

**Gegenstromtrennung von schwerflüchtigen
Naturstoffen mit überkritischen komprimierten Gasen
unter Verwendung von Schleppmitteln**

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte Dissertation

von
Martin Jungfer
aus Bonn

2000

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. G. Brunner

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. G. Gruhn

Tag der mündlichen Prüfung: 06.07.2000

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitsbereich Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. G. Brunner in Zusammenarbeit mit der Abteilung VFCR der F. Hoffmann-La Roche AG, Kaiseraugst, entstanden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Brunner für die interessante und herausfordernde Themenstellung, für die wissenschaftliche Betreuung und für die stete Unterstützung in allen Belangen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Gruhn danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates sowie Herrn Prof. Dr. rer. nat. G. Antranikian für den Vorsitz im Prüfungsausschuss.

Bei der Firma Hoffmann-La Roche bin ich insbesondere den Herren Dr. K. Steiner und Dr. R. Karge verbunden und danke für die finanzielle und fachliche Unterstützung.

Meinen ehemaligen Kollegen im Arbeitsbereich Thermische Verfahrenstechnik danke ich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die interessanten Diskussionen während und auch außerhalb der Arbeit. Für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen von Diplom- und Studienarbeiten sowie Tätigkeiten als Hilfwissenschaftler danke ich den (damaligen) Studenten Herrn F. Froese, Frau N. Lausberg, Herrn Ch. Hennigs, Herrn M. Wehner, Herrn M. Seng und Herrn Th. Wolff.

Für die stete Hilfsbereitschaft und tatkräftige Unterstützung in den Bereichen Organisation, Analytik und Installation von Anlagen möchte ich besonders Frau A. Brunner, Frau St. Meyer-Storckmann, Frau M. Kammlot und Herrn Th. Weselmann danken.

Mein herzlichster Dank gilt meinen Eltern, die mir meine Ausbildung ermöglichten, mich immer förderten und die durch Ihre Unterstützung und Aufmunterung in guten und schwierigen Zeiten zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Hamburg, im Juli 2000

Martin Jungfer

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis	IV
Zusammenfassung	VII
1 Einführung und Zielsetzung	1
1.1 Überkritische Fluide und deren Anwendung	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit.....	5
1.3 Vorgehensweise	6
2 Verwendete Stoffe	8
2.1 Eingesetztes Versuchsmaterial.....	8
2.1.1 Rohes Palmöl.....	8
2.1.2 Biodiesel.....	15
2.1.3 Rohtocopherol	16
2.1.4 CO ₂ als Lösemittel	17
2.2 Schlüsselkomponenten.....	17
2.2.1 Tocochromanole.....	17
2.2.2 β -Carotin	20
2.2.3 Fettsäureester.....	23
3 Analytik	25
3.1 GC-Analyse.....	25
3.2 HPLC-Analyse	27
3.3 Spektrophotometrische Analyse.....	28
4 Phasengleichgewichte	29
4.1 Theoretische Grundlagen	29
4.1.1 Thermodynamische Grundlagen	29
4.1.1.1 Phasengleichgewichte binärer Stoffsysteme	30
4.1.1.2 Phasengleichgewichte ternärer Systeme	32
4.1.1.3 Die Wirkungsweise von Schleppmitteln.....	33
4.1.1.4 Allgemeines über Zustandsgleichungen.....	34

4.1.2	Auswahl und Beschreibung der verwendeten Modelle.....	36
4.1.2.1	Von ASPEN PLUS verwendete Gleichungen	36
4.1.2.2	Von PE verwendete Gleichungen	39
4.1.2.3	Verwendete Größen zur Benutzung von Berechnungsmethoden	39
4.1.3	Messmethode	40
4.1.4	Auswertung von Phasengleichgewichtsmessungen	40
4.2	Phasengleichgewichtsmessungen	44
4.2.1	Aufbau der Phasengleichgewichtsapparatur	44
4.2.2	Durchführung von Phasengleichgewichtsmessungen	47
4.2.3	Versuchsprogramm der Phasengleichgewichtsmessungen	48
4.3	Experimentelle Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen	49
4.3.1	Rohes Palmöl mit CO ₂	49
4.3.1.1	Binäre Löslichkeit	49
4.3.1.2	Mehrkomponentenbetrachtung	51
4.3.2	Rohes Palmöl und Ethylester als Schleppmittel mit CO ₂	58
4.3.2.1	Binäre Löslichkeit	58
4.3.2.2	Mehrkomponentenbetrachtung	59
4.3.3	Fettsäuremethylester und β-Carotin mit CO ₂	63
4.3.3.1	Binäre Löslichkeit	64
4.3.3.2	Mehrkomponentenbetrachtung	66
4.3.4	Rohtocopherol mit CO ₂	70
4.3.4.1	Binäre Löslichkeit	70
4.3.4.2	Mehrkomponentenbetrachtung	71
4.3.4.3	Adsorptive Reinigung von Rohtocopherol mit Silica	74
4.4	Korrelierung der Phasengleichgewichte	76
4.4.1	Verwendung von ASPEN PLUS	76
4.4.1.1	Bestimmung fehlender Stoffdaten	76
4.4.1.2	Regression von Parametern	79
4.4.1.3	Simulation der Phasengleichgewichte	81
4.4.2	Verwendung von PE	84
4.4.3	Korrelierung mittels empirischer Gleichungen	88
4.4.3.1	Korrelierung des Trennfaktors	89
4.4.3.2	Korrelierung der Beladungen	89

5	Gegenstromtrennung mit überkritischen Fluiden	91
5.1	Theoretische Grundlagen	91
5.1.1	Entwicklung der Gegenstrom-SFE.....	91
5.1.1.1	Prozessführung.....	95
5.1.1.2	Hydrodynamik und wirtschaftliche Aspekte	97
5.1.2	Bilanzierung einer Gegenstromtrennkolonne.....	98
5.1.3	Das Konzept der theoretischen Trennstufe	102
5.1.3.1	McCabe-Thiele-Methode	102
5.1.3.2	Konstruktion im Gibbs'schen Dreiecksdiagramm	106
5.1.3.3	Konstruktion im Jänecke-Diagramm.....	107
5.1.3.4	Simulation mit ASPEN PLUS.....	108
5.1.4	Konzept der kontinuierlichen Konzentrationsänderung.....	109
5.1.5	Fluiddynamik.....	109
5.2	Trenntechnische Analyse zur Festlegung des Versuchsprogramms	111
5.2.1	Trenntechnische Analyse zur Fraktionierung von rohem Palmöl	111
5.2.2	Trenntechnische Analyse zur Anreicherung von β -Carotin.....	115
5.3	Beschreibung der Extraktionsapparaturen	116
5.3.1	SFE-Kolonne	117
5.3.1.1	Aufbau der SFE-Kolonne.....	117
5.3.1.2	Durchführung von Gegenstromtrennexperimenten mit der SFE-Kolonne ..	119
5.3.2	Mixer-Settler-Apparatur.....	120
5.3.2.1	Aufbau der Mixer-Settler-Apparatur.....	120
5.3.2.2	Durchführung von Trennexperimenten mit der Mixer-Settler-Apparatur ...	123
5.4	Experimentelle Ergebnisse der Trennversuche.....	124
5.4.1	Kolonnenversuche.....	125
5.4.2	Alkoholyse des mittels SFE raffinierten Palmöles.....	129
5.4.3	Trennung von rohem Palmöl in der Mixer-Settler-Apparatur.....	130
5.5	Ergebnis, trenntechnische Analyse und Bewertung der Trennung	131
5.5.1	Auftrennung von rohem Palmöl	131
5.5.2	Fraktionierung von Fettsäuremethylestern und β -Carotin	133
5.5.3	Reinigung von Rohtocopherol	134
	Anhang	136
	Literaturverzeichnis.....	139

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole:		Einheit
A	Peakfläche im Chromatogramm	Fl%
$a_1 \dots a_3$	Korrelationsparameter für Trennfaktor	-
a	Parameter in Zustandsgleichungen	$\text{kJ} \cdot \text{m}^3 / \text{kmol}^2$
b	Parameter in Zustandsgleichungen	m^3 / kmol
c	Konzentration	mg / ml
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$\text{kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$
D	Diffusionskoeffizient	m^2 / s
$d_{i,\text{Kolonne}}$	Innendurchmesser der Kolonne	m
$e_1 \dots e_4$	Korrelationsparameter für Beladung der Gasphase	-
f	Responsefaktor	-
F_v^f	Kapazitätsfaktor	m / s
K	Verteilungskoeffizient	-
K'	lösemittelfreier Verteilungskoeffizient	-
$k_{a,ij}, k_{b,ij}$	Wechselwirkungsparameter für Mischungsregeln	-
$k_{a,ij}^0, k_{b,ij}^0$	Parameter in Redlich-Kwong-ASPEN-Zustandsgleichung	-
$k_{a,ij}^1, k_{b,ij}^1$	Parameter in Redlich-Kwong-ASPEN-Zustandsgleichung	K^{-1}
k_{ij}^{MKP}	Parameter in Mathias-Klotz-Prausnitz-Mischungsregel	-
l_{ij}	Wechselwirkungsparameter für Mischungsregeln	-
\dot{m}	Massenstrom	kg / s
m_i	Reinstoffgröße in Zustandsgleichung	-
m	Masse	kg
N_E, N_R	Beladungen im Jänecke-Diagramm	kg / kg
n_{th}	Anzahl der theoretischen Trennstufen	-
P	Druck	MPa
R	allgemeine Gaskonstante; 8,314	$\text{kJ} / (\text{kmol} \cdot \text{K})$
r_1, r_2	Korrelationsparameter für Beladung der Flüssigphase	-
S	Entropie	kJ / K
T	Temperatur	K

Lateinische Symbole (Fortsetzung)

u	innere Energie	kJ / kg
u_v	Leerrohrgeschwindigkeit	m / s
V	Volumen	m^3
v	Molares Volumen	$m^3 / kmol$
x	Anteil in der Flüssigphase	kg / kg
y	Anteil in der Gasphase	kg / kg
Z	Kompressibilitätsfaktor	-
z_i	Molanteil der Komponente i an der Gesamtmischung	mol / mol

Griechische Symbole:

		Einheit
α_i	Temperaturfunktion in Zustandsgleichung	-
α_{ij}	Trennfaktor	-
$\bar{\alpha}_{ij}$	mittlerer Trennfaktor	-
λ_{ij}^{MKP}	Parameter in Mathias-Klotz-Prausnitz-Mischungsregel	-
η	Viskosität	kg / (m · s)
μ	chemisches Potential	kJ / kmol
v	Rücklaufverhältnis	-
ρ	Dichte	kg / m^3
ω	azentrischer Faktor	-
Ψ	Flussparameter	-

Tiefgestellte Indizes und verwendete Abkürzungen

c	kritischer Wert
CPO	Crude Palm Oil (rohes Palmöl)
E	Extrakt
EOS	Equation of State (Zustandsgleichung)
F	Feed
FAEE	Fatty Acid Ethyl Ester (Fettsäureethylester)
FAME	Fatty Acid Methyl Esters (Fettsäuremethylester, Biodiesel)
FFA	Free Fatty Acid (freie Fettsäure)

Tiefgestellte Indizes und verwendete Abkürzungen (Fortsetzung)

GC	Gas Chromatography
HETS	Height Equivalent to a Theoretical Stage
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
i, j, n	Zählvariable
IStd	Interner Standard
Kopf	kennzeichnet Zustände am Kolonnenkopf
KP	kritischer Punkt
L	Kennzeichnung der Flüssigphase
LFK	leichtflüchtige Komponente des Ausgangsmaterials
LM	Lösemittel
LMV	Lösemittelverhältnis
PFAD	Palm Fatty Acid Distillate
Pol	Polpunkt
PR	Peng-Robinson-Zustandsgleichung
R	Raffinat
RKA	Redlich-Kwong-ASPEN-Zustandsgleichung
RKS	Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung
Rück	Rücklaufstrom
SFE	Supercritical Fluid Extraction
SFM	schwerflüchtige Mischung (Ausgangsmaterial)
SFK	schwerflüchtige Komponente des Ausgangsmaterials
Sumpf	kennzeichnet Zustände am Kolonnensumpf
TP	Tripelpunkt
V	Kennzeichnung der Gasphase

Zusammenfassung

Durch ein gestiegenes Gesundheitsbewusstsein und besseres Verständnis für physiologische Wirkungsweise und Wirksamkeit von Vitaminen steigen Bedarf sowie Nachfrage von aus natürlichen Quellen gewonnenen Vitaminen seit Jahren an. Die Forderung nach rückstandsfreien Vitaminpräparaten sowie ohne organische Lösemittel arbeitende Produktionsprozesse führte zur Entwicklung der Extraktion mit überkritischen Gasen. Als Quelle natürlicher Vitamine bieten sich Massenprodukte wie Öle und Fette an, die nahezu vollständig aus Triglyceriden sowie einem kleineren Anteil freier Fettsäuren bestehen und die gewünschten Vitamine als Spurenstoffe enthalten.

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Anreicherung von Vitaminen aus rohem Palmöl durchgeführt. Die im verwendeten Öl enthaltenen 300 ppm Tocochromanole (Vitamin E) und 400 ppm β -Carotin (Provitamin A) sollen durch Gegenstromextraktion mit überkritischem Kohlendioxid angereichert werden.

Die zur Schaffung einer Datenbasis am Anfang der Untersuchungen mit rohem Palmöl durchgeführten Phasengleichgewichtsmessungen ließen erkennen, dass zwar die im Öl enthaltenen Tocochromanole mit überkritischem CO_2 extrahiert werden können, jedoch verbleibt das β -Carotin wegen seiner geringen Löslichkeit in CO_2 bzw. seiner Affinität zu den Triglyceriden im Öl. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Löslichkeit oder der relativen Flüchtigkeit ist der Einsatz von Schlepptmitteln. Bislang wurden Untersuchungen zur Verbesserung der Extraktion von β -Carotin aus Öl mit relativ leichtflüchtigen Schlepptmitteln wie z.B. Ethanol ohne Erfolg durchgeführt. Neu bei den eigenen Untersuchungen war der Einsatz von Fettsäureethylestern als Schlepptmittel. Der Vorteil bei der Verwendung dieser Ester ist ihre Herstellung aus arteigenem Öl und dass sie hinsichtlich ihrer Polarität und sterischen Anordnung den im Öl befindlichen Triglyceriden ähneln. Des Weiteren weisen sie eine gute Löslichkeit in überkritischem CO_2 auf. In Phasengleichgewichtsmessungen mit verschiedenen Esteranteilen (5 Ma%, 15 Ma%) konnte, trotz der guten Voraussetzungen hinsichtlich einer Schlepptmittelwirkung, kein positiver Einfluss auf die Extrahierbarkeit von β -Carotin festgestellt werden.

Diese Erkenntnis führte zur Entwicklung eines dreistufigen Prozesses zur Aufbereitung der im rohen Palmöl enthaltenen Vitamine. In einer ersten Trennstufe werden die freien Fettsäuren und Tocochromanole in einer Gegenstromextraktion mit überkritischem CO_2 abgetrennt. Zur Auslegung dieser Trennung wurden weitere Phasengleichgewichtsversuche mit Mischungen durchgeführt, die reich an freien Fettsäuren und Tocochromanolen waren. Anschließend wurden Trennversuche in einer Gegenstromkolonne (17,5 mm \varnothing , 6 m Sulzer EX Packung) mit den in einer zuvor durchgeführten trenntechnischen Analyse als optimal bestimmten Prozessbedingungen bei 370 K und 30 MPa durchgeführt. Es gelang, eine

Entsäuerung des rohen Palmöles bis auf einen Restgehalt von 0,2 Ma% freie Fettsäuren im Raffinat bei gleichzeitiger Anreicherung der freien Fettsäuren (48 Ma%) und Tocochromanole (3 200 ppm) im Extrakt. Die mittlere Anzahl der theoretischen Trennstufen lag bei 3,8, woraus sich bei der verwendeten Kolonne eine mittlere Stufenhöhe von 1,6 m ergibt. Die weitere Anreicherung von Vitamin E aus einer Mischung von Tocochromanolen und freien Fettsäuren wurde bereits in anderen Untersuchungen erfolgreich durchgeführt und deshalb hier nicht weiter bearbeitet.

Zur Gewinnung des β -Carotins wurde das mittels SFE raffinierte Palmöl mit Methanol verestert. Die entstandene Mischung aus Fettsäuremethylestern und β -Carotin wurde erneut einer Gegenstromextraktion unterzogen. Da die Regelungstechnik der verwendeten Trennkolonne nicht die für eine hohe Carotinanreicherung notwendige Präzision aufwies, konnte β -Carotin lediglich auf 1 400 ppm aufkonzentriert werden. Aus diesem Grunde wurde die Trennung nun mehr theoretisch weiterverfolgt. Durch die Messung von Phasengleichgewichten für 320, 340 und 360 K in einem Druckbereich von 10 bis 25 MPa wurde zuerst eine Datenbasis gewonnen, die nachfolgend eine detaillierte trenntechnische Analyse ermöglichte mit dem Ergebnis, dass sich für 320 K und 15 MPa eine Mischung aus 500 ppm β -Carotin mit Methylestern in lediglich 4 Trennstufen in ein Extrakt mit 10 ppm und ein Raffinat mit 10 000 ppm Carotin auftrennen lässt.

Die Verwendung einer fünfstufigen Mixer-Settler-Apparatur, wie sie gegen Ende der Untersuchungsreihe installiert, aber für die Anreicherung von β -Carotin noch nicht genutzt werden konnte, ist für die vorgesehene Trennung sehr erfolgversprechend. Die zwangsweise Durchmischung der beiden Phasen und die anschließende Trennung in Hochdruckzyklonen ermöglichen den Einsatz der Anlage für sehr viskose Mischungen bis hin zu fließfähigen Suspensionen. Des Weiteren besitzt die Apparatur die für die Trennung notwendige, exakte Regelungstechnik. Die Fraktionierung des veresterten Palmöles liefert neben dem carotinreichen Produkt noch Fettsäuremethylester als Nebenprodukt. Diese Ester stellen eine regenerative Energiequelle dar und können als Biodiesel verwendet werden.

Die in dieser Arbeit gemessenen Phasengleichgewichte wurden mit dem Prozess-Simulator ASPEN und dem im Arbeitsbereich intern entwickelten Programm Phase Equilibria (PE) korreliert. Dabei stellte sich heraus, dass die Verwendung von PE zu einer besseren Wiedergabe der Messergebnisse führt, ein Resultat, welches vor allem auf der breiteren Auswahl der zur Verfügung stehenden Mischungsregeln beruht.

1 Einführung und Zielsetzung

1.1 Überkritische Fluide und deren Anwendung

Ein Reinstoff kann die vier Aggregatzustände fest, flüssig, gasförmig und den des Plasmas annehmen. Im Bereich hoher Temperatur und hohen Druckes tritt ein weiterer Zustand auf, der jedoch kein Aggregatzustand im Sinne der Definition ist. Beim Überschreiten eines bestimmten Druckes und einer bestimmten Temperatur befindet sich ein Reinstoff im sogenannten überkritischen Zustand und wird als überkritisches Gas bezeichnet. Zur

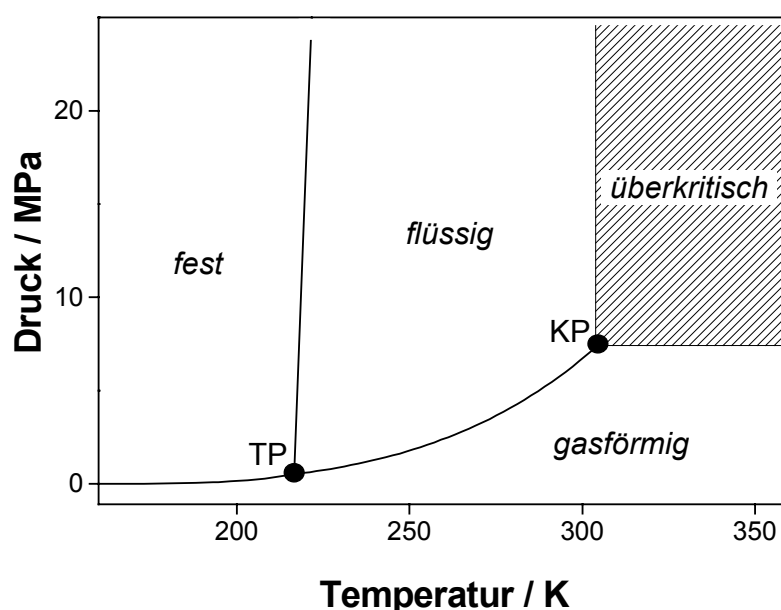
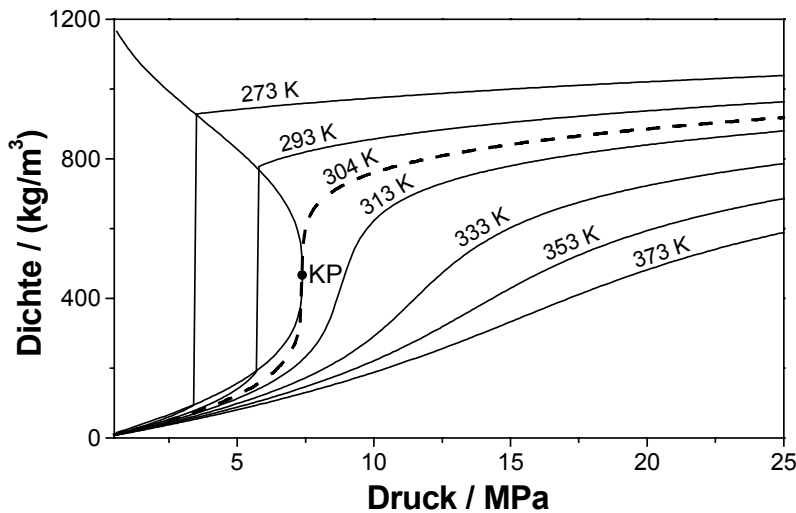


Bild 1: P-T-Diagramm von Kohlendioxid

Veranschaulichung dieses Sachverhaltes ist das Phasenverhalten von CO_2 in dem in Bild 1 gezeigten P-T-Diagramm dargestellt. Das überkritische Gebiet schließt sich an die Dampfdruckkurve an, die sich vom Tripelpunkt TP bis zum kritischen Punkt KP erstreckt. Der kritische Punkt ist für einen Reinstoff durch seine kritische Temperatur T_C und seinen kritischen Druck P_C festgelegt, die im Fall von CO_2 $T_C = 304 \text{ K}$ bzw. $P_C = 7,38 \text{ MPa}$ betragen.

Beim Übergang in den überkritischen Zustand ändern sich die Stoffeigenschaften in der Regel kontinuierlich, nur wenn der kritische Punkt direkt durchschritten wird, treten sprunghafte Änderungen auf. Im Dichte-Druck-Diagramm in Bild 2 wird die Unstetigkeit durch eine vertikale Tangente der kritischen Isothermen im kritischen Punkt KP deutlich. Dort bewirkt eine beliebig kleine Druckänderung eine sehr große Änderung der Dichte (unendliche Kompressibilität).

Bild 2: Dichte-Druck-Diagramm von CO₂

Entlang der kritischen Isothermen ist im Druckbereich zwischen 5 und 10 MPa eine starke Dichteänderung zu erkennen, ohne dass dabei ein Phasenübergang stattfindet. Wie diese Eigenschaft für ein Trennverfahren technisch nutzbar gemacht werden kann, wird in Kapitel 5.1.1 eingehend erläutert.

Die besonderen physikalischen Eigenschaften überkritischer Gase sind in Tabelle 1 nach Knez [58] zusammengestellt. Als Bezeichnung ist der Ausdruck „überkritisches Fluid“ treffender als „überkritisches Gas“, denn die Stoffeigenschaften liegen zwischen denen einer Flüssigkeit und eines Gases. Die Dichte erreicht unter erhöhtem Druck fast den Wert für eine Flüssigkeit, während die Viskosität gering bleibt und eher der eines Gases ähnelt. Der Diffusionskoeffizient liegt hinsichtlich seiner Größenordnung zwischen dem eines Gases und dem einer Flüssigkeit.

Tabelle 1: Vergleich von Stoffeigenschaften bei verschiedenen Zuständen nach Knez [58]

	Gas 0,1 MPa; 298 K	überkritisches Fluid $P_C; T_C$	Flüssigkeit $4 \cdot P_C; T_C$	Flüssigkeit 0,1 MPa; 288 K
$\rho / (\text{kg/m}^3)$	1	200..500	400..900	1 000
$\eta / (\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}))$	10^{-5}	$1..3 \cdot 10^{-5}$	$3..9 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}
$D / (\text{m}^2/\text{s})$	10^{-5}	$0,7 \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$	10^{-9}

Das Spektrum der Anwendung überkritischer Fluide erstreckt sich über chemische Reaktionen, Extraktion (Supercritical Fluid Extraction, SFE), Kristallisation, die Herstellung feiner Partikeln und das Färben von Textilien mit dispersen Farbstoffen (Supercritical Fluid Dyeing, SFD) [102] bis hin zur Analytik mittels SFC (Supercritical Fluid Chromatography). Die Verwendung verdichteter Gase wird vor allem wegen der Forderung nach umweltverträglichen und leicht regenerierbaren Lösemitteln untersucht, die darüber hinaus rückstandsfrei aus den Produkten entfernt werden können. Im Folgenden wird auf das Trennverfahren der Gasextraktion näher eingegangen, welches aus den später in Tabelle 2 genannten Gründen eine der häufigsten Anwendungen von überkritischen Fluiden darstellt.

Extraktion mit überkritischen Gasen

Die besonderen physikalischen Eigenschaften überkritischer Fluide führten zur Entwicklung des Prozesses der Gasextraktion. Sie ist ein gleichgewichtsbestimmtes, thermisches Trennverfahren mit einem komprimierten Gas als stofflichem Trennhilfsmittel. Allgemein betrachtet wird bei einer Extraktion aus einem Stoffgemisch eine Komponente durch einen Hilfsstoff aufgenommen, zusammen mit diesem entfernt und anschließend von diesem getrennt. In Abhängigkeit vom thermodynamischen Zustand des Trennhilfsstoffes erfolgt

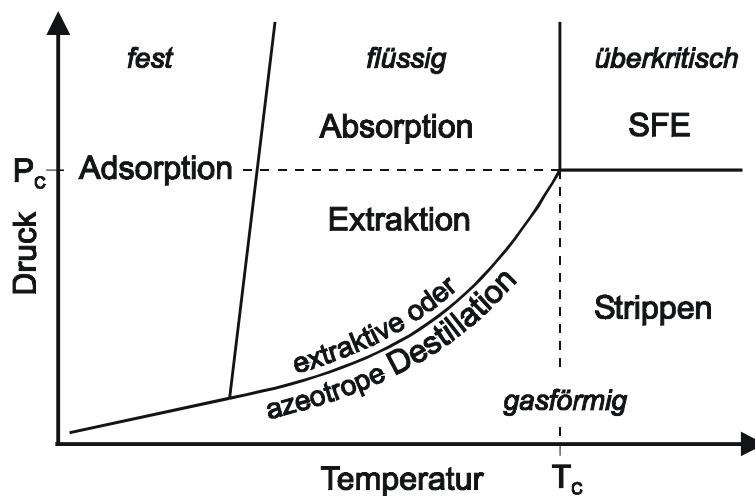


Bild 3: Einteilung von Trennverfahren hinsichtlich des thermodynamischen Zustands des Hilfsstoffes

die in Bild 3 vorgenommene Einteilung in die Trennprozesse Adsorption, Absorption, Extraktion, Strippen und SFE. Bei der herkömmlichen Extraktion löst ein flüssiges Lösemittel Stoffe aus einem festen oder flüssigen Medium heraus. Durch die Verwendung überkritischer Lösemittel findet eine Übertragung des Prinzips der Extraktion auf einen weiteren Bereich statt,

ohne dass sich dabei deren Grundprinzip ändert. Zuerst wird das überkritische Gas in Kontakt mit dem zu trennenden Stoffgemisch gebracht. Das beladene Lösemittel wird anschließend abgezogen und in einer nachgeschalteten Trennapparatur durch ein geeignetes thermisches Verfahren vom Extrakt befreit. In der Regel erfolgt diese Auftrennung durch eine Reduzierung des Druckes bis hinein in den unterkritischen Bereich, wodurch die Löslichkeit für das Extrakt im Gas gegen Null sinkt. Das unbeladene Lösemittel kann nun recycelt werden, während das Extrakt nach einer weiteren Entspannung auf Umgebungsdruck ausgast und als lösemittelfreies Produkt vorliegt.

SFE stellt zur Auftrennung von schwerflüchtigen Mischungen eine Alternative zur Vakuumdestillation dar. Je weniger flüchtig die zu trennenden Komponenten sind, desto höher müssen Vakuum und Temperatur bei der Destillation sein. Das führt zum einen zu hohen Betriebskosten zur Erzeugung des Vakuums und zum anderen zu einer hohen thermischen Belastung der Komponenten. Letztere bewirkt bei thermolabilen Substanzen wie beispielsweise Vitaminen eine thermische Zersetzung, die beim SFE-Prozess unterbunden werden kann.

Beachtenswert ist ferner die Einflussnahme der SFE auf die Produkteigenschaften. Sie sind in der Regel nicht identisch mit denen der konventionell hergestellten Produkte [22]. Eine Extraktion mit überkritischen Gasen führt zu anderen Extrakten als es bei organischen Lösemitteln der Fall ist. Die Unterschiede in der Produktzusammensetzung lassen sich gezielt durch eine Veränderung der Extraktions- oder Abscheidebedingungen beeinflussen.

Um die besondere Eigenschaft der extremen Dichteänderung für den Prozess nutzen zu können, kommen für die Gasextraktion Lösemittel in Betracht, deren kritische Temperatur in der Nähe der Prozesstemperatur liegt. Da ein derartiges Lösemittel aufgrund der begrenzten Auswahl an verwendbaren Stoffen nicht immer vorhanden ist, kann die gewünschte kritische Temperatur auch durch die Verwendung eines Lösemittelgemisches eingestellt werden. Bei der Extraktion von Speiseölen wird beispielsweise eine Mischung aus Kohlendioxid und Propan verwendet [20]. Mit zunehmendem Propananteil steigt die kritische Temperatur der Mischung monoton vom Wert des Kohlendioxids (304 K) auf den Wert des Propan (370 K) an. Das erlaubt, die Prozesstemperatur in diesem Bereich freier wählen zu können. Bei der Auswahl des Lösemittels sind des Weiteren die zu der Stofftrennung führenden Kriterien Kapazität und Selektivität entscheidend. Beide lassen sich durch den Einsatz von Lösemittelgemischen oder Zusatzstoffen gezielt beeinflussen. Meistens liegt die kritische Temperatur der als Schlepptmittel bezeichneten Zusatzstoffe oberhalb der des Lösemittels, da nur so Kapazitätssteigerungen erzielt werden können. Bei der zuvor erwähnten Extraktion von Speiseölen führt beispielsweise die Zugabe von Propan zum Lösemittel CO_2 zu einer Kapazitätsverbesserung.

In diesen Untersuchungen wird ausschließlich Kohlendioxid als Lösemittel verwendet. CO_2 besitzt gegenüber organischen Lösemitteln oder anderen überkritischen Fluiden vielerlei Vorteile, die in Tabelle 2 gemeinsam mit dessen Nachteilen zusammengefasst sind.

Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Verwendung von CO_2 als überkritisches Lösemittel

Vorteile	Nachteile
+ kostengünstig	- Hochdruckverfahren erforderlich
+ nicht brennbar	- kompliziertes Phasenverhalten
+ ungiftig	- wenig Stoffdaten
+ nicht kennzeichnungspflichtig	- geringe Kapazität
+ geringe Prozesstemperaturen	
+ geringe Viskosität	
+ hoher Diffusionskoeffizient	
+ 2-Phasengebiet immer erreichbar	
+ vollständige Lösemittelabtrennung	

Kohlendioxid ist ein kostengünstiges Lösemittel, welches zusätzlich noch die positiven Eigenschaften aufweist, nicht brennbar und ungiftig zu sein und zudem keine Kennzeichnungspflicht besitzt. Seine kritische Temperatur von 304 K liegt in einem Temperaturbereich, der das Verarbeiten temperaturempfindlicher Stoffe ermöglicht. Wie auch alle anderen überkritischen Gase zeichnet es sich ferner durch eine geringe Viskosität und einen hohen Diffusionskoeffizienten aus, woraus gute Stofftransporteigenschaften resultieren. Das zur Extraktion notwendige Zweiphasengebiet kann immer erreicht werden, und unter Umgebungsdruck entweicht das gasförmige Lösemittel aus den Produkten nahezu vollständig, so dass keine Rückstandsprobleme auftreten. Nachteilig wirkt sich der erhöhte Betriebsdruck der Gasextraktion aus, der zu erhöhten Investitionskosten und teilweise zurückhaltender Akzeptanz führt. Das Phasenverhalten, welches zur Dimensionierung von Apparaten für gleichgewichtsbestimmte Trennverfahren bekannt sein muss, ist relativ kompliziert, und es liegen noch vergleichsweise wenig Stoffdaten vor. Letztlich bleibt die Kapazität deutlich hinter der der organischen Lösemittel zurück, weswegen nur bei relativ hoher Wertschöpfung die Rentabilität des SFE-Prozesses gewährleistet ist.

Industrielle Anwendung findet die Gasextraktion bislang in der Erdölverarbeitung (ROSE-Prozess), der Entkoffeinierung von Kaffee und Tee, der Gewürz- und Aromaextraktion sowie der Herstellung von Hopfenextrakten [81] und ω -3-Fettsäuren.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung einer Datenbasis zur Gewinnung von natürlichen Tocochromanolen und β -Carotin aus rohem Palmöl mittels Gasextraktion. Es soll untersucht werden, welche Abfolge von Prozessschritten unter welchen Bedingungen eine optimale Anreicherung der Vitamine ermöglicht.

Durch Arbeiten von Machado [74] sowie eigene Untersuchungen ist bekannt, dass Tocochromanole zu den leichtflüchtigen Ölkomponenten gehören, die sich mittels SFE relativ gut von Triglyceriden abtrennen lassen. β -Carotin besitzt hingegen eine hohe Affinität zu Fetten und lässt sich bislang nicht direkt durch Extraktion anreichern. In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob systemeigene Ethylester als Schleppmittel zur Extraktion von β -Carotin nutzbar zu machen sind. Um hierüber eine Aussage treffen zu können, müssen Phasengleichgewichtsmessungen durchgeführt werden. Falls die Extraktion von β -Carotin direkt aus den Triglyceriden nicht gelingen sollte, scheint eine chemische Umwandlung der Triglyceride unumgänglich. In Hinblick auf eine spätere Auftrennung böte sich eine Veresterung zu Fettsäureestern an.

Unabhängig von der Schleppmittelwirkung der Ester auf das β -Carotin stellt sich nachfolgend die Frage nach der Abtrennung von β -Carotin aus Fettsäureestern. Letztere

werden entweder als Schlepptmittel zur Extraktion von β -Carotin aus Palmöl eingesetzt, oder sie stammen aus der Veresterung der im Palmöl enthaltenen Triglyceride. Ob sich Ester und β -Carotin mittels CO_2 als Lösemittel trennen lassen, bleibt in Phasengleichgewichtsmessungen zu untersuchen. Da weniger die Veresterung im Interesse dieser Untersuchungen steht, sondern die vor- und nachgeschalteten Trennprozesse, soll mit einer künstlich angesetzten Mischung aus Estern und β -Carotin gearbeitet werden.

Neben der Behandlung von natürlichen Fetten soll auch die Reinigung von synthetisch hergestelltem Rohtocopherol untersucht werden. Ausgangsprodukt ist α -Tocopherol, welches mit farblosen, leichtflüchtigen Komponenten und mit dunklen, schwerflüchtigen Komponenten verunreinigt ist. Ziel ist die Herstellung eines möglichst hellen, tocopherolreichen Produktes bei minimalen Verlusten und geringem Trennaufwand. Als Trennprozess soll neben der SFE auch die Adsorption an Silica betrachtet werden.

Die Motivation zur Gewinnung von Vitaminen aus natürlichen Quellen ist ihre physiologisch besonders wertvolle Zusammensetzung. Während α -Tocopherol in der Natur nur in der einen Form vorkommt, die eine 100 %-ige Vitamin E-Aktivität aufweist, besteht synthetisches α -Tocopherol aus 8 Enantiomeren, die in ihrer Gesamtheit eine deutlich geringere Aktivität von lediglich 74 % besitzen. Die Trennung der zu 8 gleichen Teilen auftretenden Enantiomere ist derart aufwendig, dass zur Herstellung des α -Tocopherols, welches als einziges eine 100 %-ige Vitamin E-Aktivität besitzt, natürliche Quellen die erste Wahl sind.

1.3 Vorgehensweise

In Bild 4 ist die Vorgehensweise zur Auslegung einer mehrstufigen Gegenstromextraktion schematisch dargestellt. Zu Beginn der Untersuchungen steht die Messung von Phasengleichgewichten des Ausgangsmaterials mit dem gewünschten überkritischen Lösemittel für verschiedene Drücke und Temperaturen.

Auf der Basis dieser Phasengleichgewichte werden in einer trenntechnischen Analyse unter Vorgabe von Randbedingungen viele der zur Trennung relevanten Parameter berechnet, ohne dass zuvor ein Trennversuch durchgeführt werden muss. Beispielsweise lässt sich für eine definierte Zusammensetzung von Ausgangsmaterial und Produkt die Anzahl der theoretischen Trennstufen n_{th} und das Lösemittelverhältnis $\frac{\dot{m}_{LM}}{\dot{m}_F}$ nach verschiedenen

Verfahren berechnen. In 5.1.3 werden die analytischen Auslegungsverfahren von McCabe-Thiele und Jänecke sowie ein weiteres numerisches Verfahren ausführlich erläutert.

Die trenntechnische Analyse dient der Planung von Trennexperimenten. Mit den Trennexperimenten wird die Höhe einer theoretischen Trennstufe für die ausgewählte

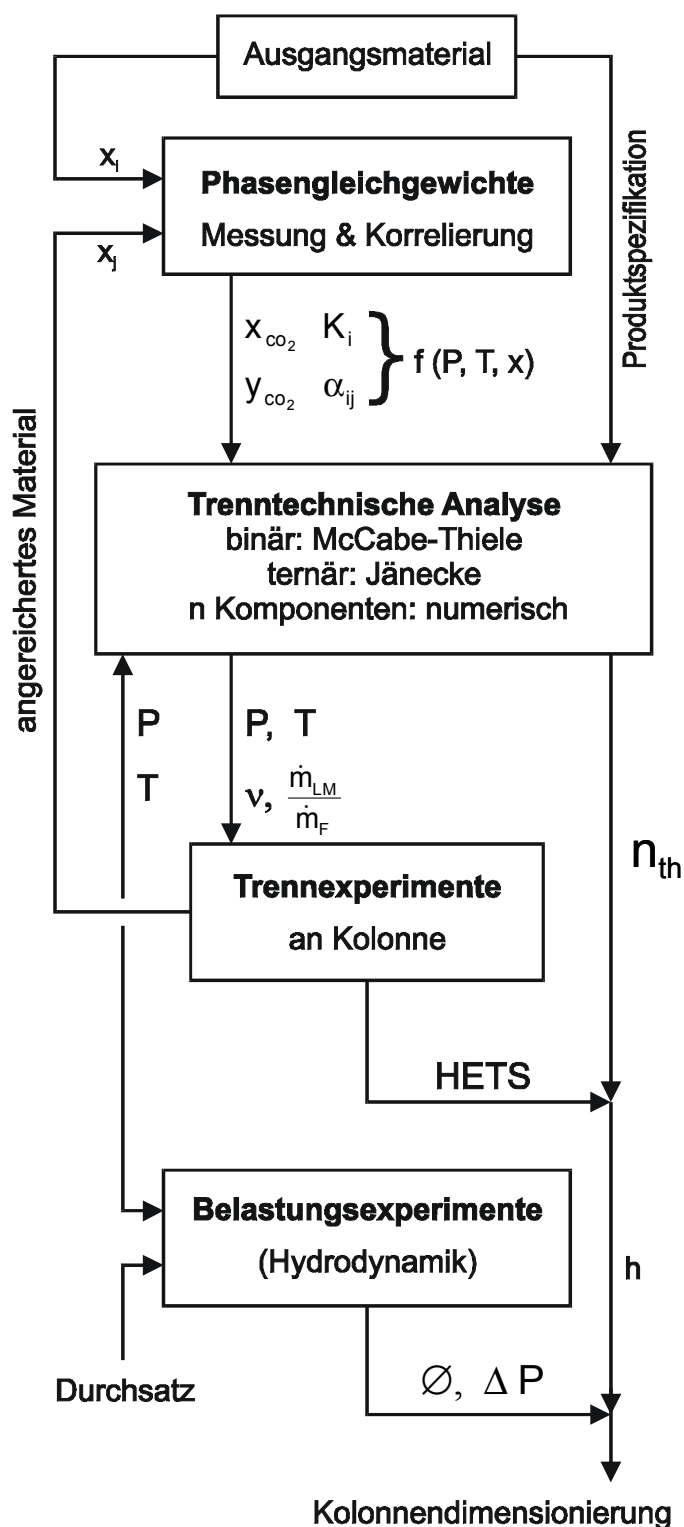


Bild 4: Auslegung einer Gegenstromextraktion

Trennvorrichtung (Height Equivalent to a Theoretical Stage, HETS) ermittelt und die praktische Durchführung der theoretischen Berechnungen überprüft. Mit dem HETS-Wert lässt sich die zu erwartende Gesamthöhe der Trennkolonne berechnen. Ferner wird in den Trennexperimenten neues Ausgangsmaterial für weitere Phasengleichgewichtsmessungen produziert, wodurch konzentrationsabhängige Trennfaktoren bestimmt werden können.

Ergänzend kann in hydrodynamischen Untersuchungen die Belastbarkeit der Kolonne (Flutpunkte, Druckverlust) ermittelt werden. In Abhängigkeit vom Durchsatz resultiert daraus der erforderliche Kolonnendurchmesser. Bei Schwerkraft-Gegenstromprozessen ist es hydrodynamisch notwendig, zwecks Phasentrennung innerhalb der Kolonne eine ausreichende Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen aufrecht zu erhalten. Es kann der Fall eintreten, dass die in der trenntechnischen Analyse ermittelten Werte bezüglich optimalen Druckes und optimaler Temperatur durch die Ergebnisse der Belastungsexperimente korrigiert werden müssen, um einen in jeder Hinsicht akzeptablen Durchsatz ohne Fluten zu erhalten.

2 Verwendete Stoffe

In diesem Kapitel wird kurz auf die verwendeten Stoffe eingegangen. Zuerst erfolgt eine allgemeine Beschreibung der eingesetzten Versuchsmaterialien, und anschließend werden die darin enthaltenen Haupt- und Schlüsselkomponenten genauer beschrieben.

2.1 Eingesetztes Versuchsmaterial

2.1.1 Rohes Palmöl

Vorkommen

Seit über 5 000 Jahren macht sich der Mensch Palmöl zu Nutze. Rohes Palmöl (Crude Palm Oil, CPO) wird aus der Frucht der Ölpalme (*Elaeis guineensis*) gewonnen, die ursprünglich aus West Guinea stammt und heute rund um den Äquator und vor allem in Malaysia angebaut wird. Palmfrüchte wachsen in 30 bis 40 cm großen, von 4 bis 20 kg schweren Dolden. Die 200 bis 2 000 Einzelfrüchte sind etwa 2 bis 3 cm lang.

Herstellung und Verarbeitung von Palmöl

Aus Palmfrüchten werden zwei unterschiedliche Öle gewonnen. Das faserige Fruchtfleisch liefert rohes Palmöl, welches etwa 90 % des Ölgehaltes der Pflanze ausmacht. Ferner kann aus den Kernen der Palmfrüchte das sogenannte Palmkernöl gewonnen werden, das sich in seiner Zusammensetzung stark von dem rohen Palmöl unterscheidet. Auf 10 Tonnen herkömmlichen Palmöls fällt etwa eine Tonne Palmkernöl an.

In Bild 5 sind Daten über die Jahresproduktionen (obere Skala) und der Flächenausbeuten (untere Skala) der wichtigsten Öle aus verschiedenen Ölpflanzen dargestellt [77]. Der hohe Stellenwert des Palmöls wird sowohl an seiner Gesamtmenge als auch an der extrem hohen Flächenausbeute deutlich.

Wegen der Zusammensetzung seiner Glyceride kann rohes Palmöl relativ leicht in die zwei Fraktionen Stearin- und Olein-Phase getrennt werden. Durch langsames Abkühlen kommt es zum Auskristallisieren der Stearin-Phase, deren Schmelzpunkt (slip melting point) sich zwischen 318 und 329 K bewegt [134]. Die Bezeichnung „Stearin-Phase“ ist nur mit Einschränkung richtig, denn beide Fraktionen besitzen den gleichen Stearinsäuregehalt von 4 bis 5 %. Als Bezeichnung wäre „Palmitin-Phase“ passender, denn mit 47 bis 74 % dominiert der Gehalt an Palmitinsäure. Ölsäure ist mit 16 bis 37 % am zweitstärksten vertreten. Die Olein-Phase enthält 41 bis 44 % Ölsäure und 38 bis 42 % Palmitinsäure.

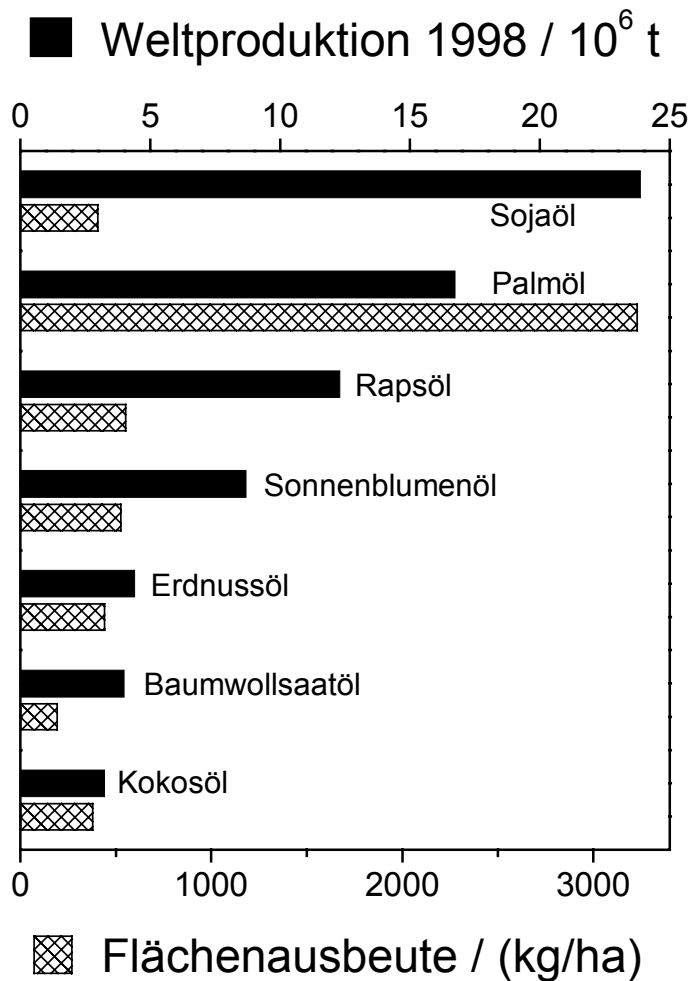


Bild 5: Weltproduktion und Flächenausbeute für verschiedene Öle und Ölpflanzen

Ihr Schmelzpunkt liegt mit 293 bis 297 K deutlich unter dem der Palmitin-Phase. Die Trennung mittels Kristallisation kann vor oder nach der Raffination durchgeführt werden.

In Bild 6 ist der Produktionsprozess von Speiseölen dargestellt. Nach der Ernte werden die Ölfrüchte gereinigt, zur Inaktivierung zu hoher Lipaseaktivität mit Wasserdampf sterilisiert und ausgepresst. Das in den Pressrückständen, dem sogenannten Schilfer, verbliebene Öl wird mittels Lösungsmittelextraktion gewonnen. Es ergibt zusammen mit dem Pressöl das Rohöl, welches in einer Raffinerie weiterverarbeitet wird.

Je nach Art des verwendeten Rohöls wird ggf. eine Entschleimung durch Zugabe von konzentrierter Phosphorsäure durchgeführt. Bei Sojaöl wird Lecithin entfernt, bei rohem Palmöl Bleicherde zugegeben.

Freie Fettsäuren werden im Schritt der Entsäuerung entfernt. Die Neutralisierung erfolgt entweder physikalisch durch Strippen mit Wasserdampf (Steam Refining) oder chemisch durch Zugabe von Natronlauge (Alkali Refining). Letztgenannte Nassentsäuerung mit 25 %-iger Natronlauge führt zur Seifenbildung und ist umweltbelastender als das physikalische Verfahren.

Der folgende Aufbereitungsschritt ist die Bleichung, in der durch Zugabe von Bleicherde unerwünschte Farbstoffe wie β -Carotin entfernt werden. Es ist teilweise auch möglich, die Bleichung bereits vorher in anderen Prozessschritten durchzuführen, zum Beispiel durch Zugabe von Bleicherde während der Entschleimung. In einer abschließenden Des-

odorierung werden schließlich Geschmacksstoffe, sofern sie nicht bereits beim Strippen mit Wasserdampf entfernt wurden, mittels Vakuumdestillation abgetrennt. Wegen der hohen Temperatur von über 470 K dient die zur Desodorierung eingesetzte Vakuum-Wasserdampfdestillation auch der Hitzebleichung, in der die thermolabilen Carotinoide zu farblosen Verbindungen zerfallen. Untersuchungen [31], [43] widerlegen die Befürchtung, dass bei der Wärmebleichung gesundheitsschädliche Stoffe entstehen könnten. Das anfallende Desodorierungsprodukt (Palm Fatty Acid Distillate, PFAD) ist reich an natürlichen Tocopherolen und wird als Quelle zur Gewinnung von Tocochromanolen vorgeschlagen [43]. Das Palm Oil Research Institute von Malaysia [94] berichtet von in Malaysia entwickelten Prozessen zur Gewinnung von β -Carotin (80 000 ppm) aus Palmöl und reinen Tocochromanolen aus PFAD.

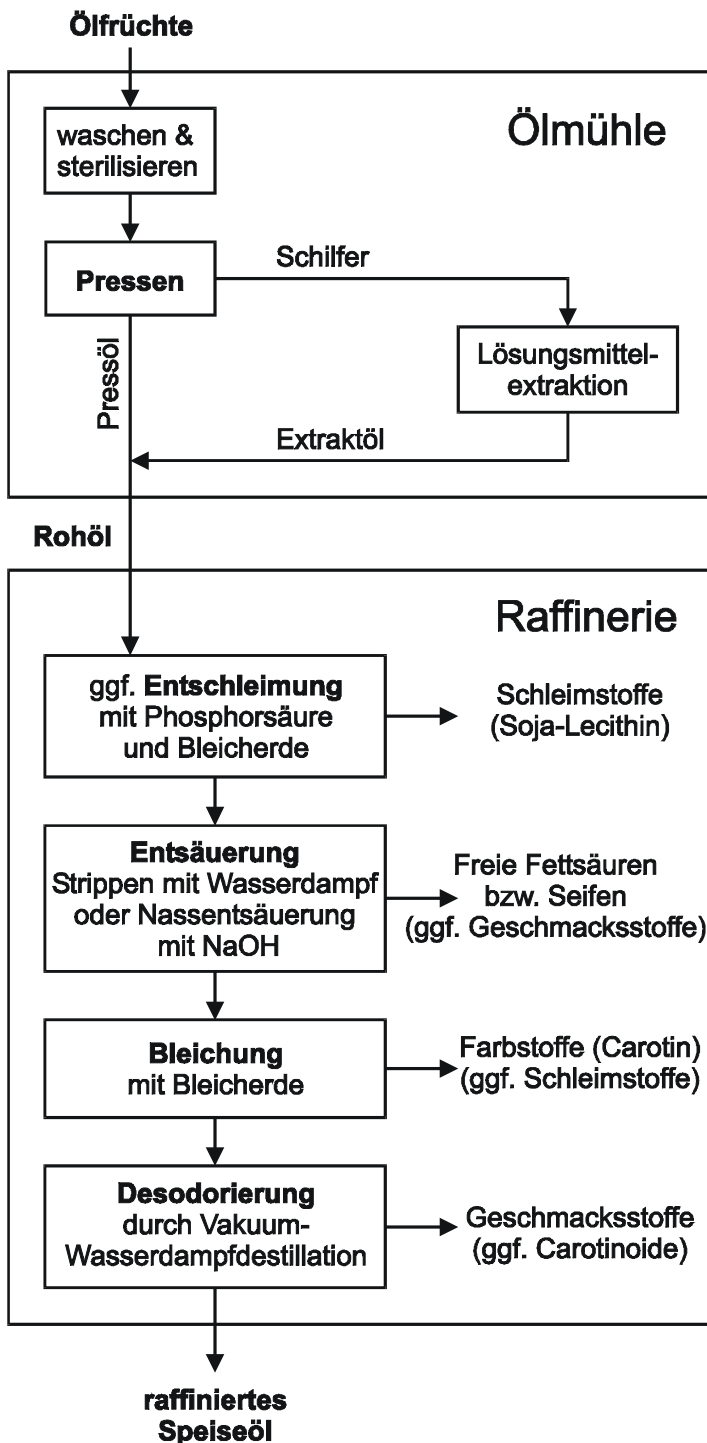


Bild 6: Herstellungsprozess von Speiseölen

Siew und Mohammad [123] fanden heraus, dass die Eigenschaften von CPO während der Verarbeitung normalerweise nur wenig verändert werden. Nur wenn für einen Zeitraum von mehreren Stunden Temperaturen von über 550 K herrschen, treten nennenswerte Veränderungen wie beispielsweise die Bildung von freien Fettsäuren in der trans-Form oder Umesterungen auf.

Birtigh et al. [10] führten Untersuchungen zur Verwertung von Abfallprodukten aus der Palmölproduktion durch. Aus Pressrückständen sowie Palmblättern wurde mittels SFE ein Öl extrahiert, das sehr hoch konzentriert an Vitaminen war. Wegen der geringen Gesamtausbeute sei eine Nutzung jedoch nicht lohnenswert.

Verwendung

Zur Zeit findet Palmöl zum größten Teil als Nahrungsmittel Verwendung. Es wird als Brat- oder Frittierfett, für die Margarineherstellung und in anderen Zweigen der Lebensmittelindustrie gebraucht. Dank seines hohen Schmelzpunktes kann es, ohne erst hydriert werden zu müssen, als Brotaufstrich verwendet werden. Seine gute Temperaturbeständigkeit, die den Einsatz als Frittierfett ermöglicht, beruht auf der Abwesenheit der mehrfach ungesättigten Fettsäuren sowie auf dem hohen Gehalt an Tocochromanolen. Diese positiven Aspekte begründen den hohen Pro-Kopf-Verbrauch von 45 kg rohem Palmöl pro Jahr in Westafrika [28].

Ferner gibt es eine Reihe von technischen Verwendungen für Palmöl wie beispielsweise zur Produktion von Fettsäuren, langkettigen Alkoholen, Glycerin und Fettsäureestern. Aus den Fettsäuren werden Seifen, Kosmetika und Kerzen hergestellt. Fettsäuremethylester finden als Biodiesel Verwendung. Des Weiteren existieren bereits erste Pilotanlagen (360 t/a), mit denen Polyole und Polyurethan-Schäume aus Palmöl hergestellt werden. Auch laufen Versuche zur Herstellung von Drucktinten, Entfärbemitteln bei der Herstellung von Recyclingpapier, Beschichtungen für Verpackungsmaterial, Herbiziden und Insektiziden aus Palmöl [94].

Zunehmende Bedeutung erlangt die Anreicherung von Spurenstoffen aus Palmöl. Als Hauptproduzent von Palmöl wurde in Malaysia von Carotech [24] eine Technik zur Gewinnung von Vitamin E und Provitamin A aus rohem Palmöl entwickelt. Die Produkte liegen unterschiedlich hoch konzentriert in Pflanzenöl oder Wasser gelöst oder trocken vor. Tocochromanole erreichen Konzentrationen bis zu 50 % und Carotinoide bis zu 30 %. Bei den in den Produkten vorkommenden Vitaminen handelt es sich nicht um reine Komponenten, sondern stets um Mischungen der natürlich vorkommenden Substanzgruppen. Des Weiteren werden auch Mischungen von Vitamin E gemeinsam mit Provitamin A angeboten, die den symbiotischen Effekt der Vitamine nutzen sollen. Die Produktion erfolgt

durch eine Veresterung des rohen Palmöls mit Methanol zu Methylestern und Glycerin. Anschließend werden die Wertstoffe mittels Kurzwegdestillation angereichert.

Untersuchungen [131] mit Ratten ergaben, dass durch die Zugabe von Palmöl zur Nahrung die Entstehung und das Wachstum von Krebstumoren deutlich verringert wird, eine Auswirkung, die bei Mais- und Sojaöl nicht beobachtet werden konnte. Diese physiologische Eigenschaft wird auf den hohen Anteil von Tocochromanolen und Carotinoiden zurückgeführt, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch die besondere Zusammensetzung der Triglyceride diesen Effekt auslöst.

Zusammensetzung

Frisches Palmöl besteht nahezu vollständig aus Triglyceriden, einem kleinen Anteil freier Fettsäuren und Spurenstoffen, wie Tocochromanolen und β -Carotin, die hier weiter untersucht werden sollen. Das verwendete Palmöl¹ enthält 4,6 Ma% freie Fettsäuren, 300 ppm Tocochromanole und 400 ppm β -Carotin. Der verbleibende Rest besteht größtenteils aus unterschiedlichen gemischten Triglyceriden.

Diese Triglyceride lassen sich durch die Anzahl der Kohlenstoffatome ihrer Fettsäuren charakterisieren, wobei der Summenparameter Kohlenstoffanzahl keine eindeutige Aussage über ein Triglycerid erlaubt, weil Informationen über den Sättigungsgrad, das heißt seine Doppelbindungen, fehlen. Die in Tabelle 3 dargestellten Untersuchungen von Tan und Oh [134] zeigen, welche Kombinationen von Fettsäuren sich im Fall von CPO hinter den Kohlenstoffzahlen verbergen. In der rechten Spalte sind die Zusammensetzungen der entsprechenden Triglyceride in Reihenfolge ihrer Häufigkeit aufgelistet. Dabei werden die vier am häufigsten vorkommenden Fettsäuren Palmitinsäure (P=C16:0), Ölsäure (O=C18:1),

Linolsäure (L=C18:2) und Stearinsäure (S=C18:0) berücksichtigt. Weitere Ergebnisse zeigen, dass die Verteilung der Fettsäuren auf die Kohlenstoffatome des Glycerins nicht zufällig erfolgt. Von den Fettsäuren, die mit dem mittleren Kohlenstoffatom des Glycerins die Esterbindung eingehen, sind über 85 % ungesättigt.

Tabelle 3: Triglyceridzusammensetzung des CPO nach Tan und Oh [134]

C-Atome / Anzahl	Anteil / Mol%	Zusammensetzung / -
46	0,4 – 1,2	-
48	4,7-10,8	PPP
50	40,0-45,2	PPO, PPL, PPS
52	38,2-43,8	POO, PLO, POS
54	6,4-11,4	OOO, OOL

¹ Deutsche Cargill GmbH Öl- und Fettveredlung, Hamburg

Der Anteil an Mono- und Diglyceriden sowie freien Fettsäuren gilt als Qualitätskriterium für Speiseöle. Je geringer ihr Anteil, desto besser ist die Qualität. Durch Lagerung und Transport verändert sich die Zusammensetzung hauptsächlich wegen des enzymatischen Abbaus von Triglyceriden zu freien Fettsäuren und einem Glyceridrest. Untersuchungen von Klagge und Gupta [57] ergaben eine Zunahme der freien Fettsäuren von 1,8 bis 2,5 % vor dem Transport auf 3,5 bis 5,5 % nach Beendigung. Tocopherole und Carotinoide vermindern wegen ihrer antioxidativen Wirkung die Umsetzung von CPO. Die oxidative Stabilität von CPO kann nach Lim et al. [67] auch durch die Zugabe von Natriumhydrogensulfit gesteigert werden. Nach der Behandlung mit einer 5 %-igen wässrigen Lösung konnte die nach der AOM-Methode der American Oil Chemists' Society [1] definierte Stabilität von 89 auf 109 Stunden erhöht werden. Die an der Fettspaltung beteiligte Lipase kann nach Reber [107] durch Erwärmung auf 338 K vollständig deaktiviert werden. Tang et al. [135] untersuchten die Auswirkungen des rohen Palmöls auf die Qualität des Raffinationsproduktes. Rohes Palmöl sollte zügig verarbeitet werden, damit der Fettsäuregehalt möglichst gering ist. Ferner fanden Siew und Mohammad [124] heraus, dass durch die Lagerung von Palmfrüchten der nachfolgende Bleichvorgang ihres Öls erschwert wird. Da der Transport und somit die Lagerung von Palmöl unumgänglich ist, führten Npka et al. [90] Untersuchungen in diesem Bereich durch. Sie lagerten raffiniertes, gebleichtes, destilliertes Palmöl bei verschiedenen Temperaturen und Lichteinflüssen in unterschiedlichen Behältern und kamen zum Ergebnis, dass Palmöl kühl und dunkel, möglichst in undurchsichtigen Behältern, gelagert werden sollte.

Tabelle 4: Freie Fettsäuren (% FFA) im Palmöl

Fettsäure	Eigenes 1997/1999	[28]	[134]
C12:0	0,2 / 0,2	-	0,0..1,0
C14:0	0,9 / 1,0	0,5..5,9	0,6..1,7
C16:0	44,6 / 44,2	32..47	41,1..47,0
C16:1	0,2 / 0,1	-	0,0..0,6
C18:0	4,3 / 4,0	2..8	3,7..5,6
C18:1	38,7 / 39,9	40..52	37,3..43,5
C18:2	10,2 / 9,3	5..11	6,6..11,9
C18:3	0,2 / 0,3	-	0,0..0,6
C20:0	0,4 / 0,4	-	0,0..0,8
C20:1	0,1 / 0,2	-	-
C22:0	0,1 / 0,1	-	-

Generell setzen sich die Triglyceride des rohen Palmöls aus den in Tabelle 4 aufgelisteten Fettsäuren zusammen. Wie dort zu entnehmen ist, besitzt der Anteil an freien Fettsäuren eine recht große Schwankungsbreite. Das ist bei malaysianischem Öl nicht der Fall, weil nach Maclellan [76] sämtliche Palmpflanzen von vier Samen abstammen, die Anfang dieses Jahrhunderts nach Malaysia gebracht wurden.

