

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 (*Lentz 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 ($T_c = 320^\circ\text{C}$, $P_c = 41.6\text{ atm}$) 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 Kohlenwasserstoffölen und als Chemierohstoff dienen. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erscheint fraglich.

Zum Essener Symposium kamen auch zahlreiche Teilnehmer aus dem Ausland. Das Resümee lautet: 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^[**]

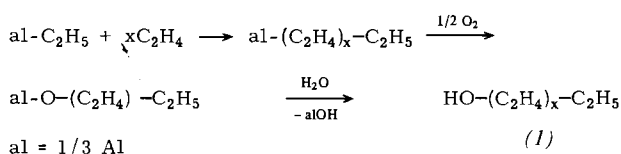
Von Kurt Zosel^[*]

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?

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.



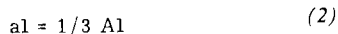
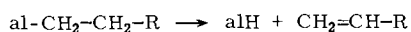
Im Laboratoriumsmaßstab wurde die Aufbaureaktion folgendermaßen durchgeführt: Man beschickte einen 200-ml-Au-

[*] 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.

toklaven mit ca. 10 ml Triethylaluminium ($K_p=194^\circ\text{C}/760$ Torr) und preßte anschließend bei Raumtemperatur Ethylen auf. Da sich Ethylen unter diesen Bedingungen ca. $10\text{--}15^\circ\text{C}$ über der kritischen Temperatur ($T_c=+9^\circ\text{C}$) befindet, sagt eine Druckablesung wenig über die tatsächlich aufgepreßte Menge aus, denn in diesem Temperaturbereich ist die Kompressibilität besonders hoch. Aus diesem Grund bestimmte man die Ethylenmenge durch Wägung. Dabei stellte man in einem Fall fest, daß der Autoklav überfüllt worden war. Beim Aufheizen auf 100°C hätten sich viel zu hohe Drücke eingestellt. Einfaches Abblasen erschien nicht ratsam, denn es war zu befürchten, daß Spuren von möglicherweise mitgeschlepptem, selbstentzündlichem Triethylaluminium zum Zünden des Gases hätten führen können. Das Gas wurde daher durch eine Kühlfalle abgeblasen, wo sich in der Tat $\text{Al}(\text{Et})_3$ abschied. Man nahm an, daß es in Form von Tröpfchen mitgerissen worden oder an den Autoklavenwänden hochgekrochen war. Weitere Beachtung fand dieses Phänomen nicht.

Erst 1962 führten Meinungsverschiedenheiten mit einem Lizenznehmer über die Qualität von Aufbauprodukten zu systematischen Untersuchungen über die Fähigkeit von Ethylen, unter Druck hochsiedende Stoffe mitzuschleppen. Die beim Lizenznehmer hergestellten Produkte enthielten größere Mengen von α -Olefinen, während die eigenen Aufbauprodukte trotz gleicher Reaktionsbedingungen praktisch frei davon waren. – Die α -Olefine (2) entstehen zusammen mit Dialkylaluminiumhydriden durch eine bei $100\text{--}120^\circ\text{C}$ als Nebenreaktion ablaufende Spaltung der Trialkylaluminiumverbindungen^[5].



Die kontroversen Ergebnisse rührten von unterschiedlicher Versuchsführung her. Die bei den eigenen Versuchen ebenfalls entstehenden α -Olefine waren durch das überkritische Ethylen aus dem Reaktor ausgetragen und damit vom Aufbauprodukt abgetrennt worden; die Trennung kam nicht aufgrund des (niedrigen) Partialdrucks der α -Olefine zustande. Bei der vom Lizenznehmer angewendeten Versuchsführung unterblieb jedoch diese Trennung. Sehr schnell stellte sich heraus, daß hier ein allgemeines Prinzip der Stofftrennung entdeckt worden war.

2. Phänomenologisches

Zu den wichtigsten Stofftrennungsmethoden zählen die Destillation und die Extraktion. Während die Trennung durch Destillation auf unterschiedlichen Dampfdrücken der Komponenten beruht, spielen bei der Extraktion diejenigen Eigenschaften der Stoffe die entscheidende Rolle, die die zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit den Molekülen des Extraktionsmittels bestimmen. Die Stofftrennung mit überkritischen Gasen vereinigt bis zu einem gewissen Grade die Merkmale beider Methoden; daher wird die Bezeichnung *Destraktion*^[*] vorgeschlagen.

Seit langem ist bekannt, daß verflüssigte Gase als Lösungsmittel, d. h. als Extraktionsmittel im Sinne einer Flüssig-Flüssig-Extraktion, eingesetzt werden können. Eine der wichtigsten technischen Anwendungen ist die Entasphaltierung von Erdöl

mit Propan^[3]. An diesem Beispiel sollen die charakteristischen Unterschiede zwischen einer solchen Extraktion und der Destraktion demonstriert werden.

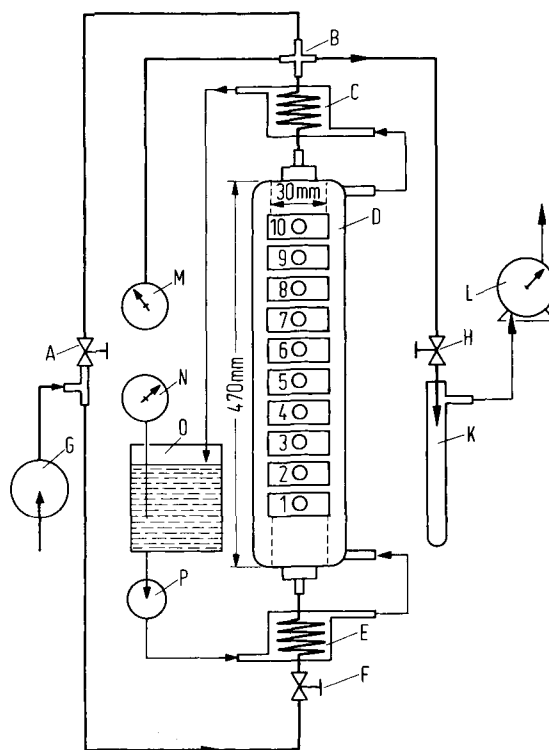


Abb. 1. Thermostatisierter Spezialautoklav, schematisch. C, D, E, O, P = Pumpe, A, F = Ventile zur Beschickung, H = Ventil zur Produkt- und Gasentnahme, G = Behälter für Edukt- und Gasvorrat, K = Vorlage für ausgetragenes Produkt, L = Gasuhr zum Messen des entspannten Gases, M = Manometer, N = Thermometer, B = Kreuzstück, 1–10 = Glasfenster.

Abbildung 1 zeigt das Schema des für diese Versuche verwendeten Spezialautoklaven, eines thermostatisierten, senkrecht stehenden Druckgefäßes, das auf der Vorder- und Rückseite mit je zehn Glasfenstern ausgerüstet ist, so daß die Vorgänge im Inneren direkt beobachtet werden können. Das Fassungsvermögen beträgt ca. 450 ml.

