



Dipl.-Ing. Jan Bernd Bol

# **Optimale Versuchsplanung unter Berücksichtigung der Prozesskosten am Beispiel der Phytoextraktion**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie

Graz, September 2016

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

---

Datum

---

Unterschrift

## Kurzfassung

Die Phytoextraktion behandelt die Extraktion von wertvollen Komponenten aus pflanzlichen Rohmaterialien. Aufgrund der Komplexität des Pflanzenmaterials können die Kinetik und das Gleichgewicht durch eine Vielzahl von Einflussfaktoren wie Vorbehandlungsmethoden und Lösungsmittel beeinflusst werden. Zur Untersuchung der Einflussfaktoren wurden daher Laborexperimente unter unterschiedlichen Prozessbedingungen durchgeführt. Eine systematische Untersuchung setzt eine hohe Anzahl von Laborexperimenten voraus. Solche Experimente sind zwar notwendig für die Gewinnung von Modellparametern, aber kosten- und zeitintensiv. Daher wurde mit der Modellbasierten Experimentellen Analyse (MEXA) eine Methode zur optimalen Versuchsplanung genutzt. Die Anzahl der notwendigen Experimente kann damit bei gleichbleibender Genauigkeit reduziert werden, wenn die Experimente bei optimalen Bedingungen durchgeführt werden.

Ein wesentlicher Faktor zur Bewertung der Qualität eines Prozesses ist die Wirtschaftlichkeit. Unterschiedliche Prozessbedingungen und damit auch Vorbehandlungsmethoden führen zu unterschiedlichen spezifischen Produktkosten. Die Prozessbedingungen sind genau dann optimal, wenn die Prozesskosten minimal werden. Die MEXA-Methodik wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um die Prozesskosten im Kostenminimum optimal zu bestimmen. Die Prozesskosten werden bestimmt durch fixe (z.B. Apparatkosten) und variable Kosten (z.B. Preis des Pflanzenmaterials). Das MEXA-Tool passt die Modellparameter an die experimentellen Daten an und bestimmt die Prozessbedingungen bei denen die spezifischen Produktkosten minimal werden. Dann werden die experimentellen Bedingungen gesucht, bei denen die Ungenauigkeit des Kostenminimums am kleinsten ist. Der experimentelle Aufwand wird reduziert und die spezifischen Produktkosten können mit einer definierten Genauigkeit bestimmt werden.

Das Pflanzenmaterial enthält zumeist eine große Anzahl verschiedener Komponenten, von denen nur wenige von Interesse sind. Die Selektivität und die Ausbeute eines Extraktionsprozesses hängen stark von der Polarität und der Zusammensetzung des Lösungsmittels ab. Die Kosten für nachfolgende Aufreinigungsschritte werden reduziert, wenn die gewünschte Komponente schon in der Extraktion mit hoher Selektivität gewonnen werden kann. MEXA wurde daher erweitert, um maximale Infor-

mationen über Bereiche hoher Selektivität gewinnen zu können. Dadurch können gezielt die optimalen Prozessbedingungen eingestellt werden, bei denen eine hohe Selektivität erzielt wird.

## Abstract

Plant-material extraction deals with the extraction of valuable components from herbal raw materials. Due to the complexity of plant material, the kinetics and the achievable equilibrium of the extraction process can be improved by application of pre-treatment methods and solvents. In order to identify these influence factors lab scale experiments were performed. A systematic investigation requires a high number of experiments. Experiments are necessary for obtaining model parameters but costly and time-consuming. Therefore, an optimal experimental design method was used in this work. By using the Model-Based-Experimental Analysis (MEXA) the number of experiments can be reduced without any loss of accuracy if the experiments are performed at optimal conditions.

An important factor to judge the quality of a process design is its cost effectiveness. Different experimental conditions and hence, different pre-treatment methods will lead to different specific product costs. In this work, a modified MEXA method was used in order to increase the accuracy of the product cost at the cost minimum. The process costs are determined considering fix (e.g. apparatus costs) and variable cost (e.g. price for plant material). The MEXA tool fits the extraction models to experimental data and determines the process conditions at which the specific process costs are minimal. Then those experimental conditions are found at which the error of the minimal product cost is smallest. Thus the overall experimental effort is reduced while the specific product cost can be determined with a pre-defined accuracy.

Plant material contains a large number of different components of which often only a few are of interest. The selectivity and the yield of a process are strongly influenced by the polarity and the composition of the used solvent. The costs for downstream purification steps are reduced, if the desired component can be obtained with high selectivity in the extraction step. Therefore, MEXA was enhanced in order to gain maximum information in areas of high selectivity. With this information, the process conditions can be modified to achieve a high selectivity in multi component systems.

## Vorwort

Der erste Teil dieser Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahren der RWTH Aachen. Nach einer überraschenden beruflichen Veränderung habe ich die Arbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz fortführen können.

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig bedanken, der in Aachen und in Graz mein Doktorvater war und mir die Möglichkeit zu dieser Arbeit gegeben hat. Ein besonderer Dank gilt auch Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Gamse, der die Zweitprüfung übernommen hat.

Für die freundliche Aufnahme und die Zusammenarbeit in meiner Zeit an der TU Graz möchte ich mich beim Institutsleiter Prof. Siebenhofer bedanken. Für ihre Unterstützung in Labor, Technikum und Sekretariat danke ich Gabi Staerk, Eveline Schemitsch, Jutta Freißmuth, Bettina Koch, Peter Letonja, Herta Luttenberger, Markus Lückge, Michael Soika und Franz von Groote.

Ich möchte auch die Studierenden Frank Bagus, Malin Bertram, Surangkana Chaichoowong, Daniel Habenbacher, Rafael Halb, Berndt Hammerschlag, Jonas Lölsberg, Michael Pölzl, Bhumphong Rajcharak, Tankred Schmitt, Adrien Schwane, Tyler Stewart, Nicole Szymczyk, Sittipat Thongrungrroj, Katrin Waldenhofer und Stephan Weixler erwähnen, deren Bachelor-, Master- Projekt- oder Studienarbeiten ich betreut habe. Durch ihre Experimente und die Betreuung der Arbeiten habe ich weitere Einblicke in das Thema aus einer anderen Perspektive gewonnen. Hussein Seklawi, Cengizhan Duran und Armin Fischer haben die experimentelle Tätigkeit in Aachen als studentische Hilfskräfte unterstützt.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie und insbesondere meiner Frau danken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

---

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Grundlagen der Phytoextraktion.....	3
2.1	Auswahl von Lösungsmitteln .....	4
2.2	Apparative Umsetzung der Phytoextraktion.....	6
2.3	Einfluss von Vorbehandlungsmethoden .....	9
2.4	Ansätze zur Prozessoptimierung .....	15
3	Experimenteller Aufbau .....	18
3.1	Standardisierte Laborapparatur .....	18
3.2	Vorbehandlungs- und Analysemethoden .....	20
3.3	Untersuchtes pflanzliches Material .....	22
3.4	Künstliches Stoffsystem.....	25
4	Extraktionsmodelle .....	30
4.1	Innerer und äußerer Stofftransport .....	30
4.2	Mikromodelle .....	33
4.3	Makromodelle .....	37
4.4	Modelle zur Beschreibung der Partikelgrößenverteilung .....	39
5	Modellbasierte Experimentelle Analyse .....	53
5.1	Grundlagen.....	53
5.2	Berücksichtigung der Selektivität .....	57
5.2.1	Modellierung.....	57
5.2.2	Zitronenmelisse.....	62
5.2.3	Künstliches Stoffsystem .....	67
5.2.4	Optimale Versuchsplanung mit MEXA .....	70
5.3	Berücksichtigung der Prozesskosten.....	76
5.3.1	Modellierung.....	76
5.3.2	Ergebnisse .....	84
6	Heuristik zur Auslegung von Phytoextraktionsprozessen.....	91
7	Zusammenfassung.....	96
8	Formelverzeichnis .....	100
9	Anhang.....	105
9.1	Liste von Lösungsmitteln .....	105
10	Literatur.....	114

## 1 Einleitung

Als Phytoextraktion wird ein Untergebiet der Feststoff-Extraktion bezeichnet, das sich mit der Extraktion von Komponenten aus pflanzlichen Materialien beschäftigt. Anwendungsbereiche von Pflanzenextrakten sind Lebensmittel, Arzneimittel, Kosmetika und Biozide. Pflanzen enthalten eine Vielzahl von Inhaltsstoffen. Dabei sind teilweise nur einige Komponenten, teilweise komplexe Komponentengemische von Interesse. Ein geläufiges Beispiel für die Extraktion im Haushalt ist der Kaffee, der Aromastoffe, Bitterstoffe und Koffein enthält. Die Komponenten werden mit heißem Wasser gelöst und als Extrakt direkt konsumiert.

Andere Pflanzeninhaltsstoffe haben eine pharmakologische Wirkung. Bevor die moderne pharmazeutische Industrie standardisierte Medikamente mit nur einem oder wenigen Wirkstoffen auf den Markt brachte, stellten solche Phytoextrakte die einzige verfügbare Medizin für weite Teile der Bevölkerung dar. Allerdings sind frische Pflanzen und Kräuter jeweils nur zu bestimmten Jahreszeiten verfügbar. Wichtige Methoden zur Haltbarmachung waren die Trocknung und das Einlegen in Alkohol oder Öl. Die Wirkstoffe aus getrockneten Pflanzen konnten durch Extraktion mit heißem Wasser, also der Zubereitung eines Kräutertees, dem menschlichen Organismus verfügbar gemacht werden. Beim Einlegen von Pflanzenmaterial findet ebenfalls eine Extraktion statt und Inhaltsstoffe gehen in den Alkohol beziehungsweise das Öl über. Viele dieser überlieferten Extraktionsmethoden finden auch heute noch Anwendung bei der Erzeugung von Medikamenten auf pflanzlicher Basis (Bart et al. 2012).

Die Phytoextraktion ist damit einer der ältesten verfahrenstechnischen Prozesse. Trotzdem werden viele industrielle Phytoextraktionsprozesse noch immer erfahrungsbasiert ausgelegt und weisen damit ein großes Optimierungspotential auf. Die Entwicklung einer allgemein gültigen Auslegungsstrategie wird durch die Komplexität des Pflanzenmaterials erschwert. Die Konzentration einzelner Inhaltsstoffe in der Pflanze und ihr Verhältnis zueinander kann durch verschiedene Einflussfaktoren wie Erntezeitpunkt, Wetterverhältnisse und Bodenbeschaffenheit am Anbauort beeinflusst werden. Dies macht es schwierig, die jeweils optimalen Prozessbedingungen einzustellen. Da oftmals ein Interesse besteht, selektiv einzelne Komponenten aus dem Pflanzenmaterial zu extrahieren, muss zudem ein Kompromiss zwischen Ausbeute und Selektivität gefunden werden.

Des Weiteren lassen sich Ergebnisse von einer Pflanze nur bedingt auf andere übertragen. Vorbehandlungsmethoden wie Zerkleinerung, die bei einem Pflanzenmaterial zur Verbesserung der Extraktion führen, haben bei anderen Materialien keinen oder sogar einen negativen Effekt. Ziel dieser Arbeit ist es daher, basierend auf der bisherigen Forschung von Delinski (2014) die systematische Untersuchung von Pflanzenmaterialien fortzusetzen. Damit soll eine erweiterte Heuristik erstellt werden, anhand derer ein Phytoextraktionsprozess optimal ausgelegt werden kann. Dabei wurden sowohl der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Selektivität als auch der Einfluss der Partikelgröße untersucht.

Um den experimentellen Aufwand bei der Durchführung der Laborexperimente so gering wie möglich zu halten, wird eine Versuchsplanungsmethode, die Modellbasierte Experimentelle Analyse (MEXA) angewandt (Delinski et al., 2009). Das Ziel dieser Methode ist die Reduzierung des experimentellen Aufwandes bei gleichbleibender Information bezüglich der Bestimmung von Modellparametern oder zur Modelldiskriminierung. Die wird dadurch erreicht, dass die Experimente zu den experimentellen Bedingungen durchgeführt werden, bei denen der Informationsgehalt am größten ist.

Die optimale Prozessgestaltung für die Phytoextraktion ist eine möglichst ökonomische. Das heißt, dass die Kosten je produzierter Menge Extrakt minimiert werden müssen. Die Modellbasierte Experimentelle Analyse liefert Informationen bezüglich der Parameter der Extraktionsmodelle, sodass deren Genauigkeit verbessert werden kann. Für eine optimale Prozessauslegung ist es jedoch vorteilhaft die Genauigkeit zu verbessern, mit der die Kosten bestimmt werden. MEXA wurde daher weiterentwickelt, die Informationen hinsichtlich des Kostenminimums zu bestimmen.

## 2 Grundlagen der Phytoextraktion

Pflanzliche Materialien enthalten viele verschiedene, natürliche Inhaltsstoffe. Ein wesentliches Verfahren zur Gewinnung einzelner oder mehrerer dieser Inhaltsstoffe ist die Extraktion. Als Extraktion bezeichnet man Trennverfahren, bei denen eine oder mehrere Komponenten eines Stoffgemisches mit Hilfe eines Extraktionsmittels herausgelöst werden. Das mit den Übergangskomponenten angereicherte Extraktionsmittel, beziehungsweise Lösungsmittel wird als Extrakt bezeichnet. Ist das zu extrahierende Stoffgemisch ein pflanzlicher Rohstoff, so spricht man von Phytoextraktion. Das Pflanzenmaterial wird in einem Apparat mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht. Dabei gehen Komponenten vom pflanzlichen Material in das Lösungsmittel über. Anschließend wird der Feststoff vom Extrakt separiert. In weiteren Prozessschritten können dann die erwünschten Komponenten des Extraktes voneinander getrennt, aufgereinigt oder weiterverarbeitet werden.

Pflanzliche Inhaltsstoffe sind im Allgemeinen nicht über der gesamten Pflanze gleichverteilt. Für einen wirtschaftlichen Prozess werden daher zumeist nur die Teile der Pflanzen verwendet, die die gewünschten Komponenten in hoher Konzentration enthalten. Dabei kann es sich um Blätter, Wurzeln, Rhizome, das Kraut, Blüten, Rinde, Samen oder Früchte handeln (Bart, 2011). Das Ausgangsmaterial, die erwünschten und die unerwünschten Komponenten müssen definiert werden, bevor der Extraktionsprozess selbst sinnvoll ausgelegt werden kann.

Die Faktoren, die einen Phytoextraktionsprozess und dessen Effizienz beeinflussen, können in drei Gruppen eingeteilt werden, welche in diesem Kapitel vorgestellt werden. Dies wäre zunächst der Apparat selbst, in dem der Extraktionsprozess stattfinden soll, sowie die verschiedenen Prozessbedingungen und Fahrweisen (Kap. 2.2). Ein weiterer Punkt sind die Vorbehandlungsmethoden (Kap. 2.3), die auf das Pflanzenmaterial vor der Extraktion angewandt werden. Diese Vorbehandlungsmethoden sollen das Pflanzenmaterial aufschließen, sodass die Übergangskomponenten leichter extrahiert werden können. Der dritte Einflussfaktor ist das Lösungsmittel (Kap. 2.1), welches auf die relevanten Komponenten abgestimmt sein muss.

## 2.1 Auswahl von Lösungsmitteln

Anhand des thermodynamischen Zustands der verwendeten Lösungsmittel kann die Phytoextraktion in zwei unterschiedliche Prozessvarianten eingeteilt werden. Das verbreitetste Verfahren ist die Fest-Flüssig-Extraktion, bei der flüssiges Lösungsmittel verwendet wird. In der Hochdruckextraktion werden gasförmige Lösungsmittel verwendet. Das Gas ist dabei überkritisch oder nahe des kritischen Punktes (Bart et al. 2012).

Bei der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels für einen Phytoextraktionsprozess spielen mehrere Kriterien eine Rolle. Die wichtigste Anforderung ist analog zu anderen Extraktionsprozessen, dass die Zielkomponenten im Lösungsmittel lösbar sind (Neumann und Surmann, 1991). Ist die Komponente nur schlecht im Lösungsmittel löslich, so wird der Extraktionsprozess ineffizient. Dies gilt sowohl für die Fest-Flüssig-Extraktion als auch für die Hochdruckextraktion. Sofern keine Erfahrungswerte für ein Stoffsystem vorliegen, kann bei der Auswahl eines Lösungsmittels zunächst nach dem alchemistischen Grundsatz „*similia similibus solvuntur* – Gleiches löst sich in Gleichem“ vorgegangen werden. Zur Verdeutlichung dieses Prinzips sind in Abb. 2-1 sind verschiedene Gruppen von Pflanzeninhaltsstoffe geeigneten Lösungsmitteln gegenübergestellt. Die Sortierung erfolgte anhand der Polarität.

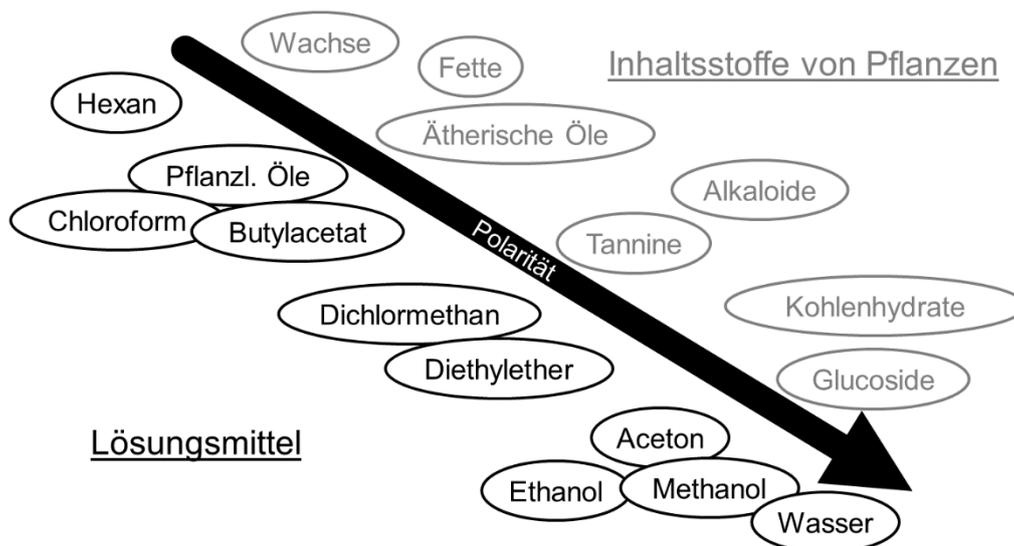


Abb. 2-1: Gegenüberstellung polarer und nichtpolarer Lösungsmittel und Pflanzeninhaltsstoffe (Bol und Pfennig, 2013)

Polare Inhaltsstoffe wie Glucoside und Kohlenhydrate können besser durch polare Lösungsmittel wie Wasser, Methanol oder Ethanol extrahiert werden. Unpolare Inhaltsstoffe wie Fette, Öle und Wachse lösen sich besser in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Pflanzenölen. Durch eine hohe Löslichkeit kann die Ausbeute eines Extraktionsschrittes gesteigert werden. Sofern sich ein erwünschter und eine unerwünschter Inhaltsstoff hinsichtlich ihrer Polarität unterscheiden, kann mit einem geeigneten Lösungsmittel eine von beiden Komponenten extrahiert werden. Die Extraktion wäre somit selektiv.

Als Maß für die Polarität eines Stoffes kann der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient verwendet werden. Dieser ist definiert als Quotient der Gleichgewichtskonzentrationen  $c_i^O$  und  $c_i^W$  einer Komponente  $i$  in Octanol und Wasser:

$$K_{OW} = \frac{c_i^O}{c_i^W} \quad (2-1)$$

Verwendung in der Praxis findet vor allem der dekadisch logarithmierte Verteilungskoeffizient, der sogenannte  $\log K_{OW}$ -Wert. Für viele chemische Komponenten wurde der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient vermessen, insbesondere für Lösungsmittel. Die Polarität vieler pflanzlicher Inhaltsstoffe ist jedoch noch nicht vermessen worden. Reinstoffe für Laborversuche sind teilweise schwer erhältlich und teuer. In diesen Fällen kann versucht werden, die Polarität mit Gruppenbeitragsmethoden abzuschätzen. Delinski (2014) hat die Datenbank des Virtual Computational Chemistry Laboratory als Grundlage für gemessene und berechnete Polaritäten verwendet (VCCLAB, 2016).

Sofern die Löslichkeit eines Inhaltsstoffes in verschiedenen Lösungsmitteln bekannt ist, kann das Lösungsmittel direkt anhand der Löslichkeit gewählt werden. Koudous et al. (2014) schlagen daher Kristallisationsversuche vor, um die temperaturabhängige Löslichkeit eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln zu bestimmen. Dies setzt natürlich voraus, dass die Übergangskomponente isoliert und in ausreichender Menge verfügbar ist. Zur modellbasierten Abschätzung der Löslichkeit verweist Bart (2011) auf die Theorie von van Laar (1910), welche von Hildebrand und Scott (1950) verbessert worden ist.

Abgesehen von Löslichkeit und Polarität sind die gesetzlichen und regulatorischen Vorschriften für die Phytoextraktion von besonders großer Bedeutung. Für die Anwendungsbereiche der Phytoextrakte, Lebensmittel, Arzneimittel, Kosmetika und Biozide, gelten jeweils andere Anforderungen und Vorschriften (Varlik, 2010). Dabei sind die Richtlinien für Lebensmittel und Arzneimittel besonders streng. Eine ähnliche Lösungsmittelübersicht kann bei Bart (2011) gefunden werden. Dort sind Lösungsmittel für die Lebensmittel und pharmazeutische Produkte hinsichtlich ihrer Einsatzzwecke und des maximal erlaubten Rückstandes im Produkt aufgeführt. Erlaubt sind außerdem Zusätze wie Säuren und Basen, um den pH-Wert des Lösungsmittels anzupassen. Für die Anwendung in Lebensmitteln können außerdem Lösungsmittel verwendet werden, die selbst ein Lebensmittel sind. Dazu zählen zum Beispiel Pflanzenöle.

Delinski (2014) hat eine Übersicht gängiger Lösungsmittel erstellt und die Informationen hinsichtlich der Nutzbarkeit des Lösungsmittels in Extrakten für Lebensmittel, Arzneimittel, Kosmetika und Biozide zusammengetragen. Die Lösungsmittel fallen dabei in die drei Kategorien: erlaubt, eingeschränkt erlaubt und zu vermeiden. Bei einer eingeschränkten Erlaubnis muss zum Beispiel der Extrakt vom Lösungsmittel gereinigt werden, sodass maximal eine bestimmte Restmenge im Extrakt verbleibt. Teilweise ist ein Lösungsmittel nur für bestimmte Prozesse zugelassen oder verboten. Die Übersicht von Delinski (2014) enthält auch seine Daten zur Polarität. Die Lösungsmittelliste in Anhang 9.1 wurde basierend auf Daten seiner Arbeit erstellt.

Aufgrund der starken gesetzlichen Einschränkungen und des Gefährdungspotentials für Mensch und Umwelt besitzen derzeit nur wenige Lösungsmittel eine größere industrielle Bedeutung. Eine industriebereichsübergreifende Umfrage von Delinski (2014) hat ergeben, dass in der Fest-Flüssig-Extraktion im Wesentlichen Wasser, Ethanol, Heptan, Aceton und Hexan eingesetzt werden.

## 2.2 Apparative Umsetzung der Phytoextraktion

Damit eine Extraktion von Komponenten aus dem Feststoff erfolgen kann, muss das Pflanzenmaterial mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden. Dabei unterscheidet man zwei grundlegende Varianten: Immersion und Perkolation. Bei der Immersion (von lat. *immergere* „eintauchen“) wird eine Suspension des Pflanzenmateri-

als im Lösungsmittel erzeugt. Das heißt, dass Lösungsmittel bedeckt den Feststoff vollständig. Die apparative Umsetzung erfolgt zumeist durch einen Rührkesslextraktor. Rührkessel finden weithin Anwendung für verschiedenste Prozesse der Verfahrenstechnik. Durch ihre einfache Konstruktion sind sie leicht auszulegen, kostengünstig zu bauen und zu betreiben. Das Rührwerk sorgt für eine intensive Durchmischung der Suspension. Dadurch wird der Stoffaustausch intensiviert.

Die Immersion im Rührkessel wird zumeist als Batchprozess geführt. Die Übergangskomponenten des Feststoffes diffundieren in das umgebende Lösungsmittel. Dabei stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration im Lösungsmittel und der Konzentration im Feststoff ein. Nach Erreichen des Gleichgewichts findet kein weiterer Stofftransport in das Lösungsmittel statt. Eine vollständige Auslaugung des Feststoffs ist daher nicht möglich. Durch den Einsatz von unbeladenem Lösungsmittel in einem kontinuierlich durchströmten Rührkessel oder einen entsprechenden Lösungsmittelüberschuss kann ein höherer Extraktionsgrad erzielt werden. Dies geht jedoch mit einer Verdünnung des Extraktes und damit erhöhten Aufreinigungskosten einher. Im Nachgang muss der ausgelaugte Feststoff vom Extrakt getrennt werden. Dies geschieht zum Beispiel durch Filtration.

Eine Variation des Immersionsprinzips ist die Mazeration (von lat. *macerare* „einweichen“). Dabei wird auf die Durchmischung verzichtet. Je nach Dichte des Feststoffs und Lösungsmittels kann der Feststoff zu Boden sinken oder treibt an der Oberfläche des Behälters. Der Stoffaustausch ist im Vergleich zu einem durchmischten System deutlich verlangsamt. Die Zeit bis zum Erreichen einer Gleichgewichtskonzentration verlängert sich entsprechend (Neumann und Surmann, 1991). Vorteil im Vergleich zum Rührkessel ist die noch einfachere Umsetzung. Pflanzenmaterial und Lösungsmittel werden in einen Behälter gefüllt und verbleiben dort für einen definierten Zeitraum.

Die Perkolation (von lat. *percolare* „filtrieren“) basiert auf dem Prinzip einer durchströmten Schüttung. Das Pflanzenmaterial wird auf einem durchlässigen Boden aufgeschüttet. Das Lösungsmittel wird oberhalb der Schüttung aufgegeben und bewegt sich mit der Schwerkraft. Auf dem Weg zum Austritt reichert sich das Lösungsmittel mit der Übergangskomponente aus dem Feststoff an. Ein bekanntes Beispiel für diese Prozessführung ist die Filter-Kaffeemaschine. Um eine maximale Auslaugung des

Feststoffs zu erzielen, kann im Perkulationsprozess kontinuierlich frisches Lösungsmittel zugeführt werden. Dabei werden zu Anfang besonders hohe Konzentrationen im Lösungsmittel erzielt, die mit zunehmender Auslaugung des Feststoffs abnehmen. Alternativ kann das Lösungsmittel im Kreis geführt werden. Insbesondere bei langsamem Stofftransport kann eine hohe Ausbeute erzielt werden.

Ein Beispiel für einen Perkulationsprozess mit Rückführung des Lösungsmittels ist der Soxhlet-Extraktor. Die Verwendung dieses von Soxhlet (1879) erfundene Extraktor ist für viele pharmazeutische Produkte im Europäischen Arzneibuch (2011) in den Analysevorschriften vorgeschrieben. Das Lösungsmittel wird in einem Kolben verdampft, steigt auf und kondensiert an einem Kühler. Das Lösungsmittel tropft dann durch eine Schüttung des Feststoffes, die sich in einer Extraktionshülse befindet. Dabei findet der Stofftransport statt. Der Extrakt wird in den Kolben zurückgeführt, wo das Lösungsmittel erneut verdampfen kann. Nach und nach wird der Feststoff ausgelaut und die Übergangskomponenten reichern sich im Kolben an. Durch die Verdampfung wird das Lösungsmittel kontinuierlich regeneriert. Eine Reduzierung des Stofftransports durch hohe Konzentrationen im Lösungsmittel wird dadurch vermieden.

Die Perkolation kann nur angewandt werden, wenn die Feststoffschüttung durchlässig gegenüber dem Lösungsmittelstrom ist (Sattler, 1995). Da die Flüssigkeit nur um die Partikel strömen kann, muss die Schüttung ein ausreichend hohes Lückenvolumen aufweisen. Andernfalls kann der Extraktor verstopfen. Dies muss besonders bei pflanzlichen Materialien beachtet werden, die unter dem Einfluss des Lösungsmittels aufquellen. In solchen Fällen kann es sinnvoll sein, den Feststoff vor dem Befüllen des Perkolators vorzuquellen. Ein weiteres Problem, das auftreten kann, ist die Kanalbildung. Durch die Strömung des Lösungsmittels können Kanäle ausgebildet werden, durch die anschließend bevorzugt das nachfolgende Lösungsmittel fließt. Da einige Bereiche der Schüttung wenig mit dem Lösungsmittel in Kontakt kommen, vermindert sich die erreichbare Ausbeute. Ein ähnlicher Effekt tritt auf, wenn sich in der Schüttung Luftblasen sammeln.

Ein Vorteil der Perkolation ist, dass dieses Prinzip für kontinuierlich arbeitende Anlagen mit großen Volumina geeignet ist, zum Beispiel Bandextraktoren. Ein solcher Apparat wurde von Almeida et al. (2010) für die Extraktion von Öl aus Sojabohnen

eingesetzt. Das Pflanzenmaterial wird auf ein durchlässiges Band aufgegeben. Das Lösungsmittel wird aufgesprüht, sickert durch die Schüttung und extrahiert Inhaltsstoffe und wird unterhalb des Bandes gesammelt. Das Lösungsmittel kann mehrstufig im Gegenstrom geführt werden. Am Ende des Bandes trifft das nahezu ausgelagte Pflanzenmaterial auf unbeladenes Lösungsmittel. Dadurch kann eine hohe Ausbeute erzielt werden. In Sattler (1995) finden sich mit einem rotierenden Extraktor und dem Hildebrandt-Extraktor weitere kontinuierlich arbeitende Extraktoren. Im Hildebrandt-Extraktor wird der Feststoff durch eine Förderschnecke im Gegenstrom zum mit der Schwerkraft fließenden Lösungsmittel transportiert.

### 2.3 Einfluss von Vorbehandlungsmethoden

Unter Vorbehandlungs- und Aufschlussmethoden versteht man Prozessschritte, die der eigentlichen Extraktion vorangehen und die zu einer Verbesserung des Extraktionsprozesses führen sollen. Die in der Industrieumfrage von Delinski (2014) benannten relevanten Vorbehandlungsmethoden sind die Zerkleinerung und die Trocknung. Zudem wurde von ihm die Bestrahlung mit Mikrowellen und prozessbegleitend mit Ultraschallwellen untersucht.

Viele Pflanzen werden vor ihrer Verwendung getrocknet. Diese Trocknung dient aber nicht unbedingt einer Verbesserung der Extraktion sondern vielmehr der Lagerfähigkeit. Durch eine Trocknung wird der Feuchtegehalt des pflanzlichen Rohmaterials reduziert. Dadurch wird ein Abbau durch Mikroorganismen wie Pilzen und Bakterien verlangsamt. Eine gute Lagerfähigkeit ist wichtig, um auch außerhalb der Erntezeiten eine kontinuierliche Produktion gewährleisten zu können. Der Aufwand der Trocknung steigt mit abnehmendem Restfeuchtegehalt. Eine Trocknung bis zu sehr niedrigen Restfeuchten ist daher unökonomisch. Mögliche Vorteile der Trocknung in der Extraktion lassen sich ebenfalls zum Teil durch den verringerten Wassergehalt erklären. Damit ein Stofftransport in das Lösungsmittel stattfinden kann, muss das Lösungsmittel mit dem Pflanzenmaterial in Kontakt kommen. Das dort vorhandene Wasser muss also verdrängt oder ausgetauscht werden. Nach einer Trocknung können nicht-wässrige Lösungsmittel leichter eindringen. Gleichzeitig wird der Zellverbund durch die Trocknung angegriffen. Durch diesen Aufschluss können die Stofftransportwiderstände reduziert werden.

Eine Trocknung bei zu hohen Temperaturen oder für zu lange Zeit kann zu einem Abbau der Inhaltsstoffe führen. In Markakis (1982) ist eine Übersicht über den Abbau von Anthocyanen unter dem Einfluss verschiedener Umweltbedingungen zu finden. Anthocyane sind rot-blaue Farbstoffe, die aus verschiedenen Beeren und Blüten extrahiert werden können. Zur Untersuchung der Stabilität der Anthocyane wurden Erdbeer-Konserven bei verschiedenen Temperaturen gelagert. Bei einer Temperatur von 0°C beträgt die Halbwertszeit der Anthocyane 11 Monate, bei 38°C nur noch 10 Tage und bei 100°C nur eine Stunde. Für eine verbesserte Lagerfähigkeit wäre in solchen Fällen das gekühlte Lagern der Trocknung vorzuziehen.

Durch eine Zerkleinerung wird die Oberfläche, also die Fläche für den Stoffaustausch zwischen Feststoff und Lösungsmittel, vergrößert. Bei Partikeln mit kleinem Durchmesser verringert sich außerdem die Extraktionsdauer, da die Diffusionswege deutlich kürzer werden. Wenn die Diffusionswege bei ungemahlene Feststoffen lang sind, so kommen die inneren Bereiche des Feststoffes nicht mit dem Lösungsmittel in Kontakt. Diese Bereiche nehmen also nicht am Extraktionsprozess teil, was die erreichbare Ausbeute deutlich reduziert.

Beispielhaft sei hier wieder Kaffee genannt. Für das Kochen von Kaffee werden keine ganzen Kaffeebohnen sondern gemahlene Kaffeepulver verwendet. Dadurch wird die Extraktionsdauer auf wenige Minuten herabgesetzt. Dies ist auch wichtig für den Geschmack des Kaffees. Die verschiedenen Inhaltsstoffe des Kaffees weisen jeweils ihre eigene Stoffübergangskinetik auf. Die Aromen gehen, verglichen mit den Bitterstoffen, in kürzerer Zeit in das Lösungsmittel über. Würden ganze Kaffeebohnen verwendet, so würde die Extraktionsdauer stark ansteigen und zu viele unerwünschte Komponenten wie Bitterstoffe aus den Bohnen extrahiert.

Um den Effekt der Vermahlung auf Kinetik und Ausbeute genauer quantifizieren zu können, haben Delinski et al. (2011) schwarzen Pfeffer mit verschiedenen Mühlen vermahlen und anschließend extrahiert. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf mit dem Vergleich von Schlagmühle und Kegelmühle ist in Abb. 2-2 dargestellt. In beiden Fällen wurde dieselbe Charge Pfeffer und das gleiche Lösungsmittel verwendet. Mit einer Siebmaschine wurde eine Größenfraktion von 100-200 µm ausgesiebt. Die Konzentration im Lösungsmittel wurde über dem Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis nor-

miert. Dadurch können die geringen Abweichungen bei der Einwaage von Feststoff und Lösungsmittel ausgeglichen werden.

Es zeigte sich, dass bei Verwendung der Kegelmühle im Vergleich zur Schlagmühle eine mehr als doppelt so hohe Gleichgewichtskonzentration erreicht wird. Anhand von Mikroskopaufnahmen des Zellgewebes, die von Delinski (2014) durchgeführt wurden, kann auf unterschiedliche Belastung der Zellen durch die beiden Mühlen geschlossen werden. In der Schlagmühle treten Schlag und Prallbelastungen auf. Dadurch wurden die Pfefferkörner zerkleinert. Der Zellverbund und die Zellen selbst blieben jedoch intakt. In der Kegelmühle treten Scher- und Druckbelastungen auf. Durch diese Kräfte wurde zusätzlich zur Verkleinerung auch ein Teil der Zellen zerstört. Der bessere Aufschluss des Pflanzenmaterials führt dazu, dass eine größere Anzahl von Zellen mit dem Lösungsmittel in Kontakt kommt, welche zuvor von mehreren Schichten Zellen umschlossen waren. Dadurch kann die Ausbeute bei konstanter Feststoffmenge erhöht werden. Die Gleichgewichtskonzentration im Lösungsmittel steigt.

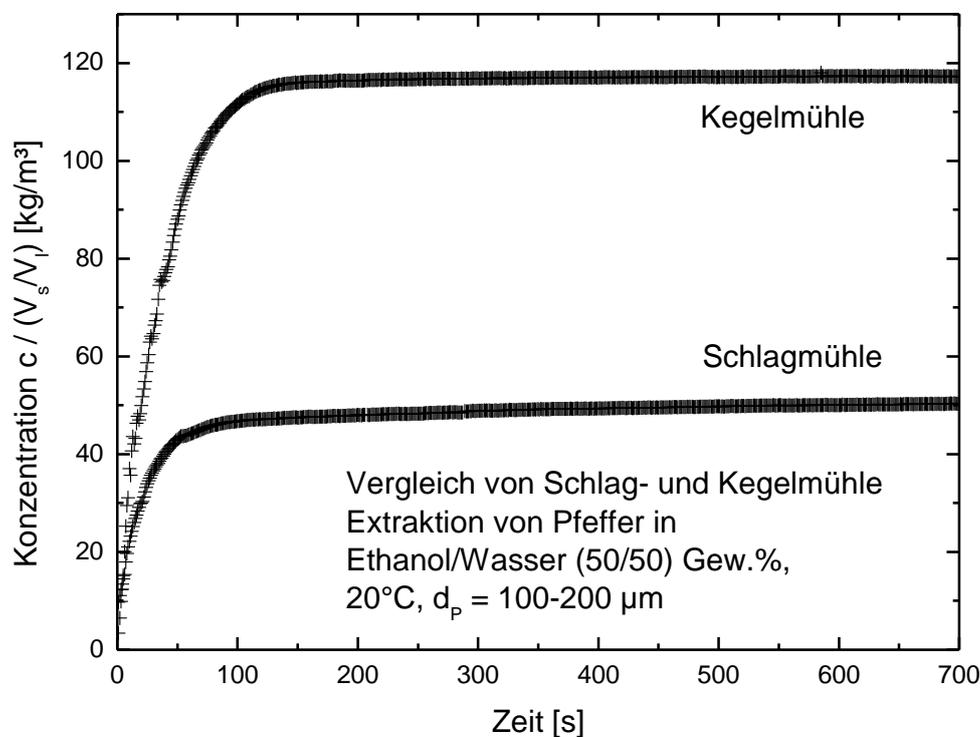


Abb. 2-2: Verlauf der Konzentration im Lösungsmittel über der Zeit; mit unterschiedlichen Mühlen gemahlene Pfefferkörner (Delinski et al., 2011)

Der Effekt einer Vorbehandlungsmethode ist dabei stark vom verwendeten Pflanzenmaterial abhängig. Während die Kegelmühle im Vergleich zur Schlagmühle bei Pfeffer zu einer deutlich verbesserten Gleichgewichtskonzentration führt, zeigt sich bei Melisse ein anderes Verhalten (vgl. Abb. 2-3). Die Verwendung von Kegel- oder Schlagmühle führt über dem gesamten Zeitverlauf des Experiments zu geringen Unterschieden in der erreichten Konzentration. Diese sind auch durch Messfehler erklärbar. Es ist also keine für dieses Ausgangsmaterial signifikant bessere Mahlmethode erkennbar.

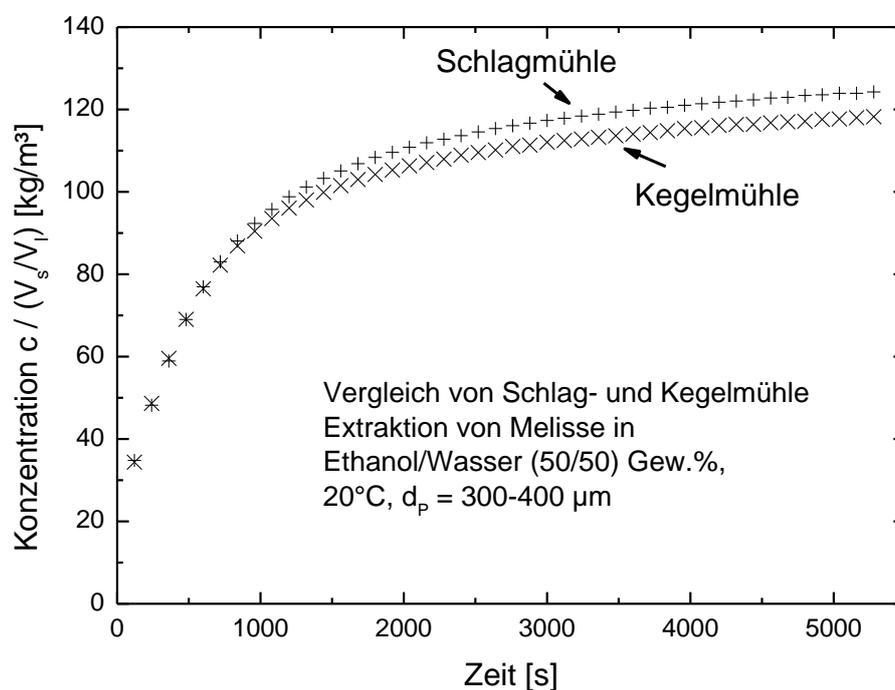


Abb. 2-3: Verlauf der Konzentration im Lösungsmittel über der Zeit; mit unterschiedlichen Mühlen gemahlene Melissenblätter (Bec, 2010)

Eine weitere Vorbehandlungsmethode ist die Bestrahlung mit Mikrowellen. Mikrowellen regen Moleküle mit Dipolmoment an und erzeugen dabei Wärme. Eine starke und lange Bestrahlung würde das Pflanzenmaterial stark erwärmen. Dadurch können leichter flüchtige Komponenten verdampfen. Außerdem zersetzen sich viele organische Stoffe bei höheren Temperaturen. In Abb. 2-4 ist ein Versuch mit und ohne Mikrowellenbehandlung dargestellt. Die getrockneten Melissenblätter wurden mit der Schlagmühle zerkleinert und die Fraktion  $300-400 \mu\text{m}$  ausgesiebt. Anschließend wurde die Hälfte der Melisse für 2 Minuten bei 90 W bestrahlt. Die andere Hälfte wurde nicht zusätzlich behandelt.

