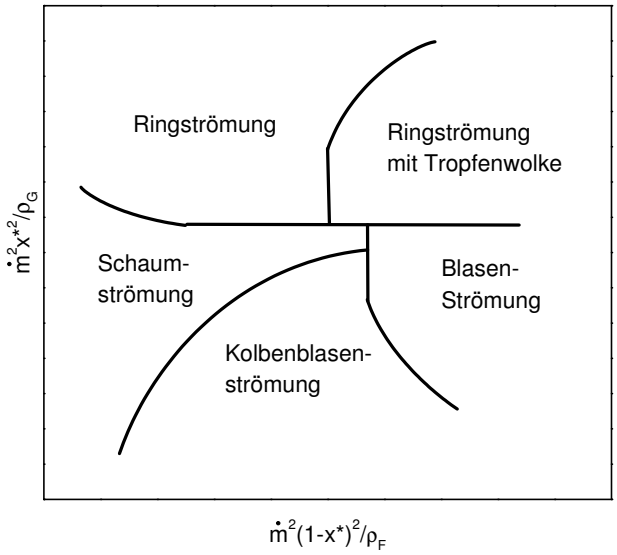


Abbildung 2.3: Strömungsformenkarte für die vertikale Aufwärtsströmung nach Hewitt und Roberts [19]

abweichen, entwickelt. Der Viskositätsbereich, nach dem die Strömungsformenkarte nach Oshinowo und Charles ausgelegt ist, deckt sich mit der Viskosität von Flüssigkaffee bis etwa 45 % TS-Gehalt. Allerdings ist das Diagramm nur für niedrige Drücke validiert. Hewitt und Roberts haben zwar auch erhöhte Drücke bis 7 MPa untersucht, allerdings nur für Wasser-Dampf-Gemische. Die erhöhten Drücke lassen erwarten, dass die druckabhängige Grenzflächenspannung der Systeme Flüssigkaffee - Stickstoff und Flüssigkaffee - Kohlendioxid einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die sich ergebenden Strömungsformen hat. Eine experimentelle Beobachtung der tatsächlich im Prozess vorherrschenden Strömungsformen und ihre Auswirkungen auf die Versprühung ist daher unerlässlich.

Eine Abschätzung für Durchsätze und Rohrquerschnitte, wie sie in einer industriellen Sprühtrocknungsanlage von Flüssigkaffee üblich sind, ergab bei 10 MPa und 60 °C für einen Trockensubstanzgehalt von 55 % bei niedrigen Gasbeladungen eine Blasenströmung sowohl für die horizontale als auch die vertikale Rohrströmung[1]. Bei ansteigender Gasbeladung schlägt diese erst ab etwa 25 g/kg$_{FK}$ Überschussbeladung (nicht eingelöstes Kohlendioxid) um in eine Ringströmung. Strömungsformen, die zu einer ungleichmäßigen Versorgung der Düse führen, sind also unwahrscheinlich. Erhöhte Flüssigkeitsviskositäten bei einer Anhebung des Trockensubstanzgehaltes verschieben die Grenze zwischen Blasen- und Ringströmung hin zu höheren Strömungsgasgehalten.

[1] Die Berechnung der horizontalen Rohrströmung erfolgte nach Taitel und Dukler [18]. Für die vertikale Rohrströmung wurde die Methode nach Hewitt und Roberts angewendet [19]. Es wurden gemessene Viskositäten von mit CO_2 gesättigtem Flüssigkaffee zugrunde gelegt.

2.1.2 Druckverlust in geschlossenen Rohren

Druckverlustberechnung bei einphasiger Rohrströmung

Ein Druckverlust bei einer Rohrströmung kann durch Reibung, Ablösungen und Sekundärströmung zustandekommen. Dabei wird Strömungsenergie irreversibel in Wärmeenergie und Schallenergie umgewandelt [21].
Für den Druckverlust bei einphasiger, laminarer Strömung NEWTONscher Fluide durch ein Rohr kreisförmigen Querschnitts gilt nach dem HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz [22]

$$\dot{V} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad . \tag{2.9}$$

Diese Gleichung lässt sich mit

$$\dot{V} = \bar{v} \cdot \frac{d_R^2 \cdot \pi}{4} \qquad \text{und} \qquad \eta = \rho \cdot \nu \tag{2.10}$$

umschreiben zu

$$\Delta P \; = \; 64 \cdot \frac{\nu}{d_R \cdot \bar{v}} \cdot \frac{l}{d_R} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \bar{v}^2 \; = \; \frac{64}{\mathrm{Re}} \cdot \frac{l}{d_R} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \bar{v}^2 \quad . \tag{2.11}$$

Allgemein ist der Druckverlust proportional zur Rohrleitungslänge l, zur Dichte ρ des strömenden Mediums sowie zum Quadrat der mittleren Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v}$ und umgekehrt proportional zum Durchmesser d_R des Rohres. Mit der Rohrreibungszahl λ ergibt sich als Berechnungsgleichung für den Druckverlust

$$\Delta P \; = \; \lambda \cdot \frac{l}{d_R} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \bar{v}^2 \quad . \tag{2.12}$$

Bei laminarer Rohrströmung gilt entsprechend HAGEN-POSSEUILLE $\lambda = \frac{64}{\mathrm{Re}}$ (siehe Gl. 2.11).
In der Praxis von größerer Bedeutung ist jedoch die turbulente Rohrströmung (Re $>$ 2320), für die es eine Reihe von empirischen Korrelationen für die Rohrreibungszahl gibt [22].
Zusätzliche Druckverluste entstehen durch schlagartige Querschnittsverengungen und -erweiterungen, wie sie in Ventilen und Armaturen vorkommen, sowie Strömungsumlenkungen und werden durch die Widerstandszahl ζ berücksichtigt:

$$\Delta P = \zeta \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \bar{v}^2 \tag{2.13}$$

Der Gesamtdruckverlust einer Anlage setzt sich aus dem Rohrleitungsdruckverlust und der Summe der Druckverluste aller Einbauten zusammen.

Druckverlustberechnung bei der Zweiphasenströmung

Der Reibungsdruckabfall einer Zweiphasenströmung ist in der Regel größer als der einer einphasigen Strömung bei konstanter Gesamtmassenstromdichte. Der längenbezogene Druckverlust steigt mit dem Strömungsdampfgehalt bis zu einem Maximum zwischen $x^* = 0,7$ und $x^* = 0,9$ an und fällt dann wieder ab (siehe Abb. 2.4). Die Ausprägung des Maximums

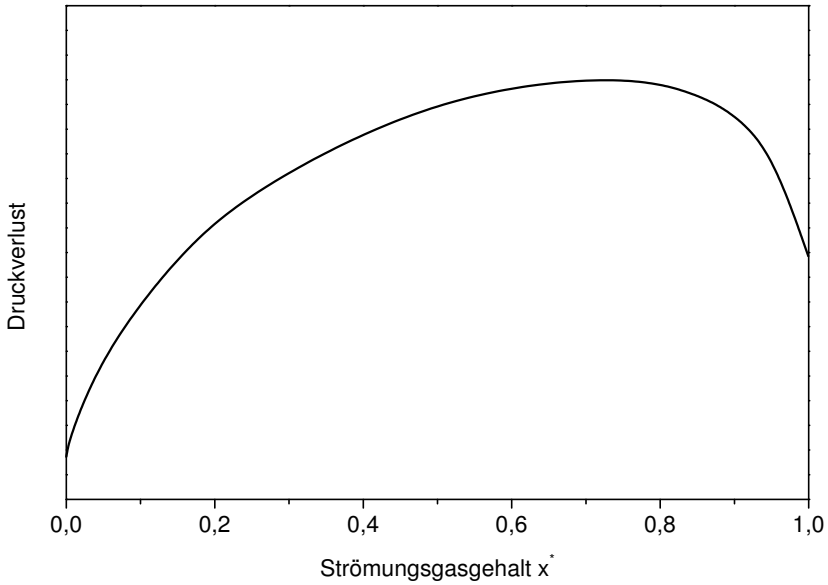


Abbildung 2.4: Verlauf des Reibungsdruckabfalls als Funktion des Strömungsgasgehaltes bei konstanter Gesamtmassenstromdichte; Beispielrechnung nach LOCKHART und MARTINELLI

hängt von der Größe des Dichteunterschieds zwischen den Phasen ab [23].
Ein üblicher Ansatz zur Berechnung des Druckverlustes einer Zweiphasenströmung ist die Einführung eines Zweiphasenmultiplikators R:

$$(\Delta p/\Delta l)_{2ph} = R \cdot (\Delta p/\Delta l)_{1ph} \quad . \tag{2.14}$$

Für die Berechnung dieses Proportionalitätsfaktors sind zwei physikalische Grundmodelle von Bedeutung: das homogene und das heterogene Strömungsmodell. Die in der Literatur existierenden Berechnungsgleichungen, die jeweils einem dieser Modelle zuzuordnen sind, sind häufig auf einen engen Gültigkeitsbereich beschränkt und zumeist nur bei Inkaufnahme von beträchtlichen Fehlern auf andere Bereiche und Stoffsysteme übertragbar. Ein detaillierter Vergleich der Genauigkeit der verschiedenen Berechnungsgleichungen ist von FRIEDEL [24] vorgenommen worden.

Homogenes Strömungsmodell

Das homogene Strömungsmodell geht von einer Gleichverteilung der Flüssigkeit und der Gasphase über den Strömungsquerschnitt und in Strömungsrichtung aus. Es lässt sich auf schlupffreie feine Blasen- und Nebelströmungen anwenden.
Der Zweiphasenmultiplikator R berechnet sich nach dem homogenen Strömungsmodell [24] zu:

$$R = \left(1 + x^* \cdot \left(\frac{\rho_F}{\rho_G} - 1\right)\right) \cdot \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_F}\right) \tag{2.15}$$

mit

$$\lambda_i = \frac{64}{\mathrm{Re}_i} \qquad \text{für} \quad \mathrm{Re}_i < 1055 \quad ; \quad i = m,F \tag{2.16}$$

$$\lambda_i = \left[0,86859 \ln\left(\frac{\mathrm{Re}_i}{1,964 \ln \mathrm{Re}_i - 3,8215}\right)\right]^{-2} \qquad \text{für} \quad \mathrm{Re}_i \geq 1055 \quad ; \quad i = m,F \tag{2.17}$$

und

$$\mathrm{Re}_F = \frac{\dot{m}_{ges} \cdot d_R}{\eta_F}, \quad \mathrm{Re}_m = \frac{\dot{m}_{ges} \cdot d_R}{x^* \cdot \eta_G + (1 - x^*)\,\eta_F} \quad . \tag{2.18}$$

Heterogenes Strömungsmodell

Beim heterogenen Strömungsmodell wird ein Schlupf zwischen den beiden Phasen angenommen. Friedel [25] empfiehlt für die Vorhersage des Druckabfalls bei der Zweiphasenströmung die Beziehung von Lombardi und Pedrochi. Danach berechnet sich der Zweiphasenmultiplikator R aus:

$$R = 1,66 \frac{{v^*}^{0,86} \cdot \sigma^{0,4} \cdot \rho_F}{\lambda_F \cdot \dot{m}_{ges}^{0,6} \cdot d_R^{0,2}} \tag{2.19}$$

mit

$$v^* = \frac{x^*}{\rho_G} + \frac{1 - x^*}{\rho_F} \quad . \tag{2.20}$$

λ_F wird wie beim homogenen Strömungsmodell nach den Beziehungen 2.16 bis 2.18 bestimmt. Nach Friedel besitzt der Berechnungsansatz nach Lombardi und Pedrochi eine gute Genauigkeit innerhalb des Gültigkeitsbereiches (siehe Tab. 2.1) und führt außerhalb „zu tendenziell richtigen“ Ergebnissen.

Friedel [25] entwickelte später auf der Basis von Messwerten aus der Literatur eine Beziehung für den Zweiphasenmultiplikator R für horizontale Rohrströmung

$$R = A + 3,43 \cdot {x^*}^{0,69} \cdot (1 - x^*)^{0,24} \cdot \left(\frac{\rho_F}{\rho_G}\right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\eta_G}{\eta_F}\right)^{0,22} \cdot \left(1 - \frac{\eta_G}{\eta_F}\right)^{0,89} \cdot \mathrm{Fr}_F^{-0,047} \cdot \mathrm{We}_F^{-0,0334} \tag{2.21}$$

und definierte die notwendigen Parameter folgendermaßen:

$$A = (1 - x^*)^2 + {x^*}^2 \cdot \frac{\rho_F \cdot \lambda_G}{\rho_G \cdot \lambda_F} \quad , \tag{2.22}$$

$$\mathrm{Fr}_F = \frac{\dot{m}^2}{g \cdot d_R \cdot \rho_F} \quad , \tag{2.23}$$

$$\mathrm{We}_F = \frac{\dot{m}^2 \cdot d_R}{\rho_F \cdot \sigma} \quad . \tag{2.24}$$

Die Koeffizienten λ_G und λ_F können nach den Gleichungen 2.16 bis 2.18 berechnet werden.

Der relevante Wertebereich für das System Flüssigkaffee-CO_2 stimmt weitgehend mit den Gültigkeitsbereichen der Beziehungen nach Lombardi-Pedrochi und Friedel überein. Einzig der in dieser Arbeit verwendete Druckbereich bis 30 MPa wird nicht von den Gleichungen abgedeckt. Die Anwendbarkeit auf das Zweiphasengemisch Flüssigkaffee und Inertgas ist – vorbehaltlich eines Fehlers aufgrund des höheren Druckes und der Anwesenheit von

	Gl. 2.19 nach Lombardi-Pedrochi	Gl. 2.21 nach Friedel	Wertebereich
$\dot{m}_{ges}$ in $[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m^2 s}}]$:	500 – 5000	2 – 10330	max. 535
P in [MPa]:	k.A.	0,1 – 6,4	2,5 – 30
d_R in [m]:	0,0025 – 0,005	0,001 – 0,154	0,006
σ in $[\cdot 10^{-3}\,\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}}]$:	20 – 80	20 – 76	44 – 73
$\frac{\rho_F}{\rho_G}$ in [–]:	15 – 100	8 – 1200	1 – 41
$\frac{\eta_F}{\eta_G}$ in [–]:	k.A.	13 – 33620	50 – 5640
Zweiphasengemische:	k.A.	Luft-Wasser, Luft-Öl, CH_4-Wasser, CH_4-Öl	Flüssigkaffee-CO_2

Tabelle 2.1: Anwendungsbereiche der Gleichungen für den Zweiphasenmultiplikator R und der relevante Wertebereich für das System Flüssigkaffee-CO_2

ungelösten Feststoffen im Flüssigkaffee – durchaus gegeben. Besonders die Verwendung der Berechnung nach Friedel erscheint sinnvoll, da sie auf einer breiten Datenbasis von 25.000 Messpunkten entwickelt wurde und verschiedene Zweiphasengemische einbezieht.

Ein besonders einfaches Berechnungsverfahren nach Lockhart und Martinelli [26] beruht auf der Annahme, dass der längenbezogene Druckverlust einer Zweiphasenströmung proportional zum längenbezogenen Druckverlust der einphasigen Gas- oder Flüssigkeitsströmung ist. Daher werden, ähnlich dem Zweiphasenmultiplikator R, die Proportionalitätsfaktoren ϕ_G^2 und ϕ_F^2 eingeführt. Es gilt dann:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{2ph} = \phi_G^2 \cdot \left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_G = \phi_F^2 \cdot \left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_F \quad . \tag{2.25}$$

Die Faktoren ϕ_F und ϕ_G können in entsprechenden Diagrammen als Funktion des Lockhart-Martinelli-Parameters X_{LM} (vgl. Gl. 2.26) abgelesen werden [26].

$$X_{LM} = \sqrt{\frac{(\Delta P)_F}{(\Delta P)_G}} \quad . \tag{2.26}$$

Aufgrund der Einfachheit des Ansatzes ist dieser gut für Überschlagsrechnungen geeignet.

2.2 Grundlagen der Flüssigkeitszerstäubung

2.2.1 Tropfenbildungsmechanismen

Grundsätzlich lassen sich in der Zerstäubungstechnik verschiedene Arten von Tropfenbildungsmechanismen unterscheiden. Der primäre Zerfall untergliedert sich in den Strahlzerfall und in den Lamellenzerfall, welche nachfolgend beschrieben werden. Nach dem primären Zerfall, der durch die Beschaffenheit der Düsenöffnung und die Austrittsgeschwindigkeit bestimmt ist, kann es zu einem sekundären Zerfall kommen, wenn der primär gebildete Tropfen aufgrund aerodynamischer Angriffskräfte instabil ist.

Zerfall von Flüssigkeitsstrahlen

Eine grundlegende Arbeit über den Strahlzerfall lieferte v. Ohnesorge [27]. Er unterschied vier Arten des Zerfalls von Flüssigkeitsstrahlen (siehe auch Abb. 2.5):

0) Langsames Abtropfen,

I) Zertropfen (nach Rayleigh): Auflösung durch achsensymmetrische Oberflächenschwingungen,

II) Zerwellen: Auflösung durch schraubensymmetrische Schwingungen der Strahlmasse,

III) Zerstäuben.

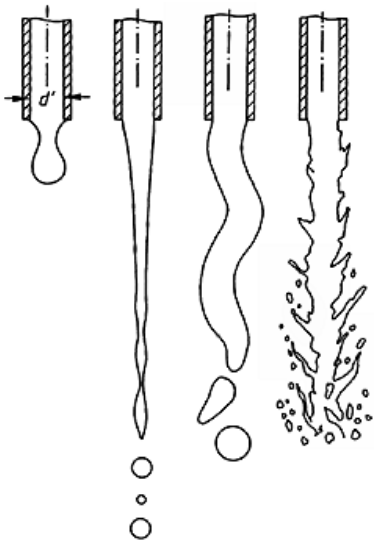


Abbildung 2.5: Zerfallsformen von Flüssigkeitsstrahlen nach v. Ohnesorge [27]: Abtropfen, Zertropfen, Zerwellen, Zerstäuben [28]

Wird die Reynolds-Zahl kontinuierlich erhöht, so werden die genannten Zerfallsformen eines Flüssigkeitsstrahles durchlaufen. Diese korrespondieren mit den sich ergebenden Verhältnissen von Flüssigkeitsträgheit, Oberflächenspannung und aerodynamischen Kräften [29].

v. Ohnesorge entwickelte die nach ihm benannte dimensionslose Ohnesorge-Kennzahl Oh. Die Ohnesorge-Zahl setzt die Wurzel der Weber-Zahl mit der Reynolds-Zahl ins Verhältnis und beinhaltet damit die für den Strahlzerfall entscheidenden Größen Dichte ρ, Oberflächenspannung σ, Viskosität η sowie den Düsenaustrittsdurchmesser d.

$$\mathrm{Oh} = \frac{\sqrt{\mathrm{We}}}{\mathrm{Re}} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot d}} \quad . \tag{2.27}$$

Die Weber-Zahl wiederum ist das Verhältnis der Trägkeitskräfte zu den Grenzflächenkräften. In dem von v. Ohnesorge empirisch entwickelten Diagramm (siehe Abb. 2.6) wird die Ohnesorge-Zahl gegen die Reynolds-Zahl aufgetragen und die Bereiche Zertropfen, Zerwellen und Zerstäuben (vgl. Abb. 2.5) voneinander durch Geraden abgetrennt.

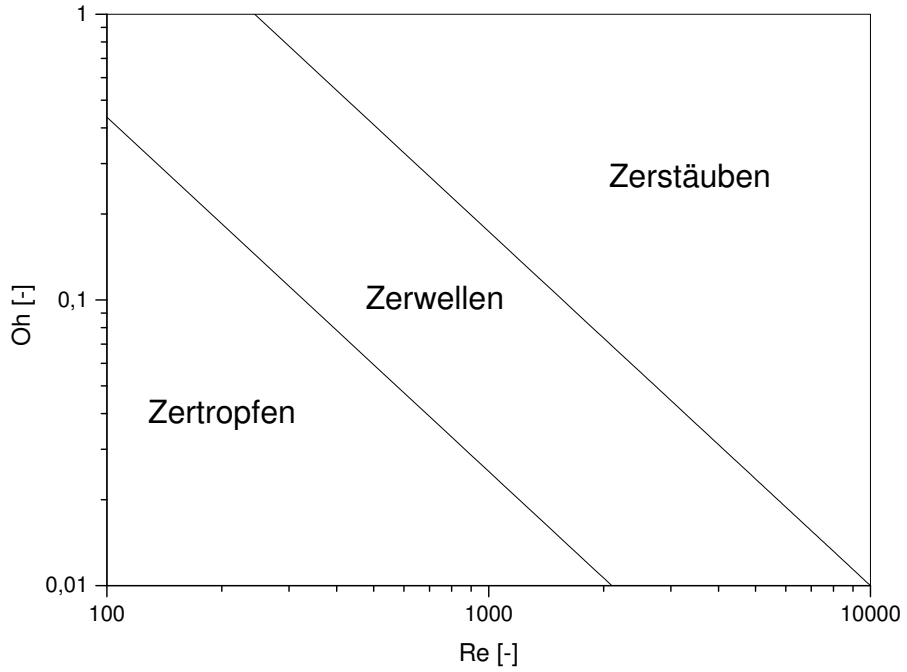


Abbildung 2.6: Abgrenzung der Strahlzerfallsarten im Ohnesorge-Diagramm [27]

Die Grenze zwischen Zertropfen und Zerwellen ist dabei [17]:

$$\mathrm{We} = \frac{1,74 \cdot 10^4}{\mathrm{Re}^{0,5}} \qquad \Leftrightarrow \qquad \mathrm{Oh} = \frac{10^{2,12}}{\mathrm{Re}^{1,25}} \quad ; \tag{2.28}$$

die zwischen Zerwellen und Zerstäuben:

$$\mathrm{We} = \frac{8,32 \cdot 10^5}{\mathrm{Re}^{0,48}} \qquad \Leftrightarrow \qquad \mathrm{Oh} = \frac{10^{2,96}}{\mathrm{Re}^{1,24}} \quad . \tag{2.29}$$

Miesse [30] modifizierte später die Grenzlinie zwischen den Bereichen Zerwellen und Zerstäuben:

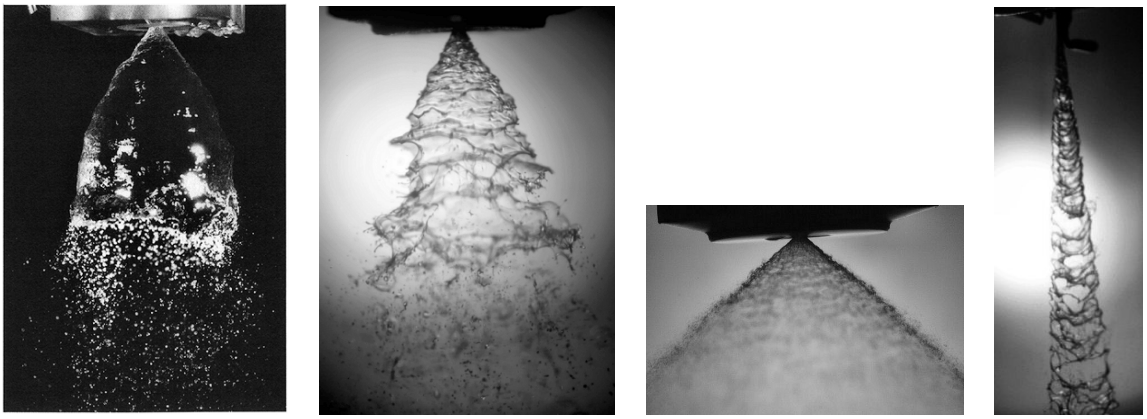
$$\mathrm{Oh} = \frac{100}{\mathrm{Re}^{0,92}} \quad . \tag{2.30}$$

Zerfall von Flüssigkeitslamellen

Bei zahlreichen Düsenkonstruktionen, wie auch bei den in der Sprühtrocknung verwendeten Hohlkegeldüsen, wird ein Spray durch den Zerfall von konischen oder flachen Flüssigkeitslamellen erzeugt. Der Vorteil ist der im Vergleich zu strahlbildenden Düsen geringere aufzubringende Druck zur Erzeugung feiner Tropfen (siehe auch Abschnitt 2.2.2).
Wozniak [29] gibt drei Mechanismen für den Lamellenzerfall an:

- Zerfall durch Randkontraktion,
- Zerfall durch aerodynamische Wellenbildung,
- turbulenten Lamellenzerfall,
- Lochbildung.

Der Zerfall durch Randkontraktion findet bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten und damit geringen Weber-Zahlen statt und ist aufgrund der großen erzeugten Flüssigkeitstropfen für die Zerstäubung wenig interessant. Bei der aerodynamischen Wellenbildung kommt es durch zufällige Störungen zu zentralsymmetrischen Schwingungen der Lamelle. Stromabwärts verstärken sich die Wellen, bis es zur Abtrennung einzelner Ligamente (Flüssigkeitsfäden) kommt, die dann in Tropfen zerfallen. Der turbulente Lamellenzerfall ist durch den Zerfall der Flüssigkeitslamelle in Tropfen kurz nach der Düse gekennzeichnet. Die Zerfallsmechanismen sind in Abbildung 2.7 dargestellt.



(a) Randkontraktion [28] (b) aerodynamische Wellenbildung (c) turbulenter Lamellenzerfall (d) Lochbildung

Abbildung 2.7: Die Lamellenzerfallsmechanismen

Neben diesen Mechanismen kann unter bestimmten Bedingungen Lochbildung beobachtet werden. Die Löcher wachsen durch Kontraktion der Lochränder, bis nur noch fadenförmige Flüssigkeitsbrücken übrig bleiben, die dann zu Tropfen zerfallen. Diese Zerfallsform tritt beispielsweise beim Zerstäuben von Wasser bei geringem Umgebungsdruck oder von Emulsionen bei Normaldruck auf. Dieses Phänomen konnte auch bei der Versprühung von Flüssigkaffee beobachtet werden (siehe Abb. 2.7d).

Aerodynamischer Tropfenzerfall

Der weitere Zerfall der durch Strahlzerfall oder Lamellenzerfall entstandenen Tropfen in mehrere kleine Tropfen durch die Wirkung aerodynamischer Kräfte wird als *sekundäre Zerstäubung* bezeichnet [31]. In der Literatur [29] werden hierfür folgende Mechanismen benannt:

- Die aerodynamischen Kräfte wachsen auf einen Wert in der Größenordnung der den Tropfen stabilisierenden Oberflächenspannungskräfte.
- Die Deformation des Tropfens erreicht einen kritischen Wert.
- Die Tropfenoszillation erreicht Frequenzen, die nahe der Eigenfrequenz des Tropfens liegen.

Für den ersten Fall lässt sich ein Kräftegleichgewicht für einen nicht deformierbaren Tropfen formulieren, aus dem sich durch Umformen die kritische Gas-Weber-Zahl

$$\mathrm{We}_{G_{krit}} = \left(\frac{\rho_G \cdot v_{rel}^2 \cdot d}{\sigma} \right)_{krit} = \frac{8}{c_W} \tag{2.31}$$

und damit bei gegebener Relativgeschwindigkeit v_{rel} eine kritische Tropfengröße ergibt:

$$d_{krit} = \sqrt{\frac{8 \cdot \sigma}{c_W \cdot \rho_G \cdot v_{rel}^2}} \quad . \tag{2.32}$$

Neben den in der Gas-Weber-Zahl enthaltenen Einflussfaktoren spielen u.a. die Flüssigkeitsviskosität, das Dichteverhältnis von Tropfenflüssigkeit und Gas sowie die Beschleunigung des Tropfens eine Rolle. Ein realer Tropfen ist darüber hinaus nicht starr, sondern deformierbar und gerät in Schwingungen, wie es die beiden letztgenannten Mechanismen beschreiben.

2.2.2 Technische Zerstäuber

Die Schwierigkeit in der Zerstäubungstechnik besteht darin, diejenige Düse einzusetzen, welche eine gegebene Flüssigkeit in einen Spray mit gewünschten Eigenschaften wie z.B. Tropfengröße bei vorgegebenem Massendurchsatz überführt. Massendurchsatz, Düsenvordruck, Sprühwinkel und Tropfengrößenverteilung sind dabei voneinander abhängige Größen. Die Zusammenhänge werden vom Hersteller, wenn überhaupt, nur für die Versprühung von Wasser in Luft unter Umgebungsbedingungen angegeben, so dass dem Anwender die Wahl der Düse aufgrund von Erfahrungswerten und Vorversuchen obliegt.

Es existieren verschiedene Düsenarten, die jeweils bestimmte Sprühcharakteristiken aufweisen oder für besondere Versprühmedien oder Anwendungen geeignet sind. Folgende Darstellung beschränkt sich auf Druckdüsen und Rotationszerstäuber, da diese bei der Sprühtrocknung Anwendung finden. Die daneben existierenden Ultraschall-Zerstäuber und Sonderzerstäuber spielen für die Sprühtrocknung keine Rolle. Die Zerstäuber werden entsprechend der Art der Energiezufuhr eingeteilt. Der größte Anteil der aufgebrachten Energie wird dabei jedoch nicht zur Erzeugung der Tropfenoberfläche verwandt, sondern in kinetische Energie der Tropfen, Reibungsenergie u.a. umgewandelt. Das Verhältnis von Oberflächenenergie zur tatsächlich aufgebrachten Energie ist der *energetische Wirkungsgrad* der Zerstäubung.

Einstoff-Druckdüsen

Bei Einstoff-Druckdüsen wird die Energie zur Tropfenbidung von der kinetischen Energie der Strömung geliefert, die ihrerseits aus der Druckenergie vor der Düse resultiert. Der energetische Wirkungsgrad hängt wesentlich von der Geometrie des Düsenkörpers ab. Die Einstoff-Druckdüsen lassen sich weiter gemäß der Art des Primärzerfalls (siehe auch Abschnitt 2.2.1) in strahlbildende und lamellenbildende Düsen unterteilen.

Strahlbildende Druckdüsen

Strahlbildende Druckdüsen werden auch als Turbulenzdüsen bezeichnet und bestehen aus einem Zuströmkanal mit runder Öffnung, aus dem die zu zerstäubende Flüssigkeit mit hoher Geschwindigkeit austritt. Die hohe innere Turbulenz des Strahls bewirkt einen Zerfall desselben in Tropfen.
Eine turbulente Strömung wird nicht nur durch die hohe Geschwindigkeit vor der Düse sondern auch durch konstruktive Maßnahmen wie häufige Richtungswechsel mit Hilfe von entsprechenden Einbauten oder abrupte Querschnittänderungen in der Düse erreicht. Bei diesen Bauarten können jedoch auch Totwasserzonen in der Düse auftreten, die in der Nahrungsmittelindustrie unerwünscht sind. Kavitationserscheinungen unterstützen bei diesem Düsentyp die Zerstäubung zusätzlich (vgl. 2.2.4).
Bezüglich ihres Spritzbildes werden strahlbildende Druckdüsen auch als *Vollkegeldüsen* bezeichnet, da eine runde Aufprallfläche gebildet wird, die vollständig mit Tropfen bedeckt ist. Ein typisches Anwendungsgebiet dieser Düsen ist die Kraftstoffeinspritzung in Motoren. Für hochviskose Medien sind Druckdüsen ungeeignet, da eine hohe Viskosität der Turbulenz entgegenwirkt. Daher werden sie in der Regel nicht für Sprühtrocknungsprozesse eingesetzt.

Lamellenbildende Druckdüsen

Hohlkegeldüsen und Fächerstrahldüsen zählen zu den lamellenbildenden Druckdüsen. Aufgrund ihrer gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung werden Fächerstrahldüsen zum Beispiel bei der Lackierung eingesetzt [28].
Hohlkegeldüsen erzielen im Vergleich zu Fächerstrahldüsen und Vollkegeldüsen hohe Wirkungsgrade [32]. Es ist also ein geringerer Energieaufwand zur Erzeugung einer bestimmten Tropfenoberfläche notwendig; die entstehende Tropfengrößenverteilung ist verhältnismäßig eng. Auch weisen Hohlkegeldüsen größere Strömungsquerschnitte auf, wodurch die Verstopfungsgefahr verringert wird. Durch die genannten Vorteile werden Hohlkegeldüsen gerne für Sprühtrocknungsprozesse eingesetzt und sind insbesondere in der Sprühtrocknung von Kaffeeextrakt Stand der Technik.
Hohlkegeldüsen bestehen aus einer zylindrischen Vorkammer, die sich zum Austritt hin verjüngt. Gemäß der Art des Einlaufs in die Vorkammer werden Hohlkegeldüsen in Tangential- und Axialhohlkegeldüsen unterteilt. Bei Tangentialhohlkegeldüsen bildet sich ein Flüssigkeitswirbel mit einem achsennahen Luftkern aus. Durch die Verjüngung der Vorkammer nimmt die Winkelgeschwindigkeit zum Austritt hin zu. Die rotierende Flüssigkeit tritt aus einer Bohrung am Ende der Vorkammer aus und bildet eine Flüssigkeitslamelle, die kurz danach in Tropfen zerfällt. Bei Axialhohlkegeldüsen wird die Drallströmung durch sogenannte Wirbelkörper in der Vorkammer erzeugt.
Da bei der Löskaffeeherstellung Hohlkegeldüsen verwendet werden, sind Ansätze zur quanti-

tativen Abschätzung der oben genannten Zusammenhänge zwischen Massendurchsatz, Düsenvordruck und Sprühbild von besonderem Interesse. In der Literatur finden sich für verschiedene lamellenbildende Düsen empirische Berechnungsgleichungen zur Abschätzung der Tropfengröße, welche von WALZEL [33] zusammengefasst wurden.
Es wird der Lamellendicken-Parameter

$$K = \delta \cdot z \tag{2.33}$$

mit der Lamellendicke δ und der Laufkoordinate z eingeführt. Für Hohlkegeldüsen berechnet sich K aus dem Kontinuitätssatz zu:

$$K = \frac{\dot{V}}{2 \cdot \pi \cdot u \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \tag{2.34}$$

mit der Potenzialgeschwindigkeit

$$u = \sqrt{\frac{2 \cdot P}{\rho}} \tag{2.35}$$

und dem Sprühwinkel θ. Als dimensionslose Kennzahl wird die sogenannte *Lamellenzahl*

$$\kappa = \frac{K}{A_D} \tag{2.36}$$

mit der Düsenaustrittsfläche A_D eingeführt.
Nach DOMBROWSKI und JOHNS [34] ist der auf den Austrittsdurchmesser D bezogene Ligamentendurchmesser bei der aerodynamischen Wellenbildung unter Verwendung der üblichen dimensionslosen Kennzahlen:

$$\frac{d_L}{D} = 0,89 \cdot \left(\frac{\kappa}{\mathrm{We}}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_F}\right)^{-\frac{1}{6}} \cdot \left[1 + 0,58\kappa^{\frac{1}{3}}\mathrm{We}^{\frac{7}{6}} \left(\frac{\rho_G}{\rho_F}\right)^{\frac{4}{3}} \mathrm{Oh}\right]^{\frac{1}{5}} \quad . \tag{2.37}$$

Die Ligamente zerfallen zu Tropfen, deren Sauterdurchmesser sich mit der folgenden Gleichung berechnen lässt [33]:

$$\frac{d_{32}}{D} = 1,278 \cdot \frac{d_L}{D} \cdot \left[1 + 3\mathrm{Oh}\left(\frac{d_L}{D}\right)^{-\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{6}} \quad . \tag{2.38}$$

Voraussetzung hierfür ist, dass der Lamellendicken-Parameter K unabhängig von der Viskosität ist. Die Gleichung wurde für kleine OHNESORGE-Zahlen ($\mathrm{Oh} \leq 0,01$), WEBER-Zahlen von 10^3 bis 10^5 und Dichteverhältnissen $\frac{\rho_G}{\rho_F}$ von $0,3 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ validiert.

Zweistoff-Druckdüsen

Bei Zweistoffdüsen wird dem Versprühmedium ein Zerstäubergas zugesetzt, das den für die Zerstäubung notwendigen Energieeintrag bewirkt. Daher werden Zweistoffdüsen auch als *pneumatische Zerstäuber* bezeichnet. Nachteilig sind der hohe Anschaffungspreis und die hohen Betriebskosten aufgrund des notwendigen Druckgases [14]. Dafür ermöglicht dieser Düsentyp die Versprühung hochviskoser Medien und hochfeststoffhaltiger Suspensionen. Sie weisen damit eine gute Eignung für die Sprühtrocknung auf.

Rotationszerstäuber

Bei Rotationszerstäubern erfolgt die Zufuhr der Zerstäubungsenergie über die mechanische Energie einer sich drehenden Scheibe, auf die das Versprühmedium aufgegeben wird. Aufgrund großer Strömungsquerschnitte besteht bei diesen Zerstäubern eine außerordentlich geringe Verstopfungsgefahr. Allerdings erzeugen Rotationszerstäuber sehr breite Sprühwinkel, die bei der Sprühtrocknung von Kaffee nicht erwünscht sind. Außerdem ist aufgrund der Bauform, welche die drucklose Aufgabe der Flüssigphase notwendig macht, keine Zudosierung von Inertgasen unter erhöhtem Druck möglich
Die auf der Scheibe befindliche Flüssigkeit wird durch Fliehkräfte nach außen bis zum Scheibenrand getrieben, wo es Lamellen bzw. Ligamente ausbildet, die dann zu Tropfen zerfallen.

2.2.3 Phaseninversion am Austritt der Düse

Auf Seite 7 wurde bereits erläutert, unter welchen Umständen es bei dem betrachteten Prozess der Inertgas-unterstützten Versprühung zu einer zweiphasigen Strömung kommt. Im Folgenden soll ein besonderes Phänomen angesprochen werden: die Phaseninversion an der Düse. Da die Löslichkeit von Kohlendioxid in der Flüssigphase druckabhängig ist, kommt es bei einer gesättigten Flüssigphase im Falle eines Druckabfalls zu einer Auslösung von Gas.
Während ein nennenswerter Druckverlust in den Zulaufleitungen des Sprühtrockners unerwünscht ist, ist in der Düse der Druckabbau zugunsten einer erhöhten kinetischen Energie und Oberflächenenergie der Flüssigphase gewollt. Dabei kommt es zu einer Auslösung des Gases, deren Kinetik, die unter anderem von der Viskosität der Flüssigphase abhängt, bislang nicht bekannt ist. Ist nun der zuvor gelöste Gasanteil ausreichend, und findet die Auslösung bereits während der kurzen Verweilzeit in der Düse statt, so kann es unter Volumenexpansion der Gasphase zu einer Phaseninversion kommen. Die ursprünglich innerhalb der Düse in kontinuierlicher Form vorliegende Flüssigkeit verlässt die Düse als disperse Phase. Die Volumenexpansion des Gasanteils trägt maßgeblich zur Tropfenbildung und zum Zerstäuben bei. Damit wird erreicht, dass sich ganz im Sinne der angestrebten Anhebung des Trockensubstanzgehaltes auch Flüssigkeiten höherer Viskosität versprühen lassen. So beschreibt LÖRCHER [35] in seiner Arbeit über das kritische Ausströmen eines Wasser-Luft-Gemisches aus einer innenmischenden Zweistoffdüse, dass nicht der Strahlzerfall auf Grund von Schubspannung an der Phasengrenze, sondern die plötzliche Expansion des Gases im Drucksprung der kritisch durchströmten Düse die Zerstäubung hervorruft.

2.2.4 Kavitation

Ebenfalls im Zusammenhang mit der durch einen Druckabfall über die Düse bedingten Auslösung von Gas werden in der Literatur Kavitationserscheinungen beschrieben. Unter Kavitation versteht man die Ausbildung dampfförmiger Gebiete in einer Flüssigkeit, die entstehen, sobald der statische Druck unter den Dampfdruck fällt. Enthält die Flüssigkeit einen Anteil an einem gelösten Gas, entsteht Kavitation bereits oberhalb des Dampfdrucks, dem so genannten Gasausscheidedruck [36]. In anderen Abhandlungen wird in diesem Zusammenhang auch von Ausgasung statt Kavitation gesprochen. Einige der für die Kavitation

gefundenen Erkenntnisse lassen sich also auch auf die bereits in Abschnitt 2.2.3 angesprochene Auslösung des zugesetzten Inertgases übertragen.

Knapp et. al. [37] nehmen eine Einteilung der Kavitation anhand ihrer Ursachen in verschiedene Kategorien vor. In der Arbeit von Bergwerk [38] wird anhand einer Einphasenströmung aus Diesel nachgewiesen, dass in der Düse stattfindende Kavitation eine Rolle bei der Zerstäubung spielt, auch wenn Kavitation nicht Grundlage des primär bedeutsamen Mechanismus des Strahlzerfalls, sondern nur ein wichtiger Effekt unter anderen ist. Durch das Auftreten von Kavitation sind für den Vorgang der Zerstäubung hilfreiche Störungen zu erwarten. Weiterhin führt Bergwerk [38] die Kavitationszahl K ein, um das Kavitationspotenzial einer Strömung zu charakterisieren:

$$K = \frac{P_1 - P_2}{P_2 - P_{krit,kav}}. \tag{2.39}$$

Die Kavitationszahl beschreibt das Verhältnis der kavitationsfördernden Kräfte in der Strömung (Druckgefälle $P_1 - P_2$) zu den kavitationshemmenden Kräften (Drucküberschuss gegenüber dem kritischen Druck $P_2 - P_{krit,kav}$). Oberhalb einer kritischen Kavitationszahl, welche stark von den Fluideigenschaften und der Strömungsgeometrie abhängt, tritt Kavitation auf. Insbesondere, wenn die Kavitationszone, bzw. die Auslösezone den Düsenaustritt erreicht, wird der Zerstäubungsprozess intensiviert.
Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der unbekannten Auslösekinetik keine Werte für K_{krit} ermittelt werden. Prinzipiell findet aufgrund der druckabhängigen Löslichkeit eine Ausgasung bei jeder Druckabsenkung statt. Ob diese jedoch bereits in der Düse oder in Düsennähe stattfindet, hängt sicherlich von der Höhe des Druckgefälles ab, da dieses das treibende Gefälle für den Ausgasevorgang ist.

2.3 Abschätzung der Abkühlung an der Düse durch den Joule-Thomson-Effekt

Gase, die sich bei isenthalper Entspannung nicht ideal verhalten, sondern abkühlen, zeigen den so genannten Joule-Thomson-Effekt. Kohlendioxid zeigt einen ausgeprägten positiven Joule-Thomson-Effekt, welcher in der Praxis bei Druckentlastungen zu berücksichtigen ist. Drosselventile werden daher häufig beheizt, um Verblockungen zu vermeiden [39].
In dem betrachteten Sprühverfahren löst sich Kohlendioxid in und hinter der Düse aus, expandiert und entzieht dabei der umgebenden Flüssigphase Wärme. Dies kann dazu führen, dass insgesamt mehr Trocknungsenergie über die zugeführte Trocknungsluft zugeführt werden muss. Außerdem hätte eine nennenswerte Abkühlung eine Veränderung der Stoffdaten der Flüssigkeit, insbesondere eine Erhöhung der Oberflächenspannung und der Viskosität zur Folge. Beides hat eine Verminderung der Versprühfähigkeit zur Folge und kann im ungünstigsten Fall die Förderung der Versprühung durch die Gasexpansion kompensieren.
Um zu beurteilen, ob die genannten Effekte für die gasunterstützte Versprühung von Flüssigkaffee von Bedeutung sind, soll im Folgenden eine vereinfachte Abschätzung der Temperaturerniedrigung am Düsenaustritt vorgenommen werden. Dabei werden die unten genannten Annahmen getroffen:

- Das Gemisch wird isenthalp auf Umgebungsdruck (0,1 MPa) entspannt.
- Die Auslösung von gelöstem Kohlendioxid findet schlagartig und vollständig am Düsenaustritt statt.
- Während der Entspannung findet keine thermische Wechselwirkung der beiden Phasen statt, da dieser Vorgang sehr schnell abläuft.
- Nach der Entspannung findet ein vollständiger Temperaturausgleich zwischen gasförmigem Kohlendioxid und Flüssigkaffee statt. Der Flüssigkaffee hat anfangs die vor der Düse herrschende Gemischtemperatur, während das Kohlendioxid sich vor dem Ausgleichsvorgang durch den JOULE-THOMSON-Effekt abgekühlt hat.
- Das System ist nach außen adiabat.
- Die Wärmekapazität des Flüssigkaffees wird über den relevanten Bereich als konstant angenommen. Für die Wärmekapazität des Kohlendioxids wird jeweils die für den Mittelwert aus Anfangs- und Ausgleichtemperatur geltende Wärmekapazität als Konstante angesetzt.

Für den Temperaturausgleich zwischen den Phasen nach der Entspannung ist die Enthalpieänderung des Flüssigkaffees (FK) gleich der Enthalpieänderung des Inertgases (IG):

$$\Delta H_{FK} = \Delta H_{IG} \tag{2.40}$$

$$\Leftrightarrow \quad \dot{M}_{FK} \cdot \bar{c}_{p,FK} \cdot (\vartheta_{FK} - \vartheta_{misch}) = \dot{M}_{IG} \cdot \bar{c}_{p,IG} \cdot (\vartheta_{misch} - \vartheta_{IG}) \tag{2.41}$$

$$\Leftrightarrow \quad \bar{c}_{p,FK} \cdot (\vartheta_{FK} - \vartheta_{misch}) = x^* \cdot \bar{c}_{p,IG} \cdot (\vartheta_{misch} - \vartheta_{IG}) \tag{2.42}$$

Die Enthalpiebilanz kann nach der gesuchten Temperatur aufgelöst werden:

$$\vartheta_{misch} = \frac{\bar{c}_{p,FK} \cdot \vartheta_{FK} + x^* \cdot \bar{c}_{p,IG} \cdot \vartheta_{IG}}{\bar{c}_{p,FK} + x^* \cdot \bar{c}_{p,IG}} \tag{2.43}$$

Die zur Berechnung benötigten Stoffdaten für Kohlendioxid werden nach SPAN und WAGNER bestimmt [40, 41]. Die Gastemperatur nach isenthalper Entspannung entspricht der Temperatur, bei der die Enthalpie bei Umgebungsdruck gleich der Enthalpie für den Betriebszustand vor der Entspannung ist. Da für das Kohlendioxid eine über den Temperaturbereich zwischen Anfangs- und Ausgleichszustand gemittelte Wärmekapazität angenommen wird, wird zunächst eine Ausgleichstemperatur angenommen und dann iterativ vorgegangen. Beispielhaft wurde die Rechnung für Flüssigkaffee mit einem Trockensubstanzgehalt von 50 % durchgeführt. Die spezifische Wärmekapazität von Kaffee mit einem Trockensubstanzgehalt von 50 % wird mit $c_{p_{FK}} = 3090 \, \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg \cdot K}}$ abgeschätzt. Dabei wurde eine ideale Mischung aus Wasser und Trockensubstanz angenommen und für die Trockensubstanz ein Wert von 2000 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg \cdot K}}$ angesetzt. Der zudosierte Gasanteil x^* wurde variiert. In der Industrie werden derzeit niedrige Inertgasgehalte von 0,3 – 0,5 % eingesetzt. Als Obergrenze wurde eine für die vorliegende Anwendung verhältnismäßig hohe Gasbeladung von 7,5 Gew.-% gewählt. Die sich in der Beispielrechnung für Flüssigkaffee mit 50 % TS-Gehalt, einer Ausgangstemperatur von 80 °C und einem Düsenvordruck von 10 MPa ergebenden Mischtemperaturen nach Abkühlung durch Entspannung sind in Tabelle 2.2 dargestellt. Das Kohlendioxid kühlt sich

CO_2-Gehalt:	7,5%	5,0%	2,5%	1,0%	0,5%
Endtemperatur ϑ_{misch} in [°C]:	78,2	78,8	79,4	79,7	79,9
Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ in [°C]:	1,8	1,2	0,6	0,3	0,1

Tabelle 2.2: Temperaturabsenkung bei unterschiedlichen Gasgehalten für ein Flüssigkaffee-CO_2-Gemisch bei 80 °C und 10 MPa

unter diesen Bedingungen vor dem Ausgleichsvorgang auf etwa -15 °C ab.
Derzeit in der Industrie eingesetzte Gasgehalte ergeben danach unter diesen Bedingungen nur eine vernachlässigbare Temperaturabsenkung. Bei Zudosierung von 7,5 % Kohlendioxid beträgt die Temperaturabsenkung 1,8 K, also von 80 °C auf 78,2 °C, sodass hier auch noch keine deutlichen Effekte zu erwarten sind.
Bei höheren Düsenvordrücken wird ein größerer Effekt erwartet. Bei einem Düsenvordruck von 12,1 MPa kühlt sich das Kohlendioxid bereits auf -50 °C ab. Wird von der Sublimationstemperatur (-78,5 °C) als minimal erreichbarer Temperatur ausgegangen, so ergibt sich nach Temperaturausgleich eine Abkühlung des Flüssigkaffees gemäß Tabelle 2.3 Es kommt auch

CO_2-Gehalt:	7,5%	5,0%	2,5%	1,0%	0,5%
Endtemperatur ϑ_{misch} in [°C]:	76,8	77,9	78,9	79,6	79,8
Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ in [°C]:	3,2	2,1	1,1	0,4	0,2

Tabelle 2.3: Maximale Temperaturabsenkung durch Expansion bei unterschiedlichen Gasgehalten für ein Flüssigkaffee-CO_2-Gemisch bei 80 °C

hier nur zu einer geringen Abkühlung der Mischung. Es wird daher im Folgenden jegliche Temperaturabsenkung durch den JOULE-THOMSON-Effekt aufgrund von Entspannung an der Düse vernachlässigt.

2.4 Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Inertgaszudosierung bei Sprühprozessen

Wie in 1.3 beschrieben, ist es bereits industrielle Praxis, Inertgasbeigaben in geringen Dosen von etwa 0,3 - 0,5 % zu verwirklichen, um das Schüttgewicht des Produktes gezielt auf 200 - 250 kg/m^3 einzustellen. Hier wird in der Regel das Inertgas im Hochdruckteil, also zwischen der die Flüssigphase fördernden Hochdruckpumpe und der Düse zugegeben. Eine vergleichbare Vorgehensweise ist auch für die eigenen Untersuchungen vorgesehen. Diese sollen neben der zum Ziel gesetzten Erhöhung des möglichen Trockensubstanzgehaltes auch wissenschaftliche Grundlagen für die Beschreibung bisher angewendeter Verfahren liefern.

In einigen Fällen erfolgt die Inertgaszugabe vor der Hochdruckpumpe. Ein solches Verfahren ist in [42] beschrieben. Als Inertgas wird vorzugsweise Kohlendioxid verwendet. Das Produkt zeichnet sich durch eine dunkle Farbe, eine erhöhte Schüttdichte, größere Partikel und hervorragende Wiederauflöseeigenschaften aus. Im Gegensatz zu den bei üblichen Sprühtrocknungsprozessen hergestellten Hohlkugeln entstehen bei diesem Verfahren Partikel

mit mehreren Hohlräumen, die sich durch relativ dünne Wände voneinander abgrenzen. Wird das Gemisch vor der Versprühung zusätzlich Scherkräften ausgesetzt, so entstehen mehr Blasen kleineren Durchmessers, was sich in einer helleren Farbgebung des Produktes auswirkt. Indem über die Scherung die Blasengröße und -zahl eingestellt wird, kann die Produktfarbe gezielt kontrolliert werden. Kohlendioxid verursacht tendenziell größere Gaseinschlüsse und damit eine dunklere Produktfarbe als Stickstoff. Ein Homogenisierventil, welches diese Scherung zum Zwecke des Aufschäumens von Extrakten vor der Sprühtrocknung herbeiführen kann, ist in [43] beschrieben. Dabei wird Stickstoff der Vorzug gegeben, da es die Schüttdichte des Produktes stärker herabsetzen kann.

Eine Zugabe von Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, kann auch zum Zwecke des Schäumens beim Wiederauflösen des Instant-Produktes, insbesondere Instant-Espressos, erfolgen. So soll die Espresso-typische *Crema* nachgeahmt werden [13]. Auch hier wird das Inertgas vor der Hochdruck-Förderpumpe zudosiert und über einen Homogenisator in der Flüssigphase fein dispergiert.
Vergleichbare Verfahren kommen auch bei anderen sprühgetrockneten Produkten wie beispielsweise Kaffee-Creamern zum Einsatz [44].

Außer im Bereich der Sprühtrocknung kommen überkritische Gase, vor allem Kohlendioxid, seit einigen Jahren in verschiedenen Prozessen des Partikel-Designs zum Einsatz. Eine Übersicht dazu wird von Jung und Perrut [45], Reverchon und Della Porta [46], Knez und Weidner [47] sowie Gamse et al. [48] gegeben. Besonders vielversprechend sind in dem Zusammenhang folgende Verfahren:

- Rapid Expansion from Supercritical Solution Technique (**RESS**),
- Supercritical Antisolvent Precipitation Technique (**SAS**),
- Particles from Gas-Saturated Solutions Technique **(PGSS)**.

Diese Verfahren werden angewendet, um beispielsweise pharmazeutische Produkte, Katalysatoren, Pigmente oder auch Biopolymere in Form von Mikro- und Nanopartikeln herzustellen.

Bei dem RESS-Verfahren wird ein überkritisches Fluid mit einem in ihm löslichen Feststoff gesättigt. Anschließend findet eine Druckentlastung über eine beheizte Düse in einen Niederdruckraum statt. Dabei können sehr feine Partikel entstehen. Ein Nachteil besteht in der schwierigen Feststoffabtrennung aus dem Gasstrom. Eine nähere Beschreibung des RESS-Verfahrens findet sich bei Türk et al. [49, 50].

Das SAS-Verfahren beruht auf dem Umstand, dass ein überkritisches Gas, welches in eine mit Wertstoff beladene organische Flüssigkeit gelöst wird, die Lösekapazität für jenen Wertstoff so herabsetzt, dass dieser als feines Pulver mit gut kontrollierbarer Partikelgröße ausfällt.

Das PGSS-Verfahren ist mit dem in dieser Arbeit betrachteten Verfahren eng verwandt: Unter Ausnutzung der Tatsache, dass sich überkritische Fluide in Flüssigkeiten und einige

Polymere in weit höherem Maße einlösen als umgekehrt die Flüssigkeit oder das Polymer in die überkritische Phase, wird eine gasgesättigte Lösung hergestellt und über eine Düse expandiert. Das überkritische Fluid, meistens Kohlendioxid, kann bei Flüssigphasen eine Erniedrigung des Schmelzpunktes und entsprechend bei Polymeren eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur bewirken. Bei der Versprühung führt dann der JOULE-THOMSON-Effekt zu einer schnellen Abkühlung der Lösung, so dass die Erstarrungstemperatur unterschritten wird und feine Feststoffpartikel entstehen. Dieser Prozess ist bereits im Technikumsmaßstab sowie im technischen Maßstab unter anderem an Polymeren, Harzen, Wachsen und pharamzeutischen Produkten erprobt. Nach KNEZ und WEIDNER [47] lässt sich dieses Verfahren auch auf Suspensionen und Emulsionen anwenden.

3. Grundlagen der gasunterstützten Pressung

Bei der konventionellen Pressung von Ölsaaten ist die Ausbeute prinzipiell beschränkt, denn der angewandte mechanische Druck hat zwei gegenläufige Effekte: Zum einen lässt er das Öl aus der vorkonditionierten Saat in die Zwischenräume des Festbetts austreten und erzeugt mit dem resultierenden Fluiddruck ein treibendes Gefälle, das ein Abfließen des Öls ermöglicht. Zum anderen wird die Saat kompaktiert, wodurch die Permeabilität vermindert und so das Abfließen des Öls erschwert wird. Ausbeutesteigernd wirken Maßnahmen, die den Ölabfluss durch Beeinflussung der Öleigenschaften erleichtern (z.B. Vorwärmung), die die Freisetzung und die Drainage des Öls fördern (z.B. Denaturierung [51]) und solche, die die Komprimierbarkeit des Festbetts sowie die Reibung steuern (z.B. Saatfeuchte). In diesem Kapitel werden zunächst Grundlagen der konventionellen Pressung von Ölsaaten beschrieben. Dabei werden die Modellvorstellungen der Vorgänge bei der Pressung erläutert. Anschließend werden bisherige Arbeiten zur gasunterstützten Pressung vorgestellt. Weiter wird auf die Mechanismen der gasunterstützten Pressung eingegangen. Dabei wird zunächst die Änderung der Stoffdaten von vegetabilem Öl durch Einlösung von Kohlendioxid und deren Auswirkung auf den Pressvorgang analysiert. Weiterhin werden durch Gasströmung bewirkte Effekte postuliert. Diese werden auch in Prozessen anderer verfahrenstechnischer Gebiete beobachtet und genutzt. In diesem Zusammenhang wird auf die tertiäre Erdölförderung und auf das Gebiet der Filterkuchenentfeuchtung durch Anlegen einer Gasdruckdifferenz eingegangen. Insbesondere die tertiäre Förderung von Rohöl mittels Injektion von Kohlendioxid weist einige Parallelen zum Verfahren der gasunterstützten Pressung auf: So wird hier nicht nur eine Verdrängung, ein *Displacement* (Austreiben) des zu fördernden Öls durch das Gas, sondern auch eine Änderung der Stoffdaten, insbesondere eine deutliche Viskositätsreduktion des Öls ausgenutzt. Da dieses Verfahren schon mehrere Jahrzehnte im Einsatz ist und Gegenstand zahlreicher Forschungen gewesen ist, soll eine Zusammenfassung in der Literatur beschriebener Phänomene und Mechanismen zum besseren Verständnis der Vorgänge bei der gasunterstützten Pressung dargestellt werden. Zuletzt werden Abschätzungen über die Einlösedauer von Kohlendioxid in die Ölphase sowie für die durch den Joule-Thomson-Effekt hervorgerufene Abkühlung vorgenommen.

3.1 Die konventionelle mechanische Fest-Flüssig-Trennung

Das Verhalten der Ölsaat in der Presse und damit die Effizienz des Pressvorgangs werden von einer Vielzahl von Faktoren bestimmt. Von Bedeutung sind die Eigenschaften der Saat, die teils von dem Rohmaterial abhängen, teils vorbereitend eingestellt werden können, sowie die Pressengeometrie und die Betriebsparameter Temperatur, Pressdruck und Drehzahl.

3.1.1 Eigenschaften der Ölsaaten

Eine umfassende Beschreibung der allgemeinen pflanzlichen Struktur findet sich bei Alberts et al. [52] und wird von Schwartzberg in seiner Übersichtsarbeit über die Pres-

sung von biologischem Material [6] wiedergegeben: Planzenzellen sind in eine selektiv permeable Lipoprotein-Membran, die Zellmembran, eingebettet und von einer stabilen Zellwand aus Zellulose, Hemizellulose, Pektin und Glykoprotein umgeben. In vielen pflanzlichen Zellwänden, insbesondere bei Holz, ist ein beträchtlicher Anteil an Lignin enthalten. Die Zellwände von Früchten und Gemüsen werden stattdessen von Protopektin stabilisiert. Die Dicke der Zellwand variiert zwischen 0,1 μm und 7 μm. Flüssigkeitsgefüllte Bereiche innerhalb der Zelle, die von einer weiteren Membrane umgeben sind, werden als Vakuolen bezeichnet. Das Zytoplasma beeinhaltet den Zellkern, Organellen und als mögliche Energiespeicher Stärkekörner und Öltropfen. SCHWARTZBERG [6] stellte fest, dass der Transportwiderstand für Wasser und kleine Moleküle hauptsächlich über die Zellmembran und nur zu weniger als 10 % über die Zellwand gegeben ist, was von Bedeutung für den Pressvorgang ist. Der typische Zelldurchmesser reicht von 20 μm bis 130 μm. Plasmodesmata sind kleine Kanäle, die benachbarte Zellmembranen miteinander verbinden. Für Ölsaaten gibt MREMA [53] einen Durchmesser der Plasmodesmata von 80 bis 120 nm an. In [54] ist die Zellwandporosität mit 0,093 % und der Zellwand-Porendurchmesser mit 87 nm für Rapssaat angegeben.
GOLDOWSKIJ [55, 56] beschrieb 1936 die Struktur eines trockenen Ölsamens als ein Kolloidsystem aus einer Gelphase (vertrocknetes Gel) und einer flüssigen Phase (Öl). Dabei handelt es sich um hydrophile (Proteine, Kohlenhydrate, niedrigmolekulare organische Säuren), hydrophobe (Öl, höhere Fettsäuren, Sterine) und amphophile Substanzen (Phosphatide). Er ging von einem starken kapillaren Kraftfeld in der Zelle aus, welches bedingt durch die weit ausgedehnte Oberfläche des Miszellennetzes im Plasmagel existiert. Das Öl wird also durch Kapillarkräfte in den Zellen gehalten. Nach Öffnung der Zellen und Ausscheidung des Öls benetzt dieses die Oberfläche in Form von „feinen Häuten“. Aufgrund der starken Bindungskräfte kann selbst „bei Aufhebung struktureller Hemmungen“ (Verschluss der Abflusskanäle beim Pressen) das Öl nicht vollständig gewonnen werden. Eine deutliche Verbesserung der Abscheidung wird jedoch durch vorherige Dampfbehandlung erreicht, bei der Öl durch selektive Benetzung des überwiegend hydrophilen Gelteils durch Wasser verdrängt wird (vgl. 3.1.2). Durch das Quellen mit Wasser entstehen nach GOLDOWSKIJ [55] aufgrund der Ausbildung von Hydrathüllen um polare Gruppen der Miszellen sehr große Bindungskräfte; bei Soja einer Feuchte von knapp 7 % werden diese mit 1354 atm beziffert. Die starke Wasserbindung bestätigt sich in der Tatsache, dass auch bei höheren Feuchtegehalten das Öl trocken aus der Saat abgepresst wird.
Die Arbeitsgruppe von SCHNEIDER befasste sich intensiv mit der Struktur von Rapssaaten und Soja. Umfangreiche mikroskopische und makroskopische Untersuchungen sind Grundlage für die Analyse der Flüssigkeitsbindung in Ölsaaten und anderer beim Abpressen von Öl aus Ölsaaten auftrendender Mechanismen [57, 58, 59, 60, 51]. Auf die Mechanismen der Pressung wird in Abschnitt 3.1.4 gesondert eingegangen. Die Hüllenbruchstücke, welche einen Anteil von 17 % der Rapssaat darstellen, enthalten gemäß dieser Untersuchungen nur geringe Mengen an Öl, die kaum abzupressen sind. Das Öl liegt im Wesentlichen im Speichergewebe der Parenchymzellen (durchschnittliche Zellenlänge 40 μm) in Form von kleinen, membranumschlossenen Lipidkörpern vor. Außerdem befinden sich größere Proteinkörper in den ölführenden Zellen. Die Hüllen, welche eine wabenartige Struktur besitzen, weisen einen hohen Wasseranteil und hohe Stabilität auf. Ein Gebilde aus interzellularen Hohlräumen, im Folgenden als *Interzellularen* bezeichnet (Größenordnung 1 μm), durchzieht netzartig das Parenchymgewebe und macht bei Soja zusammen mit den Leitgefäßen, welche mit den In-

terzellularen verbunden sind, einen Hohlraumanteil von etwa 20 % aus. Die Leitgefäßbündel bestehen aus länglichen Zellen (5-10 μm Durchmesser, 30 μm Länge) und sind aufgrund ihrer hohen Permeabilität für den Flüssigkeitstransport in axialer Richtung ausgelegt. Es werden verschiedene Bindungsmechanismen genannt, wobei Wasser aufgrund seiner starken Polarität und des Quellverhaltens eine gewisse Sonderstellung einnimmt:

- Sorptive Wasserbindung an Oberflächen → Adsorbatwasser;
- Wasserbindung in Hohlräumen → Kapillarwasser;
- Wasserbindung an Lösungen → Osmosewasser;
- Kolloide Wasserbindung → Quellwasser.

Die verschiedenen Bindungsmechanismen sind nur in ihrer Gesamtheit einer quantitativen Betrachtung durch die Messung der Sorptionsisothermen zugänglich. Den qualitativen Verlauf einer für pflanzliche Gewebe typischen Sorptionsisothermen von Wasser zeigt Abbildung 3.1.

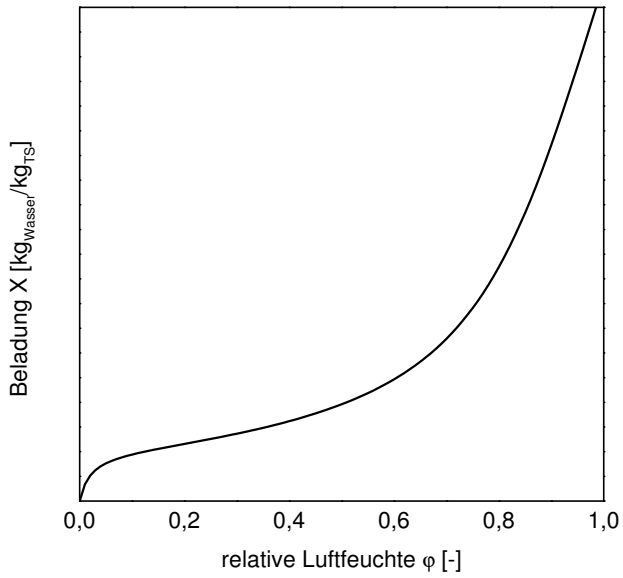


Abbildung 3.1: Qualitativer Verlauf einer Sorptionsisothermen für pflanzliche Gewebe

Die sorptive Bindung in ein- oder mehrschichtigen Moleküllagen beruht auf Bindungskräften chemischer und physikalischer Natur (siehe auch GOLDOWSKIJ [55, 56]) und lässt sich näherungsweise durch die Langmuir-Isotherme bei monomolekularer Belegung beziehungsweise die BET-Isotherme (vgl. Abb. 3.1) bei mehrschichtiger Belegung beschreiben. Die Wasserbindung in Hohlräumen geht aus dem stark ansteigenden rechten Ast der Sorptionsisothermen hervor, der für alle zellular strukturierten Stoffe charakteristisch ist und auf einen ausgeprägten Kapillarmechanismus hinweist. Wie die mikroskopische Untersuchung der Struktur ergab, weisen weder Interzellularen noch Leitgefäße so kleine Dimensionen auf, dass aufgrund dessen Kapillarkondensation theoretisch in Frage kommt. Ein kritischer Porendurchmesser wird mit 0,1 μm beziffert. Allerdings weisen die Zellen eine sehr starke Krümmung auf, im

Falle der Interzellularen von Raps $10^8 m^{-1}$. Die bereits adsorbierte Wasserschicht auf einer stark konkav gekrümmten Oberfläche bewirkt eine weitere Erniedrigung des Dampfdruckes und eine Begünstigung der Kapillarkondensation. Die in den Zellmembranen vorhandenen Mikroporen (vgl. MREMA [54, 53]) werden als ausschließlich transportrelevant angenommen [59]; ihre Speicherkapazität ist äußerst gering, wie bereits festgestellt wurde (S. 30). Neben dem gebundenen Wasser gibt es das so genannte Zwickelwasser, welches als freies Wasser in den Zwischenräumen zwischen den Partikeln vorliegt. Die für Wasser beschriebenen Bindungsmechanismen sind partiell auf Triglyceride übertragbar. Insbesondere ist anzunehmen, dass auch Öl adsorptiv an innere und äußere Oberflächen gebunden ist und eine kapillare Bindung vorliegt, die allerdings in Konkurrenz zur Kapillarbindung des Wassers steht. Eine

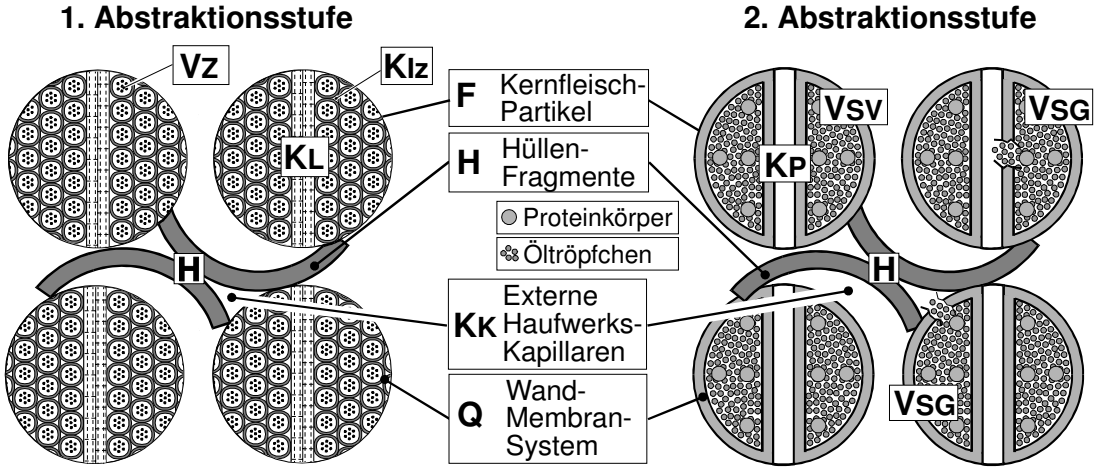


Abbildung 3.2: Abstrahierte Darstellung einer Schüttung aus geschälten und hydrothermisch konditionierten Rapspartikeln nach RASS [51]: Ölführende Zellen (VZ), Kapillarsystem aus Interzellularen (KIz), Leitbündel (KL). Gesamtzellvolumen (VS), verschlossenes VS (VSV), geöffnetes VS (VSG), kapillare Partikelhohlräume (KP), Ersatz-Wand-Membran-System (Q)

abstrahierte Darstellung nach RASS [51] zeigt in Abbildung 3.2 den schematischen Aufbau des Parenchymgewebes in zwei verschiedenen Abstraktionsstufen. Er geht dabei von schalenreduzierter und hydrothermisch konditionierter, aber nicht weiter aufgeschlossener Rapssaat aus, so dass sich ein Komprimat aus Hüllenbruchstücken und Kernfleischpartikeln ergibt Das Gewebe wird netzartig von kleineren Kapillaren, den Interzellularen durchzogen, die in die großen Leitbündel beziehungsweise in die Poren der Zellwand münden. Ist das Öl aus dem Zellinnenraum ausgetreten, kann es über das Kapillarsystem abfließen. Um die Modellbildung zu vereinfachen, wird in der zweiten Abstraktionsstufe (Abb. 3.2 rechts) der gesamte Inhalt der Zellen eines Partikels, bestehend aus Öltröpfchen und Proteinkörpern, in einem Ersatz-Speicher-Volumen zusammengefasst. Der von einem Ersatz-Wand-Membran-System, das den gesamten Feststoff des Partikels repräsentiert, umgebene Speicher kann aufgrund der vorangegangenen hydrothermischen Konditionierung teilweise zur Umgebung geöffnet sein, so dass Öl abfließen kann. Dabei kann die Öffnung entweder in Richtung des intrapartikulären Kapillarsystems, das alle kapillaren Hohlräume des Partikels zusammenfasst,

oder direkt in die externen Haufwerkskapillaren erfolgen, also den bis dahin luftgefüllten Hohlräumen zwischen den Partikeln der Schüttung. Der Abfluss des Öls hängt daher maßgeblich von zwei Faktoren ab: einerseits von der Öffnung der Ersatz-Speicher-Volumina und dem Austritt aus dem Zellinnern, andererseits vom Abfluss durch die Kapillaren, zunächst aus dem Partikel und anschließend aus dem Haufwerk.

3.1.2 Vorkonditionierung

Die gereinigte Ölsaat wird industriell zunächst mechanisch aufgeschlossen, um die Freisetzung des Öls aus der pflanzlichen Matrix zu erleichtern. Anschließend wird sie hydrothermisch konditioniert. Dabei wird die Verfügbarkeit des Öls durch Denaturierung der Proteine erhöht, sowie die Ölviskosität durch Erwärmen reduziert.
Der mechanische Saataufschluss erfolgt üblicherweise durch Flockieren auf Walzenstühlen [5]. Der Aufschluss von Saathülle und Kernfleisch führt durch die Oberflächenvergrößerung zu einem deutlich besseren Wärme- und Stoffübergang in der nachfolgenden hydrothermischen Konditionierung und kürzeren Austrittswegen des Öls aus dem Korn [51]. Das Öl wird durch den Aufbruch von Zellwänden verfügbar gemacht. Nach Bockisch [5] werden zum Flockieren von Raps Walzenspalte von 0,20-0,25 mm verwendet. Goldowskij [55, 56] nennt folgende experimentell bestimmte Aufschlussgrade für verschiedene Ölsaaten nach dem Durchlaufen eines fünfwalzigen Walzenstuhls in einem Ölpresswerk: 70 % bei Sonnenblumensaat, 74 % bei Baumwollsaat und 83 % für Leinsaat. Alternative Verfahren schalten ein Schälen der Ölsaat vor [61, 60]. Die hydrothermische Konditionierung erfolgt meist in zwei Schritten. Zunächst wird während der Erwärmung der Saat Wasser oder Dampf zugegeben, da bei zu trockener Saat keine effektive Konditionierung möglich ist. Anschließend wird wieder bis auf die gewünschte Pressfeuchte getrocknet [5]. Je nach Presse und Verfahren werden in der Literatur Konditionierungstemperaturen von etwa 75-110 °C bei Feuchten von 8 - 10 % und bis zu 90 Minuten Dauer angegeben [62, 51, 61, 63]. Rass [51] stellt fest, dass die meisten Autoren Temperaturen von 80 - 95 °C und Konditionierungsdauern von unter 30 Minuten empfehlen, um eine Verschlechterung der Ölqualität zu vermeiden. Alternativ kann auch ein so genanntes HTST-Verfahren (**H**igh **T**emperature **S**hort **T**ime) zum Einsatz kommen [64]. Die abschließend eingestellte optimale Pressfeuchte ist wiederum allein von der verwendeten Presse abhängig und schwankt für großtechnische Verfahren in der Literatur zwischen 3 und 6 %. In industriellen Anlagen haben sich Wärmepfanne und Trommelkonditionierer zur Konditionierung durchgesetzt. Die Auswirkungen der hydrothermischen Konditionierung auf die Saat sind vielfältig und werden unter anderem bei Rass [51] im Detail beschrieben: Aufschluss noch nicht zerstörter Ölzellen, Zusammenfließen von Lipidtröpfchen durch Zerstörung der Lipidkörpermembranen, Verdrängung der Öltröpfchen von Oberflächen durch Wasserdampf [55, 56], Verhinderung von Schleimbildung im Öl durch Proteindenaturierung, Inaktivierung von Lipasen, Sterilisation der Saat und Zersetzung toxischer Inhaltsstoffe. Die Proteindenaturierung ruft zugleich eine Hydrophobisierung derselben und eine verminderte Quellfähigkeit hervor. Ein weiterer Mechanismus der hydrothermischen Konditionierung ist nach Schwartzberg [6] der Zusammenbruch des osmotischen Innerdrucks der Pflanzenzellen, des *Turgors*, nachdem die Zellmembranen bei 50-70 °C denaturiert sind [65] und sich bei etwa 70 °C Pektin auflöst. Dieser Innendruck kann nach Alberts et al. [52] 50 kPa bis 5 MPa betragen und trägt wesentlich zu der großen Stabilität der Pflanzenstruktur bei. Bei

fehlendem Turgor sind Pflanzenzellen sehr viel leichter deformierbar, was die nachfolgende Pressung erleichtert. Insgesamt kommt es durch die hydrothermische Konditionierung zu einer Verbesserung des Ölabflusses und der Ölqualität.

3.1.3 Aufbau und Betriebsparameter einer Schneckenpresse

Auch die Geometrie der verwendeten Presse hat entscheidenden Einfluss auf das Pressergebnis. Eine Schneckenpresse besteht aus mehreren Segmenten verschiedener Geometrie, die auf die Laufwelle aufgesteckt werden. Durch die Wahl der Durchmesser und Steigungen der einzelnen Segmente werden Durchsatz und Pressdruck des Prozesses festgelegt. Für Stempelpressen gilt dies nur bedingt, da, je nach Fahrweise Druck oder Pressweg des Stempels eingestellt werden. Mit entscheidend ist das Verhältnis von Schüttungshöhe und Durchmesser des Pressraums, um eine Vergleichbarkeit von Ergebnissen zu gewährleisten. Eine eingehende Untersuchung der wechselseitigen Beeinflussung von geometrischen Parametern, Druck, Durchsatz und rheologischen Parametern des Pressgutes nahm SCHEIN in seiner Dissertation [66] am Beispiel von Rapssaat vor, auf die an dieser Stelle verwiesen werden soll. Druck und Temperatur sind effektive Stellgrößen, mit denen das Pressergebnis beeinflusst werden kann. Nach BOCKISCH [62] kann der Pressdruck einer Schneckenpresse allgemein bis zu 300 MPa betragen, allerdings gibt er für das Fertigpressen maximal 40 MPa, für das Vorpressen 3-4 MPa an, ohne auf eine bestimmte Ölsaat Bezug zu nehmen. Andere Autoren nennen für Raps Drücke von bis zu 150 MPa zum Fertigpressen und 40 MPa zum Vorpressen [67]. SCHWARTZBERG [6] nennt Pressdrücke von bis zu 110 MPa. Die Seiheröffnungen am Feed-Ende sind etwa 0,5 mm groß bei einer Ölaustrittsfläche von 4 %; am Austragsende sind die Öffnungen 0,13 mm groß, und die Austrittsfläche beträgt nur noch 1 % der Gesamtfläche [6].
Manchmal werden zwei unterschiedliche Pressen in Serie geschaltet, dann hat die Vorpresse eine Ausbeute von 40-50 %, und die nachgeschaltete Presse kann bis zu 85 % des verbliebenen Öls gewinnen. In Fertigpressen kann ein Restfettgehalt von bis zu 3,5 % technisch realisiert werden. Jedoch ist dies problematisch aufgrund des durch die Seiheröffnungen extrudierten Feinkorns, welches rezykliert werden muss. Außerdem ist der Energieverbrauch sehr hoch, und eine solche Presse unterliegt einem starken Verschleiß. In Industrienationen werden hauptsächlich Vorpressen eingesetzt, die einen Restfettgehalt von 15-18 % erzielen, während Fertigpressen in Entwicklungsländern vorherrschen aber auch in Industrieländern in kleinen, dezentralen Ölmühlen zum Einsatz kommen. Eine typische große Vorpresse hat einen Durchsatz von 17400 kg/h Ölsaat, eine Seiherlänge von 2,5 m, einen Innendurchmesser von 0,38 m und eine Leistungsaufnahme von 447 kW [6].
Die Presstemperatur ist für Schneckenpressen eine Folgegröße der Pressengeometrie, der Feuchte und anderer Faktoren, da es durch Reibung des Komprimats an den Pressenwänden zu einer Erwärmung der Saat kommen kann. Bei zu hohen Presstemperaturen gehen leicht flüchtige Ölkomponenten verloren, was die Qualität des abgepressten Öls mindert. Nach BOCKISCH [5] sind Temperaturen bis 100 °C üblich, Speiseöle werden meist bei etwa 60 °C gepresst. Für Rapsöl, das zu Biodiesel weiterverarbeitet wird, werden bis zu 80 °C verwendet.

