

ANGEWANDTE CHEMIE

90. Jahrgang 1978
Heft 10
Seite 747–832

Extraktion mit überkritischen Gasen – ein Vorwort

Von Günther Wilke^[*]

Eine vergleichende Wertung der vielfältigen Arbeitsgänge der chemischen Synthese und Analyse führt sehr schnell zur Erkenntnis, daß der Stofftrennung eine herausragende Bedeutung zukommt. Jegliche Synthese liefert naturgemäß Gemische, und zumeist muß das gewünschte Produkt von Nebenprodukten und Hilfsstoffen abgetrennt werden – gleichgültig, ob es *in vitro* oder *in vivo* entstanden ist. Die Analyse ist *a priori* auf die Stofftrennung ausgerichtet. Diese trivialen Feststellungen lassen vermuten, daß im Laufe der Entwicklung der Chemie die grundlegenden Methoden zur Stofftrennung längst erkannt und zum allgemeinen Handwerkszeug geworden sein sollten. Um so bemerkenswerter ist, daß in diesem Jahr ein Symposium^[**] eine neuartige Methode zur Stofftrennung, die „Extraktion mit überkritischen Gasen“, erstmals zum Thema haben konnte.

Weitgehend vereinfacht sei die neuartige Methode durch folgende Merkmale charakterisiert:

1. Schwerflüchtige Stoffe können von überkritischen Gasen – in manchen Fällen sogar selektiv – unter Bildung einer beladenen überkritischen Phase gelöst werden.
2. Phänomene der Destillation und der Extraktion werden gleichzeitig ausgenutzt, d. h. Dampfdruckerhöhung und Mehrphasigkeit spielen eine Rolle.
3. Die Eigenschaften des Extraktionsmittels, insbesondere dessen Dichte, können über Druck und Temperatur in weiten Grenzen variiert werden.
4. Die Abtrennung der gelösten Stoffe gelingt durch Druckerhöhung bei konstanter Temperatur oder durch Temperaturerhöhung bei konstantem Druck.

Erste Beobachtungen, daß Feststoffe wie Metallhalogenide in Ethanol oder Tetrachlormethan unter Bedingungen ober-

halb des kritischen Punktes ($C_2H_5OH: T_c=243^\circ C, P_c=63 \text{ atm}; CCl_4: T_c=283^\circ C, P_c=45 \text{ atm}$) löslich sind, stammen aus dem Jahre 1879^[1]. Früh bekannt war auch, daß bei der Erdölförderung vom hochkomprimierten Erdgas Kohlenwasserstoffe mitgeschleppt werden^[2]. Selbst rein akademische Untersuchungen über definierte Mehrkomponentensysteme, z. B. das System Methan/*n*-Decan, liegen seit langem vor^[3]. An eine verfahrenstechnische Nutzung dieser Befunde hat man aber offenbar zunächst nicht gedacht, wenn man von technisch nicht realisierbaren Vorschlägen^[4] sowie einem Verfahren absieht, das sich zwar eines überkritischen Gases bedient, jedoch einer Flüssig-Flüssig-Extraktion entspricht^[5].

Wie so oft, gab den Anstoß zur Entwicklung des neuen Stofftrennungsverfahrens eine einfache und zuerst sogar falsch gedeutete Beobachtung. Im Zusammenhang mit der Diskussion über die Planbarkeit der Forschung erscheint es geboten, den Gang solcher Entwicklungen nachzuzeichnen und anhand der Beweggründe zu zeigen, daß sorgfältige Beobachtung von Unerwartetem häufiger als theoretische Voraussagen den Anfang weittragender Erkenntnisse bestimmen. Letztlich zum Erfolg führen allerdings nur die aus der Beobachtung gezogenen richtigen Schlüsse, was wiederum trivial ist; nicht trivial ist dagegen, solche zu finden.

Den Weg von der zufälligen Einzelbeobachtung zur jetzt bevorstehenden großtechnischen Realisierung von Stofftrennungen mit überkritischen Gasen beschreibt der erste der folgenden Aufsätze. Zosel hat schon 1962 im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung mit den grundlegenden Arbeiten begonnen und ein allgemein anwendbares Verfahren entwickelt^[6]. 1970 entdeckte er die noch in diesem Jahr im großtechnischen Maßstab anlaufende Variante der Entcoffeinierung von grünem Kaffee mit dem pharmakologisch vollkommen unbedenklichen überkritischen Kohlendioxid^[7]. Vitzthum und Hubert erforschten weitere Anwendungsmöglichkeiten zur Gewinnung von Naturstoffen, die ebenfalls bereits technisches Interesse wecken.

Daß die physikalisch-chemischen Grundlagen der neuartigen Methode höchst anspruchsvoll sind, obwohl das Verfahren

[*] Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

[**] Veranstaltet am 5. und 6. Juni 1978 im Haus der Technik, Essen, einem Außeninstitut der Technischen Hochschule Aachen, unter der Leitung von G. M. Schneider (Bochum), E. Stahl (Saarbrücken) und G. Wilke (Mülheim-Ruhr).

mehr oder weniger mit Fingerspitzengefühl aus der Taufe gehoben wurde, geht aus dem Beitrag von *Schneider* hervor. Auf physikalisch-chemischen Messungen basiert auch das Studium binärer Mischungen polarer Komponenten wie Wasser oder Ammoniak mit unpolaren Partnern wie Kohlenwasserstoffen im kritischen Bereich (*Lenz* und *Franck*).