Dabei liegt die Konzentration im Lösungsmittel bei der mit Mikrowellen behandelten zunächst über der Referenzprobe, steigt im zeitlichen jedoch nicht mehr so stark an. Die Referenzprobe erreicht einen höheren Gleichgewichtswert. Bei kurzen Extraktionszeiten ist die Mikrowellenbehandlung vorteilhaft, da die verbesserte Stofftransportkinetik schneller zu einer hohen Ausbeute führt. Eine verbesserte Kinetik steht hier also einem niedrigeren, erreichbaren Gleichgewicht gegenüber.

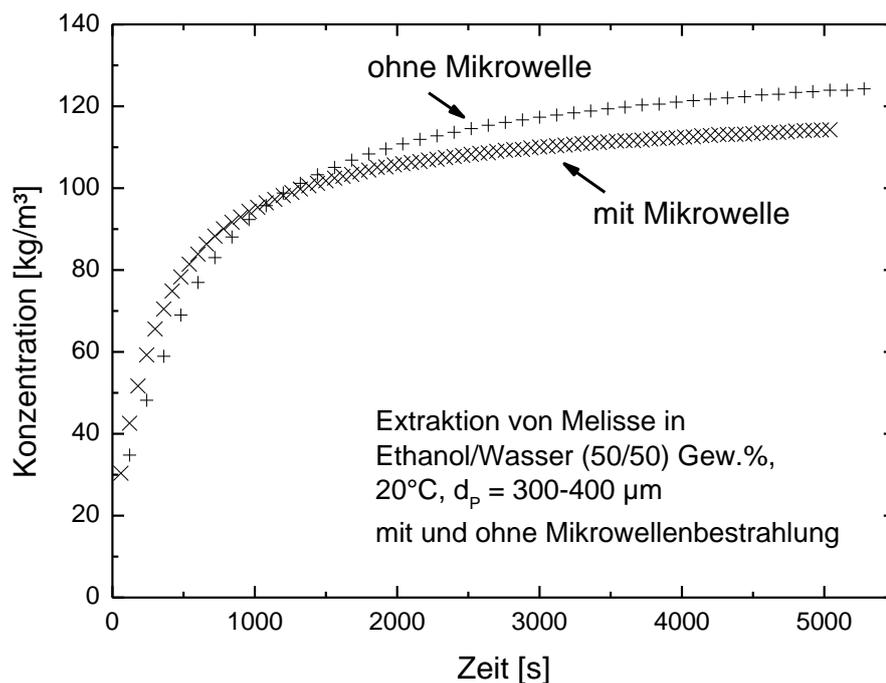


Abb. 2-4: Extraktionskurve von Melisse mit und ohne Mikrowellenvorbehandlung (Bec, 2010)

Die gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe können mit Extraktionsmodellen beschrieben werden. Diese werden in Kapitel 4 näher erläutert. Die Extraktionsmodelle berücksichtigen unter anderem den Diffusionskoeffizient der Übergangskomponente und die Ausgangskonzentration im Feststoff. Die Parameter werden an den Konzentrations-Zeit-Verlauf angepasst. Der effektive Diffusionskoeffizient ist dabei ein Maß für die Stofftransportkinetik und die Ausgangskonzentration ein Maß für die erreichbare Ausbeute.

Wie die Beispiele in Abb. 2-2, Abb. 2-3 und Abb. 2-4 zeigen, sind die Effekte der Vorbehandlungsmethoden unterschiedlich stark ausgeprägt und nicht ohne weiteres von einer Pflanze auf eine andere übertragbar. Daher wurden von Delinski (2014) drei unterschiedliche Pflanzen untersucht, um die Vorbehandlungsmethoden besser

einschätzen zu können. Die untersuchten Pflanzenmaterialien sind Pfefferkörner, Melissenblätter und Baldrianwurzeln. Veränderungen der Kinetik und des Gleichgewichts wurden über die, an die Extraktionsverläufe angepassten Parameter, Diffusionskoeffizient und Ausgangskonzentration ausgewertet.

Die Ergebnisse sind in Tab. 2-1 dargestellt. Ein (-) bedeutet eine Verschlechterung der Kinetik oder des Gleichgewichtes. Ein (+) bedeutet eine Verbesserung, (++) eine starke Verbesserung von mehr als 100%. Sofern keine oder nur eine minimale Veränderung gegenüber dem Referenzversuch (Zerkleinerung mit Schlagmühle, Siebung auf 300-400 µm) auftrat, ist die Zelle mit (o) markiert.

		Mikrowelle	Kegelmühle	Trocknung	Ultraschall, 33W	100-200 µm	0-1000 µm	Trockeneismahlung	600-1000 µm	Schlagmühle, 300-400 µm	Erwärmung 50°C	Schneidmühle
Pfeffer	Ggw.	++	++	++	++	++	++	+	o	Referenz	+	o
	Kinetik	++	o	+	-	++	+	+	++		-	-
Zitronenmelisse	Ggw.	-	o	-	o	+	o	-	-	Referenz	-	-
	Kinetik	++	+	+	++	-	++	o	+		+	-
Baldrian	Ggw.	o	o	+	o	+	-	o	o	Referenz	o	-
	Kinetik	+	++	+	++	-	-	o	-		o	-

Tab. 2-1: Vergleich verschiedener Vorbehandlungsmethoden, (Bol und Pfennig, 2012; Delinski, 2014)

Die Tabelle der Vorbehandlungsmethoden zeigt, dass die Zerkleinerung von Pflanzenmaterial generell zu einer Verbesserung der Extraktion führt. Dabei führte die Kegelmühle zu besseren Ergebnissen als die Schlag- oder Schneidmühle. Die Behandlung mit Mikrowellen oder Ultraschall führt ebenfalls zu einer Verbesserung. Eine Trocknung bei über 100°C ist ebenfalls effektiv. Eine reine Erwärmung bei 50°C hingegen nicht. Eine Mahlung unter Zugabe von kühlendem Trockeneis führt zu anderen Ergebnissen als eine reine Vermahlung in der Schlagmühle. Die Reihung der

Vorbehandlungsmethoden nach ihrer Effektivität hilft dabei, geeignete Methoden für einen neuen Prozess auszuwählen.

## 2.4 Ansätze zur Prozessoptimierung

Wie eingangs erwähnt werden Phytoextraktionsprozesse bedingt durch die Komplexität des Pflanzenmaterials vielfach empirisch ausgelegt. Ziel sollte daher eine systematische Untersuchung der Vorgänge in der Phytoextraktion sein, um Ansatzpunkte für eine Optimierung finden zu können. Ein wesentlicher Punkt ist hier der Stofftransport vom Feststoff in das Lösungsmittel. Verschiedene Modelle zur Beschreibung des Stofftransportes in der Phytoextraktion können unter anderem bei Sovova (1994), Sovova (2005), Goto et al. (1996) und Kraume (2012) gefunden werden. Dabei wird der Gesamt-Stofftransport in verschiedene Schritte gegliedert, wie den Stofftransport im Feststoff und den Übergang vom Feststoff in das Lösungsmittel durch eine Filmschicht. Die mathematischen Grundlagen des Stofftransports wurden von Crank (1975) beschrieben.

Die Kinetik ist bei Sovova (1994) in drei Bereiche gegliedert, einen gleichgewichtskontrollierten Bereich, einen diffusionskontrollierten Bereich und einen dazwischenliegenden Bereich. Eine solche Untergliederung ist aufgrund der vielen überlappenden Effekte nötig, um den Gesamtprozess beschreiben zu können. Abweichungen zwischen theoretischen und gemessenen Werten können mit dem Modell von Sovova (2005) erklärt werden. Die Feststoffpartikel weisen intakte und beschädigte Zellen auf. In den beschädigten, also aufgeschlossenen Zellen kann ein schnellerer Stofftransport stattfinden.

In den Extraktionsversuchen ist oftmals nur die Bulk-Konzentration im Lösungsmittel direkt zugänglich. Die Modellparameter der Extraktionsmodelle werden an diesen Verlauf angepasst. Damit kann allerdings nur der Gesamtstofftransport unter Vernachlässigung einzelner physikalischer Prozesse modelliert werden. Dreisewerd et al. (2015) verfolgen daher den Ansatz die Wechselwirkungen zwischen dem Pflanzenmaterial und dem Lösungsmittel zu bestimmen, um die Extraktionsmodelle genauer an die physikalischen Prozesse anpassen zu können. Durch Adsorptionsversuche an pflanzlichen Materialien untersuchen sie die sich einstellenden Gleichge-

wichte zwischen Pflanzenpartikeln und Lösungsmittel. Danach werden konzentrationsabhängigen Effekte und die Adsorptionskinetiken bestimmt.

Eine Herausforderung bei der Auslegung eines Phytoextraktionsprozesses sind die hohe Anzahl verschiedener Inhaltsstoffe in den Pflanzen und deren schwankender Gehalt. Die Arbeitsgruppe um Delinski (2014), Delinski et al. (2011) Delinski und Pfennig (2007), Bol und Pfennig (2012), sowie die Arbeitsgruppe um Koudos et al. (2014) und Both et al. (2014) schlagen daher eine modellbasierte Auslegung von Phytoextraktionsprozessen vor. Dies bedeutet eine systematische Untersuchung der pflanzlichen Rohstoffe basierend auf Experimenten und Literaturdaten und eine anschließende Modellierung des Extraktionsprozesses. Durch Anpassung der Modellparameter können verschiedene Alternativen getestet und optimale Prozessvarianten gefunden werden. Sowohl bei Bol und Pfennig (2012) als auch bei Josch und Strube (2012) ist das Ziel die Identifikation eines Prozessoptimums.

Koudos et al. (2014), sowie Both et al. (2014) konzentrieren sich auf die unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften der Inhaltsstoffe, um daraus sinnvolle Prozesse ableiten zu können. Dazu zählen der Verteilungskoeffizient, der mit Schüttelversuchen ermittelt werden kann, und die Löslichkeit der Zielkomponenten, die durch Kristallisationsversuche bestimmt wird. Auch das Molekulargewicht, die Siedetemperatur, der Schmelzpunkt, die Verdampfungsenthalpie und die Hydrophobizität spielen eine Rolle, um mögliche Prozessalternativen bewerten zu können.

Derzeit kann ein Extraktionsprozess auch bei Kenntnis von Stoffeigenschaften und Stofftransportmodellen noch nicht vorausberechnet werden. Die Durchführung von Laborexperimenten ist also zwingend notwendig. Delinski et al. (2009) verfolgen daher den Ansatz den experimentellen Aufwand so weit zu reduzieren, dass innerhalb eines sinnvollen Zeitrahmens ein geeigneter Prozess gefunden werden kann. Dazu wurden verschiedene Apparate, Vorbehandlungsmethoden und Lösungsmittel untersucht, um diese auf eine sinnvolle Auswahl zu begrenzen. In den Experimenten soll der Stofftransport vermessen werden. Die daraus ermittelbaren Stofftransportkinetiken können dann bei der Auslegung des Prozesses genutzt werden.

Die experimentellen Bedingungen sollen mit einer Methode zur optimalen Versuchsplanung, der Modellbasierten Experimentellen Analyse, festgelegt werden. Dabei

werden die experimentellen Bedingungen so angepasst, dass die Informationen maximiert werden, die aus einem Experiment gewonnen werden können. Diese Methode kann sowohl zur Bestimmung von Modellparametern (Babic und Pfennig, 2006, Kalem et al., 2008, Dechambre et al. 2014) wie auch zur Modelldiskriminierung (Buzzi-Ferraris und Forzatti, 1983) eingesetzt werden. Der Ansatz von Delinski (2014) bildet die Grundlage dieser Arbeit.

### 3 Experimenteller Aufbau

#### 3.1 Standardisierte Laborapparatur

Um die Phytoextraktionsexperimente vergleichbar und reproduzierbar durchführen zu können, wurde von Delinski und Pfennig (2007) eine standardisierte Laborapparatur entwickelt. Ein Fließbild ihrer Apparatur ist in Abb. 3-1 dargestellt. Die Laborapparatur enthält zwei verschiedene Typen von Extraktoren: einen Immersionsextraktor und einen Perkolationsextraktor. Der Immersionsextraktor kann kontinuierlich und diskontinuierlich betrieben werden. Die Mechanismen der meisten in der Industrie auftretenden Extraktoren können durch Versuche in diesen beiden Laborextraktoren nachvollzogen werden (siehe Kap 2.2).

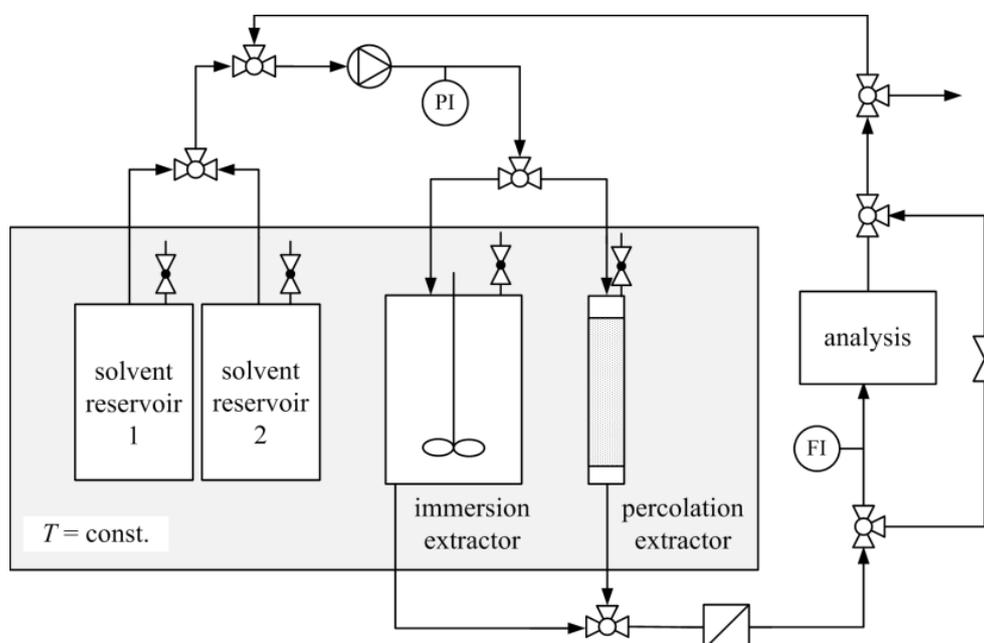


Abb. 3-1: Fließbild der standardisierten Laborapparatur von Delinski et al. (2011)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine vergleichbare Apparatur aufgebaut. Wie in Abb. 3-2 zu sehen ist, befinden sich die beiden Extraktoren und der Lösungsmitteltank in einem temperierbaren Wasserbad. Die Temperatur im Wasserbad wird durch ein Thermostat (Fa. Lauda, Typ M3) geregelt. Das Thermostat wird über einen Wasseranschluss gegengekühlt. Zur Förderung des Lösungsmittels aus dem Lösungsmitteltank in den Perkulations- und Immersionsextraktor wird eine HPLC-Pumpe (Fa. Kontro Analytic, Typ LC Pump 410) eingesetzt. Die Gefäße sind über Teflonschläuche miteinander verbunden. Als Rührwerk wird im Immersionsextraktor ein MR 2002 Magnetrührgerät der Fa. Heidolph eingesetzt.

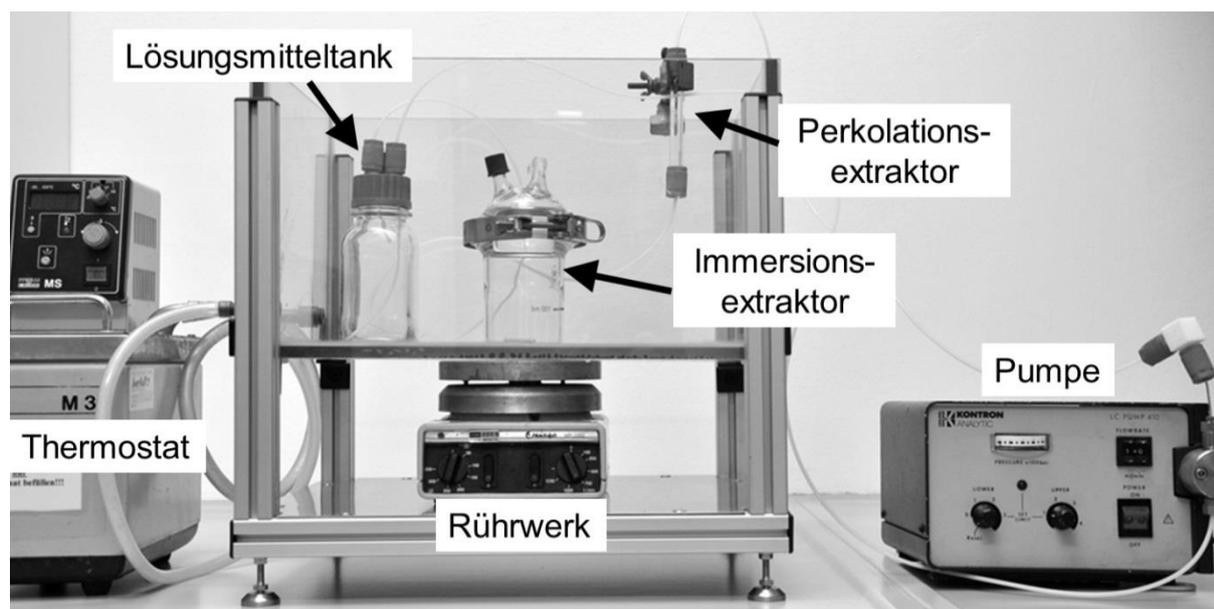


Abb. 3-2: Standardisierte Laborapparatur für die Phytoextraktion

Der Perkolationsextraktor ist ein Festbettextraktor und wird mit Lösungsmittel aus dem Tank betrieben. Der Extraktor besteht aus einem 110 mm langen Glasrohr (Fa. DeDietrich, Typ M-PSGL14/110) mit beidseitigen GL14-Gewinden. Über GL-Laborverschraubungen kann der Extraktor mit der Pumpe und dem Lösungsmittel-tank verbunden werden. Falls das Pflanzenmaterial kleiner als der Durchmesser des Schlauches ist, besteht die Gefahr, dass Teile der Schüttung ausgetragen werden. In solchen Fällen wurde das Pflanzenmaterial auf einem Glasfaserfilter aufgeschüttet.

Der Immersionsextraktor ist eine Anfertigung der Fa. NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH. Der Glasbehälter mit der Nennweite DN 60 und flachem Boden hat ein Fassungsvermögen von 300 ml. Der Behälter wird über einen Schnellverschluss mit dem einem Planflanschdeckel verbunden. Der Deckel hat drei GL14-Anschlüsse. Um ein Austragen der Feststoffpartikel bei kontinuierlichem Betrieb zu vermeiden, wurde ein Tauchfilter am Auslassschlauch befestigt. Am Filterhalter wurden austauschbare Glasfaser-Mikrofilter (Fa. Whatman, Typ GF/D, 25mm) befestigt. Die Glasfaser-Filter wurden in einem Spritzenvorsatzfilter auch für die Probenahme verwendet. Als zweiter Immersionsextraktor wurden Weithals-Laborflaschen mit einem Nennvolumen von 250 ml verwendet.

## 3.2 Vorbehandlungs- und Analysemethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Teil der in Kapitel 2.3 erwähnten Vorbehandlungs- und Aufschlussmethoden im Labormaßstab untersucht. Dies waren insbesondere:

- Zerkleinerung
- Siebung
- Trocknung
- Mikrowellenbehandlung.

Die Zerkleinerung des Pflanzenmaterials wurde mit einer Analysenmühle A11 basic der Fa. IKA-Werke GmbH & Co. KG durchgeführt. Die Mühle ist in Abb. 3-3 abgebildet. Durch Änderung des Einsatzes (Schläger oder Schneidmesser) kann diese Labormühle wahlweise als Schlag- oder Schneidmühle betrieben werden. Sofern nicht anderweitig angegeben, wurde als Standardvorbehandlung die Vermahlung der trockenen Pflanzenmaterials mit dem Schlageinsatz durchgeführt. Das Pflanzenmaterial wurde dem Einsatz jeweils für 5 Hübe je 2 Sekunden ausgesetzt.



Abb. 3-3: Analysenmühle A11 basic

Zur Fraktionierung des Mahlgutes wurde eine Analysensiebmaschine verwendet. Dabei handelt es sich um eine AS 200 basic der Fa. Retsch GmbH (siehe Abb. 3-4). Es standen Siebböden der Maschenweiten 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800 und 1000  $\mu\text{m}$  zur Verfügung. Damit ist nicht nur eine Fraktionierung, sondern auch eine Untersuchung der Partikelgrößenverteilung des Mahlgutes möglich, wenn die Rückstände auf allen Siebböden ausgewogen werden.



Abb. 3-4: Analysensiebmaschine AS 200 basic

Sofern nicht anders angegeben, wurde in den Extraktionsversuchen die Partikelgrößenfraktion 300-400  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Siebmaschine AS 200 basic wurde jeweils auf 10 min Siebdauer und einen Amplitudenwert 40 eingestellt, um den Siebvorgang vergleichbar zu gestalten.

Die Pflanzenmaterialien wurden getrocknet bezogen. Die zusätzliche Trocknung zur Vorbehandlung wurde in einem Labortrockenschrank Modell 500 der Fa. Memmert durchgeführt. Die Trocknung fand bei einer Temperatur von 105°C und Umgebungsdruck statt.

Die Mikrowellenbestrahlung wurde mit einer Haushaltsmikrowelle durchgeführt. Die Bestrahlung dauerte zwischen 50 und 120 s bei einer Leistungsabgabe von 90 bis 700 W.

Zur Bestimmung der Konzentration der Übergangskomponenten in den Lösungsmitteln wurde die UV/Vis-Photospektrometrie angewandt. Dazu wurden das UV-160A (siehe Abb. 3-5) und das UV-1800 (siehe Abb. 3-6) der Fa. Shimadzu mit Suprasil Quarzglasküvetten der Fa. Hellma verwendet. Beide UV/Vis-Photospektrometer wurden auf eine Temperatur von 20 C temperiert, sodass die Temperatur bei der Analyse der Extraktionstemperatur entspricht.



Abb. 3-5: UV/Vis-Photospektrometer Shimadzu UV-160A



Abb. 3-6: Shimadzu UV-1800 Photospektrometer

### 3.3 Untersuchtes pflanzliches Material

In den Laborversuchen wurde wie bei Delinski (2014) Zitronenmelisse verwendet. Diese Pflanze ist kostengünstig, einfach zu beschaffen und getrocknet für eine längere Zeit lagerfähig. Daher ist die Zitronenmelisse gut als pflanzliches Stoffsystem geeignet. Zitronenmelisse (*melissa officinalis*) oft auch nur Melisse genannt ist eine krautige Pflanze, die bis zu 1 m hoch wächst. Der Name Zitronenmelisse stammt vom stamm von dem Zitronenduft der Pflanze. Die Pflanze stammt aus dem Mittelmeerraum wird aber mittlerweile weltweit in gemäßigten und warmen Klimazonen angebaut. Die Blätter der Zitronenmelisse werden als Gewürz und Arzneimittel verwendet. In der Küche wird Zitronenmelisse zum Aromatisieren oder getrocknet als Tee verwendet. Als Arzneimittel kommen Tees oder Extrakte zum Einsatz. Besondere Bekanntheit hat dabei der ethanolische Auszug Melissengeist erlangt. Die Versuche wurden mit getrockneten Melissenblättern (Abb. 3-7) durchgeführt.



Abb. 3-7: Getrocknete Melissenblätter

Melisse enthält 4-7% Hydroxycimtsäurederivate wie Rosmarinsäure, Chlorogensäure und Kaffeesäure. Von diesen ist besonders Rosmarinsäure pharmakologisch interessant. Rosmarinsäure ist ein Ester der Kaffeesäure, der antivirale, antibakterielle und antiinflammatorische Eigenschaften aufweist (Parnham, Kesselring, 1985). Aufgrund der Bedeutung der Rosmarinsäure wurde sie als Schlüsselkomponente festgelegt. Als Referenzchemikalie zur Bestimmung des Gehaltes im Extrakt wurde reine Rosmarinsäure (Fa. Carl Roth, A558.1) verwendet.

Zuchtsorten können bis zu 0,8% ätherische Öle enthalten. Dessen wichtigste Bestandteile sind Citral, Citronellal und  $\beta$ -Caryophyllen. Das Frische Zitronenmelisse hat zudem einen hohen Anteil von Ascorbinsäure. Für die Analyse wurden Citral und Ascorbinsäure der Fa. Fluka Analytical verwendet. Wie in Abb. 3-8 zu sehen, weisen die Inhaltsstoffe unterschiedliche Spektren im UV/Vis-Bereich auf. Im Vergleich zum Spektrum des gesamten Melissenextraktes zeigt sich, dass die Rosmarinsäure für den Peak bei 324 nm verantwortlich ist. Die anderen Peaks im Spektrum des Melissenextraktes können nicht auf eine einzelne Komponente zurückgeführt werden. Da der Peak bei 324 nm eindeutig der Rosmarinsäure zugeordnet werden kann, wird diese Wellenlänge als Referenz zur Bestimmung des Rosmarinsäuregehaltes benutzt.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Rosmarinsäure wurden Lösungen mit definierten Konzentrationen von Rosmarinsäure in Wasser erstellt und mit dem Photospektrometer vermessen. In Abb. 3-9 sind die gemessenen Extinktionen bei der Peak-

Wellenlänge 324 nm über der Rosmarinsäurekonzentration aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang nach dem Lambert-Beer-Gesetz

$$E = \varepsilon c d, \quad (3-1)$$

wobei  $E$  die Extinktion ist,  $\varepsilon$  der dekadische Extinktionskoeffizient,  $c$  die Konzentration der gelösten Komponente und  $d$  die Schichtdicke des durchstrahlten Körpers.

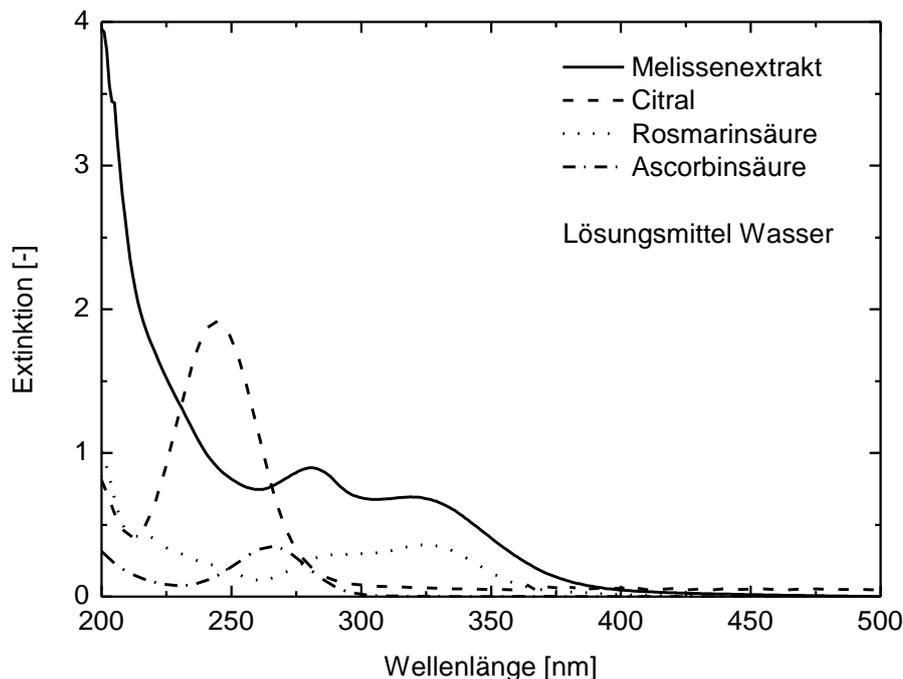


Abb. 3-8: UV-Vis-Spektren von Zitronenmelissenextrakt und verschiedenen Inhaltsstoffen

Bei Verwendung der gleichen Küvette ist die Schichtdicke konstant und die Faktoren  $\varepsilon$  und  $d$  können zusammengefasst werden. Durch lineare Regression kann ein Umrechnungsfaktor zwischen Extinktion und Konzentration gefunden werden. Dieser ist von der verwendeten Küvette und dem verwendeten UV/Vis-Photospektrometer abhängig. Für die Konzentration der Rosmarinsäure gilt hier:

$$c_{RS} = 49.001 E_{RS,324}. \quad (3-2)$$

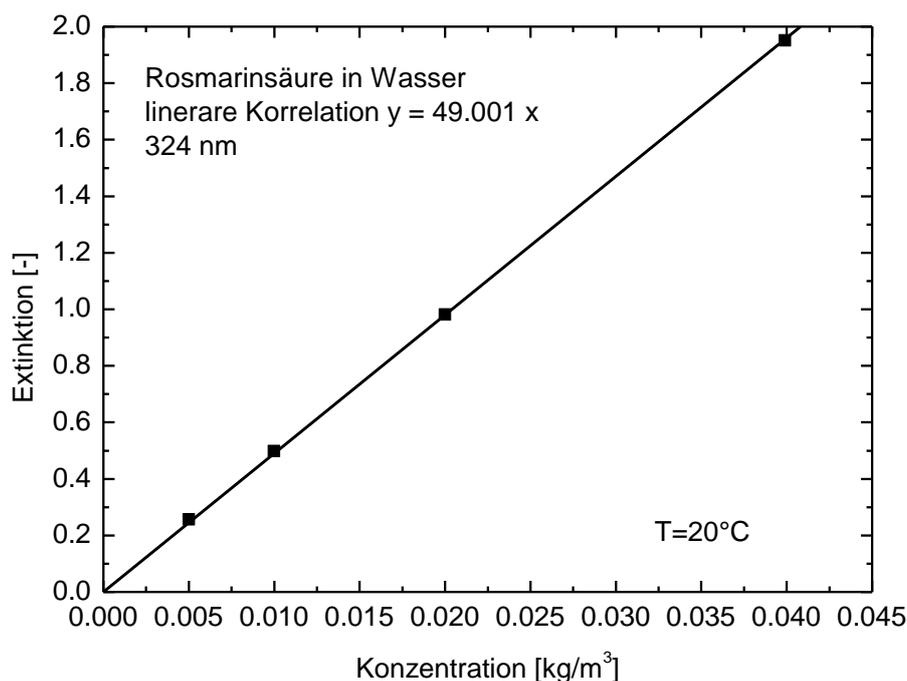


Abb. 3-9: Linearer Zusammenhang zwischen Rosmarinsäurekonzentration und Extinktion

### 3.4 Künstliches Stoffsystem

Die Bewertung der Messergebnisse von Stoffsystemen mit Pflanzenmaterial wird dadurch erschwert, dass der Gehalt an Inhaltsstoffen Schwankungen unterliegt. Dies ist zum einen durch Einflüsse während des Wachstums, wie zum Beispiel Bodenbeschaffenheit oder Klima, zum anderen durch den Zeitpunkt der Ernte. Durch biologische Prozesse wie enzymatische Umsetzung oder Alterungsprozesse während der Lagerung entstehen zusätzliche Schwankungen. Zudem sind nicht alle Inhaltsstoffe und deren Stoffeigenschaften bekannt. Insbesondere wenn die selektive Extraktion von Komponenten betrachtet wird, führt dies zu Problemen, da weder der genaue Gehalt der einzelnen Inhaltsstoffe, noch deren Verhältnis zueinander genau bekannt ist.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein künstliches Stoffsystem erzeugt. Dieses sollte aus einem Trägermaterial bestehen und mit zwei Übergangskomponenten angereichert werden, die man dann wieder selektiv extrahieren kann. Das Trägermaterial sollte gemahlene Pflanzenpartikeln in Form und Größe ähnlich sein. Zudem sollte es ungefährlich, chemisch und physikalisch stabil, kostengünstig und einfach zu beschaffen sein, sowie eine große Aufnahmefähigkeit, beziehungsweise eine große

spezifische Oberfläche haben. Aus diesen Gründen wurde Silicagel gewählt. Das Silicagel mit einer Partikelgröße von 0.2 bis 1.0 mm wurde von der Fa. Merck KGaA, Darmstadt bezogen und ungesiebt verwendet.

Als Komponenten für die Untersuchung des Stofftransportes sollten Farbstoffe gewählt werden, um den Extraktionsfortschritt und die primär extrahierte Komponente schon anhand der Färbung und Farbintensität des Lösungsmittels optisch abschätzen zu können. Die Farbstoffe sollen sich hinsichtlich ihrer Polarität und damit hinsichtlich ihrer Löslichkeit in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln unterscheiden. Weitere Anforderungen waren die Ungefährlichkeit der Chemikalien und ein geringer Preis.

Die gewählten Farbstoffe sind Methylblau und Sudan-IV-Rot. Der Farbstoff Sudan IV (CAS 85-83-6) weist eine intensive scharlachrote Färbung auf. Sudanrot ist gut in organischen Lösungsmitteln löslich, aber praktisch unlöslich in Wasser. Die Chemikalie wurde von der Fa. Alfa Aesar bezogen. Als zweiter Farbstoff wurde Methylblau (CAS 28983-56-4) eingesetzt. Methylblau hat in Lösung eine intensive blaue Farbe. Dieser Farbstoff ist in Wasser und Ethanol löslich. Es wurde Methylblau der Fa. AppliChem verwendet.

Im ersten Schritt zur Erzeugung des künstlichen Stoffsystems wurde das Silicagel für 24 Stunden bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Da Sudanrot nicht in Wasser löslich ist wurden die gesättigten Stammlösungen mit Ethanol erzeugt. Dabei wurden 0.4 g Sudanrot und 0.9 g Methalblau auf je 80 ml Ethanol eingewogen und für 24 Stunden gerührt, um die Farbstoffe vollständig zu lösen. Das Rühren erfolgte bei Umgebungstemperatur in einem geschlossenen Gefäß um ein Verdunsten des Ethanols zu vermeiden.

Anschließend wurden je 35 g des getrockneten Silicagels für 24 Stunden zu den Lösungen gegeben. Es erfolgte kein weiteres Rühren, um eine Zerkleinerung der Silica-Partikel zu vermeiden. Die mit den Farbstoffen angereicherten Silicapartikel wurden durch Filtration von den Lösungen getrennt und anschließend für 24 Stunden bei Umgebungstemperatur im Abzug getrocknet, sodass das Ethanol verdampfen konnte. Die getrockneten Silicagel-Partikel sind in Abb. 3-10 abgebildet. Mit diesen Partikeln können analog zum Pflanzenmaterial die Extraktionsversuche durchgeführt werden.

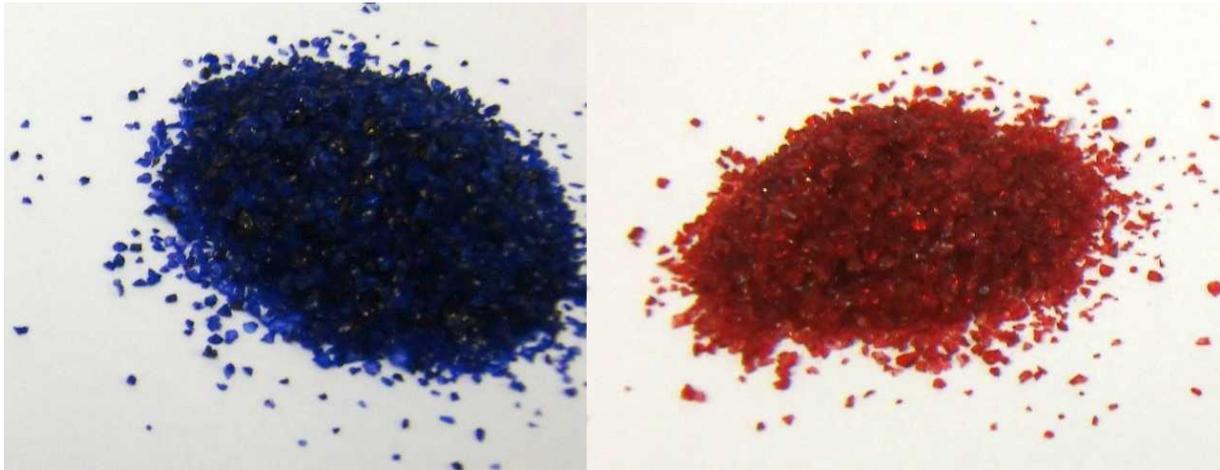


Abb. 3-10: Silicagel, angereichert mit Methylblau (links) und Sudan IV (rechts)

Die UV/Vis-Spektren der Farbstoffe Sudan-IV-Rot und Methylblau sind in Abb. 3-11 dargestellt. Da sich Spektren überlagern ist eine Konzentrationsbestimmung mittels UV/Vis-Photospektrometrie nur eingeschränkt möglich. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch lediglich die prinzipielle Möglichkeit der Verwendung eines künstlichen Stoffsystems für Selektivitätsversuche getestet werden soll, ist eine geringe Genauigkeit in der Konzentrationsbestimmung von nachrangiger Bedeutung.

Um die Konzentrationen mit Photospektrometrie zumindest abschätzen zu können schlägt Thongrungrroj (2013) folgende Abfolge vor. Zunächst werden Lösungen definierter Konzentration von Methylblau und Sudanrot erstellt und die Extinktion über der Konzentration aufgetragen, um eine Kalibrierkurve für die Einzelkomponenten zu erstellen. Diese Vorgehensweise ist analog zur Zitronenmelisse. Für Methylblau liegt der Peak bei 600 nm. Da bei dieser Konzentration Sudan-IV optisch kaum aktiv ist, kann die Methylblaukonzentration auch in gemischten Lösungen bestimmt werden. Die Kalibrierkurve von Sudanrot wird bei 440 nm erstellt, da dort die optische Aktivität von Methylblau am geringsten ist. Die linearen Zusammenhänge zwischen der Konzentration im Lösungsmittel und der Extinktion sind für Methylblau für die Wellenlängen 440 nm und 600 nm in Abb. 3-12 und für Sudanrot für 440 nm in Abb. 3-13 dargestellt.

