

# Prozessoptimierung der überkritischen Trocknung von Proteinaerogelen und deren Anwendung im Lebensmittelbereich

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

genehmigte Dissertation

von  
Ilka Selmer

aus  
Flensburg

2020

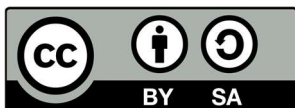
1. Gutachterin:	Prof. Dr.-Ing. Irina Smirnova
2. Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kulozik
Prüfungsausschussvorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Georg Fieg
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Juni 2020

Persistent Identifier: <https://doi.org/10.15480/882.3262>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8748-8357>

### ***Lizenz***

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Das Werk steht unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung-Share Alike 4.0 International (CC BY-SA 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode.de>). Ausgenommen von der oben genannten Lizenz sind Teile, Abbildungen und sonstiges Drittmaterial, wenn anders gekennzeichnet.



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Hamburg (TUHH) vom Januar 2014 bis Januar 2018 unter der Leitung meiner Doktormutter Frau Prof. Dr.-Ing. Irina Smirnova. Ihr gilt mein besonderer Dank für die hervorragende fachliche Betreuung. Ihr Optimismus, ihr positiver Tatendrang und ihr herzliches Wesen ließen mich immer wieder staunen und dienten mir stets als Vorbild.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kulozik danke ich für die Begutachtung der Arbeit sowie für die sehr gute und angenehme Zusammenarbeit und Unterstützung im gemeinsamen AiF/FEI-Projekt. Für die Übernahme des Vorsitz des Prüfungsausschusses gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Georg Fieg.

Herr Jun.-Prof. Dr. Pavel Gurikov hatte als Gruppenleiter stets ein offenes Ohr und einen guten fachlichen Rat für mich parat. Mein Dank gilt ihm für seine positive Unterstützung in jeglicher Hinsicht.

Allen voran Christian Kleemann und Monika Goslinska sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Heinrich, Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Bräuer, Herrn Dr. Patricio Farrell, Frau Prof. Dr. Kirsi S. Mikkonen, Frau Dr. Mari Lehtonen, Herrn Dr.-Ing. Jaypee Quiño, den Mitarbeitern des Zentrallabors und der Forschungswerkstätten der TUHH danke ich für die gute Zusammenarbeit in unseren gemeinsamen Projekten. Außerdem danke ich Frau Dr. Nadja Siegert von der Firma Fresenius Kabi für das Zurverfügungstellen des Fischöls.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich den Mitarbeitern des Instituts der Thermischen Verfahrenstechnik und insbesondere den Mitgliedern der Aerogelgruppe für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre, die große Offenheit und die gute Zusammenarbeit aussprechen. Ich erinnere mich immer wieder gern an diese Zeit zurück. Ein ebenso großer Dank gilt den von mir betreuten Studenten und studentischen Mitarbeitern. Ihr außerordentliches Engagement legte die Datengrundlage für diese Arbeit.

Meiner Freundin Julia und meiner Schwester Kerstin danke ich für die Korrektur der Rechtschreibung. Und nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Freunden, meiner Familie und meinem Freund Lukas für ihre bedingungslose Unterstützung, Zuversicht und Geduld.



## Kurzfassung

In dieser Arbeit werden zwei Ziele verfolgt. Zum einen sollen Proteinaerogele für Lebensmittelanwendungen entwickelt werden. Zum anderen soll die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung als wichtiger Prozessschritt der Aerogelherstellung optimiert werden.

Aerogele auf Proteinbasis waren bislang wenig erforscht, eignen sich jedoch als mechanisch stabile Trägermatrizen mit hohen inneren Oberflächen für den Einsatz in Lebensmittelsystemen: Mittels hitzeinduzierter Gelbildung von wässrigen oder ethanolischen Proteinlösungen, dem Lösungsmittelaustausch und der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung konnten entsprechende Aerogelstrukturen aus Erbsen-, Soja- und Molkenproteinisolat sowie Eiweißproteinen erfolgreich entwickelt werden. Die Herstellung in Form von Mikropartikeln bildete die Grundlage für ein variables Trägersystem, das in andere Lebensmittelsysteme integriert werden kann. Als Anwendungsbeispiel diente die Beladung der Aerogelmatrizen mit  $\omega$ -3-fettsäurereichem Fischöl: Ein stabiles Produkt mit relevanten Fischölbeladungen (0,74 g Fischöl/g Aerogel) konnte erfolgreich mittels überkritischer CO<sub>2</sub>-Imprägnierung realisiert werden, während die Rieselfähigkeit der Partikel und die Fischölzusammensetzung erhalten blieb.

Die Entwicklung eines prädiktiven Stofftransportmodells ermöglichte eine systematische Prozessoptimierung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung, dem kostenintensivsten Prozessschritt der Aerogelherstellung: Einzelne Mikrogelpartikel ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) können theoretisch in wenigen Sekunden getrocknet werden, was hohe Durchsätze ermöglicht. Mit dem Ziel reale Trocknungszeiten nahe der minimalen Trocknungsdauer eines Einzelgels zu erreichen, erfolgte die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Stofftransportmechanismus für die Trocknung von Gelpartikeln im Festbett. Die Entwicklung einer dimensionslosen Kennzahl ermöglichte ein universelles Vorgehen für die Analyse und rationale Auswahl der Prozessparameter (schnelle überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung bei geringem CO<sub>2</sub>-Verbrauch). Der Vergleich zwischen Trocknungsberechnung und -experiment von Gelpartikeln im Festbett zeigte, dass das Modell Änderungen der Stofftransportlimitierung gut vorhersagt, welches die Basis der durchgeführten Trocknungsoptimierung ist. Das Modell wurde erfolgreich um die während des Druckaufbaus stattfindenden Stofftransportprozesse erweitert, wodurch zukünftig die Kompressionskapazitäten und somit die Kosten für den industriellen CO<sub>2</sub>-Trocknungsprozess zusätzlich minimiert werden können.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie und Stand der Technik</b> .....	<b>3</b>
2.1	Aerogelherstellung.....	3
2.2	Herstellung proteinbasierter Hydrogele und Aerogele.....	6
2.3	Organische Aerogele als Trägermatrizen in Lebensmittelsystemen.....	11
2.4	Überkritische Trocknung mit CO <sub>2</sub> .....	18
2.5	Eigenschaften von Ethanol und CO <sub>2</sub> als Reinstoffe und als Gemisch unter erhöhten Drücken .....	25
2.6	Stofftransport in porösen Medien.....	36
2.7	Stofftransport im Festbett.....	38
2.8	Stofftransport während des Druckaufbaus zur überkritischen Trocknung (“Solvent spillage”) .....	40
<b>3</b>	<b>Ziele der Arbeit</b> .....	<b>43</b>
<b>4</b>	<b>Materialien und experimentelle Methoden</b> .....	<b>45</b>
4.1	Materialien & Chemikalien .....	45
4.2	Gelbildung .....	46
4.3	Lösungsmittelaustausch .....	48
4.4	Überkritische Trocknung .....	49
4.5	Charakterisierung der Aerogele .....	52
4.6	Beladung der Aerogelpartikel.....	54
4.7	Charakterisierung der Beladung .....	58
<b>5</b>	<b>Modellierung der überkritischen Trocknung</b> .....	<b>63</b>
5.1	Innerer Stofftransport im Gelkörper .....	65
5.2	Stofftransport durch die Grenzschicht.....	66
5.3	Äußerer Stofftransport im Autoklav .....	68
5.4	Anfangs- und Randbedingungen .....	70
5.5	Physikalische Eigenschaften .....	72
5.6	Numerische Methoden .....	80

---

5.7 Erweiterung: Stofftransport während des Druckaufbaus (“Solvent spillage”)	81
<b>6 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>85</b>
6.1 Experimentelle Untersuchung der Herstellung proteinbasierter Aerogele	85
6.2 Experimentelle Untersuchung der proteinbasierten Mikroaerogelpartikel als Trägermatrizen in Lebensmitteln	96
6.3 Theoretische und experimentelle Untersuchung der überkritischen CO <sub>2</sub> -Trocknung	118
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>163</b>
<b>8 Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>
<b>9 Abbildungsverzeichnis</b>	<b>183</b>
<b>10 Tabellenverzeichnis</b>	<b>201</b>
<b>11 Symbolverzeichnis</b>	<b>205</b>
<b>12 Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>215</b>
<b>13 Anhang</b>	<b>219</b>
13.1 2D-Stofftransportmodell für einen Gelzylinder: Herleitung des durch Dichteänderungen der CO <sub>2</sub> -Ethanol-Mischung induzierten Volumenstroms innerhalb der Gelmatrix	219
13.2 Qualität der verwendeten Korrelationen zur Beschreibung der Stoffeigenschaften	221
13.3 Berechnung des VLEs der Mischung aus CO <sub>2</sub> und Ethanol	224
13.4 Numerische Methoden	226
13.5 Numerische Fehleranalyse	238
13.6 Gelbildung in wässriger Lösung	253
13.7 Gelbildung in Wasser-Ethanol-Gemischen	264
13.8 Beladung der Aerogelpartikel mit Fischöl durch Adsorption aus überkritischem CO <sub>2</sub>	266

# 1 Einleitung

Aerogele sind hochporöse trockene Feststoffe mit hoher spezifischer Oberfläche und geringer Dichte, die sich für vielfältige Anwendungen [1–10], z. B. auch für Lebensmittelsysteme [10,11], eignen.

Zwei wichtige Ziele der Lebensmittelindustrie sind die Reduzierung der Energiedichte von Lebensmitteln und die Versorgung der Verbraucher mit essentiellen, aber meist sensiblen oder sensorisch störenden Wertstoffen [12,13]. Durch Zugabe hochporöser Aerogele geringer Dichte in bestehende oder neue Lebensmittelsysteme kann die Energiedichte gesenkt werden [11]. Die Stabilität und damit der Schutz vor Zersetzung essentieller sensibler Wertstoffe kann durch eine (Mikro-)Verkapselung mit anschließender Zugabe ins gewünschte Lebensmittelsystem wesentlich erhöht werden [14]. Hierbei wird der sensible Wertstoff auf eine offenporige poröse Trägermatrix mit hoher spezifischer innerer Oberfläche aufgebracht. Anschließend wird die Trägermatrix beschichtet [15], sodass der Inhaltsstoff vor Sauerstoff, Feuchtigkeit oder extremen pH-Werten (z. B. in Phasen der menschlichen Verdauung) geschützt ist und unangenehme Gerüche des Inhaltsstoffes maskiert werden.

Voraussetzung für den Einsatz von Aerogelen in Lebensmittelsystemen sind die Verwendung lebensmittelechter und/oder lebensmittelzugelassener Roh- und Hilfsstoffe in der Herstellung, eine große spezifische Oberfläche, eine hohe Porosität, eine hinreichende mechanische Stabilität [11], eine einfache Handhabung [14] und Portionierbarkeit für einen breiten späteren Anwendungsbereich und nicht zuletzt eine kostengünstige Produktion [11]. Aus Proteinen hergestellte Aerogele sind bisher wenig erforscht, jedoch vielversprechend für den Einsatz in Lebensmittelsystemen [15]: Proteine weisen gute Gelbildungseigenschaften auf, welches die Grundvoraussetzung für die Aerogelherstellung ist. Als mögliche Anwendungsfälle werden in dieser Arbeit die Beladung der resultierenden Proteinaerogel-Partikel mit  $\omega$ -3-fettsäurereichem Fischöl oder Ascorbinsäure (Vitamin C) untersucht.

Während der Herstellung von Aerogelen gilt insbesondere der Prozessschritt der Trocknung mit überkritischem CO<sub>2</sub> als teuer, da dieser bei erhöhten Drücken und Temperaturen stattfindet [16–18]. In dieser Arbeit soll deshalb zusätzlich der Fokus auf der Optimierung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung liegen. Aerogele sollen hierbei auch in Form von

Partikeln betrachtet werden, da Partikel eine gute Handhabbarkeit aufweisen [14], generell in kurzer Prozesszeit trocknen [19] und verhältnismäßig einfach in bestehende Lebensmittelsysteme integrierbar sind.

## 2 Theorie und Stand der Technik

### 2.1 Aerogelherstellung

Aerogele sind leichte, mesoporöse, offenporige Feststoffe mit hoher innerer Oberfläche. Sie werden im klassischen Sinne mit Hilfe der Sol-Gel-Technologie hergestellt, bei der die flüssige Phase des Gels durch eine Gasphase ersetzt wird. Eine spezielle Trocknungstechnik ermöglicht hierbei, dass die äußere Gelform und die innere Gelstruktur während der Trocknung erhalten bleiben [9,10].

Bei der Verwendung von Biopolymeren als Ausgangsstoffe wird das entsprechende Biopolymer entweder in molekularer Form oder in Form nanoskaliger Strukturen (z. B. Fasern) meist in wässriger Umgebung dispergiert, anschließend geliert und getrocknet (Abb. 2.1). Die Gelbildung kann dabei durch unterschiedliche physikalische Wechselwirkungen, chemische Vernetzungen oder Strahlung induziert werden [10]. Die Trocknungsmöglichkeiten bestehen aus der Verdunstungstrocknung bei Umgebungsbedingungen, der Gefriertrocknung oder der überkritischen Trocknung [20]. Die zugehörigen Begriffe des resultierenden trockenen Gels (Xerogel, Cryogel und Aerogel) werden in dieser Arbeit entsprechend ihrer Trocknungsart (siehe Abb. 2.1) verwendet.

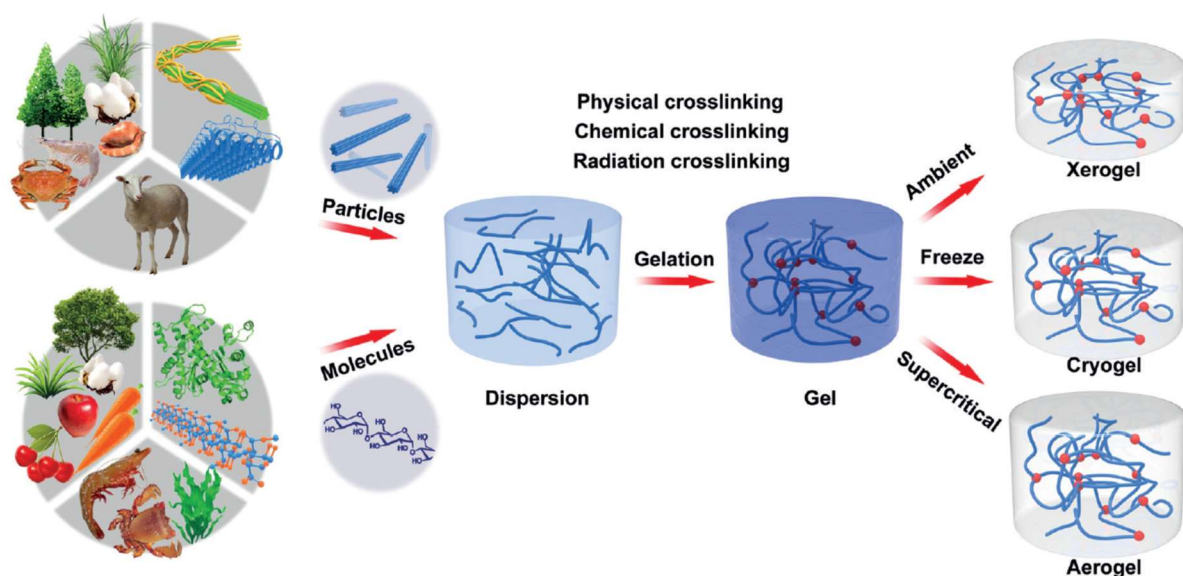
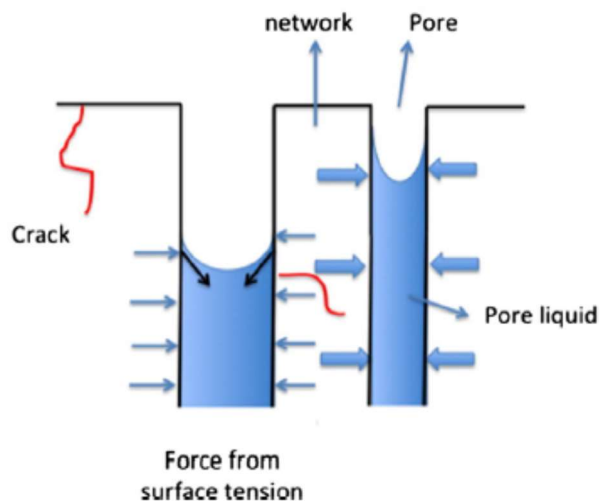


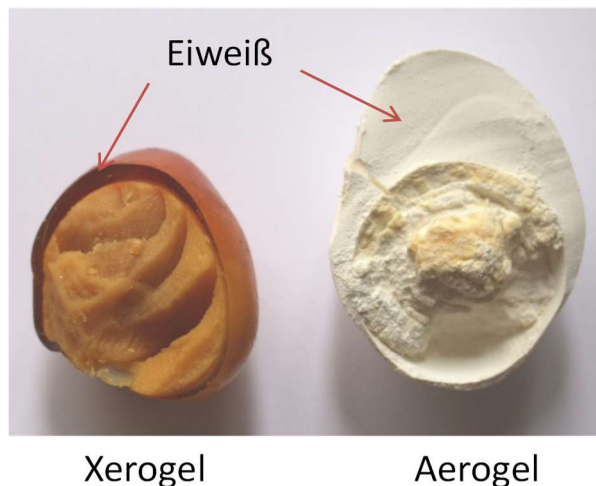
Abb. 2.1: Schematischer Herstellungsweg biopolymerbasierter Aerogele. Nachdruck aus [10] mit Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2018 Wiley.

Der Nachteil der Verdunstungstrocknung ist, dass auf Grund einer Phasengrenzfläche zwischen flüssiger Phase im Gel und eindringender Gasphase Kapillarkräfte auf die mesoporöse Netzwerkstruktur einwirken (Abb. 2.2). Diesen Kräften können nur sehr wenige, sehr stabile Strukturen standhalten, sodass die Gelstruktur meist zerstört wird [9,20]. Während der Gefriertrocknung bilden sich in den Poren des Netzwerks Eiskristalle, die einen Teil der Poren zerstören. Es bildet sich ein makroporöses Cryogel. Die überkritische Trocknung vermeidet das Auftreten einer Phasengrenze im Porennetzwerk und kann somit die Gelstruktur am besten erhalten. Wasserenthaltende Gele (Hydrogele) werden vor der überkritischen Trocknung einem Lösungsmittelaustausch von Wasser zu einem organischen Lösungsmittel, meist Ethanol (Alkogel), unterzogen [20]. Die direkte überkritische Trocknung unter Verwendung des entflammaren, organischen Lösungsmittels ist auf Grund hoher kritischer Temperaturen risikoreich. Die Trocknung mit überkritischem CO<sub>2</sub> ist im Vergleich sicherer, da CO<sub>2</sub> eine geringere kritische Temperatur aufweist [21], nicht brennbar und bei moderaten Drücken und Temperaturen mit vielen organischen Lösungsmitteln mischbar ist. Hierdurch werden für diesen Prozess nur geringe Mengen organischer Lösungsmittel benötigt [17,22]. Der Fokus dieser Arbeit liegt somit auf der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung.

Ein einfaches Beispiel für ein Hydrogel stellt das Eiweiß eines hartgekochten Eies dar, das aus einem festen Proteinnetzwerk (ca. 10 Gew.-%) und Wasser (ca. 90 Gew.-%) besteht. Abb. 2.3 zeigt das entsprechend bei Umgebungsbedingungen getrocknete Ei (Xerogel) sowie das entsprechend mit überkritischem CO<sub>2</sub> getrocknete Ei (Aerogel). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Struktur während der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung erhalten bleibt und im Fall der Verdunstungstrocknung kollabiert.

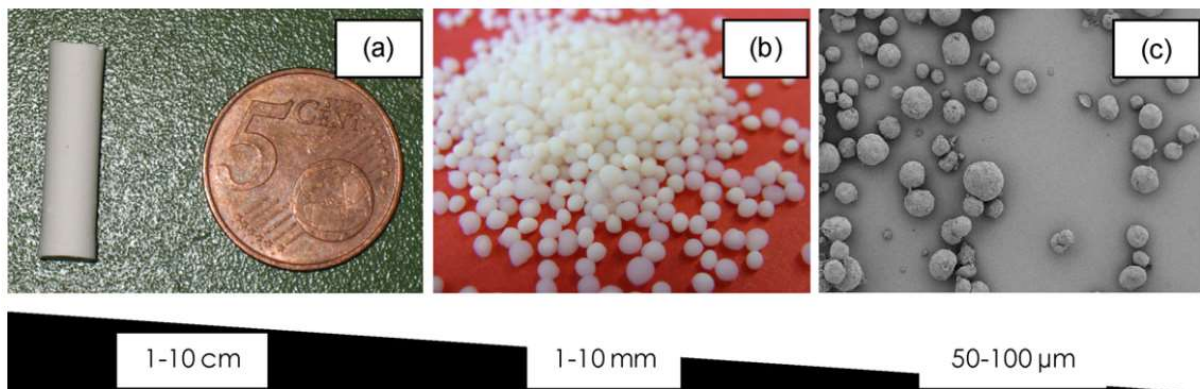


**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung der Wirkung der Kapillarkräfte auf die Poren eines Hydrogels bei der Verdunstungstrocknung. Nachdruck aus [9] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2016 Elsevier.



**Abb. 2.3:** Getrocknete hartgekochte Eier: Xerogel durch Verdunstungstrocknung, Aerogel durch überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung.

Aerogele können in verschiedenen äußeren Formen hergestellt werden, bestimmend ist die Erstarrungsform während der Gelbildung (Abb. 2.4). Neben monolithischen Aerogelen ist es mit Hilfe der Emulsions-Gelbildung möglich, Aerogele in Form von sphärischen Mikropartikeln zu erhalten [23–29].



**Abb. 2.4:** Calcium-Alginat-Aerogele in verschiedenen äußeren Formen: (a) Monolith, (b) Perlen/Kügelchen und (c) Mikropartikel. Nachdruck aus [30] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2011 Elsevier.

Gelkugeln im Millimeterbereich können mittels Tropfen-Gelbildung [28,31–34] ebenfalls im Pilot-Maßstab (z. B. mit einem Jet-Cutter) hergestellt werden [35,36]. In beiden Methoden wird zunächst das Sol in Tropfenform dispers in einer zweiten flüssigen Phase verteilt. Anschließend wird die Gelbildung induziert und die gebildeten Gelkugeln werden von der zweiten Phase abgetrennt.

Heutzutage sind bereits die ersten Aerogele für industrielle Anwendungen auf dem Markt, insbesondere als Wärmedämmmaterialien [7]. Somit wurde die Aerogelproduktion im Pilot- bzw. Industriemaßstab bereits realisiert. Jedoch fehlt noch immer - auch wenn die Herstellung von Aerogelen im Labormaßstab vielfach untersucht wurde - ein tiefergehendes Verständnis für den entscheidenden Prozessschritt, die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung.

## **2.2 Herstellung proteinbasierter Hydrogele und Aerogele**

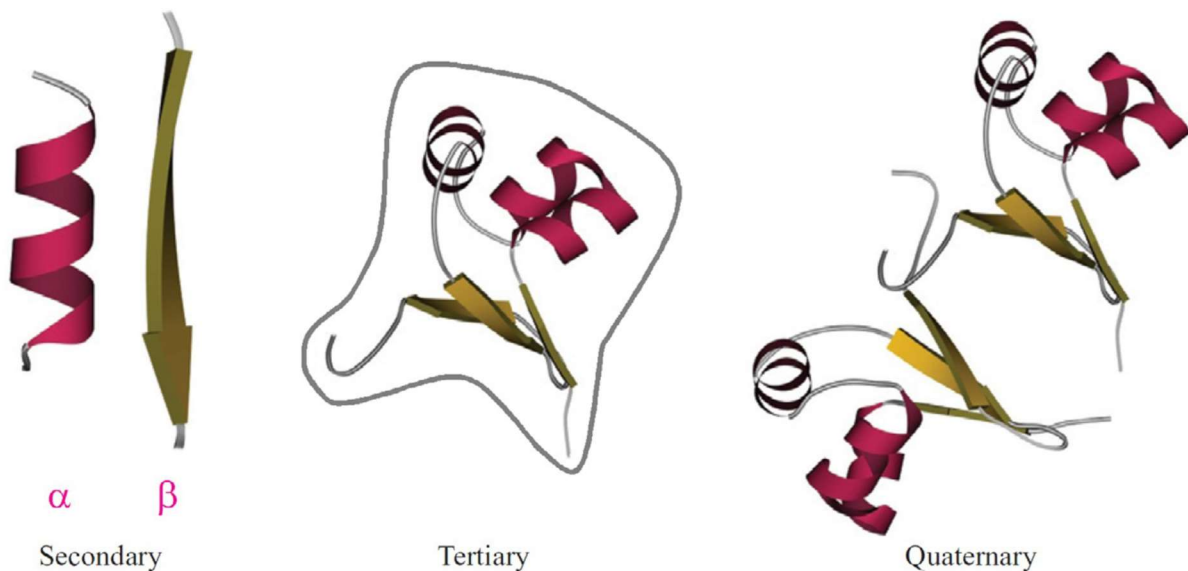
### **2.2.1 Proteinstruktur**

Proteine bestehen grundsätzlich aus Aminosäuren, die durch Säureamidbindungen verkettet sind. Die sich ergebende Aminosäuresequenz des Proteins wird als Primärstruktur bezeichnet, die Konformation als Sekundär- bzw. Tertiärstruktur (vgl. Abb. 2.5). Die Sekundärstruktur beschreibt reguläre Strukturelemente (z. B.  $\alpha$ -Helix und  $\beta$ -Faltblattstrukturen), die sich aus der Anordnung der Peptidkette ergeben und durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Die Tertiärstruktur gibt Auskunft über die Reihenfolge und Anordnung der Strukturelemente (Sekundärstrukturen) [37,38]. Fibrilläre Proteine bestehen aus einer einzigen regulären Struktur. Globuläre Proteine weisen reguläre und irreguläre Strukturelemente auf, die sich in eine dichte Packung mit möglichst vielen intramolekularen, nichtkovalenten Bindungen (hydrophobe und Wasserstoffbrückenbindungen sowie elektrostatische Wechselwirkungen) falten. Zusätzlich können kovalente Disulfidbrückenbindungen zwischen zwei Cysteinresten ausgebildet werden, die die Tertiärstruktur deutlich stabilisieren. Durch die Faltung befinden sich unpolare Gruppen meist im Innern des globulären Proteins [37]. Quartärstrukturen werden ausgebildet, wenn sich Proteine in Molekülaggregaten zusammenfinden, die bestimmte symmetrische Geometrien aufweisen (vgl. Abb. 2.5) [37,38].

Die räumliche Anordnung der Proteine (Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur) kann sich partiell oder vollständig, reversibel oder irreversibel ändern. Der als Denaturierung bezeichnete Prozess wird induziert, wenn Wasserstoffbrücken-, Disulfid-, hydrophobe oder Ionenbindungen gelöst und intra- oder intermolekular neu geknüpft werden, z. B. durch Temperaturänderungen, pH-Wert-Änderungen, Zugabe von organischen Lösungsmitteln oder Salzen oder durch die Einwirkung von Scherkräften [37].

Proteine besitzen verschiedene dissoziierbare Gruppen, die positiv oder negativ geladen vorliegen können. Eine wichtige Kenngröße in diesem Zusammenhang ist der isoelektrische Punkt (IEP). Er bezeichnet den pH-Wert, an welchem die Nettoladung (Summe aller Ladungen) eines Proteins gleich null ist. Er ist proteinspezifisch [37].

Primary ...-Gly-Val-Tyr-Gln-Ser-Ala-Ile-Asn-...



**Abb. 2.5:** Level der Proteinstruktur eines globulären Proteins: Primärstruktur (Aminosäuresequenz), regelmäßige Sekundärstrukturen ( $\alpha$ -Helix,  $\beta$ -Faltblattstruktur), Tertiärstruktur (die graue Kontur zeigt die Oberfläche des gefalteten Proteinmoleküls), Quartärstruktur (hier als Dimer dargestellt). Nachdruck aus [38] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2016 Elsevier.

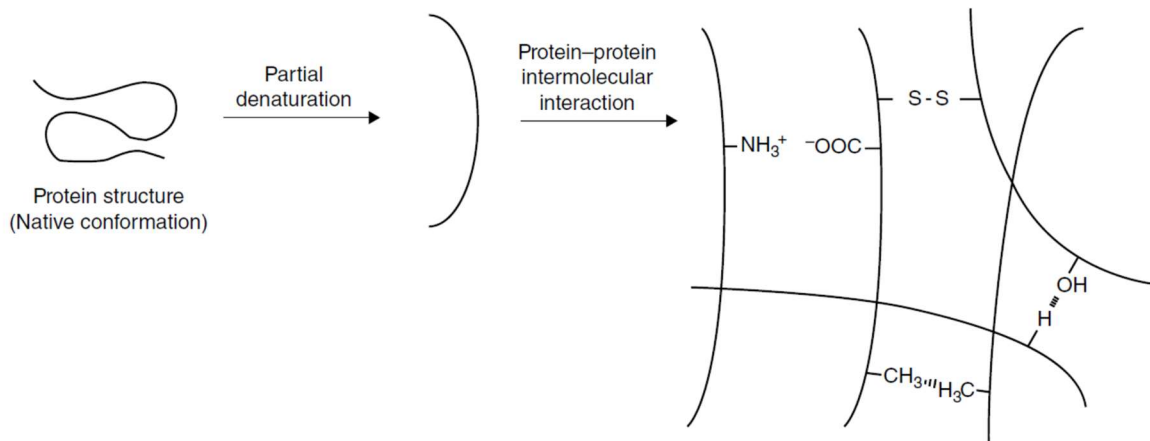
## 2.2.2 Proteinbasierte Hydrogele

Eine Funktion, die Proteine aufweisen, ist die Fähigkeit zur Gelbildung, die meist in wässriger Umgebung stattfindet.

Fibrilläre Proteine (Faserproteine) bilden wie viele Polysaccharide sogenannte polymere Netzwerke, die transparente, thermoreversible Gele darstellen und bei geringen Konzentrationen (ca. 1 Gew.-%) gebildet werden können. Die Gelbildung wird durch pH-Wert-Änderungen, Zugabe bestimmter Ionen oder Erhitzen bzw. Abkühlen induziert. Dabei werden vorwiegend neue intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gebildet.

Globuläre Proteine bilden Gele als sogenannte aggregierte Dispersionen. Ein Beispiel hierfür ist die hitzeinduzierte Gelbildung [37]. Durch Wärmeeintrag werden hierbei zunächst die bestehenden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen. Es kommt zur Auffaltung der globulären Proteine und der Exposition hydrophober Gruppen aus dem Innern des Moleküls (Denaturierung) [39,40]. Im zweiten Schritt ordnen sich die entfalteten Proteinmoleküle auf Grund bestehender hydrophober und elektrostatischer Wechselwirkungen neu an. Intermolekulare Disulfidbindungen stärken das entstandene

Proteinnetzwerk zusätzlich. Ein thermoirreversibles Gel hat sich gebildet. Im dritten Schritt wird das geformte Gel auf Umgebungstemperatur abgekühlt, wobei sich neue Wasserstoffbrückenbindungen bilden, die das Proteinnetzwerk versteifen [37,39–41] (vgl. Abb. 2.6). Die entstandene Gelstruktur lässt sich durch vorherige Einstellung des pH-Werts und/oder der Zugabe von Salzen beeinflussen bzw. einstellen [37,42,43]. Für diese Art der Gelbildung sind hohe Proteinkonzentrationen notwendig (ca. 5-10 Gew.-%) [37]. Proteinbasierte Hydrogele dienen als Aerogel-Vorstufe (siehe auch Kapitel 2.1).



**Abb. 2.6:** Schematische Abbildung der Proteingelbildung. Nicht gezeigt ist, dass die Gelstruktur zusätzlich beeinflusst/stabilisiert wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Proteinstämmen und Wassermolekülen der Lösung. Nachdruck aus [44] mit Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2014 Wiley.

### 2.2.3 Proteinbasierte Aerogele

Die Herstellung von Aerogelen, die mit Hilfe der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung und ausschließlich aus Proteinen und nicht in Form von Hybriden hergestellt wurden, beschränkt sich bisher auf wenige Arbeiten [6,10]: Als erster zeigte KISTLER vor knapp 90 Jahren, dass es möglich ist aus Proteinen Aerogele herzustellen. Er verwendete hierfür **Eiklar**, das hitzeinduziert geliert wurde, und **Gelatine** [45,46]. Im Folgenden wird nach Art der gebildeten Gelstruktur unterschieden in proteinbasierte Aerogele aus polymeren Netzwerken oder aus aggregierten Dispersionen.

#### Proteinbasierte Aerogele aus polymeren Netzwerken

Aerogele aus fibrillärer Gelatine in Form von Mikrogelpartikeln wurden von PANINHO ET AL. mittels Emulsions-Gelbildungsmethode, Lösungsmittelaustausch von Wasser zu Ethylacetat und anschließender überkritischer CO<sub>2</sub>-Trocknung hergestellt (siehe auch Abschnitt 2.1). Eine wässrige Gelatine-Lösung (10 Gew.-%) wurde dabei auf 60 °C erhitzt und für die Gelbildung anschließend gekühlt. Eine zusätzliche Vernetzung des polymeren

Netzwerkes wurde durch Zugabe von 0,8 M-Vanillin-Lösung in Aceton induziert. Die getrockneten Mikrogelpartikel wiesen BET-Oberflächen (Brunauer-Emmett-Teller) von bis zu 300 m<sup>2</sup>/g auf [27].

Die Herstellung von Aerogelen aus dem fibrillären **Seidenfibroin** kann durch CO<sub>2</sub>-induzierte [47–49] oder salzinduzierte [48] Gelbildung einer wässrigen Seidenfibroin-Lösung mit anschließender Auswaschung des Salzes, Lösungsmittelaustausch und überkritischer CO<sub>2</sub>-Trocknung erfolgen. Die salzinduzierte Gelbildung führte zu größeren Poren im Vergleich zur CO<sub>2</sub>-induzierten Gelbildung, welche zu Aerogelen mit BET-Oberflächen von 260 bis 430 m<sup>2</sup>/g führte [48,49].

Zu den Aerogelen aus polymeren Netzwerken können sicherlich auch die Aerogele aus nicht-nativen Amyloid-Fibrillen [50–54], Fasern im Nanometerbereich (Durchmesser < 10 nm, Länge bis zu 10 µm) [55], gezählt werden. Diese Fasern bestehen aus gestapelten β-Faltblattstrukturen, die entweder aus entsprechenden Peptiden [50] oder aus denaturierten hydrolysierten Proteinmonomeren gebildet werden können und durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Ein Beispiel sind Amyloid-Fibrillen aus dem eigentlich globulären und damit nicht-amyloiden Milchprotein β-Lactoglobulin, die sich bei pH < 3 und T > 75 °C bilden [55]. Die Zugabe von NaCl oder CaCl<sub>2</sub> induziert auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen bereits bei geringen Amyloid-Fibrillen-Konzentrationen (0,5 bis 4 Gew.-%) in wässriger Lösung eine physikalische Gelbildung [51,52]. Nach dem Lösungsmittelaustausch und der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung weisen die entsprechenden Aerogele BET-Oberflächen von ca. 300 m<sup>2</sup>/g [53], hohe Porositäten und sehr geringe Dichten (1,7 bis 29,6 mg/cm<sup>3</sup>) [51] auf. Amyloid-Fibrillen wurden als fehlgefaltete Proteine im Zusammenhang mit Alzheimer und Parkinson entdeckt, weshalb für mögliche Lebensmittelanwendungen [52] umfangreiche Studien zur Verträglichkeit durchgeführt werden sollten [55].

Aerogele können auch aus Fibrillen hergestellt werden, die aus einzelnen Aminosäuren aufgebaut sind [56,57]. Allerdings konnten hierbei bisher nur BET-Oberflächen von ca. 90 m<sup>2</sup>/g erzielt werden [57].

### **Proteinbasierte Aerogele aus aggregierten Dispersionen**

Monolithische Aerogele aus der Milchproteinfraktion **Molkenproteinisolat** wurden von BETZ ET AL. hergestellt, die zeigen konnten, dass der pH-Wert während der hitzeinduzierten Gelbildung einen Einfluss auf die resultierende Aerogelstruktur hat. Nahe des IEPs der

Proteine wiesen die Aerogele eine sehr geringe BET-Oberfläche auf, oberhalb oder unterhalb des IEPs konnten BET-Oberflächen  $> 300$  und bis zu  $447 \text{ m}^2/\text{g}$  erzielt werden. Außerdem konnten sie feststellen, dass die mechanische Stabilität der Aerogele bei pH-Werten  $> 6$  auf Grund der Bildung kovalenter Disulfid-Brückenbindungen zunimmt [58].

Insgesamt wird bereits aus den wenigen Studien das Potential der Proteine als Ausgangsmaterial für Aerogele deutlich. Allerdings fehlen in den Untersuchungen bislang pflanzliche Proteine als Ausgangsbasis für Aerogele in Lebensmittelanwendungen. Außerdem wäre es wünschenswert, die Herstellung der Aerogele auf Basis von Eiklar zu untersuchen, da Hühnereier zu den Grundnahrungsmitteln gehören, somit weithin akzeptiert sind und keine chemische Vernetzung zur Gelbildung von Nöten ist. Ebenfalls interessant ist die Aerogelherstellung aus enzymatisch vernetztem Natrium-Caseinat, das als Milchbestandteil ebenfalls zu unseren Grundnahrungsmitteln gehört.

#### **2.2.4 Verwendete Proteinquellen**

**Eiklar** ist hochfunktionell und in der Lebensmittelindustrie weit verbreitet [39,40,42,59,60]. Es besteht aus 90 Gew.-% Wasser und 10 Gew.-% globulären Proteinen [39], welche sich hauptsächlich aus Ovalbumin (54 %), Ovotransferrin (12 %) und Ovomucid (11 %) zusammensetzen [37,61]. Die IEPs der Eiklarproteine variieren zwischen pH 3,9 und pH 10,7 [37].

##### **Milchproteine:**

Die Milchproteinfraktion **Molkenproteinisolat** (Proteinanteil  $> 90$  %) setzt sich hauptsächlich aus den globulären Proteinen  $\beta$ -Lactoglobulin und  $\alpha$ -Lactalbumin zusammen. Die IEPs der Molkenproteine liegen zwischen pH 4,2 und pH 8,3 [37,44].

Die Milchproteinfraktion **Natrium-Caseinat** bildet ein relativ reines Casein-Produkt, das aus vier unterschiedlichen Caseinen besteht [44], die keine Tertiärstruktur aufweisen und damit auch nicht denaturierbar sind. Die IEPs der Caseine liegen zwischen pH 4,9 und pH 6,1 [37]. Eine Gelbildung ist durch enzymatische Quervernetzung möglich [62].

##### **Hülsenfrüchte:**

Die Proteine von Leguminosen (Hülsenfrüchten) werden in Globuline, Albumine und Gluteline unterteilt und weisen ein gutes Gelbildungsvermögen auf [37]. Globuline dienen als Speicherproteine und können bis zu 90 % des Proteinanteils in Leguminosen ausmachen [44].

**Sojaproteinisolat** (Proteinanteil mind. 90 %) besteht etwa zu 90 Gew.-% der Proteinfraktion aus Globulinen, die sich wiederum hauptsächlich aus  $\beta$ -Conglycinin (7 S) und Glycinin (11 S) zusammensetzen, und zu 10 Gew.-% der Proteinfraktion aus Albuminen [37,44,63]. Insbesondere Glycinin (IEP bei pH 4,85) und  $\beta$ -Conglycinin (IEP bei pH 6,4) weisen für die hitzeinduzierte Gelbildung wichtige funktionale Eigenschaften auf [44,63,64].

**Erbsenproteinisolat** (80 < Proteinanteil < 90 %) besteht hauptsächlich aus den Globulinen Vicilin (7 S) und Legumin (11 S) und nur zu einem kleinen Anteil aus Albuminen [65]. Die geringste Löslichkeit in wässriger Lösung weisen die Proteine des Erbsenproteinisolats im Bereich von pH 4 bis 6 auf. Der Mindestgehalt für eine hitzeinduzierte Gelbildung kommerziell erhältlicher Erbsenproteinisolate beträgt 14,5 Gew.-% [65].

## 2.3 Organische Aerogele als Trägermatrizen in Lebensmittelsystemen

Es wurde bereits von MIKKONEN ET AL. beschrieben, dass Aerogele aus Polysacchariden ein großes Potential für Anwendungen im Lebensmittelbereich haben, da sie sicher essbar, erneuerbar und nachhaltig bei geringen Rohstoffkosten sind [11]. Die von MIKKONEN ET AL. genannten Attribute sind generell auf proteinbasierte Aerogele übertragbar.

Organische Aerogele als Trägermatrizen wurden zunächst für Pharmazieanwendungen als möglicher bioabbaubarer Ersatz von Silica-basierten Trägermatrizen untersucht [3,8–10,30,32,49,58,66–76]: Auf der Aerogelmatrix aufgebraute Wirkstoffe sollen hierbei an einen Zielort im menschlichen Körper gebracht werden, wo je nach Anwendung entweder eine sehr schnelle oder verzögerte Freisetzung gewünscht ist. Oftmals liegen die Wirkstoffe in amorpher Form auf den Aerogelen vor und sind somit bioverfügbarer als in kristalliner Form bei alleiniger Gabe des Wirkstoffs [77]. Sowohl Polysaccharid-Aerogele in Form von Mikropartikeln [32,67–71,73] als auch monolithische Protein-Aerogele aus Molkenprotein und Seidenfibroin wurden bereits erfolgreich als Trägermatrix für die Medikamentenfreisetzung getestet [49,58,76].

Für Lebensmittelanwendungen sind insbesondere Aerogele als Trägermatrizen in Form von Mikropartikeln interessant, da diese in verschiedene Lebensmittelsysteme integriert werden können, ohne die Lebensmittelstruktur wesentlich zu ändern, und damit keine neue Akzeptanz des Konsumenten von Nöten ist.

Die Beladung der Aerogelmatrix mit einem Wirkstoff oder einer Wertkomponente ist an mehreren Stellen des Herstellungsprozesses möglich [3,9,78]: Die Zugabe der Wertkomponente erfolgt dabei je nach Affinität zum eingesetzten Lösungsmittel (Wasser, organisches Lösungsmittel, überkritisches CO<sub>2</sub>)

- a) vor der Gelbildung,
- b) während des Lösungsmittelaustausches,
- c) während der überkritischen Trocknung oder
- d) nach der überkritischen Trocknung.

Die Zugabe nach der Gelbildung (Möglichkeiten b)–d)) ist für den Lebensmittelbereich interessant, da durch eine separate Herstellung der Trägermatrix und eine anschließende Beladung dieser mit einer Wertkomponente eine variable Verkapselung erreicht werden kann. Hohe Temperaturen oder extreme pH-Werte können somit bei der Gelbildung eingestellt werden, ohne dass die empfindliche Wertkomponente davon beeinflusst wird. Als weiteren Schritt kann eine zusätzliche äußere Beschichtung aufgebracht werden, wie bereits für Silica-Aerogelpartikel in Pharmazieanwendungen gezeigt [24,79–81].

Für die Anwendung im Lebensmittelbereich wurden in den letzten Jahren bereits einige Studien zur Beladung von Aerogelen bzw. Cryogelen mit Wertkomponenten veröffentlicht, die im Folgenden kurz vorgestellt werden:

AHMADI ET AL. verkapselten Fischöl in Cryogelen [15]. Hierfür wurde ein monolithisches Gel aus Molkenprotein hergestellt und gefriergetrocknet. Anschließend erfolgte die Beladung durch Sorption einer Fischöl-Hexan-Mischung und anschließendem Verdampfen des Hexans. Im letzten Schritt wurde das fischölbeladene Cryogel mit einer wässrigen Protein-Ethanol-Lösung beschichtet und das Wasser und Ethanol verdampft. Insgesamt konnte auf Grund der geringen spezifischen Oberfläche (<5 m<sup>2</sup>/g) des Cryogels nur eine geringe Beladung von 0,0261 g Fischöl/g Cryogel erzielt werden. Die Oxidation des beladenen Fischöls konnte durch die Beschichtung verringert werden, wobei die Beschichtung nur die kleineren Poren der sehr breiten Porengrößenverteilung bedeckte, welche durch die Gefriertrocknung entstand [15].

COMIN ET AL. untersuchten die Beladung von Leinöl auf Aerogelen aus Gersten β-Glucan [78]. Die Zugabe von Leinöl erfolgte dabei vor der Gelbildung sowie während und nach der überkritischen Trocknung. Die geringste Beladung wurde für die Zugabe vor der Gelbildung festgestellt. Die Beladung während und nach der überkritischen Trocknung er-

folgte durch Sorption des Leinöls aus überkritischem CO<sub>2</sub> (überkritische CO<sub>2</sub>-Imprägnierung). Hierbei lieferte eine dynamische Beladung höhere Werte als der statische Prozess. Insgesamt konnten Beladungen bis zu 1,89 g Öl/g Aerogel für den dynamischen Prozess und 0,916 g Öl/g Aerogel für den statischen Prozess bei 313 K und 15 MPa erzielt werden [78].

PANTIĆ ET AL. beluden Alginat-Aerogele in Form kleiner Kugeln mit den fettlöslichen Vitaminen K<sub>3</sub> und D<sub>3</sub> mit Hilfe der statischen überkritischen CO<sub>2</sub>-Imprägnierung [82]. Die entsprechenden Kinetiken und Isothermen (nach 1 h und 24 h) wurden bei 313 K und 15 und 20 MPa vermessen und mit Freundlich und Langmuir-Isothermen bei konstantem Druck modelliert. Es konnte eine Zersetzung des sensitiven Vitamins D<sub>3</sub> während der Beladung festgestellt werden [82]. Diese konnte in einer Folgestudie durch die Verwendung von flüssigem CO<sub>2</sub> bei 278 K und 8 MPa anstatt überkritischem CO<sub>2</sub> minimiert werden [83]. Insgesamt wurden Beladungen bis zu 0,155 g Vitamin K<sub>3</sub>/g Aerogel bzw. 0,201 g Vitamin D<sub>3</sub>/g Aerogel erzielt [82]. Eine weitere Arbeit zur statischen überkritischen CO<sub>2</sub>-Imprägnierung von Aerogelen - diesmal aus Stärke - mit schlecht wasserlöslichen Vitaminen folgte von MARCO UND REVERCHON [84]. Sie untersuchten die Beladung von Vitamin E und Vitamin K<sub>3</sub> bei 15 MPa und 313 und 333 K und konnten Beladungen bis zu 0,228 g Vitamin E bzw. 0,096 g Vitamin K<sub>3</sub> pro g Aerogel feststellen. Es wurden ebenfalls entsprechende Kinetiken und Isothermen (nach 24 h) vermessen und bei konstantem Druck modelliert [84]. In beiden Arbeiten zur Beladung fettlöslicher Vitamine wurde entweder bewusst keine Sättigungsbeladung der Vitamine im CO<sub>2</sub> verwendet, da der menschliche Körper nur geringe Mengen Vitamin D<sub>3</sub> benötigt [82], oder die berechnete Sättigungsbeladung wurde zwar eingestellt, aber die Vitamine wurden nicht im Überschuss vorgelegt, sodass die Vitaminbeladung des CO<sub>2</sub> mit zunehmender Beladung der Aerogele abnahm und nicht mehr der berechneten Sättigungskonzentration entsprach [84]. PANTIĆ ET AL. verwendeten bis zu 30 mal höhere Konzentrationen des Vitamins K<sub>3</sub> im überkritischen CO<sub>2</sub>, sodass insgesamt deutlich höhere Beladungen erzielt werden konnten als in der Studie von MARCO UND REVERCHON [82,84].

HAIMER ET AL. untersuchten die Beladung auf Cellulose-Aerogelen, jedoch nicht von Ölen, sondern von wasserlöslichen Substanzen, unter anderem von der Modellsubstanz L-Ascorbinsäure (Vitamin C) [66]. Die Beladung erfolgte während des Lösungsmittelaustauschs. Dazu wurde das Alkogel im letzten Austauschschritt in eine ethanolische Ascorbinsäure-Lösung gegeben, wobei die Ascorbinsäure in die Gelmatrix diffundierte. Bei der

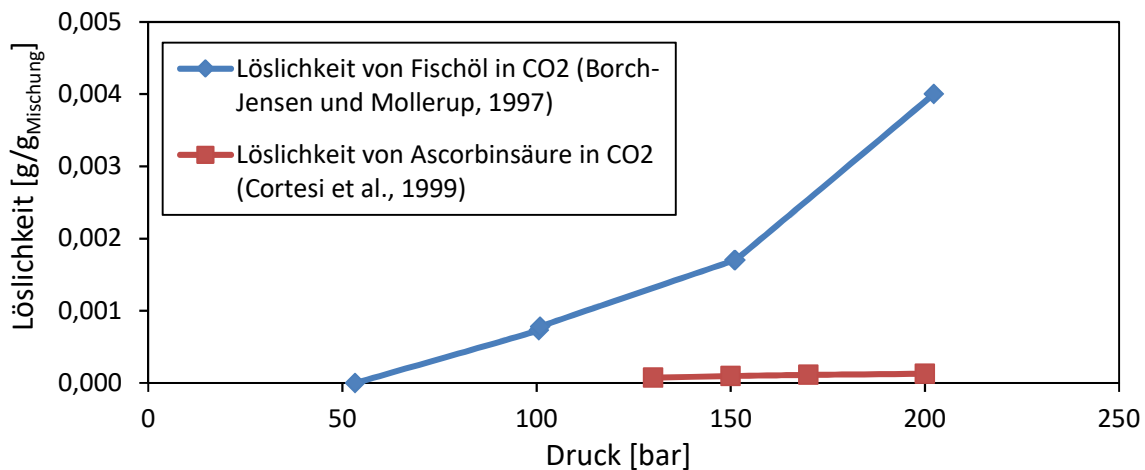
anschließenden Trocknung mit überkritischem CO<sub>2</sub> wirkte das CO<sub>2</sub> auf Grund der geringen Löslichkeit von Ascorbinsäure als Antisolvent, sodass die Ascorbinsäure in der Gelmatrix präzipitierte und diese belud. Es konnten Beladungen bis zu 1,5 mg Vitamin C/m<sup>2</sup> Aerogel nahe der Sättigungskonzentration in Ethanol erreicht werden [66], welches einem ungefähren Wert von 0,3 g Vitamin C/g Aerogel entspricht.

BALDINO ET AL. mischten Ascorbinsäure mit einer Seidenfibroin-Lösung (im Verhältnis 0,05 g Vitamin C/g Protein) vor der Gelbildung, um ascorbinsäurebeladene Seidenfibroin-Aerogele für Tissue Engineering-Anwendungen zu erhalten. Leider wurde in dieser Studie weder die Gelbildung genauer beschrieben, noch überprüft, wie hoch die Ascorbinsäure-Beladung auf den Aerogelen war [76].

Eine weitere Anwendung der organischen Aerogele als Trägermatrizen in Lebensmittelsystemen könnte der Einsatz als funktionale bioabbaubare Verpackungen von Lebensmitteln sein, wie von MIKKONEN ET AL. [11] und MIR ET AL. [85] vorgeschlagen und in einer ersten Studie untersucht [86].

Aus der vorangegangenen Darstellung der Literatur wurde bereits deutlich, dass Vitamine und Fischöl nahrungsmittelrelevant und somit interessant für die Integration in Lebensmittel sind. Beide Substanzen werden in dieser Arbeit als Modellkomponenten für die Beladung von Aerogelen verwendet. Fischöl weist eine gute Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub> auf [87], ist jedoch als Fett nur geringfügig in Wasser löslich. Ascorbinsäure hingegen ist wasserlöslich und weist eine wesentlich geringere Löslichkeit als Fischöl in überkritischem CO<sub>2</sub> auf [87], sodass hier komplementäre Modellsubstanzen betrachtet werden (Abb. 2.7).

Im Folgenden wird der aktuelle Stand der Technik zur (Mikro-) Verkapselung von Fischöl und von Ascorbinsäure kurz vorgestellt, um die beladenen Aerogele später praxisrelevant vergleichen zu können.



**Abb. 2.7: Löslichkeiten von Fischöl und Ascorbinsäure (Vitamin C) in überkritischem CO<sub>2</sub>, T=313 K. Daten aus [87].**

### 2.3.1 Mikroverkapselung von Fischöl

Fischöl ist reich an langkettigen ungesättigten  $\omega$ -3-Fettsäuren, deren Einnahme positive Effekte auf die menschliche Gesundheit hat [88][88–90]. Ihnen wird die Prävention vor Herz-Kreislauf- und einigen Krebserkrankungen sowie eine wichtige Rolle in der Säuglingsentwicklung und der Behandlung von mentalen/psychischen Erkrankungen wie Depressionen, ADHS und Demenz zugeschrieben [89,90]. Die drei nahrungsrelevanten  $\omega$ -3-Fettsäuren sind  $\alpha$ -Linolensäure (ALA, C18:3), Eicosapentaensäure (EPA, C20:5) und Docosahexaensäure (DHA, C22:6) [89], von denen die beiden letztgenannten insbesondere in Fisch, Meeresfrüchten und Algen enthalten sind und die genannten positiven Effekte hervorrufen [90–92]. EPA und DHA können jedoch nur zu einem geringen Anteil aus ALA vom menschlichen Organismus synthetisiert werden, sodass diese explizit über die Nahrung zugeführt werden sollten [90]. Auf Grund der hohen Oxidationsanfälligkeit der ungesättigten  $\omega$ -3-Fettsäuren und der damit entstehenden unangenehmen flüchtigen Komponenten weist Fischöl schlechte organoleptische Eigenschaften auf [88–90]. Die Oxidation wird durch Sauerstoff, Licht, Feuchtigkeit und erhöhte Temperaturen begünstigt und senkt den Ernährungswert. Durch Mikroverkapselung des Fischöls oder durch Zugabe von Antioxidantien wird versucht die Oxidation zu verhindern bzw. zu verlangsamen [88–90,92]. Mikroverkapseltes Fischöl kann in zahlreichen Lebensmittelsystemen eingesetzt werden und wurde deshalb bereits in mehreren Studien untersucht [90,92]. Das Fischöl wurde dabei hauptsächlich durch Sprühtrocknung, Gefriertrocknung oder Kozervation mikroverkapselt [90,92]. Bei der Sprühtrocknung wird eine Öl-in-Wasser-Emulsion aus Fischöl und einer wässrigen Polymerlösung hergestellt, deren Wasseranteil

anschließend bei der Sprühtrocknung durch Wärmeeintrag entfernt wird. Dieses Verfahren ist kostengünstig, jedoch ist der Anteil an Öl an der Oberfläche der entstehenden Partikel relativ hoch und die Beladung mit Fischöl im Vergleich zur Koazervation relativ klein [92]. Bei der Koazervation wird das Fischöl ebenfalls als disperse Phase in einer wässrigen Polymerlösung vorgelegt. Anschließend wird das Polymer entweder durch die Zugabe von Salz ausgefällt, welches sich dann um das Fischöl anordnet oder es werden zwei Polymere unterschiedlicher Ladung, meist ein Protein und ein Polysaccharid, in der wässrigen Phase vorgelegt. Durch Anpassung des pH-Werts wird eine Abstoßung der Polymere erreicht, sodass sich die Proteinmoleküle an der Grenzfläche zwischen Fischöl und wässriger Phase anreichern. Durch Temperaturänderung wird dann eine Gelbildung der Proteinmoleküle induziert, die eine Schutzschicht um das Fischöl bildet. Anschließend werden die Gelpartikel von der wässrigen Phase abgetrennt und getrocknet. Nachteilig an diesem Verfahren sind die relativ hohen Kosten der eingesetzten Hydrokolloide [92]. Bei der Gefriertrocknung von Fischöl wird das Fischöl zunächst in wässriger Polymerlösung dispergiert/gelöst. Anschließend erfolgt der Gefrierprozess, die Absenkung des Drucks und die Sublimation des Wassers. Bei diesem Verfahren sind die hohen Prozesskosten und langen Prozesszeiten nachteilig, die hohe Produktionskosten verursachen [92]. Neuere Untersuchungen beschäftigten sich zudem mit Verkapselungen in Nano-Liposomen [93] und in mikrometergroßen Hohlkugeln aus erstarrtem Öl (hergestellt durch Zerstäubung eines mit überkritischem CO<sub>2</sub> expandierten Fettes) [94].

### **2.3.2 Mikroverkapselung von Ascorbinsäure**

L-Ascorbinsäure, auch bekannt als Vitamin C, ist ein essentieller Nährstoff für den menschlichen Körper, der nicht gespeichert werden kann, und somit über die Nahrung zugeführt werden muss. Ein Mangel führt zu Skorbut. Ascorbinsäure ist eine mittelstarke wasserlösliche Säure [37,95], die als natürliches Antioxidans in Lebensmitteln und Kosmetika eingesetzt wird [66]. Die Oxidation zu Dehydroascorbinsäure verläuft dabei leicht und reversibel. Wenn es zur irreversiblen Öffnung des Rings der Dehydroascorbinsäure kommt, geht die biologische Wirkung verloren. Die Oxidation wird begünstigt bei erhöhter Temperatur, erhöhtem Sauerstoffgehalt und der Anwesenheit von Schwermetallionen (Kupfer, Eisen) [37]. Zusätzlich können zwischen Aminosäuren und Ascorbinsäure bzw. deren Derivaten Maillard-Reaktionen stattfinden [37].

Die Mikroverkapselung von Ascorbinsäure wird durch Sprühtrocknung und -kühlung, Extrusion, Beschichtung in einer Wirbelschicht oder durch Einschluss in Liposomen erzielt [13,95]. Je nach Lebensmittelsystem sind verschiedene Verkapselungsmethoden vorteilhaft. Die Sprühtrocknung ist leicht skalierbar und ökonomisch vorteilhaft, jedoch ist die Stabilität sprühgetrockneter Ascorbinsäure zum Beispiel in Lebensmitteln mit hohem Wasseranteil nicht besonders gut. Besser geeignet hierfür wäre Ascorbinsäure, die durch Sprühkühlung in Fetten oder Wachsen verkapselt oder in Liposomen eingeschlossen wurde. Jedoch sind die Produktionskosten für den Einschluss in Liposomen hoch [95].

### 2.3.3 Anforderungen an Aerogele als Trägermatrizen in Lebensmittelsystemen

Die Anforderungen an Aerogele für den Einsatz als Trägermatrizen in Lebensmittelsystemen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Ausgangs- und Hilfsstoffe für die Herstellung der Aerogele müssen zwingend lebensmittelecht bzw. lebensmittelzugelassen sein. Als Ausgangsstoffe für die Gele können Biopolymere (Polysaccharide oder Proteine) aus Lebensmitteln verwendet werden. Die Herstellung der monolithischen oder partikulären Aerogele kann dann mit Hilfe von Speiseölen und lebensmittelzugelassenen Emulgatoren im Fall der Partikelherstellung sowie mit Ethanol und CO<sub>2</sub> durchgeführt werden. Öle werden durch den Kontakt mit überkritischem CO<sub>2</sub> nicht degradiert [92] und CO<sub>2</sub> ist lebensmittelgeeignet, da bei der Verwendung als Lösungsmittel (im überkritischen Zustand) nur sehr geringe Rückstände im Lebensmittel bei Umgebungsdruck verbleiben [96].
- Die Aerogele müssen im Einsatz als Trägermatrizen eine gewisse mechanische Stabilität und Festigkeit aufweisen [11], da mechanische Belastungen bei Herstellung, Transport und Anwendung auftreten können.
- Eine große spezifische Oberfläche der Aerogele ermöglicht eine hohe Beladung mit Wertkomponenten. Je größer die Oberfläche, desto mehr Wechselwirkungen zwischen Trägermatrix und Wertkomponente sind möglich [11].
- Die Verkapselung von Wertkomponenten in (Mikro-)Partikeln ermöglicht eine einfache Handhabung des entstehenden beladenen, rieselfähigen Feststoffs [14]. Somit ist die Verwendung von Aerogelen in Form von Partikeln vorteilhaft. Zusätzlich können bei der Verwendung von Mikropartikeln eine gute Portionierbarkeit und ein breiter Anwendungsbereich gewährleistet werden.

- Die Penetration von Flüssigkeiten sollte je nach Anwendungsfall gesteuert werden. Soll das Eindringen von Flüssigkeiten oder der Kontakt zu Sauerstoff verhindert werden, kann eine zusätzliche Beschichtung der Aerogele erfolgen.
- Schlussendlich muss die Produktion der Aerogele und deren Beladung für den Lebensmittelbereich wirtschaftlich sein [11].

## 2.4 Überkritische Trocknung mit CO<sub>2</sub>

Die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung eines Alkogels zu einem Aerogel kann als Extraktion eines Lösungsmittels aus einem Gel durch überkritisches CO<sub>2</sub> betrachtet werden. Das Raffinat wird hierbei durch das Aerogel repräsentiert und stellt damit die Wertkomponente dar. Die überkritische CO<sub>2</sub>-Extraktion ist seit einigen Jahren gut in der Lebensmittelindustrie etabliert und wettbewerbsfähig [96–98], da CO<sub>2</sub> günstig, nicht toxisch und nicht brennbar ist [99]. Zudem ist überkritisches CO<sub>2</sub> lebensmittelgeeignet, da nach Prozessende bei Umgebungsdruck nur sehr geringe Rückstände im Lebensmittel verbleiben [92,96]. Somit können entsprechend zugeschnittene lebensmittelbasierte Aerogele, die mit überkritischem CO<sub>2</sub> getrocknet wurden, in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden.

Die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung wird bei konstanter Temperatur im einphasigen Bereich des Lösungsmittel-CO<sub>2</sub>-Phasendiagramms durchgeführt (Abb. 2.8), um das Auftreten einer Phasengrenzfläche und die daraus resultierenden, auf das Porennetzwerk einwirkenden Kapillarkräfte zu vermeiden. Hierfür wird ein nasses Alkogel in einem auf die Trocknungstemperatur vorgeheizten Hochdruck-Autoklav platziert. Die porenfüllende, flüssige Phase des Gels sollte ein organisches Lösungsmittel sein, das mit CO<sub>2</sub> unter moderaten Drücken (8–30 MPa) mischbar ist. Der minimale Druck, oberhalb dessen die Mischung einphasig vorliegt (Punkt „x“ in Abb. 2.8), ist abhängig von der Temperatur [19–22], die in der Regel nahe der kritischen Temperatur von reinem CO<sub>2</sub> ( $T_{\text{crit,CO}_2} = 304 \text{ K}$  [99]) gewählt wird. Nach Erreichen des Trocknungsdrucks wird die Extraktion des Lösungsmittels mit Hilfe von CO<sub>2</sub> so lange durchgeführt, bis der Molanteil innerhalb des Gels die Mischungslücke überwunden hat (Region sehr weit rechts in Abb. 2.8,  $x_{\text{CO}_2} \approx 1$ ). Zuletzt folgt eine langsame isotherme ( $T > T_{\text{crit,CO}_2}$ ) Entspannung, um Spannungsrisse in der Gelstruktur zu vermeiden, die bei geringer Zugfestigkeit der Gelmatrix auf Grund einer schnell abnehmenden CO<sub>2</sub>-Dichte entstehen können [100].

Das während der Trocknungsphase extrahierte Lösungsmittel wird in einem Separator durch Druckabsenkung (z. B. auf 5 MPa, siehe Abb. 2.8) ausgefällt und somit abgetrennt. Durch die Absenkung des Drucks bildet sich eine lösungsmittelreiche Flüssigphase und eine CO<sub>2</sub>-reiche Gasphase. Die Flüssigphase wird entnommen und die Gasphase idealerweise im Kreis in den Trocknungsprozess zurückgeführt.

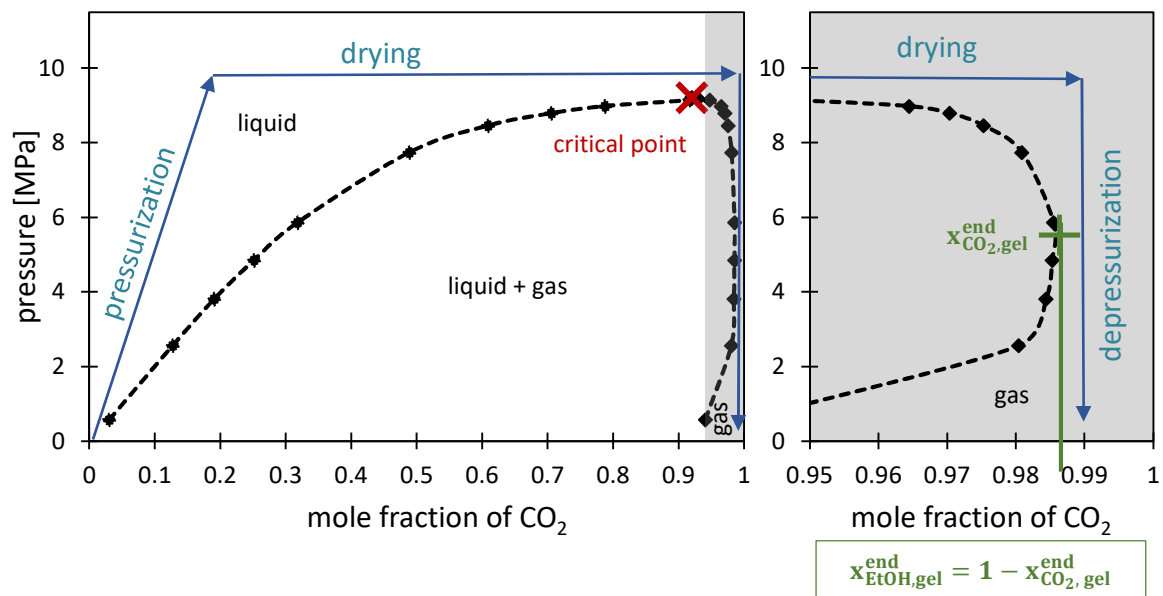


Abb. 2.8: (P,x,y)-Diagramm für Ethanol-CO<sub>2</sub> bei 323 K (gestrichelte Linie) und einer Trajektorie für die überkritische Trocknung (blaue Pfeile). Der kritische Druck der Mischung ist in rot markiert ("x"). Der graue Bereich ist auf der rechten Seite vergrößert dargestellt. Der Molanteil  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}$  definiert die Ethanol-Zusammensetzung im Gel, bei der der Trocknungsprozess beendet ist (entspricht dem maximalen CO<sub>2</sub>-Anteil der Taukurve). Daten entnommen aus [101]. Nachdruck aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Die überkritische Trocknung wurde bereits in mehreren Arbeiten experimentell untersucht und modelliert. Im Folgenden wird der Stand der Technik dazu dargestellt. Die wichtigsten Erkenntnisse werden zusammengefasst und analysiert.

### **Stand der Technik zur experimentellen Untersuchung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung**

Da es von entscheidender Frage ist, wie lange die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung dauert, wurde in vielen Studien die Kinetik der Lösungsmittel-Extraktion aus dem Gelkörper heraus experimentell bestimmt [17–20,56,103–106]. Hierbei wird in den meisten Fällen die Menge des extrahierten Lösungsmittels in Abhängigkeit der Trocknungszeit am Ausgang des Autoklavs ermittelt. Anschließend wird die Trocknungskinetik integral aus der Massenbilanz bestimmt. Auf diese Weise wurde bereits die Trocknungskinetik von Silica- und

Aluminiumoxid-Zylindern [17–19,103,104], Silica-Platten [105], Silica-Partikeln [19], Alginat-Kügelchen/Perlen [20,106], Stärke-Zylindern [19] und aminosäurebasierten Gelzylindern [56] vermessen.

Drei Studien untersuchten die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung nicht durch integrale Messungen am Ausgang des Autoklavs, sondern direkt am oder im Gel.

SANZ-MORAL ET AL. untersuchten per Bildanalyse die Trocknung eines zylindrischen Silica-Gels in einer Hochdrucksichtzelle [107]. Zu Beginn des Trocknungsprozesses konnten Trocknungsfronten quantifiziert werden, die auf einen konvektiven Stofftransport im Gel hinweisen. Zum Ende der Trocknung dominierte die Diffusion im Gel den Trocknungsprozess [107]. Ähnliche Schlussfolgerungen wurden zuvor bereits von GARCÍA-GONZÁLVES ET AL. und auch in der neuesten Arbeit von LAZRAG ET AL. durch den Vergleich zwischen Kinetik-Messungen und Diffusions-Berechnungen gezogen [19,56].

BEHR ET AL. zeigten erstmals, dass es mittels Kernspinresonanzspektroskopie möglich ist, (Selbst- und Tracer-)Diffusionskoeffizienten eines Alkohol-CO<sub>2</sub>-Gemisches in einem zylindrischen Silica-Gelmonolithen unter erhöhten Drücken zu bestimmen [108]. Zusätzlich wurde die Tortuosität des Silica-Gels über das Verhältnis der Selbstdiffusion im Gel und im freien Fluid ermittelt. Die Messungen wurden mit flüssigem CO<sub>2</sub> bei erhöhten Drücken (< 6 MPa) unterhalb des kritischen Drucks von CO<sub>2</sub> durchgeführt [108], sodass die bestimmten Diffusionskoeffizienten für die Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> nicht direkt verwendet werden können.

*In situ*-Messungen der Extraktionskinetik mit überkritischem CO<sub>2</sub> wurden von QUIÑO ET AL. erstmals mittels Raman-Spektroskopie an zylindrischen Silica-Gelmonolithen durchgeführt [109]. An die experimentell bestimmten, zeitaufgelösten Molanteil-Profile von Ethanol und CO<sub>2</sub> innerhalb der Gelmatrix wurde ein effektiver binärer Diffusionskoeffizient gefittet, der über die Trocknungszeit in Abhängigkeit des Molanteils stark variiert. Wichtig hierbei ist, dass bei diesen Berechnungen die Variation der Mischungsdichte im Gel (Abschnitt 2.5.3) und eine damit einhergehende freie Konvektion berücksichtigt bzw. eine Korrektur des Referenzrahmens vorgenommen wurde [109].

Neben den spektroskopischen Methoden wird auch an anderen Messmethoden [17,110] geforscht, um in Zukunft den Trocknungsverlauf direkt im Autoklav verfolgen zu können. Gegenstand aktueller Forschungen ist auch der Druckaufbau zu Beginn der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung (siehe Kapitel 2.8).

### ***Stand der Technik zur Modellierung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung***

Die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung wurde bereits mehrfach modelliert und deren entsprechende Kinetik simuliert (Tab. 2.1). In allen Arbeiten wurde dabei die Diffusion im Gel mit Hilfe des zweiten Fickschen Gesetzes beschrieben. In einfachen Modellen, bei denen nur die Diffusion im Gel betrachtet wurde, wurde der effektive Diffusionskoeffizient an die experimentell bestimmte Trocknungskinetik gefittet [19,105]. Weitergehende Modelle betrachteten neben dem Stofftransport im Gel auch den strömungsabhängigen Stoffübergang in den gelumgebenden CO<sub>2</sub>-Strom unter Verwendung geeigneter Sherwood-Korrelationen [17,103]. Diese Modelle wurden mit Hilfe der Finiten Differenzen-Methode gelöst. Zur Anpassung an die experimentelle Trocknungskinetik wurde entweder der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  erfolgreich gefittet [103] oder es erfolgte eine Skalierung der berechneten Werte zum Vergleich mit den experimentellen Daten [17]. Zwei der neuesten Studien simulieren die überkritische Trocknung von Gelmonolithen mit Hilfe von CFD-Simulationen. Hierbei wurde sowohl der Stofftransport im Gel als auch außerhalb des Gels berücksichtigt [56,104]. LEBEDEV ET AL. führten mit ihrem Modell weitere Berechnungen zum Scale-up und zur Kostenberechnung durch [104]. LAZRAG ET AL. untersuchten in der bislang aktuellsten Arbeit von 2018 mit ihrem CFD-Modell die Trocknung eines fibrillären, aminosäurebasierten Gels, das in Tetrahydronaphthalin synthetisiert wurde, [56] (im Unterschied zu den sonst fast ausschließlich untersuchten Silica-Gelen in Ethanol oder Isopropanol). Hierbei berücksichtigten sie explizit Konvektion im Gelkörper, rechneten jedoch mit der Annahme eines inkompressiblen Fluids (konstante Dichte, die als CO<sub>2</sub>-Dichte angenommen wurde). Die vorangegangene Literatur behandelte die Trocknung von Monolithen. Im Jahr 2018, parallel zu dieser Arbeit, wurden dann von ŞAHIN ET AL. Stofftransportgleichungen zur Trocknung von Gelkugeln in einem Festbett veröffentlicht [20]. Anfang 2019 folgte in ihrer zweiten Studie die Veröffentlichung des vollständigen Modells mit entsprechenden Berechnungen und experimentellen Vergleichen für die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung von millimetergroßen Alginat-Alkogelkugeln angeordnet im Festbett [106].

Tab. 2.1: Stand der Technik der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknungs-Modelle.

Autoren	Wawrzy- niak et al. 1998 [21], 2001 [111]	Orlovic et al. 2005 [18]	Masmoudi et al. 2006 [105]	Mukhpad- hyay und Rao 2008 [22]	Garcia- Gonzalez et al. 2012 [19]	Griffin et al. 2014 [17]	Özbakir und Erkey 2015 [103]	Lebedev et al. 2015 [104]	Lazaget al. 2018 [56]	Şahin et al. 2019 [106]
<b>Gelart</b>	Silica	Alumini- umoxid	Silica	Silica	Silica, Stärke	Silica	Silica	Silica	Amino- säuren	Alginat
<b>Gelform</b>	Zylinder	Zylinder, Partikel	Platte	Zylinder	Zylinder, Partikel	Hohler Zy- linder	Zylinder	Zylinder, Platten	Zylinder	Kugeln im Festbett
<b>Lösungs- mittel</b>	Ethanol	1-Butanol	Isopropanol	Ethanol	Ethanol	Ethanol	Ethanol	Isopropanol	Tetrahydro- naphthalin	Ethanol
<b>Autoklav- Größe</b>	60 cm <sup>3</sup>	70 cm <sup>3</sup>	1 l	keine An- gabe	25 ml	1,165 l	600 ml	250 ml, 5 l	250 ml	26 ml/ 100 ml
<b>Abhängig- keit</b>	T, P, Gel- struktur	Geldicke, T, CO <sub>2</sub> -Durch- fluss	-	Geldicke, P, T, CO <sub>2</sub> - Durchfluss	Gelform, Gelstruktur, Gelmaterial	Geldicke, CO <sub>2</sub> -Durch- fluss	Geldicke, CO <sub>2</sub> -Durch- fluss	Geldicke, Gelform, CO <sub>2</sub> -Durch- fluss, Bela- dung Auto- klav	Geldicke, CO <sub>2</sub> -Durch- fluss	Geldicke, P, T, CO <sub>2</sub> - Durchfluss
<b>Prozess- parameter</b>										
<b>Im Gel</b>										
Diffusion	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Konvektion	-	-	-	-	-	-	-	-	ja	-
„Solvent spillage“, Kapitel 2.8	-	-	-	ja	-	-	-	in Startbe- dingung in- tegriert	-	-
<b>Außerhalb vom Gel</b>	unendliche Verdü- nung	konstante Konzentra- tion	unendliche Verdü- nung	Stoffüber- gang	unendliche Verdü- nung		Stoffüber- gang, $\beta$ als Fittingpara- meter			Stoffüber- gang, $\beta$ als Fittingpara- meter
Konvektion	ja	-	ja	-	-	ja	ja	ja	ja	ja
Diffusion	-	-	-	-	-	ja	-	ja	ja	ja

Exzess-Lösungsmittel	-	-	Korrektur der Kinetik	keins vorhanden	Entnahme innerhalb der ersten 5 min	in Startbedingung integriert	keines vorhanden	Entnahme innerhalb der ersten 1-2 min
Energiebilanz	-	-	-	-	-	ja	-	-
Impulsbilanz	-	-	-	ja	-	ja	ja	-
<b>Dim. Kennzahlen</b>	ja	-	-	ja	-	-	-	in $\beta$ -Korrelation
<b>Stoffdaten</b>	konstant, effektiv, Fittingparameter	konstant, effektiv, Fittingparameter	abhängig von Zusammensetzung, effektiv	abhängig von Zusammensetzung	konstant, effektiv	abhängig von Zusammensetzung	konstant, effektiv	abhängig von Zusammensetzung, effektiv
Diffusionskoeffizient	effektiv	effektiv	effektiv	effektiv	effektiv	effektiv	effektiv	effektiv
Dichte	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Mischung	CO <sub>2</sub> , inkompressibel	CO <sub>2</sub> , inkompressibel	Mischung, kompressibel	CO <sub>2</sub> , inkompressibel	CO <sub>2</sub>
Viskosität	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , EtOH	keine Angabe	-	Mischung	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Zustandsgleichung	-	Peng-Robinson	Peng-Robinson	-	-	Peng-Robinson	-	-
<b>Kosten</b>	-	-	-	-	-	ja	-	-

In den meisten Trocknungskinetik-Studien wurde der Fokus auf die überkritische Trocknung von Monolithen gelegt, insbesondere auf die Trocknung von Silica-Aerogelen [16–19,21,22,103–105,107–109,111]. Folgende Schlussfolgerungen lassen sich aus den veröffentlichten Arbeiten ziehen: Sowohl die Trocknungsdauer als auch die Gesamttrocknungskinetik hängen stark von der Geldicke ab. Das allgemeine Verständnis hierzu ist, dass die Diffusionslänge innerhalb des porösen Gelnetzwerkes für die überkritische Trocknung von Gelmonolithen limitierend ist [16–19,22,103,104,106]. Somit kann angenommen werden, dass eine Druckerhöhung oder eine Temperaturerniedrigung den Trocknungsprozess auf Grund einer langsameren Diffusionsrate im Gelnetzwerk verlangsamt. Eine Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Durchflussrate beschleunigt den äußeren Stofftransport und die Trocknung bis zu einem gewissen Punkt, ist jedoch für große Monolithe weitaus weniger wichtig als die Diffusion [17,103,104]. Das Zusammenspiel zwischen innerem und äußerem Stofftransport wie auch den Prozessparametern, insbesondere der CO<sub>2</sub>-Dichte, ist in der Literatur bisher nicht ausreichend untersucht worden. Zum Beispiel ist unklar, ab welcher minimalen charakteristischen Gelgröße der diffusive Stofftransport innerhalb des Gels über den Stofftransport im Bulkfluid dominiert.

Berechnete Trocknungsprofile aus Modellsimulationen wurden bislang nur mit integrierten experimentellen Konzentrationsprofilen am Ausgang des Autoklavs verglichen [17,56,103,104,106]. Mit Hilfe spektroskopischer Methoden [108,109] wäre es möglich, experimentelle *in-situ* Trocknungsprofile für den Vergleich zu verwenden, um ein tiefergehendes Verständnis über ablaufende Stofftransportprozesse in der Gelmatrix zu generieren.

Ebenfalls wenig untersucht ist die Trocknung von Aerogelpartikeln unterschiedlicher Größe. Diese sind auf Grund einfacher Handhabung und schneller Stofftransportwege oftmals vorteilhaft in der Endanwendung (z. B. als Katalysatoren oder Trägermaterialien). In ersten Studien konnte gezeigt werden, dass die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung von Gelpartikeln dank eines kürzeren Diffusionsweges innerhalb der Gelkörper [19,106] schneller ist als die eines Monoliths gleichen Volumens. Gel-(Mikro)partikel können in hoher Anzahl in rohrförmigen Autoklaven in Form eines durchströmten Festbetts überkritisch getrocknet werden [19,20,31,106]. Diese Anordnung (Festbett) ist in industriellen CO<sub>2</sub>-Extraktions-Anlagen weit verbreitet und somit bekannt [112–115]. Jedoch sollte die Durchströmungsrichtung (gegensätzlich zur klassischen CO<sub>2</sub>-Extraktion und früheren ersten Trocknungen [19,31]) von oben nach unten sein, um das Lösungsmittel auf Grund

von Dichteunterschieden zwischen überkritischem CO<sub>2</sub> und dem Lösungsmittel [20] sowie dem sogenannten „Solvent spillage“ (siehe Abschnitt 2.8) schneller entnehmen zu können [19,104]. Eine systematische Untersuchung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung von Gelpartikeln im Festbett fehlte bislang in der Literatur. Erst in den kürzlich (2018, Januar 2019) veröffentlichten Studien von ŞAHIN ET AL., die zeitlich parallel zu dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurden erste experimentelle Untersuchungen zur Trocknung von alginatbasierten Gelpartikeln im Festbett sowie ein entsprechendes Trocknungsmodell vorgestellt [20,106]. Dies belegt die aktuelle Relevanz zur Untersuchung partikelförmiger Systeme. In ŞAHIN ET AL.'S Studien konnte gezeigt werden, dass kleinere Partikelgrößen, höhere Massenströme sowie höhere Temperaturen (bei konstantem Druck und Volumenstrom) zu kürzeren Trocknungszeiten der Gelpartikel im Festbett führen [20,106]. Das entwickelte Modell wurde an die mit Exzess-Ethanol durchgeführten Experimente angepasst. Hierdurch wurde eine entsprechende Korrelation für den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  entwickelt [106].

## **2.5 Eigenschaften von Ethanol und CO<sub>2</sub> als Reinstoffe und als Gemisch unter erhöhten Drücken**

In dieser Arbeit wird, neben CO<sub>2</sub>, Ethanol als lebensmittelzugelassenes Lösungsmittel für die Aerogelherstellung verwendet. In diesem Kapitel soll ein Einblick in das Verhalten der jeweiligen Reinstoffe als auch der Mischung von CO<sub>2</sub> und Ethanol unter erhöhten Drücken gegeben werden. Für die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung ist sowohl die Kenntnis des thermodynamischen Gleichgewichts als auch der physikalischen Eigenschaften von großer Bedeutung, um die Kinetik des Prozesses beschreiben zu können. Die Stoffeigenschaften der Reinstoffe werden durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekülen gleicher Art bestimmt, wohingegen die Stoffeigenschaften des Gemisches durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekülen von CO<sub>2</sub> und Ethanol festgelegt werden.

### **2.5.1 Zustandsgleichungen**

Zustandsgleichungen (englisch: Equation of States, Abk. EOS) beschreiben den mathematischen Zusammenhang zwischen Temperatur, Druck, Volumen und Molanzahl eines Reinstoffes bzw. molarer Zusammensetzung eines Gemisches [116]. Sie können beispielsweise eingesetzt werden, um das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (englisch: vapor-liquid

equilibrium, Abk. VLE, Abschnitt 2.5.2) oder die molare Dichte (Abschnitt 2.5.3) zu berechnen. Zur Beschreibung des VLEs des Systems Ethanol-CO<sub>2</sub> und der zugehörigen volumetrischen Daten der CO<sub>2</sub>-expandierten Ethanol-reichen Flüssigphase wurde vielfach die kubische Peng-Robinson-EOS verwendet [101,117–130]. Kubische EOS gehen zurück auf die van der Waals-EOS, die das ideale Gasgesetz um die Anziehung zwischen Molekülen und um ein vorhandenes Molekülvolumen korrigiert. Sie sind mathematisch einfach an einen weiten Anwendungsbereich für Reinstoffe und Mischungen anzupassen und effizient in der Berechnung [116]. Auf Grund ihrer geringen Anzahl anpassbarer Parameter sind kubische EOS weniger präzise in der Beschreibung der Eigenschaften nahe dem kritischen Punkt als andere EOS. Als Referenz-EOS für den Reinstoff CO<sub>2</sub> gilt beispielsweise die Span-Wagner-EOS, die in Form der dimensionslosen Helmholtz-Energie formuliert ist [116]. Zusätzlich werden Flüssigkeitsdichten von den kubischen EOS mit einer gewissen Abweichung berechnet, was jedoch mit Hilfe der Peneloux-Volumenkorrektur behoben werden kann. Innerhalb der kubischen EOS beschreibt die Peng-Robinson-EOS die Flüssigkeitsdichte leicht besser als die ebenfalls oft verwendete Soave-Redlich-Kwong-EOS [98,116].

### 2.5.2 Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht

Das thermodynamische Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht (englisch: vapor-liquid equilibrium, Abk. VLE) einer binären Mischung stellt sich ein, wenn die Temperatur  $T$  und der Druck  $P$  in der Flüssig-Phase ( $L$ ) und in der Dampf-Phase ( $V$ ) gleich sind (2.1, 2.2). Zusätzlich muss das chemische Potential  $\mu_i$  jeder Komponente  $i$  in beiden Phasen gleich sein (2.3), [116]. Die Fugazität dient als Hilfsgröße zur Berechnung von  $\mu_i$  zur Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts (Iso-fugazitätskriterium) (2.3), [116]. Die Fugazität beschreibt die Abweichung vom Idealverhalten und wird mit Hilfe von Zustandsgleichungen berechnet [98].

$$T^L = T^V \quad 2.1$$

$$P^L = P^V \quad 2.2$$

$$\mu_1^L = \mu_1^V \text{ und } \mu_2^L = \mu_2^V \text{ bzw. } f_1^L = f_1^V \text{ und } f_2^L = f_2^V \quad 2.3$$

Das VLE der Mischung aus Ethanol und CO<sub>2</sub> zeigt ein sogenanntes Typ I-Phasenverhalten [131], das keine Flüssig-Flüssig-Mischungslücke aufweist [132] und in Abb. 2.9 als  $P$ - $T$ -Diagramm dargestellt ist. Die kritischen Punkte der Reinstoffe weisen geringere kritische

Drücke auf als die der Mischung. In Abb. 2.10 ist dasselbe VLE in Form von  $P$ - $x$ - $y$ -Diagrammen bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Mit steigender Temperatur wird die Mischungslücke zunächst größer und die kritischen Mischungsdrücke steigen an. Ab etwa 400 K wird die Mischungslücke wieder kleiner und die Mischungsdrücke sinken. Im Vergleich zum Trocknungsschema aus Abb. 2.8 wird deutlich, dass niedrige Temperaturen (oberhalb der kritischen Temperatur von  $\text{CO}_2$ ) niedrige Prozessdrücke erlauben.

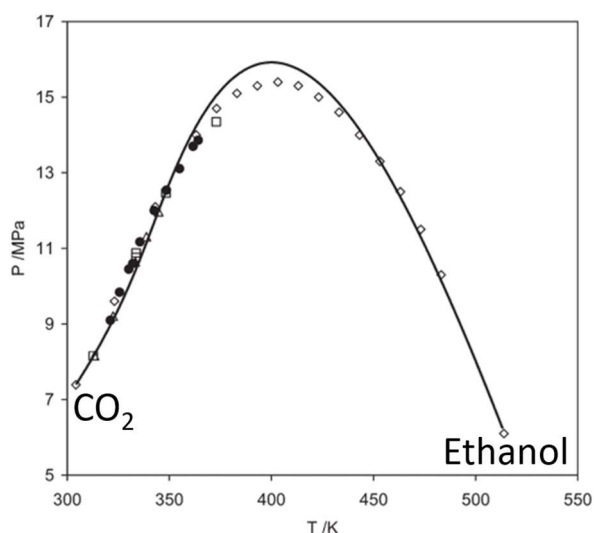


Abb. 2.9: P-T-Phasendiagramm von  $\text{CO}_2$  und Ethanol: Kritische Punkte der Reinstoffe und der Mischung. Nachdruck (angepasst) aus [133] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2011 American Chemical Society.

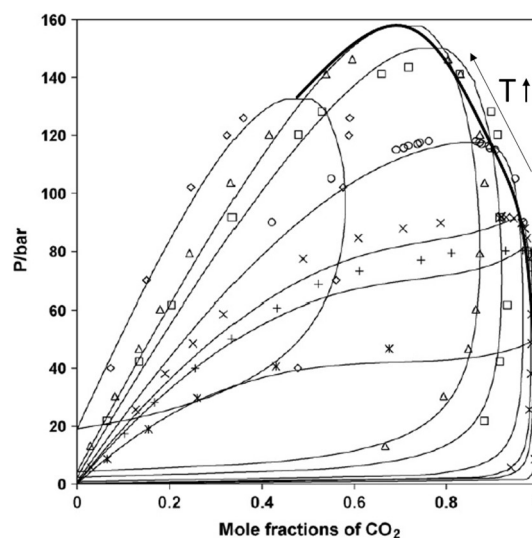
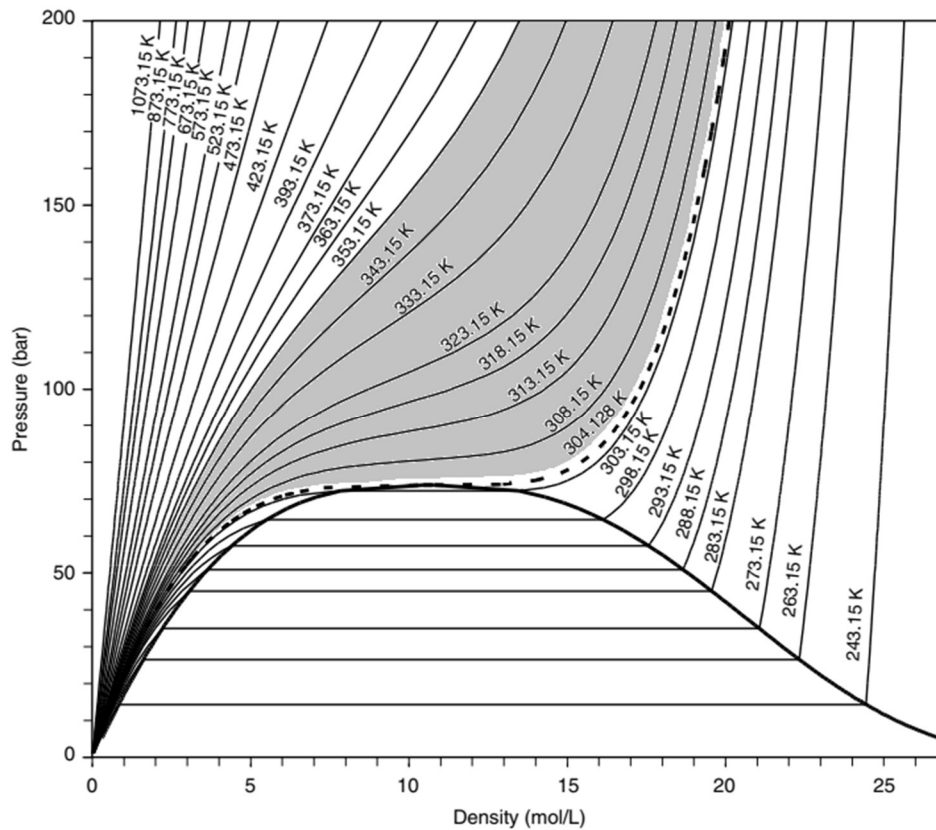


Abb. 2.10: P-x-y-Phasendiagramm von  $\text{CO}_2$  und Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen: (\*), 288 K; (+), 313 K; (x), 323 K; (o), 343 K; (□), 373 K; (△), 392 K, (◇) 453 K. Kritische Mischungspunkte sind durch fette schwarze Linie verbunden. Nachdruck (angepasst) aus [99] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2008 Elsevier.

### 2.5.3 Dichte

Der Reinstoff  $\text{CO}_2$  liegt im relevanten Druck- und Temperaturbereich für die überkritische  $\text{CO}_2$ -Trocknung entweder gasförmig oder als überkritisches Fluid vor. Die Reinstoffdichte von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur ist in Abb. 2.11 dargestellt. Diese kann während der überkritischen  $\text{CO}_2$ -Extraktion zwischen 3,5 und 20 mol/l variieren (grau markierter Bereich in Abb. 2.11) und sinkt zum Prozessende (nach isothermer Druckabsenkung und Abkühlung auf Umgebungstemperatur) auf eine Gasdichte von 0,04 mol/l ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , [87]) ab.

Der Reinstoff Ethanol liegt im Druck- und Temperaturbereich der überkritischen  $\text{CO}_2$ -Trocknung in flüssiger Form vor. Die Reinstoffdichte von Ethanol weist dabei eine geringere Druck- und Temperaturabhängigkeit auf als die von  $\text{CO}_2$ .



**Abb. 2.11:** Variation der Dichte von CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur. Die fette durchgezogene Linie repräsentiert die Dichte des Gas-Flüssig-Gleichgewichts, die gestrichelte Linie die Dichte bei  $T_{\text{crit}}=304,128\text{ K}$  und der grau markierte Bereich mögliche CO<sub>2</sub>-Dichten bei der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung. Nachdruck (angepasst) aus [87] mit Genehmigung von Taylor and Francis. Copyright 2007 Taylor and Francis.

Die Dichte des Gemisches Ethanol und CO<sub>2</sub> variiert in Abhängigkeit des Drucks, der Temperatur und der molaren Zusammensetzung. In Abb. 2.12 und Abb. 2.13 sind diese Abhängigkeiten für die Mischungsdichte im einphasigen Bereich abgebildet. Mit steigendem Druck und sinkender Temperatur erhöht sich die Mischungsdichte. Aus beiden Diagrammen wird außerdem deutlich, dass die Mischungsdichte während der isobaren und isothermen überkritischen Extraktion in der Gelmatrix ein Maximum durchläuft.

QUIÑO ET AL. interpretierten die Änderung der Mischungsdichte im Zusammenhang der überkritischen Trocknung wie folgt [109]: Sie teilten die Trocknung in drei Phasen in Abhängigkeit der Änderung der Konzentrationen (Kehrwert der molaren Dichte) von Ethanol und CO<sub>2</sub> ein (Abb. 2.14). Im ersten Trocknungsabschnitt nimmt die Gesamtkonzentration an Molekülen zu. Da die absolute Änderung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in diesem Bereich größer ist als die Änderung der Ethanol-Konzentration, müssen somit insgesamt mehr CO<sub>2</sub>-Moleküle in das Gel hineindiffundieren als Ethanol-Moleküle hinaus. Im zweiten

Trocknungsabschnitt dreht sich dies um. Im letzten Trocknungsabschnitt sinkt die Gesamtdichte (Abb. 2.14, siehe auch Abb. 2.13).

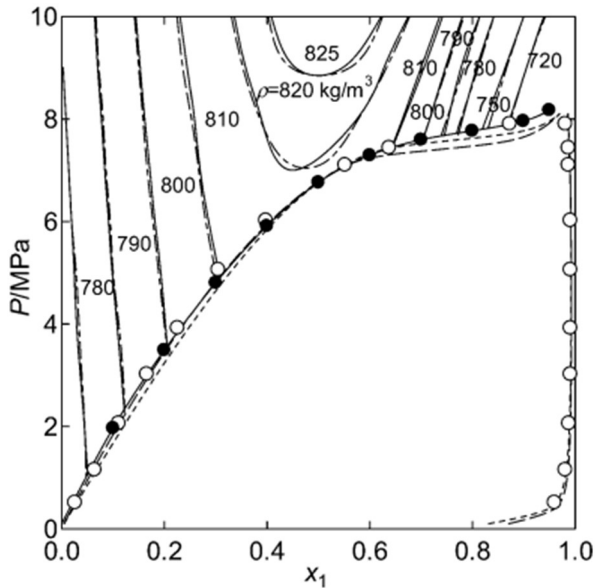


Abb. 2.12: VLE und Mischungsdichte von CO<sub>2</sub> - Ethanol bei T=313,15 K in Abhängigkeit des Molanteils von CO<sub>2</sub>. Nachdruck aus [134] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2009 American Chemical Society.

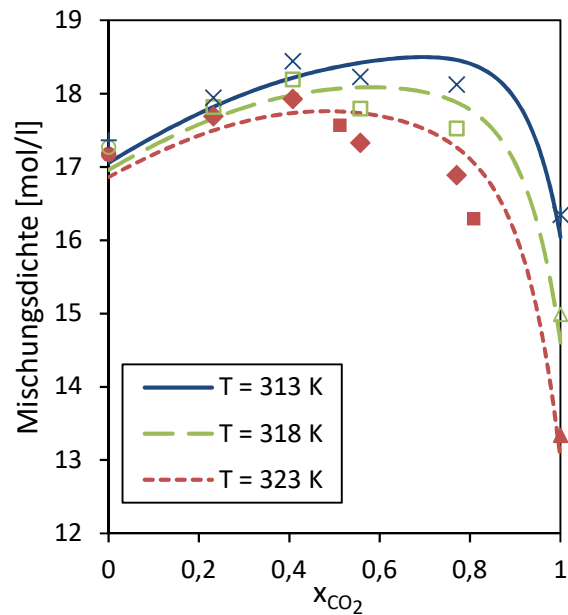


Abb. 2.13: Mischungsdichte von CO<sub>2</sub> - Ethanol bei P=12 MPa in Abhängigkeit des Molanteils von CO<sub>2</sub>. Daten aus [135].

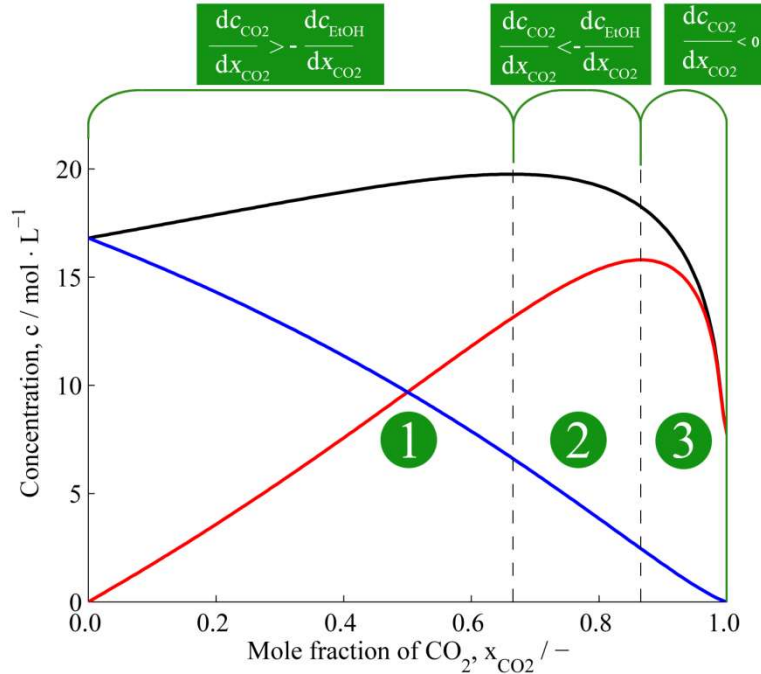


Abb. 2.14: Konzentrationen der Mischung (schwarze Linie) von CO<sub>2</sub> (rote Linie) und von Ethanol (blaue Linie) bei 318 K und 9 MPa in Abhängigkeit des Molanteils von CO<sub>2</sub>. Nachdruck aus [109]. Creative Commons Attribution License (CC BY; <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Sowohl die Änderung der Ethanol-Konzentration als auch die Änderung der CO<sub>2</sub>-Konzentration ist negativ, sodass neben Ethanol-Molekülen auch ein Teil der CO<sub>2</sub>-Moleküle die

Gelmatrix wieder verlässt. Hieraus lässt sich schließen, dass die anziehenden Wechselwirkungen zwischen Ethanol und  $\text{CO}_2$ -Molekülen größer als zwischen  $\text{CO}_2$ -Molekülen untereinander sind. Tatsächlich konnten LALANNE ET AL. für geringe Ethanol-Konzentrationen in überkritischem  $\text{CO}_2$  die Bildung eines schwachen Komplexes, bestehend aus Ethanol- und  $\text{CO}_2$ -Molekülen, nachweisen [136]. Es wird vermutet, dass im 3. Trocknungsabschnitt die Anzahl der  $\text{CO}_2$ -Moleküle in der Gelmatrix sinkt, weil ein Teil der  $\text{CO}_2$ -Moleküle in Form dieser Komplexe gebunden vorliegt und somit die Gelmatrix zusammen mit den Ethanol-Molekülen wieder verlässt. Die Ethanolmoleküle folgen dabei ihrem treibenden Gefälle, welches durch einen anhaltend geringen Ethanol-Anteil im strömenden Bulkfluid aufrechterhalten wird. Insgesamt zeigt diese Betrachtungsweise, dass eine nicht-konstante Gesamtdichte den Stofftransport im Einphasen-Gebiet beeinflusst. Zusätzlich wird durch örtliche Dichteunterschiede freie Konvektion induziert.

Die Dichte im Zweiphasen-Gebiet ist in Abb. 2.15 dargestellt. Die Dichte der Gasphase nimmt hauptsächlich auf Grund des sich erhöhenden Drucks zum kritischen Mischungspunkt hin zu. Die Dichte der Ethanol-reichen Flüssigphase nimmt mit steigendem Druck zunächst durch Einlösung von  $\text{CO}_2$ -Molekülen geringfügig zu und sinkt anschließend auf Grund vermehrter Einlösung von  $\text{CO}_2$  bis zur Dichte des Mischungspunktes. Durch die zunehmende Einlösung der  $\text{CO}_2$ -Moleküle in die Ethanol-reiche Flüssigphase und die nahezu konstant bleibende Dichte der Flüssigphase, kommt es zur Volumenexpansion der  $\text{CO}_2$ -gesättigten Flüssigphase (Abb. 2.16).

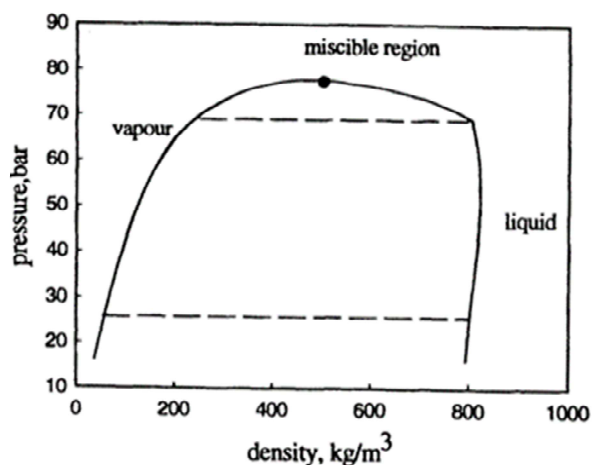


Abb. 2.15: Dichte auf der Tau- und Siedelinie des Ethanol-CO<sub>2</sub>-Systems bei 308 K. Nachdruck aus [131] mit Genehmigung von Springer Nature. Copyright 1999 Plenum Publishing Corporation.

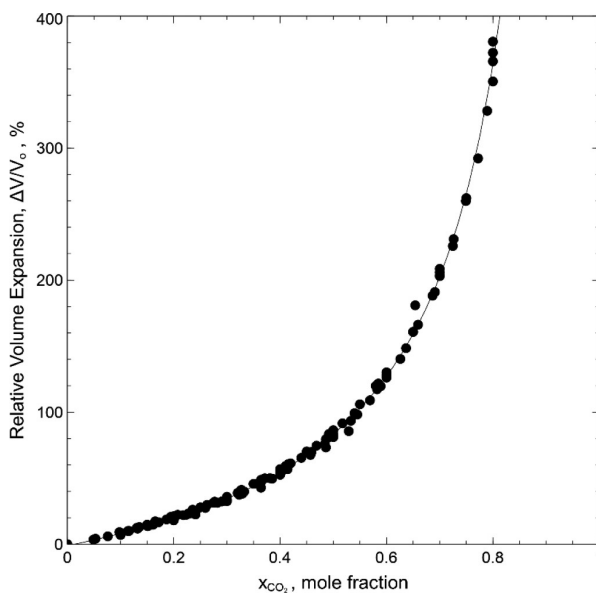
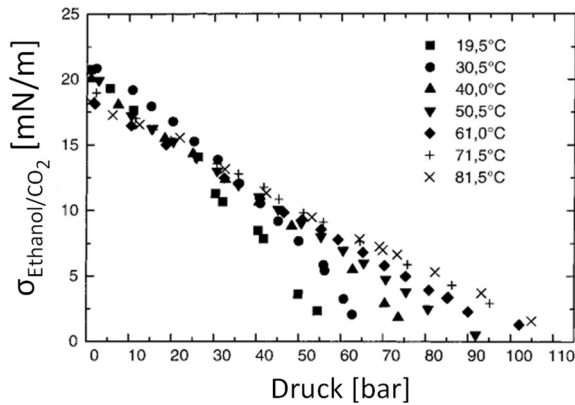


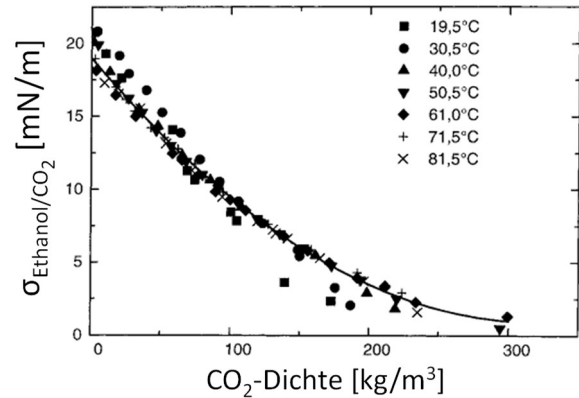
Abb. 2.16: Relative Volumenexpansion der Flüssig-Phase des Ethanol-CO<sub>2</sub>-Systems für 291,15 < T < 343,15 K und 0 < P < 25 MPa. Nachdruck aus [137] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2018 American Chemical Society.

#### 2.5.4 Grenzflächenspannung

Grenzflächenspannungen entstehen an Flüssig-Gas-Grenzflächen und sind somit nur im Zweiphasengebiet vorhanden. Die Grenzflächenspannung beschreibt die Arbeit, die verrichtet werden muss, um die Grenzfläche um eine Einheit zu erhöhen [138]. Die Grenzflächenspannung des Systems Ethanol-CO<sub>2</sub> sinkt mit steigendem Druck (Abb. 2.17). Mit erhöhter Temperatur nimmt die Abnahmerate der Grenzflächenspannung ab [129,139–143], da die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in der Ethanol-reichen Flüssigphase bei steigender Temperatur und erhöhten Drücken sinkt (Abb. 2.10), [98]. Durch Korrelation der Grenzflächenspannung mit der CO<sub>2</sub>-Dichte konnten DITTMAR ET AL. zeigen, dass die CO<sub>2</sub>-Dichte bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur von CO<sub>2</sub> die dominierende Abhängigkeit der Grenzflächenspannung ist [138].



**Abb. 2.17:** Grenzflächenspannung des Ethanol-CO<sub>2</sub>-Systems in Abhängigkeit des Drucks bei verschiedenen Temperaturen. Nachdruck aus [139] mit Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2001 Wiley.

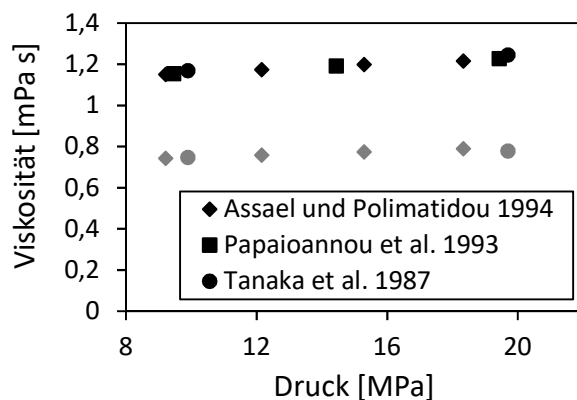


**Abb. 2.18:** Grenzflächenspannung des Ethanol-CO<sub>2</sub>-Systems in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Dichte bei verschiedenen Temperaturen. Nachdruck aus [139] mit Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2001 Wiley.

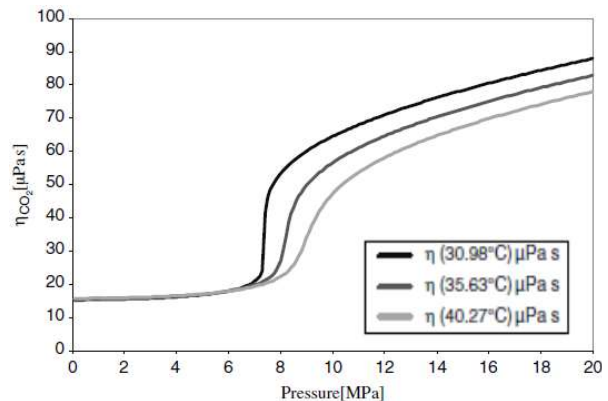
### 2.5.5 Dynamische Viskosität

Die dynamische Reinstoffviskosität von Ethanol unter erhöhtem Druck sinkt mit sinkendem Druck und steigender Temperatur (Abb. 2.19), [144–147].

Die dynamische Reinstoffviskosität von CO<sub>2</sub> variiert insbesondere im Bereich des kritischen Punktes und verändert sich um etwa eine halbe Größenordnung während der Zustandsänderung von gasförmig zu überkritisch (Abb. 2.20), [148].



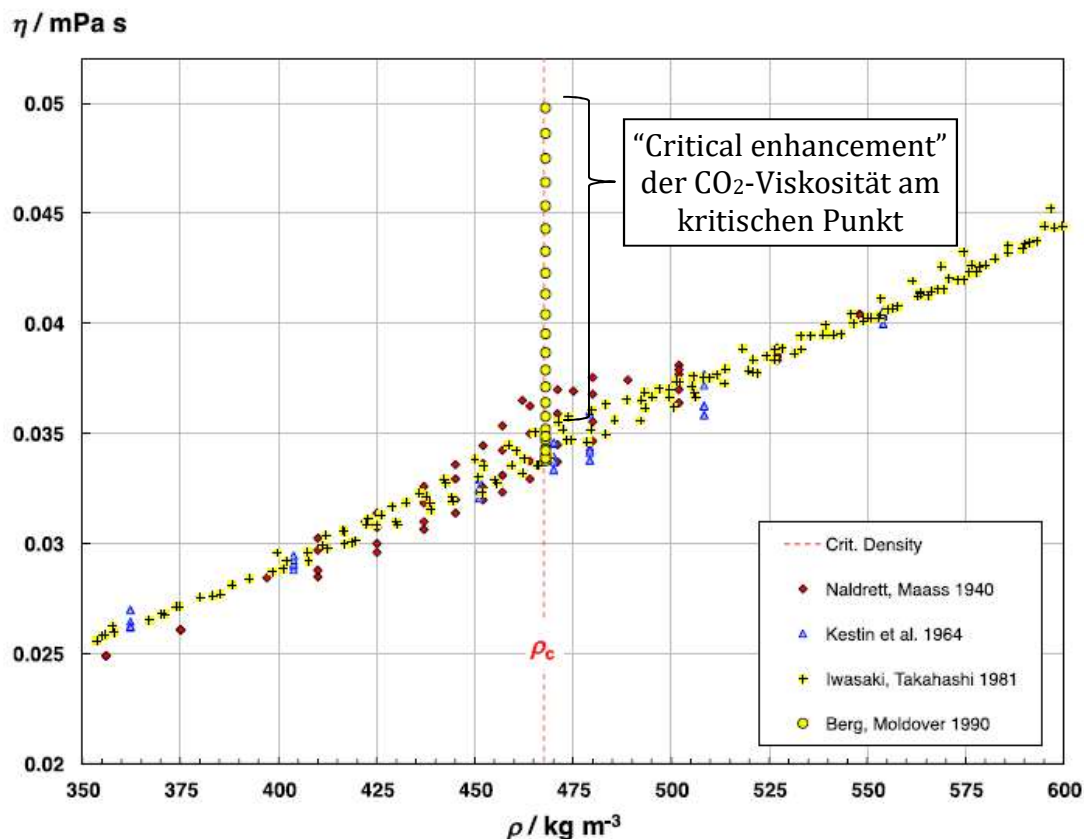
**Abb. 2.19:** Dynamische Viskosität von Ethanol bei 298,15 K (schwarze Symbole) und bei 323,15 K (graue Symbole) in Abhängigkeit des Drucks. Daten aus [144,146,147].



**Abb. 2.20:** Dynamische Viskosität von CO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit des Drucks. Nachdruck aus [148] mit Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2012 Wiley.

Oberhalb des kritischen Punktes sinkt die Reinstoffviskosität von CO<sub>2</sub> mit sinkendem Druck und steigender Temperatur (gültig für  $T_{crit} < T < 350$  K) [148–158]. Nahe dem kritischen Punkt zeigt die Reinstoffviskosität von CO<sub>2</sub> (ähnlich wie die Wärmeleitfähigkeit von CO<sub>2</sub>) durch nichtlineare Effekte lokal erhöhte Werte auf. Bei  $T_{crit} + 0,003$  K erhöht sich

die Viskosität um bis zu 9% (Abb. 2.21), was als „critical enhancement“ bezeichnet wird [149,150,157–161].