Auf bestechend einfache Weise und rasch lässt sich mit der von *Stahl* ausgearbeiteten Anwendung überkritischer Gase bei der chromatographischen Mikroanalyse die Extrahierbarkeit insbesondere von Naturprodukten beurteilen. Praktische Möglichkeiten und theoretische Grundlagen für die Chromatographie mit überkritischen Gasen diskutiert *Klesper*. Auf ihn geht die Anwendung derartiger Systeme in der Gaschromatographie zurück^[8].

Peter und *Brunner* untersuchten die Trennung schwerflüchtiger Stoffe mit komprimierten Gasen in Gegenstromprozessen und legen bereits Kalkulationen für Großanlagen vor. Wie solche Anlagen zu konzipieren sind, welchen Aufwand diese Hochdrucksysteme im allgemeinen erfordern, zeigt schließlich *Eggers*.

Daß alle Autoren der in diesem Heft zusammengefaßten Fortschrittsberichte aus der Bundesrepublik Deutschland stammen, ist kein Zufall, denn das Trennverfahren wurde hier entdeckt^[6] und unter den erörterten Gesichtspunkten weiterentwickelt. Zur Vollständigkeit der Skizze des Entwicklungsstandes sei aber auch darauf hingewiesen, daß seit etwa 1970 in Großbritannien mit Unterstützung des National Coal

Board die Extraktion von Kohle mit überkritischen Lösungsmitteln wie z. B. Toluol ($T_c = 320^\circ\text{C}$, $P_c = 41.6$ atm) untersucht wird^[9]. Unter diesen extremen Bedingungen (350°C) können bis zu 30 % der Kohle extrahiert werden. Der lösungsmittelfreie Extrakt ist reicher an Wasserstoff als die Kohle (6.9 % statt 4.9 %) und soll zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und als Chemierohstoff dienen. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erscheint fraglich.

Zum Essener Symposium kamen auch zahlreiche Teilnehmer aus dem Ausland. Das Resümee lautete: Die Stofftrennung mit überkritischen Gasen wird voraussichtlich in den kommenden Jahren vielfältige weitere Anwendungen finden.

Eingegangen am 27. Juli 1978 [A 241]

- [1] J. B. Hannay, J. Hogarth, Proc. R. Soc. London 29, 324 (1879).
- [2] W. N. Lacey, Am. Pat. Inst. Bull. 210, 65 (1932); D. L. Katz, F. Kurata, Ind. Eng. Chem. 32, 817 (1940).
- [3] H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. 34, 1526 (1942).
- [4] T. P. Zhuze, G. N. Yushkevich, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekh. Nauk (11), 63 (1957).
- [5] T. P. Zhuze, Petroleum (London) 23, 298 (1960).
- [6] K. Zosel, US-Pat. 3969196 (Priorität: 16. 4. 1963), Studiengesellschaft Kohle.
- [7] K. Zosel, DBP 2005293 (Priorität: 5. 2. 1970), Studiengesellschaft Kohle.
- [8] E. Klesper, A. H. Corwin, D. A. Turner, J. Org. Chem. 27, 700 (1962).
- [9] W. S. Wise, Chem. Ind. (London) 1970, 950; J. C. Whitehead, D. F. Williams, J. Inst. Fuel 1975, 182; K. D. Bartle, T. G. Martin, D. F. Williams, Fuel 54, 226 (1975).

Praktische Anwendungen der Stofftrennung mit überkritischen Gasen^[**]

Von Kurt Zosel^[*]

Die Extraktion mit überkritischen Gasen vereinigt bis zu einem gewissen Grad die Merkmale der Destillation und der Extraktion; daher wird für dieses Verfahren die Bezeichnung „Destraktion“ vorgeschlagen. Die Grundlagen des Verfahrens werden im vorliegenden Aufsatz durch Serien von Farbbildern illustriert, in denen der Verlauf einer Extraktion dem Verlauf einer „Destraktion“ gegenübergestellt ist. Eine weitere Farbserie erläutert das Prinzip der Fraktionierung durch Destraktion. – Von den Anwendungen des Verfahrens sei besonders die Zerlegung von Lebertran mit überkritischem Ethan in 50 Fraktionen genannt, die sich durch ihre Verseifungs- und Iodzahlen unterscheiden, sowie vor allem die Entcoffeinierung von Rohkaffee mit überkritischem Kohlendioxid.

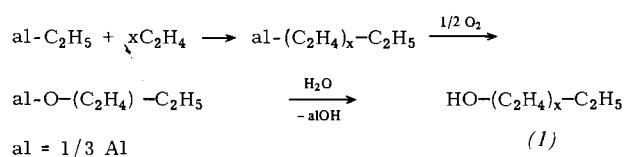
1. Einführung

Die Entwicklung des Verfahrens zur Stofftrennung mit überkritischen Gasen begann erst Anfang der sechziger Jahre^[1], obwohl grundlegende Befunde damals seit über 80 Jahren bekannt waren^[2] und in den fünfziger Jahren Experimente unternommen wurden^[3], deren Interpretation das neue Prinzip vorwegzunehmen schien. Wie kam es nun zur Entwicklung des neuen Stofftrennungsverfahrens?

[*] Dr. K. Zosel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Extraktion mit überkritischen Gasen“, am 5. Juni 1978 in Essen.

Um 1950 entdeckten Ziegler und Gellert^[4] die „Aufbaureaktion“ von Triethylaluminium mit Ethylen unter Druck bei ca. 100°C – eine Reaktion, die heute Grundlage für die großtechnische Herstellung primärer langkettiger Alkohole (1) ist, aus denen biologisch abbaubare Waschmittel gewonnen werden.



Im Laboratoriumsmaßstab wurde die Aufbaureaktion folgendermaßen durchgeführt: Man beschickte einen 200-ml-Au-