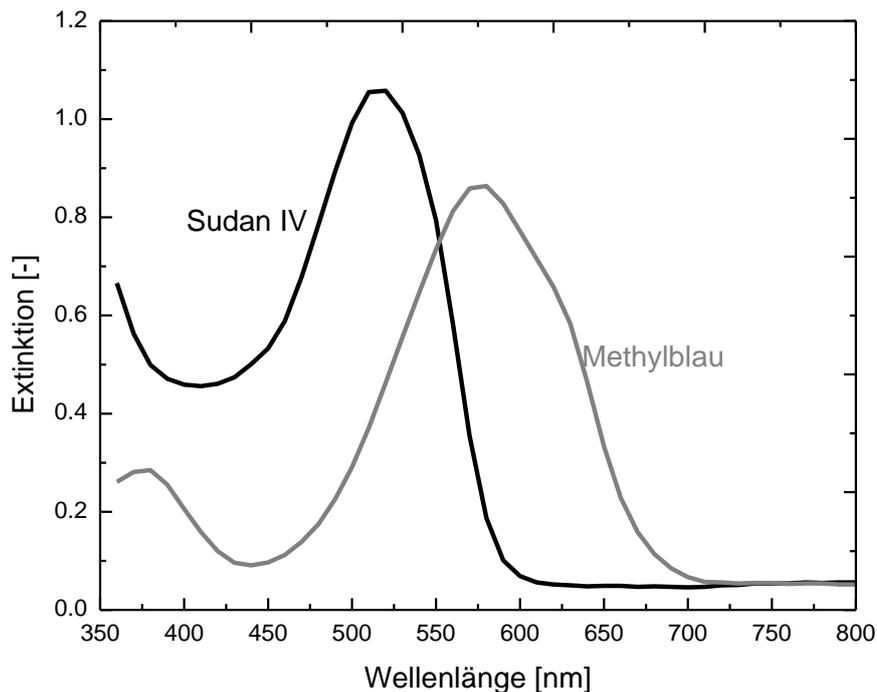


Abb. 3-11: UV/Vis-Spektren von Sudan IV und Methylblau. Messung gegen Luft

Damit kann wie folgt vorgegangen werden. Zunächst wird mithilfe des linearen Zusammenhangs die Konzentration von Methylblau bei 600 nm anhand der Extinktion bestimmt:

$$c_{MB,600} = (E_{MB,600} - 0.0329) / 14.467. \quad (3-3)$$

Aus der bereits bekannten Methylblaukonzentration in der Lösung kann die Extinktion von Methylblau bei 440 nm berechnet werden.

$$E_{MB,440} = 1.4288 c_{MB,600} + 0.0329. \quad (3-4)$$

Diese Extinktion wird von der Gesamtextinktion abgezogen,

$$E_{S,440} = E_{ges,440} - E_{MB,440}, \quad (3-5)$$

um damit die Konzentration von Sudanrot bei 440 nm zu berechnen:

$$c_{S,440} = E_{S,440} / 7.6099. \quad (3-6)$$

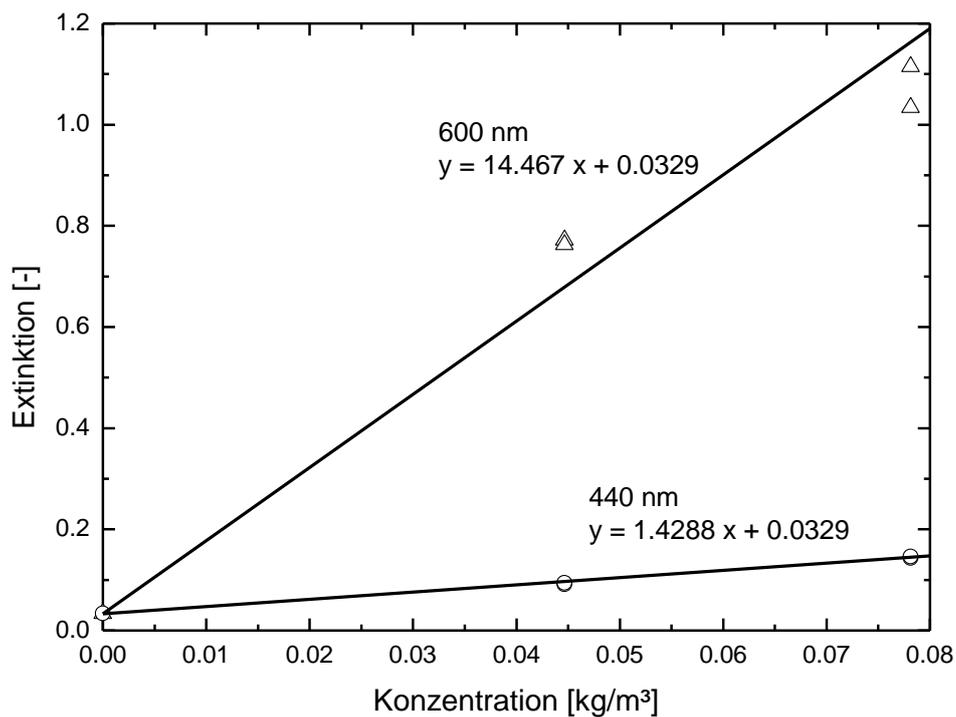


Abb. 3-12: Linearer Zusammenhang zwischen der Methylblaukonzentration und der Extinktion bei 600 und 440 nm

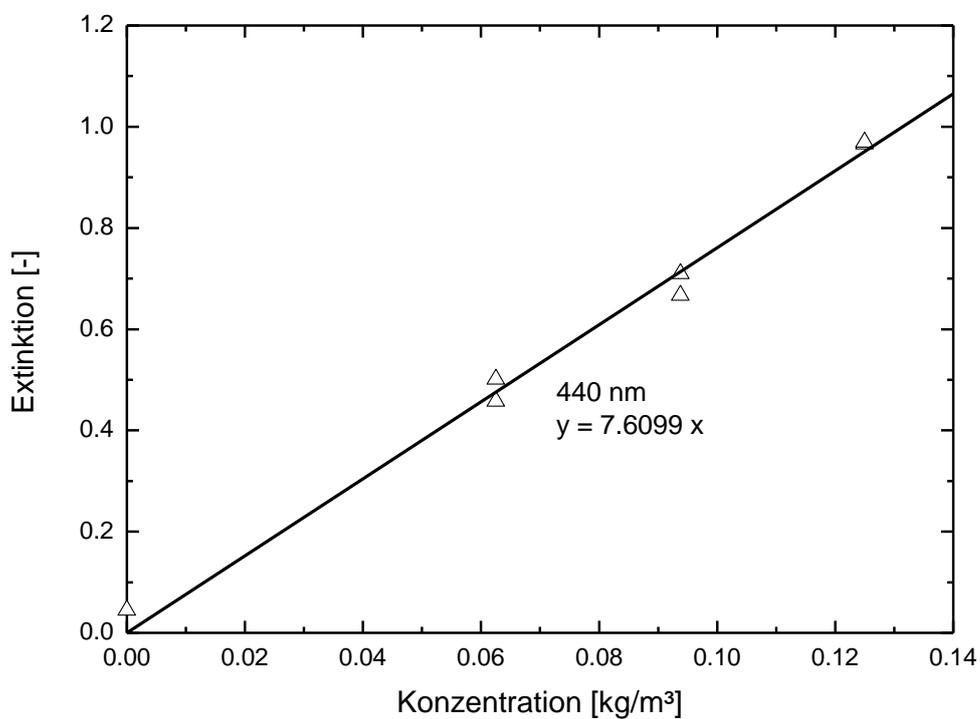


Abb. 3-13: Linearer Zusammenhang zwischen der Sudanrotkonzentration und der Extinktion bei 440 nm

## 4 Extraktionsmodelle

Um die in Laborversuchen generierten experimentellen Daten zur Auslegung eines Phytoextraktionsprozesses nutzen zu können ist es notwendig, den Stofftransport mittels Modellen zu beschreiben. Mithilfe eines existierenden Modells kann der Stofftransport für verschiedene experimentelle Bedingungen vorausberechnet und für eine Optimierung genutzt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Stofftransportmodelle wurden im Detail in Delinski (2014) vorgestellt. Sie gliedern sich in Mikromodelle (Kap. 4.2), die den Stofftransport in einem Pflanzenpartikel beschreiben und Makromodelle (Kap. 4.3) zur Beschreibung des Apparates.

### 4.1 Innerer und äußerer Stofftransport

Der Stofftransport vom Partikelinneren in das Lösungsmittel lässt sich in zwei Bereiche gliedern: den Stofftransport im Partikel und den Stoffübergang vom Partikel in das umgebende Lösungsmittel. Der langsamere dieser zwei Vorgänge ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Im Folgenden soll betrachtet werden, ob einer der beiden Schritte dominierend ist.

Der Stofftransport im Partikel ist vom Diffusionskoeffizienten im Partikel  $D_p$  und dem Diffusionsweg  $s$  abhängig. Der äußere Stoffübergang vom Partikel in das Lösungsmittel wird durch den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  beschrieben. Der Stofftransport und der äußere Stoffübergang können zu einem Stoffdurchgangskoeffizienten

$$k = \frac{1}{\frac{s}{D_p} + \frac{1}{\beta}} \quad (4-1)$$

zusammengefasst werden. Der Stoffübergangskoeffizient kann über die Sherwood-Zahl berechnet werden

$$\text{Sh} = \frac{\beta d_p}{D_L}, \quad (4-2)$$

die den Partikeldurchmesser  $d_p$  und den Diffusionskoeffizienten  $D_L$  im Lösungsmittel berücksichtigt. Perry's Chemical Engineering Handbook (Hottel et al., 2008), Tab. 5-22B gibt für die Sherwood-Zahl von festen Partikeln in bewegten kontinuierlichen Phasen folgende Korrelation an:

$$\text{Sh} = 2 + 0.47 \text{Re}^{0.62} \text{Sc}^{0.36} \left( \frac{d_{\text{Rührer}}}{d_{\text{RK}}} \right)^{0.17}. \quad (4-3)$$

Diese Korrelation gilt für Feststoffpartikel in gerührten kontinuierlichen Phasen bei geringen Dichteunterschieden zwischen Feststoff und Flüssigkeit. Die Geometrieverhältnisse von Rührkessel und Rührer werden durch deren Durchmesser  $d_{\text{RK}}$  und  $d_{\text{Rührer}}$  berücksichtigt. Die dimensionslose Schmidtzahl  $\text{Sc}$  setzt die kinematische Viskosität des Lösungsmittels mit dem Diffusionskoeffizienten im Lösungsmittel ins Verhältnis:

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_L}. \quad (4-4)$$

Die Reynoldszahl  $\text{Re}$  ist allgemein definiert als

$$\text{Re} = \frac{w d_P}{\nu}, \quad (4-5)$$

wobei  $w$  die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids mit der kinematischen Viskosität  $\nu$  ist und  $d_P$  die charakteristische Länge des umströmten Partikels. Da die Geschwindigkeit im Rührkessel nicht unmittelbar verfügbar kann wird eine modifizierte Variante der Reynoldszahl verwendet:

$$\text{Re} = \frac{E^{1/3} d_p^{4/3}}{\nu}. \quad (4-6)$$

Dabei ist  $E$  die Energiedissipationsrate:

$$E = \frac{P}{V_{\text{RK}} \rho_L}. \quad (4-7)$$

Diese wird aus der abgegebenen Leistung  $P$  des Rührwerkmotors, der Dichte  $\rho_L$  des Lösungsmittels und dem Rührkesselvolumen berechnet. In Tab. 4-1 sind Beispieldaten für einen Phytoextraktionsprozess im Labormaßstab angegeben. Mit diesen Daten wurde ein Stoffübergangskoeffizient von  $0.138 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  berechnet.

$d_p$	Durchmesser der Partikel	350 $\mu\text{m}$
$d_{\text{Rührer}}$	Durchmesser Rührfisch	0.02 m
$d_{\text{RK}}$	Durchmesser Behälter	0.1 m
$V_{\text{RK}}$	Volumen Extraktor	300 ml
$P$	Abgabe Leistung Magnetrührer 2 W (IKA RH basic)	2 W
$D_{\text{LM}}$	Diffusionskoeffizient in Wasser	$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
$\rho_{\text{LM}}$	Dichte Wasser	1000 $\text{kg}/\text{m}^3$
$\nu$	kinematische Viskosität Wasser	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Tab. 4-1: Beispieldaten zur Berechnung des Stoffdurchganges

Die in dieser Arbeit verwendeten Modelle (Kap. 4.2) fassen den Stofftransport im Partikel und außerdem den Stoffübergang zu einem einzelnen, effektiven Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  zusammen. Die in Versuchen mit Pfeffer, Melisse und Baldrian im Batch-Rührkessel ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten liegen zwischen  $10^{-12}$  und  $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Ob der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  oder der Diffusionskoeffizient  $D_L$  den Stofftransport dominieren hängt vom Diffusionsweg  $s$  ab (vgl. Gl. 4-1). Bei hinreichend kleinen Diffusionswegen ist der Stoffübergang der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  ist ebenfalls eine Funktion des Partikeldurchmessers (vgl. Gl. 4-2). Der Stoffübergangskoeffizient wird groß für sehr kleine Durchmesser und nimmt mit zunehmendem Partikeldurchmesser ab.

Um den Anteil des Stoffübergangs am Stoffdurchgang zu quantifizieren sind in Abb. 4-1 der inverse Stoffübergangskoeffizient  $1/\beta$  und das Verhältnis  $s/D_{\text{eff}}$  als Funktion des Partikeldurchmessers aufgetragen. In den Laborexperimenten wurde mit Partikelgrößen zwischen 0.1 und 2 mm gearbeitet. Der Diffusionsweg im Partikel kann in kugelsymmetrischen Partikeln maximal dem halben Partikeldurchmesser entsprechen. Daher wurde der Diffusionsweg

$$s = \frac{1}{2} d_p \quad (4-8)$$

gewählt. Ein nichtidealer Stofftransport kann auch einen längeren Diffusionsweg aufweisen und durch einen Labyrinthfaktor berücksichtigt werden. Ein solcher Faktor wurde hier vernachlässigt.

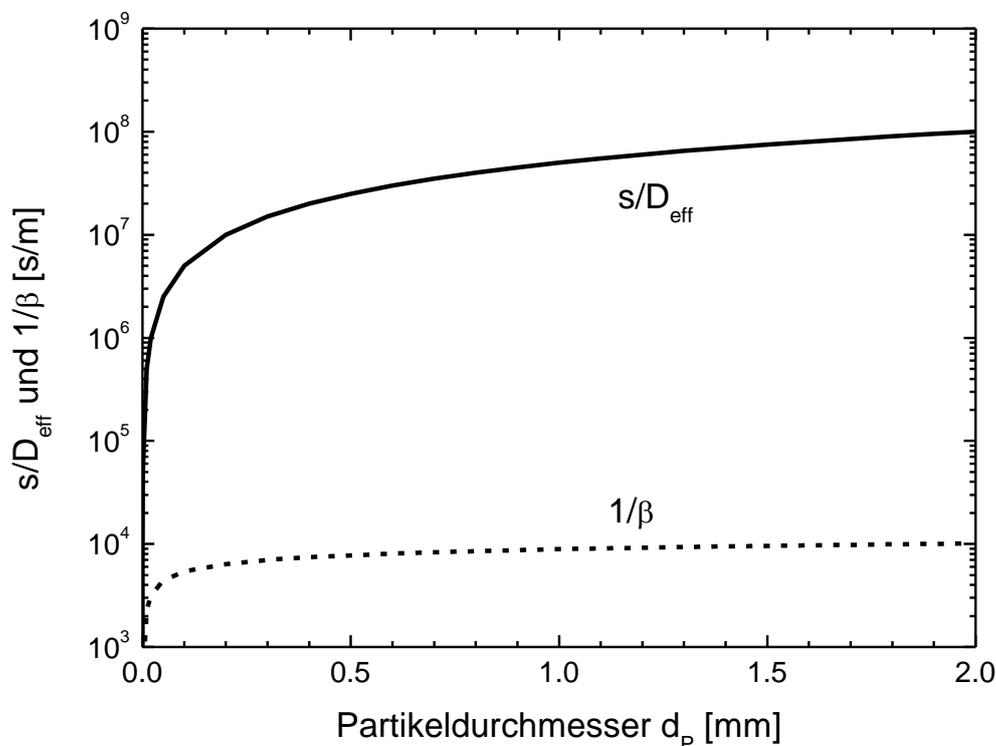


Abb. 4-1: Stoffübergang und Stofftransport in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser

Es ist deutlich zu erkennen, dass für die experimentell verwendeten Partikelgrößen der Widerstand durch den äußeren Stoffübergang im Vergleich zum inneren Transportwiderstand klein ist. Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  bildet also im Wesentlichen den Diffusionskoeffizient im Partikel  $D_p$  ab. Eine Erweiterung der Stofftransportmodelle um den äußeren Stoffübergang ist also nicht zwingend, da der Einfluss des äußeren Stoffübergangs vernachlässigbar ist. Nur wenn der Diffusionsweg  $s$  deutlich kleiner als der Partikeldurchmesser wäre, würde der Stoffübergang relevant werden. Dies wäre der Fall, wenn die Zielkomponente sich lediglich in den äußeren Zellen des Pflanzenpartikels befände.

## 4.2 Mikromodelle

Die implementierten Mikromodelle basierten auf der Fick'schen Diffusion. Eine mobile Übergangskomponente diffundiert im Feststoff in das umgebende Lösungsmittel. Im einfachsten Fall werden zwei Modellparameter zur Beschreibung des Extraktions-

prozesses benötigt, ein Kinetikparameter und einer zur Beschreibung der Gleichgewichtskonzentration beziehungsweise der maximal herauslösbaren Stoffmenge. Die Kinetik einer Übergangskomponente 1 wird in dieser Arbeit durch einen einzelnen, effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff,1}$  beschrieben.

Zur Beschreibung des Gleichgewichts kann die Ausgangskonzentration der Übergangskomponente 1 im Feststoff

$$c_{S,1}(t=0) = c_{S,1}^0 \quad (4-9)$$

herangezogen werden. Die Konzentration im Feststoff ist zeit- und ortsabhängig und kann dem 2. Fick'schen Gesetz für instationäre Diffusion mit folgender Differenzialgleichung:

$$\frac{\partial c_{S,1}(r,t)}{\partial t} = D_{eff,1} \left[ \frac{\partial^2 c_{S,1}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{S,1}(r,t)}{\partial r} \right]. \quad (4-10)$$

beschrieben werden. Diese wird in MEXA numerisch in Zeitschritten  $\Delta t$  gelöst. Der Partikelradius  $R$  wird in zur numerischen Berechnung in  $N_S$  Schalen mit dem äquidistante Radiusschritt  $\Delta r$  eingeteilt. Für  $\Delta r$  gilt somit

$$\Delta r = \frac{R}{N_S}. \quad (4-11)$$

Unter der Annahme der Kugelsymmetrie gilt, dass der Konzentrationsgradient in der Mitte des Partikels, also bei  $r = 0$  null sein muss:

$$\frac{\partial c_{S,1}(r=0,t)}{\partial t} = 0. \quad (4-12)$$

Die Konzentration an der Partikeloberfläche entspricht der Konzentration des umgebenden Lösungsmittels:

$$c_{S,1}(r > R, t) = c_{L,1}(t). \quad (4-13)$$

Die Konzentration der Übergangskomponente im Feststoff nimmt im zeitlichen Verlauf ab und nähert sich einem konstanten Wert an.

Das Modell der zweiseitigen Diffusion basiert auf dem Modell der einseitigen Diffusion. Zusätzlich zum Stofftransport der Übergangskomponente aus dem Feststoff wird hier der Stofftransport des Lösungsmittels in den Feststoff berücksichtigt. Der

Stofftransport kann analog zur Übergangskomponente mit dem 2. Fick'schen Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\partial c_{S,2}}{\partial t} = D_{eff,2} \left[ \frac{\partial^2 c_{S,2}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{S,2}}{\partial r} \right]. \quad (4-14)$$

Die Lösungsmittelkonzentration im Partikel zu Beginn der Extraktion ist null:

$$c_{S,2}(t=0) = 0. \quad (4-15)$$

Diesem Modell liegt die Annahme zu Grunde, dass die Übergangskomponente erst dann aus dem Partikel extrahiert werden kann, wenn das Lösungsmittel in den Feststoff diffundiert. Der effektive Diffusionskoeffizient der zu extrahierenden Komponente soll dabei linear von der örtlichen und zeitlichen Konzentration des Lösungsmittels im Feststoff abhängen:

$$D_{eff,1}(r,t) = D_1 \frac{c_{S,2}(r,t)}{c_{L,2}^0}. \quad (4-16)$$

Andere funktionale Zusammenhänge können im Prinzip implementiert werden. Die Konzentration des Lösungsmittels außerhalb des Partikels  $c_{L,2}^0$  entspricht der Dichte des Lösungsmittels  $\rho_L$ . Damit vereinfacht sich Gl. 4-16 zu

$$D_{eff,1}(r,t) = D_1 \frac{c_{S,2}(r,t)}{\rho_L}. \quad (4-17)$$

Dies gilt jedoch nur, falls sich das Volumen des Lösungsmittels im Extraktor und dessen Dichte durch die extrahierte Übergangskomponente nicht wesentlich ändern. Andernfalls müssen im Diffusionsmodell diese Nichtidealitäten berücksichtigt werden.

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  ist der effektive Diffusionskoeffizient der Übergangskomponente null, da die Lösungsmittelkonzentration ebenfalls null ist. Dieses Mikromodell hat also drei anpassbare Parameter: die Ausgangskonzentration der Übergangskomponente im Feststoff  $c_{S,1}^0$ , den Diffusionskoeffizienten für die Übergangskomponente  $D_1$  und den effektiven Diffusionskoeffizienten für das Lösungsmittel  $D_{eff,2}$ .

Ein weiteres implementiertes Modell mit einem anderen Ansatz ist das Shrinking-Core-Modell. Das Shrinking-Core-Modell basiert auf der Annahme, dass sich die Übergangskomponente in einem Kern mit konstanter Konzentration  $c_{S,1}^0$  befindet. An

der Oberfläche des Kerns stellt sich zwischen der Konzentration der Übergangskomponente im Lösungsmittel und im Kern eine Gleichgewichtskonzentration  $c_{S,1}^{eq}$  ein. Die Gleichgewichtskonzentration ist immer niedriger als die Konzentration im Kern und kann über

$$c_{S,1}^{eq} = k_{eq} c_{S,1}^0 \text{ mit } 0 < K_{eq} < 1 \quad (4-18)$$

berechnet werden. Dabei ist der Verteilungskoeffizient  $K_{eq}$  ein anpassbarer Parameter.

Der Stofftransport findet diffusiv im Partikel zwischen Kernoberfläche und Lösungsmittel statt. Da Übergangskomponente abtransportiert wird, muss der Kern aufgrund der Massenerhaltung schrumpfen. Zu Beginn hat der Kern den gleichen Radius wie der Partikel. Bei  $t \rightarrow \infty$  wird die Größe des Kerns gegen null gehen. Das Shrinking-Core-Modell hat drei anpassbare Parameter: die Ausgangskonzentration der Übergangskomponente im Feststoff  $c_{S,1}^0$ , den Diffusionskoeffizienten für die Übergangskomponente  $D_{eff,1}$  und den Verteilungskoeffizienten  $K_{eq}$ .

Der Stofftransport kann durch Vorbehandlungsmethoden verbessert werden. Durch diese Vorbehandlungsmethoden werden z.B. die Zellen aufgeschlossen. Im Pflanzenmaterial können durch unterschiedliche Belastungen Bereiche mit intakten und beschädigten Zellen vorliegen. Dies bedeutet, dass Bereiche mit schnellem und langsamem Stofftransport existieren können. Das Zwei-Zonen-Modell berücksichtigt dies durch einen inneren Diffusionskoeffizienten  $D_{eff,1}^{innen}$  und einen äußeren Diffusionskoeffizienten  $D_{eff,1}^{außen}$ . Der Wechsel zwischen den Diffusionskoeffizienten erfolgt an einem inneren Radius

$$R^{innen} = k_u R \text{ mit } 0 < k_u < 1. \quad (4-19)$$

Der Radius  $R^{innen}$  muss dabei kleiner sein als der Partikelradius  $R$ . Der Umschlagspunkt kann über den Parameter  $k_u$  gefittet werden. Dieses Modell besitzt somit vier anpassbare Parameter: die Ausgangskonzentration der Übergangskomponente im Feststoff  $c_{S,1}^0$ , den inneren und den äußeren Diffusionskoeffizienten für die Übergangskomponente  $D_{eff,1}^{innen}$  und  $D_{eff,1}^{außen}$ , sowie Parameter  $k_u$ .

### 4.3 Makromodelle

Mit Hilfe der Makromodelle kann der Stoffaustausch für den Apparat beschrieben werden. In das MEXA-Tool wurden drei Grundmodelle integriert, mit denen die häufigsten Apparate im industriellen Einsatz beschrieben werden können. Dies sind der diskontinuierliche Rührkessel (Batch-Prozess), der kontinuierliche Rührkessel und das kontinuierliche Strömungsrohr.

Im Fall des diskontinuierlichen Rührkessels bleibt das Lösungsmittel im Rührkessel. Die Übergangskomponente diffundiert aus den Partikeln in das umgebende Lösungsmittel. Dadurch steigt die Konzentration an Übergangskomponente im Lösungsmittel im zeitlichen Verlauf an und nähert sich nach unendlich langer Zeit einem konstanten Wert  $c_{L,1}^{end}$  an.

Die zeitliche Änderung der Konzentration im Lösungsmittel kann durch die Änderung der Masse der Übergangskomponente im Feststoff beschrieben werden:

$$\frac{\partial c_{L,1}(t)}{\partial t} = \frac{n_S}{V_L} \frac{\partial m_{S,1}(t)}{\partial t}. \quad (4-20)$$

Dabei ist  $n_S$  die Anzahl der Feststoffpartikel im Lösungsmittelvolumen  $V_L$ . Unter der Annahme, dass monodisperse, kugelförmige Partikel mit dem Partikelradius  $R$  vorliegen, kann die Anzahl der Partikel aus dem Feststoffvolumen  $V_S$  berechnet werden:

$$n_S = \frac{3 V_S}{4 \pi R^3}, \quad (4-21)$$

Das Partikelvolumen kann aus der Dichte  $\rho_S$  und der Gesamtmasse  $m_{S,ges}$  der Feststoffpartikel bestimmt werden:

$$V_S = \frac{m_{S,ges}}{\rho_S}. \quad (4-22)$$

Die Anfangskonzentration der Übergangskomponente im Extraktor beträgt

$$c_{L,1}(t=0) = c_{L,1}^0, \quad (4-23)$$

wobei in den meisten Fällen  $c_{L,1}^0$  gleich null ist. Die Masse an Übergangskomponente im Feststoff hängt von der Ausgangskonzentration im Feststoff  $c_{S,1}^0$  und dem Feststoffvolumen ab:

$$m_{S,1}(t=0) = c_{S,1}^0 V_S. \quad (4-24)$$

Mit diesen Startbedingungen kann Gleichung 4-20 numerisch gelöst werden.

Das zweite Makromodell behandelt den kontinuierlich durchströmten Rührkessel. Ein Lösungsmittelstrom  $\dot{V}_L$  tritt mit der Konzentration  $c_{L,1}^{in}$  in den Extraktor ein, nimmt Übergangskomponente aus dem Feststoff auf und tritt mit der Konzentration  $c_{L,1}^{out}$  aus dem Extraktor aus. Aus der Bilanz um den Extraktor lässt sich analog zu Gleichung 4-20 die zeitliche Änderung der Konzentration der Übergangskomponente im Lösungsmittel bestimmen:

$$\frac{\partial c_{L,1}(t)}{\partial t} = \frac{n}{V_L} \frac{\partial m_{S,1}(t)}{\partial t} + \frac{\dot{V}_L}{V_L} [c_{L,1}^{in}(t) - c_{L,1}^{out}(t)]. \quad (4-25)$$

Unter der Annahme idealer Durchmischung entspricht die Austrittskonzentration der Konzentration im Extraktor:

$$c_{L,1}^{out}(t) = c_{L,1}(t). \quad (4-26)$$

Sofern unbeladenes Lösungsmittel verwendet wird, ist die Eintrittskonzentration des Lösungsmittels  $c_{L,1}^{in}(t)$  gleich null. Damit vereinfacht sich die Differenzialgleichung 4-25.

Das dritte Makromodell, das kontinuierliche Strömungsrohr kann durch eine Kaskade von kontinuierlich durchströmten Rührkesseln approximiert werden. Unter Vernachlässigung der axialen Rückvermischung kann das Strömungsrohr in  $m$  ideal durchmischte Elemente unterteilt werden. Die Eintrittskonzentration des  $i$ -ten Elements entspricht dabei der Austrittskonzentration des Elements  $i-1$ :

$$c_{L,1}^{in}(t, i) = c_{L,1}^{out}(t, i-1). \quad (4-27)$$

Die Austrittskonzentration des  $m$ -ten Elements entspricht der Konzentration des aus dem Strömungsrohr austretenden Lösungsmittels.

## 4.4 Modelle zur Beschreibung der Partikelgrößenverteilung

Durch Zerkleinerung als Vorbehandlungsmethode lässt sich bei vielen Pflanzenmaterialien eine Verbesserung der Kinetik oder des Gleichgewichtes erreichen (vgl. Kap. 2.3). Falls nur eine definierte Partikelgröße in der Extraktion verwendet wird, kann in der Modellierung mit monodispersen Partikeln gerechnet werden. Nach der Zerkleinerung liegt aber üblicherweise eine Verteilung der Partikelgrößen vor. Die genaue Verteilung hängt von der verwendeten Mühle, dem Energieeintrag und der Mahldauer ab. Aufgrund der kürzeren Diffusionswege im Partikel und der im Vergleich zum Lösungsmittel langsameren Diffusion im Partikel (Kap. 4.1), ist der effektive Stofftransport bei kleinen Partikeln schneller als bei großen Partikeln. Wird nun im Fall einer vorliegenden Verteilung mit nur einem mittleren Partikeldurchmesser gerechnet, so sind Fehler zwischen den Extraktionsmodellen und den gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufen zu erwarten. Dies würde sich in weiterer Folge auch auf die Auslegung des industriellen Extraktionsprozesses auswirken.

Eine Methode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung eines Partikelgemisches ist die Siebung. Dabei kommt ein Siebturmes mit verschiedenen großen Siebeinsätzen zum Einsatz. Die Partikel werden auf das oberste, größte Sieb aufgegeben und gesiebt. Partikel die größer als die Maschenweite des Siebes sind, bleiben auf der Stufe, kleiner fallen hindurch auf das nächste Sieb. Die Masse  $m_i$  der Partikel auf jeder der  $N$  Stufen lässt sich durch Wiegen bestimmen. Die Verteilung kann dabei auf verschiedene Arten dargestellt werden: als Anzahlverteilung ( $r = 0$ ), als Längenverteilung ( $r = 1$ ), als Flächenverteilung ( $r = 2$ ) oder als Volumenverteilung ( $r = 3$ ). Bei konstanter Dichte ist die Volumenverteilung gleich der Verteilung der Masse. Die Massen- und die Anzahlverteilung sind die üblichen Darstellungsformen.

Der Anteil der Massen auf den Siebstufen bezogen auf die Gesamtmasse lässt sich wie folgt berechnen:

$$\mu_{3,i} = \frac{m_i}{m_{\text{ges}}} = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^N m_j}. \quad (4-28)$$

Durch Aufsummieren ergibt sich die Massenverteilung

$$Q_{3,i} = \sum_{j=1}^i \mu_{3,j}, \quad (4-29)$$

wobei immer

$$Q_{3,N} = \sum_{j=1}^N \mu_{3,j} = 1 \quad (4-30)$$

gilt. Die dazugehörige Massenverteilungsdichte ist

$$q_3(d_{i-1} \dots d_i) = \frac{Q_3(d_i) - Q_3(d_{i-1})}{d_i - d_{i-1}} \quad (4-31)$$

oder allgemein für alle Mengenarten  $r$ :

$$q_r(d_{i-1} \dots d_i) = \frac{Q_r(d_i) - Q_r(d_{i-1})}{d_i - d_{i-1}}. \quad (4-32)$$

Die verschiedenen Mengenarten lassen sich mit

$$Q_t(d) = \frac{\int_{d_u}^d d^{t-r} q_r(d) dd}{\int_{d_u}^{d_o} d^{t-r} q_r(d) dd} \approx \frac{\sum_{i=1}^n d_{m,r,i}^{t-r} \cdot \mu_{r,i}}{\sum_{i=1}^N d_{m,r,i}^{t-r} \cdot \mu_{r,i}} \quad (4-33)$$

ineinander umrechnen, wobei für den mittleren Durchmesser

$$d_{m,i} \approx \frac{d_i + d_{i-1}}{2} \quad (4-34)$$

angenommen werden kann.

Die experimentellen Daten können mit verschiedenen Verteilungsmodellen verglichen werden. Häufig verwendete Modelle sind die Normalverteilung, die logarithmische Normalverteilung oder die Rosin-Rammler-Sperling-Bennet-Verteilung (RRSB).

Die Verteilungsdichte der Normalverteilung

$$q(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{d-\mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (4-35)$$

weist als Parameter die Standardabweichung  $\sigma$  und den Erwartungswert  $\mu$  auf. Der Erwartungswert entspricht dem Quantil  $d_{50}$  der Verteilungsfunktion und damit dem

Medianwert. Das heißt, dass 50% der Partikel kleiner als das  $d_{50}$ -Quantil sind und 50% größer. Die Standardabweichung

$$\sigma = \frac{d_{84} - d_{16}}{2} \quad (4-36)$$

kann über die Quantile  $d_{16}$  und  $d_{84}$  berechnet werden.

Die logarithmische Normalverteilung ist von der Normalverteilung abgeleitet:

$$q(d) = \frac{1}{\sigma_{\ln} d \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(d) - \mu_{\ln}}{\sigma_{\ln}}\right)^2\right). \quad (4-37)$$

Die Standardabweichung

$$\sigma = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{d_{84}}{d_{16}}\right) \quad (4-38)$$

und der Erwartungswert

$$\mu = \ln(d_{50}) \quad (4-39)$$

werden durch logarithmierte Werte ersetzt.

Die RRSB-Verteilung für Partikelgrößen entspricht der Weibull-Verteilung in der Statistik. Die Verteilungsfunktion

$$q(d) = \frac{n}{d_{63}} \left(\frac{d}{d_{63}}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{d}{d_{63}}\right)^n\right) \quad (4-40)$$

weist zwei anpassbare Parameter auf. Das Quantil  $d_{63}$  und einen Exponenten  $n$ , der üblicherweise Werte zwischen 0.7 und 1.4 aufweist. Um die Genauigkeit dieser Verteilung bei kleinen Partikelgrößen zu verbessern, kann zusätzlich eine Partikeluntergrenze  $d_u$  ergänzt werden. Die dreiparametrische RRSB-Verteilung

$$q(d) = \frac{n}{d_{63} - d_u} \left(\frac{d - d_u}{d_{63} - d_u}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{d - d_u}{d_{63} - d_u}\right)^n\right) \quad (4-41)$$

hat damit drei anpassbare Parameter.

Startwerte für die in den verschiedenen Größenverteilungen verwendeten Quantile lassen sich zum Beispiel wie in Abb. 4-2 dargestellt, aus einer gemessenen  $Q_3$ -Verteilung gewinnen.

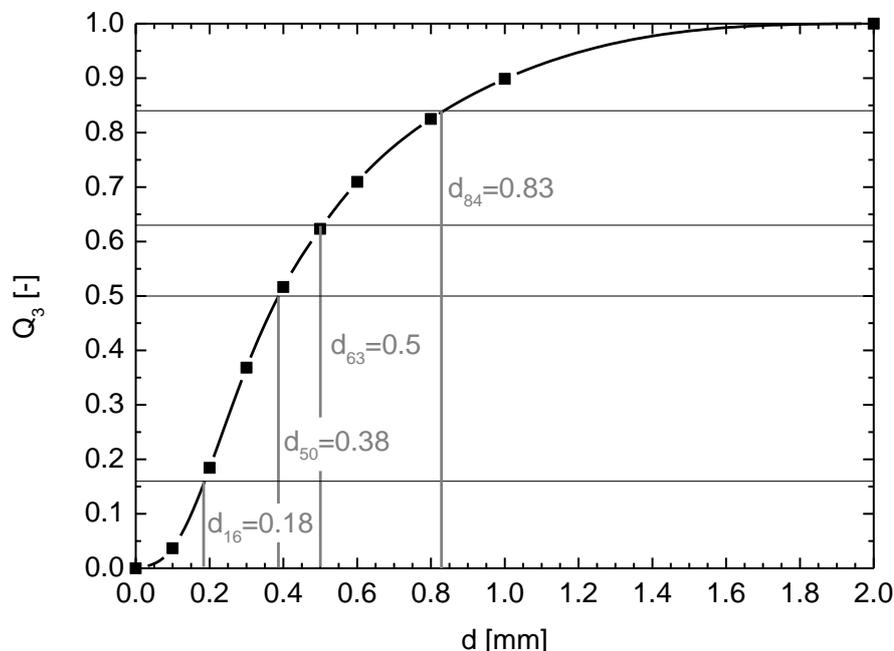


Abb. 4-2: Relevante Quantile einer  $Q_3$ -Verteilung

Ein weiterer oft benutzter repräsentativer Durchmesser für eine Partikelgrößenverteilung ist der Sauterdurchmesser  $d_{32}$ . Der Sauterdurchmesser setzt das Gesamtvolumen der Partikel  $V$  und deren Gesamtoberfläche  $A_S$  ins Verhältnis:

$$d_{ST} = \frac{6V}{A_S}. \quad (4-42)$$

Der Sauterdurchmesser kann auch direkt aus der Massenverteilung  $\mu_{3,i}$  auf den  $N$  Sieben berechnet werden:

$$d_{ST} = \sum_{i=1}^N d_{m,i}^{-1} \mu_{3,i}. \quad (4-43)$$

Im MEXA-Tool wird der Stofftransport mit den Mikromodellen für einzelne Partikel mit bekanntem Durchmesser berechnet. Zur Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung kann der Stofftransport an Partikeln verschiedener Größe berechnet werden. Die Anzahlverhältnisse der  $N$  verschiedenen Größenklassen müssen dazu bestimmt werden. Dabei kann auf die im Siebturm gemessene Verteilung zurückgegriffen wer-

den. Der mittlere Partikeldurchmesser  $d_{m,i}$  des  $i$ -ten Siebs und die Masse  $m_i$  auf dem Sieb müssen bekannt sein. Die Verteilung wird in einer Input-Datei über das Verhältnis zwischen den Partikelanzahlen der einzelnen Fraktionen und der Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser  $d_{m,1}$  beschrieben. Die Durchmesser sind beliebig wählbar.

Das Anzahlverhältnis  $\psi_i$  zwischen den Partikelfraktionen ist definiert als

$$\psi_i = \frac{n_i}{n_1}. \quad (4-44)$$

Dabei ist  $n_i$  die Anzahl aller Partikel mit dem Durchmesser  $d_{m,i}$ , also die Partikelanzahl auf dem  $i$ -ten Sieb. Das Volumen eines kugelförmigen Partikels mit dem mittleren Partikeldurchmesser beträgt

$$V_i = \frac{\pi}{6} d_{m,i}^3. \quad (4-45)$$

Die Anzahl an Partikeln mit dem Referenzdurchmesser  $d_{m,1}$  kann durch Kombinationen der Gleichungen 4-21, 4-44 und 4-45 bestimmt werden:

$$n_1 = \frac{V_S}{\sum_i \psi_i V_i}. \quad (4-46)$$

Dadurch ergeben sich für alle anderen Größenklassen die Partikelanzahlen

$$n_i = \psi_i n_1. \quad (4-47)$$

Unter der Annahme einer konstanten Dichte, kann  $\psi_i$  über die einfacher zugänglichen Massen  $m_i$  auf den Siebböden bestimmt werden. Es gilt

$$n_i = \frac{V_{S,i}}{V_i} = \frac{\frac{m_i}{\rho}}{\frac{\pi}{6} d_{m,i}^3}, \quad (4-48)$$

wobei  $V_{S,i}$  das Feststoffvolumen auf dem  $i$ -ten Sieb ist. Aus Gleichung 4-44 und 4-48 ergibt sich nach mathematischer Vereinfachung

$$\psi_i = \frac{m_i d_{m,1}^3}{m_1 d_{m,i}^3}. \quad (4-49)$$

Die Anzahl der Größenklassen ist im MEXA-Tool frei wählbar. Da jedoch mit ganzen Partikeln gerechnet wird, ist eine Einteilung in eine große Anzahl von Klassen nicht sinnvoll, da einzelnen Klassen dann keine Partikel angehören.

Bei einer zu großen Anzahl von Klassen nimmt jedoch die Anzahl der Partikel pro Klasse stark ab, sodass einer Klasse wenige bis keine Partikel angehören.

Mit Gleichung 4-20 kann die Konzentrationsänderung im Lösungsmittel für den Batch-Rührkessel bestimmt werden. Dazu müssen im Fall einer Partikelgrößenverteilung alle Größenklassen addiert werden:

$$V_L \frac{\partial c_{L,1}(t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{\frac{4}{3}\pi R_i^3} \frac{\partial c_{S,1,i}(r = R_i, t)}{\partial t}. \quad (4-50)$$

Die Berechnung für den kontinuierlich durchströmten Rührkessel erfolgt analog. Die Randkoordinate  $R_i$  für den Übergang vom Feststoffpartikel zum Lösungsmittel ist für jede Partikelklasse unterschiedlich. Sie entspricht dem halbem mittleren Klassendurchmesser.

Im Folgenden wurde die Partikelgröße experimentell von zerkleinerter, getrockneter Zitronenmelisse bestimmt und untersucht, welchen Einfluss die Partikelgröße auf den Extraktionsverlauf hat. Die Zerkleinerung wurde mit der Schlagmühle durchgeführt. Die gemahlene Zitronenmelisse wurde mit der Analysensiebmaschine (Maschenweiten 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 und 1000  $\mu\text{m}$ ) gesiebt und die Partikelmassen auf den Sieben ausgewogen. Es waren keine Partikel größer 2000  $\mu\text{m}$  erkennbar, weshalb 2000  $\mu\text{m}$  als Partikelobergrenze gesetzt wurde. Aus den Massen auf den Sieben wurde die Massenverteilungsdichte  $q_3$  berechnet. Diese ist in Abb. 4-3 als Balkendiagramm aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass der überwiegende Teil der Partikelmasse auf den Bereich 100-400  $\mu\text{m}$  entfällt.

