



Hochschule Neubrandenburg
University of Applied Sciences

Master Thesis

Thema:

Saccharosekristallisation in Anwesenheit von Fett

urn:nbn:de:gbv:519-thesis2009-0291-8

Betreuer: Prof. Dr. Bolenz,
Prof. Dr. Zimmer

Monika Wessel

Datum/ Ort

Unterschrift

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	3
DANKSAGUNG	5
1 EINLEITUNG	6
2 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK	7
2.1 Stand der Technik	7
2.2 Stand der Wissenschaft	9
2.2.1 Physiko- chemische Grundlagen	9
2.2.1.1 Dispersion	9
2.2.1.1.2 Suspension	10
2.2.1.1.3 Emulsion	11
2.2.1.1.4 Analysen von dispersen Systemen	13
2.2.2 Verdampfen	15
2.2.2.4 Kristallisation	20
2.2.2.5 Trocknung	26
2.2.2 Chemisches und physikalisches Verhalten der Inhaltsstoffe	32
2.2.2.1 Saccharose	32
2.2.2.2 Kakaobutter	39
2.2.2.3 Palmfett	42
2.2.2.4 Lezithin	43
3 MATERIAL UND METHODEN	45
3.1 Geräte und Anlagen	45
3.2 Versuchsplanung	48
3.2.1 Vorversuche	48
3.2.2 Hauptversuche	48
3.2 Rohstoffe und Rezepturen	50
3.3 Durchführung der Versuche	51
3.3.1 Vorversuche	51
3.3.2. Hauptversuche	65
3.4 Analytische Methoden	71
3.4.1 Partikelgrößenverteilungsmessung	71
3.4.2 Bestimmung der Trockenmasse	72
4 ERGEBNISSE	74
4.1 Vorversuche	74
4.2 Hauptversuche	78

4.2.1 Verteilungskurven der Partikelgrößenverteilung	78
4.2.2 statistischer Versuchsplan	81
4.2.3 Weitere Untersuchungen zur Einflussparameterfindung	88
4.3 Abschlussdiskussion	91
4.4 Nächste Schritte	92
5 ZUSAMMENFASSUNG	93
6 ABSTRACT	94
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	95
TABELLENVERZEICHNIS	96
FORMELVERZEICHNIS	97
LITERATURVERZEICHNIS	98
ANLAGE	103

Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
A	stoffabhängige Konstante	-
a, b, c	experimentell zu ermittelnde Exponenten	-
A_K	Keimbildungsarbeit	J
A_k	Oberfläche des Kristallisats	m^2
B	stoffabhängige Konstante	-
B_0	Keimbildungsrate	Keime/ m^3/s
C	stoffabhängige Konstante	-
c	Sättigungszahl	-
c_1	Übersättigungszahl	-
C_m	Kristallwachstumgeschwindigkeitskonstante	-
dS/dt	zeitliche Massenzunahme	g/s
I_K	Keimbildungsgeschwindigkeit	$kmol/(m^3h)$
k	Systemkonstante	-
k	Boltzmann- Konstante	-
$\ln(p_r/p_\infty)$	Maß der Übersättigung	-
M	Molekülmasse des gelösten Stoffes	kg
m_1	Einwaage der Probe	g
m_2	Masse Abdampfschälchen gefüllt mit Seesand und Spatel vor dem Trocknen	g
m_3	Masse Abdampfschälchen, Seesand, Spatel und Probe nach dem Trocknen	g
m_s	Saccharosemasse einer reinen gesättigten Lösung	g
m_{STR}	Saccharosemasse in der Trockensubstanz einer Lösung	g
m_{TR}	Trockensubstanzmasse der Lösung	g
m_w	Wassermasse der reinen gesättigten Lösung	g
N_1	Stoffmenge von Lösungsmittel	mol
\tilde{n}_1	Molanteil des Lösungsmittels	%
N_2	Stoffmenge von gelöstem Stoff	mol
\tilde{n}_2	Molanteil des gelösten Stoffes	%
\tilde{n}_2	Molanteil des gelösten Stoffes	%
p	Umgebungsdruck	bar, Pa
$p(T_S)$	Systemdruck bei Systemtemperatur	bar, Pa
p_1	Dampfdruck der reinen Lösung	bar, Pa
p_1^*	Dampfdruck des reinen Lösungsmittels	bar, Pa
p_D	Dampfpartialdruck	bar, Pa
p_S	Sattdampf der Flüssigkeit	bar, Pa
q	Ladung	$A*s$
q_R	Reinheitszahl	-
r	Keimradius	m
R	individuelle Gaskonstante	-
r_g^c	lineare Kristallwachstumgeschwindigkeit	$kmol/(m^3h)$
r_g	Kristallwachstumgeschwindigkeit	$kmol/(m^3h)$
$\hat{R}T_{s,1}^2/\Delta\hat{h}_{v,1}^0$	ebullioskopische Konstante	-
s_G	Masseverhältnis Saccharose zu Wasser in unreiner gesättigter Lösung	%
$s_{\tilde{u}}$	Massenverhältnis Saccharose zu Wasser in übersättigter Lösung	%
T	Temperatur	K
T_0	Gleichgewichtstemperatur für die feste und flüssig Phase	K

T_S^{III}	Siedepunkt der reinen Lösung bei Druck p_{III}	K
$T_{S,1}^{III}$	Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bei Druck p_{III}	K
T_S^{II}	Siedepunkt der reinen Lösung bei Druck p_{II}	K
$T_{S,1}^{II}$	Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bei Druck p_{II}	K
T_S^I	Siedepunkt der reinen Lösung bei Druck p_I	K
$T_{S,1}^I$	Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bei Druck p_I	K
T_P	Produkttemperatur	K
T_S	Siedepunkt der reinen Lösung	K
TS	Trockensubstanzgehalt der Probe	%
$T_{S,1}$	Siedepunkt des reinen Lösungsmittels	K
x	Kristallkorndurchmesse	m
X	Beladung der übersättigten Lösung	-
X_S	Gleichgewichtsbeladung	-
δ	Randwinkel	-
Δp_1	Dampfdruckerniederung	bar, Pa
ΔT	Größe der Unterkühlung	K
ΔT_S	Siedepunktserhöhung	K
ε^b	massenbezogene dissipierte Leistung	W/kg
ϑ	Löslichkeitszahl	-
λ	Schmelzwärme für das Molekül	kJ/kgK)
ρ	Dichte des kristallinen Stoffes	kg/m ³
ρ^a_T	Suspensionsdichte	kg/m ³
ρ_L	Dichte der Gasphase	kg/m ³
σ	Grenzflächenspannung	N/m
σ_q	Grenzflächenspannung des geladenen Teilchens	N/m
v_K	Volumen des Keimes mit dem Radius rK	m ³
x	zwischen 1 und 2 Ordnung liegende Reaktion	-

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern aus dem Fachbereich herzlich für ihre Unterstützung bedanken.

Vor allem bei Herrn Kretschmar, dass ich außerhalb der regulären Technikumsöffnungszeiten meine Versuche durchführen konnte.

1 Einleitung

Kristalline Saccharose wird in vielen Bereichen der Lebensmittelindustrie verwendet.

Meist wird die Saccharose nicht in der ursprünglichen Kristallgröße von 0,6 - 1,0 mm eingesetzt. Sie wird für ihren Einsatz gelöst oder zerkleinert. Das Lösen erfolgt mit Wasser und die Zerkleinerung über Brech- und Prallzerkleinerung zum Beispiel in einer Stiftmühle.

Bei der Schokoladenherstellung wird der Zucker mit der Schokoladenmasse über Walzen vermahlen. (Tscheuschner, 2004) Das Walzen ist ein zeit- und kostenintensiver Prozess. Aus diesem Grunde wird nach einem Verfahren geforscht diesen Teil der Herstellung der Schokolade zu verkürzen oder abzuschaffen.

Stellt man Zucker in einer Partikelgröße von $<100\mu\text{m}$ her, so besteht die Gefahr, dass sie amorph sind. (Schleiden, 2008). Wasser ist aber im Herstellungsprozess der Schokolade sehr störend. Wenn man die Partikel mit einer Schutzhülle versehen kann, dann wäre eine Vorzerkleinerung der Saccharose ein hilfreicher Prozess zur Kosten- und Zeitersparung.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Suspension herzustellen, die aus kleinen Saccharosekristallen in einem Trägerfett besteht.

Um kostengünstig und zeitsparend kleine Saccharosekristalle herzustellen, soll die Kristallgröße über den Kristallisationsprozess eingestellt werden. Damit die Kristalle bei der anschließenden Trocknung und Lagerung keine Feuchtigkeit ziehen werden sie in Fett suspendiert.

Ein möglicher Einsatzbereich dieser Fett- Zucker- Suspension liegt, wie oben schon erwähnt, in der Schokoladenherstellung.

Durch den Einsatz dieser Suspension könnten die Walzvorgänge im Herstellungsprozess der Schokolade reduziert oder eingespart werden.

Die Voraussetzung, dass die Suspension in Schokolade eingearbeitet werden kann, ist eine Trockensubstanz von über 99% und, dass alle Rohstoffe der Schokoladenverordnung entsprechen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Identifikation von Einflussparametern auf die Partikelgröße und Partikeloberfläche bei der Kristallisation von Saccharose aus einer Lösung. Die Kristallisation wird hauptsächlich in einer Conche im Technikumsmaßstab durchgeführt. Zur Anwendung kommt die Vakuumkühlkristallisation. Am Anfang liegt Saccharose rein in kristalliner Form vor. Im zweiten Schritt wird die Saccharose in Wasser suspendiert. Durch diesen Vorgang kann sich die Saccharose gleichmäßig im Wasser lösen. Dann wird die Trockenmasse durch Verdampfen erhöht. Im nächsten Schritt wird die Lösung mit Fett zu einer Emulsion verarbeitet. In dieser Emulsion soll dann der wichtigste Prozess stattfinden, die Kristallisation. Der Kristallisation ist ein Trocknungsschritt nachgeschaltet.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Stand der Technik

Die Literaturrecherche zur Herstellung kleiner trockener Saccharosekristalle, <100µm, ergibt in den Datenbanken folgendes Ergebnisse:

Tabelle 1: Literaturrecherche in den Datenbanken

Datenbank	Suchergebnisse
AGRIS	Keine Ergebnisse
AGRICOLA	Keine Ergebnisse
Biological Abstracts	Keine Ergebnisse
Biosis Previews	Keine Ergebnisse
CAB Abstracts	Keine Ergebnisse
Ovid Medline (R)	Keine Ergebnisse
PSYINDEX plus	Keine Ergebnisse
Zoological Records	Keine Ergebnisse
FSTA	Technische Herstellung von Zucker (Bubnik, 2007)
Römpp Chemielexikon	Chemische Grundlagen

Somit gibt es noch kein Verfahren, welches das Ziel dieser Arbeit umsetzt.

Es gibt aber ähnliche Herstellungsprozesse, aus denen man Rückschlüsse auf das Verhalten der Saccharose und auf Prozessschritte ziehen kann.

- Ein Verfahren ist die Fondantherstellung. Dieses wird schon lange in der Confiserie und Konditorei angewandt. Fondant ist eine Suspension aus Saccharosekristallen und einer Saccharoselösung mit einem Glukosesirupzusatz, von 15-25% (Meiners, 1983), Invertzucker oder Sorbit. Nach Klöckner (2005) wird die Slurry durch Eindampfen auf einen Trockensubstanzgehalt von ca. 80 bis 92%, bevorzugt 88 bis 90% gebracht. Dies bedeutet bei atmosphärischem Druck eine Siedetemperatur von ca. 110 bis 125 °C, bevorzugte 118 bis 121 °C. Im Anschluss an die Kochung wird die Lösung unterstarker Kühlung intensiv tabelliert. Dies bewirkt die Bildung kleiner Saccharosekristalle, sodass das Endprodukt bei Raumtemperatur im Gleichgewicht steht und stabil ist. Laut Hoffmann (2002) liegt die Kristallgröße unter 30µm um die 10µm.
- Ein weiteres Verfahren ist die Herstellung von getrockneter Saccharoselösung für z.B. die Herstellung von Presslingen und Süßwaren. Für die Herstellung wird eine Saccharoselösung mit einem Gehalt an Invertzucker unter 10% und einem Gehalt von anorganischen Rückständen unter 4% verwendet. Die übersättigte Saccharoselösung wird zerstäubt und mittels heißer Luft getrocknet. Die Restfeuchte liegt um 1%. Es entsteht eine pulverförmige Zusammensetzung aus agglomerierten hohlen Teilchen, die selbst untereinander agglomeriert sein können. Die Feinstruktur der Teilchen zeigt ein Kristallgerüst mit einer Größe über ungefähr 15 µm, das von feineren Kristallen mit einer Größe unter ungefähr 5µm umgeben ist. Durch die Neigung sich zu agglomerieren entstehen Körnchen mit einer mittlere Größe zwischen ungefähr 40 und ungefähr 350 µm. (WONG, 2007)

- Ein anderes Verfahren zur Herstellung kleiner Partikel wäre z. B. die Kühlkristallisation mit überkritischem CO₂. Hierbei wird eine gesättigte Lösung mittels einer Zweistoffdüse mit überkritischem CO₂ zerstäubt. Durch das Unterkühlen (Expansion CO₂ bei Atmosphärendruck, -78°C) kristallisieren die Stoffe dann zu rund 1µm großen Teilchen. (Schleiden, 2008)

Das erste vorgestellte Verfahren ergibt Saccharosekristalle in der richtigen Größenordnung. Störend wirkt nur die hohe Restfeuchte. Auch das zweite Verfahren liegt im angestrebten Partikelgrößenbereich ist aber aufgrund der Agglomerationsneigung auch nicht ohne Modifikationen für die Zielstellung verwendbar. Das dritte Verfahren erzeugt zu kleine Kristalle und wurde auch noch nicht mit einer Saccharoselösung durchgeführt.

Die experimentelle Grundlage soll die Fondantherstellung darstellen.

Im folgenden Kapitel sollen die wissenschaftlichen Grundlagen der Herstellung einer Suspension von trockenen Saccharosekristallen (<100µm) in einem Trägerfett zusammengefasst werden.

2.2 Stand der Wissenschaft

2.2.1 Physiko- chemische Grundlagen

2.2.1.2 Dispersion

Die meisten Lebensmittelstoffe liegen zwei- oder mehrphasig vor und unterliegen damit den Gesetzen disperser Systeme. Die Saccharose durchläuft während des Herstellungsprozesses zur Saccharose-Fettsuspension verschiedene Arten von dispersen Systemen wie die Emulsion und die Suspension.

Ein disperses System, ist ein System aus zwei oder mehreren nicht miteinander mischbaren Stoffen. Disperse Systeme werden unter anderem nach ihrer Teilchengröße unterschieden: grobdispers $>10^2\text{nm}$, kolloiddispers $1-10^2\text{nm}$ und molekulardispers $<1\text{nm}$. (Kurzhaus, 2003) Eine andere Variante der Einteilung, ist die Einteilung nach den Aggregatzuständen der einzelnen Stoffe siehe Tabelle 2.

Tabelle 2: Typen einfacher disperser Systeme (Quelle: Tscheuschner, 2004)

Disperse Phase	Dispersionsmittel	Disperses System	Beispiel
		Aerosole	
Flüssigkeit	Gas	Flüssigkeitsaerosol	Nebel, Flüssigkeitsversprühung
Feststoff	Gas	Feststoffaerosol	Staub, Pulverschüttung
		Lyosole	
Gas	Flüssigkeit	Gasdispersion, Schaum	Eiweißschaum
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Emulsion	Milch
Feststoff	Flüssigkeit	Sol, Suspension	Fruchtnektar
		Xerosole	
Gas	Feststoff	Fester Schaum, poröser Festkörper	Baiser, Zwieback
Flüssigkeit	Feststoff	Feste Emulsion, poröser flüssigkeitsgefüllter Festkörper	Margarine, Obst, Ölsaaten
Feststoff	Feststoff	Erstarrte Suspension	Teigwaren, Schokolade

Die disperse Phase ist die innere Phase und das Dispersionsmittel die äußere Phase, die umgebende Phase.

In der Abbildung 1 sind beide Begriffe nochmals bildlich dargestellt.

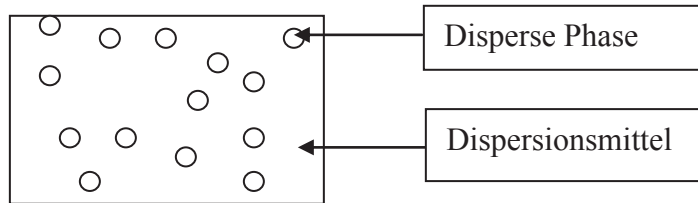


Abbildung 1: Dispersion

2.2.1.2.2 Suspension

Eine Suspension ist eine gleichmäßige Verteilung eines in Schwebelage gehaltenen Feststoffes in einer Flüssigkeit. (Kurzhaus, 2003)

Suspensionen sind sehr labile (metastabile) Systeme. Sie unterliegen der Gefahr, dass die disperse Phase aggregiert oder sedimentiert. Besteht eine Dichtedifferenz kann es zu einer Phasentrennung kommen (Sedimentation oder Aufschwimmen). Die Stabilität von Suspensionen wird durch die Viskosität des Systems, durch die Wechselwirkungen zwischen den Phasen, durch die Ausbildung von Solvathüllen oder Adsorptionsschichten um die disperse Phase und durch die Grenzflächenspannung beeinflusst. Die disperse Phase kann auch durch einbringen mechanischer Energie in Schwebelage gehalten werden. Stabilisierende Wirkung haben auch Emulgatoren, zum Beispiel Lecithin in apolaren Systemen, wie etwa Zuckerkrystalle in Kakaobutter. In polaren Dispersionsmitteln erfolgt die Stabilisierung durch starke elektrostatische Wechselwirkungen, wie beispielsweise durch Pektin in Joghurt drinks auftreten. (Tscheuschner, 2004)

In dieser Arbeit wird Lecithin zur Stabilisation der Suspension Saccharosekrystalle in Fett verwendet.

2.2.1.2.3 Emulsion

Die Emulsion ist eine Dispersion zweier miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Die disperse Phase bildet im Dispersionsmittel feine Tröpfchen. (Kurzhaus, 2003) Typische Tropfendurchmesser liegen bei 0,1-100µm. Es gibt auch Mikroemulsionen mit Tropfengrößen von unter 0,1µm, aber diese sind aufgrund des hohen Emulgatorbedarfes in der Lebensmittelindustrie nicht relevant.

Man kann Emulsionen nach den Eigenschaften der inneren und äußeren Phase einteilen. Ist die innere Phase hydrophil und die äußere Phase lipophil so spricht man von einer Wasser in Öl- Emulsion, andersherum wäre das eine Öl in Wasser- Emulsion. In der Abbildung 2 ist dies nochmals als Skizze dargestellt.

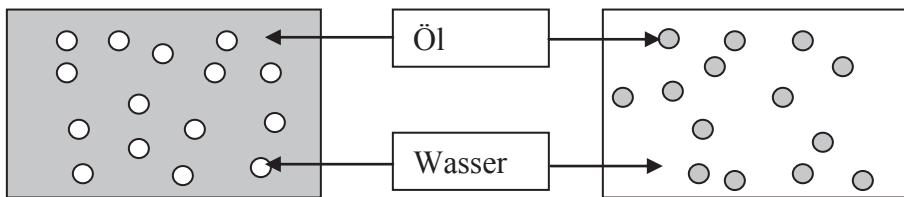


Abbildung 2: Emulsionsaufbau

Damit die beiden Phasen sich nicht wieder entmischen, kann man einen Emulgator einsetzen. (Schuchmann, 2005)

Emulgatoren sind chemische Stoffe, die durch ihren chemischen bipolaren Aufbau die Grenzflächenspannung zwischen nichtmischbaren Flüssigkeiten senken.

Der Emulgator wirkt als Bindeglied zwischen den Phasen. Dies ist in Abbildung 3 skizziert. Wenn der Emulgator in ausreichender Form vorhanden ist, dann besetzt er die kompletten Grenzflächen zwischen den Phasen. Dies bedeutet, dass je kleiner die Tröpfchen der dispersen Phase sind, desto mehr Emulgator wird benötigt, um die Oberfläche der Tropfen abzudecken.

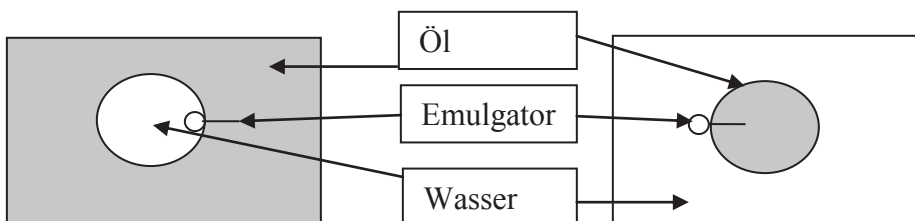


Abbildung 3: Emulgatorfunktion

Für jede Anwendung gibt es den passendsten Emulgator. In Tabelle 3 sind einige Emulgatoren aufgeführt.

Tabelle 3: Emulgatoren bei der Verarbeitung von Lebensmitteln (Quelle: Ternes, 2008)

Emulgator	Art des Emulgators, Vorkommen und Verwendung
Lezithine	Natürlicher Emulgator in Eigelb, Soja, Kakaopulver und Schokolade; Sojalezithin wird aus der Sojabohne gewonnen, dass etwa 1-3% Phospholipide enthält. Sojalezithin enthält 60-70% Phosphatide, davon sind 41% Lezithine, 34% Kephaline, 19% Phosphatidylinositol und 6% andere Phospholipide. Werden eingesetzt z.B. Margarineherstellung und vielen mehr.
Mono-Diacylglycerole, verestert mit Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure	In der Lipidkomponente des Klebers und als synthetischer Emulgator. Werden eingesetzt z.B. Brühwurstherstellung.
Mono-diacetylweinsäuremonoglycerol (DATEM)	Werden eingesetzt z.B. Margarine- und Halbfettmargarineherstellung.
Milchsäureester von Monoacylglycerolen (LACTEM)	Nicht- ionischer Emulgator, in Fett und Wasser löslich, in Wasser nur leicht dispergierbar, wird in Shortenings eingesetzt, in Fett für Toppings und Cremes, oft verwandt in Kombination mit gesättigten Monoglycerolen
Citronensäureester von Monoacylglycerolen (CITREM)	Anionischer hydrophiler Emulgator, ergibt milchige Dispersionen in Wasser, nur teilweise in Fett und Wasser löslich, Einsatz als Antispritzmittel in Margarine.
Natrium-, Kalium-, Calciumverbindungen der Speisefettsäuren	Seifen entsprechender Fettsäuren
Polyglycerolester von Speisefettsäuren oder Polyglycerolfettsäureester (PGE)	Verhindern Retrogradation der Stärke von feinen Backwaren. Mehr hydrophil als Monoglycerole; Einsatz für Emulsionen in Margarine, Dessertprodukten und Kuchen
1-Propylenglycolmonostearat (PGMS)	Schwach emulgierend, unterstützende Wirkung anderer Emulgatoren, in dem sie die Kristallform der Fette beeinflussen. Verbessern den Lufteinschluss von Schäumen
Sorbitanmonostearat (SMS)	Dispergierbar in warmen Wasser und lösbar in Fetten und Ölen; Einsatz für W/O- Emulsionen, häufig in Kombination mit etoxylierten Sorbitanestern (Tween`s)

Am häufigsten wird Lezithin verwendet, weil es für eine Bandbreite von Systemen der geeignete Partner ist. Es ist einer der wenigen Emulgatoren, die für die Herstellung von Schokolade zugelassen ist. (KakaoV, 2003)

2.2.1.2.4 Analysen von dispersen Systemen

Eine wichtige Analyse von dispersen Systemen ist die Bestimmung der Teilchen-Verteilungskurve. Es können die Größe, Oberfläche und Form untersucht werden. Man unterscheidet die Verteilungssumme und Verteilungsdichte, welche z.B. über die Partikelgröße grafisch dargestellt werden.

Um die Größe der Partikel, Tröpfchen zu bestimmen gibt es verschiedene Analysen.

Wichtig bei allen Analysen sind repräsentative Probenahmen. Es gibt mikroskopische Zählverfahren bei dem Lichtmikroskope oder Elektronenmikroskope verwendet werden.

Wird das Bild des Mikroskops zusätzlich mit einer Zeilen- oder Matrixkamera erfasst, kann die Auswertung maschinell erfolgen.

Es gibt auch Analysegeräte, die eine verdünnte Partikelsuspension in einem sehr kleinen Messvolumen vermessen, so das einzelne Partikel erfasst werden können. Dabei gibt es 3 Möglichkeiten die Partikelgröße zu erfassen. Die erste Möglichkeit, ist die der Streulichtzähler. Bei diesem Verfahren werden die Partikel mit Licht mit definierter Wellenlängenverteilung angestrahlt. Durch die Beugungs-, Brechungs- und Reflektionserscheinungen entsteht eine teilchengrößenabhängige Streulichtverteilung, die mit Detektoren in dem spezifischen Streuwinkelbereich erfasst wird.

Die zweite Möglichkeit, ist die der Extinktionszähler. Bei diesem Verfahren wird der Schatten des Partikels vermessen. Die dritte Möglichkeit, der Laserscanner, ist ähnlich der der Extinktionszähler. Als Lichtquelle dient ein rotierender, fokussierter Laserstrahl.

Möchte man ein Partikelkollektiv gleichzeitig vermessen so bietet sich das Verfahren des Laserbeugungsspektrometers an. Dieses Gerät nutzt auch die Streulichtverteilung. Werden mehrere Partikel gleichzeitig erfasst so entsteht ein charakteristisches Beugungsmuster, welches Rückschlüsse auf die zu Grunde liegende Partikelgrößenverteilung liefert. Durch die Variation der optischen Brennweite, der Ausnutzung eines großen Streuwinkelbereichs und äußerst sensibler Detektoren kann diese Analyse einen großen Arbeitsbereich abdecken.

Bei der Photonenkorrelationsspektroskopie erfasst man gleichzeitig noch die BROWNsche Molekularbewegung der Partikel, wodurch der Arbeitsbereich sinkt.

Weitere Analysen sind die Feldströmungsverfahren, die Siebanalyse, die Sichtanalyse und die Sedimentationsanalyse.

In der folgenden Tabelle 4 sind die Analyseverfahren mit ihren Arbeitsbereichen zusammengefasst.

Tabelle 4: Partikelgrößenverteilungsanalysen und deren Arbeitsbereiche

Analyseverfahren	Arbeitsbereich
mikroskopische Zählverfahren	
Lichtmikroskop	$d_p > 2\mu\text{m}$
Elektronenmikroskop	$10\text{nm} < d_p < 5\mu\text{m}$
Zeilen- oder Matrixkamera	bei $50\mu\text{m} < d_p < 50\text{mm}$ dynamischen Bereich pro Einstellung ca. 50:1
Einzelpartikelmessung	
Streulichtzähler	$0,2\mu\text{m} < d_p < 50\mu\text{m}$
Extinktionszähler	$2,0\mu\text{m} < d_p < 500\mu\text{m}$
Laserscanners	$0,5\mu\text{m} < d_p < 500\mu\text{m}$
Partikelkollektiv	
Laserbeugungsspektrometer	$0,1\mu\text{m} < d_p < \text{mehrere mm}$
Photonenkorrelations- Spektroskopie	$10\text{nm} < d_p < 10\mu\text{m}$
Siebanalyse	
Nasssiebung mit Ultraschallregung	$> 10\mu\text{m}$
Luftstrahlsiebung	$> 30\mu\text{m}$
Wurfprüfsiebung	$> 80\mu\text{m}$
Sichtanalyse	
Sichtanalyse	$3\mu\text{m} < d_p < 100\mu\text{m}$
Sedimentationsanalyse	
Schwerkraftverfahren	$1\mu\text{m} < d_p < 60\mu\text{m}$
Zentrifugalverfahren	$0,1\mu\text{m} < d_p < 10\mu\text{m}$

In dieser Arbeit wird der Laserbeugungsspektrometer verwendet. Dieses Messprinzip erfasst einzelne Partikel und der Messbereich umspannt den Analysenbereich, der bei der Bestimmung der Partikelgröße erwartet wird. Das Funktionsprinzip ist in der Abbildung 4 skizziert.

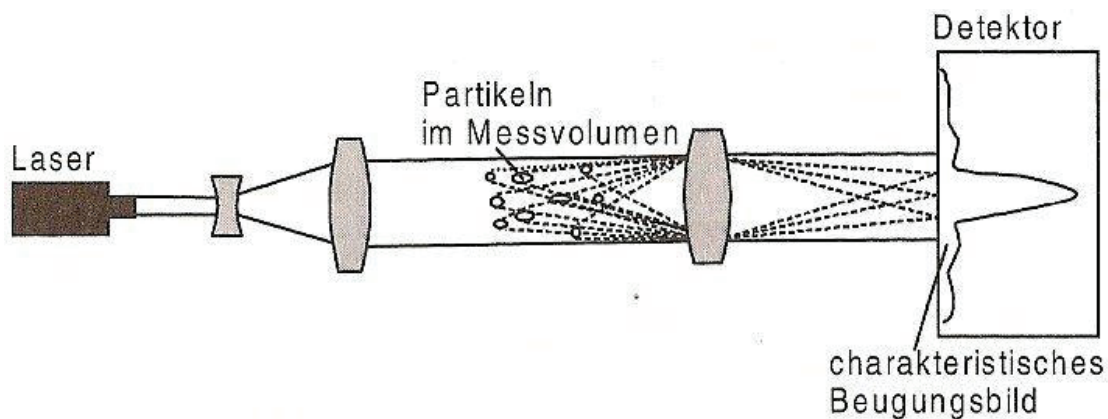


Abbildung 4: Prinzip des Laserbeugungsspektrometers (Quelle: Schwister, 2005)

2.2.2.3 Verdampfen

Das Verdampfen, auch Vaporisation genannt, beschreibt den Übergang einer Flüssigkeit von flüssigen in den gasförmigen Zustand. (Kurzhaus, 2003)

Die Verdampfung ist ein thermisches Trennverfahren, das zur Konzentrierung von Lösungen dient (Gnielinski, 1993) oder zur Gewinnung eines Feststoffes (Kristallisat) oder zur Rückgewinnung des Lösungsmittels. (Schuchmann, 2005) Im Gegensatz zum Trennverfahren der Destillation und Rektifikation, bei dem die Verdampfung eine wichtige Rolle spielt und bei dem alle in der flüssigen Phase vorhandenen Komponenten auch in die Gasphase übertreten, besteht die Gasphase beim Trennprozess der Verdampfung nur aus dem Lösungsmittel. Begründet liegt es in dem großen Unterschied der Dampfdrücke der Grundkomponenten, welche sich um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden. (Schwister, 2005)

Das Dampf- Flüssigkeits- Gleichgewicht eines reinen Lösungsmittels zum Beispiel Wasser lässt sich näherungsweise mit der Antoine- Gleichung beschreiben.

$$\log p = A - B / (T + C)$$

p = Druck

A, B, C = stoffabhängige Konstanten

T = Temperatur

Formel 1: Antoine- Gleichung (Quelle: Gnielinski, 1993)

Ist die Dampfdruckkurve des Stoffes bekannt, so lässt sich der Siedepunkt T_S über die bestimmen.

$$p = p(T_S)$$

p = Umgebungsdruck

$p(T_S)$ = Systemdruck

Formel 2: Siedepunkt (Quelle: Gnielinski, 1993)

Die Formel sagt aus, dass ein Lösungsmittel siedet, wenn der Dampfdruck gleich dem Systemdruck ist. So liegt der Siedepunkt von Wasser bei 1 bar bei 100°C.