3.1.4 Vorgänge bei der Fest-Flüssig-Trennung von Ölsaaten

Schneider und Khoo [57], Schwartzberg [6] und Lanoisellé [68] haben neben anderen in Übersichtsarbeiten den Stand des Wissens zu Technologie und Modellierung der konventionellen Pressung dargelegt. In diesem Abschnitt soll auf die gängigen Vorstellungen über die Vorgänge bei der Pressung eingegangen werden, wobei sich die Analyse vorwiegend auf eine qualitative Beschreibung beschränkt und auf eine mathematisch-numerische Beschreibung verzichtet werden soll. Auch soll hier von der Zusammenstellung experimenteller Arbeiten abgesehen werden. Ziel ist das Schaffen einer Grundlage für die Diskussion der Mechanismen der gasunterstützten Pressung.
Erste Pressentheorien wurden von Körmendy [69, 70] entwickelt, der sich mit der Entsaftung von Obst beschäftigte. Dabei wurde der Pressvorgang zunächst theoretisch als Filtrationsproblem behandelt. Eine Validierung anhand von einaxialen Pressversuchen an Äpfeln führte nicht zum Erfolg [69].
Spätere Arbeiten von Shirato behandelten die Pressfiltration von mineralischen Schlämmen [71, 72]. Diese beeinflussen bis heute die Modellvorstellung von der Fest-Flüssig-Trennung von Ölsaaten. Ausgehend von einem porösen aber offenporigen Feststoff wendete er neben einem Filtrationsansatz für die erste Pressphase von Suspensionen die Konsolidierungstheorie von Terzaghi und Peck [73] auf den zweiten Pressabschnitt an. Das Terzaghi-Peck Modell für die Konsolidierung (konstanter Druck) von gesättigten Böden ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Dabei wird zu Beginn dieses zweiten Pressabschnitts von vollständiger Flüssig-

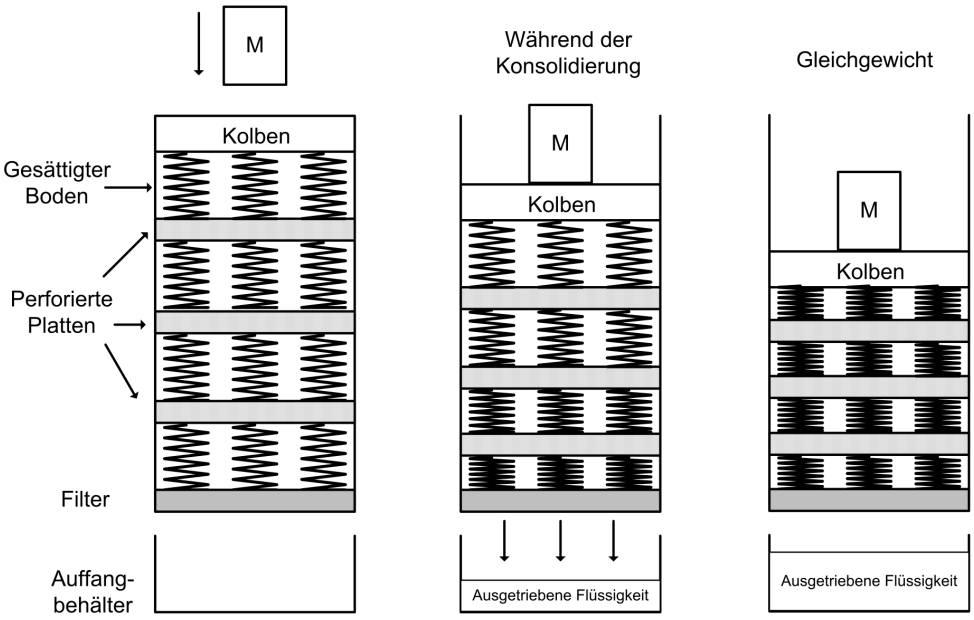


Abbildung 3.3: Konsolidierungsmodell nach Terzaghi und Peck [6, 73]

keitssättigung ausgegangen. Unter Annahme der Superposition des Gesamtdrucks P_T aus dem Fluiddruck P_F und der Spannung im Feststoff P_S (vgl. Gl. 3.1) gemäß dem Konzept der effektiven Spannungen bedeutet dies, dass die Flüssigkeit zunächst den aufgeprägten

Gesamtdruck vollständig aufnimmt.

$$P_T = P_F + P_S \tag{3.1}$$

Der gesättigte Boden wird durch eine Serie von perforierten Platten dargestellt, die von Flüssigkeitsschichten und Federelementen getrennt sind. Die Federelemente stellen den Verformungswiderstand der Feststoffmatrix dar: Je stärker die Stauchung der Feder, desto höher wird der Widerstand und damit auch die Feststoffspannung P_S und desto geringer wird die Kompressibilität. Die perforierten Platten symbolisieren den Filtrationswiderstand des Festbetts, von dem wiederum der Fluiddruck P_F abhängt. Bei fortschreitender Konsolidierung (bei konstantem Pressdruck) nimmt also der Fluiddruck in dem Maße ab, wie der Feststoffdruck zunimmt. Dabei ist jeweils in der Nähe des Lochbodens der Fluiddruck aufgrund des Druckverlustes über die Schüttung am niedrigsten und damit die Feststoffspannung am höchsten, ausgedrückt durch stärker gestauchte Federn. Die überlagerte Abnahme des Feststoffdrucks in Kompressionsrichtung aufgrund der Wandreibung nach der Pressengleichung [74] wird dabei nicht berücksichtigt. In der rechten Abbildung hat sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt; der Flüssigkeitsstrom ist zum Erliegen gekommen, und das Festbett nimmt den gesamten aufgebrachten Druck auf.

Rheologisches Verhalten der Feststoffmatrix

Es gibt Modifikationen dieses Modells, die der Tatsache Rechnung tragen, dass es sich bei der Feststoffmatrix nicht um einen rein elastischen, sondern einen viskoelastischen Körper handelt, der Relaxations[1]- und Kriecheffekte[2] aufweist. Eine dieser Modifikationen ist die Kelvin-Voigt-Modifikation des Terzaghi-Peck-Modells. Dabei wird als rheologisches Element statt des Hookeschen Federelements ein so genanntes Kelvin-Voigt-Element eingesetzt, um das viskoelastische Verhalten des Feststoffs wiederzugeben. Dieses Element besteht aus der Parallelschaltung eines Hookeschen Federelements und eines Newtonschen Dämpfungselements. Alternativ kann, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, das Terzaghi-Peck-Modell auch als Untermodell eingeführt werden. Dieses Vorgehen beruht auf der Vorstellung, dass die Einzelpartikel, aus denen unter erhöhtem Innendruck oder auch Exzessdruck P_E Flüssigkeit austritt, sich wie der Presskuchen nach dem einfachen Terzaghi-Peck-Modell verhält und damit für das viskoelastische Verhalten der Feststoffmatrix verantwortlich ist.
Bei Rao und Steffe [75] wird eine allgemeine Herangehensweise an die Modellierung des rheologischen Verhaltens von Lebensmitteln beschrieben, welche aufgrund ihrer Zusammensetzung aus festen und flüssigen Bestandteilen in der Regel viskoelastisches Verhalten aufweisen. Abbildung 3.5 zeigt neben dem bereits genannten Hooke-Element (a) und dem Newton-Element (b) verschiedene Verschaltungen dieser rheologischen Grundmodelle, die viskoelastisches Verhalten für bestimmte Lastfälle (Relaxation, Retardation) beschreiben können. Dazu zählen das Maxwell-Modell zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens (c),

[1] Relaxation bezeichnet das Abbauen einer Feststoffspannung bei gleichbleibender Kolbenposition bzw. Verdichtungsgrad.

[2] Unter Kriechen oder Retardation/Konsolidierung versteht man die Verformung bei konstanter Last. Als Konsolidierung wird dabei normalerweise die durch Flüssigkeitsdrainage verursachte Kompaktierung verstanden, während das Kriechen durch viskoelastisches Verhalten der Feststoffmatrix hervorgerufen wird und sich auf längere Zeiträume erstreckt.

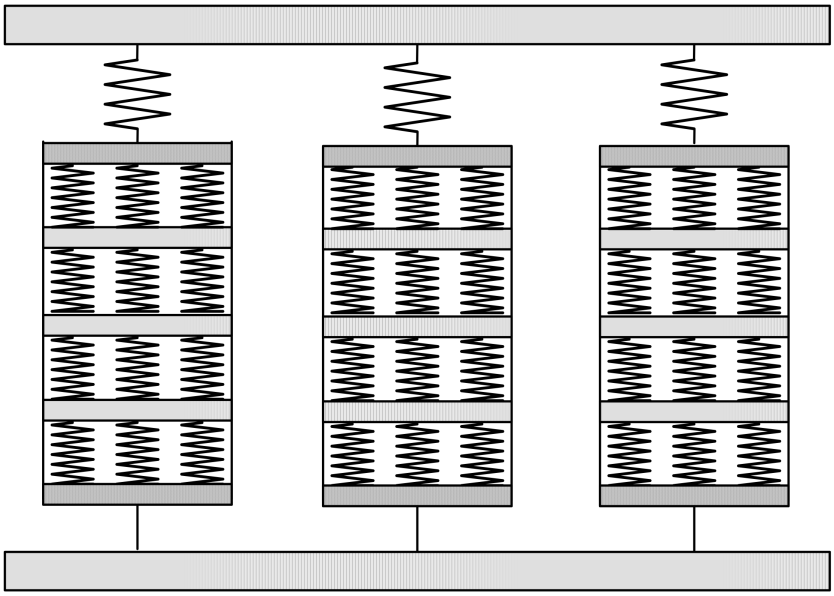


Abbildung 3.4: Terzaghi-Peck Modell mit Terzaghi-Peck-Untermodell für das Einzelkorn [6]

das oben schon genannte Kelvin-Modell zur Beschreibung des Retardationsverhaltens (d) und das verallgemeinerte Multi-Maxwell-Modell (e). Die rheologischen Eigenschaften der

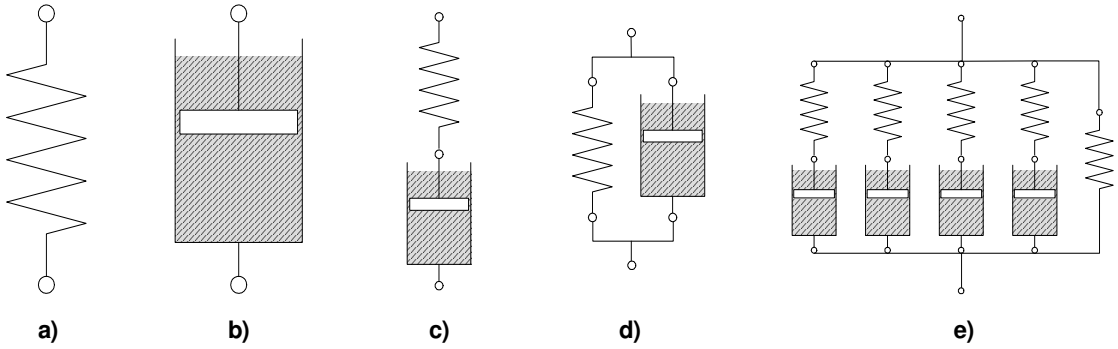


Abbildung 3.5: Mechanische Analogiemodelle zur Modellierung rheologischer Eigenschaften nach Rao/Steffe [75] und Rass [51]

Presskuchen von Ölsaaten wurden von Rass [51] weiterführend behandelt und verschiedene rheologische Modelle an Rapssaat experimentell validiert. Er fand, dass ein Multi-Maxwell-Modell mit drei bis vier Maxwell-Körpern und einer parallelen Feder ausreicht, um die verschiedenen Mechanismen der Festbettrelaxation wiederzugeben (vgl. Abb. 3.5d). Aus der Tatsache, dass eine Parallelschaltung von vier Elementen notwendig ist, schloss er auf die Wirksamkeit von vier zeitlich und mengenmäßig unterschiedlichen Relaxationsmechanismen:

- Zu Beginn der Relaxation herrschen im Kapillarsystem noch ein hoher Fluiddruck sowie deutliche Druckgradienten vor. Das im seiherfernen Teil des Komprimats abgepresste

Öl ist teilweise noch nicht abgeflossen. Durch Umverteilung und weiteres Abfließen des Öls kommt es zum Druckabbau.

- In der Feststoffmatrix sind die Spannungen teilweise sehr ungleich verteilt. Durch Umlagerungen kommt es auch hier zum Ausgleich. In den Bereichen, aus denen Öl abgeflossen ist, können sich kompressible Feststoffkomponenten ausdehnen. Dadurch sinkt der Druck. Außerdem wird möglicherweise weiteres Öl ausgetrieben.
- In Bereichen der extrapartikulären Kapillaren, die durch starke Verengung abgeschnitten wurden, kommt es aufgrund des hohen Druckverlusts der abfließenden Flüssigkeit nur langsam zum Abbau des Fluiddrucks.
- In intakten Speichervolumina herrscht ein hoher Fluiddruck vor, der nur langsam mittels Permeation durch das deformierte Wand-Membran-System ausgeglichen wird.

Öldrainage

Der Ölabfluss aus dem Presskuchen wird in vielen Pressmodellen entweder durch Filtrationsgleichungen oder alternativ nach dem Gesetz von DARCY [76] für die eindimensionale Durchströmung eines Haufwerks durch ein Fluid modelliert (siehe Gl. 3.3). Aufgrund der großen Bedeutung des DARCYschen Gesetzes, auch im Hinblick auf das gasunterstützte Pressen, sei hier näher auf dessen Ursprung, Voraussetzungen und Besonderheiten eingegangen: Das Gesetz von Darcy lässt sich aus einer Impulsbilanz für eine einphasige Strömung durch ein poröses Medium herleiten [77]. Dabei wird angenommen, dass sich beide Medien chemisch inert verhalten. Die Flüssigphase verhält sich NEWTONsch, und der Impulstransfer durch Scherung ist gegenüber dem Impulsaustausch mit dem porösen Medium vernachlässigbar. Der Impulsaustausch mit der Schüttung findet nach dem STOKESschen Widerstandsgesetz statt. Die Trägheit des Fluids ist gegenüber dem Impulsverlust an die Schüttung vernachlässigbar. Diese Annahmen führen schließlich zu der allgemeinen Form des Gesetzes von DARCY, die nach ALLEN et al. [77] an die hier verwendete Notation angepasst folgendermaßen lautet:

$$\vec{v}_F = -\frac{B}{\epsilon_F \cdot \eta_F} \left(\nabla P_F - \rho_F \cdot g \cdot \nabla z \right) \quad . \tag{3.2}$$

Dabei ist B die Permeabilität, die im Allgemeinen eine Festbettkonstante ist. ϵ ist die Festbettporosität. Angenommen wird hier, dass alle Festbettporen der Durchströmung durch das Fluid zugänglich ist, was bei Naturstoffen normalerweise nicht der Fall ist. η_F ist die Fluidviskosität, P_F der Fluiddruck, ρ_F die Fluiddichte und z der Ortsvektor. $\vec{v}_F$ ist der Fluidgeschwindigkeitsvektor und $\vec{v}_F \cdot \epsilon_F$ die häufig verwendete Leerrohrgeschwindigkeit. Für den eindimensionalen Fall unter Vernachlässigung der Schwerkraft vereinfacht sich Gleichung 3.2 zu der bekannteren Form:

$$\hat{v}_F = -\frac{B}{\eta_F} \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} \quad . \tag{3.3}$$

$\hat{v}_F$ ist die genannte Leerrohrgeschwindigkeit der fluiden Phase. Zwar ist B definitionsgemäß eine Festbettkonstante, also nur von dem Zustand der Feststoffmatrix abhängig. Allerdings zeigen Experimente, dass ein und dasselbe Festbett häufig höhere Permeabilitäten für Gase als für Flüssigkeiten besitzt. Dies ist auf Grenzflächenphänomene zwischen Partikel und

Fluid zurückzuführen: Flüssigkeiten erfüllen in der Regel eine Haftbedingung an der Kontaktstelle zum Feststoff, was für Gase nicht gegeben sein muss. Dieses Phänomen der vom Fluid abhängigen Permeabilität wird als KLINKENBERG-Effekt bezeichnet [77]. Eine weitere Annahme ist, dass der STOKESsche Strömungswiderstand isotrop ist, was beispielsweise in einigen Sedimenten nicht der Fall ist, weshalb die Permeabilität formal durch einen Permeabilitätstensor $\boldsymbol{B}$ ersetzt werden müsste. Das STOKESsche Widerstandsgesetz setzt weiterhin laminare Durchströmung der Poren voraus. Für die turbulente Durchströmung poröser Medien kann das FORCHHEIMER-Gesetz angewendet werden [77].
Das Gesetz von DARCY kann für den Fall der Durchströmung eines porösen Körpers von mehreren Fluiden erweitert werden. Dieser für die gasunterstützte Pressung interessante Fall wird in Abschnitt 3.4.1 behandelt.
Bei der Beschreibung des Ölabflusses durch das Gesetz von DARCY ist zu beachten, dass die „Materialkonstante“ Permeabilität vom Verdichtungszustand der Feststoffmatrix abhängt und sich somit im Laufe der Pressung fortwährend ändert. Im Fall einer einaxialen Pressung ist die eindimensionale Fassung des DARCY-Gesetzes (vgl. Gl. 3.3) in erster Näherung anwendbar, während in einer Schneckenpresse eine korrekte Beschreibung unter Berücksichtigung des Ölrückflusses in Richtung des Feedeintrags [6] nur durch die allgemeine Fassung (vgl. Gl. 3.2) möglich ist. Die Permeabilität ist aufgrund des veränderlichen Kompressionszustands und Ölgehalts ortsabhängig, lokal aber als isotrop anzunehmen.

Nachdem in Abschnitt 3.1.1 die mikroskopische und makroskopische Struktur der Ölsaaten beschrieben worden ist, wird schnell klar, dass das oben beschriebene Pressenmodell einer Suspension beziehungsweise die Modellvorstellungen aus der Bodenmechanik nicht ohne Modifikationen übernommen werden können. Zum einen liegt zu Beginn der Pressung bei Ölsaaten weder eine Suspension, noch ein mit Flüssigkeit gesättigtes Haufwerk aus weitgehend inkompressiblen Einzelpartikeln vor. Ölsaaten bilden ein Festbett aus kompressiblen Einzelpartikeln, welche je nach Art der Konditionierung einen Teil des Öls einschließen, so dass es zunächst aus den Öl führenden Zellstrukturen freigesetzt werden muss [57]. Der dafür benötigte Druck hängt auch vom Grad der Degradation der Zellstruktur ab (vgl. Abschnitt 3.1.2).

Zu Anfang liegt die Schüttung aus konditionierter Ölsaat als lockeres Haufwerk vor, der Feststoff bildet die kontinuierliche Phase, die einen Teil des Öls auf der Oberfläche trägt [51, 55, 56], und in den interpartikulären Zwischenräumen befindet sich Luft, welche zunächst verdrängt werden muss. Ausgehend von einer konstanten Kompressionsrate $\mathrm{d}z/\mathrm{d}t$ lassen sich die Vorgänge wie folgt beschreiben:
Zu Beginn der Kompression ist kein Fluiddruck vorhanden, der gesamte Pressdruck wird von der Feststoffmatrix aufgenommen. Aufgrund des hohen Luftanteils in der Schüttung und der Deformierbarkeit der Partikel ist anfangs jedoch der Kompressionswiderstand gering, und der Pressdruck steigt unter beträchtlicher Kompression erst langsam an. SUKUMARAN und SINGH [78] untersuchten die erste Phase des Pressvorgangs bis zum Abfließen von Öl am Beispiel von Raps und definierten den Zustand bei Austritt des ersten Öltropfens aus dem Komprimat als *Oilpoint*. FABORODE und FAVIER [79] stellten fest, dass der *Oilpoint* für verschiedene, nicht aufgeschlossene Ölsaaten in einem Zusammenhang mit der Porosität beziehungsweise der Schüttdichte steht. Er tritt auf, wenn die Schüttung etwa so weit verdichtet

ist, dass die Schüttdichte der Feststoffdichte des Materials entspricht. Allerdings kann die dafür benötigte Kraft massiv verringert werden, wenn das Material zunächst aufgeschlossen und hydrothermisch konditioniert wird (vgl. Abschnitt 3.1.2).
Abbildung 3.6 soll der Veranschaulichung der wechselseitigen Abhängigkeit der Drücke unter Berücksichtigung der sich verändernden Permeabilität dienen. Kurz vor Erreichen des

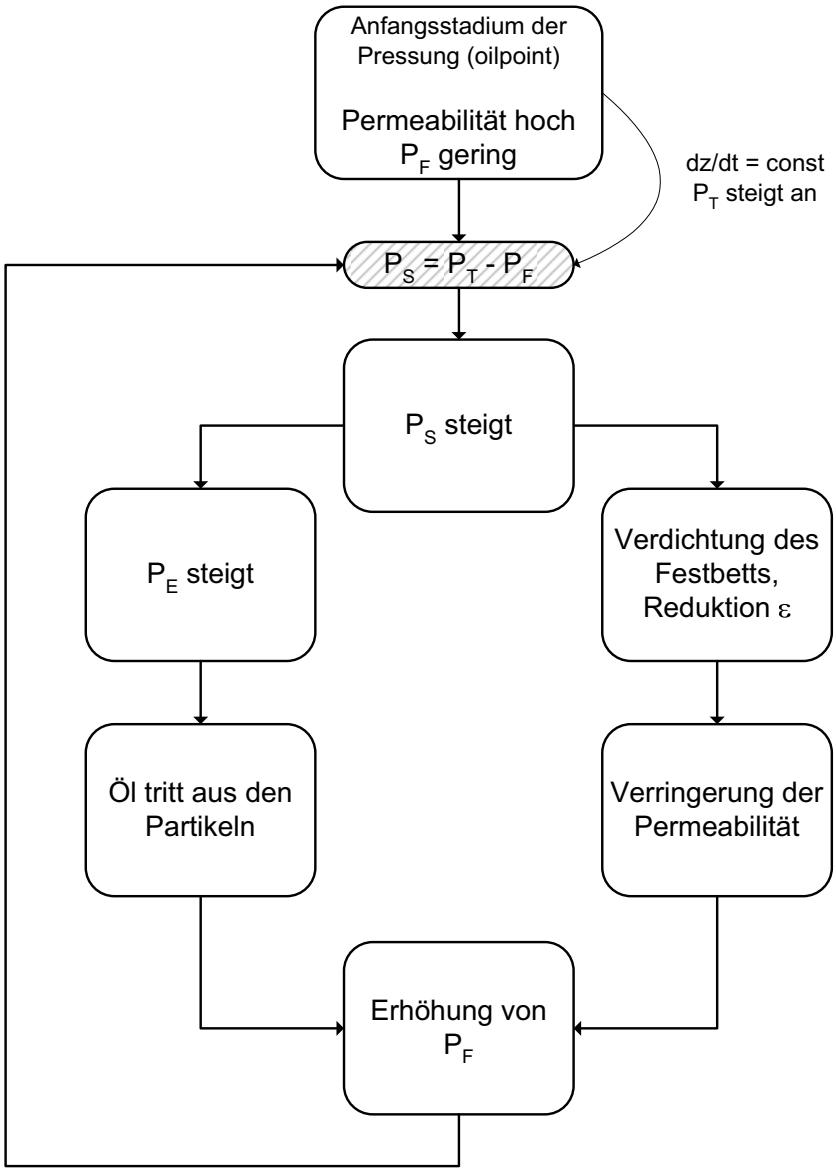


Abbildung 3.6: Wechselseitige Beeinflussung der Drücke während der Pressung

Oilpoints ist der Fluiddruck, also der Druck des Öls im interpartikulären Raum, noch null. Der gesamte Pressdruck wird demnach noch von der Feststoffmatrix aufgenommen. Bei kontinuierlicher Kompression steigt der Gesamtpressdruck P_T weiter an und damit auch die Spannung im Feststoff. Diese führt zu einer Erhöhung des Flüssigkeitsdrucks innerhalb der Partikel P_E, und Öl tritt aus den Partikeln, was zu einem Anstieg des Fluiddrucks P_F führt. P_F hängt dabei von dem Durchströmungswiderstand des Festbetts und von der Freisetzungsrate des Öls aus den Partikeln ab.

Gleichzeitig führt die fortwährende Kompression zu einer weiteren Verdichtung des Festbetts und damit zu einer Verringerung der Permeabilität, was eine weitere Erhöhung des Fluiddrucks bewirkt. Der Anteil des Feststoffdrucks am Gesamtdruck nimmt dabei ab, während er absolut gesehen zunächst aufgrund der kontinuierlichen Kompression weiter zunimmt. Bei einem bestimmten Druck ist dann der Punkt erreicht, an dem die Zunahme des Gesamtdrucks die anteilige Abnahme der Feststoffspannung nicht mehr kompensiert und diese absinkt, während der Fluiddruck aufgrund der sich verengenden Abflusswege massiv zunimmt.
Hinzu kommt, dass die Feststoffspannung, die auf die gesamte Querschnittsfläche gerechnet ist, nicht der tatsächlichen Spannung in den Partikeln (Korn-zu-Korn-Spannung) entspricht, welche von den Kontaktflächen der Partikel untereinander abhängt. Das heißt, zu Beginn liegt die reale Feststoffspannung deutlich über der nominellen Festbettspannung, und bei zunehmender Kompression des Festbetts und damit Vergrößerung der Kontaktfläche nähern diese sich aneinander an. Schon aus diesem Grund muss die reale Feststoffspannung, welche den Flüssigkeitsdruck im Partikel P_E bewirkt, ein Maximum durchlaufen und die Ölfreisetzungsrate sich danach verringern.
Nach vorherrschender Meinung führt letztendlich die Verringerung der Permeabilität zu einem Verstopfen der Abflusswege und dem Versiegen des Ölstroms aus dem Festbett. Bei welchem Druck dieser Punkt erreicht ist, hängt wiederum von den rheologischen Eigenschaften des Festbetts ab, die sich in Grenzen durch Parameter wie die Saatfeuchte und den Hüllengehalt steuern lassen [51, 66]. Bei geschälter, feuchter (7 %) Rapssaat, welche plastisches Verhalten aufweist, ist bei Pressdrücken ab bereits 10 MPa ein Anstieg des Fluiddrucks zu beobachten, der schnell in die Größenordnung des Gesamtpressdrucks kommt [66].
Um den Ölabfluss so lange wie möglich aufrecht zu erhalten, ist eine gewisse Stabilität der Struktur notwendig. So stellt Rass [51] fest, dass die Komprimat-Drainage durch die thermische Konditionierung der Saat deutlich verbessert wird, was vermutlich auf eine Stabilisierung der Struktur durch die Denaturierung der Proteine bewirkt wird. Weiterhin sollte eine zu hohe Feuchte vermieden werden, welche plastisches Verhalten hervorrufen kann und dazu führt, dass Material durch die Seiherstäbe extrudiert wird [66]. Ist andererseits die Feuchte zu gering, so ist die interpartikuläre Reibung hoch und folglich die Kompressibilität der Schüttung gering sowie der Druckabbau über das Festbett stark, so dass kaum Öl aus den Partikeln gepresst werden kann. Die Abhängigkeit der Materialkompressibilität und Permeabilität von Betriebsparametern wie Feuchte und Temperatur ist für verschiedene Naturstoffe in [51, 74, 80] beschrieben.

Modelle von Mrema und McNulty [54] sowie von Lanoisellé et al. [81] berücksichtigen die zusätzliche Transportbarriere über das Zellwand-Zellmembran-System. Mrema und McNulty [54] modellieren den Austritt von Öl aus dem Zellinneren durch Poren mit Hilfe des Gesetzes von Hagen-Poiseuille (vgl. 2.1.2). Lanoisellé [81] postuliert drei unterschiedliche, parallel verlaufende Ebenen des Ölaustritts: zunächst aus dem Zellinnern in die Hohlräume der Einzelpartikel, dann in die Zwischenräume des Festbetts und schließlich der Austritt aus dem Pressraum.
Ein entscheidender Faktor beim Ölabfluss aus dem Presskuchen ist nach dem Gesetz von Darcy (vgl. Gl. 3.3) die Ölviskosität. Eine Erniedrigung der Viskosität zur Verbesserung der Drainage kann durch eine Erhöhung der Temperatur und durch Einlösung eines verdichteten Gases wie zum Beispiel Kohlendioxid erreicht werden, was eine der Grundlagen des

Verfahrens der gasunterstützten Pressung ist (vgl. Abschnitt 3.3.1).
Neben der üblichen Modellvorstellung einer Durchströmung von vorhandenen, sich verengenden Kanälen nach Darcy ist aufgrund der Flexibilität der pflanzlichen Feststoffmatrix denkbar, dass Öl, welches sich in verschlossenen Kanälen befindet und somit als disperse Phase vorliegt, durch die Volumenreduktion des Feststoffs einen hydraulischen Druck in der Größenordnung des Pressdrucks ausbildet und neue Abflusswege im Festbett ausbildet.

Eigene Untersuchungen zur Fluid- und Gesamtdruckverteilung während der Pressung

Zum besseren Verständnis der Vorgänge bei der Pressung wurden Untersuchungen zum Zusammenwirken des Fluid- und Gesamtdrucks anhand von einaxialen Pressversuchen durchgeführt. Dafür wurde der in Abschnitt 5.2.4 beschriebene Presszylinder mit Radialdrucksensoren mit frontbündiger Membran (Fa. *WIKA*, 891.09.1914) zur Messung des Gesamtdrucks und mit durch Sintermetallscheiben abgeschirmten Drucksensoren (Fa. *BD Sensors*, DMP 333) zur Messung des Fluiddrucks ausgestattet. Es wurden zwei Sensorpaare in einem axialen Abstand von 100 mm eingesetzt. Die Temperatur war auf 60 °C festgelegt. Das Versuchsmaterial (vorkonditionierte Rapssaat, Gesamteinwaage 90 g) wurde in kleinen Portionen von 10 g beziehungsweise 20 g in den unten mit einem fluiddurchlässigen Stopfen verschlossenen Zylinder eingefüllt und jeweils mit einem Pressdruck von 2 MPa vorverdichtet. Der Pressdruck wurde manuell mit einer Hydraulikhandpumpe (Fa. *FAG Kugelfischer*) über einen Pressstempel aufgebracht. Nach erfolgtem thermischen Ausgleich wurde der jeweilige Pressdruck mit über die Hubzahl kontrolliertem, reproduzierbarem Vorschub (3 Hübe pro 10 Sekunden) eingestellt, der Druck 10 min lang durch Nachpumpen konstant gehalten und anschließend bei konstanter Stempelposition 15 Minuten lang relaxiert. Vor und während der Druckhaltephase wurde die Festbettlänge gemessen. Die Radial- und Fluiddrücke wurden während des gesamten Versuchs elektronisch in Abständen von 3 Sekunden aufgezeichnet. Da es zum einen gewisse Schwankungen zwischen den Messzeitpunkten gab und meist ein Trend mit fortschreitender Konsolidierung leicht ansteigender Radialdrücke zu beobachten war, wurden in der Auswertung jeweils die letzten zehn Messwerte zum Ende der zehnminütigen Druckkonstanthaltephase gemittelt. Die insgesamt aufgefangene Ölmenge wurde zum Ende des Versuchs gewogen.
Aufgrund des während der Verdichtung aus der Rapsschüttung austretenden Öls war die Reibung im Festbett vor allem bei höheren Pressdrücken sehr gering, so dass die Sensoren über den Abstand von 100 mm nur geringe Radialdruckdifferenzen von maximal 0,31 MPa aufzeichneten. Die Fluiddruckdifferenzen waren ebenfalls gering (maximal 0,33 MPa), so dass rechnerische Rückschlüsse auf den Strömungswiderstand durch das Festbett aufgrund dieser Messungen nicht sinnvoll sind. Zu diesem Zweck wäre der Einsatz eines Differenzdruckmessgerätes angebrachter.
In Abbildung 3.7 sind die an der Messstelle 1 (unten) gemessenen Fluid- und Radialdrücke gegen den aufgebrachten Pressdruck aufgetragen. Jede Druckstufe wurde zweimal vermessen, und für jede Druckstufe wurde ein neues, identisch vorverdichtetes Festbett verwendet. Auffällig ist, dass Radial- und Fluiddrücke bei allen Pressdrücken annähernd gleich sind. Die Ausbeuten nehmen bis zu einem Pressdruck von 15 MPa leicht zu und stagnieren dann auf einem trotz der langen Pressdauern sehr niedrigen Niveau von 7 %, was durch das

hohe Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis von etwa 10 und die damit verbundenen langen Abflusswege zu erklären ist.

In Abbildung 3.8 sind das Radial- zu Axialdruckverhältnis $\lambda = \frac{P_{rad}}{P_{ax}}$ und der Reibkoeffizi-

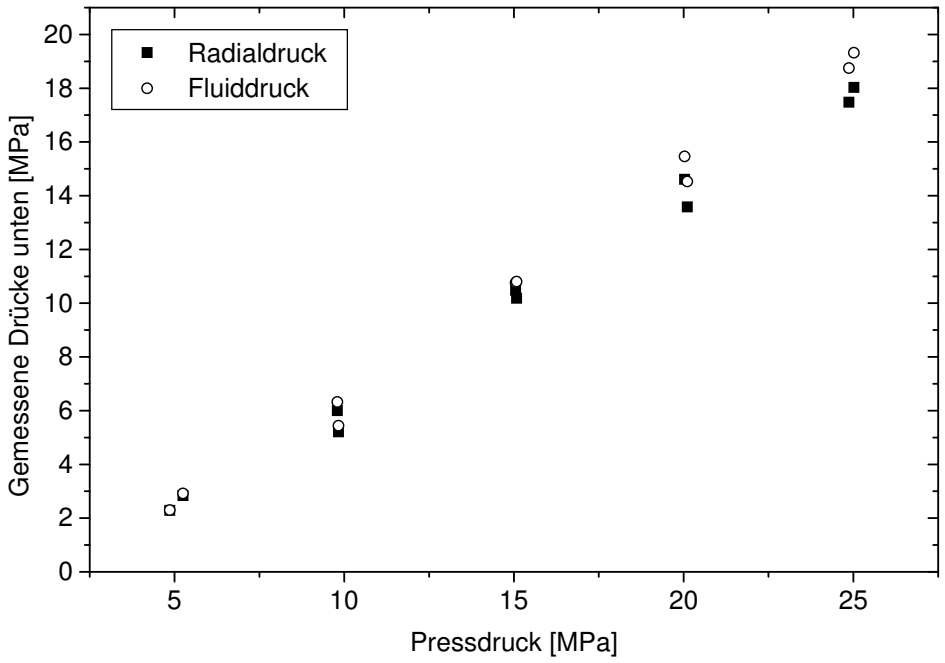


Abbildung 3.7: Gemessene Fluid- und Radialdrücke (Position 1 - unten) als Funktion des Pressdrucks (Ernte 2006, Anfangsölgehalt 42 %, Probenmenge 90 g, Betriebstemperatur 60 °C)

ent μ über dem Pressdruck aufgetragen. Diese Größen ergeben sich aus der nachstehenden Rechnung:

Gleichung 3.4 ist die so genannte Pressengleichung [74], die sich aus einer differenziellen Kräftebilanz ergibt:

$$\frac{P_{ax,x=H}}{P_{ax,x=0}} = \exp\left(\mu \cdot \lambda \frac{U}{A} H\right) \quad . \tag{3.4}$$

U bezeichnet dabei den Umfang und A den Querschnitt des Festbetts. Wird der Radialdruck an zwei axial unterschiedlichen Positionen des Festbetts gemessen, so kann daraus unter Annahme eines über die Höhe des Festbetts konstanten Querdruckverhältnisses λ folgende Berechnungsgleichung für λ hergeleitet werden:

$$\lambda = \frac{P_{rad,x=h_1}}{P_{ax,x=H}} \cdot \left[\frac{P_{rad,x=h_2}}{P_{rad,x=h_1}}\right]^{\frac{H-h_1}{h_2-h_1}} \quad . \tag{3.5}$$

Nachdem auf diese Weise λ direkt berechnet wurde, kann die Pressengleichung 3.4 zur Berechnung des Produktes aus λ und μ umgeschrieben werden zu:

$$\mu \cdot \lambda = \frac{d}{4} \frac{1}{h_2 - h_1} \ln\left(\frac{P_{rad,x=h_2}}{P_{rad,x=h_1}}\right) \quad . \tag{3.6}$$

Dabei steht d für den Durchmesser des Festbetts. Aus Gleichung 3.6 kann nun $\mu \cdot \lambda$ und daraus schließlich der Reibkoeffizient μ bestimmt werden. Für diese Berechnung wurde das Festbett,

ungeachtet dessen, dass sich der Gesamtdruck jeweils aus Fluid- und Feststoffdruck zusammensetzt, als ein Ganzes betrachtet und entsprechend der gemessene Radialdruck eingesetzt. Aus Abbildung 3.8 ist ersichtlich, dass das Querdruckverhältnis λ mit zunehmendem Pressdruck leicht ansteigt und dabei einem linearen Verlauf folgt. So wird bei 5 MPa Pressdruck ein Querdruckverhältnis von 0,6 und bei 25 MPa Pressdruck ein Wert von 0,7 erreicht. Je höher das Querdruckverhältnis, das sich in den Grenzen von 0 (starrer Körper) und 1 (Flüssigkeit) bewegt, desto mehr ähnelt das Verhalten des Schüttgutes dem einer Flüssigkeit. Dies deckt sich mit der Tatsache, dass sich bei höheren Drücken der Flüssigkeitssättigungsgrad erhöht und aufgrund der sich verringernden Festbettpermeabilität der Fluiddruck ansteigt, womit der Anteil des Fluiddrucks am Gesamtdruck zunimmt. Der Reibkoeffizient μ fällt mit zunehmendem Pressdruck stark ab. Dies ist durch die mit steigendem Pressdruck zunehmende Menge an austretendem Öl bedingt, welches die interpartikuläre Reibung und die Wandreibung stark herabsetzt. Aus dem so bestimmten Querdruckverhältnis lässt sich schließlich

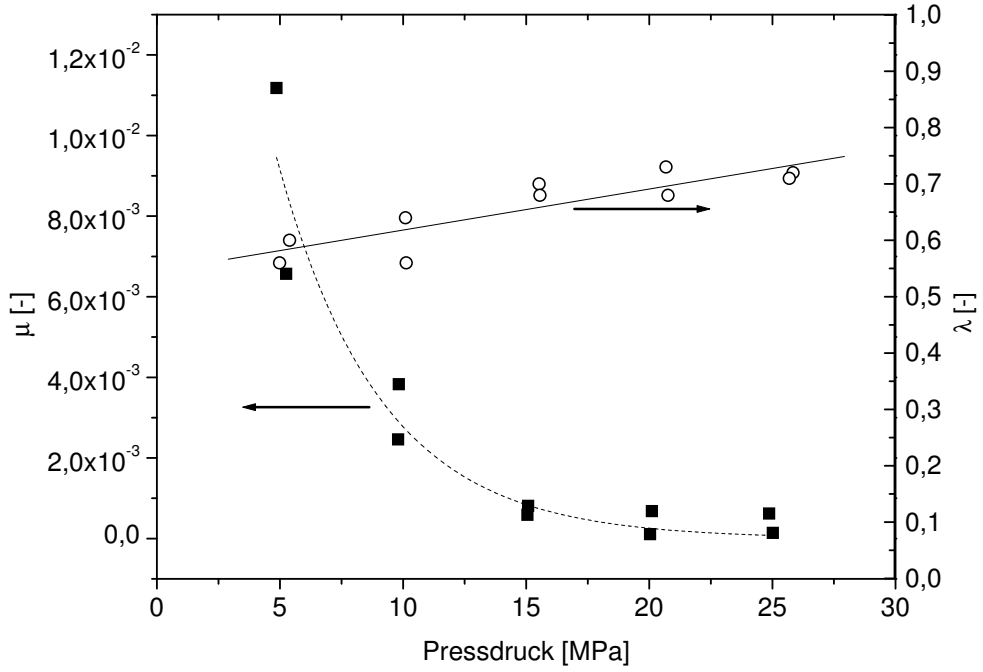


Abbildung 3.8: Radial- zu Axialdruckverhältnis λ und Reibkoeffizient μ als Funktion des Pressdrucks (Ernte 2006, Anfangsölgehalt 42 %, Probenmenge 90 g, Betriebstemperatur 60 °C)

der lokale Axialdruck $P_{ax,x=h_1}$ bestimmen (vgl. Abb. 3.9). Dieser entspricht bei allen Druckstufen näherungsweise dem aufgebrachten Pressdruck. Dies bestätigt nochmals den geringen Einfluss der Wandreibung bedingt durch den hohen Gehalt an Öl, das aus den Partikeln ausgetreten ist.

Bei dem verwendeten Versuchsaufbau mit Drainagemöglichkeit am unteren Ende des Festbetts war der Fluiddruck nur eine Funktion des Pressdrucks und der damit verbundenen Materialpermeabilität und der Menge des aus den Partikeln nachfließenden Fluids.
Die hohen Fluiddrücke in der Größenordnung des Pressdrucks lassen sich mit Messungen des Fluid- und Radialdrucks in der Arbeit von SCHEIN [66] vergleichen. SCHEIN führte Messungen an einer Schneckenpresse und in vierstufigen Linearexperimenten (rein weggesteuert)

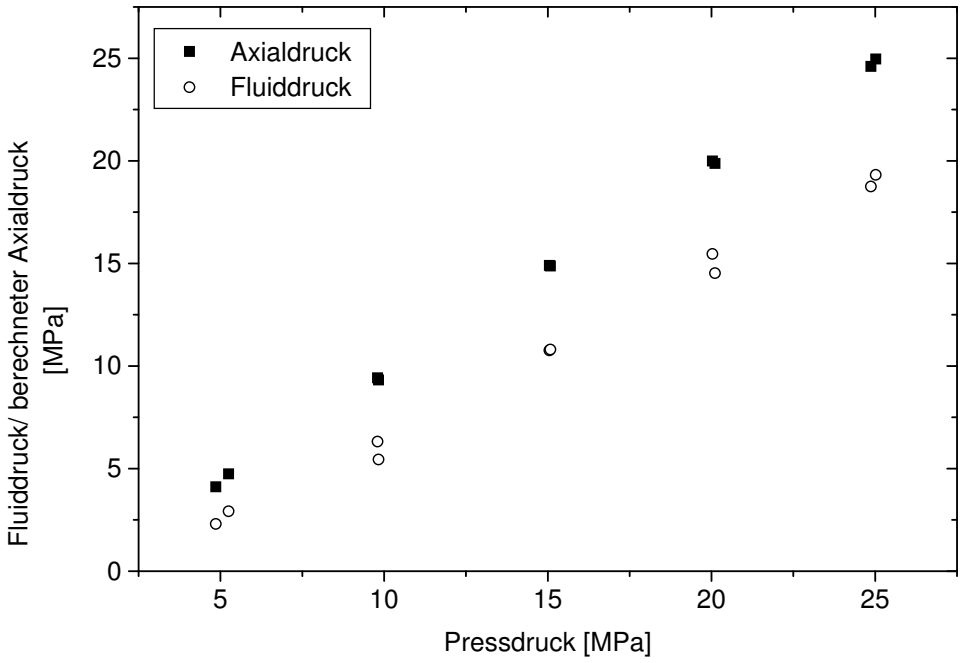


Abbildung 3.9: Fluiddrücke und berechnete Axialdrücke (Position 1 - unten) als Funktion des Pressdrucks (Ernte 2006, Anfangsölgehalt 42 %, Probenmenge 90 g, Betriebstemperatur 60 °C)

durch. Bei Verwendung von feuchter (7 %), geschälter und gebrochener Rapssaat entsprach der Fluiddruck im Linearexperiment bereits bei geringen Pressdrücken dem Gesamtdruck (vgl. S. 41), und plastifiziertes Komprimat wurde durch den Seiher extrudiert. Eine Reduktion des Wassergehaltes auf 4,5 % bewirkte eine Verbesserung der Komprimatdrainage und damit eine Verringerung der Fluiddrücke. Erst in der letzten Pressstufe ab etwa 12 MPa Pressdruck begann der Fluiddruck anzusteigen und gelangte dann in die Größenordnung des Pressdrucks. Zu einem ähnlichen Ergebnis führten Pressversuche an gebrochener Rapssaat mit nativem Hüllengehalt bei einer Feuchte von 6,5 %. Der Hüllengehalt führt zu einer besseren Elastizität des Festbetts und damit zu einer verbesserten Drainagefähigkeit trotz hoher Feuchte. An geschälter, flockierter Rapssaat hoher Feuchte (6 %) wurde der Einfluss des Aufschlussgrades untersucht: Der Aufschlussgrad kompensierte die oben beschriebene negative Wirkung der Feuchte, und es fand zunächst eine gute Öldrainage statt. In der letzten Pressstufe war auch hier ein Anstieg des Fluiddrucks in die Größenordnung des Pressdrucks zu verzeichnen. Das gesamte Druckniveau war allerdings niedrig, es wurden maximal 5 MPa Pressdruck erreicht, was dem geringsten Druck in den eigenen Messungen entspricht. In den eigenen Messungen wurde mit konstantem Vorschub bis zu dem gewünschten Druck verdichtet und dieser dann konstant gehalten, während in [66] konstante Pressdauern eingehalten wurden, und die sich ergebenden Pressdrücke eine Folgegröße der rheologischen Eigenschaften des Festbetts waren. Anders als in der letztgenannten Messung von SCHEIN wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Rapssaat mit nativem Hüllengehalt verwendet. Die Feuchte betrug nur etwa 4 %, so dass hier prinzipiell bessere Drainageeigenschaften und geringere Fluiddrücke zu erwarten wären. Jedoch muss neben den höheren verwendeten Pressdrücken berücksichtigt werden, dass in dieser Versuchsreihe ein sehr hohes Längen-zu-

Durchmesser-Verhältnis des Festbetts verwendet wurde. Der extrem lange Abflussweg zeigt sich auch in den sehr niedrigen erreichten Ausbeuten, so dass die gemessenen hohen Fluiddrücke durchaus plausibel sind. Allerdings ist es aus diesem Grund auch schwierig, Aussagen über den Fluiddruck auf die Pressexperimente mit und ohne Gasunterstützung bei völlig verschiedenen geometrischen Verhältnissen zu übertragen.

3.2 Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der gasunterstützten Pressung von Ölsaaten

Die Idee der Pressung in kontinuierlich arbeitenden Schneckenpressen unter Verwendung von Extraktionsmitteln zur Steigerung der Ausbeute ist bereits seit 1963 in verschiedenen Patenten niedergelegt worden [82], [83], [84]. Dabei handelt es sich um flüssige Lösungsmittel wie Hexan oder Petrolether, die entweder vor oder während des Pressens hinzugegeben werden. Neben dem Zusatz von Flüssigkeiten ist auch die Verdrängung des Öls durch Dampfinjektion denkbar, allerdings mit dem Nachteil der Erhöhung des Feuchtegehalts. Rice schlug 1987 in diesem Zusammenhang erstmals die Verwendung von verdichteten Gasen wie Kohlendioxid vor [85]. Erst 1998 wurde diese Idee von Foidl wieder aufgegriffen [86]. Clifford [87] stellte fest, dass zur Steigerung der Ausbeute statt einer der Pressung überlagerten Extraktion eine Einlösung von Kohlendioxid in das Öl angewendet werden kann, welche schon bei wesentlich niedrigeren Drücken (10 - 15 MPa) erheblich ist. Anhand einer konstruktiv modifizierten kleinen Schneckenpresse konnte am Beispiel von Leinsamen eine Ausbeutesteigerung nachgewiesen werden: Durch die Zugabe von 60 g CO_2 pro kg Rohstoff wurde der Restölgehalt von 10,5 % auf 8,5 % gesenkt. Als Mechanismus nannte er die Volumenvergrößerung durch Kohlendioxid-Einlösung und ein Aufschäumen des Öls bei Entspannung des Kohlendioxids. Die Viskositätserniedrigung bewirke zudem einen geringeren Energieeintrag. 2006 schlugen Homann et al. (Fa. *Harburg-Freudenberger*) ein Verfahren der gasunterstützten Pressung vor, in dem die Menge des zugeführten Lösungsmittels, insbesondere Kohlendioxid, auf höchstens das Doppelte der im Pressgut enthaltenen Flüssigkeit begrenzt ist [88], wodurch dieses wirtschaftlich besonders attraktiv ist. Eine gemeinsame Entwicklung mit *Crown Iron Works Company* führte jüngst zu einer Vermarktung eines auf der Idee der gasunterstützten Pressung beruhenden Verfahrens [89].
In Abb. 3.10 sind konstruktive Vorschläge von Foidl [86] wiedergegeben: Der Pressenkörper befindet sich jeweils in einem druckdichten Mantel. In der linken Skizze findet die Zufuhr von verdichtetem Kohlendioxid oder einem flüssigen Lösungsmittel über die Schneckenwelle statt. In der rechten Skizze ist die Zufuhr über Injektionsvorrichtungen im Pressenkörper dargestellt. Homann et al. schlagen eine alternative Konstruktion vor, in der die Schneckenpresse aus einem Abschnitt zur Vorpressung, einem geschlossenem Extruderabschnitt, in dem das Kohlendioxid injiziert wird, und einem Abpressabschnitt besteht. Bei dieser Ausführung wird kein druckdichtes Gehäuse benötigt, da die Presse selber teilweise druckdicht ausgeführt ist und da jeweils zwischen Vorpress- und Extruderabschnitt und am Ende der Presszone Drosselelemente vorgesehen sind, die in Analogie zu Eggers [90] die Bildung von nahezu gasdichten Feststoffpfropfen hervorrufen. Dies ist zum einen kostengünstiger und lässt zum anderen sogar eine bessere Ausnutzung des *Displacement*-Effekts (Austreiben von Flüssigkeit durch ein Gas, vgl. 3.3.2) erwarten, da zum Schneckenseiher hin unter Druckabnahme

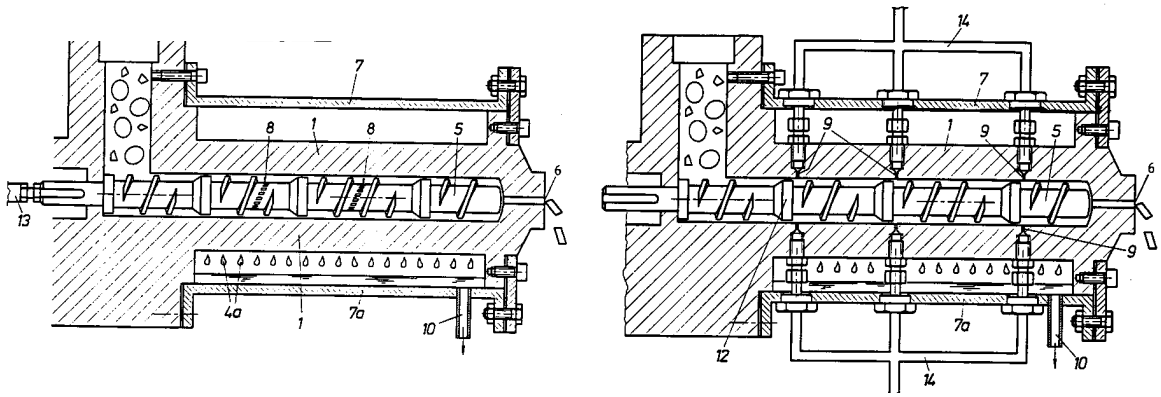


Abbildung 3.10: Vorschläge zur konstruktiven Gestaltung der Kohlendioxidzudosierung mit druckdichtem Mantel nach [86]

eine Expansion des Gases stattfindet. Es muss jedoch gewährleistet sein, dass das Kohlendioxid ausreichend lange und intensiv mit dem Feststoff im Kontakt steht, um eine möglichst vollständige Einlösung in das Öl zu erreichen.
In Arbeiten der Gruppe von DE HAAN [91, 92, 93, 94, 95] ist am Beispiel von Kakao und verschiedenen Ölsaaten (Leinsaat, Sesam, Raps, Palmkernen, Jatropha) die Wirksamkeit der Gasunterstützung nachgewiesen worden. Dazu kam eine einaxiale Pressapparatur im Labormaßstab mit einem Innendurchmesser von 30 mm, die mit etwa 10 g Probe, entsprechend einer Schütthöhe von etwa 14 mm, befüllt wurde, zum Einsatz. Die Saaten wurden nicht mechanisch vorbehandelt. Die experimentelle Prozedur sah eine dem Pressvorgang vorgeschaltete Kontaktzeit des Pressguts mit CO_2 (8 bis 20 MPa) von 30 bis 90 Minuten vor, um die vollständige Sättigung der Flüssigphase sicherzustellen. Die für vollständige Sättigung benötigte Zeit wurde für die verschiedenen Materialien in Vorversuchen bestimmt. Der anschließend aufgebrachte Pressdruck (30 - 70 MPa) wurde 10 Minuten konstant gehalten und anschließend entlastet, worauf der Ablass von Kohlendioxid und Öl/Kakaobutter erfolgte. Im Falle von Kakao konnte gezeigt werden, dass durch Schmelzpunktserniedrigung sogar ein Abpressen von Kakaobutter unterhalb ihres normalen Schmelzpunktes und somit bei schonenden Temperaturen möglich ist. Der Einfluss der Presstemperatur und des Feuchtegehaltes zeigte dieselben Tendenzen bei Gasunterstützung und bei konventioneller hydraulischer Pressung. Ohne Gasunterstützung war die Ölausbeute von Rapssaat bei einem effektiven Pressdruck von 70 MPa auf etwa 50 % und bei 25 MPa auf etwa 35 % begrenzt. Bei Kohlendioxidvorsättigung wurden 80 % respektive 60-70 % erreicht. Ein Kohlendioxiddruck von 10 MPa wurde als ausreichend erachtet, da jenseits dieses Drucks keine weitere Steigerung der Ölausbeute zu verzeichnen war. Es wurde festgestellt, dass sich die Stauchungsgeschwindigkeit des Presskuchens unter konstanter Last mit und ohne Gasunterstützung nicht unterscheidet, was auf eine unveränderte Drainagegeschwindigkeit trotz Viskositätserniedrigung zurückgeführt wurde. Für die Wirksamkeit der Gasunterstützung mit CO_2 wurde folgende Hypothese aufgestellt: Nach dem Pressvorgang verbleibt mit und ohne Gasunterstützung jeweils dasselbe Flüssigkeitsvolumen im Presskuchen, jedoch setzt sich dieses aufgrund der Einlösung von CO_2 (siehe Abschnitt 3.3.1) im letzteren Fall aus Öl und CO_2 zusammen, so dass sich der Restölgehalt des Presskuchens verringert; es kommt somit zu einer Verdrängung beziehungsweise Substitution des Öls durch eingelöstes CO_2. Diese Hypothese wird insofern bestätigt, als dass die nach dieser Annahme vorhergesagten Ausbeu-

ten gut mit experimentellen Daten übereinstimmen. Für Leinsaat und ungeschälte Jatropha wurden die realen Ausbeuten auf diese Weise jedoch unterschätzt. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass für diese Materialien eine signifikante Verdrängung von Öl während der Kohlendioxidentspannung am Ende der Pressung stattfindet, was auf die Adhäsion von Öl an den Schalen zurückgeführt wurde. Während bei Jatropha die Hüllen die Pressausbeute ohne Gasunterstützung negativ beeinflussen, werden mit Gasunterstützung für geschälte und ungeschälte Saat identische Ausbeuten erreicht.
Es wurde weiterhin versucht, die in einer Schneckenpresse erreichbaren Ausbeuten vorherzusagen. Dafür wurde ein halbempirisches Modell von Vadke et al. [67] verwendet und angepasst. Jedoch werden bereits die Restölgehalte für konventionelle Pressung deutlich überschätzt.

Am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der TU Hamburg-Harburg bestehen Vorarbeiten auf Themengebieten, die von Relevanz für die gasunterstützte Pressung sind. So wurde in Arbeiten von Eggers, Kaschel und Voges [74, 96, 97, 98, 99, 80, 100] der kontinuierliche Ein- und Austrag von Naturstoffen in Hochdruckräume mittels Schneckenpressen untersucht. Diese Arbeiten stehen in dem Zusammenhang mit einer möglichen Umsetzung der überkritischen CO_2-Extraktion in kontinuierlicher Betriebsweise. Die Extraktion kann in einem Hochdruckbehälter mit senkrecht angeordneten Förderelementen oder in einem Extruder stattfinden. Der Eintrag geschieht mit einer Schneckenpresse, die einen Teil des Öls abpresst. Dabei wird das Ausgangsmaterial mit speziellen Schneckenelementen derartig verdichtet, dass die Permeabilität stark abnimmt und der Kohlendioxid-Leckagestrom aus dem Hochdruckraum vernachlässigbar ist. Weiterhin muss die Stabilität des Feststoffpfropfens gegen Gasdurchbrüche gewährleistet sein und entsprechende Hilfsvorrichtungen beispielsweise über eine Feder insbesondere am Austragsende vorgesehen werden. Der Feststoffaustrag geschieht entsprechend dem Eintrag mit einem Extruder. Nach dem Eintrag in die Extraktionszone kommt dem Wiederaufschluss des stark komprimierten Materials zur effektiven Extraktion eine entscheidende Bedeutung zu. Im Gegensatz zur gasunterstützten Pressung beruht hier die Wertstoffgewinnung auf einer Hochdruckextraktion, nicht in erster Linie auf dem Pressvorgang. Ansonsten ergeben sich einige Parallelen, insbesondere was die konstruktiven Schwierigkeiten bei der Ausführung betrifft.

3.3 Mechanismen der gasunterstützten Pressung

In Abbildung 3.11 sind die Mechanismen der gasunterstützten Pressung zusammengestellt, die im Folgenden diskutiert werden. Dabei wird unterschieden zwischen Mechanismen, die durch die Einlösung von Kohlendioxid bedingt sind und Mechanismen, die durch eine Bewegung von ungelöstem Gas im Festbett verursacht werden. Zu den einlösebedingten Mechanismen zählen die Auswirkungen der Änderung der Stoffdaten, insbesondere die drastische Viskositätsreduktion, auf die in Abschnitt 3.3.1 eingegangen wird, und der durch die massive Einlösung verursachte Schwelleffekt, der nach Venter et al. [91] eine entscheidende Rolle in der gasunterstützten Pressung spielt.

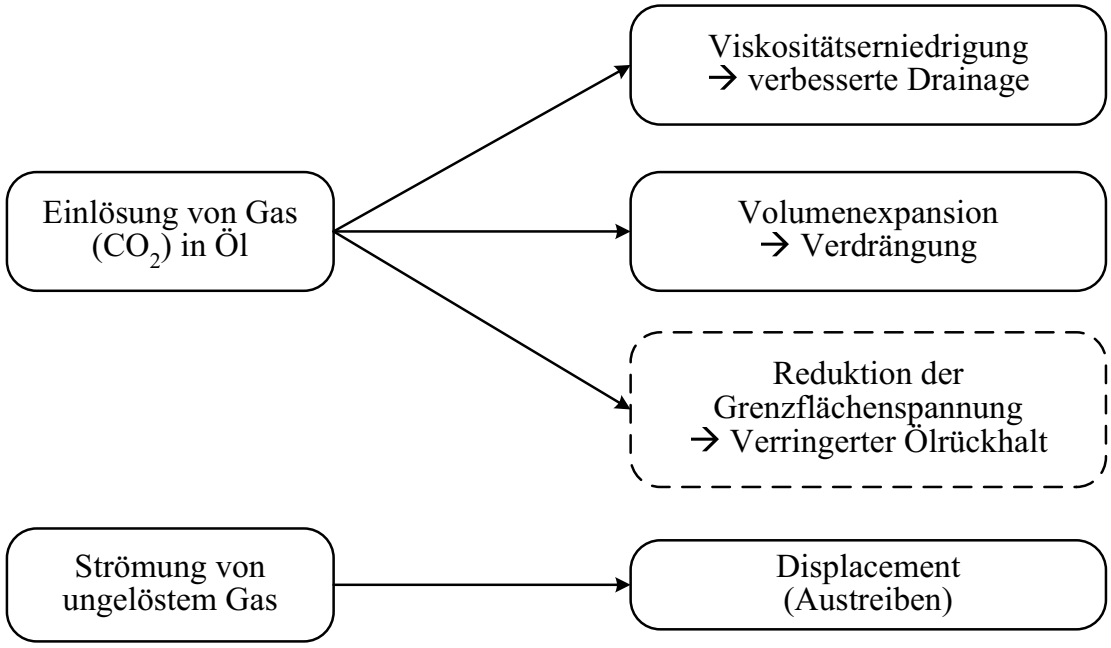


Abbildung 3.11: Mechanismen der gasunterstützten mechanischen Fest-Flüssigtrennung bezügl. der Ausbeuteerhöhung

3.3.1 Änderung der Stoffdaten von vegetabilem Öl durch Einlösung von Kohlendioxid und damit verbundene Mechanismen der Ausbeuteerhöhung

In diesem Abschnitt werden die für die gasunterstützte Pressung von Ölsaaten relevanten Stoffdaten vorgestellt. Dabei werden die Reinstoffdaten und im Vergleich dazu die Werte nach Sättigung mit Kohlendioxid betrachtet. Stellvertretend für industrielle Triglyceridöle werden die Stoffdaten von Maiskeimöl und Rapsöl betrachtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese aufgrund der vergleichbaren Zusammensetzung ähnliche Eigenschaften besitzen. Die Einlösung von Stickstoff wurde von Brunner [101] am Beispiel von Palmöl untersucht. Dabei wurde gefunden, dass sich Stickstoff im relevanten Druckbereich (bis 20 MPa) praktisch nicht in vegetabilem Öl löst. Daher ist von keinem nennenswerten Einfluss auf die Stoffdaten auszugehen. Stickstoff wird aus diesem Grund für Vergleichsexperimente herangezogen, um besser zwischen Effekten, die durch eine Änderung der Stoffdaten zustande kommen und strömungsbedingten Effekten differenzieren zu können.
Im Hinblick auf das System vegetabiles Öl - Kohlendioxid ist zunächst die sich bei den jeweiligen Bedingungen einlösende Menge an Kohlendioxid und die Kinetik, mit der diese Einlösung stattfindet (siehe Abschnitte 3.3.1 und 3.6) von Bedeutung. Weitere zentrale Punkte sind die Reinstoffviskosität und die Viskositätsabsenkung durch Kohlendioxid - Einlösung. Darüber hinaus werden die Dichte und die Grenzflächenspannung sowie Kapillareffekte betrachtet.

Phasengleichgewicht Kohlendioxid - vegetabiles Öl

In Abb. 3.12 ist der Systemdruck in MPa über dem Massenanteil von Kohlendioxid in der Flüssigphase (links) und in der Gasphase (rechts) bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Bis etwa 30 MPa ist die Einlösung von Triglyceriden in CO_2 gegenüber der Einlösung von CO_2 in das Triglycerid vernachlässigbar. Bereits bei einem Druck von 15 MPa lösen sich bei 60 °C 0,35 $g_{CO_2}/g_{Öl}$. Eine überlagerte Extraktion kann bei diesen Bedingungen ausgeschlossen werden, so dass sich das Verfahren der gasunterstützten Pressung, für das moderate Drücke bis 15 MPa besonders interessant sind, von der überkritischen Extraktion [102] klar abgrenzt. Auf die Kinetik der Einlösung wird gesondert in Abschnitt 3.6 eingegangen.

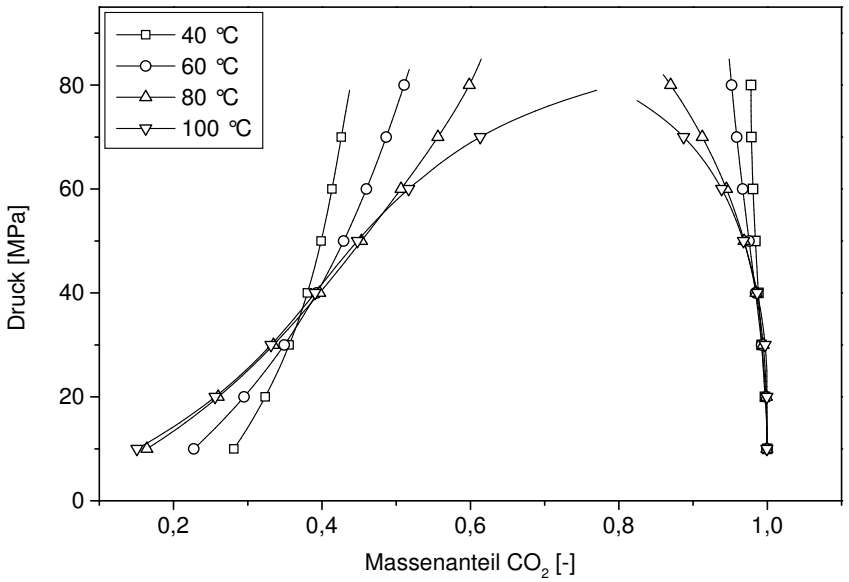


Abbildung 3.12: Phasengleichgewicht von Rapsöl - Kohlendioxid nach Klein [103]

Viskosität

Für eine allgemeine Erläuterung des Viskositätsbegriffs sei auf Abschnitt 4.1 verwiesen. Wie in Abb. 3.13 zu sehen, führt die Einlösung von Kohlendioxid in vegetabiles Öl bereits bei niedrigem Druck zu einer massiven Verringerung der dynamischen Viskosität im Vergleich zur Reinstoffviskosität. Über 10 MPa sinkt sie nur noch unwesentlich ab; bei 56 °C und 15 MPa beträgt die Gemischviskosität etwa 10 % der Reinstoffviskosität, was nach Darcy (Gl. 3.3) die Drainagegeschwindigkeit um den Faktor 10 erhöht. Die Druckabhängigkeit der Viskosität von gesättigtem Öl ist auf die mit steigendem Druck zunehmende Menge an eingelöstem Öl zurückzuführen. Eine größtmögliche Erleichterung der Öldrainage durch Viskositätserniedrigung wird bereits bei einem Gasdruck von 10 MPa bei vollständiger Sättigung erreicht. Allerdings empfiehlt sich die Verwendung eines etwas höheren Druckes von etwa 15 MPa, da die Viskosität in diesem Bereich nicht mehr drucksensitiv ist, so dass auch eine unvollständige Sättigung zu annähernd derselben Viskositätsabsenkung führt.

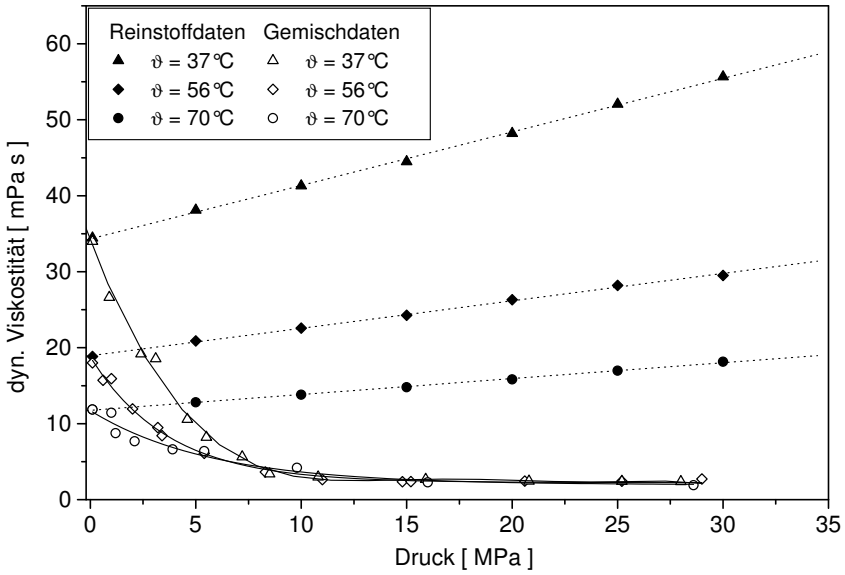


Abbildung 3.13: Reinstoff-/Gemischviskositäten von Maiskeimöl mit Kohlendioxid nach Hobbie [104]

Dichte

Um die Ausdehnung des Ölvolumens unter CO_2-Einlösung berechnen zu können, wird neben der Löslichkeit die Dichte des CO_2-gesättigten Öls benötigt. Diese ist als eine Funktion von Druck und Temperatur in Abb. 3.14 dargestellt. Die Dichte steigt mit der Einlösung bei 60 °C und 15 MPa von 890 kg/m^3 auf 910 kg/m^3. Gleichzeitig lösen sich 35 g CO_2 pro 100 g Öl ein. Das Volumen des Öl-Kohlendioxid-Gemisches nimmt insgesamt um 32 % zu. Mit Gasunterstützung verbleiben bei diesen Bedingungen unter der Annahme eines immer gleichen im Presskuchen gebundenen Fluidvolumens [91] theoretisch 25 % weniger Öl im Rückstand.

Grenzflächenspannung

Gemäß Abb. 3.15 sinkt die Grenzflächenspannung von vegetabilem Öl gegen Kohlendioxid bereits bei niedrigen Drücken stark ab. Mit zunehmendem Druck nähern sich die Werte für die verschiedenen Temperaturen asymptotisch einer Konstanten an. Für Stickstoff ergibt sich eine deutlich geringere und annähernd lineare Abnahme der Grenzflächenspannung mit dem Druck. Bei 15 MPa und 50 °C sinkt die Grenzflächenspannung Öl - CO_2 auf etwa 12 % des Ausgangswertes bei Umgebungsdruck im Vergleich zu ca. 73 % bei Stickstoff.

Kapillareffekte

Die Absenkung der Oberflächenspannung deutet auf eine leichtere Ablösung von Öltropfen in verdichteter Gasatmosphäre hin, jedoch muss zunächst geklärt werden, inwieweit der Kapillardruck bei der Pressung überhaupt eine Rolle spielt. Dieser lässt sich nach Gl. 3.7

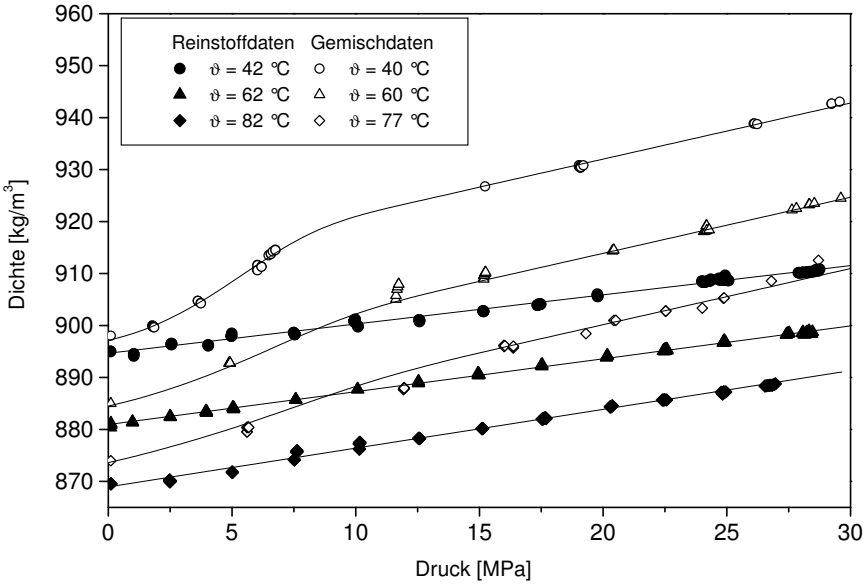


Abbildung 3.14: Gemisch- und Reinstoffdichten des Systems Maiskeimöl - CO_2 nach Tegetmeier [105]

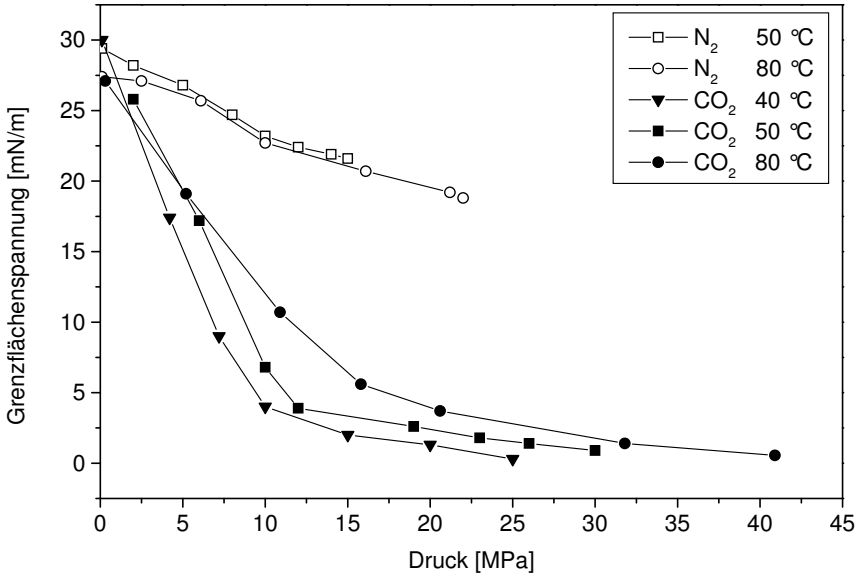


Abbildung 3.15: Grenzflächenspannung des Systems Maiskeimöl - CO_2 sowie Maiskeimöl - N_2 nach Jaeger [106]

bestimmen [107], dabei ist σ die Grenzflächenspannung, r der Kapillarradius und θ der Benetzungswinkel.

$$P_k = \frac{2\sigma}{r}\cos\theta \tag{3.7}$$

Um die Bedeutung des Kapillardrucks für die Begrenzung der Ölausbeute abzuschätzen, muss dieser in Relation zum Fluiddruck betrachtet werden, welcher seinerseits vom Verdichtungszustand des Naturstoffs abhängt. Wie bereits diskutiert, wird der Anstieg des Fluiddrucks auf die behinderte Öldrainage aus dem Festbett gemäß DARCY bei sich verengenden

Kapillaren, d.h. verringerter Festbettpermeabilität, zurückgeführt. Es erscheint daher sinnvoll, für Modellkapillaren verschiedener Radien, welche den Verdichtungszustand der Feststoffmatrix charakterisieren, eine Gegenüberstellung des Kapillardrucks und des sich nach Hagen-Poiseuille (Gl. 3.8, vgl. 2.1.2) ergebenden Druckverlustes über eine Einzelkapillare vorzunehmen. $\dot{V}$ bezeichnet den Volumenstrom und l die Länge der Kapillare.

$$\Delta P = \frac{8 \cdot \eta \cdot \dot{V} \cdot l}{\pi \cdot r_i^4} = \frac{8 \cdot \eta \cdot v \cdot l}{r_i^2} \tag{3.8}$$

In Abb. 3.16 sind die Ergebnisse einer Beispielrechnung für 50 °C mit und ohne Gasunterstützung unter der Annahme einer geschätzten minimalen Strömungsgeschwindigkeit des Öls von 10 mm/min und einer Kapillarlänge von $v = 10$ mm dargestellt[3]. Für die Ermittlung des Kapillardrucks wurde von vollständiger Benetzung ausgegangen. Dass diese Annahme gerechtfertigt ist, wird in 6.2.6 gezeigt. Die Grenzflächenspannung beträgt 29,4 mN/m ohne Gasunterstützung und 2,5 mN/m für CO_2-gesättigtes Öl gegen Kohlendioxid [108, 106].

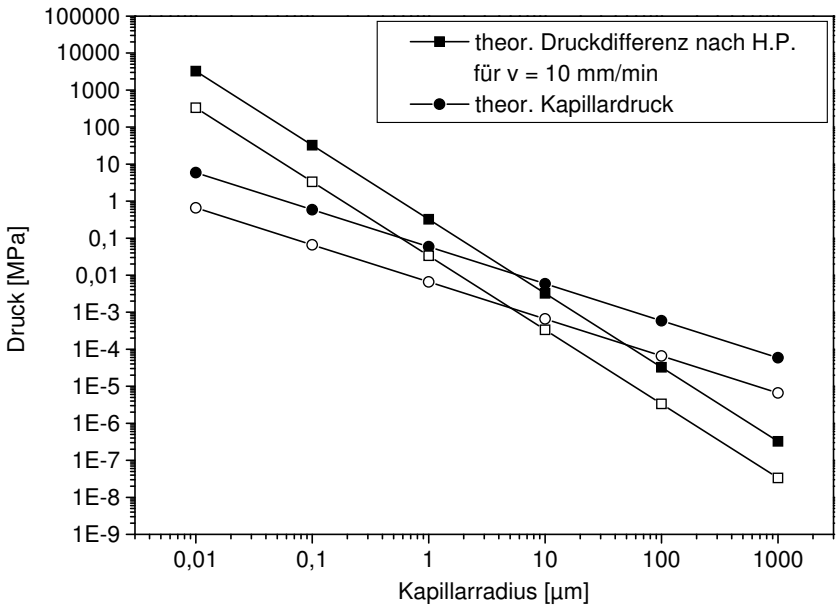


Abbildung 3.16: Gegenüberstellung des Druckverlustes nach Hagen-Poiseuille und des Kapillardrucks für eine Modellkapillare als Funktion des Kapillarradius. Offene Symbole - mit CO_2, geschlossene Symbole - ohne Gasunterstützung

Da der Kapillarradius quadratisch in den Reibungsdruckverlust, jedoch nur linear in den Kapillardruck eingeht, schneiden sich die beiden Kurven bei geringem Druck. Erfahrungsgemäß kommt der Ölablauf zum Erliegen, wenn der Fluiddruck in die Größenordnung des Pressdrucks gelangt. In diesem Bereich überwiegt der Reibungsdruckverlust trotz konservativer Abschätzung den Kapillardruck um Größenordnungen, so dass nach dieser Rechnung Kapillareffekte während der Pressung eine untergeordnete Rolle spielen. Die Tendenzen mit

[3]Die Annahmen beruhen auf der Modellvorstellung von Durchgangsporen mit einer Kapillarlänge, die der Dicke eines typischen Presskuchens entsprechen. Ein differenzielles Ölvolumen muss während der Pressdauer, die mit einer Minute abgeschätzt wird, maximal die der Porenlänge entsprechende Strecke zurücklegen.

und ohne Gasunterstützung sind gleich, nur befinden sich die jeweiligen Drücke bei gasunterstützter Pressung auf einem niedrigeren Niveau.
Dennoch ist am Ende des Pressvorgangs, wenn Pressdruck und Fluiddruck schlagartig abnehmen, ein Effekt des Rücksaugens bereits in Seihernähe gelangten Öls aufgrund der Kapillarität zu erwarten. Dieser Effekt ist bei gasunterstützter Pressung durch die Absenkung der Grenzflächenspannung um etwa eine Größenordnung verringert, sofern sich am Seiher noch ausreichend Kohlendioxid in Lösung befindet. Auch behindert ausströmendes Gas ein Rücksaugen.
Restöl kann in den Poren der Zellwände, welche bei Raps nach Mrema und McNulty [54] einen Durchmesser von 87 nm entsprechend einem theoretischen Kapillardruck von etwa 1,4 MPa besitzen, haften bleiben. Das Flüssigkeitsvolumen, welches von diesen Poren aufgenommen werden kann, ist jedoch sehr gering. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass die Interzellularen aufgrund der von Schneider festgestellten hohen Krümmungsradien (vgl. S. 31) einen nennenswerten Kapillareffekt bei Öl hervorrufen können. Zu untersuchen bleibt auch, wie die Wechselwirkungskräfte zwischen Feststoffmatrix und Öl durch die Einlösung von CO_2 beeinflusst werden.

3.3.2 Displacement

Neben den oben genannten Mechanismen, die durch die Einlösung von Kohlendioxid hervorgerufen werden, gibt es Hinweise darauf, dass die Durchströmung des Festbetts durch ein Gas ebenfalls zu einer Erhöhung der Ausbeute führen kann. So ist in [91] eine schwache Ausbeuteerhöhung durch eine Waschung des Filterkuchens durch CO_2-Zufuhr und Entspannung nach der konventionellen Pressung festgestellt worden. Rice [85] fand eine Wirksamkeit der Gasunterstützung mit Stickstoff. Eine Bewegung von ungelöstem Gas durch das Komprimat kann auf verschiedene Arten zustande kommen: In einer Schneckenpresse findet bei einer radialen Injektion des Gases über die Schneckenwelle eine Bewegung von Gas nach außen statt, welches Öl vor sich her in Richtung des Seihers schieben kann. Zusätzlich kommt es durch die Kompression des Festbettes zu einem Austreiben von Gas und einer Verdrängung von Öl. Bei Entspannung des Gases unter Volumenexpansion, welche in einer Schneckenpresse zum Pressenmantel hin und in einer diskontinuierlich betriebenen Versuchsapparatur beim Ablassen des Gases stattfindet, kann es ebenfalls zu einem Austreiben von Öl kommen. Dieser Effekt wird auch bei der tertiären Förderung von Erdöl bei Auslösung von unter Reservoirbedingungen gelösten Gasen beobachtet (vgl. 3.4.1) und wird dort als *Displacement* bezeichnet. Auch nach einem Gasdurchbruch durch eine ölgefüllte Pore kann ein *Displacement* des an den Porenwandungen verbliebenen Öls erfolgen, wenn das Festbett mit Gas durchströmt wird. In diesem Fall kann auch von *Entrainment* gesprochen werden. Direkt an der Porenwand findet aufgrund der sorptiven Bindung des Öls [55, 56] kein Flüssigkeitstransport statt, an der Phasengrenze der beiden Fluide wird durch viskose Reibung ein Impuls vom durchströmenden Gas an das Öl übertragen. Treibendes Gefälle ist auch hier die über der Pore anliegende Druckdifferenz, welche letztendlich die Strömungsgeschwindigkeit durch die Pore bestimmt.