Aus der gemessenen Verteilung können direkt die Quantile  $d_{16}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{63}$  und  $d_{84}$  abgeschätzt werden. Diese Quantile werden zur Berechnung der Standardabweichung  $\sigma$  und des Erwartungswertes  $\mu$  in den verschiedenen Partikelgrößenverteilungsfunktionen benötigt. Die jeweiligen Standardabweichungen und Erwartungswerte der Normalverteilung, der logarithmischen Normalverteilung und der RRSB-Verteilung sind in Abb. 4-3 angegeben. Der Parameter  $n$  der RRSB-Verteilung wur-

de angepasst. Auf die Darstellung der Weibull-Verteilung wurde verzichtet, da sie im Wesentlichen der RRSB-Verteilung entspricht.

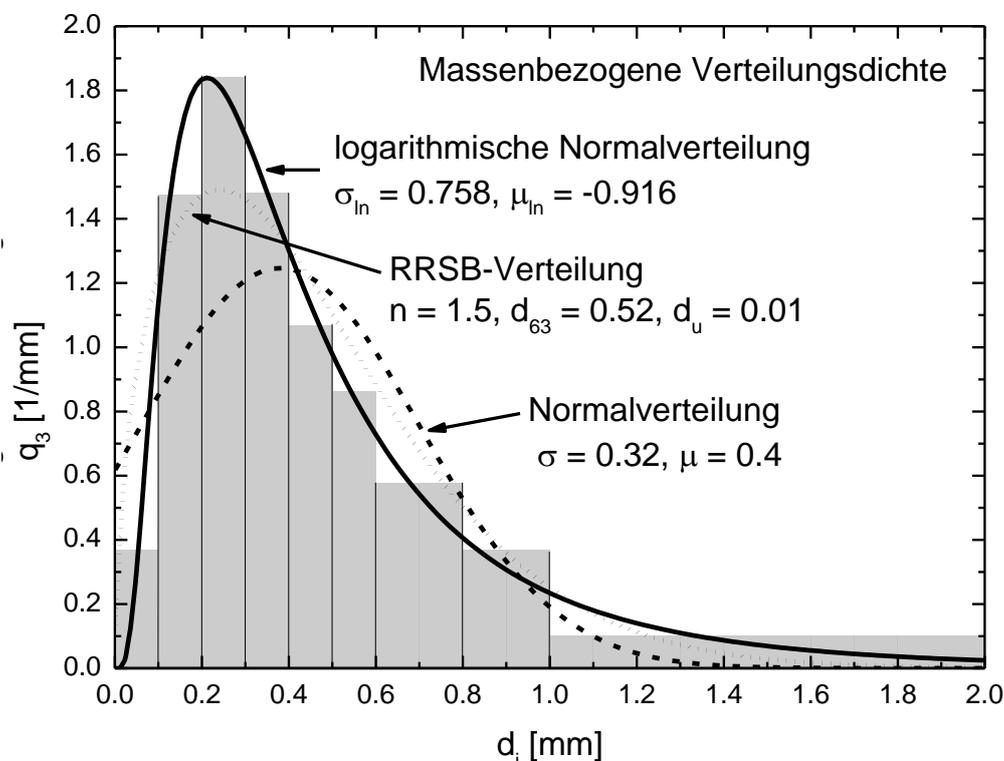


Abb. 4-3: Gemessene Partikelgrößenverteilung und Modellierung

Die gemessene Massenverteilung lässt sich über die Normalverteilung nur bedingt beschreiben. Die RRSB-Verteilung beschreibt die Messwerte deutlich besser. Die beste Übereinstimmung wurde jedoch mit der logarithmischen Normalverteilung erzielt. Mit Hilfe dieser kontinuierlichen Verteilungsmodelle können die Anteile beliebiger Partikelgrößen an der Gesamtverteilung abgeschätzt werden. Damit können theoretisch beliebige Partikelgrößen statt bestimmter diskreter Werte in den Extraktionsmodellen berücksichtigt werden. Anhand der Modellierung eines Experimentes mit verteilter Partikelgröße soll überprüft werden, ob eine Berücksichtigung der verschiedenen Partikelgrößen zweckmäßig ist.

Für das Experiment wurde Melisse in der Schlagmühle zerkleinert und eine repräsentative Probemenge entnommen, die alle Größenfraktionen (0-2000  $\mu\text{m}$ ) enthält. Die Zitronenmelisse wurde mit 50/50 Gew.-% Ethanol/Wasser extrahiert. Der experimentelle Konzentrationsverlauf ist in Abb. 4-4 dargestellt. Der Verlauf wurde mit dem zweiparametrischen Extraktionsmodell ( $D_{eff,1}, c_{S,1}^0$ ) unter Berücksichtigung eines ein-

zelen repräsentativen Durchmessers modelliert. Als repräsentativer Durchmesser wurde der Median  $d_{50}$  der massenbezogenen Partikelgrößenverteilung gewählt.

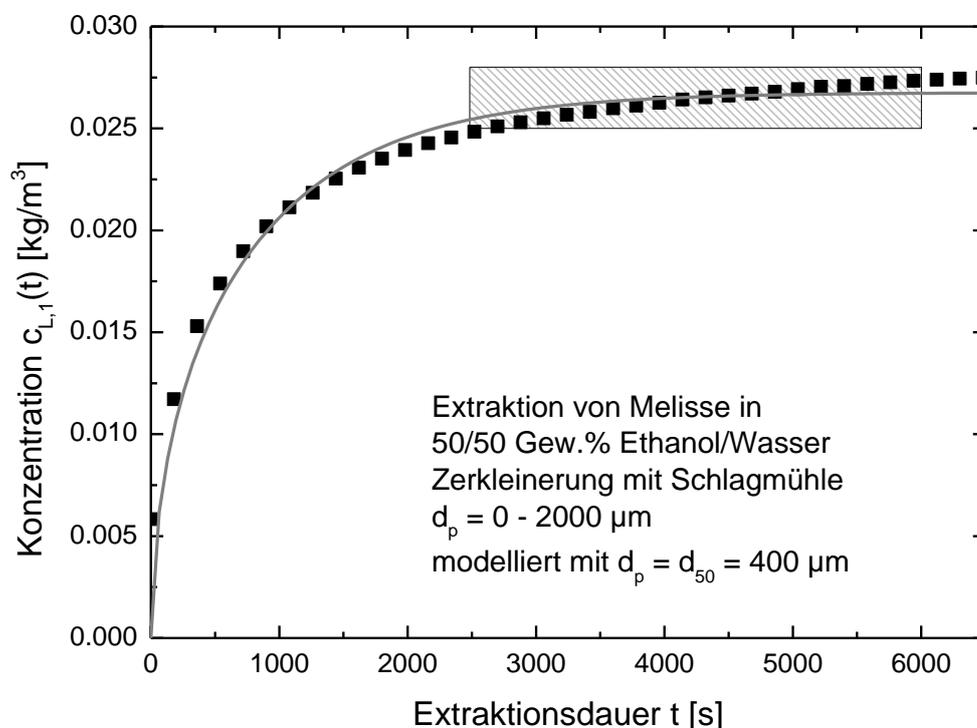


Abb. 4-4: Extraktionsverlauf eines größenverteilten Feststoffs

Bei Extraktionsdauern unter 1000 s liegt die errechnete Konzentration unterhalb, bei Dauern zwischen 1500 und 4000 s oberhalb und ab 4500 s wieder unterhalb der experimentellen Daten. Der einzelne repräsentative Durchmesser ist somit zu groß, um die schnelle Kinetik bei geringen Extraktionsdauern im Modell beschreiben zu können. Gleichzeitig wird mit diesem repräsentativen Durchmesser in der Modellierung schon das Gleichgewicht erreicht, während im Experiment die Konzentration noch ansteigt. Das erwartete Verhalten ist also eingetreten. Grundsätzlich kann der gemessene Verlauf gut mit dem Modell beschrieben werden. Der relative Fehler zwischen Experiment und Modell liegt maximal bei 10%. Im nächsten Schritt soll überprüft werden, ob durch die Berücksichtigung weiterer Durchmesser die Qualität der Modellierung gesteigert werden kann.

In der Modellierung wurde bisher der Median gewählt. Das heißt, das die Hälfte der Partikel größer und die andere Hälfte kleiner als dieser Partikel sind. Bei der Auswahl von drei repräsentativen Durchmessern kann ähnlich vorgegangen werden. Dazu wurde die massenbezogene Partikelgrößenverteilung in Abb. 4-5 als Summenkurve

aufgetragen. Teilt man die Partikelgrößenverteilung in drei gleich große Gruppen, also  $d_0 - d_{33}$ ,  $d_{33} - d_{66}$  und  $d_{66} - d_{100}$ , so sind die Quantile  $d_{16}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{84}$  jeweils der Median eines Anteils. Da die Gruppen jeweils ein Drittel der Gesamtverteilung und damit auch eine Drittel des Gehaltes an Übergangskomponente ausmachen, können sie in der Modellierung mit gleichem Anteil gewichtet werden. Analog dazu wurden bei der Definition von fünf Modelldurchmessern die Quantile  $d_{10}$ ,  $d_{30}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{70}$  sowie  $d_{90}$  gewählt und alle Durchmesser gleich gewichtet.

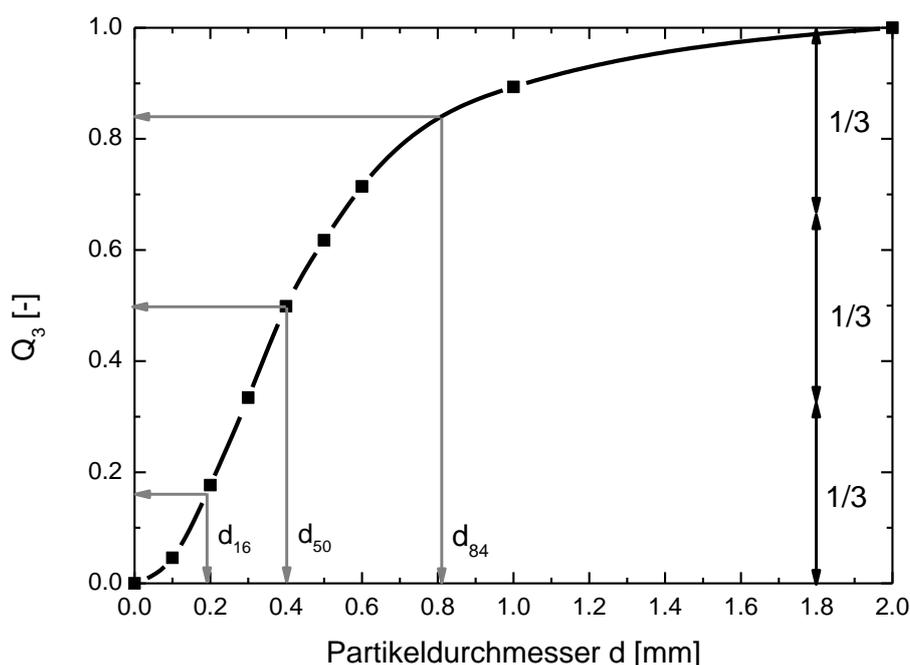


Abb. 4-5: Massen bezogen Partikelgrößenverteilung  $Q_3$  für gemahlene Melissenblätter

Bei der Modellierung mit acht Durchmessern wurden keine repräsentativen Durchmesser gewählt, sondern die mit der Analysensiebmaschine gemessene Verteilung übernommen. Das heißt, die gewählten Durchmesser entsprechen dem arithmetischen Mittel der oberen und unteren Maschenweite. Die Gewichtung erfolgte anhand der Masse.

Wie bei der Modellierung mit einem Durchmesser wurden der Diffusionskoeffizient und die Ausgangskonzentration im Lösungsmittel jeweils an die experimentellen Daten angepasst. Da die Abweichungen zwischen Modell und Experiment klein sind und bei Berücksichtigung weiterer Durchmesser eine Steigerung der Genauigkeit erwartet werden kann, ist der markierte Bereich zwischen 2500 und 6000 s aus Abb.

4-4 in Abb. 4-6 vergrößert dargestellt. Man erkennt deutlich, dass der Fehler zwischen Modell und Experiment mit zunehmender Anzahl von modellierten Partikelgrößen geringer wird. Eine perfekte Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell kann jedoch auch mit acht Größenklassen nicht erreicht werden. Das Modell mit einem Diffusionskoeffizienten für die Übergangskomponente und einer Ausgangskonzentration im Partikel ist vermutlich nicht geeignet, diesen Extraktionsprozess vollständig abzubilden. Mit jedem modellierten Durchmesser steigt der Rechenaufwand, da das Mikromodell für jede Partikelklasse berechnet werden muss. Eine Modellierung mit einer größeren Anzahl von Partikelgrößenklassen ist somit nur zweckmäßig, wenn eine hohe Genauigkeit gefordert wird und das Modell den experimentellen Verlauf detailliert genug abbilden kann.

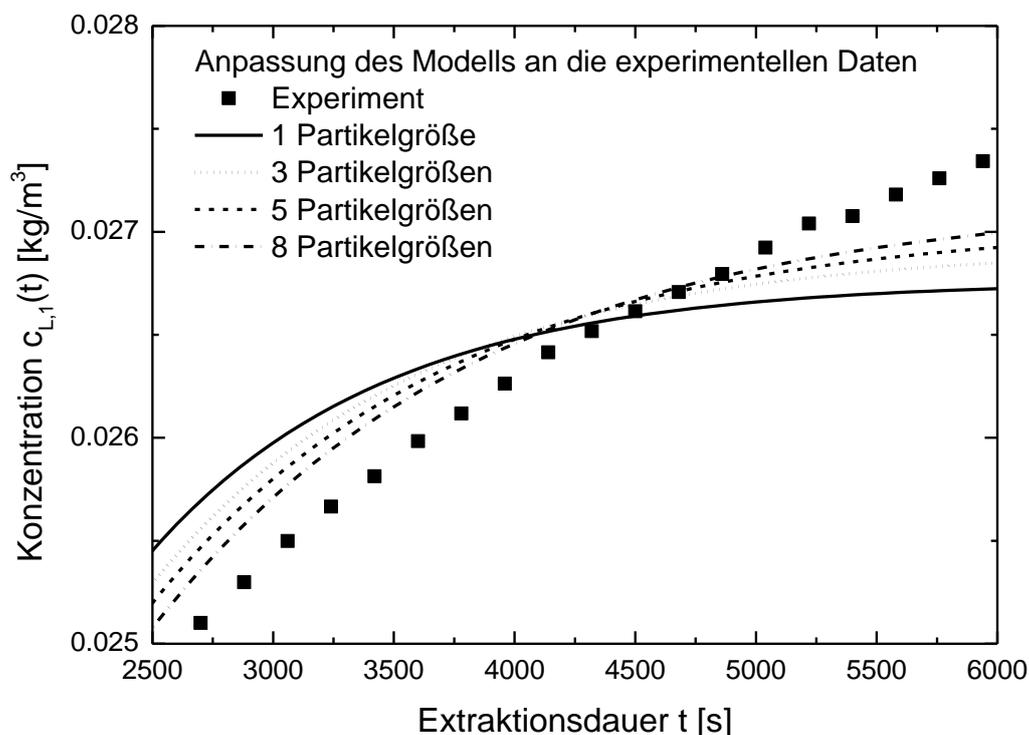


Abb. 4-6: Anpassung des Extraktionsmodells mit verschiedenen Partikelgrößen

Es wurde gezeigt, dass die Modellierung durch Berücksichtigung mehrere Partikelgrößen verbessert werden kann. Im nächsten Schritt soll geklärt werden, ob es einen idealen repräsentativen Durchmesser gibt. In eng gesiebten Verteilungen muss ein repräsentativer Durchmesser in jedem Fall innerhalb der vorgegebenen Siebober- und Siebuntergrenzen liegen. Werden also zum Beispiel Partikel zwischen 300-400  $\mu\text{m}$  ausgesiebt, so weist der überwiegende Teil der Partikel und somit auch ein

beliebiges, repräsentatives Partikel einen Durchmesser zwischen 300-400  $\mu\text{m}$  auf. Die Grenzwerte für einen repräsentativen Durchmesser sind folglich die obere und untere Klassengrenze.

In einer breiten Partikelgrößenverteilung ist einer repräsentativer Durchmesser weniger klar definiert. So ist der Mediandurchmesser einer massenbezogenen Partikelgrößenverteilung deutlich größer als der Mediandurchmesser einer anzahlbezogenen Verteilung, da das Volumen und somit die Masse mit zunehmenden Durchmesser kubisch steigt. Eine Modellierung ist grundsätzlich mit beliebigen, repräsentativen Durchmessern mit vergleichbarer Genauigkeit möglich. Der angepasste Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  wird sich jedoch deutlich ändern. Wenn ein Versuch mit kleinen Partikeln, die Modellierung aber mit einem falschen, zu großen Durchmesser durchgeführt wird, so muss der Diffusionskoeffizient größer werden, damit das Modell mit den Messwerten übereinstimmt.

Das Extraktionsmodell berechnet den Stofftransport an Einzelpartikeln mit repräsentativen Durchmessern. Diese Partikel werden gewichtet, um die Gesamtmasse widerzuspiegeln. Daher kann erwartet werden, dass eine Modellierung mit einer anzahlbezogenen Partikelgrößenverteilung am vielversprechendsten ist. Es wurden zusätzlich zu dem Versuch mit 0-2000  $\mu\text{m}$  Partikeln drei Extraktionsversuche durchgeführt, bei denen mittels Siebung die Partikelgrößen auf 100-200  $\mu\text{m}$ , 300-400  $\mu\text{m}$  und 600-1000  $\mu\text{m}$  eingestellt wurden. Da sich in den engen Verteilungen der repräsentative Durchmesser nur innerhalb der Grenzen bewegt, kann sich auch der jeweilige effektive Diffusionskoeffizient nur in einem engen Bereich ändern. Unter den Annahmen, dass der effektive Diffusionskoeffizient durch den Stofftransport im Feststoff dominiert wird und dass die Diffusion im Partikel nicht wesentlich durch die Partikelgröße beeinflusst wird, sollte der tatsächliche, effektive Diffusionskoeffizient für die drei Partikelgrößen annähernd groß sein.

In Abb. 4-7 sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten für die drei Experimente aufgetragen. Dabei wurden jeweils die untere Grenze, die obere Grenze und das arithmetische Mittel beider als repräsentativer Durchmesser in der Modellierung verwendet. Wie erwartet ist der Diffusionskoeffizient an der oberen Klassengrenze größer als an der unteren Klassengrenze, da die beiden Werte an die gleichen experimentellen Daten angepasst wurden. Allerdings steigt der Diffusionskoeffizient auch bei

Verwendung größerer Partikel im Experiment etwas an. Für alle Experimente liegt der Diffusionskoeffizient aber in einer vergleichbaren Größenordnung.

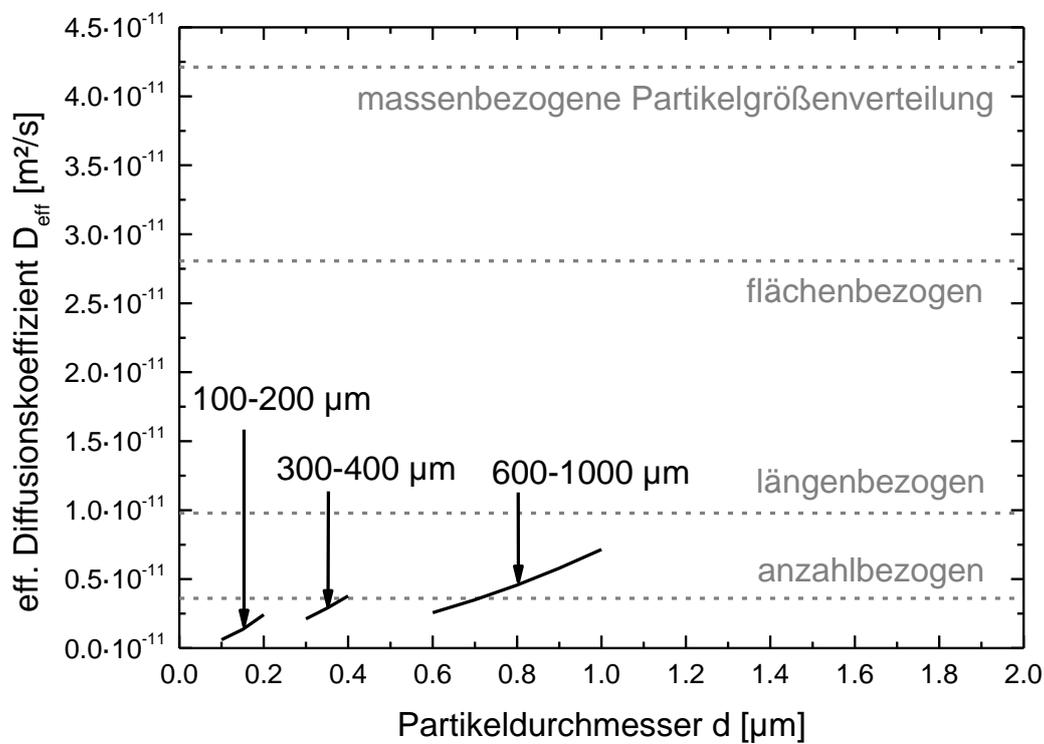


Abb. 4-7: Vergleich der gefitteten Diffusionskoeffizienten für Verteilungen und einzelne Fraktionen

Die achtklassige, massenbezogene Partikelgrößenverteilung und die daraus mit Gleichung 4-33 berechneten flächenbezogene, längenbezogene und anzahlbezogene Verteilungen wurden zur Modellierung des Experiments mit breiter Größenverteilung verwendet. Die angepassten Diffusionskoeffizienten sind ebenfalls in Abb. 4-7 aufgetragen. Die Diffusionskoeffizienten für die Massen-, Flächen- und Längenverteilung liegen deutlich über den angepassten Diffusionskoeffizienten der gesiebten Fraktionen. Dies ist zu erwarten, da die Modellierung mit anzahlgewichteten Partikelklassen erfolgt.

Im nächsten Schritt wurde überprüft, inwieweit die Anzahlverteilung auch durch einen einzelnen oder durch eine geringe Anzahl von repräsentativen Durchmessern ersetzt werden kann. Die Anzahlverteilung wurde analog zur Massenverteilung in Abb. 4-5 anhand der Quantile in gleich große Gruppen unterteilt. Teilt man die Verteilung im Median  $d_{50}$ , so erhält man zwei Teilverteilungen mit der gleichen Anzahl Partikel. Die Mediane dieser Teilverteilungen sind  $d_{25}$  und  $d_{75}$ . Die Mediane der Teilgruppen

bei Einteilung in drei Teilverteilungen mit gleicher Partikelanzahl wären  $d_{18}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{84}$ . Wie in Abb. 4-8 zu sehen ist, schwankt der Diffusionskoeffizient je nach verwendeter repräsentativer Größenklasse im Bereich der Diffusionskoeffizienten der gesiebten Klassen. Die achtklassige Anzahlverteilung, die auch die größeren Durchmesser berücksichtigt, stellt die Obergrenze, der Median der Anzahlverteilung die Untergrenze dar. Unabhängig ob nur ein Durchmesser oder mehrere repräsentative Durchmesser verwendet werden, liegt der effektive Diffusionskoeffizient in einer ähnlichen Größenordnung. Die Abweichungen zwischen den verschiedenen repräsentativen Durchmessern können auf die Unzulänglichkeiten des Extraktionsmodells zurückzuführen sein. Eine Modellierung mit einem bis wenigen Modelldurchmessern ist also im Rahmen der Modellgenauigkeit ausreichend, um den effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können.

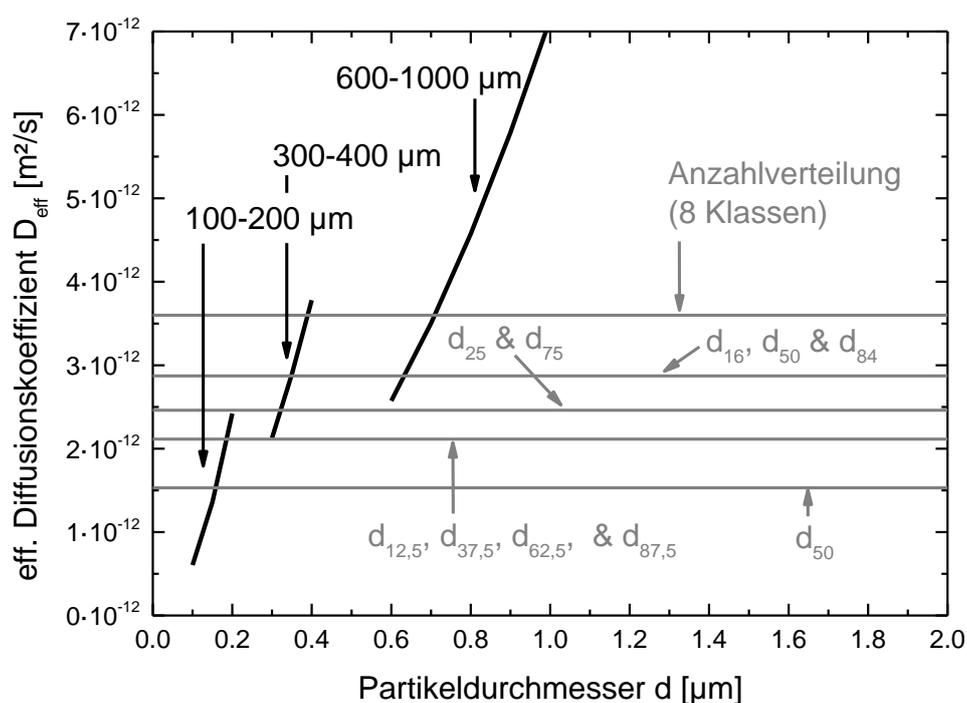


Abb. 4-8: Diffusionskoeffizienten bei Verwendung mehrerer repräsentativer Durchmesser

Abschließend sollen verschiedene Einzeldurchmesser auf ihre Eignung als repräsentativer Durchmesser untersucht werden. Zum Vergleich sind in Abb. 4-9 die Diffusionskoeffizienten bei Modellierung mit dem Median der Anzahlverteilung, dem Median der Massenverteilung, dem Sauterdurchmesser und der achtklassige Anzahlverteilung aufgetragen. Der größte effektive Diffusionskoeffizient ergibt sich bei Verwen-

dung des Medians der Massenverteilung. Da die Diffusionskoeffizienten aus dem Median der Massenverteilung und dem Sauterdurchmesser näher an der achtklassigen Verteilung liegen, scheinen sie für die Modellierung mit einem einzelnen Durchmesser geeigneter zu sein. Ein Aussage hinsichtlich eines optimal, repräsentativen Durchmessers kann aber nicht getroffen werden. Die Abweichungen können auch hier auf Unzulänglichkeiten des Extraktionsmodells zurückzuführen sein.

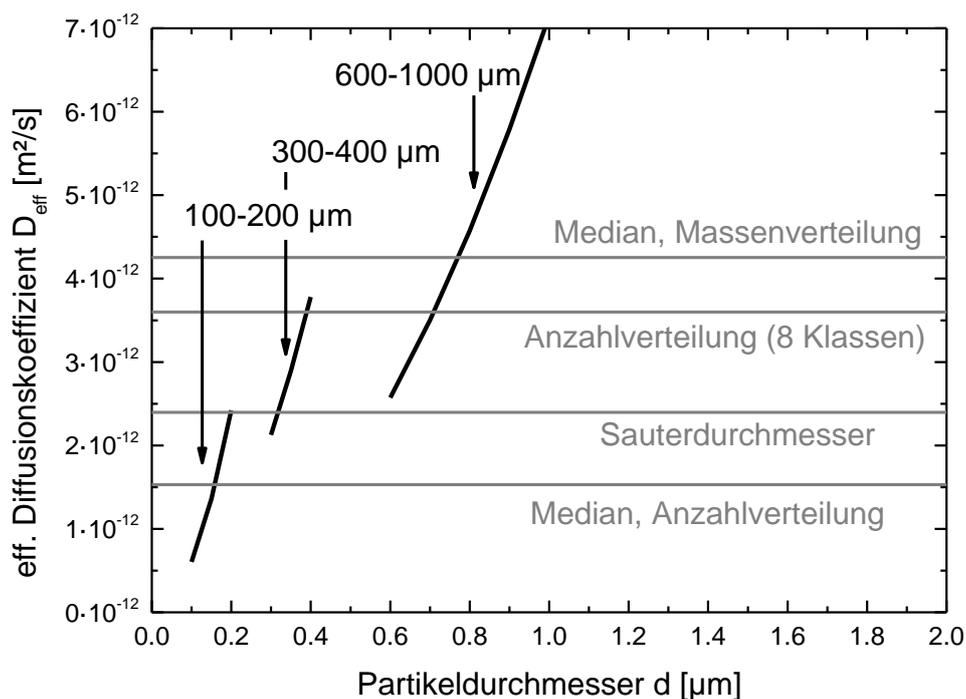


Abb. 4-9: Diffusionskoeffizienten bei Verwendung einzelner repräsentativer Durchmesser

## 5 Modellbasierte Experimentelle Analyse

Um Modellparameter effektiv bestimmen und Modelle diskriminieren zu können, werden Methoden zur optimalen Versuchsplanung eingesetzt. Eine Methode ist die Modellbasierte Experimentelle Analyse (MEXA). Diese Methode wurde von Bardow (2004) und Marquardt (2005) für die Kinetik und den Stofftransport in Mehrkomponentensystemen angewandt. Kalem et al. (2008) haben MEXA für die Bestimmung von Reaktivextraktionskinetiken und Dechambre et al. (2014) für die Charakterisierung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten verwendet. Delinski (2014) hat MEXA in einem in Fortran 90 geschriebenen Tool für die Phytoextraktion umgesetzt. Mithilfe dieses Tools können die Parameter der Extraktionsmodelle durch Fit an die Messwerte bestimmt werden. Zudem können die optimalen experimentellen Bedingungen zur Bestimmung der Modellparameter oder zur Diskriminierung von Modellen berechnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das MEXA-Tool um ein Kostenmodell (Kap.5.2) erweitert. Damit ist es möglich die optimalen experimentellen Bedingungen zu finden, bei denen die minimalen Prozesskosten mit höchster Genauigkeit bestimmt werden können. Des Weiteren wurde ein Selektivitätsmodell (Kap.5.2) ergänzt. Damit können die optimalen experimentellen Bedingungen für Systeme mit mehreren Übergangskomponenten verglichen werden

### 5.1 Grundlagen

Im Bereich der Verfahrenstechnik wird eine Vielzahl von Modellen eingesetzt. Um entsprechende Modelle zu entwickeln, ist es notwendig Experimente durchzuführen. Aus den Experimenten werden Informationen gewonnen, die zur Bestimmung von Modellparametern genutzt werden können. Die Durchführung von Experimenten ist jedoch immer mit zeitlichem Aufwand und Kosten verbunden. Dabei steigt die gewonnene Information mit der Anzahl der durchgeführten Experimente und der Anzahl der Messpunkte üblicherweise an. Im Bestreben Aufwand und Kosten zu minimieren, ohne dabei die gewonnene Information zu verringern, wurden Methoden zur optimalen Versuchsplanung (OED) entwickelt. Die Modellbasierte Experimentelle Analyse (MEXA) ist eine solche Versuchsplanungsmethode. Mit Hilfe von MEXA sollen die gewonnenen Informationen je Experiment maximiert werden. Dies geschieht

durch die Messung bei experimentellen Bedingungen, bei denen der Informationsgehalt maximal ist. Voraussetzung für den Einsatz von MEXA ist die Existenz mindestens eines Modelles

$$y_j = f(\bar{x}, \bar{\theta}_j), \quad (5-1)$$

das die experimentellen Messwerte als Funktion eines Satzes von Modellparametern  $\bar{\theta}_j$  und experimentellen Bedingungen  $\bar{x}$  beschreiben kann. Mindestens eine experimentelle Bedingung und ein Parameter sind erforderlich. Zudem muss mindestens ein Experiment vorab durchgeführt worden sein. Die Anzahl der  $(n-1)$  Datenpunkte aus bisherigen Experimenten muss größer sein als die Anzahl der anzupassenden Modellparameter  $\bar{\theta}_j$ . Der  $n$ -te Datenpunkt wird von MEXA im Rahmen der Bestimmung der optimalen Bedingung berechnet.

Als Maß für die Information kann die Fisher-Informationsmatrix zur Bewertung herangezogen werden. Die Fisher-Informationsmatrix

$$\mathbf{F}_j = \mathbf{Q}_j^T \mathbf{V}^{-1} \mathbf{Q}_j \quad (5-2)$$

ist definiert als Produkt der transponierten Entwurfsmatrix  $\mathbf{Q}_j^T$ , der inversen Kovarianzmatrix  $\mathbf{V}^{-1}$  und der Entwurfsmatrix  $\mathbf{Q}_j$ . Die Entwurfsmatrix  $\mathbf{Q}_j$  des Modelles  $j$  berücksichtigt die Abhängigkeit des Modells von den Modellparametern. Das heißt, dass das Modell  $j$  für alle  $n$  experimentellen Punkte nach allen  $p$  Modellparametern abgeleitet wird:

$$\mathbf{Q}_j = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial y_j}{\partial \theta_{j,1}} \right|^{(1)} & \left. \frac{\partial y_j}{\partial \theta_{j,2}} \right|^{(1)} & \dots & \left. \frac{\partial y_j}{\partial \theta_{j,p}} \right|^{(1)} \\ \left. \frac{\partial y_j}{\partial \theta_{j,1}} \right|^{(2)} & \left. \frac{\partial y_j}{\partial \theta_{j,2}} \right|^{(2)} & \dots & \left. \frac{\partial y_j}{\partial \theta_{j,p}} \right|^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial y_j}{\partial \theta_{j,1}} \right|^{(n)} & \left. \frac{\partial y_j}{\partial \theta_{j,2}} \right|^{(n)} & \dots & \left. \frac{\partial y_j}{\partial \theta_{j,p}} \right|^{(n)} \end{pmatrix}. \quad (5-3)$$

Die Kovarianzmatrix berücksichtigt die experimentellen Fehler, das heißt die Varianzen  $\sigma_{i,i}^2$  der Messpunkte, sowie die Korrelationen, das heißt die Kovarianzen  $\sigma_{i,j}^2$  aller Messpunkte:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \sigma_{1,1}^2 & \sigma_{1,2}^2 & \cdots & \sigma_{1,n}^2 \\ \sigma_{2,1}^2 & \sigma_{2,2}^2 & \cdots & \sigma_{2,n}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{n,1}^2 & \sigma_{n,2}^2 & \cdots & \sigma_{n,n}^2 \end{pmatrix}. \quad (5-4)$$

Da in vielen Fällen die Messungen und damit die Messpunkte unabhängig voneinander sind, kann die Varianzmatrix zu

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \sigma_{1,1}^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sigma_{2,2}^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \sigma_{n,n}^2 \end{pmatrix} \quad (5-5)$$

vereinfacht werden, deren Inverse sich zu

$$\mathbf{V}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 \\ \sigma_{i,j}^2 \end{pmatrix} \quad (5-6)$$

ergibt.

Die Bestimmung der optimalen experimentellen Bedingungen mit MEXA ist in Abb. 5-1 als Fließbild dargestellt. Zunächst werden  $n - 1$  Laborexperimente bei gewählten experimentellen Bedingungen durchgeführt. Dann werden die Modellparameter  $\bar{\theta}_j$  an die experimentellen Daten angepasst. Im nächsten Schritt kann mit Hilfe der Modellparameter ein neuer experimenteller Datenpunkt  $n$  bei erzeugten experimentellen Bedingungen berechnet werden. Für die  $n$  Datenpunkte und  $p$  des Modelles  $j$  wird dann die Fisher-Informationsmatrix berechnet.

Die experimentellen Bedingungen für den nächsten Datenpunkt  $n$  werden dann innerhalb der Grenzwerte variiert bis die Bedingungen gefunden werden, an denen die mit diesem nächsten Experiment ermittelten Informationen maximal werden. Bei diesen neuen experimentellen Bedingungen kann dann ein neues Experiment durchgeführt werden.

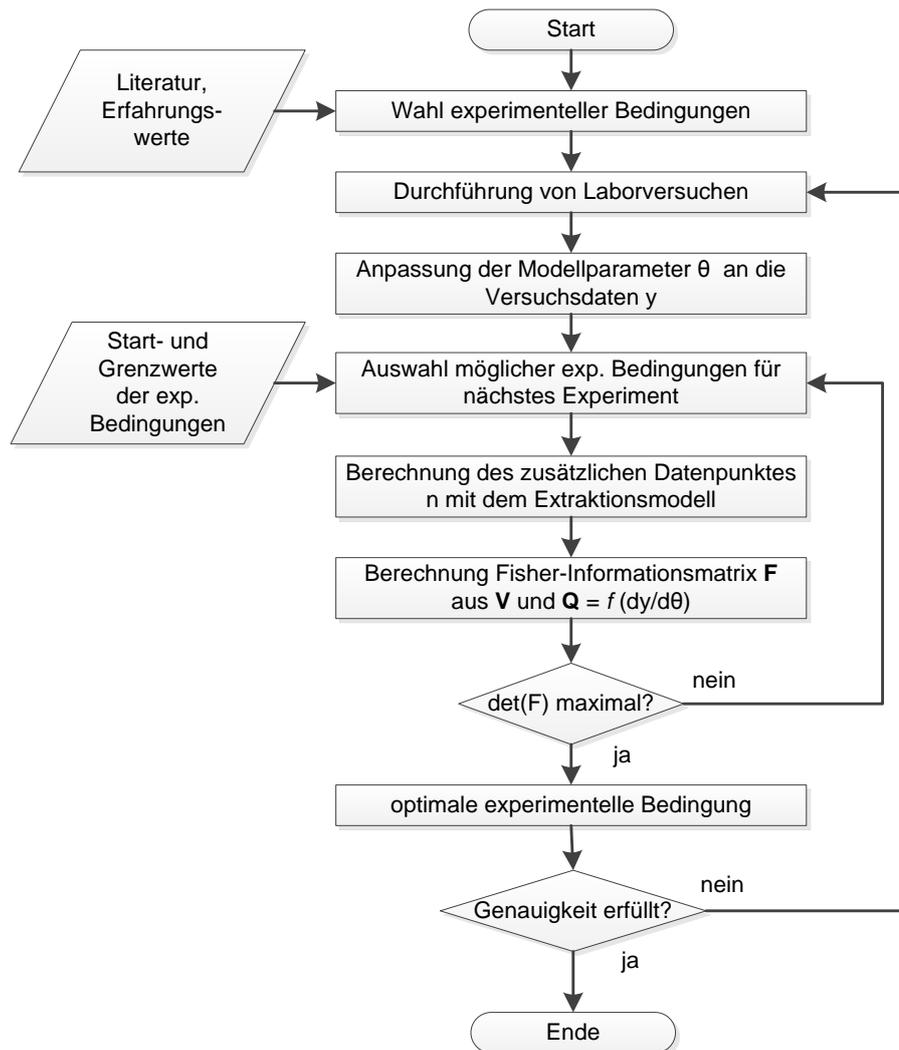


Abb. 5-1: Ermittlung der zu Ende optimalen experimentellen Bedingungen zur Bestimmung von Parametern mit MEXA

Es gibt verschiedene Kriterien zur Bewertung des Informationsmaximums. In Radon (2011) findet sich eine Übersicht. In das MEXA-Tool wurden die A-Optimalität, die D-Optimalität und die E-Optimalität implementiert. Bei der A-Optimalität wird die Spur der inversen Fisher-Matrix minimiert, das heißt, die experimentellen Bedingungen für den  $n$ -ten Datenpunkt werden so angepasst, dass die Spur minimiert wird. Im Falle der D-Optimalität wird die Determinante und bei der E-Optimalität der kleinste Eigenwert der Fisher-Informationsmatrix maximiert.

Die verschiedenen Optimalitäten für ein Phytoextraktionsexperiment sind in Abb. 5-2 dargestellt. Zur einfacheren Übersicht wurde die A-Optimalität invertiert, sodass in diesem Beispiel höhere Werte für alle Optimalitäten mehr Informationen bedeuten. Die Maxima und Minima aller drei Optimalitäten liegen in den gleichen Bereichen der

experimentellen Bedingungen, hier der Zeit. Die genaue Lage der Maxima sowie die relative Höhe der beiden lokalen Maxima zueinander weichen jedoch leicht voneinander ab. Dies bedeutet, dass je nach verwendetem Optimierungskriterium die optimalen Bedingungen leicht unterschiedlich sein können.