Liegt das Lösungsmittel nicht rein vor, sondern besitzt eine nichtflüchtige Feststoffkomponente in sich gelöst, dann kann man beobachten, dass der Dampfdruck der Lösung p_1 kleiner ist als der des reinen Lösungsmittels p_1^* .

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5 dargestellt.

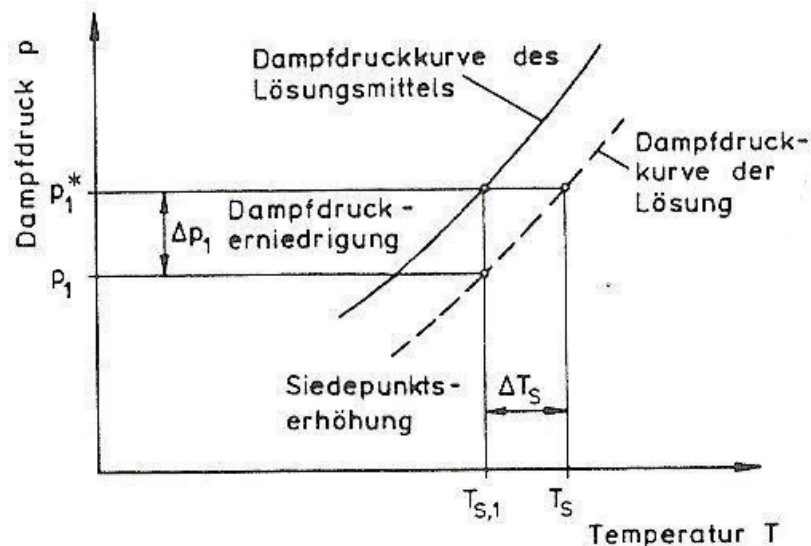


Abbildung 5: Dampfdruckkurve von Lösungsmittel und Lösung (Quelle: Gnielinski, 1993)

Sind die Wechselwirkungen zwischen den gleichartigen Teilchen ebenso groß, wie jene zwischen den ungleichen Teilchen, so ist dies eine ideale Lösung. Bei einer idealen Lösung lässt sich die Beziehung zwischen der Lösung und dem Lösungsmittel mittels des Raoult'schen Gesetzes beschreiben.

$$p_1 = \tilde{n}_1 p_1^* = (1 - \tilde{n}_2) p_1^*$$

p_1 = Dampfdruck der reinen Lösung

p_1^* = Dampfdruck des reinen Lösungsmittels

\tilde{n}_1 = Molanteil des Lösungsmittels

\tilde{n}_2 = Molanteil des gelösten Stoffes

Formel 3: Raoult'sches Gesetz (Quelle: Gnielinski, 1993)

Das Gesetz bedeutet, dass der Dampfdruck des Lösungsmittels über der Lösung p_1 proportional dem Molanteil \tilde{x}_1 des Lösungsmittels in der Lösung ist.

Möchte man die Dampfdruckerniedrigung Δp_1 errechnen so lautet die Umformung des Raoult'schen Gesetzes wie in Formel 4 dargestellt.

$$\Delta p_1 = p_1^* - p_1 = p_1^* \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

Δp_1 = Dampfdruckerniedrigung

p_1^* = Dampfdruck des reinen Lösungsmittels

p_1 = Dampfdruck der reinen Lösung

N_1, N_2 = Stoffmenge von Lösungsmittel und gelöstem Stoff

Formel 4: Dampfdruckerniedrigung nach Raoult (Quelle: Gnielinski, 1993)

Die Dampfdruckerniedrigung wird bei konstanter Temperatur errechnet. Dies entspricht der Siedepunktserhöhung bei konstantem Druck. Demnach siedet eine Lösung bei höheren Temperaturen als das reine Lösungsmittel. Dies kommt in der Formel 5 zum Ausdruck.

$$\Delta T_S = T_S - T_{S,1} = \tilde{n}_2 \cdot \hat{R} T_{S,1}^2 / \Delta \hat{h}_{V,1}^0$$

ΔT_S = Siedepunktserhöhung

T_S = Siedepunkt der reinen Lösung

$T_{S,1}$ = Siedepunkt des reinen Lösungsmittels

\tilde{n}_2 = Molanteil des gelösten Stoffes

$\hat{R} T_{S,1}^2 / \Delta \hat{h}_{V,1}^0$ = ebullioskopische Konstante

Formel 5: Siedepunktserhöhung nach Clausius- Clapeyron (Quelle: Gnielinski, 1993)

Für Wasser ist die Konstante bei 1bar und 100°C, 28,49K groß.

So ergibt sich für die Lösung Saccharose in Wasser eine Siedepunktserhöhung von 0,513K bei 1013mbar und einer Konzentration von 1mol/l bzw. 342g/l Saccharose in Wasser. In konzentrierten Lösungen bilden sich Cluster zwischen den Wasser- und Saccharosemolekülen. Damit entsteht keine reine Lösung mehr, wodurch der tatsächliche Siedepunkt höher ausfällt als der theoretische. (von Rymon Lipinski, 1991)

In der Tabelle 5 sind einige Siedepunkte der Saccharoselösung in Abhängigkeit zur Trockensubstanz bei 1013mbar aufgeführt.

Tabelle 5: Siedepunkt in Abhängigkeit mit der Trockensubstanz (Quelle: von Rymon Lipinski, 1991)

Trockensubstanz [%]	Siedepunkt[°C]
10	100,2
30	100,6
50	101,8
70	105,1
80	109,4
85	113,3
90	119,3
94	126,6
98	137,7

Findet die Verdampfung nicht bei atmosphärischem Druck statt, so ermittelt man meist den Siedepunkt einer Lösung mit der Dühringschen Regel.

Diese besagt: sind für eine Lösung mit konstanter Zusammensetzung die Siedepunkte für zwei Drücke bekannt kann man den Siedepunkt für einen dritten Druck über lineare Beziehungen ermitteln. Dies ist in Formel 6 beschrieben und in Abbildung 6 dargestellt.

$$(T_{S,1}^{II} - T_S^I) / (T_{S,1}^{II} - T_{S,1}^I) = (T_{S,1}^{III} - T_S^I) / (T_{S,1}^{III} - T_{S,1}^I) = \text{const.}$$

T_S^I = Siedepunkt der reinen Lösung bei Druck p_I

T_S^{II} = Siedepunkt der reinen Lösung bei Druck p_{II}

T_S^{III} = Siedepunkt der reinen Lösung bei Druck p_{III}

$T_{S,1}^I$ = Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bei Druck p_I

$T_{S,1}^{II}$ = Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bei Druck p_{II}

$T_{S,1}^{III}$ = Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bei Druck p_{III}

Formel 6: Dühringsche Regel (Quelle: Gnielinski, 1993)

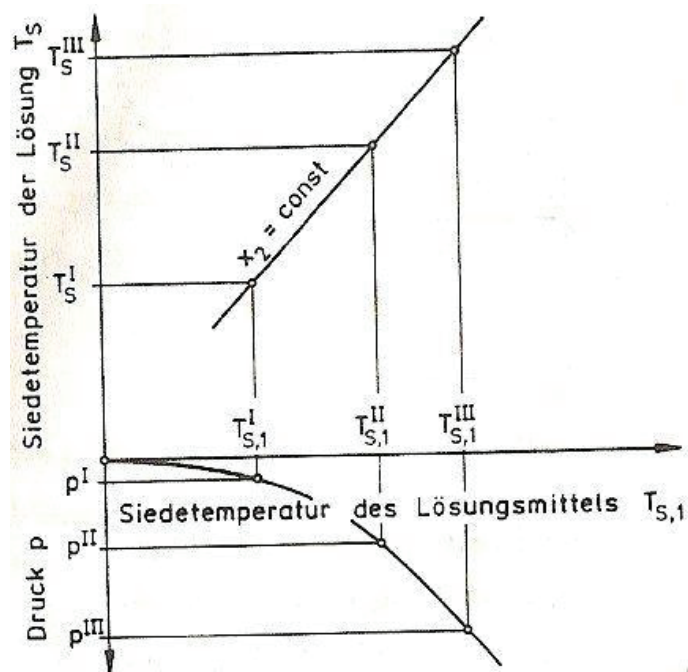


Abbildung 6: Dühringsche Regel (Quelle: Gnielinski, 1993)

Für die Saccharoselösung bedeutet das, dass bei einem Trockensubstanzgehalt von 92% sich eine Siedepunkterhöhung bei 200mbar von 18,9K (65°C Wassersiedetemperatur) und bei 2,05bar von 29,0K (130°C Wassersiedetemperatur) ergibt. (von Rymon Lipinski, 1991)

In der Tabelle 6 sind die gängigsten Verdampfer, ihre Besonderheiten und Einsatzgebiete aufgelistet.

Tabelle 6: Einsatzgebiet und Besonderheiten von Eindampfertypen (Quelle: Schuchmann, 2005)

Eindampfertyp	Besonderheit	Einsatz	Industrie
Fallfilm	<ul style="list-style-type: none"> - kurze Verweilzeit - kleiner Druckverlust - keine hydraulische Höhe - geringer Flüssigkeitsinhalt 	<ul style="list-style-type: none"> - wärmeempfindliche Produkte - kleiner Arbeitsdruck - kleine Temperaturdifferenz - hoher Durchsatz 	<ul style="list-style-type: none"> - chemische - Lebensmittel - pharmazeutische - Petrochemie
Zwangsumlauf	<ul style="list-style-type: none"> - hohe Strömungsgeschwindigkeit - wenig verschmutzungsanfällig - kein Sieden in den Rohren - größter Lastbereich 	<ul style="list-style-type: none"> - Produkt mit Verschmutzungsneigung - Flüssigkeit mit Feststoffanteil - Flüssigkeit mit Salzausfall 	<ul style="list-style-type: none"> - chemische - Lebensmittel - pharmazeutische - Umweltschutz
Naturumlauf	<ul style="list-style-type: none"> - kurze Rohre - keine Zirkulationspumpe 	<ul style="list-style-type: none"> - bei einfachen Anwendungen - wärmeunempfindliche Produkte - geringe Produktviskosität 	<ul style="list-style-type: none"> - chemische - pharmazeutische - Petrochemie
Steigfilm	<ul style="list-style-type: none"> - lange Verdampfungsrohre - geringe Kapitalkosten 	<ul style="list-style-type: none"> - schäumende Produkte - hohe Produktviskosität 	<ul style="list-style-type: none"> - chemische

2.2.2.4 Kristallisation

Die Kristallisation ist ein thermisches Trennverfahren unter Bildung einer festen Phase, die ein Kristallgitter aufweist. Die Kristallisation wird bei Systemen zur Trennung genutzt, bei denen gewährleistet ist, dass nahezu reine Kristalle entstehen z.B. wie aus der Saccharoselösung. (Kurzhaus, 2003) Kristalle sind dreidimensionale Festkörper aus Elementarbausteinen in einem Raumgitter. Durch die geordnete Struktur unterscheiden sich Kristalle von amorphen Körpern. Amorphe Körper sind Feststoffe, die derart schnell aus der Flüssigkeit heraus erstarren, dass sich keine regelmäßigen Kristalle bilden können. (Kurzhaus, 2003) In amorphen Körpern wirken die Kräfte in alle Richtungen, wie bei Gasen und Flüssigkeiten, was eine geordnete Struktur entgegensteht. Amorphe Körper befinden sich aber nicht im energetischen Gleichgewicht, so dass diese spontan zur Kristallisation neigen, um das Gleichgewicht herzustellen. (von Groth)

Den Kristallen liegen unterschiedliche Bindungskräfte zu Grunde. In der folgenden Tabelle 7 sind Kristallarten und Bindungskräfte zusammen gefasst.

Tabelle 7: Kristallarten und Bindungskräfte(Quelle: Gnielinski, 1993)

Kristallart	Bausteine	Gitterkräfte	Eigenschaften
Metallgitter	Atomrumpf mit freien Außenelektronen	Metallische Bindung	Schwerflüchtig, hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeit
Ionengitter	Ionen	Ionenbindung (Coulombsche Kräfte)	Schwerflüchtig, Nichtleiter leitfähig in Schmelze, meist löslich
Atomgitter	Atome	Atombindung= Valenzbindung (gemeinsame Elektronenpaare)	Schwerflüchtig, Nichtleiter, unlöslich, große Härte
Molekülgitter	Moleküle	Van der Waalssche Kräfte (induzierte Dipole) Feste Dipole (z.B. Wasserstoffbrücken)	Leichtflüchtig, Nichtleiter

Je nach der räumlichen periodischen Anordnung der Bausteine unterscheidet man sieben verschiedene Kristallsysteme, welche in der Abbildung 7 abgebildet sind.

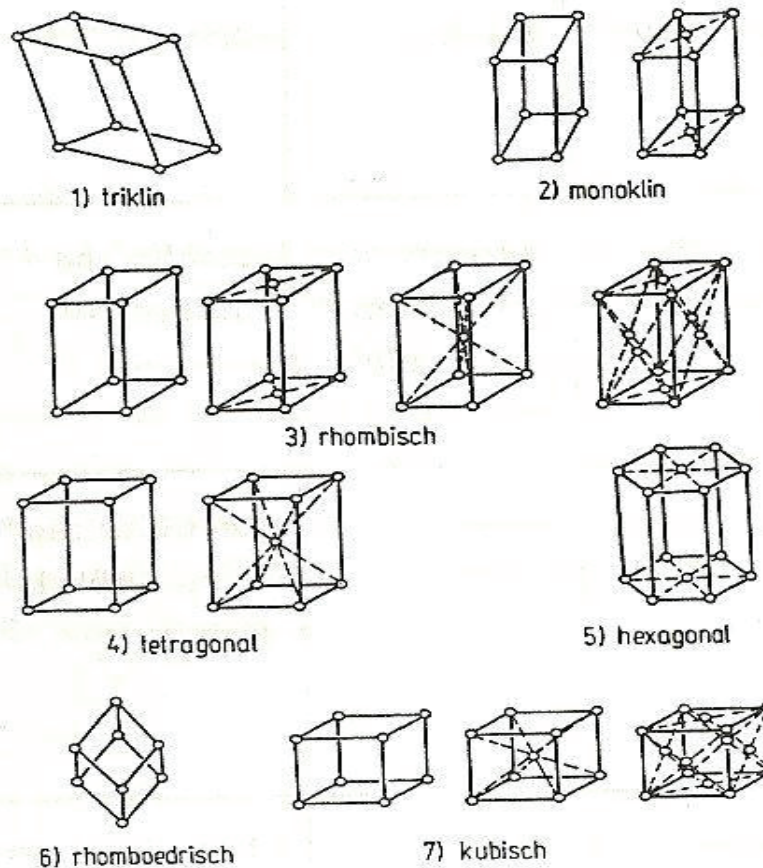


Abbildung 7: Kristallsysteme (Quelle: Gnielinski, 1993)

Realkristalle enthalten oft Einschlüsse von Gasen, Flüssigkeiten oder festen Fremdstoffen und Gitterfehler durch Fehlstellen, Versetzungen, Korngrenzen und Verwerfungen. So weichen die Realkristalle oft von der Idealform ab. (Gnielinski, 1993)

Die Kristalle können aus einer Schmelze (z.B. Aufreinigen von Metallen), einer Lösung (z.B. Zuckerherstellung) oder aus einer dampfförmigen Phase (z.B. Aromagewinnung) durch Resublimierung entstehen.

In dieser Arbeit spielt nur die Lösungskristallisation eine Rolle.

Die Auswahl des geeigneten Kristallisationsverfahrens hängt entscheidend von der Steigung der Löslichkeitskurve ab. Besitzt die Kurve einen starken Anstieg, eine hohe Abhängigkeit von der Temperatur so ist die Kühlkristallisation, das geeignetste Verfahren. Ist die Steigung der Kurve dagegen eher flach, so sollte eine Kombination aus Vakuumverdampfen und Kühlkristallisation angewandt werden. Zeigt die Löslichkeitskurve kaum oder keine Temperaturabhängigkeit wird die Kristallisation nur über das Verdampfen ausgelöst. (Schwister, 2005) In einigen Fällen kann ein dritter Stoff, ein sogenanntes Verdrängungsmittel die Kristallisation induzieren. Bei der Verdrängungskristallisation ist es wichtig, dass der dritte Stoff sich mit dem Lösungsmittel gut mischt. Aber die Komponente die auskristallisiert werden soll darf sich nicht in ihr lösen.

Ist ein bestimmtes Kristallinat mit bestimmter Korngrößenverteilung, Kornform und Reinheit erwünscht, so muss man die lokale und mittlere Übersättigung, die Verteilung und die Verweilzeit des Feststoffes steuern. (Gnielinski, 1993) Um aus einer Lösung einen Stoff durch Kristallisation abzutrennen, muss dieser in übersättigter Konzentration vorliegen.

Übersättigt bedeutet, dass mehr Stoff sich in Lösung befindet als bei gesättigter Lösung. Dies lässt sich unterschiedlich erreichen. Bei der Kühlkristallisation stellt man eine gesättigte Lösung im oberen Temperaturbereich her. Durch Kühlen der Lösung fällt die Löslichkeit des Stoffes. Dieser fällt aber nicht sofort aus, sondern bleibt bis zu einem kritischen Punkt noch gelöst. Damit ist die Lösung übersättigt. Eine andere Möglichkeit eine übersättigte Lösung herzustellen, ist die Konzentration des gelösten Stoffes zu erhöhen indem aus dem System Lösungsmittel entfernt wird z.B. durch Verdampfen oder durch Ausfrieren.

Der Bereich der Übersättigung lässt sich in zwei Zonen einteilen, siehe Abbildung 8. Konzentriert man eine Lösung, so tritt nach dem Punkt der gesättigten Lösung das System in die metastabile Zone ein. In dieser Phase kommt es zu keiner spontanen Kristallisation. Es werden zwar Kristallkeime gebildet, diese sind aber so klein das sie sich wieder auflösen, da der kritische Radius noch nicht erreicht werden kann. Die Energie zur Bildung stabiler Keime ist noch zu klein. Die Kristallisation kann von außen durch Beimpfen mit Impfkristallen ausgelöst werden. Konzentriert man die Lösung weiter, so kommt es zur spontanen Kristallbildung, sobald die Übersättigungskurve überschritten ist.

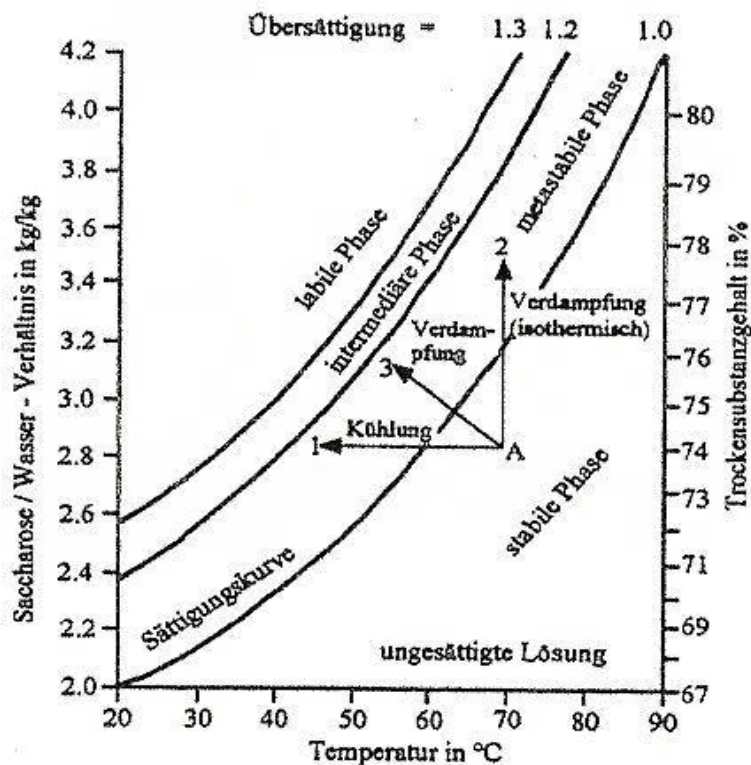


Abbildung 8: Übersättigungsgebiete (Quelle: Mantovani, 1998)

Das System hat dann genügend Energie um stabile Kristallkeime selbst zu produzieren, die dann weiter wachsen können.

Die Keimbildungsrate lässt sich mit der Formel 7 darstellen. Die Keimbildungsrate ist die Zahl der Keime pro m^3 Suspension und die pro Zeiteinheit (s) entstehen.

$$B_0 = k \cdot \rho_T^a \cdot \varepsilon^b \cdot r_g^c$$

B_0 = Keimbildungsrate

k = Systemkonstante

ρ_T^a = Suspensionsdichte in kg/m^3

ε^b = massenbezogene dissipierte Leistung in W/kg

r_g^c = lineare Kristallwachstumsgeschwindigkeit

a, b, c = experimentell zu ermittelnde Exponenten

Formel 7: Keimbildungsrate (Quelle: Sattler, 2001)

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist die Ableitung vom Kristallkorndurchmesser, siehe Formel 8.

$$r_g = dx/dt$$

r_g = Kristallwachstumsgeschwindigkeit

x = Kristallkorndurchmesser

Formel 8: Kristallwachstumsgeschwindigkeit (Quelle: Sattler, 2001)

Die Arbeit, die dafür nötig ist wird mit der Formel 9 berechnet.

$$A_K = 16\pi\sigma^3 v_K^2 / 3R^2 T^2 \ln(p_r/p_\infty)$$

A_K = Keimbildungsarbeit

σ = Grenzflächenspannung

v_K = Volumen des Keimes mit dem Radius r_K

T = Temperatur

$\ln(p_r/p_\infty)$ = Maß der Übersättigung

Formel 9: Keimbildungsarbeit (Quelle: Tscheuschner, 2004)

Bei der Kühlkristallisation ergibt sich für die Keimbildungsarbeit folgende Formel 10.

$$A_K = 16\pi\sigma^3 T_0^2 M^2 / 3\lambda \rho^2 \Delta T^2$$

A_K = Keimbildungsarbeit

σ = Grenzflächenspannung

T_0 = Gleichgewichtstemperatur für die feste und flüssig Phase

M = Molekülmasse des gelösten Stoffes

λ = Schmelzwärme für das Molekül

ρ = Dichte des kristallinen Stoffes

ΔT = Größe der Unterkühlung

Formel 10: Keimbildungsarbeit bei Kühlkristallisation (Quelle: Tscheuschner, 2004)

Durch natürliche Verunreinigungen wird die Keimbildungsarbeit stark gesenkt. Die Ladung der Verunreinigungen senkt die Grenzflächenspannung. So berechnet man die Grenzflächenspannung des geladenen Teilchens durch die Formel 11.

$$\sigma_q = \sigma - q^2 / 16\pi r^3$$

σ_q = Grenzflächenspannung des geladenen Teilchens

σ = Grenzflächenspannung

q = Ladung

r = Keimradius

Formel 11: Grenzflächenspannung des geladenen Teilchens (Quelle: Tscheuschner, 2004)

Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Keimbildungsarbeit, siehe Formel 12.

$$I_K = k_0 \exp(-A_K / kT)$$

I_K = Keimbildungsgeschwindigkeit

k_0 = Geschwindigkeitskonstante

A_K = Keimbildungsarbeit

k = Boltzmann- Konstante

T = Temperatur

Formel 12: Keimbildungsgeschwindigkeit als Funktion von A_K (Quelle: Tscheuschner, 2004)

Die Keimbildungsgeschwindigkeit wächst mit steigender Übersättigung. Vor allem wenn das System die Übersättigungskurve überschreitet ist eine spontane Bildung vieler kleiner Keime zu beobachten.

Zur Kontrolle der Kristallisatoren zur Herstellung kleiner Kristalle sollte folgendes eingestellt werden:

- Übersättigung in der labile Zone,
- hohe Wachstumsgeschwindigkeit,
- hohe mechanische Beanspruchung.

Nach der Keimbildung folgt das Wachsen der Kristalle. Das Kristallwachstum wird über die zeitliche Massenzunahme des Kristallisats bestimmt. Dies wird durch die Formel 13 ausgedrückt.

$$dS/dt = C_m \cdot A_k \cdot (X - X_S)^x$$

dS/dt = zeitliche Massenzunahme

C_m = Kristallwachstumsgeschwindigkeitskonstante

A_k = Oberfläche des Kristallisats

$X - X_S$ = Lösungsübersättigung (X = Beladung der übersättigten Lösung; X_S = Gleichgewichtsbeladung)

x = zwischen 1 und 2 Ordnung liegende Reaktion

Formel 13: Kristallwachstum (Quelle: Sattler, 2001)

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit nimmt, ab dem metastabilen Bereich, mit der Lösungsübersättigung fast linear zu. Sie wächst mit der Temperatur und nimmt mit steigender Viskosität ab. Weitere Einflussfaktoren können der pH-Wert oder Verunreinigungen sein. (Sattler, 2001)

Ist die Viskosität des Systems zu hoch, so kann der Antransport der Bausteine, die Diffusion, das Kristallwachstum limitieren. Fehlt dem System die Energie, ist der Einbau der Teilchen in den Kristall, die Integration, der limitierende Faktor des Kristallwachstums. (Gnielinski, 1993)

In dieser Arbeit werden die Kühlkristallisation, Verdampfungs- und Vakuumkristallisation angewandt. Die Kühlkristallisation bietet sich immer dann an wenn die Löslichkeitskurve eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt wie z.B. bei Kupfersulfatlösungen. Die übersättigte Lösung wird in den Kristallisator eingespeist und dann mittels Doppelmantel oder innen angeordneter Kühlung gekühlt. Ist die Kühlrate konstant so bildet sich eine sehr hohe Übersättigung aus, die zu einer starken Keimbildung und damit starken Abnahme der Übersättigung führt, so dass die entstandenen Kristalle nicht mehr stark wachsen können.

Die Verdampfungskristallisation ist dann vorteilhaft, wenn die Löslichkeitskurve nur gering oder keine Temperaturabhängigkeit zeigt, wie bei Kaliumsulfat. Die ungesättigte Lösung wird in den Kristallisator eingespeist und zum Sieden gebracht, so dass das Lösungsmittel verdampft. Da die Siedetemperatur Druck abhängig ist, läuft der Verdampfungsprozess vorzugsweise an der Oberfläche ab. Hält man die Verdampfungsrate konstant, so ist am Beginn des Prozesses die Übersättigung sehr hoch und am Ende sehr niedrig, so dass viele kleine Kristalle entstehen. Bei der Vakuumkristallisation handelt es sich um eine Kombination der beiden erstgenannten Verfahren. Durch das Anlegen von Unterdruck wird dem System die Verdampfungsenthalpie entzogen. So wird gleichzeitig Lösungsmittel der Lösung entzogen und die Löslichkeit des Feststoffes durch Temperatursenkung reduziert. Ein Problem dieses Verfahrens liegt darin, dass durch den austretenden Dampf, stark übergesättigte Tröpfchen mitgerissen werden, die dann an der Wandung zu Verkrustungen führen oder in die Lösung kristallisiert zurückfallen und dort als Impfkristalle die Kristallisation vorzeitig auslösen. (Gnielinski, 1993)

Es gibt verschiedene Verdampfer die für den Kristallisationsprozess verwendet werden: Rührwerksverdampfer, Kletterverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer, Plattenverdampfer, Wendelrohrverdampfer, Verdampfer mit rotierenden Einbauten, Verdampfer mit rotierenden Heizflächen oder Fallstromverdampfer.

In der Abbildung 9 ist ein einfacher Rührwerkskristallisator abgebildet. Dieses Prinzip des Kristallisators wird auch in dieser Arbeit verwendet.

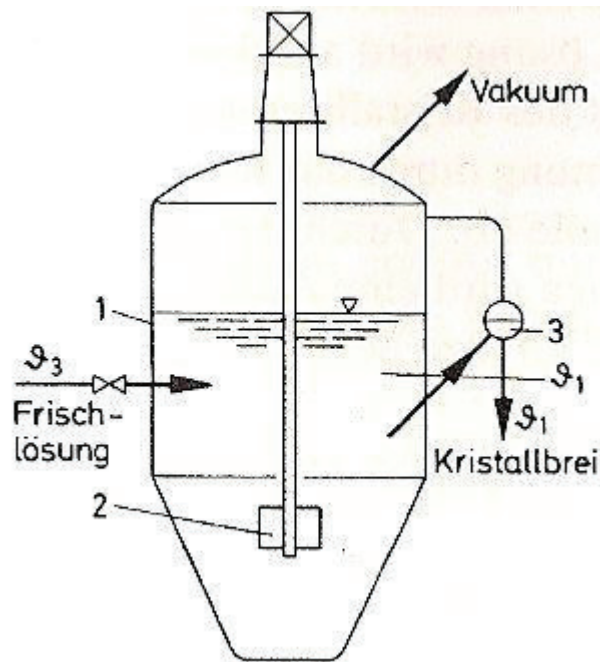


Abbildung 9: Rührwerkskristallisator (Quelle: Sattler, 2001)

2.2.2.5 Trocknung

Das Trocknen ist ein thermisches Trennverfahren, bei dem Feuchtigkeit einem Feststoff entzogen wird. Dies erfolgt in der Regel durch Energie Zuführung. Je nach Art des notwendigen Wärmetransportes unterscheidet man in Konvektionstrocknung, Kontakttrocknung oder die Strahlungstrocknung. In der Anwendung kommen auch Mischformen vor. Eine Sonderform des Trocknens ist das Gefriertrocknen, da es die Sublimation als Triebkraft ausnutzt. (Kurzhaus, 2003)

Es gibt auch das Trocknen als mechanisches Trennverfahren wie Zentrifugieren, Abpressen oder Filtern, (Sattler, 2001) diese sollen in dieser Arbeit aber keine Rolle spielen und werden deshalb nicht weiter erörtert.