Die Bilderserie in Abbildung 2 zeigt die Vorgänge bei der Behandlung eines Top-Rückstandes der Erdöldestillation mit Propan. Die Extraktionsbedingungen in den Abbildungen 2a und 2b entsprechen dabei exakt den von Zhuse^[3] angewendeten (105°C , 8° über T_c , 100 atm, $\rho \approx 0.37 \text{ g cm}^{-3}$ ^[**]). Aufgrund dieser Bedingungen schien – wie eingangs erwähnt – das Prinzip der Destraktion vorweggenommen zu sein.

Abb. 2. Photographien eines Teils des in Abb. 1 schematisch gezeigten Autoklaven (Fenster 1–10, Manometer M, Thermometer N, Vorlage K) während der Behandlung eines Top-Rückstandes der Erdöldestillation mit Propan. a), b) Extraktion unter den von Zhuse [3] angegebenen Bedingungen: 105°C (8° über T_c), 100 atm, $\rho \approx 0.37 \text{ g cm}^{-3}$; c), d) Destraktion bei 140°C (43° über T_c), 100 atm, $\rho \approx 0.29 \text{ g cm}^{-3}$ (siehe Farbtafel S. 751).

Der Meniskus des eingefüllten Top-Rückstandes steht zunächst im Fenster 2 (Abb. 2a, links oben). Beim Aufpressen von Propan steigt der Meniskus von Fenster 2 nach Fenster 9, da sich Propan löst. Ist ein bestimmter Mischungsgrad erreicht (Abb. 2a, rechts unten, Meniskus Fenster 9), kommt

[**] Im folgenden werden jeweils die aus Tabellen entnommenen Dichten der reinen Gase angegeben. Es handelt sich nicht um die Dichten der beladenen Phasen.

[*] Abgeleitet von den lateinischen Wörtern *destillare* und *extrahere*.

es plötzlich zur Entmischung und zur Bildung eines zweiten Meniskus, d. h. es liegen in diesem Stadium je eine dunkle (Fenster 1–4) und eine rote flüssige (Fenster 4–9) sowie eine praktisch farblose gasförmige Phase (Fenster 9 und 10) vor (Abb. 2b, links oben). Nimmt man jetzt über Ventil H unter konstantem Druck – Propan wird durch Ventil F nachgepreßt – Gas ab, so steigt der zweite Meniskus weiter (Abb. 2b, rechts oben), und schließlich beginnt in der Vorlage K sich extrahiertes dunkles Öl abzuscheiden, wobei der Meniskus der dunklen Phase wieder sinkt (von Fenster 5 nach Fenster 3).

Die Abbildungen 2c und 2d zeigen das System bei 140°C (43° über T_c) und 100 atm ($\rho \approx 0.29 \text{ g cm}^{-3}$). Das Erscheinungsbild in Abbildung 2c ist in den ersten Stadien ähnlich wie in Abbildung 2a, und zwar so lange eine flüssige und eine gasförmige Phase zu beobachten sind. Die dunkle Phase steigt von Fenster 2 nach Fenster 5.

Im weiteren Verlauf wird jedoch der grundsätzliche Unterschied von Extraktion und Destraktion deutlich, denn jetzt bildet sich neben der flüssigen Phase eine helle, beladene überkritische Gasphase (Fenster 5–10), ohne daß eine zweite flüssige Phase erscheint (Abb. 2d). Über Ventil H kann hellgelbes destrahiertes Öl in die Vorlage K geleitet werden. Das Phasenverhalten in beiden Fällen ist somit verschieden und ebenso die Selektivität, was man bereits an der Farbe der ausgetragenen Produkte erkennen kann. Sehr charakteristisch verhalten sich im übrigen die beiden Systeme bei geringfügigem Entspannen: Im System mit zwei flüssigen Phasen (Abb. 2b) kommt es insbesondere in der oberen Phase zur Entwicklung von Gasblasen, d. h. zum Sieden, während beim zuletzt besprochenen System (Abb. 2d) stattdessen eine Trübung der Gasphase als Folge einer Entmischung auftritt, was beweist, daß eine echte überkritische Phase vorliegt.

Auf die Destraktion von Top-Rückständen wird in Abschnitt 4 nochmals einzugehen sein. Im folgenden sollen zunächst einige weitere charakteristische Phänomene behandelt werden. Leitet man Ethylen bei Raumtemperatur (23°C, d. h. 14°C über T_c) und Normaldruck ($\rho \approx 0.0013 \text{ g cm}^{-3}$) durch Paraffinöl, so werden von 100 g Ethylen ca. 0.1 g Öl transportiert. Wird der Druck langsam gesteigert, so nimmt die von 100 g Ethylen mitgenommene Menge Öl kaum zu. Beim Erreichen des kritischen Druckes ($P_c = 50 \text{ atm}$, $\rho \approx 0.22 \text{ g cm}^{-3}$) steigt die Menge schnell an, und bei 200 atm ($\rho \approx 0.4 \text{ g cm}^{-3}$) transportieren 100 g Ethylen ca. 25 g Paraffinöl. Bei 200 atm und 70°C ($\rho \approx 0.32 \text{ g cm}^{-3}$) sind es jedoch nur ca. 7 g. Diese Effekte lassen sich in erster Näherung folgendermaßen deuten:

Die bei Normaldruck transportierte Menge entspricht ungefähr dem Partialdruck des Paraffinöls. Bei steigendem Druck löst sich das Ethylen in zunehmendem Maße im Öl, wodurch aber höchstens eine geringfügige Erhöhung des Partialdrucks aufgrund einer Änderung der zwischenmolekularen Kräfte resultiert. Beim kritischen Druck und knapp darüber ändert sich als Folge hoher Kompressibilität die Dichte des Gases sehr stark; wie in der Einleitung erwähnt, sagt der Druck in diesem Bereich wenig über den Füllungsgrad, d. h. über die Dichte aus. Das Gas hoher Dichte vermag jetzt große Mengen Öl aufzunehmen, und damit entsteht die beladene überkritische Phase. Steigt die Temperatur von 23 auf 70°C, so sinkt bei konstant gehaltenem Druck (200 atm) die Dichte und damit die Aufnahmefähigkeit des Gases für das Öl. Hält man andererseits bei steigender Temperatur durch Druckerhöhung die Dichte konstant, so nimmt die Aufnahmefähigkeit mit steigender Temperatur zu. Mit der oberhalb

des kritischen Drucks stark steigenden Dichte geht im allgemeinen auch eine drastische Erhöhung der Löslichkeit in der flüssigen Phase einher. Dadurch wird der Übergang des Öls in die überkritische Gasphase erleichtert.