**Abb. 2.21:** Experimentelle Daten für das „Critical enhancement“ der CO<sub>2</sub>-Viskosität am kritischen Punkt/kritische Dichte. Nachdruck (angepasst) aus [160] mit Genehmigung von AIP Publishing. Copyright 2017 AIP Publishing.

Mischungsviskositäten von Ethanol und CO<sub>2</sub> wurden für den einphasigen Bereich oberhalb des kritischen Mischungspunktes nur von TILLY ET AL. experimentell für molare Ethanol-Anteile von 2-4 % und zwei Temperaturen vermessen (Abb. 2.22), [130,162]. Demnach sinkt die dynamische Viskosität im einphasigen Gebiet mit sinkendem Druck, steigender Temperatur und sinkendem Ethanol-Anteil der Mischung (Abb. 2.22). Diese Aussagen können jedoch auf Grund der geringen experimentellen Daten nur für die in Abb. 2.22 gezeigten CO<sub>2</sub>-reichen Zusammensetzungen getroffen werden.

Die dynamische Viskosität der Flüssigphase im Zweiphasen-Gebiet des Systems Ethanol-CO<sub>2</sub> sinkt (entgegen der dynamischen Viskosität der Reinstoffe und der Mischungsdichte im Einphasen-Gebiet) bei konstanter Temperatur mit steigendem Druck, da sich CO<sub>2</sub>-Moleküle vermehrt in die flüssige Phase einlösen (Abb. 2.23), [121,163].

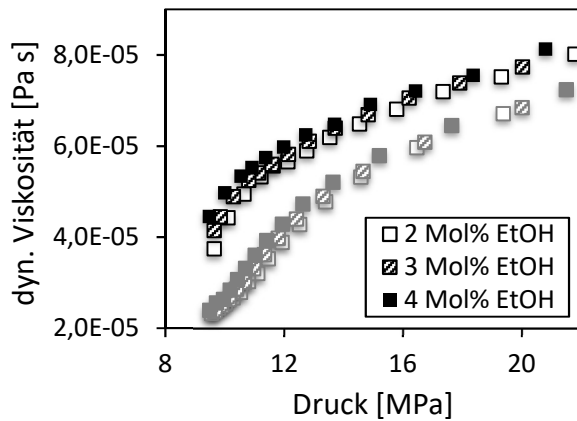


Abb. 2.22: Dynamische Viskosität im Einphasengebiet des Ethanol-CO<sub>2</sub>-Systems bei 318,15 K (schwarze Symbole) und 328,15 K (graue Symbole) und verschiedenen Molanteilen Ethanol in Abhängigkeit des Drucks. Daten aus [130].

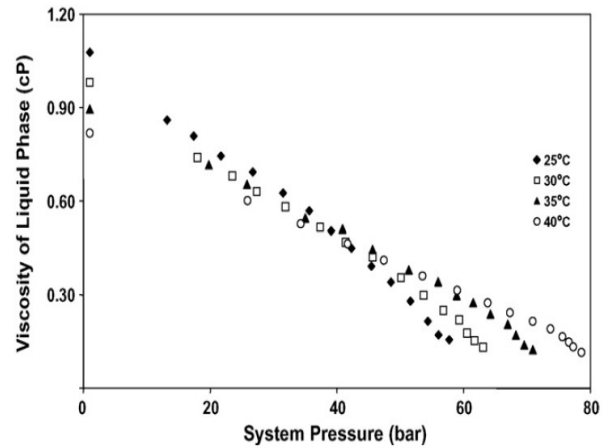
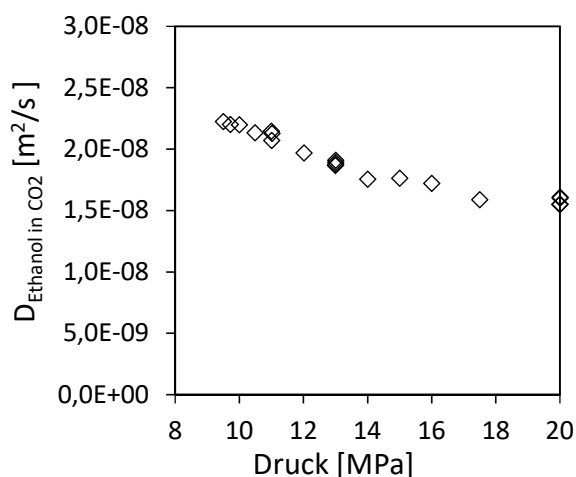


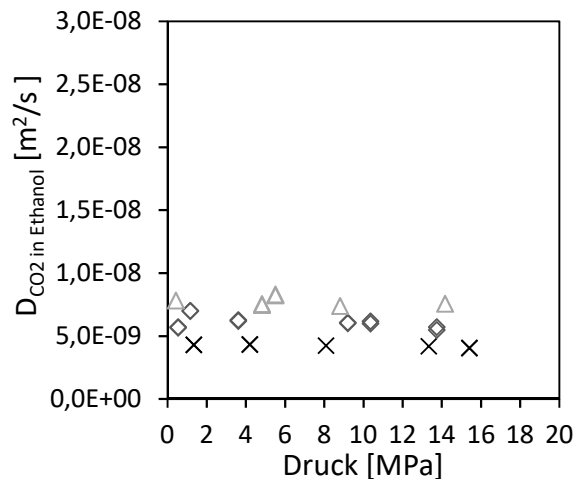
Abb. 2.23: Dynamische Viskosität der Flüssigphase im Zweiphasengebiet des Ethanol-CO<sub>2</sub>-Systems in Abhängigkeit des Drucks bei verschiedenen Temperaturen. Nachdruck aus [163] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2007 Elsevier.

### 2.5.6 Binäre Diffusionskoeffizienten

Binäre Diffusionskoeffizienten weisen in überkritischen Fluiden etwa zehnmal größere Werte auf als in Flüssigkeiten und etwa hundertmal kleinere Werte als in Gasen [98]. Dies trifft auch auf den Vergleich zwischen dem binären Diffusionskoeffizienten von Ethanol in überkritischem CO<sub>2</sub> (ca.  $10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s, Abb. 2.24) und dem binären Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> in Ethanol (ca.  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, Abb. 2.25) zu. Beide Diffusionskoeffizienten sinken mit zunehmendem Druck, wobei dies in überkritischem CO<sub>2</sub> stärker ausgeprägt ist als in Ethanol (Abb. 2.24, Abb. 2.25). Mit steigender Temperatur erhöht sich der Diffusionskoeffizient (Abb. 2.25).



**Abb. 2.24:** Diffusionskoeffizient von Ethanol in überkritischem  $\text{CO}_2$  bei 313,21 K und unendlicher Verdünnung. Daten aus [164].



**Abb. 2.25:** Diffusionskoeffizient von  $\text{CO}_2$  in Ethanol bei 298,15 K (x), 323,15 K (◊) und 348,15 K (Δ) bei unendlicher Verdünnung. Daten aus [165].

Die gezeigten binären Diffusionskoeffizienten wurden jeweils bei unendlicher Verdünnung bestimmt. Experimentelle Daten für die Mischung von Ethanol und  $\text{CO}_2$  sind nach jetzigem Stand des Wissens bislang nicht vermessen worden. Allerdings wurden die Wechselwirkungen von Ethanol- und  $\text{CO}_2$ -Molekülen unter erhöhten Drücken bei verschiedenen Mischungszusammensetzungen untersucht. LALANNE ET AL. konnten mit Hilfe von Infrarotspektroskopie in überkritischem  $\text{CO}_2$  bei geringen Ethanol-Konzentrationen zeigen, dass es zur Bildung eines schwachen Komplexes zwischen dem Sauerstoffatom des Ethanol-Moleküls (Elektronendonator) und dem Kohlenstoffatom des  $\text{CO}_2$ s (Elektronenakzeptor) kommen kann [136]. Die Komplexbildung führt in der nahen Umgebung von Ethanol-Molekülen zu einer lokalen Dichteerhöhung, die für reduzierte  $\text{CO}_2$ -Dichten von 0,4 bis 0,8 am größten ist und bei steigender Temperatur abnimmt [136]. Zusätzlich wurde das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen von überkritischem  $\text{CO}_2$  und Ethanol untersucht [166,167]. Demnach bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen vermehrt bei sinkender Temperatur und erhöhtem Ethanol-Anteil aus [166] und führen hauptsächlich zur Bildung von Ethanol-Trimeren, aber auch -Dimeren und -Tetrameren [167].

## 2.6 Stofftransport in porösen Medien

Der Transport eines Stoffes innerhalb einer fluiden Phase kann vorrangig diffusiv, vorrangig konvektiv oder gleichzeitig diffusiv und konvektiv sein [168,169]. Mit Hilfe differentieller oder integraler Stoffmengen-, Energie- und Impulsbilanzen um das entsprechende physikalische System können die zugehörigen Konzentrations-, Temperatur- und Geschwindigkeitsfelder berechnet werden. Grundlage hierfür bildet die Erhaltung von Energie, Impuls und Stoffmenge [168,170]. Zur Aufstellung der Stoffmengenbilanz werden Ausdrücke für den konvektiven und diffusiven Stofftransport benötigt.

Der **konvektive Transport eines Stoffes** geschieht durch die makroskopische Bewegung (Strömung) eines Fluids, die entweder z. B. durch Pumpen oder Verdichter erzeugt wurde (erzwungene Konvektion) oder durch Dichteunterschiede induziert wurde (freie Konvektion) [168]. Dichteunterschiede können bei Temperaturdifferenzen oder unterschiedlicher molarer Zusammensetzung auftreten. Der konvektive Stofftransport auf Basis der Stoffmenge wird wie folgt bestimmt [170]:

$$\dot{N} = c_{mix} \cdot A \cdot u. \quad 2.4$$

Der Molenstrom  $\dot{N}$  berechnet sich aus der Gesamtkonzentration (einer Mischung)  $c_{mix}$ , der durchströmten Fläche  $A$  und der Geschwindigkeit des Fluids  $u$ .

Der **diffusive Stofffluss** kann mit Hilfe des Fickschen Gesetzes beschrieben werden. Dies lautet für die Komponente eines binären Gemisches und für eine nicht-konstante Mischungsdichte/-konzentration  $c_{mix}$ , wie für den Fall von Ethanol und CO<sub>2</sub> (Abschnitt 2.5.3, Abb. 2.12, Abb. 2.13), bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verallgemeinert [168,171–173]:

$$J_1 = -c_{mix} \cdot D_{12} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial z}, \quad 2.5$$

Der eindimensionale, axiale, molare, diffusive Stofffluss  $J_1$  der Komponente 1 berechnet sich dabei mit Hilfe der Mischungskonzentration  $c_{mix}$ , des Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  und des Gradienten des Molanteils  $x_1$  entlang der örtlichen Richtung  $z$ . Da die treibende Kraft für die makroskopisch sichtbare Diffusion der Gradient des chemischen Potentials  $\mu_i$  ist, muss bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  ein thermodynamischer Korrekturfaktor  $\alpha$  berücksichtigt werden, der mit Hilfe der Aktivität  $a_i$  der Komponente  $i$  berechnet wird [171,173,174]:

$$D_{12} = D_0 \cdot \alpha = D_0 \cdot \frac{\partial \ln(a_1)}{\partial \ln(x_1)} \quad 2.6$$

Nach der Gibbs-Duhem-Gleichung ist es in einem binären Gemisch unerheblich, welche der zwei Komponenten zur Berechnung von  $\alpha$  verwendet wird [171]. Die thermodynamische Korrektur kann wie folgt hergeleitet werden [171,174]: Wenn der diffusive Stofffluss als ein Strom aufgefasst wird, der durch den Gradienten des chemischen Potentials angetrieben wird und dem Reibungskräfte entgegenwirken, ergibt sich folgende Energiebilanz um ein differentielles Element [171,174]:

$$f_r \cdot u_1 = -\frac{\partial \mu_1}{\partial z} \quad 2.7$$

Hierbei bezeichnet  $u_1$  die Strömungsgeschwindigkeit von Komponente 1 und  $f_r$  einen Reibungskoeffizienten. Durch Einsetzen des chemischen Potentials (2.8) und entsprechender Erweiterung (2.9) folgt ein Ausdruck für den diffusiven Stofffluss, der mit den Gleichungen 2.5 und 2.6 verglichen werden kann, um den Zusammenhang des thermodynamischen Korrekturfaktors  $\alpha$  zu erkennen [171,174]:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \cdot \ln(a_1) \quad 2.8$$

$$J_1 = c_{mix} \cdot x_1 \cdot u_1 = -c_{mix} \cdot x_1 \cdot \frac{RT}{f_r} \cdot \frac{\partial \ln(a_1)}{\partial z} = -c_{mix} \cdot \frac{RT}{f_r} \cdot \frac{\partial \ln(a_1)}{\partial \ln(x_1)} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial z} \quad 2.9$$

In einem porösen Material findet bei isobaren und isothermen Bedingungen vorwiegend diffusiver Stofftransport statt. Freie Konvektion kann jedoch durch nicht-konstante Mischungsdichten in Abhängigkeit der molaren Zusammensetzung induziert werden (Abschnitt 2.5.3, Abb. 2.12, Abb. 2.13) [168]. Der diffusive Stofftransport im porösen Medium wird durch die Porenstruktur verlangsamt, welche durch Porosität  $\varepsilon_p$  und Tortuosität  $\tau_g$  charakterisiert wird. Die Porosität beschreibt den Volumenanteil des Hohlraumes im porösen Körper. Der empirische Tortuosität-Faktor ist ein Maß für die Gewundenheit der Poren. Je mehr Windungen die Poren aufweisen, desto größer ist die Tortuosität und desto länger ist der Weg durch das Porennetzwerk. Tortuositäten wurden nur in wenigen Arbeiten unter erhöhten Drücken vermessen, wobei die Tortuosität meist im Bereich von 4 lag [98]. Zur Berechnung der Tortuosität wurden Modelle bei Umgebungsdruck entwickelt, die molekulare Diffusion und Knudsen-Diffusion berücksichtigen. In Hochdruckanwendungen kann die Knudsen-Diffusion vernachlässigt werden [98], da eine erhöhte

Dichte zu mehr Molekül-Molekül-Stößen (molekulare Diffusion) führt als zu Molekül-Porenwand-Stößen, die durch Knudsen-Diffusion beschrieben werden. Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  berücksichtigt die Verlangsamung des diffusiven Stofftransports im porösen Körper (2.10). Er wird statt des molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  im Fick'schen Gesetz verwendet (2.5) [98,175].

$$D_{eff} = \frac{D_{12} \cdot \varepsilon_g}{\tau_g} \quad 2.10$$

## 2.7 Stofftransport im Festbett

Ein Festbett ist eine ruhende, unbewegliche Feststoffschüttung [170]. In dieser Arbeit wird die überkritische Trocknung eines Festbetts aus regellos angeordneten, sphärischen Gelpartikeln im Schüttungsrohr untersucht. Dabei wird das Festbett einphasig durchströmt, da der Trocknungsprozess oberhalb des kritischen Mischungspunktes des Lösungsmittels und  $\text{CO}_2$  stattfindet, um das Auftreten porenzerstörender Kapillarkräfte zu verhindern (Kapitel 2.4). Der Wärme- und Stoffübergang zwischen Fluid und Partikeln ist in einem Festbett auf Grund häufiger Umlenkungen und Verwirbelungen der konvektiven Strömung deutlich größer als an einer umströmten Einzelkugel oder in Wirbelschichten [170]. Zusätzlich wird das Autoklav-Volumen durch die Kugelschüttung effizient genutzt. Abweichungen von der idealen Pfropfen-Strömung, z. B. durch molekulare Diffusion, Rückvermischung oder Wirbelbildung, werden im durchströmten Festbett als Dispersion zusammengefasst. Die Dispersion kann insbesondere bei niedrigen Reynoldszahlen einen großen Einfluss auf die Konzentrationsverläufe im Festbett haben. Es wird zwischen der Dispersion in radialer und in axialer Richtung unterschieden. Bei Hochdruckanwendungen von durchströmten Festbetten mit Reynoldszahlen größer 10 kann die radiale Dispersion gegenüber der axialen Dispersion vernachlässigt werden [98]. Die axiale Dispersion wird mit Hilfe des axialen bzw. longitudinalen Dispersionskoeffizienten  $D_L$  analog zur eindimensionalen Diffusion formuliert. Austauschprozesse im Festbett werden gewöhnlich mit dem sogenannten homogenen Modell beschrieben, das das System aus Fluid und Feststoffschüttung als kontinuierliche Phase betrachtet [170]. Somit ergibt sich aus der Bilanz am differentiellen Volumenelement folgender Zusammenhang für den Stofftransport einer Komponente  $i$  im Festbett:

$$\psi \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{\partial(c_i \cdot U)}{\partial z} + source_i - sink_i. \quad 2.11$$

Hierbei bezeichnet  $\psi$  die Festbettporosität,  $c_i$  die Konzentration der Komponente  $i$ ,  $t$  die Zeit,  $U$  die Lehrrohrgeschwindigkeit,  $source_i$  den Quell- und  $sink_i$  den Senken-Term der Komponente  $i$ . Quellen und Senken können durch chemische Reaktionen oder durch Extraktion aus bzw. Absorption in porösen Partikeln auftreten. Für die Bestimmung des axialen Dispersionskoeffizienten  $D_L$  in überkritischem  $\text{CO}_2$  wurden unterschiedliche empirische Gleichungen in Abhängigkeit der dimensionslosen Reynolds- und Schmidtzahl entwickelt [112,176–181], wobei die Werte von TAN UND LIOU eine signifikante Abweichung und eine große Streuung aufweisen [112,176]. Die Dispersionskoeffizienten wurden bis zu einer Reynoldszahl  $Re_\psi$  von 80 durch CATCHPOLE ET AL. bestimmt [178]. Abb. 2.26 ordnet die axialen Dispersionskoeffizienten  $D_L$  gemessen in überkritischem  $\text{CO}_2$  gegenüber Dispersionskoeffizienten in Gasen und Flüssigkeiten ein. Hierfür wird klassischerweise die dimensionslose Péclet-Zahl  $Pe$  verwendet [179]. Insgesamt kann die Dispersion vernachlässigt werden, wenn die Länge des Festbetts um den Faktor 200 größer ist als der Partikeldurchmesser  $d_p$  [98].

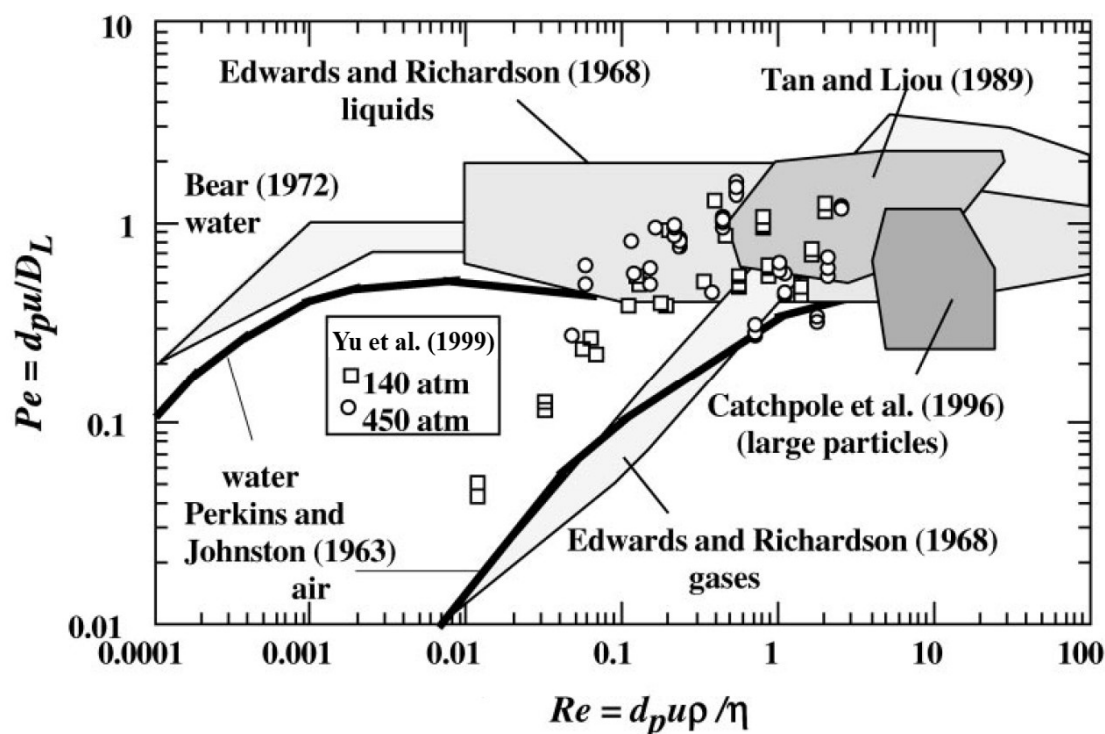


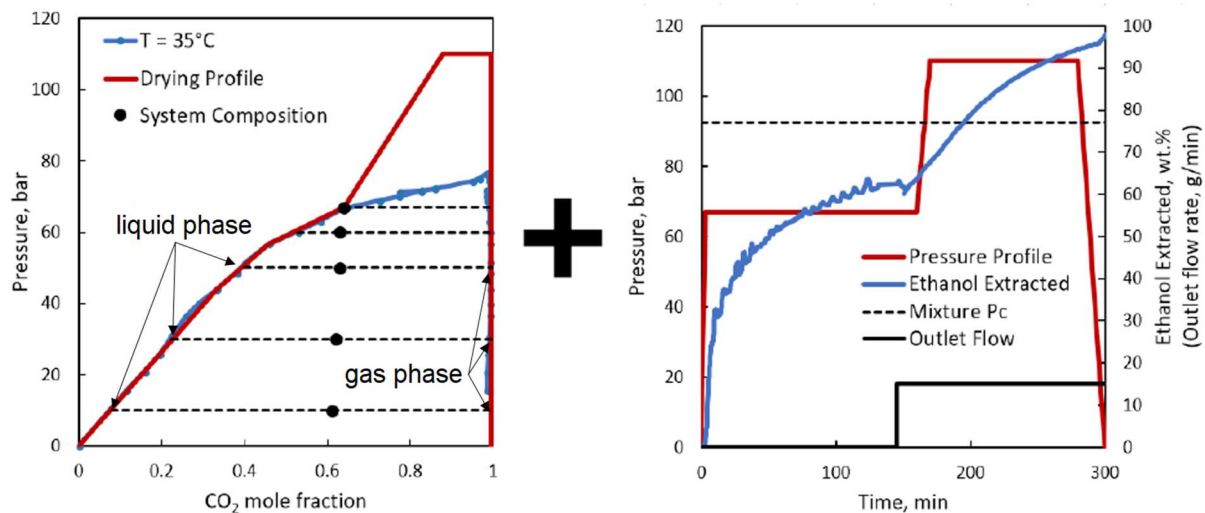
Abb. 2.26: Axiale Dispersionskoeffizienten in Form der Péclet-Zahl bestimmt für Flüssigkeiten, Gase und überkritisches  $\text{CO}_2$  (Tan und Liou (1989), Catchpole et al. (1996) und Yu et al. (1999)) als Funktion der Reynoldszahl. Nachdruck aus [179] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 1998 Elsevier.

## 2.8 Stofftransport während des Druckaufbaus zur überkritischen Trocknung („Solvent spillage“)

Der Druckaufbau zur überkritischen Trocknung von Umgebungsdruck auf den Trocknungsdruck oberhalb des kritischen Punktes der Mischung kann in kleinen Autoklaven (im Labormaßstab) innerhalb von wenigen Sekunden durchgeführt werden. Im Industriemaßstab läuft dieser Prozessschritt in Abhängigkeit des Autoklav-Volumen und der CO<sub>2</sub>-Pumpen- bzw. Verdichterkapazität langsamer ab.

Solange der Systemdruck unterhalb des kritischen Drucks der Mischung ist, durchläuft das betrachtete System beim Druckaufbau ein Zweiphasengebiet: Das Gel enthält das flüssige Lösungsmittel und ist umgeben von einer CO<sub>2</sub>-reichen Gasphase (Abb. 2.27). Mit zunehmendem CO<sub>2</sub>-Druck steigt beim langsamen Druckaufbau die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in der Flüssigphase (Abb. 2.27). Es kommt zur Volumenexpansion der CO<sub>2</sub>-gesättigten Flüssigphase (Abb. 2.16). Da die Struktur des Gelnetzwerkes sich nicht ändert, führt die Volumenexpansion der Flüssigkeit im Gel zum Austritt des Lösungsmittels aus dem Gelkörper, genannt „Solvent spillage“ [137]. Währenddessen bleibt die Zusammensetzung der CO<sub>2</sub>-reichen Gasphase nahezu unverändert (Abb. 2.27). Erste theoretische Überlegungen zum „Solvent spillage“ wurden von MUKHOPADHYAY UND RAO und GARCÍA-GONCÁLVES ET AL. angestellt [19,22] und in Ansätzen bereits in zwei mathematischen Trocknungsmodellen berücksichtigt [22,104]. BUENO ET AL. konnten 2018 erstmals den „Solvent spillage“-Effekt für Gelsysteme im Rahmen der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung experimentell nachweisen. Darüber hinaus zeigten sie, dass ein langsamer Druckaufbau für die Aerogeltrocknung vorteilhaft sein kann, da bei geringer CO<sub>2</sub>-Pumpen- bzw. Verdichterkapazität durch den „Solvent spillage“-Effekt eine beträchtliche Menge Lösungsmittel aus dem Gelkörper extrahiert werden kann [137]. Abb. 2.27 zeigt einen möglichen einfachen Trocknungsverlauf unter Einbeziehung des „Solvent spillage“-Effekts [137].

Im ersten Schritt wird ein Druck unterhalb des kritischen Drucks der Mischung eingestellt, wodurch die Volumenexpansion der Flüssigphase stattfindet und bis zu 60 Gew.-% Lösungsmittel aus dem Gel dank „Solvent spillage“ austreten. Das ausgetretene Lösungsmittel wird aus dem Autoklav abgelassen, anschließend wird der überkritische Trocknungsdruck eingestellt und das restliche Lösungsmittel mit überkritischem CO<sub>2</sub> aus dem Gel extrahiert [137].



**Abb. 2.27: Überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung unter Verwendung des „Solvent spillage“-Effektes. Nachdruck (angepasst) aus [137] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2018 American Chemical Society.**

Der „Solvent spillage“-Effekt bietet großes Potential um die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung im industriellen Maßstab effektiv zu gestalten. Eine Modellierung der hierbei auftretenden Stofftransportprozesse würde zu einem tiefergehenden Verständnis führen, fehlt jedoch bislang.



### 3 Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit werden zwei übergeordnete Ziele verfolgt. Zum einen sollen Proteinaerogeale für Lebensmittelanwendungen entwickelt werden. Zum anderen soll die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung als wichtiger Prozessschritt der Aerogelherstellung optimiert werden. Aus den dargestellten Wissenslücken im Stand der Technik (Kapitel 2) ergeben sich die folgenden Teilziele:

#### *Teilziele für die Entwicklung von Proteinaerogelen für Lebensmittelanwendungen*

- Auf Basis der Studie von BETZ ET AL. [58] sollen in enger Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bio-Prozesstechnik der Technischen Universität München Einflussfaktoren und Strukturbeziehungen zwischen Gelbildung und Aeroegeigenschaften für Gele aus Kuhmilchproteinen (Molkenproteinisolat und Natrium-Caseinat) und Hühnereiweiß aufgedeckt werden. Das Ziel ist die Steuerung der Proteinaerogel-Eigenschaften, um die Anforderungen an Aerogeale als Trägermatrizen in Lebensmittelsystemen zu erfüllen. In dieser Arbeit wird insbesondere die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung detailliert betrachtet.
- Das Potential pflanzlicher Proteinquellen zur Herstellung von Aerogelen soll untersucht werden. Ähnlich der tierischen Proteinaerogeale sollen zugehörige Strukturbeziehungen zwischen Gelbildung und Aeroegeigenschaften analysiert werden, um Vergleiche zu Aerogelen aus tierischen Proteinen ziehen zu können.
- Um den Herstellungsprozess von Proteinaerogelen zu verkürzen, soll die Möglichkeit der Protein-Gelbildung in Ethanol oder ethanolischen Lösungen getestet sowie die resultierenden Aeroegeigenschaften evaluiert werden.
- Als Anwendungsbeispiel soll die Eignung von Proteinaerogelen als Trägermatrizen für hydrophobe und hydrophile Wertkomponenten am Beispiel von Fischöl und Ascorbinsäure untersucht werden. Unter anderem soll das Potential der überkritischen CO<sub>2</sub>-Imprägnierung (unter Verwendung der Solute-Sättigungskonzentration in überkritischem CO<sub>2</sub>) als vielversprechende Beladungstechnik analysiert werden.

### ***Teilziele für die Prozessoptimierung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung***

Eine systematische Prozessoptimierung soll mit Hilfe eines zu entwickelnden prädiktiven Stofftransportmodells durchgeführt werden, das explizit Gelgröße, Autoklav-Größe, Prozessparameter (Druck, Temperatur, CO<sub>2</sub>-Dichte, Massenstrom) und variierende Stoffeigenschaften der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung berücksichtigt. Das Modell soll für verschiedene Gelformen (Zylinder, Kugel) und verschiedene Gelanordnungen (Trocknung von einzelnen Gelkörpern, Trocknung von vielen Gelpartikeln angeordnet im Festbett) ausgelegt und evaluiert werden.

- Die physikalisch-chemischen Literaturdaten für das Ethanol-CO<sub>2</sub>-System sollen bei relevanten Prozessbedingungen analysiert werden, um die variablen physikalischen Stoffeigenschaften der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung zu parametrisieren und somit präzise beschreiben zu können.
- Zur Parametrisierung der Gelstrukturparameter sollen die berechneten Trocknungsprofile mit experimentellen *in-situ* Trocknungsprofilen für monolithische Molkenprotein-Gelzylinder und bereits publizierte Silica-Gele [109] verglichen werden, anstatt wie bisher in der Literatur beschrieben mit integrierten, experimentellen Konzentrationsprofilen am Ausgang des Autoklavs [17,56,103,104,106].
- Bei der Prozessoptimierung soll neben den bisher in der Literatur untersuchten Prozessparametern auch der Einfluss der Gelgröße bis in den Mikrometerbereich, die Trocknung von Gelkugeln im Festbett und der Einfluss der CO<sub>2</sub>-Dichte (bzw. Druck-Temperaturkombination) untersucht werden. Zusätzlich soll die Variation der Stoffeigenschaften der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung evaluiert werden.
- Um den überkritischen Trocknungsprozess systematisch zu optimieren, soll der geschwindigkeitsbestimmende Stofftransportmechanismus in Abhängigkeit der Gelgröße und -anordnung sowie der Prozessparameter bestimmt und mit Hilfe dimensionsloser Kennzahlen analysiert werden.
- Die berechneten Kinetiken für die Trocknung von Gelpartikeln im Festbett sollen mit entsprechenden experimentellen Kinetiken (integrierte Konzentrationsprofile am Ausgang des Autoklavs) für Silica- und Molkenprotein-Gelpartikel verglichen werden.
- Der Stofftransport während des Druckaufbaus zur überkritischen Trocknung „Solvent spillage“ soll modelliert werden.

## 4 Materialien und experimentelle Methoden

### 4.1 Materialien & Chemikalien

In den nachfolgenden Tabellen sind die verwendeten Materialien und Chemikalien entsprechend ihrem Verwendungszweck aufgeführt.

**Tab. 4.1: Materialien und Chemikalien zur Herstellung von Proteingelen als Monolithe und Partikel.**

Bezeichnung	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
Pasteurisiertes Eiklar*	EWP	Ovobest Eiprodukte GmbH & Co. KG	
Molkenproteinisolat*	WPI	Davisco Foods International Inc.	94 Gew.-%
Natrium-Caseinat N94*	NaCas	Molkereigesellschaft Lauingen mbH	90 Gew.-%
Activa MP Transglutaminase (100 U/g)*		Ajinomoto Foods Europe S.A.S.	
Hartfett Witepsol E85*		Sasol Germany GmbH	
Polyglycerin-Polyricinoleat 4150*	PGPR	Palsgaard A/S	
Erbsenproteinisolat Pisane C9	PPI C9	Cosucra Groupe Warcoing S.A.	74 Gew.-%**
Erbsenproteinisolat Nutralys F85	PPI F85	Roquette GmbH	74 Gew.-%**
Sojaproteinisolat Dunasoy 95	SPI	Euroduna Food Ingredients GmbH	90 Gew.-%**
Salzsäure	HCl	Th. Geyer GmbH & Co. KG	
Natriumhydroxid	NaOH	Merck KGaA	99 %
Natriumchlorid	NaCl	Carl Roth GmbH & Co. KG	≥ 99 %
Sonnenblumenöl*		Einzelhandel	Lebensmittelqualität

\* Von Christian Kleemann (Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bio-Prozesstechnik der Technischen Universität München) für die Herstellung von EWP-, WPI- und NaCas-Gelen verwendet (siehe Abschnitt 4.2)

\*\* Ergebnis der Stickstoffanalyse des Zentrallabors der Technischen Universität Hamburg: Proteinanteil = N x 6.25

Tab. 4.2: Chemikalien für den Lösungsmittelaustausch und die überkritische Trocknung.

Bezeichnung	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
<b>Lösungsmittelaustausch und überkritische Trocknung (Standardtrocknung und Kinetikmessungen im Gelpartikel-Festbett mittels Gaschromatographie):</b>			
Ethanol (denaturiert)	EtOH	Krayem GmbH, Merck KGaA, BASF SE	>99,8 Gew.-%
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	Praxair Technology, Inc.	99,9 mol%, Lebensmittelqualität
Helium	He	Westfalen AG	99,9 Vol.-%
<b>Lösungsmittelaustausch und überkritische Trocknung (Kinetikmessungen im Gelmonolith mittels in-situ Raman-Spektroskopie):</b>			
Ethanol (denaturiert)	EtOH	BASF SE	>99,8 Gew.-%
Ethanol für Spektroskopie Uvasol®	EtOH	Merck KGaA	99,9 %, Spektroskopie-Qualität
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	Linde AG	99,5 %

Tab. 4.3: Materialien und Chemikalien für die Beladung von Aerogelpartikeln und die Analyse der Beladung.

Bezeichnung	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
Fischöl		Fresenius Kabi AG	
Fischöl-Fettsäuremethyl-esterstandart Marine Oil FAME Mix cat.: 35066		Restek GmbH	
Hexan		Merck KGaA	> 95 %
Ascorbinsäure	Vitamin C	Carl Roth GmbH & Co. KG	> 99 %
Ethanol	EtOH	Carl Roth GmbH & Co. KG	99,8 %
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	Praxair Technology, Inc.	99,9 mol%, Lebensmittelqualität

## 4.2 Gelbildung

### Gele aus tierischen Proteinen

Die hitzeinduzierte bzw. enzyminduzierte Gelbildung von wässrigen WPI-, EWP- und NaCas-Lösungen zu Gelmonolithen wurde am Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bio-Prozesstechnik der Technischen Universität München (TUM) von Christian Kleemann untersucht. Die Hydrogele wurden entsprechend an der TUM hergestellt. Ebenfalls wurde die Herstellung entsprechender Mikrogelpartikel mit Hilfe der Emulsions-Gelbildung an der TUM untersucht und durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Methodik findet sich in SELMER ET AL. [182] und KLEEMANN ET AL. [183].

### WPI-Gelmonolithe für *in-situ* Raman-Spektroskopie-Messungen

Zunächst wurde eine 15 Gew.-%ige oder 20 Gew.-%ige Molkenproteinisolat-Lösung mit deionisiertem Wasser wie folgt hergestellt: Eine 25 Gew.-%ige Ausgangslösung wurde angesetzt und bei Raumtemperatur über Nacht homogenisiert. Am nächsten Tag wurde der gewünschte Proteinanteil durch Zugabe von deionisiertem Wasser und der pH-Wert der Lösung durch entsprechende Zugabe von Natriumhydroxid (1 mol/l) auf 9,0 eingestellt. Jeweils 4 ml der Molkenprotein-Lösung wurden in geölte zylindrische Plastikformen (d = 20 mm) gefüllt und zur Gelbildung für 10 min in ein Ölbad bei 80 °C gestellt. Der Lösungsmittelaustausch von Wasser zu Ethanol wurde direkt nach der Gelbildung gestartet, um Synärese aus den Gelen zu vermeiden.

### Gelmonolithe aus pflanzlichen Proteinen

Zuerst wurde eine definierte Menge der Proteinisolate oder -konzentrate mit deionisiertem Wasser, einer Wasser-Ethanol-Lösung (60 Gew.-% bis 90 Gew.-%) oder einer NaCl-Lösung (0,3–1 mol/l) gemischt bzw. gelöst. Der Proteinanteil lag dabei zwischen 5,6 und 17,9 Gew.-% (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Proteinanteile in Proteinisolaten und -konzentraten sowie in Lösung.

Protein	Proteinanteil in Probe [Gew.-%]	Probenanteil in Lösung [Gew.-%]	Proteinanteil in Lösung [Gew.-%]
PPI C9	73,8	14,0–18,0	10,3–13,3
PPI F85	73,8	14,0–18,0	10,3–13,3
SPI	90,0	10,0–18,0	9,0–16,2

Anschließend wurde der pH-Wert mit 1 M Natronlauge oder Salzsäure auf pH-Werte von 1,60 bis 11,50 ( $\pm 0,01$  für deionisiertes Wasser, NaCl-Lösungen und Ethanol-Konzentrationen  $\leq 60$  Gew.-%) angepasst. Für Ethanol-Konzentrationen zwischen 60 und 90 Gew.-% steigt die Ungenauigkeit des pH-Werts auf bis zu 10 % bei 90 Gew.-%iger Ethanol-Lösung. Proben, die keine komplette Löslichkeit aufwiesen, wurden nicht weiterverwendet. Jeweils 4 ml der Protein-Lösungen wurden in geölte zylindrische Plastikformen (d = 20 mm) gefüllt und mit einem Deckel lose bedeckt, um Wasserverluste durch Verdampfung/Verdunstung während der hitzeinduzierten Gelbildung zu minimieren. Die Proben wurden zur Gelbildung für 30 bis 90 min in ein Ölbad mit Temperaturen zwischen

60 und 95 °C ( $\pm 2$  °C) gestellt. Anschließend wurden die Proben über Nacht im Kühlschrank (3 °C) gelagert. Wenn sich ein Gel bildete, wurden die Dimensionen ( $\pm 0,01$  mm) und das Gewicht ( $\pm 0,001$  g) bestimmt. Für jede Variation wurden drei Proben hergestellt.

### 4.3 Lösungsmittelaustausch

Für den **direkten Lösungsmittelaustausch** wurden die Gele in 99,8 Gew.-% Ethanol gelegt, um das porenfüllende Wasser innerhalb des Gels mit Ethanol zu mischen bzw. auszutauschen. Nach 24 h wurden die Gele in frisches Ethanol gelegt. Dies wurde mindestens dreimal wiederholt bis eine Ethanol-Konzentration  $> 97$  Gew.-% in der gelumgebenden Wasser-Ethanol-Lösung erreicht wurde. Die Ethanol-Konzentration in der Wasser-Ethanol-Mischung wurde indirekt über die Messung der Dichte bei 20 °C (Density Meter DMA 4500M, Anton Paar, Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland) bestimmt.

#### Gele aus tierischen Proteinen

Der Lösungsmittelaustausch von Wasser zu Ethanol der WPI-, EWP- und NaCas-Gele sowie die zusätzliche Ölabtrennung im Fall der Mikropartikel wurden am Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bio-Prozesstechnik der TUM untersucht und durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Methodik findet sich in KLEEMANN ET AL. 2018 [183].

#### WPI-Gelmonolithe für *in-situ* Raman-Spektroskopie-Messungen

Nach dem direkten Lösungsmittelaustausch wurde zusätzlich ein Lösungsmittelaustausch mit 99,9 Gew.-% Ethanol in Spektroskopie-Qualität durchgeführt. Hierfür wurde das hochreine Ethanol zweimal nach jeweils 24 h erneuert.

#### Gelmonolithe aus pflanzlichen Proteinen

Entweder wurde der direkte Lösungsmittelaustausch verwendet oder ein **schrittweiser Lösungsmittelaustausch**, bei dem die Ethanol-Konzentration der gelumgebenden Wasser-Ethanol-Lösung schrittweise alle 24 h angehoben wurde (30, 60, 90, 100 und 100 Gew.-% Ethanol, Gelvolumen: Lösungsvolumen 1:7,5).

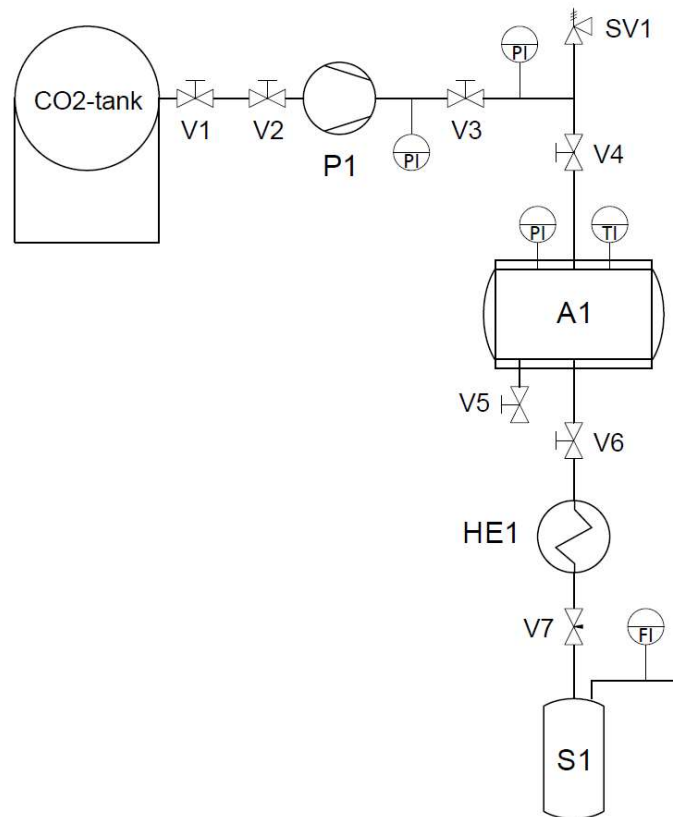
Zwischen jedem Austauschschritt wurden die Dimensionen ( $\pm 0,01$  mm) und das Gewicht ( $\pm 0,001$  g) der Gele sowie die Ethanol-Konzentration im Gel bestimmt. Hierzu wurde die Ethanol-Konzentration der gelumgebenden Lösung indirekt über die Dichte bei 20 °C (Density Meter DMA 4500M, Anton Paar, Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland) bestimmt und angenommen, dass sich das Stofftransportgleichgewicht nach 24 h eingestellt hat.

## 4.4 Überkritische Trocknung

Die an der TUM hergestellten WPI-, EWP- und NaCas-Alkogele in Form von Monolithen oder Mikrogelpartikeln wurden mit der Standardtrocknung (Abschnitt 4.4.1) oder im Fall der Mikrogelpartikel auch als Festbett (siehe Abschnitt 4.4.3) überkritisch getrocknet. Sofern nicht anders beschrieben wurden alle Alkogele mit der Standardtrocknung überkritisch getrocknet.

### 4.4.1 Standardtrocknung von Alkogelen

Die überkritische Trocknung wurde zwischen 11–12 MPa und 313–318 K in Hochdruck-Autoklaven unterschiedlicher Größe (130 ml, 250 ml, 4 l und 25 l) durchgeführt. Bei dieser Druck-Temperatur-Kombination liegt das System CO<sub>2</sub>-Ethanol einphasig vor [184], sodass keine Phasengrenzfläche auftreten kann, die zu Kapillarkräften im Gelnetzwerk führen würde. Zusätzlich liegen die Trocknungstemperaturen unterhalb der niedrigsten Denaturierungstemperatur der verwendeten Proteine [37], um weitere Veränderungen der Proteinstruktur zu verhindern. Bei der Trocknung in den kleinen Autoklaven wurde ein kontinuierlicher, überkritischer CO<sub>2</sub>-Strom von 7,5 g/min (130 ml-Autoklav) und 20–30 g/min (250 ml-Autoklav) für 3 h bis 6,5 h verwendet. Um größere Mengen der Gelpartikel zu trocknen, wurde die Trocknung in einem 4 l- oder 25 l-Autoklav durchgeführt. Hierbei wurde das überkritische CO<sub>2</sub> nicht kontinuierlich durch den Autoklav geleitet, sondern, wie bereits von SUBRAHMANYAM ET AL. beschrieben [185], schrittweise (7 bis 9 mal innerhalb von 24 h) im Autoklav erneuert, um die gesamte Ethanolmenge zu extrahieren. In Abb. 4.1 ist ein typischer Trocknungsaufbau dargestellt. Zuerst wurde der Autoklav mit Hilfe einer Öl- oder elektrischen Heizung auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt. Die zuvor in Filterpapier verpackten Alkogele wurden im entsprechenden Autoklav platziert. Etwas zusätzliches Ethanol wurde in den Autoklav gegeben (ca. 5 % relativ zum Autoklav-Volumen), um die Gasphase zu sättigen und ein vorzeitiges Verdunsten von porenfüllendem Ethanol zu verhindern. Der Autoklav wurde verschlossen. Der Druck im Autoklav wurde durch Zuführen von CO<sub>2</sub> mittels einer Pumpe oder eines Kompressors auf 11–12 MPa erhöht. Das beheizte Regelventil am Ausgang wurde auf den gewünschten CO<sub>2</sub>-Massenstrom eingestellt. Nach der Trocknung erfolgte die Druckabsenkung auf den Umgebungsdruck mit  $dP/dt < - 0,3 \text{ MPa/min}$ .



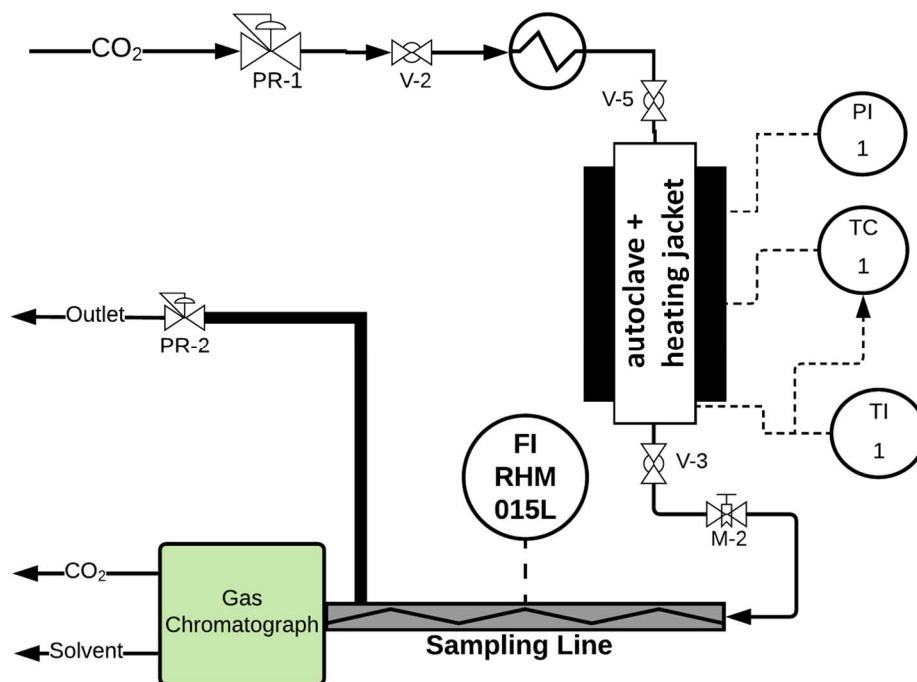
**Abb. 4.1:** Schematische Darstellung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung. V1–V7=Ventile; HE1= Wärmeübertrager zur Erwärmung; P1=Kompressor (oder Pumpe mit vorgeschaltetem Wärmeübertrager zur CO<sub>2</sub>-Kondensation und mit nachgeschaltetem Wärmeübertrager für die Erwärmung des CO<sub>2</sub>s); A1=Autoklav mit Heizmantel; S1=Separator; PI=Druckanzeige; SV1=Sicherheitsventil; TI=Themperaturanzeige; FI=Coriolis-Massendurchflussmesser. Nachdruck aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.

#### 4.4.2 Kinetik: Gelmonolithtrocknung *in-situ* Raman-Spektroskopie

Der experimentelle Aufbau der Raman-Spektroskopie, das Vorgehen während der Messung, die Kalibrierung und Spektralanalyse wurde von QUIÑO ET AL. entwickelt und detailliert beschrieben [109]. Das von QUIÑO ET AL. übernommene Vorgehen zur Messung der *in-situ* Kinetik wurde in den folgenden Punkten modifiziert: Die Hochdruckzelle wurde vor der Positionierung des Gels auf 318 K vorgeheizt und nicht danach. Ein zylindrisches WPI-Alkogel wurde entweder mit Exzess-Ethanol oder nahezu ohne Ethanol in der Hochdruckzelle platziert. Im zweiten Fall wurden zur Sättigung der Gasphase drei Tropfen Ethanol in die Hochdruckzelle gegeben, um eine vorzeitige Trocknung (Verdunstung des porenfüllenden Ethanols in die umgebende Gasphase) vor dem Druckaufbau zu verhindern. Der Druckaufbau in der Hochdruckzelle wurde mit Ethanol (bei Verwendung von Exzess-Ethanol) oder direkt mit CO<sub>2</sub> (bei keiner Verwendung von Exzess-Ethanol) durchgeführt. In beiden Fällen dauerte der Druckaufbau weniger als 3 min. Die aufgenommenen Raman-Spektren wurden von Jaypee Quiño und Andreas S. Braeuer in Molanteile umgerechnet.

#### 4.4.3 Kinetik: Gelpartikelrocknung im Festbett

Sphärische Silica-Gelpartikel ( $R = 3,2 \pm 0,4$  mm, Ethanol als porenfüllendes Fluid) wurden ohne Exzess-Ethanol in einen vorgeheizten zylindrischen Autoklav ( $d_{ac} = 17$  mm,  $L = 667$  mm) gefüllt. Der Druckaufbau zum finalen Trocknungsdruck erfolgte in 30 s, um das „Solvent spillage“ so gering wie möglich zu halten. Die überkritische Trocknung wurde bei konstanten Ausgangsmassenströmen durchgeführt (Abb. 4.2, M-2) bis weniger als 0,3 mg/s Ethanol im Ausgangsstrom detektiert wurden. Mit Hilfe der Gaschromatographie (GC) wurde der Gewichtsanteil von Ethanol im Ausgangsstrom des Autoklavs gemessen (Abb. 4.2). Ein kleiner Teil des verdampften Ausgangsstroms wurde mit Hilfe eines pneumatisch aktivierten Ventils (0,25 ml Innenvolumen) in die GC geleitet. Der Eingang und das Probenventil wurden auf 200 °C geheizt (Abb. 4.2). Die verwendete Kapillarsäule, eine PoraBOND U (CP7381), wurde bei einer Temperatur von 150 °C verwendet und mit 4 ml Helium pro Minute durchströmt. Die Detektion erfolgte bei 300 °C mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Referenzstrom 14 ml/min).



**Abb. 4.2:** Schema des Aufbaus der überkritischen Trocknung von sphärischen Gelpartikeln im Festbett. Druckregelter (PR-1) CO<sub>2</sub>-Eingang (zu Beginn bereits auf Druck oberhalb des Trocknungsdruckes voreingestellt), Heizung, zylindrischer Autoklav inklusive temperaturgeregeltem (TC) Heizmantel, Druck- (PI) und Temperaturanzeige (TI), manuelles Regelventil (M-2) zur Konstanthaltung des Ausgangsmassenstroms und beheizte Probenentnahmeleitung zum Gaschromatographen inklusive Coriolis-Massendurchflussmesser (FI). Nachdruck aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Die Massendurchflussrate des verdampften Ausgangsströms wurde mit einem Coriolis-Durchflussmesser (Rheonik RHM 015L) bestimmt (Abb. 4.2) und anschließend zeitlich integriert, um die Gesamtmasse am Ausgang zu bestimmen. Das Produkt aus Massendurchflussrate und Ethanol-Gewichtsanteil (aus der GC-Analyse) des Ausgangsströms ergab die Massendurchflussrate des extrahierten Ethanols.

Um die gemessenen und berechneten Extraktionsprofile vergleichen zu können, wurden zusätzliche Experimente für alle Trocknungsbedingungen durchgeführt, in denen die Verweilzeitverteilung des Ethanols im Messsystem hinter dem Autoklav bestimmt wurde. Die berechneten Trocknungsprofile wurden dann um die experimentell bestimmten Verweilzeitverteilungen korrigiert.

Die Trocknungsexperimente wurden für den geringsten Ausgangsmassenstrom (12 g/min) zweimal wiederholt, um den absoluten Fehler der Kinetikmessungen zu bestimmen:  $< 0,04$  g extrahiertes Ethanol/g extrahierte Gesamtmasse Ethanol,  $< 1,2$  min. Zusätzlich erfolgte für die Hälfte der anderen Trocknungsexperimente eine Doppelbestimmung zum Nachweis der Reproduzierbarkeit. Die zugehörigen Verweilzeitverteilungen wurden jeweils zweifach vermessen.

## **4.5 Charakterisierung der Aerogele**

Die trockenen Aerogele wurden mit Hilfe der in diesem Abschnitt dargestellten Methoden charakterisiert.

Die an der TUM hergestellten WPI-, EWP- und NaCas-Alkogele in Form von Monolithen oder Mikrogelpartikeln wurden nach der überkritischen Trocknung (Abschnitt 4.4) ebenfalls charakterisiert, um die Gelbildungsparameter mit den resultierenden Aerogeleigenschaften korrelieren zu können.

### **4.5.1 Elektronenmikroskopaufnahmen**

Zur Untersuchung der internen Aerogelstruktur wurde die Probe zerbrochen, mit Gold beschichtet (Schichtdicke: 7 nm) und anschließend unter dem Elektronenmikroskop (Leo Gemini Zeiss 1530, Oberkochen, Deutschland) untersucht. Aerogelpartikel in Mikrometergröße wurden insbesondere auf ihre äußere Form, ihr äußeres Erscheinungsbild und ihre Partikelgrößenverteilung hin untersucht und somit nicht zerbrochen. Die Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Detektors für Sekundärelektronen bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV durchgeführt.

#### 4.5.2 Stickstoff-Sorptionsanalyse

Die Stickstoff-Adsorptions-Desorptionsanalyse (Nova 3000e Surface Area Analyzer, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, USA) wurde mit mindestens 20 mg Probenmaterial bei 77 K durchgeführt, um die innere Porenstruktur der Aerogele zu vermessen. Die Genauigkeit der Einwaage betrug  $\pm 0,00001$  g. Die spezifische Oberfläche wurde mit Hilfe der BET-Methode (Brunauer-Emmet-Teller) bestimmt, das spezifische Porenvolumen und die spezifische Porengrößenverteilung bzw. der mittlere Porendurchmesser mit Hilfe der BJH-Methode (Barrett-Joyner-Halendia). Alle Proben wurden vor der Analyse für mindestens 20 h bei 40 °C unter Vakuum entgast. Die Analyse wurde einfach durchgeführt. Die Standardabweichung wurde durch Mehrfachmessungen derselben Aerogelprobe bestimmt und beträgt aufgerundet  $\pm 10$  %.

#### 4.5.3 Rohdichte

Die Rohdichte  $\rho_{bulk}$  (englisch: „bulk density“) wurde aus dem gemessenen Gewicht ( $\pm 0,0001$  g) und den gemessenen Aerogel-Dimensionen ( $\pm 0,05$  mm) berechnet. Die Messungen wurden fünfmal wiederholt – jeweils mit unterschiedlichen Aerogelen gleicher Herstellungsart.

#### 4.5.4 Feststoffdichte

Mittels Helium-Pyknometrie (MultiVolume Pycnometer 1305, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, USA) wurde die Feststoffdichte  $\rho_{skeletal}$  (englisch: „skeletal density“) bestimmt. Für jede Probe wurden Zweifachmessungen durchgeführt.

#### 4.5.5 Schüttdichte

Die Schüttdichte wurde aus dem gemessenen Gewicht ( $\pm 0,0001$  g) und dem Volumen der Aerogelpartikelschüttung berechnet. Dazu wurde ein Schüttgutvolumen von 1 ml im Messkolben (nach dreimaligem Klopfen des Messkolbens auf die Tischplatte) eingestellt. Die Messungen wurden dreifach für jede Probe ausgeführt.

#### 4.5.6 Porosität

Die Aerogelporosität  $\varepsilon_g$  wurde mittels Rohdichte  $\rho_{bulk}$  und Feststoffdichte  $\rho_{skeletal}$  berechnet

$$\varepsilon_g = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{skeletal}}. \quad 4.1$$

#### 4.5.7 Partikelgrößenverteilung

Dynamische Bildanalysen (Camsizer XT with X-Jet module, Retsch GmbH, Deutschland) wurden durchgeführt, um die Partikelgrößenverteilung zu messen. Zuvor wurden pro Probe 7.000 bis 10.000 Aerogelpartikel mit Druckluft bei 30–50 kPa zerstäubt. Jede Probe wurde zweifach vermessen.

#### 4.5.8 Mechanische Stabilität

Bruch- und Kompressionsmessungen (Texture Analyzer TA.XT plus, Stable Micro Systems, Godalming, UK) wurden durchgeführt, um die mechanische Stabilität zu analysieren. Die sphärischen Proben wurden bis zur 8 %igen-Verformung des Anfangsdurchmessers oder bis zum ersten Strukturbruch uniaxial komprimiert (0,01 mm/s Geschwindigkeit des Stempels). Die zylindrischen Proben wurden entsprechend bis zu einer 10 %igen-Verformung der Anfangshöhe oder bis zum ersten Strukturbruch uniaxial komprimiert. Die Kompressions-Messungen wurden fünfmal wiederholt mit unterschiedlichen Aerogelen gleicher Herstellungsart, die Bruch-Messungen 10 bis 25-mal.

### 4.6 Beladung der Aerogelpartikel

#### 4.6.1 Proteinbasierte Mikroaerogelpartikel

Die proteinbasierten Mikroaerogelpartikel wurden mit Hilfe der Emulsions-Gelierungsmethode, anschließendem Lösungsmittelaustausch und überkritischer Trocknung nach KLEEMANN ET AL. [183] in Zusammenarbeit mit Christian Kleemann (TUM) hergestellt und charakterisiert (Abschnitte 4.1–4.5). Für die Auswahl der Gelbildungsbedingungen wurde hierbei auf die in Abschnitt 6.1 erlangten Erkenntnisse zurückgegriffen, um mechanisch stabile Aerogele mit hoher spezifischer Oberfläche zu erhalten. Eine Zusammenfassung der Eigenschaften der proteinbasierten Mikroaerogelpartikel findet sich in Tab. 4.5.

**Tab. 4.5: Eigenschaften der proteinbasierten Aerogelpartikel. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.**

Eigenschaft	Einheit	WPI I	WPI II	EWP	NaCas
BET-Oberfläche	m <sup>2</sup> /g	354 ± 37	154 ± 15	232 ± 12	48 ± 5
Porenvolumen (BJH)	cm <sup>3</sup> /g	1,55 ± 0,11	0,33 ± 0,13	2,28 ± 0,18	0,278 ± 0,13
Mittlerer Porendurchmesser	nm	14,0 ± 0,0	7,1	41,7 ± 0,0	13,4
Mittlere Partikelgröße	µm	66,6 ± 1,6	47,3 ± 1,1	32,7 ± 0,4	40,9 ± 0,0
Schüttdichte	kg/m <sup>3</sup>	241 ± 3	300 ± 10	179 ± 2	443 ± 1

Das Erscheinungsbild der proteinbasierten Mikroaerogelpartikel unter dem Elektronenmikroskop ist in Abb. 4.3 dargestellt.

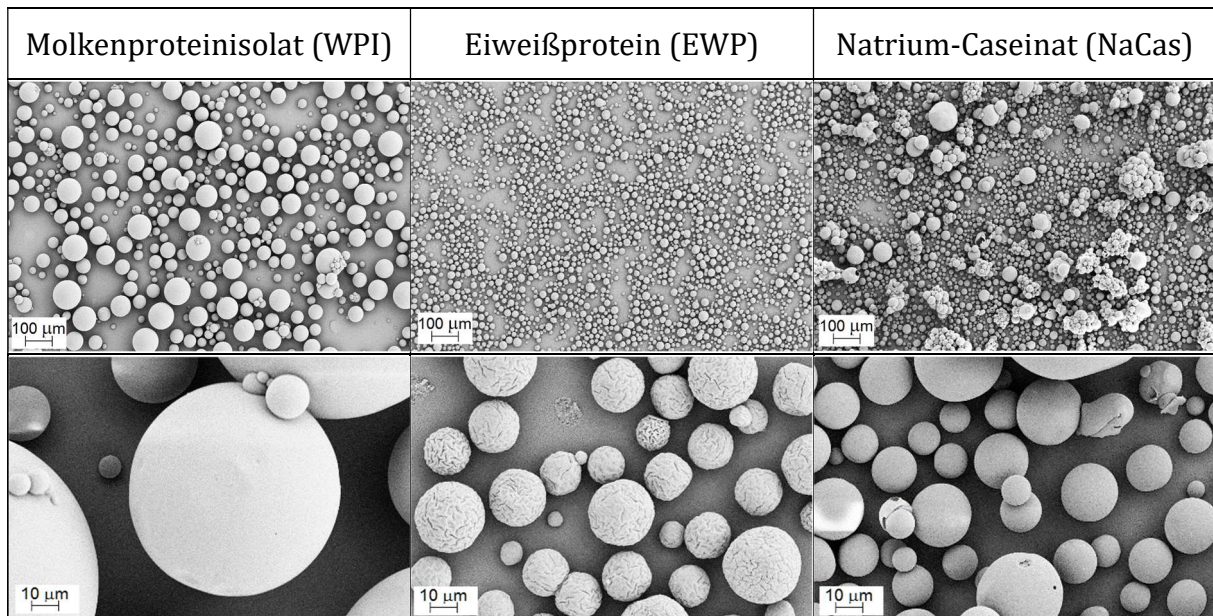


Abb. 4.3: Elektronenmikroskopaufnahmen der als Trägermaterial verwendeten WPI-, EWP-, NaCas-Aerogelpartikel (5 kV, Vergrößerung: 200- und 2000-fach). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

Die Porengrößenverteilung ist in Abb. 4.4 und Details der Partikelgrößenverteilung sind in Abb. 4.5 gezeigt.

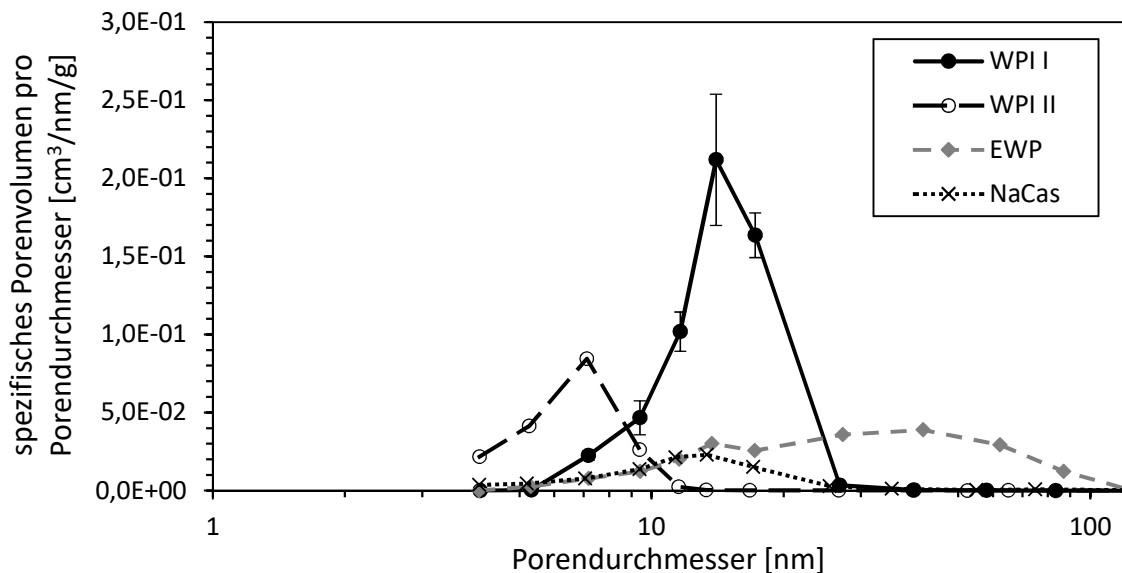
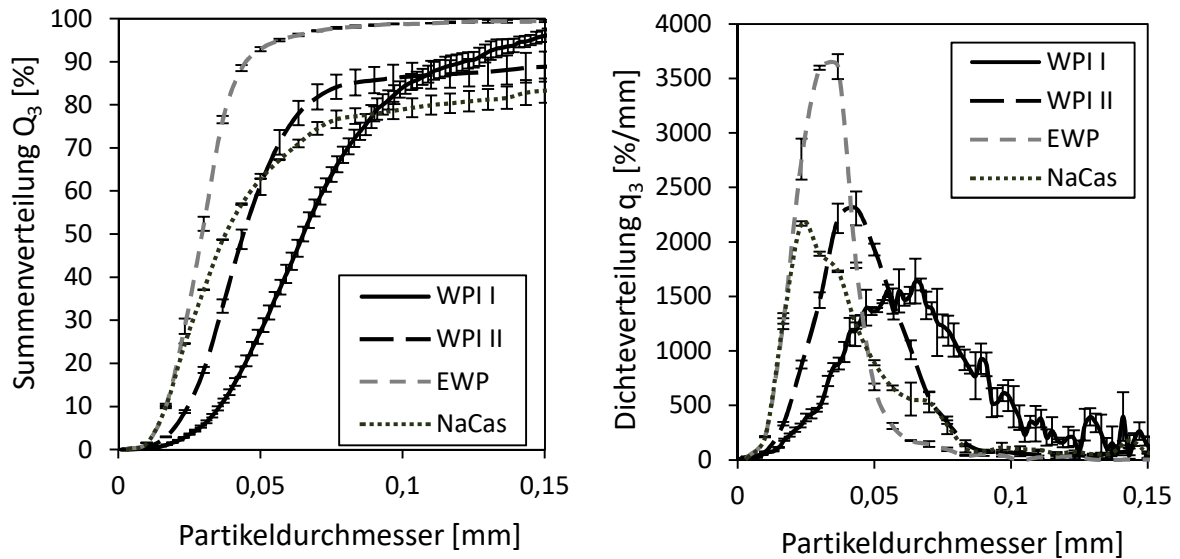


Abb. 4.4: Porengrößenverteilung der verwendeten WPI-, EWP-, NaCas-Aerogelpartikel. Die Linien dienen der Orientierungshilfe (WPI I: schwarze durchgezogene Linie, WPI II: schwarze gestrichelte Linie, EWP: graue gestrichelte Linie, NaCas: schwarze gepunktete Linie). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.



**Abb. 4.5: Summen- (linke Seite) und Dichteverteilungskurve (rechte Seite) der Partikelgröße der verwendeten WPI-, EWP-, NaCas-Aerogelpartikel. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.**

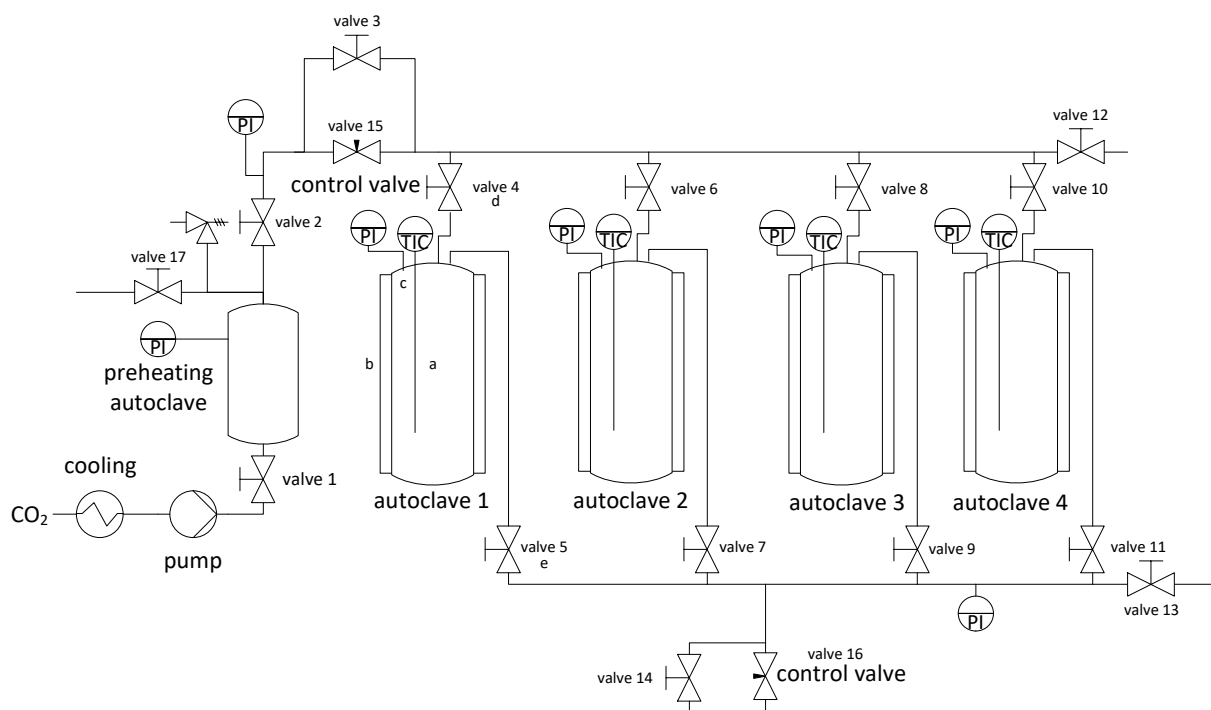
Neben den EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln wurden zwei Sorten von WPI-Aerogelpartikeln mit unterschiedlicher Porenstruktur und Partikelgrößenverteilung als Trägermaterialien untersucht. Der Unterschied zwischen den WPI I- und WPI II-Aerogelpartikeln bestand darin, dass die WPI I-Partikel nach der Gelbildung mit Wasser gewaschen wurden, um das Öl der Emulsionsmethode abzutrennen. Die WPI II-Partikel hingegen wurden mit einer 10 mM Calciumchlorid-Lösung gewaschen.

Die NaCas-Aerogelpartikel wiesen im Vergleich die kleinste BET-Oberfläche und die höchste Schüttdichte auf. Die EWP-Aerogelpartikel zeigten die geringste Schüttdichte, die größten Poren und den kleinsten mittleren Partikeldurchmesser, wohingegen die höchste BET-Oberfläche bei den WPI I-Aerogelpartikeln zu finden war.

#### **4.6.2 Statische Adsorption von Fischöl und Ascorbinsäure aus überkritischem CO<sub>2</sub> auf proteinbasierten Aerogel-Mikropartikeln**

Die statische Adsorption aus überkritischem CO<sub>2</sub> wurde in zwei unterschiedlichen Anlagen durchgeführt. Als erstes wurden statische Adsorptionsexperimente in 40 ml-Autoklaven bei variierenden Temperaturen und Drücken durchgeführt, um das thermodynamische Gleichgewicht zu untersuchen. In allen Experimenten wurde mit Fischöl oder Ascorbinsäure gesättigtes, überkritisches CO<sub>2</sub> verwendet. Im untersuchten Druck- und Temperaturbereich beträgt die Löslichkeit von Fischöl in überkritischem CO<sub>2</sub> etwa 0,76 bis 2,8 mg/g CO<sub>2</sub> und von Ascorbinsäure etwa 4,6 bis 8,0·10<sup>-3</sup> mg/mg CO<sub>2</sub> [87]. Das thermo-

dynamische Gleichgewicht wurde in simultaner Dreifachmessung in drei der vier baugleichen Hochdruck-Autoklaven bestimmt (Abb. 4.6). Mit einer Spritze wurden je 3 ml Fischöl am Boden jedes 40 ml-Autoklavs platziert. Anschließend wurden 0,6 g WPI- oder NaCas-Aerogelpartikel bzw. 0,3 g EWP-Aerogelpartikel in Filterpapier verpackt, welches dann aufgerollt und im jeweiligen Autoklav ohne jeglichen Kontakt zum Fischöl oberhalb des Fischöls fixiert wurde. Die Autoklaven wurden verschlossen und auf die gewünschte Temperatur geheizt. Bei der Beladung mit Ascorbinsäure wurde identisch vorgegangen mit der Ausnahme, dass 0,4 g Ascorbinsäure und 0,4 g WPI- oder NaCas-Aerogelpartikel bzw. 0,2 g EWP-Aerogelpartikel verwendet wurden. Für die Experimente mit Ethanol als Kosolvent wurden in jeden Autoklaven 0,49 ml Ethanol zur Ascorbinsäure gegeben.



**Abb. 4.6:** Schematische Darstellung der statischen überkritischen CO<sub>2</sub>-Imprägnierungsanlage für die Untersuchung des thermodynamischen Gleichgewichts in vier parallel geschalteten 40 ml-Hochdruck-Autoklaven (a: Tauchrohr mit Temperatursensor, b: Heizmantel, c: Druckanzeige, d: Eingangsventil des Autoklavs, e: Ausgangsventil des Autoklavs). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

CO<sub>2</sub> wurde aus einem CO<sub>2</sub>-Tank entnommen, durch Kühlen verflüssigt und anschließend auf den gewünschten Druck gepumpt (Abb. 4.6). Nachfolgend wurde das CO<sub>2</sub> in einem Vorheizbehälter auf die gewünschte Temperatur und somit in den überkritischen Zustand gebracht. Die Autoklaven wurden gleichzeitig mit CO<sub>2</sub> druckbeaufschlagt. Die Rate des Druckanstiegs betrug etwa 1,5 MPa/min und wurde mit Hilfe des Regelventils 15 eingestellt (Abb. 4.6). Anschließend wurden die Einlassventile (Ventil 4, 6, 8 und 10 in Abb. 4.6)

der Autoklaven verschlossen, um separate Experimente durchzuführen. Der Startzeitpunkt des Beladungsprozesses wurde auf den Zeitpunkt festgelegt, an dem sich im Autoklav ein konstanter Druck und eine konstante Temperatur eingestellt hatten. Die Beladung wurde bei Drücken zwischen 10 und 18 MPa und Temperaturen im Bereich von 308 und 333 K untersucht. Am Ende des Beladungsprozesses wurden die Autoklaven mit Hilfe des beheizten Regelventils 16 (Abb. 4.6) gleichzeitig druckentlastet. Die Entspannungsrate war kleiner gleich  $-0,1$  MPa/min, um eine Ausfällung des im  $\text{CO}_2$  gelösten Fischöls zu verhindern. Die in Filterpapier verpackten, fischölbeladenen Aerogelpartikel wurden für weitere Analysen im Exsikkator gelagert. Im Fall der Beladung mit Ascorbinsäure wurde identisch vorgegangen, mit der Ausnahme, dass eine Entspannungsrate von  $-0,3$  MPa/min verwendet wurde.

Als zweites wurden statische Adsorptionsexperimente in einem 1 l-Autoklav durchgeführt, um ausreichend Aerogelpartikel für die Untersuchung der Fischöloxidation zu beladen. Die Experimente wurden bei den Systembedingungen durchgeführt, für die in den vorangegangenen Experimenten zur Untersuchung des thermodynamischen Gleichgewichts die höchste Fischölbeladung erzielt werden konnte. In dem 1l-Hochdruck-Autoklav wurden pro Experiment 12 g Aerogelpartikel mit Fischöl aus überkritischem  $\text{CO}_2$  beladen. Hierfür wurde der Autoklav auf 313 K vorgeheizt und 16 g Fischöl wurden mit Hilfe einer Spritze am Boden des Autoklavs platziert. Ein Metallgitter wurde oberhalb des Fischöls befestigt. Jeweils 4 g der WPI-, EWP-, und NaCas-Aerogelpartikel wurden in Filterpapier verpackt auf das Metallgitter gelegt, um einen Kontakt mit Fischöl auszuschließen. Der Autoklav wurde verschlossen und mit  $\text{CO}_2$  auf 18 MPa druckbeaufschlagt. Nach 72 h wurde die Entspannung ( $dP/dt < -0,1$  MPa/min) gestartet. Anschließend wurden die Aerogelpartikel hinsichtlich ihrer Beladung, ihrer flüchtigen Komponenten und ihres oxidativen Status untersucht. Die Beladungsexperimente im 1 l-Autoklav wurden zweifach durchgeführt.

## **4.7 Charakterisierung der Beladung**

### **4.7.1 Bestimmung Fischölbeladung**

Die gesamte Probenmenge (bei Beladung im 40 ml-Autoklav) oder 0,6 g (Beladung im 1 l-Autoklav) der beladenen Aerogelpartikel wurde zusammen mit 30 ml Hexan in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen gegeben, für 15 min ins Ultraschallbad gestellt und anschließend für

15 min bei 800 RCF (relative Zentrifugalbeschleunigung) zentrifugiert. 20 ml des Überstands (Fischöl-Hexan-Mischung) wurden in einen Rundkolben (Volumen = 250 ml) überführt. 20 ml reines Hexan wurde ins Zentrifugenröhrchen gegeben. Die Probe wurde erneut für 15 min ins Ultraschallbad gestellt und für 15 min bei 800 RCF zentrifugiert. 20 ml des Überstands (Fischöl-Hexan-Mischung) wurden in denselben Rundkolben überführt. Dieser Waschprozess wurde vier Mal durchgeführt, woraus 80 ml Fischöl-Hexan-Mischung im Rundkolben resultierten. Der Rundkolben wurde im Rotationsverdampfer platziert und das Hexan bei 55 °C und 0,02 MPa verdampft. Anschließend wurde der Rundkolben für drei Tage im Abzug platziert, um restliches Hexan zu verdunsten. Am Ende wurde die Fischölmenge im Rundkolben gravimetrisch bestimmt. Die Fischölbela-dung wurde zweifach bestimmt für die Proben, die im 1 l-Autoklav beladen wurden.

#### 4.7.2 Bestimmung der Fischölzusammensetzung

Die Fett- und Fettsäurezusammensetzung des Fischöls wurde vom Zentrallabor der Technischen Universität Hamburg durchgeführt.

Die Analyse der Fettzusammensetzung des Fischöls wurde wie folgt durchgeführt: 50 bis 100 mg ( $\pm 1$  mg) Fischöl wurden in einen 1ml-Messkolben eingewogen und in Chloroform gelöst. 150  $\mu$ l dieser Lösung wurden mit 150  $\mu$ l N-Methyl-N-Trimethylsilyl-heptafluorobutyramid (MSHFBA) in ein Injektionsfläschchen gegeben und für eine Stunde bei 60 °C im Trockenschrank gelagert. Hier wurden die aktiven Wasserstoffgruppen mit MSHFBA derivatisiert, wodurch sich leichtflüchtige Trimethylsilyl-Derivate bildeten. Anschließend erfolgte die gaschromatographische (GC) Analyse, deren Methodik in Tab. 4.6 aufgeführt ist. Das resultierende Chromatogramm wurde durch den Vergleich mit Standard-Chromatogrammen ausgewertet. Hierfür wurden Stammlösungen bekannter Fettkomponenten (ca. 2 g/L freie Fettsäuren (FFA) und Monoglyceride, 2–4 g/L Diglyceride und 4–6 g/L Triglyceride) oder Cholesterin in Chloroform gelöst, anschließend derivatisiert und mit Hilfe der bereits beschriebenen GC-Methode analysiert. Die bestimmten Retentionszeiten der Komponentengruppen sind in Tab. 4.7 dargestellt. Die Ergebnisse werden als kumulierte Peakflächen der entsprechenden Fettkomponentengruppe relativ zur Gesamtpeakfläche vorgestellt.

Die Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung des Fischöls wurde mit Hilfe der DIN EN ISO 12966-2 [188] durch Umesterung des Fischöls in seine Fettsäuremethylester (FAME) und deren anschließende GC-Analyse durchgeführt [189].

**Tab. 4.6: Einstellung des GC-FID-Systems zur Analyse der Zusammensetzung des Fischöls. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.**

<b>System:</b>	<b>Agilent GC7890B mit FID, Autosampler 7683</b>		
<b>Säule:</b>	DB 17HT, 30 m x 0,15 mm I.D. x 0,32 µm von Agilent Technologies, Inc. (Santa Clara, USA)		
<b>Trägergas:</b>	Helium 5,0 (99,999 % Reinheit)		
<b>Temperaturprogramm:</b>	<b>Temperatur (°C)</b>	<b>Zeit (min)</b>	<b>Rate (°C/min)</b>
	50	1	13
	240	0	15
	310	0	40
	348	38	-
<b>Gaseinstellungen:</b>	Trägergas: He=80 kPa; Detektor: H <sub>2</sub> =40 ml/min, Luft=450 ml/min, makeup He=45 ml/min		
<b>Injektionstemperatur:</b>	350 °C, Split 1:10		
<b>Injektionsvolumen:</b>	1 µl		
<b>Detektortemperatur:</b>	350 °C		

**Tab. 4.7: Retentionszeitbereiche der bestimmten Fettkomponentengruppen (Messmethodik aus Tab. 4.6).**

<b>Fettkomponentengruppe</b>	<b>Retentionszeitbereich [min]</b>
<b>FFA (z. B. Palmitin-, Öl- und Linolensäure)</b>	8–15,5
<b>Monoglyceride (z. B. Monostearat, Monooleat)</b>	15,5–20,5
<b>Diglyceride (z. B. Distearat, Dioleat)</b>	20,5–25
<b>Triglyceride (z. B. Tripalmitat, Tristearat, Trioleat)</b>	ab 25

#### 4.7.3 Bestimmung des Fischölgeruchs und Oxidationsverhaltens

Die flüchtigen Komponenten der fischölbeladenen Aerogelpartikel, aus denen sich der Geruch zusammensetzt, wurden im Zentrallabor der Technischen Universität Hamburg mit Hilfe der statischen Head-Space-Gaschromatographie gekoppelt mit der Flammenionisationsdetektion (SHS-GC-FID) bestimmt. Die Analysen wurden direkt nach Ende der Beladungsexperimente durchgeführt. Zuerst wurden die fischölbeladenen Aerogelpartikel in ein 20 ml-Injektionsfläschchen gegeben, welches luftdicht verschlossen wurde. Die Injektionsfläschchen wurden im Head-Space-System (TurboMatrix HS40 Trap, Perkin Elmer, Inc., Waltham, USA) für eine Stunde auf 100 °C erhitzt, um das Gleichgewicht der flüchtigen Komponenten zwischen Probe und darüber befindlichem Gasraum einzustellen. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten aus dem Gasraum in das GC-FID-System

geleitet. Hierzu wurde eine Dosiernadel in das Injektionsfläschchen geführt. Durch Erhöhung des Drucks auf 20 psi ( $\sim 0,14$  MPa) wurde die gasförmige Probe durch Überdruck in die GC überführt. Die Einstellungen der verwendeten GC-Methode sind in Tab. 4.8 zusammengefasst. Die Messungen wurden für jede Probe wiederholt.

**Tab. 4.8: Einstellung des GC-FID-Systems zur Bestimmung der flüchtigen Komponenten. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.**

<b>System:</b>		<b>Agilent GC7890A mit FID</b>		
<b>Säule:</b>	Stabilwax-DA, 60 m x 0,32 mm I.D. x 1,00 $\mu$ m von Restek GmbH (Bad Homburg v. d. Höhe, Germany)			
<b>Trägergas:</b>	Helium 5,0 (99,999 % Reinheit)			
<b>Temperaturprogramm:</b>	<b>Temperatur (°C)</b>	<b>Zeit (min)</b>	<b>Rate (°C/min)</b>	
	40	1	10	
	210	12	-	
<b>Gaseinstellungen:</b>	Trägergas: He=80 kPa; Detektor: H <sub>2</sub> =40 ml/min, Luft=400 ml/min, makeup He=45 ml/min			
<b>Injektionstemperatur:</b>	150 °C			
<b>Detektortemperatur:</b>	250 °C			

Die resultierenden Chromatogramme wurden mit denen von Standardsubstanzen verglichen, um die detektierten Komponenten anhand ihrer Retentionszeiten zu identifizieren (Tab. 4.9). Hierbei wurde der Fokus auf die Substanzen gelegt, die bereits von LEE ET AL. als geruchsintensive Oxidationsprodukte der  $\omega$ -3-Fettsäuren identifiziert wurden [190].

**Tab. 4.9: Identifizierte flüchtige Komponenten der fischölbeladenen Aerogelpartikel (Messmethodik aus Tab. 4.8).**

<b>Komponente</b>	Propanal	Butanal	Ethanol	Pentanal	1-Penten-3-ol
<b>Retentionszeit [min]</b>	5,21	6,44	7,30	8,23	11,2

Um detaillierte Informationen über die Zusammensetzung der flüchtigen Komponenten und den oxidativen Status der fischölbeladenen Aerogelpartikel zu bekommen, wurden für ausgewählte Proben zusätzliche Messungen mit Hilfe der Head-Space-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) gefolgt von GC-Analyse und Massenspektrometrie (MS) am Department of Food and Environmental Sciences der University of Helsinki durchgeführt. Die verwendete SPME-GC-MS-Methodik wurde dort entwickelt und ist detailliert in LEHTONEN ET AL. beschrieben [191]. Mari Lehtonen führte die SPME-GC-MS-Analysen für diese Arbeit durch. Die fischölbeladenen Aerogelproben (Analysegewicht: 0,5 g) wurden

hierbei als trockene Partikel in Dreifachmessungen analysiert. Das Fischöl und die fischöl-beladenen Aerogelpartikel wurden innerhalb von 3–4 Tagen trockenverpackt von Hamburg nach Helsinki verschickt. Die Analyse erfolgte ca. eine Woche nach Ankunft. In der Zwischenzeit wurden die verpackten Proben bei 4 °C im Kühlschrank gelagert. Die Messergebnisse werden als durchschnittliche Peakflächen der Dreifachmessung angegeben.

#### **4.7.4 Bestimmung der Ascorbinsäure-Beladung**

Die gesamte Probenmenge der beladenen Aerogelpartikel wurde gewogen, in ein 14 ml großes Zentrifugenröhrchen gegeben, welches mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt und für 24 h gelagert wurde. Die Proben wurden anschließend 5 min im Überkopfschüttler geschüttelt, für 10 min ins Ultraschallbad gestellt und bei 815 RCF für 10 min zentrifugiert (Rotina 420R, Andreas Hettich GmbH & Co.KG, Deutschland). 2 ml des Überstands wurden gefiltert, wovon 1 ml in eine Polystyrol-Küvette pipettiert wurde. Eine photometrische Analyse erfolgte bei 290 nm mit einem UV-VIS-Spektrometer (Evolution 300 UV-VIS, Thermo Fischer Scientific, USA). Als Referenz diente demineralisiertes Wasser. Jede Probe wurde bei zu hohen Absorptionswerten entsprechend verdünnt und dreifach vermessen. Die Ascorbinsäure-Konzentration wurde unter Verwendung einer zuvor bestimmten Kalibrierkurve aus den gemessenen Absorptionswerten berechnet.

## 5 Modellierung der überkritischen Trocknung

Für die Modellierung der überkritischen Trocknung wurde angenommen, dass die Trocknung im einphasigen Bereich oberhalb des kritischen Mischungsdruckes der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung stattfindet. Der Trocknungsprozess wird bei einem konstanten Druck und einer konstanten Temperatur im entsprechend möglichen und technisch sinnvollen Druck- und Temperaturbereich ( $P = 8\text{--}20\text{ MPa}$ ,  $T = 305\text{--}350\text{ K}$ ) durchgeführt.

Das Modell ist anwendbar für einzelne Gelkörper (sphärische oder zylindrische Monolithe oder Partikel) und für monodisperse, sphärische, im Festbett angeordnete Gelpartikel. Hierfür wurde ein vertikal orientierter zylindrischer Autoklav verwendet.

Innerhalb des Modells werden zwei Bereiche unterschieden: der Bereich des Gelkörpers bzw. der Gelkörper und der Bereich des Bulkfluids (außerhalb der Gelkörper, Abb. 5.1).

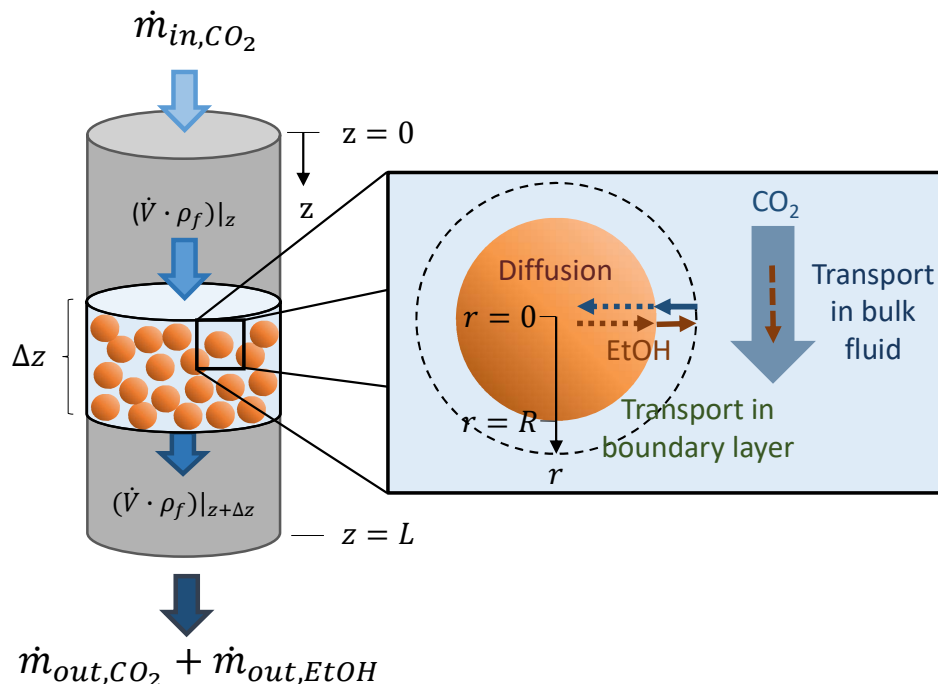
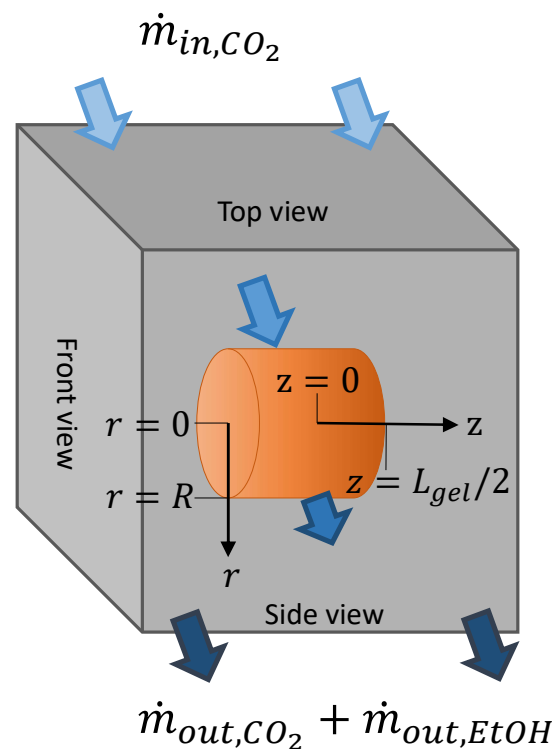


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der überkritischen Trocknung von Gelpartikeln im Festbett ( $z$ : Axialkoordinate des Festbetts,  $z = 0$ : Beginn des Festbetts,  $z = L$ : Ende des Festbetts,  $\Delta z$ : Schicht des Festbetts,  $\dot{m}_{in,CO_2}$ : CO<sub>2</sub>-Eingangsstrom,  $\dot{m}_{out,CO_2}$ : CO<sub>2</sub>-Ausgangsstrom,  $\dot{m}_{out,EtOH}$ : Ethanol-Ausgangsstrom,  $\dot{V}$ : Volumenstrom,  $\rho_f$ : Fluidichte (Mischung aus CO<sub>2</sub> und Ethanol),  $r$ : Radialkoordinate der sphärischen Gelpartikel,  $r = 0$ : Zentrum der Gelpartikel,  $r = R$ : Radius der Gelpartikel). Nachdruck aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Die beiden Bereiche sind über den Stofftransport in der die Gelkörper umgebenden Grenzschicht gekoppelt. Abhängig von der betrachteten Komponente wirkt die Grenzschicht als Senke oder Quelle für Ethanol und  $\text{CO}_2$ . Die Massenbilanzen und Stofftransportgleichungen sind nachfolgend für die zu extrahierende Komponente Ethanol dargestellt. Der molare Anteil von  $\text{CO}_2$  wurde mit Hilfe der modifizierten PENG-ROBINSON Zustandsgleichung berechnet (Kapitel 5.5.1). Die Strömungsrichtung des Bulkfluids innerhalb des Festbettes ist entlang der  $z$ -Richtung (Abb. 5.1). Für jede der zylindrischen Schichten ( $\Delta z$ ) wurde der Stofftransport in nur einem der Gelpartikel exemplarisch berechnet, da eine monodisperse Partikelgrößenverteilung angenommen wird.

Im Fall eines einzelnen Gelkörpers im Autoklav wird eine hohe Verdünnung des extrahierten Ethanols im Bulkfluid angenommen, sodass fürs Bulkfluid die physikalischen Eigenschaften von überkritischem  $\text{CO}_2$  verwendet werden. Die  $z$ -Koordinate beschreibt im Fall des zylindrischen Gelmonoliths die axiale Richtung des Gelkörpers (Abb. 5.2).



**Abb. 5.2:** Schematische Darstellung der überkritischen Trocknung eines einzelnen zylindrischen Gelmonoliths in einem kubischen Autoklav ( $r$ : Radialkoordinate des Gelzylinders,  $r = 0$ : radiales Gelzentrum,  $r = R$ : Radius des Gelzylinders,  $z$ : Axialkoordinate des Gelzylinders,  $z = 0$ : axiales Gelzentrum,  $z = L_{gel}/2$ : Hälfte der Gelzylinderlänge,  $\dot{m}_{in,CO_2}$ :  $\text{CO}_2$ -Eingangsstrom,  $\dot{m}_{out,CO_2}$ :  $\text{CO}_2$ -Ausgangsstrom,  $\dot{m}_{out,EtoH}$ : Ethanol-Ausgangsstrom). Nachdruck aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

## 5.1 Innerer Stofftransport im Gelkörper

Die Geometrie ist entscheidend für die Berechnung des inneren Stofftransports im porösen Gelkörper. Im Folgenden werden zylindrische Gelmonolithe und sphärische Gelpartikel betrachtet. Der Stofftransport in den Gelkugeln wird entlang der radialen Achse modelliert (1D, 5.3), wohingegen der Stofftransport im Zylinder entlang der radialen und der axialen Achse modelliert wird (2D, 5.2). In den zusammenfassenden Stofftransportgleichungen 5.2 und 5.3 sind die Terme entlang der radialen Achse zur Übersicht in roter Schrift und entlang der axialen Achse in blauer Schrift dargestellt.

Der innere Stofftransport im festen Gelkörper wurde auf Grund der porösen Struktur als überwiegend diffusiv angenommen. Somit diene das zweite Fick'sche Gesetz in Form nicht-konstanter Mischungskonzentrationen nach BAEHR UND STEPHAN [168] und POLING ET AL. [171]

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{1,2} \cdot c_{mix} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial z} \right) \quad 5.1$$

zur Stofftransportbeschreibung im Gellinnern (5.2, 5.3). Die Gelporosität  $\varepsilon_g$  und -tortuosität  $\tau_g$  wurden zusätzlich berücksichtigt, um die verminderte Stofftransportgeschwindigkeit im porösen Körper zu beschreiben (5.2, 5.3). Der Diffusionskoeffizient  $D_{EtOH,CO_2}$  und die Mischungskonzentration  $c_{mix,g}$  sind sowohl druck- und temperaturabhängig als auch abhängig von der Mischungszusammensetzung, die örtlich und zeitlich variiert.

Zusätzlich zum diffusiven Stofftransport wurde im Fall des Gelzylinders der Einfluss der freien Konvektion im porösen Netzwerk untersucht, welche durch Änderungen der Dichte/Konzentration der CO<sub>2</sub>-Ethanol-Mischung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur induziert wird. Die entsprechenden Terme sind in Gleichung 5.2 grau hinterlegt. Dieser Einfluss wurde ebenfalls von QUIÑO ET AL. [109] diskutiert (siehe Kapitel 2.5.3). Die Grundlage zur Herleitung der freien Konvektionsterme aus Dichteänderungen (grau hinterlegte Terme in Gleichung 5.2) lieferten KÄRGER ET AL. [174]. Sie beschrieben den durch Dichteänderungen induzierten, konvektiven volumetrischen Fluss im Fall binärer Diffusion mit Hilfe der entsprechenden partiellen molaren Volumina [174]. Die vollständige Herleitung ist in Anhang 13.1 aufgeführt.

**Stofftransport im Gelzylinder (Gleichung 5.2):**

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial c_{EtOH,g}(r, z, t)}{\partial t} \\
 &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\varepsilon_g}{\tau_g} \cdot D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,g}(r, z, t)) \cdot c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(r, z, t)) \cdot \frac{\partial x_{EtOH,g}(r, z, t)}{\partial r} \right. \\
 & \quad \left. - r \cdot \frac{\varepsilon_g}{\tau_g} \cdot D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,g}(r, z, t)) \cdot c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(r, z, t)) \cdot \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix,g}(r, z, t)} \right)}{\partial r} \cdot c_{EtOH,g}(r, z, t) \right) \\
 & + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\varepsilon_g}{\tau_g} \cdot D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,g}(r, z, t)) \cdot c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(r, z, t)) \cdot \frac{\partial x_{EtOH,g}(r, z, t)}{\partial z} \right. \\
 & \quad \left. - \frac{\varepsilon_g}{\tau_g} \cdot D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,g}(r, z, t)) \cdot c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(r, z, t)) \cdot \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix,g}(r, z, t)} \right)}{\partial z} \cdot c_{EtOH,g}(r, z, t) \right)
 \end{aligned}$$

Innerhalb der sphärischen Gelpartikel wurde nur der diffusive Stofftransport in radialer Richtung  $r$  berücksichtigt (5.3). Die Variable  $z$  beschreibt die Position (Höhe) des betrachteten Gelpartikels im Festbett (Abb. 5.1).

**Stofftransport in einer Gelkugel im Festbett (Gleichung 5.3):**

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial c_{EtOH,g}(r, z, t)}{\partial t} \\
 &= \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\varepsilon_g}{\tau_g} \cdot D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,g}(r, z, t)) \cdot c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(r, z, t)) \cdot \frac{\partial x_{EtOH,g}(r, z, t)}{\partial r} \right) \right]
 \end{aligned}$$

## 5.2 Stofftransport durch die Grenzschicht

Der Stofftransport von Ethanol durch die Grenzschicht zwischen Geloberfläche und strömendem Bulkfluid  $\dot{N}_{EtOH,b}$  (5.4, 5.9) wurde jeweils mit dem zur Geometrie passenden Stoffdurchgangskoeffizienten  $\beta$  beschrieben. Bekannte Stofftransportkorrelationen für die geneigte Umströmung eines zylindrischen Gelkörpers (5.6–5.8, Gültigkeitsbereich:  $10 < Re_l < 10^7$ ;  $0,6 < Sc < 10^3$ ) oder die Durchströmung eines aus Kugeln gebildeten Festbettes (5.11–5.13, Gültigkeitsbereich:  $10^{-1} < Re_\psi < 10^4$ ;  $0,6 < Sc < 10^3$ ) [192] wurden verwendet, um  $\beta$  zu berechnen (5.5, 5.10).

Im Fall des Zylinders ist der Stoffdurchgangskoeffizient auf Grund sich ändernder Stoffeigenschaften (Diffusionskoeffizient, Viskosität und Dichte, 5.5) abhängig vom Druck  $P$ , von der Temperatur  $T$  sowie der Strömungsgeschwindigkeit im Autoklav  $U$ .

$$\begin{aligned} \dot{N}_{EtOH,b} & \left( P, T, U, x_{EtOH,g}(R, z, t), x_{EtOH,g}(r, L_{gel}/2, t) \right) \\ & = \beta(P, T, U) \cdot A_r \cdot (c_{EtOH,g}(R, z, t) - c_{EtOH,f}) + \beta(P, T, U) \cdot A_z \\ & \cdot (c_{EtOH,g}(r, L_{gel}/2, t) - c_{EtOH,f}) \end{aligned} \quad 5.4$$

$$\beta(P, T, U) = \frac{D_{EtOH,CO_2}^0(P, T) \cdot Sh(P, T, U) \cdot 0,805}{\pi \cdot R} \quad 5.5$$

$$Sh(P, T, U) = 0,3 + \sqrt{Sh_{lam}^2(P, T, U) + Sh_{turb}^2(P, T, U)} \quad 5.6$$

$$Sh_{lam}(P, T, U) = 0,664 \cdot Re_l^{\frac{1}{2}}(P, T, U) \cdot Sc^{\frac{3}{2}}(P, T) \quad 5.7$$

$$Sh_{turb}(P, T, U) = \frac{0,037 \cdot Re_l^{0,8}(P, T, U) \cdot Sc(P, T)}{1 + 2,443 \cdot Re_l^{-0,1}(P, T, U) \cdot (Sc^{\frac{2}{3}}(P, T) - 1)} \quad 5.8$$

Im Fall des durchströmten Festbettes wurde die Variation des Stoffdurchgangskoeffizienten  $\beta$  während der Trocknungszeit  $t$  und mit der Axialkoordinate  $z$  berücksichtigt, da sich die Strömungsbedingungen (Zwischenraumgeschwindigkeit  $u$ ) und physikalischen Stoffeigenschaften der Mischung in Abhängigkeit der Zusammensetzung ändern (5.10). Die zusätzliche Änderung von  $\beta$  bei Variation des Druckes  $P$  oder der Temperatur  $T$  wurde berechnet, ist jedoch zwecks Übersichtlichkeit nicht explizit in 5.10–5.13 gezeigt. Die Strömung im Festbett setzt sich bereits bei geringen Reynoldszahlen aus laminaren und turbulenten Anteilen zusammen, da die Durchströmung variierender Partikelzwischenräume Turbulenzen induziert. Im Folgenden wird die überkritische Trocknung im durchströmten Festbett insbesondere für  $100 < Re_{\psi} < 700$  untersucht (Kapitel 6.3.3 und 6.3.5).

$$\begin{aligned} \dot{N}_{EtOH,b} & \left( x_{EtOH,g}(R, z, t), x_{EtOH,f}(z, t), u(x_{EtOH,f}(z, t)) \right) \\ & = \beta(x_{EtOH,f}(z, t), u(x_{EtOH,f}(z, t))) \cdot A_p \\ & \cdot (c_{EtOH,g}(R, z, t) - c_{EtOH,f}(z, t)) \end{aligned} \quad 5.9$$

$$\begin{aligned} \beta & \left( x_{EtOH,f}(z, t), u(x_{EtOH,f}(z, t)) \right) \\ & = \frac{D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,f}(z, t)) \cdot Sh(x_{EtOH,f}(z, t), u(x_{EtOH,f}(z, t)))}{2 \cdot R} \end{aligned} \quad 5.10$$

$$\begin{aligned}
Sh(x_{EtOH,f}(z,t), u(x_{EtOH,f}(z,t))) \\
= (1 + 1,5 \cdot (1 - \psi)) \cdot (2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2})
\end{aligned} \tag{5.11}$$

$$\begin{aligned}
Sh_{lam}(x_{EtOH,f}(z,t), u(x_{EtOH,f}(z,t))) \\
= 0,664 \cdot Re_{\psi}(x_{EtOH,f}(z,t), u(x_{EtOH,f}(z,t)))^{0,5} \\
\cdot Sc(x_{EtOH,f}(z,t))^{1,5}
\end{aligned} \tag{5.12}$$

$$\begin{aligned}
Sh_{turb}(x_{EtOH,f}(z,t), u(x_{EtOH,f}(z,t))) \\
= \frac{0,037 \cdot Re_{\psi}(x_{EtOH,f}(z,t), u(x_{EtOH,f}(z,t)))^{0,8} \cdot Sc(x_{EtOH,f}(z,t))}{1 + 2,443 \cdot Re_{\psi}(x_{EtOH,f}(z,t), u(x_{EtOH,f}(z,t)))^{-0,1} \cdot (Sc(x_{EtOH,f}(z,t))^{1,5} - 1)}
\end{aligned} \tag{5.13}$$

### 5.3 Äußerer Stofftransport im Autoklav

Für die überkritische Trocknung eines einzelnen Gelmonolithen wurde auf Grund eines kleinen Gel/Autoklav-Volumenverhältnisses angenommen, dass die Ethanol-Konzentration im Bulkfluid gleich Null ist (5.14).

$$c_{EtOH,f} = 0 \tag{5.14}$$

Der Stofftransport außerhalb der sphärischen Gelpartikel im Bulkfluid des Festbetts wurde in axialer Richtung berechnet, da der zylindrische Autoklav während der Trocknung von oben nach unten durchströmt wurde. Die gewählte Durchströmungsrichtung hilft bei einem schnellen Abtransport des austretenden Ethanols während des Druckaufbaus („Solvent spillage“-Effekt). Der Stofftransport in radialer Richtung wurde in jedem Volumenelement des Autoklavs als ideal durchmischt angenommen. Neben dem konvektiven Stofftransport in axialer Richtung wurde die axiale Dispersion berücksichtigt, um das nicht-ideale Strömungsbild in den Zwischenräumen der Gelpartikel im Festbett zu beschreiben. Die resultierende Stofftransportgleichung für die Komponente Ethanol (5.15) weist einen Dispersions-, einen Konvektions- und einen Quellterm auf. Der Quellterm (5.17) beschreibt die in einem Zeitschritt pro Autoklav-Volumenelement aus den porösen Gelpartikeln extrahierte Molmenge Ethanol. Der Quellterm (5.17) verbindet somit den Stofftransport in den Gelpartikeln und im Bulkfluid des Festbetts. Der überkritische Trocknungsprozess wurde als quasi-stationär angenommen, weshalb ein konstanter

Massenstrom der CO<sub>2</sub>-Ethanol-Mischung  $\dot{m}_{EtOH,CO_2}$  verwendet wurde (5.16). Die Geschwindigkeit des Bulkfluids im Festbett  $u$  variiert hierdurch bei sich ändernder Mischungsichte  $\rho_f$  (5.16).

Obwohl das Geschwindigkeitsfeld der Strömung im Festbett selbst nicht berechnet wurde (z. B. mittels CFD-Simulation), wird durch die Dispersion von Ethanol und die Variation der Fluidgeschwindigkeit bei variierender Fluidichte im Laufe der Trocknungszeit und über die Festbetthöhe nicht-ideales Strömungsverhalten betrachtet (5.15, 5.16).

$$\frac{\partial c_{EtOH,f}(z,t)}{\partial t} = D_L(t) \cdot \frac{\partial^2 c_{EtOH,f}(z,t)}{\partial z^2} - \frac{\partial \left( c_{EtOH,f}(z,t) \cdot u \left( x_{EtOH,f}(z,t) \right) \right)}{\partial z} + source_{EtOH,f} \left( x_{EtOH,g}(r,z,t), x_{EtOH,f}(z,t) \right) \quad 5.15$$

$$u \left( x_{EtOH,f}(z,t) \right) = \frac{\dot{m}_{EtOH,CO_2}}{A_{ac} \cdot \psi \cdot \rho_f \left( x_{EtOH,f}(z,t) \right)} \quad 5.16$$

$$source_{EtOH,f} \left( x_{EtOH,g}(r,z,t), x_{EtOH,f}(z,t) \right) = - \frac{N_p}{A_{ac} \cdot \psi \cdot L} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{r=0}^{r=R} 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \varepsilon_g \cdot c_{EtOH,g}(r,z,t) dr \right) \quad 5.17$$

Zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten wurde eine von DELGADO entwickelte Korrelation für die Dispersion eines flüssigen Mediums in einem Festbett verwendet, die in der Literatur bereits mit gemessenen axialen Dispersionskoeffizienten in überkritischem CO<sub>2</sub> verglichen wurde [193]. Die benötigte Tortuosität innerhalb des Festbettes  $\tau_f$  wurde gleich 1 angenommen.

Der Dispersionskoeffizient wird zunächst in jedem Zeitschritt für jedes Volumenelement des Autoklavs berechnet (5.18) und anschließend für den jeweiligen Zeitschritt über die gesamte Festbetthöhe gemittelt (5.19).

$$D_L(z,t) = f_{Delgado\ 2007} \left( R, u \left( x_{EtOH,f}(z,t) \right), \tau_f, D_{EtOH,CO_2} \left( x_{EtOH,f}(z,t) \right), Sc \left( x_{EtOH,f}(z,t) \right), Re_\psi \left( x_{EtOH,f}(z,t), u \left( x_{EtOH,f}(z,t) \right) \right) \right) \quad 5.18$$

$$D_L(t) = \frac{1}{S} \cdot \sum_{z=1}^S D_L(z,t) \quad 5.19$$

## 5.4 Anfangs- und Randbedingungen

Die folgenden Anfangs- und Randbedingungen wurden für den Gelkörperbereich verwendet.

Zum Start wurde eine konstante Ethanol-Konzentration innerhalb aller Gelkörper festgelegt (5.20). In den radialen und axialen Gelzentren wurde die Neumann Randbedingung verwendet (5.21), an der Geloberfläche der zeitlich variierende molare Fluss durch die Grenzfläche (5.22–5.24). Im Fall der sphärischen Partikel im Festbett variiert der molare Fluss durch die Grenzfläche nicht nur im Laufe der Trocknungszeit, sondern auch in Abhängigkeit der Festbetthöhe  $z$  (5.22). Die grau hinterlegten Terme auf der linken Seite von Gleichung 5.23 und 5.24 beschreiben den Anteil der freien konvektiven Strömung. Diese Terme wurden nur im Fall des zylindrischen Monolithen berücksichtigt, da die Untersuchung zeigte, dass ihr Einfluss auf die Gesamtkinetik vernachlässigbar gering ist.

$$\forall r, \forall z, t = 0: \text{Zylinder, Kugel} \quad c_{EtOH,g}(r, z, 0) = c_{EtOH,g,0} \quad 5.20$$

$$r = 0, \forall z, \forall t: \text{Zylinder, Kugel} \quad \frac{\partial c_{EtOH,g}(0, z, t)}{\partial r} = 0 \quad \forall r, z = 0, \forall t: \text{Zylinder} \quad \frac{\partial c_{EtOH,g}(r, 0, t)}{\partial z} = 0 \quad 5.21$$

$$r = R, \forall z, \forall t: \text{Kugel} \quad -\frac{\varepsilon_g}{\tau_g} \cdot D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,g}(R, z, t)) \cdot \frac{\partial c_{EtOH,g}(R, z, t)}{\partial r} = \beta(x_{EtOH,f}(z, t), u(x_{EtOH,f}(z, t))) \cdot (c_{EtOH,g}(R, z, t) - c_{EtOH,f}(z, t)) \quad 5.22$$

$$r = R, \forall z, \forall t: \text{Zylinder} \quad -\frac{\varepsilon_g}{\tau_g} \cdot D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,g}(R, z, t)) \cdot \frac{\partial c_{EtOH,g}(R, z, t)}{\partial r} + \frac{\varepsilon_g}{\tau_g} \cdot D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,g}(R, z, t)) \cdot c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(R, z, t)) \cdot \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(R, z, t))} \right)}{\partial r} \cdot c_{EtOH,g}(R, z, t) = \beta(P, T, U) \cdot (c_{EtOH,g}(R, z, t) - c_{EtOH,f}(z, t)) \quad 5.23$$

$\forall r, z = L_{gel}/2, \forall t$ : Zylinder

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\varepsilon_g}{\tau_g} \cdot D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,g}(r, L_{gel}/2, t)) \cdot \frac{\partial c_{EtOH,g}(r, L_{gel}/2, t)}{\partial z} \\
 & + \frac{\varepsilon_g}{\tau_g} \cdot D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH,g}(r, L_{gel}/2, t)) \\
 & \cdot c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(r, L_{gel}/2, t)) \cdot c_{EtOH,g}(r, L_{gel}/2, t) \\
 & \cdot \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(r, L_{gel}/2, t))} \right)}{\partial z} \\
 & = \beta(P, T, U) \cdot (c_{EtOH,g}(r, L_{gel}/2, t) - c_{EtOH,f})
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

Die Ableitungen  $\frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(R,z,t))} \right)}{\partial r}$  und  $\frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix,g}(x_{EtOH,g}(r,L_{gel}/2,t))} \right)}{\partial z}$  des Zylindermodells wurden durch die zugehörigen Ableitungen aus dem vorangegangenen Zeitintervall approximiert. Der Zeitschritt für das 2D-Zylindermodell beträgt 0,2 s.