Bei der Konvektionstrocknung wird die Energie zur Trocknung durch einen erwärmten Gasstrom übertragen. Dabei dient das Gas nicht nur der Wärmeübertragung, sondern transportiert gleichzeitig die abgegebene Feuchtigkeit ab. Vorteilhaft bei der Konvektionstrocknung ist, wenn der Gasstrom das Gut durchdringt oder sogar aufwirbelt. (Schwister, 2005)

In der Abbildung 10 sind die Vorgänge der Konvektionstrocknung schematisch dargestellt.

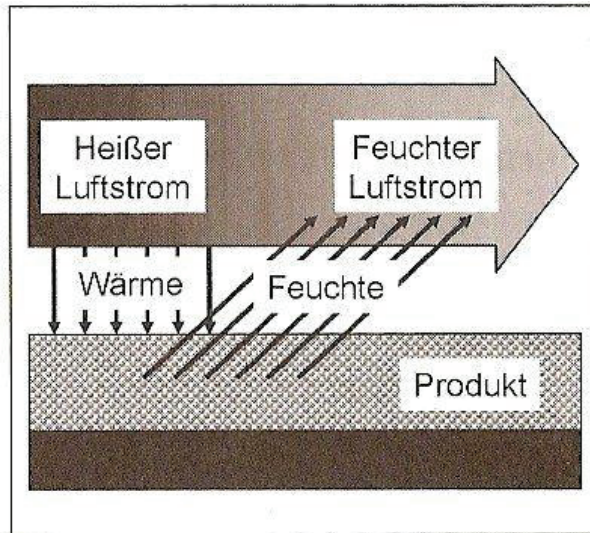


Abbildung 10: schematische Darstellung der Vorgänge bei der Konvektionstrocknung (Quelle: Gehrman, 2009)

Bei der Kontaktstrocknung werden die Kontaktflächen der Apparate mit dem Gut erhitzt. Das Gut muss immer wieder bewegt werden und darf nur in dünnen Schichten aufgetragen werden, ansonsten kommt es zu Verkrustungen. In der Abbildung 11 sind die Vorgänge der Kontaktstrocknung schematisch dargestellt. (Schwister, 2005)

In dieser Arbeit wird die Saccharosesuspension unter Hinzunahme des Vakuumverdampfens durch Kontaktstrocknung von Feuchtigkeit befreit. Dabei dient die Oberfläche des Concheninnenraums als Kontaktfläche, der Heizmantel als Wärmequelle und der Rotor verhindert die Krustenbildung.

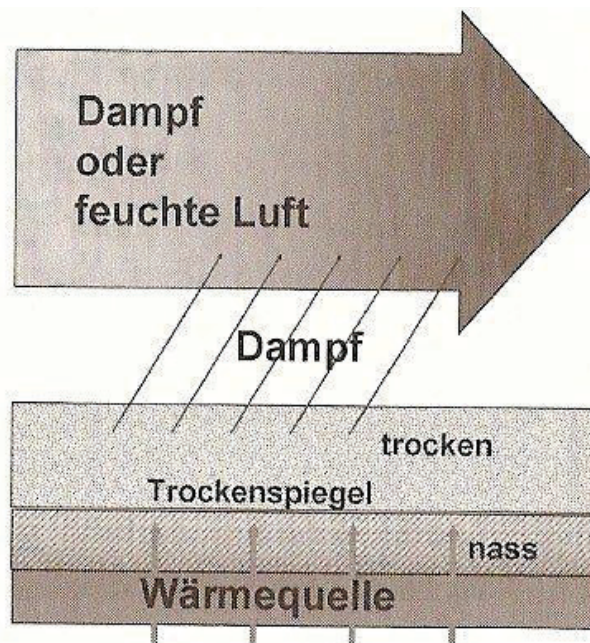


Abbildung 11: Prinzip der Kontaktstrocknung (Quelle: Gehrman, 2009)

Bei der Strahlungstrocknung wird Energie mittels einer Strahlungsquelle, (z.B. Infrarotquarzstrahler) durch elektromagnetische Strahlungsenergie, auf das feuchte Gut übertragen. Durch die Strahlungsenergie werden die Teilchen angeregt und das Gut erwärmt sich. Da die Strahlung auch in das Gut eindringen kann, ermöglichen Strahlungstrockner ein schnelles Trocknen ohne Hautbildung. In der Abbildung 12 sind die Vorgänge der Strahlungstrocknung schematisch dargestellt. (Schwister, 2005)

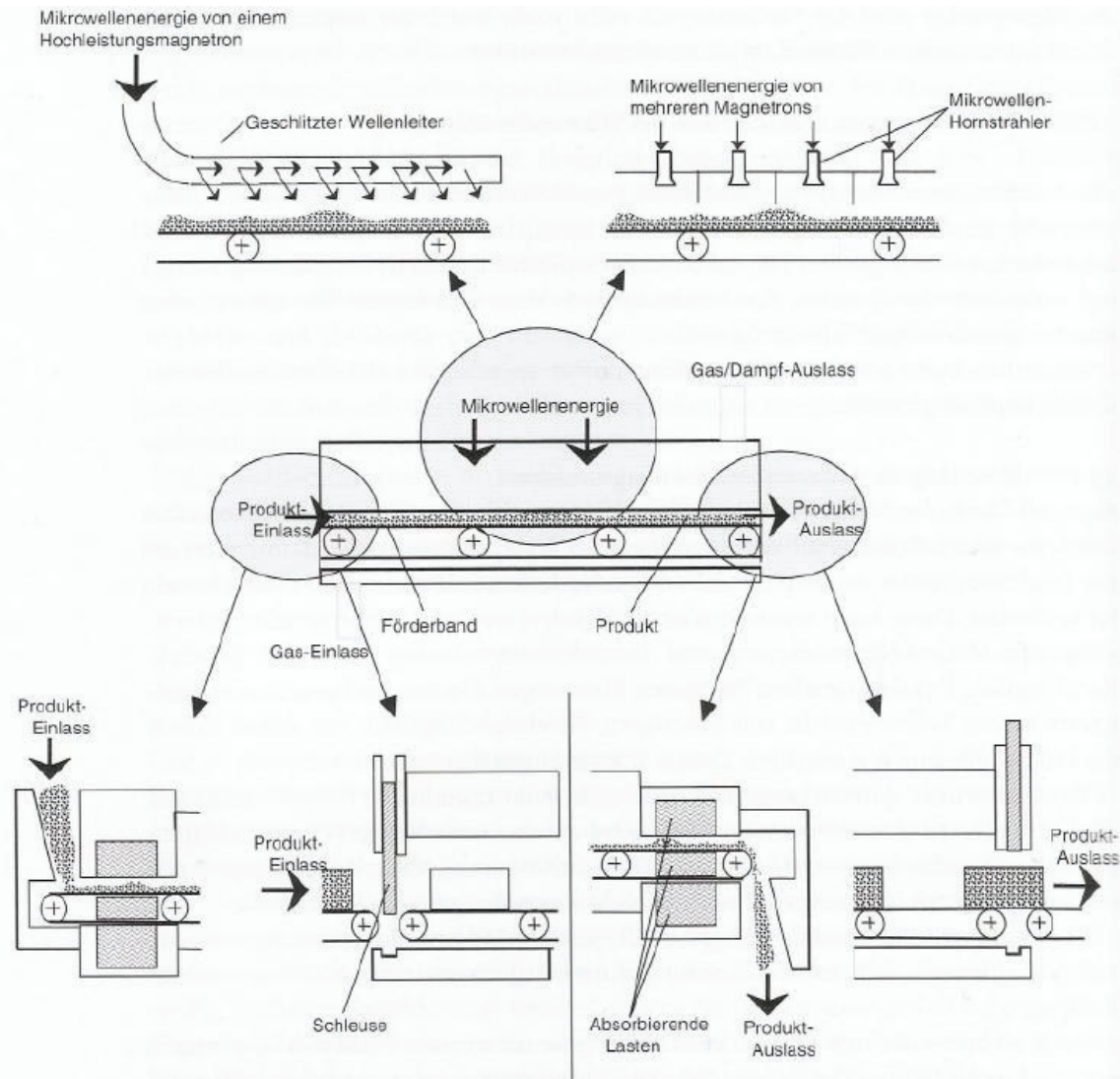


Abbildung 12: Prinzip der Strahlungstrocknung (Quelle: Schuchmann, 2005)

Das Trocknen vollzieht sich in drei Trockenabschnitten, die sich zum Teil dadurch unterscheiden, ob der Stoff hygroskopisch ist oder nicht. Der Verlauf der Trocknung ist in den Abbildung 13- 15 skizziert. (Schwister, 2005)

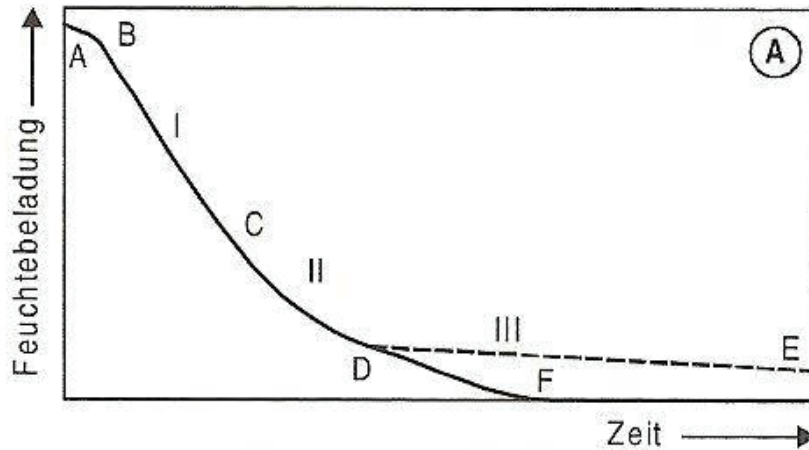


Abbildung 13: Trocknungskurve, Feuchtegehalt V in kg (Wasser)/kg (Feststoff trocken) in Abhängigkeit von der Trocknungszeit t (Quelle: Schwister, 2005)

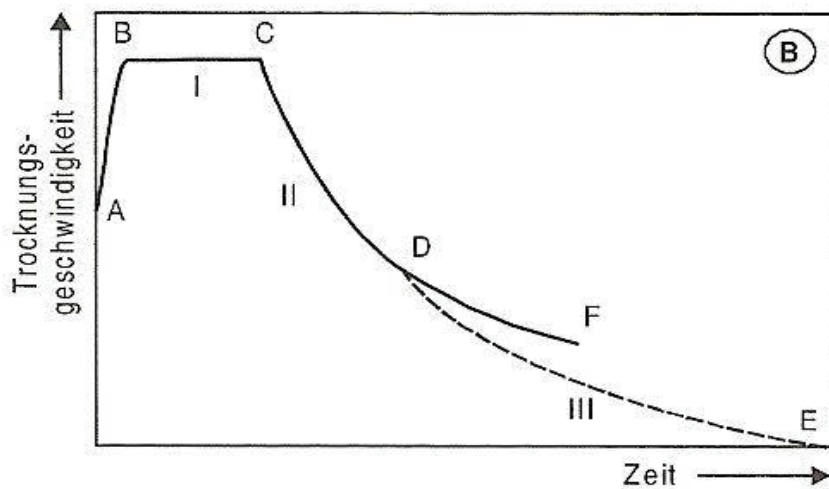


Abbildung 14: Trocknungskurve, Trocknungsgeschwindigkeit dV/dt in Abhängigkeit von der Trocknungszeit t (Quelle: Schwister, 2005)

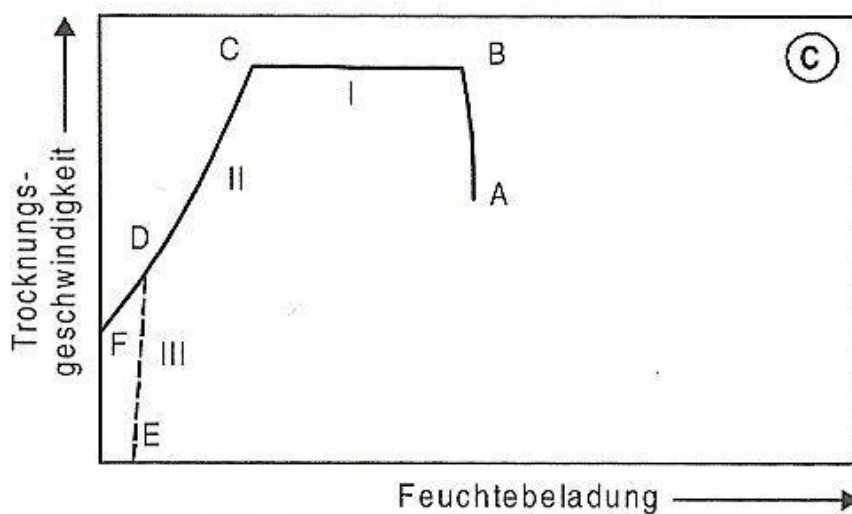


Abbildung 15: Trocknungskurve, Trocknungsgeschwindigkeit dV/dt in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt V (Quelle: Schwister, 2005)

Der Verlauf der Trocknung ist für hygroskopische Güter gestrichelt gezeichnet.

- Der Bereich A→B; Aufwärmen des Gutes auf Arbeitstemperatur, dabei verdunstet ein Teil der Feuchtigkeit die an der Guts oberfläche haftet.
- Der Bereich B→C; (erster Trocknungsabschnitt), die Feuchtigkeit nimmt linear ab, die Geschwindigkeit ist konstant. Über Kapillaren wird die Feuchtigkeit aus dem Gutsinneren an die Oberfläche transportiert und verdunstet dort.
- Der Bereich C→F; (zweiter Trocknungsabschnitt), es kann an die Guts oberfläche nicht mehr genügend Feuchtigkeit geliefert werden, so verlagert sich der Prozess der Verdunstung immer weiter in das Gutsinnere. Die Geschwindigkeit nimmt stark ab, da mit zunehmendem Abstand der Verdunstungs- von der Guts oberfläche Stoff- und Wärmetransportwiderstände im Feststoffinneren wachsen. Dieser Abschnitt endet bei nicht hygroskopischen Stoffen im Punkt F, der völligen Trockenheit (Bedingung Trockengas enthält keine Feuchtigkeit).
- Der Bereich D→E; (dritter Trocknungsabschnitt), gilt für hygroskopische Stoffe. Er beginnt im Punkt D, wenn das Gut an allen Stellen den größtmöglichen hygroskopischen Feuchtegehalt aufweist. Das Ende liegt im Punkt E mit dem Erreichen der Restfeuchte des Sorptionsgleichgewichts mit dem umgebenden Trocknungsgas stehenden Gutes. Die Trocknungsgeschwindigkeit ist dann auf null abgesunken.

(Schwister, 2005)

Das feuchte Gut kann als Feststoff, als Brei, Paste oder als Flüssigkeit vorliegen. (Sattler, 2001) Dabei kann die Feuchtigkeit frei anhaftend, in Kapillaren des Produktes oder sorptiv gebunden vorliegen. Die Oberflächenfeuchte lässt sich am einfachsten entfernen, sie ist auch weitestgehend Stoff unabhängig, wogegen die anderen beiden sehr Stoff abhängig sind. Befinden sich der Dampf und das freie Wasser im Gleichgewicht, so stellt sich ein Dampfpartialdruck gleich dem Sattedampfdruck der Flüssigkeit ein. Dies entspricht der Formel 14.

$$p_D = p_s(T_P)$$

p_D = Dampfpartialdruck

p_s = Sattedampf der Flüssigkeit

T_P = Produkttemperatur

Formel 14: Dampfpartialdruck gleich Sattedampf der Flüssigkeit (Quelle: Gehrman, 2009)

Wenn mit zunehmender Trocknung Wasser auch aus sehr schmalen Kapillaren verdampft, so bewirken die Wechselwirkungen des Wassers mit den Kapillarwänden eine Dampfdrucksenkung, welche in der Formel 15 festgehalten ist.

$$p_D = p_s(T) \cdot \exp(-2\sigma \cdot \cos\delta / (r \cdot \rho_L \cdot R_D \cdot T))$$

p_D = Dampfpartialdruck

p_s = Sattedampf der Flüssigkeit bei Systemtemperatur

σ = Grenzflächenspannung

δ = Randwinkel

ρ_L = Dichte der Gasphase

R = individuelle Gaskonstante

T = Systemtemperatur

Formel 15: Dampfdrucksenkung durch Wechselwirkungen des Wassers mit den Kapillarwänden (Quelle: Gehrman, 2009)

Sorptiv gebundene Feuchtigkeit sind einzelne Moleküle, die durch Oberflächenkräfte (z.B. van der Waals- Kräfte) gebunden sind. Sie sind nur durch Änderung des Gaszustandes zu entfernen, dies soll nicht weiter erläutert werden. (Gehrman, 2009)

2.2.2 Chemisches und physikalisches Verhalten der Inhaltsstoffe

2.2.2.1 Saccharose

Die Saccharose hat ein breites Anwendungsgebiet in der Nahrungs- und Genussmittelindustrie z.B. als Süßungsmittel. Auch im biotechnischen Bereich wird Saccharose ,aufgrund der immer knapper werdenden fossilen Brennstoffe, in immer größerem Umfang als Ausgangsstoff genutzt, z.B. in Ethanolherstellung. (Hoffmann, 2002)

Die Saccharose ist ein Zweifachzucker und gehört zu den Kohlenhydraten. Es ist das mengenmäßig am häufigsten vorkommende Disaccharid in der Natur. Die Saccharose ist das erste nicht phosphorylierte Produkt der Photosynthese. (von Rymon Lipinski, 1991) Hauptlieferanten, die der Mensch nutzt, sind die Zuckerrübe mit 17- 20% Saccharose und das Zuckerrohr mit 15-20% Saccharose, (Ternes, 2008) weitere wären zum Beispiel die Zuckerpalme oder der Zuckerahorn. Die beiden erst genannten Lieferanten sind für Europa die bedeutendsten. (Hoffmann, 2002)

Chemisch ist Saccharose ein nichtreduzierendes Disaccharid, das aus einem Teil D- Glukose und einem Teil D- Fruktose besteht. Beide Monosaccharide sind mit ihren glycosidischen C-Atomen über eine Wasserstoffbrücke verbunden. Die Verknüpfung ist acetalartig, α - β -glykosidisch. Daraus ergibt sich der systematische Name α -D-Glucopyranosido- β -D-Fructofuranosid. (von Rymon Lipinski, 1991) Da durch die Verknüpfung der beiden Monosaccharide die glykosidische Hydroxylgruppe blockiert ist, ist die Saccharose gegenüber Alkalien und Oxidationsmitteln relativ stabil. Dagegen können die alkoholischen Hydroxylgruppen gut zu Estern und Ethern reagieren. (Hoffmann, 2002)

In der Abbildung 16 ist die Saccharose als Strukturformel dargestellt. Der triviale Name der Saccharose ist Zucker und die englische Bezeichnung ist sucrose. Die Summenformel lautet $C_{12}H_{22}O_{11}$ und die molare Masse beträgt 342,303g/mol. Die spezifische Wärmekapazität ist temperaturabhängig und liegt bei 1,09- 1,6kJ/kg (0,26-0,38kcal/kg).die Wärmeleitfähigkeit liegt bei etwa 2kJ/m*h*K. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 182- 190°C, die Schmelzenthalpie beträgt 120kJ/kg. (von Rymon Lipinski, 1991)

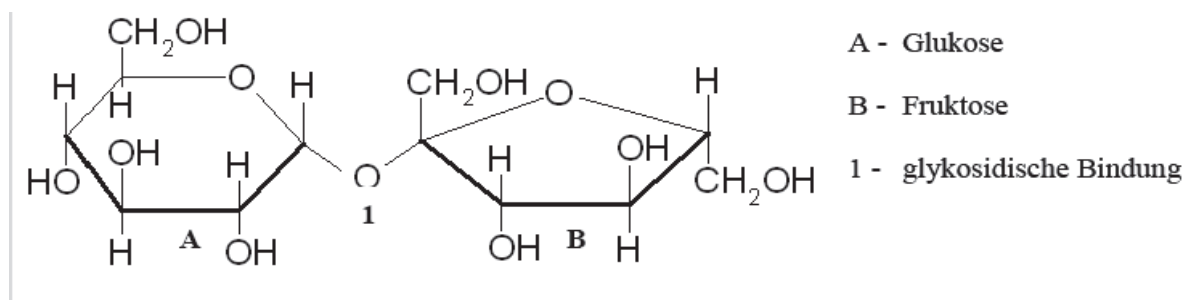


Abbildung 16: Strukturformel Saccharose (Quelle: Urban, 1980)

Saccharose kristallisiert, im Temperaturbereich 20- 90°C, leicht aus wässrigen Lösungen zu farblosen monoklinen Kristallen ohne eingeschlossenes Wasser (ohne Kristallwasser) aus. In der

Tabelle 8 ist eine Löslichkeitstabelle für reine Saccharoselösungen und in der Tabelle 9 für unreine Lösungen zusammengestellt. (Hoffmann, 2002)

Durch die gute Kristallisierbarkeit hat Weißzucker eine Reinheit von 99,7%. Verunreinigungen sind zum Beispiel Wasser mit rund 0,1%, Raffinose mit ebenfalls 0,1%, Polysaccharide von weniger als 0,05% und anorganische Bestandteile kleiner 0,2%. Die Verunreinigungen können die Löslichkeit positiv (Wasser) aber auch negativ (z.B. anorganische Bestandteile) beeinflussen.

Tabelle 8: Löslichkeitstabelle für reine Saccharoselösungen (Quelle: Schneider, 1968)

Temperatur [°C]	Gew.-% Saccharose	Saccharose[g]/100g Wasser	Temperatur [°C]	Gew.-% Saccharose	Saccharose[g]/100g Wasser
0	64,4	180,9	46	71,20	247,3
1	64,47	181,5	47	71,41	249,8
2	64,55	182,1	48	71,62	252,3
3	64,63	182,7	49	71,83	254,9
4	64,72	183,4	50	72,04	257,6
5	64,81	184,2	51	72,25	260,3
6	64,9	184,9	52	72,46	263,1
7	65	185,7	53	72,67	265,9
8	65,1	186,6	54	72,89	268,8
9	65,21	187,5	55	73,10	271,8
10	65,32	188,4	56	73,32	274,8
11	65,43	189,3	57	73,54	277,9
12	65,55	190,3	58	73,76	281,1
13	65,67	191,3	59	73,98	284,3
14	65,79	192,3	60	74,20	287,6
15	65,92	193,4	61	74,42	291,0
16	66,05	194,5	62	74,65	294,4
17	66,18	195,7	63	74,87	297,9
18	66,32	196,9	64	75,09	301,5
19	66,45	198,1	65	75,32	305,2
20	66,6	199,4	66	75,54	308,9
21	66,74	200,7	67	75,77	312,7
22	66,89	202,0	68	76,00	316,6
23	67,04	203,4	69	76,22	320,6
24	67,2	204,8	70	76,45	324,7
25	67,35	206,3	71	76,68	328,8
26	67,51	207,8	72	76,91	333,1
27	67,68	209,4	73	77,14	337,4
28	67,84	211,0	74	77,36	341,8
29	68,01	212,6	75	77,59	346,3
30	68,18	214,3	76	77,82	350,9
31	68,35	216,0	77	78,05	355,6
32	68,53	217,7	78	78,28	360,4
33	68,7	219,5	79	78,51	365,3
34	68,88	221,4	80	78,74	370,3
35	69,07	223,3	81	78,96	375,4

Temperatur [°C]	Gew.-% Saccharose	Saccharose[g]/ 100g Wasser		Temperatur [°C]	Gew.-% Saccharose	Saccharose[g]/ 100g Wasser
36	69,25	225,2		82	79,19	380,6
37	69,44	227,2		83	79,42	385,9
38	69,63	229,2		84	79,65	391,3
39	69,82	231,3		85	79,87	396,8
40	70,01	233,4		86	80,10	402,5
41	70,2	235,6		87	80,32	408,3
42	70,4	237,8		88	80,55	414,1
43	70,6	240,1		89	80,77	420,1
44	70,8	242,5		90	81,00	426,2
45	71	244,8				

Tabelle 9: Löslichkeitstabelle für unreine Saccharoselösungen (Quelle: Urban, 1980)

Reinheit in %	Löslichkeit in °C; Saccharose [g] in 100g Wasser										
	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
100	218	228	238	250	262	277	293	311	331	354	380
97	215	225	2,35	247	259	273	289	308	328	351	377
95	213	223	233	245	257	271	287	306	326	349	375
94	213	222	232	244	256	271	286	305	325	348	374
93	212	221	231	244	256	270	285	304	324	347	373
92	211	221	231	243	255	269	284	303	323	347	373
91	211	220	230	242	254	268	284	303	323	346	372
90	210	220	230	242	254	268	283	302	322	346	372
89	210	219	230	242	254	268	283	302	322	345	372
88	210	219	229	242	253	268	283	302	322	345	372
87	210	219	229	242	253	268	283	302	322	345	372
86	210	219	229	242	253	268	283	302	322	346	372
85	210	219	229	242	254	268	283	302	322	346	373
84	210	220	230	242	254	269	284	303	323	347	374
83	211	220	230	243	255	269	285	303	324	348	375
82	211	220	230	243	255	270	286	304	324	350	377
81	212	221	231	244	256	271	287	305	326	352	380
80	212	222	232	245	258	272	288	306	327	354	383
79	213	223	233	246	259	274	290	308	329	356	387
78	214	223	234	247	261	276	291	310	332	359	392
77	215	224	235	249	262	278	293	312	335	363	397
76	216	226	237	250	264	280	295	314	338	366	403
75	217	227	238	252	266	282	298	317	341	371	409
74	218	228	240	254	268	284	301	320	345	376	415
73	219	229	242	256	271	287	304	324	349	382	422
72	220	231	244	258	273	290	308	328	354	388	430
71	221	232	246	261	276	293	312	333	359	394	439
70	223	234	248	263	279	296	316	338	364	401	450

In der Tabelle 10 sind die Zusammenhänge zwischen Kristallgröße, Anzahl der Kristalle und Gesamtoberfläche der Kristalle in 1kg Zucker tabellarisch aufgelistet.

Tabelle 10: Anzahl und Gesamtoberfläche der Kristalle in 1kg Zucker in Abhängigkeit von der Kristallgröße (Quelle: von Rymon Lipinski, 1991)

Größe der Kristalle [mm]	Anzahl der Kristalle	Gesamtoberfläche [m ²]
0,2	114*10 ⁶	42
0,4	14*10 ⁶	21
0,6	4,2*10 ⁶	14
0,8	1,8*10 ⁶	10,5
1,0	0,91*10 ⁶	8,2
1,2	0,53*10 ⁶	7,0
1,5	0,27*10 ⁶	5,2

Daten für kleinere Kristalle sind nicht verfügbar.

In der Tabelle 11 sind einige physikalischen Daten von Saccharose bzw. Lösung zusammengefasst.

Tabelle 11: physikalische Daten von Saccharose bzw. Saccharoselösung (Quelle: Bubnik, 1995; Lawson, 1997; Schiweck, 1994)

Physikalische Eigenschaften	Saccharose
Schmelzpunkt, °C	182- 190
Dichte (Kristall), ≈20°C, g/cm ³	1,5862
Löslichkeit, 20°C, g/g Lösung	2,0047
Sättigungsgehalt, 20°C, g/100g Lösung	66,72
Dichte, 10%ige Lösung, 20°C, kg/m ³	1038,12
Viskosität, 50%ige Lösung, 20°C, mPa*s	15,4
Viskosität, 70%ige Lösung, 20°C, mPa*s	482
Wasseraktivität, 20°C, gesättigte Lösung	0,86
Brechungsindex n ^D , 20°C, 50%ige Lösung	1,420087
Spezif. Drehung [α] _D , 20°C, °/(dm*g/cm ³) (konzentrationsabhängig)	+66,4

Saccharose durchläuft drei Übersättigungsgebiete bis die Kristalle spontan wachsen. Erst im labilen Gebiet kann die Saccharose spontan selbst auskristallisieren, indem vorgelagerten Gebieten müssen Impfkristalle vorliegen, damit die Kristallisation startet.

In dem metastabilen Bereich wachsen die Kristallkeime nur, es werden keine neuen gebildet.

In Abbildung 17 ist dies mit den Sättigungszahlen dargestellt.

Für diese Arbeit ist es wichtig in den labilen Bereich zu gelangen um möglichst viele kleine Kristalle zu erhalten.

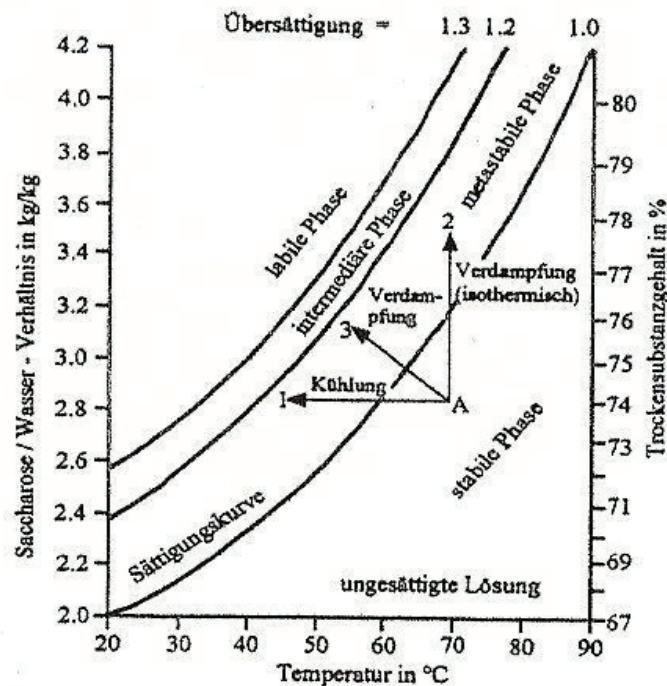


Abbildung 17: Übersättigungsgebiete von Saccharoselösungen (Quelle: Mantovani, 1998)

In der folgenden Formelsammlung sind die wichtigsten Formeln zur Berechnung der Kennzahlen für die Kristallisation zusammengefasst.