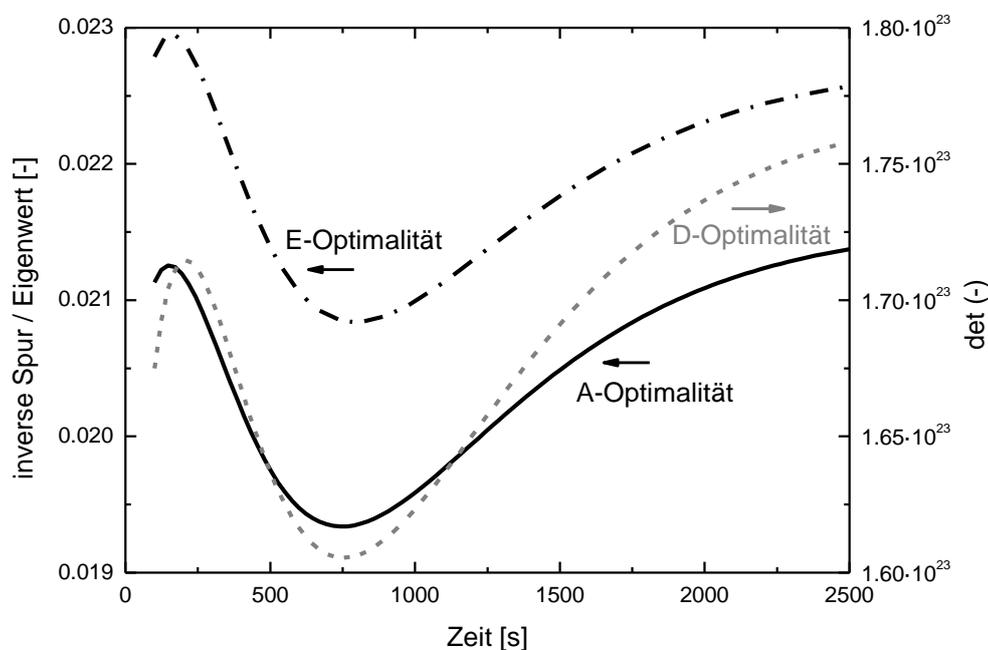


Abb. 5-2: Vergleich der verschiedenen Optimalitäten

## 5.2 Berücksichtigung der Selektivität

### 5.2.1 Modellierung

In der Phytoextraktion werden zumeist mehrere Komponenten gleichzeitig extrahiert. Diese Komponenten können unterschiedliche Kinetiken und Gleichgewichte aufweisen. Für den Prozess sind zumeist nur eine oder wenige Zielkomponenten von Interesse. Die erwünschten Komponenten müssen von den unerwünschten Komponenten getrennt werden, um ein reines Endprodukt erzielen zu können. Je nach Anzahl und Konzentration der unerwünschten Komponenten kann eine Aufreinigung kostenintensiv sein. Die Extraktion ist dann selektiv, wenn vorrangig, beziehungsweise ausschließlich die erwünschten Komponenten extrahiert werden.

Die Kinetiken und Gleichgewichte der verschiedenen Komponenten hängen von den Prozessbedingungen ab. Dazu gehören die Vorbehandlungsmethoden und im Besonderen die Lösungsmittel. Ziel ist es, die experimentellen Bedingungen so zu wählen, dass die Zielkomponenten selektiv extrahiert werden kann. Ist dies nicht direkt

möglich, so können in einem mehrstufigen Prozess die experimentellen Bedingungen so gewählt werden, dass zunächst störende NebenkompONENTEN extrahiert werden, bevor die eigentliche Zielkomponente extrahiert wird.

Bislang lassen sich mithilfe von MEXA die optimalen experimentellen Bedingungen für die Komponenten nur unabhängig voneinander bestimmen. Das heißt, es liegen mehrere Sätze optimaler experimenteller Bedingungen vor. Die Bedingungen bei denen Kinetik oder Gleichgewicht der Komponente 1 optimal bestimmt werden können, werden zumeist verschieden von den optimalen Bedingungen der Komponente 2 sein. Durch die Erweiterung von MEXA werden nunmehr die experimentellen Bedingungen hinsichtlich der Selektivität bestimmt. Durch diese neuen experimentellen Bedingungen sollen gezielt Informationen über die Bereiche hoher und niedriger Selektivität gewonnen werden, um die Prozessbedingungen hinsichtlich einer hohen Selektivität anpassen zu können.

Um die Selektivität einer Zielkomponente 1 bewerten zu können, muss sie auf eine Referenzkomponente (2) bezogen werden. Im Experiment wird dazu der Konzentrations-Zeit-Verlauf der Zielkomponente  $c_1(t)$  und einer charakteristischen, möglicherweise unerwünschten, zweiten Komponente  $c_2(t)$  bestimmt. Für die Selektivität sind mehrere Definitionen denkbar. In dieser Arbeit wurde der Selektivitäts-Zeit-Verlauf  $S(t)$  für das Zweikomponentensystem 1,2 über die normierte Darstellung

$$S(t) = \frac{c_1(t) - c_2(t)}{c_1(t) + c_2(t)} \quad (5-7)$$

berechnet. Die Werte der Selektivität liegt zwischen  $-1$  und  $1$ . Bei negativen Werten liegt Komponente 2, bei positiven Werten Komponente 1 im Überschuss vor. Bei  $S = 0$  liegen beide Komponenten in gleicher Konzentration vor. Das heißt, dass die Extraktion nicht selektiv ist. Dabei wird nur die Konzentration im Lösungsmittel betrachtet. Durch die Normierung kann die Selektivität unabhängig von den vorliegenden Konzentrationsniveaus in Feststoff und Lösungsmittel bewertet werden.

Als zweite Größe neben der Selektivität kann die Ausbeute zur Bewertung des Erfolges eines Extraktionsprozesses herangezogen werden. Diese ist definiert als

$$A = \frac{c_i(t)}{c_{i,\max}}, \quad (5-8)$$

also dem Quotienten aus der Konzentration  $c_i(t)$  der Komponente  $i$  im Lösungsmittel und der maximal erreichten Konzentration  $c_{i,max}$ . Diese maximale Konzentration ist die höchste, experimentell erreichbare Konzentration und kann mit anderen Vorbehandlungsmethoden oder mit anderen Lösungsmitteln erzielt werden.

Um den Selektivitäts-Zeit-Verlauf zu modellieren, kann auf die Makro- und Mikromodelle für die Extraktion zurückgegriffen werden. Es wäre möglich, aus den experimentell bestimmten Konzentrationen die Selektivität zu berechnen und die Modellparameter des Extraktionsmodells zu anzupassen, dass der Fehler zwischen experimentell bestimmter Selektivität und dem Selektivitätsmodell minimiert wird. Dies ist jedoch numerisch problematisch, da in einem Gesamt-Selektivitätsmodell die Parameter der implementierten Extraktionsmodelle nicht mehr unabhängig voneinander sind. Eine große Selektivität kann beispielsweise durch einen großen Parameter  $c_{1,0}$  oder einen kleinen Parameter  $c_{2,0}$  erreicht werden.

Daher werden die beiden Komponenten zunächst getrennt voneinander betrachtet. Für jede Komponente wird ein Extraktionsmodell ausgewählt. Es können verschiedene Modelle gewählt werden. Die Parameter der Extraktionsmodelle werden dann so angepasst, dass jeweils der Fehler zwischen experimentell bestimmter Konzentration und Modell minimiert wird. Aus den Modell-Extraktionsverläufen kann dann die Modell-Selektivität berechnet werden:

$$S_{\text{mod}}(\bar{x}) = \frac{c_{1,\text{mod}}(\bar{x}, \bar{\theta}_1) - c_{2,\text{mod}}(\bar{x}, \bar{\theta}_2)}{c_{1,\text{mod}}(\bar{x}, \bar{\theta}_1) + c_{2,\text{mod}}(\bar{x}, \bar{\theta}_2)}. \quad (5-9)$$

Um die optimalen experimentellen Bedingungen hinsichtlich der Selektivität bestimmen zu können, muss wiederum eine Entwurfsmatrix  $\mathbf{Q}$  aufgestellt werden:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{1,1}} \right|^{(1)} & \dots & \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{1,p}} \right|^{(1)} & \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{2,1}} \right|^{(1)} & \dots & \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{2,q}} \right|^{(1)} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{1,1}} \right|^{(2)} & \dots & \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{1,p}} \right|^{(2)} & \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{2,1}} \right|^{(2)} & \dots & \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{2,q}} \right|^{(2)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{1,1}} \right|^{(n)} & \dots & \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{1,p}} \right|^{(n)} & \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{2,1}} \right|^{(n)} & \dots & \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_{2,q}} \right|^{(n)} \end{pmatrix}. \quad (5-10)$$

Die Ableitungen  $\frac{\partial S}{\partial \theta}$  sind die Ableitungen der Selektivität hinsichtlich der Parameter der beiden Extraktionsmodelle in allen experimentellen Punkten. Die Matrix hat die Dimension

$$\dim \mathbf{Q} = n \times (p + q). \quad (5-11)$$

Die Anzahl der Experimente  $n$  ist identisch für beide Komponenten. Die Anzahl der Extraktionsmodellparameter ist  $p$  für Komponente 1 und  $q$  für Komponente 2. Die Kovarianzmatrix  $\mathbf{V}$  berücksichtigt die Messfehler der Selektivität. Die Selektivität wird jedoch nicht gemessen, sondern aus den gemessenen Konzentrationen berechnet. Unter der Annahme, dass die Messfehler der Konzentrationen der beiden Komponenten  $c_1$  und  $c_2$  unabhängig voneinander sind, kann der Fehler der Selektivität über das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta S = \sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial c_1} \Delta c_1\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial c_2} \Delta c_2\right)^2} \quad (5-12)$$

berechnet werden. Durch Ableiten von Gl. 5-7 und Einsetzen in Gl. 5-12 erhält man als Fehler für einen experimentellen Messpunkt

$$\Delta S = \sqrt{\left(\frac{2 c_2}{(c_1 + c_2)^2} \Delta c_1\right)^2 + \left(-\frac{2 c_1}{(c_1 + c_2)^2} \Delta c_2\right)^2}. \quad (5-13)$$

Wenn die experimentellen Messpunkte unabhängig voneinander sind, ist nur die Diagonale der Varianzmatrix mit Einträgen besetzt:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} (\Delta S_{1,1})^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & (\Delta S_{2,2})^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & (\Delta S_{n,n})^2 \end{pmatrix}. \quad (5-14)$$

Mit den Gleichungen 5-10 und 5-14 liegen die Entwurfsmatrix  $\mathbf{Q}$  und die Varianzmatrix  $\mathbf{V}$  vor. Damit kann nach Gl. 5-2 die Fisher-Informationsmatrix  $\mathbf{F}$  berechnet werden. Der Algorithmus ist in Abb. 5-3 als Fließbild dargestellt.

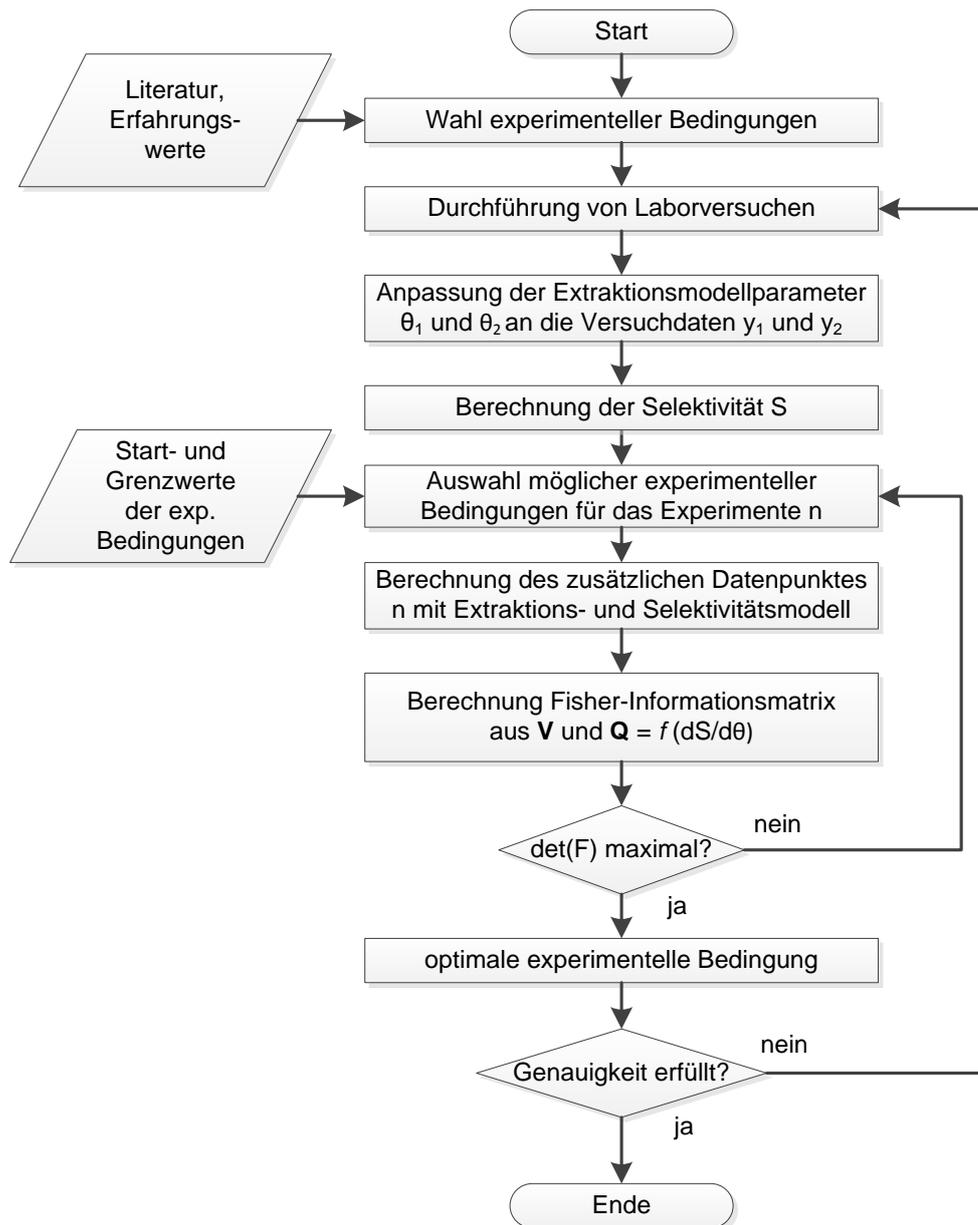


Abb. 5-3: Ermittlung der optimalen experimentellen Bedingungen zur Bestimmung der Selektivität mit MEXA

Von der etablierten MEXA-Methode unterscheidet sich die Selektivitätsvariante also durch die Anpassung von zwei Sätzen Extraktionsmodellparametern an zwei Sätze Messdaten, sowie die Berechnung der Selektivität. In der  $\mathbf{Q}$ -Matrix werden die Konzentrations-Messwerte durch die Selektivität ersetzt und die zwei Modellparametersätze berücksichtigt. Die weiteren Schritte zur Optimierung der experimentellen Bedingungen erfolgt analog zur etablierten Methode.

Die Konzentrations-Zeit-Verläufe in Extraktionsprozessen hängen wie in Kapitel 2.1 dargestellt wurde, in starkem Ausmaß von den verwendeten Lösungsmitteln ab. Die

verschiedenen Komponenten in den Pflanzenrohstoffen können durch verschiedene Lösungsmittel unterschiedlich gut extrahiert werden. Durch Auswahl eines passenden Lösungsmittels, beziehungsweise eines Lösungsmittels mit zur Übergangskomponente passender Polarität, kann die Ausbeute eines Extraktionsprozesses verbessert werden. Die Abhängigkeit des Extraktionsprozesses wird im Folgenden an einem natürlichen (Zitronenmelisse) und einem künstlichen Stoffsystem (Silicagel, angereichert mit Methylblau und Sudanrot) aufgezeigt. Anschließend werden die optimalen experimentellen Bedingungen für ein selektives Stoffsystem bestimmt.

### 5.2.2 Zitronenmelisse

Von Pölzl (2015) wurden Extraktionsversuche mit Melisse und verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden Wasser, Ethanol, Butylacetat und Hexan verwendet. Die Polarität nimmt von Wasser über Ethanol und Butylacetat nach Hexan ab. Außerdem wurde eine 50/50 Ma.% Mischung aus Ethanol und Wasser als weiteres Lösungsmittel angesetzt. Die Melissenblätter wurden mit einer Schlagmühle zerkleinert und auf  $d_P = 300 - 400 \mu\text{m}$  gesiebt für alle Versuche verwendet. Die UV/Vis-Spektren der Extrakte sind in Abb. 5-4 aufgetragen. Es sind insgesamt bei drei Wellenlängen Peaks zu erkennen: 283 nm, 324 nm und 410 nm. Der Peak bei 410 nm tritt nur bei den unpolaren Lösungsmitteln Butylacetat und Hexan auf. Die Peaks bei 283 nm und 324 nm sind dagegen in den polaren Lösungsmitteln Ethanol und Wasser ausgeprägt. Es ist also deutlich zu erkennen, dass durch unterschiedlich polare Lösungsmittel verschiedene Komponenten extrahiert werden.

Um diese Peaks chemischen Komponenten zuordnen zu können, hat Pölzl (2015) die UV/Vis-Spektren wichtiger Inhaltsstoffe der Melisse vermessen. Rosmarinsäure, Ascorbinsäure und Citral wurden in Wasser gelöst. Die UV/Vis-Spektren sind mit dem Spektrum des Melissenextraktes als Vergleichswert in Abb. 5-4 abgebildet.

Der Peak bei 324 nm aus Abb. 5-4 lässt sich eindeutig auf die Rosmarinsäure zurückführen. Der Peak bei 410 nm lässt sich keinem der untersuchten Inhaltsstoffe zuordnen. Der Peak bei 283 nm findet sich auch im Spektrum der Rosmarinsäure. Allerdings sind auch Citral und Ascorbinsäure in diesem Bereich optisch aktiv. Eine eindeutige Zuordnung zu einer Komponente ist also nicht möglich.

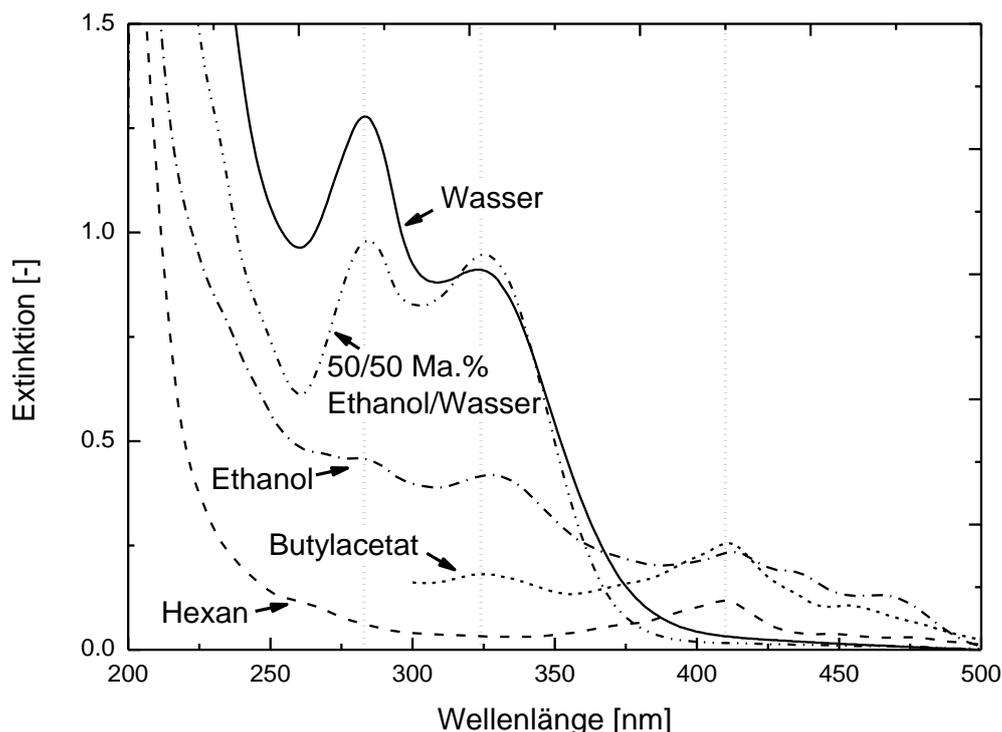


Abb. 5-4: UV/Vis-Spektren von Melissenblättereextrakten aus verschiedenen Lösungsmitteln (Pölzl, 2015)

Um dennoch grundsätzliche Betrachtungen zur Selektivität anstellen zu können, wird das Komponentengemisch, das den Peak bei 238 nm verursacht, zu einer einzelnen fiktiven Komponente zusammengefasst. Die fiktive Komponente kann auch als Verunreinigung aufgefasst werden. Die Selektivität ergibt sich somit aus der Konzentration der Rosmarinsäure und der Konzentration der fiktiven zweiten Komponente. Des Weiteren wird angenommen, dass die zweite Komponente den gleichen Extinktionskoeffizient wie die Rosmarinsäure aufweist. Damit können statt der Konzentrationen auch direkt die Extinktionen zur Berechnung der Selektivität genutzt werden.

Mit der eindeutig identifizierten Komponente Rosmarinsäure hat Pölzl (2015) Löslichkeitsversuche durchgeführt. Während Rosmarinsäure gut in Wasser und Ethanol löslich ist, ist sie in Hexan nahezu unlöslich. Die Löslichkeit in Butylacetat war ebenfalls gering. Dies deckt sich mit den gemessenen Extinktionen bei 324 nm in Abb. 5-4. Eine Betrachtung der Selektivität von Rosmarinsäure in Hexan/Butylacetat-Gemischen ist somit nur mit Einschränkungen möglich. Daher werden im Folgenden nur die Selektivität und die Ausbeute in Ethanol/Wasser-Gemischen betrachtet.

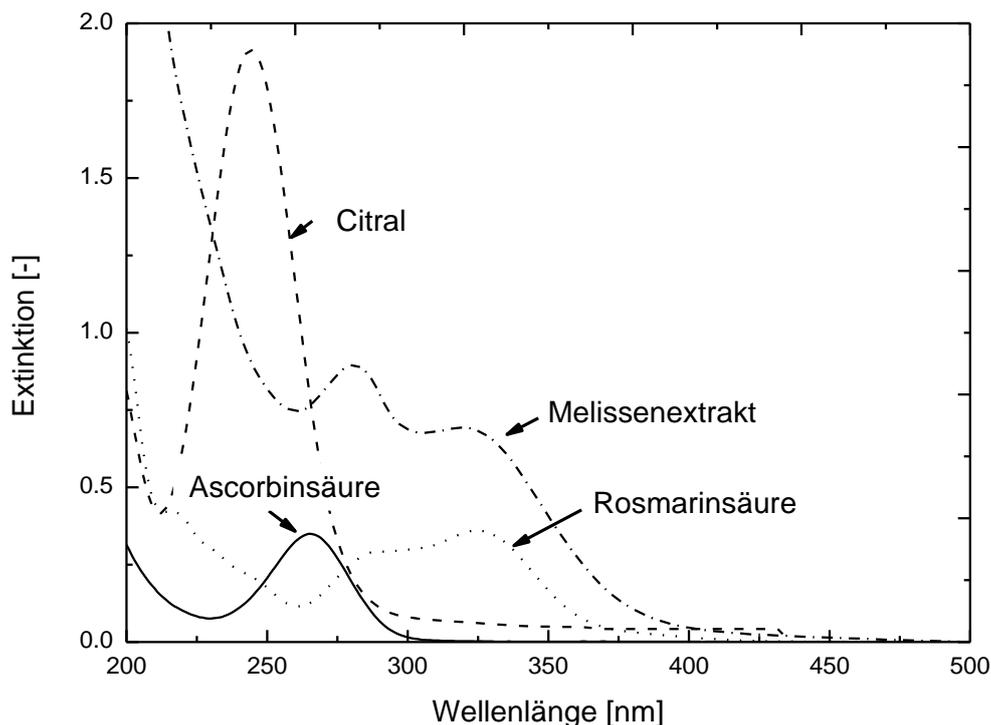


Abb. 5-5: Spektren verschiedener Inhaltsstoffe der Zitronenmelisse gelöst in Wasser (Pözl, 2015)

In einer Versuchsreihe wurde Zitronenmelisse mit verschiedenen konzentrierten Ethanol-Wasser-Gemischen im Rührkessel extrahiert. Die gemessenen Konzentrationen wurden auf das Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis bezogen. In Abb. 5-6 sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe der Rosmarinsäurekonzentration im Lösungsmittel aufgetragen. Bei 0% Ethanol, also reinem Wasser steigt die Konzentration von Rosmarinsäure im Lösungsmittel mit zunehmender Extraktionsdauer und nähert sich nach ca. 2000 s einem konstanten Wert an. Mit steigendem Ethanolgehalt steigt die Ausbeute an, erreicht bei 20% ein Maximum und fällt dann wieder ab. Bei 100% Ethanol wird das Minimum erreicht. Des Weiteren verläuft die Extraktion langsamer. Bei höheren Ethanolgehalten wird das Gleichgewicht im Versuchszeitraum nicht erreicht. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Rosmarinsäure-Konzentrationen nach 2200 s mit den Werten weiterer Lösungsmittelzusammensetzungen in Abb. 5-7 aufgetragen.

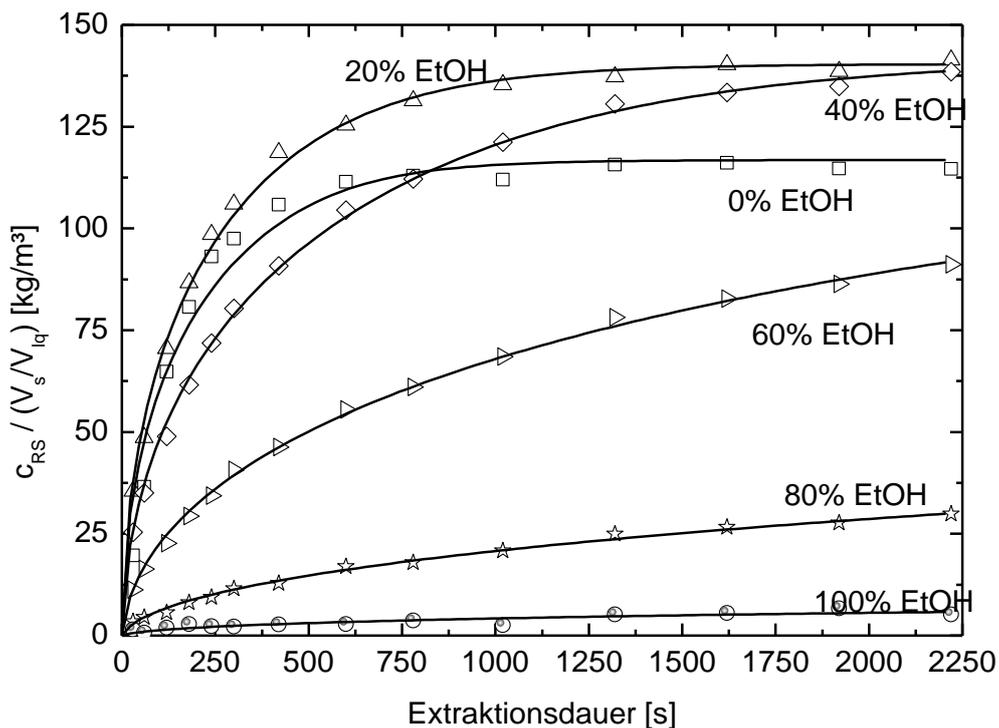


Abb. 5-6: Konzentrations-Zeit-Verlaufs in Abhängigkeit des Ethanolgehaltes des Lösungsmittels am Beispiel Zitronenmelisse (Zerkleinerung mit Schlagmühle,  $d_P = 300 - 400 \mu\text{m}$ ).

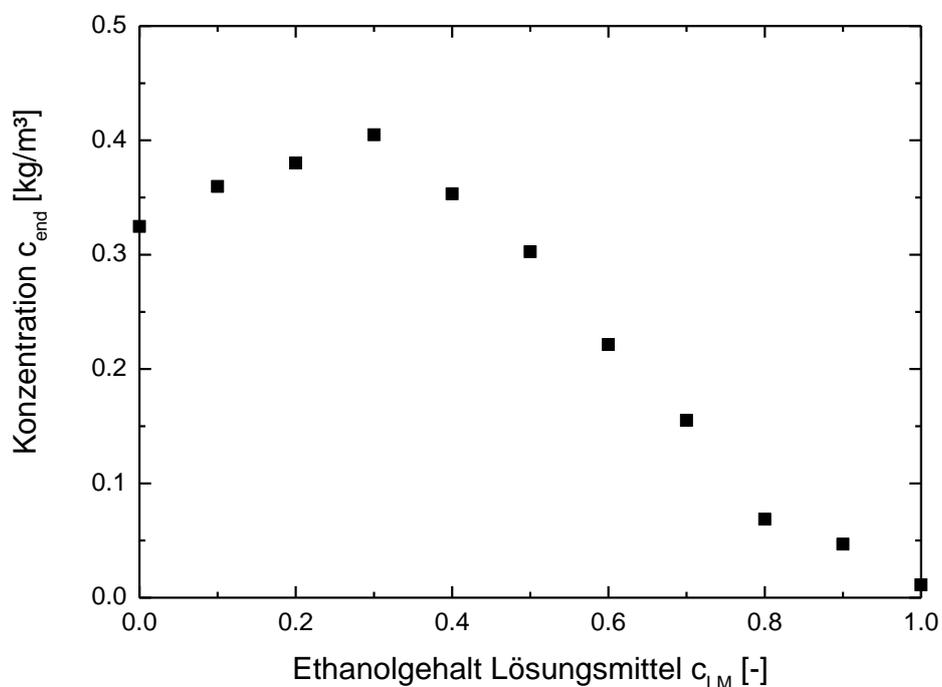


Abb. 5-7: Endkonzentration nach 2200 s in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung am Beispiel Zitronenmelisse (Zerkleinerung mit Schlagmühle,  $d_P = 300 - 400 \mu\text{m}$ )

Die Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung ist hier gut zu erkennen. Die höchste Konzentration am Ende des Versuchszeitraums wurde bei 30% Ethanol erzielt. Mit höherem Ethanolgehalt sinkt die extrahierte Stoffmenge und geht bei reinem Ethanol gegen ein Minimum. Mit einer Ethanol/Wasser-Gemisch kann also die Ausbeute gegenüber den reinen Lösungsmitteln verbessert werden. Dies ist besonders interessant, da die mit VCCLAB berechnete Polarität von Rosmarinsäure bei 1.25-2.82 liegt. Die Löslichkeit in Ethanol sollte also höher sein als die Löslichkeit in Wasser. Die Polarität sollte also nicht das alleinige Bewertungskriterium bei der Auswahl des Lösungsmittels sein. Die Lösungsmittelwahl sollte durch Laborexperimente unterstützt werden.

Um den Effekt der verschiedenen Lösungsmittelkonzentrationen auf die Ausbeute und die Selektivität zu untersuchen, wurden weitere Experimente mit Melisse durchgeführt. In Abb. 5-8 sind die Ausbeute der Rosmarinsäure und die Selektivität gegenüber der fiktiven zweiten Komponente bei 283 nm aufgetragen. Zwar werden mit Ethanol-Konzentrationen zwischen 20 und 40% die höchsten Ausbeuten erzielt, aber die Selektivität ist in diesem Bereich gering.

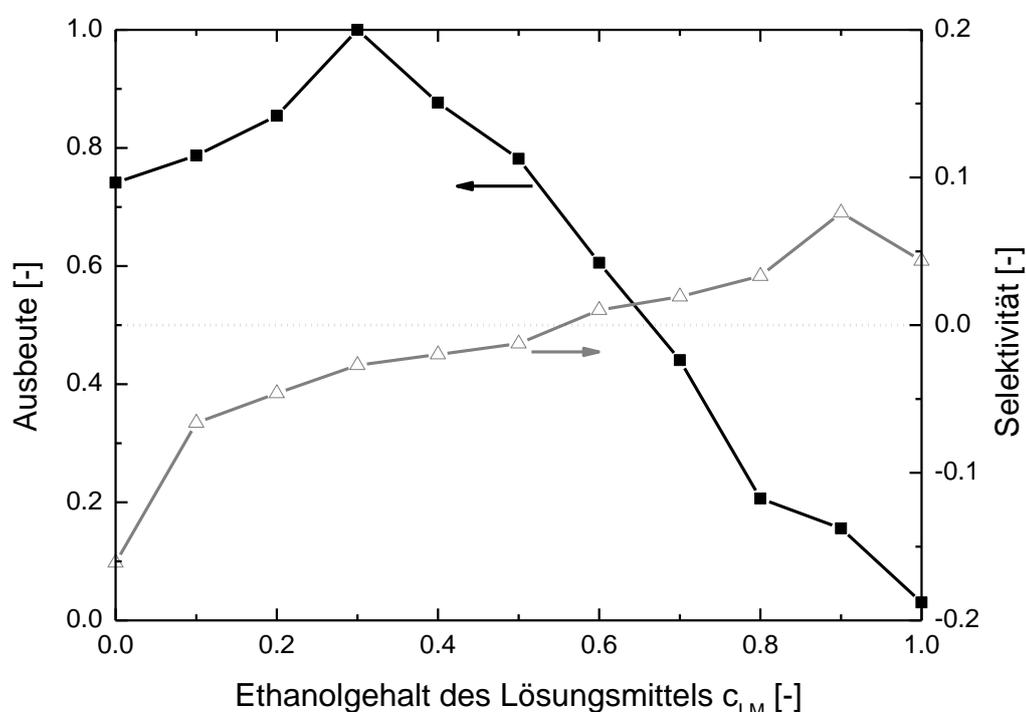


Abb. 5-8: Ausbeute und Selektivität von Rosmarinsäure im Zitronenmelisse-Extrakt

Die größten Selektivitäten bezüglich der Rosmarinsäure, beziehungsweise der zweiten virtuellen Komponente werden mit den reinen Lösungsmitteln erzielt. Aufgrund der höheren Selektivität bezüglich der Rosmarinsäure kann die Extraktion bei höheren Ethanolgehalten trotz niedriger Ausbeute sinnvoll sein, da in den nachfolgenden Prozessschritten weniger Nebenkomponente abgetrennt werden muss.

### 5.2.3 Künstliches Stoffsystem

Das in Kap. 3.4 beschriebene künstliche Stoffsystem enthält die Farbstoffe Sudan-IV-Rot und Methylblau. Die Stoffe weisen unterschiedliche Polaritäten und Farben auf. Durch die unterschiedliche Färbung kann schon optisch auf die extrahierte Komponente geschlossen werden. Ein blauer Farbton deutet eine höhere Methylblau-Konzentration an und ein roter Farbton eine hohe Sudan-IV-Konzentration. Dies ist sehr deutlich in Abb. 5-9 in einem von Thongrunroj (2013) durchgeführten Extraktionsexperiment zu erkennen. Die Farbe und auch die Farbintensität ändern sich in Abhängigkeit des Lösungsmittels und der Extraktionsdauer.



Abb. 5-9: Farbverlauf bei Extraktion mit 50% Ethanol (links) und 90% Ethanol (rechts) nach jeweils 5, 10, 20, 40, 60, 90 und 120 min (Thongrunroj, 2013)

Bei einem Ethanolgehalt von 50% ist der Extrakt zunächst blau und wird dann violett. Dies deutet auf eine schnellere Extraktion von Methylblau hin. Die Farbintensität und damit die Konzentration im Lösungsmittel steigt im zeitlichen Verlauf an. Bei einem Ethanolgehalt von 90% weist der Extrakt eine deutlichere Rotfärbung auf. Das Sudan IV-Rot ist in einem Lösungsmittel mit niedrigem Wasseranteil besser löslich. Dies lässt sich auch im Konzentrations-Zeit-Verlauf beider Komponenten in Abb. 5-10 erkennen. Bei einem hohen Ethanolgehalt von 88% extrahiert das Methylblau zwar schneller, erreicht aber ein niedrigeres Gleichgewicht. Die Lösung verfärbt sich mit zunehmender Zeit aufgrund der höheren Sudan-IV-Konzentration ins Rote.

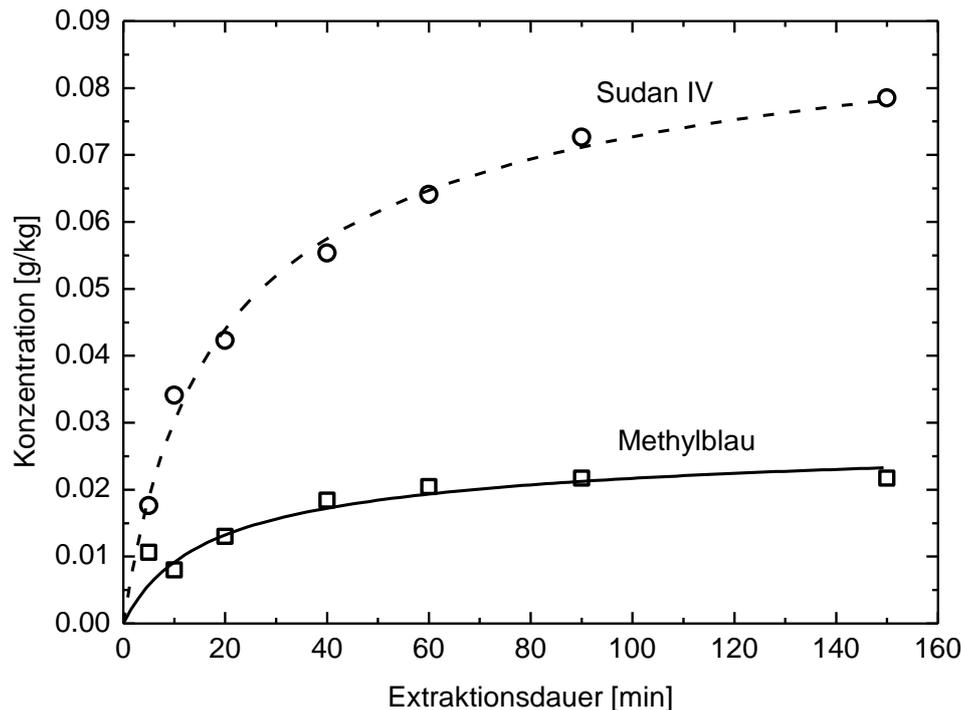


Abb. 5-10: Extraktionskurven von Methylblau und Sudan IV in 88/12 Ma.% Ethanol-Wasser (Thongrunroj et al., 2013).

Von Thongrunroj (2013) und Waldenhofer (2014) wurde der Konzentrations-Zeit-Verlauf des künstlichen Stoffsystems in unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen gemessen. Aus diesen Konzentrations-Zeit-Verläufen können die Ausbeute und die Selektivität von Methylblau bestimmt werden. Als Referenz für die Ausbeute wurde die höchste in diesen Versuchen erreichte Methylblau-Konzentration verwendet.

Wie Abb. 5-11 zeigt, nimmt die Methylblau-Ausbeute, wie erwartet, im zeitlichen Verlauf zu. Bei geringen Ethanolanteil bleibt auch die Methylblau-Ausbeute gering. Im Bereich zwischen 30% und 50% liegt die Ausbeute zwischen 70% und 75%. Ab 70% Ethanolanteil steigt die Ausbeute stark an. Die Messwerte schwanken insbesondere bei niedrigen Extraktionsdauern und geringen Ethanolgehalten zu stark, um eine eindeutige Aussage zu treffen.

Analog zur Ausbeute, kann die Selektivität von Methylblau über der Extraktionsdauer und dem Ethanolgehalt des Lösungsmittels aufgetragen werden (Abb. 5-12). Bei einem Ethanolgehalt von 10% wird die höchste Selektivität erzielt. Dies ist gleichzeitig das Lösungsmittel mit dem die niedrigste Ausbeute erreicht wurde. Des Weiteren ist

auch bei der Selektivität eine eindeutige zeitliche Abhängigkeit zu erkennen. Bei einem Ethanolgehalt von 50% fällt die Selektivität im zeitlichen Verlauf stark ab. Dies deckt sich mit den optischen Beobachtungen in Abb. 5-9.