Die Startkonzentration von Ethanol im Bulkfluid wurde für die Trocknung eines Einzelpartikels oder Einzelmonoliths (5.14) auf null gesetzt. Im Fall der Trocknung einer Partikelschüttung im Festbett wurde eine konstante Ethanol-Konzentration entlang der Festbetthöhe vorgegeben, die entweder einem Molanteil von  $x_{EtOH,fluid}^{start} = 0,95$  (Druckaufbau mit CO<sub>2</sub> bei hohem Anteil an Exzess-Ethanol) oder  $x_{EtOH,fluid}^{start} = 0,05$  entsprach (Druckaufbau mit CO<sub>2</sub> bei geringem Anteil an Exzess-Ethanol), (5.25). Für die Randbedingung am oberen Ende des Festbettes wurde die Bedingung nach DANCKWERTS gewählt, die einen Massenverlust auf Grund axialer Dispersion über den oberen Rand verhindert [194]. Da der Eingangsstrom ins Festbett aus reinem CO<sub>2</sub> besteht (siehe Abb. 5.1), wird der Ethanol-Eingangsstrom gleich null gesetzt. Für die Randbedingung am oberen Ende des Festbettes bedeutet dies, dass der molare Ethanol-Fluss am oberen Ende des Festbettes - bestehend aus dispersem und konvektivem Anteil - gleich null gesetzt wird (5.26). Am unteren Ende des Festbettes wurde die Neumann Randbedingung definiert, um auszudrücken, dass der molare Fluss von Ethanol für  $z \geq L$  keine weitere Änderung erfährt (5.27).

$\forall z, t = 0$ :

$$c_{EtOH,f}(z, 0) = c_{EtOH,f,0} \tag{5.25}$$

$$z = 0, \forall t:$$

$$0 = -u(x_{EtOH,f}(0, t)) \cdot c_{EtOH,f}(0, t) + D_L(t) \cdot \frac{\partial c_{EtOH,f}(0, t)}{\partial z} \quad 5.26$$

$$z = L, \forall t:$$

$$\frac{\partial c_{EtOH,f}(L, t)}{\partial z} = 0 \quad 5.27$$

## 5.5 Physikalische Eigenschaften

Für die zuverlässige Modellierung des überkritischen Trocknungsprozesses ist die genaue Berechnung der molaren Mischungsdichte, des Diffusionskoeffizienten und der Viskosität als Funktionen der Prozessparameter ( $P$ ,  $T$ ) sowie der molaren Zusammensetzung unerlässlich.

In den folgenden drei Unterkapiteln werden die Literaturdaten des Systems CO<sub>2</sub>/Ethanol bei relevanten Prozessbedingungen analysiert. Die Konzentration  $c$  wird synonym für die molare Dichte  $\rho_m$  verwendet.

### 5.5.1 Molare Mischungsdichte von Ethanol und CO<sub>2</sub>

Die molare Dichte der Ethanol/CO<sub>2</sub>-Mischung im einphasigen Gebiet oberhalb des kritischen Mischungspunktes wurde mit der kubischen PENG-ROBINSON-Zustandsgleichung (PR EOS) und geeigneten Mischungsregeln beschrieben (5.28–5.41) [195]. Der untersuchte Temperaturbereich betrug 305–350 K und der untersuchte Druckbereich 8–20 MPa.

$$P = \frac{R_{uni} \cdot T}{v^{PR} - b} - \frac{a}{v^{PR} \cdot (v^{PR} + b) + b \cdot (v^{PR} - b)} \quad 5.28$$

$$a = 0,45724 \cdot \frac{R_{uni}^2 \cdot T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(P, T) \quad 5.29$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + \kappa \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad 5.30$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad 5.31$$

$$b = 0,07780 \cdot \frac{R_{uni} \cdot T_c}{P_c} \quad 5.32$$

$$c = \rho_m = \frac{1}{v^{PR}} \quad 5.33$$

Die molaren Dichten beider Reinstoffe wurden durch entsprechende Modifikationen der PR EOS berechnet: Die molare Dichte von reinem Ethanol wurde durch die volumenkorrigierte (volume translated) PR EOS beschrieben (5.28–5.32, 5.34) [196,197].

$$c_{EtOH} = \rho_{m,EtOH} = \frac{1}{v^{VTPR}} = \frac{1}{v^{PR} + c_{corr,EtOH}} \quad 5.34$$

Der Volumenkorrekturfaktor  $c_{corr,EtOH}$  wurde an 104 experimentelle molare Reinstoffdichtedaten von Ethanol mit der Zielfunktion aus Gleichung 5.35 gefittet [198–203] (Anhang, Tab. 13.1). Es wurde hierbei ein konstanter Wert von  $c_{corr,EtOH} = -4,275 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$  bestimmt.

$$OF = \sum_{i=1}^{N_d} \left( \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right)^2 \quad 5.35$$

Die molare Reinstoffdichte von CO<sub>2</sub> im untersuchten Druck- und Temperaturbereich wurde mit der von HEKAYATI ET AL. 2016 modifizierten PR EOS beschrieben. Sie ersetzen die  $\alpha$ -Funktion (5.29–5.31) durch Gleichung 5.36, um die Beschreibung der volumetrischen Eigenschaften im überkritischen Bereich zu optimieren [204].

$$\alpha_{CO_2}(P, T) = B_1 + \ln(P_r) \cdot [B_2 + B_3 \cdot \ln(T_r) - B_4 \cdot \ln^2(T_r) - B_5 \cdot \sin(B_6 \cdot \ln^2(P_r))] - B_7 \cdot \sin(\ln(T_r)) \quad 5.36$$

$$\begin{array}{llll} B_1 = 1,0010 & B_3 = 0,2315 & B_5 = 0,3258 & \\ B_2 = 0,0524 & B_4 = 0,1286 & B_6 = 0,0704 & B_7 = 0,9461 \end{array}$$

Die molare Mischungsdichte wurde durch Kombination der Reinstoff-PR EOS' unter Zuhilfenahme geeigneter Mischungsregeln (MR) beschrieben. Hierzu wurden verschiedene symmetrische und asymmetrische MR in Kombination mit 1- oder 2-parametrischen von der Waals-MR untersucht [205–207] (Anhang, Tab. 13.2, Tab. 13.3). Die zugehörigen binären Interaktionsparameter  $k_{ij}$  und  $l_{ij}$  wurden hierbei durch Minimierung der Zielfunktion (5.35) an experimentelle molare Mischungsdichtedaten aus der Literatur [134,135,208,209] (Anhang, Tab. 13.4, Tab. 13.5) gefittet. Die von STRYJEK UND VERA entwickelte asymmetrische MR [206] (5.38) wurde auf Grund der besten Beschreibung der ex-

perimentellen Daten unter den 1-Parameter-van der Waals-MRn (5.37–5.39) für die Modellierung ausgewählt. Die Anzahl der Fittingparameter wurde wegen der limitierten Anzahl an experimentellen Daten auf zwei minimiert [134,135,208,209] (Anhang, Tab. 13.4, Tab. 13.5).

Der Volumenkorrekturfaktor der Mischung  $c_{corr}$  wurde als lineare Funktion des Molanteils angenommen (5.40). Der Volumenkorrekturfaktor von reinem CO<sub>2</sub> wurde hierbei auf null gesetzt (5.41).

$$a = \sum_{i=1}^{N_{comp}} \sum_{j=1}^{N_{comp}} x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad 5.37$$

$$a_{ij} = \zeta_{ij} (a_{ii} \cdot \alpha_i \cdot a_{jj} \cdot \alpha_j)^{1/2} \quad \zeta_{ij} = 1 - x_i \cdot k_{ij} - x_j \cdot k_{ji} \quad k_{ij} \neq k_{ji} \quad 5.38$$

$$b = \sum_{i=1}^{N_{comp}} x_i \cdot b_i \quad 5.39$$

$$c_{corr} = \sum_{i=1}^{N_{comp}} x_i \cdot c_{corr,i} \quad 5.40$$

$$c_{corr,CO_2} = 0 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_{corr,EtOH} = -4,275 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad 5.41$$

Die resultierenden asymmetrischen Fittingparameter  $k_{ij} \neq k_{ji}$  sind in Gleichung 5.42 dargestellt.

$$k_{CO_2,EtOH} = 0,156 \quad k_{EtOH,CO_2} = 0,758 \quad 5.42$$

Die Qualität der Korrelationen zur Beschreibung der molaren Reinstoffdichten und der molaren Mischungsdichte bezogen auf den untersuchten Bereich sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

**Tab. 5.1: Qualität des Fittings der molaren Dichte für Ethanol, CO<sub>2</sub> und deren Mischung im Einphasengebiet oberhalb des kritischen Mischungspunktes ( $T=305\text{--}350\text{ K}$ ,  $P=8\text{--}20\text{ MPa}$ ). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Molare Dichte	EOS	Exp. Datenpunkte	AARD* [%]	MAPE** [%]
Ethanol	Volumenkorigierte PR (5.28– 5.32, 5.34)	104	0,29	2,06
CO <sub>2</sub>	Modifizierte PR (5.28, 5.29, 5.32, 5.33, 5.36)	85	2,29	10,75
Ethanol- CO <sub>2</sub> Mischung	Volumenkorigierte PR (5.28–5.32, 5.34); Modifizierte PR (5.28, 5.29, 5.32, 5.33, 5.36); Mischungsregel (5.37–5.42)	185	1,91	12,34

\* average absolute relative deviation

$$AARD = \frac{100}{N_d} \cdot \sum_{i=1}^{N_d} \left| \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right|$$

\*\* maximum absolute percentage error

$$MAPE = \max \left\{ \left| \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right| \right\} \cdot 100$$

### 5.5.2 Diffusionskoeffizient der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung

Der binäre Diffusionskoeffizient wurde mit einer von VIGNES [210] vorgeschlagenen empirischen Korrelation (5.43) berechnet, die von POLING ET AL. [171] empfohlen wurde. Für assoziierende Moleküle wie Ethanol weist diese Korrelation laut VIGNES folgende Einschränkung auf [210]: Der numerische Wert des thermodynamischen Korrekturfaktors  $\alpha_{th}$  variiert mit der Art der Assoziation und ist somit nach VIGNES nicht von Bedeutung [210]. Der Korrekturfaktor wurde deshalb gleich eins gesetzt. Außerdem gilt der mathematische Zusammenhang (5.43) nach VIGNES im Fall assoziierender Moleküle nur für Zusammensetzungen der binären Mischung, in denen die Assoziation ausgebildet vorliegt [210]. Neuere Studien zeigen, dass in Mischungen aus überkritischem CO<sub>2</sub> und Ethanol bereits ab einem Molanteil von  $x_{EtOH} = 0,1$  mehr als 45 % der Ethanol-Moleküle als Dimere, Trimere oder Tetramere assoziiert vorliegen (für  $T < 343\text{ K}$  und  $P < 20\text{ MPa}$ ) [166,167]. Somit wird angenommen, dass Gleichung 5.43 in einem großen Bereich möglicher Molanteile ( $0,1 < x_{EtOH} < 1$ ) gültig ist. Die Gleichung von VIGNES wurde jedoch auch für den fehlenden Bereich ( $0 < x_{EtOH} < 0,1$ ) verwendet, da zum einen experimentelle Daten für den binären Diffusionskoeffizienten von Ethanol und CO<sub>2</sub> und somit mögliche Vergleiche fehlen. Zum anderen konnte für verschiedene andere assoziierende Systeme wie z. B. Ethanol-Wasser oder Aceton-Wasser gezeigt werden, dass die VIGNES-Korrelation für assoziierende Systeme eine Abweichung von etwa 14 % aufweist [171].

$$D_{EtOH,CO_2}(x_{EtOH}, P, T) = \alpha_{th} \cdot D_{EtOH,CO_2}^0(P, T)^{(1-x_{EtOH})} \cdot D_{CO_2,EtOH}^0(P, T)^{x_{EtOH}} \quad 5.43$$

$$D_{EtOH,CO_2}^0(P, T) = T \cdot (-9,43368 \cdot 10^{-14} \cdot \rho_{m,CO_2}(P, T) \cdot M_{CO_2} + 1,29638 \cdot 10^{-10}) \quad 5.44$$

$$D_{CO_2,EtOH}^0(P, T) = f_{Lito et al. 2013}(P, T, \rho_{m,EtOH}(P, T)) \quad 5.45$$

Um den binären Diffusionskoeffizienten zu berechnen, werden die Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Ethanol in überkritischem CO<sub>2</sub> wie auch von CO<sub>2</sub> in Ethanol benötigt. Diese wurden mit unterschiedlichen Korrelationen berechnet (Tab. 5.3) und mit den wenigen experimentellen Daten bei unendlicher Verdünnung [164,165] in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 verglichen. Die benötigten Dichten/molaren Volumina und Viskositäten für die Reinstoffe Ethanol und CO<sub>2</sub> wurden wie in den Abschnitten 5.5.1 und 5.5.3 beschrieben berechnet. Die Eigenschaften der jeweiligen Komponenten entstammen der in Tab. 5.2 aufgeführten Literatur. Basierend auf den Ergebnissen (Tab. 5.3) wurden die besten Korrelationen für das Stofftransportmodell ausgewählt: MAGALHÃES ET AL. Gleichung 7 (5.44) und LITO ET AL. (5.45).

Für den Diffusionskoeffizienten von Ethanol in überkritischem CO<sub>2</sub> wurde ein systematischer Fehler zwischen den experimentellen Daten und Korrelationen, insbesondere im Bereich nahe dem kritischen Punkt von CO<sub>2</sub>, festgestellt. LALANNE ET AL. haben gezeigt, dass eine starke Anziehung zwischen der OH-Gruppe von Ethanol und CO<sub>2</sub>-Molekülen besteht. Die Bildung von Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexen zwischen beiden Molekülen resultiert in einer höheren lokalen Dichte als die Bulkfluiddichte. Die Abweichung zwischen lokaler Dichte und Bulkfluiddichte steigt mit sinkendem Druck im Bereich nahe dem kritischen Punkt von CO<sub>2</sub>. Bei 313,15 K konnten keine signifikanten Abweichungen für Drücke oberhalb von 13 MPa beobachtet werden [136]. Die beschriebenen Molekül-Interaktionen sollten zu einer langsameren Diffusion und somit kleineren Diffusionskoeffizienten nahe dem kritischen Punkt von CO<sub>2</sub> führen. Dies könnte die beobachtete systematische Abweichung erklären.

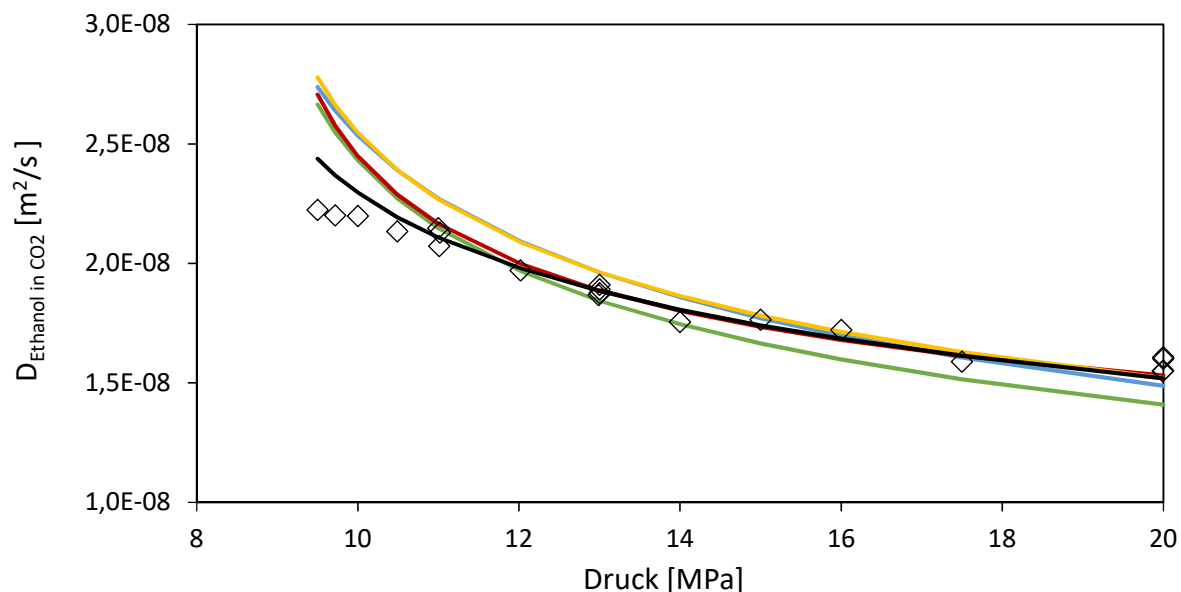


Abb. 5.3: Diffusionskoeffizient von Ethanol in überkritischem  $\text{CO}_2$  bei 313,21 K und unendlicher Verdünnung, verwendete Korrelationen (Linien): HY (blau), mWC (grün), L (rot), V (gelb), M Gl. 7 (schwarz) im Vergleich mit experimentellen Daten [164]. Die Abkürzungen sind in Tab. 5.3 erklärt. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

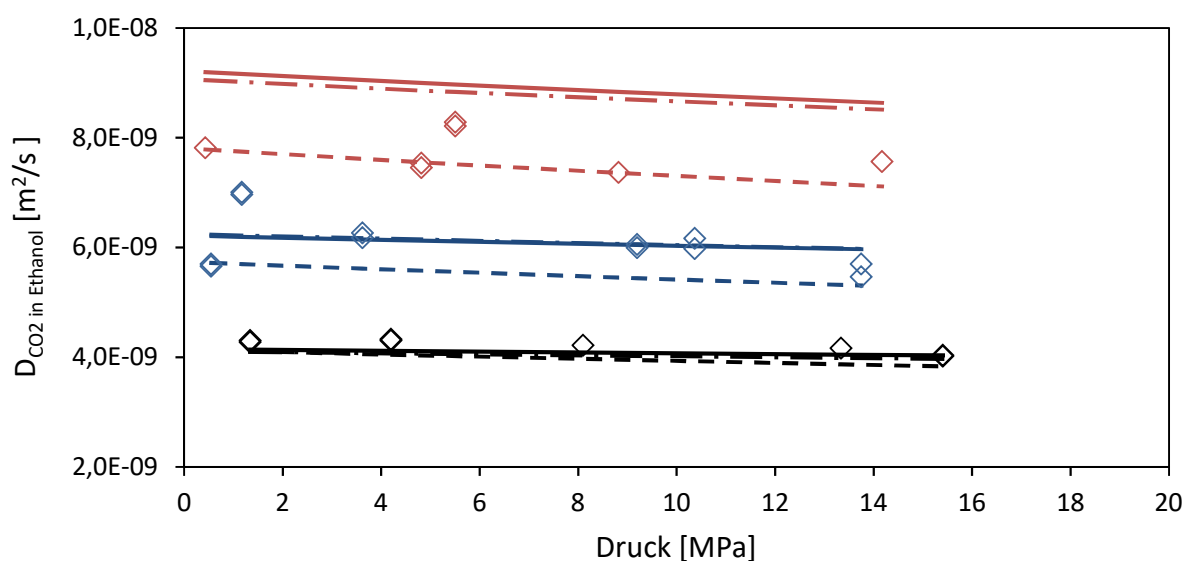


Abb. 5.4: Diffusionskoeffizient von  $\text{CO}_2$  in Ethanol bei 298,15 K (schwarz), 323,15 K (blau) und 348,15 K (rot) bei unendlicher Verdünnung, verwendete Korrelationen: L (gestrichelte Linien), M Gl. 4 (Strichpunktlinien), M Gl. 9 (durchgezogene Linien) im Vergleich mit experimentellen Daten [165]. Die Abkürzungen sind in Tab. 5.3 erklärt. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

**Tab. 5.2:** Zur Berechnung der Diffusionskoeffizient-Korrelationen verwendete Eigenschaften der Reinstoffe. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Eigenschaft	Einheit	Ethanol	Kohlendioxid	Autor
Molare Masse	kg/mol	0,046069	0,04401	Poling et al. [171]
Krit. Temperatur	K	5139	304,1	Vaz et al. 2013 [211]
Krit. Druck	MPa	6,148	7,374	Poling et al. [171]
Krit. molares Volumen	m <sup>3</sup> /mol	167,1·10 <sup>-6</sup>	93,9·10 <sup>-6</sup>	Vaz et al. 2013 [211]
Molares Volumen am Sdp.	m <sup>3</sup> /mol	60,89·10 <sup>-6</sup>	33,28·10 <sup>-6</sup>	Vaz et al. 2013 [211]
Azentrischer Faktor	-	0,649	0,225	Poling et al. [171]

**Tab. 5.3:** Überblick über die resultierenden Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Diffusionskoeffizienten [164,165,165] für die Systeme Ethanol/CO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>/Ethanol. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Korrelation	System	AARD [%]	MAPE [%]	Autor
He und Yu (HY)	EtOH in scCO <sub>2</sub>	7,31	23,14	He und Yu [212]
Modifizierte Wilke-Chang (mWC)	EtOH in scCO <sub>2</sub>	6,32	19,83	Vaz et al. 2013 [211]
Lito et al. (L)	EtOH in scCO <sub>2</sub>	4,44	21,69	Lito et al. [213]
Magalhães et al., Gleichung 7 (M Gl. 7)	EtOH in scCO <sub>2</sub>	2,75	9,61	Magalhães et al. [214]
Vaz et al. (V)	EtOH in scCO <sub>2</sub>	7,10	24,91	Vaz et al. 2014 [215]
Lito et al. (L)	CO <sub>2</sub> in EtOH	7,21	12,40	Lito et al. [213]
Magalhães et al., Gleichung 4 (M Gl.4)	CO <sub>2</sub> in EtOH	6,09	18,11	Magalhães et al. [214]
Magalhães et al., Gleichung 9 (M Gl.9)	CO <sub>2</sub> in EtOH	6,48	19,87	Magalhães et al. [214]

### 5.5.3 Dynamische Viskosität der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung

Um die dynamische Viskosität der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung zu beschreiben, wurde der Arrhenius-Ansatz verwendet (5.46, [216]).

$$\eta_f(x_{EtOH,f}, P, T) = \eta_{EtOH}(P, T)^{x_{EtOH,f}} \cdot \eta_{CO_2}(P, T)^{(1-x_{EtOH,f})} \quad 5.46$$

$$\eta_{CO_2}(P, T) = f_{Fenghour et al. 1998}(\rho_{CO_2}(P, T), c_{v,CO_2}(P, T), c_{p,CO_2}(P, T)) \quad 5.47$$

$$\eta_{EtOH}(P, T) = \eta_{EtOH}(1 \text{ atm}, T) \cdot \left( \frac{\rho_{m,EtOH}(P, T)}{\rho_{m,EtOH}(1 \text{ atm}, T)} \right)^w \quad 5.48$$

$$\eta_{EtOH}(1 \text{ atm}, T) = 6,12 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{2961,8}{T + 97,3}\right) \quad 5.49$$

$$OF = \sum_{i=1}^{N_d} \left( \frac{\eta_{EtOH}^{cal} - \eta_{EtOH}^{exp}}{\eta_{EtOH}^{exp}} \right)^2 \quad 5.50$$

Die Viskosität von reinem überkritischem CO<sub>2</sub> wurde sowohl mit einer von FENGHOUR ET AL. entwickelten Korrelation als auch mit der neuen CO<sub>2</sub>-Referenz-Korrelation, die von LAESECKE UND MUZNY erarbeitet wurde, berechnet [157,160]. Die Korrelation von LAESECKE UND MUZNY deckt einen größeren Druck- und Temperaturbereich ab, zeigt allerdings geringfügig höhere Abweichungen (AARD und MAPE) im überkritischen Bereich im Vergleich zur Korrelation von FENGHOUR ET AL. (experimentelle Daten aus [150–154,159,217,218], Anhang, Tab. 13.6). Das sogenannte „Critical enhancement“ der Viskosität im Bereich des kritischen Punktes wurde in beiden Implementierungen berücksichtigt: Die „Crossover function“ von VESOVIC ET AL. wurde für die FENGHOUR-Korrelation implementiert, die „Crossover function“ von LUETTNER-STRATHMANN wurde in die Korrelation von LAESECKE UND MUZNY einbezogen [158,161]. Die benötigte CO<sub>2</sub>-Dichte wurde wie in Abschnitt 5.5.1 beschrieben berechnet und die benötigten spezifischen Wärmekapazitäten wurden mit Hilfe der SPAN-WAGNER EOS ermittelt [219].

Die Viskosität von reinem Ethanol bei erhöhten Drücken wurde mit einer von MAMEDOV vorgeschlagenen Korrelation berechnet (5.48, [220]). Die molaren Ethanoldichten wurden hierfür wie in Abschnitt 5.5.1 beschrieben berechnet. Der Volumenkorrekturfaktor  $c_{corr,EtOH,atm} = -3,767 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$  für die Berechnung der molaren Dichte von Ethanol bei Atmosphärendruck wurde durch Fitting an experimentelle Daten (aus [221,222], Anhang Tab. 13.7) bestimmt. Die molare Dichte von Ethanol bei Atmosphärendruck als auch bei erhöhtem Druck wird für die Berechnung der Ethanol-Viskosität bei erhöhten Drücken benötigt (5.48). Zusätzlich wird die Viskosität von reinem Ethanol bei 1 bar benötigt, die mit einer von GONÇALVES ET AL. entwickelten Korrelation ermittelt wurde (5.49, [198]). Der Wert  $w = 4,872$  wurde mit einer entsprechenden Zielfunktion (5.50) an 19 experimentelle Datenpunkte [144–147] gefittet. Die resultierenden Abweichungen der Ethanol-Viskosität sind in Tab. 13.8 im Anhang aufgeführt.

Die berechnete dynamische Viskosität der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung im Vergleich mit den wenigen Literaturdaten [130] ist in Abb. 5.5 dargestellt. Die Qualität der verwendeten Korrelationen in Form der AARD- und MAPE-Werte ist in Tab. 5.4 aufgeführt. Die Viskosität der Mischung weist dabei die größten Abweichungen auf.

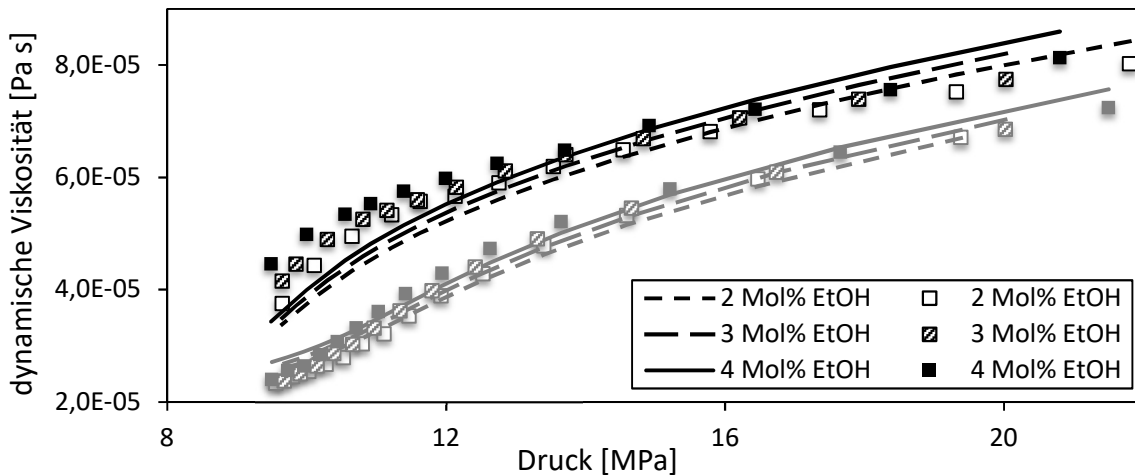


Abb. 5.5: Berechnete dynamische Viskosität der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung im Einphasengebiet bei 318,15 K (schwarze Linien) und 328,15 K (graue Linien) und verschiedenen Molanteilen Ethanol in Abhängigkeit des Drucks im Vergleich mit experimentellen Daten (Symbole) [130].

Tab. 5.4: Überblick über die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Literaturdaten zur Beschreibung der Ethanol-, CO<sub>2</sub>- und deren Mischungsviskosität im Einphasengebiet oberhalb des kritischen Mischungspunktes ( $T=305\text{--}350\text{ K}$ ,  $P=8\text{--}20\text{ MPa}$ ). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Viskosität	Gleichung	Exp. Datenpunkte	AARD [%]	MAPE [%]
Ethanol	Mamedov/Gonçalves et al. (5.48, 5.49)	8	1,18	2,13
CO <sub>2</sub>	Fenghour et al. (5.47)	152	2,71	11,66
Ethanol/CO <sub>2</sub> -Mischung	Arrhenius (5.46)	77	6,20	23,05

## 5.6 Numerische Methoden

Um die gekoppelten, partiellen Differentialgleichungen des überkritischen Trocknungsmodells numerisch zu lösen, wurden die finite Differenzenmethode (FDM) und die finite Volumenmethode (FVM) eingesetzt. Die FDM wurde in ihrer expliziten Form verwendet, um die Stofftransportgleichungen in den zylindrischen und kugelförmigen Gelkörpern numerisch zu lösen (Kapitel 13.4.1). Zusätzlich wurde sie eingesetzt, um den axialen Stofftransport im Bulkfluid des Festbettes zu berechnen (Kapitel 13.4.2). Um das numerische Verhalten des Festbettmodells zu verbessern, wurde die FDM zur Beschreibung des

axialen Stofftransportes im Festbett durch eine FVM ersetzt (Kapitel 13.4.3). Die detaillierte Beschreibung der numerischen Methoden befindet sich im Anhang 13.4.

## 5.7 Erweiterung: Stofftransport während des Druckaufbaus ("Solvent spillage")

Um den Druckaufbau und die hierbei stattfindenden Stofftransportprozesse in das Modell der überkritischen Trocknung integrieren zu können, muss dieses erweitert werden. Während des Druckaufbaus wird das Zweiphasengebiet durchlaufen (Abb. 2.8, Kapitel 2.4). Hierbei existiert eine Phasengrenze zwischen Dampf- und Flüssigphase an der Geloberfläche [137], die zu Druckunterschieden führt. Zu Beginn des Druckaufbaus sind die Poren im Gelnetzwerk mit Ethanol gefüllt und die Phasengrenzfläche ist in Richtung der Gelmitte gekrümmt (Abb. 5.6 a)).

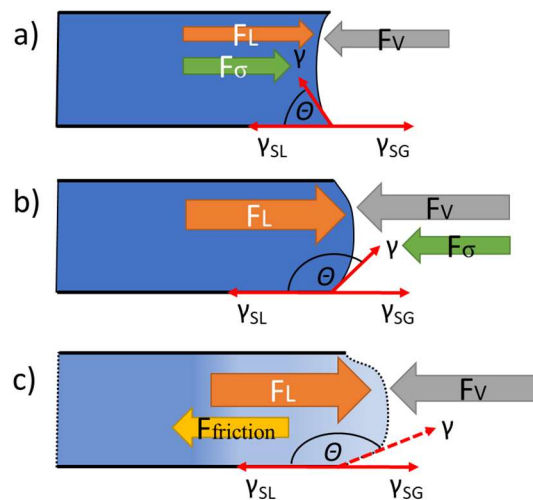


Abb. 5.6: Schematische Darstellung einer zylindrischen, offenen Pore im Querschnitt während des Druckaufbaus des überkritischen Trocknungsprozesses. Kräftegleichgewicht bei a:  $t \sim 0$ , Umgebungsdruck; b:  $0 < t < t_{\text{spillage}}$ , nach Anstieg des Flüssigkeitsvolumens durch  $\text{CO}_2$ -Einlösung in Flüssigphase; c:  $t = t_{\text{spillage}}$ , nach Überwinden des Kapillardrucks („Solvent spillage“).

Mit ansteigendem  $\text{CO}_2$ -Druck steigt die Löslichkeit des  $\text{CO}_2$ s in der ethanolreichen Flüssigphase, deren Volumen daraufhin expandiert und die Phasengrenzfläche in die entgegengesetzte Richtung ausdehnt (Abb. 5.6 b), Abb. 2.16 in Kapitel 2.5.3). Sobald die Volumenexpansion der flüssigen Phase im Gel einen höheren Druck im Gel ( $F_L/A$ ) erzeugt hat als der Druck der Dampfphase ( $F_V/A$ ) plus der Druckbeitrag der Grenzflächenspannung ( $F_\sigma/A$ ), reißt die Grenzfläche und es kommt zum sogenannten „Solvent spillage“ [137]. Als „Solvent spillage“ wird der so induzierte schnelle nicht-diffusive Stofftransport von Ethanol aus dem Gel bei unterkritischen Bedingungen bezeichnet, der wiederum Reibungskräfte  $F_{\text{friction}}$  erzeugt (Abb. 5.6 c)).

Folgendes Kräftegleichgewicht ergibt sich am offenen Ende der als kreisförmig angenommenen Kapillare im Gelnetzwerk mit dem Durchmesser  $d_p$  (Abb. 5.6):

$$F_L - F_\sigma = F_V \quad 5.51$$

$$P_L \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 - \sigma \cdot \pi \cdot d_p \cdot \cos(\theta) = P_V \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 \quad 5.52$$

$$(P_L - P_V) = \Delta P = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)}{d_p} = P_{kapillar}. \quad 5.53$$

Für ein „Solvent spillage“ muss theoretisch der Kapillardruck  $P_{kapillar}$  überwunden werden [137]. Der dann auftretende Druckunterschied zwischen dem Gelinnern und der Dampfphase führt zu einem konvektiven Stofftransport im Gel, der additiv zur Diffusion stattfindet. Dieser wurde mit der Druckverlust-Korrelation von INAYAT ET AL. für offenporige Schäume bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten [223] berechnet.

Für das Kräftegleichgewicht und den Stofftransport müssen die physikalischen Eigenschaften im unterkritischen Zweiphasenbereich beschrieben werden: Die Grenzflächenspannung  $\sigma$  der Flüssig-Phase des Ethanol-CO<sub>2</sub>-Systems wurde in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Dichte mit einer von DITTMAR ET AL. entwickelten Korrelation berechnet [138,139]:

$$\sigma(\rho_{CO_2}) = 1,759 \cdot 10^{-4} \cdot \rho_{CO_2}^2 - 0,1127 \cdot \rho_{CO_2} + 18,983 \left[ \frac{mN}{m} \right]. \quad 5.54$$

Die CO<sub>2</sub>-Dichte wurde mit der originalen PR EOS bestimmt und die Ethanol-Dichte mit der volumenkorrigen PR EOS. Der Fit an 94 Datenpunkte im Bereich von 0,1–6 MPa und 278,15–353,15 K [198] lieferte einen Volumenkorrekturfaktor von  $c_{corr, unterkr, EtOH} = -4,1437 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$ . Die Mischungsdichte der Dampfphase wurde als reine CO<sub>2</sub>-Phase angenommen. Für die Beschreibung der Mischungsdichte der flüssigen Phase wurde die Mischungsregel für den Faktor  $b$  im Vergleich zum einphasigen überkritischen Bereich geändert:

$$b = \sum_{i=1}^{N_{comp}} \sum_{j=1}^{N_{comp}} x_i \cdot x_j \cdot \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \cdot (1 - l_{ij}). \quad 5.55$$

Der Fit an 74 Datenpunkte im Bereich von 1,16–12 MPa und 291,15–353,15 K [122,123,184,224–226] ergab folgende Fittingparameter:

$$k_{CO_2,EtOH} = 0,1017, \quad k_{EtOH,CO_2} = 0,521, \quad l_{EtOH,CO_2} = l_{CO_2,EtOH} = -0,0435. \quad 5.56$$

Die Qualität der Korrelationen zur Beschreibung der molaren Reinstoffdichten und der molaren Mischungsdichte bezogen auf das unterkritische Zweiphasengebiet sind in Tab. 5.5 aufgeführt.

**Tab. 5.5: Qualität des Fittings der molaren Dichte für Ethanol, CO<sub>2</sub> und deren Mischung im Zweiphasengebiet unterhalb des kritischen Mischungspunktes ( $T=278-353$  K,  $P=0,1-12$  MPa).**

Dichte	EOS	Datenpunkte	AARD* [%]	MAPE** [%]
Ethanol	Volumenkorrigierte PR (5.28–5.32, 5.34)	94 [198]	0,23	1,35
CO <sub>2</sub>	PR (5.28–5.33)	201 [87]	2,08	2,95
Ethanol- CO <sub>2</sub> Mischung	<i>Dampfphase</i> (als reine CO <sub>2</sub> -Dichte berechnet) PR (5.28–5.33) <i>Flüssigphase</i>	33 [224,225]	2,76	10,72
Ethanol- CO <sub>2</sub> Mischung	Volumenkorrigierte PR (5.28–5.32, 5.34); PR (5.28–5.33); Mischungsregel (5.37,5.38, 5.40, 5.55, 5.56)	74 [122,123,184, 224–226]	1,27	6,98

Zur Berechnung der Mischungsviskosität im unterkritischen Bereich wurde der Ansatz von McALLISTER verwendet, in dem zwei Anpassungsparameter ( $\nu_{CO_2,EtOH}, \nu_{EtOH,CO_2}$ ) enthalten sind [227]:

$$\begin{aligned} \ln(\nu_{mix}) = & x_{CO_2}^3 \cdot \ln(\nu_{CO_2}) + 3 \cdot x_{CO_2}^2 \cdot x_{EtOH} \cdot \ln(\nu_{CO_2,EtOH}) + 3 \cdot x_{CO_2} \cdot x_{EtOH}^2 \\ & \cdot \ln(\nu_{EtOH,CO_2}) + x_{EtOH}^3 \cdot \ln(\nu_{EtOH}) \\ & - \ln\left(x_{CO_2} + x_{EtOH} \cdot \frac{M_{EtOH}}{M_{CO_2}}\right) + 3 \cdot x_{CO_2}^2 \cdot x_{EtOH} \cdot \ln\left(\frac{2 + \frac{M_{EtOH}}{M_{CO_2}}}{3}\right) \\ & + 3 \cdot x_{CO_2} \cdot x_{EtOH}^2 \cdot \ln\left(\frac{1 + 2 \cdot \frac{M_{EtOH}}{M_{CO_2}}}{3}\right) + x_{EtOH}^3 \cdot \ln\left(\frac{M_{EtOH}}{M_{CO_2}}\right). \end{aligned} \quad 5.57$$

Für die benötigten Reinstoffviskositäten unter erhöhten Drücken wurden die Korrelationen aus Kapitel 5.5.3 verwendet. Der Fittingfaktor  $w$  zur Beschreibung der Ethanol-Viskosität wurde neu bestimmt, um das Zweiphasengebiet mit einzuschließen. Der Fit erfolgte anhand von 28 Datenpunkten im Bereich von 0,1–20 MPa und 298,15–353,15 K [144–147,228] und ergab  $w = 5,0409$ . Die Anpassungsparameter des Ansatzes von McAllister (5.57) wurden durch einen Fit an 55 Datenpunkte von Mischungsviskositäten der Flüssigphase im Bereich von 0,1–20 MPa und 303,15–323,15 K [121,163] bestimmt:

$$\nu_{CO_2,EtOH} = 2,316 \cdot 10^{-7}, \quad \nu_{EtOH,CO_2} = \exp\left(\frac{4,507 \cdot 10^3}{T} - 29,039\right). \quad 5.58$$

Tab. 5.6 gibt einen Überblick über die Qualität der verwendeten Korrelationen zur Beschreibung der Viskosität im unterkritischen Zweiphasengebiet.

**Tab. 5.6: Überblick über die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Literaturdaten zur Beschreibung der Ethanol-, CO<sub>2</sub>- und deren Mischungsviskosität im Zweiphasengebiet unterhalb des kritischen Mischungspunktes ( $T=298-353$  K,  $P=0,1-20$  MPa).**

Viskosität	Gleichung	Exp. Datenpunkte	AARD [%]	MAPE [%]
Ethanol	Mamedov/Gonçalves et al. (5.48, 5.49)	28 [144-147,228]	2,08	8,23
CO <sub>2</sub>	Fenghour et al. (5.47)	39 [149]	2,03	7,57
Ethanol/CO <sub>2</sub> -Mischung	<i>Flüssigphase</i> McAllister (5.57)	55 [121,163]	4,31	15,74

Neben den bereits vorgestellten Eigenschaften im Zweiphasengebiet wird das Kompressionsmodul  $E_q$  der Flüssigphase verwendet, um die Volumenexpansion dieser in Abhängigkeit des gelösten CO<sub>2</sub>-Anteils zu beschreiben. Es wurde mit dem folgenden polynomischen Fit mit Hilfe experimenteller Daten im Temperaturbereich von 313,15 K bis 333,15 K [134,135,198] berechnet (AARD: 16,6 %, MAPE: 164 %) und bis zu einer Temperatur von 303,15 K extrapoliert:

$$E_q = \rho \cdot \frac{\partial P}{\partial \rho} = (1004,15885 - (T - 303,15 \text{ K}) \cdot 24,8668) \cdot x_{CO_2}^2 + (-1979,274 + (T - 303,15 \text{ K}) \cdot 25,4838) \cdot x_{CO_2} + 1152,6388 - (T - 303,15 \text{ K}) \cdot 18,2726. \quad 5.59$$

Die Berechnung des VLEs der Mischung aus CO<sub>2</sub> und Ethanol wurde mit Hilfe der direkten Substitutionsmethode zur Lösung des isothermen Flash-Problems durchgeführt [229]. Für die iterative Lösung wurden die aus der PR EOS abgeleiteten Fugazitätskoeffizienten der Mischung [230] für die Dampf- und die Flüssigphase sowie die Rachford-Rice Gleichung verwendet [231]. Die Qualität des Fits der Mischungsparameter ( $k_{CO_2,EtOH} = 0,0488$ ,  $k_{EtOH,CO_2} = 0,0990$ ,  $l_{CO_2,EtOH} = l_{EtOH,CO_2} = 0,0527$ ) an 1081 experimentelle VLE-Datenpunkte [99,101,122,123,126,127,133,134,224-226,232-252] beträgt für die Dampfphase 1,17 % AARD bei 20,36 % MAPE sowie für die Flüssigphase 7,51 % AARD bei 58,98 % MAPE. Die einzelnen Gleichungen sind in Anhang 13.3 zusammengefasst aufgeführt.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit werden die folgenden zwei übergeordneten Ziele verfolgt.

### **1. *Entwicklung proteinbasierter Aerogele für Lebensmittelanwendungen***

Für dieses Ziel wird in Kapitel 6.1 zunächst auf die Entwicklung von mechanisch stabilen Proteinaerogelen mit hohen BET-Oberflächen eingegangen. Anschließend werden in Kapitel 6.2 mögliche Anwendungen der entwickelten Proteinaerogele für die Lebensmittelindustrie vorgestellt, untersucht und bewertet.

### **2. *Prozessoptimierung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung***

Diese wird in Kapitel 6.3 detailliert behandelt. Hierzu werden die Einflussparameter der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung experimentell und anhand des aufgestellten Modells aus Kapitel 5 untersucht, um schlussendlich Handlungsempfehlungen für einen optimierten Prozess geben zu können.

## **6.1 Experimentelle Untersuchung der Herstellung proteinbasierter Aerogele**

Die in diesem Teilkapitel dargestellten Ergebnisse wurden von der Autorin bereits zum Teil in den folgenden wissenschaftlichen Fachartikeln veröffentlicht: [182,183].

Die Herstellung proteinbasierter Aerogele wurde untersucht mit dem Ziel, mechanisch stabile Aerogele mit hoher spezifischer Oberfläche für den Einsatz als Trägermaterialien in Lebensmittelsystemen (Kapitel 6.2) zu entwickeln. Im Folgenden wird zwischen der Gelbildung, dem ersten Prozessschritt der Aerogelherstellung, in wässriger Lösung und in Wasser-Ethanol-Gemischen sowie zwischen der Aerogelherstellung aus tierischen und pflanzlichen Proteinen unterschieden.

### **6.1.1 Gelbildung in wässriger Lösung**

Die meisten Gele aus Biopolymeren werden hauptsächlich in wässriger Lösung gebildet, wodurch ein anschließender Lösungsmittelaustausch, beispielsweise zu Ethanol, notwendig ist, um die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung zu Aerogelen zu ermöglichen.

### ***Aerogele basierend auf tierischen Proteinen (Molkenproteinisolat, Eiklar, Natrium-Caseinat)***

Die Herstellung und Entwicklung der Proteingelsysteme aus Molkenproteinisolat, Eiklar und Natrium-Caseinat fand im Rahmen eines AiF/FEI-Projekts am Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bio-Prozesstechnik der TU München statt. Die überkritische Trocknung der hergestellten Gele und die anschließende Charakterisierung der Aerogelstrukturen waren Teil dieser Arbeit und wurden in enger Absprache mit der TUM durchgeführt. Die wichtigsten Erkenntnisse zur Herstellung mechanisch stabiler Proteinaerogele mit gleichzeitig hoher spezifischer Oberfläche werden in diesem Kapitel kurz zusammengefasst, da diese Proteingele in Partikelform für die Verwendung als Trägermatrizen in Lebensmittelsystemen (Kapitel 6.2) und die Untersuchung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung (Kapitel 6.3) weiterverwendet wurden.

Die Proteinaerogele in Form von Mikropartikeln wurden mit Hilfe der Emulsions-Gelierungs-Methode, anschließendem Lösungsmittelaustausch und überkritischer Trocknung in Zusammenarbeit mit der TUM hergestellt, charakterisiert und analysiert (Veröffentlichung [183]). Hierbei wurde festgestellt, dass die Aerogelstrukturen der Mikropartikel und deren Eigenschaften vergleichbar mit denen der zuvor untersuchten Monolithe sind [183], auf die im Folgenden eingegangen wird.

Die hitzeinduzierte Gelbildung von Molkenproteinisolat (WPI) und Eiklar (EWP) wird durch die Temperatur und Dauer der Temperatureinwirkung, den pH-Wert, die Proteinkonzentration sowie den Salzgehalt der wässrigen Proteinlösung beeinflusst ([58], Veröffentlichungen [182,183]). Die gebildete Proteingelstruktur bildet dabei die Basis für die überkritisch getrocknete Proteinaerogelstruktur. Ein großer Einflussfaktor auf die hitzeinduzierte Gel- bzw. Aerogelstruktur ist der pH-Wert während der Gelbildung (Abb. 6.1, Abb. 13.13): Am isoelektrischen Punkt (IEP) (bei Eiklar im Bereich von pH 4,6) bilden sich auf Grund neutraler Nettoladungen der Proteine und damit fehlender abstoßender Kräfte Proteinaggregate, die eine grobe Porenstruktur erzeugen. Derselbe Effekt wird durch eine steigende Ionenstärke in der Proteinlösung (Zugabe von Salzen) erzielt (Abb. 13.18), da die Ladungen der Proteine abgeschirmt werden. Die sich bildende grobe Porenstruktur (Abb. 6.1, Abb. 13.13, Abb. 13.18) weist viele Makroporen und nur einen sehr geringen Anteil Mesoporen auf, weshalb die Aerogel-Rohdichte zwar gering ist (Abb. 13.17), die BET-Oberfläche jedoch auch (Abb. 6.2, Abb. 13.14, Abb. 13.19). Bei pH-Werten oberhalb oder unterhalb des IEPs bilden sich feinstrukturierte Proteingele aus, da eine positive

Nettoladung der Proteine im Sauren oder eine negative Nettoladung im Alkalischen zur elektrostatischen Abstoßung und somit zu einem geordneteren Gelnetzwerk führt. Diese anschließend überkritisch getrockneten feinstrukturierten Aerogel- bzw. Porennetzwerke (Abb. 6.1, Abb. 13.13) weisen viele Mesoporen (Abb. 13.12, Abb. 13.15) und eine große BET-Oberfläche (Abb. 6.2) auf. Die Rohdichten der feinstrukturierten Proteinaerogele (Gelbildung bei  $\text{pH} \neq \text{IEP}$ ) sind etwas höher als die der grobstrukturierten Proteinaerogele (Gelbildung bei  $\text{pH} = \text{IEP}$ ) (Abb. 13.17).

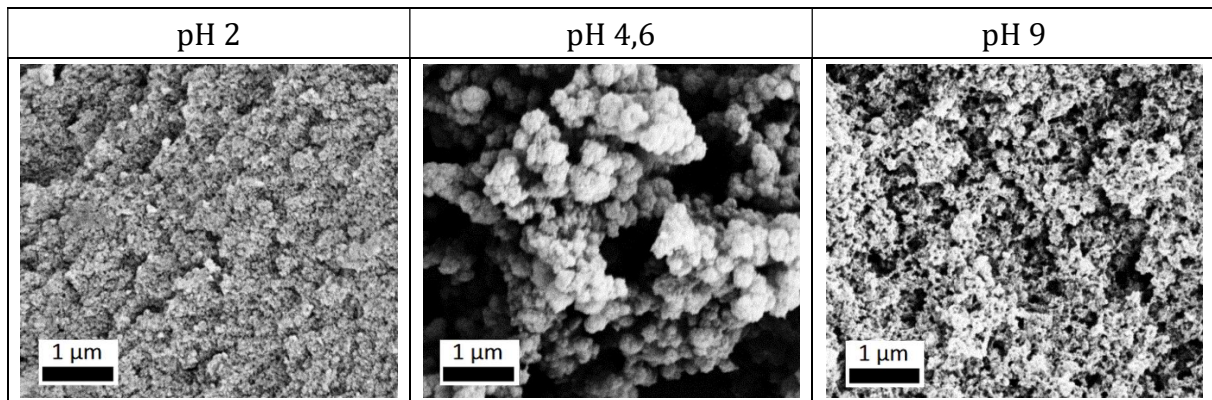


Abb. 6.1: REM-Aufnahme der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei  $80^\circ\text{C}$  für 10 min und unterschiedlichen pH-Werten (5kV, Vergrößerung: 40.000-fach).

Mit steigendem pH-Wert steigt die Reaktivität der Thiolgruppen zu kovalenten Disulfidbindungen. Diese festigen die Struktur des sich bildenden Gelnetzwerkes, sodass die bei hohen pH-Werten gebildeten Proteingele bzw. -aerogele im Vergleich die größte mechanische Stabilität aufweisen (Abb. 6.2).

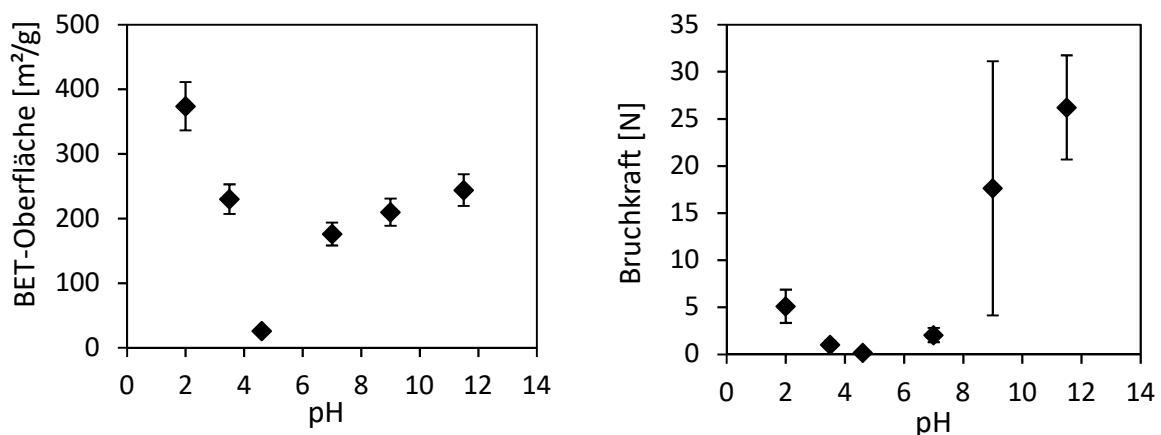


Abb. 6.2: BET-Oberfläche (links) und Bruchkraft (rechts) der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei  $80^\circ\text{C}$  für 10 min und unterschiedlichen pH-Werten. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.

Insgesamt konnten somit die bereits von BETZ ET AL. für WPI-Aerogele gefundenen Zusammenhänge [58] für die untersuchten WPI- und EWP-Aerogele bestätigt werden: die hitzeinduzierte Gelbildung beim  $\text{pH} > \text{IEP}$  erzeugt mechanisch stabile Proteinaerogele mit hoher BET-Oberfläche.

Neben WPI- und EWP-Aerogelen wurden an der TUM Aerogele aus Natrium-Caseinat (NaCas) hergestellt. Hierzu wurden Natrium-Caseinat-Lösungen bei  $\text{pH} 7$  und  $40^\circ\text{C}$  für  $120 \text{ min}$  durch das Enzym Transglutaminase quervernetzt. Eine Erhöhung der Proteinkonzentration ( $10, 12,5$  und  $15 \text{ Gew.}\%$ ) oder die Variation des Ethanolaustauschs (direkt, schrittweise) führten zu keiner signifikanten Änderung der gut vernetzten Aerogelstruktur (Abb. 13.24, Abb. 13.25). Die höchsten BET-Oberflächen ( $\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wurden für einen direkten Ethanolaustausch ermittelt, wobei kein signifikanter Einfluss der Proteinkonzentration festgestellt werden konnte.

Für die in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellten Untersuchungen zum Einsatz der Proteinaerogele als Trägermatrizen und zur überkritischen  $\text{CO}_2$ -Trocknung wurden WPI-Mikrogelpartikel bei  $\text{pH} 7$  und EWP-Mikrogelpartikel bei  $\text{pH} 9$  hergestellt, um mechanisch stabile Aerogele als Mikropartikel mit hohen BET-Oberflächen (WPI: bis zu  $360 \text{ m}^2/\text{g}$ , EWP: bis zu  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ ) zu erhalten. Für die weiterführenden Untersuchungen wurden ebenfalls NaCas-Aerogele in Mikropartikelform aus  $10 \text{ Gew.}\%$ -Lösungen hergestellt, welche jedoch im Vergleich die kleinsten BET-Oberflächen aufwiesen. Die Eigenschaften der weiterverwendeten Aerogelpartikel sind in Kapitel 4.6.1 übersichtlich aufgeführt. Detaillierte, weiterführende Ergebnisse zu diesem Kapitel sind im Anhang 13.4 sowie in den Veröffentlichungen von SELMER ET AL. [182] und von KLEEMANN ET AL. [183] zu finden.

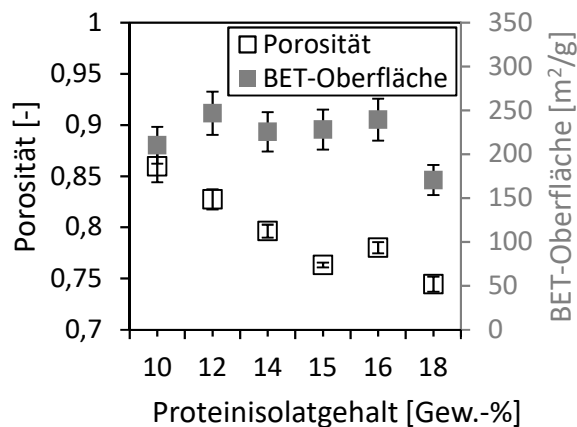
### ***Aerogele basierend auf pflanzlichen Proteinen (Erbsenproteinisolat, Sojaproteinisolat)***

Die Herstellung von Aerogelen aus pflanzlichen Proteinen wurde für Erbsen- und Sojaproteinisolat untersucht, wobei die Gelbildung durch Hitze induziert wurde. Die Ergebnisse werden im Folgenden kurz vorgestellt, erläutert und mit den vorangegangenen Ergebnissen für WPI- und EWP-Aerogele verglichen.

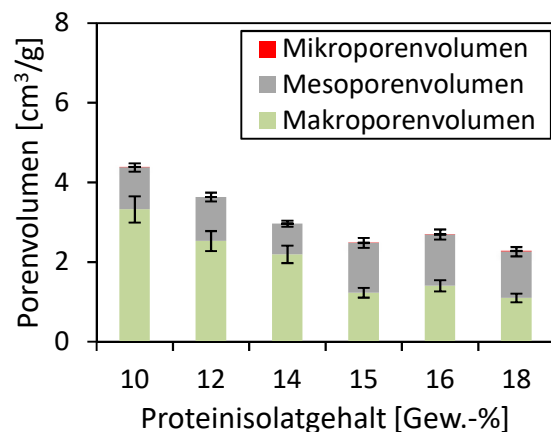
Die Proteinkonzentration, der  $\text{pH}$ -Wert und  $\text{NaCl}$ -Gehalt der wässrigen Lösung bei der Gelbildung beeinflussen ähnlich wie bei der Herstellung aus tierischen Proteinaerogelen die spätere Aerogelstruktur. Zusätzlich ändert sich das Gelvolumen beim **Lösungsmittelaustausch** zu Ethanol. Ein gradueller, schrittweiser Lösungsmittelaustausch konnte die

mesoporöse Aerogelstruktur im Fall von Erbsenproteinisolat Pisane C9 (PPI C9) und einer Gelbildung beim natürlichen pH-Wert besser erhalten als ein direkter Lösungsmittel-austausch (Abb. 13.26–Abb. 13.30), sodass der schrittweise Lösungsmittelaustausch für die pflanzlichen Proteinaerogele angewendet wurde.

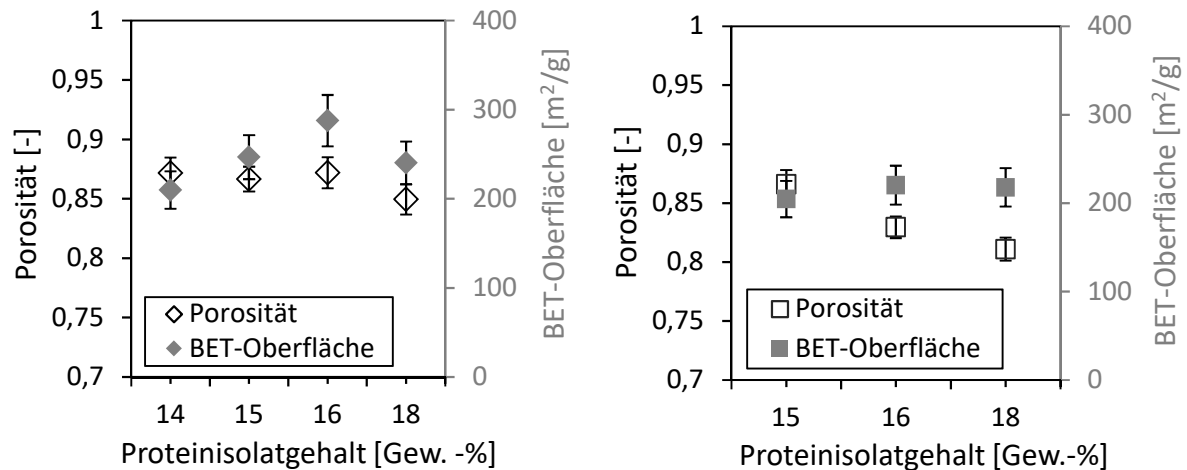
Der **Proteingehalt in der wässrigen Lösung** muss für die Gelbildung ausreichend hoch sein, um ein Gelnetzwerk ausbilden zu können, sollte jedoch auch möglichst gering sein, um hohe Porositäten und BET-Oberflächen zu erreichen. Die Gelbildung von Erbsenproteinisolat in wässriger Lösung konnte ab 14 Gew.-% im Fall des PPI C9 und ab 15 Gew.-% im Fall vom Erbsenproteinisolat Naturalys F85 (PPI F85) festgestellt werden. Dies deckt sich mit den Literatur- [65] und Herstellerangaben. Das verwendete Sojaproteinisolat (SPI) bildete bereits bei 10 Gew.-% ein stabiles Gel, das zu einem Aerogel weiterverarbeitet werden konnte. Für alle drei Fälle zeigt sich, dass mit steigendem Proteinisolatgehalt die Porosität und das spezifische Porenvolumen der gebildeten Aerogele sinken (Abb. 6.3–Abb. 6.6). Die BET-Oberfläche hingegen durchläuft tendenziell ein Optimum mit steigendem Proteinisolatgehalt (Abb. 6.3–Abb. 6.6). Im Vergleich der drei untersuchten Proteinisolate konnten Aerogele aus PPI C9 die größten BET-Oberflächen, Porositäten und spezifischen Porenvolumina erzielen (Abb. 6.3–Abb. 6.6). Nur im Bereich des spezifischen Mesoporenvolumens zeigt SPI zum Teil etwas höhere Werte auf (Abb. 6.6, Abb. 6.4).



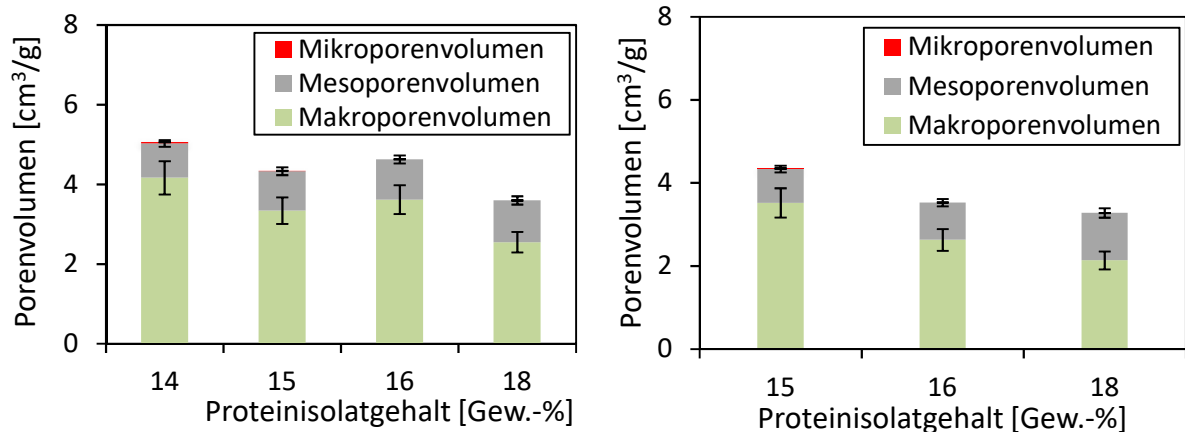
**Abb. 6.3:** Porosität und BET-Oberfläche von Aerogelen aus SPI bei variierendem Proteinisolatgehalt. Gelbildung: natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).



**Abb. 6.4:** Spezifisches Porenvolumen von Aerogelen aus SPI bei variierendem Proteinisolatgehalt. Gelbildung: natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage). Das Porenvolumen bezieht sich auf das Gesamtporenvolumen.



**Abb. 6.5: Porosität und BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9 (links) und PPI F85 (rechts) aus bei variierendem Proteinisolatgehalt. Gelbildung: natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).**



**Abb. 6.6: Spezifisches Porenvolumen von Aerogelen aus PPI C9 (links) und PPI F85 (rechts) bei variierendem Proteinisolatgehalt. Gelbildung: natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage). Das Porenvolumen bezieht sich auf das Gesamtporenvolumen.**

Der **pH-Wert der wässrigen Lösung** beeinflusst die spätere Proteinaerogelstruktur bei den pflanzlich basierten Aerogelen in gleicher Wirkungsweise wie im Fall der tierischen Proteine. Im Bereich des IEPs ( $3,6 < \text{pH} < 5,7$ ) war eine hitzeinduzierte Gelbildung im Fall der Erbsenproteinisolate bei einem Proteinisolatgehalt von 15 Gew.-% nicht möglich. Bei pH-Werten oberhalb und unterhalb des IEPs konnten entsprechende Gele gebildet werden (Abb. 6.7). Beim darauffolgenden schrittweisen Lösungsmittelaustausch des in der Gelstruktur enthaltenen Wassers zu Ethanol wurde in den ersten beiden Schritten ein starkes Quellen der im alkalischen Bereich hergestellten Gele festgestellt (Abb. 6.8). Es wird angenommen, dass die zunehmende Ladung ionisierbarer Gruppen mit zunehmender Entfernung vom IEP zu höheren elektrostatischen Abstoßungen zwischen den Proteinsträngen führt, sodass entsprechend vermehrt Wassermoleküle in die Porenstruktur eingelagert werden. Die bei pH 10,2 und pH 11,0 hergestellten Gele zerfielen auf Grund

der starken Quellung im ersten Lösungsmittelaustausch und konnten folglich nicht überkritisch zu Aerogelen getrocknet werden (Abb. 6.7). Bei der Durchführung eines direkten Ethanol-austausches konnte das anfängliche Quellen der im alkalischen Bereich gebildeten Gele vermieden werden, wodurch es möglich war, das bei pH 10,2 gebildete Gel in die Aerogelform zu überführen (Abb. 6.7). Diese wies jedoch mit einer BET-Oberfläche von  $165 \pm 17 \text{ m}^2/\text{g}$  eine deutlich kleinere Oberfläche auf als die Aerogele des schrittweisen Austauschs (Abb. 6.9).

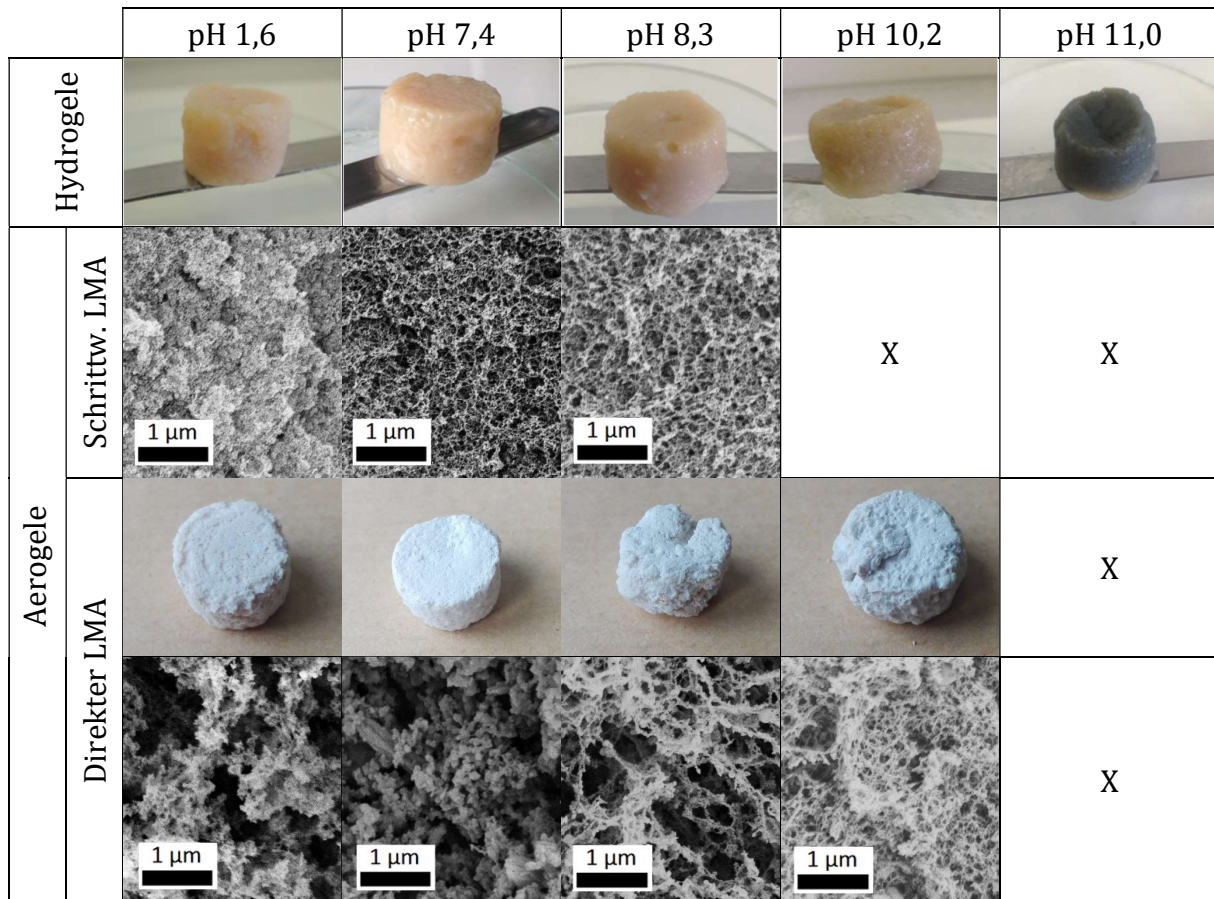


Abb. 6.7: Aufnahmen der PPI C9-Hydrogele und -Aerogele sowie REM-Aufnahmen der PPI C9-Aerogelstrukturen. Gelbildung: 15 Gew.-% oder 16 Gew.-%,  $T_G = 95 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45 \text{ min}$ , keine Salzzugabe und unterschiedlichen pH-Werten. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage) mit 16 Gew.-%-Hydrogelen oder direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage) mit 15 Gew.-%-Hydrogelen. X\*: Kein Aerogel entstanden, Gel zerfiel während des Lösungsmittelaustausches. (Die Einfärbung des Gels bei pH=11,0 ist vermutlich auf Crosslinking-Reaktionen zwischen radikalisierten Aminosäuren (z. B. Tryptophanen) zurückzuführen [37]).

Hydrogele aus SPI konnten ebenfalls bei pH 1,6 sowie pH 7,0 und pH 8,3 gebildet und entsprechend in Aerogele überführt werden (Ergebnisse im Anhang 13.6.2). Diese wiesen ähnliche Porositäten und spezifischen Porenvolumina wie die entsprechenden PPI C9-Aerogele (Abb. 6.9, Abb. 6.10). Die BET-Oberflächen der SPI-Aerogele fallen mit  $\sim 200\text{--}250 \text{ m}^2/\text{g}$  etwas geringer aus als die der Aerogele aus PPI C9 (Abb. 6.9).

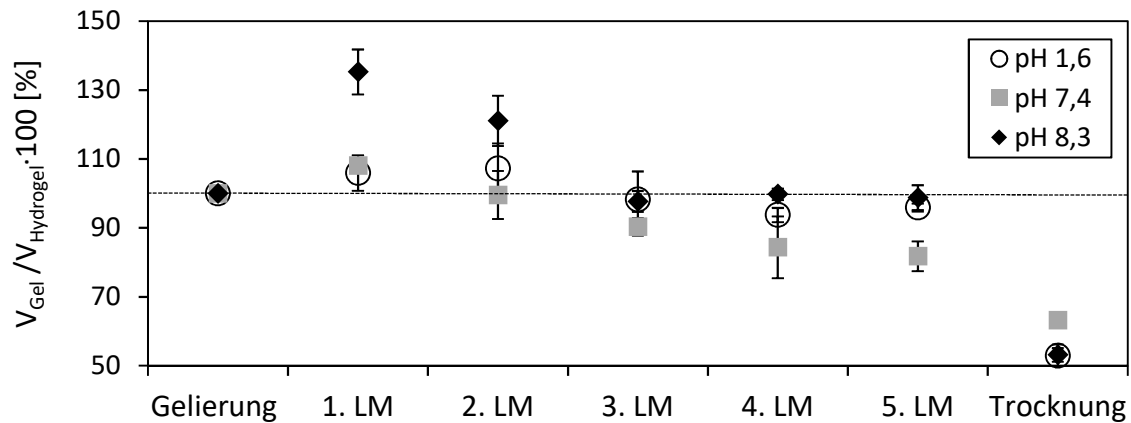


Abb. 6.8: Volumenänderung der Gele aus PPI C9. Gelbildung: bei unterschiedlichen pH-Werten,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).

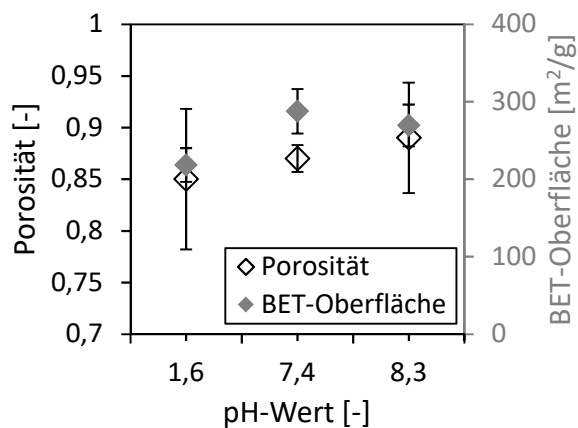


Abb. 6.9: Porosität und BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9 bei variierendem pH-Wert. Gelbildung: 16 Gew.-% Protein-isolatgehalt,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).

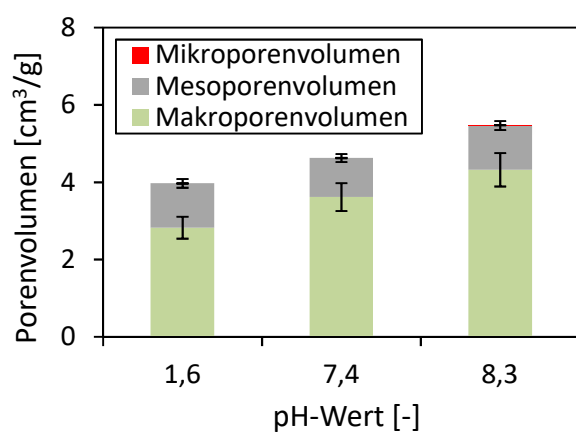
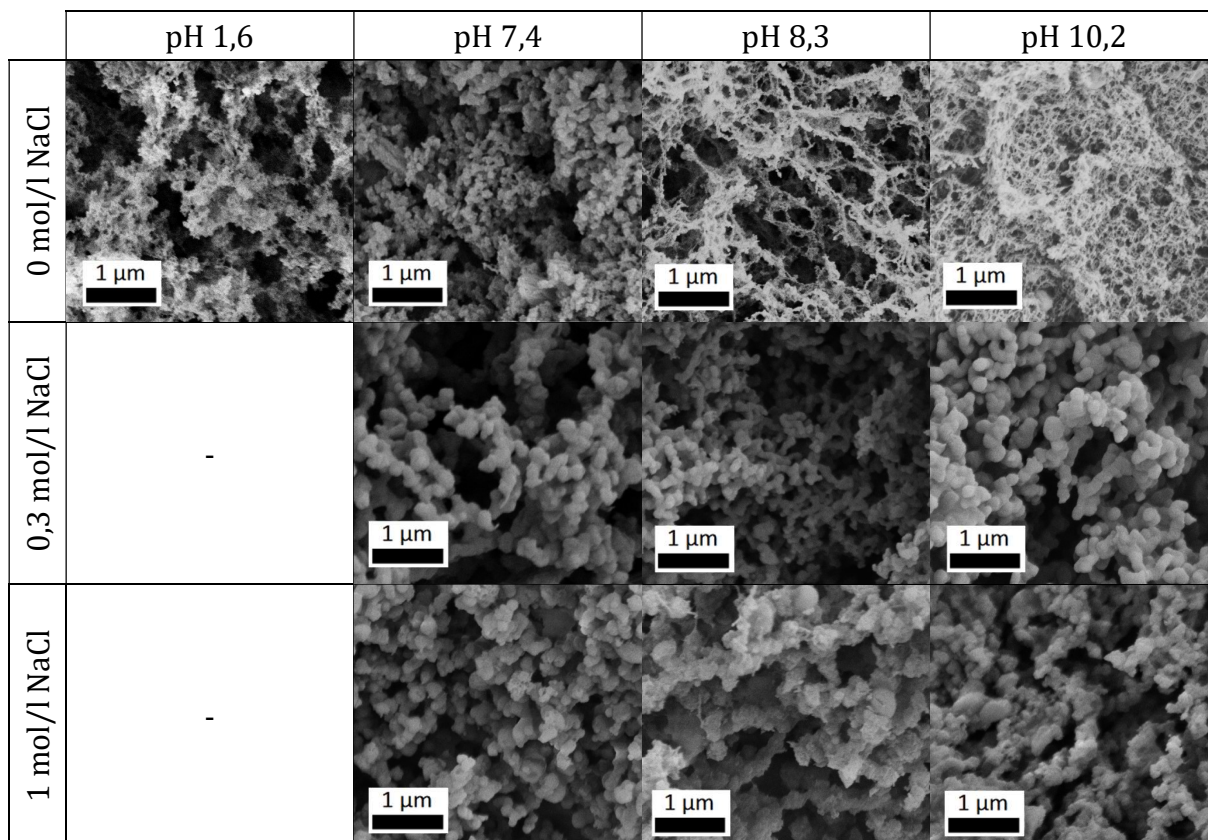


Abb. 6.10: Spezifisches Porenvolumen von Aerogelen aus PPI C9 bei variierendem pH-Wert. Gelbildung: 16 Gew.-% Protein-isolatgehalt,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage). Das Porenvolumen bezieht sich auf das Gesamtporenvolumen.

Ebenso wie der pH-Wert, beeinflusst der **NaCl-Gehalt der wässrigen Lösung** die spätere Proteinaerogelstruktur bei den pflanzlich basierten Aerogelen in gleicher Wirkungsweise wie im Fall der tierischen Proteine. Die Salzionen schirmen die Nettoladungen der Proteine und damit die abstoßenden Kräfte während der Gelbildung ab, wodurch es zur Aggregatbildung kommt und ein gröberes Gelnetzwerk (Abb. 6.11) mit geringer Porosität (Abb. 13.36) und BET-Oberfläche (Abb. 13.37) entsteht.



**Abb. 6.11: REM-Aufnahmen der PPI C9-Aerogelstrukturen. Gelbildung: 15 Gew.-%,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine Salzzugabe und unterschiedlichen pH-Werten. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage). – Keine Gelbildung. Durch die NaCl-Zugabe kam es zur Ausfällung der Proteine.**

Die mechanische Stabilität wurde für PPI C9-Aerogele bestimmt, die mit 16 Gew.-% Proteinisolatanteil beim natürlichen pH-Wert ohne Salzzugabe hitzeinduziert geliert wurden, und für SPI-Aerogele, die entsprechend mit 12 Gew.-% Proteinisolatanteil geliert wurden. Die PPI C9-Aerogele wiesen dabei mit 111 N im Vergleich zu den SPI-Aerogelen (72 N) die höhere Bruchkraft auf. Beide pflanzlichen Aerogele sind damit bei geringfügig größeren BET-Oberflächen (PPI C9:  $290\text{ m}^2/\text{g}$ , SPI:  $250\text{ m}^2/\text{g}$ ) mechanisch stabiler als die EWP-Aerogele (Abb. 6.2, BET-Oberfläche:  $210\text{ m}^2/\text{g}$ ). Aerogele aus den pflanzlich basierten PPI und SPI stellen somit eine weitere vielversprechende Alternative biopolymerbasierter Aerogele für den Einsatz in Lebensmittelsystemen dar.

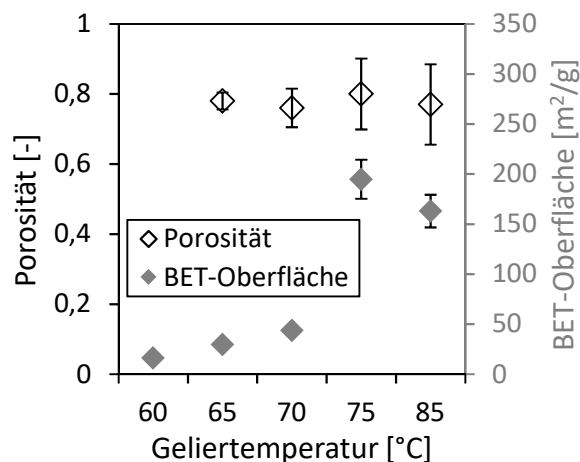
### 6.1.2 Gelbildung in Wasser-Ethanol-Gemischen

Eine Gelbildung in Ethanol oder in Wasser-Ethanol-Mischungen würde den Lösungsmittelaustausch vor der überkritischen  $\text{CO}_2$ -Trocknung überflüssig machen bzw. die Prozesszeit des Lösungsmittelaustausches verringern und somit zur Optimierung des Aerogel-Herstellungsprozesses beitragen [253]. Für die Gelbildung von Polysacchariden (Pektin, Alginat) in Ethanol konnten bereits Aerogelstrukturen mit BET-Oberflächen von bis zu  $510\text{ m}^2/\text{g}$  erzeugt werden [253].

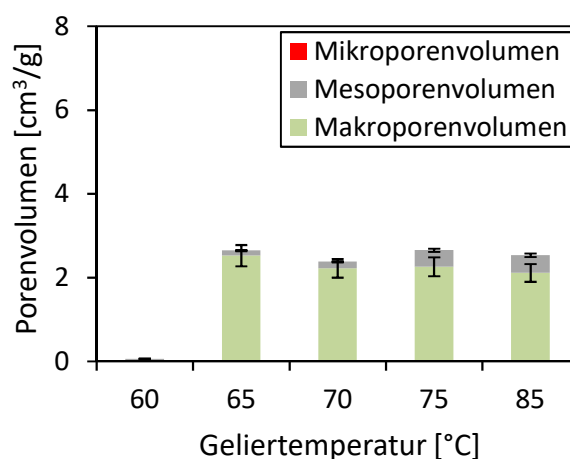
In Anlehnung an ISHINO ET AL.'s Studien zur Gelbildung von Sojaproteinen in Wasser-Ethanol-Lösungen [254,255] wurde die Gelbildung in Wasser-Ethanol-Mischungen in Kombination mit der Weiterverarbeitung zu entsprechenden Aerogelen am Beispiel von Erbsenproteinisolat untersucht. Die Zugabe von Ethanol zu wässrigen Proteinlösungen destabilisiert die Quartär- bzw. Tertiärstruktur der Proteinmoleküle, da die hydrophoben Gruppen des Proteinmoleküls mit den Ethanolmolekülen wechselwirken [254,255]. Hierdurch verringert sich die Denaturierungstemperatur, die die Gelbildung beeinflusst. Aus diesem Grund wurde die **Gelbildungstemperatur** bei konstanter Ethanolkonzentration (60 Gew.-%) variiert. Bei 60 °C konnten zwar Erbsenproteinisolat-Gele und entsprechende Aerogele gebildet werden, diese waren jedoch auf Grund einer geringen Vernetzung nicht formstabil (Abb. 13.40). Es wird angenommen, dass die verwendete Geliertdauer von 45 min bei 60 °C nicht für die Bildung formstabiler Gele ausreichte. Die Gelbildung bei höheren Temperaturen führte zu gut verzweigten Aerogelstrukturen (Abb. 13.40). Bei einer Gelbildungstemperatur von 75 °C wurden feinstrukturierte Gele erzeugt, welche nach der überkritischen Trocknung die höchsten BET-Oberflächen (Abb. 6.12) und die größten spezifischen (Meso-) Porenvolumina (Abb. 6.13) im Vergleich aller untersuchten Gelbildungstemperaturen aufwiesen. Eine Variation der **Geliertdauer** zwischen 30 und 90 min bei einer Gelbildungstemperatur von 75 °C zeigte, dass die Porosität der entstandenen Aerogele nicht signifikant variiert. Für die BET-Oberflächen konnte jedoch ein Optimum bei einer Geliertdauer von 45–60 min nachgewiesen werden (Abb. 13.42).

Durch eine Variation des **pH-Werts** der Wasser-Ethanol-Lösung konnten (unter Verwendung der Gelbildungstemperatur von 75 °C und der Geliertdauer von 45 min) zusätzlich Gele bei pH 10,1 gebildet werden. Diese wiesen jedoch eine BET-Oberfläche kleiner 30 m<sup>2</sup>/g und eine geringere Porosität ( $\epsilon_g=0,74$ ) als die der bei pH 11,0 gebildeten Gele ( $\epsilon_g=0,80$ ) auf.

Die mechanische Stabilität wurde für PPI C9-Aerogele bestimmt, die mit 16 Gew.-% Proteinisolatanteil bei pH 11 und 60 Gew.-% Ethanol-Lösung bei 75 °C für 45 min hitzeinduziert geliert wurden. Die PPI C9-Aerogele wiesen mit 63 N eine geringere Bruchkraft als die in wässriger Lösung gebildeten PPI C9- und SPI-Aerogele auf (Kapitel 6.1.1). Im Vergleich zu den EWP-Aerogelen sind die in alkoholischer Lösung gebildeten PPI C9-Aerogele jedoch bei ähnlicher BET-Oberfläche ( $\sim 200\text{--}210\text{ m}^2/\text{g}$ ) mechanisch stabiler.



**Abb. 6.12:** Porosität und BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9 bei variierender Geliertemperatur. Gelbildung: 60 Gew.-%ige EtOH-Lösung, 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt, pH 11,  $t_G = 45$  min, keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).



**Abb. 6.13:** Spezifisches Porenvolumen von Aerogelen aus PPI C9 bei variierender Geliertemperatur. Gelbildung: 60 Gew.-%ige EtOH-Lösung, 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt, pH 11,  $t_G = 45$  min, keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage). Das Porenvolumen bezieht sich auf das Gesamtporenvolumen. Bei 60 °C konnte der Makroporenanteil nicht bestimmt werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass es im Fall der hitzeinduzierten Proteingelbildung möglich ist, den Lösungsmittelaustausch für die Aerogelherstellung zu verkürzen, indem die Gelbildung in einer 60 %igen Ethanol-Lösung stattfindet. Die resultierenden Proteinaerogele weisen mit  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  etwas geringere BET-Oberflächen auf als die in Wasser gelierten Aerogele ( $290 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Neben der Verkürzung des Lösungsmittelaustausches kann zusätzlich die Gelbildungstemperatur von  $95 \text{ °C}$  auf  $75 \text{ °C}$  gesenkt werden und der Aufwand für die Aufreinigung der Lösungsmittel für eine erneute Gelbildung verringert sich. Die Untersuchung der Gelbildung von Proteinen in Ethanol oder Wasser-Ethanol-Gemischen zur Optimierung der Aerogelherstellung steht bislang noch am Anfang, zeigt jedoch in den in dieser Arbeit durchgeführten ersten Untersuchungen vielversprechende Ergebnisse und sollte in Zukunft vertieft werden.

## **6.2 Experimentelle Untersuchung der proteinbasierten Mikroaerogelpartikel als Trägermatrizen in Lebensmitteln**

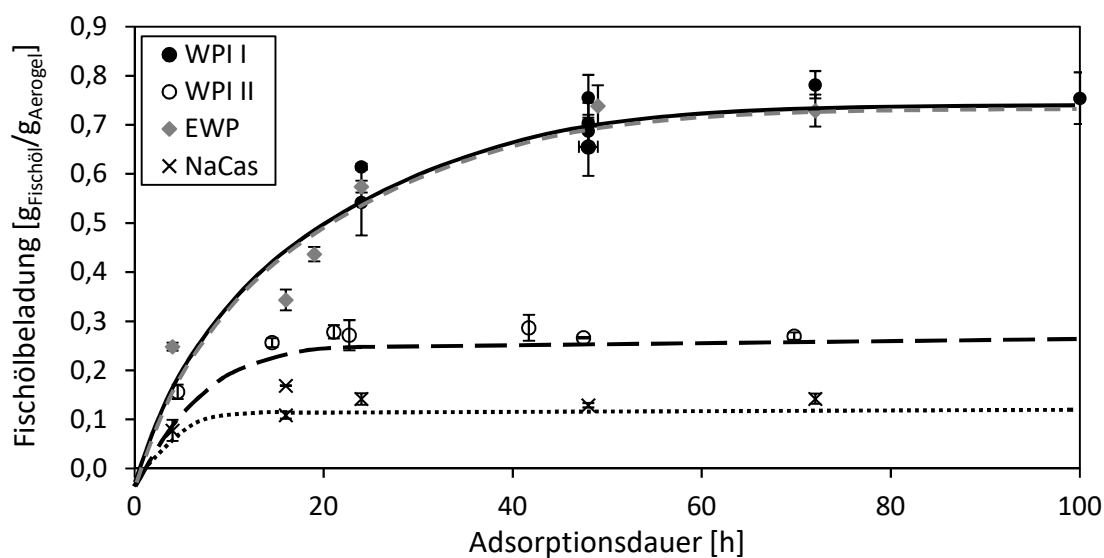
Die in diesem Teilkapitel dargestellten Ergebnisse wurden von der Autorin bereits zum Teil in den folgenden wissenschaftlichen Fachartikeln veröffentlicht: [187,256].

Die experimentelle Untersuchung zur Anwendung der proteinbasierten Mikroaerogelpartikel als Trägermatrizen in Lebensmittelsystemen wurde anhand der zwei zu verkapselnden Modellsubstanzen Fischöl (Kapitel 6.2.1-6.2.7) und Ascorbinsäure (Kapitel 6.2.8-6.2.9) durchgeführt. Die Bewertung und Einordnung der Ergebnisse zur Anwendung der beladenen Mikroaerogelpartikel im Lebensmittelbereich wird zusammenfassend in Kapitel 6.2.10 diskutiert.

### **6.2.1 Beladung der Aerogelpartikel mit Fischöl durch Adsorption aus überkritischem CO<sub>2</sub>**

Zuerst wurde die Adsorptionskinetik der statischen Adsorption des Fischöls aus überkritischem CO<sub>2</sub> beim höchsten Druck (18 MPa) und der niedrigsten untersuchten Temperatur (313 K) gemessen, um die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts in der verwendeten Anlage für weitere Messungen zu bestimmen. Da die Adsorption generell bei hohem Druck und geringer Temperatur begünstigt wird, wurde angenommen, dass bei diesen Systembedingungen die höchsten Beladungen erreicht und somit die längste Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts benötigt wird. Für die Untersuchung anderer Systembedingungen wurde angenommen, dass die Gleichgewichtszeit erreicht wurde, wenn die Prozessdauer größer oder gleich der Gleichgewichtszeit bei 18 MPa und 313 K war. Die Adsorptionskinetik für alle untersuchten Trägermaterialien bei 18 MPa und 313 K ist in Abb. 6.14 in Form der Fischölbiladung (Fischölmasse pro Masse unbeladene Aerogel-Mikropartikel) dargestellt. Die höchsten Beladungen (bis zu 0,74 g Fischöl/g Aerogel) wurden für EWP- und WPI I-Aerogele erzielt. Die entsprechenden thermodynamischen Gleichgewichte wurden nach 48 h erreicht. Geringere Fischölbiladungen pro Gramm Aerogel und kürzere Gleichgewichtszeiten (16 h und 20 h) wurden für NaCas- und WPI II-Aerogele beobachtet.

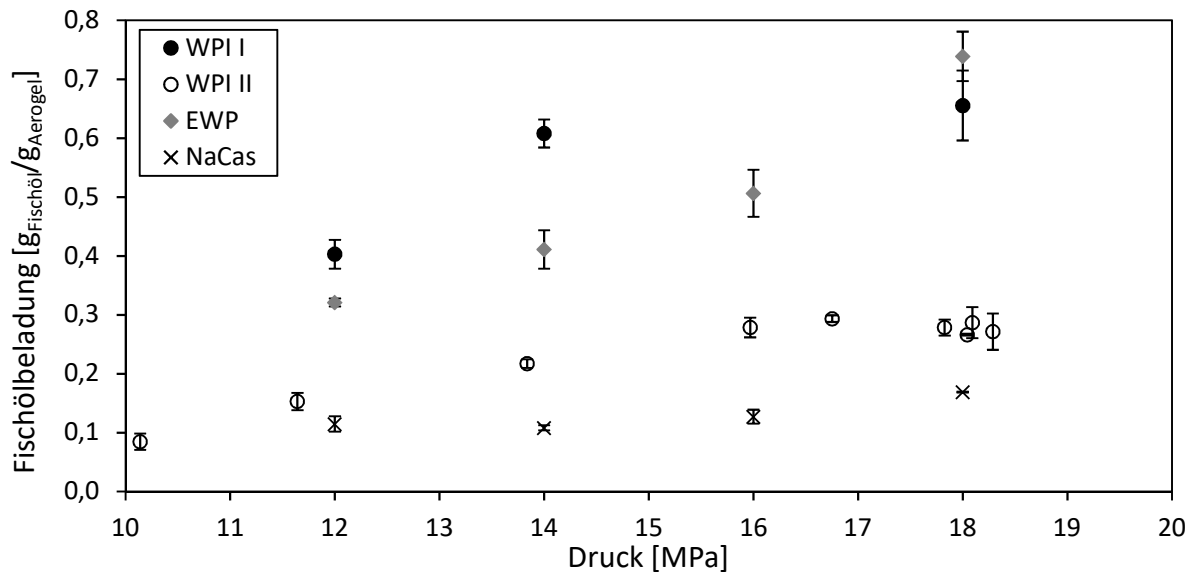
Prinzipiell sind für die Beladung der porösen Aerogelstruktur drei Mechanismen denkbar: Adsorption, Kapillarkondensation (einschließlich Adsorption) oder Absorption (Einschluss der Fischölmoleküle in die eigentliche Feststoffmatrix). Für die hier gezeigte Beladungsmethode ist es nicht möglich, einen Mechanismus oder eine Kombination der genannten Mechanismen auszuschließen. Allerdings erscheint die Adsorption von Fischölmolekülen an der großen inneren Aerogeloberfläche in Kombination mit einer partiellen Kapillarkondensation am sinnvollsten. Für eine vollständige Kapillarkondensation wird eine höhere Fischölbiladung erwartet: bei einer Fischöldichte von  $925 \text{ kg Fischöl/m}^3$  und dem beispielhaften Porenvolumen der WPI I-Aerogelpartikel ( $0,00155 \text{ m}^3/\text{kg Aerogel}$ ) müsste hierbei eine Beladung von  $1,43 \text{ g Fischöl/g Aerogel}$  erzielt werden. Die Aufnahme von Fischöl in die feste Matrix der Proteinaerogele wird als unwahrscheinlich eingestuft. Obwohl kein Mechanismus ausgeschlossen werden kann, wird das Wort "Adsorption" in dieser Dissertation als Synonym für den wahrscheinlichsten Beladungsmechanismus der Aerogele (Adsorption kombiniert mit partieller Kapillarkondensation) verwendet.



**Abb. 6.14: Adsorptionskinetik von Fischöl aus überkritischem  $\text{CO}_2$  auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln. Adsorptionsbedingungen:  $P=18 \text{ MPa}$ ,  $T=313 \text{ K}$ . Die Linien dienen der Orientierung (WPI I: schwarze durchgezogene Linie, WPI II: schwarze gestrichelte Linie, EWP: graue gestrichelte Linie, NaCas: schwarze gepunktete Linie). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.**

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Systemparameter Druck und Temperatur untersucht. Die Temperatur war dabei beschränkt auf den Bereich zwischen  $304 \text{ K}$ , der kritischen Temperatur von  $\text{CO}_2$ , und  $333 \text{ K}$ , der kleinsten Denaturierungstemperatur der verwendeten Proteine. Innerhalb dieses Bereiches konnte nur ein geringer Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtsbeladung von Fischöl beobachtet werden. Eine Temperaturerhöhung führte zu leicht geringeren Beladungen. Der Einfluss des Drucks auf die

Gleichgewichtsbeladung für unterschiedliche Trägermaterialien ist in Form von Isothermen in Abb. 6.15 dargestellt.



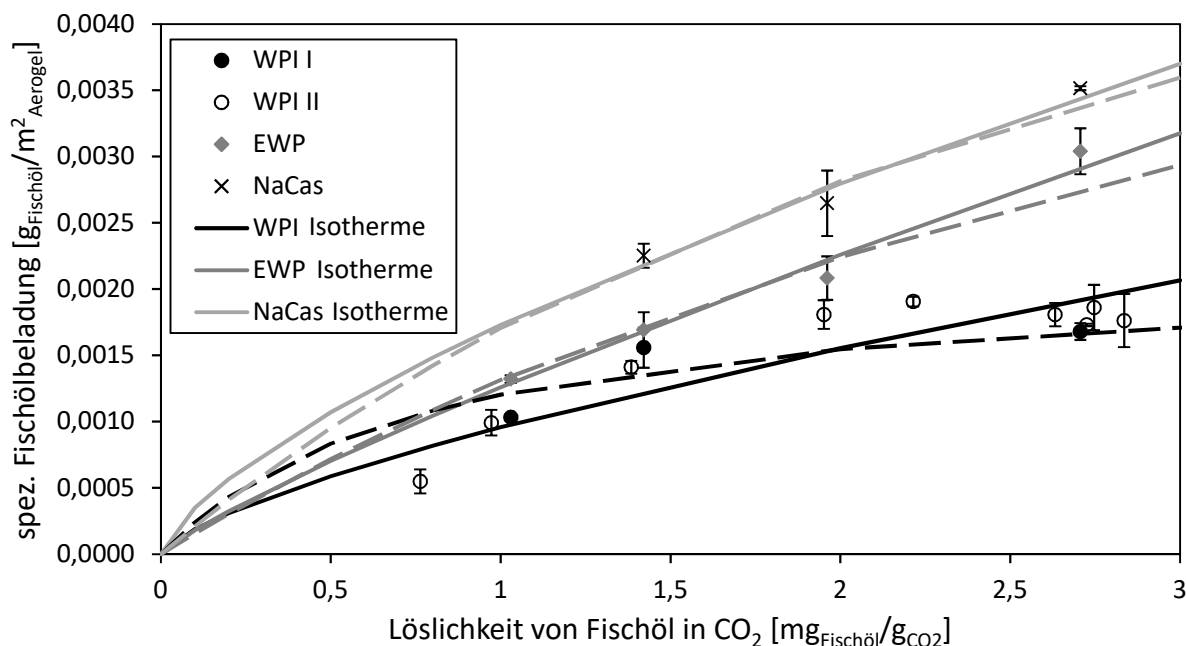
**Abb. 6.15:** Fischölbeladung als Funktion des Systemdrucks auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln. Adsorptionsbedingungen:  $T=313\text{ K}$ ,  $t \geq t_{\text{equilibrium}}$ . Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

Wie erwartet, steigt die Gleichgewichtsbeladung des Fischöls für alle Trägermaterialien mit steigendem Systemdruck. Dies wurde auch von COMIN ET AL. für die statische Adsorption von Leinöl aus überkritischem  $\text{CO}_2$  auf Aerogelen aus Gersten  $\beta$ -Glucan festgestellt [78]. Ein höherer Systemdruck verschiebt das Gleichgewicht zwischen dem Fischöl, welches im überkritischen  $\text{CO}_2$  gelöst oder auf der Aerogeloberfläche adsorbiert vorliegt, hin zum auf der Aerogeloberfläche adsorbierten Fischöl. Zusätzlich steigt die Löslichkeit des Fischöls in überkritischem  $\text{CO}_2$  mit steigendem Druck [87], was höhere Beladungen der Aerogeloberfläche erlaubt. COMIN ET AL. bestimmten Ölbeladungen von etwa  $0,916\text{ g Leinöl/g Aerogel}$  bei  $15\text{ MPa}$  und  $313\text{ K}$  für die statische Imprägnierung [78]. Diese Werte sind größer als die gemessenen Fischölbeladungen (Abb. 6.15). Möglich wäre, dass COMIN ET AL. schnelle Druckabsenkungs-Raten in ihrer Studie verwendeten, sodass das Öl innerhalb der Gelmatrix ausfiel und zu hohen Beladungen führte. Für  $\text{CO}_2$ -lösliche Komponenten ist das Phänomen der Ausfällung bei relativ schneller Druckabsenkung bekannt und wird für andere Anwendungen explizit verwendet [77]. Ein weiterer Grund könnte sein, dass die Aerogelstruktur der Gersten  $\beta$ -Glucan-Aerogele die Beladung mit Öl mehr begünstigt als die Proteinaerogel-Strukturen. Da die Struktur der Gersten  $\beta$ -Glucan-Aerogele nicht im Detail charakterisiert wurde [78], ist hier ein Vergleich der Strukturen nicht

möglich. In dieser Arbeit wurde eine Ausfällung des Öls durch langsame Druckabsenkungs-Raten vermieden, um eine Agglomeration der Partikel zu verhindern und somit die Rieselfähigkeit zu erhalten. Schnellere Entspannungs-raten wurden getestet, wodurch höhere Fischölbeladungen erzielt wurden. Allerdings ging hierbei die Rieselfähigkeit der Partikel verloren, weil das ausgefallene Fischöl an der Außenseite der Partikel haftete und somit zur Agglomeration der Partikel führte.

Da die Adsorption abhängig von der erreichbaren Oberfläche der Aerogelpartikel ist, wurden die Isothermen aus Abb. 6.15 pro BET-Oberfläche des jeweiligen Aerogels anstatt pro Masse Aerogel ausgewertet (Abb. 6.16). Zusätzlich wurde die druckabhängige Löslichkeit von Fischöl in überkritischem CO<sub>2</sub> [87] anstatt des Systemdrucks verwendet, um die Freundlich- und Langmuir-Isothermen [257] zu konstruieren (Abb. 6.16). Diese Konstruktion der Isothermen weicht von den Studien von PANTIĆ ET AL. und MARCO UND REVERCHON ab, die einen konstanten Druck und Konzentrationen unterhalb der Sättigungskonzentration in überkritischem CO<sub>2</sub> verwendeten, um die Langmuir- und Freundlich-Modelle für die Imprägnierung von Alginat- und Stärke-Aerogelen mit Vitaminen zu verwenden [82,84]. Aus diesem Grund scheint ein Vergleich zu deren Ergebnissen als nicht sinnvoll.

Wie erwartet, steigt die spezifische Beladung mit steigender Fischöl-Löslichkeit in CO<sub>2</sub> an (Abb. 6.16). Zusätzlich zeigen WPI-Aerogele mit unterschiedlichen BET-Oberflächen (WPI I und WPI II) ähnliche Beladungen pro BET-Oberfläche. Hieraus kann geschlossen werden, dass steigende BET-Oberflächen zu steigenden Beladungen pro Gramm Aerogel führen. Die spezifischen Fischölbeladungen auf EWP- und NaCas-Aerogelen lassen sich präziser mit dem Freundlich-Modell beschreiben als mit dem Langmuir-Modell. Die spezifische Beladung auf den WPI-Aerogelen kann mit beiden Modellen nicht adäquat beschrieben werden.



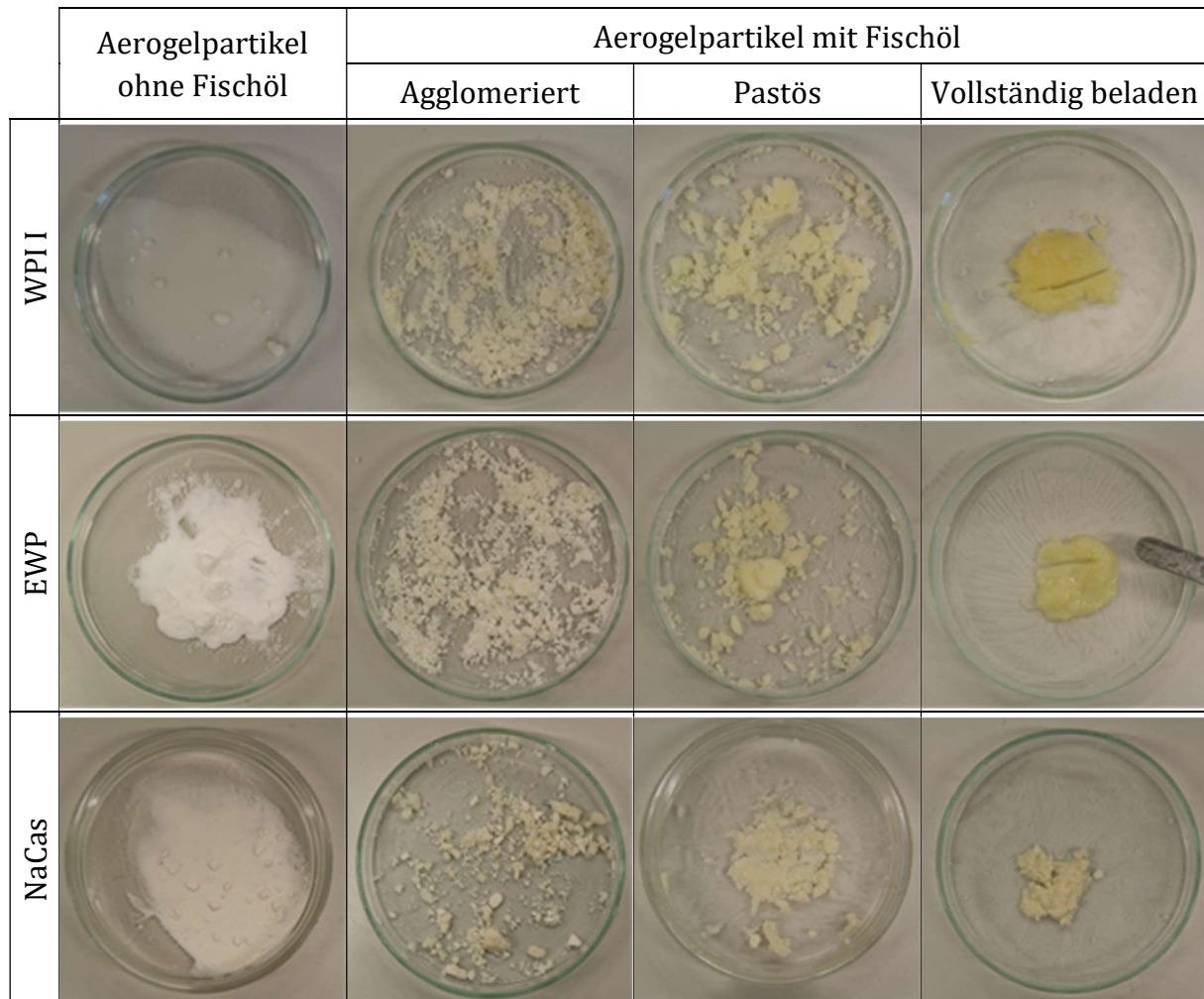
**Abb. 6.16:** Spezifische Fischölbeladung auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln relativ zur entsprechenden BET-Oberfläche der Aerogele als Funktion der Fischöllöslichkeit in  $CO_2$  im Vergleich mit den zugehörigen Freundlich-Isothermen (durchgezogene Linien) und den Langmuir-Isothermen (gestrichelte Linien). Die Isothermenparameter sind im Anhang in Tab. 13.10 aufgeführt. Adsorptionsbedingungen:  $T=313\text{ K}$ ,  $t \geq t_{\text{equilibrium}}$ ,  $10\text{ MPa} < P < 18,5\text{ MPa}$ . Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

Insgesamt betrachtet konnten durch die statische überkritische  $CO_2$ -Imprägnierung Beladungen bis zu  $0,74\text{ g Fischöl/g Aerogel}$  auf Proteinaerogelen erzielt werden. Etwas höhere Beladungen ( $0,916\text{ g Öl/g Aerogel}$ ) konnten bei der Beladung von Leinöl auf Gersten  $\beta$ -Glucan-Aerogelen erzielt werden [78]. Dies zeigt, dass proteinbasierte Aerogele ein ähnliches Potential als Trägermaterialien aufweisen wie polysaccharidbasierte Aerogele. Im Vergleich zur Vitaminbeladung von polysaccharidbasierten Aerogelen [66,82–84] weist die Fischölbeladung von proteinbasierten Aerogelen dreimal höhere Werte auf. Zusätzlich sind die erzielten Fischölbeladungen höher als für durch Sprühtrocknung mikrokapseltes Fischöl ( $0,333\text{--}0,5\text{ g Fischöl/g Wandmaterial}$  [90]). Für spätere industrielle Anwendungen sollte der statische diffusionsgetriebene Beladungsprozess durch eine dynamische Adsorption ersetzt werden, um die Prozessdauer zu verkürzen. Eine Umwälzpumpe könnte den Stofftransport der Wertkomponente in der fluiden Phase durch erzwungene Konvektion beschleunigen.

### 6.2.2 Beladung der Aerogelpartikel durch Mischen mit Fischöl

Eine mögliche Alternative zur Fischölbeladung aus überkritischem  $CO_2$  (diskutiert in Kapitel 6.2.1) wird in diesem Abschnitt präsentiert. Die Idee ist, das Fischöl auf die Aerogel-

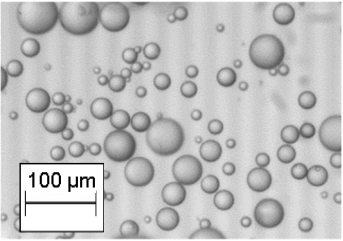
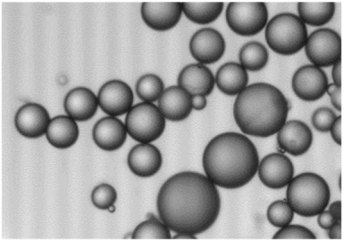
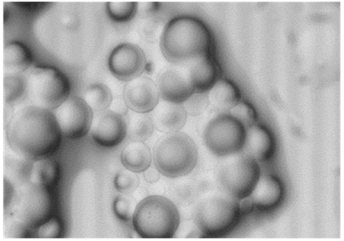
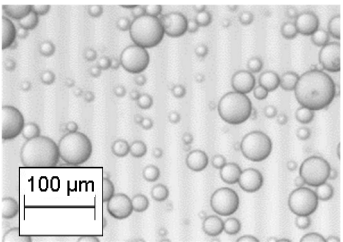
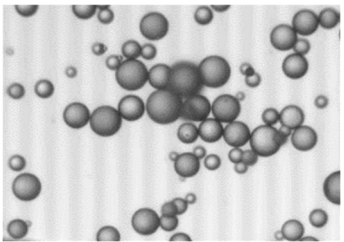
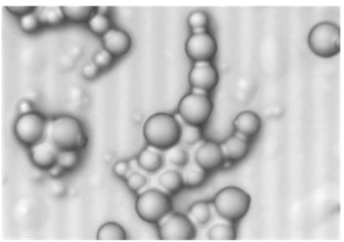
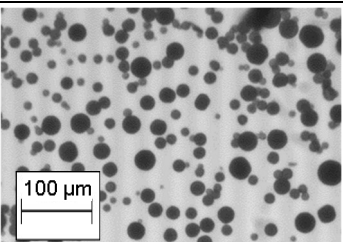
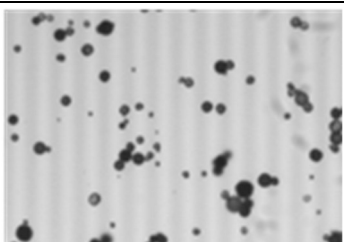
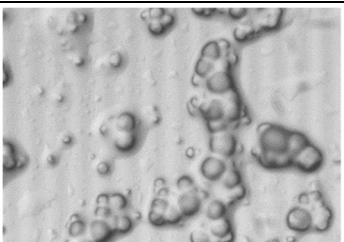
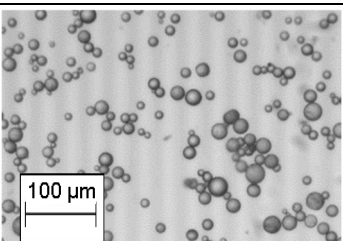
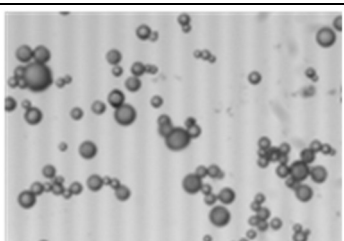
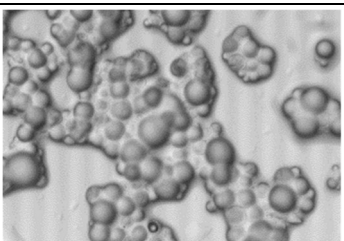
partikel zu sprühen bzw. es damit zu vermischen, sodass es von den porösen Aerogelpartikeln sorbiert werden kann. Die quantitative Ölsorption („Ölzahl“) wurde bestimmt nach DIN EN ISO 787-5 [258]. Das Vorgehen wird in Abb. 6.17 präsentiert. Die sorbierte Masse Öl pro Gramm Aerogel wurde bestimmt, sobald eine nicht krümelige Paste geformt wurde [258].



**Abb. 6.17:** Konsistenzstufen während der Mischung von WPI-, EWP-, NaCas-Aerogelpartikeln und Fischöl in einer Petrischale mit einem Spatel nach DIN EN ISO 787-5 [258].