Löslichkeitszahl bei $\vartheta^{\circ}\text{C}$ $l_{\vartheta} = m_s / m_w$

m_s Saccharosemasse einer reinen gesättigten Lösung in g

m_w Wassermasse der reinen gesättigten Lösung in g

Sättigungszahl $c = S_G / l_{\vartheta}$

S_G Masseverhältnis Saccharose zu Wasser in unreiner gesättigter Lösung bei $\vartheta^{\circ}\text{C}$

Übersättigungszahl $c_1 = S_{\ddot{u}} / S_G$

$S_{\ddot{u}}$ Massenverhältnis Saccharose zu Wasser in übersättigter Lösung

Reinheitszahl $q_R = (m_{STR} / m_{TR}) * 100$

m_{STR} Saccharosemasse in der Trockensubstanz einer Lösung in g

m_{TR} Trockensubstanzmasse der Lösung in g

Formel 16: Kennzahlen zur Beschreibung des Zustandes von Saccharoselösungen
(Quelle: Tscheuschner, 2004)

Bei der Vakuumkristallisation ist es wichtig, die Übersättigung über den Saccharosegehalt, die Trockensubstanz und die Temperatur zusteuern. Bei der Kühlkristallisation kommt noch zusätzlich der Faktor der Viskosität hinzu. (Urban, 1980) In der

Tabelle 12 sind einige Viskositäten für Saccharoselösungen zusammengestellt. Dabei hängt die Viskosität stark von der Temperatur und der Konzentration an Saccharose in der Lösung ab. Die Saccharoselösung ist eine Newton'sche Flüssigkeit. Newton'sche Flüssigkeiten, sind Flüssigkeiten bei denen ein linearer Zusammenhang zwischen der Schubspannung und der Scherrate herrscht. Werden Schubspannung über Scherrate graphisch aufgetragen entsteht eine Ursprungsgerade. Newton'sche Fluide besitzen keine Fließgrenze. (Kurzhaus, 2003)

Tabelle 12: Viskosität von Saccharose- Lösungen in mPa*s (Quelle: von Rymon Lipinski, 1991)

Gew.-% Saccharose	Temperatur [°C]						
	5	10	15	20	30	40	50
40	11,44	9,17	7,46	6,17	4,38	3,24	2,49
50	33,18	25,21	19,53	15,43	10,11	6,99	5,07
60	159,10	110,90	79,49	58,49	33,82	21,04	14,00
65	480,70	313,10	211,30	147,20	77,29	44,36	27,50
70	2038,00	1206,00	746,90	481,60	221,60	114,00	64,40

Man kann auch Saccharosekristalle über die Gefriertrocknung erhalten. Dabei wird die Lösung bis zum eutektischen Punkt gekühlt und mittels Vakuum das Wasser zur Sublimation gebracht. In der Abbildung 18 ist ein Phasendiagramm eines Wasser- Saccharose- Systems dargestellt.

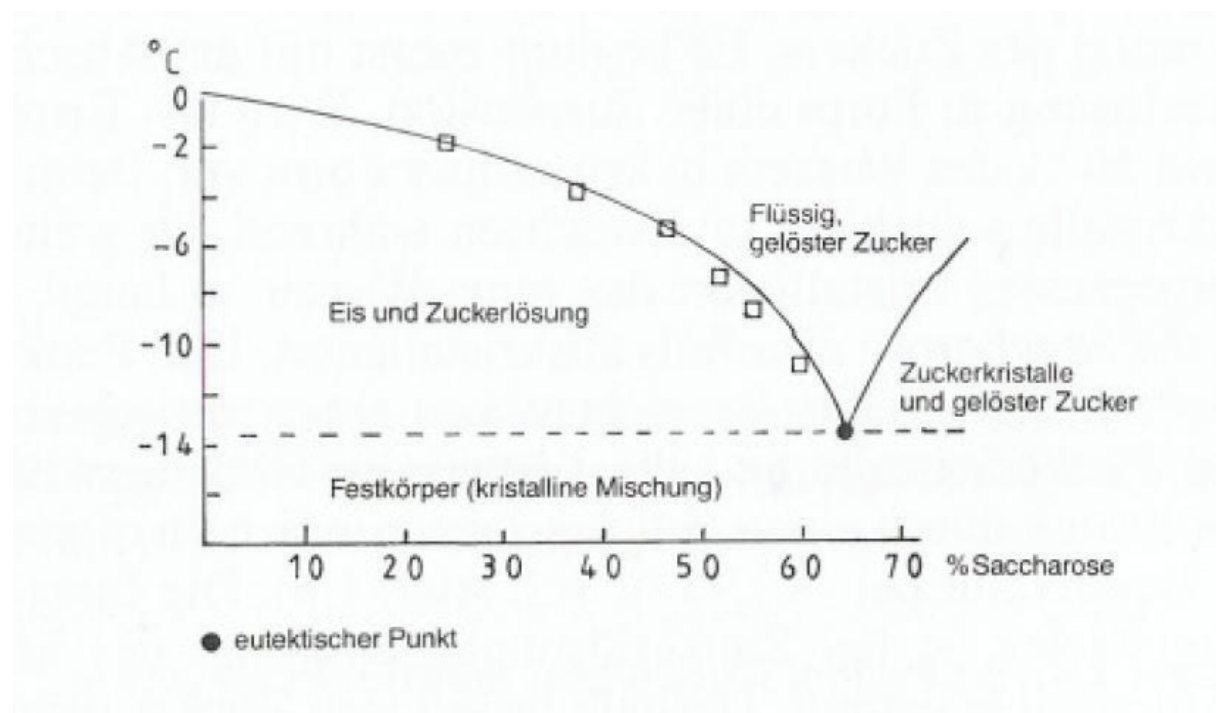


Abbildung 18: Phasendiagramm eines Wasser- Saccharose- Systems (Quelle: Ternes, 2008)

Sollte die Temperatur aber zu stark abfallen z.B. unter -45°C bei einer 80%igen Saccharoselösung, erstarrt die Lösung im unerwünschten Glaszustand, es entsteht ein

amorpher Körper. Unter normalen Gefrierbedingungen ist dies aber nicht zu erwarten, sondern ein Teil der Lösung bleibt erhalten.

Bei sprühgetrockneten Produkten mit hoher Zuckerkonzentration liegt ebenfalls ein Teil des Zuckers im Glaszustand vor. In diesem Zustand ist die Wasserabsorption sehr hoch. (Ternes, 2008) Man benötigt eine trockene Lagerung, oder man schützt die Kristalle durch eine Schutzschicht, eventuell aus Fett.

2.2.2.2 Kakaobutter

Kakaobutter ist ein Lebensmittel hergestellt aus den Samen de Kakaobaumes. Botanisch heißt der Kakaobaum *Theobroma cacao* (<http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/e50/cacao.htm> 10.02.09) und gehört zu der Familie der *Sterculiaceae*.

Weitere Nutzpflanzen dieser Familie sind zum Beispiel:

- *T. grandiflorum*, *Cupuassu*, welcher vor allem aufgrund seines Fruchtmuses angebaut wird
- *T. bicolor*, *Patate*, wird seit je her von der indianischen Bevölkerung als Kakaoersatz genutzt
- *Cola spec.*, der Kolabaum, die Kolanüsse, sind coffeinhaltig und bildeten einstmals die Grundlage einer bekannten Limonade.

Wirtschaftlich werden drei Hauptvarianten des Kakaobaumes genutzt. Die ursprüngliche und edelste Variante ist der Criollo. Diese Sorte steht zwar für edelsten Kakao, jedoch ist sie weniger ertragreich und weitaus anfälliger gegenüber Krankheiten als die leistungsfähigeren Sorten und wird deshalb nur noch selten angebaut. Die Sorte *Forastero*-Kakao, ist die am häufigsten angebaute Variante und wird zu Konsumkakaoverzeugung genutzt. Stammheimat des Forastero ist das Amazonasgebiet. Die dritte Sorte ist der *Trinitario*. *Trinitario* ist ein Hybrid aus den beiden ursprünglichen Varianten und wurde gegen Ende des 18. Jh. auf der Insel Trinidad gezüchtet. (<http://www.ifp.tu-bs.de/MS4/bpsp/broch.htm> 10.02.09)

Kakaobutter ist das Fett der Kakaobohne es wird durch verschiedene Verfahren von der Bohne getrennt. Dies ist in der Abbildung 19 zusammengefasst.

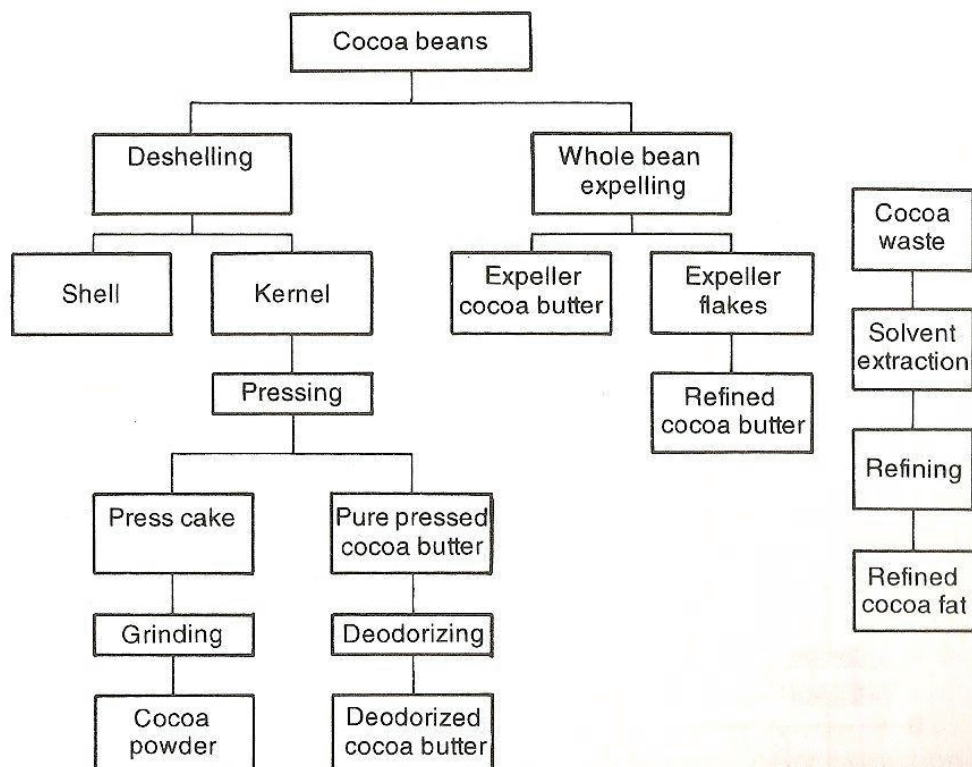


Abbildung 19: Kakaobuttergewinnung (Quelle: Beckett, 2002)

Die gebrochenen Kakaobohnen enthalten etwa 50- 57% Lipide, davon sind etwa 95% Triglyceride, 2% Diglyceride, weniger als 1% Monoglyceride, 1% polare Lipide und rund 1% freie Fettsäuren. In der folgenden Tabelle 13 ist das Fettsäuremuster der Kakaobutter aufgelistet.

Tabelle 13: Fettsäuremuster der Kakaobutter (Quelle: Ternes, 2008)

Fettsäure	Gehalt [%]
Palmitinsäure	24-32
Stearinsäure	32-38
Ölsäure	31-33
Linolsäure	1,5-4,5

Am Triglycerid ist an der ersten und dritten Stelle eine gesättigte Fettsäure angelagert ist. (Kleinert, 1997) An der zweiten Stelle ist bevorzugt die Ölsäure. Wegen dieser Reihenfolge der Fettsäure besitzt Kakaobutter einen engen Schmelzbereich kurz unter der Körpertemperatur des Menschen. Aus diesem Grunde schmilzt Schokolade im Mund angenehm, kühlend. (Ternes, 2008) Kakaobutter kristallisiert je nach Bedingungen bei der Kristallisation in verschiedenen Kristallformen, mit unterschiedlichen Schmelzbereichen aus, diese sind in der Tabelle 14: Schmelzbereiche der Kristallmodifikation von Kakaobutter aufgeführt.

Tabelle 14: Schmelzbereiche der Kristallmodifikation von Kakaobutter (Quelle: Tscheuschner, 2004)

Kristallmodifikation	Schmelzbereich [°C]
γ	Bis 23,57
α	>23,57 <25,72
β'_{III}	>25,72 <27,63
β'_{IV}	>27,63 <33,91
β'_{V}	>33,91 <36,37
β'_{VI}	>36,37

Die unterschiedlichen Kristallmodifikationen entstehen durch unterschiedlich starkes Abschmelzen und Wiedererwärmen der geschmolzenen Kakaobutter, dies ist in der Abbildung 20 skizzier. In der Abbildung 21: Temperaturführung für die Herstellung von Schokoladentafeln Abbildung 21 ist die Temperaturführung des Temperierverfahrens für die Herstellung von Schokoladentafeln über die Zeit aufgetragen.

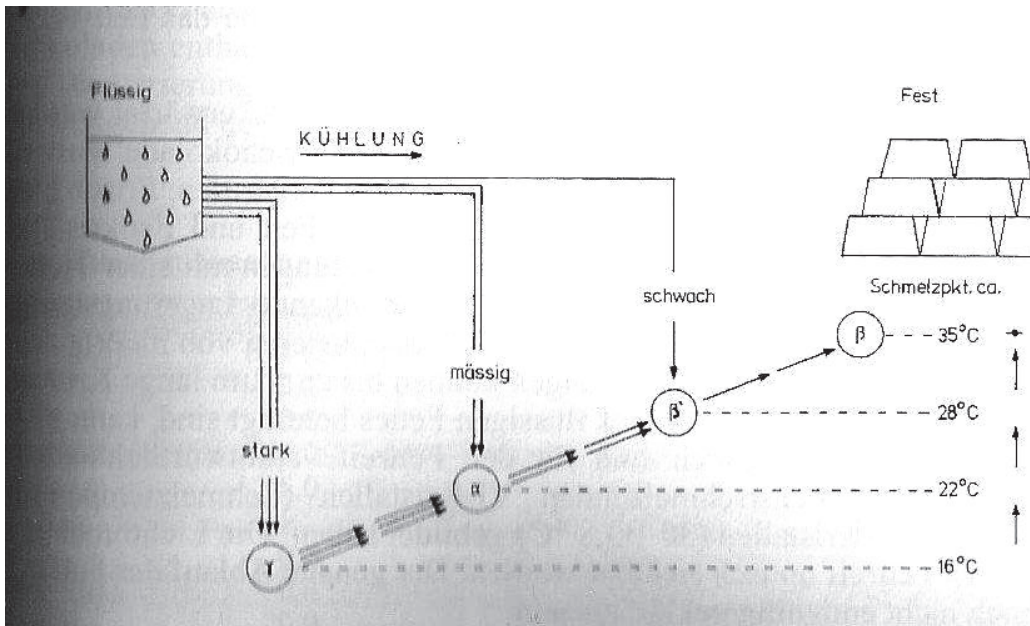


Abbildung 20: Kristallmodifikation durch Temperieren von Kakaobutter (Quelle: Ternes, 2008)

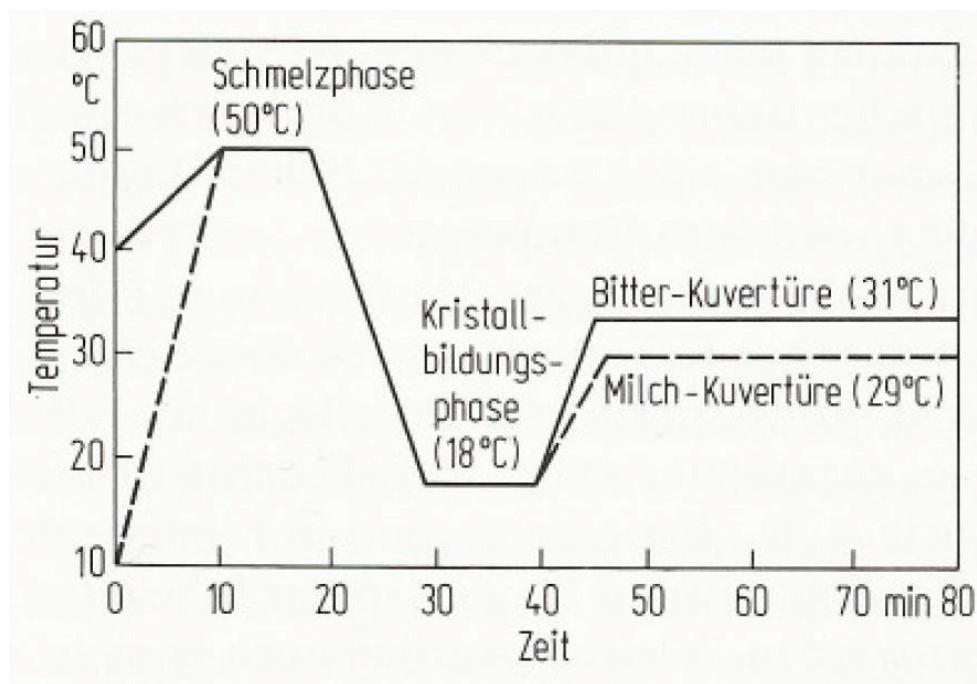


Abbildung 21: Temperaturführung für die Herstellung von Schokoladentafeln (Quelle: Heiss, 1996)

Die Kakaobutter unterliegt, wie alle Fette, während der Lagerung chemischen Veränderungen (z.B. Oxidation). Deshalb sollte man bei der Lagerung der Kakaobutter darauf achten, dass diese unter 45°C, vor Luft und Metallen geschützt, im Dunklen und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50-60% gelagert wird, um die Veränderungen so klein wie möglich zu lassen und damit das Shelflife der Kakaobutter zu verlängern. (Beckett, S.T.; 2002)

2.2.2.3 Palmfett

Neben der Kakaobutter wird auch Palmfett verwendet. Palmfett gehört zu den Fruchtölen wie z.B. Olivenöl auch.

Es wird Palmetta spezial verwendet, welches ein winterisierte Palmfett ist. Es beinhaltet 15ppm Zitronensäure und einen Anteil an freien Fettsäuren von 0,1%.

Das Fettsäurenmuster ist in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15: Palmetta SpezialFettsäurenmuster

Fettsäure	Anteil
C 14	1,2
C 16	45,2
C 18: 0	4,7
C 18:1	38,2
C 18:2	10,2
C 18:3	0,2
C 20	0,3

2.2.2.4 Lezithin

Lezithine sind Phosphatidylcholine. Es sind Phospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin zusammensetzen. Die chemische Formel von Lezithin ist in der Abbildung 22 skizziert und in der ist die Zusammensetzung speziell von Sojalezithin dargestellt.

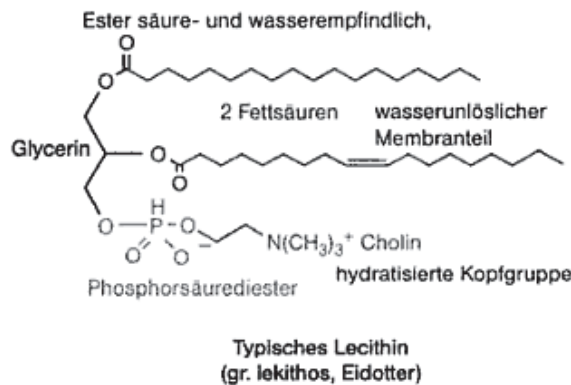


Abbildung 22: chemische Formel von Lezithin
(Fuhrhop, 2009)

Tabelle 16: Zusammensetzung speziell von Sojalezithin (Quelle: Deutsch, 1987)

Zusammensetzung (in [%])	
Name	Soja-Lezithin
Phosphatidylcholin	30
Phosphatidylethanolamin	22
Phosphatidylserin	3-4
Phosphatidylinositol	18
Sphingocholine	-
Glycolipide	13

Lezithin ist Bestandteile der Zellmembranen. Es ist Begleitstoffe von Fetten und Ölen und besonders reich in Eidottern und pflanzlichen Samenzellen z.B. in Sojabohnen vorhanden.

Die Sojabohnen stehen als nachwachsender Rohstoff in großen Mengen zur Verfügung (Ernte 2005: 214 Mio. t). Die Bohnen müssen ausgereift und sorgfältig gelagert werden um eine gute Lezithin- Qualitäten zu erzeugen.

Lezithin besitzt einen hydrophilen (wasserliebenden) und einen lipophilen (fettliebenden) Teil. Somit wirkt Lezithin als natürlicher Emulgator, und hilft beim Dispergieren von Fetten und Wasser in der Nahrungs- und Futtermittelindustrie. Lezithin ist in der EU als Lebensmittelzusatzstoff (E322) für Lebensmittel zugelassen. Weitere Anwendungsgebiete liegen in der Medizin und in der Kosmetik sowie in der Diätetik als Nahrungsergänzungsmittel. (<http://de.wikipedia.org/wiki/Lezithine> 24.11.09)

Die Wirkungsweise des Lezithins ist die aller Emulgatoren die eine hydrophilen und einen hydrophoben Teil besitzen.

„Rohes Lezithin ist eine braune bis gelbliche Substanz von plastischer und flüssiger Konsistenz. Die Farbe ist abhängig von der Herkunft der Saat, den Ernte- und Lagerbedingungen sowie den Verarbeitungsverfahren und -anlagen. Die Konsistenz wird

durch den Ölgehalt, durch die Menge an freien Fettsäuren und den Feuchtigkeitsanteil bestimmt.

Entölte Lezithine sind pulvrig bzw. granuliert. Gut gereinigte (raffinierte) Lezithine haben einen charakteristischen (bohnigen) bis neutralen Geruch und Geschmack. Grundsätzlich sind Lezithine, deren modifizierte Abkömmlinge und die fraktionierten Phospholipide löslich in Ölen und Fetten.“ (<http://de.wikipedia.org/wiki/Lezithine> 24.11.09)

3 Material und Methoden

3.1 Geräte und Anlagen

Die Hauptversuche dieser Masterarbeit wurden im Technikumsmaßstab durchgeführt. In der Tabelle 17 sind die Anlagen und ihre Hersteller zusammengefasst.

Tabelle 17: Anlagen und Hersteller

Anlage	Typ	Hersteller
Labor- Mischconche	IMC-E10	Lipp Mischtechnik, Mannheim, Deutschland
Vakuumflüssigkeitsringpumpe	Typ 35000374 – 244	Siemen Hinsch GmbH, Battenberg, Deutschland
Temperiergerät	P141	Firma Regloplas, St. Gallen, Schweiz
Universalmischer	UM/SK-5	Stephan Machinery GmbH, Hameln, Deutschland
Walzwerk	WDLH 300	FB Lehmann Maschinenfabrik GmbH, Aalen Deutschland
Labor- Kugelmühle	06.200/00341	Fritsch, Pulverisette, Idar- Oberstein, Deutschland
Klimaschrank	KBWF 240	WTB Binder
Refraktometer	Master-3 M	ATAGO

Dabei kam hauptsächlich die Labor- Mischconche zum Einsatz.

Die Conche wird ursprünglich zur Endveredlung von Schokolade verwendet. Durch ihren Aufbau, können auch artfremde Prozesse mit ihr durchgeführt werden. So besitzt die Conche ein leistungsstarkes (1,5kW) Rührwerk mit maximal 200U/min und einen Doppelmantel der von 4- 95°C beheizt werden kann. Der Innenraum ist für einen Unterdruck bis zu 0,1bar ausgelegt oder kann mit einem Ventilator belüftet werden. Ein artfremder Prozess ist die Herstellung von Butter oder die gesteuerte Kristallisation von Saccharose.

Der Letzt genannte Prozess ist der Zielprozess dieser Masterarbeit. Neben der Conche werden auch eine Vakuumpumpe und eine Temperiergerät verwendet.

Der Schematische Aufbau der Versuchsanlage mit der Conche ist in Abbildung 23 dargestellt.

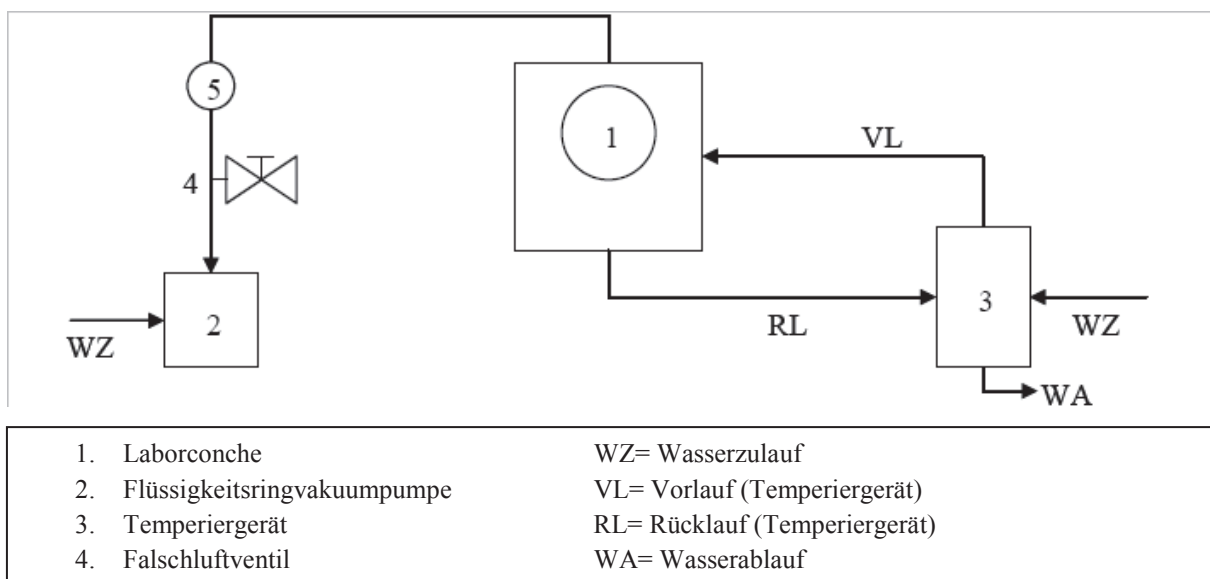


Abbildung 23: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage (Neuhaus, 2009)

Für den Prozess der Saccharosekristallisation wird der Doppelmantel der Conche mittels Wasser, das durch das Temperiergerät auf die gewünschte Temperatur gebracht wird, beheizt oder gekühlt. An der Conche können unter anderem die Messwerte für Produkt-, Wassertemperatur sowie der Messwerte der Leistung über eine festeingebaute Anzeige abgenommen werden.

Mit Hilfe der Flüssigkeitsringvakuumpumpe wird ein Unterdruck erzeugt, welches das Verdampfen von Wasser unterstützt.

Die weiteren Bauteile der Anlage sind Falschluffventil, es regelt den Druck, und Unterdruckmanometer der Unterdruckanlage, sie sind identisch mit den von Neuhaus (2009) verwendeten Bauteilen.

Ist das Ventil gänzlich offen so herrscht im Conchenraum Umgebungsdruck. Ist es völlig geschlossen, wird im Conchenraum ein maximaler Unterdruck von $-0,78\text{bar}$ erzeugt. Die Druckverhältnisse werden vom Unterdruckmanometer abgelesen (Messbereich $0\text{--}1\text{bar}$).

Zum Vergleich mit der Versuchsanlage der Conche wird ein Versuch mit dem Universalmischer durchgeführt. Der Universalmischer hat folgende Gemeinsamkeiten und Unterschiede zur Conche. Der Universalmischer besitzt auch einen Doppelmantel der aber mit Dampf und nicht mit Wasser beheizt wird. Er besitzt auch ein Rührwerk was im Gegensatz zur Conche höhere $300\text{--}3000\text{U}/\text{min}$ mit $0,75\text{kW}$ Leistung erzeugen kann. Die Vakuumanlage ist leistungsstärker wurde aber nur bis zum gleichen Wert des Conchenverfahren verwendet.

Das Gerät und das Rührwerkzeug sind in Abbildung 24 und Abbildung 25 bildlich festgehalten.



Abbildung 24: Universalmischer



Abbildung 25: Rührwerkzeug des Universalmischers

Um einen Vergleich für die Zielwerte der Partikelgrößenverteilung zu erhalten, wurde eine Suspension aus 70% Saccharose und 30% Kakaobutter mittels zweistufigem Walzverfahren mit der Laborwalze zerkleinert.

Bei der ersten Stufe wurden die Drücke von 10 und 30bar angesetzt und im zweiten Walzschrift lagen Drücke von 110 und 120bar an den Walzen an.

Um eine nachträgliche Zerkleinerung zu simulieren werden Saccharose-, Fettsuspensionen in der Laborkugelmühle nachzerkleinert. Die Parameter der Versuche sind 200g Einwaage, 600U/min und 10min Laufzeit.

3.2 Versuchsplanung

3.2.1 Vorversuche

Die Vorversuche dienen der Erprobung und Handhabung der Zuckerwarenherstellung, im speziellen der Fondantherstellung und des Kristallisationsprozesses in der Conche.

3.2.2 Hauptversuche

Das Ziel dieser Arbeit ist, wie oben beschrieben, die Einflussfaktoren der Kristallisation zu bestimmen. Aus den Vorversuchen und nach Neuhaus (2009) lassen sich die drei folgenden Einflussfaktoren bestimmen:

- der Trockensubstanzgehalt,
- der Fettgehalt und
- die Mischintensität.

In den Hauptversuchen soll deren Einfluss untereinander und die Stärke des Einflusses untersucht werden. Dazu ist ein quadratischer teilfaktorielles Versuchsplan mit 6 Wiederholungen mittels ECHIP.07 entwickelt worden, dieser ist in der Tabelle 18 abgebildet. ECHIP.07 ist ein Programm zur statistischen Versuchsplanung und Auswertung. Es basiert auf einem ausbalancierten, mathematischen Modell, welches pro Versuch mehrere Variable gleichzeitig verändert.