3. Möglichkeiten zur Fraktionierung

Der Befund, daß eine Erhöhung der Temperatur bei konstantem Druck eine Verminderung der Dichte und damit der Aufnahmefähigkeit eines Gases zur Folge hat, ermöglicht die Trennung von Gemischen hochsiedender Stoffe, die einer fraktionierenden Destillation nicht mehr zugänglich sind. In der Bilderserie in Abbildung 3 wird das Prinzip erläutert.

Der in den Abbildungen 1 und 2 gezeigte Autoklav ist zusätzlich mit einem heizbaren Finger ausgerüstet und wird bei 25°C (16°C über T_c von Ethylen) mit 100 ml eines Gemisches hochsiedender α -Olefine (C_{14} – C_{20}) beschickt (Abb. 3a, Meniskus 3. Fenster). Beim Aufpressen von Ethylen steigt der Meniskus, weil sich Gas in der Flüssigkeit löst, und beim Erreichen des kritischen Drucks (ca. 50 atm, $\rho \approx 0.22 \text{ g cm}^{-3}$) bilden sich oberhalb des Meniskus (Abb. 3b, 4. Fenster) Nebel[*].

Abb. 3. Photographien eines Teils des in Abb. 1 schematisch gezeigten Autoklavs (modifiziert; Fenster 1–10 (nicht numeriert), Manometer M, Thermometer N, heizbarer Finger) während der Behandlung eines α -Olefinmischtes (C_{14} – C_{20}) mit überkritischem Ethylen. a)–f) siehe Text (siehe Farbtafel S. 754).

Der Nebel verschwindet wieder, wenn der Druck weiter erhöht wird. Bei ca. 70 atm ($\rho \approx 0.24 \text{ g cm}^{-3}$) ist die flüssige Phase auf nahezu das Dreifache angewachsen (Abb. 3c, Meniskus 6. Fenster).

Jetzt wird aus der überkritischen Phase Produkt bei konstantem Druck abgenommen und entspannt. Das Olefinmisch sammelt sich in der Vorlage, und der Meniskus sinkt (Abb. 3d).

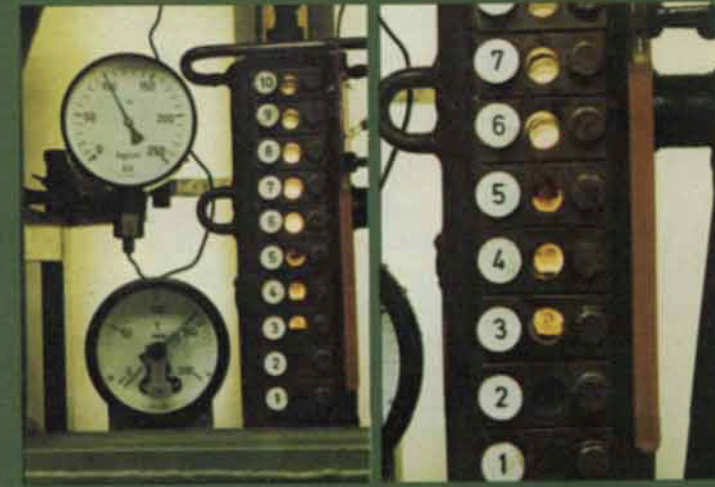
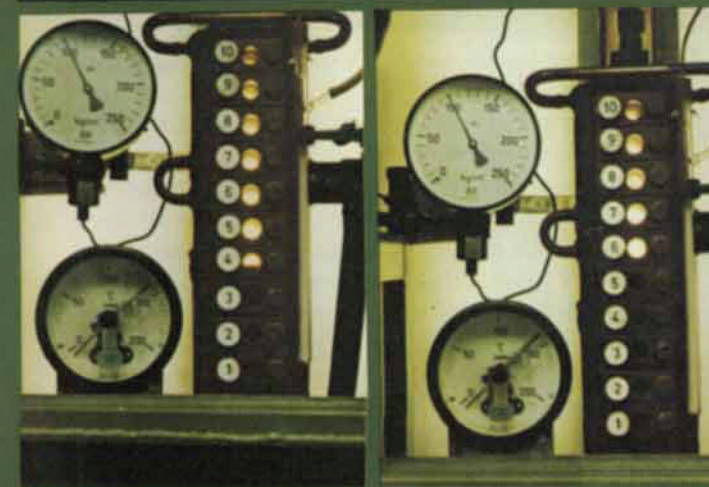
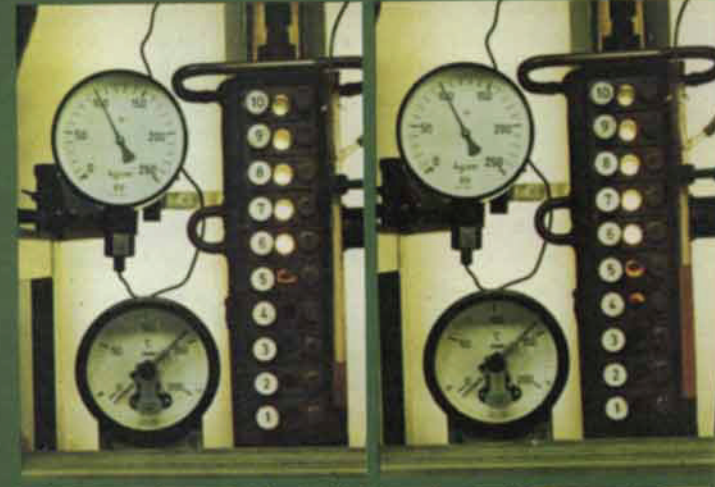
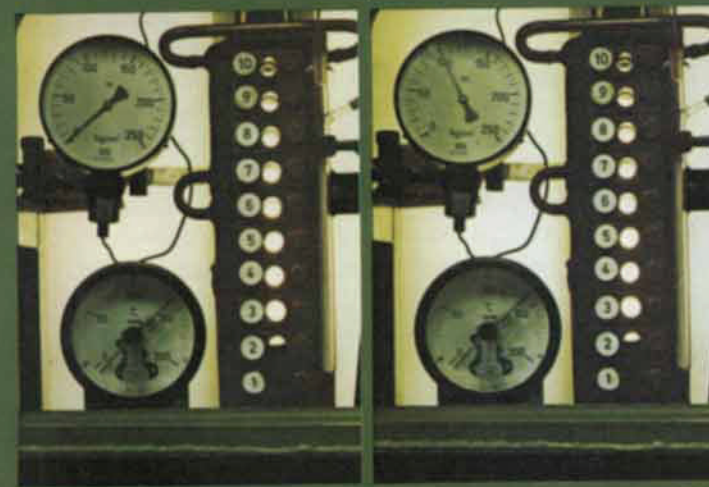
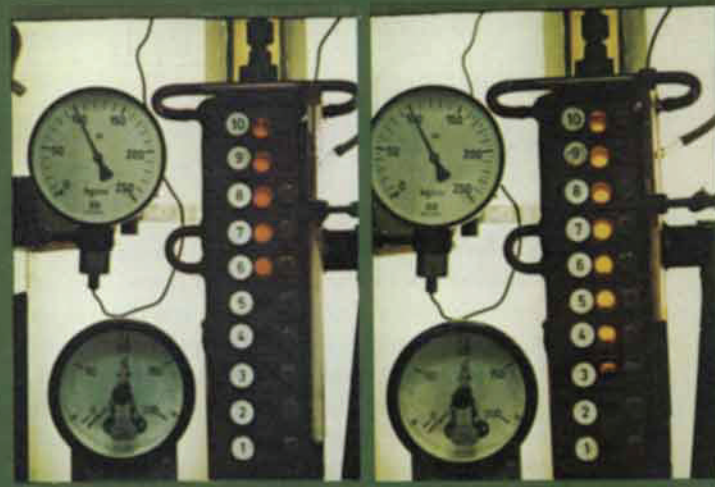
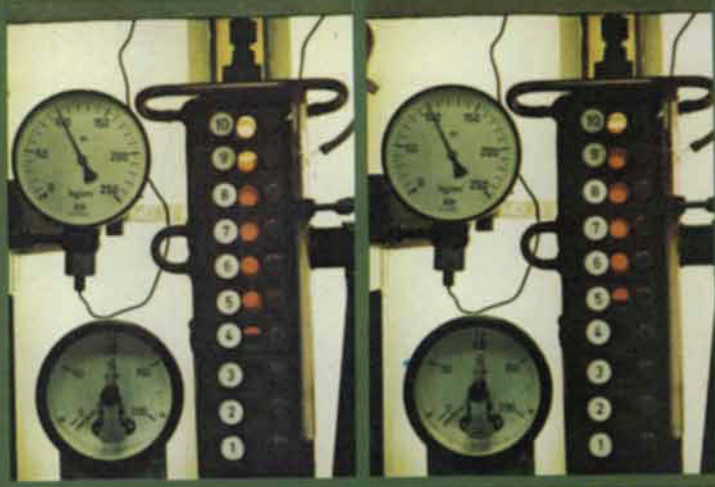
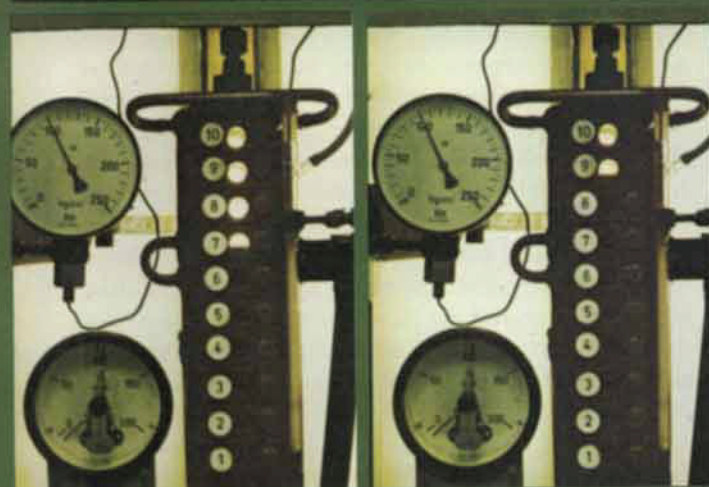
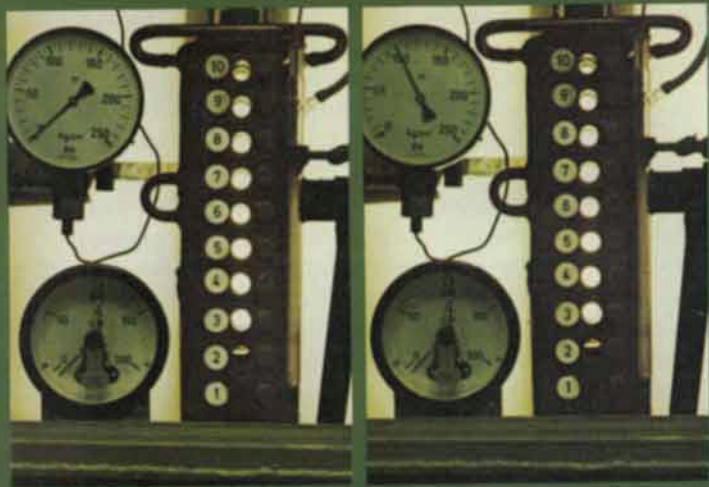
Wird der Druck plötzlich um einige Atmosphären gesenkt, so erscheinen wiederum Nebel (Abb. 3e, Fenster 6–9), und Flüssigkeitströpfchen fallen in die flüssige Phase zurück.