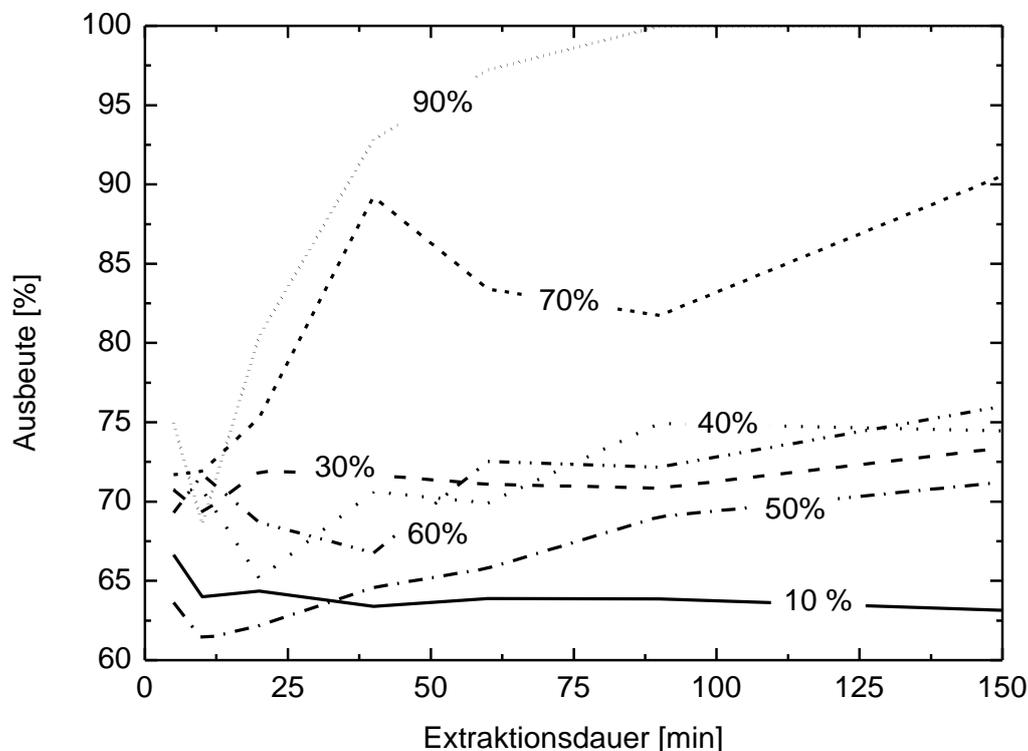


Abb. 5-11: Ausbeute von Methylblau im künstlichen Stoffsystem in Abhängigkeit von Extraktionsdauer und Ethanolgehalt im Lösungsmittel

Wie für das natürliche Stoffsystem Melisse gilt auch für das künstliche Stoffsystem, dass die optimalen Bedingungen für einen selektiven Prozess nicht den optimalen Bedingungen eines Prozesses mit hoher Ausbeute entsprechen. Bei der Optimierung eines Extraktionsprozesses sollten daher die Kosten der nachfolgenden Prozessschritte bedacht werden, damit eine mögliche Verbesserung der Ausbeute nicht zu einem unwirtschaftlicheren Prozess führt.

Die lösungsmittelabhängige Selektivität konnte erfolgreich am künstlichen Stoffsystem demonstriert werden. Die Versuche mit dem künstlichen Stoffsystem haben gezeigt, dass die Selektivität und die Ausbeute in erheblichem Maße von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängen. Die Selektivitäts-Erweiterung im MEXA-Tool erlaubt es jetzt, diese Bereiche besser zu identifizieren und für die Prozessauslegung zu optimieren.

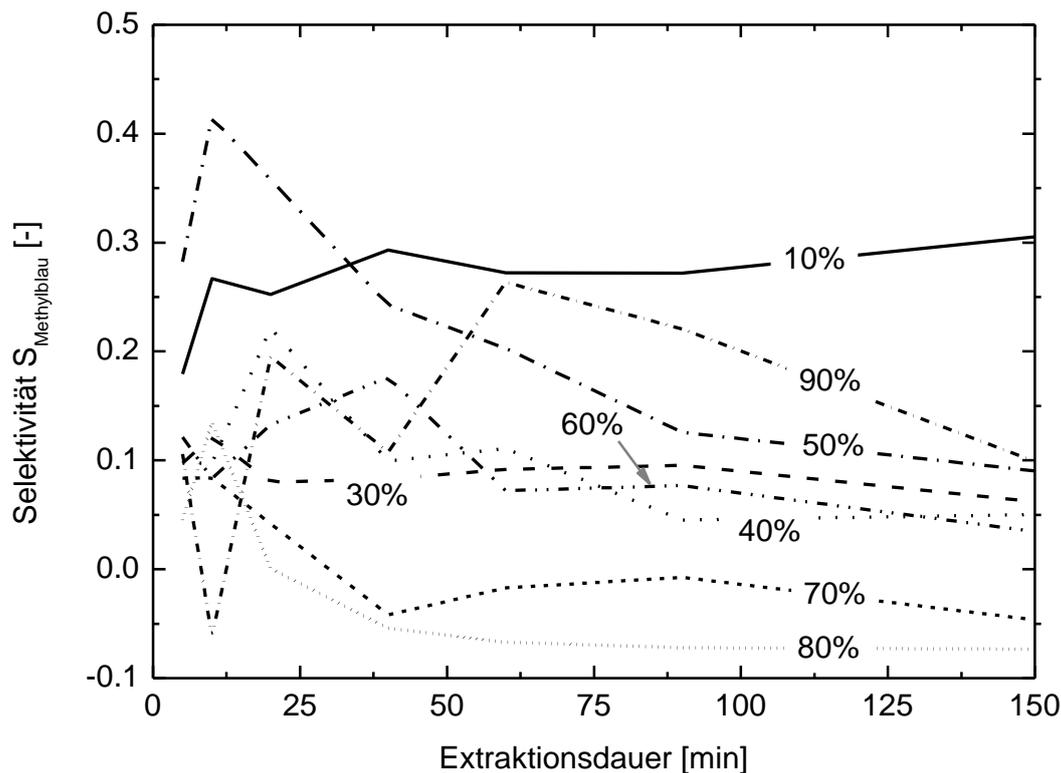


Abb. 5-12: Selektivität von Methylblau im künstlichen Stoffsystem in Abhängigkeit von Extraktionsdauer und Ethanolgehalt im Lösungsmittel

Insgesamt ist das verwendete System aber nur bedingt geeignet, um die Selektivität und Ausbeute zu untersuchen. Insbesondere bei niedrigen Extraktionsdauern schwanken die Werte stark. Selektivität und Ausbeute können durch die Ungenauigkeit der angewandten UV/Vis-Analyse nicht exakt genug bestimmt werden. Aufwendigere Analyseverfahren wie HPLC würden jedoch den Kostenvorteil eines einfach aufgebauten Stoffsystems zunichtemachen. Im Weiteren wird daher wieder auf das Stoffsystem Melisse zurückgegriffen.

#### 5.2.4 Optimale Versuchsplanung mit MEXA

Die Modellbasierte Experimentelle Analyse MEXA wurde bislang auf Systeme mit einer Übergangskomponente angewendet. Die optimalen experimentellen Bedingungen werden so bestimmt, dass die Extraktionsmodellparameter für Kinetik und Gleichgewicht für diese Komponente mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können. Bei zwei oder mehr Übergangskomponenten werden so mehrere Sätze an optimalen experimentellen Bedingungen generiert. Der Stofftransport wird damit für jede Komponente einzeln betrachtet. Basierend auf dem Stofftransport kann der Pro-

zess so geführt werden, dass eine wirtschaftlich optimale Ausbeute für einzelne Komponenten erzielt wird. Wie in den Kapiteln 5.2.2 und 5.2.3 gezeigt, stimmen Bereiche hoher Ausbeute aber nur bedingt mit Bereichen hoher Selektivität überein. Ein hinsichtlich der Ausbeute optimierter Prozess ist somit möglicherweise nicht wirtschaftlich, da die Zielkomponente mit zu viel Nebenkomponente verunreinigt ist.

Ziel der in Kap. 5.2 vorgestellten Erweiterung des MEXA-Tools ist es, die optimalen experimentellen Bedingungen so zu bestimmen, dass die Selektivität mit hoher Genauigkeit ermittelt werden kann. Im Folgenden werden die etablierte und die modifizierte Methode miteinander verglichen. Dazu wurde ein Extraktionsversuch mit Zitronenmelisse und dem Lösungsmittel Ethanol im Rührkessel durchgeführt (siehe Abb. 5-13). Über den Versuchszeitraum wurden sechs Proben gezogen. Die Konzentrationen von Rosmarinsäure und der Verunreinigung wurden mittels UV/Vis-Photospektrometrie bestimmt.

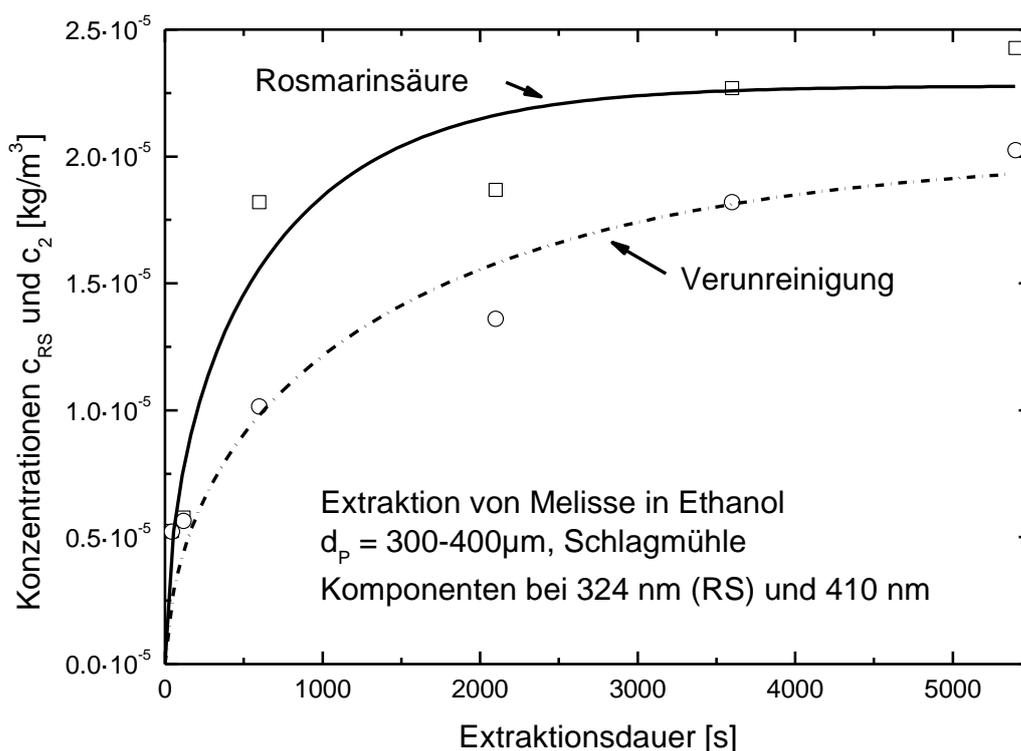


Abb. 5-13: Extraktion von Melisse im Rührkessel

Die Konzentration beider Komponenten steigt im zeitlichen Verlauf an. Die Rosmarinsäurekonzentration liegt aber immer oberhalb der Konzentration der Verunreinigung. Rosmarinsäure weist also eine höhere Selektivität auf. Es wurde das Modell der einseitigen Diffusion verwendet. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf beider Kompo-

nenten  $i$  kann durch Anpassung der jeweiligen Modellparameter  $D_{\text{eff},i}$  und  $c_{\text{S},i}^0$  unabhängig voneinander modelliert werden.

Auf die Daten wurden beide Versuchsplanungsmethoden angewandt. Dabei wurden im ersten Schritt die Konzentrationsverläufe der Übergangskomponenten als separate Versuche betrachtet. Es wurde die experimentelle Bedingung Zeit, das heißt, mögliche Zeitpunkte für die Probenahme optimiert. Der Informationsgehalt für die unterschiedlichen Zeiten ist in Abb. 5-14 aufgetragen. Für die Rosmarinsäure und die zweite Komponente weist der Verlauf zwei Maxima auf. Die ersten Maxima bei ca. 600 s, beziehungsweise 1000 s sind die optimale Bedingungen zur Bestimmung der Modellparameter  $D_{\text{eff},1}$  und  $D_{\text{eff},2}$ . Die anderen Maxima befinden sich am Rand des Auswertungsbereichs und liegen theoretisch im Unendlichen. Dies sind die optimalen Bedingungen zur Bestimmung der Gleichgewichtsparameter  $c_{\text{S},1}^0$  und  $c_{\text{S},2}^0$ .

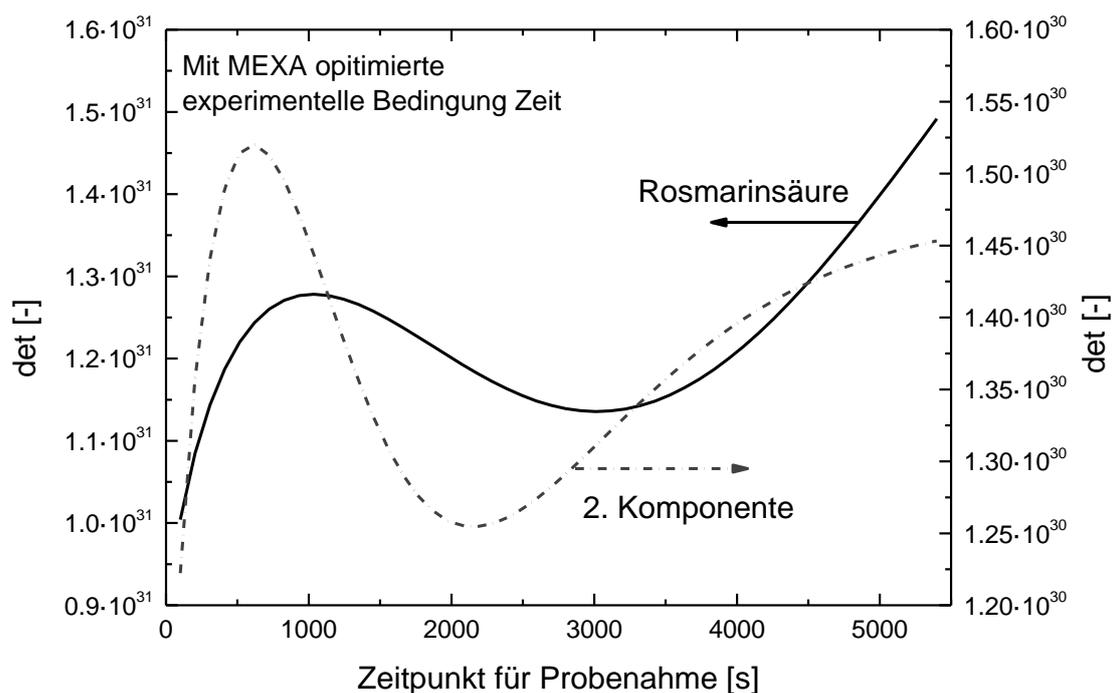


Abb. 5-14: Optimierte experimentelle Bedingung Zeit bei unabhängiger Betrachtung beider Komponenten und den Parametern  $D_{\text{eff},i}$  und  $c_{\text{S},i}^0$

Dieser Verlauf ist typisch für das einseitige Modell mit den Parametern  $D_{\text{eff},i}$  und  $c_{\text{S},i}^0$ , da der Anstieg des Konzentrations-Zeit-Verlaufes von Diffusionskoeffizienten bestimmt wird und das Gleichgewicht theoretisch erst nach unendlich langer Zeit erreicht wird.

Im nächsten Schritt wurde statt der beiden einzelnen Konzentrationen die Selektivität der Rosmarinsäure  $S_{RS}(t)$  gegenüber der zweiten Komponente als gemessene Größe vorgegeben. Die Modellierung mit dem Selektivitätsmodell berücksichtigt dabei die Modellparameter der Extraktionsmodelle der Einzelkomponenten. Dies sind in diesem Fall  $D_{\text{eff},1}$ ,  $D_{\text{eff},2}$ ,  $c_{S,1}^0$  und  $c_{S,2}^0$ . Der Selektivitätsverlauf und das angepasste Modell sind in Abb. 5-15 dargestellt. Die Konzentrationsmesswerte bei 45 und 120 s liegen für beide Komponenten dicht beieinander. Aufgrund der im Vergleich zu den anderen Messpunkten geringeren Konzentration beider Komponenten ist hier der relative Messfehler sehr groß. Aufgrund dieser Messungenauigkeit besitzt auch der Selektivitätswert für kleine Zeiten nur eine geringe Aussagekraft. Die modellierten Werte werden zudem an den gesamten zeitlichen Verlauf angepasst. Die hohe Messungenauigkeit und die Ungenauigkeit des Modells erklären die starken Abweichungen zwischen modellierter und gemessener Selektivität.

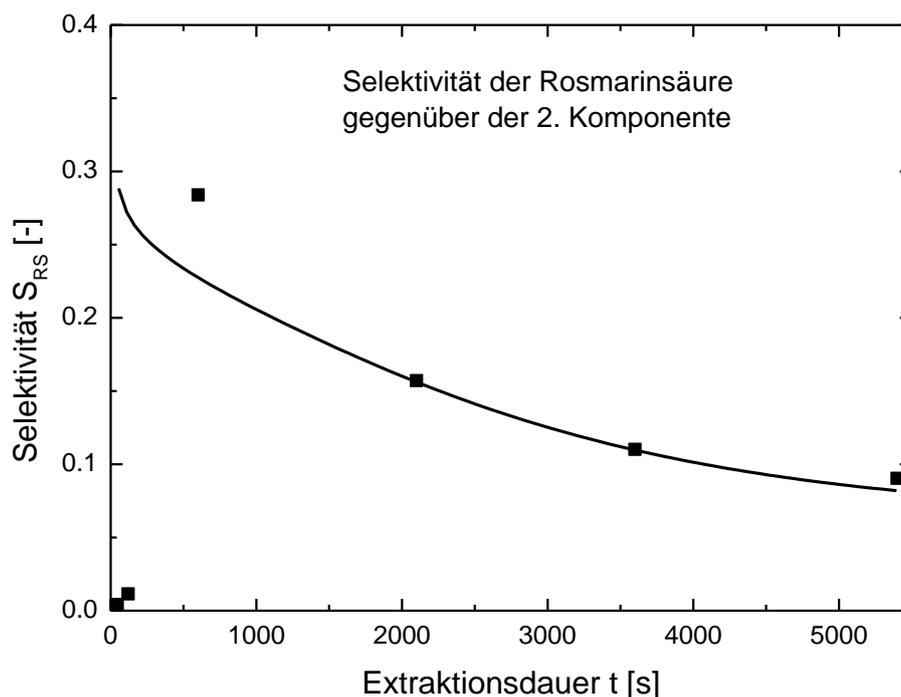


Abb. 5-15: Selektivitäts-Zeit-Verlauf für Rosmarinsäure

Die Informationsmaxima für  $c_{S,1}^0$  und  $c_{S,2}^0$  liegen wie beschrieben bei unendlicher Extraktionsdauer  $t$ , beziehungsweise auf der oberen Grenze des zu optimierenden Bereichs. Somit braucht die Optimierung nur noch für die Parameter  $D_{\text{eff},1}$  und  $D_{\text{eff},2}$  durchgeführt zu werden, da dort das Optimum unbekannt ist. Wenn Probenahmezeitpunkte nur für die jeweiligen effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff},1}$  und  $D_{\text{eff},2}$

unabhängig voneinander optimiert werden, so sind wieder die Informationsmaxima bei niedrigen Zeiten zu finden (vgl. Abb. 5-16). Da die Parameter  $c_{S,1}^0$  und  $c_{S,2}^0$  nicht betrachtet wurden, sinkt der Informationsgehalt mit zunehmender Zeit. Die Maxima verschieben sich im Vergleich zu Abb. 5-14.

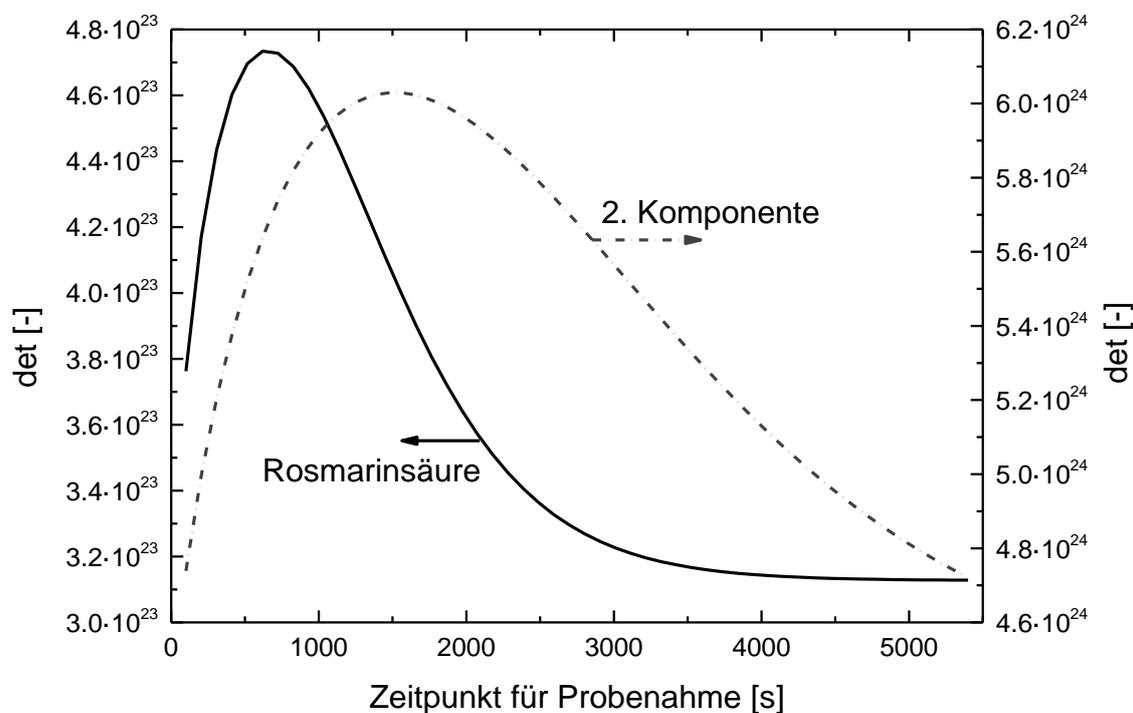


Abb. 5-16: Optimierte experimentelle Bedingung Zeit bei unabhängiger Betrachtung beider Komponenten und den Parametern  $D_{\text{eff},i}$

Wird die Zeit jedoch für die Selektivität der Rosmarinsäure und damit beide Diffusionskoeffizienten optimiert, so treten zwei Maxima auf, eines bei 600 s und eines im Unendlichen (Abb. 5-17). Da vornehmlich Rosmarinsäure extrahiert wird, ist die Selektivität der Verunreinigung negativ. Daher verläuft die Informations-Zeit-Kurve bei der Optimierung der Selektivität hinsichtlich der Verunreinigung annähernd invers zur Informations-Zeit-Kurve der Rosmarinsäure. Die optimalen experimentellen Bedingungen sind also dort zu finden, wo einerseits viele Informationen hinsichtlich der Modellparameter zu gewinnen sind (hier  $D_{\text{eff},1}$ ) und andererseits dort, wo die Selektivität der Zielkomponenten durch die hohe Konzentration der Zielkomponenten sicher bestimmbar ist.

Sofern in einem Prozess vorrangig Komponente 2 extrahiert werden soll, muss die störende Rosmarinsäure berücksichtigt werden. Daher liegt die optimale Probenah-

mezeit bei 2900 s, da dort die maximalen Informationen hinsichtlich der Selektivität gewonnen werden können. Ist man hingegen nur an der Kinetik der Komponente 2 interessiert, so liegt das Optimum bei 1500 s. Im Fall der Rosmarinsäure liegen die Maxima in beiden Fällen bei 600 s. Das heißt, bei 600 s können maximale Informationen sowohl hinsichtlich der Kinetik der Rosmarinsäure als auch hinsichtlich der Selektivität der Rosmarinsäure gewonnen werden. Eine Probenahme bei >5000 s liefert zwar Informationen hinsichtlich der Selektivität der Rosmarinsäure, aber kaum Informationen hinsichtlich der Kinetik.

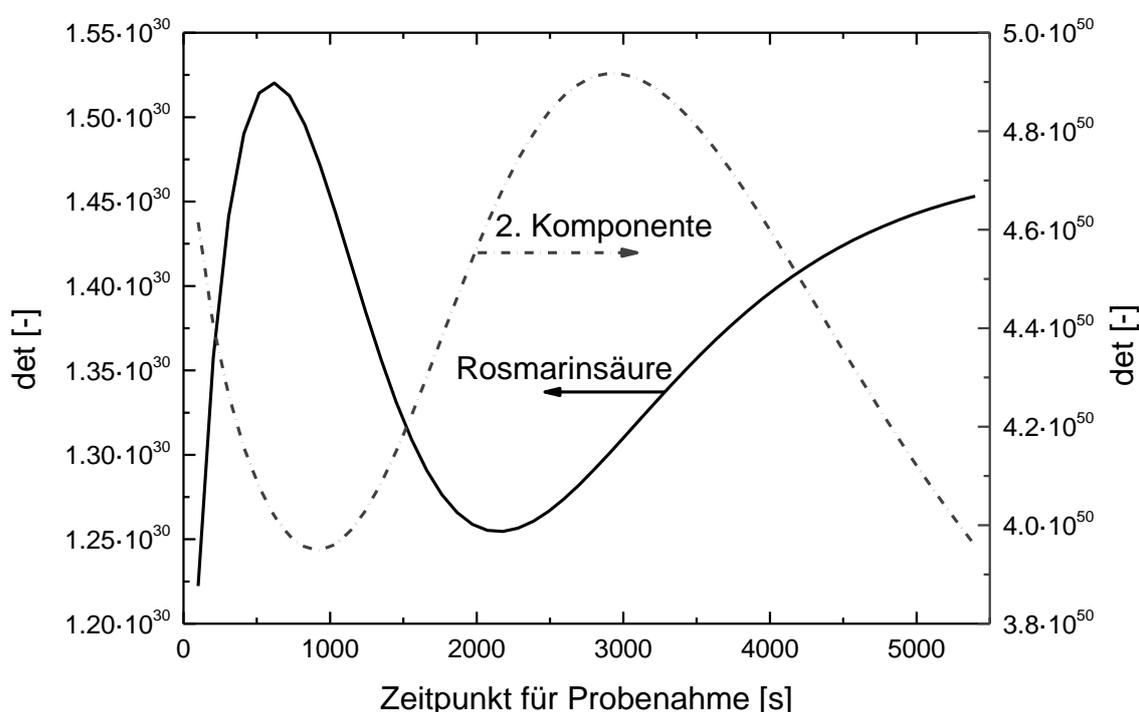


Abb. 5-17: Optimierte experimentelle Bedingung Zeit bei Betrachtung der Selektivität

Bei der Durchführung der Laborexperimente sind daher folgende Überlegungen durchzuführen: Ist die Zielkomponente sehr wertvoll, so sollte die Ausbeute maximiert werden. Um die Ausbeute mit geringem experimentellem Aufwand zu bestimmen, wird die etablierte MEXA-Variante genutzt. Ist die Abtrennung von Verunreinigungen jedoch mit hohen Kosten verbunden, so besteht ein starkes Interesse schon in der Extraktion einen Extrakt mit möglichst wenig Verunreinigung zu erzeugen. Um den Verlauf der Selektivität in der Extraktion mit wenig experimentellem Aufwand genau modellieren zu können, sollte die Selektivitäts-Variante von MEXA genutzt werden.

## 5.3 Berücksichtigung der Prozesskosten

Als industrieller Prozess ist die Phytoextraktion marktwirtschaftlichen Interessen untergeordnet. Die Kosten für den Prozess dürfen mögliche Erlöse nicht übersteigen. Das Produkt soll auf möglichst kostengünstige Weise erzeugt werden. Die Prozesskosten ändern sich in Abhängigkeit der Prozessparameter, beziehungsweise Prozessbedingungen. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter können die Prozesskosten minimiert werden. Diese optimalen Prozessbedingungen können aber nur dann gefunden werden, wenn das Kostenminimum mit hoher Genauigkeit bestimmt wird. Voraussetzung ist also die Existenz eines Kostenmodells mit hinreichender Genauigkeit. Ein solches Kostenmodell muss den realen Prozess berücksichtigen. Es basiert in der Phytoextraktion also auf einem Extraktionsmodell.

Um die Modellparameter des Extraktionsmodells bestimmen zu können, sind wiederum Laborexperimente nötig. Mögliche Fehler im Experiment wirken sich dann über das Extraktions- und das Kostenmodell auf minimalen Prozesskosten und damit die optimalen Prozesskosten aus. Damit stellt sich die Frage, bei welchen experimentellen Bedingungen gemessen werden sollte, damit letztendlich die minimalen Kosten mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können? Bislang können mit der Modellbasierten Experimentellen Analyse die optimalen experimentellen Bedingungen nur bezüglich Kinetik und Gleichgewicht ermittelt werden. Damit blieb die Wirtschaftlichkeit unberücksichtigt. Um hier sinnvolle Aussagen treffen zu können wird MEXA um ein Kostenmodul erweitert. Um nachvollziehbar zu bleiben ist das Modell zur Berechnung der Prozesskosten bewusst einfach gehalten. Die Einbindung anderer, komplexerer Kostenmodelle ist prinzipiell möglich.

### 5.3.1 Modellierung

Das integrierte Kostenmodell beinhaltet sowohl variable,  $K_{\text{var}}$ , als auch fixe Kosten,  $K_{\text{fix}}$ , und berücksichtigt den Scale-Up des Apparates. Durch Extraktion sollen  $\dot{m}_{\text{gef}}$  Einheiten Inhaltsstoff pro Jahr gewonnen werden. Die Anlage soll  $\tau_{\text{Betrieb}}$  Betriebsstunden pro Jahr laufen und innerhalb eines Zeitraumes  $\tau_{\text{Apparat}}$  abgeschrieben werden. Es wird angenommen, dass die Extraktion in Batch-Fahrweise in Rührkesseln durchgeführt wird. Die Bezugsgröße für das Kostenminimum sollen die spezifischen Produktkosten sein, das heißt die Kosten pro gewonnener Menge Extrakt.

Die Gesamtkosten des Prozesses ergeben sich aus fixen und variablen Kosten:

$$K_{\text{ges}} = K_{\text{fix}} + K_{\text{var}} . \quad (5-15)$$

Die variablen Kosten beinhalten die Kosten für das Pflanzenmaterial und das Lösungsmittel, beziehungsweise die Lösungsmittelaufbereitung. Die Kosten hängen hierbei von der Menge ab. Bei angenommenen Preisen  $\rho_S$  und  $\rho_L$  je Masse Feststoff  $m_S$  und Lösungsmittel  $m_L$  ergibt sich:

$$K_{\text{var}} = \rho_S m_S + \rho_L m_L . \quad (5-16)$$

Über die Dichten  $\rho_S$ ,  $\rho_L$ , das Lösungsmittelvolumen  $V_L$  und das Volumenverhältnis zwischen Feststoff und Lösungsmittel  $v_{\text{ratio}}$  lässt sich die Gleichung umformen:

$$K_{\text{var}} = \rho_S \frac{\rho_S}{v_{\text{ratio}}} V_L + \rho_L \rho_L V_L . \quad (5-17)$$

Die pro Zeiteinheit benötigte Lösungsmittelmenge  $\dot{V}_L$  lässt sich über die geforderte Extraktmenge  $\dot{m}_{\text{gef}}$ , die Betriebsstunden pro Jahr  $\tau_{\text{Betrieb}}$  und die im Prozess erreichte Konzentration  $c(t)$  ausdrücken:

$$\dot{V}_L = \frac{\dot{m}_{\text{gef}}}{\tau_{\text{Betrieb}} c(t)} . \quad (5-18)$$

An dieser Stelle wird das Phytoextraktionsmodell eingebunden, um den funktionalen Verlauf  $c(t)$  unter verschiedenen Bedingungen berechnen zu können.

Die Apparatkosten sind die Fixkosten. Sie werden anhand eines Referenzapparates berechnet, für den die Kosten bekannt sein sollen. Wenn ein Apparat 1 mit dem Volumen  $V_1$  die Kosten  $K_1$  hat so gilt für einen Apparat 2 mit dem Volumen  $V_2$ :

$$K_{\text{fix}} = K_2 = K_1 \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^R . \quad (5-19)$$

Dabei skaliert ein Faktor  $R$  die Kosten. Die Größe des Extraktors wird im Wesentlichen durch das Volumen des Lösungsmittels bestimmt. Sofern mit nur einem Extraktor gearbeitet wird ergibt sich für das Extraktorvolumen:

$$V_2 = \frac{\dot{m}_{\text{gef}} (t + t_{\text{Pause}})}{c(t)} . \quad (5-20)$$

Hier wird berücksichtigt, dass es zwischen den Batches mit der Extraktionsdauer  $t$  einen Pausenzeitraum  $t_{\text{Pause}}$  geben muss, der dem Befüllen, Entleeren oder Reinigen des Apparates dient. Für den funktionalen Verlauf  $c(t)$  wird erneut das Extraktionsmodell benötigt.

Unter Berücksichtigung des Abschreibungszeitraumes  $\tau_{\text{Apparat}}$  ergibt sich aus den Gleichungen 5-19 und 5-20:

$$\dot{K}_{\text{fix}} = \frac{K_1}{\tau_{\text{Apparat}}} \left( \frac{\dot{m}_{\text{gef}}(t + t_{\text{Pause}})}{c(t) \cdot V_1} \right)^R. \quad (5-21)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 5-17, 5-18 und 5-21 in Gleichung 5-16 ergibt sich die Gesamtkosten pro Zeiteinheit:

$$\dot{K}_{\text{ges}} = \frac{K_1}{\tau_{\text{Apparat}}} \left( \frac{\dot{m}_{\text{gef}}(t + t_{\text{Pause}})}{c(t) V_1} \right)^R + \left( \rho_S \frac{\rho_S}{v_{\text{ratio}}} + \rho_L \rho_L \right) \left( \frac{\dot{m}_{\text{gef}}}{\tau_{\text{Betrieb}} c(t)} \right). \quad (5-22)$$

Die spezifischen Produktkosten betragen:

$$K_{\text{spez}} = \frac{\dot{K}_{\text{ges}}}{\dot{m}_{\text{gef}}}. \quad (5-23)$$

Die spezifischen Produktkosten hängen von den gewählten Prozessbedingungen im Extraktionsschritt ab. Bei optimalen Prozessbedingungen  $\theta_{\text{Prozessopt}}$  werden die Produktkosten minimal:

$$\min(K_{\text{spez}}) = K_{\text{spez}}(\theta_{\text{Prozessopt}}). \quad (5-24)$$

Dabei entsprechen die optimalen Prozessbedingungen üblicherweise nicht den Bedingungen im Laborexperiment. So ist zum Beispiel das Extraktorvolumen in der Produktion deutlich größer als im Labor. Die optimalen Bedingungen können durch einen Minimierungsalgorithmus bestimmt werden, indem die variablen Bedingungen systematisch variiert werden.

Das Optimum der Prozessbedingungen wird auch durch den Konzentrations-Zeit-Verlauf im Extraktor bestimmt. Dieser ergibt sich aus den Parametern des Extraktionsmodelles (u.a.  $c_{1,0}$  und  $D_{\text{eff}}$ ). Wie eingangs erwähnt beeinflusst die Genauigkeit des Experiments damit über die Extraktionsmodellparameter die Genauigkeit der Kosten. Zur anschaulichen Darstellung werden in (Abb. 5-18) zwei experimentelle

Datenpunkte eines Beispiel-Batchexperiments mit Messfehlern versehen. Messpunkt 1 liegt im Bereich niedriger Konzentration, Messpunkt 2 im Bereich hoher Konzentration, also zeitlich später.

Anschließend wurden die Parameter  $c_{1,0}$  und  $D_{\text{eff}}$  des einseitigen Diffusionsmodells an die Messpunkte angepasst. Während ein Messwert variiert wurde, wurde der andere jeweils mit dem Erwartungswert angenommen. Die Streuung der experimentellen Daten führt zu einer Streuung des Parameter  $c_{1,0}$  (siehe Abb. 5-19) und des Parameters  $D_{\text{eff}}$  (Abb. 5-20). Da die Ausgangskonzentration aus dem Gleichgewicht zurückgerechnet wird, welches sich am Prozessende einstellt, wirkt sich die Streuung des 2. Messpunktes erwartungsgemäß stärker aus als die des 1. Messpunktes. Da der Diffusionskoeffizient vor allem den Konzentrationsverlauf zu Beginn beeinflusst, ist der Einfluss des ersten Messpunktes hier deutlich stärker

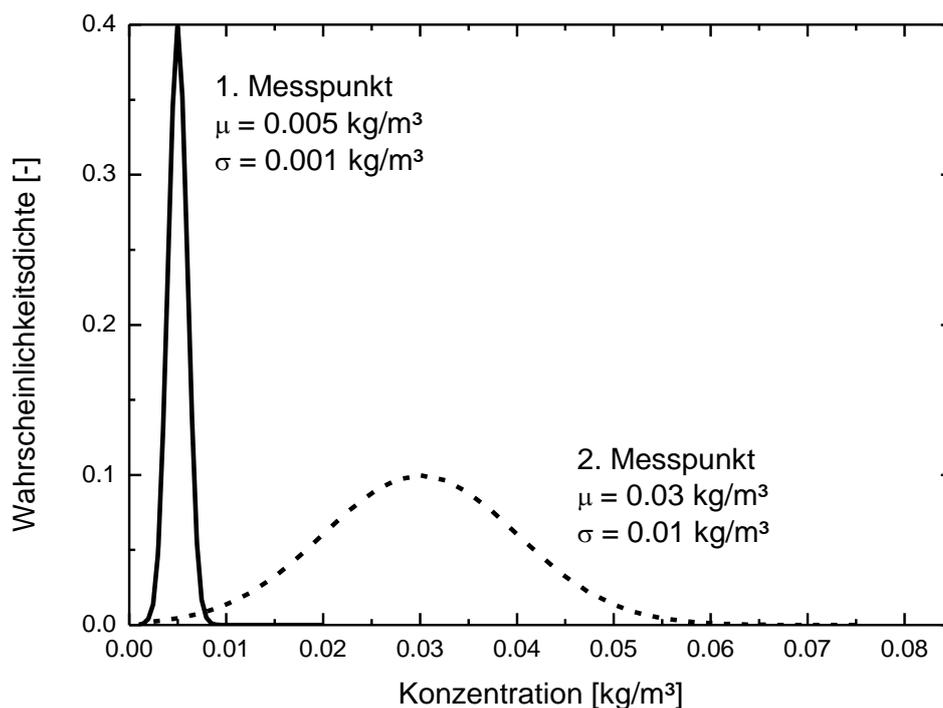


Abb. 5-18: Mit Messfehlern behaftete Messpunkte

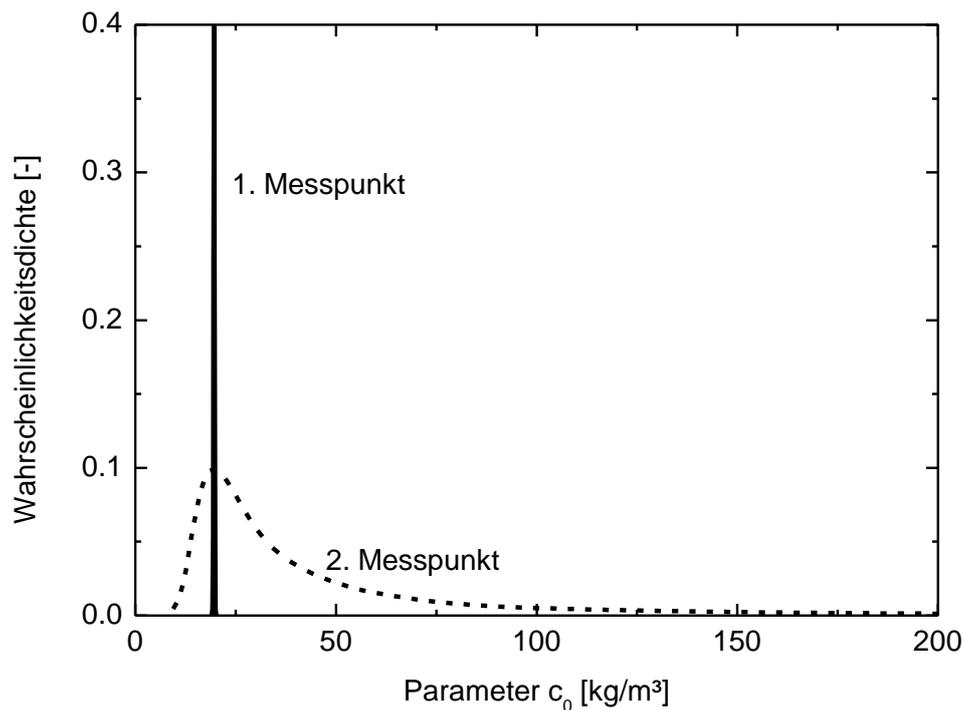


Abb. 5-19: Streuung des Parameters Ausgangskonzentration bei Änderung der Messpunkte

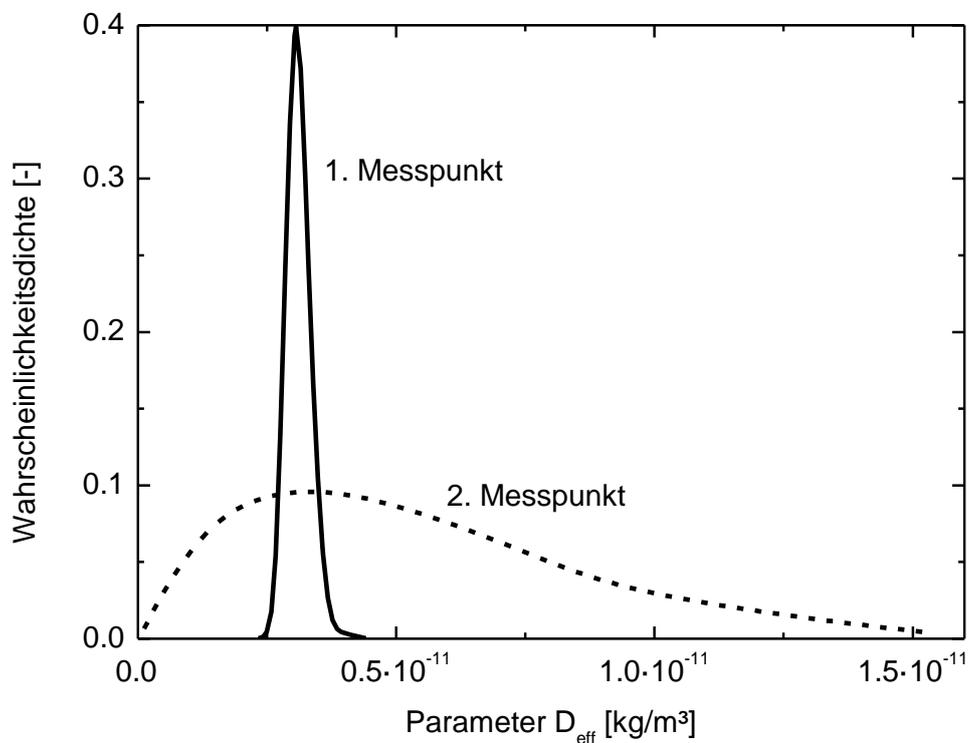


Abb. 5-20: Streuung des Parameters Diffusionskoeffizient bei Änderung der Messpunkte

Die jeweiligen Streuungen der Extraktionsmodellparameter  $c_{1,0}$  und  $D_{\text{eff}}$  wirken sich auf den Konzentrationsverlauf im Modell und damit auf die minimalen Produktkosten aus. Die spezifischen Produktkosten können mit den Gleichungen 5-15 bis 5-24 unter Berücksichtigung der experimentellen Daten berechnet werden. Sie sind in Abb. 5-21 dargestellt. Beide Messfehler wirken sich unterschiedlich stark aus. Dies führt sogar zu einer Veränderung des Erwartungswertes der Produktkostenverteilung.