Faktorielle Versuchspläne prüfen die Wirkung von mehreren Prüffaktoren (Trockensubstanz, Fettgehalt, Mischintensität) auf Zielgrößen (Partikelgrößenverteilung als x_{10} , x_{50} und x_{90} , spezifische Partikeloberfläche; Trockensubstanz), wobei zugleich auch Wechselwirkungen erfasst werden. In einem teilfaktoriellem Versuchsplan sind nur die wichtigsten Versuchskombinationen eines vollständigen Versuchsplan enthalten, dies sind meist die Extremwertkombinationen und der Mittelpunkt, wenn man sich den Versuchsplan mit drei Faktoren als ein Würfel vorstellt. Der teilfaktorielles Versuchsplan hat gegenüber einem vollständigen Versuchsplan einen größeren Versuchsfehler, die Schätzung der Hauptfaktoren ist nicht so exakt und es könnten einige mögliche Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden. Der teilfaktorielles Versuchsplan ist aber aufgrund seiner geringeren Versuchsanzahl schneller umzusetzen. (Sachs, 1999)

Tabelle 18: Versuchsplan ECHIP.07

Versuchsnummer	Trockensubstanz [%]	Fettgehalt [%]	Mischintensität [U/min]
3	75	40	4
9	75	20	4
7	75	30	50
3.	75	40	4
4	75	20	100
8	80	30	100
2	85	30	4
15	75	30	4
2.	85	30	4
13	80	20	4
11	85	40	50
6	80	40	50
5	85	40	100
1	75	40	100
14	85	30	100
1.	75	40	100
10	85	20	50
12	80	40	4
8.	80	30	100
12.	80	40	4
16	80	40	100
16.	80	40	100

Weiter Versuche dienen der Überprüfung des Geräteinflusses und des Einflusses der Fettart. So wird, wie in der Durchführung beschrieben, der Universalmischer mit der Laborcouche verglichen. Desweiteren wird der Einfluss von Kakaobutter oder Palmfett untersucht. Da in der Arbeit von Neuhaus (2009) und in den Vorversuchen dieser Arbeit noch keine zufriedenstellende Zerkleinerung der Saccharosekristalle zu sehen ist, sind noch nachträgliche Zerkleinerungsschritte mittels Laborkugelmühle geplant. In der Tabelle 19 sind die Einflussparameter zusammengefasst.

Tabelle 19: Einflussparameter weiterer Hauptversuche

Versuchsnummer	Besonderheit	Trockensubstanz [%]	Fettgehalt [%]	Mischintensität [U/min]
17	Palmfett	75	20	100
18	Palmfett	75	20	100
19	Kugelmühle	75	40	100
20	Universal-mischer	75	20	100

3.2 Rohstoffe und Rezepturen

Zur Durchführung der Versuche wurden folgende Rohstoffe verwendet. In der Tabelle 20 sind die einzelnen Rohstoffe und deren Hersteller aufgeführt.

Tabelle 20: Rohstoffe und Hersteller

Kennzeichnung	Hersteller
Zucker (Saccharose) mittelfeine Körnung	Nordzucker
entionisiertes Wasser	Hochschule Neubrandenburg
Kakaobutter	Kakao Verarbeitung Berlin
Palmetta	Hochland
Lezithin (Sojalecithin E322)	K & S Service Hockenheim
Fondantmasse	Bachwarenhersteller de Maekleboerger

Die Fondantmasse wurde nur für Vorversuche verwendet. Ihre Zusammensetzung, laut der Produktspezifikation, sieht wie folgt aus: die Trockenmasse liegt bei 89,0 – 90,0%, der Gehalt von Saccharose und Glukosesirup liegen bei 86% und 14% mit einer Toleranz von 1%.

Das Palmfett Palmetta spezial ist ein winterisiertes Palmfett .

3.3 Durchführung der Versuche

3.3.1 Vorversuche

- **V1- V4 Laborversuch mit Topf**



Abbildung 26: Topfversuche

In den Versuchen 1- 4 wurden Versuche mit Fondant von der Firma De Maekelbuerger verwendet.

Ziel war es die Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugungsspektrometer zu ermitteln.

V1 ist der unveränderte Fondant

V2 Fondant + 30% Kakaobutter

V3 Fondant im Kochtopf getrocknet

V4 Fondant +30% Kakaobutter im Kochtopfgetrocknet

In den folgenden Versuchen 5-10 wurde die Herstellung von Fondant im Labormaßstab versucht.

- **V5 Laborversuch mit Topf und Marmorplatte**

Der Versuch V5 hat die Rezeptgrundlage: 77% (1000g) Saccharose und 23% (300ml) destilliertes Wasser (Quelle aus dem Internet <http://www.bedello.ch/zuckersirup/index.html>). Beide Komponenten wurden in einem Kochtopf von einer Anfangstemperatur von 23,6°C (Infrarothandmessgerät zur Bestimmung der Temperatur) und einem Trockensubstanzgehalt von 61% gemessen als 61°Brix bei 20°C (Handrefraktometer Messbereich bis 90°Brix) auf eine Temperatur von 118°C erhitzt. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde die Masse auf die Marmorplatte ausgestrichen und temperiert.

- **V6 Laborversuch mit Topf und Marmorplatte**

Im Versuch 6 soll der Einfluss von Glucosesirup auf die Fondantherstellung untersucht werden.

Der Versuch 6 hat die Rezeptgrundlage: 65% (1000g) Saccharose, 22% (330ml) destilliertes Wasser, 13% (200g) Glucosesirup. (Klößner, 2006)

Dieser Versuch ist an V5 angelehnt, dies bedeutet das Gemisch wird auf 118°C im Kochtopf erhitzt und zum Temperieren auf die Marmorplatte ausgestrichen.

In den Versuchen 7- 8 soll der Einfluss von Fett auf das System erfasst werden.

Es werden die Rezepturen V5 und V6 jeweils mit 300g Kakaobutter versetzt.

- **V7 Laborversuch mit Topf und Marmorplatte**

Da das Fett schon am Anfang zugegeben wurde, schäumt und spritzt die Masse beim Einkochen stark auf. Die Versuchsdurchführung ist gleich V5 und V6 siehe oben.

- **V8 Laborversuch mit Topf und Marmorplatte**

Der Versuch V8 nahm das Fett kaum auf, die Masse ließ sich in Fäden von fast einem Meter ziehen und zeigt keine kristalline Struktur (ist durchsichtig), das Mundgefühl ist bonbonartig.

In den nächsten beiden Versuchen V9 und V10 soll der Einfluss von Lezithin angeschaut werden.

- **V9 Laborversuch mit Topf und Marmorplatte**

Der Versuch V9 hat die Rezeptgrundlage: 62% (1000g) Saccharose, 19% (300g) destilliertes Wasser, 19% (300g) Kakaobutter und 0,2% (3g) Lezithin. Der Versuchsablauf ist ähnlich von V7 der Unterschied liegt darin, dass das Lezithin mit 50g Kakaobutter (aus dem Grundrezept zurückgehalten) bei Erreichen der 118°C eingemischt wurde.

- **V10 Laborversuch mit Topf und Marmorplatte**

Der Versuch V10 hat die Rezeptgrundlage: 62% Saccharose, 19% destilliertes Wasser, 19% Kakaobutter und 0,5% (10g) Lezithin.

Im ersten Schritt wird die Saccharoselösung erhitzt, dann das Fett mit dem eingemischten Lezithin hinzugegeben. Da die Saccharoselösung bis auf 123°C erhitzt wurde, kristallisierte die Masse beim Einbringen des Fettes bereits aus.

Um diese Kristalle wieder aufzulösen wurden abermals 300g destilliertes Wasser hinzugegeben.

Diese Lösung wurde auf eine Temperatur von 105°C gebracht und austablettiert.

- **V11 Technikumsversuch mit der Walze**

Der Versuch V11 soll als Referenzversuch dienen.

Die Rezeptgrundlage für V11 ist 69% (700g) Saccharose, 30% (300g) Kakaobutter und 1% (9g) Lezithin gemischt.

Diese Mischung wurde zweimal gewalzt. Beim ersten Walzen wurde ein Druck von 10 und 30bar an den Walzen eingestellt und beim zweiten Durchgang auf 110 und 120bar erhöht.

- **V12 Technikumsversuch mit der Conche**

Der Versuch V12 wird im Technikumsmaßstab durchgeführt.

Die Rezeptvorlage dieses Versuches lautet 62% (1500g) Saccharose, 19% (450g) Wasser, 19% (450g) Kakaobutter, und 0,6% (14g) Lezithin.

Im ersten Schritt wurde eine Saccharoselösung auf 118°C im Topf gebracht. Danach wurde die Lösung in die Conche eingebracht und mit der Fett- Lezithinmischung vermengt bei 30% Leistung des Rotors (Thermostateinstellung 65°C. Im dritten Schritt wurde alles unter 40% Leistung des Rotors von 97- 50°Cgekühlt (Thermostateinstellung 20°C). Der Deckel der Conche war die ganze Zeit offen.

- **V13 Technikumsversuch mit der Conche**

Aufbauend auf den vorherigen Versuch wird beim Versuch 13 auch die Fettmischung extern erhitzt.

Die Rezeptgrundlage dieses Versuches ist: 59% (1000g) Saccharose, 20% (350g) Wasser, 23% (400g) Kakaobutter und 0,5% (9g) Lezithin.

Die Saccharoselösung wurde in der Conche bei geschlossenem Deckel auf rund 80°C erhitzt. Dann wurde das Lezithin 5min lang bei 30% Leistung eingemischt. Nun wurde das extern in einem Topf erhitzte Fett 10min bei gleicher Leistung des Rotors untergemischt, der Deckel der Conche blieb offen. Nach dem Mischen erfolgte eine Abkühlphase auf 28°C und anschließender Kurzheizphase auf 32°C (temperieren von Schokolade, Kakaobutterkristallisation).

Die anschließende Tabelle 21 zeigt die Einstellungen an der Conche noch mal zusammengefasst.

Tabelle 21: Conchenparameter V13

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Zeit
Aufheizen	90°C	84°C	79°C	30%	zu	40min
MischenI	90°C	84°C	79°C	50%	offen	5min
MischenII	90°C	84°C	75°C	50%	offen	10min
Kühlen	10°C	22°C	28°C	20%	offen	25min
Kurzheizphase	40°C	36°C	32°C	20%	Offen	5min

- **V14 Technikumsversuch mit der Conche**

Der Versuch 14 versucht die Anfahrzeit zu verkürzen. Es wird die gleiche Rezepturvorlage wie in Versuch V13 verwendet.

Alle Zutaten wurden einen Tag vorher, mittels Schneebeesen, zu einer Emulsion verarbeitet und bei 50°C gelagert. Am folgenden Tag wurde die Mischung in der Conche auf 80°C erhitzt und 10min gehalten.

Die Prozessparameter sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Das Ergebnis war sensorisch gleichwertig mit V13.

Tabelle 22: Conchenparameter V14

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Zeit
Aufheizen	90°C	84°C	77°C	50%	zu	40min
Mischen	90°C	84°C	79°C	50%	offen	10min
Kühlen	10°C	22°C	28°C	20%	offen	20min
Kurzheizfase	40°C	36°C	32°C	20%	Offen	5min

- **V15 Laborversuch mit Topf und Marmorplatte**

In dem Versuch V15 wird versucht handelsübliches Fondant als Grundlage des Versuches zu nutzen. Die Rezeptgrundlage sieht wie folgt aus: 64% (1100g) Fondant, 12% (200g) destilliertes Wasser, 23% (400g) Kakaobutter und 0,5% (9g) Lezithin.

Die Mischung aller Komponenten wird im Topf bis 110°C erhitzt und dann auf der Marmorplatte austablettiert. Beim Erhitzen schäumte die Masse stark auf und es lösten sich nicht alle Kristalle auf.

- **V16 Laborversuch mit Topf und Marmorplatte**

Im Versuch 16 soll getestet werden, ob eine gesplittete Zugabe von Lezithin Auswirkungen auf das Produkt hat. Die Rezeptgrundlage ist: 59% (1000g) Saccharose, 18% (300g) destilliertes Wasser, a) 0,2% (4g) Lezithin mit 12% (200g) Kakaobutter und b) 0,3% (5g) Lezithin mit 12% (200g) Kakaobutter.

Im ersten Schritt wurden Wasser, Saccharose und die Mischung a) auf eine Temperatur von 118°C gebracht und dann mit Mischung b), die eine Temperatur von 122°C aufwies (extern erhitzt) vermengt.

- **V18 Technikumsversuch mit der Conche**

Im Versuch V18 soll eine Saccharosesuspension in Fett, mit nicht spürbaren Partikeln vor dem Trocknen der Masse, hergestellt werden.

Die Rezeptur dieses Versuches lautet 56% (1000g) Saccharose, 20% (350g) Wasser, 23% (400g), Kakaobutter und 1,1% (20g) Lezithin. Im ersten Schritt wurde die Saccharose im Wasser in der Conche gelöst.

Im zweiten Schritt wurde die Lösung durch verdampfen eingengt. Als nächstes wurde die Mischung Kakaobutter /Lezithin eingemengt. Die entstandene Emulsion wurde zum Schluss auf 30°C gekühlt.

Die Prozessparameter sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Conchenparameter V18

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Zeit
Aufheizen	90°C	84°C	74°C	10%	zu	30min
Eindampfen	90°C	84°C	68°C	10%	offen	30min
Mischen	90°C	84°C	74°C	20%	offen	5min
Kühlen	10°C	22°C	30°C	30%	offen	17min

- **V19 Technikumsversuch mit der Conche**

Im Versuch V19 soll eine externe Kühlung auf einem Metalltisch ausprobiert werden.

Die Rezeptgrundlage für diesen Versuch lautet: 57% (1000g) Saccharose, 20% (350g) destilliertes Wasser, 23% (400g) Kakaobutter und 0,6% (10g) Lezithin. Als erstes wird die Saccharose im Wasser gelöst und die Lösung eingedampft. Dann wird die Lösung aus der Conche abgelassen und auf einen Metalltisch geleitet. Auf dem Tisch wird die Masse bis zu einer Temperatur von 40°C temperiert und zusammen geschoben. Die erkaltete Masse wird in eine Schüssel überführt und mit der Fett- Lezithinmischung intensiv per Hand vermischt.

Die Prozessparameter sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Conchenparameter V19

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Zeit
Aufheizen	90°C	84°C	78°C	10%	zu	25min
Eindampfen	90°C	84°C	68°C	10%	offen	25min

- **V20 Technikumsversuch mit der Conche**

Die nachfolgenden Versuche sollen dem Aufbau eines Standardverfahrens dienen, an dem man die Einflussfaktoren der Kristallisation und deren Auswirkung erproben kann.

Die Rezeptgrundlage aller Versuche ist folgende: 60% (1500g) Saccharose, 20% (500g) destilliertes Wasser, 20% (500g) Kakaobutter und 0,4% (11g) Lezithin. Die Prozessparameter für den Versuch V20 sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Conchenparameter V20

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Aufheizen	90°C	85°C	75°C	10%	zu	0	15min
Eindampfen	90°C	85°C	76°C	10%	zu	-0,4bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	62°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	52°C	0%	offen	0	10min
	20°C	24°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	35°C	26°C	34°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	50°C	34°C	31°C	50%	zu	-0,76bar	20min
	70°C	65°C	36°C	50%	zu	-0,76bar	20min

- **V21 Technikumsversuch mit der Conche**

Der gewollte Unterschied zu V20 ist, die Veränderung der Vakuumintensität von -0,4bar auf -0,5bar. Die Prozessparameter sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Conchenparameter V21

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Aufheizen	90°C	85°C	72°C	2%	zu	0	15min
Eindampfen	90°C	85°C	68°C	10%	zu	-0,5bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	52°C	0%	offen	0	10min
	20°C	24°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	50°C	23°C	33°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	50°C	46°C	35°C	50%	zu	-0,76bar	20min
	70°C	65°C	40°C	50%	zu	-0,76bar	20min

- **V22 Technikumsversuch mit der Conche**

Der Unterschied zu V21 ist, die Veränderung der Mischintensität während der zweiten Stufe des Trocknens von 50% auf 80%. Die Prozessparameter sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Conchenparameter V22

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Aufheizen	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	15min
Eindampfen	90°C	85°C	74°C	2%	zu	-0,5bar	20min
Abkühlen	60°C	55°C	61°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	50°C	35°C	36°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	50°C	44°C	33°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	66°C	55°C	80%	zu	-0,76bar	20min

- **V23 Technikumsversuch mit der Conche**

Der Unterschiede zu V22 sind, 1. das vorgeschaltete Lösen der Saccharosekristalle in Ruhe und 2. die Veränderung der Temperatur. So beginnt das Thermostat bereits ab dem Mischvorgang das System aufzuheizen. Die Prozessparameter sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Conchenparameter V23

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	67°C	0%	zu	0	30min
	90°C	84°C	75°C	2%	zu	0	10min
Eindampfen	90°C	84°C	73°C	2%	zu	-0,5bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	51°C	0%	offen	0	10min
	20°C	24°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	50°C	42°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	53°C	33°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	64°C	80%	zu	-0,76bar	35min

- **V24 Technikumsversuch mit der Conche**

Beim Versuch V24 wurde die Rezeptur verändert. Es wurde die Kakaobutter durch Palmfett (Palmetta spezial) ersetzt. Die Prozessparameter sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 29: Conchenparameter V24

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	66°C	0%	zu	0	30min
	90°C	85°C	70°C	2%	zu	0	10min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,5bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	61°C	80%	zu	-0,76bar	25min

- **H1 Technikumsversuch mit der Conche**

Bei den folgenden 3 Versuchen wurde die Saccharose im Vorfeld gelöst und bei 75°C gelagert. Bei dem Versuch H1 lagerte die Lösung 1 Tag. Es wurde weiterhin ein Trockensubstanzgehalt von 78°Brix vor der Kühlung mittels Vakuumverdampfen mit -0,4bar für 20min bei einer Manteltemperatur von 85°C eingestellt. Die Prozessparameter sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30: Conchenparameter H1

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	70°C	0%	zu	0	30min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	10min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,4bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	61°C	80%	zu	-0,76bar	25min

- **H2 Technikumsversuch mit der Conche**

Die Prozessparameter sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31: Conchenparameter H2

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	70°C	0%	zu	0	30min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	10min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,7bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	61°C	80%	zu	-0,76bar	25min

- **H3 Technikumsversuch mit der Conche**

Die Prozessparameter sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

Tabelle 32: Conchenparameter H3

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	70°C	0%	zu	0	30min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	10min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,5bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	65°C	80%	zu	-0,76bar	25min

- **H1a Technikumsversuch mit der Conche**

Bei nun folgenden Versuchen H1a bis H9a soll die Trockensubstanz durch unterschiedliche Eindampfparameter variiert werden. Die Saccharose wird bei allen Versuchen bei 75°C trocken gelagert. Für den Versuch wird dann die Saccharose im Wasser extern suspendiert und dann in die Conche überführt. Beim Versuch H1a wird die Lösung ohne Bewegung bis 65°C erhitzt und dann mit 4U/min weiter erwärmt auf 75°C. Das Eindampfen erfolgte mit -0,4bar über 20min bei 85°C Manteltemperatur. Die Trockensubstanz steigt von 75% vor dem Eindampfen auf 77% nach dem Eindampfen, mit dem Refraktometer gemessen. Die Prozessparameter sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

Tabelle 33: Conchenparameter H1a

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	65°C	0%	zu	0	30min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	5min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,4bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	10min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	65°C	80%	zu	-0,76bar	35min

- **H2a Technikumsversuch mit der Conche**

Beim Versuch H2a wird die Intensität des Eindampfens erhöht. Nun wird bei -0,5bar über 20min bei 85°C eingengt. Die Trockensubstanz steigt damit auf 78% mit dem Hand-Refraktometer gemessen. Bei diesem Versuch wird die Saccharosesuspension gleich ohne Ruhephase auf 75°C bei 4U/min erhitzt und gelöst. Die Prozessparameter sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Conchenparameter H2a

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	54°C	0%	zu	0	1min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	45min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,5bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	65°C	80%	zu	-0,76bar	35min

- **H3a Technikumsversuch mit der Conche**

Der Versuch H3a unterscheidet sich zum Versuch H2a in der Stärke des Vakuums beim Eindampfen, das nun -0,6bar beträgt. Die Trockensubstanz steigt damit auf 80% mit dem Refraktometer gemessen. Die Masse kristallisiert bereits in der ersten Stufe des Kühlens aus. Die Prozessparameter sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

Tabelle 35: Conchenparameter H3a

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	59°C	0%	zu	0	1min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	40min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,6bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	65°C	80%	zu	-0,76bar	35min

- **H4a Technikumsversuch mit der Conche**

Beim Versuch H4a steigt das Vakuum auf -0,7bar. Die Trockensubstanz kann mittels Refraktometer nicht mehr bestimmt werden da die Masse bereits während des Eindampfens auskristallisiert. Die Prozessparameter sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36: Conchenparameter H4a

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	58°C	0%	zu	0	1min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	40min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,7bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	65°C	80%	zu	-0,76bar	35min

- **H52b Technikumsversuch mit der Conche**

Der Versuch H52b ist die Wiederholung des Versuches H2a (S. 58). Die Trockensubstanz beträgt nach dem Eindampfen 79% mit dem Handrefraktometer gemessen. Die Prozessparameter sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

Tabelle 37: Conchenparameter H52b

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	50°C	0%	zu	0	1min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	45min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,5bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	65°C	80%	zu	-0,76bar	35min

- **H63b Technikumsversuch mit der Conche**

Der Versuch H63b ist die Wiederholung des Versuches H3a (S 59). Die Trockensubstanz beträgt nach dem Eindampfen 81% mit dem Handrefraktometer gemessen. Es sind aber bereits kleine Kristalle auf dem Refraktometer zusehen als die Messung stattfindet. Die Prozessparameter sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 38: Conchenparameter H63b

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	52°C	0%	zu	0	45min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	5min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,6bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	65°C	80%	zu	-0,76bar	35min

- **H71b Technikumsversuch mit der Conche**

Der Versuch H71b ist die Wiederholung des Versuches H1a(S. 58). Der Unterschied liegt im Löseprozess der Saccharose. Der bei H71b, wie bei allen anderen Versuchen, mit dem externen suspendierender Saccharose in Wasser beginnt und dann mit dem Lösen in der Conche bei 4U/min bis zur Temperatur von 75°C weitergeführt wird. Die Trockensubstanz beträgt nach dem Eindampfen 76% mit dem Handrefraktometer gemessen. Die Prozessparameter sind in Tabelle 39 zusammengefasst.

Tabelle 39: Conchenparameter H71b

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	55°C	0%	zu	0	1min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	45min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,4bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	65°C	80%	zu	-0,76bar	35min

- **H84b Technikumsversuch mit der Conche**

Der Versuch H84b ist die Wiederholung des Versuches H4a (S.59). Die Trockensubstanz wird wegen des Auskristallisierens während des Eindampfens abermals nicht ermittelt. Es bildet sich ein geringer Staubnebel beim Eindampfen. Die Prozessparameter sind in Tabelle 40 zusammengefasst.

Tabelle 40: Conchenparameter H84b

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	49°C	0%	zu	0	1min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	50min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,7bar	20min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	65°C	80%	zu	-0,76bar	35min

- **H9a Technikumsversuch mit der Conche**

Im Versuch H9a soll die höchstmögliche Trockensubstanzerhöhung ohne Auskristallisation während des Eindampfens erprobt werden. Aus den Versuchen H4a und H84b ist bekannt, dass nach 10min Eindampfen Kristalle im Prozess sichtbar werden. Aus dieser Erkenntnis heraus sind die Eindampfparameter wie folgt festgelegt: -0,7bar, 8min, 85°C Manteltemperatur.

Mit diesem Versuch ist eine Trockensubstanz von 84% erreicht worden. Die Masse kristallisiert aber beim Kühlen sehr schnell aus. Die Prozessparameter sind in Tabelle 41 zusammengefasst.

Tabelle 41: Conchenparameter H9a

	Thermostat-Temperatur	Mantel-Temperatur	Produkt-Temperatur	Rotor-Leistung	Deckel-Stellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	51°C	0%	zu	0	45min
	90°C	85°C	75°C	2%	zu	0	15min
Eindampfen	90°C	85°C	69°C	2%	zu	-0,7bar	8min
Abkühlen	60°C	56°C	60°C	0%	offen	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0%	offen	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0%	offen	0	10min
Mischen	70°C	55°C	41°C	50%	offen	0	5min
Trocknen	70°C	66°C	39°C	50%	zu	-0,76bar	10min
	70°C	65°C	65°C	80%	zu	-0,76bar	35min

3.3.2. Hauptversuche

In der vorhergegangenen Arbeit von Neuhaus (2009) wurden meist folgende Prozessschritte, wie in Fließschema Abbildung 27 dargestellt, bei den Versuchen durchlaufen. In dieser Arbeit sind die Prozessschritte hinsichtlich des Zeitpunktes des Einmischens der Fett-, Emulgatormischung und des Trockensubstanzgehaltes sowie der Temperatur des Einmischens dieser Mischung verändert.

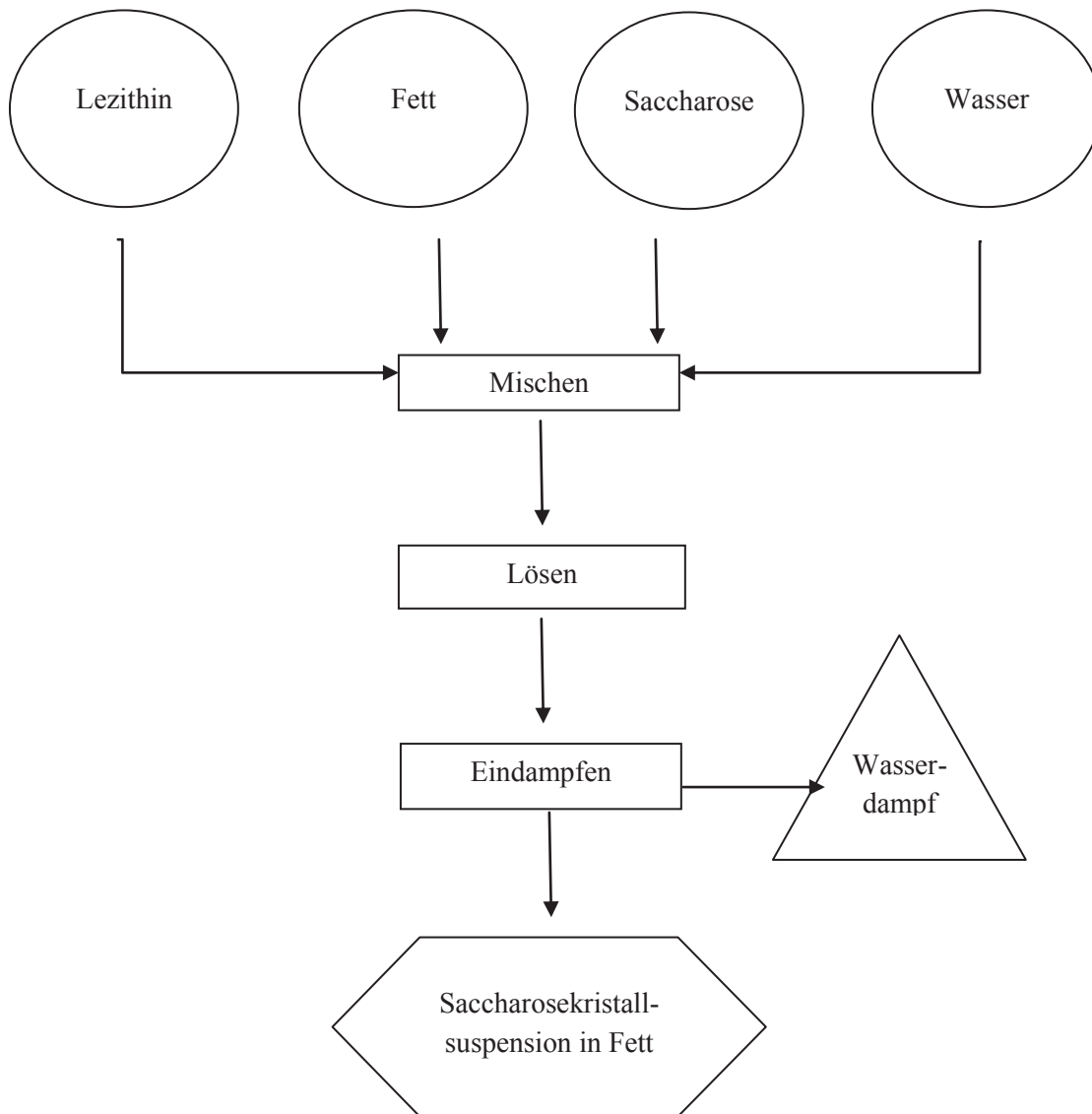


Abbildung 27: Fließschema Kristallisation von Saccharose in Fett (nach Neuhaus, 2009)

Die Durchführung der Hauptversuche mit der Conche ist wie folgt abgelaufen:

- Zur Vorbereitung eines Versuches wird mindestens einen Tag vorher Kristallzucker abgewogen und bei 75°C im Wärmeschrank temperiert.
- Je nach Fettgehalt des Endproduktes werden unterschiedliche Einwaagen an Rohstoffen verwendet (siehe Tabelle 42-Tabelle 44).

Tabelle 42: Rezeptgrundlage für die Hauptversuche mit einem Endfettgehalt von 20%

Rohstoff	Fettgehalt 20% [g]	Gesamt [%]	Trockensubstanz [%]
Saccharose	1600	75	75
Wasser	533	25	
Kakaobutter	400	18,75	20
Lezithin	11	0,47	0,5

Tabelle 43: Rezeptgrundlage für die Hauptversuche mit einem Endfettgehalt von 30%

Rohstoff	Fettgehalt 30% [g]	Gesamt [%]	Trockensubstanz [%]
Saccharose	1400	56	70
Wasser	467	19	23
Kakaobutter	600	24	30
Lezithin	11	0,4	0,5

Tabelle 44: Rezeptgrundlage für die Hauptversuche mit einem Endfettgehalt von 40%

Rohstoff	Fettgehalt 40% [g]	Gesamt [%]	Trockensubstanz [%]
Saccharose	1200	50	60
Wasser	400	17	
Kakaobutter	800	33	40
Lezithin	11	0,5	0,5

Die Rezepturen sind auf 2000g Endprodukt berechnet. Das Saccharose- ,Wasserverhältnis beträgt bei allen Varianten 75% zu 25% (siehe Löslichkeit Saccharose). Der Gehalt an Lezithin beträgt 0,5% der Trockenmasse.