Daneben enthält Palmöl noch einen Teil unverseifbarer Substanzen, der nach Cornelius [28] und Tan und Oh [134] mit 0,2 bis 1,0 Ma% gering ausfällt. Die Komponenten, die den unverseifbaren Anteil des Palmöls ausmachen, liegen zwar jeweils nur mit einigen hundert ppm vor, ihr Einfluss auf Stoffeigenschaften wie Farbe und Oxidationsbeständigkeit ist jedoch beträchtlich. Eine qualitative Zusammenstellung des unverseifbaren Anteils liefert Tabelle 5.

Tabelle 5: Zusammensetzung des unverseifbaren Anteils von rohem Palmöl

Carotinoide / ppm	Tocochromanole / ppm	Sterine / ppm	Phosphatide / ppm	Alkohole / ppm
500-800 [134]	600-1 000 [134]	300 [28]	500-1 000 [28]	ca. 800 [28]

Das Spektrum der in CPO enthaltenen Carotinoide ist sehr groß. Wie Tan et al. [133] berichten, beträgt der Anteil an β -Carotin über 90 %, weshalb es in unseren Untersuchungen besondere Beachtung findet. Im Folgenden steht die Bezeichnung β -Carotin stellvertretend für alle im CPO enthaltenen Carotinoide.

Schmelzeigenschaften

Palmöl ist ein komplexes Naturprodukt und besitzt uneinheitliche Schmelzeigenschaften. Da es aus einer Mischung verschiedener Triglyceride besteht, weist es genaugenommen keinen konkreten Schmelzpunkt, sondern ein Erweichungsintervall auf. Bei der Angabe des Schmelzpunktes von Fetten ist für die Beurteilung der Ergebnisse unbedingt zu erwähnen, nach welcher Analyseverfahren sie bestimmt wurden. Von den verschiedenen Möglichkeiten sei hier nur kurz die SMP-Methode (Slip Melting Point) genannt, die in Europa und Malaysia Anwendung findet [138]. Sie ist auch unter den Bezeichnungen „open tube melting point“, „rising point“ oder „softening point“ bekannt. Von der American Oil Chemists' Society wird dieser Schmelzpunkt als die Temperatur definiert, bei der sich ein in ein Kapillarröhrchen, welches sich in einem Wasserbad befindet, eingebrachtes Fettstückchen auf oder ab bewegt. Dies tritt bei einem Feststoffgehalt von etwa 5 % auf. Das Malaysian Palm Oil Promotion Council [77] berichtet von einem mittleren Schmelzpunkt des CPO von 309 K. Dieser Wert liegt verständlicherweise zwischen denen der Olein-Phase (296 K) und der Stearin-Phase (325 K).

Nach Cornelius [28] beeinflusst der Gehalt an Mono- und Diglyceriden den Schmelzpunkt wesentlich, aber auch die Konzentration der freien Fettsäuren sei entscheidend. Beträgt sie 7 %, weist CPO eine minimale Härte auf, was mit der Bildung einer eutektischen Anordnung von Di- und Triglyceriden erklärt wird. Möglicherweise fungieren die Diglyceride als Keimzellen der Kristallisation.

Von den pflanzlichen Ölen stellt CPO mit seinem hohen Gehalt an gesättigten Fettsäuren und dem gehäuften Auftreten (10..16 %) der gesättigten Palmitinsäure am zweiten Kohlenstoffatom der Triglyceride eine Ausnahme dar. Unter Normalbedingungen liegt CPO als heterogene Mischung von Kristallen (Stearin-Phase, hauptsächlich PPP und POP) und Flüssigkeit (Olein-Phase, hauptsächlich PPO und POP) vor. Sein Phasenverhalten ist komplex und von vielen Umkristallisierungen geprägt. Timms [138] verdeutlicht das polymorphe Verhalten von Palmöl anhand des in Bild 7 gezeigten Schemas. Die Kristallstruktur ist nicht ausschließlich durch die momentane Temperatur festgelegt,

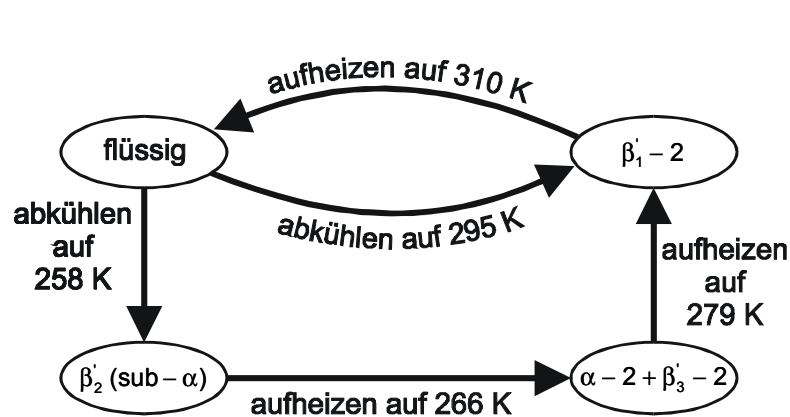


Bild 7: Das polymorphe Verhalten von CPO

sondern hängt auch von dem vorhergehenden Temperaturverlauf ab. Für das Phänomen der Erhärtung nach einem längeren Zeitraum, welche bei keinen anderen natürlichen Fetten in dieser Art vorkommt, gibt es bislang keine Erklärung.

2.1.2 Biodiesel

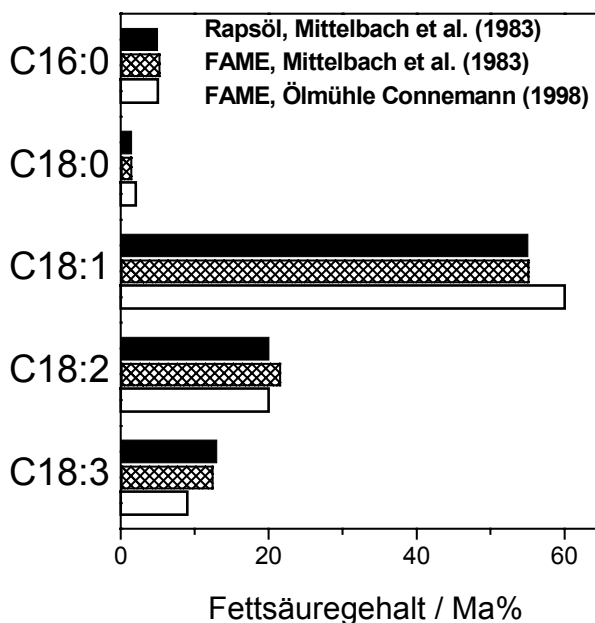


Bild 8: Vergleich der Fettsäurezusammensetzung verschiedener Rapsölprodukte

Einige der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beschäftigen sich mit der Abtrennung von β -Carotin aus Biodiesel (Lieferung der Ölmühle Connemann, Leer), der sich aus verschiedenen Fettsäuremethylestern (Fatty Acid Methyl Esters, FAME) zusammensetzt. Die Fettsäurezusammensetzung von Rapsöl und Rapsölmethylester nach Mittelbach et al. [86] wird in Bild 8 mit der des Biodiesels verglichen. Wie zu erkennen ist, erfährt die Verteilung der Fettsäuren durch die Umesterung und anschließende Reinigung keine nennenswerte Veränderung, und die Zusammensetzung ist über die Jahre konstant geblieben.

2.1.3 Rohtocopherol

Ein zu bearbeitender Teilbereich der vorliegenden Arbeit ist die Reinigung von industriell hergestelltem Rohtocopherol¹. Die Ausgangsware besteht aus verunreinigtem

Tabelle 6: Verunreinigungen des Rohtocopherols

Substanz	Molmasse / (kg / kmol)	Anteil / Ma%
C ₁₈ -Keton	268	0,6
Phytene	280	1,0
Phytadiene	278	0,6
α -Tocopherol	431	94,0
Andere Tocopherole	397 - 425	2,0
Phytyl- α -Tocopherol	708	-

d,l- α -Tocopherol, wobei einige Verunreinigungen bereits im Vorfeld mittels eines mit einem Massenspektrometer gekoppelten Gaschromatographen (GC/MS) identifiziert werden konnten. Die Untersuchungsergebnisse der EI-Massenspektren von d,l- α -Tocopherol werden in Tabelle 6 wiedergegeben. Neben der Anreicherung des d,l- α -Tocopherols muss zusätzlich eine Entfärbung der dunkelbraunen Flüssigkeit durchgeführt werden. Die Molekulargewichte der Verunreinigungen liegen sowohl unter- als auch oberhalb des Wertes von α -Tocopherol, so dass α -Tocopherol aller Voraussicht nach eine mittelflüchtige Komponente darstellt. Welche Substanz für die dunkelbraune Farbgebung verantwortlich ist, muss in den Untersuchungen geklärt werden. Als Beispiel sind die Strukturformeln des C₁₈-Ketons und des Phytyl- α -Tocopherols in Bild 9 und in Bild 10 dargestellt.

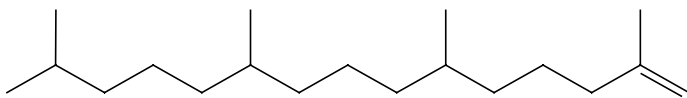


Bild 9: Strukturformel von C₁₈-Keton

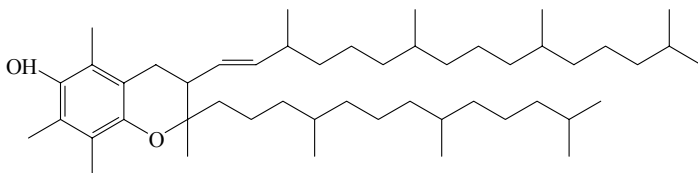


Bild 10: Strukturformel von Phytyl- α -Tocopherol

¹ Ronotec 201 der Firma F. Hoffmann-La Roche

2.1.4 CO₂ als Lösemittel

Das von der Firma Carbo Kohlensäurewerke GmbH & Co. KG, Bad Hönningen, bezogene und für die Untersuchungen eingesetzte Kohlendioxid besitzt eine Reinheit von 99,95 %. Zur Minimierung des im CO₂ enthaltenen Sauerstoffes durchläuft das Gas vor seiner Verwendung einen Aktivkohlefilter oder ein anderes Adsorptionsmittel.

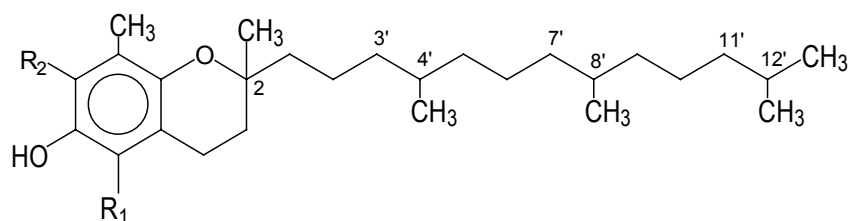
2.2 Schlüsselkomponenten

Auf die oben nur kurz erwähnten Komponenten Tocochromanole, β -Carotin und Fettsäureester wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

2.2.1 Tocochromanole

Tocochromanole sind schwach gelblich-rötliche, ölarartige, hochviskose, wasserunlösliche und fettlösliche Stoffe. Sie sind stabil gegen Hitze, Säuren und Alkalien. Die Tocochromanole werden durch atmosphärischen Sauerstoff nur langsam, in Gegenwart von Fe³⁺-, Ag⁺- und anderen Metallsalzen jedoch rasch oxidiert. Lichteinwirkung verstärkt den Oxidationsprozess erheblich¹. Ihre natürlichen Quellen sind Ölsaaten, Getreidekeime und Blattgemüse. Tocochromanole bilden die Familie des Vitamins E, dessen Wirkungsweise auf den menschlichen Organismus noch nicht endgültig umfassend geklärt ist. Nach Isler und Brubacher [52] können Vitamin-E-Mangelscheinungen bei Tieren zu Sterilität, Anämien und Muskeldystrophien führen. Beim Menschen bewirkt die antioxidative Wirkung des Vitamins anscheinend eine Stabilisierung von Hormonen, Enzymen und Membranstrukturen.

In Abhängigkeit vom Sättigungsgrad der Seitenkette und dem Methylierungsgrad am aromatischen Kern findet eine Unterteilung in 8 Tocochromanole statt, von denen einige untereinander Isomere sind. Ist die Seitenkette gesättigt, so werden die Stoffe als



Tocopherole bezeichnet, liegt zwischen den in Bild 11 hervorgehobenen Kohlenstoffatomen 3'-4', 7'-8', 11'-12' der Seitenkette jeweils eine Doppelbindung vor, als Tocotrienole.

Bild 11: Allgemeine Strukturformel der Tocochromanole

¹ daher werden Tocopherol enthaltende Waren mit Stickstoff begast und im Kühlschrank unter Lichtabschluss gelagert

Wie Bild 11 zu entnehmen ist, weist das Molekül an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen 2, 4' und 8' drei Chiralitätszentren auf. Die Stellung jeder mit diesen Chiralitätszentren verbundenen Methylgruppe wird mit einem R oder S gekennzeichnet, und jedes Molekül wird in 8 weitere Enantiomere unterteilt. Die Bezeichnungen der Enantiomere reichen von RRR bis hin zu SSS sowie allen dazugehörigen Permutationen. Das RRR- α -Tocopherol ist das am häufigsten natürlich vorkommende und das am stärksten wirksame Tocopherol [89]. Es wird aufgrund seiner optischen Aktivität auch als d- α -Tocopherol bezeichnet. Die anderen Verbindungen sind synthetisch zugänglich und entstehen laut Lübbe [73] in gleichen Anteilen von jeweils 12,5 %. Eine Mischung der 8

Tabelle 7: Tocochromanole

Tocochromanol	R ₁	R ₂	Molmasse / (g/mol)
α -Tocopherol	CH ₃	CH ₃	430,7
α -Tocotrienol	CH ₃	CH ₃	424,7
β -Tocopherol	CH ₃	H	416,7
β -Tocotrienol	CH ₃	H	410,7
γ -Tocopherol	H	CH ₃	416,7
γ -Tocotrienol	H	CH ₃	410,7
δ -Tocopherol	H	H	402,7
δ -Tocotrienol	H	H	396,7

synthetisch hergestellten α -Tocopherolenantiomere wird als d,l- α -Tocopherol bezeichnet. Eine weitere Aufgliederung in α -, β -, γ - und δ -Tocochromanol erfolgt nach dem in Tabelle 7 angegebenen Schema. Zur Zeit wird Vitamin E hauptsächlich vollsynthetisch hergestellt, zum Teil auch partialsynthetisch durch Permethylierung des aus dem bei der Speiseölproduktion anfallenden tocopherolreichen Nebenproduktes.

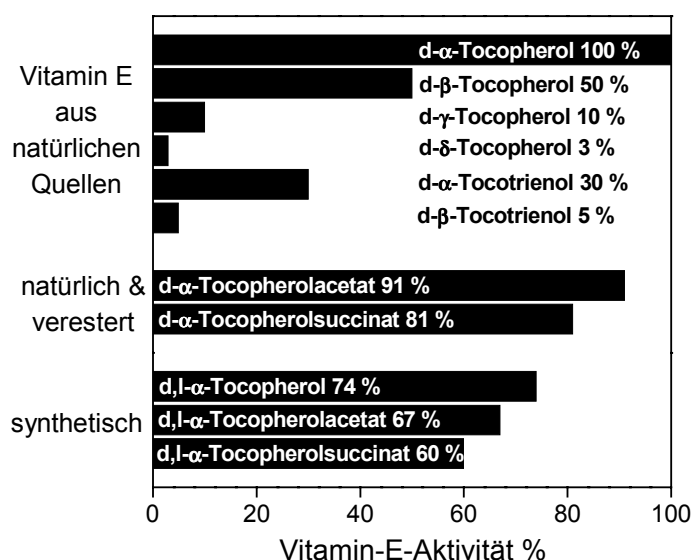


Bild 12: Vitamin-E-Aktivitäten

Hinsichtlich der in Bild 12 nach Gunstone et al. [46] und Lübbe [73] dargestellten Vitamin-E-Aktivität besitzt α -Tocopherol die beste physiologische Wirkung und wird daher als Zusatzstoff für Nahrungsmittel verwendet. Aus Gründen der oxidativen und thermischen Stabilität finden vielfach Acetat- oder Succinatester des d- α -Tocopherols Verwendung. Ihre Vitamin-E-Aktivität liegt jedoch stets unter der des d- α -Tocopherols.

Von Gapor et al. [40] wurden die Auswirkungen der Raffination von Palmöl auf seinen Tocochromanolgehalt untersucht. Es wurde festgestellt, dass der Verlust bis zu 71 % beträgt. Genauere Untersuchungen zeigen in Tabelle 8, dass der Verlust für die verschiedenen Tocochromanole hohe Differenzen aufweist [57]. Besonders γ -Tocotrienol scheint während der Aufbereitung die Hauptbelastung der Oxidation zu tragen.

Tabelle 8: Veränderung des Tocochromanolgehalts während der Raffination

Tocochromanol	Rohöl		Raffinat	
	Durchschnitt / ppm	Bereich / ppm	Durchschnitt / ppm	Bereich / ppm
α -Tocopherol	120	60-200	110	60-200
α -Tocotrienol	110	60-200	110	60-200
β -Tocopherol	-	-	-	-
β -Tocotrienol	20	5-30	10	0-30
γ -Tocopherol	15	10-30	-	-
γ -Tocotrienol	290	150-400	120	10-250
δ -Tocopherol	-	-	-	-
δ -Tocotrienol	50	10-100	20	5-40
Summe	605	-	370	-

Aus einer zwölfjährigen Studie an 18 000 Personen entnehmen Melchert und Pabel [84], dass eine Tagesdosis von über 50 mg α -Tocopherol zu einer starken Reduzierung von β - und γ -Tocopherol im Körper der Testpersonen führt. Dieser Effekt tritt nur bei reinem RRR- α -Tocopherol auf. Darum ist der Konsum von einem natürlichen Tocopherolgemisch zu bevorzugen.

Walter [144] führte Untersuchungen zur Aufnahme der empfohlenen Tagesdosis von 30 mg α -Tocopherol-Äquivalent durch. Er gelangt zum Ergebnis, dass diese zur Prävention notwendige, relativ hohe Dosis nur durch die vermehrte Einnahme von tocopherolreichen Speisefetten zu decken sei, was aus ernährungsphysiologischen Gründen jedoch nicht empfehlenswert ist. Als mögliche Lösung wird auf den Konsum von mit Vitamin E angereicherten Nahrungsmitteln hingewiesen.

2.2.2 β -Carotin

β -Carotin ist eine orangerote, öllösliche Substanz, die in Blumen, Früchten und Pflanzen vorkommt. Es ist den Carotinoiden zuzuordnen, welche eine Gruppe von 11- bis 12-fach ungesättigten Tetraterpenen bezeichnen. Ihr gehört beispielsweise α -, β - und γ -Carotin sowie Lycopon, Xantophyll, Cryptoxanthin an. β -Carotin ist der Vorläufer von Vitamin A (Retinol) und wird auch als Provitamin A bezeichnet. Unter den Carotinen kommt es am häufigsten in der Natur vor, und es findet in der Nahrungsmittelindustrie als Farbstoff Verwendung. β -Carotin liegt in der Form von purpurfarbenen Kristallen vor. Seine

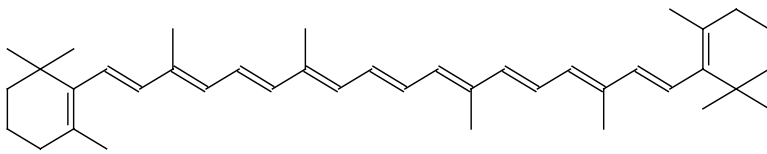


Bild 13: Strukturformel von β -Carotin

Summenformel lautet $C_{40}H_{56}$, und die Molmasse beträgt 536,9 g/mol. Das Struktursymbol des großen, aliphatischen Moleküls ist in Bild 13 dargestellt.

β -Carotin ist unlöslich in Wasser und gut löslich in Hexan, Aceton und Fetten. Es besteht eine große Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff sowie gegen Licht und Wärme. Die Schmelztemperatur liegt bei Normaldruck bei 457 K. Palmöl enthält im Durchschnitt etwa 30 mal mehr β -Carotin als Mohrrüben. Technisch wird β -Carotin zur Zeit größtenteils synthetisch gewonnen.

Vitamin A hat einen bedeutenden Einfluss auf die Sehkraft und insbesondere eine positive Wirkung auf das Nachtsichtvermögen. Eine Unterversorgung kann zur Nachtblindheit und ein akuter Mangel, wie er bei Kleinkindern in Entwicklungsländern häufig auftritt, auch zur vollkommenen Blindheit führen. Es wird geschätzt, dass zur Zeit etwa drei Millionen Kinder aus diesem Grund blind sind.

β -Carotin und anderen Carotinoiden werden außerdem eine vorbeugende Wirkung gegen Krebs bescheinigt [89]. Des Weiteren soll es auch vorbeugend gegen Arteriosklerose wirken. Wichtig scheint hierbei vor allem die biologische Verfügbarkeit, die Zusammensetzung und die Dosierung zu sein. So hat sich gezeigt [94], dass β -Carotin aus Palmöl leichter aufgenommen werden kann als jenes in üblicher Nahrung wie Gemüse, da die Pflanzenstruktur das β -Carotin relativ fest einbindet und so die Aufnahme durch den Organismus behindert. Verschiedene Studien, die sich mit der Krebsvorbeugung durch β -Carotin beschäftigen, kamen zu unterschiedlichen Ergebnissen [94]. Der Grund hierfür liegt zum großen Teil in der Dosierung des β -Carotins. In Studien mit einer sehr hohen Vitamindosierung wurde keine oder sogar eine negative gesundheitliche Wirkung festgestellt. Eine prophylaktische Wirkung gegen Krebs konnte nur bei Studien mit geringen

Dosierungen von Vitamin A gefunden werden. Inzwischen wird daher davon ausgegangen, dass hohe Dosierungen von Stoffen mit biologisch antioxidativer Wirkungsweise, wie sie Carotinoiden und Tocopherolen eigen ist, einen gegenteiligen Effekt im Organismus ausüben. Ideal für einen normalen Menschen scheint eine durchschnittliche Tagesdosis von 15-20 mg β -Carotin zu sein, die mit einer Menge von 50 g Palmöl pro Tag, dem durchschnittlichen pro Kopfverbrauch in Malaysia entsprechend, gedeckt ist. Vergleiche mit Präparaten aus synthetischem β -Carotin haben außerdem gezeigt, dass eine natürliche Mischung verschiedener Carotinoide besser vom Körper aufgenommen werden kann als relativ reines, synthetisches β -Carotin.

Patente / Untersuchungen zur Anreicherung von Carotinoiden aus natürlichen Quellen

Über die Möglichkeit, Carotin aus natürlichen Quellen anzureichern, berichten viele Patente seit Mitte der 40er Jahre. Nachdem sich Barnett [3] 1946 noch mit Karotten als Ausgangsmaterial beschäftigt hatte, trat zunehmend Palmöl als natürliche Quelle für Vitamine in den Vordergrund. Wie die folgende Zusammenfassung zeigt, wurden sehr unterschiedliche Verfahrensweisen untersucht.

Anreicherung durch Veresterung der Triglyceride

Proctor & Gamble [104] meldeten 1945 ein Patent zur zweistufigen Gewinnung von Carotinoiden aus rohem Palmöl an. Nach der Umesterung der Triglyceride mit einem kurzkettigen, aliphatischen Alkohol werden die entstandenen Alkylester mittels Destillation abgetrennt. Dadurch wird ein Konzentrat von 2 bis 2,5 Ma% Carotinoiden gewonnen.

Die Umesterung von rohem Palmöl mit einem kurzkettigen, aliphatischen Alkohol beschreibt auch Eckey [37] 1949. Nach der alkalischen Alkohololyse werden die leichtflüchtigen Ester mittels Vakuumdestillation bei etwa 410 K entfernt und Carotinoide dadurch angereichert.

Gebhart [41] unterzog 1951 rohes Palmöl ebenfalls einer Umesterung zu Alkylestern. Durch eine mehrstufige Kristallisation mit einem inerten, selektiven Lösemittel durch sukzessive Abkühlung bis auf 200 K werden carotinreiche Kristalle gewonnen. Nach deren Abtrennung und Aufschmelzen werden verbliebene Lösemittelreste durch Vakuumdestillation entfernt.

Ein spezielles Verfahren zur Gewinnung von Carotinoiden aus Fetten mit einem hohen Anteil an freien Fettsäuren stellte die Lion Fat and Oil Company Limited [70] 1978 vor. Zuerst werden die im Gemisch aus Palmöl und Alkohol enthaltenen freien Fettsäuren an einem Kationenaustauscher verestert. Dieses verhindert die Seifenbildung bei der weiteren Verarbeitung. Anschließend werden die Glyceride unter Anwesenheit eines basischen Katalysators ebenfalls umgeestert. Die entstandenen Alkylester werden vom Glycerin dekantiert und anschließend abdestilliert. Mit diesem Verfahren gelingt die Gewinnung

einer carotinreichen Lösung von bis zu 2,2 Ma%. Eine noch bessere Anreicherung erreichte die Lion Fat and Oil Company [71] 1986 mit einem anderen Verfahren. Die mittels Umesterung erhaltene Phase von Methylestern wird mit Wasser und einem hydrophilen Lösemittel (Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton) versetzt. Es entstehen zwei Flüssigkeitsschichten. In der kleineren werden die Carotinoide zusammen mit einer geringen Menge von Alkylestern angereichert. Nach Abtrennung dieser Schicht wird das Gemisch aus Carotinoiden und Alkylestern an einem Polymerharz aus Styren-Divinylbenzen adsorbiert. Anschließend werden die Ester mit Methanol oder Ethanol ausgewaschen. Im letzten Schritt werden die Carotinoide mit einem lipophilen Lösemittel desorbiert und in hohen Konzentrationen bis zu 3,9 % angereichert. Die Ausbeute beträgt rund 73 %.

Anreicherung durch Verseifung

Die Gewinnung von Pigmenten wie Carotinoiden aus verseifbarem Material wurde 1948 von Tabor [132] in einem Patent beschrieben. Nach der Verseifung wird das Produkt unter Vakuum bei moderater Temperatur getrocknet. Anschließend werden die Pigmente aus der Seifenmasse mit einem organischen Lösemittel herausgewaschen, welches die Pigmente, jedoch nicht die Seife löst.

Anreicherung durch Extraktion mit überkritischen Fluiden

Die Aufkonzentrierung von Vitamin A-Carotinoiden aus rohem Palmöl mittels Gegenstromextraktion mit flüssigem Propan unter Rücklauf führten Larner und Ridge [65] 1947 durch. Die Kopffraktion war zwar carotinfrei, aber die Sumpffraktion wurde lediglich um den Faktor 2 angereichert.

Passino [95] ließ 1951 einen Prozess zur Anreicherung von β -Carotin aus Palmöl patentieren, der weder in dieser noch in anderen Untersuchungen nachvollzogen oder bestätigt werden konnte. Danach sollen durch eine kurzzeitige Wärmebehandlung über 10 bis 60 Minuten bei 260 bis 530 K Carotinverbindungen derart verändert werden, dass sie anschließend mit überkritischen Fluiden wie CO₂ oder Propan zu extrahieren seien.

Anreicherung durch Adsorption an Aktivkohle

1953 patentierten die Lever Brothers & Unilever Limited [66] die Adsorption von Carotinoiden an Aktivkohle mit anschließender Desorption in Lösemittel. Mit sauerstofffreier Aktivkohle werden Ausbeuten bis zu 86 % erreicht. Ähnlich sind Ergebnisse aus Malaysia [139] von 1980, jedoch wird die Aktivkohle vorher mit Antioxidantien wie Tocopherolen vorbehandelt. Palmöl wird mit Petroether vermischt und an der Aktivkohle adsorbiert. Durch Spülen der Aktivkohle mit p-Xylen oder Toluol werden Carotinoide bis um den Faktor 6 angereichert.

Anreicherung durch Kristallisation

Ebenfalls mit der Gewinnung von Carotinoiden aus Palmöl beschäftigten sich Lange und Folzenlogen [64] 1949. Sie untersuchten den Prozess der kontinuierlichen Reaktion von Palmöl mit starken Säuren. Die Carotinoide reagieren mit den Säuren zu Salzen, die als mikrokristalline Substanzen oder in der überschüssigen Säure gelöst abgeschieden werden. Durch die anschließende Hydrolyse der Salze wird eine carotinreiche Ölphase gewonnen. Der Verlust an Carotinoiden wird mit bis zu 50 % beziffert, es gelingt eine Anreicherung um den Faktor 14.

Blaizot [12] benötigte 1953 zur Anreicherung von Carotinoiden aus Palmöl 5 Prozessschritte. Zuerst liefert die Kristallisation bei 15-16 °C zwei Fraktionen von Triglyceriden, die zu 2/3 fest und hell und zu 1/3 flüssig und rot sind. Die carotinhaltigen Triglyceride werden im zweiten Schritt mit Methanol umgeestert. Entstehendes Glycerin wird dekantiert, der Rest mit Wasser gewaschen und anschließend der überschüssige Alkohol mittels Destillation zurückgewonnen. Die entstandenen Alkylester werden dann einer Verseifung unterzogen und die entstandene Seife im Vakuum getrocknet. Die Carotinoide werden mit organischem Lösemittel wie Petrolether aus der Seife extrahiert und mit Speiseöl versetzt. Eine Destillation des Lösemittels liefert eine ölige Phase von rund 3 Ma% Carotinoiden.

Herstellung mittels Fermentation

Eine Sonderposition des aus natürlichen Quellen stammenden β -Carotins nehmen die Carotinkonzentrate der Firma Gist-brocades [44] ein. Durch Fermentation von pflanzlichem Ausgangsmaterial mittels eines natürlich vorkommenden Pilzes (*Blakeslea trispora*) entsteht carotinreiche Biomasse. Durch Extraktion und ggf. anschließender Kristallisation werden verschiedene Produkte gewonnen, die sich von einer 30 %-igen Suspension von β -Carotin in Öl bis hin zu reinen Kristallen erstrecken.

2.2.3 Fettsäureester

Die dritte Schlüsselkomponente sind Fettsäureester, die in diesen Untersuchungen als Ethyl- und Methylester zum Einsatz kommen. Zum einen wird eine Mischung aus Ethylpalmitat¹ und -oleat² als Schleppmittel für Phasengleichgewichtsversuche mit rohem Palmöl verwendet. Dabei werden Ester derart zusammengemischt, dass sie mit 54 Ma% Ethylpalmitat und 46 Ma% Ethyloleat hinsichtlich ihrer Fettsäurezusammensetzung dem

¹ Ethylpalmitat (> 97 %), Lancaster, Chargen-Nr. 00044542

² Ethyloleat (70 %, Rest ähnliche Ester), Sigma-Aldrich, Lot 18138-057

verwendeten, rohem Palmöl entsprechen¹. Des Weiteren werden Methylester (Biodiesel²) als Modellsubstanz verwendet, um die Abtrennung von β -Carotin aus diesen Estern zu untersuchen. Genauere Angaben zur Fettsäurezusammensetzung aus Biodiesel befinden sich in Bild 8.

Bei Raumtemperatur sind die verwendeten Methyl- und Ethylester ölige, klare Flüssigkeiten. Verwendung finden sie vor allem in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie als Bestandteil von Cremes, Salben sowie Haut- und Haarölen [89].

¹ normiert ausschließlich für Palmitin- und Ölsäure

² Ölmühle Connemann, Leer

3 Analytik

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Substanzen werden aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit verschiedenen Methoden analysiert. Freie Fettsäuren, Fettsäurealkoholester und Glyceride werden mittels Gaschromatographie (GC) bestimmt. Für Tocochromanole wird bei geringen Konzentrationen die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und bei hohen Konzentrationen die GC verwendet. Zur Analyse von β -Carotin kommt die UV-Spektralphotometrie zum Einsatz. In den folgenden drei Absätzen wird kurz auf diese Analysemethoden eingegangen.

3.1 GC-Analyse

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgen mit einem HP 5890 A Gaschromatographen, der mit einem HP 7673 C Autosampler und einem Flammenionisationsdetektor ausgestattet ist. Die Analysedaten werden von einem HP 3396 B Integrator aufgenommen und mittels der Software HP GC ChemStation Rev. A.05.02 ausgewertet. Die quantitative Analyse erfolgt nach der Methode des internen Standards (IStd). Verschiedene Fachbücher [87], [118], [119] geben einen ausführlichen Überblick über das Gebiet der GC-Analyse.

Quantitative Auswertung

Die mittels Integrator ermittelte Fläche unter einem Peak ist proportional zur Konzentration des Analyten. Zur Umrechnung der Peakfläche A_i in die Konzentration c_i des Analyten ist die Einführung eines stoffspezifischen Korrekturfaktors f_i erforderlich. Dieser das Ansprechverhalten eines Stoffes charakterisierende Faktor wird als Responsefaktor bezeichnet und ist nach (3-1) definiert.

$$f_i = \frac{c_i \cdot A_{IStd}}{A_i \cdot c_{IStd}} \quad (3-1)$$

Die Methode mit Internem Standard ist eine relative Auswertungsmethode, die Fehlerquellen durch Abweichungen beim Einspritzvolumen ausschließt. Zuerst erfolgt durch die Bestimmung der Korrekturfaktoren zwischen den Probenkomponenten und dem Internen Standard eine Kalibrierung. Bei der anschließenden Analyse wird der Probe eine definierte Menge an Internem Standard zugesetzt und der Massenanteil der Einzelkomponenten aus den korrigierten Flächen der Probenkomponenten und des Internen Standards mittels (3-2) bestimmt.

$$x_i = f_i \frac{A_i \cdot c_{IStd}}{A_{IStd} \cdot c_{Probe}} \quad (3-2)$$

Es ist nur selten der Fall, dass sämtliche Substanzen bzw. Peaks in einem Chromatogramm bekannt sind und dass sich die Massenanteile zu 100 Ma% aufaddieren. Daher werden in der Regel die bekannten Stoffe auf 100 % normiert oder der Rest als weitere, oft unbekannte Komponenten definiert.

GC-Analyse von rohem Palmöl

Die Arbeitsbedingungen bei der Analyse von Palmöl sind folgendermaßen:

Interner Standard	1 mg Squalan / ml n-Hexan & Aceton (Volumenverhältnis 1:1)	
Kapillarsäule	Stationäre Phase	: DB-5
	Länge x ID	: 30 m x 0,25 mm; Filmdicke 0,1 µm
	Säulenmaterial	: Fused silica
	Hersteller	: J & W
Trärgas N ₂	Säulenvordruck	: 0,05 MPa
	Totalfluss	: ca. 100 ml / min
	Splitverhältnis	: ca. 1:100
Säulentemperatur	343 K (2 min) → (25 K / min) → 523 K → (4 K / min) → 553 K	
Injektortemperatur	573 K	
Detektortemperatur	623 K	
Injektionsvolumen	1 µl	

Zur Bestimmung der Responsefaktoren zwecks Analyse von rohem Palmöl wird eine Vergleichslösung aus Palmitinsäure¹ und Ölsäure² hergestellt und in vier verschiedenen Verdünnungen analysiert. In unserem Fall setzen sich die Proben nahezu vollständig aus Triglyceriden und freien Fettsäuren zusammen. Aufgrund der problemlosen Analyse der freien Fettsäuren wird vereinfachend deren Gehalt bestimmt und der Rest den Triglyceriden zugeordnet.

GC-Analyse von rohem Palmöl mit Fettsäureestern

Die Vorgehensweise bei der Analyse von mit Ethylestern versetztem rohem Palmöl erfolgt wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Als zusätzliche Referenzsubstanz wird Ethylpalmitat³ der Vergleichslösung zugegeben. Da die Responsefaktoren von Palmitin- und Ölsäure im Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind, wird bei weiteren Untersuchungen für alle Fettsäuren der Responsefaktor von Palmitinsäure eingesetzt. Das gleiche gilt für die Bestimmung der Ethylester, die mittels Responsefaktor des Ethylpalmitats erfolgt.

¹ Palmitinsäure, Merk, 323 K15816809 (>99 %)

² Ölsäure, Merck, K21110181 513 (>99 %)

³ Ethylpalmitat, Lancaster, 00014542 211-064-6 (97 %)

GC-Analyse von Rohtocopherol

Interner Standard	0,5 ml Squalan / 250 ml Ethylacetat	
Kapillarsäule	Stationäre Phase	: DB-5
	Länge x ID	: 30 m x 0,25 mm; Filmdicke 0,1 µm
	Säulenmaterial	: Fused silica
	Hersteller	: J & W
Trärgas N ₂	Säulenvordruck	: 0,05 MPa
	Totalfluss	: ca. 100 ml / min
	Splitverhältnis	: ca. 1:60
Säulentemperatur	473 K → (5 K / min) → 603 K	
Injektortemperatur	573 K	
Detektortemperatur	603 K	
Injektionsvolumen	1 µl	

3.2 HPLC-Analyse

Die Bestimmung der niederkonzentrierten Vitamin E-Komponenten erfolgt unter Einsatz eines HPLC-Systems der Firma Gynkotec, das mit einem GINA 50 Autosampler und einer HPLC-Pumpe Modell 480 ausgestattet ist. Eine Xenon Lampe liefert die Erregerstrahlung mit einer Wellenlänge von 295 nm, und ein RF 1002 Fluoreszenz HPLC-Monitor misst die Emission bei 330 nm. Die Erfassung der Messwerte und die Auswertung der Chromatogramme erfolgt mittels auf einem PC installierter Software der Firma Gynkotec. Die Arbeitsbedingungen zur Tocopherolanalyse zeigt folgende Übersicht:

Laufmittel	Hexan (96 Vol%) mit Butyl-methyl-ether (4 Vol%)	
Säule	Stationäre Phase	: LiChrosorb Diol 5 µm (Col. No. 612834)
	Länge x ID	: 250 x 4,6 mm
Säulenvordruck	5 MPa	
Totalfluss	1300 µl / min	
Injektionsvolumen	20 µl	

Die Kalibrierung erfolgt mit vier Tocopherolen¹, die als Referenzlösungen in verschiedenen, bekannten Konzentrationen analysiert werden. Über die Verhältnisse der Peakflächen der Proben und der der zugehörigen Referenzen werden die Massenanteile bestimmt. Bei der Analyse der Tocotrienole wird ein gleiches Response-Verhalten wie bei den entsprechenden Tocopherolen angenommen.

¹ Merck Tocopherol-Kit Art. 15496 Chargenanalyse ZC382996

3.3 Spektrophotometrische Analyse

Ein UV-Spektralphotometer Modell UV-120-02 der Firma Shimadzu dient zur Bestimmung des Carotingehalts bei einer Wellenlänge von 455 nm. Die Analyse erfolgt hinsichtlich der verschiedenen Carotinoide nicht selektiv. Da β -Carotin den Hauptbestandteil der Carotine ausmacht, wird bei der Angabe der Carotinkonzentration im Folgenden vereinfachend davon ausgegangen, dass β -Carotin der einzige Vertreter der Carotine sei.

Zuerst wird zur Erstellung einer Kalibrierkurve eine Verdünnungsreihe von reinem β -Carotin und einem Lösemittelgemisch aus 30 Vol% Aceton und 70 Vol% n-Hexan analysiert. Die Auftragung ergibt im gemessenen Bereich nahezu eine Gerade, und die Messwerte lassen sich mit guter Genauigkeit mittels linearer Regression als Geradengleichung darstellen.

Zur Analyse wird die Probe im gleichen Lösemittelgemisch gelöst und die Absorption bei 455 nm im Photometer gemessen. Aus der eingewogenen Probenmasse und dem erhaltenen Photometerwert lässt sich innerhalb bestimmter Grenzen mit Hilfe der aus der Kalibriergeraden gewonnenen Regressionsgleichung der β -Carotingehalt der Probe bestimmen.

4 Phasengleichgewichte

4.1 Theoretische Grundlagen

4.1.1 Thermodynamische Grundlagen

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist Ausgangspunkt für die Herleitung von Gleichgewichtsbedingungen in mehrphasigen Stoffsystemen. Er lautet:

Prozesse können nur dann ablaufen, wenn die Gesamtentropie des Systems zunimmt oder im Grenzfall reversibler Prozessführung konstant bleibt.

Während der Einstellung des Gleichgewichtes nimmt also die Entropie S zu, ausgedrückt durch die mathematische Beziehung (4-1).

$$dS_{U,V,n_i} \geq 0 \quad (4-1)$$

Die Entropie erreicht im Gleichgewichtszustand ein Maximum. Ausgehend von diesem Kriterium leitet beispielsweise Sandler [112] durch Extremalrechnung unter Berücksichtigung bestimmter Nebenbedingungen die anschaulicheren Gleichgewichtsbeziehungen (4-2) bis (4-4) für ein System aus N Komponenten und π Phasen her:

$$T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad \text{Thermisches Gleichgewicht} \quad (4-2)$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \quad \text{Mechanisches Gleichgewicht} \quad (4-3)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad i = 1 \dots N \quad \text{Stoffliches Gleichgewicht} \quad (4-4)$$

Die obigen Beziehungen sagen aus, dass im Gleichgewichtszustand alle Phasen hinsichtlich der Temperatur, des Druckes und des chemischen Potentials μ gleich sind. Die Bedingungen für thermodynamische Stabilität eines Gleichgewichtszustandes sind in den Gleichungen (4-5) und (4-6) formuliert.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V > 0 \quad \text{bzw.} \quad c_V > 0 \quad \text{Thermische Stabilität} \quad (4-5)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T > 0 \quad \text{Mechanische Stabilität} \quad (4-6)$$

Die thermische Stabilitätsbedingung besagt, dass bei konstantem Volumen eine Temperaturerhöhung die innere Energie U vergrößert. Nach der mechanischen Stabilitätsbedingung geht bei konstanter Temperatur eine Druckvergrößerung stets mit einer Volumenverkleinerung einher. Diese Stabilitätsbedingungen müssen von allen zur Phasengleichgewichtsberechnung verwendeten Zustandsgleichungen erfüllt werden.

4.1.1.1 Phasengleichgewichte binärer Stoffsysteme

Phasengleichgewichte bestimmen die Löslichkeit und Verteilung der zu trennenden Stoffe im Lösemittel. Da das Verständnis von Phasendiagrammen für die Auswahl geeigneter Bereiche zur Extraktion und Abscheidung notwendig ist, wird im Folgenden auf das Phasenverhalten einer binären Mischung vom Typ I nach Konynenburg und Scott [143] eingegangen. Das in Bild 14 im P-T-x-Diagramm dargestellte Phasengleichgewicht ist

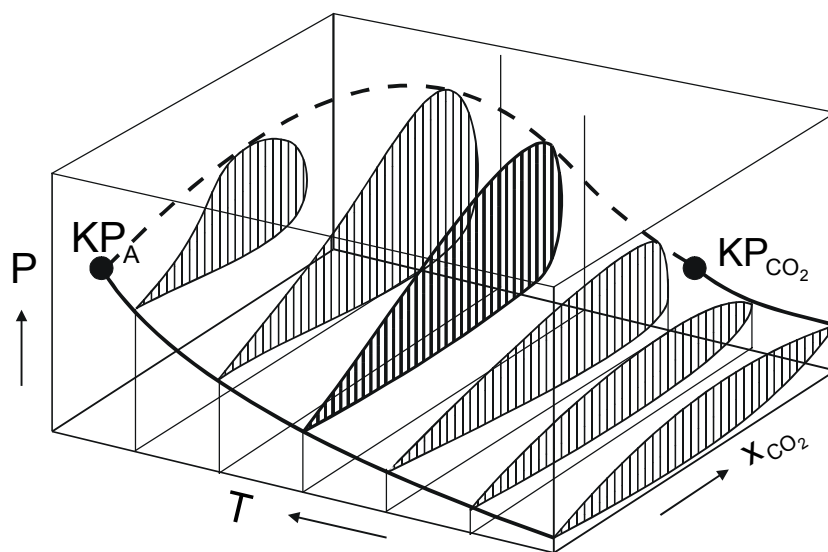


Bild 14: P-T-x-Diagramm einer binären Mischung

nach Brunner [19] charakteristisch für ein binäres System, bestehend aus einer leichtflüchtigen Komponente (CO₂) und einer mittelflüchtigen Komponente (A). Für den Extremfall reiner Stoffe ($x_{\text{CO}_2} = 0$ oder 1) trennen die eingezeichneten Dampfdruckkurven das Gebiet der Gasphase von dem der Flüssigphase. Die Dampfdruckkurven enden, wie bereits in

Kapitel 1.1, Bild 1, erläutert wurde, in den kritischen Punkten KP_A bzw. KP_{CO₂}. Diese Punkte werden durch die gestrichelt gezeichnete, kritische Kurve verbunden. Unterhalb der kritischen Kurve und zwischen den Dampfdruckkurven befindet sich das mit schraffierten Flächen kenntlich gemachte Zweiphasengebiet. Außerhalb dieses Bereiches besteht vollständige Mischbarkeit der Komponenten. Bei einer binären Mischung sind die kritischen Werte für T_C und P_C von der Zusammensetzung x abhängig. Es existiert kein kritischer Punkt mehr, sondern eine kritische Kurve, die die Summe aller kritischen Punkte über der Zusammensetzung darstellt.

Zwecks besserer Lesbarkeit werden Phasengleichgewichte in der Regel als isotherme Schnitte durch das dreidimensionale Diagramm dargestellt. In Bild 15 wird ein P-x-Diagramm gezeigt, das der fettgedruckten schraffierten Fläche in Bild 14 entspricht. Im dargestellten Diagramm sind vier Gebiete voneinander zu unterscheiden. In der Mitte befindet sich das Zweiphasengebiet, in dem Flüssig- und Gasphase koexistieren. Ein beliebiger Punkt in diesem Gebiet zerfällt bei konstantem Druck entlang einer sogenannten

Konode in Flüssig- und Gasphase. Die Zusammensetzungen dieser beiden Phasen sind durch die Schnittpunkte der Konode mit der Phasengrenzlinie eindeutig festgelegt. Links vom Zweiphasengebiet befindet sich die Flüssigphase und rechts davon die Gasphase. Mit steigendem Druck nähern sie diese beiden Phasengebiete zunehmend an, bis sie sich für einen bestimmten Druck im kritischen Punkt der Mischung

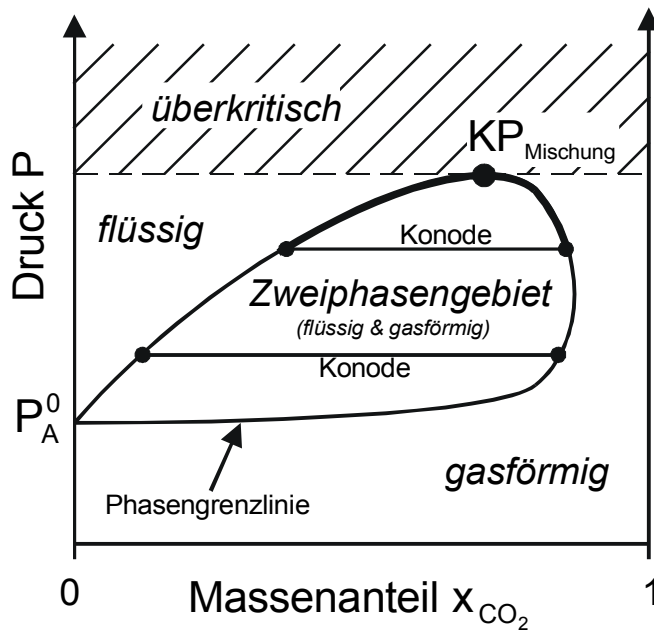


Bild 15: P-x-Diagramm für $T = \text{konstant}$

treffen. Oberhalb dieses Punktes besteht kein Unterschied mehr zwischen Flüssig- und Gasphase, und der überkritische Zustand der Mischung ist erreicht.

Nicht alle in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme werden durch das in Bild 14 dargestellte Phasenverhalten wiedergegeben. Bevor der kritische Zustand erreicht wird, zersetzen sich einige der schwerflüchtigen Ausgangsmaterialien. Dennoch werden alle in diesen Untersuchungen ermittelten Phasengleichgewichte durch den

oberen, fett gedruckten Teil der in Bild 15 dargestellten Phasengrenzlinie prinzipiell wiedergegeben. Der Dampfdruck P_A^0 der schwerflüchtigen Komponente liegt um mehrere Größenordnungen unterhalb des untersuchten Druckbereiches, so dass der untere Teil der Phasengrenzlinie in diesen Untersuchungen unberücksichtigt bleibt.

Die Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente in der überkritischen Phase ist abhängig von der Dichte des Lösemittels und somit auch von Temperatur und Druck. In der Regel nimmt die Kapazität des überkritischen Gases mit steigender Dichte zu. Diese Aussage besitzt jedoch keine uneingeschränkte Gültigkeit, weil die Lösemittelkapazität nicht nur von der Gasdichte, sondern auch vom Dampfdruck der schwerflüchtigen Komponente abhängt. Da der Dampfdruck mit zunehmender Temperatur steigt und die Dichte sinkt, treten zwei gegenläufige Effekte auf, die je nach untersuchtem Druckbereich einen unterschiedlich starken Einfluss ausüben. Bei geringer Dichte bewirkt eine Temperaturerhöhung eine relativ starke Dichtesenkung, und die Kapazität sinkt. Unter erhöhtem Druck ergibt sich eine vergleichsweise geringe Dichteerhöhung, und der Anstieg des Dampfdruckes durch die Temperaturerhöhung bewirkt eine Kapazitätssteigerung. Dieser gegenläufige Effekt

resultiert unter isobaren Bedingungen in einem Minimum der Löslichkeit als Funktion der Temperatur [42]. Die Löslichkeit von schwerflüchtigen Stoffen in CO_2 hängt des Weiteren von deren Molmasse und Polarität ab. Mit abnehmender Polarität und sinkender Molmasse wird die Löslichkeit im unpolaren Kohlendioxid verbessert.

Das Phasenverhalten kann bereits bei einer binären Mischung sehr komplex sein und dadurch beispielsweise der Fall eintreten, dass bei isothermen Bedingungen die Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente in der Gasphase mit steigendem Druck abnimmt. Die in dieser Arbeit gemessenen Phasengleichgewichte weisen jedoch kein derart komplexes Verhalten auf.

4.1.1.2 Phasengleichgewichte ternärer Systeme

Die Darstellung von Phasengleichgewichten dreier Komponenten erfolgt im sogenannten Gibbs'schen Dreiecksdiagramm. Darin, siehe Bild 16, wird das Phasenverhalten für konstanten Druck und konstante Temperatur konzentrationsabhängig aufgetragen. Das Stoffsystem besteht aus schwerflüchtiger Komponente (SFK), leichtflüchtiger Komponente (LFK) und CO_2 . In den Ecken des Diagramms beträgt der Anteil der dort angegebenen Komponente jeweils 100 % und nimmt mit zunehmendem Abstand bis zum Erreichen der gegenüberliegenden Seite linear auf 0 % ab.

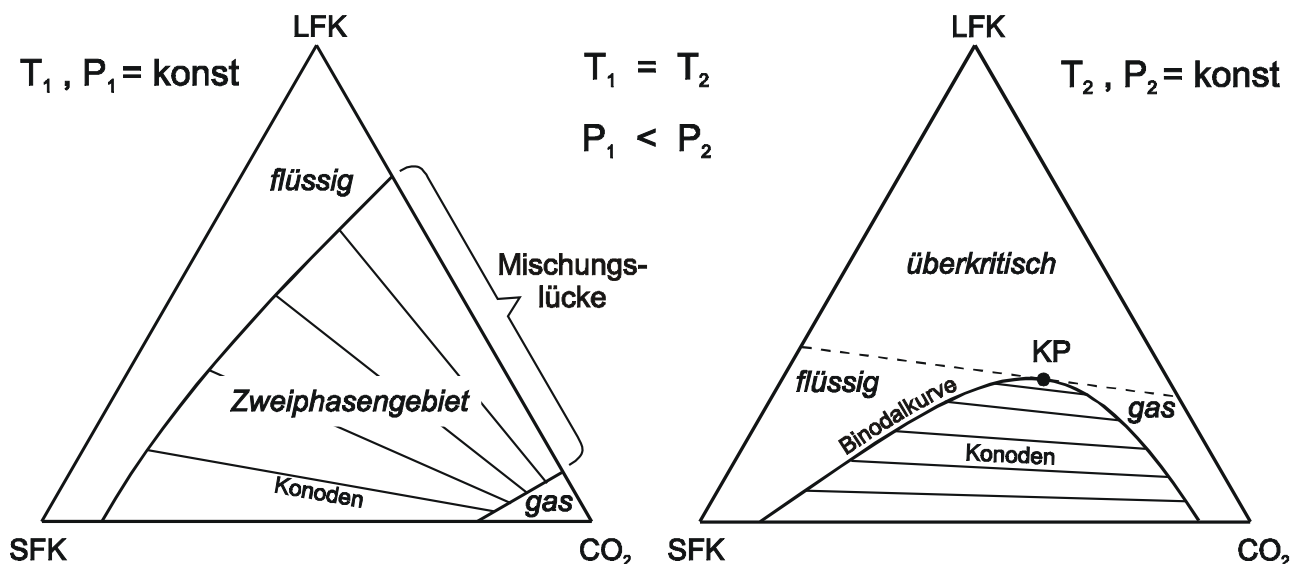


Bild 16: Darstellung ternärer Phasengleichgewichte in Gibbs'schen Dreiecksdiagrammen

Die bereits oben beschriebenen Phasengebiete treten auch im Dreiecksdiagramm auf. Der Druckeinfluss und das Auftreten eines überkritischen Gebietes lässt sich für ternäre Systeme jedoch nicht in einem, sondern in der Zusammenschau mehrerer Dreiecksdiagramme, die

übereinander in einem Prisma dargestellt werden können, erfassen. In Bild 16 ist das Phasenverhalten eines ternären Systems für zwei Drücke aufgetragen. Erst für den im rechten Diagramm dargestellten höheren Druck schließt sich die Mischungslücke, vollständige Mischbarkeit von CO₂ und der LFK tritt auf, und somit kommt es zur Bildung einer überkritischen Phase.

Mit steigender Anzahl von Komponenten werden Darstellung und Definition des überkritischen Gebietes zunehmend komplizierter. Quaternäre Systeme erfordern für konstanten Druck und konstante Temperatur bereits eine dreidimensionale Darstellung in einem Tetraeder. Bei der Untersuchung der SFE als Trennverfahren ist es weniger wichtig, ob sich das Gemisch definitionsgemäß im überkritischen oder lediglich im einphasigen Gebiet befindet. Daher wird bei der Behandlung von Gemischen im Weiteren die Bezeichnung einphasig auch dann verwendet, wenn der Zustand bereits überkritisch ist.

4.1.1.3 Die Wirkungsweise von Schleppmitteln

Schleppmittel finden Verwendung, um das Phasenverhalten hinsichtlich besserer Trenneigenschaften zu beeinflussen. Dazu gehören die Bereiche:

- Kapazitätserhöhung des überkritischen Gases (Löslichkeit)
- Verbesserung der Trennfaktoren (Selektivität)
- Erhöhung von Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kapazität (Regeneration)

Als Schleppmittel sind in der Regel Substanzen geeignet, die hinsichtlich ihrer Flüchtigkeit und kritischen Temperatur eine Mittelstellung zwischen dem überkritischen Gas und der zu extrahierenden, schwerflüchtigen Komponente einnehmen. Verwendung finden zum Beispiel kurzkettige Alkohole wie Methanol und Ethanol [47], Alkane wie beispielsweise Propan, Aceton und andere, teilweise länger-kettige Kohlenwasserstoffe [148].

Der Einsatz von Schleppmitteln zur Beeinflussung der Phasengleichgewichte weist jedoch auch einige Nachteile auf. So muss bei der Auswahl des Schleppmittels darauf geachtet werden, dass keine ungewollte chemische Reaktion mit dem Ausgangsprodukt stattfindet. Ferner bleibt zu berücksichtigen, dass das Schleppmittel in einem weiteren und mit erhöhtem Aufwand verbundenen Trennschritt wieder vom Produkt abgeschieden werden muss. Letztlich stellt die Kreislaufführung eines mit Schleppmittel versetzten Extraktionsmittels ein regelungstechnisches Problem dar, weil das Lösemittel vor erneuter Verwendung stets mit dem gleichen Anteil an Schleppmittel zu beladen ist.

4.1.1.4 Allgemeines über Zustandsgleichungen

Eine Zustandsgleichung (Equation of State, EOS) dient der mathematischen Beschreibung des Zusammenhanges zwischen Temperatur, Druck und Dichte eines Fluids. Das ideale Gasgesetz nach Gleichung (4-7) ist der einfachste und älteste Vertreter der Zustandsgleichungen. Es besagt, dass das Produkt aus Druck P und molarem Volumen v gleich dem Produkt aus Temperatur T und der allgemeinen Gaskonstante $R = 8,314 \text{ kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$ ist. Das molare Volumen v mit der Einheit m^3 / kmol entspricht dabei dem Kehrwert der molaren Dichte.

$$P \cdot v = R \cdot T \quad (4-7)$$

Das ideale Gasgesetz gilt nur für Gase unter geringem Druck. Ein Maß für das Abweichen vom idealen Verhalten ist der nach (4-8) definierte Kompressibilitätsfaktor Z . Mit steigendem Druck treten zunehmend Abweichungen von $Z = 1$, dem idealen Verhalten auf.

$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \quad (4-8)$$

Obwohl die Zahl der vorhandenen EOS groß ist, existiert bislang noch keine universell anwendbare Gleichung. Zustandsgleichungen werden nach Dohrn [35] in vier Klassen eingeteilt, auf die im Folgenden kurz eingegangen wird.

Kubische Zustandsgleichungen

Eine Zustandsgleichung wird als kubisch bezeichnet, wenn sich nach dem molaren Volumen aufgelöst eine kubische Gleichung ergibt. Je nach Anwendungsgebiet (Berechnung von PvT -Eigenschaften, Dichten, K -Faktoren) können unterschiedliche EOS zu guten Ergebnissen führen. Die Peng-Robinson- und Soave-Redlich-Kwong-Gleichung sind nach Dohrn [35] in ihrer Leistungsfähigkeit ähnlich gut und die heute am weitesten verbreiteten einfachen Zustandsgleichungen. Sie kommen in dieser Arbeit zur Anwendung und werden in Kapitel 4.1.2 ausführlich behandelt. Zu der Gruppe der kubischen EOS gehören des Weiteren die Gleichungen von van der Waals, Clausius, Berthelot, Dieterici, Hederer-Peter-Wenzel, Fuller und Schreiner.

Modifizierte Virialgleichungen

Bei den Virialgleichungen handelt es sich um eine Reihenentwicklung des Kompressibilitätsfaktors, welche sowohl nach der Dichte (Leiden-Form) als auch nach dem Druck (Berlin-Form) erfolgen kann. Die Gleichung mit den dazugehörigen Virialkoeffizienten lässt sich mit Hilfe der statistischen Thermodynamik theoretisch ableiten. Anwendung finden diese EOS für Gasphasenberechnungen, für Flüssigkeiten sind sie dagegen nicht geeignet.

Eine bedeutende, modifizierte Virialgleichung ist die Benedict-Webb-Rubin-Gleichung. Sie wurde später von Cox et al. [29] sowie Starling und Han [129] zur BWRCSH-Gleichung erweitert. Die Ermittlung der - im Vergleich zu den kubischen EOS - vielen Parameter erweist sich bei der Anwendung der modifizierten Virialgleichung oft als Problem. Verschiedene Parametersätze führen häufig zu ähnlichen Ergebnissen. Obwohl diese Gleichungen Messergebnisse gut wiedergeben, ist eine Extrapolation oft nicht sinnvoll. Ein weiterer Nachteil ist die zur Berechnung von Stoffmischungen erforderliche große Anzahl von Mischungsregeln.

PvT-Berechnungen nach dem Korrespondenzprinzip

Das Korrespondenzprinzip beruht auf der Annahme, dass sich Stoffe mit gleichen reduzierten Größen P_R , T_R und v_R , siehe (4-9), thermodynamisch ähnlich verhalten.

$$P_R = \frac{P}{P_C}, \quad T_R = \frac{T}{T_C}, \quad v_R = \frac{v}{v_C} \quad (4-9)$$

Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem Kompressibilitätsfaktor Z und den Größen T_R und v_R : $Z = f(T_R, v_R)$. Das erste Zwei-Parameter-Korrespondenzprinzip wurde von van der Waals [141] entwickelt. Eine Weiterentwicklung erfolgte durch die Einführung des azentrischen Faktors ω durch Pitzer et al. [101]: $Z = f(T_R, v_R, \omega)$. Der Faktor wird nach Gleichung (4-10) mit P_C und dem Sättigungsdruck bei $T_R = 0,7$ berechnet.

$$\omega = -\log P_R(T_R = 0,7) \quad (4-10)$$

Auf der statistischen Thermodynamik basierende Zustandsgleichungen

Grundgedanke der statistischen Thermodynamik ist die Übertragung von mikroskopischen Moleküleigenschaften auf ein Fluid. Aufgrund des mangelnden physikalischen Verständnisses über Fluide ist die Theorie noch nicht befriedigend ausgereift. Ein Lösungsansatz ist die sogenannte Störungstheorie. Sie beschreibt in erster Näherung die Eigenschaften eines Fluids mit Hilfe eines idealisierten Referenzfluids. So werden beispielsweise dichte Fluide vereinfachend als Systeme harter Kugeln beschrieben. Störungen dieser Idealisierung werden zum Beispiel über Formfaktoren (Nichtsphärizitäten) berücksichtigt. Auch Potenzreihen finden als Störungsterme Verwendung. Ihre Konstanten können durch Anpassung an Daten aus Experimenten und Computersimulationen gewonnen werden. Als Beispiel für eine auf der statistischen Thermodynamik beruhende Zustandsgleichung sei hier nur kurz auf die Perturbed-Hard-Chain-Theorie hingewiesen, mit der sich Beret und Prausnitz [5] befassten.

4.1.2 Auswahl und Beschreibung der verwendeten Modelle

In den folgenden Abschnitten von Kapitel 4.1.2 werden die zur Phasengleichgewichtsberechnung verwendeten Gleichungen erläutert. Zuerst werden die im Prozess-Simulator ASPEN PLUS benutzten Zustandsgleichungen und Mischungsregeln definiert. In Kapitel 4.1.2.2 werden anschließend die vom Programm PE zusätzlich verwendeten Gleichungen erklärt. Abschließend wird auf die zur Verwendung der Berechnungsmethoden von McCabe-Thiele und Jänecke notwendigen empirischen Gleichungen eingegangen.