3.4 Anwendung verwandter Mechanismen in der Verfahrenstechnik

3.4.1 Tertiäre Gewinnung von Erdöl

Bei der Gewinnung von Erdöl kommt es zunächst zu einer Entnahme aufgrund des Reservoirdrucks. Dabei werden in der Regel nur 10 bis 15 % des ursprünglich vorhandenen Rohöls gewonnen [109]. Insbesondere bei Schweröl ist die Ausbeute aufgrund der hohen Viskosität niedrig. Bei einigen Schweröl-Lagerstätten kommt es bei der so genannten primären Gewinnung zu einem Schäumen bei Druckabfall aufgrund von unter Reservoir-Bedingungen eingelöstem Gas. Joseph [110] vermutete als Grund für die Ausbildung eines stabilen Schaums eventuell natürlich vorhandene grenzflächenaktive Substanzen. Es wurde festgestellt, dass dieser Schaum, der in Aussehen und Konsistenz einer Mousse au Chocolat ähnelt, zu einer Erhöhung der üblichen Ausbeute führt. Der von Joseph postulierte Mechanismus der Ausbeuteerhöhung ist ein „Pumpeffekt“ durch Keimbildung und Blasenwachstum des zuvor eingelösten Gases. Das Maß der Ausbeuteerhöhung hängt dabei von der Menge des eingelösten Gases und somit auch von seiner Löslichkeit in der Flüssigphase ab. Auch ohne stabilen Schaum kommt es aufgrund der Verdrängung durch sich auslösendes Gas, genannt *Dissolved Gas Drive*, zu einer Erhöhung der Ausbeute [77]. Für die gasunterstützte Pressung ist dieses Phänomen insofern interessant, als dass es einerseits im Laborversuch bei dem Gasablass, andererseits in einer Schneckenpresse ohne Druckkapselung zu einem schnellen Druckabfall und einer Ausbildung von Schaum kommen kann.

Aufgrund der insgesamt niedrigen Ausbeute bei der primären Erdölgewinnung werden Reservoirs anschließend meist mit Wasser geflutet. Die kumulative Ausbeute der primären und dieser sekundären Gewinnung beträgt nach einem Bericht des amerikanischen *Office of Technology Assessment* (OTA) [111] 38 bis 43 %. Bei Schweröl ist die Anwendung dieses Verfahrens aufgrund der hohen Viskosität schwierig. Außerdem ist eine Gesamtausbeute von maximal 43 % noch nicht zufriedenstellend. Es werden daher vor allem seit den 1960'er Jahren verschiedene Verfahren der tertiären Erdölgewinnung, auch *EOR*-Verfahren (**E**nhanced **O**il **R**ecovery) genannt, untersucht. Diese Verfahren definieren sich durch die Zugabe von anderen Fluiden als Wasser und Erdgas. In [111] werden folgende Prozesse genannt: thermische Prozesse, „mischbare“ Prozesse (*Miscible Displacement Processes*) und chemische Prozesse. Thermische Prozesse beinhalten die Injektion von Heißdampf, ein Verfahren, das seit den 1960'er Jahren breite Anwendung findet. Die Temperaturerhöhung bewirkt dabei eine Viskositätserniedrigung, gleichzeitig bewirkt der Dampf eine Verdrängung. In einem weiteren Verfahrensansatz wird Heißluft eingeblasen und damit ein Teil des Erdöls entzündet. Dabei kommt es zwar zu gewissen Verlusten, aber durch die örtliche Verbrennung findet ein Temperaturanstieg und damit eine deutliche Viskositätsreduktion statt. Als Verdrängungsmedium wirken hier die heißen Verbrennungsgase. Diesbezügliche Feldversuche gab es in den 1970'er Jahren, die nach dem OTA-Bericht [111] jedoch größtenteils nicht erfolgreich verlaufen sind. Unter *Miscible Displacement* versteht man das Injizieren eines Fluides, das mit dem zu gewinnenden Öl vollständig mischbar ist. Mit diesem Verfahren können hohe Ausbeuten erzielt werden, was nach Bath [112] auf die fehlende Phasengrenzfläche zwischen beiden Fluiden zurückzuführen ist. Für das *Miscible Displacement* wird vorzugsweise Flüssiggas/LPG

(**L**iquefied **P**etroleum **G**as), welches eine Mischung aus Propan, Propen, Butan und Buten ist, eingesetzt. LPG ist schon bei verhältnismäßig niedrigen Drücken von 8 MPa vollständig mit dem Rohöl mischbar und kann daher bei flachen Reservoirs eingesetzt werden. Dafür ist dieses Verfahren relativ teuer [112]. Kohlendioxid und Stickstoff dagegen sind nur bei hohen Drücken vollständig mit Öl mischbar. Diese Gase werden für das *Immiscible Displacement* verwendet. Jenes ist dadurch gekennzeichnet, dass die Phasen nicht vollständig mischbar sind. Jedoch ist, insbesondere für Kohlendioxid, eine beschränkte gegenseitige Löslichkeit gegeben, welche zu einer Veränderung der Stoffdaten des Rohöls führt. Holm und Josendal [113] nannten in dem Zusammenhang eine Volumenzunahme (*swelling*), eine starke Viskositätsabsenkung und eine Einlösung von leichterflüchtigen Bestandteilen in das Kohlendioxid. Der Schwelleffekt sowie ganz wesentlich die Viskositätserniedrigung tragen neben dem eigentlichen *Displacement* zur einer erhöhten Ausbeute bei. Bei hohen Reservoirdrücken können durch den Extraktionseffekt, bedingt durch die Einlösung von Ölbestandteilen in Kohlendioxid, sehr hohe Ausbeuten erreicht werden. Über den Kohlendioxidverbrauch und die Wirtschaftlichkeit einer solchen Hochdruckextraktion von Erdöllagern wird jedoch keine Aussage gemacht. Als hydrodynamische Verdrängungsmechanismen beim *Immiscible Displacement* durch Kohlendioxid nennen Holm und Josendal [113] das Fluten des Reservoirs durch CO_2 analog zum Fluten durch Wasser, den so genannten *Immiscible CO_2 Drive*, und das Gasaustreiben durch Auslösen von zuvor gelöstem Kohlendioxid bei schneller Druckentlastung (*Solution Gas Drive*) analog zu dem von Joseph [110] beobachteten Phänomen. Im Laborversuch wird allein durch schlagartiges Entspannen eines bei etwa 6,4 MPa gesättigten Systems auf 1,4 MPa eine Ausbeute von 19 % erzielt. Die Laboruntersuchung der Verdrängung im Sinne des *Immiscible CO_2 Drive* zeigte, dass es für die Gesamtausbeute günstiger ist, zuerst mit Kohlendioxid zu fluten, dann mit Wasser, statt umgekehrt. Bath [112] stellt fest, dass das so genannte *WAG*-Verfahren, das eine abwechselnde Verdrängung mit Wasser und Gas (CO_2) bezeichnet, manchmal eine schlechtere Ausbeute besitzt als eine Verdrängung mit Kohlendioxid allein. Dies sei von der Benetzbarkeit des Gesteins abhängig. Im Hinblick auf die Pressung von Ölsaaten ist hier eine mögliche Parallele zu der selektiven Benetzung der Saat bei der hydrothermischen Konditionierung zu sehen (vgl. 3.1.2).
Ein Phänomen, das häufig beim Einsatz von Gasen bei der tertiären Erdölgewinnung (*Immiscible Displacement*) auftritt, ist das so genannte *Viscous Fingering*, eine Instabilität der Verdrängungsfront: Da das Gas eine deutlich geringere Viskosität als das Rohöl besitzt, hat es eine höhere Mobilität in dem Gestein gegenüber dem Öl; so kann das Verdrängungsfluid an dem zu verdrängenden Fluid vorbeiströmen. Die Mobilität M ist als der Quotient aus der Permeabilität der jeweiligen Phase und der dynamischen Viskosität definiert (vgl. Gl. 3.9):

$$M_i = \frac{B_i}{\eta_i} \tag{3.9}$$

Der Begriff der Mobilität entstammt der Erweiterung des Darcy-Gesetzes für die Durchströmung eines porösen Körpers mit mehreren Fluiden. Die Form für einphasige Durchströmung wurde bereits in Abschnitt 3.1.4 diskutiert. Allen et al. [77] stellen die mehrphasige Form im Zusammenhang mit der mathematischen Beschreibung von Erdölgewinnungsprozessen beispielhaft für ein dreiphasiges System dar. Dieses besteht aus Gestein (R), einer das Verdrängungsfluid darstellenden wässrigen Phase (W) und einer wasserunlöslichen

Phase (N). Das DARCY-Gesetz lässt sich für beide fluide Phasen aufstellen:

$$v_W = -\frac{B_W}{\epsilon_W \eta_W} \left(\nabla P_W - \rho_W \cdot g \cdot \nabla z\right) \tag{3.10}$$

$$v_N = -\frac{B_N}{\epsilon_N \eta_N} \left(\nabla P_N - \rho_N \cdot g \cdot \nabla z\right) \tag{3.11}$$

Die Porositäten der einzelnen Phasen lassen sich auch als Funktion der jeweiligen Sättigungsgrade darstellen. Es ist zu bemerken, dass jeweils für beide Phasen eine effektive Permeabilität definiert wird, obwohl die Permeabilität in Abschnitt 3.1.4 als Materialeigenschaft der Schüttung bezeichnet wurde. Der Grund liegt in der gegenseitigen Behinderung der Strömung des einen Fluides durch das jeweils andere. Die effektiven Permeabilitäten sind wiederum eine Funktion der Sättigungsgrade S_i:

$$B_W = B \cdot B_{rel,W}\left(S_W\right) \quad , \tag{3.12}$$

$$B_N = B \cdot B_{rel,N}\left(S_W\right) \quad . \tag{3.13}$$

Für die relativen Permeabilitäten $B_{rel,i}$ gilt jeweils

$$0 \leq B_{rel,i} \leq 1 \quad . \tag{3.14}$$

Für beide Phasen gibt es „Endsättigungen“, bei denen die jeweilige Permeabilität gegen null geht. Bei der wässrigen Phase liegt diese nach [77] zwischen 0,1 und 0,3 und bei der wasserunlöslichen Phase (Öl) zwischen 0,2 und 0,4. Ein Ziel von *EOR*-Verfahren neben der eigentlichen Verdrängung ist, die Fluideigenschaften so zu verändern, dass diese Grenze herabgesetzt wird und so die Ölausbeute erhöht werden kann.
Nach Gleichungen 3.10 und 3.11 ist ein unterschiedlicher Druck der beiden Flüssigkeiten möglich. Dies ist auf die Grenzflächenspannung zwischen den Fluiden zurückzuführen; die Druckdifferenz zwischen den Phasen entspricht dem Kapillardruck [77].

Ist das Mobilitätsverhältnis, also das Verhältnis der Mobilität der Gasphase zur Mobilität der Ölphase, kleiner eins, so kann das Öl schneller fließen als das Gas, und ein Gasdurchbruch (*Viscous Fingering*) wird vermieden. Typischerweise ist jedoch die Viskosität des Gases um Größenordnungen kleiner als die des Öls, so dass das Mobilitätsverhältnis weit höher als eins ist und es mit großer Wahrscheinlichkeit zu Instabilitäten in der Verdrängungsfront in Form von *Viscous Fingering* und Gasdurchbrüchen kommt, welche letztendlich eine schlechte Ausbeute zur Folge haben. Bei diesem Phänomen ist auch die Wirkung des Dichteunterschiedes zu berücksichtigen: Ist das Gas leichter als das Öl und wird von oben injiziert, so wirkt die Dichtedifferenz stabilisierend auf die Verdrängungsfront. Im Fall von Kohlendioxid kann bei entsprechend hohem Druck die Dichte höher sein als die des Öls. Für diesen Fall würde sich eine Injektion unterhalb des Reservoirs empfehlen [112]. Das Phänomen des *Viscous Fingering* ist in Abbildung 3.17 skizziert. Links ist der Idealfall einer stabilen Verdrängungsfront dargestellt. Es erfolgt eine effektive Verdrängung in Richtung der Entnahmestelle(n). Rechts ist der Fall des *Viscous Fingering* dargestellt.

Am Mobilitätsverhältnis wird ein weiterer Vorteil von Kohlendioxid gegenüber Stickstoff deutlich: Zum einen besitzt Kohlendioxid bei gleichen Bedingungen eine höhere Viskosität

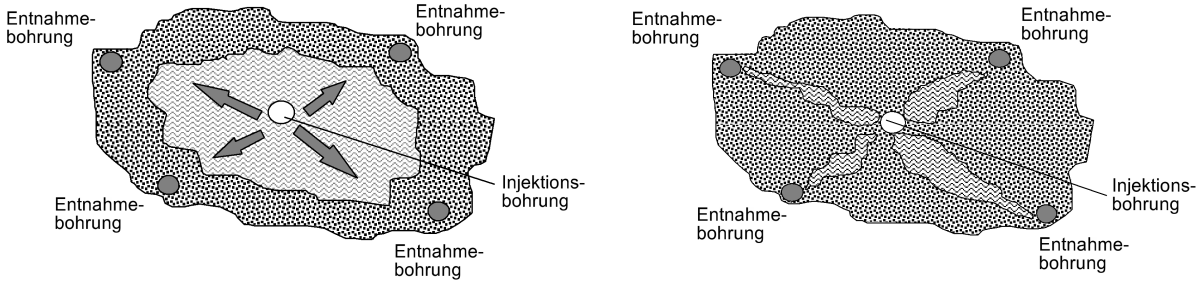


Abbildung 3.17: *Viscous Fingering* beim Fluten von Erdöllagerstätten mit CO_2 nach [114]

als Stickstoff. Zum anderen setzt es durch Einlösung die Viskosität von Öl deutlich herab. Dies hat nicht nur einen geringeren Durchströmungswiderstand zur Folge, sondern auch eine weitere Stabilisierung der Verdrängungsfront. Für den Fall, dass eine Viskositätserniedrigung des Öls um den Faktor zehn stattfindet (Bsp. vegetabiles Öl, 60 °C, 15 MPa, siehe Abschnitt 3.3.1), so ist bei doppelt so hoher Viskosität des Kohlendioxids unter Annahme gleicher effektiver Permeabilitäten für Stickstoff und Kohlendioxid die Verdrängungskapazität von Kohlendioxid um den Faktor 20 höher als von Stickstoff.
Nichts desto trotz lassen sich Gasdurchbrüche aufgrund der geringen Viskosität von Kohlendioxid nicht verhindern. Daher werden aktuell Anstrengungen unternommen, die Verdrängungsfront bei der Verdrängung durch Kohlendioxid zu stabilisieren, indem die Viskosität durch Zugabe von Additiven erhöht wird [114, 115]. So stellt Xu [115] eine Verdreifachung der Viskosität durch die Zugabe von 0,5 Gew.-% eines Polymers fest. Ein weiterer Ansatz ist die Zugabe von Tensiden zusammen mit dem Kohlendioxid, damit sich sofort nach der Injektion ein Schaum ausbildet [112]. In diesem Zusammenhang sind auch die oben genannten chemischen *EOR*-Prozesse aus dem *OTA*-Bericht [111] zu sehen, die ebenfalls die Zugabe von derartigen Additiven vorsehen, jedoch zu Wasser statt zu CO_2. Als Beispiel sei hier nur das so genannte Miszella- oder Mikroemulsions-Fluten durch Beimischung von Polymeren (Polyacrylamid, Polysaccharide [77]) und Tensiden genannt.
Eine Übersicht über die Thematik des *Viscous Fingering* gibt Stalkup [116]. Auch gibt es zahlreiche Versuche, die Verdrängung von Erdöl durch Kohlendioxid, insbesondere unter Berücksichtigung des *Viscous Fingering*, theoretisch zu beschreiben, um so Voraussagen treffen zu können, unter welchen Bedingungen beziehungsweise bei welchen Reservoirs die Anwendung dieser Methode Erfolg verspricht. Stellvertretend seien hier Arbeiten von Hahn et al. [117], Paterson [118], Orr et al. [109], Nakayama und Motogami [119] sowie de Wit et al. [120] genannt. Die Modellansätze zur mathematischen Beschreibung von EOR-Verfahren sind aufgrund der sehr verschiedenen Größen- und Strömungsverhältnisse verglichen mit einer Ölsaaten-Presse sicher nicht direkt auf die gasunterstützte Pressung übertragbar: So beträgt die typische Ölfließgeschwindigkeit in einem Reservoir in der Regel weniger als einen Meter pro Tag [77]. Außerdem findet keine gleichzeitige Volumenreduktion mit Flüssigkeitsabtrennung durch eine äußere Presskraft statt. Bezüglich des *Viscous Fingering* bei der tertiären Erdölförderung handelt es sich dort um einen makroskopischen Effekt, der aufgrund der grundlegend verschiedenen geometrischen Gegebenheiten bei der gasunterstützten Pressung nicht in identischer Weise auftritt. Nichtsdestotrotz ist mit Gasdurchbrüchen durch Einzelkapillaren und mit dem schnelleren Entleeren von Kapillaren größeren Durchmessers im Vergleich zu kleineren Kapillaren zu rechnen. Einige theoretische Ansätze zur Beschrei-

bung von *EOR*-Verfahren können also einen Beitrag zum Verständnis der Vorgänge bei der gasunterstützten Pressung liefern und sollten bei künftigen Bemühungen zur Modellierung derselben Berücksichtigung finden.

3.4.2 Filterkuchenentfeuchtung durch Anlegen einer Gasdruckdifferenz

Ein weiteres Gebiet, in dem der Verdrängungseffekt von Flüssigkeiten durch Gase ausgenutzt wird, ist die Filterkuchenentfeuchtung durch Anlegen einer Gasdruckdifferenz, über die NICOLAOU in [121] umfassend berichtet: Für den üblichen Fall, dass die kapillare Steighöhe deutlich über der Filterkuchenhöhe liegt, stellt er verschiedene in dem Gesetz von DARCY begründete Modelle vor, u.a. von SCHUBERT [122], welche die Berechnung des zeitlichen Entfeuchtungsverlaufs ermöglichen sollen. Dabei wird von anfänglicher Sättigung des Festbetts, einer konstanten angelegten Gasdruckdifferenz und laminarer Durchströmung ausgegangen. Allen Modellen sind vereinfachende Annahmen gemeinsam, von denen insbesondere die eines inkompressiblen Festbetts die Übertragung auf das Verfahren der gasunterstützten Pressung erschwert, handelt es sich bei diesem Verfahren doch um einen Kompressionsvorgang mit überlagerter Gasströmung. Auch stellt bei der gasunterstützten Pressung die Gasdruckdifferenz nicht das alleinige treibende Gefälle für die Öldrainage dar. Der durch Kompression entstehende Fluiddruck spielt eine mindestens ebenso große Rolle, so dass sich eine Berechnung der Öldrainage hier komplizierter darstellt. Der Kapillardruck hingegen spielt nach Abschnitt 3.3.1 (S. 51) während des Pressvorgangs eine untergeordnete Rolle.

3.5 Abschätzung der Abkühlung durch den Joule-Thomson-Effekt

Wie bei der Versprühung von inertgasbeladenen Flüssigkeiten kann es auch bei der gasunterstützten Pressung zu einer Abkühlung durch den JOULE-THOMSON-Effekt kommen (vgl. 2.3). Im Falle, dass bei der Anwendung der gasunterstützten Pressung in einer Schneckenpresse das Kohlendioxid direkt in den Presskuchen injiziert wird, beispielsweise über eine perforierte Schneckenwelle, und die Presse keine zusätzliche Druckkapselung besitzt, findet eine Entspannung des Gases in Richtung des Seihers statt. Inwieweit der genannte JOULE-THOMSON-Effekt dabei zu einer nennenswerten Abkühlung des Presskuchens und des Öls und damit zu einer Änderung dessen Stoffdaten führen kann, soll anhand einer überschlägigen Rechnung überprüft werden.
Dazu werden folgende Annahmen getroffen:

- Rapsöl, Presskuchen und Kohlendioxid haben zu Beginn der Entspannung dieselbe Mischungstemperatur ϑ_{Start}.
- Die Drosselung erfolgt adiabat zur Umgebung.
- Trotz der Einlösung von Kohlendioxid in Rapsöl können beide Komponenten getrennt voneinander betrachtet werden. Es wird eine verzögerungsfreie Auslösung und Entspannung des Kohlendioxids angenommen.

- Zwischen den beteiligten Komponenten findet ein idealer Wärmeübergang statt.
- Der Wärmeeintrag durch die Reibung im Inneren der Maschine kann während des Entspannungsvorganges unberücksichtigt bleiben. D.h. es wird von einer sehr kleinen axialen Entspannungszone ausgegangen. Über die Starttemperatur kann allerdings die Reibungswärme bis zum Austritt des Kohlendioxids berücksichtigt werden.
- Die Temperaturabsenkung wird auf Basis des thermischen Gleichgewichts der beteiligten Komponenten berechnet. Dabei wird der Presskuchen voll einbezogen unter der Annahme, dass sowohl die Entspannung des Kohlendioxids als auch der thermische Austausch mit dem Öl und dem Presskuchen bei Erreichen des Seihers abgeschlossen sind.
- Ein thermischer Austausch mit dem Pressengehäuse wird nicht berücksichtigt.

Es wird für die Abschätzung ein Anfangsölgehalt von 40 % und ein Restölgehalt von 0 % angenommen. Weiterhin wird von einem CO_2-Überschussfaktor von 2 ausgegangen[4]. Für Kohlendioxid wird das Stoffdatenmodell nach Span und Wagner [40] herangezogen. Für Rapsöl wird die temperaturabhängige Wärmekapazität nach Gleichung 3.15 bestimmt [123].

$$c_{p,\ddot{O}l}\left(\vartheta\right) = -4,8008 \cdot 10^{-3}\vartheta^2 + 1,4373 \cdot \vartheta + 1984,2 \tag{3.15}$$

Die Wärmekapazität des Presskuchens wird aus der Wärmekapazität der gesamten Saat 1,750 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg\ K}}$ [124] und dem aktuellen Ölgehalt unter Annahme einer linearen Superposition der Wärmekapazitäten des Öls und des feuchten Feststoffs bestimmt. Tabelle 3.1 zeigt beispielhaft die sich ergebenden Ausgleichstemperaturen unter Annahme verschiedener Anfangsdrücke und -temperaturen. Je höher der Anfangsdruck, desto stärker ist erwartungsgemäß

	100 °C	80 °C	60 °C
10 MPa	95 °C	73 °C	46 °C
20 MPa	78 °C	56 °C	25 °C
30 MPa	66 °C	42 °C	14 °C

Tabelle 3.1: Geschätzte Temperaturerniedrigung durch den Joule-Thomson-Effekt

die Abkühlung des Gemisches. Je niedriger die Anfangstemperatur, desto stärker kühlt sich die Mischung ab, da sich bei niedriger Temperatur größere Kohlendioxidmengen einlösen lassen und entsprechend die Gesamtmenge an Kohlendioxid, welches entspannt wird, größer ist. Bei 15 MPa und 60 °C wäre unter den getroffenen Annahmen mit einer Ausgleichtemperatur zwischen 25 °C und 46 °C zu rechnen. Es käme also zu einer deutlichen Abkühlung und damit verbundenen Viskositätserhöhung des Öls, die den Abfluss behindern kann. Diese Abschätzung spricht für die Ausführung einer Schneckenpresse mit Druckkapselung, so dass die Entspannung des Kohlendioxids erst außerhalb des Pressenkörpers stattfindet. Darüber hinaus sollte der Kohlendioxidüberschuss - auch im Sinne einer Reduktion der Betriebsmittelkosten - möglichst gering gehalten werden.

[4]Der Überschussfaktor bezieht sich auf die Menge Kohlendioxids, die sich bei den gegebenen Startbedingungen theoretisch in das Öl einlösen lässt. Der Kohlendioxidüberschuss soll den Stofftransport bei der kurzen Verweilzeit in der Schneckenpresse beschleunigen.

3.6 Abschätzung der Einlösedauer von Kohlendioxid in Öl

Um die durch Kohlendioxideinlösung bedingten Stoffdatenänderungen voll ausnutzen zu können, ist die Einhaltung einer Mindestkontaktzeit zwischen Öl und CO_2 notwendig. Einen Hinweis auf die Größenordnung der Mindestkontaktzeit kann die von Arendt [125] vorgenommene Messung der Einlösekinetik von CO_2 in Maiskeimöl an einem hängenden Einzeltropfen geben. Bei ca. 29 °C und 16,5 MPa ist bereits nach 60 Sekunden etwa 75 % der Sättigung eines Tropfens von etwa 3 mm Durchmesser erreicht, und spätestens nach 150 Sekunden ist das Öl vollständig mit Kohlendioxid gesättigt. Die technische Presstemperatur ist im Regelfall höher, was die Einlösung nochmals beschleunigt. Da Ölsaaten vor der Pressung in Schneckenpressen in der Regel mechanisch und thermisch vorkonditioniert und dabei hohe Aufschlussgrade erreicht werden (vgl. 3.1.2), sind die Transportwege des einzulösenden Kohlendioxids in das Öl sehr kurz, vorausgesetzt dass das Pressgut zum Zeitpunkt der CO_2-Zudosierung hinreichend permeabel ist. Für den diffusionslimitierten Einlösevorgang sind also vergleichbare oder sogar kürzere Sättigungsdauern als im oben genannten Experiment zu erwarten. Im Folgenden soll eine rechnerische Abschätzung der Einlösedauer mit vereinfachenden Annahmen durchgeführt werden:

- Zum Zeitpunkt der Zudosierung von Kohlendioxid ist, wie in den Versuchen beobachtet, die Feststoffmatrix noch so permeabel, dass das Gas schnell in das Festbett eindringt.
- Als geschwindigkeitsbestimmend wird daher der Schritt des Einlösens von Kohlendioxid in den Ölfilm angenommen.
- Eine zu erwartende intensive Vermischung der beiden Phasen während des Einströmvorgangs wird nicht berücksichtigt, obwohl diese möglicherweise bereits einen nennenswerten Beitrag zur Einlösung liefert.
- Es wird angenommen, dass der Transportwiderstand ausschließlich auf der Flüssigseite liegt und folglich die Einlösung durch das Eindiffundieren von Kohlendioxid in das Öl limitiert ist.
- Es wird von einem vollständigen Saataufschluss ausgegangen, so dass alles Öl in Form eines Ölfilmes in direktem Kontakt zum Kohlendioxid steht. Es wird kein zusätzlicher möglicher Transportwiderstand über Zellmembranen oder Zellwände berücksichtigt.
- Die Dicke des Ölfilms hängt von den geometrischen Gegebenheiten im Feststoff ab und ist nicht bekannt. Sie wird im Zuge einer Sensitivitätsanalyse variiert.

Die Vernachlässigung des Einströmvorganges im Hinblick auf die Förderung des Stoffaustausches führt zu einer Überschätzung der erforderlichen Einlösedauer. Wird allerdings bei geringen Filmdicken die für das Eindiffundieren erforderliche Dauer sehr kurz, so ist die für das Einströmen des Kohlendioxids benötigte Zeit nicht mehr vernachlässigbar. Hier wäre eine differenziertere Betrachtung unter Berücksichtigung der Festbettpermeabilität erforderlich. Die Vernachlässigung eines zusätzlichen Transportwiderstandes über die Zellmembran

kann zu einer Unterschätzung der Einlösedauer führen. Allerdings sind die Aufschlussgrade der vorkonditionierten Ölsaat tatsächlich sehr hoch (vgl. 3.1.2), und es ist zu erwarten, dass Kohlendioxid aufgund seiner geringen Viskosität die Zellmembranen sehr viel schneller durchdringt, als beispielsweise in intakten Zellen verbliebenes Öl während des Pressvorgangs nach außen gelangen kann.

Die Berechnung der Einlösedauer in Abhängigkeit von der Ölfilmdicke δ erfolgt nach dem Fickschen Gesetz unter Annahme eines ebenen Films, der einseitig Kontakt mit Kohlendioxid hat.

$$\dot{M}_{CO_2} = -D_{CO_2,\ddot{O}l} \cdot A \cdot \mathrm{grad}\rho_{CO_2} \quad , \tag{3.16}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten von Kohlendioxid in Öl $D_{CO_2,\ddot{O}l}$, der Kontaktfläche A und der Kohlendioxidpartialdichte im Öl ρ_{CO_2}. Wird ein Flächenelement $\Delta x \cdot \Delta z$ herangezogen und der Stofftransport ausschließlich senkrecht zur Grenzfläche in Richtung y betrachtet, so ergibt sich der Ausdruck:

$$\dot{m}_{CO_2} = -D_{CO_2,\ddot{O}l} \cdot \frac{\mathrm{d}\rho_{CO_2}}{\mathrm{d}y} \quad . \tag{3.17}$$

Es wird nun der Konzentrationsgradient im Ölfilm linearisiert und die zeitabhängige Kernphasenkonzentration $\bar{\rho}_{CO_2}$ eingeführt, die als Mittelwert zwischen Wandkonzentration und Grenzflächenkonzentration und damit als Konzentration an der Stelle $y = \delta/2$ definiert ist. An der Grenzfläche zwischen Öl und Kohlendioxid herrscht die Sättigungskonzentration $\rho_{CO_2}^{SAT}$

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{\mathrm{d}m_{CO_2}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\bar{\rho}_{CO_2}(t)}{\mathrm{d}t} \cdot \delta = D_{CO_2,\ddot{O}l} \cdot \frac{\rho_{CO_2}^{SAT} - \bar{\rho}_{CO_2}(t)}{\delta/2} \quad . \tag{3.18}$$

Integration vom Zeitpunkt 0 bis τ ergibt bei einer Anfangskonzentration von Kohlendioxid im Öl von null

$$\tau = \frac{\delta^2}{2 \cdot D_{CO_2,\ddot{O}l}} \ln\left(\frac{\rho_{CO_2}^{SAT}}{\rho_{CO_2}^{SAT} - \bar{\rho}_{CO_2}(\tau)}\right) \tag{3.19}$$

für die Abhängigkeit der Einlösedauer vom gewünschten Sättigungsgrad beziehungsweise

$$\frac{\bar{\rho}_{CO_2}}{\rho_{CO_2}^{SAT}} = 1 - \exp\left(-\frac{2\tau \cdot D_{CO_2,\ddot{O}l}}{\delta^2}\right) \tag{3.20}$$

für den Sättigungsgrad als Funktion der Zeit. Der Diffusionskoeffizient von Kohlendioxid in Öl wurde anhand von Messungen an Maiskeimöl von Jaeger [108] abgeschätzt: Für 80 °C und 35 MPa gibt er einen Wert von $7{,}3{\cdot}10^{-10}$ m^2/s für unendliche Verdünnung an. Dieser Wert kann mit Hilfe der Beziehung von Wilke und Chang [126] (vgl. Gl. 6.6) auf die hier betrachteten Bedingungen 60 °C und 15 MPa extrapoliert werden. Zusätzlich ist bekannt, dass sich der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Einlösung aufgrund der Viskositätsabnahme erhöht [108, 127]. Hier wurde ein Faktor aus Messergebnissen von Lockemann und Schlünder [127] für das System Ölsäure - Kohlendioxid bei unendlicher Verdünnung und bei Sättigungskonzentration gebildet, auf den extrapolierten Literaturwert für Maiskeimöl übertragen und so der mittlere Diffusionskoeffizient für den Einlösevorgang zu $1{,}3{\cdot}10^{-9}$m^2/s bestimmt. Werden die absoluten Werte von Lockemann und Schlünder betrachtet gelegt, so ergibt sich für Ölsäure ein mittlerer Wert von $1{,}9{\cdot}10^{-9}$m^2/s für 60 °C und 10 MPa. Der höhere Wert lässt sich dadurch erklären, dass es sich um eine freie Fettsäure und nicht

um ein Triglycerid handelt. Der aus [108] abgeleitete Wert ist somit plausibel und wird der Abschätzung der Einlösedauer von Kohlendioxid in Öl zugrunde gelegt.
Abbildung 3.18 zeigt die relative Sättigung des Ölfilms als Funktion der Zeit für ausgewählte Filmdicken. Abbildung 3.19 zeigt die erforderliche Einlösedauer für 80-prozentige und 99-prozentige Sättigung als Funktion der Filmdicke in einer doppeltlogarithmischen Auftragung.

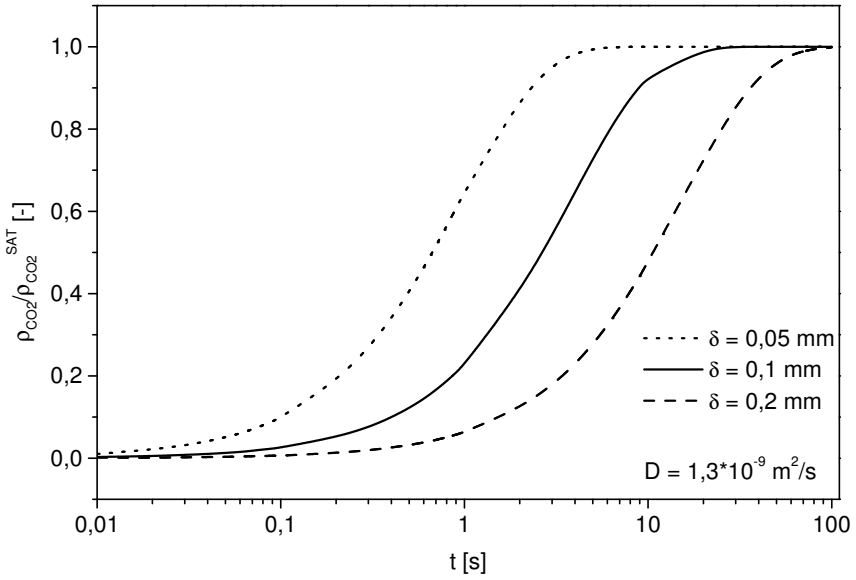


Abbildung 3.18: Relative Sättigung des Ölfilms als Funktion der Zeit

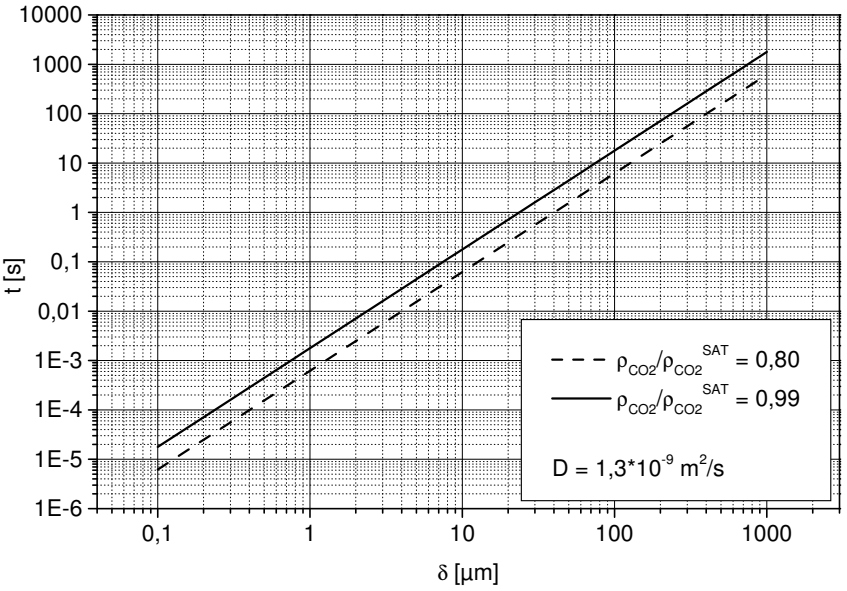


Abbildung 3.19: Erforderliche Einlösedauer als Funktion der Filmdicke δ

Aus Gleichung 3.19 ist ersichtlich, dass die Filmdicke quadratisch in die erforderliche Einlösedauer eingeht. Bei einer Filmdicke von 50 μm erfolgt eine 95-prozentige Einlösung in etwa 3 Sekunden. Bei derartig kurzen Einlösedauern wäre die zusätzliche Betrachtung der Einströmdauer sinnvoll. Möglicherweise führt der intensivere Stofftransport während des Einströmens in solchen Fällen schon zur nahezu vollständigen Sättigung. Bei der vierfachen Filmdicke beträgt die Dauer für eine 95-prozentige Einlösung bereits 46 Sekunden.
Die tatsächliche Dicke des Ölfilms in einer Schneckenpresse ist nicht bekannt, so dass hier keine quantitative Aussage möglich ist. Durch die intensive Durchmischung und das Wirken von Scherkräften ist davon auszugehen, dass sie variabel ist und dass der Stofftransport in der Flüssigphase gegenüber der hier dargestellten rein diffusiven Betrachtung begünstigt wird. Es wird davon ausgegangen, dass Filmdicken bis maximal 0,2 mm realistisch sind. Bei sehr geringen Filmdicken verlagert sich der Transportwiderstand auf den Einströmvorgang des Kohlendioxids in die Feststoffmatrix. Die Einlösung wird also durch die makroskopische Verteilung des Öls im Festbett bestimmt, welche wiederum durch die Mischvorgänge aufgrund der Schneckenbewegung positiv beeinflusst wird. Ein weiterer Grenzfall ist die Einlösung in die Ölphase bei einem sehr stark verdichteten und nahezu impermeablen Festbett, in dem sich das Öl diffusiv im gesamten Festbett verteilen muss. Hier können sehr lange Einlösezeiten erforderlich sein und der Grad der radialen Durchmischung des Feststoffs durch die Schnecken entscheidende Bedeutung erlangen.

4. Stoffdaten der eingesetzten Fluide

In diesem Kapitel sollen die für die verfahrenstechnischen Prozesse der gasunterstützten Pressung von Ölsaaten und der Sprühtrocknung von inertgasbeladenem Kaffeeextrakt relevanten Stoffdaten der beteiligten fluiden Phasen vorgestellt werden. Einführend wird auf den Viskositätsbegriff eingegangen und einige literaturbeschriebene Beispiele für die Untersuchung der Viskosität von gasgesättigten Lösungen genannt. Anschließend werden die Inertgase Kohlendioxid und Stickstoff, welche bei beiden Verfahrensbeispielen zum Einsatz kommen, mit ihren wichtigsten Eigenschaften vorgestellt. Die Stoffdaten von vegetabilen Ölen unter Einlösung von Kohlendioxid, welche der Literatur entnommen werden konnten, wurden bereits in Abschnitt 3.3.1 behandelt. Die Eigenschaften von konzentriertem Kaffeeextrakt wurden in eigenen, hier vorgestellten, Messungen untersucht.

4.1 Viskosität von inertgasbeladenen Flüssigkeiten

Da bei beiden betrachteten Verfahren die Viskosität beziehungsweise eine Reduktion der Viskosität eine zentrale Rolle spielt, sollen in diesem Abschnitt die Grundbegriffe der Viskosität erläutert und einige Literaturbeispiele für eine Viskositätsabsenkung durch Inertgaseinlösung genannt werden.
Die Viskosität eines Gases oder einer Flüssigkeit ist ein Maß für den inneren Widerstand, den die gegeneinander beweglichen Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle, Makromoleküle, kolloide Teilchen) jeder Deformation entgegensetzen [128]. Sie hängt von den intermolekularen Wechselwirkungen ab und kann für einen bestimmten Stoff eine Funktion der Parameter Druck, Temperatur, Schergefälle und Scherzeit sein. Die dynamische Viskosität ist dabei definiert als der Proportionalitätsfaktor zwischen Schubspannung τ und Schergefälle $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}$ einer infinitesimalen Flüssigkeitsschicht (siehe Gl. 4.1)

$$\tau = \eta \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z}, t \right) \cdot \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z} \quad . \tag{4.1}$$

Hängt die Viskosität weder von dem Schergefälle noch von der Scherzeit ab, so spricht man von einem Newtonschen Fluid (siehe Gl. 4.2).

$$\tau = \eta \cdot \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z} \quad . \tag{4.2}$$

Zu der Gruppe der Newtonschen Fluide zählen unter anderem Wasser, Lösungen niedermolekularer Stoffe, Luft sowie viele Öle und Gase. Lösungen von Makromolekülen und kolloide Dispersionen, wozu auch der Kaffeeextrakt zählt (vgl. 4.4.1), verhalten sich gemäß Dörfler [128] nur in niedrigen Konzentrationen wie ein Newtonsches Fluid. Das Viskositätsverhalten von solchen Systemen wird mit dem Begriff „Strukturviskosität“ zusammengefasst. In diesem Konzentrationsgebiet dominieren interpartikuläre Wechselwirkungen das rheologische Verhalten der Flüssigkeit. Für eine ausführliche Darstellung der dabei auftretenden Phänomene, insbesondere was konzentrierte Suspensionen betrifft, sei auf Dörfler [128],

Larson [129] und Windhab [130] verwiesen.
Es werden in der Literatur Viskositätsgesetze für Suspensionen für eine Schergeschwindigkeit $\equiv 0$ angegeben. So leitete Einstein folgendes Gesetz für eine Flüssigkeit, welche eine dispergierte Substanz in Form glatter, nichtsolvatisierter Kugeln in niedriger Konzentration enthält, ab [128]:

$$\eta_{rel} = 2,5 \cdot \Phi + 1 \quad . \tag{4.3}$$

Dabei ist η_{rel} der Quotient aus der dynamischen Viskosität der Mischung und der des Lösungsmittels[1] und Φ der Volumenbruch $\Phi = \frac{V_2}{V_1+V_2}$ mit V_2 dem Volumen der dispergierten Substanz und V_1 dem Volumen des Dispersionsmittels.
Kommt es bei höheren Konzentrationen zu hydrodynamischen Wechselwirkungen der Partikel, so ist die von Einstein postulierte Proportionalität der Viskosität zur Partikelkonzentration nicht mehr erfüllt. Guth und Süncha [128] schlagen einen quadratischen Term zur Berücksichtigung der Beeinflussung der Strömung durch die Kugeln vor:

$$\eta_{rel} = 2,5 \cdot \Phi + 14,1 \cdot \Phi^2 \quad . \tag{4.4}$$

Batchelor [129] postuliert alternativ:

$$\eta_{rel} = 2,5 \cdot \Phi + 6,2 \cdot \Phi^2 \quad . \tag{4.5}$$

Bei Suspensionen kann eher selten von sphärischen Partikeln ausgegangen werden. Eine allgemeine empirische Korrelation für Suspensionen liefern Krieger und Dougherty [131]:

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-[\eta]\Phi_m} \quad . \tag{4.6}$$

Φ_m ist dabei der Volumenbruch des suspendierten Feststoffs bei dichtester Packung und liegt für starre Kugeln bei 0,63 - 0,64. $[\eta]$ ist definiert als

$$[\eta] = \lim_{\Phi \to 0} \quad \frac{\eta - \eta_0}{\Phi \cdot \eta_0} \tag{4.7}$$

und wird auch als intrinsische Viskosität bezeichnet. Der Index 0 bezeichnet das Lösungsmittel beziehungsweise Dispersionmittel (Flüssigphase).
Der Nachweis einer Viskositätsminderung durch Einlösung von Inertgas für Kaffeeextrakt war ein wichtiges Ziel im Rahmen der Untersuchung der Inertgasbehandlung vor der Sprühtrocknung. Für Öle, Fettsäuren und Polymere ist eine solche Viskositätsminderung bereits gefunden worden:
Kuss und Golly [132] stellten bereits 1971 Untersuchungen zum Viskositäts-Druckverhalten von Flüssigkeiten mit eingelöstem Gas an. Als Flüssigkeiten wurden Squalan und Squalen verwendet, welche Rückschlüsse auf das Verhalten von Mineralölen zulassen sollten. Versuche bei Drücken bis 98 MPa ergaben eine Viskositätserniedrigung um etwa eine Zehnerpotenz. Dafür wurde der durch das eingelöste Gas vergrößerte zwischenmolekulare Abstand verantwortlich gemacht. In [133] wurde unter anderem die Viskosität des Systems Vitamin E - Kohlendioxid bei Drücken bis 40 MPa und Temperaturen bis 150 °C mit einem hochfrequenten Torsions-Schwingviskosimeter untersucht und dabei ein starker Viskositätsabfall bei Kohlendioxid-Sättigung im Bereich bis 15 MPa festgestellt. Lockemann

[1] Der Begriff Lösungsmittel bezeichnet im Zusammenhang mit Suspensionen die Flüssigphase, beinhaltet im Falle von Flüssigkaffee also auch den gelösten Anteil der Trockensubstanz.

und Schlünder [134] untersuchten die Viskosität Kohlendioxid-gesättigter Flüssigphasen bis 12 MPa und 20 °C über die Aufstiegsgeschwindigkeit von Gasblasen. Untersuchungen an Ölsäure, Methylmyristat und Methylpalmitat ergaben eine Viskositätserniedrigung um etwa eine Größenordnung gegenüber der Reinstoffviskosität bei Umgebungsdruck. Kashulines et al. [135] bestimmten die Viskosität von verschiedenen Kohlendioxid-gesättigten Lipiden mit einem Hochdruck-Kapillarviskosimeter und brachten diese mit der geweils gelösten Kohlendioxid-Menge in Zusammenhang. Sie untersuchten Ölsäure und Linolsäure bis 35 MPa bei 40 °C und 60 °C, die entsprechenden methylierten Derivate bis 17 MPa – ebenfalls bei 40 °C und 60 °C – und eine Mischung wasserfreier Milchfette bis 31 MPa bei 40 °C. Dabei wurde ebenfalls ein ausgeprägter Viskositätsabfall festgestellt. Die Ergebnisse konnten am zufriedenstellendsten mit der Grunberg-Gleichung [136] wiedergegeben werden. Diese Gleichung wurde ursprünglich für Gemischviskositäten von zwei Flüssigkeiten unter Atmosphärendruck entwickelt und wird bei Anwesenheit polarer Bestandteile empfohlen. Peter et al. [137, 138] untersuchten die Viskosität von Ölsäure, Pelargonsäure, Linolsäure, Valeriansäure, Öl-/Stearinsäure und Sojaöl nach Vorsättigung mit jeweils Kohlendioxid und Ethan. Sojaöl wurde ebenfalls mit Propan gesättigt. Dem eingelösten Gas wurde eine „strukturauflockernde Wirkung“ zugeschrieben, so dass es zu einer Viskositätsabsenkung kommt. Dabei wurde am Beispiel von Sojaöl die Wirkung der verschiedenen Gase verglichen: Der Effekt von Ethan war stärker ausgeprägt als von Kohlendioxid, die mit Abstand stärkste Wirkung jedoch wurde bei Verwendung von Propan festgestellt. Das heißt, größere Gasmoleküle haben eine stärkere Viskositätsabsenkung zur Folge. Allerdings wurde hier nur die Druckabhängigkeit und nicht der Einfluss der eingelösten Gasmenge betrachtet, die bei einem gegebenen Druck von der Art des Gases abhängt. Auch der Molekülgröße der Flüssigphase wird ein Einfluss bescheinigt: Unter Verwendung des gleichen Gases und gleicher Gasbeladung ist die Viskositätsabsenkung für die Fettsäuren stärker als für Sojaöl. Hobbie wies eine drastische Viskositätserniedrigung von Maiskeimöl unter Einlösung von Kohlendioxid nach [104] (siehe auch 3.3.1).

Auch im Bereich der Polymerverarbeitung können Gase zur Viskositätsminderung eingesetzt werden (Gasplastifizierung): Bae und Gulari [139] zeigten eine Viskositätsminderung durch Kohlendioxid an Polydimethylsiloxan bei Drücken bis 3 MPa.

Bislang ungeklärt ist das Verhalten von wässrigen Lösungen unter Einfluss einer Gaseinlösung. Bisher gibt es nur Untersuchungen für reines Wasser mit Kohlendioxideinlösung: Kumagai und Yokoyama [140] fanden eine leichte Viskositätserhöhung bei 0 °C und Drücken bis 30 MPa um etwa 10 bis 15 % bezüglich des Wertes ohne Gaseinlösung bei jeweils gleichem Druck. Marckmann erweiterte [141] diese Messungen auf 20 und 40 °C und fand dabei die gleiche Tendenz. Der größte Viskositätsanstieg findet dabei in dem Bereich statt, in dem sich das meiste Kohlendioxid bei Sättigung löst. Als Erklärung für das beobachtete Verhalten führte er an, dass bei erhöhten Drücken relativ viele Kohlendioxidmoleküle in dissoziierter Form vorliegen und starke Ionen-Dipolbindungen mit den Wassermolekülen ausbilden. Diese bringen eine Strukturverstärkung mit sich, welche sich in dem festgestellten Viskositätsanstieg auswirkt. Andere Ionen können jedoch auch strukturbrechend wirken.

4.2 Kohlendioxid

Kohlendioxid ist ein farbloses, geruchloses nicht brennbares Gas, welches in der Atmosphäre einen Volumenanteil von 0,03 % ausmacht. Es entsteht bei technischen Verbrennungen sowie bei Stoffwechselvorgängen von Lebewesen. Kohlendioxid wird in der überkritischen Hochdruck-Extraktion bevorzugt als unpolares Lösungsmittel eingesetzt: Es ist im Gegensatz zu organischen Lösungsmitteln nicht toxisch, chemisch inert und lässt sich durch Entspannen rückstandsfrei aus dem Produkt entfernen, wird dabei in industriellen Prozessen in der Regel zurückgewonnen und im Kreislauf geführt. Weiterhin ist Kohlendioxid leicht verfügbar, muss nicht eigens produziert werden und ist somit kostengünstig.
Wie aus Abbildung 4.1 hervorgeht, besitzt Kohlendioxid einen verhältnismäßig niedrigen kritischen Punkt, was ein weiterer Vorteil für die Anwendung als Lösungsmittel, unter anderem in der überkritischen Extraktion, ist. Als überkritisches Fluid vereinigt es vorteilhafte Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen: So ist die Dichte verhältnismäßig hoch, so dass eine gute Lösemittelkapazität erreicht wird. Die Viskosität ist niedrig wie bei einem Gas, was einen schnellen Stofftransport bewirkt. In der vorliegenden Arbeit wurde Kohlendioxid

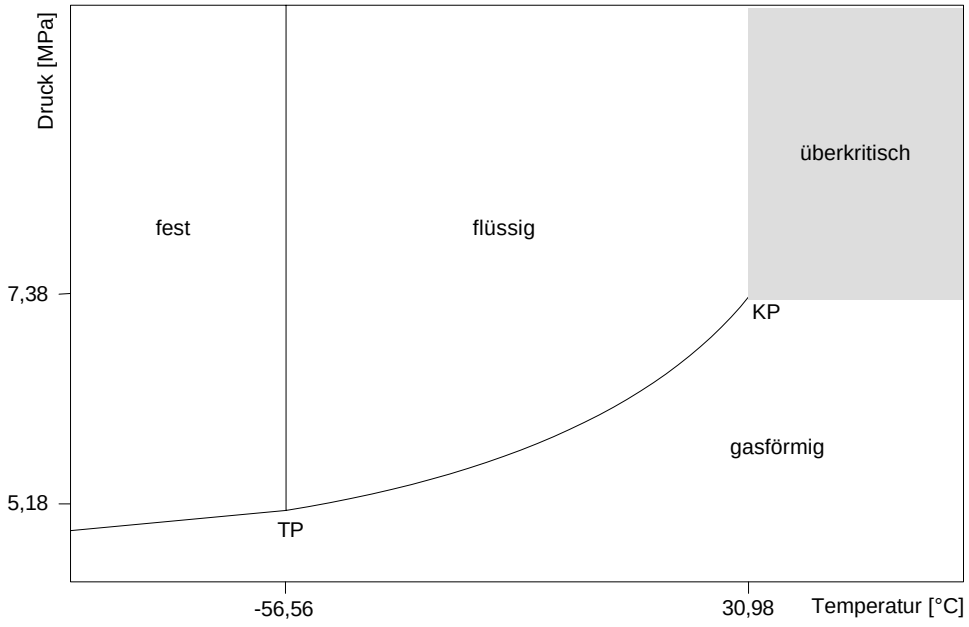


Abbildung 4.1: Phasendiagramm von Kohlendioxid

technischer Reinheit von den Firmen *Yara* und *Linde* verwendet.
Die thermodynamischen Eigenschaften von Kohlendioxid werden nach der Zustandsgleichung von Span und Wagner berechnet [40].
Die wichtigsten Stoffdaten von Kohlendioxid sind in Tabelle 4.1 gegeben [41].

Molare Masse	44,0098 kg/kmol
Gaskonstante	188,9241 J/kg K
Kritische Zustandsgrößen	
kritischer Druck	7,377 MPa
kritische Temperatur	30,98 °C
kritische Dichte	467,6 kg/m^3
Tripelpunktdruck	0,518 MPa
Tripelpunkttemperatur	-56,56 °C
Dampfdruck bei 20 °C	5,729 MPa

Tabelle 4.1: Stoffdaten von Kohlendioxid nach [41]

4.3 Stickstoff

Molekularer Stickstoff (lat. Nitrogenium) ist mit 78,09 % Volumenanteil beziehungsweise 75,53 % Gewichtsanteil Hauptbestandteil der Luft. Er ist für Lebewesen essentiell und wird durch Stickstofffixierung auf natürlichem Wege organisch gebunden. Die deutsche Bezeichnung Stickstoff beruht darauf, dass molekularer Stickstoff Flammen löscht/erstickt und dass Lebewesen in reinem Stickstoff ersticken.
Stickstoff ist nicht toxisch, verhält sich chemisch inert und wird aufgrund des niedrigen Siedepunktes von -196 °C als Kältemittel in der Kryotechnik eingesetzt. Stickstoff wird in Luftzerlegungsanlagen nach dem Linde-Verfahren aus Luft gewonnen.
Die charakteristischen Größen werden in Tabelle 4.2 genannt.

Molare Masse	28,0134 kg/kmol
Gaskonstante	296,80 J/kg K
Kritische Zustandsgrößen	
kritischer Druck	3,4 MPa
kritische Temperatur	-146,95 °C
kritische Dichte	314 kg/m^3
Tripelpunkttemperatur	-210 °C

Tabelle 4.2: Stoffdaten von Stickstoff nach [41]

4.4 Kaffeeextrakt

4.4.1 Zusammensetzung des Kaffeeextraktes

Es ist schwierig, eine allgemein gültige Zusammensetzung des Extraktes anzugeben. Zwar sind die Bestandteile im Allgemeinen identisch, jedoch hängt die Gewichtung der einzelnen Bestandteile von den Extraktionsbedingungen und damit der Gesamtausbeute ab. Weiterhin spielen die Coffea-Art, die Provenienz, die Anbaubedingungen und der Röstgrad eine Rolle

[142]. Die Angaben in Tabelle 4.3 für Kaffee mittleren Röstgrads entstammen der *Encyclopedia of food science, food technology and nutrition* [143].

Komponente	**Anteil in der gerösteten Bohne % der Trockenmasse**	**Anteil am Extrakt % der Trockenmasse**
Coffein	1,3	2,9
Trigonellin	1,0	2,2
Mineralien	4,5	9,3
Säuren		
Chlorogensäure	2,5	5,5
Chinasäure	0,8	1,8
Fettsäuren	1,6	3,5
Reduzierende Zucker	0,3	4,9
Polysaccharide	31,0	28,7
Lignin / Pektin	5,0	-
Proteine	10,0	12,2
Lipide	17,0	0,04
Bräunungsprodukte	25	28,9

Tabelle 4.3: Zusammensetzung von Kaffeeextrakt nach [143]

Das wasserlösliche Trigonellin ist ein Bitterstoff und gehört wie Coffein zu der Gruppe der Alkaloide. Ihm wird eine Karies-vorbeugende Wirkung nachgesagt. Chlorogensäure, ein Ester der Kaffeesäure und der Chinasäure, ist die im Kaffee am stärksten vertretene Säure. Die in der gerösteten Kaffeebohne enthaltenen Polysaccharide sind nur teilweise wasserlöslich, wobei die wasserunlöslichen Polysaccharide zu den Zellwandsubstanzen (Zellulose) der Kaffeebohne gehören. Lipide sind kaum wasserlöslich und entsprechend nur in vernachlässigbarer Menge im Kaffeeextrakt enthalten. Lignin ist ein phenolisches Makromolekül aus verschiedenen Monomerbausteinen. Es handelt sich dabei um einen festen, farblosen Stoff, der in die pflanzliche Zellwand eingelagert wird und dadurch die Verholzung der Zelle bewirkt (Lignifizierung). Pektine sind pflanzliche Polyuronide, welche unter bestimmten Bedingungen eine Gelbildung hervorrufen können. Vergleicht man die Zusammensetzung der gerösteten, trockenen Kaffeebohne mit der des trockenen Kaffeeextraktes, so fällt auf, dass zwar weder Lipide noch Lignine als wasserunlösliche Bestandteile im Extrakt vorhanden sind. Jedoch wird in der Perkolation ein gewisser Anteil an wasserunlöslichen Polysacchariden mit dem Flüssigkeitsstrom mitgerissen und gelangt in den Extrakt, was sich in einem geringen Anteil an Sedimenten im wiederaufgelösten Produkt bemerkbar macht. Wird der Kaffeeextrakt nun vor der Sprühtrocknung weiter eingedickt, üblicherweise auf 40 - 55 %, so nimmt der Anteil an ungelösten Bestandteilen zu, da für die verschiedenen Inhaltsstoffe die Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Es entsteht eine Suspension. Marckmann [141] ermittelte den Anteil an sedimentierenden Bestandteilen im Bereich von 5 - 50 % Trockensubstanzgehalt durch Abzentrifugieren (4000 rpm, 20 min). So ist bei dem in seiner Arbeit verwendeten Versuchsmaterial bei einem Trockensubstanzgehalt von 40 % ein Sedimentanteil von etwa 1,5 % bezogen auf den Gesamtextrakt und 4 % bezüglich der Trockenmasse zu erwarten. Aufgrund eines Gleichgewichtes zwischen gelösten und ungelösten Bestandteilen steigt der Sedimentgehalt bei steigendem Trockensubstanzgehalt.

4.4.2 Herstellung der Flüssigkaffee-Proben

Die Flüssigkaffee-Proben wurden durch Wiederauflösen von bereits sprühgetrocknetem Flüssigkaffee hergestellt. Für sämtliche Versuche stand sprühgetrockneter Löskaffee der Sorte *F/D Arabica* (Sorte 124) der Firma *DEK* (**D**eutsche **E**xtrakt **K**affee GmbH) zur Verfügung.

Bestimmung des realen Trockensubstanzgehaltes

Bei der Herstellung der jeweiligen Mischungsverhältnisse muss berücksichtigt werden, dass das Extraktpulver bereits eine gewisse Ausgangsfeuchte besitzt. Da sich diese im Laufe der Lagerung ändern und es während des Mischvorgangs zu einer Verdunstung von Wasser kommen kann, wird der reale Trockensubstanzgehalt jedes Ansatzes durch Eintrocknen einer Probe bestimmt. Es gibt verschiedene DIN-genormte Methoden, die sich bezüglich der Trocknungsdauer, dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und der Luftströmung unterscheiden. Diese Methoden liefern jeweils unterschiedliche Ergebnisse. Für sämtliche Versuche wurden die Kaffeeextrakt-Proben, wie von Marckmann [141] vorgeschlagen, 24 Stunden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet.

4.4.3 Phasengleichgewicht Kohlendioxid - Flüssigkaffee

Allgemein wird die maximale Beladung einer Flüssigkeit mit einem Gas als Löslichkeit bezeichnet. Diese ist eine Funktion der Temperatur und des Drucks. Die Bestimmung der Löslichkeit von Kohlendioxid in Kaffeeextrakt ist für die Versprühung nach Inertgaszufuhr von besonderer Wichtigkeit, um den Phasenzustand vor der Düse beziehungsweise die maximal mögliche Zudosierung bei gewünschter Einphasigkeit zu kennen. Weiterhin kann es aufgrund der starken Druckabhängigkeit der Löslichkeit bei Druckverlust über die Rohrleitung zu unerwünschter Auslösung und damit zu einer zweiphasigen Strömung kommen. Marckmann [141] ermittelte die Löslichkeit von Kohlendioxid in Kaffeeextrakt mit einem Trockensubstanz-Gehalt von 18,4 % und 37,9 % für 40 °C und 80 °C bei Drücken von 5,2 MPa bis 24 MPa. Diese Messungen waren im Rahmen dieser Arbeit für höhere Trockensubstanz-Gehalte zu erweitern.

Versuchsaufbau und -durchführung

Die Messung der Sättigungsbeladung von Kohlendioxid in Kaffeeextrakt unter erhöhten Drücken erfolgte hier nach der statischen Methode. Um eine mit Kohlendioxid gesättigte flüssige Phase zu erhalten, wurde ein Rührkessel (Fa. *Nova Werke AG*,) mit einem Inhalt von 5 l und einem maximalen Betriebsdruck von 30 MPa teilweise mit Kaffeelösung befüllt und anschließend mit Kohlendioxid bis zu einem bestimmten Druck beaufschlagt. Der Behälter war mit einem magnetisch betriebenen Rührer ausgestattet, um den Phasenkontakt zu intensivieren und so die Erreichung des Phasengleichgewichts zu beschleunigen. Darüber hinaus besaß er einen Heizmantel, um die Temperatur im Inneren stets konstant zu halten. Sämtliche Rohre und Armaturen waren beheizt und isoliert. Im Normalfall führt jede Probenahme zu einem Druckabfall, was wiederum eine Auslösung von Kohlendioxid

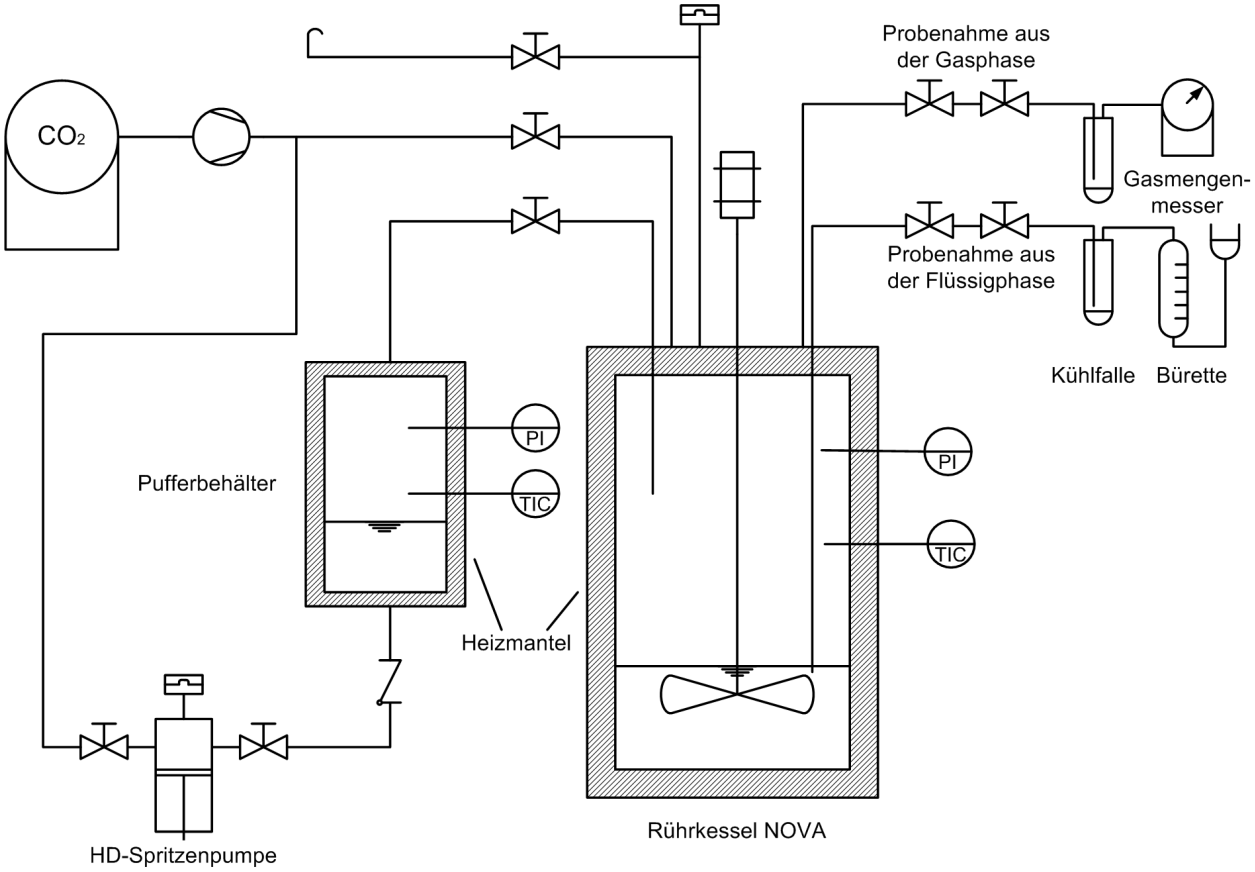


Abbildung 4.2: Phasengleichgewichtsapparatur

und damit eine Veränderung der Versuchsergebnisse bezüglich der Löslichkeit von Kohlendioxid in Kaffeeextrakt zur Folge hätte. Aus diesem Grunde wurde bei der verwendeten Versuchsapparatur (siehe Abb. 4.2) während der Probenahme der Druck mit Hilfe einer Hochdruck-Spritzenpumpe (Fa. *Thar*) konstant gehalten. Diese Pumpe war an einen ebenfalls temperierten 0,5-l-Pufferbehälter angeschlossen, welcher seinerseits mit dem Gleichgewichtsbehälter verbunden war. Der Pufferbehälter war wie der Rührkessel teils mit Kaffeeextrakt und teils mit Kohlendioxid gefüllt. Wurde nun eine Probe aus der Flüssigphase des Rührkessels genommen, so förderte die Spritzenpumpe automatisch genau die Menge an Kohlendioxid in den Pufferbehälter, die notwendig war, damit der Druck konstant blieb. Dieses Kohlendioxid perlte durch die Flüssigphase des Pufferbehälters und gelangte dann, vorgesättigt, in die Gasphase des Rührkessels, so dass das Gleichgewicht während der Probenahme so wenig wie möglich gestört wurde.
Die Probenahme erfolgte für die Flüssigphase über die in Abbildung 4.2 eingezeichnete Kombination aus Schließventil und Dosierventil. Die Flüssigphase gelangte durch einen Schlauch zu einer Kühlfalle, in der der Kaffeeextrakt aufgefangen wurde und das Kohlendioxid ausgaste. Dieses expandierte nun durch einen Schlauch zu einem System von zwei kommunizierenden Röhren. Das Gas verdrängte eine Wassersäule, so dass das verdrängte Volumen abgelesen werden konnte. Für eine Versuchsreihe, in der Gleichgewichtsversuche für jeweils bis zu vier Drücke durchgeführt wurden, wurden jeweils 2500 g Kaffeelösung angesetzt. Der größte Teil der Lösung wurde in den Rührkessel gegeben und der Rest (etwa 250 g) in den Pufferbehälter. Nach dem Verschließen des Rührkessels und des Pufferbehälters wur-

de nun nach Spülen des Behälters mit Kohlendioxid der gewünschte Druck mittels einer Hochdruckmembranpumpe (Fa. *Lewa*) aufgegeben. Um die Sättigung der flüssigen Phase zu gewährleisten, wurde bei einer Rührerdrehzahl von 144 U/min gerührt und nach etwa 24 h die erste Probe genommen. Nach drei Stunden wurde eine weitere Probe genommen, um die vollständige Sättigung der Flüssigphase zu bestätigen und diese Probenahme anschließend aufgrund der teilweise deutlichen Streuung (maximal 17 %) drei bis vier Male wiederholt. Nach jeder Probenahme wurde die Probe 24 Stunden bei 105 °C getrocknet. Aus der gewonnenen Trockensubstanz ließ sich aus dem bekannten Trockensubstanzgehalt der ursprünglichen Lösung die Flüssigkaffeemasse wie folgt bestimmen:

$$M_{FK} = \frac{\Delta M_{TS}}{w_{TS}} \quad . \tag{4.8}$$

Das Volumen des Kohlendioxids unter Versuchsbedingungen ergab sich aus der Differenz des verdrängten Wasservolumens, abzulesen an der Bürette, und des Volumens der flüssigen Phase der Probe:

$$V_{CO_2} = V_{gem} - V_{FK} \quad . \tag{4.9}$$

V_{FK} resultiert aus der ermittelten Flüssigkaffeemasse und der Dichte von Flüssigkaffee bei der gemessenen Umgebungstemperatur T_U:

$$V_{FK} = \frac{m_{FK}}{\rho_{FK}} \quad . \tag{4.10}$$

Die Dichten von Flüssigkaffee bei Umgebungsbedingungen können Abschnitt 4.4.5 entnommen werden. Die Masse des Kohlendioxids wird durch die folgende Gleichung berechnet:

$$M_{CO_2} = \rho_{CO_2}(T_U, P) \cdot V_{CO_2} \quad . \tag{4.11}$$

Dabei bezeichnet $\rho_{CO_2}(T_U, P)$ die Dichte des Kohlendioxids in der Bürette, also bei Umgebungstemperatur und dem Druck P innerhalb dieser Messröhre. Die Dichte wurde mit der Korrelation von Span und Wagner [40] bestimmt. Der Druck P setzt sich aus der Summe des Umgebungsdrucks P_U und des Drucks der Wassersäule in der Bürette P_{H_2O} zusammen:

$$P = P_U + P_{H_2O} \quad . \tag{4.12}$$

Ergebnisse

Abbildung 4.3 zeigt die Löslichkeit als CO_2-Beladung bezüglich des Wasseranteils über dem Trockensubstanzgehalt für 80 °C. In Abbildung 4.4 ist die Löslichkeit von Kohlendioxid in Flüssigkaffee, ebenfalls als Beladung bezüglich des Wasseranteils, über dem Systemdruck aufgetragen. Die Zahlenwerte für Trockensubstanzgehalte bis 40 % sind der Arbeit von Marckmann [141] entnommen. Eigene Untersuchungen wurden bei 50 %, 60 % und 70 % Trockensubstanzgehalt durchgeführt. Während der Messungen stellte sich heraus, dass die Auslösung des Kohlendioxids aus der Flüssigphase während der Probenahme, insbesondere bei höheren Trockensubstanzgehalten und damit Viskositäten, teils stark verzögert abläuft. Neben dem durch die hohe Viskosität bedingten Transportwiderstand kann ein Effekt der Adsorption von Kohlendioxid an Sedimente im Flüssigkaffee vermutet werden. Durch diesen Effekt sind die Messungen mit 50 % und 60 % Trockensubstanzgehalt verfälscht worden und

daher nicht in den Abbildungen 4.3 und 4.4 aufgeführt. Als Gegenmaßnahme wurde während der Probenahme bei der Messung mit 70 % Trockensubstanzgehalt der Probenahmeschlauch erwärmt, um ein vollständiges Ausgasen des Kohlendioxids zu erreichen.
Betrachtet man den Verlauf der Kohlendioxidsättigungsbeladung mit zunehmendem Trocken-

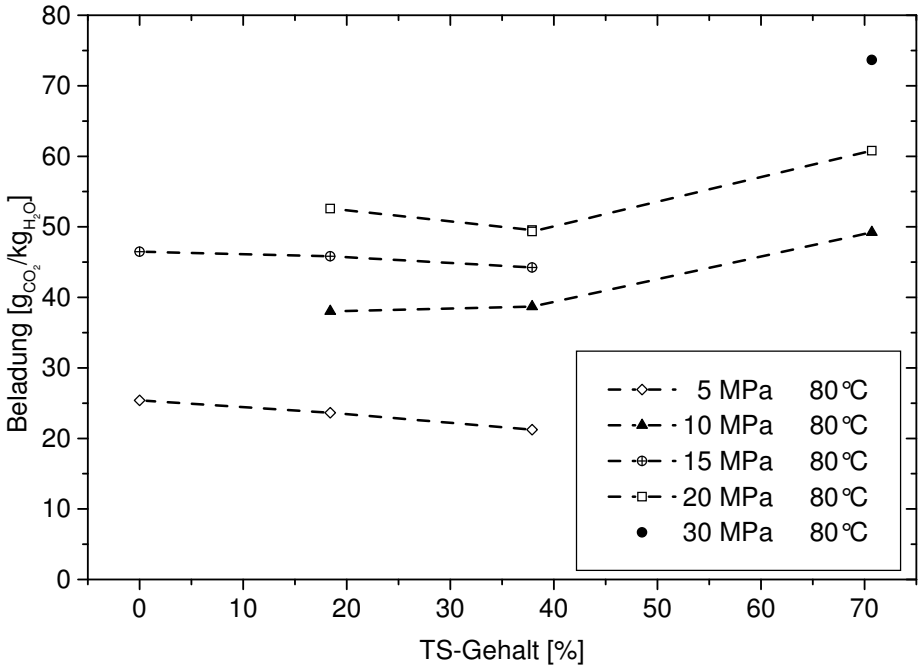


Abbildung 4.3: Löslichkeit von CO_2 in Flüssigkaffee als Funktion des Trockensubstanzgehaltes

substanzgehalt in Abbildung 4.3, so stellt man eine leichte Zunahme der Beladung fest. Bei einem Druck von 20 MPa und einer Temperatur von 80 °C macht diese eine Steigerung von etwa 25 % für Flüssigkaffee eines Trockensubstanzgehalts von 70 % im Vergleich zu reinem Wasser aus. Dass die Löslichkeiten bis 40 % scheinbar leicht abnehmen, ist dem bei geringeren Trockensubstanzgehalten recht schwachen Effekt der behinderten Auslösung des Kohlendioxids während der Probenahme zuzurechnen, welcher bei Marckmann [141] nicht berücksichtigt wurde. Die Tendenz der mit wachsendem Trockensubstanzgehalt ansteigenden Löslichkeit in den Wasseranteil bedeutet, dass sich die Trockensubstanz gegenüber dem Kohlendioxid nicht inert verhält. Denkbar ist in Übereinstimmung mit der beobachteten verzögerten beziehungsweise verhinderten Entlösung des Kohlendioxids eine Begünstigung der Einlösung durch Adsorptionseffekte an den mit wachsendem Trockensubstanzgehalt zunehmenden Anteil ungelöster, fester Bestandteile. Marckmann ermittelte diesen für 40 % Trockensubstanzgehalt zu 1,5 % bezüglich der Gesamtexraktmasse (vgl. Abschnitt 4.4.1). Bei einem Trockensubstanzgehalt von 70 % ist damit zu rechnen, dass der Anteil ungelöster Komponenten wesentlich höher ist, da einige Bestandteile bei hohen Konzentrationen ausfallen. Zur Unterstützung der Annahme der sorptiven Bindung des Kohlendioxids bliebe zu überprüfen, wie die Erhöhung der Löslichkeit mit dem Sedimentanteil korreliert .
Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, dass trotz des leichten Anstiegs der Löslichkeit bezüglich des Wasseranteils mit steigendem Trockensubstanzgehalt die Löslichkeit von Kohlendioxid bezogen auf die gesamte Flüssigphase bei steigenden Trockensubstanzgehalten abnimmt.

In Abbildung 4.4 ist deutlich die zu erwartende Steigerung der Löslichkeit mit dem Sy-

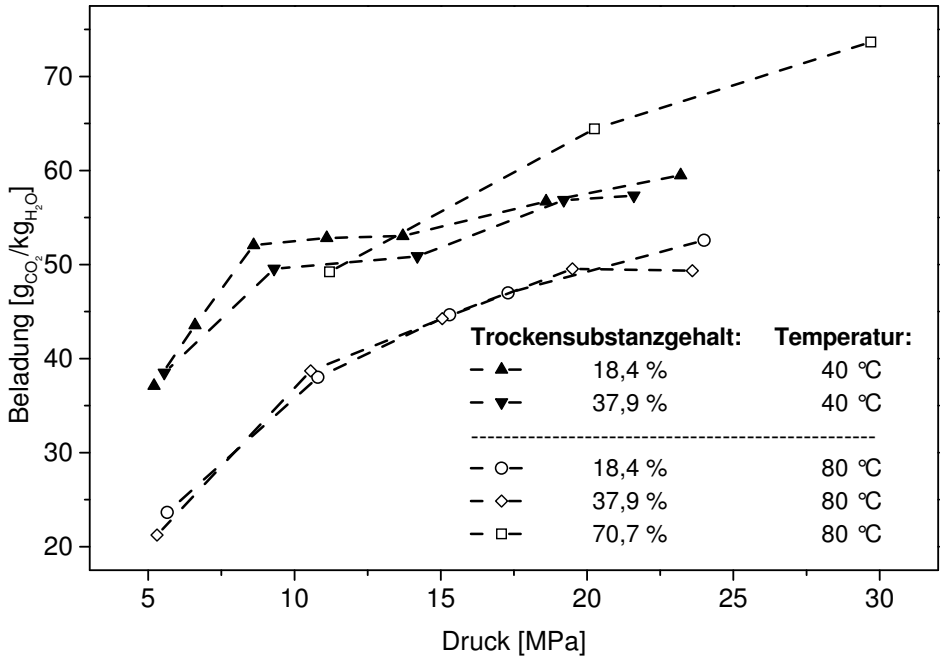


Abbildung 4.4: Löslichkeit von CO_2 in Kaffeeextrakt als Funktion des Drucks

stemdruck abzulesen. Aus den bei 40 °C aufgenommenen Kurven ist erkennbar, dass die Löslichkeit am stärksten zwischen 5 und 10 MPa ansteigt und die Kurve jenseits von 10 MPa verflacht. Bei 80 °C erfolgt der Anstieg gleichmäßiger.

4.4.4 Viskosität von Flüssigkaffee unter Einlösung von Kohlendioxid

Kapillarviskosimetrie

Für die Messung der Viskosität von Flüssigkaffee mit und ohne Vorsättigung mit einem Gas unter erhöhten Drücken wurde ein spezielles Hochdruck-Kapillarviskosimeter aufgebaut. Die Messung basiert auf dem Gesetz von HAGEN-POISEUILLES (siehe Gl. 3.8) für NEWTONsche Fluide bei laminarer Durchströmung eines Rohres mit kreisförmigem Querschnitt (vgl. 2.1.2). Wird diese Gleichung nach der dynamischen Viskosität umgestellt, so ergibt sich nach Gleichung 4.13 direkt die Berechnungsvorschrift für die Ermittlung der Viskosität aus der gemessenen Druckdifferenz bei vorgegebenem Volumenstrom.

$$\eta = \frac{\pi \cdot r_i^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \dot{V} \cdot l} \tag{4.13}$$

Zunächst war zu überprüfen, inwieweit die Annahme eines NEWTONschen Fluids gerechtfertigt ist. Darüber hinaus musste das Kapillarviskosimeter so konzipiert werden, dass der Druckverlust über die Kapillare klein gegenüber dem Systemdruck blieb. Anderenfalls würde es zu nicht vernachlässigbaren CO_2-Auslösungen und somit zu einer zweiphasigen Strömung

in der Kapillare kommen. Zu diesem Zweck waren der Kapillardurchmesser und die Kapillarlänge aufeinander abzustimmen, wobei die laminare Durchströmung eine weitere einzuhaltende Bedingung darstellte. Der Messbereich war am effektivsten durch Variation des Kapillarradius einzustellen, da dieser in der vierten Potenz eingeht. Die Kapillarlänge wurde auf 2000 mm festgelegt, um den Einfluss des Ein- und Auslaufwiderstands gegenüber der Rohrreibung zu minimieren. Nichtsdestotrotz wurde dieser über die Kalibrierung mit berücksichtigt.

Vorversuche zum Fließverhalten

Die Ausführungen in Abschnitt 4.1 geben Grund zu der Annahme, dass es sich bei Flüssigkaffee nur bis zu einer gewissen Konzentration um ein NEWTONsches Fluid handelt.
Es wurden daher Vorversuche an Flüssigkaffee bei Umgebungsbedingungen ohne eingelöstes Inertgas mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters (**A**dvances **R**heometric **E**xpansion **S**ystem 8, TA Instruments) durchgeführt. Für diese Vorversuche wurden Kaffeelösungen verschiedener Trockensubstanzgehalte von 20 % bis etwa 65 % verwendet. Je nach Konsistenz wurde eine Zylinder- oder eine Plattengeometrie gewählt. Bei jeder Probe wurde die Schergeschwindigkeit variiert, um eine eventuelle Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate zu ermitteln. Die Anwesenheit von Partikeln als zweite Phase wurde im Zusammenhang mit der Viskositätsmessung vernachlässigt.
Aus den Viskositätskurven als Funktion der Scherrate ergab sich, dass sich Flüssigkaffee unter Umgebungsbedingungen bis zu einem Trockensubstanzgehalt von etwa 45 % NEWTONsch verhält, wenn von leichten Schwankungen im Bereich sehr niedriger Scherraten abgesehen wird. Bei Trockensubstanzgehalten-Gehalten ab 54 % war eine Erniedrigung der Viskosität mit steigenden Scherraten über den gesamten Messbereich zu beobachten. Flüssigkaffee weist bei hohen Konzentrationen also strukturviskoses Verhalten auf, das durch die räumliche Anordnung der Partikel in Schichten und Fäden bei höheren Scherraten bedingt ist [144].
Es ist zu erwarten, dass sich diese Grenze zwischen NEWTONschem und strukturviskosem Verhalten bei erhöhten Temperaturen aufgrund der stärkeren BROWNschen Teilchenbewegung zu höheren Trockensubstanzgehalten verschiebt. Zudem nimmt die Viskosität insgesamt ab. Die hier bei Raumtemperatur durchgeführten Untersuchungen stellen den ungünstigsten Fall dar.

Vorversuche zur Schaumbildung

Hintergrund dieser Untersuchungen war die Fragestellung, inwieweit es beim Vorsättigen von Kaffeelösung durch Umpumpen und Hindurchleiten des Kohlendioxids durch den Flüssigkaffee zu Schaumbildung kommt. Dies ist für die Viskositätsmessungen im Kapillarviskosimeter von großer Bedeutung, denn es musst vermieden werden, dass während der Messung eine Zweiphasenströmung in der Kapillare auftritt. Die Tatsache, dass das Anrühren der Kaffeelösung unter Umgebungsbedingungen zu einer teils starken Schaumbildung führte, warf die Frage nach dem Verhalten unter Hochdruck-CO_2-Atmosphäre auf. Es wurde daher der Vorsättigungskreislauf des nachfolgend beschriebenen Kapillarviskosimeters (vgl. Abb. 4.5) nachgebildet, wobei der Vorlagebehälter durch eine Hochdrucksichtzelle ersetzt wurde. Die

Sichtzelle wurde zunächst mit Flüssigkaffee befüllt und anschließend verschlossen. Dann wurde nach mehrmaligem Spülen mit Kohlendioxid der gewünschte Druck mit Hilfe einer Hochdruckmembranpumpe (Fa. *Lewa*) aufgebracht. Anschließend wurde mittels einer Hochdruck-Umwälzpumpe (Fa. *Micropump*) Kohlendioxid oben aus der Sichtzelle abgezogen und von unten wieder zugeführt. Durch das in der Flüssigphase aufsteigende Kohlendioxid konnte über das Sichtfenster ein leichtes Brodeln an der Grenzfläche Kaffee-CO_2, jedoch kein Schaumzuwachs mit der Zeit beobachtet werden. Es wurden Versuche bei 50 °C und 70 °C bei Drücken zwischen 5 MPa und 20 MPa und einem TS-Gehalt von 38 % durchgeführt. Das Kohlendioxid wurde jeweils eine Stunde umgewälzt, anschließend die Pumpe abgeschaltet. In allen Fällen fiel der Schaum, beziehungsweise die brodelnde Oberfläche fast augenblicklich in sich zusammen, und es entstand eine glatte Phasengrenzfläche. Für die Viskositätsmessungen war also eine Beeinträchtigung durch Schäumen des Flüssigkaffees bei der Vorsättigung auszuschließen.

Versuchsaufbau und -durchführung der Viskositätsmessungen

Das Funktionsprinzip des für die Viskositätsmessungen aufgebauten Hochdruck-Kapillarviskosimeters soll anhand des nachfolgenden Fließbildes (Abb. 4.5) verdeutlicht werden. Der

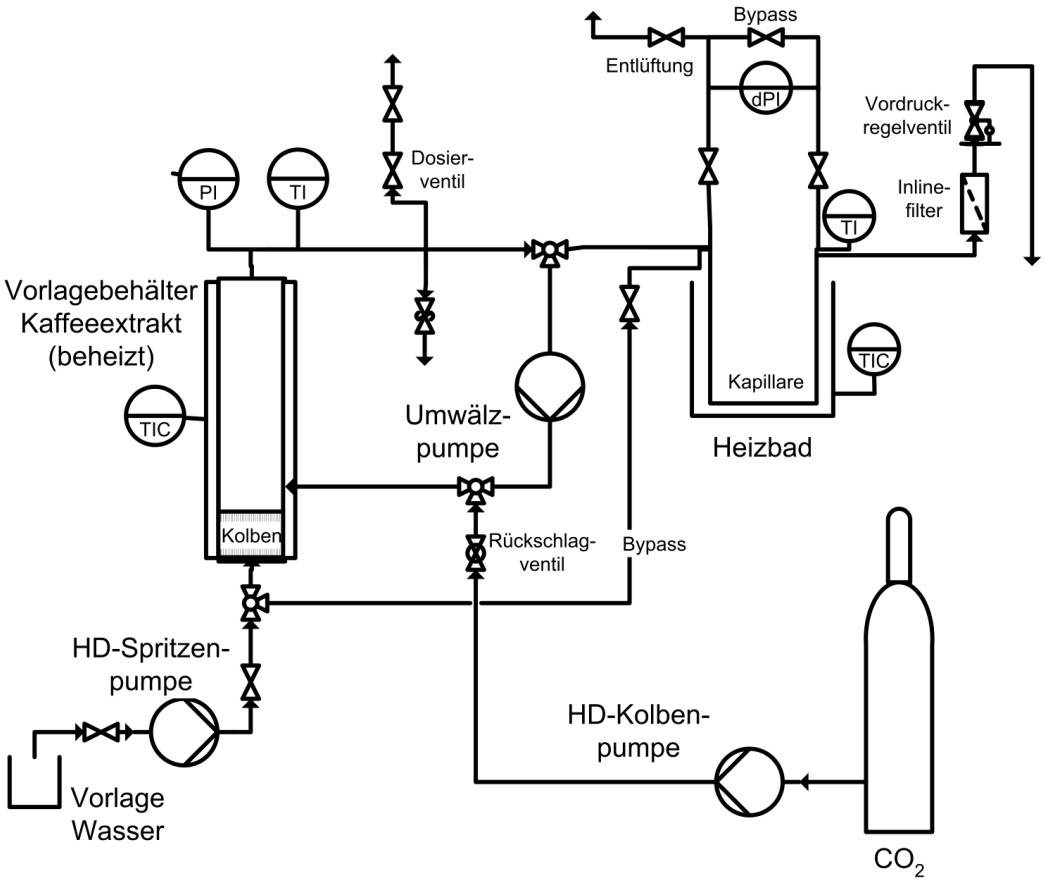


Abbildung 4.5: Fließbild des Kapillarviskosimeters

Vorlagebehälter verfügte über ein Kolbensystem, welches die Medien Wasser und Flüssigkaffee voneinander trennte. Der Volumenstrom, der mit einer Hochdruckspritzenpumpe (Fa.

Isco, 260 D) genau eingestellt werden konnte, wurde mittels des beweglichen Kolbens auf das im Vorlagebehälter befindliche Versuchsmedium übertragen.
Zunächst wurde der Vorlagebehälter etwa zu 3/4 mit Flüssigkaffee befüllt, während sich der Kolben in der eingezeichneten, unteren Position befand. Die Füllhöhe war ein Kompromiss zwischen möglichst guter Ausnutzung des zur Verfügung stehenden nutzbaren Volumens für die Flüssigphase und der Vermeidung des Flutens des Vorlagebehälters durch das während der Vorsättigung von unten nach oben strömende Kohlendioxid. Anschließend wurde der Behälter über eine Doppelkolbenpumpe (*Maximator* MSF 111) mit Kohlendioxid befüllt.
Nach der Befüllung des Behälters mit Kaffeelösung und CO_2 fand die Gleichgewichtseinstellung statt, deren Dauer in erster Linie von Temperatur und Trockensubstanzgehalt abhing. Um den Stofftransport des CO_2 in die Flüssigphase zu beschleunigen, war eine Hochdruck-Umwälzpumpe (Fa. *Micropump*) angeschlossen, die oben am Vorlagebehälter CO_2 abzog und unten wieder zuführte, was zu einer intensiven Vermischung beider Phasen führte. Der durch die Einlösung hervorgerufene Druckabfall wurde durch Nachfördern von CO_2 ausgeglichen. Bei dem verhältnismäßig kleinen vorhandenen CO_2-Polster konnte davon ausgegangen werden, dass sich das System im Gleichgewicht befand, sobald der Druck konstant blieb. Aufgrund des intensiven Stofftransports konnte das Gleichgewicht i.d.R. in weniger als 2 Stunden erreicht werden.
War das Gleichgewicht erreicht, wurde der Umwälzkreislauf abgesperrt und zunächst das überschüssige Kohlendioxid über ein Feindosierventil vorsichtig abgelassen, um zu verhindern, dass sich bei der anschließenden Durchströmung der Kapillare eine Zweiphasenströmung ausbildete. Bei diesem Vorgang musste ein konstanter Systemdruck sichergestellt werden, da sich sonst zuvor eingelöstes CO_2 wieder aus dem Kaffeeextrakt auslösen könnte. Dies wurde mit der Hochdruckspritzenpumpe (Fa. *Isco*) erreicht, die im Druckhaltemodus automatisch eine entsprechende Menge Wasser nachförderte.
Zu Beginn der eigentlichen Messung verblieb die Hochdruckspritzenpumpe zunächst im Druckhaltemodus, um einen Druckabfall durch Öffnen des Ventils zur Kapillare hin während des Anfahrvorgangs zu vermeiden. Zusätzlich wurden die Rohrleitung und die Kapillare vor Versuchsbeginn über den Bypass mit Wasser gefüllt, um das kompressible Volumen so gering wie möglich zu halten. War das Ventil vollständig geöffnet, konnte die Spritzenpumpe in den Volumenstrom-Modus umgeschaltet werden, und der Systemdruck wurde durch das vorher auf den Sättigungsdruck eingestellte Vordruckregelventil (Fa. *Tescom*) gehalten. Es konnten nun in einem Versuch nacheinander mehrere Volumenströme eingestellt werden. Wenn jeweils stationäre Bedingungen erreicht waren, wurde der zugehörige Wert des Differenzdrucks über die Messstrecke abgelesen. Durch das Einstellen verschiedener Volumenströme konnte immer die Bedingung des NEWTONschen Fließverhaltens überprüft werden.
Bei Flüssigkaffee musste beachtet werden, dass dieser nicht zu lange im Vorlagebehälter ruhen durfte, da mit der Zeit unlösliche Partikel sedimentieren könnten, wodurch ein Viskositätsgradient im Behälter erzeugt würde. Im Falle der Kohlendioxid-Vorsättigung konnte davon ausgegangen werden, dass Partikel aufgrund der Umwälzung der Gasphase in der Schwebe gehalten wurden. Nach Abschalten der Umwälzpumpe musste der Versuch so schnell wie möglich angefahren werden. Bei Verwendung von reinem Flüssigkaffee ohne Inertgaseinlösung war die Vorbereitungszeit des Versuchs von der Befüllung des Vorlagebehälters bis zum Anfahren möglichst kurz zu halten. Bei einer angenommenen Partikelgröße des Sediments von 50 μm ist mit einer Sedimentationsgeschwindigkeit von maximal 1,5 mm/min zu rechnen.

Die Temperierung des Kaffeeextraktes geschah über die Beheizung des Doppelmantel-Vorlagebehälters mit einem Heizbad und eine elektrische Beheizung der Rohrleitungen. Zusätzlich war die aufgewickelte Kapillare in ein Heizbad eingehängt.
Mögliche Fehlerquellen bei der Versuchsdurchführung sind:

- Ungleichmäßigkeiten in der Temperierung zwischen Vorlagebehälter und Kapillare,
- Ungleichmäßiger Lauf des Kolbens im Zylinder, insbesondere bei hohem Trockensubstanzgehalt,
- Druckabfall beim Anfahrvorgang,
- Leckageströme,
- Viskositätsgradient über den Vorlagebehälter durch Sedimentation,

Ein möglicher Fehler durch einen Druckabfall und eine damit verbundene Auslösung von Kohlendioxid während des Anfahrens konnte weitgehend vermieden werden, indem während des Anfahrens ein etwas höherer Systemdruck als während der Vorsättigung eingestellt wurde. Versuche, bei denen es dennoch zu einem nennenswerten Einbruch des Drucks kam, wurden nicht gewertet.
Nachdem zunächst ein vorhandener Kolben, der über zwei O-Ringe gedichtet war, für die Trennung von Wasser und Flüssigkaffee im Kolbenvorlagebehälter verwendet wurde, konnten die Druckschwankungen während der Messungen durch die Neukonstruktion eines geeigneteren Kolbens mit Führungsring aus Weichmetall und doppelt wirkendem Kolbengleitring (Typ K8) deutlich reduziert werden. Die Auswahl der Kapillaren und Volumenströme erfolgte so, dass die Differenzdrücke über die Kapillare in jeder Messreihe einen Bereich zwischen 0,1 MPa und 0,4 MPa abdeckten. Damit sollte ein Kompromiss aus möglichst geringem Messfehler und einer möglichst geringen Kohlendioxidauslösung durch den Druckabfall in der Kapillare erzielt werden. Demgegenüber betrug mit dem optimierten Kolben-Zylinder-System die Amplitude der Differenzdruckschwankungen maximal 0,01 MPa, also 2,5 % bis maximal 10 % des angezeigten Differenzdrucks. Bei jedem eingestellten Volumenstrom wurden nach Erreichen eines stationären Zustandes die Differenzdruckwerte über einen Zeitraum aufgezeichnet und gemittelt. Der maximale Fehler lässt sich mit 5 % beziffern. Tatsächlich muss der durch Druckschwankungen verursachte Fehler geringer sein, da die Viskosität aus einer Anpassung der Berechnungsgleichung an die Druckverluste bei allen in einer Versuchsreihe verwendeten Volumenströmen und nicht aus Einzelmesspunkten ermittelt wurde. Wiederholungen der Messreihen zeigten größtenteils eine gute Reproduzierbarkeit. Offensichtlich durch Artefakte wie zum Beispiel Leckageströme oder Viskositätsgradienten im Vorlagebehälter (bei Messungen ohne Gaseinlösung) hervorgerufene Fehlmessungen wurden nicht ausgewertet.

Kalibrierung des Kapillarviskosimeters

Eine Kalibrierung des Kapillarviskosimeters war aus folgenden Gründen notwendig: Zum einen gilt die Berechnungsvorschrift für die Viskosität nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille (vgl. Gl. 4.13) für ideale Verhältnisse, zusätzliche Strömungswiderstände durch Querschnittserweiterungen oder -verengungen sind nicht berücksichtigt. Zum anderen ist aus Tabelle 4.4

Nominalmaß AD × ID (" × mm)	ID [mm]
1/16" × 0,5	0,49 ± 0,05
1/16" × 0,76	0,75 ± 0,05
1/16" × 1	1 ± 0,05
1/8" × 2	2 ± 0,05

Tabelle 4.4: Geometrische Spezifikationen der verwendeten Kapillaren

mit den Spezifikationen der verwendeten Kapillaren (Fa. *CS Chomatographieservice GmbH*) ersichtlich, dass es beim Kapillarinnendurchmesser teils erhebliche Fertigungstoleranzen gibt. Der tatsächliche Innendurchmesser konnte erst durch eine Kalibrierung ermittelt werden.
Die HAGEN-POISEUILLE-Gleichung lässt sich unter Einbeziehung des summarischen Ein- und Auslaufwiderstands ζ gemäß Gleichung 4.14 erweitern:

$$\Delta P = \frac{64}{Re}\frac{l}{d}\frac{\rho}{2}\bar{v}^2 + \zeta\frac{\rho}{2}\bar{v}^2 = \left(\frac{64}{Re}\frac{l}{d} + \zeta\right)\frac{\rho}{2}\bar{v}^2 \quad . \tag{4.14}$$

l bezeichnet die Kapillarlänge, d den Innendurchmesser, $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit, ζ den summarischen Widerstandsbeiwert und ρ die Fluiddichte. Die Viskosität ist hier implizit in der REYNOLDSzahl $\mathrm{Re} = \frac{\bar{v}\cdot d\cdot\rho}{\eta}$ enthalten und muss iterativ ermittelt werden.
Bei der Kalibrierung sind für jede Kapillare der Widerstandsbeiwert ζ und der Rohrinnendurchmesser anzupassen. Um eine höchstmögliche Genauigkeit zu erzielen, wurde jede Kapillare sowohl bei unterschiedlichen Volumenströmen als auch mit verschiedenen Viskositäten vermessen. Dazu wurden Wasser-Glycerin-Mischungen in verschiedenen Verhältnissen verwendet, deren Viskositätsdaten aus der Literatur bekannt sind [145, 146].

Ergebnisse

In keinem Versuch ließ sich eine Abhängigkeit der aus den Messdaten Volumenstrom und Differenzdruck berechneten Viskosität von der Durchströmgeschwindigkeit feststellen. Die getroffene Annahme des NEWTONschen Verhaltens war also bei den betrachteten Parameterkombinationen gerechtfertigt. Es wurden keine Versuche mit pastösem Material durchgeführt: So wurden zum Beispiel keine Messungen bei hohen TS-Gehalten und gleichzeitig niedrigen Temperaturen durchgeführt.

Im Folgenden werden die erzielten Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit, Druckabhängigkeit und Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt der Viskosität für CO_2-gesättigte Kaffeelösung und Flüssigkaffee ohne CO_2-Einlösung vorgestellt. Zunächst ist festzustellen, dass tatsächlich ein Effekt der Viskositätsminderung nach Einlösung von Kohlendioxid auftritt. Das Ausmaß dieses Effekts hängt von den Betriebsbedingungen Druck und Temperatur sowie vom Trockensubstanzgehalt ab.
Als Standardbedingungen wurden folgende Parameter gewählt:

- Temperatur = 60 °C,
- Druck = 20 MPa,

- Trockensubstanzgehalt = 40 %.

Abbildung 4.6 zeigt die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur bei 20 MPa und 40 % Trockensubstanzgehalt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Temperatureinfluss auf

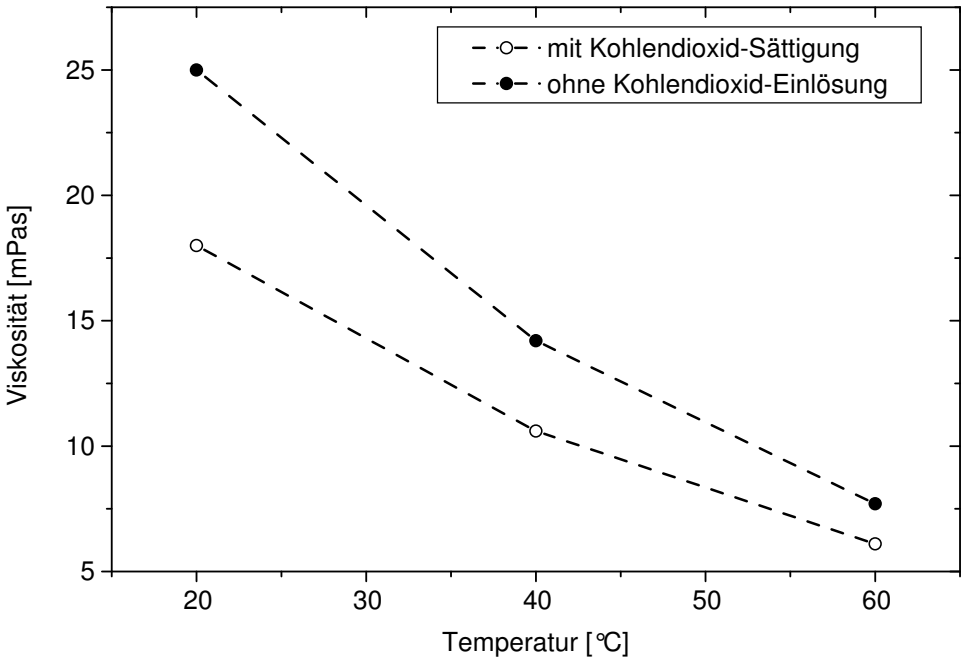


Abbildung 4.6: Viskosität von Flüssigkaffee bei 40 % TS und 20 MPa mit und ohne Kohlendioxideinlösung

die Viskosität unter diesen Bedingungen deutlich stärker ausfällt als der Einfluss der Kohlendioxideinlösung. Wie aus den Untersuchungen des Einflusses des Trockensubstanzgehaltes zu erkennen ist (vgl. Abb. 4.8), ist bei dem als Standart ausgewählten TS-Gehalt von 40 % der Einfluss von Kohlendioxid ohnehin recht gering verglichen mit höheren Trockensubstanzgehalten. Für den Prozess der Sprühtrocknung lässt dieses Ergebnis darauf schließen, dass sich zumindest im Hinblick auf die Minderung des Druckverlustes eine Zudosierung von Kohlendioxid bei moderaten Trockensubstanzgehalten nicht lohnt, zumal mit geringen Temperaturerhöhungen schon deutlich größere Effekte erzielt werden können. Bezüglich der Druckabhängigkeit der Viskosität mit und ohne Kohlendioxidsättigung (Abb. 4.7) ist zu beachten, dass die Änderung des Betriebsparameters Druck bei mit Kohlendioxid gesättigter Lösung gleichzeitig eine Änderung der Kohlendioxidbeladung impliziert. Die Viskosität von Flüssigkaffee ohne Kohlendioxid ist vom Systemdruck nahezu unbeeinflusst. Es wurde aufgrund der mit dem Systemdruck zunehmenden Kohlendioxideinlösung ein Einfluss des Drucks auf die Viskosität der gesättigten Lösung erwartet, da angenommen wurde, dass die Viskositätserniedrigung von der Menge des eingelösten Kohlendioxids abhängt. Dies lässt sich anhand der Druckabhängigkeit jedoch nicht bestätigen: Bei 3 MPa löst sich im Wasseranteil nur etwa ein Drittel der Kohlendioxidmenge, die sich bei 25 MPa einlöst. Dennoch ist die Viskositätserniedrigung bei beiden Drücken etwa gleich. Im Hinblick auf die Prozessführung bedeutet dies, dass verhältnismäßig niedrige Systemdrücke ausreichend sind, um einen viskositätsmindernden Effekt zu erzielen. So lassen sich sowohl der energetische als auch der

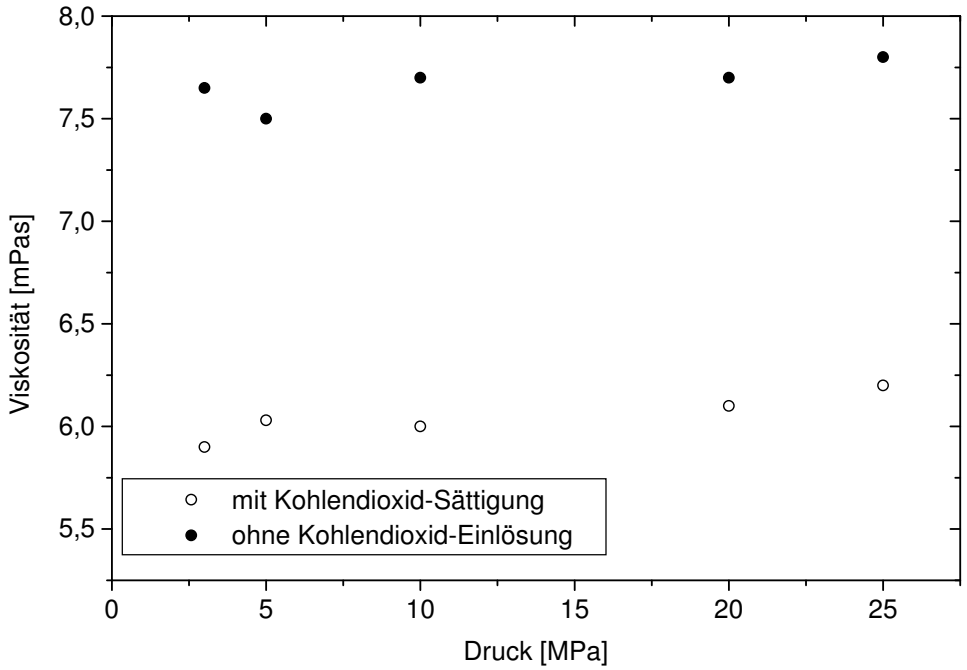


Abbildung 4.7: Viskosität von Flüssigkaffee bei 40 % TS und 60 °C mit und ohne Kohlendioxideinlösung

apparative Aufwand beschränken.

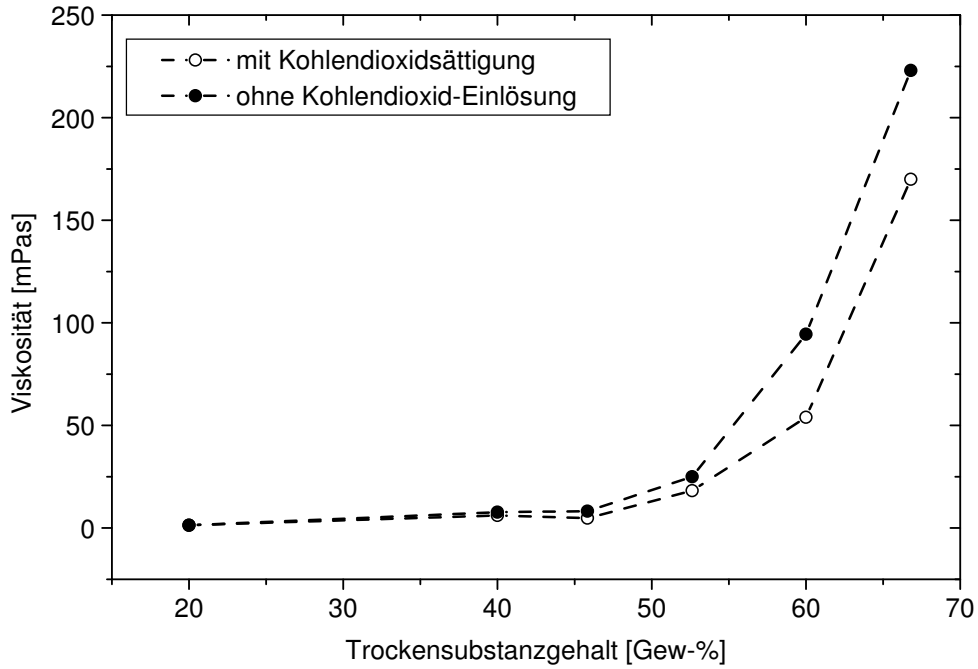


Abbildung 4.8: Viskosität von Flüssigkaffee bei 20 MPa und 60 °C mit und ohne Kohlendioxideinlösung

Abbildung 4.8 zeigt die Messwerte für die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität. Die Viskosität des reinen Flüssigkaffees steigt mit dem Trockensubstanzgehalt exponentiell an.

Ein besonders starker Anstieg ist bei einem Trockensubstanzgehalt von 50 % bis 55 % zu verzeichnen. Bezüglich des Einflusses des eingelösten Kohlendioxids ist deutlich zu erkennen, dass sich der Effekt der Viskositätsminderung am deutlichsten bei hohen Trockensubstanzgehalten auswirkt. So konnte bei einem Druck von 20 MPa und einer Temperatur von 60 °C eine Viskositätsabsenkung um etwa 50 % bei einem Trockensubstanzgehalt von 60 % festgestellt werden. Bei einem Trockensubstanzgehalt von 20 % hingegen tritt kaum ein Effekt auf, und bei reinem Wasser kommt es sogar zu einer leichten Viskositätserhöhung bei Einlösung von Kohlendioxid [141]. Die Verringerung der Viskosität durch Kohlendioxideinlösung muss also auf einer Beeinflussung der Partikel-Partikel-Interaktionen sowohl der gelösten als auch der ungelösten Trockensubstanz beruhen und kann nicht in einer Erniedrigung der Viskosität der reinen Flüssigphase (Lösemittelviskosität) begründet sein.

Die Tatsache, dass die Viskosität von reinem Flüssigkaffee ab etwa 50 % besonders stark ansteigt und der Effekt der Kohlendioxideinlösung insbesondere in diesem Bereich zum Tragen kommt, legt die Vermutung nahe, dass die Viskositätsminderung auf einem einfachen Verdünnungseffekt, also einer Absenkung der „effektiven“ Trockensubstanz, beruht. In diesem Zusammenhang wurde überprüft, inwieweit sich die gemessene Gemischviskosität mit einer linearen Mischungsregel aus der Viskosität von Kohlendioxid und der Viskosität der reinen Flüssigphase darstellen lässt:

$$\eta_{FK,CO_2} = (1 - TS) \cdot w_{CO_2} \cdot \eta_{CO_2} + (1 - (1 - TS) \cdot w_{CO_2}) \cdot \eta_{FK} \quad . \tag{4.15}$$

TS ist dabei der Trockensubstanzgehalt, w_{CO_2} der Massenanteil des Kohlendioxids im Wasseranteil, η_{CO_2} die Viskosität des Kohlendioxids und η_{FK} die Viskosität des reinen Flüssigkaffees. Da die Viskosität des Kohlendioxids gegenüber der Viskosität des Flüssigkaffees vernachlässigbar gering ist, lässt sich Gleichung 4.15 auch schreiben als

$$\eta_{FK,CO_2} \approx (1 - (1 - TS) \cdot w_{CO_2}) \cdot \eta_{FK} \quad . \tag{4.16}$$

Da für die gewählten Versuchsbedingungen 60 °C und 20 MPa keine Löslichkeitswerte für Flüssigkaffee verfügbar waren, wurden als erste Näherung Werte für reines Wasser nach Diamond und Akinfiev [147] verwendet.
Abbildung 4.9 zeigt die gemessenen Viskositäten für reinen und mit Kohlendioxid vorgesättigten Flüssigkaffee zusammen mit den nach der Mischungsregel berechneten Werten. Die für die Mischung berechneten Werte liegen nur knapp unter den gemessenen Werten für reinen Flüssigkaffee. Die Gemischviskosität ist also nicht als gewichtetes Mittel der Reinstoffviskositäten darstellbar, der tatsächliche Effekt der Viskositätserniedrigung ist weitaus höher. Offenbar reichen geringe Mengen an Kohlendioxid aus, um die Reibung zwischen den Flüssigkeitsteilchen so zu vermindern, dass eine deutliche Viskositätssenkung erreicht wird. Denkbar ist, dass der drastische Anstieg der Viskosität von reinem Flüssigkaffee bei 50 bis 60 % Trockensubstanzgehalt mit dem ansteigenden Sedimentanteil durch Ausfällung von zuvor in Lösung befindlichen Bestandteilen zusammenhängt, da die Partikel die Strömung besonders stören [144]. Durch sorptive Anlagerung des Kohlendioxids an diese Partikel kann die Reibung der Partikel untereinander vermindert werden. Definitiv Aufschluss über die Rolle der Sedimente sowohl im Zusammenhang mit der Löslichkeit (vgl. 4.4.3) als auch mit der Viskosität kann nur eine nähere Untersuchung des Sedimentanteils bei höheren Trockensubstanzgehalten liefern. Eine näherungsweise lineare Abhängigkeit von dem eingelösten

Kohlendioxid ist dennoch gegeben. Wird in Gleichung 4.16 der tatsächliche Kohlendioxidgehalt mit einem Faktor von 13 bis 15 multipliziert, so gibt die erhaltene Viskositätskurve ungefähr die für die Mischung gemessenen Werte wieder. Für niedrige Trockensubstanzgehalte werden die Viskositätswerte allerdings unterschätzt. Niedrigere Faktoren führen zu einer besseren Übereinstimmung im Bereich geringerer Trockensubstanzgehalte und entsprechend zu größeren Abweichungen bei hohen Trockensubstanzgehalten. Ein gewisser Fehler entsteht dadurch, dass die reale Löslichkeit in den Wasseranteil leicht von dem Trockensubstanzgehalt abhängt (vgl. 4.4.3).

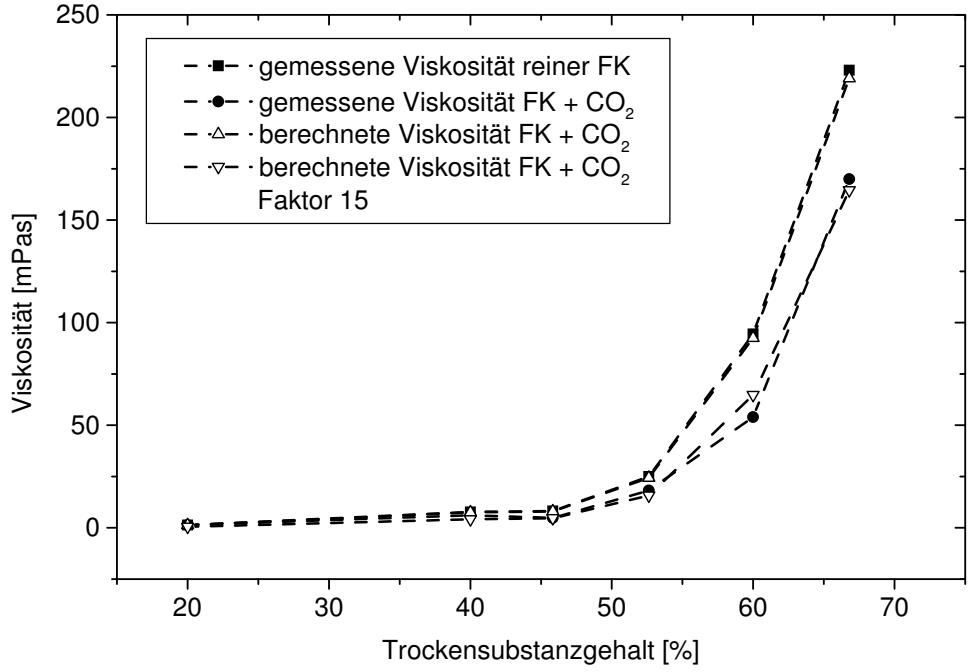


Abbildung 4.9: Viskosität von Flüssigkaffee bei 20 MPa und 60 °C - Vergleich mit einer Abschätzung für ideale Mischungen

Mit einer analogen Rechnung lassen sich jedoch nicht die gemessenen Gemischviskositäten als Funktion des Drucks in Abbildung 4.7 darstellen, wie aus Abbildung 4.10 hervorgeht. Bei einfacher Anwendung einer linearen Mischungsregel liegen die tatsächlich erreichten Gemischviskositäten wieder deutlich unterhalb der berechneten Werte. Die Kurve der gemessenen Werte ist näherungsweise eine Parallelverschiebung der berechneten Kurve in Richtung geringerer Viskositäten. Wird wieder ein Multiplikator für den Kohlendioxidgehalt eingesetzt, so ergibt sich folgendes Bild: Unter Verwendung eines Faktors von 7 lässt sich der Teil der gemessenen Kurve oberhalb 10 MPa ausreichend wiedergeben. Die Gemischviskosität sinkt nur noch unwesentlich, da die Löslichkeit mit steigendem Druck weniger stark zunimmt. Hingegen wären nach diesem Ansatz höhere Viskositätswerte für niedrigere Systemdrücke zu erwarten.
Eine Berechnung für die Temperaturabhängigkeit nach der Mischungsregel (siehe Abb. 4.11) ergibt wiederum stark überschätzte Viskositätswerte, jedoch eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten unter Verwendung eines Multiplikators von 7 für den Kohlendioxidmassengehalt.
Auch wenn sich die Viskositäten mit Kohlendioxideinlösung teilweise gut anhand einer li-

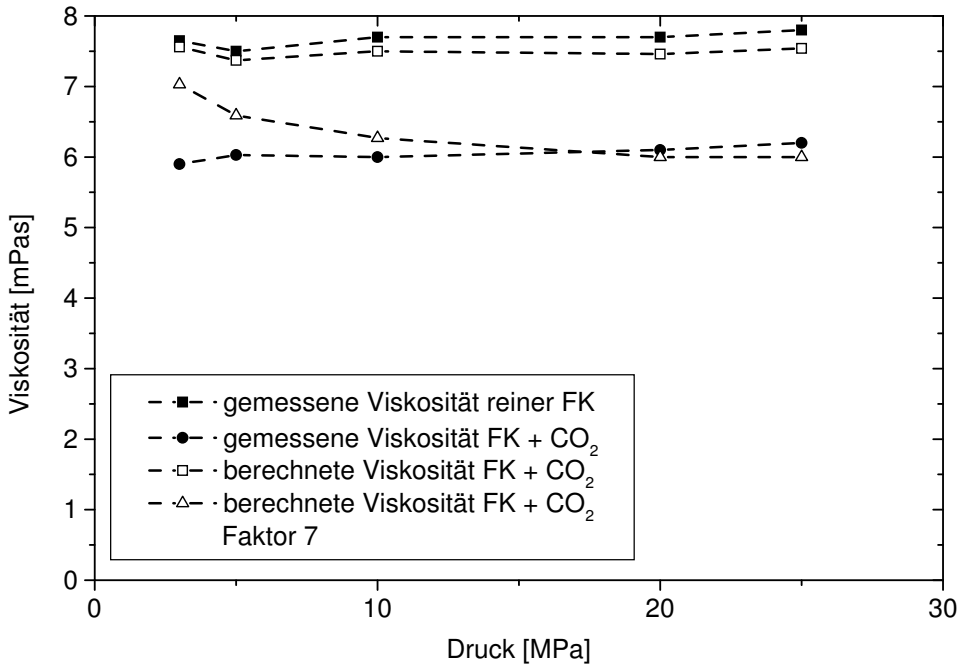


Abbildung 4.10: Viskosität von Flüssigkaffee mit 40 % Trockensubstanzgehalt bei 60 °C - Vergleich mit einer Abschätzung für ideale Mischungen

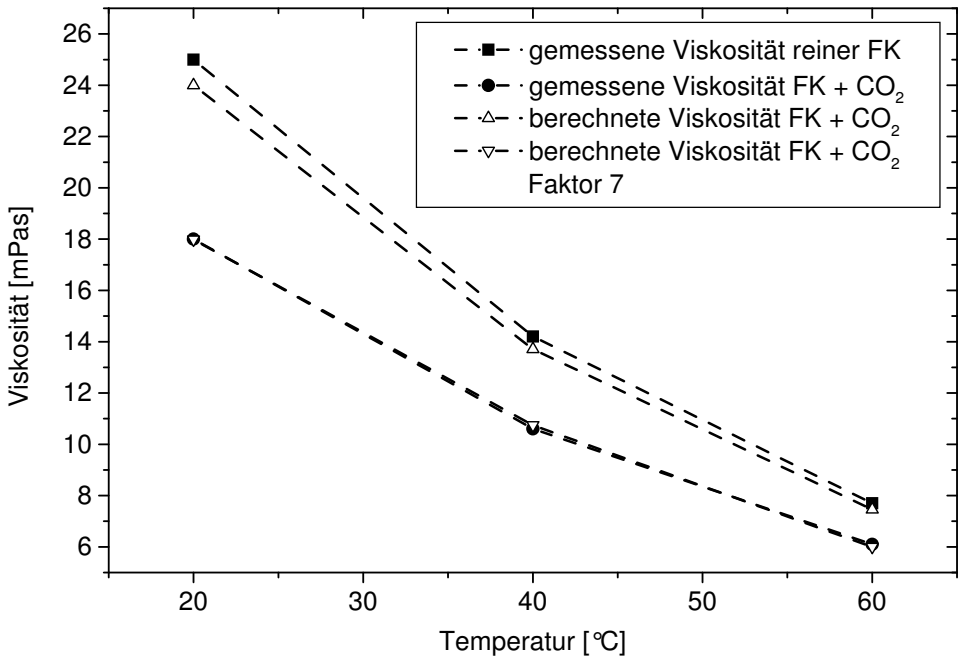


Abbildung 4.11: Viskosität von Flüssigkaffee mit 40 % Trockensubstanzgehalt bei 20 MPa - Vergleich mit einer Abschätzung für ideale Mischungen

nearen Mischungsregel mit Gewichtungsfaktor darstellen lassen, so sprechen die Tatsachen, dass dieser Gewichtungsfaktor vom Trockensubstanzgehalt abhängt und dass sich die Druckabhängigkeit der Gemischviskosität nicht auf diese Weise darstellen lässt, gegen eine lineare

Abhängigkeit der Gemischviskosität vom Kohlendioxidgehalt des Flüssigkaffees.

Zuletzt soll überprüft werden, inwieweit sich die gemessene Trockensubstanzabhängigkeit der Viskosität mit Hilfe bekannter Korrelationen wiedergeben lässt. Dabei wird von der für den allgemeinen Fall gültigen Korrelation nach KRIEGER und DOUGHERTY [131] ausgegangen (vgl. Gl. 4.6). Werden die Volumenanteile der Partikel Φ als proportional dem Trockensubstanzgehalt angenommen, so lässt sich Gleichung 4.6 umschreiben zu:

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{TS}{TS_m}\right)^{-[\eta]\Phi_m} \Leftrightarrow \eta = \eta_0 \cdot \left(1 - \frac{TS}{TS_m}\right)^{-[\eta]\Phi_m} \quad . \tag{4.17}$$

Für Flüssigkaffee lassen sich nun zwei Ansätze wählen: Einerseits kann von einer reinen Suspension ausgegangen und der Feststoff als vollkommen unlöslich in der Flüssigphase betrachtet werden. Die so genannte Lösemittelviskosität η_0 ist dann eine Konstante und kann der Viskosität von Wasser gleichgesetzt werden. Andererseits kann eine Unterscheidung zwischen eingelösten und nicht eingelösten Komponenten getroffen werden. Da der Anteil der eingelösten Bestandteile und damit die Viskosität der Flüssigkeit mit zunehmendem Trockensubstanzgehalt ansteigt, wurde die Lösemittelviskosität beziehungsweise die Viskosität der reinen Flüssigphase als Funktion des Trockensubstanzgehaltes angenommen. Der Einfachheit halber wurde ein linearer Zusammenhang zu Grunde gelegt:

$$\eta_0 = c \cdot TS \quad . \tag{4.18}$$

Für den Ansatz einer konstanten Lösemittelviskosität η_0 wurden nun die Parameter TS_m und $[\eta]\,\Phi_m$ sowie für den zweiten Ansatz zusätzlich die Steigung c numerisch angepasst. Als Nebenbedingung wurde eine Mindestlösemittelviskosität von 0,5 mPas vorausgesetzt - die Viskosität von reinem Wasser beträgt unter diesen Bedingungen 0,484 mPas. Der Trockensubstanzgehalt bei dichtester Packung TS_m sollte zwischen 70 % und maximal 95 % liegen.[2] Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 sowie Abbildung 4.12 dargestellt.
Tabelle 4.5 zeigt die sich ergebenden Parameter für den Ansatz einer konstanten Lösemittelviskosität (Wasser) für die Viskositäten des reinen Flüssigkaffees und mit Kohlendioxid vorgesättigten Flüssigkaffees. Durch Annahme einer linear ansteigenden Lösemittelviskosität

	η_0	TS_m	$[\eta]\,\Phi_m$	χ^2
reiner Flüssigkaffee	0,484 mPas	95 %	5,07	100
CO_2-gesättigter Flüssigkaffee	0,484 mPas	86 %	3,92	7

Tabelle 4.5: Angepasste Parameter für die Darstellung der Abhängigkeit der Viskosität vom Trockensubstanzgehalt nach KRIEGER und DOUGHERTY [131] unter Annahme einer konstanten Lösemittelviskosität

lassen sich die Messwerte ohne Kohlendioxideinlösung nur geringfügig besser wiedergeben - für reinen Flüssigkaffee wird ein Bestimmtheitsgrad[3] von 86 erreicht. Das Optimum wird

[2] Der Trockensubstanzgehalt bei dichtester Packung kann aufgrund der teilweisen Einlösung in die Flüssigphase so hoch liegen.

[3] Die Güte der Anpassung ist durch den Bestimmtheitsgrad χ^2 gegeben. Je kleiner dieser Wert, desto geringer ist die Abweichung zu den Messwerten.

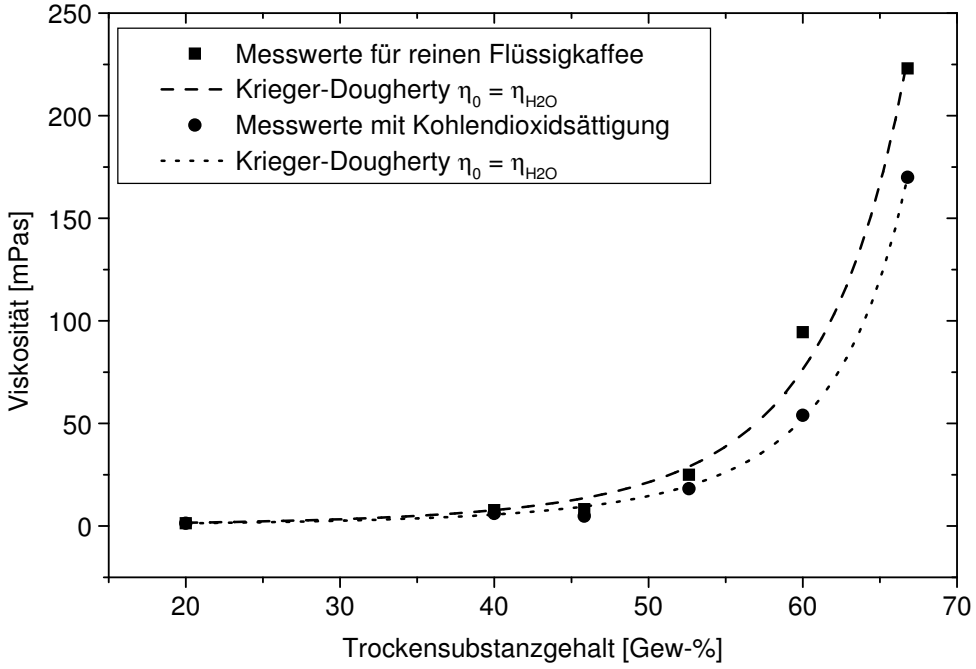


Abbildung 4.12: Viskosität nach Krieger und Dougherty [131] unter Annahme einer konstanten Lösemittelviskosität

bei der Untergrenze der Lösemittelviskosität erreicht. Die Trockensubstanzabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkaffee mit und ohne Kohlendioxideinlösung lässt sich demnach mit der Beziehung nach Krieger und Dougherty [131] gut wiedergeben. Die Einführung einer veränderlichen Lösemittelviskosität zur Berücksichtigung einer teilweisen Einlösung der Trockensubstanz in das Wasser bringt keinen entscheidenden Vorteil. Flüssigkaffee kann also aus rheologischer Sicht in erster Näherung als ein System von Wasser und ungelösten Partikeln betrachtet werden. Weiterhin ist interessant, dass sich die Viskositätsabsenkung durch Kohlendioxideinlösung anhand einer Änderung der Parameter TS_m und $[\eta]\,\Phi_m$ darstellen lässt. Der geringere Wert für TS_m deutet auf einen Verdünnungseffekt hin. Der Faktor Φ_m im Exponenten ist TS_m direkt proportional. Der Exponent wird insgesamt stärker erniedrigt, als dies die Änderung von TS_m und damit Φ_m erwarten ließe. Der Faktor $[\eta]$ wird also auch reduziert. Dieser wird auch als intrinsische Viskosität bezeichnet und hängt nach Barnes [144] von der Form der Partikel ab. Möglicherweise ist die Verringerung von $[\eta]$ hier als Beeinflussung der interpartikulären Wechselwirkungen durch die Kohlendioxideinlösung zu deuten.

Nach Marckmann [141] liegt der Viskositätserhöhung bei Kohlendioxideinlösung in reines Wasser eine Strukturverstärkung sowohl durch gelöstes polares CO_2(aq) als auch durch Ionen-Dipol-Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit den Ionen H^+, OH^-, HCO_3^- und CO_3^{2-} zugrunde. Das von den Ionen erzeugte elektrische Feld begünstigt eine bestimmte Orientierung der Wassermoleküle. Eine Viskositätserhöhung von Wasser durch gelöste Ionen ist auch von Först [148] im Vergleich von Leitungswasser mit destilliertem Wasser festgestellt worden. Bestimmte Ionen hingegen (Alkalimetallionen außer LI^+ und Halogenidionen außer F^-) wirken strukturbrechend. So nimmt nach Weingärtner [149] die Viskosität von Wasser mit steigendem Kaliumiodidgehalt ab.

Im Fall von Flüssigkaffee, der unter anderem aus langkettigen Molekülen mit polaren Gruppen besteht, ist denkbar, dass eine Ausrichtung dieser im elektrischen Feld (Ionen) stattfindet und es dabei zu einer Gruppierung in Fäden und Schichten kommt. Dies führt analog zu dem Verhalten strukturviskoser Suspensionen unter Scherung zu einer Vergrößerung der mittleren Molekülabstände [144], welche die Abstandsvergrößerung durch einfaches Mischen übertrifft, und damit zu einer deutlichen Viskositätsreduktion.
Weiterhin kann der bereits diskutierte Adsorptionseffekt von Kohlendioxid an suspendierte Feststoffteilchen (vgl. 4.4.3) eine „Schmierung“ hervorrufen und so zu einem besseren Gleiten der Partikel gegeneinander und einer erleichterten Umströmung der Partikel durch die Flüssigphase führen.

4.4.5 Dichte von Flüssigkaffee

Für die Auslegung von Sprühtrocknungsanlagen und zur Charakterisierung der Versprühung von Kaffeeextrakt ist es notwendig, die Dichte des Kaffeeextraktes mit und ohne eingelöstes Kohlendioxid im entsprechenden Parameterbereich zu kennen.
Marckmann [141] führte im Rahmen seiner Arbeit bereits Messungen an Flüssigkaffee nach Sättigung mit Kohlendioxid bei 27 und 84 °C und Drücken bis 26 MPa bei Trockensubstanzgehalten bis 40 % durch. Dafür verwendete er eine Hochdruckmagnetschwebewaage, die eine sehr genaue berührungslose Messung von Dichten unter erhöhten Drücken erlaubt. Jedoch führte in diesem Fall die üblicherweise verwendete Senkkörpermethode aufgrund einer Anlagerung von enthaltenen Sedimenten an den Senkkörper zu erheblichen Fehlern. Außerdem konnte nicht gewährleistet werden, dass keine Gasblasen am Senkkörper haften bleiben. Messungen nach einer alternativen Methode, bei der ein Glasgefäß anstelle des Senkkörpers an der Magnetschwebewaage befestigt und mit der zu vermessenden Flüssigkeit befüllt wurde, waren mit einem Gesamtfehler von etwa 23-26 kg/m^3 behaftet. Marckmann beobachtete einen leichten Anstieg der Dichte von gesättigtem Flüssigkaffee bis 10 MPa, allerdings war der Effekt des eingelösten Kohlendioxids auf die Dichte des Flüssigkaffees so gering, dass er angesichts des großen Fehlers nicht abgesichert werden konnte.
Aus diesem Grund wurde auf eigene Messungen unter Hochdruck mit einer Magnetschwebewaage verzichtet und weitere Dichtemessungen bei höheren Trockensubstanzgehalten mit einem temperierten Pyknometer bei Umgebungsdruck durchgeführt.
Die Dichtebestimmung bei Umgebungsdruck erfolgte mit Hilfe eines 50 cm^3 - Pyknometers. Dazu wurde mit Hilfe von entmineralisiertem Wasser das genaue Volumen des Pyknometers bestimmt. Das Pyknometer wurde im befüllten Zustand ca. eine Stunde im Wasserbad temperiert und dann gewogen. Außerdem wurde das leere Pyknometer gewogen. Die Dichte des Kaffeeextraktes ergibt sich dann zu:

$$\rho_{FK} = \frac{m_{Pyk+FK} - m_{Pyk,leer}}{V_{Pyk}} \tag{4.19}$$

Eine Dichtebestimmung bei einem Trockensubstanzgehalt oberhalb von 60 % war aufgrund der hohen Viskosität nach dieser Methode leider nicht möglich, da sich der hochkonzentrierte Kaffeeextrakt nicht mehr in das Pyknometer füllen ließ.

Ergebnisse

Abbildung 4.13 zeigt die Ergebnisse der Dichtemessungen bei Umgebungsdruck als Funktion der Temperatur. Bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 39 % liegen Messungen von Marckmann vor [141]. Diese wurden durch Messungen bei 41 % und 62 % Trockensubstanzgehalt ergänzt.
Die Dichte fällt mit der Temperatur linear ab. Die Geradensteigung ist vom Trockensubstanzgehalt unabhängig, das heißt, der lineare Verlauf verschiebt sich bei höheren Trockensubstanzgehalten parallel nach oben zu höheren Dichtewerten.
In Abbildung 4.14 ist die Dichte von konzentriertem Flüssigkaffee als Funktion des Trockensubstanzgehaltes mit der Temperatur als weiterem Parameter dargestellt. Die Dichtewerte bei einem Trockensubstanzgehalt bis 39 % sind wieder der Arbeit von Marckmann entnommen. Die eigenen Messungen bei 41 % und 62 % bestätigen die von Marckmann bestimmten

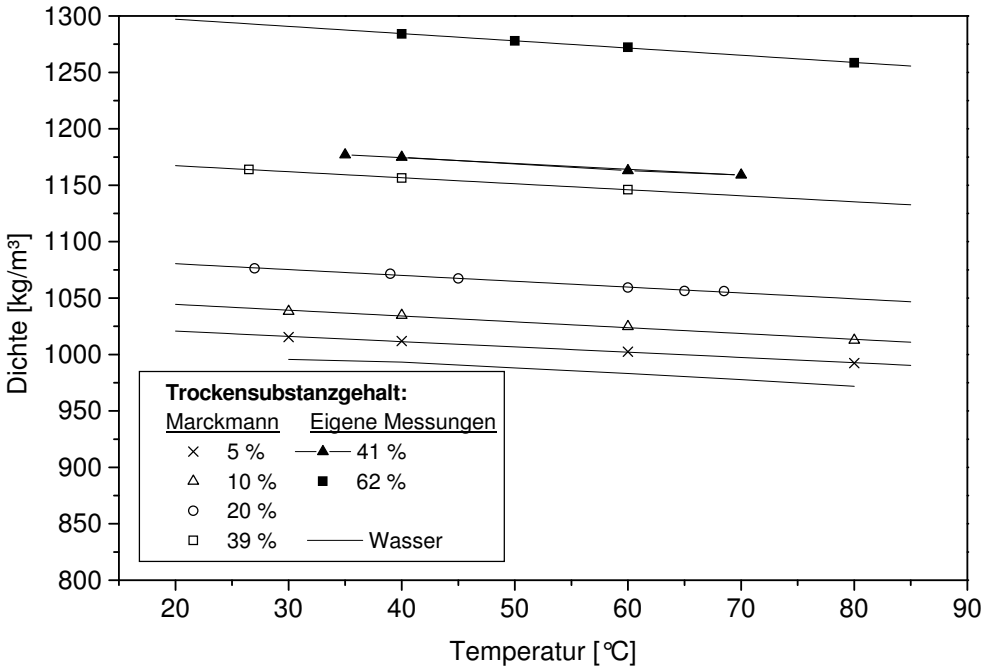


Abbildung 4.13: Dichte von Flüssigkaffee bei Umgebungsdruck als Funktion der Temperatur

Trends. Deutlich erkennbar ist die lineare Zunahme der Dichte mit dem Trockensubstanzgehalt. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer leichten Erniedrigung der Dichte, jedoch wiederum ohne Auswirkung auf die Steigung der Geraden. Aufgrund des linearen Zusammenhangs können die vorhandenen Ergebnisse problemlos auf höhere Trockensubstanzgehalte extrapoliert werden. Die lineare Abhängigkeit der Dichte vom Trockensubstanzgehalt legt die Gültigkeit einer idealen Mischungsregel nahe. Jedoch ergäbe sich danach bei 40 °C eine Trockensubstanzdichte von 1415 kg/m^3, bei 60 °C eine Trockensubstanzdichte von 992 kg/m^3 und bei 80 °C 984 kg/m^3. Die starke Temperaturabhängigkeit der hypothetischen Trockensubstanzdichte, insbesondere im Vergleich zwischen 40 °C und 60 °C, welche unwahrscheinlich ist, widerspricht der idealen Mischung.

4.4.6 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung ist für die Auslegung einer Versprühung von Wichtigkeit, da sie in die Ohnesorge-Zahl eingeht, die, gegen die Reynolds-Zahl aufgetragen, eine Aussage über die Zerfallsart einer Flüssigkeit in einem Gas erlaubt (vgl. Kapitel 2). Die Größe der Oberflächenspannung ist auch ein Maß dafür, wie viel Energie aufgebracht werden muss, um neue Oberfläche, beispielsweise in Form eines feinen Sprühnebels, zu erzeugen.

Bekannte Daten für Flüssigkaffee

Jaeger [108] ermittelte die Grenzflächenspannung von Kaffeeextrakt mit einem Trockensubstanzgehalt von 40 % gegen Kohlendioxid bei 41 °C bis zu einem Druck von 24 MPa. Dabei wendete er die Methode des hängenden Tropfens in einer Hochdrucksichtzelle an.

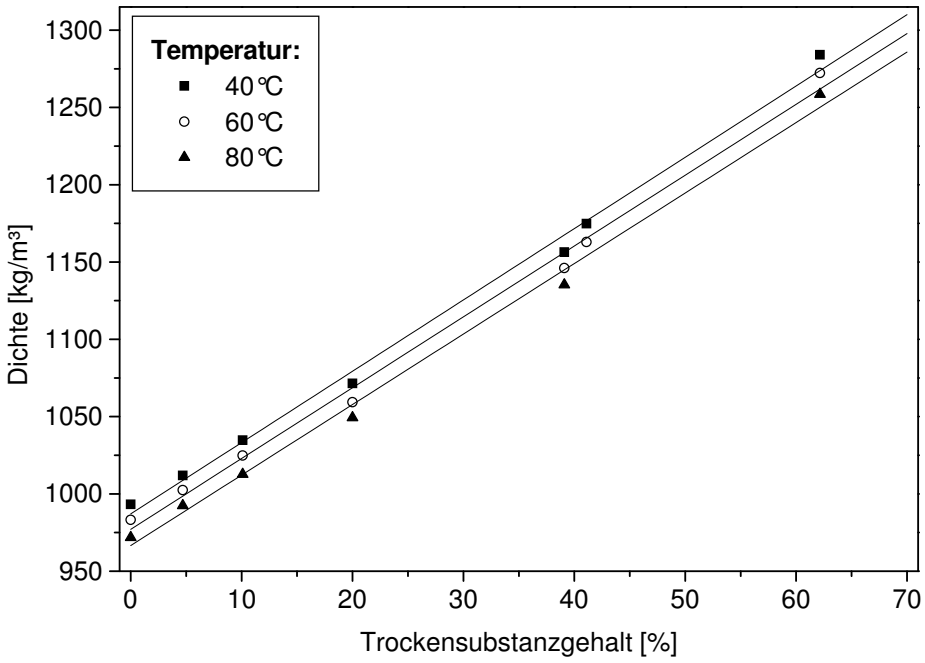


Abbildung 4.14: Dichte von Flüssigkaffee bei Umgebungsdruck als Funktion des Trockensubstanzgehaltes

Marckmann [141] bestimmte auf gleiche Weise die Grenzflächenspannung von Kaffeeextrakt mit einem Trockensubstanzgehalt von 2 % bis 40 % gegen Kohlendioxid bei 40,5 °C und 81,5 °C bis zu einem Druck von 30 MPa.
Im Zusammenhang mit der Spraybildung ist die Oberflächenspannung, also die Grenzflächenspannung gegen Luft, bei Umgebungsdruck relevant. Es ist davon auszugehen, dass Messpunkte aus den oben genannten Daten, die bei Umgebungsdruck in Kohlendioxidatmosphäre durchgeführt wurden, der Oberflächenspannung bei den jeweiligen Bedingungen entsprechen und daher als Vergleichswerte herangezogen werden können.
Eigene Messungen der Oberflächenspannung wurden mittels eines Ringtensiometers bei 20 °C und Trockensubstanzgehalten zwischen 20 und 60 % durchgeführt. Eine Temperierung der Flüssigphase war bei diesem Versuchsaufbau nicht möglich.

Versuchsaufbau

Das Ringtensiometer (Fa. *Krüss*) besteht im Wesentlichen aus einem aufgehängten Platinring, einer Torsionswaage, einer Skala und einem Okular (vgl. Abb. 4.15). Das Messprinzip beruht auf der Messung der Kraft F_T, die zur Anhebung des Platinrings mit dem Radius R benötigt wird. Diese Kraft setzt sich aus der Gewichtskraft des Rings und der Gewichtskraft der angehobenen Flüssigkeit zusammen (vgl. Abb. 4.15):

$$F_T = m_{Ring} \cdot g + m_F \cdot g \quad . \tag{4.20}$$

Da die Gewichtskraft des Rings während des Versuchs konstant bleibt, kann diese durch eine Tarierung der Torsionswaage berücksichtigt und direkt die Gewichtskraft F der angehobenen

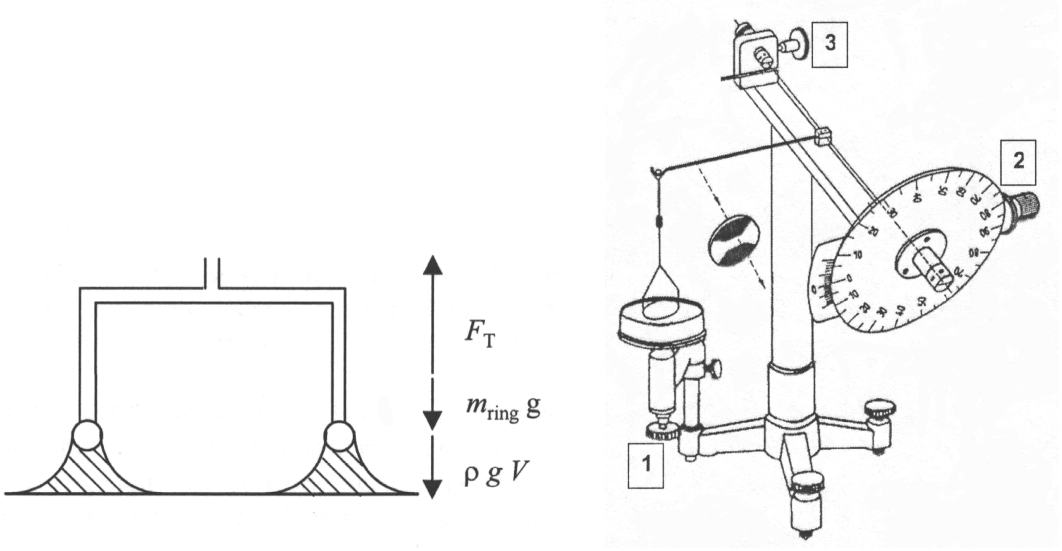


Abbildung 4.15: Funktionsprinzip des Ringtensiometers (Fa. *Krüss*)

Flüssigkeit gemessen werden:

$$F = F_T - m_{Ring} \cdot g = m_F \cdot g = \rho \cdot V \cdot g \quad , \tag{4.21}$$

wobei ρ die Dichte der Flüssigkeit mit dem Volumen V ist. Im Laufe des Versuchs wird eine immer größere Kraft F aufgewandt, da immer mehr Flüssigkeit angehoben wird, bis schließlich bei einem Wert F_{max} die Flüssigkeit vom Ring abreißt. Diese Kraft wird zur Bestimmung der Oberflächenspannung nach Gleichung 4.22 genutzt.

$$\sigma_{G,F} = \frac{F_{max}}{4 \cdot \pi \cdot R}. \tag{4.22}$$

Zur Überprüfung wurde eine Messung des aus der Literatur bekannten Wertes der Oberflächenspannung von Wasser bei Raumtemperatur (73,8 mN/m) vorgenommen. Eine hinreichende Übereinstimmung konnte bestätigt werden: Es ergab sich für Wasser ein durchschnittlicher Wert von 72,5 mN/m. Die Messungen an Flüssigkaffee wiesen eine Standardabweichung von maximal 2 % auf.

Ergebnisse

In Abbildung 4.16 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammen mit Messwerten von Marckmann [141] und Jaeger [108] bei Umgebungsdruck über dem Trockensubstanzgehalt aufgetragen.

Es ist zunächst ein Abfall der Oberflächenspannung um etwa 40 % durch Einlösung von Trockensubstanz erkennbar. Bei weiterer Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes kommt es zu keiner weiteren Reduktion der Oberflächenspannung. Ab 40 % Trockensubstanzgehalt kommt es wiederum zu einem leichten Anstieg. Hier kann ein systematischer Fehler vorliegen, der darin begründet ist, dass die Einstellung des Kräftegleichgewichtes bei hohen Trockensubstanzgehalten aufgrund der hohen Viskosität mehr Zeit erfordert.

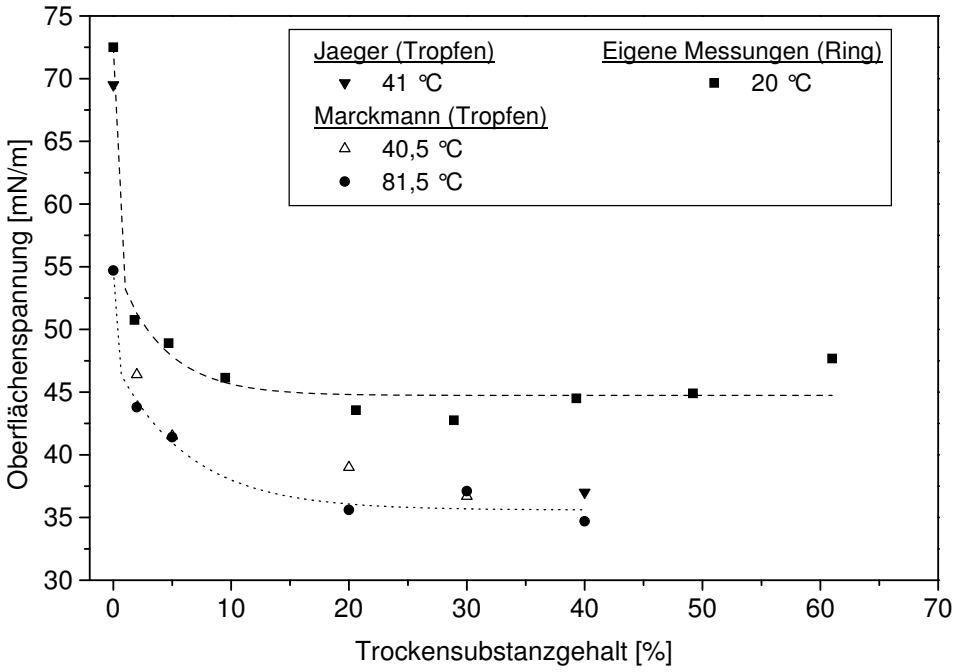


Abbildung 4.16: Oberflächenspannung von Kaffeeextrakt bei Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt

Im Zusammenhang mit den Messungen von MARCKMANN und JAEGER bei etwa 40 °C und 80 °C mit eigenen Messungen bei 20 °C lässt sich eine leichte Reduktion der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur feststellen.

5. Versuchstechnik

5.1 Versprühung von inertgasbeladenem Flüssigkaffee

5.1.1 Aufbau und Betrieb der Versprühanlage im Technikumsmaßstab

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Anlage im Technikumsmaßstab (vgl. Abb. 5.1) diente der kontinuierlichen Versprühung von Flüssigkaffee nach Zudosierung von Inertgasen unter Bedingungen, die denen einer industriellen Sprühtrocknungsanlage vergleichbar sind. Die Untersuchung der Trocknung war nicht Ziel dieser Arbeit, daher wurde auf den Aufbau eines Trockenturms verzichtet. Da nur eine begrenzte Menge an Versuchsmaterial zur Verfügung stand und auch handhabbar war, wurde eine Rückführung von versprühtem Versuchsmaterial in die Probenvorlage vorgesehen.

Für den Feed kam ein Behälter von etwa 60 l Volumen mit elektrischer Begleitheizung (Fa. *Vulcanic*) zum Einsatz. Die Beheizung diente zum einen einer möglichst konstanten Temperierung des Versuchsgutes in der gesamten Anlage, zum anderen musste besonders bei hohen Trockensubstanzgehalten eine ausreichende Fließfähigkeit gewährleistet sein.

Der Förderung sowohl des Kaffeeextrakts als auch des Kohlendioxids diente eine vierköpfige Hochdruckkolbenpumpe (Fa. *Bran & Lübbe*). Alle Pumpenköpfe waren über eine Welle verbunden. Drei davon wurden für das Fördern der Flüssigphase und einer für das Fördern des Kohlendioxids verwendet. Die Drehzahl der Pumpe konnte über einen Frequenzumrichter gesteuert werden und so mit Hilfe eines Massendurchflussmessers nach dem Coriolis-Prinzip (Fa. *Rheonik*, RHM06) der gewünschte Flüssigmassenstrom eingestellt werden. Das Mischungsverhältnis Flüssigkaffee - Kohlendioxid wurde über den Hub des vierten Pumpenkopfes ebenfalls mit Hilfe eines Massendurchflussmessers (Fa. *Rheonik*, RHM03) reguliert. Die drei Pumpenköpfe zur Förderung der Kaffeelösung wurden über einen Doppelmantel beheizt, um die Viskosität beim Pumpen abzusenken. Der Pumpenkopf für Kohlendioxid hingegen wurde gekühlt, um Kavitation zu verhindern.

Hinter der Pumpe wurde das Kohlendioxid mittels eines Wärmetauschers auf Prozesstemperatur gebracht. Im Weiteren wurde die Temperatur der Medien durch eine elektrische Beheizung der Rohrleitungen (Fa. *Horst*) gehalten.

Das Inertgas wurde durch eine spezielle Zudosierungsvorrichtung (vgl. Abb. 5.2) eingeleitet mit dem Ziel einer möglichst feinen und homogenen Verteilung des Gases im Kaffeeextrakt. Die Dosiervorrichtung bestand aus einem im flüssigkeitsführenden Rohr liegenden Innenrohr, welches etwa 50 Bohrungen ($d = 1$ mm) aufwies. Diese sollten für ein Abperlen von kleinen Inertgasblasen in die Kaffeelösung sorgen. Die Länge des Innenrohres betrug 200 mm, damit sollte ein möglichst großer Abstand zwischen den Bohrungen erreicht und so Koaleszenz vermieden werden. Weiterhin wurde direkt hinter der Zudosierung ein statischer Mischer

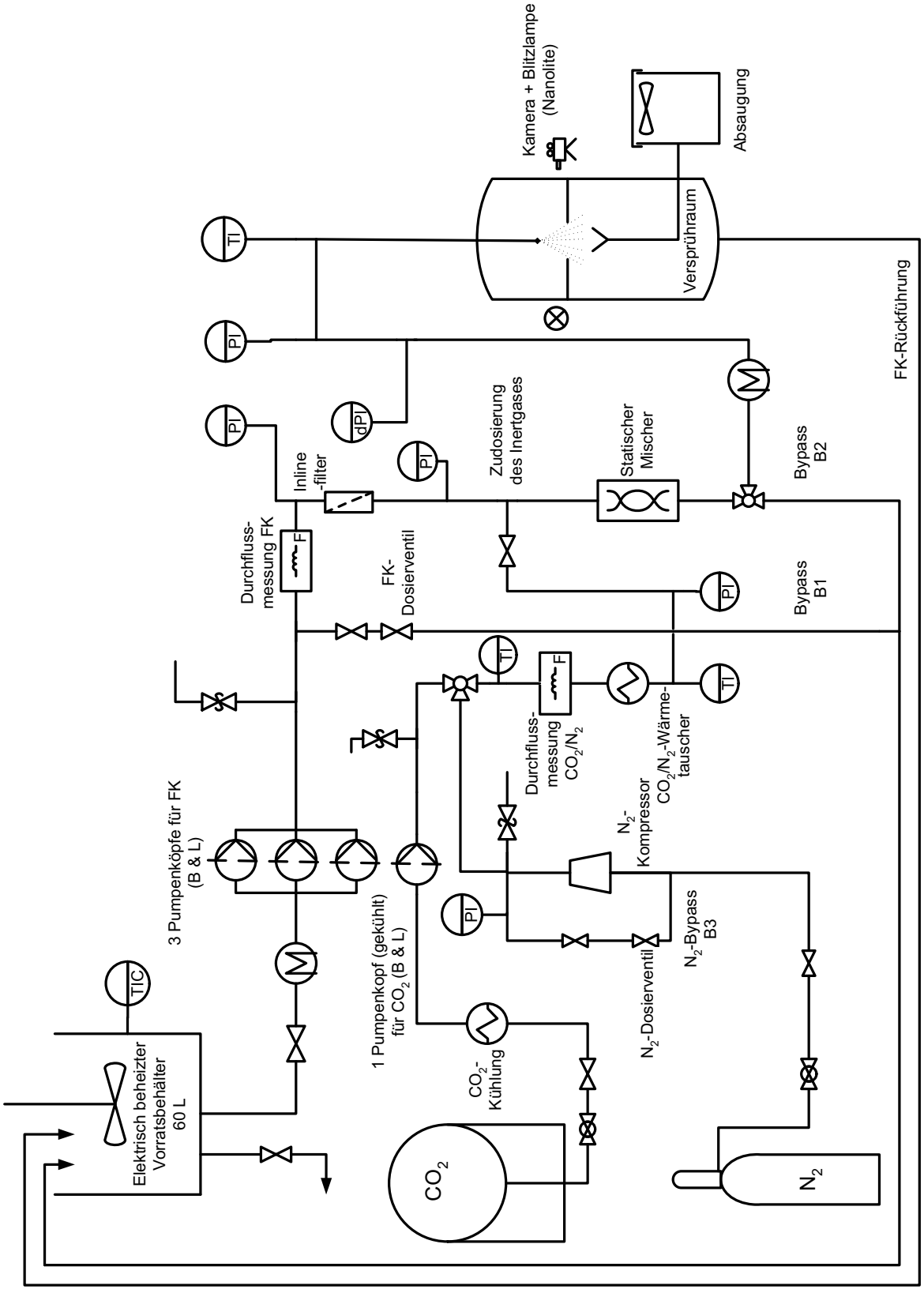


Abbildung 5.1: Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Versprühung im Technikumsmaßstab

eingesetzt, um den Stoffübergang zu intensivieren. Sowohl die Zudosierung als auch der Mischer wurden so angeordnet, dass sie von oben nach unten durchströmt wurden. Durch die Auftriebskraft des Inertgases erhöhte sich so der Schlupf zwischen den beiden Phasen, was zu einer Verbesserung des Stoffübergangs und zu einer erhöhten Verweilzeit des Gases in der „Einlösestrecke“ führen sollte.

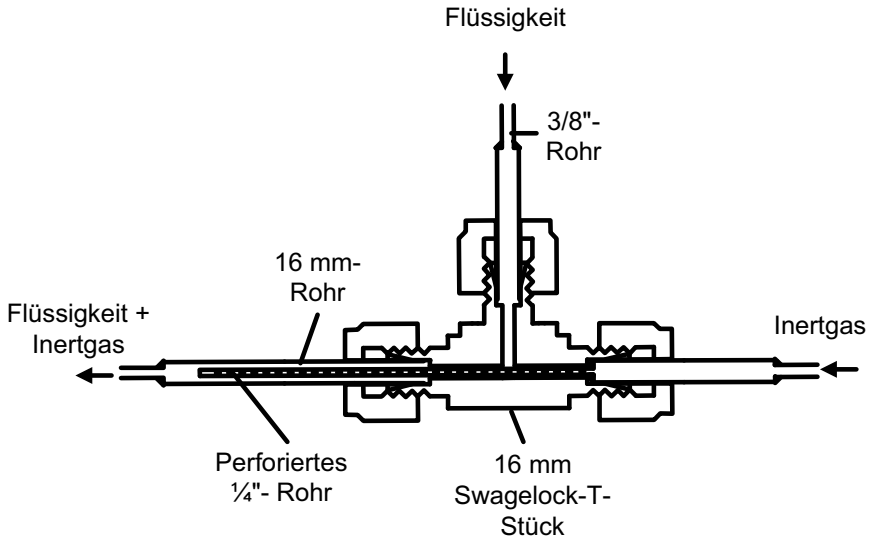


Abbildung 5.2: Zudosierungseinheit bestehend aus einem perforierten, von Flüssigkaffee umströmten, Innenrohr

Der Differenzdruck vor der Versprühvorrichtung wurde mit einem Differenzdruckmessgerät (Fa. *Smar*, LD301) bestimmt. Dieses war für die Verwendung mit aggresiven Medien mit Hochdruck-Flanschdruckmittlern ausgerüstet worden. Je nach verwendetem Trockensubstanzgehalt waren Messrohre unterschiedlichen Durchmessers vorgesehen. Die Differenzdruckmessung sollte zum einen der Abschätzung des Druckverlustes für die gesamte Anlage dienen. Zum anderen sollte sie einen Hinweis auf den Phasenzustand vor der Versprühung geben. Der Systemdruck wurde kurz vor der Düse gemessen, damit war auch der über die Düse abzubauende Druck bekannt.
Für das Modellsystem Wasser - Kohlendioxid konnte die vollständige Einlösung mit Hilfe einer vor der Düse positionierten Hochdrucksichtzelle (Fa. *Eurotechnica*) kontrolliert werden.

Die Verrohrung der gesamten Anlage abgesehen vom Zulaufbereich der Hochdruckpumpe bestand aus 3/8”-Edelstahl-Rohrleitungen (s =1,65 mm, $PN = 46,7$ MPa, Fa. *Dockweiler*). Bei diesen Dimensionen ist bei einem maximalen Flüssigkaffeemassenstrom von 50 kg/h bei einphasiger Strömung mit einem Druckverlust von etwa 0,29 bar pro Meter Rohrleitung zu rechnen (60 % TS, 60 °C) zuzüglich der Druckverluste bedingt durch Ein-, Ausläufe und Umlenkungen. Bei zweiphasiger Strömung erhöht sich der Druchverlust. Nach Lockhart und Martinelli (vgl. 2.1.2) ergibt sich für Kohlendioxid beispielsweise bei einer (nicht eingelösten) Menge von 25 g_{CO_2}/kg_{FK} eine Erhöhung des Druckverlustes um knapp 50 %.

Es wurde in einen aus Plexiglas bestehenden Behälter versprüht, aus dem die Flüssigphase ablaufen und in den Vorlagebehälter zurückgeführt werden konnte. Die Rückführung zum Erreichen einer kontinuierlichen Betriebsweise war allerdings nur begrenzt nutzbar, da sich insbesondere bei der Versprühung mit Inertgas ein Schaum ausbildete, der nur verhältnismäßig langsam zusammenfiel. Durch die Wandung des durchsichtigen Behälters konnte der Spray beobachtet und Aufnahmen gemacht werden. Dafür wurde eine digitale Spiegelreflexkamera (*Canon EOS 400D*) mit Makroobjektiv (*Sigma 2.8/105 EX DG*) verwendet, welche in Kombination mit einer Punktfunkenblitzlampe (Fa. *High-Speed Photo-Systeme*, Nanolite u. Strobokin) eingesetzt eine scharfe Abbildung des Sprühkegels erlaubte. Auf die verwendeten Düsen wird in Abschnitt 5.1.3 gesondert eingegangen.
In ersten Versuchen zeigte sich, dass der insbesondere bei höheren Düsenvordrücken entstehende feine Sprühnebel sich aufgrund des Luftwiderstandes verwirbelte, sich teilweise an den Wandungen des transparenten Sprühraumes niederschlug und dadurch die Aufnahme des Sprühbildes durch die Wand des Sprühraumes hindurch stark beeinträchtigte. Der Einbau einer Blende und einer Absaugvorrichtung konnte weitgehend Abhilfe schaffen.

5.1.2 Laborapparatur zur Messung der Tropfengrößenverteilung

Für die Untersuchung des Einflusses von Inertgas auf die Tropfengrößenverteilung des Sprays musste eine transportable Apparatur im Labormaßstab aufgebaut werden. Weiterhin war für diese Messungen erforderlich, dass vor der Düse ein definierter Phasenzustand eingestellt werden konnte. Es wurde daher der Aufbau einer diskontinuierlichen Versprühung nach optionaler Vorsättigung der Flüssigphase mit einem Gas gewählt. So konnten keine übersättigten Flüssigphasen untersucht werden, da dies eine kontinuierliche Zudosierung des Gases in die Flüssigphase erfordert hätte. Mit dem in Abbildung 5.3 dargestellten Versuchsaufbau wurde also ausschließlich der Einfluss der Auslösung und Expansion eines zuvor vollständig eingelösten Gases auf den Spray untersucht.

Zur Versprühung wurde in den Laborversuchen eine Hohlkegeldüse des Typs SK (Fa. *Spraying Systems*) mit Wirbelkörper 16 und Düseneinsatz 80 verwendet (siehe Abschnitt 5.1.3). Der Düseneinsatz 80 hat einen Bohrungsdurchmesser von 0,34 mm und ist der kleinste vom Hersteller erhältliche Düsenaustrittsdurchmesser. Er bestimmt in erster Linie den Druckabfall über die Düse. Um für diese Düse höhere Düsenvordrücke aufbauen zu können und so größere Mengen von Kohlendioxid einlösen zu können, mussten zwei Hochdruckspritzenpumpen (Fa. *Isco*, Fa. *Vinci*) mit einem maximalen Volumenstrom von insgesamt 200 ml/min eingesetzt werden.

Die Tropfengrößenanalyse im Rahmen dieser Arbeit wurde mittels Laserbeugungsspektrometrie durchgeführt. Es wurder ein Laserbeugungsspektrometer des Herstellers *Malvern Instruments Ltd.* (Malvern Particle Sizer 2600c) verwendet, das schematisch in Abbildung 5.4 dargestellt ist. Die Laserbeugungsspektrometrie ist ein Online-Verfahren zur Tropfengrößenanalyse. Eine Kalibrierung ist nicht notwendig. Mit einem Laserbeugungsspektrometer lassen sich Tropfen wie auch Feststoffpartikel ab einer Größe von etwa 1 μm detektieren.
Die Laserbeugungsspektrometrie beruht auf dem Prinzip der Beugung von Licht an Partikeln und Tropfen. Daneben treten weitere Wechselwirkungen zwischen Licht und Tropfen

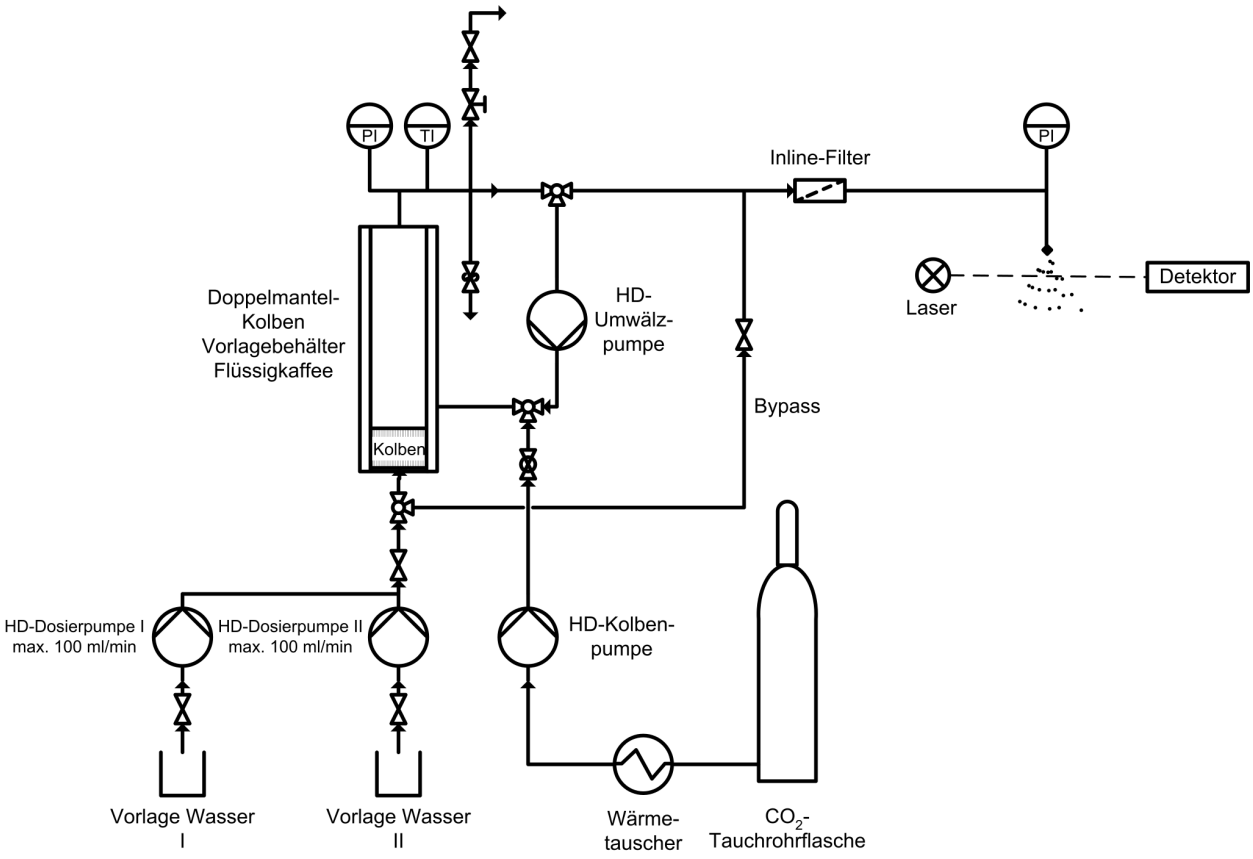


Abbildung 5.3: Laboranlage zur Messung der Tropfengrößenverteilung

auf. Dazu zählen die Absorbtion des Lichtes innerhalb des Partikels, Reflexion an der Partikeloberfläche, bei Tropfen auch innerhalb des Partikels, Brechung an der Grenzfläche und Transmission des Lichtes [29].
Tropfengrößenanalysen sind im Fraunhofer-Bereich für einen Mie-Parameter[1] von $\Gamma >> 1$ unproblematisch. Im Fraunhofer-Bereich wird paralleles Laserlicht, das auf einen Tropfen auftrifft, in Vorwärtsrichtung gebeugt und erzeugt eine Intensitätsverteilung, die charakteristisch für diese Tropfengrößenverteilung ist. Voraussetzung sind tatsächlich kugelförmige Partikel, was bei Flüssigkeitströpfchen näherungsweise erfüllt ist.

Zur Änderung des Messbereichs können die Linsen vor dem Detektor gewechselt werden.
Um die Optik des Laserbeugungsspektrometers vor Verschmutzung zu schützen, wurde eine Einhausung mit Absaugung konstruiert. Zusätzlich wurden mit Druckluft betriebene Schlitzdüsen vor den Öffnungen für den Laserstrahl positioniert, um herausfliegende Tropfen von den optischen Einheiten der Messeinrichtung fernzuhalten. Die bewegliche Zuleitung zur Düse wurde an einem x-y-Versteller befestigt, um die Abstände der Düse zum Laser reproduzierbar einstellen zu können.

Der Versuchsablauf, insbesondere der Anfahrvorgang der Versprühung, entsprach weitgehend dem Ablauf der Messung zur Viskositätsbestimmung (vgl. Abschnitt 4.4.4). Da im

[1] Verhältnis von Tropfenumfang zur Wellenlänge λ des Lichtes

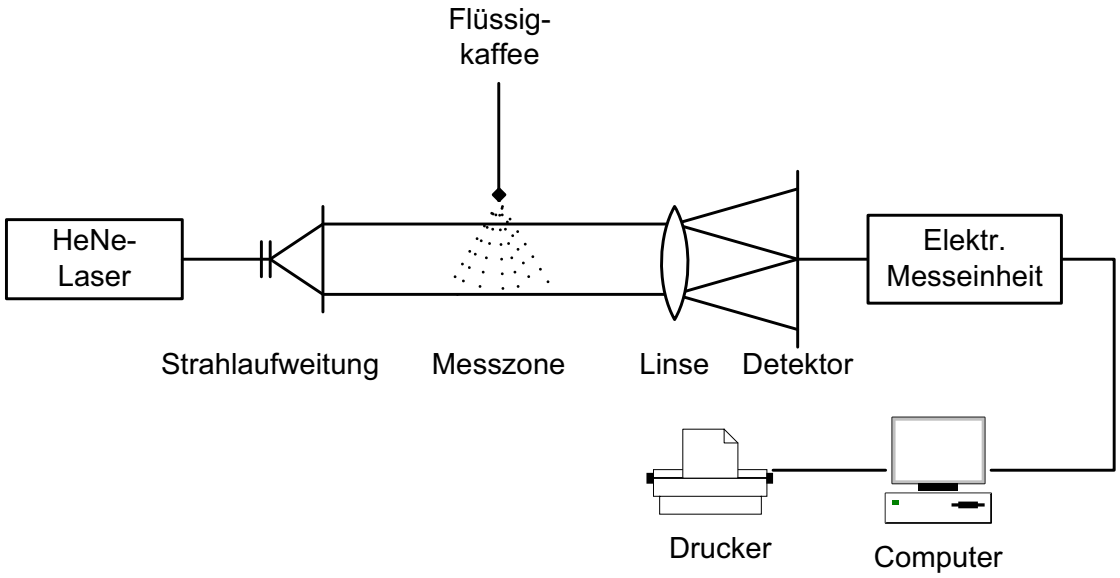


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau eines Laserbeugungsspektrometers zur Untersuchung der Tropfengrößenverteilung

Gegensatz zur Viskositätsmessung bei diesem Aufbau der Systemdruck durch den Widerstand über die Düse in Abhängigkeit vom Volumenstrom bestimmt wurde und nicht über einen Vordruckregler unabhängig eingestellt werden konnte, zugleich aber gewährleistet sein musste, dass der Systemdruck während des Versuchs dem Vorsättigungsdruck entsprach, wurde der Druck durch die Spritzenpumpen konstant gehalten. Während eine der Pumpen (Fa. *Vinci*) auf einen konstanten Volumenstrom eingestellt wurde, wurde die zweite Pumpe (Fa. *Isco*) im Druckmodus betrieben. Über den Düsenwiderstand stellte sich dann der entsprechende Volumenstrom ein. Es musste nur in Vorversuchen bestimmt werden, welcher Düsenvordruck bei entsprechendem Trockensubstanzgehalt mit der maximalen Fördermenge beider Pumpen darstellbar ist.

5.1.3 Verdüsung

Für die Versuche im Labor- und im Technikumsmaßstab kamen zur Verdüsung sowohl Kapillaren verschiedener Längen mit Innendurchmessern zwischen 0,25 mm und 4 mm (Fa. *CS Chromatographie-Service*) als auch Hohlkegeldüsen (Fa. *Spraying Systems*) zum Einsatz. Wie in Abbildung 5.5 zu sehen, setzen sich diese Düsen mit axialem Einlauf aus einem Düsengehäuse, einer Düsenkappe mit auswechselbarem Düseneinsatz und einem im Düsenkörper frei beweglichen Wirbelkörper zusammen.

Abbildung 5.5: Aufbau einer Hohlkegeldüse des Typs SK von *Spraying Systems*

Der modulare Aufbau erlaubt eine große Zahl von Kombinationsmöglichkeiten von Düseneinsatz und Wirbelkörper und damit eine feine Abstufung der einstellbaren Betriebsbedingungen.

Wirbelkörper	**Düseneinsatz**	$\angle$ [°]	$\dot{V}$[l/h] **3,5 MPa**	$\dot{V}$[l/h] **7 MPa**	$\dot{V}$[l/h] **10 MPa**	$\dot{V}$[l/h] **15 MPa**	$\dot{V}$[l/h] **20 MPa**
16	46	-	-	-	-	-	-
16	56	-	-	-	-	-	-
16	58	-	-	-	-	-	-
16	60	90	37,5	52,6	62,6	76,3	87,8
16	62	89	35,7	50	59,4	72,3	83,2
16	80	54	10,8	14,9	17,6	21,2	24,3
21	46	-	-	-	-	-	-
21	56	76	98,1	138	165	201	232
21	58	73	85,3	120	143	174	200
21	60	71	80	112	133	163	187
21	62	69	75,4	106	126	153	176
21	80	-	-	-	-	-	-
27	46	84	252	356	426	521	602
27	56	67	126	177	211	258	297
27	58	64	110	155	184	225	259
27	60	62	104	146	174	212	244
27	62	60	97,2	136	162	197	227
27	80	-	-	-	-	-	-

Tabelle 5.1: Herstellerspezifikationen der verwendeten SK-Düsen für Wasser bei 21 °C

Generell macht der Düsenhersteller lediglich Angaben über das Betriebsverhalten der Düsen bei der Versprühung von Wasser. Jedoch sind Drücke und Volumenströme viskositätsabhängig. Zudem bilden Flüssigkeiten mit höherer Viskosität in der Regel einen kleineren Sprühwinkel aus. Da die quantitative Auswirkung der Viskosität auf diese Größen nicht genau bekannt ist und die Viskosität des Versuchsmaterials stark vom Trockensubstanzgehalt abhängt, wurden Düsenkomponenten gewählt, die einen möglichst großen Bereich abdecken (siehe Tab. 5.1). Der Sprühwinkel soll für Flüssigkaffee nach Möglichkeit zwischen 50 und 60° liegen, wobei die genaue Einhaltung eines bestimmten Sprühwinkels aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeiten von Druck, Volumenstrom, Sprühwinkel und Viskosität schwierig ist. Die genaue An-

passung des Sprühwinkels an industrielle Bedingungen war auch kein primäres Ziel der Untersuchungen, allerdings ergab sich durch das Vorhaben, Aufnahmen vom Spray zu machen, die Notwendigkeit eines nicht zu großen Sprühwinkels.
Testläufe mit Flüssigkaffee eines TS-Gehalts von 25 % (vgl. Tab. 5.2) gaben einen ersten Eindruck von der Viskositätsabhängigkeit des Sprühwinkels und des sich einstellenden Düsenvordrucks. Bei der Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten der Düsen und Variationsmöglichkeiten von TS-Gehalt und Temperatur ist es praktisch unmöglich, im Vorfeld von geplanten Versuchen das Verhalten der Düsen bei anderen Medien als Wasser so umfassend zu bestimmen, dass durch geeignete Düsenwahl die voneinander abhängigen Parameter Volumenstrom, Druck und ggf. Sprühwinkel für beliebige Bedingungen gezielt eingestellt werden könnten.
Eine weitere Schwierigkeit besteht im Downscaling der Versprühung auf den Technikumsmaßstab, denn eine Düse, die bei deutlich kleinerem Volumenstrom den gleichen Düsenvordruck wie im Produktionsmaßstab bewirkt, kann keinesfalls einen Spray derselben Tropfengrößenverteilung erzeugen. Der Spray wird eine kleinere mittlere Tropfengröße aufweisen, was bei der Übertragung der Ergebnisse auf den industriellen Maßstab zu berücksichtigen ist.

Wirbelkörper	**Düseneinsatz**	**Durchsatz [kg/h]**	**Druck [MPa]**	**gleichmäßiger Spray**	**∠ [°] FK**	**∠ [°] H_2O**
27	62	12 - 48	0,1 - 0,2	ab 24 kg/h	52 - 62	60
21	62	12 - 50	0,1 - 0,7	ab 24 kg/h	≥ 55	69
16	62	12 - 50	0,9 - 9,3	ganzer Bereich	≥ 70	89
16	80	6 - 31	0,4 - 21,7	ab 12,6 kg/h	-	54
27	80	9 - 50	0,6 - 19,7	ab 12 kg/h	40 - 65	-

Tabelle 5.2: Test verschiedener Düsenkombinationen mit Flüssigkaffee (30 °C, 25 % TS)

5.2 Gasunterstützte Pressung von Ölsaaten

5.2.1 Konditionierung des Versuchsmaterials

Für die Versuche zur gasunterstützten Pressung wurde, wenn nicht anders beschrieben, 00-Rapssaat[2] mit einem Ausgangsölgehalt von 47 % (Ernte 2005, Raiffeisen Hauptgenossenschaft Kiel) beziehungsweise 42 % (Ernte 2006, ADM-Ölmühlen, Hamburg) verwendet. Wie auch bei der industriellen Pressung üblich, wurde das Ausgangsmaterial zunächst mechanisch aufgeschlossen und dann thermisch vorkonditioniert, um eine höhere Ausbeute bei der Pressung zu erzielen. Die flockierte und konditionierte Rapssaat wurde bei Umgebungstemperatur in luftdichten Behältnissen gelagert.
Die unbehandelte Rapssaat wurde zunächst mechanisch aufgeschlossen. Für den Saataufschluss wurde ein Laborwalzenstuhl verwendet. Zwei schlupffrei gegeneinander rotierende Walzen ($d = 60$ mm, eine glatt, eine geriffelt) mit einer Spaltbreite von etwa 0,12 mm zerkleinerten die Saat ohne Ölaustritt bei einer Drehzahl von 144 min^{-1}. Durch die Flockierung ist von einem hohen Aufschlussgrad auszugehen (vgl. Abschnitt 3.1.2). Schein [66] nennt bei vergleichbarem Walzenspalt einen Aufschlussgrad von 85 % für Rapsflocken.
Daran schloss sich unmittelbar die thermische Konditionierung der Saat an. Das Konditionierungsverfahren wurde im Laufe der Versuchsreihen optimiert. So wurde für das Versuchsmaterial „Ernte 2006“ ein anderes Vorgehen als für das Material „Ernte 2005“ gewählt. Darüber hinaus wiesen die beiden Materialien unterschiedliche Ölgehalte auf. Die quantitativen Ergebnisse sind also nur mit Einschränkungen miteinander vergleichbar.

Das zunächst eingesetzte Verfahren (Ernte 2005) hatte in erster Linie die Einstellung einer möglichst konstanten Pressfeuchte von etwa 4,5 - 5 % im Trockenschrank zum Inhalt. Ein Nebeneffekt war eine aufgrund der kurzen Trocknungsdauer und der dabei abnehmenden Gutsfeuchte begrenzte thermische Denaturierung der Proteine. Eine Dampfbehandlung konnte nicht durchgeführt werden. Die Saat von etwa 8,5 % Ausgangsfeuchte wurde in Metallwannen in einer lockeren Schüttung von etwa 20 mm Höhe aufgeschichtet und in einem Trockenschrank (Fa. *Heraeus*, UT6420) bei 105 °C getrocknet. Nachteil dieses Verfahrens war, dass die Trocknungsdauer (15-30 min) von der Anfangsfeuchte abhing, die während der Lagerung des Ausgangsmaterials leichten Schwankungen unterworfen war. Dies hatte Auswirkungen auf den Danaturierungsgrad, der das Pressergebnis beeinflusst. Da aufgrund der kurzen Trocknungsdauer ein Feuchtegradient über die Höhe der Schüttung wahrscheinlich war, wurde eine größere Menge des so behandelten Materials in einen großen, verschließbaren Behälter (25 l) gegeben, gut durchmischt und über Nacht zwecks Feuchteausgleichs stehen gelassen. Derselbe Behälter diente der anschließenden Lagerung. Das Versuchsmaterial wurde maximal 20 Tage lang verwendet. Aufgrund des wiederholten Öffnens des Behälters kam es dabei mit der Zeit zu einer Wiederanfeuchtung auf maximal 6 %. Die Materialfeuchte wurde daher an jedem Versuchstag kontrolliert. Im Rahmen des verwendeten Feuchtebereichs war jedoch keine Abhängigkeit der Ölausbeute von der Materialfeuchte festzustellen. Das konditionierte Material wies eine Schüttdichte von etwa 400 kg/m^3 auf.

[2] 00-Rapssaat enthält anstelle der einfach ungesättigten Erucasäure die für den menschlichen Organismus wesentlich besser verträgliche Ölsäure. Weiterhin ist der Gehalt an Glucosinolaten stark reduziert.

Die thermische Konditionierung des später verwendeten Versuchsmaterials (Ernte 2006) folgte einem veränderten Ablauf. Dabei wurde der Schritt der Feuchteeinstellung von der thermischen Konditionierung entkoppelt. Ziel war eine bessere Reproduzierbarkeit von Denaturierungsgrad und Endfeuchte (4,5-5 %). Zunächst wurde die Saat, wie oben beschrieben, flockiert. Im Anschluss fand die thermische Konditionierung statt. Dazu wurde die flockierte Saat in luftdicht verschließbare Kunststoffgefäße eingefüllt und eine Stunde bei 105 °C im genannten Trockenschrank behandelt. Diese Konditionierung wurde vor der Feuchteeinstellung durchgeführt, um unter Beibehaltung der Ausgangsfeuchte einen möglichst großen Effekt zu erzielen. Rass [51] untersuchte den Denaturierungsgrad durch Analyse der Proteinlöslichkeit in Abhängigkeit von Feuchte, Temperatur und Behandlungsdauer. Bei vergleichbaren Bedingungen (8 % Feuchte, 105 °C) fand er nach einstündiger Behandlungsdauer einen hohen Denaturierungsgrad von 70 %, nach vierstündiger Konditionierungsdauer wurden 100 % erreicht. Bei geringeren Temperaturen werden bei gleichen Behandlungsdauern deutlich geringere Denaturierungsgrade erreicht. Die hier adaptierte einstündige Behandlung bei 105 °C stellt einen Kompromiss aus kurzer Behandlungsdauer und möglichst hohem Denaturierungsgrad dar. Nach diesem Denaturierungsschritt wurde die Dichtigkeit der Behälter durch nochmaliges Wiegen kontrolliert. Vor dem sich anschließenden Schritt der Feuchteeinstellung wurden die Flocken aus allen Gefäßen in einem großen Behälter durchmischt und gleichmäßig auf offene Bechergläser aufgeteilt. Die Trocknung erfolgte bei 60 °C unter Vakuum (Fa. *Heraeus*, RVT360). Nach Rass [51] findet bei dieser Temperatur kaum eine weitere Denaturierung statt, so dass kein Einfluss der zum Erreichen der Zielfeuchte benötigten Trocknungsdauer von 3-3,5 h auf die Materialeigenschaften zu erwarten war. Die Feuchte wurde während der Trocknung laufend über Differenzwägungen kontrolliert. Nach der Feuchteeinstellung wurde wieder sämtliches Material einer Charge durchmischt, über Nacht in einem großen, verschließbaren Behälter zur Equilibrierung stehen gelassen und am folgenden Tag zur Lagerung auf luftdicht verschließbare 2 Liter-Flaschen aufgeteilt. Durch die portionierte Lagerung konnte die Wiederanfeuchtung bei längerer Lagerung weitgehend vermieden werden.

5.2.2 Analysemethoden

Die Feuchte des Versuchsguts wurde an jedem Versuchstag erneut bestimmt. Dazu wurden mit Hilfe einer Laborwaage (Fa. *Sartorius*, MC1) mit einer Genauigkeit von 1 mg etwa 5 g Rapsflocken auf Uhrgläsern mit einem Durchmesser von 10 cm eingewogen. Die Trocknung erfolgte in einem Trockenschrank (Fa. *Memmert*, UL40) fünf Stunden lang bei 105 °C. Alle Messungen wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt (Standardabweichung ca. 0,2 Prozentpunkte). Zwar zeigten Tests, dass nach fünf Stunden im Trockenschrank noch keine Massenkonstanz der zu trocknenden Probe erreicht war, die durchschnittliche Differenz der Messwerte zwischen 5 und 25 Stunden Trocknungszeit aber bereits so gering war, dass eine ausreichende Genauigkeit erlangt wurde.

Die Bestimmung des Ölgehalts der verwendeten Naturstoffe erfolgte per Soxhlet-Extraktion auf etwa 0,4 % genau. Als Lösungsmittel wurde Hexan verwendet (Fa. *VWR*, 97,3 % Reinheit). Um eine vollständige Extraktion des Öls zu ermöglichen, wurden die Proben vor der Extraktion aufgeschlossen. Rapsflocken wurden ohne weitere Behandlung direkt extrahiert, der Presskuchen wurde zuvor zu einem groben Pulver vermahlen. Vorbereitend wurden je

Probe 50 g aufgeschlossenes Material in ein 250 ml-Becherglas eingewogen, drei Stunden bei 105°C in einem Trockenschrank (Fa. *Memmert*, UL40) getrocknet und über Nacht im Exsiccator verwahrt. Vier 250 ml-Rundkolben wurden über Nacht bei 105 °C getrocknet. Die verwendete Extraktionsapparatur (Fa. *ISO-LAB*) ermöglichte die gleichzeitige Extraktion von vier Proben. Die mit etwa 30 g getrockneter Probe gefüllten Extraktionshülsen wurden in den 150 ml-Extraktoren mit je 200 ml Hexan sechs Stunden lang extrahiert, der Extrakt wurde dabei in den zuvor getrockneten und eingewogenen 250 ml-Rundkolben aufgefangen. Die nachfolgende Destillation des Hexans erfolgte in einer Vakuum-Destillationsanlage (Fa. *Heidolph*). Der im Kolben verbliebene Extrakt wurde zunächst eine Stunde bei 105 °C in einem Trockenschrank (Fa. *Memmert*, UL40) und anschließend eine Stunde bei 60 °C in einem Vakuumofen (Fa. *Heraeus*, RVT360) getrocknet, dann gewogen und jeweils eine weitere Stunde bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumofen getrocknet. Der Ölgehalt der untersuchten Probe ergab sich als Quotient aus Extraktmasse und Einwaage der Probe.

5.2.3 Einaxiale Pressversuche mit und ohne Gasunterstützung

Die Versuche zur Untersuchung der gasunterstützten Pressung wurden in einer einaxialen Pressapparatur durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Eine Besonderheit stellt der im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Presszylinder dar: Im Gegesatz zu herkömmlichen einaxialen Pressen ist hier nicht der Zylinder ortsfest, und der Pressstempel verdichtet von oben das Festbett. Stattdessen wird die Kraft von unten durch den feststehenden Stempel, der zugleich der Seiher ist, auf das Festbett übertragen. Hintergrund dieser aufwändigeren Konstruktion ist der durch Wandreibung verursachte Gradient der Festbettspannung über die Höhe (vgl. 3.1.4). Bei der in dieser Arbeit gewählten Variante ist der auf die Schüttung wirkende Pressdruck dort am höchsten, wo das Öl den kürzesten Abflussweg hat, nämlich direkt am Seiher. Dadurch wird eine höhere Ölausbeute begünstigt. Je geringer jedoch die Festbetthöhe im Vergleich zum Durchmesser ist, desto unbedeutender ist dieser Vorteil, da insgesamt der Druckabfall aufgrund von Wandreibung weitgehend vernachlässigbar wird.
Um das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser optimal gestalten zu können, wurde ein verhältnismäßig großer Innendurchmesser von 100 mm gewählt. So konnte auch bei niedriger Höhe des Presskuchens noch eine ausreichend große Probenmasse einsetzt und so Fehler durch Ölverluste in Abflussleitungen und während der Handhabung gering gehalten werden. Der große wirksame Durchmesser hatte allerdings zur Folge, dass große Kräfte aufgebracht werden mussten, um adäquate Pressdrücke zu erreichen. Soll beispielsweise ein Gesamtpressdruck von 50 MPa erreicht werden, so ist eine Kraft von knapp 400 kN erforderlich. Zum Aufbringen des Pressdrucks stand eine manuell betriebene 40 t-Hydraulikpresse (Fa. *Stenhoj*, CP 40) zur Verfügung, mit der alle einstufigen Pressversuche durchgeführt wurden. Weiterhin wurden mehrstufige Versuche an einer 40 t-Universalprüfmaschine durchgeführt (Fa. *Schenck*). Die Temperierung des Pressenbehälters erfolgte über eine elektrische Begleitheizung (Fa. *Vulcanic*) und einen Temperaturregler (Fa. *Eurotherm*, 2132). Für die Bestimmung der verwendeten Gasmenge stand ein Massendurchflussmesser (Fa. *Rheonik*, RHM03) zur Verfügung. Während der Verdichtung des Festbetts im Pressraum sorgte bei den Versuchen mit Gasunterstützung ein Vordruckregelventil (Fa. *Tescom*) für einen konstanten Gasdruck im Innenraum der Presse. Die Verrohrung der Versuchsapparatur erfolgte durch

1/4"-Edelstahl-Rohrleitungen (s =1,65 mm, Fa. *Dockweiler*).

Im Folgenden soll der prinzipielle Versuchsablauf des einstufigen Pressversuchs erläutert werden. Da es bereits zahlreiche experimentelle Arbeiten zum Einfluss der Pressparameter Feuchte, Temperatur, Pressdruck gibt (vgl. z.B. [57]), wurden während der Versuche zur gasunterstützten Pressung diese Parameter im Wesentlichen konstant gehalten. Zur Festlegung der Parameter wurden Vorversuche durchgeführt (siehe Abschnitt 6.2.1). Die Presstemperatur wurde auf 60 °C festgelegt, der Gasdruck auf 15 MPa (vgl. 3.3.1) und der effektive Pressdruck auf 25 MPa. Es wurden Probenmengen von 100 g, 250 g und 500 g eingesetzt.
Die konditionierte Rapssaat wurde portionsweise in den Presszylinder gefüllt und jeweils leicht vorverdichtet (2 MPa). Nach thermischem Ausgleich wurde im Fall der Gasunterstützung der verschlossene Presszylinder mit Kohlendioxid beziehungsweise Stickstoff beaufschlagt. Bei Verwendung von Kohlendioxid wurde vor Versuchsbeginn ein 4 Liter-Pufferbehälter (Fa. *Nova*) mittels einer Doppelkolbenpumpe (Fa. *Maximator*, MSF 111) auf einen Druck von etwa 22 bis 24 MPa gebracht, wodurch eine schnelle Gasdruckaufgabe zu Versuchsbeginn gewährleistet wurde. Der gewünschte Gasdruck wurde sowohl bei Stickstoff als auch bei Kohlendioxid mit Hilfe eines Druckminderers (Fa. *Tescom*) eingestellt. Der weitere Verlauf ist in Abbildung 5.7 skizziert. Der eingezeichnete effektive Pressdruck ergibt sich aus Subtraktion des aufgebrachten Pressdrucks und des Gasdrucks (Prinzip der effektiven Spannungen).
Nach einer optionalen Einwirkphase des Gases (I) wurde mit konstanter Vorschubgeschwin-

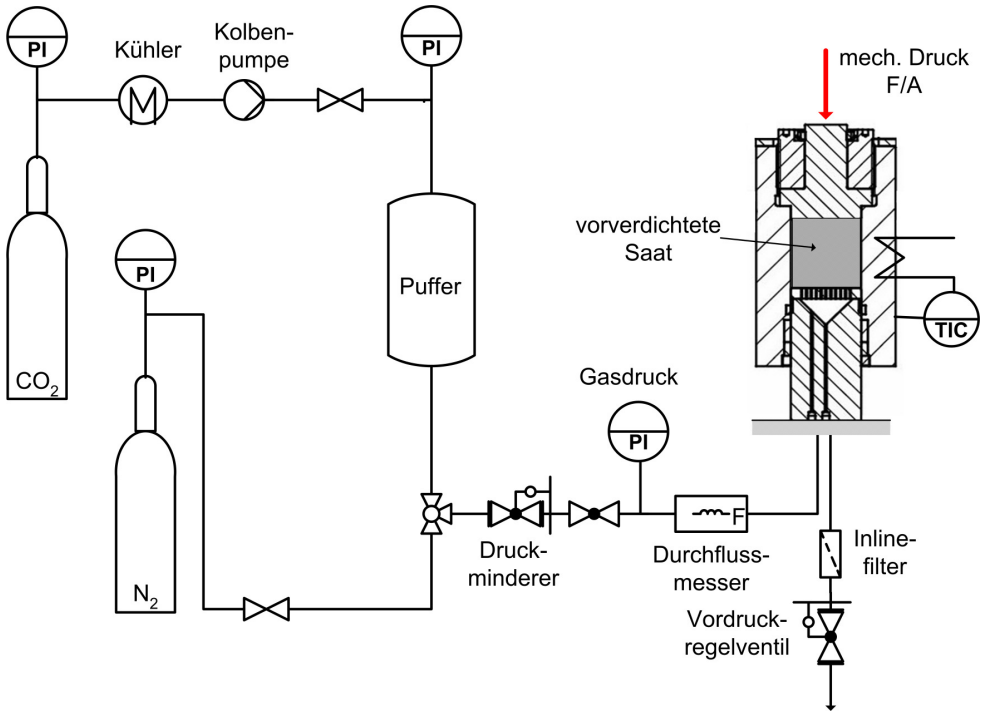


Abbildung 5.6: Versuchsaufbau zur gasunterstützten Pressung

digkeit (ca. 18 mm/min) der Pressdruck P_{Press} mittels der Hydraulikpresse (Fa. *Stenhoj*, CP 40) aufgebracht (IIa). War dieser erreicht, wurde er für eine Minute konstant gehalten (IIb). Es schloss sich eine einminütige Relaxationsphase an (III), in der sich ein Teil der Spannung im Festbett bei konstanter Position des Pressstempels abbaute. Anschließend wurde innerhalb von 3 - 4 Minuten das im Festbett und in den Toträumen verbliebene

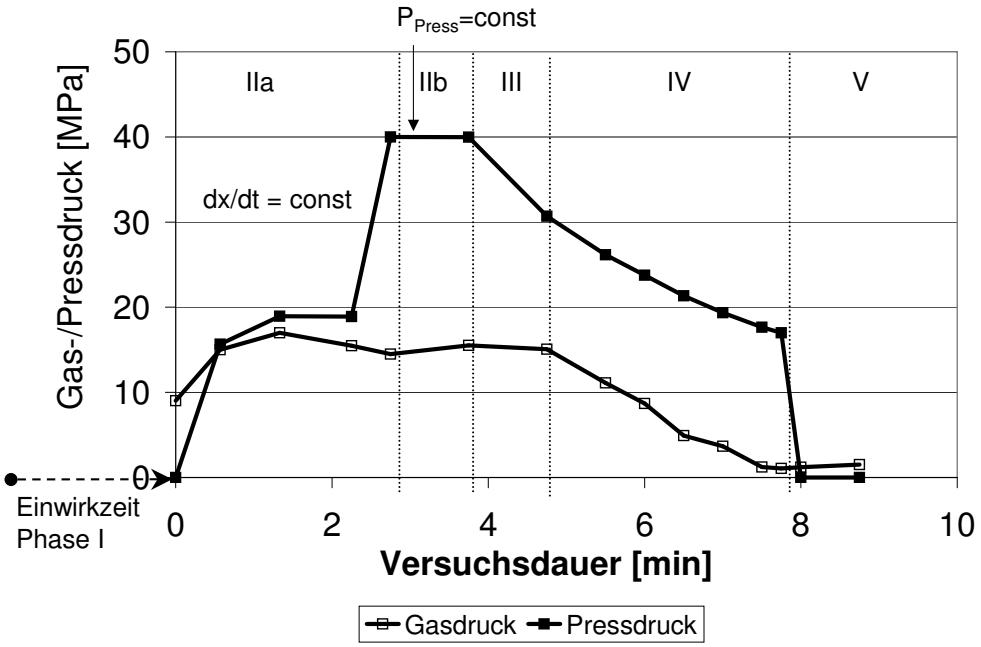


Abbildung 5.7: Typischer Druckverlauf in Versuchen zur gasunterstützten Pressung

Gas abgelassen (IV), während das Festbett weiter relaxierte. Zuletzt wurde das Festbett entlastet und nach einer Minute der Endwert der Ölausbeute aufgezeichnet (V). Es war festzustellen, dass die mechanische Druckaufgabe (IIa) nach einem anfänglichen Druckanstieg, bedingt durch den Gasdruck im Innenraum, zunächst einem plateauförmigen Verlauf folgte, was einerseits auf die anfänglich hohe Kompressibilität des Materials zurückzuführen ist. Zum anderen befand sich oberhalb des Versuchsmaterials ein gasgefüllter Totraum, aus dem das Gas zunächst verdrängt werden musste. Die Dauer der Druckaufgabe ist im Hinblick auf die spätere Betrachtung der Kontaktzeit zwischen Gas und Feststoff von Bedeutung, da diese Dauer neben der optionalen Einwirkdauer vor Versuchsbeginn der Gesamtkontaktzeit zugerechnet werden muss. Neben Versuchen mit Gasunterstützung durch Kohlendioxid und Stickstoff wurden konventionelle Pressversuche ohne Gasunterstützung durchgeführt.

5.2.4 Untersuchung der Verdrängung durch Festbettdurchströmung

Um der je nach konstruktiver Umsetzung der Inertgasinjektion in einer Schneckenpresse möglichen Durchströmung des Festbetts während der gasunterstützten Pressung Rechnung zu tragen und die theoretisch unterschiedlichen Mobilitäten (vgl. Abschnitt 3.4.1) von Stickstoff und Kohlendioxid zu bestätigen, wurde eine Versuchsreihe in einer zweiten Pressapparatur mit einem Innendurchmesser von 20 mm, welche jeweils einen Gasanschluss oberhalb und unterhalb des Festbetts besaß, durchgeführt (vgl. Abb. 5.8). In den auf 60 °C vorgeheizten Zylinder wurden 60 g Rapssaat in Portionen zu je 15 g eingefüllt und zunächst bei niedrigem Druck (2 MPa) bis zum *Oilpoint* vorverdichtet. Der Verdichtungsdruck wurde durch eine manuelle Hydraulikpumpe (Fa. *FAG Kugelfischer*) aufgebracht. Anschließend wurde ohne weitere Kompression von oben nach unten mit Gas durchströmt, um während der Vorver-

dichtung freigesetztes Öl zu verdrängen. Der Volumenstrom wurde mittels eines Dosierventils am Austritt so reguliert, dass der Druckabfall über das Festbett unter dem Vorverdichtungsdruck blieb und somit keinen Presseffekt haben konnte. Der Gasdruck am Gaseinlass betrug jeweil 15 MPa, musste allerdings bei Versuchsbeginn langsam auf diesen Wert erhöht werden, damit der Druckverlust zu keinem Zeitpunkt während des Anfahrvorgangs den gewünschten Differenzdruck überschritt. Der Differenzdruck wurde jeweils so eingestellt, dass sich nach DARCY (vgl. Gl. 3.3) unter Annahme identischer Permeabilitäten für Stickstoff und für Kohlendioxid gleiche Strömungsgeschwindigkeiten ergeben (2 MPa für CO_2, 1 MPa für N_2). Die absoluten Strömungsgeschwindigkeiten beziehungsweise Massenströme konnten nicht erfasst werden, da sie außerhalb des Messbereichs des zur Verfügung stehenden Massendurchflussmessers (Fa. *Rheonik*, RHM03) lagen. Es wurde so lange durchströmt, bis kein Öl mehr austrat (ca. 15 min).

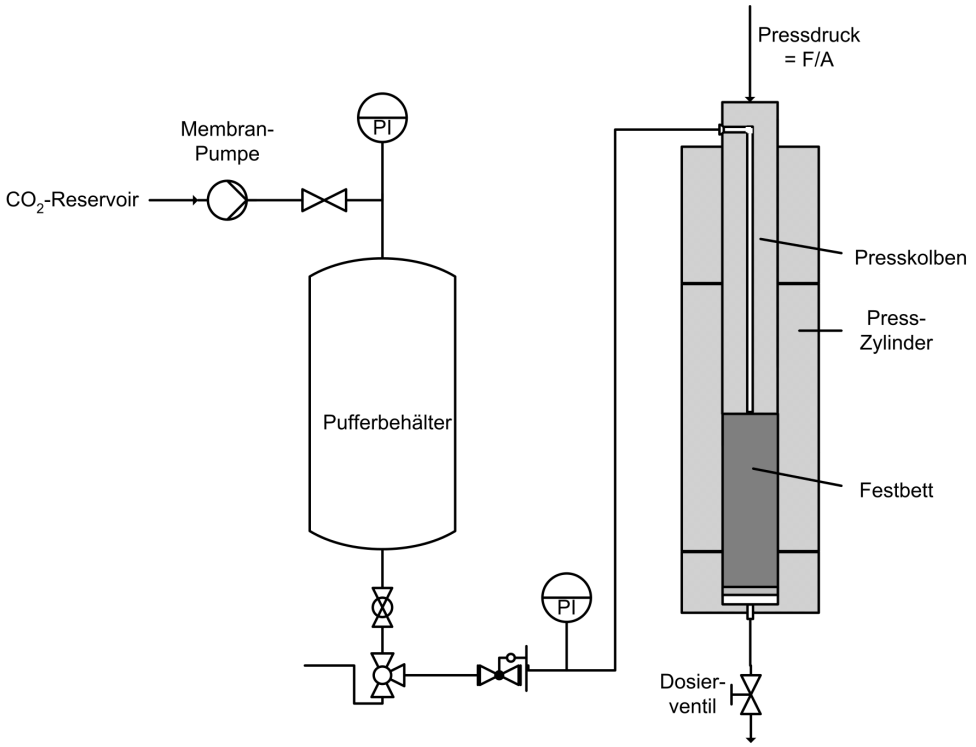


Abbildung 5.8: Versuchsaufbau zur Festbettdurchströmung von vorverdichteter Rapssaat

5.2.5 Untersuchung der Benetzung einer Rapsschüttung mit Rapsöl

Die Benetzbarkeit der Feststoffmatrix mit Öl ist für die Abschätzung des Kapillareffekts (vgl. Abschnitt 3.3.1) von Bedeutung. Es sollte überprüft werden, ob die dafür eingeführte Näherung einer vollständigen Benetzung gerechtfertigt ist.

Der Kontaktwinkel von Rapsöl gegen die Feststoffmatrix wurde bei Umgebungsbedingungen indirekt nach der Methode von WASHBURN bestimmt [150]. Diese basiert auf der Messung der kapillaren Steighöhe einer Flüssigkeit in einem Festbett über der Zeit. Dazu wurde

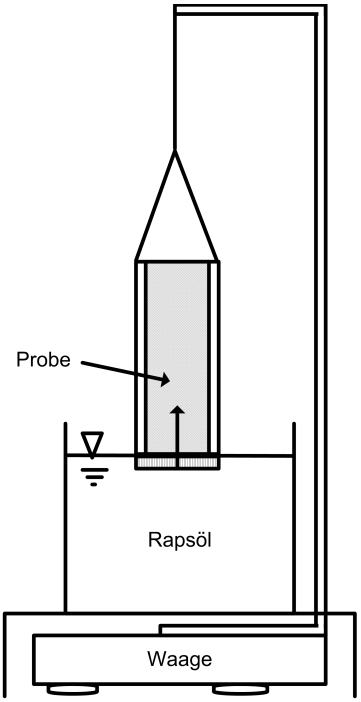


Abbildung 5.9: Aufbau der Kontaktwinkelmessung nach WASHBURN

zunächst ein zylindrischer Probenbehälter (Fa. *Krüss*, FL12, $d_i = 12$ mm, $l = 46$ mm) befüllt und durch Herunterschrauben des im Deckel integrierten Stempels ein Festbett definierter Porosität hergestellt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde extrahierte Rapssaat verwendet (Fa. *Bunge*, Feuchte 13 %, Restölgehalt 2 %), um das Verhalten des Öls in Kontakt mit der Feststoffmatrix, nicht mit einer bereits ölbenetzten Oberfläche, zu untersuchen. Es wurden Porositäten im Bereich von 0,50 bis 0,55 eingestellt. Niedrigere Porositäten waren bei dem verwendeten Material und Verdichtungsmechanismus nicht möglich. Der Behälter war an der Unterseite perforiert, um eine Flüssigkeitsaufnahme des Festbetts zu ermöglichen. Der Boden musste daher mit Filterpapier abgedeckt werden, um einen Verlust von Partikeln zu verhindern. Die kapillare Saugwirkung des Filterpapiers wurde in der Versuchsauswertung vernachlässigt.
Nach Vorbereitung des Festbetts wurde der Behälter an eine mit einer Analysenwaage (Fa. *Mettler Toledo*, AG265) verbundene Halterung gehängt (vgl. Abb. 5.9). Anschließend wurde ein unter der Halterung befindliches Becherglas mit Rapsöl befüllt, bis Kontakt zu der Unterseite des Röhrchens mit dem Festbett hergestellt war. Ab diesem Zeitpunkt wurde die sich durch das Aufsaugen von Öl verändernde Masse des Röhrchens gemessen.
Da die Porenradienverteilung der Schüttung nicht vorlag und die verzweigte Porenstruktur eine rigorose Berechnung der Steighöhe in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel kaum zuließ, wurde in einer Vergleichsmessung mit Hexan (vollständige Benetzung) bei jeweils gleichem Verdichtungsgrad eine das Festbett charakterisierende Konstante ermittelt (siehe auch 6.2.6).

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Versprühung von inertgasbeladenem Flüssigkaffee

Im Folgenden sollen die experimentellen Untersuchungen zur Versprühung von inertgasbeladenen Flüssigphasen am Beispiel der Zudosierung von Kohlendioxid in Wasser und Flüssigkaffee vorgestellt werden. Kohlendioxid ist sowohl in Wasser als auch in Flüssigkaffee bis zu einem bestimmten Grad löslich (vgl. 4.4.3). Der Einlösevorgang und dessen Steuerung spielen also in diesem Prozess eine zentrale Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Einlösung an einer kontinuierlich betriebenen Anlage zur Versprühung im Technikumsmaßstab am Modellsystem Wasser - Kohlendioxid untersucht. Dafür kam eine Hochdrucksichtzelle zum Einsatz, die, unmittelbar vor der Düse eingebaut, Aufschluss über Ein- oder Zweiphasigkeit der Strömung gab und ermöglichte, einen Zusammenhang zwischen Strömungsform und resultierendem Spray herzustellen.
Weiterhin wurde an einer definierten Messstrecke kurz vor der Düse der Druckverlust der Strömung mit Hilfe eines Differenzdruckmessgeräts bestimmt. Ein Vergleich der Messwerte mit für ein- und zweiphasige Strömung abgeschätzten Werten sollte auch für Systeme, die einer Beobachtung mittels einer Hochdrucksichtzelle nicht zugänglich sind, in diesem Falle das System Flüssigkaffee - Kohlendioxid, eine Beurteilung des Phasenzustandes und damit der Einlösung ermöglichen.
Mittels eines Laserbeugungsspektrometers wurde der Einfluss von zuvor eingelöstem Kohlendioxid auf die Tropfengrößenverteilung untersucht. Schließlich wurden Versprühversuche im Technikumsmaßstab unter Zudosierung von Kohlendioxid durchgeführt. Zielstellung war dabei der Nachweis, dass es mittels eines Inertgases gelingt, bei erhöhten Trockensubstanzgehalten einen zufriedenstellenden Spray herzustellen.

6.1.1 Untersuchungen zum Einlöseverhalten und zum Sprühbild für das Modellsystem Wasser - Kohlendioxid

Wie in 5.1.1 beschrieben, kam für die Untersuchung der Einlösung von Kohlendioxid in die Flüssigphase an der Technikumsanlage (Abb. 5.1) eine Hochdrucksichtzelle zum Einsatz (Fa. *Eurotechnica*). Diese enthielt ein gläsernes Innenrohr, welches eine Beobachtung der Strömung unter geringstmöglicher Störung derselben für transparente Flüssigkeiten im laufenden Betrieb der Versprühanlage im Technikumsmaßstab ermöglichte. Für diese Untersuchungen wurde aufgrund der erforderlichen Transparenz der Flüssigphase das Modellsystem Wasser - Kohlendioxid gewählt. Um eine Aussage über den Phasenzustand direkt vor der Versprühung treffen zu können, wurde die Hochdrucksichtzelle direkt vor der Düse positioniert, wobei das Innenrohr wie auch die Düse vertikal ausgerichtet waren, da die Strömungsform generell von der Ausrichtung der Rohrleitung abhängt (vgl. 2.1.1).
Es wurde zunächst eine Versuchsreihe unter den in Tabelle 6.1 genannten Betriebsbedingungen durchgeführt. In den Abbildungen 6.1-6.7 wird eine Reihe von Aufnahmen der Rohrströmung vor der Düse und des zugehörigen Sprühbildes in Düsennähe bei sukzessive anstei-

T	ca. 30 °C
P	ca. 10 MPa
$\dot{M}_{CO_2}$	42 - 48 kg/h
Düse	Spraying Systems SK 16-62
Verweilzeit	32 - 37 s

Tabelle 6.1: Versuchsbedingungen bei der Untersuchung der Effizienz der Einlösestrecke

gendem Kohlendioxidgehalt gezeigt. Diese Aufnahmen erlauben neben der Beurteilung der Effizienz der Einlösung auch die Beobachtung des qualitativen Einflusses des Strömungsgasgehaltes und der Strömungsform vor der Düse auf den resultierenden Spray. Die genauen Betriebsbedingungen der einzelnen Messungen sind Tabelle 6.2 zu entnehmen. Da die Aufnahmen von Sichtzelle und Spray nicht gleichzeitig sondern in getrennten Versuchen erfolgen mussten, unterscheiden sich die jeweiligen Versuchsbedingungen mitunter leicht.

Versuchs-Nr.	$\dot{M}_W$ $[\frac{kg}{min}]$	$\dot{M}_{CO_2}$ $[\frac{kg}{min}]$	ϑ [°C]	p [MPa]	w_{CO_2} [%]	Sättigungsanteil [%]
1	0,769	–	30,9	10,1	–	0,0
2a	0,76	0,02	32,0	10,0	2,56	44,0
2b	0,745	0,02	30,3	10,5	2,61	44,0
3a	0,75	0,028	31,7	9,7	3,60	62,4
3b	0,735	0,028	28,8	10,4	3,67	61,6
4a	0,797	0,041	29,0	10,0	4,89	83,6
4b	0,708	0,037	28,3	10,2	4,97	84,2
5a	0,723	0,041	32,0	9,5	5,37	95,2
5b	0,761	0,045	28,0	10,2	5,58	95,0
6a	0,732	0,047	32,2	9,7	6,03	107,8
6b	0,695	0,047	28,0	9,9	6,33	109,0
7a	0,705	0,061	32,1	9,8	7,96	145
7b	0,722	0,063	28,0	10,0	8,03	140,5

Tabelle 6.2: Versuchsbedingungen für die Untersuchung des Einlöseverhaltens von Kohlendioxid in Wasser und die Auswirkungen auf das Sprühbild

Bei einer Beladung, die 44 % der Sättigungsbeladung betrug, lag noch eine einphasige Strömung vor der Düse vor (vgl. Abb. 6.2a), während bei einer Beladung von 62 % der Sättigungsbeladung eine Strömung mit wenigen kleinen Blasen entstand (vgl. Abb. 6.3a). Das heißt, die so genannte Einlösegrenze, die Beladung, bei der gerade noch Einphasigkeit vorliegt, bezogen auf die theoretisch mögliche Sättigungsbeladung, liegt zwischen diesen beiden Werten. Weitere Messungen mit feinerer Abstufung der Gasbeladung (ohne Abbildung) ergaben, dass der Umschlagpunkt von einer einphasigen in eine zweiphasige Strömung unter diesen Betriebsbedingungen bei etwa 55 % der Sättigungsbeladung liegt. Das bedeutet, dass sich mit dem in Abbildung 5.1 gezeigten Versuchsaufbau bei einer Verweilzeit von etwa 34 s nur eine Kohlendioxidmenge, die etwa 55 % der Sättigungsbeladung entspricht, einlöst. Werden darüber liegende Kohlendioxidmengen zudosiert, so bildet sich eine Zweiphasenströmung

aus, in diesem Falle eine Blasenströmung mit fein verteilten, kleinen Blasen. Die tatsächlich eingelöste Menge an Kohlendioxid wird dann höher als 55 % liegen, da auch das treibende Konzentrationsgefälle größer wird. Es ist denkbar, dass bei Kohlendioxidzugaben deutlich oberhalb der Sättigungsbeladung sogar eine vollständig gesättigte Lösung erreicht werden kann.

Aus den Abbildungen 6.1, 6.2b, 6.3b, 6.4b, 6.5b, 6.6b und 6.7b wird deutlich, dass die Kohlendioxidzugabe einen Einfluss auf das Sprühbild hat: Der Sprühwinkel verengt sich mit steigendem Kohlendioxidgehalt, und zwar insbesondere bei deutlich zweiphasiger Strömung vor der Düse (vgl. Tabelle 6.3). Vor allem im Randbereich des Sprühkegels ist gut zu erkennen, dass Turbulenzen zunehmen, was mit dem Ausgasen und der Expansion des Inertgases erklärt werden kann (2.2.3, 2.2.4). Bei einer starken Übersättigung (Abb. 6.7b) ist eine regelrechte Auflösung der scharfen Sprühkegelbegrenzung zu erkennen. Außerdem ist zu beobachten, dass einzelne Tropfen den Sprühkegel verlassen.

Eine mögliche Erklärung für die Tendenz zur Verengung des Sprühwinkels mit steigendem Gasgehalt besteht in der Funktionsweise der verwendeten Hohlkegeldüsen: Zur Ausbildung der Flüssigkeitslamelle, welche anschließend in Tropfen zerfällt, muss die Flüssigkeit im Düsenkörper in Rotation versetzt werden. Wird nun eine höherviskose Flüssigkeit verwendet, so wird mehr Energie für die Rotation benötigt, bei gleichem Düsenvordruck fällt die Rotationsgeschwindigkeit also geringer aus. Daraus resultiert im Gegensatz zu anderen Düsenbauarten ein Anstieg des Durchsatzes bis hin zu einem Grenzwert, ab dem wieder eine Massenstromverringerung eintritt [29]. Gleichzeitig verringert sich aufgrund der geringeren Fliehkraft der Flüssigphase der Sprühwinkel. Wird eine gasbeladene Flüssigkeit versprüht, so ist bei hohen Gasbeladungen aufgrund des höheren Druckverlustes der zweiphasigen Strömung (vgl. Abb. 2.4) die scheinbare Viskosität der Flüssigkeit erhöht. Dadurch kommt es zu einem analogen Effekt des sich verengenden Sprühwinkels.
Die zunehmenden Turbulenzen erklären sich einfach durch die Expansion des sich auslösenden beziehungsweise bei Übersättigung des freien Gases. Ein komprimiertes Gasvolumen expandiert bei schlagartiger Druckentlastung in alle Richtungen und kann so die beobachteten Effekte hervorrufen.

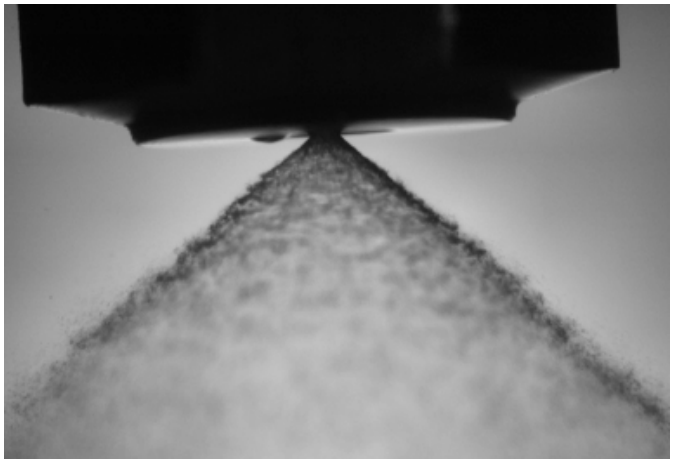
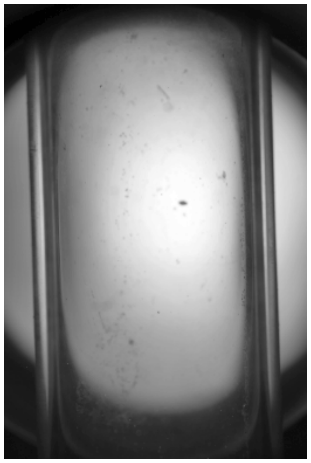
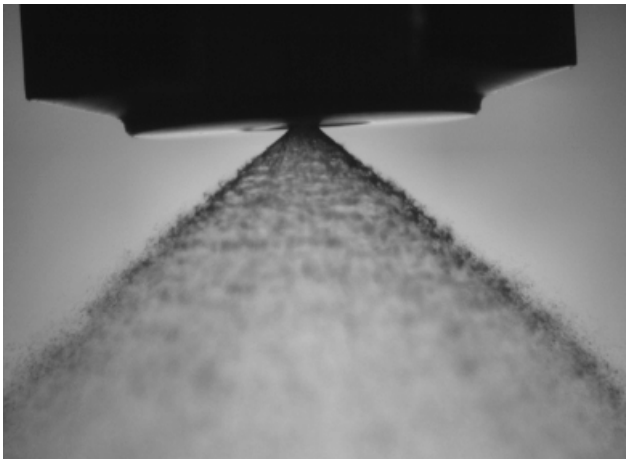


Abbildung 6.1: Spray von reinem Wasser (V 1)



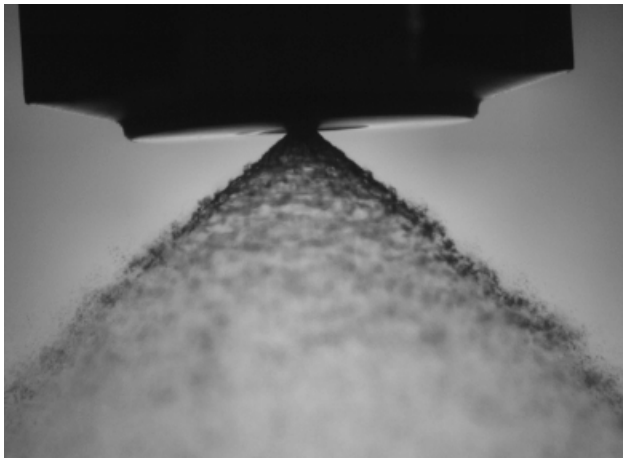
(a) Strömungsform (V 2a)



(b) Spray (V 2b)

Abbildung 6.2: Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 44 %

(a) Strömungsform (V 3a)



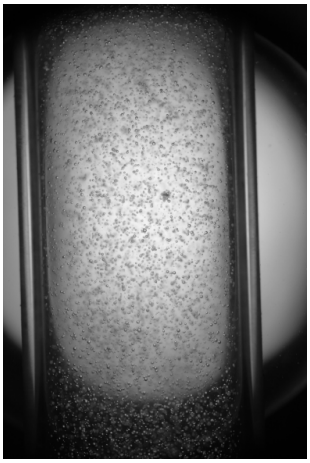
(b) Spray (V 3b)

Abbildung 6.3: Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 62 %

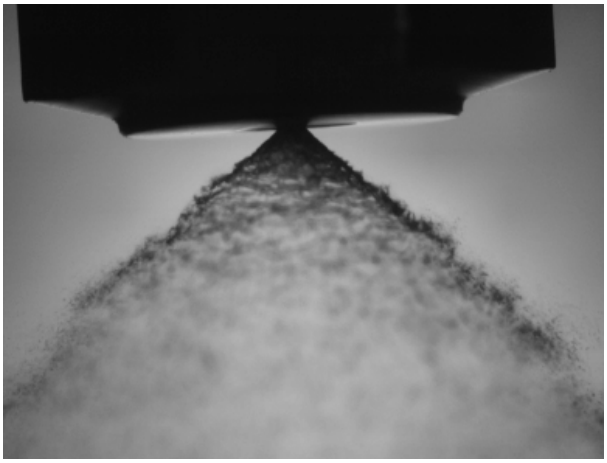
Sättigungsanteil	Sprühwinkel θ
0 %	100°
44 %	100°
62 %	100°
84 %	100°
95 %	96°
108 %	92°
140 %	89°

Tabelle 6.3: Verringerung des Sprühwinkels bei zunehmendem Kohlendioxidanteil bei der Versprühung von Flüssigkaffee

Wie in dieser Versuchsreihe gezeigt wurde, war die Effizienz der Einlösung von Kohlendioxid



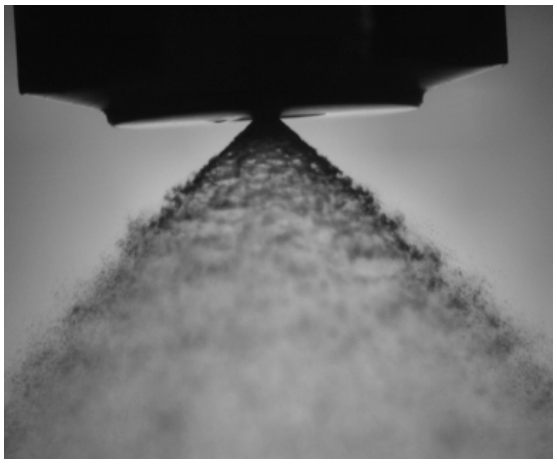
(a) Strömungsform (V 4a)



(b) Spray (V 4b)

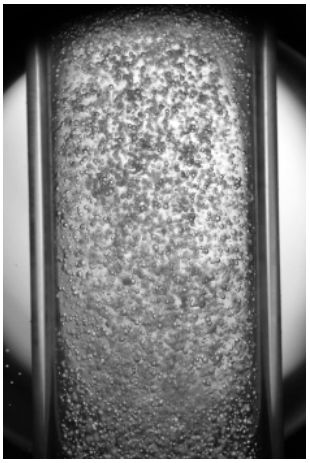
Abbildung 6.4: Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 84 %

(a) Strömungsform (V 5a)

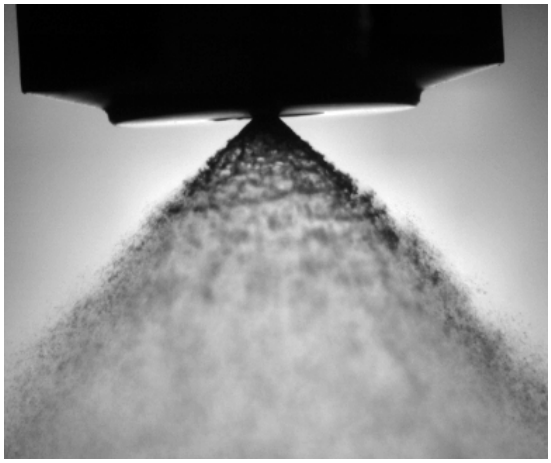


(b) Spray (V 5b)

Abbildung 6.5: Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 95 %

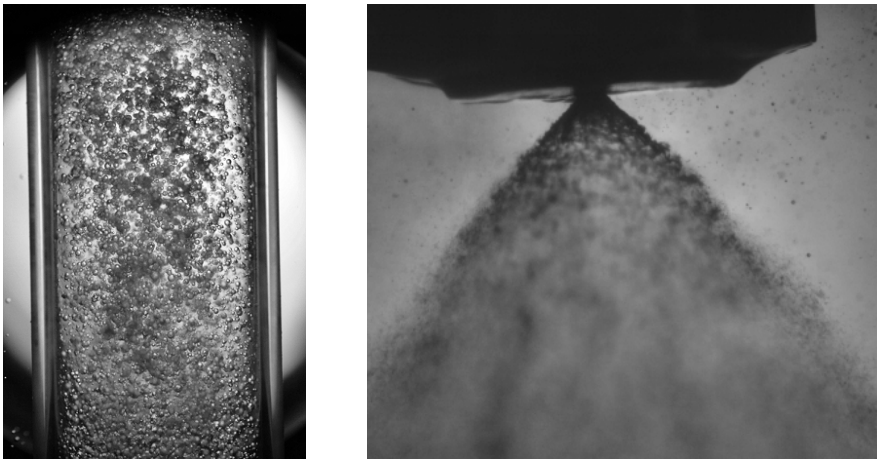


(a) Strömungsform (V 6a)



(b) Spray (V 6b)

Abbildung 6.6: Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 108 %



(a) Strömungsform (V 7a) (b) Spray (V 7b)

Abbildung 6.7: Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 140 %

zwischen Zudosierung und Versprühung nicht sehr groß: Bei einem Wassermassenstrom von 45 kg/h bildete sich bereits ab 55 % der Sättigungsbeladung unter den gegebenen Betriebsbedingungen (30 °C, 10 MPa) eine Blasenströmung aus. Sollen, wie in bisherigen industriellen Anwendungen üblich, nur geringe Kohlendioxidbeladungen (0,3 - 0,5 %) zudosiert werden, so ist dies ohne Belang, da bei vergleichbaren Bedingungen mit einer vollständigen Einlösung zu rechnen ist, auch wenn prinzipiell aufgrund der höheren Viskosität des verwendeten Flüssigkaffees im Vergleich zu Wasser mit einer verlangsamten Einlösekinetik zu rechnen ist.
Insbesondere bei höheren Gasbeladungen spielt auch die Qualität der Dispersion eine Rolle. Diese ist einer der Ansatzpunkte, wenn bezogen auf die Versuchsanlage eine Verbesserung der Einlösung erreicht werden soll, der in dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt wurde. Weiterhin bietet der Einsatz von Hochdruckhomogenisierventilen eine Möglichkeit zur feinen Dispergierung des Gases in der Flüssigphase [13].
Der Einbau eines zweiten statischen Mischers zur Intensivierung des Stofftransports verspricht keinen Erfolg: Vergleichsversuche unter Verwendung des zur Verfügung stehenden Mischers (*Kenics*, Typ KMR) und ohne Mischer zeigten bei gleichen Versuchsbedingungen keinen sichtbaren Einfluss auf die Blasengröße und Blasendichte vor der Düse (siehe Abb. 6.8 und 6.9) und damit keine effektivere Einlösung. Schließlich bleibt die Möglichkeit, die Einlösung durch eine Verlängerung der Verweilzeit der beiden Phasen zwischen Zudosierung und Düse zu intensivieren. Dies wurde durch eine Verlängerung der Rohrleitung zwischen Zudosierung und Düse von zuvor 15 m auf 27 m erreicht. Damit erhöhte sich ausgehend von einphasiger Wasserströmung (45 kg/h) mit eingelöstem Kohlendioxid die Verweilzeit von 34 s auf 59 s. Versuche bei vergleichbaren Bedingungen (30 °C, 10 MPa) ergaben für die verlängerte Verweilzeit eine Anhebung der Einlösegrenze von 55 % auf 81 % der Sättigungsgrenze, also eine beachtliche Verbesserung. Da die Anhebung der Verweilzeit über eine Verlängerung der Rohrleitung begrenzt ist, wurde nachfolgend versucht, die Mindestverweilzeit für eine möglichst vollständige Sättigung der Flüssigphase über eine Verweilzeiterhöhung durch Reduktion der Strömungsgeschwindigkeiten zu analysieren. Anders als in den bereits geschilderten Versuchsreihen wurde hier bei gleichem Düsenvordruck (10 MPa) eine Betriebstemperatur von 60 °C eingestellt.
Für niedrigere Flüssigkeitsmassenströme ließ sich jedoch kein gleichmäßiger Spray herstel-

Abbildung 6.8: Strömung bei 106 % der Sättigungsbeladung, 10 MPa, 30 °C, $\dot{M}_{CO_2}$=46 kg/h, mit statischem Mischer

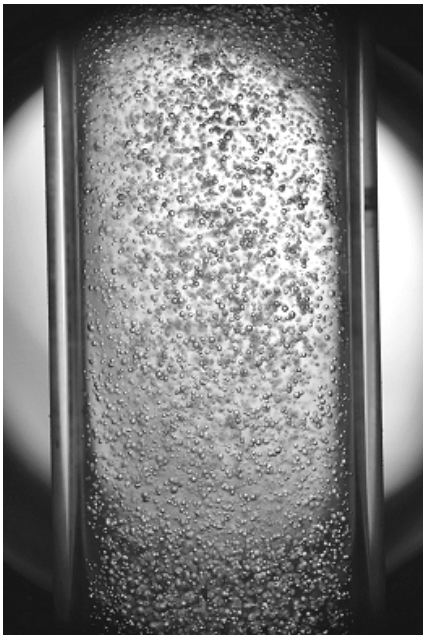


Abbildung 6.9: Strömung bei 106 % der Sättigungsbeladung, 10 MPa, 30 °C, $\dot{M}_{CO_2}$=46 kg/h, ohne statischen Mischer

len: Es konnte mehrere Minuten lang eine einphasige Flüssigkeitsströmung vor der Düse beobachtet werden, obwohl die Sättigungsgrenze überschritten war und eine zweiphasige Strömung hätte vorliegen müssen. Die einzige Erklärung hierfür liegt in der Strömungsform und der Strömungsführung: Die Rohrleitung bestand aus vertikalen und horizontalen Rohrleitungsabschnitten. Da die Versprühung oberhalb der Feedvorlage gelegen war, war es unvermeidlich, dass die Flüssigkeit mit dem Inertgas zunächst nach oben transportiert dann umgelenkt wurde, um senkrecht nach unten versprüht werden zu können. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten konnte es bei einer inhomogenen Strömungsform und hinreichender Dichtedifferenz zwischen beiden Phasen bei der geringen Viskosität des Wassers leicht zu einer Phasenseparation im horizontalen Rohrleitungsabschnitt kommen. Es bildete sich also im horizontalen Abschnitt eine Schwall- oder Schichtenströmung. Es enstand ein kontinuierlich wachsendes Gaspolster, das erst in Richtung Düse transportiert wurde, wenn es den gesamten Strömungsquerschnitt einnahm, was einige Zeit in Anspruch nehmen konnte.

Dieser Betriebszustand muss bei der Versprühung von Flüssigkaffee unbedingt vermieden werden. Die Ausbildung einer solchen Strömungsform ist für Flüssigkaffee einerseits weniger wahrscheinlich, da die hohe Viskosität des Flüssigkaffees die Blasenaufstiegsgeschwindigkeit vermindert. Andererseits ist bei den bisher industriell üblichen, geringen Betriebsdrücken die Dichtedifferenz der beiden Phasen und somit das treibende Gefälle wesentlich stärker ausgeprägt (bei 30 °C und 3,5 MPa beträgt die Kohlendioxiddichte nur 75 kg/m^3). Indem das waagerechte Rohrstück möglichst kurz ausgeführt wird, kann die Gefahr der zu ungleichmäßiger Versprühung führenden Phasentrennung zumindest vermindert werden.
In Tabelle 6.4 sind die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche auszugsweise dargestellt. Es wurde für die jeweiligen Betriebsbedingungen die theoretische Strömungsform im

horizontalen Rohr nach TAITEL & DUKLER [41, 18] bestimmt. Für die Bestimmung der

$\dot{M}_{H_2O}$ $[kg/h]$	$\dot{M}_{CO_2}$ $[kg/h]$	Beladung $[g_{CO_2}/kg_{H_2O}]$	Anteil Sättigung [%]	beobachtete Strömung SZ	theor. Strömung horizontal
32	1,9	60	124	1Ph	Schwallströmung
23,2	1,4	62	129	1Ph	Schwallströmung
13,3	1,4	104	216	1Ph	Schwallströmung
23,6	1,3	53	112	1Ph	Schwallströmung
22,4	1,7	75	156	1Ph	Schwallströmung
24,1	1,4	57	119	1Ph	Schwallströmung
50	1,9	38	81	feine Blasenströmung	Blasenströmung

Tabelle 6.4: Untersuchung der Strömungsform von Wasser-CO_2 unterschiedlicher Zusammensetzung bei 10 MPa, 60 °C

Strömungsform nach einer Strömungsformenkarte wird der Strömungsgasgehalt benötigt. Bei den Versuchen mit hoher Übersättigung wurde für die Bestimmung des Strömungsgasgehaltes davon ausgegangen, dass die Flüssigphase vollständig gesättigt war. Bei den Versuchen mit Beladungen in der Nähe der Sättigungsgrenze wurde eine teilweise Sättigung angenommen. In allen Versuchen, bei denen trotz Übersättigung eine einphasige Wasserströmung beobachtet wurde, ergab sich rechnerisch eine Schwallströmung für das horizontale Rohr. Bei dieser Strömungsform kann es wie bei der Schichtenströmung zu dem oben beschriebenen Effekt kommen. Bei einem Wassermassenstrom von 50 kg/h ergibt sich rechnerisch in Übereinstimmung mit der durch die Sichtzelle beobachtete Strömungsform eine Blasenströmung.

Zum Abschluss der experimentellen Betrachtungen zum Einlöseverhalten an der Technikumsanlage sei darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse nur eine grundsätzliche Aussage über das Einlöseverhalten von Kohlendioxid in eine wässrige Phase und den Einfluss der Verweilzeit für die verwendete Versuchsanlage erlauben. Aufgrund der Grenzen der angewendeten Versuchsmethode mit Hilfe einer Hochdrucksichtzelle lassen sich nur konkrete Schlüsse für das untersuchte Modellsystem Wasser - Kohlendioxid ziehen. Da sowohl die für die Einlösung bedeutsamen Parameter wie Anfangsblasengröße als auch die Einlösekinetik selber viskositätsabhängig sind, ist keine direkte Übertragung möglich. Um begründete Voraussagen für das System Flüssigkaffee - Kohlendioxid treffen zu können, müssen vergleichbare Untersuchungen für jenes System durchgeführt werden. Dazu müssen andere Messmethoden zur Beobachtung des Phasenzustandes herangezogen werden: So kann beispielsweise über eine Leitfähigkeitsmessung der Strömungsgasgehalt auch in nicht transparenten Fluiden bestimmt werden.

6.1.2 Druckverlustmessung und Rückschlüsse auf das Einlöseverhalten für das System Flüssigkaffee - Kohlendioxid

Im Rahmen der Versuche zur Versprühung von Flüssigkaffee mit und ohne Kohlendioxidzudosierung im Technikumsmaßstab wurden unmittelbar vor der Düse Messungen des Druck-

verlustes an einer Messstrecke definierter Länge und definierten Durchmessers (ID=6,2 mm, l=0,72 m) mit Hilfe eines Differenzdruckmessgerätes durchgeführt. In Tabelle 6.5 sind die Ergebnisse für einen Trockensubstanzgehalt von 59 % und eine Temperatur von 40 °C bei verschiedenen Massenströmen und resultierenden Systemdrücken aufgeführt. Neben den gemessenen Werten für den längenbezogenen Druckverlust $\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{gem}$ sind berechnete Werte für reinen Flüssigkaffee $\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{calc,FK}$ sowie Abschätzungen für einphasige Strömung $\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{calc,1Ph}$ und zweiphasige Strömung $\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{calc,2Ph}$ aufgeführt. Bei den Versuchen mit Kohlendioxidzudosierung entsprach die zudosierte Menge jeweils ungefähr der theoretischen Sättigungsbeladung. Die Berechnungen für reinen Flüssigkaffee wurden nach Gleichung 2.11 für laminare Rohrströmung durchgeführt. Aufgrund der hohen Viskosität des Flüssigkaffees lag unter den gegebenen Betriebsbedingungen laminare Strömung vor. Die analoge Berechnung des einphasigen Druckverlustes $\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{calc,1Ph}$ geht von vollständiger Einlösung des Kohlendioxids in den Flüssigkaffee aus. Die Viskositätsabsenkung durch die Kohlendioxideinlösung wurde entsprechend durch die Verwendung von interpolierten Werten auf Basis der Messwerte für gesättigten Flüssigkaffee berücksichtigt (vgl. 4.4.4). Bei der Abschätzung des Druckverlustes für die zweiphasige Rohrströmung $\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{calc,2Ph}$ wird davon ausgegangen, dass sich Kohlendioxid überhaupt nicht in die Flüssigphase einlöst. Die Berechnung erfolgte nach dem homogenen Strömungsmodell (vgl. Gl. 2.14 - 2.18). Ein Vergleich der gemessenen Druckverluste für Versuche mit Kohlendioxidzudosierung mit den für beide Grenzfälle berechneten Druckverlusten $\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{calc,1Ph}$ und $\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{calc,2Ph}$ soll zumindest eine qualitative Beurteilung der Einlöseeffizienz ermöglichen. Die in Tabelle 6.5 gezeigten Ergebnisse weisen eine gute Über-

$\dot{M}_{FK}$ [kg/min]	$\dot{M}_{CO_2}$ [kg/min]	P [MPa]	$\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{gem}$ [mbar/m]	$\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{clac,FK}$ [mbar/m]	$\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{calc,1Ph}$ [mbar/m]	$\left(\frac{\Delta P}{\Delta l}\right)_{calc,2Ph}$ [mbar/m]
0,448	0	7,5	238,7	245,0	–	–
0,450	0,009	7,5	277,8	–	132,7	267,0
0,548	0	10	299,5	299,7	–	–
0,543	0,013	9,9	334,2	–	160,7	303,6
0,734	0	15	368,9	401,4	–	–
0,720	0,015	15	368,9	–	212,4	398,4
0,879	0	20	416,7	480,7	–	–
0,824	0,021	20,7	455,7	–	244,2	455,9

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Druckverlustmessungen für das System Flüssigkaffee - Kohlendioxid bei 40 °C und einem Trockensubstanzgehalt von 59 %

einstimmung der gemessenen und berechneten Druckverluste für reinen Flüssigkaffee auf. Nur bei einem Düsenvordruck von 20 MPa kommt es zu einer nennenswerten Überschätzung des Druckverlustes. Der Vergleich der für Kohlendioxidzudosierung gemessenen Druckverlustwerte mit den für beide Grenzfälle berechneten Werten deutet darauf hin, dass die Einlösung des Kohlendioxids in die Flüssigphase nur sehr unzureichend erfolgt, da die realen Werte den für die zweiphasige Strömung ohne jegliche Kohlendioxideinlösung berechneten sehr nahe kommen und deutlich höher als die Werte für ideale Einlösung sind. Dies bestätigt den vermuteten sehr viel langsameren Stofftransport bei Verwendung von Flüssigkaffee statt Wassers aufgrund der höheren Viskosität.