- Am Versuchstag werden die Kakaobutter und das Lezithin gemischt und bei 50°C in dem Klimaraum temperiert. Das Wasser wird bereits beim Aufheizen des Systems in die Conche eingebracht und diese verschlossen. Im warmen Wasser löst sich die Saccharose schneller und es bleiben keine Kristalle an der Wandung zurück.
- Hat die Conche 65°C im Innenraum erreicht wird die Saccharose hinzugegeben und mit 4U/min auf 75°C erhitzt (siehe oben, Löslichkeit von Saccharose). Bei dieser Temperatur ist das vollständige Lösen der Saccharose gewährleistet, da reine Lösungen bereits bei 64°C entstehen. In der Tabelle 45 sind die Löslichkeiten und Übersättigungen für die einzelnen Trockensubstanzen aufgeführt. Die Werte sind mit den Formel 16 berechnet und die Löslichkeit der reinen Saccharose bei 75°C ist der Tabelle 8 entnommen.

Tabelle 45:Übersättigung der Saccharose während der Versuche bei 75°C

Saccharose [%]	reine Saccharose	75	80	85
Wasser [%]		25	20	15
Löslichkeit	3,5	3	4	6
Übersättigung		0,9	1,2	1,6

- Der Trockensubstanzgehalt wird mit dem Refraktometer überprüft. Gleichzeitig erfolgt eine Sichtkontrolle der Probe auf Kristalle. Sind keine Kristalle mehr zu erkennen, und die Trockensubstanz liegt bei 75%, dann können die weiteren Prozessschritte folgen.
- Je nach Versuchsziel erfolgt nun das Einengen der Saccharoselösung auf die jeweilige Trockensubstanz (75%; 80%; 85%). Die Trockensubstanz wird über das Anlegen eines Vakuums eingestellt. In der Tabelle 46 ist das Vakuum und die Zeit für die unterschiedlichen Bedingungen aufgeführt. Der Zielrockensubstanzgehalt von 75% und 80% wird mittels Refraktometer und 85% mittels Satorius Typ M100 kontrolliert

Tabelle 46: Eindampfzeiten und Intensitäten

Trockensubstanz	Fettgehalt 20%		Fettgehalt 30%		Fettgehalt 40%	
	Vakuum [bar]	Zeit [min]	Vakuum [bar]	Zeit [min]	Vakuum [bar]	Zeit [min]
75%	0	0	0	0	0	0
80%	-0,6	10	-0,6bar	8	-0,6bar	6
85%	-0,65	14	-0,65bar	12	-0,65bar	10

- Nach dem Eindampfen erfolgt das Kühlen in Ruhe des Zwischenproduktes auf 40°C nach dem Vorbild des europäischen Patents (EP1632136 04.05.2006). Danach soll die Masse 1-2°C pro Minute abkühlen, bis sie 40°C hat. Um dies zu gewährleisten erfolgt das Kühlen in drei Stufen siehe Tabelle 47.
- Nach dem Erreichen von 40°C Produkttemperatur wird die Kakaobutter-, Lezithinmischung mit unterschiedlichen Intensitäten in das System 10min lang eingemischt.
- Anschließend wird die Masse wieder erhitzt und unter Unterdruck gesetzt und getrocknet, da das Endprodukt eine Trockensubstanzgehalt von <1% aufweisen soll.
- Das Eindampfen erfolgt auch in zwei Schritten, da die Masse am Anfang noch sehr flüssig sein kann und bei hohen Drehzahlen an den Deckel spritzt. Nach einiger Zeit bildet sich ein großer Masseklumpen der mit der nun zu erhöhenden Drehzahl des Rotors wieder zerschlagen wird, damit die gesamte Masse gleichmäßig abtrocknen kann.

Tabelle 47: Prozessparameter in der Conche

	Termostat- temperatur	Mantel- temperatur	Produkt- temperatur	Rotor- einstellung	Vakuum	Zeit
Lösen	90°C	85°C	75°C	4U/min	0	20min
Eindampfen a	90°C	85°C	75°C	4U/min	0;-0,6;- 0,65bar	0- 13min
Abkühlen a	60°C	55°C	60°C	0	0	10min
	40°C	35°C	50°C	0	0	10min
	20°C	25°C	40°C	0	0	10min
Mischen a	50°C	45°C	40°C	5;20;35; 50%	0	10min
Trocknen a	60°C	55°C	45°C	50%	0,76bar	20min
	70°C	65°C	65°C	80%	0,76bar	35min

Wichtig bei dem Betrieb der Conche für die Versuche sind folgende Punkte, die in Neuhaus (2009) bereits formuliert sind:

- Sauberkeit des Conchenraumes
- Sicherstellung guten Zustand der Dichtungen
- Verschließen des Ablaufhans
- Kontrolle der Wasserzuläufe für Vakuumpumpe und Heizgerät

Die Prozessschritte und ihre Parameter für die Durchführung der Hauptversuche dieser Arbeit sind im Fließschema Abbildung 28 und in Tabelle 47 zusammenfassend dargestellt.

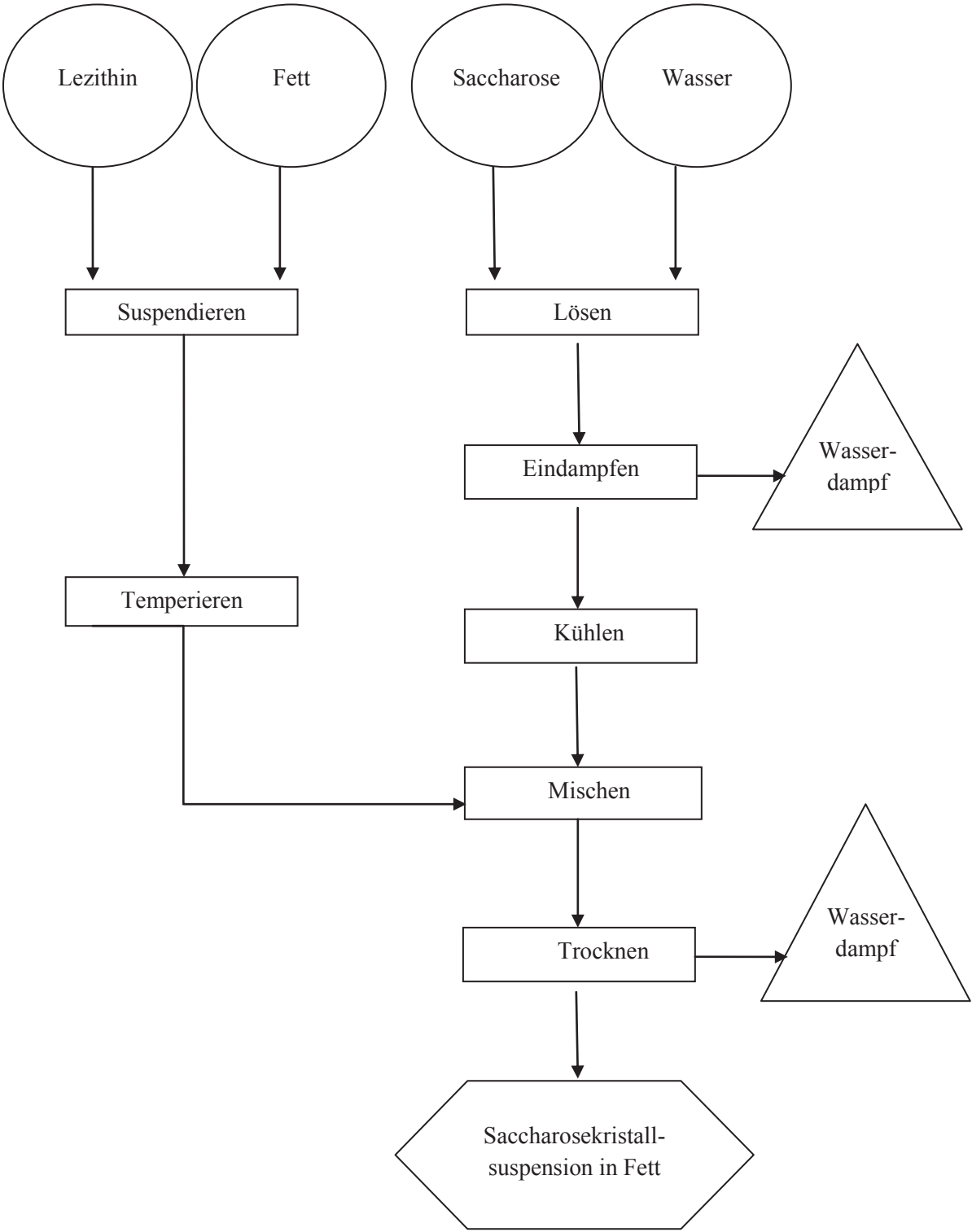


Abbildung 28: Fließschema Kristallisation von Saccharose in Fett

Die Versuchsparameter für den Versuch mit dem Universalmischer sind an denen der Versuche mit der Conche angelehnt. Wichtigste Unterschiede beider Anlagen ist das Füllvolumen welches beim Universalmischer nur 2m³ beträgt und, dass dieses Gerät mit Dampf beheizt wird und nicht mittels Wasser. Ein weiterer Unterschied ist die Temperaturregelung, welche bei der Conche über das Thermostat geregelt wird und beim Universalmischer man die Temperatur nur manuell einstellen kann (heizen mit Dampf kühlen, mit Wasser). Dies hat zur Folge, dass keine konstante Temperatur erzeugt werden kann. Auf Grund des kleineren Fassungsvermögens verändert sich die Einwaage der Zutaten wie in Tabelle 48 zusammen gefasst.

Tabelle 48: Rezepturgrundlage Universalmischer

Rohstoff	Fettgehalt 20%	Gesamt [%]
Saccharose	1500g	75
Wasser	500g	25
Kakaobutter	375g	18,75
Lezithin	9,4g	0,47

Für den Versuch mit dem Universalmischer ist der Versuch 4 aus den Hauptversuchen als Vergleich gewählt worden, da dieser sehr kleine Partikel produziert.

Die Variablen des Versuches 4 sind:

- 75% Trockenmasse,
- 20% Fettgehalt,
- 100U/min Mischintensität.

In der Tabelle 49 sind die Prozessparameter für den Universalmischer aufgelistet.

Tabelle 49: Prozessparameter des Universalmischer

	Produkt- temperatur	Rotor- einstellung	Vakuum	Zeit
Lösen	75°C	200U/min	0bar	5min
Eindampfen a	75°	200U/min	0bar	0min
Abkühlen a	40°C	0 U/min	0 bar	20min
Mischen a	40°C	200U/min	0bar	10min
Trocknen a	85°C	200U/min	-0,78bar	10min

3.4 Analytische Methoden

3.4.1 Partikelgrößenverteilungsmessung

Geräte für die Partikelgrößenbestimmung

- Laserbeugungsspektrometer (Fa. Sympa TEC)
- Software : Windox HELOS
- Mörser
- Reibeschale
- Ultraschallbad
- Heizplatte
- Reagenzgläser

Material zur Partikelgrößenbestimmung

- Pflanzenöl

Methode zur Partikelgrößenbestimmung

Um die Partikelgrößenverteilung in einer Dispersion zu bestimmen, kann man ein Laserbeugungsspektrometer zur Analyse verwenden. Andere Analyseverfahren sind im Kapitel 2.1.1. überblicksweise erläutert. Das Verfahren der Laserbeugungsspektrometrie ist z.B. zur qualitativen Beurteilung von Schokolade von Bedeutung. Die Partikelgröße beeinflusst das Fließverhalten, die Viskosität und die damit verbundenen verarbeitungstechnischen Eigenschaften sowie die sensorischen Eindrücke wie Schmelzverhalten und Süße des Produktes. (Kleinert, 1997)

Eine wichtige Bedingung zur Anwendung dieses Analyseverfahrens ist, dass die Proben einen Wassergehalt von unter 2% aufweist.

In den meisten Versuchen ist der Messbereich auf 0,5µm bis 875µm eingestellt. Dazu wird das Gerät auf den Messbereich R5 eingestellt. Dazu muss man folgende Einstellungen am Gerät einstellen:

- Versetzung des Detektors (nach ganz rechts bis zum Farbstrich),
- die Küvettenstellung auf f20
- den Einbau der 500µm Linse.

Dann sollte man das Heizbad des Ultraschallbeckens auf 40°C erhitzen und das Laserbeugungsspektrometer starten. Desweiteren ist Pflanzenöl auf einer Heizplatte auf rund 50°C zu erwärmen.

Im ersten Schritt der Analyse werden Agglomerate mittels Mörser und Reibeschale sowie unter Zunahme von Ultraschall zerstört. Dazu werden eine repräsentative Probe von rund 2g der Saccharose- Fettsuspension in die trockene Reibeschale gegeben und in 5ml 50°C warmen Pflanzenöls verdünnt sowie mit dem Mörser zerrieben bis keine sichtbaren Partikel mehr vorhanden sind. Diese Suspension wird dann in ein Reagenzglas überführt und mit warmem Öl aufgefüllt und dann mit einem Deckel versehen. Dieses Reagenzglas wird dann in das Ultraschallbad, das 40°C aufweist, für 15min verbracht.

Durch den Mörser und das Ultraschallbad werden aneinander haftende Partikel voneinander getrennt. Nach Ende der Ultraschallbehandlung wird die Suspension nochmals per Hand aufgeschüttelt und steht nun für die Messung bereit.

Vor jeder Messreihe sollte mit reinem Öl eine Referenzmessung durchgeführt werden. Die Probe wird tröpfchenweise in das Öl des Vorratsbehälters gefüllt bis eine optische Konzentration von 20 bis 30 Prozent erreicht ist. Nun wird die Messung über das HELOS-Programm gestartet. Nach jeder Messung muss das System mit reinem Öl gespült, gereinigt werden, damit es zu keiner Verfälschungen der nachfolgenden Messungen kommt.

Die Probe unterliegt einer Doppelbestimmung. Bei jeder Bestimmung wird die Probe 3mal vermessen. Die gewonnenen Ergebnisse werden numerisch in EXCEL und in ECHIP sowie grafisch ausgewertet.

3.4.2 Bestimmung der Trockenmasse

Geräte für die Wassergehaltsbestimmung

- Trockenschrank (Fa. Heraeus) Typ: UT20P
- Vakuumtrockenschrank (Fa. Heraeus) Typ: VT 6025
- Exsikkator (Fa. Duron)
- Abdampfschälchen 95 mm (Fa. Duron)
- Waage Sartorius BP210s

Material für die Wassergehaltsbestimmung

- Seesand

Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes

Aus einer repräsentativen Menge wird eine Probe in ein Wägegglas eingewogen und die Feuchtigkeit verdampft in einem Wärmeschrank. Durch das Verdampfen der Feuchtigkeit kommt es zu einer Gewichtsabnahme der eingewogenen Probe und die Masse muss erneut bestimmt werden. Aus der daraus resultierenden Differenz zur Einwaage wird die Feuchtigkeit in Prozent berechnet.

Durchführung:

Zur Vorbereitung der Analyse wird eine größere Menge säuregewaschener Seesand für 4 Stunde bei 103°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend im Exsikkator abgekühlt.

Von diesem Sand werden ca. 45 bis 50g in ein Abdampfschälchen überführt. In dieses Abdampfschälchen wird dann rund 5g der repräsentativen Probe auf 100stel Gramm genau eingewogen. Dann werden die Probe und der Seesand homogen vermischt. Anschließend im Vakuumtrockenschrank für zwei Stunden getrocknet. Dabei wird der Trockenschrank auf 70°C eingestellt, das Belüftungsventiel geschlossen und die Vakuumpumpe angeschaltet. Durch die Vakuumpumpe wird im Trockenschrank ein Unterdruck von -1bar erzeugt, dadurch wird das zu trocknende Gut schonend entfeuchtet. Nach Ablauf der Zeit werden die Abdampfschälchen zum Abkühlen für 45 bis 60 Minuten in einen Exsikkator gestellt.

Um den Trockengehalt einer Probe zu bestimmen sind folgende Daten wichtig:

- Einwaage der Probe auf ein 100stel Gramm genau,
- Gewicht des Abdampfschälchens mit Sand und Probe sowie eventuell dem Spatel mit dem die Probe homogen eingemischt werden soll (vor dem Trocknen),
- das gesamte Abdampfschälchen mit seinem Inhalt (nach dem Trocknen).

Der Trockensubstanzgehalt wird in Prozent angegeben und wie in Formel 17 berechnet:

$$TS[\%] = (m_3 - m_2) / m_1 * 100$$

TS = Trockensubstanzgehalt der Probe

m_1 = Einwaage der Probe

m_2 = Masse Abdampfschälchen gefüllt mit Seesand und Spatel vor dem Trocknen

m_3 = Masse Abdampfschälchen, Seesand, Spatel und Probe nach dem Trocknen

Formel 17: Trockensubstanzgehalt

4 Ergebnisse

4.1 Vorversuche

- **V1-V4** Ziel dieser Versuche war es die Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugungsspektrometer zu ermitteln. Die sensorische Beurteilung ergab keine spürbaren Partikel in V1 und V2. Beide Versuche beinhalten noch zu viel Wasser um sich in Öl suspendieren zu lassen (Voraussetzung für die Partikelgrößenbestimmung). Der genaue Wert wurde nicht ermittelt. Die sensorische Beurteilung der Versuche V3 und V4 ergaben gut spürbare Partikel. V3 und V4 lassen sich nur schwer suspendieren. Sie bilden während der Aufarbeitung für die Partikelgrößenmessung aber wieder einen festen Klumpen, der sich nicht mehr durch Schütteln zerteilt. Der Grund dafür könnte der Glucosesirup aus der Fondantrezeptur sein. Durch diese Schwierigkeiten kann die Partikelgrößenverteilung nicht bestimmt werden.

In den folgenden Versuchen 5-10 wurde die Herstellung von Fondant im Labormaßstab versucht.

- **V5** Es kam zum schlagartigen Auskristallisieren der Masse es entstanden sehr große Partikel und Zuckerglas. Dieser Versuch lässt sich sehr schwer suspendieren und die Partikel liegen weit außerhalb des Messbereichs ($<845\mu\text{m}$) des Laserbeugungsspektrometers.
- **V6** Es entstand eine knetbare Fondantmasse die unter Luftausschluss auch nach Tagen knetbar ist. Die entstandenen Partikel sind sensorisch kaum zu spüren. Weitere Messungen wurden nicht vorgenommen.
- **V7** Die sensorische Beurteilung ergab für V7 (V5+ Fett) eine grobsandige Struktur.
- **V8** Die Trockensubstanzbestimmung mittels Vakuumtrockenschrank ergab für V8 eine Restfeuchte von 4,5%.
- **V9** Das Ergebnis dieses Versuches ist ein gutes tablettier Verhalten. Die Masse verliert erst beim vollständigen Erkalten einen Teil der Kakaobutter wieder (daraus folgt Erhöhung der Lezithinzugabe bei den nächsten Versuchen). Die Masse ist cremig weich und hat keine spürbaren Kristalle. Die Restfeuchte, ermittelt mittels Vakuumtrockenschrank, beträgt 3,7%.
- **V10** Es entstand eine cremig, viskose Flüssigkeit ohne Partikel.

In den folgenden Versuchen 11-14 wurde die Herstellung von Fondant im Technikumsmaßstab versucht.

- **V11** Es entsteht eine pulverförmige Substanz, die sich leicht verdichten lässt und bei der man keine Partikel auf der Zunge spürt. Die Restfeuchte beträgt 0,09%. Die Partikelgrößenbestimmung ergab folgendes Ergebnis siehe Tabelle 50 Partikelgrößenverteilung.
- **V12** Ergebnis des Versuches ist, dass bereits beim Einmischen der Zucker in großen Kristallen auskristallisiert. Es wird vermutet, dass die geringere Temperatur von 65°C der Kakaobutter- Lezithin- Mischung eine punktuelle starke Abkühlung der Saccharoselösung verursacht und damit die Kristallisation startet.

- **V13** Das Ergebnis dieses Versuches waren kleine spürbare Kristalle.
- **V14** Das Ergebnis war sensorisch gleichwertig mit V13.

In den folgenden Versuchen 15-16 wurde Verwendung von Fondant und die gesplittete Zugabe von Lecithin im Labormaßstab versucht.

- **V15** Es entstand ein Produkt das leichte Fäden zog und große sichtbare Kristalle beinhaltete. Die Restfeuchte beträgt 4,9% (Analyse mit dem Vakuumtrockenschrank). Die Schlussfolgerung hieraus ist das Fondant mit Glucosesirup nicht für das Ziel der Versuche geeignet ist.
- **V16** Beim Mischen entsteht eine schaumige viskose Masse, die beim Austablettieren sofort erstarrt und das Fett wieder abstößt. Im bonbonartigen Produkt sind keine Kristalle zu spüren.

Im Versuch V18 soll eine Saccharosesuspension in Fett, mit nicht spürbaren Partikeln vor dem Trocknen der Masse, hergestellt werden.

- **V18** Es entstanden deutlich spürbare Kristalle.

Im Versuch V19 soll eine externe Kühlung auf einem Metalltisch ausprobiert werden.

- **V19** Das Ergebnis dieses Versuches ist, dass die Masse schon beim Auslass aus der Conche abstirbt und sich große Kristalle bilden. Daraus folgt das eine externe Kühlung in dieser Form eher nachteilig ist. Da der Produkttemperaturfühler der Conche nicht richtig mit Produkt umspült wurde, wird in den nächsten Versuchen die Einwaage erhöht.

Die nachfolgenden Versuche sollen dem Aufbau eines Standardverfahrens dienen, an dem man die Einflussfaktoren der Kristallisation und deren Auswirkung erproben kann.

- **V20- V24** Die Ergebnisse der Partikelgrößenverteilungen siehe Tabelle 50.

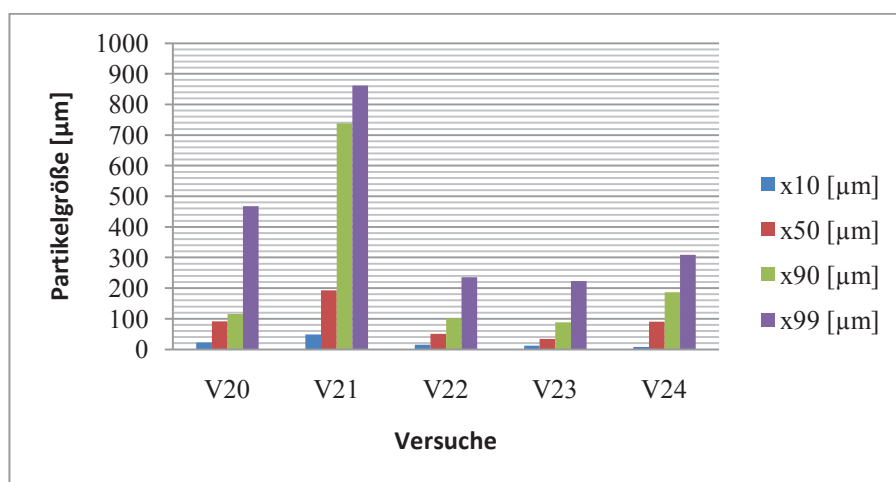


Abbildung 29: Ergebnisse der Vorversuche V20- V24

Das Ergebnis zeigt, dass vor allem das Eindampfen bei -0,5bar die kleinsten Partikel liefert.

Bei den folgenden 3 Versuchen wurde die Saccharose im Vorfeld gelöst und bei 75°C gelagert.

- **H1** Das Ergebnis der Partikelgrößenverteilung siehe Tabelle 50.
- **H2** Bei diesem Versuch lagerte die Saccharoselösung bereits 5 Tage. Die Lösung scheint gelblich. Die Lösung wird auf 86% Trockensubstanz eingeeengt. Nach dem Eindampfen sind keine Kristalle sichtbar. Die sensorische Begutachtung ergibt sehr kleine Partikel. Für die Partikelgrößenverteilung lässt sich die Masse nicht suspendieren. Die sensorische Begutachtung ergibt sehr kleine Partikel. Für die Partikelgrößenverteilung lässt sich die Masse nicht suspendieren.
- **H3** Bei diesem Versuch lagerte die Saccharoselösung bereits 6 Tage. Sie weist einen karamellartigen Geruch, Farbe und Geschmack auf. Nach dem Eindampfen besitzt die Masse einen Trockensubstanzgehalt von 80%. Nach dem Trocknen ist das Produkt eine Bonbonmasse die kein Fett aufnimmt. Eine Partikelgrößenbestimmung ist somit nicht möglich.

In Abbildung 30 ist die Saccharoselösung nach 12 Tagen Lagerung bei 75°C gegen eine „frische“ Lösung (10min alt) dargestellt.

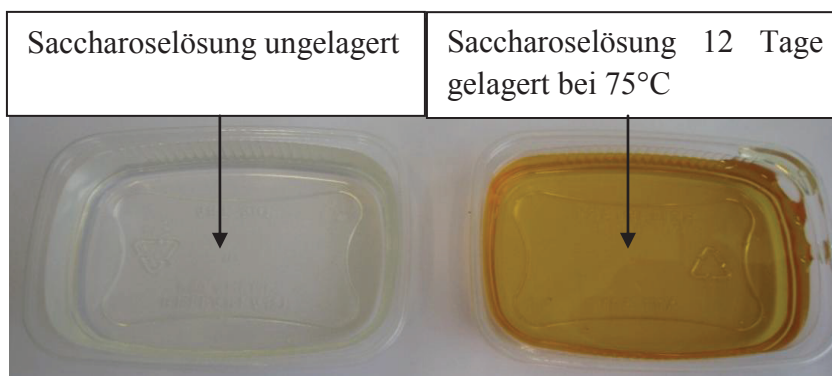


Abbildung 30: Gelagerte Saccharoselösung gegen ungelagerte Saccharoselösung

Bei nun folgenden Versuchen H1a bis H9a soll die Trockensubstanz durch unterschiedliche Eindampfparameter variiert werden. Die Versuche 1-4 wurden wiederholt und sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

- **H1a- H95a** Die Ergebnisse der Partikelgrößenverteilungen siehe Tabelle 50.

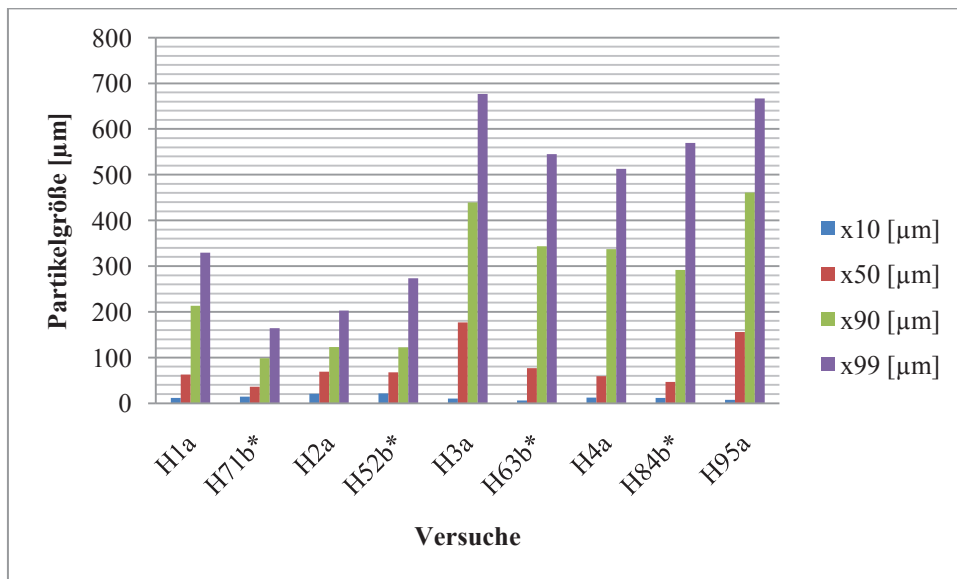


Abbildung 31: Ergebnisse der Vorversuche H1a- H95a

Das Ergebnis dieser Versuche bestätigt das Ergebnis der Versuchsreihe V20-V24. Das Eindampfen bei $-0,4$ – $-0,5$ bar bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 76-79% erzielt die besten Ergebnisse bezüglich der Partikelgröße.

In der nun folgenden Tabelle sind die Partikelgrößenverteilungen und die Endtrockensubstanzen aufgeführt. Die Partikelgrößenverteilung wird anhand der X10; X50; X90 und X99 Werte dargestellt. Dabei wurde der Messbereich R5 (von $0,5\mu\text{m}$ bis $875\mu\text{m}$) verwendet.

Tabelle 50: Partikelgrößenverteilung und Trockensubstanzgehalt

Versuchsnummer	x10 [µm]	x50 [µm]	x90 [µm]	x99 [µm]	TS [%]
V11 Referenz	1,79	8,36	57,45	160,78	99,98
V11 Referenz *	2,08	7,38	38,61	66,17	
V20	22,48	91,05	115,55	467,69	99,3
V21	48,99	192,95	738,19	861,68	97,6
V22	15,08	50,61	101,78	235,27	99,8
V23	12,24	34,42	88,29	223,56	99,8
V24	7,87	90,09	186,17	309,03	98,7
H1	11,89	45,17	120,29	183,10	98,83
H1a (-0,4bar 20min 25%Fett)	11,63	62,56	212,90	329,05	99,89
H71b (-0,4bar 20min 25%Fett)	14,70	36,07	98,65	164,45	99,57
H2a (-0,5bar 20min 25%Fett)	20,86	69,04	122,80	202,53	99,94
H52b (-0,5bar 20min 25%Fett)	21,15	67,69	122,01	273,14	99,02
H3a (-0,6bar 20min 25%Fett)	10,43	176,79	439,50	676,60	99,89
H63b (-0,6bar 20min 25%Fett)	6,22	76,58	343,74	545,19	99,31
H4a (-0,7bar 20min 25%Fett)	12,07	59,08	337,42	512,57	99,94
H84b (-0,7bar 20min 25%Fett)	11,75	46,78	291,51	569,39	99,67
H95a (-0,7bar 8min 25%Fett)	7,48	155,78	460,85	667,00	99,90

*Mit R2 (bis $87,5\mu\text{m}$) vermessen

4.2 Hauptversuche

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse und die Schlussfolgerungen der Hauptversuche dieser Arbeit dargelegt werden. Im ersten Abschnitt erfolgt die Darstellung der Häufigkeitsverteilung der Partikelgrößenmessung. Im zweiten Abschnitt erfolgt die Auswertung des statistischen Versuchsplanes, welcher unter Hilfenahme des Programmes ECHIP.07 entwickelt und ausgewertet worden ist. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden weitere Einflussparameter wie z.B. Fettart, Gerätetyp und Nachzerkleinerung behandelt.