4.1.2.1 Von ASPEN PLUS verwendete Gleichungen

Aus der großen Anzahl der im Prozess-Simulator ASPEN PLUS zur Verfügung stehenden Zustandsgleichungen werden aus den in Kapitel 4.4 erklärten Gründen diejenigen von Peng und Robinson [96] sowie von Redlich-Kwong-Soave zur Korrelierung ausgewählt.

Peng-Robinson-Zustandsgleichung

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2 \cdot b \cdot v - b^2} \quad (4-11)$$

mit $a_{c,i} = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{c,i}^2}{P_{c,i}}$, $b_{c,i} = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_{c,i}}{P_{c,i}}$ (4-12)

$$a_i(T) = a_{c,i} \cdot \alpha(T_{R,j}, \omega_i), \quad b_i = b_{c,i} \quad (4-13)$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + m_i \cdot \left(1 - \sqrt{T_{R,j}} \right) \right]^2 \quad (4-14)$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2 \quad (4-15)$$

Bei der Phasengleichgewichtsberechnung von Mischungen ist die Anwendung von Mischungsregeln erforderlich, deren bekannteste von van der Waals [140] stammt. Die Parameter a und b der Mischung werden nach den Gleichungen (4-16) und (4-17) als Funktionen der Molanteile z_i der Einzelkomponenten und des Wechselwirkungsparameters $k_{a,ij}$ berechnet. Der Parameter $k_{a,ij}$ wird so gewählt, dass die Messergebnisse optimal wiedergegeben werden.

Van-der-Waals-Mischungsregeln

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i \cdot z_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{a,ij}) \quad (4-16)$$

$$b = \sum_{i=1}^N z_i \cdot b_i \quad (4-17)$$

Die Peng-Robinson-EOS wird in diesen Untersuchungen ausschließlich mit den van-der-Waal'schen Mischungsregeln kombiniert.

Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b)} \quad (4-18)$$

mit
$$a_{c,i} = 0,42747 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{c,i}^2}{P_{c,i}}, \quad b_{c,i} = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (4-19)$$

Die Berechnung der in der Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung verwendeten Parameter a und b erfolgt nach Gleichung (4-13), jedoch wird der in der α -Funktion verwendete Parameter m nach Gleichung (4-20) berechnet.

$$m_i = 0,480 + 1,574 \cdot \omega_i - 0,176 \cdot \omega_i^2 \quad (4-20)$$

Boston-Mathias-Extrapolation

Die in Gleichung (4-14) vorgestellte α -Funktion führt bei niedermolekularen Gasen oberhalb ihrer kritischen Temperatur zu hohen Abweichungen. Durch Verwendung einer von Boston und Mathias [15] modifizierten α -Funktion nach (4-21) bis (4-23) liefern die Peng-Robinson- und Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichungen für den überkritischen Temperaturbereich ($T > T_C$) bessere Ergebnisse.

$$\alpha_i(T) = [\exp [c_i \cdot (1 - T_{R,i}^2)]]^2 \quad (4-21)$$

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} \quad (4-22)$$

$$c_i = 1 - \frac{1}{d_i} \quad (4-23)$$

Redlich-Kwong-ASPEN

Die Redlich-Kwong-ASPEN-EOS ist im Kern mit der Gleichung von Redlich, Kwong und Soave [128] identisch. Durch die Einführung von Polarparametern η_i und die Erweiterung der Mischungsregel um die temperaturabhängigen Parameter k_{aj}^1 und k_{bj}^1 wird die Leistungsfähigkeit der Zustandsgleichung insbesondere hinsichtlich der Anwendung für polare Stoffe verbessert [79]. Für die Parameter b_{ij} wird eine neue Mischungsregel und ein neuer Wechselwirkungsparameter $k_{b,ij}$ nach (4-24) eingeführt. Die Berechnung der Wechselwirkungsparameter erfolgt nach den Gleichungen (4-25) und (4-26).

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i \cdot z_j \frac{b_i \cdot b_j}{2} \cdot (1 - k_{b,ij}) \quad (4-24)$$

$$k_{a,ij}(T) = k_{aj}^0 - k_{aj}^1 \cdot \frac{T}{1000} \quad (4-25)$$

$$k_{b,ij}(T) = k_{bij}^0 - k_{bij}^1 \cdot \frac{T}{1000} \quad (4-26)$$

Falls der Temperatureinfluss unberücksichtigt bleibt, werden die Parameter k_{aj}^1 und k_{bij}^1 gleich Null gesetzt. Der resultierende Wechselwirkungsparameter k_{aj} entspricht somit dem in Gleichung (4-16) vorgestellten Parameter der van-der-Waals-Mischungsregel. Der Parameter k_{bij} stellt eine Erweiterung der zur Berechnung von b verwendeten Mischungsregel dar.

Die Polarparameter finden für den unterkritischen Temperaturbereich ($T < T_C$) in der α -Funktion von Boston-Mathias in (4-27) Verwendung.

$$\alpha_i(T) = \left[1 + m_i \cdot (1 - \sqrt{T_{R,i}}) - \eta_i \cdot (1 - T_{R,i}) \cdot (0,7 - T_{R,i}) \right]^2 \quad (4-27)$$

Für $\eta_i = 0$ reduziert sich Gleichung (4-27) zur herkömmlichen Redlich-Kwong-Soave-EOS. Wird die kritische Temperatur des Reinstoffes überschritten, kommt die Extrapolation nach Boston-Mathias nach (4-21) bis (4-23) zum Einsatz, wobei die Gleichung (4-22) durch (4-28) ersetzt wird.

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0,3 \cdot \eta_i \quad (4-28)$$

In dieser Arbeit wird zur Korrelierung von Phasengleichgewichten ausschließlich die homogene Methode angewendet, was bedeutet, dass Gas- und Flüssigphase mit derselben Zustandsgleichung berechnet werden.

4.1.2.2 Von PE verwendete Gleichungen

Vom Phasengleichgewichtsprogramm PE wird in diesen Untersuchungen zusätzlich zu den im vorigen Kapitel definierten Zustandsgleichungen von Peng-Robinson und Redlich-Kwong-Soave noch die in (4-29) und (4-30) definierte Mathias-Klotz-Prausnitz-Mischungsregel nach Mathias et al. [78] verwendet.

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}^{\text{MKP}}) + \sum_{i=1}^N x_i \cdot \left(\sum_{j=1}^N x_j \cdot \left(\sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \lambda_{ij}^{\text{MKP}} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad (4-29)$$

$$\text{mit } k_{ij}^{\text{MKP}} = k_{ji}^{\text{MKP}} \text{ und } \lambda_{ij}^{\text{MKP}} = -\lambda_{ji}^{\text{MKP}}$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \cdot (1 - l_{ij}) \quad (4-30)$$

$$\text{mit } l_{ij} = l_{ji}$$

4.1.2.3 Verwendete Größen zur Benutzung von Berechnungsmethoden

Es gibt verschiedene Darstellungsformen von Phasengleichgewichten, mit welchen sich der während der Trennprozesse stattfindende Stofftransport erklären lässt. Diese in 5.1.3 ausführlich erklärten Berechnungsmethoden von McCabe-Thiele und Jänecke lassen sich für schwerflüchtige Mischungen verwenden, die als pseudobinäre Systeme beschrieben werden können. Die verschiedenen Komponenten des Ausgangsmaterials werden zu diesem Zweck entweder der leichtflüchtigen (LFK) oder der schwerflüchtigen Komponente (SFK) zugeteilt.

Um die Berechnungsmethoden von McCabe-Thiele und Jänecke computertechnisch nutzen zu können, müssen die Trennfaktoren anhand mathematischer Funktionen dargestellt werden. Zu diesem Zweck wird der Trennfaktor $\alpha_{\text{LFK,SFK}}$ als empirische Funktion in Abhängigkeit vom lösemittelfreien Massenanteil der leichtflüchtigen Komponente in der Flüssigphase nach Gleichung (4-31) definiert.

$$\alpha_{\text{LFK,SFK}}(x'_{\text{LFK}}) = a_1 + a_2 \cdot x'_{\text{LFK}}{}^{a_3} \quad (4-31)$$

Durch Wahl bzw. Anpassung der Parameter a_1 bis a_3 kann der Trennfaktor einen konstanten, linearen oder exponentiellen Verlauf annehmen. Zur optimalen Wiedergabe ist auch eine abschnittsweise Definition von α möglich.

Zur Verwendung des Jänecke-Diagrammes ist die Einführung der nach (4-32) definierten Beladung der schwerflüchtigen Mischung (Ausgangsmaterial) mit CO_2 notwendig. N_E gibt

die Beladung der Gasphase (Extraktphase, E) und N_R die der Flüssigphase (Raffinatphase, R) wieder.

$$N_E = \frac{y_{\text{CO}_2}}{1 - y_{\text{CO}_2}}, \quad N_R = \frac{x_{\text{CO}_2}}{1 - x_{\text{CO}_2}} \quad (4-32)$$

Zur Verwendung der computerunterstützten Berechnung nach dem Jänecke-Verfahren muss auch die in (4-32) definierte Beladung durch mathematische Funktionen dargestellt werden. Die Beladung der Gasphase wird durch (4-33) und die der Flüssigphase durch (4-34) wiedergegeben.

$$N_E(y'_{\text{LFK}}) = e_1 + e_2 \cdot y'_{\text{LFK}} + e_3 \cdot \exp(-y'_{\text{LFK}} \cdot e_4) \quad (4-33)$$

$$N_R(x'_{\text{LFK}}) = r_1 + r_2 \cdot x'_{\text{LFK}} \quad (4-34)$$

4.1.3 Messmethode

Zur Messung von Phasengleichgewichten existiert eine Vielfalt von Apparaturen, die je nach zu untersuchendem Stoffsystem und verfügbaren Probemengen verschiedene Vor- und Nachteile bieten. Eine ausführliche Übersicht über das Thema der Messung von Phasengleichgewichten liefert Brunner [18]. Die Auswahl der Phasengleichgewichtsapparatur hat einen großen Einfluss auf die Güte der Messungen. Beim Vergleich von Gleichgewichtsdaten ist stets die verwendete Messapparatur mit in Betracht zu ziehen. So liefern Durchflussapparaturen, in denen der zu extrahierende Stoff vom Lösemittel kontinuierlich durchströmt wird, teilweise zu geringe Beladungen, weil sich innerhalb der Sättigungszone kein Gleichgewicht eingestellt hat. Bei ungünstiger Versuchsanordnung kann es aber auch zum Mitreißen von Flüssigkeitströpfchen kommen, und die ermittelten Beladungen sind zu hoch. Mit diesen und anderen Fehlerquellen verschiedener Gleichgewichtsapparaturen lassen sich die manchmal erheblich voneinander abweichenden Literaturdaten über ein und dasselbe Stoffsystem erklären. In dieser Arbeit werden sämtliche Phasengleichgewichtsmessungen nach der statischen Methode vorgenommen.

4.1.4 Auswertung von Phasengleichgewichtsmessungen

Im folgenden Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Auswertung der Messungen von Phasengleichgewichten erläutert. Da sich die Untersuchungen ausschließlich mit dem Auftreten zweier Phasen, überkritisch und flüssig, befassen, wird die Herleitung der Zusammenhänge auf den Fall eines zweiphasigen Systems beschränkt.

Pseudobinäre Betrachtung

Bei der pseudobinären Betrachtung wird die Ausgangsware als schwerflüchtige und das überkritische Lösemittel als leichtflüchtige Komponente betrachtet. Es wird der Massenanteil des Gases in der schwerflüchtigen Phase bestimmt. Hierfür sind für jede Probe Angaben über das gezogene Gasvolumen V_{CO_2} , die zugehörige Gasdichte ρ_{CO_2} und die ausgefallene Masse an Schwerflüchtigem m_{SFK} erforderlich. Aus diesen Werten lassen sich die Gasanteile x_{CO_2} in der Flüssigphase bzw. y_{CO_2} in der Gasphase in Massenanteilen nach (4-35) berechnen.

$$x_{\text{CO}_2}, y_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2} + m_{\text{SFK}}} \quad (4-35)$$

Die Gasdichte des CO_2 wird mittels kreuzweiser Interpolation für die während der Versuchsdurchführung herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen berechnet. Dabei werden Reinstoffdaten [61] im Bereich von 0,1 bis 0,2 MPa und 273 bis 283 K verwendet.

Mehrkomponentenbetrachtung

Besteht das Gesamtsystem aus mehr als 2 Komponenten, so genügt zu dessen vollständiger Beschreibung nicht nur die Angabe der Gaslöslichkeit. Eine genaue Aufschlüsselung der verschiedenen Anteile x_i und y_i in den beiden Phasen ist notwendig. Mit Hilfe dieser Anteile werden neue Größen wie der Verteilungskoeffizient (K-Faktor) und der Trennfaktor α definiert.

Der K-Faktor nach (4-36) gibt für jede Systemkomponente an, in welcher Phase diese, relativ betrachtet, angereichert wird. Für $K_i < 1$ verbleibt die Komponente vorwiegend in der Flüssigphase. Für $K_i > 1$ tritt sie bevorzugt in die Gasphase über. Falls $K_i = 1$ gilt, so findet eine gleichmäßige Verteilung der Komponente i auf beide Phasen statt, und es kann keine Trennung erzielt werden. Schwerflüchtige Substanzen besitzen einen K-Faktor unter 1 und leichtflüchtige einen über 1.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (4-36)$$

Das in diesen Untersuchungen als Trennhilfsmittel bzw. als Extraktionsmittel eingesetzte CO_2 wird nach erfolgter Trennung dem System wieder entzogen und daher bei der Bewertung der Größen x_i , y_i und K_i meist nicht berücksichtigt. In diesem Fall ist von lösemittelfreier Betrachtungsweise die Rede, und die lösemittelfreien Größen x_i' , y_i' und K_i' werden verwendet.

Nach theoretischen Überlegungen von O'Connell [91] gilt für den Grenzwert des Verteilungskoeffizienten für niedrigen Druck die Gleichung (4-37). Der K-Faktor einer Komponente strebt mit zunehmender Konzentration in der Flüssigphase dem Wert 1 entgegen. Der Grenzwert wird in zwei Ausnahmefällen bereits früher erreicht: Bei der Bildung eines Azeotropes und beim Erreichen des Einphasengebietes. Letzteres betrifft nur die überkritische Komponente eines Systems.

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} K_i = 1 \quad (4-37)$$

Als Quotient zweier K-Faktoren ist der Trennfaktor α , der auch als relative Flüchtigkeit bezeichnet wird, nach (4-38) definiert. Er gibt an, wie gut sich Komponente i von Komponente j abtrennen lässt, ohne dabei andere Komponenten zu berücksichtigen. Für $\alpha = 1$ erfolgt keine Auftrennung von i und j. Der Trennfaktor α ist als Selektivität des Lösemittels bezüglich einer speziellen Trennaufgabe aufzufassen.

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i \cdot x_j}{x_i \cdot y_j} \quad (4-38)$$

Fehlerbetrachtung

Zur Bewertung der Genauigkeit der eigenen Messwerte wird im Folgenden eine kurze Fehlerbetrachtung durchgeführt. Die Berechnung des maximalen Fehlers erfolgt durch Bildung des totalen Differentials [4]. Ist $f(x)$ eine Funktion der Variablen x_1, \dots, x_n und sind die einzelnen Abweichungen Δx_i bekannt, so lässt sich die maximale Abweichung Δf_{Max} mittels des totalen Differentials von $f(x)$ nach Gleichung (4-39) berechnen.

$$\Delta f_{\text{Max}} = f(x_1 + \Delta x_1, \dots, x_n + \Delta x_n) - f(x_1, \dots, x_n) \approx \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right| \quad (4-39)$$

Die Berechnung des relativen Fehlers $\Delta f_{\text{Max}} / f(x)$ für die nach Gleichung (4-35) ermittelten Gaslöslichkeiten führt für die überkritische Phase zu sehr kleinen Werten, weil die Löslichkeit des eingesetzten Gases in der Gasphase nahezu 100 % und die relative Abweichung somit nahezu 0 % beträgt. Da der interessierende Bezugspunkt jedoch der Anteil der schwerflüchtigen Komponente in der Gasphase ist, werden die Fehlerabweichungen für die nach Gleichung (4-40) zu berechnenden Löslichkeiten der schwerflüchtigen Komponente bestimmt.

$$x_{\text{SFK}}, y_{\text{SFK}} = \frac{m_{\text{SFK}}}{V_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2} + m_{\text{SFK}}} \quad (4-40)$$

Die Ableitungen nach Gleichung (4-39) liefern die relativen Fehler nach (4-41) bis (4-43).

$$\frac{\Delta x_{\text{SFK}}}{x_{\text{SFK}}}, \frac{\Delta y_{\text{SFK}}}{y_{\text{SFK}}} = \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \cdot \Delta m_{\text{SFK}} + m_{\text{SFK}} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \cdot \Delta V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}_2} \cdot m_{\text{SFK}} \cdot \Delta \rho_{\text{CO}_2}}{m_{\text{SFK}} \cdot (m_{\text{SFK}} + V_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2})} \quad (4-41)$$

$$\frac{\Delta K'_i}{K'_i} = \frac{\Delta x'_i}{x'_i} + \frac{\Delta y'_i}{y'_i} \quad (4-42)$$

$$\frac{\Delta \alpha_{ij}}{\alpha_{ij}} = \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{\Delta y_i}{y_i} + \frac{\Delta x_j}{x_j} + \frac{\Delta y_j}{y_j} \quad (4-43)$$

Zur Berechnung der maximalen relativen Fehler müssen die Abweichungen der einzelnen Größen abgeschätzt werden. Bei der Probenahme treten durch unterschiedlich in der Kapillare verbleibende Tröpfchen Schwankungen bzw. Ungenauigkeiten von etwa $\Delta m_{\text{SFK}} = 10 \text{ mg}$ auf. Die in der Temperaturschwankung ($T = 291..301 \text{ K}$) wie auch in den oben erwähnten Vereinfachungen begründete Abweichung der Gasdichte ($\rho_{\text{CO}_2} \approx 1,78 \text{ kg/m}^3$) wird auf 2 % und somit $\Delta \rho_{\text{CO}_2} = 0,0356 \text{ kg/m}^3$ abgeschätzt. Das mit der kalibrierten Gasuhr gemessene Volumen für die Gasphase kann auf $\Delta V = 10 \text{ ml}$ genau abgelesen werden, und das in der Flüssigphase enthaltene Gasvolumen wird mit der Bürette auf 1 ml genau bestimmt. Die relative Genauigkeit der Analysen beträgt etwa 2 %. Hieraus ergeben sich nach den Gleichungen (4-41) bis (4-43) folgende relative Abweichungen:

$$\frac{\Delta x_{\text{sf}}}{x_{\text{sf}}} = 1,0 \dots 3,8 \quad \frac{\Delta y_{\text{sf}}}{y_{\text{sf}}} = 6,0 \dots 12,1 \quad \frac{\Delta K'_i}{K'_i} = 4,0 \quad \frac{\Delta \alpha_{ij}}{\alpha_{ij}} = 8,0 \%$$

Die Schwankungsbreite der relativen Abweichungen für x und y beruhen auf den Unterschieden der gemessenen Stoffsysteme. Phasengleichgewichtsversuche mit rohem Palmöl führen zu anderen Probemengen als bei Messungen mit Fettsäureestern. Der relative Fehler der Gaslöslichkeit nimmt deshalb einen so großen Wert an, weil die Schwankungen der abgezogenen Masse verglichen mit ihrem Absolutwert hoch sind. Die relativen Abweichungen der K' - und Trennfaktoren hängen nur von der Genauigkeit der Analyse ab, da sie lösemittelfrei berechnet werden.

4.2 Phasengleichgewichtsmessungen

4.2.1 Aufbau der Phasengleichgewichtsapparatur

Der Aufbau der Versuchsapparatur ist Bild 17 zu entnehmen. Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus zwei Autoklaven. Der größere der beiden ist der Gleichgewichtsautoklav und besitzt ein Volumen von etwa 1 000 ml. Es ist mit einem Magnetrührer¹ ausgestattet, der das zu untersuchende Stoffsystem zwecks schnellerer Einstellung des Phasengleichgewichtes mit dem verdichteten CO₂ durchmischt. Die Böden der beiden Autoklaven sind miteinander verbunden, so dass bei normaler Befüllung zwischen den Behältern Flüssigkeit ausgetauscht werden kann. Der Ausgleichsautoklav besitzt ein Volumen von circa 700 ml und ist an eine Hochdruckpumpe² angeschlossen. Sie liefert einen konstanten CO₂-Ausgangsdruck und dient sowohl der Befüllung der Anlage als auch der Druckkompensation während der Probenahme. Alle notwendigen Anlagekomponenten werden mit elektrischen Heizbändern³ beheizt und sind wärmeisoliert. Die Temperatur-

schwankung liegt unterhalb von 0,5 K. Die Heizleistungen der Bänder werden per Hand eingestellt und die Taktung erfolgt über ein BASIC-Programm per PC. Dieser zeichnet die Messwerte von Temperatur⁴ und Druck⁵ auf. Mittels Berstscheiben ist die Anlage gegen Überdruck oberhalb 39,3 MPa gesichert.

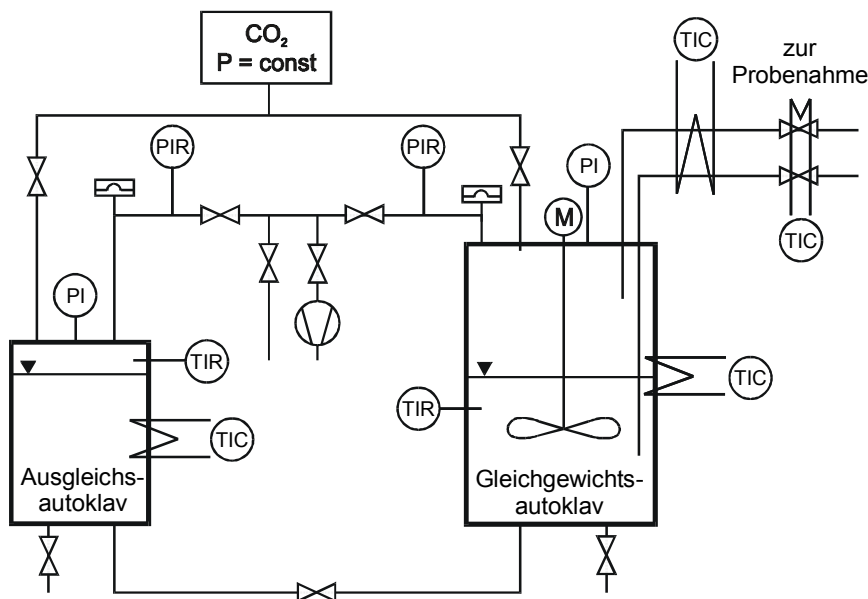


Bild 17: Schema der Phasengleichgewichtsapparatur

¹ Typ MRK41, Fa. Buddeberg, Mannheim

² PM-101, Firma NWA, Lörach

³ Diverse Heizbänder der Horst GmbH, Lorsch

⁴ NiCr-Ni-Mantelthermoelemente

⁵ Dünnfilm-Messzelle Typ A05-H, Fa. STW, Kaufbeuren

Der dargestellte Gleichgewichtsautoklav eignet sich zur Vermessung zweiphasiger Stoffsysteme. Die beiden in verschiedenen Höhen angeordneten Probenahmekapillaren dienen in diesen Untersuchungen zum Ziehen von Proben aus flüssiger und gasförmiger bzw. überkritischer Phase. Die Proben der Flüssigphase fallen aufgrund des hohen Anteils an schwerflüchtiger Komponente relativ klein aus und führen daher während der Probenahme zu einem vernachlässigbaren Druckabfall. Um messbare und gut zu handhabende Probemengen aus der Gasphase zu erhalten, müssen wegen der geringen Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente im CO_2 große Proben gezogen werden. Ohne Druckkompensation würde das zu einem starken Druckabfall und somit zu einer Störung des Phasengleichgewichtes führen. Daher wird während der Gasphasenprobenahme ständig Flüssigphase aus dem Ausgleichsautoklaven in den Gleichgewichtsautoklaven herübergedrückt. Die resultierenden Druckschwankungen liegen unter 0,1 MPa, und das Phasengleichgewicht wird durch die während der Probenahme abgezogene Substanz nur unwesentlich gestört.

Der Probenahmeapparat kommt hinsichtlich der Genauigkeit von Messungen eine große Bedeutung zu. Sie muss neben der vollständigen Phasentrennung gewährleisten, dass Gasvolumina von 0,1 bis 20 Liter ebenso genau bestimmt werden können wie Massen von Flüssigkeiten im Bereich von 10 mg. Die Proben müssen so gewonnen werden, dass sie für weitere Analysen zur Verfügung stehen. In Bild 18 ist das verwendete Probenahmesystem

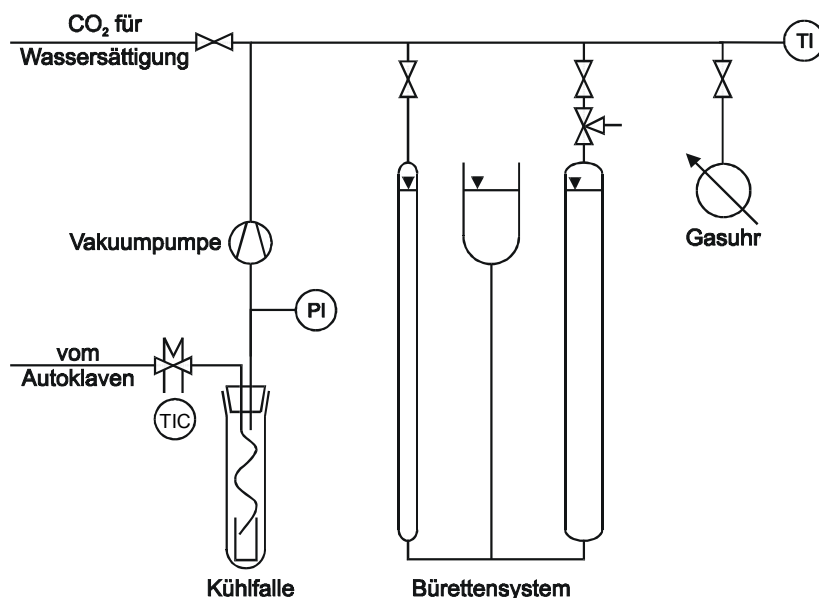


Bild 18: Probenahmesystem der Phasengleichgewichtsapparatur

dargestellt. Die einphasige Probe wird vom Phasengleichgewichtsautoklaven kommend im Probenahmeventil¹ gedrosselt und in die evakuierte Kühlfalle hinein entspannt². Um ein Auskondensieren der Probe vor dem Probenahmeventil zu verhindern, sind sämtliche hinter dem Phasengleichgewichtsautoklaven befindlichen Leitungen temperiert.

¹ Ventile Autoclave Engineers 10V2081, 20SC4071, Schmidt, Kranz & Co. GmbH, Velbert

² von den beiden Probenahmeventilen und Kühlfällen ist nur eine exemplarisch dargestellt

Die Probenahmeventile sind zwischen soliden Metallkörpern platziert, um die bei der Entspannung auftretende Abkühlung zu kompensieren. Zwischen dem Probenahmeventil und dem Ende der Probenahmekapillare, die am Boden der Kühlfalle in einem kleinen Auffangbehälter endet, bilden sich eine Flüssig- und eine Gasphase. Im Auffangbehälter sammelt sich die Flüssigphase an, während die Gasphase über den Kopf der Kühlfalle abgezogen wird. Um den Austrag der Probe als Aerosol zu verhindern, werden Proben so langsam wie möglich gezogen. Zum Rückhalt von leichtflüchtigen Substanzen kann es notwendig sein, die Kühlfalle mit einem Aceton-Trockeneis-Gemisch zu kühlen oder zwei Kühlfallen in Reihe zu schalten. Vorversuche müssen die notwendigen Maßnahmen klären. Bei den vorliegenden Stoffsystemen war das nicht notwendig, weil die schwerflüchtigen Stoffe sofort bei der Entspannung ausfielen. In Einzelfällen war es im Gegenteil sogar notwendig, die Probenahmeapparatur zu beheizen, um die Bildung von Feststoff zu vermeiden. Nach erfolgter Phasentrennung fördert eine Vakuumpumpe¹ das gasförmige CO₂ weiter zur Bestimmung des Volumens. Das Gasvolumen der Flüssigphasenprobe wird über die Verdrängung von Wasser in einem Bürettensystem ermittelt. Je nach Stoffsystem wird das Bürettenvolumen zwischen 50 und 1 000 ml variiert.

Das CO₂-Volumen der Gasphasenprobe liegt im Bereich von 2 bis 20 L und wird mit einer Gasuhr², die zuvor mittels Büretten kalibriert wird, bestimmt. Vor einer Probenahme muss das Wasser in den Büretten und in der Gasuhr mit CO₂ gesättigt werden, weil sich sonst ein Teil des zu messenden Gases im Wasser löst. Für eine Löslichkeit von rund einem Liter CO₂ in einem Liter Wasser bei Normalbedingungen träte dabei ein nicht vernachlässigbarer Fehler auf. Bei Verwendung des Bürettensystems ist des Weiteren darauf zu achten, dass sich die Flüssigkeitsspiegel in der Bürette und des offenen Ausgleichsbehälters vor und nach der Volumenbestimmung auf dem gleichen Niveau befinden. Dadurch wird gewährleistet, dass sich das gemessene Volumen auf den Umgebungsdruck bezieht. Die ermittelten Gasvolumina werden schließlich über die bei den Umgebungsbedingungen herrschenden Gasdichten in Massen umgerechnet. Die Massen der auskondensierten Flüssigphase werden gravimetrisch bestimmt. Mit Gleichung (4-35) wird aus diesen Zwischenergebnissen die binäre Löslichkeit berechnet.

Die statische Methode liefert bei genügend langen Zeitabschnitten für Mischen und Absetzen die genauesten Ergebnisse, weil von der Einstellung des Phasengleichgewichtes und einer vollständigen Phasentrennung ausgegangen werden kann. Diese hohe Genauigkeit bedingt allerdings eine relativ lange Versuchsdauer. Pro Tag können maximal ein bis zwei isobare Messpunkte aufgenommen werden.

¹ Drehschieberpumpe RD4, Firma Vakuubrand, Wertheim

² Experimentiergaszähler Gattung 111, Elster u. Co. AG, Mainz

4.2.2 Durchführung von Phasengleichgewichtsmessungen

Befüllen der Phasengleichgewichtsapparatur

Das Ausgangsmaterial wird durch Anlegen eines Vakuums in die Gleichgewichtsapparatur gesaugt. Es darf nicht übermäßig viskos sein und muss daher ggf. vorgewärmt werden. Zuerst wird der Ausgleichsautoklav mit rund 700 ml der flüssigen Probe und anschließend der Gleichgewichtsautoklav mit etwa 300 ml über deren Ablassrohre befüllt.

Einstellen der gewünschten Druck- und Temperaturbedingungen

Vor dem Einstellen des Druckes müssen die beiden Autoklaven zunächst auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Um die Einstellung der Temperatur zu beschleunigen, wird der Rührer des Gleichgewichtsautoklaven eingeschaltet. Die Heizungen müssen für den Probenahmeblock und der Probenahmekapillaren eingeschaltet sein. Ist die gewünschte Temperatur in den Autoklaven erreicht, kann mit der Einstellung des Druckes begonnen werden. Bei geöffneter Verbindungsleitung zwischen den beiden Autoklaven wird das CO₂ stets nur in den Gleichgewichtsautoklaven gepumpt. Dadurch wird der Ausgleichsautoklav maximal mit Probematerial befüllt. Der Druck in den Autoklaven wird etwa 10 bar über Solldruck eingestellt, da sich noch Kohlendioxid im Probematerial löst, was zu einer Erniedrigung des Druckes führt. Gegebenenfalls muss der Druck von Zeit zu Zeit nachgeregelt werden. Bei eingeschaltetem Rührer fällt der Druck nach einigen Stunden nur noch unwesentlich ab. Die Versuchsapparatur verbleibt bei eingeschaltetem Rührer und einem Druck von etwa 2 bar über dem Sollwert über Nacht. Am nächsten Morgen wird der Druck und die Temperatur in den Autoklaven kontrolliert. Sind die Bedingungen wie gewünscht, kann der Rührer ausgeschaltet werden, ansonsten muss nachgeregelt und erneut abgewartet werden. Nach Abschalten des Rührers erfolgt die Phasentrennung im Gleichgewichtsautoklaven. Sie nimmt in Abhängigkeit von der Dichtedifferenz der beiden Phasen mehrere Stunden in Anspruch.

Die Probenahme

Die Kühlfallen werden mit Aceton gereinigt, durch Ausblasen mit Druckluft von Acetonresten befreit und anschließend samt den in ihnen platzierten Auffangbehältern gewogen. Die Vakuumpumpe muss vor dem Erreichen ihres optimalen Betriebes etwa 30 Minuten warmlaufen. Dieses erfolgt mit Gasbeladung, damit eventuell im Pumpenöl befindliches Kondensat ausgetragen wird. Zum Spülen der Probenahmekapillaren werden anfangs zwei Blindproben gezogen und die Kühlfallen evakuiert.

Um möglichst exakte Ergebnisse zu erhalten, werden jeweils 3 Proben von jeder Phase gezogen, zuerst von der Flüssig- und anschließend von der Gasphase. Zu Beginn der Messreihe wird die Kühlfalle evakuiert, bis das Vakuummeter¹ einen Druck von maximal 0,5 mbar anzeigt. Wird dieser Wert nicht erreicht, sind die Blindströme durch vorhandene Leckagen zu hoch und die Probenahmeapparatur muss überprüft werden. Die gezogene Probe muss so groß sein, dass für die Bestimmung sowohl vom Gasphasenvolumen als auch von der Masse der auskondensierten Flüssigphase sowie zur Analyse ausreichende Mengen zur Verfügung stehen.

Messung bei veränderten Bedingungen

Sollen für das gleiche Stoffsystem weitere Messungen bei veränderten Bedingungen durchgeführt werden, so muss sichergestellt werden, dass im Ausgleichsautoklaven genügend Probenahmematerial vorhanden ist, um den Druckausgleich während des nächsten Versuches zu gewährleisten. Hierfür muss der Teil an Probemasse, der während des Versuches in den Gleichgewichtsautoklaven gedrückt wurde, wieder in den Ausgleichsautoklaven zurück gedrückt werden. Der Ausgleichsautoklav wird bei geschlossener Verbindungsleitung fast vollständig entspannt, ohne dass dabei Flüssigphase in die Gasablassleitung gelangt. Im Anschluss daran werden die neuen Bedingungen wie oben beschrieben eingestellt.

4.2.3 Versuchsprogramm der Phasengleichgewichtsmessungen

In Tabelle 9 wird eine Übersicht über die durchgeführten Phasengleichgewichtsversuche mit überkritischem CO₂ gegeben. Bei der Verwendung von rohem Palmöl als Probenahmematerial beträgt (falls nicht anders angegeben) die Tocochromanolkonzentration 300 ppm und die β -Carotinkonzentration 400 ppm.

¹ TR 201 / TM 200, Leybold AG

Tabelle 9: Übersicht der Phasengleichgewichtsversuche

Probenmaterial	T / K	Druck / MPa
Palmöl - naturbelassen (4,6 Ma% FFA) - mit 5,0 Ma% FAEE (4,4 Ma% FFA) - mit 15,0 Ma% FAEE (4,0 Ma% FFA) - Kopfprodukt (29 Ma% FFA, 800 ppm Tocochromanole, 60 ppm β -Carotin)	310; 340; 370	20,0; 25,0; 30,0
FAEE (Schleppmittel) (54 Ma% Ethylpalmitat, 46 Ma% -oleat)	370	20,0; 25,0
FAME mit 200..20 000 ppm β -Carotin	320 340 360	10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 15,0 12,5; 15,0 17,5; 20,0; 20,8 15,0 17,5; 20,0; 22,5; 24,0
Rohtocopherol	343; 353; 363; 373	30,0; 33,0

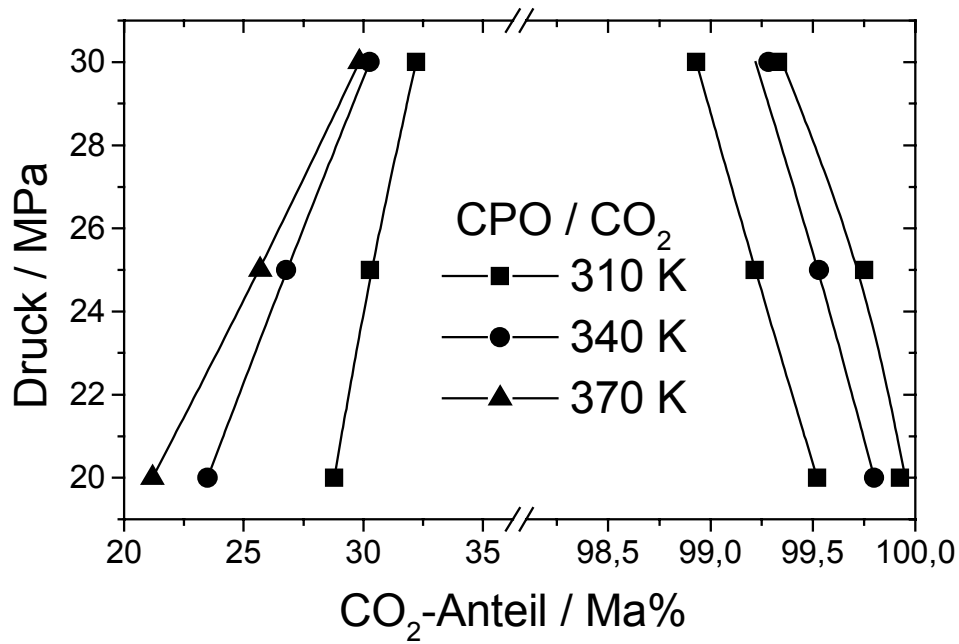
4.3 Experimentelle Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen

Wie später in 5.1.3 beschrieben wird, übt das Verhältnis von der zu messenden Probe zum Lösemittel einen Einfluss auf das Phasengleichgewicht aus, sobald es sich um ein ternäres oder höheres System handelt. Das Massenverhältnis von der Probe zum CO₂ liegt bei der verwendeten Phasengleichgewichtsapparatur im Bereich von 0,5 bis 2,0 kg/kg.

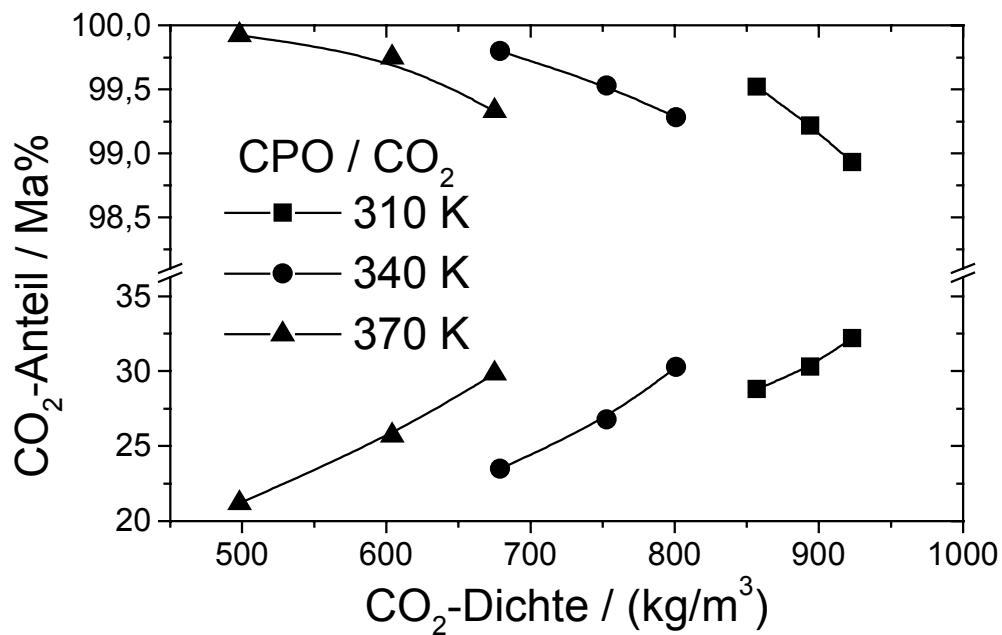
4.3.1 Rohes Palmöl mit CO₂

4.3.1.1 Binäre Löslichkeit

Die Auftragung der Phasengleichgewichte erfolgt meist in einem P-x-Diagramm, das einen Ausschnitt der in Bild 15 dargestellten Phasengrenzlinie zeigt. In Bild 19 ist die binäre Löslichkeit von rohem Palmöl (CPO) und CO₂ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt und zeigt, wie unter isothermen Bedingungen der Anteil vom schwerflüchtigen Palmöl in der Gasphase mit steigendem Druck zunimmt. Für 310 K steigt beispielsweise der Anteil von 0,48 Ma% bei 20 MPa auf 1,07 Ma% bei 30 MPa. Der Anstieg ist im untersuchten Bereich sowohl für 310 als auch 340 K nahezu linear. Unter isobaren Bedingungen sinkt die Löslichkeit mit steigender Temperatur. Einflüsse von Druck und Temperatur auf die binäre Löslichkeit können, wie in 4.1.1.1 ausführlich erklärt wird, nicht losgelöst voneinander betrachtet werden.

Bild 19: Binäre Löslichkeit von CPO und CO₂

Zur Darstellung binärer Löslichkeiten findet ebenso die in Bild 20 gezeigte Auftragung über der Gasdichte Verwendung.

Bild 20: Binäre Löslichkeit von CPO und CO₂

Bei SFE-Gegenstromprozessen ist oft die maximale Dichte des überkritischen Extraktionsmittels ein limitierender Faktor, weil eine Trennkolonne oberhalb eines gewissen Punktes flutet. Die Darstellung in Bild 20 ermöglicht es, die Temperatur- und Druckbedingungen zu bestimmen, die bei maximal möglicher Gasdichte zu einer optimalen Beladung führen. Des Weiteren wird die stetige Abhängigkeit der binären Löslichkeit von der Gasdichte deutlich.

Aufgrund der Ergebnisse von Meier et al. [82], die zwischen der Dichte von reinem CO₂ und der realen¹ Gasdichte nur einen marginalen Unterschied feststellten, erfolgt in diesen Untersuchungen die Auftragung über der Dichte des reinen Gases, die mit einem Computerprogramm von [11] berechnet wird. In Tabelle 10 werden die Messergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 10: Gleichgewichtsdaten von CPO (4,6 Ma% FFA, 300 ppm Tocochromanole, 400 ppm β -Carotin, Rest Triglyceride) mit CO₂

T / K	P / MPa	ρ_{CO_2} /(kg/m ³)	x_{CO_2} / Ma%	y_{CO_2} / Ma%	K'_{Toco} / -	K'_{FFA} / -	K'_{Tri} / -	K'_{Caro} / -	$\alpha_{\text{LFK,SFK}}$ / -
310	20,0	857	28,79	99,52	11,95	3,84	0,86	0,28	4,53
	25,0	894	30,29	99,22	6,11	3,51	0,88	0,32	4,02
	30,0	923	32,21	98,93	4,54	3,16	0,90	0,27	3,53
340	20,0	679	23,49	99,80	8,51	7,48	0,69	0,27	10,81
	25,0	753	26,79	99,53	6,36	5,06	0,81	0,30	6,26
	30,0	801	30,27	99,28	6,31	4,84	0,83	0,33	5,85
370	20,0	498	21,19	99,93	3,29	10,36	0,53	0,24	19,59
	25,0	604	25,69	99,75	3,85	8,07	0,65	0,26	12,45
	30,0	675	29,84	99,33	5,72	6,72	0,74	0,29	9,09

4.3.1.2 Mehrkomponentenbetrachtung

Neben der im vorigen Kapitel dargestellten binären Löslichkeit muss auch die Verteilung der einzelnen Komponenten des Palmöls in der überkritischen Gasphase und der Flüssigphase bekannt sein. Im Folgenden soll auf die in 4.1.4 eingeführten Verteilungskoeffizienten (K' -Faktoren) und Trennfaktoren von CPO und CO₂ eingegangen werden.

¹ Die Löslichkeit des von [82] untersuchten Stoffsystems ist höher als die für CPO in CO₂, und somit besitzen ihre Vereinfachungen für das hier untersuchte System Gültigkeit

K'-Faktoren

In Bild 21 sind die lösemittelfreien Verteilungskoeffizienten von CPO in überkritischem CO₂ als Funktion des Druckes aufgetragen. Diese Darstellung ermöglicht eine einfache Differenzierung in leicht- und schwerflüchtige Komponenten der im CPO enthaltenen Bestandteile. Für Tocochromanole und freie Fettsäuren gilt $K' > 1$. Sie zählen zu den leichtflüchtigen Komponenten, während Triglyceride und β -Carotin den schwerflüchtigen Komponenten zugeschrieben werden.

Wie aus Bild 21 abzulesen ist, streben die Verteilungskoeffizienten bei einer isothermen Druckerhöhung dem Wert $K'_i = 1$ entgegen, was einer fortschreitenden Absenkung der Selektivität entspricht. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Annäherung an das Einphasengebiet. Die Eigenschaften der beiden Phasen werden zunehmend ähnlicher, bis schließlich keine Verteilung der Komponenten mehr auftritt und der K'-Faktor nicht mehr definiert ist.

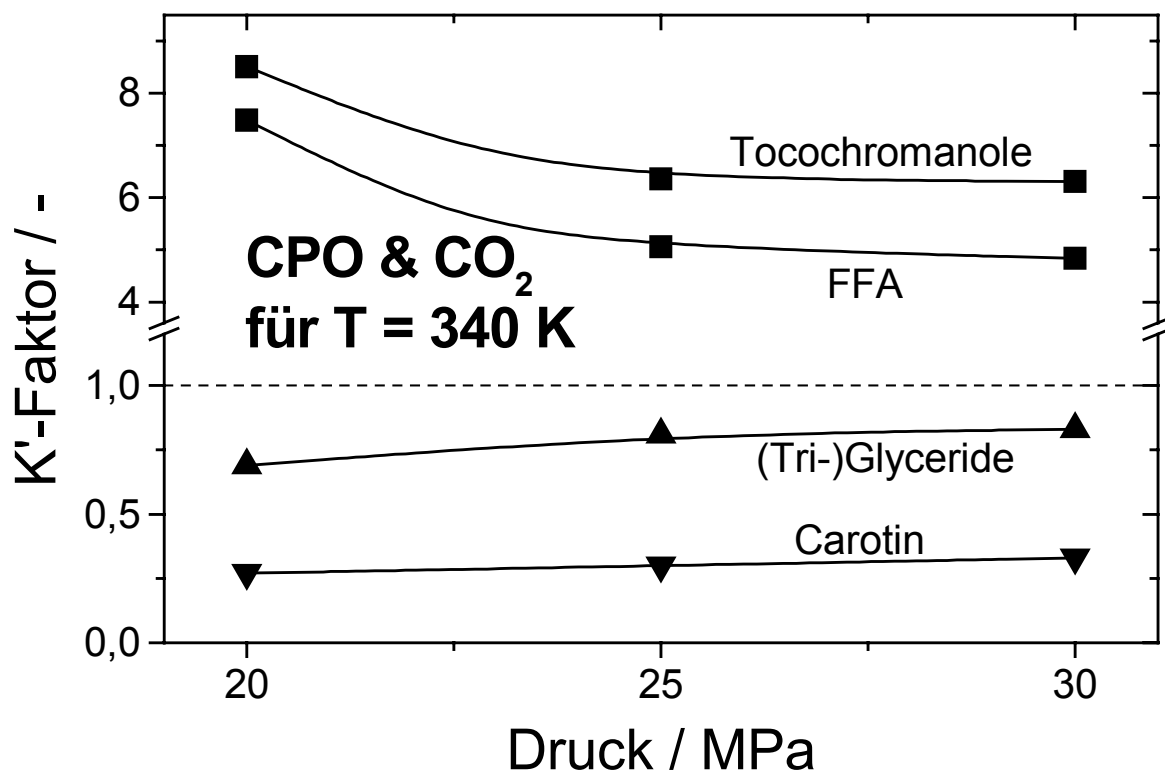


Bild 21: K'-Faktoren der im rohen Palmöl enthaltenen Hauptkomponenten

In Bild 22 sind jeweils 3 Isothermen der K' -Faktoren für freie Fettsäuren und Triglyceride über dem Druck dargestellt. Die Auftragung verdeutlicht den Einfluss der Temperatur auf die Verteilungskoeffizienten. Mit sinkender Temperatur nähern sich die K' -Faktoren dem Wert $K' = 1$ an, und die Selektivität verschlechtert sich. Die Erklärung für dieses Verhalten ist dieselbe, die wie für den Einfluss des Druckes in Bild 21: Eine Annäherung an das Einphasengebiet resultiert in einer Verschlechterung der Selektivität und der Annäherung der K' -Faktoren an 1.

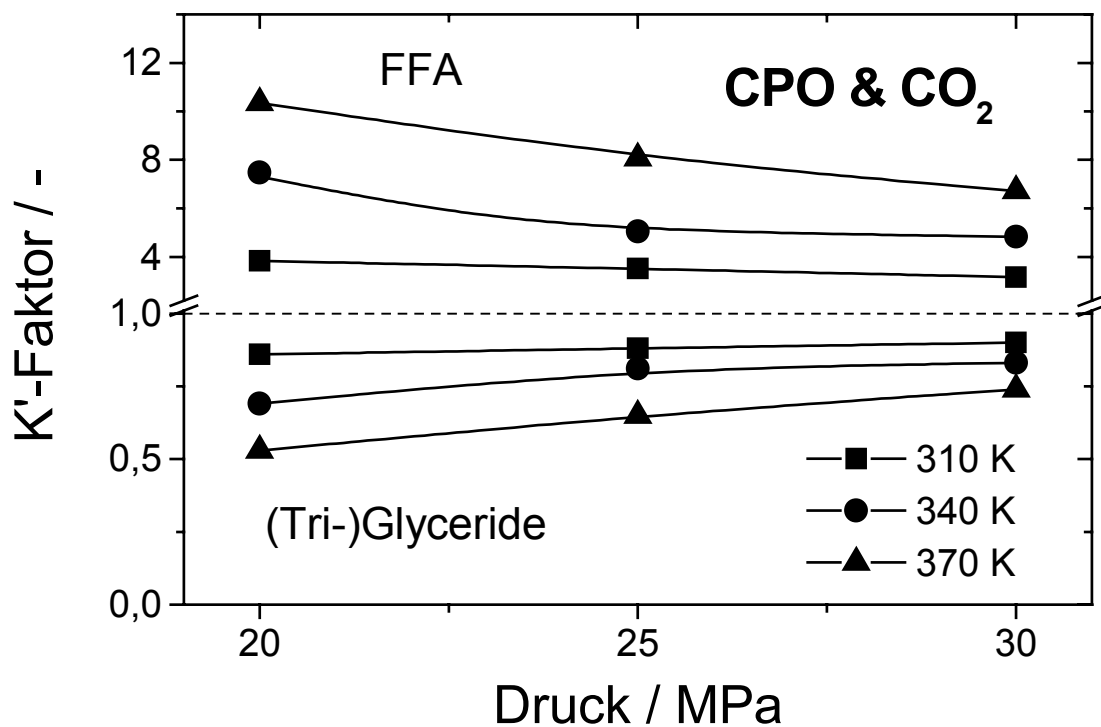


Bild 22: K' -Faktoren von FFA und Triglyceriden

Wird statt der beiden Parameter Druck und Temperatur die Dichte des überkritischen Lösemittels als charakteristische Größe verwendet, dann ergibt sich die in Bild 23 dargestellte Auftragung. Der K' -Faktor ist in diesem Fall eine Funktion der Gasdichte, die den Einfluss von Druck und Temperatur in nur einer Größe beschreibt. Für Tocochromanole und β -Carotin ergibt eine derartige Auftragung der K' -Faktoren keinen stetigen Verlauf.

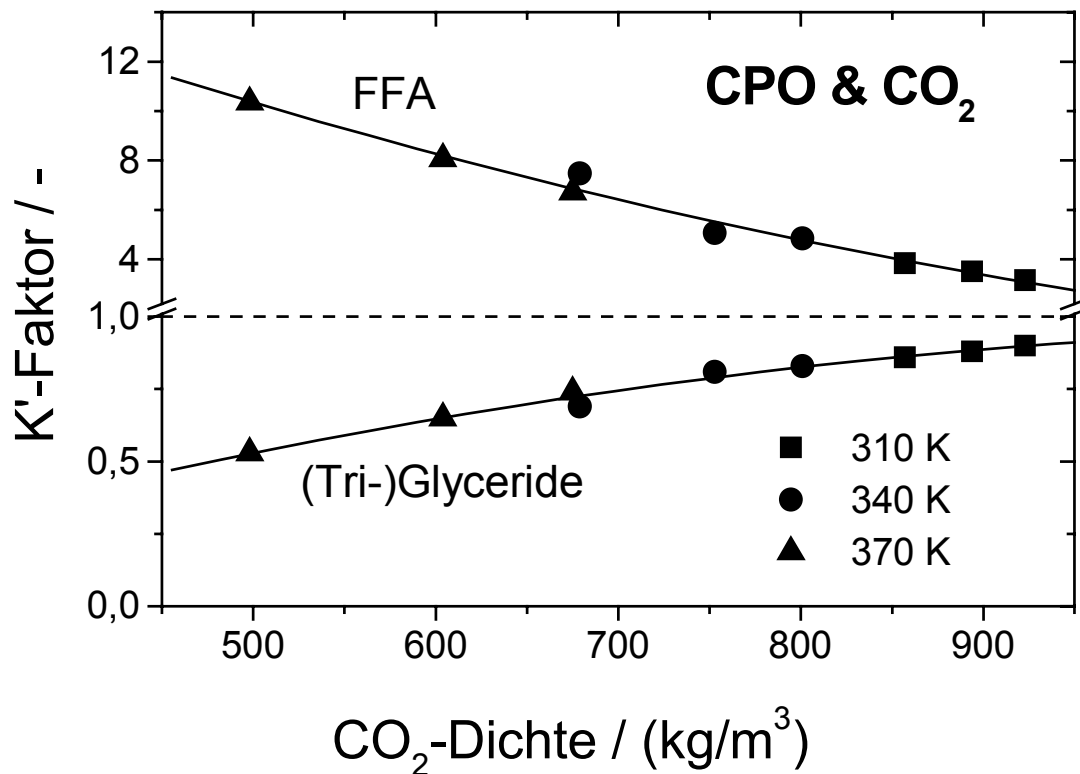


Bild 23: Einfluss des Druckes auf die K'-Faktoren

Trennfaktoren

Der nach (4-38) definierte Trennfaktor α gibt an, wie gut sich eine Komponente i von einer Komponente j abtrennen lässt. Im Fall von CPO werden die 4 Hauptbestandteile in die 2 Pseudokomponenten leichtflüchtige Komponente (LFK) und schwerflüchtige Komponente (SFK) zusammengefasst. Die LFK umfasst Tocochromanole und freie Fettsäuren und die SFK Triglyceride und β -Carotin. Diese Einteilung erfolgt vor dem Hintergrund, dass ein erster Trennschritt mittels SFE das rohe Palmöl in diese beiden Fraktionen zerlegt.

In Bild 24 zeigt der Verlauf der Isothermen des Trennfaktors, dass die Selektivität für höhere Temperaturen besser ist als für niedrigere und dass sie mit steigendem Druck sinkt. Die Abnahme erfolgt bei niedrigerer Temperatur von 310 K nahezu linear und für höhere Temperaturen zunehmend exponentiell. Besonders im Bereich niedrigeren Druckes besteht für 370 K eine starke Abhängigkeit des Trennfaktors vom Druck. Um den Einfluss von Druck und Temperatur anhand einer einzigen charakteristischen Größe darstellen zu können, werden die P-T-Daten in Dichte-Daten umgerechnet.

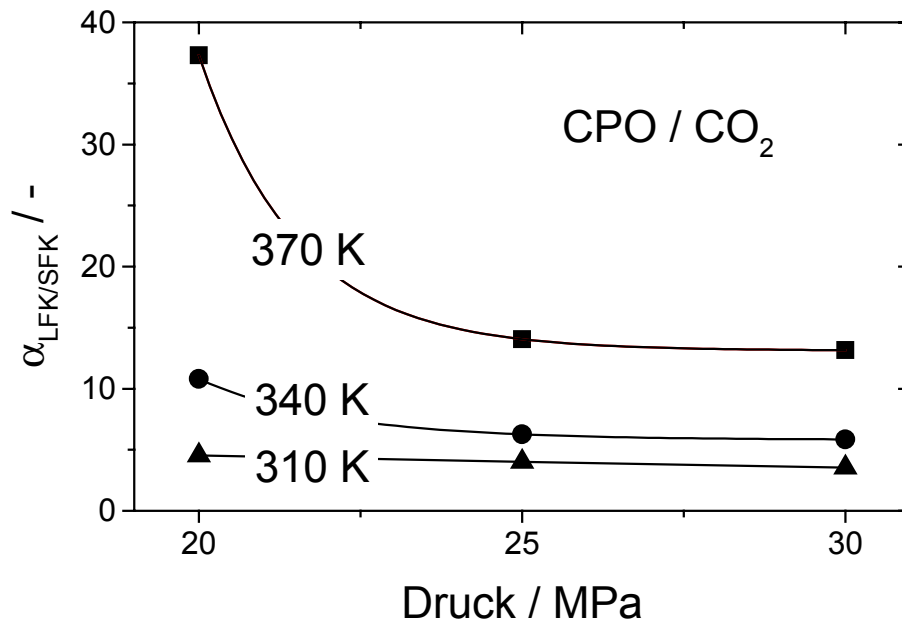


Bild 24: Trennfaktoren für CPO in Abhängigkeit von T und P

Die Auftragung in Bild 25 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Trennfaktor und der Dichte der Gasphase. Die Selektivität nimmt mit zunehmender Gasdichte stetig, aber nicht linear, ab. Die Datenpunkte für alle drei Temperaturen lassen sich auf einer Kurve darstellen, so dass der Einfluss von Temperatur und Druck allein durch die Gasdichte wiedergegeben werden kann.

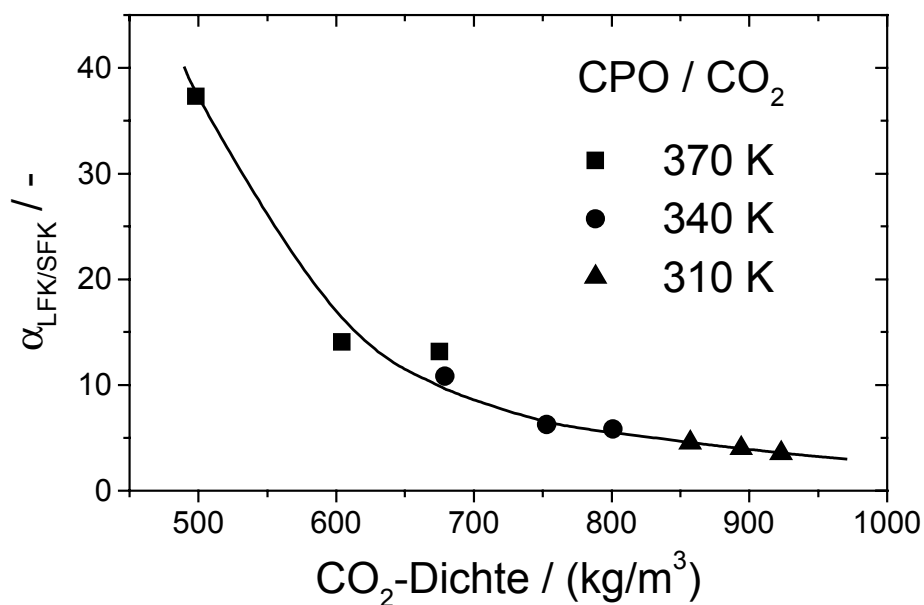


Bild 25: Trennfaktoren für CPO in Abhängigkeit von ρ_{CO_2}

Einen weiteren Einfluss auf den Trennfaktor übt die Zusammensetzung des Stoffsystems aus. Zur Erweiterung der Datenbasis wird das in ersten Trennversuchen gewonnene Extrakt als neues Ausgangsmaterial für Phasengleichgewichtsmessungen verwendet. Um einen noch größeren Konzentrationsbereich abdecken zu können, werden zusätzlich interpolierte Daten von Bharath [6] verwendet, der Mischungen von Fettsäuren mit Triglyceriden untersuchte.

In Bild 26 sind die Trennfaktoren für 25 MPa und verschiedene Temperaturen konzentrationsabhängig dargestellt. Wie bereits die anderen Auftragungen ergeben haben, ist unter isobaren Bedingungen auch hier der Trennfaktor für höhere Temperaturen größer als für niedrigere, und die grafische Darstellung der Trennfaktoren nähert sich mit zunehmender Dichte (das bedeutet sinkende Temperatur bei sonst isobaren Bedingungen) einer Geraden. Mit steigendem Anteil an LFK verringert sich die Selektivität.

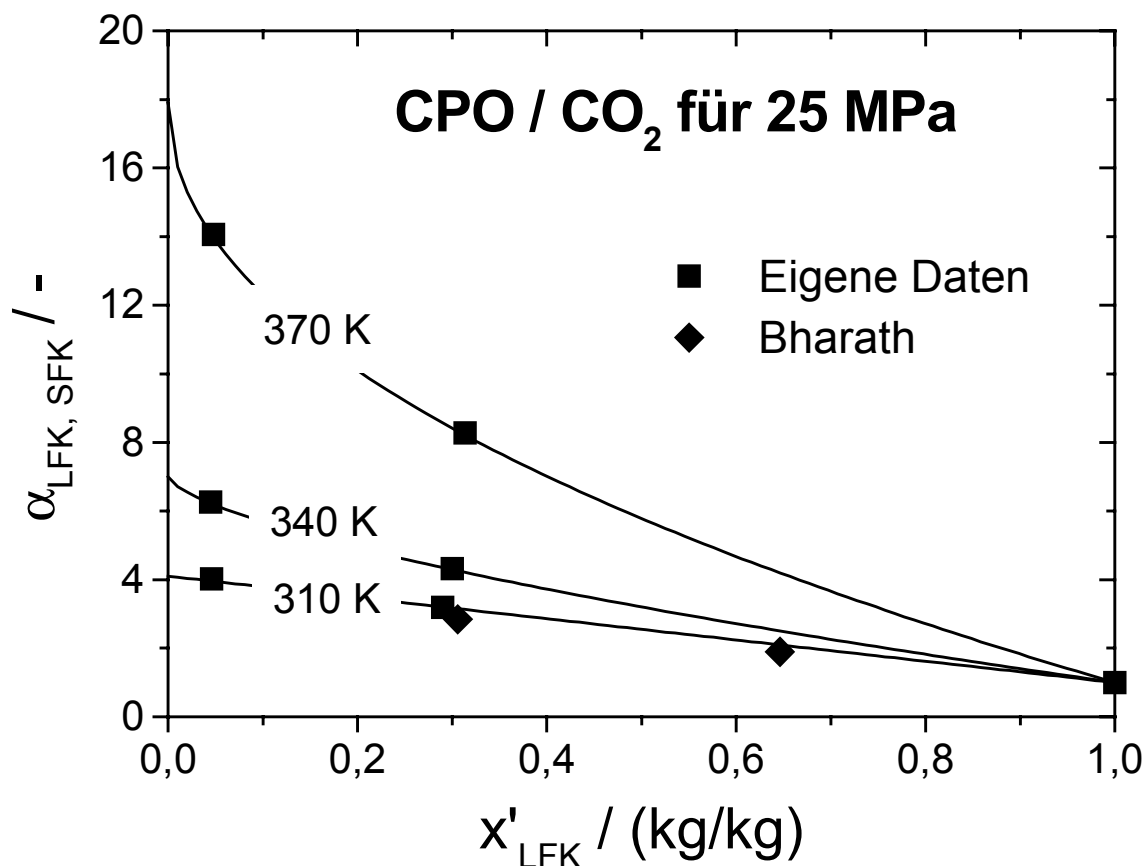


Bild 26: α für CPO als Funktion der Zusammensetzung

Die lineare Abhängigkeit des Trennfaktors von der Zusammensetzung wird für eine Temperatur von 310 K in Bild 27 gezeigt. Ebenso ist zu erkennen, dass die Selektivität für geringeren Druck bzw. geringere Dichte größere Werte annimmt.

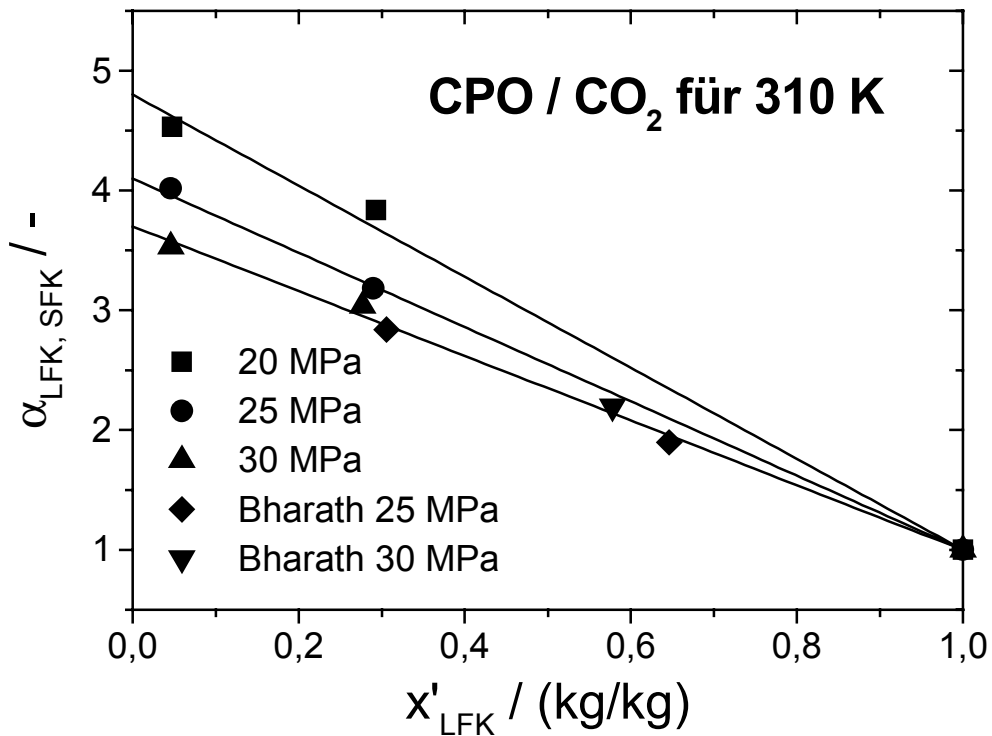


Bild 27: Trennfaktoren bei erhöhter Dichte

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen des Kopfproduktes mit CO₂ aufgelistet.

Tabelle 11: Gleichgewichtsdaten von CPO-Kopfprodukt (29 Ma% FFA, 800 ppm Tocochromanole, 60 ppm β -Carotin, Rest Triglyceride) mit CO₂

T / K	P / MPa	x_{CO_2} / Ma%	y_{CO_2} / Ma%	K'_{Toco} / -	K'_{FFA} / -	K'_{Tri} / -	$\alpha_{LFK, SFK}$ / -
310	20,0	31,30	98,55	4,12	2,09	0,55	3,835
	25,0	34,15	98,16	2,63	1,95	0,61	3,181
	30,0	38,36	97,56	3,65	1,94	0,64	3,035
340	20,0	30,61	99,11	3,70	2,34	0,39	6,070
	25,0	33,68	98,40	3,38	2,17	0,50	4,318
	30,0	37,46	97,62	3,00	2,09	0,56	3,746
370	20,0	19,87	99,65	2,07	2,58	0,27	9,414
	25,0	28,47	98,80	2,07	2,52	0,30	8,279
	30,0	34,09	98,16	3,11	2,36	0,39	6,054

4.3.2 Rohes Palmöl und Ethylester als Schleppmittel mit CO₂

4.3.2.1 Binäre Löslichkeit

Bild 28 zeigt ein P-x-Diagramm für verschieden hohe Konzentrationen von Fettsäureethylestern (FAEE) im rohen Palmöl. Mit zunehmendem Estergehalt steigt die binäre Löslichkeit stark an, das Zweiphasengebiet wird kleiner, und die Isothermen werden in die Mitte verschoben. Eine Auftragung verschiedener Isothermen für einen konstanten Gehalt an Schleppmittel würde den gleichen Verlauf wie in Bild 19 zeigen, mit sinkender Temperatur stiege die gegenseitige Löslichkeit.

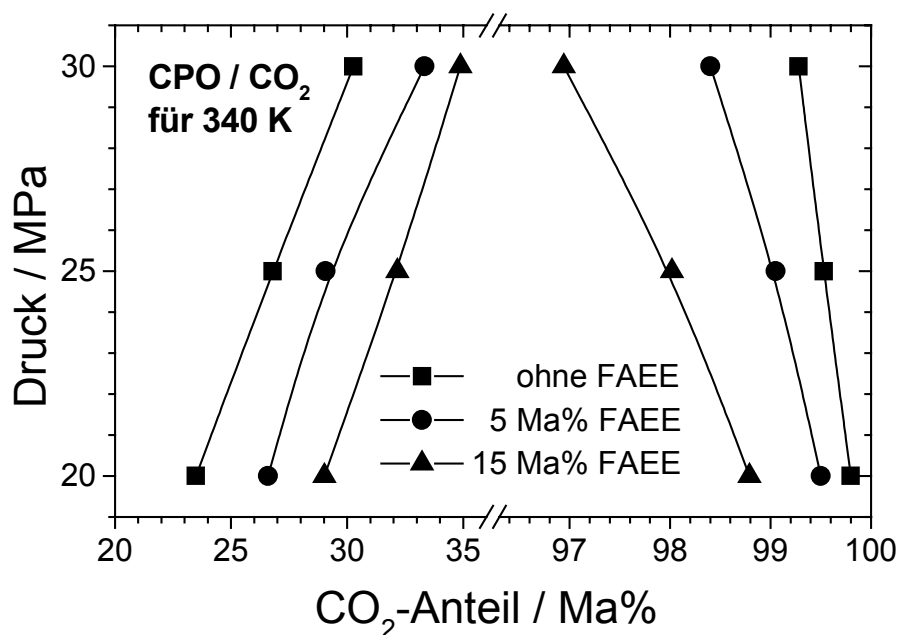


Bild 28: Binäre Löslichkeit von CPO und CO₂ bei verschiedenen Esterkonzentrationen

Schleppmittel werden einem zu trennenden Stoffsystem nur für den Zeitraum des Trennprozesses zugefügt und hinterher wieder entfernt. Somit ist es sinnvoll, bei der Beurteilung des Schleppmitteleinflusses auch die Aufgabestellung zu betrachten, wie das Schleppmittel wieder vom Stoffsystem abgetrennt wird. Rechnerisch ist die Vorgehensweise so, dass der Anteil des Schleppmittels subtrahiert und die übrige Mischung auf 100 % normiert wird.

Die unter Herausnahme des Schleppmittels berechnete binäre Löslichkeit relativiert den in Bild 28 gezeigten starken Anstieg der Löslichkeit des Öls in der Gasphase mit steigendem Estergehalt. Die schleppmittelfreien binären Löslichkeiten schwanken innerhalb der Messgenauigkeit lediglich um den Wert des rohen Palmöls. Diese Beobachtung zeigt, dass die erhöhte Gaslöslichkeit primär darauf beruht, dass sich die zugesetzten Ester verstärkt in der Gasphase lösen. Eine Steigerung der Kapazität der Gasphase ist nicht erkennbar.

Primäres Ziel der Verwendung von Ethylestern als Schleppmittel ist nicht eine Kapazitätserhöhung, sondern eine Verbesserung der Carotinlöslichkeit im überkritischen Gas. Der Einfluss auf die Selektivität wird im folgenden Kapitel untersucht.

4.3.2.2 Mehrkomponentenbetrachtung

In Bild 29 sind die Verteilungskoeffizienten der im CPO enthaltenen Schlüsselkomponenten über dem Druck dargestellt. Ihre Flüchtigkeit nimmt in der Reihenfolge Fettsäureethylester, Tocochromanole, freie Fettsäuren, Triglyceride und β -Carotin ab. Der Einfluss des Druckes wird auch ersichtlich. Mit steigendem Druck und somit auch steigender Dichte streben die K' -Faktoren dem Wert $K'_i = 1$ entgegen.

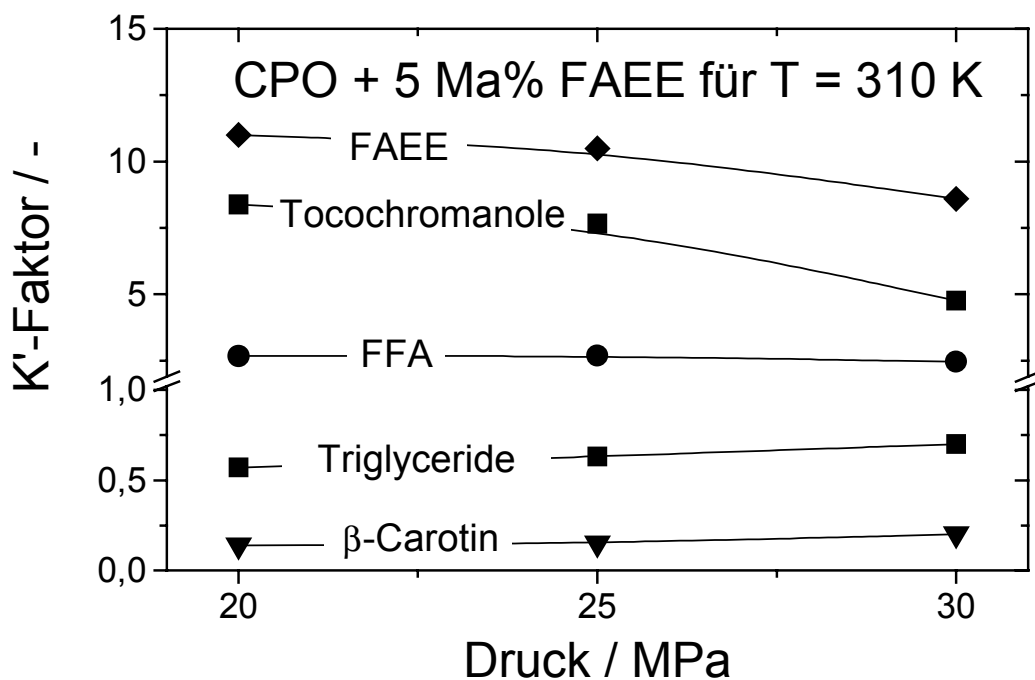


Bild 29: K' -Faktoren für das System CPO / CO₂ mit 5 Ma% FAEE bei 310 K

Für die Berechnung der K' -Faktoren ist im vorliegenden Fall entscheidend, ob der Schleppmittelanteil berücksichtigt wird oder nicht. Die FAEE besitzen von den untersuchten Komponenten die bei weitem größte Flüchtigkeit und machen deshalb den Großteil der Gasphasenproben aus. Durch ihre Zugabe zum Stoffsystem verkleinern sich sämtliche Verteilungskoeffizienten. Hierdurch wird der Eindruck vermittelt, dass die Selektivität der leichtflüchtigen Komponenten ab- und die der schwerflüchtigen zunimmt. Werden die FAEE jedoch herausgerechnet, so ergibt sich ein anderes Bild. Der Einfluss auf die K' -Faktoren ist nur gering, und die Abweichungen bewegen sich fast ausschließlich im

Rahmen der Messgenauigkeit. Tendenziell werden steigende, nur für die Triglyceride sinkende, Verteilungskoeffizienten berechnet. Für β -Carotin sind diese Beobachtungen in Bild 30 dargestellt.

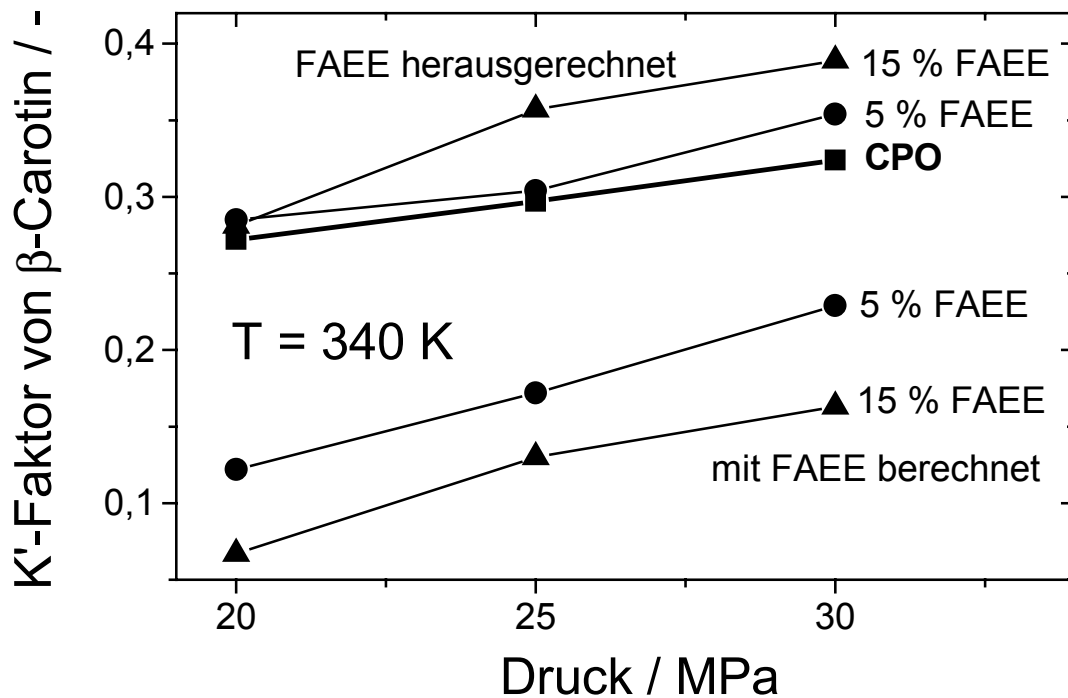


Bild 30: K'-Faktoren von β -Carotin bei 340 K

Der Einfluss des Schleppmittels auf das System des zu trennenden Stoffes und Lösemittels lässt sich besonders gut durch die ternäre Betrachtungsweise in Gibbs'schen Dreiecksdiagrammen erkennen. Zur Vervollständigung des Diagramms werden die binären Löslichkeiten des Randsystems FAEE und CO_2 gemessen. Im Dreiecksdiagramm in Bild 31 ist das Phasenverhalten für die Komponenten rohes Palmöl, CO_2 und die als potentielle Schleppmittel fungierenden Fettsäureethylester dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für die mittelflüchtigen Ethylester bei 20 MPa für 310 und 340 K eine vollständige Mischbarkeit mit CO_2 vorliegt. Bei einem Druck von 20 MPa bildet sich erst für 370 K bzw. irgendwo zwischen 340 und 370 K eine Mischungslücke.

Die Darstellung von Phasengleichgewichten im Gibbs'schen Dreiecksdiagramm hat den Nachteil, dass für relativ geringe Gaslöslichkeiten, wie sie bei Systemen mit überkritischem CO_2 oft auftreten, der Bereich der Gasphase sehr klein dargestellt wird. Da die Messpunkte und Phasengrenzlinien im Bereich sehr hoher Lösemittelkonzentration (rechte Ecke des Dreiecksdiagramms) nur schwierig zu erkennen sind, wird dieser Bereich im rechten Teil des Bildes noch einmal vergrößert dargestellt.

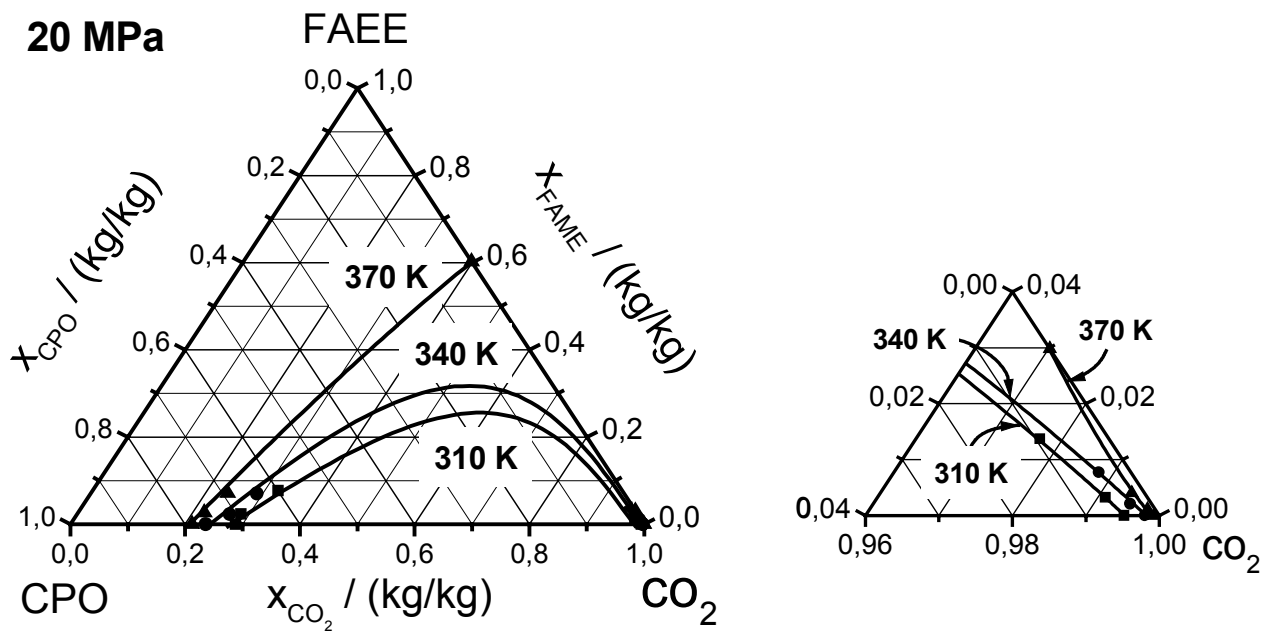


Bild 31: Dreiecksdiagramm vom System CPO / CO₂ / Schlepptittel FAEE für 20 MPa

Für 370 K ist die Abhängigkeit des Phasenverhaltens vom Druck in Bild 32 dargestellt. Zwischen 25 und 30 MPa ist das binäre Randsystem FAEE / CO₂ einphasig. Welchen Einfluss ein einphasiges Randsystem und der damit verbundene Verlauf der Phasengleichgewichtslinie auf das Trennverhalten ausüben, wird nachfolgend diskutiert.

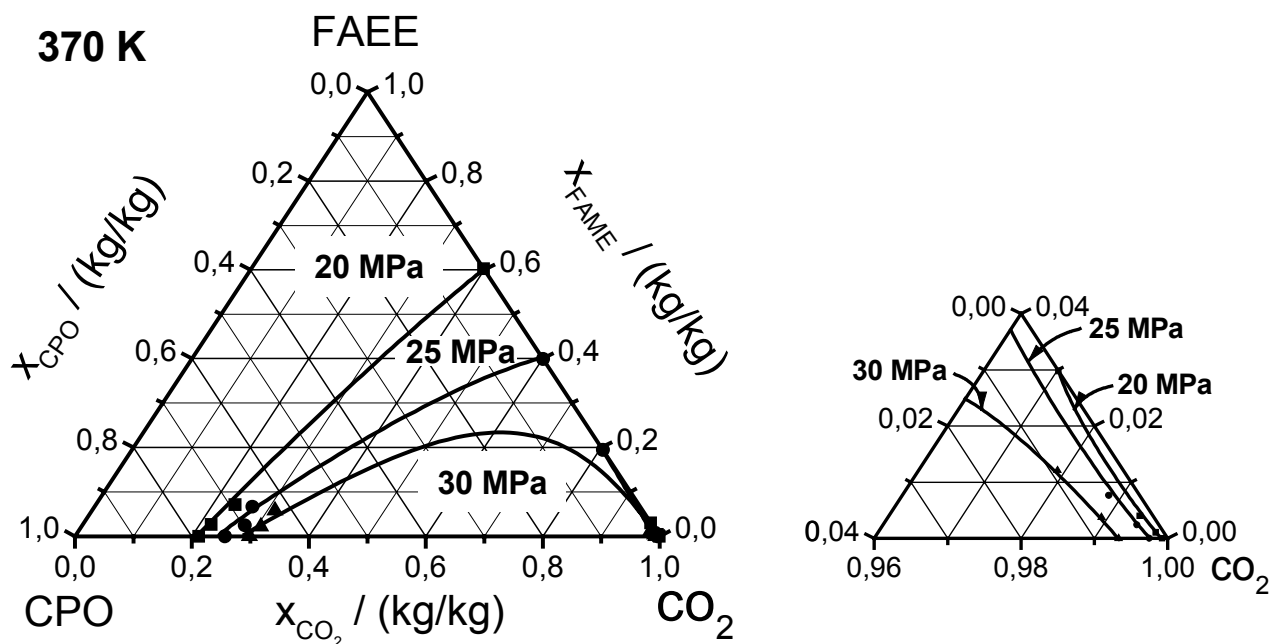


Bild 32: Dreiecksdiagramm vom System CPO / CO₂ / Schlepptittel FAEE für 370 K

Die binäre Löslichkeit und Verteilungskoeffizienten für verschiedene Drücke, Temperaturen und Zusammensetzungen sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Gleichgewichtsdaten von CPO und FAEE als Schlepptmittel mit CO₂

T / K	P / MPa	5 Ma% FAEE							15 Ma% FAEE						
		x _{CO₂} / Ma%	y _{CO₂} / Ma%	K' _{FAEE} / -	K' _{Toco} / -	K' _{FFA} / -	K' _{Tri} / -	K' _{Caro} / -	x _{CO₂} / Ma%	y _{CO₂} / Ma%	K' _{FAEE} / -	K' _{Toco} / -	K' _{FFA} / -	K' _{Tri} / -	K' _{Caro} / -
310	20,0	28,57	99,10	11,0	8,38	2,68	0,57	0,14	32,56	97,69	5,56	3,42	1,20	0,42	0,11
	25,0	31,22	98,75	10,5	7,66	2,69	0,63	0,15	33,41	97,04	5,43	2,63	1,52	0,47	0,13
	30,0	33,77	98,33	8,60	4,76	2,46	0,70	0,20	35,35	96,56	5,00	2,19	1,77	0,51	0,14
340	20,0	26,60	99,50	13,4	2,78	4,03	0,44	0,13	29,02	98,79	6,46	3,29	2,01	0,32	0,07
	25,0	29,07	99,06	12,1	6,49	3,64	0,51	0,16	32,16	98,02	5,92	2,81	2,31	0,42	0,12
	30,0	33,34	98,40	9,44	6,75	3,16	0,63	0,21	34,88	96,94	5,29	2,93	2,12	0,49	0,16
370	20,0	21,99	99,79	14,8	4,38	5,07	0,29	0,11	23,81	99,42	7,42	4,06	2,83	0,22	0,06
	25,0	27,84	99,46	13,2	4,91	4,55	0,37	0,16	27,01	98,82	7,09	3,73	2,72	0,28	0,08
	30,0	30,70	98,91	10,9	6,57	4,69	0,48	0,23	31,34	97,89	6,89	2,70	2,83	0,36	0,13

In der Regel richtet sich das Interesse auf einen maximalen Gehalt an LFK im lösemittelfreien Extrakt. Dieses Maximum lässt sich durch eine einfache Konstruktion im Gibbs'schen Dreiecksdiagramm abschätzen. Das als Lösemittel verwendete, überkritische CO₂ wird nach erfolgter Extraktion wieder aus dem zu trennenden Stoffsystem entfernt, ohne dass sich dabei das Verhältnis von LFK zu SFK ändert. In den Dreiecksdiagrammen in Bild 33 wird diese Abscheidung entlang der gestrichelt gezeichneten Geraden, die durch die Punkte der Gasphase und die rechte Ecke (100 % CO₂) verlaufen, dargestellt. Der Punkt der Gasphase, der ein maximales Verhältnis von LFK zu SFK aufweist, wird durch Konstruktion einer Geraden ermittelt, die durch den Eckpunkt des reinen Kohlendioxids verläuft und das Zweiphasengebiet tangiert.

In Bild 33 ist zu erkennen, dass für eine vollständige Mischbarkeit von LFK und CO₂ (linkes Diagramm) der maximale Gehalt an LFK im lösemittelfreien Extrakt begrenzt ist. Beim Auftreten einer Mischungslücke (rechtes Diagramm) kann theoretisch ein Extrakt von 100 %-iger Reinheit gewonnen werden. Demnach sollten die Prozessbedingungen so gewählt werden, dass stets eine Mischungslücke auftritt. Der Druck sollte so gering bzw. die Temperatur so hoch eingestellt werden, dass keine vollständige Mischbarkeit zwischen der LFK und dem CO₂ auftritt.

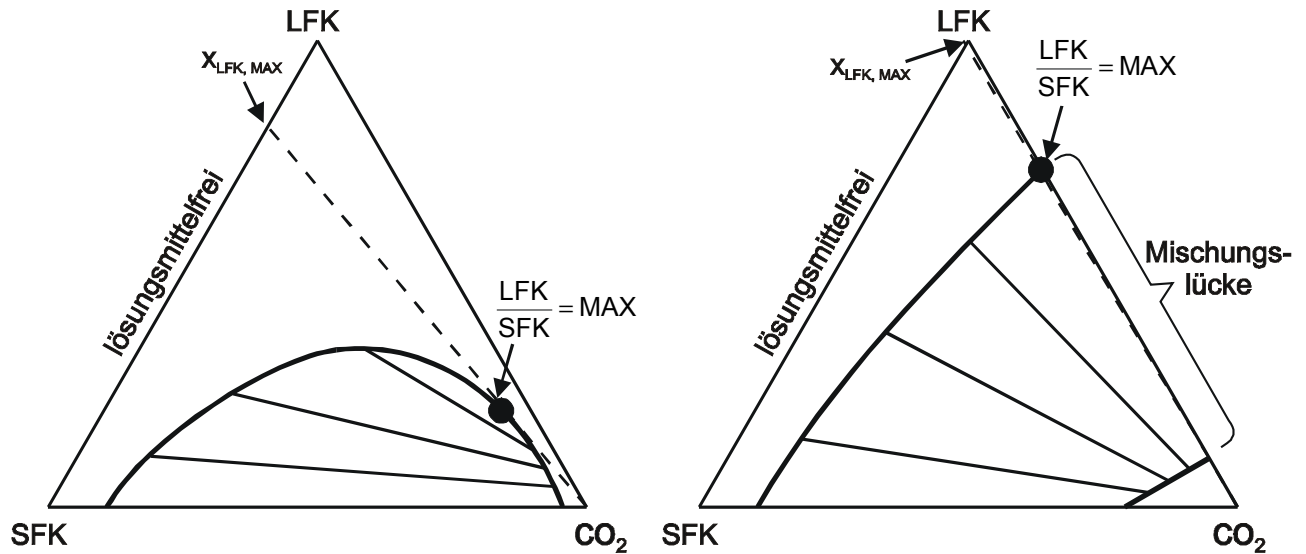


Bild 33: Einfluss des Phasenverhaltens auf die maximale Produktreinheit

Zusammenfassende Beurteilung

β -Carotin lässt sich aus Palmöl nicht extrahieren, weil es den kleinsten Verteilungskoeffizienten besitzt. Auch die Zugabe von Schleppmitteln ändert nichts an der Tatsache, dass sich β -Carotin stets in der Flüssigphase anreichert. Zur Gewinnung muss demnach der Umweg über die Extraktion aller übrigen Substanzen beschritten werden. Wegen der geringen Löslichkeit der Triglyceride, aus denen das CPO fast vollständig besteht, muss eine Veresterung durchgeführt werden. Die Löslichkeit der entstehenden Ester ist wesentlich höher.

4.3.3 Fettsäuremethylester und β -Carotin mit CO₂

Vorbemerkung

Zur Untersuchung der Abtrennung von β -Carotin aus Fettsäuremethylestern (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) mittels überkritischem CO₂ werden zur Schaffung einer ersten Datengrundlage Phasengleichgewichte gemessen. Beim Herstellen der Modellmischungen wird beobachtet, dass unter Umgebungsbedingungen bei höheren Carotinkonzentrationen eine Sättigung auftritt, die zum Ausfallen einer carotinreichen Phase führt. Die Sättigungskonzentration wird durch Analyse der nach dem Zentrifugieren einer übersättigten Lösung entstehenden oberen, klaren Phase mit 2 400 ppm β -Carotin in FAME bestimmt.

Mit zunehmendem Druck bei konstanter Temperatur steigt in der Regel die gegenseitige Mischbarkeit von Stoffen. So ist unter erhöhtem CO₂-Druck eine verbesserte Löslichkeit von β -Carotin in Fettsäureestern möglich. Allerdings gestaltet sich die Messung unter Druck schwierig, da das Absetzen der carotinreichen Phase im Hochdruckautoklaven allein

aufgrund von Dichteunterschieden im Gravitationsfeld der Erde erfolgen muss. Der Einsatz einer Zentrifuge unter Hochdruck ist bei diesen Untersuchungen nicht zu realisieren. Um möglichst vollständiges Absetzen zu erreichen, wird ersatzweise für einen Versuch exemplarisch eine Absetzzeit von 5 Tagen gewählt. Für einen CO₂-Druck von 10 MPa bei 320 K wird eine Sättigungskonzentration von 2 300 ppm β -Carotin im FAME ermittelt, was im Rahmen der Messgenauigkeit der Sättigungskonzentration unter Normalbedingungen entspricht. Die im Vergleich zu den Molekülen des β -Carotins oder der Ester relativ kleinen CO₂-Moleküle üben im untersuchten Bereich keinen großen Einfluss auf die Sättigungskonzentration aus.

Zur Abdeckung eines für den Anreicherungsprozess von β -Carotin interessanten Konzentrationsbereich werden die Phasengleichgewichte von Lösungen mit 200, 2 000, 10 000 und 20 000 ppm β -Carotin bestimmt. Die Vermessung der Phasengleichgewichte der beiden hohen Konzentrationen soll unter anderem klären, ob der Grad der Übersättigung einen Einfluss auf die Carotinkonzentration in der Gasphase ausübt.

4.3.3.1 Binäre Löslichkeit

Hinsichtlich der binären Löslichkeit wird für den untersuchten Konzentrationsbereich kein Einfluss der Carotinkonzentration festgestellt. Die Unterschiede der absoluten Anteile an β -Carotin in den verschiedenen Ausgangsmaterialien sind zu niedrig, um einen messbaren Einfluss auf die Beladungen auszuüben, zumal die Löslichkeit von β -Carotin in CO₂ sehr gering ist. In Bild 34 ist die binäre Löslichkeit von CO₂ in der Pseudokomponente FAME und β -Carotin aufgetragen. Die Punkte stellen Mittelwerte der Messungen für die 4 Konzentrationen dar. Die Maxima der geschlossenen Kurven werden anhand der während der Phasengleichgewichtsmessungen aufgetretenen Einphasigkeit durch visuelle Interpolation abgeschätzt.

Es zeigt sich das bekannte Verhalten, dass unter isothermen Bedingungen die binäre Löslichkeit mit steigendem Druck zunimmt und sich das Zweiphasengebiet beim Erreichen eines bestimmten Druckes schließt.

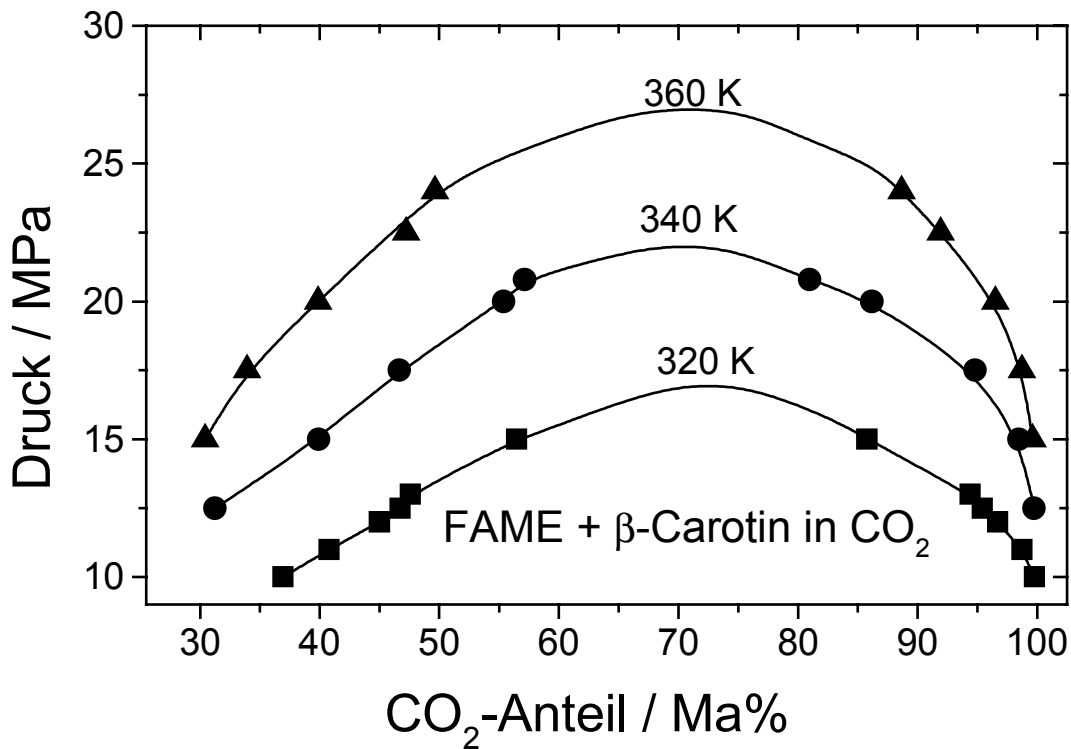


Bild 34: Binäre Löslichkeit von CO₂ und FAME + β-Carotin

Die Messung von Phasengleichgewichten im nahekritischen Bereich einer Mischung ist hinsichtlich der Zusammensetzung des Stoffsystems besonders schwierig. Bei Annäherung an den überkritischen Bereich wird das Zweiphasengebiet zunehmend enger bis hin zu einem Punkt. Um diesen Bereich zu messen, muss das Verhältnis vom Ausgangsmaterial zum überkritischen Gas in einem engen Bereich, nahe der kritischen Zusammensetzung, liegen. Wie Bild 34 zu entnehmen ist, liegt diese Gesamtzusammensetzung für den vorliegenden Fall bei etwa 70 bis 75 Ma% CO₂. Weicht sie deutlich von diesem Wert ab, befindet sich das unterkritische System nicht mehr im Zweiphasengebiet. Da bei der verwendeten Phasengleichgewichtsapparatur der Systemdruck durch Zupumpen von CO₂ geregelt wird, ist die Einstellung der gewünschten Konzentrationsbedingungen nahe des kritischen Punktes schwierig. Ist zu wenig CO₂ im System vorhanden, löst es sich gänzlich in der Flüssigphase. Ist der CO₂-Gehalt zu hoch, nimmt die Gasphase die gesamten Ester auf, und es bildet sich keine Flüssigphase. Diese Problematik führt dazu, dass der nahekritische Bereich nicht für alle Ausgangsgemische gleich gut gemessen werden kann.

Die Auftragung der Beladung der Gasphase in Bild 35 zeigt die gewohnte Abhängigkeit. Unter isothermen Bedingungen steigt die Beladung mit zunehmender Gasdichte, und bei gleicher Dichte liefern höhere Temperaturen höhere Beladungen.

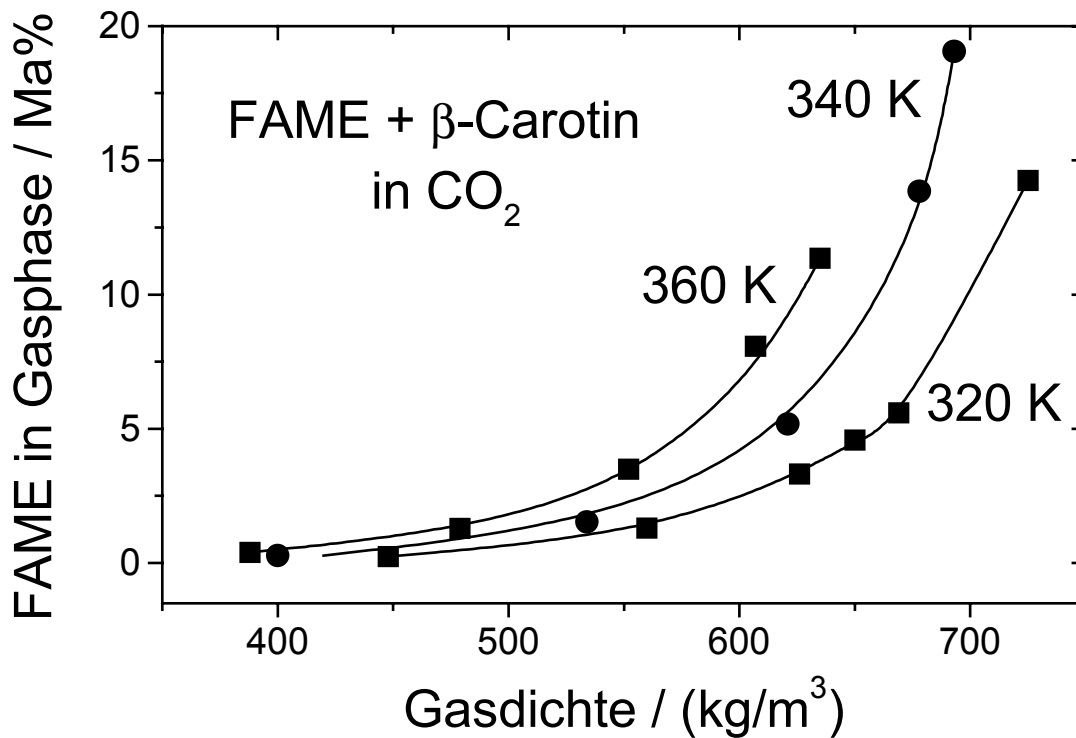


Bild 35: Beladung von CO₂ mit FAME

4.3.3.2 Mehrkomponentenbetrachtung

Eine genaue Bestimmung der K' -Faktoren des β -Carotins gestaltet sich aus zweierlei Gründen schwierig. Erstens enthalten die Proben aus der Gasphase für das Ausgangsmaterial mit 200 ppm nur sehr wenig β -Carotin, und zweitens sind für die übersättigten Carotinlösungen keine genauen Angaben über den in der flüssigen Phase von FAME vorherrschenden Carotingehalt zu treffen. In Abhängigkeit von der Absetzzeit ergeben sich für gleiche Ausgangskonzentrationen verschiedene Messwerte für den Carotingehalt in der Flüssigphase, weil es sich um eine Suspension handelt und β -Carotin in einer dritten Phase ausfällt. Daher werden an Stelle der K' -Faktoren die Konzentration des β -Carotins in der Gasphase darstellt. Für ein mit 10 000 ppm β -Carotin angereichertes Ausgangsmaterial erfolgt eine derartige Auftragung in Bild 36.

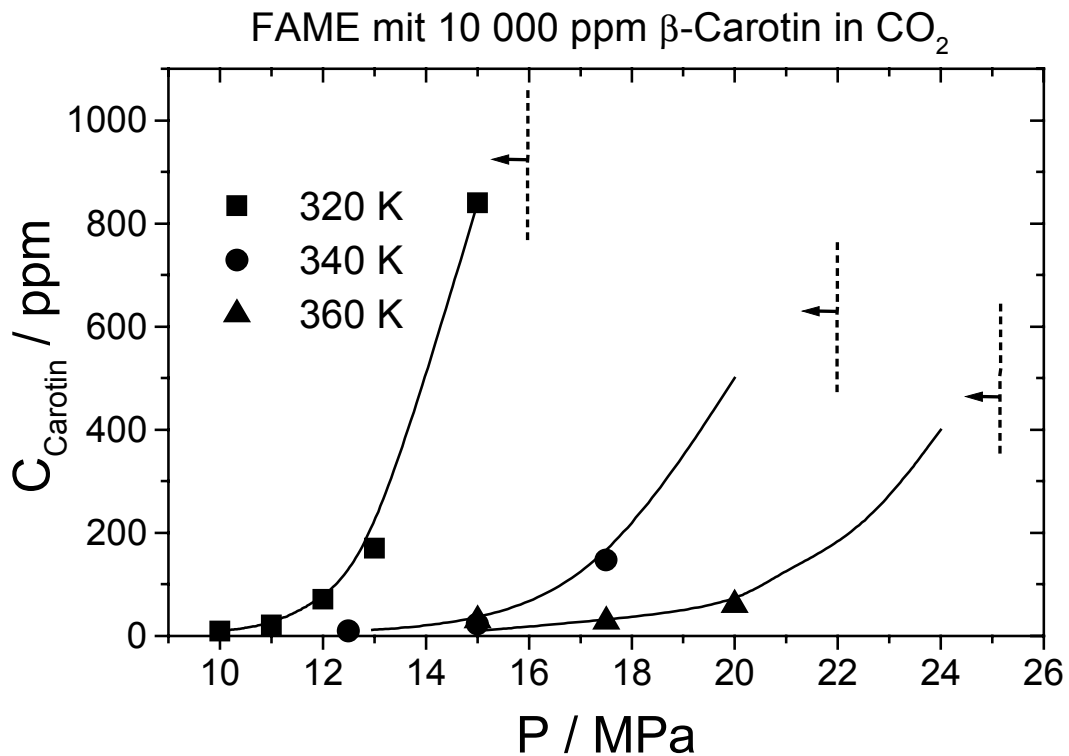


Bild 36: β -Carotinkonzentration in der Gasphase

Die Carotinkonzentration in der Gasphase steigt für die drei dargestellten Isothermen mit zunehmendem Druck monoton an. Dieser Anstieg erfolgt bis zum Erreichen des jeweils durch gestrichelte Linien kenntlich gemachten Einphasengebietes. Ein absoluter Grenzwert für das Erreichen des überkritischen Zustands lässt sich nicht angeben, weil die Konzentration vom Ausgangsmaterial und der maximalen Löslichkeit von β -Carotin in der überkritischen Phase anhängt.

Zur Klärung der Frage, ob der Grad der Übersättigung einen Einfluss auf die Carotinkonzentration in der Gasphase ausübt, sind in Bild 37 die Messdaten von Ausgangsmaterialien mit 2 000, 10 000 und 20 000 ppm β -Carotin in FAME dargestellt.

Wie die Verläufe der Isothermen für 340 und 360 K zeigen, ist der Carotingehalt der Gasphase für die Ausgangsmaterialien mit 2 000 und 10 000 ppm nahezu identisch. Erst bei dem sehr stark übersättigten Einsatzmaterial von 20 000 ppm tritt eine deutliche Erhöhung der Carotinkonzentration in der Gasphase auf. Diese Erhöhung deutet auf systemimmanente Mängel bei der Versuchsanordnung hin. Im Idealfall lägen im Phasengleichgewichtsaufklaven 3 Phasen vor: Eine mit β -Carotin gesättigte Flüssigphase in der Mitte, darunter eine Phase mit ausgefallenem β -Carotin und oben eine Gasphase. Die Zusammensetzungen von Gas- und Flüssigphase sollten in diesem Idealfall unabhängig von der Menge der

ausgefallenen Carotinphase sein. Es wird jedoch für das Ausgangsmaterial mit einer Konzentration von 20 000 ppm β -Carotin eine Erhöhung der Carotinkonzentration in der Gasphase verzeichnet. Wahrscheinlich setzt sich durch das Rühren eine feste Carotinphase an der Innenwand des Autoklaven ab, so dass die Gasphase direkt mit festem β -Carotin in Kontakt kommt und somit eine erhöhte Carotinkonzentration aufweist. Zur Untersuchung der Phasengleichgewichte von Suspensionen ist die verwendete Gleichgewichtsapparatur nicht optimal.

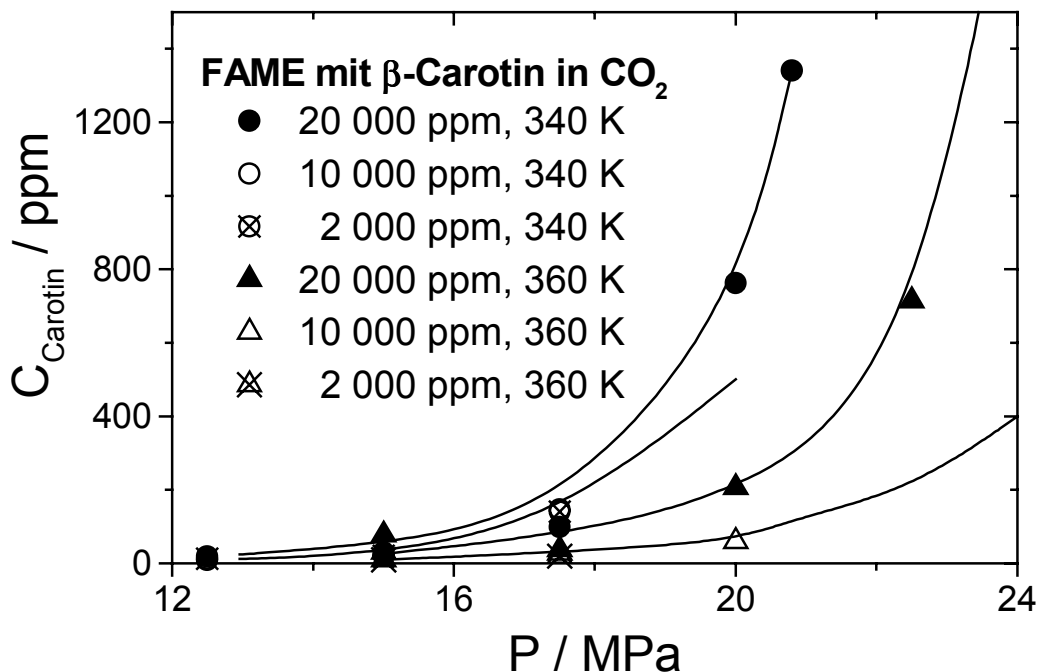


Bild 37: Einfluss der Übersättigung auf den β -Carotinanteil in der Gasphase

Wegen des geringen Anteils von β -Carotin liegt der lösemittelfreie Verteilungskoeffizient der FAME nahezu bei 1. Daher wird zur Trennung von FAME und β -Carotin der Trennfaktor α als reziproker Wert des K' -Faktors von β -Carotin berechnet. In Bild 38 sind Abhängigkeiten des Trennfaktors aufgetragen. Für die übersättigten Lösungen wird zur Berechnung des Trennfaktors als Carotinkonzentration der Flüssigphase die Sättigungskonzentration von 2 300 ppm angenommen. Diese herrscht nach einer gewissen Absetzzeit an der Flüssigkeitsoberfläche.

In Bild 38 sind sämtliche gemessenen Trennfaktoren über dem Druck aufgetragen. Obwohl die Werte einer relativ starken Streuung unterliegen, lassen sich folgende Zusammenhänge erkennen: Die Trennfaktoren sinken mit steigendem Druck von sehr hohen Werten von über 100 auf nahezu 1 ab. Diese Abnahme erfolgt wegen der mit der Druckerhöhung einhergehenden Annäherung an das Einphasengebiet, bei dessen Erreichen keine Trennung mehr stattfindet. Die Beobachtung, dass tiefere Temperaturen bei sonst gleichen Bedingungen zu schlechteren Selektivitäten führen, lässt sich auf die gleiche Art begründen. Keinen großen Einfluss übt der Carotingehalt des Ausgangsmaterials auf die Selektivität aus, bzw. es kann auf Grund der Schwankungen keine eindeutige Tendenz erkannt werden.

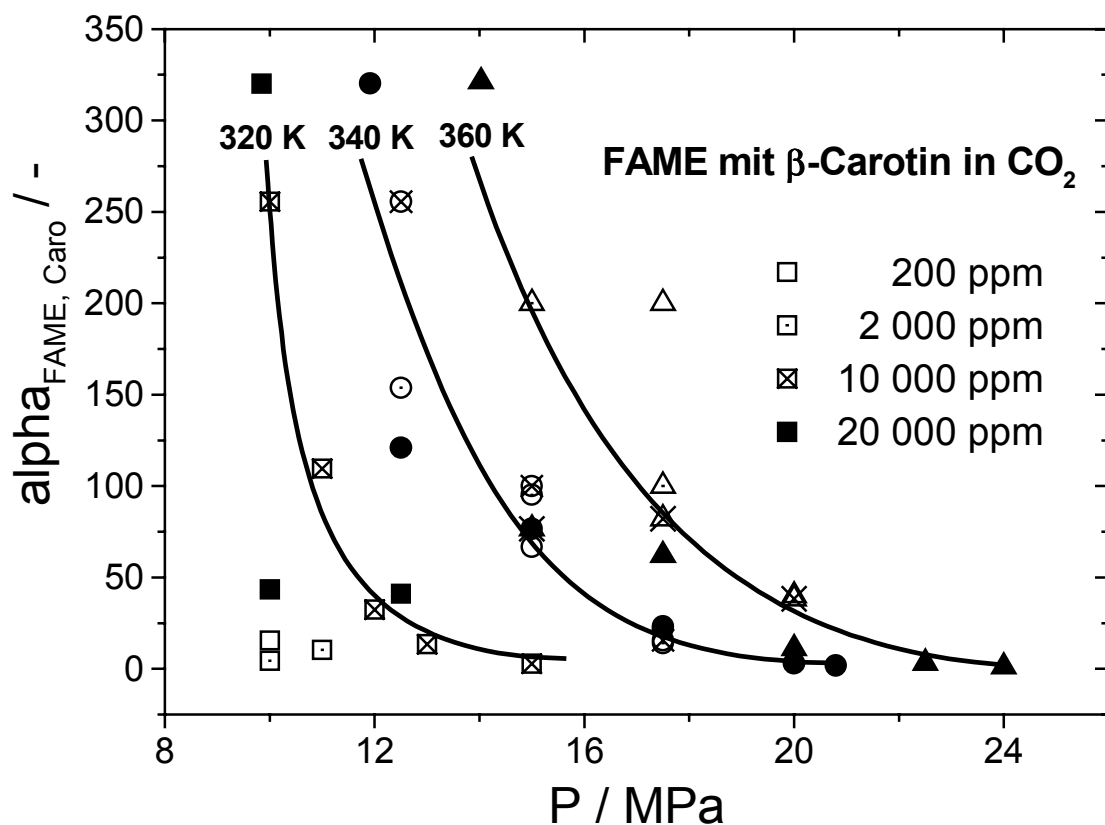


Bild 38: Trennfaktoren von CO_2 und FAME + β -Carotin

Die Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen für verschiedene Temperaturen, Drücke und Konzentrationen sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Gleichgewichtsdaten FAME / β -Carotin / CO₂

T / K	P / MPa	ρ_{CO_2} / (kg/m ³)	x_{CO_2} / Ma%	y_{CO_2} / Ma%	$y_{\text{Caro},200}$ / ppm	$y_{\text{Caro},2000}$ / ppm	$y_{\text{Caro},10000}$ / ppm	$y_{\text{Caro},20000}$ / ppm	
320	10,0	448	36,94	99,77	13	456	9	53	
	11,0	560	40,79	98,71	-	195	21	-	
	12,0	626	45,02	96,69	-	-	71	-	
	12,5	650	46,72	95,43	-	-	-	56	
	13,0	669	47,57	94,41	-	-	170	-	
	15,0	725	56,47	85,75	-	-	840	-	
	16,0	745	einphasig						
340	12,5	400	31,25	99,73	-	13	9	19	
	15,0	534	39,93	98,47	3	21	23	30	
	17,5	621	46,67	94,82	9	141	147	99	
	20,0	678	55,39	86,16	-	-	-	762	
	20,8	693	57,14	80,95	-	-	-	1341	
	22,0	712	einphasig						
360	15,0	388	30,43	99,61	9	10	30	77	
	17,5	479	33,93	98,72	1	20	28	37	
	20,0	552	39,85	96,51	5	-	60	206	
	22,5	607	47,23	91,93	-	-	-	714	
	24,0	635	49,64	88,65	-	-	-	2059	
	25,0	651	einphasig						

4.3.4 Rohtocopherol mit CO₂

Das in diesen Untersuchungen verwendete, synthetisch hergestellte Rohtocopherol soll in zweierlei Hinsicht verändert werden. Neben der Anreicherung des α -Tocopherols gilt es, eine Entfärbung des dunkelbraunen Ausgangsproduktes zu erreichen. Alternativ zur SFE soll auch die Adsorption an Kieselgel betrachtet werden.

4.3.4.1 Binäre Löslichkeit

Zur Aufkonzentrierung von d,l- α -Tocopherol aus Rohtocopherol wurden Untersuchungen mit einer Mischung von Propan und CO₂ als Lösemittel durchgeführt [98]. Phasengleichgewichtsmessungen, Simulationsergebnisse und Trennversuche zeigen die Möglichkeit, α -Tocopherol bei einem Verlust von 8 % auf eine Produktreinheit bis 99 Ma% anzureichern. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass Untersuchungen mit reinem CO₂ als Lösemittel wegen dessen geringen Kapazität von unter 1 Ma% nicht sinnvoll sind. Dem stehen Messungen von

Neumann [88] gegenüber, der bei 363 K und 29 MPa Beladungen von 1,8 Ma% Rohtocopherol in CO₂ misst. Aufgrund dieser ausreichend großen Beladung, und weil der apparate- und regelungstechnische Aufwand für einen Prozess mit reinem CO₂ wesentlich geringer ist als für eine Mischung aus CO₂ und Propan, wird die Trennung von Rohtocopherol mit reinem Kohlendioxid untersucht.

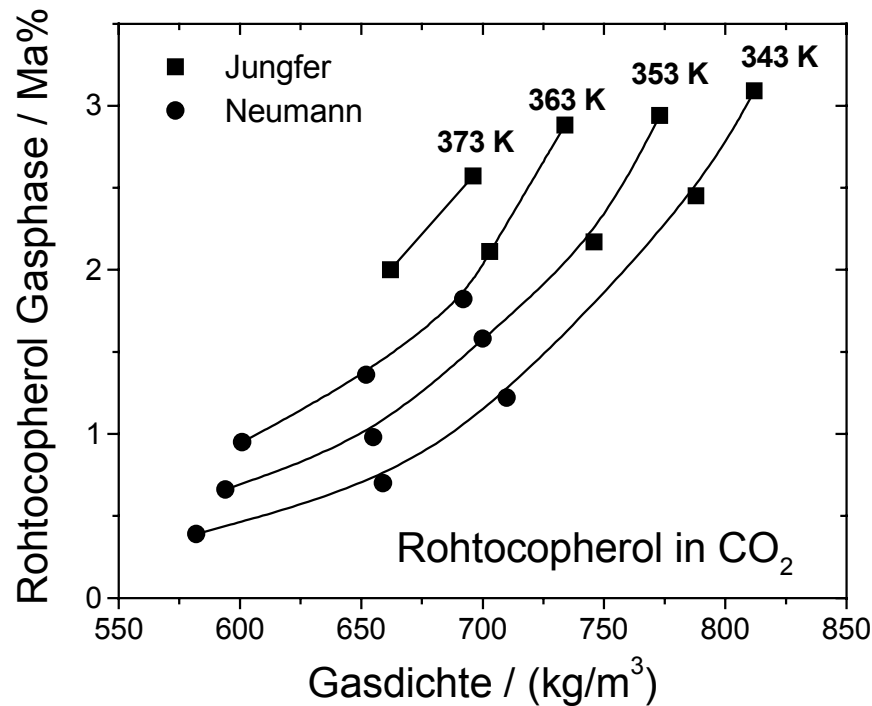


Bild 39: Löslichkeit von Rohtocopherol in CO₂

In Bild 39 zeigen eigene Messungen, kombiniert mit Ergebnissen von Neumann [88], der sich mit dem gleichen Ausgangsmaterial beschäftigte, dass durch den Einsatz von komprimiertem CO₂ akzeptable Beladungen erreicht werden können. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, steigt die Beladung der Gasphase mit zunehmender Gasdichte kontinuierlich an. Bei gleicher Dichte ist die Beladung für höhere Temperaturen größer, was sich mit dem erhöhten Dampfdruck begründen lässt. Für einen Druck von 33 MPa werden je nach untersuchter Temperatur Beladungen von 2,6 bis 3,1 Ma% erreicht.

4.3.4.2 Mehrkomponentenbetrachtung

Die Proben der verschiedenen Phasen weisen einen deutlichen Farbunterschied auf. Während die Flüssigphase dieselbe bräunliche Farbe wie die Ausgangssubstanz aufweist, ist die Gasphase hellgelb. Bei der Analyse mittels GC wird hinsichtlich der Retentionszeiten

eine Unterteilung vorgenommen. Alle Substanzen mit einer kürzeren Retentionszeit als das α -Tocopherol werden den leichtflüchtigen Komponenten (LFK) zugeordnet, die übrigen den schwerflüchtigen (SFK). Der Anteil der LFK in der Flüssigphase und dem Ausgangsmaterial wird mit 2 Fl% bestimmt. In der Gasphase ist der Gehalt auf durchschnittlich 13 Fl% angestiegen. Zur Erklärung des deutlichen Farbunterschiedes reicht die Konzentrationsdifferenz der LFK nicht aus, weil sie absolut betrachtet zu gering ist. Vielmehr scheint die Farbgebung stark von der Konzentration der SFK abzuhängen. Da eine genaue Analyse schwierig ist, bleibt zur Bewertung neben dem Tocopherolgehalt das Kriterium der Farbe unverzichtbar.

Anhand der Chromatogramme kann dennoch die oben erwähnte Differenzierung in LFK und SFK vorgenommen werden. Mit den Analyseergebnissen lassen sich die in Bild 40 und Bild 41 dargestellten Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren berechnen.

Die in Bild 40 dargestellte Auftragung zweier Isobaren über der Temperatur zeigt nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten. Auch der Einfluss des Druckes ist unter Berücksichtigung der Maßstäbe relativ schwach ausgeprägt. Somit ergeben sich auch für die in Bild 41 aufgetragenen Trennfaktoren annähernd konstante Werte, die kaum einem Einfluss von Temperatur und Druck unterliegen. Allenfalls ließe sich eine geringe Verbesserung der Selektivität mit steigender Temperatur feststellen, aber die Veränderungen sind derart gering, dass sie innerhalb der Messgenauigkeit liegen.

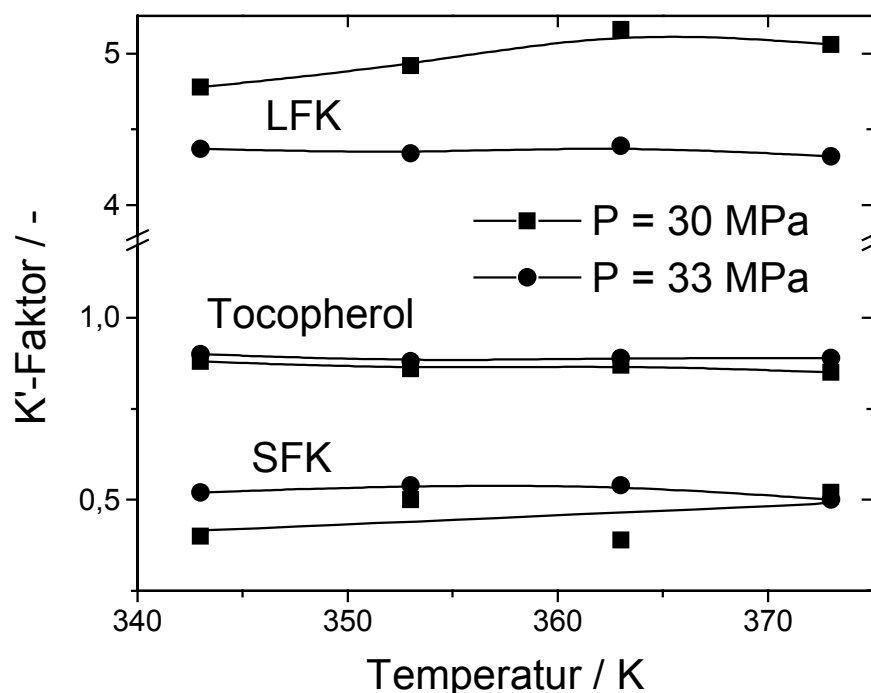


Bild 40: K'-Faktoren von Rohtocopherol

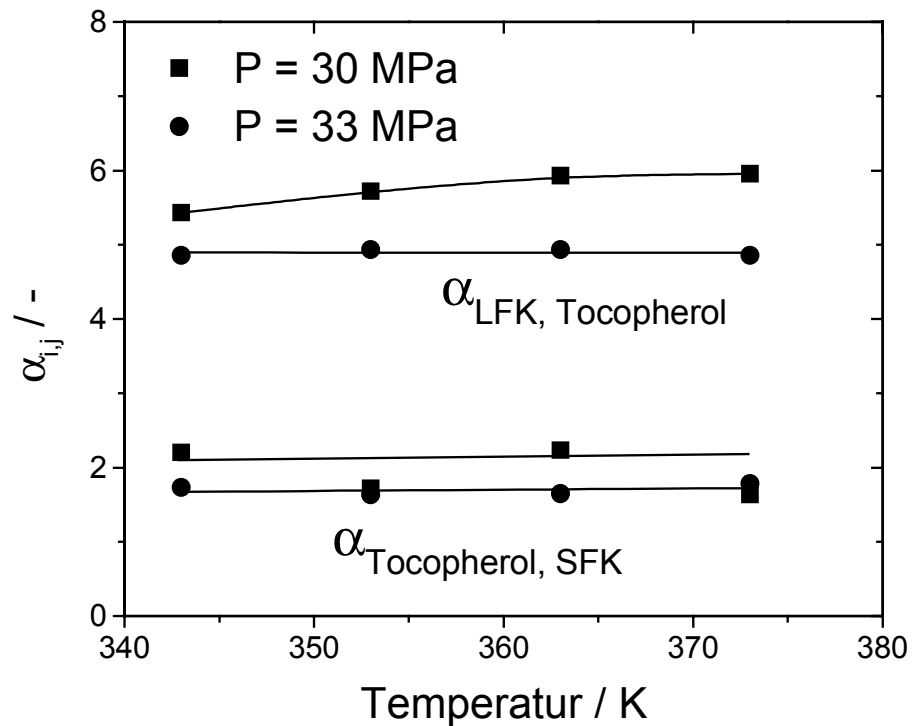


Bild 41: Trennfaktor von Rohtocopherol

Die Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen von Rohtocopherol mit CO_2 sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Daten Rohtocopherol

T / K	P / MPa	ρ_{CO_2} / (kg/m^3)	x_{CO_2} / Ma%	y_{Toco} / Ma%	K_{LFK} / -	K_{Toco} / -	K_{SFK} / -
343	30,0	788	25,89	2,45	4,78	0,88	0,40
	33,0	812	28,46	3,09	4,37	0,90	0,52
353	30,0	746	25,56	2,17	4,92	0,86	0,50
	33,0	773	28,19	2,94	4,34	0,88	0,54
363	30,0	703	25,65	2,11	5,16	0,87	0,39
	33,0	734	27,38	2,88	4,39	0,89	0,54
373	30,0	662	27,66	2,00	5,06	0,85	0,52
	33,0	696	29,83	2,57	4,32	0,89	0,50

4.3.4.3 Adsorptive Reinigung von Rohtocopherol mit Silica

Die für die dunkle Farbgebung verantwortliche Komponente ist nur in sehr geringen Mengen im Rohtocopherol enthalten, sie macht jedoch, wie oben bereits beschrieben wurde, zur Reinigung einen weiteren Trennschritt unerlässlich. Die Abtrennung der schwerflüchtigen Komponente mittels SFE erfordert, das gesamte Rohtocopherol im CO₂ zu lösen und als Extrakt zu entfernen. In Hinblick auf den Lösemittelverbrauch ist das eine sehr aufwendige Trennung. Um sie zu umgehen, wird in dieser Arbeit die adsorptive Entfärbung von Rohtocopherol untersucht.

Die zur Adsorption verwendete Säule besitzt bei einem Durchmesser von 14,2 mm und einer Länge von 322 mm ein Volumen von 51 ml. In dieses Volumen werden etwa 15,5 g Kieselgel¹ eingerüttelt. Die Schüttungsdichte liegt somit bei 304 g/l. Aufgrund der hohen Viskosität des Rohtocopherols ist zur Förderung mittels einer HPLC-Pumpe² eine Erwärmung notwendig. Die Versuche werden bei einer Temperatur von 340 K im Wärmeschrank durchgeführt, nur die HPLC-Pumpe ist außerhalb positioniert.

Die durch die schwerflüchtigen Verunreinigungen bewirkte Dunkelfärbung kann mittels Adsorption an Kieselgel teilweise entfernt werden. Beim Durchlaufen der Säule verändert sich die Farbe von dunkelbraun nach hellbraun. Eine weitere Farbaufhellung ist mit diesem Adsorptionsmittel nicht zu erreichen, denn ein zweiter Durchlauf des durch Adsorption teilweise entfärbten Rohtocopherols durch frisches Kieselgel bewirkt keine zusätzliche Aufhellung. Der Verbrauch an Adsorptionsmittel beträgt bei der gewählten Flussrate von 2 g/min durchschnittlich 150 g Silica / kg Rohtocopherol. Bei weiterer Belastung kommt es zum Durchbruch, und das Rohtocopherol verlässt die Säule ohne Farbaufhellung.

Wird die Säule einige Stunden in ihrem beladenen Zustand gelassen, so wird festgestellt, dass die Kapazität des Adsorptionsmittels noch nicht erreicht ist, sondern dass der Stofftransport sehr langsam erfolgt und wahrscheinlich aufgrund der hohen Viskosität gehemmt ist. Die Beladung des Kieselgels ließe sich durch sehr kleine Flussraten noch erhöhen.

In der beladenen Säule verbleiben circa 40,4 g Rohtocopherol, entsprechend 2,6 g Rohtocopherol pro 1 g Silica. Bei einer Dichte des Tocopherols von 947 g/l (für 20 °C) entspricht das einer Porosität der Ausgangsschüttung von $\epsilon = 84 \%$.

¹ Lieferung von der F. Hoffmann-La Roche AG, Kaiseraugst, Schweiz

² LC Pump Typ 414, Tegimenta AG, Rotkreuz, Schweiz

Durch Extraktion der beladenen Säule mit überkritischem CO_2 bei 30 MPa und 333 K gelingt es, die Säule vom Tocopherol wieder zu entladen, und es verbleibt ein rieselfähiges, schmutzig graues Kieselgel. Seine Masse liegt nur wenige Milligramm über der Ausgangsmasse. Durch mehrfaches Waschen mit Aceton wird der adsorbierte, dunkle Farbstoff extrahiert. Das wiedergewonnene Tocopherol besitzt die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsprodukt und kann der Adsorption erneut zugeführt werden. Der Tocopherolgehalt sinkt bei jedem Durchgang durch die Säule um jeweils etwa 1 Ma%. Da auch nach einem Spülen der Säule mit Stickstoff dieser Verlust auftritt, ist nicht auszuschließen, dass der Tocopherolverlust allgemein durch die Handhabung oder durch Wechselwirkungen mit dem Silica auftritt.

Unabhängig davon, ob die erreichte Farbaufhellung den Produktanforderungen entspricht, müssen noch in einem weiteren Trennschritt die leichtflüchtigen Komponenten entfernt werden. In Bild 42 ist das Schema des Trennprozesses dargestellt.

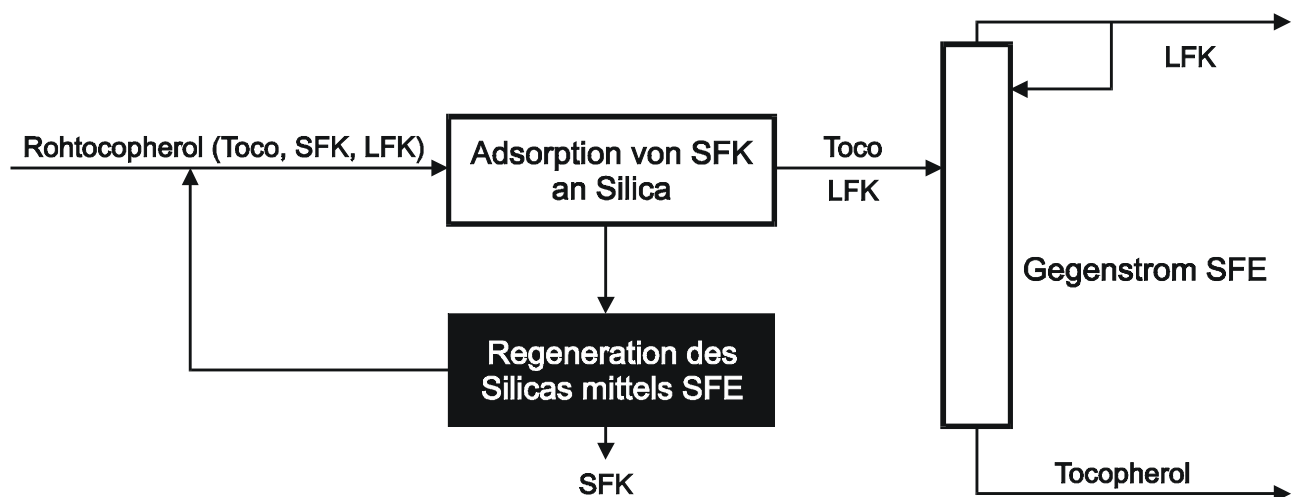


Bild 42: Kombiniertes Verfahren zur Reinigung von Roh-tocopherol

Aus der Literatur sind verschiedene Beispiele für die Kopplung von SFE an eine Adsorption bekannt. Die Untersuchungen werden jedoch auf die Abtrennung eines extrahierten Wertstoffes vom Lösemittel wie beispielsweise Koffein an Aktivkohle [150], Cholesterin an Kieselgel [122] oder Cholesterin an Magnesiumsilikat [69] beschränkt.

4.4 Korrelierung der Phasengleichgewichte

Daten aus Phasengleichgewichtsmessungen bilden die Grundlage für weitere Untersuchungen wie beispielsweise die trenntechnische Analyse. Ohne auf zusätzliche, aufwendige Versuche angewiesen zu sein, ermöglichen die Daten die theoretische Berechnung von Trennprozessen. Hierfür ist vorteilhaft, dass die Phasengleichgewichtsdaten mathematisch erfasst und korreliert werden. Für die Korrelierung stehen sowohl empirische Gleichungen als auch theoretisch fundierte Zustandsgleichungen zur Verfügung. Erstere haben den Vorteil, leichter anwendbar zu sein, während letztere bessere Möglichkeiten zur Interpretation und Extrapolation bieten. Mit geeigneten Modellen kann die Anzahl der zeitaufwendigen Phasengleichgewichtsmessungen minimiert werden. Bestehende Datensätze können auf andere Zustandsbereiche übertragen werden. Bei derartigen Berechnungen ist wegen der Komplexität der Zusammenhänge der Einsatz von Computern unerlässlich. In unserem Fall werden der Prozess-Simulator ASPEN PLUS sowie das im Arbeitsbereich entwickelte Programm PE (Phase Equilibria) verwendet.

4.4.1 Verwendung von ASPEN PLUS

Zur Berechnung und Korrelierung von Phasengleichgewichten auf der Basis von Messwerten müssen bei der Verwendung von ASPEN PLUS Version 10 drei verschiedene Simulationssequenzen durchlaufen werden. Zuerst werden fehlende Stoffdaten wie die kritischen Werte und der azentrische Faktor per „Property Estimation“ abgeschätzt. Unter „Data Regression“ erfolgt anschließend die Ermittlung eines optimalen Satzes an Parametern für die ausgewählten Zustandsgleichungen bzw. Mischungsregeln. Diese Parametersätze dienen abschließend der „Property Analysis“ zur tabellarischen Berechnung von Phasengleichgewichten der korrelierten Stoffsysteme im gewünschten Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereich.

4.4.1.1 Bestimmung fehlender Stoffdaten

Die Anwendung von Zustandsgleichungen zur Darstellung von Phasengleichgewichten erfordert je nach verwendeter Gleichung die Kenntnis bestimmter Stoffwerte wie beispielsweise der kritischen Temperatur T_C , des kritischen Druckes P_C sowie des azentrischen Faktors ω . Bei vielen hochmolekularen Stoffen scheitert die experimentelle Bestimmung dieser Größen oft an der Zersetzung durch die zu hohe thermische Belastung vor dem Erreichen ihres kritischen Punktes. In diesem Fall muss auf Schätzmethoden zurückgegriffen werden. Gruppenbeitragsmethoden ermöglichen die Abschätzung der unbekanntenen Stoffgrößen über die Molekülstruktur. Andere Methoden benötigen

experimentelle Daten wie Dampfdrücke oder Dichten. Tabelle 15 liefert eine Übersicht und Bewertung der in ASPEN PLUS 10 vorhandenen Schätzmethode.

Tabelle 15: Methoden zur Abschätzung von Stoffdaten

Stoffwert	Methode	Eingangsparameter	Genauigkeit
T_B	Joback	Struktur	mäßig
	Gani	Struktur	befriedigend
	Mani	$T_C, P_C, P^0(T)$	gut
T_C	Joback	Struktur, T_B	befriedigend
	Lydersen	Struktur, T_B	mäßig
	Ambrose	Struktur, T_B	befriedigend
	Fedors	Struktur	mäßig
	Gani	Struktur	befriedigend
	Mani	$P_C, P^0(T)$	gut
P_C	Joback	Struktur	mäßig
	Lydersen	Struktur, MW	befriedigend
	Ambrose	Struktur, MW	mäßig
	Gani	Struktur	gut
ω	Lee-Kesler	T_B, T_C, P_C	befriedigend
	Definition	$P_C, P_0(T=0,7 \cdot T_C)$	befriedigend

Die Abschätzung der kritischen Größen sollte so genau wie möglich erfolgen. Nach Meier et al. [82] und auch nach eigenen Erfahrungen reagieren kubische Zustandsgleichungen sehr sensitiv auf Variationen. Es wird stets die Methode angewandt, die bei dem zur Verfügung stehenden Datensatz die höchste Genauigkeit verspricht. Da jede Hinzunahme von Messwerten die Genauigkeit steigert, werden nach Möglichkeit Dampfdruckdaten in die Schätzmethode einbezogen.

Die Ergebnisse der Berechnungen der Stoffgrößen sind in Tabelle 16 zusammen mit Literaturwerten aufgelistet. Die Abkürzungen der angewandten Schätzmethode werden unter Bezug auf Tabelle 15 hinter den Werten in Klammern angegeben. Es ist zu erkennen, dass die genannten Autoren je nach gewählter Schätzmethode mit sehr unterschiedlichen Stoffwerten rechnen. Wie im Fall des Tripalmitins werden sogar unter Verwendung der gleichen Gruppenbeitragsmethode deutlich voneinander abweichende Ergebnisse gewonnen. Grund ist die Eingabe der Molekülstruktur in ASPEN PLUS, die durch Festlegung der einzelnen Atome (Wasserstoff ausgeschlossen) und ihrer Bindungen zu den Nachbaratomen erfolgt. Für die Struktur eines Moleküls existieren mehrere eindeutige Definitionen. Sie führen durch die ASPEN-interne Bildung der einzelnen Gruppen jedoch zu verschiedenen Ergebnissen. Die in Tabelle 16 deutlich werdende große Schwankungsbreite spiegelt die Schwierigkeit bei der „Auswahl“ der Stoffwerte wider. In den weiteren Berechnungen werden die in Tabelle 16 dargestellten eigenen Werte verwendet.

Tabelle 16: Stoffwerte der verwendeten Reinstoffe

Reinstoff	M / (g/mol)	Quelle	T _B / K	T _C / K	P _C / MPa	ω / -
Kohlendioxid CO ₂	44,0	ASPEN [2]	-	304,2	7,38	0,225
Triolein C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	885,5	Eigene Weber [145]	820 (G)	927 (G) 947 (A)	0,33 (G) 0,47 (A)	0,711 (LK) 1,686 (D)
Tripalmitin C ₅₁ H ₉₈ O ₆	807,3	Eigene Weber [145] Ohgaki [92] Bharath [7]	801 (G)	904 (G) 889 (A) 1265 (L) 1005 (L)	0,513 (L) 0,509 (A) 0,51 (L) 5,82 (L)	0,218 (LK) 1,819 (D) 1,86 (E ¹) -0,191 (LK)
Palmitinsäure C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,4	Eigene Ohgaki [92] Bharath [7]	608 (G)	779 (J) 437 (L) 777 (L)	1,418 (G) 1,51 (L) 1,49 (L)	1,016 (LK) 1,06 (E) 1,176 (LK)
Methyloleat C ₁₉ H ₃₆ O	296,5	ASPEN [2] Eigene Yu [147] Zou [151] Innomata [51]	617 608	 768 (J) 788 (A) 786 758 (L)	 1,280 (A) 1,333 (A) 1,284 1,438 (L)	 1,011 (D) 0,898 (LK) 0,984 1,138 (D)
Ethylleat C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,5	Eigene	606 (G)	733 (G)	1,04 (G)	1,17 (LK)
α-Tocopherol C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430,7	Eigene ² Roche [111] Meier [82] Pereira [97] Ohgaki [92]	737 (M) 667 - - -	883 (M) 816 1020 832 (L) 990 (L)	1,07 (L) 1,06 1,37 1,07 (L) 1,07 (L)	1,08 (LK) - 0,617 1,03 (LK) 0,961 (E)

Die Kenntnis von kritischen Größen bei der Verwendung kubischer Zustandsgleichungen ist nach Soave [127] nicht notwendigerweise erforderlich. Durch die Berechnung eines Kovolumens der Peneloux Modifikation mittels einer Gruppenbeitragsmethode und der Verwendung eines Dampfdruckes sowie einer Dichte wird die Bestimmung des Kovolumens b ermöglicht. Bei hochmolekularen und thermisch labilen Stoffen bestünde somit keine Notwendigkeit mehr zur Abschätzung der kritischen Größen.

¹ Edmister Methode

² mit Dampfdruckdaten von [111]: $P^0(20\text{ °C}) = 1,91405 \cdot 10^{-9}$ torr, $P^0(160\text{ °C}) = 1,34583 \cdot 10^{-2}$ torr

4.4.1.2 Regression von Parametern

Im zweiten Schritt der Phasengleichgewichtssimulation mit ASPEN PLUS wird der „Run type“ auf „Data Regression“ umgestellt, und das Abschätzen der Stoffwerte deaktiviert. Die ermittelten Stoffwerte dienen nun zusammen mit Phasengleichgewichtsmessungen dazu, Parameter von Zustandsgleichungen und Mischungsregeln zu optimieren. Die Auswahl der Berechnungsmethoden ist nach ASPEN [2] von herausragender Bedeutung, da sie für die verschiedensten Einsatzgebiete wie beispielsweise Petrochemie, Chemie, Wasser oder Metallurgie ausgelegt sind. In unseren Untersuchungen werden alle von der Software verfügbaren sinnvollen EOS hinsichtlich ihrer Verwendung zur Korrelierung von Phasengleichgewichten schwerflüchtiger Komponenten mit überkritischem CO₂ in Betracht gezogen. Für den in dieser Arbeit untersuchten Hochdruckbereich sind die in Tabelle 17 angegebenen Berechnungsmodelle geeignet. Ein Modell umfasst im Wesentlichen eine Zustandsgleichung sowie ggf. Erweiterungen. Abgesehen von der auf der Virialgleichung basierenden Lee-Kesler-Plöckner-Zustandsgleichung handelt es sich bei den übrigen EOS ausschließlich um kubische Zustandsgleichungen. Untersuchungen von Stoldt [130] zeigten, dass kein Modell existiert, welches in jeder Hinsicht eine optimale Lösung liefert. Auch nimmt die Wiedergabequalität von Phasengleichgewichtsmessungen nicht notwendigerweise mit der Anzahl der anpassbaren Parameter zu. Von den von ASPEN zur Verfügung stehenden Modellen lieferte bei Stoldt [130] das Redlich-Kwong-ASPEN-Modell mit mindestens 3 anpassbaren Parametern die besten Ergebnisse.

Tabelle 17: Berechnungsmethoden für überkritische Mischungen

Methode	Zustandsgleichung	besondere Erweiterungen
PENG-ROB	Peng-Robinson	
RK-SOAVE	Redlich-Kwong-Soave	
LK-PLOCK	Lee-Kesler-Plöckner	
PR-BM	Peng-Robinson	α -Funktion nach Boston-Mathias (BM)
RKS-BM	Redlich-Kwong-Soave	α -Funktion nach Boston-Mathias (BM)
RK-ASPEN	Redlich-Kwong-Soave	wie RKS-BM, zusätzlich Polarparameter

Nach Aussagen von ASPEN [2] wird von den zuvor genannten einfacheren Methoden das Phasengleichgewicht von nicht idealen Stoffsystemen nur ungenügend repräsentiert. Dieses Erkenntnis führt dazu, dass die ersten drei in Tabelle 17 aufgelisteten Modelle in diesen Untersuchungen nicht in die Korrelierung einbezogen werden. Die verwendeten drei Methoden PR-BM, RKS-BM und RK-ASPEN erlauben es, den azentrischen Faktor als weitere anpassbare Größe zu verwenden. Werden in Tabelle 16 die um etwa 50 % schwankenden Schätzwerte des azentrischen Faktors von α -Tocopherol betrachtet, dann

wird deutlich, dass diese Vorgehensweise berechtigt ist. Die Ergebnisse der für die verschiedenen Phasengleichgewichte ermittelten Parameter sind in Tabelle 18 und Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 18: EOS-Parameter von ASPEN PLUS für CO₂ / Rohtocopherol

T / K	PR-BM				RKS-BM				RKA							
	$k_{a,ij}$	ω	Δx %	Δy %	$k_{a,ij}$	ω	Δx %	Δy %	η	$k_{a,ij}^0$	$k_{a,ij}^1$	$k_{b,ij}^0$	$k_{b,ij}^1$	ω	Δx %	Δy %
343-373	0,080	1,254	1	12	0,096	1,111	1	11	-2	0,133	-0,239	0,110	-0,404	0,776	1	9
343	0,080	1,240	1	7	0,099	1,028	1	9	-1,449	0,046	0	-0,032	0	1,039	0	5
353	0,079	1,312	1	7	0,100	1,077	1	9	-1,465	0,051	0	-0,031	0	0,972	0	3
363	0,081	1,280	0	5	0,105	1,045	0	8	-2	0,079	0	-0,017	0	0,523	0	2
373	0,172	-0,06	3	69	0,194	0,023	3	87	-0,376	0,084	0	0,000	0	0,1063	0	4

Tabelle 19: EOS-Parameter von ASPEN PLUS für CO₂ / FAME

T / K	PR-BM				RKS-BM				RKA							
	$k_{a,ij}$	ω	Δx %	Δy %	$k_{a,ij}$	ω	Δx %	Δy %	η	$k_{a,ij}^0$	$k_{a,ij}^1$	$k_{b,ij}^0$	$k_{b,ij}^1$	ω	Δx %	Δy %
320-360	0,056	1,049	5	43	0,024	0,331	35	1133	-1,228	0,031	0,123	0,003	-0,036	0,533	6	48
320	0,056	1,046	3	41	0,083	0,903	10	45	-1,483	0,067	0	-0,013	0	0,451	3	42
340	0,050	1,149	5	14	0,064	1,023	6	13	-2	0,058	0	-0,023	0	0,444	4	6
360	0,061	1,087	2	29	0,083	0,930	2	35	-2	0,080	0	-0,005	0	0,366	2	29

Die Parameterkorrelierung erfolgt für jedes Stoffsystem sowohl für den gesamten gemessenen Temperaturbereich als auch für jede Temperatur einzeln. Im letzteren Fall werden, wie in Kapitel 4.1.2 bereits beschrieben wurde, die Parameter $k_{a,ij}^1$ und $k_{b,ij}^1$ gleich Null gesetzt. Zu jedem regressierten Datensatz werden zur Bewertung der Wiedergabequalität die relativen Abweichungen der berechneten Massenanteile der schwerflüchtigen Komponenten von den Messwerten angegeben. Die relativen Abweichungen der Gasphase liegen aufgrund der kleinen Absolutwerte teilweise sehr hoch, obwohl die Messdaten gut repräsentiert werden. Bei der mittleren Abweichung handelt es sich um einen Summenparameter, der nicht immer angemessen zur Bewertung der Simulationsergebnisse geeignet ist. In einer grafischen Darstellung ist die quantitative Wiedergabe der Daten und der qualitative Verlauf der Phasengleichgewichtslinien am besten zu beurteilen.

Randbemerkung:

Die Vorgabe der Messgenauigkeit bei der Verwendung von ASPEN übt einen Einfluss auf die Konvergenz und das Ergebnis der Korrelation aus. Es werden die bei den Phasengleichgewichtsmessungen auftretenden Schwankungen von 0,1 MPa für den Druck und 0,5 K für die Temperatur zu Grunde gelegt. Die absoluten Konzentrationsschwankungen werden mit $\Delta x_{\text{CO}_2} = 1,0 \text{ Ma\%}$ und $\Delta y_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ Ma\%}$ vorgegeben. Bei der Verwendung von Massenanteilen ist die Vorgabe des Molekulargewichtes notwendig, weil die Zustandsgleichungen intern mit molaren Größen rechnen.

4.4.1.3 Simulation der Phasengleichgewichte

Im Anschluss an die Regression der Parameter wird mit der „Property Analysis“ die Möglichkeit geboten, Phasengleichgewichte in beliebigen Druck- und Temperaturbereichen zu berechnen. Neben den in der Datenregression gewonnenen Parametern ist die Angabe der Gesamtzusammensetzung des Stoffsystems erforderlich. Nur wenn diese Zusammensetzung innerhalb des von der verwendeten Zustandsgleichung berechneten Zweiphasengebietes liegt (vergleiche Bild 15), kann eine Berechnung erfolgen. Für den Fall, dass eine EOS mit zunehmendem Druck ein Einphasengebiet berechnet, muss die Gesamtzusammensetzung manuell derart angepasst werden, dass sie der Zusammensetzung im kritischen Punkt entspricht. Ansonsten bricht die verwendete Zustandsgleichung die Berechnung vorzeitig ab.

CO₂ / Rohtocopherol

Die drei verwendeten EOS geben die Messungen mit annähernd gleicher Genauigkeit wieder. In Bild 43 ist das Ergebnis der Phasengleichgewichtssimulation nach der RKS-Methode zusammen mit den eigenen Messwerten und Daten von Neumann [88] für die Gasphase dargestellt. Wie diese, so beschreiben auch die beiden weiteren verwendeten Zustandsgleichungen für einen Druck oberhalb von 25 MPa eine Überschneidung der Isothermen. Die theoretische Erklärung für dieses Verhalten wurde bereits in Kapitel 4.1.1.1 erläutert: Bei hoher Dichte ist der Anstieg der Kapazität durch den mit steigender Temperatur zunehmenden Dampfdruck größer als die durch die sinkende Gasdichte verursachte Absenkung.

In Bild 43 wird bereits angedeutet, dass sich die simulierten Isothermen von Flüssig- und Gasphase nicht beliebig weit annähern und sich nicht zu einem geschlossenen Gebiet verbinden werden. Bei der Berechnung des Phasengleichgewichtes bis zu 100 MPa wird dieser Verdacht bestätigt. Die PR- und RKS-EOS sagen oberhalb von etwa 40 MPa eine Abnahme der binären Löslichkeit voraus, und der einphasige Zustand wird nicht erreicht.

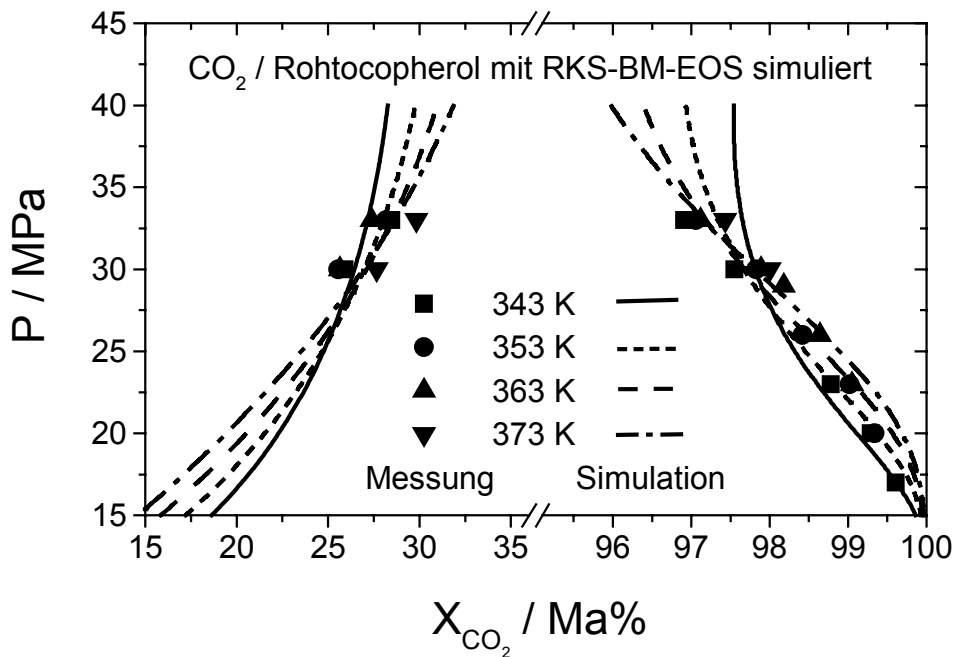


Bild 43: Simulation mit der RKS-BM-Methode

Die RK-ASPEN-EOS ist hinsichtlich der Extrapolierbarkeit besser geeignet. Wie in Bild 44 anhand der Auftragung zu erkennen ist, sagt diese Zustandsgleichung zumindest für Temperaturen oberhalb von 353 K ein Einphasengebiet vorher. Die oberen Kurven der Phasengrenzlinien können meist nicht simuliert werden, sie lassen sich aber wegen ihres eindeutigen Verlaufes jedoch leicht manuell ergänzen.

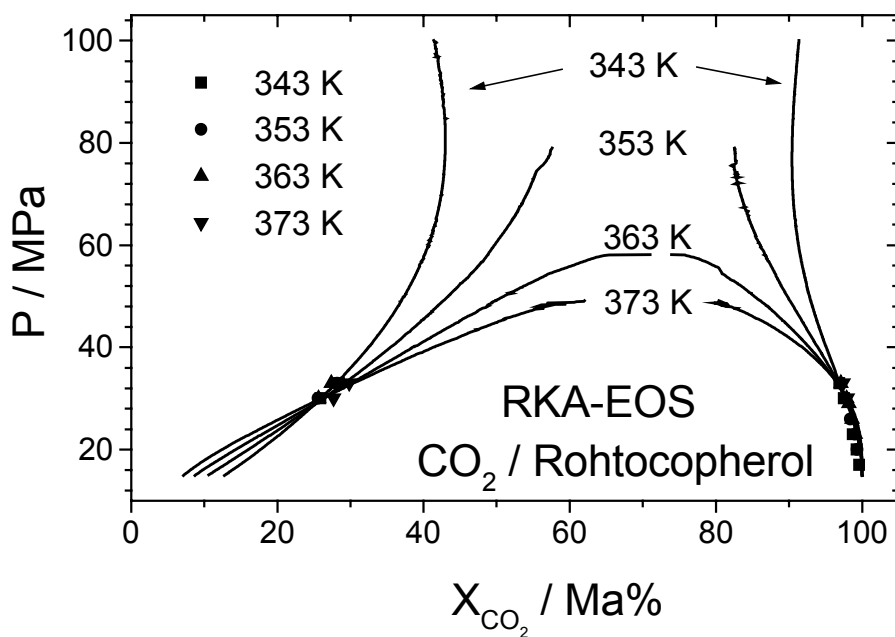


Bild 44: Simulation mit der RK-ASPEN-Methode

CO₂ / Fettsäuremethylester

Das verwendete Gemisch aus Fettsäuremethylestern besteht, wie in Kapitel 2.1.2 erläutert wurde, größtenteils aus Methyloleat. Die Korrelierung der Phasengleichgewichte erfolgt aus diesem Grund mit den in Tabelle 16 aufgelisteten Reinstoffdaten von Methyloleat.

Die in Bild 45 dargestellte binäre Löslichkeit von FAME und CO₂ wird durch die PR- und RK-Aspen-EOS für 320 K gut wiedergegeben. Mit steigender Temperatur nehmen die Abweichungen zu, und es werden überhöhte Löslichkeiten berechnet. Die Verwendung der SRK-EOS liefert keine guten Ergebnisse.

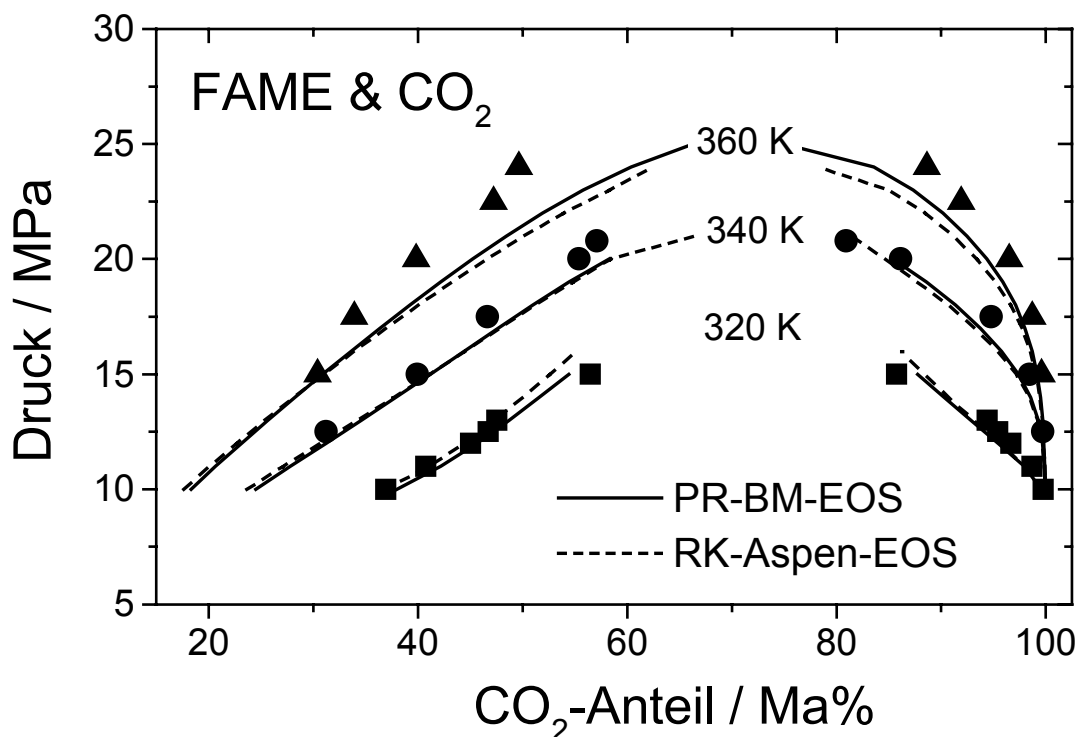


Bild 45: Binäre Löslichkeit von FAME in CO₂

Rohes Palmöl / CO₂

Wie bereits bei der Vorstellung der verwendeten Stoffe anfangs erwähnt wurde, besteht rohes Palmöl (CPO) nahezu vollständig aus Triglyceriden. Der erste Schritt bei der Korrelierung des Phasengleichgewichtes von CPO mit CO₂ bestünde daher in der mathematischen Darstellung des Phasengleichgewichtes von Triglyceriden und CO₂. In Untersuchungen von Weber et al. [145] führte die Verwendung der normalerweise leistungsstarken Redlich-Kwong-ASPEN-EOS unter Einbeziehung der Mathias-Klotz-Prausnitz-Mischungsregel zu ungenügenden Ergebnissen. Auch gelang Froese [39] die

Korrelierung und Simulation der binären Löslichkeit von rohem Palmöl und CO₂ mittels ASPEN PLUS mit nur mäßig guten Resultaten. Bei beiden Untersuchungen liefert die Extrapolation für höheren Druck kein sich schließendes Zweiphasengebiet, weshalb nach Aussagen der Autoren eine Extrapolation der Ergebnisse nicht sinnvoll erscheint. Der Versuch, in diesen Untersuchungen CPO und CO₂ als ternäres System (LFK / SFK / CO₂) durch Zustandsgleichungen wiederzugeben, führt ebenfalls zu unbefriedigenden Resultaten.

Die momentan zur Verfügung stehenden Zustandsgleichungen vermögen nicht, die Phasengleichgewichte von überkritischem CO₂ mit Triglyceriden befriedigend gut zu beschreiben. Für das komplexe, natürliche Stoffgemisch Palmöl (Mono-, Di- und Triglyceride, freie Fettsäuren, Tocochromanole, ...) treten noch größere Abweichungen auf. Zumindest ist eine Beschreibung unter Beibehaltung der physikalischen Bedeutung der Stoffgrößen nicht möglich. Durch Anpassung von T_C , P_C und ω könnte ggf. ein Parametersatz für eine EOS, die die Messergebnisse mit guter Genauigkeit wiedergibt, korreliert werden. Die in Tabelle 16 dargestellte breite Schwankungsweite der von verschiedenen Autoren abgeschätzten Stoffwerte verdeutlicht den bei der Auswahl vorhandenen Spielraum. Für den kritischen Druck von Tripalmitin, dem Hauptbestandteil von CPO, werden Werte zwischen 0,5 und 5,8 MPa abgeschätzt, und der azentrische Faktor liegt im Bereich von -0,2 bis 1,9. Da durch Anpassung der Reinstoffwerte den Zustandsgleichungen die theoretisch fundierte Basis entzogen wird, soll direkt mit empirischen Gleichungen gearbeitet werden (Kapitel 4.4.3).

4.4.2 Verwendung von PE

Der Bedarf nach einem flexiblen Programm zur Korrelierung und Berechnung von Phasengleichgewichten führte seit 1985 zur arbeitsbereichinternen Entwicklung des Programmpaketes PE (Phase Equilibria). Mittlerweile ist es als PC-Version [36] mit umfangreichem Bedienungshandbuch [99] erhältlich. Da das Programm ausschließlich für die Berechnung von Phasengleichgewichten konzipiert ist, ist die Benutzerführung und Durchschaubarkeit der Programmabläufe wesentlich besser als bei der Verwendung des komplexen Prozess-Simulators ASPEN PLUS. Des Weiteren wurde im Hinblick auf den für den Prozess der Gasextraktion relevanten Hochdruckbereich der Berechnung von überkritischen Fluiden besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Zur optimalen Wiedergabe von Phasengleichgewichten mit überkritischen Komponenten müssen die Stoffwerte T_C , P_C und ω nicht durch Gruppenbeitragsmethoden bestimmt werden, sondern sie können an gemessene Dampfdruckdaten und Dichten angepasst werden.

Die Version 1.5 von PE verfügt über mehr als 40 verschiedene Zustandsgleichungen, die mit 7 Mischungsregeln kombiniert werden können, ein Vorteil gegenüber der Verwendung von ASPEN, welches ausschließlich die quadratische Mischungsregel verwendet. Zur Korrelierung der in diesen Untersuchungen gemessenen Phasengleichgewichte werden die in Kapitel 4.1.2 beschriebenen EOS von Peng-Robinson und Soave-Redlich-Kwong verwendet. Bei der Untersuchung verschiedener Mischungsregeln für die Korrelierung der Phasengleichgewichte wird erkannt, dass deren Auswahl von herausragender Bedeutung ist. Die Leistungsfähigkeit der Mischungsregel ist ebenso wichtig wie die verwendete EOS selbst. Die Phasengleichgewichte werden in diesen Untersuchungen durch die Mathias-Klotz-Prausnitz-Mischungsregel am besten wiedergegeben. Ein weiterer Vorteil von PE ist die gemeinsame Darstellung von Messwerten mit Simulationsergebnissen. Wie bereits in Kapitel 4.4.1.2 erwähnt wurde, ist zur Bewertung der Korrelation die Angabe einer relativen Abweichung im Fall sehr geringer Beladungen nicht sehr aussagekräftig. Die grafische Gegenüberstellung von Experiment und Simulation hingegen wird diesem Anspruch gerecht. Als sehr nützliche Handhabung bei der Korrelierung erweist sich die Möglichkeit, die EOS-Parameter ausschließlich an die Messwerte der Gasphase anzupassen, wodurch die Wiedergabegenauigkeit hinsichtlich der Löslichkeit des Schwerflüchtigen im überkritischen Fluid enorm gesteigert wird. Wenn ausschließlich an der Korrelierung der Kapazität des Extraktionsmittels Interesse besteht, werden durch diese Anpassungsmethode die besten Ergebnisse erzielt. Bei der Wiedergabe der Phasengleichgewichte unter Verwendung der korrelierten Wechselwirkungsparameter ist keine Vorgabe der Gesamtzusammensetzung erforderlich. PE führt die Berechnungen selbständig im Mehrphasengebiet durch, bis die Berechnungen kurz vor dem Erreichen des kritischen Punktes abgebrochen werden.

Ein Nachteil von PE gegenüber ASPEN ist, dass die Anpassung der EOS-Parameter nur für einzelne Isothermen erfolgen kann. Ein optimaler Parametersatz kann nicht für mehrere Isothermen gleichzeitig ermittelt werden. Dies müsste im Anschluss an die Berechnung durch eine Mittelung der Parameter mit ggf. einer Gewichtung erfolgen. Als zukünftige Entwicklung von PE ist angedacht, dass das Programm unter Vorgabe von Phasengleichgewichtsdaten selbständig die optimale Kombination von Zustandsgleichung und Mischungsregel ermittelt.

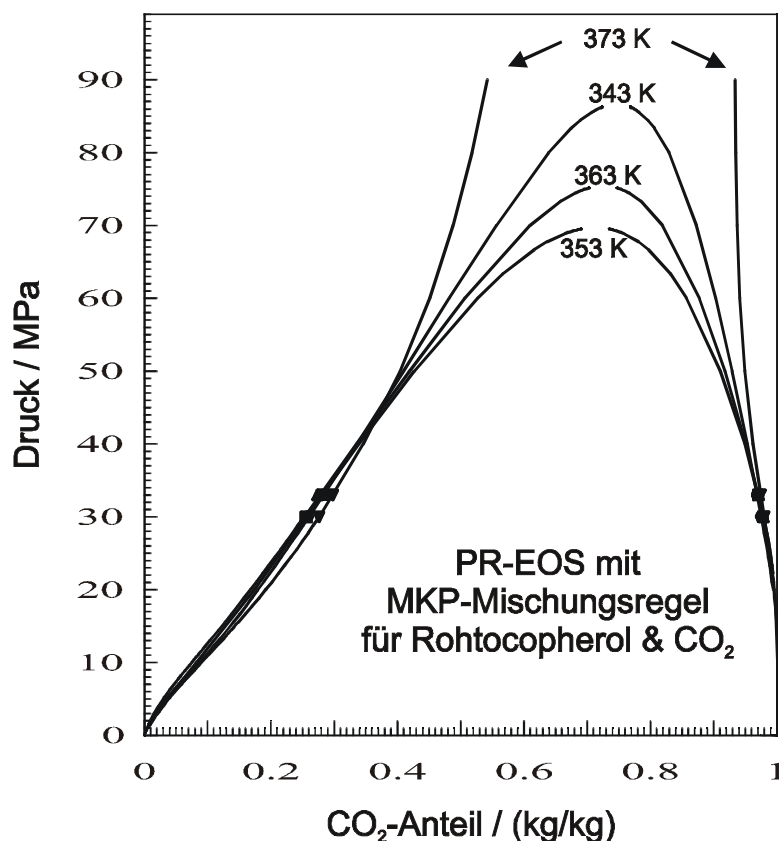
CO₂ / Rohtocopherol

Die Korrelierung der Phasengleichgewichte von Rohtocopherol mit überkritischem CO₂ liefert für die PR- und RKS-EOS, kombiniert mit der Mathias-Klotz-Prausnitz-Mischungsregel, gute Ergebnisse. Die in Tabelle 20 zusammen mit den EOS-Parametern aufgelisteten mittleren Abweichungen von den Messwerten liegen jeweils unter 1 %.

Tabelle 20: EOS-Parameter von PE für CO₂ / Rohtocopherol

T / K	PR				RKS			
	K_{ij}^{MKP}	I_{ij}	λ_{ij}^{MKP}	$\Delta CO_{2,ges} / \%$	K_{ij}^{MKP}	I_{ij}	λ_{ij}^{MKP}	$\Delta CO_{2,ges} / \%$
343	1,9268	0,4300	3,1702	0,26	1,2088	0,2681	1,9421	0,47
353	2,1014	0,4751	3,4666	0,18	1,3657	0,3072	2,2157	0,25
363	1,9347	0,4304	3,1823	0,80	1,076	0,2266	1,6803	0,63
373	1,3240	0,2941	2,1258	0,07	0,1846	0,0334	0,1459	0,46

Aus dem in Bild 46 dargestellten Verlauf der binären Löslichkeiten geht hervor, dass die PR-EOS einen geschlossenen Kurvenverlauf vorhersagt. Das Erreichen des überkritischen Zustandes für 343 K wird erst für einen unerwartet hohen Druck berechnet. Es wäre eine geschlossene Kurve zu erwarten gewesen, die unterhalb der übrigen Kurven liegt. Bei der Verwendung der RKS-EOS wird das gleiche Verhalten ermittelt. Eine Erklärung für diese Beobachtung ließe sich entweder wieder darin suchen, dass bei hoher Dichte der Anstieg der Kapazität durch den mit steigender Temperatur zunehmenden Dampfdruck größer ist als die durch die sinkende Gasdichte verursachte Erniedrigung. Ebenso wäre möglich, dass durch die relativ eng zusammenliegenden Messpunkte bereits bei geringen Messfehlern größere Fehler bei der Extrapolation auftreten.

Bild 46: Binäre Löslichkeit von Rohtocopherol und CO₂

CO₂ / FAME

Aus den im Kapitel 4.4.1.3 beschriebenen Gründen erfolgt die Korrelierung der Fettsäuremethylester mit den Reinstoffwerten von deren Hauptkomponente Methyloleat. Für die mit der MKP-Mischungsregel kombinierte PR- bzw. RKS-EOS führt die Korrelation der Phasengleichgewichte, wie Bild 47 zu entnehmen ist, zu sehr guten Ergebnissen. Mit den in Tabelle 21 aufgelisteten Wechselwirkungsparametern wird das Phasengebiet sehr gut beschrieben. Die Zusammensetzungen der Flüssig- und Gasphase werden ebenso gut wiedergegeben wie das Erreichen des überkritischen Gebietes.

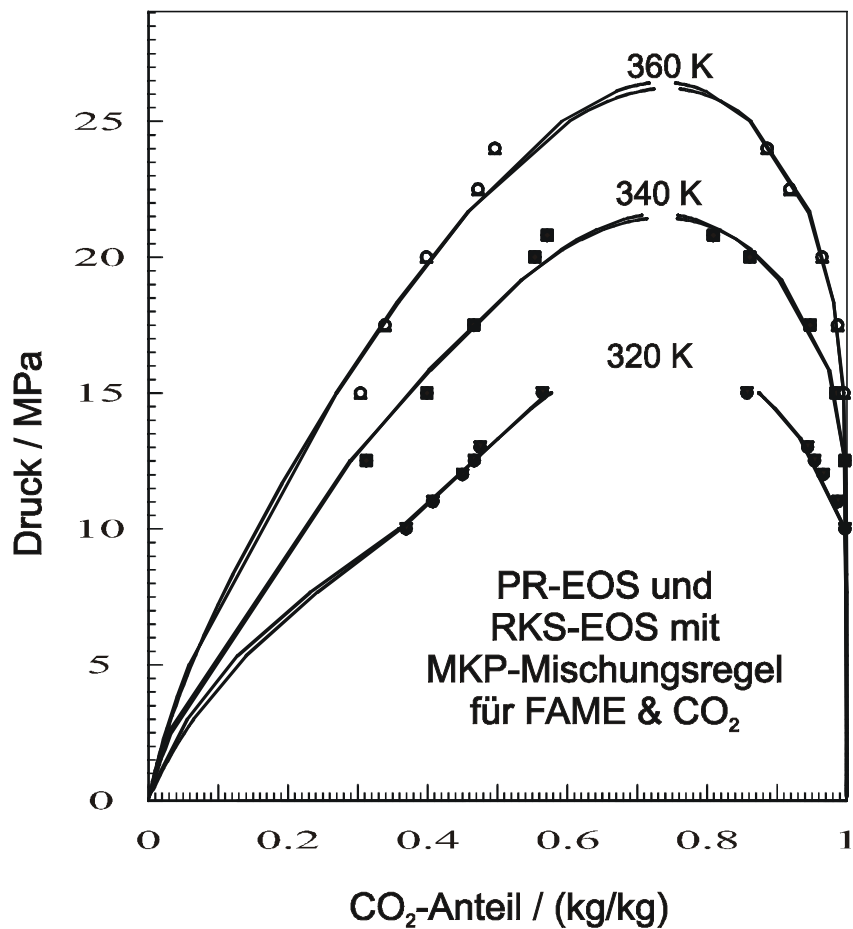


Bild 47: Binäre Löslichkeit von FAME und CO₂

Tabelle 21: EOS-Parameter von PE für CO₂ / FAME

T / K	PR				RKS			
	k_{ij}^{MKP}	l_{ij}	λ_{ij}^{MKP}	$\Delta CO_{2,ges} / \%$	k_{ij}^{MKP}	l_{ij}	λ_{ij}^{MKP}	$\Delta CO_{2,ges} / \%$
320	0,6064	0,1923	0,9110	5,29	0,4119	0,1046	0,5888	3,97
340	0,7876	0,2481	1,2106	7,69	0,5317	0,1367	0,7891	6,86
360	1,020	0,3318	1,5955	8,67	0,6499	0,1788	0,9855	6,90

Diese realitätsnahe und in sich schlüssige Wiedergabe der Messwerte spiegelt sich auch in den korrelierten Wechselwirkungsparametern wider. Zur Verdeutlichung dieser Beobachtung werden die in Tabelle 21 aufgelisteten Parameter in Bild 47 grafisch dargestellt. Für den untersuchten Temperaturbereich besteht eine deutliche, lineare Abhängigkeit der Wechselwirkungsparameter von der Temperatur.

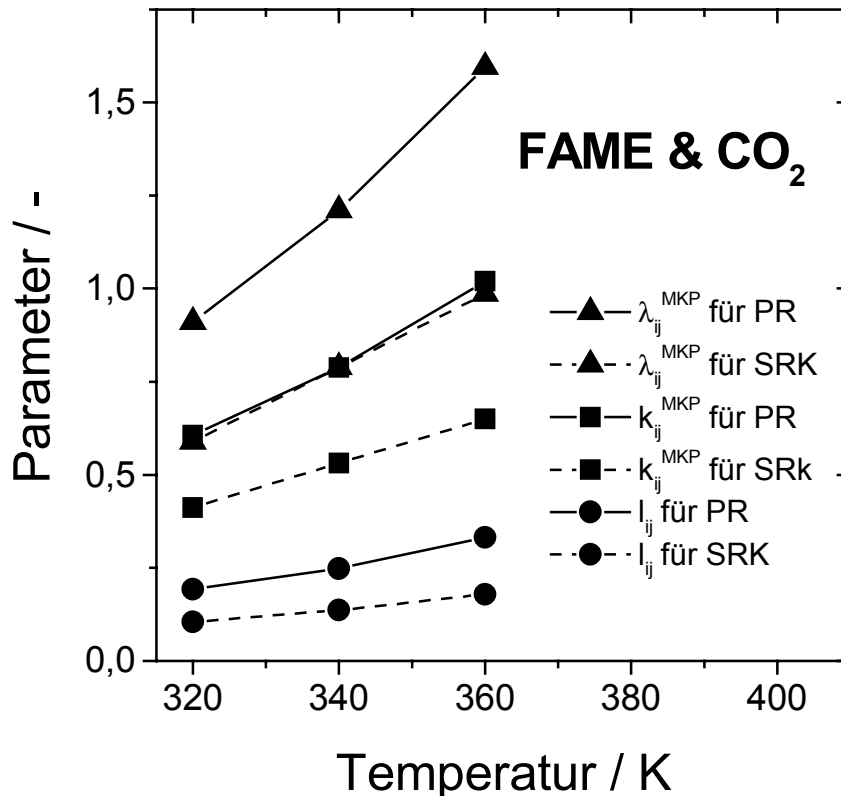


Bild 48: Verlauf der Parameter

4.4.3 Korrelierung mittels empirischer Gleichungen

In Kapitel 4.1.2.3 wurden die empirischen Funktionen zur konzentrationsabhängigen Wiedergabe des Trennfaktors und der Beladungen vorgestellt. Die folgenden beiden Abschnitte beschreiben die Bestimmung der zu den empirischen Funktionen gehörenden Parameter.

4.4.3.1 Korrelierung des Trennfaktors

Die Gleichung (4-31) dient zur konzentrationsabhängigen Beschreibung des Trennfaktors. Für das Stoffsystem FAME / β -Carotin besteht, wie die im Kapitel 4.3 in Bild 38 dargestellten Phasengleichgewichte verdeutlichen, im untersuchten Konzentrationsbereich kein Einfluss der Carotinkonzentration auf den Trennfaktor. Er ist bei konstantem Druck und konstanter Temperatur konzentrationsunabhängig, so dass der Parameter a_1 gleich dem Trennfaktor und die Parameter a_2 und a_3 gleich Null gesetzt werden können. Die Phasengleichgewichtsmessungen von Rohtocopherol wurden für ein Ausgangsmaterial mit konstanter Zusammensetzung durchgeführt. Da somit keine Aussagen über eine Konzentrationsabhängigkeit zu treffen sind, wird wie im Fall der Fettsäuremethylester / β -Carotin mit konstanten Trennfaktoren gerechnet.

Für rohes Palmöl konnte eine Abhängigkeit des Trennfaktors von der Zusammensetzung ermittelt werden. In Bild 26 und Bild 27 sind die Messwerte bereits zusammen mit den korrelierten Werten aufgetragen. Wie zu erkennen ist, werden die Messungen durch die empirischen Funktionen gut wiedergegeben.

Die Ergebnisse der korrelierten Parameter für den Trennfaktor sind im Anhang in Tabelle 24 bis Tabelle 26 zusammen mit den Parametern zur Beschreibung der Beladung aufgelistet. Ist eine in den Gleichungen (4-31), (4-33) oder (4-34) vorkommende Variable nicht in den Tabellen aufgelistet, so beträgt ihr Wert Null.

4.4.3.2 Korrelierung der Beladungen

Die Angabe der nach (4-32) definierten Beladung N ist für die trenntechnische Analyse nach Jänecke notwendig. In einem Jänecke-Diagramm wird die Beladung über dem Flüssigphasenanteil der leichtflüchtigen Komponente, in diesem Fall also der freien Fettsäuren und Tocochromanole, aufgetragen. In Bild 49 ist die Beladung für 310 K und 30 MPa dargestellt. In Ergänzung zu den eigenen Messungen werden noch Literaturdaten von Bharath et al. [6] sowie von Yu und Rizvi [147] für die Randwerte $x'_{LFK} = 0$ und $y'_{LFK} = 0$ hinzugenommen. Die Randwerte 0 und 1 sind die Beladungen von reinen Triglyceriden bzw. Fettsäuren in CO_2 . Wegen hinreichender Übereinstimmung mit den eigenen Messdaten können diese Werte aus der Literatur entnommen werden, auch, wenn sie statt für Mischungen von Triglyceriden und Fettsäuren für reine Stoffe ermittelt wurden. Im Rahmen der Genauigkeit liegen alle Messwerte in einem schlüssigen Bereich.

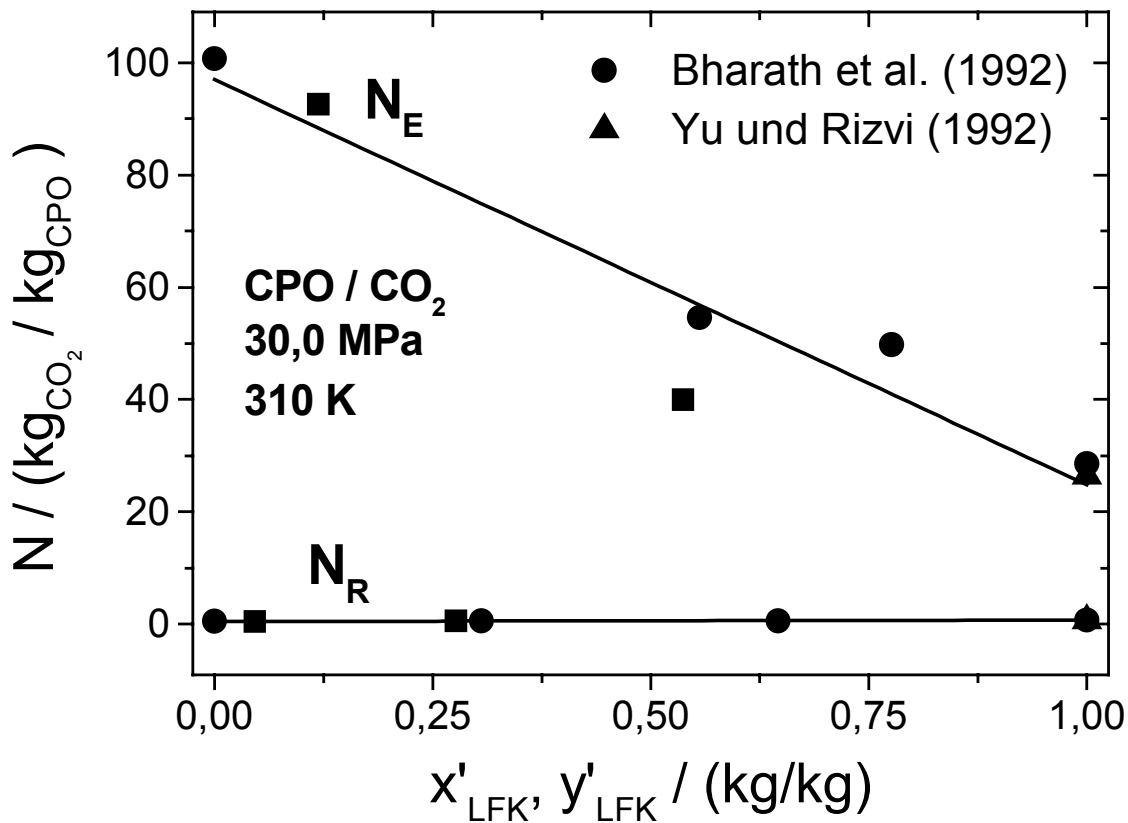


Bild 49: Beladungen für 310 K und 30 MPa

Anhand der Gleichungen (4-33) und (4-34) werden die Beladungen der schwerflüchtigen Mischung (Ausgangsmaterial) mit Lösemittel für beide Phasen beschrieben. Die durch die im Anhang in Tabelle 24 bis Tabelle 26 für die Stoffsysteme CPO, FAME / β -Carotin und Rohtocopherol aufgelisteten Koeffizienten eindeutig festgelegten funktionalen Zusammenhänge werden bei der Benutzung der Berechnungsverfahren nach McCabe-Thiele und Jänecke verwendet. Die Beladungen werden nur für das Stoffsystem CPO / CO₂ als konzentrationsabhängig angesehen.

Da die Beladung im Raffinat N_R mit einem Wert von unter 1 im Verhältnis zur Beladung im Extrakt N_E verschwindend gering ist, übt sie auf die Stufenkonstruktion im Jänecke-Diagramm einen vernachlässigbar kleinen Einfluss aus und könnte gleich Null gesetzt werden. Sie wird jedoch zur Erstellung der Massenbilanz benötigt und muss somit berücksichtigt werden.

5 Gegenstromtrennung mit überkritischen Fluiden

5.1 Theoretische Grundlagen

5.1.1 Entwicklung der Gegenstrom-SFE

Die Auftrennung von flüssigen Stoffmischungen mittels SFE kann generell kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Im folgenden Überblick wird ausschließlich auf die kontinuierliche Gegenstromextraktion eingegangen, wobei der Bereich der Erdölindustrie ausgeklammert bleibt. Die Gegenstrom-SFE kommt nach Brunner [18] bei Stoffsystemen zur Anwendung, deren Komponenten einen Trennfaktor zwischen 1 und 10 besitzen. Die Verwendung der Gegenstromtechnik führt zu einem geringeren Verbrauch an Lösemittel, höheren Durchsätzen und besseren Ausbeuten in Raffinat und Extrakt als es bei der einstufigen oder Kreuzstromextraktion der Fall ist. In Bild 50 ist der Prozess der Gasextraktion schematisch dargestellt. Das Feed wird etwa in der Mitte der Trennkolonne mittels einer Hochdruckpumpe zugeführt. In der gesamten Kolonne werden das zu trennende Stoffgemisch und das Extraktionsmittel im Gegenstrom geführt. Unterhalb der Position der Feedzugabe befindet sich die Abreicherungszone. In ihr findet die Abtrennung der leichtflüchtigen Komponenten vom Sumpfprodukt statt, und gereinigtes Raffinat wird abgezogen. Der obere Kolonnenteil wird als Anreicherungszone bezeichnet und dient zur Abtrennung der schwerflüchtigen Komponenten vom Kopfprodukt. In einem Abscheider wird durch geeignete Zustandsänderungen die Trennung von Extrakt und überkritischem Lösemittel erreicht. Das den Abscheider verlassende Lösemittel wird erneut auf Extraktionsbedingungen gebracht und dem Sumpf der Kolonne zugeführt. Ein Teil des Extraktes kann als Rückfluss der Trennkolonne erneut zugeführt werden. Die beiden hierzu zur Verfügung stehenden Möglichkeiten werden in 5.1.1.1 diskutiert.

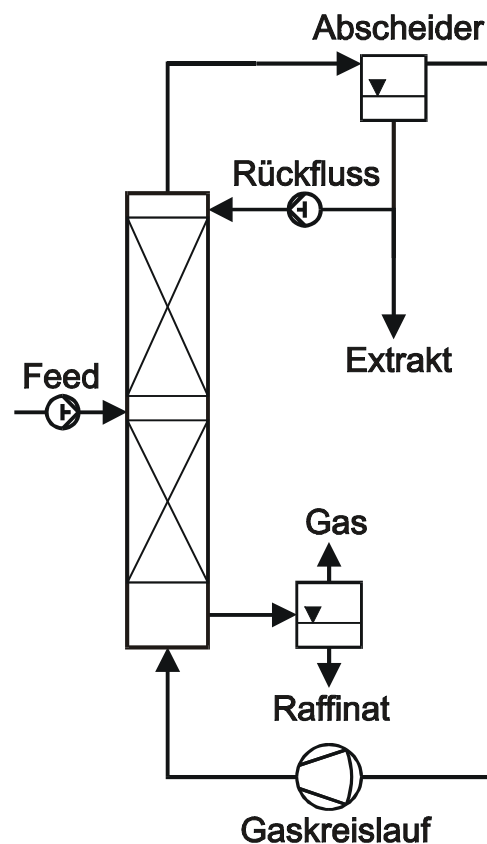


Bild 50: Gegenstromextraktionskolonne

Die chronologische Betrachtung der Literaturstellen zum Thema der Gegenstromextraktion in Tabelle 22 und Tabelle 23 führt zu einem detailliertem Überblick ihrer Entwicklungsgeschichte. Die ersten Untersuchungen zur Gegenstromextraktion mit überkritischen Gasen begannen in den siebziger Jahren und dienten dazu, ein Verständnis für das neue Trennverfahren der Gasextraktion zu gewinnen. Es galt, die folgenden Teilaspekte zu analysieren:

- Prozessführung: Lösemittel, Schleppmittel, Abscheidung, Stoffströme
- Hydrodynamik: Stofftransport, Kolonneneinbauten, Belastbarkeit
- Wirtschaftliche Aspekte: Geeignete Stoffsysteme, Lösemittelkreislauf

Parallel dazu wurde stets nach Stoffsystemen gesucht, deren Trennung sich mittels SFE besonders gut bewerkstelligen lässt. Dabei galt den in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie verwendeten Systemen besonderes Interesse, weil der Prozess der Gasextraktion mit seinen milden Temperaturen und dem für die Lebensmittelindustrie zugelassenen Lösemittel Kohlendioxid besonders geeignet ist. Die Aufmerksamkeit der Forscher richtete sich vor allem auf natürliche Öle und Fette, die sie raffinierten, deren Glyceride sie fraktionierten [105] oder deren Vitamine [142] und Geschmacksstoffe [113] sie gewannen. Auch zur Extraktion von Ethanol aus wässrigen Lösungen wurden viele Versuche unternommen [60]. Neben Modellsystemen konzentrierte sich die Forschung vor allem auf folgende reale Stoffsysteme:

- Speiseöl
- Fischöl
- Zitrusöl
- Milchfett
- Ethanol in wässrigen Lösungen

Einen Überblick der mit diesen Stoffsystemen durchgeführten Arbeiten hinsichtlich Trennaufgabe, Extraktionsbedingungen und verwendeter Apparatur liefern Tabelle 22 und Tabelle 23. Falls nicht anders erwähnt, wurde als Lösemittel Kohlendioxid verwendet. Nicht immer wird der Wertstoff extrahiert, teilweise wird er auch im Raffinat angereichert wie im Fall von Tocopherol aus Dämpferdestillaten oder Lecithin aus Sojaöl.

Tabelle 22: Auftrennung und Reinigung von Speiseölen mittels SFE

Jahr	Stoffsystem / Trennaufgabe	Extraktionsbedingungen	Kolonne	Autor
1976	Mono- und Diglyceride mit Aceton als Schleppmittel	343..358 K, 13 MPa; $v \geq 0$	51 Glockenböden (300 cm), 65 mm \emptyset	[109]
1979	Glyceride / Fettsäuren mit Aceton als Schleppmittel	343 K, 13 MPa; $v \geq 0$	100 cm Raschig-Ringe, 12 mm \emptyset	[108]
1982	Stearinsäureglyceride (+ Propan, Aceton) + Entsäuerung von CPO und Sonnenblumenöl	343 K, 14 MPa; $v \geq 0$	51 Glockenböden, 240 cm Sulzer CY, 69 mm \emptyset	[59]
1985	Ölsäureglyceride (+ Aceton, Ethanol)	343 K, 14 MPa; $v = \infty$	180 cm diverse Packungen, 25 mm \emptyset	[137]
1985	Lecithin aus Sojaöl mit Propan als Schleppmittel (disk.)	333 K, 9 MPa; $v \geq 0$	110 cm Sulzer CY, 25 mm \emptyset	[146]
1989	Ölsäuremonoglyceride aus Glyceriden mit Propan	313 K, 12 MPa; $v \geq 0$	320 cm Sulzer CY, 12 mm \emptyset , Druckpulsation	[38]
1990	Ölsäureglyceride mit Propan als Schleppmittel	313 K, 20 MPa; $v \geq 0$	500 cm Sulzer CY, 35 mm \emptyset	[49]
1991	Tocopherol aus Dämpferdestillaten (+Ethanol)	323..363 K, 13..20 MPa; $v = 0$	200 cm Drahtwendeln / Teflonringe, 17,5 mm \emptyset	[17]
1991	Diglyceride aus Mischungen mittels CO ₂ / Propan	313..338, 12 MPa; $v \geq 0$	200 cm diverse Packungen, 69 mm \emptyset	[30]
1992	Cholesterin aus Butter mit nachgeschalteter Adsorption	313..333 K, 14..24 MPa; $v \geq 0$	61 cm Gewebdraht / Drahtwendeln; 17,5 mm \emptyset	[69]
1992	Raffination von Olivenöl	313..333 K, 8..15 MPa; $v \geq 0$	300 cm Sulzer EX Packung, 30 mm \emptyset	[13]
1993	Raffination von Rapsöl	313 K, 12 MPa, $v = 0$	640 / 550 cm Sulzer CY, 33 / 69 mm \emptyset	[50]
1993	Squalen aus verestertem Olivenöldämpferdestillat	313..333 K, 11..17 MPa; $v \geq 0$	300 cm Sulzer-Ringe, 30 mm \emptyset	[14]
1993	Entschleimung von Sojaöl	343 K, 55 MPa; $v = 0$	91 cm Packung, 76 mm \emptyset	[72]
1993	Desodorierung und Entsäuerung von Erdnussöl	300..330 K, 10..20 MPa; $v = 0$	162 cm Gewebdrahtpackung, 28,6 mm \emptyset	[149]
1994	Tocopherol aus Dämpferkondensaten	343..373 K, 19..30 MPa; $v \geq 0$	600 cm Drahtwendeln, 17,5 mm \emptyset	[45]
1996	Raffination von Palmöl (mit Ethanol als Schleppmittel)	323..338 K, 10..27 MPa; $v = 0$	61 cm Gewebdrahtpackung, 17,5 mm \emptyset	[93]
1996	Squalen, Tocopherol, Sterine aus Sojaöldämpferdestillat	343..363 K, 23..26 MPa; $v \geq 0$	600 cm Gewebdrahtpackung, 17,5 mm \emptyset	[116]
1998	FFA und Tocopherol aus Palmöldämpferdestillat	353..373 K, 26..29 MPa; $v \geq 0$	600 cm Gewebdrahtpackung, 17,5 mm \emptyset	[74]

Tabelle 23: Auftrennung und Reinigung mittels SFE

Jahr	Stoffsystem / Trennaufgabe	Extraktionsbedingungen	Kolonne	Autor
1983	Ethanol aus wässrigen Lösungen (semikontinuierlich)	293..368 K, 7..25 MPa; $v \geq 0$	340 cm Drahtmaschen, 17,5 mm \emptyset	[60]
1987	Alkanole	268..313 K, 8..12 MPa, $v = 0$	Siebbodenkolonne, 25,4 mm \emptyset	[62]
1987	Ethanol und Isopropanol aus wässrigen Lösungen	308..313 K, 10 MPa; $v = 0$	61 cm Raschig-Ringe / 122 cm Sprühturm; 25,4 mm \emptyset	[106]
1989	Phenole aus Carbolöl	313-393 K, 9..21 MPa; $v \geq 0$	560 cm Gewebedrahtpackung, 34 mm \emptyset	[55]
1990	Geschmacksstoffe aus Milchfett	318..333 K, 17..20 MPa; $v = 0$	100 cm Raschig-Ringe, 35 mm \emptyset	[33]
1991	Modellmischung von Kohlenwasserstoffen, Milchfett	318..353 K, 13..20; $v = 0$	60 cm Gewebedrahtpackung (3..5 mm), 17,5 mm \emptyset	[32]
1992	Mehrfach ungesättigte Fettsäuren / Propan / CO ₂	333 K, 13..14 MPa, $v \geq 0$ 313..333 K, 9..15 MPa, $v > 0$	600 cm Drahtwendeln, 17,5 mm \emptyset 1260 cm Sulzer CY Packungen, 70 mm \emptyset	[142]
1993	Fraktionierung von Milchfett (Triglyceride, Vitamine)	313K, 24,1 MPa, $v = 0$	61 cm Gewebedrahtpackung, 17,5 mm \emptyset	[105]
1993	Fraktionierung von Milchfett (Triglyceride, Vitamine)	313..348, 3,4..24,1 MPa, $v = 0$	180 cm Gewebedrahtpackung, 49 mm \emptyset	[8]
1995	Ethanol aus wässrigen Lösungen	308..323 K, 9,1..12,2 MPa, $v = 0$	100 cm Sprühkolonne / Gewebedraht, 31,8 mm \emptyset	[68]
1995	Tocopherol	343..353 K, 20..22 MPa, $v \geq 0$	1360 cm Sulzer-Packung CY, 35 mm \emptyset	[88]
1995	Zitrusöl	313..333 K, 9..12 MPa; $v \geq 0$	100 cm Dixon-Packung, 9 mm \emptyset	[113]
1996	Fettsäureethylester aus Fischöl	313..353 K, 10..16 MPa; $v \geq 0$	600 / 1 300 cm Sulzer-Packung, 17,5 / 68 mm \emptyset	[110]
1997	Squalen aus Haifischleberöl	313..333 K, 20..25 MPa, $v = 0$	250 cm Raschig-Ringe, 56 mm \emptyset	[25]
1998	Zitrusöl	313..333 K, 8,8 MPa; $v > 0$	180 cm Dixon-Packung, 20 mm \emptyset	[114]
1999	Zitrusöl	323..343 K, 8..13 MPa, $v \geq 0$	400 cm Sulzer EX Packung, 25,4 mm \emptyset	[21]

In Abhängigkeit des verwendeten Feeds ist die Einflussnahme auf die in der Gegenstromtrennung auftretenden Stoffströme bzw. auf das Lösemittelverhältnis sehr different. In polaren Ausgangssubstanzen, wie beispielsweise wässrigen Lösungen, löst sich kaum CO_2 . Das bedeutet, dass die Eigenschaften der Flüssigphase durch das überkritische Fluid nur wenig beeinflusst werden. Für ein unpolares Feed, wie zum Beispiel ein Öl, gelten gänzlich andere Bedingungen, weil sich CO_2 zu einem hohen Anteil in der Flüssigphase löst. Für Mischungen von Ethanol und Wasser wurden die Versuche bei geringen Lösemittelverhältnissen von etwa 1 durchgeführt, die Kolonnen also als Blasensäulen betrieben. Bei der Auftrennung von Ölen war das Lösemittelverhältnis mit über 10 eher groß, die Füllkörper wurden teilweise nur unvollständig benetzt. Dieser Sachverhalt muss bei der Bewertung der Trennprozesse berücksichtigt werden. Alle Forscher, die sich mit Trennproblemen auf dem Gebiet der SFE beschäftigten, zeigten, dass das SFE-Verfahren im Prinzip geeignet ist, schränkten jedoch ein, dass es sehr teuer und noch nicht ausreichend erforscht sei.

5.1.1.1 Prozessführung

Lösemittel / Schleppmittel

Von den oben aufgelisteten Autoren verwandten lediglich Czech [30] und van Gaver [142] reines Propan als Lösemittel. Alle übrigen Untersuchungen wurden mit reinem CO_2 oder Mischungen mit Kohlendioxid durchgeführt. Diese bevorzugte Ausrichtung auf den Gebrauch von CO_2 erfolgte vor allem wegen der in Tabelle 2 aufgelisteten positiven Eigenschaften. Durch die Verwendung von Schleppmitteln wie Aceton [109], Propan [38], Ethan [137] oder Ethanol [60] wurde die Kapazität des Lösemittels erhöht. Das war insbesondere bei der Behandlung der relativ schwerflüchtigen Speiseöle erstrebenswert. Wegen ihrer Konzentrationsänderung im Extraktionsmittel erfordert der Einsatz von Schleppmitteln generell einen größeren apparativen und regelungstechnischen Aufwand.

Abscheidetechnik

Die Abscheidung des Extraktes vom Lösemittel wurde zuerst in Trennkolonnen durchgeführt. Deren Einbauten fungierten jedoch nicht als Trenneinheiten im eigentlichen Sinn, sondern lediglich als Kondensationsflächen und Tröpfchenabscheider [59]. Dieses war notwendig, weil die Abscheidung isobar, allein durch Temperaturerhöhung im Abscheider stattfinden sollte. Die Ergebnisse dieser Abscheidung waren jedoch nicht zufriedenstellend, da erst bei einer sehr starken Temperaturerhöhung die Lösemittelkapazität hinreichend herabgesetzt wird, so dass der Vorteil, ein schonendes Trennverfahren zu sein, zumindest hinsichtlich des Extraktes aufgehoben wurde. Außerdem war die verminderte Lösemittelkapazität immer noch so groß, dass das Raffinat durch das Recycling verunreinigt wurde.

Bei vielen Untersuchungen wie zum Beispiel von Retzlaff [108] wurde der Einfachheit halber der Gaskreislauf nicht geschlossen, sondern stets frisches Gas verwendet. Insbesondere bei der Verwendung von Schleppmitteln ist die Regelung des Schleppmittelanteiles derart aufwendig, dass das Extraktionsmittel oft nicht recycelt, sondern wie bei Ooi et al. [93] verworfen wurde. Zur nachträglichen Abtrennung von mittelflüchtigen Schleppmitteln sind keinerlei Versuche bekannt. Die Untersuchenden betonten die kapazitätserhöhenden Eigenschaften, ohne die spätere Abtrennung des Schleppmittels zu prüfen.

Für den Fall der Extraktzusammensetzung aus mehreren Komponenten, besteht durch eine mehrstufige Abscheidung (sukzessive Entspannung bzw. Temperaturerhöhung) auch die Möglichkeit, mehrere Fraktionen an Extrakt zu erhalten. Diese Methode der Abscheidung ist in Bild 51 dargestellt.

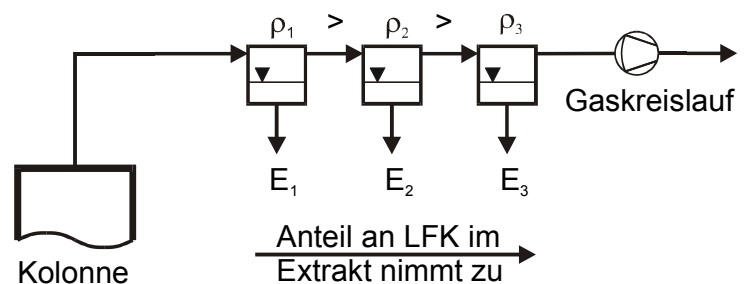


Bild 51: Mehrstufige Abscheidung des Extraktes

Eine derart mehrstufige Abscheidung wurde von Bhaskar et al. [8] und Ooi et al. [93] untersucht. Bei der Extraktion von freien Fettsäuren aus rohem Palmöl lag ihr Gehalt im zweiten Abscheider bis um den Faktor 10 höher als im ersten. Allerdings war die dort anfallende Menge gering, und die Produktqualität im ersten Abscheider verschlechterte sich.

Rücklauf

Durch die Rückführung eines Teils des Extraktes wird die Reinheit des Kopfproduktes erhöht. Die verbesserte Qualität muss jedoch durch einen geringeren Extraktstrom bzw. einen erhöhten Lösemittelverbrauch erkauft werden. Es gibt zwei Methoden, einen Rücklauf einzurichten. Ein Teil des Extraktes kann als externer Rückfluss mittels einer Pumpe der Trennkolonne erneut zugeführt werden. Zusammensetzung und Stoffstrom sind messbar. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, einen internen Rückfluss zu verwenden. Dieser wird durch eine Erhöhung der Temperatur im Kolonnenkopf und der damit bedingten geringeren Gasdichte realisiert. Es sinkt die Kapazität des Lösemittels, die schwerflüchtigen Inhaltsstoffe kondensieren aus und fließen als Rücklauf in Richtung Sumpf. Nachteil dieser Methode ist, dass der zurückfließende Stoffstrom hinsichtlich seiner Menge und Zusammensetzung nicht genau zu bestimmen ist. Dafür ist der apparatetechnische Aufwand geringer. Die ersten Untersuchungen eines internen Rücklaufs stammen von Zosel [150], der einen Heizstab („heizbarer Finger“) in den Kolonnenkopf einbrachte. Wie Tabelle 23 zu entnehmen ist, wurde in vielen Untersuchungen ganz auf einen Rücklauf verzichtet, und die SFE-Kolonne wurde nur als Abreicherungs teil betrieben. Wenn mit einem Rücklauf

gearbeitet wurde, so war es meistens ein interner Rücklauf. Dieser war hinsichtlich des Aufwands an Apparaten und Regelung einfacher zu realisieren, und er genügte dem Ziel, die Durchführbarkeit einer Trennung nachweisen zu können.

5.1.1.2 Hydrodynamik und wirtschaftliche Aspekte

Die Untersuchungen beinhalten unter anderem die Prüfung der Wirksamkeit der von konventionellen Prozessen her bekannten Trenneinrichtungen. Als Einbauten wurden Glockenböden, Siebböden, Raschig-Ringe, Sulzer-Ringe, Drahtwendeln und verschiedene Gewebedrahtpackungen verwendet, und auch der Einsatz als Sprühturm ohne Packung wurde geprüft. Eine systematische Untersuchung führte Tiegis [137] durch. Durch den HETS-Wert wird die Trennwirksamkeit charakterisiert. In ersten Versuchen mit Sprühtürmen schneiden diese im Vergleich zu den mit Packung versehenen Säulen bei deutlich höherem Durchsatz nur unwesentlich schlechter ab. Dieses Ergebnis lässt sich jedoch für Kolonnen größeren Durchmessers nicht bestätigen. Anscheinend sind die bei geringen Abmessungen auftretenden Randeffekte sehr groß.

Über die Untersuchung des Stofftransportes gibt es zwei besonders interessante Arbeiten. Ender [38] untersuchte den Einfluss einer Druckpulsation auf die Auftrennung einer Mischung von Glyceriden. Während er eine Verbesserung des Stofftransportes feststellte, führten Untersuchungen von Laitinen und Kaunisto [63], die den Einfluss der Drehzahl von rotierenden Kolonneneinbauten untersuchten, zu keiner Einflussnahme durch das Rührwerk.

Tiegis [137] stellte fest, dass die Trennwirksamkeit in der Reihenfolge Sulzer-Packung, Drahtwendeln, Raschig-Ringe und Spaltrohr abnimmt. Die hydrodynamische Belastbarkeit der Sulzer-Packung ist höher als für Drahtwendeln oder Raschig-Ringe. Rathkamp et al. [106] stellten fest, dass SFE (Füllkörperkolonne, Sprühturm) zehnmal kleinere Stufenhöhen als die konventionelle Lösemittelextraktion liefert. Allerdings wurden verschiedene Stoffsysteme bei unterschiedlichen Bedingungen verglichen. Lahiere und Fair [62] ermittelten für einen Sprühturm die gleichen HETS-Werte wie für Siebbodenkolonnen. Dieses unerwartete Ergebnis ist auf den geringen Durchmesser von 25,4 mm zurückzuführen. Die HETS-Werte von Füllkörpern sind um eine Größenordnung kleiner. Die Übertragung mathematischer Modelle von Flüssig-Flüssig-Extraktion für SFE gelingt. Nahekritisches und überkritisches CO₂ weisen gleichen Stofftransport auf. Seibert und Moosberg [120] fanden heraus, dass die Effektivität des Stoffüberganges in der Reihenfolge Siebboden, Raschig-Ringe, Intalox Sättel, Sprühturm abnimmt. Der Sprühturm arbeitet mit großem Kolonnendurchmesser deutlich schlechter als bei kleinerem. Nach Czech [30] nimmt die Trennwirksamkeit in der Reihenfolge Sulzer CY Packung, Sulzer SMV Mischer-Packung, Sprühkolonne ab. Der Einbau von Verteilern wirkt sich positiv aus. De Haan und de Graauw [34] übertragen Stofftransportmodelle in strukturierten Packungen von der

Destillation auf die SFE und zeigen ihre Eignung für Scale-Up-Berechnungen. Bei industriellen Kolonnen liegt der HETS-Wert etwa um 50 % höher. Bravo et al. [16] übertragen Modelle des Stofftransports in strukturierten Packungen von der Destillation auf die SFE. Versuche zum System Hexan/2-Methylnaphthalin/CO₂ in einer 35 mm Kolonne mit 60 cm Gewebedrahtpackung werden mit ausreichender Genauigkeit vorhergesagt. Das Modell eigne sich auch für Scale-Up-Berechnungen, jedoch lägen unverzichtbare Daten zum Fluten (hydrodynamische Belastbarkeit) noch nicht vor. Bei industriellen Kolonnen liegt der HETS-Wert etwa um den Faktor 1,5 höher als bei der Laborkolonne. Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen wässriger Systeme wird hier mit einem hohen LMV gearbeitet. Die Löslichkeit von CO₂ in der Flüssigphase ist hoch.

Die Hydrodynamik ist ausschlaggebend für den Durchsatz und die Trennwirksamkeit einer Kolonne, zwei Faktoren, die die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses beeinflussen. Raj et al. [105] führten eine Kostenschätzung zur Fraktionierung von Milchfett durch. Das SFE-Verfahren scheint nur bei einer ausreichend großen Produktion und einer vollständigen Automatisierung konkurrenzfähig. 66 % der laufenden Kosten betragen allein die Personalkosten. In einer ähnlichen Untersuchung analysierten Singh und Rizvi [125] eine Produktionsanlage zur Fraktionierung von Milchfett mit einer Kapazität von 10 000 Jahrestonnen. Die Autoren bewerten den SFE-Prozess bereits ohne eine vollständige Optimierung als sehr attraktiv und konkurrenzfähig, was vor allem auf seiner kontinuierlichen Prozessführung und dem vorausgesetzten, hohen Durchsatz beruht. Smith et al. [126] untersuchten in einer Energieanalyse den minimalen Exergieverlust für den Gaskreislauf. Es ist nur bei Pumpprozessen eine klare Aussage möglich, nicht jedoch im Kompressorbetrieb.

5.1.2 Bilanzierung einer Gegenstromtrennkolonne

Zur Auslegung von Gegenstromkolonnen finden im Wesentlichen zwei Berechnungsmethoden Anwendung. Während in der einen die Kolonne in Trennstufen unterteilt wird, leitet sich die andere von der kinetischen Theorie der Gegenstrom-Gemischzerlegung her. Bei Sattler [115] und King [54] werden die Grundlagen und Herleitungen beider Methoden ausgiebig behandelt.

Sämtliche Methoden erfordern zunächst eine Bilanzierung der Trennkolonne, da alle Stoffströme und Konzentrationen bekannt sein müssen. Ein im Arbeitsbereich entwickeltes Programm, welches in dieser Arbeit modifiziert und zur trenntechnischen Analyse benutzt wird, übernimmt sowohl die Bilanzierung der Kolonne als auch die Berechnung der Trennstufen nach den Methoden von McCabe-Thiele und Jänecke. Zur Entwicklung eines generellen Verständnisses zur Bilanzierung von Trennkolonnen und zur Anwendung der

sogenannten Berechnungsmethoden von McCabe-Thiele und Jänecke, werden im Folgenden die vom Programm verwendeten Formeln hergeleitet. Sie entsprechen exakt den grafischen, in der Regel manuell durchgeführten, Verfahren.

Die Formel (5-1) zur Berechnung vom lösemittelfreien Massenanteil der leichtflüchtigen Komponente in der Gasphase y' aus dem lösemittelfreien Anteil der leichtflüchtigen Komponente in der Flüssigphase x' durch die konzentrationsabhängige Vorgabe des Trennfaktors α ergibt sich durch Umformen der Definitionsgleichung (4-38) des Trennfaktors für ein binäres Gemisch.

$$y'_{\text{LFK}}(x'_{\text{LFK}}) = \frac{x'_{\text{LFK}} \cdot \alpha(x'_{\text{LFK}})}{1 + x'_{\text{LFK}} \cdot [\alpha(x'_{\text{LFK}}) - 1]} \quad (5-1)$$

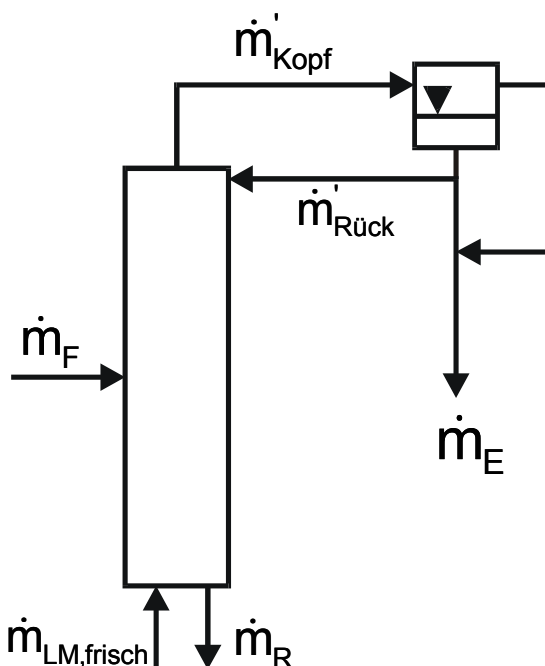
Die in den folgenden Herleitungen verwendeten Größen werden in Bild 52 erklärt. Die lösemittelfreie Massenbilanz erfolgt nach den Gleichungen (5-2) bis (5-5).

$$\dot{m}'_{\text{LFK},F} = \dot{m}'_{\text{LFK},E} + \dot{m}'_{\text{LFK},R} \quad (5-2)$$

$$x'_{\text{LFK},F} \cdot \dot{m}'_F = x'_{\text{LFK},E} \cdot \dot{m}'_E + x'_{\text{LFK},R} \cdot \dot{m}'_R \quad (5-3)$$

$$\dot{m}'_R = \dot{m}'_F \frac{x'_{\text{LFK},F} - x'_{\text{LFK},E}}{x'_{\text{LFK},R} - x'_{\text{LFK},E}} \quad (5-4)$$

$$\dot{m}'_E = \dot{m}'_F - \dot{m}'_R \quad (5-5)$$



Wie zu erkennen ist, spielt für die Bilanzierung die Genauigkeit der Zusammensetzungen von Feed (F), Extrakt (E) und Raffinat (R) eine große Rolle, da diese Größen bei der Bestimmung des Massenstromes in die Gleichungen eingehen.

Die folgenden Beziehungen gelten für die Bilanzierung mit Lösemittel. Die Gleichungen (5-6) bis (5-9) beziehen sich auf das Feed.

Bild 52: Extraktionskolonne zur Bilanzierung

$$\dot{m}_F = \dot{m}'_F + \dot{m}'_{LM,F} \quad (5-6)$$

$$x_{LFK,F} = \frac{x'_{LFK,F} \cdot \dot{m}'_F}{\dot{m}_F} \quad (5-7)$$

$$x_{SFK,F} = \frac{\dot{m}'_F - x'_{LFK,F} \cdot \dot{m}'_F}{\dot{m}_F} \quad (5-8)$$

$$x_{LM,F} = 1 - x_{LFK,F} - x_{SFK,F} \quad (5-9)$$

Für das Raffinat gelten die Beziehungen (5-10) bis (5-13).

$$x_{LFK,R} = \frac{x'_{LFK,R}}{1 + \frac{x_{LM,R}}{x_{LFK,R} + x_{SFK,R}}} = \frac{x'_{LFK,R}}{1 + N_R(x'_{LFK,R})} \quad (5-10)$$

$$x_{SFK,R} = \frac{1 - x'_{LFK,R}}{1 + N_R(x'_{LFK,R})} \quad (5-11)$$

$$x_{LM,R} = 1 - x_{LFK,R} - x_{SFK,R} \quad (5-12)$$

$$\dot{m}_R = \dot{m}'_R \frac{x'_{LFK,R}}{x_{LFK,R}} \quad (5-13)$$

Der Extraktmassenstrom, der auch das im Abscheider abgetrennte Lösemittel noch umfasst, berechnet sich nach (5-14).

$$\dot{m}_E = \dot{m}_{LM,frisch} + \dot{m}_F - \dot{m}_R \quad (5-14)$$

Durch die Vorgabe von $x'_{LFK,F}$, \dot{m}'_F , $\dot{m}'_{LM,F}$, $x'_{LFK,E}$, $x'_{LFK,R}$, $N_E(y'_{LFK})$, $N_R(x'_{LFK})$ ist der Rücklauf bereits bestimmt. Er wird daher nicht als Absolutwert vorgegeben, sondern es wird lediglich berücksichtigt, ob mit oder ohne Rücklauf gefahren wird. Falls mit Rücklauf gefahren wird, gilt die Beziehung (5-15).

$$\begin{aligned} \dot{m}'_{Kopf} &= \dot{m}'_{Kopf} \cdot (y_{LFK,Kopf} + y_{SFK,Kopf}) \\ &= \frac{\dot{m}'_{LM,Kopf}}{y_{LM,Kopf}} \cdot (y_{LFK,Kopf} + y_{SFK,Kopf}) \\ &= \frac{\dot{m}'_{LM,E}}{N_E(x'_{LFK,E})} = \frac{\dot{m}_E - \dot{m}'_E}{N_E(x'_{LFK,E})} \end{aligned} \quad (5-15)$$

Wenn die Korrelierung der Beladung exakt die Bedingungen im Kolonnenkopf wiedergibt, dann ist Gleichung (5-15) auch bei Versuchen ohne Rücklauf anzuwenden. Der lösemittelfreie Kopfstrom ist dann gleich dem lösemittelfreien Extraktstrom. Da in der Regel aber die reale Beladung nicht dem Wert der Korrelation entspricht, muss bei Fahrweisen ohne Rücklauf Gleichung (5-16) angewendet werden. Der Rücklaufstrom wird nach (5-17) berechnet.

$$\dot{m}'_{\text{Kopf}} = \dot{m}'_{\text{E}} \quad (5-16)$$

$$\dot{m}'_{\text{Rück}} = \dot{m}'_{\text{Kopf}} - \dot{m}'_{\text{E}} \quad (5-17)$$

Man wird beobachten, dass der berechnete Rücklauf in der Regel nicht mit dem experimentell gefundenen Ergebnis übereinstimmt. Die Abweichung liegt vor allem in den vielen, kleinen Ungenauigkeiten begründet. Beispielsweise werden die Werte von N_E , N_R und α angepasst (Kapitel 4.4.3) und entsprechen nicht ganz den Versuchsbedingungen. Ferner wiegen Analysefehler bei extremen Schnittverhältnissen besonders stark. Um den berechneten Wert des Rücklaufs mit dem Messwert abgleichen zu können, genügt oft schon eine kleine Änderung der Eingabeparameter wie z.B. der Extrakt- oder Raffinatzusammensetzung. Das Rücklaufverhältnis ist nach (5-18) definiert.

$$v = \frac{\dot{m}'_{\text{Rück}}}{\dot{m}'_{\text{E}}} \quad (5-18)$$

Die Zusammensetzung des Extraktes, welches immer noch das im Abscheider abgetrennte Lösemittel umfasst, berechnet sich nach den Gleichungen (5-19) bis (5-21).

$$x_{\text{LFK,E}} = \frac{x'_{\text{LFK,E}} \cdot \dot{m}'_{\text{E}}}{\dot{m}'_{\text{E}}} \quad (5-19)$$

$$x_{\text{SFK,E}} = \frac{\dot{m}'_{\text{E}} - x'_{\text{LFK,E}} \cdot \dot{m}'_{\text{E}}}{\dot{m}'_{\text{E}}} \quad (5-20)$$

$$x_{\text{LM,E}} = 1 - x_{\text{LFK,E}} - x_{\text{SFK,E}} \quad (5-21)$$

Die Zusammensetzung des Stromes, der den Kolonnenkopf verlässt, wird nach (5-22) bis (5-24) berechnet.

$$\begin{aligned}
 x_{\text{LFK,Kopf}} &= \frac{\dot{m}'_{\text{LFK,Kopf}}}{\dot{m}'_{\text{Kopf}} + \dot{m}'_{\text{LM,Kopf}}} & (5-22) \\
 &= \frac{\dot{m}'_{\text{LFK,Kopf}}}{\dot{m}'_{\text{Kopf}} + \dot{m}'_{\text{Kopf}} \frac{\dot{m}'_{\text{LM,Kopf}}}{\dot{m}'_{\text{Kopf}}}} \\
 &= \frac{\dot{m}'_{\text{E}} \cdot x_{\text{LFK,E}} + \dot{m}'_{\text{Rück}} \cdot x'_{\text{LFK,E}}}{\dot{m}'_{\text{Kopf}} \cdot [1 + N_{\text{E}}(x'_{\text{LFK,Kopf}})]}
 \end{aligned}$$

$$x_{\text{SFK,Kopf}} = \frac{\dot{m}'_{\text{E}} \cdot x_{\text{SFK,E}} + \dot{m}'_{\text{Rück}} \cdot (1 - x'_{\text{LFK,E}})}{\dot{m}'_{\text{Kopf}} \cdot [1 + N_{\text{E}}(x'_{\text{LFK,Kopf}})]} \quad (5-23)$$

$$x_{\text{LM,Kopf}} = 1 - x_{\text{LFK,Kopf}} - x_{\text{SFK,Kopf}} \quad (5-24)$$

5.1.3 Das Konzept der theoretischen Trennstufe

Die Unterteilung einer Trennkolonne in n_{th} theoretische Trennstufen wird besonders dann verständlich, wenn Kolonnenböden als Einbauten vorhanden sind. Der Stoffaustausch zwischen den beiden im Gegenstrom geführten Phasen findet hier hauptsächlich im Bereich der Böden, die den theoretischen Trennstufen entsprechen, statt. Aber auch bei Füllkörper- und Packungskolonnen findet das Konzept der theoretischen Trennstufen Anwendung. Als Ergebnis wird in diesem Fall eine Anzahl von Kolonnenabschnitten gewonnen, die jeweils einer Trennstufe entsprechen. Mit experimentellen Daten von Kolonnenversuchen und der Kolonnenhöhe lässt sich ferner die Höhe HETS (High Equivalent to a Theoretical Stage) einer solchen Übertragungseinheit bestimmen.

5.1.3.1 McCabe-Thiele-Methode

Das grafische Verfahren von McCabe und Thiele [80] zur Bestimmung der theoretischen Stufen von Gegenstromkolonnen ist auf Grund seiner einfachen Handhabung weit verbreitet. Es geht von den Annahmen adiabaten Betriebes, konstanten Rücklaufverhältnisses, gleicher molarer Verdampfungsenthalpien, vernachlässigbarer Enthalpieänderungen im Dampf und in der Flüssigkeit sowie konstanter Stoffströme über die Kolonnenhöhe aus. Bei Mehrkomponentensystemen ist die letzte Voraussetzung nicht erfüllt, da sich die am leichtesten flüchtige Komponente im Verstärkerteil anreichert und dort zu einer höheren

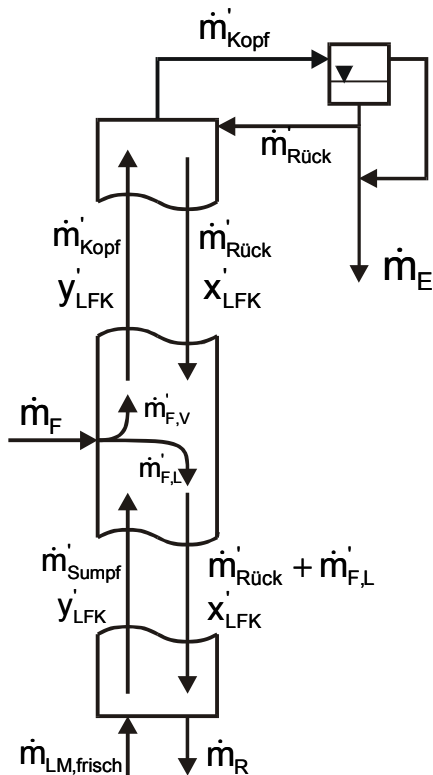


Bild 53: Skizze einer Trennkolonne zur Herleitung der McCabe-Thiele-Methode

Gasbeladung als im Abtriebsteil führt. Die Arbeitslinie ist keine Gerade mehr, sondern eine Kurve. Sind die übertretenden Stoffströme jedoch gering, so kann das McCabe-Thiele-Verfahren mit guter Näherung verwendet werden. Es erlaubt die Berechnung binärer bzw. pseudobinärer Mischungen und hat den Vorzug, dadurch ein einfaches Rechenverfahren darzustellen. Für die Berechnung der Stufenzahlen nach McCabe-Thiele bleibt das Lösemittel unberücksichtigt. In Bild 53 werden die verwendeten Größen dargestellt.

Die Betriebslinie des Anreicherungssteils wird durch (5-25) und die des Abtriebsteils durch (5-26) beschrieben. Die Differenz dieser beiden Gleichungen gibt (5-27) wieder.

$$\dot{m}'_{\text{Kopf}} \cdot y'_{\text{LFK}} = \dot{m}'_{\text{Rück}} \cdot x'_{\text{LFK}} + (\dot{m}'_{\text{Kopf}} - \dot{m}'_{\text{R}}) \cdot x'_{\text{LFK,E}} \quad (5-25)$$

$$\dot{m}'_{\text{Sumpf}} \cdot y'_{\text{LFK}} = (\dot{m}'_{\text{Rück}} + \dot{m}'_{\text{F,L}}) \cdot x'_{\text{LFK}} - \dot{m}'_{\text{R}} \cdot x'_{\text{LFK,R}} \quad (5-26)$$

$$\begin{aligned} (\dot{m}'_{\text{Kopf}} - \dot{m}'_{\text{Sumpf}}) \cdot y'_{\text{LFK}} &= -\dot{m}'_{\text{F,L}} \cdot x'_{\text{LFK}} + \dot{m}'_{\text{E}} \cdot x'_{\text{LFK,E}} + \dot{m}'_{\text{R}} \cdot x'_{\text{LFK,R}} \\ \dot{m}'_{\text{F,V}} \cdot y'_{\text{LFK}} &= -\dot{m}'_{\text{F,L}} \cdot x'_{\text{LFK}} + \dot{m}'_{\text{F}} \cdot x'_{\text{LFK,F}} \end{aligned} \quad (5-27)$$

Das Berechnungsverfahren von McCabe-Thiele wird grafisch in einem Diagramm wie in Bild 54 dargestellt. Auf der x-Achse ist der lösemittelfreie Massenanteil der leichtflüchtigen Komponente in der Flüssigphase und auf der y-Achse der lösemittelfreie Massenanteil der leichtflüchtigen Komponente in der Gasphase aufgetragen. Die Gleichgewichtskurve muss durch vorherige Phasengleichgewichtsmessungen gegeben sein. Zwischen ihr und der 45°-Linie werden die Arbeitsgeraden für Verstärker- und Abreicherungsteil, die im Folgenden hergeleitet werden, eingetragen. Zwischen den Arbeitsgeraden und der Gleichgewichtskurve erfolgt dann die Konstruktion der Stufen. Wird (5-27) weiter umgeformt, entsteht die Gleichung der Feedzulaufgeraden, (5-28).

$$y'_{\text{LFK}} = -\frac{\dot{m}'_{\text{F,L}}}{\dot{m}'_{\text{F,V}}} \cdot x'_{\text{LFK}} + \frac{\dot{m}'_{\text{F}} \cdot x'_{\text{LFK,F}}}{\dot{m}'_{\text{F,V}}} \quad (5-28)$$

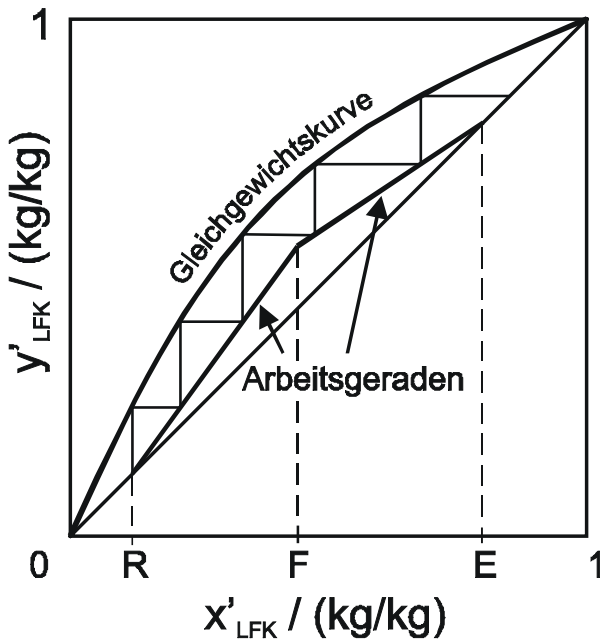


Bild 54: McCabe-Thiele-Diagramm

Zur Vereinfachung der Berechnung wird die Annahme getroffen, dass das Feed im Siedezustand und ausschließlich flüssig zugeführt wird. Dadurch lässt sich der Zustand mathematisch durch eine Senkrechte beschreiben. Die beiden Bilanzgeraden (5-25) und (5-26) schneiden sich im x-Wert der Feedzusammensetzung. Der zur Beschreibung des Knickpunktes gesuchte Ordinatenwert wird durch Einsetzen von $x'_{\text{Knick}} = x'_{\text{LFK},F}$ in die Gleichung der Bilanzgerade des Anreicherungssteils (5-25) gewonnen, die umgeformt Gleichung (5-29) ergibt.

$$y'_{\text{Knick}} = \frac{\dot{m}'_{\text{Rück}} \cdot x'_{\text{LFK},F} + \dot{m}'_{\text{LFK},E} \cdot x'_{\text{LFK},E}}{\dot{m}'_E + \dot{m}'_R} \quad (5-29)$$

Die Bestimmung der Stufenzahl kann generell sowohl vom Kolonnenkopf als auch vom Kolonnensumpf beginnen. In dieser Herleitung erfolgt sie vom Abreicherungssteil mit $x'_{\text{LFK},R}$ ausgehend. Durch abwechselnde Berechnung von y'_{LFK} mit Gleichung (5-1), das entspricht einer Vertikalen nach oben bis zur Gleichgewichtslinie, und der nach x'_{LFK} aufgelösten Gleichung der Betriebslinie des Abreicherungssteils (5-30), einer Horizontalen nach rechts bis zur Arbeitsgeraden entsprechend, erfolgt die Stufenkonstruktion. Solange die Stufenkonstruktion im Abreicherungssteil erfolgt, also $x'_{\text{LFK},R} \leq x'_{\text{LFK}} < x'_{\text{LFK},F}$ gilt, wird (5-30) angewendet.

$$x'_{\text{LFK}} = y'_{\text{LFK}} \cdot \frac{\dot{m}'_{\text{Kopf}}}{\dot{m}'_{\text{Rück}} + \dot{m}'_F} - \frac{x'_{\text{LFK},R} \cdot \dot{m}'_R}{\dot{m}'_{\text{Rück}} + \dot{m}'_F} \quad (5-30)$$

Im Anreicherungssteil, für $x'_{\text{LFK},F} \leq x'_{\text{LFK}} < x'_{\text{LFK},E}$, wird (5-31) verwendet.

$$x'_{\text{LFK}} = y'_{\text{LFK}} \cdot \frac{\dot{m}'_{\text{Kopf}}}{\dot{m}'_{\text{Rück}}} - \frac{x'_{\text{LFK},E} \cdot \dot{m}'_E}{\dot{m}'_{\text{Rück}}} \quad (5-31)$$

Da die letzte Stufe j , die $x'_{LFK,E}$ überschreitet, in der Regel keine ganze ist, wird ihr Wert anteilmäßig mit (5-32) berechnet.

$$\text{Stufe}_j = \frac{x'_{LFK,E} - x'_{LFK,j-1}}{x'_{LFK,j} - x'_{LFK,j-1}} \quad (5-32)$$

Von Fenske gibt es eine Abschätzungsmethode, nach der die minimale Stufenzahl berechnet wird. Ausgehend vom totalen Rücklauf wird (5-33) angewandt, wobei der mittlere Trennfaktor nach (5-34) berechnet wird.

$$n_{\min} = \frac{\log \left[\left(\frac{x'_{LFK,E}}{1 - x'_{LFK,E}} \right) \cdot \left(\frac{1 - x'_{LFK,R}}{x'_{LFK,R}} \right) \right]}{\log \bar{\alpha}(x'_{LFK})} \quad (5-33)$$

$$\bar{\alpha}(x'_{LFK}) = \left[\prod_{i=1}^n \alpha(x'_{LFK,i}) \right]^{\frac{1}{n}} \quad (5-34)$$

In unserem Fall wird seitens des Programmes der Bereich von $x'_{LFK,R} \leq x'_{LFK} \leq x'_{LFK,E}$ in 10 äquidistante Bereiche aufgeteilt, aus deren Trennfaktoren der Mittelwert nach (5-34) bestimmt wird.

Minimales Rücklaufverhältnis

Mit Gleichung (5-18) lässt sich die Beziehung der Geradengleichung des Anreicherungssteils (5-25) umformen zu (5-35).

$$y'_{LFK} = x'_{LFK} \cdot \frac{v}{v+1} + \frac{x'_{LFK,E}}{v+1} \quad (5-35)$$

Für $x'_{LFK} = x'_{LFK,F}$ und $y'_{LFK} = y'_{LFK}(x'_{LFK,F})$ wird das minimale Rücklaufverhältnis nach (5-36) bestimmt.

$$v_{\min} = \frac{x'_{LFK,E} - y'_{LFK}(x'_{LFK,F})}{y'_{LFK}(x'_{LFK,F}) - x'_{LFK,F}} \quad (5-36)$$

Diese Gleichung lässt sich zu der von Underwood entwickelten Funktion (5-37) weiter umformen.

$$v_{\min} = \frac{1}{\alpha(x'_{LFK,F}) - 1} \cdot \left[\frac{x'_{LFK,E}}{x'_{LFK,F}} - \frac{\alpha(x'_{LFK,F}) \cdot (1 - x'_{LFK,E})}{1 - x'_{LFK,F}} \right] \quad (5-37)$$

5.1.3.2 Konstruktion im Gibbs'schen Dreiecksdiagramm

Für den Fall, dass das Lösemittel und die schwerflüchtige Komponente des zu trennenden Ausgangsmaterials beachtenswert mischbar sind, kann die Bestimmung der theoretischen Trennstufen nicht mehr auf pseudobinärer Basis erfolgen. Der Einfluss der Zusammensetzung der schwerflüchtigen Mischung auf die Löslichkeit wird in dem in Kapitel 4.1.1.1 anhand von Bild 16 erklärten Gibbs'schen Dreiecksdiagramm berücksichtigt. Eine detaillierte Beschreibung über die Darstellung einer Gegenstromextraktion im Dreiecksdiagramm liefert Sattler [115].

Im Fall der Gasextraktion ist die Verwendung dieses Diagrammes wegen der geringen Löslichkeit der schwerflüchtigen Mischung in der Gasphase problematisch. Die Binodal-kurve liegt, wie in Kapitel 4.3.3.2 in Bild 31 und Bild 32 dargestellt, sehr nahe in der Ecke des Lösemittels, und so treten bei der grafischen Analyse größere Ungenauigkeiten auf. Daher wird oft die nachfolgend erläuterte Darstellungsweise von Jänecke bevorzugt.

Zuvor soll jedoch das Gibbs'sche Dreiecksdiagramm noch zur Erklärung eines in Kolonnenversuchen auftretenden Phänomens herangezogen werden. Zwischen den in Phasengleichgewichtsmessungen und den während Kolonnenversuchen ermittelten Beladungen bestehen oft große Unterschiede. Dabei muss es sich nicht notwendigerweise um Messfehler handeln, sondern es lassen sich die Abweichungen, in welcher Richtung sie auch immer seien, theoretisch begründen. Ist die Beladung am Kolonnenkopf höher als erwartet, so kann die Ursache hierfür in der Anreicherung der leichtflüchtigen Komponenten im Kopf und einer dadurch bedingten verbesserten Löslichkeit liegen. Die Messung von

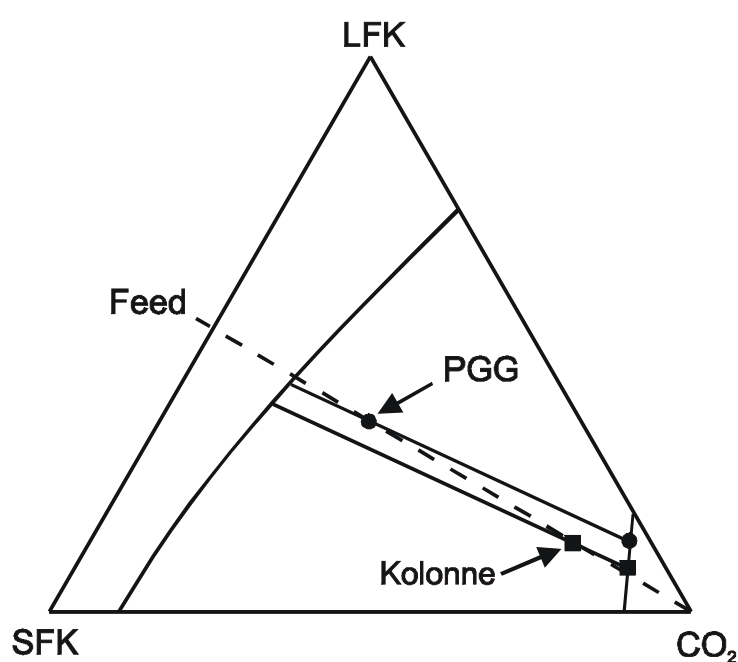


Bild 55: Gibb'sches Dreiecksdiagramm

Phasengleichgewichten im Bereich hoher Konzentration der leichtflüchtigen Komponenten (am besten das hergestellte Kopfprodukt selbst) kann hierüber Aufschluss geben. Warum die Gasbeladung in der Kolonne jedoch auch hinter den Erwartungen zurückbleiben kann, wird in Bild 55 erklärt. Die abweichenden Beladungen werden durch die sehr unterschiedlichen Lösemittelverhältnisse verursacht, die während der Phasengleichgewichtsmessungen und der Kolonnenversuche auftreten.

5.1.3.3 Konstruktion im Jänecke-Diagramm

Die Ermittlung der theoretischen Trennstufen in einem in Bild 56 als Beispiel gezeigten Jänecke-Diagramm erfolgt analog zur Methode von Ponchon-Savarit. Das pseudoternäre

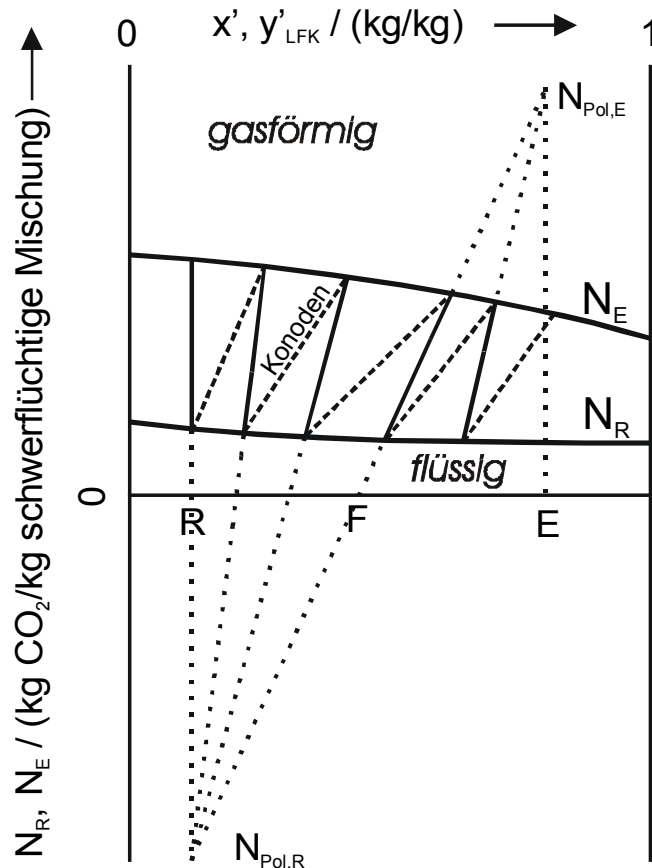


Bild 56: Jänecke Diagramm

Gemisch (LFK, SFK und Lösemittel) wird im Jänecke-Diagramm dargestellt. Auf der Abszisse werden wie im McCabe-Thiele-Diagramm die lösemittelfreien Anteile x'_{LFK} sowie y'_{LFK} aufgetragen, während die Ordinate die nach (4-32) definierten Beladungen N der schwerflüchtigen Mischung (LFK + SFK) mit Lösemittel (LM) wiedergibt. Die Berechnung der Beladungen nach (4-32) ist besonders für den Fall geringer und konzentrationsabhängiger Beladungen vorteilhaft. Die Konoden sind durch konzentrationsabhängige Vorgabe der Trennfaktoren bestimmt. Mit Hilfe von Lösemittelverhältnis und den Konzentrationen in Kopf und Sumpf kann die erforderliche Stufenkonstruktion erfolgen. Ein Jänecke-Diagramm lässt sich auf einfache Art in ein McCabe-Thiele-Diagramm übertragen, wobei sich eine gekrümmte Arbeitslinie ergibt [103]. Nur für den Fall konstanter Beladungen ist die Auftragung identisch.

Die Bestimmung des Polpunktes für den Kolonnenkopf erfolgt nach Henley und Seader [48] mittels Gleichung (5-38).

$$N_{\text{Pol,E}} = x_{\text{LM,E}} \cdot \frac{\dot{m}_{\text{E}}}{\dot{m}_{\text{E}}} \quad (5-38)$$

Wird ohne Rücklauf gefahren, so nimmt der Ordinatenwert nach (5-39) gerade die Größe der Beladung N_{E} am Kolonnenkopf an.

$$N_{\text{Pol,E}} = N_{\text{E}}(x'_{\text{LFK,E}}) \quad (5-39)$$

Die Berechnung des Polpunktes der Raffinatseite erfolgt mittels einer Geraden durch den Feedpunkt bis zum Wert $x'_{\text{LFK,R}}$

$$N_{\text{Feed}} = \frac{\dot{m}_{\text{LM,F}}}{\dot{m}_{\text{F}}} \quad (5-40)$$

$$m_{\text{pol}} = \frac{N_{\text{Pol,E}} - N_{\text{Feed}}}{x'_{\text{LFK,E}} - x'_{\text{LFK,F}}} \quad (5-41)$$

$$N_{\text{Pol,R}} = m_{\text{pol}} \cdot (x'_{\text{LFK,R}} - x'_{\text{LFK,F}}) + N_{\text{Feed}} \quad (5-42)$$

Die Koordinaten der Polpunkte sind für die Extraktseite $\text{Pol}_E = (x'_{\text{LFK,E}}, N_{\text{Pol,E}})$ und für die Raffinatseite $\text{Pol}_R = (x'_{\text{LFK,R}}, N_{\text{Pol,R}})$. Ausgehend von der Extraktseite (generell kann mit der Berechnung auch raffinatseitig begonnen werden) berechnet das verwendete Programm zu dem Punkt $(y'_{\text{LFK,E}}, N_E(y'_{\text{LFK,E}}))$ den zugehörigen Gleichgewichtspunkt. Unter Vorgabe von y'_{LFK} und $\alpha(x'_{\text{LFK}})$ wird solange nach einem Wert für x'_{LFK} gesucht, bis Gleichung (5-1) mit ausreichender Genauigkeit erfüllt wird. Dieses Vorgehen entspricht dem Einzeichnen der Konode zwischen den beiden Beladungskurven. Nun wird $(x'_{\text{LFK}}, N_R(x'_{\text{LFK}}))$ mit dem Polpunkt Pol_E verbunden und der Schnittpunkt mit N_E durch Iteration ermittelt. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt, bis x'_{LFK} den Wert vom Feed unterschreitet. Dann wird dieser x'_{LFK} -Wert mit dem Polpunkt Pol_R verbunden und die Konstruktion analog zu oben fortgesetzt, bis der Wert des Raffinats erreicht ist. Die letzte Stufe wird wie in (5-32) anteilmäßig berechnet.

5.1.3.4 Simulation mit ASPEN PLUS

Die Anwendung des Prozesssimulators ASPEN PLUS liefert eine Möglichkeit zur Berechnung von Gegenstromextraktionsprozessen unter Berücksichtigung beliebig vieler Komponenten. Die Software ist zwar bislang nicht für eine standardmäßige Simulation von Gegenstromprozessen mit überkritischen Fluiden ausgelegt, diese Trennaufgabe kann jedoch mittels einer Ersatzschaltung selbständig im Programm definiert werden. Hierzu wird der im Gegenstrom arbeitende Trennapparat als eine Reihenschaltung von Zwei-Phasen-Flashs, die jeweils einer Gleichgewichtsstufe entsprechen, dargestellt. Die Ersatzschaltung besteht aus einer genau vorgegebenen Anzahl von Gleichgewichtsstufen im Anreicherungs- und Abtriebsteil. Des Weiteren müssen Feed- und Lösemittelstrom, konzentrationsabhängige Verteilungskoeffizienten und ggf. der Rückfluss definiert werden.

Durch die Vorgabe von konzentrationsabhängigen Verteilungskoeffizienten werden in einer bestimmten Sequenz für jeden Zwei-Phasen-Flash Phasengleichgewichtsberechnungen

durchgeführt und jeweils eine austretende Gas- und Flüssigphase berechnet. Die Berechnungen werden iterativ solange durchgeführt, bis die Massenbilanz der gesamten Verschaltung aufgeht. Da der simulierte Prozess als isotherm und isobar betrachtet wird, vereinfachen sich die notwendigen Berechnungen.

Diese Art der Berechnung unter Verwendung von ASPEN PLUS weist neben dem Vorteil, dass die Berechnungen für beliebig viele Komponenten durchgeführt werden können, auch zwei Nachteile auf. Zum einen ist die genaue Vorgabe der Stufenzahlen von Anreicherungs- und Abtriebsteil erforderlich, eine unbekannte Vorgabe, die jedoch durch Variieren der Werte an die Realität angepasst werden kann. Problematischer ist die Definition eines funktionalen Zusammenhanges der K-Faktoren mit einer charakteristischen Größe. Oft treten bei der iterativen Berechnung der Phasengleichgewichte Konvergenzprobleme auf [53], die nur durch eine Veränderung des funktionalen Zusammenhanges der K-Faktoren behoben werden können. Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Mischungen in guter Näherung um ternäre Systeme handelt, wird auf die aufwendige Berechnung mittels ASPEN PLUS verzichtet.

5.1.4 Konzept der kontinuierlichen Konzentrationsänderung

Der Vollständigkeit halber soll noch das Konzept der kontinuierlichen Konzentrationsänderung vorgestellt werden. Die trenntechnische Untersuchung eines realen, komplexen Stoffgemisches erfordert einen deutlich höheren Rechenaufwand als für die in Kapitel 5.1.3 geschilderten Methoden. Es müssen Stoff- und Wärmeübergänge in Richtung beider Phasen berücksichtigt werden, was zu einem nichtlinearen Gleichungssystem führt. Als Ergebnis wird nach Chilton und Colburn [26] die Anzahl der Übertragungseinheiten (Number of Transfer Units, NTU) und deren Höhe (Height of Transfer Unit, HTU) gewonnen. Die Berechnungen werden sowohl für die Gas- als auch für die Flüssigphase durchgeführt und liefern nicht notwendigerweise gleiche Ergebnisse. Diese Vorgehensweise wird als NTU-HTU-Methode bezeichnet.

5.1.5 Fluiddynamik

Beim Betrieb einer Produktionsstätte stehen wirtschaftliche Aspekte im Vordergrund, und es gilt, den Durchsatz zu maximieren. Dem sind fluiddynamische Grenzen gesetzt, denn jede Kolonne besitzt in Abhängigkeit ihrer Geometrie und Packung eine obere Belastungsgrenze. Wird diese überschritten, so können die Phasen nicht mehr im Gegenstrom fließen. Das gasförmige Extraktionsmittel reißt flüssige Phase mit, die am Kolonnenkopf ausgetragen wird. Eine Blasensäule bildet sich aus, und der Stoffaustausch verschlechtert sich drastisch. Eine Kolonne sollte bei 70 -90 % der Flutbelastung betrieben werden, weil dort ein

maximaler Stoffaustausch auftritt [56]. Basierend auf Untersuchungen von Sherwood et al. [121] definiert Billet [9] den Kapazitätsfaktor¹ F'_V nach (5-43) und den Flussparameter² Ψ nach (5-44).

$$F'_V = u_V \cdot \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}} \quad (5-43)$$

$$\Psi = \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_V} \cdot \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad (5-44)$$

Diese Parameter charakterisieren das Flutverhalten einer Kolonne in Abhängigkeit der Dichte der koexistierenden Phasen, des Lösemittelstromes und des Lösemittelverhältnisses. Die doppeltlogarithmische Auftragung von F'_V über Ψ liefert einen für eine Packung charakteristischen Kurvenverlauf, wie er qualitativ in Bild 57 dargestellt ist. Unterhalb dieser Kurve kann die Kolonne stabil betrieben werden, oberhalb tritt Fluten auf. Liegen die fluiddynamischen Zustände innerhalb der Kolonne im Gebiet des Flutens, so kann normalerweise durch eine Verringerung

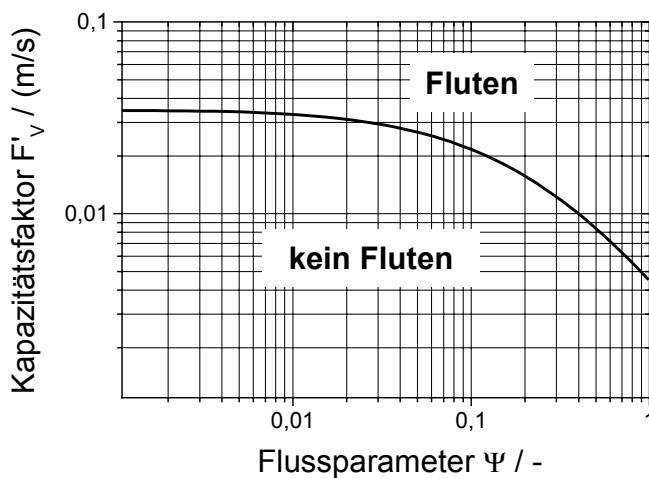


Bild 57: Flutpunktdiagramm nach Billet [9]

des Flüssigkeitsstromes, die zu einer Abnahme des Flussparameters führt, ein stabiler Betriebszustand erreicht werden. Wie dem Flutpunktdiagramm zu entnehmen ist, existiert für den Kapazitätsfaktor ein Grenzwert. Ist dieser maximale Wert überschritten, so wird selbst durch eine beliebige Senkung des Fußparameters kein stabiler Betriebsbereich mehr erreicht.