Eine Abscheidung des in der überkritischen Phase befindlichen Olefinmischtes kann auch ausgelöst werden, indem man bei konstantem Druck den Finger z. B. auf 35°C, d. h. 10°C höher als das übrige System erwärmt. An der Spitze des Fingers bilden sich Tröpfchen, die dann durch die überkritische Phase in die flüssige Phase zurückfallen (Abb. 3f). Insgesamt resultiert lebhafter Rückfluß.

Dieses Phänomen wurde nun zu einer Fraktionierung ausgenutzt. In einer großen Apparatur (Abb. 4) mit Blase (25 l), Kolonne und heißem Finger wurde ein α -Olefinmisch (Spuren C_{14} , 21 C_{16} , 21 C_{18} , 71 C_{20}) mit Ethan ($T_c = 32^\circ\text{C}$, $P_c = 48 \text{ atm}$) bei 45°C und anfangs 60 atm ($\rho \approx 0.2 \text{ g cm}^{-3}$) bei einer Fingertemperatur von 85°C ($\rho \approx 0.08 \text{ g cm}^{-3}$) fraktioniert. Die überkritische Ethan-Olefin-Phase gelangt durch die mit Kupferringen gefüllte Kolonne an den heißen Finger; dort tritt Rückfluß auf. Bei der Entnahme wird die überkritische

[*] Diesen Effekt beobachtet man im Vorlesungsexperiment beim Erwärmen von CO_2 , das in einem Glasbombenrohr eingeschmolzen ist, beim Übergang vom flüssigen zum überkritischen Zustand.

Legende zur Farbtafel (Abb. 2) siehe Seite 749.



a

b

c

d

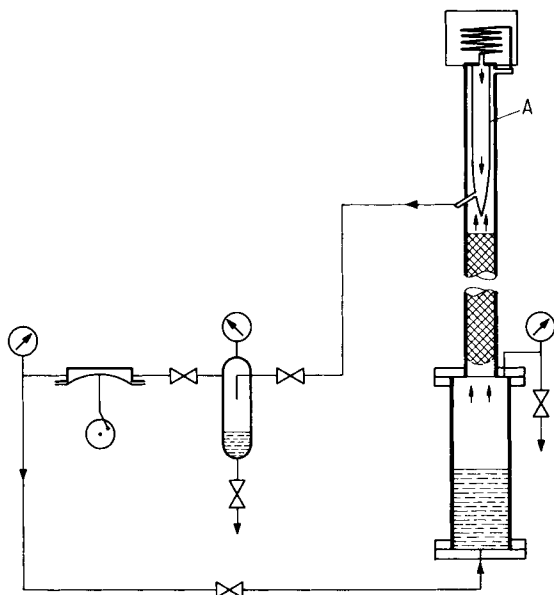


Abb. 4. Apparatur zur fraktionierenden Destraktion, schematisch (nicht maßstäblich). Erklärung siehe Text. A = heizbarer Finger.

Phase teilweise auf 30 atm entspannt ($\rho \approx 0.03\text{--}0.04\text{ g cm}^{-3}$), wobei sich in der Vorlage Produkt (60 ml/h) abscheidet. Das entspannte Gas wird zurückkomprimiert. Während der fraktionierenden Destraktion wird der Druck langsam von 60 auf 110 atm ($\rho \approx 0.35\text{ g cm}^{-3}$) erhöht. (Die Druckerhöhung bei der Destraktion steht in Analogie zur Temperaturerhöhung bei der Destillation.) Laut GC-Analyse der Fraktionen ist eine weitgehende Trennung gelungen; z. B. enthält eine Fraktion ca. 25 % des eingesetzten C_{16} -Olefins in einer Reinheit von 95.5 %.

Die Trennung ist vornehmlich aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke der Komponenten wie bei einer Destillation zustande gekommen, d. h. in diesem Fall wurden die Komponenten in der Reihenfolge steigender Siedepunkte bevorzugt in die überkritische Gasphase aufgenommen, da alle Komponenten und das Gas zur Klasse der aliphatischen Kohlenwasserstoffe gehören. Diesem Effekt kann sich auch eine Trennung nach Stoffklassen überlagern, wenn einige Komponenten im zu trennenden Gemisch z. B. wenig Affinität zur überkritischen Gasphase haben, während andere bevorzugt aufgenommen werden.

Nach unserer Erfahrung erzielt man im allgemeinen eine wirksame Destraktion in einem Temperaturbereich, der 10 bis 100°C über der kritischen Temperatur des verwendeten Gases liegt, und im Druckbereich von 50–300 atm. Besonders bevorzugt sind Gase, deren kritische Temperaturen weder sehr niedrig noch extrem hoch sind. Zufriedenstellende Ergebnisse haben wir z. B. mit folgenden Gasen erzielt: Ethan ($T_c = 32^\circ\text{C}$, $P_c = 48\text{ atm}$), Ethylen ($T_c = 9^\circ\text{C}$, $P_c = 50\text{ atm}$), Propan ($T_c = 97^\circ\text{C}$, $P_c = 42\text{ atm}$), Propen ($T_c = 92^\circ\text{C}$, $P_c = 46\text{ atm}$), CO_2 ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 73\text{ atm}$) und NH_3 ($T_c = 132^\circ\text{C}$, $P_c = 111\text{ atm}$). Auch NO und N_2O sind verwendbar, doch besonders vor N_2O muß wegen Explosionsgefahr gewarnt werden. Die Destraktion wird immer dann die Methode der Wahl sein, wenn eine Trennung sonst nur noch durch Vakuumdestillation gelingt und besonders dann, wenn auch diese nicht mehr zum Ziele führt, weil sich die Stoffe bei den erforderlichen Temperaturen zersetzen. Vor allem in der Erdölindustrie und der Lebensmittelindustrie sollte das Verfahren von Interesse sein.

4. Praktische Anwendungen

Die in Abschnitt 2 zur Erläuterung des allgemeinen Prinzips diskutierte Destraktion von Top-Rückständen haben wir in unserer Versuchsanlage kontinuierlich betrieben. Abbildung 5 zeigt das Fließschema der Anlage.

Der Ausgangsstoff, der sich in einem 750l-Gefäß bei 95°C befindet, wird über ein Meßgefäß in ein T-Stück gepumpt und dort mit dem im waagrecht liegenden Wärmeaustauscher vorgeheizten Propan (130 atm) gemischt. Die Mischung tritt in den auf 140°C erhitzten, schräg liegenden Destraktor ein und trennt sich dort in eine überkritische Gasphase, die durch eine Füllkörperlage über Kopf abgezogen wird, und den destrierten Rückstand, der zunächst in einem Abscheider gesammelt und schließlich nach Entspannung in einem Entgaser als Asphalt abgezogen wird. Die beladene überkritische Gasphase wird auf 125 atm vorentspannt, wobei sich geringe Mengen Destrakt abscheiden, die in den Kreislauf zurückgeführt werden. Die Hauptmenge jedoch wird durch Entspannen auf 30 atm abgetrennt und nach Entgasen bei 0.3 atm als Destrakt gewonnen. Die in sämtlichen Stufen freiwerdenden Gase werden zurückkomprimiert, im Wärmeaustauscher aufgeheizt und in den Kreislauf zurückgeführt. Es versteht sich von selbst, daß alle Leitungen gut isoliert und geheizt werden müssen. 75 % des Ausgangsstoffes fallen als Destrakt an. Der Rest ist Asphalt; er enthält die Hauptmenge des Vanadiums aus den Top-Rückständen der Erdöldestillation. Das übrige Vanadium scheidet sich bei der Entspannung von 130 auf 125 atm ab.

In einem Vergleichsexperiment wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Propan bei 70°C und 70 atm ausgeführt, um die besonderen Vorteile der Destraktion zu demonstrieren. Auch unter diesen Bedingungen konnten 75 % des Ausgangsstoffes abgetrennt werden. Die Produkte unterscheiden sich jedoch in wichtigen analytischen Daten: Im Destrakt findet man viel niedrigere Vanadiumgehalte (0.15 ppm V statt 2.4 ppm V im Extrakt), was große Bedeutung hat, wenn eine Gasturbine mit einem solchen Produkt betrieben werden soll, denn Vanadium wirkt als V_2O_5 höchst korrosiv. Darüber hinaus zeigt der Destrakt eine niedrigere Conradson-Zahl (1.3 statt 2.0), die ein Maß für die nichtflüchtigen Anteile ist.

Weit eindrucksvoller ist die Fraktionierung von Lebertran in einer Apparatur, wie sie für die Trennung der α -Olefine mit 16 bis 20 C-Atomen beschrieben wurde (Abb. 4). 20 kg Ausgangsstoff wurden mit überkritischem Ethan im Druckbereich von 100–160 atm bei einer Blasentemperatur von 27°C, einer Kolonnentemperatur von 55°C und einer Temperatur am heißen Finger von 90°C in 50 Fraktionen zerlegt. Die Fraktionen wurden aufgrund ihrer Verseifungs- und Iodzahlen charakterisiert (Abb. 6). Während die Verseifungszahl mit dem Molekulargewicht in Beziehung steht, gibt die Iodzahl den Grad der Un sättigung wieder.

Die Kurven resultieren aus 50 Punkten, d. h. Fraktionen, und ähneln einer Destillationskurve. Fast erübrigt es sich, darauf hinzuweisen, daß Komponenten mit derart hohem Molekulargewicht wie die Triglyceride durch konventionelle Destillation nicht fraktioniert werden können.

Das letzte Beispiel zeigte, daß die Destraktion bei relativ tiefen Temperaturen betrieben werden kann, wodurch die Methode allgemein zur Trennung thermisch labiler Stoffe prädestiniert ist. Aus diesem Grund hat die Destraktion in den

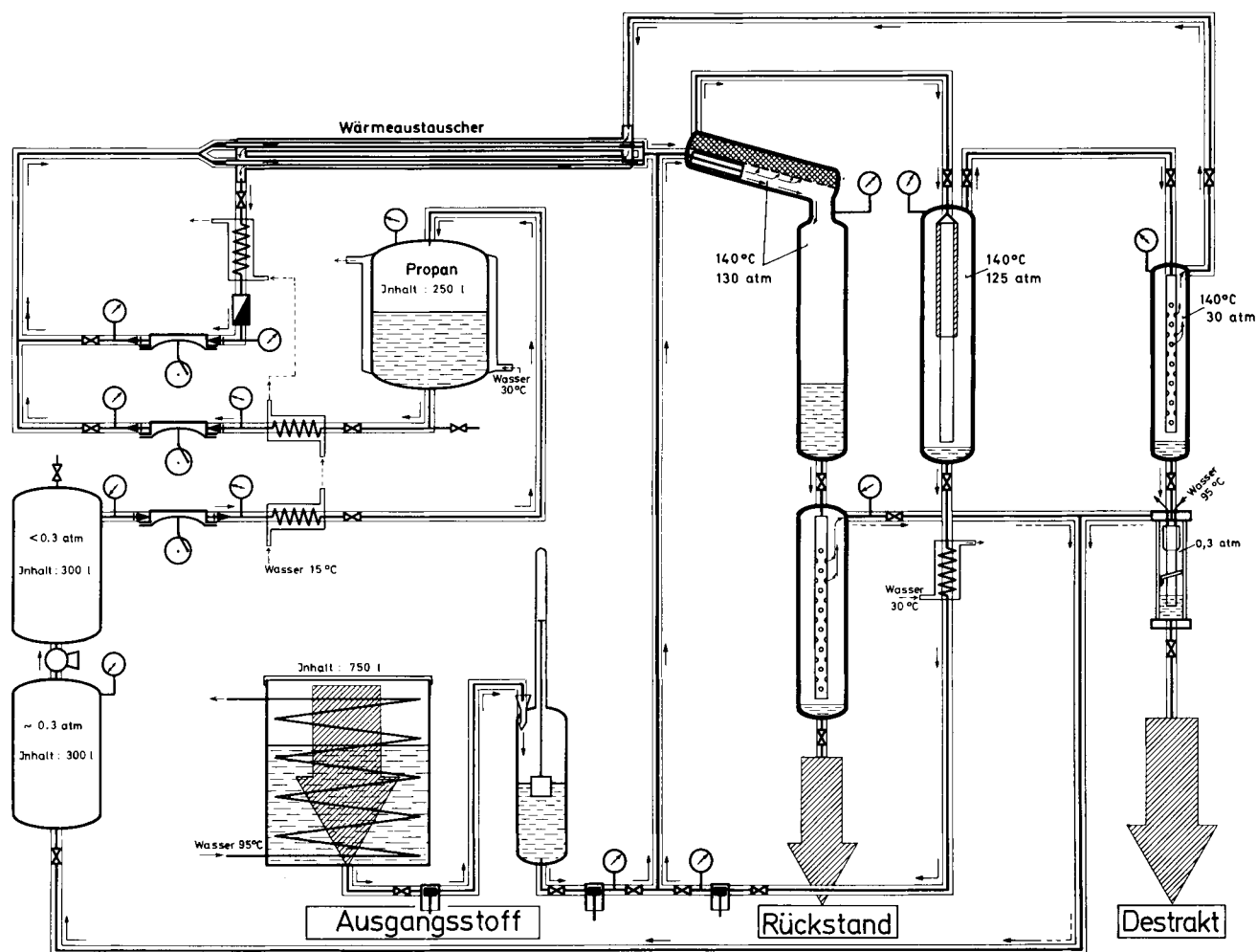


Abb. 5. Fließschema der Versuchsanlage zur kontinuierlichen Destraktion von Top-Rückständen der Erdöldestillation mit Propan

letzten Jahren zunehmend das Interesse der Lebensmittelindustrie geweckt, denn es gelingt z. B., Fette und Öle aus pflanzlichen und tierischen Ausgangsmaterialien unter schonenden Bedingungen abzutrennen, ohne daß anschließend Lösungsmittel entfernt werden müssen. Dabei kann auch so verfahren werden, daß die gewünschten Produkte mit unterkritischem, d. h. verflüssigtem Gas aus dem Substrat gelöst werden und der Extrakt anschließend unter überkritischen Bedingungen in die Komponenten zerlegt wird. So lassen sich z. B. Kakao-butter aus Kakaobohnen, Sojaöl aus Sojabohnen sowie Gewürz- und Aromastoffe aus Gewürzen destrahieren. Darüber hinaus können Alkaloide aus Pflanzen abgetrennt werden, so Nicotin aus Tabak.

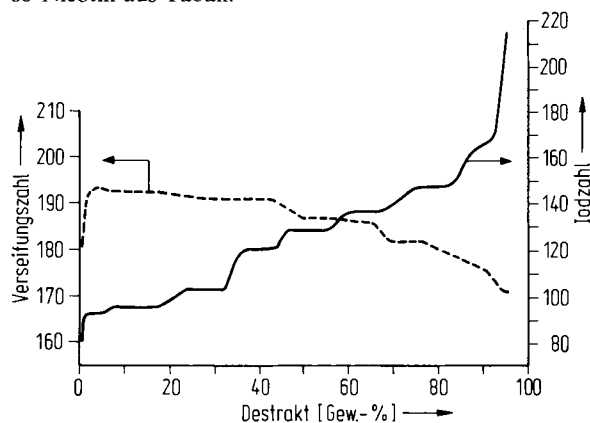
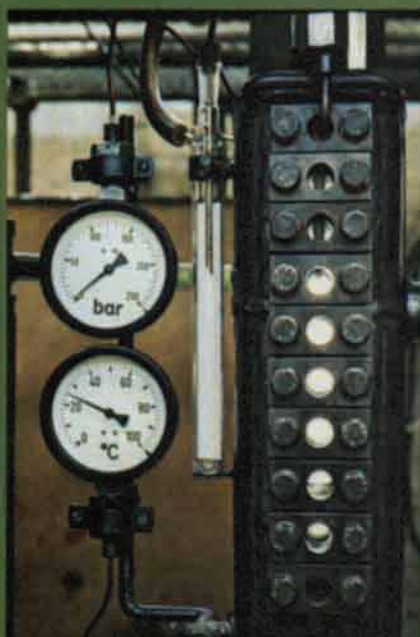