4.2.1 Verteilungskurven der Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilungen wurden mit einem Laserbeugungsspektrometer ermittelt. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass bei dem verwendeten Messbereich R5 des Laserbeugungsspektrometers erst eine Messung ab einer Partikelgröße von $4,5\mu\text{m}$ durchgeführt wird. Partikelgrößen kleiner $4,5\mu\text{m}$ konnten bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden, da ansonsten die Partikel, die größer $125\mu\text{m}$ sind, nicht beachtet worden wären.

Bei der Häufigkeitsverteilung der Partikelgrößen zeigten sich im Wesentlichen zwei unterschiedliche Formen der Verteilung. Die nachfolgenden Abbildungen stehen beispielhaft für die entsprechenden Trockensubstanzen zu Beginn der Kristallisation.

Die Partikelverteilungskurve des Versuches 1 zeigt die Häufigkeitsverteilungskurven und die dazugehörige Summenverteilungskurven mit 75% Trockensubstanz (TS) / 40% Fett und 50 %/Umdrehungen (100 Umdrehungen/Minute). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Häufigkeitsverteilungskurve sehr stark einer Normalverteilungskurve nähert.

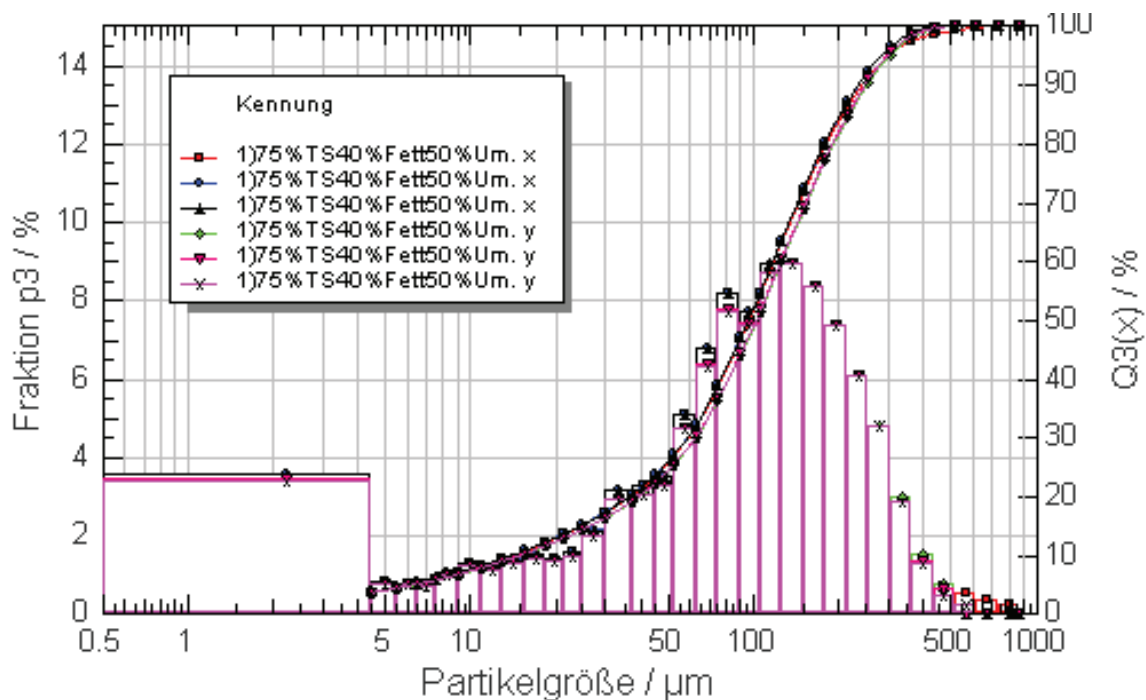


Abbildung 32: Partikelverteilungskurve des Versuches 1

Die Abbildung 35 zeigt die Häufigkeitsverteilungskurven und die dazugehörige Summenverteilungskurven für den Versuch 16 mit 80% Trockensubstanz (TS) / 40% Fett und 50 %/Umdrehungen (100 Umdrehungen/Minute).

Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Partikelgrößen nicht nach einer Normalverteilung verteilt sind. Alle Versuche mit einem Ausgangs Trockensubstanzgehalt von 80% zeigen eine bimodale Verteilung. Es wird vermutet das bereits während des Kühlprozesses die Kristallisationskeimbildung einsetzt und mit dem starten des Rührwerkes, zum Einmischen des Fett-, Emulgatorgemisches, eine zweite Kristallisationskeimbildung einsetzt, wobei die bei der Kühlung entstandenen Kristalle bereits wachsen.

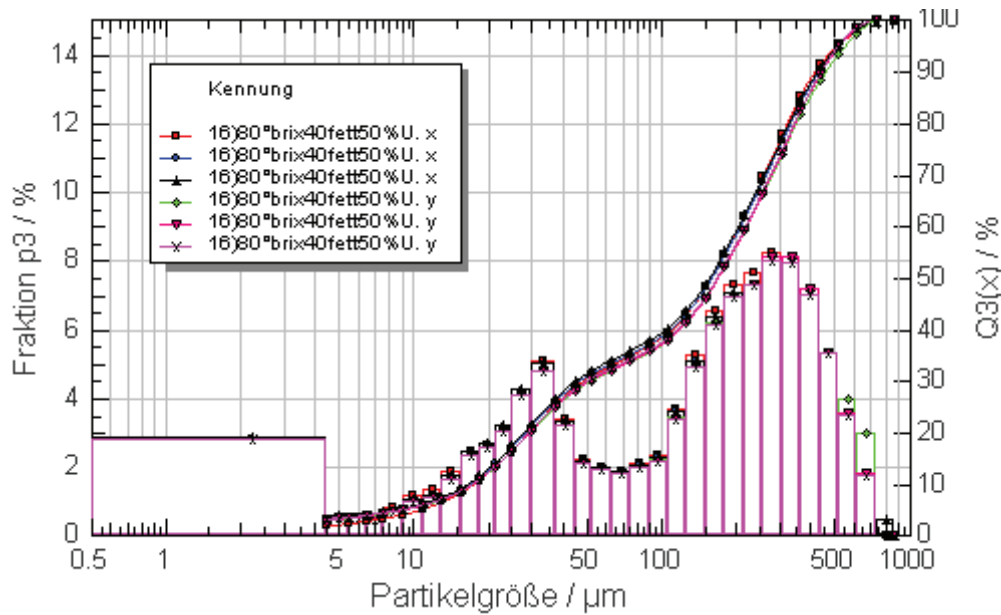


Abbildung 33: Partikelverteilungskurve des Versuches 16

Die Abbildung 34 zeigt die Häufigkeitsverteilungskurven und die dazugehörige Summenverteilungskurven für den Versuch 14 mit 85% Trockensubstanz (TS) / 30% Fett und 50 %/Umdrehungen (100 Umdrehungen/Minute). Auch bei der Kurven der Abbildung 34 ist zu erkennen, dass sich die Häufigkeitsverteilungskurve einer Normalverteilungskurve nähert.

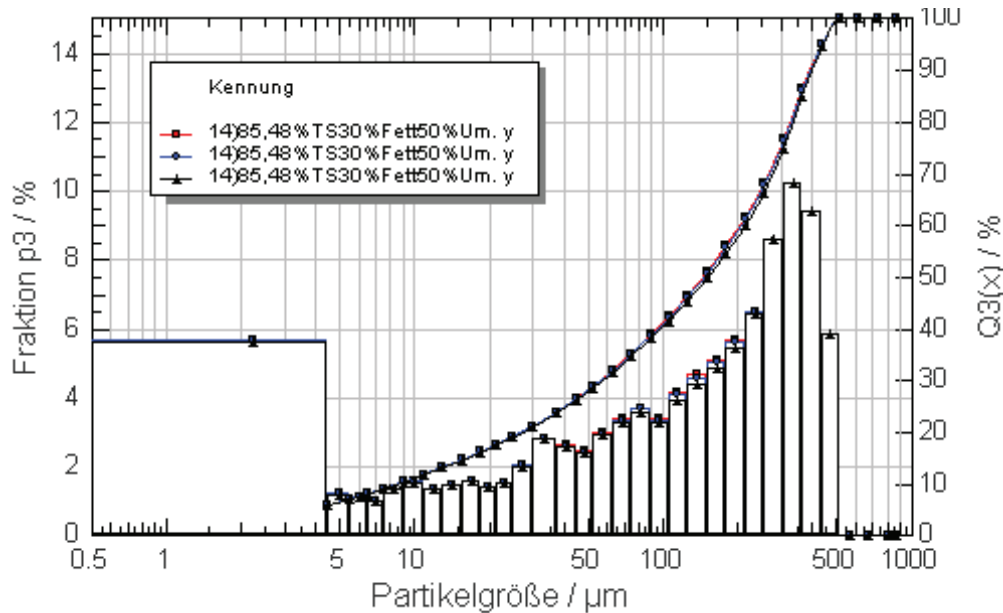


Abbildung 34: Partikelverteilungskurve des Versuches 14

Wenn man den Trockensubstanzgehalt von 80% nicht genau einhält, verhalten sich die Partikelgrößenverteilungen entweder wie bei 75% oder 85% Trockensubstanz, dies ist in der Abbildung 35 skizziert.

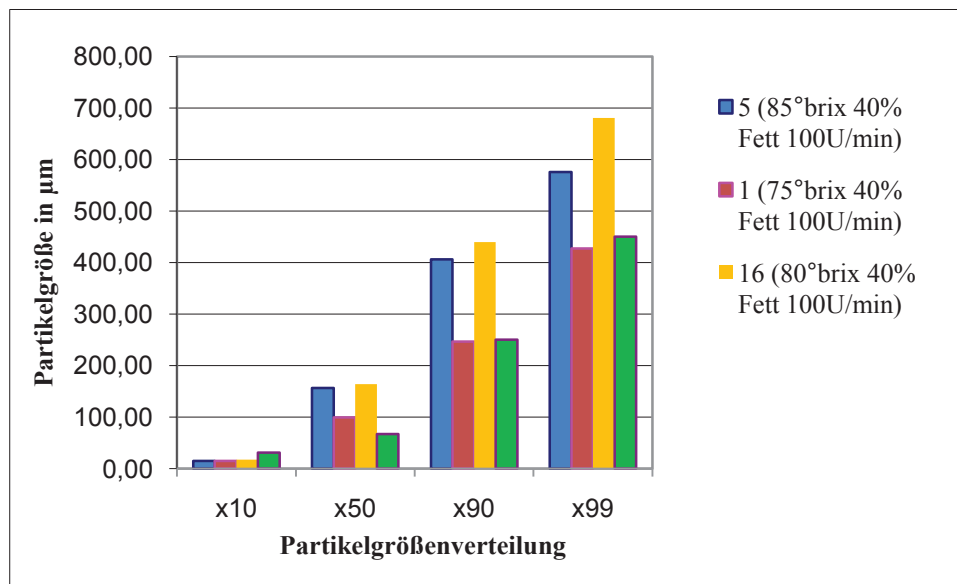


Abbildung 35: Vergleich der Versuche mit einer Trockensubstanz 75, 80 und 85%

So ist gerade bei einer Trockensubstanz von 80% eine genaue Arbeit wichtig, um wiederholbare Versuche zu erlangen.

4.2.2 statistischer Versuchsplan

Die Ausprägungen der Variablen des Versuchsplans sind in der Tabelle 18 (S. 49) zusammengestellt oder als Kürzel in der Tabelle 51 in der Spalte Bedingungen hinterlegt. Der Versuchsplan dient zur Bestimmung des Einflusses des Trockensubstanzgehaltes zu Beginn der Kristallisation, dem Fettgehalt der Suspension und der Mischintensität bei der Kristallisation der Saccharose. Die aufgeführten Variablen könnten, wie die Arbeit von Neuhaus (2009) und die Vorversuche dieser Arbeit zeigten, einen Einfluss auf die Zieleigenschaften: Partikelverteilung (x10, x50 und x90), Trockensubstanz und spezifische Oberfläche der Partikel besitzen. In der Tabelle 51 sind die Ergebnisse der einzelnen Versuche des Versuchsplans zusammengefasst.

Tabelle 51: Ergebnisse der einzelnen Versuche des Versuchsplan

Versuchsnummer	Bedingung	x10 [µm]	x50 [µm]	x90 [µm]	TS [%]	Spez. Oberfläche [m ² /cm ³]
1	(75°brix 40% Fett 100U/min)	15,10	99,45	246,74	99,90	0,200
1. *	(75°brix 40% Fett 100U/min)	15,09	90,54	244,62	99,33	0,200
2	(85°brix 30% Fett 4U/min)	4,96	77,10	347,05	99,61	0,397
2. *	(85°brix 30% Fett 4U/min)	6,11	101,03	396,39	99,48	0,340
3	(75°brix 40% Fett 4U/min)	8,43	104,70	268,28	99,79	0,270
3. *	(75°brix 40% Fett 4U/min)	29,81	113,40	300,70	99,94	0,131
4	(75°brix 20% Fett 100U/min)	5,24	34,91	68,20	99,51	0,427
5	(85°brix 40% Fett 100U/min)	15,23	156,41	406,17	99,56	0,170
6	(80°brix 40% Fett 50U/min)	37,65	115,83	209,33	99,76	0,125
7	(75°Brix 30% Fett 50U/min)	9,73	61,90	157,50	99,48	0,270
8	(80°brix 30% Fett 100U/min)	19,58	78,97	150,08	99,94	0,176
8. *	(80°brix 30% Fett 100U/min)	22,04	61,38	114,59	99,93	0,202
9	(75°brix 20% Fett 4U/min)	4,44	26,19	61,26	99,79	0,490
10	(85°brix 20% Fett 50U/min)	5,51	99,95	361,62	99,76	0,355
11	(85°brix 40% Fett 50U/min)	21,90	150,13	418,86	99,62	0,154
12	(80°brix 40% Fett 4U/min)	16,68	64,35	305,26	99,09	0,216
12. *	(80°brix 40% Fett 4U/min)	19,84	85,32	279,80	99,72	0,181
13	(80°brix 20% Fett 4U/min)	21,94	67,26	191,05	99,19	0,182
14	(85°brix 30% Fett 100U/min)	8,46	138,97	402,08	99,82	0,263
15	(75°brix 30% Fett 4U/min)	7,93	42,75	146,86	99,82	0,333
16	(80°brix 40% Fett 100U/min)	17,44	164,19	439,50	99,94	0,171
16. *	(80°brix 40%Fett 100U/min)	30,96	67,35	250,30	99,57	0,147

* Wiederholungsversuch

Die Koeffizienten-Analyse mit ECHIP.07 ergab folgende Regressionsmodelle:

A) Partikelgrößenverteilung x10

Die Tabelle 52 stellt die Ergebnisse der Koeffizienten-Analyse für die Eigenschaft x10 überblicksartig dar.

Tabelle 52: Koeffizienten-Analyse x10

Koeffizienten	P	Term
245.188		0 CONSTANT
0.465194	0.0567	1 Fettgehalt
0.0221904	0.7828-	2 Mischintensität
-0.177184	0.6769-	3 Trockensubstanz
0.0031461	0.7460-	4 Fettgehalt*Mischintensität
-0.00813899	0.8761-	5 Fettgehalt*Trockensubstanz
0.0116841	0.5355-	6 Mischintensität*Trockensubstanz
0.0213521	0.5524-	7 Fettgehalt^2
-0.0105811	0.1560	8 Mischintensität^2
-0.443146	0.0047	9 Trockensubstanz^2

Für die Eigenschaft Partikelgrößenverteilung x10 lässt sich auf Grund der Koeffizienten-Analyse folgende Formel herleiten:

$$Y = 245,188 + 0,465194x_1 + 0,0221904x_2 - 0,177184x_3 + 0,0031461x_1x_2 - 0,00813899x_1x_3 + 0,0116841x_2x_3 + 0,0213521x_1^2 - 0,0105811x_2^2 - 0,443146x_3^2$$

Die Auswertung dieser Daten ergibt, dass der Term 9 (Trockensubstanz²) für den Partikelgrößenbereich x10 den signifikantesten Einfluss besitzt. Das ist an dem niedrigen Wert P = 0.0047 (Signifikanzniveau) zu erkennen. Damit hat der Term 9 einen höchst signifikanten Einfluss. Leichte Tendenzen zur Signifikanz besitzt auch der Term 1 (Fettgehalt). Das bedeutet, dass vor allem die (Trockensubstanz²) und eventuell zum kleinen Anteil der Fettgehalt einen Einfluss auf die kleinsten Partikel der Verteilung besitzen. In der Abbildung 36 ist die Wirkung des Trockensubstanzgehaltes und des Fettgehaltes auf die Partikelgrößenverteilung x10 veranschaulicht.

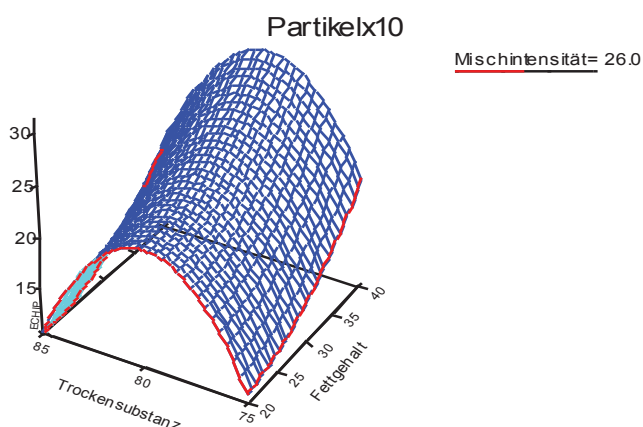


Abbildung 36: Wirkung des Trockensubstanzgehaltes und des Fettgehaltes auf die Partikelgrößenverteilung x10

B) Partikelgrößenverteilung x50

Die Tabelle 53 stellt die Ergebnisse der Koeffizienten-Analyse für die Eigenschaft x50 überblicksartig zusammen.

Tabelle 53: Koeffizienten-Analyse x50

Koeffizienten	P	Term
711.725		0 CONSTANT
233.634	0.0114	1 Fettgehalt
0.425306	0.1538	2 Mischintensität
568.799	0.0023	3 Trockensubstanz
0.0095865	0.7808-	4 Fettgehalt*Mischintensität
-0.190561	0.3141-	5 Fettgehalt*Trockensubstanz
0.10085	0.1468	6 Mischintensität*Trockensubstanz
0.144256	0.2672-	7 Fettgehalt^2
-0.0140649	0.5812-	8 Mischintensität^2
0.671968	0.1654	9 Trockensubstanz^2

Für die Eigenschaft Partikelgrößenverteilung x50 lässt sich auf Grund der Koeffizienten-Analyse folgende Formel herleiten:

$$Y = 711,725 + 233,34x_1 + 0,425306x_2 + 568,799x_3 + 0,0095865x_1x_2 - 0,190561x_1x_3 + 0,10085x_2x_3 + 0,144256x_1^2 - 0,0140649x_2^2 - 0,6719968x_3^2$$

Die Auswertung dieser Daten ergibt, dass der Term 1 (Fettgehalt) einen geringen signifikanten Zusammenhang mit der Partikelgröße x50 besitzt. Der Term 3 (Trockensubstanz) besitzt höchste Signifikanz. Das bedeutet, dass der Fettgehalt und die Trockensubstanz wie bei den x10 Werten einen Einfluss auf die mittlere Partikelgröße zeigen, wobei sich die Ausprägung und die Signifikanzstärke unterscheiden.

Der Zusammenhang zwischen Trockensubstanzgehalt und Fettgehalt ist in Abbildung 37 dargestellt.

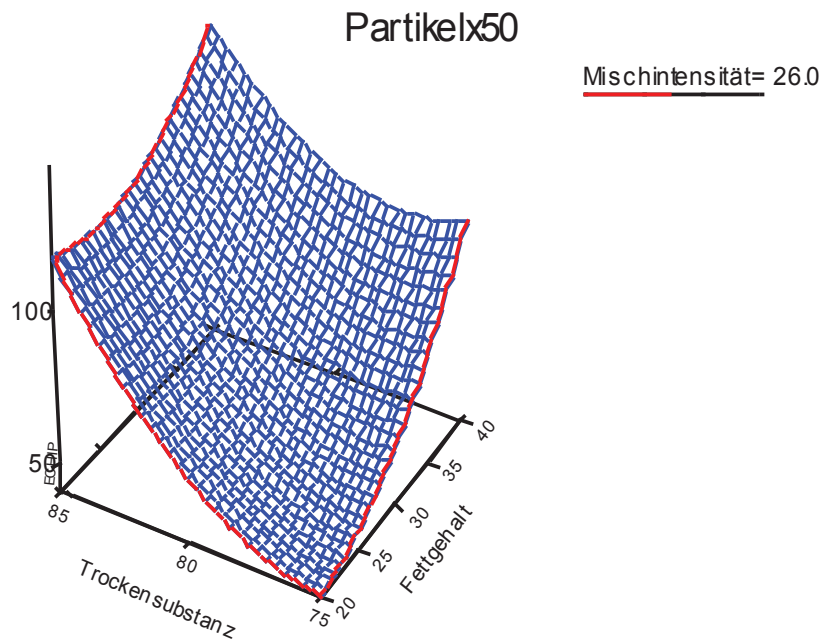


Abbildung 37: Wirkung des Trockensubstanzgehaltes und des Fettgehaltes auf die Partikelgrößenverteilung x50

C) Partikelgrößenverteilung x90

Die Tabelle 54 stellt die Ergebnisse der Koeffizienten-Analyse für die Eigenschaft x90 überblicksartig zusammen.

Tabelle 54: Koeffizienten-Analyse x90

Koeffizienten	P	Term
157.854		0 CONSTANT
62.986	0.0055	1 Fettgehalt
-0.297165	0.6634-	2 Mischintensität
23.988	0.0000	3 Trockensubstanz
0.0241376	0.7689-	4 Fettgehalt*Mischintensität
-0.777481	0.0973	5 Fettgehalt*Trockensubstanz
0.0540995	0.7330-	6 Mischintensität*Trockensubstanz
0.42392	0.1770	7 Fettgehalt^2
0.0426641	0.4845-	8 Mischintensität^2
273.259	0.0269	9 Trockensubstanz^2

Für die Eigenschaft Partikelgrößenverteilung x90 lässt sich auf Grund der Koeffizienten-Analyse folgende Formel herleiten:

$$Y = 157,854 + 62,986x_1 - 0,297165x_2 + 23,988x_3 + 0,0241376x_1x_2 - 0,777481x_1x_3 + 0,0540995x_2x_3 + 0,042392x_1^2 + 0,0426641x_2^2 + 273,259x_3^2$$

Die Auswertung dieser Daten ergibt, dass der Term 1 (Fettgehalt) einen klaren signifikanten Zusammenhang mit der Partikelgröße x90 besitzt. Der Term 3 (Trockensubstanz) besitzt höchste Signifikanz. Der Term 9 (Trockensubstanz²) zeigt Signifikanz. Das bedeutet, dass der Fettgehalt und die Trockensubstanz wie schon bei den x10 und x50 Werten einen Einfluss auf die Partikelgröße zeigen. Die Mischintensität hat keinen Einfluss auf die Partikelgröße. In der Abbildung 38 ist die Wirkung des Trockensubstanzgehaltes und des Fettgehaltes auf die Partikelgrößenverteilung x90 veranschaulicht.

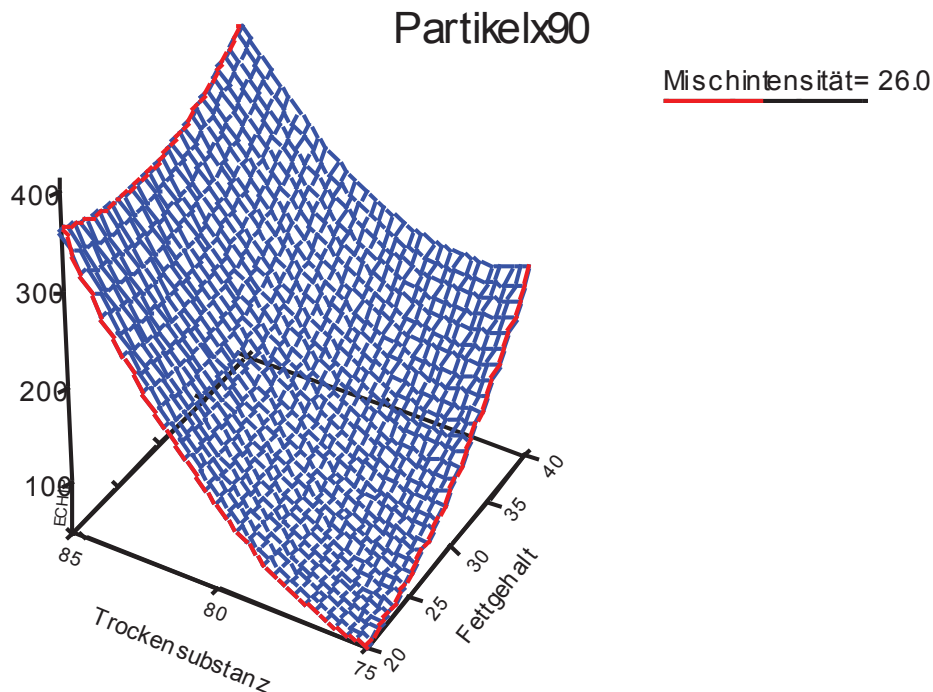


Abbildung 38: Wirkung des Trockensubstanzgehaltes und des Fettgehaltes auf die Partikelgrößenverteilung x90

D) Spezifische Oberfläche

In der Tabelle 55 sind die Ergebnisse der Koeffizienten-Analyse überblicksartig zusammengefasst.

Tabelle 55: Koeffizienten-Analyse spezifische Oberfläche

Koeffizienten	P	Term
0.183546		0 CONSTANT
-0.00742351	0.0034	1 Fettgehalt
-0.000880659	0.2488-	2 Mischintensität
-0.00205329	0.6017-	3 Trockensubstanz
-3,61E-05	0.6872-	4 Fettgehalt*Mischintensität
0.000565535	0.2537-	5 Fettgehalt*Trockensubstanz
-0.000191642	0.2791-	6 Mischintensität*Trockensubstanz
-6,98E-05	0.8322-	7 Fettgehalt^2
7,41E-05	0.2729-	8 Mischintensität^2
0.00360161	0.0102	9 Trockensubstanz^2

Für die Eigenschaft spezifische Oberfläche ergibt sich folgende Formel für das Regressionsmodell:

$$Y = 0,1833546 - 0,00742351x_1 - 0,000880659x_2 - 0,00205329x_3 - 3,61E-05x_1x_2 + 0,000565535x_1x_3 - 0,000191642x_2x_3 - 6,98E-05x_1^2 + 7,41E-05x_2^2 + 0,00360161x_3^2$$

Die Auswertung dieser Daten ergibt, dass der Term 1 Fettgehalt höchsten signifikanten Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche besitzt. Der Term 9 Trockensubstanz² zeigt eine Signifikanz. So zeigt die Analyse dieser Ergebnisse ein ähnliches Signifikanzmuster wie bei der Analyse für die Partikelgrößenverteilung x10, wobei der Einfluss des Fettgehaltes nun etwas deutlicher ausfällt. Das bedeutet, dass der Fettgehalt und die Trockensubstanz die Partikelgrößenverteilung und die spezifische Oberfläche der Partikel beeinflusst. So nimmt die spezifische Oberfläche zu je mehr und je kleiner die Partikel sind. Dies wird im folgenden Abschnitt „Nachträgliche Zerkleinerung“ verdeutlicht.

Der Zusammenhang zwischen Trockensubstanzgehalt und Fettgehalt bezüglich der spezifischen Oberfläche ist in Abbildung 39 dargestellt.

spezOberfläche

Mischintensität= 26.0

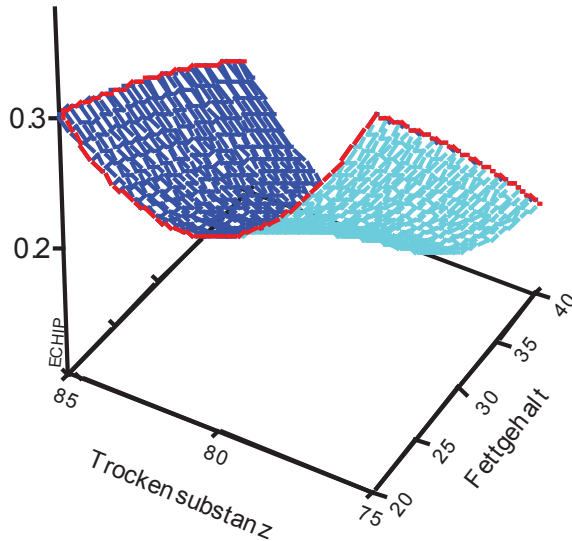


Abbildung 39: Wirkung des Trockensubstanzgehaltes und des Fettgehaltes auf die spezifische Oberfläche

E) Trockensubstanz

Für die Zieleigenschaft, Trockensubstanzgehalt des Fertigproduktes, wurde folgendes Modell der Regression entwickelt und in der folgenden Formel dargestellt. Die Trockensubstanz wird mittels Vakuumtrocknungsverfahren gravimetrisch bestimmt.

In der Tabelle 56 sind die Ergebnisse der Koeffizienten-Analyse überblicksartig zusammengefasst.