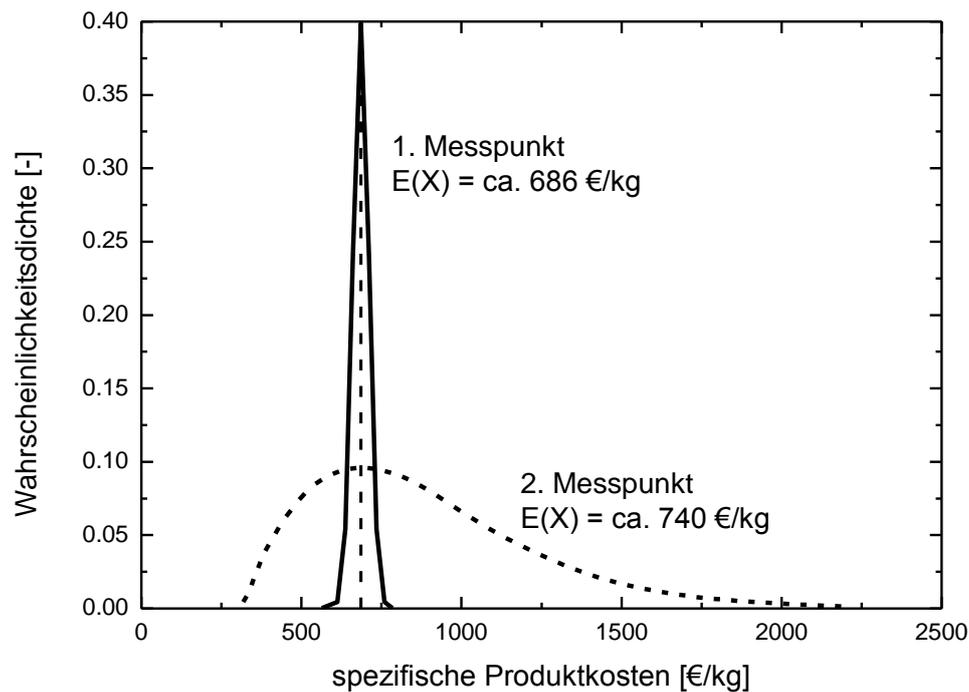


Abb. 5-21: Streuung der spezifischen minimalen Produktkosten bei Änderung der Messpunkte

Es ist also notwendig, den Einfluss der Messfehler auf das Extraktionsmodell zu charakterisieren. Dazu kann die Inverse der Fisher-Informationsmatrix  $\mathbf{F}$ , die Kovarianzmatrix  $\mathbf{C}$  verwendet werden. Die Kovarianzmatrix enthält alle Informationen der Fisher-Informationsmatrix, berücksichtigt also die Messfehler der Laborexperimente und die Ableitungen des Modells hinsichtlich der Extraktionsmodellparameter.

Für die Kovarianzmatrix gilt:

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^{-1} = \begin{pmatrix} C_{1,1} & C_{1,2} & \cdots & C_{1,n} \\ C_{2,1} & C_{2,2} & \cdots & C_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{n,1} & C_{n,2} & \cdots & C_{n,n} \end{pmatrix}, \quad (5-25)$$

Dabei ist  $C_{i,i}$  die Varianz des Parameters  $i$

$$\text{Var}_i = C_{i,i} \quad (5-26)$$

und  $C_{i,j}$  die Kovarianz der Parameter  $i$  und  $j$

$$\text{Cov}_{i,j} = C_{i,j} = C_{j,i}. \quad (5-27)$$

Die Standardabweichung der Extraktionsmodellparameter lässt sich aus der Varianz berechnen:

$$\sigma_i = C_{i,i}^{0.5}. \quad (5-28)$$

Damit wurden die Messfehler der Laborexperimente in Varianzen und Kovarianzen der Extraktionsmodellparameter konvertiert. Da die Kosten eine Funktion dieser Extraktionsmodellparameter sind, kann das verallgemeinerte Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz genutzt werden, um die Standardabweichung der spezifischen Produktkosten zu berechnen. Somit gilt:

$$\sigma_{\text{Kosten}} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial \min(K)}{\partial \theta_i} \sigma_i \right)^2 + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \left( \frac{\partial \min(K)}{\partial \theta_i} \right) \left( \frac{\partial \min(K)}{\partial \theta_j} \right) \text{Cov}_{ij}}. \quad (5-29)$$

Dabei können die Standardabweichungen  $\sigma_i$  der  $m$  Extraktionsmodellparameter und deren Kovarianzen  $\text{Cov}_{i,j}$  direkt aus der Kovarianzmatrix übernommen werden.

Die Ableitung der minimalen Kosten hinsichtlich der Extraktionsmodellparameter

$$\frac{\partial \min(K)}{\partial \theta_i} = \frac{\partial K}{\partial \theta_i} \Big|_{\bar{x}_{\text{Prozess, opt}}} \quad (5-30)$$

entspricht der Ableitung der Kosten bei optimalen Prozessbedingungen. Die Ableitung kann numerisch im Kostenminimum bestimmt werden

$$\frac{\partial K}{\partial \theta_i} \Big|_{\bar{x}_{\text{Prozess, opt}}} = \frac{K(\bar{x}_{\text{Prozess, opt}}, \theta_i + \varepsilon) - K(\bar{x}_{\text{Prozess, opt}}, \theta_i - \varepsilon)}{2\varepsilon}. \quad (5-31)$$

Zur anschaulichen Darstellung der Abfolge der Berechnungen ist der Algorithmus in Abb. 5-22 als Fließbild dargestellt.

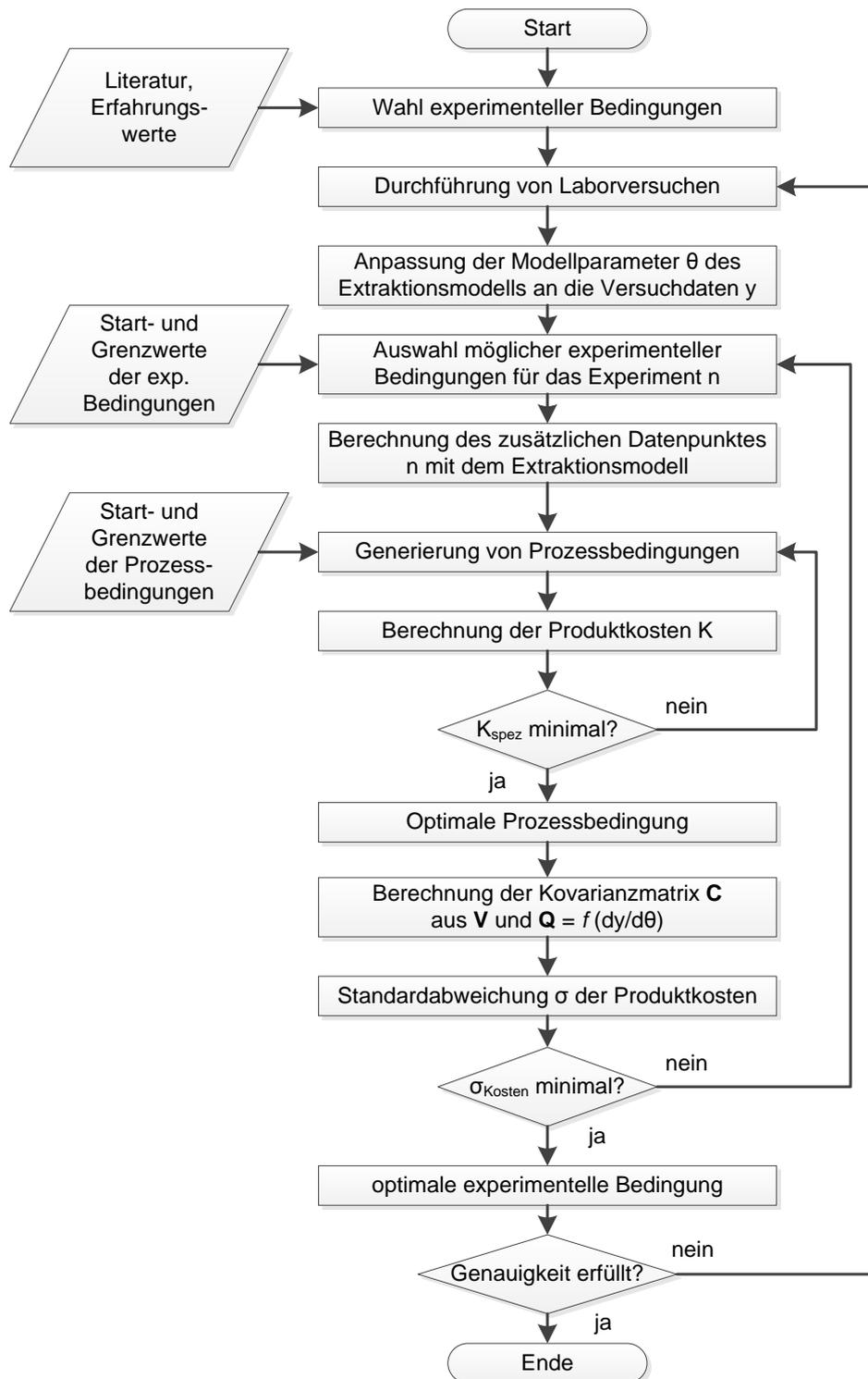


Abb. 5-22: Ermittlung der optimalen experimentellen Bedingungen zur Bestimmung der minimalen Kosten mit MEXA

Eine wesentliche Änderung gegenüber Abb. 5-1 ergibt sich aus der Verwendung eines neuen Optimierungskriteriums. Anstatt der A-, D-, oder E-Optimalität werden die Varianzen und Kovarianzen der inversen Fisher-Matrix verwendet, um die Standardabweichung der Kosten zu berechnen. Somit wird ein direkter Zusammenhang

zwischen den experimentellen Bedingungen und der Genauigkeit der minimalen Kosten bei optimalen Prozessbedingungen hergestellt. Dabei steigt der Informationsgehalt hinsichtlich der minimalen Kosten mit sinkender Standardabweichung.

### 5.3.2 Ergebnisse

In einem Batch-Rührkessel steigt die Konzentration der Übergangskomponente im Lösungsmittel im zeitlichen Verlauf an. Die Konzentration im Feststoff sinkt. Bei einer langen Verweilzeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration in Feststoff und Lösungsmittel ein. Bei einer langen Verweilzeit kann also die maximale Ausbeute erzielt werden. Die Kosten für das Pflanzenmaterial werden minimal, da das Material durch die maximal mögliche Auslaugung optimal genutzt wird.

Eine hohe Verweilzeit bedeutet aber auch, dass nur eine geringe Anzahl von Batches pro Zeiteinheit gefahren werden kann. Ein einzelner Batchprozess erzielt zwar eine hohe Ausbeute, aber durch die geringe Anzahl von Batches kann insgesamt nur eine geringe Menge an Übergangskomponente extrahiert werden. Um die pro Zeiteinheit produzierte Masse Extrakt zu erhöhen, müssen entweder größere Extraktoren oder mehrere Extraktoren parallel betrieben werden. Die Baukosten sind von der Größe des Apparates abhängig. Aufgrund des höheren Materialbedarfs steigen die fixen Kosten bei größeren Apparaten. Gleichzeitig sind die Fixkosten bei sehr kleinen Zeiten erhöht, da die Baukosten pro Extraktorvolumen bei kleinen Volumina im Verhältnis stark ansteigen.

Bei kurzen Extraktionszeiten kann nur ein geringer Anteil der Übergangskomponente in das Lösungsmittel diffundieren. Es wird mehr Pflanzenmaterial benötigt, aber die Apparatkosten sinken durch die geringere Verweilzeit. Durch Addition von fixen und variablen Kosten lassen sich die Gesamtkosten bestimmen. Damit stellt sich ein Kostenprofil wie in Abb. 5-23 ein. Die Gesamtkosten ein Minimum bei ca. 500 s auf. Diese Extraktionsdauer führt somit zu den geringsten spezifischen Produktkosten. Für die Prozessbedingung Extraktionsdauer ist damit für diesen Fall ein Optimum definiert. Abhängig vom den gewählten Bedingung, experimentellen Messungen und dem Stoffsystem verändert sich jeweils die Position des Minimums.

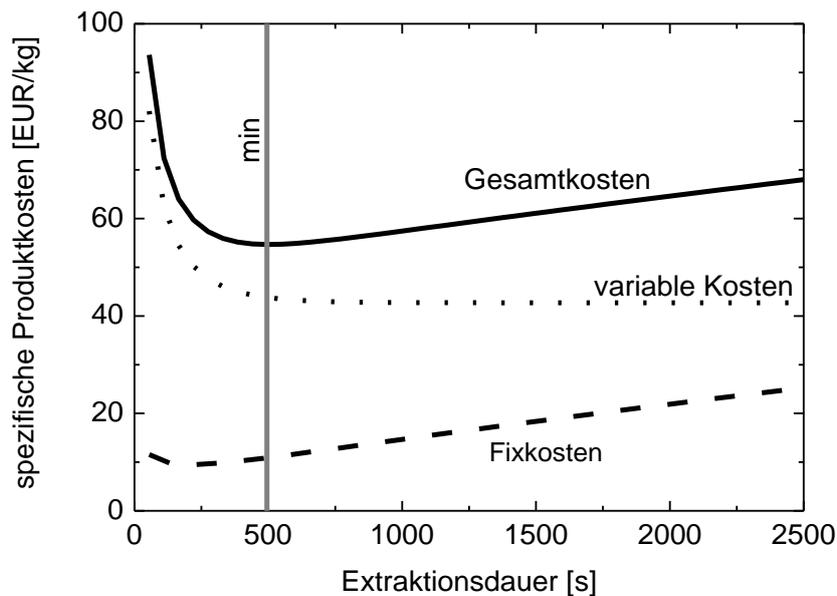


Abb. 5-23: Fixe und variable Kosten in Abhängigkeit der Extraktionsdauer

Aus der optimalen Extraktionsdauer kann die Extraktorgröße rückgerechnet werden. Die Lösungsmittelmenge kann im Batch-Prozess maximal der Extraktorgröße entsprechen. Damit ist die Lösungsmittelmenge keine frei einstellbare Prozessbedingung mehr.

Analog können andere Prozessbedingungen wie die Lösungsmitteldichte, das Verhältnis Lösungsmittel zu Feststoff, die Größe der verwendeten Pflanzenpartikel und die Lösungsmitteldichte optimiert werden. Das optimale Volumenverhältnis von Lösungsmittel und Feststoff ist so klein wie möglich, da bei geringerem Lösungsmittelleinsatz höhere Konzentrationen erzielt werden können. Die implementierten Modelle berücksichtigen die Limitierung der Extraktion durch ein mögliches Erreichen der Gleichgewichtskonzentration bei niedrigen Lösungsmittelmengen nicht. Die Lösungsmittelmenge sollte also mindestens so groß gewählt werden, dass noch eine praktisch vollständige Extraktion stattfinden kann, wie es häufig der Fall ist.

Der optimale Partikelradius geht gegen null. Für kleine Partikel werden die Diffusionswege kürzer. Dadurch wird die Extraktionskinetik verbessert. Dies senkt die Kosten, da die Extraktionsdauer gesenkt werden kann. Das implementierte Kostenmodell berücksichtigt jedoch derzeit nicht die in der Realität auftretenden Kosten für die Zerkleinerung. Bei zunehmendem Feinheitsgrad muss mehr Energie für die Zerkleinerung aufgebracht werden. Die Kosten für die Zerkleinerung hängen von den eingesetzten Geräten und den Stoffeigenschaften des Pflanzenmaterials ab. Bei Berück-

sichtigung der Zerkleinerungskosten kann ein Optimum zwischen der verbesserten Kinetik und den zusätzlichen Kosten gefunden werden.

Die Lösungsmitteldichte läuft gegen null, da dadurch die benötigte Lösungsmittelmenge verringert wird. Die Dichte des Lösungsmittels ist jedoch eine definierte Stoffeigenschaft. Eine Änderung der Dichte bedeutet somit eine Änderung der Temperatur, des Lösungsmittels oder der Lösungsmittelzusammensetzung, was zu einer Änderung von Extraktionskinetik und -gleichgewicht führt.

Das Kostenmodell kann auch auf die Vorbehandlungsmethoden angewandt werden. Wie der Liste der Vorbehandlungsmethoden in Tab. 2-1 zu entnehmen ist, führt die Mikrowellenbehandlung bei Zitronenmelisse zu einer verbesserten Extraktionskinetik. Im Folgenden werden ein Referenzversuch und ein Versuch mit zusätzlicher Mikrowellenbehandlung miteinander verglichen. In beiden Versuchen wurde als Lösungsmittel Wasser verwendet. Die Melissenblätter wurden mit der Schlagmühle zerkleinert und auf eine Größe von 300-400  $\mu\text{m}$  gesiebt. In Abb. 5-24 ist der Konzentrations-Zeit-Verlauf im Rührkessel für beide Versuche aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die gemessenen Konzentrationen über das Feststoff-Lösungsmittel-Volumenverhältnis normiert. Durch die Mikrowellenbestrahlung (100 s, 700 W) einen leichte Verbesserung des Gleichgewichtes und der Kinetik erzielt. Der angepasste, effektive Diffusionskoeffizient stieg von  $0.170 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  auf  $0.212 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Wie Abb. 5-25 zu entnehmen ist, führt die Mikrowellenbehandlung zu einer Reduzierung der spezifischen Produktkosten von 343 €/g auf 321 €/g. Dabei wurden lediglich die experimentellen Daten der Versuche mit und ohne Mikrowellenbehandlung miteinander verglichen und die Prozessbedingung Extraktionsdauer optimiert. Um die Kosten einer Mikrowellenbehandlung zu berücksichtigen, wurden die fixen und die variablen Kosten angepasst. Als Fixkosten für die Mikrowellenanlage wurde ein Preis von 1000 € angenommen und zu den Apparatkosten addiert.

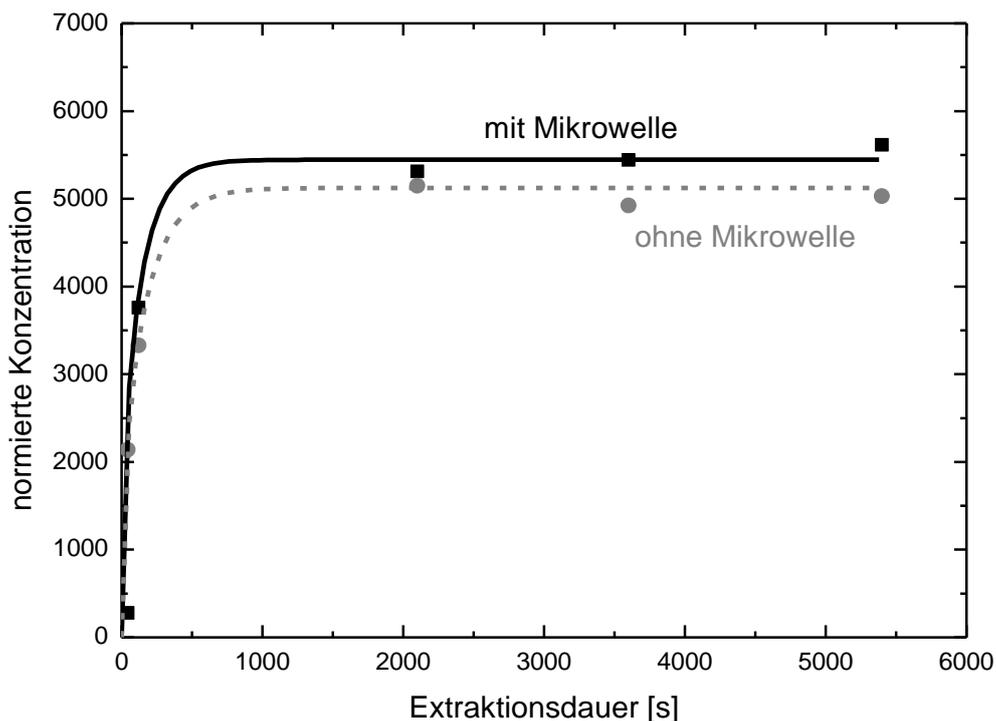


Abb. 5-24: Änderung der Gleichgewichtskonzentration im Melissenextrakt bei Vorbehandlung mit Mikrowelle

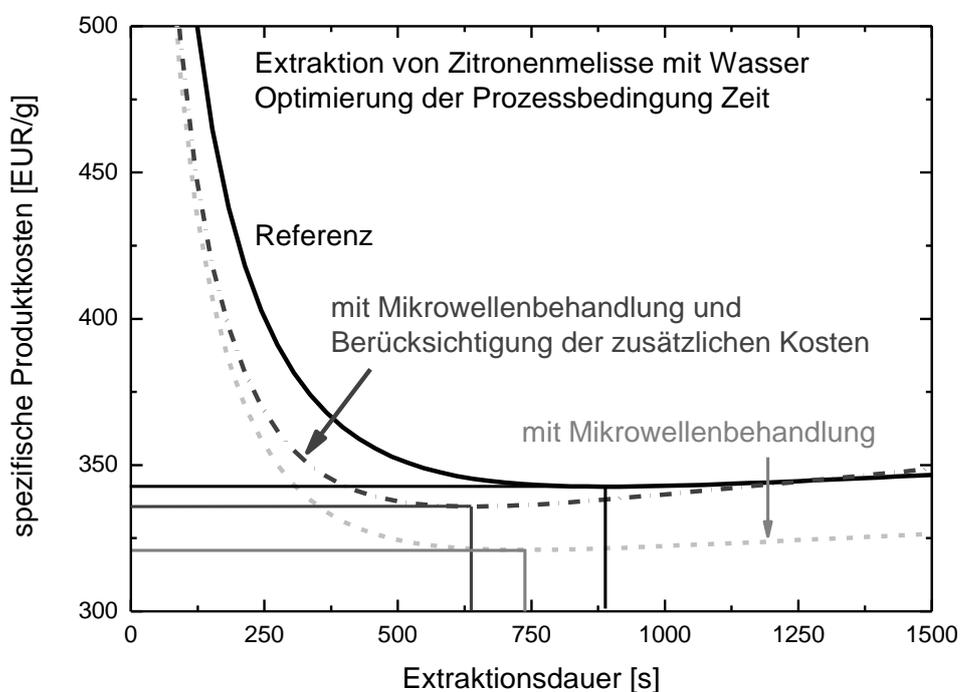


Abb. 5-25: Änderung der optimalen Prozessbedingungen unter Berücksichtigung der Vorbehandlungskosten

Die Stromkosten der Mikrowellenbehandlung hängen von der Menge des zu behandelnden Pflanzenmaterials ab und wurden daher bei den variablen Kosten ergänzt. Die Mikrowellenbestrahlung erfolgte für 100 s bei 700 W. Dies entspricht einer Energie von 0.0195 kWh. Im Versuch wurden 0.659 g Melisse eingesetzt. Bei einem Strompreis von 0.05 €/kg erhöhen sich die Kosten für das Pflanzenmaterial Zitronenmelisse um 1.48 €/kg. Diese erhöhten fixen und variablen Kosten erhöhen die spezifischen Produktkosten auf 336 €/g. Die optimale Extraktionsdauer verschiebt sich ebenfalls.

Dieses Beispiel zeigt, dass bei einer Entscheidung für eine Prozessvariante mit oder ohne eine bestimmte Vorbehandlungsmethode die entsprechenden Kosten berücksichtigt werden sollten. Die Vorteile einer verbesserten Extraktionskinetik, die eigentlich zu einem kostengünstigeren Produkt führen sollte, werden durch die zusätzlichen Vorbehandlungskosten deutlich reduziert und können je nach Anwendung sogar zu erhöhten Produktkosten führen.

Damit wurde demonstriert, dass mit dem Kostenmodell wirtschaftlich sinnvolle experimentelle Bedingungen und Vorbehandlungsmethoden gefunden werden können. Mit Hilfe der Modellbasierten Experimentellen Analyse können nun die experimentellen Bedingungen bestimmt werden, bei denen die meisten Informationen hinsichtlich der minimalen Kosten gewonnen werden können. Zum Vergleich werden die optimalen experimentellen Bedingungen hinsichtlich der Extraktionsmodellparameter mit der etablierten MEXA-Variante bestimmt. Der Informationsgehalt ist als Determinante der Fisher-Informationsmatrix in Abb. 5-26 in Abhängigkeit der Extraktionszeit aufgetragen. Die Determinante ist normiert dargestellt. Die Zeit ist hier wiederum der Zeitpunkt der optimalen Probenahme.

Es sind zwei Maxima zu erkennen. Dies liegt daran, dass das verwendete Extraktionsmodell mit einseitiger Diffusion zwei Modellparameter besitzt, den effektiven Diffusionskoeffizienten der Übergangskomponente  $D_{1,eff}$  und die Ausgangskonzentration der Übergangskomponente im Feststoff  $c_{1,0}$ . Es ist ein Maximum bei 290 s und ein Maximum am Rand des Auswertungsbereichs bei 2500 s zu beobachten. Das letztere Maximum liegt theoretisch im Unendlichen, denn es zeigt den optimalen Zeitpunkt zur Bestimmung des Parameters  $c_{1,0}$ . Dieser Parameter ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen der Konzentration im Lösungsmittel und im Feststoff. Die

Gleichgewichtskonzentration im Lösungsmittel stellt sich theoretisch erst nach unendlich langer Zeit ein. Daher liegt das Informationsmaximum am Rand des Optimierungsbereiches.

Das vordere Maximum liegt an der Stelle, an der die meisten Informationen hinsichtlich des effektiven Diffusionskoeffizienten gewonnen werden können. Der Diffusionskoeffizient beeinflusst die Steigung des Konzentrations-Zeit-Verlaufes. Daher werden die meisten Informationen bei niedrigen Zeiten gewonnen. Bei sehr niedrigen Zeiten sinkt der Informationsgehalt jedoch. Da zu Prozessbeginn die Konzentration im Lösungsmittel niedrig ist, ist der absolute Messfehler groß im Vergleich zur Konzentration. Die großen relativen Fehler reduzieren den erreichbaren Informationsgehalt.

Mit Hilfe des in Kap. 5.3 vorgestellten, erweiterten Kosten-MEXA kann der Einfluss der Probenahmezeit auf den Fehler des Kostenminimums untersucht werden. In Abb. 5-26 ist der berechnete Fehler des Kostenminimums in Abhängigkeit der experimentellen Bedingung Probenahmezeit aufgetragen. Zur einfacheren Vergleichbarkeit wurden auch diese Werte auf ihr jeweiliges Maximum normiert.

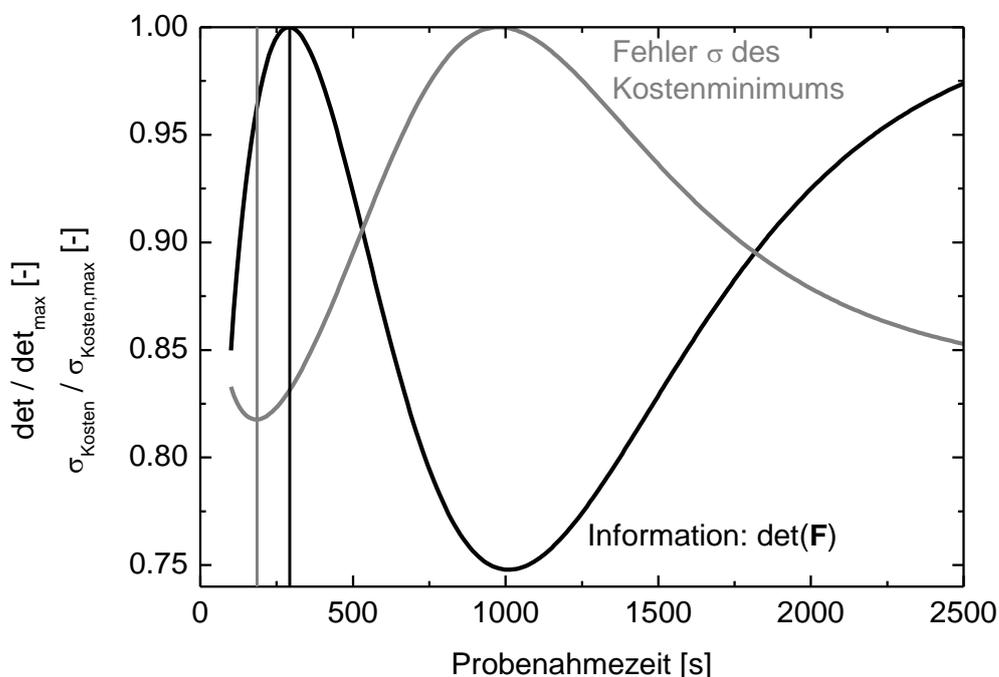


Abb. 5-26: Vergleich des Fehlers des Kostenminimums mit der Information aus MEXA

Der Fehler des Kostenminimums verläuft invers zur Informationskurve der Determinante der Fisher-Informationsmatrix. Dies ist zu erwarten, da ein geringerer Fehler

ein reduziertes Maß an Information bedeutet. Die Minima des Kostenminimum-Fehlers liegen jedoch nicht an den gleichen Stellen wie die Maxima der Informationskurve. Das erste Minimum liegt bei 180 s. Die optimale Zeit, die zu einem geringeren Fehler bei der Bestimmung des Kostenminimums führt ist damit deutlich verschieden von der optimalen Bedingung zur Bestimmung des Extraktionsmodellparameters  $D_{1,\text{eff}}$  bei 290 s.

Das zweite Minimum liegt am Rande des Optimierungsbereiches und liegt theoretisch im Unendlichen. Die Abweichung zwischen den beiden Optimierungsmethoden MEXA und Kosten-MEXA entstehen dadurch, dass die Extraktionsmodellparameter mit unterschiedlich starkem Einfluss in die Berechnung der Kosten eingehen. Dies bedeutet, dass die experimentellen Bedingungen je nach Zweck der Versuche unterschiedlich gestaltet werden müssen. Sofern nur ein Interesse an den Parameter des Extraktionsmodells besteht, sollte die etablierte MEXA-Methode verwendet werden. Werden die Extraktionsmodellparameter jedoch für nachfolgende Schritte wie die Berechnung der Kosten verwendet, so sind die mit MEXA ermittelten experimentellen Bedingungen nicht zwingend optimal. Dies bedeutet wiederum einen höheren experimentellen Aufwand. Hier sollte die erweiterte Kosten-MEXA-Methode verwendet werden, um die für die Minimierung des Fehlers des Kostenminimums relevanten experimentellen Bedingungen zu ermitteln.

Insbesondere bei mehr Einflussparametern als nur der Extraktionszeit, wie ist bei technischen Prozessen zu erwarten ist (Lösungsmittel/Feststoff-Verhältnis, Konzentration des Lösungsmittels), sind Abhängigkeiten zu erwarten, die einerseits nicht mehr so einfach zu überschauen sind und die andererseits größere Verschiebungen erwarten lassen.

## 6 Heuristik zur Auslegung von Phytoextraktionsprozessen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden können zu einer Heuristik zur Optimierung von Phytoextraktionsprozessen zusammengeführt werden. Die Phytoextraktion wird im Wesentlichen durch das Lösungsmittel (Kap. 2.1), die möglichen Vorbehandlungsmethoden (Kap. 2.3) und den Extraktor (Kap. 2.2), sowie dessen Fahrweise bestimmt. Diese drei Einflussbereiche bieten eine Vielzahl von Varianten, die zu besseren oder schlechteren Gesamtprozessen führen. Das von Delinski (2014) vorgestellte Konzept einer systemischen Heuristik kann zur Auslegung des Gesamtprozesses herangezogen werden. Die um die Selektivität und die Kostenbetrachtung ergänzte Heuristik ist zur Verdeutlichung in Abb. 6-1 dargestellt.

Zu Beginn sei ein Pflanzenmaterial gegeben, aus dem ein bestimmter Wertstoff extrahiert werden soll. Um die Heuristik zu demonstrieren, wird sie an der bereits untersuchten Pflanze Zitronenmelisse mit dem Wertstoff Rosmarinsäure angewandt. Da es eine theoretisch unendlich große Anzahl an Prozessvarianten gibt, können nicht alle Varianten experimentell untersucht werden. Daher muss eine Vorauswahl an vielversprechenden Varianten getroffen werden. Diese Vorauswahl sollte anhand von Literaturdaten, den Eigenschaften des Pflanzenmaterials und den eigenen Erfahrungswerten erfolgen. Sämtliche gewählten Prozessvarianten werden mit der standardisierten Laborapparatur (Kap. 3.1) untersucht, um eine Vergleichbarkeit der Experimente zu gewährleisten.

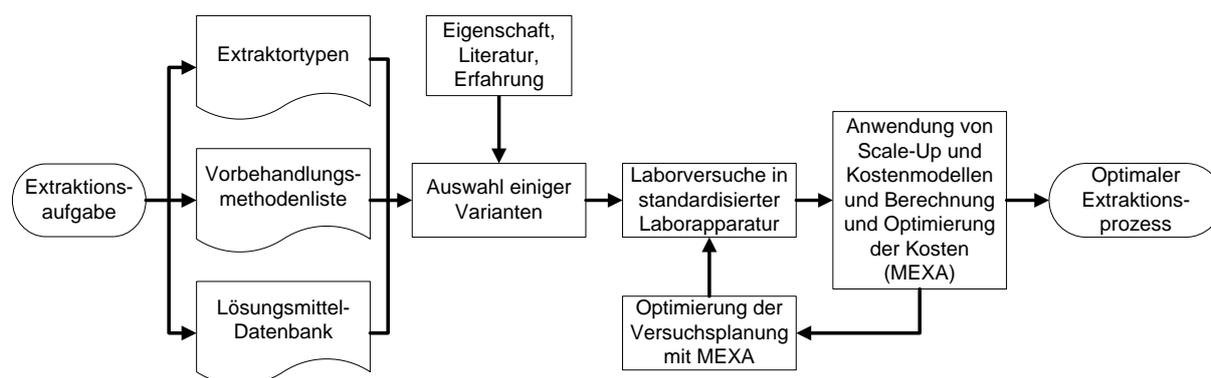


Abb. 6-1: Heuristik zur Auslegung von Phytoextraktionsprozessen

Zunächst werden die Lösungsmittelvarianten eingeschränkt. Dazu wird zunächst die Polarität der Übergangskomponente abgeschätzt. Sofern keine experimentellen Daten zum Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten vorliegen, können diese mit ver-

schiedenen Modellen mit des Virtual Computational Chemistry Laboratory ([www.vcclab.org](http://www.vcclab.org)) berechnet werden. Rosmarinsäure ist mit einem berechneten  $\log(K_{OW})$ -Wert im Bereich 1.25 bis 2.82 eher unpolar und sollte damit theoretisch besser in unpolaren Lösungsmitteln löslich sein. Die Lösungsmitteldatenbank von Delinski (2014) gibt Information über die Polarität einzelner Lösungsmittel und deren grundsätzlicher Einsatzmöglichkeit für einzelne Anwendungszwecke im Rahmen der Gesetzgebung (vgl. Kap. 2.1).

Sofern ein Lösungsmittel eingesetzt werden darf, sollte auf eine einfache Handhabbarkeit geachtet werden. Der Umgang mit gesundheitsschädlichen Chemikalien (giftig, ätzend, ...) bedeutet in der Regel, dass zusätzliche Kosten entstehen, da die Arbeiter durch zusätzliche Maßnahmen müssen. Mit der Gesundheitsschädlichkeit für den Menschen ist oft auch eine Schädlichkeit für die Umwelt verbunden. Es bestehen für viele Lösungsmittel Obergrenzen für die maximalen Konzentrationen im Abwasser und der Abluft. Diese Grenzwerte können eine aufwendige und damit kostenintensive Reinigung der Abluft oder des Abwassers nötig machen.

Daher wurde die Lösungsmitteldatenbank von Delinski (2014) durch eine Spalte mit den MAK-Werten ergänzt. Diese Maximale Arbeitsplatz-Konzentration wurde von der MAK-Kommission festgelegt. Dies ist die maximale Konzentration eines Stoffes, die in der Atemluft am Arbeitsplatz erlaubt ist. Dabei wird von einem 8-Stunden-Arbeitstag und einer 40-Stunden-Woche ausgegangen. Wo keine MAK-Werte zur Verfügung standen, wurden die Arbeitsplatzgrenzwerte der Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900, 2006) verwendet. Informationen hinsichtlich der Grenzwerte wurden aus der Stoffdatenbank GESTIS (Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) des IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung entnommen, welche im Internet verfügbar ist (IFA, 2016).

Idealerweise sollten die in der Phytoextraktion verwendeten Lösungsmittel auch weitere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen: Zur einfachen Lagerung sollte das Lösungsmittel möglichst wenig korrosiv, sowie chemisch und thermisch stabil sein. Eine geringe Verdampfungsenthalpie, eine niedriger Siedetemperatur und eine geringe Viskosität erleichtern Aufreinigungsschritte wie zum Beispiel die Destillation, die der Extraktion nachfolgen können.

Ein weiteres, wichtiges Kriterium zur Auswahl eines Lösungsmittels ist der Preis. Der Lösungsmittelpreis hängt von Faktoren wie der abgenommenen Menge, der Verfügbarkeit am Markt und der benötigten Reinheit ab und unterliegt ständigen Schwankungen. Um dennoch eine grobe Bewertungs- und Vergleichsmöglichkeit der Lösungsmittel zu gewährleisten, wurde die Lösungsmitteldatenbank um Lösungsmittelpreise ergänzt. Die Preise wurden im Jahr 2011 im Onlinekatalog des Chemikalien-großhändler VWR erfasst. Sie gelten jeweils für 1-Liter-Gebinde und Analysequalität (p.A.-Ware). In dieser Gebindegröße und Qualitätsstufe sind die meisten Lösungsmittel verfügbar, was einen Vergleich erleichtert. Für großtechnische Prozess sind die Lösungsmittelkosten geringer. Die Relationen zwischen den Chemikalien bleiben aber vergleichbar.

Laut Lösungsmitteldatenbank (Kap. 9.1) weisen z.B. Butylacetat, Anisol, 1-Pentanol, Methylisobutylketon und Dichlormethan die geeignete Polarität auf. Nicht für alle Anwendungsbereiche zugelassene Lösungsmittel wie Benzol, sowie gasförmige Lösungsmittel wurden vorab ausgeschlossen. Aufgrund der hohen MAK-Werte und niedrigem Gefährdungspotential wurde Butylacetat gewählt. Zum Vergleich wurden Extraktionsversuche mit den häufig industriell angewandten Lösungsmitteln verschiedener Polarität durchgeführt: Wasser (sehr polar), Ethanol (polar) und Hexan (sehr unpolar).