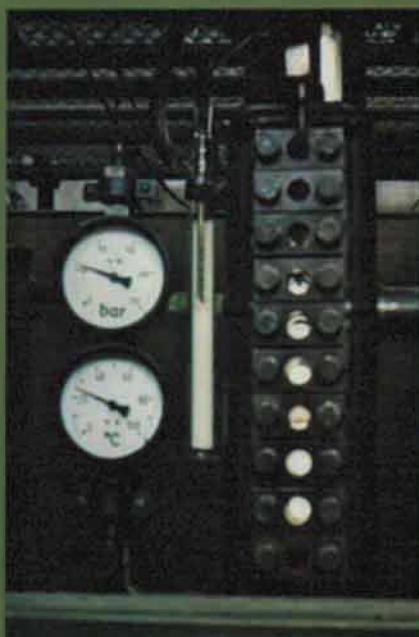
Abb. 6. Ergebnis der fraktionierenden Destraktion von Lebertran in der in Abb. 4 skizzierten Apparatur.

Abschließend soll die Entcoffeinierung von Kaffee beschrieben werden, denn dieser Prozeß steht kurz vor der großtechnischen Realisierung. Bei diesem Verfahren werden grüne Kaffeebohnen mit einem bestimmten Wassergehalt mit überkritischem Kohlendioxid behandelt. Obwohl jedem klar sein sollte, daß CO_2 physiologisch vollkommen einwandfrei ist, haben wir dennoch Versuche mit radioaktivem CO_2 angestellt, um zu beweisen, daß während der Destraktion aus CO_2 und den Inhaltsstoffen der Kaffeebohnen keine zurückbleibenden Stoffe gebildet werden, die im Naturprodukt nicht vorhanden sind. Im destrahierten Kaffee ließ sich keine Radioaktivität nachweisen. Bereits unter diesem Aspekt kann CO_2 als Mittel der Wahl angesehen werden, das alle Probleme löst, die sich bei der konventionellen Entcoffeinierung mit Lösungsmitteln möglicherweise ergeben. Viel interessanter jedoch scheint der Befund zu sein, daß bei der Entcoffeinierung mit überkritischem CO_2 hochselektiv nur das Coffein entfernt wird, d. h. es gehen keinerlei Stoffe verloren, die beim anschließenden Rösten zur Bildung des Aromas beitragen. Entcoffeinierter und unbehandelter Kaffee sollten sich demnach nur durch die pharmakologische Wirkung unterscheiden.

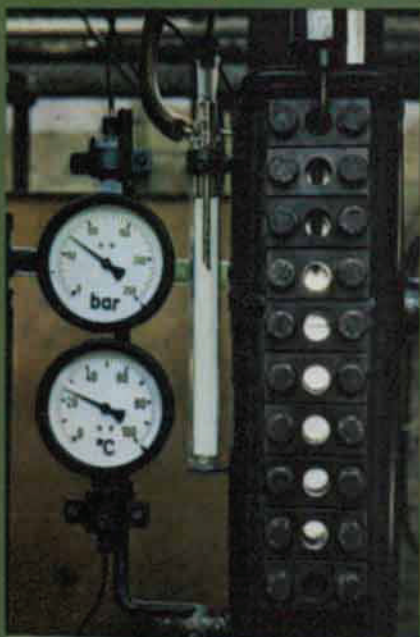
Die Entcoffeinierung kann in drei Varianten betrieben werden (Abb. 7). Bei der ersten behandelt man vorgequollene grüne Kaffeebohnen in einem Druckgefäß bei $70\text{--}90^\circ\text{C}$ mit CO_2 von $160\text{--}220\text{ atm}$ ($\rho \approx 0.4\text{--}0.65\text{ g cm}^{-3}$), das im Kreislauf umgepumpt wird (Abb. 7a). Das Coffein diffundiert aus der Bohne in das überkritische CO_2 und wird von diesem aus dem Druckgefäß in den Waschturm ($70\text{--}90^\circ\text{C}$) transportiert,



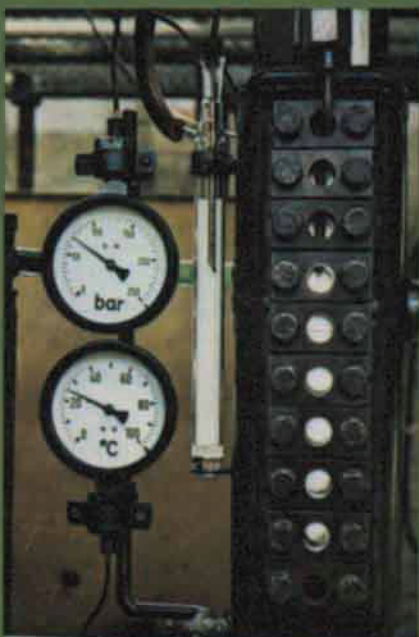
a



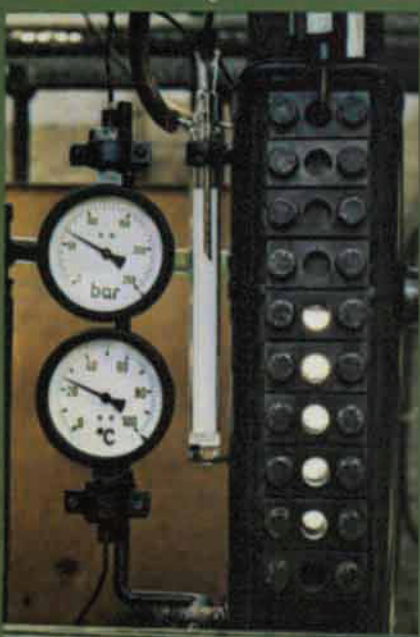
b



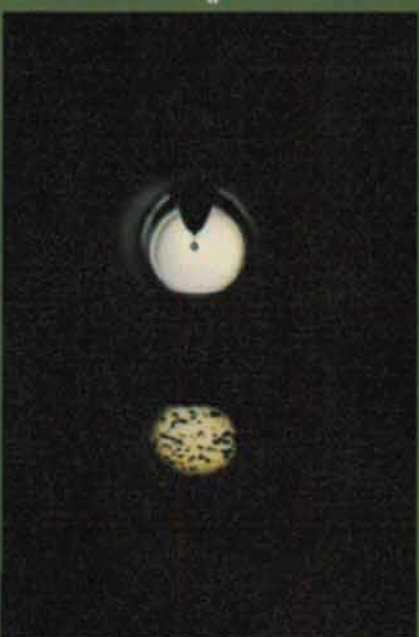
c



d



e



f

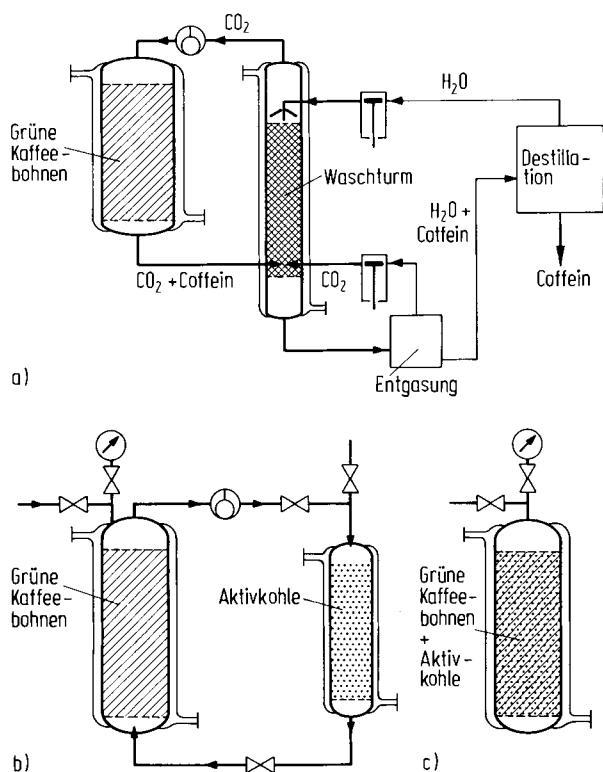


Abb. 7. Entcoffeinierung grüner Kaffeebohnen mit überkritischem CO₂. a) 70–90°C, 160–200 atm, $\rho \approx 0.4\text{--}0.65\text{ g cm}^{-3}$. Das Caffein wird aus dem CO₂ durch Waschen mit Wasser entfernt. b) Gleiche Bedingungen wie bei a). Das Caffein wird aus dem CO₂ durch Adsorption an Aktivkohle entfernt. c) 90°C, 220 atm. Das Caffein wird aus dem CO₂ ohne Umlauf durch Adsorption an die den Kaffeebohnen zugemischte Aktivkohle entfernt.

wo es sich im Wasser löst. Nach 10 h (90°C) befindet sich das gesamte Caffein im Waschwasser, das entgast und zur Gewinnung des Caffeins abdestilliert wird. Der Caffeingehalt in den Bohnen ist von anfangs 3 bis 0.7 % auf 0.02 % zurückgegangen, d. h. er ist niedriger als gefordert (0.08 %). Für 1 kg Rohkaffee werden ca. 3–5 l Waschwasser benötigt.

Die Abtrennung gelingt statt mit Wasser auch mit Aktivkohle (Abb. 7b). Nach dem Beladen muß das Caffein von der Aktivkohle extrahiert werden.

Besondere Vorteile bringt die dritte Variante (Abb. 7c). Das Druckgefäß wird mit einer Mischung von Kaffeebohnen und Aktivkohle beschickt. Der Durchmesser der Aktivkohlekörner ist so bemessen, daß sie die Zwischenräume zwischen den Bohnen gerade ausfüllen, d. h. der Packungszustand der Bohnen ist praktisch der gleiche wie ohne Aktivkohle. Auf 3 kg Kaffee kommt 1 kg Aktivkohle. Bei 90°C werden 220 atm CO₂ aufgepreßt. Ohne Umlauf diffundiert das Caffein durch das überkritische CO₂ direkt zur Aktivkohle. Nach 5 h ist

Legende zur Farbtabelle (Abb. 3) siehe Seite 750.

bereits der gewünschte Entcoffeinierungsgrad erreicht. Nach Entspannen trennt man die Mischung auf einem Schüttelsieb in die Komponenten.

Vor allem das Beispiel der Entcoffeinierung von grünem Kaffee lehrt, welche große Vorteile das Destraktionsverfahren zu bieten vermag. Zahlreiche andere Stofftrennprobleme sollten mit dieser Methode ebenfalls realisierbar sein.

5. Zusammenfassung

Abschließend sollen die wichtigsten Merkmale des Destraktionsverfahrens zusammengefaßt werden:

1. Die Destraktion ist ein Druckverfahren, das demgemäß besondere Investitionen erfordert.
2. Hochsiedende Stoffe lassen sich mit überkritischen Gasen unter Bildung einer beladenen überkritischen Phase abtrennen. Das Verfahren eignet sich besonders zur Isolierung thermisch wenig stabiler Stoffe.
3. Mit steigender Dichte oder steigender Temperatur bei konstanter Dichte nimmt die Aufnahmefähigkeit der überkritischen Gasphase für hochsiedende Stoffe zu.
4. Wird die Dichte der überkritischen Phase erniedrigt, z. B. durch Entspannen bei konstanter Temperatur oder durch Temperaturerhöhung bei konstantem Druck, lassen sich die vom überkritischen Gas aufgenommenen Stoffe wiederum abscheiden.
5. Dieser Effekt kann zur Fraktionierung ausgenutzt werden.
6. In manchen Fällen empfiehlt sich eine Extraktion mit Flüssiggas und die anschließende Fraktionierung des Extrakts unter überkritischen Bedingungen.
7. Bei der Trennung von Destraktionsmittel und Destrakt ist nur ein Rückkomprimieren des jeweiligen Gases erforderlich, aber keine Destillation eines Lösungsmittels wie bei der konventionellen Extraktion.
8. Stoffe gleicher chemischer Klassen werden im allgemeinen in der Reihenfolge steigender Siedepunkte in die überkritische Phase aufgenommen (z. B. Olefine in Ethylen).
9. Der Trennung nach Siedepunkten kann sich eine Trennung nach Stoffklassen überlagern, wobei die selektive Affinität zum überkritischen Gas maßgebend wird (z. B. Caffein in CO₂).

Eingegangen am 10. Juli 1978 [A 242]

- [1] K. Zosel, US-Pat. 3969196 (13. 7. 1976), Studiengesellschaft Kohle; Österr. Anm. 16. 4. 1963, 26. 7. 1963, 7. 8. 1963, 20. 11. 1963, 18. 12. 1963; Belg. Pat. 646641 (16. 10. 1964); Chem. Abstr. 63, 11045 b (1965).
- [2] J. B. Hannay, J. Hogarth, Proc. R. Soc. London 29, 324 (1879).
- [3] T. P. Zhuze, Vestn. Akad. Nauk SSSR 29, 47 (1959); Petroleum (London) 23, 298 (1960).
- [4] K. Ziegler, H.-G. Gellert et al., Angew. Chem. 64, 323 (1952).
- [5] K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, Angew. Chem. 67, 425 (1955).