Die zur Berechnung des Kapazitätsfaktors und Flussparameters notwendigen Dichten der koexistierenden Phasen lassen sich experimentell bestimmen. Die Massenströme und Leerrohrgeschwindigkeit werden berechnet. Für die Fluidströme in der Kolonne gelten für Versuche ohne Rücklauf die Beziehungen (5-45) bis (5-47).

$$\dot{m}_L = (\dot{m}_F - \dot{m}_V \cdot (1 - y_{CO_2})) \cdot \frac{1}{1 - x_{CO_2}} \quad (5-45)$$

¹ auch als Gasbelastungsfaktor bezeichnet

² auch als Strömungsparameter bezeichnet

$$\dot{m}_V = (\dot{m}_{\text{CO}_2} - \dot{m}_L \cdot x_{\text{CO}_2}) \cdot \frac{1}{y_{\text{CO}_2}} \quad (5-46)$$

$$\dot{m}_F + \dot{m}_{\text{CO}_2} = \dot{m}_L + \dot{m}_V \quad (5-47)$$

Für die Berechnung bei Versuchen mit Rücklauf ist dem Feedstrom noch der Rücklaufmassenstrom zuzurechnen. Durch Umformung ergibt sich für den Flüssigkeitsmassenstrom Formel (5-48). Die binären Löslichkeiten von CPO und CO₂ sind aus Phasengleichgewichtsversuchen bekannt. Die Leerrohrgeschwindigkeit wird nach (5-49) berechnet.

$$\dot{m}_L = \frac{\dot{m}_F \cdot \frac{1}{1 - x_{\text{CO}_2}} - (\dot{m}_F + \dot{m}_{\text{CO}_2}) \cdot \frac{1 - y_{\text{CO}_2}}{1 - x_{\text{CO}_2}}}{1 - \frac{1 - y_{\text{CO}_2}}{1 - x_{\text{CO}_2}}} \quad (5-48)$$

$$u_V = \frac{\frac{\dot{m}_V}{\rho_V}}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{i, \text{Kolonne}}^2} \quad (5-49)$$

In Gegenstromtrennungen mit überkritischem CO₂ als Extraktionsmittel wird gewöhnlich mit hohen Lösemittelverhältnissen von weit über 10 kg Lösemittel pro kg Feed gearbeitet. Dieses hohe Lösemittelverhältnis resultiert in einem unvollständigen Benetzungsgrad der Packung mit Flüssigphase und führt dadurch zu einem geringeren Stofftransport.

5.2 Trenntechnische Analyse zur Festlegung des Versuchsprogramms

Vor der Durchführung von Experimenten mit der Gegenstromextraktionskolonne zur Auftrennung von rohem Palmöl und FAME / β -Carotin wird eine trenntechnische Analyse durchgeführt. Unter Berücksichtigung der fluiddynamischen Eigenschaften werden auf theoretischem Wege Prozessbedingungen bestimmt, die zur gewünschten Trennung führen sollen.

5.2.1 Trenntechnische Analyse zur Fraktionierung von rohem Palmöl

Hydrodynamik vom Stoffsystem rohes Palmöl / CO₂

Von den in den Gleichungen (5-43) und (5-44) verwendeten Größen können nur die Dichten direkt experimentell bestimmt werden. Im Vorfeld der Versuche ermittelte Machado [75] die Dichten der koexistierenden Phasen von CPO und CO₂ in einem Druckbereich von 15 bis 25 MPa für eine Temperatur von 333, 353 und 373 K in einer von Meyer [85] ausführlich beschriebenen Messapparatur. Die in Bild 58 dargestellten Dichten von Flüssig- und Gasphase weisen einen stetigen Verlauf auf und sind in sich konsistent. Da

die Trennversuche und somit auch die trenntechnische Analyse nicht für die gleichen Temperaturen, für die Machado [75] seine Messungen durchgeführt hat, erfolgen sollen, müssen die Dichten mittels linearer Interpolation aus den Messwerten bestimmt werden. Die Interpolationsergebnisse dienen ihrerseits zur Ermittlung von Ausgleichsfunktionen.

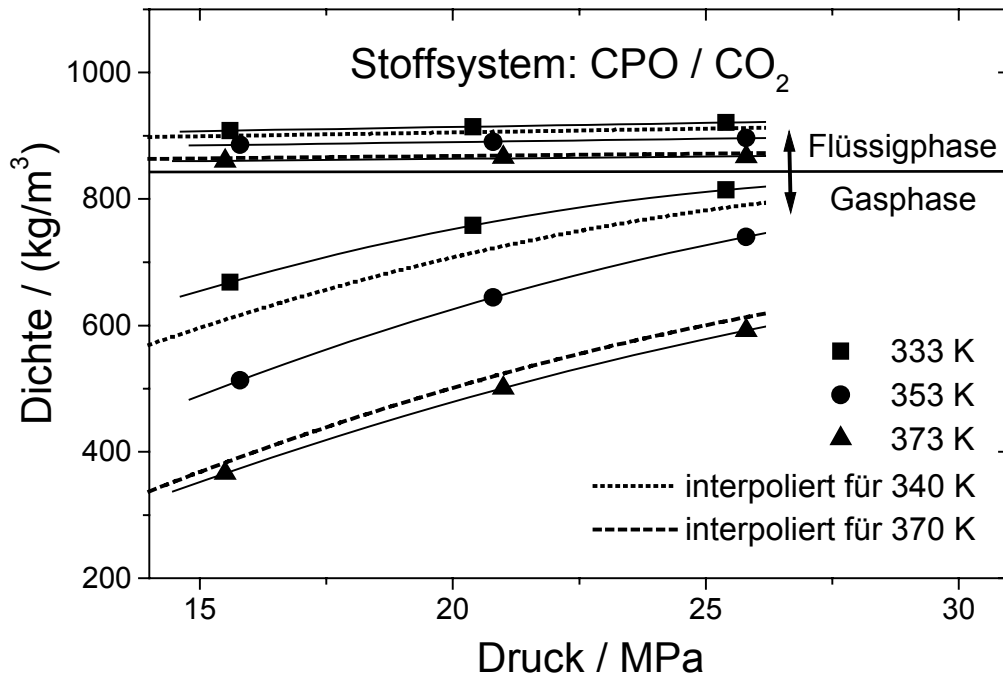


Bild 58: Dichten der koexistierenden Phasen von CPO und CO₂ bei erhöhtem Druck

Die Flüssigkeitsdichten werden durch Geraden und die Gasdichten als Parabeln wiedergegeben. Die gemessenen Dichten der koexistierenden Phasen sind zusammen mit den die Dichten beschreibenden Parametern im Anhang in Tabelle 27 angegeben.

Die Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen ist wichtiger als deren Absolutwerte, weil sie das Flutverhalten der Kolonne beeinflusst. Um eine problemlose Phasentrennung zu gewährleisten, sollte die Differenz einen Wert von 150 kg/m³ nicht unterschreiten. Da diese Anforderung im untersuchten Druckbereich von 20 bis 30 MPa für eine Temperatur von 310 K nicht erfüllt wird, werden die Trennversuche in der Gegenstromkolonne nicht für diese Temperatur durchgeführt.

In Bild 59 ist die Dichtedifferenz der beiden koexistierenden Phasen des Stoffsystems CPO und CO₂ über dem Druck aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass für 340 K die erforderliche Dichtedifferenz von 150 kg/m³ für einen Druck oberhalb von 23 MPa nicht mehr eingehalten wird. Dieser Bereich kann und soll bei den nachfolgenden Untersuchungen ausgeschlossen werden.

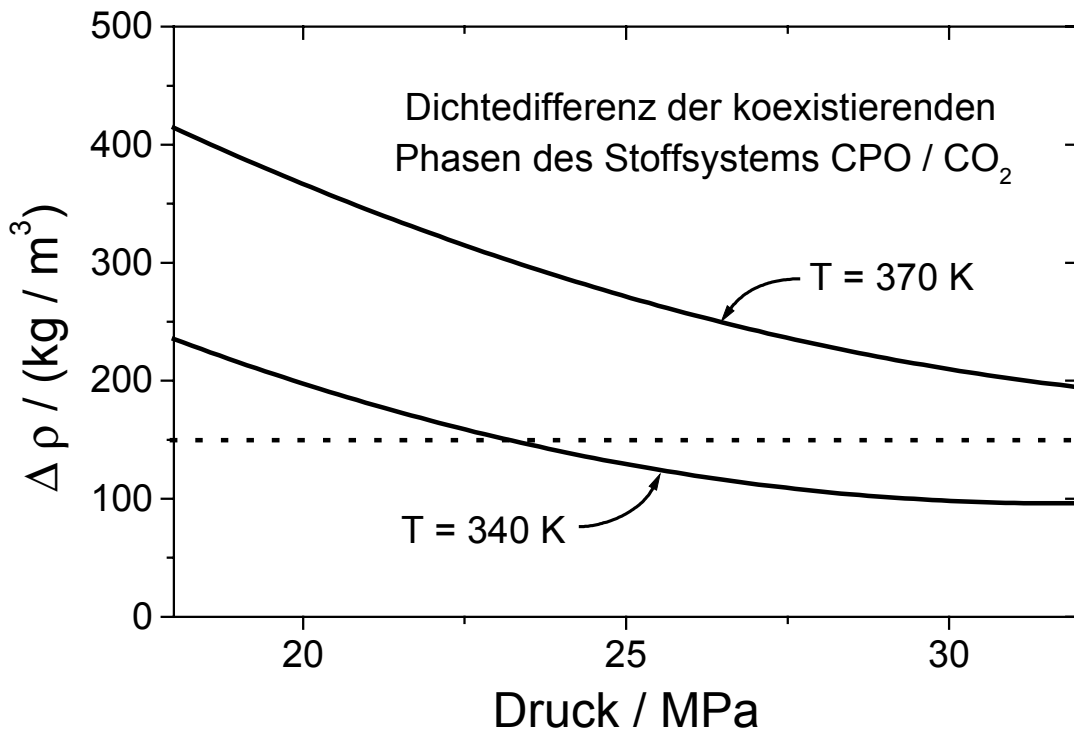


Bild 59: Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen von CPO und CO₂

Trenntechnische Versuchsplanung für CPO / CO₂

Für eine erste trenntechnische Analyse werden zur Abschätzung der Betriebsbedingungen die Berechnungsmethoden von McCabe-Thiele und Jänecke verwendet. Beim Vergleich der theoretischen Stufenzahlen liegt die Anzahl der nach dem Jänecke-Verfahren bestimmten Stufen stets unter der nach dem McCabe-Thiele-Verfahren berechneten. Mit zunehmender Gesamtstufenzahl nehmen die Abweichungen deutlich zu. Ursache hierfür ist die Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit der binären Löslichkeit bei dem McCabe-Thiele-Verfahren. Die Unterschiede der Gaslöslichkeit im Kolonnenkopf (fast reine Fettsäuren) und im Kolonnenumpf (fast reine Triglyceride) sind zu groß, um nicht berücksichtigt werden zu müssen. Daher werden für das Stoffsystem CPO / CO₂ sämtliche Stufenberechnungen ausschließlich nach der Jänecke-Methode durchgeführt.

In Bild 60 sind die Ergebnisse der trenntechnischen Analyse für die nach den hydrodynamischen Vorüberlegungen als sinnvoll erachteten Druck- und Temperaturbereiche dargestellt. Zur Berechnung werden die in Tabelle 24 aufgelisteten Parameter verwendet, und es wird angenommen, dass ein Ausgangsmaterial mit 4,6 Ma% leichtflüchtigen Komponenten in ein LFK-reiches Extrakt (95 Ma% LFK) und ein LFK-armes Raffinat (0,1 Ma% LFK) aufgetrennt wird.

Über dem Rücklaufverhältnis sind in Bild 60 zwei verschiedene Größen aufgetragen. Die durchgezogenen Kurven gehören zur linken Skala und stellen die nach der Jänecke-Methode bestimmte Anzahl theoretischer Trennstufen ($n_{th, Jänecke}$) dar. Die gestrichelten Geraden repräsentieren das Lösemittelverhältnis (LMV) als das Massenverhältnis vom Extraktionsmittel zum Feedmaterial. Der qualitative Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf n_{th} und LMV verhält sich entgegengesetzt. Während die Anzahl der theoretischen Trennstufen mit steigendem Rücklaufverhältnis sinkt, nimmt das Lösemittelverhältnis zu. Da Trennungen aus wirtschaftlichen Gründen mit möglichst wenigen Trennstufen (kurze Kolonne) und geringem Lösemittelverhältnis (geringere Kompressionsenergie, kleinere Aggregate, ...) durchgeführt werden sollen, muss hinsichtlich dieser beiden Größen ein Kompromiss gefunden werden.

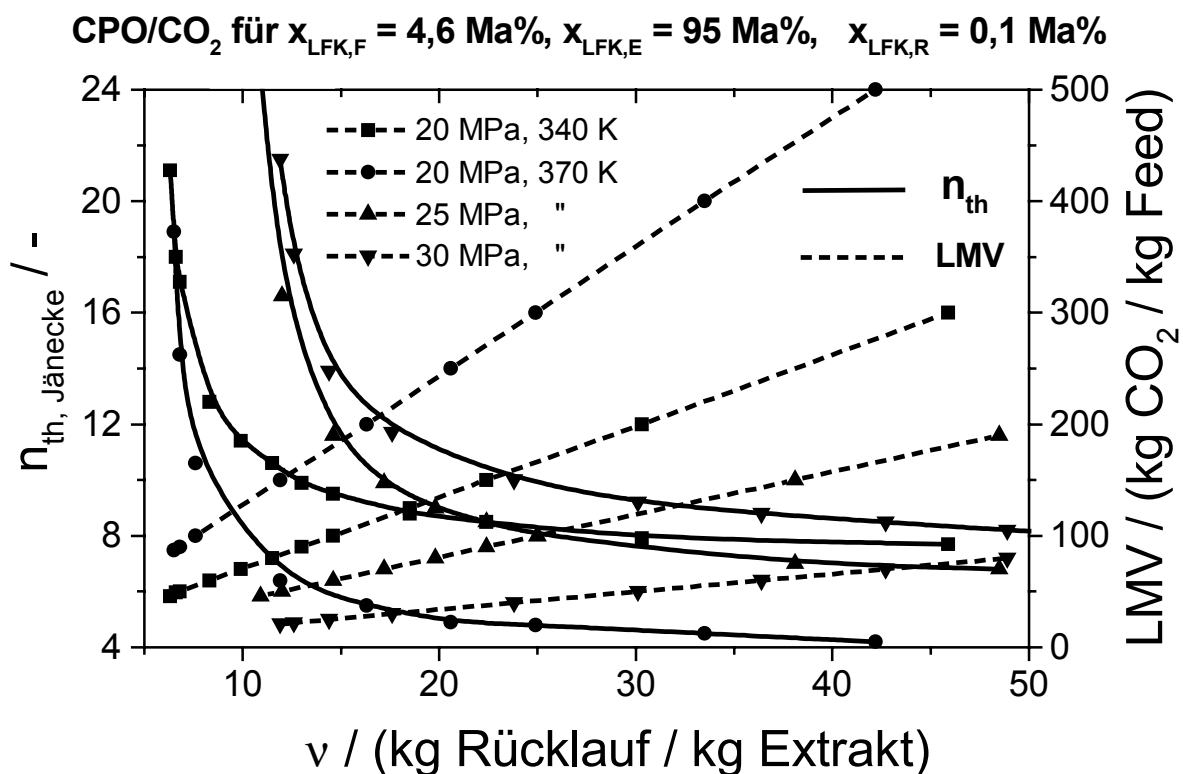


Bild 60: Trenntechnische Analyse zur Trennung von CPO

Eine Auftragung wie in obiger Abbildung ist notwendig, um den komplexen Zusammenhang von Kapazität und Selektivität in Abhängigkeit von Druck und Temperatur richtig bewerten zu können. Wie bereits in 4.3.1.2 ausführlich dargelegt, bewirkt eine geringe Dichte des Extraktionsmittels eine hohe Selektivität bei gleichzeitig geringer Kapazität, und eine hohe Dichte resultiert in einer geringen Selektivität bei hoher Kapazität. Die trenntechnische Analyse liefert a priori eine Abschätzung, in welchen Druck- und Temperaturbereichen ein optimaler Betrieb möglich ist. Beispielsweise sind für 20 MPa und

370 K sehr hohe Lösemittelverhältnisse nötig, um die gewünschten Trennergebnisse zu erreichen. Die für diese Bedingungen sehr geringe Gaskapazität erfordert einen äußerst hohen Einsatz an Extraktionsmittel, ein Nachteil, der durch die unter diesen Bedingungen herrschende hohe Selektivität nicht ausgeglichen wird. Daher werden die Bedingungen von 20 MPa und 370 K nicht mehr in nachfolgende Überlegungen einbezogen. Die Trennexperimente sollen bevorzugt bei 340 K / 20 MPa, 370 K / 25 MPa sowie 370 K / 30 MPa durchgeführt werden.

5.2.2 Trenntechnische Analyse zur Anreicherung von β -Carotin

Für geringe Gasdichten weisen die Trennfaktoren von FAME und β -Carotin sehr hohe Werte über 100 auf. Wird der Trennfaktor als konstant (konzentrationsunabhängig) angenommen, so lässt sich bereits mit geringem Rücklauf in nur 2 Gleichgewichtsstufen ein Ausgangsmaterial von 500 ppm β -Carotin in ein Extrakt mit 10 ppm und ein Raffinat mit 10 % β -Carotin auftrennen. Da in einem derart großen Konzentrationsbereich jedoch nicht von konstanten Trennfaktoren ausgegangen werden kann und auch keine weiteren Messwerte zur Verfügung stehen, wird die trenntechnische Analyse ausschließlich für den Bereich höherer Gasdichten und somit kleinerer Trennfaktoren durchgeführt. Die Trennfaktoren erwiesen sich bei den in 4.3.3.2, Bild 38, beschriebenen Phasengleichgewichtsmessungen im untersuchten Konzentrationsbereich als nahezu konzentrationsunabhängig.

In Bild 61 sind die Anzahl der theoretischen Trennstufen n_{th} und das Lösemittelverhältnis LMV über dem Rücklaufverhältnis aufgetragen. Zur Berechnung werden die in Tabelle 25 aufgelisteten Parameter verwendet, und es wird angenommen, dass die als Ausgangsmaterial verwendeten Fettsäuremethylester (FAME) mit 500 ppm β -Carotin in ein β -Carotin armes Extrakt (10 ppm) und ein β -Carotin reiches Raffinat (10 000 ppm) aufgetrennt werden. Im Vergleich zur Auftragung in Bild 60 liegen die Werte von v für das Stoffsystem FAME / β -Carotin / CO_2 um eine Größenordnung tiefer als für CPO / CO_2 . Für alle untersuchten Zustände lässt sich mit einem entsprechend hohen Rücklaufverhältnis für n_{th} ein Wert zwischen 3 und 6 erreichen. Dabei sind jedoch aus trenntechnischer Sicht nicht alle Bedingungen gleich gut geeignet.

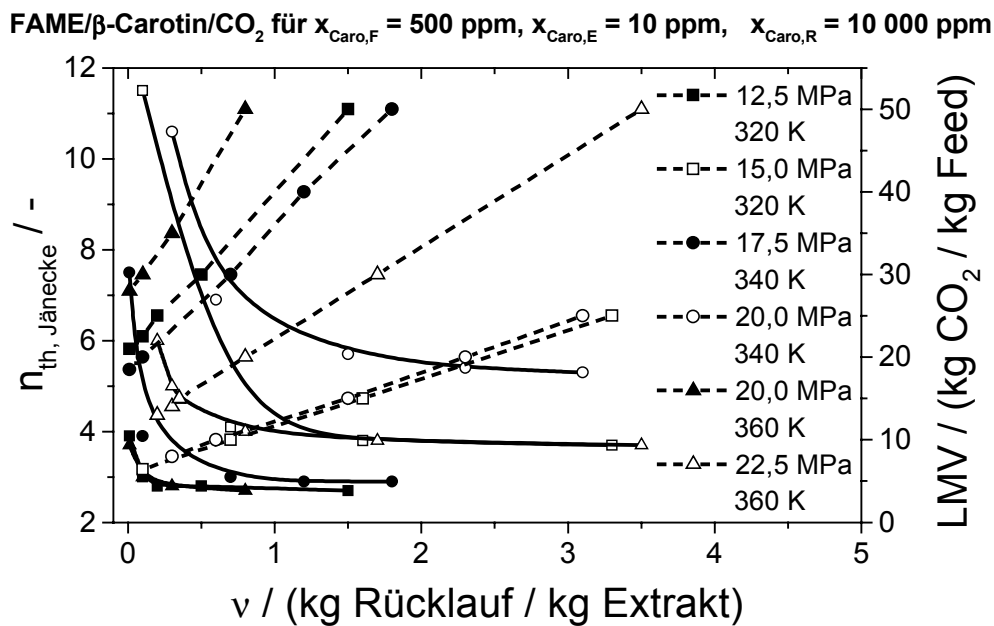


Bild 61: Trenntechnische Analyse zur Trennung von FAME

Für 12,5 MPa / 320 K, 17,5 MPa / 340 K und 20 MPa / 360 K ergibt sich zwar eine geringe Anzahl theoretischer Trennstufen, aber das erforderliche Lösemittelverhältnis ist relativ hoch. Für 20 MPa / 340 K befindet sich das LMV auf gleichem Niveau wie für 15 MPa / 320 K, aber n_{th} liegt deutlich höher. Die Betrachtung von 22,5 MPa / 360 K zeigt, dass bei einem Rücklaufverhältnis oberhalb von 1,5 die Anzahl der theoretischen Trennstufen n_{th} mit den Werten von 15 MPa / 320 K übereinstimmt, jedoch liegt das Lösemittelverhältnis etwa um den Faktor 2 höher. Ergebnis dieser Voruntersuchung aus trenntechnischer Sicht ist, dass von den betrachteten Bedingungen das Wertepaar 15 MPa / 320 K die besten Trennergebnisse verspricht.

5.3 Beschreibung der Extraktionsapparaturen

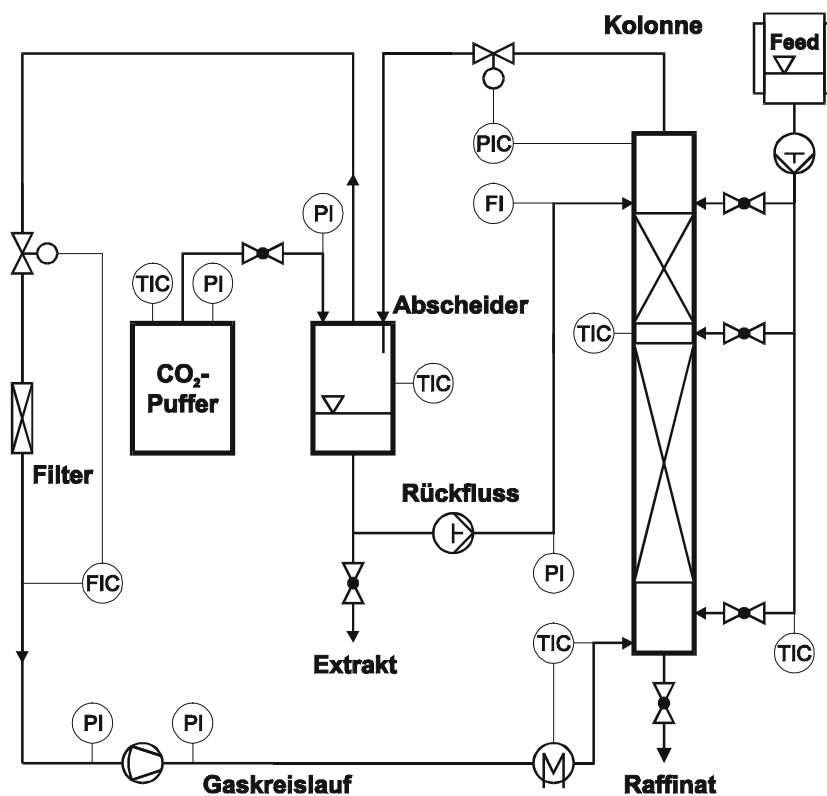
Die im Rahmen dieser Untersuchungen genutzten Anlagen werden in diesem Abschnitt erklärt. Sowohl auf deren Aufbau als auch auf die Versuchsdurchführung wird für die Bereiche der Kolonnenversuche, Trennungen mit der Mixer-Settler-Apparatur und Alkoholyse von Fetten eingegangen.

Hinter der CO_2 -Versorgung einer jeden Anlage befindet sich ein Filter bzw. eine Reinigungspatrone, um den Sauerstoffgehalt des Kohlendioxids zu minimieren, weil bei der SFE von Vitaminen oder anderen sauerstoffempfindlichen Produkten mit überkritischen Gasen bereits bei kleinen Verunreinigungen große Vitaminverluste auftreten [27], [23].

5.3.1 SFE-Kolonne

5.3.1.1 Aufbau der SFE-Kolonne

Die Extraktionsversuche werden mit der in Bild 62 dargestellten SFE-Gegenstromanlage, deren Komponenten einen Betrieb bis 30,5 MPa für 383 K ermöglichen, durchgeführt. Kernstück der Apparatur ist der aus Edelstahlhochdruckrohren¹ bestehende 7 000 mm lange Kolonnenkörper mit einem Außendurchmesser von 25,4 mm und einem Innendurchmesser von 17,5 mm. Ein zweigeteilter Bereich von insgesamt 6 000 mm Länge ist mit Sulzer EX Gewebedrahtpackung² versehen. Das in einem skalierten, beheizbaren Doppelmantel-Glasbehälter vorgelegte Feedmaterial kann mittels einer beheizbaren Kolbendosierpumpe³ in drei verschiedenen Höhen der Kolonne zugeführt werden. Die Bestimmung des Massenflusses erfolgt durch Umrechnung der Volumenabnahme im Vorlagebehälter bei bekannter Flüssigkeitsdichte. Durch die verschiedenen Zugabestellen ist ein Betrieb im Gleichstrom sowie im Gegenstrom ohne Rücklauf und mit Rücklauf möglich. Im Fall des Gegenstrombetriebes mit Rückfluss ist die mittlere Feedzugabestelle so angeordnet, dass die



Anreicherungszone 2 m und die Abreicherungszone 4 m betragen. An den Kolonnenenden befinden sich Zonen von jeweils 500 mm ohne Packung. Sie dienen im Kopf als Zone zur Phasentrennung, falls vom Extraktionsmittel Flüssigkeitströpfchen mitgerissen werden, und im Sumpf als Sammelbehälter. 3 Sichtzellen⁴ ermöglichen im Kolonnensumpf und im Abscheider das Ablesen des Füllstandes sowie in der Mitte der Kolonne die Beobachtung des Strömungszustandes.

Bild 62: Skizze der Gegenstromextraktionskolonne

¹ Autoclave Engineers, Schmidt, Kranz & Co., Velbert

² Sulzer Chemtech AG, Winterthur, Schweiz

³ Bran & Lübbe, Norderstedt

⁴ Nova Swiss Deutschland, Düsseldorf

Der Gaskreislauf wird mittels eines Membrankolbenkompressors¹ aufrechterhalten. Nach der Verdichtung des Extraktionsmittels erfolgt in einem der Kolonne vorgeschaltetem, elektrisch beheiztem Vorwärmer die Temperierung auf Extraktionstemperatur. Die Regelung der Kolonnentemperatur erfolgt über Zweipunktregler, die die Temperatur im Kolonneninneren über Ni-CrNi-Thermoelemente messen und 4 elektrische Heizbänder² ansteuern. Ein Druckaufnehmer³ im Kolonnenkopf ist das Messglied eines 2-Kanal-Stetigreglers⁴, der zur Regelung des Kolonnendruckes dient. Über ein pneumatisch gesteuertes Stellventil⁵ wird der Extraktionsdruck in der Kolonne konstant gehalten. Das den Kolonnenkopf verlassende, beladene Extraktionsmittel wird gedrosselt und auf einen unterkritischen Druck von etwa 6 MPa im Abscheider⁶ entspannt. Dort erfolgt durch deutliche Kapazitätserniedrigung eine Trennung von gasförmigem Extraktionsmittel und flüssigem Extrakt. Das Lösemittel wird vom Kopf des Abscheiders abgezogen und in einem mit Aktivkohle⁷ gefüllten Filterautoklaven von möglichen Rückständen befreit. Da der Kreisgaskompressor keine Regelungsmöglichkeiten besitzt, erfolgt die Regelung des Lösemittelmassenstromes über ein mit einem Massendurchflussmessgerät⁸ gekoppeltes Stellventil der Firma Kämmer.

Ein Teil der im Abscheider ausfallenden Flüssigphase wird manuell (semikontinuierlich) als Extrakt abgezogen. Ein weiterer Teil kann dem Kolonnenkopf mittels einer Membrankolbenpumpe⁹ als Rückfluss wieder zugeführt werden. Der Massenfluss wird durch ein in die Rückflussleitung eingebrachtes Massendurchflussmessgerät von Rheonik gemessen. Auch im Sumpf der Kolonne sammelt sich Flüssigkeit an, die in bestimmten Zeitintervallen manuell als Raffinat abgezogen wird. Durch den Austrag von CO₂-haltigem Extrakt und Raffinat tritt ein Lösemittelverlust auf, der durch die Zufuhr von CO₂ aus dem 4 Liter fassenden Pufferbehälter ausgeglichen wird.

Wegen der Untersuchung eines bei Umgebungstemperatur festen Ausgangsmaterials (CPO) wurden die gesamten Anlagenkomponenten mit separaten Heizeinrichtungen versehen. Die Temperatur im Inneren der Anlagenkomponenten (Vorwärmer, Abscheider, Filter, Puffer, Rücklaufleitung) wird mit den bereits erwähnten Ni-CrNi-Thermoelementen aufgenommen. Die Temperatur aller übrigen Leitungen wird mittels PT 100-Fühlern bestimmt. Über einen PC erfolgen die Messdatenerfassung und der größte Teil der Regelung.

¹ Andreas Hofer, Mühlheim / Ruhr

² Host GmbH, Lorsch

³ Wika, Klingenberg

⁴ ABB Metrawatt, Nürnberg

⁵ Kämmer, Essen

⁶ Abscheider mit 0,46 l Innenvolumen, Andreas Hofer, Mühlheim / Ruhr

⁷ Merck, Darmstadt

⁸ Rheonik Massendurchflussmessgerät, Schwing Verfahrenstechnik, Neukirchen-Vluy

⁹ Lewa, Leonberg

An der zum Einsatz gekommenen SFE-Kolonnen wurden bereits mit anderen Stoffsystemen und teilweise auch anderen Füllkörpern Extraktionsversuche durchgeführt. Gottschau [45] und Saure [116] untersuchten die Anreicherung von Tocopherolen bzw. Squalen aus Dämpferdestillaten. Mit einer Packung aus Drahtwendeln (3 x 3 mm / 5 x 5 mm) respektive einer Sulzer EX Gewebedrahtpackung erreichten beide bis zu 8 theoretische Trennstufen. Dabei fuhr Gottschau [45] 70 ... 180 g/h Feed im Gegenstrom zu 1 ... 5 kg/h CO₂ und Saure [116] 40 ... 150 g/h Feed im Gegenstrom zu 4 ... 7 kg/h CO₂. Die daraus resultierenden Belastungen belaufen sich für die auch in diesen Untersuchungen verwendete Gewebedrahtpackung auf 170 ... 620 kg Feed pro (m² · h) bzw. 17 000 ... 29 000 kg CO₂ pro (m² · h). Innerhalb dieser Größenordnung liegen auch die Belastungen bei unseren Untersuchungen.

5.3.1.2 Durchführung von Gegenstromtrennexperimenten mit der SFE-Kolonne

Zu Versuchsbeginn wird der Feedvorlagebehälter mit (ggf. gefiltertem) Ausgangsmaterial gefüllt und mit Stickstoff begast. Sowohl die Kolonne als auch der Pufferbehälter werden mit CO₂ befüllt, bis ein Druck von jeweils 5 bis 6 MPa erreicht ist. Während die verschiedenen Komponenten der Gegenstromanlage auf ihre Solltemperaturen vorgewärmt werden, wird zwecks schnellerer Temperierung der SFE-Anlage der Kreisgasstrom aufgebaut. Sobald die Kolonnentemperatur weniger als 10 K vom Sollwert entfernt ist, wird der gewünschte Extraktionsdruck und Extraktionsmittelstrom vorgegeben und CO₂ der Anlage bis zum Erreichen des Extraktionsdruckes zugeführt. Gleichzeitig werden zur Benetzung der Packung ca. 200 ml Feed mit hohem Massenstrom in die oberste Zulaufposition der Kolonne gefördert. Anschließend wird der Feedmassenstrom auf seinen Sollwert reduziert und gewartet, bis sich hinsichtlich des Kolonnendruckes, des CO₂-Massenstromes und der Temperaturen der verschiedenen Anlagenkomponenten konstante Werte eingestellt haben. Falls mit Rücklauf gefahren werden soll, kann, sobald Kopfprodukt im Abscheider erscheint, an der Rückflusspumpe der gewünschte Massenstrom eingestellt werden. Die Feedzugabestelle wird anschließend von der oberen Position auf die mittlere Position umgeschaltet. Wenn sowohl im Sumpf als auch im Kopf der Kolonne kontinuierlich Produkte anfallen, ist die Anlage vollständig in Betrieb. Von der ersten Feedzugabe bis zur Einstellung kontinuierlicher Bedingungen vergehen etwa 3 Stunden [116], so dass für die Durchführung eines Extraktionsversuches mit allen dazugehörigen Arbeiten ein Arbeitstag veranschlagt werden kann.

Für die Versuchsdurchführung ist die Aufrechterhaltung des stationären Prozesses wesentlich. Die Probenahmen erfolgen in bestimmten Zeitabschnitten. Zur Produktion eines in größeren Mengen vorliegenden Extraktes ist die beschriebene Extraktionskolonne aufgrund ihres geringen Durchmessers von 17,5 mm wenig geeignet. Sie dient dazu, die prinzipielle Durchführbarkeit von Trennungen zu überprüfen.

5.3.2 Mixer-Settler-Apparatur

5.3.2.1 Aufbau der Mixer-Settler-Apparatur

Funktionsprinzip

Bei der Gegenstromtrennung von viskosen Stoffen in einer Trennkolonne liegt oft nur eine schlechte Trennwirksamkeit vor. Durch die erhöhte Viskosität bewegt sich die Höhe einer theoretischen Trennstufe im Bereich von Metern, und die Kolonne ist hinsichtlich ihres Flutverhaltens sehr empfindlich. Die durch das hohe Lösemittelverhältnis verursachte unvollständige Benetzung der Packung führt darüber hinaus zu einer Verschlechterung des Stofftransportes. Um diese Nachteile zu umgehen, bietet sich alternativ der Einsatz einer Gegenstromextraktionsapparatur nach dem Mixer-Settler-Prinzip an. Die in Bild 63 schematisch dargestellte Anlage entspricht in ihrer Funktionsweise einer Gegenstromkolonne mit 5 diskreten Trennstufen.

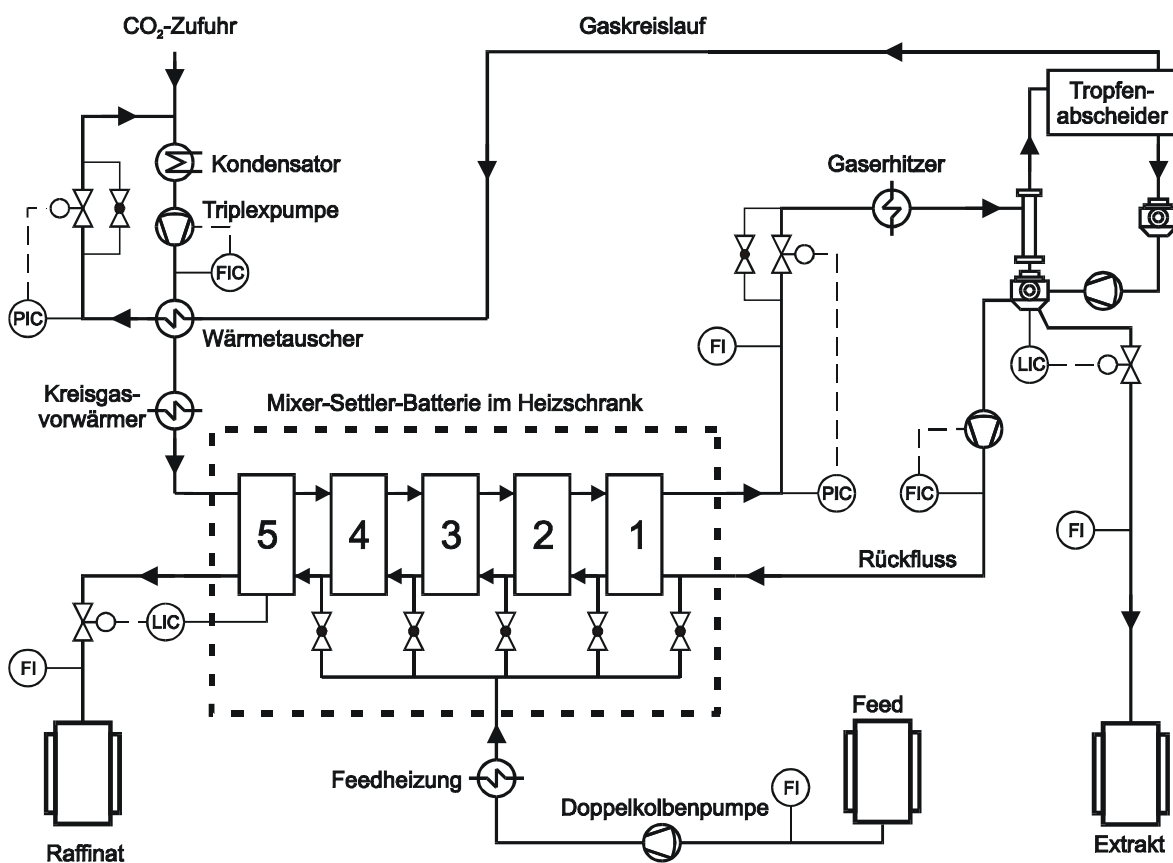


Bild 63: Schema der Mixer-Settler-Apparatur

Die von Schaffner [117] und Pietzonka [100] entwickelte Anlage ist für eine Maximaltemperatur von 393 K und einen Maximaldruck von 30 MPa ausgelegt. Die Durchflussrate liegt mit 40 kg CO₂ pro Stunde um eine Größenordnung höher als bei der in 5.3.1 beschriebenen SFE-Kolonne.

Kernstück der Anlage sind die 5 in Reihe geschalteten Mixer-Settler-Einheiten. Das vorgewärmte Feed wird in Abhängigkeit der Trennaufgabe mittels einer Doppelkolben-HPLC-Pumpe¹ einer bestimmten Stufe zugeführt. Von dort fließt es im Gegenstrom zum überkritischem CO₂ und verlässt die Mixer-Settler-Batterie als Raffinat. Das Lösemittel wird in einem Kondensator² bei etwa 257 K und 3,4 MPa verflüssigt und unterkühlt. Die Flüssigkeit wird anschließend mittels einer dreiköpfigen, solegekühlten Membranpumpe³ (Triplexpumpe) auf Extraktionsdruck gebracht und durchläuft zwecks Wärmerückgewinnung einen Wärmetauscher⁴. In einem mit Öl beheizten⁵ Wärmeübertrager⁶ erfolgt die Temperierung des Lösemittels auf seinen Sollwert. Während es die im Wärmeschrank befindlichen Mixer-Settler-Einheiten im Gegenstrom durchfließt, reichert es sich mit leichtflüchtigen Komponenten an. Anschließend wird der Druck auf 4 MPa reduziert und die durch den Joule-Thompsen-Effekt auftretende weitere Abkühlung durch einen mit Öl beheizten Wärmetauscher ausgeglichen. Durch die in Folge des Druckabfalls auftretende Dichtereduzierung kondensiert das Extrakt als Tröpfchen aus dem Lösemittel aus und wird in einem nachgeschalteten Zyklon abgeschieden. Das flüssige Extrakt kann nun zu beliebigen Teilen abgezogen oder der Mixer-Settler-Batterie als Rückfluss zugeführt werden. Zur weiteren Reinigung des Kreislaufgases wird dieses durch eine Sintermetallplatte mit 10 µm Porengröße geleitet, an der sich letzte Flüssigkeitströpfchen durch Koaleszenz niederschlagen. Bevor das Gas wieder im Kondensator verflüssigt wird, durchfließt es zur Wärmerückgewinnung bzw. Vorkühlung einen Wärmetauscher. Eine Rückgewinnung des in den Produktströmen ausgetragenen Lösemittels wird nicht durchgeführt.

Die gesamte Anlage kann temperiert werden. Die Mixer-Settler-Einheiten befinden sich in einem speziell angefertigtem Wärmeschrank⁷, während die übrigen Komponenten durch Temperiergeräte oder elektrische Heizleitungen⁸ versorgt werden. Im kontinuierlichen Betrieb liegen die Temperaturschwankungen unterhalb 1 K.

Aufbau einer Mixer-Settler-Einheit

Jede Mixer-Settler-Einheit erfüllt zwei Aufgaben. Die erste ist die Durchmischung der flüssigen und überkritischen Phase, möglichst bis zum Erreichen des Phasengleichgewichtes. Die zweite Funktion ist die anschließende Trennung der beiden

¹ Präparative HPLC-Doppelkolbenpumpe Typ HD-200, Firma Labomatic AG, Allschwil

² Rohrbündelwärmetauscher 1 m² Austauschfläche, Fa. Jäggi AG, Bern

³ Membranpumpe Typ G3H, Fa. Herbert Ott AG, Basel

⁴ Spiralwärmetauscher 0,2 m² Austauschfläche, Hanag AG, Oberwil

⁵ sämtliche Temperiergeräte stammen von der Tool-Temp AG, Romanshorn

⁶ Rohrbündelwärmetauscher 0,5 m² Austauschfläche, Fa. Jäggi AG, Bern

⁷ Fa. Heraeus, Hanau

⁸ Horst GmbH, Lorsch

Phasen. Der Aufbau einer Einheit ist in Bild 64 dargestellt. Bezeichnen wir diese Einheit als Stufe n , so wird die Flüssigphase mittels einer Zahnradpumpe¹ von der Stufe $n-1$ zu einer Seitenkanalpumpe² gefördert. Vor der Seitenkanalpumpe vereinigt sich der Flüssigkeitsstrom mit dem Lösemittelstrom der Stufe $n+1$. Die Seitenkanalpumpe ist in der Lage, ein Zweiphasengemisch zu fördern und gleichzeitig eine große Stoffaustauschfläche zu schaffen. Diese Pumpe bildet zusammen mit dem Verweilzeitrohr (Diffusor) die Mixer-Einheit, in der sich das Phasengleichgewicht einstellen soll. Im nachgeschalteten Zyklon erfolgt die

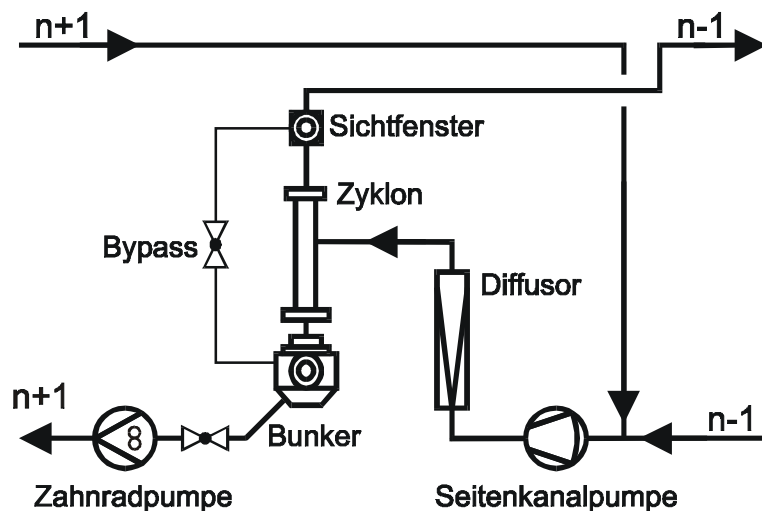


Bild 64: Aufbau des n -ten Mixer-Settler-Modules

geschalteten Zyklon erfolgt die Phasentrennung. Die sich im Bunker ansammelnde Flüssigphase wird zur Stufe $n+1$ gepumpt, während das Lösemittel über den Kopf abgezogen und der Stufe $n-1$ zugeführt wird. Durch ein im Oberlauf des Zyklons befindliches Sichtfenster kann visuell geprüft werden, ob Flüssigkeitströpfchen mit der Gasphase mitgerissen werden.

Wie Bild 64 zu entnehmen, wird der Gegenstrom nicht durch die Dichtedifferenz der beiden Phasen, sondern durch Pumpen aufrechterhalten. Dieses Vorgehen erfordert zwar einen höheren apparativen Aufwand, erlaubt aber eine Prozessführung bei geringen Dichtedifferenzen. Bei insgesamt höherer Dichte für das überkritische Lösemittel resultiert daraus ein erhöhtes Lösungsvermögen, so dass dadurch die Lösemittelmenge und mit ihr die Anlagengröße gesenkt werden können.

Messtechnik und Automation

Die Anlage ist nahezu vollständig automatisiert. Sie wird durch 2 Prozessrechner geregelt. Zur Visualisierung dient ein auf einem PC befindliches Prozessleitsystem³. Als Messgrößen werden Temperatur⁴, Druck¹, Massenflüsse² und Füllstände³ erfasst und zur Regelung des Prozesses weiterverarbeitet.

¹ Fa. Ismatec AG, Zürich

² Eigenbau der F. Hoffmann-La Roche AG (30 MPa bei 423 K)

³ Prozessrechner T100 und Prozessleitsystem T3500 von Eurotherm

⁴ NiCr-Ni Mantelthermoelemente Typ J der Firma Balzer AG, Dornach

5.3.2.2 Durchführung von Trennexperimenten mit der Mixer-Settler-Apparatur

Das Anfahren der Mixer-Settler-Apparatur ist wegen der erforderlichen Temperierung des großen Heizschrankes und des anlageeigenen Kühlsystems relativ zeitaufwendig. Während alle Anlagekomponenten temperiert werden, erfolgt die Befüllung des Eduktbehälters mit Ausgangsmaterial. Der Kontakt von Ausgangsmaterial, Raffinat oder Extrakt mit Luftsauerstoff wird durch ständiges Begasen mit CO₂ verhindert. Auch wird die Anlage für den Fall, dass sie sich vor ihrer Verwendung nicht unter Druck befindet, durch dreifaches Spülen mit CO₂ inertisiert, um die Anwesenheit von Luftsauerstoff im Prozess auszuschließen. Anschließend wird der Kreisgaskondensator solange mit CO₂ gefüllt, bis beim Erreichen seiner Solltemperatur von 257 K der CO₂-Druck etwa 3,4 MPa beträgt.

Nach Vorgabe des Extraktions- und Abscheidedruckes (4 MPa) wird an der Triplexpumpe manuell der gewünschte Kreisgasstrom eingestellt. Dadurch wird der Gaskreislauf in Betrieb genommen und die Anlage befüllt. Nach Befüllen der Anlage auf Solldruck müssen die beiden Bypass-Feinregulierventile, die parallel zu den Regelventilen für den Extraktions- und Abscheidedruck geschaltet sind, ggf. manuell so eingestellt werden, dass bei den vorliegenden Massenflüssen und Druckdifferenzen eine automatische Regelung erfolgen kann. Dieses Vorgehen ist erforderlich, wenn man ohne Umbaumaßnahmen einen für Druck und Massendurchfluss großen Bereich abdecken möchte.

Nach Erreichen annähernd konstanter Bedingungen werden sämtliche computergesteuerten Regelkreise (Kreisgasmassenstrom, Temperiereinrichtungen, Kondensatordruck) aktiviert und die Seitenkanalpumpen in Betrieb genommen. Mittels einer Doppelkolben-HPLC-Pumpe wird das Feed je nach Betriebsweise einer bestimmten Stufe der Gegenstromapparatur zugeführt. Sobald im Bunker der betreffenden Stufe ein Flüssigkeitsspiegel zu erkennen ist, werden die Zahnradpumpen eingeschaltet und das zwischen Bunker und Zahnradpumpe befindliche Ventil so weit geöffnet, dass der Flüssigkeitsspiegel im Bunker konstant bleibt oder leicht absinkt. Diese Vorgehensweise wird entlang der Mixer-Settler-Einheiten durchgeführt, bis sich Flüssigkeit im Bunker des fünften Modules befindet. Der Austrag aus der fünften Mixer-Settler-Einheit wird über Füllstandsmessung geregelt und erfolgt automatisch.

Für den Fall, dass der Trennversuch mit Rücklauf durchgeführt werden soll, ist die Rücklaufpumpe einzuschalten, sobald sich eine Flüssigphase im Extraktabscheider angesammelt hat. Die Einstellung des Rücklaufmassenstromes wird direkt an der HPLC-Pumpe vorgenommen und anhand eines in die Rücklaufleitung geschalteten Massendurch-

¹ piezoelektrische Druckaufnehmer vom Typ OEM sowie EI-72 Verstärker der Fa. Keller AG, Winterthur

² Rheonik Massendurchflussmessgeräte Typ RHE der Fa. Remag, Bern

³ kapazitive Füllstandmesssonden der Fa. Aquasant, Bubendorf

flussmessgerätes kontrolliert. Der Austrag des Extraktes aus dem Extraktabscheider erfolgt wiederum automatisch durch Vorgabe einer Füllstandhöhe im Bunker des Abscheiders.

Bereits 35 bis 40 Minuten nach Einschalten des Rücklaufes wird in der Mixer-Settler-Apparatur ein stationärer Betriebszustand erreicht [100], was im Vergleich zu den in der Gegenstromkolonne benötigten 3 Stunden [116] relativ kurz ist. Durch diese kurze Anpassungszeit ist es möglich, innerhalb eines Versuchstages viele Betriebszustände zu untersuchen, ein Vorteil, der insbesondere bei der Pilotierung von Anlagen ein großer Vorteil ist.

5.4 Experimentelle Ergebnisse der Trennversuche

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Extraktionsversuche von rohem Palmöl bzw. dessen Fettsäuremethylestern und β -Carotin mit CO_2 beschrieben. Die Auftrennung von rohem Palmöl erfolgt in diesen Untersuchungen nach dem in Bild 65 dargestellten Schema.

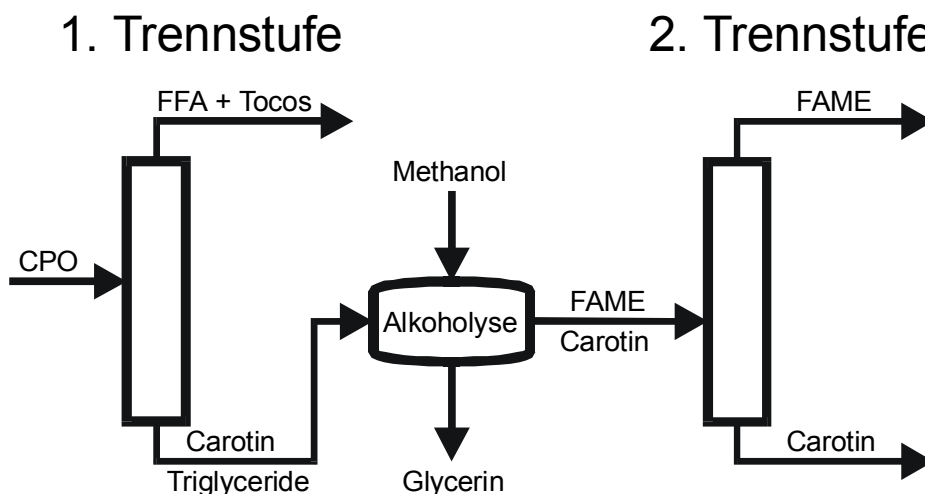


Bild 65: Verfahren zur Auftrennung von CPO

In einer ersten Aufbereitungsstufe werden die leichtflüchtigen freien Fettsäuren und Tocochromanole mittels SFE abgetrennt. Das anfallende Produkt ähnelt in seiner Zusammensetzung Palmöldämpferdestillat, jedoch befindet sich in Abhängigkeit von der Stufenanzahl des Anreicherungssteils noch eine größere Menge Triglyceride im Kopfprodukt. Als Sumpfprodukt wird eine Fraktion gewonnen, die raffiniertem Rohöl entspricht, mit dem Unterschied, dass neben den Triglyceriden noch β -Carotin vorhanden ist. Tiedt [136] wies darauf hin, bei der Anreicherung von Antioxidantien, wie Carotinoiden und Tocopherol, die positiven Synergieeffekte zu nutzen. Die Anwesenheit von Tocopherolen führt zu einer starken Reduzierung des oxidativen Abbaus von Carotinoiden. Daher ist es abgesehen von der verringerten Ausbeute kein Nachteil, wenn während der Anreicherung von β -Carotin noch Spuren von Tocochromanolen enthalten sind.

Im Anschluss an die erste Trennstufe wird das aus Triglyceriden und β -Carotin bestehende Sumpfprodukt einer Alkoholyse mit Methanol unterzogen. In einem zweiten Schritt werden die entstandenen, leichtflüchtigen Fettsäuremethylester (Biodiesel) mittels Gegenstrom-SFE vom schwerflüchtigen β -Carotin abgetrennt. Die Ergebnisse der in einer Kolonne durchgeführten Trennschritte sowie der Veresterungsreaktion werden in den folgenden beiden Kapiteln beschrieben.

5.4.1 Kolonnenversuche

Die ersten Kolonnenversuche werden ohne Rückfluss durchgeführt, um Erfahrungen mit dem Betriebs- und Flutverhalten der Kolonne zu sammeln. Durch eine stufenweise Erhöhung des Lösemittelflusses - unter sonst stationären Bedingungen - werden die Flutpunkte ermittelt. Sie dienen zusammen mit den in Bild 58 dargestellten Dichten, den Phasengleichgewichtsdaten aus Kapitel 4.3.1.1 und den Kolonnendaten zur Berechnung des in Bild 66 dargestellten Flutpunktdiagrammes nach den in Kapitel 5.1.5 beschriebenen Formeln. Die Abbildung entspricht einem Ausschnitt des in Bild 57 dargestellten Flutpunktdiagrammes. Die in Bild 66 eingezeichnete Kurve trennt den oberen Bereich, in dem Fluten auftritt, von dem unteren, in dem ein stabiler Betrieb der Kolonne möglich ist.

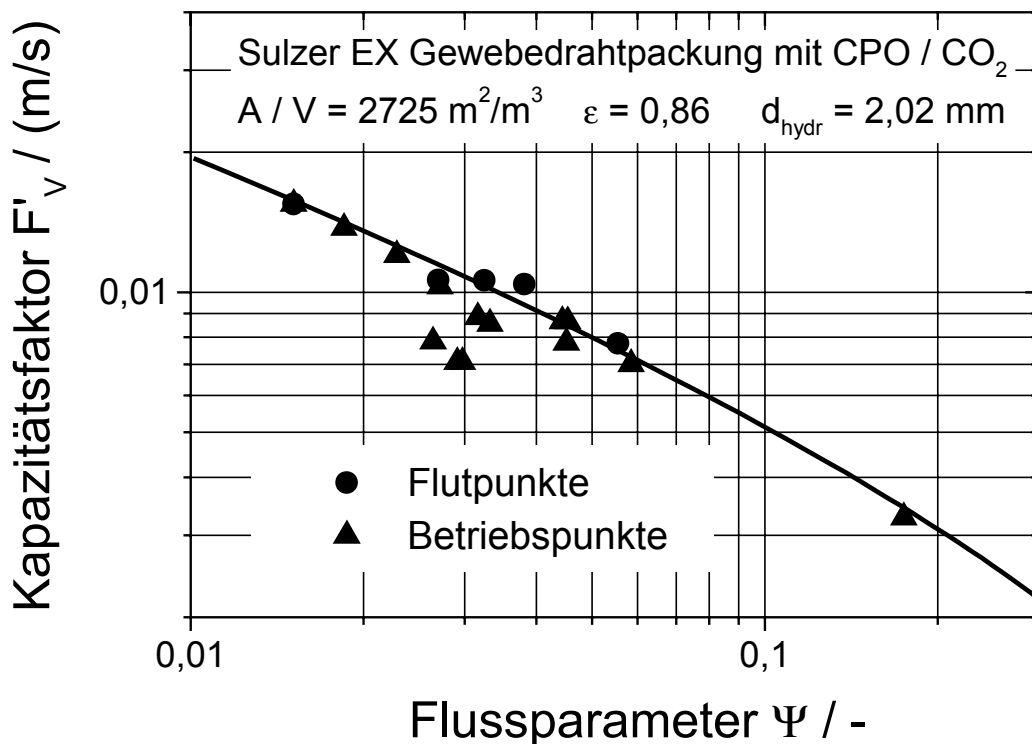


Bild 66: Flutpunktdiagramm

1. Trennstufe: Abtrennung von freien Fettsäuren und Tocochromanolen

Unter den in der trenntechnischen Vorüberlegung ermittelten Bedingungen von 340 K / 20 MPa, 370 K / 25 MPa und 370 K / 30 MPa werden die Trennexperimente der ersten Stufe durchgeführt. Das größte Problem bei diesem ersten Trennschritt ist die geringe Löslichkeit des Öls in CO_2 . Dadurch fällt der Extraktmassenstrom sehr gering aus. Die Messeinheit, über die der Rückfluss der Anlage geregelt wird, erreicht erst bei Massenströmen oberhalb 40 g/h eine hohe Genauigkeit. Das nur in geringen Mengen anfallende Kopfprodukt erschwert ein genaues Betreiben der Anlage mit Rücklauf.

Zur Darstellung des Einflusses von Lösemittel- und Feedstrom auf die Kolonnenprodukte erfolgt in Bild 67 die Auftragung der Extrakt- und Raffinatzusammensetzung über dem Lösemittelverhältnis LMV. Mit zunehmendem Lösemittelverhältnis sinkt die Konzentration an leichtflüchtigen Komponenten sowohl im Extrakt als auch im Raffinat. Die Abnahme im Raffinat von 1,9 auf 0,8 Ma% erfolgt wegen der verstärkten Extraktion der LFK durch die gestiegene Lösemittelmenge. Als Folge der Abreicherung der LFK im Raffinat werden vom Lösemittel auch zunehmend schwerflüchtige Komponenten extrahiert, und der Anteil freier Fettsäuren im Kopfprodukt sinkt von 40 auf 27 Ma%.

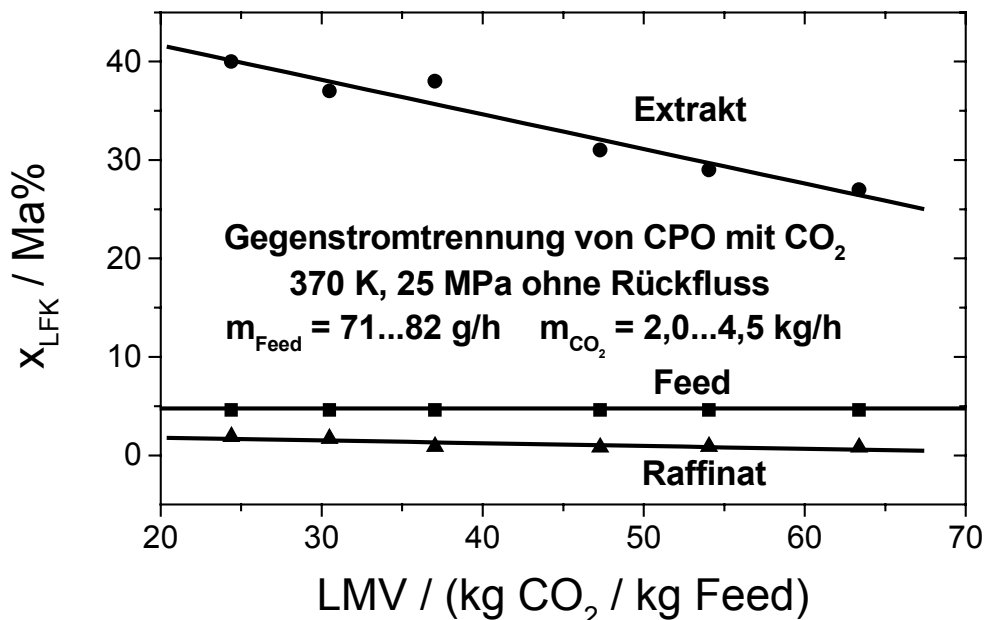


Bild 67: Ergebnisse der Gegenstromtrennung bei Verwendung der Extraktionskolonne als Abtriebsteil ($v = 0$)

Unter Verwendung eines Rückflusses und anderer Lösemittelverhältnisse kann die Qualität der Kolonnenprodukte gesteigert werden. So werden in weiteren Trennversuchen Extrakte mit einem Fettsäuregehalt von 48 Ma% und 3 200 ppm Tocochromanolen gewonnen. Der

Carotingehalt liegt unter 10 ppm. Ferner sind noch Triglyceride und andere Spurenstoffe, die im Ausgangsmaterial teilweise unterhalb der Nachweisgrenze lagen, im Kopfprodukt nun in messbarer Konzentration enthalten. Das Raffinat kann bis auf 0,2 Ma% LFK gereinigt werden, und das β -Carotin liegt in seiner Ausgangskonzentration von rund 400 ppm vor. Eine ausführliche trenntechnische Betrachtung mit der Berechnung der Stufenhöhen erfolgt in Kapitel 5.5.1.

Ooi et al. [93] führten ebenfalls Trennversuche von CPO mittels SFE durch, die dieser ersten Anreicherungsstufe entsprechen. Ihre Trennkolonnenfiel bei gleichem Durchmesser mit einer Länge von 61 cm allerdings deutlich kürzer aus. Die geringe Kolonnenhöhe hatte zur Folge, dass die in Phasengleichgewichtsversuchen bestimmten Beladungen des überkritischen Kohlendioxids nie erreicht wurden. Die während des kontinuierlichen Betriebes ermittelten Werte für die Beladung lagen etwa 30 % unterhalb der Gleichgewichtswerte. Dennoch konnte bei ausreichend großem Lösemittelverhältnis ein Raffinat mit unter 0,1 Ma% freien Fettsäuren hergestellt werden. Auch Mono-, Di- und einige Triglyceride konnten entfernt werden. Das β -Carotin ließ sich nur in geringen Mengen extrahieren und verblieb größtenteils im Sumpf. Der Einsatz von 5 Mol% Ethanol als Schlepptmittel zeigt keine Auswirkung auf die Extraktion von β -Carotin.

Kohmann [59] beschäftigte sich ebenfalls mit der Entsäuerung und Entfernung von β -Carotin aus rohem Palmöl. Bei 13,5 MPa und einer Temperatur von 348 K im Kolonnensumpf erzielte er mit Ethanol als Schlepptmittel nur mäßige Ergebnisse. Es gelang eine Entsäuerung auf 1 Ma% FFA. Das β -Carotin wies über die Trennkolonnen einen mittleren K-Faktor von 0,35 auf und verblieb somit im Raffinat. Der Autor machte zwar keine Angaben über die theoretische Stufenzahl, da aber der Verteilungskoeffizient fast den gleichen Wert, wie er bei unseren Phasengleichgewichtsmessungen ermittelt wurde, aufweist, ist nach eigener Abschätzung davon auszugehen, dass nur etwa eine Trennstufe erreicht wurde. Nachteilig wirkte sich bei Kohmann [59] der isobare Betrieb der gesamten Anlage aus, weil er zu einer unvollständigen Abscheidung in der Regenerierkolonne führte. Des Weiteren nahm wegen apparativer Probleme die Temperatur im Kopf der Trennkolonnen ab, was zu einer nicht zu akzeptierenden Verschlechterung der Selektivität führte.