Um beide Fischölbeladungsmethoden zu vergleichen, wurden Lichtmikroskopaufnahmen gemacht (Abb. 6.18). Hierbei wird deutlich, dass das Mischen mit Fischöl zu einer signifikant höheren Beladung als bei der überkritischen CO<sub>2</sub>-Imprägnierung führt, jedoch ein großer Anteil des Fischöls zwischen den Partikeln als Flüssigkeitsbrücke haftet anstatt in die poröse Matrix sorbiert zu werden. Somit wird die Rieselfähigkeit der Partikel signifikant verringert. Zusätzlich kann in diesem Fall kein Schutz vor Fischöloxidation erwartet werden. Im Vergleich dazu entstehen bei der überkritischen CO<sub>2</sub>-Imprägnierung keine

Flüssigkeitsbrücken, da das Fischöl an der inneren und äußeren Oberfläche der Aerogelmatrix adsorbiert wird und die Partikel somit trocken und rieselfähig bleiben (wie für alle drei beladenen Proteinaerogele gezeigt). Diese Eigenschaft ist vorteilhaft für spätere Industrieanwendungen, in denen die Rieselfähigkeit von Partikeln wichtig ist.

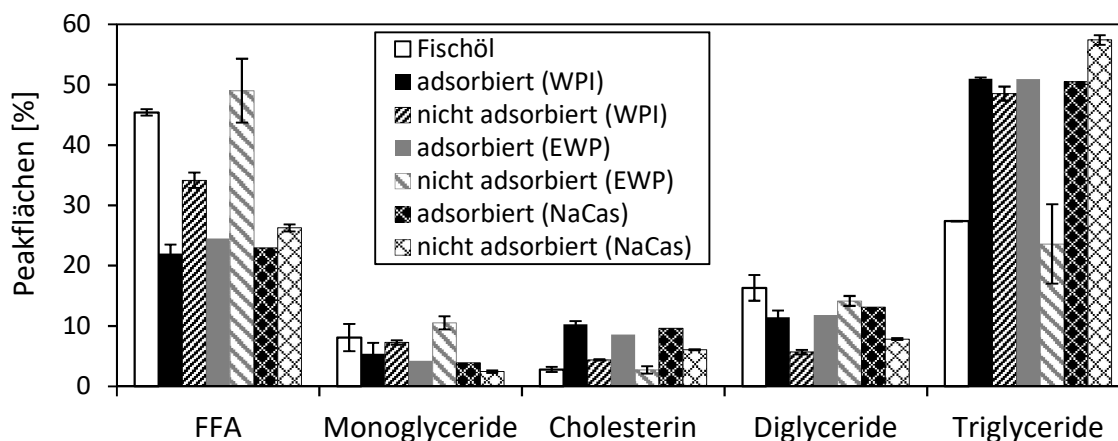
	Aerogelpartikel ohne Fischöl	Aerogelpartikel mit Fischöl	
		Adsorption aus überkritischem CO <sub>2</sub> [gFischöl/gAerogel]	Durch Mischen mit Fischöl [gFischöl/gAerogel]
WPI I		 0,618 ± 0,028	 3,04 ± 0,14
WPI II		 0,276 ± 0,031	 1,13 ± 0,03
EWP		 0,739 ± 0,022	 4,91 ± 0,12
NaCas		 0,169 ± 0,001	 0,79 ± 0,01

**Abb. 6.18:** Vergleich zwischen unbeladenen und fischölbeladenen WPI-, EWP-, NaCas-Aerogelpartikeln (Fischöl-Adsorption aus überkritischem CO<sub>2</sub> und Mischung mit Fischöl). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

AHMADI ET AL. präsentierte eine weitere Fischölbeladungsmethode [15]: Monolithische Molkenprotein-Cryogele (BET-Oberfläche  $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wurden hergestellt und mit einer Hexan-Fischöl-Mischung getränkt. Anschließend wurde das Hexan verdunstet. So konnte eine Beladung von  $0,0261 \text{ g}$  Fischöl/ $\text{g}$  Cryogel und eine spezifische Beladung von  $0,0125 \text{ g}$  Fischöl/ $\text{m}^2$  Cryogel erzielt werden [15]. Die spezifische Fischölbeladung von AHMADI ET AL. ist siebenmal größer als die spezifische Beladung durch überkritische  $\text{CO}_2$ -Imprägnierung bei  $313 \text{ K}$  und  $18 \text{ MPa}$  auf WPI-Aerogelen. Allerdings ist die absolute Beladung mehr als eine Größenordnung kleiner im Vergleich zur Adsorption aus  $\text{CO}_2$ .

### 6.2.3 Zusammensetzung des beladenen Fischöls

Da Fischöl aus verschiedenen Tri-, Di-, Monoglyceriden und freien Fettsäuren besteht, stellt sich die Frage, ob die Löslichkeit in überkritischem  $\text{CO}_2$  oder die Adsorption aus überkritischem  $\text{CO}_2$  selektiv ist oder nicht. Deshalb wurde die Fettzusammensetzung von frischem Fischöl, dem Fischöl von den Aerogelpartikeln und dem im Autoklav verbleibenden Fischöl gaschromatographisch untersucht, um die jeweiligen Anteile an Tri-, Di-, Monoglyceriden und freien Fettsäuren sowie Cholesterin zu bestimmen. Abb. 6.19 zeigt, dass Triglyceride zu einem größeren Anteil und freie Fettsäuren zu einem geringeren Anteil auf den Aerogelpartikeln im Vergleich zum frischen Fischöl adsorbiert werden.



**Abb. 6.19:** Zusammensetzung des frischen Fischöls, des adsorbierten und nicht adsorbierten Fischöls auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln. Adsorptionsbedingungen:  $P=18 \text{ MPa}$ ,  $T=313\text{K}$ ,  $t=48 \text{ h}$ . Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

Der Cholesterin-Anteil ist geringfügig größer für alle drei beladenen Aerogelmatrizen im Vergleich zum frischen Fischöl und den zugehörigen Fischölresten im Autoklav. Die Zusammensetzung des Fischöls wurde für alle drei Proteinmatrizen bei variierenden Drücken und variierender Prozessdauer durchgeführt. Es konnte kein klarer Trend erkannt werden. Dies ist positiv für den Prozess, da es somit möglich ist die Prozessbedingungen

unabhängig von der resultierenden Zusammensetzung des beladenen Fischöls auszuwählen.

#### 6.2.4 Fettsäureprofil des beladenen Fischöls

Die Zusammensetzung der Fettsäuren des verwendeten Fischöls und der fischölbeladenen WPI- und EWP-Aerogelpartikel wurde untersucht. Die absolut beladene Fischölmasse auf den NaCas-Aerogelpartikeln reichte für die Analyse der Fettsäuren bzw. Fettsäuremethylester (FAME) nicht aus. Abb. 6.20 zeigt, dass sich die Verteilung der Fettsäuren nur geringfügig während des Adsorptionsprozesses von Fischöl aus überkritischem CO<sub>2</sub> verändert.

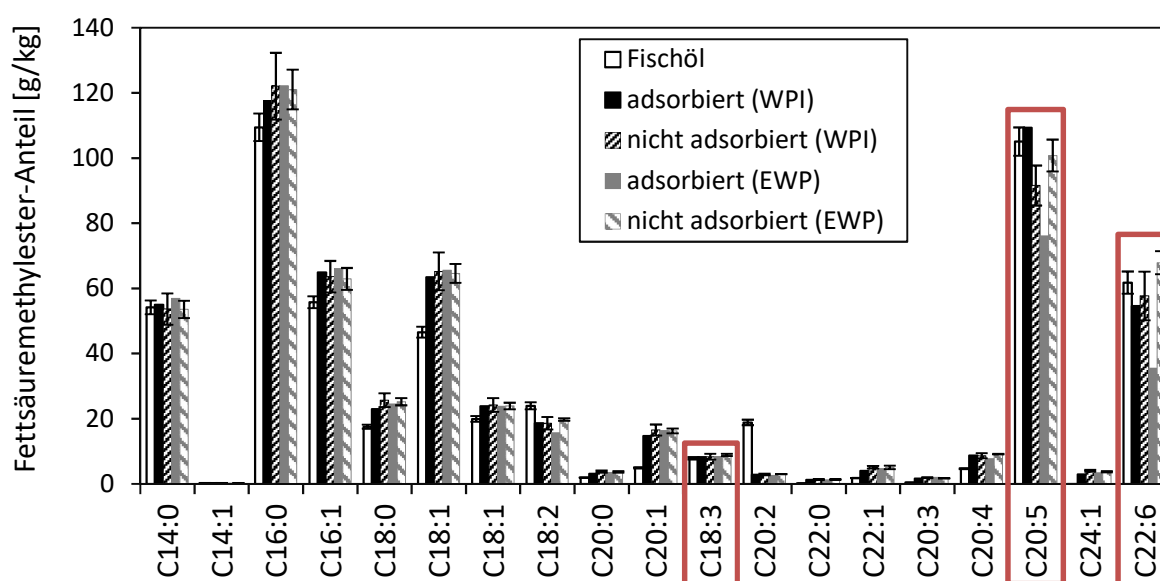


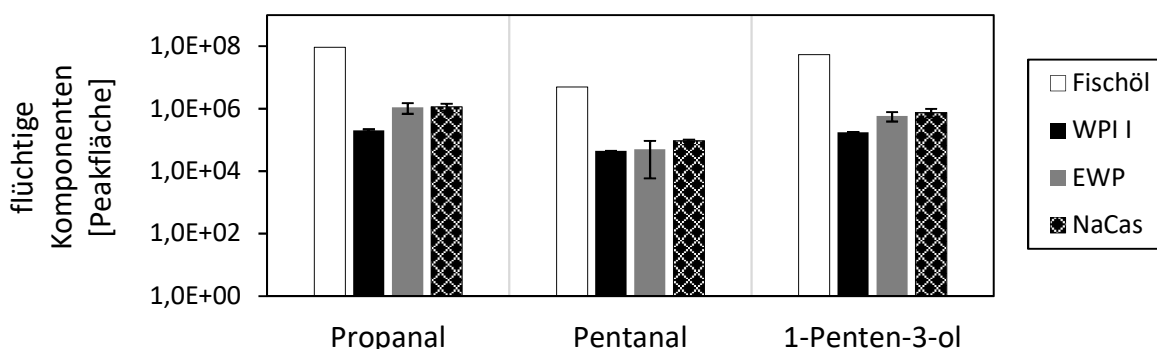
Abb. 6.20: Fettsäuremethylester-Verteilung des frischen Fischöls, des adsorbierten und nicht adsorbierten Fischöls auf WPI- und EWP-Aerogelpartikeln. Adsorptionsbedingungen:  $P=18\text{ MPa}$ ,  $T=313\text{ K}$ ,  $t \geq t_{\text{equilibrium}}$ .  $\omega$ -3-Fettsäuren sind rot umrandet. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

Das verwendete Fischöl weist eine ähnliche FAME-Verteilung auf wie das adsorbierte Fischöl auf den Aerogelpartikeln und den Fischölresten im Autoklav (nicht adsorbiertes Fischöl). Ein etwas kleinerer Anteil an essentiellen  $\omega$ -3-Fettsäuren (C20:5 und C22:6) im beladenen Fischöl wurde im Fall der EWP-Aerogele beobachtet. Ein Grund hierfür kann sein, dass ein geringer Anteil der sensitiven  $\omega$ -3-Fettsäuren nach der Adsorption auf der EWP-Oberfläche oxidiert und somit in flüchtige Oxidationsprodukte umgesetzt wurde (Abschnitt 6.2.5). Im Fall von WPI-Aerogelen ist die Fischöladsorption nicht selektiv. Der hohe Anteil an  $\omega$ -3-Fettsäuren in den WPI-Aerogelen ist vergleichbar mit den hohen Anteilen an C20:5- und C22:6-FAMES von mikroverkapseltem Thunfischöl (sprühgetrock-

nete Thunfischöl-in-Wasser-Emulsionen) [259]. Somit wird die Voraussetzung, hohe Anteile an  $\omega$ -3-Fettsäuren zu beladen, von der überkritischen  $\text{CO}_2$ -Imprägnierung als neue Beladungsmethode für Fischöl erfüllt.

### 6.2.5 Flüchtige Bestandteile des beladenen Fischöls

Um den Geruch und den oxidativen Status des auf den Aerogelpartikeln beladenen Fischöls zu quantifizieren, wurde die Zusammensetzung der flüchtigen Komponenten des Fischöls mittels statischer Head-Space-GC-FID untersucht. Propanal, Pentanal und 1-Penten-3-ol wurden dabei sowohl im Headspace des verwendeten Fischöls als auch im Headspace der fischölbeladenen Aerogele nachgewiesen. Diese Komponenten wie auch 2-Pentanal, welches ähnlich zu Pentanal ist, sind als flüchtige Oxidationsprodukte der  $\omega$ -3-Fettsäuren von Fischöl bekannt [88]. Die höchsten Werte an flüchtigen Komponenten pro Gramm Fischöl wurden für das verwendete Fischöl gemessen (Abb. 6.21).



**Abb. 6.21:** Flüchtige Komponenten Propanal, Pentanal und 1-Penten-3-ol des frischen Fischöls und der fischölbeladenen WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikel. Die flüchtigen Komponenten sind bezogen auf 1 g Fischöl. Adsorptionsbedingungen:  $P=18 \text{ MPa}$ ,  $T=313\text{K}$ ,  $t \geq t_{\text{equilibrium}}$ . Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

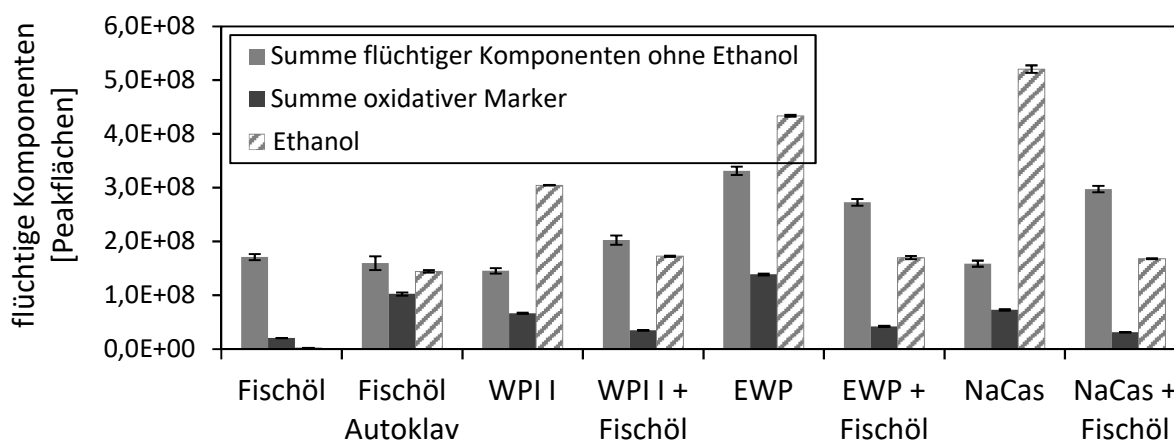
Dies bedeutet, dass der Geruch des reinen Fischöls stärker ist als für die gleiche Menge Fischöl, die auf Aerogelpartikeln adsorbiert wurde. Ein Grund hierfür kann sein, dass das Fischöl durch die Adsorption stabilisiert und somit weniger schnell oxidiert wird, wenn es wie bei der Head-Space-GC-Analyse geschehen für eine Stunde auf 373 K erhitzt wird. Ein weiterer Grund könnte sein, dass kleinere flüchtige Moleküle während der Entspannung des überkritischen  $\text{CO}_2$ s mit ausgespült werden oder dass diese in einem geringeren Anteil adsorbiert werden als größere nicht flüchtige Moleküle (vergleiche Abb. 6.19). Beim Vergleich der beladenen Aerogele untereinander zeigen die WPI-Aerogelpartikel die geringsten und die NaCas-Aerogelpartikel die größten Werte flüchtiger Komponenten pro Gramm beladenen Fischöls (Abb. 6.21).

Um die flüchtigen Komponenten des Fischöls bei geringeren Temperaturen zu analysieren, wurden HS-SPME-GC-MS-Messungen von Mari Lehtonen von der University of Helsinki, Department of Food and Environmental Sciences, durchgeführt. Hohe Temperaturen fördern die Oxidation der  $\omega$ -3-Fettsäuren und führen zum Abbau der Oxidationsprodukte [88]. Die verwendete SPME-Methode lässt die flüchtigen Komponenten innerhalb von 40 min bei geringer Temperatur (313 K) frei und extrahiert diese [191]. Allerdings ist die verwendete Methode selektiv, weil tiefsiedende Komponenten weniger gut in die GC injiziert werden, wodurch die Extraktion hochsiedender Komponenten (bis zu 523 K) insgesamt begünstigt wird [88,191]. Aus diesem Grund wurden die bereits bestimmten flüchtigen Komponenten (Propanal, Pentanal und 1-Penten-3-ol) nicht oder nur in geringen Mengen nachgewiesen (Details in Anhang 13.8.1). Insgesamt wurden für alle unbeladenen Aerogelpartikel hohe Anteile an flüchtigem Ethanol (und dessen Vergällungsmittel 2-Butanon (MEK) [183]) festgestellt. Es scheint, dass die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung das vergällte Ethanol nicht vollständig aus den Aerogelmatrizen entfernen konnte. Möglich ist, dass die Lösungsmittelrückstände an der großen spezifischen Oberfläche der Aerogelpartikel adsorbiert wurden. Nichtsdestotrotz lagen die Aerogel-Eigenschaften im erwarteten Bereich und längere Trocknungen führten zu keiner signifikanten Änderung dieser. Für spätere industrielle Anwendungen kann reines Ethanol ohne Vergällungsmittel verwendet werden, sodass kleine Lösungsmittelreste, die eventuell auf der hohen spezifischen Oberfläche adsorbiert vorliegen, keine Auswirkungen auf die Lebensmittelqualität haben.

Um einen Überblick über die flüchtigen Komponenten des Fischöls, der unbeladenen und fischölbeladenen Aerogelpartikel zu bekommen, sind die addierten Peakflächen der identifizierten flüchtigen Komponenten (ohne Ethanol), der identifizierten oxidativen Marker und des flüchtigen Ethanols für die entsprechenden Proben in Abb. 6.22 und Abb. 6.23 dargestellt. Detaillierte Ergebnisse sind im Anhang 13.8.1 zu finden. Wie erwartet zeigt das reine, gekühlte Fischöl die geringsten Anteile an oxidativen Markern und Ethanol (Abb. 6.22). Beim Vergleich des oxidativen Status des verwendeten Fischöls vor und nach dem Adsorptionsprozess (Autoklav-Fischöl, Abb. 6.22) wird deutlich, dass das Fischöl während des Prozesses oxidiert wird. Es wird angenommen, dass die erhöhte Temperatur im Autoklav (313 K im Vergleich zu 276 K im Kühlschrank) zur erhöhten Oxidation beiträgt. Die Gesamtfläche der flüchtigen Komponenten des Fischöls liegt im Bereich der un-

beladenen WPI- und NaCas-Aerogelpartikel. Die unbeladenen EWP-Aerogelpartikel zeigen die höchste Gesamtfläche der flüchtigen Komponenten und der oxidativen Marker bezogen auf die Probenmasse (Abb. 6.22). Wenn die Peakflächen der flüchtigen Komponenten auf  $1 \text{ m}^3$  Schüttungsvolumen der Aerogelpartikel bezogen werden (Abb. 6.23, linke Seite), weisen die unbeladenen NaCas-Aerogelpartikel die höchsten Werte auf.

Der hohe Anteil oxidativer Marker im Fall der unbeladenen Aerogele kann durch das Auftreten einer großen Kontaktfläche zwischen Proteingelpartikeln und Sonnenblumenöl während der Emulsions-Gelierung (siehe [183]) erklärt werden. Obwohl die Gelpartikel nach der Gelbildung vom Öl abgetrennt werden, scheinen Ölreste an der äußeren Partikeloberfläche zu haften, die nach der Trocknung mit dem Luftsauerstoff oxidieren.

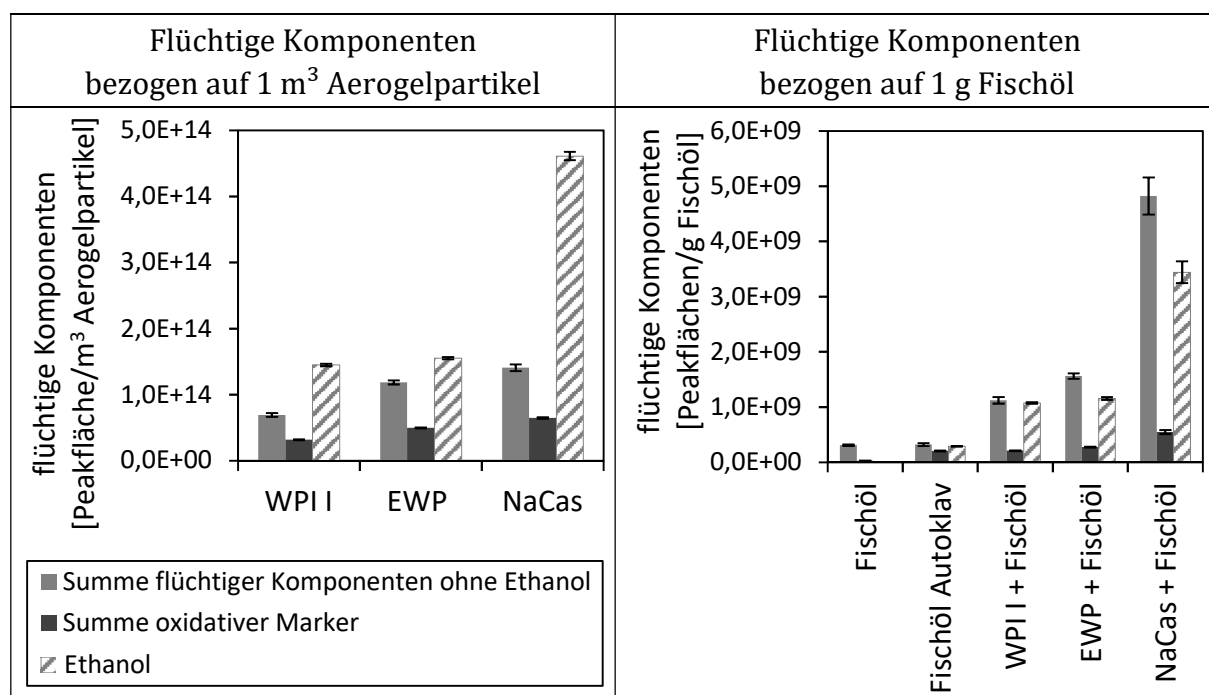


**Abb. 6.22: Summierte Peakflächen der flüchtigen Komponenten ohne Ethanol, der als oxidative TGA-Marker klassifizierten flüchtigen Komponenten und des flüchtigen Ethanols für das verwendete Fischöl, das im Autoklav verbliebende nicht adsorbierte Fischöl, die unbeladenen und die fischölbeladenen Aerogelpartikel. Die flüchtigen Komponenten wurden bezogen auf 0,5 g Probengewicht. Fischöl-Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.**

Der Ethanol-Geruch wird während der Adsorption von Fischöl aus überkritischem  $\text{CO}_2$  reduziert (Abb. 6.22). Das nach der überkritischen Trocknung in den Aerogelen verbleibende Ethanol ist bei den verwendeten Adsorptionsbedingungen mischbar mit überkritischem  $\text{CO}_2$ , sodass sich ein Gleichgewicht zwischen dem Ethanol in den verschiedenen Aerogelpartikeln, die im selben Autoklav beladen wurden, und dem Fischölrest am Boden des Autoklavs einstellt. Dieser Effekt scheint unabhängig von der Aerogelstruktur und der beladenen Fischölmasse zu sein (Abb. 6.23, rechte Seite). Für die Gesamtmenge an flüchtigen Komponenten (ohne Ethanol) lässt sich kein klarer Trend erkennen (Abb. 6.22): Diese steigt während des Adsorptionsprozesses für WPI- und NaCas-Aerogelpartikel und sinkt für EWP-Aerogelpartikel. Allerdings sinken während der Beladung die addierten Peakflächen der oxidativen Marker für alle untersuchten Aerogelpartikel (Abb. 6.22). Es

scheint, dass das überkritische CO<sub>2</sub> einen großen Anteil flüchtiger Komponenten während des Fischöl-Imprägnierungsprozesses von den Aerogelpartikeln extrahiert, da ein höherer Druck (18 MPa) und damit eine höhere CO<sub>2</sub>-Dichte und ein höheres Lösungsvermögen verwendet wird als bei der vorangegangenen überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung (12 MPa). Zusätzlich können die im Aerogel vorhandenen flüchtigen Komponenten während des Druckaufbau und der Entspannung des Imprägnierungsprozesses aus der porösen Struktur gespült worden sein.

Wegen der unterschiedlichen Fischölbeladungen wurden die Peakflächen der flüchtigen Komponenten auf die enthaltene Fischölmasse bezogen und mit dem Fischöl vor und nach dem Prozess verglichen (Abb. 6.23, rechte Seite). Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Fischölbeladungen zeigen WPI- und EWP-Aerogele einen ähnlichen Oxidationsstatus wie der Fischölrest aus dem Autoklav und NaCas-Aerogele zeigen die höchsten Werte (Abb. 6.23, rechte Seite).



**Abb. 6.23: Summierte Peakflächen der flüchtigen Komponenten ohne Ethanol, der als oxidative TGA-Marker klassifizierten flüchtigen Komponenten und des flüchtigen Ethanols für die unbeladenen Aerogelpartikel (linke Seite) und für das verwendete Fischöl, das im Autoklav verbliebende Fischöl und die fischölbeladenen Aerogelpartikel (rechte Seite). Die flüchtigen Komponenten wurden bezogen auf 1 m<sup>3</sup> unbeladene Aerogelpartikel (linke Seite) oder auf 1 g Fischöl (rechte Seite). Fischöl-Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.**

Ein Grund hierfür könnte die unterschiedliche Hydrophobizität der inneren Aerogeloberflächen sein. Im Fall einer größeren Hydrophobizität wirken stärkere Wechselwirkungen zwischen der Proteinmatrix und den Fischölmolekülen, wodurch ein geringerer Anteil

flüchtiger Komponenten erwartet wird. Während der hitzeinduzierten Gelbildung gelangen hydrophobe Gruppen aus dem Inneren der WPI- und EWP-Proteine an die Proteinoberfläche und interagieren intra- und intermolekular. Im Gegensatz dazu verändert sich die Hydrophobizität der NaCas-Proteine während der Gelbildung durch enzymatische Quervernetzung nicht [183]. Aus diesem Grund und auf Grund ihrer geringen Beladungskapazität (Kapitel 6.2.1) wird empfohlen, WPI- oder EWP-Aerogelpartikel anstatt NaCas-Aerogelpartikel als Trägermaterialien zu verwenden.

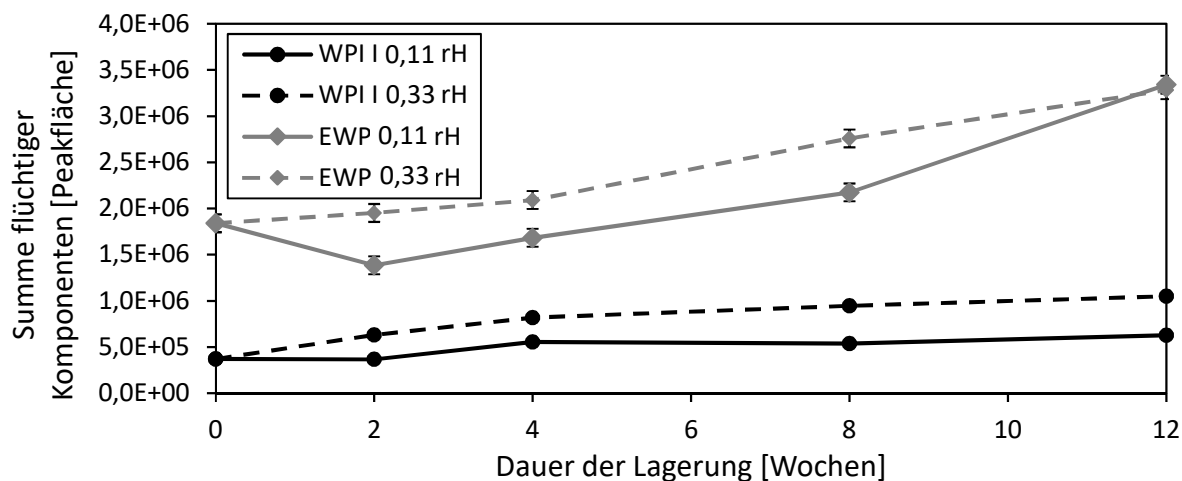
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass WPI- und EWP-Aerogele sich als Trägermaterialien für Fischöl hinsichtlich ihrer Beladungskapazitäten und dem oxidativen Status des beladenen Fischöls eignen. Nichtsdestotrotz, ist der Oxidationsstatus des beladenen Fischöls bei Bezug auf die Fischölmasse höher als bei 276 K gekühltem, unbehandeltem Fischöl. Soll Fischöl jedoch erhitzt werden (z. B. beim Kochen, Braten, Grillen oder Backen von Fischöl enthaltenden Lebensmitteln), kann es durch vorherige Adsorption auf Aerogelen stabilisiert werden. Um die Oxidation des Fischöls zusätzlich zu minimieren, können die beladenen Aerogelpartikel anschließend mit einer Schutzschicht beschichtet werden [256], um das Fischöl in den Aerogelpartikeln zu verkapseln wie AHMADI ET AL. für fischölbeladene WPI-Cryogele zeigten [15].

### 6.2.6 Lagerverhalten der fischölbeladenen Proteinaerogel-Mikropartikel

Das Lagerverhalten ist bei der Entwicklung von Lebensmitteln wichtig. Es wurde für die fischölbeladenen Aerogelpartikel bei 11 % und 33 % relativer Feuchte bei 20 °C über 12 Wochen an der TUM untersucht. Anschließend erfolgte die Analyse der flüchtigen Komponenten an der TUHH, um eine eventuell fortschreitende Oxidation der  $\omega$ -3-Fettsäuren zu quantifizieren. Abb. 6.24 zeigt die Summe der identifizierten flüchtigen Komponenten ohne Ethanol (Propanal, Pentanal und 1-Penten-3-ol) der fischölbeladenen Aerogelpartikel, die bei verschiedenen relativen Feuchten gelagert wurden, als Funktion der Lagerzeit. Über die 12 Wochen kann ein geringer Anstieg der Summe flüchtiger Komponenten für WPI- und EWP-Aerogele festgestellt werden, wobei eine höhere relative Feuchte und die Adsorption auf EWP-Aerogelen zu vermehrter Bildung flüchtiger Komponenten führt.

Die Summe der flüchtigen Komponenten vom Fischöl, das für die Beladung verwendet wurde, ist im Vergleich mit den fischölbeladenen Aerogelpartikeln (Abb. 6.24) um zwei Größenordnungen größer (vgl. Abb. 6.21). Da die Proben bei der SHS-GC-Analyse erhitzt

wurden, kann geschlossen werden, dass der stabilisierende Effekt der Adsorption für das Fischöl auch nach 12 Wochen Lagerung erhalten bleibt. Zusätzlich ändert sich das Aussehen und Fließverhalten der fischölbeladenen Aerogelpartikel während der Lagerung nicht signifikant.



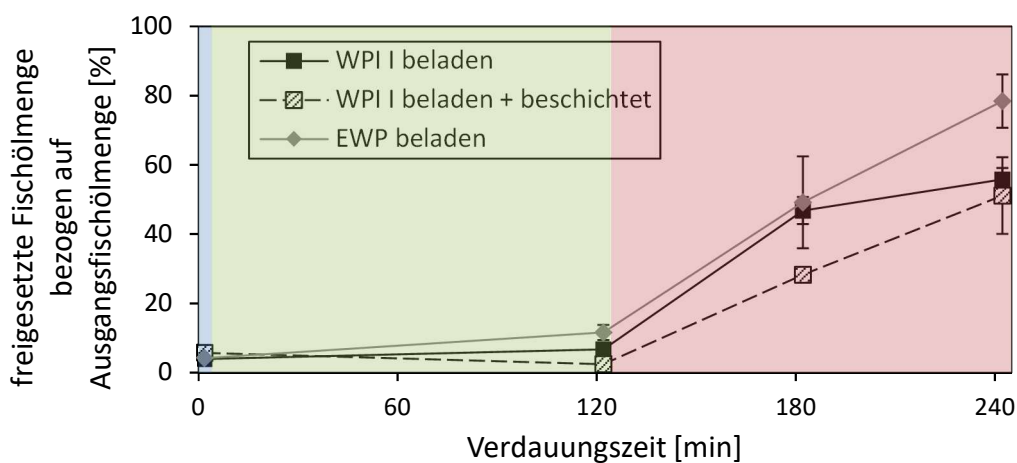
**Abb. 6.24:** Summe der flüchtigen Komponenten Propanal, Pentanal und 1-Penten-3-ol der fischölbeladenen WPI- und EWP-Aerogelpartikel als Funktion der Lagerzeit. Die Summen der flüchtigen Komponenten sind auf 1 g Fischöl bezogen. Adsorptionsbedingungen:  $P=18$  MPa,  $T=313$  K. Lagerbedingungen:  $T=298$  K, 0,11 relative Feuchte (durchgezogene Linien) und 0,33 relative Feuchte (gestrichelte Linien). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

### 6.2.7 Freisetzungverhalten der fischölbeladenen Proteinaerogel-Mikropartikel

Das Freisetzungverhalten des Fischöls während der in-vitro Verdauung wurde an der TUM nach der Methode von MINEKUS ET AL. [260] etabliert, durchgeführt und hinsichtlich Sedimentmenge und Gelpartikelgröße untersucht [261]. Die Analyse der freigesetzten Fischölmenge und -zusammensetzung erfolgte in dieser Arbeit mittels den in Kapitel 4.7 vorgestellten Methoden an der TUHH.

Neben der in-vitro Verdauung der fischölbeladenen Aerogelpartikel wurden auch fischölbeladene und anschließend mit Schellack beschichtete Aerogelpartikel hinsichtlich ihres Freisetzungsverhaltens untersucht. Die Beschichtung der Aerogelpartikel wurde am Institut für Feststoffverfahrenstechnik und Partikeltechnologie der TUHH von Monika Goslinska entwickelt und in einer Strahlschicht durchgeführt [256]. Die aufgetragene Schellackmenge betrug  $8,54 \pm 1,16$  Gew.-% der beladenen und beschichteten Aerogelpartikel und wurde mittels Ethanol-Extraktion bestimmt. Schellack ist nicht in Hexan löslich, sodass die Fischölextraktion mit Hexan durchgeführt werden konnte (siehe Abschnitt 4.7.1).

Abb. 6.25 zeigt die freigesetzte Fischölmenge von den Aerogelpartikeln bezogen auf die jeweilige Fischölbeladung. Die dargestellten Werte für beladene EWP-Aerogelpartikel sind mit äußerster Vorsicht zu betrachten. Vergleichsmessungen an der TUM mittels 2-Methoxy-2-methylpropan-Extraktion zeigten nur eine Freisetzung von 20 % des Fischöls am Ende der intestinalen Phase [261]. Bei den Versuchen an der TUHH bildete sich im Fall der EWP-Aerogelpartikel bei der Extraktion mit Hexan eine dünne Gelschicht aus. Dies könnte der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse sein. Im Fall der WPI-Aerogele zeigten die Vergleichsmessungen keine Abweichungen und es wurde keine Gelbildung beobachtet.



**Abb. 6.25:** Freigesetzte relative Menge an Fischöl bei der in-vitro Verdauung nach der oralen (blau eingefärbt), der gastrischen (grün eingefärbt) und der intestinalen Phase (rot eingefärbt) dargestellt für fischölbeladene WPI- und EWP-Aerogelpartikel und fischölbeladene und beschichtete WPI-Aerogelpartikel. Adsorptionsbedingungen:  $P=18$  MPa,  $T=313$  K.

Nach Abb. 6.25 findet die Fischölfreisetzung hauptsächlich im Darm statt sowohl für beschichtete als auch für unbeschichtete WPI-Partikel. Dies zeigt, dass bereits die unbeschichtete WPI-Aerogelpartikel die gewünschte Schutzwirkung im neutralen und sauren Verdauungstrakt aufweisen, und es zeigt, dass die Fischölfreisetzung trotz aufgetragener Beschichtung stattfindet.

Durch den Verdauungsprozess ändert sich erwartungsgemäß die Zusammensetzung des freigesetzten Fischöls hinsichtlich der Anteile an freien Fettsäuren, Mono-, Di- und Triglyceriden (Abb. 6.26). Durch die Verdauungsenzyme werden hauptsächlich die Di- und Tri-Glyceride in freie Fettsäuren und Mono-Glyceride zerlegt. Zusätzlich lässt sich aus Abb. 6.26 erkennen, dass die Fischölzusammensetzung durch den Beschichtungsprozess nicht wesentlich verändert wird.

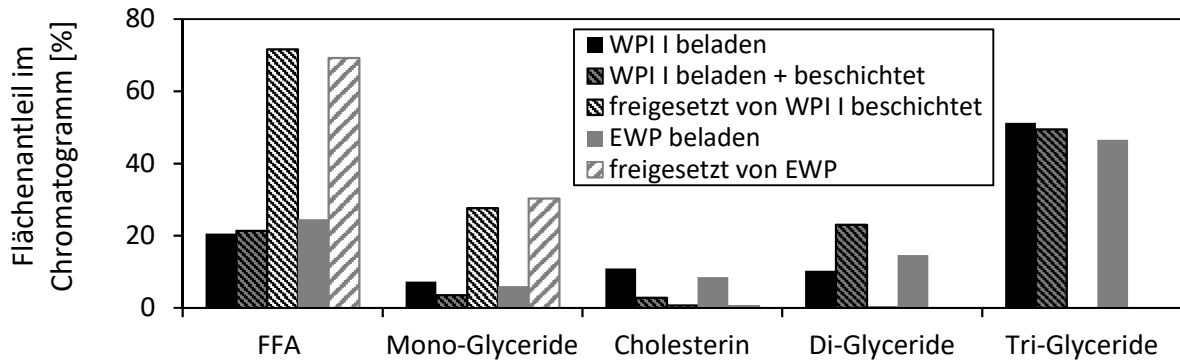


Abb. 6.26: Fischölzusammensetzung vor und nach der in-vitro Verdauung dargestellt für fischölbeladene EWP-Aerogelpartikel und fischölbeladene und beschichtete WPI-Aerogelpartikel. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K.

Die Zusammensetzung der Fettsäuren bleibt, inklusive der  $\omega$ -3-Fettsäuren, beim Beschichtungsprozess mit Schellack erhalten (Abb. 6.27). Insgesamt zeigte sich, dass der adsorbierte Anteil an wertvollen  $\omega$ -3-Fettsäuren während der intestinalen Phase der in-vitro Verdauung nahezu vollständig freigesetzt wird (Abb. 6.27) und somit zur Aufnahme im menschlichen Darmtrakt zur Verfügung stehen würde.

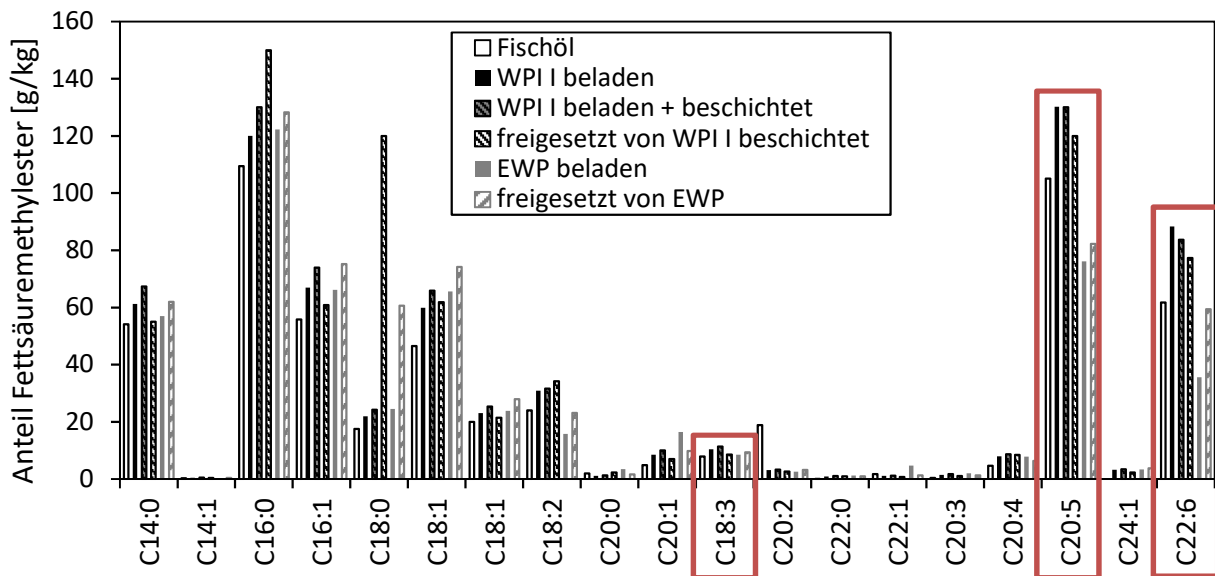
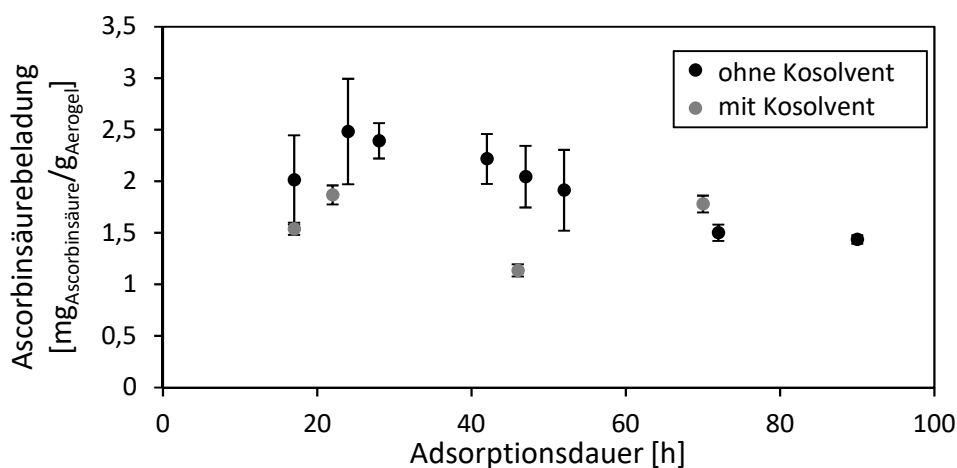


Abb. 6.27: Fettsäuremethylesterverteilung des Fischöls vor und nach der in-vitro Verdauung dargestellt für fischölbeladene EWP-Aerogelpartikel und fischölbeladene und beschichtete WPI-Aerogelpartikel. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K.  $\Omega$ -3-Fettsäuren sind rot umrandet.

Die in-vitro Verdauungsversuche belegen, dass die WPI-Proteinaerogele erfolgreich als Trägermatrix bzw. Verkapselungsmaterial in Lebensmittelsystemen eingesetzt werden können, da die Fischölfreisetzung gezielt im Darm stattfindet und die sensitiven  $\omega$ -3-Fettsäuren erhalten bleiben.

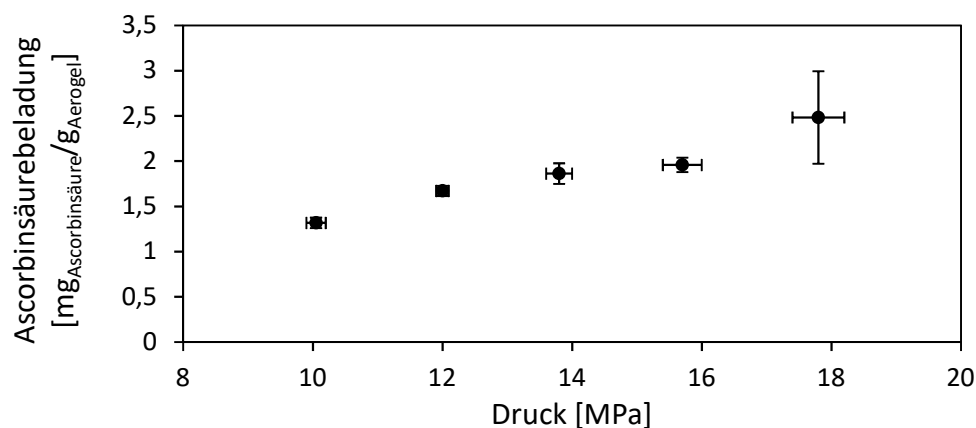
### 6.2.8 Beladung der Aerogelpartikel mit Ascorbinsäure durch Adsorption aus überkritischem CO<sub>2</sub>

Hydrophile Ascorbinsäure wurde aus überkritischem CO<sub>2</sub> auf den Proteinaerogel-Mikropartikeln adsorbiert. Im ersten Schritt wurde die Kinetik der statischen überkritischen CO<sub>2</sub>-Imprägnierung bei 313 K und 18 MPa (ohne Kosolvent) bestimmt (Abb. 6.28). Die Ascorbinsäurebeladung steigt innerhalb der ersten 24 h an und sinkt anschließend leicht ab. Die Oxidation der Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure könnte ein Grund für die leichte Abnahme sein. Im Vergleich ist die Ascorbinsäurebeladung auf den WPI-Aerogelpartikeln signifikant kleiner als die Beladung mit Fischöl (Kapitel 6.2.1). Da die Löslichkeit von Fischöl in überkritischem CO<sub>2</sub> höher ist als von Ascorbinsäure [87], wurde 1 mol% Ethanol als Kosolvent hinzugegeben, das eine polare Gruppe enthält, um die Löslichkeit von Ascorbinsäure in überkritischem CO<sub>2</sub> zu erhöhen. Trotz der Zugabe eines Kosolventen konnte die Ascorbinsäurebeladung nicht erhöht werden (Abb. 6.28). Somit wurde für die weiteren Experimente kein Kosolvent zum überkritischen CO<sub>2</sub> hinzugefügt.



**Abb. 6.28:** Adsorptionskinetik von Ascorbinsäure auf WPI I-Aerogelpartikeln mit 1 Mol% Ethanol als Kosolvent und ohne Kosolvent. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

Die Isothermen wurden unter Verwendung einer Prozessdauer von 24 h bestimmt (Abb. 6.29). Wie erwartet, steigt die Ascorbinsäurebeladung mit steigendem Druck. Eine Variation der Temperatur zwischen 308 K und 318 K zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Ascorbinsäurebeladung.



**Abb. 6.29:** Ascorbinsäurebeladung als Funktion des Systemdrucks auf WPI I-Aerogelpartikeln. Adsorptionsbedingungen:  $T=313\text{ K}$ ,  $t=24\text{ h}$ , ohne Kosolvent. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

Neben der Beladung der Ascorbinsäure auf WPI-Aerogelpartikeln wurde auch die Beladung auf EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln bei 18 MPa und 313 K nach 24 h getestet. Die EWP-Aerogele erzielten eine Beladung von 4,5 mg Ascorbinsäure/g Aerogel und die NaCas-Aerogele eine Beladung von 1,4 mg Ascorbinsäure/g Aerogel. Diese Beladungen sind ebenfalls wesentlich kleiner als die entsprechenden Fischölbeladungen. Im Vergleich zu anderen Mikroverkapselungsverfahren von Ascorbinsäure sind die Beladungen ebenfalls klein [95], weshalb keine tiefergehenden Untersuchungen durchgeführt wurden.

### 6.2.9 Beladung der Aerogelpartikel mit Ascorbinsäure aus Ethanol während des Lösungsmittelaustauschs

Als Alternative zur überkritischen  $\text{CO}_2$ -Imprägnierung wurde die Zugabe von Ascorbinsäure während des letzten Schritts des Lösungsmittelaustausches untersucht. Dieses Vorgehen zeigten HAIMER ET AL. bereits für die Beladung von Ascorbinsäure auf Cellulose-Aerogelen [66]. Sie konnten für die Cellulose-Aerogele Beladungen bis zu 0,3 g Ascorbinsäure/g Aerogel (entspricht 1,5 mg Ascorbinsäure /  $\text{m}^2$  Aerogel) erreichen [66]. Die Ascorbinsäure wurde im letzten Schritt des Lösungsmittelaustausches der WPI-Gele gelöst in Ethanol hinzugegeben. Dieser wurde dann von 24 h auf 40 h verlängert. Es wurden der gleiche Konzentrationsbereich von Ascorbinsäure in Ethanol abgedeckt wie von HAIMER ET AL. [66]. Die nachfolgende überkritische Trocknung wurde bei 313 K und 12 MPa durchgeführt. Mit dieser Methode konnten im Vergleich zur überkritischen  $\text{CO}_2$ -Imprägnierung (Kapitel 6.2.8) signifikant höhere Ascorbinsäurebeladungen erzielt werden. Allerdings wurde nach 13 h Lagerung der WPI-Gele in ethanolischer Ascorbinsäurelösung eine Rotfärbung beobachtet, die während der überkritischen Trocknung unverändert blieb (Abb. 6.30).



**Abb. 6.30:** Während des Lösungsmittelaustausches mit Ascorbinsäure beladene WPI I-Aerogelpartikel als Funktion der Ascorbinsäure-Konzentration in Ethanol. Beladungsbedingungen:  $c=2;4;6;8;10$  mg Ascorbinsäure/ml Ethanol, 5 g WPI I-Gelpartikel : 5 ml Ascorbinsäure-Ethanol-Lösung,  $t=40$  h. Überkritische  $\text{CO}_2$ -Trocknung:  $T=313$  K,  $P=12$  MPa.

Maillard-Reaktionen zwischen Ascorbinsäure oder ihren Derivaten und Aminogruppen der Proteingele können Rotfärbungen hervorbringen [37]. Insgesamt betrachtet, wird die Beladung von Ascorbinsäure auf Proteingelen während des Lösungsmittelaustausches wegen der unerwünschten Reaktionen nicht empfohlen, da die Ascorbinsäure so zumindest teilweise chemisch am Proteingel gebunden vorliegt.

#### 6.2.10 Diskussion der Anwendung im Lebensmittelbereich

Basis der in dieser Arbeit oder im Zusammenhang dieser Arbeit hergestellten proteinbasierten Aerogele sind natürliche Proteinquellen aus uns bekannten Grundnahrungsmitteln, die entweder in pasteurisierter Form (Eiklar) oder als proteinangereicherte Proteinisolate- oder -konzentrate verwendet wurden. Proteinangereicherte Fraktionen stellen beispielsweise bei der Stärke- oder Käsegewinnung Abfall- bzw. Nebenströme dar.

Im Vergleich zur Herstellung von Aerogelen aus Amyloid-Fibrillen ist bei ähnlichen spezifischen BET-Oberflächen keine aufwändige Aufreinigung einzelner Proteine, Peptide oder Aminosäuren für die Aerogelherstellung nötig (vgl. 2.2.3). Mechanisch stabile proteinbasierte Aerogelpartikel mit großer spezifischer Oberfläche können bei neutralen oder leicht alkalischen pH-Werten hitzeinduziert geliert werden. Für diese Art der Gelbildung werden außer Natronlauge zur Einstellung des pH-Werts keine Zusatzstoffe benötigt. Die Hilfsstoffe Ethanol und  $\text{CO}_2$  sind lebensmittelzugelassen und verbleiben nur in geringen Mengen im Endprodukt. Die Herstellung von Emulsionen ist in der Lebensmittelindustrie weit verbreitet ebenso wie die im Lebensmittelbereich eingesetzte überkritische  $\text{CO}_2$ -Extraktion von Naturstoffen im Festbett [96–98,115,117], die der hier untersuchten überkritischen  $\text{CO}_2$ -Trocknung von Gelpartikeln im Festbett ähnelt. Eine Optimierung der

Trocknung hinsichtlich Trocknungsdauer und CO<sub>2</sub>-Verbrauch ist je nach Gelpartikelgröße mit dem in dieser Arbeit entwickelten Leitfaden einfach möglich (siehe Kapitel 6.3.7).

Die trockenen Proteinaerogel-Partikel lassen sich als Trägermaterial insbesondere für lipophile Wertstoffe wie Fischöl einsetzen (Beladungen bis zu 0,74 g Fischöl/g Aerogel). Die Beladung aus überkritischem CO<sub>2</sub> kann auch mit Aromen wie Orangenöl oder Erdbeeraroma erfolgen, wie erste Tests zeigten, sollte jedoch in der Industrie dynamisch durchgeführt werden. Die beladenen Aerogelpartikel liegen anschließend als rieselfähiges Pulver vor, wobei das beladene  $\omega$ -3-fettsäurereiche Fischöl keine wesentlichen Änderungen in der Zusammensetzung aufweist. Zusätzlich zeigt das auf den Aerogelen beladene Fischöl bei hohen Temperaturen, die zum Beispiel beim Braten oder Backen auftreten, weniger flüchtige Oxidationsprodukte von  $\omega$ -3-Fettsäuren als vergleichbares freies Fischöl. Das heißt ein höherer Anteil an wichtigen  $\omega$ -3-Fettsäuren kann erhalten werden und der Geruch ist weniger ausgeprägt durch die Beladung. Die beladenen Partikel lassen sich unter gewöhnlichen Lagerungsbedingungen über 12 Wochen ohne wesentliche Änderungen lagern. Die Freisetzung im simulierten Verdauungssystem zeigt, dass die Proteinmatrix hauptsächlich im Darmsaftimitat enzymatisch verdaut wird und somit das Fischöl freisetzt, das in seine Fettsäuren mit hohem Anteil an  $\omega$ -3-Fettsäuren zerlegt wird. Insgesamt zeigen die proteinbasierten Aerogele damit ein großes Potential als Trägermaterialien für sensitive Öle. Um die Oxidation des beladenen Öls weiter zu minimieren, kann eventuell ein Antioxidans (z. B. Polyphenole) ko-imprägniert werden [88] oder eine zusätzliche Beschichtung als Schutzschicht aufgebracht werden [256].

Es wird davon ausgegangen, dass die beladenen Aerogelpartikel zukünftig in verschiedenste Lebensmittelsysteme eingebracht werden können, da mikroverkapselte Öle (insbesondere Fischöl) bereits in Milchprodukte (Käse, Joghurt, Milch), Pasta, fermentierte Wurstwaren (Salami), Fleischprodukte, Müsliriegel, Brotprodukte, Pulverprodukte (Säuglingsnahrung, Salatsoßen), Kekse, Muffins, Erdnussbutter, Margarine, Süßigkeiten sowie Saft erfolgreich eingebracht werden [90,92]. Je geringer die Änderung des Ausgangsproduktes hinsichtlich Geruch, Geschmack und Textur ist, desto größer scheint die Akzeptanz des Konsumenten  $\omega$ -3-fettsäureangereicherte Produkte zu kaufen und zu verzehren. Somit ist eine erfolgreiche Mikroverkapselung von großem industriellem Interesse.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit, die direkt aus dieser Arbeit resultiert, ist die Herstellung eines „Proteinriegels“ aus geschmacksneutralem Erbsenproteinisolat, welcher durch überkritische CO<sub>2</sub>-Imprägnierung mit natürlichen Aromen beladen werden kann.



**Abb. 6.31: Aerogel-Proteinriegel aus EPI. Gelbildungsbedingungen: 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt in 60 Gew.-% EtOH-Lösung, pH 11, T=75 °C, t=45 min. Lösungsmittelaustausch mit EtOH. Überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung: T=313 K, P=12 MPa.**

## 6.3 Theoretische und experimentelle Untersuchung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung

Die in diesem Teilkapitel dargestellten Ergebnisse wurden von der Autorin bereits zum Teil in den folgenden wissenschaftlichen Fachartikeln veröffentlicht: [102,137,186,266,267].

Die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung wurde untersucht mit dem Ziel den Prozess hinsichtlich der Trocknungsdauer und dem CO<sub>2</sub>-Verbrauch zu optimieren. Hierzu wurde das in Kapitel 5 beschriebene, entwickelte Stofftransportmodell verwendet. Im ersten Schritt, werden zur Validierung des Modells und zur Bestimmung des Tortuositäts-Faktors der Gelmatrizen *in-situ* gemessene Molanteil-Profile mit berechneten Molanteil-Profilen verglichen (Kapitel 6.3.1). Im zweiten Schritt, wird das Modell für eine Einzelgelkugel theoretisch analysiert (Kapitel 6.3.2). Es dient als Grundlage für das Trocknungsmodell von sphärischen Gelpartikeln im zylindrischen Festbett, welches im Anschluss sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht wird (Kapitel 6.3.3-6.3.6). Die sich ergebenden Zusammenhänge für eine optimierte Trocknung werden in entsprechenden Handlungsempfehlungen zusammengefasst (Kapitel 6.3.7). Abschließend werden die während der Druckerhöhung zu Beginn der Trocknung stattfindenden Stofftransportmechanismen gesondert diskutiert (Kapitel 6.3.8).

### 6.3.1 Trocknung des zylindrischen Gelmonoliths: *in-situ*-Experimente und Modellierung

Die bereits von QUIÑO ET AL. angewandte *in-situ*-Messtechnik mittels Raman-Spektroskopie ermöglicht die Bestimmung zeitaufgelöster Molanteil-Profile innerhalb einer Gelmatrix während der überkritischen Trocknung [109]. In dieser Arbeit wurde der originale Messaufbau und die Messmethodik von QUIÑO ET AL. verwendet, um entsprechende Molanteil-Profile für Molkenproteingele mittels *in-situ*-Raman-Spektroskopie zu messen. Die experimentell bestimmten, örtlich aufgelösten „Start“-Molanteil-Profile entlang der Axialachse dienten als Anfangsbedingung für die Modellierung. Die „Start“-Profile entlang der Radialachse wurden nicht gemessen, sondern mit der Annahme stationärer Diffusion zwischen Gelzentrum ( $r = 0$ ) und Geloberfläche ( $r = R$ ) rekonstruiert. Mit Hilfe des 2D-Modells des einzelnen zylindrischen Gelmonoliths (Abb. 5.2) wurden die Trocknungs-/Extraktionszeiten, die örtlich und zeitlich aufgelösten Molanteil-Profile wie auch der mittlere Molanteil im Gel bei gegebener Temperatur, Druck, Massenstrom sowie Gel- und

Autoklav-Dimensionen berechnet. Diese Ergebnisse wurden zusammen mit bereits veröffentlichten experimentellen Molanteil-Profilen für die überkritische Trocknung von Silica-Gelzylindern [109] verwendet, um die Tortuositäten der untersuchten Gele zu bestimmen, da eine theoretisch fundierte Abschätzung der Tortuosität für solche Gelsysteme fehlt.

Die gefitteten Tortuositäten  $\tau_g$  wurden wie folgt bestimmt: Sobald der „End“-Molaranteil von  $\text{CO}_2$   $x_{\text{CO}_2, \text{gel}}^{\text{end}}(r = 0)$  gemittelt über die z-Koordinate höher war als ein Wert von 0,978 mol/mol, wurde die Trocknung als abgeschlossen definiert. Die zugehörige Zeit und das zugehörige, über die z-Achse gemittelte Molanteil-Profil werden im Folgenden als Extraktionszeit und „End“-Profil bezeichnet. Die experimentell ermittelten Profile am Ende der Extraktionszeit wurden mit den berechneten „End“-Profilen verglichen. Der Wert der Tortuosität  $\tau_g$  wurde variiert, um die bestmögliche Übereinstimmung zwischen beiden Profilen zu finden. Die gefitteten Tortuositäten  $\tau_g$  sind in Tab. 6.1 dargestellt.

**Tab. 6.1: Gefittete Tortuositäts-Werte  $\tau_g$  berechnet mit dem 2D-Diffusions-Model, der Wert in Klammern entspricht der Berechnung mit dem 2D-Diffusions-Model mit freier Konvektion. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

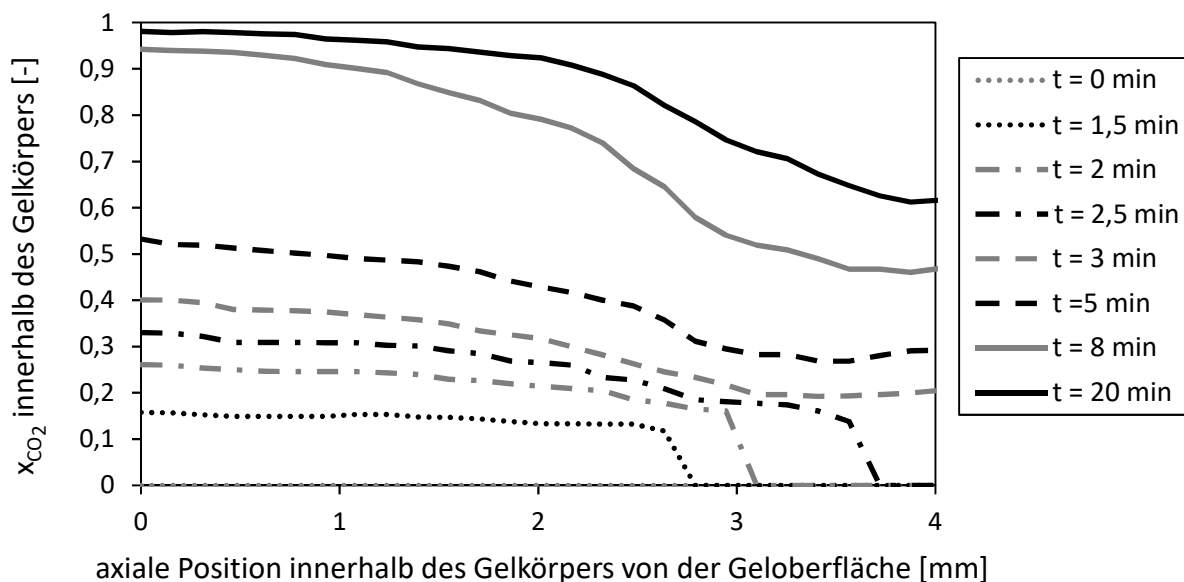
		Tortuosität $\tau_g$ [-]	
		Exzess-EtOH, Druckaufbau mit EtOH	Kein Exzess-EtOH, Druckaufbau mit $\text{CO}_2$
Silica-Gel	T=318 K, P=9 MPa, R=7,5 mm, L=15 mm, $\varepsilon_g=0,93$ , 1 ml/min $\text{CO}_2$ (bei 273 K, 9 MPa) [109]	3,5 (4,1)	-
Molkenprotein-Gel	T=318 K, P=12 MPa, R=7,35 mm, L=9,1 mm, $\varepsilon_g=0,63$ , 2 ml/min $\text{CO}_2$ (bei 275,5 K, 12 MPa)	4,9	5,3
Molkenprotein-Gel	T=318 K, P=12 MPa, R=7,5 mm, L=9,8 mm, $\varepsilon_g=0,56$ , 2 ml/min $\text{CO}_2$ (bei 275,5 K, 12 MPa)	5,8	6,4

Wie bereits zuvor erwähnt wurden für die Berechnungen die experimentellen „Start“-Molanteil-Profilen entlang der axialen und radialen Achse als Startbedingungen verwendet. Der Grund, warum  $\text{CO}_2$ -„Start“-Profile verwendet wurden und nicht der molare Anteil von Ethanol im Gel gleich Eins ( $x_{\text{EtOH, gel}}^{\text{start}} = 1$ ) gesetzt wurde, wird im Folgenden erklärt: Abb. 6.32 zeigt die örtlich aufgelösten Molanteil-Profilen innerhalb eines Molkenproteingels bei verschiedenen Zeitpunkten innerhalb der ersten 20 min des Trocknungsprozesses. In diesem Fall wurde das Gel in Exzess-Ethanol vorgelegt und der Druckaufbau vom Umgebungsdruck auf den Trocknungsdruck der überkritischen Trocknung wurde durch Zugabe und Kompression von Ethanol durchgeführt. Diese Art des Druckaufbaus wird im

Folgenden als „Druckaufbau mit Ethanol“ bezeichnet. Nach Erreichen des Trocknungsdrucks wurde mit Hilfe einer zweiten Pumpe überkritisches CO<sub>2</sub> beim Trocknungsdruck von oben in den Hochdruckautoklav geführt und das Auslassventil am Boden des Autoklavs geöffnet, um den überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknungsprozess zu starten. Hierbei war durch eine von oben nach unten wandernde Streuung des Lichts/Laserstrahls deutlich zu erkennen, dass zunächst das Exzess-Ethanol auf Grund der höheren Reinstoffdichte aus dem Autoklav abgelassen wurde und das Gel anschließend von überkritischem CO<sub>2</sub> umgeben war. Aus Abb. 6.32 ist zu erkennen, dass der anfängliche Stofftransport von CO<sub>2</sub> in das mit Ethanol gefüllte Gel bei dieser Art der Trocknungsführung schnell abläuft. Innerhalb der ersten fünf Minuten, nachdem das Gel in Kontakt mit CO<sub>2</sub> gebracht wurde, kann bereits eine signifikante Menge CO<sub>2</sub> in einer Geltiefe von 4 mm nachgewiesen werden. Dieser schnelle Transport von CO<sub>2</sub>-Molekülen von der CO<sub>2</sub>-reichen Bulkphase in das Ethanol-gefüllte Gel kann vom entwickelten Modell nicht adäquat beschrieben werden, auch nicht wenn die durch Dichteänderungen der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung induzierte freie Konvektion im Gel zusätzlich berücksichtigt wird. Wenn kein Druckaufbau mit Ethanol inklusive Exzess-Ethanol verwendet wurde, führte der alternative Druckaufbau mit CO<sub>2</sub> ohne Exzess-Ethanol zu einem noch schnelleren Stofftransport von CO<sub>2</sub> in das Gel. Aus diesem Grund sollten bei der Modellierung zusätzlich Mechanismen in der Anfangsphase des Stofftransportes berücksichtigt werden. Eine plausible Erklärung für den Fall, dass kein Exzess-Ethanol verwendet wird und der Druckaufbau mit CO<sub>2</sub> stattfindet, ist das sogenannte „Solvent spillage“ [137]: schneller nicht-diffusiver Stofftransport von Ethanol aus dem Gel bei unterkritischen Bedingungen. Zur Beschreibung des „Solvent spillage“ wurde in dieser Arbeit ein erstes Modell in Kapitel 5.7 separat entwickelt und in Kapitel 6.3.8 analysiert. Weitere Studien sollten durchgeführt werden, um auch das Phänomen des schnellen Anfangsstofftransports ins Gel im Fall des Druckaufbaus mit Ethanol und Exzess-Ethanol genauer verstehen zu können („Critical wetting“) und gezielt für eine schnellere überkritische Trocknung einzusetzen.

Obwohl das Modell die Anfangsphase des Trocknungsprozesses (d. h. die ersten 10 min in Abb. 6.32) nicht beschreibt, werden die zeitlich folgenden, experimentellen, örtlich aufgelösten Molanteil-Profile ( $t > 10$  min in Abb. 6.32) mit den berechneten CO<sub>2</sub>-Molanteil-Profilen verglichen, um die Tortuositäten zu bestimmen. Der in Abb. 6.32 dargestellte Fall entspricht einem Gel, dass vor der überkritischen Trocknung komplett in Ethanol eingetaucht vorlag und bei welchem der Druckaufbau mit Ethanol durchgeführt wurde. Für die

Messungen ohne Exzess-Ethanol wurde das erste bei konstanten Trocknungsparametern (Druck, CO<sub>2</sub>-Massenstrom) aufgenommene Profil als „Start“-Profil verwendet. Konstante Trocknungsbedingungen wurden innerhalb von 2,5 bis 3,5 min nach Start des Druckaufbaus erreicht.



**Abb. 6.32:** Experimentelle *in-situ*-CO<sub>2</sub>-Molanteil-Profile innerhalb des Molkenproteingels, durchsetzt mit Ethanol als porenfüllende Flüssigkeit (T=318 K, P=12 MPa, Autoklav gefüllt mit Ethanol, Druckaufbau mit Ethanol, L=9,1 mm, R=7,35mm,  $\epsilon_g=0,63$ ), Position 0 mm entspricht der Geloberfläche, t=0 min dem Start des CO<sub>2</sub>-Stroms. In den ersten 8 min wurde der CO<sub>2</sub>-Volumenstrom auf 8 mL/min gestellt, um das Exzess-Ethanol aus dem Autoklav zu spülen, danach auf 5 mL/min für weitere 2 min und dann auf 2 mL/min (alle Volumenströme wurden bei 275,5 K, 12 MPa gemessen). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Im nächsten Schritt wurde die überkritische Trocknung von Silica-Gelen berechnet und mit den experimentellen Profilen aus Referenz [109] verglichen. Ähnlich zur Trocknung der Molkenproteingele war es nicht möglich, die Anfangsphase der Silica-Gel-Trocknung (Druckaufbau mit Ethanol) adäquat mit dem Modell zu beschreiben. Deshalb wurde das Molanteil-Profil zum Zeitpunkt  $t = 30$  min (Abb. 6.33) als „Start“-Profil zur Bestimmung der Tortuosität gewählt. Mit diesem „Start“-Profil wurde die Kurvenform der zeitlich folgenden Molanteil-Profile innerhalb des Silica-Gels gut reproduziert, sowohl ohne als auch mit zusätzlicher Berücksichtigung der freien Konvektion (Abb. 6.33). Die zusätzliche freie Konvektion innerhalb der Gelmatrix, induziert durch eine sich ändernde Mischungsdichte in der Gelmatrix, führt nur zu einem leicht schnelleren Stofftransport und somit einer leicht schnelleren überkritischen Trocknung (Abb. 6.33), ähnlich wie bei LAZRAG ET AL. [56]. Dank des intensiveren Stofftransports wurde ein höherer Wert für die Tortuosität im Fall des Modells mit zusätzlicher freier Konvektion erhalten (Tab. 6.1). Obwohl das

Diffusions-Modell mit freier Konvektion die experimentellen Ergebnisse geringfügig besser beschreibt als das reine Diffusions-Modell, wurde der Einfachheit halber das reine Diffusions-Modell für die weiteren Analysen verwendet. Beide gefitteten Tortuositäts-Faktoren (3,5 für das reine Diffusions-Modell und 4,1 für das Diffusions-Modell plus freie Konvektion) befinden sich im von ORLOVIĆ ET AL. evaluierten Bereich von 2,5 bis 6 für die überkritische Trocknung Silica-basierter Gelmonolithe [18].

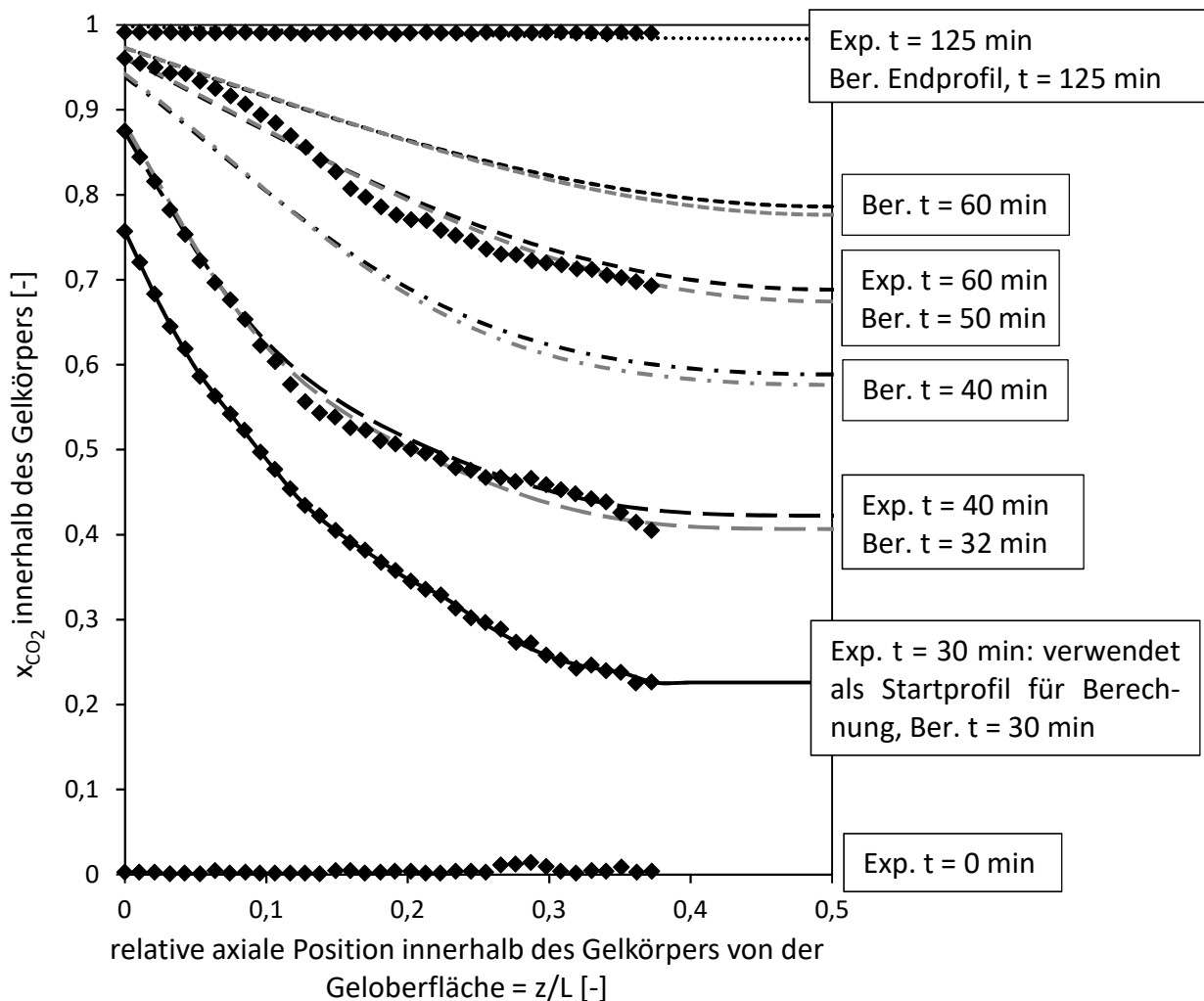
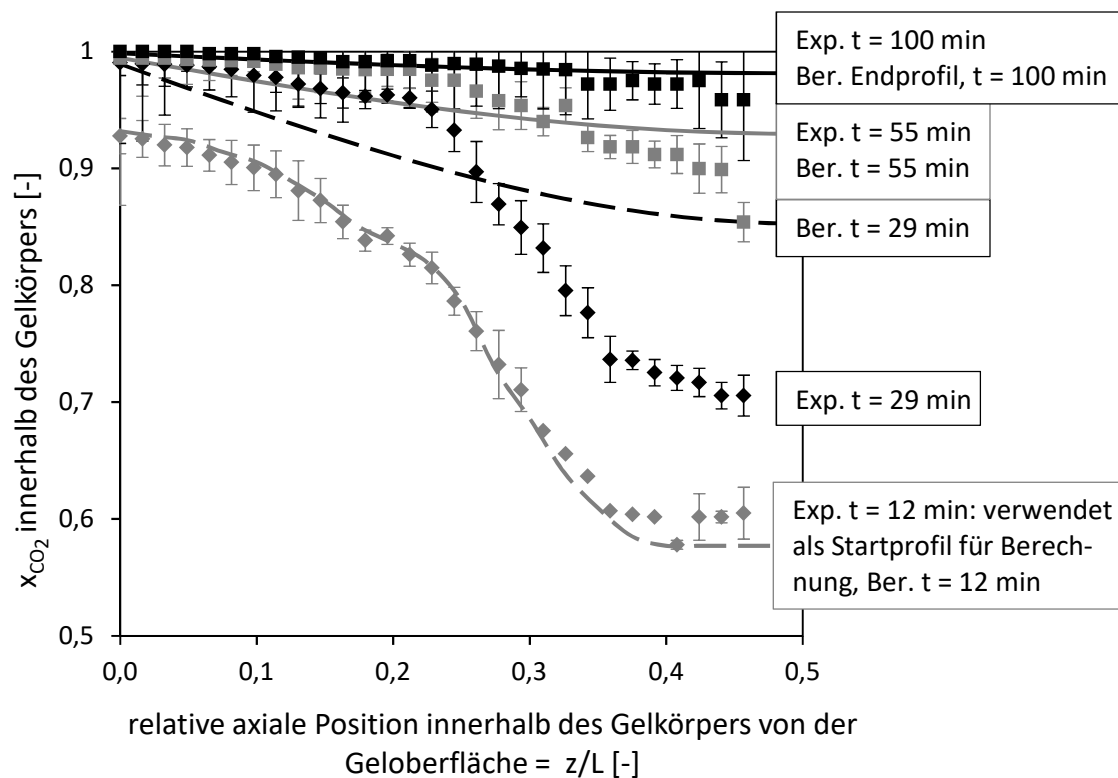


Abb. 6.33: Zum Fit der Tortuosität verwendete experimentelle und berechnete *in situ* CO<sub>2</sub>-Molanteil-Profile innerhalb des Silica-Gelzylinders (Ethanol als porenfüllende Flüssigkeit, T=318 K, P=9 MPa, Autoklav gefüllt mit Ethanol, Druckaufbau mit Ethanol, L=15 mm, R=7,5mm,  $\epsilon_g=0,93$ , Volumenstrom CO<sub>2</sub>: 1 mL/min, gemessen bei 273 K, 9 MPa), Position 0 mm entspricht der Geloberfläche, Punkte repräsentieren die von QUIÑO ET AL. [109] gemessenen experimentellen Profile. Die schwarzen Linien für t=32, 40, 50, 60 min repräsentieren die mit dem reinen Diffusions-Modell berechneten Kurven. Die grauen Linien für t=32, 40, 50, 60 min repräsentieren die mit dem Diffusions-plus-freie-Konvektions-Modell berechneten Kurven. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Der mittlere Molanteil des „End“-Profils, die Extraktionszeit und die Kurvenform der örtlich aufgelösten Molanteil-Profile können gut vom Model beschrieben werden. Die berechneten Profile bei  $t = 40$  min und  $t = 60$  min überschätzen die zugehörigen experimentellen Ergebnisse jedoch. Diese werden stattdessen von den berechneten Profilen zu den Zeitpunkten  $t = 32$  min und  $t = 50$  min gut abgebildet (Abb. 6.33). Ein Grund für diese Abweichung könnte sein, dass sich der Diffusionskoeffizient in der Mischung anders als von VIGNES vorgeschlagen (5.43) [210] verhält oder, wie bereits angenommen, ein nicht-difusiver Stofftransport involviert ist, der allerdings noch nicht ausreichend gut mit dem hier gewählten Ansatz beschrieben wird.

Die Kurvenform der  $\text{CO}_2$ -Molanteil-Profile für die Molkenproteingele (Abb. 6.34) wird vom Modell nicht so gut abgebildet wie für das Silica-Gel.

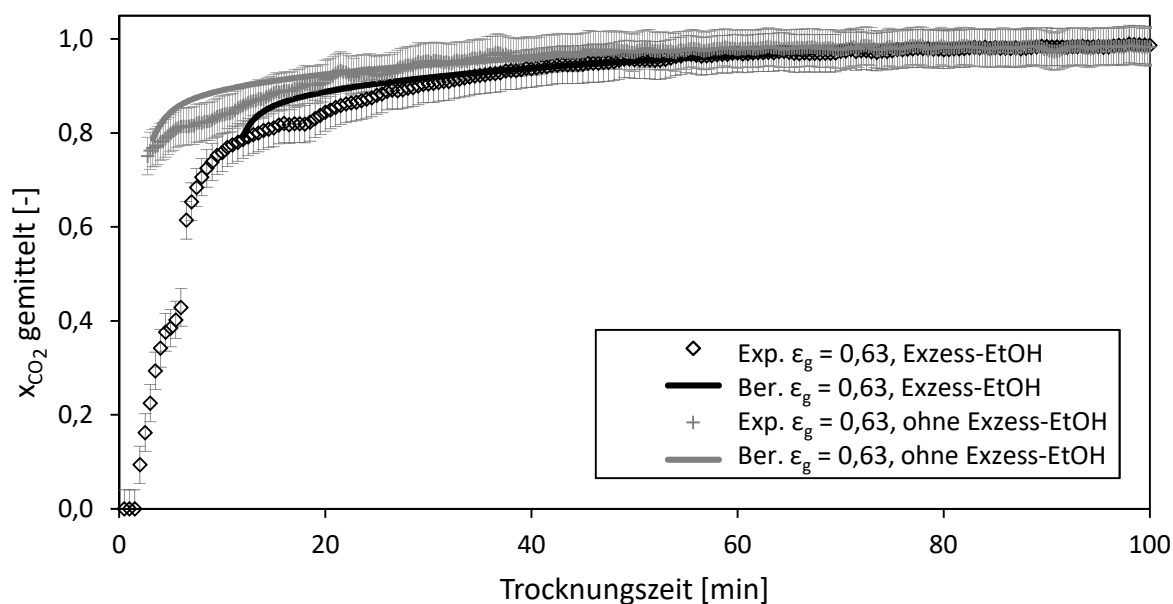


**Abb. 6.34:** Zum Fit der Tortuosität verwendete experimentelle und berechnete *in-situ*  $\text{CO}_2$ -Molanteil-Profile innerhalb eines Molkenproteingels (Ethanol als porenfüllende Flüssigkeit,  $T=318$  K,  $P=12$  MPa, Autoklav gefüllt mit Ethanol, Druckaufbau mit Ethanol,  $R=7,35$  mm,  $L=9,1$  mm,  $\epsilon_g=0,63$ , Volumenstrom  $\text{CO}_2$ : 2 mL/min, gemessen bei 275,5 K, 12 MPa), Position 0 mm entspricht der Geloberfläche, die Punkte den experimentellen Profilen, die durchgezogenen und gestrichelten Linien den berechneten Profilen. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Insbesondere das als Startprofil für die Berechnung verwendete experimentelle  $\text{CO}_2$ -Molanteil-Profil bei  $t = 12$  min und das nachfolgende experimentelle Profil bei  $t = 29$  min im Molkenproteingel weisen bei ähnlichen Gelabmessungen andere Kurvenverläufe und

eine andere Kurvenkrümmung auf (Abb. 6.34) als im Silica-Gel (Abb. 6.33). Der Vergleich zwischen dem experimentellen und berechneten  $\text{CO}_2$ -Molanteil-Profil im Molkenproteingel bei Trocknungsminute 29 zeigt zusätzlich deutliche Abweichungen (Abb. 6.34). Ein Grund hierfür könnte die inhomogenere Netzwerkstruktur des Proteingels sein. Es ist durchaus denkbar, dass die Oberseite des Gels während der hitzeinduzierten Gelbildung durch die teilweise Verdampfung des im Gel enthaltenen Wassers verdichtet wurde. Zusätzlich ist die Auswertung der Raman-Spektren im Fall der Molkenproteingele komplexer, da das Raman-Signal des Proteinnetzwerks mit den Raman-Signalen von Ethanol und  $\text{CO}_2$  interferiert.

Abb. 6.35 zeigt den Effekt des unterschiedlichen Druckaufbaus mit und ohne Exzess-Ethanol. Für die Experimente mit Exzess-Ethanol wurde das Gel zuerst im Ethanol-gefüllten Autoklav platziert, der Druckaufbau mit Ethanol durchgeführt und anschließend der  $\text{CO}_2$ -Strom gestartet. Zu Beginn spülte das  $\text{CO}_2$  das meiste Exzess-Ethanol aus dem Autoklav. Für die Experimente ohne Exzess-Ethanol wurde nur eine sehr kleine Menge Ethanol in den Autoklav gegeben, um die Gasphase zu sättigen. Anschließend wurde der Autoklav direkt mit  $\text{CO}_2$  druckbeaufschlagt.



**Abb. 6.35: Effekt des Exzess-Ethanol auf die Trocknungskinetik ( $T=318$  K,  $P=12$  MPa, Molkenproteingel mit  $\epsilon_g=0,63$ ). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Beide Vorgehensweisen zeigen ein ähnliches mittleres CO<sub>2</sub>-Molanteil-Profil (Abb. 6.35). Der Stofftransport ist jedoch bei der Trocknung mit CO<sub>2</sub>-Druckaufbau ohne Exzess-Ethanol in der Anfangsphase etwas schneller, da der Stofftransport von CO<sub>2</sub> ins Gel schon während des Druckaufbaus startet (Druckaufbau und Start des CO<sub>2</sub>-Stroms in weniger als 3,5 min). Die gefitteten Tortuositäten für die Trocknung mit CO<sub>2</sub>-Druckaufbau ohne Exzess-Ethanol weisen höhere Werte auf als die Trocknungen mit Ethanol-Druckaufbau mit Exzess-Ethanol (Tab. 6.1).

Der Vergleich zweier Molkenproteingele mit unterschiedlicher Porosität ( $\epsilon_g = 0,63$  hergestellt aus 15 Gew.%- und  $\epsilon_g = 0,56$  aus 20 Gew.%-Molkenproteinisolat-Lösung), zeigt, dass das Gel mit größerer Porosität, wie erwartet, einen schnelleren Stofftransport im Gelnetzwerk (Abb. 6.36) und somit auch eine geringere gefittete Tortuosität aufweist (Tab. 6.1).

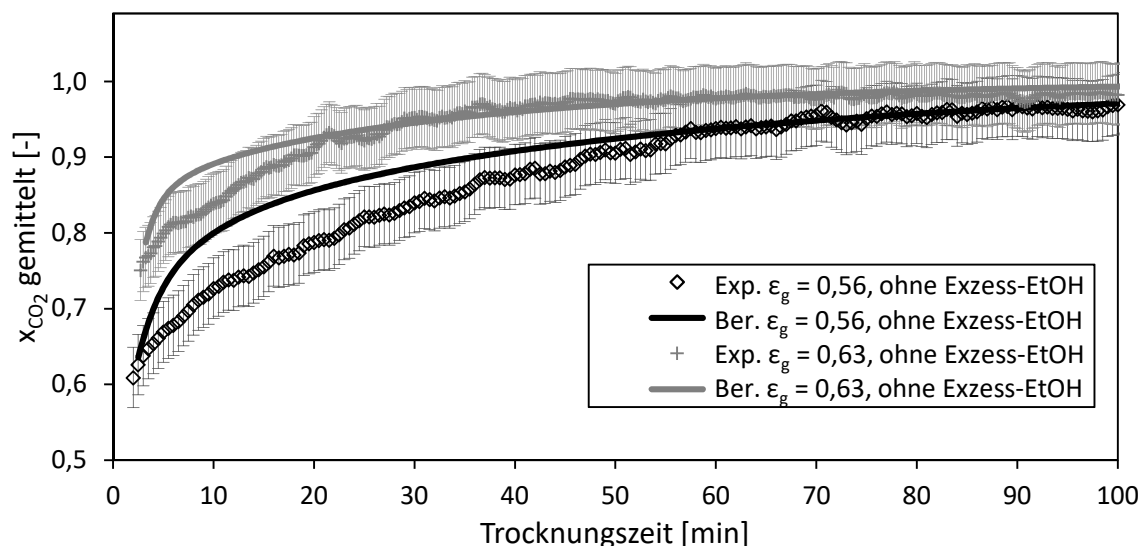


Abb. 6.36: Einfluss der Gelporosität  $\epsilon_g$  ( $T=318$  K,  $P=12$  MPa, kein Exzess-Ethanol, Molkenproteingel). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

### 6.3.2 Trocknungsprofile einer Einzelkugel: Modellierung

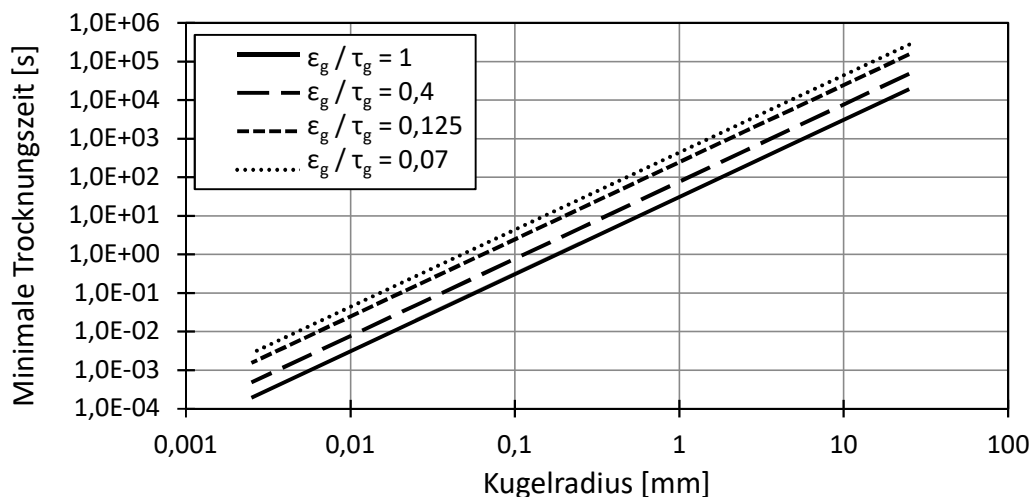
In diesem Unterkapitel wird die Trocknung sphärischer Einzelpartikel untersucht und diskutiert (basierend auf Gleichung 5.3, den zugehörigen Anfangs- und Randbedingungen (5.20–5.22) und physikalischen Eigenschaften), um das generelle Prozess-Verständnis zu vertiefen und Faktoren zu identifizieren, die den überkritischen Trocknungsprozess kontrollieren.

### Minimale theoretische Trocknungsdauer

Um die minimale theoretische Trocknungsdauer einer einzelnen Gelkugel zu berechnen, wurde angenommen, dass der äußere Stofftransport von der Geloberfläche in das Bulkfluid maximal ist und beim größtmöglichen Gradienten stattfindet. Somit wurde ein unendlicher Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  sowie eine Bulkphase unendlichen Volumens (Ethanol-Konzentration im Bulkfluid bleibt Null) angenommen.

Das Ende der überkritischen Trocknung ist erreicht, sobald bei einer Druckabsenkung keine Flüssigphase mehr gebildet werden kann. Aus dem Phasendiagramm des Ethanol-CO<sub>2</sub>-Systems (Abb. 2.8) lässt sich ablesen, dass dieser Molanteil ( $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}$ ) etwa 0,188 mol/mol bei 323 K entspricht. Folglich ist die Trocknungsdauer natürlicherweise als die Zeit zu definieren, die benötigt wird, um den Ethanol-Molanteil im Gel auf das Minimum der entsprechenden Gas-Flüssig (VL)-Linie zu senken. Der minimale Ethanol-Molanteil auf der VL-Linie ist geringfügig temperaturabhängig. Die Zeiten für den Druckaufbau und die Entspannung sind nicht in der definierten Trocknungsdauer enthalten, weil sie von der spezifischen Implementierung des Trocknungsprozesses abhängen.

Abb. 6.37 zeigt, dass die minimale theoretische Trocknungsdauer für ein einzelnes monolithisches kugelförmiges Gel mit einem Radius von einem Zentimeter innerhalb von zwei Stunden liegt. Diese Prozessdauer ist nah an den Werten aus experimentellen Arbeiten aus der Literatur [17,103,104] und stimmt mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6.3.1 überein.



**Abb. 6.37:** Minimale theoretische Trocknungsdauer als Funktion des Gelkugelradius und des Verhältnisses Gelporosität  $\epsilon_g$  zu Geltortuosität  $\tau_g$  ( $T=318$  K,  $P=12$  MPa,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}=0,0097$ ). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Einzelpartikel im Mikrometer- bis Millimeter-Bereich benötigen deutlich kürzere Trocknungszeiten. Diese liegen im Bereich von wenigen Sekunden bis wenigen Minuten. Die minimale theoretische Trocknungsdauer ist abhängig von der Porosität und Tortuosität des Gels. Porösere Gele mit geringerer Tortuosität lassen sich auf Grund des schnelleren Stofftransportes im weniger verzweigten Gelnetzwerk schneller überkritisch trocknen. Die in Abschnitt 6.3.1 untersuchten Molkenproteingele zeigten ein Porositäts- zu Tortuositäts-Verhältnis ( $\varepsilon_g/\tau_g$ ) von 0,088 bis 0,129 und benötigen somit bei gleicher Dimensionierung eine längere Trocknung als Silica-Gele ( $\varepsilon_g/\tau_g = 0,267$ ).

**Tab. 6.2: Minimale theoretische Trocknungsdauer bei variierenden Temperaturen und Drücken für sphärische Einzelpartikel mit  $R=250\ \mu\text{m}$ , Porosität  $\varepsilon_g=1$  und Tortuosität  $\tau_g=1$ . Endpunkte:  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}$  (bei  $T=313\ \text{K}$ )=0,0078,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}$  (bei  $T=318\ \text{K}$ )=0,0097,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}$  (bei  $T=323\ \text{K}$ )=0,0118. Kritische Mischungsdrücke:  $P_{\text{crit}}$  (bei  $T=313\ \text{K}$ )=7,60 MPa,  $P_{\text{crit}}$  (bei  $T=318\ \text{K}$ )=8,37 MPa,  $P_{\text{crit}}$  (bei  $T=323\ \text{K}$ )=9,09 MPa. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Minimale theoretische Trocknungsdauer [s]		Druck [MPa]				
		9	10	12	13	17
Temperatur [K]	313	1,84	1,97	2,13	2,19	2,40
	318	1,73	1,77	1,92	1,98	2,18
	323	(1,69)*	1,65	1,75	1,80	1,98

\*Die Trocknung bei 9 MPa und 323 K kann nicht komplett im einphasigen Bereich oberhalb des kritischen Mischungsdruckes durchgeführt werden. Deshalb ist das Ergebnis in Klammern dargestellt.

Die minimale theoretische Trocknungsdauer sinkt für geringere Drücke und höhere Temperaturen dank eines schnelleren diffusiven Stofftransportes bei diesen Bedingungen (Tab. 6.2). Da die minimale theoretische Trocknungsdauer  $t_{\text{min}}$  eine charakteristische Zeit des Trocknungsprozesses darstellt, ist es möglich einen formalen effektiven Diffusionskoeffizienten  $K_{\text{eff}}$  zu definieren (6.1).

$$t_{\text{min}} = \frac{1}{K_{\text{eff}}(P, T)} \cdot \frac{\tau_g}{\varepsilon_g} \cdot R^2 \quad 6.1$$

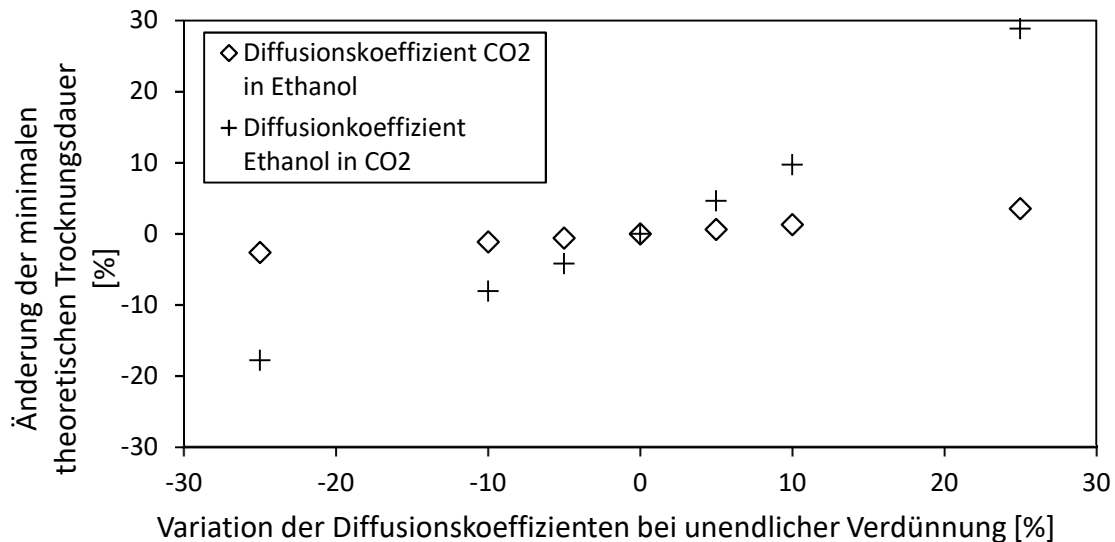
Dieser Koeffizient ist ein mittlerer Diffusionskoeffizient des Trocknungsprozesses, der reale Diffusionskoeffizient ist hingegen abhängig von der molaren Zusammensetzung und variiert somit während des Trocknungsprozesses. Die numerischen Werte von  $K_{\text{eff}}$  bewegen sich im Bereich von  $3 \cdot 10^{-8}\ \text{m}^2/\text{s}$  und sind sowohl druck- als auch temperaturabhängig (Tab. 6.3). Der effektive Diffusionskoeffizient  $K_{\text{eff}}$  kann direkt zur Abschätzung der minimalen theoretischen Trocknungsdauer verwendet werden. Er kann als ein Maß der Stofftransportintensität interpretiert werden, während der aktuelle Diffusionskoeffizient,

der von den Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (CO<sub>2</sub> in Ethanol und Ethanol in CO<sub>2</sub>) abhängt, eine Funktion des Ortes im Gel und der Zeit ist. Eine Sensitivitätsanalyse der Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (obere und untere Grenze des Diffusionskoeffizienten) wurde durchgeführt, um deren Einfluss auf die minimale theoretische Trocknungsdauer zu bestimmen (Abb. 6.38). Die Analyse zeigt, dass die Variation des Diffusionskoeffizienten von Ethanol in CO<sub>2</sub> einen signifikant größeren Einfluss auf die Trocknungsdauer hat als der Diffusionskoeffizient von CO<sub>2</sub> in Ethanol. Dieses Ergebnis hebt erneut hervor, dass für eine genauere Vorhersage der Trocknungsdauer mehr experimentelle Daten für die Diffusion von Ethanol in CO<sub>2</sub> benötigt werden.

**Tab. 6.3:** Faktor  $K_{eff}$  bei variierenden Temperaturen und Drücken für sphärische Einzelpartikel mit  $R=250\ \mu\text{m}$ , Porosität  $\varepsilon_g=1$  und Tortuosität  $\tau_g=1$ . Endpunkte:  $x_{EtOH,gel}^{end}$  (bei  $T=313\ \text{K}$ )=0,0078,  $x_{EtOH,gel}^{end}$  (bei  $T=318\ \text{K}$ )=0,0097,  $x_{EtOH,gel}^{end}$  (bei  $T=323\ \text{K}$ )=0,0118. Kritische Mischungsdrücke:  $P_{crit}$  (bei  $T=313\ \text{K}$ )=7,60 MPa,  $P_{crit}$  (bei  $T=318\ \text{K}$ )=8,37 MPa,  $P_{crit}$  (bei  $T=323\ \text{K}$ )=9,09 MPa. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

$K_{eff}$ [ $10^{-9}\ \text{m}^2/\text{s}$ ]		Druck [MPa]				
		9	10	12	13	17
Temperatur [K]	313	33,9	31,8	29,3	28,5	26,0
	318	36,1	35,4	32,5	31,5	28,7
	323	(36,9) *	37,8	35,8	34,7	31,6

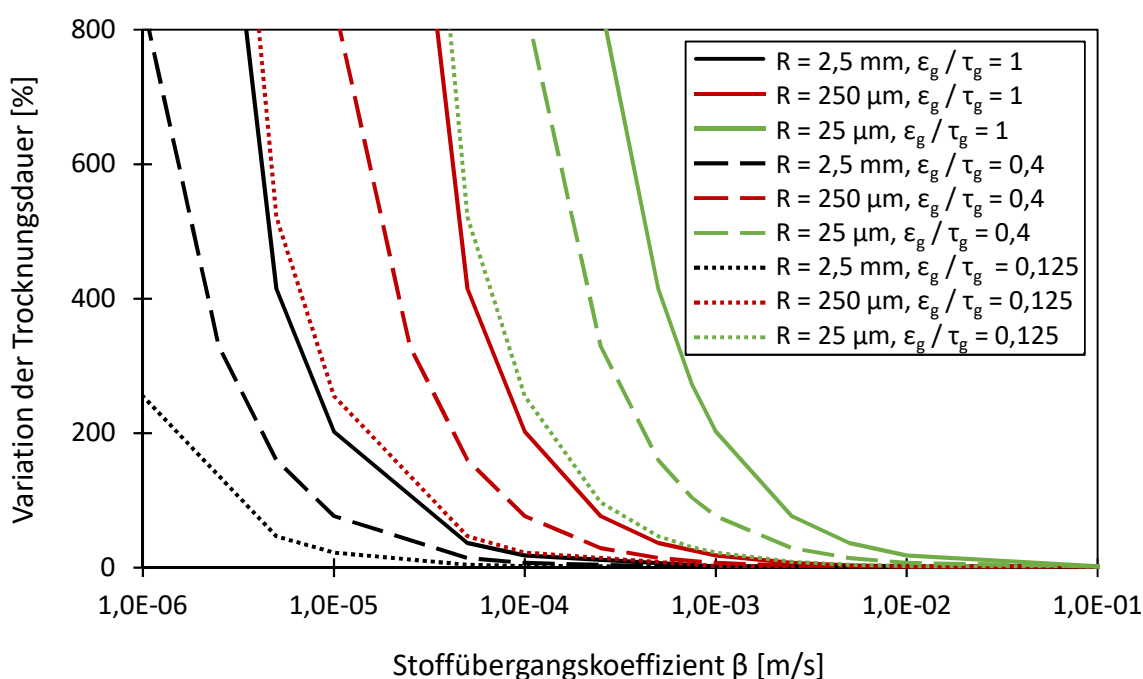
\*Die Trocknung bei 9 MPa und 323 K kann nicht komplett im einphasigen Bereich oberhalb des kritischen Mischungsdruckes durchgeführt werden. Deshalb ist das Ergebnis in Klammern dargestellt.



**Abb. 6.38:** Auswirkung der Variation der Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung auf die minimale theoretische Trocknungsdauer (Referenz:  $R=250\ \mu\text{m}$ , Porosität  $\varepsilon_g=1$ , Tortuosität  $\tau_g=1$ ,  $x_{EtOH,gel}^{end}$  (bei  $T=318\ \text{K}$ )=0,0097). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

### Einfluss des Stofftransportkoeffizienten

Der im vorherigen Abschnitt diskutierte unendliche Stofftransportkoeffizient  $\beta$  ist eine idealisierende Annahme und kann in realen industriellen Anwendungen nicht erreicht werden. Deshalb wird in diesem Teilkapitel der Einfluss des Stofftransportkoeffizienten  $\beta$  auf die Trocknungsdauer für variierende Gelgrößen und  $\varepsilon_g/\tau_g$ -Verhältnisse untersucht (Abb. 6.39). Die Trocknungsdauer wird hier als dimensionslose Trocknungsdauer relativ zur jeweils entsprechenden minimalen theoretischen Trocknungsdauer  $t_{min}(\beta \rightarrow \infty)$  ausgedrückt. Die Ethanol-Konzentration im Bulkfluid wird für diese Analyse als Null angenommen.



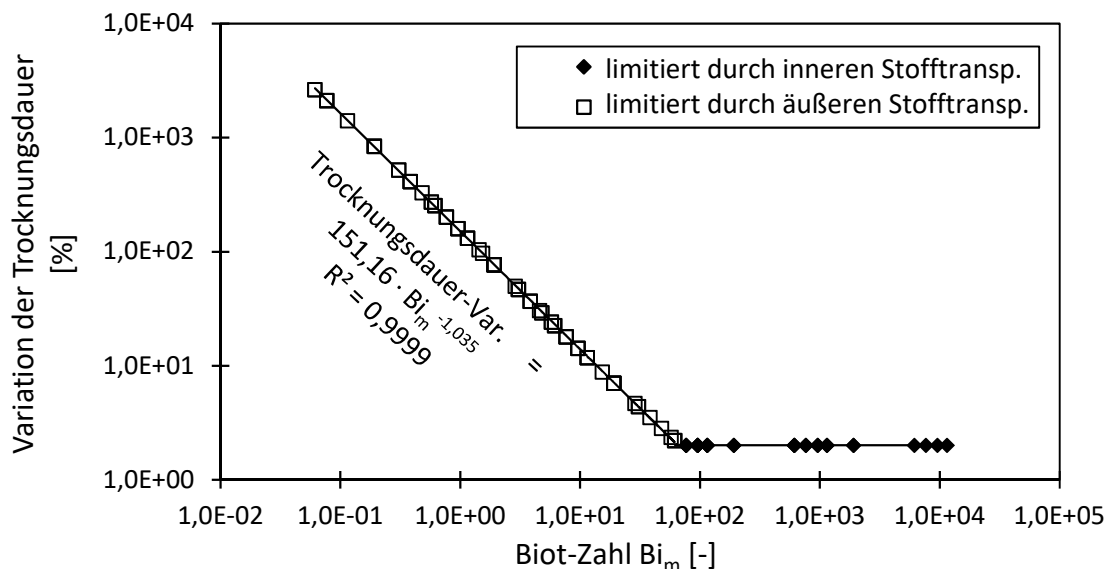
**Abb. 6.39:** Variation der Trocknungsdauer (relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer bei  $\beta \rightarrow \infty$ ) als Funktion des Stofftransportkoeffizienten  $\beta$  für sphärische Einzelpartikel mit  $R=2,5 \text{ mm}$  (schwarze Linien),  $R=250 \mu\text{m}$  (rote Linien),  $R=25 \mu\text{m}$  (grüne Linien) und variierende  $\varepsilon_g/\tau_g$ -Verhältnisse (durchgezogene Linien:  $\varepsilon_g/\tau_g=1$ , gestrichelte Linien:  $\varepsilon_g/\tau_g=0,4$ , gepunktete Linien:  $\varepsilon_g/\tau_g=0,125$ );  $T=318 \text{ K}$ ,  $P=12 \text{ MPa}$ . Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Wie erwartet führt ein sinkender Stofftransportkoeffizient zu einem exponentiellen Anstieg der Trocknungsdauer. Dieser Effekt kann bei weniger porösen Gelpartikel (geringes  $\varepsilon_g/\tau_g$ -Verhältnis) zum Teil kompensiert werden. Um den Zusammenhang zwischen innerem und äußerem Stofftransport zu analysieren, kann die Biot-Zahl (6.2) verwendet werden.

$$Bi_m(P, T) = \frac{\tau_g}{\varepsilon_g} \frac{\beta \cdot R}{K_{eff}(P, T)} \quad 6.2$$

Die Biot-Zahl erlaubt die Trocknungsdauer unabhängig von der Gelgröße der Einzelpartikel zu analysieren und ist deshalb hilfreich für ein Scale-Up.

Abb. 6.40 zeigt die Trocknungsdauer (relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer bei  $\beta \rightarrow \infty$ ) als Funktion der Biot-Zahl. Zwei verschiedene Bereiche können unterschieden werden: Sofern die Biot-Zahl größer als 65,0 (bei  $T=318$  K und  $P=12$  MPa) ist, ist die Variation der Trocknungsdauer im Vergleich zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer vernachlässigbar (kleiner als 2 %) und deshalb durch die Diffusion in der Gelmatrix limitiert. Bei geringeren Biot-Zahlen steigt die Trocknungsdauer exponentiell an, wobei der Stofftransport von der Geloberfläche zum umgebenden Bulkfluid limitierend ist. Somit existiert eine kritische Biot-Zahl  $Bi_{m,transition}$ , bei der die Stofftransportlimitierung vom ersten Bereich zum zweiten Bereich wechselt. Diese kritische Biot-Zahl ist von den Systemparametern abhängig (siehe Tab. 6.4). Hohe Drücke und geringe Temperaturen führen zur Senkung der kritischen Biot-Zahl. Hieraus folgt, dass es bei einer gegebenen Gelgröße möglich ist, die kritische Biot-Zahl mit Hilfe der Prozessparameter zu ändern. Mit Hilfe der aus Tab. 6.4 identifizierbaren kritischen Biot-Zahl kann der Stofftransportkoeffizient  $\beta$  und damit die Strömung um den Gelkörper so gewählt werden, dass die überkritische Trocknung im diffusionslimitierten Bereich durchgeführt wird, um Trocknungszeiten nahe der minimalen theoretischen Trocknungsdauer zu erzielen (siehe hierzu Kapitel 6.3.5).



**Abb. 6.40:** Variation der Trocknungsdauer (relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer bei  $\beta \rightarrow \infty$ ) als Funktion der Biot-Zahl (6.2) für variierende Partikelradien (15  $\mu\text{m}$ –2,5 mm) und  $\varepsilon_g/\tau_g$ -Verhältnisse (0,125–1);  $T=318$  K,  $P=12$  MPa. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Aus der präsentierten Analyse folgt, dass der Stofftransportkoeffizient  $\beta$  bei der Trocknung von Mikrogelpartikeln hoch genug sein muss, um oberhalb der kritischen Biot-Zahl zu agieren. Da in realen Anwendungen keine einzelnen Gelpartikel getrocknet werden, sondern große Partikelanzahlen, die zum Beispiel in einem Festbett angeordnet werden können, muss die Analyse zur Trocknung von Mikrogelpartikeln ausgeweitet werden auf das Konzentrationsfeld im Bulkfluid und die Strömung um die Partikel (folgende Kapitel 6.3.3 und 6.3.5).

**Tab. 6.4: Temperatur- und Druckeffekt der kritischen Biot-Zahl  $Bi_{m,transition}$ . Endpunkte:  $x_{EtOH,gel}^{end}$  (bei  $T=313\text{ K}$ )=0,0078,  $x_{EtOH,gel}^{end}$  (bei  $T=318\text{ K}$ )=0,0097,  $x_{EtOH,gel}^{end}$  (bei  $T=323\text{ K}$ )=0,0118. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

$Bi_{m,transition}$ [-]		Druck [MPa]		
		9	12	17
Temperatur [K]	313	78,1	66,6	58,9
	318	86,5	65,0	61,1
	323	-	67,6	60,1

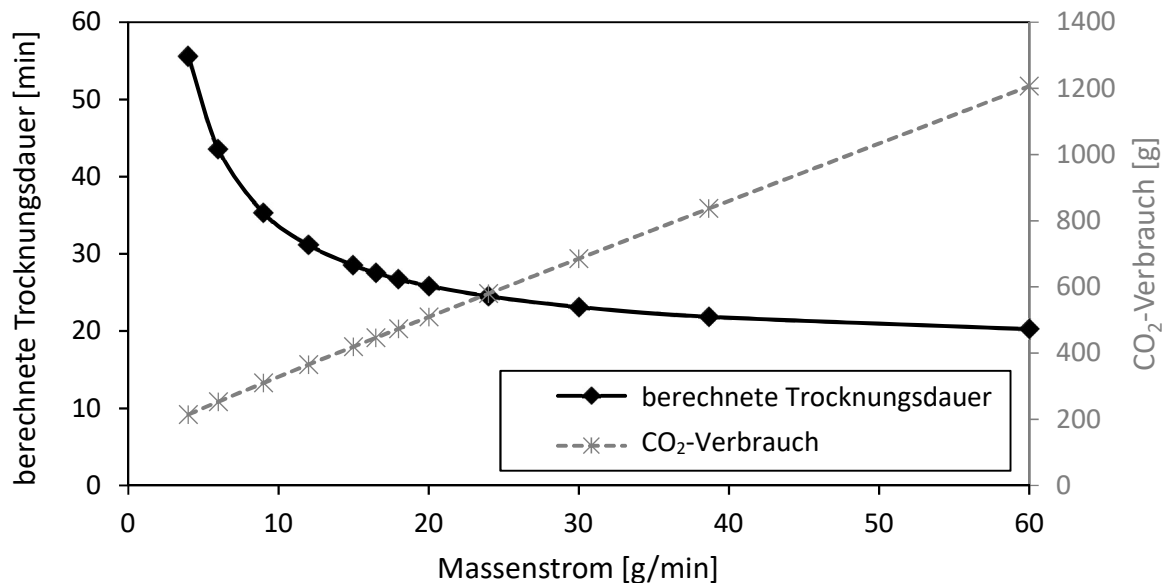
### 6.3.3 Trocknungsprofile einer Kugelschüttung: Modellierung

In diesem Unterkapitel wird die Trocknung einer Kugelschüttung im Festbett untersucht und diskutiert (basierend auf den Gleichungen 5.3, 5.9–5.13, 5.15–5.19, den zugehörigen Anfangs- und Randbedingungen (5.20–5.22, 5.25–5.27) und physikalischen Eigenschaften), um das generelle Verständnis zu vertiefen und weitere Faktoren zu identifizieren, die den überkritischen Trocknungsprozess einer Gelkugelschüttung kontrollieren.