6.1.3 Rechnerische Abschätzung der Einlösung von Kohlendioxid

Eine rechnerische Abschätzung der Einlösedauer in einer komplexen Strömung, wie sie in der verwendeten Technikumsanlage herrscht, ist nur unter Kenntnis der entsprechenden, für den Flüssigkaffee bislang unbekannten, Diffusionskoeffizienten möglich. Eine überschlägige Rechnung soll im Folgenden dargestellt werden:

Zunächst werden die Blasen von der Oberfläche des perforierten Rohres durch die vorbeiströmende Flüssigphase abgeschert und mitgerissen. Eine Abschätzung auf Grundlage einer Beschleunigung der Blasen durch die von der Flüssigphase ausgeübte Widerstandskraft ergibt, dass die Gasblasen in vernachlässigbar kurzer Zeit die Strömungsgeschwindigkeit der umgebenden Flüssigphase erreichen und somit die Annahme einer schlupffreien Blasenströmung gerechtfertigt ist. Der konvektive Stofftransport während der Beschleunigungsphase wird nachfolgend für die Abschätzung der Einlösedauer vernachlässigt.
Für die Einlösung von Kohlendioxid in eine Flüssigkeit wird zunächst eine Stoffbilanz um eine Einzelblase aufgestellt:

$$\frac{\mathrm{d}M_{CO_2}}{\mathrm{d}t} = -\dot{M}_{CO_2} \quad . \tag{6.1}$$

Die differenzielle Massenabnahme ist gegeben durch:

$$\frac{\mathrm{d}M_{CO_2}}{\mathrm{d}t} = \rho_{CO_2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_B^2 \cdot \frac{\mathrm{d}r_B}{\mathrm{d}t} \quad . \tag{6.2}$$

Für den Massenstrom an CO_2 aus der Blase in die Flüssigphase wird der Ansatz für konvektiven Stofftransport gewählt und eine minimale Sherwood-Zahl von 2 für einen vernachlässigbaren Konvektionsstrom angenommen [151]:

$$\mathrm{Sh} = \frac{\beta_F \cdot L}{D_{CO_2,H_2O}} = \frac{\beta_F \cdot 2r_B}{D_{CO_2,H_2O}} = 2 \quad . \tag{6.3}$$

Weiterhin wird vereinfachend von einer Einzelblase im unendlich ausgedehnten Raum ausgegangen, so dass die Kohlendioxidpartialdichte in der Kernphase gegen null geht und sich der übergehende Kohlendioxidmassenstrom schreiben lässt als:

$$\dot{M}_{CO_2} = \beta_F \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_B^2 \cdot \Delta\rho_{CO_2} = D_{CO_2,H_2O} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_B \cdot \rho_{CO_2}^{SAT} \quad . \tag{6.4}$$

Aus Gleichsetzen mit der differenziellen Massenabnahme und Integration ergibt sich schließlich der Zusammenhang zwischen Verweilzeit und Abnahme der Blasengröße zu:

$$\tau = 0,5 \cdot \frac{\rho_{CO_2}}{D_{CO_2,H_2O} \cdot \rho_{CO_2}^{SAT}} \cdot \left({r_{B,0}}^2 - {r_{B,\tau}}^2 \right) \quad . \tag{6.5}$$

In der Literatur [152] wird der Diffusionskoeffizient von CO_2 in Wasser bei 298 K und Normaldruck mit $D_1 = 2 \cdot 10^{-9}$ m^2/s benannt. Nach der Beziehung von Wilke und Chang [126] lässt sich der Diffusionskoeffizient für 30°C und 10,0 MPa abschätzen. Es ergibt sich in guter Übereinstimmung mit Angaben von Arendt et al. [153] für erhöhte Systemdrücke:

$$D_2 = D_1 \cdot \frac{\eta_{W,1} \cdot T_2}{\eta_{W,2} \cdot T_1} = 2,2 \cdot 10^{-9} \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}} \quad . \tag{6.6}$$

Wird weiterhin angenommen, dass die Anfangsblasengröße dem Bohrungsdurchmesser des perforierten Rohres entspricht (1 mm), so ergibt sich unter Versuchsbedingungen von 30 °C und 10,0 MPa für die diffusive Einlösung einer CO_2-Blase in Wasser eine Gesamteinlösedauer von knapp 13 min. Die tatsächliche Einlösestrecke zwischen Zudosierung und Hochdrucksichtzelle betrug bei entsprechenden Versuchen 15 m, was bei einem gegebenen Wassermassenstrom von 44 kg/h einer Verweilzeit von etwa 35 s entspricht. Unter diesen Bedingungen hätten in der Sichtzelle Blasen eines Durchmessers von etwa 0,98 mm beobachtet werden müssen. Tatsächlich lag der Blasendurchmesser an dieser Stelle bei etwa 0,27 mm. Es ist von einer Überschätzung der bislang nicht gemessenen Anfangsblasengröße auszugehen. Wird ein Anfangsdurchmesser von etwa 0,34 mm angesetzt, so stimmt die rechnerische Endblasengröße mit der beobachteten überein. Zusätzlich können Turbulenzen in der Strömung (hier: Re=3290) einen konvektiven Anteil zum Stofftransport leisten.
In einer weiteren Abschätzung soll am Beispiel von Flüssigkaffee mit einem Trockensubstanzgehalt von 60 % bei 60 °C unter ansonsten gleichen Bedingungen untersucht werden, wie sich die Einlöseverhältnisse für konzentrierte Kaffeelösung ändern. Dazu wird der aus der Abschätzung für Wasser gewonnene rechnerische Anfangsfangsblasendurchmesser von 0,34 mm verwendet. Der Diffusionskoeffizient von Kohlendioxid in Flüssigkaffee wird aus der Beziehung nach Wilke und Chang [126] (Gl. 6.6) aus dem Diffusionskoeffizienten von Kohlendioxid in Wasser mit Hilfe der gemessenen Viskosität von Flüssigkaffee (vgl. 4.4.4) abgeleitet. Es ergibt sich ein abgeschätzter Diffusionskoeffizient von $2{,}5{\cdot}10^{-11}$ m^2/s, ein im Verhältnis zu Wasser bei 30 °C um den Faktor 81 kleinerer Wert. Die Reynolds-Zahl liegt aufgrund der erheblich höheren Viskosität nur noch bei 35 und somit deutlich im laminaren Bereich. Analog zu obiger Rechnung ergibt sich nach Gl. 6.5 eine Einlösedauer von etwa 2 Stunden. Die Rechnung deutet also darauf hin, dass eine wesentlich feinere Dispergierung erreicht werden muss, wenn in einer industriell üblichen Verweilzeit von etwa 1 min eine nahezu vollständige Einlösung erfolgen soll. Der Anfangsblasendurchmesser müsste in der Größenordnung von 30 μm liegen. In [13] wird beschrieben, wie mittels einer Homogenisiervorrichtung Kaffeeextrakt mit Trockensubstanzgehalten zwischen 35 und 55 % mit Gas (CO_2, N_2) aufgeschäumt wird und so Blasengrößen kleiner als 5 μm im entspannten Zustand erreicht werden. Es ist also davon auszugehen, dass mit Hochdruck-Homogenisationsventilen prinzipiell Gas-Flüssig-Dispersionen erzeugt werden können, die ausreichend kurze Einlösedauern gewährleisten.

Künftige Arbeiten sollten eine experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Kohlendioxid in Flüssigkaffee verschiedener Trockensubstanzgehalte beinhalten, um die mit Hilfe der Beziehung nach Wilke und Chang [126] vorgenommene Abschätzung zu überprüfen und die erforderliche Einlösedauer beziehungsweise maximale Anfangsblasengröße für Flüssigkaffee genauer vorhersagen zu können. Dafür kann zum Beispiel eine Hochdruckmagnetschwebewaage zur Messung der Einlösekinetik von Kohlendioxid in Flüssigkaffee (und zum Vergleich in Wasser) an Einzeltropfen oder einer anderen definierten Geometrie zum Einsatz kommen. Eine genaue Berechnung der Einlösekinetik in der Versuchsanlage sowie in industriellen Anlagen bleibt aufgrund der komplexen Strömungsverhältnisse schwierig. Ein möglicher Ansatz wäre eine numerische Behandlung mit kommerzieller CFD-Software (*Computational Fluid Dynamics*). Damit könnte der Einfluss einer möglichen Relativbewegung zwischen Blase und Flüssigphase bei turbulenter Strömung (Wasser) wiedergegeben werden.

Zudem könnte in einer numerischen Berechnung die ansteigende CO_2-Konzentration in der Kernphase bis hin zur Sättigung Berücksichtigung finden. So wäre unter Voraussetzung bekannter Stoffdaten, insbesondere des Diffusionskoeffizienten, eine rigorose Modellierung der Einlösung des zudosierten Kohlendioxids in die Flüssigphase in einer realen, zweiphasigen Rohrströmung möglich.

6.1.4 Einfluss von eingelöstem Kohlendioxid auf die Tropfengrößenverteilung des Sprays

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen der Tropfengrößenverteilungen mit Hilfe eines Laserbeugungsspektrometers vorgestellt. In Tabelle 6.6 ist eine Zusammenfassung aller Versuchsergebnisse gegeben. Jeder Versuch wurde mindestens zweifach durchgeführt. Die Ergebnisspalten zeigen die Mittelwerte aus den bei gleichen Versuchsbedingungen durchgeführten Messungen. Neben dem verwendeten Abstand von der Düse sind der Düsenvordruck, die Betriebstemperatur, der gemessene Sauterdurchmesser und der gemessene Medianwert der q_3-Verteilung angegeben.
Für reines und mit Kohlendioxid vorgesättigtes Wasser wurden Messungen mit einem Abstand zwischen Düse und Messvolumen von 20 mm und 40 mm durchgeführt. Für Flüssigkaffee wurde zusätzlich ein maximal möglicher Abstand von 80 mm verwendet. Die Variation des Abstandes von der Düse sollte insbesondere für die Versuche mit Kohlendioxidvorsättigung eine qualitative Aussage über das Auslöseverhalten der Gasphase aus der Flüssigphase erlauben. Für die reinen Flüssigkeiten konnte eine Abschätzung der Sauterdurchmesser mit

Versuch	Medium	Δx [mm]	$\dot{V}$ [ml/min]	P [MPa]	T [°C]	$d_{3,2}$ [μm]	$d_{50,3}$ [μm]
16, 18	Wasser	20	158	2,9	60	25	34,5
17, 19, 20	Wasser/CO_2	20	154	3,0	58,3	37,7	73
21, 22	Wasser	40	161	3,1	60	34,5	39
23, 25	Wasser/CO_2	40	158	3,0	59	54,5	77,5
31, 34	FK	20	200	3,1	59,5	33	51,5
32, 33	FK/CO_2	20	200	3,1	60	149,5	232,5
27, 30	FK	40	200	3,1	59,5	36,5	50,5
28, 29	FK/CO_2	40	200	2,9	59,5	174,5	248
36, 39	FK	80	200	3,1	61,5	42	56,5
37, 38	FK/CO_2	80	200	3,3	60,5	200,5	273,5

Tabelle 6.6: Zusammenfassung der Ergebnisse der Tropfengrößenanalyse für Wasser und Flüssigkaffee (FK, 40 % TS-Gehalt)

der in Abschnitt 2.2.2 vorgestellten Berechnungsmethode nach Walzel [33] vorgenommen werden. Für reines Wasser bei 60 °C und einem Düsenvordruck von 30 MPa ergab sich für die verwendete Düsenkombination 16-80 (Fa. *Spraying Systems*, Typ SK) ein rechnerischer Sauterdurchmesser von 38,7 μm. Im Vergleich zu den gemessenen Werten von 25 μm in 20 mm Abstand zur Düse und 34,5 μm in 40 mm Abstand zur Düse lässt sich eine gute Übereinstimmung insbesondere zur Tropfengröße in 40 mm Abstand zur Düse feststellen. Um eine analoge Rechnung für Flüssigkaffee durchführen zu können, wurden Viskositätsdaten von Flüssigkaffee benötigt. Da keine Messungen bei den exakten Versuchsbedingungen vorhanden waren (vgl. 4.4.4), wurde die Viskosität auf Grundlage der vorhandenen Messwerte abgeschätzt. Aufgrund der damit verbundenen Unsicherheit wurden zwei Grenzviskositäten in die Rechnung eingesetzt: 5,5 mPas und 7,5 mPas. Dabei ergaben sich Tropfengrößen von 34,2 μm respektive 33,2 μm, welche gut mit den Messwerten in 20 mm und 40 mm Abstand zur Düse übereinstimmen.

Werden die in Tabelle 6.6 angegebenen Tropfengrößen mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung miteinander verglichen, so ergibt sich für den Sauterdurchmesser folgendes Bild:
Für Wasser vergrößert sich der Sauterdurchmesser d_{32} bei vorheriger Sättigung mit Kohlendioxid um den Faktor 1,5 (Abstand 20 mm) beziehungsweise 1,6 (Abstand 40 mm). Für Flüssigkaffee vergrößert sich der Sauterdurchmeser um den Faktor 4,5 (Abstand 20 mm) beziehungsweise 4,8 (Abstand 40 mm und 80 mm). Für Kaffee ist der Vergrößerungsfaktor unterschätzt, da, wie noch anhand der Tropfengrößenverteilungen gezeigt werden wird, aufgrund einer Beschränkung des Messbereichs bei Flüssigkaffee mit Kohlendioxidvorsättigung ein Teil der (großen) Tropfen nicht detektiert werden konnte. Für den Medianwert $d_{50,3}$ ergeben sich entsprechend ähnliche bis etwas höhere Faktoren.
Der Einfluss des Abstands von der Düse ist für Flüssigkaffee sowohl für die reine Flüssigphase (linke Ordinate) als auch für mit Kohlendioxid vorgesättigten Flüssigkaffee (rechte Ordinate) in Abbildung 6.10 aufgetragen. Sowohl mit als auch ohne Inertgaszudosierung ist ein An-

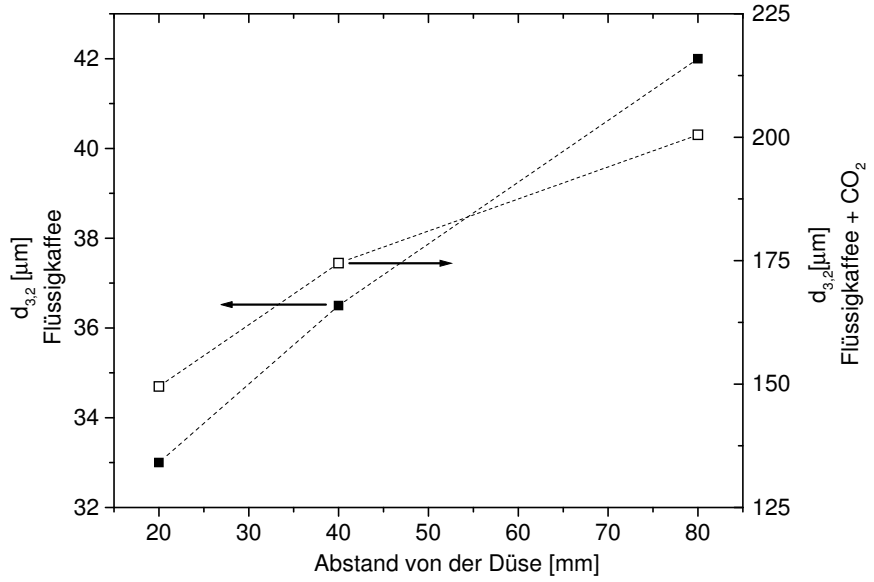


Abbildung 6.10: Einfluss des Abstandes von der Düse auf die Tropfengröße für Flüssigkaffee mit und ohne Kohlendioxid-Vorsättigung

stieg des Sauterdurchmessers mit zunehmendem Abstand von der Düse zu verzeichnen. Für die reine Flüssigphase fällt der Anstieg näherungsweise linear aus. Der Sauterdurchmesser erhöht sich bei Vergrößerung des Abstandes zur Düse von 20 mm auf 80 mm um etwa 27 % für die reine Flüssigphase und 34 % für den vorgesättigten Flüssigkaffee. Die Tropfengrößenzunahme mit dem Abstand von der Düse bewegt sich damit für beide Fälle in der gleichen Größenordnung.
Aus den gezeigten Ergebnissen bezüglich der Tropfengrößen mit und ohne Inertgaseinlösung ist zunächst ersichtlich, dass es anstelle der erwarteten Verfeinerung der Tropfengrößenverteilung zu einer Vergrößerung der mittleren Tropfengrößen kommt. Die Erwartung verkleinerter Tropfendurchmesser beruhte auf der Annahme, dass die zusätzliche, bei der Expansion des Gases freiwerdende, Energie analog dem Prinzip einer Zweistoffdüse (vgl. 2.2.2) einen Primärzerfall in feinere Tropfen bewirken muss. Des weiteren war zu erwarten, dass ein Teil der Expansionsenergie die primär gebildeten Tropfen beschleunigt und damit einen Se-

kundärzerfall infolge aerodynamischer Instabilitäten begünstigt. Eine mögliche Vergrößerung des Tropfendurchmessers aufgrund der durch die Einlösung von Kohlendioxid veränderten Stoffdaten ist ebenfalls auszuschließen: Für Wasser ist der Einfluss der Kohlendioxideinlösung auf die Viskosität gering [141], für Flüssigkaffee reduziert sich die Viskosität, was die Bildung kleinerer Tropfen begünstigen würde. Auch kann die Oberflächenspannung bei Umgebungsdruck mit eingelöstem Kohlendioxid keinesfalls größer sein als für die reine Flüssigphase.
Eine mögliche Erklärung für das unerwartete Verhalten liegt in einer verzögerten Auslösung des Kohlendioxids aus der Flüssigphase. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, dass der Vergrößerungsfaktor für Flüssigkaffee deutlich höher ist als für reines Wasser. Flüssigkaffee unterscheidet sich von Wasser neben der durch die Trockensubstanz auf etwa die Hälfte verringerten Oberflächenspannung hauptsächlich durch eine um den Faktor 11 - 16 höhere Viskosität bei Versuchsbedingungen. Angenommen, für die Freisetzung des Gases ist nicht die Keimbildungsrate der entscheidende Schritt, sondern der Transport der gebildeten Blasen aus der Flüssigphase an die Tropfenoberfläche, so bestimmt die Viskosität über den Strömungswiderstand die Geschwindigkeit des Ausgasens. Selbst wenn die Blasen an die Tropfenoberfläche gelangt sind, können sie besonders im Falle von Flüssigkaffee aufgrund der erniedrigten Oberflächenspannung an der Oberfläche haften bleiben. Die erwähnten Phänomene sind in der Praxis in Form eines Aufschäumens von Flüssigkaffee hinter der Düse unter Einwirkung von Inertgas zu beobachten. Ein weiterer Mechanismus, der zu einer Vergrößerung des Tropfendurchmessers führen kann, ist eine mögliche Koaleszenz der Tropfen, die durch das ausgasende Kohlendioxid begünstigt werden kann. Auch die beobachtete Verengung des Sprühwinkels kann zu Koaleszenzeffekten führen. Jedoch findet diese erst bei höheren Gasbeladungen, die zu einem zweiphasigen Zustand vor der Düse führen, statt (vgl. Tabelle 6.3).
Wie oben gezeigt wurde, liegt der Faktor der Tropfendurchmesserzunahme mit steigendem Abstand von der Düse für Kohlendioxideinlösung nur knapp oberhalb des Faktors ohne Kohlendioxideinlösung. Dies spricht dafür, dass die zur Tropfenvergrößerung führende Expansion des Gases innerhalb des Tropfens bereits in unmittelbarer Nähe der Düsenöffnung weitgehend vollständig erfolgt. Dies wiederum stützt die getroffene Annahme, dass nicht die Blasenbildung (und Expansion) durch einen etwaigen Entlöseverzug [154], sondern der Blasentransport durch die Flüssigphase geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Vergrößerung der Tropfen während ihrer Flugbahn muss also auf einem Effekt beruhen, der mit und ohne Kohlendioxideinlösung zum Tragen kommt. Infrage kommt hierfür der angesprochene Koaleszenzeffekt.
Es ist zu erwarten, dass der beschriebene Effekt der Tropfenvergrößerung aufgrund verzögerter Gasauslösung von dem Düsenvordruck abhängt. Der bei den gezeigten Versuchen verwendete Düsenvordruck von 3 MPa ist verhältnismäßig gering. Je höher der Düsenvordruck, bei dem die Flüssigphase mit Kohlendioxid gesättigt ist, desto größer ist auch das treibende Gefälle sowohl für die Blasenbildung als auch für die Ausgasung. Aufgrund des größeren Dichteverhältnisses des Gases vor und hinter der Düse wird mehr Expansionsenergie freigesetzt, die schließlich die Spraybildung unterstützen und zu einer Reduktion der Tropfengröße führen muss.

In den Abbildungen 6.11 bis 6.15 werden die gemessenen Tropfengrößenverteilungen für Wasser und Flüssigkaffee vorgestellt. Abbildungen 6.11 und 6.12 zeigen die gemessenen Trop-

fengrößenverteilungen für Wasser mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung in einem Abstand von 20 mm und 40 mm von der Düse.

Die Wiederholungsmessungen bei (annähernd) gleichen Versuchsbedingungen zeigen eine

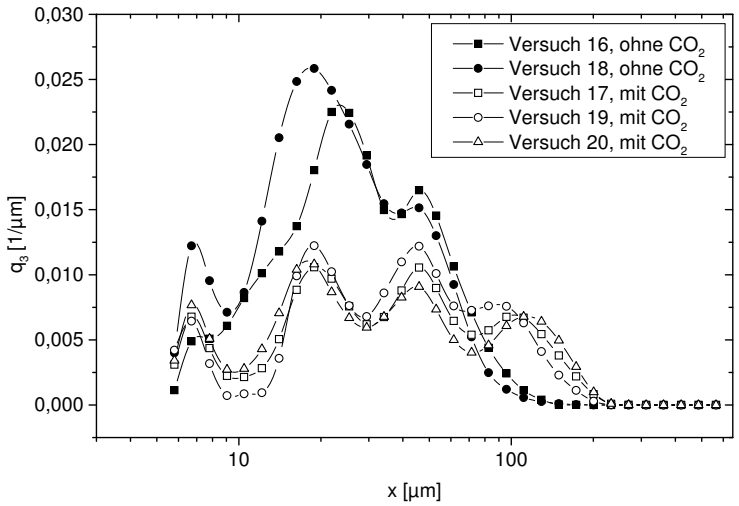


Abbildung 6.11: Tropfengrößenverteilung bei der Versprühung von Wasser mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung; Abstand 20 mm; Versuche 16 - 20 (vgl. Tabelle 6.6)

gute Reproduzierbarkeit der Tropfengrößenverteilungen. Die Verteilungen mit Kohlendioxideinlösung sind im Vergleich zu den Tropfengrößenverteilungen bei Versprühung von reinem Wasser verbreitert und weisen jeweils ein zusätzliches Maximum auf. Vergleicht man die Verteilungen bei den verschiedenen Düsenabständen, so ist eine schlankere Verteilung bei größerem Abstand von der Düse zu erkennen. Auch die Verteilungen von Flüssigkaffee

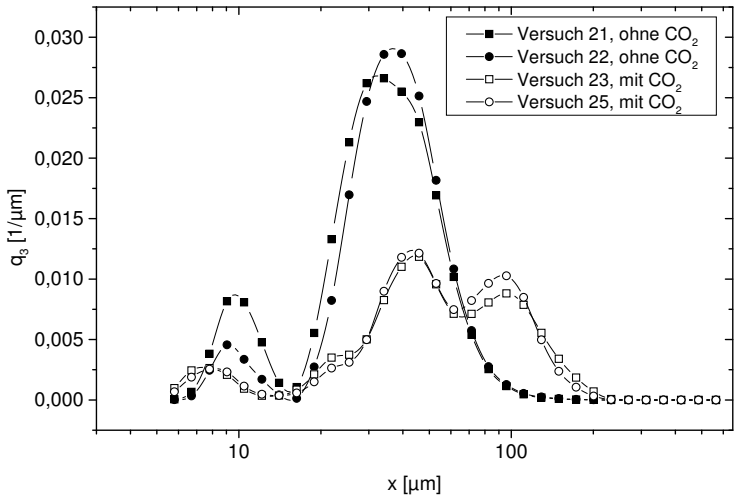


Abbildung 6.12: Tropfengrößenverteilung bei der Versprühung von Wasser mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung; Abstand 40 mm; Versuche 21 - 23, 25 (vgl. Tabelle 6.6)

(Abb. 6.13 - 6.15) zeigen diesen Trend deutlich. Zusätzlich verbreitert sich für Flüssigkaffee die Verteilung unter Verwendung von Inertgas. Über die Anzahl der Maxima kann keine genaue Aussage getroffen werden, da die Verteilungen mit Kohlendioxideinlösung im Bereich

großer Tropfendurchmesser aufgrund des begrenzten Messbereichs abgeschnitten sind.

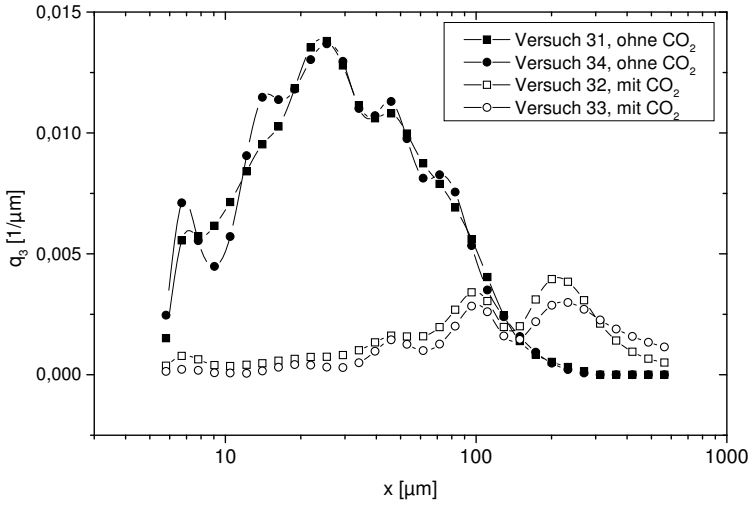


Abbildung 6.13: Tropfengrößenverteilung bei der Versprühung von Flüssigkaffee mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung; Abstand 20 mm; Versuche 31 - 34 (vgl. Tabelle 6.6)

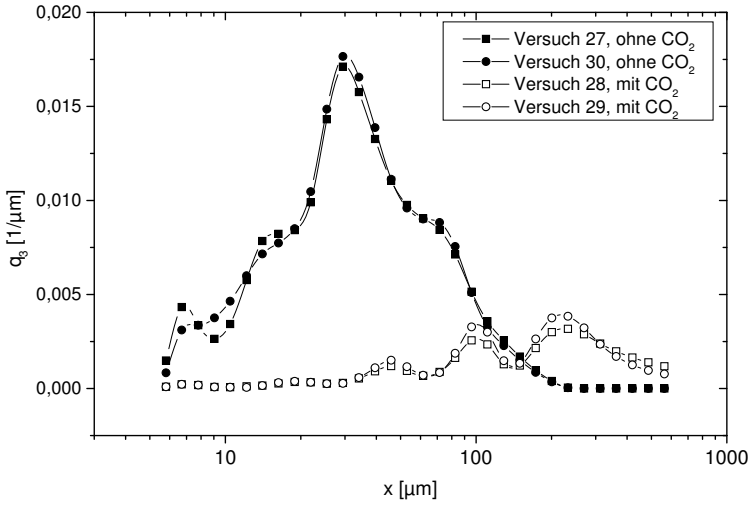


Abbildung 6.14: Tropfengrößenverteilung bei der Versprühung von Flüssigkaffee mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung; Abstand 40 mm; Versuche 27 - 30 (vgl. Tabelle 6.6)

Die geringere Verteilungsbreite bei zunehmendem Abstand von der Düse deutet einerseits auf eine noch nicht abgeschlossene Ausbildung des Sprays nahe der Düse hin. Zum anderen findet eine weitere Vergleichmäßigung des Sprays durch Koaleszenzeffekte und sekundären Tropfenzerfall gemäß aerodynamischer Stabilitätskriterien (vgl. Abschnitt 2.2.1 - Aerodynamischer Tropfenzerfall) statt.
Vergleicht man für die Tropfengrößenverteilungen von Wasser die Lage der Maxima mit und ohne Kohlendioxideinlösung, so stellt man fest, dass die drei linken Maxima (Abstand 20 mm) beziehungsweise zwei linken Maxima (Abstand 40 mm) sich mit und ohne Inertgas

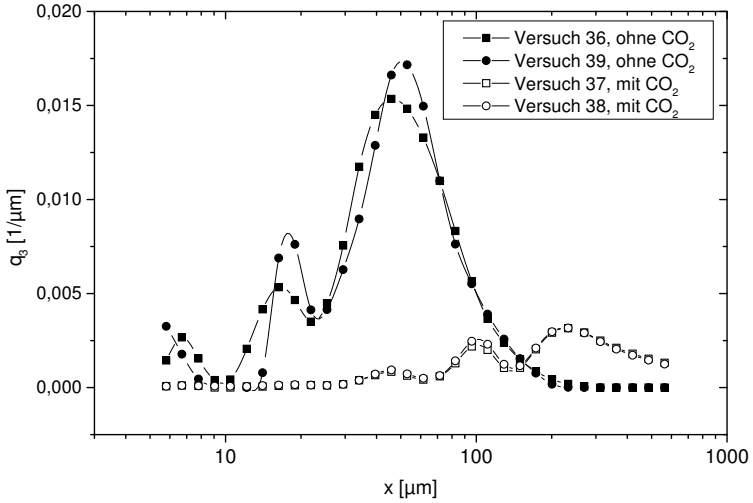


Abbildung 6.15: Tropfengrößenverteilung bei der Versprühung von Flüssigkaffee mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung; Abstand 80 mm; Versuche 36 - 39 (vgl. Tabelle 6.6)

bei annähernd den gleichen Tropfendurchmessern befinden. Nur bei 40 mm Abstand lässt sich eine leichte, uneinheitliche Verschiebung erkennen. Bei großen Tropfendurchmessern entsteht bei Vorsättigung mit Kohlendioxid jeweils ein neues Maximum. Die zusätzliche Tropfengrößenfraktion deutet darauf hin, dass im Falle von Wasser die Vergrößerung der Tropfen vorwiegend auf dem Koaleszenzeffekt beruht. Die Viskosität ist niedrig, so dass die Blasen schnell ausgasen können. Es bildet sich kein stabiler Schaum wie bei Flüssigkaffee aus. Die Tropfengrößenverteilungen von Flüssigkaffee hingegen weisen bei Kohlendioxidvorsättigung eine deutliche Verschiebung der einzelnen Maxima in Richtung größerer Tropfendurchmesser auf, was für die These der Schwellung von Flüssigkeitstropfen durch expandierendes, aber verzögert ausgasendes Kohlendioxid spricht.

Ob der nach 2.2.4 zu erwartende Effekt des Tropfenaufrisses bei höheren Düsenvordrücken tatsächlich auftritt beziehungsweise dominanter wird, bleibt experimentell zu klären, was im Rahmen dieser Arbeit apparativ leider nicht möglich war.

6.1.5 Versprühung von Flüssigkaffee im Technikumsmaßstab unter Zudosierung von Kohlendioxid

In diesem Abschnitt geht es um den Nachweis, dass die Versprühung von Flüssigkafffee durch Zudosierung von Inertgasen - hier Kohlendioxid - begünstigt wird. Die Tropfengrößenanalysen in 6.1.4 haben gezeigt, dass sich gegenüber herkömmlicher Versprühung die Flüssigkaffeetropfen nach vorheriger Einlösung von Kohlendioxid deutlich vergrößern. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Entgasung aufgrund der hohen Viskosität der Flüssigphase langsam vonstatten geht und es durch das expandierende, in den Tropfen eingeschlossene Gas zu dem beobachteten Schwelleffekt kommt. Es konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass bei höheren Düsenvordrücken, die mit dem verwendeten Versuchsaufbau nicht verwirklicht werden konnten, die bei der Gasexpansion freiwerdende kinetische Energie doch zu einem überlagerten Effekt des Tropfenaufrisses und damit einer Tropfenverkleinerung führt. Auch

widerspricht der beobachtete Schwelleffekt nicht zwingend einer Begünstigung der Spraybildung: Unter den in Abschnitt 6.1.4 betrachteten Bedingungen handelte es sich jederzeit um ein ausgebildetes Spray. Es wurde der Einfluss des ausgasenden Inertgases auf ohnehin gebildete Tropfen untersucht. Messungen an der Grenze zur Versprühung wären mit dem Laserbeugungsspektrometer nicht möglich gewesen. Im Hinblick auf eine mögliche Trockensubstanzerhöhung durch Inertgaszudosierung ist gerade dieser Grenzbereich interessant, in dem ohne Inertgaszudosierung kein Spray entsteht, die Zudosierung von Inertgas jedoch die fehlende Energie liefern und durch Ausbildung von Turbulenzen bei der Expansion die Versprühung fördern kann.

Diese Fragestellung wurde mit Hilfe einer makroskopischen Visualisierung des Sprays mit einem digitalen Aufnahmesystem unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsblitzes untersucht (vgl. 5.1.1). Bevor die im Technikumsmaßstab durchgeführten Versuche vorgestellt werden, sollen im Folgenden einige Ergebnisse von Vorversuchen im Labormaßstab gezeigt werden, die bereits einen Turbulenz erzeugenden Effekt von Kohlendioxid zeigen.

Vorversuche im Labormaßstab

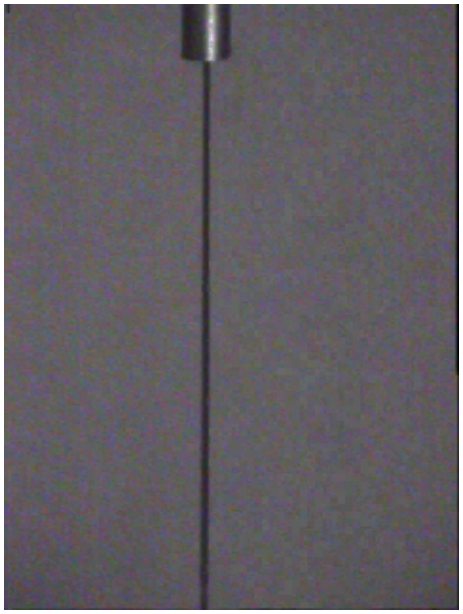
Für diese Versuche wurde der Aufbau aus Abschnitt 5.1.2 mit nur einer angeschlossenen Hochdruckspritzenpumpe verwendet. Statt der für die Hauptversuche verwendeten Hohlkegeldüsen des Typs SK (Fa. *Spraying Systems*) kamen hier Kapillaren verschiedener Längen und Durchmesser (Fa. *Chromatography Services*) zum Einsatz. Nachdem mit Kapillaren größeren Durchmessers keine Versprühung erreicht werden konnte, wurden Kapillaren mit Innendurchmesser 0,25 mm und einer Länge von 50 mm und 100 mm verwendet. Engere Kapillaren wiesen eine zu hohe Verstopfungsanfälligkeit auf.
Als Versuchsmaterial wurde Flüssigkaffee mit einem Trockensubstanzgehalt von 40 % hergestellt. Auch mit dem gewählten engen Kapillardurchmesser war ohne Inertgaszudosierung keine Versprühung möglich; der von der Hochdruckspritzenpumpe maximal lieferbare Volumenstrom von 100 ml/min war dafür nicht ausreichend, was sich auch aus den Beispielrechnungen in Tabelle 6.7 nach von Ohnesorge [27] ergibt. In keinem Fall ist eine Zerstäubung nach Ohnesorge zu erwarten. Nach Ohnesorge wäre nach diesen Bedingungen ein Volumenstrom von mindestens 194 ml/min notwendig. Es konnten jedoch zwei Versuche jeweils

Stoff	**d** [mm]	**l** [mm]	$\dot{V}$ [$\frac{ml}{min}$]	**Re** [-]	$\mathbf{Oh}_{min}$ [-]	**Oh** [-]	ΔP [MPa]
H_2O ; 20 °C	0,12	50	50	8822,6	0,0117	0,0108	36,93
FK: 40 % TS ; 20 °C	0,25	50	100	400,6	0,5402	0,2393	21,73
FK: 40 % TS ; 60 °C	0,25	200	100	1270,5	0,1291	0,0758	26,95

Tabelle 6.7: Beispielrechnungen zur Möglichkeit der Versprühung nach von Ohnesorge im Labormaßstab

mit und ohne Kohlendioxid durchgeführt werden, die einen deutlichen Effekt des Kohlendioxids auf den Sprühstrahl zeigen.

Deutlich erkennbar ist in Abbildung 6.16 die Entfärbung des ohne Kohlendioxid-Einlösung dunkelbraunen Kaffeestrahls hin zu einem hellbraunen, durch Turbulenzen verformten Strahl



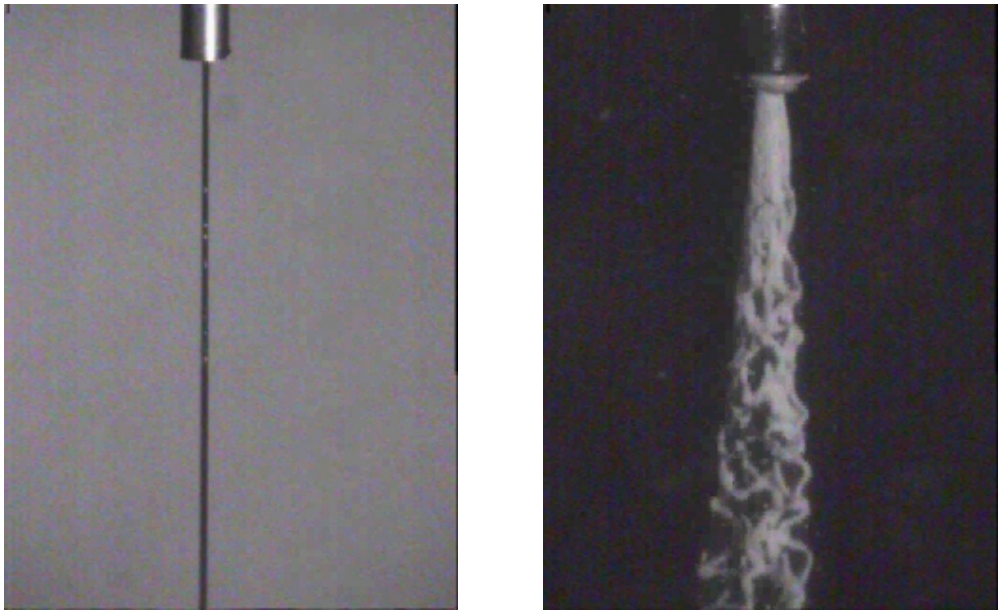
(a) Versuch 1a: Flüssigkaffee-Strahl mit einem TS-Gehalt von 40 % bei der Verdüsung mit einer Kapillare (l = 50 mm; d = 0,25 mm) bei 22 °C und einem Vordruck von 5 MPa

(b) Versuch 1b: Zerwellen von Flüssigkaffee mit einem TS-Gehalt von 40 % mit eingelöstem Kohlendioxid mittels einer Kapillare (l = 50 mm; d = 0,25 mm) bei 22 °C und einem Vordruck von 5,14 MPa

Abbildung 6.16: Turbulenzen unter Einwirkung von aus Flüssigkaffee ausgasenem Kohlendioxid

bei der Verdüsung von Flüssigkaffee mit eingelöstem Kohlendioxid. Die helle Farbe des Strahls ging mit einem Aufschäumen bedingt durch die Auslösung des Kohlendioxids bei Druckabfall einher.

Abbildung 6.17 zeigt einen deutlich sichtbaren Effekt auf den Strahl durch Auslösung des eingelösten Kohlendioxids im Gegensatz zum Flüssigkaffee-Strahl ohne Kohlendioxid-Einlösung. Das ausgasende Kohlendioxid führt zu einem Zerwellen des Strahls.
Nachdem die verwendeten Kapillaren zuvor kalibriert worden waren, um den wahren Innendurchmesser zu bestimmen, wurden für beide Versuchsreihen anhand der bekannten Flüssigvolumenströme und Vordrücke Druckverlustrechnungen angestellt. Für reinen Flüssigkaffee wurde dabei Gleichung 2.11 für laminare Rohrströmungen angewendet. Für Versuchsreihe 1 ergab sich dabei eine gute Übereinstimmung zu den gemessenen Werten. In der Versuchsreihe 2 mussten niedrigere Viskositätswerte angenommen werden, um den tatsächlichen Druckabfall über die Kapillare wiederzugeben. Möglicherweise hatte hier vor Versuchsbeginn eine Sedimentation in der Probe dazu geführt, dass der tatsächliche Trockensubstanzgehalt geringer war als angenommen. Für die Versuche 1b und 2b mit vorheriger Kohlendioxidsättigung wurde unter Annahme einer Auslösung des Gases bereits in der Kapillare eine zweiphasige Druckverlustrechnung nach Lockhart und Martinelli durchgeführt (vgl. 2.1.2). Dafür wurde zur Vereinfachung die Gasdichte beim mittleren Druck als Konstante angesetzt. Weiterhin wurde von einem über die Kapillarlänge konstanten Strömungsgasgehalt ausgegangen, obwohl die Auslösung von dem lokalen Druck und der damit verbundenen Löslichkeit abhängt. Durch einen Vergleich aus realen und berechneten Druckverlustwerten bei gegebenen Flüssigkeitsströmen kann so der mittlere Strömungsgasgehalt ermittelt wer-



(a) Versuch 2a: Flüssigkaffee-Strahl mit einem TS-Gehalt von 40 % bei der Verdüsung mit einer Kapillare (l = 100 mm; d = 0,25 mm) bei 22 °C und einem Vordruck von 23,6 MPa

(b) Versuch 2b: Zerwellen von Flüssigkaffee mit einem TS-Gehalt von 40 % mit eingelöstem Kohlendioxid mittels einer Kapillare (l = 100 mm; d = 0,25 mm) bei 22 °C und einem Vordruck von 24,7 MPa

Abbildung 6.17: Zerwellen eines Flüssigkaffeestrahls unter Einwirkung von ausgasenem Kohlendioxid

den. Aufgrund der getroffenen Annahmen und der Einfachheit des Berechnungsverfahrens nach Lockhart und Martinelli sind aus dieser Abschätzung nur Schlussfolgerungen qualitativer Art zulässig. Bei der zweiten Versuchsreihe kommt noch die genannte Unsicherheit durch die Viskosität hinzu. Für Versuch 1b ist der Volumenstrom bei gleichem Düsenvordruck etwa 25 % geringer als in Versuch 1a. Die erläuterte Abschätzung ergibt einen Strömungsgasanteil von 30,8 g_{CO_2}/kg_{FK} bei einer Löslichkeit unter diesen Bedingungen von ungefähr 34,8 g_{CO_2}/kg_{FK}. Die kurze Verweilzeit in der Kapillare von 7 ms ist also offenbar ausreichend, damit sich ein beträchtlicher Teil des eingelösten Gases noch in der Kapillare auslöst und expandiert. Dies deckt sich mit der Beobachtung in Abbildung 6.16b, dass bereits am Düsenmund ein Schaum vorliegt und sich der Querschnitt des unregelmäßigen Strahls mit dem Abstand von der Düse nicht wesentlich ändert.
In Versuch 2b wird der mittlere Strömungsgasgehalt zu 23 g_{CO_2}/kg_{FK} bestimmt, während die Löslichkeit unter diesen Bedingungen etwa 43 g_{CO_2}/kg_{FK} beträgt. Auch wenn die absoluten Zahlenwerte aufgrund der erläuterten Vereinfachungen nur bedingt aussagekräftig sind, so wird doch aus dem Vergleich zu Versuch 1b deutlich, dass hier der Anteil des ausgelösten Gases geringer ist. Dies liegt möglicherweise in der geringeren Verweilzeit in der Kapillare von nur 3 ms begründet.
Auch im Hinblick auf die Untersuchungen zur Tropfengrößenverteilung unter dem Einfluss der Kohlendioxidvorsättigung (vgl. 6.1.4) sind diese Ergebnisse von Interesse: Es bestätigt sich hier die Vermutung, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht die eigentliche Auslösung und Expansion ist, sondern der Transport der Blasen aus der Flüssigphase beziehungsweise die Destabilisierung des entstandenen Schaums.

Es ist jedoch fraglich, inwieweit die getroffenen Aussagen über die Auslösung auf die für die übrigen Versuche verwendeten Hohlkegeldüsen übertragbar sind. Im Vergleich zwischen Versuchsreihe 1 und 2 ist deutlich geworden, dass die Verweilzeit in der Kapillare eine Rolle spielt, was bei der Übertragung der Erkenntnisse auf eine Hohlkegeldüse zu berücksichtigen ist.

Versprühung im Technikumsmaßstab

Die Versuche zur Versprühung von Flüssigkaffee im Technikumsmaßstab verfolgten das Ziel, den Einfluss der Kohlendioxidzudosierung im Grenzbereich zum Versprühen näher zu untersuchen und zu belegen, dass ein Inertgas die Spraybildung fördern kann. Es wurden daher Versuche bei hohen Trockensubstanzgehalten und relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt - Bedingungen, unter denen die Versprühung ohne Inertgasunterstützung erschwert ist.
Als Versuchsmaterial wurde Flüssigkaffee mit Trockensubstanzgehalten von 58,8 %, 65,6 % und 66,8 % verwendet. Die Versuchsbedingungen sind zusammen mit dem jeweiligen Kohlendioxidanteil und der relativen Sättigung in Tabelle 6.8 aufgeführt.
Die Versuche mit 58,8 %-igem Flüssigkaffee wurden bei etwa 40°C bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Bei höheren Trockensubstanzgehalten wurde die Flüssigkeit zur Erleichterung der Förderung in der Rohrleitung zur Pumpe bis auf etwa 90 °C aufgeheizt. Im Vorlagebehälter und in der Rohrleitung von der Pumpe zur Düse wurde der Flüssigkaffee bei 60 °C temperiert. Vor der Düse wurde dennoch nur eine Temperatur von etwa 50 °C erreicht. Damit lag die Temperatur während des Einlösevorgangs zwischen 50 °C und 60 °C.
Es wurde eine Hohlkegeldüse des Typs SK (Fa. *Spraying Systems*) mit Düseneinsatz Nr. 80 und Wirbelkörper Nr. 16 (V 1–4 und 6) bzw. 21 (V 5) eingesetzt.
Trotz einer Vergrößerung des Innendurchmessers des Pumpenzulaufs auf 26 mm war bei hohen Trockensubstanzgehalten eine ausreichende Pumpenversorgung nicht immer gewährleistet, so dass der Düsenvordruck dadurch beschränkt war, obwohl die Pumpenleistung durchaus deutlich höhere Förderströme und Drücke ermöglicht hätte.
Rechnerisch ergab sich für die Versuche mit 58,8 % Trockensubstanzgehalt für horizontale Rohrströmung nach Taitel und Dukler [18] eine Blasenströmung. Für die horizontale Abwärtsströmung vor der Düse lag die Strömung nach Oshinowo und Charles [20] im Grenzbereich zwischen Blasen- und Kolbenblasenströmung. Aufgrund der begrenzten Gültigkeitsbereiche (vgl. 2.1.1) dient dies nur der groben Abschätzung. Die Tatsache, dass in allen Fällen ein gleichmäßiger Spray erzielt werden konnte, spricht für eine homogene Blasenströmung.
Bei einem Druck von 7,5 MPa (V 1a) zerwellte der Strahl ohne Kohlendioxidzudosierung leicht, zerfiel jedoch nicht (Abb. 6.18a). Die Beobachtung zeigt hier eine gute Übereinstimmung mit der Lage im Ohnesorge-Diagramm (auf der Grenze zwischen Zerwellen und Zerstäuben) Bei 10 MPa (V 2a) zerwellte der Strahl ohne Inertgaszudosierung stärker und riss auf (Abb. 6.19a). Dieser Versuch ist im Grenzbereich zwischen Zerwellen und Zerstäuben anzusiedeln. Es zeigt sich wieder eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die Lage im Ohnesorge-Diagramm (nahe der Grenze zwischen Zerstäuben und Zerwellen).
Die Abbildungen 6.18 – 6.21 zeigen den Einfluss des zudosierten Kohlendioxids auf den Spray bei ansteigender Beladung.

Versuchs-Nr.	TS-Gehalt [%]	$\dot{M}_{FK}$ [kg/min]	$\dot{M}_{CO_2}$ [kg/min]	ϑ [°C]	P [MPa]	w_{CO_2} [%]	$w_{CO_2}^{SAT*}$ [%]
V 1a	58,8	0,448	0,000	39,1	7,5	0,00	0
V 1b	58,8	0,450	0,009	38,9	7,5	1,96	94
V 1c	58,8	0,442	0,010	38,9	7,9	2,21	104
V 2a	58,8	0,548	0,000	30,7	10,0	0,00	0
V 2b	58,8	0,560	0,010	38,9	10,0	1,75	78
V 2c	58,8	0,543	0,013	39,1	9,9	2,34	104
V 3a	58,8	0,734	0,000	36,0	15,0	0,00	0
V 3b	58,8	0,715	0,012	39,6	14,4	1,65	69
V 3c	58,8	0,720	0,015	41,5	15,0	2,04	86
V 3d	58,8	0,769	0,022	39,4	14,0	2,78	119
V 4a	58,8	0,879	0,000	38,1	20,0	0,00	0
V 4b	58,8	0,824	0,021	39,9	20,7	2,49	100
V 5	65,6	0,447	0,032	54,8	13,0	6,68	411
V 6	66,8	0,456	0,044	41,0	13,3	8,80	543

* Der Sättigungsanteil bezieht sich auf die Löslichkeit im Wasseranteil.

Tabelle 6.8: Betriebsbedingungen für die Versuche mit Flüssigkaffee

Bei Versuch 1 begann der Strahl bei einem Kohlendioxid-Gehalt von 2,21 %, was bei idealer Einlösung etwa einer Sättigung entspräche, aufzureißen, sodass sich einzelne Tropfen um einen Kernstrahl herum bildeten (Abb. 6.18 c). Von Zerstäuben kann in diesem Fall jedoch nicht gesprochen werden. Bei etwa 10 MPa (Versuch 2) bildet sich unter Einfluss des Kohlendioxids aus dem zerwellenden Strahl (Abb. 6.19 a) ein Spray aus (Abb. 6.19 c). Bei 15 MPa (Versuch 3) war bereits ohne CO_2-Beladung ein Spray mit einem Sprühwinkel von etwa 5° realisierbar (Abb. 6.20 a). Mit einer Kohlendioxid-Beladung von etwa 119 % relativ zum Sättigungsgehalt verbreiterte sich der Sprühwinkel auf etwa 20° (Abb. 6.19 d). Außerdem erschienen die Tropfen mit zunehmender CO_2-Beladung größer. Bei einem Druck von 20 MPa (Versuch 4) bildete sich ohne Inertgas ein gleichmäßiger Spray mit einem Sprühwinkel von etwa 25° aus. Bei Zudosierung von CO_2 war im Gegensatz zu der Beobachtung bei Versuch 3 eine Verengung des Sprühwinkels auf etwa 10° zu erkennen. Die Verengung des Sprühwinkels bei Versuch 4b deutet entsprechend den Untersuchungen in 6.1.1 auf eine zweiphasige Strömung hin.

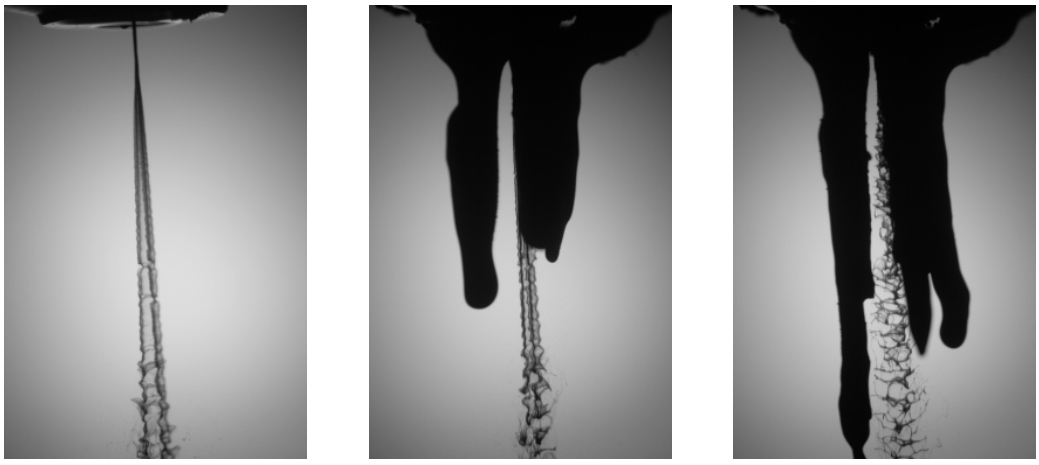
Die Versuche 5 ($TS = 65,6$ %) und 6 ($TS = 66,8$ %) wurden nur mit Zudosierung von Kohlendioxid realisiert. Im Ohnesorge-Diagramm liegen beide Versuche im Bereich des Zerwellens. Die Aufnahmen zeigen jedoch, dass in den Versuchen ein Spray oder zumindest ein ausgeprägter Strahlaufriss erzielt werden konnte (Abb. 6.22). Dafür war es allerdings nötig, den Massenanteil des Kohlendioxids auf über 6,6 % zu erhöhen und so den Flüssigkaffee deutlich zu übersättigen (siehe Tabelle 6.8). Außerdem genügte der erzielte Spray nicht den bei der Sprühtrocknung gestellten Anforderungen: Die Tropfen waren relativ groß, und die Tropfengrößenverteilung war offensichtlich sehr inhomogen.

Bei fast Versuchen zur Versprühung von hochkonzentriertem Flüssigkaffee mit Kohlendioxid-

zudosierung trat eine so genannte *Bartbildung* auf. Darunter sind die strähnigen, schaumigen Ablagerungen aus angetrocknetem Flüssigkaffee um den Düsenaustritt herum zu verstehen. Diese Ablagerungen sind unerwünscht, da durch Abreißen derselben größere Partikel entstehen, die in das Produkt gelangen. Da in den entsprechenden Versuchen ohne Kohlendioxidzudosierung keine Bartbildung auftrat, können andere mögliche Ursachen wie Verschleißerscheinungen der Düse ausgeschlossen werden. Denkbar ist, dass das sich nach Verlassen der Düse in alle Richtungen ausdehnende Gas einige der entstehenden Tröpfchen in seitlicher Richtung ablenkt, so dass die dann aufschäumenden Tropfen in unmittelbarer Nähe des Düsenmundes haften bleiben und dort mit der Zeit die bartförmigen Ablagerungen bilden.

(a) $w_{CO_2} = 0$ % (V 1a) (b) $w_{CO_2} = 1,96$ % (V 1b) (c) $w_{CO_2} = 2,21$ % (V 1c)

Abbildung 6.18: Spray von 58,8 %-igem Flüssigkaffee bei 7,5 MPa mit steigender CO_2-Beladung

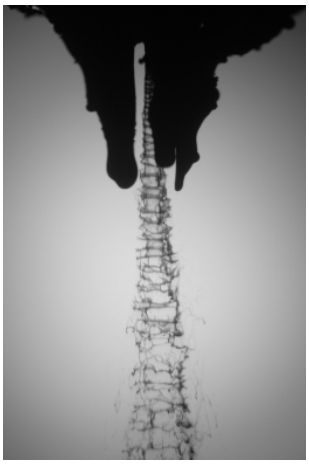


(a) $w_{CO_2} = 0$ % (V 2a) (b) $w_{CO_2} = 1,75$ % (V 2b) (c) $w_{CO_2} = 2,34$ % (V 2c)

Abbildung 6.19: Spray von 58,8 %-igem Flüssigkaffee bei 10,0 MPa mit steigender CO_2-Beladung

Derzeit erscheint eine Trockensubstanzerhöhung auf 70 % unrealistisch, da bei so hohen Trockensubstanzgehalten unter den hier gewählten Versuchsparametern erst bei hoher Übersättigung ein wenig zufriedenstellender Spray erreicht werden konnte. Ein Effekt der Sprayintensivierung durch CO_2-Zudosierung konnte in den Versuchen für 58,8 %-igen Flüssigkaffee

(a) $w_{CO_2} = 0$ % (V 3a)



(b) $w_{CO_2} = 1,65$ % (V 3b)

(c) $w_{CO_2} = 2,04$ % (V 3c)

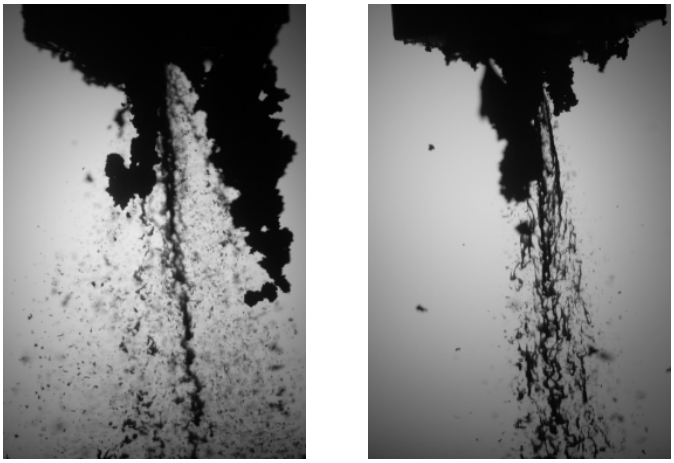
(d) $w_{CO_2} = 2,78$ % (V 3d)

Abbildung 6.20: Spray von 58,8 %-igem Flüssigkaffee bei 15,0 MPa mit steigender CO_2-Beladung

(a) $w_{CO_2} = 0$ % (V 4a)

(b) $w_{CO_2} = 2,49$ % (V 4b)

Abbildung 6.21: Spray von 58,8 %-igem Flüssigkaffee bei 20,0 MPa mit steigender CO_2-Beladung



(a) TS=65,6 %, $w_{CO_2} = 6,68$ % (V 5)

(b) TS=66,8 %, $w_{CO_2} = 8,80$ % (V 6)

Abbildung 6.22: Spray von 65,6 %-igem und 66,8 %-igem Flüssigkaffee

nachgewiesen werden, was bereits den maximalen Trockensubstanzgehalt von 55 % bei konventionellen Sprühtrocknungsverfahren übertrifft. Zwar konnten noch nicht alle Anforderungen an den Spray für einen Einsatz in der Sprühtrocknung erfüllt werden, jedoch waren die Versuchsbedingungen aufgrund der zu geringen möglichen Fördermengen nicht optimal. Eine Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes auf mindestens 60 % erscheint zumindest möglich.

6.1.6 Schlussfolgerungen aus den experimentellen Untersuchungen zur Versprühung von inertgasbeladenem Flüssigkaffee

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen zur Zudosierung von Inertgasen in eine fluide Phase vor der Versprühung wurden folgende Fragestellungen behandelt:
Am Beispiel des Modellsystems Wasser - Kohlendioxid wurde die Einlösekinetik von Kohlendioxid in die Flüssigphase an einer Anlage im Technikumsmaßstab untersucht. Wie auch in einer industriellen Anlage zur Sprühtrocknung erfolgte Die Zudosierung des Kohlendioxids in die Flüssigphase kontinuierlich. Die Dispergierung geschah über ein perforiertes Rohr, und ein nachgeschalteter statischer Mischer diente der Intensivierung des Stofftransports. Neben der durch die Art der Zudosierung bestimmten Anfangsblasengröße hängt die Effizienz der Einlösung maßgeblich von der Kontaktzeit der beiden Phasen bis zur Versprühung ab. Nachdem sich die Einlösung anhand der Beobachtungen mittels einer Hochdrucksichtzelle als unzureichend herausstellte, wurde die Verweilzeit durch Verlängerung der Rohrleitung von etwa 34 s (bei 45 kg/h) auf 59 s erhöht. Dies entspricht etwa der Verweilzeit in einer industriellen Anlage. Bei 30 °C und 10 MPa Systemdruck erbringt diese Maßnahme eine Steigerung der Einlösung von 55 % auf 81 % der Sättigungsbeladung. Anhand der Untersuchungen mit Hilfe einer Hochdrucksichtzelle kann auch bestätigt werden, dass im Falle einer Zweiphasigkeit nur bestimmte Strömungsformen wie beispielsweise eine feine Blasenströmung eine gleichmäßige Versorgung der Düse und damit einen gleichmäßigen Spray ermöglichen.
Es ist absehbar, dass eine vollständige Sättigung bei einer Zudosierung, die gerade der Sättigungsbeladung entspricht, sehr hohe Verweilzeiten in Anspruch nehmen muss, da das treibende Gefälle gegen null strebt. Außerdem geht die Einlösung in den deutlich höherviskosen Flüssigkaffee, wie in einer rechnerischen Abschätzung gezeigt wurde, um ein Vielfaches langsamer vonstatten als in Wasser. Dies bestätigt sich durch Druckverlustmessungen am System Flüssigkaffee - Kohlendioxid: Ein Vergleich mit gemessenen Druckverlustwerten zeigt, dass diese den abgeschätzten Werten für eine zweiphasige Rohrströmung ohne Berücksichtigung einer Einlösung deutlich näher liegen als den für einphasige Rohrströmung berechneten Druckverlusten. Aufgrund der Unsicherheiten bei den für die Rechnungen aus Messwerten interpolierten Viskositäten und allgemein der Ungenauigkeit der Druckverlustberechnung nach Lockhart und Martinelli können anhand dieser Methode jedoch keine gesicherten quantitativen Aussagen gemacht werden.
In künftigen Arbeiten könnte die Phasenzusammensetzung und damit die Einlösekinetik des Systems Flüssigkaffee - Kohlendioxid beispielsweise anhand einer Leitfähigkeitsmessung untersucht werden.
Da der Erhöhung der Verweilzeit durch Verlängerung der betreffenden Rohrleitungen Grenzen gesetzt sind, sollten künftig alternative Ansätze verfolgt werden. Eine weitere Verlängerung der Verweilzeit, beispielsweise durch einen zwischengeschalteten Hochdruckrührbehälter, wäre wirtschaftlich nicht sinnvoll umzusetzen. So sollte eine Optimierung der Dispergierung angestrebt werden. Anhand der vorhandenen Hochdrucksichtzelle könnten ebenfalls an dem Modellsystem Wasser - Kohlendioxid Untersuchungen über die Anfangsblasengröße unmittelbar nach der Zudosierung durchgeführt werden. Die Dispergierung kann durch alternative Methoden verbessert werden: So können Sintermetallkerzen statt eines einfachen perforierten Rohres eingesetzt werden. Bei hochviskosem Flüssigkaffee besteht dabei jedoch die Gefahr der Koaleszenz nach Ausbildung der Blasen [155]. Weiterhin kommt der Einsatz eines Ho-

mogenisierventils in Frage [43].
Künftige grundlegende Arbeiten zur Untersuchung der Einlösung von Gasen in konzentrierten Kaffeeextrakt sollten eine experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Kohlendioxid in Extrakt verschiedener Trockensubstanzgehalte beinhalten, um die mit Hilfe der Beziehung nach WILKE und CHANG [126] vorgenommene Abschätzung zu überprüfen und die maximale Anfangsblasengröße für vollständige Einlösung in Flüssigkaffee genauer vorhersagen zu können. Dafür kann zum Beispiel eine Hochdruckmagnetschwebewaage zur Messung der Einlösekinetik von Kohlendioxid in Flüssigkaffee (und zum Vergleich in Wasser) an Einzeltropfen oder einer anderen definierten Geometrie zum Einsatz kommen. Eine genaue Berechnung der Einlösekinetik in der Versuchsanlage sowie in industriellen Anlagen bleibt aufgrund der komplexen Strömungsverhältnisse schwierig. Ein möglicher Ansatz wäre eine numerische Behandlung mit kommerzieller CFD-Software (*Computational Fluid Dynamics*).

Mit Hilfe eines Laserbeugungsspektrometers wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluss von zuvor eingelöstem Kohlendioxid auf die Tropfengrößenverteilung untersucht. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen von 3 MPa und 60 °C lässt sich für Flüssigkaffee (40 % Trockensubstanzgehalt) eine starke Vergrößerung der Tropfendurchmesser bei Versprühung von mit Kohlendioxid vorgesättigter Lösung anstelle von reinem Flüssigkaffee beobachten. Dies wird auf ein verzögertes Ausgasen bedingt durch die hohe Viskosität des Flüssigkaffees zurückgeführt. Demnach wäre bei Flüssigkaffee mit höherem Trockensubstanzgehalt bei gleichen Versuchsbedingungen ein noch stärkerer Schwelleffekt zu erwarten. Es wird jedoch vermutet, dass der ursprünglich angenommene Effekt der Tropfengrößenverkleinerung durch die zusätzlich freiwerdende Expansionsenergie bei höheren Düsenvordrücken zum Tragen kommt. Dies kann mit der derzeit vorhandenen Versuchstechnik nicht untersucht werden, da der Systemdruck durch den maximalen Förderstrom der verwendeten Hochdruckspritzenpumpen begrenzt ist. Auch eine Erhöhung der Viskosität durch Verwendung höherkonzentrierten Flüssigkaffees ergab keine Erhöhung des Düsenvordrucks. Neben dem Einsatz von zusätzlichen, parallel geschalteten Pumpen dieses Typs könnten künftig durch die Verwendung von Hohlkegeldüsen anderer Hersteller höhere Systemdrücke erreicht werden. Es ist für die vorgestellten Versuchsreihen die kleinste Düsenkombination der Baureihe SK vom Hersteller *Spraying Systems* eingesetzt worden. Andere Hersteller bieten Düsen mit kleineren Lochdurchmessern an, welche dadurch höhere mögliche Drücke bei gleichem Durchsatz erwarten lassen.
Trotz der beobachteten Tendenz der Tropfenvergrößerung kann anhand von Versprühversuchen mit hohen Trockensubstanzgehalten gezeigt werden, dass das Inertgas durchaus die erwünschte Wirkung der Intensivierung der Versprühung hat. Das heißt, unter Bedingungen, die normalerweise kaum eine Versprühung erlauben, entstehen durch die Auslösung und Expansion des Gases Turbulenzen, und durch die freiwerdende Energie kommt eine Versprühung zustande. So kann bei 59 % Trockensubstanzgehalt bei einem Druck von 15 MPa eine deutliche Aufweitung des zuvor sehr geringen Sprühwinkels beobachtet werden. Bei einem noch höheren Trockensubstanzgehalt von 66 % - 67 % kann nur mit sehr hohen, in der Praxis nicht wünschenswerten, Kohlendioxidübersättigungen um das vier- bis fünffache der Sättigungsbeladung versprüht werden. Bevor jedoch eine konkrete Aussage getroffen werden kann, bis zu welchem Trockensubstanzgehalt genau mit Hilfe von Inertgasen versprüht

werden kann, bedarf es einer umfassenden Optimierung unter Verwendung verschiedener Düsenkombinationen. Auch diese Versuchsreihe unterlag Einschränkungen durch eine unzureichende Förderung des Flüssigkaffees. Zwar ist die verwendete Hochdruckkolbenpumpe prinzipiell in der Lage, höhere Viskositäten zu fördern, jedoch reicht bei hochprozentigem Flüssigkaffee der Höhenunterschied zwischen Vorlagebehälter und Pumpe nicht aus, um einen hinreichenden Pumpenzulauf zu gewährleisten. Hier kann künftig der Einsatz einer zusätzlichen Vorpumpe Abhilfe schaffen.
Ein interessantes Phänomen, das in dieser Versuchsreihe zu beobachten ist, ist die Bartbildung am Düsenmund. Hier wäre die Untersuchung des genauen Zusammenhangs mit dem Phasenzustand vor der Düse interessant. Es wäre auch zu überprüfen, ob sich die unerwünschte Bartbildung mittels spezieller Düsen vermeiden lässt.
Allgemein ist eine Erweiterung der beschriebenen Versuche auf andere Inertgase wie Stickstoff, welches sich nicht in Flüssigkaffee einlöst, von Interesse. Auch sollten künftige Forschungsarbeiten die Trocknung und die Auswirkungen der Inertgaszudosierung auf die Produktbeschaffenheit durch morphologische Untersuchungen einschließen.

6.2 Gasunterstützte Pressung von Ölsaaten

6.2.1 Festlegung der Versuchsparameter

Zu Beginn der experimentellen Untersuchungen zur gasunterstützten Pressung an der in 5.2 beschriebenen Versuchsapparatur waren zunächst praktikable Pressparameter (Pressdruck, Gasdruck, Gutsfeuchte, Presstemperatur) festzulegen, die eine möglichst hohe Ausbeute ermöglichen sollten. Außerdem musste ein Versuchsablauf entwickelt werden, der einen Kompromiss aus einerseits hohen Ausbeuten und andererseits realitätsnahen Bedingungen darstellte.

- Die Presstemperatur wurde auf 60 °C festgelegt. Diese Temperatur ist für die Pressung im Lebensmittelbereich typisch, bei der Herstellung von Biodiesel hingegen werden höhere Presstemperaturen angewendet (vgl. 3.1.3). Die relativ niedrig gewählte Temperatur hatte den Vorteil, dass die Aufheizzeit zur Versuchsvorbereitung relativ kurz war und sich während des Versuchs keine Fehler durch eine nennenswerte Änderung der Gutsfeuchte ergaben.

- Die Gutsfeuchte wurde aufgrund von Literaturangaben und Vorversuchen an einer kleinen Pressapparatur auf 5 %± 1 % festgelegt. Ist die Feuchte zu hoch, so besteht aufgrund der hohen Kompressibilität die Gefahr einer Plastifizierung des Versuchsmaterials und dadurch bedingt eines vorzeitigen Verschließens der Abflusswege. Ist die Feuchte andererseits zu gering, so beeinträchtigen die Materialreibung an der Wand und die interpartikuläre Reibung die Druckfortpflanzung im Festbett und lokal das Erreichen eines hinreichenden Pressdrucks.

- Der Vorverdichtungsdruck wurde in Vorversuchen zwischen 2 MPa und 6 MPa variiert. Eine optimale Pressausbeute wurde nach einer Vorverdichtung bei 2 MPa erreicht. Außerdem sollte während des Vorverdichtungsschrittes möglichst noch kein Öl abgepresst werden, was bei Drücken oberhalb von 2 MPa jedoch unvermeidlich gewesen wäre.

- Die verwendete Probenmenge stellte einen Kompromiss aus möglichst günstigem Verhältnis zwischen Länge und Durchmesser des Festbetts und einer möglichst großen abgepressten Ölmenge zur Verringerung systematischer Messfehler dar. Zunächst wurden Pressversuche mit einer Probenmenge von 500 g durchgeführt, welche dann jedoch zugunsten einer höheren Ausbeute reduziert wurde.

- Der Einfluss des Pressdrucks wurde in einfachen Pressversuchen ohne Gasunterstützung bei einminütiger Druckhaltezeit und anschließender Relaxation untersucht (vgl. Abb. 6.23). Dabei wurden Pressdrücke von 15 MPa, 20 MPa und 25 MPa verwendet. Die höchste Ausbeute ergab sich für 25 MPa. Das heißt, in dem untersuchten Druckbereich ist das Druckoptimum, oberhalb dessen sich die Pressergebnisse wieder verschlechtern, noch nicht erreicht. Allerdings waren in Anbetracht der Maximallast der Hydraulikpresse (40 t) und des notwendigen höheren Gesamtpressdrucks bei Gasunterstützung aufgrund der Superposition von Fluid- und Feststoffdruck (vgl. 3.1.4) keine wesentlich höheren effektiven Pressdrücke möglich.

- Ausgehend von einer Dominanz des Effektes der Viskositätserniedrigung wurde der Gasdruck auf 15 MPa festgelegt (vgl. 3.3.1). Vorversuche an einer kleinen Pressapparatur zeigten tatsächlich eine Minderung der Ausbeute bei niedrigerem Gasdruck (12 MPa, 10 MPa). Ein höherer Gasdruck dürfte interessant für den Effekt der Verdrängung durch Einlösung sein, da sich bei höheren Drücken mehr Kohlendioxid in der Ölphase einlöst (vgl. Abb. 3.12). Auch für den Effekt des *Displacements* (vgl. 3.3.2) kann ein positiver Einfluss eines höheren Gasdrucks erwartet werden, da bei höherem Gasdruck die in das Festbett eingebrachte Gasmenge insgesamt größer ist und auch die Gasviskosität und damit das Verdrängungspotenzial höher sind. In den durchgeführten Versuchsreihen unterlag jedoch der verwendete Gasdruck wiederum einer Begrenzung des Gesamtpressdrucks durch die Maximallast der Hydraulikpresse.

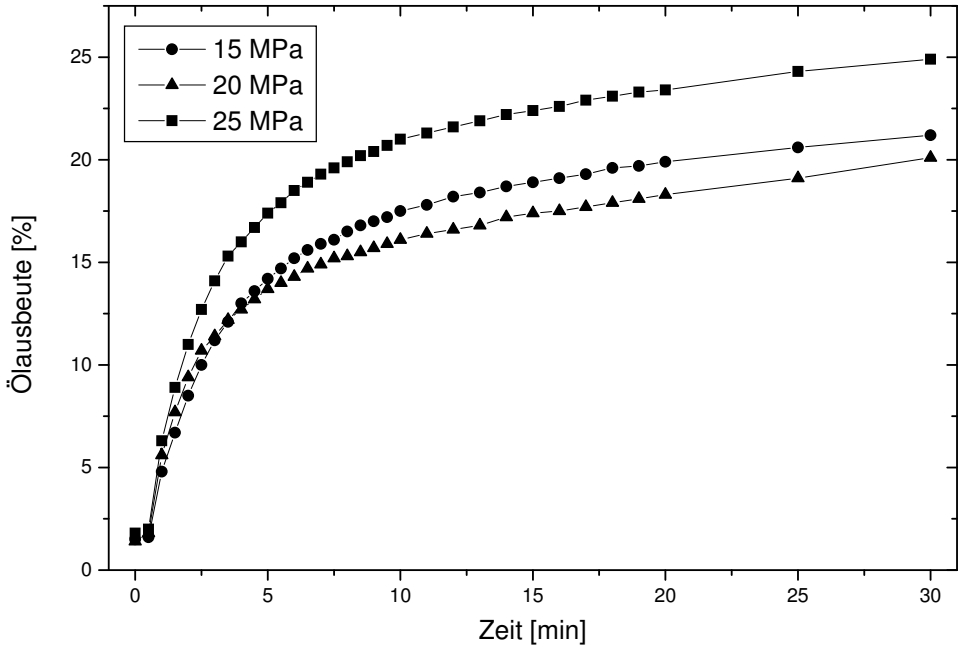


Abbildung 6.23: Vorversuche zur Ermittlung des optimalen Pressdrucks

Die Entwicklung des in 5.2.3 beschriebenen Versuchsablaufs war ein Ergebnis aus Vorversuchen und stellte gleichzeitig einen Kompromiss aus möglichst gutem Pressergebnis und realistischen Versuchsbedingungen dar. Prinzipiell sollte der einstufige Pressversuch aus einer Phase mit konstantem Druck und einer Relaxationsphase bestehen. Im Gegensatz zu vielen in der Literatur beschriebenen Untersuchungen, bei denen eine lange Druckhaltezeit vorgesehen war [6], wurde diese in der vorliegenden Arbeit auf eine Minute festgelegt. Mit der kurzen Pressdauer sollte eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit einer kontinuierlichen Pressung in Schneckenpressen gewährleistet werden. Bei der begrenzten Pressdauer stellte sich kein Gleichgewichtszustand ein, das heißt, der Ölabfluss war zum Ende der Pressphase noch nicht versiegt. So war es möglich, den Einfluss der Gasunterstützung auf die Kinetik des Ölabflusses, insbesondere durch die Absenkung der Ölviskosität, zu untersuchen.
Die Gesamtdauer der Pressphase beinhaltete neben der einminütigen Phase konstanten Drucks auch die zur Druckaufgabe benötigte Zeit. Zu Beginn der Pressung enthielt die

Schüttung noch ein großes Hohlraumvolumen, das bei Gasunterstützung mit komprimiertem Gas gefüllt war, welches zunächst verdrängt werden musste. Da es bei Verwendung von Kohlendioxid in der Ablassleitung durch den Joule-Thomson-Effekt trotz Beheizung mit einem Heißluftgebläse zu Vereisungen kam, war die Geschwindigkeit der Druckaufgabe begrenzt. In den Versuchsreihen mit einer Probenmenge von 500 g (Ernte 2005) wurde für die Druckaufgabe bei einer Vorschubgeschwindigkeit von durchschnittlich etwa 18 mm/min eine Zeit von 3,5 bis 4,5 Minuten benötigt. Wie die Pressdauer sollte auch die Relaxationsphase von möglichst kurzer Dauer sein. Die Relaxationsphase erfüllte einerseits den Zweck, dass der Teil des aus den Partikeln gepressten Öls, der sich bereits in Seihernähe befand, noch abtropfen konnte und nicht in das Festbett zurückgesogen wurde, wie es bei sofortiger Entlastung des Festbetts nach der Druckhaltephase der Fall wäre. Zum anderen bestand eine praktische Notwendigkeit dieser Phase, da nach der eigentlichen Pressung das im Pressenkörper befindliche Gas abgelassen werden musste, bevor das Festbett durch Zurückfahren des Hydraulikkolbens mechanisch entlastet werden konnte. Dadurch sollte vermieden werden, dass der Presszylinder mit großer Wucht gegen den zur Sicherung konstruierten Stahlkasten schnellte.
Versuche ohne Gasunterstützung ergaben, dass ein Weglassen der Relaxationsphase eine Halbierung der Ausbeute gegenüber einer Relaxationsphase von 28 Minuten zur Folge hatte. Da der Versuchsablauf jedoch insgesamt möglichst kurz und realitätsnah gestaltet werden sollte, wurde der Einfluss der Länge der Relaxationsphase in Versuchen mit Gasunterstützung durch Kohlendioxid näher untersucht. Die Ergebnisse in Tabelle 6.9 zeigen keinen dramatischen Einfluss der Relaxationsdauer bei einer Variation derselben zwischen einer und 15 Minuten (zzgl. Gasablass). Eine leichte Verringerung der erreichten Ausbeute bei einer Verkürzung auf eine Minute war jedoch feststellbar. Die tatsächlich angewendete Relaxationsdauer war nach unten begrenzt durch die Dauer der Ablassphase: Aufgrund des Vereisens der Abflussleitung durch den Joule-Thomson-Effekt im Falle von Kohlendioxid konnte das Gas nicht beliebig schnell abgelassen werden. Zudem musste eine einwandfreie Phasenseparation gewährleistet sein und vermieden werden, dass Öl aus dem Probenahmegefäß spritzte. So dauerte zunächst die Relaxationsphase eine Minute zuzüglich drei bis vier Minuten, die für den Gasablass benötigt wurden.

Dauer der Relaxationsphase [min]	Ausbeute (mit CO_2) [%]
15	64,7
5	65,3
1	62,3

Tabelle 6.9: Einfluss der Dauer der Relaxationsphase

6.2.2 Einstufige Pressversuche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einstufigen Pressversuche vorgestellt. In Tabelle 6.10 sind sowohl Restölgehalte als auch Ausbeuten mit Gasunterstützung (GU) durch Kohlendioxid, mit Gasunterstützung durch Stickstoff und ohne Gasunterstützung vergleichend dargestellt. Es kam jeweils eine Probenmenge von 500 g zum Einsatz, was einer Festbetthöhe nach

der Pressung von etwa 50 mm entspricht. Der Restölgehalt bezieht sich auf die Trockenmasse nach der Pressung. Die Ausbeute ist die abgepresste Ölmenge bezogen auf die jeweilige Gesamtölmenge der Probe. Jedes Ergebnis ist ein Mittelwert mehrerer Versuche mit vergleichbarem Ablauf: Grundlage sind 17 Versuche mit CO_2 (Standardabweichung bezüglich der Gesamtausbeute 3,2 Prozentpunkte), 9 Versuche mit N_2 (4,6 % Standardabweichung) und vier Versuche ohne Gasunterstützung (4,1 % Standardabweichung). Wie weiter unten (S. 146) gezeigt wird, hatte die der Pressung vorgeschaltete Einwirkzeit bei diesem Versuchsablauf mit verhältnismäßig langer Pressdauer von 3,5 bis 4,5 Minuten keinen Einfluss auf das Pressergebnis. Daher konnten die Mittelwerte aus Versuchen mit jeweils unterschiedlichen Einwirkdauern gebildet werden.
Es wurde davon ausgegangen, dass Ölverluste im vernachlässigbaren Rahmen lagen, so dass Restölgehaltsanalysen mittels Extraktion (vgl. 5.2.2) nicht für alle Versuche zur Kontrolle durchgeführt wurden.
Für Gasunterstützung mit Stickstoff war eine leichte Steigerung der Ausbeute gegenüber

	Restölgehalt [%]	Ausbeute [%]
mit Gasunterstützung (CO_2)	20,6	70,7
mit Gasunterstützung (N_2)	36,1	36,4
ohne Gasunterstützung	39,2	27,2

Tabelle 6.10: Mittlere Restölgehalte und Ausbeuten der Pressversuche mit Rapssaat (Ernte 2005, Anfangsölgehalt 47 %, Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 500 g, Betriebstemperatur 60 °C)

einer Pressung ohne Gasunterstützung festzustellen. Bei weitem höher lag jedoch der Effekt bei Gasunterstützung durch Kohlendioxid.
In Abbildung 6.24 sind die in Tabelle 6.10 genannten Gesamtausbeuten in die Teilausbeuten während der einzelnen Pressphasen (vgl. Abb. 5.7) unterteilt. Der größte Teil der Ausbeute wurde während der Pressphase (IIa + IIb), also während der Druckerhöhung (IIa) und der Druckhaltezeit (IIb), erzielt. Während der einminütigen Relaxationsphase (III) wurde nur wenig Öl gewonnen. Bei den Versuchen mit Gasunterstützung ist dabei jedoch eine mögliche Verfälschung des Ergebnisses durch das eingebaute Vordruckregelventil zu berücksichtigen: Da während der Relaxationsphase das Festbett mit dem darin befindlichen Gas nicht weiter komprimiert wurde, entwich nur noch ein geringer Gasstrom durch das Vordruckventil, so dass möglicherweise nicht alles während dieser Phase aus dem Festbett fließende Öl auch über die Ablassleitung in die Probenahme geriet. Ein Teil staute sich möglicherweise oberhalb des Druckregelventils an und wurde erst während des Gasablasses (IV), bei dem noch eine nennenswerte Menge Öl gewonnen wurde, aufgefangen. Bei Gasunterstützung mit Stickstoff wurde während des Gasablasses im Vergleich zu einer Gasunterstützung mit Kohlendioxid mehr Öl gewonnen. Die Menge des in der einminütigen Wartezeit nach Entlastung des Festbetts (V) aufgefangenen Öls war nahezu vernachlässigbar.

Die verhältnismäßig geringe Ausbeute ohne Gasunterstützung ist zum einen auf die im Vergleich zur Schneckenpresse fehlenden Scherkräfte zurückzuführen, zum anderen ist die Festbetthöhe und damit der Abflussweg mit etwa 50 mm deutlich größer als in einer Schneckenpresse. Darüber hinaus kann ein möglicher Feststoffdruck-Gradient über die Festbetthöhe zu Ausbeuteeinbußen führen (vgl. [74, 99]). Umgekehrt wird in einer konventionellen Schnecken-

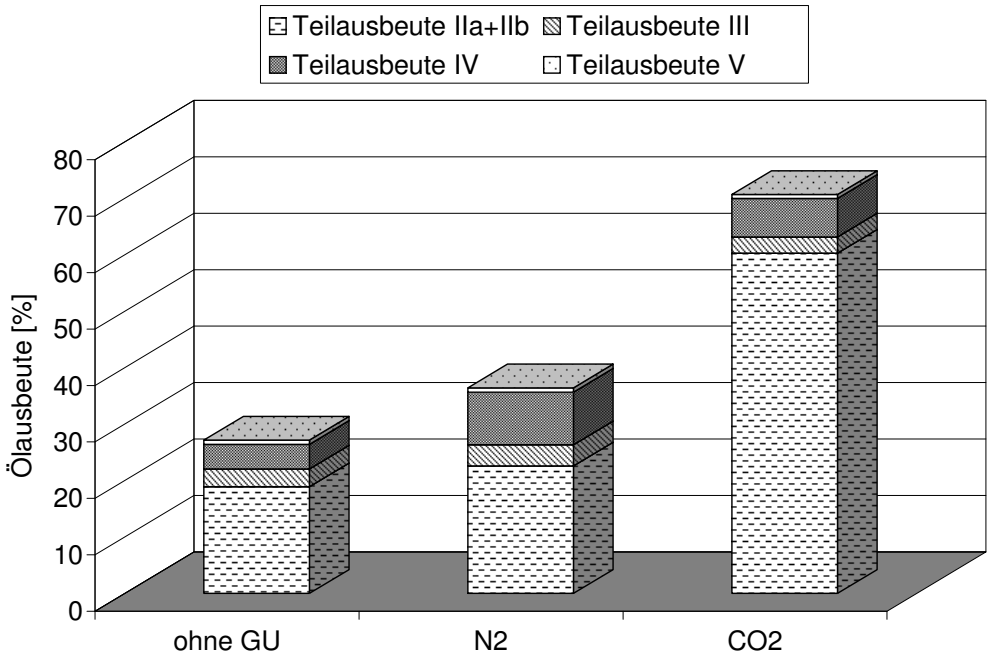


Abbildung 6.24: Pressausbeute von Rapssaat mit und ohne Gasunterstützung (Ernte 2005, Anfangsölgehalt 47 %, Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 500 g, Betriebstemperatur 60 °C)

presse aufgrund der ohnehin schon höheren Ausbeuten eine Steigerung derselben nicht in vergleichbarem Maße möglich sein.
Aus der Beobachtung, dass Stickstoff zwar einen Ausbeute steigernden Effekt besitzt, dieser aber bei weitem nicht vergleichbar mit dem von Kohlendioxid ist, ließe sich zunächst schließen, dass die einlösungsbedingten Änderungen der Stoffeigenschaften sowie die Expansion des Öl-Kohlendioxidgemischs eine wesentlich größere Rolle spielen als Strömungseffekte. Allerdings muss auch berücksichtigt werden, dass die Mobilität von Kohlendioxid geringer ist und es damit besser zur Verdrängung (*Displacement*) von Öl geeignet ist als Stickstoff (vgl. 3.4.1, 6.2.5). Die geringere relative Mobilität des Kohlendioxids liegt wiederum teilweise in der Einlösung des Kohlendioxids in das Öl begründet, so dass hier eine klare quantitative Zuordnung von Strömungs- und Einlösungseffekten kaum möglich ist. Dass die Teilausbeute in der Ablassphase bei Stickstoff trotz seiner größeren Mobilität verglichen mit Kohlendioxid höher war, ist darauf zurückzuführen, dass zu dem Zeitpunkt noch mehr freies Öl vorhanden war, das während der kurzen Press- und Relaxationsphase noch nicht abfließen konnte. Während der Pressphase wurde unter Verwendung von Stickstoff, welches sich nicht in das Öl einlöst, kaum mehr Öl gewonnen als ohne Gasunterstützung, während mit Kohlendioxid in dieser Phase wesentlich mehr Öl abgepresst wurde. Während der Pressphase reduzierte sich also der Effekt der Gasunterstützung fast ausschließlich auf die einlösebedingten Mechanismen. Die geringe Erhöhung der Teilausbeute durch Stickstoff liegt möglicherweise darin begründet, dass Stickstoff während der Kompression durch die Poren des Festbetts ausgetrieben wurde und dabei eine geringe Menge Öl verdrängen konnte. Zwar geschieht dies prinzipiell auch bei einer Pressung unter Umgebungsbedingungen, bei der die Poren luftgefüllt sind. Allerdings hat die Luft dann zu Beginn der Pressung Umgebungsdruck,

eine etwas geringere Viskosität und eine um Größenordnungen geringere Dichte und daher eine geringere Verdrängungskapazität. Steigt der Druck der in den Poren verbliebenen Luft im Laufe der Pressung an, so verringert sich das Volumen beträchtlich, so dass kein nennenswerter Verdrängungseffekt zu erwarten ist. Dass es bei Stickstoff einen nennenswerten Verdrängungseffekt geben muss, wird auch durch die Tatsache, dass die Teilausbeute während der Ablassphase größer ist als die der entsprechend verlängerten Relaxationsphase bei Versuchen ohne Gasunterstützung, bestätigt.

Ausgangsmaterialien mit niedrigerem Ausgangsölgehalt

Die im Folgenden beschriebenen Versuchsreihen dienten dem Nachweis der Wirksamkeit der Gasunterstützung an Materialien mit niedrigerem Ölgehalt. So wurden vergleichende Versuche an herkömmlich vorgepresster Rapssaat durchgeführt. Die Vorpressung fand auf einer Laborschneckenpresse (Fa. *Monforts*, Komet D85-1G) statt. Das so erhaltene Material wies einen Ölgehalt von 23 % auf. Die sich mit und ohne Gasunterstützung ergebenden Ausbeuten sind in Tabelle 6.11 genannt. Der Ölgehalt des bereits vorgepressten Materials konnte

	Restölgehalt [%]	Ausbeute [%]
mit Gasunterstützung (CO_2)	12,9	50,2
ohne Gasunterstützung	20,4	14,0

Tabelle 6.11: Pressversuch mit vorgepresster Rapssaat (Anfangsölgehalt 23 %)

im einaxialen Pressversuch sowohl ohne als auch mit Gasunterstützung weiter reduziert werden. Ohne Gasunterstützung war die Ausbeute mit 14 % des noch enthaltenen Öls allerdings gering. Bei Verwendung von Kohlendioxid wurde ein niedriger Restölgehalt von 12,9 % erreicht. Für die Praxis bedeutet das, dass eine Pressstufe mit Gasunterstützung durchaus sinnvoll mit einer vorgeschalteten konventionellen Pressstufe kombiniert werden kann. Als weiteres Material mit niedrigerem Ölgehalt kam Soja zum Einsatz. Sojabruch wurde in der Laborschneckenpresse (Fa. *Monforts*, Komet D85-1G) weiter aufgeschlossen. Dafür wurde die größtmögliche Austrittsöffnung von 15 mm gewählt, um ein Abpressen von Öl während der Vorbehandlung zu vermeiden. Auf diese Weise ergab sich ein in Bezug auf die Korngöße heterogenes, leicht mischbares Haufwerk aufgebrochener Soja mit einer Schüttdichte von etwa 410 kg/m^3. Das behandelte Material wies einen Ölgehalt von 24 % und eine Feuchte von 6 % auf. Aufgrund der relativ geringen Gutsfeuchte wurde auf eine thermische Konditionierung verzichtet. Die Ergebnisse der Pressversuche sind in Tabelle 6.12 gezeigt. Es handelt sich jeweils um Zweifachbestimmungen. Es ergaben sich ähnliche Ergebnisse wie für

	Restölgehalt [%]	Ausbeute [%]
mit Gasunterstützung (CO_2)	10,1	64,3
mit Gasunterstützung (N_2)	18,4	28,5
ohne Gasunterstützung	20,1	20,4

Tabelle 6.12: Pressversuche mit Soja mit einem Anfangsölgehalt von 24 %

die vorgepresste Rapssaat mit vergleichbarem Ölgehalt. Die Ausbeuten waren insgesamt etwas höher. Bei Verwendung von Kohlendioxid wird ein sehr niedriger Restölgehalt von 10 %

erreicht. Wenn es gelingt, Saateigenschaften und Pressparameter so zu steuern, dass eine Pressung von Soja in einer Schneckenpresse möglich ist, stellt die gasunterstützte Pressung eine attraktive Alternative zur derzeit durchgeführten Hexanextraktion ohne Vorpressung dar.

Einfluss der Einwirkzeit

Bei dem hier angewendeten Versuchsablauf konnte kein Einfluss der vorgeschalteten Einwirkzeit des Gases in das Festbett nachgewiesen werden, wie anhand von Abbildung 6.25 belegt ist. Die Ölausbeute ist über der Einwirkzeit, die zwischen 0 und 30 Minuten variiert wurde, aufgetragen. Weder für Stickstoff noch für Kohlendioxid ist ein Trend erkennbar. Im Falle von Stickstoff wurde kein Einfluss der Einwirkzeit erwartet, da es sich nicht in das Öl einlöst. Bei Kohlendioxid hingegen ist zu erwarten, dass eine Mindesteinwirkzeit eingehalten werden muss, um eine vollständige Einlösung zu erreichen und die damit verbundenen Effekte wie Viskositätsreduktion und Verdrängung durch Gaseinlösung auszunutzen. Dass hier kein Einfluss der Einwirkzeit erkennbar war, lässt sich durch den Versuchsablauf erklären. Das Kohlendioxid wurde in das leicht vorverdichtete, permeable Festbett eingeleitet. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Transportwege kurz waren und der Einlösevorgang fast ausschließlich durch Diffusionsprozesse bestimmt war. Ist die Saat weitgehend aufgeschlossen, gehen diese entsprechend schnell vonstatten (vgl. 3.6). Außer dem erwartet guten Stofftransport muss berücksichtigt werden, dass die Dauer zum Erreichen des Pressdrucks mit 3,5 bis 4,5 Minuten (vgl. S. 142) verhältnismäßig groß war und diese Dauer neben der vorgeschalteten Einwirkzeit einer Gesamtkontaktzeit zuzurechnen ist. Das heißt, wenn hier von einem Versuch ohne Einwirkzeit gesprochen wird, ist das Festbett vor Erreichen des maximalen Pressdrucks bereits etwa 4 Minuten mit dem verdichteten Kohlendioxid in Kontakt gewesen.

Verkürzung der Einwirkzeit bei gleichzeitiger Reduktion der Kohlendioxidmenge

Nachfolgende Versuchsreihen stellten eine Optimierung des Versuchsablaufs hinsichtlich kürzerer Versuchs-, insbesondere Pressdauern, in den Vordergrund, um die Mindesteinwirkdauer ermitteln zu können.

In Abbildung 6.26 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe dargestellt, in der die Pressdauer durch Zugabe geringerer Kohlendioxidmengen verringert wurde. Die lange Pressdauer, die zuvor für die Druckaufgabe benötigt wurde, war teilweise darauf zurückzuführen, dass Kohlendioxid aus dem Pressraum ausgetrieben werden musste. Ein großer Teil des zu verdrängenden Kohlendioxids befand sich in der oberen Schicht des Festbetts, die zuletzt eingefüllt und noch nicht vorverdichtet wurde. Außerdem befand sich aufgrund eines gewissen Spiels in der zur Befüllung des Zylinders notwendigen Arretierung ein gasgefüllter Totraum von einigen Millimetern oberhalb des Festbetts. Eine geringere Kohlendioxidmenge sollte deutlich kürzere Pressdauern ermöglichen. In der praktischen Durchführung wurde dies erreicht, indem der Innenraum des Presszylinders zu Beginn des Versuchs nicht bis zum Zieldruck von 15 MPa mit Kohlendioxid befüllt wurde, sondern sukzessive geringere Anfangsdrücke verwendet wurden. Nach Befüllung bis zu einem bestimmten Druck wurde der gewünschte Gasdruck von

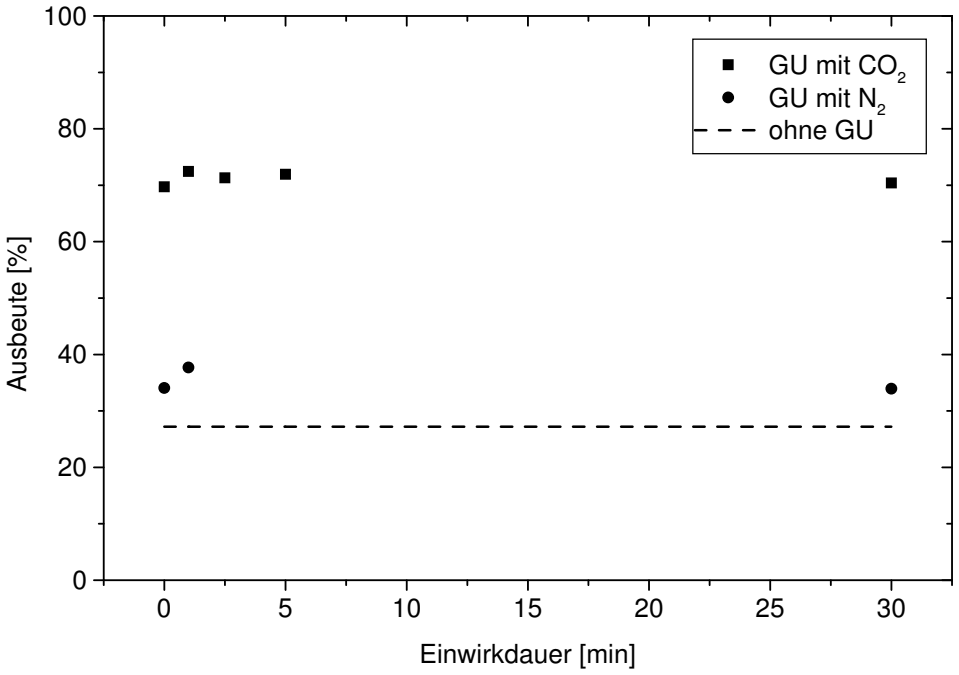


Abbildung 6.25: Pressausbeute als Funktion der Einwirkzeit von Kohlendioxid (Ernte 2005, Anfangsölgehalt 47 %, Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 500 g, Betriebstemperatur 60 °C)

15 MPa über eine möglichst schnelle Verdichtung mit der Hydraulikpresse aufgebracht. Nach Erreichen des Zieldrucks wurde gemäß dem bisherigen Versuchsablauf die Verdichtung des Festbetts mit der üblichen Vorschubgeschwindigkeit von etwa 18 mm/min fortgesetzt. In Abbildung 6.26 ist die erreichte Ölausbeute für Gasunterstützung mit Kohlendioxid als Funktion der eingesetzten Gasmenge aufgetragen. Unter der insgesamt eingesetzten Kohlendioxidmenge sind abgeschätzte Werte für die Kohlendioxidmenge abgebildet, die tatsächlich mit dem Festbett in Kontakt gelangte. Grundlage für die Abschätzung ist die Annahme, dass das Kohlendioxid, welches zu Beginn in den kegelförmigen Abflusstrichter (siehe Abb. 5.6) strömte, nicht in Wechselwirkung mit dem Öl im Festbett trat. Das heißt, der Einströmvorgang in das Festbett ging aufgrund der zu Beginn guten Durchlässigkeit des Festbetts so schnell vonstatten, dass kein Gas aus diesem Totraum nachströmte, sondern im Gegenteil das während der nun folgenden schnellen Verdichtungsphase aus dem Festbett verdrängte Gas einen Druckanstieg auf den Zieldruck auch im Totraum und den angeschlossenen Leitungen bewirkte. Unten auf der Abzisse ist die der jeweiligen Gasmenge zugeordnete Kontaktzeit, hier definiert als die zur Druckaufgabe notwendige Zeit (IIa), aufgetragen. Bei der geringsten eingesetzten Kohlendioxidmenge konnte der Pressdruck in unter 1,5 Minuten erreicht werden. Auffällig ist, dass sich bei zunächst konstant bleibender Gesamtausbeute die Teilausbeuten für kürzere Kontaktzeiten zugunsten höherer Teilausbeuten innerhalb der Ablassphase veränderten, während die Teilausbeute im Laufe der Pressphase abnahm. Dies deckt sich auch mit der Beobachtung in Abbildung 6.24, dass die Teilausbeute in der Ablassphase für Stickstoff höher war als für Kohlendioxid: Eine geringere Ausbeute während der Pressphase konnte teilweise durch eine höhere Teilausbeute während der Ablassphase ausgeglichen werden, da noch mehr freies Öl vorhanden war, das verdrängt werden konnte. Aufgrund der typischen Streuung von

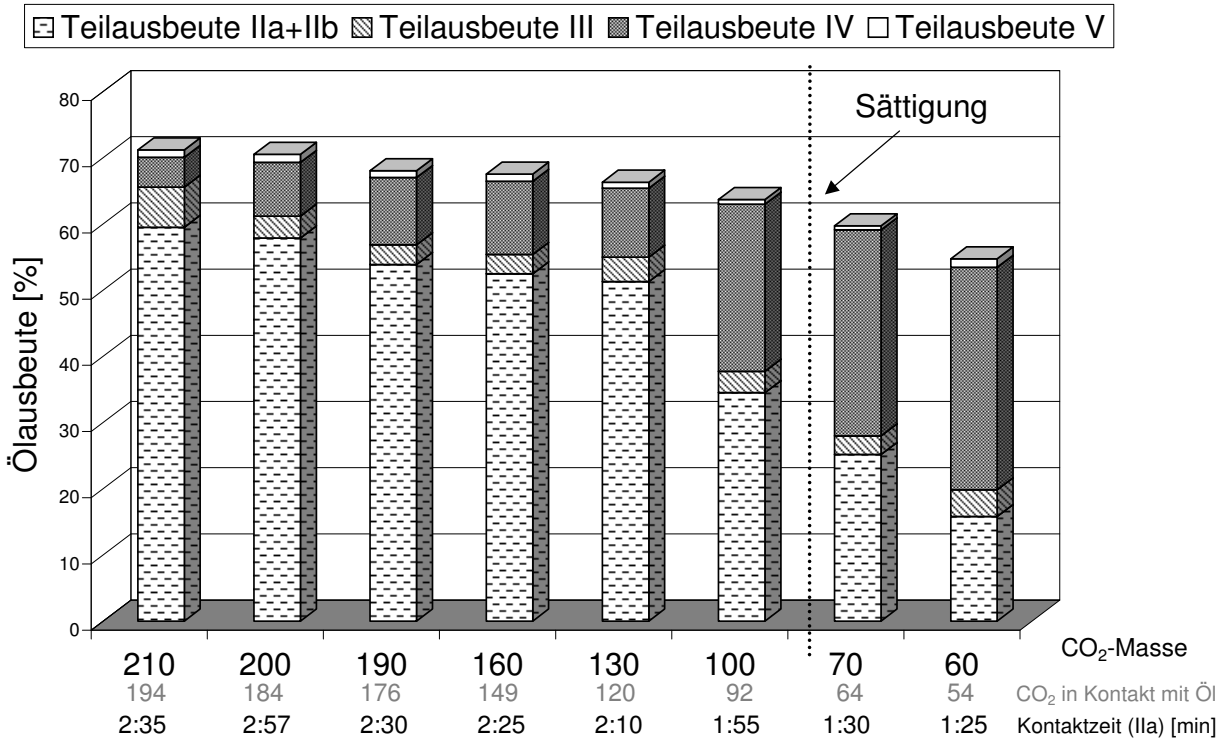


Abbildung 6.26: Pressausbeute als Funktion der Kohlendioxidmenge und Kontaktzeit (Ernte 2005, Anfangsölgehalt 47 %, Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 500 g, Betriebstemperatur 60 °C)

etwa 3 bis 4 Prozentpunkten ist es schwierig, die genaue Kontaktzeit, ab der eine Abnahme der Ausbeute stattfindet, auszumachen. Ab einer Kontaktzeit von etwa 1,5 bis 2 Minuten ist eine nennenswerte Reduktion der Ausbeute festzustellen. Zu beachten ist dabei jedoch, dass außer der Kontaktzeit auch die eingesetzte Kohlendioxidmenge begrenzend für das Pressergebnis sein konnte. Bei den verwendeten Versuchsbedingungen konnten sich insgesamt etwa 75 g Kohlendioxid in die Ölphase einlösen. Bei den Versuchen mit 60 und 70 g eingesetzter Kohlendioxidmenge war die Ölphase damit auf jeden Fall untersättigt. Aufgrund des angesprochenen Totvolumens war möglicherweise auch bei etwas größeren Kohlendioxidmengen schon mit einer Begrenzung der Ausbeute durch eine unzureichende Gasmenge zu rechnen. In den durchgeführten Experimenten war eine Reduktion der Kohlendioxidmenge bis auf etwa 100 bis 130 g ohne nennenswerten Ausbeuteverlust möglich, was einer relativen Menge von 0,6 bis 0,8 Gramm Kohlendioxid pro Gramm abgepressten Öls entspricht. Da in dieser Versuchsreihe jedoch aufgrund der Kopplung der Parameter sowohl die Kontaktzeit als auch die eingesetzte Kohlendioxidmenge begrenzend wirken konnten, kann letztendlich nicht eindeutig auf die Mindestkontaktzeit geschlossen werden.

Verteilung des Restöls im Presskuchen

Um festzustellen, ob es zu einer Beschränkung der Ölausbeute durch die Höhe des Festbetts von etwa 50 mm (nach Pressung) kommt, wurden Ölgehaltsanalysen der einzelnen Presskuchenschichten durchgeführt. Während der Vorbereitung des Pressversuchs wurde aus praktischen Gründen das Material in drei unterschiedlich großen Portionen eingefüllt (Schritt 1 - 280 g, Schritt 2 - 140 g, Schritt 3 - 80 g). Der Innenraum der Presse wurde zunächst vollständig befüllt, das Material bei 2 MPa vorverdichtet. Anschließend wurde Versuchsmaterial nachgefüllt, nochmals bei 2 MPa vorverdichtet und ein letztes Mal aufgefüllt, bevor die Pressung begann beziehungsweise bei Gasunterstützung zunächst Gasdruck aufgebracht wurde. Nach vorsichtiger Entnahme des Presskuchens nach dem Versuch zerfiel dieser wieder in die drei Teilportionen, die getrennt analysiert werden konnten. Tabelle 6.13 zeigt die Verteilung des Restölgehalts in einem Raps-Presskuchen. Schicht 1 bezeichnet die dem Seiher am nächsten gelegene Schicht, Schicht 2 die mittlere und Schicht 3 die seiherferne Schicht. Es zeigte sich sowohl mit als auch ohne Gasunterstützung ein deutliches Gefälle des Ölgehalts vom Deckel zum Seiher. Die seihernächste Schicht 1 wurde also tatsächlich am effektivsten gepresst. Eine Begrenzung der Ausbeute durch den nicht abgeschlossenen Transport ist offensichtlich. Weiterhin ist möglich, dass in der seiherfernen Schicht weniger Öl aus den Partikeln gepresst wurde, da der Verlust an Pressdruck über die Reibung nicht vernachlässigbar war. In dem Versuch ohne Gasunterstützung wies die mittlere Schicht einen höheren Ölgehalt auf als die beiden äußeren Schichten. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass sich aufgrund der stärkeren Kompression und niedrigeren Permeabilität in Schicht 1 Öl in der mittleren Schicht akkumulierte. Bei Gasunterstützung trat dieser Effekt nicht auf, da zum einen während der Verdichtung Gas durch das Festbett bewegt wurde und den Öltransport Richtung Seiher förderte und zum anderen während des Gasablasses ein *Displacement* stattfand.

	Ölgehalt ohne GU[%]	Ölgehalt mit CO_2[%]
Anfangsgehalt	47	47
Endgehalt	40	17,8
Schicht 3	41,1	24,8
Schicht 2	43,6	19,9
Schicht 1	34,3	17,3

Tabelle 6.13: Analyse des Restölgehalts der einzelnen Presskuchenschichten (Ernte 2005, Anfangsölgehalt 47 %, Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 500 g, Betriebstemperatur 60 °C)

6.2.3 Einstufige Pressversuche bei reduzierter Probenmasse und verkürztem Versuchsablauf

Das Ergebnis der Analyse der Ölverteilung im Presskuchen sowie die Tatsache, dass nach dem bisher angewendeten Versuchsablauf auch bei reduzierter Kohlendioxidmenge und damit

Presszeit eine Bestimmung der Mindestkontaktzeit von Kohlendioxid und Feststoff schwierig bleibt, legten nahe, eine Verkürzung der Pressdauer über eine Reduktion der Festbetthöhe zu erreichen. Bei geringerer Festbetthöhe sind aufgrund des kürzeren Abflussweges geringere Gradienten bei der Ölverteilung im Festbett zu erwarten, das heißt, das Material wird gleichmäßiger abgepresst. Außerdem führt die reduzierte Betthöhe zu einem geringeren Verlust an Pressdruck über die Wandreibung, so dass auch Porositätsgradienten im Festbett geringer ausfallen.
Zusätzlich zu der Verkürzung des Festbetts durch Reduktion der Probenmasse wurden weitere Maßnahmen ergriffen, um die Pressdauer zu reduzieren. So wurde bei geringerer Probenmenge in einer Portion befüllt und das gesamte Festbett bei 2 MPa vorverdichtet. Eine teilweise noch aufgelockerte Schüttung, die viel zu verdrängendes Kohlendioxid aufnehmen kann, sollte so vermieden werden. Bei diesem Vorgehen mussten passende Distanzscheiben zwischen Deckel und Festbett eingelegt werden. Um das erwähnte Gaspolster oberhalb des Festbetts zu Beginn der Pressung zu vermeiden, wurde nach der Versuchsvorbereitung der Pressstempel an den Presszylinder herangefahren und abgesenkt, bis es zu einem leichten Druckanstieg kam. So sollte verhindert werden, dass sich bei Gasaufgabe der Zylinder durch den Innendruck wenige Milimeter nach oben bewegt und so ein gasgefüllter Totraum entsteht. Dadurch sollte zum einen die zu Beginn der Pressung auszutreibende, für den Joule-Thomson-Effekt verantwortliche Kohlendioxidmenge reduziert werden, so dass eine schnellere Druckaufgabe möglich war. Zum anderen sollte gewährleistet werden, dass das Festbett zum Beginn der Pressung sofort Druck aufnehmen kann, es also nicht zu dem plateauförmigen Verlauf in Abbildung 5.7 kommt. Gegenüber dem ursprünglichen Versuchsablauf konnte so die eingesetzte Kohlendioxidmenge bei einer Probenmasse von 250 g von etwa 0,8 g auf 0,5 g Kohlendioxid pro Gramm eingesetzten Versuchsmaterials und die Dauer bis zum Erreichen des Pressdrucks auf knapp eine Minute reduziert werden. Ein typischer Druckverlauf nach diesem veränderten Versuchsschema ist in Abbildung 6.27 gezeigt.

Vergleichsversuche nach dem vorherigen und dem modifizierten Versuchsablauf zeigten keine Ausbeuteeinbuße durch das eliminierte Gaspolster oberhalb der Schüttung durch einen möglicherweise verringerten Verdrängungseffekt.

Um den Versuchsablauf insgesamt kürzer zu gestalten, wurde neben der Pressphase auch die Ablassphase verkürzt. Dies konnte erreicht werden, indem der Ablassquerschnitt vergrößert wurde. Um eine bestmögliche Reproduzierbarkeit zu erreichen, wurde die Ablassphase auf zwei Minuten festgelegt. Vergleichsversuche mit einer deutlich längeren Ablassphase von 4,5 und 5 Minuten zeigten, dass es durch die Verkürzung der Ablassphase zu einer Reduktion der Ausbeute kam (81 % gegenüber 87 %). Dies wurde jedoch zugunsten realistischerer Versuchsbedingungen in Kauf genommen.

Nach diesem modifizierten Versuchsablauf wurden Versuche mit und Gasunterstützung mit verschiedenen Probenmengen durchgeführt und mit den in 6.2.2 erläuterten Ergebnissen verglichen. Abbildung 6.28 zeigt die Versuchsergebnisse nach dem modifizierten Versuchsablauf mit Probenmassen von 250 g und 100 g im Vergleich zu den Ergebnissen nach dem bisherigen Ablauf mit einer Probenmasse von 500 g. Aufgrund der Änderungen im Versuchsablauf ist die Vergleichbarkeit zu den Versuchen mit 500 g Probenmasse (45 mm) eingeschränkt.

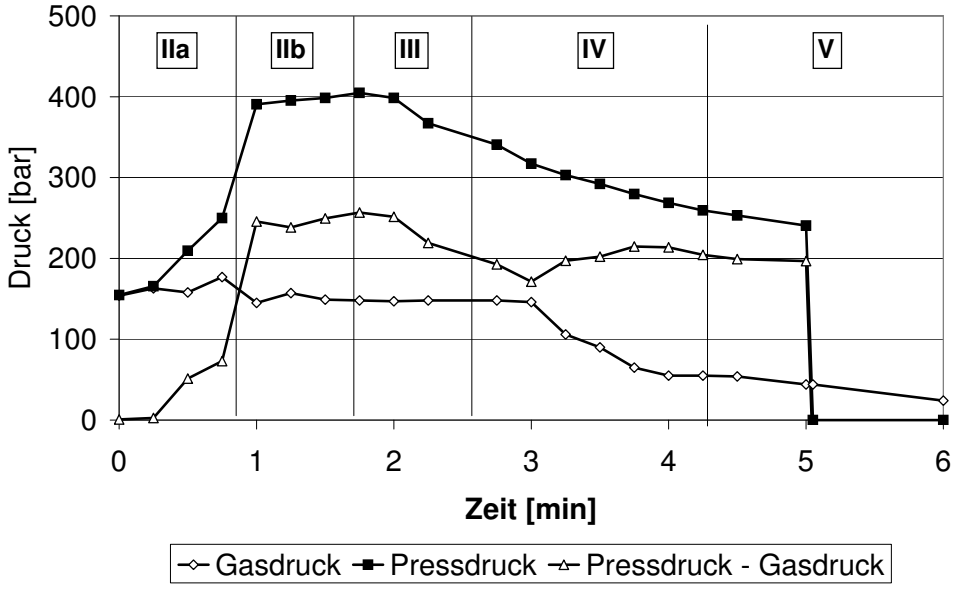


Abbildung 6.27: Typischer Druckverlauf nach dem modifizierten Versuchsschema; Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 250 g, Betriebstemperatur 60 °C)

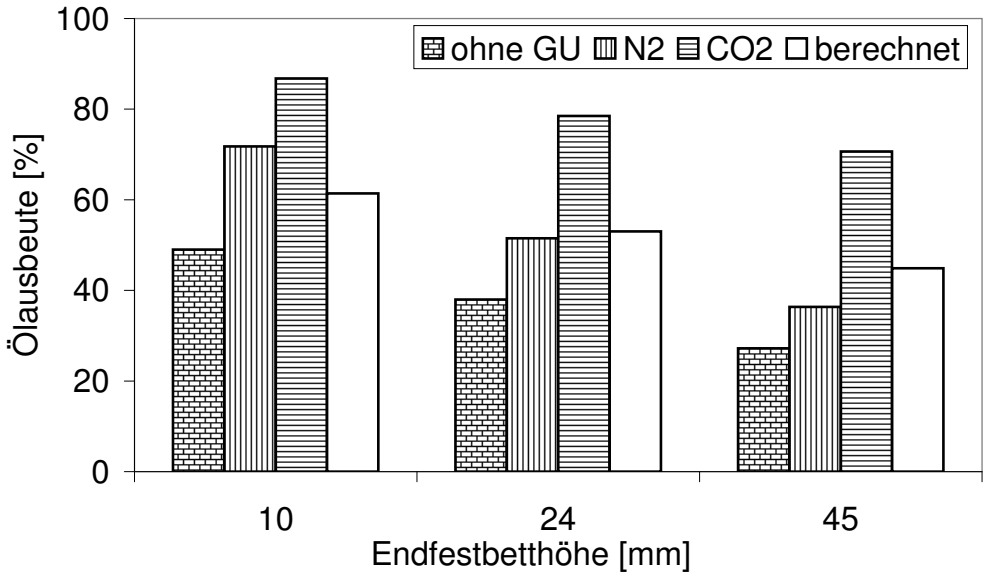


Abbildung 6.28: Ölausbeute in Abhängigkeit von der Probenmenge bzw. Festbetthöhe (60 °C, 15 MPa Gasdruck, 25 MPa eff. Pressdruck, 10 min. Einwirkdauer für CO_2, Raps Ernte 2005 (45 mm/500 g) u. 2006 (10 mm/100 g, 24 mm/250 g)): Ausbeuten mit Gasunterstützung durch CO_2, N_2, ohne Gasunterstützung und berechnete Ausbeuten

Hinzu kommt, dass für die Versuche nach dem modifizierten Ablauf neues Versuchsmaterial (Ernte 2006) mit einem etwas geringeren Ausgangsölgehalt von 42 % verwendet wurde und die Methode der thermischen Vorkonditionierung optimiert wurde (vgl. 5.2.1). Jedoch ergeben die Ergebnisse einen einheitlichen Trend: Mit abnehmender Probenmenge und damit Festbetthöhe stieg die Ausbeute. Auch wurde ein hier nicht gezeigter Einzelversuch mit Gasunterstützung (CO_2) für eine Probenmenge von 180 g (16,5 mm) durchgeführt, welcher mit einer Ausbeute von knapp 85 % diese Tendenz bestätigte.
Mit abnehmender Festbetthöhe verringerte sich die Spanne zwischen den Ausbeuten ohne Gasunterstützung und mit CO_2-Unterstützung, da durch den deutlich verkürzten Abflussweg die Öldrainage insgesamt erleichtert wurde und sich somit bei gleich bleibender Pressdauer der Viskositätseffekt verringerte. Auch näherte sich die mit Stickstoff erzielbare der mit Kohlendioxid erreichten Ausbeute an bei gleichzeitiger Verbesserung gegenüber der Ausbeute ohne Gasunterstützung: Das *Displacement* gewinnt also bei kurzer Festbetthöhe anteilig an Bedeutung. Neben den Messergebnissen mit und ohne Gasunterstützung ist eine berechnete Ausbeute aufgetragen. Diese Abschätzung geht von der Hypothese nach Venter, Willems et al. [91] aus, dass der Effekt der Ausbeuteerhöhung allein auf der Verdrängung von Öl durch die Volumenexpansion bei Einlösung von Kohlendioxid beruht (vgl. 3.3.1). Wie die Ergebnisse zeigen, konnte diese Hypothese nicht bestätigt werden: Die mit Kohlendioxid erreichten Ausbeuten sind keinesfalls allein durch den genannten Effekt erklärbar. Die Diskrepanz der Ergebnisse ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Versuchsdurchführung, insbesondere auf die relativ lange Druckhaltezeit von zehn Minuten gekoppelt mit einem kurzen Drainageweg von etwa 14-15 mm in Arbeiten der Gruppe von de Haan [91, 94, 95, 93] zurückzuführen. Dadurch werden kinetische Aspekte wie die viskositätsbestimmte Drainagegeschwindigkeit nicht berücksichtigt. Weiterhin stellt Venter aus dieser Gruppe im Gegensatz zu den hier vorgestellten Ergebnissen fest, dass die Probenmenge und damit die Festbetthöhe und der Abflussweg des Öls in einem Bereich von ±50 % keinen Einfluss auf die Ölausbeute besitzen. Gemäß Willems hat die Presstemperatur in einem Bereich von 40 °C bis 80 °C ebenfalls keinen Einfluss auf die Pressausbeute [95], obwohl sich in diesem Bereich mit steigender Temperatur die Viskosität um 60-70 % absenkt. Diese Beobachtungen können gleichermaßen einfach, wie oben erläutert, durch den Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung erklärt werden. Demgegenüber ist zu erwarten, dass in industriellen Pressprozessen aufgrund der kurzen Verweilzeiten trotz geringer Presskuchendicken von 5-10 mm die Kinetik des Ölablusses von entscheidender Bedeutung ist.

Einfluss der Einwirkzeit bei reduzierter Festbetthöhe und verkürzter Druckaufbauphase

Da mit dem modifizierten Versuchsablauf die Dauer zum Erreichen des Pressdrucks auf knapp eine Minute reduziert werden konnte, wurde mit einer Probenmenge von 250 g eine weitere Versuchsreihe zur Ermittlung der Mindestkontaktzeit durch Variation der vorgeschalteten Einwirkzeit durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 6.29 gezeigt werden.

Eine kritische Einwirkdauer liegt zwischen 0 und 1 Minuten, was unter Einbeziehung der Phase der Druckaufgabe (IIa) einer Kontaktzeit von 1 bis 2 Minuten entspricht. Allerdings ist die Ausbeutereduktion von 79 % auf 74 % als gering einzustufen. Die verhältnismäßig kurze notwendige Kontaktzeit bestätigt den guten Saataufschluss und die kurzen Transportwege

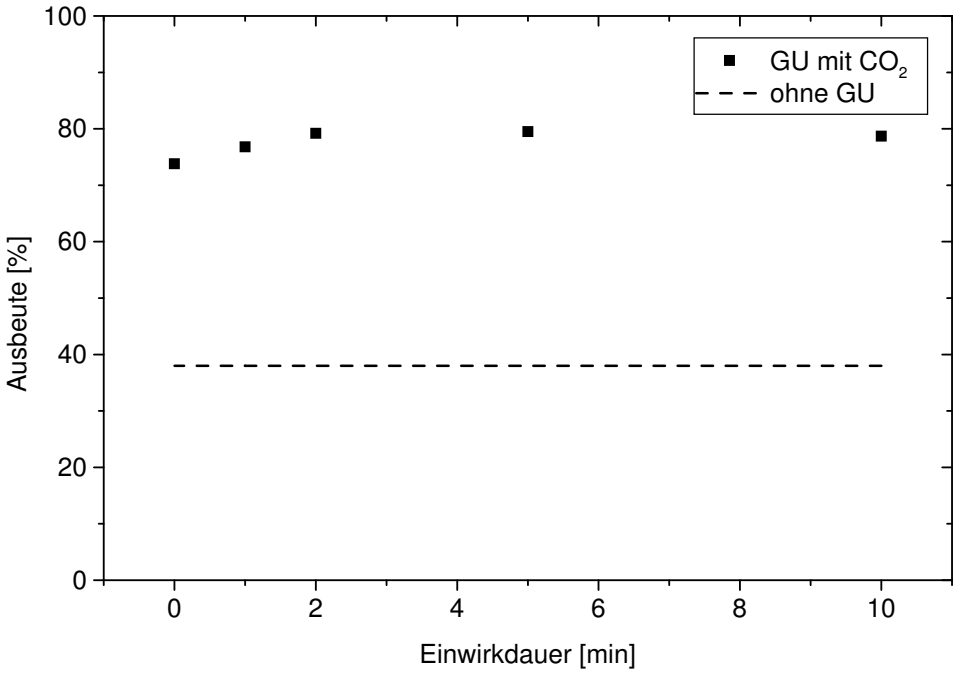


Abbildung 6.29: Pressausbeute als Funktion der Einwirkzeit von Kohlendioxid (Ernte 2006, Anfangsölgehalt 42 %, Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 250 g, Betriebstemperatur 60 °C)

bei einem zum Zeitpunkt der Gaszugabe durchlässigen Festbett. In den Arbeiten der Gruppe von DE HAAN [94, 95, 91, 93] waren im Vergleich dazu deutlich längere Einwirkdauern im Bereich von 30-90 min zur Vorsättigung notwendig, was in der fehlenden mechanischen Vorbehandlung begründet ist. Insbesondere ungebrochene, ungeschälte Saat besitzt einen wesentlich höheren Diffusionswiderstand.

6.2.4 Mehrstufige Pressversuche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der mehrstufigen Pressversuche vorgestellt. Dazu wurde der Pressenkörper, der für die einstufigen Pressversuche verwendet wurde, in eine Universalprüfmaschine (Fa. *Schenck*) montiert. Ein Ziel der Versuche war, einen dem axialen Druckverlauf in einer Schneckenpresse vergleichbaren zeitlichen Druckverlauf nachzufahren. Der Druckverlauf wurde in Anlehnung an die Arbeit von Rass [51] folgendermaßen gestaltet: Es wurden vier zuvor festgelegte Druckstufen mit jeweils konstanten Vorschubgeschwindigkeiten angefahren und im Anschluss an jede Druckstufe jeweils 30 s bzw. nach der letzten Druckstufe aufgrund des Gasablasses 150 s (30 s + 120 s) relaxiert. Die Druckstufen wurden so gewählt, dass sich ein gleichmäßiger Druckanstieg von Stufe zu Stufe ergab. Der stärkste Druckanstieg erfolgte dabei in der letzten Druckstufe, da das nun schon stark komprimierte Material einen schnellen Druckanstieg erlaubt. Die Vorschubgeschwindigkeiten wurden von Stufe zu Stufe reduziert, um der sinkenden Kompressibilität Rechnung zu tragen. Die Kompressionsraten wurden dabei so gewählt, dass die resultierende Geschwindigkeit der Druckzunahme mit der Zeit $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t$ in allen Stufen ungefähr gleich war. Der prinzipielle Ablauf, der in Tabelle 6.14 dargestellt ist, entspräche in einer Schneckenpresse einem Aufbau mit vier Drosseln, in denen eine Volumenreduktion bei gleichzeitigem Druckaufbau stattfindet, und dazwischen liegenden Abschnitten mit konstantem freien Querschnitt, in denen das Komprimatvolumen unter Relaxation des Pressdrucks erhalten bleibt.
Die Versuchsvorbereitung und der Ablauf entsprachen ansonsten dem modifizierten Schema der einstufigen Pressung. Abbildung 6.30 zeigt die sich ergebenden prinzipiellen Druck-

Stufe	Vorschub [mm/min]	Zieldruck [MPa]	Dauer [s]
Druckstufe 1	10	5	-
Relaxation 1	0	-	30
Druckstufe 2	6	10	-
Relaxation 2	0	-	30
Druckstufe 3	3	15	-
Relaxation 3	0	-	30
Druckstufe 4	2,5	25	-
Relaxation 4	0	-	30 + 120

Tabelle 6.14: Prinzipieller Ablauf der vierstufigen Pressversuche

verläufe. Auf der linken Ordinate ist der effektive Pressdruck für Versuche mit und ohne Gasunterstützung über der Zeit aufgetragen. Auf der rechten Ordinate ist die Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. Als Versuchsmaterialien kamen vorkonditionierte Rapsflocken (Ernte 2006) und zu Vergleichszwecken Soja zum Einsatz. Die hier verwendete Soja (Fa. *Bunge*) wies mit knapp 10 % einen deutlich höheren Feuchtegehalt auf als das zuvor verwendete Material (vgl. S. 145) und konnte daher nicht ohne Vortrocknung in der Laborschneckenpresse vorzerkleinert werden. Stattdessen wurden die Bruchstücke im Laborwalzenstuhl flockiert. Die sich ergebenden dünnen, großflächigen und fragilen Flocken ergaben ein sehr kompressibles Schüttgut. Das im Vergleich zur flockierten Rapssaat verschiedene rheologische Verhalten spiegelt sich in den unterschiedlichen zeitlichen Druckverläufen in Abbildung 6.30 wieder.

Die relativ feuchten Flocken erreichten bei geringerer Kompression im Vergleich zur Rapssaat den jeweiligen Zieldruck und relaxierten anschließend langsamer. Vergleicht man nun die effektiven Druckverläufe von Rapsflocken mit und ohne Gasunterstützung, so lässt sich feststellen, dass diese sich abgesehen von der Ablassphase decken, was die Beobachtungen von VENTER et al. [91] gleicher Stauchungsgeschwindigkeiten bei konstanter Last bestätigt. Die Einlösung von Kohlendioxid in das im Festbett enthaltene Öl hat also weder einen Einfluss auf das rheologische Verhalten des Festbettes unter Last noch auf das Relaxationsverhalten. Allerdings kann nicht, wie in [91] angenommen, auf gleiche Drainagegeschwindigkeiten des Öls geschlossen werden: Wird vor der Pressung nicht oder nur unzureichend vorverdichtet, so findet zunächst eine Verdrängung von Luft bei starker Volumenreduktion statt, bevor sich die Zwischenräume mit Öl füllen. Außerdem besteht die Feststoffmatrix aus kompressiblen Einzelpartikeln. Aus diesen Gründen kann nicht von einer Proportionalität zwischen Drainage und Volumenreduktion des Festbetts ausgegangen werden.
Die Diskrepanz zwischen den Druckverläufen zu Beginn der Ablassphase entstand messtechnisch durch das Gasdruckgefälle zwischen der Messstelle, welche der Bestimmung des effektiven Pressdrucks zugrunde lag, und dem im Festbett herrschenden lokalen Gasdruck während des Gasablasses. Dieser Druckunterschied war durch die nach der Pressung stark reduzierte Permeabilität des Festbetts bedingt. Tabellen 6.15 und 6.16 zeigen die erzielten Ausbeu-

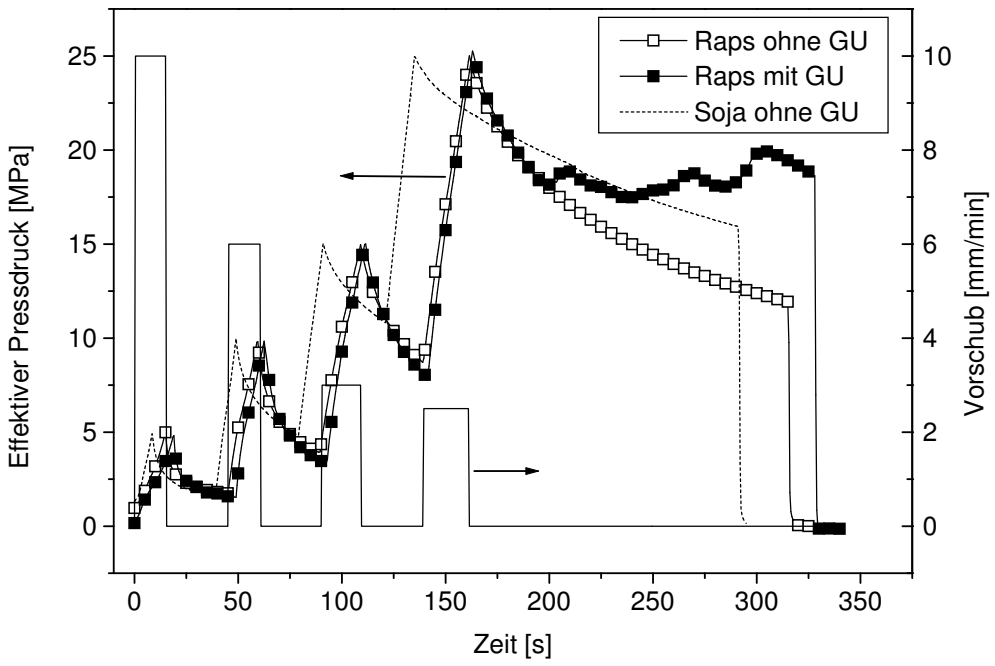


Abbildung 6.30: Druckverläufe im vierstufigen Pressversuch an Raps (Ernte 2006) und flockierter Soja

ten und Restölgehalte für Raps und Soja. Im Sinne einer möglichst geringen Festbetthöhe wurde eine Probenmasse von jeweils 100 g eingesetzt. Die Ausbeuten lagen insgesamt etwas geringer als bei entsprechenden einstufigen Pressversuchen (vgl. 6.28). So wurde unter Verwendung von Kohlendioxid bei zehnminütiger Einwirkzeit hier nur eine Ausbeute von 80 % statt 87 % erreicht. Dies ist möglicherweise auf die fehlende Druckhaltezeit (1 min) bei maximalem Pressdruck zurückzuführen. Für Soja wurde wiederum eine geringere Ausbeute als für Raps erreicht. Dies lag zum einen an dem geringeren Ausgangsölgehalt. Zum anderen

	Ausbeute $[g_{Öl}/g_{Öl,0}]$	Restölgehalt $[g_{Öl}/g_{TS}]$
ohne Gasunterstützung	0,44	0,29
mit CO_2 ohne Einwirkzeit	0,69	0,18
mit CO_2 10 min	0,80	0,13
mit N_2 ohne Einwirkzeit	0,61	0,22
mit N_2 10 min	0,61	0,22

Tabelle 6.15: Ausbeute und Restölgehalt bei 4-stufiger Pressung von Raps (Ernte 2006, Anfangsölgehalt 42 %, Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 100 g, Betriebstemperatur 60 °C))

ist denkbar, dass das Festbett aufgrund der Vorbehandlung der Saat und der relativ hohen Saatfeuchte plastifiziert wurde und sich die Permeabilität während der Kompression stärker als bei Raps verringerte.

	Ausbeute $[g_{Öl}/g_{Öl,0}]$	Restölgehalt $[g_{Öl}/g_{TS}]$
ohne Gasunterstützung	0,32	0,16
mit CO_2 ohne Einwirkzeit	0,48	0,13
mit CO_2 10 min	0,61	0,10

Tabelle 6.16: Ausbeute und Restölgehalt bei 4-stufiger Pressung von flockierter Soja (Anfangsölgehalt 22 %, Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 100 g, Betriebstemperatur 60 °C))

Einfluss der Einwirkzeit bei CO_2-Zudosierung nach der dritten Pressstufe

Als Variation des beschriebenen vierstufigen Pressversuchs mit Raps wurde eine Gasunterstützung mit Kohlendioxid realisiert, bei der das Gas erst kurz nach Ende der dritten Pressstufe zugegeben wurde (vgl. Abb. 6.31). Dieses Vorgehen verfolgte zwei Ziele: Zum einen konnte so die reale Kontaktzeit von Kohlendioxid mit der Feststoffmatrix stärker verkürzt werden als bei einer Zugabe des Gases vor Beginn der Pressung und so der Einfluss der Kontaktzeit gezielter untersucht werden. Zum anderen ist im Hinblick auf die Realisierung des Verfahrens in einer Schneckenpresse die Zudosierung während der Pressung wesentlich vorteilhafter. Hat das Material bereits eine nennenswerte Verdichtung erfahren, lässt sich das Kohlendioxid besser im Pressenkörper halten und ein intensiverer Kontakt zum Feststoff ermöglichen. Außerdem wäre eine Vorbehandlung des Feeds in der Schneckenpresse mit konstruktiven Schwierigkeiten verbunden.
In den nachstehend beschriebenen Versuchsreihen wurde die Kontaktzeit als die Zeit von der Zugabe des Kohlendioxids bis zum Beginn der vierten Pressstufe definiert. Die Kontaktzeit wurde im Bereich von 0 Sekunden bis maximal 30 Minuten variiert. Bei Kontaktzeiten über 30 Sekunden wurde die Relaxationsphase zwischen dritter und vierter Pressstufe entsprechend angepasst. Wurden Kontaktzeiten unter 30 Sekunden angewendet, so wurde die standardmäßige Relaxationszeit von 30 Sekunden beibehalten, und die Gaszugabe erfolgte nicht sofort nach Beendigung der dritten Pressstufe, sondern entsprechendes Zeitintervall vor Beginn der vierten Pressstufe. Abbildung 6.32 zeigt die Ergebnisse der Ölausbeute als Funktion

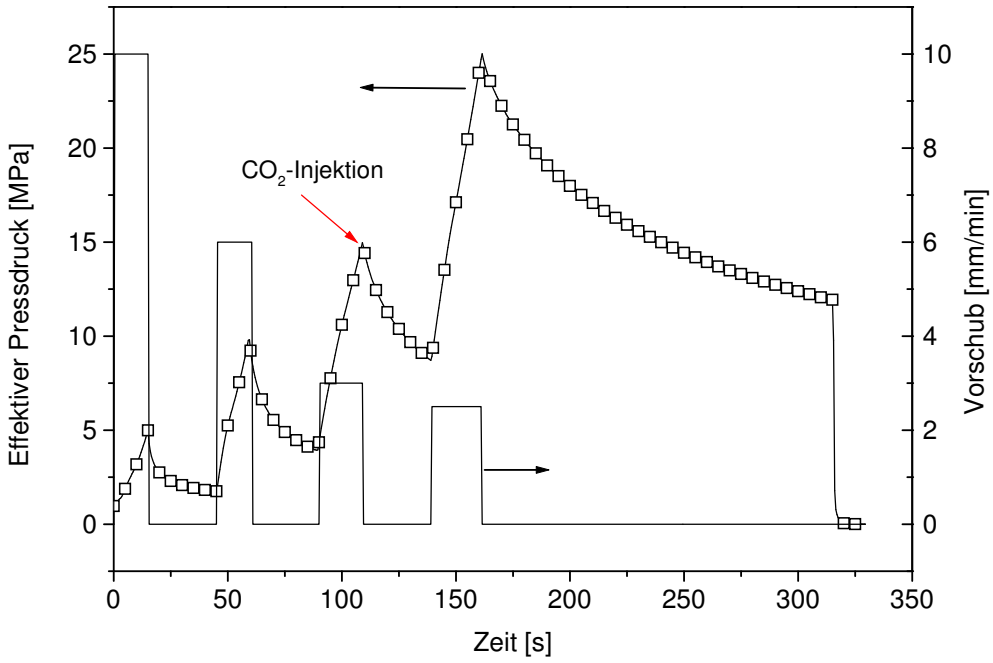


Abbildung 6.31: Ablauf einer vierstufigen Pressung mit Gaszugabe nach der dritten Pressstufe

der Kontaktzeit für eine Probenmenge von 100 g. Die eingezeichneten Werte sind Mittelwerte aus jeweils drei Messungen. Zwar war die Streuung der Werte um bis zu 8 Prozentpunkte bei geringen Kontaktzeiten beträchtlich. Die aufgetragenen Mittelwerte lassen dennoch einen Trend erkennen: Die Ausbeute verringerte sich erst bei Kontaktzeiten unterhalb von 30 Sekunden. Gerade kurze Kontaktzeiten waren, bedingt durch den Versuchsablauf, schwer reproduzierbar einzustellen. Da in diesem Bereich jedoch die Kontaktzeit eine Rolle zu spielen begann, erklärt sich daraus die beobachtete hohe Streuung. Insgesamt war das Niveau der Ausbeuten mit etwa 50 % verhältnismäßig niedrig. Dies kann zum einen an der in dieser Versuchsreihe sehr niedrigen Gutsfeuchte von unter 4 % liegen, was eine erhöhte Reibung verursacht haben kann. Zum anderen kann die Injektion des Gases während der Pressung, also in verdichtetes Material, ein Grund für die geringe Ausbeute sein. Vergleichsversuche mit der herkömmlichen Zudosierung vor der Pressung liegen für identisches Versuchsmaterial nicht vor. Aufgrund des fehlenden Vergleichs mit einer Zudosierung vor der Pressung und der hohen Streuung der Versuchsergebnisse wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt. Ausgehend davon, dass neben den Schwierigkeiten in der Reproduktion niedriger Kontaktzeiten auch die niedrige Presskuchendicke von etwa 10 mm im Verhältnis zu einem Festbettdurchmesser von 100 mm bereits zu einem Fehler durch die zufällige Anordnung der Partikel im Haufwerk geführt haben kann, wurde im Folgenden eine Probenmenge von 250 g verwendet. Die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 6.33 dargestellt. Hier wurde die Kontaktzeit zwischen 10 Sekunden und fünf Minuten variiert. In diesem Bereich war kein Einfluss der Kontaktzeit auf die Ölausbeute festzustellen. Die Streuung betrug in dieser Versuchsreihe maximal 4,7 Prozentpunkte.
Vergleichend wurden Versuche ohne Gasunterstützung und mit Zudosierung von Kohlendioxid vor Pressbeginn bei zehnminütiger Einwirkzeit, also ohne Limitierung durch den Stofftransport, durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Form von gestrichelten Linien

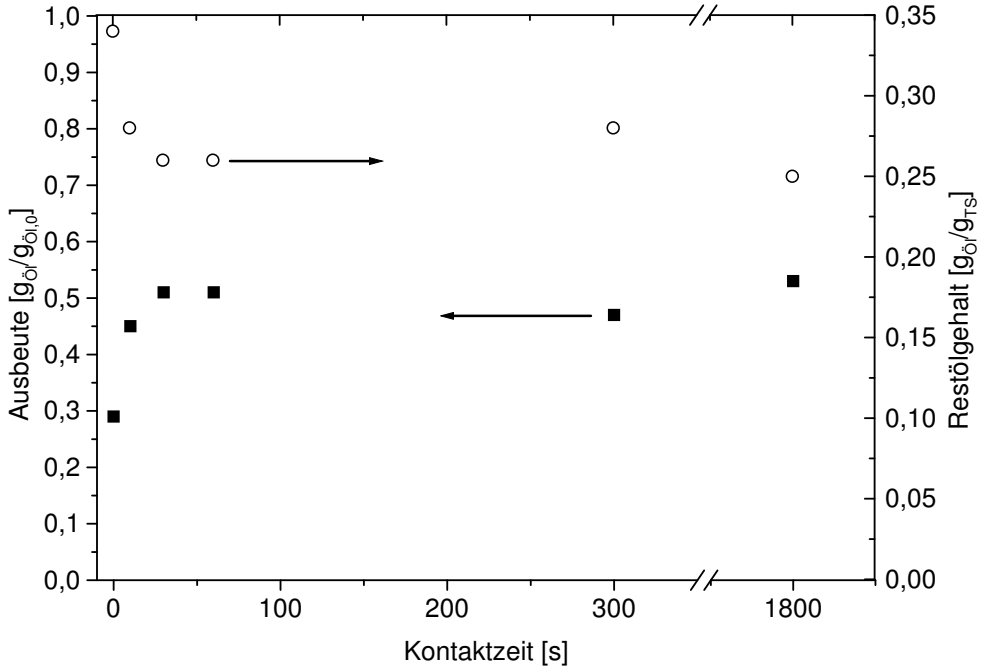


Abbildung 6.32: Pressausbeute als Funktion der Einwirkzeit von Kohlendioxid (Ernte 2006, Anfangsölgehalt 42 %, Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 100 g, Betriebstemperatur 60 °C)

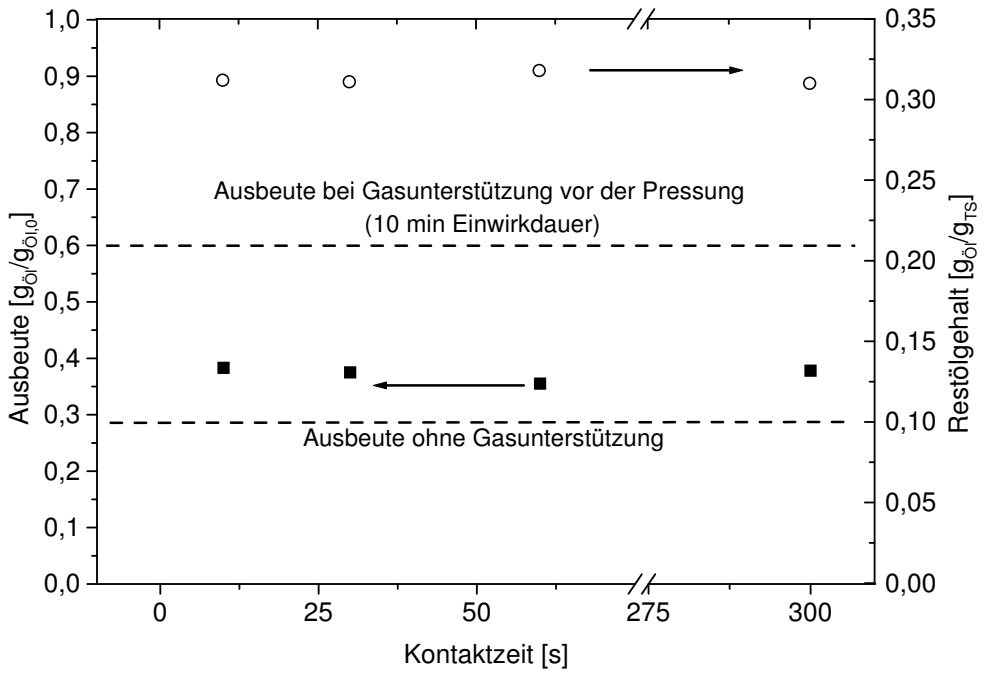


Abbildung 6.33: Pressausbeute als Funktion der Einwirkzeit von Kohlendioxid bei vierstufiger Pressung (Ernte 2006, Anfangsölgehalt 42 %, Gasdruck 15 MPa, effektiver Pressdruck 25 MPa, Probenmenge 250 g, Betriebstemperatur 60 °C)

als Ober- und Untergrenze in Abbildung 6.33 eingezeichnet. Das Niveau der Ausbeute für Versuche mit zehnminütiger Einwirkdauer lag deutlich unter dem herkömmlichen Niveau (vgl. Tabelle 6.15), was durch die längeren Abflusswege begründet sein kann.
Bemerkenswert ist das Ergebnis, dass die Ausbeuten für Gasunterstützung durch Injektion des Kohlendioxids nach der dritten Pressstufe nur wenig oberhalb der Ausbeuten ohne Gasunterstützung, aber deutlich unterhalb der Ausbeuten lagen, die bei Zudosierung vor Pressbeginn erreicht wurden. Auch war das erreichte Niveau der Ausbeuten mit knapp 40 % hier noch niedriger als in der zuvor beschriebenen Versuchsreihe mit einer Probenmenge von 100 g. Neben den verlängerten Abflusswegen gegenüber den 100 g-Versuchen wurde festgestellt, dass hier bereits eine Limitierung durch die zugeführte Kohlendioxidmenge in Frage kam.
In Tabelle 6.17 werden die eingesetzten Kohlendioxidmengen bezüglich der Gesamtölmenge für die verschiedenen Versuchsreihen zur vierstufigen Pressung verglichen. In der linken Spalte ist die gesamte (relative) Kohlendioxidmenge angegeben. In der rechten Spalte wurde die in den Toträumen befindliche Kohlendioxidmenge unter der Annahme, dass dieses CO_2 nicht mit dem Festbett in Wechselwirkung trat (vgl. S. 147), subtrahiert. Für die beiden

Versuchsreihe	CO_2-Menge	CO_2-Menge ohne Totraum
Zudosierung vor Pressung, 100 g Raps	2,3 $g_{CO_2}/g_{Öl}$	1,3 $g_{CO_2}/g_{Öl}$
Zudosierung nach 3. Stufe, 100 g Raps	2,0 $g_{CO_2}/g_{Öl}$	1,0 $g_{CO_2}/g_{Öl}$
Zudosierung nach 3. Stufe, 250 g Raps	0,76 $g_{CO_2}/g_{Öl}$	**0,37** $g_{CO_2}/g_{Öl}$

Tabelle 6.17: Vergleich der eingesetzten Kohlendioxidmengen der verschiedenen Versuchsreihen zur vierstufigen Pressung von Raps

Versuchsreihen mit 100 g Probenmasse ist keine Einschränkung der Ausbeute durch eine nicht zur Sättigung ausreichende Kohlendioxidmenge zu erwarten. Bei Versuchsbedingungen lösen sich maximal 0,35 g Kohlendioxid in ein Gramm Öl ein. Bei der letzten Versuchsreihe, welche eine auffällig niedrige Ausbeute aufwies, gelangte die CO_2-Menge (abzüglich der im Totvolumen befindlichen Menge) in den Bereich der für die Sättigung mindestens erforderlichen. Es kann also bereits zu einer Einschränkung der Ausbeute durch zu wenig zudosiertes Kohlendioxid gekommen sein. Es ist zu bemerken, dass in beiden Versuchsreihen zur Zudosierung des Kohlendioxids nach der dritten Pressstufe annähernd dieselbe absolute Menge zudosiert wurde und damit die relative Menge bei größerer Probenmenge deutlich geringer ausfiel. Da sehr kurze Kontaktzeiten realisiert wurden, erfolgte die Zudosierung des Kohlendioxids durch ein sehr kurzes Öffnen des Zulaufventils über einen Druckminderer, der zuvor auf den gewünschten Innendruck eingestellt worden war. Nach Erreichen des gewünschten Gasinnendruckes, der in der Leitung zum Festbett gemessen wurde, wurde das Zulaufventil sofort wieder geschlossen. Da hier die Zudosierung erst nach der dritten Pressstufe erfolgte, war die Permeabilität des Festbetts bei einem Pressdruck von 15 MPa bereits deutlich reduziert gegenüber einer Zudosierung nach Vorverdichtung bei 2 MPa. Wenn der in der Zulaufleitung gemessene Gasdruck den Zieldruck von 15 MPa erreichte, muss dieser Druck nicht unbedingt auch im Festbett geherrscht haben. Das Gas musste sich zunächst im Festbett verteilen. Bedingt durch die kurze Zudosierdauer bei geringer Permeabilität wurde in beiden Versuchsreihen die gleiche absolute Kohlendioxidmenge zudosiert. Aufgrund dieser offensichtlichen Limitierung durch den Einströmvorgang von Kohlendioxid in das Festbett durch die verringerte Permeabilität ist zweifelhaft, ob die kritische Kontaktzeit unter 30 s

liegt, wie anhand von Abbildung 6.32 zu vermuten wäre. Für den Grenzfall, dass die Permeabilität so gering ist, dass das Kohlendioxid rein diffusiv in das Festbett eindringt, ergibt sich für eine Festbett- und damit Filmdicke von 1 cm nach Gleichung 3.19, dass die Sättigung des Öls mehr als einen Tag in Anspruch nehmen kann. Ausgehend davon, dass das mit 15 MPa stark verdichtete Festbett diesem Grenzfall nahe kommt, erklärt sich, warum sich bei einer Einwirkdauer zwischen 30 s und 30 Minuten kein Effekt der Einwirkzeit zeigt. Ungeklärt bleibt allerdings, warum es in der ersten Versuchsreihe (Abb. 6.32) bei Unterschreiten einer Einwirkdauer von 30 Sekunden nochmals zu einem deutlichen Einbruch der Ausbeute kommt.

6.2.5 Vergleich der Verdrängungseigenschaften von Kohlendioxid und Stickstoff

Zur Untersuchung des Verdrängungseffektes wurde der in 5.2.4 beschriebene Versuchsaufbau zur Durchströmung eines vorverdichteten Festbetts verwendet. Es kam flockierte und konditionierte Rapssaat (Ernte 2006) zum Einsatz.
Es sei angemerkt, dass bei diesem Versuchsablauf der Anfahrvorgang eine nicht unerhebliche Rolle spielte: Zunächst musste der am Festbett anliegende Gasvordruck langsam auf den Zielwert von 15 MPa erhöht werden, um eine ungewollt hohe Druckdifferenz über das Festbett während des Gasdruckaufbaus zu vermeiden. Um diesen Vorgang zu beschleunigen, wurde währenddessen das Dosierventil am Gasauslass nahezu geschlossen gehalten. Der Gasdruckaufbau dauerte etwa eine Minute. Erst nach Erreichen des Vordrucks wurde das Dosierventil langsam geöffnet, bis der gewünschte Druckverlust über das Festbett konstant gehalten werden konnte. Dies war nach etwa drei Minuten der Fall.
Wie in 5.2.4 angesprochen, wurden die Differenzdrücke bei dieser Versuchsreihe so eingestellt, dass sich aufgrund des DARCYschen Gesetzes (vgl. Gl. 3.3) ungefähr gleiche Strömungsgeschwindigkeiten für Kohlendioxid und Stickstoff ergeben mussten. Das Gleichsetzen der Strömungsgeschwindigkeiten nach Gleichung 3.3 ergibt:

$$\frac{B_{CO_2}}{\eta_{CO_2}} \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z}\right)_{CO_2} = \frac{B_{N_2}}{\eta_{N_2}} \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z}\right)_{N_2} \tag{6.7}$$

und unter Annahme identischer Permeabilitäten für beide Gase:

$$\frac{\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z}\right)_{CO_2}}{\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z}\right)_{N_2}} = \frac{\eta_{CO_2}}{\eta_{N_2}} \approx 2 \quad . \tag{6.8}$$

Die Annahme fluidunabhängiger Permeabilitäten stellt eine Vereinfachung dar, da der Strömungswiderstand für das Gas von dem jeweiligen Ölsättigungsgrad und dieser wiederum von den erreichten Ausbeuten abhängt, welche für Kohlendioxid und Stickstoff verschieden sind.
Außerdem wurden die Änderungen in Dichte und Viskosität mit dem axial abnehmenden Gasdruck vernachlässigt und konstante Werte (für 15 MPa, 60 °C) angenommen. Es ergibt sich nach Gleichung 6.8 eine doppelt so große Druckdifferenz für Kohlendioxid wie für Stickstoff. Für Kohlendioxid wurde sie entsprechend dem Vorverdichtungsdruck auf 2 MPa festgelegt, für Stickstoff auf 1 MPa bei einem Gasvordruck in der Zuleitung von jeweils 15 MPa.
Abbildung 6.34 zeigt die zeitlichen Verläufe der Ausbeuten für jeweils zwei Versuche mit Stickstoff und mit Kohlendioxid. Für Stickstoff ließ sich nach diesem Verfahren eine Gesamtausbeute von 5 % und für Kohlendioxid 26 % erzielen. Dies bestätigt die aufgrund der geringeren Mobilität erwartete bessere Verdrängung durch CO_2. Die Ausbeute mit Kohlendioxid ist angesichts der Tatsache, dass bei dem geringen Vorverdichtungsdruck nicht alles Öl der Saat freigesetzt wurde, beträchtlich.
Weiterhin wurde die Verdrängung durch beide Fluide bei gleichem Massenstrom untersucht. Nach Darcy ergibt sich dann unter Einbeziehung der Kontinuitätsbedingung:

$$\frac{\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z}\right)_{CO_2}}{\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z}\right)_{N_2}} = \frac{\eta_{CO_2}}{\eta_{N_2}} \frac{\rho_{N_2}}{\rho_{CO_2}} \approx 0,5 \quad . \tag{6.9}$$

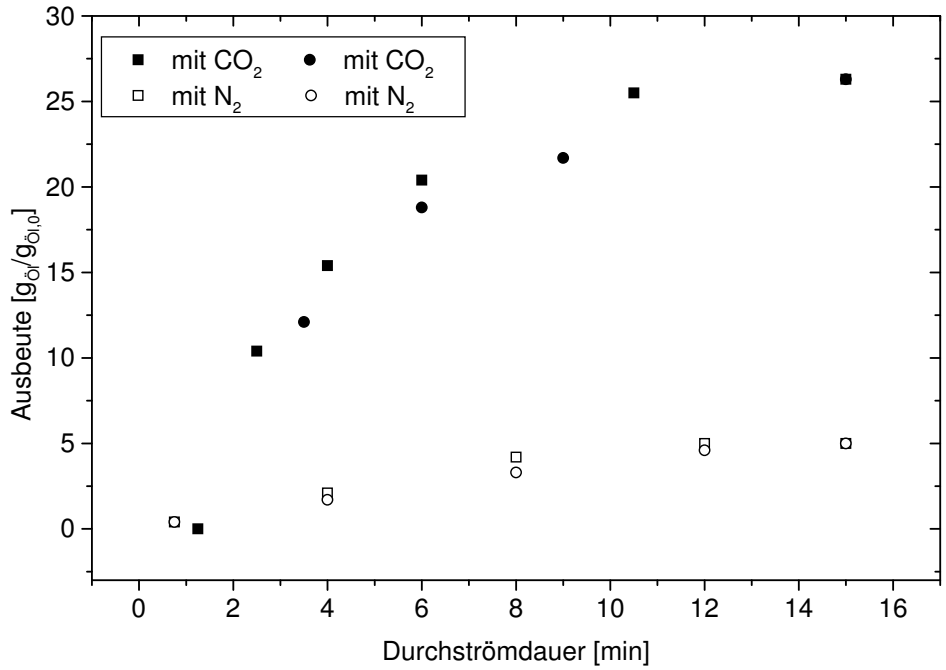


Abbildung 6.34: Vergleich der Verdrängung durch Kohlendioxid und Stickstoff (Ernte 2006, Anfangsölgehalt 42 %, Gasvordruck 15 MPa, Probenmenge 60 g, Betriebstemperatur 60 °C)

Für Kohlendioxid wurde die Druckdifferenz von 2 MPa beibehalten, für Stickstoff lag sie demnach bei 4 MPa. Unter diesen Bedingungen wurde mit Stickstoff eine etwas höhere Ausbeute als zuvor erzielt (8 %). Dies erklärt sich zum einen dadurch, dass die Druckdifferenz, die oberhalb des Vorverdichtungsdrucks lag, eine Presswirkung auf das Festbett haben konnte. Außerdem stand mit der höheren Druckdifferenz ein größeres treibendes Gefälle für die Verdrängung zur Verfügung.
Dennoch lag die Ausbeute für Stickstoff noch deutlich unterhalb der mit Kohlendioxid erzielten Ausbeute von 26 %.
Es konnte also zum einen gezeigt werden, dass Kohlendioxid neben dem Vorteil der einlösebedingten Effekte wie Verdrängung durch Volumenexpansion und Viskositätserniedrigung auch das zur Verdrängung durch *Displacement* deutlich besser geeignete Fluid als Stickstoff ist.

In der ersten Phase des Versuchs bis zum Erreichen eines stationären Zustands (ca. 3 Minuten) wurde bereits ein nennenswerter Anteil des Öls gewonnen. Ein Teil dessen hatte sich vermutlich schon während des Gasdruckaufbaus in der ersten Minute vor dem Dosierventil angesammelt.
Aufgrund der im Vergleich zur tertiären Erdölgewinnung höheren Strömungsgeschwindigkeiten (vgl. 3.4.1) und geringer zu überwindender Kapillardrücke und Reibungsdruckverluste (Vorverdichtung bei geringem Pressdruck) wird erwartet, dass es schon zu Beginn des Versuchs zumindest in einem Teil der Poren zu einem Gasdurchbruch kam. Das Gas bildete nachfolgend also die kontinuierliche Phase, und das Öl befand sich an den Wandungen der Poren (siehe Abb. 6.35) und in einigen engen Poren. Wie dem zeitlichen Verlauf in Abbildung 6.34 zu entnehmen ist, war bereits in dieser Phase vor Erreichen eines stationären

Zustandes die Ausbeute für Kohlendioxid deutlich höher als für Stickstoff. Nach erfolgtem

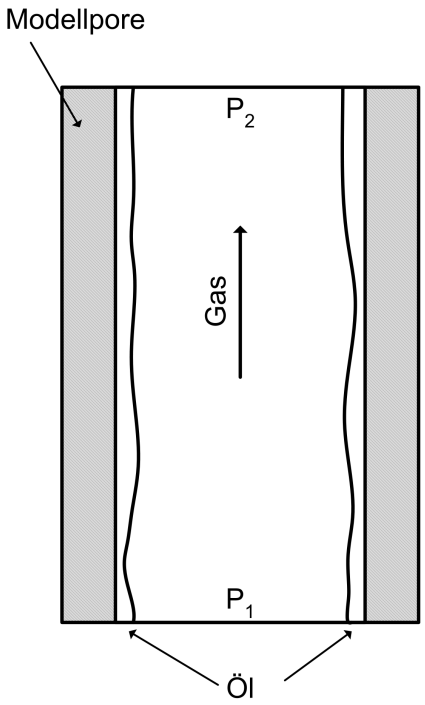


Abbildung 6.35: Modellkapillare nach Gasdurchbruch: Öl an den Porenwandungen wird durch den Gasstrom mitgeschleppt

Gasdurchbruch geschah der Transport des an den Porenwandungen befindlichen Öls über ein Mitschleppen (*Entrainment*) durch das vorbeiströmende Gas. Das treibende Gefälle war durch die angelegte Gasdruckdifferenz bestimmt.
Bei gleicher angelegter Druckdifferenz besteht der Unterschied zwischen den verwendeten Gasen im Wesentlichen in der bei Kohlendioxid um einen Faktor von etwa zehn reduzierten Ölviskosität, welche einen geringeren Strömungswiderstand des Öls bewirkt. Bei den Versuchen mit gleicher Strömungsgeschwindigkeit für beide Gase war zusätzlich der Druckverlust für Kohlendioxid doppelt so hoch wie für Stickstoff, was eine bessere Drainage begünstigte. Doch auch bei gleichen Massenströmen, also halb so großem Druckverlust für Kohlendioxid wie für Stickstoff, überwog der Vorteil durch die Viskositätserniedrigung dies bei weitem. Neben Unterschieden in der Mobilität werden in der Literatur im Zusammenhang mit der tertiären Gewinnung von Erdöl auch Unterschiede, bedingt durch das Benetzungsverhalten, genannt (vgl. 3.4.1). Möglicherweise sorgte die unter Kohlendioxidatmosphäre deutlich erniedrigte Grenzflächenspannung (vgl. 3.3.1) für eine verringerte Adhäsion der Öltröpfchen an den Porenwandungen sowie für erniedrigte Kapillarkräfte.