2. Trennstufe: Anreicherung von β -Carotin

In der zweiten Trennstufe werden die durch Alkoholyse (Kapitel 5.4.2) entstandenen Fettsäuremethylester im Kopf der SFE-Kolonnen, bei gleichzeitiger Anreicherung von β -Carotin im Sumpf, abgetrennt. Die Trennexperimente sollen unter den in der trenntechnischen Voruntersuchung ermittelten Bedingungen von 15 MPa und 320 K durchgeführt werden.

In Bild 68 sind die für die Trennung berechneten Stoffströme und Konzentrationen angegeben. Ein Strom von 200 g/h einer Mischung aus Fettsäuremethylestern und 500 ppm Carotin wird mit 2 kg CO₂ pro Stunde im Gegenstrom extrahiert. Unter Vorgabe des Trennfaktors und der Beladungen (Tabelle 25) sowie der Zusammensetzung von Extrakt (10 ppm β -Carotin) und Raffinat (10 000 ppm β -Carotin) werden für 320 K und 15 MPa die angegebenen Stoffströme berechnet.

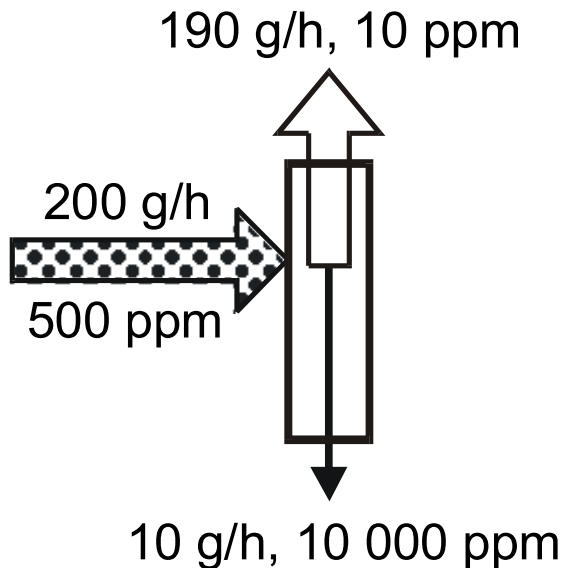


Bild 68: Anreicherung von β -Carotin

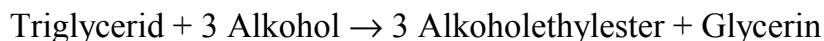
Weil das Ausgangsmaterial nahezu vollständig aus FAME besteht, ist das für eine Anreicherung des β -Carotins erforderliche Schnittverhältnis sehr groß. Durch das extreme Schnittverhältnis besitzt der Prozess bei Schwankungen der Massenströme eine hohe Sensitivität. Bereits geringe Abweichungen des Rückfluss- bzw. Feedstromes von 10 g/h (5 %) oder des CO₂-Stromes von 60 g/h (3 %) führen zu gravierenden Auswirkungen auf die Trennung. Steigt der Flüssigkeitsstrom um den genannten Wert an oder fällt der Extraktionsmittelstrom ab, so halbiert sich bei sonst

gleichen Bedingungen die Carotinkonzentration des Raffinats. Verhalten sich die Schwanken der Massenströme umgekehrt, wird das gesamte Feedmaterial extrahiert, der Raffinatstrom sinkt gegen Null, und festes Carotin scheidet sich innerhalb der Kolonne ab. Die Regelung der in diesen Untersuchungen verwendeten Extraktionskolonne arbeitet für eine starke Anreicherung des Carotins wahrscheinlich nicht ausreichend genau.

Die mit einer Modellmischung von mit 500 ppm β -Carotin versetzten Methylestern durchgeführten Trennversuche bestätigen die im Vorfeld der Untersuchungen aufgedeckte Problematik. In sämtlichen Versuchen, die mit Rücklauf gefahren werden, wird zwar ein absolut klares Kopfprodukt, in dem β -Carotin nicht mehr nachgewiesen werden kann, gewonnen, aber die Anreicherung des β -Carotins im Sumpf gelingt im stationären Betrieb allenfalls um den Faktor 3 (durchschnittlich 1 400 ppm). Versuche, eine höhere Aufkonzentrierung zu erreichen, führten unerwünschter Weise stets zur vollständigen Extraktion des gesamten Feedmaterials.

5.4.2 Alkoholyse des mittels SFE raffinierten Palmöles

Alkoholyse von Fetten bezeichnet die Umsetzung von Triglyceriden mit Alkoholen zu Fettsäurealkylestern und Glycerin nach folgender Reaktionsgleichung:



Bei der Alkoholyse finden vorzugsweise die einwertigen Alkohole Methanol, Ethanol und Propanol Anwendung. Die Reaktion erfordert die Anwesenheit eines Katalysators wie einer Base oder Enzymen. In dieser Untersuchung wird ausschließlich die basekatalytische Alkoholyse mit Kaliumhydroxid angewendet. Damit bei dieser Art der Umesterung keine Seifenbildung auftritt, muss das verwendete Öl ohne freie Fettsäuren vorliegen. Mittels SFE raffiniertes Palmöl erfüllt diese Voraussetzung. Die Reaktion der Umesterung wird in der in Bild 69 dargestellten Apparatur durchgeführt. Weil zu Anfang die Fettsäureethylester im Mittelpunkt der Untersuchungen standen, erfolgte die Alkoholyse mit Ethanol.

Zur Veresterung von 400 g Palmöl werden 95 g Ethanol mit einem Alkoholüberschuss von 1,4 vorgehalten. Für die Durchführung werden 10 g Kaliumhydroxidplättchen in den 2 Liter fassenden Rundkolben gegeben und bei eingeschaltetem Rührer und eingeschalteter Heizung unter Rückfluss im Alkohol gelöst. Dann wird das raffinierte Palmöl in flüssiger, erwärmter Form zugegeben. Die Alkoholyse dauert bei einer Temperatur von 370 K

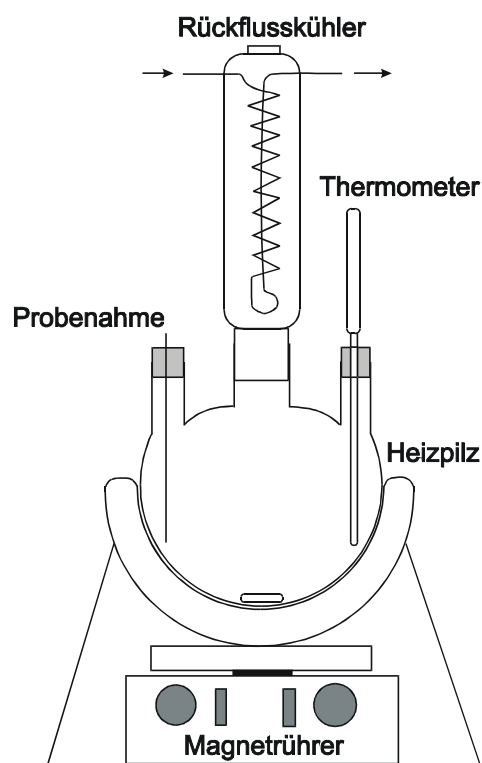


Bild 69: Apparatur zur Alkoholyse von Fetten

15 Minuten. Nach Ablauf der Reaktion werden 18 g 10-molare Salzsäure mit 100 ml Wasser vermischt und in den Rundkolben gegeben. Durch die Neutralisation wird die Veresterungsreaktion gestoppt. Nach weiteren 30 Minuten des Rührens wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter gefüllt und eine Phasentrennung durchgeführt. Die untere Phase enthält eine Mischung aus Wasser, Glycerin, Alkohol und Salz, die obere den entstandenen Ester. Die wässrige Phase wird verworfen und der Ester nochmals mit Wasser ausgewaschen. Der Wasseranteil darf hierbei 30 % nicht überschreiten, da es sonst zur Bildung stabiler Emulsionen kommt, die das Produkt unbrauchbar machen.

5.4.3 Trennung von rohem Palmöl in der Mixer-Settler-Apparatur

Die Mixer-Settler-Apparatur war wegen ihrer Eignung zur Verarbeitung stark viskoser Flüssigkeiten und wegen ihres hohen Lösemitteldurchsatzes für die Entsäuerung des rohen Palmöles und Aufkonzentrierung der Tocochromanole vorgesehen. Nach dem Aufbau der Anlage folgte die Inbetriebnahme mit CPO. Durch die Implementierung von Probenahmestellen in jedem Trennmodul besteht die Möglichkeit, das Verteilungsgleichgewicht in einer einzelnen Mixer-Settler-Einheit sowie das Konzentrationsprofil der gesamten Trennbatterie zu ermitteln.

Nachdem sich in über 20 Trennversuchen bei unterschiedlichen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck, Lösemittelstrom, Feedstrom, Lösemittelverhältnis und Frequenz der Seitenkanalpumpen (Mischeinheiten) keine zufriedenstellende Trennung erreichen ließ, lieferte die Analyse der Konzentrationsprofile der Anlage Aufschluss über die Ursache. In Bild 70 sind für einen Trennversuch bei 340 K und 25 MPa die in den einzelnen Mixer-Settler-Einheiten ermittelten lösemittelfreien Zusammensetzungen von Flüssig- und Gasphase in einem x-y-Diagramm aufgetragen. Basierend auf in den Phasengleichgewichtsmessungen ermittelten Ergebnissen wird die Gleichgewichtskurve eingezeichnet.

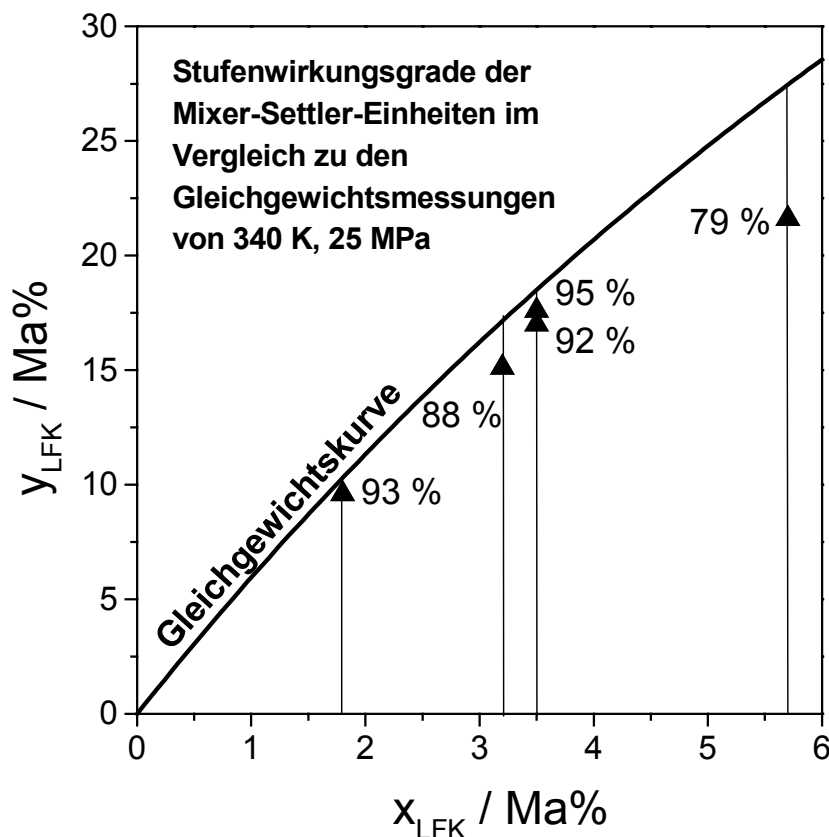


Bild 70: Wirkungsgrade der Mixer-Settler-Einheiten

Wie der Auftragung zu entnehmen ist, werden, von einer Ausnahme abgesehen, hohe Stufenaustauschgrade von 90 bis 95 % erreicht. Die Ursache der schlechten Trennung kann nur in einer Rückvermischung zwischen den einzelnen Stufen begründet sein. Einzige Möglichkeit für das Zustandekommen einer solchen Rückvermischung ist das Mitreißen von Flüssigkeitströpfchen in der Gasphase nach der Phasentrennung im Zyklon. Bereits während der Versuchsdurchführung konnten gelegentlich in den oberhalb der Abscheidezyklonen angeordneten Sichtfenstern aufsteigende Tröpfchen beobachtet werden. Laut Untersuchungen von Schaffner [117] liegt der Zyklonwirkungsgrad zwischen 95 und 99. Dieser Wert ist zwar relativ hoch, jedoch ist er für den Fall sehr geringer Gaslöslichkeiten, wie sie bei der Trennung von rohem Palmöl auftreten, offenbar nicht ausreichend. Daher kann die Mixer-Settler-Apparatur nicht wie vorgesehen zur Behandlung von CPO eingesetzt werden.

5.5 Ergebnis, trenntechnische Analyse und Bewertung der Trennung

5.5.1 Auftrennung von rohem Palmöl

In Kolonnenversuchen wurde rohes Palmöl unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck, Lösemittel- und Rücklaufverhältnis fraktioniert. Es gelang die Entsäuerung bis auf einen Restgehalt von 0,2 Ma% freier Fettsäuren im Raffinat, ohne dass der Carotingehalt nennenswert verändert wurde. Das Extrakt war mit bis zu 48 Ma% freier Fettsäuren und 3 200 ppm Tocochromanolen angereichert, und der Carotingehalt lag unter 10 ppm.

Durch die Bildung der beiden Pseudokomponenten leichtflüchtige Komponente (LFK = freie Fettsäuren + Tocochromanole) und schwerflüchtige Komponente (SFK = Triglyceride + β -Carotin) wird die Simulation der Kolonnenversuche nach den Methoden von McCabe-Thiele und Jänecke möglich. Unter Einbeziehung der in den Phasengleichgewichtsmessungen ermittelten Daten erfolgt die trenntechnische Analyse, deren Ergebnisse im Anhang in Tabelle 28 und Tabelle 29 aufgelistet sind. Bei der Simulation wird festgestellt, dass die im Experiment ermittelten (bilanzierten) Beladungen am Kolonnenkopf für 340 K tendenziell über der mittels der Korrelation berechneten liegen. Das bedeutet, dass für den Bereich, in dem der Anteil an Leichtflüchtigem 30..50 Ma% beträgt, die Korrelation von N_E zu hohe Werte (und somit zu niedrige binäre Löslichkeiten) liefert. Als Folge werden für 2 Trennexperimente Rückflussverhältnisse berechnet, die unterhalb der minimalen Rücklaufverhältnisse liegen. Das führt zur Berechnung unendlicher Stufenzahlen. Abgesehen von diesen Ausnahmen zeigen die in Tabelle 28 und Tabelle 29 aufgeführten Ergebnisse, dass sich die Trennversuche auf theoretischem Wege gut nachvollziehen lassen. Die Massenbilanz der Kolonne liefert Ergebnisse, die gut mit den Messwerten übereinstimmen.

Aus den in den Kolonnenversuchen gesammelten Erfahrungen hinsichtlich Flutverhaltens und ausreichend hoher Beladungen sowie aus der trenntechnischen Analyse folgt, dass die Trennung bei 370 K und 30 MPa durchgeführt werden sollte. Von den untersuchten Betriebszuständen ist das der einzige, der bei einem Lösemittelverhältnis von unter 50 die geforderte Trennung erreicht. In Bild 71 sind die Anzahl der theoretischen Trennstufen und das Lösemittelverhältnis über dem Rückflussverhältnis aufgetragen. Für den Betriebszustand muss hinsichtlich eines möglichst geringen Lösemittelverhältnisses und möglichst weniger Trennstufen ein Kompromiss gefunden werden. Da das LMV mit steigendem Rückflussverhältnis linear steigt, wird anhand des Kurvenverlaufes der theoretischen Trennstufen entschieden, wann eine weitere Erhöhung des LMV keine nennenswerte Verringerung der Stufenzahlen mehr bewirkt. In Bild 71 ist dieser Bereich durch ein Rechteck kenntlich gemacht. Als ideal wird der Bereich von $v = 14 \dots 27$ erachtet, in dem die Werte $n_{th} = 14 \dots 10$ und $LMV = 15 \dots 40$ betragen.

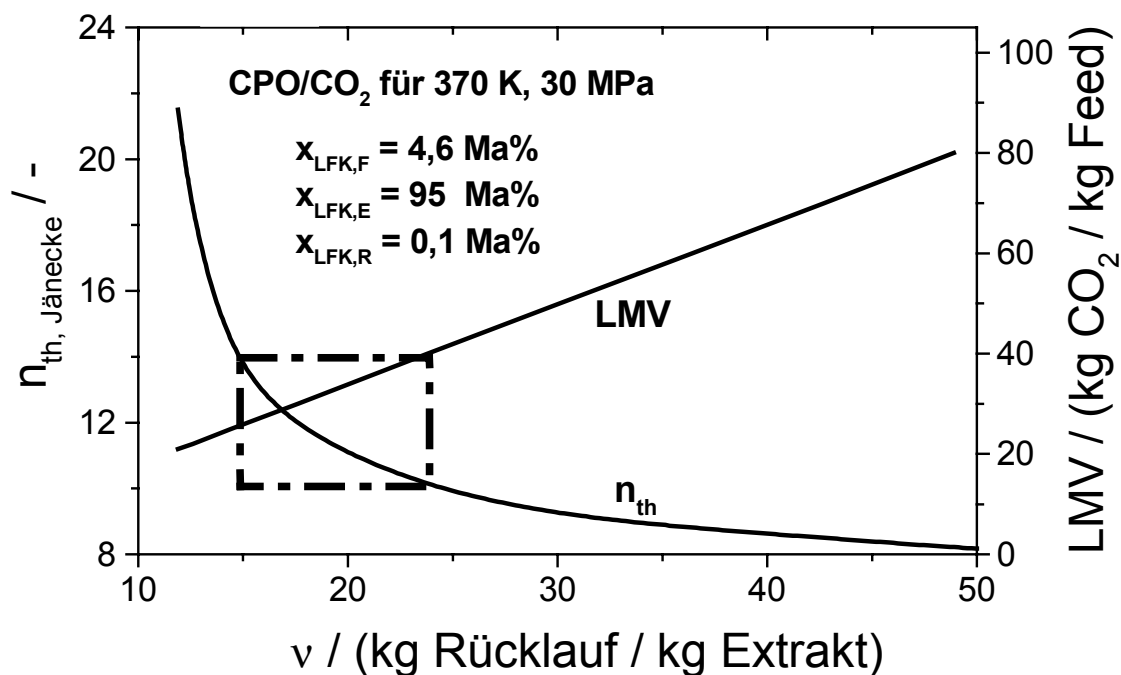


Bild 71: Betriebszustände zur Fraktionierung von CPO

Die trenntechnische Analyse dient neben der Optimierung einer Trennung auch der Ermittlung der Höhe einer theoretischen Trennstufe (HETS). Der Quotient aus der bei einem Trennversuch vorliegenden Packungshöhe und der Anzahl der theoretischen Trennstufen ergibt den HETS-Wert. Die nach dem Jänecke-Verfahren bestimmte Anzahl der theoretischen Trennstufen liegt (unter Vernachlässigung zweier Extremwerte) für die Auftrennung von rohem Palmöl im Bereich von 2,2 bis 5,9 Stufen. Der Durchschnittswert beträgt 3,8

Trennstufen, was bei einer Packungshöhe von 6 m zu einem HETS-Wert von 1,6 m führt. Dieser Wert liegt im Bereich von 1 bis 2,5 m, den Saure [116] in Untersuchungen mit ähnlich viskosen Mischungen an derselben Kolonne ermittelt hat. Ausgehend von 10 bis 14 Trennstufen errechnet sich eine Kolonnenhöhe von 16 bis 22 Metern.

Zur Berechnung des Kolonnendurchmessers werden die in Bild 66 aufgetragenen Flutpunkte verwendet. Unter Vorgabe des in Trennexperimenten mit 3,0 kg / h als maximal bestimmten CO₂-Stromes ist der Wert für den Kapazitätsfaktor $F'_v = 0,011$ m / s. Aus dem Flutpunktdiagramm wird der entsprechende Flussparameter von $\Psi = 0,035$ abgelesen. Aus Sicherheitsgründen wird mit $\Psi = 0,032$ gerechnet und ein Feedmassenstrom von 80 g / h berechnet. Bei dem gegebenen Kolonnendurchmesser von 17,5 mm entsprechen diese Massenströme einer Querschnittsbelastung von 12 500 kg / (m² · h) für CO₂ bzw. 330 kg / (m² · h) für rohes Palmöl. Der Öldurchsatz ist relativ gering. Deshalb sollte für den Fall einer industriellen Anwendung eine andere Packung verwendet werden.

Das entstehende Extrakt besteht zu 95 Ma% aus den leichtflüchtigen Komponenten freie Fettsäuren und Tocochromanole und entspricht somit in seiner Zusammensetzung dem von Machado [74] verwendeten Palmöldämpferdestillat. In seinen Untersuchungen gelang die Anreicherung der Tocochromanole aus einer derartigen Mischung bis zu einer Konzentration von 17 Ma%. In diesen Untersuchungen wurde die Anreicherung des im raffinierten Öl enthaltenen β -Carotins weiterverfolgt.

5.5.2 Fraktionierung von Fettsäuremethylestern und β -Carotin

Die Fraktionierung von β -Carotin und den in der Alkoholyse entstandenen Methylestern konnte in der Gegenstromextraktionskolonne wegen der zu wenig präzisen Regelungstechnik nicht in geplanter Weise durchgeführt werden. Die Trennversuche zeigten jedoch, dass die Trennung generell möglich ist.

Bei der Anreicherung von β -Carotin tritt der Fall auf, dass sich oberhalb einer bestimmten Sättigungskonzentration eine feste Carotinphase ausbildet, die zusammen mit den Fettsäuremethylestern als Suspension vorliegt. Der Einsatz einer Trennkolonne ist in diesem Fall ungeeignet, weil durch ein mögliches Absetzen in der Kolonnenpackung Störungen auftreten. Wesentlich geeigneter wäre der Einsatz der Mixer-Settler-Apparatur, die jedoch zum Zeitpunkt der Untersuchungen nicht zur Verfügung stand. Die zwangsweise Durchmischung und anschließende Trennung in Zyklonen ermöglichen den Einsatz der Anlage für sehr viskose Mischungen bis hin zu fließfähigen Suspensionen. Die Gefahr des Flutens der Anlage besteht kaum, weil die zur Trennung im Zyklon erforderlichen Dichtedifferenzen geringer sind. Des Weiteren besitzt die Anlage die für die Trennung notwendige exakte Regelungstechnik.

Für die als optimal erachteten Prozessbedingungen von 320 K und 15 MPa sind die Ergebnisse der trenntechnischen Analyse in Bild 72 dargestellt. Bei einem Rücklaufverhältnis zwischen 0,5 und 1 sind für die angestrebte Trennung 4 bis 5 Trennstufen und ein Lösemittelverhältnis von 7 bis 12 erforderlich. Ausgehend von einem Gesamtwirkungsgrad der Mixer-Settler-Batterie von 80 % können die 4 Trennstufen realisiert werden.

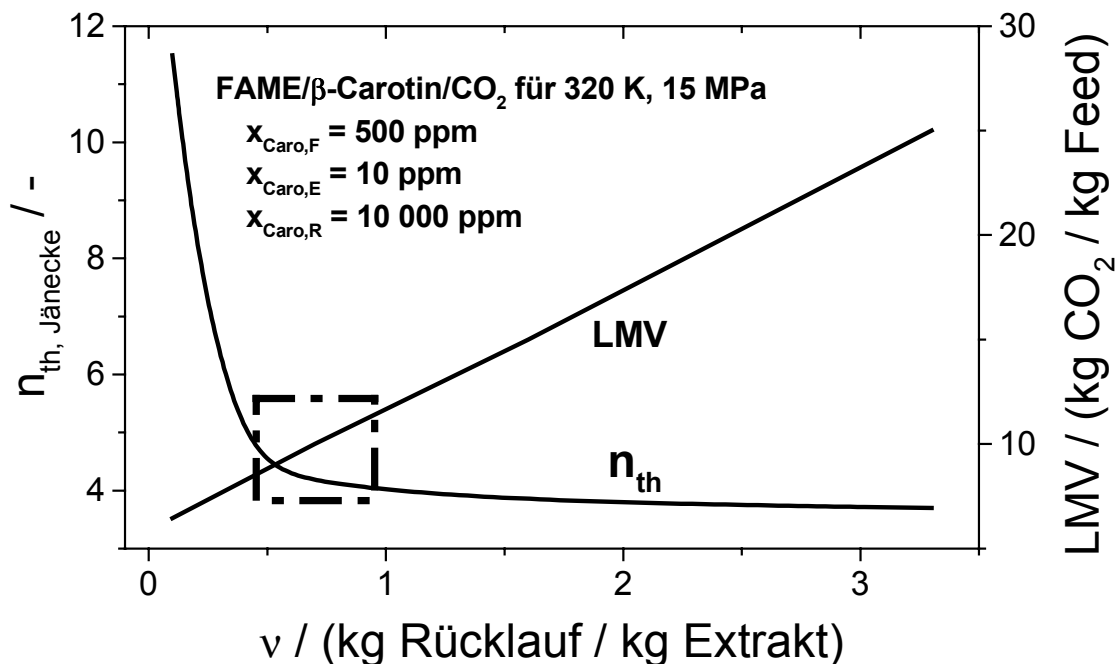


Bild 72: Betriebszustände zur Fraktionierung von β -Carotin und FAME

5.5.3 Reinigung von Rohtocopherol

Zur Reinigung von Rohtocopherol werden neben den Versuchen zur adsorptiven Entfärbung auch auf Phasengleichgewichtsmessungen basierende theoretische Untersuchungen zur Entfernung der leichtflüchtigen Verunreinigungen mittels SFE durchgeführt. Der hinter diesen Untersuchungen stehende, geplante Trennprozess ist auf Seite 75 in Bild 42 dargestellt. Bei der Auswahl der Prozessparameter Druck und Temperatur muss beachtet werden, dass eine Trennkolonie bei den vorliegenden CO_2 -Dichten noch ohne Fluten betrieben werden kann. Die Dichte der Flüssigphase liegt nach Meier [82] für die untersuchten Druck- und Temperaturbereiche bei 920 kg/m^3 . Wegen der erforderlichen minimalen Dichtedifferenz von 150 kg/m^3 soll die Dichte der überkritischen Phase den Wert von 770 kg/m^3 nicht überschreiten. Zur Vermeidung aufwendiger Dichtemessungen wird vereinfachend angenommen, dass die Dichte der überkritischen Phase der des reinen CO_2

entspricht. Wird die geringe Beladung der Gasphase berücksichtigt, so sind keine großen Abweichungen zu erwarten. Messungen von Meier [82] bestätigen diese Annahme. Hinsichtlich einer hohen Beladung und einer Dichte unter 770 kg/m^3 bieten sich für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich als Betriebsparameter 33 MPa und 363 K oder 373 K an.

Bei der folgenden trenntechnischen Analyse wird davon ausgegangen, dass die farbgebenden schwerflüchtigen Komponenten durch Adsorption an Silica zuvor abgetrennt wurden und dass nun die Aufgabe darin besteht, die 2 Ma% leichtflüchtigen Verunreinigungen mittels Gegenstrom-SFE zu entfernen. Für die Simulation werden Bedingungen ausgewählt, die hinsichtlich Beladung, Gasdichte und Selektivität geeignet erscheinen. Für $T = 373 \text{ K}$ und $P = 33 \text{ MPa}$ wird bei nicht zu hoher Gasdichte von 696 kg/m^3 eine Beladung von 2,6 Ma% erreicht. Da die Selektivität durch Druck und Temperatur kaum beeinflusst wird (Bild 41), können diese Parameter allein hinsichtlich einer hohen Beladung bei nicht zu hoher Gasdichte gewählt werden.

Für die ausgewählten Bedingungen beträgt der Wert des Trennfaktors $\alpha_{\text{LFK, Toco}} = 4,85$ und die Beladungen $N_E = 37,9$ sowie $N_R = 0,425$. In Bild 73 sind die Ergebnisse der Berechnungen für die hinsichtlich der Zusammensetzung getroffenen Annahmen aufgetragen. Ein Rücklaufverhältnis zwischen 16 und 27 wird als sinnvoll erachtet. Unter dieser Vorgabe ergeben sich die im eingezeichneten Rechteck befindlichen Kombinationen von Prozessparametern. Bei 12 bis 20 theoretischen Trennstufen ist zum Erreichen der gewünschten Trennung ein Lösemittelverhältnis von 14 bis 24 notwendig.

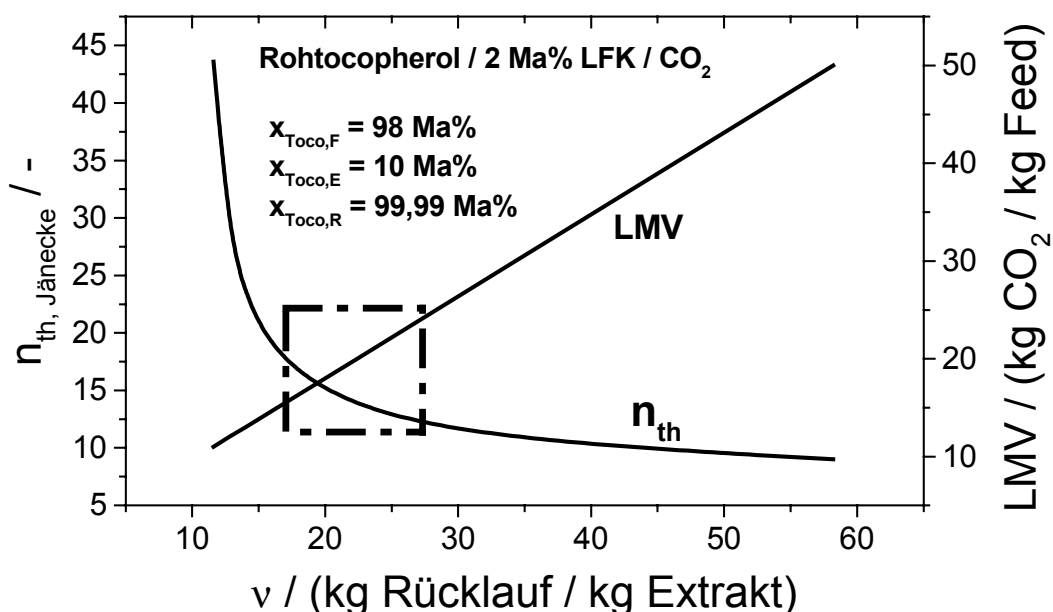


Bild 73: Trenntechnische Analyse für Rohtocopherol

Anhang

Tabelle 24: Parameter für trenntechnische Analyse von CPO

T / K	P / MPa	a ₁	a ₂	a ₃	e ₁	e ₂	r ₁	r ₂
310	20	4,8	-3,8	1	175,7	-122,6	0,4	0,2
	25	4,1	-3,1	1	113,4	-68,0	0,4	0,3
	30	3,7	-2,7	1	96,9	-72,1	0,5	0,2
340	20	15,2	-14,2	0,38	414,9	-294,9	0,3	0,5
	25	7,0	-6,0	0,66	233,4	-191,3	0,3	0,6
	30	7,4	-6,4	0,45	116,3	-82,2	0,4	0,7
370	20	78,1	-77,1	0,20	3100,5	-3006,7	0,2	0,1
	25	17,9	-16,9	0,48	593,2	-539,3	0,2	0,3
	30	18,0	-17,0	0,30	209,1	-184,7	0,4	0,3

Tabelle 25: Parameter für trenntechnische Analyse von FAME / β -Carotin

T / K	P / MPa	a ₁	e ₁	r ₁
320	10,0	255	434	0,586
	12,5	30	20,9	0,877
	15,0	10	6,0	1,300
340	12,5	210	369,4	0,455
	15,0	70	64,4	0,665
	17,5	20	18,3	0,875
	20,0	5	6,2	1,142
360	15,0	195	255,4	0,437
	17,5	85	77,1	0,514
	20,0	30	27,7	0,663
	22,5	10	11,4	0,895

Tabelle 26: Parameter für trenntechnische Analyse von Rohtocopherol

T / K	P / MPa	$a_{1,LFK,Toco}$	e_1	r_1
343	30,0	5,43	39,8	0,349
	33,0	4,86	31,4	0,398
353	30,0	5,72	45,1	0,343
	33,0	4,93	33,0	0,393
363	30,0	5,93	46,4	0,345
	33,0	4,93	33,7	0,377
373	30,0	5,95	49,0	0,382
	33,0	4,85	37,9	0,425

Tabelle 27: Dichten der koexistierenden Phasen des Stoffsystems CPO / CO₂ nach [75]

T / K	P / MPa	$\rho_V / (\text{kg/m}^3)$	$\rho_L / (\text{kg/m}^3)$
333	15,6	668	908
	20,4	758	914
	25,4	814	921
340	20..30	$\rho_V = 38,8 + 48,3 \cdot P - 0,743 \cdot P^2$	$\rho_L = 881 + 1,21 \cdot P$
	20	708	905
	25	782	911
	30	819	917
353	15,8	513	886
	20,8	644	890
	25,8	740	896
370	20..30	$\rho_V = -234 + 50,3 \cdot P - 0,677 \cdot P^2$	$\rho_L = 853 + 0,747 \cdot P$
	20	501	868
	25	600	872
	30	666	875
373	15,5	366	860
	21,0	501	866
	25,8	592	867

Tabelle 28: Trenntechnische Analyse der Kolonnenversuche mit CPO 340 K(4,6 Ma% FFA)

experimentelle Daten								berechnet			
P / MPa	\dot{m}_{LM} /(kg/h)	\dot{m}_F /(g/h)	\dot{m}_E /(g/h)	$x_{LFK,E}$ / Ma%	\dot{m}_R /(g/h)	$x_{LFK,R}$ / Ma%	$\dot{m}_{Rück}$ /(g/h)	$\dot{m}_{Rück}$ /(g/h)	\dot{m}_E /(g/h)	\dot{m}_R /(g/h)	n_{th} Jän
20	3,0	104	5,0	48	99	2,1	8,0	5,2	5,7	98,3	3,7
25	2,0	52	6,0	36	46	0,8	12,8	6,5	5,6	46,4	8,6
25	2,0	80	6,8	40	74	1,3	10,6	5,8	6,8	73,2	∞
25	2,0	95	10,0	36	84	1,9	7,8	5,8	6,7	88,3	∞
30	1,0	44	6,0	29	36	0,8	5,2	4,7	5,9	38,1	5,9

Tabelle 29: Trenntechnische Analyse der Kolonnenversuche mit CPO 370 K(4,6 Ma% FFA)

experimentelle Daten								berechnet			
P / MPa	\dot{m}_{LM} /(kg/h)	\dot{m}_F /(g/h)	\dot{m}_E /(g/h)	$x_{LFK,E}$ / Ma%	\dot{m}_R /(g/h)	$x_{LFK,R}$ / Ma%	$\dot{m}_{Rück}$ /(g/h)	$\dot{m}_{Rück}$ /(g/h)	\dot{m}_E /(g/h)	\dot{m}_R /(g/h)	n_{th} Jän
25	2,0	82	6,5	40	75	1,9	0,0	0,0	5,8	76,2	5,2
25	2,5	82	6,5	37	76	1,7	0,0	0,0	6,7	75,3	2,9
25	3,0	81	9,0	38	70	0,9	0,0	0,0	8,1	72,9	5,1
25	3,5	80	10,0	38	70	0,8	0,0	0,0	8,2	71,8	5,4
25	3,5	74	9,5	31	64	0,9	0,0	0,0	9,1	64,9	2,6
25	4,0	74	12,0	29	64	0,8	0,0	0,0	10,0	64,0	2,5
25	4,5	71	12,0	27	61	0,8	0,0	0,0	10,3	60,7	2,2
25	4,5	71	4,4	43	66	0,8	9,5	6,0	6,4	64,6	3,4
30	2,0	64	13,0	23	49	0,9	0,0	0,0	10,7	53,3	1,9
30	2,0	62	7,0	42	54	0,9	8,1	9,5	5,6	56,4	2,9
30	2,5	74	4,6	47	70	0,2	16,2	13,3	7,0	67,0	4,9
30	3,0	63	6,0	46	56	0,8	20,6	19,2	5,2	57,8	2,7
30	3,0	78	4,5	41	73	0,2	20,7	13,9	8,4	69,6	4,4

Literaturverzeichnis

- [1] American Oil Chemists' Society: Official and Tentative Methods of the AOCS Sampling and Analysis of Vegetable Oil Source Materials, 3rd Ed. (1980), 12-57
- [2] ASPEN: Reference Manual V 10: Physical Property Methods and Models. (1998)
- [3] Barnett HM: US Patent 2,412,707: Process for carotene extraction (1943)
- [4] Bartsch HJ: Taschenbuch mathematischer Formeln. Thun: Harry Deutsch Verlag 1989
- [5] Beret S, Prausnitz JM: Perturbed-Hard-Chain-Theorie: An equation of state for fluids containing small and large molecules. *AIChE J.* 21, (1987), 1123-1132
- [6] Bharath R, Inomata H, Adschiri T, Arai K: Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 81, (1992), 307-320
- [7] Bharath R, Yamane S, Inomata H, Adschiri T, Arai K: Phase equilibria of Supercritical CO₂ – Fatty oil Component Binary Systems. *Fluid Phase Equilib.* 83, (1993), 183-192
- [8] Bhaskar AR, Rizvi SSH, Sherbon JW: Anhydrous Milk Fat Fractionation with Continuous Countercurrent Supercritical Carbon Dioxide. *J Food Sci.* 58, (1993), 4, 748-752
- [9] Billet R: Packed Towers. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH 1995
- [10] Birtigh A, Johannsen M, Brunner G: Supercritical-Fluid Extraction of Oil-Palm Components. *J Supercrit Fluids.* 8, (1995), 46-50
- [11] Birtigh A, Waldmann C: Computerprogramm: Zustandsgrößen und Stoffwerte von CO₂. Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Thermische Verfahrenstechnik 1993
- [12] Blaizot P: US Patent 2,652,433: Method of obtaining carotene from Palm Oil (1953)
- [13] Bondioli P, Mariani C, Lanzani A, Fedeli E, Mossa A, Müller A: Lampante Olive Refining with Supercritical Carbon Dioxide. *JAOCS.* 69, (1992), 5, 477-480
- [14] Bondioli P, Mariani C, Lanzani A, Fedeli E, Müller A: Squalene Recovery form Olive Oil Deodorizer Distillates. *JAOCS.* 70, (1993), 8, 763-766
- [15] Boston JF, Mathias PM: Phase Equilibria in a Third-Generation Process Simulator. Proceedings of the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries. Berlin, (1980), 823-849
- [16] Bravo JL, Rocha JA, Fair JR: Mass transfer in gauze packings. *Hydrocarbon Processing* 64, (1985), 1, 91-95
- [17] Brunner G, Malchow T, Stürken K, Gottschau T: Separation of Tocopherols from Deodorizer Condensates by Countercurrent Extraction with Carbon Dioxide. *J Supercrit Fluids.* 4, (1991), 72-80

- [18] Brunner G: Gas Extraction. Darmstadt: Steinkopff Verlag 1994
- [19] Brunner G: Phasengleichgewichte in Anwesenheit komprimierter Gase und ihre Bedeutung bei der Trennung schwerflüchtiger Stoffe. Erlangen: Habilitation 1978
- [20] Brunner G: Vorlesungsmanuskript: Neue Trennverfahren. Arbeitsbereich Verfahrenstechnik II, Technische Universität Hamburg-Harburg 1987
- [21] Budich M: Countercurrent Extraction of Citrus Aroma from Aqueous and Nonaqueous Solutions Using Supercritical Carbon Dioxide. Hamburg: Dissertation 1998
- [22] Büning-Pfaue, Eggers R, Bartsch A: Vergleich von Milchfetten aus der Kristallisationsfraktionierung und einem kontinuierlichen Fraktionsverfahren mittels überkritischem Kohlendioxid. *Fat Sci Technol.* 91, (1989), 3, 92-99
- [23] Calva L, Cocero MJ, Diez JM: Oxidative stability of sunflower Oil extracted with supercritical carbon dioxide. *JAOCs.* 71, (1994), 11, 1251-1254
- [24] Carotech (1999) <http://www.hovid.com/carotech/index.html>
- [25] Catchpole OJ, Kamp JCv, Grey JB: Extraction of Squalene from Shark Liver Oil in a Packed Column Using Supercritical Carbon Dioxide. *Ind Eng Chem Res.* 36, (1997), 4318-4324
- [26] Chilton TH, Colburn AP: Distillation and Adsorption in Packed Columns. *Ind Eng Chem.* 27, (1935), 3, 255-260
- [27] Cocero MJ, Pérez S, Gonzales S, Alonso E: Supercritical Extraction of Pharmaceutical Products. Degradation Potential Risks. Proceedings of the Fifth Conference on Supercritical Fluids and their applications, Garda, Italy, 1998
- [28] Cornelius JA: Palm Oil and Palm Kernel Oil. *Prog Chem Fats Lipids.* 15, (1977), 5-27
- [29] Cox KW, Bono J, Kwok YC, Starling KE: Multiproperty analysis modified BWR equation for methane from PVT and enthalpy data. *Ind Eng Chem.* 50, (1971), 245-250
- [30] Czech B: Das Betriebsverhalten einer Gegenstromkolonne bei der Erzeugung von Diglyceriden mit Hilfe der nahekritischen Extraktion. Erlangen: Dissertation 1991
- [31] Davis JD, Robinson JM, Silva NK, Barranco A: Studies on an alleged toxic hazard of heat-bleached Palm Oil. *J Food Technol.* 14, (1979), 253-264
- [32] de Haan AB (1991) Supercritical Fluid Extraction of Liquid Hydrocarbon Mixtures. Delft: Dissertation
- [33] de Haan AB, de Graauw J, Schaa JE, Badings HAT: Extraction of Flavors from Milk Fat with Supercritical Carbon Dioxide. *J Supercrit Fluids.* 3, (1990), 15-19
- [34] de Haan AB, de Graauw J: Mass Transfer in Supercritical Extraction Columns with Structured Packings for Hydrocarbon Processing. *Ind Eng Chem Res.* 30, (1991), 2463-2470

-
- [35] Dohrn R: Berechnung von Phasengleichgewichten, Braunschweig/Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH 1994
- [36] Download des Programmes PE unter: <http://www.tu-harburg.de/vt2/>
- [37] Eckey EW: US Patent 2,460,796: Process for preparing carotenoid concentrations from Palm Oil (1949)
- [38] Ender U: Der Einfluss der Druckpulsation auf die überkritische Fluidextraktion von Monoglyceriden. Erlangen: Dissertation 1989
- [39] Froese F: Untersuchungen zum Einfluss von Fettsäureestern als Schleppmittel auf das Phasengleichgewicht von rohem Palmöl mit überkritischem Kohlendioxid. Hamburg: Diplomarbeit (TUHH) 1997.
- [40] Gapor AB, Top MD, Berger KG, Hashimoto T, Kato A, Tanabe K, Mamuro H, Yamaoka M: Effects of Processing on the Content and Composition of Tocopherols and Tocotrienols in Palm Oil. Palm Oil Product Technology in the Eighties. A report of the Proceedings of the International Conference on Palm Oil Product Technology in the Eighties. (1981), 145-155
- [41] Gebhart AI: US Patent 2,572,467: Concentration and recovery of carotenoid pigments from Palm Oil (1951)
- [42] Gerard D: Kontinuierliche Deterpenierung ätherischer Öle durch Gegenstromextraktion mit verdichtetem Kohlendioxid. Chem Ing Tech. 56, (1984), 10, 794-795
- [43] Gho SH, Choo YM, Ong SH: Minor Constituents of Palm Oil. JAOCS 62, (1985), 2, 237-240
- [44] Gist-brocades Informationsbroschüre: Natural beta-carotene. Delft (1999)
- [45] Gottschau T: Untersuchungen zur Anreicherung von Tocopherolen mittels Hochdruckgegenstromextraktion mit überkritischem Kohlendioxid. Hamburg: Dissertation (TUHH) 1994
- [46] Gunstone FD, Harwood JL, Padley FB: The Lipid Handbook. London: Chapman & Hall 1994
- [47] Gurdial GS, Foster NR, Yun SLJ, Tilly KD: Phase Behavior of Supercritical Fluid-Entrainer Systems. Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications (Kiran E). ACS Symposium Series 514.
- [48] Henley EJ, Seader JD: Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. New York: Wiley Verlag 1981
- [49] Hodel M: Untersuchungen zum Einsatz der online „Supercritical Fluid Chromatography“ für die Messung von Hochdruckphasengleichgewichten und zur Bestimmung der Betriebsverhaltens einer SF-Gegenstromextraktionskolonne. Zürich: Dissertation (ETH) 1990
- [50] Höfelmann K, Steiner R: Extraktive Raffination von Rapsöl mit überkritischen Lösungsmitteln. Cem Ing Tech. 65, (1993), 12, 1510-1514

- [51] Inomata H, Kondo T, Hirohama S, Arai K, Suzuki Y, Konno M: Vapour-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Methyl Esters. *Fluid Phase Equilib.* 46, (1989), 41-52
- [52] Isler O, Brubacher G: *Vitamine I*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag 1982
- [53] Jungfer M: Computergestützte Simulation der Konzentrationsverläufe einer Multikomponenten Gegenstromextraktion mit überkritischem CO₂ mittels ASPEN PLUS. Hamburg: Studienarbeit (TUHH) 1995
- [54] King JC: *Separation Processes*. New York: McGraw-Hill 1980
- [55] Kirchner-Reinhardt R: Zur Extraktion der Phenole aus Carbolöl mit dichten Gasen. Erlangen: Dissertation 1989
- [56] Kister HZ: *Distillation Design*. New York: McGraw Hill 1992
- [57] Klagge P, Gupta AKS: Qualitätsaspekte von Palmöl. *Fa Sci Technol.* 92, (1990), 8, 315-319
- [58] Knez Z: Some high pressure process and plant applications. *Proceedings of Current trends in high pressure technology and chemical engineering*, Nancy 1996
- [59] Kohmann H: Betriebsverhalten einer überkritischen Fluidextraktion im Gegenstrom, untersucht am System Stearinsäureglyceride – Aceton - CO₂. Erlangen: Dissertation 1982
- [60] Kreim K: Zur Trennung des Gemisches Ethanol - Wasser mit Hilfe der Gasextraktion. Hamburg: Dissertation (TUHH) 1983
- [61] L'Air Liquide Division Scientifique: *Encyclopedie des Gaz*; Amsterdam: Elsevier 1976
- [62] Lahiere RJ, Fair JR: Mass-Transfer Efficiencies of Column Contactors in Supercritical Extraction Service. *Ind Eng Chem Res.* 26, (1987), 2086-2092
- [63] Laitinen A, Kaunisto J: Hydrodynamics and Mass Transfer in a Rotating Disk Supercritical Extraction Column. *Ind Eng Chem Res.* 37, (1988), 2529-2534
- [64] Lange W, Folzenlogen RG: US Patent 2,484,040: Preparation of carotene concentrate (1949)
- [65] Larnar HB, Ridge G: US Patent 2,432,021: Concentration of vitamin A carotenoids (1947)
- [66] Lever Brothers & Unilever Limited: UK Patent 691,924: A Process for recovering carotene from carotene-containing oils and derivatives thereof (1953)
- [67] Lim BP, Bee TG, Terao J: Oxidative Stability of Malaysian Palm Oil and its Blends. *J Jpn Oil Chem Soc.* 39, (1990), 12, 43-47
- [68] Lim JS, Lee YW, Kim JD, Lee YY, Chun HS: Mass-Transfer and Hydraulic Characteristics in Spray and Packed Extraction Columns for Supercritical Carbon Dioxide-Ethanol-Water System. *J Supercrit Fluids.* 8, (1995), 127-137

-
- [69] Lim S: Performance Characteristics of a Continuous Supercritical Carbon Dioxide Separation System Coupled with Adsorption. Ithaca: Dissertation 1992
- [70] Lion Fat and Oil Company Limited: UK Patent 1515238: Method of recovering carotene concentrate (1978)
- [71] Lion Fat and Oil Company: UK Patent 2160874A: A process for producing carotene from oils and fats (1986)
- [72] List GR, King JW, Johnson JH, Warner K, Mounts TL: Supercritical CO₂ Degumming and Physical Refining of Soybean Oil. JAOCS. 70, (1993), 5, 473-476
- [73] Lübbe F: Vitamin E: Ausreichende Versorgung unerlässlich. Zeitschrift für Lebensmittel-Technik. 45, (1994), 12, 26-29
- [74] Machado NT: Fractionation of PFAD-Components in Countercurrent Columns Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent. Hamburg: Dissertation (TUHH) 1998
- [75] Machado NT: Unveröffentlichte Daten
- [76] Maclellan M: Palm Oil. JAOCS. 60, (1983), 2, 368-373
- [77] Malaysian Palm Oil Promotion Council (1998). www.mpopc.org.my
- [78] Mathias PM, Klotz HC, Prausnitz JM: Equation-of-State mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. Fluid Phase Equilib. 67, (1991), 31-44
- [79] Mathias PM: A versatile phase equilibrium equation of state. Ind Eng Chem Process Design Develop. 22, (1983), 385-391
- [80] McCabe WL, Thiele EW: Graphical Design of Fractionating Columns. Ind Eng Chem. 17, (1925), 6, 605-611
- [81] McHugh MA, Krukons VJ: Supercritical Fluid Extraction. 2nd edition, Boston: Butterworth-Heinemann 1994
- [82] Meier U, Gross F, Trepp Ch: High pressure equilibrium studies for carbon dioxide / α -tocopherol (vitamin E) system. Fluid Phase Equilib. 92, (1994), 289-302
- [83] Meier U: „Supercritical Fluid Chromatography“ als schnelle und genaue Methode zur Bestimmung der Hochdruck-Phasengleichgewichte von Gemischen mit überkritischen Komponenten. Zürich: Dissertation (ETH Nr. 9756) 1992
- [84] Melchert HU, Pabel E: The Tocopherol Pattern in Human Serum Is Markedly Influenced by Intake of Vitamin E Drugs – Results of the German National Health Surveys. JAOCS. 75, (1998), 2, 213-308
- [85] Meyer JT: Druckverlust und Flutpunkte in Hochdruckgegenstromkolonnen betrieben mit überkritischem Kohlendioxid. Hamburg: Dissertation (TUHH) 1998
- [86] Mittelbach M, Wörgetter M, Pernkopf J, Junek H: Diesel fuels derived from vegetable Oil: Preparation and use of rape oil methyl ester. ENEAD, 2, (1983), 369-384

- [87] Naumer H, Heller W: Untersuchungsmethoden in der Chemie. Stuttgart: Thieme Verlag 1986.
- [88] Neumann F: Anreicherung von Tocopherol durch Gegenstromextraktion mit überkritischem CO₂ als Lösungsmittel. Hamburg: Diplomarbeit (TUHH) 1995
- [89] Neumüller OA: Römpps Chemie-Lexikon. Stuttgart: Frankh'sche Verlagsbuchhandlung 1988
- [90] Npka NN, Arowolo TA, Osanu FC: Effect of Various Packaging Materials on Storage Stability of Refined, Bleached, Deodorized Palm Oil. JAOCS. 69, (1992), 9, 854-857
- [91] O'Connell JP: Vorlesungsskript zum Kurs CHE 615. 773-834. University of Virginia: Printing and Copying Services 1997
- [92] Ohgaki K, Tsukahara I, Semba K, Katayama T: A Fundamental Study of Supercritical Fluid Extraction. Kagaku Ronbunshu, 3, (1987), 298-303
- [93] Ooi CK, Bhaskar A, Yener MS, Tuan DQ, Hsu J, Rizvi SSH: Continuous Supercritical Carbon Dioxide Processing of Palm Oil. JAOCS. 73, (1996), 2, 233-237
- [94] Palm Oil Research Institute of Malaysia: Palm Oil Technical Bulletin, 1998, 3, 4, <http://porim.gov.my/>
- [95] Passino HJ: US Patent 2,615,927: Method for concentrating carotenes. 1949
- [96] Peng DY, Robinson DB: A new two-constant equation of state. Ind Eng Chem Fundam. 15, (1976), 137-144
- [97] Pereira PJ, Goncalves M, Coto B, de Azevedo EG, da Ponte MN: Phase Equilibria of CO₂ + dl- α -Tocopherol at Temperatures from 292 K to 333 K and Pressures up to 26 MPa. Fluid Phase Equilib. 91, (1993), 133-143
- [98] Peter S, Ender U: Untersuchungsbericht zur Reinigung von α -Tocopherol mit überkritischen Extraktionsmitteln. Interner Bericht, 1987
- [99] Pfohl O, Petkov S, Brunner G: Usage of PE - A Program to Calculate Phase Equilibria. München: Herbert Utz Verlag 1998
- [100] Pietzonka W: Mehrstufige Gegenstromapparatur nach dem Mixer-Settler-Prinzip für die Extraktion mit überkritischen Fluiden. Zürich: Dissertation (ETH 12243) 1997
- [101] Pitzer KS, Lippmann DZ, Curl RF, Huggins CM, Petersen DE: The volumetric and thermodynamic property of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization. J Am Chem Soc. 77, (1955), 3433-3340
- [102] Podolyak V, Schmucker U, Sperling S: Löslichkeit von dispersen Farbstoffen im überkritischem CO₂. Chem Tech. 51, (1999), 2, 79-83
- [103] Pratt HRC: Countercurrent Separation Processes. Amsterdam: Elsevier 1967
- [104] Proctor & Gamble: UK Patent 567,682: Process for preparing carotenoid concentrates from Palm Oil. (1945)

-
- [105] Raj CBC, Bhaskar AR, Rizvi SSH: Processing of Milk Fat with Supercritical Carbon Dioxide: Mass Transfer and Economic Aspects. *Trans Inst Chem Eng.* 71, (1993), C, 3-10
- [106] Rathkamp PJ, Bravo JL, Fair JR: Evaluation of Packed Columns in Supercritical Extraktion Processes. *Solvent Extr Ion Exch.* 5, (1987), 3, 367-391
- [107] Reber G: Extraction of Oil of the fibers of the Palm Fruit "Dende" (*Elaeis Guineensis*) and out of the Pulp of "Buriti" (*Mauritia Flexuosa*) using Supercritical Carbon Dioxide. Hamburg: Diplomarbeit (TUHH) 1997
- [108] Retzlaff B: Zur Trennung von Glyceriden und Fettsäuren mit Hilfe komprimierter Gase in einer Füllkörperkolonne. Erlangen: Dissertation 1979
- [109] Riha R: Die Trennung schwerflüchtiger Stoffe mit Hilfe komprimierter Gase in Bodenkolumnen am Beispiel der Trennung von Ölsäuremono- und -diglycerid. Erlangen: Dissertation 1976
- [110] Riha V: Gegenstromtrennung von Fettsäureethylestern mit überkritischem CO₂. Hamburg: Dissertation (TUHH) 1996
- [111] Roche: Datenblatt d,l- α -Tocopherol. (1974)
- [112] Sandler SI: Chemical and Engineering Thermodynamics, 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons 1989
- [113] Sato M, Goto M, Hirose T: Fractional Extraction with Supercritical Carbon Dioxide for the Removal of Terpenes from Citrus Oil. *Ind Eng Chem Res.* 34, (1995), 3941-3946
- [114] Sato M, Kondo M, Goto M, Kodama A, Hirose T: Fractionation of Citrus Oil by Supercritical Countercurrent Extractor with Side-stream Withdrawal. *J Supercrit Fluids.* 13, (1998), 311-317
- [115] Sattler K: Thermische Trennverfahren. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft 1995
- [116] Saure C: Untersuchungen zur Anreicherung von Squalen und Tocopherolen mittels Gegenstromextraktion mit überkritischem Kohlendioxid. Hamburg: Dissertation (TUHH) 1996
- [117] Schaffner D: Stoff- und Phasentrennmodul für die Extraktion mit "Supercritical Fluids". Zürich: Dissertation (10358 ETH) 1993
- [118] Schomburg G: Gaschromatographie. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft 1987.
- [119] Schwedt G: Chromatographische Trennmethoden. Stuttgart: Thieme Verlag 1986
- [120] Seibert AF, Moosberg DG: Performance of Spray, Sieve Tray, and Packed Contactors for High Pressure Extraction. *Sep Sci Technol.* 23, (1988), 13, 2049-2063
- [121] Sherwood TK, Shipley GH, Holloway FAL: Flooding Velocities in Packed Columns. *Ind Eng Chem.* 30, (1938), 7, 765-769
- [122] Shishikura A, Fujimoto K, Kanedo T, Arai K, Saito S: Modification of Butter Oil by Extraction with Supercritical CO₂. *Agric Biol Chem.* 505, (1986), 1209-1215

- [123] Siew WL, Mohammad Y: Effects of Refining on Chemical and Physical Properties of Palm Oil Products. *JAOCS*. 66, (1989), 7, 1116-1119
- [124] Siew WL, Mohammad Y: The Effect of Fruit Storage on Palm Oil Bleachability. *JAOCS*. 69, (1992), 12, 1266-1268
- [125] Singh B, Rizvi SSH: Design and Economic Analysis for Continuous Countercurrent Processing of Milk Fat with Supercritical Carbon Dioxide. *J Dairy Sci*. 77, (1994), 1731-1745
- [126] Smith RL Jr, Kanno M, Inomata H, Arai K: Energy Analysis of Supercritical Fluid Carbon Dioxide Extraction and Cleaning Processes. Sendai 1998
- [127] Soave GS: Avoiding the Use of Critical Constants in Cubic Equations of State. *AIChE J*. 41, (1995), 8
- [128] Soave GS: Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem Eng Sci*. 27, (1972), 1197-1203
- [129] Starling KE, Han MS: Thermo data refined for LPG. Part 14: Mixtures. *Hydrocarbon Process*. 51, (1972), 129-132
- [130] Stoldt J: Phasengleichgewichte in komplexen Systemen aus Fetten, Fettbegleitstoffen und überkritischem Kohlendioxid. Hamburg: Dissertation (TUHH) 1996
- [131] Sundram K, Khor HT, Ong ASH, Pathmanathan R: Effect of Dietary Palm Oils on Mammary Carcinogenesis in Female Rats Induced by 7,12-Dimethylbenz(a)anthracene. *Cancer Res*. 49, (1989), 1447-1451
- [132] Tabor JM: US Patent 2,440,029: Method for extracting pigments. 1948
- [133] Tan B, Grady CM, Gawienowski AM: Hydrocarbon Carotenoid Profiles of Palm Oil Processed Fractions. *JAOCS*. 63, (1986), 9, 1175-1179
- [134] Tan BK, Oh FCH: Malaysian Palm Oil – Chemical and physical characteristics. *PORIM Technology* 3, (1981), 1-5
- [135] Tang TS, Teoh KT, Lee YY: Importance of Crude Oil Quality and Pretreatment in Physical Refining of Palm Oil Products. Importance of Crude Oil Quality and Pretreatment in Physical Refining of Palm Oil Products. (1981), 195-204
- [136] Tiedt F: US Patent 2,656,274: Process for the production, concentration and stabilization of fat-soluble valuable substances from carrots and the resulting product. 1953
- [137] Tiegs C: Die Trennwirksamkeit verschiedener Einbauten und der Stoffübergang bei der Extraktion mit dichten Gasen in Gegenstromkolonnen. Erlangen: Dissertation 1985
- [138] Timms RE: Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils. *JAOCS*. 62, 1985, 2, 241-248
- [139] Universiti Sains Malaysia: UK Patent 1 562 794: An improved method for the extraction of carotenes from Palm Oil. 1980

-
- [140] Van der Waals JD: Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht. *Z Phys Chemie Stoechiom Verwandtschaftsl.* 5, (1890), 133-173
- [141] Van der Waals JD: Over de continuïteit van den gas – en vloeistoestand, Leiden: Dissertation 1873, bzw. deutsche Übersetzung: Leipzig, 1899
- [142] van Gaver D: Fractionatie van vetzuuresters met supercritische extractie. Gent: Dissertation 1992
- [143] van Konynenburg PH, Scott RL: Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Phil Trans Roy Soc.* 298, (1980), 728-730
- [144] Walter P: Empfehlungen zur Aufnahme von Vitamin E – heutiger Stand und Ausblick. *Fett.* 99, (1997), 8, 274-277
- [145] Weber W, Petkov S, Brunner G: Vapour-liquid-equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane. *Fluid Phase Equilib.* 158-160, (1999), 695-706
- [146] Weidner E: Die Trennung von Lecithin und Sojaöl mit Hilfe eines überkritischen Extraktionsmittels. Erlangen: Dissertation 1985
- [147] Yu ZR, Rizvi SSH, Zollweg JA: Phase equilibria of oleic acid, methyl oleate, and anhydrous milk fat in supercritical carbon dioxide. *J Supercrit Fluids.* 5, (1992), 114-122
- [148] Zhong M, Han B, Yan H, Peng DY: Effect of ethanol and n-octane on the solubility of stearic acid in the supercritical CO₂. *Fluid Phase Equilib.* 134, (1997), 175-183
- [149] Ziegler GR, Liaw YJ: Deodorization and Deacidification of Edible Oils with Dense Carbon Dioxide. *JAACS.* 70, (1993), 10, 947-952
- [150] Zosel K: Praktische Anwendungen der Stofftrennung mit überkritischen Gasen. *Angew Chem.* 90, (1980), 10, 748-755
- [151] Zou M, Kashulines P, Rizvi SSH, Zollweg JA: Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide. *J Supercrit Fluids.* 3, (1990), 23-28

Lebenslauf in Kurzform

Persönliche Daten

Vor- und Zuname: Martin Jungfer
Geburtsdatum, -ort: 20.03.1972, Bonn-Duisdorf
Familienstand:: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

1978 - 1991: Grundschule und Gymnasium (Abitur), Eutin
10/1991 - 10/1996: Studium der Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH)
05/1996 - 10/1996: Diplomarbeit (Kooperation zwischen der F. Hoffmann-La Roche AG und der TUHH), Kaiseraugst, Schweiz, und Hamburg
12/1996: Abschluss als Diplom-Ingenieur der Verfahrenstechnik
06.07.2000: Mündliche Promotionsprüfung

Berufserfahrung

06/1991 – 09/1991: Praktikum (Metallverarbeitung), Elektromotorenwerk Weier, Eutin
02/1992 – 03/1992: Praktikum (Konstruktionsbüro), Kuhnke GmbH, Malente
04/1995 – 07/1995: Praktikum (Trocknungstechnik), BASF AG, Ludwigshafen
11/1995 – 02/1996: Praktikum (Prozesstechnik), BASF Corporation, Geismar, USA
01/1997 – 12/1999: Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Arbeitsbereiches Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg, Leitung: Prof. Dr.-Ing. G. Brunner
Seit 02/2000: Ingenieur der Firma Universaltext, La Paz, Bolivien