#### *Einfluss des Massenstroms*

Abb. 6.41 zeigt die berechnete Trocknungsdauer für millimetergroße Silica-Gelpartikel im Festbett in Abhängigkeit des Ausgangsmassenstroms. Die Trocknungsdauer wurde unter Berücksichtigung der axialen Dispersion des festbettdurchströmenden Bulkfluids berechnet (5.15, 5.18, 5.19). Der axiale Dispersionskoeffizient ist abhängig von den Strömungsbedingungen und Eigenschaften des Festbetts. Im Vergleich zu Rechnungen mit idealisierter Propfenströmung weicht die berechnete Trocknungsdauer mit Berücksichtigung der axialen Dispersion weniger als 1 % ab. Ein erhöhter Massenstrom hat wie erwartet bis zu einem gewissen Massenstrom einen mindernden Effekt auf die Trocknungsdauer, da das aus den Gelkugeln extrahierte Ethanol schneller abtransportiert wird und somit zu höheren Konzentrationsgradienten zwischen Geloberfläche und Bulkphase

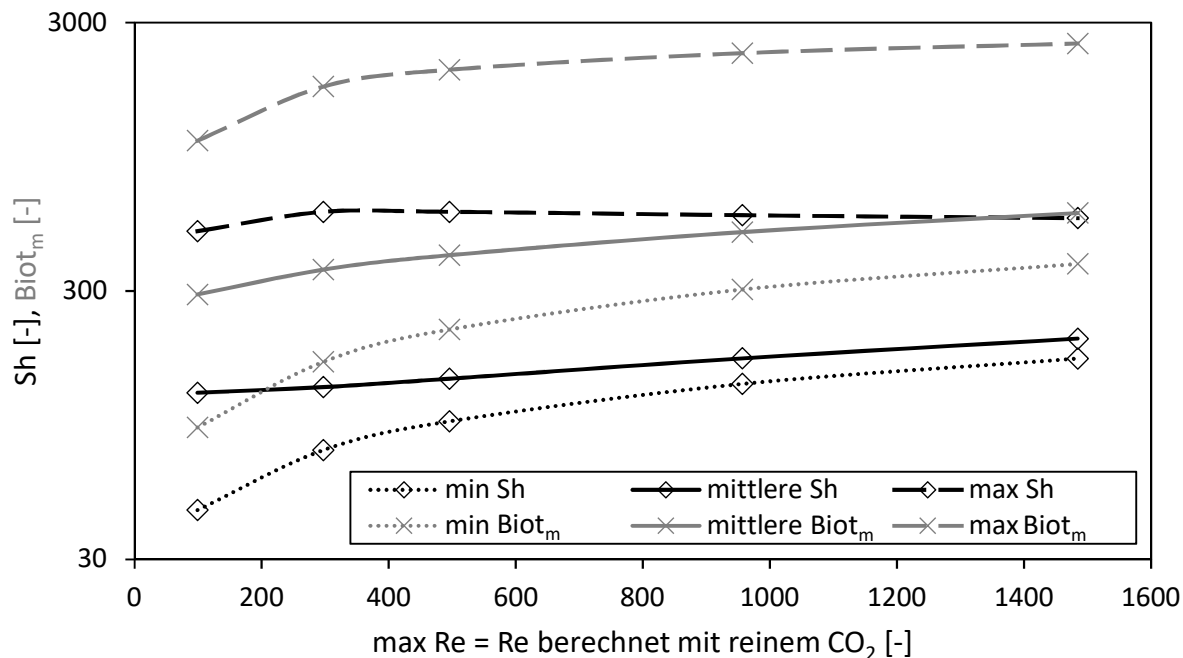
führt. Zusätzlich zur Trocknungsdauer ist der CO<sub>2</sub>-Verbrauch in Abb. 6.41 dargestellt, um das Optimierungsproblem der gleichzeitigen Minimierung von Trocknungsdauer und CO<sub>2</sub>-Verbrauch zu verdeutlichen.



**Abb. 6.41:** Einfluss des Massenstroms auf die berechnete Trocknungsdauer (schwarze Rauten) im Gelkugel-Festbett und Gesamt-CO<sub>2</sub>-Verbrauch (graue Sterne, inklusive CO<sub>2</sub> für Druckaufbau des Autoklavs). Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}(T=321 \text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{\text{ac}}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{\text{ac}}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ,  $x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}}=0,05$ . Die Linien dienen der Orientierung. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Ein Aspekt der Trocknung im Festbett ist die Limitierung des Stoffübergangs dank eng gepackter Partikel. Der Stoffübergang von der Geloberfläche zum Bulkfluid (beschrieben mit der Sherwood- und Biot-Zahl) variiert mit der Trocknungszeit auf Grund variierender physikalischer Eigenschaften (berücksichtigt in der Reynolds- und der Schmidt-Zahl, Gleichungen 5.10–5.13, 6.2). Abb. 6.42 zeigt die mittleren, minimalen und maximalen Sherwood- und Biot-Zahlen für die Trocknung von Silica-Gelpartikeln als Funktion der maximalen Reynolds-Zahl. Die maximale Reynolds-Zahl bezieht sich darauf, dass reines CO<sub>2</sub> durch das Festbett strömt, welches nahezu auf den späteren Trocknungszeitraum zutrifft. Die kritische Biot-Zahl  $Bi_{m,transition}$  (definiert in Kapitel 6.3.2) für die Trocknung eines Einzelpartikels bei  $P = 10$  MPa und  $T = 321$  K beträgt 78,0. Im Vergleich mit den minimalen Biot-Zahlen der Trocknungen im Festbett (Abb. 6.42) wird deutlich, dass der Trocknungsprozess im Festbett nicht durch eine Limitierung des Stofftransportes in der Grenzschicht (der Stofftransportkoeffizient  $\beta$  ist groß genug) verlangsamt wird. Die maximale und minimale Sherwood- und Biot-Zahl steigen mit höherer maximaler Reynolds-Zahl, bzw. höherem maximalen Massenstrom an. Dieser Trend ist deutlich geringer ausgeprägt für die

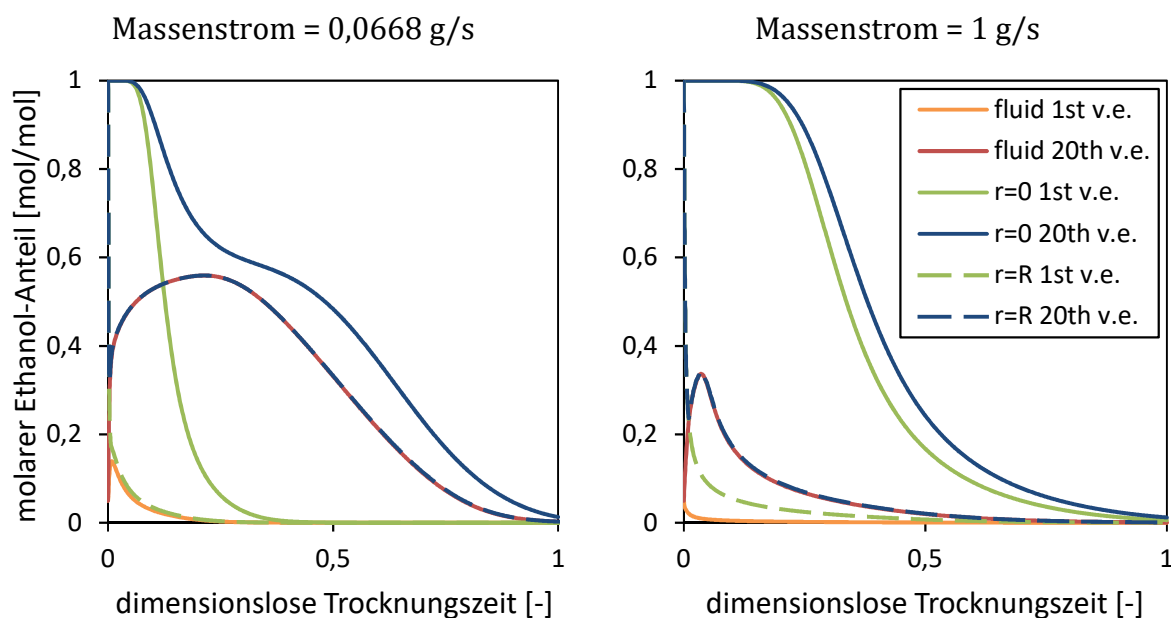
mittlere Sherwood- und die mittlere Biot-Zahl. Dieses Ergebnis deutet an, dass die molare Zusammensetzung wie auch die physikalischen Eigenschaften der Mischung signifikant entlang des Festbetts während des Trocknungsprozesses variieren. Im Folgenden werden diese Variationen tiefergehend diskutiert.



**Abb. 6.42: Sherwood-Reynolds- und  $Biot_m$ -Reynolds-Diagramm für die Massenstromvariation der überkritischen Trocknung im Gelkugel-Festbett. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{EtOH,gel}^{start}=1$ ,  $x_{EtOH,gel}^{end}(T=321\text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m,  $x_{EtOH,fluid}^{start}=0,05$ . Die Linien dienen der Orientierung. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Die Variation des molaren Anteils von Ethanol am oberen Ende (erstes Volumenelement, 1<sup>st</sup> v.e.) und am unteren Ende (20. Volumenelement, 20<sup>th</sup> v.e.) des Festbetts sind in Abb. 6.43 dargestellt. Drei Positionen werden betrachtet: im Bulkfluid, in der Mitte der Gelkugel ( $r=0$ ) und an der Geloberfläche ( $r=R$ ). Die Ergebnisse sind für zwei Massenströme (0,0668 g/s und 1 g/s) als Funktion der dimensionslosen Trocknungszeit (Zeit geteilt durch finale Trocknungsdauer) dargestellt. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass der molare Ethanol-Anteil an der Geloberfläche dem molaren Anteil im Bulkfluid folgt. Dies zeigt deutlich, dass der Stofftransport von der Geloberfläche ins Bulkfluid relativ schnell ist und nicht den Gesamtstofftransport limitiert, wie bereits die vorangegangene Analyse der Biot-Zahlen zeigte. Nur bei Partikeln, die nahezu reinem CO<sub>2</sub> bei hoher Durchflussrate (1<sup>st</sup> v.e., 1 g/s) ausgesetzt sind, ist der molare Ethanol-Anteil an der Geloberfläche geringfügig höher als im Bulkfluid. Im Gegensatz dazu ist der Unterschied der Molanteile zwischen Partikelmitte und Partikeloberfläche bei hohen Flussraten hoch, was bedeutet, dass der

innere Stofftransport im Gelkörper relativ langsam ist. Bei geringen Flussraten ist dieser Unterschied klein, aber der Unterschied der Molanteile im Bulkfluid am oberen Ende/Eingang und am unteren Ende/Ausgang des Festbettes ist groß. Dies bedeutet, dass die Konvektion im Bulkfluid verglichen mit dem inneren diffusiven Stofftransport im Partikel relativ langsam ist.



**Abb. 6.43:** Berechnete Variation des molaren Anteils von Ethanol als Funktion der dimensionslosen Trocknungszeit im obersten (1<sup>st</sup> volume element, v.e.) und untersten Volumenelement (20<sup>th</sup> v.e.) des Festbette. Drei Positionen werden gezeigt: im Bulkfluid, an der Geloberfläche ( $r=R$ ) und in der Gelmitte ( $r=0$ ) für Massenströme von 0,0668 und 1 g/s. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}(T=321 \text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{\text{ac}}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{\text{ac}}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ,  $x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}}=0,05$ . Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

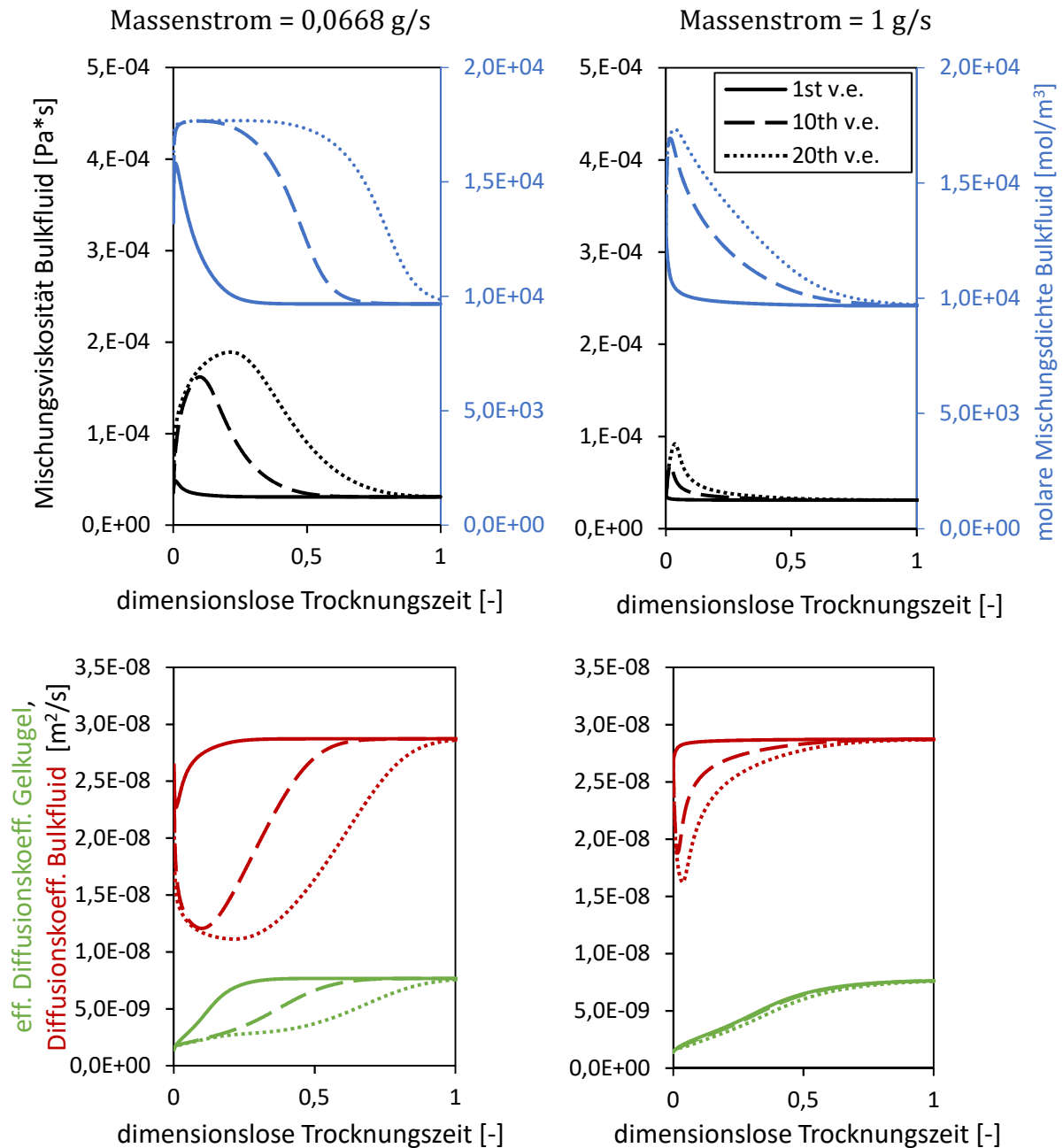
Zusammenfassend betrachtet zeigen die Ergebnisse, dass bei einer geringen Massendurchflussrate der Stofftransport im Bulkfluid einen großen Anteil zur Gesamttrocknungsdauer beiträgt, wohingegen der Stofftransport durch die Grenzschicht vergleichsweise schnell ist. Bei hohen Massendurchflussraten wird der Gesamtstofftransport hingegen durch die Diffusion innerhalb der Gelmatrix limitiert.

Im Großteil der Publikationen über die überkritische Trocknung wird der Stofftransport des Lösungsmittels (überkritisches  $\text{CO}_2$ ) unter Verwendung konstanter physikalischer Eigenschaften (Dichte und Viskosität) beschrieben [17,20,21,103,105,111]. In mehreren vorangegangenen Studien wurde sogar ein konstanter effektiver Diffusionskoeffizient für den gesamten Trocknungsprozess angenommen [18,19,21,105,111]. Diese Sichtweise scheint nun unvollständig, da Variationen der Viskosität und Dichte des Bulkfluids sowie

des Diffusionskoeffizienten (im Gelkörper und Bulkfluid) signifikant sind, wie Abb. 6.44 für das oberste (1<sup>st</sup> volume element, v.e.), mittlere (10<sup>th</sup> v.e.) und unterste Volumenelement (20<sup>th</sup> v.e.) des Festbetts jeweils für zwei Massenströme zeigt.

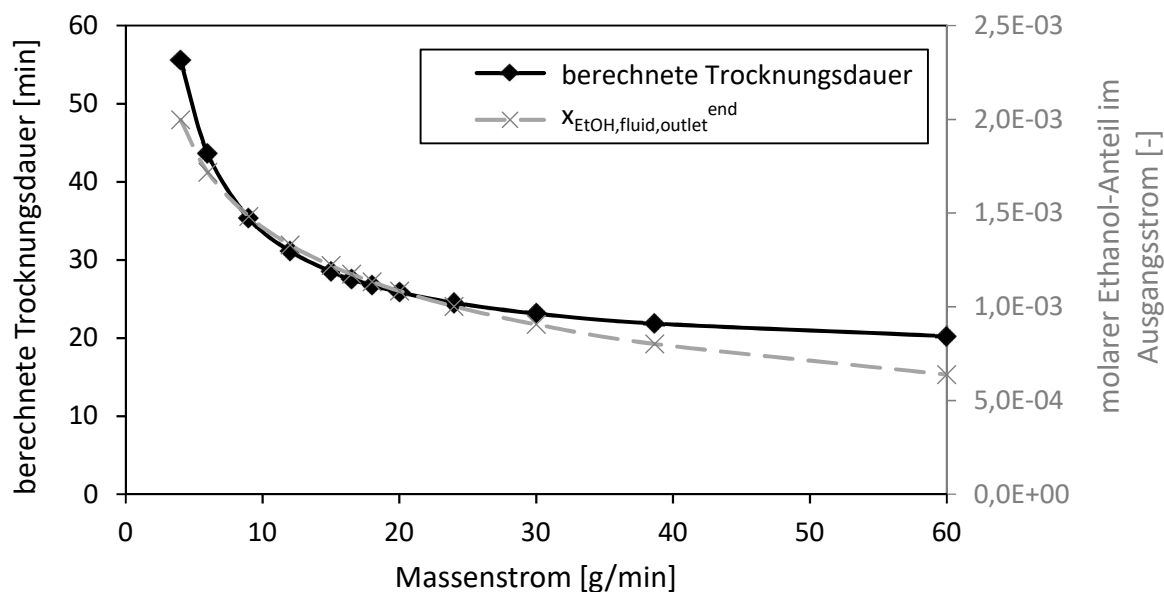
Aus Abb. 6.44 wird deutlich, dass konstante Eigenschaften sowohl im Gel als auch im Bulkfluid nur annähernd und nur für die zweite Trocknungshälfte angenommen werden können. Somit sollte ein prädiktives Model der überkritischen Trocknung verwendet werden, um variierende Fluideigenschaften sowohl örtlich als auch zeitlich zu berücksichtigen.

Wie bereits definiert, ist die Trocknungsdauer die Zeit, die benötigt wird, um den molaren Anteil des zu extrahierenden Stoffes im Gel soweit zu senken, dass bei isothermer Druckabsenkung keine flüssige Phase mehr im Gel gebildet werden kann (Abb. 2.8). Obwohl die molare Zusammensetzung im Gel mit Hilfe der Raman- [109] oder NMR-Spektroskopie [108,262] *in-situ* gemessen werden kann, sind diese Methoden derzeit nicht besonders geeignet für die Kontrolle des Trocknungsprozesses, da sie aufwändig sind. Stattdessen erscheint es sinnvoller, die molare Zusammensetzung des Ausgangsstromes während der Trocknung zu messen.



**Abb. 6.44:** Berechnete Variation der physikalischen Eigenschaften während der überkritischen Trocknung: Viskosität und Dichte des Bulkfluid (obere Diagramme) und Diffusionskoeffizient im Bulkfluid und effektiver Diffusionskoeffizient gemittelt über den Gellugelkörper (untere Diagramme). Drei Positionen werden betrachtet: im obersten (1<sup>st</sup> v.e., durchgezogene Linie in blau, schwarz, rot und grün), im mittleren (10<sup>th</sup> v.e., gestrichelte Linie in blau, schwarz, rot und grün) und untersten Volumenelement (20<sup>th</sup> v.e., gepunktete Linie in blau, schwarz, rot und grün) des Festbetts. Massenströme: 0,0668 und 1 g/s. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}(T=321 \text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{\text{ac}}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{\text{ac}}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ,  $x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}}=0,05$ . Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

In Abb. 6.45 ist der berechnete molare Ethanol-Anteil im Ausgangsstrom zum obig definierten Endzeitpunkt der Trocknung (Bedingung:  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}} < 0,0109$  ist für alle Gelkugeln erfüllt,  $T=321$  K) als Funktion des Massenstroms dargestellt.



**Abb. 6.45:** Einfluss des Massenstroms auf den molaren Ethanolanteil im Ausgangsstrom ( $x_{\text{EtOH,fluid,outlet}}^{\text{end}}$ , graue Kreuze) berechnet zum definierten Endzeitpunkt der Trocknung ( $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}} (T=321 \text{ K})=0,0109$ ). Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{\text{ac}}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{\text{ac}}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ,  $x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}}=0,05$ . Die Linien dienen der Orientierung. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Zwischen 12 und 20 g/min (0,2003–0,3338 g/s) ändert sich die Limitierung des Gesamtstofftransportes. Bei 12 g/min und geringeren Massenströmen wird der Gesamtstofftransport durch einen langsamen Stofftransport im Bulkfluid limitiert. Oberhalb von 20 g/min ist die Diffusion innerhalb der Gelmatrix der limitierende Stofftransportmechanismus und beeinflusst daher die Gesamttrocknungskinetik am meisten. Das Diagramm zeigt deutlich, dass die berechnete Trocknungsdauer nicht nur vom Druck und der Temperatur (Position des Punktes  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}$ ), sondern auch vom Massendurchsatz, abhängt. Das Diagramm zeigt außerdem, dass die zwei möglichen Definitionen der Trocknungsdauer (basierend auf dem Phasendiagramm (Abb. 2.8) oder dem molaren Ethanol-Anteil im Ausgangsstrom) unterschiedliche Abschätzungen der Trocknungsdauer liefern.

### ***Einfluss des Drucks, der Temperatur und Dichte***

Im vorherigen Unterkapitel wurde gezeigt, dass der Massenstrom die Trocknungsdauer signifikant beeinflusst. In diesem Abschnitt wird die Frage beantwortet, welche Kombination aus Druck, Temperatur und Massenstrom gewählt werden sollte, um eine optimale Trocknung mit möglichst geringem CO<sub>2</sub>-Verbrauch zu erzielen. In der Literatur wurde zu meist der Einfluss des Druckes und der Temperatur separat untersucht, während der jeweils andere Systemparameter konstant gehalten wurde. Dadurch fehlt oftmals der Aspekt, dass sich die CO<sub>2</sub>-Dichte sowohl bei Variation des Druckes als auch bei Variation der Temperatur ändert. ŞAHIN ET AL. variierten beispielsweise bei der Untersuchung der Trocknungskinetik von Alginat-Alkogelkugeln im Festbett die Temperatur bei gleichbleibendem Druck und gleichbleibendem Massenstrom [106]. Sie konnten dabei eine geringere Trocknungsdauer bei steigender Temperatur beobachten [106]. Eine Ursache hierfür kann sein, dass die CO<sub>2</sub>-Dichte mit steigender Temperatur und gleichbleibendem Druck sinkt, wodurch bei gleichbleibendem Massenstrom die Strömungsgeschwindigkeiten/Reynoldszahlen im Festbett ansteigen und einen besseren Stofftransport ermöglichen. Aus diesem Grund sollte die CO<sub>2</sub>-Dichte mitbetrachtet werden. Da die CO<sub>2</sub>-Dichte direkt proportional zur benötigten CO<sub>2</sub>-Masse zur Füllung des Autoklavs ist, kann diese Größe als nützliche unabhängige Variable für die Prozessoptimierung dienen. Hierbei sollte beachtet werden, dass eine variierende CO<sub>2</sub>-Dichte die Fluidgeschwindigkeit bei konstantem Massenstrom ändert. Im Fall monolithischer Gele ist der Stofftransport hauptsächlich limitiert durch die Diffusion im Gelkörper, sodass die Trocknungsdauer nur geringfügig durch die Fluidgeschwindigkeit um das Gel beeinflusst wird.

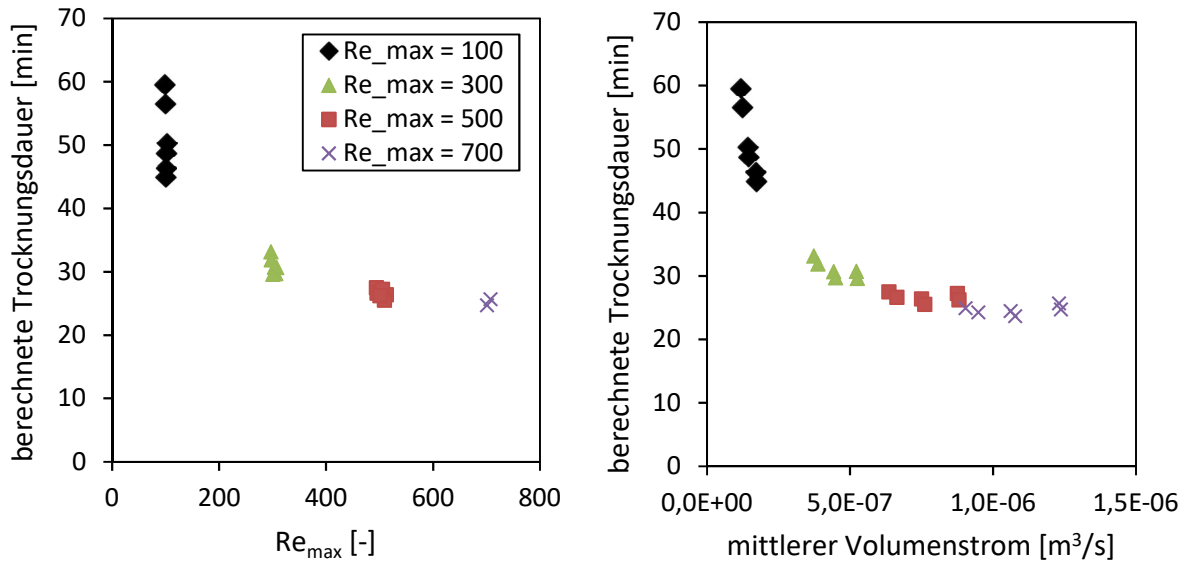
Wie bereits gezeigt, kann die Trocknungskinetik kleiner Partikel von den Strömungsbedingungen stark beeinflusst werden. In diesem Abschnitt werden konstante Strömungsbedingungen im Festbett in Form von konstanten Reynoldszahlen  $Re_\psi$  (berechnet für sphärische Partikel) ausgedrückt und die CO<sub>2</sub>-Dichte variiert, um deren Einfluss auf die finale Trocknungsdauer zu untersuchen. Somit wurden verschiedene Druck-Temperatur-Kombinationen gewählt, um konstante CO<sub>2</sub>-Dichten zu erzielen. Es wurden drei verschiedene CO<sub>2</sub>-Dichten im Druckbereich von 9–17 MPa und im Temperaturbereich von 315,2–325,8 K untersucht (Tab. 6.5). Die Berechnungen wurden für vier verschiedene Reynoldszahlen durchgeführt, für deren Berechnung ein reiner CO<sub>2</sub>-Strom angenommen wurde. Dies entspricht der maximal möglichen Reynolds-Zahl während der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung. Die zugehörigen Massenströme sind in Tab. 6.5 dargestellt.

**Tab. 6.5: Gewählte Massenströme bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Dichten und Kombinationen aus Druck und Temperatur, um die maximale Reynoldszahl im Gelkugel-Festbett konstant zu halten (R=3,175 mm, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m). Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

CO <sub>2</sub> -Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Druck [MPa]	Temperatur [K]	Re <sub>max</sub> = Re berechnet mit reinem CO <sub>2</sub> [-]			
			100	300	500	700
			Massenstrom [g/s]			
720	17	325,8	0,1298	0,3895	0,6491	0,9087
	13	315,4	0,1292	0,3875	0,6458	0,9041
560	12	324,3	0,0919	0,2756	0,4593	0,6430
	10	315,6	0,0921	0,2762	0,4604	0,6445
420	10	321,2	0,0668	0,2003	0,3338	0,4673
	9	315,1	0,0641	0,1924	0,3207	0,4490

Die berechnete Trocknungsdauer der Kugelschüttung im Festbett als Funktion der maximalen Reynolds-Zahl und des mittleren Volumenstroms ist in Abb. 6.46 dargestellt.

Im Wesentlichen kann in beiden Diagrammen der gleiche Effekt beobachtet werden: oberhalb einer bestimmten maximalen Reynoldszahl sinkt die Trocknungsdauer nicht mehr weiter auf Grund der Dominanz der inneren Diffusion im Gel gegenüber dem Stofftransport im Bulkfluid. Interessant zu bemerken ist, dass die Trocknungsdauer für  $Re_{max} > 100$  nur geringfügig von den Prozessbedingungen abhängt, sodass die zugehörigen Punkte im linken Diagramm nahezu übereinanderliegen. Der Effekt der Fluidichte auf die Trocknungsdauer und den CO<sub>2</sub>-Verbrauch ist in Abb. 6.47 detaillierter dargestellt. Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten wie die Trocknungsbedingungen für eine schnelle Trocknung mit geringem CO<sub>2</sub>-Verbrauch bei gegebener Partikelgröße gewählt werden sollten: wenn der Trocknungsprozess im strömungslimitierten Bereich ( $Re_{max} \leq 100$ ) durchgeführt wird, sollte eine hohe CO<sub>2</sub>-Dichte gewählt werden. Wenn hingegen ein Trocknungsprozess im diffusionslimitierten Bereich ( $Re_{max} > 300$ ) durchgeführt wird, sollte die CO<sub>2</sub>-Dichte niedrig gehalten werden.



**Abb. 6.46:** Berechnete Trocknungsdauer als Funktion der maximalen Reynolds-Zahl (linke Seite) und als Funktion des mittleren Volumenstroms (rechte Seite) bei unterschiedlichen maximalen Reynoldszahlen und Kombinationen aus CO<sub>2</sub>-Dichten, Drücken und Temperaturen aus Tab. 6.5. Trocknungsbedingungen: R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}$  (T=315 K)=0,008515, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{\text{ac}}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{\text{ac}}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ,  $x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}}=0,05$ . Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Hieraus folgt, dass die beiden Variablen, maximale Reynolds-Zahl und die CO<sub>2</sub>-Dichte, hilfreich für die Analyse des Trocknungsprozesses sind. Entweder der Druck oder die Temperatur kann als „freie“ Prozessvariable gewählt werden. Während die finale Trocknungsdauer hauptsächlich mit der CO<sub>2</sub>-Dichte variiert, ist die Trocknung bei konstanter CO<sub>2</sub>-Dichte geringfügig schneller bei höheren Temperaturen (von ŞAHIN ET AL. experimentell für Alginat-Alkogelkugeln bestätigt [106]) dank eines geringfügig höheren Diffusionskoeffizienten, der zu einem geringfügig schnelleren Stofftransport führt. Für diese Untersuchung wurde für alle Berechnungen dasselbe Endkriterium ( $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}$  (T=315 K)=0,008515) gewählt, auch wenn unterschiedliche Trocknungstemperaturen betrachtet wurden. Zusätzlich steigt mit erhöhter Temperatur die Löslichkeit von Ethanol in der Gasphase an, sodass die Trocknung etwas früher bei einem größeren molaren Ethanol-Anteil im Gel gestoppt werden kann. Das heißt bei einer höheren Temperatur kann eine höhere Ethanol-Menge während der Druckabsenkung zugelassen werden. Allerdings sollte die Prozessdurchführung bei höheren Temperaturen auch bei höheren Drücken stattfinden, um beim steigenden kritischen Mischungsdruck im einphasigen Gebiet zu bleiben (Abb. 2.8).

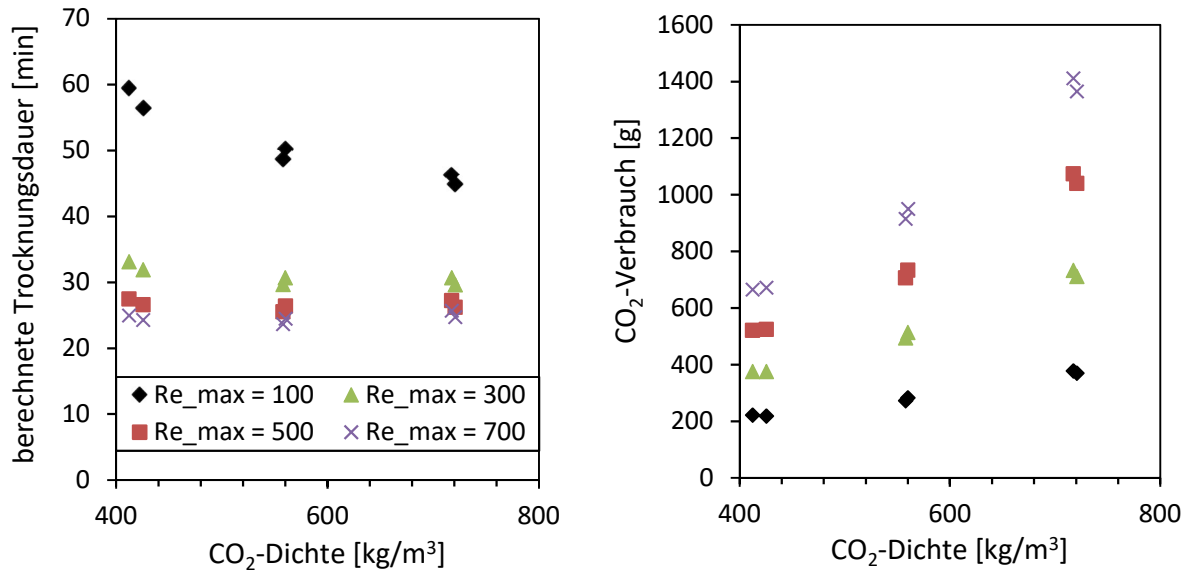


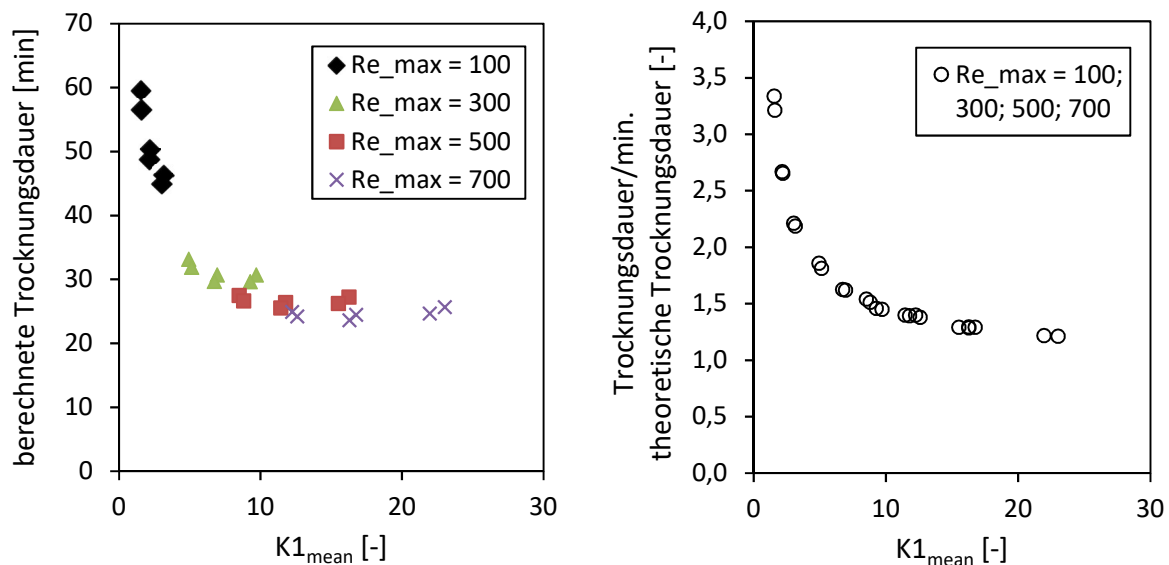
Abb. 6.47: Berechnete Trocknungsdauer (linke Seite) und CO<sub>2</sub>-Verbrauch (rechte Seite) als Funktion der CO<sub>2</sub>-Dichte, bei unterschiedlichen maximalen Reynolds-Zahlen (gezeigt mit unterschiedlichen Symbolen), CO<sub>2</sub>-Dichten und Druck-Temperatur-Kombinationen aus Tab. 6.5. Trocknungsbedingungen:  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{EtOH,gel}^{start}=1$ ,  $x_{EtOH,gel}^{end}(T=315\text{ K})=0,008515$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m,  $x_{EtOH,fluid}^{start}=0,05$ . Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Um das Stofftransportverhalten des Trocknungsprozesses in Form einer dimensionslosen Kennzahl zu beschreiben, wurde die folgende dimensionslose Kennzahl  $K1_{mean}$  definiert (6.3), die den Stofftransport im Bulkfluid ins Verhältnis zum Stofftransport innerhalb des Gels setzt.

$$\begin{aligned}
 K1_{mean} &= \frac{\text{Konvektiver Stofftransport im Bulkfluid}}{\text{Diffusiver Stofftransport in Gelkugel}} \cdot \frac{R}{L} \\
 &= \sum_{k=1}^{k_{end}} \sum_{s=1}^s \frac{\tau_g}{\varepsilon_g \cdot D_{EtOH,CO_2,g,mean}(P,T,k,s)} \cdot \frac{R^2}{L} \cdot U(P,T,k,s)
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

$K1_{mean}$  ist definiert als der Mittelwert aller  $K1$ -Zahlen, die für jedes Zeitintervall  $k$  und jedes Ortsintervall entlang des Festbetts  $s$  berechnet wurden. In dieser Definition sind die charakteristischen Größen der Kugelradius  $R$  und die Länge des Festbetts  $L$ , während  $U$  die Leerrohrgeschwindigkeit bezeichnet. Der Koeffizient  $D_{EtOH,CO_2,g,mean}$  repräsentiert den Mittelwert des Mischungs-Diffusionskoeffizienten innerhalb des Gelkörpers in einem bestimmten Zeitintervall  $k$  und Festbettintervall  $s$ . Die Größen  $U$  und  $D_{EtOH,CO_2,g,mean}$  sind beide druck- und temperaturabhängig. Die auf Grund der Porenstruktur verlangsamte Diffusion wird durch Berücksichtigung der Geltortuosität  $\tau_g$  und der Gelporosität  $\varepsilon_g$  berücksichtigt.

Abb. 6.48 zeigt den Einfluss der Kennzahl  $K1_{mean}$  auf die berechnete Trocknungsdauer einer Partikelschüttung im Festbett (linke Seite) und auf dieselbe Trocknungsdauer geteilt durch die zugehörige minimale theoretische Trocknungsdauer einer Einzelkugel (rechte Seite).



**Abb. 6.48: Berechnete Trocknungsdauer (linke Seite) und berechnete Trocknungsdauer relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer (rechte Seite) als Funktion von  $K1_{mean}$  für unterschiedliche maximale Reynolds-Zahlen,  $CO_2$ -Dichten und Druck-Temperatur-Kombinationen aus Tab. 6.5. Trocknungsbedingungen:  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{EtOH,gel}^{start}=1$ ,  $x_{EtOH,gel}^{end}(T=315\text{ K})=0,008515$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m,  $x_{EtOH,fluid}^{start}=0,05$ . Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Die zweite Größe, die relative Trocknungsdauer, zeigt in welchem Ausmaß die Trocknung einer Kugelschüttung im Festbett verlangsamt wird im Vergleich zur idealen Trocknung einer Einzelkugel gleicher Größe bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und Trocknungsendpunkt. Somit zeigt dieses Diagramm, in welchem Ausmaß eine Zunahme der Durchflussrate (bezogen auf die Diffusion innerhalb der Gelpartikel) eine Minimierung der relativen Trocknungsdauer erlaubt. In Abb. 6.48 wird auf den ersten Blick im rechten und im linken Diagramm im Wesentlichen das gleiche Ergebnis, nämlich den Übergang zwischen zwei Stofftransportlimitierungen, gezeigt. Im rechten Diagramm der Abb. 6.48 liegen jedoch alle Trocknungs-Kombinationen aus Tab. 6.5, ausgedrückt entsprechend ihrer  $Re_{max}$ -Zahl, auf einer Linie unabhängig von der zugehörigen Kombination aus Druck, Temperatur, Dichte und Strömungsbedingung ( $Re_{max}$ -Zahlen). **Dies bedeutet, dass die relative Trocknungsdauer aus einer solchen „Masterkurve“ für jede Kombination aus möglichen Trocknungsbedingungen abgeschätzt werden kann.**

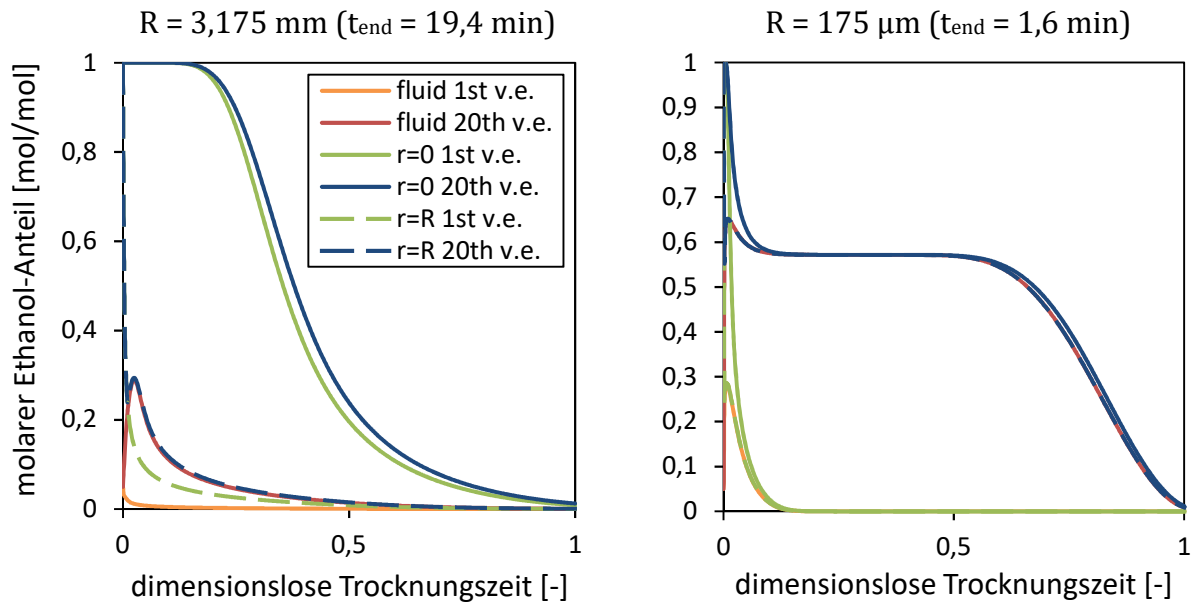
### ***Einfluss der Partikelgröße***

Der Einfluss der Partikelgröße auf die finale Trocknungsdauer von Einzelpartikeln wurde in Abschnitt 6.3.2 diskutiert. In diesem Unterkapitel wird der Einfluss der Partikelgröße auf die Trocknung einer Kugelschüttung im Festbett analysiert. Hierfür wurden zwei Partikelgrößen ( $R = 3,175 \text{ mm}$  und  $R = 175 \text{ }\mu\text{m}$ ) betrachtet und die Systembedingungen sowie der Massenstrom konstant gehalten. Für die Mikrogelpartikel im Festbett wurde dabei eine kürzere Gesamttrocknungsdauer berechnet als für die millimetergroßen Partikel (1,6 min vs. 19,4 min; Trocknungsbedingungen aus Abb. 6.49). Diesen Zusammenhang konnten auch ŞAHİN ET AL. experimentell nachweisen. Sie bestimmten für kleinere Alginat-Alkogelpartikel eine schnellere Trocknung im Festbett [106].

In Abb. 6.49 wird für beide Partikelgrößen bei konstanten Systembedingungen und konstantem Massenstrom die Variation des molaren Anteils von Ethanol an verschiedenen Positionen im Festbett dargestellt: am oberen Ende (erstes Volumenelement, 1<sup>st</sup> v.e.) und am unteren Ende (20. Volumenelement, 20<sup>th</sup> v.e.) des Festbetts sowie innerhalb dieser Festbett-Volumenelemente jeweils im Bulkfluid, in der Mitte der Gelkugel ( $r = 0$ ) und an der Geloberfläche ( $r = R$ ). Die molare Ethanol-Anteil wird dabei für beide Partikeldurchmesser (3,175 mm und 175  $\mu\text{m}$ ) als Funktion der dimensionslosen Trocknungszeit (Zeit geteilt durch finale Trocknungsdauer) gezeigt.

Für die millimetergroßen Partikel (Abb. 6.49, linke Seite) ist der Unterschied der Ethanol-Molanteile zwischen Partikelmitte und Partikeloberfläche sowohl für das erste als auch für das letzte Festbett-Volumenelement groß. Dies bedeutet, dass der innere Stofftransport im Gelkörper relativ langsam ist im Verhältnis zum konvektiven Stofftransport im Bulkfluid.

Für die mikrometergroßen Partikel (Abb. 6.49, rechte Seite) ist hingegen der Unterschied der Molanteile zwischen dem Bulkfluid am oberen Ende und am unteren Ende des Festbetts groß und der Unterschied zwischen Partikelmitte und Partikeloberfläche an diesen beiden Orten klein. Dies ist auf einen verhältnismäßig langsamen konvektiven Stofftransport im Bulkfluid im Verhältnis zum inneren Stofftransport im Gelkörper zurückzuführen.

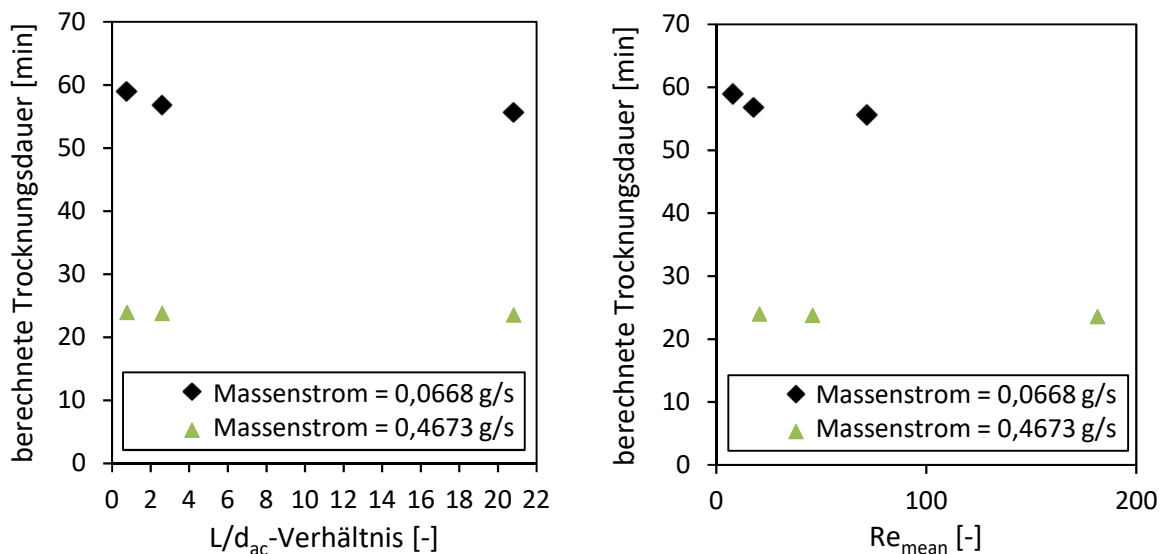


**Abb. 6.49:** Berechnete Variation des molaren Anteils von Ethanol als Funktion der dimensionslosen Trocknungszeit im obersten (1<sup>st</sup> volume element, v.e.) und untersten Volumenelement (20<sup>th</sup> v.e.) des Festbetts. Drei Positionen werden gezeigt: im Bulkfluid, an der Geloberfläche ( $r=R$ ) und in der Gelmitte ( $r=0$ ) für Gelradien von  $R=3,175$  mm und  $R=175$   $\mu\text{m}$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}}(T=321\text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{\text{ac}}=5 \cdot 10^{-5}$   $\text{m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{\text{ac}}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m,  $x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}}=0,05$ , Massenstrom  $=0,4845$  g/s. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Somit verschiebt eine Reduzierung der Partikelgröße bei konstanten Systembedingungen und einem konstanten Massenstrom die Stofftransport-Limitierung deutlich vom diffusionslimitierten Bereich für millimetergroße Partikel (Abb. 6.49, linke Seite) in den konvektionslimitierten Bereich für mikrometergroße Partikel (Abb. 6.49, rechte Seite). Der Grund hierfür ist die kürzer werdende Diffusionslänge im Gelkörper und somit kürzer werdende Diffusionsdauer im Gel mit sinkendem Partikelradius. Zur schnelleren Trocknung der Mikrogelpartikel sollten die Strömungsbedingungen somit so angepasst werden, dass die Stofftransportlimitierung vom Bulkfluid zum diffusiven Transport im Gel verschoben wird, um Trocknungszeiten nahe der minimalen theoretischen Trocknungsdauer einer Einzelkugel zu erzielen. Dies kann zum Beispiel durch eine entsprechende Erhöhung der Durchflussrate des Massenstroms realisiert werden ( $\sim 20$  mal höher), da hierdurch dieselbe  $Re_{\text{max}}$ -Zahl erzielt wird wie für die millimetergroßen Partikel aus Abb. 6.49, linke Seite.

### Einfluss der Autoklav-Größe

Die Dimensionen des Festbetts sind definiert durch den inneren Durchmesser  $d_{ac}$  und der Höhe bzw. Länge  $L$  des zylindrischen Autoklavs. Um den Einfluss der Autoklav-Dimensionen auf die Trocknungskinetik der Kugelschüttung im Festbett zu untersuchen, wurde das Volumen des Festbetts bei Variation des  $L/d_{ac}$ -Verhältnisses konstant gehalten. Bei konstant gehaltenem Massenstrom wurde beobachtet, dass die Gesamttrocknungskinetik trotz ansteigender zu durchströmender Länge  $L$  geringfügig schneller ist bei einem  $L/d_{ac}$ -Verhältnis größer zwei (Abb. 6.50, linke Seite) im Vergleich zu  $L/d_{ac} = 0,8$  auf Grund der steigenden Reynolds-Zahl (Abb. 6.50, rechte Seite) und des somit verbesserten Stofftransportes im Bulkfluid. Somit wird ein  $L/d_{ac}$ -Verhältnis von  $\sim 2,6$  bei gegebenem Massenstrom (zum Beispiel vorgegeben durch die Kompressor- oder Pumpengröße) empfohlen, wenn der Trocknungsprozess durch den Stofftransport im Bulkfluid limitiert ist, um eine schnelle Trocknung innerhalb des Festbetts zu erzielen. Insgesamt ist der Einfluss des  $L/d_{ac}$ -Verhältnisses bei konstantem Autoklav-Volumen und Massenstrom auf die Trocknung der Gelpartikel im Festbett als gering anzusehen.



**Abb. 6.50:** Berechnete Trocknungsdauer als Funktion des  $L/d_{ac}$ -Verhältnis (linke Seite) und als Funktion der mittleren Reynolds-Zahl (rechte Seite) bei zwei unterschiedlichen Massenströmen. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{EtOH,gel}^{start}=1$ ,  $x_{EtOH,gel}^{end}(T=321\text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>,  $x_{EtOH,fluid}^{start}=0,05$ . Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Bei konstant gehaltener maximaler Reynoldszahl führt ein kleineres  $L/d_{ac}$ -Verhältnis zu einer kürzeren Gesamttrocknungsdauer (Abb. 6.51, schwarze Symbole) auf Grund der kürzeren Strömungslänge  $L$  vom Eingang zum Ausgang. Dieser Effekt ist besonders stark,

wenn die Trocknung durch den Stofftransport im Bulkfluid limitiert ist ( $Re_{max} = 100$ ). Der Massenstrom muss angepasst werden, um die Reynoldszahl konstant zu halten. Somit wird mehr  $CO_2$  benötigt für die Trocknung in einem kürzeren und breiteren Autoklav im Vergleich zu einem langen, schmalen Autoklav (Abb. 6.51, graue Symbole).

Abb. 6.51 zeigt, dass im Fall der Stofftransportlimitierung im Bulkfluid ( $Re_{max} = 100$ ) ein kleineres  $L/d_{ac}$ -Verhältnis die Trocknungsdauer bei einem gleichzeitig geringen Anstieg des  $CO_2$ -Verbrauchs deutlich verkürzt.

Bei einer Diffusionslimitierung im Porennetzwerk ( $Re_{max} = 700$ ) führt ein kleineres  $L/d_{ac}$ -Verhältnis nur zu einer geringen Senkung der Trocknungsdauer bei einem gleichzeitig hohen Anstieg des  $CO_2$ -Verbrauchs (Abb. 6.51).

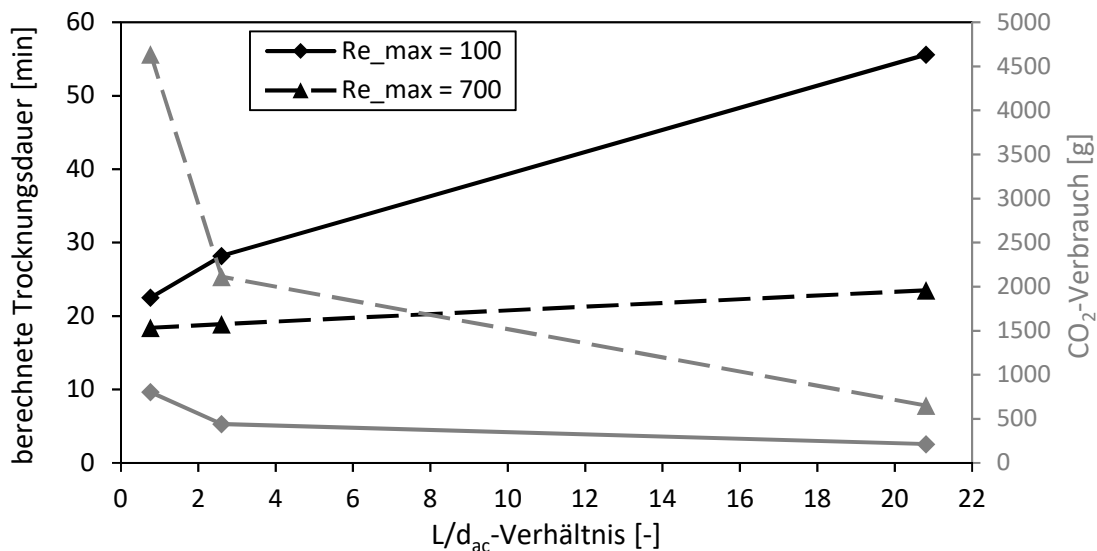


Abb. 6.51: Einfluss des  $L/d_{ac}$ -Verhältnisses auf die berechnete Trocknungsdauer (schwarze Symbole) und auf den  $CO_2$ -Verbrauch (graue Symbole) bei zwei maximalen Reynoldszahlen. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\epsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{EtOH,gel}^{start}=1$ ,  $x_{EtOH,gel}^{end}(T=321\text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>,  $x_{EtOH,fluid}^{start}=0,05$ .

### Dimensionslose Zahl $K1_{mean}$

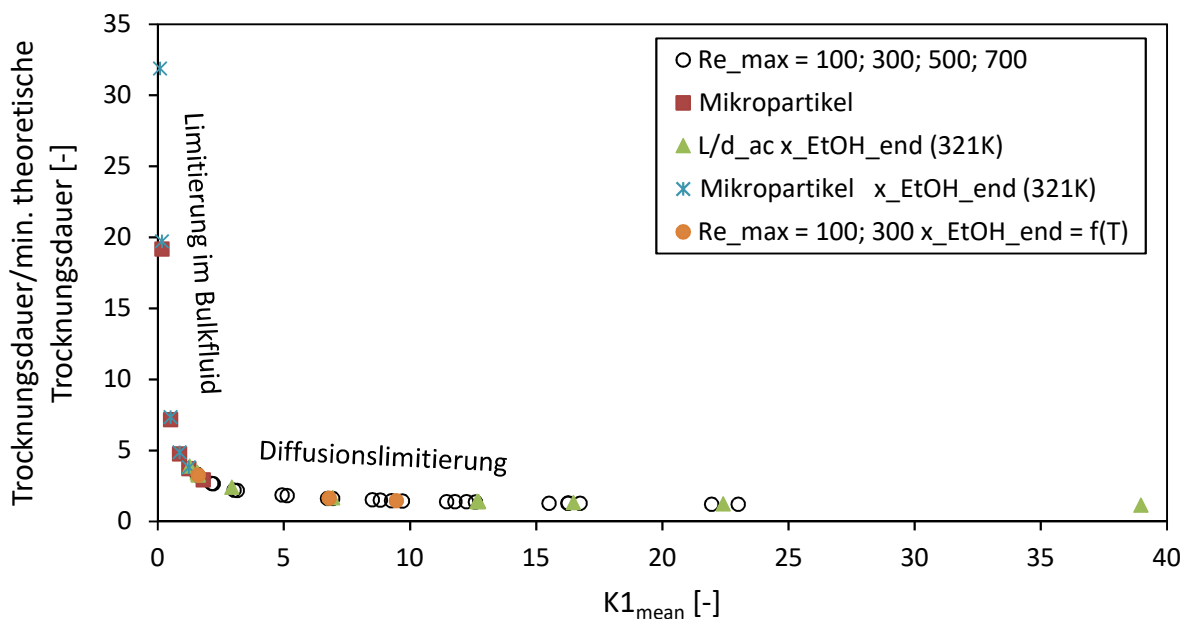
Alle Ergebnisse der vorangegangenen Teilkapitel aus Abschnitt 6.3.3 sind zusammengefasst in Abb. 6.52 unter zu Zuhilfenahme der eingeführten dimensionslosen Kennzahl  $K1_{mean}$  (6.3):

$$\begin{aligned}
 K1_{mean} &= \frac{\text{Konvektiver Stofftransport im Bulkfluid}}{\text{Diffusiver Stofftransport in Gelkugel}} \cdot \frac{R}{L} \\
 &= \sum_{k=1}^{k_{end}} \sum_{s=1}^S \frac{\tau_g}{\epsilon_g \cdot D_{EtOH,CO_2,g,mean}(P, T, k, s)} \cdot \frac{R^2}{L} \cdot U(P, T, k, s)
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Alle Ergebnisse liegen auf der universellen „Masterkurve“. Somit werden die folgenden Trocknungsvariablen/-parameter durch die Masterkurve berücksichtigt:

- Radius der Gelkugeln,
- Porosität und Tortuosität der Gelstruktur,
- $L/d_{ac}$ -Verhältnis des Festbetts bzw. der inneren Dimensionen des Autoklavs,
- Festbettvolumen bzw. Innenvolumen des Autoklavs,
- Porosität des Festbetts,
- Maximale Reynoldszahl,
- $\text{CO}_2$ -Dichte,
- Druck-Temperatur-Kombination,
- $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{end}} = f(T)$ .

Der Übergang vom Bereich des limitierten Stofftransports im Bulkfluid zum Bereich der Diffusionslimitierung innerhalb des Gelkörpers findet bei  $K1_{\text{mean}} = 2 - 5$  statt.



**Abb. 6.52: Berechnete Trocknungsdauer relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer als Funktion von  $K1_{\text{mean}}$  ( $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}} = 1, x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}} = 0,05$ ). Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Der  $\text{CO}_2$ -Verbrauch pro Gramm extrahierten Ethanolts ist für alle untersuchten Fälle in Abb. 6.53 zusammengefasst. Der  $\text{CO}_2$ -Verbrauch pro Gramm extrahierten Ethanolts steigt nahezu linear mit steigender dimensionsloser Kennzahl  $K1_{\text{mean}}$ .

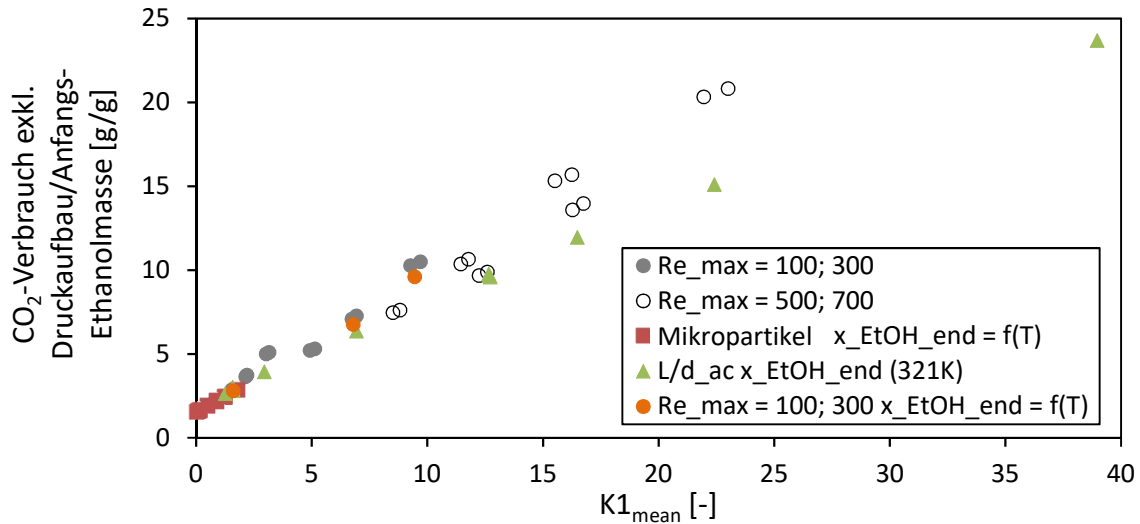


Abb. 6.53: Berechneter  $\text{CO}_2$ -Verbrauch ohne anfänglichen Druckaufbau des Autoklavs relativ zur Anfangsmasse von Ethanol im Gel und Bulkfluid als Funktion von  $K1_{\text{mean}}$  ( $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ ,  $x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}}=0,05$ ). Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

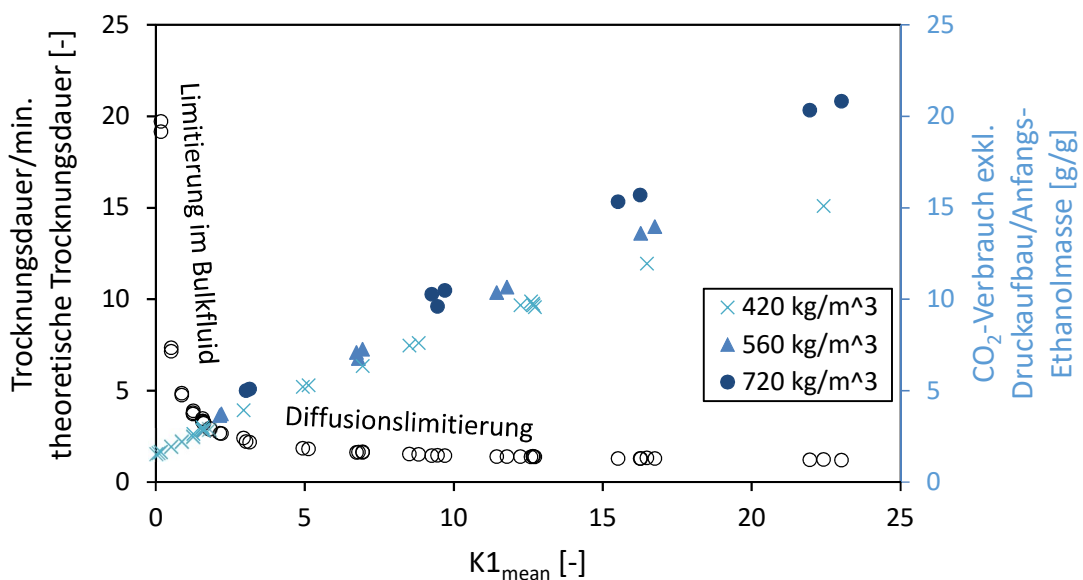


Abb. 6.54: Berechnete Trocknungsdauer relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer und berechneter  $\text{CO}_2$ -Verbrauch ohne anfänglichen Druckaufbau des Autoklavs mit  $\text{CO}_2$  relativ zur Anfangsmasse von Ethanol im Gel und im Bulkfluid als Funktion von  $K1_{\text{mean}}$  ( $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ ,  $x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}}=0,05$ ). Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Das Übereinanderlegen der interessanten Bereiche von Abb. 6.52 und Abb. 6.53 führt zu Abb. 6.54. Diese Abbildung erlaubt eine rationale Auswahl des Autoklavs, des Drucks, der Temperatur sowie des Massenstroms für einen schnellen überkritischen Trocknungsprozess mit geringem  $\text{CO}_2$ -Verbrauch einer Kugelschüttung im Festbett bei gegebener Gelgröße. Die entsprechende Vorgehensweise wird in Abschnitt 6.3.5 erläutert.

### 6.3.4 Trocknung einer Kugelschüttung: Numerische Fehleranalyse

Um die gekoppelten partiellen Differentialgleichungen des sphärischen Partikelbereichs und des axialen Autoklav-Bereichs zu lösen, wurde die einfache explizite finite Differenzenmethode in Kugelkoordinaten für den Partikelbereich sowie in kartesischen Koordinaten für den Autoklav-Bereich verwendet. Um das numerische Lösungsverhalten des Modells zu verbessern, wurde die FDM zur Lösung des Autoklav-Bereichs ersetzt durch das von FARRELL UND LINKE entwickelte finite Volumen-, „complete flux“-Schema [263], welches auf der Methode von BOONKAMP UND ANTHONISSEN [264] basiert. Die Untersuchung der numerischen Genauigkeit und Effizienz der FDM und FVM zur Lösung des Trocknungsmodells einer Kugelschüttung [267] wird im Anhang 13.5 detailliert dargestellt.

### 6.3.5 Trocknungsprofile einer Kugelschüttung: Vergleich zwischen Modellierung und Experiment

Um das in den vorangegangenen Abschnitten analysierte Festbettmodell zu validieren, wurden die berechneten Vorhersagen mit experimentellen Trocknungskinetiken von Silica-Gelkugeln im Festbett verglichen (Abb. 6.55).

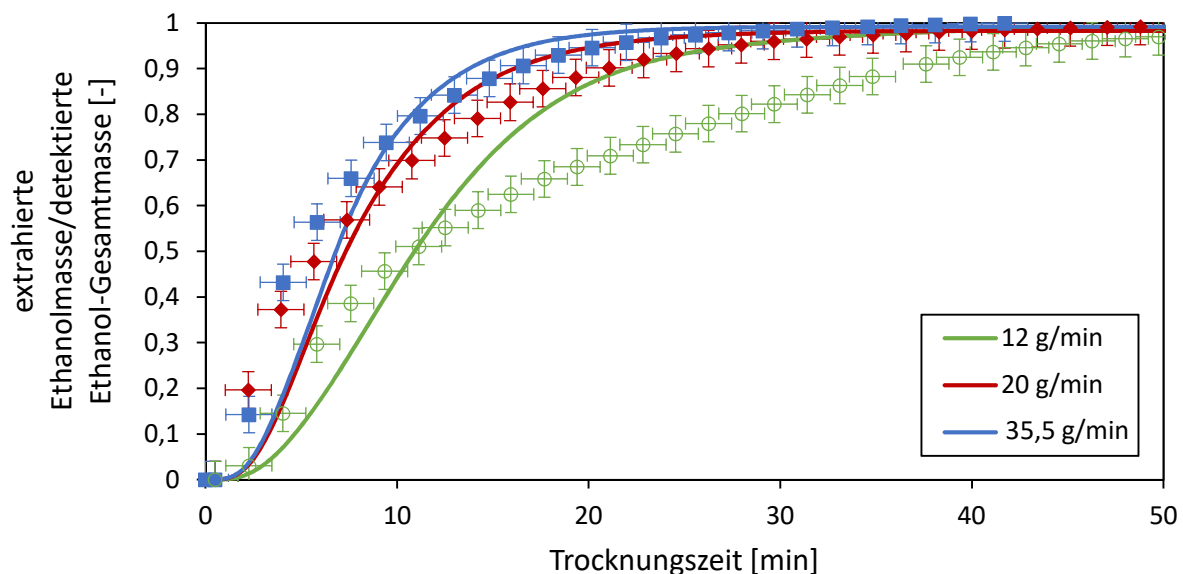


Abb. 6.55: Vergleich zwischen berechneten (Linien) und experimentellen (Punkten) Trocknungsprofilen sphärischer Silica-Gelpartikel im Festbett bei verschiedenen Massenströmen. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,90$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ , Festbettporosität  $\psi=0,6$ , Festbettvolumen  $V_{\text{ac}}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{\text{ac}}=1,7 \cdot 10^{-2}$  m,  $x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}}=0,05$ ,  $\text{wt}_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{end}} < 0,00145$ . Die mittlere Abweichung zwischen der experimentell detektierten Gesamtmasse des extrahierten Ethanol zur Ausgangsmasse von Ethanol betrug weniger als 6,6 Gew.-%. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Die experimentellen Prozesskinetiken zeigen ebenso wie die Modellergebnisse eine Abhängigkeit vom Massenstrom auf. Dass ein geringerer Massenstrom zu längeren Trocknungszeiten führt, wurde zusätzlich durch die Untersuchungen von ŞAHİN ET AL. bestätigt [106]. Außerdem wurde bei den Experimenten der Übergang des limitierenden Schritts zwischen Diffusion im Gel und Stofftransport im Bulkfluid beobachtet: die Trocknung mit einem Ausgangsmassenstrom von 12 g/min (entspricht  $K1_{mean} \approx 5$ ) war wesentlich länger als bei 20 und 35,5 g/min ( $9 < K1_{mean} < 16$ ), was in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus Kapitel 6.3.3 ist. Auch wenn das präsentierte prädiktive Stofftransportmodell die wesentlichen Eigenschaften des Trocknungsprozesses abbilden kann, wird das Trocknungsprofil in der Anfangsphase systematisch unterschätzt und im späteren Trocknungsverlauf systematisch überschätzt. Diese Abweichungen sind kleiner für die diffusionslimitierte Trocknung (große Massenströme).

Durch eine weitergehende Optimierung der GC-Messmethodik durch Alberto Bueno Morales und die erfolgreiche hitzeinduzierte Gelbildung von WPI-Gelkugeln im Millimeterbereich mit Hilfe der Tropfen-Gelbildung [28,31–34] durch Tim Kucynski (beides Mitarbeiter am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der TUHH) konnte auch die Trocknungskinetik der WPI-Gelkugeln im Festbett von Tim Kucynski vermessen werden. In Abb. 6.56 sind die Trocknungskinetiken unterschiedlicher Massenströme im Vergleich mit den entsprechenden Simulationsergebnissen der WPI-Gelkugeln im Festbett dargestellt. Grundsätzlich beschreibt das prädiktive Modell die Trocknungsergebnisse gut. Der Wechsel der Stofftransportlimitierung von diffusionslimitiert bei den höheren Massenströmen 18 g/min ( $K1_{mean} \approx 5,4$ ) und 25 g/min ( $K1_{mean} \approx 7,8$ ) auf die Stofftransportlimitierung im Bulkfluid bei 12 g/min ( $K1_{mean} \approx 3,6$ ) lässt sich auf Grund der deutlich längeren Trocknungsdauer gut erkennen. Auch die aus der Simulation ermittelten  $K1_{mean}$ -Werte bestätigen die Theorie aus Kapitel 6.3.3, dass der Übergangsbereich für die Stofftransportlimitierung bei  $2 < K1_{mean} < 5$  liegt. Allerdings wird wie bei der Trocknung der Silica-Gelkugeln der Beginn der Trocknung der WPI-Gelkugeln nicht präzise beschrieben. Die messtechnische Schwierigkeit zu Beginn der Trocknung bestand darin, dass der Druckaufbau sehr schnell erfolgen sollte, um den Effekt des „Solvent-Spillage“ im Modell zunächst ausklammern zu können. Außerdem würde ein kürzeres ideales Verweilzeitverhalten des extrahierten Ethanol im Messsystem den Vergleich zwischen Experiment und Modell vereinfachen bzw. verbessern. Die Abweichungen zwischen Modell und Experiment können durch die vereinfachte Beschreibung der hydrodynamischen Situation im

Festbett erklärt werden. Zukünftig sollte der modelltechnische Fokus auf eine genauere Beschreibung des Stofftransports im Bulkfluid gelegt werden, zum Beispiel durch Verwendung der Impulsbilanzen im prädiktiven Stofftransportmodell.

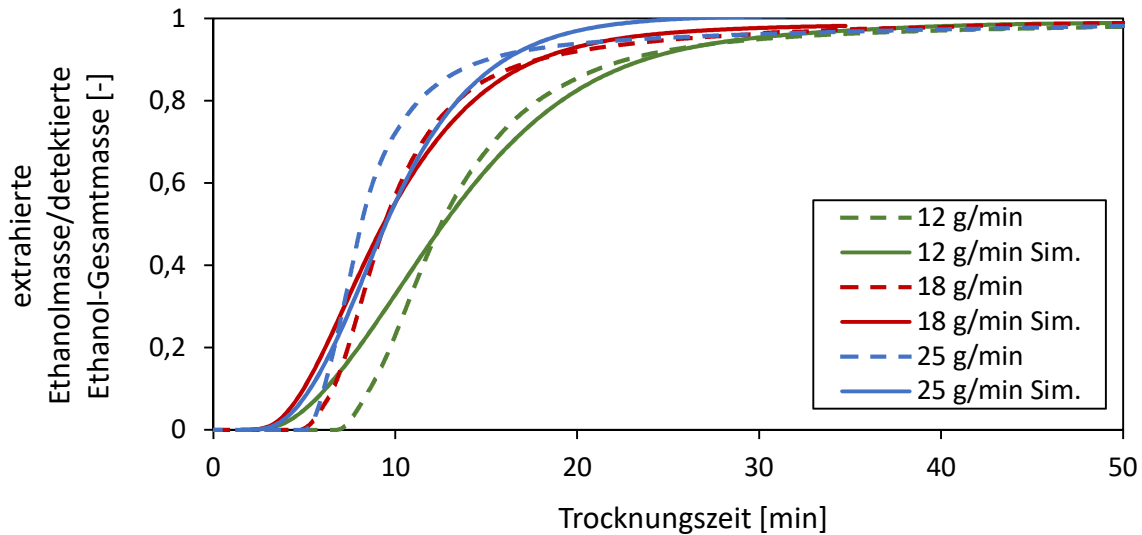


Abb. 6.56: Vergleich zwischen berechneten (durchgezogene Linien) und experimentellen (gestrichelte Linien) Trocknungsprofilen sphärischer WPI-Gelpartikel im Festbett bei verschiedenen Massenströmen. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=2,598$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,85$ , Geltortuosität  $\tau_g=4$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ , Festbettporosität  $\psi=0,467$ , Festbettvolumen  $V_{\text{ac}}=1,7426 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{\text{ac}}=2,5 \cdot 10^{-2}$  m,  $x_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{start}}=0,05$ ,  $wt_{\text{EtOH,fluid}}^{\text{end}} < 0,0018$ . Die mittlere Abweichung zwischen der experimentell detektierten Gesamtmasse des extrahierten Ethanols zur Ausgangsmasse von Ethanol betrug weniger als 3,3 Gew.-%.

Um den Effekt der Fluidichte zu untersuchen und um experimentell den Übergang des limitierenden Schritts zwischen Diffusion im Gel und Konvektion im Fluid zu zeigen, wurde eine weitere Serie zusätzlicher Trocknungsexperimente von Silica-Gelkugeln im Festbett bei zwei verschiedenen Reynoldszahlen ( $Re_{\text{max}} = 300$  und  $500$ ) und variierender CO<sub>2</sub>-Dichte durchgeführt (Abb. 6.57). Die CO<sub>2</sub>-Dichte hat nahezu keinen Einfluss auf die Trocknungskinetik im Fall der Diffusionslimitierung im Gel ( $Re_{\text{max}} = 500$ ,  $8 < K1_{\text{mean}} < 16$ , linke Seite in Abb. 6.57), obwohl der Massenstrom um den Faktor zwei variiert wird (von 20 zu 39 g/min). Im Gegensatz dazu konnte ein klarer Effekt der Dichte bei  $Re_{\text{max}} = 300$  beobachtet werden: das schnell ansteigende Trocknungsprofil bei hoher CO<sub>2</sub>-Dichte (720 kg/m<sup>3</sup>, entspricht 23,4 g/min) ist diffusionslimitiert ( $K1_{\text{mean}} \approx 9$ ) und liegt oberhalb des langsam ansteigenden Profils für 420 kg/m<sup>3</sup> (entspricht 12 g/min), welches bereits durch den Stofftransport im Bulkfluid limitiert wird ( $K1_{\text{mean}} \approx 5$ ). Diese Beobachtungen stimmen überein mit der Analyse des theoretischen Modells (Abb. 6.47 und Kapitel 6.3.3).

Somit wird davon ausgegangen, dass das entwickelte Modell alle essentiellen und physikalisch relevanten Elemente für die prädiktive Modellierung der überkritischen Trocknung enthält.

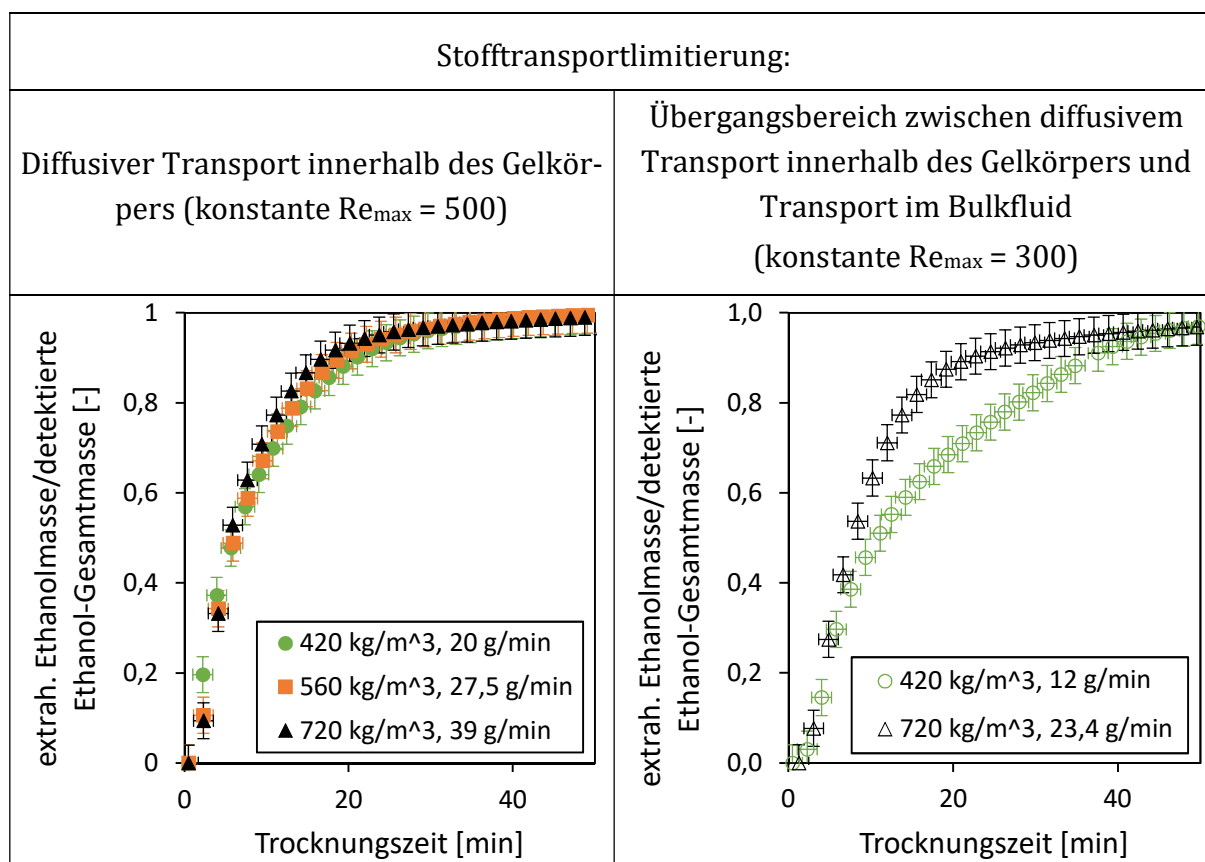


Abb. 6.57: Experimentelle Trocknungsprofile sphärischer Silica-Gelpartikel im Festbett bei zwei maximalen Reynoldszahlen und verschiedenen  $CO_2$ -Dichten (Druck-Temperatur-Kombinationen entsprechend Tab. 6.5). Trocknungsbedingungen:  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\epsilon_g=0,90$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{EtOH,gel}^{start}=1$ , Festbettporosität  $\psi=0,6$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=1,7 \cdot 10^{-2}$  m,  $x_{EtOH,fluid}^{start}=0,05$ ,  $w_{EtOH,fluid}^{end}<0,00145$ . Die mittlere Abweichung zwischen der experimentell detektierten Gesamtmasse des extrahierten Ethanols zur Ausgangsmasse von Ethanol betrug weniger als 10,0 Gew.-%. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

### 6.3.6 Trocknung der Proteinaerogele als Mikrogepartikel im Festbett

Die Trocknung von Proteinaerogelen in Form von Gelpartikeln im Mikrometerbereich wurde ebenfalls im Festbett durchgeführt. Jedoch konnten auf Grund von Ethanol ausfällungen im Messsystem hierbei keine plausiblen Trocknungskinetiken aufgenommen werden. Aus diesem Grund konnte für die Trocknung der Mikrogepartikel im Festbett kein Vergleich zwischen Experiment und Modell durchgeführt werden. Trotzdem konnten die nachfolgenden Erkenntnisse aus den experimentellen Trocknungen gewonnen werden.

Die Durchströmung des Festbetts von oben nach unten führte auf Grund der geringeren Partikelgröße im Mikrometerbereich und dem damit einhergehenden höheren Druckverlust im Vergleich zur Trocknung von Gelpartikeln im Millimeterbereich (Kapitel 6.3.5) zur Agglomeration der Partikel (Kuchenbildung, Abb. 6.58). Die gebildeten Agglomerate aus WPI I-, EWP- und NaCas-Aerogel-Mikropartikeln waren jedoch sehr instabil. Die im Festbett getrockneten Einzelpartikel wiesen keine oder nur minimale Verformungen der äußeren Oberfläche auf (Abb. 6.59).



Abb. 6.58: Festbett aus WPI I-Aerogel-Mikropartikeln nach der überkritischen  $\text{CO}_2$ -Trocknung.

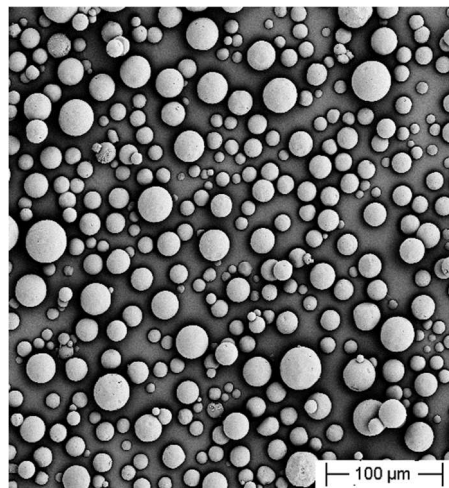


Abb. 6.59: WPI I-Aerogel-Mikropartikel nach der überkritischen  $\text{CO}_2$ -Trocknung.

Zur genaueren Untersuchung eines möglichen Zusammenhangs zwischen den Trocknungsbedingungen und Aerogel-Eigenschaften wurden 22 Trocknungen von WPI I-Gel-Mikropartikeln im Festbett bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen ( $P = 9\text{--}17$  MPa,  $T = 315\text{--}326$  K, Ausgangsmassenstrom =  $0,076\text{--}0,669$  g/s) durchgeführt. Innerhalb des untersuchten  $P$ -,  $T$ - und Massenstrom-Bereichs konnte kein signifikanter Einfluss der Trocknungsbedingungen auf die Aerogelpartikel-Eigenschaften festgestellt werden. Die Eigenschaften sind in Tab. 6.6 zusammengefasst.

Zusätzlich wurde mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen der Restethanolgehalt in den WPI I-Aerogelpartikeln abgeschätzt. Demnach befinden sich  $3,44 \pm 0,13$  Gew.-% Ethanol im getrockneten WPI I-Aerogel. Auch deutlich längere Trocknungen bis zu sieben Stunden konnten diesen Wert nicht weiter senken oder die BET-Oberfläche weiter erhöhen. Allerdings konnte gezeigt werden, dass eine Lagerung im Exsikkator nach der überkritischen Trocknung den Restethanolgehalt senkt. Diese Möglichkeit der Nachtrocknung ist für eine industrielle Umsetzung von großem Vorteil, da diese bei Umgebungsdruck stattfindet und somit kostengünstig ist.

**Tab. 6.6: Gemittelte Eigenschaften der getrockneten WPI I-Aerogel-Mikropartikel. Werte aus 22 Trocknungen bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen: P=9-17 MPa, T=315-326 K, Massenstrom=0,076-0,669 g/s.**

Eigenschaft	Einheit	WPI I
BET-Oberfläche	m <sup>2</sup> /g	370 ± 25
Porenvolumen (BJH)	cm <sup>3</sup> /g	2,12 ± 0,13
Mittlerer Porendurchmesser	nm	17,4 ± 0,1
Partikelporosität	-	0,66 ± 0,03
Mittlere Partikelgröße	µm	34,5 ± 1,3
Schüttdichte	kg/m <sup>3</sup>	140 ± 5
Festbettporosität	-	0,24 ± 0,03

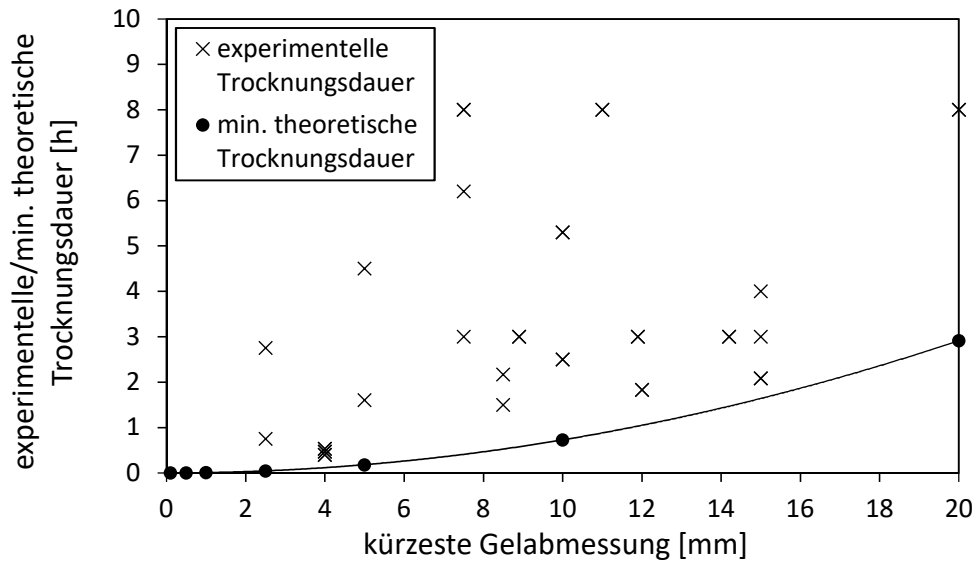
### 6.3.7 Trocknungsanleitung/-empfehlungen

In diesem Teilkapitel werden zwei Trocknungsanleitungen präsentiert, die dem Anwender helfen sollen je nach gewählter Gelgröße die optimalen Trocknungsparameter auszuwählen, um eine schnelle Trocknung bei geringem CO<sub>2</sub>-Verbrauch durchzuführen. Die entwickelten Trocknungsempfehlungen basieren auf den gewonnenen Erkenntnissen aus den vorangegangenen Teilkapiteln.

Zunächst werden jedoch die experimentellen überkritischen Trocknungszeiten verschiedener Aerogele aus der Literatur analysiert, um die Möglichkeiten zur Optimierung aufzuzeigen. Eine Zusammenstellung der zwischen 1994 und 2018 veröffentlichten experimentellen Trocknungszeiten als Funktion der kürzesten Gelabmessung ist in Abb. 6.60 dargestellt. Es wurden nur Studien verwendet, in denen die überkritischen Trocknungsbedingungen kontrolliert, die Geldimensionen veröffentlicht und das Trocknungsende detektiert wurde. Obwohl es eine deutliche Streuung der experimentellen Trocknungszeiten gibt, liegt der Mittelwert im Bereich von 3 bis 3,5 h. Das zeigt, dass der überkritische Trocknungsprozess zumindest für Gele bis zu einer Dicke von 15 mm ein schneller Prozess ist. Die durchgezogene Linie in Abb. 6.60 repräsentiert die berechnete minimale theoretische Trocknungsdauer  $t_{min}$  bei unendlichem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  (Kapitel 6.3.2). Somit kann diese Linie als minimale theoretische Trocknungsdauer interpretiert werden, bei der kein Stofftransportwiderstand in der fluiden Phase vorherrscht. Der Vergleich weist darauf hin, dass eine Beschleunigung des Stofftransports in der fluiden

Phase die Trocknungsdauer verkürzen könnte. Solch eine Beschleunigung kann durch ein geschicktes Design der Geometrie des Autoklavs und der Strömung erzielt werden.

Aus theoretischer Sicht können die in den Kapiteln 6.3.2 und 6.3.3 präsentierten dimensionslosen Kennzahlen ( $Biot_m$ - und  $K1_{mean}$ -Zahl) für Trocknungsempfehlungen verwendet werden, um optimale Prozessbedingungen in Abhängigkeit der Gelgröße zu wählen. Hierbei ist das Ziel, eine optimale Kombination aus kurzer Trocknungsdauer und geringem  $CO_2$ -Verbrauch zu bestimmen.



**Abb. 6.60:** Experimentelle Trocknungszeiten in Abhängigkeit ihrer kürzesten Gelabmessung (Daten aus [17][17–20,22,103–105,107,109,265]) im Vergleich zur abgeschätzten minimalen theoretischen Trocknungsdauer (berechnet für einen Gelkörper in Kugelform bei  $P=17$  MPa und  $T=313$  K (entspricht dem kleinsten  $K_{eff}$  aus Tab. 6.3) und einem Porositäts- zu Tortuositäts-Verhältnis ( $\epsilon_g/\tau_g$ ) von 0,3).

Im Fall einer geringen Ethanol- bzw. einer hohen  $CO_2$ -Konzentration im Bulkfluid kann die  $Biot_m$ -Zahl zur Optimierung verwendet werden. Diese Voraussetzung ist für monolithische Gele bei einer Trocknung ohne Zugabe von Exzess-Ethanol mit  $CO_2$ -Druckaufbau gegeben. Auf Grund der  $CO_2$ -reichen Bulkphase liegt dann ein hoher Ethanol-Konzentrationsgradient zwischen Geloberfläche und Bulkfluid während der überkritischen Trocknung an. Außerdem ist die Gesamttrocknungskinetik hier nicht limitiert durch den Stofftransport im Bulkfluid.

**Prozessparameterauswahl für die überkritische Trocknung einer einzelnen Gelkugel bei  $CO_2$ -reicher Bulkphase und Ethanol als porenfüllendes zu extrahierendes Fluid [266]:**

1. Wähle die Größe des Gels  $R$ .
2. Messe oder schätze die Gelporosität  $\epsilon_g$  und die Geltortuosität  $\tau_g$  ab.

3. Wähle einen hohen  $K_{eff}$ -Wert in Tab. 6.3 aus und bestimme somit Druck und Temperatur der überkritischen Trocknung. Für die monolithischen Gele sollte vorzugsweise eine hohe Temperatur und ein geringer Druck wegen eines geringfügig schnelleren inneren Stofftransportes und höherer möglicher finalen Ethanol-Molanteile innerhalb des Gelkörpers ( $x_{EtOH,gel}^{end} = f(T)$ , Abb. 2.8, Kapitel 2.4) gewählt werden.
4. Bestimme die zugehörige  $CO_2$ -Dichte.
5. Berechne  $\beta$  aus Gleichung 6.4 unter Verwendung der  $Bi_{m,transition}$ -Zahl aus Tab. 6.4, um im optimalen Prozessfenster zu bleiben, in dem der innere Stofftransport so schnell wie der Stoffübergang von der Geloberfläche zum Bulkfluid ist:

$$\beta = \frac{\varepsilon_g}{\tau_g \cdot R} \cdot Bi_{m,transition}(P, T) \cdot K_{eff}(P, T) \quad 6.4$$

6. Schätze den Massenstrom ab, der benötigt wird, um das berechnete  $\beta$  zu erreichen. Verwende hierzu die  $CO_2$ -Dichte und die aus der Literatur bekannten Stofftransportkorrelationen unter Berücksichtigung der verwendeten Gel- und Autoklav-Dimensionen.

Für den Fall, dass kein monolithisches Gel, sondern kleine Gelpartikel getrocknet werden (zum Beispiel im Festbett), ist dieser Leitfaden zwar noch gültig, es wird jedoch stattdessen das folgende modifizierte Vorgehen unter Verwendung der  $K1_{mean}$ -Zahl empfohlen:

**Prozessparameterauswahl für die überkritische Trocknung einer Gelkugelschüttung in einem zylindrischen Festbett mit Ethanol als porenfüllendes zu extrahierendes Fluid [186], [266]:**

1. Wähle die Partikelgröße des Gels  $R$ .
2. Messe oder schätze die Gelporosität  $\varepsilon_g$  und die Geltortuosität  $\tau_g$  ab.
3. Wähle ein  $L/d_{ac}$ -Verhältnis von mindestens 2,6 für das Festbett bzw. den Autoklav. Die in Abb. 6.50 dargestellten berechneten Ergebnisse bilden die Basis für diese Empfehlung.
4. Bestimme die Anfangsmasse von Ethanol  $m_{EtOH,start}$  (Volumen der Gelpartikel multipliziert mit der Gelporosität  $\varepsilon_g$  und der Ethanol-Dichte und addiert mit der Exzess-Ethanol-Masse im Autoklav).
5. Schätze die ungefähre minimale theoretische Trocknungsdauer für eine Einzelkugel  $t_{min}$  aus Abb. 6.37 ab.

6. Bestimme aus Abb. 6.54 ein  $K1_{mean}$ -Wert, der einer akzeptablen Trocknungsdauer (relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer) und einem akzeptablen  $\text{CO}_2$ -Verbrauch entspricht:

Zum Beispiel können die folgenden Werte verwendet werden:

- Für Mikrogelpartikel:  $K1_{mean} = 0,5$ . Bei diesem Wert beträgt die Gesamttrocknungsdauer das Siebenfache der minimalen theoretischen Trocknungsdauer, welche sich für Mikrogelpartikel im Bereich von wenigen Sekunden befindet. Zusätzlich kann ein geringer  $\text{CO}_2$ -Verbrauch pro Gramm extrahierten Ethanol von 1,9 g/g für eine  $\text{CO}_2$ -Dichte von 420 kg/m<sup>3</sup> erzielt werden.
  - Für Gelpartikel im Bereich von Zentimetern:  $K1_{mean} = 10$ . Bei diesem Wert beträgt die Gesamttrocknungsdauer das 1,5-fache der minimalen theoretischen Trocknungsdauer, welche sich im Bereich von einigen Stunden bewegt. Es kann ein  $\text{CO}_2$ -Verbrauch pro Gramm extrahierten Ethanol von 8 g/g für eine  $\text{CO}_2$ -Dichte von 420 kg/m<sup>3</sup> erzielt werden.
7. Nach Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Verbrauchs lese die  $\text{CO}_2$ -Dichte aus Abb. 6.54 ab. Bei gewählter  $\text{CO}_2$ -Dichte sollte die Druck-Temperatur-Kombination mit der höchstmöglichen Temperatur für einen geringfügig schnelleren Stofftransport im Gel und die Toleranz eines höheren finalen Ethanol-Anteils im Gel während der Druckabsenkung gewählt werden.
8. Schätze den Ausgangsmassenstrom mit Hilfe der Gleichungen 6.5 und 6.6 ab:

$$\dot{m} \approx \frac{\text{CO}_2 - \text{Verbrauch pro Anfangsethanolmasse} \cdot m_{\text{EtOH,start}}}{\text{Trocknungszeit pro min. theoretische Trocknungszeit} \cdot t_{\text{min}}} \cdot f_{\text{corr}} \quad 6.5$$

$$f_{\text{corr}}(K1_{\text{mean}} \leq 2) = 1,5 - 0,113 \cdot K1_{\text{mean}}$$

$$f_{\text{corr}}(2 < K1_{\text{mean}} < 40) = 1,23 - 0,054 \cdot \ln(K1_{\text{mean}}) \quad 6.6$$

$$f_{\text{corr}}(40 \leq K1_{\text{mean}}) = 1,025.$$

### 6.3.8 Stofftransport während des Druckaufbaus zur überkritischen Trocknung ("Solvent spillage"): Modellierung

Die Kinetik der überkritischen Trocknung wurde bislang für ein einfacheres Verständnis mit einem schnellen Druckaufbau modelliert und experimentell untersucht (Kapitel

6.3.1–6.3.6). Dabei wurde der Trocknungsprozess bei isothermen und isobaren Bedingungen im einphasigen Bereich oberhalb des kritischen Mischungspunktes nach einem schnellen Druckaufbau systematisch untersucht. Jedoch konnte bereits bei der *in-situ* Untersuchung der Trocknungskinetik von zylindrischen WPI-Gelen eine signifikante Einlösung von CO<sub>2</sub> im Ethanol der Gelmatrix während des Druckaufbaus festgestellt werden (Kapitel 6.3.1). In der Arbeit von BUENO ET AL. konnte zu Beginn des Trocknungsprozesses im unterkritischen Zweiphasengebiet von Kalzium-Alginat-Gelen ein signifikanter Stofftransport von Ethanol aus der Gelmatrix durch Einlösung von CO<sub>2</sub> („Solvent spillage“-Effekt) experimentell nachgewiesen werden [137]. Für diese Versuche wurden die vorgewärmten Gele auf ein Lochblech in eine vorgeheizte Sichtzelle gelegt und der Druck wurde mit Hilfe von gasförmigem CO<sub>2</sub> innerhalb von wenigen Minuten auf einen Druck unterhalb des kritischen Mischungsdrucks eingestellt. Die Kinetik der Stofftransportprozesse wurde durch den ansteigenden Flüssigkeitsspiegel unterhalb des Gels aufgenommen [137]. Mit Hilfe des erweiterten Modells aus Kapitel 5.7 wurde die Kinetik der von BUENO ET AL. durchgeführten Experimente berechnet. Ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation bei  $T = 333,15$  K findet sich in Abb. 6.61.

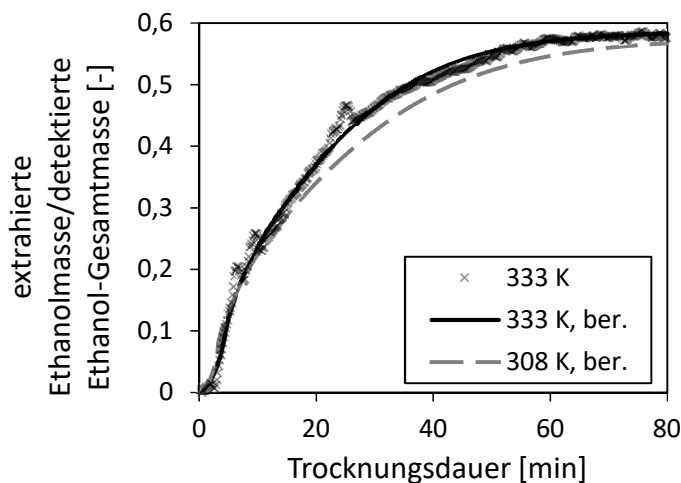


Abb. 6.61: Kinetik des „Solvent-Spillage“-Effekts für Kalzium-Alginat-Gele (3 Gew.-% Alginat) experimentell bestimmt (Symbole) [137] und berechnet (Linien).  $T=333,15$  K mit  $P_{\text{end}}=9,9$  MPa und  $T=308,15$  K mit  $P_{\text{end}}=6,7$  MPa, Geldicke  $d_g=4,75$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,9463$ , Geltortuosität  $\tau_g=1,5$ ,  $x_{\text{EtOH,gel}}^{\text{start}}=1$ ,  $y_{\text{EtOH}}=\text{gesättigt}$ .

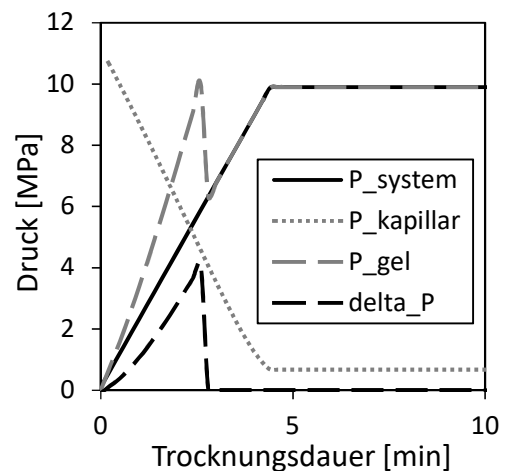
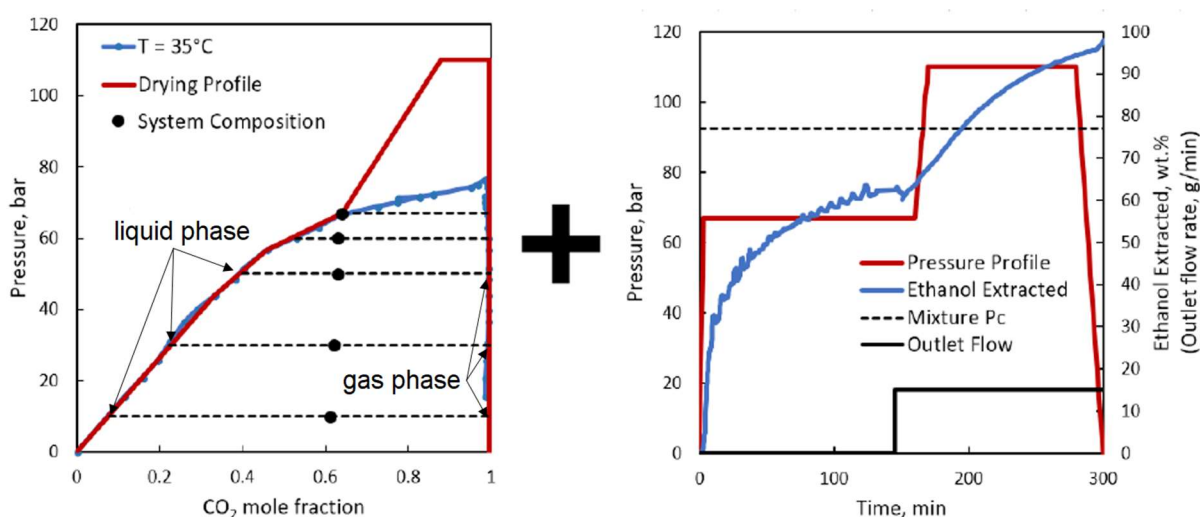


Abb. 6.62: Berechnete Druckverläufe des Systemdrucks ( $P_v$ ), des Kapillardrucks ( $P_{\text{kapillar}}$ ), des Drucks im Gelkörper ( $P_l$ ) und der Differenz zwischen Gel- und Systemdruck ( $\Delta P$ , vgl. Kapitel 5.7) für die Berechnung des „Solvent spillage“ bei  $T=333,15$  K.

Innerhalb von 40 min wird bis zu 50 Gew.-% des im Gel enthaltenen Ethanols durch die Volumenexpansion der Flüssigphase bei unterkritischen Bedingungen aus der Gelmatrix entfernt. Das Trocknungsmodell für den unterkritischen Bereich zeigt dabei eine gute

Übereinstimmung mit dem experimentellen Verlauf bei 333 K. Insbesondere in den ersten 10 min kann die Kinetik gut durch das Modell aus Kapitel 5.7 beschrieben werden (Abb. 6.61). Innerhalb dieser Zeit findet der Druckanstieg des Systems statt (Abb. 6.62). Die Dichte der Gasphase steigt (Kapitel 2.5.3, Abb. 2.11), die Grenzflächenspannung sinkt auf Grund der Einlösung von CO<sub>2</sub> (Kapitel 2.5.4, Abb. 2.17) und die Volumenexpansion der Flüssigphase (Kapitel 2.5.3, Abb. 2.16) lässt den Druck im Gelkörper ansteigen (Abb. 6.62). Sobald der entsprechende Kapillardruck überwunden und die Grenzfläche am Gelkörper gebrochen wurde (Kapitel 5.7, Abb. 5.6), wird ein konvektiver Stofftransport auf Grund von Druckunterschieden im Gelinnern und in der Gasphase induziert, der dem diffusiven CO<sub>2</sub>-Strom im Gel entgegenwirkt. Die bis zur Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts andauernde Volumenexpansion der Flüssigphase führt zur Ansammlung der CO<sub>2</sub>-gesättigten Flüssigphase unterhalb der Gelmatrix bis sich schließlich ein Gleichgewicht bei 58 Gew.-% des extrahierten Ethanols einstellt. Wird nun die extrahierte Flüssigphase bei konstanten Systembedingungen aus dem Autoklav abgelassen (Abb. 6.63), kann anschließend der Systemdruck auf einen Trocknungsdruck oberhalb des kritischen Mischungsdrucks angehoben und der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebene CO<sub>2</sub>-Trocknungsprozess durchgeführt werden. Als Startbedingung im Gel dient in diesem Fall der molare CO<sub>2</sub>-Anteil im Gleichgewicht des unterkritischen „Solvent-Spillage“-Drucks (Abb. 6.63), [137].



**Abb. 6.63:** Überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung von Kalzium-Alginat-Gelplatten unter Verwendung der unterkritischen „Solvent-Spillage“-Effekts. Nachdruck (angepasst) aus [137] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2018 American Chemical Society.

Vorteilhaft an dieser Prozessführung ist, dass die Druckerhöhung auf einen Druck oberhalb des kritischen Mischungsdrucks nicht zwingend innerhalb eines kurzen Zeitraums

stattfinden muss und bereits im unterkritischen Bereich ein erheblicher Anteil Ethanol aus dem Gel ausgetragen wird. Durch einen langsamen Druckanstieg scheint es insbesondere in industriellen Anlagen möglich, Kompressionskapazitäten zu minimieren, ohne die Prozesszeit wesentlich zu verlängern. Genauere, systematische experimentelle Untersuchungen sollten hierzu durchgeführt werden. Die Zusammenführung der entwickelten Modelle zur Beschreibung des unterkritischen und überkritischen Trocknungsabschnitts und der anschließende Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wird zur Förderung eines tiefergehenden Verständnisses beitragen.

### **6.3.9 Schlussfolgerungen zur überkritischen Trocknung**

In dieser Arbeit wurde ein prädiktives Modell zur Beschreibung des überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknungsprozesses entwickelt und für drei Fälle angewendet: monolithische Gele, Einzelpartikel und Partikelschüttungen. Ramanspektroskopische Messungen ermöglichten die Bestimmung örtlich und zeitlich aufgelöster Molanteil-Profile, die verwendet wurden, um das Modell zu validieren und die Tortuositätsfaktoren für Silica- und Molkenprotein-gele zu fitten. Minimale theoretische Trocknungszeiten wurden für Einzelpartikel unter Annahme eines unendlich schnellen Stoffübergangskoeffizienten vom Gel ins Bulkfluid für verschiedene Porosität/Tortuosität-Verhältnisse berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass die theoretische Trocknungsdauer für Mikropartikel ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) sehr kurz ist und nur wenige Sekunden beträgt. Um reale Bedingungen abzubilden, wurde der Einfluss des Stoffübergangskoeffizienten auf die Trocknungsdauer in Form der dimensionslosen Biot-Zahl untersucht. Für relevante Prozessbedingungen wurde eine kritische Biot-Zahl ermittelt, die es erlaubt passende Massenströme für gegebene Gel-Dimensionen zu berechnen. Eine Biot-Zahl im diffusionslimitierten Bereich nahe der kritischen Biot-Zahl wird empfohlen, um sowohl die Trocknungsdauer als auch den CO<sub>2</sub>-Verbrauch zu minimieren. Aus dem Trocknungsmodell für Einzel-Gelkörper wurde das Trocknungsmodell für Festbettschüttungen sphärischer Gelpartikel entwickelt, welches dann für verschiedene Prozessparameter wie Druck, Temperatur, Dichte des Fluids, seiner Durchflusssgeschwindigkeit als auch Partikel- und Autoklav-Dimensionen systematisch untersucht wurde. Hierbei wurde insbesondere der Übergang zwischen dem diffusionslimitierten Stofftransport in der Gelmatrix und dem konvektionslimitierten Stofftransport des Bulkfluids tiefergehend theoretisch analysiert und experimentell untersucht. Auf Basis einer dimensionslosen Kennzahl (Verhältnis zwischen der effektiven Diffusion innerhalb des

Gelkörpers und der Leerrohrgeschwindigkeit des Bulkfluids) wurde ein universelles Vorgehen für die Analyse des überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknungsprozesses vorgeschlagen und praktische Empfehlungen für die rationale Auswahl der Prozessparameter formuliert.

Für das Trocknungsmodell der Partikelschüttung wurde zusätzlich untersucht, welchen Einfluss die Wahl der numerischen Methode auf die Genauigkeit der errechneten Lösung hat. Hierzu wurde die Advektions-Diffusions-Gleichung, die den Stofftransport im Bulkfluid der Partikelschüttung beschreibt, mit drei unterschiedlichen, auf finiten Differenzen- oder finiten Volumenmethoden basierenden numerischen Methoden gelöst. Im Vergleich weist die FVM die beste Schließung der Mol- bzw. Massenbilanz, das beste Konvergenzverhalten und die geringsten Konditionszahlen auf. Aus diesem Grund wird empfohlen, die FVM zu verwenden, um die gekoppelten partiellen Differentialgleichungen des überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknungsmodells zu lösen. Bei großen zeitlichen Änderungen der molaren Anteile im Bulkfluid wird ein ausreichend feines örtlich und zeitlich aufgelöstes Gitter für die Lösung benötigt. Alternativ kann die einfach zu implementierende FDM Version A verwendet werden, die bei einem ausreichend feinen Gitter eine gute Genauigkeit und rechnerische Effizienz zeigt jedoch die Massenbilanz weniger gut schließt als die FVM.

Durch Erweiterung des entwickelten Trocknungsmodells können auch die während des Druckaufbaus im unterkritischen Zweiphasengebiet stattfindenden Stofftransportprozesse berechnet werden. Die von BUENO ET AL. experimentell bestimmte Kinetik des „Solvent-Spillage“-Effektes konnte gut durch das Modell abgebildet werden. Eine weiterführende Analyse des Druckaufbaus des überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknungsprozesses wird für eine wirtschaftliche Prozessführung industrieller CO<sub>2</sub>-Trocknungsanlagen als notwendig erachtet. Ebenfalls sollte eine konventionelle Nachtrocknung der Aerogele untersucht werden, um die Prozesszeit im Hochdruck-Autoklav zu minimieren.

Die Proteinaerogele konnten als Gelkugeln und als Mikrogelpartikel erfolgreich im Festbett getrocknet werden. Die resultierenden Aerogelpartikel-Eigenschaften waren dabei im untersuchten Bereich unabhängig von den untersuchten CO<sub>2</sub>-Trocknungsprozessparametern Temperatur, Druck, CO<sub>2</sub>-Dichte und Ausgangsmassenstrom. Dies ist vorteilhaft für die Prozessführung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung, die somit nach den entwickelten Trocknungsempfehlungen (Kapitel 6.3.7) optimiert und unabhängig von den Gel- bzw. Aerogel-Eigenschaften durchgeführt werden kann.



## 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei übergeordnete Ziele verfolgt. Das erste Ziel bestand darin **Proteinaeroge für Anwendungen im Lebensmittelbereich zu entwickeln.**

Der Fokus bei der Herstellung biopolymerbasierter Aeroge lag bislang in der Literatur auf der Herstellung von Aerogelen aus Polysacchariden. Für den Einsatz in Lebensmittelsystemen sind prinzipiell ebenfalls Proteine als Basis für Aeroge geeignet. Proteine weisen gute Gelbildungseigenschaften auf, welches die Grundvoraussetzung für die Aerogelherstellung ist. In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Lebensmittel- und Bio-Prozesstechnik der Technischen Universität München konnte gezeigt werden, dass mittels hitzeinduzierter Gelbildung von Proteinlösungen im alkalischen Milieu, gefolgt von einem Lösungsmittelaustausch von Wasser zu Ethanol und einer anschließenden überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung mechanisch stabile Aeroge aus Molkenproteinisolat sowie Eiweißproteinen mit hohen spezifischen Oberflächen hergestellt werden können. Diese erfüllen die Mindestvoraussetzungen für Trägermatrizen in Lebensmittelsystemen: der Verwendung lebensmittelzugelassener Roh- und Hilfsstoffe in der Herstellung sowie eine große spezifische Oberfläche (bis zu 460 m<sup>2</sup>/g) bei hinreichender mechanischer Stabilität. Für die resultierende Proteinaerogelstruktur zeigte sich die Wahl der Gelbildungs-Parameter hierbei als entscheidend. Die Herstellung dieser Proteinaeroge in Form von Mikropartikeln bildet die Grundlage für ein variables Trägersystem, das in andere Lebensmittelsysteme ohne signifikante Änderungen der Lebensmittelstruktur integriert werden kann.

Als Anwendungsbeispiel der entwickelten Proteinaerogel-Partikel für die Lebensmittelindustrie wurde die Eignung als Trägermatrizen für hydrophobe und hydrophile Wertkomponenten am Beispiel von  $\omega$ -3-fettsäurereichem Fischöl und Ascorbinsäure (Vitamin C) untersucht und bewertet. Mittels überkritischer CO<sub>2</sub>-Imprägnierung konnten WPI- und EWP-Proteinaerogel-Partikel erfolgreich mit relevanten Fischölmengen beladen werden (0,74 g Fischöl/g Aerogel), während die Rieselfähigkeit der Partikel und die Fischölsammensetzung erhalten blieb. Das gebundene Fischöl wies bei hohen Temperaturen (wie beim Kochen, Braten) geringere flüchtige Oxidationsprodukte der  $\omega$ -3-Fettsäuren auf als freies Fischöl. Das Fischöl wurde also durch die Beladung stabilisiert. Während einer Lagerzeit von 12 Wochen behielten die Aerogel-Partikel ihre Rieselfähigkeit und repräsentierten ein stabiles Produkt ohne Fischölverlust. Die erfolgreiche Beladung der

Proteinaerogele mit wertvollen Ölen ist mit Hinblick auf eine industrielle Nutzung ein vielversprechendes Ergebnis.

Neben den Proteinaerogelen auf Milch- und Ei-Basis wurde in dieser Arbeit die Herstellung von Proteinaerogelen aus pflanzlichen Erbsen- und Sojaproteinisolaten untersucht. Die hitzeinduzierte Gelbildung konnte hierbei nicht nur für die wässrigen Proteinlösungen, sondern auch für 60 Gew.-%ige Ethanollösungen erfolgreich durchgeführt werden. Nach dem Ethanol austausch und der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung wurden in beiden Fällen mechanisch stabile Aerogele mit hohen spezifischen Oberflächen (bis zu 290 m<sup>2</sup>/g) gebildet. Durch die Verkürzung des Lösungsmittelaustausches im Fall der Gelbildung von ethanolischen Proteinlösungen wurde die Prozesszeit verkürzt und der Herstellungsprozess optimiert. Zusätzlich verringert sich im industriellen Maßstab der Aufwand für die Aufreinigung der Lösungsmittel bei deren Wiederverwendung.

Das zweite Ziel dieser Arbeit bestand darin den kostenintensivsten Prozessschritt der Aerogelherstellung, die **überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung, anhand eines Stofftransportmodells zu optimieren**. Für eine kostengünstige Produktion ist die Optimierung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung von großer Bedeutung, da dieser Prozessschritt auf Grund der erhöhten Drücke und Temperaturen hohe Investitionskosten und Betriebskosten verursacht. Für die systematische Prozessoptimierung wurde ein prädiktives Stofftransportmodell entwickelt, das explizit Gelgröße, Prozessparameter und variierende Stoffeigenschaften der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung berücksichtigt. Das Modell wurde für verschiedene Gelformen (Zylinder, Kugel) und verschiedene Gelanordnungen (Trocknung von einzelnen Gelkörpern, Trocknung von vielen Gelpartikeln angeordnet im Festbett) ausgelegt und evaluiert. Zur Parametrisierung der Gelstrukturparameter wurden die berechneten Trocknungsprofile mit experimentellen *in-situ* Trocknungsprofilen für monolithische Molkenprotein-Gelzylinder und bereits publizierte Silica-Gele [109] verglichen, anstatt mit integrierten, experimentellen Konzentrationsprofilen am Ausgang des Autoklavs wie bisher in der Literatur beschrieben [17,56,103,104].

Die anschließende Analyse des Trocknungsmodells für Einzelgelkörper hat gezeigt, dass einzelne Mikrogelpartikel (~ 100 µm), wie sie für die Lebensmittelanwendungen als Trägermatrizen entwickelt wurden, eine sehr kurze minimale theoretische Trocknungsdauer von wenigen Sekunden aufweisen. Diese ist vorteilhaft für eine schnelle und somit kostengünstige überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung, da hohe Durchsätze im Trocknungsautoklaven

realisiert werden können. Mit dem Ziel reale Trocknungszeiten nahe der minimalen theoretischen Trocknungsdauer zu erreichen, wurde der geschwindigkeitsbestimmende Stofftransportmechanismus bei der Trocknung sphärischer Gelpartikel im Festbett in Abhängigkeit der Gelgröße, der Festbett- und Prozessparameter bestimmt und analysiert. Anhand einer entwickelten dimensionslosen Kennzahl (Verhältnis zwischen der effektiven Diffusion innerhalb des Gelkörpers und der Leerrohrgeschwindigkeit des Bulkfluids) wurde ein universelles Vorgehen für die Analyse des überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknungsprozesses vorgeschlagen und praktische Empfehlungen für die rationale Auswahl der Prozessparameter für einen optimalen Trocknungsprozess (schnelle überkritische Trocknung bei geringem CO<sub>2</sub>-Verbrauch) formuliert.

Der Vergleich der Konzentrationsprofile am Ausgang des Autoklavs zwischen berechneten und experimentellen Kinetiken für die Trocknung von Silica- und Molkenprotein-Gelpartikeln im Festbett zeigt, dass das Trocknungsmodell eine Änderung der Stofftransportlimitierung gut voraussagen kann. Dies ist entscheidend, da die Bestimmung der Stofftransportlimitierung den Kern für die Optimierung des Trocknungsprozesses bildet. Eine überkritische Trocknung sollte optimalerweise bei einer Diffusionslimitierung im Gelkörper bei möglichst geringen CO<sub>2</sub>-Massenströmen durchgeführt werden. Das Trocknungsmodell der Partikelschüttung wurde zusätzlich auf die numerischen Fehler hin untersucht. Entsprechende Empfehlungen wurden gegeben.

Durch eine Modellerweiterung wurde in dieser Arbeit die während des Druckaufbaus im unterkritischen Zweiphasengebiet stattfindenden Stofftransportprozesse („Solvent spillage“) berechnet und erfolgreich mit experimentellen Daten [137] verglichen. Der „Solvent spillage“-Effekt erlaubt einen langsameren Druckaufbau bei gleichbleibender Gesamttrocknungsdauer und somit geringere Kompressionskapazitäten und Kosten für den industriellen CO<sub>2</sub>-Trocknungsprozess. Das entwickelte erweiterte Modell kann zukünftig die Basis zur Optimierung des Druckaufbaus bilden. Zusätzlich sollte auch eine konventionelle Nachtrocknung der Aerogele untersucht werden, um die Prozesszeit im Hochdruck-Autoklav zu minimieren. Langfristig muss ein kontinuierlicher Trocknungsprozess entwickelt werden, der Trocknungszeiten nahe der minimalen theoretischen Trocknungsdauer des Einzelgelpartikels erlaubt.



## 8 Literaturverzeichnis

- [1] M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.), *Aerogels Handbook*, Springer Science+Business Media LLC, New York, NY, 2011.
- [2] J.E. Amonette, J. Matyáš, Functionalized silica aerogels for gas-phase purification, sensing, and catalysis: A review, *Microporous Mesoporous Mater.* 250 (2017) 100–119. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.055>.
- [3] Z. Ulker, C. Erkey, An emerging platform for drug delivery: Aerogel based systems, *J. Controlled Release* 177 (2014) 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2013.12.033>.
- [4] H. Maleki, L. Durães, A. Portugal, An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies, *J. Non-Cryst. Solids* 385 (2014) 55–74. <https://doi.org/10.1016/j.jnon-crysol.2013.10.017>.
- [5] H. Maleki, Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 98–118. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.098>.
- [6] S. Thomas, L.A. Pothan, R. Mavelil-Sam (Eds.), *Biobased Aerogels: Polysaccharide and Protein-based Materials*, Royal Society of Chemistry, London, 2018.
- [7] I. Smirnova, P. Gurikov, Aerogels in Chemical Engineering: Strategies Toward Tailor-Made Aerogels, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 8 (2017) 307–334. <https://doi.org/10.1146/annurev-chem-bioeng-060816-101458>.
- [8] J. Stergar, U. Maver, Review of aerogel-based materials in biomedical applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 77 (3) (2016) 738–752. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-3968-5>.
- [9] H. Maleki, L. Durães, C.A. García-González, P. Del Gaudio, A. Portugal, M. Mahmoudi, Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges, *Adv. Colloid Interface Sci.* 236 (2016) 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.05.011>.
- [10] S. Zhao, W.J. Malfait, N. Guerrero-Alburquerque, M.M. Koebel, G. Nyström, Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 57 (26) (2018) 7580–7608. <https://doi.org/10.1002/anie.201709014>.
- [11] K.S. Mikkonen, K. Parikka, A. Ghafar, M. Tenkanen, Prospects of polysaccharide aerogels as modern advanced food materials, *Trends Food Sci. Tech.* 34 (2) (2013) 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.10.003>.
- [12] G.M. Tavares, T. Croguennec, A.F. Carvalho, S. Bouhallab, Milk proteins as encapsulation devices and delivery vehicles: Applications and trends, *Trends Food Sci. Tech.* 37 (1) (2014) 5–20. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.02.008>.
- [13] A. Jeyakumari, A.A. Zynudheen, U. Parvathy, Microencapsulation of Bioactive Food Ingredients and Controlled Release - A Review, *MOJFPT* 2 (6) (2016). <https://doi.org/10.15406/mojfpt.2016.02.00059>.
- [14] B.F. Gibbs, S. Kermasha, I. Al, Encapsulation in the food industry: A review, *Int. J. Food Sci. Nutr.* 50 (3) (2009) 213–224. <https://doi.org/10.1080/096374899101256>.
- [15] M. Ahmadi, A. Madadlou, A.A. Saboury, Whey protein aerogel as blended with cellulose crystalline particles or loaded with fish oil, *Food Chem.* 196 (2016) 1016–1022. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.031>.
- [16] M.J. van Bommel, A.B. de Haan, Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide, *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 78–82. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00072-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00072-0).
- [17] J.S. Griffin, D.H. Mills, M. Cleary, R. Nelson, V.P. Manno, M. Hodes, Continuous extraction rate measurements during supercritical CO<sub>2</sub> drying of silica alcogel, *J. Supercrit. Fluids* 94 (2014) 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.05.020>.
- [18] A. Orlovic, S. Petrovic, D. Skala, Mathematical modeling and simulation of gel drying with supercritical carbon dioxide, *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (1) (2005) 125–136. <https://doi.org/10.2298/JSC05011250>.

- [19] C.A. García-González, M.C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, I. Smirnova, Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties, *J. Supercrit. Fluids* 66 (2012) 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.026>.
- [20] İ. Şahin, Y. Özbakır, Z. İnönü, Z. Ulker, C. Erkey, Kinetics of Supercritical Drying of Gels, *Gels* 4 (1) (2018) 3. <https://doi.org/10.3390/gels4010003>.
- [21] P. Wawrzyniak, G. Rogacki, J. Pruba, Z. Bartczak, Diffusion of ethanol–carbon dioxide in silica gel, *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 86–90. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00105-7).
- [22] M. Mukhopadhyay, B.S. Rao, Modeling of supercritical drying of ethanol-soaked silica aerogels with carbon dioxide, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (8) (2008) 1101–1109. <https://doi.org/10.1002/jctb.1996>.
- [23] M. Alnaief, I. Smirnova, In situ production of spherical aerogel microparticles, *J. Supercrit. Fluids* 55 (3) (2011) 1118–1123. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.006>.
- [24] M. Alnaief, I. Smirnova, S. Antonyuk, S. Heinrich, S. Roth, A Novel Process for Production of Aerogel Microspheres and their Coating with Polymeric Materials in a Spouted Bed, *Chem. Ing. Tech.* 82 (9) (2010) 1466–1467. <https://doi.org/10.1002/cite.201050513>.
- [25] C.A. García-González, J.J. Uy, M. Alnaief, I. Smirnova, Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsion-gelation method, *Carbohydr. Polym.* 88 (4) (2012) 1378–1386. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.023>.
- [26] M. Rueda, L.M. Sanz-Moral, A. Nieto-Márquez, P. Longone, F. Mattea, Á. Martín, Production of silica aerogel microparticles loaded with ammonia borane by batch and semicontinuous supercritical drying techniques, *J. Supercrit. Fluids* 92 (2014) 299–310. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.012>.
- [27] A.B. Paninho, C. Barbosa, I.D. Nogueira, V. Najdanovic-Visak, A.V.M. Nunes, (Ethyl lactate)-gel high pressure CO<sub>2</sub> extraction for the processing of mesoporous gelatine particles, *J. Supercrit. Fluids* 83 (2013) 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.08.002>.
- [28] N.V. Menshutina, D.D. Lovskaya, A.E. Lebedev, E.A. Lebedev, Production of Sodium Alginate-Based Aerogel Particles Using Supercritical Drying in Units with Different Volumes, *Russ. J. Phys. Chem. B* 11 (8) (2017) 1296–1305. <https://doi.org/10.1134/S1990793117080073>.
- [29] T. Horikawa, J.i. Hayashi, K. Muroyama, Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol–formaldehyde resin, *Carbon* 42 (1) (2004) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.10.007>.
- [30] C.A. García-González, M. Alnaief, I. Smirnova, Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems, *Carbohydr. Polym.* 86 (4) (2011) 1425–1438. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.066>.
- [31] G. Della Porta, P. Del Gaudio, F. de Cicco, R.P. Aquino, E. Reverchon, Supercritical Drying of Alginate Beads for the Development of Aerogel Biomaterials: Optimization of Process Parameters and Exchange Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (34) (2013) 12003–12009. <https://doi.org/10.1021/ie401335c>.
- [32] F. de Cicco, P. Russo, E. Reverchon, C.A. García-González, R.P. Aquino, P. Del Gaudio, Prilling and supercritical drying: A successful duo to produce core-shell polysaccharide aerogel beads for wound healing, *Carbohydr. Polym.* 147 (2016) 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.031>.
- [33] F. Quignard, F. Di Renzo, E. Guibal, From Natural Polysaccharides to Materials for Catalysis, Adsorption, and Remediation, in: A.P. Rauter, P. Vogel, Y. Queneau (Eds.), *Carbohydrates in Sustainable Development I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 165–197.
- [34] F. Quignard, R. Valentin, F. Di Renzo, Aerogel materials from marine polysaccharides, *New J. Chem.* 32 (8) (2008) 1300. <https://doi.org/10.1039/b808218a>.
- [35] I. Preibisch, P. Niemeyer, Y. Yusufoglu, P. Gurikov, B. Milow, I. Smirnova, Polysaccharide-Based Aerogel Bead Production via Jet Cutting Method, *Materials (Basel)* 11 (8) (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11081287>.
- [36] K. Ganesan, T. Budtova, L. Ratke, P. Gurikov, V. Baudron, I. Preibisch, P. Niemeyer, I. Smirnova, B. Milow, Review on the Production of Polysaccharide Aerogel Particles, *Materials (Basel)* 11 (11) (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11112144>.

- [37] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Food Chemistry*, 4th ed., Springer-Verlag, Berlin, 2009.
- [38] A.V. Finkelstein, O.B. Ptitsyn, *Protein physics: A course of lectures*, Academic Press, Amsterdam, Boston, 2016.
- [39] Y. Mine, Recent advances in the understanding of egg white protein functionality, *Trends Food Sci. Tech.* 6 (7) (1995) 225–232. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(00\)89083-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(00)89083-4).
- [40] C.-Y. Ma, J. Holme, Effect of Chemical Modifications on Some Physicochemical Properties and Heat Coagulation of Egg Albumen, *J. Food Sci.* 47 (5) (1982) 1454–1459. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1982.tb04959.x>.
- [41] Y. Mine, T. Noutomi, N. Haga, Thermally induced changes in egg white proteins, *J. Agr. Food Chem.* 38 (12) (1990) 2122–2125. <https://doi.org/10.1021/jf00102a004>.
- [42] A. Handa, K. Takahashi, N. Kuroda, G.W. Froning, Heat-induced Egg White Gels as Affected by pH, *J. Food Sci.* 63 (3) (1998) 403–407. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1998.tb15752.x>.
- [43] T. Croguennec, F. Nau, G. Brulé, Influence of pH and Salts on Egg White Gelation, *J. Food Sci.* 67 (2) (2002) 608–614. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb10646.x>.
- [44] G. Walsh, *Proteins: Biochemistry and biotechnology*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc, Chichester, West Sussex, 2014.
- [45] S.S. Kistler, Coherent Expanded Aerogels and Jellies, *Nature* 127 (3211) (1931) 741. <https://doi.org/10.1038/127741a0>.
- [46] S.S. Kistler, Coherent Expanded-Aerogels, *J. Phys. Chem.* 36 (1) (1931) 52–64. <https://doi.org/10.1021/j150331a003>.
- [47] R.R. Mallepally, M.A. Marin, M.A. McHugh, CO<sub>2</sub>-assisted synthesis of silk fibroin hydrogels and aerogels, *Acta Biomater.* 10 (10) (2014) 4419–4424. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.06.007>.
- [48] R.R. Mallepally, M.A. Marin, V. Surampudi, B. Subia, R.R. Rao, S.C. Kundu, M.A. McHugh, Silk fibroin aerogels: Potential scaffolds for tissue engineering applications, *Biomed. Mater.* 10 (3) (2015) 35002. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/10/3/035002>.
- [49] M.A. Marin, R.R. Mallepally, M.A. McHugh, Silk fibroin aerogels for drug delivery applications, *J. Supercrit. Fluids* 91 (0) (2014) 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.014>.
- [50] S. Scanlon, A. Aggeli, N. Boden, R.J. Koopmans, R. Brydson, C.M. Rayner, Peptide aerogels comprising self-assembling nanofibrils, *Micro Nano Lett.* 2 (2) (2007) 24. <https://doi.org/10.1049/mnl:20070006>.
- [51] G. Nyström, M.P. Fernández-Ronco, S. Bolisetty, M. Mazzotti, R. Mezzenga, Amyloid Templated Gold Aerogels, *Adv. Mater.* 28 (3) (2016) 472–478. <https://doi.org/10.1002/adma.201503465>.
- [52] Y. Shen, G. Nyström, R. Mezzenga, Amyloid Fibrils form Hybrid Colloidal Gels and Aerogels with Dispersed CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles, *Adv. Funct. Mater.* 27 (45) (2017) 1700897. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700897>.
- [53] G. Nyström, L. Roder, M.P. Fernández-Ronco, R. Mezzenga, Amyloid Templated Organic-Inorganic Hybrid Aerogels, *Adv. Funct. Mater.* 28 (27) (2018) 1703609. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703609>.
- [54] C.A. Lagadec, D.K. Smith, Structure-activity effects in peptide self-assembly and gelation - Dendritic versus linear architectures, *Chem. Commun.* 48 (63) (2012) 7817–7819. <https://doi.org/10.1039/C2CC32921B>.
- [55] S.M. Loveday, S.G. Anema, H. Singh,  $\beta$ -Lactoglobulin nanofibrils: The long and the short of it, *Int. Dairy J.* 67 (2017) 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2016.09.011>.
- [56] M. Lazrag, C. Lemaitre, C. Castel, A. Hannachi, D. Barth, Aerogel production by supercritical drying of organogels: Experimental study and modelling investigation of drying kinetics, *J. Supercrit. Fluids* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.07.016>.
- [57] B. Jamart-Grégoire, S. Son, F. Allix, V. Felix, D. Barth, Y. Jannot, G. Pickaert, A. Degiovanni, Monolithic organic aerogels derived from single amino-acid based supramolecular gels: Physical and thermal properties, *RSC Adv.* 6 (104) (2016) 102198–102205. <https://doi.org/10.1039/c6ra20803g>.

- [58] M. Betz, C.A. García-González, R.P. Subrahmanyam, I. Smirnova, U. Kulozik, Preparation of novel whey protein-based aerogels as drug carriers for life science applications, *J. Supercrit. Fluids* 72 (2012) 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.08.019>.
- [59] T. Strixner, U. Kulozik, 7 - Egg proteins, in: G.O. Phillips, P.A. Williams (Eds.), *Handbook of Food Proteins Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 150–209.
- [60] L. Campbell, V. Raikos, S.R. Euston, Modification of functional properties of egg-white proteins, *Food* 47 (6) (2003) 369–376. <https://doi.org/10.1002/food.200390084>.
- [61] L. Stevens, Egg white proteins, *Comp. Biochem. Phys. B* 100 (1) (1991) 1–9.
- [62] T. Heidebach, P. Först, U. Kulozik, Transglutaminase-induced caseinate gelation for the microencapsulation of probiotic cells, *Int. Dairy J.* 19 (2) (2009) 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2008.08.003>.
- [63] D. Fukushima, 8 - Soy proteins, in: G.O. Phillips, P.A. Williams (Eds.), *Handbook of Food Proteins Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 210–232.
- [64] L. Mojica, V.P. Dia, E. González de Mejía, 9 - Soy Proteins, in: Z. Ustunol (Ed.), *Applied food protein chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, Chichester, West Sussex, 2015, pp. 140–191.
- [65] S.D. Arntfield, H.D. Maskus, 9 - Peas and other legume proteins, in: G.O. Phillips, P.A. Williams (Eds.), *Handbook of Food Proteins Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 233–266.
- [66] E. Haimer, M. Wendland, K. Schlufner, K. Frankenfeld, P. Miethe, A. Potthast, T. Rosenau, F. Liebner, Loading of Bacterial Cellulose Aerogels with Bioactive Compounds by Antisolvent Precipitation with Supercritical Carbon Dioxide, *Macromol. Symp.* 294 (2) (2010) 64–74. <https://doi.org/10.1002/masy.201000008>.
- [67] C.A. García-González, M. Jin, J. Gerth, C. Alvarez-Lorenzo, I. Smirnova, Polysaccharide-based aerogel microspheres for oral drug delivery, *Carbohydr. Polym.* 117 (2015) 797–806. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.045>.
- [68] M. Alnaief, M.A. Alzaitoun, C.A. García-González, I. Smirnova, Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate, *Carbohydr. Polym.* 84 (3) (2011) 1011–1018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.060>.
- [69] V.S.S. Gonçalves, P. Gurikov, J. Poejo, A.A. Matias, S. Heinrich, C.M.M. Duarte, I. Smirnova, Alginate-based hybrid aerogel microparticles for mucosal drug delivery, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 107 (2016) 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2016.07.003>.
- [70] D.D. Lovskaya, A.E. Lebedev, N.V. Menshutina, Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations, *J. Supercrit. Fluids* 106 (2015) 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.07.011>.
- [71] R.M. Obaidat, M. Alnaief, H. Mashaqbeh, Investigation of Carrageenan Aerogel Microparticles as a Potential Drug Carrier, *AAPS PharmSciTech* 19 (5) (2018) 2226–2236. <https://doi.org/10.1208/s12249-018-1021-4>.
- [72] T. Mehling, I. Smirnova, U. Guenther, R.H.H. Neubert, Polysaccharide-based aerogels as drug carriers, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (50–51) (2009) 2472–2479. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.038>.
- [73] P. Veres, D. Sebők, I. Dékány, P. Gurikov, I. Smirnova, I. Fábíán, J. Kalmár, A redox strategy to tailor the release properties of Fe(III)-alginate aerogels for oral drug delivery, *Carbohydr. Polym.* 188 (2018) 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.098>.
- [74] M. Salgado, F. Santos, S. Rodríguez-Rojo, R.L. Reis, Duarte, Ana Rita C., M.J. Cocero, Development of barley and yeast  $\beta$ -glucan aerogels for drug delivery by supercritical fluids, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 22 (2017) 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.006>.
- [75] A.N. Mustapa, Á. Martín, M.J. Cocero, Alginate aerogels dried by supercritical CO<sub>2</sub> as herbal delivery carrier, *MJAS* 22 (3) (2018). <https://doi.org/10.17576/mjas-2018-2203-21>.
- [76] L. Baldino, S. Cardea, E. Reverchon, Loaded Silk Fibroin Aerogel Production by Supercritical Gel Drying Process for Nanomedicine Applications, *Chem. Eng. Trans.* 49 (2016) 343–348.

- [77] P. Gurikov, I. Smirnova, Amorphization of drugs by adsorptive precipitation from supercritical solutions: A review, *J. Supercrit. Fluids* 132 (2018) 105–125. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.005>.
- [78] L.M. Comin, F. Temelli, M.D.A. Saldaña, Barley  $\beta$ -glucan aerogels as a carrier for flax oil via supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Food Eng.* 111 (4) (2012) 625–631. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.03.005>.
- [79] M. Alnaief, S. Antonyuk, C.M. Hentzschel, C.S. Leopold, S. Heinrich, I. Smirnova, A novel process for coating of silica aerogel microspheres for controlled drug release applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 160 (2012) 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.009>.
- [80] J.L. Plawsky, H. Littman, J.D. Paccione, Design, simulation, and performance of a draft tube spout fluid bed coating system for aerogel particles, *Powder Technol.* 199 (2) (2010) 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.12.009>.
- [81] S. Antonyuk, S. Heinrich, P. Gurikov, S. Raman, I. Smirnova, Influence of coating and wetting on the mechanical behaviour of highly porous cylindrical aerogel particles, *Powder Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.05.004>.
- [82] M. Pantić, Ž. Knez, Z. Novak, Supercritical impregnation as a feasible technique for entrapment of fat-soluble vitamins into alginate aerogels, *J. Non-Cryst. Solids* 432 (2016) 519–526. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.011>.
- [83] M. Pantić, P. Kotnik, Ž. Knez, Z. Novak, High pressure impregnation of vitamin D 3 into polysaccharide aerogels using moderate and low temperatures, *J. Supercrit. Fluids* 118 (2016) 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.08.008>.
- [84] I. de Marco, E. Reverchon, Starch aerogel loaded with poorly water-soluble vitamins through supercritical CO<sub>2</sub> adsorption, *Chem. Eng. Res. Des.* 119 (2017) 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.024>.
- [85] S.A. Mir, M.A. Shah, B.N. Dar, A.A. Wani, S.A. Ganai, J. Nishad, Supercritical Impregnation of Active Components into Polymers for Food Packaging Applications, *Food Bioprocess. Tech.* 10 (9) (2017) 1749–1754. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-1937-9>.
- [86] A. Nešić, M. Gordić, S. Davidović, Ž. Radovanović, J. Nedeljković, I. Smirnova, P. Gurikov, Pectin-based nanocomposite aerogels for potential insulated food packaging application, *Carbohydr. Polym.* 195 (2018) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.076>.
- [87] R.B. Gupta, J.-J. Shim, *Solubility in supercritical carbon dioxide*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.
- [88] K. Miyashita, M. Uemura, M. Hosokawa, Effective Prevention of Oxidative Deterioration of Fish Oil: Focus on Flavor Deterioration, *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 9 (2018) 209–226. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030117-012320>.
- [89] N.D. Riediger, R.A. Othman, M. Suh, M.H. Moghadasian, A systemic review of the roles of n-3 fatty acids in health and disease, *J. Am. Diet. Assoc.* 109 (4) (2009) 668–679. <https://doi.org/10.1016/j.jada.2008.12.022>.
- [90] C. Encina, C. Vergara, B. Giménez, F. Oyarzún-Ampuero, P. Robert, Conventional spray-drying and future trends for the microencapsulation of fish oil, *Trends Food Sci. Tech.* 56 (2016) 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.07.014>.
- [91] S. Raatz, *Fish and Fish Oil in Health and Disease Prevention*, Elsevier Ltd, 2016.
- [92] A.M. Bakry, S. Abbas, B. Ali, H. Majeed, M.Y. Abouelwafa, A. Mousa, L. Liang, Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications, *Compr. Rev. Food Sci. F.* 15 (1) (2016) 143–182. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12179>.
- [93] T. Ghorbanzade, S.M. Jafari, S. Akhavan, R. Hadavi, Nano-encapsulation of fish oil in nano-liposomes and its application in fortification of yogurt, *Food Chem.* 216 (2017) 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.022>.
- [94] J. Yang, O.N. Ciftci, Encapsulation of fish oil into hollow solid lipid micro- and nanoparticles using carbon dioxide, *Food Chem.* 231 (2017) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.109>.
- [95] S. Abbas, C. Da Wei, K. Hayat, Z. Xiaoming, Ascorbic Acid: Microencapsulation Techniques and Trends—A Review, *Food Rev. Int.* 28 (4) (2012) 343–374. <https://doi.org/10.1080/87559129.2011.635390>.

- [96] G. Brunner, Supercritical fluids: technology and application to food processing, *J. Food Eng.* 67 (1-2) (2005) 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060>.
- [97] J.W. King, Modern Supercritical Fluid Technology for Food Applications, *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 5 (1) (2014) 215–238. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030713-092447>.
- [98] A. Bertucco, G. Vetter (Eds.), High pressure process technology: Fundamentals and applications, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [99] C. Secuianu, V. Ferioiu, D. Geană, Phase behavior for carbon dioxide+ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state, *J. Supercrit. Fluids* 47 (2) (2008) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.08.004>.
- [100] Z. Zhang, G.W. Scherer, Supercritical drying of cementitious materials, *Cement Concrete Res.* 99 (2017) 137–154. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.005>.
- [101] S.N. Joung, C.W. Yoo, H.Y. Shin, S.Y. Kim, K.-P. Yoo, C.S. Lee, W.S. Huh, Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO<sub>2</sub>-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol), *Fluid Phase Equilib.* 185 (1-2) (2001) 219–230. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00472-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00472-1).
- [102] I. Selmer, A.-S. Behnecke, J. Quiño, A.S. Braeuer, P. Gurikov, I. Smirnova, Model development for sc-drying kinetics of aerogels: Part 1. Monoliths and single particles, *J. Supercrit. Fluids* 140 (2018) 415–430. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.07.002>.
- [103] Y. Özbakır, C. Erkey, Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica alcogels, *J. Supercrit. Fluids* 98 (2015) 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.001>.
- [104] A.E. Lebedev, A.M. Katalevich, N.V. Menshutina, Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying, *J. Supercrit. Fluids* 106 (2015) 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.06.010>.
- [105] Y. Masmoudi, A. Rigacci, P. Ilbizian, F. Cauneau, P. Achard, Diffusion During the Supercritical Drying of Silica Gels, *Drying Technol.* 24 (9) (2006) 1121–1125. <https://doi.org/10.1080/07373930600778270>.
- [106] İ. Şahin, E. Uzunlar, C. Erkey, Investigation of kinetics of supercritical drying of alginate alcogel particles, *J. Supercrit. Fluids* 146 (2019) 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.12.019>.
- [107] L.M. Sanz-Moral, M. Rueda, R. Mato, Á. Martín, View cell investigation of silica aerogels during supercritical drying: Analysis of size variation and mass transfer mechanisms, *J. Supercrit. Fluids* 92 (2014) 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.05.004>.
- [108] W. Behr, V.C. Behr, G. Reichenauer, Self diffusion coefficients of organic solvents and their binary mixtures with CO<sub>2</sub> in silica alcogels at pressures up to 6MPa derived by NMR pulsed gradient spin echo, *J. Supercrit. Fluids* 106 (2015) 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.024>.
- [109] J. Quiño, M. Ruehl, T. Klima, F. Ruiz, S. Will, A. Braeuer, Supercritical drying of aerogel: In situ analysis of concentration profiles inside the gel and derivation of the effective binary diffusion coefficient using Raman spectroscopy, *J. Supercrit. Fluids* 108 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.10.011>.
- [110] S.K. Baloch, A. Jonáš, A. Kiraz, B.E. Alaca, C. Erkey, Determination of composition of ethanol-CO<sub>2</sub> mixtures at high pressures using frequency response of microcantilevers, *J. Supercrit. Fluids* 132 (2018) 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.027>.
- [111] P. Wawrzyniak, G. Rogacki, J. Pruba, Z. Bartczak, Effective diffusion coefficient in the low temperature process of silica aerogel production, *J. Non-Cryst. Solids* 285 (1-3) (2001) 50–56. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00431-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00431-8).
- [112] Valle, José M. Del, De La Fuente, Juan C., Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Oilseeds: Review of Kinetic and Equilibrium Models, *Crit. Rev. Food Sci.* 46 (2) (2006) 131–160. <https://doi.org/10.1080/10408390500526514>.
- [113] J.M. del Valle, Extraction of natural compounds using supercritical CO<sub>2</sub>: Going from the laboratory to the industrial application, *J. Supercrit. Fluids* 96 (2015) 180–199. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.10.001>.
- [114] E.L.G. Oliveira, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva, Review of kinetic models for supercritical fluid extraction, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (7) (2011) 1104–1117. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.025>.

- [115] M.B. King, T.R. Bott (Eds.), *Extraction of natural products using near-critical solvents*, 1st ed., Blackie Academic & Professional, London, 1995.
- [116] R. Smith, H. Inomata, C. Peters, *Introduction to supercritical fluids: A spreadsheet-based approach*, Elsevier, Amsterdam [u.a.], 2013.
- [117] S.S. Rizvi (Ed.), *Supercritical fluid processing of food and biomaterials*, 1st ed., Blackie Academic & Professional, London, 1994.
- [118] G. Brunner (Ed.), *Supercritical fluids as solvents and reaction media*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [119] C.J. Chang, K.-L. Chiu, C.-Y. Day, A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 12 (3) (1998) 223–237. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00076-X).
- [120] J. Hu, J. Chen, J. Mi, Prediction of Interfacial Structure and Tension of Binary Mixtures Containing Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (3) (2011) 1236–1243. <https://doi.org/10.1021/ie201783v>.
- [121] M. Kariznovi, H. Nourozieh, J. Abedi, Experimental measurements and predictions of density, viscosity, and carbon dioxide solubility in methanol, ethanol, and 1-propanol, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.10.002>.
- [122] A. Kordikowski, A.P. Schenk, R.M. van Nielen, C.J. Peters, Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents, *J. Supercrit. Fluids* 8 (3) (1995) 205–216. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(95\)90033-0](https://doi.org/10.1016/0896-8446(95)90033-0).
- [123] M. Stievano, N. Elvassore, High-pressure density and vapor-liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-acetone and carbon dioxide-dichloromethane, *J. Supercrit. Fluids* 33 (1) (2005) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.04.003>.
- [124] B. Bayestehparvin, H. Nourozieh, M. Kariznovi, J. Abedi, Thermodynamic modeling of saturated liquid compositions and densities for asymmetric binary systems composed of carbon dioxide, alkanes and alkanols, *J. Chem. Thermodyn.* 86 (2015) 168–179. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.02.016>.
- [125] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equation of state I. Carbon dioxide-alkanols, *Chem. Eng. Sci.* 56 (23) (2001) 6485–6510. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00307-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00307-4).
- [126] H.-Y. Chiu, M.-J. Lee, H.-m. Lin, Vapor-Liquid Phase Boundaries of Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Ethanol and Acetone, *J. Chem. Eng. Data* 53 (10) (2008) 2393–2402. <https://doi.org/10.1021/je800371a>.
- [127] A. Mehl, F.P. Nascimento, P.W. Falcão, F.L.P. Pessoa, L. Cardozo-Filho, Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide + Ethanol: Experimental Measurements with Acoustic Method and Thermodynamic Modeling, *J. Thermodyn.* 2011 (151) (2011) 1–11. <https://doi.org/10.1155/2011/251075>.
- [128] C.-M. Hsieh, T. Windmann, J. Vrabec, Vapor-Liquid Equilibria of CO<sub>2</sub> + C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> Alcohols from the Experiment and the COSMO-SAC Model, *J. Chem. Eng. Data* 58 (12) (2013) 3420–3429. <https://doi.org/10.1021/je400643q>.
- [129] Y. Sun, B.Y. Shekunov, Surface tension of ethanol in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Supercrit. Fluids* 27 (1) (2003) 73–83. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00184-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00184-5).
- [130] K.D. Tilly, N.R. Foster, S.J. Macnaughton, D.L. Tomasko, Viscosity correlations for binary supercritical fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (3) (1994) 681–688. <https://doi.org/10.1021/ie00027a028>.
- [131] S. Palakodaty, P. York, Phase Behavioral Effects on Particle Formation Processes Using Supercritical Fluids, *Pharm. Res.* 16 (7) (1999) 976–985. <https://doi.org/10.1023/A:1011957512347>.
- [132] D.H. Lam, A. Jangkamolkulchai, K.D. Luks, Liquid-liquid-vapor phase equilibrium behavior of certain binary carbon dioxide + n-alkanol mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 60 (1-2) (1990) 131–141. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(90\)85047-E](https://doi.org/10.1016/0378-3812(90)85047-E).
- [133] S. Sima, V. Ferioiu, D. Geană, New High Pressure Vapor-Liquid Equilibrium and Density Predictions for the Carbon Dioxide + Ethanol System, *J. Chem. Eng. Data* 56 (12) (2011) 5052–5059. <https://doi.org/10.1021/je2008186>.

- [134] M. Kato, D. Kodama, T. Ono, M. Kokubo, Volumetric Properties of Carbon Dioxide + Ethanol at 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 54 (10) (2009) 2953–2956. <https://doi.org/10.1021/je900127m>.
- [135] A. Zúñiga-Moreno, L.A. Galicia-Luna, Compressed Liquid Densities of Carbon Dioxide + Ethanol Mixtures at Four Compositions via a Vibrating Tube Densimeter up to 363 K and 25 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2) (2002) 149–154. <https://doi.org/10.1021/je010012f>.
- [136] P. Lalanne, T. Tassaing, Y. Danten, F. Cansell, S.C. Tucker, M. Besnard, CO<sub>2</sub>-Ethanol Interaction Studied by Vibrational Spectroscopy in Supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A* 108 (14) (2004) 2617–2624. <https://doi.org/10.1021/jp037802b>.
- [137] A. Bueno, I. Selmer, R. Subrahmanyam P., P. Gurikov, W. Lölsberg, D. Weinrich, M. Fricke, I. Smirnova, First Evidence of Solvent Spillage under Subcritical Conditions in Aerogel Production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (26) (2018) 8698–8707. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00855>.
- [138] D. Dittmar, A. Fredenhagen, S.B. Oei, R. Eggers, Interfacial tensions of ethanol–carbon dioxide and ethanol–nitrogen. Dependence of the interfacial tension on the fluid density—prerequisites and physical reasoning, *Chem. Eng. Sci.* 58 (7) (2003) 1223–1233. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00626-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00626-7).
- [139] S.B. Oei, D. Dittmar, R. Eggers, Grenzflächenspannung und Dichte von Ethanol in Kontakt mit Kohlendioxid, *Chem. Ing. Tech.* 73 (7) (2001) 830–834. [https://doi.org/10.1002/1522-2640\(200107\)73:7<830:AID-CITE830>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1522-2640(200107)73:7<830:AID-CITE830>3.0.CO;2-7).
- [140] J. Hu, J. Chen, J. Mi, Prediction of Interfacial Structure and Tension of Binary Mixtures Containing Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (3) (2012) 1236–1243. <https://doi.org/10.1021/ie201783v>.
- [141] S. Becker, S. Werth, M. Horsch, K. Langenbach, H. Hasse, Interfacial tension and adsorption in the binary system ethanol and carbon dioxide: Experiments, molecular simulation and density gradient theory, *Fluid Phase Equilib.* 427 (2016) 476–487. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.007>.
- [142] D. Fu, X. Hua, Y. Xu, Cross-Association Model for the Phase Equilibria and Surface Tensions of CO<sub>2</sub>-Methanol and CO<sub>2</sub>-Ethanol Mixtures, *J. Phys. Chem. C* 115 (8) (2011) 3340–3345. <https://doi.org/10.1021/jp108400z>.
- [143] D. Fu, Investigation of the interfacial properties for CO<sub>2</sub>-methanol and CO<sub>2</sub>-ethanol mixtures, *Sci. China Chem.* 54 (5) (2011) 856–862. <https://doi.org/10.1007/s11426-010-4197-3>.
- [144] M.J. Assael, S.K. Polimatidou, Measurements of the viscosity of alcohols in the temperature range 290–340 K at pressures up to 30 MPa, *Int. J. Thermophys.* 15 (1) (1994) 95–107. <https://doi.org/10.1007/BF01439248>.
- [145] C.K. Zéberg-Mikkelsen, A. Baylaucq, G. Watson, C. Boned, High-Pressure Viscosity Measurements for the Ethanol + Toluene Binary System, *Int. J. Thermophys.* 26 (5) (2005) 1289–1302. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-8089-2>.
- [146] D. Papaioannou, M. Bridakis, C.G. Panayiotou, Excess dynamic viscosity and excess volume of N-butylamine + 1-alkanol mixtures at moderately high pressures, *J. Chem. Eng. Data* 38 (3) (1993) 370–378. <https://doi.org/10.1021/je00011a010>.
- [147] Y. Tanaka, Y. Matsuda, H. Fujiwara, H. Kubota, T. Makita, Viscosity of (water + alcohol) mixtures under high pressure, *Int. J. Thermophys.* 8 (2) (1987) 147–163. <https://doi.org/10.1007/BF00515199>.
- [148] R. Eggers (Ed.), *Industrial High Pressure Applications*, 1st ed., Wiley-VCH, 2012.
- [149] A. Michels, A. Botzen, W. Schuurman, The viscosity of carbon dioxide between 0°C and 75°C and at pressures up to 2000 atmospheres, *Physica* 23 (1) (1957) 95–102. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(57\)90708-5](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(57)90708-5).
- [150] J. Kestin, J.H. Whitelaw, T.F. Zien, The viscosity of carbon dioxide in the neighbourhood of the critical point, *Physica* 30 (1) (1964) 161–181. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(64\)90211-3](https://doi.org/10.1016/0031-8914(64)90211-3).
- [151] H.J. Haepf, Messung der Viskosität von Kohlendioxid und Propylen, *Wärme- und Stoffübertragung* 9 (4) (1976) 281–290. <https://doi.org/10.1007/BF01003580>.
- [152] D.E. Diller, M.J. Ball, Shear viscosity coefficients of compressed gaseous and liquid carbon dioxide at temperatures between 220 and 320 K and at pressures to 30 MPa, *Int. J. Thermophys.* 6 (6) (1985) 619–629. <https://doi.org/10.1007/BF00500334>.

- [153] K. Liu, E. Kiran, Viscosity, Density and Excess Volume of Acetone + Carbon Dioxide Mixtures at High Pressures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (16) (2007) 5453–5462. <https://doi.org/10.1021/ie070274w>.
- [154] A.S. Pensado, A.A.H. Pádua, M.J.P. Comuñas, J. Fernández, Viscosity and density measurements for carbon dioxide+pentaerythritol ester lubricant mixtures at low lubricant concentration, *J. Supercrit. Fluids* 44 (2) (2008) 172–185. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.10.004>.
- [155] E. Heidaryan, T. Hatami, M. Rahimi, J. Moghadasi, Viscosity of pure carbon dioxide at supercritical region: Measurement and correlation approach, *J. Supercrit. Fluids* 56 (2) (2011) 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.12.006>.
- [156] A. Bahadori, H.B. Vuthaluru, Predictive tool for an accurate estimation of carbon dioxide transport properties, *Int. J. Greenh. Gas Con.* 4 (3) (2010) 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.12.007>.
- [157] A. Fenghour, W.A. Wakeham, V. Vesovic, The Viscosity of Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27 (1) (1998) 31–44. <https://doi.org/10.1063/1.556013>.
- [158] V. Vesovic, W.A. Wakeham, G.A. Olchoway, J.V. Sengers, J.T.R. Watson, J. Millat, The Transport Properties of Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (3) (1990) 763–808. <https://doi.org/10.1063/1.555875>.
- [159] H. Iwasaki, M. Takahashi, Viscosity of carbon dioxide and ethane, *J. Chem. Phys.* 74 (3) (1981) 1930–1943. <https://doi.org/10.1063/1.441286>.
- [160] A. Laesecke, C.D. Muzny, Reference Correlation for the Viscosity of Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 46 (1) (2017) 13107. <https://doi.org/10.1063/1.4977429>.
- [161] J. Luettmer-Strathmann, J.V. Sengers, G.A. Olchoway, Non-asymptotic critical behavior of the transport properties of fluids, *J. Chem. Phys.* 103 (17) (1995) 7482–7501. <https://doi.org/10.1063/1.470718>.
- [162] O. Suárez-Iglesias, I. Medina, C. Pizarro, J.L. Bueno, Diffusion of Benzyl Acetate, 2-Phenylethyl Acetate, 3-Phenylpropyl Acetate, and Dibenzyl Ether in Mixtures of Carbon Dioxide and Ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (11) (2007) 3810–3819. <https://doi.org/10.1021/ie061591q>.
- [163] R. Sih, M. Armenti, R. Mammucari, F. Dehghani, N.R. Foster, Viscosity measurements on saturated gas-expanded liquid systems—Ethanol and carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 43 (3) (2008) 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.08.001>.
- [164] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, Binary diffusion coefficients and retention factors for polar compounds in supercritical carbon dioxide by chromatographic impulse response method, *J. Supercrit. Fluids* 37 (3) (2006) 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.10.006>.
- [165] E. Cooper, Diffusion Coefficients at Infinite Dilution in Alcohol Solvents at Temperatures to 348 K and Pressures to 17 MPa. Dissertation, 1992.
- [166] F. Lafrad, A. Idrissi, T. Tassaing, What is the state of aggregation of ethanol molecules in ethanol–supercritical carbon dioxide mixtures?: An FTIR investigation in the full molar fraction range, *J. Supercrit. Fluids* 94 (2014) 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.020>.
- [167] S. Reiser, N. McCann, M. Horsch, H. Hasse, Hydrogen bonding of ethanol in supercritical mixtures with CO<sub>2</sub> by 1H NMR spectroscopy and molecular simulation, *J. Supercrit. Fluids* 68 (2012) 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.04.014>.
- [168] H.D. Baehr, K. Stephan, Heat and Mass Transfer, 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [169] E.L. Cussler, Diffusion: Mass transfer in fluid systems, 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2009.
- [170] M. Kraume, Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen, 2nd ed., Springer Vieweg, Berlin, 2012.
- [171] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, The properties of gases and liquids, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001.
- [172] W. Jost, K. Hauffe, Diffusion: Methoden der Messung und Auswertung, 2nd ed., Steinkopff, Darmstadt, 1972.
- [173] Y. Demirel, Nonequilibrium thermodynamics: Transport and rate processes in physical, chemical and biological systems, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 2007.

- [174] J. Kärger, D.M. Ruthven, D.N. Theodorou, *Diffusion in nanoporous materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [175] D. Basmadjian, *Mass transfer: Principles and applications*, CRC Press, Boca Raton, 2004.
- [176] F.A. Coutelieris, J.M.P.Q. Delgado, *Transport Processes in Porous Media*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [177] C.S. Tan, D.C. Liou, Axial dispersion of supercritical carbon dioxide in packed beds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (8) (1989) 1246–1250. <https://doi.org/10.1021/ie00092a020>.
- [178] O.J. Catchpole, R. Bernig, M.B. King, Measurement and Correlation of Packed-Bed Axial Dispersion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (3) (1996) 824–828. <https://doi.org/10.1021/ie9502953>.
- [179] D. Yu, K. Jackson, T.C. Harmon, Dispersion and diffusion in porous media under supercritical conditions, *Chem. Eng. Sci.* 54 (3) (1999) 357–367. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00271-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00271-1).
- [180] S.M. Ghoreishi, A. Akgerman, Dispersion coefficients of supercritical fluid in fixed beds, *Sep. Purif. Technol.* 39 (1-2) (2004) 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.12.014>.
- [181] T. Funazukuri, C. Kong, S. Kagei, Effective axial dispersion coefficients in packed beds under supercritical conditions, *J. Supercrit. Fluids* 13 (1-3) (1998) 169–175. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00049-7](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00049-7).
- [182] I. Selmer, C. Kleemann, U. Kulozik, S. Heinrich, I. Smirnova, Development of egg white protein aerogels as new matrix material for microencapsulation in food, *J. Supercrit. Fluids* 106 (2015) 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.023>.
- [183] C. Kleemann, I. Selmer, I. Smirnova, U. Kulozik, Tailor made protein based aerogel particles from egg white protein, whey protein isolate and sodium caseinate: Influence of the preceding hydrogel characteristics, *Food Hydrocoll.* 83 (2018) 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.021>.
- [184] C.J. Chang, C.-Y. Day, C.-M. Ko, K.-L. Chiu, Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 131 (1-2) (1997) 243–258. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03208-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03208-6).
- [185] R. Subrahmanyam, P. Gurikov, P. Dieringer, M. Sun, I. Smirnova, On the Road to Biopolymer Aerogels—Dealing with the Solvent, *Gels* 1 (2) (2015) 291–313. <https://doi.org/10.3390/gels1020291>.
- [186] I. Selmer, A.-S. Behnecke, P. Farrell, A. Bueno, P. Gurikov, I. Smirnova, Model development for sc-drying kinetics of aerogels: Part 2. Packed bed of spherical particles, *J. Supercrit. Fluids* 147 (2019) 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.07.006>.
- [187] I. Selmer, J. Karnetzke, C. Kleemann, M. Lehtonen, K.S. Mikkonen, U. Kulozik, I. Smirnova, Encapsulation of fish oil in protein aerogel micro-particles, *J. Food Eng.* 260 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.04.016>.
- [188] DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte, Tierische und pflanzliche Fette und Öle – Gaschromatographie von Fettsäuremethylestern – Teil 2: Herstellung von Fettsäuremethylestern, 2017.
- [189] A. Simon, A. Stahl, Fettsäuremethylester (FAME) mittels GC-FID.M03.004.01, Hamburg, Hamburg University of Technology, Central Laboratory of Analytical Chemistry, 2016.
- [190] H. Lee, S.A. Kizito, S.J. Weese, M.C. Craig-Schmidt, Y. Lee, C.-I. Wei, H. An, Analysis of Headspace Volatile and Oxidized Volatile Compounds in DHA-enriched Fish Oil on Accelerated Oxidative Storage, *J. Food Science* 68 (7) (2003) 2169–2177. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb05742.x>.
- [191] M. Lehtonen, S. Teräslahti, C. Xu, M.P. Yadav, A.-M. Lampi, K.S. Mikkonen, Spruce galactoglucmannans inhibit lipid oxidation in rapeseed oil-in-water emulsions, *Food Hydrocoll.* 58 (2016) 255–266. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.03.006>.
- [192] VDI Heat Atlas, 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2010.
- [193] J.M.P.Q. Delgado, Longitudinal and Transverse Dispersion in Porous Media, *Chem. Eng. Res. Des.* 85 (9) (2007) 1245–1252. <https://doi.org/10.1205/cherd07017>.

- [194] P.V. Danckwerts, Continuous flow systems, *Chem. Eng. Sci.* 2 (1) (1953) 1–13. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80001-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(53)80001-1).
- [195] D.-y. Peng, D.B. Robinson, A rigorous method for predicting the critical properties of multicomponent systems from an equation of state, *AIChE J.* 23 (2) (1977) 137–144. <https://doi.org/10.1002/aic.690230202>.
- [196] J. Matheis, H. Müller, C. Lenz, M. Pfitzner, S. Hickel, Volume translation methods for real-gas computational fluid dynamics simulations, *J. Supercrit. Fluids* 107 (2016) 422–432. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.10.004>.
- [197] A. Péneloux, E. Rauzy, R. Fréze, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilib.* 8 (1) (1982) 7–23. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80002-2).
- [198] F.A.M.M. Gonçalves, A.R. Trindade, C.S.M.F. Costa, J.C.S. Bernardo, I. Johnson, I.M.A. Fonseca, A.G.M. Ferreira, PVT, viscosity, and surface tension of ethanol: New measurements and literature data evaluation, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (8) (2010) 1039–1049. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.03.022>.
- [199] Y. Takiguchi, M. Uematsu, PVT measurements of liquid ethanol in the temperature range from 310 to 363 K at pressures up to 200 MPa, *Int. J. Thermophys.* 16 (1) (1995) 205–214. <https://doi.org/10.1007/BF01438971>.
- [200] Y. Takiguchi, M. Uematsu, Densities for liquid ethanol in the temperature range from 310 K to 480 K at pressures up to 200 MPa, *J. Chem. Thermodyn.* 28 (1) (1996) 7–16. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0003>.
- [201] Y. Tanaka, T. Yamamoto, Y. Satomi, Specific volume and viscosity of ethanol-water mixtures under high pressure, *Rev. Phys. Chem. Jpn.* 47 (1) (1977) 12–24.
- [202] A.C. Gupta, R.W. Hanks, Liquid phase PVT data for binary mixtures of toluene with nitroethane and acetone, and benzene with acetonitrile, nitromethane, and ethanol, *Thermochim. Acta* 21 (1) (1977) 143–152. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(77\)85130-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)85130-7).
- [203] P. Sauermann, K. Holzappel, J. Oprzynski, F. Kohler, W. Poot, T.W. de Loos, The p<sub>g</sub>T properties of ethanol + hexane, *Fluid Phase Equilib.* 112 (2) (1995) 249–272. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02798-J](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02798-J).
- [204] J. Hekayati, A. Roosta, J. Javanmardi, Volumetric properties of supercritical carbon dioxide from volume-translated and modified Peng-Robinson equations of state, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (11) (2016) 3231–3244. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0176-5>.
- [205] I. Aspen Technology, Physical Property Models.
- [206] R. Stryjek, J.H. Vera, PRSV - An improved peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures, *Can. J. Chem. Eng.* 64 (2) (1986) 334–340. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450640225>.
- [207] J. Schwartzentruber, F. Galivel-Solastiouk, H. Renon, Representation of the vapor-liquid equilibrium of the ternary system carbon dioxide-propane-methanol and its binaries with a cubic equation of state: A new mixing rule, *Fluid Phase Equilib.* 38 (3) (1987) 217–226. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)85002-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)85002-1).
- [208] H. Pöhler, E. Kiran, Volumetric Properties of Carbon Dioxide + Ethanol at High Pressures, *J. Chem. Eng. Data* 42 (2) (1997) 384–388. <https://doi.org/10.1021/jc9602982>.
- [209] X. Zhang, X. Zhang, B. Han, L. Shi, H. Li, G. Yang, Determination of constant volume heat capacity of mixed supercritical fluids and study on the intermolecular interaction, *J. Supercrit. Fluids* 24 (3) (2002) 193–201. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00038-4](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00038-4).
- [210] A. Vignes, Diffusion in Binary Solutions. Variation of Diffusion Coefficient with Composition, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (2) (1966) 189–199. <https://doi.org/10.1021/i160018a007>.
- [211] R.V. Vaz, A.L. Magalhães, C.M. Silva, Improved hydrodynamic equations for the accurate prediction of diffusivities in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilib.* 360 (2013) 401–415. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.052>.
- [212] C.-H. He, Y.-S. Yu, New Equation for Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical and High-Temperature Liquid Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (9) (1998) 3793–3798. <https://doi.org/10.1021/ie970898>.

- [213] P.F. Lito, A.L. Magalhães, J.R.B. Gomes, C.M. Silva, Universal model for accurate calculation of tracer diffusion coefficients in gas, liquid and supercritical systems, *J. Chromatogr. A* 1290 (2013) 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.03.049>.
- [214] A.L. Magalhães, P.F. Lito, Da Silva, Francisco A., C.M. Silva, Simple and accurate correlations for diffusion coefficients of solutes in liquids and supercritical fluids over wide ranges of temperature and density, *J. Supercrit. Fluids* 76 (2013) 94–114. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.02.002>.
- [215] R.V. Vaz, A.L. Magalhães, C.M. Silva, Prediction of binary diffusion coefficients in supercritical CO<sub>2</sub> with improved behavior near the critical point, *J. Supercrit. Fluids* 91 (2014) 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.03.011>.
- [216] D.S. Viswanath, *Viscosity of liquids: Theory, estimation, experiment, and data*, Springer, Dordrecht, 2007.
- [217] R.F. Berg, M.R. Moldover, Critical exponent for the viscosity of carbon dioxide and xenon, *J. Chem. Phys.* 93 (3) (1990) 1926–1938. <https://doi.org/10.1063/1.459679>.
- [218] R. Sih, F. Dehghani, N.R. Foster, Viscosity measurements on gas expanded liquid systems—Methanol and carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 41 (1) (2007) 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.09.002>.
- [219] 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, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (6) (1996) 1509. <https://doi.org/10.1063/1.555991>.
- [220] A.M. Mamedov, Description of different properties of liquids by identical formulas, *J. Eng. Phys. Thermophys.* 41 (5) (1981) 1230–1232. <https://doi.org/10.1007/BF00824924>.
- [221] D. Matkowska, A. Gołdon, T. Hofman, Densities, Excess Volumes, Isobaric Expansivities, and Isothermal Compressibilities of the 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate + Ethanol System at Temperatures (283.15 to 343.15) K and Pressures from (0.1 to 35) MPa, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2) (2010) 685–693. <https://doi.org/10.1021/je900414p>.
- [222] B. Mokhtarani, A. Sharifi, H.R. Mortaheb, M. Mirzaei, M. Mafi, F. Sadeghian, Density and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate with ethanol, 1-propanol, or 1-butanol at several temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (12) (2009) 1432–1438. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.06.023>.
- [223] A. Inayat, M. Klumpp, M. Lämmermann, H. Freund, W. Schwieger, Development of a new pressure drop correlation for open-cell foams based completely on theoretical grounds: Taking into account strut shape and geometric tortuosity, *Chem. Eng. J.* 287 (2016) 704–719. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.050>.
- [224] H. Tanaka, M. Kato, Vapor-liquid equilibrium properties of carbon dioxide + ethanol mixture at high pressures, *J. Chem. Eng. Japan* 28 (3) (1995) 263–266. <https://doi.org/10.1252/jcej.28.263>.
- [225] I. Tsvintzelis, D. Missopolinou, K. Kalogiannis, C. Panayiotou, Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane, *Fluid Phase Equilib.* 224 (1) (2004) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.06.046>.
- [226] Y.L. Tian, M. Han, L. Chen, J. Feng, Y. Qin, Vapor-liquid equilibrium of CO<sub>2</sub>-ethanol binary system at high pressure, *Acta Phys. Chim. Sin.* 17 (2) (2001) 155–160.
- [227] R.A. McAllister, The viscosity of liquid mixtures, *AIChE J.* 6 (3) (1960) 427–431. <https://doi.org/10.1002/aic.690060316>.
- [228] D. Papaioannou, C. Panayiotou, Viscosity of Alkanol + Alkane Mixtures at Moderately High Pressures, *J. Chem. Eng. Data* 39 (3) (1994) 463–466. <https://doi.org/10.1021/je00015a013>.
- [229] M.L. Michelsen, The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation, *Fluid Phase Equilib.* 9 (1) (1982) 21–40. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)85002-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)85002-4).
- [230] D.-y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1) (1976) 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
- [231] H.H. Rachford, J.D. Rice, Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium, *J. Pet. Technol.* 4 (10) (1952) 327–328. <https://doi.org/10.2118/952327-G>.

- [232] W. Bae, S. Kwon, H.-S. Byun, H. Kim, Phase behavior of the poly(vinyl pyrrolidone) + N-vinyl-2-pyrrolidone + carbon dioxide system, *J. Supercrit. Fluids* 30 (2) (2004) 127–137. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.08.003>.
- [233] C.J. Chang, C.-Y. Day, C.-M. Ko, K.-L. Chiu, Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 131 (1-2) (1997) 243–258. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03208-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03208-6).
- [234] I. Dalmolin, E. Skovroinski, A. Biasi, M.L. Corazza, C. Dariva, J.V. Oliveira, Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water, *Fluid Phase Equilib.* 245 (2) (2006) 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.04.017>.
- [235] L. Dong, D. Zheng, G. Sun, X. Wu, Vapor–Liquid Equilibrium Measurements of Difluoromethane + [Emim]OTf, Difluoromethane + [Bmim]OTf, Difluoroethane + [Emim]OTf, and Difluoroethane + [Bmim]OTf Systems, *J. Chem. Eng. Data* 56 (9) (2011) 3663–3668. <https://doi.org/10.1021/je2005566>.
- [236] M.M. Elbaccouch, M.B. Raymond, J.R. Elliott, High-Pressure Vapor–Liquid Equilibrium for R-22 + Ethanol and R-22 + Ethanol + Water, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2) (2000) 280–287. <https://doi.org/10.1021/je990136g>.
- [237] Y.S. Feng, X.Y. Du, C.F. Li, Y.J. Hou, An apparatus for determining high pressure fluid phase equilibria and its applications to supercritical carbon dioxide mixtures, in: M. Perrut (Ed.), *Proc. Int. Symp. Sup. Fluids, Nice, France, 1998*, pp. 75–84.
- [238] L.A. Galicia-Luna, A. Ortega-Rodriguez, D. Richon, New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2) (2000) 265–271. <https://doi.org/10.1021/je990187d>.
- [239] A. Vega Gonzalez, R. Tufeu, P. Subra, High-Pressure Vapor–Liquid Equilibrium for the Binary Systems Carbon Dioxide + Dimethyl Sulfoxide and Carbon Dioxide + Dichloromethane, *J. Chem. Eng. Data* 47 (3) (2002) 492–495. <https://doi.org/10.1021/je010202q>.
- [240] X. Gui, Z. Tang, W. Fei, Solubility of CO<sub>2</sub> in Alcohols, Glycols, Ethers, and Ketones at High Pressures from (288.15 to 318.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 56 (5) (2011) 2420–2429. <https://doi.org/10.1021/je101344v>.
- [241] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, E.T.S. Huang, T.-C. Huang, A New Phase Behavior Apparatus for Supercritical Fluid Extraction Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (12) (2000) 4849–4852. <https://doi.org/10.1021/ie000099i>.
- [242] S. Hirohama, T. Takatsuka, S. Miyamoto, T. Muto, Measurement and Correlation of Phase Equilibria for the Carbon Dioxide-Ethanol-Water System, *J. Chem. Eng. Japan* 26 (4) (1993) 408–415. <https://doi.org/10.1252/jcej.26.408>.
- [243] D.W. Jennings, R.J. Lee, A.S. Teja, Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide + ethanol and carbon dioxide + 1-butanol systems, *J. Chem. Eng. Data* 36 (3) (1991) 303–307. <https://doi.org/10.1021/je00003a013>.
- [244] D. Kodama, M. Kato, High-Pressure Phase Equilibrium for Carbon Dioxide + Ethanol at 291.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 50 (1) (2005) 16–17. <https://doi.org/10.1021/je034243t>.
- [245] J.S. Lim, Y.Y. Lee, H.S. Chun, Phase equilibria for carbon dioxide-ethanol-water system at elevated pressures, *J. Supercrit. Fluids* 7 (4) (1994) 219–230. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0896-8446(94)90009-4).
- [246] K. Suzuki, H. Sue, M. Itou, R.L. Smith, H. Inomata, K. Arai, S. Saito, Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems at high pressures: Carbon dioxide-methanol, carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-1-propanol, methane-ethanol, methane-1-propanol, ethane-ethanol, and ethane-1-propanol systems, *J. Chem. Eng. Data* 35 (1) (1990) 63–66. <https://doi.org/10.1021/je00059a020>.
- [247] S. Takishima, K. Saiki, K. Arai, S. Saito, Phase equilibria for CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system, *J. Chem. Eng. Japan* 19 (1) (1986) 48–56. <https://doi.org/10.1252/jcej.19.48>.
- [248] K. Tochigi, T. Namae, T. Suga, H. Matsuda, K. Kurihara, M.C. dos Ramos, C. McCabe, Measurement and prediction of high-pressure vapor–liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide+n-octane, methanol, ethanol, and perfluorohexane, *J. Supercrit. Fluids* 55 (2) (2010) 682–689. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.016>.

- [249] W. Wu, J. Ke, M. Poliakoff, Phase Boundaries of CO<sub>2</sub> + Toluene, CO<sub>2</sub> + Acetone, and CO<sub>2</sub> + Ethanol at High Temperatures and High Pressures, *J. Chem. Eng. Data* 51 (4) (2006) 1398–1403. <https://doi.org/10.1021/je060099a>.
- [250] S.-D. Yeo, S.-J. Park, J.-W. Kim, J.-C. Kim, Critical Properties of Carbon Dioxide + Methanol, + Ethanol, + 1-Propanol, and + 1-Butanol, *J. Chem. Eng. Data* 45 (5) (2000) 932–935. <https://doi.org/10.1021/je000104p>.
- [251] J.H. Yoon, H.S. Lee, H. Lee, High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + methanol, carbon dioxide + ethanol, and carbon dioxide + methanol + ethanol, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1) (1993) 53–55. <https://doi.org/10.1021/je00009a012>.
- [252] H.G. Zhu, Y.L. Tian, L. Chen, J.J. Feng, H.F. Fu, Studies on vapor - liquid phase equilibria for SCF CO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH and SCF CO<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH systems, *Chem. J. Chin. Univ.-Chin.* 23 (2002) 1588–1591.
- [253] G. Tkalec, Ž. Knez, Z. Novak, Formation of polysaccharide aerogels in ethanol, *RSC Adv* 5 (94) (2015) 77362–77371. <https://doi.org/10.1039/c5ra14140k>.
- [254] K. Ishino, S. Kudo, Gelation phenomena induced by alkali-alcohol treatment of 7S and 11S components in soybean globulins, *Agr. Biol. Chem. Tokyo* 41 (8) (1977) 1347–1352. <https://doi.org/10.1271/bbb1961.41.1347>.
- [255] K. Ishino, S. Kudo, Conformational transition of alkali-denatured soybean 7S and 11S globulins by ethanol, *Agr. Biol. Chem. Tokyo* 44 (3) (1980) 537–543. <https://doi.org/10.1271/bbb1961.44.537>.
- [256] M. Goslinska, I. Selmer, C. Kleemann, U. Kulozik, I. Smirnova, S. Heinrich, Novel technique for measurement of coating layer thickness of fine and porous particles using focused ion beam, *Particuology* 42 (2019) 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.03.002>.
- [257] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (1) (2010) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [258] Normenausschuß Pigmente und Füllstoffe (NPF) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe, Teil 5: Bestimmung der Ölzahl, 1995.
- [259] Z. Shen, M.A. Augustin, L. Sanguansri, L.J. Cheng, Oxidative stability of microencapsulated fish oil powders stabilized by blends of chitosan, modified starch, and glucose, *J. Agric. Food Chem.* 58 (7) (2010) 4487–4493. <https://doi.org/10.1021/jf904102k>.
- [260] M. Minekus, M. Alminger, P. Alvito, S. Ballance, T. Bohn, C. Bourlieu, F. Carrière, R. Boutrou, M. Corredig, D. Dupont, C. Dufour, L. Egger, M. Golding, S. Karakaya, B. Kirkhus, S. Le Feunteun, U. Lesmes, A. Macierzanka, A. Mackie, S. Marze, D.J. McClements, O. Ménard, I. Recio, C.N. Santos, R.P. Singh, G.E. Vegarud, Wickham, M. S. J., W. Weitschies, A. Brodkorb, A standardised static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus, *Food Funct.* 5 (6) (2014) 1113. <https://doi.org/10.1039/C3FO60702J>.
- [261] C. Kleemann, R. Schuster, E. Rosenecker, I. Selmer, I. Smirnova, U. Kulozik, In-vitro-digestion and swelling kinetics of whey protein, egg white protein and sodium caseinate aerogels, *Food Hydrocoll.* 101 (2020) 105534. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105534>.
- [262] W. Behr, A. Haase, G. Reichenauer, J. Fricke, High-pressure autoclave for multipurpose nuclear magnetic resonance measurements up to 10 MPa, *Rev. Sci. Instrum.* 70 (5) (1999) 2448–2453. <https://doi.org/10.1063/1.1149775>.
- [263] P. Farrell, A. Linke, Uniform Second Order Convergence of a Complete Flux Scheme on Unstructured 1D Grids for a Singularly Perturbed Advection–Diffusion Equation and Some Multidimensional Extensions, *J. Sci. Comput.* 72 (1) (2017) 373–395. <https://doi.org/10.1007/s10915-017-0361-7>.
- [264] J.H.M. ten Thije Boonkkamp, M.J.H. Anthonissen, The Finite Volume-Complete Flux Scheme for Advection-Diffusion-Reaction Equations, *J. Sci. Comput.* 46 (1) (2011) 47–70. <https://doi.org/10.1007/s10915-010-9388-8>.
- [265] M.J. van Bommel, A.B. de Haan, Drying of silica gels with supercritical carbon dioxide, *J. Mater. Sci.* 29 (4) (1994) 943–948. <https://doi.org/10.1007/BF00351414>.
- [266] R.P. Subrahmanyam, I. Selmer, A. Bueno, D. Weinrich, W. Lölsberg, M. Fricke, S. Movahhed, P. Gurikov, I. Smirnova, Supercritical drying of aerogels, in *Aerogels Handbook*; 2nd Edition, Springer, in production.

- [267] I. Selmer, P. Farrell, I. Smirnova, P. Gurikov, Comparison of Finite Difference and Finite Volume Simulations for a Sc-Drying Mass Transport Model, *Gels* 6 (4) (2020) 45. <https://doi.org/10.3390/gels6040045>.
- [268] H. Si, K. Gärtner, J. Fuhrmann, Boundary conforming Delaunay mesh generation, *Comput. Math. Math. Phys.* 50 (1) (2010) 38–53. <https://doi.org/10.1134/S0965542510010069>.
- [269] G.D. Thiart, Improved Finite-Difference Scheme for the Solution of Convection-Diffusion Problems with Simplen Algorithm, *Numer. Heat Transfer, Part B* 18 (1) (1990) 81–95. <https://doi.org/10.1080/10407799008944943>.
- [270] J.H.M. ten Thije Boonkkamp, W.H.A. Schilders, An exponential fitting scheme for the electro-thermal device equations, specially for the simulation of avalanche generation, *COMPEL Int. J. Comput. Math. Electr. Electron. Eng.* 12 (2) (1993) 95–111. <https://doi.org/10.1108/eb010116>.
- [271] P. Gómez-Cortés, G.L. Sacks, J.T. Brenna, Quantitative analysis of volatiles in edible oils following accelerated oxidation using broad spectrum isotope standards, *Food Chem.* 174 (2015) 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.015>.

## Liste der studentischen Arbeiten

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden mehrere studentische Arbeiten am Institut für thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Hamburg betreut. Die Ergebnisse der folgenden Arbeiten wurden für diese Doktorarbeit teilweise verwendet, entsprechend weitergehend ausgewertet und in den größeren Zusammenhang dieser Arbeit eingeordnet.

- Bachelorarbeit von Johannes Gäding (2015): Experimentelle Untersuchung der überkritischen Trocknung von Aerogelpartikeln
- Bachelorarbeit von Jan Philipp Köther (2015): Experimentelle Untersuchung der Adsorption von Fischöl auf proteinbasierten Aerogelen
- Bachelorarbeit von Judith Niebuhr (2015): Adsorption von Fischöl auf proteinbasierten Aerogelpartikeln und dessen Freisetzung in Magen- und Darmsaftimitat
- Projektarbeit von Jonathan von der Heide (2015): Überkritische CO<sub>2</sub>-Adsorption von L-Ascorbinsäure auf proteinbasierten Aerogelpartikeln
- Projektarbeit von Bastian Beythien (2016): Untersuchung der überkritischen Aerogeltrocknung: Sorption von Ethanol an Proteinaerogelen
- Bachelorarbeit von Anna-Sophia Behnecke (2016): Mathematische Modellierung der überkritischen Trocknung eines Aerogels mit der Finite-Differenzen-Methode
- Bachelorarbeit von Nadja Kenndoff (2016): Experimentelle Untersuchung der Herstellung von Aerogelen aus Erbsenproteinisolat

- Bachelorarbeit von Julia Karnetzke (2016): Vergleich proteinbasierter Aerogelpartikel als Trägermatrizen für sensitive Stoffe: Adsorption von Fischöl aus überkritischem CO<sub>2</sub>
- Masterarbeit von Alberto Bueno Morales (2016): A Fickian approach for kinetic modeling of ambient pressure solvent exchange and solvent expansion during SC-Drying (Betreuung in Zusammenarbeit mit Raman P. Subrahmanyam)
- Masterarbeit von Jonathan von der Heide (2016): Überkritische Trocknung von molkenproteinbasierten Gelpartikeln: Optimierung der Trocknungskinetik
- Masterarbeit von Catharina Kayser (2016): Thermisch induzierte Gelbildung von Pflanzenproteinen zur Herstellung von Aerogelen
- Masterarbeit von Sheela Venkatesan (2017): Development of cold-set gelation method towards production of hybrid protein-pectin aerogel (Betreuung in Zusammenarbeit mit Imke Preibisch)
- Projektarbeit von Akram Rachdi (2017): Überkritische Trocknung von Silikagel-Partikeln: Optimierung der Trocknungskinetik
- Masterarbeit von Clemens Müller (2017): Influence of the pressurization step on the supercritical drying of aerogels – a mathematical model

## 9 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.1: Schematischer Herstellungsweg biopolymerbasierter Aerogele. Nachdruck aus [10] mit Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2018 Wiley..... 3
- Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Wirkung der Kapillarkräfte auf die Poren eines Hydrogels bei der Verdunstungstrocknung. Nachdruck aus [9] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2016 Elsevier..... 5
- Abb. 2.3: Getrocknete hartgekochte Eier: Xerogel durch Verdunstungstrocknung, Aerogel durch überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung..... 5
- Abb. 2.4: Calcium-Alginat-Aerogele in verschiedenen äußeren Formen: (a) Monolith, (b) Perlen/Kügelchen und (c) Mikropartikel. Nachdruck aus [30] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2011 Elsevier. .... 5
- Abb. 2.5: Level der Proteinstruktur eines globulären Proteins: Primärstruktur (Aminosäuresequenz), regelmäßige Sekundärstrukturen ( $\alpha$ -Helix,  $\beta$ -Faltblattstruktur), Tertiärstruktur (die graue Kontur zeigt die Oberfläche des gefalteten Proteinmoleküls), Quartärstruktur (hier als Dimer dargestellt). Nachdruck aus [38] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2016 Elsevier..... 7
- Abb. 2.6: Schematische Abbildung der Proteingelbildung. Nicht gezeigt ist, dass die Gelstruktur zusätzlich beeinflusst/stabilisiert wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Proteinsträngen und Wassermolekülen der Lösung. Nachdruck aus [44] mit Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2014 Wiley..... 8
- Abb. 2.7: Löslichkeiten von Fischöl und Ascorbinsäure (Vitamin C) in überkritischem CO<sub>2</sub>, T=313 K. Daten aus [87]. .... 15
- Abb. 2.8: (P,x,y)-Diagramm für Ethanol-CO<sub>2</sub> bei 323 K (gestrichelte Linie) und einer Trajektorie für die überkritische Trocknung (blaue Pfeile). Der kritische Druck der Mischung ist in rot markiert ("x"). Der graue Bereich ist auf der rechten Seite vergrößert dargestellt. Der Molanteil **xEtOH, gelend** definiert die Ethanol-Zusammensetzung im Gel, bei der der Trocknungsprozess beendet ist (entspricht dem maximalen CO<sub>2</sub>-Anteil der Taukurve). Daten entnommen aus [101]. Nachdruck aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier..... 19
- Abb. 2.9: P-T-Phasendiagramm von CO<sub>2</sub> und Ethanol: Kritische Punkte der Reinstoffe und der Mischung. Nachdruck (angepasst) aus [133] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2011 American Chemical Society..... 27
- Abb. 2.10: P-x-y-Phasendiagramm von CO<sub>2</sub> und Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen: (\*), 288 K; (+), 313 K; (x), 323 K; (○), 343 K; (□), 373 K; (△), 392 K, (◇) 453 K. Kritische Mischungspunkte sind durch fette schwarze Linie verbunden. Nachdruck (angepasst) aus [99] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2008 Elsevier..... 27
- Abb. 2.11: Variation der Dichte von CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur. Die fette durchgezogene Linie repräsentiert die Dichte des Gas-Flüssig-Gleichgewichts, die gestrichelte

- Linie die Dichte bei  $T_{\text{crit}}=304,128$  K und der grau markierte Bereich mögliche  $\text{CO}_2$ -Dichten bei der überkritischen  $\text{CO}_2$ -Trocknung. Nachdruck (angepasst) aus [87] mit Genehmigung von Taylor and Francis. Copyright 2007 Taylor and Francis. .... 28
- Abb. 2.12: VLE und Mischungsdichte von  $\text{CO}_2$  - Ethanol bei  $T=313,15$  K in Abhängigkeit des Molanteils von  $\text{CO}_2$ . Nachdruck aus [134] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2009 American Chemical Society. .... 29
- Abb. 2.13: Mischungsdichte von  $\text{CO}_2$  - Ethanol bei  $P=12$  MPa in Abhängigkeit des Molanteils von  $\text{CO}_2$ . Daten aus [135]. .... 29
- Abb. 2.14: Konzentrationen der Mischung (schwarze Linie) von  $\text{CO}_2$  (rote Linie) und von Ethanol (blaue Linie) bei 318 K und 9 MPa in Abhängigkeit des Molanteils von  $\text{CO}_2$ . Nachdruck aus [109]. Creative Commons Attribution License (CC BY; <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). .... 29
- Abb. 2.15: Dichte auf der Tau- und Siedelinie des Ethanol- $\text{CO}_2$ -Systems bei 308 K. Nachdruck aus [131] mit Genehmigung von Springer Nature. Copyright 1999 Plenum Publishing Corporation. .... 31
- Abb. 2.16: Relative Volumenexpansion der Flüssig-Phase des Ethanol- $\text{CO}_2$ -Systems für  $291,15 < T < 343,15$  K und  $0 < P < 25$  MPa. Nachdruck aus [137] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2018 American Chemical Society. .... 31
- Abb. 2.17: Grenzflächenspannung des Ethanol- $\text{CO}_2$ -Systems in Abhängigkeit des Drucks bei verschiedenen Temperaturen. Nachdruck aus [139] mit Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2001 Wiley. .... 32
- Abb. 2.18: Grenzflächenspannung des Ethanol- $\text{CO}_2$ -Systems in Abhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Dichte bei verschiedenen Temperaturen. Nachdruck aus [139] mit Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2001 Wiley. .... 32
- Abb. 2.19: Dynamische Viskosität von Ethanol bei 298,15 K (schwarze Symbole) und bei 323,15 K (graue Symbole) in Abhängigkeit des Drucks. Daten aus [144,146,147]. .... 32
- Abb. 2.20: Dynamische Viskosität von  $\text{CO}_2$  bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit des Drucks. Nachdruck aus [148] mit Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2012 Wiley. .... 32
- Abb. 2.21: Experimentelle Daten für das "Critical enhancement" der  $\text{CO}_2$ -Viskosität am kritischen Punkt/kritische Dichte. Nachdruck (angepasst) aus [160] mit Genehmigung von AIP Publishing. Copyright 2017 AIP Publishing. .... 33
- Abb. 2.22: Dynamische Viskosität im Einphasengebiet des Ethanol- $\text{CO}_2$ -Systems bei 318,15 K (schwarze Symbole) und 328,15 K (graue Symbole) und verschiedenen Molanteilen Ethanol in Abhängigkeit des Drucks. Daten aus [130]. .... 34
- Abb. 2.23: Dynamische Viskosität der Flüssigphase im Zweiphasengebiet des Ethanol- $\text{CO}_2$ -Systems in Abhängigkeit des Drucks bei verschiedenen Temperaturen. Nachdruck aus [163] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2007 Elsevier. .... 34

- Abb. 2.24: Diffusionskoeffizient von Ethanol in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 313,21 K und unendlicher Verdünnung. Daten aus [164]..... 35
- Abb. 2.25: Diffusionskoeffizient von CO<sub>2</sub> in Ethanol bei 298,15 K (x), 323,15 K (◊) und 348,15 K (Δ) bei unendlicher Verdünnung. Daten aus [165]..... 35
- Abb. 2.26: Axiale Dispersionskoeffizienten in Form der Péclet-Zahl bestimmt für Flüssigkeiten, Gase und überkritisches CO<sub>2</sub> (Tan und Liou (1989), Catchpole et al. (1996) und Yu et al. (1999)) als Funktion der Reynoldszahl. Nachdruck aus [179] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 1998 Elsevier. .... 39
- Abb. 2.27: Überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung unter Verwendung des „Solvent spillage“-Effektes. Nachdruck (angepasst) aus [137] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2018 American Chemical Society. .... 41
- Abb. 4.1: Schematische Darstellung der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung. V1–V7=Ventile; HE1=Wärmeübertrager zur Erwärmung; P1=Kompressor (oder Pumpe mit vorgeschaltetem Wärmeübertrager zur CO<sub>2</sub>-Kondensation und mit nachgeschaltetem Wärmeübertrager für die Erwärmung des CO<sub>2</sub>s); A1=Autoklav mit Heizmantel; S1=Separator; PI=Druckanzeige; SV1=Sicherheitsventil; TI=Thermostatanzeige; FI=Coriolis-Massendurchflussmesser. Nachdruck aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier..... 50
- Abb. 4.2: Schema des Aufbaus der überkritischen Trocknung von sphärischen Gelpartikeln im Festbett. Druckeregelter (PR-1) CO<sub>2</sub>-Eingang (zu Beginn bereits auf Druck oberhalb des Trocknungsdruckes voreingestellt), Heizung, zylindrischer Autoklav inklusive temperaturgeregeltem (TC) Heizmantel, Druck- (PI) und Temperaturanzeige (TI), manuelles Regelventil (M-2) zur Konstanthaltung des Ausgangsmassenstroms und beheizte Probenentnahmeleitung zum Gaschromatographen inklusive Coriolis-Massendurchflussmesser (FI). Nachdruck aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. .... 51
- Abb. 4.3: Elektronenmikroskopaufnahmen der als Trägermaterial verwendeten WPI-, EWP-, NaCas-Aerogelpartikel (5 kV, Vergrößerung: 200- und 2000-fach). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. .... 55
- Abb. 4.4: Porengrößenverteilung der verwendeten WPI-, EWP-, NaCas-Aerogelpartikel. Die Linien dienen der Orientierungshilfe (WPI I: schwarze durchgezogene Linie, WPI II: schwarze gestrichelte Linie, EWP: graue gestrichelte Linie, NaCas: schwarze gepunktete Linie). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier..... 55
- Abb. 4.5: Summen- (linke Seite) und Dichteverteilungskurve (rechte Seite) der Partikelgröße der verwendeten WPI-, EWP-, NaCas-Aerogelpartikel. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier..... 56
- Abb. 4.6: Schematische Darstellung der statischen überkritischen CO<sub>2</sub>-Imprägnierungsanlage für die Untersuchung des thermodynamischen Gleichgewichts in vier parallel geschalteten 40 ml-Hochdruck-Autoklaven (a: Tauchrohr mit Temperatursensor, b: Heizmantel, c: Druckanzeige, d: Eingangsventil des Autoklavs, e: Ausgangsventil des Autoklavs). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier..... 57

- Abb. 5.1: Schematische Darstellung der überkritischen Trocknung von Gelpartikeln im Festbett ( $z$ : Axialkoordinate des Festbetts,  $z = 0$ : Beginn des Festbetts,  $z = L$ : Ende des Festbetts,  $\Delta z$ : Schicht des Festbetts, **min, CO<sub>2</sub>**: CO<sub>2</sub>-Eingangsstrom, **mout, CO<sub>2</sub>**: CO<sub>2</sub>-Ausgangsstrom, **mout, EtOH**: Ethanol-Ausgangsstrom, **V**: Volumenstrom,  **$\rho_f$** : Fluiddichte (Mischung aus CO<sub>2</sub> und Ethanol),  $r$ : Radialkoordinate der sphärischen Gelpartikel,  $r = 0$ : Zentrum der Gelpartikel,  $r = R$ : Radius der Gelpartikel). Nachdruck aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ... 63
- Abb. 5.2: Schematische Darstellung der überkritischen Trocknung eines einzelnen zylindrischen Gelmonoliths in einem kubischen Autoklav ( $r$ : Radialkoordinate des Gelzylinders,  $r = 0$ : radiales Gelzentrum,  $r = R$ : Radius des Gelzylinders,  $z$ : Axialkoordinate des Gelzylinders,  $z = 0$ : axiales Gelzentrum,  $z = L_{gel}/2$ : Hälfte der Gelzylinderlänge, **min, CO<sub>2</sub>**: CO<sub>2</sub>-Eingangsstrom, **mout, CO<sub>2</sub>**: CO<sub>2</sub>-Ausgangsstrom, **mout, EtOH**: Ethanol-Ausgangsstrom). Nachdruck aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. .... 64
- Abb. 5.3: Diffusionskoeffizient von Ethanol in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 313,21 K und unendlicher Verdünnung, verwendete Korrelationen (Linien): HY (blau), mWC (grün), L (rot), V (gelb), M Gl. 7 (schwarz) im Vergleich mit experimentellen Daten [164]. Die Abkürzungen sind in Tab. 5.3 erklärt. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. .... 77
- Abb. 5.4: Diffusionskoeffizient von CO<sub>2</sub> in Ethanol bei 298,15 K (schwarz), 323,15 K (blau) und 348,15 K (rot) bei unendlicher Verdünnung, verwendete Korrelationen: L (gestrichelte Linien), M Gl. 4 (Strichpunktlinien), M Gl. 9 (durchgezogene Linien) im Vergleich mit experimentellen Daten [165]. Die Abkürzungen sind in Tab. 5.3 erklärt. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. .... 77
- Abb. 5.5: Berechnete dynamische Viskosität der Ethanol-CO<sub>2</sub>-Mischung im Einphasengebiet bei 318,15 K (schwarze Linien) und 328,15 K (graue Linien) und verschiedenen Molanteilen Ethanol in Abhängigkeit des Drucks im Vergleich mit experimentellen Daten (Symbole) [130]. .... 80
- Abb. 5.6: Schematische Darstellung einer zylindrischen, offenen Pore im Querschnitt während des Druckaufbaus des überkritischen Trocknungsprozesses. Kräftegleichgewicht bei a:  $t \sim 0$ , Umgebungsdruck; b:  $0 < t < t_{spillage}$ , nach Anstieg des Flüssigkeitsvolumens durch CO<sub>2</sub>-Einlösung in Flüssigphase; c:  $t = t_{spillage}$ , nach Überwinden des Kapillardrucks („Solvent spillage“). .... 81
- Abb. 6.1: REM-Aufnahme der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei 80°C für 10 min und unterschiedlichen pH-Werten (5kV, Vergrößerung: 40.000-fach). .... 87
- Abb. 6.2: BET-Oberfläche (links) und Bruchkraft (rechts) der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei 80°C für 10 min und unterschiedlichen pH-Werten. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier. .... 87
- Abb. 6.3: Porosität und BET-Oberfläche von Aerogelen aus SPI bei variierendem Proteinisolatgehalt. Gelbildung: natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95$  °C,  $t_G = 45$  min, keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage). .... 89
- Abb. 6.4: Spezifisches Porenvolumen von Aerogelen aus SPI bei variierendem Proteinisolatgehalt. Gelbildung: natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95$  °C,  $t_G = 45$  min, keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser

- Lösungsmittelaustausch (5 Tage). Das Porenvolumen bezieht sich auf das Gesamtporenvolumen..... 89
- Abb. 6.5: Porosität und BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9 (links) und PPI F85 (rechts) aus bei variierendem Proteinisolatgehalt. Gelbildung: natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage)..... 90
- Abb. 6.6: Spezifisches Porenvolumen von Aerogelen aus PPI C9 (links) und PPI F85 (rechts) bei variierendem Proteinisolatgehalt. Gelbildung: natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage). Das Porenvolumen bezieht sich auf das Gesamtporenvolumen. .... 90
- Abb. 6.7: Aufnahmen der PPI C9-Hydrogele und -Aerogele sowie REM-Aufnahmen der PPI C9-Aerogelstrukturen. Gelbildung: 15 Gew.-% oder 16 Gew.-%,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine Salzzugabe und unterschiedlichen pH-Werten. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage) mit 16 Gew.-%-Hydrogelen oder direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage) mit 15 Gew.-%-Hydrogelen. X\*: Kein Aerogel entstanden, Gel zerfiel während des Lösungsmittelaustausches. (Die Einfärbung des Gels bei pH=11,0 ist vermutlich auf Crosslinking-Reaktionen zwischen radikalisierten Aminosäuren (z. B. Tryptophanen) zurückzuführen [37]). ..... 91
- Abb. 6.8: Volumenänderung der Gele aus PPI C9. Gelbildung: bei unterschiedlichen pH-Werten,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage)..... 92
- Abb. 6.9: Porosität und BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9 bei variierendem pH-Wert. Gelbildung: 16 Gew.-% Protein-isolatgehalt,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage)..... 92
- Abb. 6.10: Spezifisches Porenvolumen von Aerogelen aus PPI C9 bei variierendem pH-Wert. Gelbildung: 16 Gew.-% Protein-isolatgehalt,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage). Das Porenvolumen bezieht sich auf das Gesamtporenvolumen..... 92
- Abb. 6.11: REM-Aufnahmen der PPI C9-Aerogelstrukturen. Gelbildung: 15 Gew.-%,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine Salzzugabe und unterschiedlichen pH-Werten. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage). – Keine Gelbildung. Durch die NaCl-Zugabe kam es zur Ausfällung der Proteine..... 93
- Abb. 6.12: Porosität und BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9 bei variierender Geliertemperatur. Gelbildung: 60 Gew.-%ige EtOH-Lösung, 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt, pH 11,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage)..... 95
- Abb. 6.13: Spezifisches Porenvolumen von Aerogelen aus PPI C9 bei variierender Geliertemperatur. Gelbildung: 60 Gew.-%ige EtOH-Lösung, 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt, pH 11,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage). Das Porenvolumen bezieht sich auf das Gesamtporenvolumen. Bei 60 °C konnte der Makroporenanteil nicht bestimmt werden..... 95

- Abb. 6.14: Adsorptionskinetik von Fischöl aus überkritischem CO<sub>2</sub> auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K. Die Linien dienen der Orientierung (WPI I: schwarze durchgezogene Linie, WPI II: schwarze gestrichelte Linie, EWP: graue gestrichelte Linie, NaCas: schwarze gepunktete Linie). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. .... 97
- Abb. 6.15: Fischölbeladung als Funktion des Systemdrucks auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln. Adsorptionsbedingungen: T=313 K,  $t \geq t_{\text{equilibrium}}$ . Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. .... 98
- Abb. 6.16: Spezifische Fischölbeladung auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln relativ zur entsprechenden BET-Oberfläche der Aerogele als Funktion der Fischöllöslichkeit in CO<sub>2</sub> im Vergleich mit den zugehörigen Freundlich-Isothermen (durchgezogene Linien) und den Langmuir-Isothermen (gestrichelte Linien). Die Isothermenparameter sind im Anhang in Tab. 13.10 aufgeführt. Adsorptionsbedingungen: T=313 K,  $t \geq t_{\text{equilibrium}}$ , 10 MPa < P < 18,5 MPa. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. .... 100
- Abb. 6.17: Konsistenzstufen während der Mischung von WPI-, EWP-, NaCas-Aerogelpartikeln und Fischöl in einer Petrischale mit einem Spatel nach DIN EN ISO 787-5 [258]. .... 101
- Abb. 6.18: Vergleich zwischen unbeladenen und fischölbeladenen WPI-, EWP-, NaCas-Aerogelpartikeln (Fischöl-Adsorption aus überkritischem CO<sub>2</sub> und Mischung mit Fischöl). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. .... 102
- Abb. 6.19: Zusammensetzung des frischen Fischöls, des adsorbierten und nicht adsorbierten Fischöls auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313K, t=48 h. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. .... 103
- Abb. 6.20: Fettsäuremethylester-Verteilung des frischen Fischöls, des adsorbierten und nicht adsorbierten Fischöls auf WPI- und EWP-Aerogelpartikeln. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313K,  $t \geq t_{\text{equilibrium}}$ .  $\Omega$ -3-Fettsäuren sind rot umrandet. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. .... 104
- Abb. 6.21: Flüchtige Komponenten Propanal, Pentanal und 1-Penten-3-ol des frischen Fischöls und der fischölbeladenen WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikel. Die flüchtigen Komponenten sind bezogen auf 1 g Fischöl. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313K,  $t \geq t_{\text{equilibrium}}$ . Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. .... 105
- Abb. 6.22: Summierte Peakflächen der flüchtigen Komponenten ohne Ethanol, der als oxidative TGA-Marker klassifizierten flüchtigen Komponenten und des flüchtigen Ethanol für das verwendete Fischöl, das im Autoklav verbliebende nicht adsorbierte Fischöl, die unbeladenen und die fischölbeladenen Aerogelpartikel. Die flüchtigen Komponenten wurden bezogen auf 0,5 g Probengewicht. Fischöl-Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. .... 107
- Abb. 6.23: Summierte Peakflächen der flüchtigen Komponenten ohne Ethanol, der als oxidative TGA-Marker klassifizierten flüchtigen Komponenten und des flüchtigen Ethanol für die unbeladenen

- Aerogelpartikel (linke Seite) und für das verwendete Fischöl, das im Autoklav verbliebende Fischöl und die fischölbeladenen Aerogelpartikel (rechte Seite). Die flüchtigen Komponenten wurden bezogen auf 1 m<sup>3</sup> unbeladene Aerogelpartikel (linke Seite) oder auf 1 g Fischöl (rechte Seite). Fischöl-Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. ....108
- Abb. 6.24: Summe der flüchtigen Komponenten Propanal, Pentanal und 1-Penten-3-ol der fischölbeladenen WPI I- und EWP-Aerogelpartikel als Funktion der Lagerzeit. Die Summen der flüchtigen Komponenten sind auf 1 g Fischöl bezogen. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K. Lagerbedingungen: T=298 K, 0,11 relative Feuchte (durchgezogene Linien) und 0,33 relative Feuchte (gestrichelte Linien). Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.....110
- Abb. 6.25: Freigesetzte relative Menge an Fischöl bei der in-vitro Verdauung nach der oralen (blau eingefärbt), der gastrischen (grün eingefärbt) und der intestinalen Phase (rot eingefärbt) dargestellt für fischölbeladene WPI- und EWP-Aerogelpartikel und fischölbeladene und beschichtete WPI-Aerogelpartikel. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K.....111
- Abb. 6.26: Fischölzusammensetzung vor und nach der in-vitro Verdauung dargestellt für fischölbeladene EWP-Aerogelpartikel und fischölbeladene und beschichtete WPI-Aerogelpartikel. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K.....112
- Abb. 6.27: Fettsäuremethylesterverteilung des Fischöls vor und nach der in-vitro Verdauung dargestellt für fischölbeladene EWP-Aerogelpartikel und fischölbeladene und beschichtete WPI-Aerogelpartikel. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K.  $\Omega$ -3-Fettsäuren sind rot umrandet. ....112
- Abb. 6.28: Adsorptionskinetik von Ascorbinsäure auf WPI I-Aerogelpartikeln mit 1 Mol% Ethanol als Kosolvent und ohne Kosolvent. Adsorptionsbedingungen: P=18 MPa, T=313 K. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.....113
- Abb. 6.29: Ascorbinsäurebeladung als Funktion des Systemdrucks auf WPI I-Aerogelpartikeln. Adsorptionsbedingungen: T=313 K, t=24 h, ohne Kosolvent. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. ....114
- Abb. 6.30: Während des Lösungsmittelaustausches mit Ascorbinsäure beladene WPI I-Aerogelpartikel als Funktion der Ascorbinsäure-Konzentration in Ethanol. Beladungsbedingungen: c=2;4;6;8;10 mg Ascorbinsäure/ml Ethanol, 5 g WPI I-Gelpartikel : 5 ml Ascorbinsäure-Ethanol-Lösung, t=40 h. Überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung: T=313 K, P=12 MPa.....115
- Abb. 6.31: Aerogel-Proteinriegel aus EPI. Gelbildungsbedingungen: 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt in 60 Gew.-% EtOH-Lösung, pH 11, T=75 °C, t=45 min. Lösungsmittelaustausch mit EtOH. Überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung: T=313 K, P=12 MPa.....117
- Abb. 6.32: Experimentelle *in-situ*-CO<sub>2</sub>-Molanteil-Profile innerhalb des Molkenproteingels, durchsetzt mit Ethanol als porenfüllende Flüssigkeit (T=318 K, P=12 MPa, Autoklav gefüllt mit Ethanol, Druckaufbau mit Ethanol, L=9,1 mm, R=7,35mm,  $\epsilon_g=0,63$ ), Position 0 mm entspricht der Geloberfläche, t=0 min dem Start des CO<sub>2</sub>-Stroms. In den ersten 8 min wurde der CO<sub>2</sub>-

- Volumenstrom auf 8 mL/min gestellt, um das Exzess-Ethanol aus dem Autoklav zu spülen, danach auf 5 mL/min für weitere 2 min und dann auf 2 mL/min (alle Volumenströme wurden bei 275,5 K, 12 MPa gemessen). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....121
- Abb. 6.33: Zum Fit der Tortuosität verwendete experimentelle und berechnete *in situ* CO<sub>2</sub>-Molanteil-Profile innerhalb des Silica-Gelzylinders (Ethanol als porenfüllende Flüssigkeit, T=318 K, P=9 MPa, Autoklav gefüllt mit Ethanol, Druckaufbau mit Ethanol, L=15 mm, R=7,5mm,  $\epsilon_g=0,93$ , Volumenstrom CO<sub>2</sub>: 1 mL/min, gemessen bei 273 K, 9 MPa), Position 0 mm entspricht der Geloherfläche, Punkte repräsentieren die von QUIÑO ET AL. [109] gemessenen experimentellen Profile. Die schwarzen Linien für t=32, 40, 50, 60 min repräsentieren die mit dem reinen Diffusions-Modell berechneten Kurven. Die grauen Linien für t=32, 40, 50, 60 min repräsentieren die mit dem Diffusions-plus-freie-Konvektions-Modell berechneten Kurven. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier...122
- Abb. 6.34: Zum Fit der Tortuosität verwendete experimentelle und berechnete *in-situ* CO<sub>2</sub>-Molanteil-Profile innerhalb eines Molkenproteingels (Ethanol als porenfüllende Flüssigkeit, T=318 K, P=12 MPa, Autoklav gefüllt mit Ethanol, Druckaufbau mit Ethanol, R=7,35 mm, L=9,1 mm,  $\epsilon_g=0,63$ , Volumenstrom CO<sub>2</sub>: 2 mL/min, gemessen bei 275,5 K, 12 MPa), Position 0 mm entspricht der Geloherfläche, die Punkte den experimentellen Profilen, die durchgezogenen und gestrichelten Linien den berechneten Profilen. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....123
- Abb. 6.35: Effekt des Exzess-Ethanol auf die Trocknungskinetik (T=318 K, P=12 MPa, Molkenproteingel mit  $\epsilon_g=0,63$ ). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....124
- Abb. 6.36: Einfluss der Gelporosität  $\epsilon_g$  (T=318 K, P=12 MPa, kein Exzess-Ethanol, Molkenproteingel). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier...125
- Abb. 6.37: Minimale theoretische Trocknungsdauer als Funktion des Gelkugelradius und des Verhältnisses Gelporosität  $\epsilon_g$  zu Geltortuosität  $\tau_g$  (T=318 K, P=12 MPa, **xEtOH, gelend=0,0097**). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier...126
- Abb. 6.38: Auswirkung der Variation der Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung auf die minimale theoretische Trocknungsdauer (Referenz: R=250  $\mu$ m, Porosität  $\epsilon_g=1$ , Tortuosität  $\tau_g=1$ , **xEtOH, gelend** (bei T=318 K)=0,0097). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....128
- Abb. 6.39: Variation der Trocknungsdauer (relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer bei  $\beta \rightarrow \infty$ ) als Funktion des Stofftransportkoeffizienten  $\beta$  für sphärische Einzelpartikel mit R=2,5 mm (schwarze Linien), R=250  $\mu$ m (rote Linien), R=25  $\mu$ m (grüne Linien) und variierende  $\epsilon_g/\tau_g$ -Verhältnisse (durchgezogene Linien:  $\epsilon_g/\tau_g=1$ , gestrichelte Linien:  $\epsilon_g/\tau_g=0,4$ , gepunktete Linien:  $\epsilon_g/\tau_g=0,125$ ); T=318 K, P=12 MPa. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....129

- Abb. 6.40: Variation der Trocknungsdauer (relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer bei  $\beta \rightarrow \infty$ ) als Funktion der Biot-Zahl (6.2) für variierende Partikelradien (15  $\mu\text{m}$ –2,5 mm) und  $\varepsilon_g/\tau_g$ -Verhältnisse (0,125–1); T=318 K, P=12 MPa. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....130
- Abb. 6.41: Einfluss des Massenstroms auf die berechnete Trocknungsdauer (schwarze Rauten) im Gelkugel-Festbett und Gesamt-CO<sub>2</sub>-Verbrauch (graue Sterne, inklusive CO<sub>2</sub> für Druckaufbau des Autoklavs). Trocknungsbedingungen: P=10 MPa, T=321 K, R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, **xEtOH, gelend** (T=321 K)=0,0109, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , **xEtOH, fluidstart**=0,05. Die Linien dienen der Orientierung. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....132
- Abb. 6.42: Sherwood-Reynolds- und Biot<sub>m</sub>-Reynolds-Diagramm für die Massenstromvariation der überkritischen Trocknung im Gelkugel-Festbett. Trocknungsbedingungen: P=10 MPa, T=321 K, R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, **xEtOH, gelend** (T=321 K)=0,0109, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , **xEtOH, fluidstart**=0,05. Die Linien dienen der Orientierung. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....133
- Abb. 6.43: Berechnete Variation des molaren Anteils von Ethanol als Funktion der dimensionslosen Trocknungszeit im obersten (1<sup>st</sup> volume element, v.e.) und untersten Volumenelement (20<sup>th</sup> v.e.) des Festbetts. Drei Positionen werden gezeigt: im Bulkfluid, an der Geloberfläche (r=R) und in der Gelmitte (r=0) für Massenströme von 0,0668 und 1 g/s. Trocknungsbedingungen: P=10 MPa, T=321 K, R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, **xEtOH, gelend** (T=321 K)=0,0109, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , **xEtOH, fluidstart**=0,05. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....134
- Abb. 6.44: Berechnete Variation der physikalischen Eigenschaften während der überkritischen Trocknung: Viskosität und Dichte des Bulkfluid (obere Diagramme) und Diffusionskoeffizient im Bulkfluid und effektiver Diffusionskoeffizient gemittelt über den Gelkugelkörper (untere Diagramme). Drei Positionen werden betrachtet: im obersten (1<sup>st</sup> v.e., durchgezogene Linie in blau, schwarz, rot und grün), im mittleren (10<sup>th</sup> v.e., gestrichelte Linie in blau, schwarz, rot und grün) und untersten Volumenelement (20<sup>th</sup> v.e., gepunktete Linie in blau, schwarz, rot und grün) des Festbetts. Massenströme: 0,0668 und 1 g/s. Trocknungsbedingungen: P=10 MPa, T=321 K, R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, **xEtOH, gelend** (T=321 K)=0,0109, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , **xEtOH, fluidstart**=0,05. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....136

- Abb. 6.45: Einfluss des Massenstroms auf den molaren Ethanolanteil im Ausgangsstrom (**xEtOH, fluid, outletend**, graue Kreuze) berechnet zum definierten Endzeitpunkt der Trocknung (**xEtOH, gelend** (T=321 K)=0,0109). Trocknungsbedingungen: P=10 MPa, T=321 K, R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , **xEtOH, fluidstart**=0,05. Die Linien dienen der Orientierung. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....137
- Abb. 6.46: Berechnete Trocknungsdauer als Funktion der maximalen Reynolds-Zahl (linke Seite) und als Funktion des mittleren Volumenstroms (rechte Seite) bei unterschiedlichen maximalen Reynoldszahlen und Kombinationen aus CO<sub>2</sub>-Dichten, Drücken und Temperaturen aus Tab. 6.5. Trocknungsbedingungen: R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, **xEtOH, gelend** (T=315 K)=0,008515, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , **xEtOH, fluidstart**=0,05. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....140
- Abb. 6.47: Berechnete Trocknungsdauer (linke Seite) und CO<sub>2</sub>-Verbrauch (rechte Seite) als Funktion der CO<sub>2</sub>-Dichte, bei unterschiedlichen maximalen Reynolds-Zahlen (gezeigt mit unterschiedlichen Symbolen), CO<sub>2</sub>-Dichten und Druck-Temperatur-Kombinationen aus Tab. 6.5. Trocknungsbedingungen: R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, **xEtOH, gelend** (T=315 K)=0,008515, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , **xEtOH, fluidstart**=0,05. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....141
- Abb. 6.48: Berechnete Trocknungsdauer (linke Seite) und berechnete Trocknungsdauer relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer (rechte Seite) als Funktion von  $K1_{mean}$  für unterschiedliche maximale Reynolds-Zahlen, CO<sub>2</sub>-Dichten und Druck-Temperatur-Kombinationen aus Tab. 6.5. Trocknungsbedingungen: R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, **xEtOH, gelend** (T=315 K)=0,008515, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , **xEtOH, fluidstart**=0,05. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....142
- Abb. 6.49: Berechnete Variation des molaren Anteils von Ethanol als Funktion der dimensionslosen Trocknungszeit im obersten (1<sup>st</sup> volume element, v.e.) und untersten Volumenelement (20<sup>th</sup> v.e.) des Festbetts. Drei Positionen werden gezeigt: im Bulkfluid, an der Geloberfläche (r=R) und in der Gelmitte (r=0) für Gelradien von R=3,175 mm und R=175  $\mu\text{m}$ . Trocknungsbedingungen: P=10 MPa, T=321 K, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, **xEtOH, gelend** (T=321 K)=0,0109, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , **xEtOH, fluidstart**=0,05, Massenstrom =0,4845 g/s. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier...144

- Abb. 6.50: Berechnete Trocknungsdauer als Funktion des  $L/d_{ac}$ -Verhältnis (linke Seite) und als Funktion der mittleren Reynolds-Zahl (rechte Seite) bei zwei unterschiedlichen Massenströmen. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, **xEtOH, gelend** ( $T=321$  K)=0,0109, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, **xEtOH, fluidstart**=0,05. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier...145
- Abb. 6.51: Einfluss des  $L/d_{ac}$ -Verhältnisses auf die berechnete Trocknungsdauer (schwarze Symbole) und auf den CO<sub>2</sub>-Verbrauch (graue Symbole) bei zwei maximalen Reynolds-Zahlen. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, **xEtOH, gelend** ( $T=321$  K)=0,0109, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, **xEtOH, fluidstart**=0,05. ....146
- Abb. 6.52: Berechnete Trocknungsdauer relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer als Funktion von  $K1_{mean}$  (**xEtOH, gelstart** =1, **xEtOH, fluidstart** =0,05). Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier.....147
- Abb. 6.53: Berechneter CO<sub>2</sub>-Verbrauch ohne anfänglichen Druckaufbau des Autoklavs relativ zur Anfangsmasse von Ethanol im Gel und Bulkfluid als Funktion von  $K1_{mean}$  (**xEtOH, gelstart** =1, **xEtOH, fluidstart** =0,05). Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....148
- Abb. 6.54: Berechnete Trocknungsdauer relativ zur minimalen theoretischen Trocknungsdauer und berechneter CO<sub>2</sub>-Verbrauch ohne anfänglichen Druckaufbau des Autoklavs mit CO<sub>2</sub> relativ zur Anfangsmasse von Ethanol im Gel und im Bulkfluid als Funktion von  $K1_{mean}$  (**xEtOH, gelstart** =1, **xEtOH, fluidstart** =0,05). Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....148
- Abb. 6.55: Vergleich zwischen berechneten (Linien) und experimentellen (Punkten) Trocknungsprofilen sphärischer Silica-Gelpartikel im Festbett bei verschiedenen Massenströmen. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,90$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart** =1, Festbettporosität  $\psi=0,6$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=1,7 \cdot 10^{-2}$  m, **xEtOH, fluidstart**=0,05, **wtEtOH, fluidend**<0,00145. Die mittlere Abweichung zwischen der experimentell detektierten Gesamtmasse des extrahierten Ethanol zur Ausgangsmasse von Ethanol betrug weniger als 6,6 Gew.-%. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....149
- Abb. 6.56: Vergleich zwischen berechneten (durchgezogene Linien) und experimentellen (gestrichelte Linien) Trocknungsprofilen sphärischer WPI-Gelpartikel im Festbett bei verschiedenen Massenströmen. Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=2,598$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,85$ , Geltortuosität  $\tau_g=4$ , **xEtOH, gelstart** =1, Festbettporosität  $\psi=0,467$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,7426 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,5 \cdot 10^{-2}$  m, **xEtOH, fluidstart**=0,05, **wtEtOH, fluidend**<0,0018. Die mittlere Abweichung zwischen der experimentell detektierten

- Gesamtmasse des extrahierten Ethanol zur Ausgangsmasse von Ethanol betrug weniger als 3,3 Gew.-%. ....151
- Abb. 6.57: Experimentelle Trocknungsprofile sphärischer Silica-Gelpartikel im Festbett bei zwei maximalen Reynoldszahlen und verschiedenen CO<sub>2</sub>-Dichten (Druck-Temperatur-Kombinationen entsprechend Tab. 6.5). Trocknungsbedingungen: R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,90$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **xEtOH, gelstart**=1, Festbettporosität  $\psi=0,6$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , **xEtOH, fluidstart**=0,05, **wtEtOH, fluidend**<0,00145. Die mittlere Abweichung zwischen der experimentell detektierten Gesamtmasse des extrahierten Ethanol zur Ausgangsmasse von Ethanol betrug weniger als 10,0 Gew.-%. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....152
- Abb. 6.58: Festbett aus WPI I-Aerogel-Mikropartikeln nach der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung .....153
- Abb. 6.59: WPI I-Aerogel-Mikropartikel nach der überkritischen CO<sub>2</sub>-Trocknung .....153
- Abb. 6.60: Experimentelle Trocknungszeiten in Abhängigkeit ihrer kürzesten Gelabmessung (Daten aus [17][17-20,22,103-105,107,109,265]) im Vergleich zur abgeschätzten minimalen theoretischen Trocknungsdauer (berechnet für einen Gelkörper in Kugelform bei P=17 MPa und T=313 K (entspricht dem kleinsten K<sub>eff</sub> aus Tab. 6.3) und einem Porositäts- zu Tortuositäts-Verhältnis ( $\varepsilon_g/\tau_g$ ) von 0,3). ....155
- Abb. 6.61: Kinetik des „Solvent-Spillage“-Effekts für Kalzium-Alginat-Gele (3 Gew.-% Alginat) experimentell bestimmt (Symbole) [137] und berechnet (Linien). T=333,15 K mit P<sub>end</sub>=9,9 MPa und T=308,15 K mit P<sub>end</sub>=6,7 MPa, Geldicke  $d_g=4,75 \text{ mm}$ , Gelporosität  $\varepsilon_g=0,9463$ , Geltortuosität  $\tau_g=1,5$ , **xEtOH, gelstart**=1,  $y_{EtOH}$ =gesättigt. ....158
- Abb. 6.62: Berechnete Druckverläufe des Systemdrucks (P<sub>V</sub>), des Kapillardrucks (P<sub>kapillar</sub>), des Drucks im Gelkörper (P<sub>L</sub>) und der Differenz zwischen Gel- und Systemdruck ( $\Delta P$ , vgl. Kapitel 5.7) für die Berechnung des „Solvent spillage“ bei T=333,15 K. ....158
- Abb. 6.63: Überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung von Kalzium-Alginat-Gelplatten unter Verwendung der unterkritischen „Solvent-Spillage“-Effekts. Nachdruck (angepasst) aus [137] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2018 American Chemical Society. ....159
- Abb. 13.1: Axiale Diskretisierung des Festbetts für FDM und FVM. S: gesamte Knotenanzahl,  $x_s$ : s-ter Knoten im Bereich von  $1 \leq s \leq S$  (in blau),  $x_0$  und  $x_{s+1}$ : Hilfsknoten (grün),  $\Delta x$ : Abstand zwischen benachbarten Knoten,  $x_{s+1/2}$ : Zellgrenzfläche (in der Mitte von zwei benachbarten Knoten),  $\Delta z_s$ : Länge des Volumenelements s (graue Boxen, Randvolumenelemente als dunkelgraue Boxen). Nachdruck aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0. ....230
- Abb. 13.2: Berechneter Ethanol-Molanteil im Bulkfluid  $x_{2,f,s}$  am Knoten  $s=S$  für **x2, fstart**=0,05 (linke Seite) und **x2, fstart**=0,95 (rechte Seite) berechnet mit der FVM, FDM Version A und B und der FVM mit den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 in Abhängigkeit der Trocknungszeit und der Knotenanzahl S. Trocknungsbedingungen: P=10 MPa, T=321 K, R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **x2, gstart**=1, **x2, gend** (T=321 K)=0,0109, Festbettporosität

- $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , Massenstrom  $\dot{m} = 0,2003 \text{ kg/s}$ . Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05 \text{ s}$  (für FVM, FDM Version A und B),  $\Delta t=0,1 \text{ s}$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3),  $S=20$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.....240
- Abb. 13.3: Absolute Abweichung von der Referenzlösung am letzten Knoten  $s=S$  der FVM, FDM Version A und B für  $\mathbf{x2, fstart} = 0,05$  (linke Seite) und  $\mathbf{x2, fstart} = 0,95$  (rechte Seite) in Abhängigkeit der Trocknungszeit und der Knotenanzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10 \text{ MPa}$ ,  $T=321 \text{ K}$ ,  $R=3,175 \text{ mm}$ , Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $\mathbf{x2, gstart} = 1$ ,  $\mathbf{x2, gend}$  ( $T=321 \text{ K}$ )= $0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , Massenstrom  $\dot{m} = 0,2003 \text{ kg/s}$ . Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05 \text{ s}$  (für FVM, FDM Version A und B). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.....242
- Abb. 13.4: Örtliche  $l_\infty$ - und  $l_2$ -Fehlerverteilung berechnet für alle Trocknungszeitschritte  $k$  der FVM, FDM Version A und B für  $\mathbf{x2, fstart} = 0,05$  (linke Seite) und  $\mathbf{x2, fstart} = 0,95$  (rechte Seite). Trocknungsbedingungen:  $P=10 \text{ MPa}$ ,  $T=321 \text{ K}$ ,  $R=3,175 \text{ mm}$ , Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $\mathbf{x2, gstart} = 1$ ,  $\mathbf{x2, gend}$  ( $T=321 \text{ K}$ )= $0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , Massenstrom  $\dot{m} = 0,2003 \text{ kg/s}$ . Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05 \text{ s}$  (für FVM, FDM Version A und B). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.....244
- Abb. 13.5: Gesamtfehler,  $l_\infty$  und  $l_2$ , berechnet für alle örtlichen Knoten  $s$  und für alle Trocknungszeitschritte  $k$  der FVM, FDM Version A und B für  $\mathbf{x2, fstart} = 0,05$  (linke Seite) und  $\mathbf{x2, fstart} = 0,95$  (rechte Seite) in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenanzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10 \text{ MPa}$ ,  $T=321 \text{ K}$ ,  $R=3,175 \text{ mm}$ , Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $\mathbf{x2, gstart} = 1$ ,  $\mathbf{x2, gend}$  ( $T=321 \text{ K}$ )= $0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , Massenstrom  $\dot{m} = 0,2003 \text{ kg/s}$ . Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05 \text{ s}$  (für FVM, FDM Version A und B). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.....245
- Abb. 13.6: Berechnete Trocknungsdauer (linke Seite) und dimensionslose Kennzahl  $K1_{mean}$  (rechte Seite) berechnet mit der FVM, FDM Version A und B und der FVM mit den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenanzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10 \text{ MPa}$ ,  $T=321 \text{ K}$ ,  $R=3,175 \text{ mm}$ , Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $\mathbf{x2, gstart} = 1$ ,  $\mathbf{x2, gend}$  ( $T=321 \text{ K}$ )= $0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , Massenstrom  $\dot{m} = 0,2003 \text{ kg/s}$ . Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05 \text{ s}$  (für FVM, FDM Version A und B),  $\Delta t=0,1 \text{ s}$

(für FVM aus Abschnitt 6.3.3),  $S=20$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.....246

Abb. 13.7: Relativer Fehler der Molbilanz (linke Seite, grauer Bereich herangezoomt auf rechter Seite) der FVM, FDM Version A und B und der FVM mit den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $\mathbf{x2, gstart}=1$ ,  $\mathbf{x2, gend}$  ( $T=321$  K)= $0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\mathbf{m} = 0,2003$  kg/s,  $\mathbf{x2, fstart}=0,05$ . Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B),  $\Delta t=0,1$  s (für FVM aus Abschnitt 6.3.3),  $S=20$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.....248

Abb. 13.8: Relativer Fehler der Molbilanz berechnet mit der FVM und den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 in Abhängigkeit der dimensionslose Kennzahl  $K1_{mean}$ . Trocknungsbedingungen:  $P=9-17$  MPa,  $T=315-326$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $\mathbf{x2, gstart}=1$ ,  $\mathbf{x2, gend}=f(T)$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\mathbf{m} = 0,2003$  kg/s,  $\mathbf{x2, fstart}=0,05$ . Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $\Delta t=0,1$  s,  $S=20$ . Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0. ....249

Abb. 13.9: Konditionszahl von **ACFSk** und **AFDMk** (Version A und B) entsprechend der FVM, FDM Version A und B und der FVM mit den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 für  $\mathbf{x2, fstart}=0,05$  (linke Seite) und  $\mathbf{x2, fstart}=0,95$  (rechte Seite) in Abhängigkeit der Trocknungszeit und der Knotenzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $\mathbf{x2, gstart}=1$ ,  $\mathbf{x2, gend}$  ( $T=321$  K)= $0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\mathbf{m} = 0,2003$  kg/s. Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B),  $\Delta t=0,1$  s (für FVM aus Abschnitt 6.3.3),  $S=20$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.....250

Abb. 13.10: Maximale Konditionszahl von **ACFSk** und **AFDMk** (Version A und B) entsprechend der FVM, FDM Version A und B für  $\mathbf{x2, fstart}=0,05$  (linke Seite) und  $\mathbf{x2, fstart}=0,95$  (rechte Seite) in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $\mathbf{x2, gstart}=1$ ,  $\mathbf{x2, gend}$  ( $T=321$  K)= $0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\mathbf{m} = 0,2003$  kg/s. Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.....251

Abb. 13.11: Berechnungszeit der FVM, FDM Version A und B und der FVM mit den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:

- P=10 MPa, T=321 K, R=3,175 mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ , **x2, gstart=1, x2, gend** (T=321 K)=0,0109, Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , Massenstrom  $m = 0,2003 \text{ kg/s}$ , **x2, fstart =0,05**.  
 Berechnungseinstellungen: N=26,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05 \text{ s}$  (für FVM, FDM Version A und B),  $\Delta t=0,1 \text{ s}$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3), S=20 (für FVM aus Abschnitt 6.3.3). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.....252
- Abb. 13.12: Porengrößenverteilung im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der aus WPI bei 90°C hergestellten Aerogele in Abhängigkeit des pH-Wertes (20 Gew.-% WPI,  $T_G=90^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 5 \text{ min}$ ).....253
- Abb. 13.13: REM-Aufnahmen der Aerogele aus pasteurisiertem EWP (5 kV, Vergrößerung: 40.000-fach). Gelbildung bei unterschiedlichen pH-Werten und Gelbildungstemperaturen. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.....254
- Abb. 13.14: BET-Oberfläche der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei unterschiedlichen pH-Werten und Gelbildungstemperaturen ( $T_G=80^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 10 \text{ min}$ ;  $T_G=90^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 5 \text{ min}$ ). Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier...255
- Abb. 13.15: Porengrößenverteilung im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der aus pasteurisiertem EWP bei 80°C für 10 min hergestellten Aerogele in Abhängigkeit des pH-Wertes. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2015 American Chemical Society.....255
- Abb. 13.16: Spezifisches Porenvolumen der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei 80°C ( $t_G = 10 \text{ min}$ ) oder 90°C ( $t_G = 5 \text{ min}$ ) und unterschiedlichen pH-Werten. Das spezifische Porenvolumen bezieht sich auf den Porendurchmesserbereich: 3-200 nm. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.....255
- Abb. 13.17: Rohdichte der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei 80°C ( $t_G = 10 \text{ min}$ ) oder 90°C ( $t_G = 5 \text{ min}$ ) und unterschiedlichen pH-Werten. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.....256
- Abb. 13.18: REM-Aufnahmen der Aerogele aus pasteurisiertem EWP (5 kV, Vergrößerung: 40.000-fach). Gelbildung bei unterschiedlichen pH-Werten und NaCl-Konzentrationen ( $T_G=80^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 10 \text{ min}$ ). Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier...256
- Abb. 13.19: BET-Oberfläche der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei 80°C ( $t_G = 10 \text{ min}$ ), unterschiedlichen pH-Werten und NaCl-Konzentrationen. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.....257
- Abb. 13.20: REM-Aufnahmen der Aerogele aus sprühgetrocknetem EWP (5 kV, Vergrößerung: 40.000-fach). Gelbildung bei 80°C für 10 min. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier. ....257
- Abb. 13.21: BET- Oberfläche der Aerogele aus sprühgetrocknetem EWP (10 oder 15 Gew.-% EWP) im Vergleich mit der BET-Oberfläche der Aerogele aus pasteurisiertem EWP ( $T_G=80^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 10 \text{ min}$ ). Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier...258

- Abb. 13.22: Spezifische Porenvolumina der Aerogele aus sprühgetrocknetem und pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei unterschiedlichen pH-Werten ( $T_G=80^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 10$  min). Das spezifische Porenvolumen bezieht sich auf den Porendurchmesserbereich: 3-200 nm. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.....258
- Abb. 13.23: Steifigkeit der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei unterschiedlichen pH-Werten ( $T_G=80^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 10$  min). Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier. ....258
- Abb. 13.24: REM-Aufnahmen der aus Natrium-Caseinat hergestellten Aerogele (5 kV, Vergrößerung: 40.000-fach). Gelbildung bei unterschiedlichen Proteingehalten. Lösungsmittelaustausch direkt oder schrittweise.....259
- Abb. 13.25: Porengrößenverteilung im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der aus Natrium-Caseinat hergestellten Aerogele. Gelbildung bei unterschiedlichen Proteingehalten. Lösungsmittelaustausch direkt oder schrittweise.....259
- Abb. 13.26: REM-Aufnahmen (5 kV, Vergrößerung: 30000-fach) von Aerogelen aus Erbsenproteinisolat (PPI C9) nach einem direkten (3 Tage) und schrittweisem Lösungsmittelaustausch (5 Tage). Gelbildung: natürlicher pH-Wert, 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45$  min. ....260
- Abb. 13.27: Porosität von Aerogelen aus PPI C9. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9, natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45$  min und unterschiedlichem NaCl-Gehalt sowie dem direkten (3 Tage) oder schrittweisem Lösungsmittelaustausch (5 Tage).....260
- Abb. 13.28: BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9, natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45$  min und unterschiedlichem NaCl-Gehalt sowie dem direkten (3 Tage) oder schrittweisem Lösungsmittelaustausch (5 Tage).....260
- Abb. 13.29: Spezifisches Porenvolumen von Aerogelen aus PPI C9. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9, natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45$  min und unterschiedlichem NaCl-Gehalt sowie dem direkten (3 Tage) oder schrittweisem Lösungsmittelaustausch (5 Tage). Das Porenvolumen bezieht sich auf den Porendurchmesserbereich: 3-120 nm. ....261
- Abb. 13.30: Porengrößenverteilung von Aerogelen aus PPI C9. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9, natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45$  min und ohne NaCl-Zugabe sowie dem direkten (3 Tage) oder schrittweisem Lösungsmittelaustausch (5 Tage).....261
- Abb. 13.31: Aufnahmen und REM-Aufnahmen der PPI C9-Aerogele von 14, 15, 16, 18 Gew.-% PPI C9 (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung:  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45$  min, natürlicher pH-Wert. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).....261
- Abb. 13.32: Aufnahmen und REM-Aufnahmen der PPI F85-Aerogele von 15, 16, 18 Gew.-% PPI F85 (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung:  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45$  min, natürlicher pH-Wert. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).....262
- Abb. 13.33: Porengrößenverteilung im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der PPI C9-Aerogele in Abhängigkeit des pH-Werts bei der Gelbildung. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45$  min, keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage). ....262

- Abb. 13.34: Aufnahmen und REM-Aufnahmen der SPI-Aerogele von 10, 16, 18 Gew.-% SPI (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung:  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , natürlicher pH-Wert. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).....262
- Abb. 13.35: Aufnahmen und REM-Aufnahmen der SPI-Aerogele (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung: 12 Gew.-% SPI,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine Salzzugabe und unterschiedlichen pH-Werten. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).....263
- Abb. 13.36: Porosität von Aerogelen aus PPI C9 bei variierendem pH-Wert und NaCl-Gehalt. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ . Direkter Lösungsmittel-austausch (3 Tage).....263
- Abb. 13.37: BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9 bei variierendem pH-Wert und NaCl-Gehalt. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ . Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).....263
- Abb. 13.38: Porengrößenverteilung im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der PPI C9-Aerogele in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration bei der Gelbildung. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , natürlicher pH-Wert. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).....263
- Abb. 13.39: Spezifisches Porenvolumen der Aerogele im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der PPI C9-Aerogele in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration bei der Gelbildung. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , natürlicher pH-Wert. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).....264
- Abb. 13.40: Aufnahmen und REM-Aufnahmen von Aerogelen aus PPI C9 bei variierender Gelierdauer (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung: 60 Gew.-%ige EtOH-Lösung, 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt, pH 11,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).....264
- Abb. 13.41: Aufnahmen und REM-Aufnahmen von Aerogelen aus PPI C9 bei variierender Gelierdauer (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung: 60 Gew.-%ige EtOH-Lösung, 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt, pH 11,  $T_G = 75\text{ °C}$ , keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).....265
- Abb. 13.42: Porosität und BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9 bei variierender Gelierdauer. Gelbildung: 60 Gew.-%ige EtOH-Lösung, 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt, pH 11,  $T_G = 75\text{ °C}$ , keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).....265
- Abb. 13.43: Spezifische Fischölbiladung auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln relativ zur entsprechenden BET-Oberfläche der Aerogele als Funktion des Systemdrucks. Adsorptionsbedingungen:  $T=313\text{ K}$ ,  $t \geq t_{\text{equilibrium}}$ . Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.....266
- Abb. 13.44: Flüchtige Substanzen des bei  $3\text{ °C}$  gelagerten Fischöls. Nachdruck aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.....267
- Abb. 13.45: Flüchtige Komponenten (ohne Ethanol) der verwendeten Aerogelpartikel ohne Beladung. Nachdruck aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.....268

Abb. 13.46: Flüchtige Komponenten der fischölbeladenen Aerogelpartikel im Vergleich mit dem im Autoklav verbleibenden Fischöl. Nachdruck aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier. ....269

Abb. 13.47: Differenz zwischen den flüchtigen Komponenten der fischölbeladenen und nicht beladenen Aerogelpartikel für sechs oxidative Marker, für die ein Anstieg während des Adsorptionsprozesses festgestellt wurde (bezogen auf 0.5 g Probengewicht). Nachdruck aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. ....270

# 10 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Stand der Technik der überkritischen CO <sub>2</sub> -Trocknungs-Modelle.....	22
Tab. 4.1: Materialien und Chemikalien zur Herstellung von Proteingelen als Monolithe und Partikel... 45	45
Tab. 4.2: Chemikalien für den Lösungsmittelaustausch und die überkritische Trocknung.....	46
Tab. 4.3: Materialien und Chemikalien für die Beladung von Aerogelpartikeln und die Analyse der Beladung.....	46
Tab. 4.4: Proteinanteile in Proteinisolaten und -konzentraten sowie in Lösung.....	47
Tab. 4.5: Eigenschaften der proteinbasierten Aerogelpartikel. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.....	54
Tab. 4.6: Einstellung des GC-FID-Systems zur Analyse der Zusammensetzung des Fischöls. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.....	60
Tab. 4.7: Retentionszeitbereiche der bestimmten Fettkomponentengruppen (Messmethodik aus Tab. 4.6).....	60
Tab. 4.8: Einstellung des GC-FID-Systems zur Bestimmung der flüchtigen Komponenten. Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.....	61
Tab. 4.9: Identifizierte flüchtige Komponenten der fischölbeladenen Aerogelpartikel (Messmethodik aus Tab. 4.8).....	61
Tab. 5.1: Qualität des Fittings der molaren Dichte für Ethanol, CO <sub>2</sub> und deren Mischung im Einphasengebiet oberhalb des kritischen Mischungspunktes ( $T=305-350$ K, $P=8-20$ MPa). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....	75
Tab. 5.2: Zur Berechnung der Diffusionskoeffizient-Korrelationen verwendete Eigenschaften der Reinstoffe. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....	78
Tab. 5.3: Überblick über die resultierenden Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Diffusionskoeffizienten [164,165,165] für die Systeme Ethanol/CO <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> /Ethanol. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....	78
Tab. 5.4: Überblick über die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Literaturdaten zur Beschreibung der Ethanol-, CO <sub>2</sub> - und deren Mischungsviskosität im Einphasengebiet oberhalb des kritischen Mischungspunktes ( $T=305-350$ K, $P=8-20$ MPa). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....	80
Tab. 5.5: Qualität des Fittings der molaren Dichte für Ethanol, CO <sub>2</sub> und deren Mischung im Zweiphasengebiet unterhalb des kritischen Mischungspunktes ( $T=278-353$ K, $P=0,1-12$ MPa).....	83
Tab. 5.6: Überblick über die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Literaturdaten zur Beschreibung der Ethanol-, CO <sub>2</sub> - und deren Mischungsviskosität im	

Zweiphasenphasengebiet unterhalb des kritischen Mischungspunktes ( $T=298-353$ K, $P=0,1-20$ MPa).....	84
Tab. 6.1: Gefittete Tortuositäts-Werte $\tau_g$ berechnet mit dem 2D-Diffusions-Model, der Wert in Klammern entspricht der Berechnung mit dem 2D-Diffusions-Model mit freier Konvektion. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....	119
Tab. 6.2: Minimale theoretische Trocknungsdauer bei variierenden Temperaturen und Drücken für sphärische Einzelpartikel mit $R=250$ $\mu\text{m}$ , Porosität $\varepsilon_g=1$ und Tortuosität $\tau_g=1$ . Endpunkte: <b>xEtOH, gelend</b> (bei $T=313$ K)=0,0078, <b>xEtOH, gelend</b> (bei $T=318$ K)=0,0097, <b>xEtOH, gelend</b> (bei $T=323$ K)=0,0118. Kritische Mischungsdrücke: $P_{\text{crit}}$ (bei $T=313$ K)=7,60 MPa, $P_{\text{crit}}$ (bei $T=318$ K)=8,37 MPa, $P_{\text{crit}}$ (bei $T=323$ K)=9,09 MPa. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....	127
Tab. 6.3: Faktor $K_{\text{eff}}$ bei variierenden Temperaturen und Drücken für sphärische Einzelpartikel mit $R=250$ $\mu\text{m}$ , Porosität $\varepsilon_g=1$ und Tortuosität $\tau_g=1$ . Endpunkte: <b>xEtOH, gelend</b> (bei $T=313$ K)=0,0078, <b>xEtOH, gelend</b> (bei $T=318$ K)=0,0097, <b>xEtOH, gelend</b> (bei $T=323$ K)=0,0118. Kritische Mischungsdrücke: $P_{\text{crit}}$ (bei $T=313$ K)=7,60 MPa, $P_{\text{crit}}$ (bei $T=318$ K)=8,37 MPa, $P_{\text{crit}}$ (bei $T=323$ K)=9,09 MPa. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....	128
Tab. 6.4: Temperatur- und Druckeffekt der kritischen Biot-Zahl $Bi_{m,\text{transition}}$ . Endpunkte: <b>xEtOH, gelend</b> (bei $T=313$ K)=0,0078, <b>xEtOH, gelend</b> (bei $T=318$ K)=0,0097, <b>xEtOH, gelend</b> (bei $T=323$ K)=0,0118. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....	131
Tab. 6.5: Gewählte Massenströme bei unterschiedlichen $\text{CO}_2$ -Dichten und Kombinationen aus Druck und Temperatur, um die maximale Reynoldszahl im Gelkugel-Festbett konstant zu halten ( $R=3,175$ mm, Festbettporosität $\psi=0,4$ , Festbettdurchmesser $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$ m). Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....	139
Tab. 6.6: Gemittelte Eigenschaften der getrockneten WPI I-Aerogel-Mikropartikel. Werte aus 22 Trocknungen bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen: $P=9-17$ MPa, $T=315-326$ K, Massenstrom=0,076-0,669 g/s.....	154
Tab. 13.1: Überblick über die experimentellen molaren Ethanol-Dichte-Daten, die für den Fit des Volumenkorrekturfaktors $C_{\text{corr},\text{EtOH}}$ verwendet wurden, sowie die daraus resultierenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen molaren Ethanol-Dichten. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier..	221
Tab. 13.2: Gleichungen des 1-Parameter- und 2-Parameter-Van der Waals-Ansatzes, die für die Beschreibung der molaren Mischungsdichte von Ethanol und $\text{CO}_2$ mit der modifizierten PR EOS verwendet wurden. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....	221
Tab. 13.3: Überblick über die verwendeten Mischungsregeln zur Beschreibung der molaren Mischungsdichte von Ethanol und $\text{CO}_2$ mit der modifizierten PR EOS. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....	222

- Tab. 13.4: Überblick über die Fitergebnisse in Abhängigkeit der Van der Waals-Parameter (Tab. 13.2) und unterschiedlicher Mischungsregeln (MR) (Tab. 13.3) zur Beschreibung der molaren Mischungsdichte von Ethanol und CO<sub>2</sub> mit der modifizierten PR EOS. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....222
- Tab. 13.5: Überblick über die experimentellen molaren Mischungsdichte-Daten oberhalb des kritischen Drucks der Mischung, die für den Fit verwendet wurden, sowie die daraus resultierenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen molaren Mischungsdichten unter Verwendung der Mischungsregel 2. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....223
- Tab. 13.6: Überblick über die experimentellen CO<sub>2</sub>-Viskositäts-Daten sowie die resultierenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen CO<sub>2</sub>-Viskositäten (T=305–400 K, P=8–20 MPa). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....223
- Tab. 13.7: Überblick über die experimentellen molaren Ethanol-Dichte-Daten bei Umgebungsdruck, die für den Fittingparameter  $c_{corr,EtOH,atm}$  verwendet wurden, sowie die daraus resultierenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen molaren Ethanol-Dichten bei Umgebungsdruck. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier. ....224
- Tab. 13.8: Überblick über die experimentellen Ethanol-Viskositäts-Daten, die für den Fittingparameter  $w$  verwendet wurden, sowie die daraus resultierenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Ethanol-Viskositäten. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.....224
- Tab. 13.9: Relativer Fehler der Molbilanz [%] des Modells der überkritischen Trocknung von Partikeln im Festbett. Die partiellen Differentialgleichungen im Partikelbereich wurden mit Hilfe der FDM gelöst. Anzahl der Gitterpunkte: N=26 im Partikelbereich und S=20 im Autoklav-Bereich. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier...247
- Tab. 13.10: Parameter der Langmuir- und Freundlich-Isothermen zur Beschreibung der spezifischen Fischölbeladung auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln. Die resultierenden Isothermen sind in Abb. 6.16 dargestellt.....266



# 11 Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole	Einheit	Bedeutung
$a$	$\left[ \frac{kg \cdot m^5}{s^2 \cdot mol^2} \right]$	Kohäsionsparameter von Ethanol oder CO <sub>2</sub> oder der Ethanol-CO <sub>2</sub> -Mischung
$A$	$[-]$	Dimensionsloser Faktor zur Lösung der Peng-Robinson-Zustandsgleichung
$A_{ac}$	$[m^2]$	Querschnittsfläche des zylindrischen Autoklavs
$\mathbf{a}_{CFS,s}$	$\left[ \frac{m}{s} \right]$	Vektor finite Volumenmethode
$\mathbf{a}_{FDM,s}$	$\left[ \frac{m}{s} \right]$	Vektor finite Differenzenmethode
$A_{CFS}$	$\left[ \frac{m}{s} \right]$	Matrix finite Volumenmethode
$A_{FDM}$	$\left[ \frac{m}{s} \right]$	Matrix finite Differenzenmethode
$A_p$	$[m^2]$	Oberfläche eines sphärischen Partikels
$A_r$	$[m^2]$	Oberfläche des Gelzylinders in radialer Richtung
$A_z$	$[m^2]$	Oberfläche des Gelzylinders in axialer Richtung
$a_{CO_2}$	$\left[ \frac{kg \cdot m^5}{s^2 \cdot mol_{CO_2}^2} \right]$	$a_{CO_2} = 0,45724 \cdot \frac{R_{uni}^2 \cdot T_{c,CO_2}^2 \cdot \alpha_{CO_2}}{P_{c,CO_2}}$
$a_{EtOH}$	$\left[ \frac{kg \cdot m^5}{s^2 \cdot mol_{EtOH}^2} \right]$	$a_{EtOH} = 0,45724 \cdot \frac{R_{uni}^2 \cdot T_{c,EtOH}^2 \cdot \alpha_{EtOH}}{P_{c,EtOH}}$
atm	$[atm]$	Atmosphärendruck
$b$	$\left[ \frac{m^3}{mol} \right]$	Kovolumenparameter von Ethanol oder CO <sub>2</sub> oder der Ethanol-CO <sub>2</sub> -Mischung
$B_1 - B_7$	$[-]$	Konstanten
$B(x) := \frac{x}{e^x - 1}$	$[-]$	Bernoulli-Funktion
$\mathbf{b}_{CFS}$	$\left[ \frac{mol}{s \cdot m^2} \right]$	Vektor finite Volumenmethode

$b_{CO_2}$	$\left[ \frac{m^3}{mol_{CO_2}} \right]$	$b_{CO_2} = 0,07780 \cdot \frac{R_{uni} \cdot T_{c,CO_2}}{P_{c,CO_2}}$
$b_{EtOH}$	$\left[ \frac{m^3}{mol_{EtOH}} \right]$	$b_{EtOH} = 0,07780 \cdot \frac{R_{uni} \cdot T_{c,EtOH}}{P_{c,EtOH}}$
$\mathbf{b}_{FDM}$	$\left[ \frac{mol}{s \cdot m^2} \right]$	Vektor finite Differenzenmethode
$Bi_m, Biot_m$	$[-]$	Dimensionslose Biot-Zahl
$Bi_{m,transition}$	$[-]$	Dimensionslose Kennzahl
$c$	$\left[ \frac{mol}{m^3} \right]$	Konzentration
$c_{EtOH,f}, c_{2,f}$	$\left[ \frac{mol_{EtOH}}{m^3} \right]$	Ethanol-Konzentration im Bulkfluid
$c_{EtOH,g}, c_{2,g}$	$\left[ \frac{mol_{EtOH}}{m^3} \right]$	Ethanol-Konzentration innerhalb des porösen Gelkörpers
$c_{corr}$	$\left[ \frac{m^3}{mol_{EtOH} + mol_{CO_2}} \right]$	Korrekturfaktor für das molare Volumen der Ethanol-CO <sub>2</sub> -Mischung
$c_{corr,CO_2}$	$\left[ \frac{m^3}{mol_{CO_2}} \right]$	Korrekturfaktor für das molare Volumen von CO <sub>2</sub>
$c_{corr,EtOH}$	$\left[ \frac{m^3}{mol_{EtOH}} \right]$	Korrekturfaktor für das molare Volumen von Ethanol
$c_{corr,EtOH,atm}$	$\left[ \frac{m^3}{mol_{EtOH}} \right]$	Korrekturfaktor für das molare Volumen von Ethanol bei Atmosphärendruck
$c_{mix,f}, c_f$	$\left[ \frac{mol_{EtOH} + mol_{CO_2}}{m^3} \right]$	Mischungs-Konzentration im Bulkfluid
$c_{mix,g}, c_g$	$\left[ \frac{mol_{EtOH} + mol_{CO_2}}{m^3} \right]$	Mischungs-Konzentration innerhalb des porösen Gelkörpers
$c_{p,CO_2}$	$\left[ \frac{J}{kg \cdot K} \right]$	Spezifische isobare Wärmekapazität von CO <sub>2</sub>
$c_{v,CO_2}$	$\left[ \frac{J}{kg \cdot K} \right]$	Spezifische isochore Wärmekapazität von CO <sub>2</sub>
$d_{ac}$	$[m]$	Innendurchmesser des Autoklavs
$d_g$	$[m]$	Geldicke
$D_{CO_2,EtOH}^0$	$\left[ \frac{m^2}{s} \right]$	Diffusionskoeffizient von überkritischem CO <sub>2</sub> in Ethanol bei unendlicher Verdünnung
$D_{EtOH,CO_2}, D$	$\left[ \frac{m^2}{s} \right]$	Diffusionskoeffizient

$D_{EtOH,CO_2}^0$	$\left[ \frac{m^2}{s} \right]$	Diffusionskoeffizient von Ethanol in überkritischem CO <sub>2</sub> bei unendlicher Verdünnung
$D_g = D_{EtOH,CO_2} \cdot \frac{\varepsilon_g}{\tau_g}$	$\left[ \frac{m^2}{s} \right]$	Effektiver Diffusionskoeffizient innerhalb des porösen Gelkörpers
$D_L$	$\left[ \frac{m^2}{s} \right]$	Axialer Dispersionskoeffizient
<i>error</i>	[–]	Absoluter numerischer Fehler
<i>f</i>	[–]	Funktion
$f_2$	$\left[ \frac{mol_{EtOH}}{s \cdot m^2} \right]$	Ethanolfluss
$f_{corr}$	[–]	Korrekturfunktion
<i>h</i>	[–]	Gitterabstand
<i>i</i>	[–]	Index
<i>j</i>	[–]	Index
$J_i$	$\left[ \frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$	Diffusiver Fluss der Komponente <i>i</i>
$J_v$	$\left[ \frac{m^3}{m^2 \cdot s} \right]$	Konvektiver volumetrischer Fluss
<i>k</i>	[–]	Zeitindex
$K1_{mean}$	[–]	Dimensionslose Kennzahl
$K_{eff}$	$\left[ \frac{m^2}{s} \right]$	Faktor
$k_{CO_2,EtOH}$	[–]	Fittingparameter
$k_{EtOH,CO_2}$	[–]	Fittingparameter
<i>L</i>	[ <i>m</i> ]	Länge des Festbetts, Länge des Gelzylinders
$l_2$	[–]	Standardabweichung: Euklidische Norm $\cdot \frac{1}{\sqrt{N_d}}$
$l_\infty$	[–]	Maximum Norm/Fehler
$l_{ij}, l_{ji}$	[–]	Fittingparameter
$\dot{m}_{EtOH,CO_2}, \dot{m}$	$\left[ \frac{kg}{s} \right]$	Massenstrom der Ethanol-CO <sub>2</sub> -Mischung
$m_{EtOH,start}$	[ <i>kg</i> ]	Anfangsmasse Ethanol in den Gelpartikeln und im Autoklav
<i>max</i>	[–]	Maximum

$M_{CO_2}$	$\left[ \frac{kg}{mol} \right]$	Molekulargewicht von CO <sub>2</sub>
$M_{EtOH}$	$\left[ \frac{kg}{mol} \right]$	Molekulargewicht von Ethanol
$m_{ij}, m_{ji}$	[–]	Fittingparameter
$n$	[–]	Radialer Index im Gelpartikelbereich
$N$	[–]	Anzahl der Diskretisierungspunkte in r-Achse im Partikelbereich
$N_{2,end}$	$[mol_{EtOH}]$	Endmolzahl von Ethanol
$N_{2,start}$	$[mol_{EtOH}]$	Startmolzahl von Ethanol
$N_{comp}$	[–]	Anzahl der Komponenten
$N_p$	[–]	Anzahl der Partikel
$N_d$	[–]	Anzahl der Datenpunkte
$\dot{N}_{EtOH,b}$	$\left[ \frac{mol_{EtOH}}{s} \right]$	Molarer Ethanolstrom durch die Grenzschicht zwischen Partikeloberfläche und Bulkfluid
$OF$	[–]	Zielfunktion
$P$	$[Pa, bar]$	Druck
$P$	[–]	Numerische Péclet-Zahl
$P_{end}$	$[Pa]$	Enddruck des Druckaufbaus
$p_{ij}, p_{ji}$	[–]	Fittingparameter
$P_r = \frac{P}{P_c}$	[–]	Reduzierter Druck
$r$	$[m]$	Radiale Koordinate der sphärischen Partikel
$R$	$[m]$	Partikelradius, Zylinderradius
$R_{uni}$	$\left[ \frac{kg \cdot m^2}{s^2 \cdot mol \cdot K} \right]$	Universelle Gaskonstante
$Re_l = \frac{\pi \cdot R \cdot U}{v_f}$	[–]	Reynolds-Zahl für Gelzylinder
$Re_\psi = \frac{2 \cdot R \cdot U}{\psi \cdot v_f}$	[–]	Reynolds-Zahl für das Festbett
$s$	[–]	Axialer Index im Autoklav-Bereich /Bulkfluid des Festbetts
$S$	[–]	Anzahl der Diskretisierungspunkte in z-Achse im Autoklav-Bereich

$Sc = \frac{v_f}{D_{EtOH,CO_2}}$	[–]	Schmidt-Zahl
$Sh$	[–]	Sherwood-Zahl
$source_2$	$\left[\frac{mol_{EtOH}}{m^3 \cdot s}\right]$	Ethanol-Quellterm
$t$	[s, min, h]	Zeit
$t_G$	[s]	Dauer der Gelbildung
$T$	[K, °C]	Temperatur
$T_G$	[°C]	Gelbildungstemperatur
$T_r = \frac{T}{T_c}$	[–]	Reduzierte Temperatur
$u = \frac{U}{\psi}$	$\left[\frac{m}{s}\right]$	Zwischenraumgeschwindigkeit
$U$	$\left[\frac{m}{s}\right]$	Leerrohrgeschwindigkeit
$\dot{V}$	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$	Volumenstrom
$V$	$[m^3]$	Volumen
$V(x) := \frac{e^{\frac{x}{2}} - 1 - \frac{1}{2}x}{x(e^x - 1)}$	[–]	Funktion
$v_{bp,CO_2}$	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$	Molares Volumen von CO <sub>2</sub> am normalen Siedepunkt
$v_{c,CO_2}$	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$	Molares Volumen von CO <sub>2</sub> am kritischen Punkt
$v. e.$	$[m^3]$	Volumenelement
$V_{ac}$	$[m^3]$	Volumen des Autoklavs
$V_f$	$[m^3]$	Volumen des Bulkfluids
$V_{g,n}$	$[m^3]$	Volumenelement des sphärischen Gelpartikels
$\bar{v}_i$	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$	Partielles molares Volumen von Komponente i
$v_{mix}$	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$	Molares Volumen der Ethanol-CO <sub>2</sub> -Mischung
$V_p$	$[m^3]$	Partikelvolumen
$v^{PR}$	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$	Molares Volumen berechnet mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung

$v^{VTPR}$	$\left[ \frac{m^3}{mol} \right]$	Molares Volumen berechnet mit der volumenkorrigierten Peng-Robinson-Zustandsgleichung
$w$	$[-]$	Fittingparameter
$wt$	$[-]$	Gewichtsanteil
$x_i$	$\left[ \frac{mol_i}{mol_{EtOH} + mol_{CO_2}} \right]$	Molanteil von Komponente $i$
$x_{EtOH,f}, x_{2,f}$	$\left[ \frac{mol_{EtOH}}{mol_{EtOH} + mol_{CO_2}} \right]$	Molanteil von Ethanol im Bulkfluid
$x_{EtOH,g}, x_{2,g}$	$\left[ \frac{mol_{EtOH}}{mol_{EtOH} + mol_{CO_2}} \right]$	Molanteil von Ethanol innerhalb des porösen Gelkörpers
$x_s$	$[-]$	Knoten/Diskretisierungspunkt auf der z-Achse des Autoklav-Bereichs/ Bulkfluids des Festbetts
$x_{s+\frac{1}{2}}$	$[-]$	Zellinterface auf der z-Achse des Autoklav-Bereichs/ Bulkfluids des Festbetts
$z$	$[m]$	Axiale Koordinate des Autoklavs, axiale Koordinate des Gelzylinders
$Z$	$[-]$	Kompressibilitätsfaktor zur Lösung der Peng-Robinson-Zustandsgleichung

Griechische Symbole	Einheit	Bedeutung
$\alpha$	[–]	Kohäsions- oder Alphafunktion des Reinstoffs
$\alpha_{CO_2}$	[–]	$\alpha_{CO_2} = B_1 + \ln(P_{r,CO_2}) \cdot [B_2 + B_3 \cdot \ln(T_{r,CO_2}) - B_4 \cdot \ln^2(T_{r,CO_2}) - B_5 \cdot \sin(B_6 \cdot \ln^2(P_{r,CO_2}))] - B_7 \cdot \sin(\ln(T_{r,CO_2}))$
$\alpha_{th}$	[–]	Thermodynamischer Korrekturfaktor
$\beta$	$\left[\frac{m}{s}\right]$	Stoffübergangskoeffizient
$\Delta r$	[m]	Distanz zwischen zwei benachbarten Knoten im Partikelbereich
$\Delta t$	[s]	Zeitschritt
$\Delta x$	[m]	Distanz zwischen zwei benachbarten Knoten im Autoklav-Bereich/Bulkfluid des Festbetts
$\Delta z_s$	[m]	Länge eines Volumenelements
$\varepsilon_g$	$\left[\frac{m_{pore\ fluid}^3}{m_{gel}^3}\right]$	Porosität des (Aero)Gelpartikels/-monoliths
$\kappa$	[–]	Konstante
$\eta_f$	$\left[\frac{Pa}{s}\right]$	Dynamische Viskosität der Ethanol-CO <sub>2</sub> -Mischung im Bulkfluid
$\eta_{CO_2}$	$\left[\frac{Pa}{s}\right]$	Dynamische Viskosität von CO <sub>2</sub>
$\eta_{EtOH}$	$\left[\frac{Pa}{s}\right]$	Dynamische Viskosität von Ethanol
$\nu_f = \frac{\eta_f}{\rho_f}$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$	Kinematische Viskosität der Ethanol-CO <sub>2</sub> -Mischung im Bulkfluid
$\omega$	[–]	Azentrischer Faktor
$\psi$	$\left[\frac{m_{bulk\ fluid}^3}{m_{autoclave}^3}\right]$	Porosität des Festbetts (sphärische poröse Partikel werden hierbei als nicht-porös angenommen)
$\rho$	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	Dichte
$\rho_{bulk}$	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	Bulkdichte des Aerogels
$\rho_f$	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	Dichte der Ethanol-CO <sub>2</sub> -Mischung im Bulkfluid
$\rho_m$	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$	Molare Dichte

---

$\rho_{skeletal}$	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	Skelettdichte des Aerogels
$\tau_f$	[-]	Tortuosität des Festbetts
$\tau_g$	[-]	Tortuosität innerhalb des porösen Gelkörpers
$\zeta_{ij}$	[-]	Mischungsregel-Parameter

### Sub und Superskripts

---

$0, start$	Start
1	Komponente CO <sub>2</sub>
2	Komponente Ethanol
$ac$	Autoklav
$b$	Grenzschicht zwischen Geloberfläche und Bulkfluid
$bp$	Siedepunkt
$bulk$	Bulk
$c$	Kritischer Punkt
$cal$	Berechneter Wert
$CFS$	complete flux scheme
$CO_2$	Karbondioxid
$comp$	Komponenten
$const$	Konstante
$corr$	Korrigiert
$crit$	Kritischer Mischungspunkt
$d$	Datenpunkte
$eff$	Effektive
$end$	Ende
$EtOH$	Ethanol
$exp$	Experimenteller Wert
$f, fluid$	Bulkfluid
$FDM$	Finite Differenzenmethode
$FVM$	Finite Volumenmethode
$g, gel$	Gel
$G$	Gelbildung
$homogenous$	Homogen

---

<i>i</i>	Index
<i>in</i>	Eingang
<i>inhomogenous,</i> <i>inh.</i>	Inhomogen
<i>j</i>	Index
<i>k</i>	Zeitindex
<i>lam</i>	Laminar
<i>m</i>	Molar
<i>max</i>	Maximum
<i>mean</i>	Mittel
<i>min</i>	Minimal
<i>mix</i>	Mischung
<i>n</i>	Radialer Index im Gelpartikelbereich
<i>out</i>	Ausgang
<i>p</i>	Partikel
<i>PR</i>	Peng-Robinson-Zustandsgleichung
<i>r</i>	Radial
<i>r</i>	Reduziert
<i>ref, REF</i>	Referenz
<i>s</i>	Axialer Index im Autoklav-Bereich /Bulkfluid des Festbetts
<i>skeletal</i>	Skelett
<i>v</i>	Volumetrisch
<i>VTPR</i>	Volumenkorrigierte Peng-Robinson-Zustandsgleichung
<i>th</i>	Thermodynamisch
<i>turb</i>	Turbulent
<i>uni</i>	Universal
<i>z</i>	Axial



## 12 Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
A1	Autoklav 1
AARD	Durchschnittliche relative Abweichung (englisch: average absolute relative deviation)
Abb.	Abbildung
ADHS	Aufmerksamkeits-Defizit-Hyperaktivitäts-Störung
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen
ALA	$\alpha$ -Linolensäure
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halanda
CaCl <sub>2</sub>	Kalziumchlorid
CFD	Numerische Strömungsmechanik (englisch: computational fluid dynamics)
CO <sub>2</sub>	Karbondioxid
DHA	Docosahexaensäure
2D	Zweidimensional
EOS	Zustandsgleichung (englisch: equation of state)
EPA	Eicosapentaensäure
EtOH	Ethanol
EWP	Eiweißprotein
FAME	Fettsäuremethylester
FEI	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V.
FFA	Freie Fettsäuren (englisch: free fatty acids)
FID	Flammenionisationsdetektor
FI	Massendurchflussmesser
FDM	Finite Differenzenmethode
FVM	Finite Volumenmethode

Gew.-%	Gewichts-Prozent
Gl.	Gleichung
GC	Gaschromatograph
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HCl	Salzsäure
He	Helium
HE1	Wärmeübertrager 1
HS	Headspace
HY	Diffusionsgleichung von He und Yu
I.D.	Innerer Durchmesser
IEP	Isoelektrischer Punkt
Krit.	Kritisch
L	Diffusionsgleichung von Lito et al.
M	Diffusionsgleichung von Magalhães et al.
M-2	Manuelles Regelventil
MAPE	Prozentsatz des absoluten Fehlers des Erwartungswerts (englisch: mean absolute percentage error)
MEK	2-Butanon, andere Bezeichnung: Methylethylketon
MR	Mischungsregel
MS	Massenspektroskopie
MSHFBA	N-Methyl-N-Trimethylsilyl-heptafluorobutyramid
mWC	Modifizierte Wilke-Chang- Diffusionsgleichung
NaCas	Natrium-Caseinat
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
NMR	Magnetische Kernresonanz
P1	Kompressor/Pumpe 1
PGPR	Polyglycerin-Polyricinoleat
PI	Druckanzeige
PPI C9	Erbsenproteinisolat (englisch: pea protein isolate) Pisane C9

---

---

PPI F85	Erbsenproteinisolat (englisch: pea protein isolate) Nutralys F85
PR	Peng-Robinson
PR-1	Druckreduzierung
RCF	Relative Zentrifugalbeschleunigung
S1	Separator 1
Sdp.	Siedepunkt
SHS-GC	Statische Headspace-Gaschromatographie
SPI	Sojaproteinisolat
SPME	Festphasenmikroextraktion (englisch: solid phase micro extraction)
SV1	Sicherheitsventil 1
Tab.	Tabelle
TC	Temperaturregelung
TI	Temperaturanzeige
TUM	Technische Universität München
TUHH	Technische Universität Hamburg
UV	Ultraviolett
V	Diffusionsgleichung von Vaz et al.
V1-V7	Ventil 1, Ventil 2, ..., Ventil 7
v.e.	Volumenelement (englisch: volume element)
VIS	Sichtbar (englisch: visible)
Vgl.	Vergleiche
VL	Gas-Flüssig (englisch vapor liquid)
VLE	Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht (englisch: vapor-liquid equilibrium)
WPI	Molkenproteinisolat (englisch: whey protein isolate)

---



## 13 Anhang

### 13.1 2D-Stofftransportmodell für einen Gelzylinder: Herleitung des durch Dichteänderungen der CO<sub>2</sub>-Ethanol-Mischung induzierten Volumenstroms innerhalb der Gelmatrix

Unter der Annahme, dass im porösen Netzwerk ein konvektiver Strom durch eine variierende Zusammensetzung und eine hierdurch variierende Mischungsdichte bei konstantem Druck und konstanter Temperatur induziert wird, lautet die entsprechende Molbilanz für die Komponente 1 der binären Mischung in zylindrischen Koordinaten:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (-r \cdot J_{1,r} + r \cdot J_{V,r} \cdot c_1) + \frac{\partial}{\partial z} (-J_{1,z} + J_{V,z} \cdot c_1). \quad 13.1$$

Die Molbilanz setzt sich zusammen aus dem diffusiven Fluss  $J_1 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]$  und dem konvektiven volumetrischen Fluss  $J_V \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right]$ , der relativ zum festen Koordinatensystem definiert ist [174]. Der gesamte volumetrische Fluss  $J_V \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right]$  kann nach KÄRGER ET AL. mit Hilfe der partiellen molaren Volumina der Komponenten 1 und 2 ( $\bar{v}_1, \bar{v}_2$ ) beschrieben werden [174], (13.2).

$$J_V = J_1 \bar{v}_1 + J_2 \bar{v}_2 \quad 13.2$$

Die diffusiven Flüsse der Komponenten 1 und 2 ( $J_1, J_2$ ) werden mit Hilfe von Fick's erstem Gesetz in radialer bzw. axialer Richtung beschrieben:

$$J_{1,r} = -D_{12} \cdot c_{mix} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial r}, \quad J_{2,r} = -D_{21} \cdot c_{mix} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial r}, \quad 13.3$$

$$J_{1,z} = -D_{12} \cdot c_{mix} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial z}, \quad J_{2,z} = -D_{21} \cdot c_{mix} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial z}. \quad 13.4$$

Mit der Annahme  $D_{12} = D_{21} = D$  für den binären Diffusionskoeffizienten und  $\frac{\partial x_1}{\partial r} = -\frac{\partial x_2}{\partial r}$ ,

$\frac{\partial x_1}{\partial z} = -\frac{\partial x_2}{\partial z}$  für die binäre Mischung folgt:

$$J_{2,r} = D \cdot c_{mix} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial r}, \quad J_{2,z} = D \cdot c_{mix} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial z}. \quad 13.5$$

Durch Einsetzen von Gl. 13.3 und Gl. 13.5 in Gl. 13.2 folgt:

$$J_{V,r} = -D \cdot c_{mix} \cdot (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) \cdot \frac{\partial x_1}{\partial r} \quad J_{V,z} = -D \cdot c_{mix} \cdot (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) \cdot \frac{\partial x_1}{\partial z} \quad 13.6$$

Für die partiellen molaren Volumina einer binären Mischung gilt:

$$v_{mix} = \frac{1}{c_{mix}}, \quad 13.7$$

$$\bar{v}_1(x_1) = v_{mix} + x_2 \cdot \left( \frac{\partial v_{mix}}{\partial x_1} \right)_{T,P}, \quad \bar{v}_2(x_1) = v_{mix} - x_1 \cdot \left( \frac{\partial v_{mix}}{\partial x_1} \right)_{T,P}, \quad 13.8$$

$$\bar{v}_1 - \bar{v}_2 = \left( \frac{\partial v_{mix}}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix}} \right)}{\partial x_1}. \quad 13.9$$

Hieraus folgt für  $J_V$  nach Einsetzen von Gl. 13.9 in Gl. 13.6:

$$\begin{aligned} J_{V,r} &= -D \cdot c_{mix} \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix}} \right)}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial r} & J_{V,z} &= -D \cdot c_{mix} \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix}} \right)}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial z} \\ &= -D \cdot c_{mix} \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix}} \right)}{\partial r} & &= -D \cdot c_{mix} \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix}} \right)}{\partial z} \end{aligned} \quad 13.10$$

Somit kann die zeitabhängige Änderung der Konzentration in einer porösen Gelmatrix, für die die Variation der molaren Mischungsdichte mit der Zusammensetzung und der hieraus induzierten Konvektion im Gelkörper berücksichtigt wurde, in zylindrischen 2D-Koordinaten wie folgt ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot D_{eff} \cdot c_{mix} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial r} - r \cdot D_{eff} \cdot c_{mix} \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix}} \right)}{\partial r} \cdot c_1 \right) \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{eff} \cdot c_{mix} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial z} - D_{eff} \cdot c_{mix} \frac{\partial \left( \frac{1}{c_{mix}} \right)}{\partial z} \cdot c_1 \right). \end{aligned} \quad 13.11$$

## 13.2 Qualität der verwendeten Korrelationen zur Beschreibung der Stoffeigenschaften

Tab. 13.1: Überblick über die experimentellen molaren Ethanol-Dichte-Daten, die für den Fit des Volumenkorrekturfaktors  $C_{corr,EtOH}$  verwendet wurden, sowie die daraus resultierenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen molaren Ethanol-Dichten. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

Autoren	Druckbereich [MPa]	Temperaturbereich [K]	Datenpunkte	AARD* [%]	MAPE** [%]
Gonçalves et al. [198]	8–20	278,15–353,15	63	0,25	1,53
Takiguchi und Uematsu (1995) [199]	8–20	313,15–340	5	0,13	0,31
Takiguchi und Uematsu (1996) [200]	8–20	320	4	0,22	0,37
Tanaka et al. [201]	7,01–21,11	298,15–323,15	5	0,86	2,06
Gupta und Hanks [202]	8,27–19,30	273,15–318,15	10	0,26	0,52
Sauermann et al. [203]	8–18,52	278,15–353,15	17	0,33	0,59

\* average absolute relative deviation

$$AARD = \frac{100}{N_d} \cdot \sum_{i=1}^{N_d} \left| \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right|$$

\*\* maximum absolute percentage error

$$MAPE = \max \left\{ \left| \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right| \right\} \cdot 100$$

Tab. 13.2: Gleichungen des 1-Parameter- und 2-Parameter-Van der Waals-Ansatzes, die für die Beschreibung der molaren Mischungsdichte von Ethanol und CO<sub>2</sub> mit der modifizierten PR EOS verwendet wurden. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.

1-Parameter	2-Parameter
$a = \sum_{i=1}^{N_{comp}} \sum_{j=1}^{N_{comp}} x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}$	$a = \sum_{i=1}^{N_{comp}} \sum_{j=1}^{N_{comp}} x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}$
$b = \sum_{i=1}^{N_{comp}} x_i \cdot b_i$	$b = \sum_{i=1}^{N_{comp}} \sum_{j=1}^{N_{comp}} x_i \cdot x_j \cdot b_{ij}$
$a_{ij} = \zeta_{ij}(k_{ij}) \cdot (a_{ii} \cdot \alpha_i \cdot a_{jj} \cdot \alpha_j)^{1/2}$	$b_{ij} = \zeta_{ij}(k_{ij} = l_{ij}) \cdot (b_{ii} \cdot b_{jj})^{1/2}$

**Tab. 13.3: Überblick über die verwendeten Mischungsregeln zur Beschreibung der molaren Mischungsdichte von Ethanol und CO<sub>2</sub> mit der modifizierten PR EOS. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Mischungsregel (MR)	Gleichung
Mischungsregel 1 [205]	$\zeta_{ij} = 1 - k_{ij}$
Mischungsregel 2 [206]	$\zeta_{ij} = 1 - x_i \cdot k_{ij} - x_j \cdot k_{ji}$
Mischungsregel 3 [206]	$\zeta_{ij} = 1 - \frac{k_{ij} \cdot k_{ji}}{x_i \cdot k_{ij} + x_j \cdot k_{ji}}$
Mischungsregel 4 [207]	$\zeta_{ij} = 1 - k_{ij} - p_{ij} \cdot \frac{m_{ij} \cdot x_i - m_{ji} \cdot x_j}{m_{ij} \cdot x_i + m_{ji} \cdot x_j} \cdot (x_i + x_j)$ $k_{ji} = k_{ij}; \quad p_{ij} = -p_{ji}; \quad m_{ji} = 1 - m_{ij};$

**Tab. 13.4: Überblick über die Fitergebnisse in Abhängigkeit der Van der Waals-Parameter (Tab. 13.2) und unterschiedlicher Mischungsregeln (MR) (Tab. 13.3) zur Beschreibung der molaren Mischungsdichte von Ethanol und CO<sub>2</sub> mit der modifizierten PR EOS. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

MR	Van der Waals-Parameter	Symmetrie des Parameters $k_{ij}$	Fitting-parameter	$k_{ij}$	$l_{ij}$	AARD [%]	MAPE [%]	$\sigma[-]$
1	1-Parameter	symmetrisch	1	$k_{12} = k_{21} = 0,312$	-	3,40	15,40	3,07
		asymmetrisch	2	$k_{12} = 0,107$ $k_{21} = 0,517$	-	3,40	15,39	3,07
	2-Parameter	symmetrisch	2	$k_{12} = k_{21} = 0,160$	$l_{12} = l_{21} = -0,095$	2,35	13,03	2,14
		asymmetrisch	3	$k_{12} = 0,118$ $k_{21} = 0,202$	$l_{12} = l_{21} = -0,095$	2,35	13,03	2,14
2	1-Parameter	asymmetrisch	2	$k_{12} = 0,156$ $k_{21} = 0,758$	-	1,91	12,33	1,87
	2-Parameter	asymmetrisch	3	$k_{12} = 0,181$ $k_{21} = 1,133$	$l_{12} = l_{21} = 0,084$	1,55	12,21	1,96
3	1-Parameter	asymmetrisch	2	$k_{12} = 1,589$ $k_{21} = 0,240$	-	2,28	11,66	2,27
	2-Parameter	asymmetrisch	3	$k_{12} = 0,515$ $k_{21} = 0,181$	$l_{12} = l_{21} = -0,060$	2,27	12,35	2,11
4	1-Parameter	-	3	$k_{12} = k_{21} = 0,332$	$p_{12} = -p_{21} = -0,251$ $m_{12} = 1 - m_{21} = 0,263$	1,66	11,20	1,95

\* average absolute relative deviation

$$AARD = \frac{100}{N_d} \cdot \sum_{i=1}^{N_d} \left| \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right|$$

\*\* maximum absolute percentage error

$$MAPE = \max \left\{ \left| \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right| \right\} \cdot 100$$

**Tab. 13.5: Überblick über die experimentellen molaren Mischungsdichte-Daten oberhalb des kritischen Drucks der Mischung, die für den Fit verwendet wurden, sowie die daraus resultierenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen molaren Mischungsdichten unter Verwendung der Mischungsregel 2. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Autoren	Druckbereich [MPa]	Temperaturbereich [K]	Datenpunkte	AARD* [%]	MAPE** [%]
Kato et al. [134]	8-10	313,15	28	1,15	2,41
Pöhler [208]	8,02-19,63	323-348	28	3,19	12,34
Zhang et al. [209]	8,01-10,13	308,15	6	5,88	8,25
Zúñiga-Moreno und Galicia-Luna [135]	8,326-20	312,95-342,95	123	1,61	9,53

\* average absolute relative deviation

$$AARD = \frac{100}{N_d} \cdot \sum_{i=1}^{N_d} \left| \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right|$$

\*\* maximum absolute percentage error

$$MAPE = \max \left\{ \left| \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right| \right\} \cdot 100$$

**Tab. 13.6: Überblick über die experimentellen CO<sub>2</sub>-Viskositäts-Daten sowie die resultierenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen CO<sub>2</sub>-Viskositäten (T=305-400 K, P=8-20 MPa). Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Autoren	Druckbereich [MPa]	Temperaturbereich [K]	Datenpunkte	Fenghour et al.		Laesecke & Muzny	
				AARD* [%]	MAPE** [%]	AARD* [%]	MAPE** [%]
Liu und Kiran [153]	13,8-20	320	2	2,33	3,23	2,84	2,89
Iwasaki et al. [159]	8,02-14,48	308,15-323,15	60	3,52	8,95	4,18	9,65
Berg und Moldover [217]	8,31-13,70	309,54-334,54	4	1,88	2,42	3,63	4,31
Kestin et al. [150]	8,14-11,89	307,68-323,36	38	1,29	9,04	2,20	10,13
Diller und Ball [152]	8,15-19,33	320	13	4,95	7,44	5,84	8,27
Haepf [151]	8,5-15	312,2-392,43	14	0,84	2,36	1,19	3,89
Sih et al. [218]	10,97-19,04	308,15-313,15	10	3,43	6,76	4,13	8,30
Pensado et al. [154]	10-20	313,15-353,15	11	2,60	11,66	2,69	12,24

\* average absolute relative deviation

$$AARD = \frac{100}{N_d} \cdot \sum_{i=1}^{N_d} \left| \frac{\eta_i^{cal} - \eta_i^{exp}}{\eta_i^{exp}} \right|$$

\*\* maximum absolute percentage error

$$MAPE = \max \left\{ \left| \frac{\eta_i^{cal} - \eta_i^{exp}}{\eta_i^{exp}} \right| \right\} \cdot 100$$

**Tab. 13.7: Überblick über die experimentellen molaren Ethanol-Dichte-Daten bei Umgebungsdruck, die für den Fittingparameter  $c_{corr,EtOH,atm}$  verwendet wurden, sowie die daraus resultierenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen molaren Ethanol-Dichten bei Umgebungsdruck. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Autoren	Temperaturbereich [K]	Datenpunkte	AARD* [%]	MAPE** [%]
Matkowska et al. [221]	283,15–343,15	13	0,15	0,49
Mokhtarani et al. [222]	283,15–333,15	11	0,11	0,31

\* average absolute relative deviation

$$AARD = \frac{100}{N_d} \cdot \sum_{i=1}^{N_d} \left| \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right|$$

\*\* maximum absolute percentage error

$$MAPE = \max \left\{ \left| \frac{\rho_{m,i}^{cal} - \rho_{m,i}^{exp}}{\rho_{m,i}^{exp}} \right| \right\} \cdot 100$$

**Tab. 13.8: Überblick über die experimentellen Ethanol-Viskositäts-Daten, die für den Fittingparameter  $w$  verwendet wurden, sowie die daraus resultierenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Ethanol-Viskositäten. Nachdruck (angepasst) aus [102] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

Autoren	Druckbereich [MPa]	Temperaturbereich [K]	Datenpunkte	AARD* [%]	MAPE** [%]
Tanaka et al. [147]	9,9–19,7	298,15–323,15	4	1,67	2,98
Papaioannou et al. [146]	9,46–19,43	298,15	3	1,16	1,73
Assael und Polimatidou [144]	9,22–18,34	298,15–323,15	8	1,06	2,13
Zéberg-Mikkelsen et al. [145]	20	293,15–353,15	4	1,13	1,94

\* average absolute relative deviation

$$AARD = \frac{100}{N_d} \cdot \sum_{i=1}^{N_d} \left| \frac{\eta_i^{cal} - \eta_i^{exp}}{\eta_i^{exp}} \right|$$

\*\* maximum absolute percentage error

$$MAPE = \max \left\{ \left| \frac{\eta_i^{cal} - \eta_i^{exp}}{\eta_i^{exp}} \right| \right\} \cdot 100$$

### 13.3 Berechnung des VLEs der Mischung aus CO<sub>2</sub> und Ethanol

Das VLE der Mischung aus CO<sub>2</sub> und Ethanol wurde mit Hilfe der direkten Substitutionsmethode zur Lösung des isobaren, isothermen Flash-Problems [229] berechnet. Hierbei

wird das thermodynamische Gleichgewicht der Komponente  $i$  zwischen Dampf- und Flüssigphase mit Hilfe des Isofugazitätskriteriums bestimmt:

$$T^L = T^V, \quad 13.12$$

$$P^L = P^V, \quad 13.13$$

$$\varphi_i^L \cdot x_i \cdot P = f_i^L = f_i^V = \varphi_i^V \cdot y_i \cdot P. \quad 13.14$$

Der Verteilungskoeffizient  $K_i$  ergibt sich wie folgt aus den Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$ :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V}. \quad 13.15$$

Diese werden für die Dampf- und Flüssigphase mit Hilfe der PR EOS für Mischungen [230] beschrieben (beispielhaft gezeigt für den Fugazitätskoeffizienten der Flüssigphase):

$$\ln \varphi_i^L = \frac{b_i}{b} \cdot (Z_{mix}^L - 1) - \left( Z_{mix}^L - \frac{b \cdot P}{RT} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2} \cdot b \cdot R \cdot T} \cdot \left[ \frac{2 \cdot \sum_j x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \cdot \ln \left[ \frac{Z_{mix}^L + \frac{(1 + \sqrt{2}) \cdot b \cdot P}{R \cdot T}}{Z_{mix}^L + \frac{(1 - \sqrt{2}) \cdot b \cdot P}{R \cdot T}} \right]. \quad 13.16$$

Das Lösungsverfahren erfolgt insgesamt iterativ, da sowohl die Verteilungskoeffizienten als auch die Molmengenverteilung zwischen der Dampf- und Flüssigphase nicht bekannt ist. Als Stoppkriterium der Iteration wird eine ausreichende Genauigkeit ( $\varepsilon = 0,0001$ ) der Zusammensetzung der Gasphase verwendet. Die Zusammensetzung der Gasphase wird dabei aus der Zusammensetzung der Flüssigphase und den jeweiligen Verteilungskoeffizienten berechnet:

$$\left| 1 - \sum x_i \cdot K_i \right| < \varepsilon. \quad 13.17$$

Ist die Genauigkeit nicht erfüllt, wird aus den Verteilungskoeffizienten, der molaren Zusammensetzung des Gesamtsystems  $z_i$  und dem im ersten Iterationsschritt abgeschätzten Gasphasenanteil  $\beta$  die Zusammensetzung der Flüssigphase (13.19) und der Gasphase (13.20) bestimmt, wobei der Gasphasenanteil  $\beta$  wie folgt über die Molmenge der Gasphase  $n^V$  und die Molmenge der Flüssigphase  $n^L$  definiert ist:

$$\beta = \frac{n^V}{n^V + n^L}. \quad 13.18$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta \cdot (K_i - 1)} \quad 13.19$$

$$y_i = \frac{K_i \cdot z_i}{1 + \beta \cdot (K_i - 1)} \quad 13.20$$

Anschließend werden die Fugazitätskoeffizienten der Dampf- und Flüssigphase bestimmt, aus denen die neuen Verteilungskoeffizienten berechnet werden. Wird das Stoppkriterium nicht erfüllt, wird mit Hilfe des Newton-Raphson-Verfahrens, das auf die sogenannte Rachford-Rice Gleichung angewendet wird, anschließend ein neues  $\beta$  gesucht und die Rechnung beginnt von vorne. Die Rachford-Rice Gleichung lässt sich aus der Bedingung, dass die Molenbrüche beider Phasen in der Summe Eins ergeben, herleiten und lautet wie folgt [231]:

$$\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 = f_{Rachford-Rice}(\beta). \quad 13.21$$

Neben einem abgeschätzten  $\beta$  werden Startwerte für die Verteilungskoeffizienten für die iterative Lösung benötigt. Diese werden für das jeweilige Reinstoffsystem mit Hilfe der ANTOINE-Gleichung abgeschätzt (13.22, 13.23).

$$\log_{10} P_i = A - \frac{B}{C + T} \quad 13.22$$

$$K_i = \frac{P_i}{P} \quad 13.23$$

## 13.4 Numerische Methoden

Die in diesem Teilkapitel dargestellten Ergebnisse wurden von der Autorin bereits zum Teil im folgenden wissenschaftlichen Fachartikel veröffentlicht: [267]. Um alle notwendigen Details für die Implementierung der Algorithmen zur Verfügung zu stellen, sind die zugrundeliegenden MATLAB-Codes online verfügbar unter

<https://doi.org/10.6084/m9.figshare.12504863>.

### 13.4.1 Finite Differenzenmethode: Stofftransport im Gelkörper

Das explizite Schema der finiten Differenzenmethode ist einfach zu implementieren und wird hier beispielhaft für den Stofftransport im sphärischen Gelkörper gezeigt. Um die Schreibweise etwas zu vereinfachen, wird im Folgenden die Abhängigkeiten von  $r$ ,  $z$  und  $t$  in den Gleichungen nicht mit aufgeführt, auch wenn diese mitberücksichtigt wurden.

Auch wird die Komponente Ethanol als Komponente 2 bezeichnet. In der verkürzten Schreibweise wird Gleichung 5.3 geschrieben als

$$\forall z \quad \frac{\partial c_{2,g}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 c_g D_g \frac{\partial x_{2,g}}{\partial r} \right) \right]. \quad 13.24$$

Nach Anwendung der Produktregel ergibt sich

$$\forall z \quad \frac{\partial c_{2,g}}{\partial t} = \frac{2c_g D_g}{r} \frac{\partial x_{2,g}}{\partial r} + D_g \frac{\partial c_g}{\partial r} \frac{\partial x_{2,g}}{\partial r} + c_g \frac{\partial D_g}{\partial r} \frac{\partial x_{2,g}}{\partial r} + c_g D_g \frac{\partial^2 x_{2,g}}{\partial r^2}. \quad 13.25$$

Gleichung 13.25 wurde mit Hilfe einer Vorwärts-Differenz für die Zeitableitung und Zentralen-Differenzen für die örtlichen Ableitungen diskretisiert:

$$\begin{aligned} n = 1, \dots, N \\ \forall s, \forall k \end{aligned} \quad \frac{c_{2,g,n,s}^{k+1} - c_{2,g,n,s}^k}{\Delta t} &= \frac{2c_{g,n,s}^k D_{g,n,s}^k}{n\Delta r} \frac{x_{2,g,n+1,s}^k - x_{2,g,n-1,s}^k}{2\Delta r} \\ &+ c_{g,n,s}^k \frac{D_{g,n+1,s}^k - D_{g,n-1,s}^k}{2\Delta r} \frac{x_{2,g,n+1,s}^k - x_{2,g,n-1,s}^k}{2\Delta r} \\ &+ D_{g,n,s}^k \frac{c_{g,n+1,s}^k - c_{g,n-1,s}^k}{2\Delta r} \frac{x_{2,g,n+1,s}^k - x_{2,g,n-1,s}^k}{2\Delta r} \\ &+ c_{g,n,s}^k D_{g,n,s}^k \frac{x_{2,g,n+1,s}^k - 2x_{2,g,n,s}^k + x_{2,g,n-1,s}^k}{\Delta r^2}, \quad 13.26$$

wobei der hochgestellte Index  $k$  sich auf die Zeit,  $s$  sich auf den axialen Index im Festbett-/Autoklav-Bereich (Abb. 13.1) und  $n$  sich auf den radialen Index im Gelpartikel-Bereich bezieht.  $N$  steht für die Anzahl der Knoten, die zur Diskretisierung des Gelpartikel-Bereichs verwendet wurden. Die zeitliche und die beiden örtlichen Diskretisierungen basieren auf äquidistanten Knoten, sodass sich konstante Zeit-  $\Delta t = t^k - t^{k-1}$  und konstante Ortschritte  $\Delta r = r_n - r_{n-1}$  ergeben. Gleichung 13.26 kann umgeschrieben werden in

$$\begin{aligned} n = 1, \dots, N \\ \forall s, \forall k \end{aligned} \quad c_{2,g,n,s}^{k+1} = c_{2,g,n,s}^k + \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \left\{ \left[ \left( 1 - \frac{1}{n} \right) x_{2,g,n-1,s}^k - 2x_{2,g,n,s}^k + \left( 1 + \frac{1}{n} \right) x_{2,g,n+1,s}^k \right] D_{g,n,s}^k c_{g,n,s}^k + \frac{1}{4} \left[ \left( x_{2,g,n-1,s}^k - x_{2,g,n+1,s}^k \right) \left( \left( D_{g,n-1,s}^k - D_{g,n+1,s}^k \right) c_{g,n,s}^k + \left( c_{g,n-1,s}^k - c_{g,n+1,s}^k \right) D_{g,n,s}^k \right) \right] \right\}. \quad 13.27$$

Die Anfangsbedingungen des Gelpartikel-Bereichs wurden festgelegt als

$$\forall n, \forall s, k = 1 \quad c_{2,g,n,s}^0 = c_{2,g,start} \quad 13.28$$

Die Randbedingungen des Gelpartikel-Bereichs wurden mit Hilfe von Zentralen-Differenzen für die örtlichen Ableitungen diskretisiert. Zwei Hilfsknoten ( $n = 0, n = N+1$ ) wurden außerhalb der Ränder  $n = 1$  und  $n = N$  platziert und wie folgt berechnet

$$\begin{aligned} n = 0, \\ \forall s, \forall k \end{aligned} \quad c_{2,g,0,s}^k = c_{2,g,2,s}^k, \quad x_{2,g,0,s}^k = x_{2,g,2,s}^k, \quad c_{g,0,s}^k = c_{g,2,s}^k, \quad D_{g,0,s}^k = D_{g,2,s}^k \quad 13.29$$

$$\begin{aligned} n = N + 1, \\ \forall s, \forall k \end{aligned} \quad c_{2,g,N+1,s}^k = c_{2,g,N-1,s}^k - 2\Delta r \frac{\beta_s^k}{D_{g,N,s}^k} (c_{2,g,N,s}^k - c_{2,f,s}^k). \quad 13.30$$

Der Hilfsknoten  $n = 0$  wurde zur Lösung von Gleichung 13.27 an der Stelle  $c_{2,g,1,s}^{k+1}$  verwendet und der Hilfsknoten  $n = N+1$  zur Lösung an der Stelle  $c_{2,g,N,s}^{k+1}$ .

Für die Berechnung des Stofftransports in den einzelnen Gelkörpern wurden die äquidistante Diskretisierungen in Ort und Zeit entsprechend dem Stabilitätskriterium ausgewählt: Zylinder:  $\Delta r = \frac{1}{20} \cdot R, \Delta z = \frac{1}{20} \cdot L, \Delta t = 0,2$  s; Kugel:  $\Delta r = \frac{1}{100} \cdot R$  (Einzelkugel),  $\Delta r = \frac{1}{25} \cdot R$  (Kugeln im Festbett),  $10^{-7}$  s  $< \Delta t < 1$  s.

Der Festbett-Bereich, in dem der Stofftransport im Bulkfluid beschrieben wird (5.15), wurde mit beiden numerischen Methoden gelöst (Abschnitte 13.4.2 und 13.4.3). Ohne die explizite Angabe der Abhängigkeiten von  $r, z$  und  $t$ , die jedoch berücksichtigt werden, sieht Gleichung 5.15 wie folgt aus

$$\frac{\partial c_{2,f}}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 c_{2,f}}{\partial z^2} - \frac{\partial(c_{2,f} \cdot u)}{\partial z} + source_{2,f}. \quad 13.31$$

Mit Hilfe der Definition des Ethanolflusses

$$f_2 := -D_L \cdot \frac{\partial c_{2,f}}{\partial z} + u \cdot c_{2,f} \quad 13.32$$

lässt sich Gleichung 13.31 schreiben als

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = -\frac{\partial f_2}{\partial z} + source_{2,f}. \quad 13.33$$

Der Quellterm  $source_{2f}$  (5.17), der das aus den porösen Gelpartikeln in das festbettdurchströmende Bulkfluid extrahierte Ethanol beschreibt, wird in beiden numerischen Methoden gleich diskretisiert (13.34): Er wird bestimmt als Differenz zwischen dem akkumulierten Ethanol in einem porösen Gelpartikel (platziert an der axialen Position  $s$  im Festbett) zum Zeitpunkt  $t = k$  und zum Zeitpunkt  $t = k+1$  dividiert durch den Zeitschritt  $\Delta t = t^{k+1} - t^k$  und multipliziert mit der Anzahl der Gelpartikel pro Fluidvolumen  $\frac{N_p}{V_f} = \frac{N_p}{A_{ac} \cdot \psi \cdot L}$  (13.34). Das akkumulierte Ethanol innerhalb eines porösen Einzelpartikels wurde durch Summieren der Ethanol-Konzentration  $c_{2,g,n,s}^k$  für jedes Element  $n$  der Kugelschale multipliziert mit dem Volumen jeder Kugelschale  $V_{g,n}$  sowie der Gelporosität  $\varepsilon_g$  berechnet (13.34):

$$\forall s, \forall k \quad source_{2,f,s}^k = \frac{N_p}{A_{ac} \cdot \psi \cdot L \cdot \Delta t} \cdot \left( \sum_{n=1}^N c_{2,g,n,s}^k \cdot V_{g,n} \cdot \varepsilon_g - \sum_{n=1}^N c_{2,g,n,s}^{k+1} \cdot V_{g,n} \cdot \varepsilon_g \right) \quad 13.34$$

### 13.4.2 Finite Differenzenmethode: Stofftransport im Festbett

FDM sind flexibel für die Diskretisierung von partiellen Differentialgleichungen einsetzbar und einfach zu implementieren. Abb. 13.1 zeigt die äquidistante axiale Diskretisierung des Bulkfluids/Festbettbereiches für die FDM und die FVM (Abschnitt 13.4.3).

Für die FDM wurde der erste Diskretisierungsknoten an der Stelle  $z = 0$  und der letzte an der Stelle  $z = L$  platziert, sodass beide Randvolumenelemente/Zellen (graue und dunkelgraue Boxen in Abb. 13.1) die halbe Länge der inneren Volumenelemente aufweisen:

$$\Delta z_s = \begin{cases} \Delta z = \Delta x & s = 2, \dots, S-1 \\ \frac{\Delta z}{2} = \frac{\Delta x}{2} & s = 1, S \end{cases} \quad 13.35$$

Die Länge der Volumenelemente  $\Delta z_s$  variiert somit in Abhängigkeit des Knotens  $s$ . Zusätzlich zu den Knoten im Bereich des Festbetts  $S$  werden zwei Hilfsknoten ( $x_0$  und  $x_{S+1}$ ) außerhalb dieses Bereichs benötigt, um die Randbedingungen der FDM zu diskretisieren.

Im Folgenden wird zwischen zwei möglichen Diskretisierungs-Versionen der FDM zur numerischen Lösung der Diffusions-Advektions-Gleichung unterschieden. Der Unterschied liegt in der Diskretisierung des Advektionsterms von Gleichung 13.31.

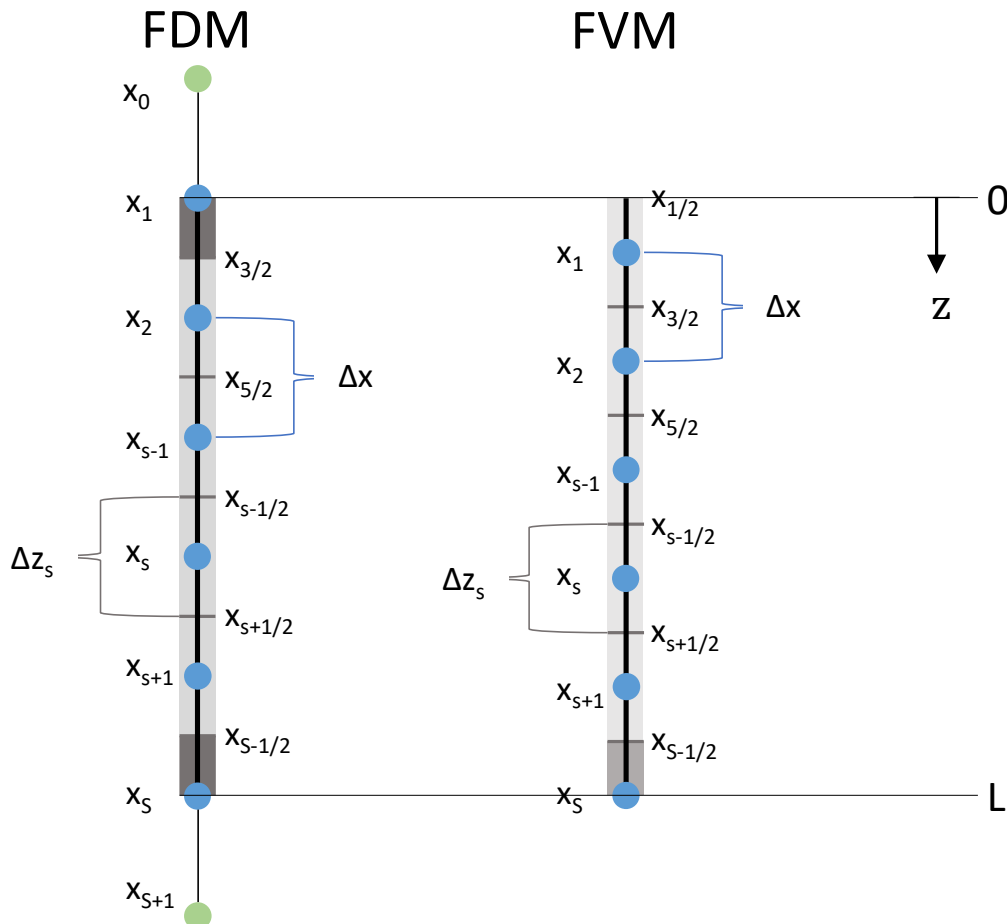


Abb. 13.1: Axiale Diskretisierung des Festbetts für FDM und FVM.  $S$ : gesamte Knotenanzahl,  $x_s$ :  $s$ -ter Knoten im Bereich von  $1 \leq s \leq S$  (in blau),  $x_0$  und  $x_{S+1}$ : Hilfsknoten (grün),  $\Delta x$ : Abstand zwischen benachbarten Knoten,  $x_{s+1/2}$ : Zellgrenzfläche (in der Mitte von zwei benachbarten Knoten),  $\Delta z_s$ : Länge des Volumelements  $s$  (graue Boxen, Randvolumelemente als dunkelgraue Boxen). Nachdruck aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

### Diskretisierung des advektiven Terms: Version A

In Version A wurde der Advektionsterm  $-\frac{\partial(c_{2,f} \cdot u)}{\partial z}$  diskretisiert. Die Diskretisierung von Gleichung 13.31 mit Hilfe einer expliziten Vorwärts-Differenz in der Zeit, einer Rückwärts-Differenz erster Ordnung und einer Zentralen-Differenz zweiter Ordnung im Raum führt zu

$$\begin{aligned}
 c_{2,f}(t_{k+1}, (s-1) \cdot \Delta x) &\approx c_{2,f,s}^{k+1} \\
 s = 1, \dots, S \quad \forall k &= c_{2,f,s}^k + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \cdot [c_{2,f,s-1}^k - 2c_{2,f,s}^k + c_{2,f,s+1}^k] D_L^k \\
 &+ \frac{\Delta t}{\Delta z_s} \cdot [c_{2,f,s-1}^k \cdot u_{s-1}^k - c_{2,f,s}^k \cdot u_s^k] \\
 &+ \Delta t \cdot source_{2,f,s}^k.
 \end{aligned} \tag{13.36}$$

### Diskretisierung des advektiven Terms: Version B

In Version B wurde anstatt  $-\frac{\partial(c_{2,f} \cdot u)}{\partial z}$  der ausmultiplizierte Advektionsterm  $-u \cdot \frac{\partial c_{2,f}}{\partial z} - c_{2,f} \cdot \frac{\partial u}{\partial z}$  diskretisiert. Die Diskretisierung von Gleichung 13.31 mit Hilfe einer expliziten Vorwärts-Differenz in der Zeit, einer Rückwärts-Differenz erster Ordnung und einer Zentralen-Differenz zweiter Ordnung im Raum ist somit gegeben durch

$$\begin{aligned}
 c_{2,f}(t_{k+1}, (s-1) \cdot \Delta x) &\approx c_{2,f,s}^{k+1} \\
 &= c_{2,f,s}^k \\
 s = 1, \dots, S & \\
 \forall k & \\
 &+ \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \{ [c_{2,f,s-1}^k - 2c_{2,f,s}^k + c_{2,f,s+1}^k] D_L^k \\
 &+ c_{2,f,s-1}^k \cdot u_s^k \cdot \Delta z_s + c_{2,f,s}^k \cdot u_{s-1}^k \cdot \Delta z_s \\
 &- 2 \cdot c_{2,f,s}^k \cdot u_s^k \cdot \Delta z_s \} + \Delta t \cdot source_{2,f,s}^k.
 \end{aligned} \tag{13.37}$$

Die zugehörigen diskretisierten Anfangs- und Randbedingungen der Versionen A und B sind

$$\forall s, k = 1 \quad c_{2,f,s}^0 = c_{2,f,start} \tag{13.38}$$

$$\begin{aligned}
 s = 0, \forall k & \\
 0 &= -u_0^k \cdot c_{2,f,0}^k + D_L^k \cdot \frac{c_{2,f,1}^k - c_{2,f,0}^k}{\Delta x} \\
 c_{2,f,0}^k &= c_{2,f,1}^k \cdot \frac{D_L^k}{D_L^k + u_0^k \cdot \Delta x}
 \end{aligned} \tag{13.39}$$

$$\begin{aligned}
 s = S + 1, \\
 \forall k & \\
 c_{2,f,S+1}^k &= c_{2,f,S}^k.
 \end{aligned} \tag{13.40}$$

Die Gleichungen 13.36 und 13.37 können unter Verwendung der diskretisierten Randbedingungen (13.39, 13.40) und der entsprechenden Längen der Volumenelemente  $\Delta z_s$  (13.35) in ein lineares Gleichungssystem (13.41-13.45) überführt werden.

$$\forall s, \forall k \quad \mathbf{c}_{2,f}^{k+1} = \mathbf{c}_{2,f}^k - \frac{\Delta t}{\Delta x} \cdot (A_{FDM}^k \cdot \mathbf{c}_{2,f}^k - \mathbf{b}_{FDM}^k) \quad 13.41$$

$$s = 1, \dots, S \quad \forall k \quad \mathbf{c}_{2,f}^k = \begin{pmatrix} c_{2,f,1}^k \\ \vdots \\ c_{2,f,s}^k \\ \vdots \\ c_{2,f,S}^k \end{pmatrix} \quad 13.42$$

Version A:

$$\forall s, \forall k \quad A_{FDM}^k = \begin{pmatrix} \frac{D_L^k}{D_L^k + u_0^k \cdot \Delta x} \cdot \left(-\frac{D_L^k}{\Delta x} - 2 \cdot u_0^k\right) + \frac{2 \cdot D_L^k}{\Delta x} + 2 \cdot u_1^k & \frac{D_L^k}{-\Delta x} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -\frac{D_L^k}{\Delta x} - 2 \cdot u_{S-1}^k & \frac{D_L^k}{\Delta x} + 2 \cdot u_S^k \end{pmatrix} \quad 13.43$$

Version B:

$$\forall s, \forall k \quad A_{FDM}^k = \begin{pmatrix} \frac{D_L^k}{D_L^k + u_0^k \cdot \Delta x} \cdot \left(-\frac{D_L^k}{\Delta x} - 2 \cdot u_1^k\right) + \frac{2 \cdot D_L^k}{\Delta x} + 4 \cdot u_1^k - 2 \cdot u_0^k & \frac{D_L^k}{-\Delta x} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -\frac{D_L^k}{\Delta x} - 2 \cdot u_S^k & \frac{D_L^k}{\Delta x} + 4 \cdot u_S^k - 2 \cdot u_{S-1}^k \end{pmatrix}$$

wobei  $\mathbf{a}_{\text{FDM},s}$  nur ungleich null ist für die Indizes  $s - 1, s, s + 1$  und gegeben ist durch

Version A:

$$s = 2, \dots, S - 1 \\ \forall k$$

$$\mathbf{a}_{\text{FDM},s} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ -\frac{D_L^k}{\Delta x} - u_{s-1}^k \\ \frac{2 \cdot D_L^k}{\Delta x} + u_s^k \\ -\frac{D_L^k}{\Delta x} \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

Version B:

$$\mathbf{a}_{\text{FDM},s} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ -\frac{D_L^k}{\Delta x} - u_s^k \\ \frac{2 \cdot D_L^k}{\Delta x} + 2 \cdot u_s^k - u_{s-1}^k \\ -\frac{D_L^k}{\Delta x} \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

13.44

$\forall s, \forall k$

$$\mathbf{b}_{\text{FDM}}^k = \begin{pmatrix} \text{source}_{2,f,1}^k \cdot \Delta x \\ \vdots \\ \text{source}_{2,f,s}^k \cdot \Delta x \\ \vdots \\ \text{source}_{2,f,S}^k \cdot \Delta x \end{pmatrix}$$

13.45

### 13.4.3 Finite Volumenmethode: Stofftransport im Festbett

Unter bestimmten Bedingungen sind FVM diskret massenerhaltend und somit hier anwendbar. Bei der FVM wird der Ethanol-Fluss  $f_2$  (13.32) an den Zellgrenzflächen  $x_{s+1/2}$  ausgewertet und die Ethanol-Konzentration  $c_{2,f}$  an den Knoten  $x_s$  (Abb. 13.1, 13.47). Um die Randbedingungen (13.54–13.56) geeignet zu diskretisieren, wurde der erste Diskretisierungsknoten an der Stelle  $z = x_1$  und der letzte an der Stelle  $z = L$  platziert. Somit wurde das untere Randvolumenelement halbiert (Abb. 13.1):

$$\Delta z_s := \begin{cases} \Delta z = \Delta x & s = 1, \dots, S-1 \\ \frac{\Delta z}{2} = \frac{\Delta x}{2} & s = S \end{cases} \quad 13.46$$

Die Gitterdefinition der FVM führt zu einem leicht unterschiedlichen Gitter im Vergleich zu den FDM bei gleicher Knotenanzahl  $S$  (inklusive unterschiedlicher  $\Delta z_s$ ). Dies ist wichtig für den späteren Vergleich der beiden Methoden.

Um die Gleichung 13.33 zu lösen, wurde die von FARRELL UND LINKE entwickelte, zeitinvariante „complete flux scheme“-Version [263], die auf Voronoï-Gittern basiert [268], entsprechend angepasst. Durch Integration wurde das numerische Schema für stationäre Probleme auf zeitabhängige Probleme erweitert: Gleichung 13.33 wurde auf einer diskreten Zelle (Abb. 13.1) zum Zeitpunkt  $k$  integriert, wodurch sich Gleichung 13.47 ergibt. In dieser Gleichung beschreibt  $f_{2,s+\frac{1}{2}}^k$  den molaren Fluss, der die Zellgrenzfläche zwischen zwei benachbarten Zellen überquert. Er kann in einen homogenen und inhomogenen Part aufgeteilt werden (13.48), die jeweils mit Hilfe der Gleichungen 13.49–13.53 von FARRELL UND LINKE [263] berechnet wurden. Deren Idee basiert auf „complete flux schemes“ [264,269,270].

$$\begin{aligned} s = 1, \dots, S \\ \forall k \end{aligned} \quad c_{2,f}(t_{k+1}, \Delta z_s \cdot (s - 0.5)) \approx c_{2,f,s}^{k+1} \\ = c_{2,f,s}^k - \frac{\Delta t}{\Delta z_s} \cdot (f_{2,s+\frac{1}{2}}^k - f_{2,s-\frac{1}{2}}^k) + \Delta t \cdot source_{2,f,s}^k \quad 13.47$$

$$\begin{aligned} s = 1, \dots, S \\ \forall k \end{aligned} \quad f_{2,s+\frac{1}{2}}^k = f_{2,s+\frac{1}{2}}^{k,homogen} + f_{2,s+\frac{1}{2}}^{k,inhomogen} \quad 13.48$$

$$\begin{aligned} s = 1, \dots, S \\ \forall k \end{aligned} \quad f_{2,s+\frac{1}{2}}^{k,homogen} = -\frac{D_L^k}{\Delta x} \cdot \left\{ B \left( P_{s+\frac{1}{2}}^k \right) \cdot c_{2,f,s+1}^k - B \left( -P_{s+\frac{1}{2}}^k \right) \cdot c_{2,f,s}^k \right\} \quad 13.49$$

$$\begin{aligned}
s = 1, \dots, S \\
\forall k
\end{aligned}
\quad
f_{2,s+\frac{1}{2}}^{k,inh.} = -\Delta x \cdot \left\{ V \left( P_{s+\frac{1}{2}}^k \right) \cdot source_{2,f,s+1}^k - V \left( -P_{s+\frac{1}{2}}^k \right) \cdot source_{2,f,s}^k \right\}
\quad 13.50$$

$$\begin{aligned}
s = 1, \dots, S \\
\forall k
\end{aligned}
\quad
\text{Numerische Peclet-Zahl } P_{s+\frac{1}{2}}^k = \frac{u_{s+\frac{1}{2}}^k}{D_L^k} \cdot \Delta x
\quad 13.51$$

$$\text{Bernoulli-Funktion } B(x) := \frac{x}{e^x - 1}
\quad 13.52$$

$$V(x) := \frac{e^{\frac{x}{2}} - 1 - \frac{1}{2}x}{x(e^x - 1)}
\quad 13.53$$

Die Randbedingungen der FVM (13.54–13.56) wurden den Gleichungen 5.25–5.27 entsprechend gewählt. Der Unterschied zur FDM (13.38–13.40) ist, dass die Randbedingungen in Form des Ethanol-Flusses  $f_{2,s}^k$  geschrieben wurden. Gleichung 13.55 impliziert, dass kein Ethanol über den oberen Rand fließt und das System somit verlässt, was analog zur Danckwerts-Randbedingung ist [194]. Am unteren Ende des Festbetts wird der Ethanol-Fluss nur durch das im Bulkfluid transportierte Ethanol beeinflusst (reine Advektion ohne Dispersion) (13.56), da die örtliche Ableitung der Ethanol-Konzentration im Bulkfluid an der Stelle  $z = L$  gleich Null gesetzt wurde (5.27).

$$\forall s, k = 1 \quad c_{2,f,s}^0 = c_{2,f,start}
\quad 13.54$$

$$s = 1, \forall k \quad f_{2,\frac{1}{2}}^k = 0
\quad 13.55$$

$$s = S, \forall k \quad f_{2,S}^k = u_S^k \cdot c_{2,f,S}^k
\quad 13.56$$

Gleichung 13.47 kann unter Verwendung der Gleichungen 13.48–13.50, 13.55 und 13.56 in ein lineares Gleichungssystem (13.57–13.62) umgeformt werden, um das unbekannte Ethanol-Konzentrationsprofil  $\mathbf{c}_{2,f}^{k+1}$  innerhalb des Bulkfluids entlang der Autoklav-Höhe zu berechnen. Die Division durch den Vektor  $\Delta \mathbf{z}_s$  in Gleichung 13.57 wird dabei komponentenweise ausgeführt (vergleiche 13.46 und 13.59).

$$\forall s, \forall k \quad \mathbf{c}_{2,f}^{k+1} = \mathbf{c}_{2,f}^k - \frac{\Delta t}{\Delta z_s} \cdot (A_{CFS}^k \cdot \mathbf{c}_{2,f}^k - \mathbf{b}_{CFS}^k) \quad 13.57$$

$$s = 1, \dots, S \quad \forall k \quad \mathbf{c}_{2,f}^k = \begin{pmatrix} c_{2,f,1}^k \\ \vdots \\ c_{2,f,s}^k \\ \vdots \\ c_{2,f,S}^k \end{pmatrix} \quad 13.58$$

$$s = 1, \dots, S \quad \Delta z_s = \begin{pmatrix} \Delta z_1 \\ \vdots \\ \Delta z_s \\ \vdots \\ \Delta z_S \end{pmatrix} \quad 13.59$$

$$\forall s, \forall k \quad A_{CFS}^k = \begin{pmatrix} \frac{D_L^k}{\Delta x} \cdot B \left( -P_s^k \right) & -\frac{D_L^k}{\Delta x} \cdot B \left( P_s^k \right) & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{a}_{CFS,s}^T & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & -\frac{D_L^k}{\Delta x} \cdot B \left( -P_{s-2}^k \right) & u_s^k + \frac{D_L^k}{\Delta x} \cdot B \left( P_{s-2}^k \right) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -\frac{D_L^k}{\Delta x} \cdot B \left( -P_{s-2}^k \right) & u_s^k + \frac{D_L^k}{\Delta x} \cdot B \left( P_{s-2}^k \right) \end{pmatrix} \quad 13.60$$

$$s = 2, \dots, S - 1 \\ \forall k$$

,wobei  $\mathbf{a}_{\text{CFS},s}$  nur ungleich null ist  
für die Indizes  $s - 1, s, s + 1$   
und gegeben ist durch

$$\mathbf{a}_{\text{CFS},s} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ -\frac{D_L^k}{\Delta x} \cdot B \left( -P_{s-2}^k \right) \\ \frac{D_L^k}{\Delta x} \cdot \left[ B \left( -P_{s+2}^k \right) + B \left( P_{s-2}^k \right) \right] \\ -\frac{D_L^k}{\Delta x} \cdot B \left( P_{s+2}^k \right) \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad 13.61$$

$\mathbf{b}_{\text{CFS}}^k$

$$\forall s, \forall k \quad \mathbf{b}_{\text{CFS}}^k = \begin{pmatrix} \Delta z_s \cdot \text{source}_{2,f,s}^k + \Delta x \cdot \left\{ V \left( P_{s+2}^k \right) \cdot \text{source}_{2,f,s+1}^k - \left[ V \left( -P_{s+2}^k \right) + V \left( P_{s-2}^k \right) \right] \cdot \text{source}_{2,f,s}^k + V \left( -P_{s-2}^k \right) \cdot \text{source}_{2,f,s-1}^k \right\} \\ \vdots \\ \Delta z_1 \cdot \text{source}_{2,f,1}^k + \Delta x \cdot \left\{ V \left( P_{\frac{3}{2}}^k \right) \cdot \text{source}_{2,f,2}^k - V \left( -P_{\frac{3}{2}}^k \right) \cdot \text{source}_{2,f,1}^k \right\} \\ \vdots \\ \Delta z_S \cdot \text{source}_{2,f,S}^k - \Delta x \cdot \left\{ V \left( P_{s-2}^k \right) \cdot \text{source}_{2,f,S}^k - V \left( -P_{s-2}^k \right) \cdot \text{source}_{2,f,S-1}^k \right\} \end{pmatrix} \quad 13.62$$

## 13.5 Numerische Fehleranalyse

Die in diesem Teilkapitel dargestellten Ergebnisse wurden von der Autorin bereits zum Teil im folgenden wissenschaftlichen Fachartikel veröffentlicht: [267].

### 13.5.1 Numerische Genauigkeit: Konvergenzverhalten

Das Konvergenzverhalten beschreibt, wie die Knotenanzahl der Diskretisierung die Qualität der berechneten Lösung beeinflusst.

Im Folgenden wird das Konvergenzverhalten für zwei unterschiedliche Ethanol-Anfangskonzentrationen im Bulkfluid  $c_{2,f,start}$  (13.38, 13.54) ausgewertet, welche dem Druckaufbau mit CO<sub>2</sub>

- a) mit Exzess-Ethanol im Autoklav: entspricht  $x_{2,f,start} = 0,95$  und
- b) ohne Exzess-Ethanol im Autoklav: entspricht  $x_{2,f,start} = 0,05$  repräsentieren.

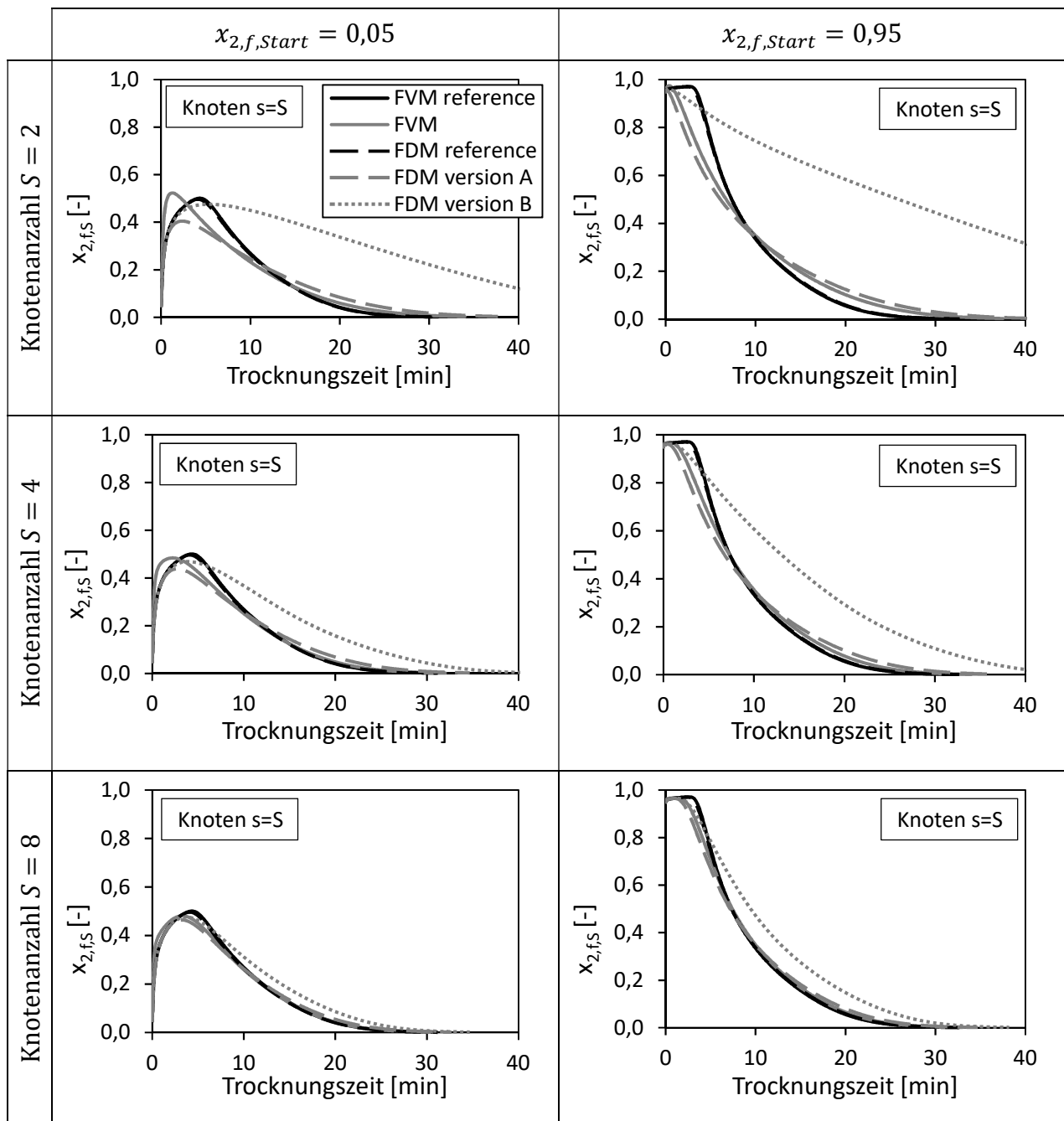
Die Analyse des Konvergenzverhaltens wird hier in Form des molaren Anteils an Ethanol anstatt der Ethanol-Konzentration vorgestellt, da der Molanteil (direkt proportional zur Konzentration ist und) zwischen 0 und 1 variiert und somit die Ergebnisse einfach zu interpretieren sind.

Zuerst werden die numerischen Lösungen am Knoten  $s = S$  (am unteren Ende des Festbetts) verglichen, da diese Knotenposition für alle drei Methoden gleich ist (Abb. 13.1). Somit werden die Ethanol-Molanteile im Bulkfluid am unteren Ende des Festbetts  $x_{2,f,S}$  in Abhängigkeit der Trocknungszeit für eine unterschiedliche Anzahl an Gitterknoten  $S$  ( $S = 2; 4; 8; 16; 32$ ) in Abb. 13.2 dargestellt. Da eine analytische Lösung des mathematischen Problems fehlt, werden numerischen Lösungen auf einem feinen Gitter ( $S = 2^6 = 64$ ) als Referenzlösung für alle betrachteten Fälle verwendet. Die FDM-Lösungen werden mit einer feinen FDM-Referenzlösung, berechnet mit Version A und insgesamt  $S = 64$  Knoten, verglichen. Die FVM-Lösungen werden mit einer feinen FVM-Referenzlösung, die ebenfalls mit insgesamt  $S = 64$  Knoten berechnet wurde, verglichen. Zwei unterschiedliche Referenzlösungen werden benötigt, weil insbesondere die ersten Knoten der FDM und FVM sich stark in ihrer prinzipiellen Position unterscheiden (Abb. 13.1). Beide Referenzlösungen sind in Form des molaren Ethanol-Anteils in Abb. 13.2 zusätzlich dargestellt und konvergieren gegen die gleichen Lösungen.

Aus Abb. 13.2 wird deutlich, dass die Qualität der Lösungen für alle drei Methoden mit steigender Gesamtanzahl an Knoten  $S$  zunimmt. Für  $S = 2$  und  $x_{2,f,start} = 0,05$  schwingt die Lösung der FVM in den ersten Trocknungsminuten etwas über die Referenzlösung, da an

dieser Position (Ende des Festbetts) zu Beginn des Trocknungsprozesses der Molanteil  $x_{2,f,s}$  stark ansteigt. Die FDM Version B verlängert den Trocknungsprozess im Vergleich zur Referenzlösung.

In Abschnitt 6.3.3 wurden 20 Knoten für dieselben Berechnungen mit dem FVM und  $x_{2,f,Start} = 0,05$  als Anfangsbedingung verwendet. Im Folgenden sind die in Abschnitt 6.3.3 präsentierten Berechnungen mit 20 Knoten als „FVM Selmer et al.“ markiert. Aus Abb. 13.2 ist ersichtlich, dass 20 Knoten (markiert als „FVM Selmer et al.“) ausreichend sind, um eine Lösung nahe zur Referenzlösung zu berechnen.



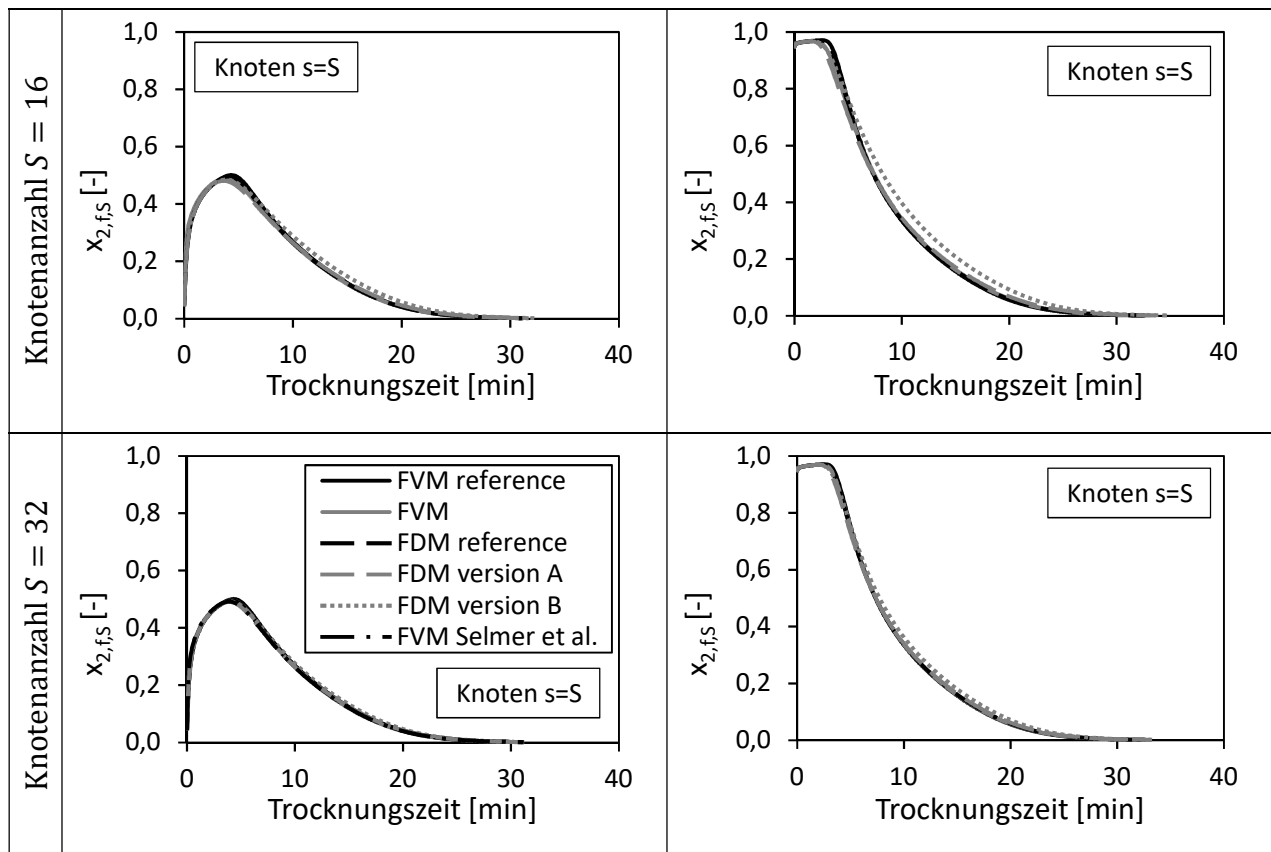
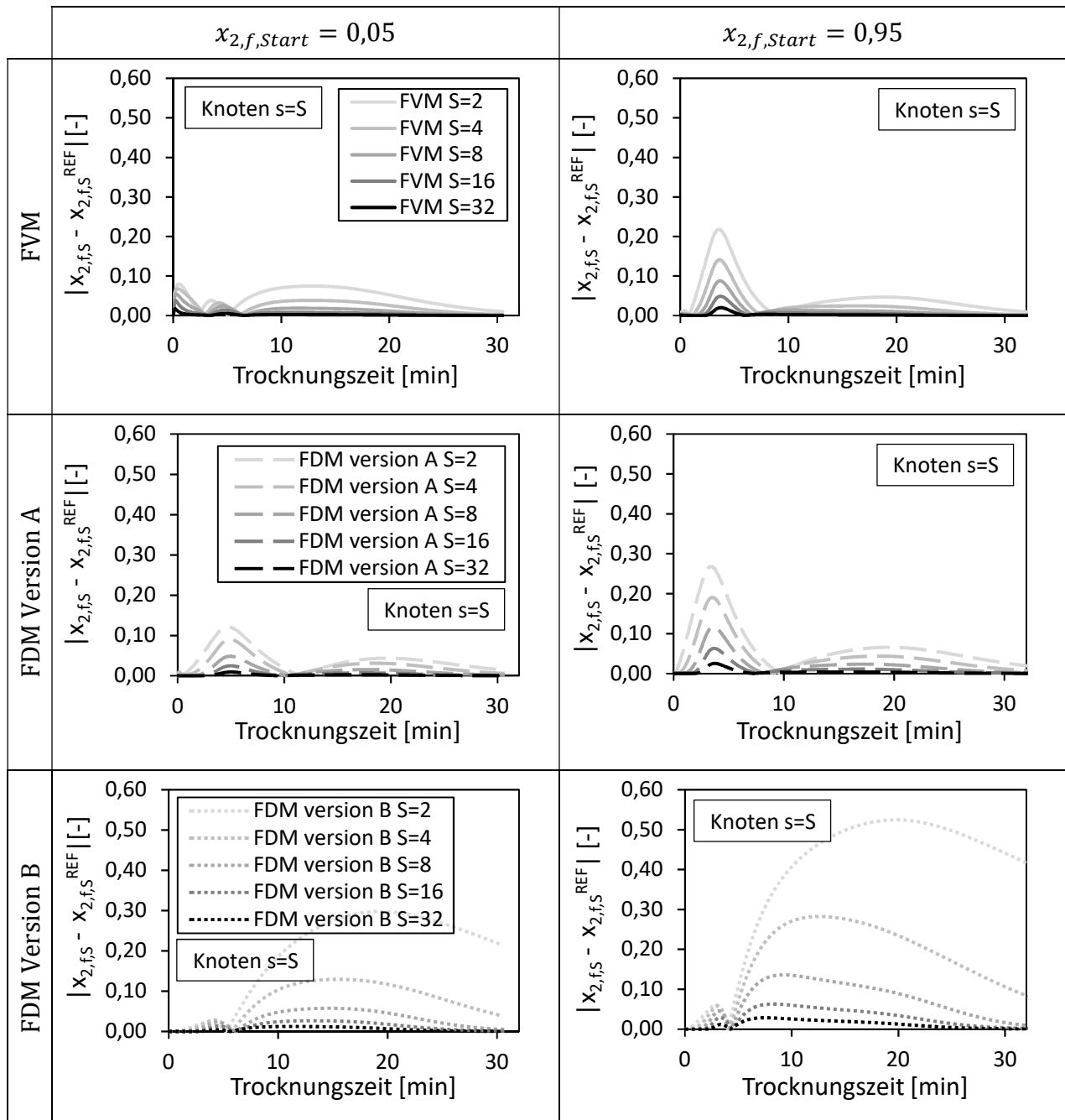
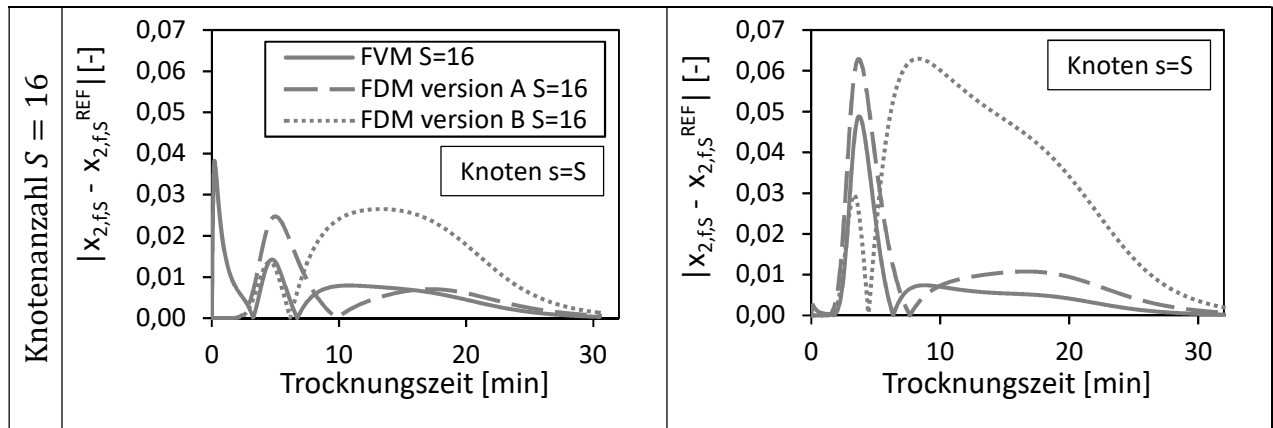


Abb. 13.2: Berechneter Ethanol-Molanteil im Bulkfluid  $x_{2,fs}$  am Knoten  $s=S$  für  $x_{2,f}^{\text{start}}=0,05$  (linke Seite) und  $x_{2,f}^{\text{start}}=0,95$  (rechte Seite) berechnet mit der FVM, FDM Version A und B und der FVM mit den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 in Abhängigkeit der Trocknungszeit und der Knotenanzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{2,g}^{\text{start}}=1$ ,  $x_{2,g}^{\text{end}}(T=321\text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\dot{m}=0,2003$  kg/s. Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B),  $\Delta t=0,1$  s (für FVM aus Abschnitt 6.3.3),  $S=20$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

Die resultierenden absoluten Abweichungen zwischen den Lösungen der untersuchten numerischen Methoden und ihrer entsprechenden Referenzlösungen (an der Position  $s = S$ ) sind in Abb. 13.3 dargestellt. Generell sinken die Abweichungen der Lösungen auf den entsprechend größeren Gittern von den Referenzlösungen auf feinen Gittern (in Abb. 13.2 in schwarz dargestellt) mit steigender Gitterknotenanzahl (Abb. 13.3). Dies wird als Konvergenz bezeichnet. Die Anfangsbedingung des Bulkfluids im Festbett  $x_{2,fs,Start}$  beeinflusst Höhe und zeitliche Verteilung der Abweichungen (Abb. 13.3). Bei hohen zeitlichen Änderungen (Abb. 13.2,  $x_{2,fs,Start} = 0,95$ ) ergeben sich hohe Abweichungen im Fall der FDM Version A und der FVM (Abb. 13.3,  $x_{2,fs,Start} = 0,95$ ). Noch größere Abweichungen treten bei der FDM Version B im Fall grober Gitter ( $S = 2; 4; 8$ ) auf, da der konvektive Stofftransport größer approximiert wird (13.37) als in der Version A (13.36). Die FVM zeigt kleinere Abweichungen im Vergleich zu den FDMn außer in den Fällen  $S = 16$  und  $S = 32$  Knoten bei

$x_{2,f,Start} = 0,05$ , wo relativ hohe Abweichungen in den ersten Trocknungsminuten ausgemacht werden können (Abb. 13.3). Diese Abweichungen sind induziert durch die approximierte Randbedingung der FVM am unteren Ende des Festbetts (13.56). Die Zwischenraumgeschwindigkeit des Bulkfluids  $u$  und somit der Ethanol-Fluss  $f_2$  bei  $z = L$  konnten nicht an der Zellgrenzfläche ausgewertet werden und mussten somit mit Hilfe der Ethanol-Konzentration  $c_{2,f}$  am letzten Knoten  $s = S$  approximiert werden, um den gesuchten Ethanol-Fluss abzuschätzen (13.56).