Die UV/Vis-Spektren in Abb. 5-4 zeigen, dass mit dem theoretisch idealen Lösungsmittel Butylacetat eine niedrigere Konzentration erreicht wird, als mit den polareren Lösungsmitteln Ethanol und Wasser. Da mit Wasser und Ethanol hohe Ausbeuten erzielt werden, wird mit diesen Lösungsmitteln weitergearbeitet. Alternativ können auch andere polare Lösungsmittel untersucht werden.

Die Vorbehandlungsmethoden können auf ähnlich Weise wie die Lösungsmittel optimiert werden. Aus der Liste der Vorbehandlungsmethoden (Tab. 2-1) werden die vielversprechendsten Methoden gewählt werden. Dies sind Trocknung, Mahlung und Bestrahlung mit Mikrowellen. Auch diese Varianten werden in der standardisierten Laborapparatur untersucht. Die Melissenblätter wurden aufgrund der besseren Lagerfähigkeit bereits in getrocknetem Zustand bezogen. Mit einem zusätzlichen Trocknungsschritt ließe sich die Restfeuchte weiter reduzieren. Die Effekte der zusätzlichen einstündigen Trocknung bei 50°C und 105°C sind in Abb. 6-2 aufgetragen.

Entgegen den Erwartungen nimmt die erreichte Endkonzentration in den anschließenden Extraktionsversuchen ab.

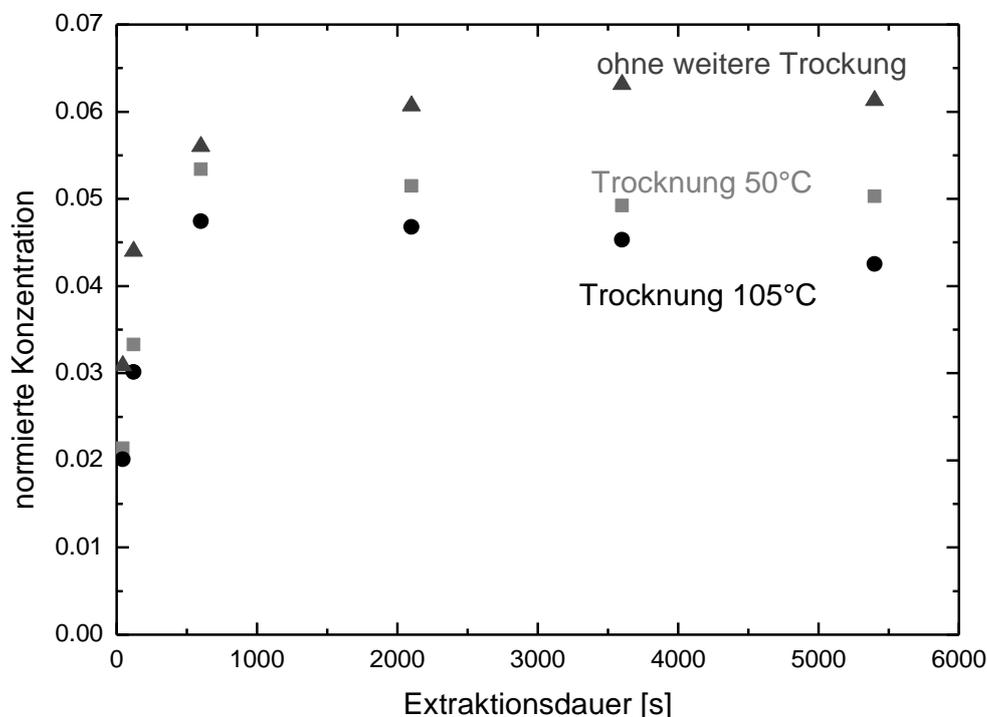


Abb. 6-2: Extraktionsverlauf von Zitronenmelisse bei unterschiedlichen Trocknungsprozessen

Möglicherweise finden durch die höheren Temperaturen Zersetzungsprozesse des Wertstoffes statt. Andere Inhaltsstoffe können verdampft sein. Die zusätzliche Trocknung ist also in diesem Fall keine zweckmäßige Vorbehandlungsmethode und braucht nicht weiter betrachtet werden.

Der Einfluss der Mikrowellenbestrahlung ist in Abb. 5-24 dargestellt. Die Kinetik und das Gleichgewicht wurden leicht verbessert. Der Einsatz der Mikrowellen ist also grundsätzlich vielversprechend. Für die Umsetzung des Prozesses ist diese Vorbehandlungsmethode aber nur dann sinnvoll, wenn dem Kostenvorteil durch die bessere Kinetik und die höhere Ausbeute nicht höhere Kosten für die Bestrahlung entgegenstehen. Um den möglichen Kostenvorteil zu ermitteln wird an dieser Stelle beispielhaft ein Scale-Up durchgeführt und die Prozesskosten bestimmt.

Diese Berechnung wurde in Kap. 5.3.1 durchgeführt. Wie Abb. 5-25 zeigt, liegen die erreichbaren Kosten für einen Prozess mit Mikrowellenbehandlung unter den Kosten

für einen Prozess ohne Behandlung. Die Mikrowellenbehandlung ist also auch für einen realen Prozess sinnvoll. Auf die gleiche Weise können auch weitere Vorbehandlungsmethoden zuerst experimentell vermessen und dann ausgewertet werden.

Mit Hilfe des Kostenmodells können die optimalen Prozessbedingungen gefunden werden, bei denen die Kosten für die angewandten Vorbehandlungsmethoden minimal werden. Um eine möglichst exakte Bestimmung dieser optimalen Prozessbedingungen zu ermöglichen, werden die experimentellen Bedingungen mit der Kostenvariante von MEXA optimiert. Wie in Abb. 5-26 erhält man eine oder mehrere experimentellen Bedingungen, bei denen der Fehler der Prozesskosten im Prozesskostenoptimum minimal wird. Durch wiederholtes Anwenden der Methode lassen sich alle optimalen experimentellen Bedingungen bestimmen, die dann in den nachfolgenden Laborexperimenten eingestellt werden können. So können nach und nach alle sinnvollen Prozessvarianten erkannt, modelliert und mit minimalem Aufwand experimentell untersucht werden.

## 7 Zusammenfassung

Pflanzliche Rohstoffe weisen eine Vielzahl von Inhaltsstoffen auf, die von Bedeutung für Anwendungen in Pharmazeutik, Lebensmitteln, Kosmetika und Bioziden sind. Prozesse zur extraktiven Gewinnung dieser Inhaltsstoffe werden zumeist empirisch ausgelegt, da die Komplexität von pflanzlichen Materialien die Übertragbarkeit von Prozessen von einem zum anderen Pflanzenmaterial erschwert. Darüber hinaus schwankt der Gehalt an Wertstoff und möglichen unerwünschten Komponenten in Abhängigkeit des Wetters, der Erntezeit und des Anbaugebietes. Im Extraktionsprozess dringt das Lösungsmittel in das Pflanzenmaterial ein und löst eine oder mehrere Komponenten. Diese werden durch Diffusion in die umgebende Lösungsmittelphase transportiert. Die Effektivität des Extraktionsprozesses kann dabei durch Vorbehandlungsmethoden wie Trocknung oder Zerkleinerung verbessert werden.

Um den Extraktionsprozess systematisch untersuchen und danach optimieren zu können, ist es erforderlich die Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten. Daher wurde eine standardisierte Laborapparatur verwendet. In dieser Laborapparatur können mit geringen Feststoff- und Lösungsmittelleinsatz kontinuierliche und diskontinuierliche Immersions- und Perkolationsversuche durchgeführt werden. Die geringen Dimensionen erlauben es, die Kosten für die Experimente gering zu halten.

Die Modellbasierte Experimentelle Analyse MEXA wurde verwendet, um den experimentellen Aufwand zu minimieren. Dies ist eine Methode zur Versuchsplanung bei der optimale experimentelle Bedingungen für die Laborexperimente gesucht werden. Bei optimalen experimentellen Bedingungen kann das Maximum an Informationen zur Bestimmung von Modellparametern gewonnen werden. Dadurch kann mit geringerem experimentellem Aufwand eine vordefinierte Modellgenauigkeit erzielt werden.

Für die Modellierung der Stofftransportprozesse wurden verschiedenen Extraktionsmodelle verwendet. Diese Modelle unterteilen sich in Mikromodelle zur Beschreibung des Stofftransportes an Einzelpartikel und Makromodellen für den Apparat. Alle Extraktionsmodelle weisen zumindest einen Parameter für die Kinetik und einen Parameter für das Gleichgewicht auf. Die Kinetik wird beispielsweise durch den effektiven Diffusionskoeffizienten der Übergangskomponente berücksichtigt. Der Stofftransport gliedert sich in den inneren Stofftransport im Partikel und den Stoffübergang in das

Lösungsmittel. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass der äußere Stoffübergang in das Lösungsmittel gegenüber dem inneren Stofftransport schnell und damit als Transportwiderstand vernachlässigbar ist. Der effektive Diffusionskoeffizient beschreibt somit hauptsächlich den Stofftransport im Partikel.

Da durch die Vorbehandlungsmethoden der Feststoff strukturell verändert wird, haben Vorbehandlungsmethoden einen starken Einfluss auf den effektiven Stofftransport. Eine wichtige Vorbehandlungsmethode ist die Zerkleinerung, da in kleineren Partikeln die Diffusionswege verkürzt werden. Um die Partikelgröße besser in der Modellierung berücksichtigen zu können, wurde die Partikelgrößenverteilung mithilfe einer Analysensiebmaschine vermessen. Für das verwendete Pflanzenmaterial und die verwendete Mühle konnte die massenbezogene Partikelgrößenverteilung am besten durch eine logarithmische Normalverteilung beschrieben werden. Die Genauigkeit des Modells kann gesteigert werden, wenn mehrere Partikelgrößen berücksichtigt werden. Da das Extraktionsmodell auf dem Stofftransport an Einzelpartikeln basiert, sind repräsentative Durchmesser anhand der Anzahlverteilung zu wählen. Mit zunehmender Anzahl von berücksichtigten Durchmessern steigt der rechnerische Aufwand stark an, während der Fehler zwischen Modell und Experiment nicht mehr wesentlich minimiert wird. Eine Modellierung mit mehr als drei repräsentativen Durchmessern ist daher nicht sinnvoll.

Je nachdem, ob für die Modellierung der Median der Anzahl- oder Massenverteilung oder der Sauterdurchmesser verwendet werden, variiert der effektive Diffusionskoeffizient, der an die experimentellen Daten angepasst wird. Die berechneten Diffusionskoeffizienten liegen jedoch alle in einer vergleichbaren Größenordnung. Da der reale Extraktionsverlauf komplexer ist, als mit den Modellen darstellbar, kann basierend auf den implementierten Extraktionsmodellen kein optimaler repräsentativer Durchmesser angepasst werden.

Abgesehen von einer hohen Ausbeute und einem schnellen Stofftransport wird die Effektivität eines Extraktionsprozesses durch die Selektivität der Zielkomponente bestimmt. Werden neben der erwünschten viele unerwünschte Komponenten extrahiert, so steigt der Aufwand für nachfolgende Aufreinigungsschritte und damit die Produktkosten. Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels beziehungsweise einer geeigneter Lösungsmittelmischung lassen sich die Selektivität und die Ausbeute ver-

bessern. Hohe Ausbeuten und hohe Selektivitäten werden jedoch nicht unbedingt bei den gleichen Lösungsmittelzusammensetzungen erzielt. Eine genaue Modellierung der Selektivität kann daher sinnvoll sein. Das Tool MEXA wurde dahingehend erweitert, dass die Selektivität berücksichtigt werden kann. Damit können die optimalen experimentellen Bedingungen zur genauen Bestimmung der Selektivität der Zielkomponente ermittelt werden. Diese sind verschieden von den optimalen Bedingungen eines Einkomponentensystems, da die erwünschte und die unerwünschte Komponente unterschiedliche Konzentrations-Zeit-Verläufe aufweisen.

Um letztendlich einen Extraktionsprozess im Gesamten wirtschaftlich auslegen zu können, müssen die Produktionskosten für die Zielkomponente bestimmt werden. Ein Prozess ist dann als optimal anzusehen, wenn die Kosten für die extrahierte Stoffmenge minimal werden. Dies setzt voraus, dass ein Kostenmodell existiert, mit dem diese Kosten berechnet werden können. Das für diese Arbeit entwickelte Kostenmodell baut auf den Extraktionsmodellen auf und setzt sich aus fixen und variablen Kostenanteilen zusammen. Dabei sind die Apparatebaukosten fixe Kosten und die Kosten für Lösungsmittel und das Pflanzenmaterial variabel. Die Werte für die fixen und variablen Kosten ändern sich bei Veränderung der Prozessbedingungen wie Extraktionsdauer oder Partikelgröße. Die Prozessbedingungen sind genau dann optimal, wenn die Gesamtkosten minimal werden.

Um das Kostenminimum und damit die optimalen Prozessbedingungen finden zu können, müssen die Prozesskosten möglichst genau bestimmt werden. Dies setzt wiederum eine optimale Versuchsplanung voraus, die mit einer weiterentwickelten MEXA-Variante umgesetzt wird. Die experimentellen Bedingungen und die Messfehler im Experiment beeinflussen die Genauigkeit der Extraktionsmodellparameter. Da das Kostenmodell auf den Extraktionsmodellen basiert, wirken sich Ungenauigkeiten der Extraktionsmodellparameter auf die Genauigkeit der Kosten und damit der minimalen Kosten aus. Die optimalen experimentellen Bedingungen zur Bestimmung der minimalen Kosten sind dabei verschieden von den optimalen experimentellen Bedingungen zur Bestimmung der Extraktionsmodellparameter. Von wirtschaftlichem Interesse ist aber die optimale Beschreibung des Kostenminimums und nicht die optimale Bestimmung von Modellparametern. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die

etablierte Versuchsplanung für die Auslegung eines Prozesses weniger geeignet ist, da die Auswirkungen auf die Prozesskosten nicht berücksichtigt werden können.

Es wurde damit insgesamt gezeigt, dass durch die Durchführung von Experimenten in der standardisierten Laborapparatur in Verbindung mit dem weiterentwickelten MEXA-Tool die optimalen experimentellen Bedingungen für den jeweiligen Anwendungsbereich gefunden und damit der experimentelle Aufwand reduziert werden kann.

## 8 Formelverzeichnis

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bezeichnung</b>
$A$	-	Ausbeute
$A_S$	$m^2$	Oberfläche
$c$	$kg\ m^{-3}$	Konzentration
<b>C</b>		Kovarianzmatrix
$Cov$		Kovarianz
$d$	m	Durchmesser
$d_{32}$	m	Sauterdurchmesser
$D$	$m^2s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$D_{eff}$	$m^2s^{-1}$	effektiver Diffusionskoeffizient
$E$	-	Extinktion
$E$	$W\ kg^{-1}$	Energiedissipationsrate
<b>F</b>		Fisher-Informationsmatrix
$k$		Parameter
$k$	$m\ s^{-1}$	Stoffdurchgangskoeffizient
$K$	€	Kosten
$K_{OW}$	-	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
$m$	kg	Masse
$n, N$	-	Anzahl
$p$	-	Anzahl der Modellparameter

---

$p$	$\text{€ kg}^{-1}$	massenspezifischer Preis
$P$	W	Leistung
$q$		Verteilungsdichte
$q$	-	Anzahl der Modellparameter
$Q$		Summenverteilung
<b>Q</b>		Entwurfsmatrix
$r$	m	radiale Koordinate
$r$	-	Mengenart
$R$	m	Radius
Re	-	Reynolds-Zahl
$s$	m	Dicke
$S$	-	Selektivität
Sc	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
$t$	s	Zeit
$t$	-	Mengenart
<b>V</b>		Varianzmatrix
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$\dot{V}$	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	Volumenstrom
$V_{\text{ratio}}$	-	Volumenverhältnis
Var		Varianz

$w$	$\text{m s}^{-1}$	Geschwindigkeit
$\bar{x}, x$		experimentelle Bedingungen
$x$	-	Zusammensetzung, Massenbruch
$y$		Modellausgabe

### Griechische Symbole

$\beta$	$\text{m s}^{-1}$	Stoffüberganskoeffizient
$\varepsilon$		kleine Zahl
$\varepsilon$	-	dekadischer Extinktionskoeffizient
$\mu$	-	Massenbruch
$\mu$		Erwartungswert
$\nu$	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
$\pi$		Kreiszahl
$\bar{\theta}, \theta$		Parameter
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte
$\sigma$	-	Standardabweichung
$\tau$	-	Zeit
$\Psi$	-	Anzahlverhältnis

### Tiefgestellte Indizes

$0$	Anfangswert
$eff$	effektiv
$fix$	fix

---

<i>gef</i>	gefordert
<i>ges</i>	gesamt
<i>i</i>	Zählindex
<i>j</i>	Zählindex
<i>l,L</i>	Lösungsmittel
ln	logarithmisch
<i>m</i>	Mittelwert
max	Maximum
<i>MB</i>	Methylblau
mod	Modell
<i>opt</i>	optimal
<i>P</i>	Partikel
<i>Q</i>	Massenverteilung
<i>q</i>	Massenverteilungsdichte
<i>r</i>	Mengenart
<i>RK</i>	Rührkessel
<i>RS</i>	Rosmarinsäure
<i>s,S</i>	Feststoff
<i>S</i>	Sudanrot
<i>spez</i>	spezifisch
<i>u</i>	Umschlagspunkt

*u* untere Grenze

*var* variabel

### Hochgestellte Indizes

0 Anfangswert

*end* Endwert

*eq* Gleichgewichtswert

*in* Eintrittswert

*out* Austrittswert

*R* Scale-Up Skalierungsfaktor

## 9 Anhang

## 9.1 Liste von Lösungsmitteln

Tab. 9-1: Erweiterte Lösungsmitteldatenbank

Lösungsmittel	Phyto-Arz- neimittel	Lebens- mittel	Kosmetik	Biozide	MAK- Wert	log( K <sub>ow</sub> )	Preis je Liter €
Wasser	*	*	*	*	nicht festgelegt	-	
Ethanol			*	*	500 ml/m <sup>3</sup> 960 mg/m <sup>3</sup>	-0,31	19,80
Kohlendioxid	*		*	*	9100 mg/ m <sup>3</sup>	-	
Essigsäure		*	*	*	10 ml/m <sup>3</sup> 25 mg/m <sup>3</sup>	-0,17	22,20
Aceton		nicht bei Raffinierung von Oliven- tresteröl	*	*	500 ml/m <sup>3</sup> 1200 mg/m <sup>3</sup>	-0,24	60,80
Butan	*		*	*	2400 mg/m <sup>3</sup> 1000 ml/m <sup>3</sup>	2,89	
Propan (BIS-TRIS- Propan)	*		*	*	1000 ml/m <sup>3</sup> 1800 mg/m <sup>3</sup>	2,36	
Ethylacetat			*	*	1500 mg/m <sup>3</sup>	0,73	29,30
Distickstoffmonoxid	*		*	*	180 mg/m <sup>3</sup>	-	
Butylacetat		/	*	*	480 mg/m <sup>3</sup> 100 ml/m <sup>3</sup>	1,78	40,10
tert-Butylmethylether		/	*	*	180 mg/m <sup>3</sup> 50 ml/m <sup>3</sup>	0,94	38,20
Cumol		/	*	*	250 mg/m <sup>3</sup> 50 ml/m <sup>3</sup>	3,66	19,40
Dimethylsulfoxid		/	*	*	nicht festgelegt	-1,35	48,90
Ameisensäure- ethylester		/	*	*	100 ml/m <sup>3</sup> 310 ml/m <sup>3</sup>	0,23	42,90
Ameisensäure		/	*	*	5 ml/m <sup>3</sup> 9,5 mg/m <sup>3</sup>	-0,54	36,70
Heptan		/	*	*	500 ml/m <sup>3</sup> 2100 mg/m <sup>3</sup>	4,66	51,10
Anisol		/	*	*	50 mg/m <sup>3</sup> (TA Luft)	2,11	

Isopropylacetat		/	*	*	200 ml/m <sup>3</sup> 840 mg/m <sup>3</sup>	1,09	28,80
Propylacetat		/	*	*	420 mg/m <sup>3</sup> 100 ml/m <sup>3</sup>	1,24	40,80
3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol)		/	*	*	1300 mg/kg 5720 mg/kg	1,16	89,30
Methylisobutylketon (4-Methyl-2-pentanon)		/	*	*	83 mg/m <sup>3</sup> 20 ml/m <sup>3</sup>	1,31	27,50
Isobutanol (2-Methyl-1-propanol)		/	*	*	310 mg/m <sup>3</sup> 100 ml/m <sup>3</sup>	0,76	43,40
Pentan (n-Pentan)		/	*	*	1000 ml/m <sup>3</sup> 3000 mg/m <sup>3</sup>	3,39	50,30
1-Pentanol		/	*	*	73 mg/m <sup>3</sup>	1,51	83,80
Ethylether		Höchstmenge: 2 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern	*	*	1200 mg/m <sup>3</sup> 400 ml/m <sup>3</sup>	0,89	63,50
1-Butanol		Höchstmenge: 1 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern	*	*	310 mg/m <sup>3</sup> 100 ml/m <sup>3</sup>	0,88	36,10
2-Butanol		Höchstmenge: 1 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern	*	*	Nicht festgelegt	0,61	31,70
Methylethylketon (Butanon)		Höchstmenge: 5mg/kg bei Fetten und Ölen; 20mg/kg in Kaffee und Tee; 1 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern; nicht mit Hexan gleichzeitig verwenden	*	*	200 ml/m <sup>3</sup> 600 mg/m <sup>3</sup>	0,29	18,30
Methylacetat		Höchstmenge: 20 mg/kg in Kaffee und Tee; 1mg/kg in Zucker aus Melasse; 1 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern	*	*	310 mg/m <sup>3</sup>	0,18	20,40

1-Propanol		Höchstmenge: 1 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern	*	*	200 ml/m <sup>3</sup> 500 mg/m <sup>3</sup> (Werte fragwürdig)	0,25	57,20
2-Propanol		Höchstmenge: 10 mg/kg allgemein in Lebensmittel; 1 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern	*	*	200 ml/m <sup>3</sup> 500 mg/m <sup>3</sup>	0,05	28,10
1,1,1,2 - Tetrafluorethan (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )	*	Höchstmenge: 0,02 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern	*	*	1000 ml/m <sup>3</sup>	1,58	3.200,00
Dichlormethan	Höchstmenge: 600 ppm	Höchstmenge: 2mg/kg in geröstetem Kaffee; 5 mg/kg in Tee; 0,02 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern	*	*	200 ml/m <sup>3</sup> 710 mg/m <sup>3</sup>	1,25	24,70
Hexan	Höchstmenge: 290 ppm	Höchstmenge: 1mg/kg in Fett, Öl und Kakao-butter; 10 mg/kg in Proteinerzeugnissen und entfettetem Mehl; 30mg/kg in entfetteten Sojaerzeugnissen; 5 mg/kg in entfetteten Getreidekeimen; 1 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern (nicht gleichzeitig mit Ethylmethylketon verwenden)	*	*	50 ml/m <sup>3</sup> 180 mg/m <sup>3</sup>	3,9	41,30
Cyclohexan	Höchstmenge: 3880 ppm	Höchstmenge: 1 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern	*	*	200 ml/m <sup>3</sup> 700 mg/m <sup>3</sup>	3,44	51,40

Methanol	Höchstmenge: 3000 ppm	Höchstmenge: 10 mg/kg allgemein in Lebensmitteln, 5 mg/kg in Aromen aus Aromastoffträgern	5% berechnet in% des Ethanols und des Isopropanols	*	200 ml/m <sup>3</sup> 270 mg/m <sup>3</sup>	-0,77	38,90
Acetonitril	Höchstmenge: 410 ppm	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	*	20 ml/m <sup>3</sup> 34 mg/m <sup>3</sup>	-0,34	51,30
Chlorbenzol	Höchstmenge: 360 ppm	*	*	*	10 ml/m <sup>3</sup> 47 mg/m <sup>3</sup>	2,84	
Chloroform	Höchstmenge: 60 ppm	*	*	Stoffe und Zubereitungen mit einem Massengehalt der Stoffe $\geq 0,1\%$ dürfen nur in geschlossenen Anlagen verwendet werden	0,5 ml/m <sup>3</sup>	1,97	43,50
1,2-Dichlorethen (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Höchstmenge: 1870 ppm	*	*	*	krebserregend	1,48	22,70 €/1g
1,2-Dimethoxyethan (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )	Höchstmenge: 100 ppm	*	*	*	nicht festgelegt	-0,21	70,40
N,N-Dimethylacetamid	Höchstmenge: 1090 ppm	*	*	*	10 ml/m <sup>3</sup> 36 mg/m <sup>3</sup>	-0,77	54,00
N,N-Dimethylformamid	Höchstmenge: 880 ppm	*	*	*	15 mg/m <sup>3</sup>	-1,01	55,20
1,4-Dioxan	Höchstmenge: 380 ppm	*	*	*	20 ml/m <sup>3</sup>	-0,27	70,80
2-Ethoxyethanol	Höchstmenge: 160 ppm	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	*	7,5 mg/m <sup>3</sup> 2 ml/m <sup>3</sup>	-0,32	56,00
Ethylenglycol	Höchstmenge: 620 ppm	*	*	*	10 ml/m <sup>3</sup> 26 mg/m <sup>3</sup>	-1,36	40,80

Formamid	Höchstmenge: 220 ppm	*	*	*	20 mg/m <sup>3</sup> (TA Luft)	-1,51	43,10
2-Methoxyethanol	Höchstmenge: 50 ppm	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	*	5 ml/m <sup>3</sup> 16 mg/m <sup>3</sup>	-0,77	41,30
Methylbutylketon	Höchstmenge: 50 ppm	*	*	*	5 ml/m <sup>3</sup> 21 mg/m <sup>3</sup> *	1,38	33,20
Methylcyclohexan	Höchstmenge: 1180 ppm	*	*	*	200 ml/m <sup>3</sup>	3,61	18,50
N-Methylpyrrolidon	Höchstmenge: 530 ppm	*	*	*	20 ml/m <sup>3</sup> 82 mg/m <sup>3</sup>	-0,38	111,00
Nitromethan	Höchstmenge: 50 ppm	*	*	*	100 ml/m <sup>3</sup> 250 mg/m <sup>3</sup>	-0,35	77,90
Pyridin	Höchstmenge: 200 ppm	*	*	*	5 ml/m <sup>3</sup>	0,65	122,00
Sulfolan	Höchstmenge: 160 ppm	*	*	*	20 mg/m <sup>3</sup> (TA Luft)	-0,77	53 € / 1 kg
Tetrahydrofuran	Höchstmenge: 720 ppm	*	*	*	150 mg/m <sup>3</sup>	0,46	57,50
Tetralin	Höchstmenge: 100 ppm	*	*	*	50 mg/m <sup>3</sup> (TA Luft)	3,49	87,40
Toluene	Höchstmenge: 890 ppm	*	*	*	50 ml/m <sup>3</sup> 190 mg/m <sup>3</sup>	2,73	27,20
1,1,2-Trichloroethen	Höchstmenge: 80 ppm	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	*	10 ml/m <sup>3</sup> 55 mg/m <sup>3</sup>	1,89	229,00
Xylen (Gemisch)	Höchstmenge: 2170 ppm	*	*	*	-	-	36,00
Xylen (m-Xylen)					440 mg/m <sup>3</sup> 100 ml/m <sup>3</sup>	3,2	37,40
Xylen (p-Xylen)					440 mg/m <sup>3</sup> 100 ml/m <sup>3</sup>	3,15	64,20
Xylen (o-Xylen)					Vermutlich: 440 mg/m <sup>3</sup> 100 ml/m <sup>3</sup>	3,12	93,20

Benzol	Höchstmenge: 2 ppm	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	Gefahrstoffe mit einem Massengehalt $\geq 0,1\%$ dürfen nicht verwendet werden.	krebserregend	2,13	61,80
Carbon-Tetrachlorid	Höchstmenge: 4 ppm	*	*	*	0,5 ml/m <sup>3</sup>	2,83	47,00
1,2-Dichlorethane	Höchstmenge: 5 ppm	*	*	*	krebserregend	1,48	41,70
1,1-Dichlorethene	Höchstmenge: 8 ppm	*	*	Stoffe und Zubereitungen mit einem Massengehalt der Stoffe $\geq 0,1\%$ dürfen nur in geschlossenen Anlagen verwendet werden	8 mg/m <sup>3</sup>	2,13	32,20
1,1,2-Trichlorethan	Höchstmenge: 1500 ppm	*	*	Stoffe und Zubereitungen mit einem Massengehalt der Stoffe $\geq 0,1\%$ dürfen nur in geschlossenen Anlagen verwendet werden	10 ml/m <sup>3</sup> 55 mg/m <sup>3</sup>	1,89	229,00
Ethylacrylat	*	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	*	5 ml/m <sup>3</sup> 21 mg/m <sup>3</sup>	1,32	29,90
Nitrobenzol	*	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	*	krebserregend	1,85	157,30 € / 2 l
Furan	*	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	*	krebserregend	1,34	93 € / 2,5 l
2-Methoxypropanol	*	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	*	k. A.	-0,16	

Propiolacton	*	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	*	krebserregend	-0,28	33,10 € / 1g
Methylenchlorid	*	*	Höchstmenge: 35% des Fertigerzeugnisses	*	krebserregend	1,25	25,04
Benzylalkohol	*	*	Lösungsmittel muss soweit technisch möglich entfernt werden	*	50 mg/m <sup>3</sup> (TA Luft)	1,1	56,90
Butoxyethanol	*	*	Höchstmenge: 4% des Fertigerzeugnisses	*	20 ml/m <sup>3</sup> 98 mg/m <sup>3</sup>	0,83	27,00
1-Phenoxypropan-2-ol	*	*	Höchstmenge: 2% des Fertigerzeugnisses	*	0,1 mg/m <sup>3</sup>	1,61	
Zinnorganische Verbindungen	*	*	*	dürfen nicht als biozide Wirkstoffe in Farben zur Verhinderung des Bewuchses durch Mikroorganismen, Pflanzen oder Tiere an Gegenständen verwendet werden.	keine Bewertung möglich		
Di- $\mu$ -oxo-di-n-butylstanniohydroxyboran	*	*	*	Gefahrstoffe mit einem Massegehalt $\geq 0,1\%$ dürfen nicht hergestellt oder verwendet werden	keine Angaben		
Tetrachlormethan, (Tetrachlorkohlenstoff)	*	*	*	Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse mit einem Massegehalt der Stoffe $\geq 0,1\%$ dürfen nur in geschlossenen Anlagen verwendet werden	0,5 ml/m <sup>3</sup>	2,83	47,00

1,1,1,2-Tetrachlorethan	*	*	*	Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse mit einem Massengehalt der Stoffe $\geq 0,1\%$ dürfen nur in geschlossenen Anlagen verwendet werden	1 ppm 7 mg/m <sup>3</sup>	2,39	103 € / 10 g
Pentachlorethan	*	*	*	Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse mit einem Massengehalt der Stoffe $\geq 0,1\%$ dürfen nur in geschlossenen Anlagen verwendet werden	5 ppm	3,22	48,30 € / 50 g
Monomethyltetrachlor-diphenylmethan	*	*	*	Zubereitungen mit insgesamt mehr als 50 mg/kg der Stoffe, Erzeugnisse dürfen nicht hergestellt oder verwendet werden	k.A.	6,83	
Monomethyldichlor-diphenylmethan	*	*	*	Zubereitungen mit insgesamt mehr als 50 mg/kg der Stoffe, Erzeugnisse dürfen nicht hergestellt oder verwendet werden	keine Angaben		
Monomethyldibrom-diphenylmethan	*	*	*	Zubereitungen mit insgesamt mehr als 50 mg/kg der Stoffe, Erzeugnisse dürfen nicht hergestellt oder verwendet werden	keine Angaben		
Kurzkettige Chlorparaffine,	*	*	*	Zubereitungen mit insgesamt mehr als 50 mg/kg der Stoffe, Erzeugnisse dürfen nicht hergestellt oder verwendet werden	keine Bewertung möglich		

Chlormethylmethylether	*	*	*	diese Gefahrstoffe dürfen nur in geschlossenen Anlagen hergestellt oder verwendet werden	krebserregend	0,56	
Dimethylcarbamoylchlorid	*	*	*	diese Gefahrstoffe dürfen nur in geschlossenen Anlagen hergestellt oder verwendet werden	krebserregend	0,35	116€ / 500 g
Hexamethylphosphorsäuretriamid	*	*	*	diese Gefahrstoffe dürfen nur in geschlossenen Anlagen hergestellt oder verwendet werden	krebserregend	0,28	396,00
Tetranitromethan	*	*	*	diese Gefahrstoffe dürfen nur in geschlossenen Anlagen hergestellt oder verwendet werden	krebserregend	2,04	47,20 € / 1g
1,2,3-Trichlorpropan	*	*	*	diese Gefahrstoffe dürfen nur in geschlossenen Anlagen hergestellt oder verwendet werden	krebserregend	2,27	12,80 € / 100g
Nonylphenoethoxylat	*	*	*	dieses Gefahrenstoff sowie Zubereitungen mit einem Massengehalt $\geq 0,1$ % darf als Formulierungshilfsstoff in Pflanzenschutzmitteln und Bioziden nicht verwendet werden	keine Angaben		

## 10 Literatur

Alemeida R.L., Ravagnani M.A.S.S., Modenes A.N. (2010): Soybean oil extraction in belt extractors with miscella recirculation. *Chem. Eng. and Processing: Process Intensification*, 46, 996-1005

Babic D., Pfennig, A. (2006): Comparison of two modeling approaches for describing intra-diffusion in liquid Lennard-Jones mixtures containing a self-associating component, *Fluid Phase Equilibrium*, 245, 140-148

Bardow A. (2004): Model-based Experimental Analysis of Multicomponent Diffusion in Liquids. *VDI-Fortschritt-Berichte*, 3, 821. VDI-Verlag, Düsseldorf

Bart H.J., Hagels H.J., Kassing M., Johannisbauer W., Jordan V., Pfeiffer D., Pfennig A., Tegtmeier M., Schäffer M., Strube J. (2012): Positionspapier der ProcessNet Fachgruppe „Phytoextrakte – Produkte und Prozesse“, Vorschlag für einen neuen, fachübergreifenden Forschungsschwerpunkt

Bart H.J. (2011): Extraction of Natural Products from Plants – An Introduction, In Bart H.J., Pilz S. (Eds.): *Industrial Scale Natural Products Extraction*, 1-25, Wiley-VCH Verlag, Weinheim

Bec I. (2010): Untersuchungen zu Vorbehandlungs- und Aufschlussmethoden für die Extraktion von Wurzel- und Blatthstoffen, Studienarbeit, AVT Thermische Verfahrenstechnik, RWTH Aachen

Bol J.B., Pfennig A. (2011): Scale-Up Effects on Plant-Material Extraction in the Standardized Laboratory Apparatus, AIChE Annual Meeting, Minneapolis

Bol J.B., Pfennig A. (2012): Wissensbasierte Designmethode zur Auslegung von Feststoffextraktoren auf Basis von Laborversuchen. ProcessNet Jahrestagung, Karlsruhe

Bol, J.B., Pfennig A. (2013): Systematic Research on the Selectivity of Components in Plant-Material Extraction Processes. International Congress on Green Extraction of Natural Products, Avignon

Both S., Koudous I., Jenelten U., Strube J. (2014): Model-based equipment-design for plant-bases extraction processes - considering botanic and thermodynamic aspects. *C. R. Chimie*, 17, 187-196

Buzzi-Ferraris G., Forzatti P. (1983): A new sequential experimental design procedure for discriminating among rival models, *Chem. Eng. Sci.*, 38, 225-232

Camel V. (2001): Recent extraction techniques for solid matrices – supercritical extraction, pressurized fluid extraction and microwave assisted extraction: their potential and pitfalls, *Analyst*, 126, 1182-1193

Crank J. (1975): *The Mathematics of Diffusion*, 2. Edition, Clarendon Press, Oxford

Dechambre D., Wolff L., Pauls C., Bardow A. (2014): Optimal Experimental Design for the Characterization of Liquid-Liquid Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, S. 19620–19627

Delinski D. (2014): Untersuchung der Phytoextraktion in einer standardisierten Labo-rapparaturs mittels Modellbasierter Experimenteller Analyse, Dissertation, AVT Thermische Verfahrenstechnik, RWTH Aachen

Delinski, D., Bertakis, E., Kalem, M. (2009): Optimierung von experimentellen Bedingungen für die Reaktiv- und Phytoextraktion *Chemie Ingenieur Technik*, 81(8), S. 1065-1066

Delinski D., Bol J.B., Pfennig A. (2011) Plant-material extraction in a standardised laboratory apparatus using optimal experimental design. *International Solvent Extraction Conference Proceedings*, Santiago de Chile

Delinski D., Pfennig A. (2007): Standardisierung einer Laborapparatur zur quantitativen Vermessung der Phytoextraktionskinetik. *Chemie Ingenieur Technik*, 79(9), 1362-1363

Dreisewerd B., Merz J., Schembecker G. (2015): Determining the solute-solid interactions in phytoextraction. *Chem. Eng. Sc.*, 134, 287-296

Europäisches Arzneibuch, 7. Ausgabe (2011): Ph. Eur., Deutscher Apotheker Verlag

Goto M., Roy B.C., Hirose T. (1996) Shrinking-core leaching model for super-critical fluid extraction. *J. Supercrit. Fluids*, 9, 128–133

Hildrebrand J.M., Scott R.L. (1950): *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York

Jaffee S. (2004): *Delivering and Taking the Heat: Indian Spices and Evolving Product and Process Standards. An Agriculture and Rural Development Discussion Paper*, Washington: World Bank

Josch J.P., Strube J. (2012): Characterization of feed properties for conceptual process design involving complex mixtures. *Chemie Ingenieur Technik*, 84, 6, 918-931

Kalem M., Bertakis E., Pfennig A. (2008): Anwendung der modellbasierten Versuchsplanung zur Ermittlung von Kinetikparametern bei Grenzflächenreaktionen, *Chemie Ingenieur Technik*, 80(1-2), 79-85

Koudous I., Both S., Gudi G., Schulz H., Strube J. (2014): Process design based on physicochemical properties for the example of obtaining valuable products from plant-based extracts. *C.R. Chimie*, 17, 218-231

IFA (2016): Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: GESTIS-Stoffdatenbank, <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank>, 04.09.2016

Hottel H.C., Noble J.J., Sarofim A.F., Silcox G.D., Wankat P.C., Knaebel K.S. (2008): *Heat and Mass Transfer*, In Maloney J.O. (Ed.): *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 8th Ed., McGraw-Hill

Markakis P. (1982): *Stability of Anthocyanins in Foods. Anthocyanins as Food Colors*, Academic Press, New York, 163-178

Marquardt W. (2005): Model-Based Experimental Analysis of Kinetic Phenomena in Multi-Phase Reactive Systems. *Chem. Eng. Research and Design*, 83(A6), 561-573

Neumann E., Surmann P. (1991): *Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis: Methoden. Band 2*, Springer Verlag, Heidelberg

- Parnham M. J., Kesselring K. (1985): Rosmarinic acid. *Drugs of the Future*, 10, 756-757
- Pölzl M. (2015): Einfluss der Selektivität auf die optimalen Betriebsbedingungen in der Phytoextraktion, Bachelorarbeit, TU Graz
- Radon F. (2001): Optimale, sequentielle Versuchsplanung von binären Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsexperimenten, Lehrstuhl für Prozesstechnik (LPT), RWTH Aachen
- Sattler K, Feindt H.J. (1995): *Thermal Separation Processes. Principles and Design*
- Seder J.D., Henley E.J. (2006): *Separation process principles*, 2.Auflage, John Wiley & Sons, 439-444
- Soxhlet F. (1879): Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes. *Polytechnisches J.*, 232, 461
- Sovova H. (1994): Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub>. Modelling of extraction curves. *Chem. Eng. Sci.*, 49, 409–414.
- Sovova H. (2005): Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. *J. Supercrit. Fluids* 33 (1), 35–52.
- Thongrunroj S. (2013): Study on Selectivity in Plant-Material Extraction Processes. Master thesis. King Mongkut's University of Technology North Bangkok, TGGS-CPE
- Thongrunroj S., Bol J.B., Pfennig A. (2013): A Synthetic System for the Investigation of Effects in Plant-Material Extraction Processes. *Asian Symposium on Engineering and Information Proceedings*, 88-92
- TRGS 900 (2006): Technische Regeln für Gefahrstoffe 900, BArBl., Heft 1/2006
- Van Laar J.J. (1910): The Vapor Pressure of Binary Mixtures. *Z. Phys. Chem.*, 72, 723
- Varlik S. (2010): Regularien bei der Herstellung von Pflanzenextrakten, AVT Thermische Verfahrenstechnik, RWTH Aachen

---

VCCLAB (2016): Virtual Computational Chemistry Laboratory, ALOGPS 2.1 program  
<http://vcclab.org/lab/alogps/> , Stand 15.02.2016

Waldenhofer K. (2014): Selektive Extraktion von Komponenten aus Pflanzenmaterialien, Bachelorarbeit, TU Graz