6.2.6 Kontaktwinkel Feststoffmatrix - Öl

Wie in 5.2.5 erläutert, erfolgte die Auswertung der Kontaktwinkelmessungen an einer porösen Schüttung nach dem Prinzip von WASHBURN. Der festbettspezifische Parameter C wurde nach Gleichung 6.10 aus Vergleichsmessungen mit Hexan unter der Annahme vollständiger Benetzung bestimmt [150]:

$$C = \frac{2 \cdot k_{Hexan} \cdot \eta_{Hexan}}{\rho_{Hexan}^2 \cdot \sigma_{Hexan}} \quad . \tag{6.10}$$

Die Dichte ρ_{Hexan} und die Viskosität η_{Hexan} wurden aus Literaturdaten interpoliert [41]. Die Oberflächenspannung σ_{Hexan} wurde nach [41] aus den kritischen Daten und der Siedetemperatur berechnet. Bei 20 °C konnte eine sehr gute Übereinstimmung der Berechnungsmethode mit Messdaten [156] bestätigt werden. k_{Hexan} ist die Steigung aus dem zeitlichen Verlauf des Quadrates der Ölmasse zu Beginn des Versuchs und trägt die Einheit kg^2/s. Die Konstante C wurde für jeden Verdichtungsgrad neu bestimmt und ist zusammen mit den Versuchsergebnissen in Tabelle 6.18 angegeben.
Anhand der Festbettkonstante und der analog zu Hexan bestimmten Steigung $k_{Öl}$ ließ sich mit Gleichung 6.11 der Kontaktwinkel des Öls gegen die Feststoffmatrix bestimmen:

$$\cos\left(\theta_{Öl}\right) = \frac{2 \cdot k_{Öl} \cdot \eta_{Öl}}{C \cdot \rho_{Öl}^2 \cdot \sigma_{Öl}} \quad . \tag{6.11}$$

Die sich ergebenden Kontaktwinkel sind für die verwendeten Verdichtungsgrade in Tabelle 6.18 aufgeführt. Jede Messung, sowohl für Hexan als auch für Öl, wurde dreifach wiederholt. Die Steigungen sind jeweils die Mittelwerte aus den drei Messungen. Nachdem sich für eine Porosität von 0,5 auf diese Weise kein Wert für den Kontaktwinkel bestimmen ließ, wurden die Messungen bei diesem Verdichtungsgrad jeweils weitere sechs Male mit Hexan und Öl wiederholt. Auch dies führte nicht zum Erfolg, was auf die Fehleranfälligkeit der Methode

Porosität [-]	Konstante C [m^5]	Kontaktwinkel [°]
0,50	$6{,}4 \cdot 10^{-9}$	-
0,52	$8{,}7 \cdot 10^{-9}$	13,5
0,55	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$	18,2

Tabelle 6.18: Kontaktwinkelmessungen Öl - verdichtete Rapsschüttung

besonders für kleine Kontaktwinkel zurückzuführen ist[1]. Weiterhin entstanden möglicherweise Fehler bei der Bestimmung der Steigung, da der Verlauf der Kurve nur näherungsweise linear war.
Es ist aufgrund der angesprochenen Fehleranfälligkeit der Methode für kleine Kontaktwinkel kein deutlicher Trend einer Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Porosität zu erkennen. Tendenziell nimmt der Kontaktwinkel mit steigendem Verdichtungsgrad ab. Die Näherung der vollständigen Benetzung ist bei Pressvorgängen durchaus gerechtfertigt.

[1] Der arccos ist im Bereich [-1,1] $\rightarrow$ [0,π] definiert. Im Bereich der Intervallgrenzen geht die Steigung gegen ∞, so dass die sich ergebenden Winkel sehr sensitiv für Messfehler sind. Insbesondere können sich im Argument Werte > 1 ergeben, so dass keine Berechnung möglich ist.

6.2.7 Schlussfolgerungen aus den Versuchen zur gasunterstützten Pressung

In der vorliegenden Arbeit wird die Wirksamkeit der gasunterstützten Pressung an Linearpressversuchen hinreichend belegt. Alle Versuchsreihen wurden mit Kohlendioxid und zum Vergleich mit Stickstoff durchgeführt. Stickstoff löst sich im Gegensatz zu Kohlendioxid nicht in das abzupressende Öl ein und ruft dementsprechend keine Änderungen der Stoffdaten hervor. So sollte ermöglicht werden, eine Unterscheidung zu treffen zwischen Effekten, die auf der Einlösung von Gas beruhen und Effekten, die durch eine Gasbewegung in dem Festbett hervorgerufen werden.
Die Pressversuche zur gasunterstützten Pressung wurden in einer im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Apparatur durchgeführt, die dank ihres großen Innendurchmessers (100 mm) die Verarbeitung ausreichend großer Probenmengen unter Gasdruck bei für die Pressung günstigen Längen- zu Durchmesserverhältnissen erlaubte. Der Versuchsablauf hatte zum Ziel, möglichst realistische Versuchsbedingungen im Hinblick auf die kurzen Verweilzeiten bei einer industriellen Pressung auf Schneckenpressen zu schaffen. Dies drückt sich in einer kurzen Druckkonstanthaltezeit von nur einer Minute und allgemein in einer möglichst weitreichenden Verkürzung des Versuchsablaufs aus. Geringere absolute Ausbeuten, als bei einer längeren Pressdauer erzielt werden könnten, werden dabei in Kauf genommen. Neben einstufigen Pressungen wurden in Anlehnung an eine Schneckenpresse mit mehreren Verdichtungs- und Relaxationsstufen vierstufige Linearpressversuche durchgeführt.

Zunächst werden einstufige Pressversuche mit einer Probenmasse von 500 g, entsprechend einer Endfestbetthöhe von 45 mm durchgeführt. Dabei lassen sich unter Verwendung von flockierter Rapssaat mit einer Feuchte von etwa 5 % mit Gasunterstützung durch Kohlendioxid Ausbeuten von 71 % erzielen, während ohne Gasunterstützung nur 27 % und mit Stickstoff 36 % erreicht werden. Der Effekt von Kohlendioxid ist wesentlich stärker als der von Stickstoff. Die Einlösung des Gases unter Änderung der Öleigenschaften erscheint also wesentlich.
Der Ölgehalt von Rapssaat, die konventionell auf 23 % vorgepresst worden ist, kann durch gasunterstützte Pressung auf 13 % reduziert werden. Ein ähnliches Bild ergibt sich für Soja mit einem Ausgangsölgehalt von 24 %. Hier kann ein Restölgehalt von 10 % erreicht werden. Solch niedrige Restölgehalte sind für eine einaxiale Pressung in Anbetracht der kurzen Pressdauern beachtlich. Dies zeigt, dass eine der konventionellen Vorpressung nachgeschaltete gasunterstützte Pressung eine attraktive Verfahrensoption sein kann.
Weitere Versuchsreihen verfolgten das Ziel des Nachweises einer kritischen Kontaktzeit von Kohlendioxid und Feststoff, beziehungsweise darin enthaltenem Öl. Die Verkürzung einer der Pressung vorgelagerten Einwirkdauer von Kohlendioxid im Festbett zeigt bei der genannten Versuchskonstellation keinen Einfluss auf die Pressausbeute. Dies wird auf die lange Dauer von 3,5 bis 4 Minuten, die zum Erreichen des maximalen Pressdrucks benötigt wird, zurückgeführt. Der Stoffaustausch während der Druckaufbauphase ist also ausreichend, um eine hinreichende Einlösung des Kohlendioxids in das Öl zu erreichen. Nachfolgend wurde der Versuchsablauf abgewandelt, so dass die Druckaufbauzeit auf knapp eine Minute reduziert wird. Daneben wird die Probenmasse reduziert, so dass aufgrund der geringeren Festbetthöhen höhere Gesamtölausbeuten erreicht werden. Eine erneute Variation der Ein-

wirkdauer ergibt unter diesen Bedingungen eine kritische Einwirkdauer von 0-1 Minuten, was unter Einbeziehung der Dauer für die Druckaufgabe einer Gesamtkontaktzeit von 1-2 Minuten entspricht. Die Reduktion der Ausbeute von 79 % auf 74 % bei Wegfallen der Einwirkzeit ist jedoch gering. Es kann daraus geschlossen werden, dass bei einer Vorbehandlung der Saat mit Kohlendioxid vor der Pressung beziehungsweise bei einer Kohlendioxidinjektion bei noch niedrigen Pressdrücken in der Vorverdichtungsstufe einer Schneckenpresse Verweilzeiten im Bereich einer Minute für die Einlösung des Gases in die Ölphase ausreichend sind. Bei dem in den vorliegenden Experimenten verwendeten Vorverdichtungsdruck von 2 MPa ist die Permeabilität des Festbetts für das Gas noch so gut, dass der Einlösegang ausschließlich durch das Eindiffundieren des Kohlendioxids in die Flüssigphase bestimmt ist. Ein Vergleich der hier gefundenen Einlösedauern mit den in Abschnitt 3.6 abgeschätzten ergibt unter der Voraussetzung, dass die Einlösung durch das Eindiffundieren in die Flüssigphase limitiert ist, dass die Dicke des Ölfilms in der Größenordnung von 0,1 mm bis maximal 0,3 mm liegen muss.
Weiterhin ergibt ein Vergleich der Ausbeuten unter Verringerung der Festbetthöhe, dass sich bei insgesamt ansteigenden Ausbeuten die Ausbeuten mit und ohne Gasunterstützung für geringere Festbetthöhen einander annähern. Dies bestätigt, dass sich die Einlösung von Kohlendioxid insbesondere auf die Drainagekinetik positiv auswirkt. Bei Verkürzung der Abflusswege des Öls relativiert sich bei gleichbleibender Pressdauer dieser Vorteil, da auch ohne Gasunterstützung der Ölabfluss schneller vonstatten geht. Eine Annäherung der Ausbeuten für Stickstoff an die mit Kohlendioxid erreichten Abpressgrade deutet darauf hin, dass strömungsbedingte Effekte bei geringerer Festbetthöhe anteilig an Bedeutung gewinnen. Die experimentellen Ausbeuten werden mit einer Abschätzung nach der Hypothese, dass der Effekt der gasunterstützten Pressung ausschließlich auf der Verdrängung von Öl durch Kohlendioxideinlösung unter Volumenexpansion beruht, verglichen. Die mit Kohlendioxid experimentell erzielten Ausbeuten werden durch diese Abschätzung nicht erreicht. Dies unterstreicht die Bedeutung der Drainagekinetik bei den gewählten kurzen Versuchsdauern, wie sie auch in einer Schneckenpresse zu erwarten sind.

Neben den einstufigen Pressversuchen wurden an einer Universalprüfmaschine mehrstufige Pressversuche mit einer kombinierten Druck-Wegsteuerung durchgeführt. Dabei wurden in Anlehnung an gängige Schneckenpressen vier Druckstufen mit jeweils dazwischen liegenden Relaxationsphasen realisiert. Es werden geringere Ausbeuten als im einstufigen Experiment erreicht, was möglicherweise auf die fehlende Druckhaltezeit zurückzuführen ist. Eine Zugabe des Kohlendioxids in bereits verdichtetes Material nach der dritten Pressstufe ergibt deutlich geringere Ausbeuten gegenüber einer Zudosierung zwischen Vorverdichtung und Pressung. Es wird von einer Limitierung des Einströmens von Kohlendioxid durch die stark reduzierte Permeabilität ausgegangen. Das Kohlendioxid muss im Grenzfall rein diffusiv in den Presskuchen eindringen, was nach der Abschätzung in 3.6 bei einer Schichtdicke von 1 cm länger als einen Tag in Anspruch nehmen kann. Im Hinblick auf die Anwendung des Verfahrens der gasunterstützten Pressung in einer Schneckenpresse ist dies bei der Konzipierung der Kohlendioxidzudosierung zu berücksichtigen, auch wenn dort die Bewegung der Schneckenelemente für eine intensivere Durchmischung von Feststoff und Kohlendioxid sorgt.

Versuche zur Durchströmung eines vorverdichteten Festbetts mit Gas ohne eine weitere,

überlagerte Kompression bestätigen, dass Kohlendioxid wesentlich besser zur Verdrängung von Öl geeignet ist als Stickstoff. Neben der höheren Viskosität des Kohlendioxids ist dies im Wesentlichen durch die Viskositätserniedrigung des Öls bedingt.

Eine Kontaktwinkelmessung nach der Methode von WASHBURN bestätigt die in 3.3.1 angenommene sehr gute Benetzung des Feststoffs mit Rapsöl.

Künftige Versuche zur gasunterstützten Pressung sollten die Messung der Festbettpermeabilitäten beinhalten. Da diese vom durchströmenden Fluid und vom Flüssigkeitssättigungsgrad abhängen können, sollten Durchströmungsversuche mit Öl sowie zeitabhängige Durchströmungsversuche mit Stickstoff und Kohlendioxid durchgeführt werden, wobei die Schwierigkeit in der Erfassung der zeitabhängigen Flüssigkeitssättigung liegt. Ein pragmatischer Ansatz für die Untersuchung der Permeabilität bezüglich Kohlendioxid oder Stickstoff wäre, in der vorhandenen Apparatur zur Festbettdurchströmung (FEBEDU) bei industriell relevanten Presskuchenhöhen die instationären Kohlendioxiddruckverläufe am Austritt bei konstantem Eintrittsdruck als Funktion des Verdichtungsgrades zu untersuchen. So kann direkt festgelegt werden, bei welchem Verdichtungsgrad das Kohlendioxid zudosiert werden sollte. Ebenfalls ließe sich bestätigen, ob bei den hier beschriebenen Versuchen mit Zudosierung nach der dritten Pressstufe tatsächlich eine Limitierung durch die zu geringe Permeabilität des Festbetts vorlag.
Die mehrstufigen Pressversuche können um die Variation der Stufenzahl ergänzt werden. Auch wäre die Untersuchung der Kohlendioxidzudosierung nach der ersten und zweiten Pressstufe interessant, um den Einfluss des Verdichtungsgrades zum Zeitpunkt der Zudosierung auf die erreichte Ausbeute zu untersuchen. Der Presszylinder sollte mit mindestens einem Radial- und Fluiddrucksensor ausgestattet werden. Mit Hilfe des Fluiddrucksensors könnte während der Gasinjektion die Verteilung des Kohlendioxids im Festbett kontrolliert werden. Aus dem Vergleich von Radial- und Fluiddruck während der Pressung ohne Gasunterstützung ließen sich ebenfalls Schlüsse über die Drainagefähigkeit des Festbetts im Hinblick auf das Öl ziehen.
Mit entscheidend für die Anwendung der gasunterstützten Pressung in industriellen Schneckenpressen ist die konstruktive Verwirklichung der Gaszudosierung. Bei der Wahl des Ortes für die Kohlendioxidzudosierung ist zu berücksichtigen, dass eine gute Festbettpermeabilität zwar zu einer schnellen Verteilung des Kohlendioxids im Festbett, aber auch zu einem schnellen Entweichen desselben nach außen führt. Gleichzeitig kann auch ein Rückströmen des Kohlendioxids in Richtung des Feedeintrags erfolgen. Es sollte im ersten Seiherabschnitt ein Bereich vorgesehen werden, in dem das Material stark komprimiert und dabei vorgepresst wird. Dieser Bereich muss in den sich anschließenden Extruderabschnitt (geschlossener Seiher) hineinreichen, in dem das komprimierte Material zunächst durch geeignete Wahl der Schneckenelemente aufzulockern ist, um das hier zudosierte Kohlendioxid schnell aufnehmen zu können.
Pilotversuche an einer Schneckenpresse sind notwendig, um das Konzept zur Kohlendioxidzufuhr zu optimieren, weiterhin sind sie unverzichtbar, um die Steigerung der Abpressgrade unter realen Bedingungen zu untersuchen und damit Daten für eine begründete Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu liefern.

7. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zur gasunterstützten Pressung

In dem folgenden Abschnitt soll eine vergleichende Betrachtung der Kosten von Fertigpressung, Vorpressung mit anschließender Hexanextraktion und gasunterstützter Pressung vorgenommen werden. Dabei werden nur die Betriebskosten und die Erlöse aus Schrot und Öl, nicht aber Personalkosten und Abschreibungskosten berücksichtigt. Die sich aus Schrot- und Ölverkauf abzüglich der genannten Betriebskosten und der Rohstoffkosten ergebende Summe wird hier mit dem Begriff Marge bezeichnet. Diese Kostenrechnung kann nur qualitativen Charakter haben, da die zusätzlichen Energie- und Investitionskosten für die Gasunterstützung noch unklar sind. Die mit gasunterstützter Pressung erreichte Ausbeute ist Gegenstand einer Parametervariation, um die prinzipiellen Zusammenhänge aufzuzeigen.

Tabelle 7.1 zeigt die der Abschätzung zugrunde gelegten Daten:

Basisdaten	
Preis für Rapssaat	425 €/t_{Saat}
Preis für Rapsöl per Ölmühle	925 €/$t_{Öl}$
Preis für Schrot	175 €/t_{Schrot}
Ölgehalt der Saat (bzgl. Gesamtmasse)	42 %
Stromkosten (Stand 2006)	7,2 ct/kWh
Erdgaspreis (Stand 2006)	3,35 ct/kWh
Daten Fertigpressung	
Energieaufnahme Presse	51,4 kWh/t_{Saat}
Ausbeute	85-94 %
Restfettgehalt	4,2-9,8 %
Daten Vorpressung/Hexanextraktion	
Energieaufnahme Presse	25,7 kWh/t_{Saat}
Gesamtausbeute	99 %
Restfettgehalt	0,7 %
Ölkonzentration in Miszella	25 Gew-%
Wirkungsgrad Dampferzeuger	90 %
abzudampfendes Hexan im Schrot	25 Gew-%
Daten gasunterstützte Pressung	
Ausbeute	91-95 %
Restfettgehalt	3,4-6 %
Energieaufnahme Presse	51,4 kWh/t_{Saat}
Wirkungsgrad CO_2-Verdichter	80 %
CO_2-Druck	15 MPa
Temperatur	60 °C

Tabelle 7.1: Angenommene Daten für eine vergleichende Kostenrechnung

Für die Energieaufnahme der Schneckenpresse bei Vor- und Fertigpressung standen keine differenzierten Daten zur Verfügung. Für die Vorpressung kann nach SCHWARTZBERG [6] ein Wert von 25,7 kWh/t_{Saat} angesetzt werden. In einer Fertigpresse wird erfahrungsgemäß deutlich mehr Energie als für eine Vorpressung benötigt. Hier wurde ein Faktor zwei angenommen. Für die gasunterstützte Pressung wurde als zusätzlicher Kostenpunkt die Energie für die Rezyklierung des Kohlendioxids, also für die Kompression von Umgebungsdruck auf 15 MPa berücksichtigt. Kohlendioxidverluste wurden dabei vernachlässigt. Wie noch gezeigt werden wird, ist der Energieaufwand für die Pressung sehr gering gegenüber den Rohstoffkosten. Andererseits ist auch die Marge verhältnismäßig gering im Vergleich zu den Kosten, so dass untersucht werden soll, wie sich Änderungen in der Energieaufnahme für die Pressung auf die erzielte Marge auswirken.

In Abbildung 7.1 ist die Marge bei der Fertigpressung bezüglich des Rohstoffs im Vergleich zur kombinierten Vorpressung/Hexanextraktion als Funktion des variablen Restfettgehalts bei der Fertigpressung gezeigt. Die Marge bei der Hexanextraktion beträgt etwa 54 €/t_{Saat} bei Rohstoffkosten von 425 €/t und einem Ölverkaufspreis von 925 kg/t. Werden in der Fertigpressung Restfettgehalte um 10 % erreicht, so ist sie trotz der geringeren Verarbeitungskosten der kombinierten Vorpressung/Extraktion deutlich unterlegen. Erst bei Restfettgehalten um 4 % kommt es zu einer Annäherung auf etwa 80 % bezüglich des zweistufigen Verfahrens. Bei Berücksichtigung der Investitions- und Personalkosten würde sich dies Verhältnis zu Gunsten der Fertigpressung verschieben, da diese bei dem zweistufigen Verfahren höher sind.

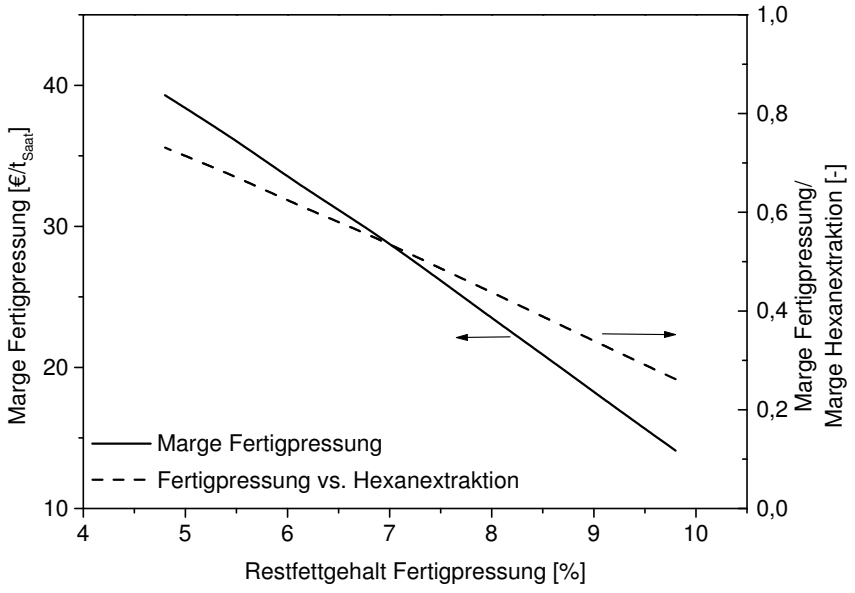


Abbildung 7.1: Marge bei der Fertigpressung bzgl. des Rohstoffs als Funktion des Restfettgehalts und Vergleich zur Hexanextraktion

Abbildungen 7.2 und 7.3 zeigen die Zusammensetzung der Kosten sowie die Teilerlöse aus dem Schrot- und Ölverkauf. Alle Zahlen sind hier auf eine Tonne Öl bezogen. Für die Fertigpressung wurde ein Restfettgehalt von 6,8 % angenommen. Die Energiekosten für die Pressung betragen unter 1 % der Rohstoffkosten. Da jedoch die Marge ebenfalls klein ge-

genüber den Rohstoffkosten ist, wirkt sich eine Änderung der Pressenergie durchaus aus: Wird die Energieaufnahme für die Fertigpressung doppelt so hoch angenommen, so reduziert sich die Marge um ca. 12 % Für das zweistufige Verfahren betragen die Betriebskosten für die Verarbeitung etwa 2 % der Rohstoffkosten.

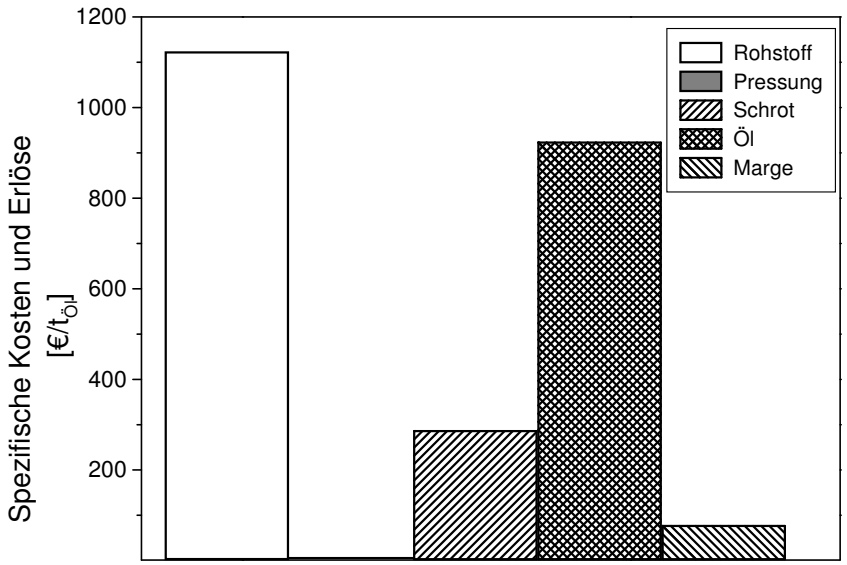


Abbildung 7.2: Anteilige Kosten und Erlöse bei der Fertigpressung bezogen auf das Produkt, Beispielrechnung für einen Restfettgehalt von 6,8 %

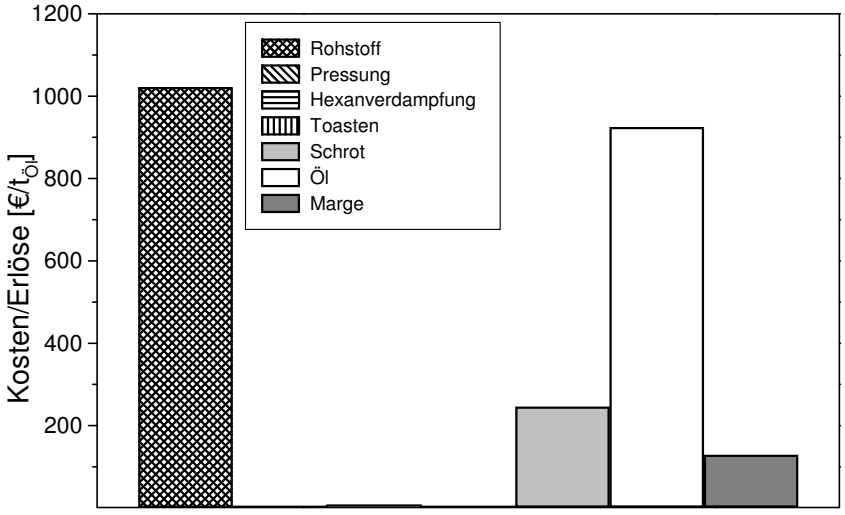


Abbildung 7.3: Anteilige Kosten und Erlöse bei der Vorpressung/Hexanextraktion bezogen auf das Produkt

Abbildung 7.4 zeigt einen Vergleich der gasunterstützten Pressung und der Fertigpressung als Funktion des Restfettgehalts. Bezüglich der gasunterstützten Pressung wird der Restfettgehalt zwischen 3,5 und 6 % variiert. Für die Fertigpressung werden hier die zwei Fälle 8 und

9,8 % Restfettgehalt betrachtet. Unter dieser Voraussetzung lässt sich ein deutlicher Vorteil mit gasunterstützter Pressung erzielen, wenn ohne Gasunterstützung nur auf 9,8 % gepresst werden kann und mit Gasunterstützung tatsächlich Restfettgehalte in dem genannten Bereich realisiert werden können (Faktor 2,2-3,1). Wird ohne Gasunterstützung bereits auf 8 % abgepresst, so liegt der Vorteil durch die Gasunterstützung noch bei Faktor 1,3-1,8. Unter der getroffenen Annahme identischer Pressenergie mit und ohne Gasunterstützung liegt der *Beak-even* bei einer Ausbeutesteigerung von 0,8 Prozentpunkten durch Gasunterstützung. Diese ist notwendig, um den zusätzlichen Energieaufwand für die CO_2-Verdichtung auszugleichen.

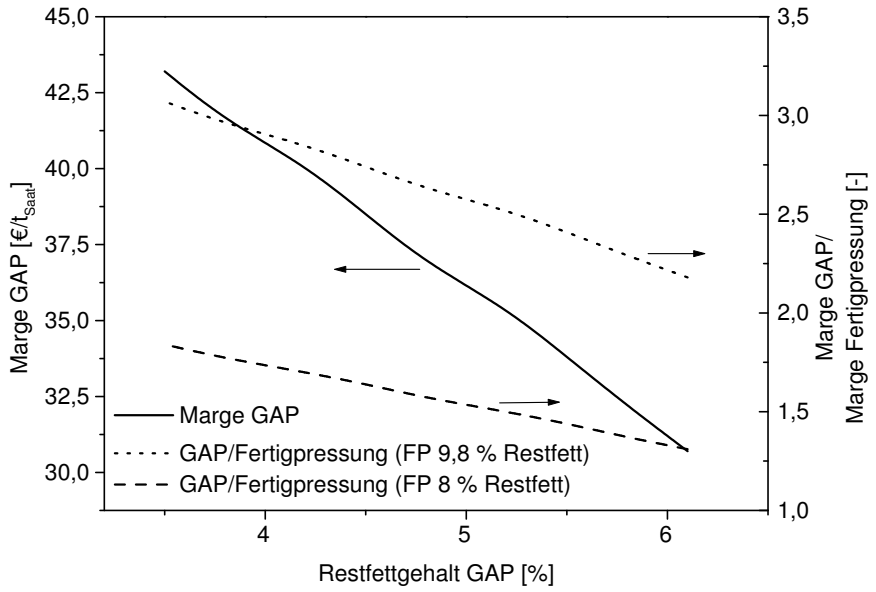


Abbildung 7.4: Vergleich Fertigpresse - gasunterstützte Pressung - als Funktion des Restfettgehalts

Aufgrund der getroffenen Annahmen und der Unsicherheiten bezüglich der gasunterstützten Pressung können die vorgestellten Vergleichsrechnungen nur Größenordnungen und Tendenzen aufzeigen. Es ist gezeigt worden, dass die Rohstoffkosten bei weitem höher als die Verarbeitungskosten liegen, so dass ein besonderer Anreiz für die Optimierung der Pressausbeute gegeben ist. Aufgrund der geringen Margen zeigen diese trotzdem eine gewisse Sensitivität bezüglich der Energiekosten. Bei der wirtschaftlichen Beurteilung der gasunterstützten Pressung im Vergleich zur Fertigpressung sind sowohl die Änderung der Energieaufnahme als auch die bei konventioneller Pressung erreichten Restfettgehalte wichtige Einflussparameter. Es ist davon auszugehen, dass der Energieaufwand mit dem Abpressgrad überproportional ansteigt. Eine quantitative Vergleichsrechnung müsste sowohl für die Fertigpressung als auch für die gasunterstützte Pressung die Leistungsaufnahme der Presse als Funktion des erreichten Abpressgrades berücksichtigen. Weiterhin sind die Abschreibungskosten für die Umrüstung der Schneckenpresse zu berücksichtigen. Die Beurteilung der Konkurrenzfähigkeit zur Vorpressung/Hexanextraktion muss ebenfalls die Investitionskosten und den unterschiedlichen Personalaufwand berücksichtigen.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Zudosierung beziehungsweise Einlösung von verdichteten Inertgasen in Flüssig-Feststoffsysteme. Dazu wurden zwei Verfahren beispielhaft betrachtet: die gasunterstützte Pressung von Ölsaaten sowie die Versprühung von inertgasbeladenen Suspensionen (Flüssigkaffee) zum Zweck der Sprühtrocknung. Bei der gasunterstützten Pressung kamen als Inertgase Kohlendioxid und Stickstoff, bei der Versprühung von Flüssigkaffee ausschließlich Kohlendioxid zum Einsatz. Bedingt durch die Änderung von Stoffdaten bei Verwendung von Kohlendioxid und durch eine Gas-Expansionsströmung kommt es in den betrachteten Systemen zu einer Prozessintensivierung.

In beiden behandelten Verfahren ergibt sich durch die Einlösung von Kohlendioxid eine Viskositätserniedrigung, einerseits des in der Saat enthaltenen Öls, andererseits der wässrigen Flüssigkaffee-Suspension, welche teils durch einen Verdünnungseffekt, also eine Vergrößerung der Molekülabstände hervorgerufen wird. Die Viskositätsabsenkung des gesättigten Öls ist in der gasunterstützten Pressung von entscheidender Bedeutung, da sie die Drainage des Öls aus dem Festbett beschleunigt und die Anhaftung (Adhäsion) von Restöl in dem Komprimat vermindert.
Bei der inertgasunterstützten Versprühung kann durch die verminderte Viskosität der Suspension höherkonzentrierter Flüssigkaffee verarbeitet werden, was zu einer erhöhten Wirtschaftlichkeit des Verfahrens führt. Auch vermindert sich der Druckverlust in den Rohrleitungen, sofern eine einphasige Strömung vorliegt. Wichtig ist daher eine möglichst geringe erforderliche Rohrlänge zur Einlösung, was durch eine feine Dispergierung der Gasblasen bei der Zudosierung erreicht werden kann. Den größten Druckverlust erfährt die Strömung typischerweise an der Düse. Hier kann die Viskositätserniedrigung sowohl zu einem geringeren Druckverlust beziehungsweise benötigten Düsenvordruck führen als auch den Zerfall der Flüssigkeitslamellen in Tropfen befördern. Dies hängt jedoch entscheidend davon ab, ob sich das Kohlendioxid erst nach Verlassen der Düse oder bereits in der Düse auslöst. Für beide Verfahren besitzt also die Gasein- und -auslösung eine große Bedeutung.
Die Volumenvergrößerung des Gases bei Druckentlastung führt bei der gasunterstützten Pressung zu einer Verdrängung von Öl aus den Poren und damit zu einer Ausbeutesteigerung. Bei Versprühprozessen ruft die Auslösung und Expansion von Gas in oder hinter der Düse eine zusätzlichen Freisetzung von kinetischer Energie hervor, die zur Erzeugung von zusätzlicher Tropfenoberfläche zur Verfügung steht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fragestellung der Einlösekinetik an einer Versprühanlage im Technikumsmaßstab beziehungsweise bei der gasunterstützten Pressung anhand des Einflusses der Kohlendioxideinwirkzeit auf das Pressergebnis untersucht. Bei der gasunterstützten Pressung ergeben sich für eine locker vorverdichtete, permeable Rapsschüttung dabei Mindestkontaktzeiten von etwa einer Minute, wobei die Ausbeute bei geringeren Dauern nur leicht abnimmt. An der Versprühanlage kann für das Modellsystem Wasser-Kohlendioxid bei einer Phasenkontaktzeit von knapp einer Minute eine Kohlendioxideinlösung entsprechend 81 % der Sättigungsbeladung erreicht werden. Bei Flüssigkaffee sind wesentlich höhere Einlösedauern zu erwarten, wie anhand einer rechnerischen Abschätzung bestätigt werden

konnte. In Technikumsversuchen konnte eine Förderung der Versprühung durch Inertgaszudosierung nachgewiesen werden, wobei Suspensionen mit bis zu 67 % Trockensubstanzgehalt verarbeitet wurden. Jedoch sind weitere Optimierungen notwendig, um eine genaue Angabe über die prinzipiell mit Inertgas erreichbaren Trockensubstanzgehalte vor der Versprühung machen zu können.
Eine Untersuchung des Tropfengrößenspektrums nach der Versprühung durch eine Hohlkegeldüse zeigt, dass unter dem Einfluss des zuvor eingelösten Kohlendioxids größere Tropfen entstehen. Dies wurde auf das durch die hohe Viskosität des Flüssigkaffees verzögerte Ausgasen der expandierenden Gasblasen zurückgeführt.

Bei der gasunterstützten Pressung wurde anhand von ein- und mehrstufigen Pressversuchen die Wirksamkeit einer Gasunterstützung mit Kohlendioxid nachgewiesen. Je nach Probenmenge und damit Festbetthöhe können mit Gasunterstützung durch Kohlendioxid in Linearpressversuchen Ausbeuten bis zu 87 % bezüglich des Ausgangsölgehalts gegenüber einer Ausbeute von 49 % ohne Gasunterstützung erreicht werden (10 mm Festbetthöhe). Auch für Stickstoff, welches sich nicht in die Ölphase einlöst, wird eine Ausbeutesteigerung festgestellt. Diese liegt niedriger als bei Kohlendioxid und ist durch einen Verdrängungseffekt erklärbar. Die Durchströmung eines vorverdichteten Festbetts mit Kohlendioxid und Stickstoff ohne gleichzeitige Pressung ergibt ebenfalls höhere Ausbeuten für Kohlendioxid, woraus auf eine höhere Verdrängungskapazität von Kohlendioxid gegenüber Stickstoff geschlossen werden kann. Diese wiederum hängt teilweise mit der Einlösung und der Viskositätserniedrigung des Öls zusammen.

Es lässt sich abschließend feststellen, dass sowohl bei Prozessführungen mit reinen Flüssigphasen als auch solchen mit Feststoffen, die Flüssigkeiten enthalten, eine Prozessintensivierung durch die Einlösung von Inertgasen in die flüssige Phase aussichtsreich ist.

Symbole und Abkürzungen

Symbole

Symbol	Erläuterung	Einheit
A	(Querschnitts-) Fläche	m^2
A	Hilfsvariable (S. 15)	
B	Permeabilität	m^2
C	Geometrieparameter (S. 164)	m^5
c_p	spezifische Wärmekapazität	J/kg/K
c_W	Strömungswiderstandskoeffizient	-
d	Durchmesser	m
$d_{3,2}$	Sauterdurchmesser	m
$d_{50,r}$	Mediandurchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
F	Kraft	N
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
H	Enthalpie	J
h	Höhe	m
K	Lamellendickenparameter (S. 22)	m^2
K	Kavitationszahl (24)	-
l	Länge	m
L	Charakteristische Länge	m
M	Masse	kg
$\dot{M}$	Massenstrom	kg/s
$\dot{m}$	Massenstromdichte	$kg/s/m^2$
M	Mobilität	$m^4/N/s$
P	Druck	N/m^2, MPa
$Q(x)$	Verteilungssumme	-
$q(x)$	Verteilungsdichte	1/m
R	Zweiphasenmultiplikator (S. 14)	-
r	Radius - Ortsvariable	m
S	Sättigungsgrad	-
s	Schlupf	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
TS	Trockensubstanzgehalt	kg_{TS}/kg_{ges}
U	Umfang	m
v	Geschwindigkeit (skalar)	m/s
$\bar{v}$	mittlere Geschwindigkeit	m/s
$\vec{v}_F$	Geschwindigkeitsvektor	m/s
$\hat{v}$	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s

Symbol	Erläuterung	Einheit
v^*	Hilfsvariable (S. 15)	
V	Volumen	m^3
$\dot{V}$	Volumenstrom	m^3/s
w	Massenanteil	kg/kg_{ges}
x	Ortsvariable	m
x	Massengasgehalt	-
x	Partikelgröße	m
x^*	Strömungsgasgehalt	-
X	Beladung	kg/kg
X_{LM}	LOCKHART-MARTINELLI-Parameter (S. 16)	-
y	Ortsvariable	m
z	Ortsvariable	m
Fr	FROUDE-Zahl $\frac{\dot{m}^2}{g \cdot d_R \cdot \rho}$	-
Oh	OHNESORGE-Zahl $\frac{\eta}{\sqrt{\sigma \rho d}}$	-
Re	REYNOLDS-Zahl $v \cdot d \cdot \rho / \eta$	-
Sh	SHERWOOD-Zahl $\beta \cdot L / D$	-
We	WEBER-Zahl $\frac{\dot{m}^2 \cdot d_R}{\rho \cdot \sigma}$	-
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
δ	Lamellendicke	m
δ	Filmdicke	m
ϵ	Porosität/Volumengasgehalt	-
ϵ^*	volumetrischer Strömungsgasgehalt	-
ζ	Widerstandszahl	-
η	dynamische Viskosität	Pa·s
$[\eta]$	intrinsische Viskosität (S. 66)	-
θ	Benetzungswinkel	deg
θ	Sprühwinkel	deg
ϑ	Temperatur	°C
κ	Lamellenzahl (S. 22)	-
λ	Rohrreibungszahl	-
λ	Querdruckverhältnis	-
μ	Reibkoeffizient	-
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
π	3,14159	-
ρ	Dichte	$\frac{kg}{m^3}$
ρ_i	Partialdichte der Komponente i	$\frac{kg}{m^3}$
σ	Grenzflächenspannung	N/m
τ	Verweilzeit	s
τ	Schubspannung	N/m^2
ϕ	Proportionalitätsfaktoren (S. 16)	-
φ	relative Luftfeuchte	-

Symbol	Erläuterung	Einheit
χ^2	Bestimmtheitsgrad	-
Λ	Kennzahl (S. 11)	-
Φ	Volumenanteil der dispergierten Substanz	-
Φ_m	Volumenanteil bei dichtester Packung	-
∇	vektorieller Differenzialoperator $(\delta/\delta x; \delta/\delta y; \delta/\delta z)^T$	

Indizes and Abkürzungen

Symbol	Erläuterung
AD	Außendurchmesser
ax	axial
B	Blase
$calc$	berechnet
$const$	konstant
D	Düsen-
E	Exzess-
EOR	Enhanced Oil Recovery
F	Fluid-
FK	Flüssigkaffee
G	Gas-
GAP	*G*as *A*ssisted *P*ressing
GAME	*G*as *A*ssisted *M*echanical *E*xpression
GU	Gasunterstützung
gem	gemessen
ges	gesamt
i	innen
IG	Inertgas
ID	Innendurchmesser
k	Kapillar-
kav	Kavitation
$krit$	kritisch
L	Luft
L	Ligament
LM	Lockhart-Martinelli
m	Zustand der dichtesten Packung
m	gemittelt
$misch$	Mischung
min	minimal
max	maximal
N	wasserunlösliche Phase
PGSS	Particles from Gas-Saturated Solutions Technique
Pyk	Pyknometer
rel	relativ
R	Rohr-
R	Gestein
r	Mengenart
rad	radial
RESS	Rapid Expansion from Supercritical Solution Technique

Symbol	Erläuterung
S	Feststoff-
SAS	Supercritical Antisolvent Precipitation Technique
SAT	Sättigung
T	total
T	Torsionswaage
TS	Trockensubstanz
U	Umgebungs-
W	wässrige Phase, Wasser
W	Widerstand
$1Ph$	für einphasige Strömung
$2Ph$	für zweiphasige Strömung

Literaturverzeichnis

[1] U. Plöcker: Prozessintensivierung bei Degussa: Bessere Prozesse plus neue Produkte. In: Dechema-*Infotag Prozessintensivierung - Ansichten der Industrie* (2006), Mai

[2] Dechema: Limitierungen ausloten und minimieren. In: Dechema-*Trendbericht Nr. 8: Prozessintensivierung* (2006), Januar

[3] A. Górak: Prozessintensivierung: Eine neue alte Bekannte? In: Dechema-*Infotag Prozessintensivierung - Ansichten der Industrie* (2006), Mai

[4] M. Strohrmann: Prozessintensivierung: Gibt es etwas Neues? In: Dechema-*Infotag Prozessintensivierung - Ansichten der Industrie* (2006), Mai

[5] M. Bokisch: *Handbuch der Lebensmitteltechnologie: Nahrungsfette und -Öle.* Stuttgart : Verlag Eugen Ulmer, 1993

[6] H. G. Schwartzberg: Expression of Fluid from Biological Solids. In: *Separation and Purification Methods* 26 (1997), Nr. 1, S. 1–213

[7] Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V.: Biodiesel & Co. 2007. – Auszüge aus dem UFOP-Bericht 2006/2007

[8] Centrales Agrar-Rohstoff-Marketing- und Entwicklungs-Netzwerk e.V. *Preisentwicklung bei Rapsöl als Kraftstoff.* http://www.carmen-ev.de/, Stand Feb. 2008

[9] Deutscher Kaffeeverband e.V. *Jahresbericht 2005.* Mai 2006

[10] Deutscher Kaffeeverband e.V.: *Kaffee-Digest 2, Löslicher Kaffee.* 1994. – 2. Auflage

[11] P. Fellows: Food Processing Technology. In: *VCH Publ. Weinheim* (1988)

[12] M. Schulz ; B. Priebe. *persönliche Mitteilung.* 2007

[13] S. S. Panesar ; E. J. Turek ; W. A. Jeffs. . Patent DE 697 07 079 T2. 1998

[14] I. Filková ; A.S. Mujumdar: Industrial Spray Drying Systems. In: *Handbook of Industrial Drying* Bd. 1. 2. Auflage. Marcel Dekker, Inc., 1995

[15] H.P. Schuchmann ; H. Schuchmann: *Lebensmittelverfahrenstechnik. Rohstoffe, Prozesse, Produkte.* WILEY-VCH Verlag, 2005

[16] F. Mayinger: *Strömung und Wärmeübergang in Gas-Flüssigkeits-Gemischen.* Springer-Verlag, 1982

[17] H. Brauer: *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen.* Verlag Sauerländer, 1971

[18] Y. Taitel ; A.E. Dukler: A Model for Predicting Flow Regime Transitions in Horizontal and Near Horizontal Gas Liquid Flow. In: *AIChE J.* 22 (1976), Nr. 1

[19] G.F. Hewitt ; D.N. Roberts: Studies of Two Phase Flow Patterns by Simultaneous X-ray and Flash Photographie. In: *AERE-M* 2159 (1969)

[20] T. Oshinowo ; M.E. Charles: Vertical Two-Phase Flow : Part I. Flow Pattern Correlations. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 52 (1974), S. 25–35

[21] W. Wagner: *Strömung und Druckverlust.* 5. Auflage. Vogel Buchverlag, 2001

[22] W. Bohl: *Technische Strömungslehre.* 13. Auflage. Vogel Buchverlag, 2005

[23] H.D Baehr ; K Stephan: *Wärme- und Stoffübertragung.* 4. Auflage. Springer-Verlag, 2004

[24] L. Friedel: Druckabfall bei der Strömung von Gas/Dampf-Flüssigkeits-Gemischen in Rohren. In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 50 (1978), Nr. 3, S. 167–180

[25] L. Friedel. *Improved Friction Pressure Drop Correlation for Horizontal and Vertical Two-Phase Pipe Flow.* European Two-Phase Flow Meeting 7, Ispra, Italien, Paper E2. 1979

[26] R.W. Lockhart ; R.C. Martinelli: Proposed Correlation of Data for Isothermal Two-Phase, Two-Component Flow in Pipes. In: *Chem. Eng. Progr.* 45 (1949), Nr. 1, S. S. 39–48

[27] W. von Ohnesorge: Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung flüssiger Strahlen. In: *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik (ZAMM)* 16 (1936), Nr. 6, S. 355–358

[28] P. Walzel: Spraying and Atomizing of Liquids. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2005)

[29] G. Wozniak: *Zerstäubungstechnik. Prinzipien, Verfahren, Geräte.* Springer-Verlag, 2003

[30] C. C. Miesse: Correlation of Experimental Data on the Disintegration of Liquid Jets. In: *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955), S. 1690–1701

[31] A.H. Lefebvre: *Atomization and Sprays.* Hemisphere Publishing Corporation, 1989

[32] P. Walzel: Verfahrenstechnische Grenzen und Wirkungsgrad beim Versprühen von Flüssigkeiten. In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 70 (1998), Nr. 9, S. 1059–1060

[33] P. Walzel: Auslegung von Einstoff-Druckdüsen. In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 54 (1982), Nr. 4, S. 313–328

[34] N. Dombrowski ; W.R. Johns: The Aerodynamic Instability and Disintegration of Viscous Liquid Sheets. In: *Chemical Engineering Science* 18 (1963), S. 203–214

[35] M. Lörcher: Zerstäuben durch kritisches Ausströmen eines Wasser/Luft-Gemisches aus einer innenmischenden Zweistoffdüse . In: *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002), Nr. 3, S. 280–285

[36] J. Walther: *Quantitative Untersuchungen der Innenströmung in kavitierenden Dieseleinspritzdüsen*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2002

[37] R.T. Knapp ; J.W. Daily ; F.G. Hammit: Cavitation. In: *McGraw-Hill Inc., New York* (1970)

[38] W. Bergwerk: Flow Pattern in Diesel Nozzel Spray Holes. In: *Instn. Mech. Engrs.* 173 (1959), S. 655–660

[39] G. Brunner: *Gas Extraction : An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*. Steinkopff, 1994

[40] R. Span ; W. Wagner: A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (1996), Nr. 6, S. 1509–1596

[41] VDI (Hrsg.): *VDI - Wärmeatlas*. 7. Auflage. VDI-Gesellschaft Düsseldorf Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), 1994

[42] I. M. Reich ; W. R. Johnston. . Patent US 27 88 276. 1957

[43] D. Rhodes. . Patent US 37 49 378. 1973

[44] S. Vogt ; U. Aussenmacher ; A. Hupe. *Schäumender Kaffeeweißer, Verfahren und Vorrichtung zu dessen Herstellung sowie pulverförmiges Gemisch zum Herstellen von Kaffeegetränken*. Patentanmeldung DE 4032537 A1. 1991

[45] J. Jung ; M. Perrut: Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey . In: *J. of Supercritical Fluids* 20 (2001), Nr. 3, S. 179–219

[46] E. Reverchon ; G. Della Porta: Supercritical Fluids-Assisted Micronization Techniques. Low-Impact Routes for Particle Production. In: *Pure Appl. Chem.* 73 (2001), Nr. 8, S. 1293–1297

[47] Z. Knez ; E. Weidner: Particles Formation and Particle Design Using Supercritical Fluids. In: *Current Opinion in Solid State and Material Science* 7 (2003), S. 353–361

[48] T. Gamse ; S. Schwinghammer ; R. Marr: Erzeugung feinster Partikel durch Einsatz von überkritischen Fluiden. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005), Nr. 6, S. 667–680

[49] M. Türk: Formation of Small Organic Particles by RESS: - Experimental and Theoretical Investigations. In: *J. Supercrit. Fluids* 15 (1999), Nr. 1, S. 79–89

[50] Kap. 3.3 Formation of Nanoscale Drugs by Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS): - Experimental and Theoretical Investigations In: M. Türk ; B. Helfgen ; P. Hils ; R. Lietzow ; K. Schaber: *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media*. Amsterdam : Elsevier B.V., 2004, S. 449–462

[51] M. Rass: *Zur Rheologie des biogenen Feststoffs unter Kompression am Beispiel geschälter Rapssaat*, Universität Essen, Diss., 2001

[52] Kap. 19 In: B. Alberts ; D. Bray ; J. Lewis ; M. Raff ; K. Roberts ; J. D. Watson: *Molecular Biology of the Cell*. New York : Garland Publishing Inc., 1983, S. 1099–1146

[53] G. C. Mrema: *Mechanisms of Mechanical Oil Expression from Rapeseed and Cashew*, University College Dublin, Diss., 1979

[54] G. C. Mrema ; P. B. McNulty: Mathematical Model of Mechanical Oil Expression from Oilseeds. In: *J. agric. Engng Res* 31 (1985), S. 361–370

[55] A. M. Goldowskij: Unsere physikalisch-chemische Theorie der Pflanzenöl-Gewinnungsprozesse, ihre experimentelle Beweisführung und ihre Anwendung in der Praxis. In: *Fettchemische Umschau* (1936), Nr. 2, S. 21–26

[56] A. M. Goldowskij: Unsere physikalisch-chemische Theorie der Pflanzenöl-Gewinnungsprozesse, ihre experimentelle Beweisführung und ihre Anwendung in der Praxis, 2. Mitteilung. In: *Fettchemische Umschau* (1936), Nr. 4, S. 57–64

[57] F. H. Schneider ; D. Khoo: Trennpressen - Versuch einer Bestandsaufnahme experimenteller Arbeiten. In: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 88 (1986), Nr. 9, S. 329–340

[58] F. H. Schneider ; U. Rütte: Flüssigkeitsbindung in Ölsaaten I: Bindungsrelevante Strukturelemente. In: *Fat Sci. Technol.* 91 (1989), S. 337–346

[59] F. H. Schneider ; U. Rütte: Flüssigkeitsbindung in Ölsaaten II: Bindungsmechanismen. In: *Fat Sci. Technol.* 92 (1990), S. 347–354

[60] F. H. Schneider ; M. Rass: Trennpressen geschälter Rapssaat - Zielsetzung und verfahrenstechnische Probleme. In: *Fett/Lipid* 99 (1997), S. 91–98

[61] R. Ohlson: Modern Processing of Rapeseed. In: *JAOCS* 69 (1992), S. 195–198

[62] M. Bokisch: *Fats and Oils Handbook*. Illinois : AOCS Press, 1998

[63] J. Zajík ; E. Volhejn ; A. Jirousek: Abhängigkeit der Radialdrücke in der Schneckenpresse von den technologischen Bedingungen beim Rapssamenpressen. In: *Fette Seifen Anstrichmittel* 88 (1986), S. 231–238

[64] P. Zacchi ; R. Eggers ; Ph. T. Jaeger ; A. Ambrogi. *High Temperature - Short Time Pre-Conditioning of Rapeseed: a Polyphenol-Enriched Oil and the Effect of Degumming.* Proceedings 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. 2005

[65] H. Bruniche-Olsen: *Solid Liquid Extraction*. Copenhagen : NYT Nordisl Forlag, Arnold Busck, 1962

[66] Ch. Schein: *Zum kontinuierlichen Trennpressen biogener Feststoffe in Schneckengeometrien am Beispiel geschälter Rapssaat*, Universität Essen, Diss., 2003

[67] V. F. Vadke ; F. W. Sosulski: Mechanics of Oil Expression from Canola. In: *JAOCS* 65 (1988), S. 1169–1176

[68] J.-L. Lanoiselle ; J.-M. Bouvier: Le pressage hydraulique des oléagineux - mise au point. In: *Revue Française des Corps Gras* 41 (1994), Nr. 3, S. 61–72

[69] I. Körmendy: A Pressing Theory with Validating Experiments on Apples. In: *J. Food Sci.* 29 (1964), S. 631–634

[70] I. Körmendy: Review of Research Work in the Field „Dejuicing of Fruit by Pressing“ with Reference to Literature. In: *Confructa* 20 (1975), S. 107–111

[71] M. Shirato ; T. Murase ; H. Kato ; S. Fukaya: Fundamental Analysis for Expression under Constant Pressure. In: *Filtration and Separation* (1970), S. 277–282

[72] M. Shirato ; T. Murase ; M. Iwata ; N. Hayashi: Deliquoring by Expression - Part 1 Constant-Pressure Expression. In: *Drying Technology* (1986), Nr. 4, S. 363–386

[73] K. Terzaghi ; R. B. Peck: *Soil Mechanics in Engineering Practice*. New York : John Wiley and Sons, 1948

[74] G. Kaschel: *Die Schneckenmaschine mit Gassperre als Ein- und Austragsystem für die Hochdruckextraktion von pflanzlichen Naturstoffen*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Diss., 1993

[75] M. A. Rao (Hrsg.) ; J. F. Steffe (Hrsg.): *Viscoelastic Properties of Foods.* Elsevier Science Publishers Ltd., 1992

[76] H. P. G. Darcy: *Les fontaines publiques de la ville de Dijon.* Paris : Dalmont, 1856

[77] M. B. Allen III ; G. A. Behie ; J. A. Trangenstein: *Lecture Notes in Engineering.* Bd. 34: *Multiphase Flow in Porous Media.* Springer Verlag, 1988

[78] C. R. Sukumaran ; B. P. N. Singh: Compression of a Bed of Rapeseeds: The Oil-Point. In: *J. agric. Engng Res.* 42 (1989), S. 77–84

[79] M. O. Faborode ; J. F. Favier: Identification and Significance of the Oil-Point in Seed-Oil Expression. In: *J. agric. Engng Res.* 65 (1996), S. 335–345

[80] S. Voges ; Ph. T. Jaeger ; R. Eggers: Solid Bed Properties under High Gas Pressure. In: *Chem. Eng. Tech.* 30 (2007), Nr. 6, S. 709–714

[81] J.-L. Lanoiselle ; Eugène I. Vorobyov ; J.-M. Bouvier ; Georges Piar: Modeling of Solid/Liquid Expression for Cellular Materials. In: *AIChE Journal* 42 (1996), Nr. 7, S. 2057–2068

[82] C. W. Zies. *Improvements in or Relating to Means for Extracting Oil from Oil-Bearing Seeds or Nuts.* Patent Specification 918438. 1963

[83] J. L. R. Kirkaldy. *An Improved Process for the Recovery of Palm Oil from Palm Fruit.* Patent Specification 1340484. 1973

[84] Fa. *Krupp GmbH. Fettabtrennung.* Patentanmeldung DE 3016877 A1. 1981

[85] W. K. Rice. *Mass Transfer Extraction of Liquids from Solids.* Patent 4 744 926. 1987

[86] N. Foidl. *Schneckenpresse.* Patentschrift EP 0 822 893 B1. 1998

[87] A. A. Clifford. *Pressing of Oil from Plant Material with the Assistance of a Gas under Pressure.* Patentanmeldung US 2002/0174780 A1. 2002

[88] T. Homann ; J. Schulz ; R. Zmudzinski. *Verfahren und Vorrichtung zum Pressen.* EP1717014 A2. 2006

[89] *High Pressure Liquid Extraction HIPLEX®- A New Dimension of Mechanical Pressing.* www.crowniron.com/technologies/spx_hple.cfm. 2008

[90] R. Eggers ; E.-G. Schade. *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Fetten und Ölen.* DE3322968C2. 1988

[91] M. J. Venter ; P. Willems ; N. J. M. Kuipers ; A. B. de Haan: Gas Assisted Mechanical Expression of Cocoa Butter from Cocoa Nibs and Edible Oils from Oilseeds. In: *J. of Supercritical Fluids* 37 (2006), S. 350–358

[92] M. J. Venter ; N. J. M. Kuipers ; A. B. de Haan: Enhanced Mechanical Extraction of Oilseed Material by Supercritical CO_2. In: *Chem. Ing. Tech.* 76 (2004), S. 1403–1404

[93] M. J. Venter ; R. Hink ; N. J. M. Kuipers ; A. B. de Haan: The influence of process parameters on Gas Assisted Mechanical Expression (GAME) of cocoa nibs. In: *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 8 (2007), Nr. 2, S. 172–179

[94] M. J. Venter: *Gas Assisted Mechanical Expression of Cocoa Nibs*, University of Twente, Diss., 2006

[95] P. Willems: *Gas assisted mechanical expression of oilseeds*, University of Twente, the Netherlands, Diss., 2007

[96] R. Eggers ; G. Kaschel: Continuous Feed into a High-Pressure Autoclave by Means of a Screw-Press. In: *Engineering and Food* 3 (1990), S. 415–424

[97] G. Kaschel ; R. Eggers: Betriebserfahrungen über den Feststoffein- und -austrag von Naturstoffen zum kontinuierlichen Betrieb der Hochdruckextraktion. In: *Chem.-Ing.-Tech* 64 (1992), Nr. 3, S. 284–286

[98] G. Kaschel ; R. Eggers: Modellierung von Gassperren für die kontinuierliche Extraktion von Feststoffen unter hohen Drücken. In: *Chem. Tech* 45 (1993), Nr. 5, S. 383–391

[99] S. Voges ; Ph. T. Jaeger ; R. Eggers: Solid Bed Properties in Supercritical Processing. In: *9th Meeting on Supercritical Fluids, Trieste* (2004)

[100] Continuous Reactor/Extractor for Processing of Solid Materials with Supercritical Fluids. 2005 (G1RD-CT2002-0726). – final report. EU 5th Framework Programme

[101] G. Brunner ; S. Peter: Zum Stand der Extraktion mit komprimierten Gasen. In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 53 (1981), S. S. 435

[102] R. Eggers ; U. Sievers: Processing of Oilseed with Supercritical Carbon Dioxide. In: *J. of Chem. Eng. of Japan* 22 (1989), S. 641–649

[103] T. Klein: *Phasengleichgewichte in Gemischen aus pflanzlichen Ölen und Kohlendioxid*, Diss., 1988

[104] M. Hobbie: *Bildung von Tropfen in verdichteten Gasen und stationäre Umströmung fluider Partikel bei Drücken bis zu 50 MPa*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Diss., 2006

[105] A. Tegetmeier ; D. Dittmar ; A. Fredenhagen ; R. Eggers: Density and Volume of Water and Triglyceride in Contact with Carbon Dioxide. In: *Chem. Ing. Proc. Vol.* 39 (2000), Nr. 5, S. 399–405

[106] Ph. T. Jaeger ; J. v. Schnitzler ; R. Eggers: Interfacial Tension of Fluid Systems Considering the Nonstationary Case with Respect to Mass Transfer. In: *Chem. Eng. Technol.* 19 (1996), S. 197–202

[107] D. Myers: *Surfaces, Interfaces and Colloids.* 2. Auflage. Weinheim : VCH Verlagsges. mbH, 1999

[108] P. T. Jaeger: *Grenzflächen und Stofftransport in verfahrenstechnischen Prozessen am Beispiel der Hochdruck-Gegenstromfraktionierung mit überkritischem Kohlendioxid*, Diss., 1998

[109] F. M. Orr ; B. Dindoruk ; R. T. Johns: Theory of Multicomponent Gas/Oil Displacements. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995), S. 2661–2669

[110] D. D. Joseph ; A. M. Kamp ; R. Bai: Modeling Foamy Oil Flow in Porous Media. In: *Int. J. of Multiphase Flow* 28 (2002), S. 1659–1686

[111] Enhanced Oil Recovery Potential in the United States / Office of Technology Assessment. 1978. – Forschungsbericht

[112] P. G. H. Bath: Status Report on Miscible/Immiscible Displacement Gas Flooding. In: *J. of Petr. Sc. and Eng.* 2 (1989), S. 103–117

[113] L. W. Holm ; V. A. Josendal: Mechanisms of Oil Displacement by Carbon Dioxide. In: *J. of Petroleum Technol.* (1974), S. 1427–1438

[114] S. Kilic: *Engineering of Polymers to Thicken Carbon Dioxide: A Systematic Approach*, University of Pittsburgh, Diss., 2003

[115] J. Xu: *Carbon Dioxide Thickening Agents for Reduced CO_2 Mobility*, University of Pittsburgh, Diss., 2003

[116] Kap. 3.4 In: F. I. Stalkup: *Miscible Displacement.* Society of Petroleum, 1983 (SPE Monograph Series)

[117] P.-S. Hahn ; T. R. Ramamohan ; J. C. Slattery: Mobility Control in the Displacement of Residual Oil by an Unstable Foam. In: *AIChE Journal* 31 (1985), Nr. 6, S. 1029–1035

[118] L. Paterson: Simulations of Fluid Displacement in Heterogeneous Porous Media. In: *J. Phys. A: Math. Gen.* 20 (1987), S. 2179–2185

[119] T. Nakayama ; S. Motogami: A Finite Element Approach to the Numerical Computation of Viscous Fingering Phenomena. In: *Fluid Dynamics Research* 22 (1998), S. 73–87

[120] A. de Wit ; Y. Bertho ; M. Martin: Viscous Fingering of Miscible Slices. In: *Physics of Fluids* 17 (2005), Nr. 054114

[121] N. Nicolaou: *Fortschritte in Theorie und Praxis der Filterkuchenbildung und -entfeuchtung durch Gasdruckdifferenz.* Technische Hochschule Karlsruhe : VDI Fortschritt-Berichte, 1999. – Habilitation

[122] H. Schubert: *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen.* Springer, 1982

[123] M.A. Rao ; S.H. Rizvi ; A.K. Datta: *Engineering Properties of Foods.* 3. Florida : Taylor & Francis, 2005

[124] Kap. 7 In: S. Cenkowski ; Q. Zhang: *Grain Preservation Biosystems.* Department of Biosystems Engineering, University of Manitoba, 2000

[125] B. Arendt ; R. Eggers: Interaction of Interfacial Convection and Mass Transfer Effects in Liquid - Liquid Systems. In: *3rd International Berlin Workshop (IBW3) on Transport Phenomena with Moving Boundaries in Berlin* (2005), S. 142–158

[126] C.R. Wilke, P. Chang: . In: *AIChE Journal* 1 (1955), Nr. 264

[127] C. A. Lockemann ; E.-U. Schlünder: An Experimental Method to Determine the Diffusion Coefficient of Carbon Dioxide in Liquids at High Pressures. In: *J Energy Heat and Mass Transfer* 15 (1993), S. 125–133

[128] H.-D. Dörfler: *Grenzflächen- und Kolloidchemie* . Weinheim : VCH Verlagsges. mbH, 1994

[129] R. G. Larson: *The Structure and Rheology of Complex Fluids* . Oxford University Press, 1998

[130] E. Windhab: *Untersuchungen zum rheologischen Verhalten konzentrierter Suspensionen*, Universität Karlsruhe, Diss., 1986

[131] I. M. Krieger ; T. J. Dougherty: . In: *Trans Soc Rheol* 3 (1959), S. 137

[132] E. Kuss ; H. Golly: Das Viskositäts-Druckverhalten von Gas-Flüssigkeitslösungen. In: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* 76 (1972), Nr. 2, S. 131–138

[133] M. Meyer ; CH. Trepp: Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und Dichte des Gemisches Vitamin E/CO_2 bis 40 MPa und 150 °C: Meßsysteme und Versuchsergebnisse. In: *Wärme- und Stoffübertragung 29* 29 (1994), S. 391–398

[134] C. A. Lockemann ; E.-U. Schlünder: Viskositäten und flüssigseitige binäre Diffusionskoeffizienten bei Hochdruckprozessen mit einer flüssigen und einer überkritischen Phase. In: *Chem.-Ing.-Tech* 66 (1994), Nr. 4, S. 502–505

[135] P. Kashulines ; S.S.H. Rizvil ; P. Harriot ; J.A. Zollweg: Viscosities of Fatty Acids and Methylated Fatty Acids Saturated with Supercritical Carbon Dioxide. In: *JAOCS* 68 (1991), Nr. 12, S. 912–921

[136] L. Grunberg ; A. H. Nissan: In: *Nature* 164 (1949), S. 799

[137] S. Peter ; H. Jakob: The Rheological Behavior of Coexisting Phases in Systems Containing Fatty Acids and Dense Gases. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 4 (1991), S. 166–172

[138] S. Peter ; E. Weidner ; H. Jakob: Die Viskosität koexistierender Phasen bei der überkritischen Fluidextraktion. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 59 (1987), Nr. 1, S. 59–62

[139] Y. Ch. Bae ; Gulari: Viscosity Reduction of Polymeric Liquid by Dissolved Carbon Dioxide. In: *J. of Applied Polymer Science* 63 (1997), Nr. 5, S. 459–466

[140] A. Kumagai ; C. Yokoyama: Viscosity of Aqueous Solutions of CO_2 at High Pressures. In: *Int. J. Thermophys.* 19 (1998), Nr. 5, S. 1315–1323

[141] H. Marckmann: *Überkritische Extraktion von aufkonzentrierten Kaffeelösungen in Hochdruckkolonnen*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Diss., 2005

[142] Deutscher Kaffeeverband. *Kaffeewissen.* Homepage des Deutschen Kaffeeverbands, www.kaffeeverband.de. Stand 2007

[143] R. Macrae (Hrsg.) ; R.K. Robinson (Hrsg.) ; M.J. Sadler (Hrsg.): *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition.* Bd. 2. Academic Press Ltd., 1993

[144] H. A. Barnes: *Viscosity.* Aberystwyth : University of Wales, 2002

[145] H. Landolt ; R. Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik.* 6. Springer, 1969

[146] H. Landolt ; R. Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik.* 6. Springer, 1969

[147] L.W. Diamond ; N.N. Akinfiev: Solubility of CO_2 in Water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: Evaluation of Literature Data and Thermodynamic Modelling. In: *Fluid Phase Equilibria: an International Journal* 208 (2003), Nr. 1, S. 265–290

[148] P. Först: *In-situ Untersuchungen der Viskosität fluider, komprimierter Lebensmittel-Modellsysteme.* Düsseldorf, TU München, Diss., 2002

[149] Kap. Water - Water as a Solvent In: et al., H. Weingärtner: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Wiley-VCH, 2000

[150] C. Rulison: Wettability Studies for Porous Solids including Powders and Fibrous Materials / Krüss USA. 1996 (302). – Technical Note

[151] H. Brauer ; D. Mewes: *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktion.* Verlag Sauerländer, 1971

[152] B.E. Poling et al.: *The properties of gases and liquids.* McGraw–Hill, 2001

[153] B. Arendt ; D. Dittmar ; R. Eggers: Interaction of Interfacial Convection and Mass Transfer Effects in the System CO_2 - Water. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004), Nr. 17-18, S. 3649–3657

[154] E. Molter: *Druckentlastung von Gas-/Dampf-Flüssigkeitsgemischen*, Universität Dortmund, Diss., 1991

[155] G. Drogaris: *Koaleszenz von Gasblasen in wässrigen Lösungen*, Universität Dortmund, Diss., 1983

[156] F. Kohlrausch: *Praktische Physik; Tabellen und Diagramme.* Bd. 3. 23. Auflage. Stuttgart : Teubner, 1986

Abbildungsverzeichnis

1.1 Herstellung von löslichem Kaffee 5

2.1 Strömungsformenkarte nach TAITEL und DUKLER für horizontale und geneigte Rohre 10

2.2 Gegenüberstellung von homogener und inhomogener Blasenströmung 11

2.3 Strömungsformenkarte für die vertikale Aufwärtsströmung nach HEWITT und ROBERTS 12

2.4 Verlauf des Reibungsdruckabfalls 14

2.5 Zerfallsformen von Flüssigkeitsstrahlen nach v. OHNESORGE 17

2.6 OHNESORGE-Diagramm 18

2.7 Die Lamellenzerfallsmechanismen 19

3.1 Qualitativer Verlauf einer Sorptionsisothermen von Wasser für pflanzliche Gewebe 31

3.2 Abstrahierte Darstellung einer Schüttung aus geschälten und hydrothermisch konditionierten Rapspartikeln nach RASS 32

3.3 Konsolidierungsmodell nach TERZAGHI und PECK 35

3.4 TERZAGHI-PECK mit Terzaghi-Peck-Untermodell für das Einzelkorn 37

3.5 Mechanische Analogiemodelle zur Modellierung rheologischer Eigenschaften nach RAO/STEFFE und RASS 37

3.6 Wechselseitige Beeinflussung der Drücke während der Pressung 40

3.7 Gemessene Fluid- und Radialdrücke als Funktion des Pressdrucks 43

3.8 Radial- zu Axialdruckverhältnis λ und Reibkoeffizient μ als Funktion des Pressdrucks 44

3.9 Fluiddrücke und berechnete Axialdrücke als Funktion des Pressdrucks 45

3.10 Vorschläge zur konstruktiven Gestaltung der Kohlendioxidzudosierung mit druckdichtem Mantel 47

3.11 Mechanismen der gasunterstützten mechanischen Fest-Flüssigtrennung 49

3.12 Phasengleichgewicht von Rapsöl - Kohlendioxid nach KLEIN 50

3.13 Reinstoff-/Gemischviskositäten von Maiskeimöl mit Kohlendioxid 51

3.14 Gemisch- und Reinstoffdichten des Systems Maiskeimöl - CO_2 52

3.15 Grenzflächenspannung des Systems Maiskeimöl - CO_2 sowie Maiskeimöl - N_2 52

3.16 Druckverlust nach HAGEN-POISEUILLE und Kapillardruck für eine Modellkapillare 53

3.17 *Viscous Fingering* beim Fluten von Erdöllagerstätten mit CO_2 58

3.18 Relative Sättigung des Ölfilms als Funktion der Zeit 63

3.19 Erforderliche Einlösedauer als Funktion der Filmdicke δ 63

4.1 Phasendiagramm von Kohlendioxid 68

4.2 Phasengleichgewichtsapparatur 72

4.3 Löslichkeit von CO_2 in Flüssigkaffee als Funktion des Trockensubstanzgehaltes 74

4.4 Löslichkeit von CO_2 in Kaffeeextrakt als Funktion des Drucks 75

4.5 Fließbild des Kapillarviskosimeters 77

4.6 Viskosität von Flüssigkaffee bei 40 % TS und 20 MPa 81

4.7 Viskosität von Flüssigkaffee bei 40 % TS und 60 °C 82

4.8 Viskosität von Flüssigkaffee bei 20 MPa und 60 °C 82

4.9 Viskosität von Flüssigkaffee bei 20 MPa und 60 °C - Vergleich mit einer Abschätzung für ideale Mischungen 84

4.10 Viskosität von Flüssigkaffee mit 40 % Trockensubstanzgehalt bei 60 °C - Vergleich mit einer Abschätzung für ideale Mischungen 85

4.11 Viskosität von Flüssigkaffee mit 40 % Trockensubstanzgehalt bei 20 MPa - Vergleich mit einer Abschätzung für ideale Mischungen 85

4.12 Viskosität nach KRIEGER und DOUGHERTY 87

4.13 Dichte von Flüssigkaffee bei Umgebungsdruck als Funktion der Temperatur 90

4.14 Dichte von Flüssigkaffee bei Umgebungsdruck als Funktion des Trockensubstanzgehaltes 91

4.15 Funktionsprinzip des Ringtensiometers 92

4.16 Oberflächenspannung von Kaffeeextrakt 93

5.1 Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Versprühung im Technikumsmaßstab 96

5.2 Zudosierungseinheit 97

5.3 Laboranlage zur Messung der Tropfengrößenverteilung 99

5.4 Schematischer Aufbau eines Laserbeugungsspektrometers 100

5.5 Aufbau einer Hohlkegeldüse des Typs SK von *Spraying Systems* 101

5.6 Versuchsaufbau zur gasunterstützten Pressung 106

5.7 Typischer Druckverlauf in Versuchen zur gasunterstützten Pressung 107

5.8 Versuchsaufbau zur Festbettdurchströmung von vorverdichteter Rapssaat 108

5.9 Aufbau der Kontaktwinkelmessung 109

6.1 Spray von reinem Wasser 113

6.2 Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 44 % 114

6.3 Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 62 % 114

6.4 Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 84 % 115

6.5 Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 95 % 115

6.6 Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 108 % 115

6.7 Spray und Strömungsform für einen Sättigungsanteil von ca. 140 % 116

6.8 Strömung bei 106 % der Sättigungsbeladung mit statischem Mischer 117

6.9 Strömung bei 106 % der Sättigungsbeladung ohne statischen Mischer 117

6.10 Einfluss des Abstandes von der Düse auf die Tropfengröße für Flüssigkaffee mit und ohne Kohlendioxid-Vorsättigung 124

6.11 Tropfengrößenverteilung bei der Versprühung von Wasser mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung; Abstand 20 mm 126

6.12 Tropfengrößenverteilung bei der Versprühung von Wasser mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung; Abstand 40 mm 126

6.13 Tropfengrößenverteilung bei der Versprühung von Flüssigkaffee mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung; Abstand 20 mm 127

6.14 Tropfengrößenverteilung bei der Versprühung von Flüssigkaffee mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung; Abstand 40 mm 127

6.15 Tropfengrößenverteilung bei der Versprühung von Flüssigkaffee mit und ohne Kohlendioxidvorsättigung; Abstand 80 mm 128

6.16 Turbulenzen unter Einwirkung von aus Flüssigkaffee ausgasenem Kohlendioxid 130

6.17 Zerwellen eines Flüssigkaffeestrahls unter Einwirkung von ausgasenem Kohlendioxid 131

6.18 Spray von 58,8 %-igem Flüssigkaffee bei 7,5 MPa mit steigender CO_2-Beladung 134

6.19 Spray von 58,8 %-igem Flüssigkaffee bei 10,0 MPa mit steigender CO_2-Beladung 134

6.20 Spray von 58,8 %-igem Flüssigkaffee bei 15,0 MPa mit steigender CO_2-Beladung 135

6.21 Spray von 58,8 %-igem Flüssigkaffee bei 20,0 MPa mit steigender CO_2-Beladung 135

6.22 Spray von 65,6 %-igem und 66,8 %-igem Flüssigkaffee 136

6.23 Vorversuche zur Ermittlung des optimalen Pressdrucks 141

6.24 Pressausbeute von Rapssaat mit und ohne Gasunterstützung, Teilausbeuten bei einstufiger Pressung 144

6.25 Pressausbeute als Funktion der Einwirkzeit von Kohlendioxid, Probenmenge 500 g 147

6.26 Pressausbeute als Funktion der Kohlendioxidmenge und Kontaktzeit 148

6.27 Typischer Druckverlauf nach dem modifizierten Versuchsschema 151

6.28 Ölausbeute in Abhängigkeit von der Probenmenge bzw. Festbetthöhe 151

6.29 Pressausbeute als Funktion der Einwirkzeit von Kohlendioxid, Probenmenge 250 g 153

6.30 Druckverläufe im vierstufigen Pressversuch an Raps und flockierter Soja 155

6.31 Ablauf einer vierstufigen Pressung mit Gaszugabe nach der dritten Pressstufe 157

6.32 Pressausbeute als Funktion der Einwirkzeit von Kohlendioxid, Probenmenge 100 g 158

6.33 Pressausbeute als Funktion der Einwirkzeit von Kohlendioxid bei vierstufiger Pressung, Probenmenge 250 g 158

6.34 Vergleich der Verdrängung durch Kohlendioxid und Stickstoff 162

6.35 Modellkapillare nach Gasdurchbruch: Öl an den Porenwandungen wird durch den Gasstrom mitgeschleppt 163

7.1 Marge bei der Fertigpressung im Vergleich zur Hexanextraktion 170

7.2 Anteilige Kosten und Erlöse bei der Fertigpressung bezogen auf das Produkt, Beispielrechnung für einen Restfettgehalt von 6,8 % 171

7.3 Anteilige Kosten und Erlöse bei der Vorpressung/Hexanextraktion bezogen auf das Produkt 171

7.4 Vergleich Fertigpresse - GAP 172

Tabellenverzeichnis

2.1 Anwendungsbereiche der Gleichungen für den Zweiphasenmultiplikator R und der relevante Wertebereich für das System Flüssigkaffee-CO_2 16

2.2 Temperaturabsenkung bei unterschiedlichen Gasgehalten für ein Flüssigkaffee-CO_2-Gemisch bei 80 °C und 10 MPa 26

2.3 Maximale Temperaturabsenkung durch Expansion bei unterschiedlichen Gasgehalten für ein Flüssigkaffee-CO_2-Gemisch bei 80 °C 26

3.1 Geschätzte Temperaturerniedrigung durch den JOULE-THOMSON-Effekt 60

4.1 Stoffdaten von Kohlendioxid nach [41] 69

4.2 Stoffdaten von Stickstoff nach [41] 69

4.3 Zusammensetzung von Kaffeeextrakt nach [143] 70

4.4 Geometrische Spezifikationen der verwendeten Kapillaren 80

4.5 Angepasste Parameter für die Darstellung der Abhängigkeit der Viskosität vom Trockensubstanzgehalt nach KRIEGER und DOUGHERTY 86

5.1 Herstellerspezifikationen der verwendeten SK-Düsen für Wasser bei 21 °C 101

5.2 Test verschiedener Düsenkombinationen mit Flüssigkaffee (30 °C, 25 % TS) 102

6.1 Versuchsbedingungen bei der Untersuchung der Effizienz der Einlösestrecke 112

6.2 Versuchsbedingungen für die Untersuchung des Einlöseverhaltens von Kohlendioxid in Wasser und die Auswirkungen auf das Sprühbild 112

6.3 Verringerung des Sprühwinkels bei zunehmendem Kohlendioxidanteil bei der Versprühung von Flüssigkaffee 114

6.4 Untersuchung der Strömungsform von Wasser-CO_2 unterschiedlicher Zusammensetzung bei 10 MPa, 60 °C 118

6.5 Ergebnisse der Druckverlustmessungen für das System Flüssigkaffee - Kohlendioxid bei 40 °C und einem Trockensubstanzgehalt von 59 % 119

6.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Tropfengrößenanalyse für Wasser und Flüssigkaffee 123

6.7 Beispielrechnungen zur Möglichkeit der Versprühung nach VON OHNESORGE im Labormaßstab 129

6.8 Betriebsbedingungen für die Versuche mit Flüssigkaffee 133

6.9 Einfluss der Dauer der Relaxationsphase 142

6.10 Mittlere Restölgehalte und Ausbeuten der Pressversuche mit Rapssaat 143

6.11 Pressversuch mit vorgepresster Rapssaat (Anfangsölgehalt 23 %) 145

6.12 Pressversuche mit Soja mit einem Anfangsölgehalt von 24 % 145

6.13 Analyse des Restölgehalts der einzelnen Presskuchenschichten 149

6.14 Prinzipieller Ablauf der vierstufigen Pressversuche 154

6.15 Ausbeute und Restölgehalt bei 4-stufiger Pressung von Raps mit und ohne GU 156

6.16 Ausbeute und Restölgehalt bei 4-stufiger Pressung von flockierter Soja mit und ohne GU 156

6.17 Vergleich der eingesetzten Kohlendioxidmengen der verschiedenen Versuchsreihen zur vierstufigen Pressung von Raps 159

6.18 Kontaktwinkelmessungen Öl - verdichtete Rapsschüttung 164

7.1 Angenommene Daten für eine vergleichende Kostenrechnung 169

Lebenslauf

Susanna Katharina Voges
geboren am 21/02/1978 in Rotenburg (Wümme), ledig

1984 - 1990	Grundschule und Orientierungsstufe in Sittensen
1990 - 1997	St-Viti-Gymnasium Zeven, Abitur
10/1997 - 09/2002	Studium der Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH)
09/2000 - 03/2001	Studienaufenthalt an der École des Mines de St-Étienne (EMSE), Frankreich
04/2002 - 09/2002	Diplomarbeit am Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Wärme- und Stofftransport (TUHH) zum Thema „Mathematische Modellierung des Röstvorgangs in Kaffeebohnen“
10/2002	Abschluss als Diplom-Ingenieurin der Verfahrenstechnik
11/02 - 07/07	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Wärme- und Stofftransport (TUHH) bei Prof. Dr.-Ing. R. Eggers Bearbeitung verschiedener Forschungsprojekte: Kontinuierliche HD-Extraktion von Feststoffen, gasunterstützte Ölsaatpressung, Inertgaszudosierung bei der Sprühtrocknung, Temperaturfeldmodellierung
seit 11/07	Mitarbeiterin der BASF in Ludwigshafen am Rhein, Verfahrenstechnische Entwicklung - Gaswäsche