**Abb. 13.3:** Absolute Abweichung von der Referenzlösung am letzten Knoten  $s=S$  der FVM, FDM Version A und B für  $x_{2,f}^{\text{start}}=0,05$  (linke Seite) und  $x_{2,f}^{\text{start}}=0,95$  (rechte Seite) in Abhängigkeit der Trocknungszeit und der Knotenanzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{2,g}^{\text{start}}=1$ ,  $x_{2,g}^{\text{end}}(T=321\text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\dot{m}=0,2003$  kg/s. Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

Im zweiten Schritt werden die Lösungen der numerischen Methoden nicht nur am letzten Knoten  $s = S$  (am unteren Ende des Festbetts) für verschiedene Trocknungszeiten (wie bereits gezeigt) untersucht, sondern auch für alle anderen Knoten ( $s = 1, \dots, S$ ), um eine örtliche Fehlerverteilung zu präsentieren (Abb. 13.4).

Um die Molanteile auf den groben Gittern mit den Referenzlösungen  $x_{2,f}^{REF}$  auf den feinen Gittern vergleichen zu können, wurden die Molanteile des feineren Referenzgitters auf das grobe Gitter interpoliert. Die Abweichungen von der Referenzlösung wurden für jeden Zeitschritt  $k = 1, \dots, K$  und für jeden Ortsschritt  $s = 1, \dots, S$  berechnet. Somit wurde der folgende Molanteil-Vektor definiert, um die  $l_\infty$ - und  $l_2$ -Fehler zu berechnen:

$$\mathbf{x}_{2,f} = (\mathbf{x}_{2,f,1}, \dots, \mathbf{x}_{2,f,S})^T \text{ mit } \mathbf{x}_{2,f,s} = (x_{2,f,s}^1, \dots, x_{2,f,s}^K)^T. \quad s = 1, \dots, S \quad 13.63$$

Abb. 13.4 zeigt die resultierenden  $l_\infty$ - und  $l_2$ -Fehler, die für jeden einzelnen Knoten  $s = 1, \dots, 16$  und für alle Zeitschritte  $k$  berechnet wurden, am Beispiel für eine Gesamtknotenanzahl von  $S = 16$ . Der  $l_\infty$ -Fehler beschreibt den Maximalwert des absoluten Fehlers, der  $l_2$ -Fehler entspricht der  $l_2$ -Norm des Fehlers.

Wie bereits in Abb. 13.3 gesehen, wird der größte maximale absolute Fehler ( $l_\infty$ -Fehler) am letzten Knoten  $s = S = 16$  für den Fall von  $S = 16$  Knoten und  $x_{2,f,Start} = 0,05$  von der FVM dank der approximierten Randbedingung bei  $z = L$  erzielt. Nichtsdestotrotz zeigt die FVM kleine  $l_\infty$ -Fehler, ähnlich zur FDM Version A, für alle anderen Knoten und beide Anfangsbedingungen (Abb. 13.4). Insgesamt betrachtet weist die FVM die kleinsten  $l_2$ -Fehler für alle Knoten (für alle Zeitschritte und beide Anfangsbedingungen) auf. Version A der FDM

zeigt generell kleinere  $l_\infty$ - und  $l_2$ -Fehler als Version B (wie bereits für den letzten Knoten  $s = S$  am unteren Ende des Festbetts beobachtet, Abb. 13.3). Für beide Fehler,  $l_\infty$  und  $l_2$ , und alle drei numerischen Methoden sind die Fehler bei der Anfangsbedingung  $x_{2,f,Start} = 0,95$  generell größer als bei  $x_{2,f,Start} = 0,05$ , da sich die molare Zusammensetzung zu Beginn des Trocknungsprozesses nahezu stufenweise am oberen Ende des Festbetts ( $s = 1$ ) ändert. Die molare Zusammensetzung  $x_{2,f,1}$  ändert sich hier zu Beginn des Trocknungsprozesses von beinahe reinem Ethanol (Komponente 2) zu reinem  $\text{CO}_2$  (Komponente 1), das von oben in den Autoklav strömt. Die Fehler sind deshalb am Knoten  $s = 1$  größer als an den anderen Knoten.

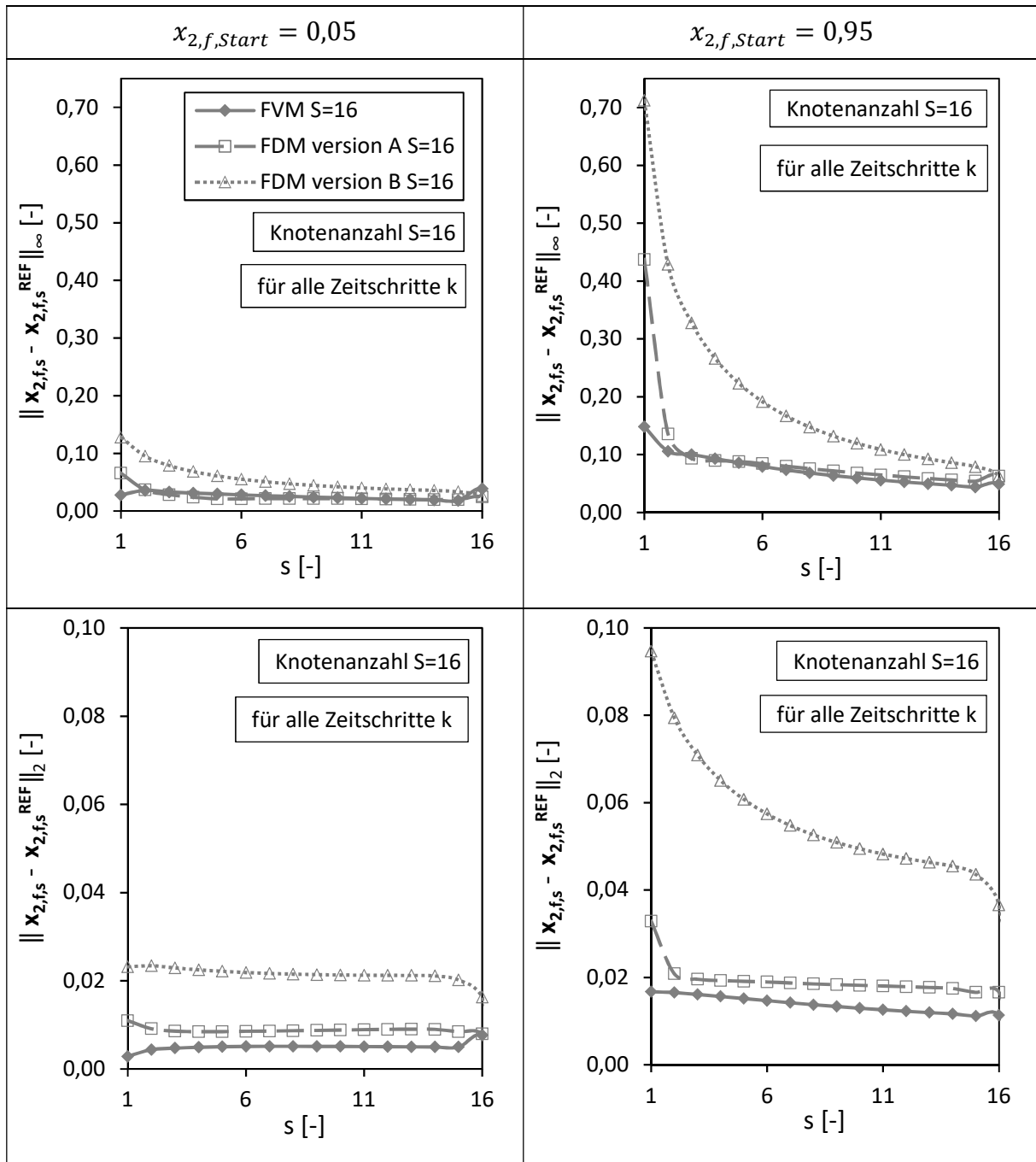


Abb. 13.4: Örtliche  $\infty$ - und  $L_2$ -Fehlerverteilung berechnet für alle Trocknungszeitschritte  $k$  der FVM, FDM Version A und B für  $x_{2,f}^{start} = 0,05$  (linke Seite) und  $x_{2,f}^{start} = 0,95$  (rechte Seite). Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{2,g}^{start} = 1$ ,  $x_{2,g}^{end}$  ( $T=321$  K)= $0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\dot{m} = 0,2003$  kg/s. Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

Im dritten Schritt werden die Gesamtfehler, die für alle örtlichen Knoten der Festbetthöhe ( $s = 1, \dots, S$ ) und für alle Trocknungszeitschritte ( $k = 1, \dots, K$ ) berechnet wurden, in Abb. 13.5 für unterschiedliche Diskretisierungen/Gitter ( $S = 2; 4; 8; 16; 32$ ) und beide untersuchten Anfangsbedingungen dargestellt.

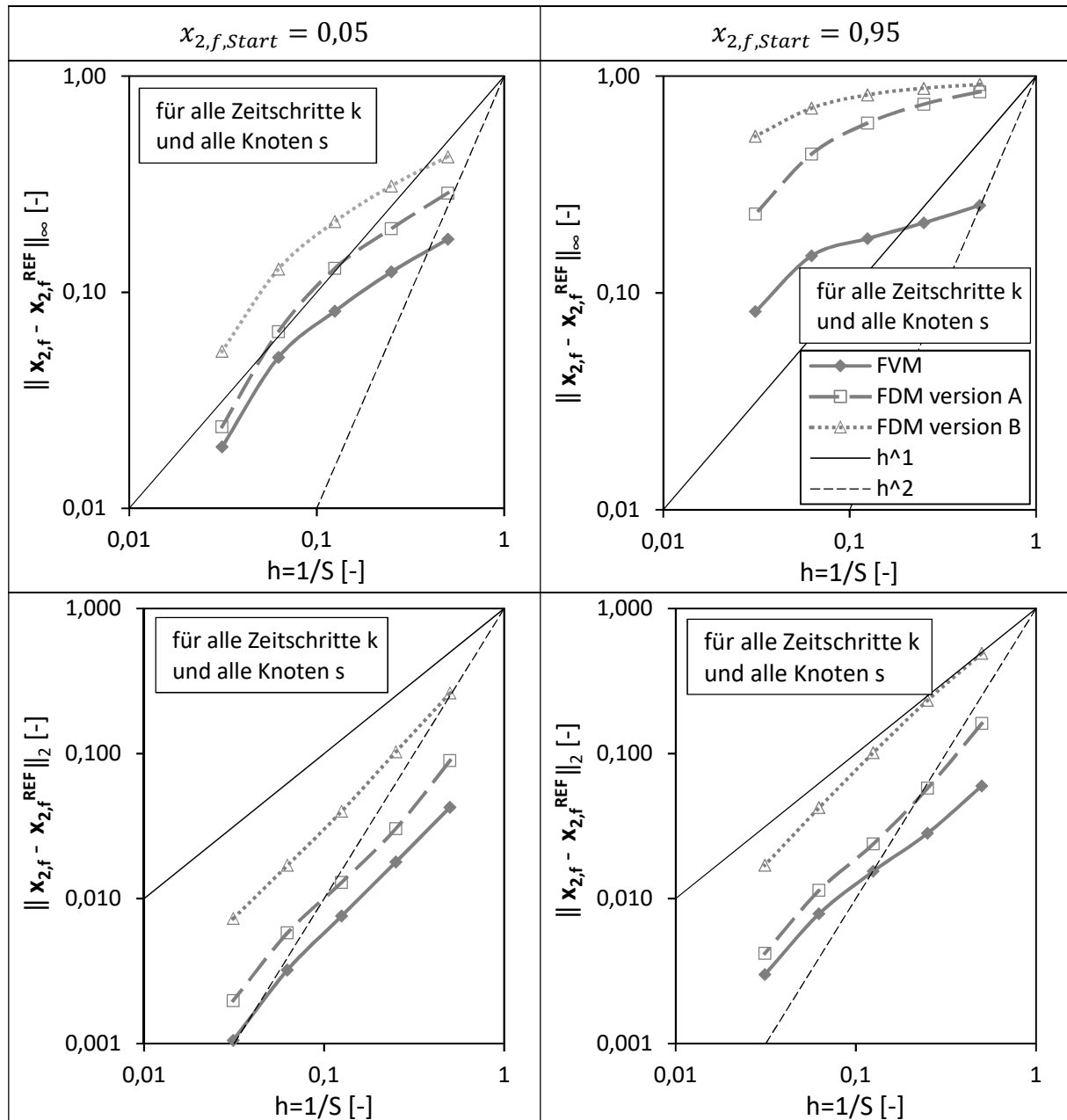
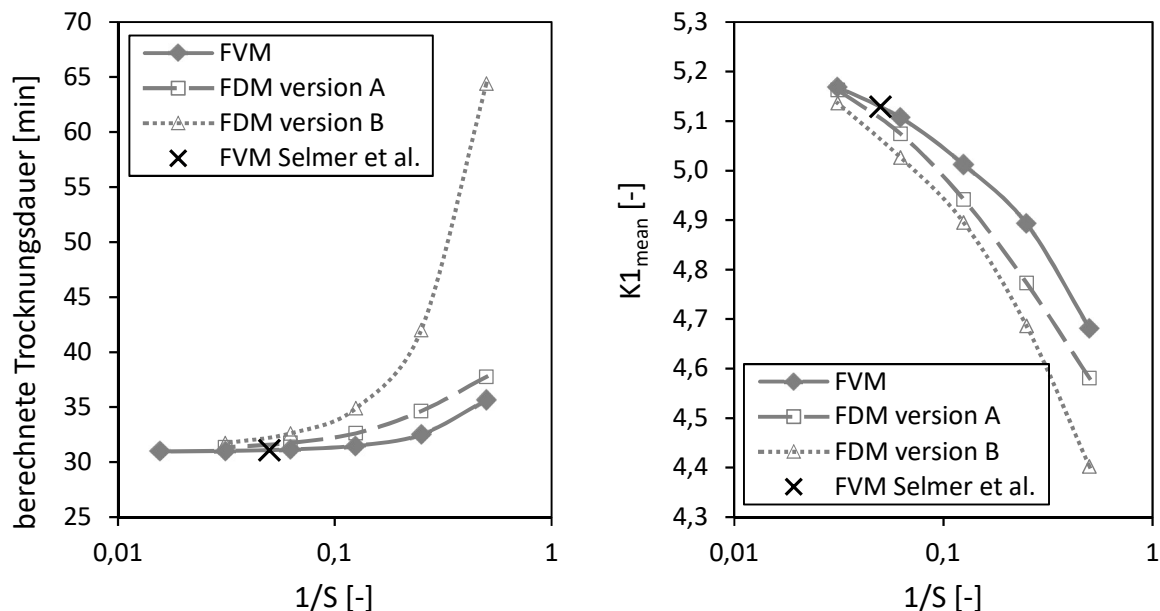


Abb. 13.5: Gesamtfehler,  $l_{\infty}$  und  $l_2$ , berechnet für alle örtlichen Knoten  $s$  und für alle Trocknungszeitschritte  $k$  der FVM, FDM Version A und B für  $x_{2,f}^{start}=0,05$  (linke Seite) und  $x_{2,f}^{start}=0,95$  (rechte Seite) in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{2,g}^{start}=1$ ,  $x_{2,g}^{end}$  ( $T=321$  K)= $0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\dot{m} = 0,2003$  kg/s. Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

Es ist zu erkennen, dass die Gesamtfehler für die Anfangsbedingung  $x_{2,f,Start} = 0,95$  höher sind als für  $x_{2,f,Start} = 0,05$ . Für beide Anfangsbedingungen und beide Fehler,  $l_{\infty}$  und  $l_2$ , zeigt die FVM das beste Konvergenzverhalten. Dies bedeutet, dass der numerische Fehler bei steigender Gesamtanzahl an Gitterpunkten  $S$  (oder kleineren Gitterabständen  $\Delta x$ ) am schnellsten sinkt.

Neben den bereits analysierten Molanteilen werden die berechnete Trocknungsdauer und die dimensionslose Zahl  $K1_{mean}$  (6.3) von der Gesamtzahl der Gitterpunkte  $S$  entlang des Festbetts beeinflusst (Abb. 13.6). Aus Abb. 13.6 ist erkennbar, dass ein Minimum für die berechnete Trocknungsdauer bei steigender Knotenanzahl  $S$  erreicht wird. Die schwarzen Kreuze in Abb. 13.6 markieren die in Abschnitt 6.3.3 verwendeten Einstellungen der FVM. Die in Abschnitt 6.3.3 berechnete Trocknungsdauer liegt nahe dem Minimum. Ein Anstieg des Knotenzahl  $S$  führt zu einer erhöhten  $K1_{mean}$ -Zahl (Abb. 13.6, rechte Seite). Die in Abschnitt 6.3.3 berechnete  $K1_{mean}$ -Zahl ist ebenfalls nahe dem Wert bei  $S = 32$  der FVM. Nichtsdestotrotz ist unklar, ob ein Maximum erreicht wird, wenn die Gesamtzahl der Gitterpunkte  $S$  weiter ansteigt.



**Abb. 13.6:** Berechnete Trocknungsdauer (linke Seite) und dimensionslose Kennzahl  $K1_{mean}$  (rechte Seite) berechnet mit der FVM, FDM Version A und B und der FVM mit den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenanzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{2,g}^{start}=1$ ,  $x_{2,g}^{end}(T=321\text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\dot{m} = 0,2003$  kg/s. Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B),  $\Delta t=0,1$  s (für FVM aus Abschnitt 6.3.3),  $S=20$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

### 13.5.2 Numerische Genauigkeit: Molbilanz

Der Trocknungsprozess findet ohne chemische Umwandlung statt, sodass hier die Molbilanz simultan zur Massenbilanz untersucht werden kann. Die Schließung der Molbilanz wird in Form des relativen Fehlers dargestellt:

$$\text{relativer Fehler [\%]} = \left(1 - \frac{N_{2,end}}{N_{2,start}}\right) \cdot 100. \quad 13.64$$

Der relative Fehler der Molbilanz ist in Tab. 13.9 dargestellt.

**Tab. 13.9: Relativer Fehler der Molbilanz [%] des Modells der überkritischen Trocknung von Partikeln im Festbett. Die partiellen Differentialgleichungen im Partikelbereich wurden mit Hilfe der FDM gelöst. Anzahl der Gitterpunkte: N=26 im Partikelbereich und S=20 im Autoklav-Bereich. Nachdruck (angepasst) aus [186] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2018 Elsevier.**

	relativer Fehler der Molbilanz [%]	
	Autoklav-Bereich: FDM Version A	Autoklav-Bereich: FVM
Autoklav-Bereich (Diffusion plus Konvektion) <b>ohne</b> Quellterm aus dem Partikelbereich (FDM)	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-13</sup>
Autoklav-Bereich (Diffusion plus Konvektion) <b>mit</b> Quellterm aus dem Partikelbereich (FDM)	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup>

Der relative Fehler für die im Abschnitt 6.3.3 gewählten Gittergrößen im Festbett-/Autoklav- ( $S = 20$  Gitterpunkte) und im Partikelbereich ( $N = 26$  Gitterpunkte) ist akzeptabel für die FVM und die FDM Version A. Der relative Fehler der FVM ist für das Gesamtmodell (Autoklav-Bereich gekoppelt mit Partikelbereich) zwei Größenordnungen kleiner als der relative Fehler der FDM Version A. Bei Betrachtung des Autoklav-Bereichs ohne Quellterm aus dem Partikelbereich wird die höhere Genauigkeit der FVM gegenüber der FDM noch deutlicher. Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass die FVM die Massen- bzw. hier Molbilanz an den Knotenpunkten exakt berechnet, wenn kein Quellterm vorhanden ist.

Im Folgenden wird in Abb. 13.7 der Einfluss der Diskretisierung im Festbett-/Autoklav-Bereich und der verwendeten numerischen Methode auf die Schließung der Molbilanz genauer betrachtet.

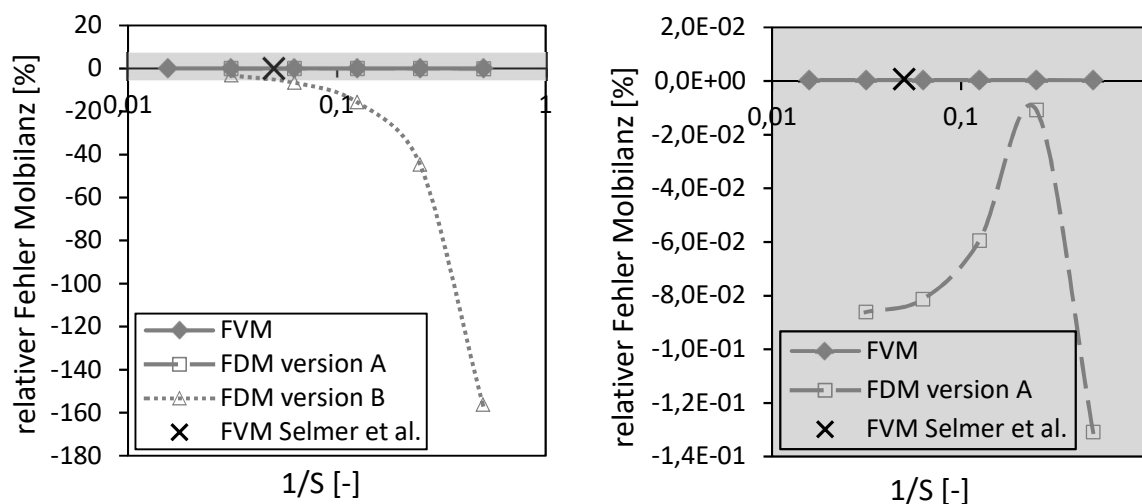


Abb. 13.7: Relativer Fehler der Molbilanz (linke Seite, grauer Bereich herangezoomt auf rechter Seite) der FVM, FDM Version A und B und der FVM mit den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{2,g}^{\text{start}}=1$ ,  $x_{2,g}^{\text{end}}(T=321\text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\dot{m}=0,2003$  kg/s,  $x_{2,f}^{\text{start}}=0,05$ . Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B),  $\Delta t=0,1$  s (für FVM aus Abschnitt 6.3.3),  $S=20$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

Wie erwartet, schließt die FVM auf Grund ihrer Struktur, bei der per Definition die Massenbilanz für jedes Volumenelement geschlossen wird, die Molbilanz für alle Diskretisierungen am besten (Abb. 13.7, rechte und linke Seite). Der relative Fehler der FDM Version A zeigt ein besseres Schließen der Molbilanz als Version B (Abb. 13.7, linke Seite). Ein Maximum, welches einem absoluten Fehlerminimum entspricht, kann für die FDM Version A beobachtet werden (Abb. 13.7, rechte Seite). Die schwarzen Kreuze in Abb. 13.7 markieren die in Abschnitt 6.3.3 verwendeten Einstellungen der FVM. Es ergeben sich ähnliche relative Fehler trotz unterschiedlicher Zeitschritte  $\Delta t$  und Knotenzahl  $S$ .

Wenn die Schließung der Molbilanz im Fall der FVM (für ein festes  $\Delta t$  und eine feste Knotenzahl  $S$ ) in Abhängigkeit der dimensionslosen Zahl  $K1_{mean}$  (6.3) betrachtet wird (Abb. 13.8), zeigt sich, dass der relative Fehler nahezu linear mit steigender  $K1_{mean}$ -Zahl ansteigt. Eine steigende  $K1_{mean}$ -Zahl steht für einen steigenden Einfluss des konvektiven Stofftransportes im Bulkfluid des Festbetts im Verhältnis zum diffusiven Stofftransport im Gelkörper (vergleiche 6.3). Weiterhin zeigte sich, dass für eine feste Knotenzahl  $S$  ein größerer Zeitschritt  $\Delta t$  zu einem nahezu linear ansteigenden relativen Fehler führt.

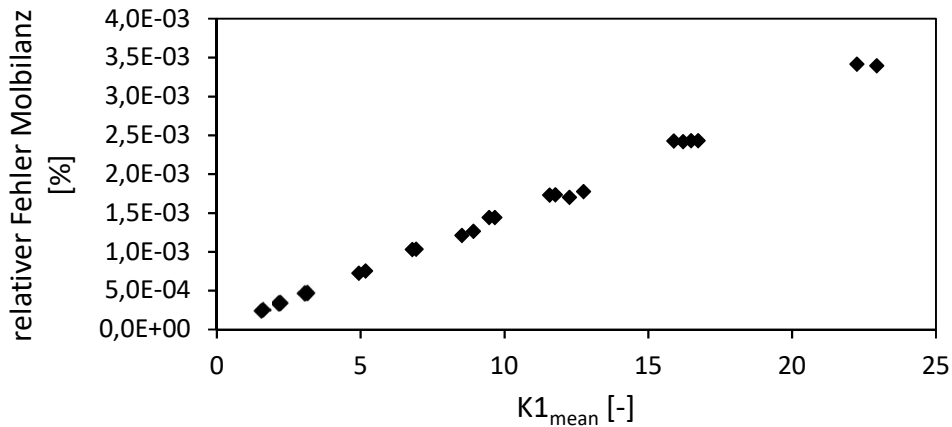


Abb. 13.8: Relativer Fehler der Molbilanz berechnet mit der FVM und den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 in Abhängigkeit der dimensionslose Kennzahl  $K1_{mean}$ . Trocknungsbedingungen:  $P=9-17$  MPa,  $T=315-326$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{2,g}^{start}=1$ ,  $x_{2,g}^{end}=f(T)$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\dot{m}=0,2003$  kg/s,  $x_{2,f}^{start}=0,05$ . Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $\Delta t=0,1$  s,  $S=20$ . Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

Zusammengefasst zeigt die FVM die höchste Approximations-Qualität. Eine Ausnahme wird gebildet, wenn der Ethanol-Molanteils im Bulkfluid am unteren Ende des Festbetts ( $s = S$ ) stark ansteigt. Version A der FDM erlaubt genauere Berechnungen im Vergleich zur Version B und sollte somit bevorzugt werden, wenn eine FDM verwendet wird.

### 13.5.3 Numerische Effizienz: Konditionszahl

Die Konditionszahlen von  $A_{CFS}^k$  (13.60, 13.61) und  $A_{FDM}^k$  (Version A und B, 13.43,13.44) werden entsprechend ihrer numerischen Methode für zwei unterschiedliche Anfangsbedingungen in Abb. 13.9 dargestellt. Die Konditionszahlen variieren mit der Trocknungszeit auf Grund variierender Dispersionkoeffizienten  $D_L^k$  und Zwischenraumgeschwindigkeiten  $u_s^k$  (13.43/13.44, 13.60/13.61). Die Konditionszahl der FVM ist insgesamt am kleinsten. Die Konditionszahlen der FDMn nähern sich mit steigender Knotenanzahl an. Die Konditionszahl der FDM Version B ist mehr als viermal größer als die anderen Konditionszahlen auf groben Gittern. Zusätzlich fluktuiert sie zu Beginn des Trocknungsprozesses.

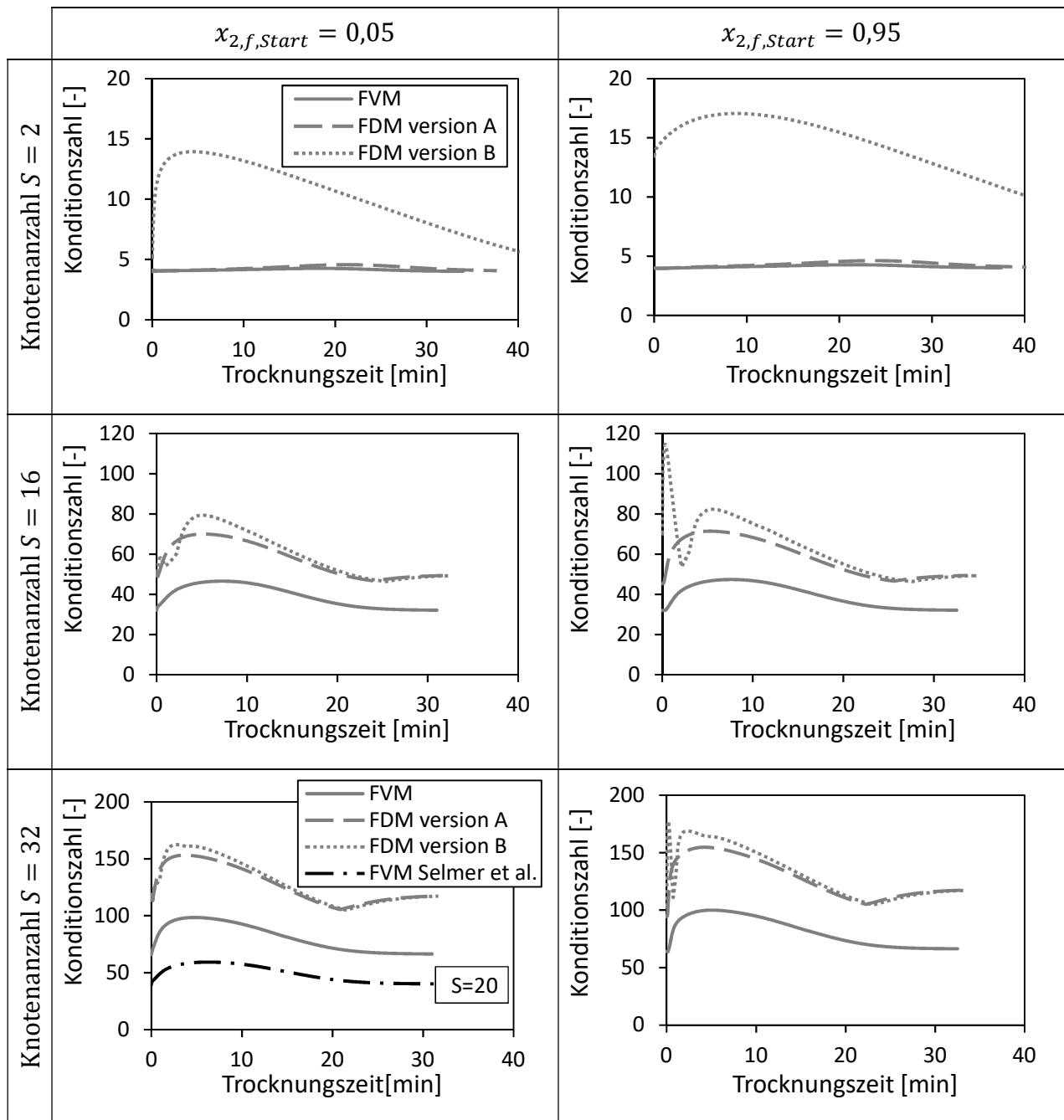


Abb. 13.9: Konditionszahl von  $A_{CFS}^k$  und  $A_{FDM}^k$  (Version A und B) entsprechend der FVM, FDM Version A und B und der FVM mit den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 für  $x_{2,f}^{start} = 0,05$  (linke Seite) und  $x_{2,f}^{start} = 0,95$  (rechte Seite) in Abhängigkeit der Trocknungszeit und der Knotenzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{2,g}^{start}=1$ ,  $x_{2,g}^{end}$  ( $T=321$  K)= $0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\dot{m} = 0,2003$  kg/s. Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B),  $\Delta t=0,1$  s (für FVM aus Abschnitt 6.3.3),  $S=20$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

Die Konditionszahl der in Abschnitt 6.3.3 verwendeten FVM mit  $S = 20$  Knoten (markiert als „FVM Selmer et al.“) liegt zwischen den Konditionszahlen von  $S = 16$  und  $S = 32$  der

FVM. Die Konditionszahl der FDM Version B reagiert sensitiver auf Änderungen der Anfangsbedingung  $x_{2,f,Start}$  als die anderen zwei numerischen Methoden.

Neben der bereits präsentierten Abhängigkeit der Konditionszahlen von der Trocknungszeit werden die zugehörigen Maximalwerte der Konditionszahlen in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenanzahl  $S$  in Abb. 13.10 gezeigt. Die bereits diskutierten Ergebnisse können hier leicht wiederentdeckt werden: Die FVM weist die geringsten maximalen Konditionszahlen auf. Die maximalen Konditionszahlen aller untersuchten numerischen Methoden steigen mit steigender Gesamtknotenanzahl bzw. sinkenden Gitterabständen. Und die Konditionszahl der FDM Version B reagiert am sensitivsten auf Änderungen der Anfangsbedingung.

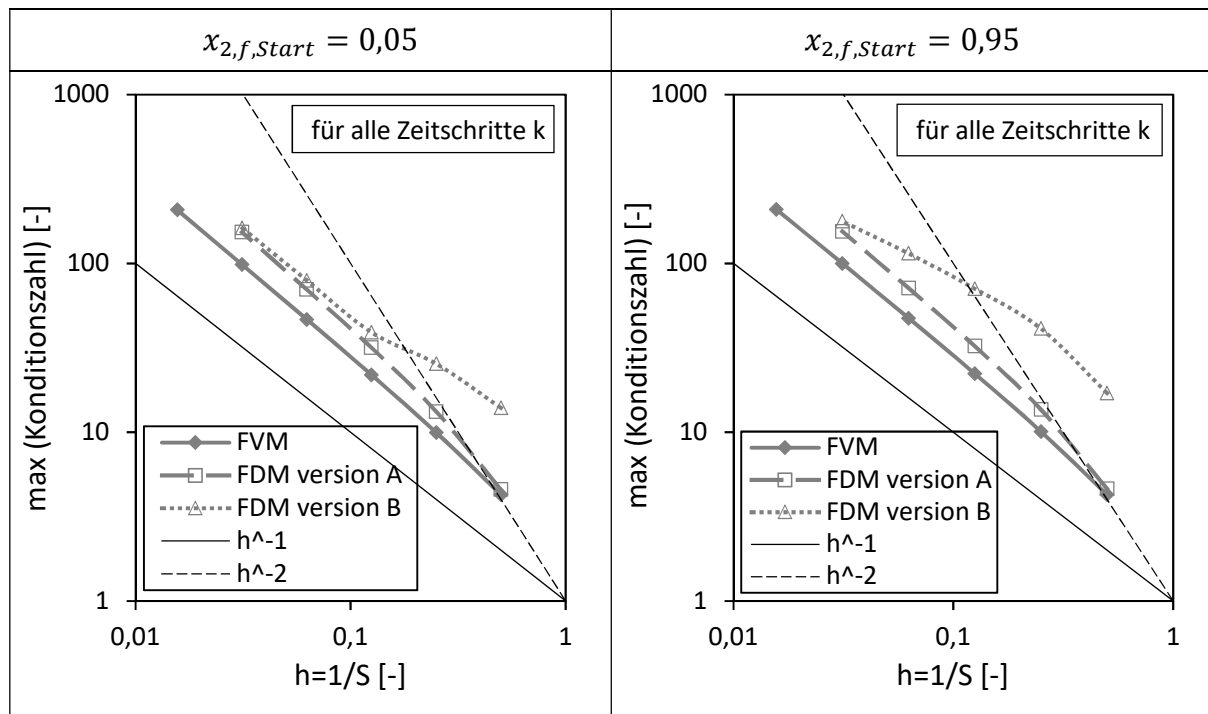
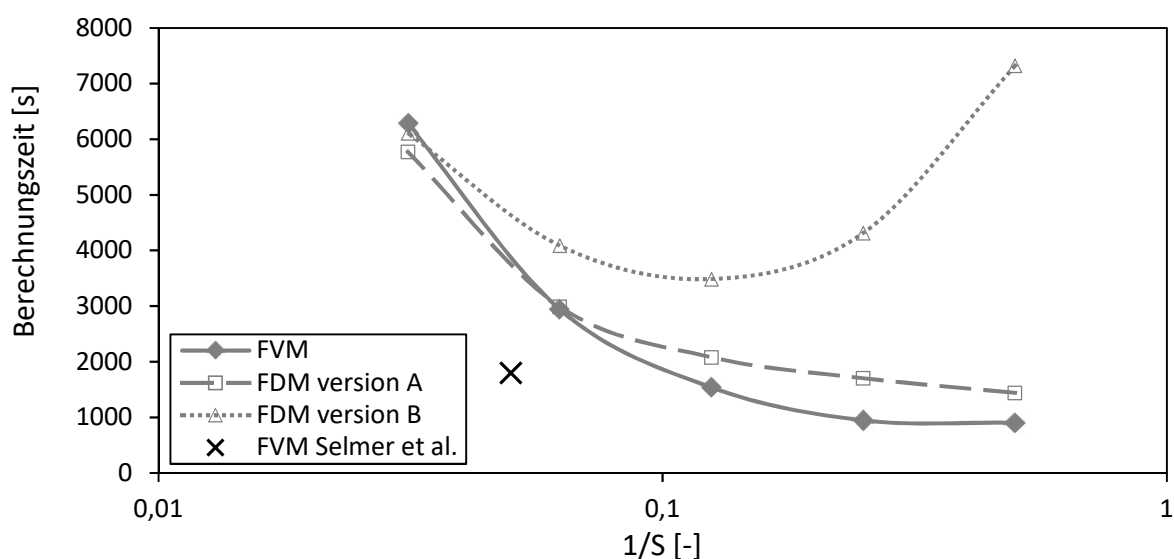


Abb. 13.10: Maximale Konditionszahl von  $A_{CFS}^k$  und  $A_{FDM}^k$  (Version A und B) entsprechend der FVM, FDM Version A und B für  $x_{2,f}^{start} = 0,05$  (linke Seite) und  $x_{2,f}^{start} = 0,95$  (rechte Seite) in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenanzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{2,g}^{start}=1$ ,  $x_{2,g}^{end}(T=321\text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\dot{m} = 0,2003$  kg/s. Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

### 13.5.4 Numerische Effizienz: Berechnungszeit

Die Berechnungszeit als Funktion der reziproken Gesamtknotenanzahl  $S$  ist in Abb. 13.11 dargestellt. Prinzipiell steigt die benötigte Rechenzeit für sinkende Gitterabstände (oder ansteigende Gesamtknotenanzahlen  $S$ ) für alle drei Methoden. Die Berechnungen mit der FVM dauern kürzer als mit den FDMn (außer für das feinste Gitter). Zusätzlich steigt die Berechnungszeit für die FDM Version B für grobe Gitter, da die berechnete Trocknungsdauer überschätzt wird (Abb. 13.6, linke Seite) und somit längere Berechnungszeiten bei fester Zeitschrittweite benötigt werden. Hierdurch ergibt sich ein Minimum in der Berechnungszeit mit der FDM Version B (Abb. 13.11). Das schwarze Kreuz in Abb. 13.11 markiert die in Abschnitt 6.3.3 verwendeten Einstellungen der FVM: Die benötigte Rechenzeit ist kleiner, da ein doppelt so großer Zeitschritt  $\Delta t$  verwendet wurde und somit nur halb so viele Gleichungen zu lösen waren. Obwohl der Zeitschritt der in Kapitel 6.3.3 durchgeführten Rechnungen doppelt so lang war wie für die Berechnungen zur Analyse des numerischen Verhaltens, ist die Berechnungsqualität akzeptabel.



**Abb. 13.11:** Berechnungszeit der FVM, FDM Version A und B und der FVM mit den Einstellungen aus Abschnitt 6.3.3 in Abhängigkeit der reziproken Gesamtknotenanzahl  $S$ . Trocknungsbedingungen:  $P=10$  MPa,  $T=321$  K,  $R=3,175$  mm, Gelporosität  $\varepsilon_g=0,93$ , Geltortuosität  $\tau_g=3,48$ ,  $x_{2,g}^{start}=1$ ,  $x_{2,g}^{end}(T=321\text{ K})=0,0109$ , Festbettporosität  $\psi=0,4$ , Festbettvolumen  $V_{ac}=1,514 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>, Festbettdurchmesser  $d_{ac}=2,1 \cdot 10^{-2}$  m, Massenstrom  $\dot{m}=0,2003$  kg/s,  $x_{2,f}^{start}=0,05$ . Berechnungseinstellungen:  $N=26$ ,  $S_{REF}=64$ ,  $\Delta t=0,05$  s (für FVM, FDM Version A und B),  $\Delta t=0,1$  s (für FVM aus Abschnitt 6.3.3),  $S=20$  (für FVM aus Abschnitt 6.3.3). Nachdruck (angepasst) aus [267] mit Genehmigung von MDPI AG. Copyright 2020 Autoren aus [267], CC BY 4.0.

## 13.6 Gelbildung in wässriger Lösung

### 13.6.1 Tierische Proteine

#### *Aerogele aus Molkenproteinisolat (WPI)*

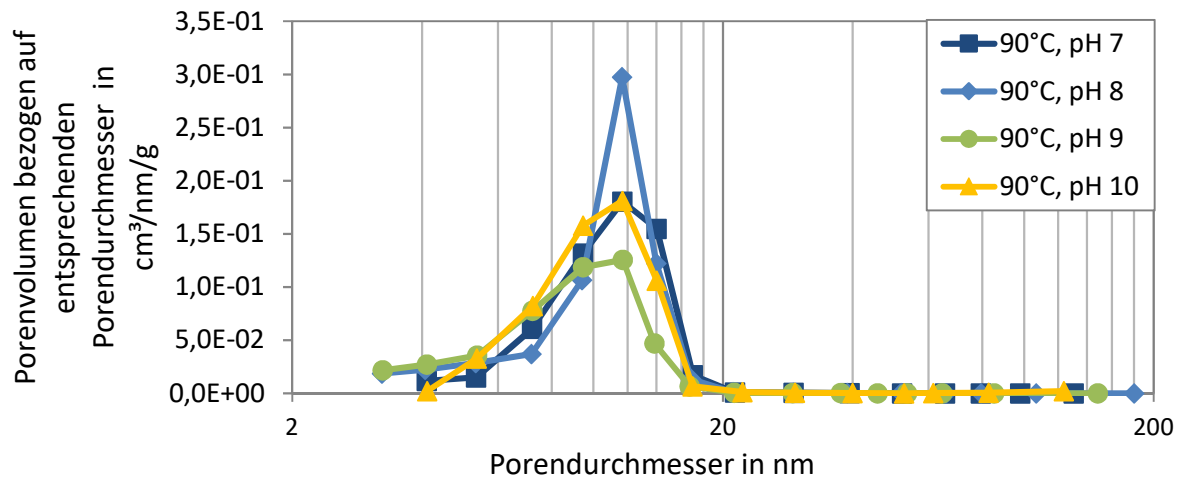
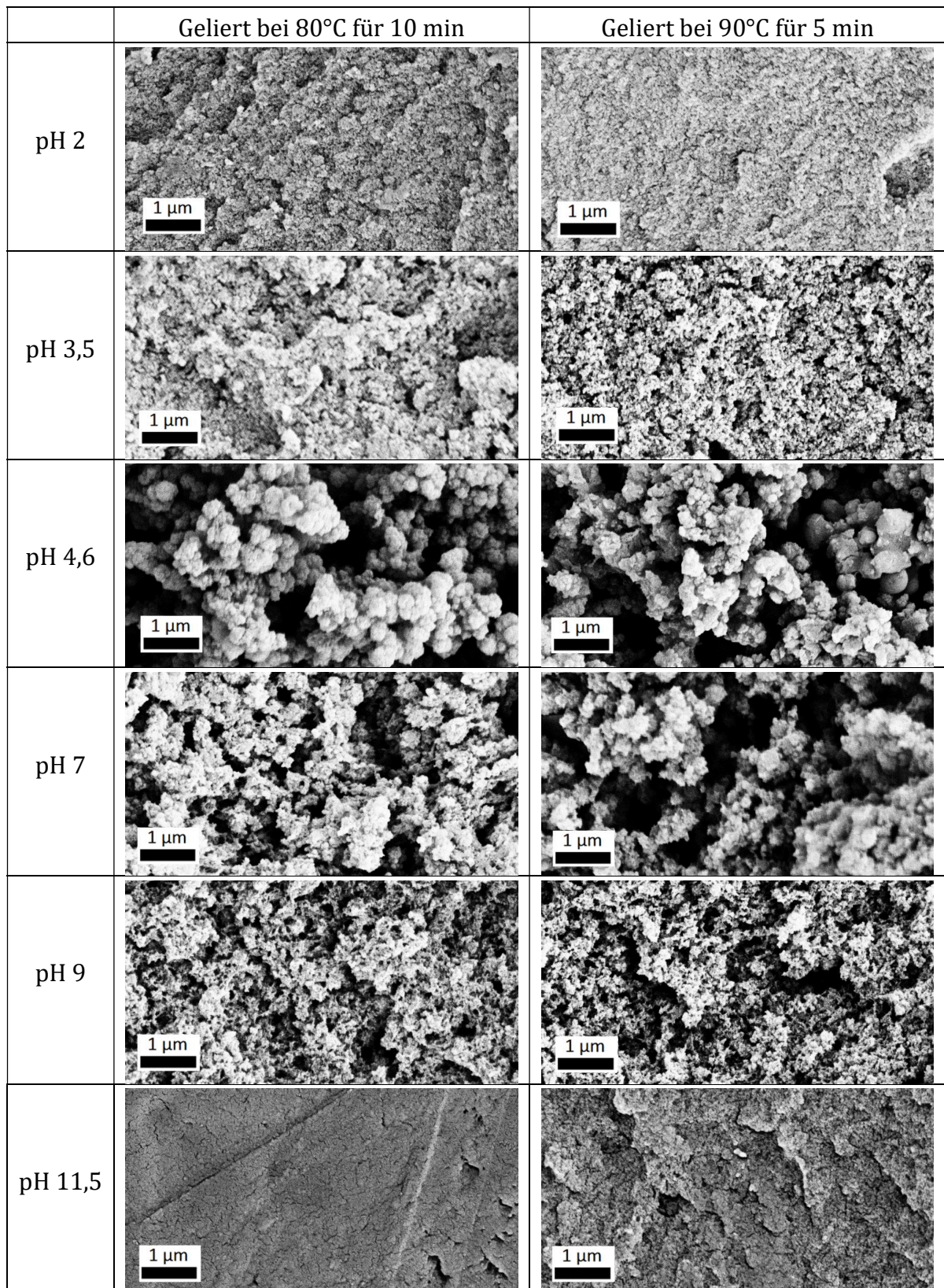


Abb. 13.12: Porengrößenverteilung im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der aus WPI bei 90°C hergestellten Aerogele in Abhängigkeit des pH-Wertes (20 Gew.-% WPI,  $T_G=90^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 5 \text{ min}$ ).

**Aerogele aus Eiklar (EWP)**

**Abb. 13.13:** REM-Aufnahmen der Aerogele aus pasteurisiertem EWP (5 kV, Vergrößerung: 40.000-fach). Gelbildung bei unterschiedlichen pH-Werten und Gelbildungstemperaturen. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.

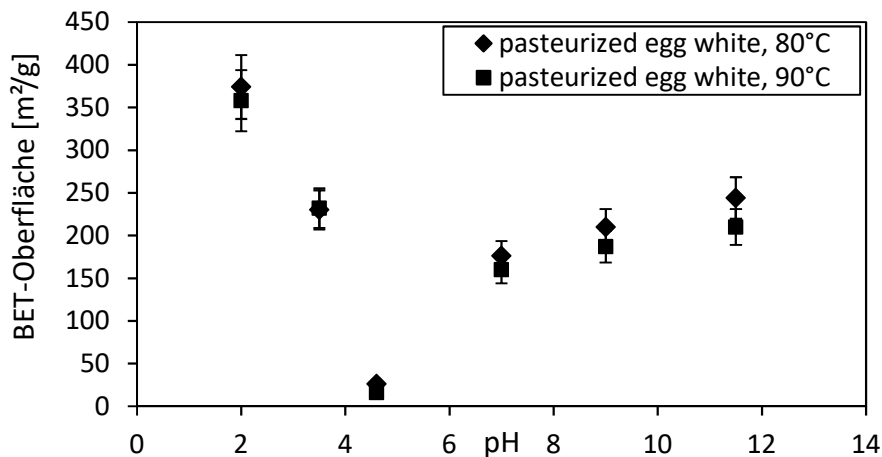


Abb. 13.14: BET-Oberfläche der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei unterschiedlichen pH-Werten und Gelbildungstemperaturen ( $T_G=80^\circ\text{C}$ ,  $t_G=10\text{ min}$ ;  $T_G=90^\circ\text{C}$ ,  $t_G=5\text{ min}$ ). Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.

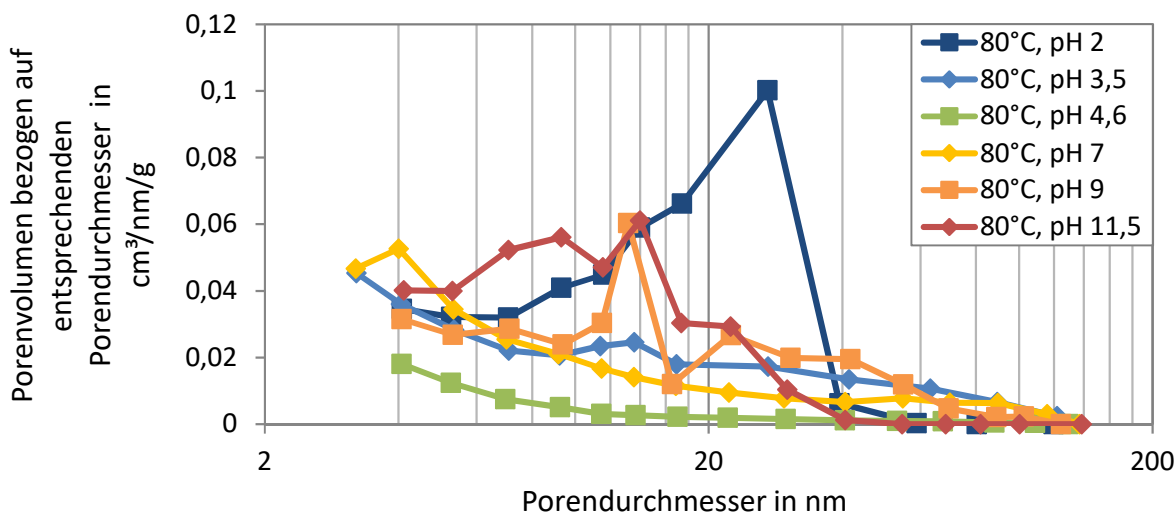


Abb. 13.15: Porengrößenverteilung im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der aus pasteurisiertem EWP bei  $80^\circ\text{C}$  für 10 min hergestellten Aerogele in Abhängigkeit des pH-Wertes. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von American Chemical Society. Copyright 2015 American Chemical Society.

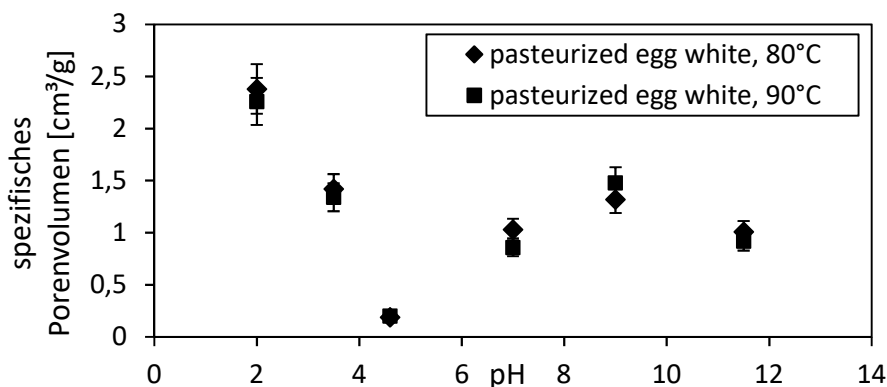


Abb. 13.16: Spezifisches Porenvolumen der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei  $80^\circ\text{C}$  ( $t_G=10\text{ min}$ ) oder  $90^\circ\text{C}$  ( $t_G=5\text{ min}$ ) und unterschiedlichen pH-Werten. Das spezifische Porenvolumen bezieht sich auf den Porendurchmesserbereich: 3-200 nm. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.

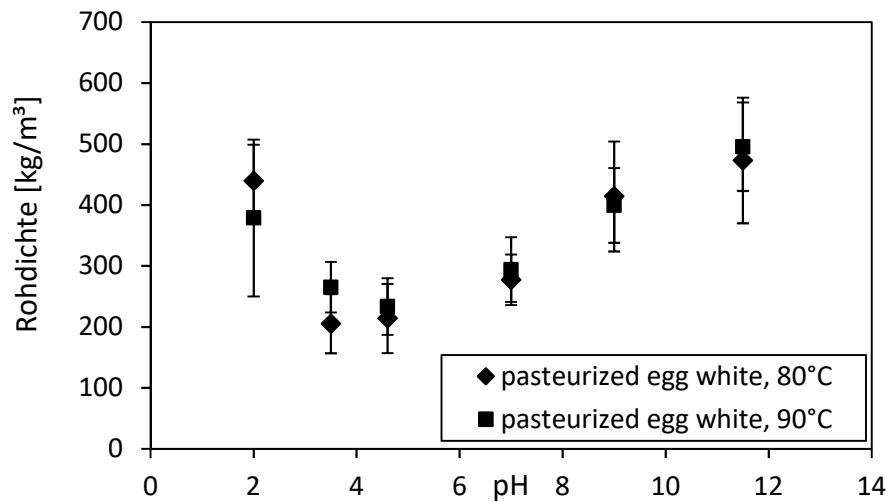


Abb. 13.17: Rohdichte der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei 80°C ( $t_G = 10$  min) oder 90°C ( $t_G = 5$  min) und unterschiedlichen pH-Werten. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.

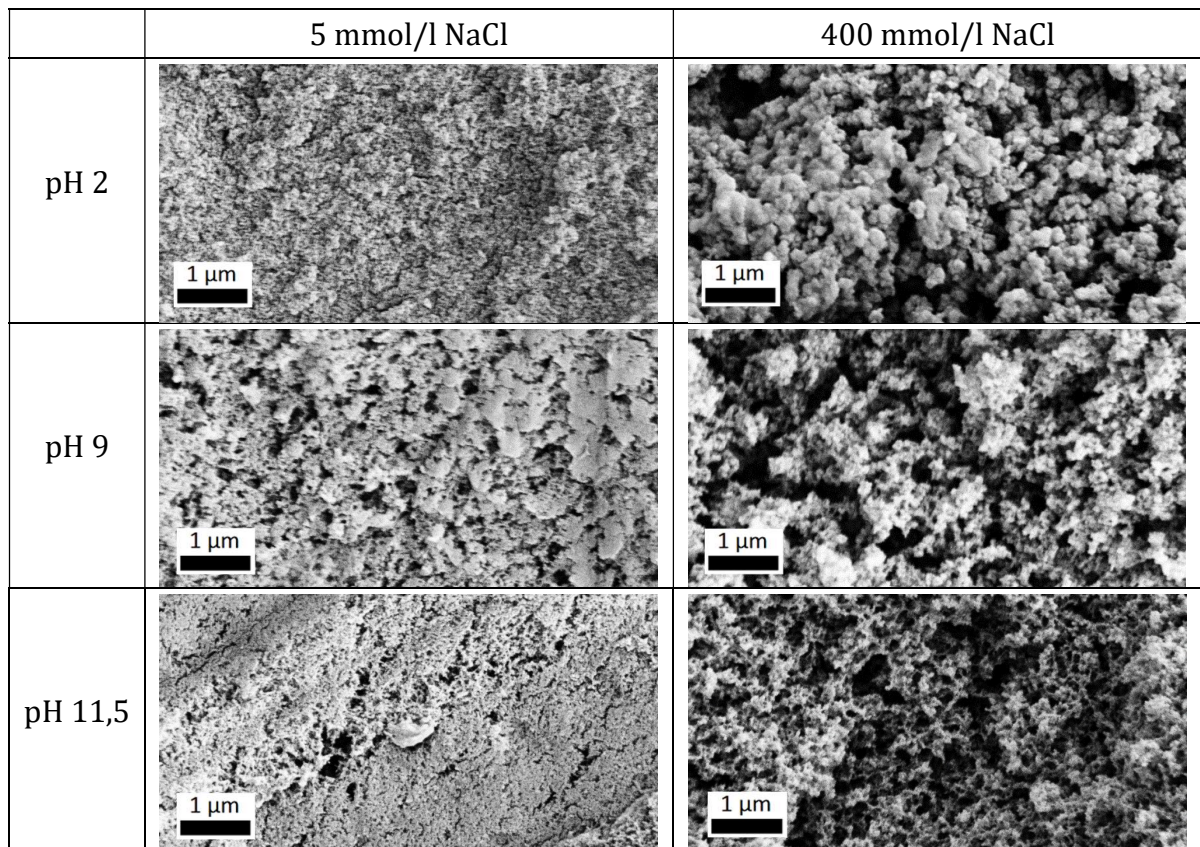
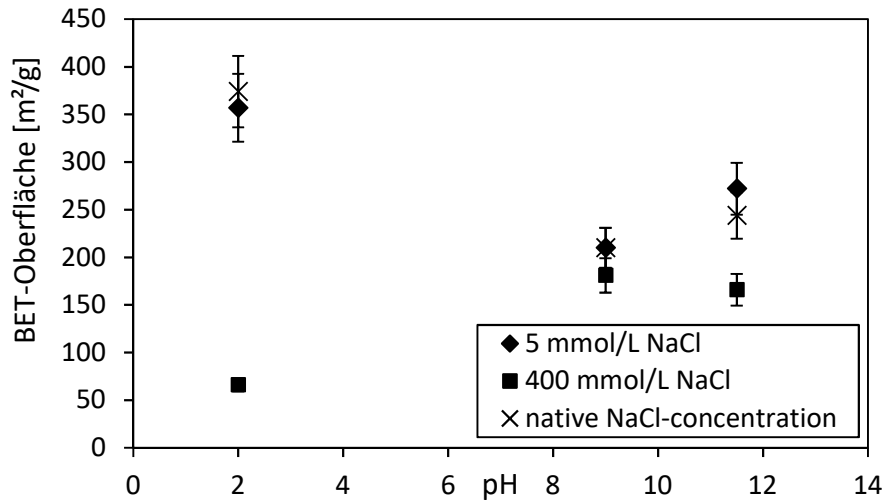
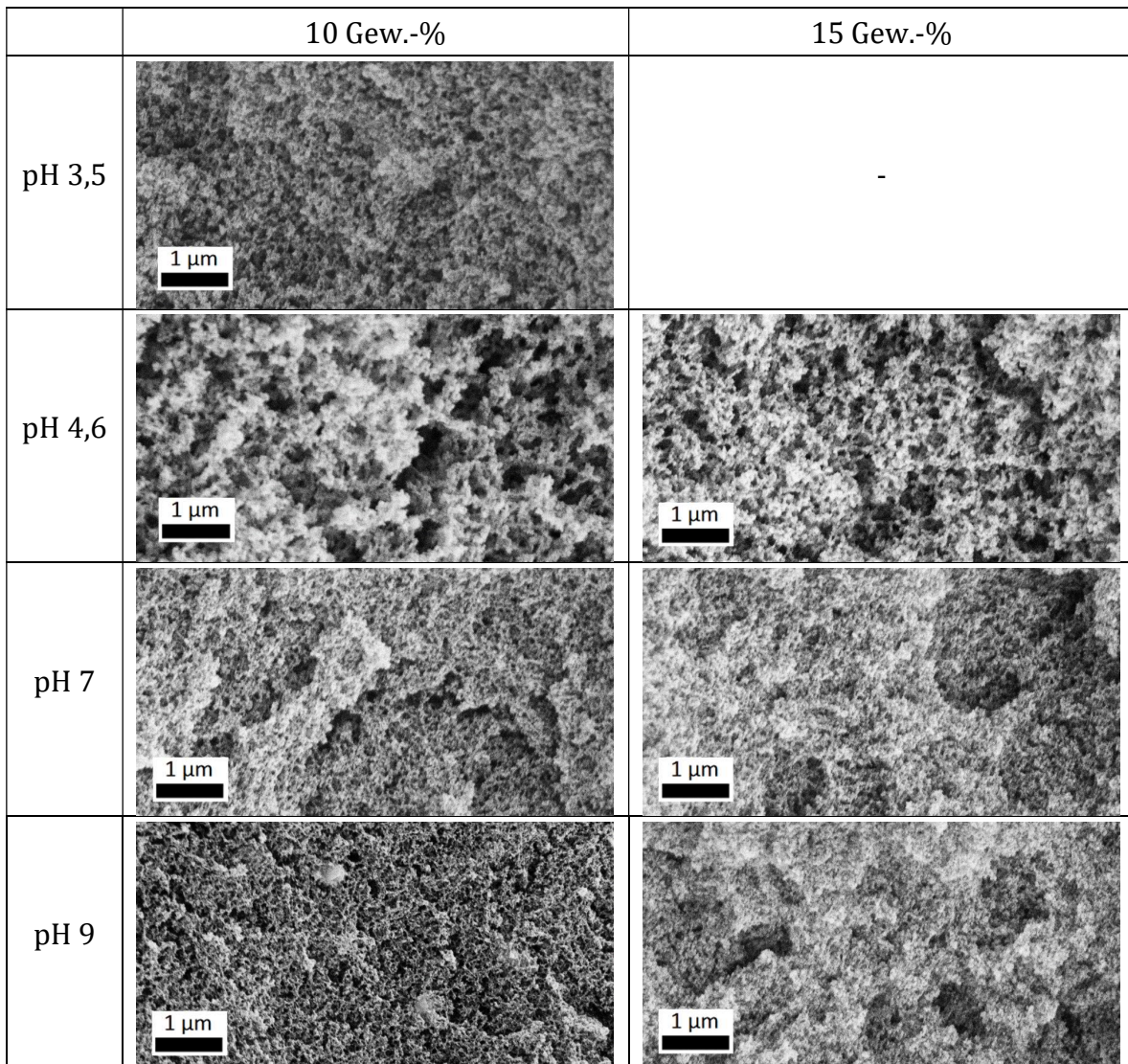


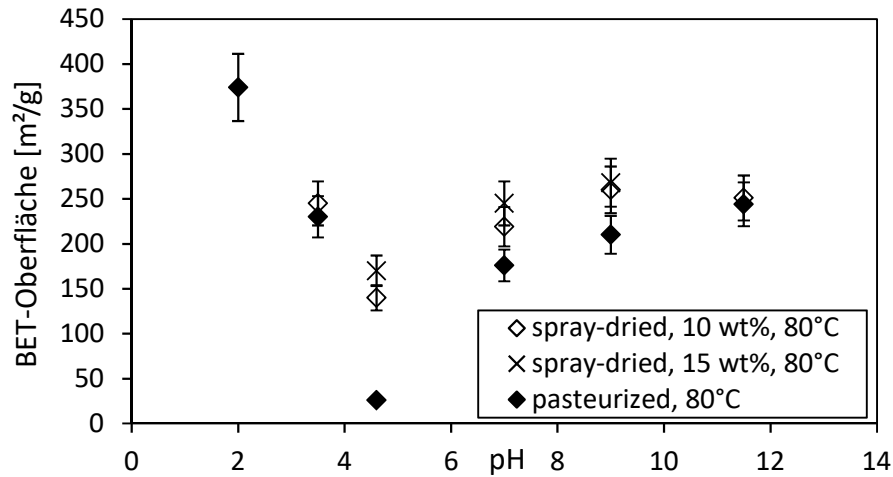
Abb. 13.18: REM-Aufnahmen der Aerogele aus pasteurisiertem EWP (5 kV, Vergrößerung: 40.000-fach). Gelbildung bei unterschiedlichen pH-Werten und NaCl-Konzentrationen ( $T_G=80^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 10$  min). Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.



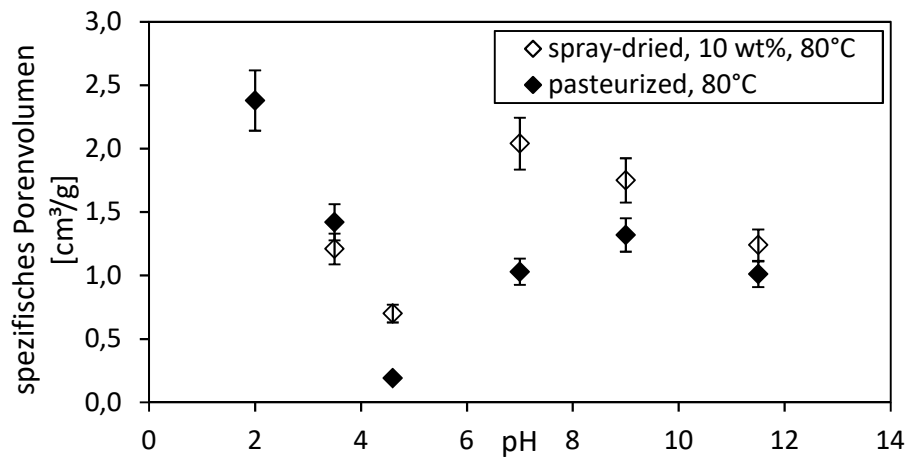
**Abb. 13.19:** BET-Oberfläche der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei 80°C ( $t_G = 10$  min), unterschiedlichen pH-Werten und NaCl-Konzentrationen. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.



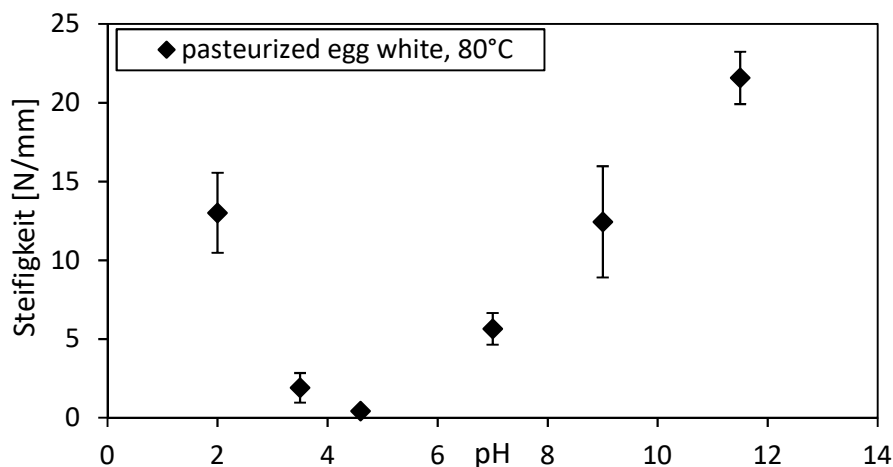
**Abb. 13.20:** REM-Aufnahmen der Aerogele aus sprühtrocknetem EWP (5 kV, Vergrößerung: 40.000-fach). Gelbildung bei 80°C für 10 min. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.



**Abb. 13.21:** BET- Oberfläche der Aerogele aus sprühgetrocknetem EWP (10 oder 15 Gew.-% EWP) im Vergleich mit der BET-Oberfläche der Aerogele aus pasteurisiertem EWP ( $T_G=80^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 10$  min). Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.



**Abb. 13.22:** Spezifische Porenvolumina der Aerogele aus sprühgetrocknetem und pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei unterschiedlichen pH-Werten ( $T_G=80^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 10$  min). Das spezifische Porenvolumen bezieht sich auf den Porendurchmesserbereich: 3-200 nm. Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.



**Abb. 13.23:** Steifigkeit der Aerogele aus pasteurisiertem EWP. Gelbildung bei unterschiedlichen pH-Werten ( $T_G=80^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 10$  min). Nachdruck (angepasst) aus [182] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2015 Elsevier.

### Aerogele aus Natrium-Caseinat

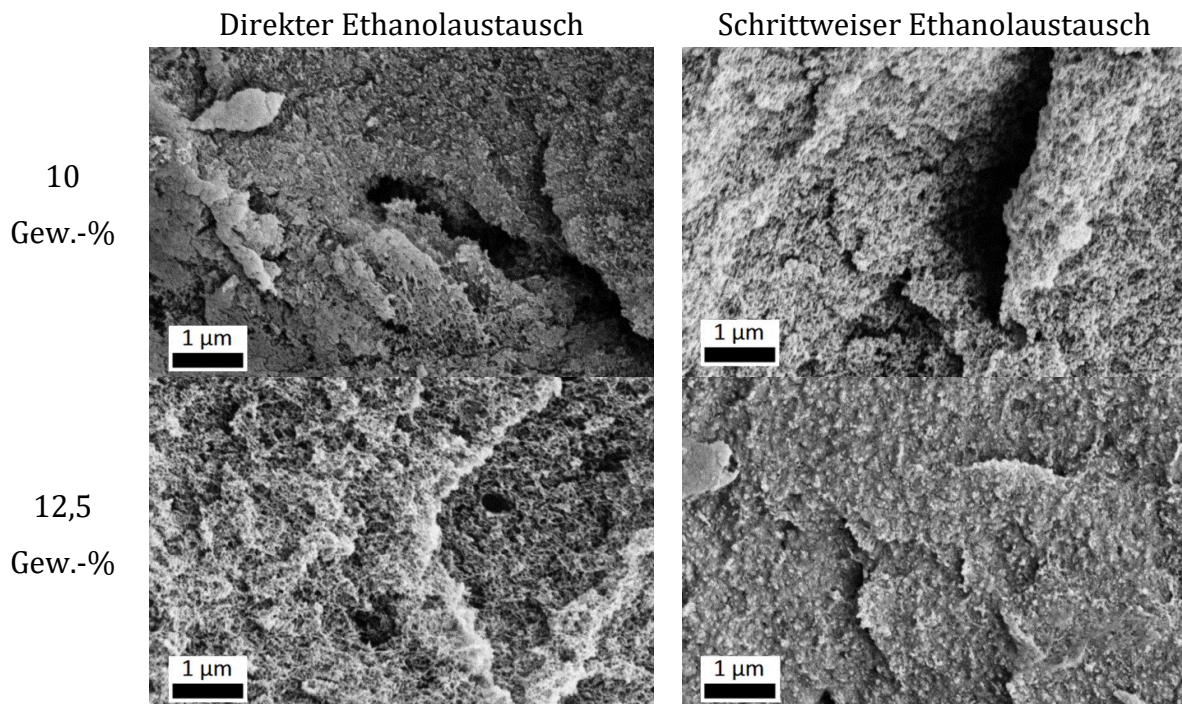


Abb. 13.24: REM-Aufnahmen der aus Natrium-Caseinat hergestellten Aerogele (5 kV, Vergrößerung: 40.000-fach). Gelbildung bei unterschiedlichen Proteingehalten. Lösungsmittelaustausch direkt oder schrittweise.

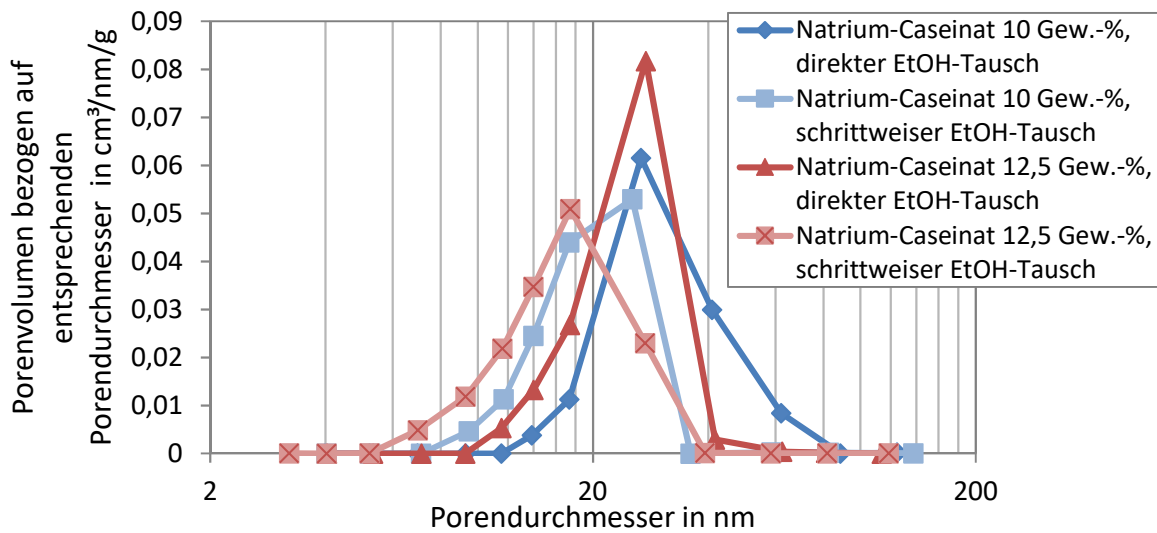


Abb. 13.25: Porengrößenverteilung im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der aus Natrium-Caseinat hergestellten Aerogele. Gelbildung bei unterschiedlichen Proteingehalten. Lösungsmittelaustausch direkt oder schrittweise.

## 13.6.2 Pflanzliche Proteine

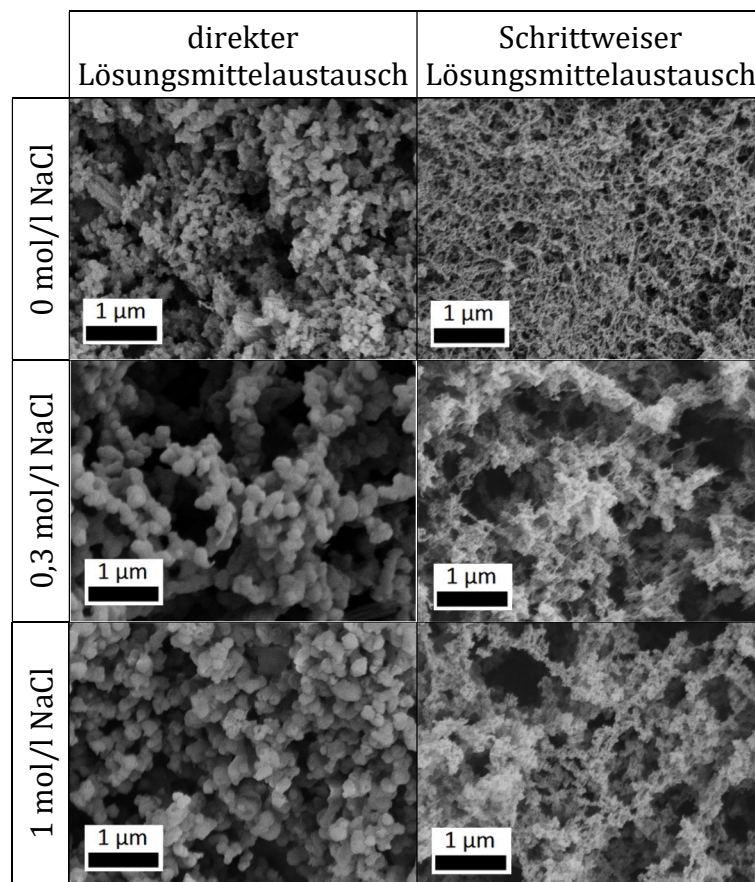


Abb. 13.26: REM-Aufnahmen (5 kV, Vergrößerung: 30000-fach) von Aerogelen aus Erbsenproteinisolat (PPI C9) nach einem direkten (3 Tage) und schrittweisem Lösungsmittelaustausch (5 Tage). Gelbildung: natürlicher pH-Wert, 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ .

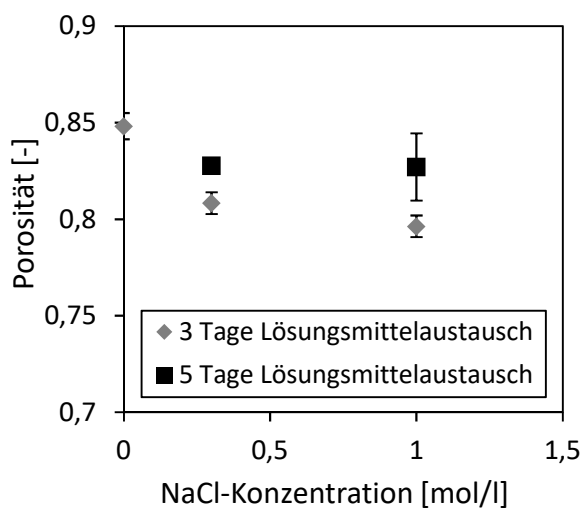


Abb. 13.27: Porosität von Aerogelen aus PPI C9. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9, natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$  und unterschiedlichem NaCl-Gehalt sowie dem direkten (3 Tage) oder schrittweisem Lösungsmittelaustausch (5 Tage).

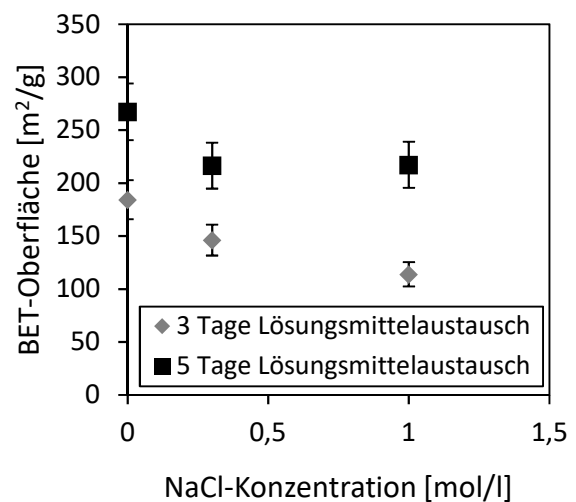


Abb. 13.28: BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9, natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$  und unterschiedlichem NaCl-Gehalt sowie dem direkten (3 Tage) oder schrittweisem Lösungsmittelaustausch (5 Tage).

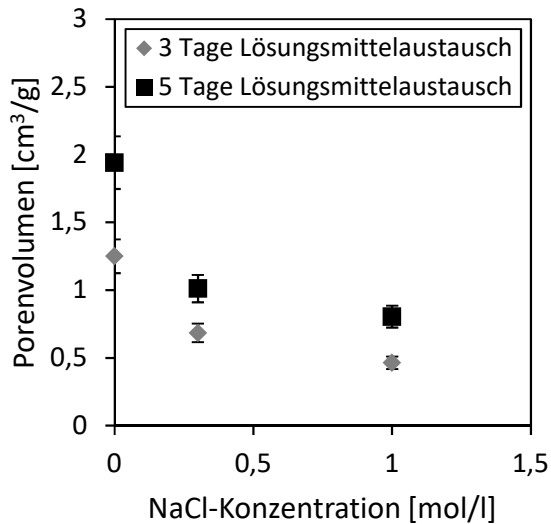


Abb. 13.29: Spezifisches Porenvolumen von Aerogelen aus PPI C9. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9, natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$  und unterschiedlichem NaCl-Gehalt sowie dem direkten (3 Tage) oder schrittweisem Lösungsmittelaustausch (5 Tage). Das Porenvolumen bezieht sich auf den Porendurchmesserbereich: 3-120 nm.

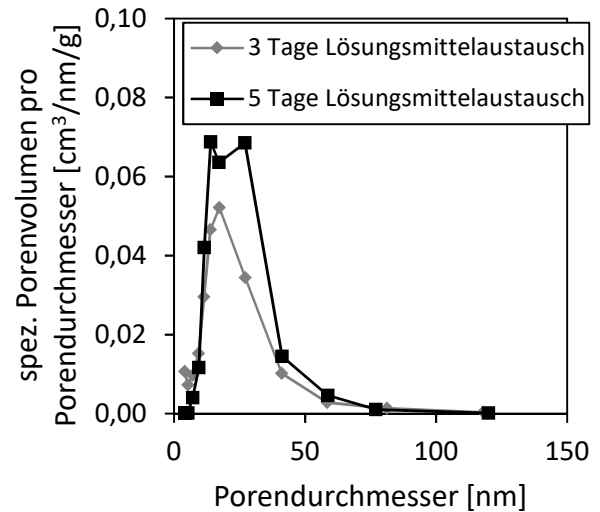


Abb. 13.30: Porengrößenverteilung von Aerogelen aus PPI C9. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9, natürlicher pH-Wert,  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$  und ohne NaCl-Zugabe sowie dem direkten (3 Tage) oder schrittweisem Lösungsmittelaustausch (5 Tage).

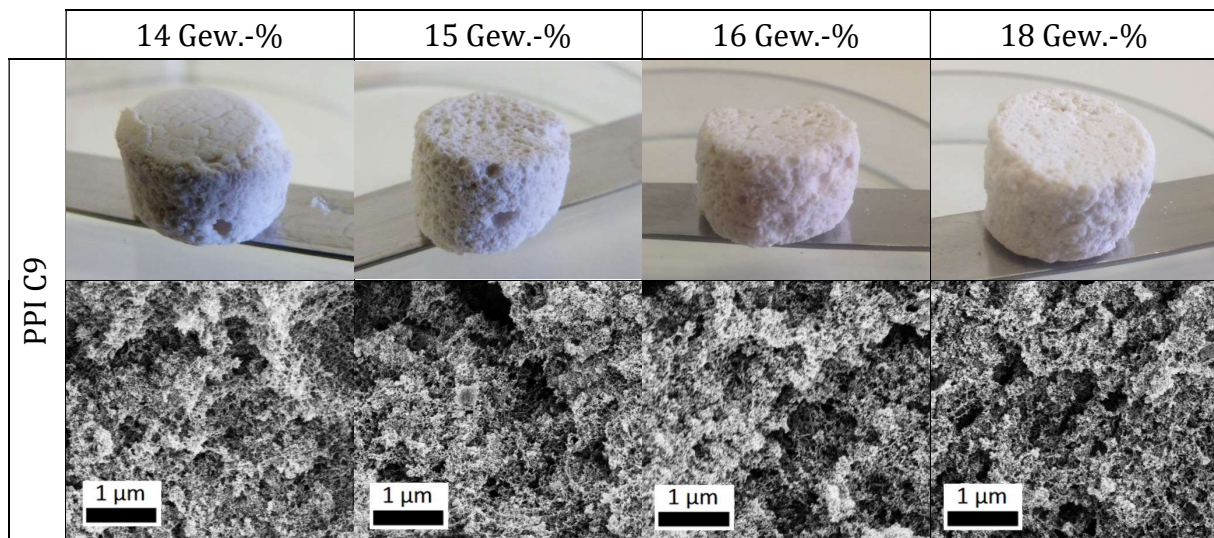


Abb. 13.31: Aufnahmen und REM-Aufnahmen der PPI C9-Aerogele von 14, 15, 16, 18 Gew.-% PPI C9 (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung:  $T_G = 95\text{ °C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , natürlicher pH-Wert. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).

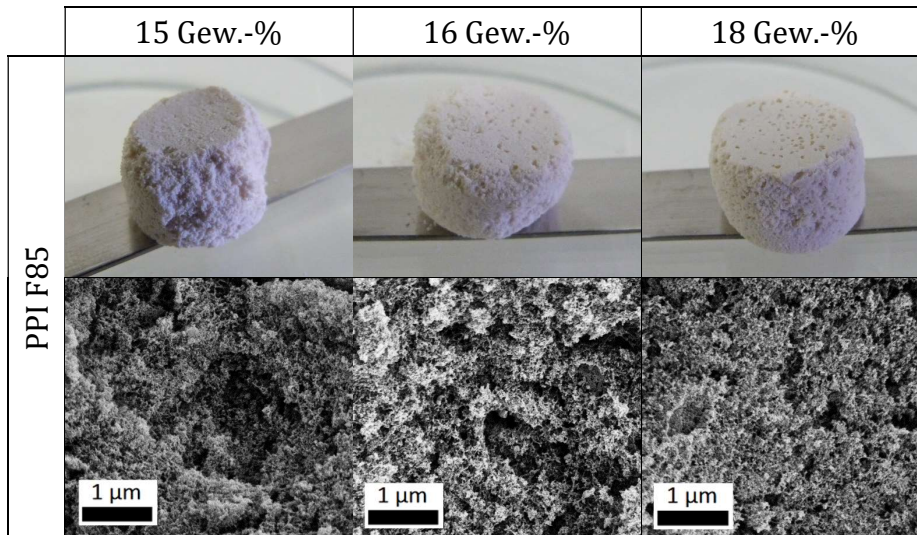


Abb. 13.32: Aufnahmen und REM-Aufnahmen der PPI F85-Aerogele von 15, 16, 18 Gew.-% PPI F85 (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung:  $T_G = 95\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , natürlicher pH-Wert. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).

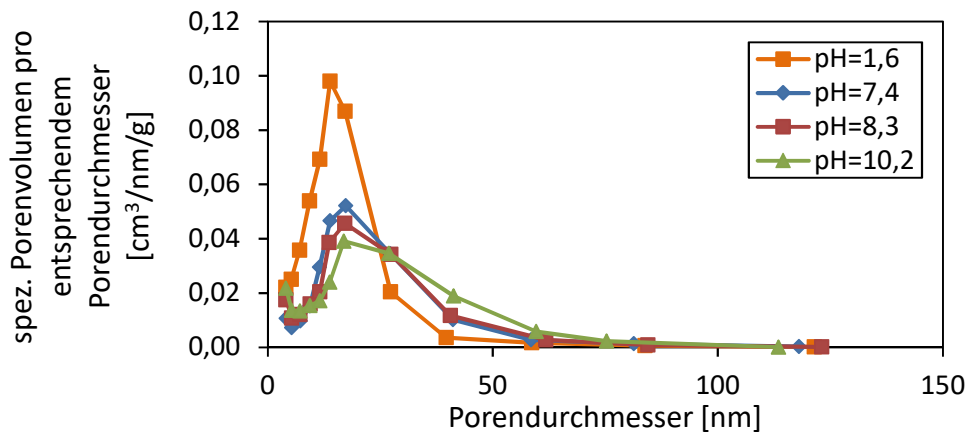


Abb. 13.33: Porengrößenverteilung im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der PPI C9-Aerogele in Abhängigkeit des pH-Werts bei der Gelbildung. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).

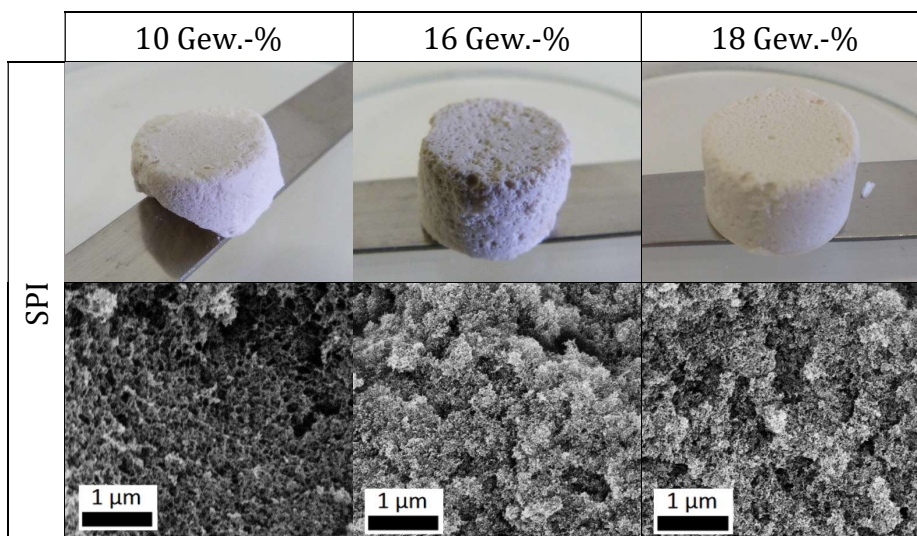


Abb. 13.34: Aufnahmen und REM-Aufnahmen der SPI-Aerogele von 10, 16, 18 Gew.-% SPI (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung:  $T_G = 95\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , natürlicher pH-Wert. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).

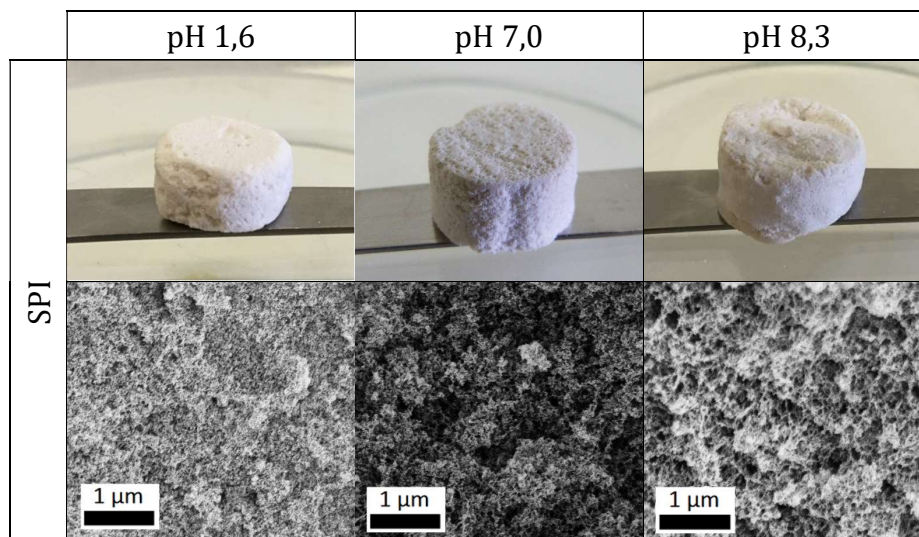


Abb. 13.35: Aufnahmen und REM-Aufnahmen der SPI-Aerogele (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung: 12 Gew.-% SPI,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , keine Salzzugabe und unterschiedlichen pH-Werten. Schrittweiser Lösungsmittelaustausch (5 Tage).

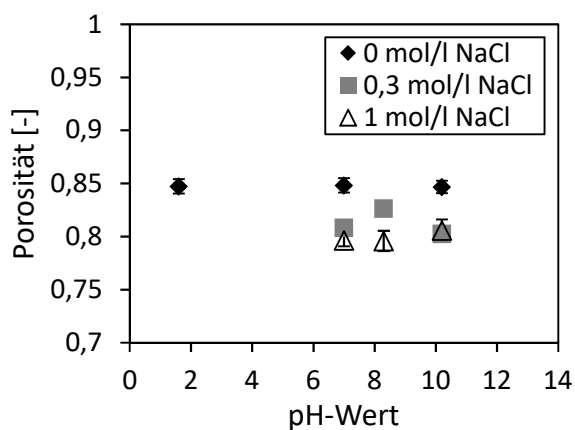


Abb. 13.36: Porosität von Aerogelen aus PPI C9 bei variierendem pH-Wert und NaCl-Gehalt. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ . Direkter Lösungsmittel-austausch (3 Tage).

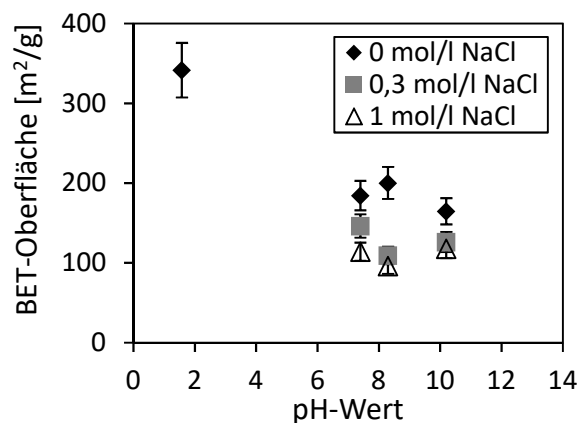


Abb. 13.37: BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9 bei variierendem pH-Wert und NaCl-Gehalt. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ . Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).

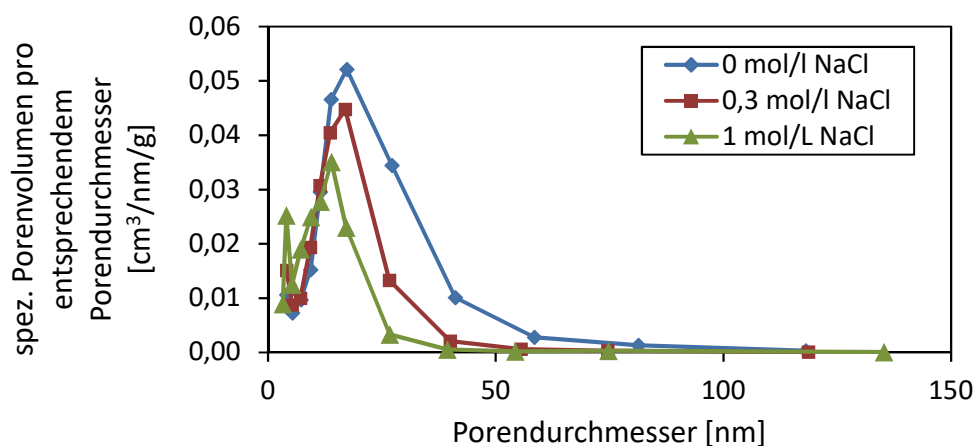


Abb. 13.38: Porengrößenverteilung im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der PPI C9-Aerogele in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration bei der Gelbildung. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45\text{ min}$ , natürlicher pH-Wert. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).

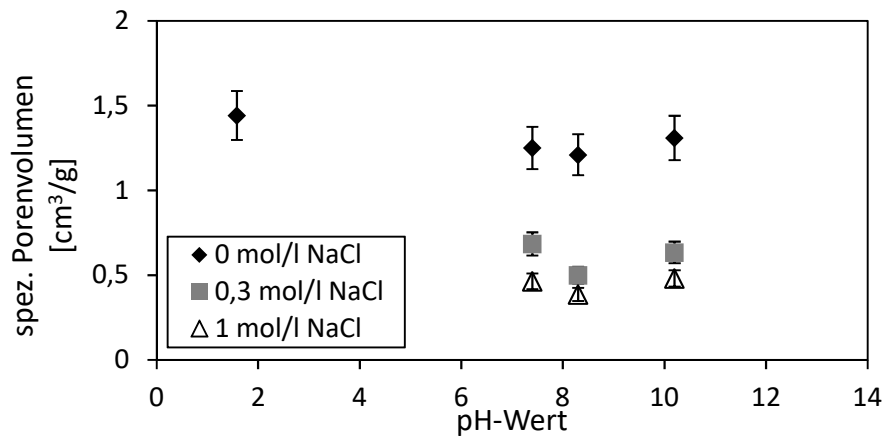


Abb. 13.39: Spezifisches Porenvolumen der Aerogele im Porendurchmesserbereich von 3-200 nm der PPI C9-Aerogele in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration bei der Gelbildung. Gelbildung: 15 Gew.-% PPI C9,  $T_G = 95^\circ\text{C}$ ,  $t_G = 45$  min, natürlicher pH-Wert. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).

### 13.7 Gelbildung in Wasser-Ethanol-Gemischen

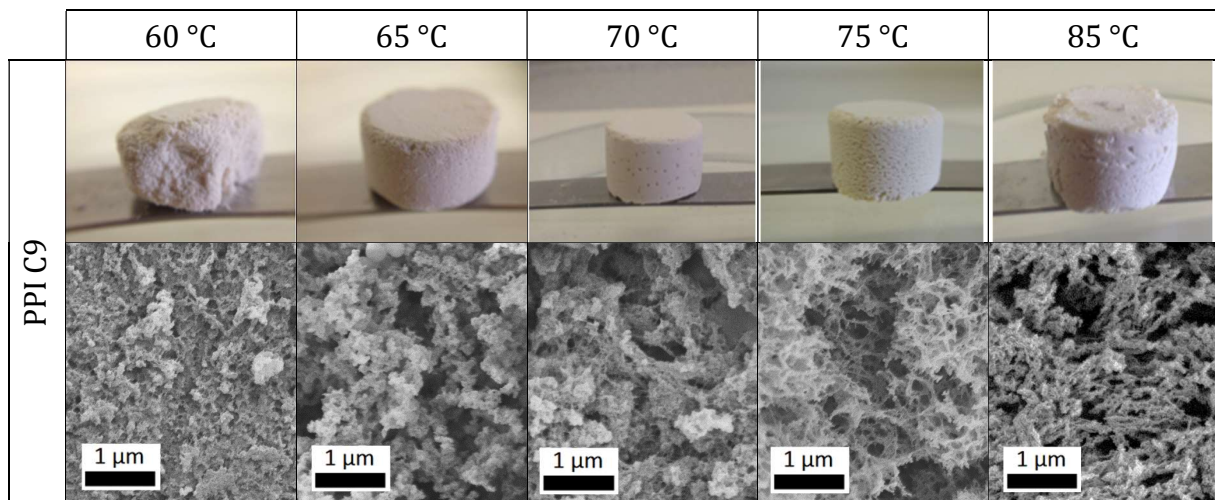


Abb. 13.40: Aufnahmen und REM-Aufnahmen von Aerogelen aus PPI C9 bei variierender Geliertemperatur (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung: 60 Gew.-%ige EtOH-Lösung, 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt, pH 11,  $t_G = 45$  min, keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).

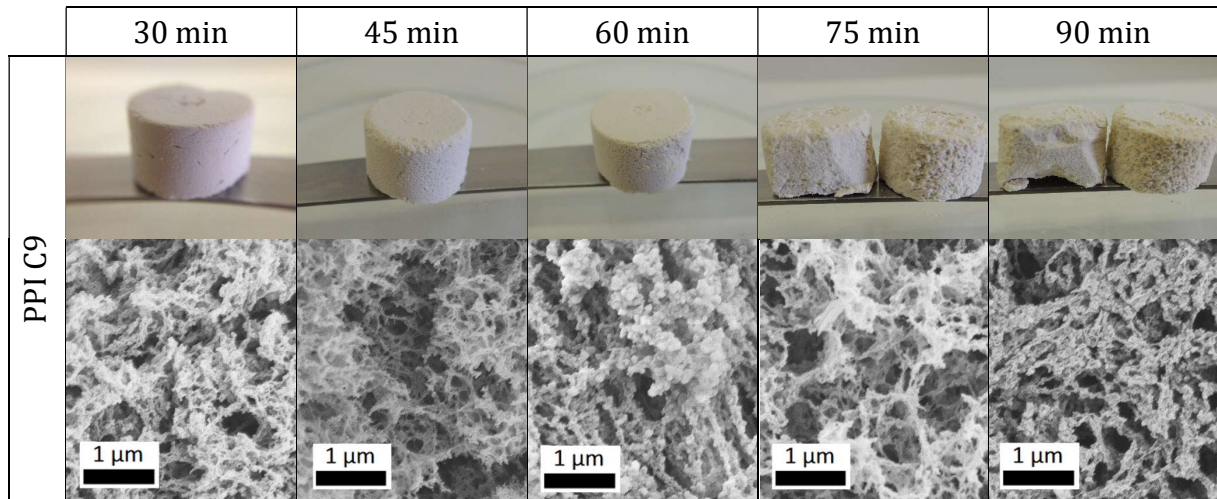


Abb. 13.41: Aufnahmen und REM-Aufnahmen von Aerogelen aus PPI C9 bei variierender Geliertdauer (REM: 5 kV, Vergrößerung: 30000-fach). Gelbildung: 60 Gew.-%ige EtOH-Lösung, 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt, pH 11,  $T_G = 75\text{ °C}$ , keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).

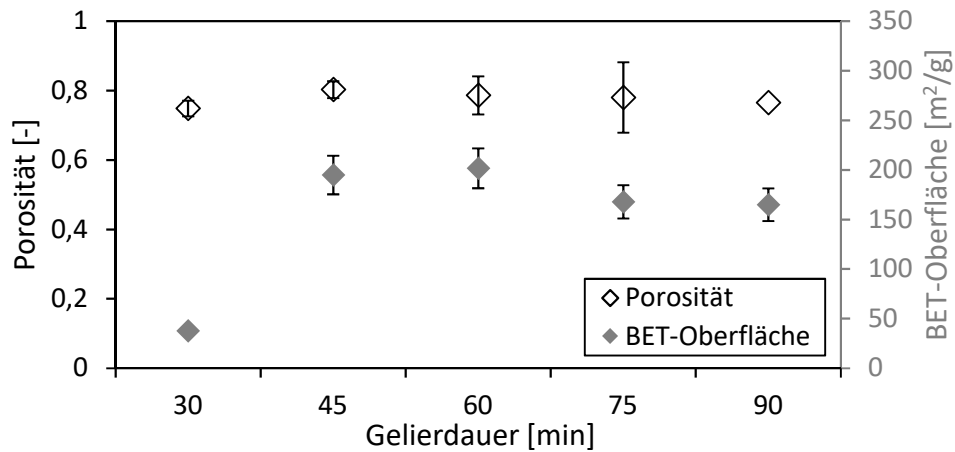


Abb. 13.42: Porosität und BET-Oberfläche von Aerogelen aus PPI C9 bei variierender Geliertdauer. Gelbildung: 60 Gew.-%ige EtOH-Lösung, 16 Gew.-% Proteinisolatgehalt, pH 11,  $T_G = 75\text{ °C}$ , keine NaCl-Zugabe. Direkter Lösungsmittelaustausch (3 Tage).

## 13.8 Beladung der Aerogelpartikel mit Fischöl durch Adsorption aus überkritischem CO<sub>2</sub>

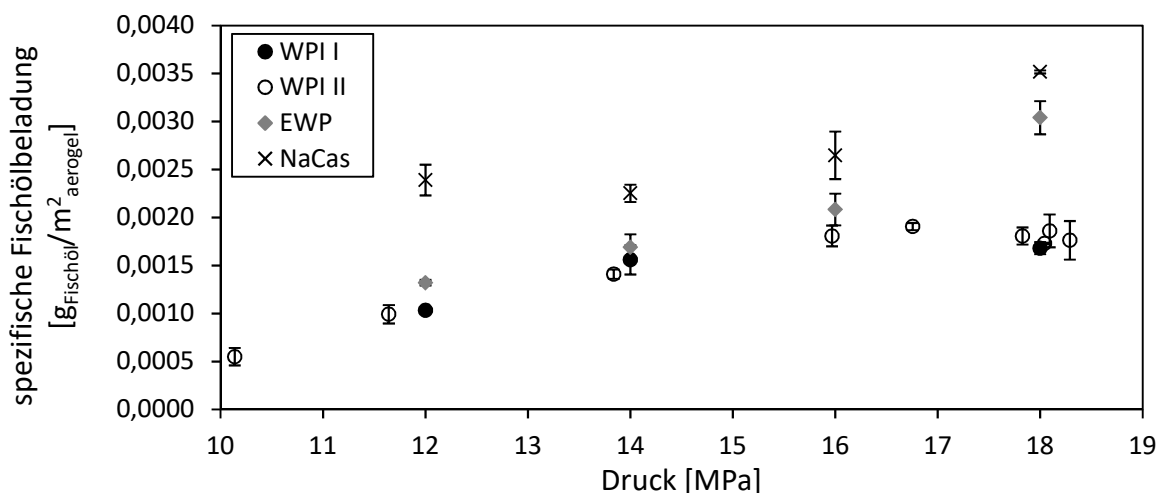


Abb. 13.43: Spezifische Fischölbeladung auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln relativ zur entsprechenden BET-Oberfläche der Aerogele als Funktion des Systemdrucks. Adsorptionsbedingungen:  $T=313\text{ K}$ ,  $t \geq t_{\text{equilibrium}}$ . Nachdruck (angepasst) aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.

Tab. 13.10: Parameter der Langmuir- und Freundlich-Isothermen zur Beschreibung der spezifischen Fischölbeladung auf WPI-, EWP- und NaCas-Aerogelpartikeln. Die resultierenden Isothermen sind in Abb. 6.16 dargestellt.

Aerogelpartikel	Langmuir-Isotherme		Freundlich-Isotherme	
	$q_{\text{max}}$ [gFischöl/m <sup>2</sup> Aerogel]	$K$ [gCO <sub>2</sub> /gFischöl]	$K$ [gCO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> Aerogel]	$n$ [-]
WPI I und II	2,17E-03	8,05E-04	1,20E-01	7,00E-01
EWP	7,69E-03	4,85E-03	4,16E-01	8,40E-01
NaCas	8,11E-03	3,75E-03	2,04E-01	6,90E-01

### 13.8.1 SPME-GC-MS-Messungen

#### *In den SPME-GC-MS-Messungen identifizierte Substanzen*

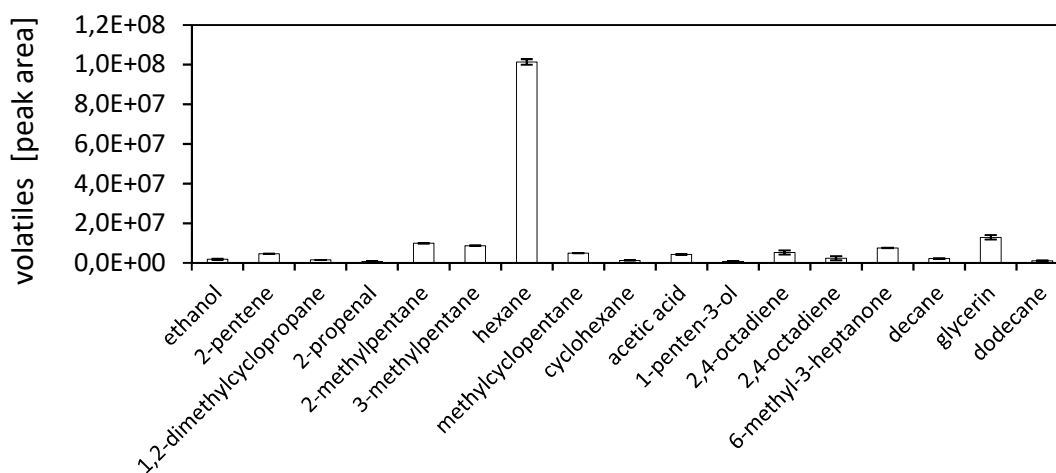
Ethanol, pentane, 2-pentene, 1,2-dimethylcyclopropane, 2-propenal, 2-methylpentane, 3-methylpentane, hexane, methylcyclopentane, 2-butanone, cyclohexane, heptane, acetic acid, 2-pentanone, 3-methyl-2-butanone, 2-ethylfuran, 2,5-dimethylhexane, 2,4-dimethylhexane, 1-penten-3-ol, 3-hexanone, 1,1-diethoxyethane, 2,3,3-trimethylpentane, 2,3,3-trimethylpentane, 2-methylheptane, 4-methylheptane, 3-methylheptane, 2,4-dimethylhexane, 2,2,5-trimethylhexane, propanoic acid, octane, 2-pentalen, 2,4-octadiene, 2,4-dimethylheptane, 2,4-octadiene, hexanal, 2,4-dimethyl-1-heptene, 2,3-dimethylheptane, 4-methyloctane, 2,4,6-trimethylheptane, 2,2,4-trimethylheptane, 1-cyclopropyl-1-propanone,

2,2-dimethyloctane, 5-methyl-2-furanone, 3-penten-2-one, nonane, heptadecane, tetradecane, 2-hexenal, 2,7-dimethyloctane, heptanal, 4-methylnonane, 2-methylnonane, 2,4-dimethylhexane, 6-methyl-3-heptanone, decane, 2-methyldecane, 4,6-dimethylundecane, 3,3-dimethyloctane, 2,6-dimethylnonane, 2,4-dimethylhexane, 2,5-dimethylnonane, 4-methyldecane, benzaldehyde, limonene, 2,6,10-trimethyldodecane, 5-methyl-5-propylnonane, 3,7-dimethyldecane, 5-ethyl-2-methyloctane, nonadecane, 3,6-dimethyldecane, glycerin, 2,4-heptadienal, 4,7-dimethyldecane, undecane, 3,7-dimethyldecane, 4,7-dimethyldecane, 3,5-octadiene-2-one, nonanal, 5-butylnonane, 2-methylundecane, 3,5-octadiene-2-one, pentadecane, dodecane, hexadecane, 2,6-dimethylundecane, 6-methyldodecane, 2,8-dimethylundecane, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-cyclohexanone, 6-ethyl-2-methyldecane, 2,5-dimethylundecane, 1.3-bis(1,1-dimethylethyl)-benzene.

***In den SPME-GC-MS-Messungen identifizierte Substanzen, die als oxidative Marker von TGA's klassifiziert wurden [88,271]:***

2-butanone, 2-pentene, 1,2-dimethylcyclopropane, 2-propenal, methylcyclopentane, 2-pentanone, 3-methyl-2-butanone, 2-ethylfuran, 1-penten-3-ol, 3-hexanone, propanoic acid, 2-pentenal, hexanal, 1-cyclopropyl-1-propanone, 5-methyl-2-furanone, 3-penten-2-one, 2-hexenal, heptanal, 6-methyl-3-heptanone, 2,4-heptadienal, 3,5-octadiene-2-one, nonanal, 3,5-octadiene-2-one, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-cyclohexanone.

***Durch SPME-GC-MS-Messungen identifizierte Substanzen des verwendeten Fischöls***

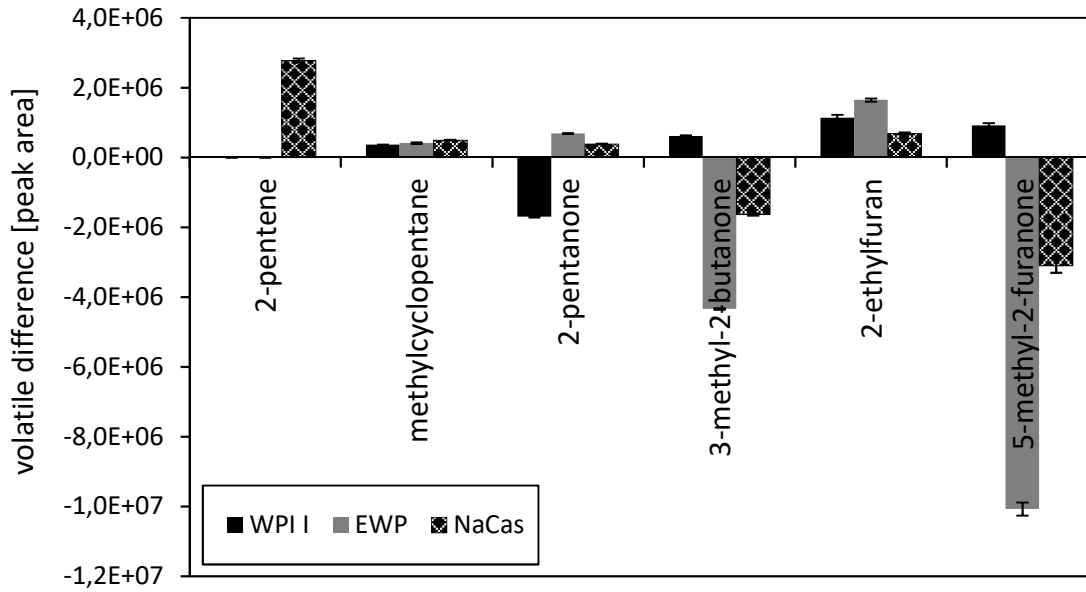


**Abb. 13.44:** Flüchtige Substanzen des bei 3 °C gelagerten Fischöls. Nachdruck aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.





**Während der überkritischen CO<sub>2</sub>-Imprägnierung steigende oxidative Marker der fischölbeladenen Proteinaerogel-Mikropartikel**



**Abb. 13.47:** Differenz zwischen den flüchtigen Komponenten der fischölbeladenen und nicht beladenen Aerogelpartikel für sechs oxidative Marker, für die ein Anstieg während des Adsorptionsprozesses festgestellt wurde (bezogen auf 0.5 g Probengewicht). Nachdruck aus [187] mit Genehmigung von Elsevier. Copyright 2019 Elsevier.