Tabelle 56: Koeffizienten-Analyse Trockensubstanz

Koeffizienten	P	Term
997.347		0 CONSTANT
0.000495868	0.9541-	1 Fettgehalt
0.00412972	0.1949	2 Mischintensität
-0.00357937	0.8252-	3 Trockensubstanz
-0.000118833	0.7489-	4 Fettgehalt*Mischintensität
-0.00171246	0.3978-	5 Fettgehalt*Trockensubstanz
0.00120078	0.1119	6 Mischintensität*Trockensubstanz
-0.00111837	0.4186-	7 Fettgehalt^2
-3,82E-05	0.8886-	8 Mischintensität^2
0.000681503	0.8916-	9 Trockensubstanz^2

Die Auswertung dieser Daten ergibt, dass keine Variable einen signifikanten Zusammenhang mit der Trockensubstanz besitzt.

4.2.3 Weitere Untersuchungen zur Einflussparameterfindung

Mit dem Versuch 4 (75°brix 20% Fett 100U/min) wurden weitere Einflussfaktoren untersucht. Dieser Versuch zeigte mit der Kakaobutter die kleinsten Partikel aller Versuche in der Conche im statistischen Versuchsplan (S.78). Deshalb wurde dieser Versuch als Grundlage für eine Doppelbestimmung mit Palmfett statt Kakaobutter verwendet. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 57 zu finden.

Tabelle 57: Ergebnisse zu Untersuchungen zur Einflussparameterfindung

Versuchsnummer	Bedingung	x10 [µm]	x50 [µm]	x90 [µm]	TS [%]	Spez. Oberfläche [m ² /cm ³]
V11	Walze	1,79	8,36	57,45	99,98	1,08
4	(75°brix 20% Fett 100U/min)	5,24	34,91	68,20	99,51	0,427
17	Palmetta	7,87	45,07	749,11	99,59	0,327
17.*	Palmetta	7,42	92,67	180,64	99,50	0,309
19	Universalmischer	57,82	262,21	731,08	96,87	0,087
1	(75°brix 40% Fett 100U/min)	15,10	99,45	246,74	99,90	0,200
18	Kugelmühle I	1,95	9,06	32,99	99,61	1,043
18	Kugelmühle II	1,69	7,12	23,33	99,61	1,205
18	Kugelmühle III	1,61	6,53	20,10	99,61	1,270
				0,087		
V11	Walze ^{R2}	2,08	7,38	38,61	99,98	1,220
18	Kugelmühle I ^{R2}	2,50	9,01	30,55	99,61	1,040
18	Kugelmühle II ^{R2}	2,34	7,31	22,75	99,61	1,170
18	Kugelmühle III ^{R2}	2,23	6,81	20,94	99,61	1,240

* Wiederholungsversuch; R2 Veränderter Messbereich R2

Dabei stellte sich heraus, dass bei Nutzung eines anderen Fettes die Partikelgrößenverteilung stark voneinander abweichen siehe Abbildung 40. Als Ursache für die Abweichung werden die unterschiedlichen Schmelzpunkte der beiden Fette vermutet (Kakaobutter ca. 37°C / Palmetta spezial ca. 34°C).

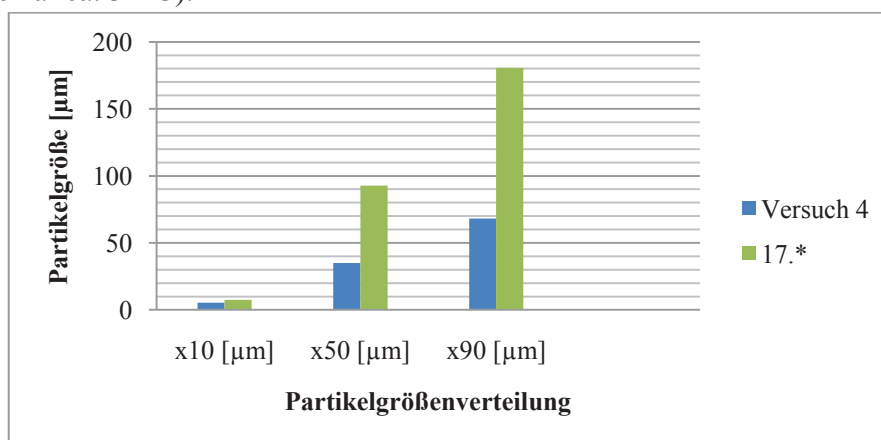


Abbildung 40: Partikelgrößenverteilung Versuch 4 und 17*

Weiterhin wird vermutet, dass der verwendete Gerätetyp einen Einfluss auf die Kristallgröße der Saccharose besitzt. Deshalb erfolgt ein Vergleich des Versuches 4 mit einem Versuch mit dem Universalmischer.

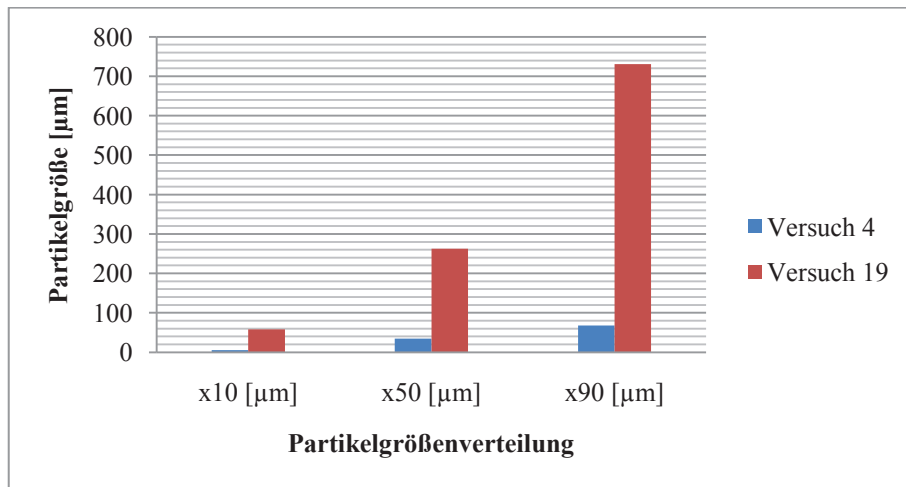


Abbildung 41: Partikelgrößenverteilung Versuch 4 und 19

Dieser Vergleich zeigt deutlich, dass die, für die Laborconche, gefundenen Prozessparameter keinen allgemein gültigen Parameter für jeden Mischapparat sind.

Weitere 3 Versuche lieferten Anhaltspunkte für die Verwendung einer Kugelmühle zur weiteren Zerkleinerung der Saccharosekristalle. Hierzu wurde eine Saccharose Fettsuspension in der Conche mit den Parametern 75% Trockensubstanz / 40% Kakaobutter / 100U/min Einmischintensität hergestellt. Dieser Versuch wurde gewählt, da die Parameter ähnlich des Versuches 4 sind, mit der Ausnahme des Fettgehalts. Dieser wurde höher gewählt da, eine zunehmende Partikelzerkleinerung mehr Fett benötigt, weil die spezifische Oberfläche der Partikel mit der Zerkleinerung zunimmt. Obwohl für alle 3 Kugelmühlenversuche dieselbe Saccharose Fettsuspension als Grundlage genutzt wurde, zeigte sich, dass die Partikelgrößen mit steigender Versuchsnummer immer kleiner wurden, siehe Abbildung 42.

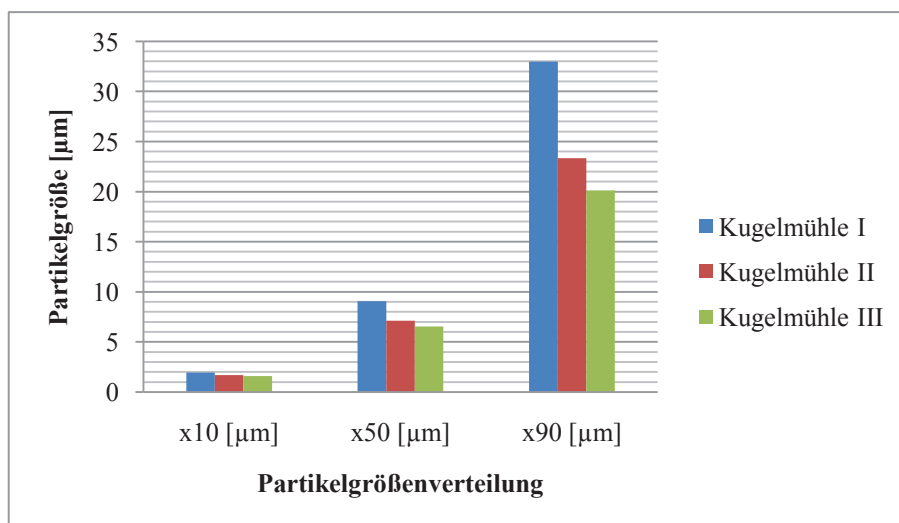


Abbildung 42: Partikelgrößenverteilung Versuche Kugelmühle

Die Unterschiede sind wahrscheinlich auf die Systemtemperatur der Kugelmühle (die nicht gesteuert werden kann) zurückzuführen. Mit steigender Versuchsnummer stieg auch die Temperatur der zerkleinerten Paste. Daraus lässt sich schließen, dass die Temperatur auch einen erheblichen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung während der Kugelmühlenzerkleinerung hat.

Endtemperatur:

- Kugelmühle I 48°C
- Kugelmühle II 63°C
- Kugelmühle III 65°C

4.3 Abschlussdiskussion

Um das Ziel, Saccharosekristalle in einer Fettsuspension mit einer Partikelgröße als $<100\mu\text{m}$ herzustellen, brachten die Auswertungen der Versuche folgende Erkenntnisse:

- Die Vorversuche zeigen, dass der Einsatz von Glucose für das verwendete Verfahren zur Erlangung des Zieles nicht geeignet ist.
- Weiterhin zeigen die Versuche H1-H3, dass man keine Saccharoselösung langfristig herstellen und warm lagern kann.
- Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass vor allem der Trockensubstanzgehalt, der Suspension vor dem Einmischen des Fettes, und der Fettgehalt die Partikelgröße und die spezifische Oberfläche der Kristalle beeinflussen. Dabei zeigen die Versuche mit dem Trockensubstanzgehalt von 75% und einem Fettgehalt von 20% die kleinsten Partikel.
- Die Einmischintensität der Fett-, Emulgatormischung ist nicht signifikant bezüglich der Zielparame-ter. In der Literatur wird die Mischintensität während der Kristallisation als signifikanter Einfluss bezeichnet. Da nicht bei jeder Versuchsreihe die Kristallisation während des Einmischens stattfindet sind die Mischintensitäten aus der Arbeit und der Literatur zwei verschiedene.
- Beträgt die Trockensubstanz vor dem Einmischen 75%, erfolgt die Kristallisation erst beim Trocknungsschritt, bei 80% Trockensubstanz tritt die Kristallisation beim Einmischen statt und bei einem Trockensubstanzgehalt von 85% Beginnt die Kristallisation bereits während des Eindampfens.
- Die Trockensubstanz ist höchst signifikant und muss wie die Ergebnisse in 4.2.1 Verteilungskurven der Partikelgrößenverteilung zeigen gerade im Bereich um die 80% Trockensubstanz genau eingehalten werden, da dieser nahe des metastabilen Bereiches schon vor dem Kühlen liegt.
- Es ist weiterhin darauf zu achten welches Fett man einsetzt, da dies auch ein Einflussfaktor zu sein scheint.
- Der Gerätetyp beeinflusst ebenfalls, über die Einstellung der Prozessparameter, das Kristallisationsverfahren.

Weiterhin ist für das Endprodukt ein hoher Trockensubstanzgehalt sehr wichtig, damit:

1. Die Partikelgrößenanalyse überhaupt durchführbar ist und
2. Damit ein nachträgliches Reifen und Wachsen der Kristalle während der Lagerung unterbunden werden kann

Abschließend ist zu sagen, dass das Ziel, Kristalle $<100\mu\text{m}$, vor allem mit dem Versuch 4 erreicht wurde.

4.4 Nächste Schritte

Weitere Arbeiten sollten die Optimierung der dargestellten Parameter bezüglich Partikelgrößenverteilung $x_{90} < 30\mu\text{m}$ vornehmen. Weiterhin sollte auch nach weiteren Einflussfaktoren gesucht werden.

Ein weiteres Themenfeld beschäftigt sich mit dem Lagerverhalten, -bedingungen, Shelf live der Suspension.

Vielleicht wäre eine andere Prozessform günstiger z.B. die Herstellung der Kristalle im Sprühtrocknungsverfahren oder wie in der Kristallzuckerherstellung üblich eine Zentrifuge zum abtrennen der Mutterlauge nach der Kristallisation.

Weitere Themenfelder wären die Rheologie, um Rückschlüsse auf die Maschinengängigkeit zuzuschließen und der Anwendung in einem Endprodukt, Schokolade oder anderes.

Wenn ein passendes Verfahren und die dazugehörigen Parameter feststehen wäre eine Energie-, Kostenbilanz sinnvoll. Diese zeigen dann, ob das neugefundene Verfahren zum Walzverfahren kongruenzfähig ist.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war es Saccharosekristalle $<100\mu\text{m}$ in einer Fettsuspension herzustellen. Im ersten Schritt sollten Einflussparameter der Vakuumkühlkristallisation aufgezeigt werden. Im zweiten Schritt erfolgte, mittels statistischer Versuchsplanung mit ECHIP.07, die Untersuchung der Einflussparameter auf ihren Einfluss auf die Zielparameter Partikelgröße, spezifische Partikeloberfläche und dem Endtrockensubstanzgehalt und deren Wechselwirkungen. Die Partikelgröße und deren spezifische Oberfläche wurden mittels Laserbeugungsspektrometrie erfasst. Die Endtrockensubstanz wurde gravimetrisch, mit der Vakuumtrockenschrankmethode, ermittelt.

Eine Lösung aus Saccharose, Wasser, wurde in einer Laborconche unter Unterdruck eingedampft, gekühlt, mit einer Kakaobutter/ Lezithinmischung versetzt und bis auf 1% Restfeuchte getrocknet. Hierbei wurden die Parameter Druck, Drehzahl, und die Prozesszeit variiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Verfahren der Vakuumkühlkristallisation in der Laborconche sich als geeignet erweist. Es ist darauf zu achten, dass die Kristallisation oberhalb des metastabilen Bereiches, mit einer Übersättigung über 1,3 stattfindet. Der Fettgehalt und -art sind ebenfalls Einflussfaktoren auf die Partikelgröße und deren spezifische Oberfläche. Sollte ein anderer Mischertyp verwendet werden so müssen die Prozessparameter neu angepasst werden.

6 Abstract

The crystallization of sucrose with particles less than 100µm is the target of this master thesis. The first step of this work is the investigation of parameters how to influence the vacuumcoolingcrystallisation in a laboratory mixing conche. In the second Step the parameter will analyze with a statistic experimental design (ECHIP.07). The parameter are dry substance, fat content and the mix degree. The effect of the parameter will analyst with the particle size distribution, the specific surface by laser diffraction and the end dry substance by vacuum drying. The solution of water and sucrose will transfer to a dry substance between 75-85%. After this the solution cool down till 40°C. Then fat, lecithin will mix in. At the end the mix dry till dry substance of 99%.

The conclusion of the experiments is: the highest significant has the dry substance and the fat content, sort show also a significant. The tool type show influence to particle size distribution and specific surface.

It is succeed to produce with particles less than 100µm.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Dispersion	10
Abbildung 2: Emulsionsaufbau	11
Abbildung 3: Emulgatorfunktion	11
Abbildung 4: Prinzip des Laserbeugungsspektrometers (Quelle: Schwister, 2005)	14
Abbildung 5: Dampfdruckkurve von Lösungsmittel und Lösung (Quelle: Gnielinski, 1993)	16
Abbildung 6: Dühringsche Regel (Quelle: Gnielinski, 1993)	18
Abbildung 7: Kristallsysteme (Quelle: Gnielinski, 1993)	21
Abbildung 8: Übersättigungsgebiete (Quelle: Mantovani, 1998)	22
Abbildung 9: Rührwerkskristallisator (Quelle: Sattler, 2001)	26
Abbildung 10: schematische Darstellung der Vorgänge beider Konvektionstrocknung (Quelle: Gehrman, 2009)	27
Abbildung 11: Prinzip der Kontaktstrocknung (Quelle: Gehrman, 2009)	27
Abbildung 12: Prinzip der Strahlungstrocknung (Quelle: Schuchmann, 2005)	28
Abbildung 13: Trocknungskurve, Feuchtegehalt V in kg (Wasser)/kg (Feststoff trocken) in Abhängigkeit von der Trocknungszeit t (Quelle: Schwister, 2005)	29
Abbildung 14: Trocknungskurve, Trocknungsgeschwindigkeit dV/dt in Abhängigkeit von der Trocknungszeit t (Quelle: Schwister, 2005)	29
Abbildung 15: Trocknungskurve, Trocknungsgeschwindigkeit dV/dt	29
Abbildung 16: Strukturformel Saccharose (Quelle: Urban, 1980)	32
Abbildung 17: Übersättigungsgebiete von Saccharoselösungen (Quelle: Mantovani, 1998) ..	36
Abbildung 18: Phasendiagramm eines Wasser- Saccharose- Systems (Quelle: Ternes, 2008) ..	37
Abbildung 19: Kakaobuttergewinnung (Quelle: Beckett, 2002)	39
Abbildung 20: Kristallmodifikation durch Temperieren von Kakaobutter (Quelle: Ternes, 2008)	41
Abbildung 21: Temperaturführung für die Herstellung von Schokoladentafeln (Quelle: Heiss, 1996)	41
Abbildung 22: chemische Formel von Lecithin	43
Abbildung 23: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage (Neuhaus, 2009)	45
Abbildung 24: Universalmischer	46
Abbildung 25: Rührwerkzeug des Universalmischers	46
Abbildung 26: Topfversuche	51
Abbildung 27: Fließschema Kristallisation von Saccharose in Fett (nach Neuhaus, 2009)	65
Abbildung 28: Fließschema Kristallisation von Saccharose in Fett	69
Abbildung 29: Ergebnisse der Vorversuche V20- V24	75
Abbildung 30: Gelagerte Saccharoselösung gegen ungelagerte Saccharoselösung	76
Abbildung 31: Ergebnisse der Vorversuche H1a- H95a	77
Abbildung 32: Partikelverteilungskurve des Versuches 1	78
Abbildung 33: Partikelverteilungskurve des Versuches 16	79
Abbildung 34: Partikelverteilungskurve des Versuches 14	80
Abbildung 35: Vergleich der Versuche mit einer Trockensubstanz 75, 80 und 85%	80
Abbildung 36: Wirkung des Trockensubstanzgehaltes und des Fettgehaltes auf die Partikelgrößenverteilung x10	82
Abbildung 37: Wirkung des Trockensubstanzgehaltes und des Fettgehaltes auf die Partikelgrößenverteilung x50	84
Abbildung 38: Wirkung des Trockensubstanzgehaltes und des Fettgehaltes auf die Partikelgrößenverteilung x90	85
Abbildung 39: Wirkung des Trockensubstanzgehaltes und des Fettgehaltes auf die spezifische Oberfläche	87
Abbildung 40: Partikelgrößenverteilung Versuch 4 und 17*	88
Abbildung 41: Partikelgrößenverteilung Versuch 4 und 19	89
	95

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Literaturrecherche in den Datenbanken 7

Tabelle 2: Typen einfacher disperser Systeme (Quelle: Tscheuschner, 2004) 9

Tabelle 3: Emulgatoren bei der Verarbeitung von Lebensmitteln (Quelle: Ternes, 2008) 12

Tabelle 4: Partikelgrößenverteilungsanalysen und deren Arbeitsbereiche 14

Tabelle 5: Siedepunkt in Abhängigkeit mit der Trockensubstanz (Quelle: von Rymon Lipinski, 1991) 17

Tabelle 6: Einsatzgebiet und Besonderheiten von Eindampfertypen (Quelle: Schuchmann, 2005)..... 19

Tabelle 7: Kristallarten und Bindungskräfte(Quelle: Gnielinski, 1993) 20

Tabelle 8: Löslichkeitstabelle für reine Saccharoselösungen (Quelle: Schneider, 1968) 33

Tabelle 9: Löslichkeitstabelle für unreine Saccharoselösungen (Quelle: Urban, 1980) 34

Tabelle 10: Anzahl und Gesamtoberfläche der Kristalle in 1kg Zucker in Abhängigkeit von der Kristallgröße (Quelle: von Rymon Lipinski, 1991) 35

Tabelle 11: physikalische Daten von Saccharose bzw. Saccharoselösung (Quelle: Bubnik, 1995; Lawson, 1997; Schiweck, 1994) 35

Tabelle 12: Viskosität von Saccharose- Lösungen in mPa*s (Quelle: von Rymon Lipinski, 1991)..... 37

Tabelle 13: Fettsäuremuster der Kakaobutter (Quelle: Ternes, 2008) 40

Tabelle 14: Schmelzbereiche der Kristallmodifikation von Kakaobutter (Quelle: Tscheuschner, 2004)..... 40

Tabelle 15: Palmetta SpezialFettsäurenmuster 42

Tabelle 16: Zusammensetzung speziell von Sojalezithin (Quelle: Deutsch, 1987) 43

Tabelle 17: Anlagen und Hersteller..... 45

Tabelle 18: Versuchsplan ECHIP.07 49

Tabelle 19: Einflussparameter weiterer Hauptversuche..... 49

Tabelle 20: Rohstoffe und Hersteller 50

Tabelle 21: Conchenparameter V13 53

Tabelle 22: Conchenparameter V14..... 54

Tabelle 23: Conchenparameter V18..... 55

Tabelle 24: Conchenparameter V19..... 55

Tabelle 25: Conchenparameter V20..... 56

Tabelle 26: Conchenparameter V21..... 56

Tabelle 27: Conchenparameter V22..... 57

Tabelle 28: Conchenparameter V23..... 57

Tabelle 29: Conchenparameter V24..... 58

Tabelle 30: Conchenparameter H1 58

Tabelle 31: Conchenparameter H2..... 59

Tabelle 32: Conchenparameter H3..... 59

Tabelle 33: Conchenparameter H1a 60

Tabelle 34: Conchenparameter H2a 60

Tabelle 35: Conchenparameter H3a 61

Tabelle 36: Conchenparameter H4a 61

Tabelle 37: Conchenparameter H52b..... 62

Tabelle 38: Conchenparameter H63b..... 62

Tabelle 39: Conchenparameter H71b..... 63

Tabelle 40: Conchenparameter H84b..... 63

96

Tabelle 41: Conchenparameter H9a	64
Tabelle 42: Rezeptgrundlage für die Hauptversuche mit einem Endfettgehalt von 20%	66
Tabelle 43: Rezeptgrundlage für die Hauptversuche mit einem Endfettgehalt von 30%	66
Tabelle 44: Rezeptgrundlage für die Hauptversuche mit einem Endfettgehalt von 40%	66
Tabelle 45:Übersättigung der Saccharose während der Versuche bei 75°C	66
Tabelle 46:Eindampfzeiten und Intensitäten	67
Tabelle 47:Prozessparameter in der Conche	68
Tabelle 48: Rezepturgrundlage Universalmischer	70
Tabelle 49: Prozessparameter des Universalmischer	70
Tabelle 50:Partikelgrößenverteilung und Trockensubstanzgehalt	77
Tabelle 51: Ergebnisse der einzelnen Versuche des Versuchsplan.....	81
Tabelle 52: Koeffizienten-Analyse x10	82
Tabelle 53: Koeffizienten-Analyse x50	83
Tabelle 54: Koeffizienten-Analyse x90	84
Tabelle 55: Koeffizienten-Analyse spezifische Oberfläche.....	86
Tabelle 56: Koeffizienten-Analyse Trockensubstanz	87
Tabelle 57: Ergebnisse zu Untersuchungen zur Einflussparameterfindung.....	88

Formelverzeichnis

Formel 1: Antoine- Gleichung (Quelle: Gnielinski, 1993)	15
Formel 2: Siedepunkt (Quelle: Gnielinski, 1993)	15
Formel 3: Raoult'sches Gesetz (Quelle: Gnielinski, 1993).....	16
Formel 4: Dampfdruckerniederung nach Raoult (Quelle: Gnielinski, 1993).....	16
Formel 5:Siedepunktserhöhung nach Clausius- Clapeyron (Quelle: Gnielinski, 1993)	17
Formel 6: Dühringsche Regel (Quelle: Gnielinski, 1993)	18
Formel 7: Keimbildungsrate (Quelle: Sattler, 2001).....	23
Formel 8: Kristallwachstumsgeschwindigkeit (Quelle: Sattler, 2001)	23
Formel 9: Keimbildungsarbeit (Quelle: Tscheuschner, 2004)	23
Formel 10: Keimbildungsarbeit bei Kühlkristallisation (Quelle: Tscheuschner, 2004)	23
Formel 11: Grenzflächenspannung des geladenen Teilchens (Quelle: Tscheuschner, 2004)..	24
Formel 12: Keimbildungsgeschwindigkeit als Funktion von A_K (Quelle: Tscheuschner, 2004)	24
.....	24
Formel 13: Kristallwachstum (Quelle: Sattler, 2001)	24
Formel 14: Dampfpartialdruck gleich Sattedampf der Flüssigkeit (Quelle: Gehrman, 2009). 30	
Formel 15: Dampfdrucksenkung durch Wechselwirkungen des Wassers mit den	
Kapillarwänden (Quelle: Gehrman, 2009)	31
Formel 16:Kennzahlen zur Beschreibung des Zustandes von Saccharoselösungen (Quelle:	
Tscheuschner, 2004).....	36
Formel 17: Trockensubstanzgehalt	73

Literaturverzeichnis

- Beckett, S. T.: industrial chocolate manufacture and use. dritte Auflage. Berlin: Blackwell Wissenschafts- Verlag GmbH, 2002
- Bubnik, Z.; Kadlec, P.; Urban, D.; Bruhns, M.: Sugar Technologists Manual. Chemical and Physical data for Sugar Manufacturers and Users. Berlin: Bartens, 1995
- Bubnik, Z.; Gebler, I.: Introduction to sugar industry technology, Prag: 2007
- Deutsch, Harri: Fachlexikon ABC Chemie. Bd 2., 3. Auflage. Frankfurt : 1987
- Fuhrhop, Jürgen-Hinrich; Wang Tianyu: Sieben Moleküle: Die chemischen Elemente und das Leben; 1. Auflage. Weinheim: WILEY- VCH Verlag, 2009
- Gehrman, D.; u.a.: Trocknungstechnik in der Lebensmittelindustrie. 1. Auflage. Hamburg: Behr's Verlag, 2009
- Gnielinski, V.; u.a.: Verdampfung, Kristallisation, Trocknung. Braunschweig: Friedr. Viewweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1993
- Heiss, Rudolf (Hrsg.): Lebensmitteltechnologie, Biotechnologie, mechanische und thermische Verfahren der Lebensmittelverarbeitung. 5. Auflage Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1996
- Hoffmann; Mauch; Untze: Zucker und Zuckerwaren. 2. Auflage. Hamburg: Behr's Verlag, 2002
- KakaoV (Ausfertigungsdatum: 15.12.2003)
- Kleinert, Jürg: Handbuch der Kakaoverarbeitung und Schokoladenherstellung. 1. Auflage. Hamburg: Behr's Verlag, 1997
- Klöckner, Hänsel (Hrsg.): Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Fondant, Europäisches Patent EP1632136: 04.05.2006
- Kurzhals, H.-A: Lexikon Lebensmitteltechnik. 1. Auflage. Hamburg: Behr's Verlag, 2003
- Lawson, M. E.: Sugar Alcohols. In Kroschwitz, J.T., (Ed): Krik- Othmer Encyclopedia of chemical Technology, Vol.23, 93-119. 1997
- Mantovani, G.; Vaccari, G.: Crystallisation, Nucleation. 1998; in Dandar, Richard: Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Endproduktqualität bei der technischen Kristallisation von Saccharose. Doktorarbeit TU-Berlin: 2000
- Meiners, A.; Kreiten, K. und Joike, H.: Silesia Confiserie Manual No. 3, Das NEUE Handbuch der Süßwarenindustrie. Band 2. Viersen: Silesia- Essenzenfabrik Gerhard Hanke K.G., Abt. Fachbücherei, 1983

- Sachs, Lothar: Angewandte Statistik; Anwendung statistischer Methoden. 9. Auflage, Berlin: Springer- Verlag, 1999
- Sattler, Klaus: Thermische Trennverfahren, Grundlagen, Auslegung, Apparate. 3. Auflage. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2001
- Schleiden, Thomas: Zur Erzeugung von Mikropartikeln durch Kristallisation mittels CO₂- Direktkühlung. Doktorarbeit Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen: 25.04.2008
- Schneider, Ferdinand: Technologie des Zuckers. 2. Auflage. Hannover, Hildesheim: M.&H. Schaper Verlag, 1968
- Schuchmann, Heike P. und Harald: Lebensmittelverfahrenstechnik Rohstoffe, Prozesse, Produkte. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2005
- Schwister, Karl u. a: Taschenbuch der Verfahrenstechnik. 2. Auflage. München, Wien: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag 2005)
- Ternes, W.: Naturwissenschaftliche Grundlagen der Lebensmittelzubereitung. 3. Auflage. Hamburg: Behr's Verlag, 2008
- Tscheuschner, H.-D.: Grundzüge der Lebensmitteltechnik. 3. Auflage. Hamburg: Behr's Verlag, 2004
- Urban, Dieter (Hrsg.): Die Zuckerherstellung. 2. Auflage. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1980
- von Groth: Über den kristallisierten und amorphen Zustand organischer Verbindungen und über die sogenannten flüssigen Kristalle. München: Quelle aus dem Internet, <http://www.springerlink.com/content/q5233413k2584654/fulltext.pdf> 02.01.2010
- von Rymon Lipinski, G. –W.; Schiweck, H.: Handbuch der Süßundsmitte. Hamburg: Behr's Verlag, 1991
- Wong, Emile: Verfahren zur Trocknung einer Saccharoselösung, so erhaltenes Produkt und dessen Verwendung. DE60217864T2: 31.05.2007
- Zitiert von Quellen im Internet. <http://de.wikipedia.org/wiki/Lezithine>. 24.11.09
- Zitiert von Quellen im Internet. <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/e50/cacao.htm>. 10.02.09
- Zitiert von Quellen im Internet. <http://www.ifp.tu-bs.de/MS4/bpsp/broch.htm>. 10.02.09

Anlage

1. Aufarbeitung der Messwerte
2. Echipdatei
3. Partikelgrößenverteilung Messwerte
4. Partikelgrößenverteilung Grafik

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift