

Großtechnische Anlagen zur Extraktion mit überkritischen Gasen^[**]

Von R. Eggers^[*]

Am Beispiel der Extraktion von Naturstoffen mit überkritischem Kohlendioxid werden Kriterien für die Planung und den Bau von Anlagen zur Trägerstoff- oder Extraktgewinnung erörtert. Die festzulegenden Größen sowie der Verfahrensablauf bei einer großtechnischen Anlage werden aufgezeigt. Anlagentechnik und Optimierung müssen sich besonderen verfahrenstechnischen und konstruktiven Problemen anpassen.

1. Einleitung

Um die Erscheinung der guten Löslichkeit schwerflüchtiger Substanzen in verdichteten überkritischen Gasen für Produktionszwecke nutzen zu können, befaßt man sich in zunehmendem Maße mit der verfahrens- und anlagentechnischen Planung und Auslegung von zweckdienlichen großtechnischen Anlagen.

Für die Trennung thermisch instabiler Stoffe, z. B. von Naturstoffen, bietet sich die Hochdruckextraktion mit Kohlendioxid an. Die erreichbaren Vorteile sind bei einem klassischen Stofftrennungsprozeß nicht gegeben. In diesem Aufsatz soll schwerpunktmäßig über Planung und Bau solcher Anlagen zur Extraktion von Naturstoffen mit überkritischem CO₂ berichtet werden.

2. Kriterien für die Planung einer Anlage

Eine Anlage zur Hochdruck(HD)-Extraktion von Naturstoffen muß nach dem gewünschten Produktionsziel und im Hinblick auf die Ausgangsmaterialien konzipiert werden. Dabei hat man prinzipiell zwei Möglichkeiten zu unterscheiden:

a) *Trägerstoffgewinnung*. Hier wird das Ausgangsmaterial als Produkt betrachtet, dem durch den Extraktionsprozeß bestimmte Komponenten entzogen werden sollen. Als Beispiele seien die Gewinnung von coffeinfreiem Kaffee und nicotinfreiem Tabak genannt.

b) *Extraktgewinnung*. Hier wird der Trägerstoff als praktisch wertlose Matrix des zu gewinnenden Extraktes betrachtet. Beispiele sind die Gewinnung von Hopfenextrakt, von Kakao- und von Würzextrakten.

Als Grundlage zur Dimensionierung der Anlage und jeder weitergehenden Teilauslegung von Baukomponenten ist die zahlenmäßige Festlegung oder Kenntnis einiger Prozeßdaten erforderlich:

- gewünschte Produktionsrate
- Betriebsweise der Anlage (Dauerbetrieb oder zeitweiliger Stillstand)
- Schüttdichte des Extraktionsgutes
- das Mengenverhältnis von CO₂ und Extraktionsgut
- die Extraktionsdauer.

Nach Kenntnis oder Vorgabe der unter a bis e genannten Daten lassen sich die erforderlichen Extraktionsvolumina und

damit die Behältergrößen sowie die Rohrleitungsquerschnitte berechnen.

Weitere grundlegende Daten für die Auslegung einer Anlage zur Extraktion mit überkritischen Gasen sind die Betriebsdrücke und -temperaturen. Von ihnen hängen neben verfahrenstechnischen Daten – z. B. der erforderlichen Energiezu- und -abfuhr – auch konstruktive Merkmale der Anlage ab. Ein nicht zu unterschätzendes Problem ist auch die genaue Kenntnis von Stoffwerten des Lösungsmittels, des Ausgangsmaterials sowie des Extraktes, die in manchen Fällen wegen fehlender Literaturdaten nur durch Labormessungen erhalten werden können.

Druckverluste lassen sich anhand von Modellvorstellungen berechnen, müssen aber bei besonderen Form- und Konsistenzparametern des Ausgangsmaterials durch Vorversuche ermittelt werden.

3. Verfahrensablauf

Die Abtrennung der im überkritischen Gas gelösten Produkte kann durch Druckerniedrigung und/oder Temperaturänderung vorgenommen werden^[1–4]. Die Entmischung durch Temperaturänderung wird hier nicht besprochen, weil dabei wichtige Inhaltsstoffe thermolabiler Naturstoffe verlorengehen.

Eine Anlage für einen Prozeß mit Entmischung durch Druckerniedrigung läßt sich prinzipiell durch die folgenden Hauptabschnitte charakterisieren:

- den Extraktionsbehälter in der Extraktionsstufe
- die Druckerniedrigung in einer Drosselstelle
- den Entmischungsbehälter in der Entmischungsstufe
- die Druckerhöhung in einer Pumpe oder einem Kompressor.

Im folgenden wird der prinzipielle Verfahrensablauf für einen einstufigen Prozeß näher beschrieben werden. Anhand der Abbildungen 1 und 2, einem Blockschaltbild und dem zugehörigen Fließplan, kann der Verfahrensablauf leicht verfolgt werden.

Aufbereitung des Extraktionsgutes: Dies kann je nach den Gegebenheiten eine Zerkleinerung (Schrotung oder Zermahlen) oder eine Quellung mit Dampf oder Wasser sein.

Füllung der Anlage: Die Lösungsmittelmenge ist durch die Druck- und Temperaturbedingungen bei der Extraktion genau definiert.

Erwärmen auf Extraktionsbedingungen: Das Erwärmen geschieht isochor durch Umwälzen des eingefüllten Lösungsmittels mit der Pumpe P2 durch den dampfbeheizten Wärmeaustauscher W1, bis die Prozeßbedingungen – überkritischer

[*] Dr. R. Eggers
Thyssen Industrie AG
Postfach 6320, D-5810 Witten 6

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

Druck und überkritische Temperatur – im Extraktionsbehälter A erreicht sind.

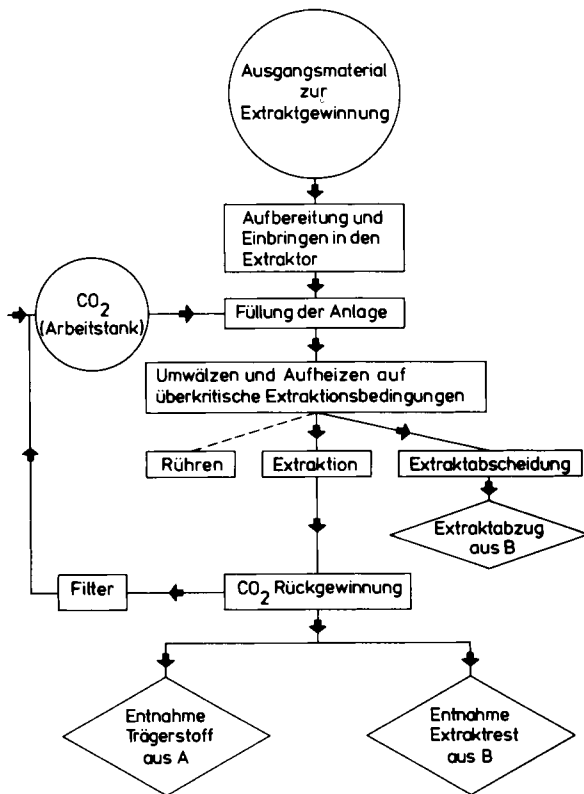


Abb. 1. Blockschaftbild zur Extraktgewinnung mit überkritischem CO_2 .

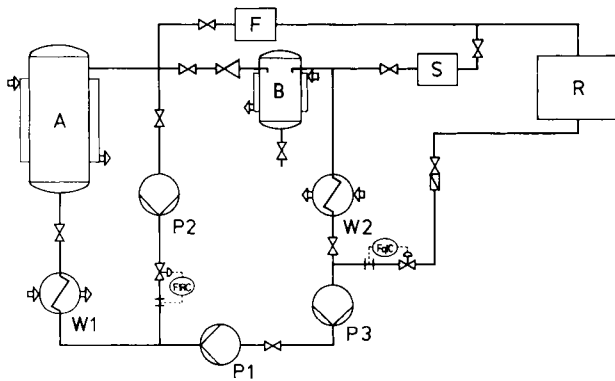


Abb. 2. Fließplan zur Extraktgewinnung mit überkritischem CO_2 . A Extraktionsbehälter, B Entmischungsbehälter, F Filter, S Sorptionsbehälter, R CO_2 -Rückgewinnung mit Arbeitstank, P1 Druckaufbaupumpe, P2 Umwälzpumpe, P3 Vordruckpumpe, W1 Erhitzer, W2 Kondensator, FRIC Mengenstromregelung, FqIC Mengenregelung.

Extraktion: Das überkritische Gas löst die Inhaltsstoffe aus dem Trägerstoff heraus und wird über die Drosselstelle, den Abscheidebehälter B, den Wärmeaustauscher W2, die Pumpen P3 und P1 und den Wärmeaustauscher W1 im Kreislauf geführt. Durch die Entspannung fallen die extrahierten Stoffe im Abscheidebehälter aus und können dort gegebenenfalls kontinuierlich durch einen Bodenablaß abgezogen werden. Im Kondensator W2 muß das Medium vollständig verflüssigt werden, um von der Flüssiggaspumpe P1 angesaugt und damit im Kreislauf geführt werden zu können. Der Druckerhöhung in P1 auf den Extraktionsdruck folgt die Erwärmung im Wärmeaustauscher W1 auf die Extraktionstemperatur. Damit ist der Kreislauf geschlossen. – Während

der Extraktion ist ein periodisches Durchmischen der Extraktorfüllung mit einer Rührereinrichtung vorgesehen. Damit soll vermieden werden, daß sich in der Trägerstoffmasse frei durchströmbare Gaskanäle für das überkritische Gas bilden und somit der Stoffübergang lokal begrenzt wird.

Rückgewinnung: Das im Extraktionssystem befindliche Lösungsmittel wird in den Arbeitstank zurückgeführt. Dies geschieht über den Filter F, um eine Kontaminierung des Arbeitstankinhaltes mit gelösten Stoffen zu vermeiden. Schließlich werden der Extraktionsrückstand aus dem Behälter A und der Extrakt aus dem Behälter B entnommen.

4. Thermodynamische Auslegung

Insbesondere zur Ermittlung der thermodynamischen Daten für die jeweiligen Prozessschritte ist ein Zustandsdiagramm für das zur Extraktion verwendete Lösungsmittel sehr vorteilhaft. Für CO_2 existieren zahlreiche Diagramme, die jedoch nicht in allen Punkten übereinstimmen^[5-8]. Temperatur-Entropie- (T,s) -Diagramme sind besonders geeignet, da in ihnen die bei reversiblen Vorgängen zu- oder abgeführten Wärmeenergien als Flächen erscheinen.

Zur Veranschaulichung des Verfahrensablaufs im T,s -Diagramm (Abb. 3) sei der Extraktions-Entmischungs-Kreislauf betrachtet, wobei für die Zustandsdaten beispielhafte Werte benutzt werden. Der Weg von Punkt 3 nach Punkt 4 entspricht der adiabaten Entspannung in den Entmischungsbehälter, wobei sich der Extrakt entmischt und ausfällt. Im Punkt 4 liegt das CO_2 als Naßdampf vor. Der flüssige Anteil wird durch Wärmezufuhr verdampft, so daß aus B nur Dampf ohne Extraktanteil abgezogen wird (Punkt 5). Dieser Dampf wird im Wärmeaustauscher W2 kondensiert und der flüssige Zustand unterkühlt (Punkt 1). In der Pumpe P1 muß das Lösungsmittel wieder auf den Extraktionsdruck verdichtet werden (Punkt

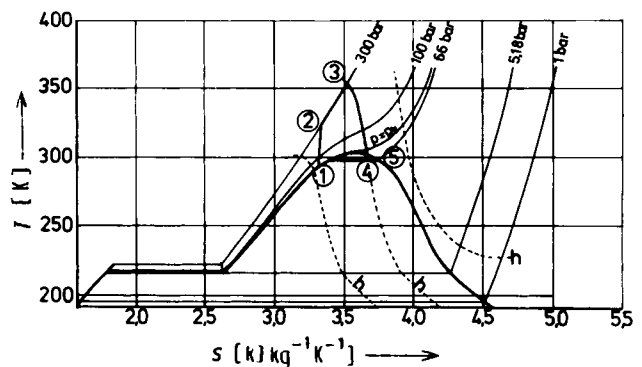
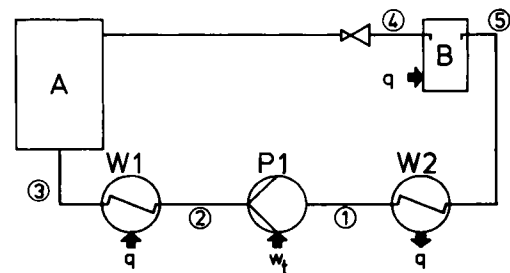


Abb. 3. Fließbild und Zustandsdiagramm zum einstufigen Extraktions-Entmischungs-Kreisprozeß. ①–② Verdichtung in P1, ②–③ isobare Erwärmung in W1, ③–④ adiabate Entspannung, ④–⑤ Verdampfung des flüssigen Anteils, ⑤–① isobare Kondensation und Unterkühlung in W2. q Wärmestrom, w_t technische Arbeit, h Enthalpie.

1 – Punkt 2). Schließlich wird das Lösungsmittel durch Wärmezufuhr in W 1 isobar auf die Extraktionstemperatur erwärmt (Punkt 2 – Punkt 3).

Es muß auch geklärt werden, inwieweit sich die Verfahrensdaten ändern würden, wenn nicht mit Stoffdaten für reines CO_2 , sondern mit solchen für die tatsächlich vorliegenden, beladenen Zustände gearbeitet werden könnte. Der thermodynamischen Auslegung kommt zugute, daß die Solvatationsenergien für die in Lösung gehenden Naturstoffkomponenten gegenüber der Enthalpie des strömenden Mediums vernachlässigbar gering sind.

5. Anlagentechnik und Optimierung

Obwohl die Konzeption einer Anlage sich je nach Ausgangsmaterial unterscheidet, lassen sich doch gemeinsame Anlagenkomponenten und Baugruppen angeben, für die folgende Merkmale wichtig sind:

- Gestaltung der Gefäße als Hochdruckbehälter für Drücke von 100 bis 300 bar unter Berücksichtigung einer schwellenden Belastung
- Erfüllung der Anforderungen der Lebensmittel-Gesetzgebung, d.h. korrosionsbeständige Innenflächen und leicht zu reinigende oder zu dekontaminierende Oberflächen
- Temperaturen im allgemeinen nicht über 100°C
- teilweise äußerst niedrige Raumgewichte des Ausgangsmaterials.

Die Befülleinrichtungen der Behälter müssen den sehr unterschiedlichen Eigenschaften der in Frage kommenden Naturstoffe angepaßt sein. Relativ einfach ist die Handhabung von körnigem Material. Schwieriger stellt sich die Handhabung von losem Haufwerk, dessen Verdichtung nur sehr schwer möglich ist. Für diesen Fall sind in Zukunft konstruktive Möglichkeiten zur kontinuierlichen Betriebsweise einer Anlage zu prüfen. Wenn es der Stoff verträgt, empfiehlt sich eine Vorbearbeitung, z.B. eine Vermahlung. Stoffe, die besonders sorgfältig behandelt werden müssen – und dies gilt im allgemeinen für alle Naturstoffe, deren Blattstruktur oder Fasern unverändert bleiben sollen – lassen sich zweckmäßig in Körben einsetzen, welche für die einzelnen Chargen vorbereitet werden können.

Die Art der Befüllung und Entleerung bestimmt die Gestaltung der Verschlüsse. Körniges Gut kann durch kleine Stutzen im Behälterkopf und -boden eingefüllt bzw. abgezogen werden; die Verwendung von Körben erfordert Behälter mit „voller Öffnung“. Insbesondere für diese Fälle sind Schnellverschlüsse nötig, für die es in der Hochdrucktechnik in den erforderlichen Abmessungen nur relativ wenige Beispiele gibt. Eine Ausführung zeigt Abbildung 4.

Bei Rohrleitungsteilen, für deren innere Oberfläche die Gefahr der Extraktabscheidung besteht, muß eine äußere Beheizung durch z.B. elektrische Heizmatten vorgesehen werden.

Wichtig ist der Grad der Automatisierung einer Anlage. In einer Anlage zur Extraktion mit überkritischen Gasen sind einzustellen oder zu regeln: Mengen, Mengenströme, Temperaturen, Drücke und Niveaustände.

Zum Bau einer Produktionsanlage müssen optimierte Betriebszustände bekannt sein, die in Pilotanlagen ermittelt werden. In diesen Anlagen müssen sich die Prozesse unter möglichst vielen Bedingungen durchführen lassen, damit Aussagen

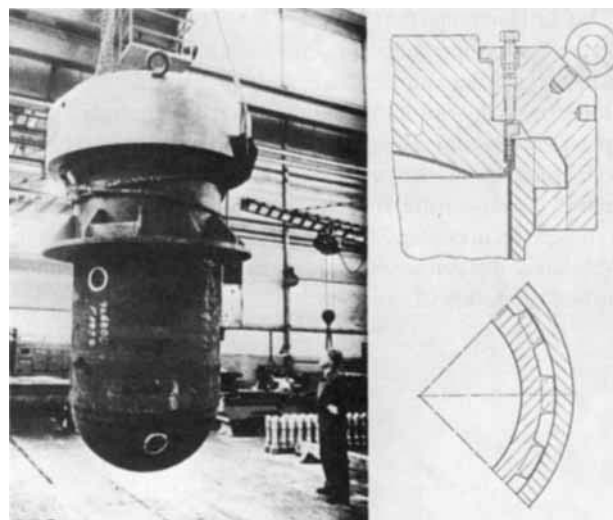


Abb. 4. Schnellverschluß eines Hochdruckbehälters.

über die jeweiligen Extrakterträge, Extraktqualitäten und Extraktionszeiten erhalten werden.

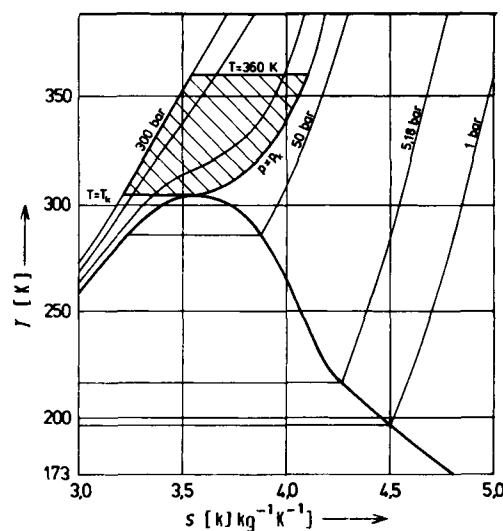


Abb. 5. Zustandsbereich für die Extraktion von Naturstoffen mit überkritischem CO_2 .

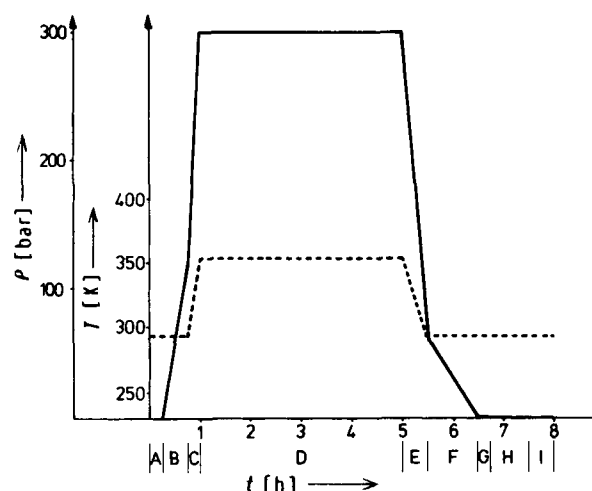


Abb. 6. Druck (—) und Temperatur (----) im Extraktionsbehälter in Abhängigkeit von der Zeit. A Beschickung des Extraktionsbehälters, B Füllen der Anlage mit Lösungsmittel, C Aufheizen auf Extraktionsbedingungen, D Extraktentzug und Abscheidung, E Abblasen bis zum Tankdruck, F Absaugen bis zum Restdruck, G Abblasen Restgas, H Entnahme von Trägerstoff und Extrakt, I Regenerierung des Adsorptionsmittels.

Im T_s -Diagramm für CO_2 (Abb. 5) sieht man an der schraffierten Fläche innerhalb des überkritischen Gebietes sehr deutlich, wie groß der Fahrbereich einer Pilotanlage für die Naturstoffextraktion sein muß, damit die Betriebszustände für die spätere Produktionsanlage optimiert werden können. Mit den so bestimmten Betriebszuständen und Fahrzeiten für die einzelnen Prozessschritte läßt sich der Verlauf von Druck und Temperatur über die Zeit auftragen, wie es beispielhaft in Abbildung 6 für den bereits erläuterten einstufigen Extraktionsprozeß geschehen ist.

Eingegangen am 14. Juni 1978 [A 235]

- [1] K. Zosel, DOS 1 493 190 (1963), Studiengesellschaft Kohle.
- [2] O. Vitzthum, P. Hubert, W. Sirtl, DBP 2 127 618 (1971) (Br. Pat. 1 388 581 (1975)), Hag AG.
- [3] O. Vitzthum, P. Hubert, DBP 2 127 611 (1971) (Br. Pat. 1 336 511 (1973)), Studiengesellschaft Kohle.
- [4] W. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert, DAS 2 141 205 (1971), Hag AG.
- [5] F. Cramer, Chem.-Ing.-Tech. 27, 484 (1955).
- [6] M. P. Vukalovich, V. Altunin: Thermophysical Properties of Carbon Dioxide, Collet's, London 1968.
- [7] N. B. Vargaftik: Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases. 2. Aufl. Hemisphere Publishing, London 1955.
- [8] IUPAC: International Tables of the Fluid State Carbon Dioxide. Pergamon Press, Oxford 1973.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Thermischer Abbau von Cellulose und Chitin in überkritischem Aceton

Von Peter Köll und Jürgen Metzger[*]

Beim thermischen Abbau von Polysacchariden ist die schnelle Abführung der Primärprodukte aus der Reaktionszone eine entscheidende Voraussetzung für die präparative und gegebenenfalls technische Anwendung dieser Reaktion unter dem Aspekt der Gewinnung möglichst einheitlicher Produkte. Herkömmliche Pyrolyseverfahren führen insbesondere bei größeren Ansätzen zu Sekundärreaktionen mit starker Verkohlung. Dies kann auch durch Arbeiten im Vakuum nicht vollständig verhindert werden; außerdem wird dabei die Pyrolyse durch den schlechten Wärmeübergang erschwert.

[*] Prof. Dr. P. Köll, Dr. J. Metzger
Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität
Ammerländer Heerstraße 67–99, D-2900 Oldenburg

Zur Bewältigung dieser Probleme haben wir erstmals die guten Lösungseigenschaften von komprimierten Gasen im überkritischen Zustand^[1] in einer Strömungsapparatur ausgenutzt. Mit dieser Methode gelang es – unseres Wissens erstmals – beim thermischen Abbau von Chitin^[2] das Primärprodukt 2-Acetamido-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-glucopyranose^[3], einen als Ausgangsstoff für die Synthese physiologisch wirksamer Oligosaccharide bedeutsamen Aminosucker^[4], nachzuweisen und im präparativen Maßstab zu isolieren. Weiterhin konnte Cellulose zu 98 % abgebaut werden.

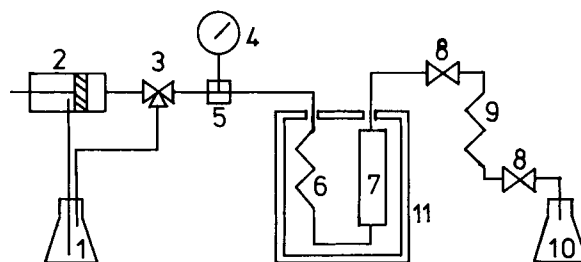


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Apparatur. 1 Lösungsmittelevorratsgefäß, 2 Hochdruckpumpe bis 500 bar (HPLC-Pumpe), 3 Überdruckventil, 4 Manometer bis 600 bar, 5 T-Stück, 6 Vorwärmkapillare (Durchmesser 1,6 mm), 7 Reaktor ($V = 50$ ml), 8 Ventil, 9 Wärmeaustauscher (Kapillare mit 1,6 mm Durchmesser), 10 Auffanggefäß, 11 GC-Ofen.

Die verwendete Apparatur (Abb. 1) wurde im wesentlichen aus HPLC-Ausrüstungsteilen zusammengesetzt; zum Heizen diente ein GC-Ofen. Aceton ($T_c = 508.5$ K, $P_c = 47$ bar) erwies sich als aprotisches Lösungsmittel als besonders vorteilhaft. In einem typischen Versuch wurden 18 g mikrokristalline Cellulose (Merck; Trockengewicht 17,1 g) in eine präparative HPLC-Säule eingebracht und bei einem Druck von 250 bar mit Aceton bei einer durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit von 4,5 ml/min behandelt. Die Anfangstemperatur von 250°C wurde bis zum Ende des Abbaus (nach 10 h) langsam auf 340°C gesteigert. Es verblieb lediglich ein Extraktionsrückstand von 0,36 g (2,1 %). Einengen der Acetonlösung im Vakuum ergab 18,3 g eines dunklen Sirups, der, wie die Dünnschichtchromatographie zeigte, im wesentlichen aus niedermolekularen Produkten bestand. Die Massenbilanz übersteigt 100 %, da in geringem Maße auch schwerflüchtige Kondensa-